

(別紙様式博 5)

学位論文要旨

学位授与申請者

黒川 耕平

題目：土壤鉍物の高精度定量法の開発と農耕地土壤における植物可給態カリウムの供給源解明への応用

本研究は、土壤中の鉍物を高精度で定量する新しい方法論を確立することで、農耕地土壤中で植物可給態のカリウム (K) の給源として作用する鉍物の種類や空間変動の実態を鉍物学的・地質学的観点から解明し、鉍物起源の K が稲への放射性セシウム (RCs) の移動性を制御する重要な因子であることを実証したものである。

第 1 章：序論

2011 年の福島第一原子力発電所の事故により土壤の RCs 汚染が生じた福島県では、事故後数年間、土壤から農作物への RCs 移行抑制効果を持つ K を肥料に上乗せする対策が実行されてきた。しかし近年では、コストの増大から K の上乗せ施用に対する公的支援が中止されている。RCs 移行リスクの制御は引き続き重要であるにもかかわらず、K 投入量を減らされた土壤が K 供給ポテンシャルを高く維持できるかどうかを、事前に見極めることはこれまで困難であった。これを可能にするために、植物可給態 K の供給源である、K 含有鉍物の存在量や供給能力に関する精緻な定量情報を得る技術が求められている。

土壤の鉍物組成の分析には、鉍物の結晶構造に由来する X 線の回折現象を利用した粉末 X 線回折法が広く用いられてきたが、従来法では定性的あるいは良くても半定量的な情報しか得ることができなかった。これに対して、最近発表されたフィッティング解析法では高い定量精度が報告されているものの、精度検証に結晶構造が既知の複数の鉍物を既知の割合で混合した標準品が用いられてきた。この方法は、土壤のような、数十種類もの結晶構造が不明な鉍物や有機物を未知の割合で含む自然物に対する定量精度の検証として十分ではない。この精度検証が不十分なままでは、土壤中の K 含有鉍物の存在量を正確に測定できると言い難く、派生して植物可給態 K および植物への RCs の移行に対する K 含有鉍物の影響を明らかにすることはできない。そこで、本研究では土壤の鉍物組成を高精度で定量するための粉末 X 線回折法を確立し、土壤の K 供給能力を規定する鉍物学的・地質学的要因を明らかにすることで、福島県広域の水田土壤において玄米への RCs の移行に及ぼす植物可給態 K の影響を実証することを目的とした。

第2章：試料と方法

第2章では、土壌・玄米試料および分析方法に関する包括的な情報を示した。

まず本研究では、日本全国の農耕地 322 地点の表層 0–15 cm から採取した土壌計 451 試料を供試した。そのうち地域ごとに均等に選出した 79 試料を、第3章において土壌中の鉍物の定量精度を手法間で比較してフィッティング解析の精度の高さを実証するために供試した。これを踏まえて第4章では、全 322 地点の土壌試料を鉍物定量および次の段落で紹介する植物可給態 K の抽出試験に供試し、鉍物組成と K 供給との関係について網羅的な解析を行った。さらに第5章では、全 322 地点のうち福島県内の水田 69 地点で 2017 年および 2018 年の移植期および収穫期に採取した土壌計 198 試料の RCs 濃度および植物可給態 K、また収穫期に採取した玄米計 99 試料の RCs 濃度を測定し、土壌からの K 供給と玄米への RCs 移行の関係を調べた。

次に主な分析方法として、K 抽出試験について情報を示した。土壌からの可給態 K の抽出には以下の2種類の手法、すなわち 1 M HNO_3 で煮沸する抽出法（熱硝酸抽出法）および 0.1 M $\text{NaTPB}/1.7 \text{ M NaCl}/0.01 \text{ M diNa-EDTA}$ 混合液による抽出法（TPB 法）を採用した。主に前者は酸による鉍物構造の溶解によって、後者は鉍物構造からの拡散溶出によって K を抽出する。これらに加えて 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ で抽出されるイオン吸着態の K（交換態 K）を定量し、これを2種類の可給態 K 量から差し引いた残渣量を、K 含有鉍物中の K のうち植物が利用できるもの（非交換態 K）と定義し、それぞれ非交換態 K(HNO_3)、非交換態 K(TPB)とした。

第3章：土壌鉍物の組成を高精度で定量するための粉末X線回折法の確立

第3章では、粉末 X 線回折法を用いた土壌の鉍物組成の高精度定量法を確立した。まず土壌試料の X 線回折パターンを測定した。次にこれと同様の測定条件で、自ら調整した土壌鉍物として典型的な標準鉍物 ($n = 75$) の X 線回折パターンを測定し、これらを用いたフィッティング解析により土壌試料に含まれる鉍物の種類と量を同定した（FPS 法）。FPS 法との精度比較のため、対象鉍物の存在を示す単独の回折ピークと内標準物質の回折ピークとの強度比を用いて定量する方法（MIF 法）も実施した。定量値の信頼性を検証するために、土壌中の主要鉍物である雲母・石英・斜長石・K 長石を、試薬で溶解させた元素量や溶け残った量から算出する方法（湿式法）に基づいて定量した。

FSP 法で定量した結果、各主要鉍物の湿式法との誤差は平均で 2–5 wt.% であり、既知の割合で混合した標準品を用いた試験において「定量値の信頼性が高い」とされる誤差の基準値である 3–5 wt.% 以下を満たした。アメリカ地質調査所が公開している各鉍物のアーカイブ・データでフィッティング解析した場合、定量値の信頼性が著しく低下したため、本研究でフィッティング解析用の標準鉍物ライブラリを確立したことが定量精度の向上に重要な役割を果たしたと考えられた。これに対して MIF 法で定量した結果、誤差は平均で 4–16 wt.% であり、定量値の信頼性が低かった。以上より、FPS 法の解析条件を土壌試料用に精緻化することで、粉末 X 線回折法による土壌の鉍物組成の高精度定量に成功したと結論づけられた。

第4章：二つの方法で抽出される非交換態カリウムの給源を明らかにするための鉱物の高精度定量の利用

第4章では、第3章の成果を受け、FPS法を用いて土壌中のK含有鉱物である3八面体型雲母・2八面体型雲母・K長石を定量し、熱硝酸抽出法とTPB抽出法によって定量した非交換態K量を規定するK含有鉱物の種類や量を明らかにした。

段階的重回帰分析の結果、土壌の非交換態K(HNO₃)含量の地点間変動の約9割を、土壌の3八面体型雲母含量が規定していることが明らかになった。これは、酸による鉱物構造の溶解は特に3八面体型雲母で起こりやすいという標準鉱物を用いた既往研究を反映する結果であった。その一方で土壌の非交換態K(TPB)含量は、三種類全てのK含有鉱物からの放出によって規定されており、雲母の寄与は既往研究から予想されるよりも小さかった。土壌中の主要鉱物によるクラスター分析の結果、地質学的に花崗岩と類似した鉱物組成をもつ土壌が福島県に多く分布しており、3八面体型雲母に富みかつ、熱硝酸抽出によって特に多くKを放出することが明らかになった。以上より、土壌の非交換態K量を規定する鉱物学的・地質学的特徴の詳細を明らかにすることができた。

第5章：交換態カリウムと非交換態カリウムに基づく福島県における玄米への放射性セシウム移行が少ない土壌をスクリーニングする新しい手法の開発

第5章では、第4章の特定のK含有鉱物が化学抽出によって得られた非交換態K量を規定するという結果を受けて、福島県広域の水田における土壌の非交換態K含量と玄米へのRCs移行の関係を調べ、交換態Kに加えて非交換態K(HNO₃)が多い土壌ではRCsの玄米への移行が低く抑えられることを明らかにした。

まず単相関分析の結果、RCsが土壌から玄米へ移行した割合（移行係数）は土壌の交換態K含量および非交換態K含量それぞれの増加に伴い有意に減衰した。さらに重回帰分析の結果、RCsの移行係数の説明力は、土壌の交換態K含量と非交換態K(HNO₃)含量を説明変数として用いたときに最も高く、この2変数のみで移行係数の全変動の約61%を説明できた。非交換態K(HNO₃)は、主にK供給能力が高い3八面体型雲母から放出されているため（第4章）、この結果は、Kの上乗せ施用を中止した交換態Kが少ない土壌であっても、3八面体型雲母が一定量含まれ、それ故に非交換態K(HNO₃)量が大きい（50 mg K₂O 100g⁻¹以上）場合、移行係数が0.005以下と非常に低く抑えられることを意味する。以上より、RCsの玄米への移行リスクの診断に粉末X線回折法による鉱物定量技術が有効であることが実証された。

第6章：概要と総論

本研究により、土壌中の植物可給態 K の鉱物学的な制御因子とともに、鉱物由来の K が RCs の移行リスクを制御する実態を明らかにすることができた。第3章では土壌の鉱物組成の高精度定量に成功し、第4章では土壌中の K 含有鉱物が及ぼす非交換態 K 含量への影響を実証し、第5章では非交換態 K がもつ土壌から植物への RCs の移行抑制効果を実証した。この成果は、作物の元素吸収量の地点間変動を特定の土壌鉱物が規定することを初めて明らかにしたという点で学術的な価値が非常に大きい。

また、応用研究としての意義も次のように強調できる。福島県東部は RCs の汚染レベルが比較的高かったが、主要地質が花崗岩であり K 供給能力が高い三八面体型雲母に富んでいたため、RCs の移行リスクが比較的低かったことを初めて実証した。すなわち、花崗岩帯の地域では K の上乗せ施肥を中止してもリスクが低い一方で、非花崗岩帯の地域では引き続き RCs の作物移行に関するモニタリング調査や K の追加施肥が必要であると判断された。

このように本研究で得られた知見は、土壌鉱物から作物への元素供給という基礎研究としても、地質に基づく合理的な施肥管理という応用研究としても意義がある。また、土壌学にとどまらず、鉱物学や地球化学、環境学など幅広い分野の研究発展に貢献できる成果である。