

# 重金属汚染土壌のファイトレメディエーション へのカブの適用限界と窒素効果について

中川 啓<sup>1</sup>・佐野義弥<sup>2</sup>

<sup>1</sup>正会員 博(工) 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

E-mail: kei-naka@agri.kagoshima-u.ac.jp

<sup>2</sup>九州大学 農学部生物資源環境学科 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

前報でカブを用いたファイトレメディエーションにより重金属汚染土壌の修復を検討した際に明らかに出来なかった、適応できる汚染レベルや窒素効果、そしてより長期的な栽培に対する適応性について追加実験を行い検討した。その結果、汚染レベルとしては2段階の限界値が存在すること、カブは銅とカドミウム両方に対して指標植物であること、集積量としては銅に対しては明らかに窒素効果が見られたもののカドミウムには逆効果であること、長期的な栽培においてはある程度の汚染レベルまでであれば枯死せず茎葉部・根部ともに集積していることが分かった。

**Key Words :** *Phytoremediation, Phytoextraction, turnip, heavy metal contaminated soil, remediation technology*

## 1. はじめに

ファイトレメディエーションは、植物を用いた環境修復技術として、大気汚染や土壌汚染などに適用することが考えられ、我が国でも研究が進んでいる<sup>1)4)</sup>。また米国では実用化されており<sup>5)</sup>、市場規模は2005年には440億円まで拡大するとみられている<sup>6)</sup>。重金属汚染土壌に対するファイトレメディエーションに関しては研究事例はあるが<sup>7),8)</sup>、実際の土壌を培地として検討した事例は少ないと考えられる。

図-1は汚染現場で実際に生息している植物について、根・茎・葉に分けて重金属濃度を測定したものである。茎葉部よりも根部の濃度が高くなっており、根部の体積が十分であることと容易に土壌中から回収できることが植物による重金属抽出が成功する秘訣であると考えられた。なお分析・測定方法は中川ら<sup>9)</sup>に示す方法と同様である。またこの植物はキク科ヒメムカシヨモギと推定される。

そこで著者らは、前報で銅とカドミウムで汚染させた土壌に対して、主根が大きく成長し、根部も容易に回収できると考えられるカブの栽培による重金

属除去について検討した<sup>9)</sup>。その結果、カブが銅とカドミウムを集積し、茎葉部へ移行させていることや、根部の成長に伴い、根部も重金属貯留の役割を担い始めること、またそれらの金属にある程度の耐性を持つことを示した。しかしながら、銅を硝酸態で添加して模擬汚染土壌を作成したため、真の意味での耐性を示したとは言い難く、窒素効果を正しく評価することと、より高濃度の汚染レベルや長い栽培期間に対する評価を明らかにすることが検討課題として残された。

そこで本研究では、前報<sup>9)</sup>で明らかにできなかったカブの適用限界汚染レベル、窒素効果、そして長期間の栽培に対する評価を明らかにすることを目的として、(1)限界濃度を明らかにするため、高濃度の汚染レベルに対する栽培実験(実験1とする)、(2)窒素の効果を確認するため、銅の混合に関して硫酸銅と硝酸アンモニウム、硝酸銅、硫酸銅の3形態を比較する栽培実験(実験2とする)、(3)時間的な限界を明らかにするため、長期の栽培実験(実験3とする)を行い、それぞれ検討した。

表-1 栽培区分ごとの重金属混入量

栽培区分	(mg kg <sup>-1</sup> )															
	Control	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Cu	0	40	80	120	160	200	240	260	300	340	380	420	460	500	540	580
Cd	0	3	6	9	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34

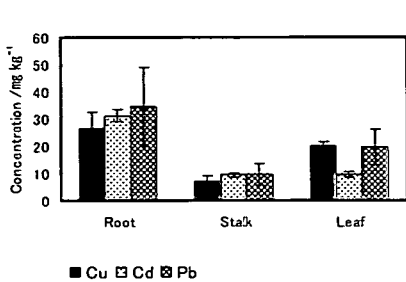


図-1 ある汚染現場における生息植物中の重金属濃度

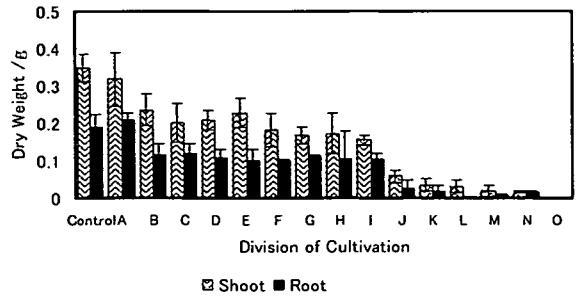


図-2 実験1の栽培区分ごとの乾物重

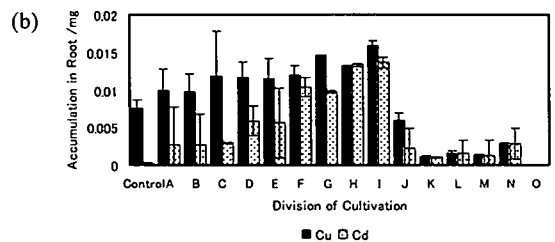
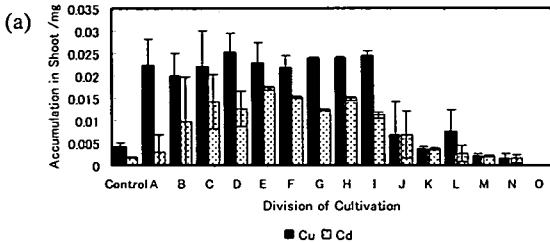


図-3 実験1の栽培区分ごとの植物中の銅・カドミウム集積量 (a)茎葉部, (b)根部

## 2. 本研究で用いた土壌試料および実験、分析方法

本研究で用いた土壌試料は、九州大学原町農場の畑土壌である。その物理化学性については前報<sup>9)</sup>を参照されたい。主要な重金属の吸着サイトは、粘土鉱物であることが確認されており、銅とカドミウムは、重金属の混入処理前からそれぞれ全量で36.2 mg kg<sup>-1</sup>と0.015 mg kg<sup>-1</sup>存在することが分かっている。重金属の混入方法も、前報<sup>9)</sup>と同様であるが、今回は表-1に示すような汚染レベルを設定した。銅については40~580 mg kg<sup>-1</sup>、カドミウムについては3~34 mg kg<sup>-1</sup>としてそれぞれ低い濃度同士から高い濃度同士の組み合わせとした。実験1・3では銅を硫酸銅として、実験2では、硫酸銅+硝酸アンモニウム、硝酸銅、硫酸銅のみの3種類の形態で混入した。なお実験1・2では3連で栽培を行い、実験3では2連で栽培を行った。

カブ(博多掘りかぶ *Brassica Rapa*)の栽培方法についても前報<sup>9)</sup>と同様に、非汚染土壌で2週間栽培した

後、各汚染区分に移植し、実験1・2では3週間、実験3では8週間栽培した後に収穫した。栽培は九州大学生物環境調節センターの人工照明グロースキャビネット内で行い、施肥は行わず、圃場容水量を満たすよう適宜かん水を行った。収穫した植物は、脱イオン水で洗浄し70℃通風乾燥、放冷の後、茎葉部と根部を分割しそれぞれの乾物重を測定し分析に供した。分析は湿式分解法<sup>10)</sup>により分解して原子吸光分光光度計(日本ジャーレル・アッシュ SOLAAR M6)により銅とカドミウムの集積量および濃度を測定した。土壌は風乾して2 mmの篩を通した後、1 Mの MgCl<sub>2</sub>溶液で抽出<sup>11)</sup>を行い、原子吸光分光光度計で可給態フラクション濃度として測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 限界濃度を明らかにするための実験(実験1)

ここでは限界濃度を確認するための実験1の結果を纏め、考察を加える。図-2に茎葉部および根部の

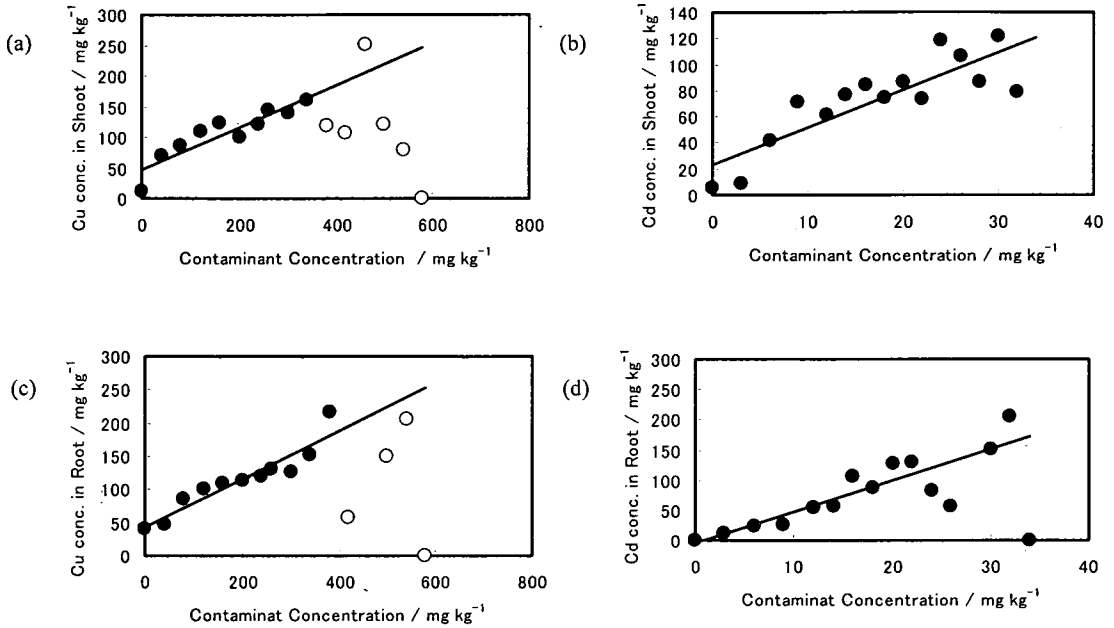


図-4 実験1の汚染濃度に対する植物中の重金属濃度 (a) 茎葉部における銅濃度, (b) 茎葉部におけるカドミウム濃度, (c) 根部における銅濃度, (d) 根部におけるカドミウム濃度

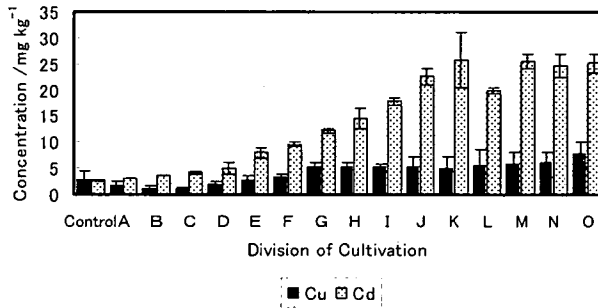


図-5 実験1の栽培区分ごとの土壤中銅・カドミウムの可給態フラクション濃度

乾物重を示す。図中のエラーバーは標準偏差を表し、以下の図でも同様である。銅 $580 \text{ mg kg}^{-1}$ カドミウム $44 \text{ mg kg}^{-1}$ の汚染区間Oでは3連の全ての植物が栽培期間内に枯死した。区間AとBの間と区間IとJの間で乾物重の大きな減少がみられ、2段階の限界値の存在が示唆された。図-3に茎葉部および根部における銅とカドミウムの集積量を示す。乾物重の場合と同様に区間IとJの間で大きく減少していることが分かる。植物により汚染土壌中の重金属を抽出する限界としては、区間I程度までが望ましいと考えられる。根部においては汚染レベルが上がるにしたがって集積量も増加傾向である。一方茎葉部において銅は、

区間A～Iでほぼ同量の集積量であるが、カドミウムは区間Eを最大として、それまでは増加傾向、それ以降は減少傾向を示したが、植物体の総量としては、区間Iの方が若干高い程度である。図-4に銅・カドミウムそれぞれの汚染濃度に対する茎葉部と根部における濃度を示す。銅については白丸で示される2段階目の限界値以上の高濃度域を除けば、比例関係を示した。カドミウムについても同様に比例関係が認められた。いずれの金属もカブによる吸収阻害を受けず、比例関係にあることから、指標植物(indicator)であることが改めて確認された。

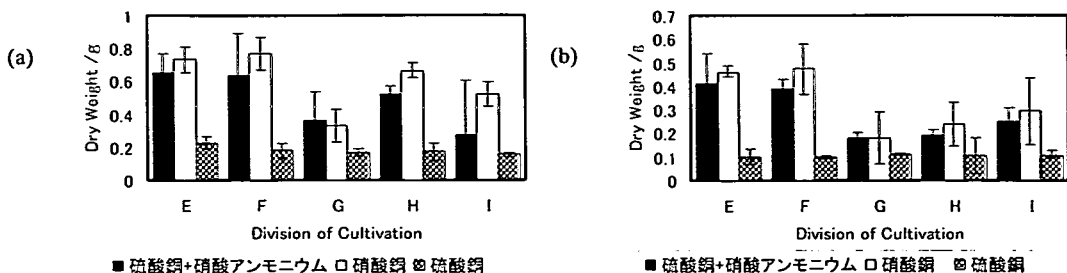


図-6 実験 2 の栽培区分ごとの乾物重 (a)茎葉部, (b)根部

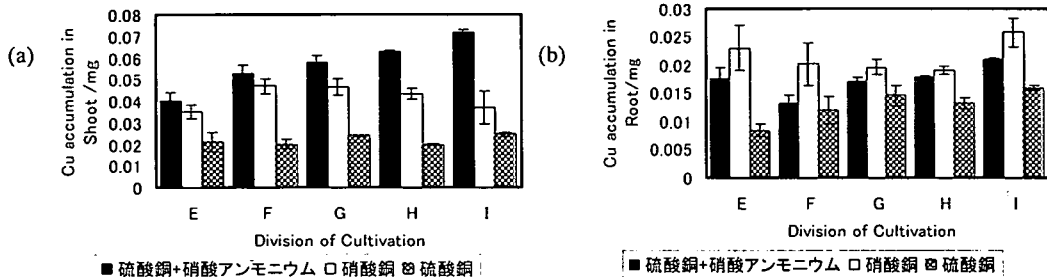


図-7 実験 2 の栽培区分ごとの植物中の銅集積量 (a)茎葉部, (b)根部

図-5に土壤中の銅およびカドミウムの可給態フラクション濃度を示す。概ね設定した汚染レベルに応じて増加していることが分かる。

## (2) 窒素の効果を確認するための実験(実験2)

ここでは窒素の効果を確認するため、混合処理を行う銅の形態を、硫酸銅+硝酸アンモニウム(形態a)、硝酸銅(形態b)、硫酸銅(形態c)の比較を行った。なお汚染区間E~Iで比較を行った。図-6に汚染区間ごとの乾物重を茎葉部と根部に分けて示す。窒素を加えた形態a・bが、明らかにcに比べ茎葉部・根部とも大きくなっていることが分かる。特に区間E・Fでは窒素効果が顕著であり、汚染土壌で抽出植物を栽培すると同時に施肥を実施することが高バイオマスを得ることに有意であると考えられる。図-7に汚染区間ごとの植物中の銅の集積量を茎葉部と根部に分けて示す。ここでも窒素効果が明らかであり、茎葉部では形態a・bはcに比べ平均2倍程度以上の銅の集積量を示している。乾物重は、区間E・Fに比べて区間G・H・Iでは小さくなっていったのに対し、銅の集積量は区間による差があまりみられず、形態aではむしろ汚染レベルの増加に比例して集積量を増やしている。図-8に汚染区間ごとの植物中のカドミウムの集積量を茎葉部と根部に分けて示す。茎葉部の汚染区間E・Iを除く全ての区間で形態cがa・bよりも

多くのカドミウム集積を示している。この原因について検討するため、各区間でpHを調べたが、形態a:平均5.4, b:平均6.1, c:平均6.4であり顕著な違いは認められなかった。結果として銅の集積と逆の結果となったため、カドミウムの回収を目的とした場合には、窒素施肥が逆効果となる可能性がある。したがってファイトレメディエーションの適用を考える場合は、対象汚染土壌を採取して、事前に施肥効果の有無を調べる栽培実験を行い、回収の目的とする重金属に応じた施肥の有無を十分検討することが必要である。図-9に汚染区間ごとの土壌中の重金属の可給態フラクション濃度を銅とカドミウムに分けて示す。銅については形態a>c>bとなり、カドミウムについては形態a・b>cとなった。固相への重金属吸着量が銅を添加する形態で異なっている。この原因については土壌溶液中の他の化学種なども含めて形態分析を実施して調べる必要がある。カドミウムについては形態b・cで概ね設定した汚染レベルに応じて濃度が高くなる傾向が確認された。

## (3) 時間的な限界を明らかにする為の実験(実験3)

ここでは長期的な栽培を実施して、時間的な限界を調べる実験を行った。なお図-9から分かるように、銅は固相に強く吸着するため、添加した量に比べ可給態フラクション濃度は低くなる。

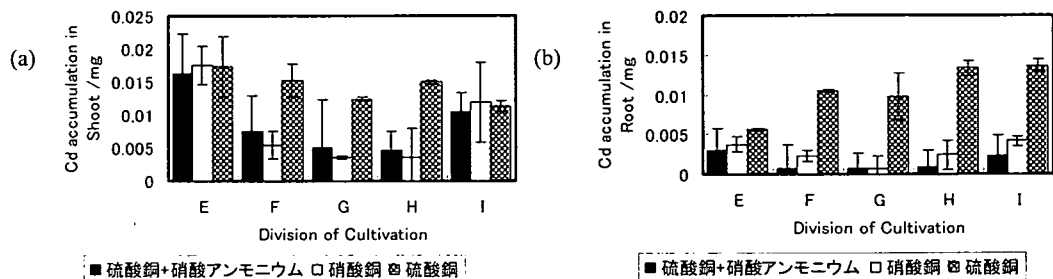


図-8 実験2の栽培区分ごとの植物中のカドミウム集積量 (a)茎葉部, (b)根部

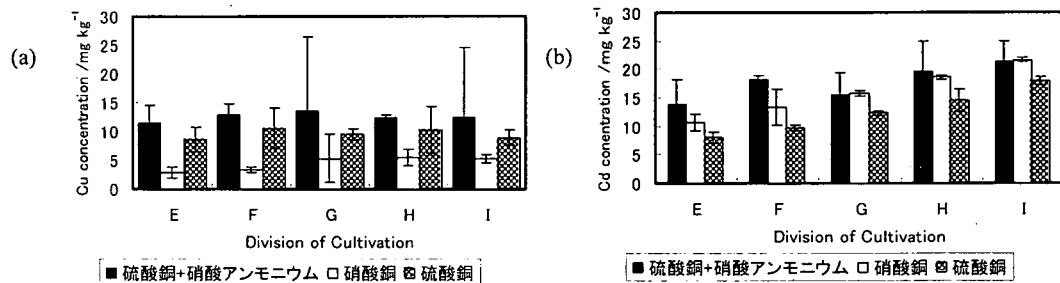


図-9 実験2の栽培区分ごとの土壤中重金属の可給態フラクション濃度 (a)銅, (b)カドミウム

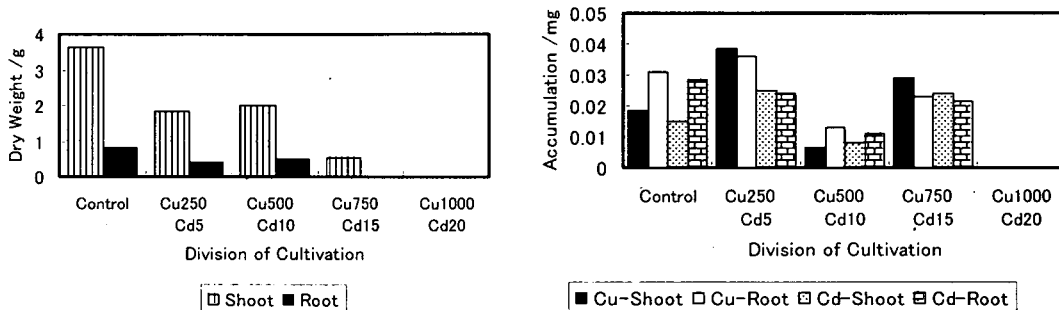


図-10 実験3の栽培区分ごとの乾物重

図-11 実験3の栽培区分ごとの植物中の重金属集積量

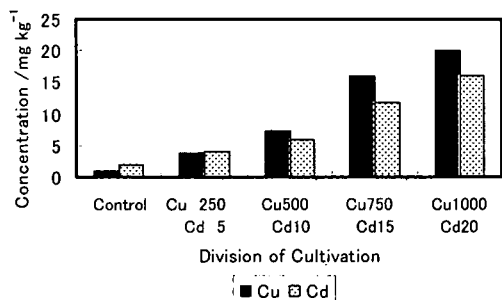


図-12 実験3の栽培区分ごとの土壤中重金属の可給態フラクション濃度

そこで実験3では銅の混合割合を多めにして新たな栽培区分を設定した。区間(a)は銅250 mg kg<sup>-1</sup>カドミ

ウム5 mg kg<sup>-1</sup>, (b)は銅500 mg kg<sup>-1</sup>カドミウム10 mg kg<sup>-1</sup>, (c)は銅750 mg kg<sup>-1</sup>カドミウム15 mg kg<sup>-1</sup>, そして (d)は銅1000 mg kg<sup>-1</sup>カドミウム20 mg kg<sup>-1</sup>とした。図-10に汚染区間ごとの乾物重を示す。区間(b)と(c)の間に限界値が存在すると考えられる。区間(b)はコントロールの58%程度まで成長した。図-11は汚染区間ごとの植物中の集積量を茎葉部と根部に分けて示す。区間(c)は(b)よりも乾物重は小さかったが集積量は上回った。カドミウムに関しては、区間(c)は(a)と同程度の集積を示しているが、添加した重金属量は(a)>(c)であるので、抽出効率は(a)の方が高い。低濃度の汚染であれば、長期的な栽培においても銅・カドミウムを集積することが明らかとなった。また根部への集積量は茎葉部とほぼ同量となっており、長期的に栽培を行った場合は、根部も重金属を

貯留する役割を担うことが分かった。このことから、カブは根部も容易に回収できるので、汚染土壌からの重金属抽出効果が上がる可能性が示唆された。図-12は汚染区間ごとの土壌中重金属の可給態フラクション濃度を示す。設定した汚染レベルに対応した。

#### 4. おわりに

本研究では、前報<sup>9)</sup>で明らかにできなかったカブの適用限界汚染レベル、窒素効果、そして長期間の栽培に対する評価を明らかにすることを目的として3つの栽培実験を行い検討した。その結果それぞれ次のようなことが分かった。

- (1) 実験1の乾物重の比較からは、2段階の限界値の存在が示唆された。植物中における重金属集積量の比較からは、銅 340 mg kg<sup>-1</sup> カドミウム 22 mg kg<sup>-1</sup> 程度までが、カブによる重金属抽出に適していると考えられる。
- (2) 実験2の乾物重の銅添加形態の比較より、硝酸添加の効果が明らかであり、施肥によるバイオマス保持が有効であることが示唆された。しかし銅・カドミウムの集積量をみると、銅は施肥効果に対応しているものの、カドミウムは施肥が逆効果である結果を示した。このことから抽出目的金属に応じて、事前に施肥の要不要を検討しておくことが重要であることが分かった。
- (3) 実験3の乾物重の比較からは、銅 500 mg kg<sup>-1</sup> カドミウム 10 mg kg<sup>-1</sup> が限界値と考えられるが、集積量をみると銅 750 mg kg<sup>-1</sup> カドミウム 15 mg kg<sup>-1</sup> も他の区間に比較して十分な集積を示した。しかし抽出効率の点から考えると、低濃度区間（銅 250 mg kg<sup>-1</sup> カドミウム 5 mg kg<sup>-1</sup>）が最も望ましい。また長期栽培を行ったことにより根部

による重金属貯留も茎葉部と同程度行われ、低濃度の汚染であれば長期的な栽培に意味があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 日本土壤肥料学会編：植物と微生物による環境修復，博友社，153p., 2000.
- 2) 森川弘道，高橋美佐，河村義史：ファイトレメディエーションによる環境修復の新展開，環境バイオテクノロジー学会誌，Vol.1, No.1, pp.1-14, 2001.
- 3) 今中忠行，森川弘道，齊藤和季，佐治光，中里広幸，長谷川功：植物による環境負荷低減技術，(株)エヌ・ティー・エス，228p., 2000.
- 4) 松尾浩一，江頭和彦：ハカラシナによる鉛除去へのファイトレメディエーション，日本土壤肥料学雑誌，Vol.73, No.6, pp.769-771, 2002.
- 5) フィオレンツァ，オーブル，ワード（池上雄二，角田英男訳）：ファイトレメディエーション植物による土壌汚染の修復，シュプリンガー・フェアラーク東京，178p., 2001.
- 6) ECO INDUSTRY編集部：ファイトレメディエーション市場，ECO INDUSTRY, Vol.6, No.5, pp.40-45, 2001.
- 7) Ebbs, S.D. and Kochian, L.V.: Toxicity of Zinc and Copper to *Brassica* Species: Implications for Phytoremediation, *J. Environ. Qual.*, Vol.26, pp.776-781, 1997.
- 8) Quartacci, M.F., Cosi, E. and Navari-Izzo, F.: Uptake and translocation of cadmium in *Brassicaceae*, *Minerva Biotec.*, Vol.13, No.2, pp.97-101, 2001.
- 9) 中川 啓，恒松高洋：重金属汚染土壌のカブ *Brassica Rapa* によるファイトレメディエーション適用可能性の検討，土木学会論文集，No.720/VII-25, pp.89-97, 2002.
- 10) 土壌環境分析法編集委員会編：土壌環境分析法，博友社，1997.
- 11) Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, Vol.51, No.7, pp.844-851, 1979.

(2003. 4. 2 受付)

## PHYTOREMEDIATION OF HEAVY METAL CONTAMINATED SOIL BY *Brassica Rapa*: HIGH-LEVEL POLLUTANT, LONG-TERM CULTIVATION AND NITRATE FERTILIZATION EFFECTS

Kei NAKAGAWA and Yoshiya SANŌ

In order to understand the tolerance to high-level contamination and the long-term cultivation and nitrate fertilization effects for turnip, we conducted cultivation experiments. The main results of the experiments are the following: (1) Two steps of marginal values exist. (2) By nitrate fertilization, positive effects for copper accumulation and negative effects for cadmium accumulation were observed. (3) In the long-term experiment, metal accumulation advanced at the shoot and root of turnip, if the contaminant level was appropriate.