

ため池における懸濁物質の無機成分と ^{137}Cs 分配係数との関係解析

鈴木弘行¹、保高徹生²、宮津 進³、後藤祥子⁴、世良耕一郎⁵

¹千葉大学大学院薬学研究院 (アイソトープ実験施設)
263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

²産業技術総合研究所
305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第7 7-1-631-3

³農業・食品産業技術総合研究機構
305-8517 つくば市観音台 2-1-6

⁴日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

⁵岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

1 緒言

環境水中の放射性セシウムには懸濁物質 (SS) に付着した形態 (SS 態) とイオン態 (溶存態) の 2 つの形態がある。福島第一原発事故後に行われた福島県内での環境調査では、河川水の放射性セシウムに占める SS 態の放射性セシウムの割合について、降雨時に増加することや平時においても 6 割以上を占めることなどが報告されている¹。このため、放射性セシウムの環境への影響評価においては SS 態の放射性セシウムについて担体である SS の性質を含め様々な知見を収集することが重要である。

また、福島第一原発事故に伴う放射性セシウムには ^{134}Cs と ^{137}Cs が確認されているが、環境への影響評価や動態予測では長半減期核種である ^{137}Cs についてより重要な対象とする必要がある。

著者らは福島県内の環境水について 2012 年より継続した調査を実施した結果、河川と溪流における SS 中の ^{137}Cs 量 (Bq/kg) の溶存態の ^{137}Cs 量 (Bq/L) に対する比 (分配係数: 以下、Kd 値) には月単位での変動に大きな差が認められることを見出した²⁾。この原因については現在様々な解析が進められている所であり、その一つとして昨年度より SS の無機元素の点から Kd 値の変動の解析を行っている。

SS については昨年度までに各種水源から採取した SS の元素組成を明らかにした。しかし、各種水源の試料における ^{137}Cs の Kd 値と SS 中の微量元素組成との関係については明瞭な関係を見出すには至らなかった。

2015 年度では ^{137}Cs の Kd 値と SS の元素組成との関係について解析を容易にするため、密接に連続した水系であるため池を中心に解析を行った。本研究ではため池の水口と水尻より採取した水試料における ^{137}Cs の Kd 値と SS の元素組成を比較し、その関係について解析した結果を報告する。

2 測定方法

2.1 試料

SSは産業技術総合研究所（以下、産総研）が福島県内のX村のため池において採水した試料から、水源と形状の異なる7地点のため池を選び2015年5月あるいは7月に採水した試料を用いた。ため池の水源は起源を湧水とするものが2地点（AとT2）、渓流水を起源とするものが4地点（B、C、O、T3）、農業用水を起源とするものが1地点（T1）であった。採水は図1に示した装置の溶存態 ^{137}Cs 濃縮カートリッジをZnカートリッジに替えたものを使用して行い、 ^{137}Cs を溶存態とSSに分けて捕集した。SSの回収では粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のSSを回収するためにプリーツ型不織布カートリッジを使用した。



図1
産総研が開発したカートリッジフィルタ式迅速濃縮装置³と装置に使用するカートリッジの一例

SSを捕集したカートリッジは放射性Csの測定後、SS重量の測定のため乾燥し秤量した。その後、SSカートリッジは解体して、図2（左と中央）のように不織布を取り出し、厚さが $130\mu\text{m}$ 程度（Mitutoyo社製シクネスゲージモデル7327使用）になるように表面を剥ぎ取った。剥ぎ取った表面は図2右のようにPIXE用のホルダーに固定した。このようなホルダーを1つのカートリッジにつき3枚作成し、PIXEによる元素分析に用いた。



図2
プリーツ型不織布カートリッジの解体からPIXE測定試料となるまでの変遷
（左はプリーツ型不織布カートリッジ、中央はカートリッジより切り出した不織布、右は不織布表面をPIXE用ホルダーに固定したものを示す。）

2.2 PIXEによる元素分析と解析

SSの元素分析は日本アイソトープ協会二科記念サイクロトロンセンターで行った。小型サイクロトロンからの 2.9 MeV の陽子ビーム（直径 3mm ）を真空チャンバー内でSS試料に照射し、これにより発生した特性X線を低エネルギー用と高エネルギー用の2台のSi(Li)検出器で同時に測定してX線スペクトルを得た。また、Feが突出する試料専用開発され重元素の感度を2桁高める効果のある特殊吸収体⁵⁾による測定も合わせて行った。平均的ビーム電流及び測定時間は 3 nA 、 $3\sim 10$ 分であったが、特殊吸収体により重元素測定を行う場合は、ビーム電流 100 nA で照射を行った。解析は外部標準法により行った。測定結果は ng/cm^2 として

表示されるので、カートリッジ内の不織布表面積(410.4cm²)とSS重量(mg)を基にSS1kgあたりの中の元素含有量(mg/kg、以下元素含有率)に換算した。

各元素の測定結果は3枚のホルダー分を平均し元素含有率として示した。

2.3 Kd値と解析

各ため池から採取した試料(図1に示した溶存態用とSS態用のカートリッジ)中の¹³⁷Csは高純度ゲルマニウム半導体検出器で測定し、Kd値を「SS態¹³⁷Cs濃度(Bq/kg)÷溶存態の¹³⁷Cs濃度(Bq/L)」の形で算出した。本研究では、ため池の水口と水尻において採取した試料についてSSの各種元素の含有率とKd値との関係を比較し、次に各種元素の含有率とKd値を「水尻÷水口」の形に換算した変化比を基にSS中の各種元素の含有率とKd値との関係を解析した。相関関係についてはKd値とSS濃度との関係や変化比に基づく解析を指数相関、線形相関、対数相関、累乗相関によって行った。各相関関係の有意水準は相関係数の棄却限界の表4を用いて判定した。

3 結果と考察

本研究で用いた各試料における¹³⁷CsのKd値は $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ L/kgの範囲にあった。これらのKd値をため池の水口と水尻に分けSS濃度との関係について図3の左側に示した。SS濃度とKd値との相関関係は水口においては対数相関、水尻の場合には指数相関による相関でR²が最も大きくなった。しかし、危険率5%水準で相関関係に有意差は認められなかった(R²>0.362, n=11)。また、図3の右にKd値とSS濃度を水尻÷水口の形に変えた場合の変化比による傾向を示した。変化比によるSS濃度とKd値の間ではR²が対数相関の場合で最大となったが、危険率5%水準で相関関係に有意差は認められなかった。平成26年度放射性物質測定調査委託費(東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の分布データの集約及び移行モデルの開発)事業の報告書⁵にはダムに流入する河川で採取したSSについてSS濃度が高いほどKd値は低下する傾向があるが、ダムからの流出水ではSS濃度とKd値とはばらつきが多く傾向が不明であることが報告されている。水が停滞しやすい点ではため池もダムも同じであるため、水の停滞がSS濃度とKd値との関係を複雑にしている可能性が考えられる。

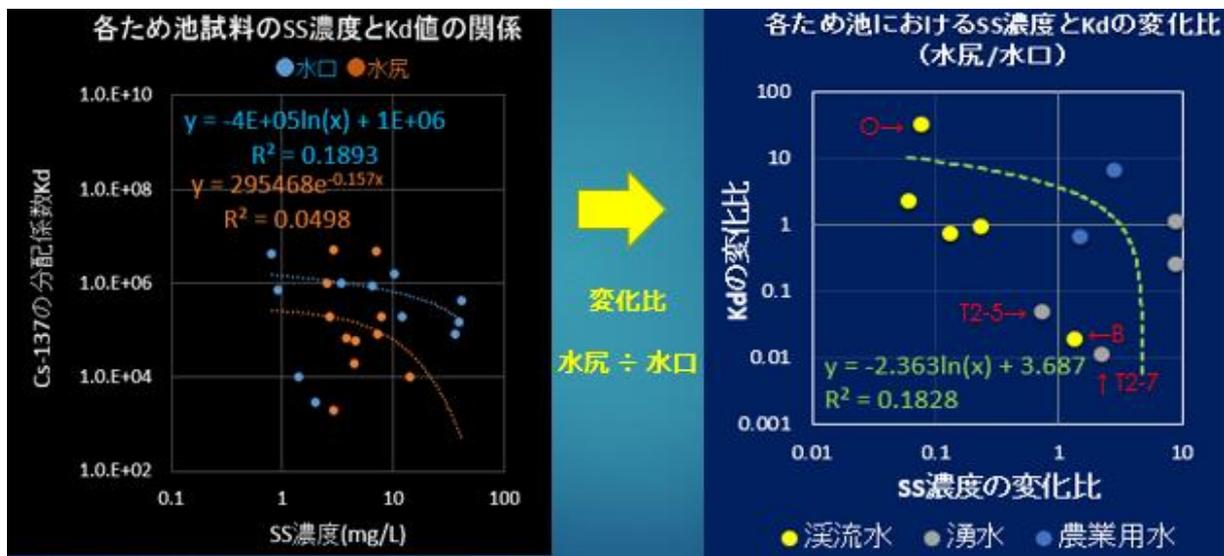


図3 各ため池で採取したSSの¹³⁷CsのKd値とSS濃度との関係

図の左側はため池の水口と水尻に分けて表記した。右図は、Kd値とSS濃度を水尻÷水尻の形に変えた場合の変化比による傾向を示す。また、右図中の赤字による表記は図4と図5においてKd値を赤枠で囲ったため池の略記号(T2-5はため池T2(5月)、T2-7はため池T2(7月)、BとOはため池Bとため池O)であることを示す。右図における回帰式と相関は全てのため池の結果(n=11)に基づくものである。

SS の由来については主に 1) アルミノケイ酸塩を主成分とする地殻起源粒子、2) Mn や Fe の水和物あるいは Ca の炭酸塩などに代表される水域内部での自生鉱物、3) プランクトンやその遺骸や糞を主成分とする生物起源物質に分けられるが、水の停滞が起きる場合は表層では植物プランクトンの発生、底層では酸化還元反応の影響を受けやすくなると考えられるので、2) と 3) が重要になる可能性がある。

SS から検出された元素は 21 種類以上であったが、含有率が約 0.1%以上で検出されることが多かったのは 13 元素 (Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn) であった。

測定した全 SS 試料において、元素含有率が特に高く主成分であったのは Si、Al、Fe であり、ついで K と Ca の含有率が高かった。これらの 5 元素を主要 5 元素とし、元素含有率と Kd 値をため池に流入する水の起源別 (湧水、渓流水、農業用水) に分けて図 4 に示した。

SS 中の主要 5 元素の含有率の合計について水口と水尻で比較し 2 倍以上の差異が認められた場合、元素含有率の合計に水口 < 水尻の関係が認められた場合が 3 例 (ため池 C、ため池 O、ため池 T3 (5 月))、水口 > 水尻の関係が認められた場合が 2 例 (ため池 T1 の 5 月と 7 月) があった。

元素含有率の合計に水口 < 水尻の関係が認められたため池はいずれも渓流水を起源としており、主要 5 元素の含有率の合計が水尻の SS で高くなった事は、SS 中の有機物が分解し相対的に SS 重量に占める無機物の割合が高くなったためと考えられる。特に Si、Al、Fe は酸化物で存在することを考えると、ため池 C、ため池 O、ため池 T3 (5 月) の水尻の SS では酸化物換算の含有率で 60~80%が無機成分で構成されていると考えられた。

一方、主要 5 元素の含有率の合計に水口 > 水尻の関係が認められたため池 T1 (5 月と 7 月) の場合には、水口の SS における主要 5 元素の含有率の合計が約 40% (酸化物換算で約 80%に相当) に達していた。このため、主要 5 元素の含有率の合計が水尻で低くなったことは SS が有機化されていることを示唆している。しかし、ため池 T1 の水口で採取した SS の元素組成は 5 月では Si と Al が主体であるのに対し 7 月では Fe が主体であった。また、5 月では水尻で採取した SS 中の Si と Al の含有率が水口の SS よりも著しく低くなったが、7 月の場合には水尻で採取した SS 中の Fe の含有率が水口の SS よりも著しく低くなった。このため、5 月と 7 月では原因は不明であるが性質の異なる有機化が起きていると考えられる。

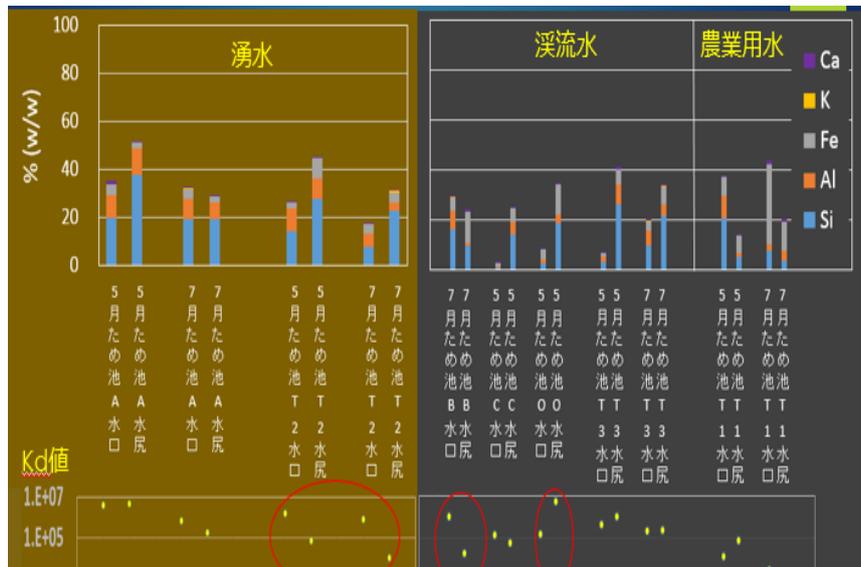


図 4
各ため池における SS 中の主要 5 元素の含有率と ¹³⁷Cs の Kd 値 (図中の Kd 値の部分にある赤枠部分には水口と水尻における Kd 値の差異が 10 倍以上となった箇所であることを示す。)

また、水口と水尻における Kd 値が 10 倍以上異なったため池群 (図 4 では Kd 値の部分赤丸で囲った部分) について、水尻で Kd 値が小さくなったため池 T2 (5 月と 7 月) とため池 B (7 月)、水尻で Kd 値が大きくなったため池 O (5 月) との間で、主要 5 元素の含有率を個々あるいは合計値で比較した場合には、Kd 値の変化と関連した傾向を示す元素は認められなかった。

主要元素以外の 8 元素の中では、P、S、Mn については全ての試料で検出されたが、Na、Mg、Cl、Ti、Zn については一部の試料で検出されない場合があった。これらの元素をその他の元素として含有率と Kd 値の傾向をため池に流入する水の起源別（湧水、渓流水、農業用水）に分けて図 5 に示した。

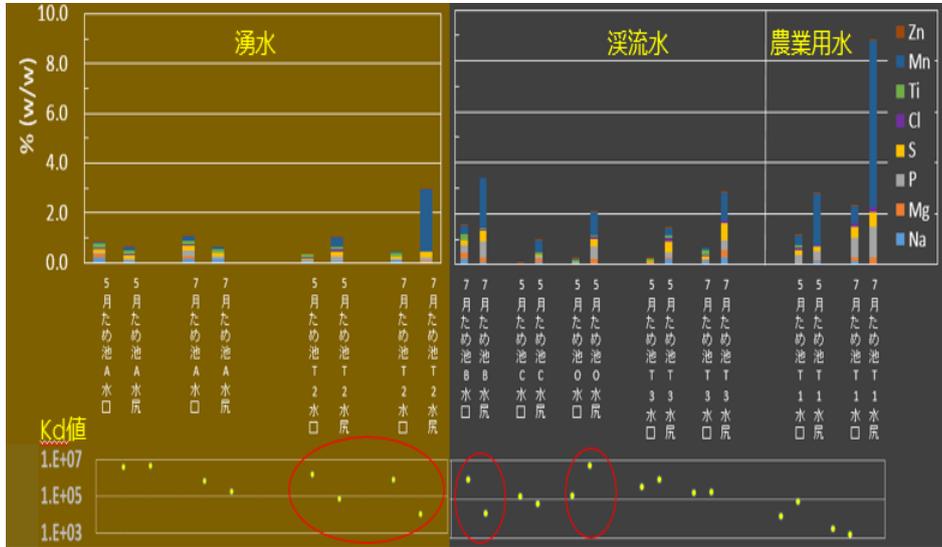


図 5
各ため池における SS 中のその他の元素の含有率と ¹³⁷Cs の Kd 値（図中の Kd 値の部分にある赤枠部分は水口と水尻における Kd 値の差異が 10 倍以上となった箇所であることを示す。）

その他の元素では試料の半数で含有率の合計値が 1%未満であったが、残る半数の試料では Mn 含有率が高く、含有率の合計値が 2%を超える傾向が認められた。その他の元素の含有率の合計値について同じため池の水口と水尻で比較した場合、ため池 T2（5 月と 7 月）、ため池 B、ため池 C、ため池 O、ため池 T3（5 月と 7 月）、ため池 T1（5 月と 7 月）においては 2 倍以上の差異が認められた。また、これらのため池群では元素含有率の合計値に水口<水尻の関係が認められた。湧水起源のため池 A（5 月と 7 月）においては、水口と水尻におけるその他の元素の含有率の合計値の差異は 2 倍以内であったが、元素含有率の合計値には水口>水尻の関係が認められた。また、その他の元素の含有率の合計値と同様の傾向を示した元素に Mn があつた。ため池 A を除く他のため池群において、水口と水尻における含有率の差異が目立ったその他の元素には、Mn の他に P と S があつた、この 2 元素の含有率についても水口<水尻の関係が認められた。

しかし、水口と水尻の間で Kd 値が 10 倍以上異なるため池群（図 5 において Kd 値を赤枠で囲った部分）について、水尻で Kd 値が小さくなったため池 T2（5 月と 7 月）とため池 B（7 月）、水尻で Kd 値が大きくなったため池 O（5 月）の間で、その他の元素の含有率を個々あるいは合計値で比較した場合には、Kd 値の変化と関連した傾向を示す元素は認められなかった。

また、各元素の含有率と Kd 値を水口と水尻における変化比の形で示した場合の相関関係については検討した相関関係の中で最も相関が高かったものを図 6 に示した。

相関関係については Si、K、Mg、Ti が指数相関、Fe、Ca、P、S、Cl については線形相関、Mn と Zn では対数相関、Al と Na は累乗相関で最も高い相関が認められた。しかし、危険率 5%水準で相関関係に有意差は認められたものは、P ($R^2 > 0.362$, $n=11$) と Cl ($R^2 > 0.443$, $n=9$) のみであった。P と Cl における Kd 値との相関関係は水尻における Kd 値が水口よりも大きければ P や Cl の含有率も水口よりも水尻で高くなる傾向を示している。P と Cl が SS に含まれるまでの過程には、P では肥料や洗剤など人為的に流入した溶解態の P が Ca などと難溶性の物質を形成するか、あるいはプランクトンに取り込まれる場合が考えられる。

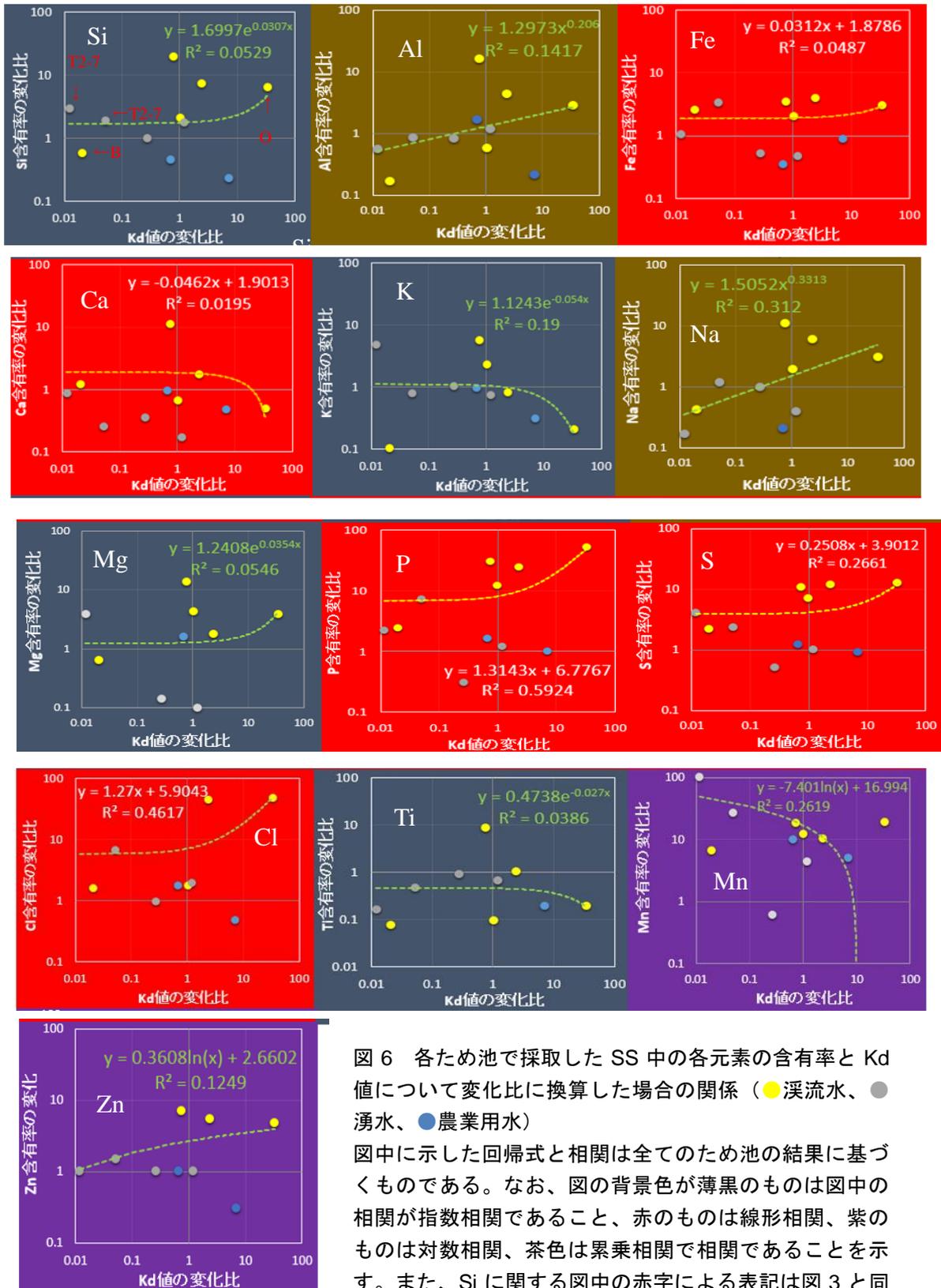


図6 各ため池で採取したSS中の各元素の含有率とKd値について変化比に換算した場合の関係（●渓流水、●湧水、●農業用水）

図中に示した回帰式と相関は全てのため池の結果に基づくものである。なお、図の背景色が薄黒のものは図中の相関が指数相関であること、赤のものは線形相関、紫のものは対数相関、茶色は累乗相関で相関であることを示す。また、Siに関する図中の赤字による表記は図3と同様T2-5はため池T2（5月）、T2-7はため池T2（7月）、BとOはため池Bとため池Oであることを示す。

また、Cl の場合は溶存態のものは海洋からの塵などのほか、肥料や糞尿などにも由来すると思われるが難溶性の成分は塩化銀のような特殊な物質に限られているため、SS に含まれるにはプランクトンに取り込まれる必要がある。

SS 中のプランクトンを定量した例には補酵素のキノン量に関するもの⁶があるが、本研究の場合には¹³⁷Cs の測定後に SS 重量の測定のために乾燥を行うためキノンの測定は容易ではない。本報告に関連した調査では SS 中の有機炭素量や採水したため池におけるプランクトンの発生状況について知見は得られていない。このため、SS 中の P や Cl と Kd 値との関係を今後解析するにあたっては、ため池におけるプランクトンの発生状況や SS 中のプランクトンの活性にも注目する必要がある。

4 まとめ

2015 年度は¹³⁷Cs の Kd 値と SS の元素組成との関係について解析を容易にするため密接に連続した水系であるため池に着目し、ため池の水口と水尻より採取した水試料について¹³⁷Cs の Kd 値と SS に含まれる元素の含有率との関係を解析した。PIXE 分析の結果、SS から検出された元素は 21 種類以上であったが、含有率が約 0.1% 以上で検出されることが多かったのは 13 元素 (Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn) であった。水口と水尻における Kd 値の差が 10 倍以上となったため池群の中で各元素の含有率を比較した結果、Kd 値の変化と関連した傾向を示す元素は認められなかった。しかし、Kd 値や SS 中の元素含有率を水尻÷水口の形で変化比として示した場合の相関関係においては P と Cl の場合に線形相関による有意な相関が認められた。

参考文献

- 1) 長尾誠也, 福島第一原発事故により放出された放射性 Cs の河川流域における移行挙動, *Isotopes News*, 731, 13-17 (2015)
- 2) 辻英樹, 鈴木弘行, 保高徹生, 福島県内の環境水中における懸濁物質濃度と Cs-137 の分配係数の関係, 平成 26 年度農業農村工学会大会講演要旨集, 334-335 (2014)
- 3) H. Tsuji, Y. Kondo, Y. Suzuki, T. Yasutaka, Development of a method for rapid and simultaneous monitoring of particulate and dissolved radiocesium in water with nonwoven fabric cartridge filters, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 299, 139-147 (2014)
- 4) 新城明久, 生物統計学入門 (初版第 4 刷), pp.136, 朝倉書店, 東京 (1986)
- 5) 原子力規制委員会 HP, 「平成 26 年度放射性物質測定調査委託費 (東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質の分布データの集約及び移行モデルの開発) 事業報告書」, part.2 放射性物質の移行メカニズム調査, 農地に関わる放射性セシウムの移行調査, (http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/contents/11000/10921/37/2-2_H26field.pdf), 2016 年 5 月閲覧
- 6) 明石詢子, 石渡恭之, 藤田昌史, 水道管における懸濁態元素と最近の挙動, *土木学会論文集 G (環境)*, 70, 33-38 (2014)

The correlation analysis between inorganic components in suspended solids and distribution coefficients of ^{137}Cs in water samples collected from agricultural ponds

H. Suzuki¹, T. Yasutaka², S. Miyazu³, S. Goto⁴ and K. Sera⁵

¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences (RI research center), Chiba University

1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, 263-8522, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan

³National Agriculture and Food Research Organization

2-1-6 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan

⁴Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association

348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁵Cyclotron Research Center, Iwate Medical University

348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

In this ongoing study since 2015, we measured the distribution coefficients (K_d) of ^{137}Cs and concentrations of elements in suspended solids (SS) of inflow water and outflow water in small agricultural ponds. Element contents in the SS were determined by PIXE at NMCC. Results are summarized as follows.

- 1) PIXE analysis of the SS of the inflow water and outflow water showed the presence of more than 13 elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe and Zn) in almost all samples. The variations of the K_d of ^{137}Cs showed no correlation with the concentration of each element in the SS, although the difference of the K_d values of ^{137}Cs between inflow water and outflow water were more than 10 times.
- 2) We also calculated the relative change ratios (the numerical value in outflow water \div that in inflow water) between the K_d of ^{137}Cs and the concentration of each element in the SS at each sampling site. As a result, the relative change ratios of the concentration of P and Cl indicated a linear correlation with the relative change ratio of K_d of ^{137}Cs .