

灌漑水 pH が及ぼす土壤中の Cu 化学形態や有機質資材の重金属不動態化効果への影響 Effects of pH in irrigation water on the chemical forms of copper in soil and the heavy metal immobilization of the organic amendments

○櫻井伸治* 中屋日花里** 堀野治彦* 中桐貴生*

○SAKURAI Shinji*, NAKAYA Hikari**, HORINO Haruhiko*, NAKAGIRI Takao*

1. はじめに 重金属を含む灌漑水によって汚染された土壤でも安全な作物生産を行うため、有機質資材（以下、資材）の農地投与による作物への重金属移行抑制（以下、不動態化）の試みがなされつつある。これまでの研究で、資材の中でも牛ふんや鶏ふんの各堆肥（以下、それぞれ CM, PM）が Cu に対して高い不動態化効果を有することが認められた。一般に Cu などの重金属の化学形態や不動態化には、土壤や灌漑水などの pH が影響すると考えられている。特に灌漑水の pH によって農地に投与される Cu の化学形態は異なることが予想され、資材が本来有している不動態化効果が減衰または消失する懸念もある。本研究では、灌漑水の pH 様態に応じた Cu の化学形態を比較しつつ、灌漑水や土壤の pH が資材の不動態化効果に及ぼす影響を実験的に明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法 土壤に資材を投与し、灌漑水を模した Cu 溶液を添加した土壤バッチ試験を **Table 1** に示す条件で実施した。砂丘砂, CM, PM は風乾させ、2 mm ふるいにかけて供試した。灌漑水としての Cu 溶液は硝酸銅三水和物を溶解させて作成した。この溶液における未調整時の pH は 5 であり、硝酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて所定 pH に調整した。土壤水分が圃場容水量になるように灌漑水を添加し、室内で後述の所定期間静置した。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。試験開始 1, 7, 28, 60 日後に試験系を解体し、土壤中の Cu を逐次的に分画抽出した。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。土壤 pH は固液比 1:5 の土壤懸濁液を用いて測定した。その他、Cu の化学形態の影響因子と考えられる水溶性有機物（DOC）濃度も TOC 計で測定した。

Table 1 バッチ試験条件

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

る未調整時の pH は 5 であり、硝酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて所定 pH に調整した。土壤水分が圃場容水量になるように灌漑水を添加し、室内で後述の所定期間静置した。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。試験開始 1, 7, 28, 60 日後に試験系を解体し、土壤中の Cu を逐次的に分画抽出した。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。土壤 pH は固液比 1:5 の土壤懸濁液を用いて測定した。その他、Cu の化学形態の影響因子と考えられる水溶性有機物（DOC）濃度も TOC 計で測定した。

3. 結果および考察 (1) 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壤中の化学形態別 Cu 濃度の経時変化を **Fig. 1** 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 の方が pH7, 9 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 は水または土壤の酸性度が高くなるほど、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。

(2) 灌漑水の pH による資材の Cu 不動態化効果への影響 CM, PM を投与した土壤中の Cu の可給態濃度をみると (**Fig. 1**)、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

* 大阪公立大学大学院農学研究科 Grad. School of Agriculture, Osaka Metropolitan University

** 和歌山県 Wakayama Prefecture

キーワード: 銅 化学形態 灌漑水 pH 不動態化

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。

(3)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。前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)DOC 濃度と Cu 水溶態濃度 PM での水溶態 Cu (Fig. 1) は、DOC と Cu との錯体形成と思われる。DOC 濃度は試験期間を通じてほぼ一定であったため、灌漑水全 pH 条件、全所定日数で平均した DOC 濃度を投与資材ごとで整理すると (Table 3), PM 投与土壌の DOC 濃度は、Ctl や CM のそれに比べ、それぞれ 33 倍、2.4 倍高くなっている。また、PM 投与土壌の DOC は、灌漑水 pH に依存せず高濃度で検出されたことから、水溶性の Cu 錯体は広い pH 範囲で生じる可能性がある。

4. おわりに 灌漑水 pH の Cu 化学形態への影響は資材無投与の場合月単位で残存する。一方、資材によって灌漑直後は当該影響が生じるものの、1 カ月後には無視できるほど小さくなるため、広範囲の灌漑水 pH で資材投与は有効であると考えられる。なお、本研究は JSPS 科研費 JP19H00961, JP21K05835 の助成を受けて遂行した。

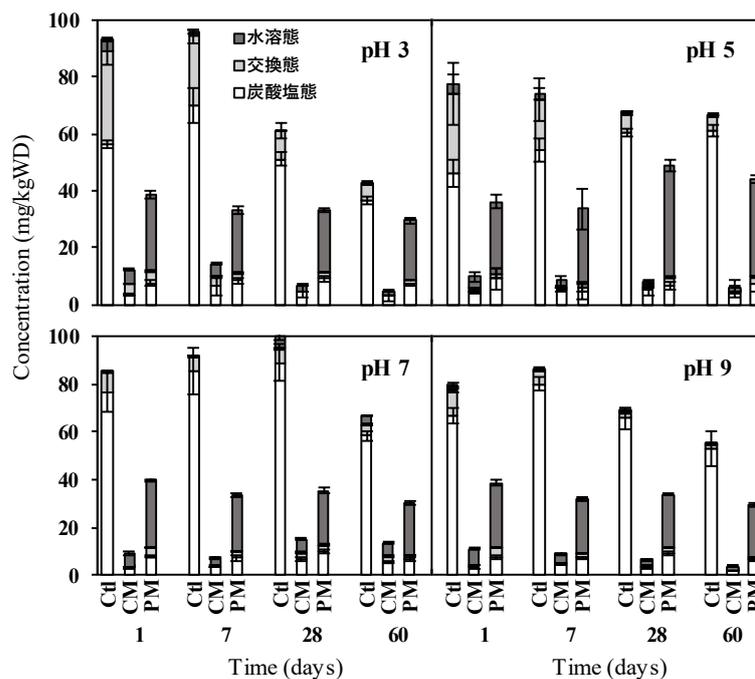


Fig. 1 灌漑水 pH および投与資材別土壌における化学形態別 Cu 濃度 (エラーバーは標準偏差 (n=3))
The change in the speciation of Cu in the soil in each pH value.
Error bars show standard deviation. (n=3)

Table 2 各灌漑水 pH 下での土壌 pH の経時変化
Changes in soil pH during the incubation experiment.

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
PM	3	8.3	8.1	7.0	7.0
	5	8.5	8.9	8.8	9.2
	7	8.8	9.1	8.9	8.9
	9	8.6	8.9	8.9	9.1

Table 3 各試験条件における DOC 濃度 (平均±標準偏差 (n=14))
DOC concentrations in each condition. (average ± standard deviation. (n=14))

投与資材	DOC 濃度 (mg/L)
Ctl	8 ± 3
CM	108 ± 18
PM	260 ± 24