

学位論文要旨	
氏名	Islam Md. Shoffikul (イスマ イム ショフキル)
題目	Japanese Title カキガラより試製したアパタイト様化合物の土壌中におけるカドミウム固定能について (Development and evaluation of new hydroxyapatite-like compounds derived from oyster shell for the stabilization of cadmium in soil)
<p>重金属汚染土壌は、世界に広く分布し、人間の健康や自然環境に悪影響を与えるので大きな問題となっている。これらの重金属の中で、カドミウム (Cd) は、植物に吸収されやすく、また食品を通じて、人の骨などに集積し易い特性を持っている。</p> <p>土壌中に重金属を固定し、植物による吸収を抑制する方法は、経済的に有効な手段であり、このような固定化資材の一つに水酸アパタイトがある。産業廃棄物などを利用して、アパタイト様化合物を製造できれば、安価な固定化資材となる。そこで、下記に示したように産業廃棄物であるカキガラとリン酸塩と反応させアパタイト様化合物をつくり、この資材について Cd の土壌での固定能および植物の Cd 吸収抑制能を検討した。</p> <p>産業廃棄物であるカキガラの粉末をそのままリン酸二アンモニウムと常温(25-28℃)あるいは高温 (100℃) で反応させて、アパタイト様化合物を作成した。カキガラとリン酸二アンモニウムは、反応するものの結晶性が悪く、Cd の固定効果も市販の水酸アパタイトに比べて小さかった。そこで、カキガラに水酸化カルシウム (カキガラと水酸化カルシウムの Ca としてのモル比, 6:4) を加え、上記と同じ温度条件で 6 モルのリン酸二アンモニウムと反応させたところ、市販の水酸アパタイトにほぼ近い結晶構造を持つ水酸アパタイト様化合物 (試製資材) を作る事ができた。この試製資材は、市販の水酸アパタイトに比べ、溶液中で Cd の保持能が高く、土壌中においても Cd の固定能が高いことが認められた。また、土壌中和能も優れていることが明らかとなった。</p> <p>土壌にこの試製資材 (Ca として 1000 mg kg⁻¹soil) と Cd (50 mg kg⁻¹ soil を加えて、底の開いたポットにつめ、3 日置きに土壌表面に蒸留水を 140 mL 加えながら、56 日間静置した。この資材を添加しない対照区において、56 日目の土壌から流出した Cd は 25% であったが、試製資材を添加した土壌からはわずか 8-10% しか流出せず、Cd を土壌に保持する能力が高いことが認められた。</p> <p>また、この試製資材 (Ca として 1000 mg kg⁻¹) と Cd (20 mg kg⁻¹) を土壌に添加し、水分を最大容水量の 60% に調整して、0, 14, 28, 56 日間、それぞれインキュベートした土壌をリーフレタスの栽培試験に使用した。試製資材による Cd 吸収抑制効果は、市販のアパタイト化合物より高く、また土壌のインキュベート時間が長いほど、強く抑制した。56 日間インキュベートした土壌で栽培したレタスでは、資材を何も添加しなかった対照区に比べ、Cd の吸収が 48% も抑制された。</p> <p>以上の諸結果から、試製した水酸アパタイト様化合物は土壌中の Cd を固定する能力が高く、植物への吸収を効果的に抑制することが示され、土壌改良資材として有望であると期待された。</p>	

学 位 論 文 要 旨

氏 名	Islam Md. Shoffikul
題 目	Development and evaluation of new hydroxyapatite-like compounds derived from oyster shell for the stabilization of cadmium in soil (カキガラより試製したアパタイト様化合物の土壌中におけるカドミウム固定能について)

Contamination of soil with heavy metals is a worldwide problem. Recent methods that use hydroxyapatite (HAp) and HAp-like compounds manufactured using industrial waste to immobilize heavy metals in soil have attracted increased attention because the stabilizing materials are inexpensive and have no adverse impacts on the environment. The present study was conducted with the aim of creating HAp-like compounds by using oyster shell (an industrial waste) to immobilize Cd in soil as well as to suppress Cd uptake by plant. Based on the results of this study, the following conclusions can be drawn:

1. The HAp-like compounds (OyP group) synthesized by reacting oyster shell powder (Oys) with diammonium phosphate (DAP) only, had lower crystallinity than from commercially available HAp. On contrary, the HAp-like compounds (OyOH group) synthesized by reacting CaCO_3 , Oys and DAP, had crystallinity close to that of HAp.
2. Cd retention capacity of HAp-like compounds showed that the OyOH group retained higher amount of Cd compared to HAp. Whereas, the OyP group retained lower amount of Cd than from HAp because of their obvious weak crystallinity.
3. Incubation of Cd with Ca materials in soil at 27°C revealed that the pH in OyOhr or OyOHh was approximately equal or slightly higher than that in CaCO_3 and Oys treatments after 56 days. This indicates that the neutralizing abilities of OyOhr and OyOHh are almost the same as, or more than, that of either CaCO_3 or Oys.
4. Incubation experiment also showed that the OyOHh treatment in the cases of $1,000 \text{ mg Ca kg}^{-1}$ soil in day 56 and $4,000 \text{ mg Ca kg}^{-1}$ soil in day 14 resulted in a combined quantity of adsorptive and residual Cd of nearly 20 mg kg^{-1} , suggesting that nearly all added Cd became a part of the difficult to be absorbed by plants or immobilized.
5. The suppressive effect of HAp-like compounds on Cd leaching from soil demonstrated that soils with OyOhr or OyOHh after 56 days leached only 8-10% of the Cd added, while soils without addition leached 25%. These findings suggest that OyOhr and OyOHh retain a large amount of Cd in an open pot experiment and probably so under field conditions.
6. Cultivation experiment showed that the Cd content in shoots of lettuce with OyOHh in 56-day soil was the lowest (25.0 mg kg^{-1} dry weight) and with -Ca treatment was the highest (48.2 mg kg^{-1} dry weight). This suggests that Cd uptake by lettuce was suppressed by 48% with OyOHh treatment compared with no treatment.
7. Cultivation experiment also revealed that the residual Cd after harvest in 56-day soil with OyOhr or OyOHh was $>7.8 \text{ mg kg}^{-1}$ and the sum of adsorptive and residual Cd was $>19.0 \text{ mg kg}^{-1}$. These results suggested that $>40\%$ of Cd added to soil become immobilized and $>95\%$ become difficult to be absorbed by plants. So, the suppression of Cd uptake would be expected to be considerable when OyOhr or OyOHh is added to the contaminated field at least two months before planting.

学位論文審査結果の要旨

学位申請者 氏名	イスラム エムディ ショフィクル Islam Md. Shoffikul
審査委員	主査 佐賀大学 教授 井上 興一
	副査 佐賀大学 講師 上野 大介
	副査 鹿児島大学 教授 境 雅夫
	副査 佐賀大学 教授 染谷 孝
	副査 琉球大学 准教授 金城 和俊
審査協力者	
題目	Development and evaluation of new hydroxyapatite-like compounds derived from oyster shell for the stabilization of cadmium in soil (カキガラより試製したアパタイト様化合物の土壌中におけるカドミウム固定能について)
<p>重金属汚染土壌は世界に広く分布し、農産物汚染や人間の健康障害の原因となるため、大きな問題となっている。これらの重金属の中で、カドミウム (Cd) は、植物に吸収されやすく、また食物の摂取などを通じて、体内に集積し、腎臓機能などを阻害するとされている。</p> <p>土壌中に Cd を固定することにより、植物による吸収を抑制する方法は経済的に有効な手段であり、このような固定化資材として水酸アパタイトがよく知られている。産業廃棄物などを利用して、水酸アパタイト様化合物を製造できれば、安価な固定化資材となり得る。水酸アパタイト様化合物は、カルシウム塩とリン酸塩を適切な条件で反応させれば、製造可能とされている。本研究では、主原料として成分が炭酸カルシウムであるカキガラに着目した。カキガラの多くは、ニワトリの飼料や土壌中和資材としての肥料などに利用されているが、一部は海岸に野積みにされ、悪臭を放つ産業廃棄物として放置されている。このカキガラとリン酸塩を反応させてアパタイト様化合物をつくり、この化合物について土壌での Cd 固定能および植物の Cd 吸収抑制能を検討した。</p>	

カキガラ粉末をリン酸二アンモニウムと常温(25-28°C)あるいは高温(100°C)で反応させて、アパタイト様化合物を作成した場合、両者の塩は反応するものの結晶性が悪く、Cdの固定効果も市販の水酸アパタイトに比べて小さかった。そこで、カキガラに水酸化カルシウム(カキガラと水酸化カルシウムのCaとしてのモル比、6:4)を加え、上記と同じ温度条件でリン酸二アンモニウムと反応させたところ、市販の水酸アパタイトにほぼ近い結晶構造を持つ水酸アパタイト様化合物(試製資材)を作ることに成功した。この試製資材は、市販の水酸アパタイトに比べ、溶液中でCdの保持能が高く、土壌中においてもCdの固定能が高いことが認められた。また、土壌中和能もカキガラ自体が持っている効果とほとんど変わらないことが明らかとなった。

この試製資材(Caとして1000 mg kg⁻¹ soil)とCd(50 mg kg⁻¹ soil)を土壌に加えて、底の開いたポットにつめ、3日置きに土壌表面に蒸留水140 mLを加えながら、56日間放置した。この資材を添加しない対照区において、56日目の土壌から流出したCdは25%であったが、試製資材を添加した土壌からは8-10%しか流出せず、市販の水酸アパタイトと同等かそれ以上のCd保持能力を持つことが認められた。

また、この試製資材(Caとして1000 mg kg⁻¹ soil)とCd(20 mg kg⁻¹ soil)を土壌に添加し、水分を最大容水量の60%に調整して、0, 14, 28, 56日間、それぞれインキュベートした土壌を調製した。この土壌をポットに詰め、レタスの苗を定植して、30日間、栽培した。試製資材によるCd吸収抑制効果は、市販の水酸アパタイト化合物より高く、また土壌のインキュベート時間が長いほど、強く抑制した。56日間インキュベートした土壌で栽培したレタスは、資材を添加しなかった対照区に比べ、Cdの吸収を48%も抑制した。

これらの結果から、この試製資材は市販の水酸アパタイト化合物よりCdの固定能が高いことが明らかとなった。また、前述のようにカキガラ自体の持つ土壌中和能と同等の効果を持つので、優れた中和資材としても利用可能であることが明らかとなった。

以上のように本論文は、産業廃棄物であるカキガラを主原料として、市販の水酸アパタイトにほぼ近い結晶性を持つ化合物の製造に成功し、将来、Cd固定能の高い中和資材としての実用化に向けた基礎的知見を与えるもので、審査員一同は本論文が学位論文として十分価値があるものと判定した。

最終試験結果の要旨	
学位申請者 氏名	イスラム エムディ ショフィクル Islam Md. Shoffikul
審査委員	主査 佐賀大学 教授 井上 興一
	副査 佐賀大学 講師 上野 大介
	副査 鹿児島大学 教授 境 雅夫
	副査 佐賀大学 教授 染谷 孝
	副査 琉球大学 准教授 金城 和俊
審査協力者	
実施年月日	平成24年12月26日
試験方法 (該当のものを○で囲むこと。) <input checked="" type="radio"/> 口答・筆答	
<p>主査及び副査の5名は、平成24年12月26日の公開審査会において学位申請者に対して、学位申請論文の内容について説明を求め、関連事項について試問を行った。具体的には別紙のような質疑応答がなされ、いずれも満足できる回答を得ることができた。</p> <p>以上の結果から、審査委員会は申請者が博士(農学)の学位を受けるに必要な十分の学力ならびに識見を有すると認めた。</p>	

学位申請者 氏名	イスラム エムディ ショフィクル Islam Md. Shoffikul
<p>[質問 1] この試製資材による微量元素の吸収阻害は、ないのか。</p> <p>[回答 1] Cdを固定あるいは吸着するので、微量元素も多少、結晶格子内への固定や表面に吸着することが考えられます。これらの固定量については、今後、検討したいと思います。ただ、この試製資材はカキガラ粉末と同等の中和能力を持つので、過剰施用によりオーバーライミングになった場合は微量元素の吸収がはっきりと抑制されると考えています。</p> <p>[質問 2] この試製資材の生産コストはどの程度か。カキガラ粉末が中和資材として販売されているが、これと比較してどの程度高いのか。</p> <p>[回答 2] 試製資材の製造にカキガラ以外にリン酸塩と水酸化カルシウムを使用しています。水酸化カルシウムは肥料用消石灰を使用し、リン酸塩は工場廃液や家庭排水から回収されたものを用いた場合、約700円/10 kgとなります。これは、中和資材のカキガラ粉末480円/10 kgに比べて明らかに高いのですが、Cd固定能を兼ね備えた中和資材としてみれば、それほど高くないと考えられます。因みに試薬として販売されている水酸アパタイトは10 kgに換算すると50,800円となり、かなりの高額になります。</p> <p>[質問 3] 栽培に使用した土壌は、真砂土のみであるが、その理由は。</p> <p>[回答 3] 黒ボク土壌も栽培実験に使用しましたが、土壌に含まれる腐植のCd固定能が強く、Cd固定資材を含まない対照区においても植物によるCd吸収はほとんどありませんでした。それで、塩基の吸着容量の小さい真砂土の使用が、試製資材のCd固定効果の有無をはっきり確認出来ると判断しました。</p> <p>[質問 4] 試製資材が市販の水酸アパタイトに比較して、植物のCd吸収抑制効果が高い理由は。</p> <p>[回答 4] 両者とも結晶格子あるいは表面にCdを固定するのは同じですが、跡地土壌のpHについては試製資材が水酸アパタイトより明らかに高いので、一部にCdの水酸化物が出来て不溶化したことが考えられます。</p> <p>[質問 5] 試製資材と市販の水酸アパタイト、それぞれの本体のCd固定能はほとんど同じと考えてよいか。</p> <p>[回答 5] 前の質問でも言いましたが、試製資材が市販の水酸アパタイトに比べてCd固定能が優れている理由の一つに土壌pHの違いがあげられます。もう一つは、試製資材が市販の水酸アパタイトに比べて、やや結晶性が弱いことです。結晶性がやや弱いとCdを結晶格子内に取り込みやすいとの報告がありますので、本体の固定能はやや試製資材が優れている可能性があります。</p>	

[質問 6] 全ての実験を通じて、試製資材の比較対照としてカキガラ粉末と炭酸カルシウムの処理区はあるが、試製資材を製造する際の原料である水酸化カルシウムの処理区がないが、どうしてか。

[質問 6] 水酸化カルシウムは中和能力が高く、栽培試験において試製資材と同等の施用量では土壌pHを大きく上昇させて、微量要素を不溶化させる危険性があるので、比較対照資材として考えませんでした。言われてみれば、実験の参考データになるので、処理区を設けてよかったですのではと思っています。

[質問 7] 試製資材に水酸アパタイトの結晶が生成していると判定した根拠は。

[回答 7] 試製資材のX線回析パターンが市販の水酸アパタイトの回析パターンに酷似していることと、試製資材に含まれるCa/P比が1.67であり、市販の水酸アパタイトのモル比(1.66)に近似していることで、結晶が生成していると判定しました。

[質問 8] 試製資材のCd固定効果に関する持続性は。

[回答 8] 本実験では、少なくとも3ヶ月間は高いCd固定能を維持しました。しかし、元々Ca塩であるので、いずれは結晶が崩壊し、Caは溶けて土壌から流出すると考えています。試製資材のCd固定効果がいつまで持続するかは、今回の研究で調べていませんが、もし1年間持続する場合、この試製資材はCd固定効果に加えてカキガラに匹敵する中和効果を持ちますので、毎年、中和資材として施用すればCd固定効果は途切れることなく持続すると考えられます。

[質問 9] 栽培実験にリーフレタスを使用しているが、他の作物でもこの作物と類似のCd吸収効果が期待できるのか。

[回答 9] リーフレタスは、栽培しやすく、短期間で生長し、結果が早く分かるので、この作物を使用しました。Cdをはじめとした重金属の吸収特性は作物個々に異なるので、他の作物でもリーフレタスと同等の抑制率を示すとは一概に言えませんが、抑制効果が高いことは言えると思います。

[質問 10] あなたの定義によると交換性Cdは植物に吸収されやすいCdであり、吸着態Cdは吸収され難いCdとしている。試製資材施用区で吸着態Cdが土壌中に最も多いがこれが時間の経過と共に交換性Cdに変わる可能性は。

[回答 10] ご指摘の通り、吸着態Cdと交換性Cdは平衡関係にあり質量作用の法則から交換性Cdが吸収されて少なくなると吸着態Cdが交換性へと移ると考えています。どの程度移るのかは土壌条件をはじめとした栽培環境で異なると思いますが、今後の検討課題とさせていただきます。