

博士論文（要約）

溶存有機物が風化花崗岩土中の
放射性セシウム移動に与える影響

辰野 宇大

目次

1. 序論	5
1.1 福島第一原子力発電所事故による環境中の放射性物質の飛散	5
1.2 放射性セシウム (Cs) の森林流域外への移動	6
1.3 森林土壌中の Cs の移動	7
1.4 溶存有機物が Cs の移動に与える影響	7
1.5 本研究の目的	8
1.6 本論文の構成	8
2. 既往の研究	9
2.1 Cs の土壌への吸着	9
2.1.1 土壌へのイオンの吸着	9
2.1.2 粘土鉱物への Cs の吸着	10
2.1.2.1 粘土平面部への Cs の吸着	11
2.1.2.2 六員環への Cs の吸着	11
2.1.2.3 フレイド・エッジ・サイトへの Cs の吸着	11
2.1.3 吸着選択性の高いサイトと低いサイトの特性	12
2.1.4 反応溶液中の Cs 濃度が Cs 吸着サイトの割合に与える影響	13
2.2 Cs の土壌中の分布の変化	14
2.2.1 表層土壌の Cs の鉛直分布	14
2.2.2 有機物層からの Cs の供給と降雨による Cs の移動	15
2.2.3 土壌中の Cs 移動に影響を与える要素	18
2.3 溶存有機物の影響	19
2.3.1 溶存有機物 (DOM ; Dissolved organic matter)	19
2.3.2 DOM の土壌への吸着	20
2.3.3 DOM と金属イオンの吸着	20
2.3.4 DOM が土壌中の Cs の移動に与える影響	20
2.3.4.1 土壌固相に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響	20
2.3.4.2 土壌固相に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響	21
2.3.4.3 土壌液相中の DOM による土壌固相の Cs 脱離効果	22
2.3.4.4 土壌に対し金属イオン, DOM を異なる順序で与えた時の金属イオンの土壌への吸着や土壌中での金属イオンの移動に DOM が与える影響	22
2.4 既往の研究の課題と本研究のアプローチ	23
2.4.1 低 DOC 濃度の DOM 溶液が土壌の Cs 吸着, 脱離与える影響についての検討	23
2.4.2 土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動に DOM が与える影響について検討	23

2.4.4 異なる濃度の Cs 溶液を用いた土壌中の Cs 移動や DOM の影響に関する検討 ..24	
3. 低濃度の DOM が Cs の土壌, 溶存有機物試料への吸着, 脱離に与える影響	26
4. 土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動に DOM が与える影響	27
4.1 目的, 概要	27
4.2 試料	28
4.2.1 土壌試料	28
4.2.2 DOM 溶液	28
4.2.3 Cs 溶液	28
4.3 実験方法	29
4.3.1 DOM の吸着に伴う土壌試料のゼータ電位の変化	29
4.3.2 カラム通水実験	30
4.3.3 カラムから流出した Cs, DOM の測定	32
4.3.4 逐次抽出による土壌に吸着した Cs の吸着面分の定量	32
4.4 結果	33
4.4.1 DOM の吸着に伴う土壌試料のゼータ電位の変化	33
4.4.2 土壌に供給した DOM の流出と吸着	34
4.4.3 カラム土壌からの流出液の Cs 濃度の変化	36
4.4.4 Cs-DOM 混合液と流出液の Cs-DOM 複合体の割合	37
4.4.5 供給した Cs の流出と吸着の分配	39
4.5 4章の考察	40
4.5.1 土壌に吸着した DOM による Cs の移動阻害	40
4.5.2 Cs-DOM の土壌中の移動	40
4.5.3 溶液中の DOM による土壌に吸着した Cs の脱離効果	41
4.6 4章のまとめ	41
5. 土壌浸透水の移動に伴う土壌中の Cs 移動において DOM が Cs 選択性の異なるサイトに吸着する Cs の移動に与える影響	43
6. 数値実験による土壌中を移動する Cs 現象の把握と土壌に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響に関する検討	43
7. 総合考察	43
8. 結論	44
参考文献	47
謝辞	51

図表一覧

- Fig.1-1 FDNPP から 80 km圏内の地表面に沈着した ^{134}Cs , ^{137}Cs の蓄積量の合計
(文部科学省, 2011)
- Fig.1-2 集水域内における Cs 動態の概要 (山口ら, 2012)
- Fig.2-1 粘土鉱物における Cs の吸着サイト (西村 2017 改)
- Fig. 2-2 イライトへの Cs 吸着における粘土平面部, SDC, FES への Cs 吸着の寄与
(Fan et al.,2014 改)
- Fig. 2-3 2011~2017 年の若齢スギ林の有機物層と表層土壌の Cs 濃度 (Bq g^{-1}) と
Cs インベントリー (Bq m^{-2}) の変化 (Takahashi et al., 2018)
- Fig. 2-4 福島県内の(a)スギ林と(b)ヒノキ林における 2011~2015 年間の土壌上部の樹
木 (Aboveground) と有機物層 (Organic layer), 表層土壌 (Mineral soil 0-5cm,
5-20 cm) の Cs インベントリー (Bq m^{-2}) の変化 (Imamura et al.,2017)
- Fig. 2-6 有機物層と土壌中で回収した土壌水中の Cs 濃度と地温, DOC 濃度の関係
(a),(b); Cs 濃度と地温との関係 (a),(b); Cs 濃度と DOC 濃度との関係
(Nakanishi et al.,2014)
- Fig. 2-5 阿武隈山地広葉樹林イオ内の調査地における 2011~2013 年の(a)地温, 降水量
と, (b)有機物層と(c)土壌深さ 5cm, (d)10 cm 地点での Cs のフラックス
(Nakanishi et al.,2014)
- Fig. 2-7 表層土壌の ^{137}Cs 保持率と土壌の(a)乾燥密度, (b)シルト分含有量, (c)粘土含
有量, (d) 粘土含有量に対する SOC 量の関係 (Koarashi et al., 2012 改)
- Fig. 2-8 POM と DOM の大きさと構成物質 (Deb and Shukla, 2011)
- Fig. 3-1 限外ろ過法による水溶態 Cs と Cs-DOM 複合体の分画
- Fig.3-2 (a) 高濃度 Cs 条件と (b) 低濃度 Cs 条件時の土壌試料に対する
DOM 吸着量の増加に伴う Cs の分配係数の変化
- Fig.3-3 (a) 高濃度 Cs 溶液と (b) 低濃度 Cs 溶液を用いて Cs 吸着処理を行った
土壌からの NaCl 溶液, DOM 溶液を用いた Cs の脱離割合
- Fig. 3-4 Na^+ 濃度の増加に伴う Cs-DOM 混合液内の Cs 濃度に対する Cs-DOM 複合体の
割合の変化
- Fig.4-1 DOM が Cs の移動に影響を与えるメカニズム
- Fig.4-2 流動電位法による土壌試料のゼータ電位測定概念図
- Fig.4-3 カラム通水実験概念図
- Fig.4-4 DOM の吸着に伴う土壌のゼータ電位の変化
- Fig.4-5 流出液の DOC 濃度の変化
- Fig.4-6 流出液の Cs 濃度の変化
- Fig.4-7 (a) 供給溶液と (b) 流出液中の Cs-DOM 複合体と水溶態 Cs の相対濃度
- Fig.4-8 カラムへの Cs 供給量に対するカラムからの Cs 流出量と, 土壌中の Cs 吸着面

分別の Cs 吸着量の割合

- Fig.5-1 DOM が Cs の移動に与える影響
- Fig.5-2 (a) 低濃度 Cs 条件, または (b) 高濃度 Cs 条件のカラム通水実験で
土壌から流出した溶液の相対 Cs 濃度
- Fig.5-3 (a) 低濃度 Cs 条件, および (b) 高濃度 Cs 条件のカラム通水
実験の Cs 供給量に対する Cs 流出量の割合
- Fig.5-4 高濃度 Cs 条件のカラム通水実験の (a) 供給溶液と (b) 流出液中の
Cs-DOM 複合体と水溶態 Cs の相対濃度
- Fig.5-5 (a) 低濃度 Cs 条件と (b) 高濃度 Cs 条件のカラム通水実験における
土壌カラムへの Cs 供給量に対する Cs 流出量と Cs 吸着量の割合
- Fig. 6-1 固相-液相間の溶質の吸着のモデル (Deepagoda et al., 2011 改)
- Fig.6-2 バッチ吸着実験の K_d 値 (K_{d_batch}) とフィッティングパラメータの K_d 値
(K_{d_fit}) を用いた数値実験の相対 Cs 濃度の変化
- Fig.6-3 異なる吸着モデルを用いた数値実験における相対 Cs 濃度の変化
- Fig. 6-4 (a) 高濃度 Cs 条件および (b) 低濃度 Cs 条件のカラム実験の土壌カラムの
流出液の Cs 濃度の実験値と計算値の変化
- Table2-1 粘土鉱物の種類 (石黒・岩田 1988, 上原 2000 改)
- Table2-2 粘土鉱物や腐植物質, 土壌の CEC と AEC (石黒・岩田 1988)
- Table 2-3 アルカリ金属とアルカリ土類金属のイオン半径と水和エネルギー
(Lee et al.,2017 改)
- Table 2-4 K 飽和粘土における Cs 吸着サイトの Cs 吸着選択性と吸着容量
- Table 3-1 土壌試料の特性
- Table3-2 DOM 試料中のイオン組成, pH と電気伝導度 (EC)
- Table4-1 カラム通水実験の通水手順
- Table4-2 土壌に吸着した Cs の吸着面分別の抽出手順 (Fan et al., 2014)
- Table 4-3 DOM の流出と土壌への吸着
- Table 4-4 流出液中の Cs-DOM 複合体の割合
- Table.5-1 カラム実験の通水手順
- Table 5-2 カラムからの DOM 流出量と土壌の DOM 吸着量
- Table 5-3 流出液中の Cs 濃度に占める Cs-DOM 複合体の割合
- Table 6-1 数値実験時の土壌のパラメータ
- Table 6-2 数値解と実験値の K_d 値を用いた吸着モデルのフィッティングパラメータと
RMSE 値, Cs 流出量の計算値と実測値との比
- Table 6-3 数値実験のパラメータと RMSE 値, Cs 流出量の計算値と実験値との比
- Table 6-4 Cs 濃度, DOM 供給条件が異なるカラム通水実験を対象とした数値実験の
フィッティングパラメータと RMSE 値, Cs 流出

1. 序論

1.1 福島第一原子力発電所事故による環境中の放射性物質の飛散

2011年3月11日の東日本大震災時に発生した東京電力福島第一原子力発電所（Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant; FDNPP）事故により大量の放射性物質が大気中に拡散された（Chino et al., 2011；文部科学省，2011）（Fig.1-1）。大気中に飛散した放射性物質は、風によって運ばれた後、または、降雨によって地表に沈着し、福島県を中心とする広い地域が放射能汚染を引き起こされた。また、FDNPPから大気中に放出された放射性物質のうち、ヨウ素-131（ ^{131}I ）の半減期は8.03日、セシウム-134（ ^{134}Cs ）の半減期は2.07年であるのとは比べ、セシウム-137（ ^{137}Cs ）の半減期は30.1年と長く、周辺環境や人体への影響を鑑み、事故から9年が経過した現在でも環境中に放出された ^{137}Cs の動態把握が重要視されている。

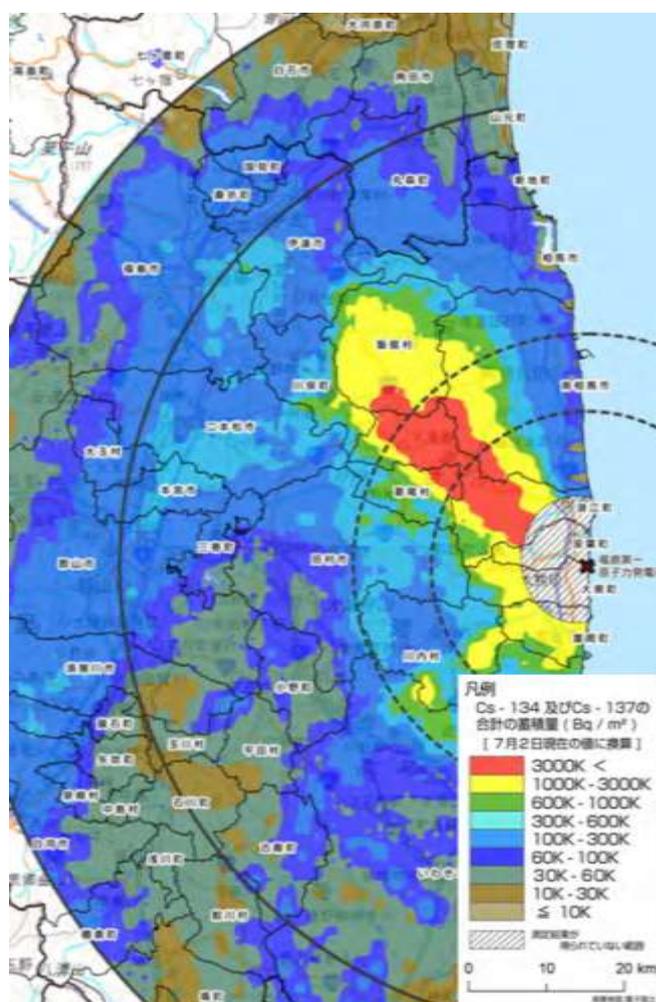


Fig.1-1 FDNPP から 80 km 圏内の地表面に沈着した ^{134}Cs , ^{137}Cs の蓄積量の合計
(文部科学省, 2011)

福島県は特に放射性物質の被害が大きく、農地や住宅等の平地では住機による表面剥ぎ取りや反転耕、洗浄機による高圧洗浄など、各地で除染が進められ、空間線量率が減少した。一方、森林は平地とは異なり傾斜地であるために表土剥ぎ取り放蕩に使用する什器の投入ができず、またその面積も県面積全体の約71%と広大なため、具体的な除染方法は確立されていない（飯島，2015；福島県，2016）。

1.2 放射性セシウム（Cs）の森林流域外への移動

事故直後、森林の流域内の放射性セシウム（Cs）は地下水中からの移動や水系、大気を通して流域外に移動する可能性が指摘された（山口ら，2012）（Fig.1-2）。しかし、2011～2016年の間に福島県が行った県内の井戸水から採取した試料中からはCsは検出されなかった（福島県，2016）。また、県内の森林域で行った河川水モニタリングの結果から、年間のCs流出量は沈着量の0.1%以下であり、水食によるCsの流域外への移動もごくわずかであることが報告されている（Tsuji et al., 2016；Osawa et al., 2018）。更に、原子力規制庁が福島県内で行ったダストサンプリングでは2012年以降のダストサンプリングからはCsはほぼ検出されず、風食によるCsの移動もほぼないと考えられる。以上より、地下水や、水系、大気を通してCsが移動する可能性はごくわずかであり、具体的な除染も行われていないため、FDNPP事故以降に森林流域に沈着したCsはそのほとんどが森林流域中に留まっていると考えられる。

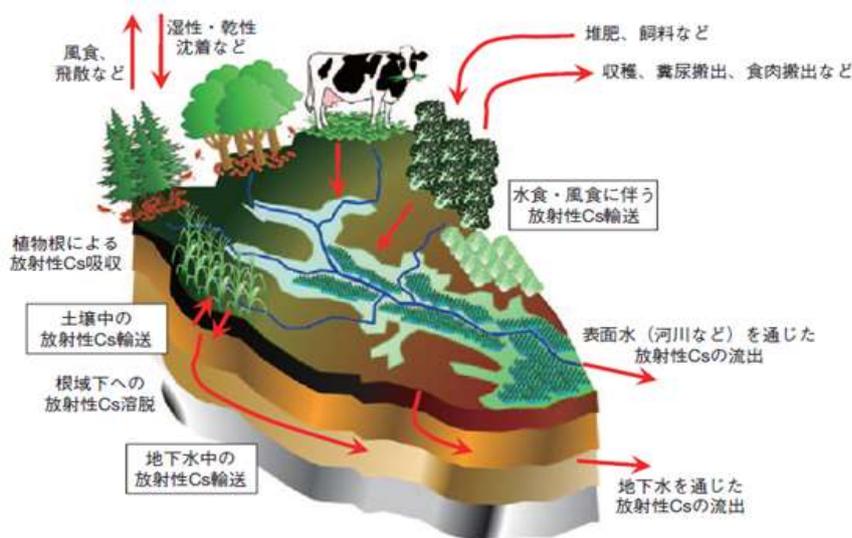


Fig.1-2 集水域内におけるCs動態の概要（山口ら，2012）

1.3 森林土壌中の Cs の移動

福島県内の森林面積は県全体の 71 % と広大なため、福島県内の林業の再生や被災した住民帰村を考えた場合、森林環境中における Cs 動態や、環境中の Cs が森林域周辺で生活する住民の生活に与える影響を把握することは重要であると考えられる。森林土壌における Cs の土壌中の移動における特徴として、土壌表層に堆積したリター試料等の有機物層からの土壌層への Cs の移行が考えられる (Rosen et al., 1999 ; Nakanishi et al., 2014 ; Takahashi et al., 2018)。Takahashi et al. (2018) は 2011 年から 2017 年の期間に福島県内の若齢スギ林において有機物層から表層土壌へ Cs が移行していることを示した。有機物層から土壌への Cs の移行に関して、Imamura et al. (2017) や Takahashi et al. (2018) は有機物層の有機物が分解されることで有機物に吸着していた Cs が土壌中に放出され、土壌浸透水と共に土壌中を移動していると指摘した。また、Nakanishi et al., (2014) は FDNPP から 67 km 離れた阿武隈山地の落葉森林土壌中において、2011 年 5 月から 2013 年 3 月の期間で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 DOC 濃度と Cs 濃度に正の相関があることを示した。Nakanishi et al., (2014) は有機物の分解により土壌に放出された Cs の一部は土壌浸透水中を移動すること、更に土壌浸透水中の 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。

1.4 溶存有機物が Cs の移動に与える影響

Nakanishi et al., (2014) が指摘した「微小な有機物」の 1 つとして溶存有機物 (DOM ; Dissolved organic matter) が考えられる。DOM は粒径が 0.45 μm 以下の有機物のことであり、その大きさから土壌有機物の中でも環境中を移動しやすい形態の 1 つといわれる (Deb and Shukla, 2011 ; Jansen et al., 2014 ; Tan, 2017)。DOM は土壌に吸着したり、土壌液相中を移動することで Cs 等の金属イオンの移動に様々な影響を与えることが報告されている。まず、土壌固相に吸着した DOM は土壌への Cs 吸着量を増加させることで結果的に Cs の移動を遅延させる可能性と (Fan et al., 2012)、反対に土壌への Cs 吸着量を減少させることで結果的に Cs の移動を促進させる可能性の両方が指摘されている (Fan et al., 2014)。また、土壌液相中の DOM は Nakanishi et al., (2014) が指摘したように Cs の輸送担体として働いたり、土壌固相に吸着した Cs を脱離させたりすることが指摘されている (Weng et al., 2002)。このように DOM は様々なメカニズムで土壌中の Cs 移動に影響を与えることが考えられるが、これ等のメカニズムのうち実際に土壌中の Cs の移動、とくに土壌浸透水の移動に伴う Cs の移動に DOM がどのように働くことで Cs の移動に影響を与えているのかは明らかになっていない。森林土壌上には樹木のリター試料等の多くの有機物が存在するため、DOM が Cs の移動に与える影響を把握することは森林流域中の Cs 移動を把握する上で重要であると考えられる。

1.5 本研究の目的

本研究では福島県の森林土壌中での Cs 移動に DOM が与える影響を明らかにすることを目的にすることとした。特に、降雨時の土壌浸透水の流れに伴う土壌中の Cs 移動に DOM が与える影響を明らかにすることを試み、室内実験や数値実験を行った。

1.6 本論文の構成

本論文は全 8 章で構成される。

1 章は序論であり、研究の背景及び目的について述べる。

2 章は既往の研究について、Cs の粘土鉱物への吸着や福島等の放射能汚染地での現地観測や採取土壌の分析についての報告、DOM が Cs 移動に影響を与えるメカニズムについてまとめ、既往の研究の課題と本研究のアプローチについて述べる。

3 章では DOM が風化花崗岩土壌への Cs の吸着や、吸着した Cs の脱離に与える影響について明かにするために行ったバッチ吸着実験の結果について述べる。土壌試料に対し、高濃度 Cs 条件と低濃度 Cs 条件の異なる Cs 濃度で実験を行い、Cs 吸着選択性の異なるサイトへの Cs 吸着の再現と、吸着選択性の異なるサイトに吸着する Cs に DOM が与える影響について考察した。

4 章では、3 章の高濃度 Cs 条件の結果をもとに、DOM が風化花崗岩土中の Cs 移動に与える影響を明らかにするためにおこなったカラム通水実験の結果について述べる。4 章ではカラム通水実験で土壌水の移動に伴う Cs 移動を再現し、DOM が短時間の Cs 移動に与える影響、特に粘土平面部に吸着する Cs の移動に与える影響について考察した。

5 章では、4 章の高濃度 Cs 条件に加え、Cs 濃度の異なる低濃度 Cs 条件の Cs 溶液を用いたカラム通水実験の結果について述べる。5 章では、高濃度 Cs 条件と低濃度 Cs 条件の結果の比較を行い、土壌中の Cs 移動に Cs 濃度が与える影響や濃度の異なる Cs の移動に対する DOM の影響について考察した。

6 章では、5 章のカラム通水実験をもとに飽和・不飽和多孔質媒体中の溶質移動シミュレータである Hydrous-1D を用いて土壌中の Cs 移動の数値実験を行った。5 章の DOM 試料を供給しない高濃度 Cs 条件の結果を対象に、土壌中を移動する Cs の土壌への平衡吸着、非平衡吸着現象について検討した。また、5 章のカラム通水実験で行った高濃度、低濃度 Cs 条件における DOM 吸着土壌中の Cs 移動の結果を対象に、DOM の吸着が土壌中の Cs の吸着定数、脱離定数に与える影響について検討した。

7 章は総合考察であり、風化花崗岩土壌に供した濃度の異なる Cs 溶液を用いた土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動における Cs の吸着現象や、低濃度の DOM 溶液を土壌に供給した場合の土壌の Cs の吸着、脱離反応への影響について 3~賞の結果をもとにまとめた。

8 章は結論とし、本研究で得られた結果と今後の課題について述べる。

2. 既往の研究

2.1 Csの土壌への吸着

2.1.1 土壌へのイオンの吸着

Csは土壌,特に粘土鉱物に強く吸着される.粘土鉱物はケイ素(Si^{4+}),アルミニウム(Al^{3+}),第1鉄(Fe^{2+}),第2鉄(Fe^{3+}),マグネシウム(Mg^{2+}),酸素(O^{2-})の各原子と水酸基(OH^-)で構成される.また,粘土鉱物の基本構造はケイ酸(Si-O)4面体が2次的につながつている4面体シート(ケイ酸シート)と, Al-O や Mg-O 等の八面体がつながっている8面体シート(アルミナシート)から構成される(佐藤,2001).これらの基本構造の組み合わせによって,粘土鉱物は層状の結晶構造を持つ結晶性粘土鉱物と非結晶性粘土鉱物に分けられる(石黒・岩田,1988;上原,2000)(Table 2-1).結晶性粘土鉱物のうち,4面体シートと8面体シートが1対1で重なった構造のものが1:1型粘土鉱物,8面体シートを4面体シートで挟んだ構造のものを2:1型粘土鉱物という.

Table2-1 粘土鉱物の種類 (石黒・岩田1988,上原2000 改)

粘土鉱物名	
結晶性粘土鉱物	1:1型 カオリナイト, ハロイサイト
	2:1型 モンモリロナイト, バーミキュライト, イライト
非結晶性粘土鉱物	アロフェン, イモゴライト, フェリハイドライト

粘土鉱物の表面は負または正の電荷を持つため,溶液中の陽イオンまたは陰イオンを吸着する.粘土鉱物の荷電は永久荷電と変異荷電の2つに分けられる.永久荷電は Si-O 四面体内の Si や Al-O 八面体内の Al がその他の原子と交換されることによって生じる(同型置換). Si-O 四面体内の Si^{4+} の半径は 0.39 \AA であり,イオン半径が 0.53 \AA の Al^{3+} と交換される.また, Al-O 八面体内の Al^{3+} は半径がそれぞれ 0.77 \AA の Fe^{2+} や 0.71 \AA の Mg^{2+} と交換される.このような同型置換は同じくらいの半径をもつイオン間で起こるので,結晶構造に大きな変化はないが,同形置換が結晶構造内で生じることで電荷の不足を生じこの電荷の不足を無くすために粘土鉱物は電荷を帯びて周囲の溶液中の陽イオンを吸着する.永久荷電は粘土鉱物の周辺の溶液のpHの影響を受けず一定である.

一方,もう一つの粘土鉱物の電荷,変異荷電は結晶構造表面や末端の水酸基(OH 基)のプロトン化や脱プロトン化によるものであり,接触する溶液のpH,イオンの種類と濃度,温度などの外圍条件に影響されて変化する.例えば,8面体シートにおいて外圍条件が賛成の場合,8面体シートの Al-OH の周囲の水分子がプロトン化して Al-OH^{2+} となり,正の電荷を持つ.一方,アルカリ条件下では脱プロトン化によって Al-O^- となるため負電荷を持つ(櫻井,2004).粘土鉱物のうち,カオリナイト,アロフェン,イモゴライト等,電荷が粒子表面

の水酸基に生ずる粘土鉱物で主要な表面電荷の発生源となっている。

土壌の負荷電量や正電荷量をそれぞれ陽イオン交換容量(CEC; Cation exchange capacity), 陰イオン交換容量(AEC; Anion exchange capacity)とよび, 土の CEC や AEC は土壌を構成する粘土鉱物や腐植の種類や含量によって異なる(佐藤, 2001) (Table2-2).

Table2-2 粘土鉱物や腐植物質, 土壌の CEC と AEC (石黒・岩田 1988)

	陽イオン 交換容量 (CEC) eq/kg	陰イオン 交換容量 (AEC) eq/kg	備 考
モンモリロナイト	0.8~1.5	0.05~0.1	CEC:永久荷電 AEC:変異荷電 変異荷電 変異荷電 数値はpH5.4の値 変異荷電
カオリナイト	0.03~0.15	0	
アロフェン	0.2~0.3	0.1~0.2	
腐植酸	2.0~3.0	0	
赤黄色土	0.1~0.3	0~0.02	
黒ボク土	0.08~0.4	0~0.08	
灰色低地土	0.15前後	—	
グライ土	0.15~0.3	—	
褐色森林土	0.16~0.45	—	

2.1.2 粘土鉱物への Cs の吸着

土壌中の Cs は土壌中の粘土鉱物, 特にイライトなどの 2 : 1 型粘土鉱物に強く吸着, 固定される (Sawhney, 1977; Comans et al., 1991; 西村, 2017). 粘土鉱物における Cs の吸着サイトは, 粘土平面部, 六員環, フレイド・エッジ・サイトの 3 つにわけられる (Fig. 2-1).

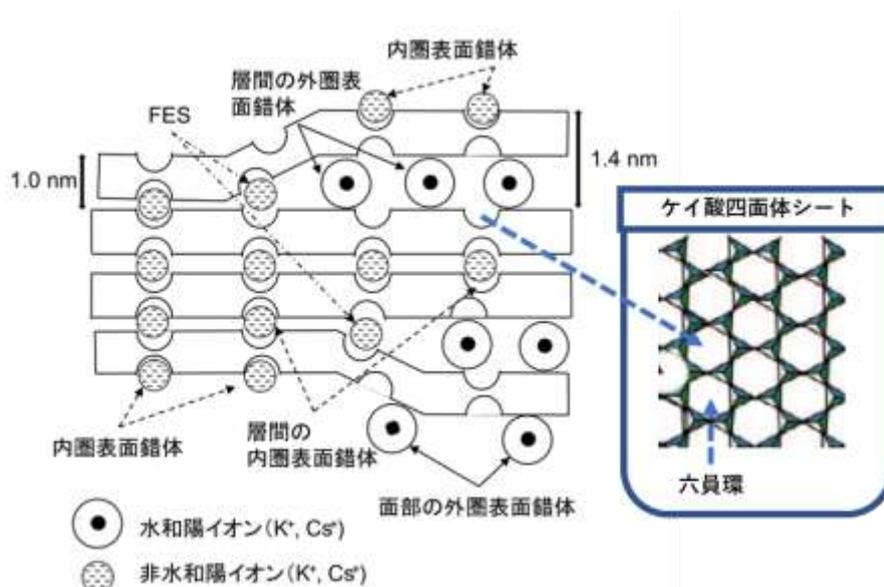


Fig.2-1 粘土鉱物における Cs の吸着サイト (西村 2017 改)

2.1.2.1 粘土平面部への Cs の吸着

1 価の陽イオンである Cs イオン (Cs^+) は前節 (2.1.1 節) でも述べた粘土鉱物の永久荷電や変異荷電由来の負電荷をもつ粘土平面部に静電的に吸着される (Sawhney, 1977; Fan et al., 2012). 粘土平面部へ Cs が静電的に吸着する場合, Cs は水分子が付加された状態, つまりは水和された状態, 外圏錯体で粘土鉱物に吸着する (Sawhney, 1977; Fan et al., 2014). このような外圏錯体はカルシウムイオン (Ca^{2+}) など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、一度吸着したとしても容易に他の陽イオンとの交換によって粘土平面部からはがれてしまう (Sawhney, 1977; 山口ら., 2012)

2.1.2.2 六員環への Cs の吸着

4 面体シートに存在するケイ酸 4 面体 6 個で構成されるリング状のくぼみを六員環 (SDC; Siloxane Ditrigonal Cavity) という。六員環の大きさは直径 0.26 nm であり, 水和核を持たないカリウム (K^+) や Cs^+ のイオン半径にほぼ等しい (Sawhney, 1977; 中原, 1998; 山口ら, 2012). イオンが水和水を引き寄せるエネルギー, 水和エネルギーはイオンの価数の事情に比例し, イオンのイオン半径に反比例する (Eberl, 1980; Lee et al., 2017; 中尾・高橋, 2020). Cs や K のように 1 価で, イオン半径の大きい K^+ や Cs^+ よりも水和エネルギーが小さく, 脱水和した状態で土壌中に存在しやすく, 脱水和した状態で内圏錯体として SDC に吸着することができる. (Lee et al., 2017) (Table 2-3). 一方, Ca^{2+} はイオン半径自体は Cs^+ や K^+ のように小さいが, 多価のために水和エネルギーが大きいイオンは周囲にある水和水が妨げとなって SDC へイオンが吸着できない.

Table 2-3 アルカリ金属とアルカリ土類金属のイオン半径と水和エネルギー
(Lee et al., 2017 改)

イオン	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cs^+
イオン半径 (nm)	0.152	0.148	0.066	0.100	0.143	0.174
水和エネルギー (kJ/mol)	322	307	1921	1577	1305	264

2.1.2.3 フレイド・エッジ・サイトへの Cs の吸着

2:1 型粘土鉱物の風化が進むと, 粘土鉱物端面付近の層間から K^+ が除去され, 粘土鉱物が膨潤し, 層間へ Cs^+ が吸着しやすくなる (Sawhney, 1977; Lee et al., 2017). 更に, 層の膨潤した領域と膨潤していない領域の境にあたる部分に Cs^+ が到達すると, 一度膨潤しかけた層間が再び閉じて Cs^+ が固定される. このような非膨潤層と膨潤層の境界にある部分をフレイド・エッジ・サイト (FES; Frayed Edge Site) と呼び, FES は粘土平面部と異なり, SDC に Cs^+ を吸着するため, Cs^+ に対する選択性が高い. 更に, 非膨潤層である層状ケイ酸塩の層間の大きさは 1~1.8 nm 程度に収縮するため, 水和核を持つ Ca^{2+} のように大きな水和イオンは鉱物の層間内部に入れず, Cs^+ との交換が進行しないため, FES は不可逆な形

で Cs⁺ を吸着しているといえる (Comans et al., 1991).

2.1.3 吸着選択性の高いサイトと低いサイトの特性

Comans et al. (1991) は K 飽和させたイライト粘土に対して Cs 吸着実験を行い、イライトの粘土平面部、SDC、FES における Cs 吸着選択性 (K_c) とイライトの CEC に対する各サイトの吸着容量の割合、粘土に吸着した Cs のサイト別の吸着割合と Cs 吸着量についてまとめた (Table 2-4)。なお、Cs の K_c 値は式 (2.1) より求められる。

粘土平面部と FES の吸着を比較すると、Cs 吸着選択性は FES が粘土平面部のおよそ 5.53 倍高く、Cs を選択的に吸着しやすかった。一方、Cs の吸着容量である CEC は FES が全体の 0.25 % 程度であるのに対し、粘土平面部は 97.25 % 以上とはるかに大きい値を示した。

$$K_c = \frac{Z_{Cs} \cdot m_k}{Z_K \cdot m_{Cs}} \quad (2.1)$$

K_c ; 選択係数 (g L^{-1})
Z_{Cs} ; 土壌固相中の Cs 濃度 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Z_K ; 土壌固相中の K 濃度 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
m_{Cs} ; 土曜上液中の Cs 濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
m_k ; 土曜上液中の K 濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Table 2-4 K 飽和粘土における Cs 吸着サイトの Cs 吸着選択性と吸着容量

	adsorption site on K-illite		
	FES	SDC	clay planar site
^a $\ln K_c$	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 (K_c 値), ^b イライト試料中の CEC における各吸着サイト委の割合,
^c イライトに吸着した Cs の吸着量, ^d Cs 吸着総量に対する各吸着サイトの吸着割合

また、Comans and Hockley (1992) はイライト粘土について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 の吸着、脱離実験のデータから各吸着サイトの反応速度を評価した。その結果、粘土平面部のように Cs⁺ が可逆的に吸脱着できるサイトでは、数時間程度で Cs の吸着反応が平衡状態になるが、FES のような不可逆的な Cs⁺ 吸着反応をするサイトでは平衡状態に達するのに数週間から数か月単位の時間が必要であると報告した。

粘土平面部のような可逆的な吸着反応をするサイトと、FES のような不可逆の吸着反応をするサイトとでは Cs の吸着容量 (CEC) や吸着選択性、反応時間が大きく異なるため、

対象とする実験に応じてCsの吸着サイトを分けてCs吸着反応を把握する必要がある。

2.1.4 反応溶液中のCs濃度がCs吸着サイトの割合に与える影響

Csと粘土鉱物との吸着において、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分配係数(K_d)が使われる(Staunton, 1994)。分配係数は次の式(2.2)から計算され、同じCs溶液を用いたCs吸着実験でも K_d 値が大きければ土壌へのCsの吸着量が多いと考えられる。

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (2.2)$$

K_d (L kg⁻¹) ; 分配係数

S (Bq kg⁻¹) ; 土壌中の放射性Cs濃度

C (mol L⁻¹) ; 土壌溶液中のCs濃度

土壌のCs吸着量と反応後の溶液中のCs濃度の関係をプロットした吸着等温線において吸着等温線が直線の場合、つまり、分配係数が一定の場合、土壌とCs溶液の吸着実験において土壌中のCs吸着は1種類であり、分配係数はCs溶液の濃度に依存しないことを示す。

しかし、2.1.1~2.1.3節で述べたようにイライト試料などの層状粘土鉱物は粘土平面部やSDC, FESといった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。Dumat and Staunton (1999)は2:1型粘土鉱物であるイライト試料やモンモリロナイト試料対し、Cs濃度13.4 nMまたは10 μMと濃度が異なるCs溶液を用いてCs吸着実験を行い、Cs濃度が低い溶液(13.4 nM)を使用した場合の方が各粘土試料における分配係数が大きくなることを示した。また、Staunton (1994)はバ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 ~ 1×10⁻³ mol L⁻¹の濃度の異なるCs溶液を用いたCs吸着実験を行い、Cs溶液の濃度が1×10⁻⁶ mol L⁻¹以上の吸着実験において分配係数が低下した。山口ら(2012)はこの結果に対し、バッチ吸着実験において実環境中のCs吸着動態を評価するには1×10⁻⁶ 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)はイライト試料に対するCs吸着実験においてgeneralized adsorption modelをもちいて、粘土平面部、SDC, FESのCs吸着選択性の異なる3つの吸着サイトを仮定した各サイトへのCs吸着を計算した(Fig. 2-2)。Fan et al. (2014)は反応溶液のCs濃度が上がってもFESにおけるCs吸着量(Fig. 2-2, 緑実線)は変わらないが、粘土平面部における吸着量(Fig. 2-2, 黒破線)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イライト試料に吸着したCsのうち粘土平面部に吸着する者の割合が高くなることを示した。

以上より、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、SDC、FES といった Cs に対する親和性や吸着容量が異なるサイトが存在するため、土壌溶液中の Cs との吸着反応に際し溶液中の Cs 濃度に依存すること、具体的には、溶液中の Cs 濃度が大きいほど粘土平面部への Cs 吸着割合が増加することが確認された。

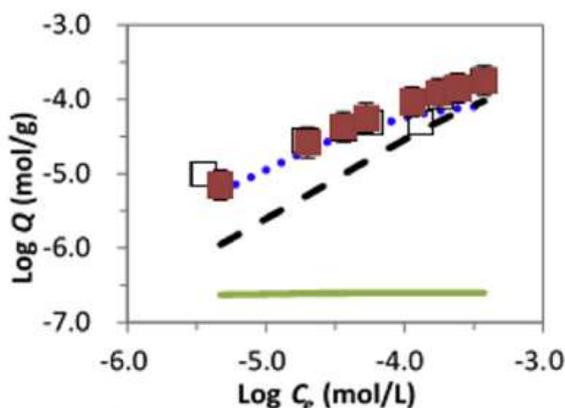


Fig. 2-2 イライトへの Cs 吸着における粘土平面部、SDC、FES への Cs 吸着の寄与 (Fan et al.,2014 改)

Q-イライト試料の Cs 吸着濃度 C_e -溶液の Cs 濃度 □-Cs 吸着実験の実測値

■-generalized adsorption model のフィッティングデータ

黒破線-粘土平面部への吸着量 青点線- SDC への吸着量

緑実線-FES への吸着量

2.2 Cs の土壌中の分布の変化

2.2.1 表層土壌の Cs の鉛直分布

Cs は土壌中の粘土鉱物に強く吸着されるため、1986 年に発生したチェルノブイリ原子力発電所事故や 2011 年の FDNPP 事故によって環境中に飛散した Cs の多くは土壌深さ 10 cm 前後の表土に残留している (Rosen et al., 1999; Takahashi et al., 2018) Rosen et al. (1999) はチェルノブイリ原子力発電所から 10,000 km 以上離れたスウェーデン国内各地から土壌試料のサンプリングと ^{137}Cs 濃度の分析を行い、事故後 8 年を経ても飛散した ^{137}Cs の約 50~92% が土壌深さ 0~5 cm の表層土壌中に存在することを示した。福島県内の土壌においては、Takahashi et al. (2018) が 2011 年から 2017 年までの 6 年間にわたり福島県内の森林や植樹地において土壌深さ 0~20 cm の土壌中における ^{137}Cs の鉛直分布について調査し、FDNPP 事故から 6 年が経過した 2017 年においても表層土壌 0~10 cm に飛散した土壌の多くが存在することを示した (Fig.2-3)。

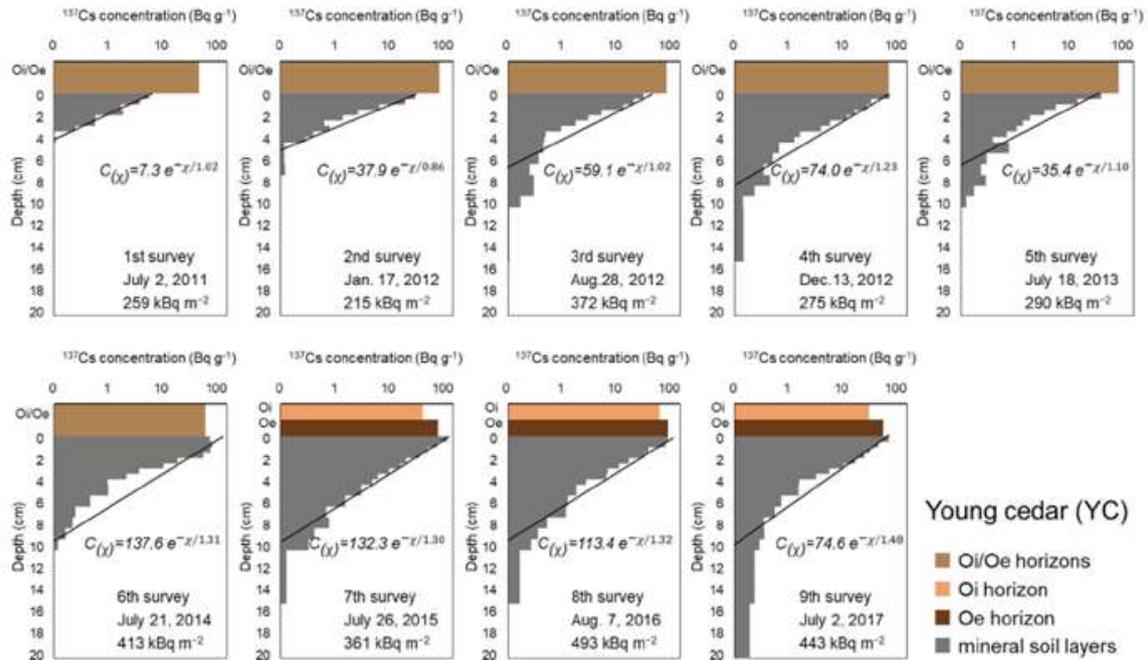


Fig. 2-3 2011~2017年の若齢スギ林の有機物層と表層土壌のCs濃度(Bq g⁻¹)とCsインベントリー(Bq m⁻²)の変化 (Takahashi et al., 2018)

2.2.2 有機物層からのCsの供給と降雨によるCsの移動

森林土壌では表層土壌の上部にあるリター等の有機物層が土壌へのCsの供給源となることが指摘されている。前述の Takahashi et al. (2018)の場合も、Csのほとんどは土壌深さ10 cmに存在するが、Csの鉛直分布は6年間の間に変化しており、土壌上部に堆積しているリター層由来のCsが土壌に移行することで土壌中のCsの分布が変化することが指摘された。Imamura et al. (2017)はFDNPP後の2011~2015年に福島県内のスギ林やヒノキ林において、土壌上部の樹木や有機物層、表層土壌のCsのインベントリーを調査し、土壌上部の樹木や有機物層から表層土壌にCsが移行していることを示した。Imamura et al. (2017)はCsの移行に理由について、降雨による樹木からの洗脱による土壌への移行や、有機物層が微生物によって分解されたことによりリター試料からCsが供給されたと指摘した。以上より、Csは土壌に強く固定されるため表層土壌に多く分布するが、土壌上部の有機物層や植生からCsが供給されるため土壌中のCsの量は増加していくといえる。

土壌上部の有機物総統から供給されるCsの土壌中の移動については降雨に伴う土壌中での移動が考えられる。Nakanishi et al. (2014)はFDNPPから67 km離れた阿武隈山地の落葉森林土壌中において、2011年5月から2013年3月の期間でライシメーターを用いた土壌水の採取を行い、土壌深さ0 cm(有機物層直下)、5 cm、10 cmの地点で土壌水の採取を行い気温が高く、降雨量の多い6~8月の期間において、土壌中の¹³⁷Csのフラックスが他の月と比べて大きくなること示した(Fig.2-5)。また、リター層直下や土壌中で回収された土

壤溶液中の溶存有機炭素濃度（DOC 濃度）や土壌の温度が溶液中の ^{137}Cs 濃度に正の相関があることを示した（Fig.2-6）。DOC 濃度は試料中の $0.45 \mu\text{m}$ 以下の微小な有機物の存在量を示す指標である。Nakanishi et al. (2014)は土壌温度が高いほど微生物の活動が活発になるため、土壌温度が大きくなる 6~8 月のような夏季において、土壌上部にあるリター層の有機物が分解され、リター由来の微小な有機物やリターに堆積していた ^{137}Cs が降雨と共に土壌に供給されたと指摘した。また、Tegen and Dörr (1996)も Nakanishi et al. (2014)と同様に原発事故後の土壌水の移動に伴う Cs の土壌中の移動について調査した。Tegen and Dörr (1996)はチェルノブイリ原発から西方に 1,200km 離れたドイツ国内ハイデルベルク州ライン渓谷流域内の調査地において、原発事故後の 1989~1991 年の期間でライシメーターをもち凍て土壌深さ 5 cm の地点の土壌水の採取を行った。Tegen and Dörr (1996)は Nakanishi et al. (2014)の報告と同様に、回収した土壌水から極低濃度であるが ^{137}Cs が検出され、土壌水の ^{137}Cs 濃度と DOC 濃度に正の相関があることを示した。

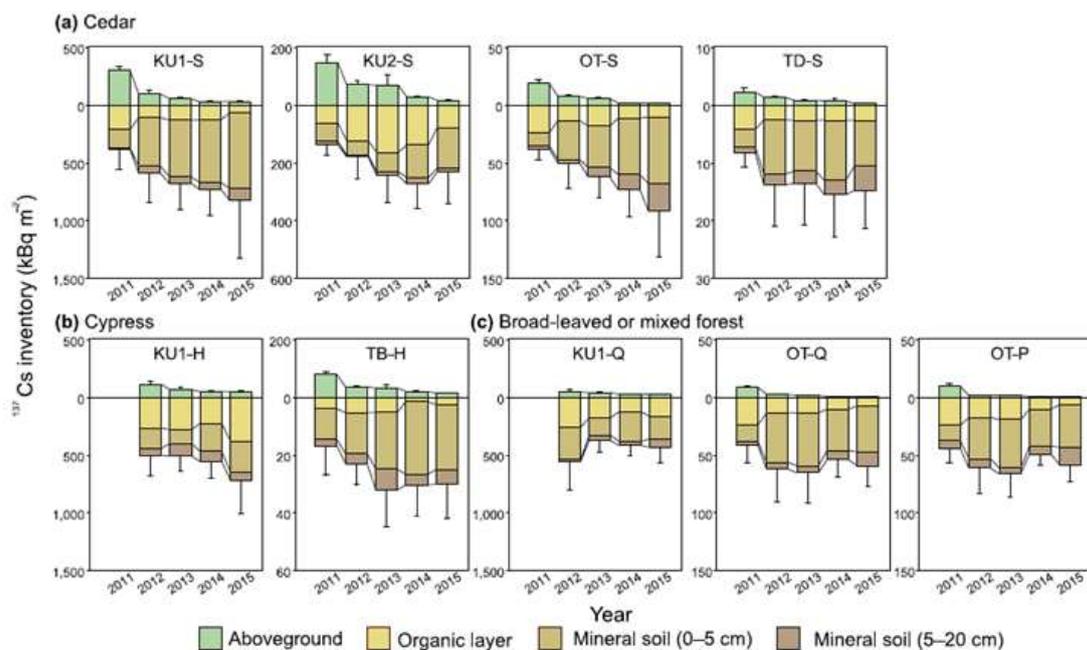


Fig. 2-4 福島県内の(a)スギ林と(b)ヒノキ林における 2011~2015 年間の土壌上部の樹木 (Aboveground) と有機物層 (Organic layer), 表層土壌 (Mineral soil 0-5cm, 5-20 cm) の Cs インベントリー (Bq m^{-2}) の変化 (Imamura et al.,2017)

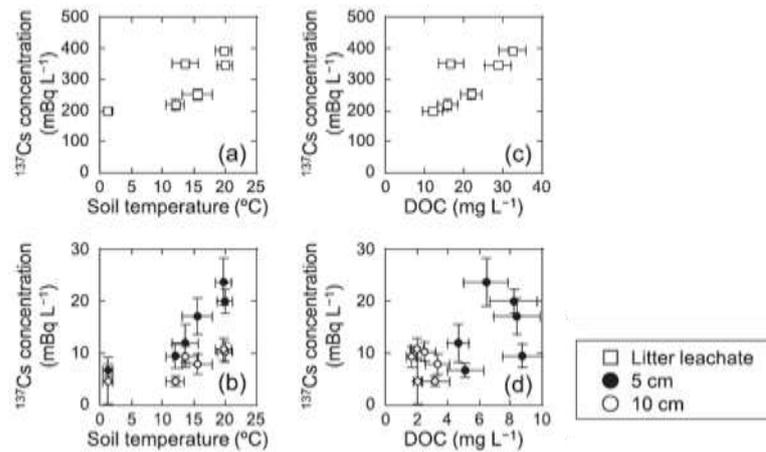


Fig. 2-6 有機物層と土壤中での回収した土壌水中の Cs 濃度と地温, DOC 濃度の関係 ((a),(b) ; Cs 濃度と地温との関係 (a),(b) ; Cs 濃度と DOC 濃度との関係 (Nakanishi eal.,2014)

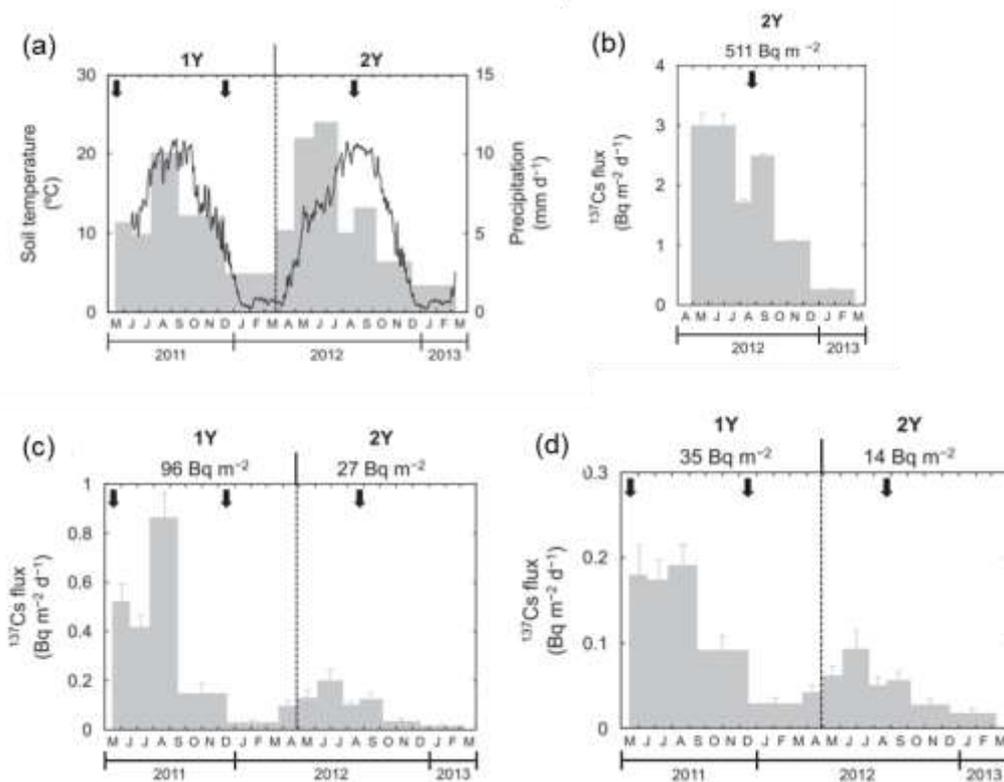


Fig. 2-5 阿武隈山地広葉樹林イオ内の調査地における 2011~2013 年の(a)地温, 降水量と, (b)有機物層と(c)土壌深さ 5cm, (d)10 cm 地点での Cs のフラックス (Nakanishi eal.,2014)

2.2.3 土壌中の Cs 移動に影響を与える要素

土壌中の Cs 分布に対し、有機物層や地上植物からの Cs の供給や降雨時の土壌水の移動に伴う Cs の移動に以外に、土壌構造や土壌の構成要素が Cs の移動に影響を与えることが報告されている。Rosen et al. (1999)は土壌中の Cs 鉛直濃度分布から Cs の移動速度を概算し、有機物量の多い土壌や泥炭土壌で Cs の移動速度が比較的高いことから、土壌有機物が Cs の移動を促進する可能性を指摘した。また、Koarashi et al.(2012)は 2011 年の FDNPP 事故から 3 か月後に福島県内の農地、草地、森林からリター試料や土壌深さ 0~20 cm の土壌試料を採取し、 ^{137}Cs の鉛直分布について調査し、表層 0~1 cm または 1~3 cm の表層土壌を対象に、表層土壌とそれより深い層 (< 20 cm) の土壌全体の ^{137}Cs の量に対する表層土壌の ^{137}Cs の量の割合を表層土壌の ^{137}Cs 保持率として示した。Koarashi et al. (2012)は表層土壌の ^{137}Cs 保持率と土壌の乾燥密度、シルトと粘土含有量が正の相関をもつこと、一方、粘土含有量に対する土壌有機炭素量 (SOC; Soil organic carbon) 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 Cs の表層土壌での固定が阻害され、Cs の移動が促進される可能性を指摘した (Fig. 2-8)。

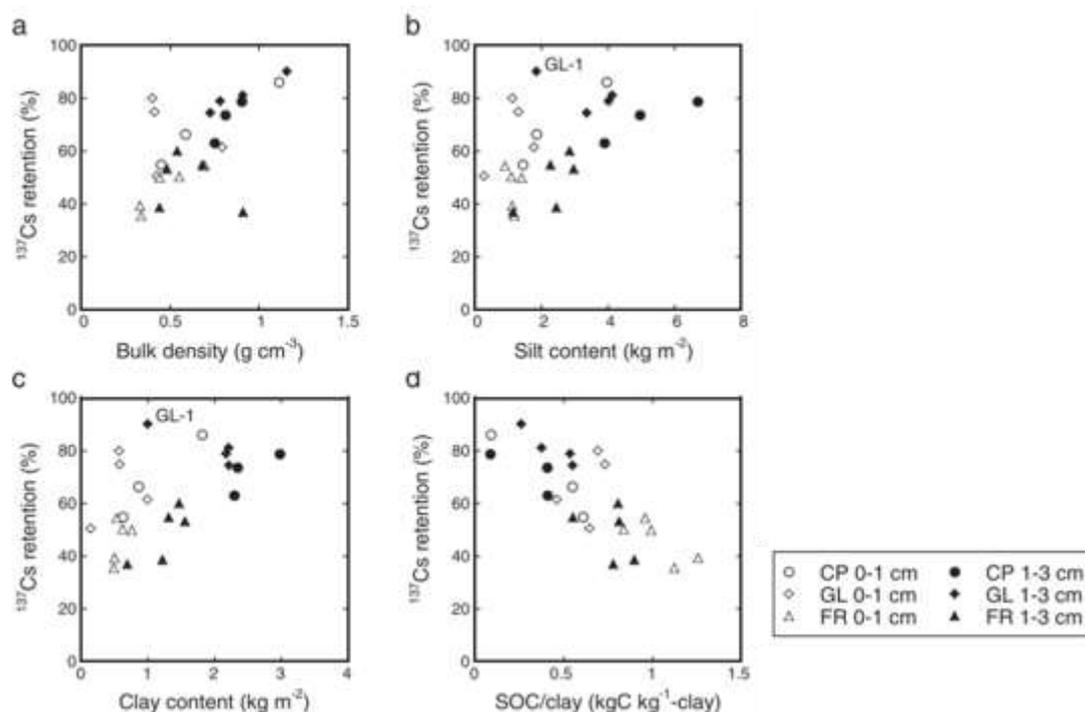


Fig. 2-7 表層土壌の ^{137}Cs 保持率と土壌の(a)乾燥密度, (b)シルト分含有量, (c)粘土含有量, (d) 粘土含有量に対する SOC 量の関係 (Koarashi et al., 2012 改)
(○CP (Crop land)-農地, ◇GL (Grass land)-草地, △FR (Forest land)-森林)

2.3 溶存有機物の影響

2.3.1 溶存有機物 (DOM ; Dissolved organic matter)

土壌有機物のうち大きさが $0.45 \mu\text{m}$ 以上の有機物を粒子状有機物 (POM; Particle organic matter), $0.45 \mu\text{m}$ 以下の有機物を溶存有機物 (DOM ; Dissolved organic matter) という (Deb and Shukla, 2011 ; Jansen et al., 2014 ; Tan, 2017). POM は分解が十分に進んでいない銅植物油隊の有機物や動物プランクと運が該当する. 一方, DOM は多数の有機化合物と腐植物質の複雑な比率で混ざり合った混合物で植物バイオマスやそれらの分解が進んだ腐植物質, 動植物遺骸などが由来する (Deb and Shukla, 2011). DOM で最も一般的な化合物は, アミノ酸, 炭水化物, 炭化水素, 脂肪酸および芳香族酸であり, 土壌溶液中の DOM の大部分は平均分子量 $1,000$ の腐植物質で構成されている (Fig. 2-8).

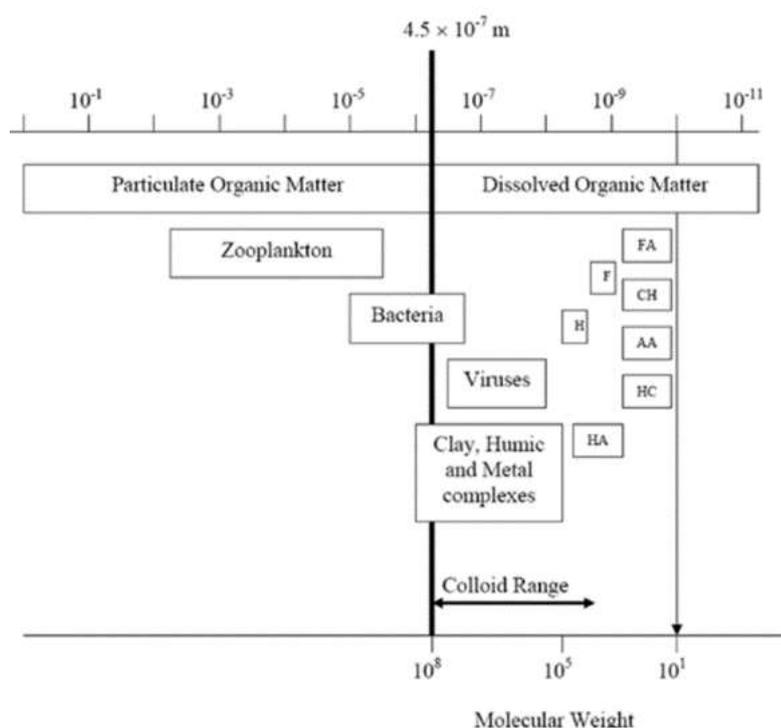


Fig. 2-8 POM と DOM の大きさと構成物質 (Deb and Shukla, 2011)

H (Humic Acid) ; フミン酸, FA (Fulvic acid) ; 脂肪酸,
CH (Carbohydrate) ; 炭水化物, AA (Amino Acid) ; アミノ酸,
HA (Hydrophilic acids) ; 親水性酸 (脂肪酸におけるカルボン酸等),
HC (Hydrocarbons) ; 炭化水素

DOM は POM と比較し, 土壌中の微生物等による分解が進みコロイド粒子レベルの小ささであることから環境中を最も移動しやすい有機物の形態である (Jansen et al., 2014). DOM は金属イオンと吸着し, 土壌中を移動することでコロイド担体輸送のように土壌中の金属イオンに影響を与える可能性が指摘されている (Flury and Qiu, 2008 ; Deb and Shukla,

2011). 一方で、土壌中の粘土鉱物の表面水酸基と DOM のカルボキシル基 (-COOH 基) が配位し交換反応をすることで強く吸着され、土壌中に留まる可能性もあり、土壌に吸着した DOM が土壌への金属イオンの吸着に影響を与え、結果的に土壌中の金属イオンの移動に影響する可能性もある (Refaey et al., 2017 ; Tan, 2017).

2.3.2 DOM の土壌への吸着

DOM の土壌への吸着は物理吸着と化学吸着の 2 つが考えられる。DOM は土壌固相では分子間で働く力であるファンデルワールス力が働くため、DOM は土壌固相に吸着する (物理吸着) (Deb and Shukla, 2011)。物理吸着以外にも、土壌中の粘土鉱物表面の水酸化鉄と DOM 表面のカルボキシル基の配位子交換反応による吸着や、DOM 表面の表面に水酸基 (-OH) やカルボキシル基 (-COOH 基) から水素イオン (H^+) が解離することで負に帯電した DOM が粘土鉱物の変異荷電で生じた正電荷に静電的に吸着するような化学吸着も考えられる (Deb and Shukla, 2011 ; Tan, 2017)。

上記のように DOM が直接土壌に吸着する以外にも、カルシウムイオン (Ca^{2+}) や銅イオン (Cu^{2+}) のような多価の陽イオンのイオン架橋を介して DOM が土壌に吸着することも考えられる (Bryan et al., 2012)。

2.3.3 DOM と金属イオンの吸着

DOM は表面の水酸基 (-OH) やカルボキシル基 (-COOH 基) から酸性官能基から水素イオン (H^+) が解離することで負電荷をもち、この負に帯電した酸性官能基と正電荷を持つ金属イオンが吸着することで DOM と金属イオンの複合体が形成される (Tan, 2017)。Bonn and Fish (1993) は生成したフミン酸 (HA) に対するリチウムイオン (Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+) といったアルカリ金属の吸着実験を行い、アルカリ金属と HA の吸着は実験時の pH に依存し、pH 1 のような低 pH 条件では HA へのアルカリ金属イオンの吸着が確認されなかったが、pH3~8 程度の条件では HA へのアルカリ金属イオンの吸着が確認されたことを示した。

2.3.4 DOM が土壌中の Cs の移動に与える影響

土壌中に存在する DOM は土壌固相と液相のどちらに存在するかで Cs の移動に異なる影響を与えると考えられる。具体的に DOM が Cs の移動に影響を与えるメカニズムとしては、1) 土壌に吸着した DOM の影響、2) Cs-DOM 複合体による移動、3) 液相の DOM の土壌固相に吸着した Cs に対する脱離効果の 3 つが考えられる。以下に各メカニズムについて示す。

2.3.4.1 土壌固相に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響

土壌固相に吸着した DOM は金属イオンの土壌への吸着を変化させ、結果的に金属イオンの移動に影響を与えると考えられる。Fan et al. (2012) は腐植物質である HA やフルボ酸

(FA ; Fulvic acid) を吸着させた土壌試料にたいして Cs 吸着実験を行い、腐植物質を吸着させていない土壌試料よりも Cs 吸着量が多くなることを示した。この結果について、Fan et al. (2012)は土壌に吸着した腐植物質のカルボキシル基の解離が起こることで Cs を静電的に吸着するサイトが増加したためと考察した。Cs が土壌に静電的に吸着する場合、粘土平面部への吸着が考えられる。つまり、土壌に吸着した DOM は粘土平面部に吸着する Cs に対しては静電的な吸着サイトを増加させて Cs の土壌への吸着を増加させ、結果的に Cs の土壌中の移動を遅延させると考えられる。

一方、Dumat and Staunton (1999)や Fan et al. (2014)は腐植物質を吸着させたイライト試料に対して Cs の吸着実験を行い、FES のような Cs 吸着選択性の高いサイト付近に腐植物質が吸着することで Cs の吸着が阻害されることを指摘した。FES や SDC といった Cs 吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着は粘土平面部での静電的な吸着とは異なる特異吸着である。つまり、土壌固相に吸着した DOM は Cs 吸着選択性の高いサイトに吸着する Cs に対しては、Cs の吸着サイトへのアクセスを阻害することで結果的に Cs の土壌中での移動を促進しているといえる。

2.3.4.2 土壌固相に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響

土壌中の鉱物由来の微小な無機物や微生物の分解によってできた微小な有機物粒子に汚染物質が吸着し土壌中を移動することをコロイド担体輸送という (Flury and Qiu, 2008)。Zhuang et al. (2003)は Cs が吸着している無機コロイドを含む溶液を用いてカラム通水実験を行い、コロイド粒子を含む溶液で Cs の移動が促進されることを示した。また、無機コロイドによる汚染物質の移動に関しては、Cs の移動を促進する場合と遅延する可能性の両方が考えられる。Flury and Qiu (2008)は有機物コロイドと金属イオン等の汚染物質の複合体が土壌中を移動する際、有機物コロイドが汚染物質の輸送単位として働くことで汚染物質の移動を促進する可能性と、有機物コロイドが汚染物質と共に土壌に吸着することで汚染物質の移動を遅延させる可能性の両方があることを指摘した。

Fang et al. (2016)はコロイド担体輸送について、コロイド粒子と粒子に吸着する汚染物質の分配係数と汚染物質の土壌へ吸着する際の分配係数に大きな差がない場合、コロイド粒子は汚染物質の輸送媒体として作用しうると指摘した。Cs は土壌に吸着する場合、イライト試料の粘土平面部への吸着時の分配係数は 900 L kg^{-1} 程度であるが、イライトの層間の FES へ吸着する場合の分配係数は 10^5 L kg^{-1} 以上である (Dumat and Staunton, 1999)。一方、Lofts et al. (2002)は土壌有機物の一種である HA を対象に、HA に対する Cs の吸着時の分配係数は $100\sim 1,000 \text{ L}$ 程度であることが示した。FES と Cs 間の分配係数と比べ、粘土平面部と Cs、HA と Cs の吸着実験時の分配係数の値は近く、Cs が粘土平面部に吸着されやすいような条件下であれば DOM のような有機物であっても Cs の輸送単位として作用する可能性があると考えられる。

2.3.4.3 土壌液相中の DOM による土壌固相の Cs 脱離効果

Weng et al. (2002)は金属イオンで汚染された土壌を充填したカラムに HA または FA を含む有機物溶液を通水する実験を行い、土壌から流出した金属イオンの中でも Cu^{2+} や Al^{3+} といった金属イオンの流出濃度の挙動は有機物溶液の流出濃度の挙動と酷似しており、有機物が土壌から金属イオンを脱離させ移動を促進する可能性を示した。土壌に吸着した Cs のうち粘土平面部へ吸着している Cs は他のイオンとも交換やれやすい外見錯体として吸着しているため DOM による脱離作用を受ける可能性があると考えられる。しかし、SDC や FES といったサイトに吸着した Cs は脱水した状態で粘土鉱物の六員環に特異吸着しているため DOM による脱離作用を受けづらいつと考えられる。特に、FES のような粘土層間に Cs が吸着している場合は、イライトのような層状粘土鉱物ではその層間が 10 \AA ($= 1 \text{ nm}$) 程度と DOM の大きさ ($< 0.45 \text{ \mu m}$) と比べてもかなり小さく、DOM が層間の Cs にアクセスすること自体が難しい。よって、液相の DOM は粘土平面部に吸着した Cs のみを脱離、移動を促進すると考えられる。

2.3.4.4 土壌に対し金属イオン、DOM を異なる順序で与えた時の金属イオンの土壌への吸着や土壌中での金属イオンの移動に DOM が与える影響

Refaey et al. (2014)は土壌中への Cu^{2+} や Zn^{2+} , Ni^{2+} といった金属イオンの吸着に DOM が与える影響について、金属イオンを含む溶液を土壌に与えるバッチ吸着実験において DOM を異なるタイミングで与えることにより、DOM が金属イオンの吸着に与える影響を評価できることを報告している。具体的には、土壌に対して DOM 試料を予め供給したのち金属イオンを含む溶液を供給することで、DOM 吸着土壌に対する金属イオンの吸着や、金属イオンと DOM を土壌に同時に供給することで DOM と金属イオンの複合体の土壌への吸着について評価した。また、Refaey et al. (2017)はカラム通水実験においても DOM 試料を金属イオンを含む溶液の供給前に通水、または同時に供給する実験を行った。Refaey et al. (2017)は DOM を金属イオンの供給前に通水したカラム実験では、DOM が土壌固相を覆い金属イオンが固定されづらくなるため、金属イオンと DOM を同時に供給したカラム実験では土壌への金属イオンの吸着量が少なくなることを示し、DOM を供給するタイミングが土壌中の金属イオンの吸着や移動に大きく影響すると指摘した。また、Weng et al. (2002)は金属イオンで汚染された土壌を充填したカラムに HA, または FA 溶液を通水することで供給溶液中の有機物試料による金属イオンの脱離効果について検討した。Refaey et al. (2014, 2017)や Weng et al. (2002)の報告から、土壌に対して金属イオンや DOM を含む溶液を異なる順序で供給することで、土壌中の DOM が金属イオンの移動に与える様々なメカニズムについて評価できると考えられる。つまり、1)DOM を事前に供給した土壌に金属イオンを供給することで、土壌に吸着した DOM が金属イオンの土壌への吸着や移動に与える影響を、2) DOM と金属イオンを土壌に同時に与えることで、DOM と金属イオンの複合体の土壌への吸着、土壌中の移動を、3) 金属イオンを土壌に供給した後に DOM

を供給することで、DOM による土壌に吸着した金属イオンの脱離効果をそれぞれ検討できると考えられる。

2.4 既往の研究の課題と本研究のアプローチ

2.1~2.3 節で既往の研究について触れた。しかし、既往の研究では、1) 土壌に供した有機物溶液の濃度が実環境中の濃度と比べて高濃度であること、2) 土壌水の移動に伴う非平衡条件下の Cs の移動に DOM が与える影響について検討できていないこと、3) DOM が Cs の移動に与えるメカニズムを個別に評価できていないこと、4) 液相中の Cs 濃度の違いによる Cs 吸着サイトの違いや Cs 吸着サイト別の DOM の影響が不明であること、といった課題があげられる。上記の課題と各課題に対する本研究でのアプローチについて以下の 2.4.1~2.4.4 節に示す。

2.4.1 低 DOC 濃度の DOM 溶液が土壌の Cs 吸着、脱離与える影響についての検討

既往の研究より、DOM が土壌中の Cs 移動に影響を与える可能性が示唆された。しかし、金属イオンで汚染された土壌に HA、FA 溶液を通水した Weng et al. (2002) の報告や、HA 吸着処理を行った粘土試料を用いて Cs 吸着実験を行った Fan et al. (2014) の報告では使用した有機物溶液の濃度がいずれも 100 mg-C L^{-1} 以上であり、Nakanishi et al. (2014) の報告でみられるような実際の土壌浸透水中の DOC 濃度 $\sim 40 \text{ mg-C L}^{-1}$ と比べてもはるかに高い。よって、実際の汚染土壌において DOM が Cs の移動に影響を与えるのかについては、実環境に近い濃度に設定した DOM 試料を用いた実験を行い DOM が Cs の土壌への吸着や土壌からの Cs の脱離に影響を与えるのかを検討する必要があると考えられる。

2.4.2 土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動に DOM が与える影響について検討

Tegen and Dörr (1996) や Nakanishi et al. (2014) の報告より、Cs は降雨時の土壌浸透水の移動に伴い土壌中を移動すると考えられる。Comans and Hockley (1992) は粘土鉱物への Cs の吸着反応において固相と液相の Cs が平衡状態に達するには粘土平面部への吸着で数時間、FES への吸着で 100 日単位の時間を要すると報告したが、土壌浸透水の移動に伴う Cs の移動を考える場合、液相中の Cs が土壌固相と接触する時間は非常に短く、Comans and Hockley (1992) の報告のような平衡吸着ではなく、固相への吸着が時間に依存する非平衡吸着を踏まえた Cs の移動を検討すべきと考えられる。土壌水の移動に伴う溶質移動を評価する方法としてはカラム通水実験によって流水条件下の溶質移動を再現する方法や数値実験から Cs の吸着、移動現象を検討する方法が考えられる (Weng et al., 2002 ; Deepagoda et al., 2011 ; Refaey et al., 2017)。本研究では土壌試料を充填したカラムに Cs や DOM 試料を含む溶液を通水するカラム通水実験を行い、カラム土壌からの Cs 流出や Cs 流出に対する DOM の影響を評価した。また、飽和・不飽和多孔質媒体中の溶質移動シミュレータ f

である Hydrous-1D を用いて土壌浸透水の移動に伴う Cs の吸着現象について、固相-液相間の Cs 濃度が瞬時に平衡状態に達する平衡吸着なのか、または液相から固相への Cs 吸着が時間に依存する非平衡吸着反応なのかについて検討した。

2.4.3 DOM が Cs の移動に影響を与えるメカニズムに関する検討

Rosen et al. (1999)や Takahashi et al. (2015)の報告より、土壌有機物や DOM が土壌中の Cs 移動を促進している可能性が指摘された。しかし、実際にこれらの現地観測を基にした報告では 2.3.4.1~2.3.4.3 で示したメカニズムで Cs の移動に影響を与えているのかまでは分かっていない。しかし、Refaey et al. (2017)の報告より、カラム通水実験において Cs 試料と DOM 試料を土壌に異なる順序で供給することで DOM が土壌中の Cs に与える様々な影響を再現できると考えられる。具体的には、1)DOM 試料を事前に供給した土壌に Cs 試料を供給することで、土壌に吸着した DOM が金属イオンの土壌への吸着や移動に与える影響を、2) Cs と DOM の複合体（以下、Cs-DOM 複合体）を含む溶液を通水することで、土壌中の Cs-DOM 複合体の移動を、3) Cs 試料を土壌に供給した後に DOM を供給することで、DOM による土壌に吸着した Cs の脱離効果をそれぞれ検討することができると考えられる。

また、Tegen and Dörr (1996)や Nakanishi et al. (2014)は土壌水中の DOC 濃度と Cs 濃度の挙動が類似することから、DOM が Cs の移動担体として機能する可能性について指摘したが、実際の試料中における水溶性 Cs と Cs-DOM 複合体を分画、定量したわけではなく、DOM が Cs の移動担体として機能するかについては明らかにされていない。溶液中の水溶性 Cs と Cs-DOM 複合体を分画する手法として限外ろ過法による分画が考えられる (Lofts et al., 2002)。本研究ではカラム通水実験の供給溶液や流出液の一部に対して限外ろ過を行うことで土壌中の Cs 移動において DOM が Cs の輸送担体として Cs の移動を促進するのか、または遅延させるのかについて検討した。

2.4.4 異なる濃度の Cs 溶液を用いた土壌中の Cs 移動や DOM の影響に関する検討

Cs の土壌への吸着反応に対し、Cs 溶液の濃度の違いが土壌固相に吸着した Cs の吸着サイトの割合に影響することが報告されている (Dumat and Staunton, 1999 ; 山口ら, 2012 ; Fan et al., 2014)。Fan et al. (2014)は Cs 濃度の異なる溶液を用いてイライト粘土試料への Cs 吸着実験を行い、溶液中の Cs 濃度が大きいほど粘土試料に吸着した Cs の粘土平面部への吸着割合が大きくなることを示した。また、山口ら (2012) は Cs の FES への吸着を踏まえた土壌中の Cs 吸着動態を評価するには $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 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。実環境中の Cs 動態を検討する際、山口ら (2012) の報告のように $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 以下の濃度の Cs 溶液を用いた実験が必要である。しかし、DOM が Cs の移動に与える影響を検討する際、DOM は Cs の吸着するサイトによって Cs の移動に異なる影響を与えることが考えられるため、高濃度の Cs 溶液を用いた粘土平面部への Cs 吸

着を踏まえた実験も低濃度の Cs 溶液を用いた実験と同様に重要である。溶液中の Cs 濃度が高い、つまり、Cs が粘土平面部のような Cs 吸着選択性の低いサイトに静電的吸着する場合、土壌固相に吸着した DOM は土壌への Cs 吸着を増加させることで Cs の移動を遅延させたり、液相の DOM が粘土平面部に吸着した Cs を脱離させ Cs 移動を促進させたりすることが考えられる。一方、溶液中の Cs 濃度が低い、つまり、Cs が SDC や FES のような吸着選択性の高いサイトに吸着する場合、土壌固相に吸着した DOM により Cs の吸着を阻害され、結果的に Cs の移動が促進される可能性や、同じ土壌固相に吸着した Cs でも SDC や FES に吸着した Cs に対しては液相の DOM による Cs の脱離効果が粘土平面部に吸着した Cs ほど大きくならない可能性が考えられる。このように溶液中の Cs 濃度の違いが Cs の吸着するサイトに影響を与え、結果的に DOM が Cs の移動を促進、遅延させるメカニズムにも異なる影響を与えると考えられる。よって、本研究では 2.4.3 項で示した DOM の供給順以外に、供給溶液中の Cs 濃度が大きく異なる溶液を用いてバッチ吸着実験やカラム通水実験を行い、土壌中の Cs 吸着異なる吸着サイトへの Cs 吸着を再現を試み、各 Cs 濃度条件の下で DOM が Cs の移動に与える影響について検討した。具体的には、まず、Cs 濃度が $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ よりはるかに高い Cs 溶液を土壌に供給することで Cs 吸着選択性の低い粘土平面部への Cs 吸着と、粘土平面部に吸着する Cs の移動に DOM が与える影響を評価試みた。また、Cs 濃度が $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 以下の低濃度の Cs 溶液を使用することで SDC や FES の Cs 吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着を含む土壌への Cs 吸着を再現し、Cs 吸着選択性の高いサイトに吸着する Cs の移動に DOM が与える影響を評価を試みた。

3. 低濃度の DOM が Cs の土壌, 溶存有機物試料への吸着, 脱離に与える影響

本章の内容は, 学術雑誌論文として掲載される可能性があるため公表できない. 5 年以内
に出版予定である.

4. 土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動に DOM が与える影響

4.1 目的, 概要

3章ではバッチ実験によって土壌への Cs の吸着, 脱離に DOM が与える影響について検討した. しかし, 実際の土壌中の Cs の移動は, 降雨時の土壌浸透水の移動に伴う短い時間での土壌中の溶質移動は, 土壌固相に対して液相中の溶質が非平衡な吸脱着反応を生じさせつつ移動する現象であると考えられる (Nakanishi et al., 2014). 土壌中の Cs の移動に DOM のような土壌有機物が与える影響として, FES や SDC のような吸着選択性の高いサイト付近に土壌有機物が吸着することで Cs の吸着を阻害, 結果的に Cs の移動を促進する可能性が報告されている (Dumat and Staunton, 1999 ; Fan et al., 2014 ; Takahashi et al., 2015). しかし, 土壌溶液の移動に伴う短い時間での土壌と溶液中の溶質の反応においては, Cs 吸着選択性は比較的低いが, 土壌浸透水中の溶質との接触面積が大きく, また, 吸着反応が数時間程度で平衡に達する粘土平面部へ DOM が与える影響が無視できないと考えられる (Comans et al., 1991 ; Comans and Hockley, 1992).

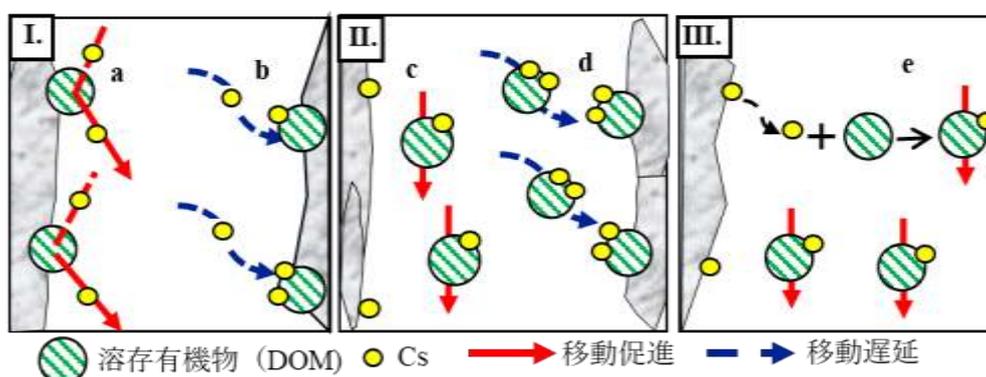


Fig.4-1 DOM が Cs の移動に影響を与えるメカニズム

- I. 土壌に吸着した DOM が Cs の吸着を(a)阻害, (b)促進
- II. Cs-DOM 複合体が Cs の移動を(c)促進, (d)遅延
- III. 土壌溶液中の DOM が土壌に吸着した Cs を脱離(e)

土壌中の Cs 移動に DOM が影響を与えるメカニズムとしては, 土壌中の DOM の 3 つの状態に応じて下記の 5 つが考えられる. 1 つ目は土壌に吸着した DOM の影響である (Fig.4-1- I.). 土壌に吸着した DOM は Cs の吸着を阻害して Cs の移動を促進させる可能性と (Fig.4-1-a), Cs の吸着を促進して Cs の移動が遅延させる可能性がある (Fig.4-1-b) (Fan et al., 2012 ; Fan et al., 2014) 2 つ目は, Cs を吸着した DOM (Cs-DOM 複合体) の移動である (Fig.4-1- II). DOM は Cs を吸着することで Cs の移動媒体として Cs の移動を促進させる可能性と (Fig.4-1-c), Cs と共に土壌に吸着することで Cs の移動を阻害する可能性がある (Fig.4-1-d) (Flury and Qiu, 2008). 3 つ目は, 土壌溶液中を移動する DOM が土

壤固相に吸着した Cs を脱離させる可能性である (Fig.4-1-e) (Weng et al., 2002). 土壌中の非平衡状態の Cs 移動において, DOM が実際にこれらのメカニズムのうちどのようにし
_要旨 Cs を対象に, Cs 溶液を用いたカラム通水実験を行い, カラム土壌に DOM を異なる
タイミングで供給することにより, DOM が Cs の移動に与える各メカニズムについて, Cs
の移動を促進, または遅延させるのかについて検討した (Refaey et al., 2017). 具体的には,
I) DOM を事前に土壌に供給して, DOM を吸着させた土壌中の Cs の移動 (Fig.4-1- I)
を, II) Cs と DOM を同時に通水し, 溶液中の Cs-DOM 複合体の移動を (Fig.4-1- II),
III) Cs 通水後に DOM を供給して, Cs 吸着土壌に対する DOM の Cs 脱離効果を (Fig.4-
1-III) それぞれ検討した.

4.2 試料

4.2.1 土壌試料

土壌試料は福島県相馬郡飯舘村村内 F 地区の放棄林地で深さ 30~60 cm から採取した風化花崗岩土壌を使用した. 採取土壌を風乾後, 2 mm 篩通過分を供試土壌として使用した.

4.2.2 DOM 溶液

DOM 試料 (3.2.2 節参照) を希釈し, DOC 濃度 20 mg-C L^{-1} に調整し, DOM 溶液として使用した. 溶液の pH, イオン強度は NaOH 溶液, NaBr 溶液を用いて, pH 6, イオン強度 1 mM に調整した.

4.2.3 Cs 溶液

Cs 溶液は $^{133}\text{CsCl}$ 試薬 (関東化学) を用いて Cs 濃度 $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ に調整した溶液を使用した. 本実験で使用する Cs 溶液は, 3 章で粘土平面部への Cs の平衡吸着反応を評価できたと考えられる高濃度 Cs 条件の Cs 濃度を結果参考に, $^{133}\text{CsCl}$ 試薬を用いて Cs 濃度 $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ に調整した.

また, $^{133}\text{CsCl}$ 試薬と DOM 試料を用いて, Cs 濃度 $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, DOC 濃度 20 mg-C L^{-1} になるように調整した後, 72 時間振とうさせた溶液を Cs-DOM 混合液として使用した.

なお, Cs 溶液, Cs-DOM 混合液ともに NaOH 溶液, NaBr 溶液を用いて, pH 6, イオン強度 1 mM に調整した.

4.3 実験方法

4.3.1 DOMの吸着に伴う土壌試料のゼータ電位の変化

本研究で使用したDOM溶液のDOC濃度はWeng et al. (2002)やFan et al. (2014)等の既往の文献の有機物溶液の濃度(1000 mg-C L⁻¹)と比べても非常に小さい。そのため、DOM吸着前後の土壌表面の電荷の変化を調べるのが難しい。そのため、本研究ではDOMの吸着に伴う土壌の表面電位(ゼータ電位)を流動電位測定法を用いて評価した(Delgado et al., 2007; Shiratori et al., 2008; Pham et al., 2013)。ゼータ電位の測定はZetaCAD (CAD Instrument, France)を用いて行った(Fig.4-2)。カラムに土壌試料を充填し、窒素ガスで圧力をかけてイオン強度、pHを調節した溶液を通水、この時発生する電位差で流動電位を測定する。そして、下記のHelmholtz-Smoluchowskiの式(式(4.1))からゼータ電位を計算する。

$$\xi = \frac{\Psi_{str}}{P} \cdot \frac{\eta K_L}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (4.1)$$

ξ (mV)	; ゼータ電位
Ψ_{str} (mV)	; 流動電位
P (mbar)	; 溶液通水時にかかる圧力
η (mPa · s)	; 測定時の温度(25°C)の溶液の粘性
K_L (mS cm ⁻¹)	; 測定時の温度の溶液の電気伝導度
ε (-)	; 溶液の比誘電率
ε_0 (F m ⁻¹)	; 真空の誘電率 (=8.854 × 10 ⁻¹² F m ⁻¹)

実際にZetaCADを用いたゼータ電位の測定について記す。なお、ゼータ電位のパラメータのうち溶液の粘性 η や電気伝導度 K_L が温度の影響を受けるため、本実験は室内の温度が25°Cで一定の恒温実験室にて行った。内径1.5 cm、長さ5 cmの石英円筒カラムに4.3.2項のカラム通水実験と同様に乾燥密度1.30 g cm⁻³となるように土壌試料を充填し、ZetaCADにカラムを設置した。設置後、pH6、イオン強度1 mMに調整したNaCl溶液を溶液フラックス0.15 cm min⁻¹の速さで、流出液のpHがpH6.0となるまでNaCl溶液を200ポアボリューム(PV; Pore Volume)通水した。尚、1 PV当たりの液量はカラムの容積から土壌固相の体積を差し引いた大きさであり、本実験においては1 PVあたり1.22 cm³だった。NaCl溶液供給後、様々な大きさの圧力Pをかけて溶液を通水し、各圧力の流動電位 Ψ_{str} を測定、土壌試料のゼータ電位を算出した。

また、土壌へのDOM吸着がゼータ電位を変化させるのかを把握するため、下記のDOM吸着処理を行った土壌に対してもゼータ電位の測定を行った。NaCl溶液通水後、NaCl供給時と同様の溶液フラックスでDOC濃度が20 mg-C L⁻¹、または50 mg-C L⁻¹のDOM溶液を350 PV通水し、カラム内の土壌にDOM吸着処理を行った。DOM吸着処理後NaCl

溶液を再度 200 PV 通水して余剰な DOM の除去とカラム内の溶液を pH6, イオン強度が 1 mM 程度になるように調整し, 再度ゼータ電位の測定を行った.

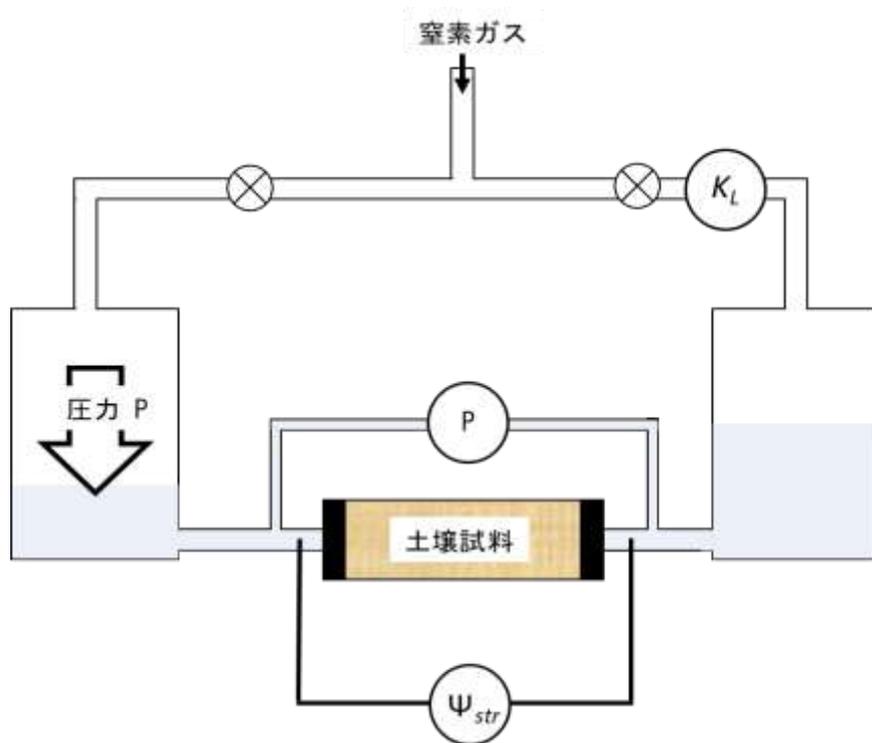


Fig.4-2 流動電位法による土壤試料のゼータ電位測定概念図

4.3.2 カラム通水実験

カラム実験の概要図を Fig.4-3 に示す. 内径 3 cm, 高さ 5 cm のアクリル製円筒カラムに土壤試料を乾燥密度 1.30 g cm^{-3} , 土壤高さ 3 cm となるように充填した. 充填後, カラム下端から pH6, イオン強度 1 mM に調整した NaCl 溶液を供給し, 湛水深 2 cm の状態で一晩静置した. 静置後, 湛水深を維持したまま, 各溶液をカラム上から下の方向に流れるように一定のフラックス 0.15 cm min^{-1} で溶液を通水しカラム通水実験を行った.

カラム通水実験は Cs 供給前段階, Cs 供給段階, Cs 脱離段階の 3 段階に分けて溶液を供給した (Table 4-1). また, 各段階で DOM 溶液や Cs-DOM 混合液を適宜供給し, ①DOM 供給なし, ②DOM を事前供給, ③Cs-DOM 混合液を供給, ④Cs 供給後に DOM を供給の 4 つの異なる実験条件のカラム通水実験を行った (Table 4-3).

Cs 供給前段階では NaCl 溶液を 30 PV 通水した. 本実験では 1 PV 当たりの液量は 10.79 cm^3 である. また, DOM を事前に供給したカラム実験②では, NaCl 溶液通水後に DOM 溶液を 350 PV 通水し, 土壤への DOM 吸着処理を行った. その後, NaCl 溶液を再度 30 PV 通水し, 土壤中の余剰な DOM をカラム土壤の外に排出させた.

Cs 供給段階では, Cs 溶液を 350 PV 通水した. また, Cs-DOM 混合液を供給したカラ

ム実験③では、Cs 溶液に代わり Cs-DOM 混合液を通水し、Cs-DOM 複合体による Cs 担体輸送について検討した。

Cs 脱離段階では、NaCl 溶液を 350 PV 分通水した。また、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④では、NaCl 溶液ではなく DOM 溶液を通水し、DOM による土壌固相に吸着した Cs の脱離やそれに伴う Cs の移動促進について検討した。

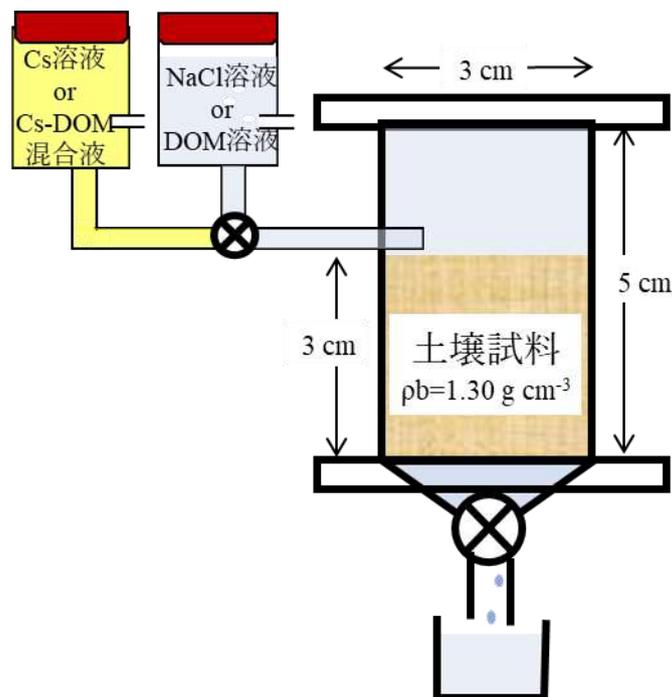


Fig.4-3 カラム通水実験概念図

Table4-1 カラム通水実験の通水手順

カラム実験の条件	溶液の供給段階		
	I. Cs供給前段階	II. Cs供給段階	III. Cs脱離段階
① DOM供給なし	NaCl (30 PV)	Cs (350 PV)	NaCl (350 PV)
② DOMを事前供給	NaCl (30 PV)	Cs-DOM (350 PV)	NaCl (350 PV)
③ Cs-DOM混合液を供給	NaCl (30 PV)	Cs (350 PV)	DOM (350 PV)
④ Cs供給後にDOMを供給	NaCl (30 PV) →DOM (350 PV) →NaCl (30 PV)	Cs (350 PV)	NaCl (350 PV)

() 内は溶液の通水 PV を示す。

4.3.3 カラムから流出した Cs, DOM の測定

カラム下端から流出した溶液を 10 PV 毎に回収し、各溶液の DOC 濃度、Cs 濃度を測定した。DOC 濃度は全有機体炭素計 (TOC-CPH/CPN, 島津製作所) で測定した。Cs 濃度は溶液中の Cs 濃度に応じ、誘導結合プラズマ質量分析計 (NexION 350S, Perkin Elmer) または原子吸光分光光度計 (AA-6200, 島津製作所) を用いて測定した。

DOM 溶液、または Cs-DOM 混合液を通水したカラム実験の流出液の一部に対し限外ろ過を行い、溶液中の Cs-DOM 複合体の定量を行った。限外ろ過の方法は、3.3.3 節と同様である。限外ろ過の対象は、Cs 供給段階を 0~350 PV、Cs 脱離段階を 350~700 PV とし、DOM を事前に供給したカラム実験②と Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③の 180, 350, 360, 530, 700 PV で回収した流出液と、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④の 360, 530, 700 PV で回収した流出液で回収した流出液である。また、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③ではカラム土壤に供給した Cs-DOM 混合液内の Cs-DOM 複合体の定量を行い、流出液の Cs-DOM 複合体の両と比較することで、Cs-DOM 複合体が水溶性 Cs と比べ土壤中を移動しやすいのかについて検討した。

4.3.4 逐次抽出による土壤に吸着した Cs の吸着画分の定量

カラム通水実験終了後、カラム土壤を高さ 1 cm 毎に切り分け、風乾後、試料の一部を使用して含水比を測定した後、逐次抽出を行った。逐次抽出は Fan et al. (2014) の手順を参考に行った (Table 4-2)。土壤試料乾土重 1 g あたり抽出溶液を 40 mL 混合し、所定の時間振とう後、各吸着画分を溶液中に抽出した後、遠心分離 (1.00×10^4 rpm, 30 分) を行い、上澄を回収した。回収した上澄を誘導結合プラズマ質量分析計または原子吸光分光光度計を用いて測定、土壤に吸着した吸着画分別の Cs 吸着量を算出した。また、Cs 供給量から土壤からの Cs 流出量、各画分の Cs 吸着量を差し引き、土壤残渣に残った Cs 吸着量 (固定態; F₅) を求めた。

Table4-2 土壤に吸着した Cs の吸着画分別の抽出手順 (Fan et al., 2014)

Cs吸着画分	抽出溶媒	抽出処理
F ₁ 交換態	(1) 1 mol/L NaCl	室温一定 (25°C) 室内で24時間の振とう
	(2) 1mol/L NH ₄ Cl	室温一定 (25°C) 室内で24時間の振とう
F ₂ 炭酸塩結合態	0.11mol/L CH ₃ COOH	室温一定 (25°C) 室内で24時間の振とう
F ₃ 易還元性	0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl	室温一定 (25°C) 室内で24時間の振とう
	(0.05 mol/L HNO ₃)	
F ₄ 有機物結合態	(1) 8.8 mol/L H ₂ O ₂	85°Cの恒温水槽内で8時間攪拌
	(2) 1.0 mol/L CH ₃ COONH ₄	室温一定 (25°C) 室内で24時間の振とう
F ₅ 残渣 (固定態)		

4.4 結果

4.4.1 DOM の吸着に伴う土壌試料のゼータ電位の変化

Fig.4-4 に単位質量当たりの土壌への DOM の吸着量とゼータ電位の関係について示す。pH6, イオン強度 1 mM の NaCl を通水した時の土壌のゼータ電位は-8.63 mV だった。一方, DOC 濃度 20 mg-C L⁻¹, の DOM 溶液を通水した時の単位質量当たりの土壌の DOM 吸着量はそれぞれ, 1.12 mg-C g⁻¹, 1.50 mg-C g⁻¹であり, ゼータ電位は-9.98 mg-C L⁻¹, -10.0 mg-C L⁻¹だった。土壌単位質量当たりの DOM 吸着量と土壌のゼータ電位は負相関を示し, DOM の吸着量の増加に伴い, 土壌表面の負電荷が増加することが確認された。また, 土壌単位質量当たりの DOM 吸着量 q_{DOM} と ゼータ電位の関係は, 式 (4.2) の線形近似式で表された。

$$\xi = -0.930 \cdot q_{DOM} - 8.63 \quad (4.2)$$

ξ (mV) ; ゼータ電位
 q_{DOM} (mg-C g⁻¹) ; 土壌単位質量当たりの DOM 吸着量

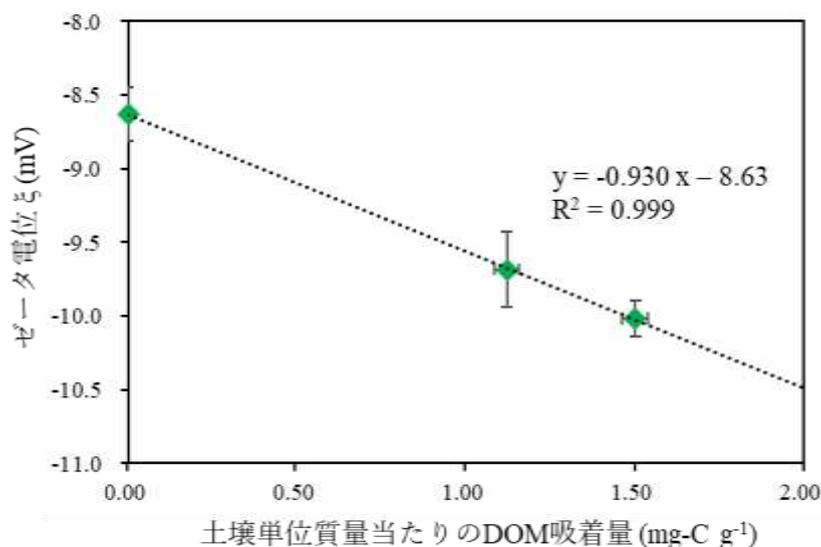


Fig.4-4 DOM の吸着に伴う土壌のゼータ電位の変化
縦のエラーバーは3反復行った実験のゼータ電位の標準誤差,
横のエラーバーは土壌単位質量当たりの DOM 吸着量の標準誤差を示す。

4.4.2 土壌に供給した DOM の流出と吸着

Fig.4-5 にカラム通水実験における流出液中の DOC 濃度を示す。ここでは、カラム実験における通水 PV が実験条件によって異なることに留意する必要がある。事前に DOM を供給したカラム実験②は Cs 供給前段階から Cs 脱離段階まで供給溶液を計 1110 PV 通水し、その他の実験では Cs 供給前段階から Cs 脱離段階までで供給溶液を計 730 PV 通水する。Fig.4-5 では事前に DOM を供給したカラム実験②の 0~1110 PV を横軸にとり、各カラム実験の Cs 脱離、供給段階の開始が同じになるように流出液の DOC 濃度をプロットした。そのため、カラム実験②以外の 3 条件はカラム Cs 供給前段階の NaCl 溶液 30 PV の通水を開始した横軸 380 PV から流出液の DOC 濃度のプロットが始まっている。

DOM を供給しないカラム実験①では流出液の DOC 濃度は 1.40 mg-C L^{-1} 以下だった。一方、DOM 溶液や Cs-DOM 混合液を供給した場合、流出液の DOC 濃度は DOM 供給後からすぐに増加し、流出液の DOC 濃度は最大で 18.0 mg-C L^{-1} になった。DOM を事前に供給したカラム実験②や Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③では、DOM 供給後に NaCl 溶液や Cs 溶液に切り替えると流出液の DOC 濃度がすぐに低下し、DOM を供給していないカラム実験①の流出液の DOC 濃度と同程度になった。このことから、DOM 溶液を供給したことでカラム土壌に吸着した DOM はその後の溶液の通水でほとんど土壌から脱離していないと考えられる。

Table 4-3 にカラム Cs 供給前段階、Cs 供給段階、Cs 脱離段階のカラムからの DOM 流出量とカラム土壌に吸着した DOM 量を示す。DOM 試料を供給したカラム実験②~④において、DOM 溶液または Cs-DOM 混合液を供給し、各カラム実験につき総量 75.6 mg-C の DOM を与えた。DOM 吸着量はカラム実験に与えた DOM の総量から DOM 溶液または Cs-DOM 混合液供給時の DOM の流出量を差し引いて計算した。DOM を事前に供給したカラム実験②ではカラム土壌単位質量当たりの DOM 吸着量は 1.29 mg-C g^{-1} であり、Cs と DOM を同時に供給したカラム実験③では $0.893 \text{ mg-C g}^{-1}$ 、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④では $0.991 \text{ mg-C g}^{-1}$ だった。

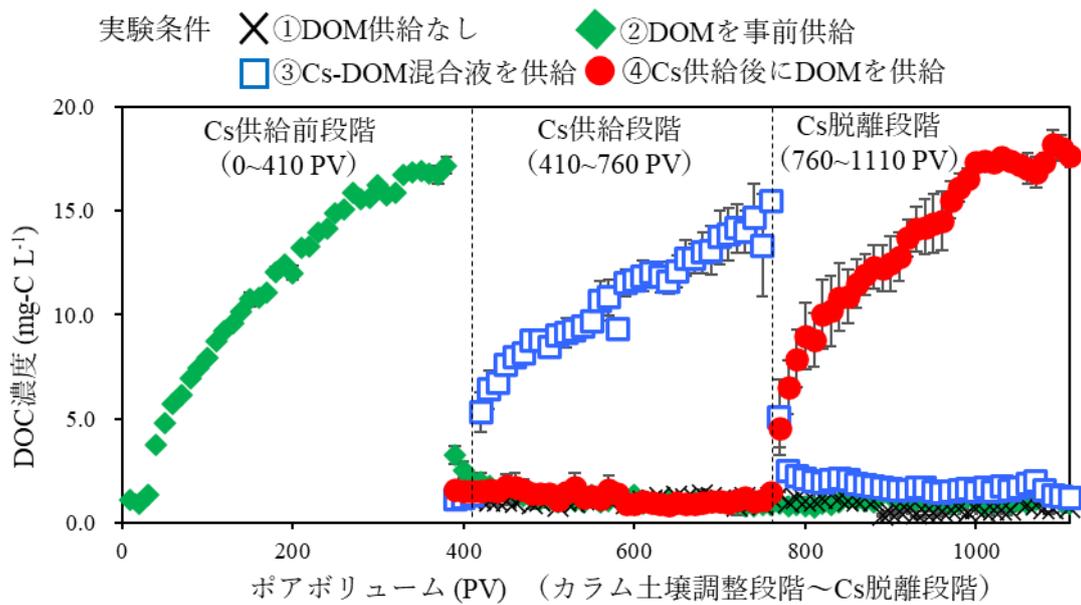


Fig.4-5 流出液の DOC 濃度の変化

Table 4-3 DOM の流出と土壌への吸着

実験条件	DOM流出量 (mg-C)				DOM吸着量	
	溶液の供給段階				土壌全体の吸着量 (mg-C)	単位質量当たりの吸着量 (mg-C g ⁻¹)
	I. Cs供給前	II. Cs供給	III. Cs脱離	総流出量		
① DOM供給なし	0.332 (±0.021)	4.27 (±0.421)	3.01 (±0.332)	7.61 (±0.712)		
② DOMを事前供給	0.319 (±0.014)	40.0 (±1.92)	7.63 (±0.704)	48.0 (±1.24)	35.6 (±1.92)	1.29 (±0.071)
③ Cs-DOM混合液を供給	0.418 (±0.093)	4.65 (±0.924)	51.0 (±2.95)	56.1 (±3.23)	24.6 (±2.95)	0.893 (±0.110)
④ Cs供給後にDOMを供給	48.3 (±0.880)	4.25 (±0.532)	3.59 (±1.20)	54.4 (±0.855)	27.3 (±0.881)	0.991 (±0.034)

括弧内は 3 反復行った実験の標準誤差を示す。

DOM 溶液または Cs-DOM 混合液の供給により、カラム実験②～④では各カラム実験に 75.6 mg-C の DOM を供給した。

カラム土壌の乾土重さは 27.57 g.

4.4.3 カラム土壌からの流出液の Cs 濃度の変化

Fig.4-6 に Cs 供給段階 (0~350 PV), Cs 脱離段階 (350~700 PV) におけるカラム下端から回収した流出液の相対 Cs 濃度の変化について示す. Cs 供給段階において, 流出液の相対濃度は流出液の Cs 濃度を Cs 供給段階にカラムに供給した溶液の Cs 濃度 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) で除した値である.

DOM を事前に供給したカラム実験②は流出液の相対濃度の増加が 190 PV から始まったが, DOM を供給しなかったカラム実験①の流出液の相対濃度は 80 PV から増加が始まった. また, 相対 Cs 濃度の最大値は DOM を事前に供給したカラム実験②で 0.54, DOM を供給しなかったカラム実験①で 0.59 だった. DOM を事前に供給することで, Cs の流出が阻害されたことが確認された.

Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③は流出液の相対 Cs 濃度の上昇の始まりは DOM を供給しなかったカラム実験①と変わらなかったが, Cs 供給段階の通水が進むにつれ, 各 PV で回収した流出液の相対濃度は DOM を供給しないカラム実験①のものより低くなり, 流出液の相対 Cs 濃度の最大値は 0.48 となり, DOM を事前に供給した場合と同様に Cs の流出が阻害されたことが確認された.

Cs 脱離段階では Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④の流出液の相対 Cs 濃度が 360~560 PV の期間で DOM を供給していないカラム実験①の流出液の相対濃度よりも大きくなった. また, 570~700 PV の期間では 2 条件の流出液の相対 Cs 濃度はほぼ同じだった. Cs 溶液供給から DOM の供給に切り替えた直後であれば, Cs の流出が促進されることが確認された.

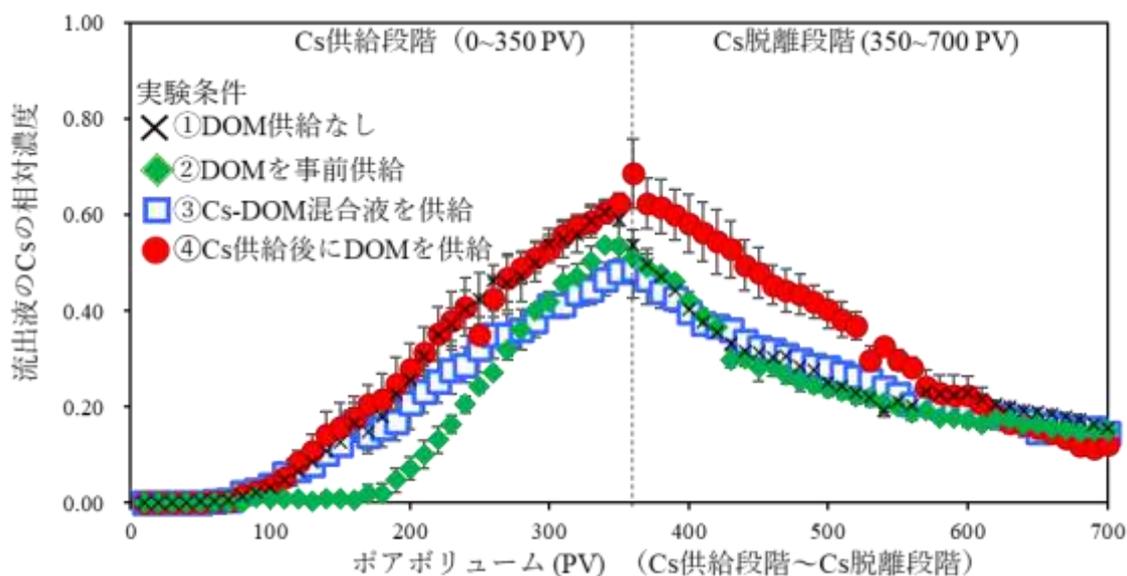


Fig.4-6 流出液の Cs 濃度の変化

Cs 供給段階は 0~350 PV の期間, Cs 脱離段階は 350~700 PV の期間.

縦軸のエラーバーは実験 3 反復の標準誤差を示す.

4.4.4 Cs-DOM 混合液と流出液の Cs-DOM 複合体の割合

Table 4-4 に流出液中の Cs 濃度中の Cs-DOM 複合体の割合を示す。DOM を事前に供給したカラム実験②からの流出液からは Cs-DOM 複合体は検出されなかった。一方、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③の流出液では、カラム土壌から流出した Cs の一部は Cs-DOM 複合体として流出しており、流出液中の Cs 濃度の 34.8~44.3 %が Cs-DOM 複合体として検出された。また、供給溶液である Cs-DOM 混合液中の Cs-DOM 複合体の割合は溶液中の Cs 濃度のうち 42.8 %であり、Cs 脱離段階の流出液中の Cs-DOM 複合体の割合と Cs-DOM 混合液中の Cs-DOM 複合体の割合には有意な差はなかった。一方、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④では、DOM 溶液を供給した Cs 脱離段階の流出液中で 16.33~26.51 %が Cs-DOM 複合体として検出された。

Fig.4-7 に供給溶液と流出液の中の水溶性 Cs と Cs-DOM 複合体の相対 Cs 濃度を示す。Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④の流出液のうち 360 PV と 530 PV で回収した溶液の Cs 濃度は DOM を供給していないカラム実験①のものよりも大きかった。しかし、両条件の水溶性 Cs の相対濃度には有意な差はないことも確認された。

Table 4-4 流出液中の Cs-DOM 複合体の割合

		溶液中のCs-DOM複合体の割合 (%)				
		Cs供給段階 (0~350 PV)		Cs脱離段階 (350~700 PV)		
		180 PV	350 PV	360 PV	530 PV	700 PV
実験条件	② DOMを 事前供給	0.0 (±0.00)	0.0 (±0.00)	0.0 (±0.00)	0.0 (±0.00)	0.0 (±0.00)
	③ Cs-DOM混合液を 供給	41.9 (±1.19)	44.3 (±4.67)	36.3 (±9.70)	34.7 (±2.29)	40.4 (±7.30)
	④ Cs供給後に DOMを供給			26.5 (±3.06)	25.8 (±7.28)	16.3 (±8.70)

供給溶液として用いた Cs-DOM 混合液中の Cs-DOM 複合体の割合は 42.84 %。
括弧内の値は反復を 3 回行った実験の標準誤差を示す。

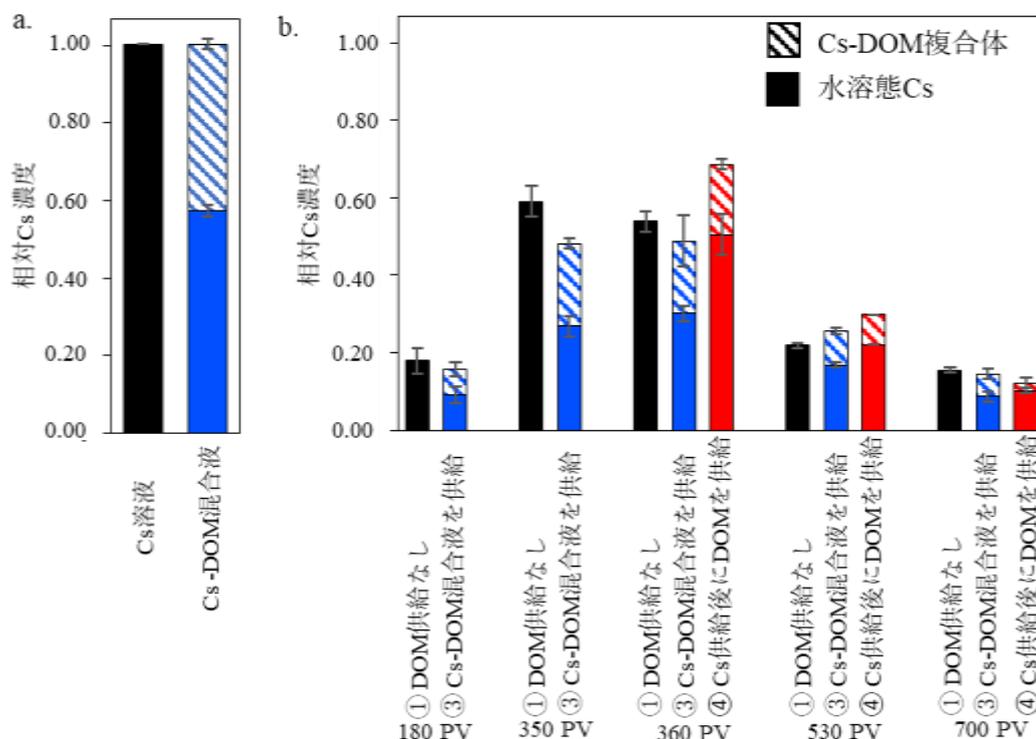


Fig.4-7 (a) 供給溶液と (b) 流出液中の Cs-DOM 複合体と水溶態 Cs の相対濃度
縦のエラーバーは実験 3 反復の標準誤差を示す。

4.4.5 供給した Cs の流出と吸着の分配

Fig.4-8 に各カラム実験に供給した Cs 量に対する Cs 供給段階、Cs 脱離段階のカラムからの Cs 流出量、各 Cs 吸着画分の Cs 吸着量の割合を示す。尚、各カラム実験の Cs 供給量は 5.70×10^{-4} mol である。

カラムに供給した Cs のうち Cs 供給段階を通してカラムから流出した Cs は DOM を供給していないカラム実験①で 23.7 %であったのに対し、DOM を事前に供給したカラム実験②では 15.9 %、Cs-DOM 混合液に供給したカラム実験③では 18.5 %だった。DOM を事前に、もしくは Cs と同時に供給した場合、Cs の流出が阻害されることが確認された。一方、Cs 供給量に対する Cs 脱離段階のカラムからの Cs 流出量は DOM を供給していないカラム実験①で 27.7 %、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④で 35.6 %であり、Cs 供給後に DOM を含む溶液を供給したほうが Cs の流出が増加した。

土壌に吸着した Cs のうち最も多いのは交換態画分 (F_1) であり、カラムに供給した Cs のうち 28.6~45.7 %を占めた。また、カラムへの Cs 供給量に対する交換態画分の吸着割合は、DOM を供給していないカラム実験①では 39.6 %であったのと比べ、DOM を事前に供給したカラム実験②では 45.6 %、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③で 45.7 %であり、カラム実験②、③では交換態画分の吸着割合が大きくなった。一方、Cs 供給後に DOM を供給したカラム実験④では交換態画分の吸着割合は 28.6 %でカラム実験①の吸着割合よりも小さくなった。

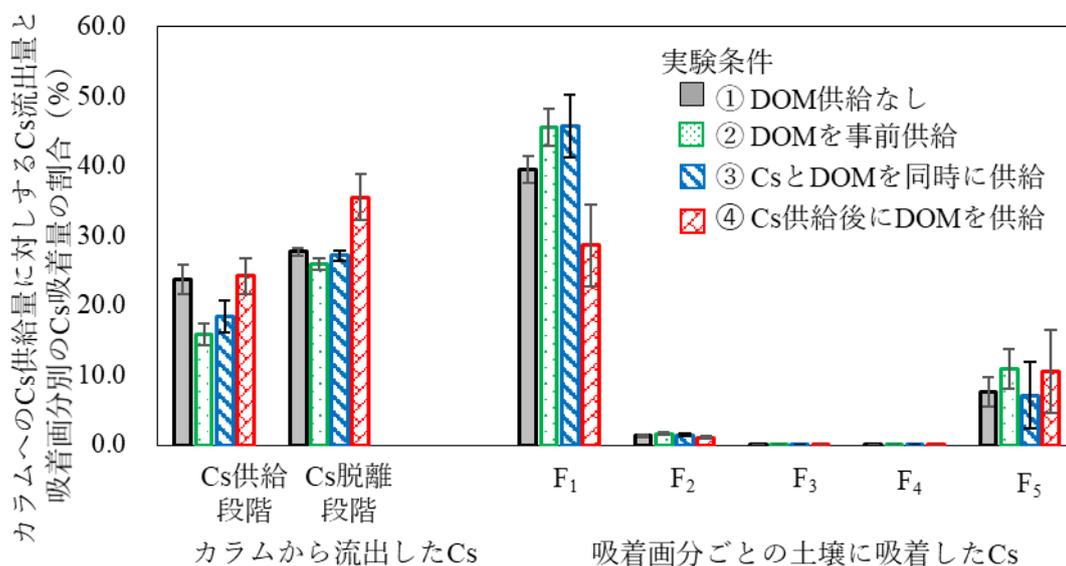


Fig.4-8 カラムへの Cs 供給量に対するカラムからの Cs 流出量と、土壌中の Cs 吸着画分別の Cs 吸着量の割合

縦のエラーバーは実験 3 反復の標準誤差を示す。

F は以下の吸着画分 (fraction) を示す；F₁-交換態、F₂-炭酸塩結合態、F₃-易還元性、F₄-有機物結合態、F₅-残渣 (固定態)

4.5 4章の考察

4.5.1 土壌に吸着した DOM による Cs の移動阻害

DOM を吸着させた土壌のゼータ電位の変化や、DOM を供給しなかったカラム実験①と DOM を事前に供給したカラム実験②の結果を比較し、土壌に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響について検討した。

土壌に吸着した有機物の酸性官能基から水素イオンが解離することによる土壌の負電荷が増加し、Cs などの陽イオンの吸着が増加することは既往の研究でも報告されている (Liang et al., 2006 ; Fan et al., 2012). 本研究でも、DOM の吸着によって土壌の負電荷が増加することや (Fig.4-4), DOM を吸着させた土壌のカラム通水実験では Cs の移動の遅延が確認された (Fig.4-6). 土壌に吸着した DOM は Cs の吸着を促進することで Cs の移動を阻害すると考えられる。

土壌単位質量当たりの DOM 吸着量が 0.00 mg-C g^{-1} の土壌のゼータ電位の測定結果から、DOM を供給していないカラム実験①のゼータ電位は -8.63 mV 、一方、DOM を事前に供給したカラム実験②の単位質量当たりの DOM 吸着量は 1.29 mg-C g^{-1} であり (Table 4-3), 式(4.2)からカラム実験②のゼータ電位は -9.83 mV と算出され、カラム実験②はカラム実験①より 1.14 倍の負電荷を持つと考えられる。また、カラムに供給した Cs 供給量のうち交換態画分 (F_1) としてカラム土壌に吸着していた Cs はカラム実験①では 39.6%, カラム実験②では 45.6% であり、カラム実験③はカラム実験①の 1.15 倍の Cs を交換態画分として吸着した (Fig. 4-8). 一方、両条件のその他の各吸着画分同士を比較しても易交換性画分の場合とは異なり有意差は見られなかった ($p < 0.05$). DOM を供給していないカラム実験①に対して、DOM を吸着させたカラム実験③において土壌の負電荷や交換態 Cs の吸着が同程度増加したことから、土壌に吸着した DOM は土壌の負電荷を増加させ、土壌浸透水中の Cs を交換態 Cs として吸着することで Cs の移動を遅延させていると考えられる。

4.5.2 Cs-DOM の土壌中の移動

Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③の結果から Cs-DOM 複合体の移動について検討した。

DOM が Cs の移動媒体として働き、Cs の移動を促進させる場合、流出液中の Cs 濃度に占める Cs-DOM 複合体の割合は供給溶液の場合よりも大きくなると考えられる (Fang et al., 2016). しかし、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③において、流出液の一部は Cs-DOM 複合体として検出されたが、Cs 供給段階で回収した流出とカラム土壌に供給した Cs-DOM 混合液の Cs 濃度に対する Cs-DOM 複合体の割合には有意な差はなかった ($p < 0.05$) (Table 4-4). つまり、DOM は Cs を吸着することで Cs の移動媒体として働くが、水溶態 Cs と比べて Cs の移動を促進するわけでも阻害させるわけでもないといえる。

しかし、DOM を供給しないカラム実験①と比べ、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験③では Cs 供給段階の相対濃度の最大値が小さく (Fig.4-6), 流出量は少なくなった

(Fig.4-8). また、カラム実験③の Cs 吸着画分は易交換性 Cs の吸着画分がカラム実験①よりも大きくなった. DOM を事前に供給したカラム実験②と同様の傾向が確認されたことから、Cs-DOM 混合液を供給したカラム土壌中の Cs の移動の阻害は Cs-DOM 混合液中の DOM が土壌に吸着したことにより、土壌に吸着した DOM が土壌への Cs を増加させ、結果として Cs の移動が阻害したためと考えられる. Cs 供給段階開始直後ではカラム実験①とカラム実験③では土壌に吸着した DOM の量に差はないが、Cs-DOM 混合液の供給が進むにつれカラム実験③の土壌には DOM が吸着する. 徐々に土壌固相上の DOM の吸着が増加することで、Cs-DOM 混合液を通水したカラム実験③は Cs 供給段階の途中から流出液の Cs 相対濃度が DOM を含まないカラム実験①のものよりも小さくなり、最終的に Cs の流出量が減少したと考えられる (Fig. 4-6).

4.5.3 溶液中の DOM による土壌に吸着した Cs の脱離効果

Cs 脱離段階の 360 PV, 530 PV に回収した流出液において、Cs 供給後に DOM 溶液を供給したカラム実験④の相対 Cs 濃度は DOM を供給していないカラム実験①のものよりも大きかった (Fig.4-7). しかし、360 PV, 530 PV の流出液について、両条件の水溶態 Cs の相対濃度はほぼ等しい. よって、カラム実験④では土壌に供給した DOM が土壌から Cs を脱離させ、Cs-DOM 複合体の形で移動することにより Cs の流出を促進したと考えられる.

また、Cs の流出と土壌への吸着について、カラム実験④は Cs 脱離段階の Cs 流出量はカラム実験①よりも大きい、交換態 Cs の吸着量はカラム実験①よりも小さい (Fig.4-8). 一方、Cs 供給段階での Cs 流出量やそのほかの Cs 吸着画分については両条件で有意な差はなかった ($p < 0.05$). よって、Cs 脱離段階において土壌に供給した DOM は土壌に吸着した易交換性 Cs を脱離させているといえる. 交換態 Cs は土壌の粘土平面部に電気的に吸着している Cs であり (Fan et al., 2014), DOM は粘土平面部に吸着している Cs を脱離することで土壌中の Cs の移動を促進させているといえる.

4.6 4章のまとめ

土壌浸透水の移動に伴う土壌中の Cs 移動に DOM が与える影響について明かにすることを目的に、DOM を異なる条件で土壌に供給するカラム通水実験を行った. 本章の研究は粘土平面部に吸着する Cs を対象としており、土壌に吸着した DOM, DOM による Cs の輸送、DOM による土壌に吸着した Cs の脱離効果について下記のことが明らかになった.

土壌に吸着した DOM は土壌表面の負電荷を増加させ、土壌への Cs 吸着を増加させることにより Cs の移動を阻害した (Fig. 4-1-b). また、土壌への吸着が促進された Cs は交換態 Cs として土壌に吸着されており、イオン交換がされやすい形で土壌中に留まっていることが確認された.

Cs と DOM を同時に土壌に供給した場合、つまり、Cs-DOM 混合液を土壌に供給した場

合, Cs の一部は Cs-DOM 複合体として土壌中を移動したが (Fig.4-1-c), Cs-DOM 複合体自体は Cs の移動に促進または遅延させることはなかった. しかし, 混合液の通水が進むにつれ, 土壌への DOM 吸着量が増加するため, 土壌に吸着した DOM により結果的に Cs の移動が阻害された.

また, Cs 吸着土壌に DOM を供給した場合, 土壌中の粘土平面部に吸着している交換態 Cs を DOM が脱離させ, Cs-DOM 複合体として土壌中を移動することで Cs の移動が促進された.

5. 土壌浸透水の移動に伴う土壌中の Cs 移動において DOM が Cs 選択性の異なるサイトに吸着する Cs の移動に与える影響

本章の内容は、学術雑誌論文として掲載される可能性があるため公表できない。5年以内に出版予定である。

6. 数値実験による土壌中を移動する Cs 現象の把握と土壌に吸着した DOM が Cs の移動に与える影響に関する検討

本章の内容は、学術雑誌論文として掲載される可能性があるため公表できない。5年以内に出版予定である。

7. 総合考察

本章の内容は、学術雑誌論文として掲載される可能性があるため公表できない。5年以内に出版予定である。

8. 結論

本研究では、福島県の相馬郡飯舘村村内の森林土壌から採取した風化花崗岩土壌を用いて、土壌中の Cs 移動や DOM が Cs 移動に与える影響について扱った。1 章では福島県内の森林土壌中における Cs 動態や DOM が Cs 移動に与える影響を検討する必要性について指摘した。また、2 章では既往の報告から粘土鉱物への Cs 吸着と土壌有機物が粘土鉱物の Cs 吸着に与える影響、土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動と DOM が Cs 移動を促進、および遅延させるメカニズムについて検討する必要性について指摘した。

3 章では濃度の異なる Cs 溶液を用いて Cs 吸着選択性の異なるサイトへの Cs 吸着の評価を試みた。また、既往の研究で用いられる有機物溶液より低く、実際の土壌浸透水中の DOC 濃度に近い条件の DOM 溶液を風化花崗岩土壌に与えることで、土壌の Cs 吸着や土壌からの Cs の脱離に与える影響についても検討した。高濃度 Cs 条件のバッチ吸着実験では、土壌試料中の Cs 吸着選択性の低い粘土平面部へ Cs 吸着の寄与が大きいことが考えられ、土壌に吸着した DOM によって土壌への Cs 吸着が増加することが示された。また、低濃度 Cs 条件のバッチ吸着実験は高濃度 Cs 条件よりも SDC や FES といった Cs 吸着選択性の高いサイトへの Cs の吸着の寄与が大きいと考えられ、土壌に DOM が吸着することにより Cs 吸着が減少することが確認された。また、低濃度 Cs 条件で土壌に吸着した Cs の一部は粘土平面部に吸着すると考えられ、NaCl 溶液や DOM 溶液を用いた Cs 脱離実験において、Cs が土壌から脱離することが示された。

4 章では粘土平面部へ吸着する Cs の土壌中の移動を対象に、高濃度 Cs 条件下のカラム通水実験による Cs の移動と、DOM が Cs の移動に与える影響について検討した。DOM を Cs 供給前に与えたカラム実験では土壌に DOM が吸着することで土壌の負電荷が増加し、供給された Cs を交換態 Cs として静電的に土壌に吸着することで結果的に Cs 移動を減少させることが示された。また、土壌に Cs-DOM 混合液を供給した場合、Cs-DOM 複合体は Cs の移動に影響を与えなかったが、混合液中の DOM が土壌に吸着することで、結果的に Cs が土壌に吸着しやすくなり、Cs の移動が減少することが示された。さらに、Cs を吸着させた土壌カラムに DOM を供給したカラム実験では DOM 供給開始直後に Cs の移動の増加が確認され、土壌から流出した Cs の一部が Cs-DOM 複合体として流出することが確認された。また、DOM を供給したことにより、土壌の交換態 Cs の吸着量が減少し、DOM が粘土平面部に静電的に吸着している Cs を脱離させて Cs の移動を増加させたと考察した。

5 章では低濃度 Cs 条件と高濃度 Cs 条件のカラム通水実験を行い、濃度の異なる溶液を用いたカラム通水実験における土壌への Cs 吸着について検討した。また、Cs 濃度が異なるカラム通水実験において、DOM が Cs 移動に与える影響の違いについても検討した。低濃度 Cs 条件では、土壌カラムに供給した Cs はほとんど土壌に吸着し、高濃度 Cs 条件よりも固定態 Cs の吸着割合が多いことから、低濃度 Cs 条件のカラム通水実験で土壌中を移動する Cs は高濃度条件のカラム通水実験よりも Cs 吸着選択性の高いサイトに吸着する寄与

が大きいと考察された。一方、高濃度条件カラム通水実験では高濃度 Cs 条件よりも交換態の吸着割合が高く、Cs 吸着選択性の低いサイトへの吸着の寄与が大きいと考察された。また、低濃度 Cs 条件では DOM を Cs 溶液の前に事前に供給したカラム実験や、Cs-DOM 混合液を供給したカラム実験において、DOM が土壤に少量吸着するだけでも土壤カラムからの Cs 流出が増加することが示された。これは、土壤に吸着した DOM が Cs 吸着選択性の高いサイトへの Cs 吸着を阻害したためであると考えられる。一方、高濃度 Cs 条件では 4 章のカラム実験と同様に土壤に DOM が吸着することで Cs の移動が減少することが示されたが、DOM 吸着量が少ないカラム実験では DOM を供給していないカラム実験と Cs 流出がほとんど変わらなかったため、高濃度 Cs 条件では DOM の吸着量が増加しないと Cs の吸着も増加しないことが考えられた。また、低濃度 Cs 条件、および高濃度 Cs 条件の Cs 溶液を供給後に DOM を供給したカラム実験では、DOM 溶液に切り替えた直後に Cs 流出が増加した。これに対して、SDC や FES に吸着した Cs はイオン交換や有機物による脱離は受けづらいと考えられたため、4 章のカラム通水実験と同様に粘土平面部に吸着した Cs が DOM によって脱離されたため Cs の移動が増加したと考察した。

6 章では、5 章のカラム通水実験の結果を対象に、飽和・不飽和多孔質体中の溶質移動計算シミュレータである Hydrous を用いて土壤中の Cs 移動の数値実験を行い、土壤中の Cs 移動に対して最適なモデルの検討と土壤固相に吸着した DOM が Cs の移動に与える要因について検討した。高濃度 Cs 条件の DOM を供給していないカラム実験の土壤中を移動する Cs を対象に、平衡吸着や非平衡吸着を含む 6 つの吸着モデルの数値実験を行った結果、カラム土壤を移動する Cs は土壤との平衡吸着を考慮したモデルでは誤差が大きく、Cs は土壤に対して非平衡吸着することが示された。また、吸着モデルの中では粘土平面部のような可逆的な吸着サイト Site1 と FES のような不可逆的な吸着サイトである Site2 を持つ (e) Two site kinetic reversible/irreversible model を用いて実験値との誤差が少ない数値実験を行うことができた。また、高濃度 Cs 条件において土壤に DOM が吸着することで、Site1 と Site2 の吸着定数 k_{a1} 、 k_{a2} が増加し、土壤への Cs が吸着しやすくなることが示された。また、低濃度 Cs 条件では不可逆吸着サイトである Site2 への吸着定数 k_{a2} が減少するとともに、可逆吸着のサイトである Site1 の脱離定数 k_{d1} が増加した。よって、低濃度 Cs 条件では DOM が土壤に吸着することで、FES のような不可逆的な吸着を示すサイトにおける Cs 吸着が減少するだけでなく、粘土平面部のような可逆的な吸着サイトにおいて Cs が脱離しやすい状態で吸着されるために土壤カラムからの Cs 流出が増加したと考察した。

7 章では総合考察として、室内実験の結果をもとに異なる濃度の Cs 溶液を用いたカラム通水実験における吸着選択性の異なるサイトへの Cs 吸着の寄与について、高濃度 Cs 条件では粘土平面部のような Cs 吸着選択性の低いサイトへの吸着の寄与が大きく、低濃度 Cs 条件では SDC や FES のような吸着選択性の高いサイトへの起用が大きくなるとまとめた。また、土壤に吸着した DOM について考察し、既往の研究 (Weng et al., 2002 ; Fan et al., 2014 ; Nakanishi et al., 2014) のような高い DOC 濃度の溶液を与えなくとも、3, 5 章の室

内実験で DOC 濃度 $5 \sim 20 \text{ mg-C L}^{-1}$ の DOM 溶液でも土壌への Cs 吸着や土壌中の Cs 移動に影響を与えたことから、実際の汚染地域の森林土壌中において土壌浸透水と共に土壌中を移動する DOC 濃度数 $\text{mg-C L}^{-1} \sim 40 \text{ mg-C L}^{-1}$ 程度(Nakanishi et al., 2014)の DOM でも土壌に吸着することで Cs の移動に影響を与えると考察した。

本研究では土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動を対象に室内実験、カラム実験を行ったが、実際の汚染地域の土壌浸透水の Cs 濃度は高い場合で数 Bq L^{-1} 程度であり、本研究の低濃度 Cs 条件の Cs 濃度 $1.00 \times 10^4 \text{ Bq L}^{-1}$ と比べると非常に低く、SDC や FES への Cs 吸着の寄与がより大きくなると考えられる。実際の汚染地域における土壌浸透水の移動に伴う Cs 移動に関する報告は少ない (Tegen and Dörr, 1996 ; Nakanishi et al., 2014) が、このような現地観測による土壌中の Cs 動態把握を含め、より低濃度の Cs 移動について知見を得る必要はあると考えられる。また、本研究では土壌中の水分が飽和条件での Cs 移動や溶液フラックスの大きいカラム通水実験、数値実験を行ったが、実際の汚染土壌中の Cs 移動は不飽和状態での移動であり、かつ本研究で設定した溶液フラックスよりも遅い Cs 移動が考えられる。Cs 移動が遅い場合、本研究で考えられるような非平衡吸着のみの Cs 移動ではなく、一部の Cs は土壌に平衡吸着することも考えられる。実環境中の Cs 移動や DOM の影響を把握するには、今回検討していない飽和不飽和条件下での溶質移動や溶液フラックスの影響も今後考慮していく必要がある。

参考文献

- Bonn, B.A., Fish, W., 1993. Measurement of electrostatic and site - specific associations of alkali metal cations with humic acid. *J. Soil Sci.* 44, 335–345.
- Bryan, N.D., Abrahamsen, L., Evans, N., Warwick, P., Buckau, G., Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., 2012. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochemistry* 27, 378–389.
- 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., Erten, H.N., 2009. Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. *J. Hazard. Mater.* 168, 695–703.
- Chamindu Deepagoda, T.K.K., Kawamoto, K., Saito, H., De Jonge, L.W., Moldrup, P., Komatsu, T., 2011. Mobilization and leaching of natural and water dispersible colloids in aggregated volcanic ash soil columns. *Soils Found.* 51, 123–132.
- Chino, M., Nakayama, H., Nagai, H., Terada, H., Katata, G., Yamazawa, H., 2011. Preliminary Estimation of Release Amounts of ¹³¹I and ¹³⁷Cs Accidentally Discharged from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the Atmosphere. *J. Nucl. Sci. Technol.* 48, 1129–1134.
- Comans, R.N.J., Hller, M., Preter, P. De, 1991. Sorption of Cs on illite nonequilibrium behavior and reversibility. *J. Phys. Act. Health* 55, 433–440.
- Comans, R.N.J., Hockley, D.E., 1992. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1157–1164.
- Deb, S.K., Shukla, M.K., 2011. A Review of Dissolved Organic Matter Transport Processes Affecting Soil and Environmental Quality. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 01, 1–11.
- Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., Lyklema, J., 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.* 309, 194–224.
- Dumat, C., Cheshire, M. V, Fraser, A.R., Shand, C.A., Staunton, S., 1997. The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 675–683.
- Dumat, C., 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.
- Eberl, D.D., 1980. Alkali Cation Selectivity and Fixation by Clay Minerals. *Clays Clay Miner.* 28, 161–172.
- Fan, Q.H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A., 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.
- Fan, Q.H., Xu, J.Z., Niu, Z.W., Li, P., Wu, W.S., 2012. Investigation of Cs(I) uptake on Beishan soil combined batch and EDS techniques. *Appl. Radiat. Isot.* 70, 13–19.
- Fang, J., Shan, X.Q., Wen, B., Lin, J.M., Owens, G., Zhou, S.R., 2011. Transport of copper as affected by titania nanoparticles in soil columns. *Environ. Pollut.* 159, 1248–1256.
- Fang, J., Zhang, K., Sun, P., Lin, D., Shen, B., Luo, Y., 2016. Co-transport of Pb²⁺ and TiO₂ nanoparticles in repacked homogeneous soil columns under saturation condition: Effect of ionic strength and fulvic acid. *Sci. Total Environ.* 571, 471–478.
- Flury, M., Qiu, H., 2008. Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Inf. e Soc.* 7, 682–697.
- Ian L. Molnar, William P. Johnson, Jason I. Gerhard, Clinton S. Willson, and D.M.O., 2015. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resour. Res.* 51, 6804–6845.
- Imamura, N., Komatsu, M., Ohashi, S., Hashimoto, S., Kajimoto, T., Kaneko, S., Takano, T., 2017. Temporal changes in the radiocesium distribution in forests over the five years after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Sci. Rep.* 7, 1–11.
- J. Šimůnek, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M.T. van G., 2009. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. *Environ. Sci.*
- Jansen, B., Kalbitz, K., McDowell, W.H., 2014. Dissolved Organic Matter: Linking Soils and Aquatic Systems. *Vadose Zo. J.* 13, 0.
- Kakuma, N., Kanazawa, E.S., 2001. 粘土の特性と利用. 粘土科学 = *J. Clay Sci. Soc. Japan* (in Japanese) 41, 26–33.
- Kamei, A., Takagi, T., Kubo, K., 2003. Geology and petrography of the Abukuma granites in the Hiyama district, Fukushima Prefecture, NE Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan* 54, 395–409.
- Katsuya, S., Yuji, Y., Yasuhisa, A., 2008. effect of removal of deposits on the surface charge property of toyoura sand grain and its result in the efficiency of kaolinite particle in the column experiment. *JSIDRE* 52, 235–240.
- Kautenburger, R., Beck, H.P., 2007. Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1159, 75–80.
- Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S., 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.
- Koarashi, J., Nishimura, S., Nakanishi, T., Atarashi-Andoh, M., Takeuchi, E., Muto, K., 2016.

- Post-deposition early-phase migration and retention behavior of radiocesium in a litter–mineral soil system in a Japanese deciduous forest affected by the Fukushima nuclear accident. *Chemosphere* 165, 335–341.
- Lee, J., Park, S.M., Jeon, E.K., Baek, K., 2017. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. *Appl. Geochemistry* 85, 188–193.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., Neves, E.G., 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1719.
- Lofts, S., Tipping, E.W., Sanchez, A.L., Dodd, B.A., 2002. Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. *J. Environ. Radioact.* 61, 133–147.
- Nakanishi, T., Matsunaga, T., Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., 2014. ¹³⁷Cs vertical migration in a deciduous forest soil following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 128, 9–14.
- Nakao, A., Takahashi, Y., 2020. Environmental Dynamics of Radionuclides and Its Long-term Predictions from Chemical Sight—How Can We Evaluate the Immobilization of Radiocesium in Soil?. *Radioisotopes* 69, 79–91.
- Osawa, K., Nonaka, Y., Nishimura, T., Tanoi, K., Matsui, H., Mizoguchi, M., Tatsuno, T., 2018. Quantification of dissolved and particulate radiocesium fluxes in two rivers draining the main radioactive pollution plume in Fukushima, Japan (2013–2016). *Anthropocene* 22, 40–50.
- Pham, T.D., Kobayashi, M., Adachi, Y., 2013. Interfacial characterization of α -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436, 148–157.
- Refaey, Y., Jansen, B., El-Shater, A.-H., El-Haddad, A.-A., Kalbitz, K., 2014. The Role of Dissolved Organic Matter in Adsorbing Heavy Metals in Clay-Rich Soils. *Vadose Zo. J.* 13, 0.
- Refaey, Y., Jansen, B., Parsons, J.R., de Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El-Shater, A.H., El-Haddad, A.A., Kalbitz, K., 2017. Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment. *J. Environ. Manage.* 187, 273–285.
- Rosen, K., Oborn, I., Lonsjo, H., 1999. Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987 - 1995. *J. Environ. Radioact.* 46, 45–66.
- Sawhney, B.L., 1977. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Consum. Rep.* 42, 674–677.
- Staunton, S., 1994. Adsorption of radiocaesium on various soils: consequences of the effects of soil: solution composition on the distribution coefficient. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 409–418.

- Takahashi, J., Onda, Y., Hihara, D., 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.
- Takahashi, J., Tamura, K., Suda, T., Matsumura, R., Onda, Y., 2015. Vertical distribution and temporal changes of ¹³⁷Cs in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 139, 351–361.
- Tan, K.H., 2017. Humic matter in soil and the environment. CRC Press 91, 399–404.
- Tegen, I., Dörr, H., 1996. Tegen, I., & Dörr, H. (1996). Mobilization of cesium in organic rich soils: Correlation with production of dissolved organic carbon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 88(1), 133–144. <http://doi.org/10.1007/BF00157418>Mobilization of cesium in organic rich so. *Water. Air. Soil Pollut.* 88, 133–144.
- Teramage, M.T., Onda, Y., Patin, J., Kato, H., Gomi, T., Nam, S., 2014. Vertical distribution of radiocesium in coniferous forest soil after the Fukushima nuclear power plant accident. *J. Environ. Radioact.* 137, 37–45.
- Tsuji, H., Nishikiori, T., Yasutaka, T., Watanabe, M., Ito, S., Hayashi, S., 2016. Behavior of dissolved radiocesium in river water in a forested watershed in Fukushima Prefecture. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 121, 2588–2599.
- Van Genuchten, M.T., Wagenet, R.J., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1303–1310.
- Weng, L., Fest, E.P.M.J., Fillius, J., Temminghoff, E.J.M., van Riemsdijk, W.H., 2002. Transport of humic and fulvic acids in relation to metal mobility in a copper-contaminated acid sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1699–1704.
- Yamaguchi, N., Takata, Y., Hayashi, K., 2012. Behavior of radiocaesium in soil-plant systems and its controlling factor: a review. *Bull Natl Inst Agro-Environ* … 31, 75–129.
- Zhuang, J., Flury, M., Jin, Y., 2003. Colloid-Facilitated Cs Transport through Water-Saturated Hanford Sediment and Ottawa Sand. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4905–4911.
- 上原誠一郎, 2000. 粘土の構造と化学組成. *粘土科学*, 40, 100–111.
- 櫻井克年, 2004. 土壌粘土の荷電ゼロ点. *土壌の物理性* 96, 11–18.
- 治中原, 1998. 土のコロイド現象の基礎と応用 (その2) 土のコロイド粒子の化学構造・荷電特性. *農業土木学会誌* 66, 191–198.
- 石黒宗秀 岩田進午, 1988. 土の中の物質移動 (その4) : 土中におけるイオンの交換吸着現象. *農業土木学会誌*, 56, 87-94.
- 西村拓, 2017. 土壌中のCsの移動: 速い現象・遅い現象, 135, 25-31.

謝辞

本研究を行うにあたり、所属研究室の西村拓教授や濱本昌一郎准教授をはじめ、様々な方から多くの助言、ご協力をいただきました。ここで謝意を表させていただきます。

西村拓教授には本研究の初めから、研究計画や試料採集などについて多くの助言、ご協力をいただきました。修士課程から博士課程の在籍期間中、私自身の至らなさから研究で行き詰まったときに大学に来ないようにすることも度々ありましたが、その都度待っていただき、考え方や考え方のきっかけを与えていただきました。また、学内の研究活動以外にも学会発表やセミナー活動など、学外で様々な経験を積む機会も与えていただきました。誠にありがとうございます。

濱本昌一郎准教授にはコロイドの移動や Hydrous を用いた数値実験など、私の苦手な分野で誠にお世話になりました。博士課程の研究の終盤になりましたが、数値実験の意味ついて考えるきっかけをいただき、それがうまくいった時の面白さに気づくことが出来ました。また、投稿論文の執筆時もアイデアや文章の整理について多くの助言をいただきました。誠にありがとうございます。

福島大学の二瓶直登准教授には福島県内の試料採取等、お手伝いいただきました。また、アイソトープ施設内の実験の際には放射性核種の使用から片付けまで細かに教えていただき、本研究の ^{137}Cs を使用した実験は二瓶先生にお手伝いいただいたからこそできたと思っております。ありがとうございます。

宇都宮大学の澤和敏准教授には大学を卒業する際、快く私を環境地水学研究室に送り出していただきました。学部4年生の時、はじめはあまり興味もなかった福島や Cs といった研究テーマを卒業研究として与えていただき、気づけば博士課程まで続けていました。これも何かの縁だったのかと思います。ありがとうございます。

また、山崎琢平さんや杉本卓也さんはじめ研究室の先輩、後輩の方にも、研究や普段の研究室の生活について大変お世話になりました。私の方から何か有益な助言等できたとは思えませんが、反面教師にしろ何かしら参考になることがあれば幸いです。

学外においては、まず、学会では他大学や研究所の先生方には私の研究について様々なご意見をいただき、自身の研究の至らなさを考えるきっかけや議論することの難しさを教えていただきました。今後ともよろしく願います。また、調査、試料採取地である福島県飯舘村では NPO 法人ふくしま再生の会の方々に貴重なお話を伺い、研究の在り方や福島県の復興について考えるきっかけをいただきました。ありがとうございます。

ここに書ききれませんが、博士課程の4年半の間だけでも、様々な方にお世話になりました。誠にありがとうございます。

最後になりますが、修士課程だけではなく博士課程に進学するといった際、特に反対もせず長い間私の研究、大学生活を支えていただいた父と母、祖父母に感謝を表したいと思います。ありがとうございます。