

# 塩化鉄(III)を用いたオンサイト化学洗浄による カドミウム汚染土壌の修復 —化学洗浄が土壌理化学性およびokra (*Abelmoschus esculentus*)の生育に及ぼす影響—

赤羽幾子<sup>1</sup>・牧野知之<sup>1</sup>・加藤英孝<sup>1</sup>・中村 乾<sup>1</sup>・

関谷尚紀<sup>2</sup>・神谷 隆<sup>3</sup>・高野博幸<sup>3</sup>

Remediation of cadmium-contaminated arable soils by washing with iron (III) chloride: Effects of on-site washing on soil properties and the growth of okra (*Abelmoschus esculentus*)

Ikuko AKAHANE<sup>1</sup>, Tomoyuki MAKINO<sup>1</sup>, Hedetaka KATOU<sup>1</sup>, Ken NAKAMURA<sup>1</sup>,  
Naoki SEKIYA<sup>2</sup>, Takashi KAMIYA<sup>3</sup> and Hiroyuki TAKANO<sup>3</sup>

**Abstract :** Chemical washing with iron (III) chloride is a recently developed method for extracting cadmium (Cd) for the remediation of Cd-contaminated arable soils. On-site washing using iron (III) chloride was conducted in a paddy field having a high Cd content of 0.56 mg kg<sup>-1</sup>, a clay content of 0.15 kg kg<sup>-1</sup> and a cation exchange capacity of 13 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, and its effects on the physical and chemical properties of the soil as well as on the growth of okra (*Abelmoschus esculentus*) were investigated.

The chemical washing, which involved intensive puddling, exerted adverse effects on the uniaxial compressive strength of soil before tillage and the clod size distribution of the tilled soil in the first year. Emergence and subsequent growth of okra were also adversely affected. However, these effects were not persistent; in the second and the third years, there was little difference in the clod size distribution or the growth of okra between the washed and unwashed plots. In contrast, the Cd contents of okra grown in the washed plot were consistently lower, and 0.3-0.5 times as large as those in the unwashed plot, demonstrating the persisting effects of the chemical washing on Cd uptake by the plant. The chemical washing, at the same time, caused considerable losses of magnesium and potassium from the soil. The cation imbalance could, however, be easily rectified with inorganic and organic amendments. These results demonstrate that the chemical washing using iron (III) chloride is an effective technique for remedying Cd-contaminated soils and reducing Cd uptake by okra.

**KeyWords :** soil washing, cadmium, soil remediation technology, tillability, clod size distribution

## 1. はじめに

国際連合食糧農業機関 (FAO) と世界保健機関 (WHO) が共同で設立した国際食品規格 (Codex) 委員会にて、各種畑作物のカドミウム (Cd) 濃度基準値が採択された (CODEX, 2005). 畑作物の Cd 基準値は作目毎に幅広く設定された (コムギ 0.2 mg kg<sup>-1</sup>, 葉菜類 : 0.2 mg kg<sup>-1</sup>, 根菜類 : 0.1 mg kg<sup>-1</sup>, 果菜類 : 0.05 mg kg<sup>-1</sup> 等). これを受けわが国では、農作物の Cd 吸収低減対策の推進および農作物の汚染状況を把握し、必要に応じてコメ以外の食品の Cd 基準値の設定等について検討することとされている (厚生労働省, 2010). 以前実施された農林水産省 (2002) の実態調査によれば、Codex 基準値を超過する畑作物の割合は 1% 未満 ~ 30% にものぼった. 特に果菜類であるオクラの Codex 基準値に対する超過率は 25% と高かった (農林水産省, 2002). わが国では、オクラのような Codex 基準値が低く、その基準値を超過する危険性の高い作目に対する Cd リスク低減技術の開発が急務である.

畑作物の Cd 吸収抑制技術としては、従来からアルカリ資材施用による土壌 pH 矯正 (稲原ら, 2007; 雄川・稲原, 2009; Tan et al., 2011) や有機物の施用 (吉川・瀧, 2009; Sato et al., 2010) が広く行われているが、水稲における水管理技術 (農林水産省, 2011) に匹敵するような Cd 抑制技術は未だ確立されておらず (荒尾ら, 2010), 現在, Cd 高吸収イネを用いたファイトレメディエーション (Murakami et al., 2009; Ibaraki et al., 2009; 本間ら, 2009), 接ぎ木を用いたナス科の Cd 低減技術 (竹田ら, 2007; Arao et al., 2008), ダイズを対象とした地下水位の調整技術 (村上ら, 2011), コムギの Cd 低吸収品種 (独立行政法人農業環境技術研究所, 2009) の導入等が検討されている.

<sup>1</sup> National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kan-nondai, Tsukuba, Ibaraki 305-0856, Japan. Corresponding author : 赤羽幾子, <sup>1</sup> (独) 農業環境技術研究所

<sup>2</sup> Nagano Agricultural Experiment Station, 492 Ogawara, Suzaka, Nagano 381-0072, Japan.

<sup>3</sup> Research & Development Center, Taiheiyo Cement Corporation, 2-4-2 Osaku, Sakura, Chiba 285-8655, Japan.

2012年9月25日受稿, 2012年11月12日受理  
土壌の物理性 123号, 55-63 (2013)

化学洗浄は、土壌中の重金属を強酸やキレート資材、その他の化学物質を用いて化学的に除去する方法であり、迅速かつ効果的に重金属を低減することができる (Dermont et al., 2008). 塩化鉄 (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) を用いたオンサイト (現地) 土壌洗浄 (農林水産省・独立行政法人農業環境技術研究所, 2007) は、水稻の生育への影響がほとんどなく、作土および玄米の Cd 含量を大幅に低減できる有効な方法であることが示されている (Makino et al., 2008, 2010). 塩化鉄 (III) は、強酸に比べ環境影響が少なく、キレート資材よりも安価で、農耕地への適応が容易な薬剤である。一方で、塩化鉄 (III) は効率的に Cd を抽出すると同時に主要なカチオンや他の微量元素も抽出してしまう可能性がある (Makino et al., 2006). さらに、オンサイトでの化学洗浄では重機による強度の代かきが行なわれる (高野・牧野, 2006; Makino et al., 2007) ため、洗浄後に畑地として利用した場合、土壤理化学性の悪化や作物生育への影響が懸念される。これまで、洗浄圃場の土壌を用いたダイズおよびハウレンソウのポット栽培試験が実施され、土壤化学性や作物生育への影響が検証されている (Maejima et al., 2007; Akahane et al., 印刷中) が、現地栽培試験による作土の理化学性および作物生育に対する影響評価は実施されていない。

本研究では、Cd 含量の高い農耕地にて塩化鉄 (III) を用いたオンサイト化学洗浄を行い、洗浄処理が作土の理化学性に与える影響を検証した。また、洗浄後の圃場で、オクラを供試作物とした栽培試験を行い、土壤理化学性の経年的変化と作物生育への影響を調査した。

## 2. 実験および分析方法

### 2.1 オンサイト化学洗浄

2008 年 10 月、長野県北安曇郡白馬村農家水田圃場 (礫質灰色低地土, 0.1 M HCl 抽出-Cd 含量: 0.56 mg  $\text{kg}^{-1}$ , 粘土含量: 0.15  $\text{kg kg}^{-1}$ , 陽イオン交換容量 (CEC): 13  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , 面積約 415  $\text{m}^2$ ) にて塩化鉄 (III) を用いたオンサイト化学洗浄 (高野・牧野, 2006; Makino et al. 2007) を実施した。化学洗浄時の塩化鉄 (III) の濃度は、事前に供試圃場より作土を採取し、室内試験により決定した (農林水産省・独立行政法人農業環境技術研究所, 2007). 本試験では 20  $\text{mmol L}^{-1}$  とした。供試圃場にかんがい水を導入し、42% 塩化鉄 (III) 溶液 (鶴見曹達株式会社) を 2.6  $\text{kg m}^{-2}$  加え、水深 40 cm で代かきを行った。土壌が沈降した後、溶出した Cd を含む排水を洗浄圃場の近傍に設置した排水処理装置に送水した。その後、作土に残存する Cd の回収および塩化物イオンの低減のため、水洗浄を 2 回行い、排水は同じように排水処理装置に送水した。回収した排水は、排水処理装置にて凝集沈殿処理し、Cd を除去した。Cd 除去後の処理水は、用水路に放流した。処理水の Cd 濃度は、Cd 除去処理により 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  以下となり (Nagai et al., 2012), 試験当時の「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する水質環境基準」である 0.01  $\text{mg L}^{-1}$  (2011 年 3 月より 0.003  $\text{mg L}^{-1}$  に改訂) 以下にまで低減した。なお、水洗浄 2 回後の田面水中の塩化物イオン濃度は 363  $\text{mg L}^{-1}$  となり、作物生育に影響があるとされる 500  $\text{mg L}^{-1}$  以下であった。化学洗浄後、土壌 pH は塩化鉄 (III) 処理の影響で 3.83

**Table 1** 供試圃場の栽培履歴.  
Summary of cultivation history in the field.

項目\年	2009	2010	2011
作目	オクラ	オクラ	オクラ
栽培時期	春～秋	春～秋	春～秋
前作	ソバ <sup>*</sup> , 化学洗浄 (秋)	ダイズ <sup>*</sup> , サトイモ <sup>*</sup>	ダイズ <sup>*</sup>
前作の残さ処理	全量鋤き込み	全量鋤き込み	全量鋤き込み
耕起 (回数)	乗用トラクター (1)	乗用トラクター (1)	乗用トラクター (1)
砕土 (回数)	歩行型管理機 (2)	歩行型管理機 (2)	歩行型管理機 (2)
資材	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
施肥窒素量 (N : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : K <sub>2</sub> O, g m <sup>-2</sup> )			
(全層・基肥)	15 : 15 : 15	15 : 15 : 15	15 : 15 : 15
(表層・追肥)	4 : 0 : 4	4 : 0 : 4	4 : 0 : 4
播種方法	直播	直播	直播
播種日	6/2	6/6	6/10
栽培管理, 除草等	黒マルチ 草刈り機	黒マルチ 草刈り機	黒マルチ 草刈り機
収穫	8/12 ~ 10/1	8/3 ~ 9/22	8/3 ~ 9/26

※現地の栽培指針に沿って栽培された。

まで低下した。低下した土壌 pH を矯正するため (目標 pH は 6 とした), 炭酸カルシウム (以下, 「炭カル」と略記) を泥状の作土に施用し, 攪拌した。当該圃場への炭カル施用量は, 緩衝曲線法 (土壌環境分析法編集委員会, 1997) により算出した結果,  $690 \text{ g m}^{-2}$  であった。

## 2.2 オクラ現地栽培試験

2009 年～2011 年において, オンサイト化学洗浄を行った長野県白馬村農家圃場の一部 (洗浄区,  $55.5 \text{ m}^2$ ) にて, オクラ (*Abelmoschus esculentus*, 品種アーリーファイブ) の栽培試験を行った (Table 1)。また, 洗浄区に隣接した圃場の土壌理化学性は洗浄前の圃場と相違ないものとして, 隣接圃場内に対照区 (無洗浄区,  $37.6 \text{ m}^2$ ) を設置した。供試圃場における作付け体系は, オクラの連作障害を避けるため, オクラ, ダイズおよびサトイモの輪作とした。すなわち, 洗浄区, 無洗浄区ともに区内を 2～3 つに分割して, 2009 年には, オクラ, ダイズ, サトイモを, 2010 年にはオクラとダイズを各々作付けし, 次年度にはダイズの跡地にオクラを栽培した。

5 月上旬 (播種約 1 ヶ月前) に, 乗用トラクターによるロータリー耕起 (ロータリー幅  $150 \text{ cm}$ , 耕起深さ  $20 \text{ cm}$ ) を 1 回行った。耕起後, 土壌 pH を 6.5 に矯正するために炭カルを施用した。緩衝曲線法 (土壌環境分析法編集委員会, 1997) で求めた炭カル施用量は, 無洗浄区, 洗浄区でそれぞれ, 2009 年は  $110 \text{ g m}^{-2}$  および  $0 \text{ g m}^{-2}$ , 2010 年は  $60 \sim 90 \text{ g m}^{-2}$  および  $40 \sim 145 \text{ g m}^{-2}$ , 2011 年は  $30 \sim 145 \text{ g m}^{-2}$  および  $20 \sim 178 \text{ g m}^{-2}$  となった。なお, 有機質資材の施用は行わなかった。炭カル施用後, 歩行型管理機 (ヤンマーフロントポチ FP-35,  $2.4 \text{ kW}$ , ロータリー幅  $50 \text{ cm}$ , 耕うんの深さはロータリー爪深さ 3 段階の 2 段階 (約  $12 \text{ cm}$ ), 作業速度は低速) による碎土を 1 回行った。オクラについては, 6 月上旬までに, 基肥として窒素 (N), リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) およびカリ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) を  $15 \text{ g m}^{-2}$  施用した。基肥には化成肥料 (くみあい化成 8 号, N :  $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $\text{K}_2\text{O}$  = 8 : 8 : 8) を用いた。施用した化成肥料は成分として硫酸アンモニウム, 過リン酸石灰および塩化カリウムを含む。基肥を施用した後, 歩行型管理機 (三菱 MS710, エンジン : G710, 最大  $5.1 \text{ kW}$ , ロータリー幅  $60 \text{ cm}$ , ロータリー耕爪回転速度は  $160 \text{ min}^{-1}$ , 耕うんの深さは約  $12 \text{ cm}$ , 作業速度は 6 段階中の 1 速 (低速)) による碎土を 1 回行った後, 畦立てを行った。畦幅, ベッド幅および畦高はそれぞれ,  $90 \text{ cm}$ ,  $80 \text{ cm}$  および  $20 \text{ cm}$  とし, 畦にはマルチ掛けを行った。栽植密度は条間  $45 \text{ cm}$ , 株間  $30 \text{ cm}$  とし, 一株あたり 4 粒を直播きした。本葉 3～4 葉の時期に適宜間引きを行い, 一株あたり 2 本立てとした。収穫期には追肥 (1 回あたり  $2 \text{ N g m}^{-2}$ ) を 2 回行った。追肥の際にはマルチの中心に株間に沿って切れ目を入れ, NK 化成肥料 (NK4 号, N :  $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $\text{K}_2\text{O}$  = 14 : 0 : 14) を, 畝表面 (条間) にスジ播きした。

## 2.3 調査・分析方法

### 2.3.1 土壌化学性

2009 年のオクラ栽培前 (耕起後, 炭カルおよび化成肥

料の施用前) に無洗浄区 ( $37.6 \text{ m}^2$ ) を 8 区画, 洗浄区 ( $55.5 \text{ m}^2$ ) を 10 区画に分けて作土を採取した。1 区画あたり 2 箇所から作土 (採取深さは, 約  $0 \sim 13 \text{ cm}$ ) を採取し, 混合したものを土壌試料 (無洗浄区, 洗浄区それぞれ試料数  $n = 8, 10$ ) とした。2009 年のオクラ栽培後は, オクラ栽培を行った無洗浄区 ( $25.2 \text{ m}^2$ ) および洗浄区 ( $37.2 \text{ m}^2$ ) をそれぞれ 4 区画に分けて作土を採取した (無洗浄区, 洗浄区それぞれ試料数  $n = 4$ )。2010, 2011 年には, オクラ栽培前および栽培後の無洗浄区 ( $18.8 \text{ m}^2$ ), 洗浄区 ( $27.8 \text{ m}^2$ ) をそれぞれ 4 区画に分け, 作土採取を行った (無洗浄区, 洗浄区それぞれ試料数  $n = 4$ )。なお, 土壌試料は直射日光の当たらない場所で通風乾燥し, 孔径  $2 \text{ mm}$  の篩を通し, 一般化学性および Cd 含量分析に供した。

土壌 pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は土 : 純水 = 1 : 2.5 で, ガラス電極 (UB-10, Denver Instrument Co., USA) を用いて測定した (土壌環境分析法編集委員会, 1997)。電気伝導率 (EC) は, 土 : 純水 = 1 : 5 で, 電気伝導率計 (MC126, Mettler-Toledo, USA) で測定した (土壌環境分析法編集委員会, 1997)。CEC は, 簡略化された繰り返し平衡法 (土壌環境分析法編集委員会, 1997) に準じて測定した。ただし, 塩溶液には  $1 \text{ M}$  酢酸アンモニウム溶液 (pH 7) を用いた。交換性陽イオンの抽出には,  $1 \text{ M}$  硝酸アンモニウム溶液 (pH 7, 土 : 液 = 1 : 10) を用いた (Maejima et al., 2007)。Cd の抽出には,  $1 \text{ M}$  硝酸アンモニウム溶液 (pH 7, 土 : 液 = 1 : 10), 土 : 液 = 1 : 5 の  $0.01 \text{ M}$  塩酸 (HCl) および  $0.1 \text{ M}$  HCl 溶液を用いた。これらにより抽出される Cd は, それぞれ交換態, 弱酸可溶態および酸可溶態 Cd に相当する (Makino et al., 2006)。抽出液中のカルシウム (Ca), マグネシウム (Mg), カリウム (K) および Cd は, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES; Vistra-Pro, Varian, USA) で分析した。

得られたデータは, SAS Add-In for Microsoft ver. 4.2 (SAS Institute Inc., 2009) を用いて, Ryan-Einot-Gabriel-Welsch (R·E·G·W) の Q による多重比較を行った。なお, R·E·G·W 法は, ダンカンの多重範囲検定およびスチューデント・ニューマン・クールズ法よりも精度良く検定が可能である (石村・デズモンド, 1997)。

### 2.3.2 土壌物理性

2009～2011 年に歩行型管理機による碎土を 2 回行ったオクラ種子播種前の作土の土塊径分布を篩別法 (土壌物理性測定法委員会, 1972) により調査した。篩の孔径は,  $0.2, 0.5, 1, 2$  および  $4 \text{ cm}$  とし, 調査は洗浄区・無洗浄区とも 2 反復で行った。

また, 洗浄翌年の 2009 年に, 耕起前の洗浄区および無洗浄区から  $100 \text{ cm}^3$  不攪乱円筒土壌試料を採取し, かさ密度, 含水比および, 採取時含水比における一軸圧縮強度 (地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会, 2000) を, 洗浄区については 4 反復, 無洗浄区については 5 反復で測定した。一軸圧縮試験では試料の成形は行わず, ひずみ速度は  $1\% / \text{分}$  とした。

### 2.3.3 出芽率および生育調査

洗浄区・無洗浄区をそれぞれ2区画に分割し、播種後0～20日の間に発芽数調査を行った。発芽数調査日は、2009年は播種後0, 3, 5, 8, 10, 15, 17および20日とし、2010および2011年は播種後0, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18および20日とした。出芽率(%)は、「出芽数/播種数×100」により算出した。

オクラの生育調査は栽培期間中に4回、各試験区の10株、20本を対象として草丈を測定した。草丈は、作物が地生する地際から成長点までとした。

### 2.3.4 収穫および着果数

開花3～7日後から、オクラ果実は収穫が可能であった。収穫期間中に、Cd含量の測定を目的に、可食部が約9cmに伸長した果実を3回収穫した。3カ年におけるオクラ果実の収穫日(1～3回目)は、それぞれ、2009年は8月12日、8月18日および8月21～25日、2010年は8月3日、8月17日および8月31日、2011年は8月5日、8月16日および8月31日とした。各試験区を2区画に分けて収穫した後、イボや曲がりのないオクラ果実を選別し、1区画あたり10本を分析用とした。

着果数は、各試験区の10株、20本を対象とし、着果開始時期から9月中下旬までに着果した果実数をカウントした。3カ年における着果数の調査期間は、それぞれ、2009年は、8月12日～9月24日、2010年は8月3日～9月14日、2011年は8月3日～9月12日とした。

### 2.3.5 オクラ果実中のCd含量

収穫したオクラ果実10本の可食部を約0.5cm幅で切り、混合し、70℃で通風乾燥した。なお、オクラ果実は土壌等による汚れがみられなかったため洗浄は省略し、そのまま供試した。乾燥後、高速振動試料粉碎機(TI-100, HEIKO, Japan)で微粉碎処理し、供試試料とした。試料の1gを用いて、硝酸-過塩素酸分解(Makino et al., 2007)した。作物体の分解は、2反復で行った。分解液中のCdはICP-OESで分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 化学洗浄後の土壌化学性とCd含量

洗浄翌年の2009年春(オクラ栽培前)の無洗浄区および洗浄区作土の土性をTable 2に示す。無洗浄区および洗浄区の土性はそれぞれCLおよびLであった。しかしながら、無洗浄区および洗浄区の粒径組成の違いは、砂、シルト、粘土画分とも誤差の範囲内であり、洗浄に

よる粒径組成への影響はなかったものと考えられる。

2009～2011年における栽培前後の作土の化学性および形態別Cd含量をTable 3に示す。2009年の栽培前における洗浄区の土壌pHは、同時期の無洗浄区と比べて高かった。これは、2008年秋の化学洗浄直後に施用された炭カルの残効と考えられた。2009～2011年における栽培後のECは、栽培前に比べ高くなっているが、これらは、炭カルの残効や肥料成分の影響と考えられる。2009～2011年の栽培前後における洗浄区のCECは無洗浄区と差がなかったことから、洗浄によるCECへの影響はなかったと考えられた。

2009年栽培前の洗浄区の交換性カチオン含量は、無洗浄区に比べ、Caが高く、MgおよびKは低い傾向であった。初年目の栽培前の洗浄区の交換性MgおよびK含量は、それぞれ無洗浄区の20%および50%程度であった。化学洗浄で発生した処理水中のMgおよびKは、それぞれ15.0 mg L<sup>-1</sup>および85.3 mg L<sup>-1</sup>であり、洗浄に用いた水中のMg、K含量のそれぞれ3.2倍と107倍であった(Nagai et al., 2012)。これは、化学洗浄あるいは水洗浄により、MgおよびKが土壌から抽出されたものと考えられる。洗浄区の交換性Kは3年目の栽培後までに無洗浄区と同等以上となっていたことから、通常施肥で経年的に改善すると考えられた。一方、交換性Mgは3カ年を通して改善がみられなかった。Mgの修復には堆肥や苦土資材等の土壌改良資材の施用が有効であると考えられ、今後、資材施用による交換性塩基類の改善効果について検証する必要がある。

一方、2009年栽培前の無洗浄区および洗浄区の酸可溶性Cd含量はそれぞれ、0.56 mg kg<sup>-1</sup>および0.22 mg kg<sup>-1</sup>と洗浄区で大幅に低減しており(洗浄区は無洗浄区の0.39倍)、化学洗浄の効果が顕著に認められた。初年目栽培前の洗浄区の交換態および弱酸可溶性Cd含量もまた、無洗浄区に比べて低くなっていた。洗浄区の酸可溶性Cd含量は、栽培2年目、3年目の栽培後においても、それぞれ無洗浄区の0.49倍および0.41倍となっており、化学洗浄効果の持続性が示された。一方、栽培2年目および3年目の交換態および弱酸可溶性Cdの値は、洗浄区・無洗浄区とも栽培前後で変動したが、これは化成肥料由来のアンモニア態窒素の硝化や土壌有機物の分解により、土壌pHが低下およびECが上昇するなどして、土壌Cdの可溶性が変化した(Akahane et al., 2010)ことに起因するものと考えられる。

Table 2 供試作土の土性(2009年, 栽培前).  
Soil textural composition of in the unwashed and washed plots (before cultivation, 2009).

試験区	粒径組成* (%)			土性
	砂	シルト	粘土	
無洗浄	51.6 ± 1.5	33.1 ± 1.0	15.3 ± 2.2	CL
洗浄	51.9 ± 1.6	33.6 ± 1.1	14.6 ± 2.5	L

\* ピペット法(土壌物理性測定法委員会, 1972)で分析  
平均 ± 標準偏差 (n=4)

Table 3 供試作土の化学性.  
Chemical properties of the unwashed and washed soils.

畑作年数(年) 試験区	pH (H <sub>2</sub> O)	EC (mS m <sup>-1</sup> )	CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	交換性カチオン (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )			Cd (mg kg <sup>-1</sup> )		
				Ca	Mg	K	交換態 <sup>†</sup>	弱酸可溶態 <sup>††</sup>	酸可溶態 <sup>†††</sup>
1年目 (2009)									
栽培前	無洗浄* 5.62 ± 0.09bcde	8.7 ± 1.5d	14.1 ± 0.5a	4.72 ± 0.24b	1.69 ± 0.10a	0.33 ± 0.11a	0.01 ± 0.00bcd	0.14 ± 0.01a	0.56 ± 0.03a
	洗浄** 6.33 ± 0.24a	16.3 ± 5.4d	13.2 ± 0.9ab	9.12 ± 1.67a	0.34 ± 0.02d	0.16 ± 0.02ab	0.00 ± 0.00e	0.03 ± 0.02e	0.22 ± 0.01d
栽培後	無洗浄 5.92 ± 0.37abcd	31.8 ± 21.3bc	13.3 ± 0.4ab	8.12 ± 0.77ab	1.56 ± 0.24a	0.28 ± 0.10ab	0.02 ± 0.00a	0.08 ± 0.04bcd	0.52 ± 0.04ab
	洗浄 5.53 ± 0.31bcde	18.0 ± 8.7cd	12.1 ± 0.8bcd	7.22 ± 1.66ab	0.28 ± 0.03d	0.18 ± 0.03ab	0.01 ± 0.01cde	0.05 ± 0.02cde	0.19 ± 0.01d
2年目 (2010)									
栽培前	無洗浄 6.00 ± 0.28abc	6.7 ± 2.6d	11.1 ± 0.5ed	5.43 ± 1.93b	1.05 ± 0.10c	0.31 ± 0.13a	0.02 ± 0.00abc	0.10 ± 0.02abc	0.47 ± 0.06c
	洗浄 6.03 ± 0.50ab	6.8 ± 4.1d	11.0 ± 0.8ed	6.19 ± 3.71ab	0.29 ± 0.09d	0.21 ± 0.13ab	0.01 ± 0.00de	0.05 ± 0.03cde	0.20 ± 0.01d
栽培後	無洗浄 5.44 ± 0.27cde	49.7 ± 8.2a	11.3 ± 0.4cde	6.68 ± 1.34ab	1.32 ± 0.16b	0.17 ± 0.03ab	0.02 ± 0.01ab	0.10 ± 0.04ab	0.49 ± 0.02bc
	洗浄 5.20 ± 0.11e	55.5 ± 3.1a	10.4 ± 0.6e	6.89 ± 1.06ab	0.49 ± 0.06d	0.21 ± 0.02ab	0.01 ± 0.01cd	0.08 ± 0.03cde	0.24 ± 0.02d
3年目 (2011)									
栽培前	無洗浄 6.26 ± 0.27a	8.2 ± 2.5d	12.5 ± 0.5bcd	7.09 ± 1.11ab	1.06 ± 0.06c	0.25 ± 0.03ab	0.01 ± 0.00cd	0.05 ± 0.02cde	0.49 ± 0.01bc
	洗浄 6.04 ± 0.23ab	6.2 ± 1.1d	12.1 ± 0.6bcd	7.02 ± 0.49ab	0.37 ± 0.06d	0.30 ± 0.07a	0.01 ± 0.00ed	0.04 ± 0.00de	0.19 ± 0.01d
栽培後	無洗浄 5.62 ± 0.30bcde	21.0 ± 4.8bcd	12.8 ± 0.6ab	6.55 ± 1.16ab	1.02 ± 0.07c	0.11 ± 0.02b	0.02 ± 0.01a	0.11 ± 0.03ab	0.44 ± 0.01c
	洗浄 5.36 ± 0.20de	33.2 ± 8.5b	12.7 ± 1.1abc	7.95 ± 1.65ab	0.42 ± 0.04d	0.16 ± 0.03ab	0.01 ± 0.00cd	0.05 ± 0.03cde	0.18 ± 0.02d

† † † および † † † は、それぞれ 1 M 硝酸アンモニウム、0.01 M HCl および 0.1 M HCl で抽出した。  
平均 ± 標準偏差 (\*n=8, \*\*n=10, それ以外 n=4)  
異なるアルファベット間に 5% 水準で有意差あり (R・E・G・W の Q)。

### 3.2 土壌物理性の変化と作物生育への影響

2009～2011年における、無洗浄区および洗浄区で碎土後の土塊径分布をFig. 1に、またTable 4には2009年耕起前の土壌物理性を示す。栽培初年目(2009)の無洗浄区では土塊の約78%が直径0.5 cm以下であったのに対し、洗浄区では、1～2 cm以上の粗い土塊の割合が高く、0.5 cm以下の土塊は約57%に留まった。耕起前

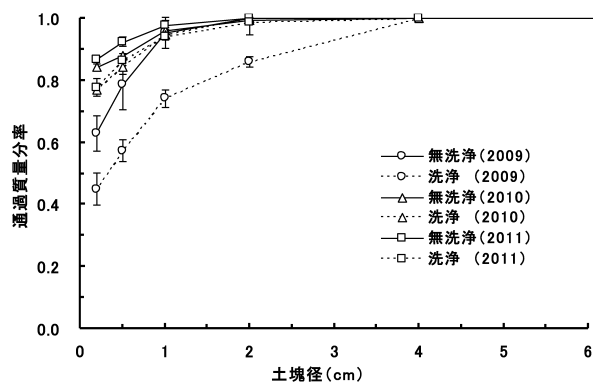


Fig. 1 無洗浄区および洗浄区の土塊径分布(2009～2011年). エラーバーは標準偏差 ( $n = 2$ ).  
Clod size distribution of the tilled soils in the unwashed and washed plots (2009–2011). Error bars indicate the standard deviations ( $n = 2$ ).

Table 4 無洗浄区, 洗浄区作土の耕起前の土壌物理性 (2009年).  
Physical properties of the unwashed and washed soils before tillage (2009).

試験区	かさ密度 ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	含水比 ( $\text{kg kg}^{-1}$ )	一軸圧縮強度 (kPa)
無洗浄*	$1.04 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.01$	$59 \pm 18$
洗浄**	$1.07 \pm 0.05$	$0.44 \pm 0.031$	$26 \pm 28$
平均 $\pm$ 標準偏差 (*: $n = 4$ , **: $n = 5$ )			

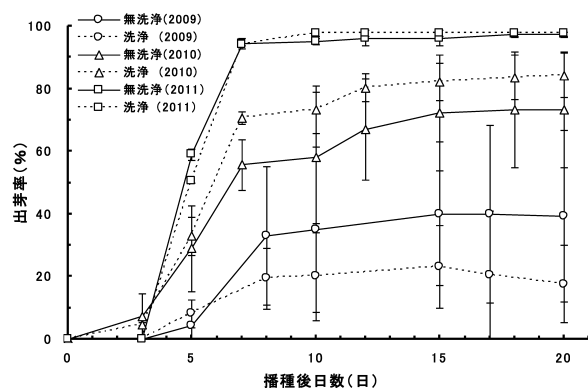


Fig. 2 無洗浄区および洗浄区におけるオクラ出芽率 (2009～2011年). エラーバーは標準偏差 ( $n = 2$ ).  
Emergence of okra in the unwashed and washed plots (2009–2011). Error bars indicate the standard deviations ( $n = 2$ ).

に採取した洗浄区作土の一軸圧縮強度は、 $126 (\pm 28)$  kPaと無洗浄区の約2倍の値を示し、化学洗浄による作土の碎土性悪化を裏付けた。水田土壌は代かきにより作土が泥状化し、乾燥すると大きなブロック状の角塊状構造ができやすい。このため、転換畑は粒状構造が発達した普通畑に比べ一般的に碎土性が低く、径の大きな土塊の割合が多い(金田, 2000)。化学洗浄処理では複数回にわたって強度の代かきを行うため、作土の構造は強く破壊されたと考えられる。このため、洗浄翌年の作土の碎土性が悪化したものと推察される。

Fig. 2, Fig. 3およびFig. 4には、それぞれ2009～2011年の無洗浄区および洗浄区における出芽率、草丈および着果数の調査結果を示す。初年目(2009年)の無洗浄区の出芽率は40%程度であった。これは、2009年は播種後20日までにほとんど降雨がなく(気象庁)、作土が乾燥していたためと考えられる。一方、2年目(2010年)は播種後20日までに降雨が数回あった(気象庁)。また、3年目(2011年)においては播種直後から降雨があった(気象庁)ため、3カ年で最も出芽が早く、出芽率も高くなったと考えられた。2009年の草丈は2010、2011年に比べて初期生育が遅く、また、変動が大きくなった。これは、出芽の遅れとバラツキに起因するものと考えられる。

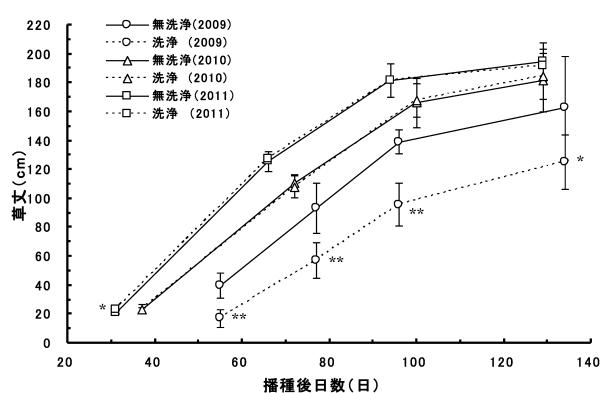


Fig. 3 無洗浄区および洗浄区におけるオクラ草丈 (2009～2011年). エラーバーは標準偏差 ( $n = 20$ ). \*および\*\*はそれぞれ同年度における同時期の無洗浄区に対して5%および1%水準で有意差があることを示す ( $t$ 検定,  $n = 20$ ).  
Plant length of okra in the unwashed and washed plots (2009–2011). Error bars indicate the standard deviations ( $n = 20$ ). \* and \*\*: significant at the 0.05 and 0.01 probability levels, respectively ( $t$  test,  $n = 20$ ). \*\*

2009年の洗浄区の出芽率は、無洗浄区に比べ低い傾向がみられた。2009年の洗浄区の草丈は無洗浄区よりも低くなった。一方、洗浄区の着果数については差がみられなかった。2年目以降は洗浄区の碎土性が著しく改善し、洗浄区と無洗浄区間の土塊径分布の違いが小さくなり、2年目ではそれぞれ碎土後の土塊の約85%および91%が直径0.5 cm以下となった。一般的に畑転換後の年数経過と畑地化が進むことで碎土性が良くなることが知られている(久津那, 1979)が、洗浄区においても同様の碎土性の改善が現れたものと考えられる。また、調査圃場作土の土性は比較的粗粒質であるため、碎土性の経年的な改善が現れやすかったと考えられる。出芽率は2年目から改善傾向がみられ、3年目には差がみられなかった。また、2年目以降の草丈および着果数については、洗浄区と無洗浄区間に違いが認められなかった。これらは、Mgを除く主要なカチオンの経年的な改善(Table 3)が少なからず影響しているものと考えられた。また、畑作物の出芽率は作土の土塊径分布の影響を受けることが知られており(久津那ら, 1967)、洗浄区における出芽率の低下は、碎土性の悪化に影響されたものと推察された。畑作物の初期生育および収量を確保するには、安定した出芽が必須であると考えられ、出芽数を多く得るためには、碎土率(土塊径が2 cm以下の割合)を如何にして高めるかが重要となる。本研究の調査圃場では洗浄後の碎土性の経年的な改善傾向が見られたが、碎土性改善の難易は作土の土性により異なると考えられる。より細粒質の圃場で、洗浄による碎土性の悪化がどの程度みられるか、碎土性は経年的に改善されるかを調査し、土壌物理性改善のための方策を検討する必要がある。

### 3.3 オクラ果実中のCd含量

2009～2011年における無洗浄区および洗浄区のおクラ果実中Cd含量をFig. 5に示す。洗浄区で収穫されたオクラ果実中Cd含量は、無洗浄区に比べて大幅に低下した。無洗浄区に対する洗浄区のおクラ果実中Cd含量を同じ収穫回において比較した結果、2009年は0.25～0.48倍、2010年は0.51倍、2011年は0.31～0.52倍であっ

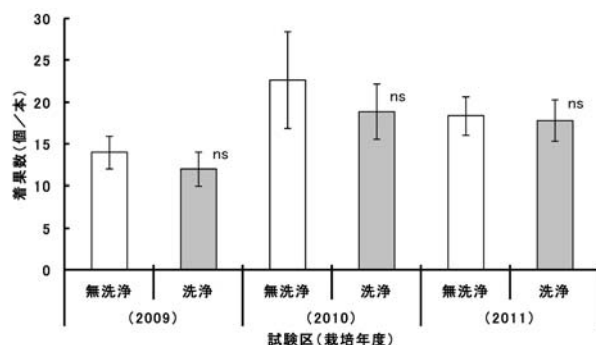


Fig. 4 無洗浄区および洗浄区の出芽数(2009～2011年)。エラーバーは標準偏差( $n = 20$ )。nsは同年度の無洗浄区に対して有意差がないことを示す( $t$ 検定,  $n = 20$ )。

Number of okra fruit settings in the unwashed and washed plots (2009–2011). Error bars indicate the standard deviations ( $n = 20$ ). ns: no significant difference ( $t$  test,  $n = 20$ ).

た。化学洗浄によるオクラのCd吸収抑制効果は少なくとも、3年目まで継続的に認められたことから、本法はオクラのCd吸収抑制に対し有効な技術であると考えられる。

しかしながら、洗浄区のおクラ果実中Cd含量は一部を除き、Codex基準値( $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ )を下回ることにはなかった。塩化鉄(III)を用いた化学洗浄の複数回実施や塩化鉄濃度の上昇などにより、土壌のCd除去を改善させる必要がある。一方、畑土壌においては、施肥窒素等の硝化にともなうpHの低下およびECの上昇により水溶性Cd含量が増加することが知られている(Akahane et al., 2010)。本試験では耕起後に炭カルでpH矯正(目標pH6.5)をしたにも関わらず、栽培後の無洗浄区・洗浄区の作土pHは6よりも低く、また、ECも栽培前に比べて高かった(Table 3)。畑作物においては、緩効性肥料の施用などにより、硝化によるpH低下やEC上昇を抑制し、作物体のCd吸収リスクを回避するような施肥体系の構築が重要である。特に、オクラのようなCd基準値が低い作物では、Codex基準値をクリアするために、土壌のCd汚染状況に応じて、化学洗浄のようなCd浄化技術と施肥管理による土壌Cd可溶性抑制技術を組み合わせる必要があると考えられる。

## 4. まとめ

塩化鉄(III)を用いたオンサイト化学洗浄による土壌物理性や作物生育への影響は、栽培1年目において顕著にみられたが、2年目以降は改善傾向がみられた。土壌化学性については、洗浄区でカチオンバランスの悪化がみられ、土壌改良資材等の施用による改良が必要であると考えられた。一方、洗浄区のおクラ果実中のCd含量は、初年目から3年目まで無洗浄区に比べて大幅に低減しており、化学洗浄の効果の持続性が認めら

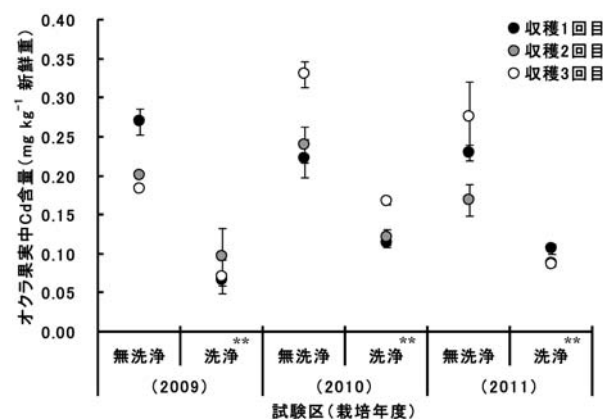


Fig. 5 無洗浄区および洗浄区のおクラ果実中カドミウム含量(2009～2011年)。エラーバーは標準偏差( $n = 4$ )。\*\*は同年度の無洗浄区に対して1%水準で有意差があることを示す( $t$ 検定,  $n = 12$ )。

Cadmium contents in okra fruits in the unwashed and washed plots (2009–2011). Error bars indicate the standard deviations ( $n = 4$ ). \*\*: significant at the 0.01 probability level ( $t$  test,  $n = 12$ ). \*\*

れた。以上より、塩化鉄(Ⅲ)を用いた本化学洗浄はオクラのCd吸収リスク軽減に有効な技術であることが明らかになった。

## 謝辞

本研究にて、オクラ栽培を計画するにあたり、群馬県西部農業事務所の野啓氏にご助言いただいた。また、本論文をまとめるにあたり、(独)農業環境技術研究所の谷山一郎氏、前島勇治氏、三輪哲久氏、福岡県農業総合試験場の藤富慎一氏、ならびにJA全農肥料農薬部の西尾隆技術主管にご指導いただいた。本研究は、農林水産省「生産流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発(ヒ素・カドミ)AC-1312」にて実施した。あわせて謝意を表します。

## 引用文献

- Akahane, I., Makino, T., and Maejima, Y. (2010) : Effects of nitrogen fertilizer pH and electrical conductivity on the solubility of cadmium in soil solution. *Pedologist*, 53 : 101-107.
- Akahane, I., Makino, T., and Maejima, Y., Kamiya, T., Takano, H., Ibaraki, T., and Inahara, M. (印刷中). Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>) : Effect of soil washing on the cadmium concentration in soil solution and spinach. *JARQ*.
- Arao, T., Takeda, H., and Nishihara, E. (2008) : Reduction of cadmium translocation from roots to shoots in eggplant (*Solanum melongena*) by grafting onto *Solanum torvum* rootstock. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54 : 555-559.
- 荒尾知人, 牧野知之, 村上政治, 石川 覚, 阿部 薫 (2010) : カドミウム汚染農耕地土壌対策技術の開発. *農業技術*, 65 : 205-222.
- 地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会 (2000) : 土質試験の方法と解説 (第一回改訂版), pp. 430-440, 地盤工学会, 東京.
- CODEX (2005) : Report of the 37th session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants. *Codex Alimentarius Commission*, Alinorm 05/28/12, 1-189.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, M., and Richer-Lafleche, M. (2008) : Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.*, 152 : 1-31.
- 土壌物理性測定法委員会 (1972) : 土壌物理性測定法, pp. 96-102, 株式会社養賢堂, 東京.
- 土壌環境分析法編集委員会 (1997) : 土壌環境分析法, pp. 1-427, 株式会社博友社, 東京.
- 独立行政法人農業環境技術研究所 (2009) : ダイズ・コムギのカドミウム低吸収品種の開発. [http://www.niaes.affrc.go.jp/project/seisan\\_koutei/ac/resarch/1231.htm](http://www.niaes.affrc.go.jp/project/seisan_koutei/ac/resarch/1231.htm)
- 本間利光, 大峽広智, 金子綾子, 星野 卓, 村上政治, 大山卓爾 (2009) : 低カドミウム汚染圃場におけるイネを用いた土壌浄化. *土肥誌*, 80 : 166-122.
- Ibaraki, T., Kuroyanagi, N., Murakami, M. (2009) : Practical phytoextraction in cadmium-polluted paddy fields using a high cadmium accumulating rice plant culutured by early drainage of irrigation water. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 55 : 421-427.
- 稲原 誠, 雄川洋子, 東 英男 (2007) : 異なる水管理下でのアルカリ資材による水稻のカドミウム吸収抑制効果. *土肥誌*, 78 : 253-260.
- 石村貞夫, デズモンド・アレン (1997) : すぐわかる統計用語, p. 154, 東京図書株式会社, 東京.
- 金田吉弘 (2000) : 農業技術大系, 野菜, 第10巻, pp. 29-34, 社団法人農山漁村文化協会, 東京.
- 気象庁 : 過去の気象データ検索. <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 久津那浩二, 上森 晃, 新村善男, 飯田周治 (1967) : 耕耘方法と碎土効率に関する研究. *富山農試報*, 2 : 33-47.
- 久津那浩二 (1979) : 4. 機械化と易耕性. *水田転作-田畑の高度利用*, pp. 65-80, 株式会社博友社, 東京.
- 厚生労働省 (2010) : 「食品に含まれるカドミウム」に関するQ & A. <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html#08>.
- Maejima, Y., Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Sekiya, N., and Itou, T. (2007) : Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with chemicals: Effect of soil washing on cadmium uptake by soybean. *Chemosphere*, 67 : 748-754.
- Makino, T., Sugahara, K., Sakurai, Y., Takano, H., Kamiya, T., Sasaki, K., Itou, T., and Sekiya, N. (2006) : Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: selection of washing chemicals. *Environ. Pollut.*, 144 : 2-10.
- Makino, T., Kamiya, T., Takano, H., Itou, T., Sekiya, N., Sasaki, K., Maejima, Y. and Sugahara, K. (2007) : Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride: Verification of on-site washing. *Environ. Pollut.*, 147 : 112-119.
- Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Itou, T., Sekiya, N., Inahara, M., and Sakurai, Y. (2008) : Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification. *Chemosphere*, 70 : 1035-1043.
- Makino, T., Luo, Y., Wu, L., Sakurai, Y., Maejima, Y., Akahane, I., and Arao, T. (2010) : Heavy metal pollution of soil and risk alleviation methods based on soil chemistry. *Pedologist*, 53 : 38-49.
- 村上 章, 佐々木長市, 中川進平, 太田誠仁 (2011) : 地下水位制御による土壌の酸化還元がダイズの生育収量およびカドミウム吸収におよぼす影響. *土壌の物理性*, 119 : 29-38.
- Murakami, M., Nakagawa, F., Ae, N., Ito, M., Arao, T. (2009) : Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: Reduction of Cd content of rice grain. *Environ. Sci. Technol.*, 43 : 5878-5883.
- Nagai, T., Horio, T., Yokoyama, A., Kamiya, T., Takano, H., Makino, T. (2012) : Ecological risk assessment of on-site soil washing with iron (Ⅲ) chloride in cadmium-contaminated paddy field. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80 : 84-90.
- 農林水産省 (2002) : 農作物等に含まれるカドミウムの実態調査結果の提出について. [http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_cd/cyosa/20021202\\_press\\_4.html](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/cyosa/20021202_press_4.html)
- 農林水産省, 独立行政法人農業環境技術研究所 (2007) : 薬剤による土壌のカドミウム浄化技術確立実証調査計画指針. [http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_cd/taisaku/pdf/shishin1.pdf](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/taisaku/pdf/shishin1.pdf)
- 農林水産省 (2011) : コメ中のカドミウム濃度低減のための実施指針. [http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_cd/taisaku/pdf/cd\\_shishin\\_rice.pdf](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/taisaku/pdf/cd_shishin_rice.pdf)
- 雄川洋子, 稲原 誠 (2009) : アルカリ資材を用いた土壌pH矯正によるダイズのカドミウム吸収抑制. *土肥誌*, 80 : 589-595.
- SAS Institute Inc. (2009) : SAS® Add-In 4.2 for Microsoft Office: Getting Started with Data Analysis. Cary, USA.
- Sato, A., Takeda, H., Oyanagi, W., Nishihara, E., and Murakami, M. (2010) : Reduction of cadmium uptake in spinach (*Spinacia oleracea* L.) by soil amendment with animal waste compost. *J. Hazard. Mater.*, 181 : 298-304.
- 高野博幸, 牧野知之 (2006) : 化学資材洗浄によるカドミウム汚染土壌の修復. *農林水産技術研究ジャーナル*, 29 : 29-33.
- 竹田宏行, 佐藤 淳, 西原英治, 荒尾知人 (2007) : スズメノナスビ (*Solanum torvum*) を台木とした接ぎ木栽培によるナス果実中カドミウムの低減技術. *土肥誌*, 78 : 581-586.
- Tan, W. N., Li, Z. A., Qiu, J., Zou, B., Li, N. Y., Zhuang, P., and



Wang, G. (2011) : Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in south China. *Pedosphere*, 21 : 223-229.

吉川那々子, 瀧 勝俊 (2009) : 牛ふん堆肥等有機質資材施用による農作物のカドミウム濃度低減効果の解明. *愛知農総試研報*, 41 : 29-34.

## 要 旨

塩化鉄 (III) を用いた化学洗浄法は, Cd 汚染農地から Cd を除去し, 修復するために開発された技術である. 本研究では塩化鉄 (III) を用いたオンサイト (現場) 洗浄を Cd 含量の高い圃場 (礫質灰色低地土, 0.1 M HCl 抽出 -Cd 含量 :  $0.56 \text{ mg kg}^{-1}$ , 粘土含量 :  $0.15 \text{ kg kg}^{-1}$ , 陽イオン交換容量 :  $13 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) で実施し, 洗浄処理が土壤理化学性とオクラの生育に与える影響を調査した. 化学洗浄では強度の代かきを行うため, 洗浄翌年の耕起前の土壤の一軸圧縮強度と耕うん後の土塊径分布に好ましくない影響を与え, 碎土性が低下した. オクラの出芽と生育にも負の影響が見られた. しかし, これらの影響は持続的なものではなく, 栽培 2 年目と 3 年目には土塊径分布やオクラの生育は洗浄区・無洗浄区の間にはほとんど違いがなかった. 一方, 洗浄区のオクラ果実中 Cd 含量は無洗浄区の 0.3 ~ 0.5 倍と一貫して低く, 化学洗浄による Cd 吸収抑制効果の持続性が認められた. 化学洗浄は作土からのマグネシウムとカリウムの損失をもたらしたが, これらは化成肥料や土壤改良資材の施用で矯正可能と考えられる. 以上より, 塩化鉄 (III) を用いた化学洗浄は, Cd 汚染土壌の修復によるオクラの Cd 吸収リスク軽減に有効な技術であることが明らかとなった.

キーワード : 土壤洗浄, カドミウム, 土壤修復技術, 碎土性, 土塊径分布