

セシウムの土壌吸着と固定

中尾 淳

1. 土壌中でのセシウムの挙動

大気中に放出された放射性セシウム (Cs) は、大気粒子状物質や雨などを媒体として地表に沈着する。地表が裸地の状態にある場合、放射性Csは表層土壌に沈着し、土壌中の有機または無機粒子の負電荷に1価の陽イオン (Cs⁺) として吸着する。地表が植生でおおわれている場合、放射性Csは一旦植物体表面に沈着するが、その後の降雨や落葉および落枝などの物質循環の過程で表層土壌に集まり、土壌に吸着することになる。表層土壌に吸着した放射性Csのその後の主要な移動経路は、植物による経根吸収および降雨に伴う下方溶脱であるが、どちらの経路も移動は起こりにくく、表層土壌そのものが侵食などにより移動しなければ、放射性Csの大部分が地表に留まり続ける。こうした土壌中での放射性Csの移動性の低さは、土壌との吸着の強さによって説明される。一旦土壌に吸着した放射性Csの大部分は、外部からの作用によって土壌から脱着されない状態、すなわち固定された状態になる。

ただ、放射性Csを固定する作用がはたらく程度は、どの土壌でも同じというわけではなく、土壌中での放射性セシウムの移動性の程度には地点間で差が生じている。これは、放射性セシウムを吸着できる容量や吸着の強さが、土壌を構成する物質によって大きく異なるうえ、土壌の成り立ちや環境条件によって構成物質の

種類や割合が異なるためである。実際、チェルノブイリ原発事故の影響を強く受けた地域における放射性Csの下方浸透速度は、概ね年間あたり0.1～1.0 cmの範囲内であり、地点間で大きな差があった¹。また、放射性Csによる汚染レベルが同じであっても、土壌の種類によって収穫された作物中の放射性Csの濃度に1桁以上の差が生じることが報告されている²。

土壌ごとに放射性Csの移動性に差があるという事実は、農耕地土壌の汚染リスク評価を行うにあたり、放射性Csの汚染濃度だけでなく固定作用の大きさを見積もる必要性を示している。日本の農耕地土壌はその形態学および理化学的特徴に基づいて詳細に分類されているため、これらの情報と放射性Csの固定作用との間に関連性があれば、汚染リスク評価は比較的容易であろう。しかし、土壌の放射性Cs固定作用と密接に関連しているのは、土壌の粘土鉱物組成である。そして、残念ながら日本の農耕地土壌における粘土鉱物組成に関する情報、特に量的に扱える情報は十分に整備されているとは言い難い。そこで本稿では、土壌中で放射性Csが固定されるメカニズムを示すとともに、その作用がはたらく程度が土壌ごとに異なる要因について概説する。そのうえで、今後必要とされる知見について議論したい。

2. 腐植へのセシウムの吸着

落葉、落枝などの動植物遺体として土壌に入った有機物の多くは、土壌動物や土壌微生物のはたらきによって水と炭酸ガスに分解されてしまうが、その一部は黒色の難分解性高分子化合物として土壌に残る。この高分子化合物を総称して腐植または腐植物質と呼ぶ。たいの土壤環境では、腐植に含まれる酸性官能基の一部が、水素イオンを解離することで負電荷を発現しているため、腐植は放射性Csの吸着体となり得る。ただし、この吸着はCs⁺を取り囲む水 (水和水) を介した弱い結合であるため、腐植に吸着した放射性セシウムは、他の陽イオンによって容易に置換される。つまり、腐植は放射性Csを移動性の高い状態で保持する吸着体である。一旦腐植に吸着した放射性Csは、吸脱着を繰り返す過程で徐々に選択性の高い別の吸着体に移行する。しかし、ほぼ有機物のみで構成される泥炭土や森林土壌の腐植層では、放射性Csは腐植の表面に留まるため、その植物への移行割合は他の土壌と比べると著しく大きく、また、下方浸透速度もやや大きい^{1,3}。

生きた植物の葉面に直接沈着した放射性Csの一部は、葉面から細胞内に吸収され、葉面でのイオン交換反応に寄与しなくなるため、これを一種の生物的固定とみなすこともできる。ただし、Cs⁺と植物体内での挙動が類似するカリウムイオン (K⁺) が、落葉後の分解初期段階



PROFILE

中尾 淳
(なかお あつし)
京都府立大学大学院生命環境科学研究科助教
専門: ●●●●

ですみやかに放出されることから、この固定が長期的に持続することはないと予想される。

3. 土壌粘土のフレイド・エッジへのセシウムの固定

土壌中の無機粒子はサイズによって砂 (2～0.05 mm)、シルト (0.05～0.002 mm)、粘土 (<0.002 mm) に分類され、Cs⁺を含む陽イオンの吸着は、この中で最もサイズの小さい粘土粒子が担う。粘土粒子を構成する鉱物のうち、放射性セシウムの固定作用の主な担い手は、2:1型層状ケイ酸塩である。

2:1型層状ケイ酸塩とは、ケイ素 (Si) 原子を4つの酸素 (O) 原子が囲んで形成される四面体が二次元に連なってできるSi四面体シートと、アルミニウム (Al) 原子を6つの酸素原子が囲んで形成される八面体が二次元に連なってできるAl八面体シートが、2:1の関係で積層した鉱物の総称である。Si四面体シートとAl八面体シートでは、Si⁴⁺の一部またはAl³⁺の一部が価数の小さい陽イオンと置換 (同形置換) することにより、層と層の間に負電荷 (層

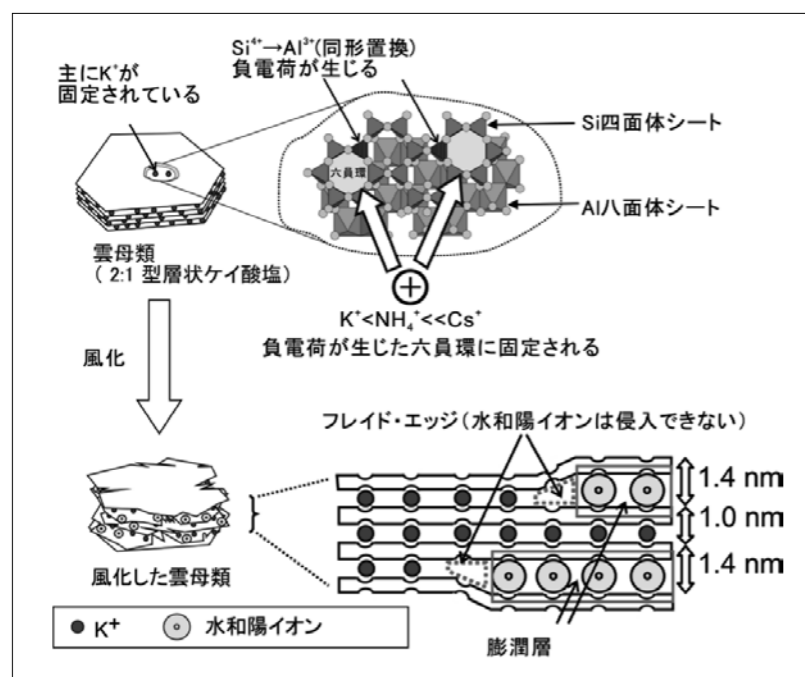


図. 雲母類の風化に伴う膨潤層およびフレイド・エッジの形成

電荷)が生じている(図)。層間にはこの負電荷を中和するかたちで陽イオンが吸着する。四面体置換型の層電荷は、八面体置換型の層電荷と比べると、層間陽イオンとの距離が近いいため、より強く層間の陽イオンを引き付ける性質を持つ。

四面体置換型の層電荷は、とりわけCs⁺に対して高い選択性を示す。その理由は、Si四面体シートの構造上の特徴と、Cs⁺のイオン半径および水和エネルギーの特徴によって説明される。まず、層間陽イオンと接するSi四面体シート基底面の酸素原子は、六員環とよばれる空洞を形成している。六員環のサイズは、水和していない状態のK⁺、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、ルビジウムイオン(Rb⁺)、Cs⁺などのイオン半

径とほぼ等しい。イオンが水和水をひきつける強さ(水和エネルギー)は、イオンの価数の2乗に比例し、イオン半径に反比例する。価数が1であり、イオン半径が大きいこれらの陽イオンの水和エネルギーは小さいため、容易に脱水し、六員環と水を介さない結合(内圏錯体)を形成する。その結合力は、水和エネルギーの小さい順、すなわち、K⁺ < NH₄⁺ < Rb⁺ < Cs⁺の順に大きくなる。

K⁺は、これらの陽イオンの中では六員環との結合力は比較的弱いものの、地殻中での存在量が圧倒的に多いため、四面体置換型の層電荷を有する。K⁺の固定によって層間距離が1.0 nmに閉じた層、すなわち非膨潤層を形成した2:1型層状ケイ酸塩鉱物を、ここでは雲母類と呼ぶ。雲母類は、地下の高温・高圧条件下でマグマや堆積物が岩石化する過程で、岩石の構成物質(造岩鉱物)として生成する。風化作用を受けていない雲母類では、構造全体が非膨潤層の状態を維持しているため、外部から加わった放射性Csが吸着できる層電荷は限定される。

やがて、地表で岩石の土壌化が始まると、雲母類はその過程で風化作用を受け、シート構造を保った状態で外縁部分の層間から少しずつ

K⁺を放出する。K⁺が放出された層間では、代わりに水和陽イオンが保持される。その結果、雲母類の外縁部分には、層間距離が1.4 nmに開いた層(膨潤層またはパーミキュライト層)が形成される(図)。膨潤層と非膨潤層との中間に位置するくさび形に開いた層電荷部分(これをフレイド・エッジと呼ぶ)では、空間的な制約により水和陽イオンが排除されるため、最も水和エネルギーが低く、六員環に形状的にフィットするCs⁺は、極めて高い選択性で吸着し、他の陽イオンによってほとんど交換されなくなる。その吸着の強さは、K⁺に対して平均でおよそ1000倍、NH₄⁺に対して平均でおよそ200倍というように、六員環と内圏錯体を形成しうる他の陽イオンと比較しても圧倒的に大きい⁴。このフレイド・エッジこそが、放射性セシウムが土壌に固定される主な原因である。化学風化がすすみやすい日本の土壌環境では、粘土粒子中に存在する雲母類は、膨潤化によってフレイド・エッジを形成した状態にある。ただし、pH4~5のやや酸性が強い土壌では、鉱物溶解によって遊離したAl³⁺の加水分解によりAl水酸化物の重合体が生成し、膨潤層に固定されている。この重合体が膨潤層を占める割合が大きくなると、フレイド・エッジへの放射性Csの吸着が阻害される⁵。

土壌におけるフレイド・エッジの容量は、0.0013~0.49 cmolc kg⁻¹の範囲内にあるという試算がある²。これは、土壌の陽イオン交換容量(CEC)10~100 cmolc kg⁻¹と比べると微量

だが、土壌に汚染として加わる放射性Cs(5000 Bq kg⁻¹で約10⁻⁹ cmolc kg⁻¹に相当する)を固定するには充分である。ただし、腐植のように放射性Csに対する選択性が低い吸着体の量が相対的に多くなるほど、放射性Csがフレイド・エッジに吸着する確率が下がるため、フレイド・エッジ量が少ない土壌ほど、放射性Csが植物に移行する割合は大きい。

フレイド・エッジに固定された放射性Csは、イオン交換による脱着をほとんど示さず、農作物によって吸収されもしない。ただし、沈着後の施肥管理によっては、固定された放射性Csの再放出が起こり得る。雲母類の非膨潤層を構成するKは、植物にとって必須多量元素の一つである。K施肥が適正に実行されている農地では、非膨潤層に固定されたカリウムは植物によってほとんど利用されない。しかし、K施肥が十分に行われていない農地において、作物の生育に必要なKが欠乏すると、作物の根のごく近傍の土壌では、雲母類の風化が促進され、層間からK⁺が放出されるようになる⁶。その結果、フレイド・エッジに固定されていた放射性Csの再放出および作物による吸収が促進される可能性があるため、土壌溶液中のK⁺の状態については注意が必要である。

最後に、フレイド・エッジでは、水和陽イオンは吸着せず、水和しにくい陽イオンは吸着した後脱着しなくなる。その性質のため、CECの担い手であるイオン交換性の負電荷のように、ある陽イオンで飽和させた後に、そ

のイオンを別の陽イオンで置換することで容量を求めることが出来ない。そこで、放射性Cs捕捉ポテンシャル (RIP) と呼ばれる、Cs⁺の固液分配係数と溶液中のK⁺の濃度を掛け合わせた値により、土壌中に存在するフレイド・エッジの容量を間接的に定量評価する手法が、Cremersら (1988) によって考案された⁷。海外の、特にヨーロッパの土壌については、このRIPについて調べた研究が数多く存在するが、日本ではほとんど研究例がないため、広域多地点の農耕地土壌について網羅的に測定を実施することが期待される。

4. 土壌のセシウム固定作用向上による移行低減化の可能性

フレイド・エッジは、2:1型層状ケイ酸塩の非膨潤層と膨潤層の境界部分であり、このサイトが雲母類の層間からのK⁺の放出によって形成されることは既に述べた。一方で、膨潤層へのK固定という真逆のプロセスによっても、Csに対して選択性の高いサイトが形成されることが、多くの室内試験により実証されている^{8,9}。

スメクタイトなどの同形置換率が低い2:1型層状ケイ酸塩の場合、層間は全体的に膨潤しており、層電荷に対する水和陽イオンの接近に制約がかからないため、フレイド・エッジほどCs⁺に対する高い選択性は示されない。しかし、スメクタイトをK⁺で飽和した後、乾燥を加えて層間からの脱水和を促すと、四面体置換型の

層電荷へのK固定により、一部の膨潤層が非膨潤層になる⁹。その結果、膨潤層と非膨潤層の境界部分、すなわち、フレイド・エッジが形成される。東北地方には雲母類の含有量が少なく、スメクタイトを多く含む土壌が広く分布するため、この反応を利用すれば、こうした土壌のCs固定作用を向上させることができるかもしれない。

ただし、K固定によりスメクタイト中に形成された非膨潤層は、K⁺濃度が低い溶液条件下に置き続けると、やがて膨潤層に戻り、Cs固定作用は元の水準に戻る¹⁰。そのため、このサイトを維持するためには土壌溶液中のK⁺濃度を一定以上高く保つ必要があるが、それがどの程度の濃度であるのかは今のところ不明である。また、圃場で起こり得るK施用量と乾燥の程度によってCs固定作用が向上するかどうか不明であり、これらの検証が今後の大きな課題である。

5. おわりに

放射性Csを固定するという土壌の性質は、汚染された農耕地土壌の除染を困難なものとする一方で、作物への放射性Csの移行を大幅に抑制する。それゆえ、除染特別地域外で生産される食品中の放射性Cs濃度が、暫定基準値である100 Bq kg⁻¹を超える可能性は極めて低い。その事実が速やかに社会的に認知されることこそ、福島県を中心とする南東北および北関

東地域における農業復興の推進力となるだろう。ただ、農地によって作物の汚染濃度が異なる場合、その濃度が暫定基準値より低く、かつ差がわずかであっても、原因が不明であれば生産者および消費者にとっては大きな不安の種となる。その不安を少しでも和らげるためには、土壌が放射性セシウムを固定する作用に程度の差があること、さらに、その差が生じる要因を解析して提示することが重要となる。

土壌が放射性Csを固定する作用の大きさは、土壌中に存在するフレイド・エッジの実効量に依存する。その容量の指標である放射性Cs捕捉ポテンシャル (RIP) は、日本の土壌についてほとんど調べられていないため、その網羅的な測定が急務である。また、現時点での知見を統合すると、フレイド・エッジの実効量は、1) 雲母類の存在量、2) 雲母類の膨潤化程度、3) 膨潤層へのAl水酸化物重合体の固定量、によって規定される。ただし、こうした要因に関する定量的な情報もまた、日本の土壌についてはほとんど調べられていないため、その解析が今後の大きな課題である。

引用文献

1. Rosen et al. (1999) Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987-1995. *J. Environ. Radioact.*, **46**, 45-66.
2. Delvaux et al. (2000) Rhizospheric mobilisation of radiocaesium in soils. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1489-1493.
3. Rigol et al. (2002) An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake. *J. Environ. Radioact.*, **58**, 191-216.

4. Wauters et al. (1996). Prediction of solid-liquid distribution coefficients of radiocaesium in soils and sediments. Part one: A simplified procedure for the solid phase characterization. *Appl. Geochem.*, **11**, 589-594.
5. Nakao et al. (2009). Hydroxy-Al polymers block the frayed edge sites of illitic minerals in acid soils: Studies in southwestern Japan at various weathering stages. *Euro. J. Soil Sci.*, **60**, 127-138.
6. Hinsinger & Jaillard (1993). Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. *J. Soil Sci.*, **44**, 525-534.
7. Cremers et al. (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*, **335**, 247-249.
8. Maes et al. (1985) Formation of highly selective cesium-exchange sites in montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, **33**, 251-257.
9. Degryse et al. (2004) Enhanced sorption and fixation of radiocaesium in soils amended with K-bentonites, submitted to wetting-drying cycles. *Euro. J. Soil Sci.*, **55**, 513-522.
10. 中尾淳ら (2011) 「カリウム飽和・乾湿処理によるスメクタイト質土壌のセシウム保持能の向上とその持続性—スメクタイト質土壌とアロフェン質土壌の比較—」日本土壌肥料学雑誌、82、290-297.