

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05927

研究課題名(和文) 土壌の還元化による有機態臭素の可溶化効果および水稲栽培下における臭素収支の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the solubilization effect of organic bromine by soil reduction and the bromine balance under paddy rice cultivation

研究代表者

赤木 功 (AKAGI, Isao)

鹿児島大学・農水産獣医学域農学系・助教

研究者番号：40500004

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)：土壌中に存在する臭素は土壌有機物と結合した難水溶性の形態で存在すると考えられてきたが、還元的な土壌条件下において土壌臭素の一部は分解・可溶化(水溶化)することが本研究によって明らかとなった。土壌の還元化が進む水稲栽培においては、水田から1平方メートルあたり350-370 mg程度の臭素が可溶化し、溶脱すると推定された。この水田から溶脱される臭素量は、陸上における主要な臭素供給源である大気からの沈着量の約20倍に相当し、そのインパクトは小さくないものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球上に存在する臭素の大半は海洋に存在しており、陸域における臭素の存在量はわずかであるが、土壌は他の陸域の構成要素(地殻や陸水など)と比較して例外的に臭素濃度が高いことが知られている。これまで、この土壌臭素は土壌圏から動きにくく、降雨等によって容易に溶脱されることはないと考えられてきたが、還元的条件下において分解し、可溶化(水溶化)することが示された。本研究で得られたこの新しい知見は、陸域における臭素の動態を理解する上で有用な情報を与えるものと思われる。

研究成果の概要(英文)：It was found out that bromine (Br) in soils is decompose and solubilize under reductional soil environment in this study, although soil Br considered to exist as insoluble form combined with soil organic matter. It was estimated that about 350-370 mg of Br is solubilized and leached from a square meter of paddy field under flooded rice cultivation. This amount of leached Br from paddy field is equivalent to 20 times of the amount of deposited Br from atmosphere that is a primary source of Br on land area, indicating that this impact is not ignord.

研究分野：土壌肥料学，環境分析

キーワード：臭素 土壌還元 可溶化(水溶化) 溶脱 水稲栽培

1. 研究開始当初の背景

最近、陸域環境に存在する臭素が私たちの生活環境に少なからぬ影響を及ぼしていることが明らかになってきた。例えば、高度水処理技術の一つとしてオゾン処理の導入が進んでいるが、その浄水処理の過程において、原水である河川水や地下水に含まれる臭化物イオンから人体に対して有害性のある臭素酸イオンが生成されることが明らかにされている。臭素酸は、発がん性を有する可能性のある物質として世界的にも広く認知されており、IARC (国際がん研究機構) は動物実験等において発がん性を示す十分な証拠があるとして、臭素酸をグループ B (ヒトに対して発がん性の可能性がある) に分類している。我が国では、2004年に施行された水道水質基準において臭素酸の基準値 (0.01 mg/L) を設定しその監視を行っているが、飲料水などからこの基準値を超えて検出される事例が度々報告されている。

このような背景の下、飲料水の安全性確保の観点から臭素酸発生の原因物質である臭素の河川水あるいは地下水における負荷源に関する調査研究が進められている。まだ現時点において得られている知見は多くはないものの、陸水中の臭素の負荷源として何らかの農業生産活動が関与している可能性があるとの指摘が一部の研究者らによって示されている (寺尾ら, 1984)。しかしながら、臭素はヒトをはじめとする高等動植物に対して必須性は認められていないこと、農薬や医薬品といった人為的な利用の場面を除けば深刻な有害性をもたらすことはないと考えられてきたことなどから、他のハロゲン元素と比較して、陸域環境における分布・動態等に関する知見は少ない状況にある。

2. 研究の目的

地球上に存在する臭素の大半は海洋に存在しており、陸域における臭素の存在量はわずかであるが、土壌は他の陸域の構成要素 (地殻や陸水など) と比較して例外的に臭素濃度が高いことが知られている。この土壌臭素の大部分は、土壌有機物 (腐植等の高分子化合物) などと強く結合した難水溶性の形態で存在していることから、土壌圏から動きにくく、降雨等によって容易に溶脱されることはないと考えられてきた。しかしながら、土壌中には嫌気条件下でハロゲン化合物を脱ハロゲン化する微生物が普遍的に生息しているという報告事例 (渡邊, 2002) や私たちの研究グループが行ってきた農耕地土壌の臭素濃度に関する調査研究 (赤木ら, 2017) などから、土壌の還元化 (嫌気化) によって難溶性の土壌臭素の一部が可溶化 (水溶化) する可能性があると考えに至った。その可能性はこれまでも一部の研究者によって指摘されてきたものの (結田・渋谷, 1973)、その検証は十分に行われていない。

本研究では、以上に述べた予測、すなわち、湛水といった還元的 (嫌氣的) な条件下において土壌臭素の一部が可溶化 (水溶化) する可能性について検証すること、また、これによって溶脱される臭素の量を把握することを目的として一連の実験を行った。

3. 研究の方法

はじめに、土壌試料を湛水状態で静置培養し、一定期間経過後に水に溶出される臭素を測定することで、土壌還元 (嫌気化) に伴う土壌臭素の可溶化の可能性について検証を試みた [試験 1]。また、カラムに充填した土壌試料を湛水状態とし、その土壌カラムからの浸透水に含まれる臭素量を定期的に測定することで、土壌還元によって土壌から溶脱される臭素量の把握を試みた [試験 2]。さらに、ポットでイネを栽培し、そのポットからの浸透水に含まれる臭素量を測定することで、水稲栽培期間に水田から地下浸透する臭素量の推定を試みた [試験 3]。それぞれの試験の詳細は以下の通りである。

(1) 試験 1

ポリプロピレン製 50 mL 遠心管に供試土壌 (黒ボク土および低地土) をそれぞれ土壌層の厚さが 20 cm 程度 (黒ボク土: 約 18 g, 低地土: 約 20 g) となるように充填し、超純水を加えて湛水状態 (水層の厚さ 20 cm 程度) とした。これを 25°C に設定したインキュベーター内で 7, 14, 21, 28, 42 および 56 日間静置した。所定の期間経過後、遠沈管を遠心分離 (4,000×g, 10 分) し、上澄み液を採取した。沈殿には再度超純水を加えて往復振とうした後、同様に遠心分離し上澄み液を採取した。この操作を 2 回繰り返した後、先に得られた上澄みとあわせてメンブレンフィルターでろ過した。このようにして得られた抽出液に含まれる臭素の濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて測定した。湛水静置培養前と培養後の抽出液中の臭素濃度の差をもとに還元環境下で可溶化する土壌臭素 (還元分解臭素) 量を評価した。

また、鹿児島県内各地から採取した土壌試料 18 点 (黒ボク土: 5 点, 低地土: 8 点, 赤黄色土: 3 点, 暗赤色土: 1 点, 未熟土: 1 点) を対象として、28 日間の湛水静置培養により還元分解臭素量を測定するとともに、土壌に含まれる臭素 (全臭素) 濃度を測定した。土壌の全臭素濃度は、試料をめのう乳鉢で微粉碎した後、5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 溶液を添加、加熱 (70°C, 3 時間) し、得られた分解液中の臭素を ICP-MS によって測定することで求めた。

(2) 試験2

ガラス製カラム（直径：2.9 cm）に黒ボク土および低地土を、それぞれ土層の厚さが 10 cm 程度（黒ボク土：約 60 g, 低地土：約 65 g）となるように充填し、25°Cに設定した小型ガラス温室に設置した。常時、土壌が湛水状態（水層の厚さ 10 cm 程度）となるようにカラム上部から超純水を供給するとともに、カラム下部から排水される浸透水を 1 日あたり 15 mL 程度（減水深 20 mm/日相当）となるように調整した。7 日毎に浸透水を採取し、メンブレンフィルターでろ過した後、TMAH 溶液でアルカリ性に調整し、測定直前まで冷蔵保存した。浸透水中の臭素濃度は ICP-MS を用いて測定した。なお、このカラム浸透試験は、黒ボク土および低地土について、それぞれ 2 反復で行った。

(3) 試験3

ワグネルポット（2000 分の 1 アール）に黒ボク土および低地土をそれぞれ 9 L（黒ボク土：約 8.2 kg, 低地土：約 9.0 kg）充填し、慣行に従ってイネの栽培を行った。ポットは底面の排水口からガラス管を挿入し地下浸透水を採集できるように加工した。栽培期間中、田面水の水深が 10 cm 程度となるように水（井水）を供給するとともに、ポット底部から排水される浸透水量を 1 日あたり 1 L 程度（減水深 20 mm/日相当）となるように調整した。1 週間おきに浸透水を採取し、上述(2)と同様に処理を行い、ICP-MS を用いて臭素濃度を測定した。また、試験開始後 112 日目にイネの地上部を収穫し、ワラと籾に分け、乾燥させた。ワラおよび籾はそれぞれ振動ミルで粉碎した後、5%TMAH 溶液で加熱・分解し、ICP-MS を用いて臭素濃度を測定した。なお、この水稻栽培ポットを用いた浸透試験は、黒ボク土および低地土について、それぞれ 2 反復で行った。

4. 研究成果

本研究によって、以下 (1) ~ (5) の知見が得られた。

(1) 還元的な土壌条件下において土壌臭素の一部は可溶化（水溶化）する。

湛水静置培養によって可溶化した還元分解臭素量を図 1 に示した。なお、この還元分解臭素量は供試土壌 1 g 当たりの値に換算して表している。供試した黒ボク土、低地土のいずれにおいても、培養日数の経過とともに還元分解臭素量が増加し、湛水に伴う土壌還元進行により土壌臭素が可溶化することが示された。湛水培養後 28 日（4 週）目および 56 日（8 週）目における還元可溶化臭素量（平均値±標準偏差）は、黒ボク土がそれぞれ $14.0 \pm 0.21 \mu\text{g/g}$ および $17.1 \pm 0.36 \mu\text{g/g}$ 、低地土が $1.21 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ および $2.11 \pm 0.09 \mu\text{g/g}$ であり、黒ボク土と低地土でその量に差異が認められた。

(2) 還元分解臭素量は黒ボク土のような土壌臭素濃度の高い土壌で高い傾向にある。

土壌試料 18 点（黒ボク土：5 点、低地土：8 点、赤黄色土：3 点、暗赤色土：1 点、未熟土：1 点）の全臭素濃度と還元可溶化臭素量と関係を図 2 に示した。全臭素濃度は土壌の種類（土壌型）によって差が認められ、黒ボク土（46.0~142 $\mu\text{g/g}$ ）および暗赤色土（23.0 $\mu\text{g/g}$ ）は低地土（1.23~5.02 $\mu\text{g/g}$ ）、赤黄色土（1.15~1.92 $\mu\text{g/g}$ ）、未熟土（3.19 $\mu\text{g/g}$ ）と比較して高い傾向にあった。一方、還元分解臭素量もこれと対応するように、黒ボク土（1.26~10.7 $\mu\text{g/g}$ ）および暗赤色土（5.47

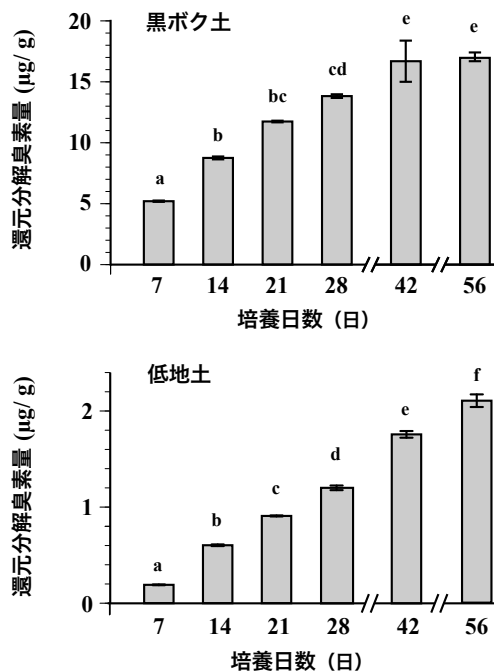


図1. 湛水静置培養により土壌から溶出した臭素量（還元分解臭素量）

還元分解臭素量は培養土壌 1 g 当たりに換算した値。誤差線は標準偏差（n=3）。同一の土壌における同じアルファベット間に5%水準で有意差なし（Tukey-KramerのHSD検定）。

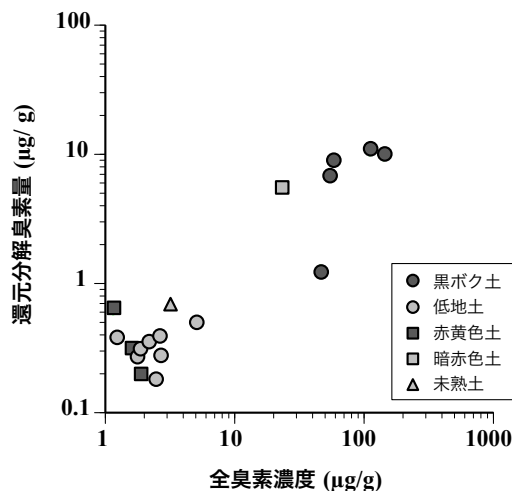


図2. 土壌の全臭素濃度と可溶化した臭素量（還元分解臭素量）との関係

還元分解臭素量は培養土壌 1 g 当たりに換算した値。

μg/g) は低地土 (0.18~0.49 μg/g), 赤黄色土 (0.20~0.63 μg/g), 未熟土 (0.65 μg/g) よりも高い傾向にあった。

(3) 湛水に伴う土壤還元によって可溶化した土壤臭素 (還元溶解臭素) は浸透水とともに溶脱される。

湛水条件とした土壤カラムから浸透水とともに溶脱された臭素量を図 3 に示した。黒ボク土および低地土ともに、湛水開始 7 日目には臭素の溶脱が認められた。湛水開始 28 日 (4 週) 間および 56 週 (8 週) 間に溶脱した臭素の積算量 (土壤 1 g あたりの換算値, 2 反復の平均) は、黒ボク土がそれぞれ 15.0 μg/g および 21.2 μg/g, 低地土が 1.61 μg/g および 2.66 μg/g であった。

(4) 水稻栽培期間において水田から 1 m² あたり 350~370 mg 程度の臭素が溶脱すると推定される。

水稻栽培中のポットから浸透水とともに溶脱された臭素量を図 4 に示した。112 日 (16 週) 間に溶脱した臭素の積算量 (1 m² あたりの換算値, 2 反復の平均) は、黒ボク土が 358 mg/m², 低地土が 372 mg/m² であった。なお、この溶脱臭素量はそれぞれの期間にかんがい水としてポットに持ち込まれた臭素量 (平均: 11.1 mg/m²) を差し引いた値である。低地土は栽培期間の前半、栽培開始後 14 日 (2 週) 目から 49 日 (7 週) 目頃にかけて臭素溶脱量が多い傾向にあったが、黒ボク土は栽培期間の後半、70 日目以降に溶脱量が多い傾向にあった。この違いは、土壤の還元化の進行程度の違いが関係しているものと推測された。低地土は栽培開始後 14 日目以降、酸化還元電位が急激に低下し、28 日 (4 週) 目には -200 mV に達しており、土壤の還元化が進行していることが認められた。一方、それに対して黒ボク土は 56 日 (8 週) 目においても 160 mV 程度までしか低下していなかった。

なお、黒ボク土および低地土のポットで栽培したイネが土壤から吸収した臭素量 (平均値) は、それぞれ 1.81 mg および 1.05 mg であった。

(5) 水稻栽培期間に水田から溶出する臭素量は、陸域における臭素の供給 (負荷) 源として重要であるかもしれない。

陸域における臭素の供給源として、海塩由来のエアロゾルなどの大気沈着が考えられており (結田, 1999), その臭素沈着量は、鹿児島市において年間 18 mg/m² 程度である (赤木・樗木, 2016)。この値と比較すると、水稻栽培期間に水田から溶出する臭素量は大気からの沈着量の約 20 倍に相当し、その陸域環境へのインパクトは小さくないものと考えられる。その実態については、今後、より詳細な調査研究を行いたい。

<引用文献>

- 1) 寺尾 宏・梶川正勝・森下有輝・加藤喜久雄, 岐阜県南西部における地下水の臭化物イオン濃度および Br/Cl 比, 地球化学, 18, 21-28, 1984.

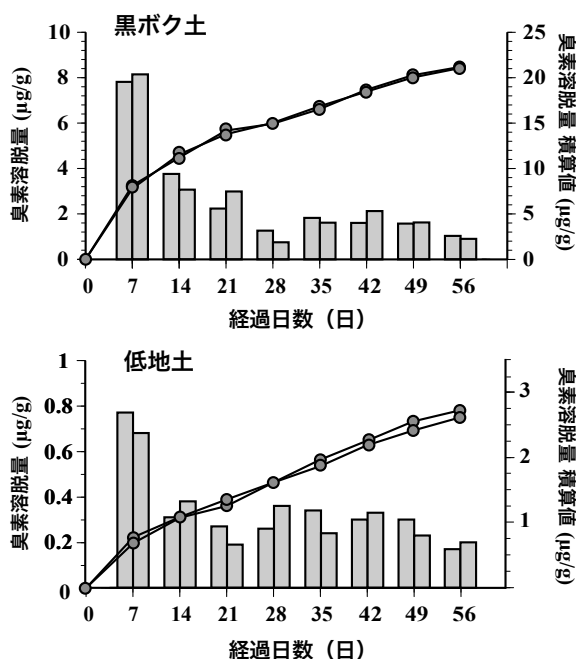


図3. 湛水状態の土壤カラムからの臭素溶脱量
臭素溶脱量はカラム充填土壤 1 g 当りに換算した値。

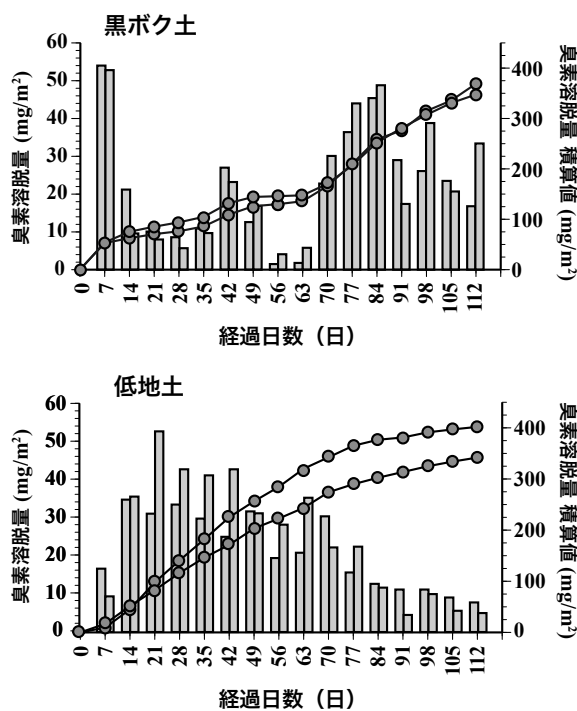


図4. 水稻栽培ポットからの臭素溶脱量
臭素溶脱量は土壤表面積 1 m² 当りに換算した値。

- 2) 渡邊克二, 農耕地の土壤微生物による農薬等有機化学物質の分解, 日本農薬学会誌, 27, 287-292, 2002.
- 3) 赤木 功・松平美咲・森田久美・樗木直也, 南九州地域における施設土壌の臭素濃度-臭化メチル全廃直前(2011年)における調査事例-, 鹿児島大学農学部学術報告, 67, 8-15, 2017.
- 4) 結田康一・渋谷政夫, Br (臭素) の Soil Geochemistry (1), 日本土壤肥料学雑誌, 44, 69-80, 1973。
- 5) 結田康一, ヨウ素および臭素の土壤・植物系を中心とした動態-欠乏, 過剰, 環境汚染問題とのかかわり-, 日本土壤肥料学雑誌, 65, 92-101, 1993.
- 6) 赤木 功・樗木直也, 鹿児島市における大気降下物に由来するフッ素, 臭素およびヨウ素の沈着量, 日本土壤肥料学会, 87, 430-437, 2016.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 赤木 功・榑木直也
2. 発表標題 湛水（土壌の還元化）に伴う土壌中有機態臭素の可溶化の可能性
3. 学会等名 第28回 日本環境化学会 環境化学討論会
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------