

# 放射性セシウムの土壌鉱物への固定に関する研究

中尾 淳 (京都府立大学大学院生命環境科学研究科)

na\_4\_ka\_triplochiton@kpu.ac.jp

## 1. はじめに

2011年3月に起きた福島第一原発における放射性物質の漏洩事故は、福島県および近隣諸県の農林業や、それを支える地域社会そのものに対し、放射性物質による土壌汚染という形で長期的かつ深刻な影響を及ぼすこととなった。放射性セシウム (特に $^{137}\text{Cs}$ ) は、原発事故時の排出量が多かった他の放射性物質と比べると特に長い半減期 (約30年) を持つことから、最も長期的に環境を汚染し続ける。そのため、 $^{137}\text{Cs}$  の環境中での挙動に対して高い関心が寄せられてきた。過去に起きた放射能汚染事故、とりわけ1986年に起きたチェルノブイリ原発事故後の汚染実態調査によって、陸域環境を汚染した放射性セシウムの大部分は土壌に吸着され、イオン交換によって脱着されない状態 (固定状態) にあることが実証されてきた。また、吸着メカニズムに関する多くの基礎研究によって、土壌中に存在する $^{137}\text{Cs}$  は、雲母系鉱物の層構造の隙間に発現する、フレイド・エッジ・サイト (FES) と呼ばれる特定の微小領域に選択的に吸着されることで、固定状態になることが分かってきた。FESは、雲母系鉱物が風化によって層間からカリウム (K) を放出し、構造の一部に層間距離が1.4 nmに開いた膨潤層 (バーミキュライト (Vt) 層) を形成することで生じる、Vt層と非膨潤層 (1.0 nm) との中間部位である (図1)。

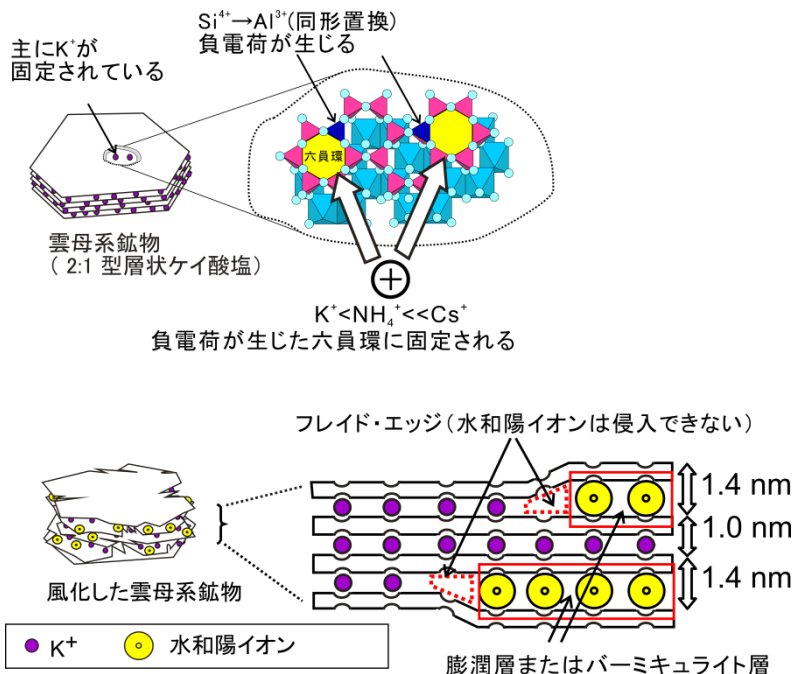


図1. 雲母系鉱物の風化に伴うフレイド・エッジ・サイト (FES) 生成の概念図

このFESは、空間的な制約により水和した陽イオンを排除する一方、水和エネルギーが低い陽イオン ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ など) を脱水和状態で選択的に吸着する。そのため、この4種のイオン

の中でも最も水和エネルギーが低いCs<sup>+</sup>の化学形態をもつ<sup>137</sup>Csは、最も選択的にFESに吸着すると解釈されてきた。以上の先行研究事例から、福島周辺環境においても<sup>137</sup>Csは土壤に固定され、低い環境移動性を示すことが予想され、概ね予想と一致する挙動が示された。一方で、土壤が<sup>137</sup>Csを固定する度合い(<sup>137</sup>Cs固定能)は土壤によって大きく異なり、特に<sup>137</sup>Cs固定能が低い土壤では、出荷制限基準(100 Bq/kg)以上の農作物汚染も起こり得ることが分かってきた。そのため、日本の土壤において何故<sup>137</sup>Cs固定能に大きな違いが生じるのか?その原因を解明することが急務とされた。そこで著者は、FES量が土壤間で変異する理由や変異の法則に関して、福島原発事故以前に既に得ていた知見を整備するとともに、福島を中心とする日本の土壤におけるFES量の違いを規定する要因を明らかにすることを目的とした。

## 2. 土壤の<sup>137</sup>Cs固定能と雲母系鉱物の存在量および存在形態との関係解析

チェルノブイリ原発事故の後、土壤中のFES量を推定するために、一定の固液条件における<sup>137</sup>Csの固液分配比(Kd)を元に算出される、放射性セシウム捕捉ポテンシャル(Radiocesium Interception Potential; RIP)という指標値が考案された。このRIPの値は、<sup>137</sup>Cs固定能の土壤間比較や<sup>137</sup>Csの土壤-植物間移行量の予測において高い有用性を示したが、FESを発現しているはずの雲母系鉱物の存在量との間に明確な関連を示さなかった。著者は、この不一致の原因が雲母系鉱物への腐植の付着により、FESへの<sup>137</sup>Cs吸着阻害が起こるためだと考え、腐植物質を土壤から除去した後、雲母系鉱物が主に含まれる粒径、すなわち粘土粒子のみを単離してRIPの測定を行うことで、RIPと雲母系鉱物の存在量との因果関係を明確にすることを目指した。その際、土壤中の雲母系鉱物の検出法として、一般的であったX線回折法(XRD)ではその存在量を過小評価する問題があったため、土壤粘土中のK含有鉱物がほぼ雲母系鉱物のみであることに着目し、粘土K量を雲母系鉱物の存在量の指標とした。さらに、Vt性の負電荷量を安定Csの固定量から求めることで、FES量と雲母系鉱物、Vtの存在量との関係を調べるための実験条件を構築した<sup>1)</sup>。

上記の実験条件を用いて、まずは鉱物組成の大きく異なる土壤粘土を、土壤温度・水分条件の大きく異なる3地域、タイ(hyperthermic, ustic)、インドネシア(hyperthermic, udic)、日本(thermic, udic)の森林土壤の次表層から採取し、鉱物組成の詳細な解析とRIPの測定を行うとともに、得られた結果の関係を統計的に調べた<sup>2)</sup>。その結果、XRDによりVtがほとんど検出されなかったタイの土壤粘土では、粘土K量とRIPとの間に高い相関関係が示された。これにより、有機・無機粒子が混在する土壤物質において、雲母系鉱物の存在量とFES量との直接的な因果関係がはじめて示された。つづいて、雲母系鉱物とともにVtの存在が顕著であったインドネシアの土壤粘土では、粘土K量あたりのRIPがタイの場合よりも総じて大きな値であったことから、Vt化が雲母系鉱物のFES量を大きく増加させることが強く示唆された。最後に、日本の土壤粘土では、粘土K量とは無関係にRIPが大きく変異しており、一部の試料では、粘土K量あたりのRIPがタイの場合よりも著しく小さかった。Vt層間のヒドロキシアルミニウムポリマー(h-Al<sub>p</sub>)量の指標とされる熱クエン酸抽出Al量が、RIPと高い負の相関を示したことから、粘土K量あたりのRIPが小さい原因がh-Al<sub>p</sub>によるFES量への<sup>137</sup>Csの吸着阻害である可能性が考えられた。そこで、酸性化程度の異なる日本の森林土壤断面の各層位から採取した土壤粘土について、熱クエン酸抽出Al量、Cs固定量、および熱クエン酸抽出前後のRIPの変化について調べた<sup>3),4)</sup>。その結果、元々Vt層間へのh-Al<sub>p</sub>の固定割合が大きい土壤粘土ほど、熱クエン酸抽出によるRIPの増加が顕著に見られたことから、h-Al<sub>p</sub>による吸着阻害効果を検証することができた。

このように、土壌生成に伴い雲母系鉱物の風化状態が大きく異なる土壌粘土について、RIP と鉱物組成の関係を詳細に調べたことで、土壌の  $^{137}\text{Cs}$  固定能が主として雲母系鉱物の存在量に規定されているものの、存在量に加えて Vt 化を伴う風化の程度や Vt 層間への  $\text{h-Al}_p$  の固定割合の違いによっても大きく規定されていることを明らかにした。

さらに、土壌中の雲母系鉱物量が主に母材の種類によって規定されていることを、花崗岩由来の土壌と頁岩由来の土壌を対象とした  $^{137}\text{Cs}$  吸着能の比較研究により明らかにするとともに<sup>5)</sup>、長年未解明であった、基本的に雲母系鉱物をほとんど含まない母材である火山灰から生成した土壌（黒ボク土）の  $^{137}\text{Cs}$  固定能を規定する要因が、大陸から飛来する風成塵（黄砂）に含まれる微量の雲母系鉱物の降下・堆積量であることを、日本のアロフェン質黒ボク土を対象とした研究により明らかにした<sup>6)</sup>。著者の一連の研究によって、土壌生成過程で雲母系鉱物の量および形態が大きく変化することで、土壌の  $^{137}\text{Cs}$  固定能は極めて高い多様性を示す（図2）ことが、初めて体系的に示された。

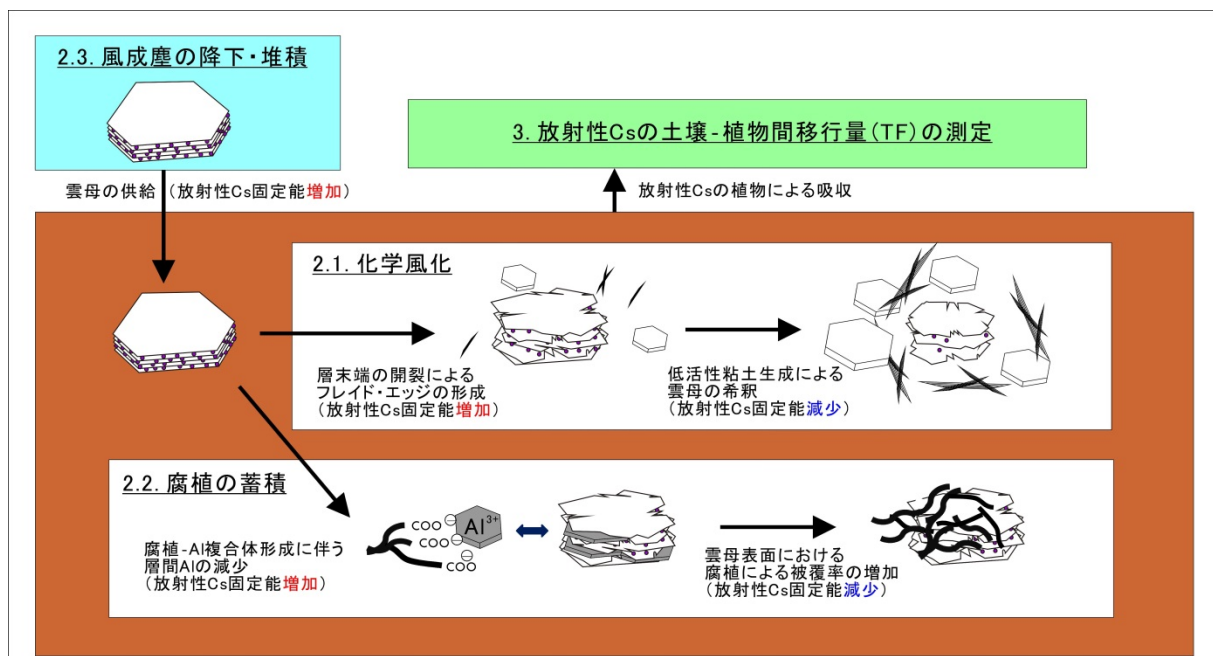


図2. 土壌生成過程での雲母系鉱物の量および形態変化を引き起こす様々な要因と  $^{137}\text{Cs}$  固定能の変化

### 3. 福島の水田土壌における $^{137}\text{Cs}$ 固定能の規定要因解析

2011年に起きた福島第一原発事故により、 $^{137}\text{Cs}$ による土壌汚染の影響を強く受けた地域における  $^{137}\text{Cs}$ の土壌-作物間移行リスクを予測することが急務課題となった。 $^{137}\text{Cs}$ 固定能に大きな土壌間変異が生じる原因は、上記のように整理されてきたが、福島の土壌にこの法則が当てはまるのかどうかは不明であった。そこで本研究では、福島県の水田土壌を対象として、 $^{137}\text{Cs}$ の土壌-作物間移行を制御する主要因である土壌の  $^{137}\text{Cs}$ 固定能について調べるとともに、 $^{137}\text{Cs}$ 固定能を規定する理化学的あるいは鉱物学的な要因を明らかにすることを目的とした。供試土壌には、県内広域に分布する97地点の水田（会津36点、中通り36点、浜通り25点）から採取されたものを用い、各土壌から単離した粘土粒子のRIP測定と粘土鉱物組成解析を行った<sup>7), 8)</sup>。

その結果、福島県の水田土壌では、有機物含量が大きい（リン酸吸収係数（リン酸の吸着容量であり、黒ボク土ほど値が大きい））が大きいほど、RIPが小さい傾向が示されたため、黒ボク土

に分類される土壌かどうか、<sup>137</sup>Cs 固定能に違いが生じる主要因であることが確認できた<sup>7)</sup>。さらに各土壌から粘土粒子を単離し、土壌粘土の RIP 値の測定および鉱物組成の解析を行ったところ、これらの RIP は、多くの土壌粘土において存在割合が最も多かったスメクタイトの存在割合とは有意な相関を示さなかったものの、粘土 K 量とは全地域で有意な正の相関を示した。この結果から、福島県の水田土壌における <sup>137</sup>Cs 固定能は、存在量としては比較的少量である雲母系鉱物の存在量の多寡によって大きく規定されていることが示された<sup>8)</sup>。

土壌は、岩石圏と生物（植物）圏の間にあるブラックボックスとみなされがちだが、放射性セシウムの固定という一つの現象を取り上げても、実に多様であり、科学的知見の積み上げにより物質動態の予測が可能なシステムである。これからも他の研究分野との連携の下、土壌中での物質動態の解明とその農学的応用を目指して研究を進めたい。

## 謝辞

一般社団法人日本土壌肥料学会からのご推薦を賜り、日本農学進歩賞の受賞に至りましたことを身に余る光栄に感じております。同学会の間藤徹会長、犬伏知之副会長をはじめ、関係者の皆様に心よりお礼申し上げます。本研究を遂行するにあたって、これまで多くの先生方から多大なご支援をいただきました。特に、著者が日頃からご支援をいただいております小崎隆先生（首都大学東京）、舟川晋也先生（京都大学）、塚田祥文先生（福島大学）、矢内純太先生（京都府立大学）におかれましては、最大限の感謝を申し上げます。また、土壌探究の道程で多くの魅力的な研究者の皆様に出逢えたこと、ともに切磋琢磨する機会を得ることができたことに、喜びと感謝を申し上げます。

## 引用文献

- 1) Nakao A. Thiry Y., Funakawa S. and Kosaki T.: *Soil Science and Plant Nutrition* 54:479-489 (2008).
- 2) Nakao A. Funakawa S., Watanabe T. and Kosaki T.: *European Journal of Soil Science*, 60:139-152 (2009).
- 3) Nakao A. Funakawa S. and Kosaki T.: *European Journal of Soil Science* 60:127-138 (2009).
- 4) Nakao A. Funakawa S. and Kosaki T.: *Clay Science* 17: 75-82 (2013).
- 5) Nakao A. Funakawa S. Takeda A. Tsukada H. and Kosaki T.: *Soil Science and Plant Nutrition* 58:397-403 (2012).
- 6) Nakao A. Nakao A. Tanaka R. Ogasawara S. and Yanai J.: *Soil Science Society of America Journal* 79:1590-1600 (2015).
- 7) Nakao A. Takeda A. Ogasawara S. Yanai J. Sano O. and Ito T.: *Journal of Environmental Quality* 44:780-788 (2015).
- 8) Nakao A. Ogasawara S. Sano O. Ito T. and Yanai J.: *Science of the Total Environment* 468-469:523-529 (2014).