

## カドミウムの土壌中での吸着と溶出について（暫定的検証）

### 1. 目的

カドミウムを始めとする重金属類は一般に土壌に吸着することが知られており、その吸脱着には酸性度（pH）等の環境条件が影響を及ぼすとされている。このことから、カドミウムの地下浸透基準を0.001mg/L（現行）に据え置くとした場合に、地下水の環境基準である「0.003mg/L」との関係で問題がないかどうかを確認しておく必要がある。ここでは、こうしたカドミウムの土壌への吸着・溶出の挙動について、暫定的な検証を行った。

### 2. カドミウムの土壌への吸脱着について

土壌中のカドミウムの性質として、①イオンとして水相中に遊離しやすいものから、土壌粒子と比較的強く結合したもので様々な化学形態が存在すること、②土壌の pH や共存イオンの変化に伴って、土壌溶液中のカドミウムイオンの濃度に変化が生じやすいこと、等が知られている。また、酸性条件下では土壌からのカドミウムの溶出量が増加することが報告されており<sup>1)</sup>、土壌の酸性度（pH）はカドミウムの吸脱着に影響を及ぼす重要なパラメーターであると考えられる。さらに、カドミウムの水-土壌分配係数（Kd）と土壌 pH には正の相関があることが報告されており<sup>2,3)</sup>、これらから導き出された回帰直線を用いれば、土壌 pH の変動がカドミウム溶出に及ぼす影響を予測することが可能である。回帰直線より算出したカドミウム溶出量の変動予測を表 1 に示す。

表 1 水-土壌分配係数と土壌 pH 回帰直線より算出したカドミウム溶出量の変動予測

Christensen (1989)							
pH	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0
Kd	923	502	273	148	81	44	24
Cd溶出倍率	1.0	1.8	3.4	6.2	11.4	21.0	38.6
Leeら (1996)							
pH	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4.0
Kd	430	254	151	89	53	31	19
Cd溶出倍率	1.0	1.7	2.9	4.8	8.1	13.7	23.2

※Cd溶出倍率はpH7.0を基準とした場合の増加倍率を示す。

Christensen<sup>2)</sup>及び Lee ら<sup>3)</sup>は、作土層土壌を用いて水-土壌分配係数(Kd)と土壌 pH の関係を調査している。この回帰式によれば、カドミウムの Kd の変動が 3 倍以上になる pH 変動幅は 1 前後と予測される。これを踏まえると、0.001 mg/L のカドミウム水溶液が地下浸透し土壌との吸脱着平衡に達し、その後 pH が低下して土壌から溶出平衡に達するという相当極端なシナリオを仮定した場合であっても、土壌の pH 変動がおおむね 1 程度以下に保たれるようであれば、0.003mg/L を超えて地下水に溶出する可能性は低いと考えられる。

※ なお、水-土壌分配係数(Kd)と土壌 pH の関係を調査した例として、他に、砂質土壌を用いた報告も見られたが、砂質土壌は一般に比表面積が小さく（粒径が大き）、浸透係数が大きく（地下水の流速が大き）、土壌への吸脱着平衡が支配的となりにくいと考えられることから、ここでは検討の対象から除いた。

### 3. 土壌の酸性化の要因及び酸性緩衝（中和）能について

土壌が酸性化する要因として、①有機物の分解による酸性化、②菌根による表層土壌の酸性化、③硝酸化成による酸性化、④降雨（酸性雨）による酸性化、等が挙げられるが、ここでは、これらのうち、最も一般的なかつ広域的な酸性化要因である④酸性雨を取り上げる。

日本の近年の降雨の平均 pH は 4.6 程度で推移しており、地域的な差はあるものの、全国的に多くの地点がこの程度の pH である。（表 2）<sup>4)</sup>

表 2 降水 pH の全国の年平均値<sup>4)</sup>

年度	H15	H16	H17	H18	H19
pH	4.63	4.70	4.58	4.63	4.62

しかしながら、酸性雨によって土壌 pH が直ちに变化することはない。これは、土壌の酸性に対する緩衝（中和）作用によるものであり、こうした緩衝（中和）作用については、人工酸性雨-カラム試験<sup>5)</sup>を用いた調査が多く報告されている。

表 3 に、人工酸性雨-カラム試験の報告例を示す。

なお、わが国における酸性雨の平均 pH は 4.6 付近であるが、実際のカラム試験ではそれより低い pH で試験しているケースがほとんどである。これは通常の数倍～数十倍の酸性負荷をかけることにより、短期間で酸性雨の影響を評価することを意図しているためである。また、最大で pH 3.0 での試験結果が報告されているが、これは、わが国で観測された降水の一時的な最低 pH が約 3 であること等を理由としている。<sup>6)</sup>

表 3 人工酸性雨-カラム試験による土壌緩衝能の報告例

①中山、江成（1999） <sup>7)</sup>	山林・河川・畑土壌を用い、pH4.1～4.4 の人工酸性雨試験を 20 日間実施。土壌 pH の低下は見られなかった。
②柴田、他（1996） <sup>8)</sup>	農耕地土壌と赤土を用い、pH 4 の人工降雨試験を、5 mm/hr 及び 40 mm/hr で実施。5 mm/hr では pH 6 前後以上を維持。40 mm/hr では 1 ヶ月経過後に pH が 6 未満に低下。
③小森、他（1998） <sup>9)</sup>	有機農耕土壌を用い、pH 4.1 の人工酸性雨で実施。pH8 付近を 200 日間維持。
④堀内、他（1993） <sup>10)</sup>	森林土壌を用い、pH3.3、4.0 の人工酸性雨試験を実施。土壌自体の酸性土（pH 4.5 程度）に対して 1 以内の pH 低下を維持。
⑤渡辺、他（1991） <sup>11)</sup>	グライ土、泥炭土、褐色低地土及び褐色森林土を用い、pH3.0 の人工酸性雨試験を実施。8 日間以上、pH 1 前後以内の緩衝能を維持。

#### ①中山、江成（1999）による仙台市の山林 2 種、河川および畑土壌の調査

中山、江成<sup>7)</sup>は仙台市の山林 2 種、河川および畑土壌、合計 4 種の土壌を用いてカラム内で水道水を 24 日間流入後、pH4.1～4.4 の人工酸性雨を 7.3mm/day で 20 日間、合計 146mm 流入させたが、土壌の種類によって流出水の pH には差が生じていたものの、いずれも人工酸性雨の pH よりも高く中性付近まで緩衝されていた（図 1）。

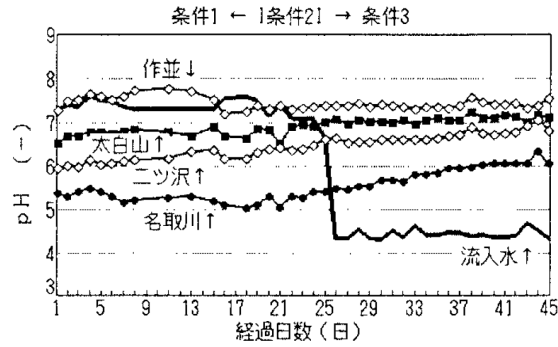


図1 pH変化<sup>7)</sup>

②柴田ら (1996) による農耕地土壌と赤土の調査

柴田ら<sup>8)</sup>は農耕地土壌と赤土のpH変動を、人工酸性雨(pH4)を5mm/hr及び40mm/hrを入水して流出水のpH変動を調査したところ、降雨量40mm/hrでは1ヵ月間緩衝作用が継続し、その後のpH低下は農耕地土壌の方が早かった(図2)。5mm/hrでは両土壌とも18-19日後もpH6付近を維持された(図3)。降雨量40mm/hrでは生物的緩衝能が働かずpHが低下したと考えられる。

ただし、これは総降水量では28,800mmにも及び、日本の年間降水量(約1,700mm)に換算すると、約17年の降水を1ヵ月で流入させたことに相当する。

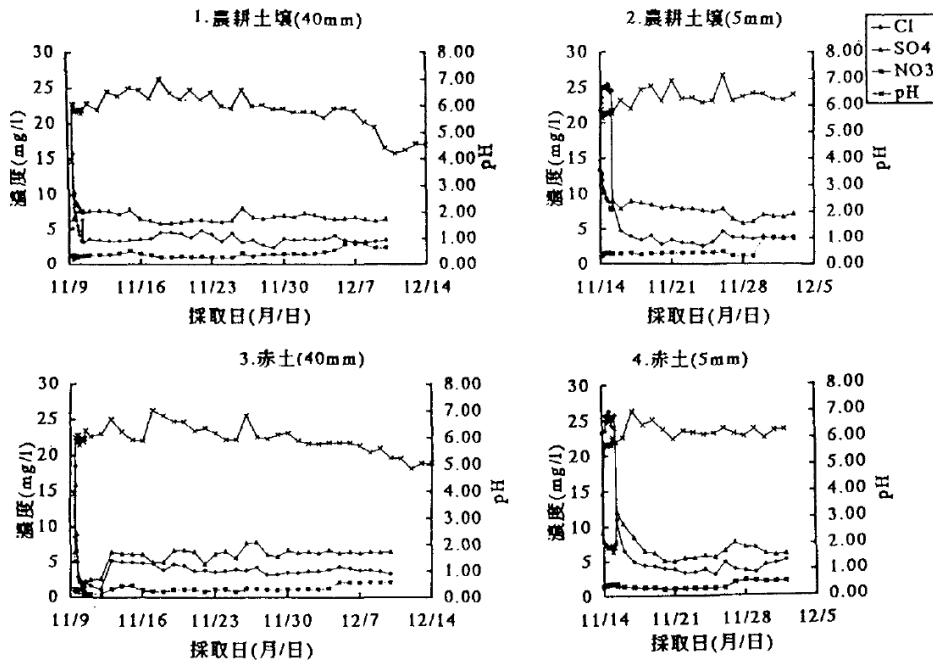


図2 降水量40mm/hrの実験結果<sup>8)</sup>

図3 降水量5mm/hrの実験結果<sup>8)</sup>

③小森、他 (1998) による有機農耕地土壌の調査

小森ら<sup>9)</sup>は有機農耕地土壌を用いてカラム試験をおこなったところ、人工酸性雨をpH4.1に対し、流出液はpH8付近を200日間維持した(図4)。

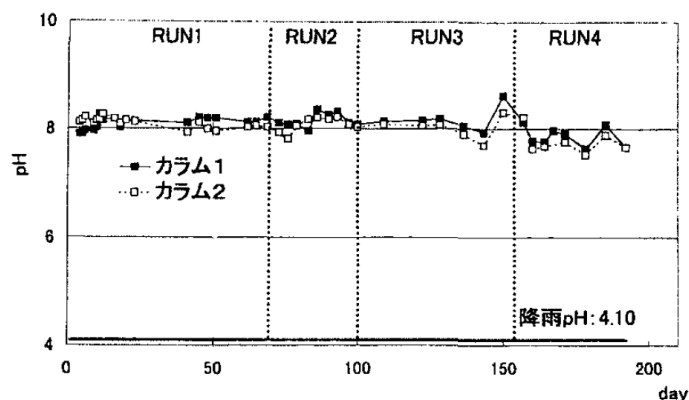


図4 pHの経日変化<sup>9)</sup>

④堀内ら(1993)による森林土壌の層ごとの酸性化及び酸緩衝能

堀内ら<sup>10)</sup>は、森林土壌を対象に層ごとの酸性化及び酸緩衝能を調査した。褐色森林土 O 層(0-4cm)、A 層上部(4-20cm)、A 層下部(20-35cm)、B 層(35-50cm)別に採取し、O 層及び A 層でカラム試験を行った。土壌理化学性を表 4 に示す。

表 4 試料土壌の化学特性<sup>10)</sup>

	pH	pH	アルカリ度	CEC	交換性陽イオン(me/100g 乾土)						塩基飽和度	有機炭素
	(H <sub>2</sub> O)	(KCl)	(me/100g 乾土)	(me/100g 乾土)	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	(%)	(%)
O層	4.56	3.65	0.13	19.2	0.5	0.16	0.74	0.38	0.34	0.09	9.3	3.88
A層上部	4.53	3.68	0.04	15.5	0.23	0.16	0.29	0.14	0.29	0.02	5.3	2.53
A層下部	4.6	3.75	0.01	13.8	0.26	0.15	0.2	0.1	0.42	0.01	5.2	1.88
B層	4.77	3.83	0.01	11.2	0.32	0.61	0.18	0.1	0.12	0.02	10.8	0.51

各土壌をカラムに充填し、人工酸性雨(pH3.3、4.0)を通水(56.5mm/h)して pH を測定した。

RUN1~3は pH3.3、RUN4は 4.0 の酸性雨を通水したところ、O 層では初期の緩衝能が高いが最終的には pH5.5→4 以下になった(図 5、RUN2)。また A 層を重ねると緩衝能が減少することが判明した(図 5、RUN3)。RUN4 では、pH は 5.5→4.5 ほどで留まった(図 5、RUN4)。

いずれも、用いた土壌はそもそも酸性であり、土壌 pH からの pH 低下は 1 程度以内に収まった。なお、初期値が中性付近であった理由は、水分飽和条件で試験を行ったためと考えられる。

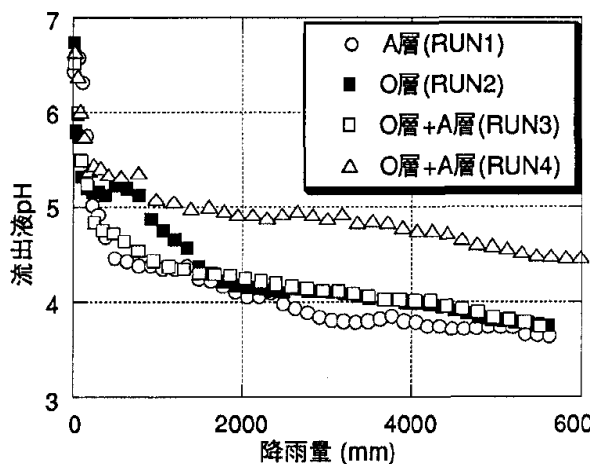


図 5 pHの経日変化<sup>10)</sup>

⑤渡辺、他（1991）による琵琶湖流域のグライ土、泥炭土、褐色低地土および褐色森林土の調査  
 渡辺ら<sup>11)</sup>は、琵琶湖流域のグライ土、泥炭土、褐色低地土および褐色森林土を用いてカラム試験を行った。人工酸性雨は pH3.0 を用いた。褐色低地土は最初から pH5 付近であり、その後緩やかに下がったが 27 日後も pH4 以上であった。グライ土、泥炭土、褐色森林土は最初 pH7 付近だった 13 日、8 日、17 日目付近で急激に下がりはじめ最終的には pH3.5 付近まで低下したため、それらの日を境に土壤の緩衝能がなくなったと考えられる（図 6）。

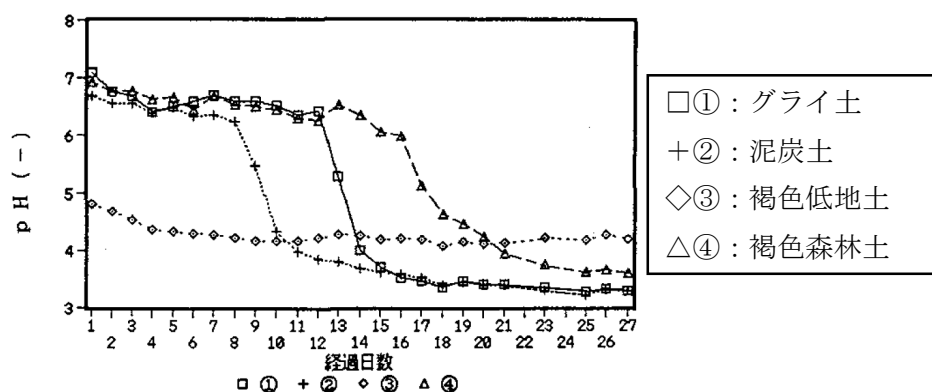


図 6 pH の経日変化<sup>11)</sup>

## 5. 日本における土壤の pH 分布、緩衝能について

松山ら<sup>12)</sup>は農耕地土壤分類で黒ボク土、多湿黒ボク土、黒ボクグライ土いずれかに分類される 776 地点、1279 試料（作土：764 試料、下層土：515 試料）の pH(H<sub>2</sub>O)を調査したところ、アロフェン質黒ボク土の作土および下層土の pH はそれぞれ平均 6.0±0.6、5.9±0.7、非アロフェン質黒ボク土の作土および下層土でそれぞれ平均 5.8±0.6、5.5±0.8 であった。

また、林野庁の森林衰退調査事業では 1000 カ所以上の地点の森林土壤分析データが蓄積されており、それらは森林総合研究所養分動態研究室でまとめられている<sup>13)</sup>。森林土壤の pH(H<sub>2</sub>O)の分布は、3.5~8.1 の範囲にあり、平均値は 5.1 であった。（図 7）

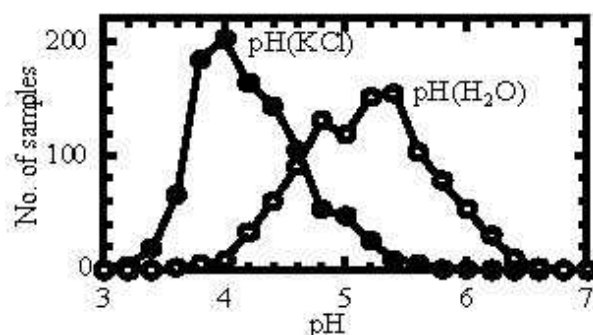


図 7 日本の森林の表層土壤の pH の頻度分布<sup>13)</sup>

Sato&Ohkishi<sup>14)</sup>は日本の 500 地点の土壤の酸緩衝能（ANC : Acid-neutralizing Capacity）の地域的分布を明らかにしている。表 5 に日本の土壤別に測定した結果をまとめているが、同じ土壤でも ANC には大きく差があることがわかる。また、関東地方は ANC が高い地点が多く、関西や

中国地方は低い地点が比較的多かった。

表 5 日本の土壌の酸緩衝能(ANC) Sato&Ohkishi(1993)<sup>14</sup>改変

土壌種類		サンプリング		実際の分布	ANC(meq/100 g dw)		
日本名	FAO-UNESCO名	数	%	%	中央値	最小値	最大値
グライ土	Fluvisol	37	7.4	5.8	11.5	4.8	56.6
	Gleysol						
泥炭土	Histosol	23	4.6	1.7	11.5	4.1	34.3
黒ボク土	Andosol	69	13.8	15.8	11.4	3.0	40.3
灰色低地土	Fluvisol	49	9.8	8.5	10.7	2.1	25.8
	Gleysol						
褐色低地土	Fluvisol	20	4	1.6	10.5	2.0	32.1
褐色森林土	Dysinc Cambisol	117	23.4	37.2	7.1	1.3	85.6
固結岩屑土	Lithosol	12	2.4	2.9	5.8	0.6	17.7
暗赤色土	Chromic Cambisol	10	2	0.2	5.2	1.6	21.8
赤色土及び黄色土	Orthic Acrisol /Chromic Cambisol	39	7.8	2.5	5.2	0.5	26.2
乾性褐色森林土	Dysiric Cambisol	51	10.2	15.3	4.9	0.3	32.9
火山放出物未熟土	Regosol	17	3.4	1.5	4.7	0.4	16.1
残積未熟土	Regosol	20	4	2.4	3.2	0.5	19.3
砂丘未熟土	Regosol	18	3.6	1	3.0	0.6	10.7
ポドゾル	Podzol	18	3.6	3.6	1.1	0.6	14.3

## 7.まとめ

文献調査結果は、以下のようにまとめることができる。

- ①カドミウムの水-土壌分配係数と土壌 pH の回帰直線より、土壌中での pH 低下が 1.0 前後以内であれば、極端なシナリオを仮定しても、0.001 mg/L のカドミウムが浸透し土壌吸着を経て 0.003 mg/L を超えて地下水に溶出する可能性は低い。
- ②人工酸性雨-カラム試験の結果から、土壌の持つ緩衝能により、1.0 を超える急激な土壌 pH の変動は、相当極端な環境条件下 (pH3.0 の非常に強い酸性雨が 8 日以上継続、又は、十数年分以上のやや強い酸性雨 (pH4.0)) のケースを除いて、見られなかった。

これらのことから、地下に 0.001mg/L のカドミウムが浸透したとしても、土壌への吸脱着を経て 0.003mg/L を超える濃度で溶出する可能性は極めて低いと推定される。

なお、土壌 pH の長期的な変動については、環境省の酸性雨長期モニタリング等においてデータがあるが、伊自良湖集水域にて約 15 年間で土壌 pH (H<sub>2</sub>O) 変動幅が 1 以内、その他の地点でも 5 年経過後の土壌 pH (H<sub>2</sub>O) 変動幅は 0.6 以内であり、この結果は支持されている。<sup>15)</sup>

一方、pH 以外の影響要因として、例えば、塩化物イオンの添加 (CaCl<sub>2</sub> の形態) により土壌からのカドミウムの溶出が増加するといった報告もある<sup>16)</sup>。しかしながら、我が国において、海水の影響のある地域等を除き、土壌中の塩類等濃度が大きく変化する (土壌が塩化する) 状況は考えにくいことから、今後の精査が必要ではあるものの、今般の暫定的検討においては考慮しなかった。

【引用文献】

- 1)小野寺嘉郎(1974).水田土壌による重金属イオンの吸着について.東北工業技術試験所報告,4.
- 2)Christensen,T.H.(1989).Cadmium soil sorption at low concentrations:VIII. Correlation with soil parameters.Water, Air, and Soil Pollution, 44(1-4), 71-82.
- 3)Lee,S.Z. et al.,(1996).Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. Environmental science&technology, 30(12), 3418-3424.
- 4) 高知県環境研究センター、日本の酸性雨の状況(全環研酸性雨全国調査から)  
URL:[http://www.pref.kochi.lg.jp/~kankyou/research/sanseiu\(japan\).pdf](http://www.pref.kochi.lg.jp/~kankyou/research/sanseiu(japan).pdf)
- 5)大岸弘、佐藤一男(1989).酸性降下物に対する土壌緩衝能の簡易測定法.電力中央研究所報告,T88045.
- 6)玉置元貝(1985).我が国の雨水の化学的性状, 環境技術, 14, [2], 132-146.
- 7)中山正与、江成敬次郎(1999).土壌による pH の緩衝作用について(その 2).土木学会東北支部技術研究発表会講演概要,888-889
- 8)柴田俊文ら(1996).農耕土壌による酸性雨の緩衝能に関する基礎的研究.土木学会中部支部研究発表会講演概要集,311-312.
- 9)小森友明ら(1998).有機農耕土壌の酸性雨緩衝能に関する研究.土木学会第 53 回年次学術講演会講演概要集第 1 部,114-115.
- 10)堀内将人ら(1993).土壌層位に注目した森林土壌の酸性化に関する実験的検討.土木学会第 48 回年次学術講演会講演概要集第 2 部,66-67.
- 11)渡辺泰一郎ら(1991).酸性降下物に対する琵琶湖流域土壌の緩衝能について.土木学会第 46 回年次学術講演会講演概要集第 2 部,1066-1067.
- 12)松山信彦ら(1999).我が国耕地黒ボク土の酸性状態と交換酸度  $y_1$  を用いる耕地黒ボク土の分類上の問題点.日本土壌肥料学雑誌,70(6),754-761.
- 13)森林総合研究所立地環境研究領域養分動態研究室、酸性的性質とその緩衝能による日本の森林土壌区分 URL:<https://www.ffpri.affrc.go.jp/labs/ndl/acidrepo.htm>
- 14)Sato,K.,Ohkishi,H.(1993). Rapid acid-neutralizing capacity of surface soils in Japan. Ambio,22.
- 15) 環境省 酸性雨対策調査 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング(平成 20~22 年度)
- 16) 新田祥子ら(2006), 土壌溶液中のカドミウム濃度と形態に及ぼす塩化物イオンの影響, 日本土壌肥料学会講演要旨集 (52), 161