

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05835

研究課題名(和文) 有機質資材が有する土壤重金属の移行抑制効果の要因解明に関する研究

研究課題名(英文) Study on the mechanism of the heavy metal immobilization effect of organic soil amendments in soils

研究代表者

櫻井 伸治 (Sakurai, Shinji)

大阪公立大学・大学院農学研究科 ・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)：重金属汚染土壌に対する従来の修復技術の代替として、有機質改良資材(単に資材)を使った作物への移行抑制が注目されている。資材が有する不動態化効果の要因について不明な点が少なくない。本研究では、pH、酸化還元電位(ORP)および有機物への吸着の3つの作用に主として各要因の移行抑制効果の大小関係を明らかにすることを目的とした。その結果、ORPによる不動態化より、有機物などへの吸着に伴う不動態化の方が卓越していること、資材投与による不動態化効果と化学形態の維持は土壌pHが関与していることが示唆された。さらに、カドミウムについては土壌中では主としてカドミウムイオンが種々の化学形態に変化していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機質資材を投与し重金属を不動態化させることは、重金属汚染農地での安全な農作物生産において、フードセキュリティを担保する点から重要である。結果的に、不動態化に関連すると考えられる各要因に関する寄与度の序列をある程度明らかを見出すことができ、不動態化に向けた資材の選定に有用な知見が得られた。また、カドミウムでは土壌中に存在する化学種の同定ができ、土壌汚染の事例によっては効率的な農作物抑制が見込まれる。しかしながら土壌管理によっては有機物を投入することで重金属が可溶化する場合や、不動態化要因の各種寄与度の定量までには至らず更なる検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：As an alternative to conventional remediation techniques for heavy metal-contaminated soil, organic soil amendments (materials) to inhibit the transfer of heavy metals into crops have attracted attention. The factor behind the heavy metal immobilization effect of materials is not clear. In this study, we aimed to clarify the relative magnitude of the transfer inhibition effect of each factor, mainly in terms of three factors: pH, oxidation-reduction potential (ORP), and such adsorption to organic matter. The results suggested that immobilization due to adsorption to organic matter is superior to insolubilization due to ORP and that soil pH is involved in the immobilization effect by applying materials and maintaining chemical forms. Furthermore, it was suggested that about cadmium, cadmium ions are mainly transformed into various chemical forms in the soil.

研究分野：農業農村工学

キーワード：重金属 不動態化 有機質資材 化学形態 pH 酸化還元電位 吸着

### 1. 研究開始当初の背景

重金属汚染土壌への除染対応は世界的に緊急かつ重要な課題である。中国では、農用地の重金属汚染は深刻であるものの、農地不足により代替地への農地転換がなされておらず、汚染されたまま作付けがなされており、汚染農作物を摂取した農家・周辺住民の健康被害が報告されている<sup>1)</sup>。重金属汚染土壌の浄化手法として、工学的修復技術（土層反転、表層剥ぎ取り・客土、ガラス固化、薬剤注入など）や植物による浄化（ファイトレメディエーション）がある。しかし、いずれの方法においても、金銭的・人的負担、環境への負荷があつたり、除去効率が低かつたりと有効な措置とは言えず<sup>2)</sup>、完全修復は一朝一夕では成し得ない。本来であれば、農用地の完全修復が望ましいが、農用地が食料生産の場、農家の生計の場であることを考えると悠長に作業完了を待つことは許されない。そこで、一時的にせよ、重金属を農作物へ移行しない化学形態に変化（不動化）させ土壌中に留まらせる土壌管理・技術が模索されつつある<sup>3)</sup>。

このような背景を踏まえ、これまで重金属と有機物との相互作用に着目し、土壌改良材としての有機質資材（以下、単に資材）を土壌に混合することで重金属の移行抑制の可能性を検討した。資材には、コスト的に安価であること、比較的入手が容易なこと、ある程度の肥料成分を含んでいることを踏まえ、牛ふん（CM）、鶏ふん（PM）、稲わら、さらにその稲わらを腐熟させたものを選定した。その結果、資材によって重金属の不動化効果が異なり、CMが当該効果の発動が顕著であったこと、重金属種によっても不動化の程度が異なること、Cuでは、稲わらを腐熟させることで重金属の不動化効果が大きくなることが観測された。さらに、資材や土壌に含まれる水溶性有機物と重金属との錯体形成による重金属の可溶性（移行性）を促進している（不動化という観点からは負の方向に働いている）ことが示唆された。しかし、土壌、資材のどの物理化学的性質が重金属の不動化へ寄与しているのかを解明するまでは至っていない。

### 2. 研究の目的

以上の研究背景を踏まえ、【I】土壌・有機質資材の有する重金属の移行抑制に対する物理化学的要因の抽出と各要因の作用強度の評価、【II】重金属の移行抑制への影響度の分離や相互作用の抽出・確認の2つの課題を設定し、これらを実験的に検証することを考えた。

本研究では資材を混合させた土壌に重金属を添加した土壌バッチ試験を実施し、重金属の化学形態を観察することで、重金属の不動化効果の要因を実証的に把握する。重金属の不動化効果には、pH、酸化還元電位（Eh）、吸着作用に加え、含有有機物の種類・質、温度、微生物などの生物学的要因も関与している。本研究ではこれまでの研究結果（水溶性有機物による重金属の可溶化）から、pH、ORPおよび有機物への吸着の3つの作用に主として各要因の移行抑制効果の大小関係を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 重金属添加土壌バッチ試験

##### ①湛水土壌条件下におけるCMの重金属不動化に及ぼす影響（ORPによる影響に関する検討）

土壌に重金属を添加したバッチ試験を行った。対象重金属は既往の研究を参考に、銅（Cu）、カドミウム（Cd）、鉛（Pb）の3種類とした。各重金属を乾土1kgあたり100mgとなるように、それぞれCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の溶液として土壌に単一添加した。供試土壌は砂丘砂と水田土（それぞれ、鳥取県鳥取市、滋賀県彦根市にて採取）とした。資材は重金属の不動化効果が比較的高いCMを選定し、各土壌に重量ベースで10%になるように投与、混合した。土壌およびCMは風乾後に2mmふるいにかけて、試験に供した。

非湛水土壌では水分量が圃場容水量になるように、一方、湛水土壌では湛水深が1cm以上になるように土壌に蒸留水を供与し、それぞれ蒸発分を蒸留水にて適宜補水しつつ、所定日数（1, 7, 28日間）静置した。また、対照試験としてCMを投与していない条件でも同様の試験を行った。静置後に系を解体し、3.2にて述べる方法で土壌ならびに湛水中の重金属の化学形態を測定した。各条件とも3反復行った。

##### ②灌漑水や土壌のpHが及ぼす土壌中のCu化学形態への影響（pHによる影響に関する検討）

土壌に資材を投与し、灌漑水を模したCu溶液を添加した土壌バッチ試験をTable 1に示す条件で実施した。砂丘砂、CM、PMは風乾させ、2mmふるいにかけて供試した。灌漑水としてのCu溶液は①と同様にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>Oを溶解させて作成した。この溶液のpHはおよそ5であり、HNO<sub>3</sub>またはNaOH水溶液を用いて所定のpHに調整した。土壌水分が圃場容水量になるように灌漑水を添加し、室内で試験開始1, 7, 28, 60日後まで静置した。静置中、試験系に週に2~3回の頻度で蒸留水を補給して水分量を維持した。なお、対照試験（以下、Ctl）として、資材無投与の条件でも同様の試験を実施した。各条件ともに反復数は3である。静置期間後、試験系を解体し、土壌

Table 1 バッチ試験条件

Cu 濃度	100 mg/kgDW
灌漑水 pH	3, 5(未調整), 7, 9
供試土壌	砂丘砂(砂土)
資材の混合割合	10%(w/w)

中の Cu を①と同様に逐次的に分画抽出した。また、土壌 pH も固液比 1:5 の土壌懸濁液を用いて測定した。

### ③水管理が土壌中におけるカドミウムの化学形態に与える影響

土壌の酸化還元状態の変動による重金属 (Cd) の化学形態変化を明らかにするために、水管理の切り替えを伴う土壌バッチ試験を実施した。風乾後、2 mm ふるいにかけた大阪公立大学圃場の水田土に Cd を風乾土 1 kg に対して 100 mg となるように  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  として単一添加した。水管理条件は、(a) 20 日間湛水後、非湛水に切替 (F to N)、または、(b) 20 日間非湛水後、湛水に切替 (N to F) の 2 条件である。非湛水条件時は圃場容水量相当の土壌水分となるように、湛水条件時は湛水深が常時 4.0 cm 以上となるように蒸発分を蒸留水で適宜補給した。

試験系は室内にて静置し、切替時点を 0 日として 14 日後まで 2 日ごとに解体した。反復数は 3 である。解体の際、土壌を上下の層に二等分して、後述する方法で層ごとの Cd を逐次抽出し、各態の濃度を ICP-AES で定量した。N to F 条件では、湛水部の Cd 濃度も定量した。さらに各層の土壌 pH (固液比 1:5) も測定した。表面からの深さ約 3.0 cm における土壌の酸化還元電位 (Eh) を計測する試験系も別途用意し、測定した Eh を上下層一括の代表値とした。

### 3. 2 分析方法

Tessier の逐次抽出法<sup>4)</sup>を参考に、植物への可給性が高い順に水溶態、交換態、および炭酸塩態の形態ごとに土壌中の重金属を抽出し (Fig.1)、これら 3 形態を合わせて可給態とし、それ以降の化学形態は一括して非可給態 (吸着によって生じた化学形態) とした。各態ならびに湛水状態の試験条件では、湛水部の重金属濃度を ICP-AES で測定し、添加量に対する各態または湛水部の存在量の割合で整理した。すなわち、植物に対する可給性が高いと考えられる水溶態、イオン交換態 (以下、交換態) および炭酸塩態の順に抽出した。各態の Cu 濃度を ICP 発光分析計で測定し、上記 3 形態をまとめて可給態とした。

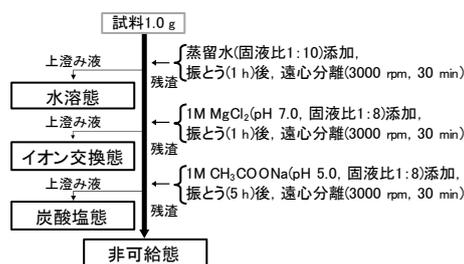


Fig.1 研究で用いた逐次抽出のフローチャート

## 4. 研究成果

### 4. 1 湛水による重金属の化学形態の変化

CM 無投与条件下での各土壌における重金属の存在量の割合を Fig. 2 に示す。湛水条件下における砂丘砂での可給態量の割合は、Cu では時間の経過とともに減少している一方で、Cd と Pb では 28 日後に増加している。水田土では Cu および Cd では 7 日後から 28 日後にかけて減少している。これは湛水による還元条件下での不溶性の化学形態 (CuS, CdS など) や有機物への吸着が生成したものと考えられる。なお、Pb では湛水条件下における特徴的な経時変化は見られない。湛水の有無による各重金属可給態量の割合を比較すると、両土壌ともに、28 日後の Cu, Cd では湛水条件の方が 10~92%低くなった。ただし、砂丘砂の Cd では、湛水の継続とともに可給態量の割合が増大しており、また可給性が最も高いと考えられる水溶態が試験期間を通じて検出されている。一方、Pb では、総じて、土壌を湛水させることで可給性は低下しているが、水田土の 28 日後で湛水条件下の方が可給態量の割合が大きくなっており、さらに (土壌部の) 水溶態が検出されている。

以上より、Cu および Cd では土性の違いによらず、1 ヶ月程度の湛水 (すなわち低 ORP) によって不動化効果が得られることが示された。一方、Pb では砂丘砂において湛水による不動化効果が見られたものの、水田土においては湛水による可溶化が認められた。

### 4. 2 湛水条件下での CM の重金属不動化効果

CM 投与条件下での各土壌における重金属の存在割合を Fig. 3 に示す。Figs. 2, 3 より、CM の投与は総じて重金属不動化に有効であると認められ、CM による不動化効果として有機物などへの吸着が大きく関与していることが示唆される。なお、図では示さないが CM の投与・無投与に関わらず、土壌中の ORP は -200 mV 程度まで低下していた。したがって、CM による不動化効果は ORP による不溶化に比べて、CM 成分 (例えば、有機物) への吸着が卓越している可能性がある。

湛水・非湛水条件間で比較すると、Cu は両土壌ともに湛水条件下の方が可給態量が高くなっている。加えて、湛水条件では Cu の可給態量に対して水溶態量の割合が 29~74% となっており、非湛水土壌と比べて高い可給性が維持されている。一方、Cd は両土壌ともに同程度または湛水条件の方が逆に低くなっている。なお、Pb は湛水による CM の不動化への影響について一定の傾向は見られない。以上より、Cd は、経過日数や土性 (砂丘砂または水田土) の違いによらず、CM 添加条件下で湛水が不動化に効果的であることが示唆された。しかし、Cu ではむしろ湛水によって CM の不動化効果が低下するため、非湛水条件下での CM 投与が不動化に適しているといえる。なお、Pb には、湛水・非湛水条件間および土性の違いによる一定の大小関係は見ら

れなかった。また、28 日後の可給態割合で比較すると、Cu の砂丘砂、水田土は、それぞれ非湛水条件の 1.9, 1.3 倍、Cd で 0.85, 0.36 倍、Pb で 0.66, 2.8 倍になった。このことから、CM 投与条件下で湛水すると、水田土では Cd が、砂丘砂では Pb が最も不動化することが示唆された。しかし、Pb は水田土においてはむしろ可溶化しているため、Pb 汚染土壌において CM を用いる際、湛水の併用は土性を考慮する必要があるだろう。

#### 4.3 灌漑水の pH による Cu の化学形態への影響

灌漑水 pH および投与資材ごとに整理

した土壌中の化学形態別 Cu 濃度の経時変化を Fig. 4 に示す。Ctl における Cu の化学形態をみると、試験開始 1, 7 日後は pH3, 5 の場合よりも「水溶態+交換態」の割合が 20~30%ほど大きい。一般に Cu は水または土壌の酸性度が高くなるほど (pH が低くなるほど)、可溶化する傾向にあることから、投与後少なくとも 1 週間程度は灌漑水 pH の影響は残存すると考えられる。その後、試験開始 28, 60 日後には、「水溶態+交換態」の割合が減少し、逆に炭酸塩態の割合が増加する傾向がみられる。また、可給態濃度はすべての灌漑水 pH 条件で 40~60 mg/kgDW 程度で安定している。灌漑水 pH の影響は一見低下しているものの、灌漑水の pH が低いほど「水溶態+交換態」の割合は高い。したがって、Cu の化学形態に対しては灌漑水 pH の影響が 2 か月ほど経過しても継続する可能性が示唆される。

#### 4.4 灌漑水の pH による資材の Cu 不動化効果への影響

CM, PM を投与した土壌中の Cu の可給態濃度をみると (Fig. 4), 両資材ともにいずれの灌漑水 pH でも試験開始 1 日後で、それぞれおよそ 10, 40 mg/kgDW まで低下しており、その後ほぼ安定している。また、「水溶態+交換態」の割合をみると、CM では、添加 7 日後までは、総じて、灌漑水 pH が小さいほど高い傾向にあり、時間の経過に伴い、その割合は小さくなっている。PM では、いずれの灌漑水 pH でも水溶態の割合が可給態に対して 7 割程度を占め、試験を通じて不動化の様態に違いは認められない。

#### 4.5 灌漑水 pH による土壌 pH と不動化効果への影響

各灌漑水 pH における土壌 pH の経時変化を Table 2 に示

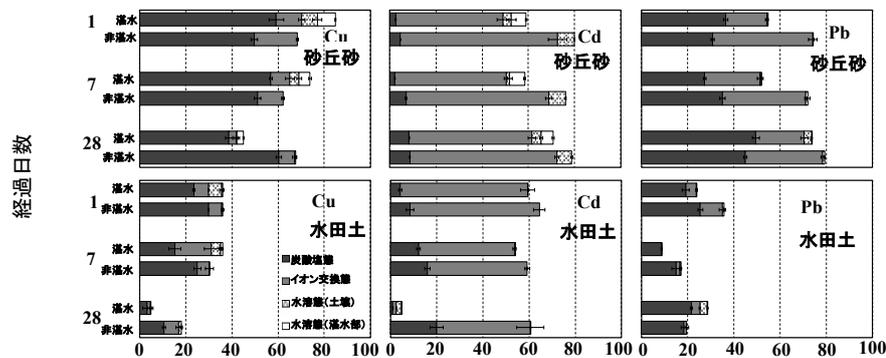


Fig.2 湛水・非湛水条件下での重金属の形態別存在量 (n = 3, エラーバーは標準偏差)

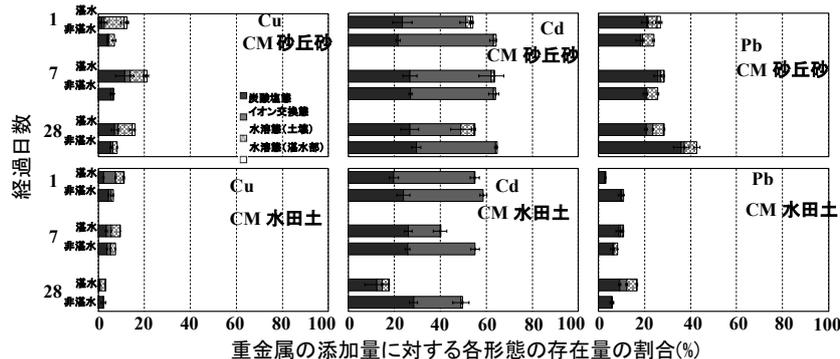


Fig.3 CM 投与条件下での重金属の形態別存在量 (n = 3, エラーバーは標準偏差)

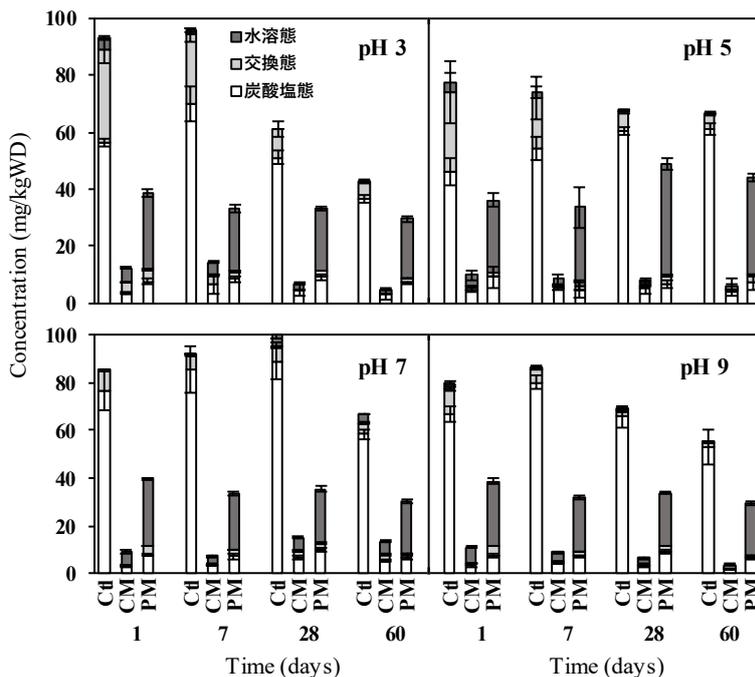


Fig. 4 灌漑水 pH および投与資材別土壌における化学形態別 Cu 濃度 (エラーバーは標準偏差 (n=3))

す。いずれの資材条件においても、土壌 pH の変化は最大でも 1.5 程度と灌漑水 pH の範囲ほど変化することはなく、砂丘砂や資材の緩衝能力が窺える。さらに、土壌 pH は、Ctl では灌漑水 pH 間で 1.1~1.2 の幅がある一方で、CM や PM 投与条件下では、その幅は 0.5 未満と小さく、灌漑水 pH に関わらず試験期間中ほぼ一定の土壌 pH である。先述の各資材投与による可給態濃度の安定的な低下と化学形態の維持は土壌 pH が関与していると推察される。

#### 4. 6 土壌中 Cd 化学形態と Eh の変動

水管理（非湛水と湛水）の切替後の Cd 濃度および Eh の経日変化を Fig. 5 に示す。なお、切替 4 日後の Cd 濃度はけっくである。

いずれの切替条件でも、上層の Cd 濃度は下層のそれより 1~2 オーダー以上高く、特に F to N 条件で顕著であった。また、Cd の化学形態は交換態が 81.5%以上を占めた。F to N 条件における期間全体の Cd の平均濃度は、N to F 条件よりそれぞれ 1.6 倍程度となった。

N to F 条件では、上層の Cd 濃度は 10 日後まで安定的な値を示したが、12 日以降に 2 割程度減少した

N to F 条件の Eh は切替約 6 日後まで湛水による継続的な低下が見られ、その後約 -30~-15 mV で安定した。一方、F to N 条件での Eh は水管理切替後約 5 日後に急上昇した。その一因として土壌表面の亀裂から内部への空気侵入が考えられる。その後 Eh は約 310 mV で推移し、約 10 日後から再び上昇傾向を示した。いずれの切替条件でも Eh の変化に回答した Cd 濃度の変化は認められなかった。

#### 4. 7 Cd の化学形態の推定

Cd の Eh-pH ダイアグラム (Fig.6) より、いずれの切替条件でも土壌中で Cd(OH)<sub>2</sub> の沈殿は生じず、Cd<sup>2+</sup>が水溶態、交換態、炭酸塩態の形態で変化すると推察される。すなわち、土壌中の Cd 自体は Cd<sup>2+</sup>形態が主な化学形態であり、これが様々な形態に変化していると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 劉 芳, 仁田義孝, 横田 勇 (2004) : 中国における土壌保全法整備の現状および課題—環境情報開示の視点から—, 環境科学会誌, 17(1), 5-14.
- 2) Houben, D., Pircar, J. and Sonnet, P. (2012) : Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability, Journal of Geochemical Exploration, 123, 87-94.
- 3) Guo, G., Zhou, Q. and Ma, L.Q. (2006) : Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review, Environmental Monitoring and Assessment, 116, 513-528.
- 4) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51(7), 844-851

Table 2 各灌漑水 pH 下での土壌 pH の経時変化

試験条件		1 日後	7 日後	28 日後	60 日後
投与資材	灌漑水 pH				
Ctl	3	5.3	5.4	5.1	5.2
	5	5.8	5.7	5.9	6.1
	7	6.3	6.3	6.0	5.9
	9	6.5	6.5	6.2	6.3
CM	3	7.9	7.8	6.9	7.1
	5	8.1	7.9	7.3	7.2
	7	8.2	8.2	7.0	7.0
	9	8.3	8.1	7.0	7.0
PM	3	8.5	8.9	8.8	9.2
	5	8.8	9.1	8.9	8.9
	7	8.6	8.9	8.9	9.1
	9	8.6	8.9	8.8	9.1

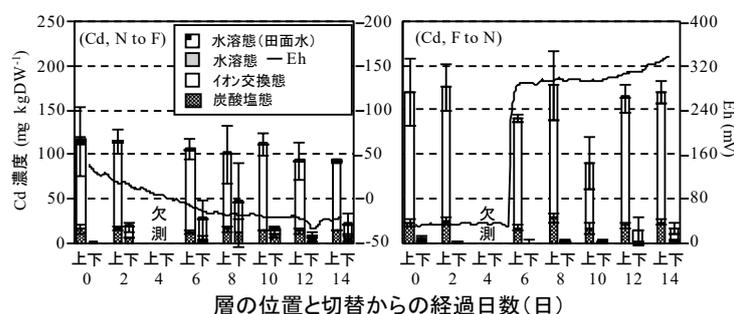


Fig. 5 Cd の形態別濃度と土壌 Eh の時間的変化 (エラーバーは標準偏差 (n=3))

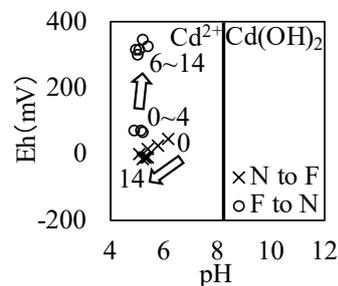


Fig.6 Cd の Eh-pH ダイアグラム (図中数字は経過日数, 矢印は変化の方向を示す)

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 櫻井伸治, 松尾奈保, 堀野治彦, 中桐貴生, 中村公人	4. 巻 90
2. 論文標題 有機質土壌改良資材のCECや含有水溶性有機物が重金属の不動化効果に与える影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 農業農村工学会論文集	6. 最初と最後の頁 I_123-I_130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11408/jsidre.90.I_123	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7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井伸治, 中屋日花里, 堀野治彦, 中桐貴生
2. 発表標題 灌漑水pH が及ぼす土壌中のCu 化学形態や有機質資材の重金属不動化効果への影響
3. 学会等名 第72回農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鶴田純也, 櫻井伸治, 堀野治彦, 中桐貴生
2. 発表標題 牛ふん堆肥を用いた植物のカドミウム吸収抑制栽培方法の検討
3. 学会等名 第79回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松原尚希, 櫻井伸治, 堀野治彦, 中桐貴生
2. 発表標題 土壌への牛ふん堆肥投与による水稲への重金属移行抑制の可能性
3. 学会等名 第79回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 櫻井伸治, 田中滉介, 堀野治彦, 中桐貴生
2. 発表標題 土壌および有機質土壌改良資材のカドミウム吸着特性に関する研究
3. 学会等名 第71回農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鶴田純也, 櫻井伸治, 堀野治彦, 中桐貴生
2. 発表標題 土壌の湛水が牛ふん堆肥の重金属不動態効果に及ぼす影響
3. 学会等名 第79回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 櫻井伸治, 梶間谷俊介, 堀野治彦, 中桐貴生, 中村公人
2. 発表標題 C/N比の異なる有機質資材による砂丘砂中の重金属の可給性制御
3. 学会等名 第70回農業農村工学会大会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫻井伸治, 堀野治彦, 中桐貴生, 安田京香, 梶間谷俊介
2. 発表標題 有機質土壌改良資材の投与量やリンによる土壌中の重金属不動態への影響
3. 学会等名 第78回農業農村工学会京都支部研究発表会
4. 発表年 2021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	中桐 貴生  (Nakagiri Takao)  (80301430)	大阪公立大学・大学院農学研究科 ・准教授   (24405)	

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