

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 Heavy metal immobilization in dune sand with organic amendments of some different C/N ratios

○櫻井伸治* 梶間谷俊介** 堀野治彦* 中桐貴生* 中村公人***

○SAKURAI Shinji*, KAJIMAYA Shunsuke**, HORINO Haruhiko*,

NAKAGIRI Takao*, NAKAMURA Kimihito***

1. はじめに 広範囲にわたって重金属で汚染された農地を完全に浄化するのは、費用や時間的制約から困難である。一方で、たとえ一時的にでも汚染農地での安全な作物生産が求められることもある。そこで、土壌改良材の 1 つである有機質資材（以下、資材）を汚染土壌に投与して重金属の作物への可給性を制御、すなわち不動態化する試みがある。しかし、資材の性状が重金属不動態化に与える影響に関する知見は少ない。さらに、複数の重金属種汚染下における資材の投与効果の検証となるとその報告例はほとんどない。本研究では、土壌中の重金属不動態化に有効な資材の性状の把握を目的とし、C/N 比に注目して資材の性状と土壌重金属の化学形態との関係性を整理し、重金属不動態化への影響を複合汚染も含め評価した。

2. 研究方法 (1) **土壌バッチ実験** 土壌に資材を投与し、重金属を添加した土壌バッチ実験を **Table 1** に示す条件で実施した。資材として、おがくず (SD), 稲わら (RS0), 牛ふん (CM), 鶏ふん (PM), 魚粉 (FM) を用いた。なお、稲わらについては蒸留水で湿らせ、1, 3 ヶ月間静置して腐熟させたもの（それぞれ RS1, RS3）も実験に用いた。各資材は重量ベースで 5% の割合で土壌に投与した。実験は各条件とも 3 反復行い、対照実験として資材無投与の条件 (Ctl) でも同様に実施した。(2) **分析項目** 実験開始 1, 7, 28, 60 日後に実験系を解体し、Tessier ら¹⁾の方法を参考に、土壌中の重金属を植物への可給性が高い順に、水溶態、イオン交換態(交換態)および炭酸塩態に逐次抽出した。これら 3 形態を合わせて可給態とした。各形態の重金属濃度は ICP-AES で測定し、資材の C/N 比は元素分析計で測定した。その他、水溶性有機炭素 (D-TOC) と土壌 pH も測定した。

| | | | |
|----------------------------|---------------|------------|--|
| 供試土壌 | 砂丘砂 | | |
| 土壌水分 | pF 1.5(圃場容水量) | | |
| 添加金属 | 単一 | 銅 (Cu) | |
| | | カドミウム (Cd) | |
| 設定汚染濃度 | 3種混合 | 上記3つの重金属 | |
| | | 鉛 (Pb) | |
| 設定汚染濃度 100 mg/kg DW | | | |

3. 結果および考察 (1) **資材の性状が不動態化に与える影響** 資材の C/N 比と重金属添加 28 日後における化学形態別分布との関係を **Fig. 1** に示す。単一添加において、Cu の PM と FM, Pb の PM を除いて、どの重金属でも、C/N 比の小さい資材ほど、比較的可給性の高い水溶態

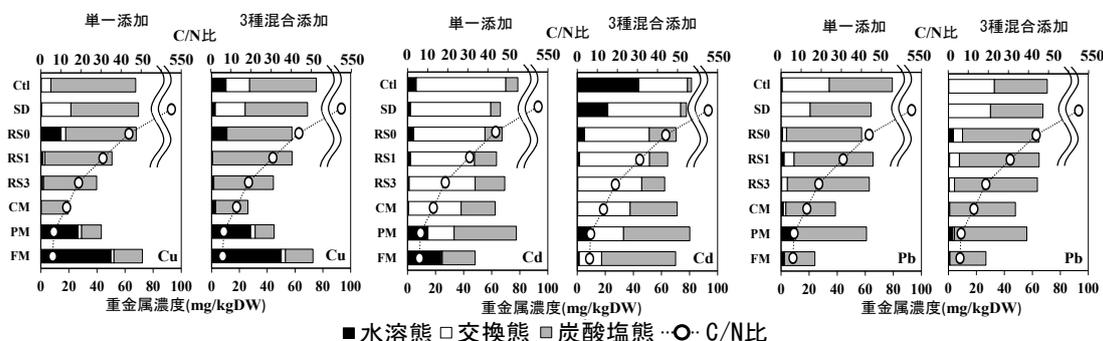


Fig. 1 C/N ratios of organic amendments and speciation of heavy metals in 28 days after added

* 大阪府立大学大学院生命環境科学研究科 Grad. School of Life and Environmental Sciences, Osaka Pref. University

** 若鈴コンサルタンツ株式会社 Wakasuzu Consultants company

*** 京都大学大学院農学研究科 Grad. School of Agriculture, Kyoto University

キーワード: 重金属 有機質資材 不動態化 C/N 比 可給態

+交換態（以下、水+交）濃度が減少し、可給性の減少を確認できる。C/N比は資材の腐熟の程度を評価する指標であり、作物生産の観点から、資材が腐熟している（C/N比が小さい）ことは肥料として有効である。すなわち、C/N比は汚染土壤中での作物生産を考える上でも有効な指標の1つであることが示唆された。ところで、単一添加において、RS0, PM, FMを投与した時に他の資材に比べて、Cu, Cdで水溶態濃度が大きい。これは、他の資材に比べて先の3種はD-TOCが多いため（Table 2）、重金属がこの水溶性有機炭素と結合し、水溶性錯体として多く存在したためと考えられる。特に、Cuは有機物との結合能力が高いため²⁾、D-TOCの多い資材を投与したときに、他の重金属に比べ、水溶態濃度が顕著に大きくなったと考えられる。以上、資材にD-TOCを多く含むと可給性が促進されることから、その含量も注意して投与を検討する必要がある。また、3種混合添加でも、単一添加と同様、C/N比が小さい資材ほど、水+交濃度がおおよそ減少する傾向がみられ、複合汚染下でも、C/N比が不動化の有効な指標であることが示唆された。さらに、Cu, Cdでは、各添加条件におけるC_{tl}を比べると、3種混合添加では水溶態濃度が増加し可給性が高まっている。これは、重金属同士の土粒子への吸着競合が起こり、重金属が水溶態として遊離したためと推察される。しかし、資材を投与すること（CuのPMとFMを除く）で、程度の差はあるものの、水溶態濃度が資材無投与のC_{tl}に比べて小さくなることがわかった。今回用いた資材には、吸着競合現象による重金属の可溶化を抑制する能力を有している可能性がある。

Table 2 D-TOC (mg/L) in sand and organic amendments

| 条件 | D-TOC |
|-----|-------|
| Ctl | 14.3 |
| SD | 53.2 |
| RS0 | 150.3 |
| RS1 | 73.3 |
| RS3 | 90.8 |
| CM | 60.1 |
| PM | 272.0 |
| FM | 125.2 |

(2) 重回帰分析による各因子の影響度評価 C/N比以外にも不動化に影響する因子がないかを把握するため、各重金属の水溶態、交換態、炭酸塩態、水+交、可給態、それぞれの濃度について重回帰分析を行った。説明変数はC/N比、D-TOC、pH、経過日数とし、変数増減法により説明変数を選択した結果をTable 3に示す。水+交の標準偏回帰係数（SPRC）に注目すると、Cu, Pbの水+交はC/N比と正の相関があり、上述の結果と一致する。しかし、Cdの水+交とC/N比との間には相関がなかった。これは、Cdは他の重金属に比べて、資材間で水+交濃度にあまり差が見られないため、統計上はその関係性が反映されなかったと考えられる。また、経過日数のSPRCを見ると、どの重金属においても、その寄与度は小さい。特に実験開始28日以降、資材によって重金属のスペシエーションに大きな変動はなかった。別途、重金属添加1年後の化学形態濃度の測定を一部の資材で行い、大きく変化していないことも確認している。以上より、多くの作物について、1営農周期内であれば、作期が長いものでも資材投与による不動化効果は維持できるものと思われる。さらに、Cd, Pbでは、pHのSPRCも大きく、土壌pHが小さいと重金属が可溶化することからも、pHが不動化因子として重要であることもわかった。

Table 3 Standard partial regression coefficients in multiple regression analysis

| 目的変数 | 説明変数 | | | | R ² |
|-----------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| | C/N比 | D-TOC | pH | 経過日数 | |
| Cu | | | | | |
| 水溶態 | | 0.48 | 0.23 | | 0.40 |
| 交換態 | 0.96 | 0.11 | | -0.17 | 0.87 |
| 炭酸塩態 | -0.25 | -0.29 | -0.46 | | 0.27 |
| 水+交 | 0.48 | 0.60 | | | 0.35 |
| 可給態 | 0.41 | | | -0.22 | 0.18 |
| Cd | | | | | |
| 水溶態 | 0.63 | 0.48 | | | 0.37 |
| 交換態 | -0.22 | | -0.87 | -0.14 | 0.56 |
| 炭酸塩態 | | 0.21 | 0.65 | | 0.63 |
| 水+交 | | 0.16 | -0.90 | -0.17 | 0.71 |
| 可給態 | | 0.74 | -0.59 | -0.20 | 0.39 |
| Pb | | | | | |
| 水溶態 | | 0.74 | | | 0.54 |
| 交換態 | 0.50 | 0.17 | -0.55 | -0.17 | 0.82 |
| 炭酸塩態 | -0.21 | | | | 0.02 |
| 水+交 | 0.52 | 0.31 | -0.55 | -0.20 | 0.77 |
| 可給態 | | 0.35 | -0.66 | | 0.23 |

4. おわりに 重金属の複合汚染を含め、C/N比の小さい資材が重金属不動化に有効であることが示された。C/N比の減少つまり腐熟の進行は、資材中の有機物の分解に伴い、比表面積、表面電荷、腐植物質が増加する現象である。不動化評価の定量性を高めるためにはこれらの特性値の変化による影響も精査する必要がある。引用文献 1) Tessier A. et al. (1979) : Anal. Chem., 51 (7), pp.844-851, 2) 日本土壌肥料学会編. (2005) : 土壌生成と重金属動態, 博友社, p.106