

作物のカドミウム吸収抑制作用にみる石灰窒素の多機能性 ～3種類の成分がそれぞれ独自の反応でカドミウムを不可給化～

シアナミド 酸化カルシウム 硫化カルシウム

電気化学工業株式会社 デンカ肥料普及会 農学博士 尾 和 尚 人

カドミウムの基準値と吸収抑制技術の確立

食品に含まれるカドミウムについては、2006年に穀類、豆類、野菜など農産物全般にわたる国際的基準が策定されたが、わが国では、これに対応した各種の調査や、吸収抑制技術の確立をめざした試験研究が進められている。わが国のコメのカドミウム基準値は、食品衛生法に基づく食品規格基準として「玄米は、カドミウム1.0ppm(mg/kg)以上含んではならない」と定められている。さらに総合食料局では、30年以上前から0.4ppm以上1.0ppm未満の玄米を農家から買い上げ、食用として流通しないように措置している。今般のコメの国際基準は、精米で0.4mg/kgであり、わが国の玄米に対する精米のカドミウム含有比はおよそ0.9であるから、この基準は玄米でおよそ0.44mg/kgとなるので、現在でも飯米のカドミウム含量はこの基準以下である。

カドミウムの汚染防止対策としては、玄米のカドミウム濃度が1.0ppm以上の水田では、農用地土壌汚染防止法に基づいて、汚染した土壌を入れ替える客土工事を行っている。また、0.4ppm以上1.0ppm未満の水田では、登熟期の湛水などの水管理やアルカリ資材の施用など、稲水のカドミウム吸収抑制技術が推奨されている。

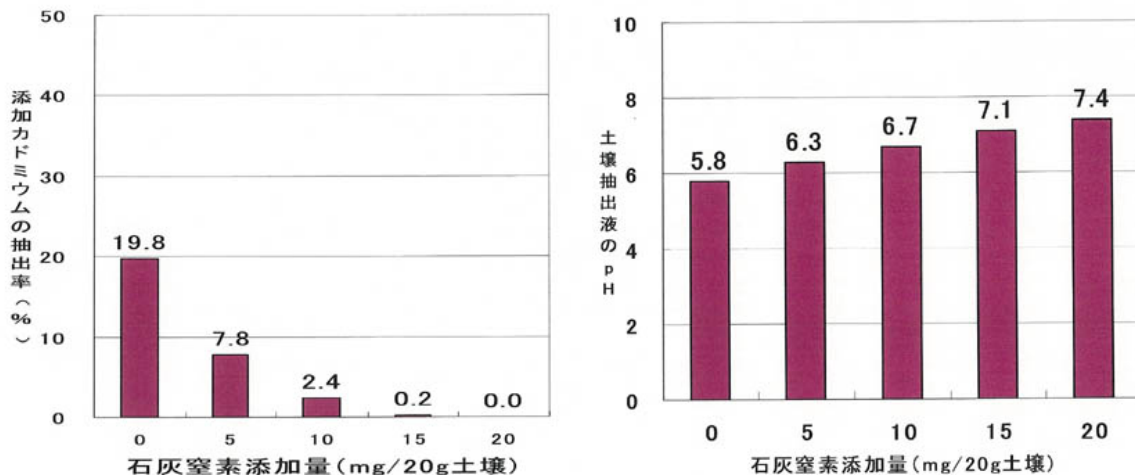
石灰窒素施用は、このようなカドミウム吸収抑制技術の一種である。石灰窒素を施用して作物を栽培すると、カドミウム吸収が抑えられるという試験結果が得られているので、そのメカニズムについて小規模な室内試験を行った。その結果、石灰窒素に含まれている3種類の成分が、土壌中の植物に吸収されやすい形態のカドミウム(可給態カドミウム)とそれぞれ独自に反応してカドミウムを沈殿させ不可給化させることが明らかになった。3種類の成分は、主要成分のシアナミド、副成分の酸化カルシウム、微量副成分の硫化カルシウムである。

石灰窒素施用にともなう土壌pH上昇によるカドミウムの不可給化

土壌中の可給態カドミウムは、土壌溶液のカドミウムイオンや土壌粒子に吸着している交換態カドミウムであり、土壌中のカドミウムのおよそ50%を占めているといわれている。この可給態カドミウムの濃度を低く抑えれば、作物のカドミウム吸収を抑制することができる。

可給態カドミウムの濃度は、土壌pHの上昇にしたがって低下する。水稻の場合には、アルカリ資材を水田に施用して、土壌pHを7.0以上にすると抑制効果があることが確かめられている。吸収抑制に効果がある肥料としては、石灰質肥料、熔成りん肥、けい酸質肥料があるが、いずれも高濃度のアルカリ分を含む肥料である。石灰窒素も60%程度の高濃度のアルカリ分を含んでいるので、土壌pHの上昇によりカドミウム吸収を抑制できる可能性がある。

図-1は石灰窒素施用にともなう可給態カドミウム濃度の低下を示した試験事例である。



土壌カドミウム濃度: 5.0マイクロモル/20g乾土=28ppm

抽出液: 0.05M硝酸カルシウム100mL 供試土壌: 灰色低地土(岡山農業試験場)

図-1 石灰窒素添加による土壌添加カドミウムの不可給化

この試験は、灰色低地土の風乾土20gにカドミウム28ppm相当の塩化カドミウム溶液を添加して調製したカドミウム付加土壤に、石灰窒素0～20mgを添加して2時間静置し、可給態カドミウムの抽出法として広く使われている0.05Mの硝酸カルシウム溶液で抽出した結果である。

石灰窒素添加量の増加にしたがって抽出液のpHが上昇、添加カドミウムの抽出率が低下し、石灰窒素5mg添加でも無添加の40%に減少している。20g風乾土当たり5mgの石灰窒素添加量は、水田施用に換算すると2.5kg/10aに相当する。

この試験は短時間の事例であり、実際には時間が経つと土壤pHが低下して低減効果は落ちる。

この現象は、ほかのアルカリ資材でも同様で、大量の資材の投入が必要となり、土壤pHの上昇によるカドミウム吸収抑制効果には限界がある。このため、農水省の「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」では、「水田土壤の場合には緩衝能(土壤のpHを一定に保つ能力)が大きく、施肥により米中のカドミウム吸収抑制を十分低下させる程度まで土壤pHを改善することは困難な場合が多いこと」を指摘し、「水管理と併用することにより、水稻のカドミウム吸収抑制効果がより発揮される場合がある」とされている。石灰窒素の場合には、窒素肥料であるために施用量が制限されるので、特に水管理との併用に配慮することが肝要である。

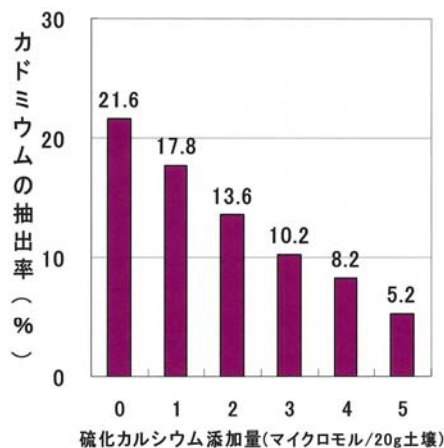
硫化カルシウムによるカドミウムの不可給化

水田における水管理によるカドミウム吸収抑制効果は、土壤が還元状態になり、土壤中の硫酸イオンが微生物によって還元されて生成される硫化物イオンがカドミウムと結合し、難溶性の硫化カドミウムが生成されることに起因している。この抑制効果を有効にするために、前出の農水省のマニュアルでは「水稻がカドミウムを吸収・蓄積する時期に水田の水を張った状態に保つことにより、米のカドミウム含量を低減させることが可能」とし、土壤条件や地域、気象条件、農作業、産米の品質・食味には配慮した詳細な「湛水管理」指針を提示している。

石灰窒素には、およそ1～2%の硫化カルシウムが含まれているが、この化合物は水と反応して硫化水素と水酸化カルシウムを生じる。水に溶けた硫化水素からは硫化物イオンが生じ、カドミウムと結合して硫化カドミウムが生じる。

図-2は、前項と同様に灰色低地土の風乾土20gにカドミウム28ppm相当の塩化カドミウム溶液を添加して調製した土壤に、1.0～5.0マイクロモルの微量な硫化カルシウムを添加して2時間静置後、0.05Mの硝酸カルシウム溶液で抽出したものである。可給態カドミウム(抽出率)は、硫化カルシウムの添加量に反比例して減少している。石灰窒素の硫化カルシウム含有率を2.0%とすると、石灰窒素5mg中の硫化カルシウム含有量は1.3マイクロモルになり、水田への石灰窒素25kg/10aの施用で、28ppmの高濃度カドミウム土壤でも可給態カドミウム濃度が30%減少した。また、添加カドミウム濃度を2.5分の1にすると、可給態カドミウム濃度は半減し、カドミウム濃度がさらに低い土壤では、大幅な濃度低減が期待できる。

ただし、硫化カルシウムは、単純に水と反応して硫化水素を発生するが、土壤が酸化的であると、生成した硫化カドミウムが酸化して溶解度の高い・硫酸カドミウムになってしまうので、カドミウムの吸収抑制効果を持続させるためには、水管理により土壤を還元的に維持する必要がある。



土壤カドミウム濃度:5.0マイクロモル/20g乾土=28ppm
抽出液:0.05M硝酸カルシウム100mL 供試土壤:灰色低地土(岡山農業試験場)

図-2 土壤添加カドミウムの不可給化におよぼす硫化カルシウム添加の影響

シアナミドとカドミウムの結合による難溶性のカドミウムシアナミドの生成

アルカリ性溶液にシアナミドとカドミウムイオンが共存すると、難溶性化合物カドミウムシアナミドが生成することはすでに報告されており、その大粒の結晶生成法やX線回折による結晶構造の解析が行われている。

しかし、比較的低濃度の溶液における反応過程の解析試験の報告はない。そこで、100mlの8.0mMカドミウム単独溶液とこのカドミウム溶液に4mMシアナミドを共存させた2種類の溶液について、1.0M水酸化ナトリウム溶液0.1mlを添加し5分間スターラーで静かに攪拌して反応させた。反応のpHは、水酸化ナトリウム溶液添加直後は高くなるが、いずれの溶液でも微細な白色沈殿が生じ、白濁するにしたがって低下した。

この操作を繰り返して1.0M水酸化ナトリウム溶液添加量と反応液pHの関係を点描して滴定曲線を作成したのが図-3である。この滴定曲線は、滴定開始直後から当量点付近まで、カドミウム単独溶液(-CN₂)でpH8.3、シアナミド共存溶液(+CN₂)でpH6.1の一定値を示し、この間、白色沈殿が増加した。

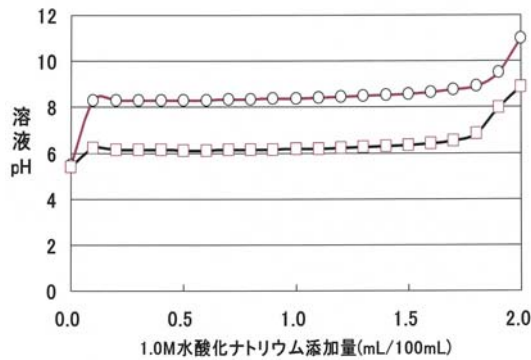


図-3 1.0M水酸化ナトリウム水溶液による8mM硝酸カドミウム水溶液の滴定曲線

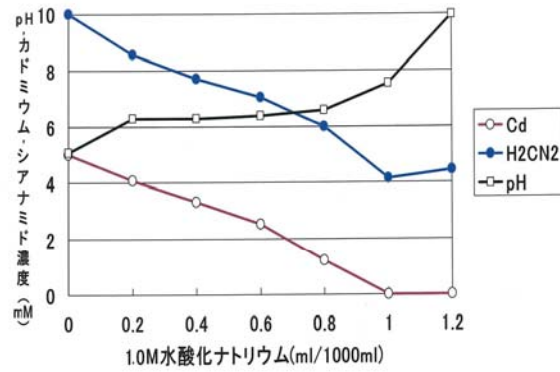


図-4 カドミウム(Cd)ーシアナミド(CN₂)溶液の1.0M水酸化ナトリウム滴定にともなう溶液pH、カドミウム、シアナミドの濃度変化

この現象は、解離定数が異なる難溶性化合物が生成していることを示唆しており、カドミウム単独溶液では水酸化カドミウム、共存溶液ではカドミウムシアナミドの生成が推定された。この点を確かめるために、反応液中のカドミウムとシアナミド濃度の経時変化を測定した結果が図-4である。水酸化ナトリウムの添加にともなって、シアナミドとカドミウムが等量的に減少し、カドミウムシアナミドの生成が確認された。この結果で重要な点は、カドミウムシアナミドが水酸化カドミウムよりも2.0以上も低い溶液pHで難溶性であることである。水田土壌では、還元が進むと、土壌pHは湛水前の値にかかわらず6.7～7.0付近で安定するという性質があるが、このような通常の水田のpHでもカドミウム吸収抑制効果が期待できる。

★

ここに示した事例は、室内で、しかも処理時間が極めて短い試験であり、実際の水田における機能発現とはかけ離れていることは否定できない。しかし、石灰窒素が多様な機能を持っていることも事実である。

この間を繋ぐ技術が開発されれば、石灰窒素のすぐれた機能が現場の水田で生かされることになると思う。今後の重要な課題である。