

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：33901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26252009

研究課題名(和文)放射性セシウムの土壌による固定能規定要因の全球的解析と植物への移行リスク評価

研究課題名(英文)Generalization of pedological factors controlling soil-to-plant transfer of radiocesium

研究代表者

小崎 隆 (Kosaki, Takashi)

愛知大学・国際コミュニケーション学部・教授

研究者番号：00144345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,100,000円

研究成果の概要(和文)：放射性セシウム(Cs)の移行リスク規定要因として雲母層間への固定現象が知られているが、土壌の放射性Cs固定能はこの現象のみでは説明できないほど大きく変異するため、移行リスクの予測は困難であった。本研究では、風成塵に含まれる微細雲母が、特に火山灰土壌の放射性Cs固定能を引き上げていることや、雲母の開裂構造内へのAlポリマーの充填や腐植物質の被覆が、放射性Csの固定を阻害すること、さらに、雲母に固定されたCsが、自然風化が進む中でも内圏錯体と呼ばれる強い固定態を保つことを明らかにした。これらの発見は、放射性Csの土壌-植物間移行リスクに応じた土壌分類化につながる基礎的知見として非常に有用である。

研究成果の概要(英文)：Radiocesium fixation on micaceous minerals is known as a key factor to control the soil-to-plant transfer of this radionuclide. However, fixation capacity of soil varies largely between soils, which could not be explained solely by the interaction of radiocesium with pure micaceous minerals. In this study, we revealed that micaceous minerals in soils especially volcanic-ash soils are mostly originated from aeolian dust, which primarily control the ability of these soils to fix radiocesium. We also found that radiocesium fixation on micaceous minerals is largely inhibited by pedogenic materials; organic matter coating on mineral surface at surface whereas hydroxy-Al polymers at subsurface soils. Furthermore, we observed that inner-sphere complexes (i.e. strong fixation) of cesium were maintained at the interlayer of micaceous minerals even under severe weathering conditions. These results provide fundamental knowledge to classify soils depending on the transfer risk of radiocesium.

研究分野：土壌環境学

キーワード：放射性セシウム捕捉ポテンシャル EXAFS ICP-MS 黄砂雲母 酸素同位体比 移行係数 ヒドロキシAl重合体

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故により、放射性セシウム(Cs)の土壌-植物間移行に対して国際社会から高い関心が寄せられている。地表に沈着した放射性Csの大部分は、土壌に固定され地表に留まり続ける。この土壌による放射性Cs固定を説明する理論として「フレイド・エッジ」と呼ばれる固定サイトの概念が1960年代に提唱された。フレイド・エッジとは、雲母と呼ばれる2:1型層状ケイ酸塩が風化する際に、構造の外縁部に生じる開裂構造である(図1)。

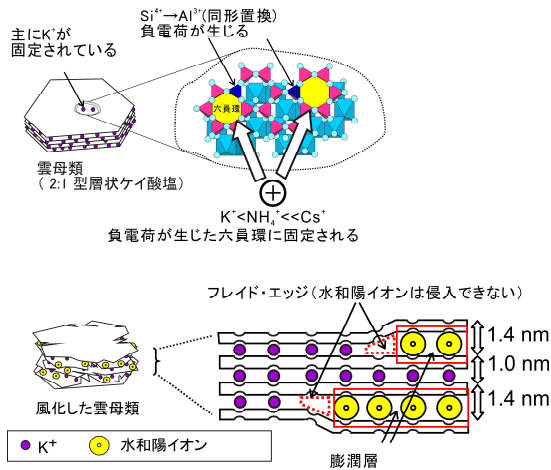


図1 雲母系鉱物の構造 - フレイド・エッジに着目して -

この場所には、サイズの大きな水和陽イオンは侵入できないが、Csイオンは脱水和によって実効イオン半径が小さい状態となり侵入し固定される。これまで、雲母が著しく高い放射性Cs固定能をもつことや、Csが雲母構造末端に集積することが純鉱物試験により検証されているため、フレイド・エッジの理論は現在も多くの研究者によって支持されている。

ところが、土壌の放射性Cs固定能は地点間で大きく異なり、その変動はフレイド・エッジの理論で単純に説明できないことが分かってきた。例えば、Vandebroekら(2012)は、世界中から採取された88点の土壌が示す放射性Cs捕捉ポテンシャル(RIP;放射性Cs固定能の指標値)が、5桁の範囲で変動することを示した。Delvauxら(2000)の試算によれば、RIP値が1桁小さい土壌では、放射性Csの土壌-植物間移行量が1桁増加する。そのため、放射性Cs固定能の規定要因を明らかにすることが汚染リスクを予測するためには重要だが、未だ十分な知見は得られていない。

研究代表者らは2000年代以降、土壌粘土鉱物組成とCs固定能の関係について継続的に調査を行ってきた。特に、温帯~熱帯アジア広域に分布する非火山性母材の土壌を用いた研究では、土壌の放射性Cs固定能は母材の種類によって異なること、鉱物の化学風化プロセスが進行した土壌ほど雲母の存在

割合は減少しているが、フレイド・エッジの増加によって雲母量あたりの放射性Cs固定能はむしろ高くなること、そして腐植の蓄積が進むにつれてAl水酸化物重合体が減少し、フレイド・エッジへの放射性Cs固定が起こりやすくなることなどを示した。このように、土壌の放射性Cs固定能が土壌生成に伴い規則的に変化することが、一連の研究によって初めて解明されたが、同様の傾向が上記の生態環境以外の土壌でも見られるかどうかは不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、土壌の放射性Cs固定能を規定する土壌生成プロセスを解明し、そのプロセスの進行程度から、土壌の放射性Cs固定能および放射性Csの作物移行リスクを予測することを目的とする。特に本研究では、1)化学風化、2)腐植の蓄積、3)風成塵の降下・堆積という3つのプロセスが土壌の放射性Cs固定能に及ぼす影響に注目した。

3. 研究の方法

(1) 化学風化

全球スケールでの化学風化環境の違いが土壌の放射性Cs固定能に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、以下の研究を行った。

まず、黒雲母結晶(インド産、(株)ニチカ)をボールミルにて粉碎し、篩別法により50~200μmサイズの粉末試料とした。この黒雲母粉末に対し、テトラフェニルホウ酸抽出法を用いて約40%の層間カリウムを抽出した後に、塩化セシウム溶液を用いた飽和洗浄と110℃加熱を行い、セシウムの層間固定を促した後に、酢酸アンモニウムを用いた繰り返し洗浄を行い固定態以外のセシウムイオンを取り除いた。さらに、透析と凍結乾燥処理により余剰塩と水分を取り除くことで、「Cs固定黒雲母」を調整した。

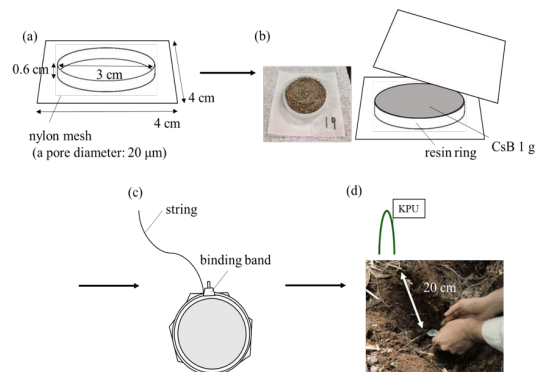


図2 Cs固定黒雲母カプセルの調整と埋設

このCs固定黒雲母1gを、20μm径のナイロンメッシュで作製したカプセルに封入し土壌温度・水分レジームの大きく異なる15地点(京都1地点、福島2地点、マレーシア

4 地点(キナバル山標高 700、1700、2700、3100 m)、アメリカ南東部 3 地点、アメリカ南西部 4 地点(サンタカタリーナ山標高 1000、1500、2000、2500 m))の土壤中(深さ 20 cm)に 1 年間または 2 年間埋設した(図 2)。その後回収し、Cs の残留量および存在形態の変化について調べるとともに、これらの変化と雲母構造の状態との関係を調べた。

(2) 腐植の蓄積

土壤中の放射性 Cs は、主として風化した雲母鉱物のシート構造の間隙(層間)に吸着するが、この層間への RCs の吸着は土壤中に共存する腐植物質(有機物)や水酸化アルミニウム(Al)ポリマーなどによって阻害されることが報告されている。しかし、それぞれの吸着阻害効果が大きくなる土壌条件や、雲母鉱物とこれらの物質の具体的な相互作用については不明であった。本研究では、様々な土壌条件での有機物と Al ポリマーの相対的な阻害効果の大きさを比較することと、有機物による吸着阻害メカニズムを解明することを目的とした。

雲母系鉱物への放射性 Cs 固定に対する、有機物と Al ポリマーによる阻害効果を様々な土壌条件で調べるために、温帯(日本)と熱帯(マレーシア)それぞれの森林土壌の表層 0-30 cm から深さ方向 3 cm 刻みで 10 試料採取し、各土壌から粒径 20 μm 以下の画分を単離して試料とした。この試料とともに、過酸化水素で土壌有機物を加熱分解した試料、さらにクエン酸三ナトリウムで加熱処理して Al ポリマーも除去した試料を準備した。この 3 処理の試料に対し、RCs 吸着能の指標である放射性セシウム捕捉ポテンシャル(RIP)を測定した。さらに、鉱物表面への有機物の被覆と吸着阻害効果との関係を調べるため、有機物分解前後の土壌粒子の比表面積を測定した。また、有機物を多く含む試料(温帯土壌:地表 0-3 cm、3-6 cm)の有機物を次亜塩素酸ナトリウムで段階的に除去し、鉱物表面の露出率と RIP の変化の傾向を調べた。

(3) 風成塵の降下・堆積

近年、日本の土壌に含まれる雲母の量を変える原因の 1 つとして、大陸から飛来した、雲母鉱物を含む風成塵の混入が注目されているが、風成塵混入の決定的な証拠はなく、過去数万年単位での微細雲母の混入量と放射性 Cs 固定能の定量的な関係は不明であった。そこで本研究では、火山灰土壌中の雲母の起源の同定と、風成塵の飛来量が最も多かったとされる最終氷期最盛期を含む 3 万年前から現在までの期間に堆積した雲母鉱物総量の定量および風成塵由来の雲母鉱物が土壌の 137Cs 吸着能を引き上げる効果の検証を目的とした。

阿蘇山中岳火口から約 10、14、16、32 km に位置する 4 地点(小池野(SC)・木落(KO)・

高尾野(TK)・須屋(SY))の火山灰累積層を対象に土壌採取をおこなった。火口により近い SC、KO では地表からアカホヤ層(K-Ah: 7,300 年前)までの厚さ 300 cm、127 cm を 15 層、8 層に分けて採取した。火口からより遠い TK、SY では地表から草千里ヶ浜軽石層(Kpfa: 3 万年前)までの厚さ 431 cm、150 cm を 14 層、8 層に分けて採取した。各土壌に対し、土壌を有機物分解後、粒径 2 - 20 μm 、< 2 μm の微細粒子を篩別法・沈降法により分画し、Jackson の選択溶解法で雲母カリウム(K)量と石英量を求めるとともに、一部の単離石英(2 - 20 μm)については酸素同位体比(^{18}O)を測定した。また、放射性 Cs 吸着能の指標として微細粒子および土壌の放射性 Cs 捕捉ポテンシャル(RIP)を測定した。さらに、結晶質物質質量も測定した。

4. 研究成果

(1) 化学風化

1 年の埋設により、Cs 固定雲母の K 固定構造(1.0 nm)の存在を示す XRD ピークは、温帯 > 乾燥帯 > 熱帯の順に減少した。層間 K も同様の順に減少し、熱帯では約 22%に達した。形態別では、埋設前は 1 M 硝酸抽出態に 3%、熱硝酸抽出態に 20%、残渣に 70%保持されていたが、熱硝酸割合が増加し、残渣割合が減少する傾向がみられた。黒雲母は温帯 > 乾燥帯 > 熱帯の順に風化し、風化とともに層間での保持力が低下することが明らかとなった。K の場合、回収 1 年目と 2 年目の結果の間に大きな変化は認められなかった。降水量と気温の高い熱帯で最も風化が促進され、降水量や気温が中程度の温帯では風化が進みにくいことがわかった。降雨が少ない乾燥帯で熱帯の次に風化が進んでいたのは、気温が比較的高いため化学反応速度が促進されたためだと考えられた。一方で、層間 Cs の 1 年目の減少率は温帯・乾燥帯・熱帯でそれぞれ 0%・9%・4%であり、K と比べ脱着されにくいことが示された。さらに 2 年目の減少率は温帯・乾燥帯・熱帯でそれぞれ 9%・15%・14%となり、Cs は 2 年目以降も脱着が進むことが明らかとなった。形態別では、K と同様に風化の進行とともに熱硝酸割合が増加し残渣割合が減少する傾向がみられ、風化とともに層間での保持力が低下することが Cs でも明らかとなった。一方 EXAFS 解析によると、最も風化の進んだ熱帯を含め、気候帯によらず Cs-O 結合は内圏型を維持しており、Cs が黒雲母層間に存在する限りは、結合力の強い形態で Cs が保持されることが明らかとなった。このような土壌中の黒雲母に吸着する Cs の挙動に関する全球的把握は、Cs 動態の生物地球化学的な理解を深めた。

(2) 腐植の蓄積

分画試料から腐植を除去した場合、地表に近く有機物を多く含むほど RIP が大きく増加した一方で、さらに Al ポリマーを除去すると、

下層の試料ほどRIPが大きく増加した(図4)

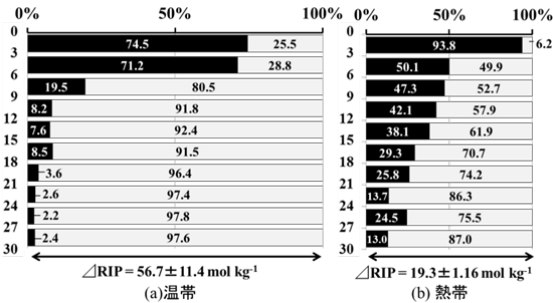


図4 腐植とAI ポリマー除去処理後のRIPの増加割合(腐植:AI ポリマー)

この傾向は、温帯と熱帯両方の森林土壌で観察できたことから、気候によらず、地表に近いほど有機物、下層ほどAI ポリマーの阻害効果を受けていることが示された。一方で、酸化力の弱い不完全な有機物除去による鉱物表面の露出率の増加では、RIPは増加しなかったが、被覆の完全除去により大きく増加した(図5)。

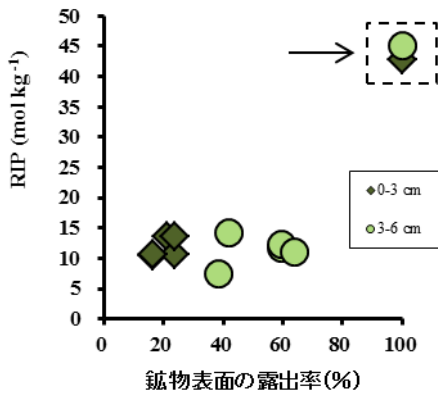


図5 段階的に有機物分解した試料の露出率とRIPの関係

この結果から、比較的分解しにくい有機物の被覆が放射性Csの吸着を阻害していることが考えられた。有機物は雲母鉱物の層末端部分、すなわち層間の入口に優先的に結合することが報告されている。そのため、放射性Csへの吸着阻害は、層末端を覆う有機物によって起こり、その有機物は分解されにくい可能性が高いと考えられる。本研究結果は、自然環境下での土壌鉱物への放射性Csの吸着阻害メカニズムをより定量的に示しており、放射性Cs吸着のさらなる理解やその管理につながるものである。

(3) 風成塵の降下・堆積

阿蘇の火山灰層から分画した粒径2-20 μmの石英が示す¹⁸⁰値は全て15.0-16.4‰の範囲にあり、これは風成塵の給源地とされるゴビ砂漠の石英¹⁸⁰の値と同じ範囲内であ

った。また、全試料から分画した2-20 μmおよび<2 μm粒子中に含まれる石英量と雲母量との間には、火山灰層の降下時期および場所の違いによらず一定の比例関係がみられた。さらに、3万年間に堆積した火山灰土壌の総量が、TKで2,011 kg m⁻²、SYで788 kg m⁻²と地点間で大きく異なるにもかかわらず、その中に含まれる微細雲母・石英の総量はTKで57 kg m⁻²・53 kg m⁻²、SYで52 kg m⁻²・46 kg m⁻²とそれぞれほぼ同量であり、これは7,300年間についても同様であった。また、1万年相当の火山灰層に含まれる微細雲母および石英の量は氷期で後氷期の約6倍であり、氷期の風成塵飛来量が間氷期の3-5倍となるという報告とほぼ一致した。このように様々な視点から得られた情報から、火山灰累層中の微細雲母は風成塵由来であると結論付けた。一方、土壌RIPは183-1,835 mmol kg⁻¹の値を示し、火口から離れるにつれ高い傾向を示した。RIPを目的変数、雲母量を説明変数として単回帰分析をおこなった結果、RIPの約9割が雲母量で説明でき、土壌の放射性Cs固定能はほぼ雲母量のみによって規定されることが示された。以上より、風成塵由来と判断される微細雲母が阿蘇火山灰累層の放射性Cs固定能をほぼ規定していることが実証され、広く日本の土壌の放射性Cs固定能における風成塵の重要性が明らかとなった。

(4) まとめ

土壌の放射性Cs固定能は、土壌中に雲母が多く含まれ、かつその雲母が化学風化により開裂構造を多くもつほど、増加する。本研究では、雲母の供給源は表層地質の岩石のみではなく、大陸から運ばれる風成塵に含まれる微細雲母が、特に火山灰土壌の放射性セシウム固定能を大きく引き上げていることを明らかにした。

また本研究では、雲母が本来の放射性セシウム固定能を発揮できない場合があることも明らかにした。特に酸性条件の土壌中では、土壌下層では雲母の開裂構造内へのAIポリマーの充填が、表層に向かうほど開裂構造付近への分解抵抗性の高い腐植物質の被覆が、雲母への放射性Csの固定を大きく阻害していた。

一旦雲母に固定されたCsの再放出挙動については不明な点が多かったが、本研究ではCsが、層間に固定されている他のイオン(主にカリウムイオン)と比べると放出されにくく、風化が進む中でも内圏錯体と呼ばれる強い固定態を保つことを明らかにした。

これらの発見は、土壌の放射性Cs固定能と土壌の生成条件との間にある一連の法則性を明らかにするものであり、放射性Csの土壌-植物間移行リスクに応じた土壌分類の基礎的知見として非常に有用である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7件)

Tashiro, Y., Nakao, A., Wagai, R., Yanai, J. and Kosaki, T. 2018. Inhibition of radiocesium adsorption on 2:1 clay minerals under acidic soil environment: effect of organic matter vs. hydroxy aluminum polymer. *Geoderma*, 319, 52-60. (査読有)

Kitagawa, Y., Yanai, J. and Nakao, A. 2018. Evaluation of nonexchangeable potassium content of agricultural soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64, 116-122. (査読有)

Yamaguchi, N., Tsukada, H., Kohyama, K., Takata, Y., Takeda, A., Isono, S. and Taniyama, I. 2017. Radiocesium interception potential of agricultural soils in northeast Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 119-126. (査読有)

Tsukada, H., Nihira, S., Watanabe, T. and Takeda, S. 2017. The ¹³⁷Cs activity concentration of suspended and dissolved fractions in irrigation waters collected from the 80 km zone around TEPCO's. *Journal of Environmental Radioactivity*, 178-179, 354-359. (査読有)

Ogasawara, S., Nakao, A. and Yanai, J. 2017. A stepwise change of frayed edge site content in biotite in response to the gradual release of potassium from the interlayers. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63, 529-535. (査読有)

Yamaguchi, N., Taniyama, I., Kimura, T., Yoshioka, K. and Saito, M. 2016. Contamination of agricultural products and soils with radiocesium derived from the accident at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Station: Monitoring, case studies and countermeasures. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62, 303-314. (査読有)

Nakao, A., Nakao, A., Tanaka, R., Ogasawara, S. and Yanai, J. 2015. Aeolian-dust-derived micaceous minerals control radiocesium retention in Andosols in Japan. *Soil Science Society of America Journal*, 79, 1590-1600. (査読有)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小崎 隆 (KOSAKI Takashi)
愛知大学・国際コミュニケーション学部・教授
研究者番号：00144345

(2)研究分担者

塚田 祥文 (TSUKADA Hirofumi)
福島大学・学内共同利用施設等・教授
研究者番号：50715498

矢内 純太 (YANAI Junta)
京都府立大学・生命環境科学研究科・教授
研究者番号：80345090

山口 紀子 (YAMAGUCHI Noriko)
国立研究開発法人・農業・食品産業技術総合研究機構・農業環境変動研究センター・上級研究員
研究者番号：80345090

和穎 朗太 (WAGAI Rota)
国立研究開発法人・農業・食品産業技術総合研究機構・農業環境変動研究センター・上級研究員
研究者番号：80456748

中尾 淳 (NAKAO Atsushi)
京都府立大学・生命環境科学研究科・准教授
研究者番号：80624064

(3)研究協力者

北山 兼弘 (KITAYAMA Kanehiro)
京都大学・農学研究科・教授

成瀬 敏郎 (NARUSE Toshiro)
兵庫教育大学・学校教育学部・名誉教授

小林 大輔 (KOBAYASHI Daisuke)
福島県立医科大学・生命科学社会医学系・助教

クロフォード エリオット (Crawford Elliott)

ジョージア州立大学・地球科学部・准教授

ジョン チョロバー (Jon Chorover)

アリゾナ大学・土水環境研究科・教授