J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 144 p.25 ～ 32 (2020)

化学的手法によるカドミウム汚染水田浄化およびコメヒ素低減対策

牧野知之 [1]

Chemical measures for paddy fields contaminated with cadmium and arsenic

Tomoyuki MAKINO[1]

Abstract: Chemical countermeasures against hazardous metal contamination in paddy fields were introduced, which include the use of soil washing methods for cadmium and the use of iron materials for reducing arsenic in brown rice by combining with waterflooding cultivation. Iron (III) chloride was selected as the most suitable detergent from various chemicals. The extraction mechanism of soil cadmium by iron (III) chloride is a function of iron ion hydrolysis reaction, which causes pH decrease. The formation of complexes between chlorine ions and cadmium also contribute to the cadmium extraction. After the washing, a wastewater treatment system installed on site was used to treat the wastewater. Soil cadmium and brown rice cadmium were reduced by 60∼80 % and 70∼90 %, respectively. For arsenic, steel slag, iron hydroxide and zero-valent iron were applied to the paddy field to reduce arsenic in brown rice. The results showed application of zero-valent iron reduced arsenic in soil solution and brown rice. This may be due to the formation of hardly soluble arsenic sulfides on the strongly reducing iron zero-valent surface.

Key Words : cadmium, arsenic, rice, soil washing, iron materials

1. はじめに

農用地の重金属汚染は主として鉱山，精錬工場などからの排出物に由来し，水または大気を介して引き起こされたものである．土壌が重金属で一度汚染されると，水質や大気の汚染が解消された後も蓄積した重金属は容易に減少しない．つまり，重金属汚染は長期的に残留し悪影響を与えるという「蓄積性汚染」である．このため，発生源からの排水や煤煙などを対象とした規制措置だけでは土壌汚染対策として十分でなく，加えて汚染土壌そのものの除去，浄化などの直接的な対策が重要となる（足立, 1997）．

[1]Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University 468-1 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, Japan. Corresponding author: 牧野知之，東北大学農学研究科．
2020 年 6 月 22 日受稿　2020 年 7 月 28 日受理

我が国では，1960 年代における飛躍的な工業化の進展により，カドミウムをはじめとする様々な重金属による汚染が農耕地，特に水田土壌で顕在化してきた．これをうけ政府は，1970 年に農用地土壌汚染防止法を制定した．本法では，管理対象有害物質としてカドミウム，ヒ素，銅が指定された．日本では，イタイイタイ病を引き起こしうるカドミウムは，特に有害な元素の一つとして認められてきた．本法では，1 mg Cd kg^{-1} 以上のカドミウムを含む玄米を産出した水田を汚染地として指定していた．2006 年コーデックス委員会は，精白米に含まれるカドミウムの最大許容濃度を 0.4 mg Cd kg^{-1} と指定した（Codex, 2006）．2011 年には，この基準値に準拠した玄米と精米を対象とする新たな日本の基準が制定された．

従来の方法では，カドミウム汚染水田の多くは，汚染土に未汚染の土壌を上乗せする方法または汚染土を排土し未汚染土との入れ替えを行う客土法で浄化されてきた．しかしながら，未汚染土の入手が困難であり，また運搬に高いコストを要するなどの問題がある．日本国民のカドミウム摂取量の約 46 % はコメからの摂取であり，主食である米の安全性を確保するためには，水田土壌中のカドミウム含有量の低減が重要となる（農林水産省, 2018）．

一方，カドミウムとならんで人への健康被害が懸念されているヒ素に関して，国際機関であるコーデックス委員会の食品汚染物質部会（CCCF）において，精米中無機態ヒ素濃度が 2014 年に 0.2 mg kg^{-1}，玄米中無機態ヒ素濃度は 2016 年に 0.35 mg kg^{-1} と基準値が設定された．ヒ素は発がん性が指摘される有害元素であり，摂取源となる水稲の吸収を抑制する必要がある．水田土壌中のカドミウムは落水時などの酸化的条件下で可溶化し，湛水に伴う還元的条件下で不溶化するのに対し，ヒ素は還元的条件下で可溶化し，酸化的条件下では不溶化しやすい．すなわち，水管理の条件について，ヒ素とカドミウムの水田土壌中濃度及び水稲の吸収はトレードオフ関係にあると考えられている．

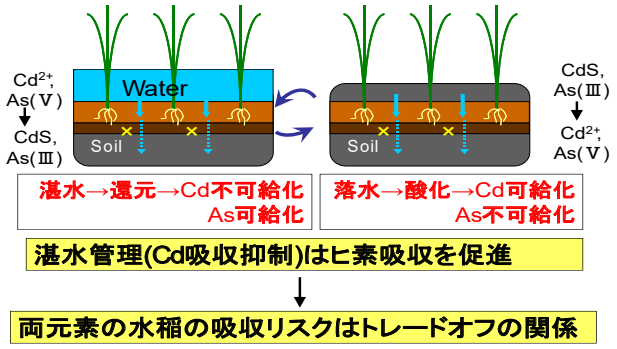


Fig. 1 水田におけるカドミウムとヒ素の動態と水稲吸収. Dynamics of cadmium and arsenic in paddy fields and rice absorption. (CdS：Cadmium sulfide)

環境中において，ヒ素は無機態・有機態として様々な形態で存在する．土壌中の主要な形態は無機ヒ素の亜ヒ酸およびヒ酸で，一部はメチル基が付加したメチル化体である．これら各種ヒ素では，有機ヒ素より無機ヒ素が，さらにヒ酸より亜ヒ酸が高い毒性を示す．また，オキソ酸である亜ヒ酸，ヒ酸は土壌構成成分である鉄鉱物に強く吸着されるが（Sun and Doner, 1998），ヒ酸と比較して亜ヒ酸の吸着は弱いとされる．これは，亜ヒ酸の酸解離定数，pK（$pK_1 = 9.1$, $pK_2 = 12.1$, $pK_3 = 13.4$）がヒ酸（$pK_1 = 2.19$, $pK_2 = 6.94$, $pK_3 = 11.5$）に比べて高く，一般的な土壌 pH ではほとんど乖離していない事が一要因と推察される．酸化的条件下である畑地の土壌溶液中ヒ素は主にヒ酸であり，吸着能が強いため土壌溶液中濃度は低レベルとなる．畑地における土壌ヒ素の作物への可給性は低く，畑作物中のヒ素はほとんど問題とならない．一方，水田を湛水すると土壌は還元し，ヒ素の保持担体となっている鉄（水）酸化物が溶解する．また，土壌還元に伴い吸着能の強いヒ酸から吸着能の弱い亜ヒ酸に還元され，容易に土壌溶液に溶出される（Fig. 1）．従って，湛水還元条件の水田における土壌ヒ素の可給性は高く，コメに由来するヒ素は，平均的な日本人の無機ヒ素摂取量の約 2/3 を占める（農林水産省, 2014）．

一方，近年の温暖化に対する水稲の高温障害対策や，我が国に多く存在するカドミウム汚染地域でのカドミウムの低減策などで，出穂前後に継続的に湛水する対策が指導されている．これは，還元条件下で硫酸が還元生成する硫化物イオンや炭酸イオンと，カドミウムイオンとが反応として難溶性の硫化カドミウムまたは炭酸カドミウムなどが生成され，水稲のカドミウム吸収が抑制されるためである（Khaokaew et al., 2011; de Livera et al., 2011）．しかし，上述のように湛水管理は水稲のヒ素吸収を促進するため，水稲栽培の水管理においてヒ素とカドミウム吸収はトレードオフの関係にあるといえる（Fig. 1）．

本稿では，カドミウムで汚染された水田土壌の浄化にむけて開発した土壌洗浄法を解説するとともに，鉄資材と湛水栽培を組み合わせたカドミウムとヒ素の同時低減法を紹介する．

2. 土壌洗浄によるカドミウム汚染水田の浄化

2.1 農用地への土壌洗浄の適用における課題

重金属汚染土壌の修復には客土，固形化処理（solidification），熱処理（thermal treatment），電気的修復（electroreclamation; 電気泳動法等），植物による抽出（phytoextraction），植物を用いた蒸散（phytovolatilization），土壌洗浄（soil washing, soil flushing）などがある．これらのうち，土壌洗浄法は汚染土壌に洗浄資材と水を加え懸濁状態で混合して重金属を浸出除去し，浄化システムで処理する修復技術である（牧野ら, 2008）．洗浄法による土壌修復は多くの企業で研究されているが，その多くは工場跡地などを対象として汚染土壌を処理工場等に搬入し洗浄処理するものや，重金属濃度の高い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（熊本, 2002），農用地への適用には問題が残る．実際に洗浄法を水田に適用する際の課題として，①低環境負荷・高効率・低コストの洗浄資材選定，②オンサイトでの洗浄＋排水処理システムの開発，③洗浄後の良好な土壌肥沃度・作物生育の確保，④洗浄効果の維持などがあげられる．

2.2 洗浄資材と重金属の形態

重金属で汚染された土壌の修復には，現場や現場外での様々な修復方法が用いられ，特に土壌洗浄は有効である．しかし，従来は，土壌から重金属を水溶液に移すために抽出試薬を使用する処理プラントで，オフサイトで行われている．土壌洗浄は，土壌から金属汚染物質を恒久的に除去できる数少ない処理方法の一つである．金属キレート剤，中性塩，強酸などの様々な洗浄剤が金属汚染土壌に適用されている．特に，エチレンジアミン四酢酸（EDTA）は，汚染土壌から効率的にカドミウムを除去するために広く使用されている．しかし，EDTA は生分解性が低いため，環境中に残留してしまうという問題がある．EDTA は環境負荷が高いことから，一部の研究者は生分解性キレート剤を選択している（Tandy et al., 2004）．生分解性キレート剤は，環境負荷の観点から有望であるが，高価格であり，排水処理にも難がある．一方，強酸である塩酸のカドミウム抽出効率は高く，水素イオンが重金属を溶出し，さらに溶出したアルミニウムによるイオン交換反応を通じた重金属の溶出促進効果も報告されている（森・和田, 2002）．無機酸を洗浄資材として使用した場合，キレート資材と異なり洗浄排水のアルカリ処理が適用可能で，排水処理が容易との利点がある．しかし，強酸を過剰に施用した場合，土壌特性に悪影響を与える可能性がある．また濃塩酸などは劇物であるため現場での取り扱いには注意を要するという問題点もある．

2.3 塩化鉄（III）によるカドミウムの抽出

2.2 のように，土壌の重金属の抽出には様々な洗浄資

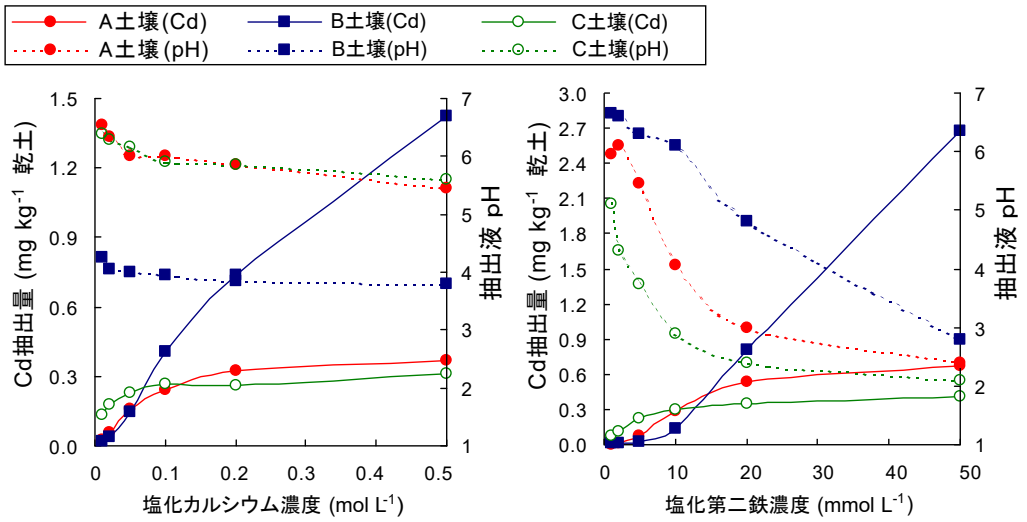


Fig. 2　土壌に添加した資材濃度とカドミウム（Cd）抽出量および抽出液 pH との関係（牧野ら, 2008）. Relationships between concentration of materials added to soil and cadmium (Cd) extraction volume, and pH of the extraction solution.

材が提案されているが，それぞれ問題点がある．そこで，現地試験の実施前に洗浄資材のスクリーニングを行い，カドミウム抽出効率・環境影響・コスト・施用法等の観点から，新たに塩化鉄（III）をカドミウム汚染水田土壌に最適な洗浄資材として選定した（Makino et al., 2006）．以下に，塩化鉄（III）による土壌からのカドミウム抽出挙動を示す．

2.3.1 塩化鉄（III）と塩化カルシウムによるカドミウム抽出挙動の比較

Fig. 2 にカドミウム汚染水田 3 地点から採取した土壌における，塩化鉄（III）と塩化カルシウムによる添加資材濃度とカドミウム抽出量および抽出液 pH との関係を示した．破線で示した抽出液 pH は添加濃度の増加に伴い両資材ともに低下しており，塩化カルシウムに比較し塩化鉄（III）の低下幅は大きい．塩化カルシウムでは，土壌に吸着している水素イオンおよびアルミニウムイオンがカルシウムイオンとのイオン交換反応を通じて抽出され，アルミニウムイオン（水分子が 6 個配位したアコ錯体）は加水分解し，水素イオンを放出するため pH の低下が生じると考えられる．一方，前述のように塩化鉄（III）では抽出液 pH の顕著な低下が認められ，50 mmol L^{-1} では pH 3 以下に達しているが，交換性アルミニウムの抽出のみではこの pH 低下は説明できない．

土壌に金属塩を添加すると，土壌 pH に応じて下記の反応が生じる（Makino et al., 2008）．

$$\mathrm{M}m\mathrm{A}n = \mathrm{m}\mathrm{M}^{\mathrm{n}+} + \mathrm{n}\mathrm{A}^{\mathrm{m}-} \quad (1)$$

$$\mathrm{M}^{\mathrm{n}+} + \mathrm{n}\mathrm{H_2O} = \mathrm{M(OH)_n} + \mathrm{n}\mathrm{H}^{+} \quad (2)$$

$$\mathrm{K}^{\mathrm{o}}m = \frac{[\mathrm{M(OH)}_n]\,[\mathrm{H}^+]^n}{[\mathrm{M}^{n+}]\,[\mathrm{H_2O}]^n} \quad (3)$$

ここで，MmAn は金属塩，$\mathrm{M(OH)}_n$ は金属水酸化物，Mn^+ は金属陽イオン，A は陰イオン，m は陰イオンの価数，n は金属陽イオンの価数，$\mathrm{K}^{\mathrm{o}}m$ は反応式（2）で表される平衡定数，である．

このとき金属陽イオンとして 3 価鉄イオン（Fe^{3+}），亜鉛イオン（Zn^{2+}）およびマンガンイオン（Mn^{2+}）を仮定すると，これらの水酸化物との平衡定数はそれぞれ 2.88×10^{-4}, 3.31×10^{-13}，および 6.46×10^{-16} となる（Lindsay, 1979 より計算）．

塩化鉄（III）を土壌に添加すると，まず塩素イオンと Fe^{3+} に解離する（反応式（1））．この Fe^{3+} は加水分解反応により水酸化鉄（$\mathrm{Fe(OH)_3}$）を生成し，この過程で水素イオンが生じる（反応式（2））．この反応の平衡定数は水酸化亜鉛や水酸化マンガンに比べて小さく，Fig. 3 で示した Fe^{3+} の活動度 – pH の関係より高 pH 側の領域（斜線を含む）でこれらの反応が生じる．従って，通常の土壌 pH では反応（1），（2）が進行して抽出 pH は大きく低下する．この反応により，塩化鉄（III）では強く土壌に吸着している無機結合態カドミウムが主に抽出されると推察され，これを支持するデータも土壌の形態別重金属含量の測定から得られている（Makino et al., 2006）．

完全解離する塩酸などの強酸と異なり，上述の鉄塩の加水分解反応による水素イオン放出は平衡反応によって規定されている．このため，土壌洗浄において過剰施用や局所的に生じる高濃度などの問題が生じても pH は極端に低下しないという利点がある（牧野ら, 2008）．

2.3.2 カドミウム – 塩素錯体の生成

層状ケイ酸塩粘土鉱物であるモンモリロナイトに吸着したカドミウムは硝酸カリウムに比べ塩化カリウムで脱着されやすい．土壌中のカドミウムは過塩素酸イオンに比べて塩素イオンの存在下で溶脱が促進される（Smolders and Mclaughlin, 1996）．カドミウムイオンと塩素イオンとは下記のようなカドミウム – 塩素錯体を生

成し，この錯体生成により土壌からのカドミウムの溶脱・脱着が促進されると考えられる．

$$Cd^{2+} + Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl^{+}$$
$$Cd^{2+} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_2^{0}$$
$$Cd^{2+} + 3Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_3^{-}$$
$$Cd^{2+} + 4Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$$

土壌に硫酸鉄（III），硝酸鉄（III）および塩化鉄（III）溶液を添加したカドミウム抽出試験を行ったところ，塩化鉄（III）が最も高い値を示した．これら 3 種の鉄塩による抽出液中のカドミウムイオン種組成を化学計算プログラム（Minteq）で推算すると，錯体として存在するカドミウムは塩化鉄（III）が最も高かった（Fig. 4）．塩化鉄（III）ではカドミウム – 塩素錯体の生成によりカドミウム抽出が促進されると考えられる（Makino et al., 2008）．

2.4 水田におけるオンサイト土壌洗浄

2.4.1 土壌洗浄条件の最適化

水田におけるオンサイト土壌洗浄の最適条件を決定するには，洗浄資材施用量，固液比，撹拌時間，薬剤洗浄回数，水洗浄回数等の条件を事前に検討する必要がある．これまでに，電気泳動法によるカドミウム除去効率を向上させるため，土壌への硝酸添加にともなうカドミウム溶出挙動についてイオン交換，表面錯形成モデルなどを用いてモデル化する試みがなされている（森・和田，2002）．この手法は，土壌環境基礎調査などの土壌特性・土壌カドミウムデータベースを元に，洗浄条件を推定し，洗浄の対象となりうる水田面積を全国規模で概算算定する際に利用できる可能性があり，また土壌洗浄における基礎研究として重要な検討課題である．ただし，土壌特性の異なる個々の水田における洗浄処理では，化学平衡論に基づいた理論上のモデルの推算値を根拠に洗浄資材の施用量を決定するのは現状ではリスクが大きく，事前に土壌を採取して，室内実験にて洗浄条件を決定することが望ましいと考えられる（牧野ら, 2008）．

2.4.2 抽出薬剤濃度

Fig. 2 のカドミウム抽出挙動をみると，pH が高くかつ粘土質でカドミウム含量の高い B 土壌では濃度上昇に伴いカドミウム抽出量が直線的に増加した．一方，粗粒質の A および C 土壌では塩化鉄 10 ～ 20 mmol L^{-1} 程度でカドミウム抽出量がほぼプラトーに達したため，塩化鉄（III）の施用濃度を 15 m mol L^{-1} に設定した．カドミウム抽出量がプラトーに達する塩化鉄（III）濃度の高い土壌では，費用対効果を考慮した濃度設定が必要となる．

2.4.3 固液比

土壌（固相）と洗浄液（液相）の量比（固液比）は，洗浄後の排水率すなわちカドミウム除去率に大きく影響する．オンサイト洗浄における土壌中の積算カドミウム除去率はカドミウム抽出率および排水率を用いて以下の計算式で概算できる（薬剤洗浄後の水洗浄における液相中のカドミウム濃度は排水―入水による希釈率に応じて低

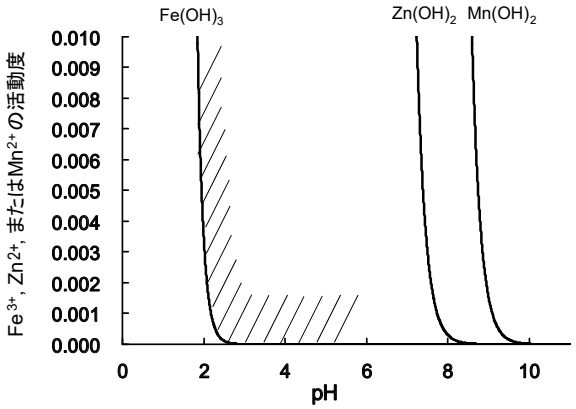


Fig. 3 各金属水酸化物が生成する pH と金属イオン活動度の関係．
Relationship between pH at which each metal hydroxides and metal ion activity (Makino et al., 2008).

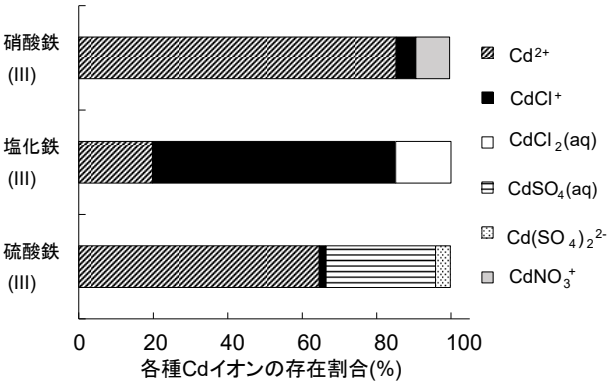


Fig. 4 各種鉄塩抽出液中の Cd ｲｵﾝ種組成．
Composition of Cd ion species in various iron salt extracts.

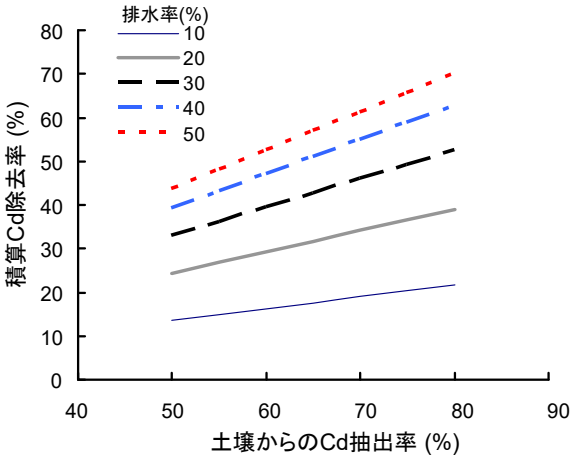


Fig. 5 洗浄処理における排水率を変化させたときの Cd 抽出率と積算 Cd 除去率との関係 （薬剤洗浄 + 水洗浄 2 回）（牧野ら, 2008）．
Relationship between Cd extraction rate and cumulative Cd removal rate at different drainage rates (chemical washingr + water washing 2 times).



Fig. 6　洗浄法の工程.
Soil washing process.

減と仮定する）.

$$\mathrm{R} = EXcd \times EXw \times \sum_{i=1}^{n} (1 - EXw)^{i-1} \qquad (4)$$

ここで，R は洗浄 i 回目排水時までの積算カドミウム除去率（i は薬剤洗浄 1 回＋水洗浄回数），$EXcd$ はカドミウム抽出率（薬剤洗浄時の液相に溶出しているカドミウム量 / 固相中の総カドミウム量または 0.1 mol L^{-1} HCl 抽出カドミウム量），EXw は田面水の排水率（洗浄処理における田面水の排水量 / 水田の総水量）とする.

式（4）に薬剤洗浄 1 回＋水洗浄 2 回（$i = 3$）および田面水の排水率を 0.1 ～ 0.5 に設定したときの積算カドミウム除去率を Fig. 5 に示した．土壌の沈定容積と畦畔の高さによって変化するが，一般的な水田の排水率は約 0.2 と考えられる．この排水率では，カドミウム抽出率が高くてもカドミウム除去率は向上しない（Fig. 5）．塩化鉄（III）のカドミウム抽出率は高く，実際の土壌洗浄では排水率の向上がカドミウム除去率改善の主要因となる．従って，固液比の最大化が望ましいが，水田の畦畔の高さと洗浄工程に使用するトラクターの大きさなどの構造上の制約も考慮する必要がある.

一方，薬剤洗浄後の水洗浄回数は，残留塩素濃度が水稲生育に影響しないレベル（500 mg L^{-1} 以下）まで低減するよう排水率を考慮して設定する．以上のように，室内試験の結果に基づき現地圃場での最適洗浄条件を設定する必要がある.

2.5 オンサイト洗浄の実施例

土壌特性やカドミウム汚染状況の異なる 3 地点の水田内に試験田を設定し，（1）薬剤洗浄（土壌カドミウム抽出）（2）水洗浄（残留カドミウムおよび塩素の除去）（3）排水処理（洗浄水中のカドミウムの回収除去；凝集沈殿法を利用した現場設置型排水処理装置）を実施した（Fig. 6）．室内試験で設定した洗浄条件に基づき，塩化鉄（III）濃度は 15 ～ 30 mmol L^{-1}，固液比は 1 : 2 に設定した.

田面水の残留塩素濃度は水洗浄を 2 ～ 3 回実施後，作物生育に影響しない 500 mg L^{-1} 以下に低下した．また，塩化鉄（III）洗浄および水洗浄処理で生じた排水中のカドミウムは現場設置型の処理装置で回収除去され，排水基準（0.03 mg L^{-1}）及び水質環境基準（0.003 mg L^{-1}）以下に低減した．また，洗浄処理に伴い，田面水の pH は大きく低下し，3 価鉄イオンの加水分解反応に伴う水素イオン放出が確認された．前述の Minteq で薬剤洗浄工程における排水中のカドミウムイオン種組成を推算すると，カドミウムイオン種の 75 % はカドミウム – 塩素錯体と算出され，現場試験においても塩素錯体の生成がカドミウム抽出に寄与していると推察される.

試験田の 0.1 mol L^{-1} 塩酸抽出カドミウム含量は無洗浄区に比べて洗浄区では 60 ～ 80 % 低減し，本洗浄法による土壌カドミウムの除去効果が認められた．一方，交換態画分は増加し，塩化鉄（III）洗浄に伴う pH の低下が影響したと推察される.

洗浄処理後の土壌では，カドミウム含量の低下により水稲のカドミウム吸収量は低減すると期待される．しかし，洗浄に伴う土壌肥沃度の低下および生育 · 収量への悪影響が懸念される．そこで，洗浄による土壌肥沃度および水稲栽培を行い水稲収量およびカドミウム吸収の結果に基づいて洗浄法の効果を検証した.

塩化鉄（III）洗浄処理により，土壌 pH は低下し，交換性塩基は減少した．このため，炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムを施用して，塩基や pH の補正を行った．土壌炭素及び窒素含量は洗浄によりわずかに低下し

た．以上のように，土壌肥沃度の一部の項目で変化は認められるものの施肥などで補正可能であり，水稲生育や玄米収量に有意な悪影響はみとめられなかった．

一方，無洗浄区に対する洗浄区の玄米カドミウム濃度の低減率は初年度で 70～90 % となり，塩化鉄（III）を洗浄剤とした本法のカドミウム吸収低減効果が確認された．洗浄 2 年目以降は，やや低減率が減じるが土壌カドミウムの低減率程度の玄米カドミウムの低減効果が 7 年以上維持された．

3. 鉄資材と湛水栽培を組み合わせたカドミウムとヒ素の同時低減

ヒ素（As）は発がん性がカドミウム（Cd）は腎毒性が指摘される有害元素であり，摂取源となる水稲の吸収を抑制する必要がある．水田土壌中のカドミウムは落水時などの酸化的条件下で可溶化し，湛水に伴う還元的条件下で不溶化するのに対し，ヒ素は還元的条件下で可溶化し，酸化的条件下では不溶化しやすい．すなわち，水管理の条件について，As と Cd の水田土壌中濃度及び水稲の吸収はトレードオフ関係にあると考えられている．このような関係にある両元素の同時低減の方策として，① As と Cd が同時低減する水管理，②低吸収 Cd 品種＋低灌水栽培，③ As 吸収抑制資材＋湛水管理など考えられる．ここでは，③の方法を解説する．

3.1 水田への鉄資材の施用

土壌特性および気象条件の異なる 5 地域の水田圃場 A～E において中干し期以降，出穂 3 週間までは湛水を基本とする水管理を行った．圃場には，予備試験で土壌ヒ素の溶出抑制効果が認められた 3 種類の市販鉄資材を施用した．施用量は 1 m^2 当たり，ゼロ価鉄（ZVI）1 kg，水酸化鉄資材（FB）1 kg，製鋼スラグ（FM）2 kg である．なお，水酸化鉄資材の構造は非結晶性鉄鉱物であるフェリハイドライトに類似することを X 線回折で確認した．

ポーラスカップを水田に埋設し，中干し前後，出穂 2 週間前，出穂期，出穂 3 週間後に土壌溶液を採取して，ヒ素とカドミウム濃度を ICP-MS で測定した．収穫後，玄米の酸分解液を希釈して，総ヒ素およびカドミウム濃度を ICP-MS で測定した．また，玄米収量および玄米の整粒粒比を測定した．

3.2 土壌溶液中のヒ素濃度

既報（Yamaguchi et al., 2011）と同様に，土壌溶液中のヒ素濃度は鉄濃度と高い相関が認められた．湛水して土壌還元が進行し，ヒ素の保持担体となっている鉄（水）酸化物が還元溶解するとともに，吸着能の強いヒ酸から吸着能の弱い亜ヒ酸に還元して，溶出してきたと推察される．

また，土壌溶液中のヒ素濃度は，各地点ともに無施用に比べ鉄資材施用区で低下した．すなわち，製鋼スラグ（FM）＞水酸化鉄資材（FB）＞ゼロ価鉄の順序で低下し，特にゼロ価鉄区で顕著な低減が認められ，資材の施用効果が確認された（Fig. 7）．

製鋼スラグや水酸化鉄資材では，資材表面に変異荷電をもつ鉄水酸基が存在するため，配位子交換反応などを通じてヒ素を吸着保持し，水稲への可給性が低下したと考えられる．

一方，ゼロ価鉄ではその表面が非常に強い局所的な強還元条件にある．別途実施したゼロ価鉄を 1 wt % 添加して湛水培養したヒ素高濃度含有土壌のヒ素 K 吸収端の X 線吸収スペクトル近傍構造（XANES）解析から，Fig. 8 に示すアルセノパイライト（硫砒鉄鉱）の生成を同定した（Suda et al., 2018）．ゼロ価鉄では，難溶性のヒ素硫化物の生成が土壌ヒ素溶出抑制に寄与したと推察される．

湛水条件を反映して土壌カドミウム濃度は低レベルで推移し，中干し期を除いて定量限界以下の地点が多かった．FM では土壌 pH の上昇が認められ，土壌溶液中のカドミウムが低下する傾向が認められた．

3.3 玄米のヒ素，カドミウム濃度，水稲収量

A～E 圃場ともに鉄資材の施用で玄米ヒ素の低減が認められ，特にゼロ価鉄で大幅な低減効果が得られ，資材の施用効果が明らかとなった（Fig. 9）（Makino et al., 2016）．ただし，D 圃場における低減効果は限定的であり，低い土壌ヒ素濃度が影響した可能性がある．玄米中のカドミウム濃度は全体的に低レベルとなり，湛水栽培によるカドミウム吸収抑制が十分に寄与したと考えられる．FM は土壌溶液中のヒ素低減効果は低いにも関わらず，玄米中のヒ素濃度は FB に近い程度まで低減した．FM は水稲のヒ素吸収と拮抗関係にあるケイ素を含み，この成分が玄米ヒ素の低減に寄与した可能性がある．また，FM で玄米カドミウム濃度の低下傾向が認められ，FM のアルカリ成分による土壌 pH 上昇に起因すると推察した．

精玄米重，わら重，整粒粒比に関して，地点と資材の 2 元配置分散分析を行った結果に有意な差は認められなかった（Makino et al., 2016）．FM では土壌 pH が上昇

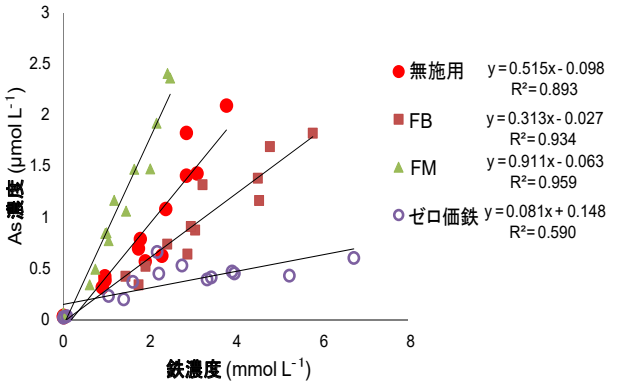


Fig. 7　水稲栽培中の土壌溶液中の鉄とヒ素濃度の関係．
Relationship between iron and arsenic concentration in soil solution during rice cultivation (Makino et al., 2016).

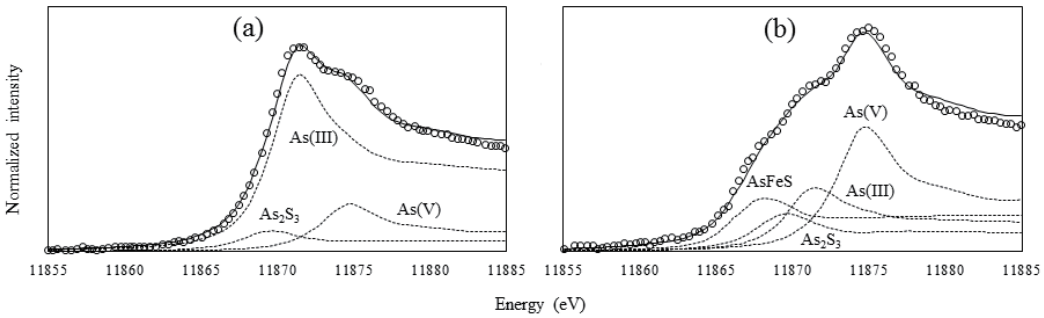


Fig. 8　ゼロ価鉄を添加して湛水培養した土壌のヒ素 K 吸収端の X 線吸収スペクトル近傍構造（XANES）解析．(a) 対照（ゼロ化鉄無添加），(b) 1 wt % ゼロ化鉄添加
Arsenic K-edge XANES spectra of solid phases of for soils incubated with commercial zero-valent iron under flooded condition. (a) control, (b) addition of 1 wt % zero-valent iron (Suda et al., 2018).

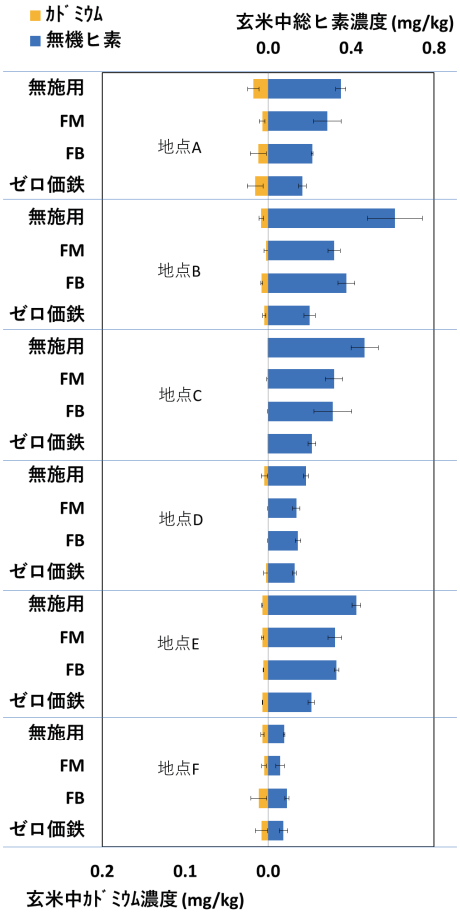


Fig. 9　現地試験における玄米のヒ素およびカドミウム濃度．
Arsenic and cadmium concentrations in brown rice in field tests.

するため，土壌窒素の可給化が進みやすくなる可能性があり，今後検討を要する．

4. おわりに

過去に行われた土壌洗浄法は洗浄資材の選定や排水処理の問題を解決できず，汚染現場への適用は困難とされてきたが，昨今の研究により，水田における土壌洗浄は実用的なレベルに達しつつあると考えられる．今後は，洗浄効果の持続性やコスト低減に関する検討を続けるとともに，洗浄後の転換畑への適用性を検証していく必要がある．ヒ素に関しては，湛水栽培＋鉄資材の施用による水稲のヒ素，カドミウムの同時低減について検討した結果を報告した．湛水でカドミウム吸収を抑制しつつ，鉄資材施用によって玄米中のヒ素も同時に低減可能であった．ここでは施用初年度の結果を示したが，鉄資材によるヒ素吸収抑制効果は経年的に減じる傾向にある．効果持続性を検証するとともに，資材の適正施用量を確定する必要がある．また，より安価で効果の高い資材のスクリーニングを進める必要がある．

また、ここでは理化学的な手法による水稲のカドミウムおよびヒ素低減を中心に解説したが、近年、イオンビーム照射によりカドミウムをほとんど蓄積しない水稲品種（コシヒカリ環 1 号）が作出され（Ishikawa et al., 2012）、品種登録されている（石川ら, 2014）．現在、カドミウム低吸収遺伝子を導入した多品種の育成が進められている。

謝辞

土壌洗浄試験は農研機構農業環境変動研究センター，太平洋セメント株式会社，長野県農業総合試験場，富山県農業技術センター，福井県農業試験場，福岡県農業総合試験場，新潟県農業総合研究所（園芸研究センター），ヒ素に関する試験は農業環境変動研究センター，秋田県農業試験場，新潟県農業総合研究所，栃木県農業試験場，千葉県農林総合研究センター，滋賀県農業技術振興センター，（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所，山口県農林総合技術センター，熊本県農業研究センター，島根大学生物資源科学部の多くの関係者の方々の協力で実施されたものである．記して深謝する．

引用文献

足立教好 (1997): 重金属汚染の現状, 土の環境圏, 岩田進午・岡高明・喜田大三・鈴木清編著, pp.1057–1067, フジ・テクノシステムズ, 東京.

Codex (2006): Report of the 29th session of the CODEX Alimentarius Commission. CODEX Alimentarius Commission, Alinorm 06/29/41

de Livera, J., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, G.M., Kirby, J.K. and Beak, D.G. (2011): Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. Sci. Total Environ., 409: 1489–97.

石川 覚, 安部 匡, 倉俣正人, 井倉将人, 荒尾知人, 牧野知之, 春原嘉弘, 黒木 慎 (2014): コシヒカリ環 1 号. 登録番号 24338, [http://www.hinsyu.maff.go.jp/vips/CMM/apCMM112.aspx?TOUROKU_NO=24338&LANGUAGE=Japanese].

Ishikawa, S., Ishimaru, Y., Igura, M., Kuramata, M., Abe, T., Senoura, T., Hase, Y., Arao, T., Nishizawa, N.K. and Nakanishi, H. (2012): Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109: 19166–19171.

Khaokaew, S., Chaney, R.L., Landrot, G., Ginder-Vogel, M. and Sparks, D.L. (2011): Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions. Environ. Sci. Technol., 45: 4249–4255.

熊本進誠 (2002): 洗浄法による重金属類汚染土壌の浄化技術 (第 11 講), 土壌における難分解性有機化合物・重金属汚染の浄化技術, pp. 257–275. エヌ・ティー・エス, 東京.

Lindsay, W.L. (1979): Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, New York.

牧野知之・神谷 隆・近藤和子 (2008): 農用地における重金属汚染土壌の対策技術の最前線 : 5. 化学洗浄による汚染農地の修復. 土壌肥料学雑誌, 79(1): 101–107.

Makino, T., Nakamura, K., Katou, H. et al..(2016): Simultaneous decrease of arsenic and cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) plants cultivated under submerged field conditions by the application of iron-bearing materials. Soil Science and Plant Nutrition, 62: 340–348.

Makino, T., Sugahara, K., Sakurai, Y., Takano, H., Kamiya, T., Sasaki, K., Itou, T. and Sekiya, N. (2006): Remediation of cadmium contamination inpaddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals. Environmental Pollution, 144: 2–10.

Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Itou, T., Sekiya, N., Inahara, M. and Sakurai, Y. (2008): Restoration of Cadmium-contaminated Paddy Soils by Washing with Ferric Chloride: Cd Extraction Mechanism and Bench-scale Verification. Chemospher, 70(6): 1035–1044.

森 裕樹・和田信一郎 (2002): スメクタイトを含むカドミウム汚染水田土壌の酸処理によるカドミウム溶出特性. 粘土科学, 41: 196–201.

農林水産省 (2014):食品からのヒ素の摂取量. http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/exposure.html

農林水産省 (2018):我が国における食品からのカドミウムの摂取量. https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/jitai_sesyu/02_int.html

Smolders, E. and Mclaughlin, M.J. (1996): Chloride increases cadmium uptake in Swiss chard in a resin-buffered nutrient solution. Soil Science Society of America Journal, 60: 1443–1447.

Suda, A., Yamaguchi, N., Taniguchi, H. and Makino, T. (2018): Arsenic immobilization in anaerobic soils by the application of by-product iron materials obtained from the casting industry. Soil Science and Plant Nutrition, 64(2): 210–217.

Sun, X. and Doner, H.E. (1998): Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. Soil Sci., 163: 278–287.

Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R. and Nowack, B. (2004): Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology, 38: 937–944.

Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S. and Makino, T. (2011): Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. Chemosphere, 83: 925–932.

要　　旨

水田における有害元素汚染に対する化学的な対策として，カドミウムを対象とした土壌洗浄法および鉄資材と湛水栽培を組み合わせた玄米ヒ素低減法を紹介した．洗浄法では，各種薬剤から塩化鉄（III) を最適洗浄剤として選定した．塩化鉄（III) による土壌カドミウムの抽出メカニズムは鉄イオンの加水分解反応による pH 低下および塩素イオンとカドミウムの錯体形成である．洗浄後はオンサイトに設置した排水処理装置で洗浄廃水を処理する．土壌カドミウムは　60 ～ 70 %，玄米カドミウムは 70 ～ 90 % 低減した．ヒ素に関しては，鉄鋼スラグ，水酸化鉄，ゼロ価鉄を水田に施用して，玄米ヒ素の低減効果を示した．ゼロ価鉄を施用すると土壌溶液および玄米ヒ素が最も低減した．強還元性を示すゼロ価鉄表面における難溶性ヒ素硫化物の生成に起因すると考えられる．

キーワード：カドミウム，ヒ素，水稲，土壌洗浄，鉄資材