

畜獣骨残渣から分離した水酸アパタイトによる土壌中の重金属形態変化およびコマツナ中の重金属濃度変化

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	三瀬,千暁 片桐,伴治 西本,俊介 亀島,欣一 三宅,通博
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	86巻1号
巻号補足	
掲載ページ	p. 1-7
発行年月	2015年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



畜獣骨残渣から分離した水酸アパタイトによる土壌中の重金属形態変化およびコマツナ中の重金属濃度変化

三瀬 千暁^{1,2}・片桐伴治²・西本俊介¹・亀島欣一¹・三宅通博¹

キーワード 水酸アパタイト, 土, 重金属, 吸収抑制材, コマツナ

1. はじめに

2010年3月に食品衛生法が改正され、玄米中のカドミウム (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。水田、畑地とも炭酸カルシウム (CaCO_3) 等のアルカリ資材を添加して Cd を難溶化する方法が報告されているが (Takijima *et al.*, 1973; Zhao *et al.*, 2007; Takahashi *et al.*, 2011), 土壌の緩衝能のため、作物の重金属吸収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ある (農業環境技術研究所, 2005)。水稻の Cd 吸収を確実に抑えるためには土壌 pH を水稻の最適値より高い 7.0 以上にする必要がある等 (長谷川ら, 1995), 実用に際しては解決を要する課題がある。土壌を還元状態に保ち、土壌中に含まれる Cd を難溶化することで作物への取り込みを防ぐ湛水管理はイネに対しては有効であるが (稲原ら, 2007), 畑地には応用できない。今後は畑作物についても基準値が制定されると予想されるため、畑地へも応用可能な対策が望まれる。また、わが国における土壌汚染は金属鉱山や精錬所等からの排水、煤煙、粉塵等に由来しており、Cd 以外にも銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), 鉛 (Pb) 等複数の種類の重金属が混在している (尾川, 1994)。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、生物に必須の微量元素元素である Cu や Zn も、過剰に存在すれば生育障害や体内異常蓄積等の症状を引き起こす。

歯骨の主成分である水酸アパタイト (HAp; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) は、水溶液中の重金属イオンをイオン交換除去する性質を有していることが知られている (Suzuki *et al.*, 1981)。前報では、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) から分離できる HAp (ウシ由来 HAp) を土壌に添加すると、作物に吸収されやすい Cd である交換態量が減少し、吸収されにくい Cd である残渣画分量が増加することを見出した (三瀬

ら, 2013)。すなわちウシ由来 HAp を添加すると、土壌に含まれる Cd の作物への可給性が低下することを見出した。そこで本報では、ウシ由来 HAp 添加が土壌中の Cu, Zn, Cd, Pb の存在形態およびコマツナ可食部中の重金属濃度におよぼす影響を報告する。更に一般的な重金属対策として使われている CaCO_3 を土壌に添加した時の結果と比較し、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示す。

2. 実験方法

1) 土壌試験

土壌は秋田県内の表層土 (0~20 cm) から採取し、風乾後粉碎、プラスチック製の 2 mm ふるいを通して供試した。ウシ由来 HAp には、畜獣骨残渣を水酸化ナトリウム水溶液で処理し (特願 2011-086079), 550°C で 1 時間処理して比表面積を約 $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ としたものをを用いた (三瀬ら, 2013)。

土壌 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。土壌 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 mL 添加し、24 時間振とう後、遠心分離により沈殿物を回収した。上水の pH を pH メーター (堀場 D-51) で測定し、後述する重金属の形態分別法および交換浸出法に基づき、沈殿物中の Cu, Zn, Cd, Pb を抽出した。データの処理は、統計処理ソフト R2.8.1 (弘前大学) により実施した。

土壌中に存在する重金属は、さまざまな土壌構成成分と異なる結合力で結びついており、この結合状態の相違により作物への吸収が異なる (土壌環境分析法編集委員会編, 1997)。本報では、定本ら (1994) の方法を参考にして、土壌中の Cu, Zn, Cd を以下の様に分別した。

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): 試料に 0.05 mol L^{-1} の硝酸カルシウム水溶液を 30 mL 添加して、24 時間振とう、遠心分離後、上澄み液を採取した。洗浄のため、沈殿物に水を 15 mL 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、液中の重金属を定量し、交換態量とした。

②無機結合態 (無機態; 粘土鉱物の端面や酸化物鉱物の表面水酸基と配位結合している重金属等。土壌 pH の上昇により生成した水酸化物等が分類される): 交換態抽出後

¹ 岡山大学大学院環境学研究科 (700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

² 公協産業株式会社 (709-0626 岡山市東区中尾 126-4)

Corresponding Author: 三瀬千暁

2014 年 6 月 19 日受付・2014 年 10 月 24 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 86 巻 第 1 号 p.1~7 (2015)

の沈殿物に2.5 vol %酢酸を30 mL添加して、24時間振とう、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、無機態量とした。

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）：無機態抽出後の沈殿物に6 vol %過酸化水素水を50 mL添加して、ホットプレート上で沈殿物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重金属は土壌中の無機成分に再吸着されるため、2.5 vol %酢酸を30 mL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、有機態量とした。

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）：有機態抽出後の沈殿物に酸性シュウ酸アンモニウム溶液90 mLとL-アスコルビン酸3.0 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、吸蔵態量とした。

⑤残渣画分（粘土結晶格子中の重金属等、上記の形態以外の重金属）：McLarenら（1973）はフッ化水素酸分解法により、吸蔵態抽出後の沈殿物からの残渣画分の抽出を行っているが、実験を安全に行うため、本実験では浅見ら（1977）が提案した塩酸分解法を採用した。すなわち、吸蔵態抽出後の沈殿物をホットプレート上で蒸発乾固後、6 mol L⁻¹塩酸を12 mL添加して1時間沸騰させた。その後固液分離、沈殿物の洗浄を行い、交換態と同様な手順で全濾液を分析し、残渣画分量とした。

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>吸蔵態>残渣画分である（岡本, 2004）。作物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、残渣画分をほとんど吸収しない（砂川ら, 2008）。

定本らの手法ではPbを形態分別できないため、交換浸出法により交換性Pbを定量した。すなわち、試料に水30 mLを添加、24時間振とうし、遠心分離により沈殿物を得た。沈殿物にpH 4.5の酢酸アンモニウム水溶液を30 mL添加し、1時間振とう、ろ過し、ろ液中の交換性Pbを原子吸光光度計（日立Z-2310）により定量した（土壌環境分析法編集委員会編, 1997）。この交換浸出法は、土壌に含まれるCr, Ni, 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広く用いられている（岡崎ら, 1982）。

2) 栽培試験

(1) 栽培方法

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区は榕リンを用いた重金属被害田の改良対策（尾川, 1994）に準じ、栽

培土壌1 kgに対してウシ由来HApを5 g添加した区をHAp区とした。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、中和石灰量から算出される必要量である7 gを栽培土壌1 kgに添加してCaCO₃区とした（土壌環境分析法編集委員会編, 1997）。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℃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き、3株とした。日照時間を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、土塊を粉砕し、コマツナの根部を取り除いて土壌を採取した。

(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℃で24時間通風乾燥して粉砕した。粉砕後の試料を硝酸で分解し（馬場ら, 2009）、分解液中のCu, Zn, Cd, Pb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（弘前大学）により実施した。

(3) 土壌分析

採取した土壌はプラスチック製の2 mmふるいを通して分析試料とし、定本ら（1994）の重金属の形態分別法に従い、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。交換浸出法により交換性Pbを抽出し、原子吸光光度計（日立Z-2310）により定量した（土壌環境分析法編集委員会編, 1997）。土壌のpHを、試料10 gに水25 mL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（土壌環境分析法編集委員会編, 1997）。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 L⁻¹, pH 3.0の硫酸アンモニウム水溶液400 mL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（土壌環境分析法編集委員会編, 1997）。データの処理は、統計処理ソフトR2.8.1（弘前大学）により実施した。

3. 結果および考察

1) 土壌試験

(1) 土壌の特性

形態分別法により抽出された各形態の和を、土壌に含まれる重金属の総量とした。供試土壌には、乾土1 kgあたりCuが112 mg, Znが631 mg, Cdが3.7 mg含まれており、交換性Pbは52.2 mg含まれた。日本の河川土壌に含まれるCu, ZnおよびCdの平均値は、それぞれ34 mg L⁻¹, 86 mg L⁻¹, 0.44 mg L⁻¹である（飯村, 1993）。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る。また、一般的な土壌中のPb濃度は17~35 mg L⁻¹であるが、Cd汚染土壌表層で

は濃度が高く、富山県で 448 mg L^{-1} 、秋田県で 488 mg L^{-1} 含有した例が報告されている（久保田, 1997）。供試土壌は Cd 汚染土壌表層から採取したため Pb を多く含んでおり、交換性 Pb 濃度が高かったと考えられる。

試料に水を添加し、24 時間振とうした後の土壌溶液の pH は対照区が 5.1 であった。HAp 区は 5.3 であり、対照区との間に有意な差は認められなかった。CaCO₃ 区は 7.4 と、対照区および HAp 区と比較して著しく高い値を示した。

(2) Cu

図 1 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。この反応は、ウシ由来 HAp のイオン選択性が強いことによると考えられる。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っている。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 の添加は土壌中の Cu の作物に対する可給性を低下させることが判明した。

それに対し、対照区と CaCO₃ 区の間には有意な差が認められなかった。一般に、土壌にアルカリ資材を添加すると、土壌 pH が上昇し、土壌中の Cu が水酸化物等になるため、作物が利用可能な画分の量が低下することが知られている（Zhang *et al.*, 2007 ; Du *et al.*, 2011）。本研究で用いた土壌中には、水酸化物となる交換態がほとんど存在しないため、有意な形態変化が認められなかったと考えられる。

(3) Zn

図 2 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少なく、無機態が多かった。CaCO₃ 区では土壌の pH が上昇していることより、Cu と同様に 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。

既報（2013）で、添加するウシ由来 HAp の結晶性が低いほど Cd の交換態から無機態への変化が顕著であることを示し、交換態がウシ由来 HAp の持つ水酸基と結合し、無機態に変化すると推察した。HAp 区では土壌の pH が変化せずに交換態から無機態への移行が認められたことから、Cd と同様に Zn もウシ由来 HAp の水酸基と結合したと考えられる。

以上から、ウシ由来 HAp および CaCO₃ は土壌中の交換態量を減少させており、どちらも土壌中の Zn の作物に対する可給性を低下させることが判明した。

(4) Cd

図 3 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

態量が著しく少なく、無機態量と残渣画分量が多かった。この結果は既に報告した結果（三瀬ら, 2013）と一致しており、採取地の異なる土壌にウシ由来 HAp を添加しても、同様な形態変化が認められることが判明した。すなわち、交換態がウシ由来 HAp 中の水酸基と結合したと考えられる。古田（1992）は、土壌に 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、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。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と符合する。更に古田は 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 比の小さい HAp で Cd の溶出がより抑えられたことから、Cd が HAp の Ca とイオン交換して固定化された可能性を示した。これらの事より、ウシ由来 HAp 添加においても交換態として存在していた Cd が HAp の Ca とイオン交換し、固定化

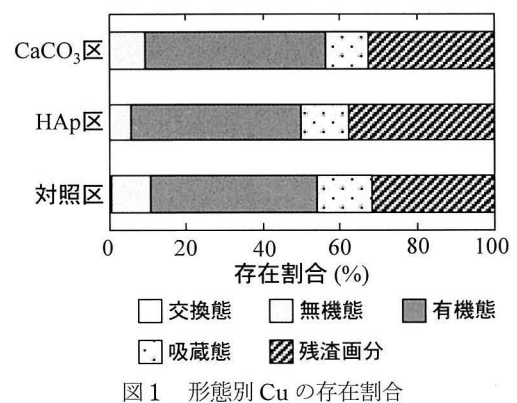


図 1 形態別 Cu の存在割合

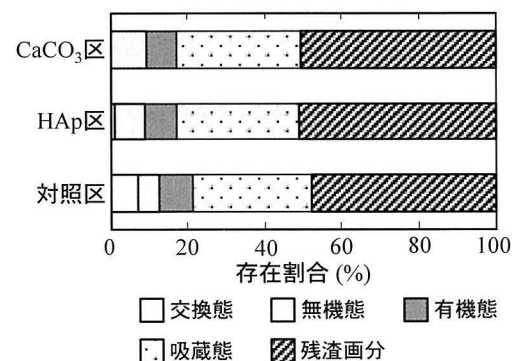


図 2 形態別 Zn の存在割合

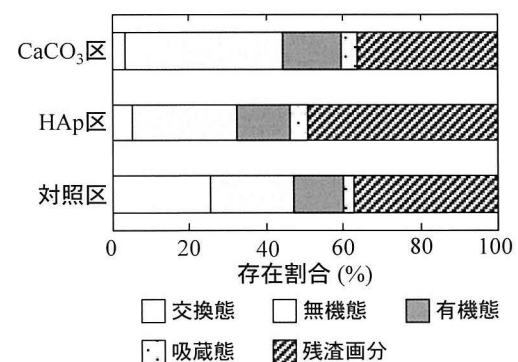


図 3 形態別 Cd の存在割合

され、残渣画分となったと考えられる。

CaCO_3 区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が、残渣画分量に有意な差は認められなかった。 CaCO_3 区における形態変化は、Takahashi ら (2011) の報告、すなわち CaCO_3 を添加すると交換態量が減少し、無機態量が増加するという報告と一致する。Zn と同様に、土壌の pH の上昇により交換態が水酸化物等になったと考えられる。

ウシ由来 HAp および CaCO_3 は土壌中の交換態量を減少させたことから、どちらも作物の Cd に対する可給性を低下させることが分かった。特に、ウシ由来 HAp は弱酸に対して安定である、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、アルカリ資材よりも長期的な吸収抑制作用が得られる資材として期待される。

(5) Pb

図 4 に土壌中の交換性 Pb 濃度を示す。HAp 区は対照区および CaCO_3 区の半分以下であった。ウシ由来 HAp の添加による交換性 Pb 濃度の低下は、土壌に HAp を添加すると塩化ナトリウム水溶液による Pb の溶出が抑制されることに符合する (古田, 1992)。土壌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 (Cao *et al.*, 2003; Scheckel *et al.*, 2005)。また、Ma ら (1993) は土壌中に 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。水崎 (2001) も、土壌中で生成した HAp に Pb が取り込まれて鉛アパタイトが生じることが報告した。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 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 は土壌中の Pb の作物に対する可給性を低下させることが判明した。

2) 栽培試験

(1) 資材の添加が土壌に与える影響

対照区、HAp 区および CaCO_3 区の土壌 pH は、栽培前が 4.7, 4.9, 6.0, 栽培後が 4.8, 5.2, 6.7 であった。栽培前後とも HAp 区の土壌 pH は対照区と同程度の値を示

し、 CaCO_3 区の土壌 pH は著しく高い値を示した。

図 5 に栽培前後の可給態リン酸濃度の変化を示す。すべての区で栽培後に上昇していることから、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判明した。また、栽培前後とも HAp 区の可給態リン酸濃度が対照区および CaCO_3 区より高いことから、ウシ由来 HAp からリン酸イオンが溶出したと考えられる。

(2) 資材の添加が土壌中の Cu, Zn, Cd の形態に与える影響

図 6 に土壌に含まれる Cu の総量を 100 とした場合の、栽培前後の形態別存在割合を示す。いずれの処理区においても有意な形態変化は認められなかった。図 7 に Zn の総量を 100 とした場合の、栽培前後の形態別存在割合を示す。どの区も栽培前後で各形態の割合に有意な変化が認められなかった。しかし、HAp 区および CaCO_3 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 8 に Cd の総量を 100 とした場合の、栽培前後の形態別存在割合を示す。対照区では栽培前後で各形態の割合に有意な変化が認められなかった。栽培前の HAp 区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が、残渣画分量の有意な差は認められなかった。HAp 区において栽培期間中に交換態から無機態への形態変化が起こることが示唆されたが、その変化量は土壌試験と比較すると少なかった。これらの結果は、ウシ由来 HAp の添加量が少ないためと解釈される。

CaCO_3 区においても交換態量の減少と無機態量の増加が認められたことから、土壌試験と同様に、土壌 pH の上昇に伴い Zn および Cd の水酸化物等が生成されたと考えられる。

(3) 資材の添加が土壌中の Pb の形態に与える影響

図 9 に栽培前後の土壌中の交換性 Pb 濃度変化を示す。土壌試験と同じ傾向が認められ、対照区および CaCO_3 区の交換性 Pb 濃度と比較して、HAp 区のそれは低かった。さらに、すべての区の交換性 Pb 濃度は栽培後で低下した。これは、図 5 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 Pb と結合して緑鉛鉱等のリン酸鉛を生成したことに

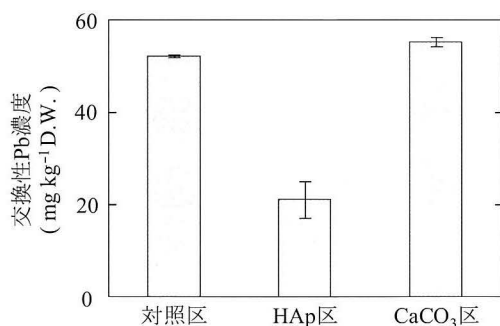


図4 交換性 Pb 濃度
図中のバーは標準偏差を示す。

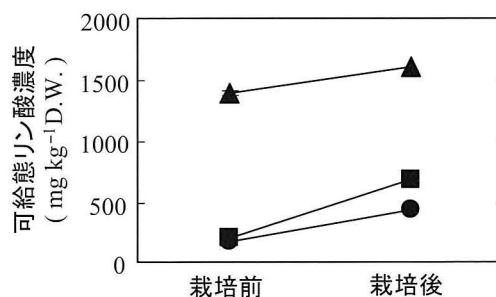


図5 栽培前後の可給態リン酸濃度変化
●:対照区, ▲:HAp区, ■:CaCO₃区。図中のバーは標準偏差を示す。

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に、溶出したリン酸イオンや HAp に取り込まれた Pb が減少したことによると推察される。

CaCO_3 区においては対照区との間に有意な差が認められないことより、土壌試験の場合と同様に、 CaCO_3 の添

加は交換性 Pb 濃度に影響を与えないと考えられる。

(4) 資材の添加がコマツナに与える影響

対照区、HAp 区および CaCO_3 区の 1 株あたりのコマツナ可食部の乾物重は、それぞれ 569 mg, 795 mg, 931 mg であった。図 10 にコマツナ可食部中の Cu, Zn, Cd 濃度を示す。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。コマツナ可食部中の Cu, Zn, Cd 濃度は対照区 > HAp 区 > CaCO_3 区の順となり、作物中重金属濃度の低減にウシ由来 HAp および CaCO_3 の添加が有効であることが判明した。HAp 区と対照区の土壌 pH の間には有意な差が認められないことより、重金属が HAp 中に取り込まれることで作物中の濃度が低下したと考えられる。

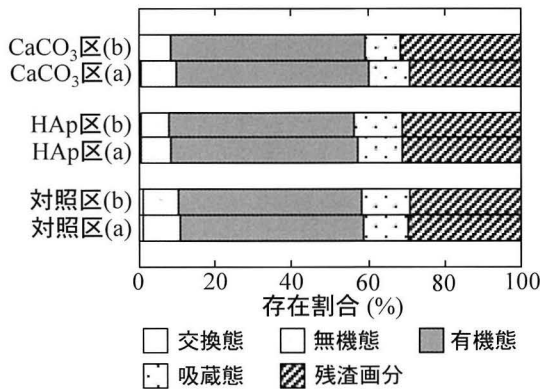


図6 栽培前後の形態別 Cu の存在割合
a: 栽培前, b: 栽培後

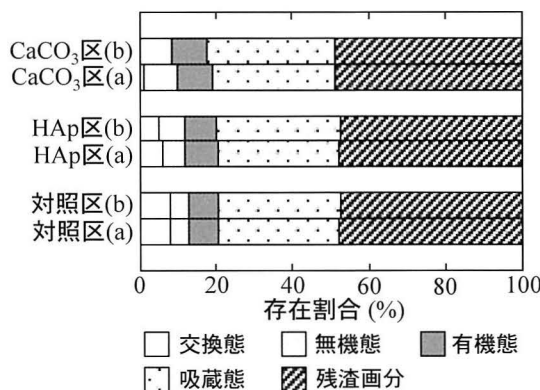


図7 栽培前後の形態別 Zn の存在割合
a: 栽培前, b: 栽培後

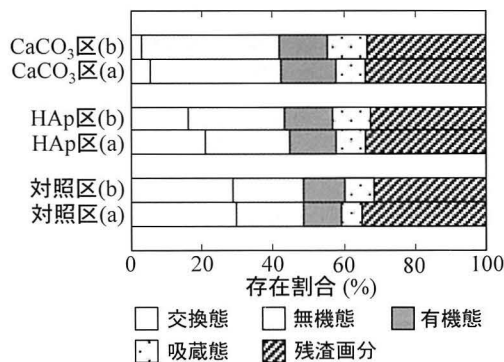


図8 栽培前後の形態別 Cd の存在割合
a: 栽培前, b: 栽培後

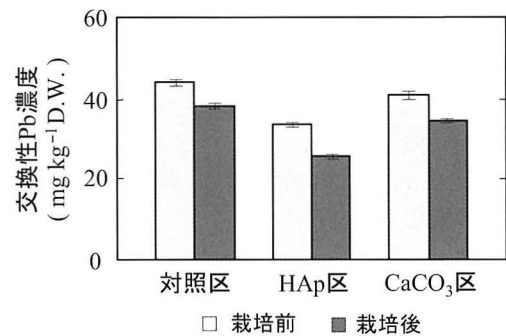


図9 栽培前後の交換性 Pb 濃度
図中のバーは標準偏差を示す。

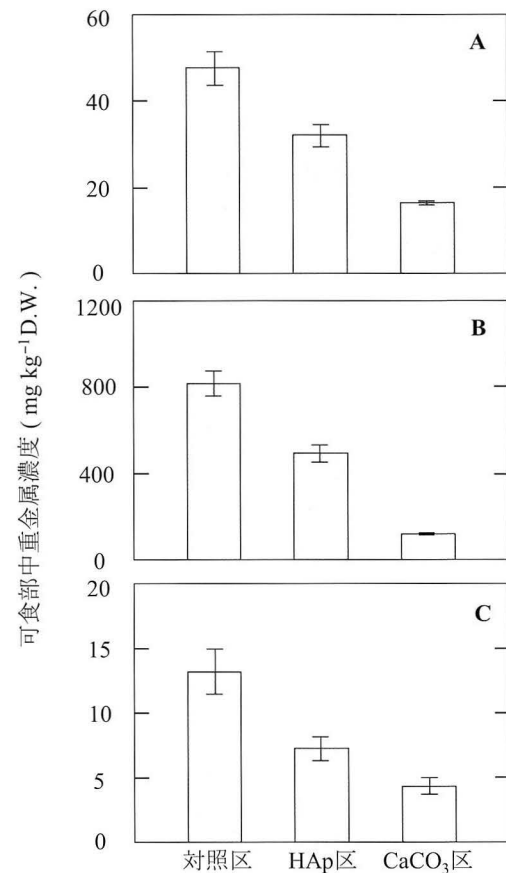


図10 コマツナ可食部中の重金属濃度
A: Cu, B: Zn, C: Cd, 図中のバーは標準偏差を示す。

これに対し、 CaCO_3 区では土壌のpHが上昇し、Cu, Zn, Cdが水酸化物（無機態）に変化することで、重金属濃度が低下したと考えられる。この結果は、土壌のpH上昇による交換態量の減少が作物体の重金属吸収を抑制するとした報告（Zhao *et al.*, 2007; Kashem *et al.*, 2010; Takahashi *et al.*, 2011）に符合する。しかし、繰り返し栽培により土壌のpHが低下すると無機態から交換態への再移行が生じることが示されており（Takahashi *ら*; 2011）、 CaCO_3 添加による吸収抑制作用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は土壌pHの変化によらずに可給性を低下させたことより、効果の長期持続性、すなわち資材の施用間隔を延ばせる可能性が期待できる。

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可食部中のPb濃度に与える影響を明らかにすることはできなかった。

4. お わ り に

本報では、550℃で1時間熱処理したウシ由来HApおよび CaCO_3 を土壌に添加し、土壌に含まれるCu, Zn, Cd, Pbの存在形態におよぼす影響ならびにコマツナ可食部中のCu, Zn, Cd, Pb濃度におよぼす影響を調べた。その結果、以下の事柄が判明した。

1) ウシ由来HApの添加により、Cu, Zn, Cd, Pbの作物に対する可給性が低下した。

2) ウシ由来HApの添加により、コマツナ可食部中のCu, Zn, Cd濃度が低下した。

土壌中の重金属を取り込むウシ由来HApは、土壌pHの矯正が不要でアルカリ資材の施用による重金属対策に適さない圃場において有効であると思われる。今後は、ウシ由来HApを重金属の吸収抑制材として展開するために、土壌に対する添加量等を検討する予定である。

謝 辞：栽培試験に関してご指導いただいた秋田県立大学生物資源学部日高伸教授ならびに鳥取大学農学部遠藤常嘉准教授に、深謝の意を表す。

文 献

- 浅見輝男・加藤景子 1977. 土壌中のカドミウム、亜鉛、銅の全量定量法の比較. 土肥誌, **48**, 335-336.
- 馬場康尋・後藤逸男 2009. ヒートブロック型分解システム・ICP-MSによる玄米中のカドミウムの迅速分析法. 土肥誌, **80**, 271-274.
- Cao, R. X., Ma, L. Q., Chen, M., Singh, S. P., and Harris, W. G. 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, **122**, 19-28.
- 土壌環境分析法編集委員会編 1997. 土壌環境分析法. p. 195-197, 199-201, 267-269, 346, 382-383. 博友社. 東京.
- Du, Z., Zhou, J., Cui, H., and Li, H. 2011. Effects of apatite and other amendments on the speciation of copper in soil-ryegrass system. *Huanjing Huaxue*, **3**, 673-678.
- 古田祥知子 1992. 水酸アパタイトの応用化研究. 佐賀県農業技術センター研究報告.
- 長谷川栄一・島 秀之・斎藤益郎・龍野栄子 1995. 重粘土水田における多孔質ケイカルのカドミウム吸収抑制効果. 宮城県農業センター研究報告, **61**, 13-32.
- 弘前大学, <http://www.hs.hirosaki-u.ac.jp/~pteiki/research/stat/S/>
- 飯村康二 1993. 土壌中での重金属の形態と挙動. 土壌の物理性, **67**, 19-27.
- 稲原 誠・雄川洋子・東 英男 2007. 生育後期の湛水管理による水稻のカドミウム吸収抑制. 土肥誌, **78**, 149-155.
- Kashem, M. A., Kawai, S., Kikuchi, N., Takahashi, H., Sugawara, R., and Singh, B. R. 2010. Effect of Lherzolite on Chemical Fractions of Cd and Zn and their Uptake by Plants in Contaminated Soil. *Water Air Soil Pollut.*, **207**, 241-251.
- 久保田正重 1997. 土の環境圏. 岩田進午・岡 高明・喜田大三・鈴木清編, p. 197. 株式会社フジテクノシステム, 東京.
- Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T. J., and Ryan, J. A. 1993. In situ Lead Immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810.
- McLaren, R. G., and Crawford, D. V. 1973. Studies on soil copper. *J. Soil. Sci.*, **24**, 172-181.
- 三瀬千咲・片桐伴治・西本俊介・亀島欣一・三宅通博 2013. 畜糞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. *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **20**, 96-100.
- 水崎浩次 2001. 重金属汚染土壌の無害化処理「アパタイト工法」について. 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.
- 農業環境技術研究所 2005. 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.
- 尾川文朗 1994. 秋田県における水稻のカドミウム汚染の実態とその被害軽減に関する研究. 秋田県農業試験場報告, **35**, 1-64.
- 岡本 保 2004. 石灰系下水汚泥の農業利用に関する研究. 神奈川県農業総合研究所報告, **146**, 1-74.
- 岡崎正規・山根一郎 1982. 浚渫埋立地土壌の重金属含量. 土肥誌, **53**, 389-394.
- 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博 1994. 土壌中重金属の形態分別法の検討. 土肥誌, **65**, 645-653.
- 砂川 匡・袖垣一也・安田雅晴・沢野定憲 2008. ホウレンソウのカドミウム吸収特性の解明と含量予測技術の開発. 岐阜県農業技術センター研究報告, **8**, 26-33.
- Scheckel, K. G., Ryan, J. A., Allen, D., and Lescano, N. V. 2005. Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations. *Science of Total Environment*, **350**, 261-272.
- Suzuki, T., Hatsushika, T., and Hayakawa, Y. 1981. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **77**, 1059-1062.
- Takahashi, H., Aoyama, Y., Kikuchi, N., and Kawai, S. 2011. Evaluation for Suppressive Effects of Additives on Cadmium Uptake of Komatsuna Grown in Cadmium-contaminated Soil. *Environ. Sci.*, **24**, 23-34.
- Takijima, Y., and Katsumi, F. 1973. Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **19**, 235-244.
- 特願 2011-086079.
- Zhang, Q., Li, J., and Xu, M. 2007. Effects of lime application rate on available copper and zinc content in single and complex polluted red and paddy soil. *Zhongguo Turang Feiliao*, **4**, 68-70.

Zhao, X., and Saigusa, M. 2007. Fractionation and solubility of cadmium in paddy soils amended with porous hydrated

calcium silicate. *J. Environ. Sci.*, **19**, 343-347.

Hydroxyapatite prepared from cattle bones reduces availability of heavy metals in soil and uptake by komatsuna

Chiaki MISE^{1,2}, Tomoharu KATAGIRI², Shunsuke NISHIMOTO¹,
Yoshikazu KAMESHIMA¹ and Michihiro MIYAKE¹

¹ *Grad. Sch. Env.-Sci., Okayama Univ.*, ² *Kokyo Sangyo Corp.*

Hydroxyapatite can immobilize heavy metals in soil and thereby prevent plant uptake. We investigated the effect of hydroxyapatite prepared from cattle bones on copper, zinc, cadmium, and lead in soil and concentrations in komatsuna (*Brassica rapa* L. var. *peruviridis*). It greatly decreased the concentrations of exchangeable forms of these metals in the soil and contents in the edible parts of komatsuna. Thus, cattle-derived hydroxyapatite can reduce the availability of heavy metals in soil.

Key words: heavy metal, hydroxyapatite, inhibitor, komatsuna, soil

(*Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **86**, 1-7, 2015)