

# 土壌カドミウムの浄化技術

(独) 農業環境技術研究所  
化学環境部重金属研究グループ 牧野知之

## 1. はじめに

コーデックス (WHO と FAO による合同食品規格委員会) では農作物におけるカドミウム (Cd) 濃度の基準値を策定中である。米以外の作物に関する基準値案はステップ 8 まで進み、ほぼ確定している。米では Cd 濃度 0.4 mg / kg が提案され、2005 年 8 月現在でステップ 5 の段階にある (表 1)。

我が国の農用地土壌汚染防止法では「Cd 含量 1 mg / kg 以上の玄米を産出する」地域が土壌汚染対策地域に指定され、土壌改良事業の対象となり、0.4 ~ 1 mg Cd / kg の米は、非食用米として買い上げされている。従って、コーデックス基準値が批准された場合には、全国で相当の水田が Cd 汚染農用地として指定される可能性がある。

現行の土壌改良では主に客土法が採用されているが、客土は多大な費用を要する上、近年は客土に使用する山土の採取が困難な状況にある。しかも、客土では大量の排土処理と水田土壌に適するよう土壌肥沃度を高める必要があり、土壌がもとの生産性を回復するのに長期間を要することや、客土厚が不十分な場合 20 ~ 30 年経過後に汚染が再発する事例もあり、物理的またコスト的に効率の良い土壌浄化技術が求められている。

作物中の Cd 含量を低減させる手法には、客土以外に 水管理 (水稻)、土壌改良資材、品種選抜、ファイトリメディエーション (植物を利用した修復)、土壌洗浄法、電気浸透法などがある。このうち ~ は Cd 吸収抑制、~ は浄化技術に分類される。ここでは および について、農環研で現在進行中のプロジェクト成果を中心に解説する。

表1. コーデックスにおける各種食品中のカドミウム濃度基準値  
(厚生労働省・農林水産省、2005年7月11日付けプレスリリースより)

食品群	基準値 (mg/kg)	ステップ <sup>注)</sup>	備考
小麦	0.2	8	
ばれいしょ	0.1	8	皮を剥いたもの
根菜、芋菜	0.1	8	セロリアック、ばれいしょを除く
葉菜	0.2	8	
その他の野菜(鱗茎類、アブラナ科野菜、ウリ科果菜、その他果菜)	0.05	8	食用キノコ、トマトを除く

注) ステップ (コーデックス規格作成の手続き) について

コーデックス規格 (カドミウムの場合は最大基準値) の作成手続きは、以下に示す8つの段階から構成されている。

ステップ1 総会が規格作成を決定

ステップ2 事務局が規格原案の手配

ステップ3 提案された規格原案について各国のコメントを要請

ステップ4 部会が規格原案を検討

ステップ5 規格原案について各国のコメントを要請。そのコメントに基づき、総会が規格原案の採択を検討

ステップ6 規格案について各国のコメントを要請

ステップ7 部会が規格案を検討

ステップ8 規格案について各国のコメントを要請。そのコメントに基づき、総会が規格案を検討し、コーデックス規格として採択

## 2. ファイトリメディエーション<sup>(1)</sup>

### (1) ファイトリメディエーションとは

ファイトリメディエーションとは植物を利用した環境修復技術の総称で、利用する機能に応じて表2のように分類される。重金属汚染では、一般的に植物による吸収・蓄積機能を利用する Phytoextraction により土壌を浄化する。

植物には重金属吸収に関して、indicator(土壌の重金属濃度に比例して蓄積)、excluder(重金属を排除し吸収しない)、hyper accumulator(土壌よりも高濃度に蓄積)の三タイプに分類され、特に重金属蓄積能の高い植物は super hyper accumulator(重金属超集積植物)とされる。最近では遺伝子組み換えなどを利用して新たな super hyper accumulator の作出が試みられている。ファイトリメディエーションは植物を用いるため環境に優しく、低コストで浄化可能な利点がある。

表2 植物の機能に基づくファイトリメディエーションの分類

分類	機能	対象物質
Phytoextraction	土壌中の汚染物質を吸収、植物体に蓄積	重金属、無機塩類、有機化合物
Phytostabilization	土壌中の汚染物質を根表面に蓄積、酸化・還元による無害化、不溶化	重金属
Phytodegradation (Phytotransformation)	植物による汚染物質の吸収・分解	有機化合物
Phytostimulation (Rhizodegradation)	根圏微生物を賦活化することにより汚染物質を分解	PCP、PAHs、TNT等
Phytofiltration (Rhizofiltration)	地下水中の汚染物質を根表面に吸着すること	重金属、放射性元素
Phytovolatilization	土壌中の汚染物質を吸収、地上部に移行、大気中に拡散	水銀、セレン、VOCs
Hydraulic barriers	植物の揚水機能により、汚染地下水の拡散を制御	重金属、無機塩類、有機化合物
Vegetative caps	雨水の浸透を抑制することにより、汚染物質の移行を抑制	重金属、無機塩類、有機化合物

### (2) ファイトリメディエーションに用いる植物および吸収促進剤

ある種の植物は土壌中の重金属を効率的に吸収することが、これまでに報告されている。表3に重金属超集積植物の一例を示した。

表3 重金属超集積植物の例

植物名	対象金属(含有率)
<i>Pesicaria thunbergii</i> H. Gross (ミゾソバ)	カドミウム(2,000ppm)
<i>Thlaspi caerulescens</i> (アブラナ科ゲンバイナズナ)	カドミウム(1,800ppm)
<i>Brassica juncea</i> (アブラナ科インドカラシナ)	亜鉛(51,600ppm)、コバルト、銅、ニッケル、鉛
<i>Minuartia verna</i> (ナデシコ科コバノツメクサ)	鉛(11,400ppm)、亜鉛(3,400ppm)
<i>Thlaspi sylvestris</i> (アブラナ科の植物)	亜鉛(15,700ppm)
<i>Ambrosia elatior</i> (キク科ブタクサ)	亜鉛(4,000ppm)
<i>Jasione montana</i>	ヒ素(31,000ppm)
<i>Pteris vittata</i> (モエジマシダ)	ヒ素(22,600ppm)
<i>Ipomoea alpina</i> (ヒルガオ科サツマイモ)	銅(12,300ppm)
<i>Alyssum lesbiacum</i> (アブラナ科の植物)	ニッケル(30,000 ~ 50,000ppm)
<i>Psychotria douarrei</i> (アカザ科の植物)	ニッケル(45,000ppm)
<i>Alyssum bertolonii</i> (アブラナ科の植物)	ニッケル(15,000ppm)
<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L. (ツツジ科ツルコケモモ)	マンガン(8,000ppm)
<i>Mechotria grandiflora</i>	マンガン(7,000ppm)

キク科のセイタカアワダチソウやアブラナ科のグンバイナズナは Cd の吸収量が多いといわれる。また、植物体中の Cd 濃度はこれらには劣るものの、生産される乾物重が多くバイオマス資源としても利用可能な、イネ科のソルガムやアオイ科のケナフなども注目されている。

これらの植物を Cd で汚染された農地に栽培すれば、土壌から Cd を吸収除去することが期待されるが、実用化に向けては栽培管理技術の確立、Cd 吸収濃度が高くて乾物生産量が少なく、トータルの Cd 除去量が少ないなどの問題点がある。

### (3) イネを用いたファイトリメディエーション

農環研の荒尾らは「密陽 23 号」などのインディカ系統では Cd 濃度が高いことを見出し、ファイトリメディエーションへの利用の可能性を示した。Cd 汚染土壌を充填したポットで密陽およびトウモロコシを栽培し、作物体地上部の Cd 吸収量と栽培跡地土壌における化学形態別 Cd 濃度を測定した結果を示す(表 4)。密陽の乾物生産量はトウモロコシの約 1/3 であるが、カドミウム吸収量は 9 倍となった。跡地土壌の形態別 Cd をみると、交換態は両者ともに Cd 濃度は同程度に減少したのに対し、無機結合態、有機物結合態および酸化物吸蔵態は密陽のみに減少が認められた。すなわち、密陽はトウモロコシと異なり土壌に強く結合した難溶性の Cd を吸収可能と考えられ、修復後の土壌に各種作物を安心して導入できることが示唆される。

表 4 作物体地上部のカドミウム吸収量と栽培跡地土壌の形態別カドミウム濃度(村上ら)

栽培作物	乾物生産量 (g/pot)	カドミウム 吸収量 (mg)	交換態 <sup>1)</sup> 無機結合態 <sup>2)</sup> 有機結合態 <sup>3)</sup> 酸化物 吸蔵態 <sup>4)</sup>				0.01M	0.1M
			(Cd ppm)				塩酸 <sup>5)</sup>	塩酸 <sup>5)</sup>
(Cd ppm)								
なし	-	-	0.51	1.15	1.57	0.55	0.12	2.90
密陽23	21.1	0.18	0.15	0.83	1.05	0.41	0.02	1.90
トウモロコシ	59.0	0.02	0.18	1.14	1.51	0.50	0.03	2.52

1)0.05M 硝酸カルシウム抽出 2)2.5%酢酸抽出 3)6%過酸化水素処理後2.5%酢酸抽出

4)アスコルビン酸-酸性シュウ酸アンモニウム液抽出 5)土液比1:5、2時間振とう

イネを用いたファイトリメディエーションには、Cd 汚染土壌の浄化の実用化に向けて以下のような利点があげられる。

- 栽培管理技術が確立済み、
- 種子の確保が容易、
- 地域に応じた品種選択が可能、
- 栽培が農用地に与えるダメージがほとんどない。

表 3 に示したような重金属超集積植物ではほとんどの場合、これら ~ の項目を充分には満たしていない。農環研が主査となって実施中の研究プロジェクトでは、密陽以上に Cd 吸収能の高いイネが見出されており、イネを用いた Cd 汚染土壌の浄化は今後大きな期待が寄せられる。

## 3. 土壌洗浄法について

### (1) 土壌洗浄法とは

土壌洗浄法は汚染土壌に薬剤を加え液状で混合して重金属を浸出除去し、廃液を浄化システムで処理する修復技術である。化学的手法であるため除去効率が高く短期間で修復可能という長所をもつ。洗浄法による土壌修復は多くの企業で研

究が進められているが、その多くは工場跡地などを対象として汚染土壌を処理場に搬入して浄化するものであり、重金属を多く含む粘土画分を分取して汚染土壌の減量化、低濃度化を図る事例が多く、農耕地に適用するには問題が残る。

実際に洗浄法を農耕地に適用する際の課題として

- 低環境負荷かつ高効率の薬剤選定、
- オンサイトでの洗浄 + 排水処理システムの開発、
- 洗浄後の良好な土壌肥沃度・作物生育の確保、
- 洗浄効果の維持、

等があげられる。

ここでは現在実施中のプロジェクト研究の成果を紹介する。

## (2) 洗浄資材の選定

これまでに EDTA、サポニン、生分解性キレート剤等の洗浄資材が用いられているが、これら化合物は高価で、農耕地には適さない。現地洗浄に先立ち、各種洗浄資材を洗浄予定の土壌（長野土壌；灰色低地土）に添加し、Cd 浸出能を比較した。

結果を図 1 に示す。環境負荷の少ない中性塩では塩化カルシウムが最も Cd を浸出した。塩化第二鉄はキレート剤である EDTA や強酸である塩酸などと同程度の浸出能を示した。EDTA は土壌残留の恐れがあり、塩酸は安全性に問題がある。鉄は土壌改良資材に使用されることもあり、環境影響は少ないと考えられる。そこで、中性塩グループから塩化カルシウムを、Cd 浸出効率の高いグループから塩化第二鉄を最適洗浄資材として選定した。

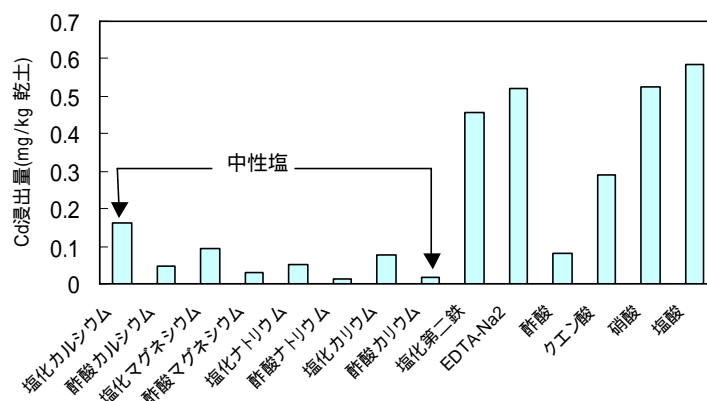
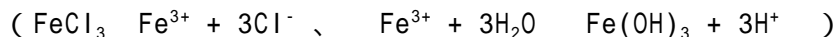


図 1. 各種資材による土壌 Cd の浸出(長野土壌, 灰色低地土)

塩化カルシウムおよび塩化第二鉄の添加量と Cd 浸出量との関係を見ると、添加量の上昇に伴い Cd 浸出量は増加した(図 2)。ただし、現地洗浄試験を実施する長野土壌では塩化カルシウム 0.1~0.2 M、塩化鉄 10~20 mM 程度で浸出量が頭打ちとなった。一方、pH が高かつ粘土質で Cd 含量の高い H 土壌では塩化カルシウム、塩化第二鉄ともに濃度上昇に伴い Cd 浸出量が直線的に増加した(図 2)。このように、Cd 含量、粘土含量、腐植含量、CEC(交換性塩基容量)などの土壌特性値が異なると、Cd の浸出パターンが変わるため、現地洗浄では資材最適濃度を事前検討する必要がある。

また、塩化第二鉄による浸出液の pH は濃度上昇に伴い顕著に低下したが(図 2)これは次式のように塩化第二鉄から溶解度積の小さい水酸化鉄が生成する際に

放出される水素イオンに起因すると推察される。



塩化第二鉄による Cd 浸出量が頭打ちとなるレベルは各土壌の 0.1 M 塩酸抽出 Cd 量とほぼ等しく、塩化第二鉄では、主に酸可溶性 Cd が浸出されると考えられる。

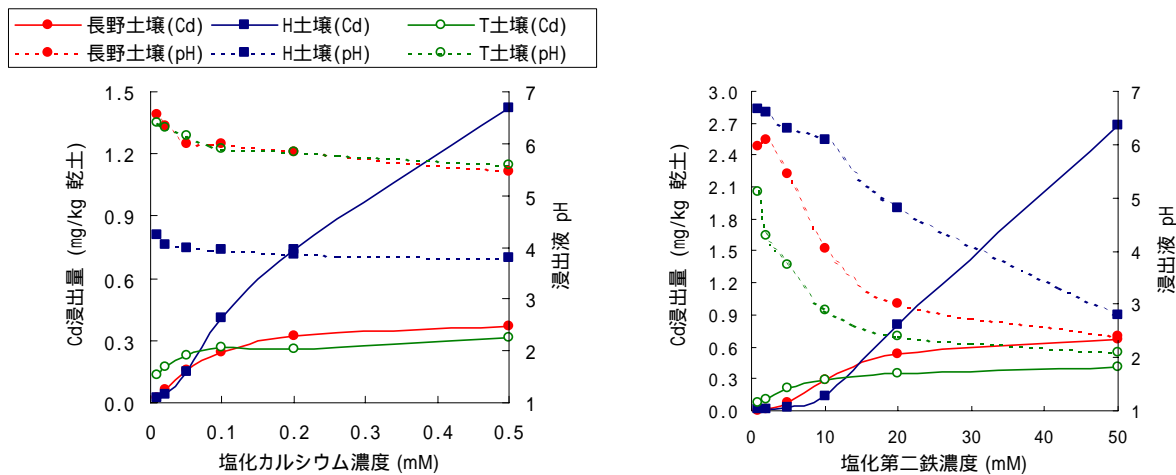


図2. 土壌に添加した各種資材の濃度と Cd 浸出量および浸出液 pH との関係

### (3) オンサイトでの土壌洗浄

既存の土壌洗浄は工場跡地等で実施され、農耕地の事例は数少ない。その多くはポット試験であり、洗浄廃液処理も含めた現地試験はこれまでに実施されていない。ここでは塩化カルシウムを薬剤とした現地実証試験の結果を示す。

長野土壌を採取した水田に試験田(約 1a)を設定し、(1)薬剤洗浄(土壌 Cd 浸出) (2)水洗浄(残留 Cd および塩素の除去) (3)排水処理(排水中の Cd の回収除去;キレート樹脂搭載の現場設置型排水処理装置)を実施した(図3)。室内試験で設定した洗浄条件に基づき、導水量及び塩化カルシウム散布量は、30 kl 及び 437 kg(濃度 0.1M)とした。洗浄前後の土壌に 1 M 硝酸、0.01 M または 0.1 M 塩酸を加えて Cd 抽出し、ICP-発光分光法で測定した。



図3 洗浄圃場全景と排水処理装置

洗浄の結果、薬剤洗浄および水洗浄処理時に生じた排水中の Cd は現場設置型の処理装置で回収除去し、排水基準 (0.1 mg/l) 以下の 0.003~0.019 mg/l に低減できた。田面水中の残留塩素濃度は水洗浄を 8 回繰り返すことで、作物生育に影響があるとされる 500 mg/l 以下の 390 mg/l に低下した。

土壌 Cd 含量は作物の Cd 吸収に関係があるとされる硝安抽出、0.01 M および 0.1 M 塩酸抽出の各形態共に洗浄区で低下し、洗浄効果が確認された (図 4)。特に硝安抽出の交換態画分は顕著に低下し、本洗浄システムは Cd 汚染水田の浄化に適用可能なことが示された。

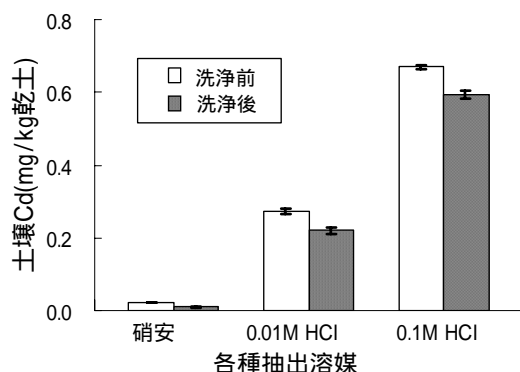


図 4. 洗浄処理に伴う土壌カドミウム含量の変化

#### (4) 洗浄効果の検定

洗浄処理後の土壌では Cd 含量が低下するため、水稻 Cd 吸収量の低減が期待される。しかし、洗浄に伴い土壌肥沃度が低下し、生育・収量へ悪影響を及ぼす可能性も想定される。そこで、土壌肥沃度の変化および水稻栽培に基づいて洗浄効果を検証した。

洗浄に伴い交換性カルシウムが増加したが、マグネシウム (Mg) およびカリウムは減少し、特に Mg は約 1/4 に低下した。このため、資材施用により塩基バランスの補正を行った。電気伝導度は上昇したが、生育に影響を及ぼすレベルではなかった。可給態リン酸は洗浄直後一時的に増加したが、その後は無洗浄区と変わりなく経過した。また炭素及び窒素含量、可給態窒素は洗浄によりやや低下した。以上のように、一部に変化はあるが施肥で補正可能であり、本洗浄法は土壌肥沃度に大きな悪影響を与えないと判断した。

あきたこまちでは地上部、玄米収量共に洗浄区と無洗浄区の差は認められなかった (表 5)。密陽は移植時期の遅れでほとんどが不稔となったが、地上部収量は両区同等であった。

表 5. 洗浄処理に伴う水稻の収量および Cd 濃度の変化

品種名	区分	地上部収量 (kg/10a)	地上部 Cd 濃度 (mg/kg 乾物)	玄米収量 (kg/10a)	玄米 Cd 濃度 (mg/kg)
密陽	洗浄区	641	0.421	88	0.126
	無洗浄区	622	1.281		0.438
あきたこまち	洗浄区	999	0.235	394	0.083
	無洗浄区	1025	1.118	385	0.250

注) 寒冷地のため密陽は登熟不十分、無洗浄区では屑米となった。

一方、地上部の Cd 濃度は洗浄処理に伴い大幅に低下し、米の濃度についても密陽では無洗浄区の 0.44 mg/kg が洗浄区で 0.13 mg/kg、あきたこまちでは 0.25 mg/kg が 0.08 mg/kg と大きく減少し、本洗浄法の Cd 吸収低減効果が確認された（表 5）。

#### 4. おわりに

表 1 に記載したように、コーデックスでは野菜等の Cd 基準値がほぼ確定した段階にある。農林水産省による全国実態調査<sup>(2)</sup>では各種作物中の Cd 含量をとりまとめられており、ほうれん草やサトイモなどでは基準値以上となる事例が散見される。農環研では作物の Cd 吸収低減や Cd 汚染土壌の浄化に関する研究プロジェクトを実施し、これらの成果を WEB 上に掲載しているのので、参考にさせていただきたい<sup>(3)</sup>。

#### 引用文献

- 1) 杉山恵・阿江教治：カドミウム汚染土壌に対するファイトリメディエーションの有用性と問題点，第 21 回土・水研究会資料，p8-14(2004)
- 2) 農林水産省：食品中のカドミウムに関する情報 <http://www.maff.go.jp/cd/index.html>
- 3) 農業環境技術研究所：農業環境技術研究所 Web 内のカドミウム関連情報 [http://www.niaes.affrc.go.jp/magazine/064/mgzn06406niaes\\_cd.html](http://www.niaes.affrc.go.jp/magazine/064/mgzn06406niaes_cd.html)