

[原著]

放射能汚染した水田土壌と生物における Sr, Cs, Np, Pu の分布

田崎和江*・竹原照明**・石垣靖人**・中川秀昭**

Distribution of Sr, Cs, Np, and Pu in radioactive polluted paddy soils and organisms

TAZAKI, Kazue*, TAKEHARA, Teruaki**, ISHIGAKI, Yasuhito** and NAKAGAWA, Hideaki**

要旨

2011年3月11日の東京電力福島第一原子力発電所の事故により放射能汚染した福島県飯館村長泥の水田土壌をゲルマニウム半導体検出器で放射性セシウム134, 137を, シリコン半導体検出器でプルトニウム238, 239, 240を定量分析した。また, エネルギー分散型蛍光X線で主要化学組成を分析し, エネルギー分散型走査型分析電子顕微鏡を用いて, 放射能汚染された水田土壌中の珪藻, 粘土, ミミズ, バクテリアおよびユズの元素濃度分布図と微量元素の定量分析を試みた。コントロールとして清浄な石川県金沢市の水田土壌の分析を行い比較した。

長泥の水田土壌から半減期の長いセシウム134, セシウム137, ストロンチウム89, ストロンチウム90, プルトニウム239+240が検出された。また, 福島のユズの皮ではセシウム134, 137が検出され, SEM-EDXでもヨウ素, トリウム, ネプツニウムとプルトニウムの存在が認められた。放射能汚染された水田に生息していたミミズの体内の土からはセシウム, バリウム, トリウム, ネプツニウム, プルトニウムが多量に検出した。

一方, 清浄な環境にある石川県の水田土壌中の珪藻や粘土鉱物にはストロンチウムの集積が顕著であるが, セシウムは認められなかった。微生物や粘土の中には放射性核種および安定同位体ストロンチウムが区別なく取り込まれていた。

本研究において, 長半減期放射性核種であるセシウム, バリウム, トリウム, ネプツニウム, プルトニウムが福島の水田土壌中の生物に認められたことは, 極限環境下における長い間の代謝モデルを考える上で有益である。珪藻, 有孔虫, 貝・骨・歯などの化石の研究においても, 形態観察に加え長半減期放射性核種と安定同位元素の情報を加えることで, より詳しい古環境の解明に貢献するであろう。

キーワード: 珪藻, ミミズ, バクテリア, 長半減期放射性核種 Sr-Cs-Np-Pu, 放射能汚染水田土壌

Abstract

Long half-life radionuclide of Cs, Sr, Np and Pu were detected in diatoms, clays, earthworm, bacteria and citrus in Fukushima Prefecture. The paddy fields have been heavily contaminated by Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident after The Great East Japan Earthquake, Fukushima, Japan, on 11th March, 2011.

High Cs (^{134}Cs , ^{137}Cs) and Sr (^{89}Sr , ^{90}Sr), associated with trace of Pu (^{239}Pu , ^{240}Pu) were found

2013年5月1日受付, 2013年6月26日受理

2013年化石研究会第31回総会・学術大会で一部発表した。

*〒929-0342 石川県河北郡津幡町北中条ナ9-9 河北潟湖沼研究所

Kahokugata Lake Institute, Kita-Nakajyo, Tsubata, Kahoku-gun, Ishikawa, 929-0342, Japan

E-mail: kazueta@cure.ocn.ne.jp

**〒929-0342 石川県河北郡内灘町 金沢医科大学総合医学研究所

Medical Research Institute, Kanazawa Medical University, Uchinada-mach, Kahoku-gun, Ishikawa, Japan

by Ge and Si semiconductor detector. The paddy soils contained stable isotopes of Si, K, Ca, Fe, Cr, Zn, Rb, Sr and Zr, associated with P and S, analyzed by ED-XRF. The located both stable isotopes and radionuclide showed in the elemental content maps, using SEM-EDX which is a good tool to observe micron ordered distribution of elements in diatom, clays, earthworm, bacteria and citrus included radioactive materials, because of the visual elemental analysis.

When we compared with clean paddy soils in Kanazawa, Ishikawa Prefecture, the elemental content map indicated also high stable isotope of ^{88}Sr , but no radioactive Cs, suggesting organisms and clays to take all ^{88}Sr ^{89}Sr , and ^{90}Sr . The long half-life radionuclide data suggest the usefulness on tick as a model for all time environmental system under extreme condition.

Key words: diatom, earthworm, bacteria, radioactive paddy soils, Sr-Cs-Np-Pu

1. はじめに

放射線は肉眼では見えず、色も臭いもなく、音もしないうえ、相当量浴びなければ生体に異常が認められない。放射線は人間の五感で感じることは出来ないが、目的にあわせて適切な測定器を利用することで、数値として確認することができる。例えば、ある物質に放射性物質が含まれているかどうかを調べるには、放射線の数（単位 cpm）を測るガイガー・ミュラーカウンター（GM 計数管）が用いられる。

また、生物体内の放射性物質の状態を可視化する方法として、イメージングプレートが知られており、その画像により試料中の放射性物質の2次元分布を知ることができる。鉄や鉛などで遮蔽した箱の中に被験物質を置き、数日から2ヶ月間ぐらいつくと、その物質から出ている自然放射線の画像を特殊な板に映し出すことができる。例えば、植物中にはカリウム40という放射性物質（天然存在比0.012%）があるが、そこから出る β 線や γ 線を植物の画像と重ねて映し出すことができる。イメージングプレートの画像で明るい色に映し出される部分は放射線が当たった部分であり、カリウムが多く含まれていることが判別できる（文部科学省, 2011a）。

放射性核種の中でもストロンチウムは水に溶けやすいため、地下50-60cmまで移動し、土壤栽培の野菜や果物がストロンチウムを吸着することが知られている。また、ストロンチウム90は β 線しか放出しないので、被験物質を紙にくるんだ状態で測定することはできない。従って、魚介類など新鮮な食品中に含まれる放射性ストロンチウムの有無をこのイメージングプレートで判別するには、分析時間と精度に問題がある。

一方、2011年3月11日の東京電力福島第一原子力発電所の事故後、空間放射性セシウム測定結果はいち早く公表されたにもかかわらず、地表に沈着した放射性のストロンチウム89とストロンチウム90の測定結果が

発表されたのは事故から半年以上経った2011年10月であった。放射線医学総合研究所の内田滋夫は「ストロンチウムは分析法が難しく時間がかかる上、降下量が微量のため、事故の影響を農作物で調べるのは難しい」と述べている（朝日新聞, 2012）。また、2012年7月25日には大気中に放出された放射性ストロンチウム90が福島県、宮城県以外の10都県で確認されたが、ここまで事故からすでに1年以上かかっている（文部科学省, 2012）。

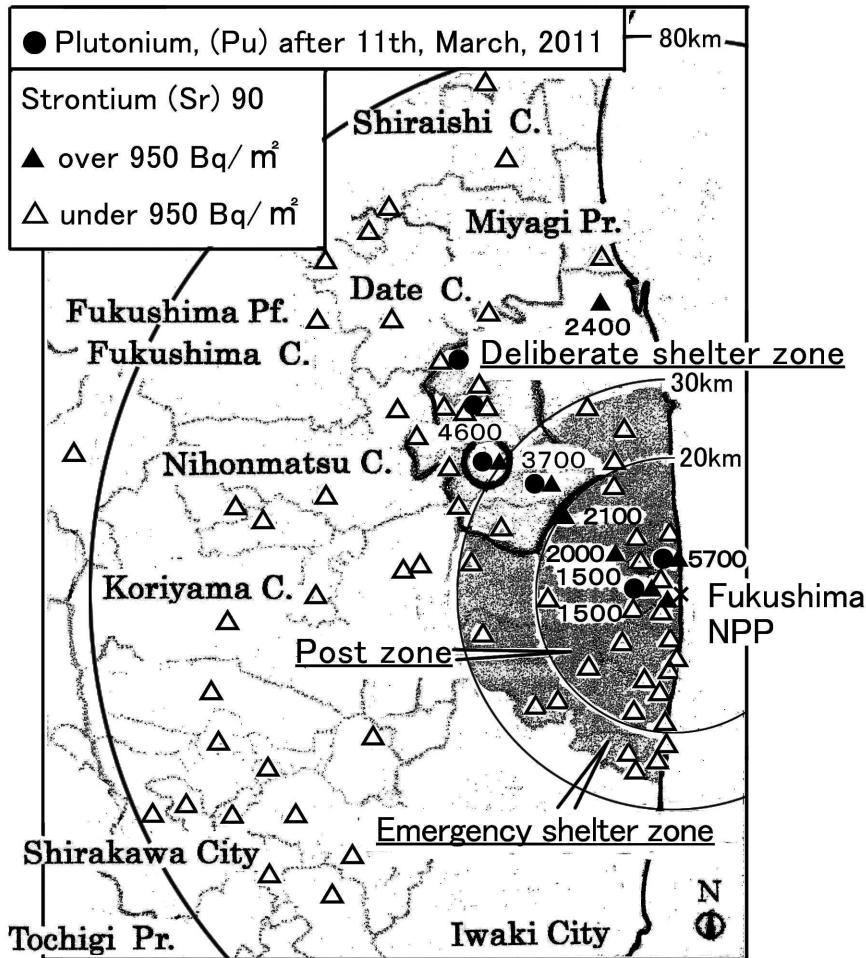
そこで、本研究ではエネルギー分散型走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）を用いて、放射能汚染された土壤の微細形態と放射性核種を含む総元素濃度分布を視覚的に明らかにすることを試みた。この方法は試料作成と分析条件を工夫することにより、ミクロンオーダーで、かつ、短時間で放射性核種と安定同位体の有無や量の多少の分布が判定できる。また、ゲルマニウムやシリコン半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリによる放射性核種分析法などを併用することで、物質中の放射能汚染の程度を判定することが可能である。

本研究では高濃度放射能汚染地域である福島県相馬郡飯舘村長泥と南相馬市原町区馬場の表層水田土壤中の珪藻、粘土、ミミズ、バクテリアとユズを採取し7種類（Table 5）の方法を併用して放射性物質を測定・観察・分析した。また、コントロールとして清浄な石川県金沢市俵町の水田土壤と比較した。これらの試料は放射性セシウム134、放射性セシウム137、プルトニウム238, 239, 240の定量分析を行い、かつ、エネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF）により安定同位体の主要成分を分析し、同時にSEM-EDXで元素濃度分布と定量分析を行った。本研究により放射能汚染された水田土壤中の珪藻・粘土鉱物・ミミズ、バクテリアおよびユズについて、放射性核種と安定同位体を含む総元素濃度の分布を視覚的に明らかにした。

2. 研究に用いた試料および実験方法

2011年5月31日に福島県相馬郡飯館村長泥地区で採取した水田土壌を実験試料に用いた (Fig. 1, 2 ㊟). 飯館村長泥地区は福島第一原発の北西33km にあり、放射性セシウム (Cs), 放射性ストロンチウム (Sr), 放射性プルトニウム (Pu) などがいずれも非常に高い値を示し、計画的避難区域に指定された (Fig. 1, 2, 3). この区域には居住者はおらず水田にはチガヤなどの雑草が生い茂り、放置されたままに

なっている (Fig. 3 A, B). なお、事故から1年半たっても放射線量が低下しないため、2012年8月に、この地域にバリケードが設置されて全面立ち入り禁止区域になった。試料採取などの目的でも入ることはできない。福島第一原発から30km 以遠の場所で群を抜いて線量が高いところは、浪江町津島、同町赤字木そして飯館村長泥である。2011年3月15日夕方から飯館村に降りはじめた雪や雨と一緒に放射性物質も地上に降ったと考えられる。



(after Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, 2011, Oct.)

Fig. 1. Possessed condition of plutonium (Pu) and Strontium (Sr) within 80km from Fukushima No 1 NPP in Fukushima Prefecture, Japan Sea coast (After Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, 2011 Oct.).

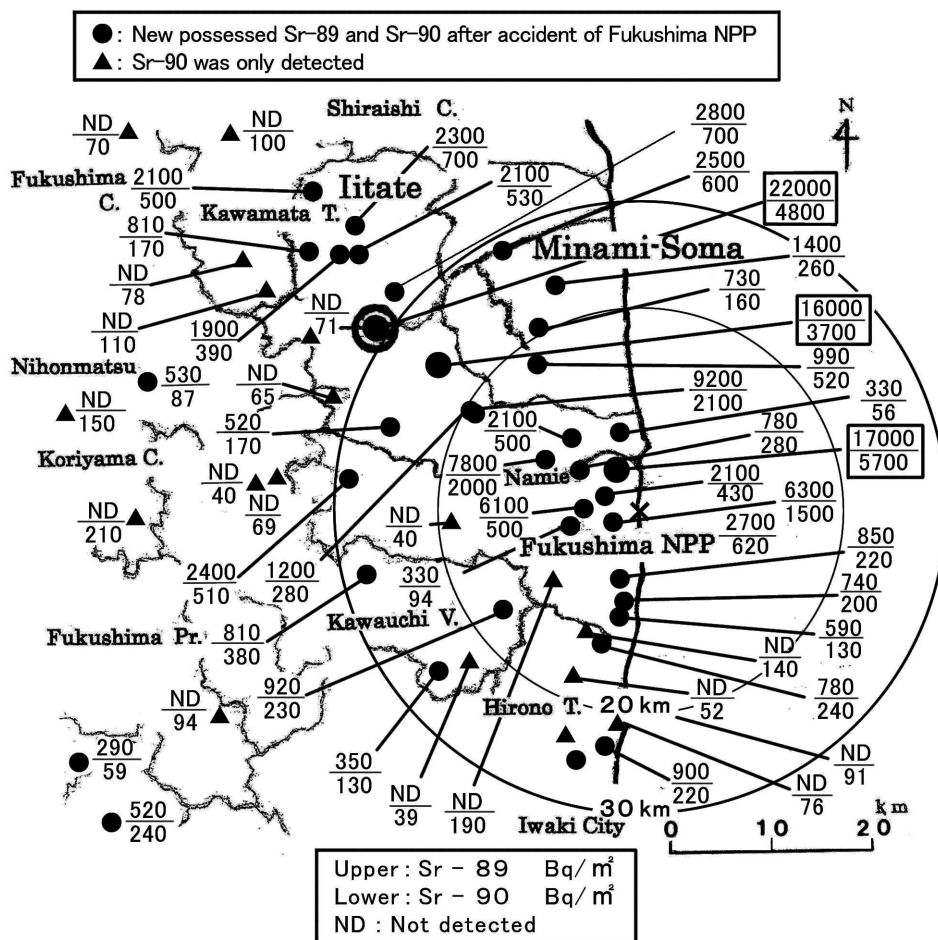
㊟ ; The sample was collected from Nagadoro, Iitate Village, Fukushima.

図1. 福島第一原子力発電事故後の80km 圏内のプルトニウムとストロンチウムの汚染地図
㊟ ; 試料採取地点 (福島県飯館村長泥) (文部科学省, 2011改編)

長泥の水田土壌の表層は現地で計数率が14,000cpmあり、深さ15cmでは2,500cpm、水たまりの部分は17,000cpmと高濃度に放射能で汚染されている。研究試料は、3本のパイプで土壌を乱さずに採取した（Fig. 3 C, D）。なお、この地域の空間線量や放射能除染の実証実験結果についてはすでに報告した（田崎ほか, 2011; 田崎, 2011）。採取した試料は実験室の鉛の箱の中で、再度、深さ方向の放射線量を下記に述べ

る計測器で計測した。この表層のCs-134は42,000 Bq/kg, Cs-137は50,000Bq/kg（2011年9月16日分析）であり、その10ヵ月後の2012年7月3日の分析結果でも大きな変化は認められなく、Cs-137はむしろ、59,000Bq/kgと増加していた（Table 1）。

長泥の水田土壌における深度別放射線量の計測結果はTable 1に示したとおりである。本研究には最も汚染されている表層から約5 cmまでの土壌を使用し



(after Ministry of Education, Culture, Sports,
Science and Technology, 14 th June 2011)

Fig. 2. Results of Strontium ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr analyses of possessed materials in Fukushima Prefecture. In this study, sample was collected from Nagadoro, Iitate Village where is 33km from Fukushima No 1 NPP, indicating ⁸⁹Sr-(22,000 Bq/m²) and ⁹⁰Sr-(4,800 Bq/m²).

◎ ; The sample was collected from Nagadoro. (After Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, 2011).

図2. 福島第一原子力発電事故後の80km 圏内のストロンチウム89と90の汚染地図

◎ ; 試料採取地点（福島県飯館村長泥）⁸⁹Sr（22,000Bq/m²）と⁹⁰Sr（4,800Bq/m²）。
（文部科学省, 2011改編）



Fig. 3. Field view of paddy soils at Nagadoro, Iitate Village, Fukushima, Japan, showing nobody live in this area because of deliberate shelter zone (A), not allow rice plantation area with high weeds on 14th Dec. 2011 (B), collected samples on the surface of paddy field (C) and measuring radioactivity (D), indicating 1-0.75 μ Sv/h and 960-800 cpm within 5 cm in depth.

図3. 福島県飯館村長泥の試料採取地点の環境（2011年12月14日）

A：立ち入り禁止の避難地区，B：耕作禁止で雑草が生い茂った水田，C：放射能測定用のコアサンプル採取，
D：深さ0～5 cmの放射線量は1～0.75 μ Sv/hと960～800cpm

Table 1. Depth profile and the radiation dosage of paddy soils at Nagadoro, Iitate, Fukushima, Japan, measured on 31st, May 2011.

表1. 福島県飯館村長泥の水田土壌の放射線量の深度分布（2011年5月31日）

空間線量 Atmospheric radiation dosage 0.62 μ Sv/h

Depth (cm)	TCS-151 (μ Sv/h)	TGS-136 (cpm)	Cs-134 (Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)
2.5 mud	1	960	42,000→41,000	50,000→59,000
5 mud	0.75	800		
7.5 mud	0.5	470		
10 mud	0.4	360		
12.5 mud	0.3	290		
15 sand	0.2	230		
20 sand	0.15	130		

Cs analyzed on 09.16.201 and 07.03.2012
2011年9月16日～2012年7月3日 Cs分析

Table 2. Elemental analysis of paddy soils in Fukushima. The radioactive polluted paddy soils were collected from Nagadoro and Baba in Fukushima, compared with clean paddy soils in Kanazawa, Ishikawa, Japan. ED-XRF, Ge and Si semiconductor detectors were used for analysis of radionuclide.

表 2. 福島県飯舘村長泥と石川県金沢市の水田土壌の定量化学分析結果：

エネルギー分散型蛍光 X 線分析とゲルマニウムおよびシリコン半導体検出器を用いた放射性核種の定量分析結果

ED-XRF analyses on 6th July 2012
A エネルギー分散型蛍光 X 線分析

Element	No. 1 wt (%) Nagadoro	No. 2 wt (%) Nagadoro (cultivated)	No. 3 wt (%) Kanazawa City
Na	1.22	1.03	1.86
Mg	0.924	0.945	1.44
Al	20.0	19.4	21.0
Si	52.2	49.2	53.1
P	0.294	1.93	0.368
S	0.215	0.276	0.121
K	4.44	5.30	4.27
Ca	3.96	3.50	2.07
Ti	0.948	0.976	0.988
Mn	0.119	0.111	0.157
Fe	6.06	6.04	9.07
Sn	—	—	—
Ba	—	—	0.108
W	1.23	0.442	—
Cl	—	—	0.047
Cr	0.044	0.048	0.027
Co	0.052	0.031	—
Ni	—	—	0.063
Cu	—	—	0.058
Zn	0.023	0.023	0.023
Rb	0.024	0.022	0.024
Sr	0.044	0.038	0.057
Zr	0.074	0.072	0.031
Pb	—	—	0.050
Heated 600°C wt (%)	8.2	10.6	5.3

— ; not detected

Cs quantitative analyses of paddy soils using a Ge semiconductor detector

B ゲルマニウム半導体検出器による水田土壌のセシウムの定量分析

Cs	No. 1 Nagadoro	No. 2 Nagadoro (cultivated)	No. 3 Kanazawa City	Analytical date
Cs-134 (Bq/kg dried)	41,000	47,000		3 rd July 2012
Cs-134 (Bq/kg dried)	42,000		not detected	16 th Sep. 2011
Cs-137 (Bq/kg dried)	59,000	68,000		3 rd July 2012
Cs-137 (Bq/kg dried)	50,000		not detected	16 th Sep. 2011
Sr-89 (Bq/m ²) *	22,000			14 th June 2011
Sr-90 (Bq/m ²) *	4,800			14 th June 2011

* Analyzed by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology

Pu quantitative analyses of paddy soils using a Si semiconductor detector

C シリコン半導体検出器による水田土壌のプルトニウムの定量分析 (15th April 2013)

Pu	No. 1 Nagadoro (Bq/kg dried)	No. 2 Nagadoro (cultivated) (Bq/kg dried)	Baba (with rainwater) (Bq/kg dried)
Pu-239 + Pu-240	0.027 ± 0.005	0.031 ± 0.007	0.283 ± 0.018
Pu-238	<0.01	<0.01	<0.01
chemical yield (%)	53	29	44

た。その土壌の放射線量は、2011年5月31日時点で800-960cpmであり、長泥の水田土壌を採取した地点での空間線量率は0.62 μ Sv/hであった。

放射性セシウム134と放射性セシウム137はそれぞれ
 2011.09.16.時点で 42,000 (Bq/Kg 乾土)
 50,000 (Bq/Kg 乾土)
 2012.07.03.時点で 41,000 (Bq/Kg 乾土)
 59,000 (Bq/Kg 乾土)

である (Table 2 B, No.1)。

1) 放射線量の測定について

本研究に用いた放射線測定器は Aloka GM サーベイメータTGS-136 (cpm) およびTCS-151 (μ Sv/h) の2つである。TGS-136は計数率をメータで、計数率および積算計数をデジタルで表示できる β (γ) 線用GMサーベイメータである。検出器に大面積端窓形有機GM管を使用し、微量の β 線を効率よく測定できるが、 α 線と γ 線にも感度がある。また、観測結果を計算式によってSv単位に変換することができ、表面汚染測定用として福島第一原発事故でも使用された放射線測定機器の一つである。本研究では、金沢大学RIセンターにおいて、絶対値 (^{137}Cs 線量率校正線源; γ 線のみ) と (^{137}Cs 線源 Amersham; β 線+ γ 線) を用いて校正した。なお、1000cpm は1.52 μ Sv/hに相当し、2-3割の誤差がある。TCS-151

(μ Sv/h) は γ 線のみを検出する。

2) γ 線スペクトルロメトリーによる放射性核種の同定

土壌試料の放射能測定は北陸環境科学研究所 (福井県福井市) および大和環境分析センター (石川県金沢市) に設置してあるゲルマニウム半導体検出器を用いてガンマ線スペクトロメトリーを行い、ヨウ素131、放射性セシウム134、放射性セシウム137の3核種を分析した。なお、半減期の短いヨウ素131は2011年9月の測定時点で未検出であった (Table 2 B)。

また、2012年6月28日にカナモリ技販株式会社 (富山県高岡市) に設置してあるNaI (T1) シンチレーションスペクトロメータ (日立アロカメヂカル社製) CAN-OSP-NaIにより放射性セシウム134、放射性セシウム137の2核種を分析した。

なお、放射性セシウム137は半減期30.0年で β 線と γ 線を出してバリウム137に崩壊する。放射性ストロンチウム90は半減期28.8年で β 線を出してイットリウム90からジルコニウム90に崩壊する。放射性ストロンチウム89は半減期50.5日で β 線を出して崩壊する。

一方、放射性ストロンチウム90の分析方法は、試料の前処理後、スカベンジング操作を行い、ろ液を2週間放置してイットリウム90を十分に生成させる必要が

Table 3. Quantitative radiation dosages of citrus in Fukushima using Ge semiconductor detector and CsI.

表3. 福島県のかんきつ類の放射線量測定

2013年2月23日採取 単位 Bq/kg

採取場所と試料	測定部分	放射性核種				測定時間		スペクトルグラフ
		I-131	Cs-134	Cs-137	K-40	(秒)	測定方法	
福島県のユズ	全部	ND	262.3	505	ND	300	GM	Sm-153; 341cps Ru-97; 117cps
	可食部のみ	ND	191	376.5	206.3	4000	GM	Br-82, As-76, I-130, I-133, Ba-140, Sb-122; 109cps
	果肉部分		1211 $\pm$ 056		1 $\pm$ 593	7258	CsI	
	皮・種など		1342 $\pm$ 615		1 $\pm$ 512	92	CsI	
福島県の夏みかん	全部	ND	54	110.7	ND	300	GM	Zn-69m; 16cps Te-132, Ru-97, 24cps
	可食部のみ	ND	39.6	80.7	LTD	4000	GM	Hf-180, Ru-97, Te-132, Ge-77, Xe-133m; 78cps
	果肉部分		218 $\pm$ 131		1 $\pm$ 877	4151	CsI	
	皮・種など		274 $\pm$ 130		209 $\pm$ 378	4506	CsI	
コントロール 愛媛産みかん	全部		2 $\pm$ 4		1 $\pm$ 49	172800	CsI	Ag-110m, Ag-110, I-130, I-132, 586cps
コントロール 高知県安芸市のユズ	果肉部分		3 $\pm$ 8		1 $\pm$ 89	187485	CsI	
	皮・種など		1 $\pm$ 6		1 $\pm$ 69	86574	CsI	

ND; Not Detected, LTD; 定量下限値未満

※GE=CAMBERRA 社製 ゲルマニウム半導体検出器 (7500SL)

※CsI=Polimaster 社製 超高感度 CsI シンチレーター 食品用ベクレルモニター (PM1704)

ある。さらに、ミルキング操作をするため、分析日数が約2ヶ月かかる(文部科学省, 2003)。現在、日本ではストロンチウム90の分析が出来る研究所や業者が極めて限られている。さらに、測定結果が1,000cpm以上の場合、分析依頼しても受け付けてもらえないため、ストロンチウム90のデータは、文部科学省(2011b, 2012)が発表したデータを引用した。

さらに、プルトニウム濃度は、土壌を105℃で乾燥後、1回あたり乾燥細土から約10gを分取して、化学分離に供した。分取した試料を電気炉で加熱して有機物を分解した後、硝酸を用いてプルトニウムを溶解し、イオン交換法によりウランやトリウムから分離精製して金属板に電着した。α線スペクトル測定装置で電着した試料のα線スペクトルを測定してプルトニウムの濃度を求めた(Table 2 C)。なお、化学回収率を補正するため、Pu-242トレーサを予め分析試料に20 mBq 添加し、測定された放射能から回収率を求めた。測定は、シリコン半導体検出器で約94万秒(約11日)以上計測した。得られたα線スペクトルのそれぞれの核種のエネルギーに対応するピークの計数率を計算し、添加したPu-242の放射能をもとにそれぞれの核種の放射能を求めた。

ユズの放射線量測定はCAMBERRA社製のゲルマニウム半導体検出器(7500SL)とPolimaster社製の超高感度CsIシンチレーター食品用ベクレルモニター(PM1704)の両方を用いた(Table 3)。

3) エネルギー分散型蛍光X線分析(ED-XRF)による化学組成の分析法

土壌試料の化学組成の分析はエネルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF)(日本電子製JSM-3201, Rh-Kα線源)を用いた。試料は乾燥させた後、乳鉢を用いて粉碎し、マイラーフィルム(HORIBA社製Cell Window)の上に設置し、加速電圧30kV、真空雰囲気下でファンダメンタルパラメータ(FP)―バルク法により定性分析および半定量分析をおこなった。なお、この方法で検出できるのはNaより質量の重い元素であり、水素や有機物やガス成分を除いた値である。検出限界はバイオマットや液体の蒸発乾固物のような有機材料では、Na, Mg, Alが1wt%, Si, P, Sは0.1wt%, CaからRhまでは0.001wt%, PdからUまでは0.01wt%である。また、含有するClはX線管球がRhでできているためピークが重なり検出できない(佐藤ほか, 2010)。

4) 鉱物の同定

福島県長泥の表層土壌はX線粉末回折分析(Rigaku Rinto1200; Cu Kα, 40kV, 30mA)を行

い、含有する鉱物および粘土鉱物組成を同定した。土壌試料に水を少量加え、乳鉢でペースト状にして、スライドグラスに、定方位に塗布した。粘土鉱物の同定にはエチレングリコール処理をし、反射のシフトを検討した。

5) 走査型分析電子顕微鏡(SEM-EDX)による元素濃度分布について

SEM-EDXの最大の利点は、全元素同時分析にある。その特徴は、空間分解能が1nm(加速電圧15kV時)、組成分析の対象元素はB~Am、局所領域および平均的領域の元素濃度分析(定性・定量)、元素の分布の観察(面分析・線分析)が可能なことである。エネルギー分解能は~140eVである。定量元素分析を行うには、鉱物スタンダードを用いて、加速電圧や照射電流などの定量条件を設定し、さらにZAF補正計算はコンピュータにより自動的になされ、分析結果が算出される。例えば、黒雲母はSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂Oに富む鉱物であるが、K₂Oの分析精度を確認すると標準偏差は0.03を下回っている。含有量が1wt%を上回る元素については相対標準偏差も比較的小さく、再現性も認められることから、実用に耐えられると判断されている(川野ほか, 2010)。

一方、高井ほか(2011)は日立製と日本電子製の3種のエネルギー分散型X線分析装置を比較し、定性・定量分析を行い分析精度の検証を行った。その結果、EDX法のエネルギー分解能は130-150eV、検出限界は0.3%、分析精度は濃度が1桁%の場合±0.3%程度と推察している。定量分析に関しては、測定元素や試料の形状、装置による分析条件の選択など不確定な要素が多いものの0.1%以上の検出濃度であれば、ある程度信頼の置ける精度で濃度が求められると考察している。

SEM-EDXでは、試料に電子線を照射すると試料中の元素の種類に応じて特性X線が発生する。その波長もしくはエネルギーにより元素が同定できる。定量分析は、X線の強度が元素の濃度とともに増加する原理を利用する。精密度の点でエネルギー分散分析は、湿式分析の精密度の中に収まり、ほとんど同程度の結果が得られる(森, 1992)。すなわち、元素濃度分布写真は点の密度がその元素の濃度を表し、点の密度が高いと含有量も高いことを示す。一方、含有元素が少ない場合や微量の場合は、分析時間を長くしても点の密度は低い。

カリウム、カルシウム、ケイ素などの主要元素濃度分布はKα1線強度のスペクトルをプロットしており(例; Fig. 4-11中のK Ka1, Ca Ka1, Fe Ka1, Al Ka1, Si Ka1, P Ka1, S Ka1と表示)、ストロ

Table 4. Distribution of elements in organisms (diatoms, clays, earthworm, bacteria) in paddy soils and citrus in Fukushima, on 8th January 2013, by SEM-EDX quantitative analysis.

表 4. 福島の水田土壌と生物の走査型分析電子顕微鏡による定量分析と元素分布 (2013年 1 月 8 日測定)

元素	質 量 濃 度 %											
	珪藻 + 粘土			ミミズの分析地点			バクテリア			ユズの皮		
	分析地点 1	分析地点 2	分析地点 3	体内の土	体内の土	表皮	分析地点 1	分析地点 2	分析地点 3	分析地点 1	分析地点 2	分析地点 3
I L	0.07	0.2	0.17	0	0	0	0	0	0	0.22	0	0.43
Cs L	0	0	0.19	1.57	1.12	0.5	0.11	0	0.18	0	0.1	0
Ba L	0.64	0.53	0.71	5.14	6.61	0.3	0.33	0	0	0	0	0.51
Nd L	0.07	0.18	0	0	0	0	0	0.04	0.05	1.16	0	0
Th M	1.76	1.94	1.67	15.32	8.95	5.06	0.67	1.96	1.89	13.23	16.54	14.79
U M	0.01	0	0.08	0	0.03	0	0.01	0.18	0.16	0	0	0
Np M	1.07	1.28	1.01	9.86	8.6	0.48	0	0	0.45	18.09	18.11	18.75
Pu M	0.02	0.39	0	0.88	6.39	0	0	0	0	6.86	6.15	4.94

(Fig. 8 - 1, 2)

(Fig. 9 - 1, 2)

(Fig. 10 - 1, 2)

(Fig. 11 - 1, 2)

ンチウムなどの元素分布図は $L\alpha 1$ のスペクトルを使用している (例; 同図中の $SrLa 1$, $CsLa 1$, $BaLa 1$ と表示)。さらに, Sr の特性X線スペクトルの位置は $L\alpha$ 線が約1.8keV, $K\alpha$ 線が約14.1keVであり, Cs の $L\alpha$ 線は4.3keV, $L\beta$ 線は4.6keVである。それぞれのエネルギー強度が異なるため, 元素濃度分布図 Figs. 4, 5, 6, 8, 9 には $SrLa 1$, $CsLa 1$, $SiKa 1$ のように表示してある。

6) 装置 (HORIBA EMAX X-act) について

従来の検出器は電気的な雑音を減らすために, 液体窒素などで冷やされており, B~UのX線を同時に測定できるタイプであったが, 本研究で使用したエネルギー分散型X線分析装置 (HORIBA EMAX X-act) は液体窒素が不要で, かつ高速分析が可能であるため, 定性・定量ともにマッピング時間が大幅に短縮された。素子面積は10mm², エネルギー分解能は129eV (プレミアム), 135eV (標準), 測定元素範囲はBe (B)~U, Puまで可能である (Table 4)。しかしI, Xe, Cs, Np, Puの元素の分析に関してはスタンダード試料と比較しておらず, 定量計算に使用されていないピーク8.027, 8.887, 9.419, 11.140, 12.909 keVがあることから, これらについて正確な定量分析はできないが, 分析試料中のどこに, どんな元素が相対的に存在しているかをマッピングすることは可能である。

本装置は高いエネルギー分解能でマッピングが可能であり, 定量マッピングでは重なり合うピークを分離することができる。例えば, Siと重なるSr, Rb, Pなどは定量分析ではゼロと表示され, 指定元素の影響を排除することができる (例えば, Fig. 8-11, Table 4)。さらに取り込んだスペクトルを元に, 各

元素の理論値に基づいて, 理論スペクトルを重ね合わせて表示する<スペクトルオーバーレイ>機能を持っており, 理論スペクトルとのずれ具合で定性結果の再確認ができる。

また, ED-XRFやGeまたはSi半導体検出器などの分析結果から, 事前に知りえたサンプル情報によりマッピングを行うことができ, 微小領域に偏在している物質の所在を知ることが可能である (例えば Fig. 4-11)。エレメントキャッチャーは測定スペクトルではほとんど検出されない少量の元素でも, 含有の可能性がある場合はマップ上に表示される。従来は判別が難しかった元素も正確な定量マッピングが可能になり, 予想外の元素の混入や微粒子が点在する場合も検出し判別できる (堀場製作所, 2010; Alam and Mishra, 2013)。

視野に対応した微小領域の化学組成分析をおこなうため, 走査型電子顕微鏡 (S-3400N, HITACHI) にエネルギー分散型HORIBA分光器を装着したもの (SEM-EDX) を用いて, 加速電圧15kv, 電流70-80 μA , 分析時間1000秒で元素濃度分布図およびスペクトルを得た。また, 微生物の細胞内部を観察するために, 日本電子製の透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2000EX) を使用した。試料はカーボンテープの上に載せ, 白金パラジウムで蒸着した後に観察・分析を行った。なお, Pt-Pd蒸着の試料についても, P, Zr, Y, Nbの元素マップでは微小領域に偏在している物質の所在を知ることが可能である。

本研究では, 観察・分析した試料は分析時間を1000秒と設定し, 低倍率から高倍率まで画像をチェックし, その中で物質の輪郭がはっきり出る範囲の倍率で撮影した。

3. 結果

1) 長泥水田土壌の ED-XRF による化学分析結果

放射能汚染した福島県相馬郡飯館村長泥の水田土壌を蛍光 X 線分析により分析した (Table 2 A, No 1, 2). また, 清浄な水田土壌として石川県金沢市の試料も比較のために分析した (No. 3). 長泥の試料は2012年7月6日の時点でアルミニウム (20.0 wt%), ケイ素 (52.2wt%), カリウム (4.44 wt%), カルシウム (3.96wt%) を主成分とし, チタン (0.95wt%) と鉄 (6.06wt%) も含まれていた. さらに, 微量元素として亜鉛 (0.023wt%), ルビジウム (0.024wt%), ストロントリウム (0.044wt%),

ジルコニウム (0.074wt%) が検出された (No. 1). これらは放射性核種と安定同位体の総合した値と考えられる.

一方, 微生物を液肥料で6ヶ月間培養した水田土壌の化学組成は, 栄養素である P (1.93wt%) と K (5.30wt%) の増加が顕著であり, 600℃で過熱し減量した割合 (強熱減量) も10.6wt%と増加していた (No. 2). なお, この微生物培養データの詳細については次報にゆずる.

さらに, 放射能汚染されていない石川県金沢市俵町の水田土壌の化学組成は, 高濃度に汚染された福島県相馬郡飯館村長泥の水田土壌と比較し, カルシウムが

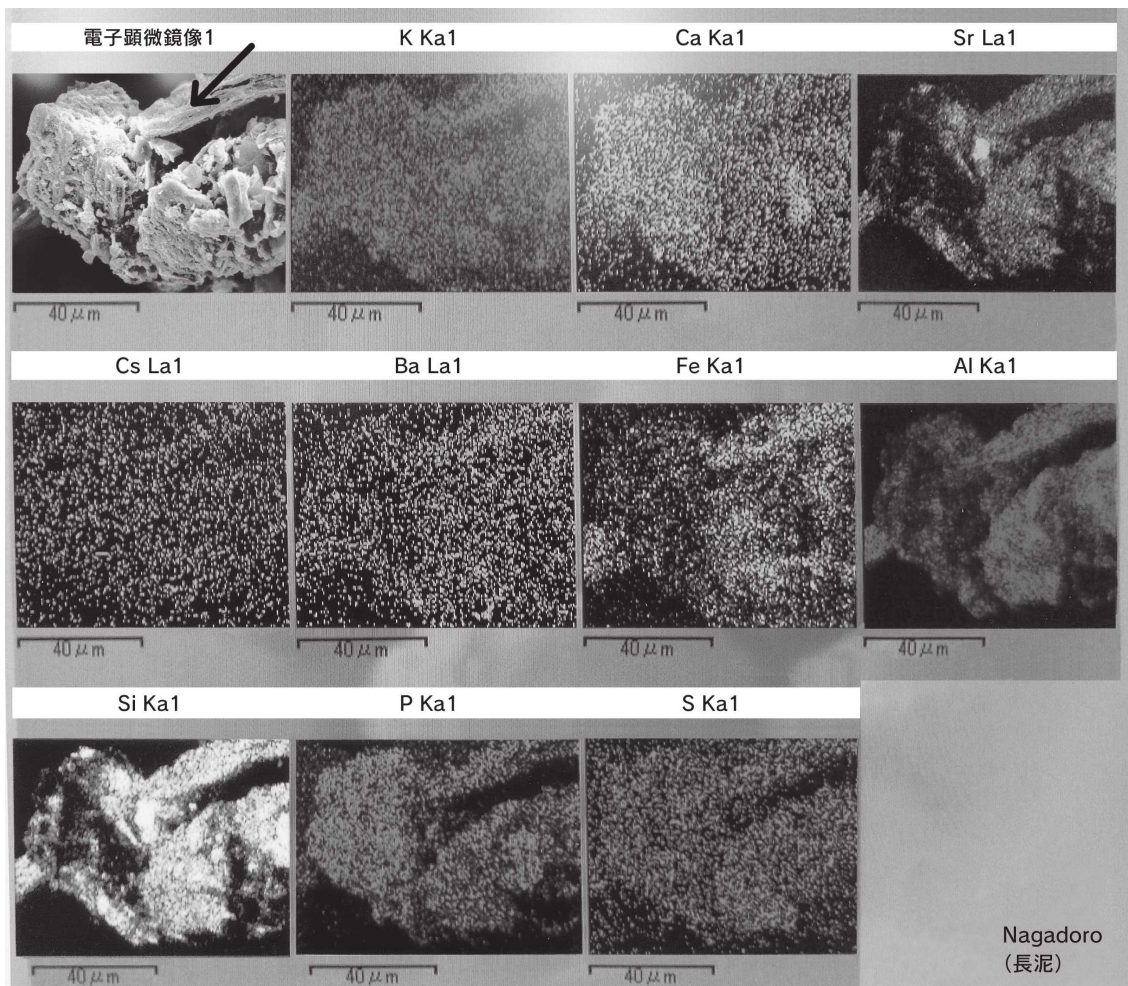


Fig. 4. Elemental content maps of paddy soils collected from Nagadoro, Iitate Village, Fukushima, Japan, showing high concentration of the most major element associated with traces of Cs La 1 and Ba La 1, using Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive Analyzer (SEM-EDX). Diatoms species can be seen at the upper right corner indicate high Sr La 1, Si Ka 1, P Ka 1, and S Ka 1 concentration.

図4. 福島県飯館村長泥の水田土壌中の珪藻 (右上角, →) と粘土粒子の元素濃度分布写真

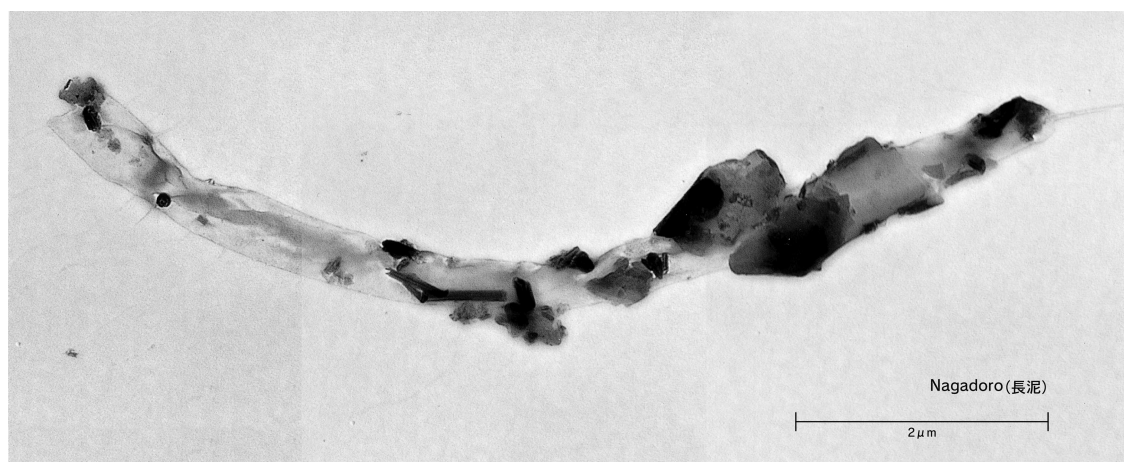


Fig. 6. Filamentous bacterium can be seen in the paddy soils collected from Nagadoro, litate Village, Fukushima, Japan, showing granular clays both of inside and outside of the cell, using Transmission Electron Microscopy (TEM).

図6. 福島県飯館村長泥の水田土壤中の微生物の透過型電子顕微鏡写真（細胞の内外に粘土粒子が認められる）

長泥の水田土壤を微生物培養した試料（No. 2），馬場の水田土壤に雨水を入れて自然培養した試料の収率は29 - 53%であり， $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ は0.027 - 0.283 Bq/kg（乾燥土）といずれも1 Bq/kg以下であった。また， ^{238}Pu はいずれの試料においても未検出であった。本試料の $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ の値は長泥よりも馬場の試料のほう約9倍高い。また，微生物培養実験試料（No. 2）も若干高いが，これについては別報で詳細に述べる。

なお，福島原発事故の影響があれば ^{238}Pu が検出されることから，これらの結果は通常の核実験レベルの値といえる。しかし，Fig. 1に示した文部科学省（2011）のデータによれば ^{238}Pu と $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ の双方が検出されたのは北西方向の5ヶ所であったことを考えると，Puは場所によりかなり局在していることが示唆される（Fig. 1 ■，●）。

福島県のかんきつ類（ユズと夏みかん）についてゲルマニウム半導体検出器および超高感度CsIシンチレーターでI-131, Cs-134, Cs-137, K-40の測定結果をTable 3に示した。なお，試料は全体，可食部，果肉部分，皮・種に分離して測定を行った。ヨウ素は2013年2月23日時点で未検出であった。福島のユズは夏みかんとは比べ，Cs-134, Cs-137が約5倍高い。コントロールの愛媛県と高知県のみかんやユズと比較すると，Cs-134, Cs-137は約130 - 250倍高く，K-40は全体で200倍高い。

3) 走査型および透過型電子顕微鏡観察

放射能汚染された福島県相馬郡飯館村長泥および南

相馬市原町区馬場地区の表層水田土壤中には，大量の粘土鉱物と鉱物粒子が認められた。また，その中には様々な淡水藻類が認められ，*Closterium acerosum*, *Cosmarium portianum*, *Euglena viridis*などが顕著であった。さらに，形態からクチビル珪藻，イタ珪藻と思われる様々な珪藻とともに球菌，桿菌などのバクテリアもコロニーを形成して生息していた。これらのほとんどの微生物は一部または全体が粘土粒子に覆われている。長泥の水田土壤について，透過型電子顕微鏡で観察を行うと，さらに数ミクロンのバクテリアが顕著に観察され，コントラストのほとんどない透明の微生物細胞に混じって，細胞内や細胞壁周辺に粘土粒子を取り込み，または，付着している様子が観察される（Fig. 6）。バクテリア細胞の周囲は一般に粘着物質で覆われているため微細な粒子が付着しやすい。XRD分析で認められた石英，長石類，ギブサイトなどの鉱物粒子も走査型電子顕微鏡により明瞭な輪郭と平滑な表面をもつ形態からその存在が確認された。

4) 走査型分析電子顕微鏡による元素濃度分布図（SEM-EDX）

放射能汚染された相馬郡飯館村長泥の水田土壤の観察・分析結果を元素濃度分布写真で示す（Fig. 4 - 5）。スケールは70μm, 40μm, 100μmと異なっているが，物質の輪郭にそってK Ka1, Ca Ka1, Sr La1, Cs La1, Ba La1, Fe Ka1, Al Ka1, Si Ka1, P Ka1, S Ka1の濃度分布が明らかである。粘土や鉱物は，珪藻や糸状の微生物を覆うように存在しその主要元素であるケイ素，アルミニウム，

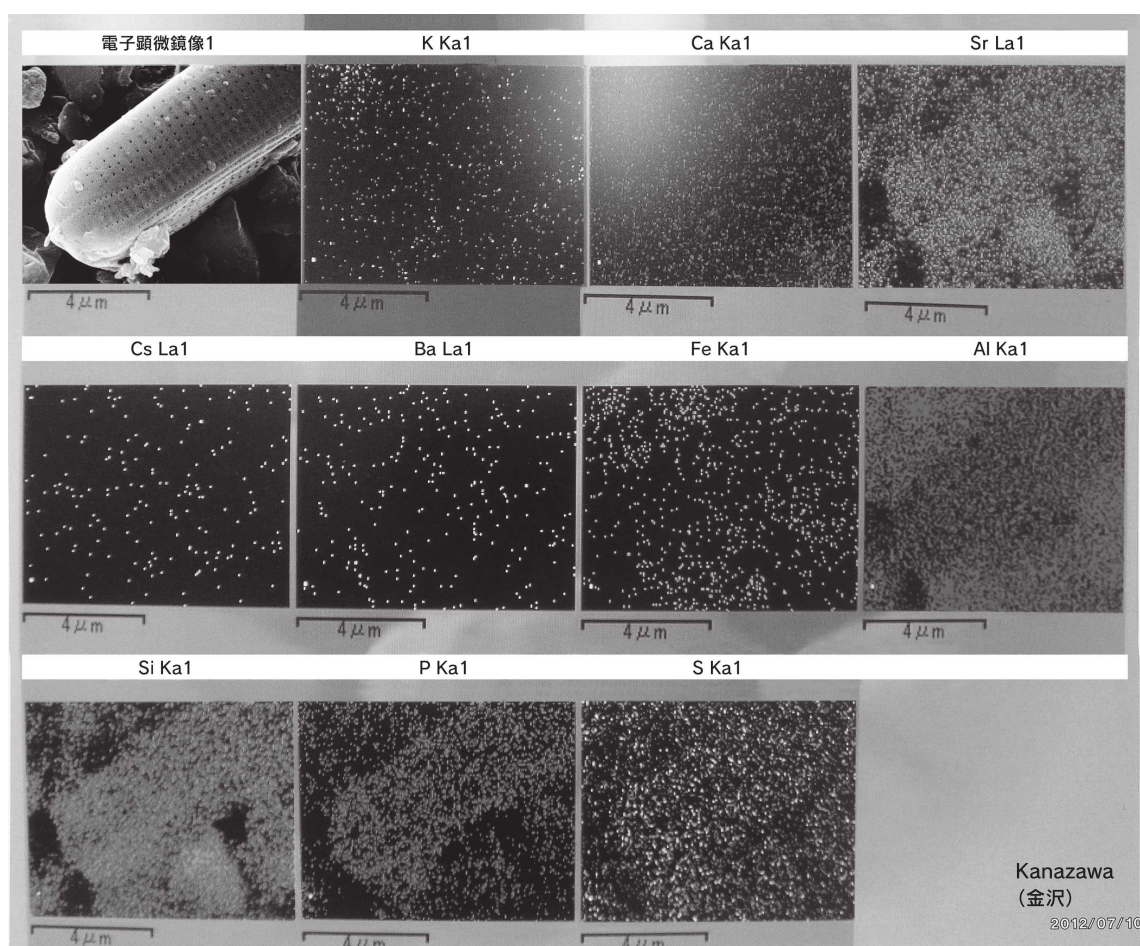


Fig. 7. Elemental content maps of paddy soils collected from clean Kanazawa City, Ishikawa, Japan, showing neither Cs La 1 nor Ba La 1. The clean diatom without clays showed high concentration of Sr, Si and P concentration, no covering any clay on the surface.

図7. 石川県金沢市の清浄な水田土壌中の珪藻の元素濃度分布写真

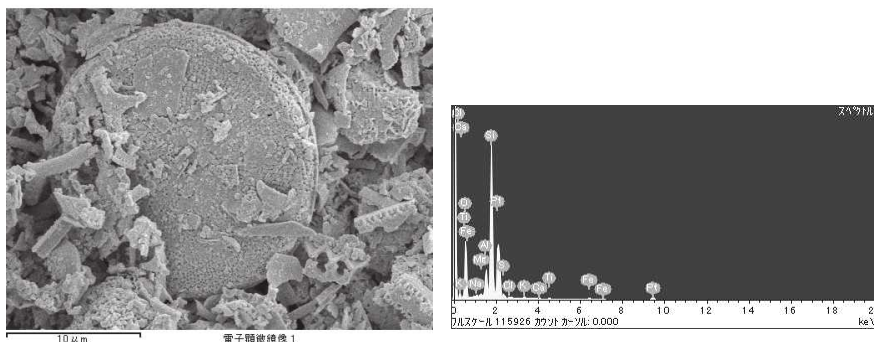
鉄、カリウム、カルシウムが顕著である。また、珪藻や微生物の主要成分であるリンとイオウの輪郭が明瞭に出ている (Figs. 4, 5)。なお、バックグラウンドにみられるカリウム、カルシウム、リン、イオウは、土壌試料を水に分散させた時に溶出し、カーボンテープの表面で乾燥した成分である。なお、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素の溶出は認められない。

一方、ストロンチウムは鉱物や微生物中の主要成分ではないが、カルシウムを多く含む炭酸塩鉱物中には相当量含まれている。同様に、カリウムを多く含む物質中にはセシウムが多く取り込まれることも言われているが、その比率については不明である。本研究試料において、カルシウムは (3.96wt%)、ストロンチウムは (0.044wt%) ふくまれている。本来、粘土や微

生物には主要成分ではないストロンチウムの濃度分布がSEM-EDXでは非常に明瞭である。また、部分的にストロンチウムが高濃度に濃集している部分も認められる。例えば、Fig. 4の珪藻 (→) の先端には、Sr La 1の分布図中央に濃集した微粒子が存在する。バリウムは少量ながら粘土や微生物の輪郭にそって分布している。さらに、セシウムは、ED-XRFでは検出されなかったが、SEM-EDXによる元素濃度分布図において、物質の輪郭は明瞭ではないが、明らかに広範囲で確認された。なお、ED-XRFによる分析ではカリウムが4.44wt%含まれており、SEM-EDXでも明瞭な輪郭を示している。

放射能汚染されていない清浄な環境にある石川県金沢市俵町の水田土壌の元素濃度分布写真を示す

8-1



8-2

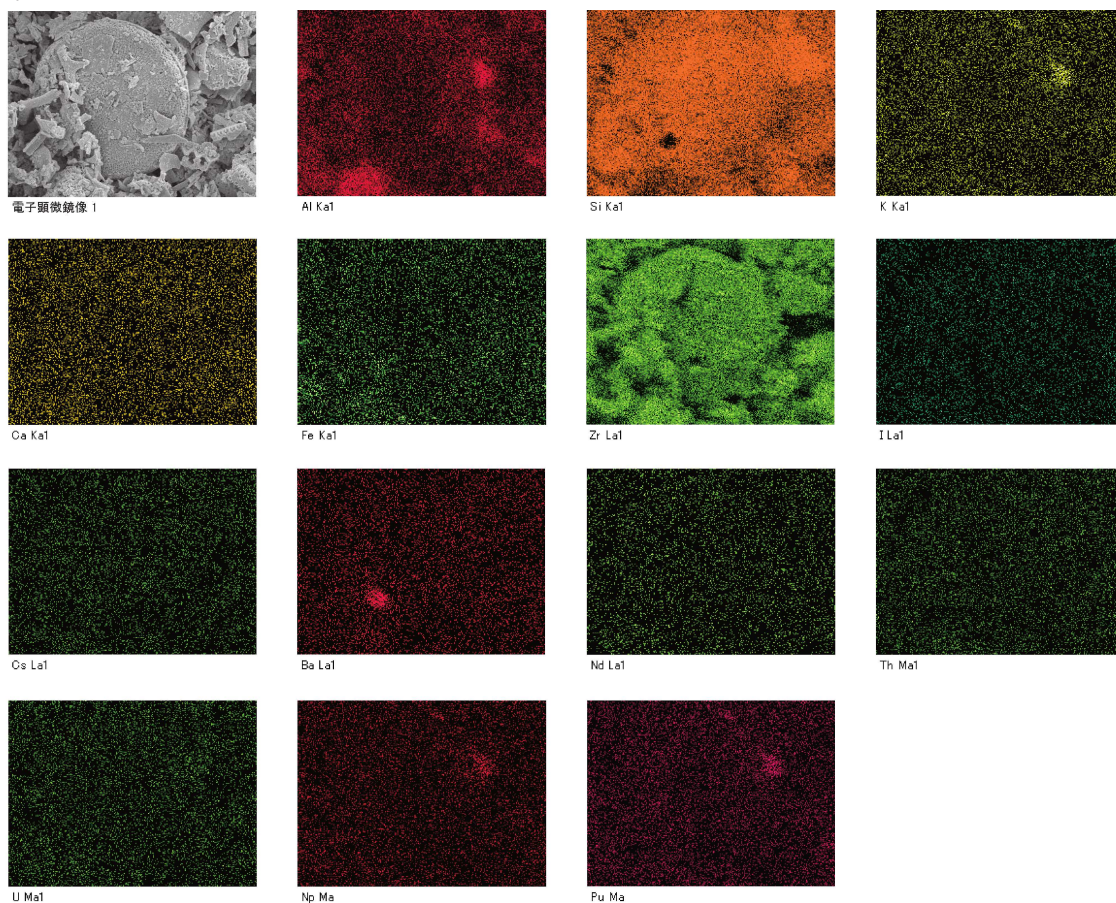


Fig. 8. Scanning electron micrographs and spectrum of diatom (8-1) and elemental content maps (8-2), showing high concentration of Si Ka 1 and Zr La 1, associated with located Al Ka 1, K Ka 1, Ba La 1, Np Ma and Pu Ma in clay grain.

図 8. SEM-EDX 定量分析した珪藻と粘土粒子のスペクトル (8-1) と元素濃度分布図 (8-2)

(Fig. 7). 典型的な淡水性の珪藻はケイ素、ストロンチウム、ジルコニウム、リンを濃集しており、カリウム、カルシウムは少ない。さらに、珪藻および周囲の粘土にもセシウムとバリウムはほとんど検出されなかった。

5) SEM-EDX による定量分析と放射線量測定

福島県南相馬市原町区馬場の水田土壌と生物 (珪藻、ミミズ、バクテリア、ユズの皮) の走査型分析電子顕微鏡による 8 元素の定量分析結果を Table 4 にまとめた。各試料の 3 つの分析地点について記述し比

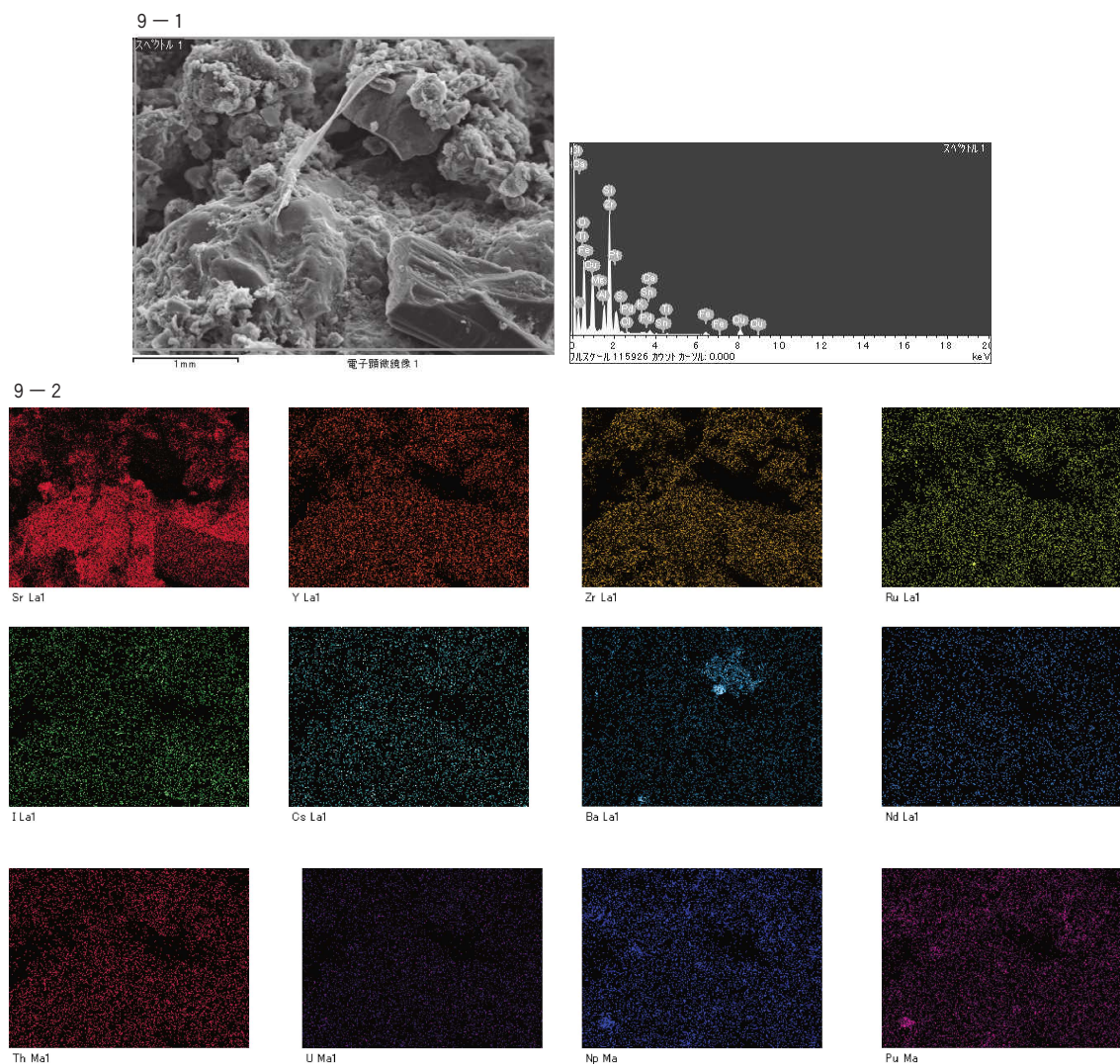


Fig. 9. Scanning electron micrographs and spectrum of inside earthworm (9-1) and elemental content maps (9-2), showing high concentration of Sr La 1, associated with located Ba La 1, Np Ma and Pu Ma in clay grain.

図9. 定量分析したミミズの体内の走査型電子顕微鏡写真とスペクトル(9-1)と元素濃度分布図(9-2)

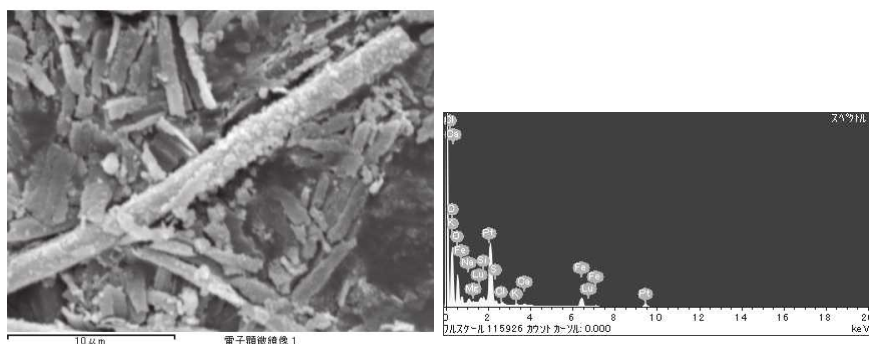
較・検討した。

水田土壌表面のSEM-EDX 定量分析結果を図8-1, 2に示した。粘土粒子に埋まった珪藻についての14元素を指定したマップ(Fig. 8-2)とそのスペクトルおよび質量濃度(%)の定量分析結果を示した(Fig. 8-1, Table 4)。元素濃度分布図からはケイ素とジルコニウムが珪藻と粘土に高い集積があることを示している。アルミニウム、カリウム、バリウム、ネプツニウム、プルトニウムはミクロンレベルの鉱物粒子として局在している。アルミニウムは粘土の部分に分布しているが、ケイ素は珪藻部分に集積している。右上の粘土粒子にはアルミニウム、カリウム、

ネプツニウム、プルトニウムがいっしょに局在しているが、左下の粘土粒子にはバリウムのみが認められる。

ED-XRF 定量分析結果(Table 2)はルビジウム(0.024wt%)・ストロンチウム(0.044wt%)およびリン(0.294wt%)の含有を示している。従って、SEM-EDX 定量分析結果はピークの重なりがないI La 1, Ba La 1, Th Ma 1, U Ma 1, Np Ma, Pu Maの微量の存在を示している(Fig. 8-2)。珪藻と粘土の分析地点1からは、放射性核種と安定同位体の両者が混合していると考えられるヨウ素(0.07%), バリウム(0.64%), ネオジウム(0.07%), トリウム

10-1



10-2

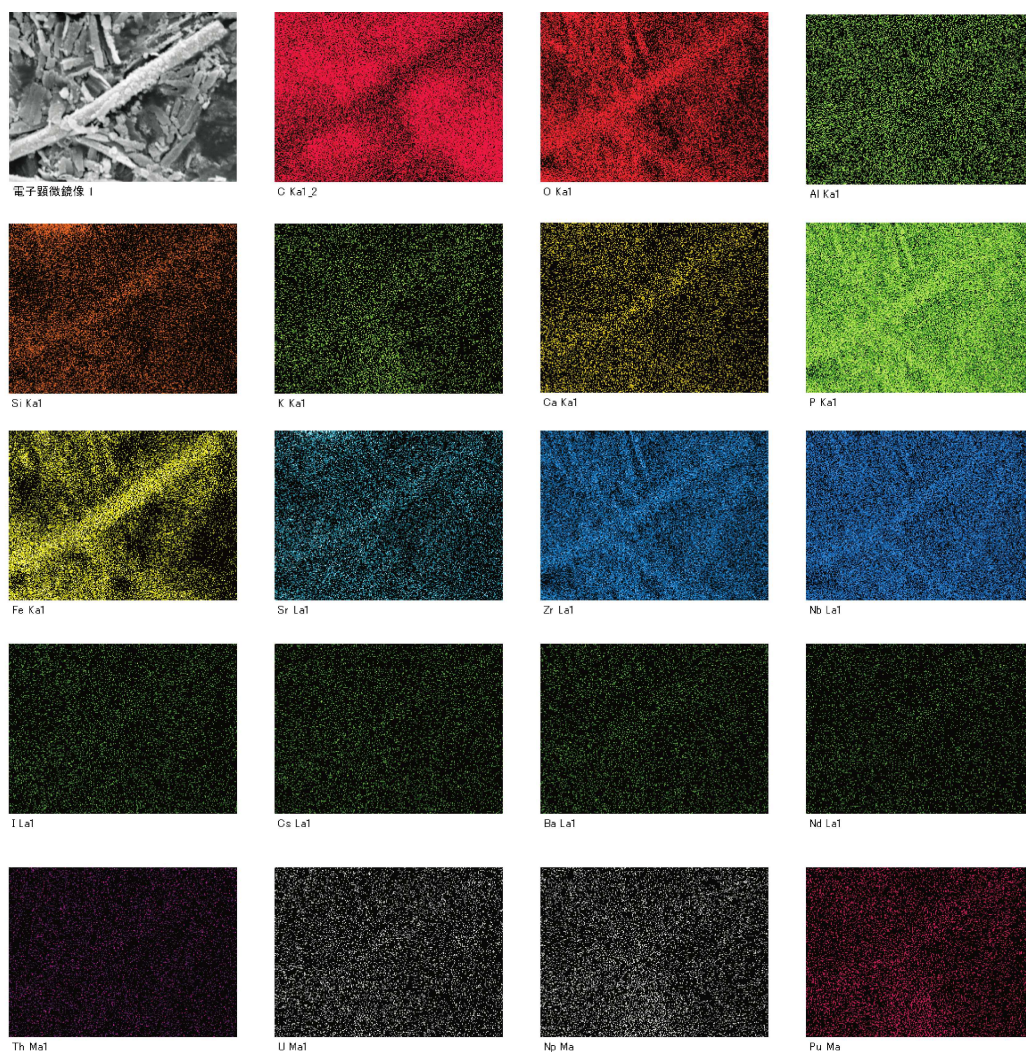
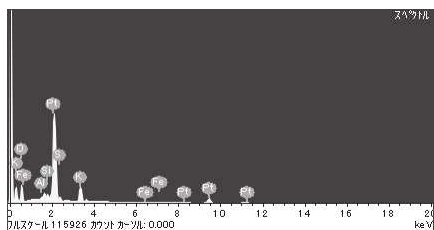
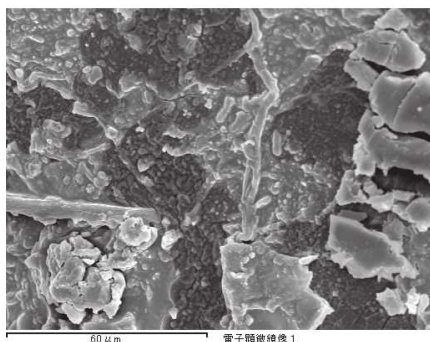


Fig. 10. Scanning electron micrographs and spectrum of bacterial cell in the paddy soils (10-1) and elemental content maps (10-2), showing high concentration of O K α 1, P K α 1, and Fe K α 1, associated with traces of Zr La 1 and Nb La 1.

図10. 定量分析した水田土壌表面のバクテリアの細胞の走査型電子顕微鏡写真とスペクトル（10-1）と元素濃度分布図（10-2）

11-1



11-2

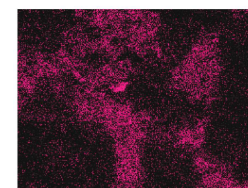
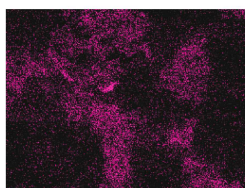
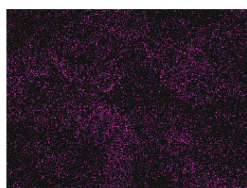
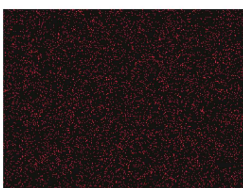
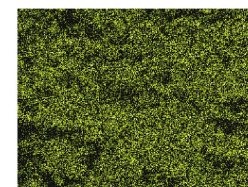
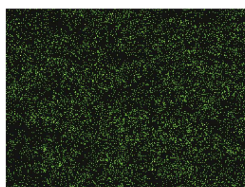
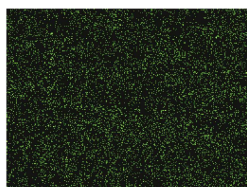
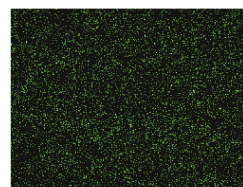
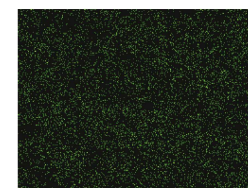
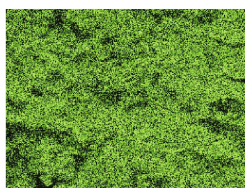
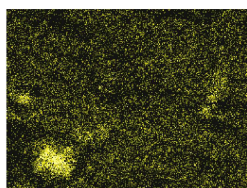
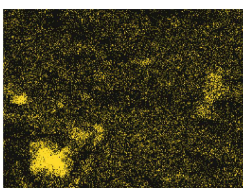
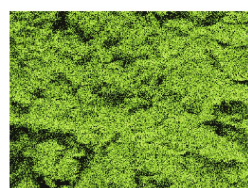
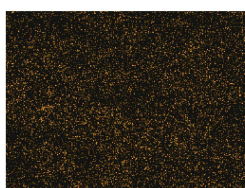
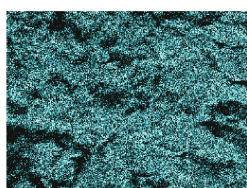
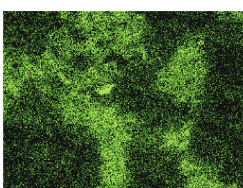
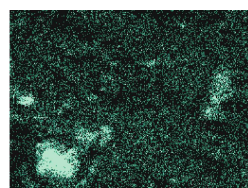
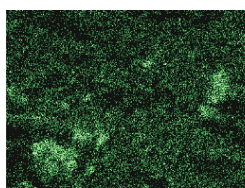
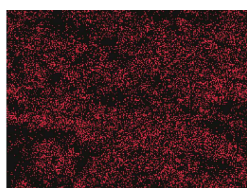
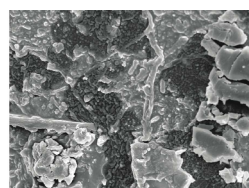


Fig. 11. Scanning electron micrographs of skin on the surface of citrus (11-1) and elemental content maps (11-2), showing high concentration of P Ka 1, Zr La 1 and Nb La 1 with small amount of Y La 1, Al Ka 1, Si La 1, K Ka 1, Rb La 1, Sr La 1, Np Ma and Pu Ma were located.

図11. 定量分析したユズの皮の走査型電子顕微鏡写真とスペクトル（11-1）と元素濃度分布図（11-2）

(1.76%), ウラン (0.01%), ネプツニウム (1.07%), プルトニウム (0.02%) が検出されたことを示した (Table 4)。

同様に、珪藻と粘土の他の定量分析地点 2 および 3 からヨウ素 (0.2%, 0.17%), セシウム (0.19%), バリウム (0.53%, 0.71%), ネオジウム (0.18%), トリウム (1.94%, 1.67%), ウラン (0.08%), ネプツニウム (1.28%, 1.01%), プルトニウム (0.39%) がほぼ類似した含有量を示した (Table 4)。

さらに、馬場の水田土壤中に生息していたミミズの体内の土と表皮について、定量分析した結果を示した (Fig. 9-1, 2, Table 4)。ミミズの体内の土には微細な粘土粒子とともに有機物質が認められた。元素濃度分布図からは特にストロンチウムの集積が顕著に認められ、バリウム、ネプツニウム、プルトニウムは局在していた。指定した 8 元素のうちバリウムの含有量は 5.14-6.61%, ネプツニウムの含有量は 8.6-9.86%, プルトニウムの含有量は 0.88-6.39% である。一方、ミミズの表皮の放射性核種 Cs La 1, Ba La 1, Th Ma 1, Np Ma, Pu Ma は非常に少なく、珪藻+粘土に数倍多く認められた (Table 4)。また、ミミズの体内の土には多量の安定同位体+放射性核種 (Cs, Ba, Th, Np, Pu) が検出され、生物濃縮の可能性を示唆している。

水田表面に生成したバイオマット中のバクテリア (鉄バクテリア) の SEM-EDX による定量分析結果を (Fig. 10-1, 2, Table 4) に示した。直径 1-2 μm 、長さ数十ミクロンの微生物が大量に存在し、その細胞表面には微粒子が付着している。その周囲には粘土粒子のほか拍子木状の物質が観察される。その微生物の元素濃度分布図は酸素、リン、鉄の集積が認められ、微量のケイ素、カルシウム、ストロンチウムが存在する。しかし、微生物の炭素の含有量は周囲の物質と比較して低い。バクテリアの分析地点 1, 2, 3 の放射性核種のうち U M のみが 0.01-0.18% 認められるが、他の元素は珪藻、ミミズ、ユズと比較し、一

桁低い (Table 4)。

福島県南相馬市のユズの皮の SEM-EDX による定量分析結果を (Fig. 11-1, 2, Table 4) に示した。皮の表面は凹凸が多く、気孔や微生物が認められ、リン、ジルコニウム、ネオジウムの存在が顕著である。また、左下角にはアルミニウム、ケイ素、鉛、ストロンチウムを持つ粒子が偏在している。写真中央にはカリウム、ネプツニウム、プルトニウムを持つ微細粒子が局在していた。

ユズの皮の分析地点 1, 2, 3 の放射性核種 Th Ma 1 が 13.23-16.54%, Np M が 18.09-18.75%, Pu M が 4.94-6.86% であり、珪藻、ミミズ、バクテリアと比較し、一桁高い値を示している (Table 4)。

6) 長泥水田土壌の鉱物組成

福島県相馬郡飯館村長泥の水田土壌の X 線粉末回折分析 (XRD) は粘土鉱物の反射 (14.19 Å, 9.92 Å, 7.15 Å) からスメクタイト、緑泥石、イライトなどの雲母類粘土鉱物、多量のカオリン鉱物の存在を示した。また、ギブサイト (4.82 Å)、石英 (3.33 Å)、長石 (3.179 Å) の鉱物も含んでいる。なお、エチレングリコール処理により 14 Å の反射は 14.5 Å に移動したのでスメクタイトと同定した。

7) 安定同位体と放射性核種の定性・定量分析法で得た結果

文部科学省 (2011b, 2012) が公表した放射性セシウム、ストロンチウム、プルトニウムの分析データと汚染地図をもとに、調査地点を決め、野外の空間線量をまず測定した。次に、放射能汚染した水田土壤中に生息する生物・微生物の状態を知るために 7 種類の分析方法を試みた (Table 5)。福島原発事故により放出した人工放射性核種がどのような状態で存在し分布しているのかを野外調査・測定と実験室での化学分析・ミクロンレベルでの観察を行った。今回の原発事

Table 5. Quantitative analytical methods of radioactive contaminated soils in Fukushima.

表 5. 放射能汚染された福島の水田土壌の定量化学分析法とその結果

Methods	安定同位元素	放射性核種	参 考
Aloka GM survey meter TGS-136		◎	空間線量、鉛の箱内で土壌の測定 (本研究)
ED-XRF analysis	◎	◎	I, Cs, U など微量のため検出せず (本研究)
Ge semiconductore detector and CsI		◎	I-131, Cs-134, Cs-137, K-40, (本研究)
Ge semiconductore detector		◎	Sr-89, Sr-90, Pu 地図 (文部科学省, 2011)
Si semiconductore detector		◎	Pu-238, Pu-239 + Pu240 (本研究)
SEM-EDX quantitative analysis	◎	◎	IL, Cs L, Ba L, Nd L, Th M, U M, Np M, Pu M (本研究)
SEM-EDX elemental content map	◎	◎	安定同位元素+放射線核種の合併元素濃度分布図 (本研究)

故により放出した17種類の放射性核種が文部科学省により報告されているが、本研究により、ヨウ素、セシウム、ストロンチウム、プルトニウムについて定性および定量分析と濃度分布図を明らかにした。これらの分析手法は一長一短あり、二重三重にクロスチェックをする必要があった。

4. 議論

1) 放射性核種のセシウムの分析結果

2011年9月16日の時点で飯館村長泥および金沢市の土壌試料からはヨウ素131は不検出であった。長泥の水田土壌は稲の栽培実験後2011年9月16日の時点で放射性セシウム134が $42,000\text{Bq/kg}$ 、放射性セシウム137が $50,000\text{Bq/kg}$ であった (Table 2 B)。また、2012年7月3日の時点でも、セシウム134およびセシウム137ともほぼ同じ放射能濃度であった。同じ場所の同じ水田表層の試料であるが、セシウム134の半減期は比較的短いため、理論的には60%程度に減少しているとも思えるが、本研究結果はほぼ同じであった。

なお、ヨウ素131の放射能は2011年6月以降無視できる。セシウム137の物理学的半減期は30.04年、生物学的半減期 (滞留半減時間) が70日、実効半減期 (滞留半減期時間) が70日であるといわれている (野口, 2011a, b; 浅見, 2011)。しかし、水田土壌中の放射性セシウム137の半減期 (滞留半減時間) は9-24年、畑作土壌中の放射性セシウム137の半減期 (滞留半減時間) は8-26年と実効半減期や生物学的半減期に大きな幅があることが報告されている (Kamamura *et al.*, 2005)。放射性セシウムの分析手法は確立されているとはいえ、物理的、生物的、実効半減期が各々異なる環境とメカニズムの解明が望まれる。

一方、ストロンチウム89が検出された土壌試料について、セシウム137に対するストロンチウム89の沈着量の比率について計算したところ、 $5.6 \times 10^{-4} - 1.9 \times 10^{-1}$ (平均: 9.8×10^{-3}) と大きくばらついていた。すなわち、放射性ストロンチウムおよび放射性セシウムの沈着量の分布は一樣ではないことが確認された (文部科学省, 2011b)。

なお、本研究地域である長泥周辺のストロンチウム89/90の比が原発周辺よりも、 $22,000/4,800\text{Bq/m}^2$ と一番高い値を示している (Fig. 2 ©印)。福島第一原発に一番近い浪江町ではストロンチウム89/90の比が $17,000/5,700\text{Bq/m}^2$ であった。放射性ストロンチウムの分析法は非常にむずかしく、かつ長時間を要することからも、今後さらなる分析法を検討する必要がある。

2) 迅速に検出でき、かつ、視覚的に捕らえられる分析法

東日本大震災から1年半以上たった今日でも、福島第一原発から33km離れた福島県相馬郡飯館村長泥には、水田土壌の表面に付着した半減期の長い放射性セシウムが高濃度に集積しており、2012年8月にこの地域は立ち入り禁止区域になった。

また、2012年7月24日には、福島第一原発事故後に大気中に放出された放射性ストロンチウム90の降下量が福島県、宮城県以外の10都県で初めて公表された (文部科学省, 2012)。文部科学省は2011年6月に土壌を採取し、福島第一原発から放出されたストロンチウム89と90の測定結果について公表した (文部科学省, 2011b)。ストロンチウム89は半減期が50.53日 (ストロンチウム90は半減期が28.8年) であることから、調査地においてストロンチウム89が検出されている箇所は、今回の事故により新たにストロンチウム89が沈着したものと考えられる。Figs. 1, 2の地図によれば、30km圏外である福島県飯館村でストロンチウム89/ストロンチウム90の沈着量は、 $1,900/390, 2,100/500, 2,100/530, 2,300/700, 2,800/700\text{Bq/m}^2$ を示した。ストロンチウム89, 90が検出された土壌試料について、ストロンチウム90に対するストロンチウム89の沈着量の比率を計算したところ、1.9-6.5 (平均4.0) であり、概ね両核種の比率は一定であった (文部科学省, 2011b)。茨城県でも放射性ストロンチウム90が 6Bq/m^2 と最高の値を示した。しかし、放射性ストロンチウムが身体に影響を及ぼす基準値は設定されていない。

本研究では放射能汚染土壌の放射線量測定およびゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる核種分析法に加え、エネルギー分散型走査型電子顕微鏡を用いて、放射能汚染された土壌中の粘土鉱物・微生物の微細形態と (放射性核種を含む) 元素濃度分布を付加的情報として用いることによって、放射性核種と安定同位体の有無や量の多少がミクロンオーダーの分布で定性的に推定できる可能性を示した。

特に、SEM-EDXによる全元素同時分析結果である総濃度の分布図は、より迅速・簡便に特徴のある元素の有無を視覚的に捕らえる上で有益である。放射線量の多少を知るだけではなく、SEM-EDXはどの元素がどこに濃集し、どの様に点在し、どのくらい存在するのかを詳細に知ることが出来る。ED-XRFで未検出のセシウムもSEM-EDXによる濃度分布図では、福島県の汚染土壌と石川県の清浄な土壌とでは顕著な差を示した。今後、放射性セシウムか安定同位体セシウムかの区別およびセシウムとよく似た挙動を示すカリ

ウムとの相関関係を知ることが必要である。今後、汚染された場所に生育するワラビ、ゼンマイなどのシダ植物、コケ、キノコ、水稻など他の植物と比べてセシウムを多く取り込む傾向があるものについて詳細な分析と観察をおこなうことで、食生活への安全性を向上させることも可能である。

さらに、セシウムについても、石川県金沢市俵町の土壌の元素濃度分布写真ではセシウムが観察できなかった。一方、福島県飯舘村長泥の水田土壌は花崗岩の風化により、長石類が粘土化し、K (4.44wt%) が含まれているが、石川県金沢市の水田土壌は戸室火山の風化産物の粘土であり、ほぼ同量のK (4.27wt%) を含んでいる。従って、長泥の水田土壌のSEM-EDXによる元素濃度分布写真で観察された微量のセシウムの存在とバリウムの存在および相関関係は、今後検討しなければならない課題である。

本研究は放射能測定結果とED-XRFおよびSEM-EDXを併用して、放射能汚染された土壌の微細形態と放射性核種を含む総元素濃度分布を視覚的に明らかにした。短時間で放射性核種と安定同位体の有無や量の多少が判定できるこの方法とゲルマニウムおよびシリコン半導体検出器を用いた放射性核種分析法を併用することで、さらに環境・人体・食物連鎖の程度を判定することが可能である。

3) 微生物や粘土鉱物に集積している元素

福島第一原発事故により発生した放射性セシウム137による汚染は土壌上部に残存し、現在でも農耕地として利用できない状態にある。土壌から放射性セシウム137を除去するさまざまな物理・化学的手法が提案されているが、いずれも高価で、かつ、一長一短がある。

一方、微生物を利用した土壌中の放射性物質のさまざまな除去法が提案されている(富岡, 1996; Llyod and Macaskie, 2000; Lovley, 2000; Pantazopoulos and Vazdivanidis, 2009; Vysotski and Kormilova, 2011; 齊藤, 2011; 久保ほか, 2011; Krejci *et al.*, 2011; 鶴田ほか, 2012)。また、鉱山浸出液のような希釈された流れの中では放射性核種に対して生物吸着が有益である報告が多い。例えば、黒色アスペルギルス (*Aspergillus niger*) は31–214mg/gのウランを吸着できる。クモノスカビ (*Rhizopus arrhizus*) は約200 mg/g, サッカロミセス属 (*Saccharomyces cerevisiae*) は150mg/gのウランを吸着できる。これはイオン交換樹脂や活性炭素など、伝統的な吸着剤に匹敵する能力である (Mulligan, 2007)。

放射性ストロンチウムの除染の研究の中で、緑色藻類のミカズキモが放射性同位元素ストロンチウム90を

選択的に分離固定することが共焦点顕微鏡画像で示された (Krejci *et al.*, 2011)。これは放射性核種と安定同位体の有無や量の多少が判定できた好例である。

なお、本研究による微生物培養実験結果とミミズが取り込んだ放射能汚染土壌の詳細は次報にゆずる。

4) 過去の研究結果から将来の研究への可能性

野外の実例として、1986年、米ペンシルバニア州を縦断するサスケハナ川の中州にあるスリーマイル島原発でメルトダウンにいたる重大事故が起こった。その後7年近くたっても、炉内は極めて高濃度の放射線に覆われていた。炉内の付着物質を剥離して、光学顕微鏡で調べた結果、そのような過酷な環境の中でも、何の変哲もないミドリムシがカメラなどの機器に付着し、炉内が見えないくらい繁茂していた。ミドリムシの分析電子顕微鏡などの研究は行っていないが過酸化水素で駆除した(東京新聞, 2011)。また、土壌および土壌-植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動(津村ほか, 1984)、米・小麦・土壌中のストロンチウム90とセシウム137を1959年から2000年の間、モニタリングした結果がある (Kamamura *et al.*, 2005)。さらに、土壌中の粘土鉱物と放射性核種との吸着反応についても多くの報告がある(浅見, 2011; 社団法人日本土壌肥料学会, 2011; 野口, 2011a, 2011b)。しかし、いずれも電子顕微鏡を使用した形態観察とミクロンオーダーの分布の分析は行っていない。

これらの研究結果は放射能汚染環境中でのストロンチウムや放射性セシウムの微生物との関係は非常に興味深い。なぜならば、これらの関連性が明らかになることによって、東京電力福島第一原発事故によって環境中に放出された放射性物質によって汚染された土壌などの除染に関して、新たな知見が得られる可能性があり、意義深い。次の展開として、土壌微生物を用いた放射性物質の集積と除去法の可能性が考えられる。本研究結果からも、放射能汚染物質を地層処分する方法として、物理・化学的影響のみならず、現地の粘土や土着の土壌微生物の挙動を考慮したうえでバイオレメディエーションも有望な方法の一つとして考えられることを示唆した (Tazaki *et al.*, 2004; Tazaki, 2006; 田崎, 2010, 2011)。

5) 放射性核種プルトニウムとネプツニウムの存在について

ウラン238は、中性子を吸収するとプルトニウム239になる。このプルトニウム239は核分裂を起こす物質で、使用済核燃料の中に1%含まれる。今回の2011.3.11.の福島県第一原発事故により、高濃度の放

放射性ストロンチウムとプルトニウムが放出された (Figs. 1, 2). プルトニウム239は自然界にはほとんど存在しない物質であり α , β 線を放出する. プルトニウムは核分裂ではなく, 中性子がウラン238 (燃えないウラン) にぶつかって次のように変化して発生する.

中性子がウラン238にぶつかる→ウラン239→ベータ崩壊→ネプツニウム239→ベータ崩壊→プルトニウム239

シリコン半導体検出器による長泥と馬場の水田土壌中の $^{239+240}\text{Pu}$ と ^{238}Pu の分析結果 (Table 2C) は, 通常の核実験レベルの値を示した. また同時に, SEM-EDX の元素濃度分布からは, Figs. 8–11, Table 3, 4 に示したように, プルトニウムは生物 (ミミズ, バクテリア, ユズ) や粘土・鉱物粒子にミクロンオーダーで局在していることを可視化した.

一方, 1954年3月1日にマーシャル島で行われた核実験により, 第5福竜丸の乗組員23名が“ビキニの灰”を浴び, 死者を出した. その40年後に第5福竜丸の Bontenchiku 試料を分析したところ, ^{237}Np が $11.5 \pm 0.8 \text{ mBq g}^{-1}$ 検出された. また, $^{237}\text{Np} : ^{239,240}\text{Pu}$ の比が, $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$, および $^{237}\text{Np} : ^{239}\text{Pu}$ の比が (0.42 ± 0.04) であった (Yamamoto *et al.*, 1996).

現在, ヨウ素, セシウム, ストロンチウムの測定データが比較的多く公表されるようになったが, 今後, 放射性核種でも長い半減期を持つカリウム, ストロンチウム, ウラン, ネプツニウム, プルトニウムについても継続した化石の研究が必要であると考え. 地殻内に広く分布しているこれらの放射性核種は, 岩石の風化によって遊離し, 海水中に流出するのに対して, 長半減期放射性核種は土壌中のコロイド物質に吸着しやすくなり, 動物や植物に吸着・吸収・固定する. また, 食物連鎖によっても植物や動物に濃縮した放射性核種は堆積物中に保存される. 岩石や化石に残存するこれらの長半減期放射性核種の定量分析で年代測定が可能であるとともに, 古環境の解析にも役立つ. 2011年3月11日に放出されたプルトニウムは人工的なものなので, 明確に区別でき, 正確な年代測定の値が得られる.

特に, 現在の海底堆積物の表面に含まれる珪藻や有孔虫の殻・貝化石・サンゴの骨格・魚介類の骨や歯などは, 生体膜などを通して必須元素のリンやカリウムなどとともに放射性核種を沈着しやすい. これらの殻〔生きているか, 死んで間もない殻〕を調べることにより得られる環境から, 過去の環境を推定することが出来るし, 年代も推定できる (化石研究会編, 2011). 従って生体化石についても Ge や Si 半導体検出器による放射性核種の定量分析とともに分析電子顕

微鏡のようにミクロンオーダーで放射能を可視化できる方法を併用すべきである (Sunagawa *et al.*, 2007).

原子炉内で作られるプルトニウム239の半減期は24,110年であり, 自然由来の放射性元素とくらべると短いとはいえ, 非常に長いことがわかる. 放射性物質の物理的半減期は, それぞれ, ヨウ素131 (8日), ストロンチウム90 (28.8年), セシウム137 (30年), 炭素14 (5,730年), プルトニウム239 (24,110年), ウラン235 (7億400万年), カリウム40 (12億5000万年), ウラン238 (44億7000万年), ルビジウム87 (492億年) である. なお, プルトニウム239が体内の骨などにとりこまれて放射性物質が半分になる期間 (生物学的半減期) は 7.3×10^4 日 (200年) で, 実効半減期 (体中の放射線量が半分になる) は200年である (野口, 2011b).

このたびの原発事故によって放出された放射性核種は大気圏, 水圏, 地圏に沈着, 植物・動物などがそれらを摂取し, 食物連鎖で生体に濃縮・固定する. 特に長い物理的半減期を持つウラン, プルトニウム, カリウム, ネプツニウムは長く生体内にとどまると考えられる. 生体鉱物化作用を考える時, これらの元素は化石化過程でも2011年の指標になるであろう. 従来, 約5万年前より新しい化石などについては炭素14法の年代測定が行われてきた. 人骨や殻, 植物体などの中にごく微量に入っている放射性炭素 (炭素14) を使って直接年代値を出すことができる.

今回の事故では原子炉のヨウ素やセシウム137が外部に出てしまった. 半減期の長い放射性核種は, 少しずつ放射線を放出しているが, 半減期の短いものは, 短時間で多くの放射線を放出している. 特に, 今回多量に放出したセシウム137が, 安定して放射線を出さないバリウム137にかわる年代を知ること, 具体的には, 現地におけるセシウム137→ベータ崩壊→放射性バリウム137m→ガンマ崩壊→バリウム137 (安定し, 放射線は出さない) の状態になるまでの実効期間がわかれば, 放射能汚染した水田土壌の除染法に有効な情報が得られるであろう.

5. まとめ

2011年3月11日の福島第一原発事故に関連して, 高濃度に放射能汚染された福島県相馬郡飯館村長泥の表層水田土壌中の珪藻, 粘土, ミミズ, バクテリアの観察と分析を行い, 汚染されていない清浄な石川県金沢市俵町の水田土壌と比較した. また, 福島県のユズと夏みかんについても分析を行った. 放射線量の測定, ゲルマニウムとシリコン半導体検出器による放射性核種の定量分析, ED-XRF による化学組成の定量

分析とSEM-EDXを併用することで、微細形態の安定同位体と放射性核種の存在と分布を明らかにした。その結果、

1) 空間線量および鉛箱の中での採取試料の放射線量測定、ゲルマニウムとシリコン半導体検出器による放射性核種(セシウム134, 137, プルトニウム238, 239, 240)の測定を行い、放射能汚染の実態を明らかにした。

2) ED-XRF分析により放射能汚染した水田土壌の主要元素と微量元素の定量分析を行った。汚染された水田土壌にはアルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、リン、イオウ、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウムが認められた。

3) 福島県飯館村長泥の水田土壌と清浄な石川県金沢市の水田土壌をSEM-EDX濃度分布図で比較したところ、明瞭な差が見られ、セシウムの存在が視覚的に明らかになった。清浄な石川県金沢市の水田土壌には、セシウムやバリウムは明瞭には認められなかった。

4) 福島県の水田土壌に生息するミミズの体内の土やユズの表皮には高濃度の長半減期放射性核種であるストロンチウム、トリウム、ネプツニウム、プルトニウムの分布が明らかになった。これらの元素は長く生体内にとどまるので、今後化石の研究においても年代や代謝モデルを考える上で有益である。

本研究および過去の研究結果は、生物・微生物を用いた放射性物質の集積の可能性を示した。福島県相馬郡飯館村長泥の水田土壌は2012年6月時点で、放射性セシウム134が、42,000Bq/kg、放射性セシウム137が、50,000Bq/kgと依然として高い値を示している。放射性廃棄物の地層処分を行う場合、物理・化学的影響のみならず、微生物による吸収・吸着・固定の影響も考慮する必要がある。原発事故から2年が経過した現在、除染作業が進まず、放射能汚染された瓦礫、農業用水、下水汚泥は溜まる一方で保管場所、保管方法も決まっていない。1986年のチェルノブイリ原発事故から27年たった現在、石棺周辺の放射線量は毎時約7マイクロシーベルトである。石棺の耐用年数は約30年で極めて危険な状態になる。過去に起こった事実を変えることはできないが、科学的事実にもとづき、将来的に安全な方向に変えることは可能である。

謝辞

本研究を行うに際し、福島県南相馬市原町区の庄建技術株式会社、石川県能登珪藻土研究会の木地一夫氏、石川県金沢市俵町の山本幸子氏、河北潟湖沼研究所の高橋久博士、井本香如氏、権上かおる氏、塩見敦氏にご協力いただいた。皆様に深く感謝申し上げます。

げる。金沢大学の横山明彦博士および木村元氏にはプルトニウムの分析をしていただいた。お礼申し上げます。日本歯科大学新潟短期大学の髙橋正志博士および匿名の査読者には有益なご助言をいただきお礼申し上げます。

引用文献

- Alam, S.N. and Mishra, M.K. (2013) SEM and EDX study of intermetallics in a copper-tin system and the oxidation behavior of tin. *Microscopy and analysis* **27**, 7-11.
- 浅見輝男 (2011) 福島原発大事故、土壌と農作物の放射性核種汚染。アグネ技術センター、東京、127頁。
- 朝日新聞 (2012) ストロンチウム専門家見解。2012.7.25. 13版。
- 堀場製作所 (2010) エネルギー分散型X線分析装置 EMAX ENERGY Energy Dispersive X-ray Micro Analysis. 堀場製作所、京都、21頁。
- Kamamura, M., Tsumura, A., Yamaguchi, N., Kiho, N. and Kodaira, K. (2005) Monitoring Sr-90 and Cs-137 in rice, wheat, and soil in Japan from 1959 to 2000, *Misc. Publ. Natl. Inst. Agro-Environ. Sci.* **28**, 1-56.
- 化石研究会編 (2011) 化石から生命の謎を解く；恐竜から分子まで。朝日新聞出版、東京、302頁。
- 川野良信・菅野念洋・三浦亜由美 (2010) SEM-EDXによる珪酸塩鉱物の定量化学分析。地球環境研究 **12**, 99-107.
- 久保幹・森崎久雄・久保田謙三・今中忠行 (2011) 環境微生物学；地球環境を守る微生物の役割と応用。化学同人、京都、188頁。
- Krejci, M.R., Wasseman, B., Finney, L., and McNulty, I. (2011) Selectivity in biomineralization of barium and strontium. *J. Struct. Bio.* **176**, 192.
- Lloyd, J. R. and Macaskie, L. E. (2000) Bioremediation of radionuclide-containing wastewaters. In: Lovley, D. R. (ed) *Environmental microbe-metal interactions*. Chapter 13, pp.304-307, ASM Press, Washington D.C.
- Lovley, D. R. (2000) *Environmental microbe-metal interactions*. pp.277-327, ASM Press, Washington. D. C.
- 文部科学省 (2003) 放射性ストロンチウムの分析法 <http://www.nkbc.jp/nkbcweb/business/page10.html>
- 文部科学省 (2011a) 知っておきたい放射線のこと。29頁。

- 文部科学省 (2011b) プルトニウム, ストロニウム
の核種分析の結果について. 別紙2-2.
http://radioactivity.mext.go.jp/ja/contents/6000/5048/24/5600_0930_n.pdf
- 文部科学省 (2012) 都道府県別環境放射能水準調査
(月間降下物) におけるストロンチウム90の分析結
果について (平成24年7月24日).
http://radioactivity.mext.go.jp/ja/contents/6000/5808/24/194_Sr_0724.pdf
- 森 健 (1992) 分析 SEM; エネルギー分散法による
定量分析の実際. 電子線分析機器の基礎と応用, 日
本鉱物学会 EPMA 講習会, 37-53.
- Mulligan, C. N. (2007) *Environmental bio-treatment :
Technologies for Air, Water, Soils, and Wastes*. Tokai
University Press, Kanagawa, 403pp.
- 野口邦和 (2011a) 放射能の話. 新日本出版社 (*New
Japan Press*), 東京, 214頁.
- 野口邦和監修 (2011b) 原発・放射能図解データ. 大
月書店, 東京, 157頁.
- Pantazopoulos, G. and Vazdivanidis, A. (2009) Micro-
biologically influenced corrosion in water pipes: A
morphological study. *Microscopy and analysis; light
microscopy supplement*, March 2009, 55-58.
- 斉藤勝裕編 (2011) 東日本大震災後の放射性物質汚染
対策: 放射線の基礎から環境影響評価, 除染技術と
その取り組み. 株式会社エヌ・ティ・エス
(NTS), 東京, 324頁.
- 佐藤和也・田崎和江・奥野正幸・久保 博 (2010) 長
野県・松代温泉におけるバイオマットへのホウ素の
濃縮. 地球科学 **64**, 63-75.
- 社団法人 日本土壤肥料学会 (2011) 原発事故関連情
報 (1); 放射性核種 (セシウム) の土壌作物特に
水稲) 系での働きに関する基礎的知見. 1-5.
- Sunagawa, I., Takahashi, Y. and Imai, H. (2007)
Strontium and aragonite-calcite precipitation.
Journal of Mineralogical and Petrological Sciences **102**,
174-181.
- 高井章治・高田昇治・永田陽子・日影達夫 (2011)
SEM-EDX 装置による定性・定量分析の技術向上と
分析精度の検証.
<http://etech.engg.nagoya-u.ac.jp/v14/020.pdf>
- Tazaki, K., Ishiguro, T. and Saji, I. (2004)
Bioaccumulation of Uranium by low plants on the
weathered granite and microorganisms in the
soils. In ; Shengrong, Li (ed) *Mineralogy and
geochemistry : Resources, environment and life*. pp.37-
58, Geological Publishing House, China.
- Tazaki, K. (2006) Clays, microorganisms, and
biomineralization. In : Bergaya, F., Thengs, B.K.G.
and Lagaly, G. (eds) *Handbook of clay science*,
Chapter 9, pp.477-497 Elsevier Amsterdam.
- 田崎和江 (2010) バイオミネラライゼーションからみた
微生物の進化と地球環境. 化石研究会誌 **42**, 206-
215.
- 田崎和江 (2011) 微生物を生かした放射性物質汚染土
壌処理技術開発の可能性. 斉藤勝裕編集, 東日本大
震災後の放射性物質汚染対策, 120-136頁. 株式会
社エヌ・ティ・エス (NTS), 東京.
- 田崎和江・高橋正則・鈴木祐恵・井本香如 (2011) 東
日本大震災における空間ベータ線測定. 地球科学
65, 175-177.
- 東京新聞 (2011) 緑色炉内が見えない; スリーマイル
想定外微生物退治に1年. 2011年11月6日.
- 富岡典子 (1996) 微生物によるセシウム137の濃縮.
国立環境研究所ニュース **15**, 1-2.
- 津村昭人・駒村美佐子・小林宏信 (1984) 土壌及び土
壌-植物系における放射性ストロンチウムとセシウ
ムの挙動に関する研究 B. 農業技術研究報告要旨
36, 57-113頁.
- 鶴田猛彦・澤向和也・小笠原俊・梅内大志 (2012) 微
生物を用いた水溶液からのコバルト, ストロニチウ
ム, セシウムの除去. 第1回環境放射能除染研究発
表会, 要旨集120.
- Vysotskii, V. I. and Kormilova, A. A. (2011) Low-
energy nuclear reactions and transmutation
of stable and radioactive isotopes in growing
biological systems. *J. Condensed Matter Nucl. Sci.* **4**,
146-160.
- Yamamoto, M., Ishiguro, T., Tazaki, K., Komuro, K.
and Ueno, K. (1996) ^{237}Np in hemp-palm leaves of
BONTEKCHIKU for fishing gear used by the fifth
FUKURYU-MARU: 40 years after "Bravo". *Health
Physics* **70**, 744-748.