

土壌有機物が土壌中の Cs の移動に与える影響

辰野宇大¹、濱本昌一郎²、二瓶直登³、西村拓²

Effect of soil organic matters on Cs migration in soils

Takahiro TATSUNO¹, Shoichiro HAMAMOTO², Naoto NIHEI³ and Taku NISHIMURA²

1. はじめに

2011年の東京電力福島第一原子力発電所事故により大量の放射性核種が環境中に放出された (MEXT, 2011; Terada et al., 2012). 放射性核種のうち放射性セシウム (Cs), 特にセシウム 137 (¹³⁷Cs) は半減期が 30.1 年と長く (Spezzano, 2005), 周辺環境や人体への影響を鑑み, 事故後 11 年が経過した現在でも動態把握が重要視されている. Cs は土壌中の粘土鉱物に強く吸着する (Delvaux et al., 2000; Zachara et al., 2002) ため, 土壌表層に留まることが報告されている (Yamaguchi et al., 2012). 事故後, 福島県内の居住区域や圃場等では重機を用いた表土や地表植生の除去が行われ, 土壌表層の Cs の除染が積極的に進められてきた (MOE, 2018). 一方, 福島県の県面積の約 7 割を占める森林域では積極的な除染が進められておらず, いまだに多くの Cs が残留している (Takahashi et al., 2018). また, 森林土壌では農地や草地と比べ比較的土壌深くまで Cs が移動しやすいことが報告されており, その原因として土壌中の有機物の影響が指摘されている (Koarashi et al., 2012). 本稿では, 土壌中の Cs 移動における土壌有機物の影響について概説する.

2. Cs 吸着サイトと Cs 濃度の影響

Cs は土壌中の粘土鉱物, 特にイライトなどの 2:1 型層状粘土鉱物に特に強く吸着する (Sawhney, 1977; Comans et al., 1991). 2:1 型層状粘土鉱物は Cs の吸着サイトとして, 粘土平面部, 六員環, フレイド・エッジ・サイト (FES) をもち (Fig. 1), これらの吸着サイトは Cs に対する吸着容量や吸着選択性, 吸着時の反応速度が異なる

ことが報告されている (Sawhney, 1977; Comans and Hockley, 1992; Fan et al., 2014).

2.1 Cs 吸着サイト

Cs は 1 価の陽イオン (Cs⁺) であり, 粘土鉱物の永久荷電や変異荷電由来の負電荷を持つ粘土平面部に静電的に吸着する (Sawhney, 1977; Fan et al., 2012). その際, Cs は周囲に水和殻をもつ状態で粘土平面部と外圏錯体を形成する (Fan et al., 2014). このような外圏錯体はカルシウムイオンなどの他の水和イオンが多量に存在する場合は吸着が阻害され, 一度吸着した場合でも他の陽イオンとの交換によって粘土平面部から脱離する. 一方, Cs はイオン半径が 0.174 nm とナトリウムイオンやカリウムイオンと比べても大きく, 水和エネルギーが小さいため脱水状態ですぐに土壌中に存在しやすい (Lee et al., 2017). 脱水した Cs は 2:1 型粘土鉱物のケイ酸四

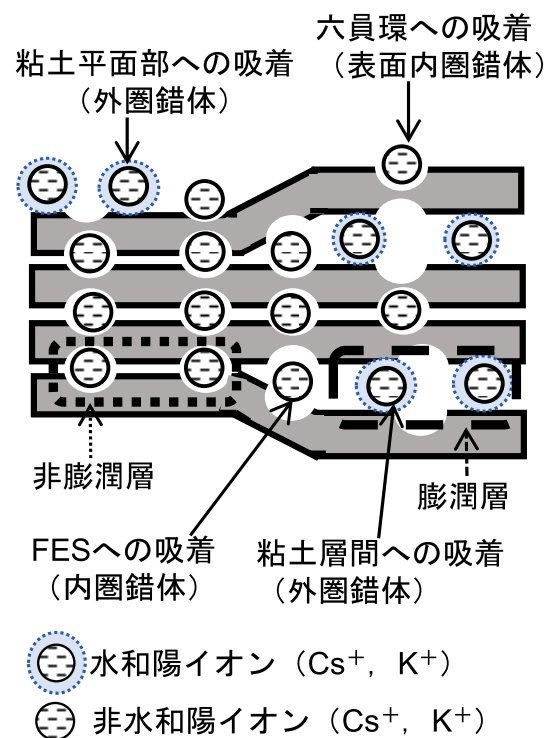


Fig. 1 2:1 型層状粘土鉱物における Cs の吸着サイト (西村, 2017 改).

¹Institute of Environment Radioactivity, Fukushima University, 1 Kanayagawa, Fukushima 960-1296, Japan. Corresponding Author: 辰野宇大, 福島大学環境放射能研究所, 〒960-1296 福島県福島市金谷川 1 丁目, t.tatsuno@ier.fukushima-u.ac.jp

²Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan.

³Faculty of Food and Agricultural Sciences, Fukushima University, 1 Kanayagawa, Fukushima 960-1296, Japan.
2022 年 7 月 31 日受稿 2022 年 10 月 31 日受理

Table 1 カリウム飽和イライト試料における Cs 吸着サイトの吸着選択性と吸着容量 (Comans et al., 1991 改).

	カリウム飽和イライトへの Cs 吸着		
	FES	六員環	粘土平面部
^a In Kc	9.4	3.2	1.5
^b capacity (% of CEC)	0.25	2.50	97.25
^c sorbed Cs ($\mu\text{g g}^{-1}$)	37.1	1.8	12.8
^d % of total sorbed Cs	71.7	3.5	24.8

^a 吸着選択性 (Kc 値), ^b イライト試料中の CEC における各吸着サイトが占める割合, ^c イライト試料への Cs 吸着量, ^d Cs 吸着総量に対する各吸着サイトの吸着割合

面シート上にある六員環にはまりこみ内圏錯体を形成する (Sawhney, 1977; Fan et al., 2014). 特に, 層状粘土鉱物の膨潤層と非膨潤層の境目にある六員環に Cs が吸着したまま層が閉じると, Cs はほぼ不可逆的に吸着されるため Cs は粘土鉱物に固定化される. このような粘土層間の特異な吸着サイトはフレイド・エッジ・サイト (FES) と呼ばれる. Comans et al. (1991) はカリウム飽和させたイライト試料に対して ¹³⁷Cs と安定態セシウム (¹³³Cs) を用いた Cs 吸着実験を行い, イライトの粘土平面部, 六員環, FES における Cs の選択係数 (Kc) とイライト全体の陽イオン交換容量 (CEC) に対する各サイトの吸着容量の割合, 粘土に吸着したサイト別の Cs 吸着量と吸着割合についてまとめた (Table 1). FES は CEC に占める吸着サイトの割合は 0.25 % 程度と非常に低いが, Cs に対する吸着選択性が粘土平面部より高く, Cs を選択的に吸着しやすい. 一方, 粘土平面部は吸着選択性は FES と比べて低いが, 吸着サイトの割合は全体の 97.25 % と非常に大きい. また, Comans and Hockley (1992) はイライト試料には複数の異なる反応速度を持つ吸着サイトがあると仮定し, Cs 吸着・脱離実験を行った. 結果, 粘土平面部のような可逆的な吸着サイトでは数時間程度で Cs の吸着反応が平衡状態に達する一方で, FES のような不可逆的な吸着サイトでは平衡状態に達するまでに数週間から数か月の時間を要すると報告した.

2.2 液相の Cs 濃度と Cs 吸着サイトの関係

Cs と粘土鉱物の吸着において, 土壌と土壌溶液が平衡状態にある時の Cs が土壌固相と溶液にどのような割合で分配されているのかを示す指標として, 土壌固相の Cs 濃度 ($S, \text{Bq kg}^{-1}$) と土壌液相の Cs 濃度 ($C, \text{Bq L}^{-1}$) の比である分配係数 ($K_d, \text{L kg}^{-1}$) が用いられる (Staunton, 1994).

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (1)$$

土壌と Cs 溶液の吸着実験において, 土壌固相の Cs 吸着量と土壌溶液 (液相) 中の Cs 濃度の関係をプロットした吸着等温線が直線の場合, 土壌中の Cs 吸着サイトは 1 種類であり, 分配係数は Cs 溶液の濃度に依存しな

い. しかし, 2.1 節で述べたように, イライトなどの 2:1 型層状粘土鉱物は粘土平面部や FES といった Cs に対する吸着選択性が異なる複数の吸着サイトを持つため, 土壌や粘土試料を用いた Cs 吸着実験では土壌溶液の Cs 濃度によって分配係数が異なることが報告されている. Staunton (1994) はパーミキュライトやモンモリロナイト, イライトを主要な粘土鉱物として含む土壌試料に対して Cs 濃度 $0 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の濃度の異なる溶液を用いた Cs 吸着実験を行い, 吸着等温線の直線性が $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 以上では成り立たないことを報告した. 山口 (2014) はこの結果に対し, FES のような吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着をふくむ実環境中の Cs 吸着動態をバッチ吸着実験で評価するには, $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 以下の濃度の Cs 溶液を用いた実験が必要であると指摘した. また, Fan et al. (2014) はイライトやパーミキュライトを対象とした Cs 吸着実験の結果を吸着選択性の異なる複数の吸着サイトを仮定した吸着モデルを用いて解析を行い, 反応溶液の Cs 濃度が上がっても FES における Cs 吸着量は変わらないが, 粘土平面部における吸着量は増加することから, Cs 吸着実験において Cs 溶液の濃度が大きくなるほど粘土平面部への Cs 吸着割合が高くなることを示した. このように, 土壌中の粘土鉱物, 特にイライトなどの 2:1 型粘土鉱物では, 粘土平面部や FES といった Cs に対する吸着選択性や吸着容量が異なるサイトが存在し, 土壌溶液中の Cs との吸着反応において分配係数が溶液中の Cs 濃度に依存している. バッチ吸着実験等の室内実験において, Cs の動態把握を行う際には対象とする Cs 吸着サイトとその濃度依存性を考慮して実験を行うべきである.

3. 有機物と Cs の移動

上述のように, Cs は土壌中の FES に固定される. ヨーロッパで採取された砂質から粘土質までの 47 種類の土壌の FES における CEC は $0.01 \sim 4.86 \text{ mmol kg}^{-1}$ と推定されており (Delvaux et al., 2000), たとえ 10 Bq kg^{-1} の ¹³⁷Cs が土壌に与えられたと考えた場合でも, CEC に概算しておよそ $2 \times 10^{-7} \text{ mmol kg}^{-1}$ 程度であるため, 土壌中には ¹³⁷Cs を固定するには十分な量の FES が存在すると考えられる (山口, 2014). 事故直後は ¹³⁷Cs が FES に固定されるため, 土壌表層近傍に留まると考えられた. しかし, いくつかの事例では比較的土壌深くまでの移動も報告されている. Takahashi et al. (2018) は事故後 3 か月が経過した 2011 年 6 月から 2017 年までの 6 年間, 福島県のスギ林土壌において土壌中の ¹³⁷Cs 濃度の鉛直分布を継続的に調査し, 2011 年時点では土壌深さ 3 cm 程度までしか検出されなかった ¹³⁷Cs が 6 年後には 20 cm 以深まで移動していることを報告した. また, Koarashi et al. (2012) は事故直後の福島県内の草地, 畑地, 森林土壌において表層土壌の採取を行い, 表層土壌の ¹³⁷Cs 保持率は粘土含有量に対して

正の相関をもつ一方、粘土含有量と土壌有機炭素量の比に対しては負の相関を持つことを示し、粘土鉱物に土壌有機物が吸着することで表層土壌において ^{137}Cs の粘土鉱物への固定が阻害され、移動が促進される可能性を指摘した。

3.1 有機物の粘土鉱物への吸着と Cs 吸着に与える影響

森林や畑地において、地表のリターや動植物遺骸、またはそれらが土壌微生物によって分解されることで鉱質土壌に有機物が供給される (Tan, 2014)。土壌有機物は土壌中の粘土鉱物表面の水酸化鉄と有機物表面のカルボキシル基の配位子交換反応や、カルボキシル基から水素イオンが解離することで負に帯電した有機物が粘土鉱物の変異荷電で生じた正電荷に吸着することで土壌に吸着する (Deb and Shukla, 2011; Tan, 2014)。Dumat and Staunton (1999) は腐植物質の画分であるフミン酸やフルボ酸を吸着させたイライトとモンモリロナイトに対して Cs 吸着実験を行い、土壌有機物の吸着に伴って各試料の分配係数が低下し、土壌に吸着した土壌有機物が土壌への Cs 吸着を阻害していることを示した。Tatsuno et al. (2022) はリター試料から抽出した有機物を用いて有機物を吸着させた風化花崗岩土壌に対する Cs 吸着実験を行った。結果、溶存有機炭素濃度 5 mg L^{-1} と土壌溶液中の炭素量と同程度に低濃度の有機物溶液を与えた場合、土壌試料の分配係数に有機物供給前と比べ半分程度の値になった。負電荷をもつ有機物は層状粘土鉱物のエッジ部分に生じるアルミニウム八面体シート由来の正電荷に吸着しやすい (Dumat and Staunton, 1999; Tan, 2014)、少量の有機物が土壌に吸着しただけでも土壌への Cs 吸着が阻害されると考察した。また、Fan et al. (2014) はフミン酸を吸着させたイライト試料やバーミキュライト試料に対する Cs 吸着実験の結果を広域 X 線吸収微細構造法や逐次抽出、吸着モデルの解析を合わせて考察し、フミン酸が吸着することで両試料の FES や粘土層間への Cs 吸着が阻害されることを示した。一方、粘土平面部への吸着においては、フミン酸が吸着してもバーミキュライトの場合は吸着量が変化しなかったのに対し、イライトではフミン酸を吸着させた場合に粘土平面部への吸着が増加したため、結果的に、バーミキュライトではフミン酸の吸着によって試料全体の Cs 吸着は減少したが、イライトでは Cs 吸着量は減少しなかったと報告した。土壌中の pH が上昇すると、土壌に吸着した有機物の表面にあるカルボキシル基が解離して、土壌の CEC が増加することで、Cs の吸着量が増加する (Liang et al., 2006; Fan et al., 2012)。このように、粘土鉱物に吸着した有機物が土壌や粘土鉱物全体への Cs 吸着に与える影響は、層状粘土鉱物の層間、FES への Cs 吸着を阻害するという点は共通しているが、土壌への静電的な Cs 吸着を増加させる可能性を踏まえると粘土鉱物種や土壌の pH に応じた有機物による静電的な吸着サイトの増加によっても異なることが考えられる。

3.2 土壌中の水の流れに伴う Cs 移動に有機物が与える影響

3.2.1 風化花崗岩土壌中の Cs 移動に有機物が与える影響

有機物は土壌に吸着することで、粘土鉱物の層間や FES への吸着を阻害する場合や、電気的な吸着サイトを増加させて Cs 吸着を促進させる場合がある。しかし、有機物の吸着が土壌への Cs 吸着量や分配係数に与える影響を報告した上述の既往の研究は、溶液中の Cs と土壌の反応時間が十分に確保された平衡条件下を仮定したバッチ吸着実験の結果に基づく報告である。FES のような Cs の吸着反応が平衡状態に達するまで数週間から数か月の時間を要する吸着サイトの寄与を踏まえると、降雨時の土壌中の水の流れに伴って生じる数秒から数時間程度の反応時間の短い現象、すなわち土壌中の固液相間の Cs 吸着反応が非平衡条件である場合の Cs 移動に対して、上述のバッチ吸着実験で得られた分配係数等の結果を単純に適用できるかどうかは不明である。Tatsuno et al. (2022) は降雨時の土壌水の移動に伴う Cs 移動を風化花崗岩土壌を用いたカラム通水実験で再現し、土壌に吸着した有機物が Cs 動態に与える影響について調べた。当該研究では、前述の土壌試料への Cs 吸着における液相の Cs 濃度の影響を考慮し、おもに粘土平面部への吸着を対象に $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の ^{133}Cs 溶液 (高濃度 Cs 条件) と、FES への吸着を対象とした $2.27 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (低濃度 Cs 条件) の ^{137}Cs 溶液の 2 種類の Cs 溶液を用いた実験が行われた。高濃度 Cs 条件下における有機物を吸着させた土壌中の Cs 移動は、土壌からの Cs 流出が減少した一方で通水後の逐次抽出において交換態 Cs の吸着量が増加したことから、土壌に吸着した有機物によって土壌への静電的な Cs 吸着が増加し、Cs の移動が遅延したと考察した。低濃度 Cs 条件下では、土壌への Cs の固定が阻害され、土壌からの Cs 流出が増加したことから、土壌に吸着した有機物が FES への Cs 吸着を阻害し、土壌中の Cs 移動が促進されたと考察した。当該研究では、有機物が土壌に吸着することで、静電的な Cs 吸着は増加し、FES への Cs 固定が阻害されるといふバッチ吸着実験の場合と定性的には同様の結果が得られた (Dumat and Staunton, 1999; Fan et al., 2014)。ただし、低濃度 Cs 条件下の結果については、カラム通水実験後の逐次抽出において土壌から交換態 Cs が検出されたことから、既往の報告を踏まえて Cs 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ の溶液を使用した場合でも、土壌に供給された Cs が FES のような吸着選択性の高いサイトだけでなく、粘土平面部のような選択性の低いサイトにも吸着したことに留意する必要がある。

3.2.2 平衡・非平衡吸着モデルの検討

本節では、土壌中の水の流れに伴う Cs 移動において、液相の Cs が土壌固相に平衡、または非平衡吸着すると仮定した場合の Cs 流出の予測や、土壌に吸着した有機物が Cs 吸着選択性の異なるサイトに与える影響を Hydrus1D

Table 2 計算に使用したパラメータ.

θ_s ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	θ_r ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	K_s (cm min^{-1})	α (cm^{-1})	n (-)	l (-)	D_w ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	λ (cm)	ρ (g cm^{-3})
0.51	0.00	0.047	0.027	1.23	0.5	0.0012	0.095	1.30

Ver. 4.17 を用いて評価した. 風化花崗岩中の Cs 移動を移流分散式 (式 (2)) を用いてを計算した.

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial qc}{\partial z} - \rho \frac{\partial s}{\partial t} \quad (2)$$

ここで, θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) は体積含水率, C (g cm^{-3}) は液相の溶質濃度, D ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) は溶質拡散係数, q (cm min^{-1}) はフラックス, ρ (g cm^{-3}) は乾燥密度, s (g cm^{-3}) は固相の溶質濃度である. 通水条件はカラム通水実験と同様に, 土壌上端に 1 cm 深さの湛水深を設け, 下端の水圧勾配は 0 とした. 土壌の水理学的性質は van Genuchten 式や Carsel and Parrish (1988) の実験値をもとに得られた値を使用した (Table 2). また, 拡散係数 D ($= D_w + \lambda \times u$, u : 平均間隙流速 (cm min^{-1})) はカラム通水実験において Cs 溶液通水時に添加した臭素イオンの流出結果に対して Hydrus1D の逆解析プログラムで算出した分散長 λ ($= 0.095 \text{ cm}$) や溶質拡散係数 D_w ($= 0.0012 \text{ cm}^2 \text{min}^{-1}$) を用いて算出した.

移流分散式の右辺第三項 (遅延項) については下記の 4 つの吸着モデルを検討した (Chamindu Deepagoda et al., 2011, Fig. 2).

モデル 1: 単一の平衡吸着サイト (One site-平衡吸着モデル)

まず, 土壌固相が単一の吸着サイトしか持たず (式 (3)), 固相-液相間の溶質の吸脱着が瞬間的に, 且つ, 可逆的に起こる状態を仮定した.

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial K_d C}{\partial t} \quad (3)$$

モデル 2: 単一の非平衡吸着サイト (One site-非平衡吸着モデル)

固相への溶質の吸着において, 溶質吸着が時間依存的な吸着反応を示し (非平衡状態) (式 (4)), 固相-液相間の吸脱着が単一の速度定数 α (min^{-1}) で表される場合の吸着モデルを One site-非平衡モデルとした. α (min^{-1}) は速度定数であり, s_e^k (g cm^{-3}) は液相と平衡状態の固相の溶質濃度, s^k (g cm^{-3}) は非平衡状態の固相の吸着サイトの溶質濃度である.

$$\frac{\partial s^k}{\partial t} = \alpha (s_e^k - s^k) = \alpha (K_d C - s^k) \quad (4)$$

モデル 3: 平衡吸着および非平衡吸着モデル (Two sites-平衡・非平衡吸着モデル)

固相の吸着サイト s が瞬間的に平衡状態に達する平衡吸着サイト s^e (g cm^{-3}) (式 (5)) と時間依存的な非平衡吸着サイト s^k (g cm^{-3}) (式 (6)) の 2 つの吸着サイトをもつと仮定した (式 (7)). f (-) は固相の吸着サイトにおける平衡吸着サイトの割合である.

$$\frac{\partial s^e}{\partial t} = f K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

$$\frac{\partial s^k}{\partial t} = \alpha (s_e^k - s^k) = \alpha [(1-f) K_d C - s^k] \quad (6)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \rho \left\{ f K_d \frac{\partial C}{\partial t} + \alpha [(1-f) K_d C - s^k] \right\} \quad (7)$$

モデル 4: 2 つの異なる非平衡吸着モデル

土壌固相が粘土平面部のような可逆的な吸着サイト s_1^k (式 (8)) と FES のような不可逆吸着サイト s_2^k (式 (9)) の 2 つの異なる非平衡吸着サイトを持つと仮定した (式 (10)). ここで k_{a1} , k_{a2} は吸着定数 (min^{-1}), K_d は脱離

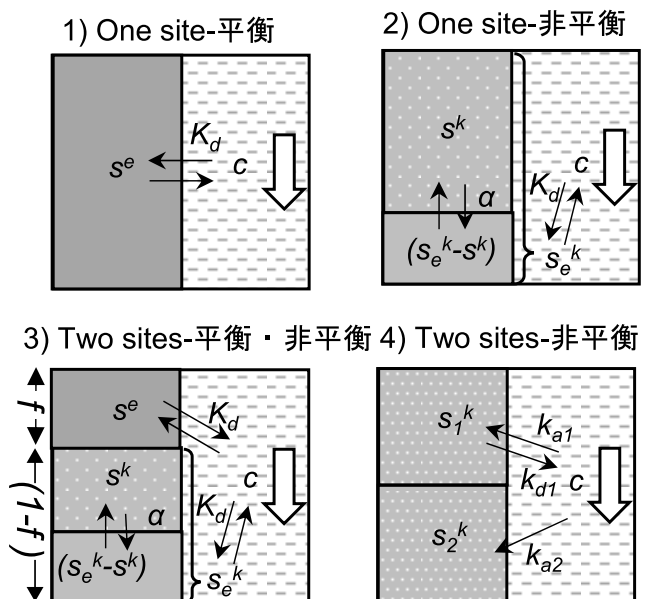


Fig. 2 固相-液相間の溶質吸着モデル (Chamindu Deepagoda et al., 2011).

Table 3 高濃度 Cs 条件下の Cs 移動におけるフィッティングパラメータ.

吸着モデル	1) One site-平衡	2) One site-非平衡	3) Two sites-平衡・非平衡	4) Two site-非平衡
K_d (cm ³ g ⁻¹)	103	112	112	
α (min ⁻¹)		0.017	0.017	
フィッティング パラメータ			f (-)	1.00×10^{-10}
k_{a1} (min ⁻¹)				4.78
K_{d1} (min ⁻¹)				0.017
k_{a2} (min ⁻¹)				0.95×10^{-4}
RMSE	1.87×10^{-3}	3.94×10^{-5}	3.93×10^{-5}	3.93×10^{-5}

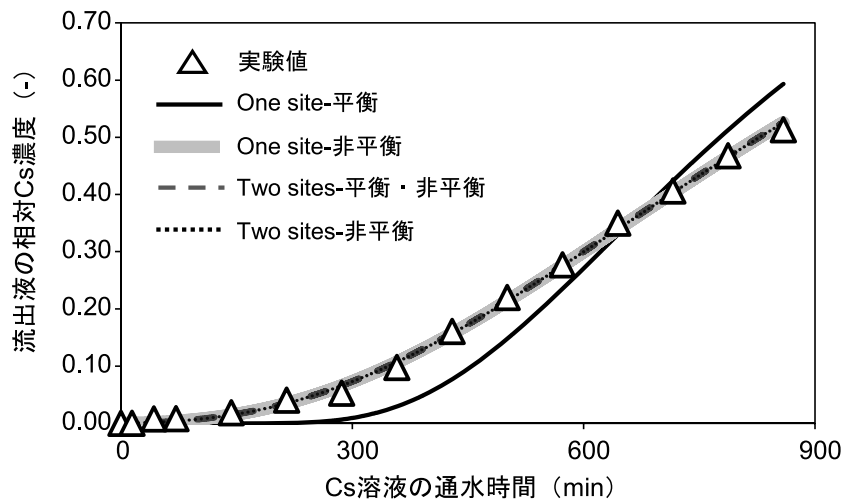


Fig. 3 高濃度 Cs 条件下の未処理土壌からの Cs 流出の実験値 (Tatsuno et al., 2022 より抜粋) と計算値. One site-非平衡, Two sites-平衡・非平衡, Two sites-非平衡の Cs 流出の計算値はほぼ一致する.

定数 (min⁻¹) である.

$$\rho \frac{\partial s_1^k}{\partial t} = k_{a1} \theta C - k_{d1} \rho s_1^k \quad (8)$$

$$\rho \frac{\partial s_2^k}{\partial t} = k_{a2} \theta c \quad (9)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k_{a1} \theta C - k_{d1} \rho s_1^k + k_{a2} \theta c \quad (10)$$

Tatsuno et al. (2022) の高濃度 Cs 条件下で有機物を吸着していない風化花崗岩土壌中におけるカラム土壌からの Cs 流出の結果を対象に、速度定数 α 等の各吸着モデルのパラメータをフィッティングパラメータとして扱い (Table 3), 各吸着モデルを含む移流分散方程式を用いた土壌カラムからの Cs 流出を計算した (Fig. 3). また、モデル間の計算値の精度にて二乗平均平方根誤差 (RMSE; Root mean squared error) を用いて比較を行った.

One site-平衡吸着モデルでは Cs 供給開始後に供給した Cs が速やかに土壌固相へ吸着されるため、Cs 供給を開始しても土壌カラムから Cs がすぐには流出せず、土壌

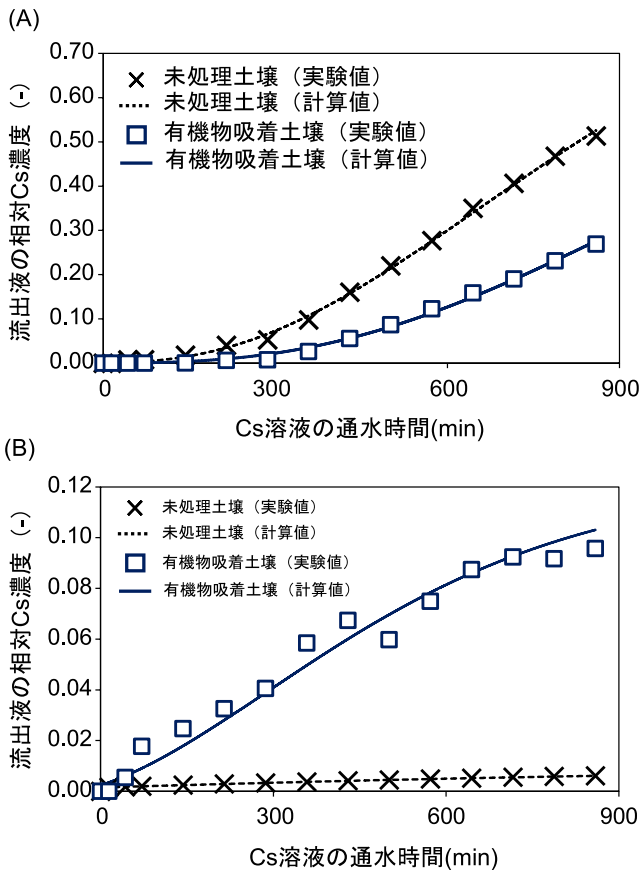
からの Cs 流出の開始が非平衡吸着を含む他の吸着モデルと比べて遅延した (Fig. 3). 一方、非平衡吸着サイトを含むその他の 3 つの吸着モデルは Hydrus1D の Cs 流出の計算結果がほぼ一致し、One site-平衡吸着モデルと比べて RMSE 値が低く、カラム通水実験における Cs 流出の実験値ともほとんど一致した (Fig. 3). また、Two sites-平衡・非平衡吸着モデルにおいて平衡吸着サイトの割合を示す f 値が 1×10^{-10} と非常に低い値を示したことから (Table 3), カラム通水実験における Cs 吸着のほとんどが非平衡吸着であると考えられる. 実際の放射能汚染地域においても、土壌中の流水条件下の速い Cs 移動は、土壌への Cs 吸着時間が短い非平衡条件下の吸着反応であると考えられ、バッチ吸着実験において算出された分配係数のような平衡吸着を仮定した実験結果を単純に適用して土壌中の速い Cs 移動を表すことが難しいことが示唆された.

3.2.3 有機物が可逆的・不可逆的な Cs 吸着サイトの吸着定数に与える影響

次いで、土壌中の速い Cs 移動において、土壌に吸着した有機物が粘土平面部のような Cs が可逆的に吸着するサイトと FES のような不可逆的に吸着するサイトへ

Table 4 有機物が吸着した土壌における吸着・脱離定数の変化.

		(A) 高濃度 Cs 条件		(B) 低濃度 Cs 条件	
		未処理土壌	有機物吸着土壌	未処理土壌	有機物吸着土壌
フィッティング パラメータ	k_{a1} (min^{-1})	4.78	6.05	1.17	1.18
	K_{d1} (min^{-1})	1.68×10^{-2}	1.45×10^{-2}	0.26×10^{-2}	0.80×10^{-2}
	K_{d2} (min^{-1})	0.95×10^{-4}	1.02×10^{-3}	2.09	0.61

**Fig. 4** (A) 高濃度、および (B) 低濃度 Cs 条件下のカラム通水実験における土壌からの Cs 流出濃度の変化 (Tatsuno et al., 2022 より抜粋) と Hydrus1D Ver. 4.17 を用いた計算値.

の Cs 吸着に与える影響について、Two sites-非平衡モデルを用いて検討する。土壌試料および有機物を吸着させた土壌試料（有機物吸着土壌）、および処理を行っていない土壌試料（未処理土壌）における高濃度、および低濃度 Cs 条件下の Cs 流出の実験値 (Tatsuno et al., 2022) を対象に、Hydrus1D を用いて各サイトの吸着、脱離定数を求め (Table 3)、Cs 流出を計算した (Fig. 4)。高濃度 Cs 条件下の未処理土壌では、可逆吸着サイトの吸着定数 k_{a1} ($= 4.78 \text{ min}^{-1}$) が不可逆吸着サイトの吸着定数 k_{a2} ($= 0.95 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) よりも大きく、カラム通水実験の場合と同様に、高濃度 Cs 条件下の土壌への Cs 吸着の多くは粘土平面部への静電的な吸着であると考えられる (Table 3)。また、有機物吸着土壌においては吸着定数 k_{a1} ($= 6.05 \text{ min}^{-1}$) が土壌試料の約 1.27 倍となり、有機

物が土壌に吸着することで土壌への静電的な Cs 吸着が増加したことが示唆された (Table 3)。低濃度 Cs 条件の未処理土壌においては、可逆吸着サイトの吸着定数 k_{a1} ($= 1.17 \text{ min}^{-1}$) が不可逆吸着サイトの吸着定数 k_{a2} ($= 2.09 \text{ min}^{-1}$) の約 0.56 倍になり (Table 3)、低濃度 Cs 条件下では、バッチ実験のような平衡状態における土壌への Cs 吸着の場合と同様に、非平衡条件下の Cs 移動においても FES のような吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着が増加することが確認された。また、有機物吸着土壌では不可逆吸着サイトの吸着定数が土壌試料の 3 分の 1 以下 ($k_{a2} = 0.61 \text{ min}^{-1}$) となり (Table 3)、風化花崗岩土壌において有機物が土壌に吸着することで FES を含む吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着が阻害され、Cs 移動が促進されることが確認された (Fig. 4)。

3.3 有機物粒子や有機物と鉱物粒子の複合体による Cs の担体輸送

上述のように有機物は土壌に吸着することで Cs の移動に影響を与える。これとともに、土壌微生物によって分解された微小な有機物粒子が Cs の移動媒体として働くことで土壌中の Cs 移動を促進する可能性もある。有機物は表面のカルボキシル基などに Cs を吸着させることで外圏錯体を形成する (Celebi et al., 2009; Manaka et al., 2021)。Nakanishi et al. (2014) は福島第一原子力発電所から 67 km 離れた阿武隈山地の落葉森林土壌中において、ライシメーターを用いた土壌浸透水の採取を行い、土壌水中の溶存有機炭素濃度と Cs 濃度に正の相関があることを示し、有機物の分解により土壌に放出された Cs の一部は水溶性 Cs だけではなく、微小な有機物に吸着した Cs の可能性があることを報告した。森林土壌において、Cs が比較的土壌深くまで移動している理由として、土壌に吸着した有機物が FES への Cs 吸着を阻害することに加え、微小な粒子状有機物による移動促進が考えられる。しかし、ライシメーターのような現地における土壌水の分析では、分解された土壌有機物と Cs との錯体、または、細胞内に Cs を内包する形で移動する微粒子状有機物や、Cs を吸着した鉱物粒子と有機物の複合体といった Cs の移動を促進しうる粒子の形態までは明らかにされていない。Tatsuno et al. (2022) はナトリウムイオン濃度が異なる条件下での ^{137}Cs 溶液 ($2.27 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$, 低濃度 Cs 条件) と溶存有機物を用いたバッチ吸着実験を行い、溶液中のナトリウムイオン濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 以上の条件下では錯形成が難しい

ことを示し、カラム通水実験で溶解有機物による Cs の担体輸送効果を評価する場合は、土壤液相中の共存イオン濃度が比較的少ない条件下で実験を行う必要があると指摘した。また、本研究では事故以前の 2008 年に埼玉県秩父の東京大学演習林で採取したリター試料を用いてカラム通水実験を行ったため、有機物の細胞内に取り込まれた Cs の移動については評価できていない。この点については、現在も除染が十分に行われていない福島県内の帰還困難区域内から採取した有機物試料を用いることで、有機物粒子による Cs の土壤内移動の促進効果について検討することができると考えられる。また、鉱物粒子と有機物の複合体の場合は、粒子表面の負電荷の増加や土壤内での易動性は土壤の pH やイオン強度条件などの影響を大きく受ける (Morales et al., 2011)。また、複合体が土壤固相に吸着することも考えられるため (Flury and Qiu, 2008)、有機物と鉱物粒子の複合体により Cs の移動が必ず促進されるわけではないと考えられる。このような、有機物粒子や有機物と鉱物粒子の複合体による Cs の担体輸送についても今後、適正な実験条件下によるカラム通水実験や数値実験を用いた検討が必要である。

4. まとめ

東電第一原子力発電事故から約 11 年が経過したが、森林部における全面的な除染は行われず、森林土壤にはいまだに多くの Cs が残留しているため、今後も土壤内の動態把握が重要であると考えられる。森林土壤では土壤中の有機物の存在により Cs が比較的土壤深くまで移動しており、バッチ吸着実験や放射能汚染地域の土壤調査に基づく既往の研究から、林床の有機物などが土壤中の粘土鉱物に吸着することで、土壤固相への Cs 吸着を阻害し、Cs 移動を促進していることが報告されてきた。一方、降雨時の土壤水の移動に伴う速い Cs 移動は、バッチ吸着実験の結果をもとにした平衡状態の物質移動論で説明することが難しい。これらについては、カラム通水実験のように液相の Cs と土壤固相の反応時間が短い状態での Cs 移動を再現した研究や、数値実験によって速度定数などの速度論に基づくパラメータの検討が必要である。また、森林土壤においては、林床の有機物の分解に伴い下層に放出される微粒子状有機物による Cs の輸送、移動促進効果も考えられるため、これについても今後検討が必要である。

謝辞

本研究は、科研費基盤研究 (A) 15H02467 の支援を受けて行った。また、現地における試料採取や土壤試料の分析においては NPO ふくしま再生の会や東京大学環境地水学研究室、同大学大学院農学生命科学研究科アイソトープ農学教育研究施設の方々にご協力いただいた。ここに記して感謝する。

引用文献

- Carsel, R.F. and Parrish, R.S. (1988): Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resour. Res.*, 24: 755–769.
- Celebi, O., Kilikli, A. and Erten, H.N. (2009): Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. *J. Hazard. Mater.*, 168: 695–703, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.090.
- Chamindu Deepagoda, T.K.K., Kawamoto, K., Saito, H., De Jonge, L.W., Moldrup, P. and Komatsu, T. (2011): Mobilization and leaching of natural and water dispersible colloids in aggregated volcanic ash soil columns. *Soils Found.*, 51: 123–132, doi:10.3208/sandf.51.123.
- Comans, R.N.J. and Hockley, D.E. (1992): Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1157–1164, doi:10.1016/0016-7037(92)90053-L.
- Comans, R.N.J., Hiller, M. and Preter, P. De (1991): Sorption of Cs on illite nonequilibrium behavior and reversibility. *J. Phys. Act. Health*, 55: 433–440, doi:10.4319/lo.2013.58.2.0489.
- Deb, S.K. and Shukla, M.K. (2011): A review of dissolved organic matter transport processes affecting soil and environmental quality. *J. Environ. Anal. Toxicol.*, 01: 1–11, doi:10.4172/2161-0525.1000106.
- Delvaux, B., Kruyts, N., Maes, E. and Smolders, E. (2000): Fate of radiocesium in soil and rhizosphere. In Gobian, G.R., Wenzel, W.W., and Lombi, E. (ed.) *Trace Elements in the Rhizosphere*, pp. 61–90. CRC Press, doi:10.1201/9781420039993.ch4.
- Dumat, C. and Staunton, S. (1999): Improvements in MPTP-induced object retrieval deficits and behavioral deficits after fetal nigral grafting in monkeys. *Prog. Brain Res.*, 46: 187–200, doi:10.1016/S0079-6123(08)62645-X
- Fan, Q.H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A. and Takahashi, Y. (2014): An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 135: 49–65, doi:10.1016/j.gca.2014.02.049.
- Fan, Q.H., Xu, J.Z., Niu, Z.W., Li, P. and Wu, W.S. (2012): Investigation of Cs(I) uptake on Beishan soil combined batch and EDS techniques. *Appl. Radiat. Isot.*, 70: 13–19, doi:10.1016/j.apradiso.2011.07.004.
- Flury, M. and Qiu, H. (2008): Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Vadose Zone J.*, 7: 682–697, doi:10.2136/vzj2007.0066.
- Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S. and Nagai, H. (2012): Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Sci. Total Environ.*, 431: 392–401, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.05.041.
- Lee, J., Park, S.M., Jeon, E.K. and Baek, K. (2017): Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite.

- Appl. Geochemistry, 85: 188–193, doi:10.1016/j.apgeochem.2017.05.019
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J. and Neves, E.G. (2006): Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70: 1719, doi:10.2136/sssaj2005.0383.
- Manaka, T., Ohashi, S., Ogo, S., Otsuka, Y. and Furusawa, H. (2021): Sorption and desorption experiments using stable cesium: considerations for radiocesium retention by fresh plant residues in Fukushima forest soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, doi:10.1007/s10967-021-07749-1.
- Ministry of Education Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) (2011): Preparation of distribution map of radiation doses, etc. (Map of radioactive cesium concentration in soil) by MEXT, p.22, http://josen.env.go.jp/en/pdf/progressseet_progress_on_cleanup_efforts.pdf.
- Ministry of the Environment (MOE)(2018): Environmental Remediation in Japan, https://radioactivity.nsr.go.jp/en/contents/5000/4165/24/1750_083014.pdf.
- Morales, V.L., Zhang, W., Gao, B., Lion, L.W., Bisogni, J.J., McDonough, B.A. and Steenhuis, T.S. (2011): Impact of dissolved organic matter on colloid transport in the vadose zone: Deterministic approximation of transport deposition coefficients from polymeric coating characteristics. *Water Res.*, 45: 1691–1701, doi:10.1016/j.watres.2010.10.030.
- Nakanishi, T., Matsunaga, T., Koarashi, J. and Atarashi-Andoh, M. (2014): ^{137}Cs vertical migration in a deciduous forest soil following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.*, 128: 9–14, doi:10.1016/j.jenvrad.2013.10.019.
- 西村 拓 (2017): 土壌中の Cs の移動: 速い現象・遅い現象. *土壌の物理性*, 135: 25–31.
- Sawhney, B.L. (1977): Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Consum. Rep.*, 42: 674–677.
- Spezzano, P. (2005): Distribution of pre- and post-Chernobyl radiocesium with particle size fractions of soils. *J. Environ. Radioact.*, 83: 117–127, doi:10.1016/j.jenvrad.2005.02.002
- Staunton, S. (1994): Adsorption of radiocesium on various soils: consequences of the effects of soil: solution composition on the distribution coefficient. *Eur. J. Soil Sci.*, 45: 409–418, doi:10.1111/j.1365-2389.1994.tb00526.x.
- Takahashi, J., Onda, Y., Hihara, D. and Tamura, K. (2018): Six-year monitoring of the vertical distribution of radiocesium in three forest soils after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.*, 192: 172–180, doi:10.1016/j.jenvrad.2018.06.015.
- Tan, K.H. (2014): Humic matter in soil and the environment. *Books in Soils, Plants, and the Environment Book (Eds.) Issue of Organic Matter*. CRC Press:1–34.
- Tatsuno, T., Hamamoto, S., Nihei, N. and Nishimura, T. (2022): Vertical migration of cesium in weathered granite soil under flowing water condition depending on Cs concentration and states of dissolved organic matter. *J. Environ. Manage.*, 306: 114409, doi:10.1016/j.jenvman.2021.114409.
- Terada, H., Katata, G., Chino, M. and Nagai, H. (2012): Atmospheric discharge and dispersion of radionuclides during the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. Part II: Verification of the source term and analysis of regional-scale atmospheric dispersion. *J. Environ. Radioact.*, 112: 141–154, doi:10.1016/j.jenvrad.2012.05.023.
- 山口紀子 (2014): 土壌への放射性 Cs の吸着メカニズム. *土壌の物理性*, 126: 11–21.
- Yamaguchi, N., Takata, Y. and Hayashi, K. (2012): Behavior of radiocesium in soil-plant systems and its controlling factor: a review. *Bull. Natl. Inst. Agro-Environ.*, 31: 75–129.
- Zachara, J.M., Smith, S., Liu, C., James, M. and Serne, R.J. (2002): Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford Site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 193–211.

要 旨

放射性セシウム (Cs) は土壌中の 2:1 型層状粘土鉱物, 特に粘土層間にあるフレイド・エッジ・サイト (FES) に強く吸着される. 既往のバッチ吸着試験や放射能汚染地の土壌試料の分析結果から, 粘土鉱物に土壌中の有機物が吸着することで FES への Cs 吸着を阻害し, 比較的土壌深くまで Cs が移動することが報告されている. しかし, 降雨時の土壌水の移動に伴う Cs の速い移動では, バッチ吸着試験における分配係数のような平衡状態の Cs 吸着における実験結果を用いて土壌中の Cs 動態や有機物による影響を説明することは難しく, 室内実験において流水条件下の Cs 動態を再現した研究や数値実験において有機物の影響を評価する必要がある. また, 土壌有機物は Cs の輸送媒体として働くことで Cs 移動を促進する可能性も指摘されており, 今後研究が必要である.

キーワード: 放射性セシウム, 土壌有機物, 平衡・非平衡吸着