

## 土壤中臭素の放射化分析

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	結田, 康一 渋谷, 政夫
巻/号	50巻4号
掲載ページ	p. 363-367
発行年月	1979年8月

## ノ ー ト

## 土壤中臭素の放射化分析

結田康一\*・渋谷政夫\*

## 1. 緒言

臭素元素は殺虫および土壌くん蒸に広く用いられている臭化メチル剤や二臭化エチレン剤などによる農作物の臭素残留<sup>1)</sup>、自動車ガソリンに掃鉛剤として添加される二臭化エチレンによる大気汚染<sup>2,3)</sup>など環境汚染元素として注目されている。また一方、本邦火山灰土壌に汚染によらない臭素の天然高濃度集積が見いだされており<sup>4)</sup>、作物による多量吸収も懸念される。先にこれらの研究に有力な作物中臭素の非破壊放射化分析法を確立したが<sup>5)</sup>、本報では土壤中臭素の分析に対する放射化分析法の適用性を検討した。一般に土壤中臭素の定量法としては、ヨウ素滴定法<sup>6,7)</sup>、比色法<sup>8)</sup>、微量拡散法<sup>9)</sup>、蛍光X線法<sup>4)</sup>などが用いられているが、いずれも感度がよくないだけでなく、蛍光X線法を除けば煩雑な化学操作が伴い正確さにおいても問題がある<sup>9)</sup>。土壤中臭素の放射化分析例はきわめて少なく<sup>4,10,11)</sup>、このうち、森林土壌腐植層を非破壊法で分析した例<sup>11)</sup>以外はいずれも化学操作を伴う分離法である。本報では、多種類の土壌を供試してより一般性のある分析法を検討した結果、臭素含量10ppm以上の土壌は非破壊法、それ以下の土壌は簡便な属分離法で定量する方法を確立することができたので報告する。

## 2. 実験法

## 1) 装置

(1) 原子炉：日本原子力研究所 JRR-2 炉，最大熱中性子束密度  $2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 。

(2) 放射能測定器：4096 チャンネル波高分析装置 (Tracor Northern 社製) にゲルマニウム (リチウム) 半導体検出器 (Ortec 社製，計数効率 18.8%，エネルギー分解能 1.78 keV) を結続したもの。

## 2) 試料および標準体

各地の未耕地，畑および水田土壌約 100 点を供試した。試料は風乾後 2 mm のふるいを通してさらに乳鉢で粉碎したものから，約 100mg ずつ精秤しポリエチレン小袋に 2 重に封入した。

標準体は臭化アンモニウム標準液を作製し，これより 0.1ml (Br 5  $\mu\text{g}$  含有) を精密マイクロピペットでとり，ポリエチレン小袋入り濾紙にしみ込ませたのち封入した。

## 3) 原子炉照射

土壌試料約 20 点を標準体およびブランクとともに同一の照射用カプセルにいれ，原子炉気送管で 2~5 分間 (精算熱中性子束  $6 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$ ) 照射した。

## 4) 照射試料の冷却

非破壊法の場合，妨害核種を減衰させるため約 100 時間冷却した。分離法の場合は冷却しなくてもいいが，被曝放射線量を少なくするため約 20 時間冷却した。

## 5) 化学分離操作

非破壊法の場合は化学分離操作を省いて照射試料をそのまま放射能測定を行なったが，分離法の場合照射試料を開封し，還流冷却器をとりつけた 100 ml の蒸留フラスコに移し，担体 (Br 5 mg を含む臭化アンモニウム溶液 1 ml) および 1:2 硫酸液 8 ml を加えて加熱分解・通気蒸留を行なった。留出分は 5N NaOH 液 20 ml に吸収させたのち 1:2 硝酸でメチルレッドを指示薬として中和した。これに 0.1 M 硝酸銀溶液 5 ml を加えてハロゲン化銀の沈殿を生成させ，濾過分離した。標準体は開封したのち試料の場合と同じ分離操作をした。

## 6) 放射能測定

$\gamma$ 線スペクトロメトリーにより，定量指標に  $^{82}\text{Br}$  の 777 keV の光電ピークを用い，その光電ピークの計数率を標準体と比較して定量した。

## 3. 分析法の検討と結果

## 1) ガンマ線スペクトル図

本法で用いた核反応，定量指標核種の性質を第 1 表に，非破壊および属分離の土壌試料のガンマ線スペクトル例を第 1 表に，非破壊および属分離の土壌試料のガンマ線スペクトル例を第 1，2 図に示した。

## 2) 非破壊法の最適冷却時間と適用下限臭素含量

定量指標光電ピークの正味の計数率 (S)/バックグラウンドの計数率 (N) 比が最大となるような冷却時間を最適冷却時間とした<sup>12)</sup>。すなわち，含量の異なる土壌 10 種類を供して，本法に従って非破壊分析し，最も計数率の高い 554 keV とその次に高い 777 keV の光電ピークの S/N 比を求めた。その結果，S/N 比は 777 keV の光電ピークの方が 554 keV のそれより概して大きか

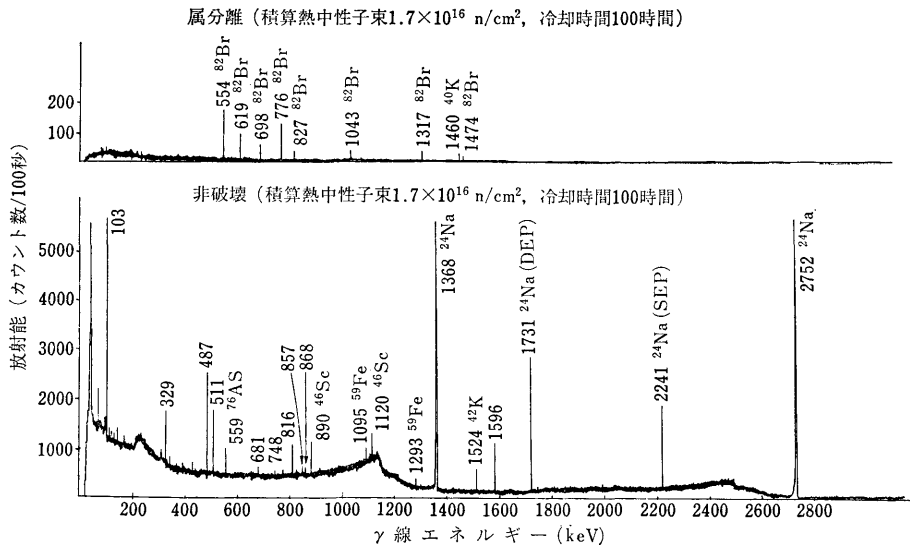
第 1 表 放射化分析に用いた核反応と指標生成核種の性質

元素	指標生成核種	標的核種および核反応	半減期	主な $\gamma$ 線エネルギー (keV)
臭素	$^{82}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{82}\text{Br}$	35.4時間	554, 619, 698, 777

\* 農業技術研究所 (東京都北区西ヶ原 2-1-7)

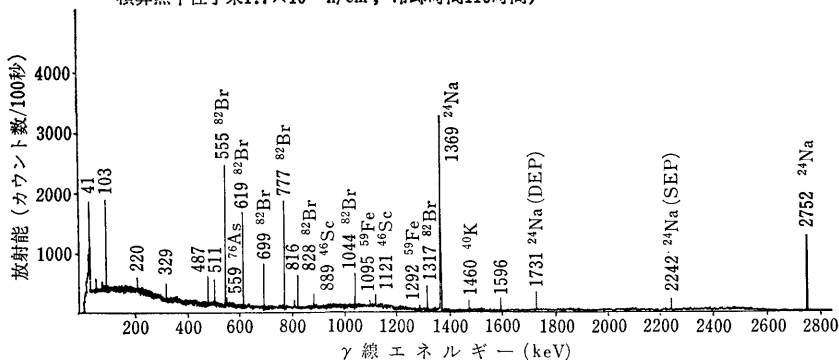
昭和 54 年 4 月 16 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 50 巻 第 4 号 p. 363~367 (1979)



第1図 土壤(非破壊および属分離)のγ線スペクトル  
土壤(岐阜県南濃市, 沖積土壤, 水田作土層) 100mg, Br 7.0ppm.

土壤(鳥取県名和町黒ほく土壤A層22~44 cm\*) 100 mg Br 460 ppm  
積算熱中性子束 $1.7 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, 冷却時間116時間)



第2図 土壤(非破壊)のγ線スペクトル

\* 九州農試足立嗣雄氏採取土壤.

った。また多くの土壤試料で、554keV に近接して <sup>76</sup>As (半減期 26.4 時間) による 559 keV の光電ピークを生ずるため、本法で用いた Ge(Li) 半導体検出器のごとく、エネルギー分解能 1.78 keV ときわめて優れている場合は別として、多少とも分解能が劣ると両ピークの裾野が重なることから、777 keV のピークを定量指標とした。

第2表に 777 keV の光電ピークの S/N 比および臭素定量値の経時変化を示した。照射後 50 時間くらいまでは、<sup>82</sup>Br より短半減期の核種、なかでも <sup>24</sup>Na (半減期 15.0 時間) のコンプトンピークによる連続スペクトルの妨害、逆に 200 時間を越えると長半減期核種、なかでも <sup>46</sup>Sc (半減期 84 日) のコンプトンピークの妨害に

より S/N 比が低くなった。

そのなかで S/N 比を最大にする最適冷却時間は、臭素含量や土壤の種類などによってかなり差があったがおおよそ 80~180 時間であった。

得られた臭素含量値が分離法による値とよく一致し、しかも再現性が高いのは、第2表からみて、S/N 比=1.0 以上かつ臭素含量 50ppm 以上であり、多少精度は落ちるが非破壊法の適用が可能なのは S/N 比=0.2 以上かつ臭素含量 10 ppm 以上と推定できた。なお、臭素含量 8.6 および 5.8 ppm の水田土壤については、明確な <sup>82</sup>Br の光電ピークが得られず検出下限以下であった。

第2表 冷却時間の違いによる S/N 比\*\*および臭素含量値の変化 (非破壊分析)

土 壤	褐色森林土 (未耕地, B層)		黒ぼく土 (畑, 作土層)		褐色森林土 (未耕地, A層)		黒ぼく土 (未耕地, 埋没A層)		黒ぼく土 (未耕地, A層)		泥炭土 (水田, 下層土層)		黄色土 (畑, B層)		赤色土 (未耕地, A層)		
	Br 含量* (ppm/乾土)		57		40		33		20.7		18.7		12.3		10.6		
測定回数 (回目)	冷却時間		冷却時間		冷却時間		冷却時間		冷却時間		冷却時間		冷却時間		冷却時間		
	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	S/N	Br 含量 (ppm/乾土)	
1	33	3.18	163	34	0.16	79	33	0.59	40			33	0.21	22.5			
2	50	3.60	152	50	0.24	74	50	1.11	38			50	0.18	25.0	50	0.0066	
3	80	9.76	161	81	0.66	66	80	2.32	41	81	0.27	33	80	0.17	15.7	80	0.56
4	100	7.89	165	101	0.88	61	99	2.46	42	101	0.48	39	102	0.32	18.3	99	0.59
5	117	7.66	155	118	1.07	58	117	3.08	41	118	0.66	33	118	0.51	18.0	117	0.89
6	164	4.99	163	167	1.88	58	164	2.48	43	167	0.86	36	167	0.67	16.8	164	0.85
7	192	3.84	162	193	1.50	54	192	1.65	38	193	0.82	36	192	0.83	18.9	192	0.75
8	211	2.70	160	215	1.28	65	211	1.23	42	214	0.59	40	214	0.76	22.4	211	0.60
9	234	1.66	154	238	1.13	79	234	0.85	45	238	0.53	49	234	0.34	17.8	234	0.50

\* 分離法による定量値

\*\* 777 keV 光電ピークの正味の計数率 (S)/バックグラウンドの計数率 (N) 比

3) 標準体中のブランク臭素含量

標準体用濾紙およびポリエチレン小袋中ブランク臭素を、本法の分離法で定量した。その結果は第3表に示すごとく、濾紙 0.16 μg, ポリエチレン小袋 0.05 μg, 計 0.21 μg で、標準体の臭素添加量の約 4% であり、水洗や硝酸洗いによってさらに低減できた。分析にあたってはブランクを入れ、ブランク臭素分を標準体から差し引いた。

4) 土壌分解法

土壌中全臭素定量法としての土壌分解法を検討した。すなわち、本報の熱硫酸分解法で十分であるかどうか、アルカリ熔融法<sup>13)</sup>と比較した。その結果、供試した 10 種類の土壌の臭素含量の平均値はアルカリ熔融法の 100 に対し、熱硫酸分解法は 109 とむしろ高く、より簡便な熱硫酸分解法で十分土壌中全臭素の定量が可能であるといえる。

5) 土壌添加臭素の回収率

第3表 標準体用濾紙およびポリエチレン袋中臭素含量

試 料	処 理	試 料 乾重 (mg)	臭素含量	
			μg	ppm/乾物
濾 紙	No. 5 B <sup>a)</sup> 未 洗	105.5	0.16	1.52
	同 上 水 洗 <sup>b)</sup>	107.2	0.12	1.12
	同 上 硝 酸 洗 <sup>c)</sup>	103.1	0.057	0.55
ポリエチレン袋	No. 4 <sup>b)</sup> 水 洗	109.0	0.26	2.39
	アセトンで拭く	56.2	0.050	0.89

<sup>a)</sup> 濾紙製造過程で塩酸およびフッ酸処理されたもの

<sup>b)</sup> 塩酸処理されたもの

<sup>c)</sup> 再蒸留水に浸漬 (再蒸留水で5回)

<sup>d)</sup> 1:2 硝酸に一昼夜浸漬後、再蒸留水で水洗

第4表 土壌添加臭素の回収率 (分離法)

試 料	臭 素				
	土壌中 既存量 (μg)	添加量 (μg)	定 量 値 (検出量 (μg))	回収量 (μg)	回収率 (%)
森林土壌	0.71	0	0.71		
(下層土 45 ~70cm)	0.71	0.5	1.20	0.49	98
	0.71	1.0	1.69	0.99	99
100mg	0.71	2.0	2.68	1.97	99
	0.71	4.0	4.53	3.82	96

臭素含量の比較的低い土壌 (Br 0.71 μg/100mg 乾土) をポリエチレン小袋に 100mg ずつとり、臭素の既知量 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 μg を 50 μl の精密マイクロピペットを用いて添加した。これらを本法の分離法に基づき定量し回収率をみた。その結果を第4表に示したがこの添加範囲ではほぼ良好といえる。

次に化学分離操作過程での臭素の収率を <sup>82</sup>Br トレーサを用いて検討した。蒸留フラスコに放射化していない土壌 100mg をとり、K <sup>82</sup>Br 0.1ml (Br として 5 μg 含有) を添加後よく混合し、本法に従って加熱分解・蒸留・沈殿作製後放射能測定を行なった。また併せて土壌に添加したと等量の K <sup>82</sup>Br 液をとって濾紙にしみ込ませ、そのまま化学分離することなく放射能測定を行なった。この両者の <sup>82</sup>Br の光電ピークの放射能強度比より収率を求めた。7種類の供試土壌の平均収率 91%、最も悪いもので 85% でほぼ良好といえる。

6) 分析結果

分析結果の一部を第5表に示したが、土壌中臭素の含量幅は 0.59~1183 ppm と土壌中塩素<sup>13)</sup>に比べて著し

第 5 表 各種土壤中臭素含量 (ppm/乾土)

地 点	土 壤	土 層		Br 含量	地 点	土 壤	土 層		Br 含量
		層位	深さ (cm)				層位	深さ (cm)	
千 葉	腐植質黒ぼく土 (森 林)	A00		13	千 葉	黄色土 (森林)	FH	0~2	11
		A0		49			1	2~6	24
		1	0~7	69			2	6~30	26
		2	7~24	73			3	30~60	14
		3	24~40	107			4	60~	5
		4	40~60	79					
		5	60~85	150					
同 上 隣 接	多湿黒ぼく土 (水田)	Ap	0~15	20	新 潟	褐色森林土 (森林)	A00		6.4
							A0		12
		1	0~5	89			2	5~23	100
		2	15~50	185			3	23~60	100
		3	50~80	422			4	60~80	81
神 奈 川	腐植質黒ぼく土 (森 地)	4	80~	157	同 上	黄褐色土 (水田)	Ap	0~14	12
同 上 隣 接	腐植質黒ぼく土 (畑)	Ap	0~15	151			2	14~35	10
高 知	腐植質注黒ぼく土 <sup>a)</sup> (森 林)	1	0~17	389*			3	35~45	4.9
		2	17~39	492*	新 潟	砂土 [海岸砂丘] (森 林)	A00		14
		3	39~70	930*			A0		37
		4	70~77	1183*			A	0~10	4.2
		5	77~95	455*			C	10~25	1.8
		6	95~130	955*			C	25~40	3.0
		7	130~	412*	C	40~65	1.3		
					同 上 隣 接	砂土 (畑)	Ap	0~15	5.8
長 野	腐植質黒ぼく土 (森 林)	A00		12	宮 崎	多湿黒ぼく土 (ビニールハウス)	Ap	0~20	150*
		A0		19	宮 崎	多湿黒ぼく土 (ビニールハウス)	Ap	0~10	220*
		1	0~10	31	宮 崎	灰色低地土 (ビニールハウス)	Ap	0~15	9.5
		2	10~30	33			1	0~10	5.7
		3	30~45	36			2	10~45	16.3
		4	45~	9	ソ 連	暗栗色土 (草原)	3	45~80	11.8
同 上 隣 接	腐植質黒ぼく土 (桑園)	Ap	0~20	23			4	80~150	5.6
新 潟	泥炭土 (水田)	3	25~	26			5	150~200	7.1
新 潟	泥炭土 (水田)	3	36~45	25	ソ 連	チェルノージェム (草 原)	1	0~10	11.2
岐 阜	黄色土 (森林)	A00		3.9			2	10~50	8.8
		1	0~10	28			3	50~100	7.8
		2	10~35	41			4	100~200	4.9
		3	35~65	52			5	200~300	1.1
同 上 隣 接	黄色土 (水田)	Ap	0~20	7.3			A0	3~0	3.4
		2	20~30	0.59	ブラジル	ラトソル <sup>b)</sup> (原始林)	1	0~5	3.5
岐 阜	灰色低地土 (水田) (1)	Ap	0~15	3.8			2	5~13	4.2
		2	15~25	3.9			3	13~33	6.8
岐 阜	灰色低地土 (水田) (2)	Ap	0~15	1.6			4	33~75	5.1
		2	15~25	2.3			5	75~	3.2
岩 手	腐植型湿性ポドソル (森 林)	HA	0~4	38			Ap1	0~15	11.6
		1	4~10	36	ブラジル	腐植質ラトソル <sup>b)</sup> (バナナ園)	2	15~25	14.2
		2	10~16	38			3	25~40	16.1
		3	16~24	112			4	40~90	11.2
		5	37~50	88			5	90~150	8.5

\* 非破壊法による分析値

a) 九農試・足立嗣雄氏採取土壌

b) 農技研・井礦昭氏

く広がった。非破壊法の適用が困難な 10 ppm 以下の土壌もすべて属分離法で容易に定量することができた。たとえば、Br 7.0 ppm の南濃水田土壌の場合、第 1 図の  $\gamma$  線スペクトルからも明らかなように、非破壊分析が不可能であったが、属分離することによって  $^{82}\text{Br}$  のきれいなスペクトルが得られ、 $S/N$  比も 18.7 ときわめて高く再現性よく定量できた。

以上のごとく、本法は非破壊法と属分離法を併用することにより、極低臭素含量レベルの土壌を含むあらゆる土壌中臭素を簡便・迅速かつ精度よく定量することができた。

#### 文 献

- 1) Evaluation of Some Pesticide Residues in Food. in Methyl Bromide, p. 112~125 (The content of this document is the result of the deliberations of the Joint Meeting of the FAO Working Party and the WHO Expert Committee on Pesticide Residues, which met in Geneva, 14~21 November 1966): FAO, PL: CP/15, WHO/Food Add./67.32
- 2) GUINN, V. P.: 環境汚染 (Hg, Pb および殺虫剤を含む) の研究のための放射化分析, *Radioisotopes*, 20, 612~619 (1971)
- 3) WESOLOWSKI, J. J., JOHN, W. and KAIFER, R.: Trace Elements in the Environment, ed. E. L. KOTHNY, p. 1~16 (1971)
- 4) YAMADA, Y.: Occurrence of Bromine in Plants and Soil, *Talanta*, 15, 1135~1141 (1968)
- 5) 渋谷政夫・結田康一・鈴木喜代志: 作物体中の微量無機成分分析に対する中性子放射化分析法の利用に関する研究— $^{82}\text{Br}$  による作物体中臭素の非破壊放射化分析法—, *Radioisotopes*, 16, 531~536 (1967)
- 6) 山添文雄 (作物分析法委員会編): 栽培植物分析測定法, p. 204~209, 養賢堂 (1975)
- 7) 高柳淑子・都丸敬一: 専売社中研報, No. 117, 23~29 (1975)
- 8) HESSE, P. R.: A Textbook of Soil Chemical Analysis. p. 387~388, John Murray (1971)
- 9) 結田康一: 土壌・植物系におけるハロゲン元素の動態研究へのラジオアイソトープ利用—放射化分析—, *Radioisotopes*, 26, 647~656 (1977)
- 10) YEH, K. L. and TENSHO, K.: Variable Bromine Content in Soil, Plant and Milk. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 17, 127~130 (1971)
- 11) LÅG, J. and STEINNES, E.: Isotopes and Radiation in Soil-Plant Relationships Including Forestry. p. 383~395, International Atomic Energy Agency, Vienna (1972)
- 12) 広瀬昭夫・石井大道: 未知試料の  $\text{Ge(Li)}$   $\gamma$  線スペクトル分析における最適冷却時間の選定法とその応用について, *Radioisotopes*, 24, 149~156 (1975)
- 13) 結田康一・渋谷政夫: 土壌中臭素の放射化分析, 土肥誌, 50, 80~83 (1979)