

土壌から農産物への元素移行係数の算出

猶原 順・林 愿

岡山理科大学大学院工学研究科生体医工学専攻

2021年12月15日受理

1. はじめに

人々の公害に対する認識が高まるにつれ、高濃度かつ局所的な汚染は影をひそめ、環境汚染が原因と思われる農産物や人体の急性被害の報告は特に先進国において減少している。しかし、世界規模での鉱物資源の消費量は年々増加しており、重金属をはじめとする有害物質による環境の汚染は、低濃度・広域的なものへとその質を変化されていると考えられる¹⁾。有害元素により農産物が汚染される経路として①化石燃料の燃焼によるSPMなどの大気汚染物質が直接あるいは降水に伴って農産物に付着する汚染形態である、直接汚染経路、および②土壌を介して経根吸収される間接汚染経路の2つに大別される²⁾。降雨などが原因で重金属などの有害物質が土壌から溶出することによって用水などが汚染されることが予測されており³⁾、また水系から、土壌に、さらに農産物へ移行する状況が考えられる。

また、希土類元素など各種微量元素の土壌-水系における吸脱着やその特性を明らかにすることは、有害元素の植物や環境へ与える影響を評価する上で重要である。

本研究では、農産物環境において、土壌から植物へ移動する際の濃縮率を調べる目的で、中国及び日本の土壌及び農産物を採取し、その元素移行係数を算出した。移行係数は土壌から植物への移動濃縮率のことである。ICP-MSにより48元素を測定し、土壌から農産物への元素の移行係数を算出した。

2. 実験方法

2-1 実験材料

農産物は、前報⁴⁾に示す試料で、米、豆などを日本及び中国で採取及び購入した。日本産については岡山市南区、岡山市東区の畑及び水田から農産物を採取した。中国産については、農産物はスーパー及び市場で購入した。また、土壌及び水試料についても同地域で試料を採取した。

2-2 元素分析

電子天秤を使用し精秤した試料土壌及び農産物約

0.1 gと硝酸（ナカライテスク、関東化学）6 mlをテフロン製分解容器に入れ、密閉した。マイクロウェーブ試料分解装置を用いて、分解後、0.45 μmのDISMIC（ADVANTEC）でろ過し、濾液を100 mlにメスアップした。前処理を行った試料溶液を、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS：SII製）を用いて48元素（Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Rh, Ag, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U）を測定した⁴⁾。

3. 実験結果及び考察

3-1 土壌から農産物への元素移行係

図1 ①, ②に土壌から農産物への元素移行係数を示した。移行係数は以下の式に算出した。

$$\text{元素移行係数} = \frac{\text{農産物中元素濃度 (mg/kg)}}{\text{土壌中元素濃度 (mg/kg)}}$$

移行係数が1を超える元素はNa, K, B, Mg, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Se, Rb, Ag, In, Csであった。特にK, Cr, Se, Agは10以上であり、最も高い値を示した元素はCr, Agであった。移行係数が1超えるということは、植物が土壌中元素を積極的に濃縮していることを示している。植物にとっての必須元素であれば積極的に取り込むことは理解できるが、不要、または有害元素を濃縮する理由は明らかではない。浙江省の大豆、緑豆、小豆、トウモロコシのCrは100前後と非常に高い値であった。同様に浙江省の大豆、緑豆、小豆、トウモロコシAgも100前後と非常に高い値であった。これらの元素は植物にとって必須元素ではないことより、農作物が汚染される経路の内、大気中の元素が直接あるいは降水に伴って農作物に付着する汚染形態である直接汚染経路が考えられる。

日本と中国を比較すると、Alでは日本の値が低く、土壌からの溶出が小さく、農産物への取込みが小さかったと考えられる。日本ではpH5以下の酸性雨が降っているが、土壌の緩衝能力が高いため、土壌から

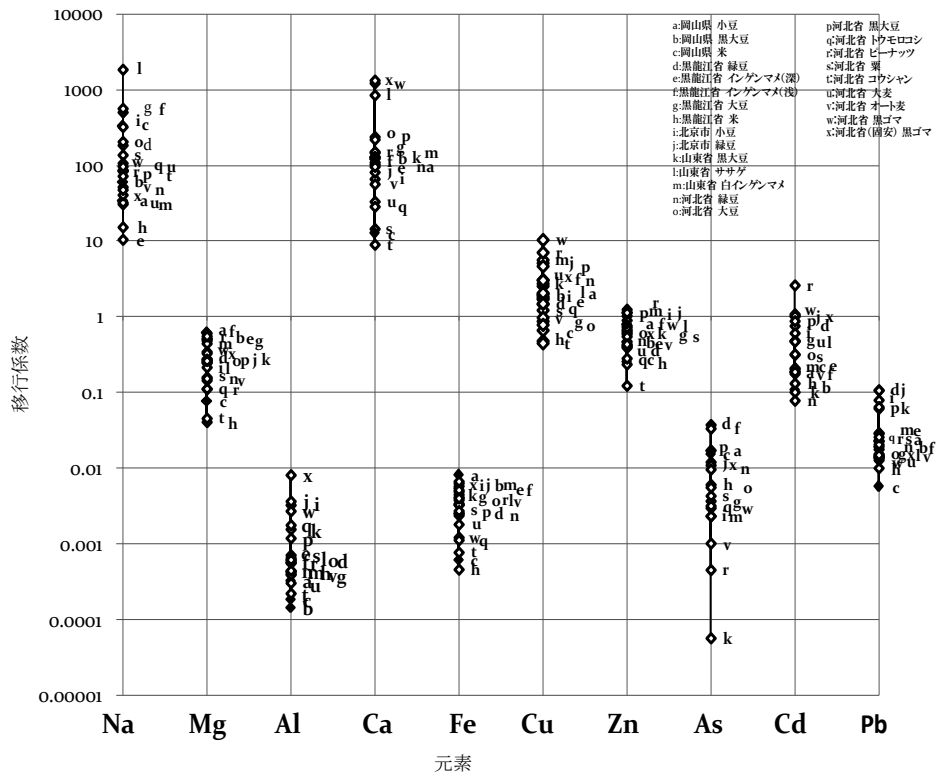


図1① 土壌から農産物への元素移行係数

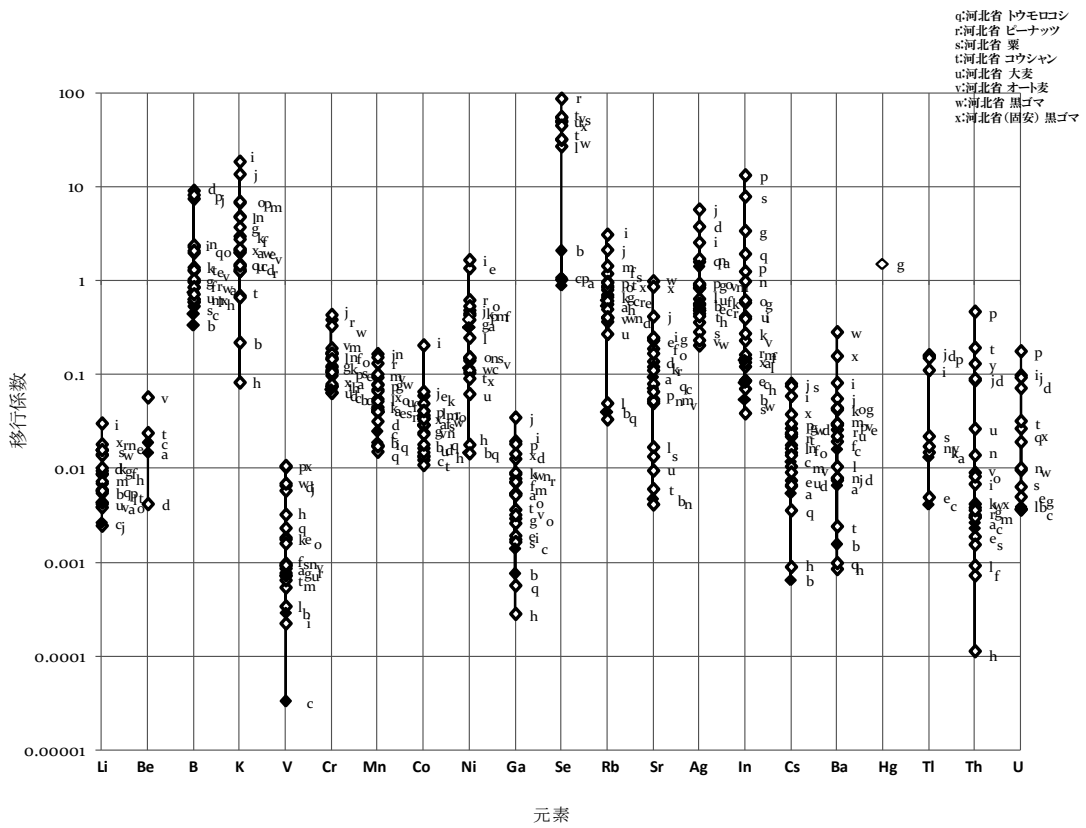


図1② 土壌から農産物への元素移行係数

Alの溶出が小さいと考えられる。

佐々木ら⁵⁾は日本の水田から米へのPbとUの移行係数を算出している。Pbの移行係数は約0.01であり、本実験の結果とはほぼ同じ値であった。一方、Uの移行係数は約0.00005であり、本実験の0.005の1/100程度であった。この理由は明らかではないが米中U濃度が本実験の方が高ったためと考えられる。

3-2 希土類元素の移行係数

図2に希土類元素の移行係数を示した。農産物中の希土類元素は、ほとんどICP-MSの検出限界以下であったので、移行係数は算出できなかった。

駒村ら²⁾は土壤から白米への移行係数を明らかにしている。移行係数はアルカリ金属元素(K \geq Rb $>$ Cs)で最も高く、アルカリ土類元素(Ca \geq Sr \geq Ba)でこれに次ぐ値が、ランタノイド(Eu $>$ La, Ce, Nd, Sm, Gd, Lu)できわめて小さい値が示された。質量数の小さい元素ほど移行し易い傾向を示すものであった。ランタノイドの大部分では質量を反映せずほぼ同じ係数が得られた。

中国のエネルギー発生源の構成は、石油、石炭、天然ガスの化石燃料が全エネルギーの約85%を占めている。これら化石燃料による大気汚染、とりわけ近年のPM2.5による北京市などでの大気汚染の状況のニュー

スは記憶に新しい。PM2.5の発生源は主に石炭の燃焼によるものと考えられており、中国のエネルギーの消費の増加が最大の原因と考えられている。中国の大気汚染の現状はかなり深刻であり、NO_x、SO_x、SPMともに基準値を超える地域や日時が多くある。これらの大気汚染により一部は大気中の水や酸素と反応することによって硝酸や硫酸、塩酸などの強酸が生じ、雨を通常より強い酸性にする。雨水中のHイオンは土壤と作用して、交換性のCaやMg等のイオンを土壤水中に放出する(酸緩衝能)。さらに酸性度の高い条件下では、Hイオンは土壤粒子のAlや一次鉱物と反応してこれらを溶解させ、様々な微量元素を水中に放出する。土壤水の酸性度が高まれば、Alや重金属元素等の溶解度が高まり、植物体に取り込まれる可能性が増加する。その結果、植物の生長阻害を誘発したり、甚だしい場合は枯死を引き起こす。また、化石燃料の燃焼によるSPMによる大気汚染によって、農産物が汚染される経路として、大気中のSPMが直接あるいは降水に伴って農産物に付着する汚染形態である直接経路、および、土壤を介して根から吸収される間接汚染経路の二つに大別される。この様に直接的汚染と間接的な汚染より、農産物が栽培されている土壤中の有害元素濃度を増加していると考えられる。さらに、その地域で栽培され

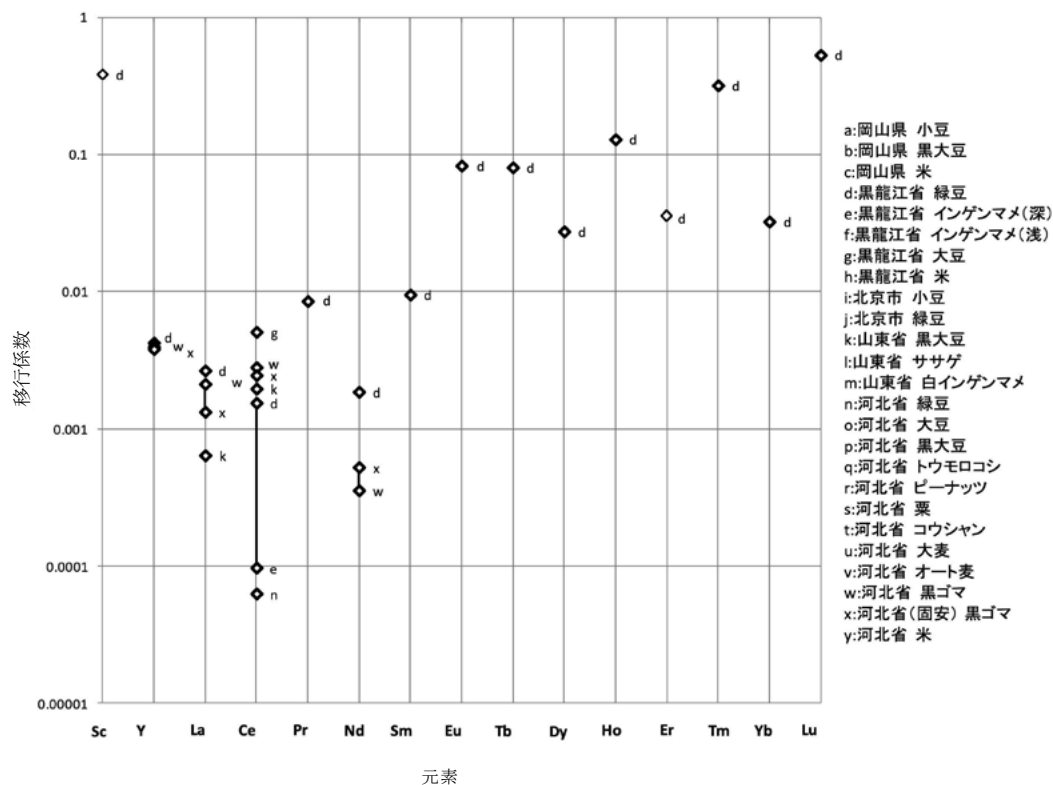


図2 希土類元素の移行係数

ている農産物への土壌からの取り込みが行なわれており、有害元素を多く含んだ農産物が収穫され、人の健康を脅かしていると考えられる。

前報では、中国で一般的に栽培されている米、小麦、豆類など農産物の元素を高周波誘導プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により必須元素濃度と有害元素濃度を測定し、日本産のものと比較した⁴⁾。さらに、土壌中元素濃度と水溶出元素濃度の比、すなわち土壌元素水溶出係数を算出し、日本と中国の土壌を比較した⁶⁾。本研究では、農地に施用される肥料や元々含有している元素による土壌環境で栽培された農産物への元素移行係数を明らかにした。

中国の環境汚染で特に大気汚染は以下のことを引き起こしている可能性がある。中国では品質の悪い化石燃料 (石炭、石油、天然ガス) を大量に消費しており (特に小規模工場では特別な処理を行っていない)、この大量消費により、浮遊粒子状物質 (SPM) が乾性沈着、湿性沈着により土壌に降り注いでいる。さらに、土壌中の有害元素、濃度が上昇する可能性があり、農産物に生物濃縮し、農産物中有害元素濃度が上昇すると考えられる。

また、Pbについては、表1に示すように、農産物中Pb濃度は中国の方が高かったが、土壌濃度や水溶出係数は日本の方が高かった。その原因は収穫前後の農薬散布と考えられ、ヒ酸水素鉛を成分とする農薬を使用した可能性が考えられる。

表1 日本 (岡山) と中国 (黒龍江省) の農産物中、土壌中Pb濃度と土壌のPb水溶出係数の比較

農産物中Pb濃度 (mg/kg)	日本 (岡山)	0.2
	中国 (黒龍江省)	1.4
土壌中Pb濃度 (mg/kg)	日本 (岡山)	0.001
	中国 (黒龍江省)	0.0001
Pb水溶出係数	日本 (岡山)	38.2
	中国 (黒龍江省)	13.9

駒村ら²⁾の土壌から白米への移行係数と比較するとK、Caではほぼ同じ値であったが、Csは本実験の結果よりかなり大きな値となった。また、ThやUで本実験の結果よりかなり大きな値となった。内田ら⁷⁾は移行係数の変動要因として土壌pHや土壌構成粘土鉱物の種類、施肥条件ほか多数の項目をあげている。さらに、駒村ら²⁾は天然起源の元素か、人工起源の元素かの差異を考察している。人工起源由来の元素は大気中で酸化物や各種の塩あるいは沙塵などの微粒子と結合した形態で存在すると考えられ、また、直接汚染としてよく知られている植物の葉などから容易に吸収されることなど、総合的に判断すれば、水溶性また

は置換態の割合が、かなり多いと推定される⁸⁾。これに対して天然起源の元素は、土壌を構成する粘土鉱物中に取り込まれていたり、腐植酸などの有機物と難溶性の錯体を形成し、植物に吸収され難い不可給態の割合が人工起源の場合より多くなっているものと推測される。これらの差異を調べる方法として放射性同位元素の測定が必要であり、今後の課題と考えられる。

4. まとめ

有害元素により農産物が汚染される経路として①化石燃料の燃焼によるSPMなどの大気汚染物質が直接あるいは降水に伴って農産物に付着する汚染形態である、直接汚染経路、および②土壌を介して経根吸収される間接汚染経路の2つに大別される。農産物環境において、土壌から植物へ移動する際の濃縮率を調べる目的で、中国及び日本の土壌及び農産物を採取し、その元素移行係数を算出した。

1. 移行係数が1を超える元素はNa, K, B, Mg, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Se, Rb, Ag, In, Csであった。特にK, Cr, Se, Agは10以上であり、最も高い値を示した元素はCr, Agであった。
2. 日本と中国を比較すると、Alでは日本の値が低く、土壌からの溶出が小さく、農産物への取込みが小さかったと考えられる。日本ではpH5以下の酸性雨が降っているが、土壌の緩動能力が高いため、土壌からAlの溶出が小さいと考えられる。

参考文献

- 1) 保田浩志, 颯田尚哉, 井上頼輝, 森澤眞輔, 土壌中および表層植物中希少元素濃度による環境汚染の調査, RADIOISOTOPES, 41, 343-349, 1992.
- 2) 駒村美佐子, 津村昭人, 誘導結合プラズマ質量分析法による土壌から白米への放射性核種の移行係数算定, RADIOISOTOPES, 43, 1-8, 1994.
- 3) 高橋ゆかり, 小林剛, 亀屋隆志, 上田裕之, 汚染土壌の有害無機汚染質溶出試験結果の変動要因となりうる土壌pH影響の解析, 環境情報科学, 学術研究論文集26, 2012.
- 4) 猶原 順, 林 愿, 中国および日本産農産物中元素濃度分析, 山理科大学フロンティア理工学研究所研究報告, 2, 51-57, 2020.
- 5) 佐々木朋三, 田代純利, 藤永英司, 石井友章, 軍司康義, 土壌から農作物へのウラン, ラジウム及び鉛移行係数と線量評価, 保健物理, 37 (3), 208~221, 2002.
- 6) 猶原 順, 林 愿, 岡山理科大学紀要, 57A, 63-71, 2021.
- 7) 内田滋夫・鎌田博・横須賀節子・大桃洋一郎, 保健物理, 22, 511-522, 1987.
- 8) 田中剛, 太陽系の考古学, pp153-155, 「宇宙と地球の化学」, 増田彰正・中川直哉, 田中剛編集, 大日本図書館, 東京, 1979.

Calculation of transfer coefficients of elements from soil to agricultural products

Jun NAOHARA and Yuan LIN

*Graduate School of Engineering, Okayama University of Science,
1-1Ridai-cho, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-0005, Japan*

The pathways of contamination of agricultural products by toxic elements can be broadly classified into direct and indirect contamination pathways. (1) Direct pollution pathway: Air pollutants such as SPM from fossil fuel combustion adhere to agricultural products either directly or as a result of precipitation. (2) Indirect pollution pathway: Trans-root absorption through soil.

In this study, we collected soil samples and agricultural products from China and Japan and calculated the transfer coefficients of the elements in order to investigate the enrichment rate in the transfer from soil to plants.

1. The elements with transfer coefficients greater than 1.0 were Na, K, B, Mg, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Se, Rb, Ag, In, and Cs. In particular, K, Cr, Se, and Ag had values above 10, and the elements with the highest values were Cr and Ag.

2. Comparing Japan and China, the value of Al was lower in Japan, suggesting that it was less leached from the soil and less taken up by agricultural products. Although Japan has acid rain with pH below 5, the leaching of Al from the soil is considered to be small due to the high loosening capacity of the soil.

Keywords: transfer coefficients, soil, agricultural products, ICP-MS.