緒　　言

文明の発達は人類の生活をより快的で豊かなものにする反面，自然生態系の攪乱をもたらしていることは否めない。食糧生産のための農耕地の確保もそのような影響をもたらしているが，さらに近年における増収のための各種農用資材（農薬，肥料等）の多投入は農耕地の生態系を乱し荒廃化を進めると云われている。その一因として，これらの農用資材に伴って投入される有害重金属の問題がある。一方，明治時代以降の日本は先進国に追いつくために近代工業の発達に力を注がざるを得なかったが，そのため鉱工業廃棄物が水系，気系を通じて農耕地に混入し，幾多の農業被害にかかわる公害問題をも惹起している。

このように，人類がより合理的な生活方式を追求することは，得てしてある部分に問題点が集中して残りやすい。

北海道における農業の発達をみると，大部分は明治維新後開拓され約100年の歴史を持つに過ぎないが，やはり重金属に関する問題を生じている。農作物の良好な生産を助けるためには，その基礎となる養分の供給もバランスのとれたものでなければならないが，これらの条件が自然的または人為的な環境で乱されることがある。自然条件によるものでは，例えば蛇紋岩地帯のNi過剰[59),67)]，火山性土壌地帯におけるCu欠乏[18),19)]，Zn欠乏[112)]等である。人為的に生じたものでは，鉱山の開発に伴うCdやCu過剰の問題[22),24)]であり，さらに最近は下水道の整備，拡充に伴う下水汚泥の多量発生によりその処分の一還として緑農地利用が注目されており，農耕地の重金属蓄積等に関する早急な対応が迫られている。

また，人口の増加や機械化による農地面積増の必要から，農耕地も肥沃な土壌だけでなく，低位生産性の土壌にも拡大されてきている。北海道の農牧適地330万haのうち，いわゆる特殊土壌と呼ばれる不良土はその約90%を占めると云われている[20)]。1980年度における農耕地面積は水田，畑（普通畑，樹園地，草地）を合せて114万haであり[81)]，農牧適地の約35%にすぎない。このように北海道は不良土が多く，したがって開発等も遅れているが，その中でも新期の火山噴出物に由来する未風化，瘠薄な火山性土の広く分布することが特徴である。また，泥炭土や耕転作業を困難にする重粘土も多い。

以上のように，北海道の農耕地には種々の土壌が存在しているが，とくに重金属の濃度分布やそれらの過剰，欠乏地帯ならびに作物との関連についての研究は今までに重金属の分析方法が難かしく，かつ熟練を要したことから他成分の研究と比較して遅れている。しかし，近年原子吸光光度法やその他の分析技術の発展により，比較的迅速にそれらの分析が行えるようになった。

本報告の目的は北海道内における農耕地の主な重金属について，そのバックグラウンドを調査し，各地帯の自然的および人為的な環境下における重金属の濃度分布と土壌別，地目別の重金属含量ならびにその特徴を把握して，作物の過剰および欠乏についての判定基準を設定し，さらに，今後廃棄量が増大すると思われる都市下水汚泥の農地施用にかかわる諸問題のうち，とくに重金属に関して，土壌保全の観点からその施用ガイドラインを提唱し，重金属問題についての基礎資料を得ることにある。

謝　辞：本論文をまとめるにあたり，東京大学農学部教授熊沢喜久雄博士，同助教授茅野充男博士，ならびに北海道立中央農業試験場稲作部栽培第一科長水野直治博士には，終始有益なご指導とご鞭韃をいただき，かつ詳細に本文の校閲について労をとられた。また，東京大学農学部教授高井康雄博士，同教授戸田昭三博士，同助教授和田秀徳博士には，とりまとめるに際して有益なご指摘とご助言をいただいた。

本研究の遂行にあたり，前北海道立上川農業試験場長（現全農札幌支所肥料農薬部技術主管）森哲郎氏，前北海道立天北農業試験場長（現日本フェロー株式会社札幌営業所長）後藤計二氏，北海道立天北農業試験場長南松雄博士，北海道立根釧農業試験場長奥村純一博士，北海道立中央農業試験場長馬場徹代博士，同場化学部長岩渕晴郎博士，同場環境保全部長大垣昭一氏には種々のご指導を賜り，研究上の便宜を計っていただいた。北海道立中央農業試験場環境保全部環境保全第一科長野村琥氏，同部環境保全第二科長黒川春一氏，北海道立北見農業試験場土壌肥料科長平井義孝氏，北海道立天北農業試験場土壌肥料科長高尾欽弥氏，元北海道立中央農業試験場化学部土壌肥料科第二係長（現同部土壌肥料第二科）高田亨氏，元同係（現渡島支庁地方部振興課公害係長）皆川勝氏には，試験ならびに調査等についてご指導とご援助を受け，さらに，北海道立中央農業試験場環境保全部兼田裕光氏，土岐和夫氏，山上良明氏，前同部（現北海道立道南農業試験場土壌肥料科）目黒孝司氏には，とくに本文第Ⅰ編の調査，実験に関して絶大なご協力をいただいた。

また，昭和50年，東京大学農学部農芸化学科植物栄養・肥料学研究室での研修時には，同大学助手森敏博士，同有馬泰紘博士，同金沢晋二郎博士，同技官内野弘氏，さらに研究室の方々，農業技術研究所化学部肥料製造研究室長尾和尚人博士より，試験研究の考え方や手法等に関して多大のご指導とご教示を受け，その後，筆者の研究遂行上に計りし得ない影響を与えられた。

以上の各位に対し心から感謝の意を表します。

第Ⅰ編　北海道における重金属の類型別分布

本編の第1章では北海道の農耕地における土壌別の主な重金属の含量とその分布ならびにその特徴を把握し，第2章では農耕地と未耕地の重金属含量を比較し，農耕地の重金属蓄積に関して検討した。

第1章　農耕地土壌の重金属含量

北海道の土壌は気候，地形，土壌母材によって北部はポドゾルから酸性褐色森林土，および泥炭を含めた低地土を主とし，いわゆる重粘土と云われる土壌が多い。重粘土とは北海道では台地土で土壌がきわめて粘質で，しかも組織が堅密な土壌につけられた名前であり，排水不良がつきものである。中部はこれと類似しているが，ポドゾルの発達は山岳にしか見出されない。南部では火山噴出物によって特徴づけられ，各種の黒ボク土と低地土で構成されている[26]。北海道では千島火山脈が東西に，また那須火山脈が南北に縦断しているので火山の大部分が南半分に分布している。そのため，北海道の黒ボク土も南半分に偏在して農地適地の半分の166万haを占め，重粘土の分布と相対している。北海道の主な土壌は大体以上のような分布状況であり，農耕地114万haのうち，黒ボク土が約30万ha，重粘土が52万haを占めている。

本章ではこのように種々の土壌から成る農耕地における重金属の類型別濃度分布を調査した。

第1節　地目別，土壌別の重金属含量

1．調査方法

北海道の主な農耕地から土壌（作土）335点を採取し分析に供したが，その採取地点を第1図に示

Fig.1.　Plots of soils collected

す。採取は農耕地3000haについて約1点の割合である。

地目は畑（普通畑，草地），水田および樹園地に分け，畑167点，水田160点，樹園地8点である。土壌の種類は畑では黒ボク土，灰色低地土，褐色低地土，灰色台地土，褐色森林土，泥炭土の6種類，水田ではグライ土，灰色低地土，褐色低地土，台地土（灰色およびグライ），泥炭土の5種類に分類[82]した。樹園地は少点数のため一括した。また，泥炭土はその大部分が客土されている。なお，土壌は原則として畝間の作土層から採取した。

2．分析方法

供試土壌は風乾し，2㎜の篩を通したものを用いた。

全含量；土壌を炭酸ナトリウム熔融法で分解し，そのろ過液をCa，Al，Feの供試液とした。また，この溶液の一定量をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC）とメチルイソブチルケトン（MIBK）で溶媒抽出し，硝酸，過塩素酸で分解後，塩酸溶液に戻して一定容し，Mn,Zn，Cu，NiおよびPbの供試液とした。炭酸ナトリウム分解後のろ過残渣はケイ酸分離して乾燥後重量を測定しSiO_2含量とした。

0.1N塩酸抽出Zn，Cu濃度；土壌1対抽出液5の比率で1時間振とうし，そのろ過液を供試した。

易還元性Mn濃度；常法によった。ただし，置換性Mn含量は差引いていない。

1N酢酸アンモニウム（pH4.0）抽出Al，ZnおよびCu濃度；土壌1対抽出液10の比率で1時間振とうし，そのろ過液を供試した。

1N酢酸アンモニウム（pH4.5）抽出Ni，Pb濃度；土壌1対抽出液5の比率で1時間振とうし，そのろ過液を供試した。

Mn，Zn，Cu，Ni，Pb，Ca，AlおよびFeの分析は原子吸光光度法によったが，CaとAlは高温フレームを使用した。

3．分析結果

土壌のAl，Fe，SiO_2，Caの全含量とケイバン比を第1表に示した。

まず，地目別に畑，水田，樹園地の各土壌成分の平均値を比較すると，Al，Feは3土壌ともほぼ同含量であるが，SiO_2は畑土壌が他の2土壌よりもやや低く，ケイバン比も同様にやや低い。一方，Caは水田土壌が他の2土壌よりも低く，それらと比較して50%前後の含量である。また，全土壌における各成分の変異係数はCa＞Fe＞ケイバン比＞Al≒SiO_2の順で，Caが64.7%ととくに高く土壌間差の大きいことがわかった。

これらを土壌別にみると，畑では泥炭土のAl，FeおよびSiO₂がとくに低い。黒ボク土はSiO_2，ケイバン比が低く，逆にCaが極めて高いという特徴がみられた。また，灰色台地土，褐色森林土，灰色低地土はCaが低い傾向にあった。水田では各土壌ともそれぞれの成分間に余り含量差はみられなかったが，その中で台地土のCaだけがとくに低かった。

つぎに，重金属の全含量を第2表に示した。

全土壌の平均重金属含量はMn＞Zn＞Pb≒Ni≒Cuの順に高い。また，Niの変異係数は143.8%と高く特異的であった。

地目別に重金属含量を比較すると，Mnは樹園地≒畑＞水田，Znは水田＞畑≒樹園地，Niは水田＞畑≒樹園地，Pbは樹園地＞水田≒畑の順に高いが，Cuは各地目とも大差なかった。

土壌別の重金属含量をみると，Mnは畑では褐色森林土，黒ボク土が高く，泥炭土が低い。水田では比較的含量差が小さいが，泥炭土はやや低い。Znは含量差が比較的小さいが，畑では灰色低地土，褐色低地土がやや高く，泥炭土，黒ボク土が低い。また，水田もほぼ同様の傾向であった。Cuは畑の泥炭土がやや低い以外は各土壌とも大差なかった。ただ，黒ボク土ならび泥炭土の変異係数は60%以上であった。Niは変異係数が大きいが，畑では黒ボク土，泥炭土，水田では台地土の含量が低い傾向を示した。Pbは畑，水田とも土壌間差が小さかった。

つぎに重金属の可溶性濃度として，易還元性Mn濃度，0.1N塩酸抽出のZn，Cu濃度，1N酢酸アンモニウム（pH4.0）抽出のAl，Fe濃度を第3表に示した。

全土壌の可溶性重金属濃度の変異係数は全含量とくらべて各重金属とも高かった。

Table 1. Total contents of Al, Fe SiO_2 and Ca, and ratio of silica-almina in soils

Land Category	Soil group	N	Item	%				Ratio of Silica-Almina
				Al	Fe	SiO_2	Ca	
Upland fields	Andosols	79	$\bar{x}$	8.4	4.6	51.4	2.9	5.6
			σ_{n-1}	1.0	1.2	5.5	1.1	1.0
			cv	12	26	11	38	18
	Gray lowland soils	8	$\bar{x}$	8.5	3.9	60.6	1.5	6.6
			σ_{n-1}	1.4	0.6	7.5	0.6	1.2
			cv	16	15	12	40	18
	Brown lowland soils	27	$\bar{x}$	8.3	4.0	56.7	2.1	6.2
			σ_{n-1}	1.0	0.7	4.9	0.8	0.9
			cv	12	18	9	38	15
	Gray upland soils	17	$\bar{x}$	7.9	3.6	56.7	1.3	6.8
			σ_{n-1}	1.4	1.0	5.8	0.8	1.9
			cv	18	28	10	62	28
	Brown forest soils	28	$\bar{x}$	8.3	3.9	54.2	1.5	6.4
			σ_{n-1}	1.7	1.0	6.0	0.9	2.4
			cv	20	26	11	60	38
	Peat soils	8	$\bar{x}$	6.2	2.5	42.8	2.3	6.4
			σ_{n-1}	2.3	1.0	14.3	0.8	1.2
			cv	37	40	33	35	19
	Total	167	$\bar{x}$	8.2	4.1	53.3	2.3	6.0
			σ_{n-1}	1.3	1.2	7.1	1.1	1.5
			cv	16	29	13	48	25
Paddy fields	Glei soils	39	$\bar{x}$	8.1	4.2	57.5	1.0	6.5
			σ_{n-1}	1.2	1.0	5.3	0.6	1.2
			cv	15	24	9	60	18
	Gray lowland soils	43	$\bar{x}$	8.3	4.0	58.4	1.2	6.5
			σ_{n-1}	1.2	1.0	5.7	0.9	1.1
			cv	14	25	10	75	17
	Brown forest soils	35	$\bar{x}$	8.6	4.2	59.7	1.3	6.3
			σ_{n-1}	1.1	0.8	4.5	0.5	0.9
			cv	13	19	8	38	14
	Glei and gray upland soils	15	$\bar{x}$	8.3	3.8	61.7	0.5	6.9
			σ_{n-1}	1.2	1.1	5.1	0.2	1.1
			cv	14	29	8	40	16
	Peat soils	28	$\bar{x}$	8.0	3.7	54.7	1.3	6.3
			σ_{n-1}	1.2	0.8	4.2	0.8	0.9
			cv	15	22	8	62	14
	Total	160	$\bar{x}$	8.3	4.0	58.1	1.1	6.4
			σ_{n-1}	1.2	0.9	5.4	0.7	1.1
			cv	14	23	9	64	17
Orchard fields		8	$\bar{x}$	8.3	4.1	57.9	1.9	6.4
			σ_{n-1}	1.0	0.8	8.5	1.0	1.2
			cv	12	20	15	53	19
Total soils		335	$\bar{x}$	8.2	4.1	55.7	1.7	6.2
			σ_{n-1}	1.3	1.1	6.8	1.1	1.3
			cv	16	27	12	65	21

$\bar{x}$, average σ_{n-1}, standard deviation cv, coefficient of variation(%)

Table 2. Total contents of heavy metals in soils

Land category	Soil group	n	Item	ppm				
				Mn	Zn	Cu	Ni	Pb
Upland fields	Andosols	79	$\bar{x}$	1089	69	28	14	27
			σ_{n-1}	241	24	18	10	10
			cv	22	35	64	71	37
	Gray lowland soils	8	$\bar{x}$	933	92	35	37	34
			σ_{n-1}	202	27	7	39	4
			cv	22	29	20	105	12
	Brown lowland soils	27	$\bar{x}$	876	85	28	24	32
			σ_{n-1}	180	25	9	20	13
			cv	21	29	32	83	41
	Gray upland soils	17	$\bar{x}$	941	72	27	20	35
			σ_{n-1}	358	20	12	12	13
			cv	38	28	44	60	37
	Brown forest soils	28	$\bar{x}$	1210	79	24	37	31
			σ_{n-1}	649	29	8	99	12
			cv	54	37	33	268	39
	Peat soils	8	$\bar{x}$	484	57	18	15	31
			σ_{n-1}	244	17	12	14	10
			cv	50	30	67	93	32
	Total	167	$\bar{x}$	1023	74	27	21	30
			σ_{n-1}	379	25	14	43	11
			cv	37	34	52	205	37
Paddy fields	Glei soils	39	$\bar{x}$	682	78	26	44	37
			σ_{n-1}	400	25	8	37	17
			cv	59	32	31	84	46
	Gray lowland soils	43	$\bar{x}$	649	98	33	51	42
			σ_{n-1}	265	57	17	53	23
			cv	41	58	52	104	55
	Brown forest soils	35	$\bar{x}$	795	98	28	49	41
			σ_{n-1}	525	30	8	70	32
			cv	66	31	29	143	78
	Glei and gray upland soils	15	$\bar{x}$	849	78	28	29	53
			σ_{n-1}	557	22	9	9	41
			cv	66	28	32	31	77
	Peat soils	28	$\bar{x}$	530	69	24	39	33
			σ_{n-1}	220	23	6	28	8
			cv	42	33	25	72	24
	Total	160	$\bar{x}$	687	86	28	45	40
			σ_{n-1}	401	39	12	48	25
			cv	58	45	43	107	63
Orchard fields		8	$\bar{x}$	1365	70	34	15	70
			σ_{n-1}	672	21	14	6	34
			cv	49	30	41	40	49
Total soils		335	$\bar{x}$	871	80	28	32	36
			σ_{n-1}	437	33	13	46	21
			cv	50	41	46	144	58

Tadle 3. Soluble concentrations of heavy metals in soils

Land Category	Soil group	n	Item	ppm						
				1 N NH_4OAc (pH4.O)		Easily red.	0.1 N HCl		1 N NH_4OAc (pH4.5)	
				Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pd
Upland fields	Andosols	79	$\bar{x}$	2607	347	72	5.7	7 1.2	0.5	1.5
			σ_{n-1}	1859	543	46	4.2	1.9	0.5	0.9
			cv	71	156	64	74	158	100	60
	Gray lowland soils	8	$\bar{x}$	825	275	168	9.4	2.4	1.8	2.1
			σ_{n-1}	492	180	109	4.9	1.5	2.8	1.1
			cv	60	65	65	52	63	156	52
	Brown lowland soils	27	$\bar{x}$	924	346	112	6.7	2.9	0.8	1.6
			σ_{n-1}	712	465	73	6.0	2.5	0.9	1.7
			cv	77	134	65	90	86	113	106
	Gray upland soils	17	$\bar{x}$	1419	330	175	5.5	2.2	0.6	1.9
			σ_{n-1}	1120	244	129	3.5	2.5	0.8	0.9
			cv	79	74	74	64	114	133	47
	Brown forest soils	28	$\bar{x}$	1369	244	222	5.2	1.6	1.4	2.2
			σ_{n-1}	1003	274	234	2.7	2.7	5.4	2.3
			cv	73	112	105	52	169	386	105
	Peat soils	8	$\bar{x}$	1319	1505	37	5.6	1.2	0.8	1.4
			σ_{n-1}	1188	2130	16	3.0	1.9	0.6	1.0
			cv	90	142	43	54	158	75	71
	Total	167	$\bar{x}$	1859	380	117	5.9	1.7	0.8	1.7
			σ_{n-1}	1612	670	128	4.3	2.3	2.4	1.4
			cv	87	176	109	73	135	300	82
Paddy fields	Glei soils	39	$\bar{x}$	801	2191	187	6.8	4.9	3.5	3.4
			σ_{n-1}	406	975	148	3.3	2.4	4.5	1.9
			cv	51	45	79	49	49	129	56
	Gray lowland soils	43	$\bar{x}$	1011	2170	118	9.7	6.2	4.0	3.5
			σ_{n-1}	811	1131	115	19.4	5.8	5.6	2.2
			cv	80	52	97	200	94	140	63
	Brown forest soils	35	$\bar{x}$	918	1956	199	6.9	5.4	2.9	3.8
			σ_{n-1}	581	945	395	3.0	3.1	5.2	5.3
			cv	63	48	198	43	57	179	139
	Glei and gray upland soils	15	$\bar{x}$	1315	2612	339	4.2	2.8	1.0	4.9
			σ_{n-1}	646	899	321	2.5	1.5	0.4	1.4
			cv	49	34	95	60	54	40	29
	Peat soils	28	$\bar{x}$	924	2178	90	7.9	4.4	3.4	3.6
			σ_{n-1}	299	1431	50	5.8	2.8	3.8	1.9
			cv	32	66	56	73	64	112	53
	Total	160	$\bar{x}$	953	2171	168	7.5	5.1	3.2	3.7
			σ_{n-1}	597	1096	237	10.6	3.8	4.7	3.0
			cv	63	50	141	141	75	147	81
Orchard fields		8	$\bar{x}$	766	163	260	13.3	5.0	0.9	17.4
			σ_{n-1}	574	125	262	7.6	5.2	1.1	14.6
			cv	75	77	101	57	104	122	84
Total soils		335	$\bar{x}$	1400	1230	145	6.9	3.4	2.0	3.0
			σ_{n-1}	1294	1268	193	8.1	3.6	3.9	4.0
			cv	92	103	133	117	106	195	133

地目別に比較すると，Alは畑≫水田≒樹園地，Feは水田≫畑＞樹園地，Mnは水田＞畑，Znは樹園地＞水田≒畑，Cuは水田≫畑，Niは水田≫樹園地≒畑，Pbは樹園地≫水田＞畑の順にそれぞれ高い傾向にあった。

土壌別の平均濃度をみると，Alは畑ではとくに黒ボク土が2607ppmと高く，灰色低地土，褐色低地土が逆に低い。水田では各土壌とも大差なく801～1315ppmの範囲にあった。Feは畑では泥炭土がとくに高く，水田では各土壌とも大差なかった。Mnは畑では黒ボク土，泥炭土が低い値であり，褐色森林土が高い。水田では泥炭土が低く，台地土が高い傾向にある。Znは各土壌とも大差ないが，畑，水田とも灰色低地土がやや高い。Cuは畑では黒ボク土，泥炭土および褐色森林土がやや低い傾向にあり，かつ変異係数も大きい。水田では各土壌とも同程度の濃度であるが，台地土がやや低い。Niは各土壌とも変異係数が極めて大きいが，畑では灰色低地土がやや高く，水田では台地土が低かった。Pbは水田の方が畑より高いが，それぞれの土壌間に差はみられなかった。

以上のことを要約すると，栽培法や管理の異なる畑，水田および樹園地を比較した場合，全含量ではCaが水田にくらべて畑，樹園地で高く，その内とくに黒ボク土，泥炭土，褐色低地土は平均2%以上であった。SiO_2は黒ボク土，水田の泥炭土が低い。これらの成分以外は一般的に重金属含量の低い畑の泥炭土を除いて土壌間差が小さい傾向にある。ただ，Mnは樹園地，畑が水田より高く，Niは逆に水田が畑，樹園地より高い特徴がみられた。一方，可溶性重金属濃度はAl，Fe，Mn，Cu，Pbで地目差が大きい。その内，土壌の酸化還元によって形態変化するFe，Mnは畑よりも水田の方が高い傾向にある。Al，Cu，Niは母材的要因が大きいと推定され，Alは黒ボク土が高く，低地土が低い傾向にあることが認められる。Cuは黒ボク土，泥炭土および褐色森林土が低い傾向にあり，かつ変異係数も極めて大きい。Niも変異係数が大きく，母材的要因の大きい元素であることがわかる。Pbは樹園地でとくに高く，人為的要因が推定された。

第２節　重金属の全含量に対する可溶比率

つぎに重金属の全含量に対する可溶比率はどの程度であるか，そして，さらに重金属の過剰や欠乏の可能性のある土壌を推定するために，Mn，Zn，Cu，Ni，Pbの地目別，土壌別の全含量に対する可溶比率を第４表に示した。

地目別にみると，Znが畑，水田でほぼ同程度である以外は各重金属とも水田の方が畑よりも高い

Table 4. Extraction ratios to total contents of heavy metals

Land category	Soil group	n	% *				
			Mn	Zn	Cu	Ni	Pb
Upland fields	Andosols	79	6.6	8.3	4.3	3.6	5.6
	Gray lowland soils	8	18.0	10.2	6.9	4.9	6.2
	Brown land soils	27	12.8	7.9	10.4	3.3	5.0
	Gray upland soils	17	18.6	7.6	8.1	3.0	5.4
	Brown forest soils	28	18.3	6.6	6.7	3.8	7.1
	Peat soils	8	7.6	9.8	6.7	5.3	4.5
	Total	167	11.4	8.0	6.3	3.8	5.7
Paddy fields	Glei soils	39	27.4	8.7	18.8	8.0	9.2
	Gray lowland soils	43	18.2	9.9	18.8	7.8	8.3
	Brown forest soils	35	25.0	7.0	19.3	5.9	9.3
	Glei and gray upland soils	15	39.9	5.4	10.0	3.4	9.2
	Peat soils	28	17.0	11.4	18.3	8.7	10.9
	Total	160	24.5	8.7	18.2	7.1	9.3
Orchard fields		8	19.0	19.0	14.7	6.0	24.9
Total soils		335	16.6	8.6	12.1	6.3	8.3

* Extracting solution
Mn : Easily reducible　Zn, Cu : 0.1N HCl　Ni, Pb : 1N　NH_4OAc(pH4.5)

傾向にある。また，樹園地は各重金属とも畑より高く，ZnとPbは畑，水田よりも相当に高い値を示している。土壌別にみると，畑の場合，土壌間差の大きい元素はMn, Cuである。Mnは黒ボク土，泥炭土が低く，Cuでは黒ボク土がとくに低く，ついで褐色森林土，泥炭土が低い。水田ではMnの土壌間差が大きく，台地土，グライ土の可溶比率が大きい。

したがって，Cuでは全含量の変異係数が大きく可溶比率も小さい黒ボク土や，全含量や可溶比率の比較的低い褐色森林土，泥炭土にCu欠乏の可能性のある土壌が潜在すると推察される。一方，水田では各土壌ともCu欠乏は出にくいと思われる。Znは畑の泥炭土，黒ボク土の全含量，そして水田の台地土の可溶比率がやや低い程度であり，Zn含量からみた場合，Zn欠乏の問題は比較的小さいと推定される。Mnの全含量は泥炭土を除くと畑では水田より高いが，可溶比率は逆に小さい。このため，泥炭土，黒ボク土では欠乏の出やすい土壌のあることも推定される。一方，褐色森林土では可溶性Mn濃度が高く，かつ変異係数も大きいことから，一部，過剰害の出やすい土壌のあることも推定される。水田では台地土の可溶性濃度や可溶比率も高いことから，Mn過剰水田の点在する可能性が推察された。

第３節　地帯別の重金属濃度分布

農耕地の重金属濃度分布をみるには支庁別に分けるとわかりやすく，行政上も必要と思われる。一方，各支庁管内には種々の土壌が混在しており，厳密な比較は本調査の点数では困難である。しかしながら，農耕地に対して比較的均等な土壌採取をしているため，おおまかではあるが，支庁別重金属濃度分布の比較が可能である。したがって，まず，支庁別の土壌の種類とその採取点数を第５表に示した。

Table 5. Soil groups and number of soils collected from each locality

Locality	Upland fields							Paddy fields					
	Andosols	Gray lowland soils	Brown lowland soils	Gray upland soils	Brown forest soils	Peat soils	Total	Glei soils	Gray lowland soils	Brown forest soils	Glei and gray upland soils	Peat soils	Total
Oshima	4	1					5		1	1		2	4
Hiyama	2				1		3	1	1	3		1	6
Shiribeshi	3		2		5		10	4	5	3		1	13
Ishikari	3		1	1	1		6	8	1			6	15
Sorachi	1	1	2	1	1		6	11	15	6	8	10	50
Kamikawa		3	3	4	7		17	11	13	15	7	6	52
Rumoi				1	1	1	3	2	1	1			4
Sōya			1	2	1	1	5						
Tokachi	29	1	11	2	2	1	46						
Abashiri	7	2	3	6	9	3	30		1	4		1	6
Kushiro	6		2			1	9						
Nemuro	7		2			1	10						
Iburi	10						10	2	4				6
Hidaka	7						7		1	2		1	4

畑の場合，黒ボク土の多いのは渡島，十勝，釧路，根室，胆振，日高の各支庁であり，灰色台地土や褐色森林土の多いのは後志，上川，留萌，宗谷，網走等である。水田では，台地土は空知，上川にみられ，泥炭土は石狩，空知，上川等の支庁に多い。低地土は水田地帯の各支庁に存在する。

以上のような分布を示す土壌の支庁別重金属含量は第6表，第7表のとおりである。

Mn; 畑の全含量は後志，渡島，石狩，胆振が高く，可溶性濃度は後志，宗谷が高い傾向にあり，必ずしも両者が一致していない。また，十勝，留萌，胆振の可溶性濃度は100ppmを大幅に下廻っていた。一方，水田の全含量は桧山が平均1262ppmと高く，ついで胆振，後志，網走が高い。可溶性

Table 6. Heavy metal contents of upland fields in each locality

Locality	n	Item	Mn ppm		Zn ppm		Cu ppm	
			Total	Easily red.	Total	0.1NHCl	Total	0.1NHCl
Oshima	5	$\bar{x}$	1392	163	107	10.9	23	1.2
		σ_{n-1}	303	139	17	6.1	8	1.4
		cv	22	85	16	56	35	117
Hiyama	3	$\bar{x}$	1060	108	95	4.9	27	1.2
		σ_{n-1}	142	46	19	3.6	5	1.7
		cv	13	43	20	73	19	142
Shiribeshi	10	$\bar{x}$	1470	273	130	6.0	32	3.1
		σ_{n-1}	542	233	16	3.1	12	4.5
		cv	37	85	12	52	38	145
Ishikari	6	$\bar{x}$	1343	82	101	10.4	32	3.2
		σ_{n-1}	395	72	20	11.8	7	3.3
		cv	29	88	20	113	22	103
Sorachi	6	$\bar{x}$	963	177	90	6.9	25	2.6
		σ_{n-1}	322	108	20	4.0	8	2.1
		cv	33	61	22	58	32	81
Kamikawa	17	$\bar{x}$	1035	185	85	6.7	34	3.0
		σ_{n-1}	305	108	23	3.7	8	2.2
		cv	29	58	27	55	24	73
Rumoi	3	$\bar{x}$	547	56	53	3.0	24	0.8
		σ_{n-1}	351	55	14	1.4	6	0.7
		cv	64	98	26	47	25	88
Sōya	5	$\bar{x}$	806	200	59	5.7	17	2.7
		σ_{n-1}	469	173	11	3.5	16	4.0
		cv	58	87	19	61	94	148
Tokachi	16	$\bar{x}$	919	52	66	4.3	27	1.1
		σ_{n-1}	125	27	14	2.6	18	1.8
		cv	14	52	21	60	67	164
Abashiri	30	$\bar{x}$	1007	153	67	4.6	22	1.2
		σ_{n-1}	573	184	17	2.1	9	1.2
		cv	57	120	25	46	41	100
Kushiro	9	$\bar{x}$	874	85	50	8.2	28	1.0
		σ_{n-1}	196	42	17	5.4	15	1.0
		cv	22	49	34	66	54	100
Nemuro	10	$\bar{x}$	890	86	50	10.6	17	0:3
		σ_{n-1}	184	34	16	5.8	8	0.3
		cv	21	40	32	55	47	100
Iburi	10	$\bar{x}$	1249	67	79	5.2	45	3.2
		σ_{n-1}	171	38	16	1.1	20	2.7
		cv	14	57	20	21	44	84
Hidaka	7	$\bar{x}$	1027	77	63	5.5	19	1.8
		σ_{n-1}	163	58	15	2.8	7	2.4
		cv	16	75	24	51	37	133

濃度は桧山，ついで上川，後志，網走が高いが，胆振，日高は平均100ppm以下であった。

Zn; 畑の全含量では留萌，宗谷，釧路，根室，日高，十勝，網走の約半分の支庁が平均の74ppmを下廻っていたが，可溶性濃度は留萌，十勝，網走がやや低い程度であった。水田の全含量は石狩がやや低い。可溶性濃度は各支庁ともほぼ同程度であったが，後志だけは21.4ppmと高く，かつ変異係数も大きい。

Cu; 畑の全含量は根室，日高が低く，可溶性濃度は根室ついで留萌が低い。ただ，各支庁とも変異係数が極めて大きいという特徴がある。水田の全含量は石狩がやや低い。可溶性濃度は網走ついで石狩が低い傾向にあったが，それでも畑の平均濃度1.7ppmよりも高い。

第4節　考　　察

一般に重金属元素は植物の生育にとって必須元素が多いが，その必要量は僅かである。多量供給の場合には過剰害が出やすく，またごく微量では逆に欠乏に陥りやすい。

ここでは，北海道内の農耕地における重金属の濃度分布をみるために，とくにMn，ZnとCuについて検討した。

Pbの全含量は樹園地で高く，その要因としてはヒ酸鉛等の農薬の蓄積によると思われ，Asも多いことが報告されている[15]。また，水田が畑より高い傾向にあり，灌漑水の影響がある程度考えられるかもしれない。Niについては水野[71]が詳細に調査研究しており，母材としての蛇紋岩にはNiやCrが極めて多く，その分布範囲は襟裳岬近くから稚

Table 7. Heavy metal contents of paddy fields in each locality

Locality	n	Item	Mn ppm		Zn ppm		Cu ppm	
			Total	Easily red	Total	0.1N HCl	Total	0.1N HCl
Oshima	4	$\bar{x}$	724	108	77	12.3	30	4.7
		σ_{n-1}	78	73	11	13.0	2	4.5
		cv	11	68	14	106	7	96
Hiyama	6	$\bar{x}$	1262	598	106	9.0	34	7.8
		σ_{n-1}	1177	907	50	3.6	6	2.4
		cv	93	152	47	40	18	31
Shiribeshi	13	$\bar{x}$	802	172	123	21.4	36	8.4
		σ_{n-1}	441	199	96	33.7	25	9.1
		cv	55	116	78	158	69	108
Ishikari	15	$\bar{x}$	575	107	65	5.6	22	3.5
		σ_{n-1}	137	48	16	1.6	4	1.8
		cv	24	45	25	29	18	51
Sorachi	50	$\bar{x}$	544	120	77	6.0	27	5.1
		σ_{n-1}	230	73	24	1.8	7	2.8
		cv	42	61	31	30	26	55
Kamikawa	52	$\bar{x}$	726	202	85	6.1	26	4.2
		σ_{n-1}	395	220	24	3.4	10	2.8
		cv	54	109	28	56	38	67
Rumoi	4	$\bar{x}$	490	160	82	7.6	37	6.9
		σ_{n-1}	86	65	31	1.1	9	3.3
		cv	18	41	38	14	24	48
Abashiri	6	$\bar{x}$	840	172	97	6.4	25	2.8
		σ_{n-1}	472	165	39	3.1	11	1.6
		cv	56	96	40	48	44	57
Iburi	6	$\bar{x}$	963	90	112	4.7	41	7.8
		σ_{n-1}	139	51	23	1.3	18	2.4
		cv	14	57	21	28	44	31
Hidaka	4	$\bar{x}$	668	77	93	6.5	29	5.2
		σ_{n-1}	135	62	28	1.7	1	1.7
		cv	20	81	30	26	3	33

内近くに至る北海道のほぼ中心地帯を細長く南北に分布している。したがって，蛇紋岩の混入量や風化程度によってNi含量も異なり，変異係数も極めて大きいのであろう。

Mnについてみると，全含量は樹園地＞畑＞水田の順に高く，溶脱の程度が地目によって異なることも考えられる。一方，可溶性濃度は水田の方が畑よりも高く，全含量とは逆の傾向を示した。この要因として，畑の方が水田よりも酸化物が多いためと推定できるが，さらに炭酸カルシウム等の土壌改良剤の施用量の違いが影響していると考えられる。すなわち，Ca全含量と可溶性Mn濃度／Mn全含量比の間には－0.620***（n＝335）と高い負の相関関係があり，畑の方が水田よりもその相関が高い（畑；r＝－0.635***，n＝175，水田；r＝－0.453***，n＝160）ことからも上記のことが認められる。Randhawaら[85]も同様の結果を報告している。また，桧山，渡島，後志や網走はMn鉱山も多いため，この地帯には特異的に高Mn含量の地点も散見した。

Zn全含量は地目別，地帯別に大差なく，かつ泥炭土（畑）が低い以外は土壌間にも余り差はみられない。また全含量に対する可溶比率も樹園地が平均19％と高い以外は各土壌とも5.4～11.4％と比較的大差なかった。

Cu全含量は泥炭土（畑）が低い以外は地目別，土壌別に大きな違いはみられなかった。しかし，可溶性濃度は水田，樹園地に対して畑が低く，全含量とはその傾向を異にした。また，土壌別には変異係数も大きいが，黒ボク土，泥炭土（畑）および褐色森林土がやや低く，全含量に対する可溶比率も同様の傾向を示した。

さらに，ZnとCuに関しては，0.1N塩酸可溶濃度に及ぼす諸影響を低地土，台地土および黒ボク土の3土壌に大別して検討した[42]。

その結果，Znの全含量に対する0.1N塩酸可溶比率は1N酢酸アンモニウム（pH4.0）の抽出比率とほぼ同じ値を示した。一方，Cuの全含量に対する0.1N塩酸可溶比率は1N酢酸アンモニウム（pH4.0）抽出比率よりも高いが，土壌間による差異があり，3土壌とも0.1N塩酸のCu可溶比率と抽出後溶液のpHとの間に負の相関関係があった。すなわち，0.1N塩酸抽出液のpH上昇によって可溶性Cu濃度は低下するが，pH上昇の主要因として，低地土はCa，黒ボク土はAlが関係していることが認められた。さらに黒ボク土の場合は腐植含量にも影響を受けていることが推定された。これらの関係を第8表に示す。

また，那須火山脈と千島火山脈に分布する黒ボク土間のZn，Cu含量ならびに0.1N塩酸のCu可溶比率には相違がみられた。これらの関係を第9表に示す。

ZnとCuの全含量は那須火山脈の土壌が千島火山脈のよりも多い傾向にあるが，1N酢酸アンモニウム（pH4.0）抽出Al濃度は逆に千島火山脈の方が那須火山脈のよりも多い。このことを反映

Table 8. The correlation coefficients of factors on extraction ratio of Cu and variation of pH(0.1N HCl)

Item	Soil	n	Al 1NNH4OAc (pH4.0)	Ca Total	pH 2) (0.1NHCl)	Humus
Extraction ratio of Cu 1)	Lowland soil	80	−0.509***	−0.505***	−0.562***	
	Upland soil	20			−0.536*	
	Andosol	87	−0.451***		−0.424***	−0.390***
pH(0.1N HC1)	Lowland soil	80	+0.440***	+0.432***		
	Upland soil	20		+0.487*		
	Andosol	87	+0.349***			+0.561***

1) 0.1N HCl soluble Cu／total Cu
2) pH of the solution extracted with 0.1N HCl

Table 9. The difference between Nasu and Chishima volcanic zones on Cu and Zn contents, and the extraction ratio of Cu

Volcanic zone	pH		Cu			Zn			Al		Ca
				Extraction ratio to total content %			Extraction ratio to total content %				
	H_2O	0.1N HCl	Total ppm	1NNH$_4$OAc (pH4.0)	0.1NHCl	Total ppm	1NNH$_4$OAc (pH4.0)	0.1NHCl	Total %	1NNH$_4$OAc (pH4.0) ppm	Total %
Nasu [1]	5.83	1.64	30.8	6.8	9.3	91.1	7.4	7.0	8.3	1481	2.8
Chishima [2]	5.88	2.28	23.0	5.3	2.8	59.4	10.3	10.4	8.4	3017	2.7

1) n=32　　2) n=55

して，千島火山脈に属する黒ボク土の0.1N塩酸によるCu可溶比率は那須火山帯のよりも極めて低いという特徴がみられた。

山田[26]は千島火山脈，大雪火山脈に属する摩周岳，雌阿寒岳，十勝岳，旭岳等の噴出物は一般に軽鉱物の量が多いのに対して，那須火山脈に属する樽前山，駒ヶ岳の噴出物の重鉱物の量は，前記の火山噴出物よりも多いことを報告している。江川ら[9]はアロフェン中には反応的なAl(OH)グループが多数存在しているとし，また飯村[29]もアロフェンは両性物質でそのアニオン置換は＝Al－OHからの水酸基の解離に基づくものであり，例えばアロフェンに酸を作用させた場合，つぎのような変化をすると報告している。

$$=Al-OH+HCl \rightarrow =Al^{+}-Cl^{-}+H_2O$$

すなわち，同じ黒ボク土でもその粘土組成が那須火山脈と千島火山脈では相違があり，後者の方がアロフェン等の含量が多いため反応的Al(OH)グループが多数存在する。したがって，酸を加えた場合にその水素イオンが減少しpHが上昇する。そしてこのことが0.1N塩酸のCu可溶比率を低下させる一因であろう。さらに堤ら[104]も指摘しているように腐植質黒ボク土においては腐植によるキレート結合的なCu結合も考えられ，Broadbent[31]の研究ではCuは腐植と強固なコンプレックスを形成し，容易に解放されないことが認められたと報告している。那須火山脈の黒ボク土は北海道南部の一部[95]を除いて主に軽石等の礫質土が主体であり，千島火山脈の方は主に黒褐色の腐植の多い灰状のものが多いということからも上記のことが支持されよう。

以上のように，0.1N塩酸のZn可溶比率はこの調査実験の範囲内では抽出後溶液のpHが4程度までは影響を受けないが，Cuの場合はpHが2程度から可溶比率が低下する。0.1N塩酸可溶Cu濃度は作物が吸収する濃度ではないが，このことが作物のCu吸収に微妙な影響を及ぼすことが推定される。Cuの全含量は根室，宗谷，日高等が低い傾向にあるが，0.1N塩酸Cu濃度の低い土壌は主に多腐植質の黒ボク土地帯やその他各土壌の畑地帯に点在していることが認められた。

第2章　農耕地と未耕地の重金属含量の比較

最近は環境汚染に対する認識が高まり，北海道の農耕地においても種々の調査や研究が行われてきている[45,92,93]。本章では農耕地の重金属は富化の傾向にあるのかどうかをみるために，農耕地(普通畑）と人為的な汚染のない未耕地（林地）について重金属含量を比較検討した。

1．供試土壌の種類と採取方法

土壌の種類と採取点数は，砂丘未熟土1点，黒ボク土6点，褐色森林土3点，灰色台地土4点，褐色低地土7点である。これら21地点の農耕地と，同じ母材の未耕地から作土（0～15cm)と心土(25～40cm）の土壌をそれぞれ採取した。

2．分析方法

土壌は風乾後，2mmの篩を通し分析に供した。全分析は硝酸，過塩素酸分解法（塩化アンモニウ

ム含有)[51]によった。Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr およびCdは原子吸光光度法で直接測定したが,CdだけはDDTC－MIBKで溶媒抽出した溶液を供試した。AsはDDTC－Ag のピリジン溶液で比色定量した。

3．結果および考察

農耕地と未耕地における土壌別の重金属含量はそれぞれほぼ同様の傾向にあるため，21点の平均重金属含量を第10表に示した。

Table 10. Total contents of heavy metals in cultivated soils and virgin soils (ppm, n=21, *n=18)

Sampling site of soil	Mn			Zn			Cu			Ni *			Pb			Cr *			Cd			As		
	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b
Plowed or surface soils ①	803	592	1.36	80.0	81.0	0.99	28.7	22.0	1.30	18.2	17.8	1.02	15.2	14.2	1.07	42.3	36.5	1.16	0.41	0.37	1.11	10.3	9.4	11.0
Subsurface soils ②	695	563	1.23	77.5	77.3	1.06	22.2	21.0	1.06	25.7	24.3	1.06	15.3	14.1	1.09	49.1	39.3	1.25	0.33	0.24	1.38	11.4	10.3	1.11
①/②	1.16	1.05		1.03	1.11		1.29	1.05		0.71	0.73		0.99	1.01		0.86	0.93		1.24	1.54		0.90	0.91	

a : Cultivated soil,　　b : Virgin soil

各重金属のうち，NiとCrは蛇紋岩の分布している地帯の土壌が異常に高く，また，その混入程度によってそれらの含量の変動が大きい。そのため，NiとCrについてはNi含量が100ppmを超えている3地点を除いた18地点の平均値を示した。

まず，作土の重金属含量をみると，Zn, Ni, Pbは農耕地と未耕地で大差ない。また，Mn, Cu, Cd, Asは農耕地の方が未耕地よりも高い傾向にあるがその差は比較的小さく，農耕地／未耕地比の最も大きいのはMnの1.36倍であった。作土と心土では堆積母材の異なっている地点も若干あったが，農耕地の重金属含量を比較すると，ZnとPbはほぼ同じであり，Mn, Cu, Cdは作土の方が心土よりもやや高い。一方，Ni, Cr, Asは逆に心土の方が作土よりもやや高い傾向がうかがえた。

さて，現在まで畑地に付加された重金属の来歴はボルドー液，ヒ酸鉛，ヒ酸石灰，その他の農薬や熔リン，珪カル等の土壌改良剤，そして肥料からのものがその主なものであろう。肥料中の重金属に関しては副産石灰，ケイ酸質肥料，副産塩基性苦土肥料，鉱さいマンガン肥料中のNi, Cr, Tiが普通肥料の公定規格における有害成分の許容量としてそれぞれ指定され，また，特殊肥料についてはその最大含有量を乾物当り，As50ppm, Cd 5 ppm, Hg 2 ppmと規制されている。

肥料の原料であるリン鉱石にはCdが1～100ppm程度，Pbが5～50ppm，Asが100ppm以下で通常は20ppm前後が含まれている[91]。例えばCd10ppmを含有する過リン酸石灰を10a当り50kg施用した場合，作土層20cmにおけるCd付加量は土壌の仮比重を1.00とし，作物吸収量や溶脱を無視すると0.0025ppmである。今後100年間連用した場合は0.25ppmの付加量になる。

ここで，全国の農耕地のCd全含量をみると[50]，平均値で0.5ppm程度であり，一般に水田が最も高く，普通畑，樹園地の順になっている。これは，水田には灌漑水が流入するのに対し，畑ではむしろ溶脱による流亡が多いためであると考えられている。また，地域間差をみると，一般に東北，北陸地域が高く，東海，近畿，北海道の地域が低い傾向にあるが，東北，北陸地域には鉱山，事業所等の分布が多いため，これらの影響によるものと推定している。Asについてみると，一般の土壌中のAs全含量は1～20ppmと報告されている[50]。

これらCd, Asの全含量の値と本調査の分析結果を比較すると，本調査によるCd全含量は農耕地，未耕地とも0.5ppm以下であり，Asはそれぞれ10ppm前後であることから，北海道の農耕地のCd, As含量は全国の平均含量とほぼ同じであることがわかった。

以上のことから，本調査地点の農耕地はそのほとんどが70年程度の栽培歴を持っているが，現在までのところ肥料由来による農耕地の重金属富化はほとんど起っていないことが認められた。ただ，樹園地等の土壌や，野菜畑，その中でもタマネギ等のリン酸多肥栽培地帯においては，ある程度のCd，Asの蓄積が懸念された。一方，第1章の第2表に示した全土壌（n＝335）のZn，Cu，Niおよびの全含量平均値を全国の農耕地における自然賦存量の平均値[107]と比較すると，後者ではZn86ppm，Cu34ppm，Ni28ppm，Pb29ppmであるが，それに対する前者の含量比はZn1.08，Cu0.82，Ni1.14，Pb1.24であり，これら北海道における農耕地土壌の重金属含量は全国の自然賦存量とほぼ同程度であることがわかった。