

博士論文

畜獣骨残渣から分離した水酸アパタイトによる
土壌含有重金属の難溶化に関する研究

平成 26 年 9 月

三瀬 千暁

岡山大学大学院

環境学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 土壌中の重金属	8
1.3 本研究の目的	10
1.4 本研究の構成	10
1.5 参考文献	11
第2章 畜獣骨残渣からの水酸アパタイトの分離	14
2.1 はじめに	14
2.2 実験	14
2.2.1 試料	14
2.2.2 除去特性評価	16
2.3 結果と考察	16
2.3.1 ウシ由来 HAp の評価	16
2.3.2 除去特性評価	21
2.4 結論	21
2.5 参考文献	24
第3章 土壌含有カドミウムの形態変化	26
3.1 はじめに	26
3.2 実験	26
3.2.1 土壌の特性	26
3.2.2 ウシ由来 HAp の添加が土壌含有カドミウムに与える影響	27
3.3 結果と考察	29

3. 4	結論	33
3. 5	参考文献	33
第4章 土壌含有重金属の形態変化		35
4. 1	はじめに	35
4. 2	実験	38
4. 3	結果と考察	38
4. 3. 1	土壌の特性	38
4. 3. 2	銅	40
4. 3. 3	亜鉛	42
4. 3. 4	カドミウム	42
4. 3. 5	鉛	45
4. 4	結論	47
4. 5	参考文献	48
第5章 土壌含有カドミウムの存在状態の解析		50
5. 1	はじめに	50
5. 2	実験	51
5. 2. 1	試料	51
5. 2. 2	XAFS	53
5. 3	結果と考察	53
5. 3. 1	土壌含有重金属の形態	53
5. 3. 2	XAFS	58
5. 4	結論	62
5. 5	参考文献	65

第6章 コマツナ中重金属濃度の変化	67
6.1 はじめに	67
6.2 実験	67
6.2.1 栽培方法	67
6.2.2 植物体分析	68
6.2.3 土壌分析	68
6.3 結果と考察	69
6.3.1 資材の添加が土壌に与える影響	69
6.3.2 資材の添加が土壌含有銅, 亜鉛, カドミウムの形態に与える影響	69
6.3.3 資材の添加が土壌含有鉛の形態に与える影響	74
6.3.4 資材の添加がコマツナに与える影響	77
6.3.5 複合汚染土壌におけるコマツナの重金属吸収	82
6.4 結論	84
6.5 参考文献	84
第7章 総括	86
発表論文リスト	89
謝辞	90

第 1 章

序論

1.1 研究背景

日本は環太平洋変動帯に位置しており，国内随所に鉱山が分布するため，古くは 1880 年代より，金属鉱山や精錬所等からの排水，煤煙，粉塵等に由来する重金属による土壌汚染が発生してきた^{1), 2)}。高度経済成長期である 1960 年代には，重金属の生産量および使用量の増加に伴い土壌汚染が各地で顕在化し，大きな社会問題となった³⁾。中でもカドミウム (Cd) は，秋田県をはじめ石川県や岐阜県，兵庫県や長崎県の鉱山地域に住む人々に深刻な健康被害をもたらした³⁾。表 1.1 に健康被害がみとめられた地域の土壌と玄米中の Cd 濃度を示す³⁾。1970 年には，日本公衆衛生協会が実施したイタイイタイ病および Cd 中毒の鑑別診断と，Cd の摂取，蓄積に関する調査に基づき，玄米中の Cd 含有基準値が 1.0 mg kg⁻¹ に制定された³⁾。これに伴い，全国で玄米中 Cd 濃度の調査が行われた²⁾。一例として，表 1.2 に秋田県平鹿地域の調査結果を示す²⁾。この結果に基づき，Cd 濃度が 1.0 mg kg⁻¹ 以上の玄米が産出される，またはその恐れがある 63 地域・6,428 ha の水田が農用地土壌汚染対策地域に指定された。図 1.1 に Cd に関する農用地土壌汚染対策地域を示す⁴⁾。このうち 60 地域・5,723 ha が，非汚染土壌を客土して農地の表土を入れ替える上乘せ客土等により，2010 年までに改良対策を完了している^{2), 4)}。また，Cd 濃度が 0.40~0.99mg kg⁻¹ の玄米については，市場の混乱を避けるため，食糧庁が買い入れて食品としての流通を防止してきた⁴⁾。2004 年からは，社団法人全国米麦改良協会が玄米の買い入れを引き継ぐとともに，産地および生産者に対して玄米中の Cd 濃度を低減するための指導を行ってきた。しかし，2006 年 4 月，CODEX 委員会 (FAO/WHO 合同食品企画委員会) の下部組織である食品添加物・汚染物質部会 (CCFAC) において，玄米

表 1.1 健康被害がみとめられた地域の土壌と玄米中の Cd 濃度³⁾

地域	土壌 ^a (mg kg ⁻¹ D. W.)		玄米 (mg kg ⁻¹ A. D. W.)	
	平均	範囲	平均	範囲
神岡鉱山 (神通川流域)	1.12	0.46~4.85	0.99	0.25~4.23
生野鉱山 (市川流域)	6.38	3.90~12.16	1.06	0.79~1.44
対州鉱山 (佐須川・椎根川流域)	5.60	1.0~12.0	0.90	0.20~3.64
尾小屋鉱山 (梯川流域)	3.11	1.01~17.70	0.81	0.41~2.84
小坂鉱山周辺	4.01	1.43~11.33	0.78	0.16~4.81

a : 0.1 N塩酸抽出法

mg kg⁻¹ D. W. : 乾物重あたり mg kg⁻¹

mg kg⁻¹ A. D. W. : 風乾物重あたり mg kg⁻¹

表 1.2 昭和 51 年度の秋田県平鹿地域における玄米中 Cd 濃度調査結果²⁾

町名	玄米検体数	検体数			平均Cd濃度 (ppm)	玄米Cd濃度 の最高値
		1.0 ppm以上	0.40-0.99 ppm	0.39 ppm以下		
平鹿町	241	8	59	174	0.36	2.27
十文字町	183	12	52	118	0.45	2.28
増田町	270	17	67	186	0.40	2.11
3町合計	694	37	179	478	0.40	2.28
県合計	1,043	42	221	780	0.36	2.28

玄米は硝酸-硫酸-過塩素酸分解の後、原子吸光光度計で直接測定

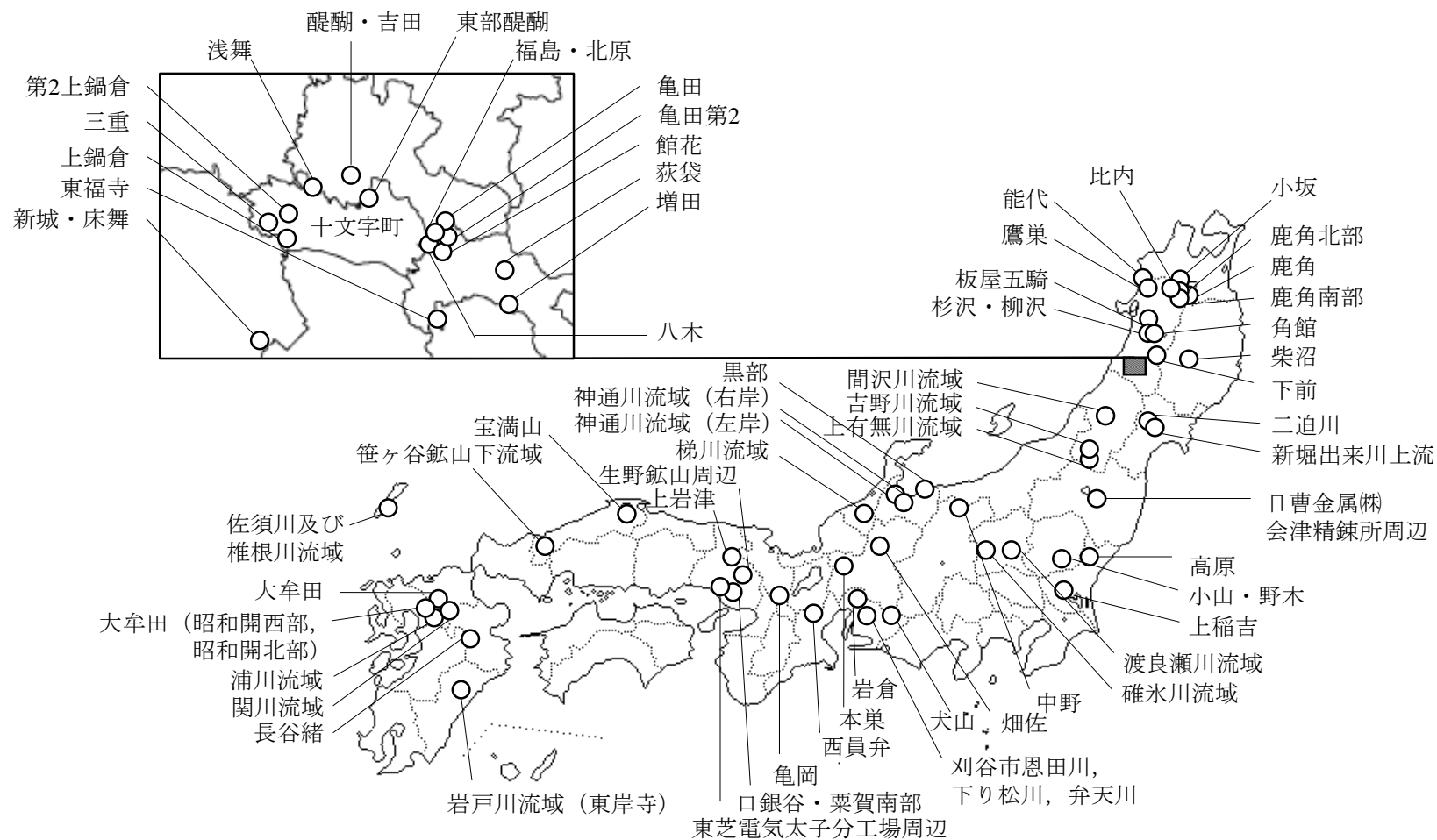


図 1.1 Cdに関する農用地土壌汚染対策地域⁴⁾

中の Cd 含有基準値を 0.4 mg kg^{-1} に定めることが決定され、同年 7 月に CODEX 委員会総会で最終採択された。これを受け、2010 年 3 月に食品衛生法が改正され、玄米中の Cd 含有基準値が国際基準に準拠して 1.0 mg kg^{-1} から 0.4 mg kg^{-1} に引き下げられた。これにより、Cd 汚染米の生産の抑制がより強く推奨され、産出する可能性がある地域では、玄米中の Cd 濃度を低減するための対策を講じる必要が生じた。

図 1. 2 に、作物の Cd 吸収を抑制する代表的な方法を示す。これらは、Cd を系外へ除去する方法と、Cd を難溶化する方法に大別される^{3), 5)}。さらに、系外除去法は農業土木的方法、生物学的方法、化学的方法に分類される³⁾。農業土木的方法の客土法は効果が著しいが⁶⁾、費用や環境保全の面から現在は実施が困難となっている。植物により Cd を吸収除去する生物学的方法は、植物種によっては有効であるが⁷⁾、実施期間中の休耕や植物体の処分が課題となっている⁸⁾。化学的方法では塩酸やキレート剤である EDTA 等を用いて土壌中の Cd を洗脱するが^{9), 10)}、重金属の回収が不十分な場合は下流域を汚染する可能性が指摘されている³⁾。

一方、土壌中 Cd を難溶化する方法は、湛水と土壌改良材の投入に分類される^{3), 5)}。湛水は水稻の出穂前後 3 週間に実施する。水田に水を張り土壌を還元状態に保つことで、土壌中に含まれる Cd が CdS となり、水稻への Cd の取り込みが抑制される¹¹⁾。しかし、水稻の根ぐされが生じやすく、灌漑水が不足する場合には実施できない³⁾。さらに、CODEX 委員会では野菜等についても Cd 含有基準値が採択されており、今後は国内の畑作物についても基準値が制定されると予想されることから、畑地でも応用可能な方法が望まれる。

これに対し、土壌改良材の投入による土壌中 Cd の難溶化は圃場の水管理法を限定しないため、水田、畑地ともに実施が可能である。最も一般的な方法は苦土石灰等のアルカリ資材の投入であり、土壌 pH の上昇を介して土壌中の Cd を

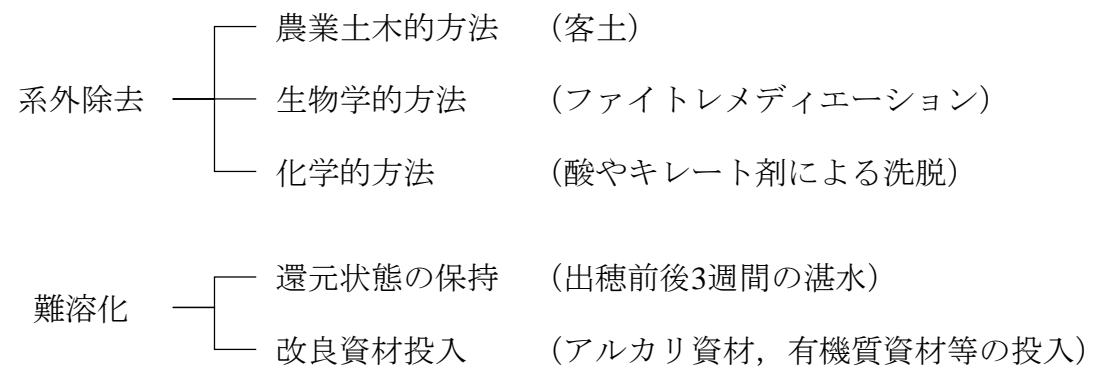


図 1.2 作物の Cd 吸収を抑制する代表的な方法

水酸化物や炭酸塩とすることで、作物の Cd の吸収を抑制する^{12), 13)}。また、土壌 pH 上昇による Cd の難溶化と、リン酸イオンによるリン酸カドミウムの生成を目的として、熔リン等を投入する方法も報告されている^{14), 15)}。こうした土壌改良材の投入は作業が容易であり、環境への負荷が小さい。しかし、土壌の緩衝能のため、作物中の重金属濃度を十分に低下させるほど土壌 pH を改善することが困難な場合が見られる¹⁶⁾。玄米中の Cd 濃度を確実に低下させるためには土壌 pH を水稻の最適値より高い 7.0 以上にする必要があるなど¹⁷⁾、実用に際しては解決を要する課題がある。さらに前述の通り、重金属汚染土壌の汚染源は金属鉱山や精錬所であり、その排水等には様々な重金属が含まれるため、土壌中には Cd 以外にも銅 (Cu) や亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb) 等複数の種類の重金属が混在していることが多い²⁾。これらの内で、Pb が生物に与える毒性は広く知られているが、生物に必須の微量金属元素である Cu や Zn も、過剰に存在すれば生育阻害や体内異常蓄積等の症状を引き起こすため⁵⁾、作物への吸収を抑制することが望ましい。以上より、圃場の水管理法を限定せず、作業が容易な土壌改良材の形態をとり、かつ土壌 pH の矯正によらずに作物中の重金属濃度を低減する土壌改良材の開発が必要であると考えられる。この様な条件を満たす土壌改良材の一つとして、水酸アパタイト (HAp : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) が挙げられる。

HAp は様々な元素を取り込んで安定できる構造柔軟性に優れており、水溶液中の重金属をイオン交換除去することが知られている^{18), 19)}。土壌中においては、アパタイトの投入による土壌中重金属の難溶化や²⁰⁾、作物の重金属吸収の抑制等が報告されている²¹⁾。また、HAp はリン酸イオンを含むため、熔リンと同様に重金属を難溶化することも期待される。つまり、土壌中の重金属の HAp への取り込み、並びに HAp から溶出したリン酸イオンによるリン酸塩の生成が期待されることから、HAp は土壌中の重金属の難溶化に有効であると考えられる。

歯骨の主成分が HAp であることより、脊椎動物の骨残渣、例えば解体牛骨か

ら HAp を得ることができる。しかし、2013 年における肉用牛の飼養頭数は 264 万頭であるが²²⁾、と畜場で牛を解体する際に排出される畜獣骨残渣（肉片や油脂分の付着した牛骨）は焼却処分されている。牛 1 頭の生体重量 690 kg のうち畜獣骨残渣は約 13% を占め²³⁾、このうちの約 65% が HAp である²⁴⁾。この畜獣骨残渣から分離できる HAp（以後、ウシ由来 HAp と称す）を用いて土壌中の重金属を難溶化し、作物中の重金属濃度を低減することができれば、畜獣骨残渣の有効利用になるとともに、ウシ由来 HAp は、稲に限らず畑作物にも対応できる、安価で安全な資材として期待される。

1.2 土壌中の重金属

土壌中に存在する重金属は、さまざまな土壌構成物と異なる結合力で結びついている。この結合状態の相違により作物体への吸収が異なるため²⁵⁾、土壌の重金属供給力を評価するためには、土壌中の重金属の絶対量だけではなく、その存在形態を明らかにする必要がある。図 1.3 に土壌中における重金属の存在形態の模式図を示す。一般に、土壌含有重金属の存在形態の解析には抽出法が用いられる²⁶⁾⁻²⁸⁾。本研究では、McLaren らの手法を改良した定本の手法を用いて土壌に含まれる Cu, Zn, Cd を分別し²⁹⁾、ウシ由来 HAp が土壌に含まれる重金属に与える影響を検討した。すなわち、土壌中の Cu, Zn, Cd を、①交換態 {粘土鉱物にイオン交換的に保持されている重金属等：図 1.3 中の (a)}、②無機結合態 {無機態：粘土鉱物の端面や金属酸化物の表面水酸基と配位結合している重金属等：図 1.3 中の (b)}、③有機結合態 {有機態：腐植と錯体形成して結合している重金属等：図 1.3 中の (c)}、④遊離酸化物吸蔵態 {吸蔵態：鉄やマンガン酸化物内に吸蔵されている重金属等：図 1.3 中の (d)}、そして⑤残渣画分 {粘土結晶格子中の重金属等、上記の形態以外：図 1.3 中の (e)} に分別した。重金属の作物に対する可給性や移動性は、交換態 > 無機態 > 有機態 >

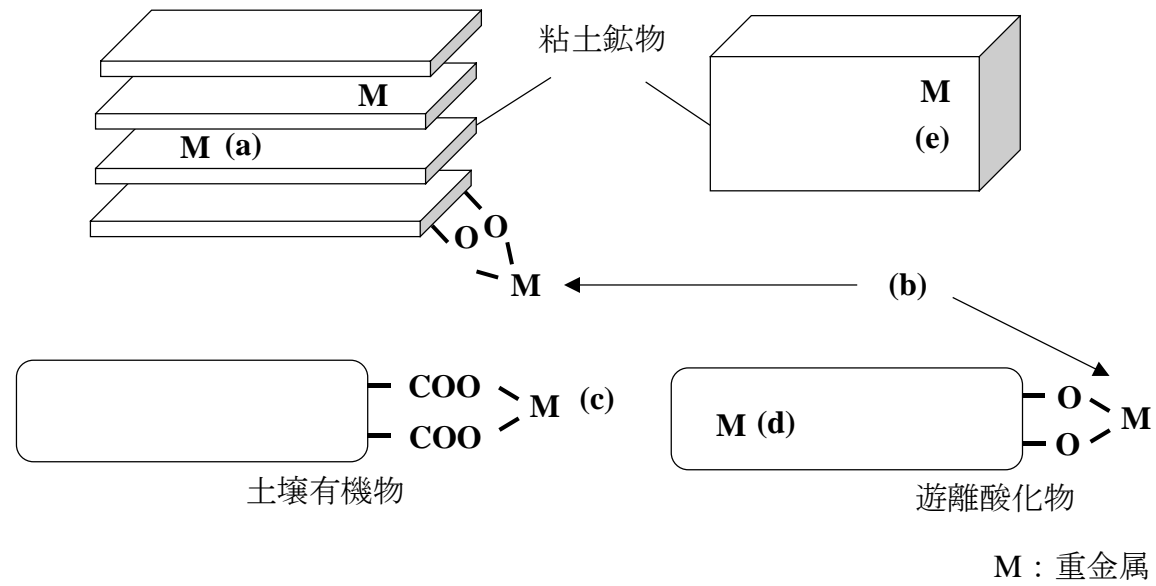


図 1.3 土壤含有重金属の存在形態の模式図

(a) : 交換態, (b) : 無機態, (c) : 有機態, (d) : 吸蔵態, (e) : 残渣画分

吸蔵態 > 残渣画分である²⁵⁾。作目や品種によって配分は異なるものの、作物は主に交換態を吸収し³⁰⁾、残渣画分をほとんど吸収しない。

定本の手法は Cu, Zn, Cd に対応できるが、Pb に対応できないため、Pb については異なる手法を用いて作物に吸収されやすい画分、すなわち交換性 Pb を定量した。交換性 Pb の抽出には交換浸出法や Tessier らの手法が用いられる^{25), 27)}。本研究では、土壤に含まれるクロムやニッケル, Cu, Zn, Cd, Pb 等の植物に吸収される画分を定量する方法として一般的である交換浸出法を採用し、ウシ由来 HAp が土壤に含まれる Pb に与える影響を検討した。

1.3 本研究の目的

1.1 で述べたように、ウシ由来 HAp により作物中の重金属濃度を低減できれば、畜獣骨残渣の有効利用になるとともに、ウシ由来 HAp は圃場の水管理方法を問わない、汎用性に優れた重金属対策資材になると期待される。しかし、ウシ由来 HAp により難溶化された重金属は土壤中に留まり続けるため、難溶化した重金属の状態を明らかにし、その長期安定性を検討することが重要である³¹⁾。

本研究では、ウシ由来 HAp が土壤に含まれる Cu, Zn, Cd, Pb の存在形態およびコマツナの Cu, Zn, Cd, Pb 吸収に与える影響を調べた。さらに、ウシ由来 HAp によって難溶化した Cd の土壤中での存在状態を解析し、作物中の重金属濃度を低減するウシ由来 HAp の難溶化材としての有用性を明らかにすることを目的とした。

1.4 本研究の構成

本研究は「畜獣骨残渣から分離した水酸アパタイトによる土壤含有重金属の難溶化に関する研究」と題し、本章を含め、全7章からなる。

第2章では、畜獣骨残渣からのウシ由来 HAp の分離方法およびウシ由来 HAp

の特性について論じる.

第 3 章では, 室温から 700°C の間で処理したウシ由来 HAp による土壌含有 Cd の形態変化について論じる.

第 4 章では, 550°C で処理したウシ由来 HAp が, 土壌に含まれる Cu, Zn, Cd, Pb の形態に与える影響について論じる.

第 5 章では, Cd を添加した高濃度の汚染土壌に 550°C で処理したウシ由来 HAp を添加し, XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) により土壌含有 Cd の存在状態について論じる.

第 6 章では, 550°C で処理したウシ由来 HAp が, コマツナ可食部中の重金属濃度に与える影響について論じる.

第 7 章では, 本研究を総括する.

1.5 参考文献

- [1] 松本總, 地球環境, **15**, 31-35 (2010).
- [2] 尾川文朗, 秋田農試研報, **35**, 1-64 (1994).
- [3] 浅見輝男, 「データで示す日本土壌の有害金属汚染」, アグネ技術センター, pp. 22, 43-103, 154 (2001).
- [4] 中央環境審議会, 「カドミウムに係る土壌環境基準 (農用地) 及び農用地土壌汚染対策地域の指定要件等の見直しについて」 (2010).
- [5] 山口紀子, 「土のコロイド現象 土・水環境の物理化学と工学的基礎」, 学会出版センター, p. 408 (2003).
- [6] 舘川洋, 福島県農業試験場特別研究報告, **1**, 1-64 (1978).
- [7] H. Kubota, C. Takenaka, International Journal of phytoremediation, **5**, 197-201 (2003).
- [8] 舘川洋, 農業土木学会誌, **43**, 674-677 (1975).

- [9] Y. Takijima, F. Katsumi, S. Koizumi, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **19**, 245-254 (1973).
- [10] 小林純, *労働の科学*, **30**, 31-37 (1975).
- [11] 稲原誠, 雄川洋子, 東英男, *土肥誌*, **78**, 149-155 (2007).
- [12] X. Zhao, M. Saigusa, *J. Environ. Sci.*, **19**, 343-347 (2007).
- [13] H. Takahashi, Y. Aoyama, N. Kikuchi, S. Kawai, *Environ. Sci.*, **24**, 23-34 (2011).
- [14] 渋谷政夫, 山添文雄, 尾方保, 能瀬和夫, 「環境汚染と農業 種類・影響・検定・対策」, 博友社, pp. 157-167 (1975).
- [15] 農林省農政局, 昭和 46 年度土壤汚染防止対策調査成績 (1972).
- [16] 農業環境技術研究所, 水稻のカドミウム吸収抑制のための対策技術マニュアル (2005).
- [17] 長谷川栄一, 島秀之, 斎藤益郎, 龍野栄子, 宮城県農業センター研究報告, **61**, 13-32 (1995).
- [18] T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1059-1062 (1981).
- [19] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 3605-3611 (1982).
- [20] X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca, L. M. Peurrung, *Water Air Soil Pollut.*, **98**, 57-78 (1997).
- [21] A. Chlopecka, D. C. Adriano, *Sci. Total Environ.*, **207**, 195-206 (1997).
- [22] 農林水産省, 畜産統計調査 (2013).
- [23] 農林水産省, <http://www.toukei.maff.go.jp/dijest/tikusan/tiku03/tiku03.html>
- [24] 一條尚, 「歯と骨の結晶構造 1000 万倍の世界」, 医歯薬出版, pp. 17, 77 (1995).
- [25] 土壤環境分析法編集委員会編, 「土壤環境分析法」, 博友社, pp. 350-351, 382-385 (1997).

- [26] R. G. McLaren, D. V. Crawford, *J. Soil Sci.*, **24**, 172-181 (1973).
- [27] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851 (1979).
- [28] M. A. Kashem, B. R. Singh, S. M. I. Huq, S. Kawai, *Water Air Soil Pollut.*, **192**, 273-279 (2008).
- [29] 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, *土肥誌*, **65**, 645-653 (1994).
- [30] 砂川匡, 袖垣一也, 安田雅晴, 沢野定憲, *岐阜県農業技術センター研究報告*, **8**, 26-33 (2008).
- [31] 日本土壤肥料学会編, 「土壤環境中の有害元素の挙動 放射光源 X 線吸収分光法による分子スケールスペシエーション」, 博友社, p. 141 (2012).

第2章

畜獣骨残渣からの水酸アパタイトの分離

2.1 はじめに

土壌改良材として期待される水酸アパタイト (HAp) は $M_5(RO_4)_3X$ で表わされるアパタイトの一種であり, M 位置にカルシウム (Ca), RO_4 位置にリン酸 (PO_4), X 位置に水酸基 (OH) が入った $Ca_5(PO_4)_3OH$ の組成式で表される. HAp は六方晶系, 空間群 $P6_3/m$ に属し, 格子定数は $a=0.943$, $c=0.688$ nm である¹⁾. 図 2.1 に HAp の結晶構造を示す²⁾. HAp 中の Ca は, c 軸に沿って一列に配列している columnar Ca (Ca1) と, c 軸の周りに配列している screw axis Ca (Ca2) の2種に区分される. HAp は合成アパタイト, 生体アパタイトともに Ca がしばしば不足するため³⁾⁻⁶⁾, Ca, PO_4 , OH の位置に欠落や置換が起きやすく, 連鎖反応的に他の位置のイオンの欠損や置換が生じやすい⁷⁾. HAp 中の Ca^{2+} は水溶液中の Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 等の2価の陽イオンと陽イオン交換し, その反応にはイオンの種類による選択性があることが知られている^{8),9)}.

多孔質化した HAp は, 有機物やダイオキシン等に対しても高い吸着能を有するため¹⁰⁾, 様々な用途を目的として牛骨や魚骨, 魚鱗等から HAp を分離する手法が報告されている¹¹⁾⁻¹³⁾.

本研究では土壌含有重金属の難溶化を目的としているため, 低コストかつ容易な手法で, より比表面積の大きい HAp を分離することが望まれる. 以上より, 本章では水酸化ナトリウム水溶液を用いて畜獣骨残渣から HAp を分離し, 得られた HAp の特性について述べる.

2.2 実験

2.2.1 試料

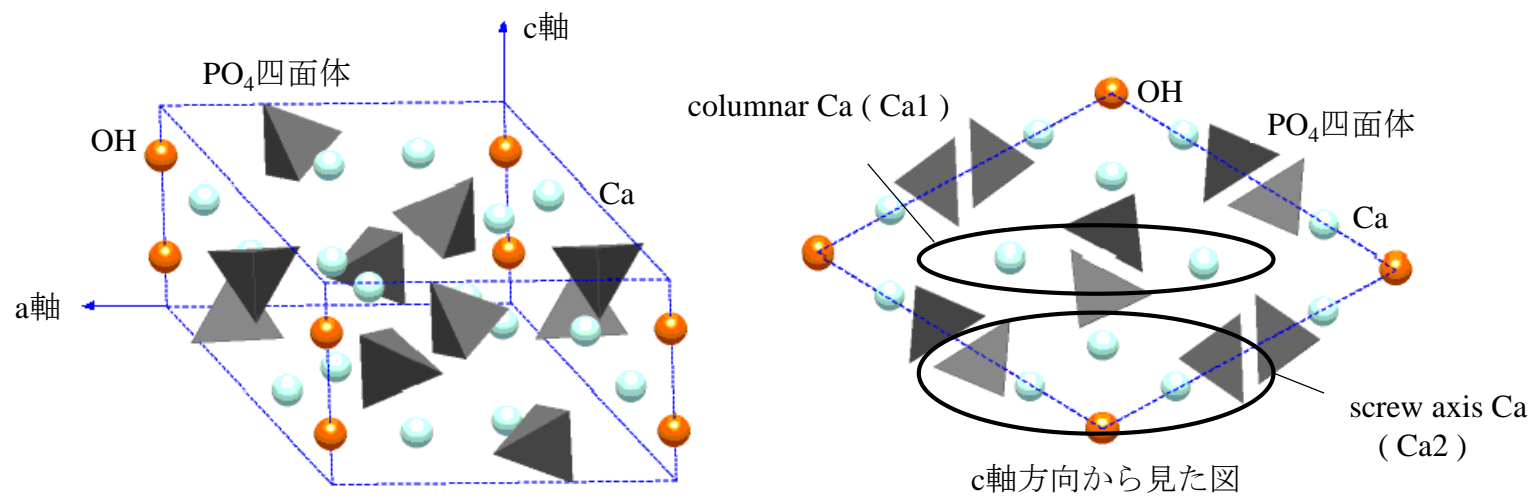


図 2.1 HAp の結晶構造²⁾

牛骨に付着した肉片や油脂分等の燃焼により発生する悪臭を避けるため、油脂分等を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解したのち洗浄，乾燥し，約 30 μm に粉碎してウシ由来 HAp を得た¹⁴⁾。得られたウシ由来 HAp 中の Ca と P のモル比 (Ca/P モル比) を蛍光 X 線分析法 (理学 ZSX Primus2) および FT-IR 法 (日本分光 FT/IR-350) により検討した。さらに，焼成温度と結晶相および比表面積の関係を調べるため，熱分析法 (SII ナノテクノロジーTG/DTA6300) による結果を参考にして，室温から 700°C の間の温度で 1 時間処理した試料を X 線回折法 (XRD : 理学 RINT-2500HF) と窒素吸着法 (日本ベル BELSORP-mini) により検討した。

2.2.2 除去特性評価

ウシ由来 HAp の Cd^{2+} に対する除去特性は，室温でバッチ法により検討した。除去速度を検討するための実験は，1.0 mmol dm^{-3} の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 100 cm^3 に試料 0.1 g を加え，所定時間 (30 分～36 時間) 振とうすることにより行った。吸着等温線を作成するための実験は，0.05～1.6 mmol dm^{-3} の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 100 cm^3 に試料 0.1 g を加え，24 時間振とうすることにより行った。固液分離後，ろ液中の Cd^{2+} を，ICP 発光分析法 (島津 ICPS-7500) により定量した。

2.3 結果と考察

2.3.1 ウシ由来 HAp の評価

HAp の Ca/P モル比の理論値は 1.67 であるが，未熟処理ウシ由来 HAp 中の Ca/P モル比は 1.73 であった。図 2.2 (a) に示す未熟処理ウシ由来 HAp の X 線回折パターンから，試料は HAp と同定されたが，歯骨は一般に PO_4^{3-} の一部が CO_3^{2-} と置換した炭酸アパタイトであることが知られているため^{15), 16)}， CO_3^{2-} の存在を FT-IR 法により検討した。図 2.3 に示す未熟処理ウシ由来 HAp の FT-IR スペク

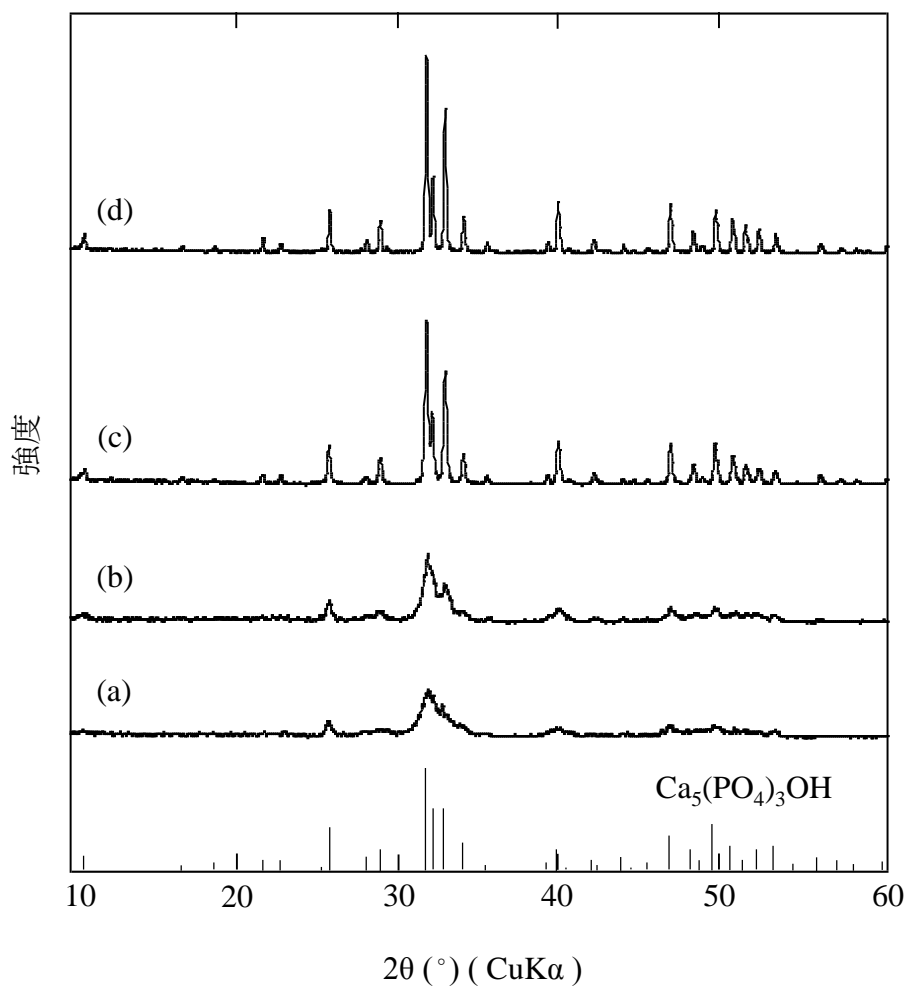


図 2.2 ウシ由来 HAp の X 線回折パターン

(a) : 未熱処理, (b) : 550°C 処理, (c) : 600°C 処理,
 (d) : 700°C 処理

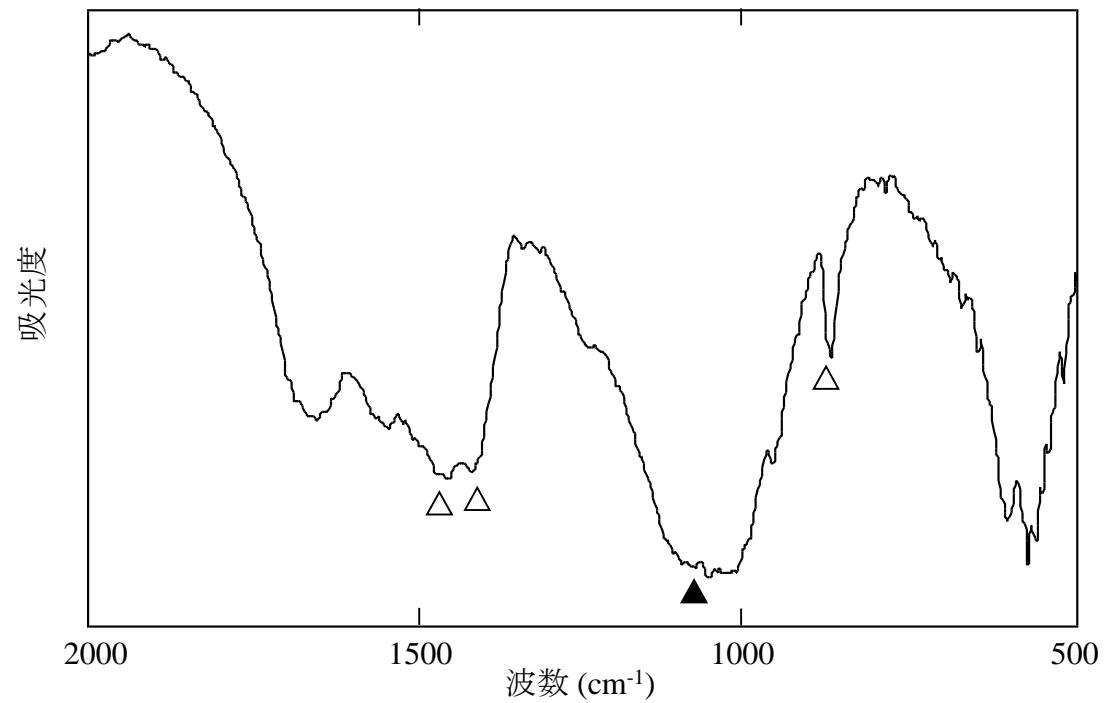


図 2.3 未熱処理ウシ由来 HAp の FT-IR スペクトル

△は炭酸アパタイト中の CO₃²⁻に帰属される吸収帯を示す

▲は水酸アパタイト中の PO₄³⁻に帰属される吸収帯を示す

トルに、炭酸アパタイト中の CO_3^{2-} に帰属される吸収帯が見られた。以上から、ウシ由来 HAp は PO_4^{3-} の一部が CO_3^{2-} と置換した炭酸アパタイトであり、そのため Ca/P モル比が理論値よりも大きくなったことが分かった。この結果は、既報に符合した¹⁾。

図 2.4 にウシ由来 HAp の TG-DTA 曲線を示す。100°C 付近の重量減少に加え、300~500°C の間で大きな発熱反応に伴う重量減少が見られた。前者は吸着水の脱離によるものであり、後者は残存した油脂分等の有機化合物の燃焼によるものと考えられる。以上から、ウシ由来 HAp 全重量に占める吸着水および有機化合物の割合は、それぞれ約 5 mass% と 20 mass% と見積もられ、有機化合物の燃焼は 500°C までにほぼ終了すると推察される。これらの結果は澤らや浅香らの結果とほぼ一致したが^{17), 18)}、DTA 曲線において大きな発熱反応が見られた点で浅香らの結果と異なった。浅香らが実験に用いた新鮮ウシ大腿皮質骨中央骨幹部の前側部は、全重量の約 30 mass% が有機化合物であるが、DTA 曲線には吸熱反応のみが見られた。この相違は、皮質骨に含まれる有機化合物の大部分が軟組織であるのに対し、ウシ由来 HAp は油脂分等の有機化合物を含んでおり、それらが燃焼したことによると考えられる。未熱処理ウシ由来 HAp の比表面積は $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で、500°C までは熱処理温度の昇温とともに比表面積が増加した。これは、熱処理によりウシ由来 HAp 表面の有機化合物が除かれ、表面状態が変化したためと解釈される。

ウシ由来 HAp の熱処理による構造変化を図 2.2 に示したが、いずれの温度で熱処理した試料も HAp と同定された。しかし、550°C 以下で熱処理したウシ由来 HAp の XRD ピークはブロードであるのに対し、600°C 以上で熱処理したウシ由来 HAp の XRD ピークはシャープとなり、結晶性が向上した。この変化は比表面積にも見られた。550°C で熱処理したウシ由来 HAp の比表面積は約 $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるのに対し、600°C で熱処理すると約 $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と著しく減少した。以上から、

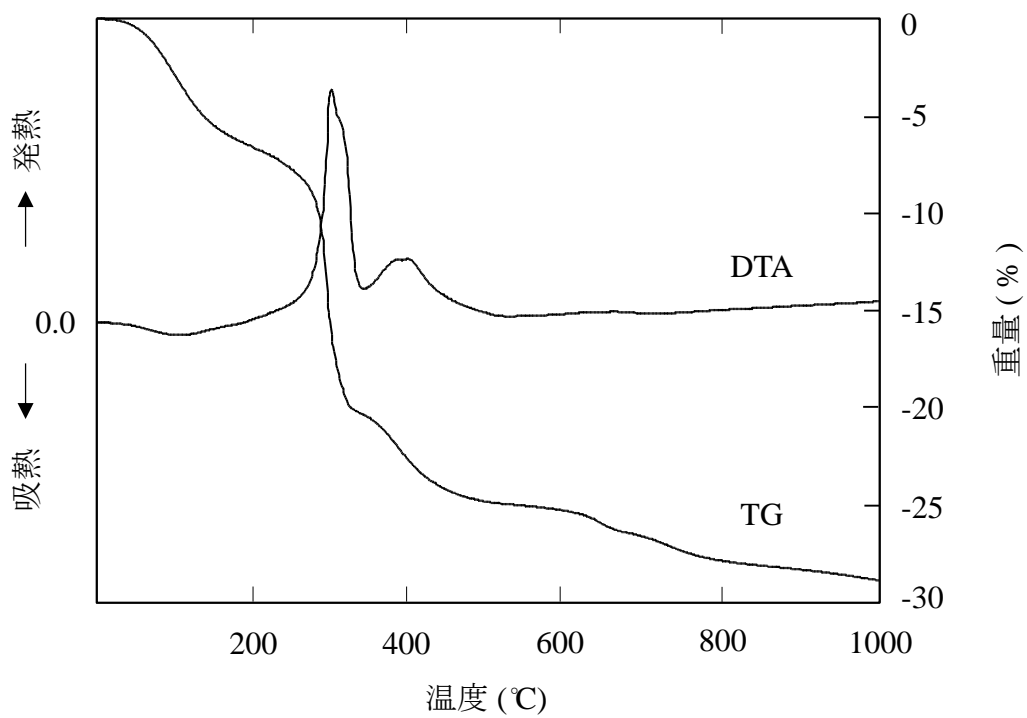


図 2.4 ウシ由来 HAp の熱分析

550～600℃の間で HAp の結晶性が大きく向上したことが判明した。処理温度の上昇に伴う結晶性の向上は、既報と符合した¹¹⁾。

つまり、ウシ由来 HAp は室温から 500℃までの熱処理では表面の有機化合物の燃焼により比表面積が増加し、600℃以上で結晶性の向上に伴い比表面積が減少することを見いだした。

2.3.2 除去特性評価

図 2.5 に 1.0 mmol dm⁻³ の Cd(NO₃)₂ 水溶液に対するウシ由来 HAp の Cd²⁺除去挙動の経時変化を示す。どの試料も 24 時間以内に定常状態に達した。経時変化測定の結果より、吸着等温線測定のための試料と溶液との接触時間を 24 時間と決定した。

図 2.6 に Cd²⁺に対するウシ由来 HAp の吸着等温線を示す。ウシ由来 HAp の熱処理温度によって Cd²⁺の除去量は大きく異なった。すなわち、550℃以下では熱処理温度の昇温とともに Cd²⁺の除去率が増加したが、600℃以上では除去率が低下し、未熱処理ウシ由来 HAp と同程度の除去率となった。

以上から、室温から 550℃の間で熱処理したウシ由来 HAp は、主にイオン交換により Cd²⁺を除去し、比表面積の増加に伴い Cd²⁺の除去量が増加したと考えられる。それに対して 600℃以上で熱処理したウシ由来 HAp は、結晶性の向上に伴う比表面積の減少により除去量が減少したと推察される。

2.4 結論

- 1) 畜獣骨残渣から分離した HAp は、構造中の一部の PO₄³⁻が CO₃²⁻と置換した炭酸アパタイトであった。
- 2) 室温から 500℃の間の熱処理ではウシ由来 HAp 表面の有機化合物の燃焼により比表面積が増加し、600℃以上では結晶性の向上により比表面積が減少

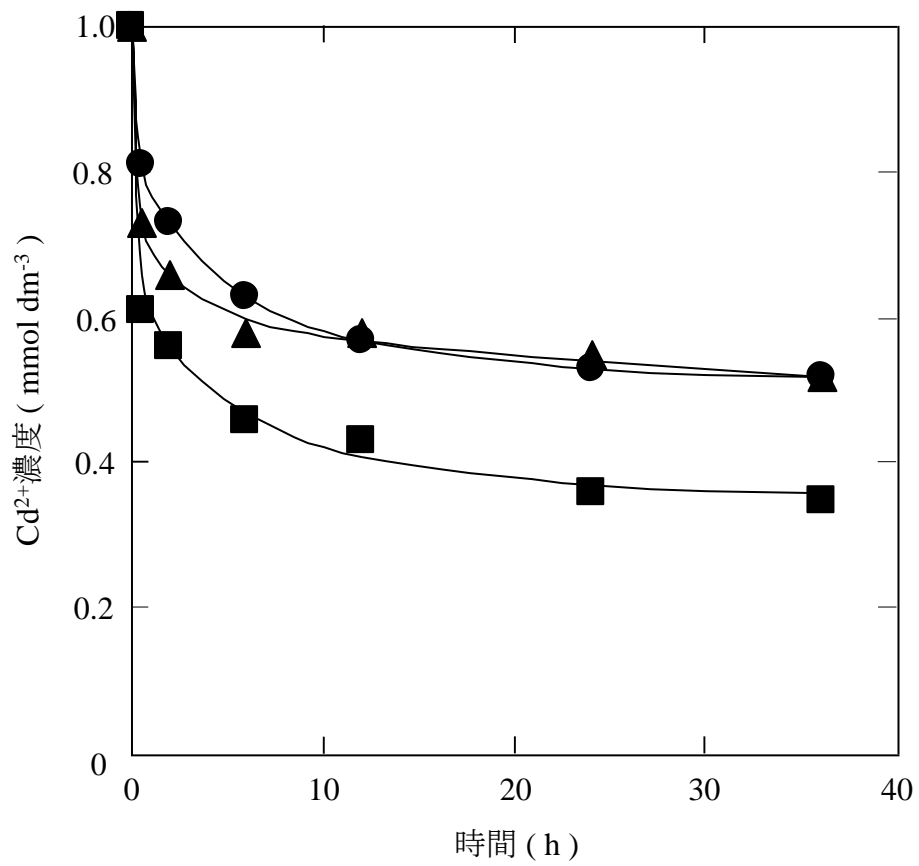


図 2.5 ウシ由来 HAp の Cd^{2+} 除去挙動

● : 未熱処理, ■ : 550°C 処理, ▲ : 600°C 処理

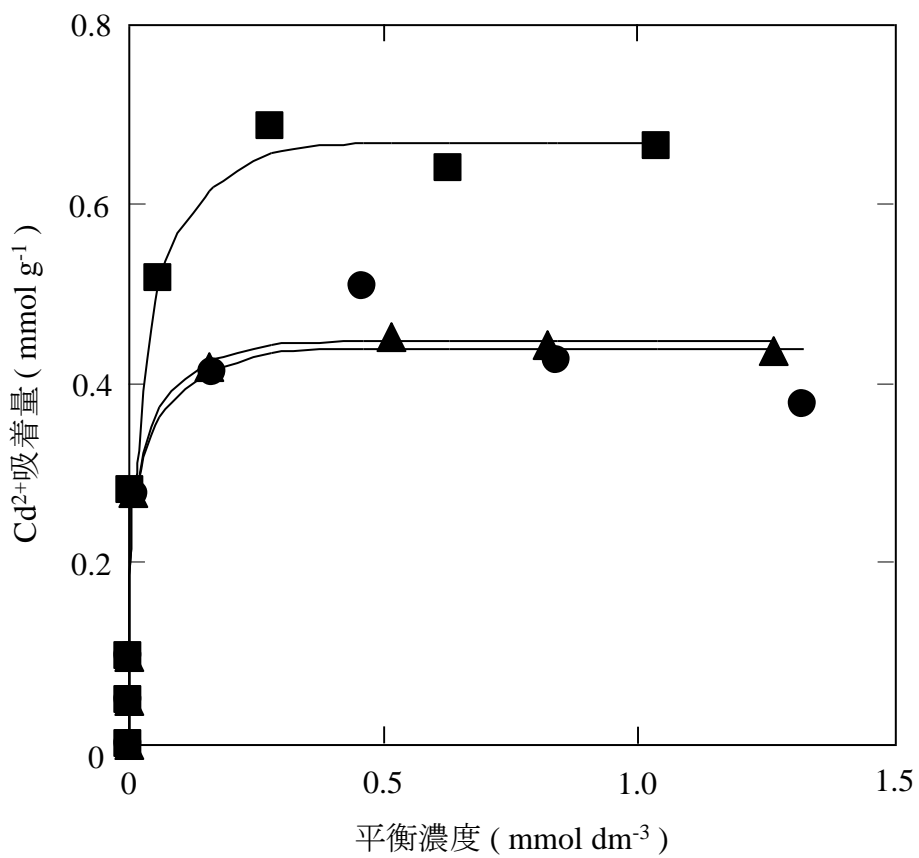


図 2.6 ウシ由来 HAp の吸着等温線

● : 未熱処理, ■ : 550°C 処理, ▲ : 600°C 処理

した.

- 3) HAp の比表面積の増加に伴い Cd^{2+} の除去量が増加し, 比表面積の減少に伴い除去量が減少した.

以上のように, Cd^{2+} の除去性能を有する HAp を分離することに成功した.

2.5 参考文献

- [1] 岡崎正之, 「歯と骨をつくるアパタイトの化学」, 東海大学出版会, pp.7, 44 (1993).
- [2] 千葉工業大学, <http://www.ic.it-chiba.ac.jp/cm/content2.html>
- [3] A. S. Posner, J. M. Stutman, E. R. Lippincott, *Nature*, **188**, 486-487 (1960).
- [4] A. S. Posner, F. Betts, N. C. Blumenthal, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **3**, 49-64 (1980).
- [5] R. A. Young, J. C. Elliott, *Archives of Oral Biology*, **11**, 699-707 (1966).
- [6] R. A. Young, S. Spooner, *Archives of Oral Biology*, **15**, 47-63 (1970).
- [7] 一條尚, 「歯と骨の結晶構造 1000 万倍の世界」, 医歯薬出版, p. 11 (1995).
- [8] T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1059-1062 (1981).
- [9] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 3605-3611 (1982).
- [10] 小川哲朗, 「多孔質吸着材ハンドブック」, フジテクノシステム, pp. 271-285 (2005).
- [11] 赤澤敏之, 長野伸泰, 勝世敬一, 北海道工業試験場報告, **290**, 19-26 (1991).
- [12] 小幡享, *機能材料*, **2**, 34-38 (1988).
- [13] 青木薫, 中田北斗, 松本浩太, 澤洋征, *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **46**, 1009-1010 (1997).

- [14] 特願 2011-086079.
- [15] M. Miyake, K. Watanabe, Y. Nagayama, H. Nagasawa, T. Suzuki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2303-2306 (1990).
- [16] 末次寧, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **3**, 48-54 (1996).
- [17] 澤洋征, 鳥井保, 中田北斗, 松本浩太, 青木薫, *材料*, **45**, 455-458 (1996).
- [18] 淺香隆, 菊川久夫, 國則正弘, 青木英二, 樋口昌史, 片山恵一, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **16**, 307-312 (2009).

第3章

土壌含有カドミウムの形態変化

3.1 はじめに

第1章で述べたように、土壌中の重金属は土壌構成物との結合状態の相違により交換態、無機態、有機態、吸蔵態、残渣画分に分類できる。これらのうち、交換態は作物に対して直接的な供給源となる¹⁾。これに対し、無機態や有機態等は、土壌 pH の変化や土壌溶液中の重金属濃度に応じて可溶化する、一種の重金属のプールとして働くと考えられている²⁾。Cd は Cu や Zn 等と比較すると腐植や遊離酸化物との配位結合の安定度が低いため³⁾⁻⁵⁾、汚染により流入した Cd の大部分は交換態へ分配される⁶⁾。すなわち、流入した Cd の大部分が作物に対して有効な形態で蓄積される。この交換態を他の形態へ移行し、作物に対する可給性を低下させることで、作物の重金属吸収が抑制されることが報告されている⁷⁾⁻¹⁰⁾。

本章では、第2章で作製したウシ由来 HAp が土壌含有 Cd の存在形態におよぼす影響を調べ、その結果に基づき、土壌に含まれる Cd の作物に対する可給性の変化を論じる。

3.2 実験

3.2.1 土壌の特性

土壌には、秋田県北東部の表層土 (0~15 cm) を使用し、風乾後メッシュサイズ 2 mm のふるいを通して供試土壌とした。以下の方法により、供試土壌の特性を評価した。土性を、ピペット法により決定した¹¹⁾。土壌の pH を、試料 10 g に水 25 cm³ を添加して 1 時間振とうし、pH メーター (堀場 D-51) により測定した¹¹⁾。有機炭素量を Walkley 法、すなわち炭素を酸化する方法により定量した

¹²⁾. 交換性陽イオン量を酢酸アンモニウム法, すなわち土壤中の交換性陽イオンを NH_4^+ に交換する方法により定量した ¹³⁾.

3.2.2 ウシ由来 HAp の添加が土壤含有カドミウムに与える影響

土壤には, 3.2.1 で調整した試料を用いた. ウシ由来 HAp には, 第2章で作製した, 室温から 700°C の間の温度で 1 時間処理した試料を使用した. 土壤 2.94 g にウシ由来 HAp 0.06 g を添加し, 試料量を 3.00 g とした. なおウシ由来 HAp を添加しない対照試料は土壤 3.00 g とした. 各試料に水を 30 cm^3 添加, 24 時間振とうし, 土壤中の Cd とウシ由来 HAp を反応させた. 遠心分離により回収した残渣から, 以下に示す重金属の形態分別法に基づき各形態の Cd を抽出し ^{6), 14)}, ICP 質量分析法 (Thermo X-Series2) により定量した. 図 3.1 に前処理を含む重金属の形態分別法のフローチャートを示す.

交換態: 試料に 0.05 mol dm^{-3} の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を 30 cm^3 添加して 24 時間振とうして遠心分離後, 上澄み液を採取した. 土壤洗浄のため, 残渣に水を 15 cm^3 添加して攪拌, 遠心分離後, 上澄み液を採取した. 両採取液を統合し, 液中の Cd^{2+} を定量した.

無機態: 交換態抽出残渣に 2.5 vol% 酢酸を 30 cm^3 添加して 24 時間振とうし, 遠心分離後, 上澄み液を採取した. その後, 交換態と同様な手順で採取液を分析した.

有機態: 無機態抽出残渣に 6 vol% 過酸化水素水を 50 cm^3 添加してホットプレート上で残渣中の有機化合物を分解し, 乾固直前まで蒸発濃縮した. 腐植と結合している Cd は土壤中の無機成分に再吸着されるため ⁶⁾, 2.5 vol% 酢酸を 30 cm^3 添加して 24 時間振とう後, 遠心分離した. その後, 交換態と同様な手順で採取液を分析した.

吸蔵態: 有機態抽出残渣に酸性シュウ酸アンモニウム溶液 90 cm^3 と L-アスコル

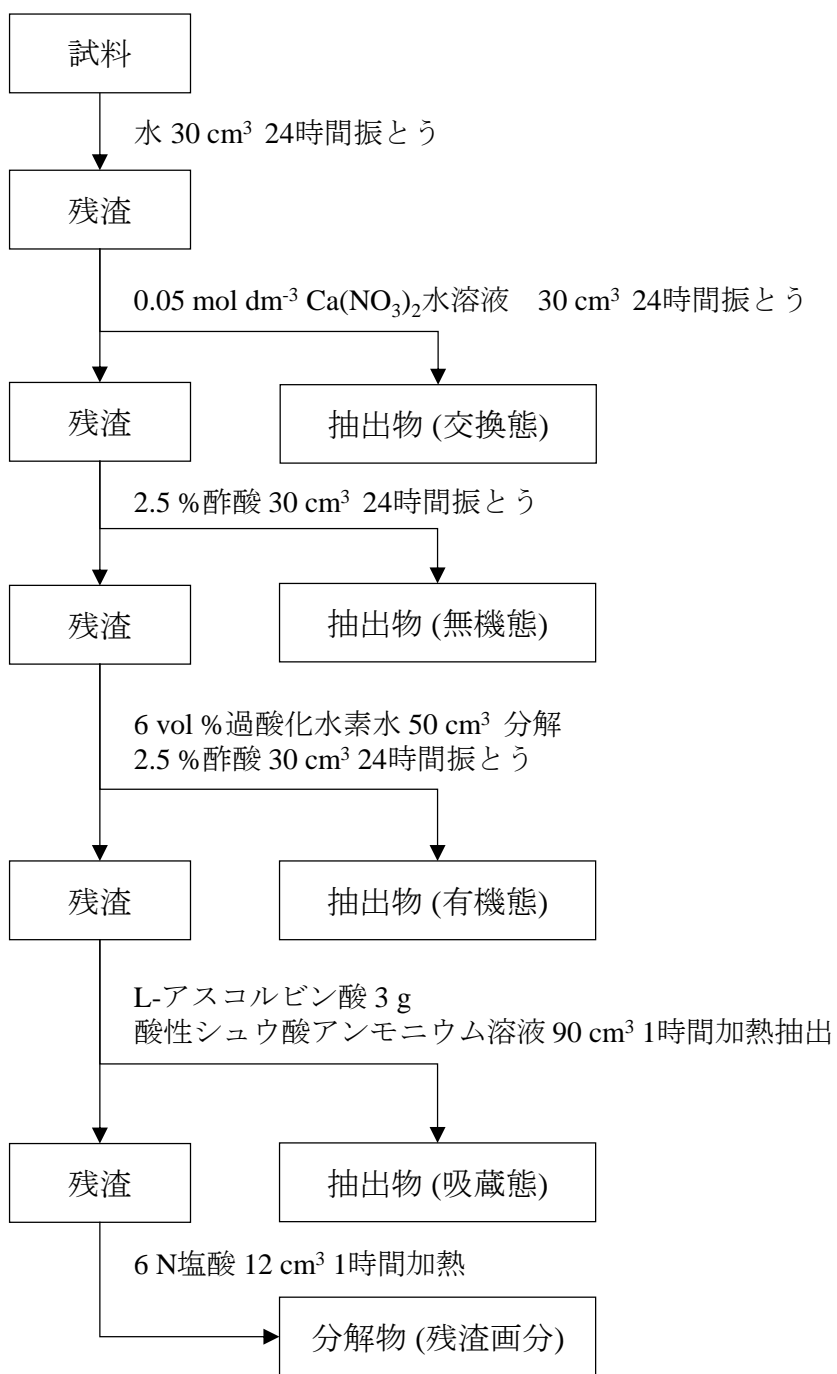


図 3.1 前処理を含む重金属の形態分別法のフローチャート

ビン酸 3.00 g を添加して沸騰水浴中で 1 時間処理し、遠心分離した。その後、交換態と同様な手順で採取液を分析した。

残渣画分：Mclaren らはフッ化水素酸分解法により吸蔵態抽出残渣からの残渣画分の抽出を行っているが¹⁵⁾、実験を安全に行うため、本研究では浅見らが提案した塩酸分解法を採用した¹⁴⁾。すなわち、吸蔵態抽出残渣をホットプレート上で蒸発乾固後、 6 mol dm^{-3} 塩酸を 12 cm^3 添加して 1 時間沸騰し、抽出した。残渣を洗浄し、交換態と同様な手順で全濾液を分析した。

データの処理は、統計処理ソフト R2. 8. 1 により実施した¹⁶⁾。

3.3 結果と考察

供試土壌の特性を表 3. 1 に示す。土性が埴壤土であり、土色が灰色を呈したことから、土壌は細粒灰色低地土・灰色系に分類された。有機炭素量は 6.5 %、陽イオン交換容量は 32 cmol kg^{-1} であった。土壌 pH は 4.9 と、供試土壌の pH は全国の細粒灰色低地土・灰色系の中央値の 5.9 と比較して低く¹⁷⁾、酸性土壌であった。

図 3. 2 に、土壌に含まれる Cd の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。Cd の総量は、形態分別法により抽出された各形態量の和の 4.0 mg kg^{-1} とした。対照区は交換態および無機態の割合が高く、作物に対する汚染リスクが非常に高い状態にあることがわかった。これは汚染土壌における形態別存在割合の傾向と符合した^{6), 18), 19)}。

ウシ由来 HAp を添加すると、対照試料と比較して各形態に増減が見られた。土壌中の重金属は土壌溶液を介して各形態が平衡状態にあり、交換態、無機態、有機態は土壌溶液と平衡関係にある画分とされる^{6), 20)}。ウシ由来 HAp が土壌含有 Cd に与える影響を検討するため、形態間の平衡状態に着目した。ウシ由来 HAp を添加すると、交換態、無機態、有機態の合計量は減少した。合計量は、

表 3.1 供試土壌の特性

採取地点	土性 ^a	pH	有機炭素量 (%)	陽イオン交換容量 (cmol kg^{-1})
秋田県北東部	埴壤土	4.9	6.5	32

a : 国際（土壌学会）法に従い，土性を決定した

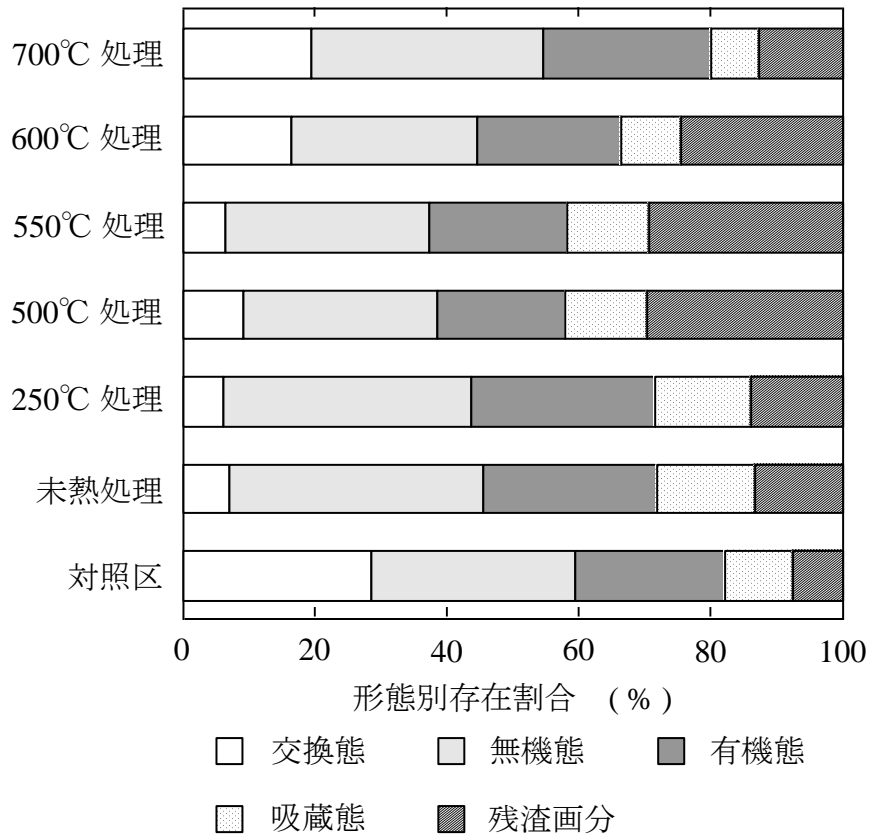


図 3.2 Cd の形態別存在割合

550°C以下では熱処理温度の昇温とともに減少し、600°C以上では熱処理温度の昇温とともに増加した。残渣画分では、合計量の増減とは逆の傾向が見られた。すなわち、550°C以下では熱処理温度の昇温とともに増加し、600°C以上では熱処理温度の昇温とともに減少した。以上から、ウシ由来 HAp の添加により、土壤溶液と平衡な画分が供給源となり、残渣画分へ Cd が移行したと推察される。さらに、添加するウシ由来 HAp の比表面積が大きいほど、残渣画分へと移行する Cd が多いことが判明した。

ウシ由来 HAp の添加により、土壤溶液と平衡な画分の構成比も変化した。すなわち、対照試料は交換態が多いが、HAp を添加すると無機態や有機態に多く分配された。特に 550°C以下では交換態の割合が著しく低下し、無機態に分配される Cd が多かった。これは、 Cd^{2+} がウシ由来 HAp の持つ水酸基や、ウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオン等と結合したことにより無機態への分配率が増加したためであり、550°C以下で熱処理したウシ由来 HAp は結晶性が低く、 Cd^{2+} と結合しうる水酸基等が多いために、特に顕著であったと考えられる。

高橋らは、アルカリ資材の施用により交換態が無機態へ移行し、作物の Cd 吸収が抑制されることを報告した¹⁰⁾。また吉川らは、堆肥等有機質資材の施用により交換態が有機態へ移行し、同様に作物の Cd 吸収が抑制されることを示した⁷⁾。ウシ由来 HAp はアルカリ資材や有機質資材とは異なる形態変化を示したことから、ウシ由来 HAp には既存の土壤改良材とは異なる機構による作物の Cd 吸収抑制効果が期待される。さらに、弱酸領域において安定な残渣画分が増加したことは、ウシ由来 HAp 施用が以下の点で有用であると考えられる。日本は雨が多いため、塩基類の溶脱によって土壤は酸性に傾きやすい²¹⁾。畑地においては施肥による硝酸態窒素の蓄積等によっても土壤が酸性化する²¹⁾。土壤の pH が低下すると Cd の溶解度が高くなり、作物の Cd 吸収量が増加することが報告されているが²²⁾、Cd の結合形態が耐酸性であれば外的要因からの影響を受けに

くく、施用から時間が経過しても他の形態へ変化しにくいと考えられるため、長期的な Cd 吸収抑制効果が期待できる。

3.4 結論

- 1) ウシ由来 HAp, 特に 550°C で処理したウシ由来 HAp の添加により, 交換態が無機態および残渣画分へ移行した. すなわち土壌含有 Cd の作物に対する可給性が低下した.
- 2) ウシ由来 HAp の比表面積が大きいほど, 残渣画分へ移行する Cd は多かった.
- 3) ウシ由来 HAp の添加による交換態から無機態への移行は, 土壌中の Cd の一部がウシ由来 HAp 中の水酸基やウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオンと結合することによると考えられる.

以上より, ウシ由来 HAp は, アルカリ資材や有機質資材等の既存の土壌改良材とは異なる機構により, 土壌含有 Cd の作物に対する可給性を低下させることが判明した. 特にウシ由来 HAp の添加により増加した残渣画分は弱酸領域において安定であるため, 長期的な Cd 吸収抑制効果が期待できる.

3.5 参考文献

- [1] 砂川匡, 袖垣一也, 安田雅晴, 沢野定憲, 岐阜県農業技術センター研究報告, **8**, 26-33 (2008).
- [2] 久保田正亜, 「土の環境圏」, フジテクノシステム, pp. 1068-1072 (1997).
- [3] E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Journal Soil Science*, **27**, 154-166 (1976).
- [4] R. M. McKenzie, *Australia Journal Soil Research*, **18**, 61-73 (1980).
- [5] D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J. K. Syers, *Soil Science Society American Journal*, **40**, 796-799 (1976).
- [6] 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, *土肥誌*, **65**, 645-653 (1994).

- [7] 吉川那々子, 瀧勝俊, 愛知農総試研報, **41**, 29-34 (2009).
- [8] X. Zhao, S. Masahiro, J. Environ. Sci., **19**, 343-347 (2007).
- [9] M. A. Kashem, S. Kawai, N. Kikuchi, H. Takahashi, R. Sugawara, B. R. Singh, Water, Air, and Soil Pollution, **207**, 241-251 (2010).
- [10] H. Takahashi, Y. Aoyama, N. Kikuchi, S. Kawai, *Environ. Sci.*, **24**, 23-34 (2011).
- [11] 土壤環境分析法編集委員会編, 「土壤環境分析法」, 博友社, pp. 24-29, 195-197 (1997).
- [12] 土壤養分測定法委員会編, 「肥沃度測定のための土壤養分分析法」, 養賢堂, pp. 124-127 (1994).
- [13] 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/sub6_analyze.html
- [14] 浅見輝男, 加藤景子, 土肥誌, **48**, 335-336 (1977).
- [15] R. G. McLaren, D. V. Crawford, J. Soil Sci., **24**, 172-181 (1973).
- [16] 弘前大学, <http://www.hs.hirosaki-u.ac.jp/~pteiki/research/stat/S/>
- [17] 農林水産省生産局, 土壤保全調査事業成績書, 2008.
- [18] T. Asami, M. Kubota, K. Oriyasa, Water, Air, and Soil Pollution, **83**, 187-194 (1995).
- [19] 尾川文朗, 田口喜久治, 上村隆策, 秋田農試研報, **27**, 1-28 (1985).
- [20] 飯村康二, 土壤の物理性, **67**, 19-27 (1993).
- [21] 橋本武, 中村和弘, 土肥誌, **42**, 453-458 (1971).
- [22] M. B. McBride, Soil Sci., **167**, 62-67 (2002).

第4章 土壌含有重金属の形態変化

4.1 はじめに

第3章で、汚染により流入したCdの大部分は交換態や無機態へ分配されることを述べたが、汚染土壌には非汚染土壌の数倍もの量の重金属が複合して含まれる¹⁾⁻³⁾。表4.1に秋田県における農耕地土壌中の重金属濃度を示す³⁾。Cu, Zn, PbはCdと比較して腐植や遊離酸化物との配位結合の安定度が高いため⁴⁾⁻⁶⁾、これらの重金属が土壌に流入しても、Cdの場合ほど顕著な交換態の蓄積は生じない。しかし、腐植や酸化物と非常に結合しやすいCuにおいても、土壌に多量に流入すれば交換態にも分配されるため⁷⁾、作物に対する汚染リスクは高くなる。土壌中Cu濃度が125 mg kg⁻¹以上の水田37地域・1,405 haについては、作物の生育を阻害する恐れがあるとして、Cdと同様に農用地土壌汚染対策地域に指定され、客土等により土壌改良が行われてきた⁸⁾。図4.1にCuに関する農用地土壌汚染対策地域を示す⁸⁾。しかし、対象は水田のみであり、畑地については土壌改良がなされていない⁸⁾。また、その他の重金属については、作物による吸収を抑制するための対策がとられていない。HApは、水溶液中のCu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺と陽イオン交換することが知られている^{9), 10)}。ウシ由来HApにより、土壌に含まれるCd以外の重金属についても難溶化することができれば、作物の重金属吸収を複合的に抑制し、より安全な作物を生産することが可能となる。

第3章では、ウシ由来HApは既存の土壌改良材とは異なる機構により土壌中のCdの作物に対する可給性を低下させたことを示した。さらに、一部のCdは弱酸領域において安定化したことを述べた。本章では、Cdの作物に対する可給性を最も低下させた550°Cで処理したウシ由来HApを用い、土壌中のCu, Zn, Cd, Pbの存在形態におよぼす影響を調べ、その可給性の変化を述べる。さらに

表 4.1 昭和 46～48 年の秋田県における農耕地土壌中の重金属濃度³⁾

区別	検体数	重金属濃度 (ppm D. W.)			
		Cu ^a	Zn ^a	Cd ^a	Pb ^b
非汚染地	123	5.7	13.6	0.55	4.0
汚染地	18	31.5	34.4	2.11	22.3

土壌の採取法：0～15 cmの表層土を採取，2 mmふるいで篩別

a：0.1 M塩酸可溶

b：pH4.5 酢酸アンモニウム浸出

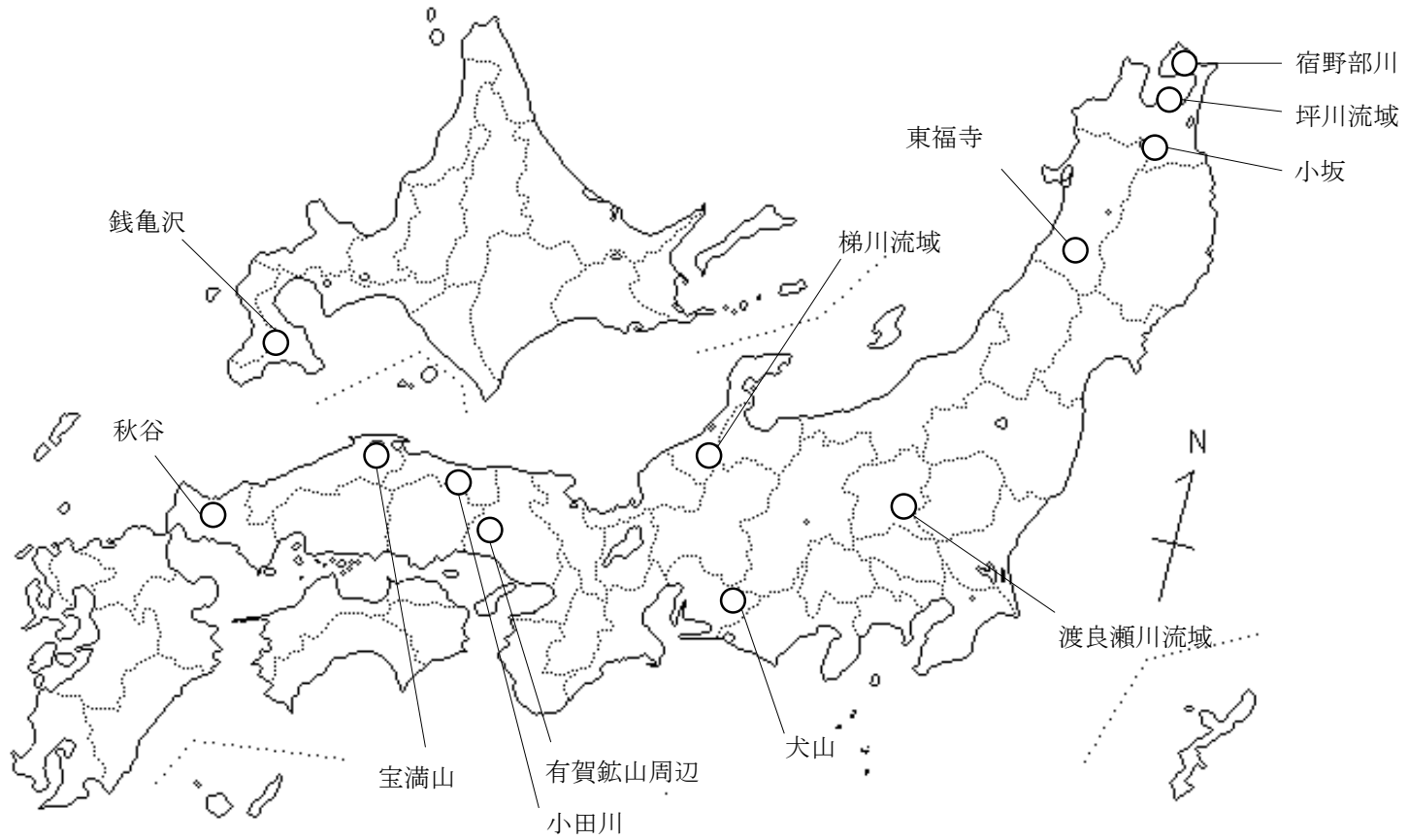


図 4.1 Cu に関する農用地土壌汚染対策地域⁸⁾

一般的な Cd 対策として使用されている CaCO_3 を土壤に添加した場合の結果と比較し、新規の重金属対策資材としてのウシ由来 HAp の有用性を論じる。

4.2 実験

土壤には、秋田県北西部の表層土 (0~15 cm) を使用し、風乾後メッシュサイズ 2 mm のふるいを通して供試土壤とした。第 3 章と同様の方法で供試土壤の特性 (土性, pH, 有機炭素量, 陽イオン交換容量) を評価した¹¹⁾⁻¹³⁾。ウシ由来 HAp には、第 2 章で作製した、550°C で 1 時間処理した試料を供した。土壤 2.94 g にウシ由来 HAp を 0.06 g 添加した区を HAp 区、 CaCO_3 を 0.06 g 添加した区を CaCO_3 区とした。土壤 3.00 g のみの区を対照区とし、各区とも 3 反復で実施した。各試料に水を 30 cm³ 添加し、24 時間振とう後、遠心分離により残渣を回収した。上水の pH を pH メーター (堀場 D-51) で測定した。重金属の形態分別法に基づき、残渣中の Cu, Zn, Cd を抽出し、原子吸光光度計 (日立 Z-2310) により定量した。同様に前処理を施した残渣中の交換性 Pb を交換浸出法に基づき抽出し、原子吸光光度計 (日立 Z-2310) により定量した¹³⁾。データの処理は、統計処理ソフト R2. 8. 1 により実施した¹⁴⁾。

4.3 結果と考察

4.3.1 土壤の特性

供試土壤の特性を表 4. 2 に示す。土性が砂質埴土であり、土色が灰色を呈したことから、土壤は細粒灰色低地土・灰色系に分類された。有機炭素量は 3.2 %、陽イオン交換容量は 12 cmol kg⁻¹ であった。土壤 pH は 5.3 と酸性土壤であった。

Cu, Zn, Cd は、形態分別法により抽出された各形態量の和を、供試土壤に含まれる重金属の総量とした。供試土壤には、乾土 1kg あたり Cu が 112 mg, Zn が 631 mg, Cd が 3.7 mg 含まれた。日本の河川土壤に含まれる Cu, Zn および

表 4.2 供試土壌の特性

採取地点	土性 ^a	pH	有機炭素量 (%)	陽イオン交換容量 (cmol kg^{-1})
秋田県北西部	砂質埴土	5.3	3.2	12

a : 国際（土壌学会）法に従い，土性を決定した

Cdの平均値は、それぞれ 34 mg dm^{-3} , 86 mg dm^{-3} , 0.44 mg dm^{-3} である¹⁵⁾。供試土壌には多量の重金属が含まれていることから、採取地に重金属が流入したことが示唆された。また、供試土壌には乾土 1 kg あたり交換性 Pb が 52.2 mg 含まれた。一般的な土壌中の Pb 濃度は $17\sim 35 \text{ mg dm}^{-3}$ であるが、Cd 汚染土壌表層では濃度が高く、富山県で 448 mg dm^{-3} , 秋田県で 488 mg dm^{-3} 含有した例が報告されている¹⁶⁾。供試土壌は Cd 汚染土壌表層から採取したため Pb が多く含まれており、交換性 Pb 濃度も高いと考えられる。

各試料に水を添加し、24 時間振とう後の土壌溶液の pH は対照区が 5.1 であった。HAp 区は 5.3 と対照区と同程度の値を示しており、ウシ由来 HAp の添加による土壌 pH の変化はほとんど無いことが分かった。CaCO₃ 区は 7.4 と、対照区と比較して著しく高い値を示した。

4.3.2 銅

図4.2に土壌に含まれる Cu の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。どの区にも交換態はほとんど存在しなかった。対照区と比較すると、HAp 区では無機態量が少なく、残渣画分量が多かった。このことは、ウシ由来 HAp を添加することで、無機態として存在していた Cu が HAp に取り込まれ、残渣画分に移行したことを示す。無機態は直接作物に吸収されないが、土壌の pH 低下により交換態へと変化するため、交換態の供給源となる。無機態をより安定な残渣画分へと変化させたことから、ウシ由来 HAp は土壌中の Cu の作物に対する可給性を低下させることが分かった。

それに対し、CaCO₃ 区における各形態の存在割合は対照区とほぼ同じであった。一般に、土壌にアルカリ資材を添加すると、土壌中の Cu が水酸化物等になるため、作物が利用可能な交換態量が減少することが知られているが^{17), 18)}, CaCO₃ 区では有意な形態変化が見られなかった。これは水酸化物となる交換態

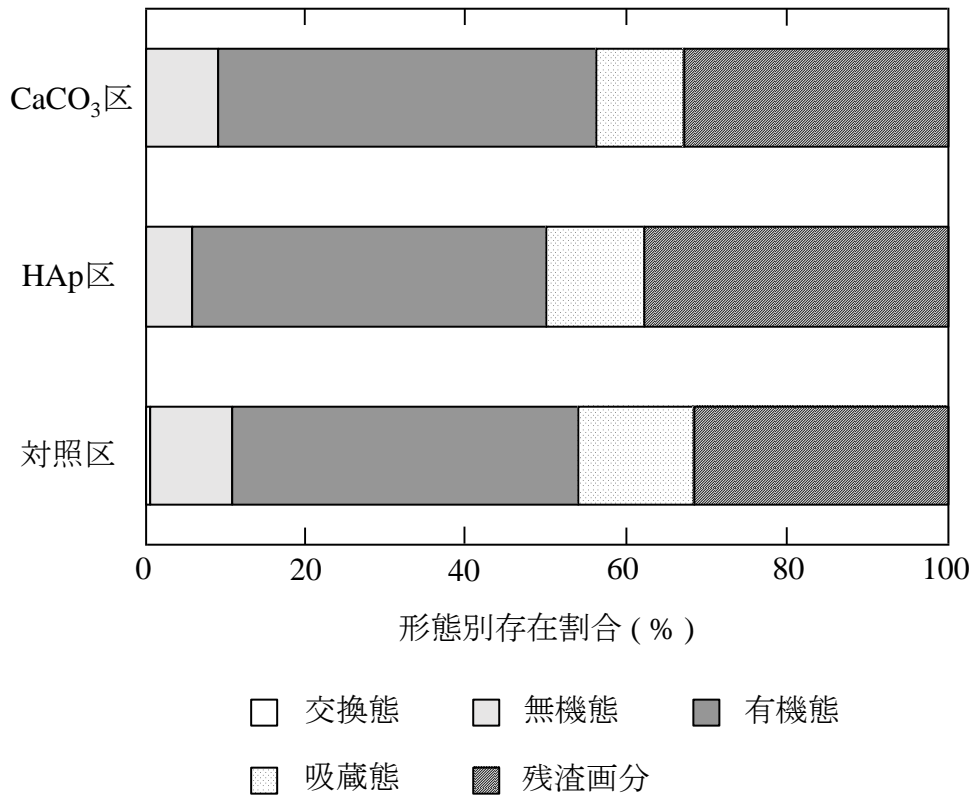


図 4.2 Cu の形態別存在割合

が土壌中にほとんど存在しなかったためと考えられる。

以上より、ウシ由来 HAp は Cu の作物に対する可給性を低下させることが分かった。さらに、ウシ由来 HAp は弱酸領域において安定、すなわち土壌 pH の変化に影響を受けにくい残渣画分量を増加させたことから、CaCO₃ 等のアルカリ資材よりも長期的な吸収抑制効果が得られることが期待される。

4.3.3 亜鉛

図4.3に土壌に含まれる Zn の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。対照区と比較して、HAp 区および CaCO₃ 区は交換態量が著しく減少し、無機態量が増加した。Cd について論じた第3章では、結晶性の低いウシ由来 HAp で交換態から無機態への移行がより顕著であることを示し、交換態がウシ由来 HAp の持つ水酸基や溶出したリン酸イオン等と結合、無機態に変化すると推察した。HAp 区の土壌 pH は対照区とほぼ同じ値を示したにもかかわらず、交換態が無機態へ移行したことから、Zn もウシ由来 HAp の水酸基や溶出したリン酸イオン等と結合したと考えられる。

CaCO₃ 区では土壌の pH が上昇していることより、Zn が水酸化物となり、交換態から無機態へと変化したと考えられる。

以上より、ウシ由来 HAp は土壌 pH の変化によらずに土壌中の交換態量を減少させ、土壌中の Zn の作物に対する可給性を低下させることが分かった。また、残渣画分量の増加が見られなかった点で、Zn の形態変化は 4.3.2 で述べた Cu のそれとは異なることが判明した。

4.3.4 カドミウム

図4.4に土壌に含まれる Cd の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。HAp 区は、対照区と比較して交換態量が著しく減少し、無機態量と残渣画分量

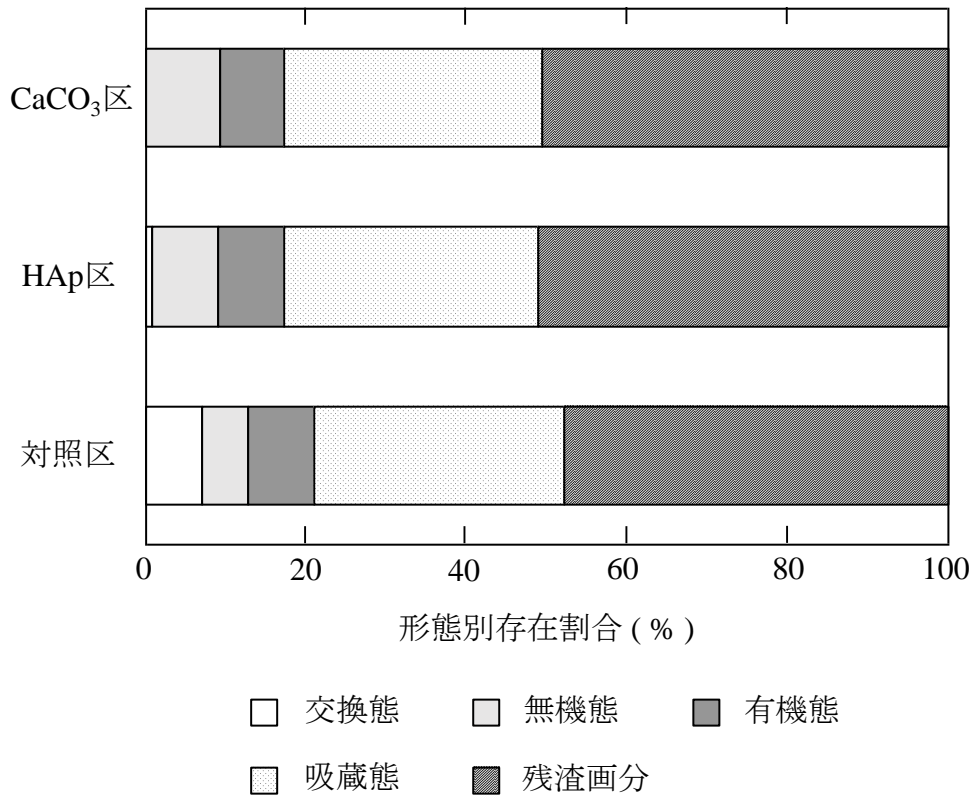


図 4.3 Zn の形態別存在割合

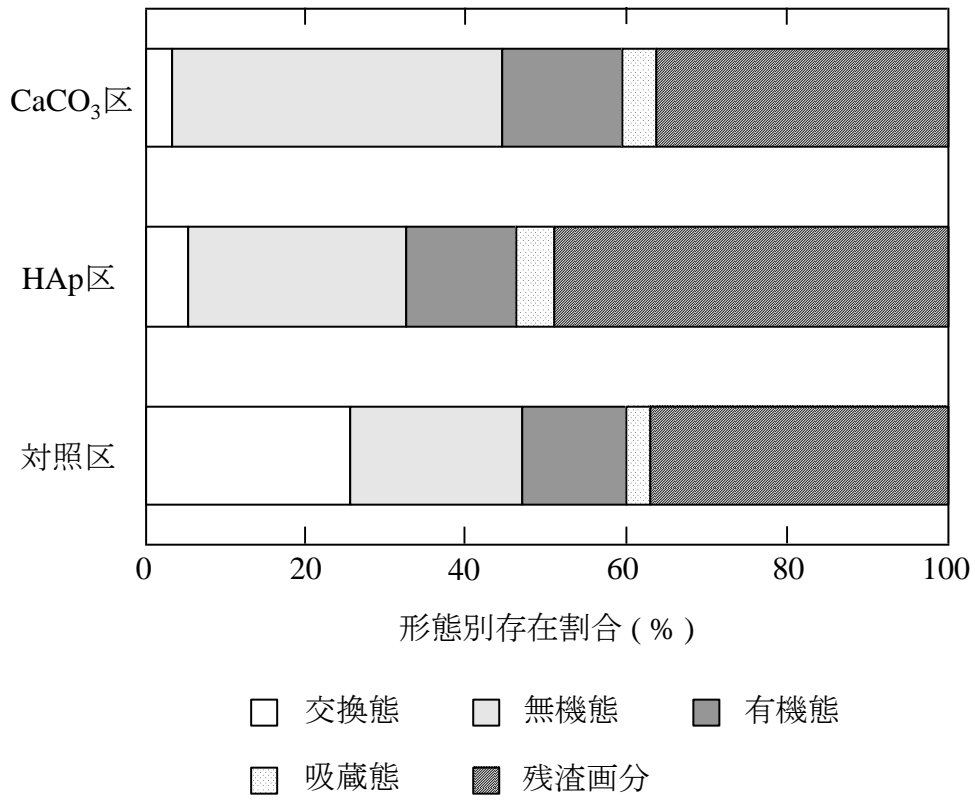


図 4.4 Cd の形態別存在割合

が増加した。第 3 章で述べた結果と同じ傾向が示されたことから、採取地の異なる土壤にウシ由来 HAp を添加しても、同様な形態変化が見られることが分かった。すなわち、交換態から無機態への移行は、Cd がウシ由来 HAp 中の水酸基や、溶出したリン酸イオン等と結合したことによると考えられる。古田は、土壤に HAp を添加すると塩化ナトリウム水溶液により溶出される Cd^{2+} が減少し、さらに酸性の試験液に対しても溶出が抑制されることを報告した¹⁹⁾。この結果は、ウシ由来 HAp の添加により残渣画分量が増加したことに符合する。さらに古田は Ca/P 比の異なる HAp を用いた溶出試験を行い、欠陥の多い Ca/P 比 ≤ 1.67 の HAp で Cd^{2+} の溶出がより抑えられたことから、 Cd^{2+} が HAp 中の Ca^{2+} とイオン交換して固定化された可能性を示した¹⁹⁾。以上より、ウシ由来 HAp 添加においても交換態のみ、あるいは交換態や無機態として存在していた Cd が HAp の Ca^{2+} とイオン交換し、固定化され、残渣画分となったと推察される。

CaCO_3 区では交換態量がほとんど無くなり、無機態量が増加したが、残渣画分量は有意な変化が見られなかった。 CaCO_3 区における形態変化は、Takahashi らの報告²⁰⁾、すなわち CaCO_3 を添加すると交換態が無機態へ移行するという報告に一致した。Zn と同様に、土壤 pH の上昇により交換態が水酸化物になったと考えられる。

以上より、ウシ由来 HAp は土壤 pH の変化によらずに土壤中の交換態量を減少させ、土壤中の Zn の作物に対する可給性を低下させることが分かった。また、4.3.2 で述べた Cu の場合と同様に、ウシ由来 HAp は残渣画分量を増加させたことから、アルカリ資材よりも長期的な吸収抑制作用が得られることが期待される。

4.3.5 鉛

図 4.5 に土壤中の交換性 Pb 濃度を示す。HAp 区は対照区の半分以下であるの

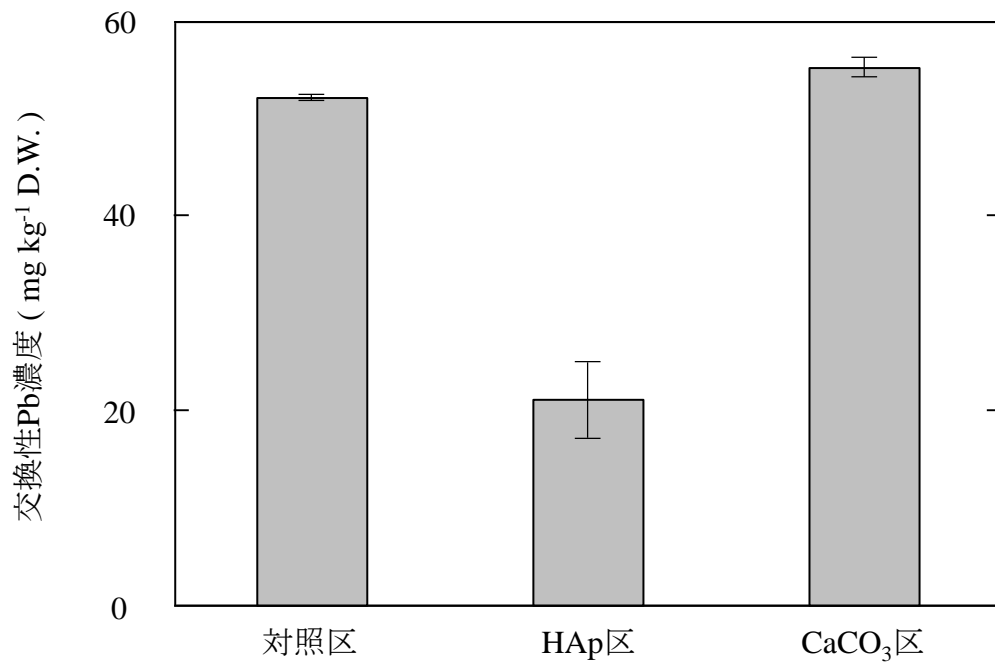


図 4.5 交換性 Pb 濃度

図中のバーは標準偏差を示す

に対し、 CaCO_3 区は対照区と同程度であった。ウシ由来 HAp の添加による交換性 Pb 濃度の低下は、土壤に HAp を添加すると塩化ナトリウム水溶液による Pb^{2+} の溶出が抑制されることに符合する¹⁹⁾。土壤にリン酸塩を添加すると緑鉛鉱が生じることが知られている^{21), 22)}。また、Ma らは土壤中に HAp を添加すると、鉛アパタイトが生成する可能性を示した²³⁾。水崎も、土壤中で生成した HAp に Pb^{2+} が取り込まれて鉛アパタイトが生じることを報告した²⁴⁾。以上から、HAp 区においては、ウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオンにより緑鉛鉱等のリン酸鉛が生成し、さらにウシ由来 HAp に Pb^{2+} が取り込まれることにより鉛アパタイトが生成したため、対照区および CaCO_3 区と比較して交換性 Pb 濃度が低くなったと考えられる。

以上から、ウシ由来 HAp は Pb の作物に対する可給性を低下させることが分かった。

4.4 結論

- 1) ウシ由来 HAp は土壤 pH の変化によらずに Cu, Zn, Cd の可給性を低下させた。これは、①ウシ由来 HAp 中の水酸基や溶出したリン酸イオンと重金属の結合、②ウシ由来 HAp による重金属の取り込み、等の反応によると考えられる。
- 2) ウシ由来 HAp は Cu および Cd の残渣画分量を増加させた。
- 3) ウシ由来 HAp は土壤中の交換性 Pb 濃度を低下させた。

以上より、ウシ由来 HAp は土壤 pH の変化によらずに、土壤中の Cu, Zn, Cd, Pb の作物に対する可給性を低下させることが判明した。さらに、Cu と Cd は弱酸領域において安定な残渣画分が増加したことから、ウシ由来 HAp には長期的な吸収抑制効果が期待される。

4.5 参考文献

- [1] 秋田県, 雄物川流域蓄積性重金属調査 (1976).
- [2] 三浦竹治郎, 秋田県公害技術センター年報第7号 (1980).
- [3] 尾川文朗, 秋田農試研報, **35**, 1-64 (1994).
- [4] E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Journal Soil Science*, **27**, 154-166 (1976).
- [5] R. M. McKenzie, *Austraria Journal Soil Research*, **18**, 61-73 (1980).
- [6] D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J. K. Syers, *Soil Science Society American Journal*, **40**, 796-799 (1976).
- [7] 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, *土肥誌*, **65**, 645-653 (1994).
- [8] 環境省水・大気環境局, 「平成21年度 農用地土壌汚染防止法の施工状況」, (2010).
- [9] T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1059-1062 (1981).
- [10] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 3605-3611 (1982).
- [11] 土壌養分測定法委員会編, 「肥沃度測定のための土壌養分分析法」, 養賢堂, pp. 124-127 (1994).
- [12] 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6_data/sub6_analyze.html
- [13] 土壌環境分析法編集委員会編, 「土壌環境分析法」, 博友社, pp. 195-197, 382-385 (1997).
- [14] 弘前大学, <http://www.hs.hirosaki-u.ac.jp/~pteiki/research/stat/S/>
- [15] 飯村康二, *土壌の物理性*, **67**, 19-27 (1993).
- [16] 久保田正亜, 「土の環境圏」, 株式会社フジテクノシステム, p.197 (1997).
- [17] Q. Zhang, J. Li, M. Xu, *Zhongguo Turang Feiliao*, **4**, 68-70 (2007).

- [18] Z. Du, J. Zhou, H. Cui, H. Li, *Huanjing Huaxue*, **3**, 673-678 (2011).
- [19] 古田祥知子, 佐賀県窯業技術センター研究報告 (1992).
- [20] H. Takahashi, Y. Aoyama, N. Kikuchi, S. Kawai, *Environ. Sci.*, **24**, 23-34 (2011).
- [21] R. X. Cao, L. Q. Ma, M. Chen, S. P. Singh, W. G. Harris, *Environmental Pollution*, **122**, 19-28 (2003).
- [22] K. G. Scheckel, J. A. Ryan, D. Allen, N. V. Lescano, *Science of Total Environment*, **350**, 261-272 (2005).
- [23] Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, J. A. Ryan, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810 (1993).
- [24] 水崎浩次, 第 2 回地質汚染調査浄化シンポジウム「天然資源による地質汚染浄化手法」資料 (2001).

第5章

土壌含有カドミウムの存在状態の解析

5.1 はじめに

第3章で、ウシ由来 HAp は既存の土壌改良材とは異なる機構により、土壌含有 Cd の作物への可給性を低下させることを述べた。特に、残渣画分は弱酸領域において安定であるため、長期的な Cd 吸収抑制効果が期待できる。しかし、難溶化した Cd は土壌中に留まり続けるため、存在状態を明らかにし、その長期安定性を検討する必要がある。

土壌に含まれる重金属の存在状態を解析した例として、射撃場の土壌に含まれる Pb の形態を XRD で同定した報告がある^{1),2)}。しかし、多くの重金属汚染土壌には XRD で検出できるほどの量の重金属は含まれない。さらに、アルミノケイ酸塩等の土壌に含まれる鉱物が測定対象元素の X 線ピークを妨害するため、解析は困難である³⁾。

XRD の他に、土壌に含まれる重金属の存在状態の解析に用いられる手法には、X 線吸収微細構造分析法 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS 法) がある^{4),5)}。XAFS 法は、X 線照射により原子の内殻電子を励起して吸収スペクトルを得る手法であり、エネルギー領域から吸収スペクトルは X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES) と広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS) に分けられる。XANES からは原子の電子構造等、EXAFS からは原子の周囲の構造等についての情報を得られるため³⁾、注目原子の存在状態を解析することができる。XAFS 法は測定対象元素が比較的低濃度でも分析でき、元素の形態を変化させる恐れのある抽出等の操作が必要ないため⁶⁾、土壌に含まれる重金属の解析に適していると思われる。

本章では、土壌に含まれる Cd の存在状態を XAFS 法により解析し、ウシ由来

HAp の難溶化材としての耐久性を論じる。

5.2 実験

5.2.1 試料

土壌には、第4章で調整した供試土壌を用いた。供試土壌中の Cd 濃度は 4 ppm 以下であり、XAFS 解析を行うには希薄である。さらに、土壌には様々な結合状態の Cd が含まれており、XAFS 法ではこれらの情報がすべて重ね合わせた結果が得られるため^{6),7)}、残渣画分の存在状態を解析することは困難である。逐次抽出法と XAFS 法を併用した重金属の形態分析の結果から^{8),9)}、形態によっては定量性に不一致が見られるものの、抽出操作による重金属化合物の生成あるいは消失は生じないと考えられる。そこで、土壌に Cd を添加して高濃度汚染土壌とし、逐次抽出により残渣画分のみが存在する試料を作製した。試料作製のフローチャートを図 5.1 に示す。乾土 70 g 相当量の供試土壌に 7.8 mmol dm^{-3} の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を 50 cm^3 加えて混合、風乾し、乾土 1 kg あたりの Cd 含有量が 631 mg の高濃度汚染土壌を得た。ウシ由来 HAp には、第2章で作製した、 550°C で1時間処理した試料を供した。高濃度汚染土壌 2.94 g にウシ由来 HAp 0.06 g を添加して HAp 添加区とした。対照区は高濃度汚染土壌 3.00 g とした。それぞれ水を 30 cm^3 添加し、24 時間振とう後、遠心分離により残渣を回収した。得られた残渣について形態分別法を行い^{10), 11)}、XAFS 測定用の土壌試料と、抽出液を作製した。抽出液中の Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} を原子吸光光度計（日立 Z-2310）により定量した。この結果より、XAFS 試料中の重金属濃度および形態別存在割合を算出した。データの処理は、統計処理ソフト R2.8.1 により実施した¹²⁾。

XAFS 測定には、高濃度汚染土壌に HAp を添加した F1_{HAp} 、 F1_{HAp} から交換態を除いた土壌試料 (F2_{HAp})、および残渣画分のみを含む土壌試料 (F3_{HAp}) を用いた。HAp を添加しない土壌についても、同様の手順で得た F1、F2 および F3

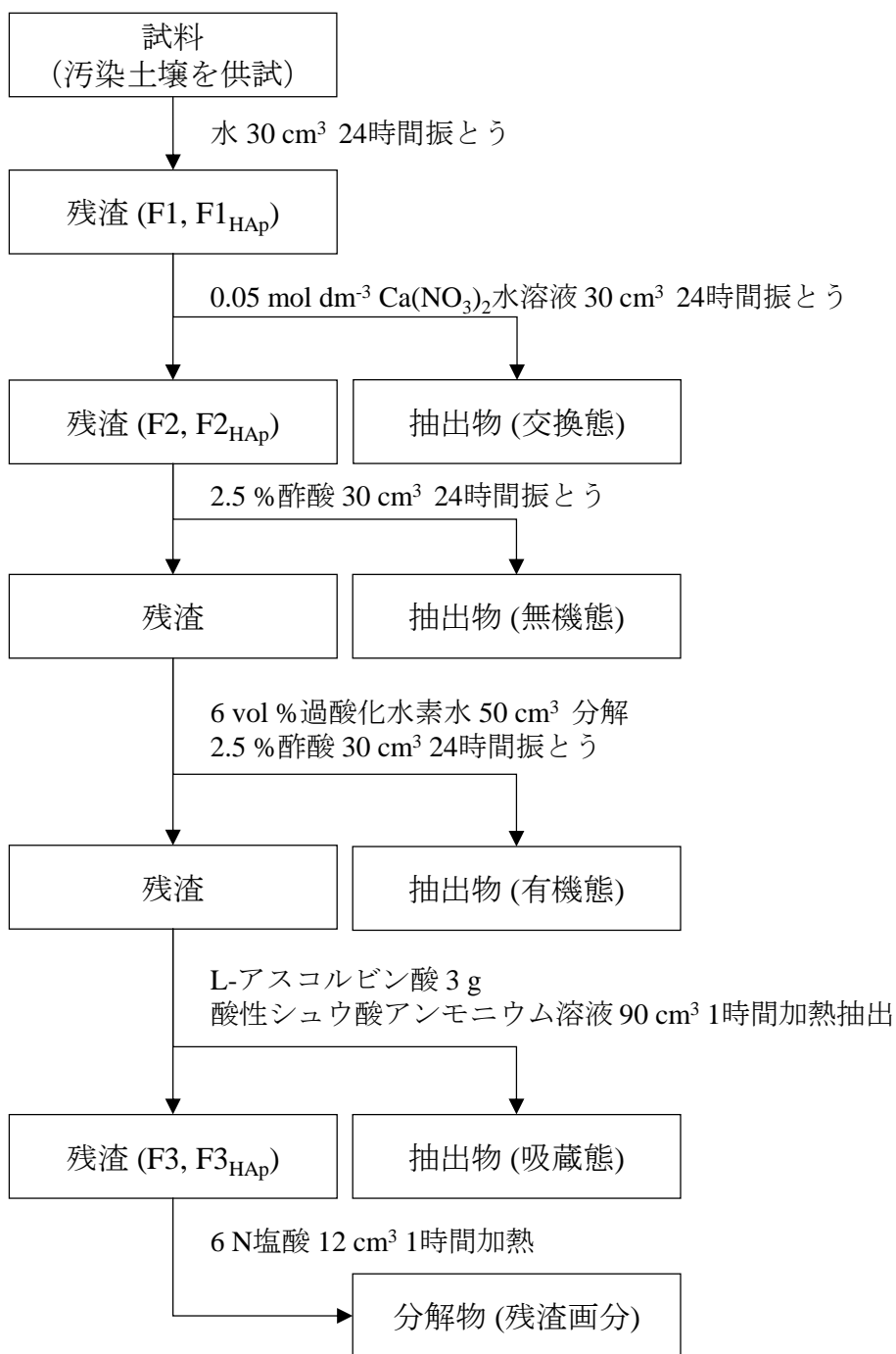


図 5.1 試料作製のフローチャート

を測定に用いた。いずれの試料も風乾後、ペレット状に加圧成型した。標準試料には CdS , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 , CdO , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ窒化ホウ素と混合して、ペレット状に加圧成型したものをを用いた。

5.2.2 XAFS

測定は SPring-8 の産業用ビームライン BL14B2 で行った。測定対象元素を Cd, 吸収端を K とし, Si(311) 2 結晶モノクロメーターで単色化し, 入射 X 線のエネルギー範囲を 26560~27710 eV とした。図 5.2 に測定装置の配置を示す。標準試料は透過法で測定した。土壌試料は Cd 含量が少ないため, 19 素子半導体検出器を用いて蛍光法で測定した。入射 X 線に対して 90° の角度で検出器, 試料を検出器に対して 45° になるように配置した³⁾。XANES および EXAFS 解析にはそれぞれ解析ソフト Athena と Artemis を用いた¹³⁾。

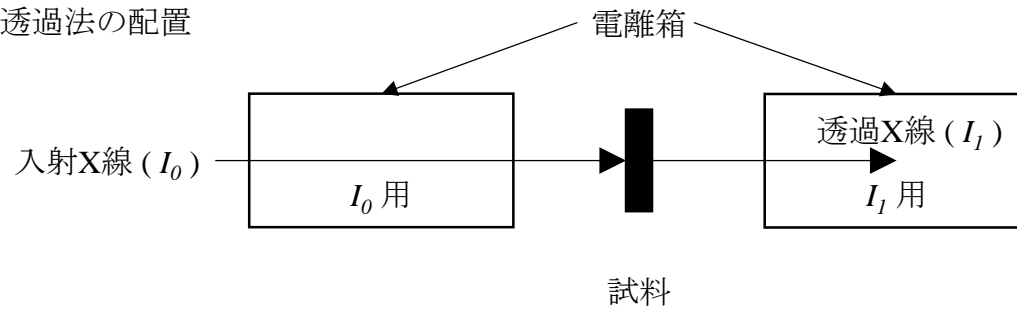
5.3 結果と考察

5.3.1 土壌含有重金属の形態

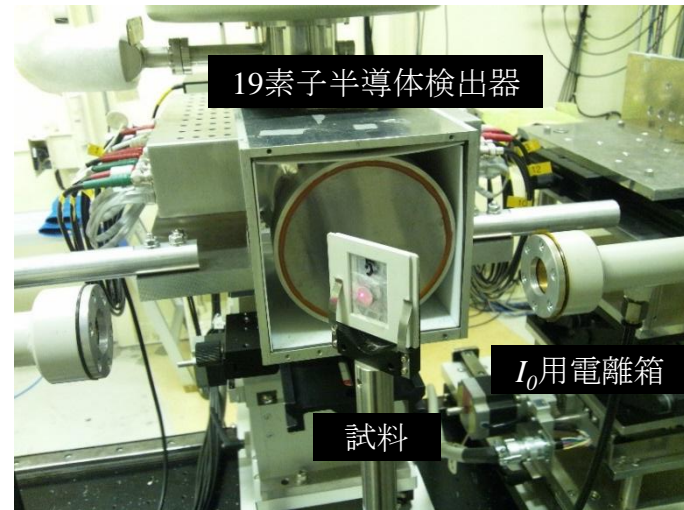
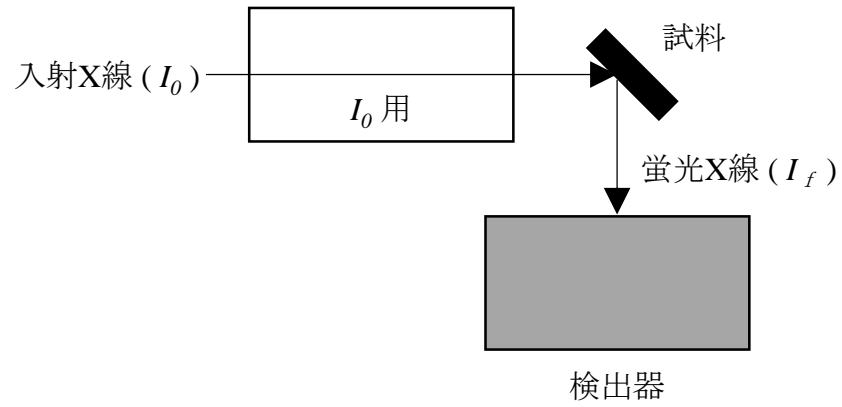
図 5.3 に土壌に含まれる Cu の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。供試土壌および高濃度汚染土壌の形態別存在割合には, ほとんど差が見られなかった。図 5.4 に示す土壌に含まれる Zn の総量を 100 とした場合の形態別存在割合においても同様の結果が示された。以上より, 高濃度汚染土壌作製のための操作は, Cu および Zn における形態間の平衡状態に影響を与えなかったことが判明した。また, 添加した多量の Cd は, すでに土壌構成物と結合している Cu および Zn の存在状態に影響を与えないことが示された。

図 5.5 に土壌に含まれる Cd の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す。高濃度汚染土壌に含まれる Cd の 90% が交換態と無機態であることが示された。特に交換態が多く, 総量の約 70% を占めた。これは, 汚染土壌における形態別

(a) 透過法の配置



(b) 蛍光法の配置

図 5.2 測定装置の配置³⁾

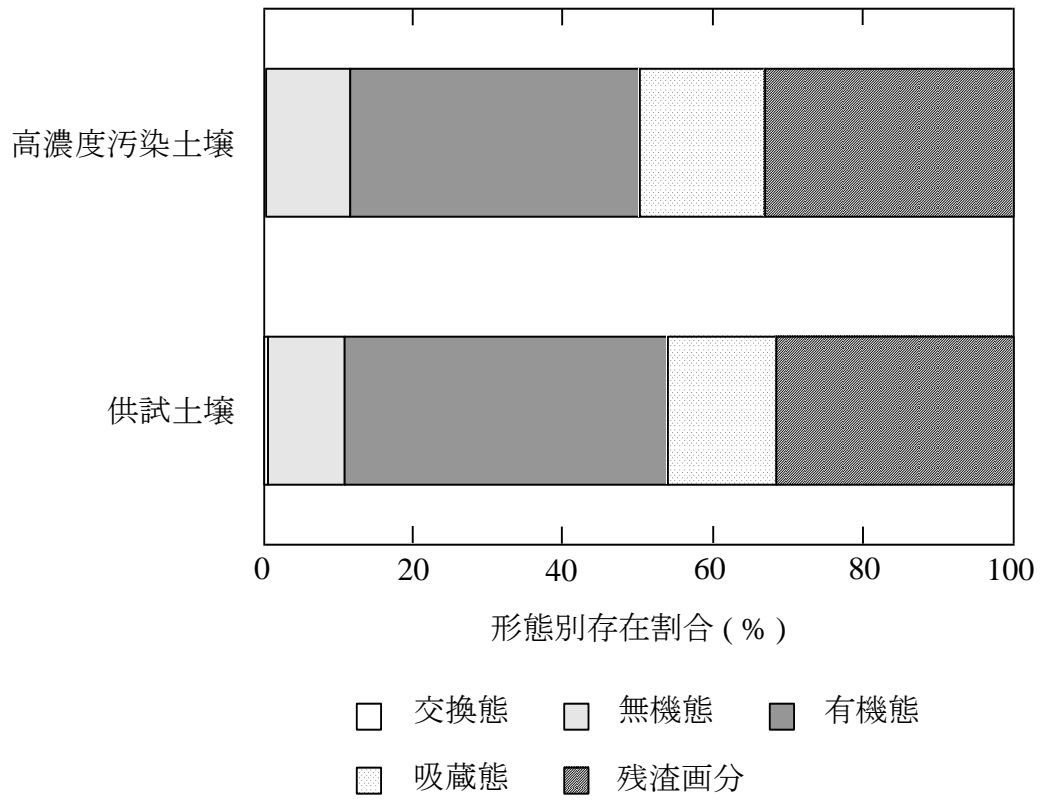


図 5.3 Cu の形態別存在割合

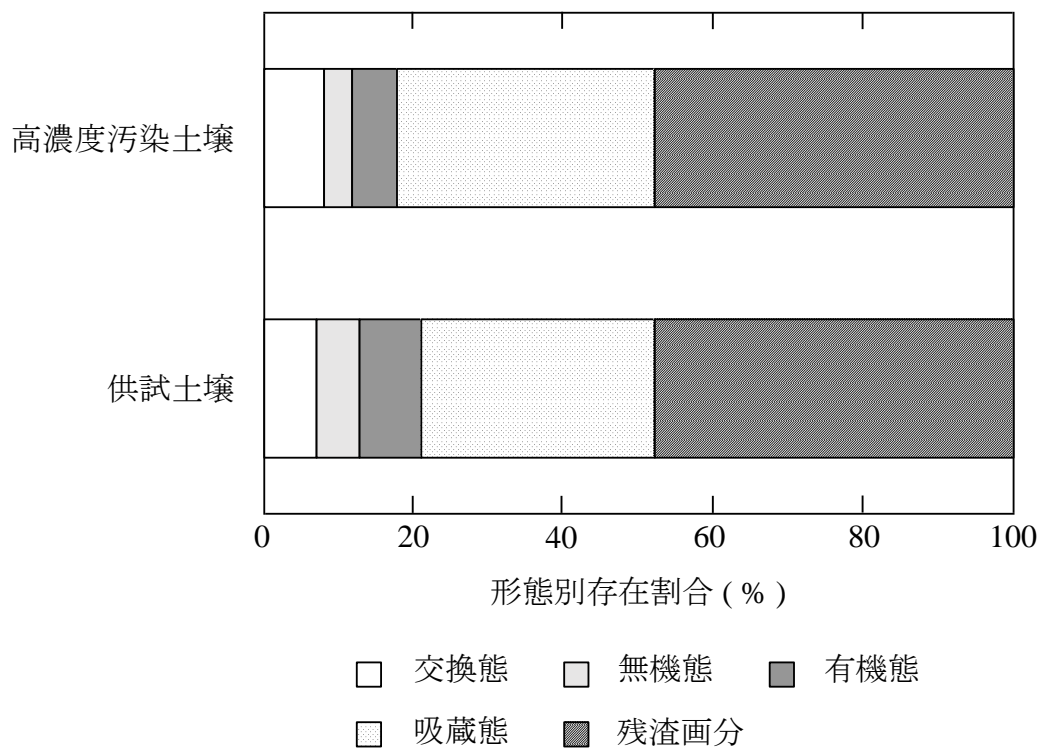


図 5.4 Zn の形態別存在割合

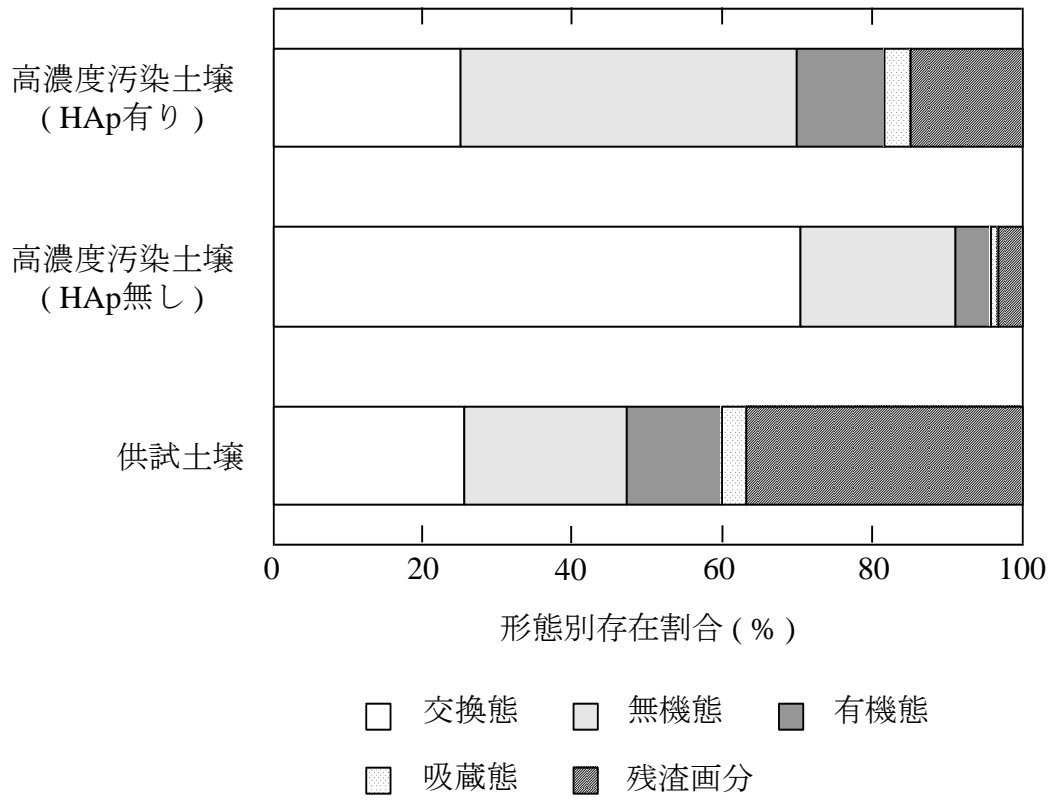


図 5.5 Cd の形態別存在割合

存在割合の傾向と一致しており^{10), 14), 15)}, 添加した Cd の大部分が交換態または無機態に分配されたことが分かった. ウシ由来 HAp の添加により交換態量は著しく減少し, 交換態を除くすべての画分量が増加した. 特に無機態および残渣画分の増加量が多かった. 表 5.1 に, Cd の形態別存在割合から算出される XAFS 試料中の Cd 濃度および形態別存在割合を示す. F1 は交換態を, F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} は無機態を多く含んでいることが分かった.

5.3.2 XAFS

図 5.6 に標準試料および土壌試料が含む Cd の K 吸収端 XANES スペクトルを示す. F3 は Cd 濃度が低いため, 測定不可能であった. 土壌試料のスペクトルの形状は CdS を除く標準試料のスペクトルと類似しており, 試料中の Cd の大部分は 2 価であると推察される. また, 表 5.1 に示すように, 試料中の Cd の大部分が交換態である F1 と, 無機態を多く含む F1_{HAp}, F2 および F2_{HAp} のスペクトルが類似したことから, 交換態と無機態の Cd の酸化状態は類似していると考えられる.

図 5.7 に標準試料および土壌試料の EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ およびフーリエ変換後の FT-XAFS スペクトル $|\chi(R)|$ を示す. フーリエ変換は $k=2\sim 10\text{\AA}^{-1}$ の領域で計算した. F1, F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} は $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とピーク位置が一致しており, 1.7\AA 近傍で強いピークが観察された. ピークシフトは考慮していないため, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピーク位置から¹⁶⁾, F1, F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} のピーク位置は 2.3\AA であると考えられる. F3_{HAp} は, 1.2\AA で小さなピークが観察された. これは, フーリエ変換の打ち切り効果によるゴーストと考えられる. また, 1.8\AA 近傍で強いピークが観察されており, 他の土壌試料とはピーク位置がわずかに異なった.

F1 や F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} に含まれる Cd は様々な土壌構成物に収着しており,

表 5.1 XAFS 試料中の Cd 濃度および形態別存在割合

試料	割合 (%)					Cd濃度 (mg kg ⁻¹ D. W.)
	交換態	無機態	有機態	吸蔵態	残渣画分	
F1	70.3	20.7	4.7	0.9	3.3	633
F2		69.7	16.0	3.2	11.2	188
F3					100	21
F1 _{HAp}	24.8	44.9	11.6	3.7	15.0	628
F2 _{HAp}		59.7	15.5	4.9	19.9	472
F3 _{HAp}					100	94

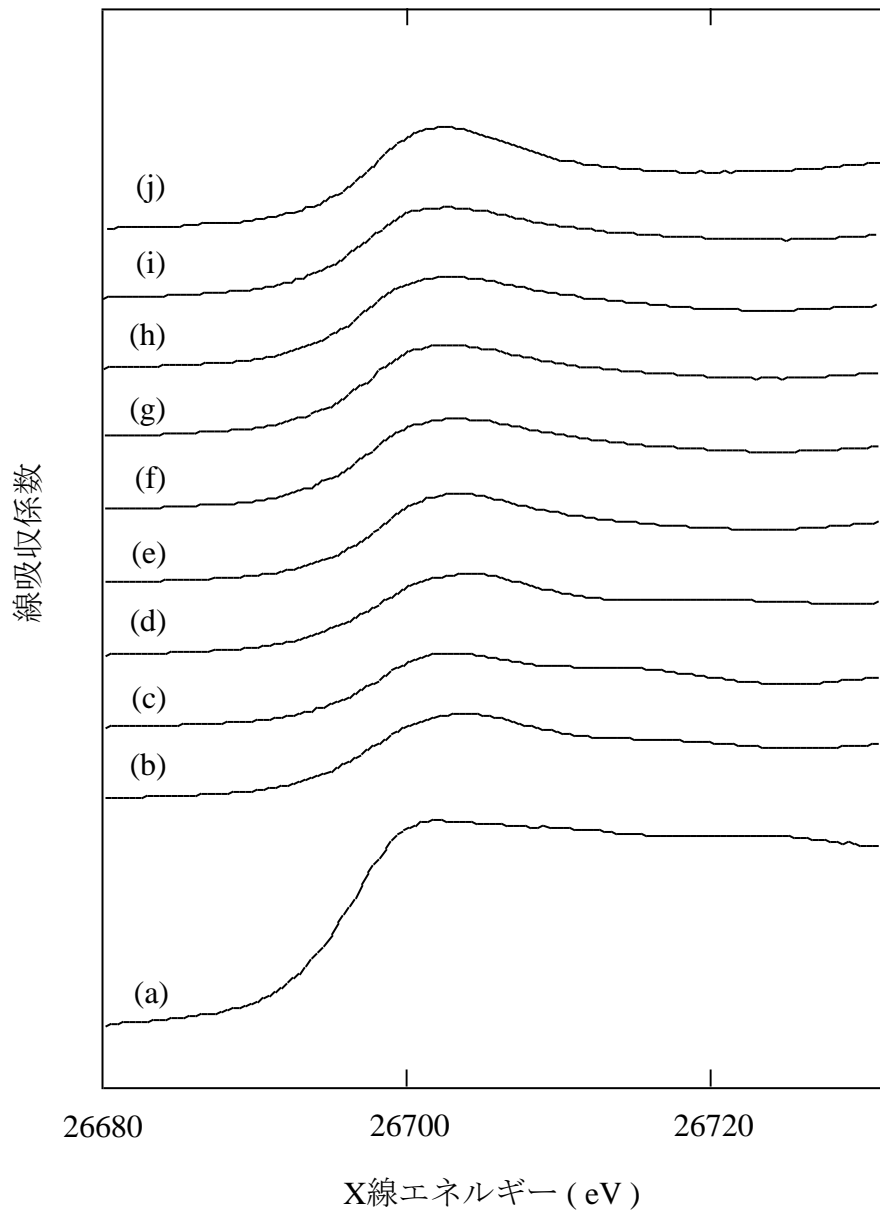


図 5.6 XANES スペクトル

(a) : CdS, (b) : Cd(OH)₂, (c) : CdCO₃, (d) : CdO,
 (e) : Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O, (f) : F1, (g) : F1_{HAp},
 (h) : F2, (i) : F2_{HAp}, (j) : F3_{HAp}

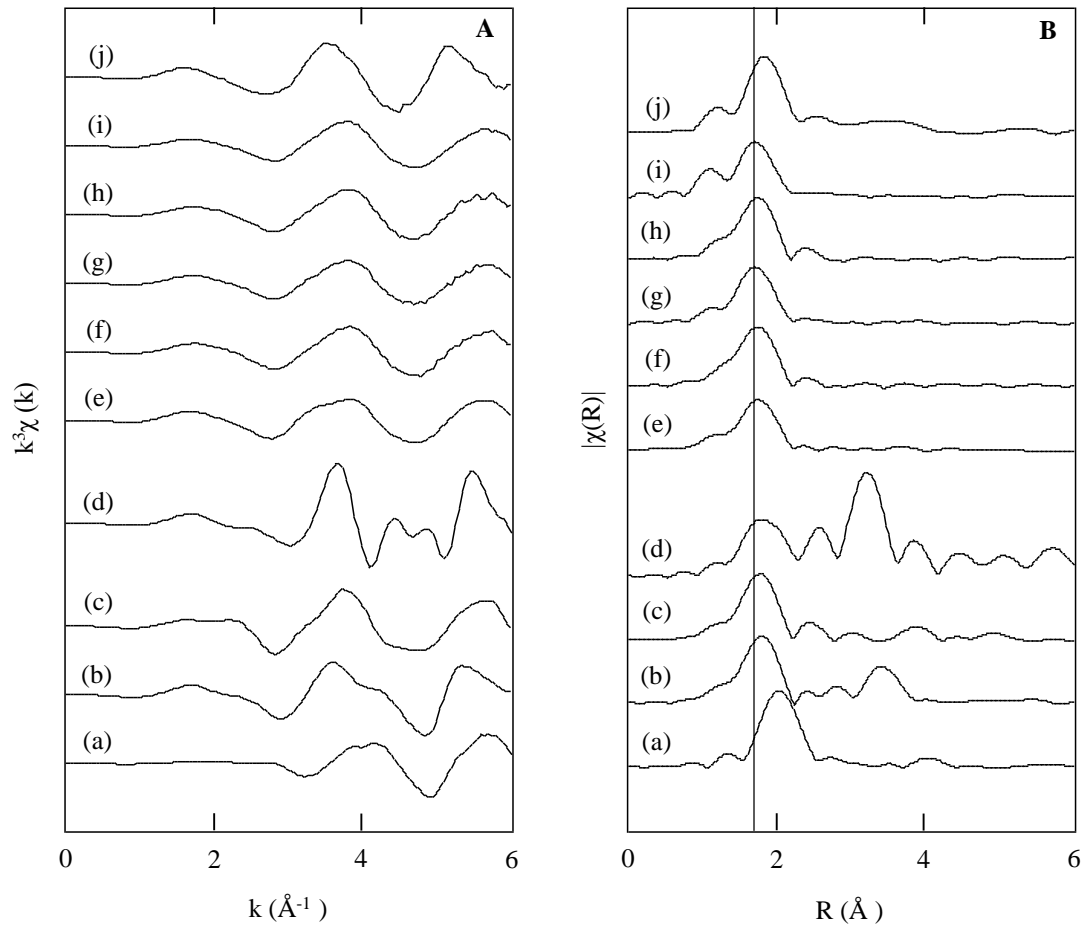


図 5.7 EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ およびフーリエ変換後の

FT-XAFS スペクトル $|\chi(R)|$

(a) : CdS, (b) : Cd(OH)₂, (c) : CdCO₃, (d) : CdO,

(e) : Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O, (f) : F1, (g) : F1_{HAp}, (h) : F2,

(i) : F2_{HAp}, (j) : F3_{HAp}

特定の構造が想定できないため、散乱原子や配位構造の入力により最近接パスのみを計算する Quick First Shell Theory を利用し、カーブフィッティングを行った。含まれる Cd の大部分は交換態や無機態、すなわち粘土鉱物にイオン交換的に保持、あるいは粘土鉱物の端面や金属酸化物の表面水酸基と配位結合している Cd であると考えられるため、近接原子が酸素で 6 配位構造を想定した。図 5.8 に F1, F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} のカーブフィッティングの結果を示す。いずれも実測データと理論曲線はよく一致したことから、交換態や無機態として存在する Cd の近接原子は酸素であり、6 配位が妥当と思われる。

図 5.7 B の(g), (i), (j)に示した FT-XAFS スペクトルのピーク位置から、F3_{HAp} に含まれる Cd は交換態等よりも結合距離が長いことが示唆された。第 4 章で示した形態分別法の結果より、残渣画分は HAp 中の Ca²⁺と置換した Cd²⁺である可能性が考えられる。以上より、F3_{HAp} に含まれる Cd の構造には、HAp 中の Ca²⁺ が Cd²⁺と置換した構造 (12 配位) を想定した。HAp の Ca1 サイトまたは Ca2 サイトが Cd と置換している構造を想定し、XAFS スペクトルの理論計算を行った。得られたスペクトルをそれぞれ $k=2\sim 10\text{Å}^{-1}$ の領域でフーリエ変換した後、 $R=1.3\sim 4.2\text{Å}$ に対してカーブフィッティングを行った。HAp の座標データには Wilson らの解析結果を用いた¹⁷⁾。図 5.9 に F3_{HAp} のカーブフィッティングの結果を示す。両モデルとも実測データと理論曲線がよく一致したことから、F3_{HAp} に含まれる Cd は Ca₅(PO₄)₃OH の Ca²⁺と置換している可能性が示唆された。

HAp は酸に対して弱いですが、pH が 3~5 の酸性溶液中で Pb²⁺を取り込み、鉛含有水酸アパタイトとして安定化することが知られている¹⁸⁾。土壌中の Cd²⁺もカドミウム含有水酸アパタイトを生成し、弱酸領域において安定化したと推察される。

5.4 結論

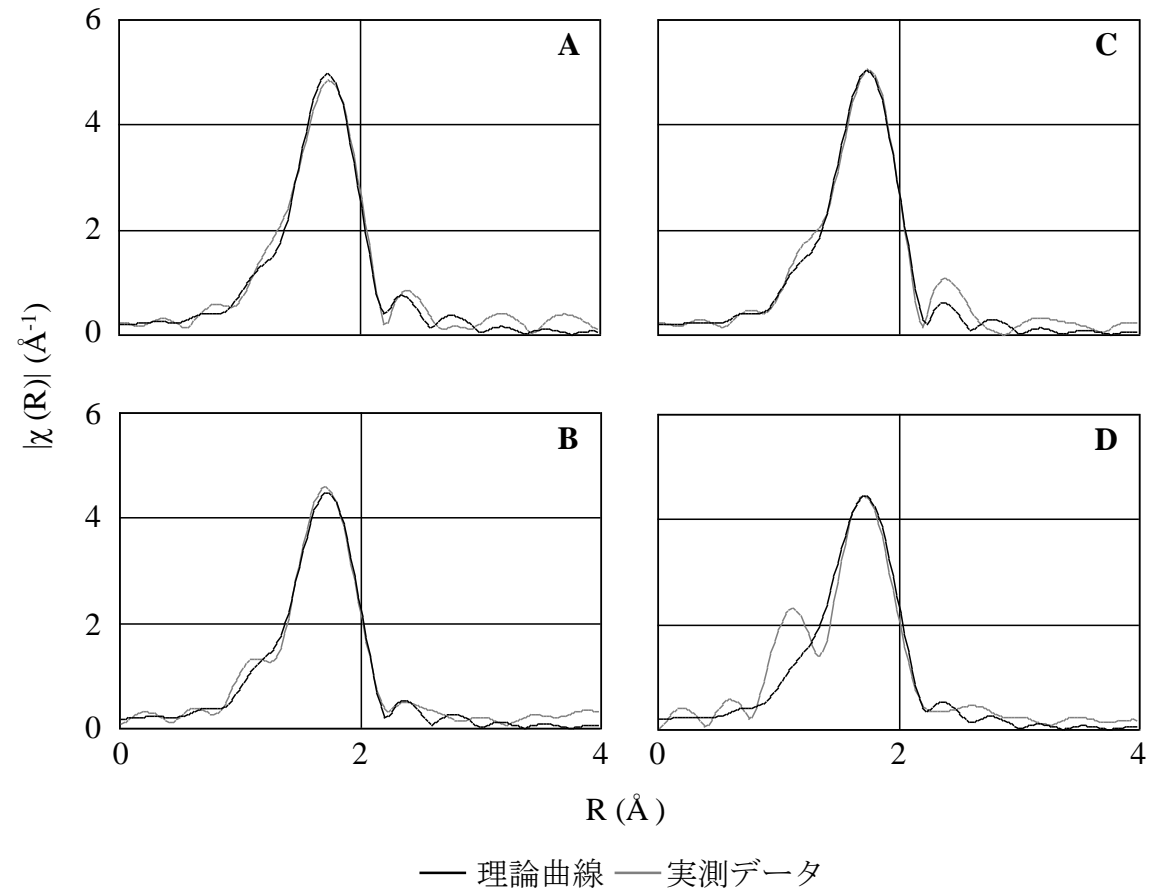


図 5.8 F1, F1_{HAp}, F2, F2_{HAp} のフィッティング結果

A : F1, B : F1_{HAp}, C : F2, D : F2_{HAp}

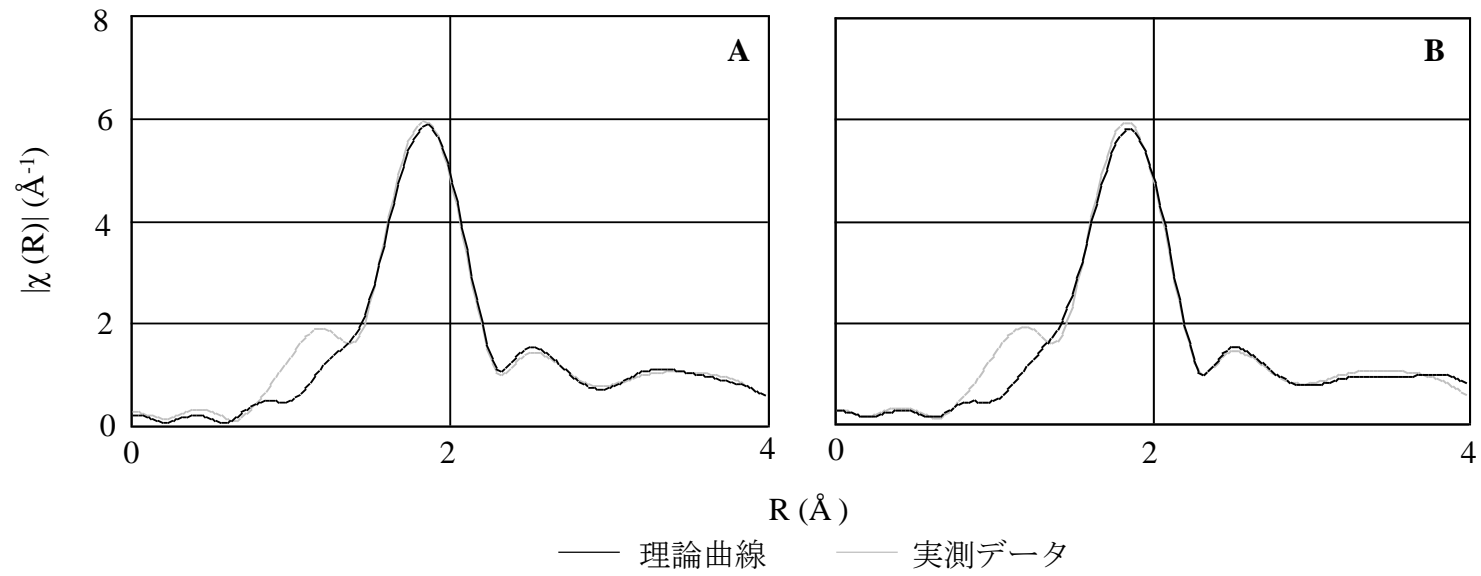


図 5.9 $F_{3\text{HAp}}$ のフィッティング結果

A : Ca1 サイトとの置換モデル

B : Ca2 サイトとの置換モデル

- 1) 高濃度汚染土壌において、ウシ由来 HAp は Cd の作物に対する可給性を著しく低下させることが分かった。
- 2) 交換態および無機態は酸化状態が類似しており、どちらも近接原子が酸素で 6 配位である可能性が示された。
- 3) ウシ由来 HAp の添加によって増加した残渣画分は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 中の Ca^{2+} と置換した Cd^{2+} である可能性が示された。

以上から、ウシ由来 HAp を土壌に添加すると、土壌中の Cd^{2+} が $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ の一部の Ca^{2+} と置換し、弱酸領域でも安定化したと推察される。これにより、ウシ由来 HAp には長期的な Cd 吸収抑制効果が期待される。

5.5 参考文献

- [1] Y. Hashimoto, T. Taki, T. Sato, *J. Environ. Sci. Heal.*, **44**, 583-590 (2009).
- [2] X. D. Cao, L. Q. Ma, M. Chen, D. W. Hardison Jr., W. G. Harris, *J. Environ. Qual.*, **32**, 526-534 (2003).
- [3] 日本土壌肥料学会編, 「土壌環境中の有害元素の挙動 放射光源 X 線吸収分光法による分子スケールスペシエーション」, 博友社, pp. 10-11, 142 (2012).
- [4] A. Manceau, M. C. Boisset, G. Sarret, J. L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier, R. Prost, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1540-1552 (1996).
- [5] G. Morin, J. D. Ostergren, F. Juillot, P. Ildefonse, G. Calas, G. E. Brown Jr., *Am. Mineral.*, **84**, 420-434 (1999).
- [6] 山口紀子, 「土のコロイド現象 土・水環境の物理化学と工学的基礎」, 学会出版センター, pp. 414, 419 (2003).
- [7] 太田俊明編, 「X 線吸収分光法—XAFS とその応用—」, アイピーシー, p.77 (2002).
- [8] 太田充恒, *KEK Proc.*, **4**, 265-289 (2010).

- [9] K. G. Scheckel, J. A. Ryan, D. Allen, N. V. Lescano, *Science of the Total Environment*, **350**, 261-272 (2005).
- [10] 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, *土肥誌*, **65**, 645-653 (1994).
- [11] 浅見輝男, 加藤景子, *土肥誌*, **48**, 335-336 (1977).
- [12] 弘前大学, <http://www.hs.hirosaki-u.ac.jp/~pteiki/research/stat/S/>
- [13] B. Ravel, M. Newville, *synchrotron Rad.* **12**, 537-541 (2005).
- [14] 浅見輝男, 久保田正亜, 折笠清人, 国立公害研究第1回土壌・地下水汚染シンポジウム報告, 109-118 (1986).
- [15] 尾川文朗, 田口喜久治, 上村隆策, *秋田農試研報*, **27**, 1-28 (1985).
- [16] G. D. L. Rossa, J. R. P. Videia, M. Montes, J. G. Parsons, I. C. Aguilera, *Chemosphere*, **55**, 1159-1168 (2004).
- [17] R. M. Wilson, J. C. Elliot, S. E. P. Dowker, *American Mineralogist*, **84**, 1406-1414 (1999).
- [18] T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**, 3157-65 (1984).

第6章 コマツナ中重金属濃度の変化

6.1 はじめに

第4章では、ウシ由来 HAp は土壌 pH の変化によらずに重金属の作物に対する可給性を低下させることを述べた。さらに、重金属の一部は弱酸領域において安定化しているため、作付けを繰り返して土壌 pH が低下しても、効果が持続される可能性が示された。土壌に含まれる Cu や Zn, Cd の作物に対する可給性が低下すると、作物の重金属吸収量が低下することが知られている¹⁾⁻⁵⁾。以上より、ウシ由来 HAp には作物による重金属の吸収を複合的かつ長期的に抑制することが期待される。

本章では、ウシ由来 HAp の添加がコマツナの Cu, Zn, Cd, Pb 吸収に与える影響を検討する。また、繰り返し栽培を行い、土壌含有重金属の可給性の変化を述べる。その結果を、一般に重金属対策として用いられている CaCO₃ を土壌に添加した場合の結果と比較し、新規の重金属対策資材としてのウシ由来 HAp の可能性を論じる。

6.2 実験

6.2.1 栽培方法

土壌には第4章で調整した供試土壌を用いた。肥料として、供試土壌 1 kg あたりにリン酸アンモニウム ((NH₄)₂PO₄)、リン酸カリウム (KH₂PO₄)、CaCO₃、硫酸マグネシウム (MgSO₄) および総合ミネラル宝素 (粉状、協業組合城西産業) をそれぞれ 1.89 g, 1.32 g, 0.25 g, 0.50 g, 0.50 g 添加、混合し、1 週間養生して栽培土壌とした。栽培土壌 1 kg を対照区とした。HAp 区には、熔リンを用いた重金属被害田の改良対策に準じ⁶⁾、栽培土壌 1 kg に対してウシ由来 HAp を

5 g 添加した。CaCO₃ 区は、土壌 pH の目標値をコマツナの最適値である 6.5 とした。中和石灰量から土壌 pH の矯正に必要な CaCO₃ 量を算出し⁷⁾、CaCO₃ 区には栽培土壌 1 kg に対して CaCO₃ を 7 g 添加した。各区とも 3 反復で実施した。土壌分析に必要な量の土壌を採取し、残りをプラスチック製ポット (1/10,000 a) に充填し、室温を 23°C に保った栽培室に設置した。コマツナ (*Brassica rapa* L var. *peruviridis*, 品種「楽天」) を 1 ポットにつき 18 粒播種して発芽後間引いた。日照時間は 12 時間とし、土壌の水分が最大容水量の 60 % となるように 24 時間ごとに水を散布して 30 日間栽培した。生育後、地上部を収穫した。栽培後の土壌を混合後風乾、メッシュサイズ 2 mm のふるいを通して、土壌分析に必要な量を採取した。栽培後の土壌に対し、1 作目と同じ割合で肥料のみを添加し、1 週間養生した後コマツナの栽培を 1 作目と同様に行った。繰り返し栽培後の試料採取も 1 作目と同様に行った。

6.2.2 植物体分析

採取したコマツナ地上部を純水で洗浄し、根を 5 mm 程度残し、子葉を切除した後 65°C で 24 時間通風乾燥して粉碎した。粉碎後の試料を硝酸で分解し⁸⁾、分解液中の Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺濃度を原子吸光光度計 (日立 Z-2310) で定量した。データの処理は、統計処理ソフト R2.8.1 により実施した⁹⁾。

6.2.3 土壌分析

重金属の形態分別法に基づき^{10), 11)}、採取した土壌から Cu, Zn, Cd を抽出し、原子吸光光度計 (日立 Z-2310) により定量した。また、交換浸出法により交換性 Pb を抽出し⁷⁾、原子吸光光度計 (日立 Z-2310) により定量した。土壌の pH を、試料 10 g に水 25 cm³ を添加して 1 時間振とうし、pH メーター (堀場 D-51) により測定した⁷⁾。作物が吸収可能な画分であるリン酸 (可給態リン酸) 濃度を、

試料 2 g に硫酸濃度 1 mmol dm^{-3} , pH 3.0 の硫酸アンモニウム水溶液 400 cm^3 を添加して 30 分振とう, ろ過し, 分光光度計 (島津 UV-3100PC) により定量した⁷⁾. データの処理は, 統計処理ソフト R2. 8. 1 により実施した⁹⁾.

6.3 結果と考察

6.3.1 資材の添加が土壌に与える影響

図 6. 1 に土壌 pH を示す. CaCO_3 区の 1 作目後を除き, コマツナの最適 pH である 5.5~6.5 の範囲内であった¹²⁾. 試験期間を通して対照区と HAp 区の土壌 pH は同程度の値であり, ほとんど変化しなかった. CaCO_3 区の土壌 pH は対照区と比較して著しく高かったが, 2 作目栽培中に急激に低下した. ポットは水抜き穴がなく灌水による栄養分の溶脱は生じないため, CaCO_3 区における土壌 pH の低下はコマツナによる土壌養分の吸収によるものと思われる.

図 6. 2 に可給態リン酸濃度を示す. 試験期間を通してすべての区において可給態リン酸濃度が上昇する傾向が見られたことから, 肥料のリン酸アンモニウムおよびリン酸カリウムからリン酸イオンが溶出したことが分かった. また, 試験期間を通して HAp 区の可給態リン酸濃度が対照区および CaCO_3 区より高かったことから, ウシ由来 HAp からリン酸イオンが溶出したと考えられる. CaCO_3 区は対照区より高い値を示したが, 2 作目後ではほぼ同じ値を示した. これは, 繰り返し栽培に伴う土壌 pH の低下により, 可給態リン酸が土壌中の鉄等に固定されたためと考えられる.

6.3.2 資材の添加が土壌含有銅, 亜鉛, カドミウムの形態に与える影響

図 6. 3 に土壌に含まれる Cu の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す. 試験期間を通して, すべての区で有意な形態変化は見られなかった. 図 6. 4 に Zn の総量を 100 とした場合の形態別存在割合を示す. 試験期間を通して, 対照

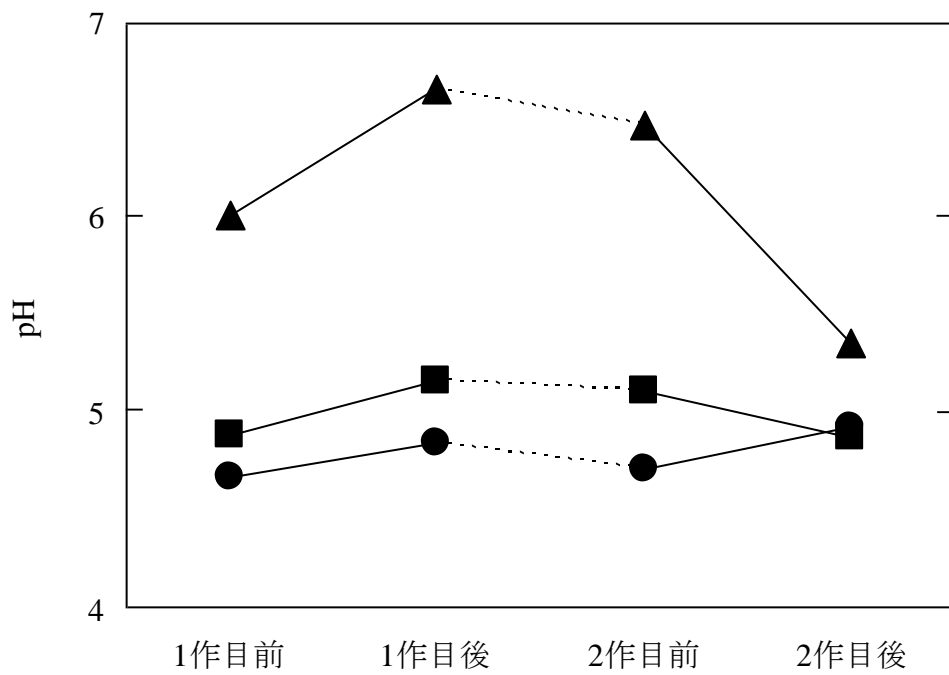


図 6.1 土壌 pH

● : 対照区, ■ : HAp 区,

▲ : CaCO₃ 区

図中のバーは標準偏差を示す

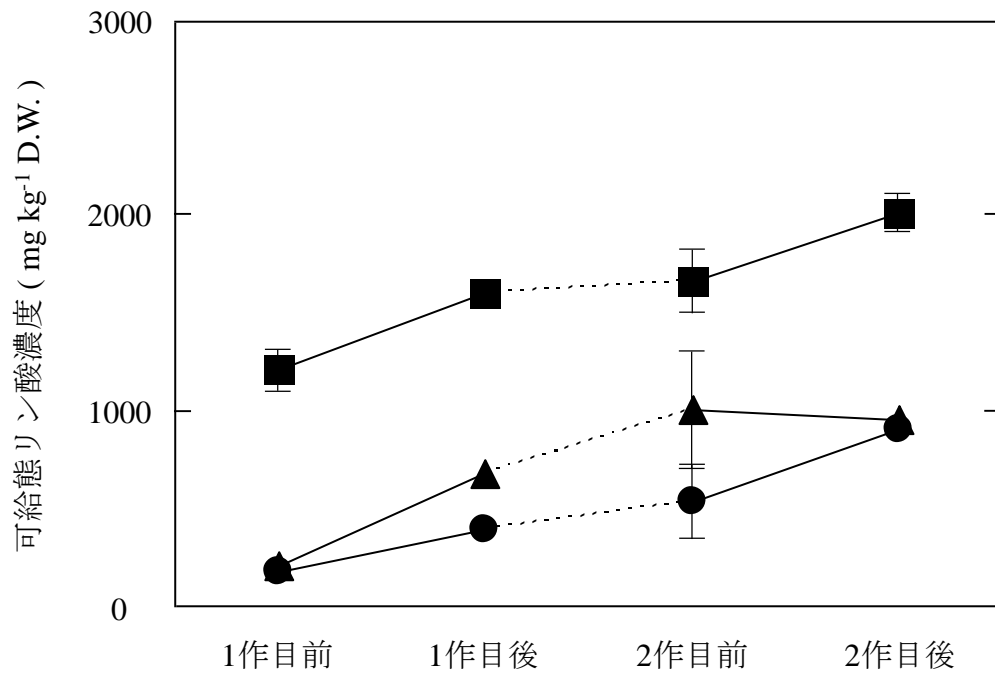


図 6.2 可給態リン酸濃度

● : 対照区, ■ : HAp 区, ▲ : CaCO₃ 区

図中のバーは標準偏差を示す

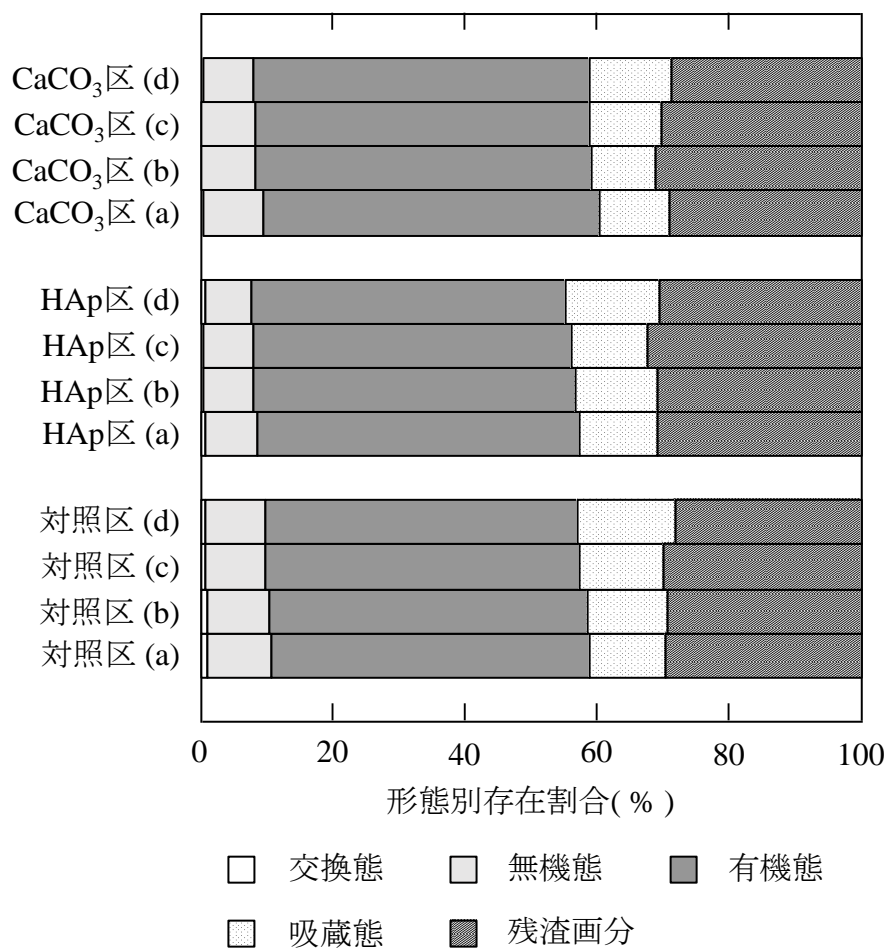


図 6.3 Cu の形態別存在割合

(a) : 1 作目前, (b) : 1 作目後,
(c) : 2 作目前, (d) : 2 作目後

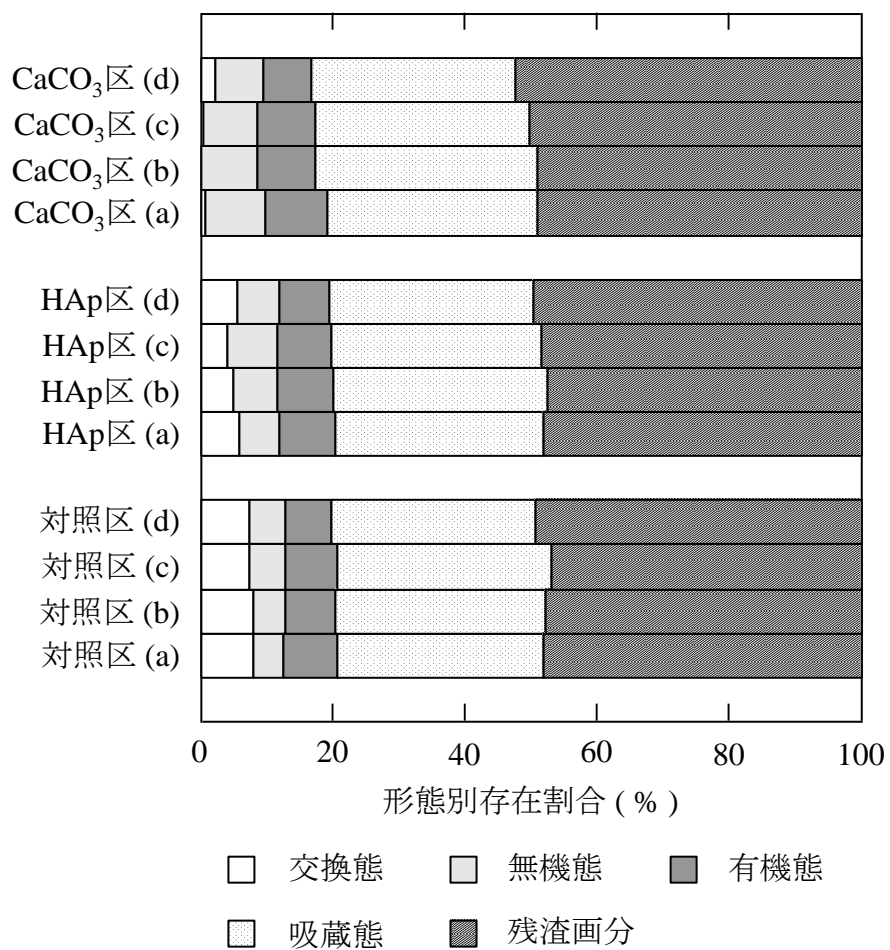


図 6.4 Zn の形態別存在割合

(a) : 1 作目前, (b) : 1 作目後,

(c) : 2 作目前, (d) : 2 作目後

区には形態変化が見られなかった。しかし、HAp 区および CaCO₃ 区では対照区と比較して交換態量が少なく、無機態量が多かった。図 6.5 に示す Cd の総量を 100 とした場合の形態別存在割合では、同様の傾向がより顕著に見られた。また、CaCO₃ 区では交換態から無機態への移行が見られたが、その移行量は 2 作目栽培後で著しく減少した。

試験期間を通して HAp 区の土壌 pH は対照区とほぼ同じ値を示したことから、HAp 区で見られた交換態から無機態への移行は、重金属がウシ由来 HAp 中の水酸基やウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオン等と結合したことによると考えられる。なお、Zn および Cd における交換態から無機態への移行量が土壌試験の結果と比較すると少なく、また Cu および Cd において残渣画分量の有意な増加が見られなかったのは、ウシ由来 HAp の添加量が少ないためと解釈される。

CaCO₃ 区では、土壌 pH が上昇すると交換態が無機態へ移行し、土壌 pH が低下すると無機態から交換態へ再移行した。これより、CaCO₃ 区で見られた形態変化は、水酸化物の生成によるものであると推察される。繰り返し栽培による土壌 pH の低下に伴う形態変化は、既報と一致した³⁾。

6.3.3 資材の添加が土壌含有鉛の形態に与える影響

図 6.6 に試験期間中の土壌中の交換性 Pb 濃度を示す。土壌試験と同じ傾向が見られ、試験期間を通して対照区と CaCO₃ 区の交換性 Pb 濃度は同程度であるのに対し、HAp 区のそれは低かった。さらに、試験期間を通してすべての区で交換性 Pb 濃度が低下する傾向が見られた。これは、図 6.2 に示すように、肥料として添加したリン酸アンモニウムおよびリン酸カリウムから溶出したリン酸イオンが Pb²⁺ と結合して緑鉛鉱等のリン酸鉛を生成したことによると説明される。HAp 区では、土壌試験の場合と同様に、肥料やウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオンによる緑鉛鉱等の生成のほか、ウシ由来 HAp に Pb が取り込まれた鉛

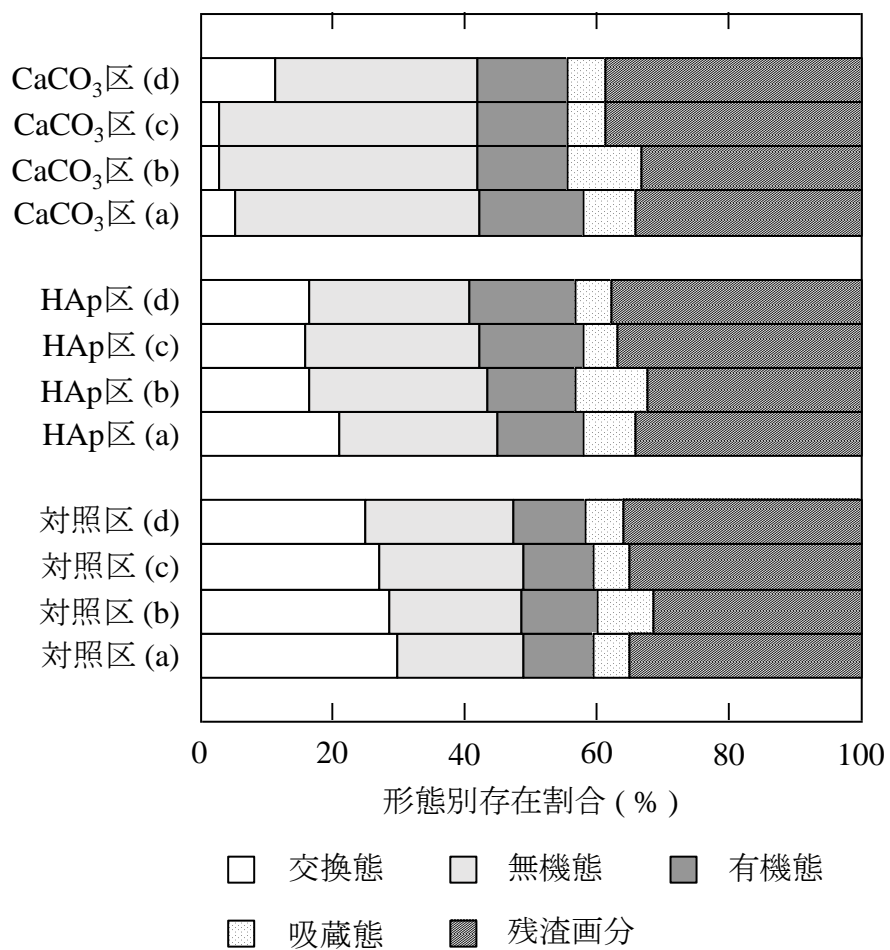


図 6.5 Cdの形態別存在割合

(a) : 1 作目前, (b) : 1 作目後,
(c) : 2 作目前, (d) : 2 作目後

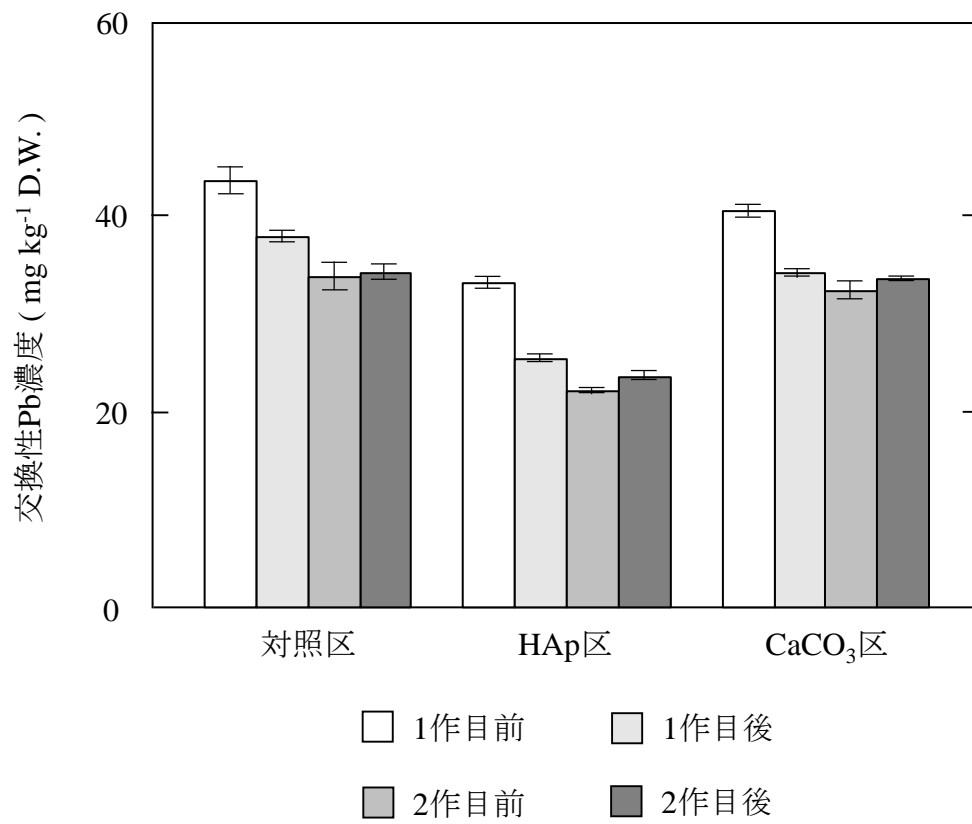


図 6.6 交換性 Pb 濃度

図中のバーは標準偏差を示す

アパタイトの生成により、対照区や CaCO_3 区より交換性 Pb 濃度が低くなったと考えられる。また、土壌試験と比較するとウシ由来 HAp の添加による交換性 Pb 濃度の低下は緩やかであった。これはウシ由来 HAp の添加量が少ないためと解釈される。

CaCO_3 区においては対照区との間に有意な差が見られなかった。 CaCO_3 の添加に伴う土壌 pH の上昇により、一時的に可給態リン酸濃度が上昇したが、これによる交換性 Pb 濃度の低下はほとんど無いことが分かった。

6.3.4 資材の添加がコマツナに与える影響

コマツナの生育状況と 1 株あたりの乾物重を図 6.7 および図 6.8 に示す。1 作目、2 作目とも乾物重は CaCO_3 区 > HAp 区 > 対照区の順となった。2 作目の HAp 区、特に対照区で著しい生育不良が観察された。肥料および資材の添加から推測される土壌中の Ca 量が少ない区ほど生育不良が顕著であったため、原因は Ca の不足と推察される。2 作目の対照区からは 1 ポットごとに分析に必要な量のコマツナが得られなかったため、すべての区の 2 作目の植物体分析には、反復の 3 ポットから得られたコマツナを混合し、分析に必要な量を量りとり供試した。

コマツナ可食部中の Cu, Zn, Cd 濃度を図 6.9 に示す。すべての区のコマツナ可食部から Pb は検出されなかった。1 作目および 2 作目コマツナ可食部中の重金属濃度は、すべての処理区において $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ の順となった。以上より、コマツナが吸収する重金属の金属種別の多少は、処理区にかかわらず、ほぼ同じ傾向を示すことが分かった。また、各処理区間の重金属濃度を比較すると、1 作目、2 作目とも対照区 > HAp 区 > CaCO_3 区の順となった。以上より、HAp および CaCO_3 はコマツナ可食部中の重金属濃度を低下させたことが分かった。

コマツナ 1 株あたりの Cu, Zn, Cd 吸収量を図 6.10 に示す。コマツナ 1 株あ

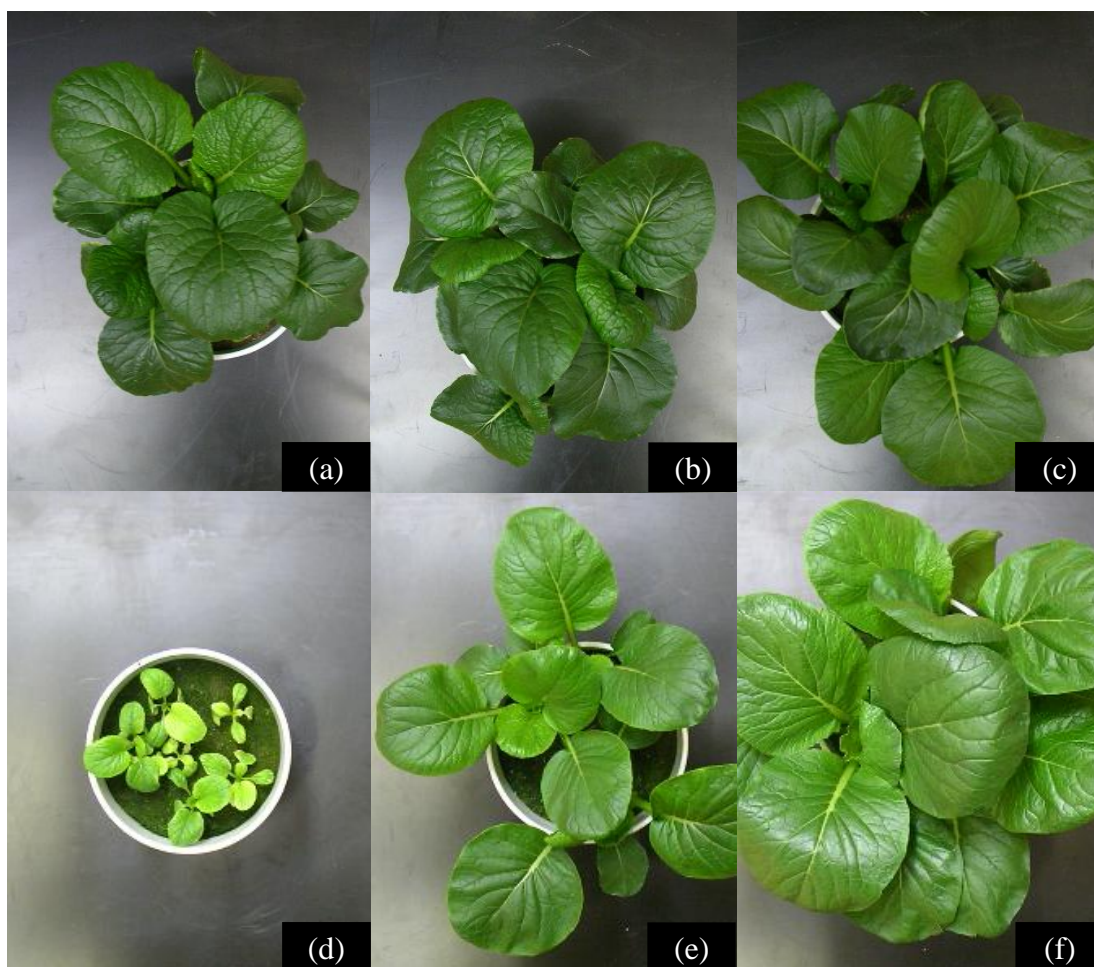


図 6.7 コマツナの生育状況

- (a) : 1 作目対照区, (b) : 1 作目 HAp 区,
(c) : 1 作目 CaCO_3 区, (d) : 2 作目対照区,
(e) : 2 作目 HAp 区, (f) : 2 作目 CaCO_3 区

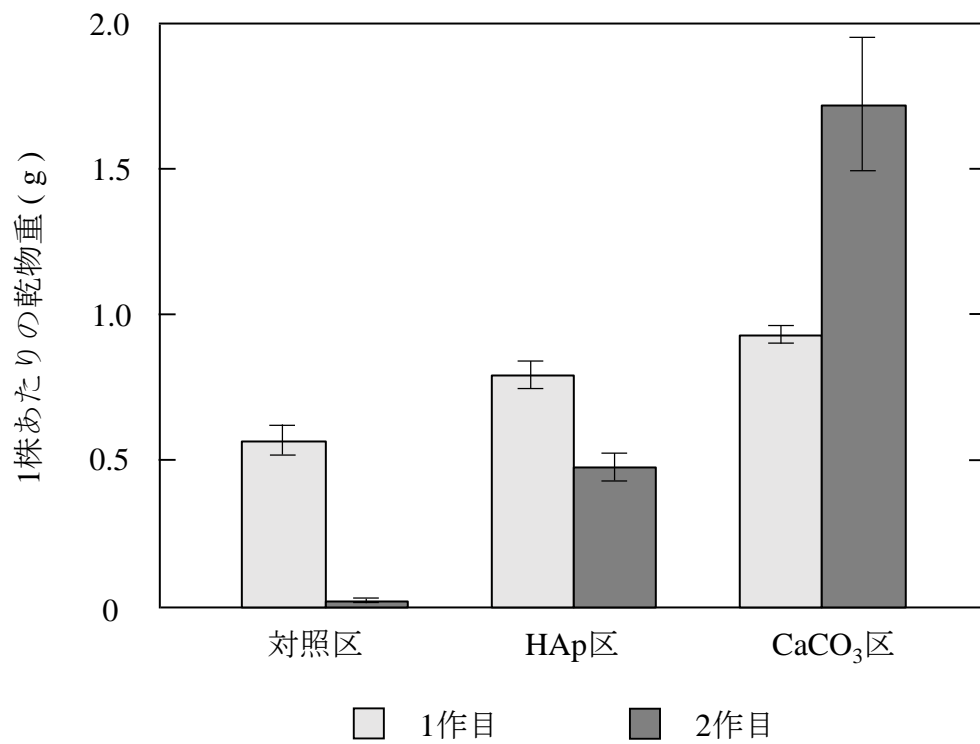


図 6.8 コマツナ 1 株あたりの乾物重

図中のバーは標準偏差を示す

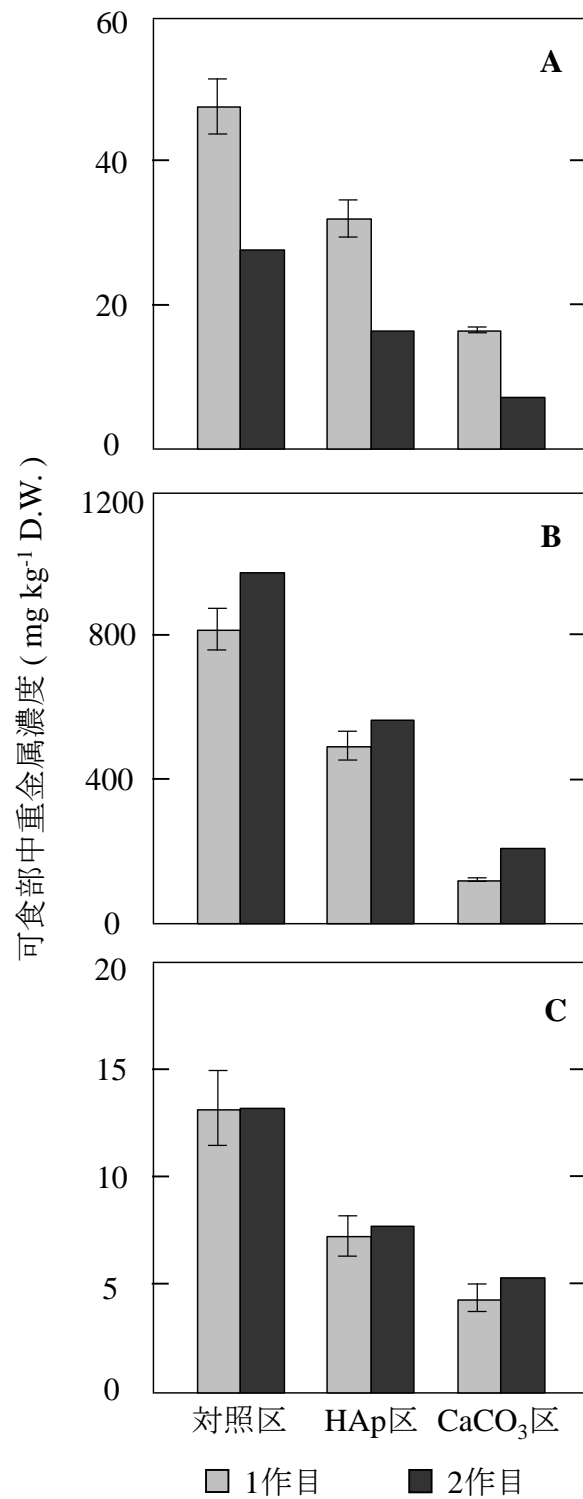


図 6.9 コマツナ可食部中重金属濃度

A : Cu, B : Zn, C : Cd

図中のバーは標準偏差を示す

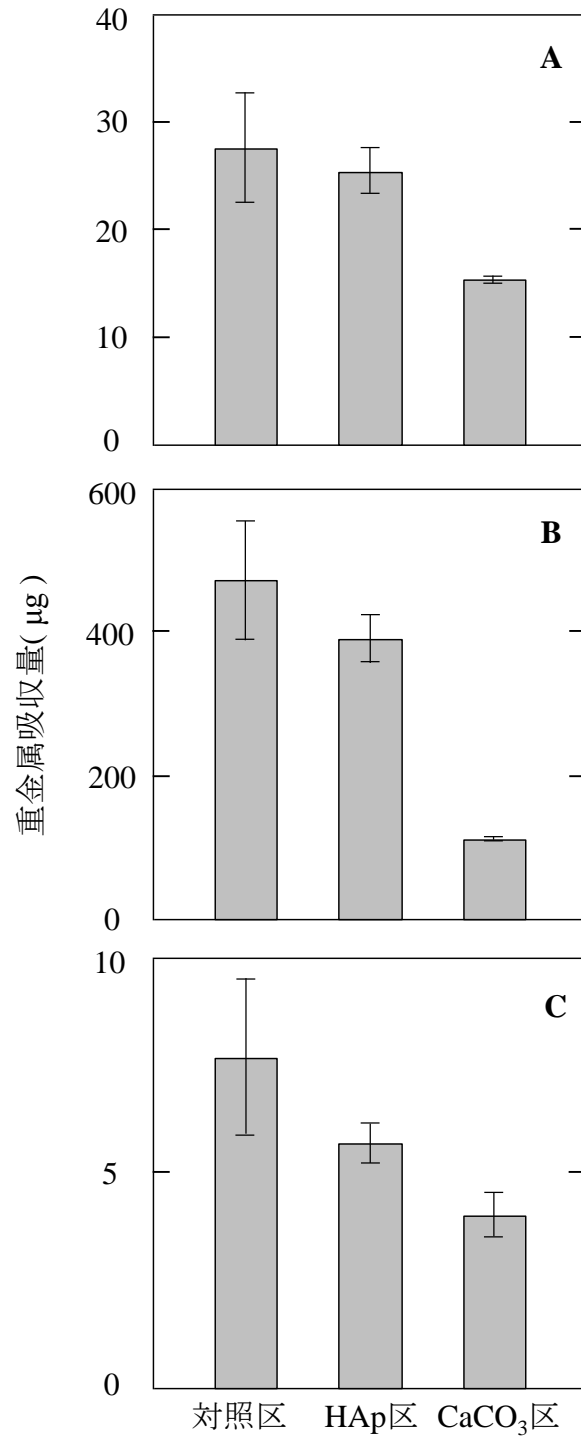


図 6.10 1 作目におけるコマツナ 1 株あたりの重金屬吸収量

A : Cu, B : Zn, C : Cd

図中のバーは標準偏差を示す

たりの重金属吸収量は、1株あたりの乾物重とコマツナ可食部中の重金属濃度の積により算出した。2作目の対照区は乾物重が著しく少なく、重金属吸収量も少ないため、2作目の重金属吸収量の図は省略する。1作目におけるコマツナ1株あたりの重金属吸収量では、対照区とHAp区の間には有意な差は見られなかった。これは対照区における乾物重の変動が大きかったことによると考えられる。

HAp区では土壌のpH変化が試験期間を通してほとんど見られないことから、生育の向上、および重金属がウシ由来HAp中の水酸基やウシ由来HApから溶出したリン酸イオン等と結合することで交換態量が減少したことにより、コマツナ可食部中の重金属濃度が低下したと考えられる。これに対し、CaCO₃区では生育の向上、および土壌pHの上昇に伴う水酸化物の生成により交換態量が減少したために、重金属濃度が低下したと考えられる。これらは、交換態量の減少が作物中の重金属濃度を低下させるとした報告に符合する¹⁾⁻⁵⁾。しかし、土壌pHが低下すると作物中の重金属濃度が増加することが知られており¹³⁾、CaCO₃添加による重金属濃度低減効果を持続させるためには定期的に資材を添加し、土壌pHの低下を防ぐ必要がある。それに対して、ウシ由来HApを用いた場合では、定期的に資材を添加する必要がないと言える。

ウシ由来HApの添加により、土壌中の交換性Pb濃度が低下した。しかし、いずれの区においてもコマツナ可食部からPbは検出されなかった。そのため、交換性Pb濃度の低下がコマツナのPb吸収に与える影響を明らかにすることができなかった。

6.3.5 複合汚染土壌におけるコマツナの重金属吸収

1作目におけるコマツナ可食部中のCd濃度とCu濃度およびZn濃度との関係を図6.11に示す。Cd濃度はCu濃度およびZn濃度と正の相関を示しており、決定係数(R²)はそれぞれ0.9625、0.9459であった。イネにおけるCdとZnの

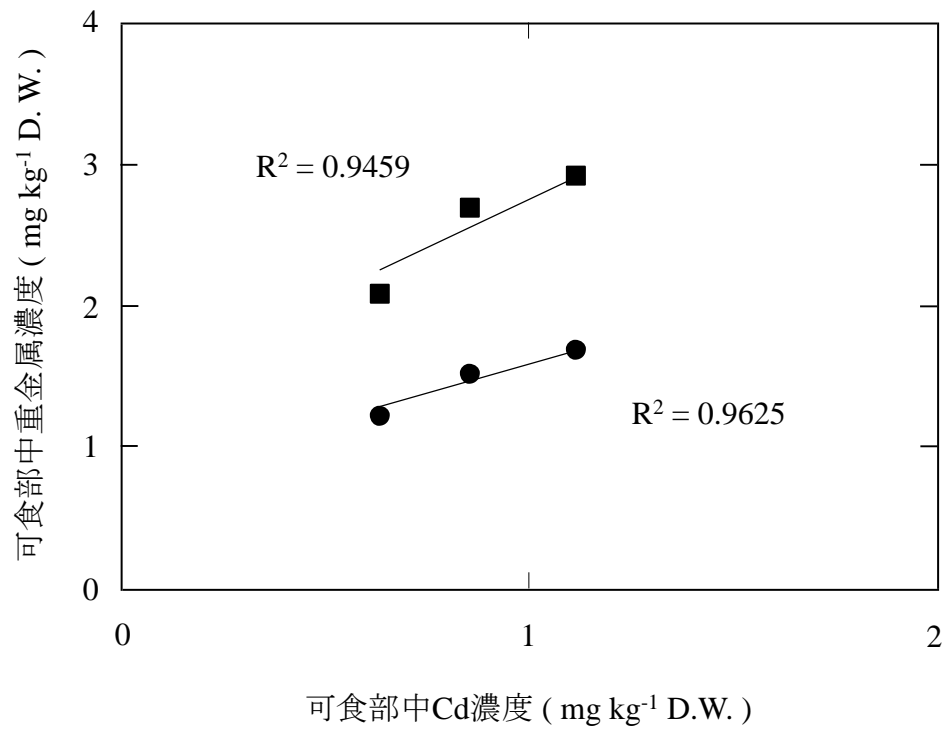


図 6.11 1 作目におけるコマツナ可食部中 Cd 濃度と Cu 濃度および Zn 濃度の関係
濃度は対数表示, ● : Cu, ■ : Zn

吸収については、土壤中に Cd 以外の重金属、特に Zn が存在する場合は玄米中の Cd 濃度が低下する傾向があるとする報告と¹⁴⁾⁻¹⁶⁾、Zn が存在すると Cd の吸収が促進されるとした報告がある¹⁷⁾。本研究ではコマツナ可食部中の Cd 濃度と Cu 濃度および Zn 濃度に正の相関が見られたことから、コマツナにおいては Cu あるいは Zn の存在によって可食部中の Cd 濃度は低下しないことが示された。

6.4 結論

- 1) ウシ由来 HAp は土壌 pH を変化させずに Zn, Cd の可給性を低下させたが、残渣画分量はほとんど増加しなかった。ウシ由来 HAp の添加量が少ないために、主に交換態から無機態への移行が見られたと考えられる。
- 2) ウシ由来 HAp は土壌中の交換性 Pb 濃度を低下させた。
- 3) ウシ由来 HAp の添加により生育が向上、および交換態量が減少し、コマツナ可食部中の重金属濃度が低下した。

以上より、ウシ由来 HAp はコマツナの生育向上および重金属の可給性低下によりコマツナ可食部中の重金属濃度を低下させることが判明した。また、栽培を繰り返しても形態間の再移行が見られなかったことから、ウシ由来 HAp により難溶化した重金属は、時間が経過しても維持されると期待される。

6.5 参考文献

- [1] Y. Takijima, F. Katsumi, S. Koizumi, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **19**, 245-254 (1973).
- [2] X. Zhao, M. Saigusa, *J. Environ. Sci.*, **19**, 343-347 (2007).
- [3] H. Takahashi, Y. Aoyama, N. Kikuchi, S. Kawai, *Environ. Sci.*, **24**, 23-34 (2011).
- [4] M. A. Kashem, S. Kawai, N. Kikuchi, H. Takahashi, R. Sugawara, B. R. Singh, *Water, Air, and Soil Pollution*, **207**, 241-251 (2010).
- [5] 吉川那々子, 瀧勝俊, 愛知農総試研報, **41**, 29-34 (2009).

- [6] 尾川文朗, 秋田県農業試験場報告, **35**, 1-64 (1994).
- [7] 土壤環境分析法編集委員会編, 「土壤環境分析法」, 博友社, pp. 195-197, 199-201, 267-269, 382-385 (1997).
- [8] 馬場康尋, 後藤逸男, 土肥誌, **80**, 271-274 (2009).
- [9] 弘前大学, <http://www.hs.hirosaki-u.ac.jp/~pteiki/research/stat/S/>
- [10] 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博, 土肥誌, **65**, 645-653 (1994).
- [11] 浅見輝男, 加藤景子, 土肥誌, **48**, 335-336 (1977).
- [12] 安田典夫, 「農業技術大系 土壤施肥編 4」, 農文協, pp. 105-110 (1986).
- [13] M. B. McBride, *Soil Sci.*, **167**, 62-67 (2002).
- [14] Y. Honma, H. Hirata, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 295-297 (1978).
- [15] Y. Honma, H. Hirata, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **30**, 527-532 (1984).
- [16] 環境庁水質保全局編, 「公害と防止対策 土壤汚染」, 白亜書房, pp. 155-156 (1973).
- [17] 斎藤祐二, 高橋和夫, 四国農業試験場報告, **31**, 87-110 (1978).

第7章

総括

第1章では、本論文の序論として、研究の背景、目的、および本論文の構成について述べた。2010年に玄米中のCd含有基準値が 1.0 mg kg^{-1} から 0.4 mg kg^{-1} に引き下げられたことで、作物中の重金属濃度、特にCd濃度を低減する対策の確立が急務となっている。本研究では、畜獣骨残渣から分離したHApが土壌中のCu, Zn, Cd, Pbの存在形態におよぼす影響を調べ、作物中の重金属濃度を低減するウシ由来HApの難溶化材としての可能性を明らかにすることを目的とした。

第2章では、畜獣骨残渣からHApを分離し、得られたHApの特性を調べた。その結果、以下の事柄を見出した。

- 1) 畜獣骨残渣から分離したHApは、構造中の一部の PO_4^{3-} が CO_3^{2-} と置換した炭酸アパタイトであった。
- 2) 室温から 550°C までの熱処理ではウシ由来HApの表面の有機化合物の燃焼により比表面積が増加し、 600°C 以上では結晶性の向上により比表面積が減少した。
- 3) HApの比表面積の増加に伴い Cd^{2+} のイオン交換除去量が増加し、比表面積の減少に伴い除去量が減少した。

第3章では、ウシ由来HApが土壌含有Cdの存在形態におよぼす影響を調べ、Cdの可給性の変化を検討した。その結果、以下の事柄を見出した。

- 1) ウシ由来HAp、特に 550°C で処理したウシ由来HApの添加により、交換態が無機態および残渣画分へ移行した。すなわち土壌含有Cdの作物に対する

可給性が低下した.

- 2) ウシ由来 HAp の比表面積が大きいほど, 残渣画分へ移行する Cd は多かった.
- 3) ウシ由来 HAp の添加による交換態から無機態への移行は, 土壌中の Cd の一部がウシ由来 HAp 中の水酸基やウシ由来 HAp から溶出したリン酸イオンと結合することによると考えられる.

第 4 章では, Cd 以外に土壌に含まれる重金属である Cu, Zn, Pb についてもウシ由来 HAp が存在形態におよぼす影響を調べ, 重金属の可給性の変化を検討した. その結果, 以下の事柄を見出した.

- 1) ウシ由来 HAp は土壌 pH の変化によらずに Cu, Zn, Cd の可給性を低下させた. これは, ①ウシ由来 HAp 中の水酸基や溶出したリン酸イオンと重金属の結合, ②ウシ由来 HAp による重金属の取り込み, 等の反応によると考えられる.
- 2) ウシ由来 HAp は Cu および Cd の残渣画分量を増加させた.
- 3) ウシ由来 HAp は土壌中の交換性 Pb 濃度を低下させた.

第 5 章では, ウシ由来 HAp の実用化を視野に入れ, 経年に伴う土壌環境の変化から受ける影響を検討するため, ウシ由来 HAp により難溶化した Cd の存在状態を XAFS 解析した. その結果, 以下の事柄を見出した.

- 1) 高濃度汚染土壌において, ウシ由来 HAp は Cd の作物に対する可給性を著しく低下させることが分かった.
- 2) 交換態および無機態は酸化状態が類似しており, どちらも近接原子が酸素で 6 配位である可能性が示された.
- 3) ウシ由来 HAp の添加によって増加した残渣画分は, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 中の Ca^{2+} と置換した Cd^{2+} である可能性が示された. Cd^{2+} は Ca1 サイトと Ca2 サイト

を区別せず置換すると考えられる。

第6章ではウシ由来 HAp がコマツナの Cu, Zn, Cd, Pb 吸収に与える影響を調べ、ウシ由来 HAp の複合汚染土壌における重金属対策資材としての可能性を検討した。その結果、以下の事柄を見出した。

- 1) ウシ由来 HAp は土壌 pH を変化させずに Zn, Cd の可給性を低下させたが、残渣画分量はほとんど増加しなかった。ウシ由来 HAp の添加量が少ないために、主に交換態から無機態への移行が見られたと考えられる。
- 2) ウシ由来 HAp は土壌中の交換性 Pb 濃度を低下させた。
- 3) ウシ由来 HAp の添加により生育が向上、および交換態量が減少し、コマツナ可食部中の重金属濃度が低下した。

以上のように、本研究では畜獣骨残渣から HAp を分離し、作物中の Cu, Zn, Cd, Pb 濃度を低減する資材としての可能性を検討した。その結果、ウシ由来 HAp は土壌 pH をほとんど変化させずに土壌中の重金属の可給性を低下させ、コマツナ可食部中の重金属濃度を低下させた。さらに重金属の一部を非常に安定な存在状態に変化させており、重金属の難溶化が持続することが期待された。本研究成果は、従来の重金属対策が適さない圃場における重金属対策技術の確立に貢献するものと期待される。

発表論文リスト

1. 学術雑誌への掲載論文

- (1) 三瀬千暁, 片桐伴治, 西本俊介, 亀島欣一, 三宅通博

“畜獣骨残さから分離した水酸アパタイトによる土壌中のカドミウムの形態変化” : *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 20, 96-100 (2013)

2. 特許

- (1) “土壌改良材の製造方法”

発明者：松本聰, 遠藤常嘉, 片桐伴治, 佐野千暁

出願人：公協産業株式会社

特許番号：特願 2011-086079 出願日：2011 年 4 月

3. 国内会議における発表

- (1) 水酸アパタイトによる土壌中のカドミウムの形態変化：口頭発表

三瀬千暁, 片桐伴治, 西本俊介, 亀島欣一, 三宅通博

日本土壌肥料学会, 関西支部講演会, 2012 年 12 月

謝辞

本研究を遂行及び取りまとめに際し、懇切なご指導と貴重なご教示をいただきました岡山大学大学院環境生命科学研究科の三宅通博教授に深く感謝申し上げます。また、本研究に関しご教示とご助言をいただきました同研究科の亀島欣一准教授、西本俊介助教に深く感謝申し上げます。

同研究科の難波徳郎教授、前田守弘准教授には、本研究に関して大変貴重なご指導とご助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

終始変わらぬご指導とご協力をいただきました秋田県立大学大学院生物資源科学研究科日高伸教授、石川祐一准教授、鳥取大学大学院農学研究科遠藤常嘉准教授、両研究室の学生の皆様に深謝の意を表します。

また、研究を遂行するにあたり多くの貴重なご指導をいただきました岡山県工業技術センターの村岡賢様に厚く御礼申し上げます。

本研究の放射光実験は SPring-8 の産業用ビームライン BL14B2 で実施いたしました（課題 No. 2012A1745 および 2012B1867）。また、本研究の比表面積測定は日本ベル株式会社に実施していただきました。感謝申し上げます。

岡山大学環境理工学部三宅研究室の在校生、および修了・卒業した皆様方の研究に対する真摯な姿勢が、大きな励みになりました。御礼申し上げます。

社会人学生としての生活にあたり、多大なご配慮とご協力をいただいた東京大学名誉教授松本聡様、公協産業株式会社研究開発課の皆様、また公私ともに支え続けてくださった片桐伴治室長に心より御礼申し上げます。

最後に、温かく見守り、助言と励ましをくれた家族に心より感謝いたします。

平成 26 年 9 月

三瀬 千暁