

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (海外学術調査)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04482

研究課題名(和文)中国土壤の重金属汚染調査と農作物への影響評価

研究課題名(英文)Soil heavy metal pollution survey and impact assessment on crops in China

研究代表者

板橋 英之 (Itabashi, Hideyuki)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40232384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：中国江蘇省にカドミウムと水銀に汚染されている水田が有ることを明らかにした。それらの水田において、バークを醗酵させた土壤改良材を添加してコメの栽培実験を行ったところ、土壤改良材の添加によりコメへの重金属の取り込みを抑制できることが分かった。特に、この効果はカドミウムで顕著であり、土壤改良材の添加により、基準値を超えるコメのカドミウム濃度を基準値以下に減少できることが明らかとなった。中国と日本で行ったイネのポット栽培試験において、土壤やイネの品種の異なる条件においても、バークを醗酵させた土壤改良材はカドミウムのコメへの取り込みを抑制できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中国江蘇省のカドミウムと水銀に汚染されている水田の調査において、土壤中のカドミウムは溶出しやすく、水銀は溶出しにくい化学形態であること、イネの栽培に際して、カドミウムはコメに移行しやすいこと、バークを原料にした土壤改良材の添加により、コメのカドミウム濃度を低減できることを明らかにした。本研究で用いた土壤改良材は、バークやオカラなどの廃棄物系バイオマス为原料にしており、安価で簡便に製造できることから、中国はじめ、東南アジア等のカドミウム汚染水田におけるコメの栽培において、極めて有効な添加剤になるものと結論される。

研究成果の概要(英文)：It was revealed that there is a paddy field contaminated with cadmium and mercury in Jiangsu Province, China. In those paddy fields, rice cultivation experiments were conducted by adding a soil conditioner obtained by fermenting bark, and it was found that the addition of the soil conditioner could suppress the uptake of heavy metals into rice. In particular, this effect is remarkable in cadmium, and it has been clarified that the addition of a soil conditioner can reduce the cadmium concentration of rice exceeding the standard value to below the standard value. In rice pot cultivation tests conducted in China and Japan, it was clarified that the soil conditioner obtained by fermenting bark can suppress the uptake of cadmium into rice even under different conditions of soil and rice varieties.

研究分野：環境化学

キーワード：中国 農地 重金属 スペシエーション 土壤改良材

1. 研究開始当初の背景

2014年4月、中国の環境保護部と国土資源部は2005年4月から2013年12月までに行った全国土壌汚染状況調査の結果を発表した。汚染の総面積は100万km²にも及び、その内84%が重金属の汚染であることが判明した。このことは中国の重金属汚染が日本の国土面積の2倍以上の範囲に及んでいることを意味しており、周辺国も協力して取り組むべき甚大な問題であることを示唆している。特に主食となるコメの栽培農地の汚染に関しては、人への影響が懸念されるため、水田土壌の重金属含有量調査とコメへの影響評価、並びにコメへの重金属取り込み抑制手段の開発は、中国にとって喫緊の課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、重金属のスペシエーションが可能なオールインジェクション分析(AIA)システムを構築し、中国汚染農地の重金属の濃度と化学形態を明らかにすると共に、杉の樹皮(バーク)、オカラ、米糠を原料とする土壌改良材(FBWA)を農地に添加した際の農作物への重金属の取り込み抑制効果について検証することを目的とする。ここでは、これらの目的を達成するため、①中国江蘇省宣興市のカドミウム汚染農地における検討、②中国江蘇省無錫市の水銀汚染農地における検討、③中国と日本の汚染土壌を用いたポット試験における検討を行った。

3. 研究の方法

3-1 AIA法による土壌重金属のスペシエーション

構築したAIAシステムの写真と流路の切り替え配置図をFig.1に示す。土壌サンプルを充填したカラム4本をセットできる4流路系のフローシステムを構築し、同時に4つの試料を測定できるシステムとした。ここでは、Fig.1 a)のバルブポジションで試薬溶液を注入し、b)で注入した試薬溶液を循環させてカラムに充填した土壌試料から重金属を抽出する。c)で重金属を溶出させた試料溶液を採取した後ICP-MSで重金属濃度を測定する。抽出試薬は、1M塩化マグネシウム溶液、1M酢酸-酢酸ナトリウム混合液、0.04M塩酸ヒドロキシルアミン溶液、1M塩酸溶液とし、抽出された成分はそれぞれ、可溶態(F1)、炭酸塩態(F2)、酸化物態(F3)、有機物結合態(F4)と定義した。

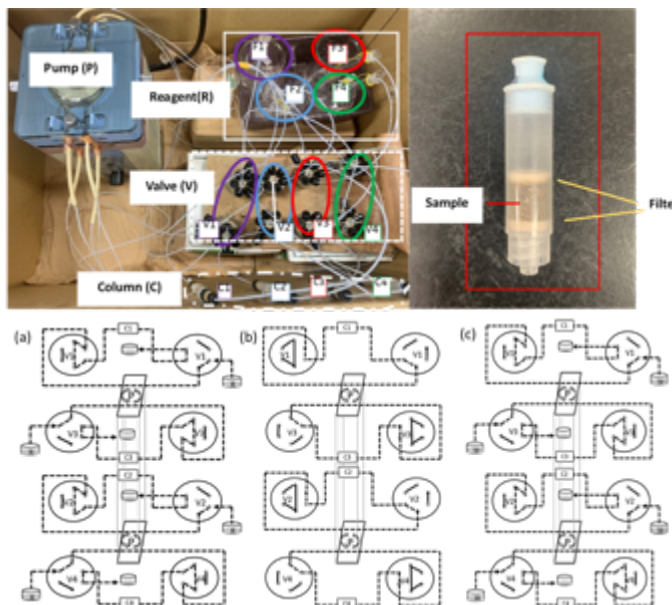


Fig. 1 AIAシステム(写真)と流路切り替え配置図
a)試薬注入モード b)循環モード c)試料抽出モード
V:バルブ C:カラム P:ポンプ R:試薬

3-2 バーク醗酵材料(FBWA)によるイネへの重金属取り込み抑制効果

重量比でバーク:オカラ:米糠=1:1:1で混合し、好気条件の醗酵機で3日間高速発酵させた後、乾燥させたものを土壌改良材FBWAとした。本研究では、カドミウムまたは水銀に汚染された圃場の実験、及び化学形態変化を見積もるためのポット試験において、FBWAを重量比で土壌に対して0.1~1.5%になるように添加してイネの栽培実験を行った。収穫したイネは凍結乾燥後、加圧式湿式分解法により溶解した。試料中の重金属濃度をICP-MSで測定すると共に栽培中の土壌の酸化還元電位を測定した。

4. 研究成果

4-1 カドミウム汚染水田の調査とFBWAの水稲へのカドミウム取り込み抑制効果

中国江蘇省宣興市の水田において、土壌の重金属濃度を測定したところ、カドミウムが基準値(0.25 mg kg⁻¹)を大幅に超過する濃度(2.0~3.5 mg kg⁻¹)で存在することが明らかとなった。構築したAIAシステムにより、土壌重金属(銅、亜鉛、鉛、カドミウム)のスペシエーションを行った結果、銅、亜鉛、鉛は溶出しにくいF4の状態が存在しているのに対して、カドミウムは溶出しやすいF1の状態が存在しており、カドミウムはイネに取り込まれやすい形態であることが明らかとなった。この圃場に、FBWAを土壌重量に対して0~1%散布してコメを栽培し、FBWAのコメへのカドミウム吸収抑制効果の評価実験を行った。結果をFig.2に示す。これより、FBWAを添加しなかった圃場の区画Aでは、中国におけるコメのカドミウム濃度の基準値0.2mg kg⁻¹

を大きく超えていることがわかる。一方、FBWA を添加した圃場区画では、その添加量の増加とともにコメのカドミウム濃度は減少し、FBWA 添加割合 0.5~1%の圃場区画 (C, D, E) では、基準値以下になることが分かった。また、コメの理論収穫量も FBWA の添加に伴い増加することが分かり、カドミウム汚染水田におけるコメの栽培に際して、FBWA の添加は極めて有効であることが明らかとなった。

次に FBWA の効果の持続期間を検証するため、同じ圃場において継続して 3 年間コメを栽培し、コメのカドミウム濃度と収穫量を測定した。その結果、FBWA の効果は 2 年間持続し、カドミウムのイネへの移動を抑制すると共に、イネの収穫量を増加させることが分かった。

また、3 年間継続して農地の酸化還元電位 (ORP) をモニタリングしたところ、土壌 ORP は FBWA の適用により 2 年間は低い値を維持すると共に、土壌の ORP 値とコメのカドミウム濃度には正の相関があることが明らかとなった。

これより、FBWA のカドミウム取り込み抑制メカニズムとして、FBWA に含まれるリグニン中のヒドロキシル基 (-OH) やカルボキシル基 (-COOH)、アミノ基 (-NH₂) との錯形成反応に加え、酸化還元反応が関与していることが示唆された。すなわち、Eh-pH ダイアグラムより、FBWA の添加により ORP が -200mV 以下に低下すると、硫酸イオン (SO₄²⁻) がスルフィドイオン (HS⁻) に還元され、この際生成した HS⁻ が Cd²⁺ と不溶性の CdS を形成することになる。この不溶性の CdS の形成が、FBWA 添加によるコメのカドミウム濃度低減に重要な働きをしているものと考えられる (Fig. 3)。

FBWA の実用化を考えた場合、栽培農家において FBWA の添加の効果を現場で確認できる方法が必要になる。この点において、土壌 ORP の測定は、オンサイトで簡単にできるため、コメへのカドミウム取り込みに対する FBWA の抑制効果を評価するための簡易的な指標になることが分かった。

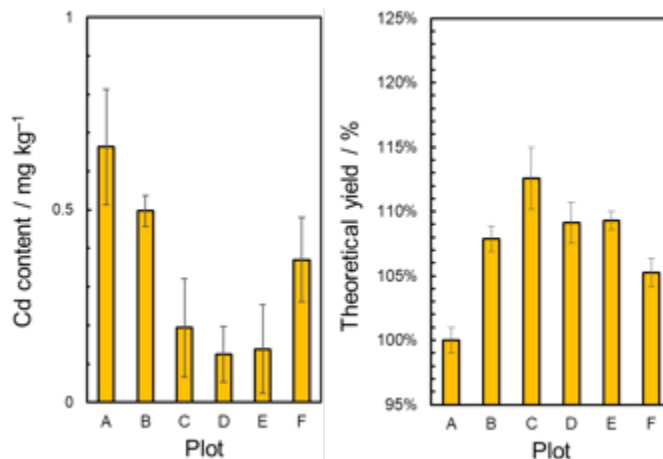


Fig. 2 江蘇省宣興市の各圃場区画におけるコメのカドミウム濃度(左)と理論収穫量(右)圃場区画 FBWA 添加量 A : 0%、B : 0.1%、C:0.5%、D:1%、E:0.5%、F:0.1%

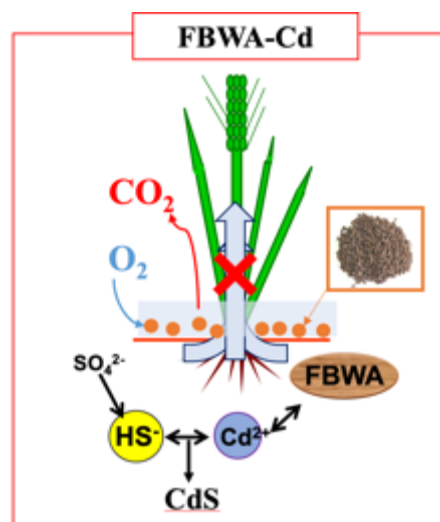


Fig. 3 FBWA によるコメへのカドミウム取り込み育成メカニズム

4-2 水銀汚染水田の調査と FBWA の水稲への水銀取り込み抑制効果

中国江蘇省無錫市の水田において、土壌の重金属濃度を測定したところ、水銀が基準値 (0.5 mg kg⁻¹) を超過する濃度 (0.8~1.1 mg kg⁻¹) で存在することが明らかとなった。AIA 法により、土壌中の水銀のスペシエーションを行った結果、水銀は溶出しにくい F4 の状態で存在していることが示唆された。

一方、宣興市の圃場における研究より、FBWA はコメへのカドミウムの取り込みを抑制することが明らかとなった。水銀はカドミウムの同族元素であることから、FBWA はコメへの水銀取り込みを抑制することが期待される。FBWA を添加し、イネの栽培を試みた結果を図 Fig. 4 に示す。ここで、CE は濃縮係数を意味し、(コメの水銀濃度)/(土壌の水銀濃度)を表す。この結果より、FBWA は水銀のイネへの移動を抑制する効果があることが判明したが、その効果はカドミウムほど顕著では無いことが分かった。水銀も硫黄親和性の元素であり、Hg²⁺は HS⁻と不溶性の HgS 沈殿を形成できる。しかしながら、水銀の Eh-pH ダイア

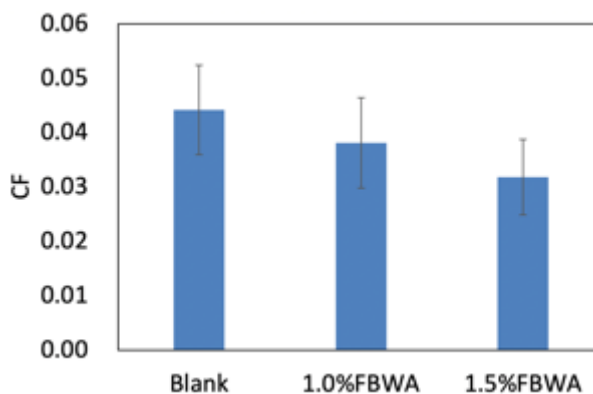


Fig. 4 江蘇省無錫市の各圃場区画におけるコメへの水銀の濃縮係数 (CF)

グラムから、本実験の条件下では、土壌中の水銀はゼロ価で存在し、不溶性の HgS は形成しないと考えられる。従って、水銀に対する FBWA の吸収抑制はリグニン成分への吸着だけが寄与していることになり、これが、水銀に対して FBWA 添加による吸収抑制効果がカドミウムよりも小さい理由と結論される。

4-3 中国と日本の土壌におけるコメへのカドミウム取り込み抑制効果の比較

中国と日本の土壌において、中国の原料で作製した土壌改良材 (FBWA) と日本の原料で作製した土壌改良材 (FBA) を用いてイネのポット栽培実験を行い、土壌改良剤の効果の違いを評価した。本実験では、イネの各組織と土壌中の Cd 濃度および土壌中 Cd のスペシエーション分析を行った。一例として中国のポット試験において測定した土壌カドミウムのスペシエーションの結果を Fig. 5 に示す。日本のポット試験においてもほぼ同様な結果が得られており、土壌改良材の添加により、土壌中の可溶性カドミウム成分である F1 の濃度が減少することが分かった。中国と日本

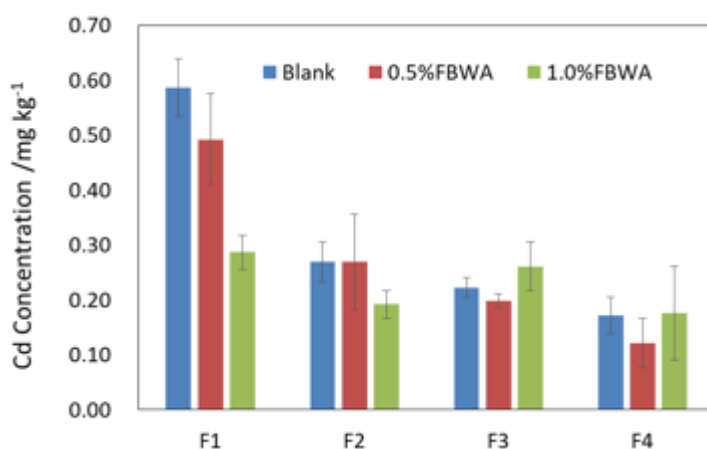


Fig. 5 土壌中カドミウムの化学形態 (F1~F4) に及ぼす FBWA の効果

F1: 可溶性 F2: 炭酸塩態 F3: 酸化物態 F4: 有機物結合態

の土壌で品種の異なるイネの栽培実験を行ったところ、FBWA、FBA 何れの土壌改良材においても、それらの添加により、イネの各組織におけるカドミウムの蓄積と移行を抑制できることを確認した。これより、土壌環境や土壌改良材の原料およびイネの品種が異なった条件においても、バークを醗酵させた土壌改良材の添加により、土壌中の可溶性カドミウム濃度が減少し、コメへのカドミウムの取込を抑制できることが明らかとなった。一方、今回検討した中国と日本のポット試験の比較においては、日本での実験の方がカドミウムの抑制効果が顕著であることも明らかとなった。イネの品種が違っても要因と考えられるが、今回用いた日本の土壌 (群馬県安中市の亜鉛精錬所付近から採取) は、中国のものと比較して土壌の可溶性カドミウムの割合が高く、FBA の添加で土壌のカドミウムの化学形態が、より溶出しにくい形態に変化したことが原因と考えられる。

以上本研究により、中国にはカドミウムと水銀の濃度の高い水田の存在が明らかとなった。それらの水田において、バークを醗酵させた土壌改良材を添加してコメの栽培実験を行ったところ、土壌改良材の添加によりコメへの重金属の取り込みを抑制できることが分かった。特に、この効果はカドミウムで顕著であり、土壌改良材の添加により、基準値を超えるコメのカドミウム濃度を基準値以下に低減できることを明らかにした。中国と日本で行ったイネのポット栽培試験において、土壌や品種の異なる条件においても、バークを醗酵させた土壌改良材はカドミウムのコメへの取り込みを抑制できることが明らかとなった。本研究で用いた土壌改良材は、バークやオカラなどの廃棄物系バイオマスを原料にしており、安価で簡便に製造できることから、土壌汚染が深刻な地域におけるコメの栽培において、極めて有効な添加剤になるものと結論される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Xiaotong Sun, Huijiao Mo, Ken ichi Hatano, Hideyuki Itabashi, Masanobu Mori	4. 巻 26
2. 論文標題 Simultaneous suppression of magnetic nanoscale powder and fermented bark amendment for arsenic and cadmium uptake by radish sprouts grown in agar medium	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 14483-14493
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11356-019-04756-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Xiaotong Sun, Shizusa Kobayashi, Ai Tokue, Hideyuki Itabashi, Masanobu Mori	4. 巻 202
2. 論文標題 Enhanced radiocesium uptake by rice with fermented bark and ammonium salt amendments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 59-65
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jenvrad.2019.02.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sakura YOSHII, Masanobu MORI, Daisuke KOZAKI, Takayuki HOSOKAWA, and Hideyuki ITABASHI	4. 巻 35
2. 論文標題 Utilization of Anion-exchange Guard Column as an Ion Chromatographic Column of Anions Including Application to Simultaneous Separation of Anions and Cations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1117-1122
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 WADA Nobuhiko, DI Gao, ITABASHI Hideyuki, MORI Masanobu, LIN Yusuo, DENG Shaopo, XU Weiwei, GUO Weiwei, LUO Yuanheng, ZHU Dianyu	4. 巻 36
2. 論文標題 Variations in Cadmium Concentrations in Rice and Oxidation-Reduction Potential at the Soil Surface with Supplementation of Fermented Botanical Waste-based Amendment in Large-scale Farmland	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 531-538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19SBP01	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Di Gao , Konomi Omi , Nobuhiko Wada, Masanobu Mori, Miyabi Hiyama, Hideyuki Itabashi	4. 巻 37
2. 論文標題 All Injection Analysis for Speciation of Heavy Metals in Polluted Soil around Smelter	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Flow Injection Anal.	6. 最初と最後の頁 61-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.24688/jfia.37.2_61	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 今井智貴, 高迪, 山城花帆, 和田信彦, 樋山みやび, 板橋英之
2. 発表標題 コメへのカドミウム取り込みに及ぼすバーク発酵材料の効果
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高迪, 小見このみ, 和田信彦, 樋山みやび, 板橋英之
2. 発表標題 オールインジェクション法を用いて土壌中における重金属のスペシエーション
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森 勝伸 (Mori Masanobu) (70400786)	高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・教授 (16401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	上海聖龍環境修復技術有限公司			