

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K15348

研究課題名(和文) 有機物による土壌中重金属の不動化効果のメカニズムに関する基礎的研究

研究課題名(英文) An Experimental Study on the Mechanisms Involved in Immobilization of Heavy Metals using Manure

研究代表者

櫻井 伸治 (Sakurai, Shinji)

大阪府立大学・生命環境科学研究科・講師

研究者番号：30531032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：広範かつ恒常的に重金属汚染が生じている農地においては、時間的・コスト的側面から浄化措置を講じることが困難である場合もあり、土壌改良資材の投与により重金属の可動性を弱め、作物の重金属吸収を抑制する不動化技術が注目されている。本研究では、不動化技術における有機性廃棄物(有機物)の利用可能性に着目し、銅、カドミウム、鉛を対象とした土壌バッチ試験を行った。その結果、本研究で供した有機物の中で牛ふん堆肥で重金属の不動化効果が高いことが判った。有機物の理化学的性質と重金属の可給態濃度を統計的に解析した結果、重金属の不動化にはD-TOC、CECおよびpHが比較的大きく関与していることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機性廃棄物の投与は専門的な技術を要せず、容易に実施できる反面、明確な投与ガイドラインが確立されていない。本研究の成果により、有機性廃棄物の有用性を営農面で定量化する一助になると考えられる。また、環境面においても、重金属汚染農用地では食料生産力の維持や農家の生計を考えると、除染よりもむしろ汚染土壌でも安全な作物を生産することが最優先となる場合は少なくない。重金属の不動化要因を探ることによって、有機性廃棄物の投与の普及、拡大が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：Removal techniques of heavy metals in contaminated soil are sometimes unfeasible because of high cost and/or low efficiency on a large scale, and thus the immobilization process of metals in soils using soil amendments has been gaining prominence as an alternative solution, which aims at suppressing uptake of toxic metals to crops. We focused on the potential of organic matter as an aid in heavy metal-immobilization, and assessed the availability of animal manure and/or straw for establishment of safe farming by carrying out batch tests spiked with Cu, Cd and Pb. The results from the experiments showed that cow manure had the highest immobilization effect in organic matters in this study, and that the order of the immobilization was Cu>Pb>Cd. From the statistical analysis among the chemical properties and metal bioavailability, the high contribute of cation exchange capacity, pH and dissolved organic carbon was shown.

研究分野：農業環境工学

キーワード：重金属汚染 有機性廃棄物(有機物) 不動化 可給性 化学形態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東アジアの一部では、商工業の急速な発展にともなって重金属の使用量が大幅に増加し、それらを含む废水が灌漑用水を通じて農地に拡散した結果、広域的な重金属汚染が生じている地域もある(黄・中山, 2010)。例えば、中国では耕地総面積の約2割にあたる20Mhaの農地が汚染されているとの報告もあるが、農地不足によって、そのような土壌環境においても作付けが余儀なくされている(劉ら, 2004)。その結果、作物の生育阻害や収量低下に加え、有害金属を吸収した農作物の摂取による健康被害が慢性化している(Nabulo et al., 2010; Arao et al., 2010; Nagajyoti et al., 2010)。

重金属汚染土壌への対策として、従来、客土工のような土木工学的工法が広く実施されてきたが、これらの手法では確実な除染が保証される一方で、経済面・環境面においてデメリットが大きく、必ずしも有効な措置とはいえない(Houben et al., 2012)。また、研究事例の多いファイトレメディエーションはコスト的には安価であり、環境負荷も少ないが、他の浄化法に比べて浄化効率が低く、さらには営農可能な修復までに長期間を要するなど、環境修復技術としての実用化には検討すべき点が多く残されている。

このように、広範な農地が重金属に汚染されている場合にはそのすべてを浄化することは現実的には困難であり、かつそのような環境の中でも農業を続けざるを得ない場合には、汚染土壌でも一時的にせよ安全な作物生産を可能にする栽培管理体系の構築が望まれる。そこで、近年、土壌改良資材を投与することで重金属を不溶化または有機物に吸着させ、結果的に生育作物への重金属移行を抑制する技術に注目が集まっている。例えば、フライアッシュとバイオ炭の投与がトウモロコシへの亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、銅(Cu)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)の移行量を減少させること(Masto et al., 2013)、シリカを含むフライアッシュと鉄鋼スラグの投与がイネへのCd、Zn、Cu、Pbの移行抑制に有効であること(Gu et al., 2011)などの報告がある。土壌改良資材に求められる条件には、主として、重金属の移行抑制効果が高いこと、生育作物に対する副次的な欠点が少ないこと、コスト的に安価であること、入手が容易であることなどが挙げられる。これらの条件を勘案すると、地域に発生する有機性廃棄物(以下、単に有機物)を土壌改良資材として活用することが一つの手法であると考えられる。これまでにも、有機物を利用した重金属の移行抑制手法の検討は、限定的にはあるが試みられており、家畜ふん尿起源の堆肥と石灰の投与が作物可食部への重金属移行を抑制すること(Madejón et al., 2011)、鶏ふんの投与がコムギのCd吸収抑制に有効であること(Liu et al., 2009)などが示されている。

2. 研究の目的

一般廃棄物起源の堆肥を投与した事例では、Cu、Pb、Znの移行性が増大する(Carbonell et al., 2011)という報告もあり、重金属の移行抑制に有効な有機物の種類や性状については未だ不明な点も多い。重金属汚染の農用地でも安全な作物を作る技術を確立するためには、単に有機物を投入するだけでは不十分であることが示唆された。すなわち、有機物の性状・組成の観点から不動化のメカニズムを明らかにすることは重要である。不動化発現の差異に対するファクターは、有機物投与と土壌の化学的特性が関与しているものと考えられる。一般的に、重金属の化学形態を支配する要因として、有機物含量、pH、陽イオン交換容量(CEC)、水溶性有機物(D-TOC)などが考えられる。本研究では、不動化メカニズムの解明に向けてこれらの要因に着目して検討を行った。

引用文献

- 黄 琬惠, 中山 徹 (2010): 日本建築学会技術報告集, 16(33), 671-676.
劉 芳, 仁田義孝, 横田 勇 (2004): 環境科学会誌, 17(1), 5-14.
Nabulo, G., Young, S.D. and Black, C.R. (2010): Science of the Total Environment, 408, 5338-5351.
Arao, T., Ishikawa, S., Murakami, M., Abe, K., Maejima, Y. and Makino, T. (2010): Paddy and Water Environment, 8(3), 247-257.
Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. and Sreekanth, T.V.M. (2010): Environmental Chemistry Letters, 8, 199-216.
Houben, D., Pircar, J. and Sonnet, P. (2012): Journal of Geochemical Exploration, 123, 87-94.
Masto, R.E., Ansari, Md.A., George, J., Selvi, V.A. and Ram, L.C. (2013): Ecological Engineering, 58, 314-322.
Gu, H., Qiu, H., Tian, T., Zhan, S., Deng, T., Chaney, R.L., Wang, S., Tang, Y., Morel, J. and Qiu, R. (2011): Chemosphere, 83(9), 1234-1240.
Madejón, P., Barba-Brioso, C., Lepp, N.W. and Fernández-Caliani, J.C. (2011): Journal of Environmental Management, 92, 1828-1836.
Liu, L., Chen, H., Cai, P., Liang, W. and Huang, Q. (2009): Journal of Hazardous Materials, 163(2-3), 563-567.
Carbonell, G., Miralles de Imperial, R., Torrijos, M., Delgado, M. and Rodriguez, J.A. (2011): Chemosphere, 85(10), 1614-1623.

3. 研究の方法

3.1 バッチ試験

重金属を添加した土壌バッチ試験を行った。対象重金属は毒性や従来の汚染報告例を考慮し、

銅 (Cu), カドミウム (Cd), 鉛 (Pb) の 3 種を選定した。供試土壌として砂丘砂ならびに水田土, 有機物として牛ふん (CM), 鶏ふん堆肥 (PM), 稲わら (RS) の 3 種を用い, さらに RS については, 未腐熟のもの (RS₀) 以外に, 蒸留水で十分湿らせた後, ガラス室内で水分状態を維持したまま, 1 ヶ月, 3 ヶ月間静置して腐熟を進行させたもの (以下, それぞれ RS₁, RS₃) も試験に用いた。これらの有機物は農地への施用基準や過去の報告例を参考にそれぞれ重量ベースで 10%, 5%, 0.1% の割合でいずれかを土壌と混合した。なお, 土壌および有機物は事前に風乾させ, ナイロン製の 2mm ふるいにかけて試験に供した。特に RS については, これらの前処理に加え, ミキサーによる粉碎処理も行った。

重金属は硝酸銅三水和物, 硝酸カドミウム四水和物, 硝酸鉛無水和物の水溶液として土壌に添加した。このとき同時に土壌水分状態を pF1.5 程度になるように調整した。重金属濃度は 100 mg/kg 乾土に設定した。有機物の分解性を考慮し, 各条件において重金属を添加後 1, 7, 28, 60 日に有機物添加土壌中の重金属の化学形態分析 (3.2 に後述) を行った。土中環境を模擬するために土壌容器の側面を遮光し, 適宜補水することで実験系の含水量を維持しつつ室内にて静置した。対照試験 (Ctl) として, 有機物を投与していない条件でも同様の試験を行った。なお, 実験は各条件とも 3 反復で行った。

3.2 重金属の化学形態分析

所定期間静置後に実験系を解体し, Tessier et al. (1979) の逐次抽出法に準じて, 土壌中の重金属を化学形態別に分画抽出した。さらに, 同法の分析過程に加え, 蒸留水を溶媒とした水溶態画分の抽出も行った。すなわち, 図 1 のように重金属を移行性の大きい化学形態から順に抽出して計 5 形態を想定し分画した。なお, 本研究では, 植物の吸収に大きく関与する水溶態, イオン交換態 (以下, 交換態) および環境変化により容易に可溶化する炭酸塩態の計 3 形態を「可給態」として重点的に取り扱う。ここでは, 重金属の形態が可給態から非可給態に変化することを「不働化」と定義する。



図 1 逐次抽出法の操作フロー

分画した重金属は硝酸による加熱分解 (100°C, 1h) を行い, 定量ろ紙 (5B) を用いてろ過した後, ICP 発光分析装置で測定した。各種有機物による重金属の不働化効果は, 次式に示す Ctl に対する可給態濃度の減少率によって評価した。

$$\text{減少率 (\%)} = \frac{C_{Con} - C_{OM}}{C_{Con}} \times 100$$

ここで, C_{Con} , C_{OM} はそれぞれ Cntl および有機物添加試験における可給態濃度 (mg/kg 乾土) である。

3.3 土壌および有機物の化学的特性

各試験土壌, 有機物の理化学特性として, 有機物含量, pH, 陽イオン交換容量 (CEC) および全有機炭素濃度 (TOC) の測定を行った。有機物含量は強熱減量試験に従い, 電気マッフル炉内において 750 ± 50 で恒量になるまで加熱して, 質量減少率を有機物含量とした。pH および TOC 濃度は固液比 1 : 5 (乾土 : 水) の懸濁液を振とう後, 上澄み液を測定した。上澄み液中の有機物は水溶態とみなして溶存有機炭素 (D-TOC) とした。

3.4 重回帰分析

各有機物混合条件を統合したデータにおいて重回帰分析を行い, 各重金属の水溶態, 水溶態 + 交換態 ([水 + 交]), 可給態への影響要因の特定を試みることで, 重金属の不働化メカニズムを推定した。目的変数を水溶態濃度, [水 + 交] 濃度, 可給態濃度の各濃度に, 説明変数を強熱減量, CEC, D-TOC および pH とし, 寄与度の高いものを選択した。

4. 研究成果

4.1 有機物投与による重金属の移行性変化

砂丘砂, 水田土および各有機物混合土の性質を図 2 に

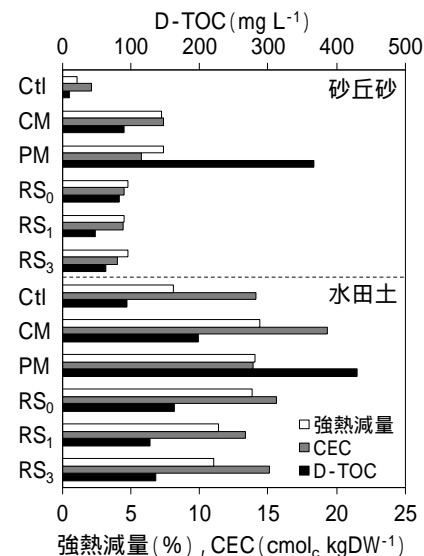


図 2 有機物混合土の性質

示す。まず、Ctl 同士（すなわち、各土壌間）を比較するといずれの項目も砂丘砂より水田土の方が7~9倍大きい。両土壌ともに、強熱減量はCMおよびPM、CECはCM、D-TOCはPMを投与した場合に他の有機物と比較して値が大きくなっている。また、各有機物混合土の化学形態別濃度から有機物投与による重金属不動化効果を比較すると（図3）、水田土 Ctl 条件におけるCu、Cd、Pbの可給態濃度は試験期間を通して砂丘砂 Ctl の27~53%、77~91%、23~48%であり、いずれの重金属に対しても水田土自体がより高い不動化効果を有している。

次に有機物による重金属の不動化効果を比較すると、両土壌ともにCM投与の効果が最も高く、Cu>Pb>Cdの順でCtlに対する可給態の減少率が大きくなった（表1）。したがって、CM投与によって土壌のCECが高まり、正電荷を持つ重金属が土壌または有機物により多く吸着されたと推察される。一方、PMはCMに次いで可給態が低くなっているものの、両土壌ともに可給態の中でも最も移行性の大きい水溶態が増加している。これは、PMに含まれるD-TOCと重金属の結合により重金属が水溶性錯体として存在するためと考えられる。なお、RSは腐熟の程度によらずCtlよりも可給態濃度が増加することもあり、不動化と腐熟度の関連性は比較的小さいように思われる。これらの結果より、土壌中重金属の不動化にはCECが高く、D-TOC含有量の少ない有機物が適していることが示唆され、本研究で用いた有機物の中ではCMが最も有効と考えられる。

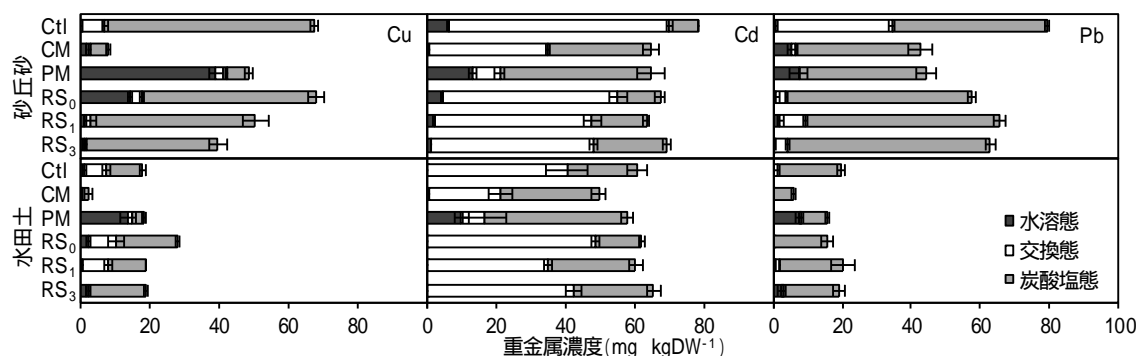


図3 試験開始28日後の各重金属の化学形態別濃度（n=3，エラーバーは標準偏差）

4.2 重金属の不動化を左右する各要因の影響度

各重金属の化学形態に対する土壌が持つ性質の影響を重回帰分析により評価した結果を表2に示す。重金属種ごとに見ると、Cuの水溶態は両土壌ともにD-TOCと高い正の相関を持っている。この傾向は、水溶態がほぼ検出されなかった水田土のPbを除く他の条件でも同様に見られる。また、水田土において交換態のPbも検出されないことが多かったため、用いた説明変数による水田土におけるPbの[水+交]濃度の分析精度は最も低くなっている。なお、Pbに関して、表には示さないものの、砂丘砂と水田土を統合して分析した場合の可給態濃度とCECの間には $R^2 = 0.85$ の高い相関があり、CECの高い有機物により土壌中のPbの可給性を抑制できると思われる。

また、Cdを見ると、両土壌ともに目的変数に用いた化学形態の中で[水+交]画分に対して得られた重回帰式の決定係数が最も大きい。Cdの[水+交]濃度はpH依存性を持つことが指摘されているが、砂丘砂ではpHよりもCECに左右されることがわかる。総じて見ると、表2に示すほとんどの説明変数の標準偏回帰係数はD-TOCで正、pHおよびCECで負となっている。すなわち、重金属の不動化にはD-TOC含有量が少なく、CECおよびpHが高い有機物が有効であることが統計的にも示された。

表1 有機物投与によるCtlに対する可給態濃度の減少率(%)

	Cu		Cd		Pb	
	砂丘砂	水田土	砂丘砂	水田土	砂丘砂	水田土
CM	-91 ~ -88	-87 ~ -72	-25 ~ -16	-24 ~ -7	-68 ~ -46	-70 ~ -52
PM	-48 ~ -28	-50 ~ 13	-18 ~ 4	-29 ~ -5	-44 ~ -7	-71 ~ -6
RS ₀	-4 ~ 26	-7 ~ 55	-14 ~ -2	2 ~ 16	-28 ~ -4	-20 ~ 35
RS ₁	-25 ~ 12	-64 ~ 4	-19 ~ -4	-12 ~ 2	-17 ~ -3	-7 ~ 39
RS ₃	-41 ~ -16	-32 ~ 5	-15 ~ -11	-6 ~ 9	-21 ~ 0	-17 ~ 15

表2 重金属の化学形態に影響を及ぼす要因(p<0.05)

目的変数	Cu			Cd			Pb			
	説明変数	係数	R ²	説明変数	係数	R ²	説明変数	係数	R ²	
砂丘砂	水溶態	D-TOC	0.77	0.58	D-TOC	0.71	0.50	D-TOC	0.71	0.68
	[水+交]	D-TOC	0.62	0.37	CEC	-0.48	0.82	pH	-0.53	0.62
					pH	-0.36		CEC	-0.35	
					D-TOC	-0.22				
可給態	CEC	-0.77	0.59	CEC	-0.58	0.32	CEC	-0.88	0.78	
水田土	水溶態	D-TOC	0.88	0.78	D-TOC	0.71	0.54	pH	0.69	0.47
	[水+交]	D-TOC	0.64	0.52	CEC	-0.18	0.73	CEC	-0.36	0.12
			CEC	-0.32		pH	-0.86			
	可給態	pH	-0.55	0.51	pH	-0.71	0.49	pH	-0.48	0.53
	CEC	-0.36					CEC	-0.47		

4.3 今後の展望

本研究では、重金属の不動化に求められる土壌や有機物の性質やその影響度を把握することを目的として、諸性質が重金属の存在形態に与える影響について実験的、統計的に検討することで不動化メカニズムの推定を実施した。

今後の展望として、土壌中における各重金属の存在形態や不動化要因を重金属種ごとにより詳細に把握していくことが必要であろう。例えば、水溶態画分に相当する重金属の存在形態として、PM 投与試験では水溶性錯体の状態、一方、砂丘砂 Cu における複数重金属共存試験では吸着サイトから遊離したイオンの状態で存在することが示唆された。したがって、イオン交換樹脂を用いた水溶態重金属を陽イオン（遊離イオン）および陰イオン（水溶性錯体）の分画などの実験により存在形態を定量的に把握することで、移行増大の要因をより正確に把握できるものと思われる。また、重金属の非可給態画分のうち、Cu や Pb は有機物態としての存在割合が大きい一方で、Cd の有機物態画分はほぼ検出されなかったことを踏まえ、それぞれの重金属を取り込むことのできる吸着サイトがどのような成分に由来しているのかを把握することは不動化の検討において重要である。そのため、土壌中の腐植物質、粘土鉱物などの化学組成や含有量の同定を行うことが望ましい。特に腐植物質については、フルボ酸画分は重金属不動化を促進する一方で、分比較的可溶性の高いフミン酸画分は本研究における D-TOC と同じように作物への可給性を助長する可能性が高いと思われる。

有機物の投与による重金属の不溶化・不動化技術では汚染サイトに重金属が存在し続けるため、継続的な重金属の制御が求められる。ただし、本研究で2ヵ月程度の重金属動態の実験的モニタリングは行ったものの、時間や労力の面で実験的にこれ以上の長期変動を観察することは困難である。重金属動態のモデル化、シミュレーションによる検証も今後の必要となると考えられる。

引用文献

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) : Analytical Chemistry, 51(7), 844-851

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 金森 拓也 堀野 治彦 櫻井 伸治 中桐 貴生 中村 公人	4. 巻 87
2. 論文標題 砂丘砂における重金属移行抑制に資する有機堆肥の有用性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 農業農村工学会論文集	6. 最初と最後の頁 _37 ~ _43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.11408/jsidre.87.1_37	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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井 伸治 堀野 治彦 佐原 大理 金森 拓也 中桐 貴生 中村 公人
2. 発表標題 有機物が水田土壌の重金属不動化に与える影響
3. 学会等名 平成29年度農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金森 拓也 堀野 治彦 櫻井 伸治 中桐 貴生
2. 発表標題 有機物が砂丘砂の重金属可給性に及ぼす影響
3. 学会等名 第74回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 櫻井 伸治
2. 発表標題 有機物による重金属不動化効果のメカニズム-安全な作物生産管理に向けて-
3. 学会等名 第5回廃棄物資源循環学会若手の会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金森 拓也 堀野 治彦 櫻井 伸治 中桐 貴生
2. 発表標題 有機堆肥の投与が砂質土壌中の重金属可給性に及ぼす影響
3. 学会等名 平成30年度農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾 奈保 堀野 治彦 櫻井 伸治 中桐 貴生
2. 発表標題 土壌の水管理や土壌改良材投与が重金属不動化に与える影響
3. 学会等名 第75回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾 奈保 堀野 治彦 櫻井 伸治 中桐 貴生 梶間谷 俊介
2. 発表標題 土壌の性質および有機物の投与が重金属不動化に及ぼす影響
3. 学会等名 第76回農業農村工学会京都支部研究発表会
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
---------------------------	-----------------------	----