第II編　主要な重金属の過剰，欠乏とその解析

第I編でみたように，農耕に伴う重金属汚染は適切な肥培管理下においては大きな問題ではないが，鉱山，工場由来の汚染は他府県に劣らず大きな問題になっている。また，自然条件下では蛇紋岩地帯のNi過剰と火山性土地帯におけるCu欠乏の問題がある。これらのうち，蛇紋岩のNi過剰は既に水野の報告があるが，Cu欠乏については火山性土以外の土壌についても最近問題になっている。

したがって，本編では，鉱山，工場由来のCd，Cr^{6+}，Mn過剰の問題，自然条件下におけるCu欠之の問題，さらに近年，その排出量が増大している下水汚泥の農地施用に係わる諸問題のうち，とくに下水汚泥中の重金属の形態とその挙動について解析を行った。また，北海道での重金属問題のあるものについては汚染ないしは欠乏の確認，対策樹立，基準設定，監視のために現地解析を行った。

第3章　カドミウム汚染の問題

神通川流域における鉱害問題は同河川上流の岐阜県吉城郡神岡町に位置する神岡鉱業所に起因するものとして，古くから問題となっていた。1968年には同流域において発生していたイタイイタイ病の原因は同鉱業所から排出されたCdであり，これが神通川水系を通して水および土壌を汚染し，汚染した飲料水および農作物を長年月の間摂取した結果によるものであることが厚生省から発表された。それ以降，Cd汚染問題は全国的に注目されることとなった。

北海道においても土壌汚染防止対策細密調査[21]の結果，後志管内において水田地帯の一部におけるCd汚染が問題になった。すなわち，国富鉱業所から排出されたCdが，倶知安峠附近に源を発し日本海に注ぐ堀株川およびその支流であるセトセ川流域の一部を通って水田および水稲を汚染していたことが判明した。本地区における細密調査地点48ヵ所のうち，0.1N塩酸可溶Cd濃度が0.5ppm以上の地点が約90%であった。

以上のことから，Cd汚染土壌土地改良試験ならびに水稲の落水時期別試験を行い[23]，その対策を講じた。

第1節　土地改良によるCd汚染除去試験

1971年，1972年の2ヵ年間，現地汚染水田において，客土，反転客土，排土客土の土地改良を行い，Cd汚染除去効果試験を実施した。

Table 11. Treatment and area of examination

Locality	Are				
	Sedentary soil	Soil dressing 10cm	Soil dressing 20cm	Soil dressing reversed	Soil dressing removed surface soil
Higashihoroni	1.0	1.7	1.8	5.9	0.7
Ozawa	2.0	2.5	2.1	—	—

Table 12. Experimental design

Locality	Applied amount of fertilizer kg/10a			Day of transplantation	Day of harvesting
	N	P_2O_5	K_2O		
Higashihoroni	6.0	8.0	7.0	May 20	Sept 18
Ozawa	9.0	9.0	7.5	May 25	Sept 20

1．試験方法

現地試験は主に東幌似，小沢の両地区で行い，第11表に示した試験区を設けた。なお，土地改良施工区は土壌改良資材として$P_2O_5$40kg，アルカリ分45kg／10aを熔リン，炭カルで施用した。本節では2ヵ年の試験のうち，主に1972年度の結果を取扱った。第12表にはその耕種概要を示したが，東幌似地区は水稲「マツマエ」，小沢地区は水稲「イシカリ」を栽培した。原土の一般理化学性は第13表のとおりである。

Table 13. Characteristics of soils used

Locality	Depth cm	Soil texture	pH H_2O	pH KCl	Humus %	N %	Ex.base mg/100g CaO	Ex.base mg/100g MgO	CEC me/100g
Higashihoroni	0－13	SiCL	5.2	4.3	4.82	0.30	41	64	15.1
	13－25	LiC	5.7	4.6	4.25	0.27	153	51	38.7
	25－40	L	5.5	4.7	4.96	0.29	83	68	45.4
Ozawa	0－11	SL	5.0	4.0	2.33	0.14	213	64	18.9
	11－18	SL	5.3	4.2	3.91	0.13	266	60	21.9
	18－35	L	6.0	4.7	0.90	0.14	402	81	28.6
Soil dressing		L	6.0	4.6	1.08	0.07	118	72	14.4

2．分析方法

玄米のCd濃度；硝酸，過塩素酸分解液の一定量をDDTC－MIBKで溶媒抽出し供試液とした。

土壌のCd濃度；風乾土1対0.1N塩酸5の比率で1時間振とう後のろ過液を供試した。

土壌のZn，Cu濃度；風乾土1対1N酢酸アンモニウム（pH4.5）5の比率で1時間振とう後のろ過液を供試した。

重金属分析は原子吸光光度法によった。

3．結果および考察

水稲の生育は2ヵ年ともほぼ同傾向にあったため，第14表の収量調査，第15表の玄米および跡地土壌の重金属濃度は1972年度の結果を表示した。

水稲の収量をみると，東幌似地区では冷水の影響を受けた排土客土20cm区が原土区よりも相当に減収しているが，その他の試験区は原土区と大差ないか，やや増収している。一方，小沢地区では客土10cm区，客土20cm区に比較して原土区が減収している。これは第15表に示したとおり，原土中の重金属濃度が東幌似地区のよりも高いことがその一因であろう。登熟歩合，千粒重は各試験区とも大差なく良好であった。

土地改良によるCdの除染効果をみると，土壌のCd濃度は両地区とも客土20cm区の方が客土10cm区

Table 14. Yields of rice plants

Locality	Treatment	Brown rice kg/10a	Ratio	Percentage of ripened grains %	1000－Kernel-weight g
Higashihoroni	Sedentary soil	443	1.00	84.7	23.4
	Soil dressing 10cm	506	1.14	87.5	23.8
	Soil dressing 20cm	489	1.10	90.7	23.0
	Soil dressing reversed	429	0.97	82.3	23.4
	Soil dressing removed surface soil	254	0.57	89.0	23.0
Ozawa	Sedentary soil	373	1.00	87.8	23.5
	Soil dressing 10cm	493	1.32	89.1	23.6
	Soil dressing 20cm	467	1.25	87.5	23.0

Table 15. Concentrations of heavy metals in brown rices and soils

Locality	Treatment	Brown rice ppm			Soil ppm		
		Cd	Zn	Cu	Cd	Zn	Cu
Higashihoroni	Sedentary soil	0.74	19.5	3.5	2.86	92.8	11.1
	Soil dressing 10cm	0.25	19.5	3.7	0.32	8.6	3.8
	Soil dressing 20cm	0.14	17.7	3.2	0.16	3.5	2.1
	Soil dressing reversed	0.11	20.2	2.7	0.28	5.8	1.8
	Soil dressing removed surface soil	0.13	16.8	3.7	0.15	9.1	4.3
Ozawa	Sedentary soil	0.79	28.9	6.6	4.46	260.0	60.3
	Soil dressing 10cm	0.19	21.6	3.6	0.53	11.1	4.5
	Soil dressing 20cm	0.06	17.7	3.3	0.32	11.6	4.1

Table 16. Changes of Cd concentration in brown rices and soils

Treatment	Cd in brown rice ppm		Cd in soil ppm			Number of Plot examined
	First year	Second year	Before treatment	First year	Second year	
Sedentary soil	0.46	0.54	—	2.67	2.66	5
Soil dressing 10cm	0.10	0.22	2.63	0.25	0.43	2
Soil dressing 20cm	0.10	0.10	2.41	0.22	0.29	5
Soil dressing reversed	0.11	0.10	3.60	0.25	0.25	2
Soil dressing removed surface soil	0.13	0.13	4.68	0.09	0.15	1

よりも低く，また，反転客土よりは排土客土の方が低かった。玄米中のCd濃度は土壌とほぼ同傾向にあり，客土20cm区の方が客土10cm区よりも低かったが，その他の試験区も客土10cm区とほぼ同じ値を示した。

つぎに，玄米および土壌中Cd濃度の経年推移をみるために，2ヵ年間各地区で行った試験結果の平均値を第16表に示した。

まず，土壌からみると，各試験とも施工前のCd濃度よりも著しく低くなりその効果が明瞭に認められる。しかし，2年目の客土10cm区は1年目に比較してかなり高くなっており，耕転，代かき等の作業が進むにつれて，客土層への汚染土の混入比率が高くなることも予想される。また，客土20cm区も2年目にはわずかではあるが高くなっていた。

以上の結果から，Cd汚染土壌の土地改良対策としては排土客土，反転客土が極めて有効であり，また，客土の場合は最低20cmの置土が必要であることがわかった。

第2節 土壌改良資材施用によるCd吸収抑制試験

Cdの溶解度はpHが高いと極めて小さいこと，また，Cdは土壌中で不溶性のリン酸カドミウムを生成することなどから，作物によるCd吸収抑制対策として，石灰資材やリン酸資材の施用が考えられている[50]。したがって，本節では土壌改良資材施用による玄米のCd吸収抑制効果について検討した。

1．試験方法

試験は東幌似地区で行い，1区20m²，深さ20cmの木枠を現地土壌に埋設し2連制とした。処理区は第17表に示した。これら各処理区に水稲「そらち」を5月24日移植し，9月19日に収穫した。施肥量はN 16.0, P_2O_5 20.0, K_2O 16.0g/枠である。

2．結果および考察

各処理区とも移植後の苗の活着は良好で，第18表に示したように，各処理区とも順調な生育，収量であった。玄米のCd吸収抑制に及ぼす処理効果は第19表示したが，重焼リンA区以外の各処理区はその効果が認められた。しかし，客土による土地改良の効果に比較すると，はるかにその程度が低く，玄米

のCd吸収軽減は最も効果のみられた珪カル200kg/10a施用区で約20%であった。

Table 17. Treatment of examination

Treatment	Method of treatment
Sedentary soil	No treatment
Calcium silicate A	Application of 200kg/10a in plowed soil
〃 〃 B	〃 〃 400kg/10a 〃 〃 〃
Multi-phosphate A	〃 〃 120kg/10a 〃 〃 〃
〃 〃 B	〃 〃 240kg/10a 〃 〃 〃
Calcium silicate A + Multi−phosphate A	
Farmyard manure	Application of 1.0t/10a in plowed soil

Table 18. Yields of rice plant

Treatment	Brown rice g/frame	Ratio
Sedentary soil	1080	1.00
Calcium silicate A	988	0.97
〃 〃 B	1077	1.06
Multi−phosphate A	1008	0.99
〃 〃 B	1014	1.00
Calcium silicate A + Multi−phosphate A	1134	1.11
Farmyard manure	1135	1.11

Table 19. Cd concentrations in brown rice and soil

Treatment	Brown rice Cd ppm	Soil Cd ppm	Soil pH (H_2O)	Brown rice Cd / Soil Cd	Ratio
Sedentary soil	0.89	3.26	5.80	0.27	1.00
Calcium silicate A	0.72	3.24	5.88	0.22	0.81
〃 〃 B	0.74	3.38	5.74	0.22	0.81
Multi−phosphate A	0.93	3.13	5.88	0.30	1.11
〃 〃 B	0.82	3.38	5.79	0.24	0.89
Calcium silicate A + Multi−phosphate A	0.75	3.55	5.74	0.22	0.81
Farmyard manure	0.68	3.02	5.75	0.23	0.85

第３節　水稲のCd吸収に及ぼす落水時期の影響

水稲玄米中のCd濃度は間断灌漑，中干し，ならびに落水等の水管理法によって影響されることは既に知られている。しかし，北海道では間断灌漑や中干しは一般に行われていないので，落水時期の早晩による土壌変化と，Cdの土壌一作物間の挙動を究明し，汚染土壌における水稲ののCd吸収抑制対策の１つとして，適期落水期を把握すること

を目的として本試験を行った。

1．試験方法

本試験は東幌似，小沢の2地区において，2ヵ年間（小沢地区は1年のみ）実施したが，本節では主に2年目（1972年）の結果を中心とした。

1）試験地土壌の理化学性

東幌似地区；熔結凝灰岩を母岩とする堆積物からなり，透水性は過良である。本土壌は褐色低地土に包含される。

小沢地区；粘土を主体とする河成沖積土で，下部には一部ヨシを介在している。透水性も不良である。土壌はグライ土に属する。

両試験地土壌の一般理化学性は第20表に示した。

Table 20. Characteristics of soils used for examination

Locality	Soil layer	Soil Texture	pH H_2O	pH KCl	Humus %	N %	Ex. base mg/100g CaO	MgO	K_2O	CEC me/100g	Water percolation mm/day
Higashihoroni	1	SiCL	5.2	4.3	4.82	0.30	41	64	17	15.1	22.7
	2	LiC	5.7	4.6	4.25	0.27	153	51	19	38.7	
Ozawa	1	LiC	5.0	4.2	6.58	0.37	308	12	17	25.5	4.3
	2	LiC	5.2	4.5	8.40	0.64	395	18	10	28.0	

2）試験内容

(1) 落水時期の早晩が水稲の生育およびCd吸収に及ぼす影響

落水時期を早，中，後期の3段階とし，両試験地区とも3筆の水田を使用し，それぞれに熟期の異なる3品種を組み入れた。なお，ここで設定した落水時期のうち，中期落水区は，ほぼ現地の指導落水時期に相当する。第21表には試験区の構成第22表には耕種概要を示した。

水稲体のCd濃度の測定にあたっては，落水3～4日経過後，各試験区とも3反覆づつ採取し，葉身，茎稈，籾部に分画した後，分析に供した。また，収穫期の試料については，藁および玄米を分析した。

Table 21. Constitution of examination

Treatment	Variety	Day of surface drainage	Are Higashi-horoni	Are Ozawa
Surface drainage of early stage	Yūnami, Sorachi, Matsumae	Aug 14	3.2	4.0
Surface drainage of middle stage	〃 〃 〃	〃 21	2.1	4.5
Surface drainage of late stage	〃 〃 〃	〃 28	4.2	5.5

Heading time ; Yunami (medium-maturing variety), August 2
Sorachi (medium-maturing variety), August 4
Matsumae (late-maturing variety), August 28

Table 22. Experimental design

Locality	applied Amount of fertilizer kg/10a N	P_2O_5	K_2O	Planting density cm	Day of transplantation	Day of harvesting
Higashihoroni	6.0	8.0	7.0	33×15	May 20	Sep 19
ozawa	7.2	7.2	6.0	33×16.5	May 26	Sep 19

(2) 落水後の土壌の酸化還元電位と可溶Cd濃度の推移

水稲のCd吸収と土壌の酸化還元電位(Eh)変化に伴う土壌中の可溶Cd濃度との関連について検討するため，両地区とも土壌は各試験区における落水当日と，作物体採取日に採取した。土壌は実験室に持ちかえり，湿潤土状態におけるEhとpHを測定し，同時に0.1N塩酸可溶Cd濃度を測定した。

(3) 作物体および土壌分析法

作物体のCd濃度；試料を硝酸，過塩素酸で分解し，そのろ過液についてDDTC－MIBKで溶媒抽出し供試液とした。

土壌中の可溶性Cd，Zn，Cu濃度；風乾土の場合は土壌1対0.1N塩酸5の条件で1時間振とう後ろ過し，供試液とした。湿潤土ではあらかじめ水分量を求め，1N塩酸および蒸留水により風乾土10gに0.1N塩酸50mℓになるように調節したうえ，風乾土と同様に処理した。

Cd,Zn，Cuは原子吸光光度法で分析した。

EhおよびpH；土壌に適宜蒸留水を加えて充分撹拌し，白金電極をそう入後冷暗所に1日静置し，Ehを測定した。また，同時にpHもガラス電極法で測定した。

2．試験結果

水稲の生育に及ぼす落水時期の影響については処理が出穂期以降に行われたため，草丈，穂数では判然とした差がみられなかった。また，収量差もほとんどなく，後期落水期の登熟歩合がやや低い傾向を示したに過ぎない。これらの収量調査結果は第23表に示した。

つぎに，落水時期別の水稲の部位別Cd濃度の推移を第2図に示した。

本図から明らかなように，早期落水区のCd濃度は他の2区に比較し，各部位とも著しく高く推移していた。Cd濃度の体内分布は茎稈部が非常に高く，籾部では低いことが認められた。

さらに，玄米中のCd濃度を落水時期別および3品種について検討した結果を第3図に示した。

時期別にみた玄米中Cd濃度は品種によって多少の差はあるが，他の部位と同様に落水が早いほど

Table 23. Influence of the stage of surface drainage on yield

Locality	Stage of Surface drainage	Variety	Brown rice kg/10a	Brown rice Ratio	Grain-straw ratio	Percentage of ripened grains	1000-kernel-weight g
Higashihoroni	Early	Yūnami	581.0	1.21	1.46	88.2	24.1
		Sorachi	510.2	0.96	1.37	88.7	23.7
		Matsumae	579.7	1.31	1.53	90.8	24.1
	Middle	Yūnami	478.4	1.00	1.32	84.7	23.4
		Sorachi	529.2	1.00	1.13	89.0	23.1
		Matsumae	441.8	1.00	1.13	89.2	23.4
	Late	Yūnami	601.5	1.26	1.56	82.9	24.2
		Sorachi	476.9	0.90	1.09	74.0	23.6
		Matsumae	551.4	1.25	1.28	78.0	23.9
Ozawa	Early	Yūnami	447.1	1.20	1.07	81.1	25.1
		Sorachi	488.5	1.20	1.10	90.2	24.6
		Matsumae	647.1	1.16	1.30	84.7	25.2
	Middle	Yūnami	372.4	1.00	0.73	87.3	24.8
		Sorachi	407.6	1.00	0.99	90.6	24.2
		Matsumae	557.9	1.00	1.34	89.9	24.9
	Late	Yūnami	198.7 *	0.53	0.84	70.5	23.2
		Sorachi	288.8 *	0.71	0.87	85.1	24.0
		Matsumae	442.0 *	0.79	1.09	89.2	25.4

* Influence of cold water

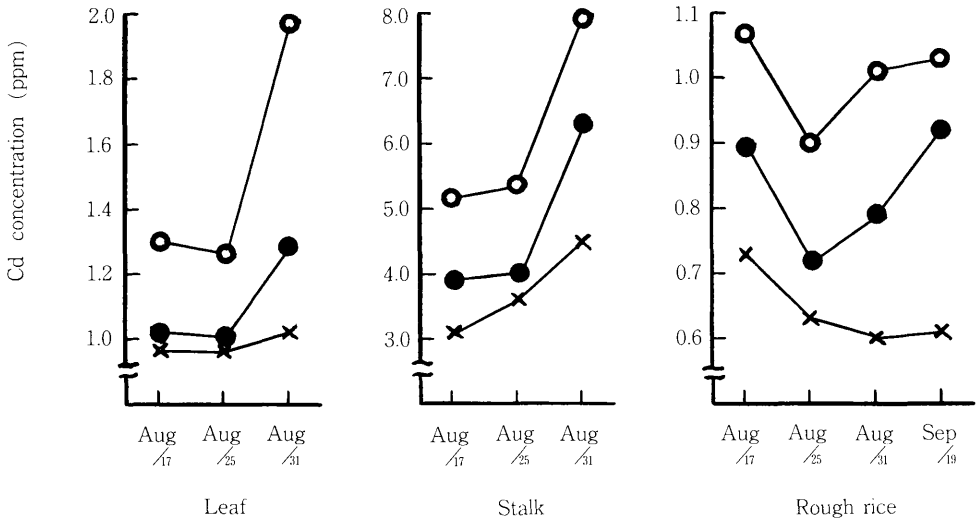


Fig.2. Changes of Cd concentration in each part of rice plant (average of three varieties)

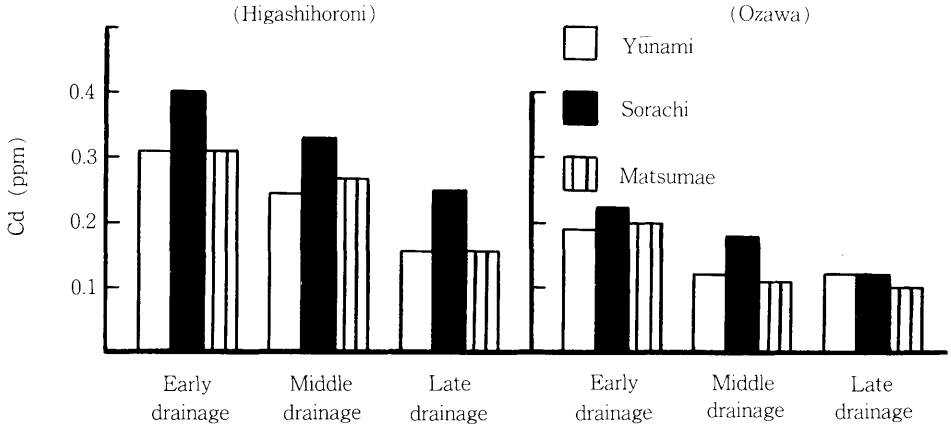


Fig.3. Changes of Cd concentration in brown rice by the stage of surface drainage in submerged soil

高まる傾向にあった。また，品種間差をみると，「そらち」の濃度が他品種に比較して一般に高かった。

つぎに，土壌条件の異なる2ヵ所で実施した試験結果をみると，明らかに玄米中Cd濃度の相違することが認められた。すなわち，褐色低地土の場合はグライ土の水稲にくらべて一般に高濃度であり，しかも落水時期別の処理差がやや大きい傾向を示した。

したがって，落水後の土壌Eh，pHおよび 0.1N 塩酸可溶Cd濃度を両土壌について経時的に測定したが，その結果は第4図，第5図，第6図に示した。

まずEhの推移をみると，落水後3～7日経過すると急激に上昇している。また，pHは逆に落水によって低下していた。一方，可溶性Cd濃度はEhとほぼ対応した動向を示すが，落水初期から増加傾向を示した。土壌間で比較すると，褐色低地土の方がグライ土よりも変動差が大きく，かつやや高

く推移していた。

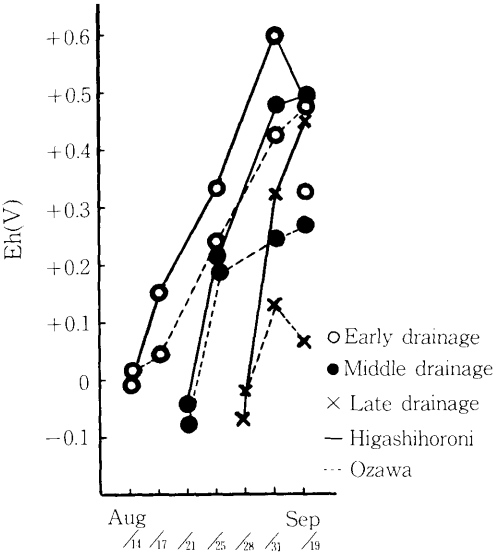


Fig.4. Changes of soil Eh after surface drainage

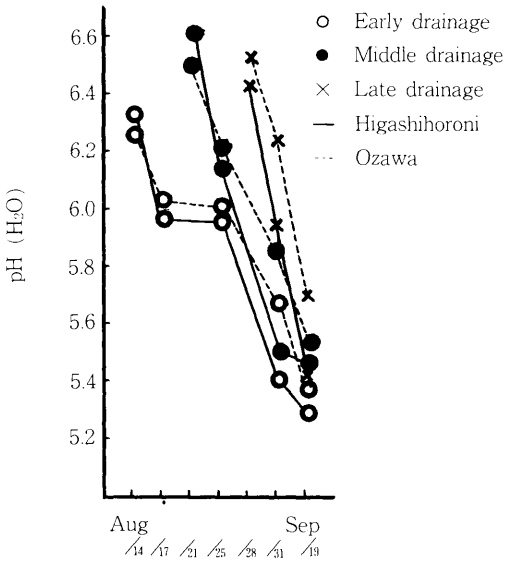


Fig.5. Changes of soil pH after surface drainage

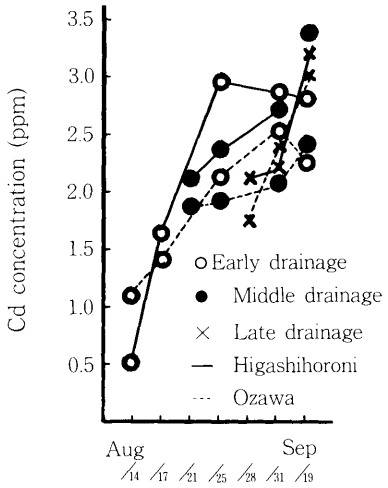


Fig.6. Changes of soluble concentration of Cd in soil after surface drainage

3．考　察

水稲栽培において落水は登熟性促進や倒状防止等の観点から極めて重要視されているが，最近は収穫作業に機械を運行させる関係から，田面乾燥を促進させるためその時期を早める傾向にある。一般に寒冷地では，穂揃後25日位が適当な落水期とされ，落水後も過度の乾燥は避けるべきとされている[52]。

1971年は全般に低温の期間が続いたが，1972年は気象条件が良好で水稲の生育は順調であった。また，処理後の降雨量は前年より多く，水田の乾燥化の程度も緩慢であった。このため，処理による生育，収量差はほとんどなく，後期落水区における登熟が若干劣る傾向を示したに過ぎない。

さて，時期別に投与した場合の水稲のCd吸収は，穂ばらみ＞出穂開花＞登熟中期の頃に多く[54]，また，汚染田におけるCd吸収は出穫期以降急激に高まり[35]，さらに茅野[7]，天正ら[99]のRI ^{109}Cdの試験結果によると，生育の前半は根の分布割合が高いが，出穫後10日目頃から地上部濃度は最大に達すると云われている。このような水稲の吸収にみられる特異性は，水稲自体の特性によることも考えられるが，生育後半においては落水等の水管理がなされるので，土壌の酸化に伴う可溶性Cd濃度の

増加が期待される。水管理と水稲のCd吸収に関しては，各地で行われた試験成績など数多いが，いずれも間断灌漑，中干し，あるいは早期の落水によって水稲のCd吸収が著しく高まることが知られている[27]。

本試験も同様な結果を示し，早期の落水によって水稲体内のCd濃度は非常に高まり，とくに籾部あるいは玄米中濃度にも大きく影響していた。また，器官別の濃度分布では籾部または玄米中で最低値を示した。

つぎに，落水後の土壌Ehと可溶性Cd濃度の推移について検討した。

落水後，土壌の乾燥化にしたがって酸化が進むが，土壌の種類によって水分の減少機構に大きな差がみられると云う[100]。本試験の場合でも，褐色低地土とグライ土との間に明瞭な差がみられ，第7図に示したように，グライ土（小沢）では落水後の水分含量が褐色低地土（東幌似）よりも10%以上も高く推移しており，土壌の乾燥化との関連性が推測された。これに対し，土壌の可溶性Cd濃度変化はEhとほぼ対応した動向を示した。このようにCdの可溶変化にみられるEhとの関連性は，土壌中におけるCdの存在形態に基因することが考えられる。一般に水田土壌は長期間田面水で空気とは遮断された状態にあるため，還元状態下におかれている。また，土壌中には硫黄化合物も多い[83]。汚染土壌中のCdの形態について飯村[30]，伊藤ら[34]

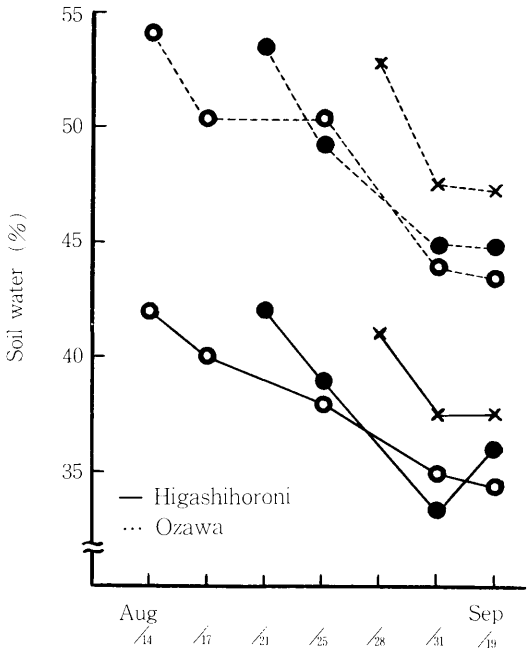


Fig.7. Changes of soil water after surface drainage

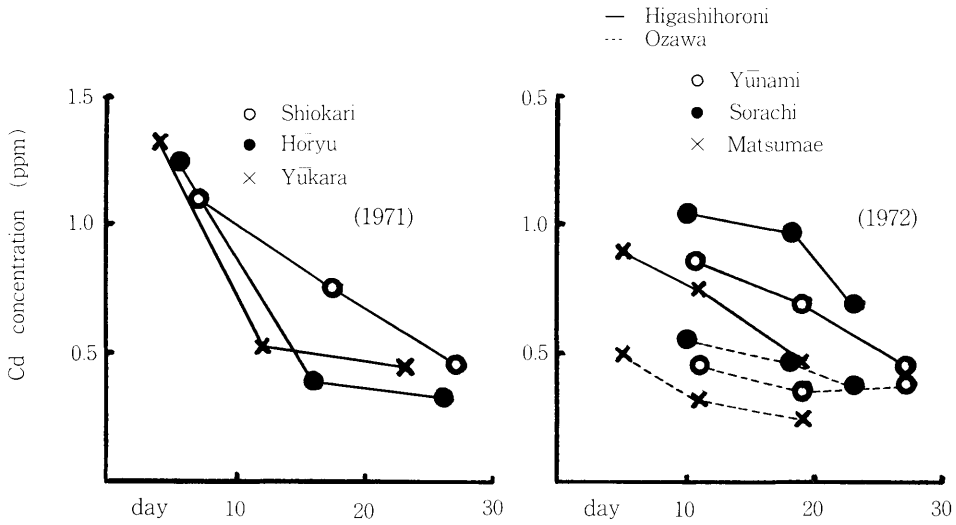


Fig.8. Relationship between days from earing till surface drainage and Cd concentration in brown rice

の見解を総合すると，還元状態下の土壌中ではCd等は硫化物として存在するが，土壌の酸化に伴って硫酸化合物または交換態に変化し，作物に吸収，移行するとしている。一方，Fe^{3+}はCdSの溶解を著しく促進させ，さらにCuもFe^{3+}と共存するとCdSの可溶化を促すことが報告されている[38),63),64),68)]。したがって，酸化に伴う可溶性Cd濃度の急激な増加はCdSの形態変化のほかに，これらの作用も若干働らいていると推定された。James[37)]はZnSについて，CdSと同様にFe^{3+}の溶解促進効果を報告している。

以上のことから，水稲のCd吸収抑制対策としての水管理法についてみるため，出穂後から落水までの経過日数と玄米中Cd濃度との関係を第8図に示した。

本図に示したとおり，年次によって多少のふれはあるが，出穂後10日以内で落水した場合の玄米中Cd濃度は相当に高いことがわかる。一方，2週間から20日間程度経過した場合はかなり低下している。また，この時期の落水は概して収量的にも安定しており，収穫時における機械の運行も比較的円滑に行われた。したがって，土壌，気象条件（主に降雨量）の相違による栽培品種に留意する必要はあるが，大体出穂後20日程度経過した後の落水が妥当と考えられる。

第4節　水田土壌中における重金属移動率の差異

重金属の水汚染地区水田土壌地帯で，水口から水尻に至る重金属の分布をみると，各重金属の濃度比率が異なり，金属の種類によってその移動の仕方に差異のあることが見出される。そこで，このような水田土壌中の重金属間の差異を把握するために，現地において若干の検討を行った。

1．実験方法

重金属汚染地帯の水田で，取水口から流路に沿ってそれぞれの距離毎に土壌を採取し実験に供した。なお，これらの水田は何枚かにわたっていたが，土壌の採取はその水田の中央地点とし，各水田とも水口や水尻等のように水の集合する地点は避けた。

2．分析方法

土壌のCd，Zn，Cu全含量；硝酸，過塩素酸分解ろ過液の一定量をDDTC－MIBKで溶媒抽出し，供試液とした。

可溶性Cd，Zn，Cu濃度；湿潤土について0.1N塩酸抽出法で行った。

これらの抽出液について原子吸光光度法で重金属を分析した。

3．結果および考察

水口から水尻まで，約150mの距離の間で土壌中の重金属全含量がどのように変化するかを検討した。その結果を第9図に示す。これからも明らかなように，水口のZnは1750ppm，Cu930ppm，Cd18ppmであった。

そこで，これらの含量が水尻に行くにつれてどのように低下するか，各元素を比較するため，水口の全含量に対する比率として比較した。その結果を第10図に示した。これからも明らかなようにそれらの含量が2分の1になる距離をみると，Cuは約15m，Cdは約27m，Znは約44mで，ZnはCuの

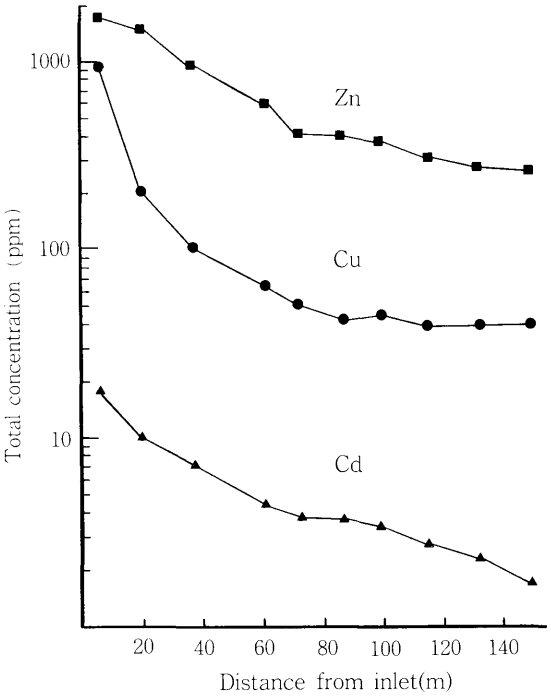


Fig.9. Relationship between total concentrations of heavy metals in soil and the distance from inlet

約3倍の広がりを示し，Cdはその中間に位置していることが明らかになった。

つぎに水田に入った重金属の移動が何故元素間で異なるのかをみるため，第24表には0.1N塩酸可溶Zn，Cd，Cu濃度の距離的，経時的変化を示した。これからも明らかなように，各重金属とも灌漑日数の経過に伴って，不可給化していくことがわかった。しかしながら，これらの重金属の濃度変化は水口の高濃度のところで余り減少せず，水口から20m以上離れたところから減少することが明らかになった。そして可溶性濃度の低下はZnが最も小さく，ついでCdであり，Cuが最も低下すること

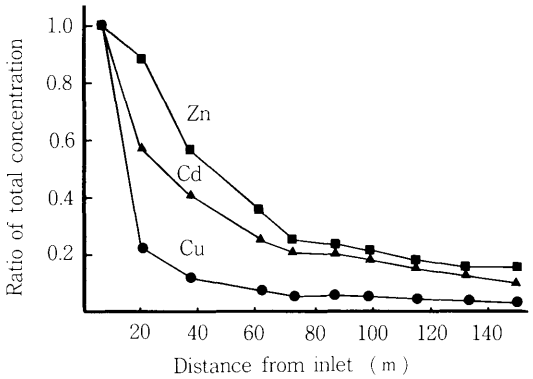


Fig.10. The ratios of total concentrations of Zn, Cu and Cd in soil by the distance from inlet

Table 24. Changes of 0.1NHCl Zn, Cu and Cd concentration by the distance from inlet and cultivated days of rice plant

Heavy metal	Distance from inlet m	Cultivated days of rice plant									
		0	6	19	26	33	49	65	80 *	91	103
Zn (ppm)	6	750	770	750	748	760	754	748	760	752	720
	20	655	615	517	558	590	596	484	408	470	515
	37	455	440	325	360	412	442	300	252	385	360
	61	285	300	240	249	288	300	211	192	219	226
	72	250	205	183	166	184	200	154	148	155	160
	87	200	160	145	130	160	180	132	100	132	127
	99	155	130	113	113	122	127	89	88	108	109
	115	123	100	83	78	94	89	81	66	66	74
	132	90	78	69	59	76	73	59	50	66	73
	150	65	65	60	43	48	54	44	39	54	61
Cu (ppm)	6	480	400	330	342	276	304	308	272	395	325
	20	165	125	89	108	64	77	57	54	47	89
	37	62	43	33	48	33	10	12	0.6	22	40
	61	41	27	23	26	24	5.8	7.2	0.3	3.8	23
	72	35	25	17	24	17	14	3.5	1.2	0.7	19
	87	31	22	16	22	18	5.8	1.7	0.3	12	16
	99	26	17	12	18	14	11	4.0	0.3	13	13
	115	22	16	12	14	14	11	4.0	0.6	0.2	13
	132	20	14	11	14	11	9.2	2.2	1.3	9.4	13
	150	19	14	10	14	10	6.9	1.7	0.6	4.7	13
Cd (ppm)	6	13.0	13.0	12.2	11.5	10.5	9.2	10.5	10.5	10.8	13.0
	20	8.8	8.7	7.7	6.7	7.6	6.2	5.7	4.6	4.1	7.2
	37	5.0	5.4	4.4	4.7	4.2	1.9	2.1	0.4	3.0	5.0
	61	3.8	3.5	3.6	3.6	3.1	1.4	1.5	0.3	1.2	3.6
	72	3.5	2.8	3.0	2.2	1.9	1.1	1.1	0.6	0.4	3.2
	87	3.0	2.1	2.3	2.2	1.9	1.0	0.8	0.2	1.7	2.4
	99	2.3	1.9	2.2	2.0	1.5	1.3	0.9	0.2	1.5	2.2
	115	2.0	1.7	1.7	1.4	1.4	1.3	0.7	0.3	0.2	1.4
	132	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	0.9	0.5	0.3	1.1	1.1
	150	1.0	0.9	1.3	1.0	0.7	0.8	0.4	0.2	0.8	1.2

* Term of surface drainage

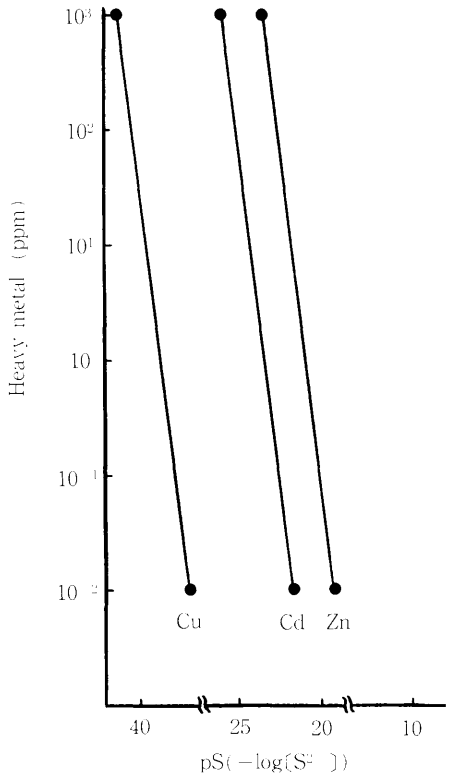


Fig.11. Fractional precipitations on sulfites of Cu,Cd and Zn

がわかった。

さて，S^{2-} の存在下で硫化物として沈澱しやすい順序は第11図に示したとおり，Cu＞Cd＞Znであり，上記の可溶性濃度の低下順位と一致する。また，Cuの場合はさらに土壌粒子との結合の強さがその大きな理由になっていることが，これら元素の電気陰性度(Zn1.6, Cd1.7, Cu1.9)からも推定される。

重金属で汚染された水田では，水稲の移植後20～30日頃に最も顕著な過剰症状を観察することができるが，これも2週間程度で消え失せ，旺盛な生育に入る。この理由についてはこれら重金属の硫化物生成によって説明できる。しかし，これもある程度の重金属濃度までであることが，以上の実験でも明らかになった。土壌の還元促進には水温（地温）のみでなく，重金属の濃度も負の効果として働らくことが，同じ水温に保った他のポット試験から明らかになった。

第5節　玄米中におけるCd等重金属の濃度分布

Cdは他の重金属と比較すると，MnやZnよりもその吸収は少ないが，作物に割合吸収される。水稲の場合，吸収されたCdの多くは根に蓄積されるが，地上部に移行したものについては大部分が桿，葉鞘，葉身等に蓄積される[50]。また，玄米への吸収はこれらの部位にくらべて少ないが，ある程度は蓄積する。

したがって，本節では玄米中のCdおよびその他の重金属の濃度分布を調査した。

1．実験方法

供試玄米は非汚染米5点，汚染米11点である。これらのうち，汚染玄米を7，11，15および20%の4段階に精白し，それぞれの重金属濃度を測定した。

2．分析方法

供試玄米および精白米を硝酸，過塩素酸で分解した。そのろ過液について，CdはDDTC－MIBKで溶媒抽出した。Zn, Cu, Mn, Feは分解ろ過液を供試液とした。これらの元素は原子吸光光度法で分析した。

3．結果および考察

まず，非汚染米5点の平均重金属濃度を測定した結果はつぎのとおりである。

Cd0.05ppm，Zn20ppm，Cu3.6ppm, Mn20ppm, Fe15ppm

これらの結果から，通常の玄米中Cd濃度は0.05ppm程度であることがわかったが，一般的にも玄米中濃度は0.1ppmあるいはそれ以下と推定されている[50]。本実験では汚染米における精白米中のCd濃度は最低で0.24ppm程度であった。したがって，玄米中のCd濃度が1ppm以上，0.5～1ppm未満，0.5ppm以下の3段階に分けた。他の重金属については，Zn22ppm，Cu4.0ppm，Mn30ppm，Fe15ppm以上を高重金属含有玄米とし，精白による濃度変化をみた。

これら精白歩合の違いによる重金属の濃度変化を第12図に示した。

本図から明らかなように，各重金属とも7～11%の精白で濃度低下がみられるが，Cd, Zn, Cuに

対してMnとFeはその傾向がより著しく，精白による濃度低下の重金属間差は明瞭であった。普通，玄米は重量で90～93%の内乳層（デンプン層）と7～10%の糖層（糊粉層，果種皮）から成るが[6]，MnとFeは糖層に多く，Cd，Zn，Cuは逆に内乳層に多いことがわかった。また，重金属の濃度別分布をみると，玄米中の濃度が高いほど精白による濃度低下は大きい傾向にあるが，Cdの場合，玄米中のCd濃度が高いほど内乳層の濃度も高く，玄米Cd1.08ppmではその70%程度が内乳層に蓄積されていた。一方，Mnの玄米濃度は2区間で相当に大きい差がある。しかし，精白によってかなり近似

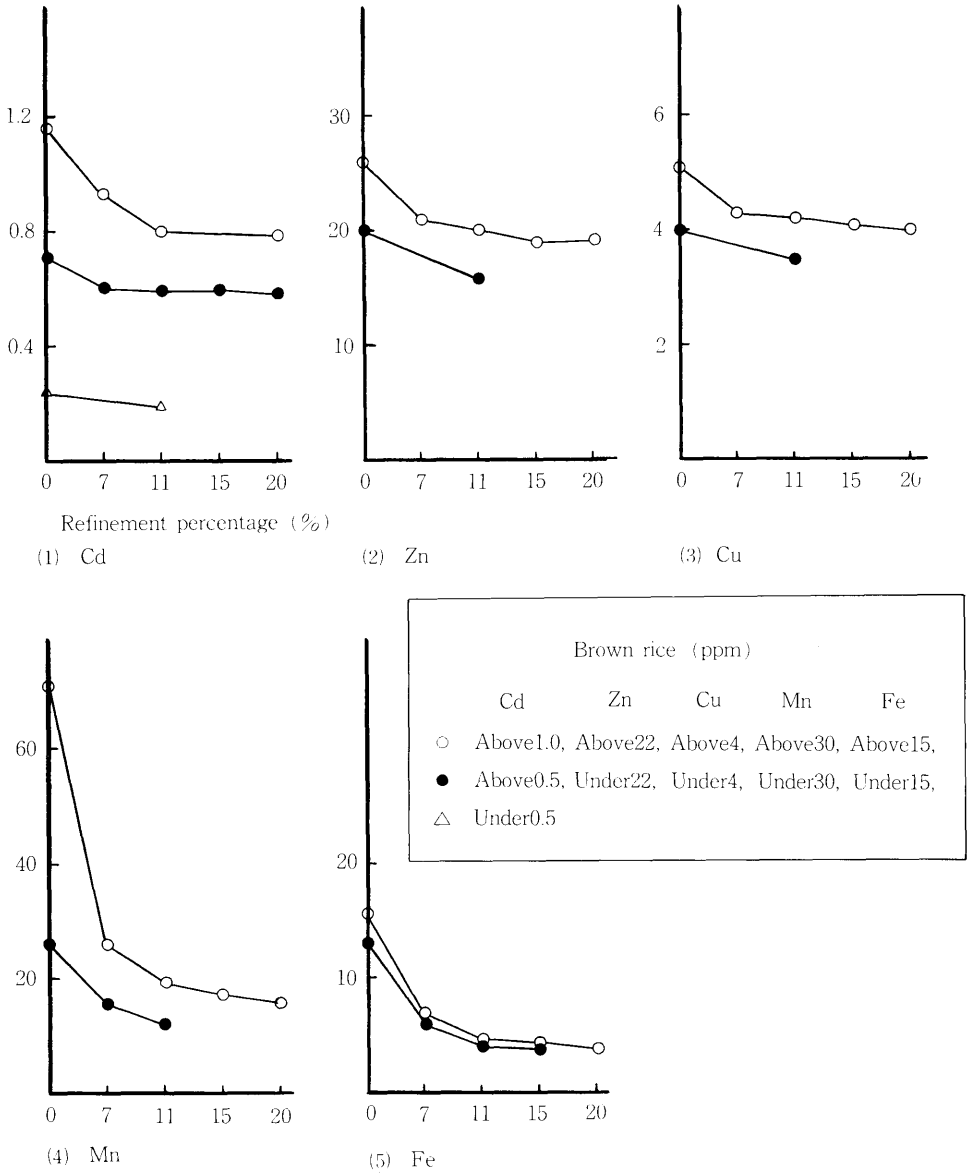


Fig.12. Changes of heavy metal concentrations by difference of refinement percentage

した値を示した。

これらのことから，玄米中における重金属の濃度分布はおおよそMn，Feが1つのグループに入り，Cd，ZnおよびCuが他のグループに入ることがわかった。すなわち，Mn，Feはその大部分が内乳層には移行せず糖層に70%前後が蓄積されているのに対して，Cd，ZnおよびCuは逆に糖層には20%程度あるだけで，約80%は内乳層に移行している。また，玄米中のCdが1ppm程度に高い場合でも約70%は内乳層に移行し蓄積されることが認められた。

第4章　6価クロム汚染の問題

1971年頃から，クロム鉱さい中の6価クロムが公害源として注目されはじめ，鼻中隔せん孔や肺ガンが6価クロムと因果関係をもつ職業病であると公表されたことから，大きな社会問題となった。北海道空知管内栗山町においても1936年から1971年までの36年間，クロム製錬工場から排出された鉱さいが24.4万tに及ぶと推定され[84]，その大部分が町内の雨煙別川（夕張川支流）流域や，工場敷地，旧小学校グランド等に埋め立てられた。そのため，溶出した6価クロムが埋め立て地附近の土壌や公共用水を汚染しており，それらの調査および対策試験を実施した[39,40,41]。

第1節　6価クロム汚染実態調査

6価クロムは3価クロムよりも作物に対する毒性が強い[17]と云われている。したがって，汚染灌漑水による水田土壌のクロム汚染やさらに煙害の実態を把握するため，当該地域における土壌のクロム汚染調査を行った。

クロム汚染実態調査の水田土壌および水稲体の採取地点は第13図に示した。

各採取地点のうち，No.1，No.2は栗山地区で工場の近隣にある。No.3～No.14は栗沢地区で，用水経路は6価クロムが流入した雨煙別川が夕張川に入り，栗沢頭首工から小西幹線，栗沢幹線を経て水田に流入する。そのうち，No.9，No.10，No.14は対照地点である。煙害調査地点はNo.16，No.17で，その対照地点はNo.15である。

1．分析方法

土壌および作物体のCr全含量；硝酸，過塩素酸分解ろ過液を供試した。

0.1N塩酸，0.2N塩酸可溶Cr濃度；土壌1対抽出液5の比率で1時間振とうし，ろ過液を供試した。

土壌は2mmの節を通した風乾土壌を用いた。また，Crは原子吸光光度法で測定した。

2．結　果

まず，工場の排煙からのCrの汚染状況をみるために第25表に土壌と水稲体のCr濃度を示した。

No.16は工場から200m，No.17は1000mの位置にある。土壌中のCr全含量はNo.16で650ppmであり，No.15（対照）の5倍を示す。また，0.2N塩酸可溶濃

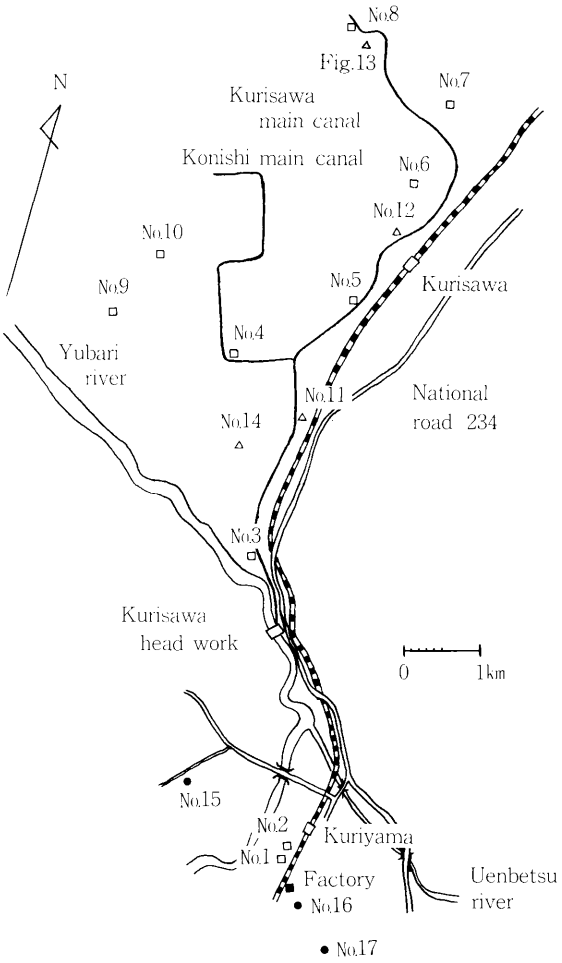


Fig.13. Plots of soils and rice plants collected for survey on soil pollution of Cr

Table 25. Cr pollution by smoke derived from a manufactory

No.	Distance from a manufactry m	Cr ppm				
		Plowed soil		Rice plant		
		Total	0.2N HCl	Leaf	stalk	Rough rice
15	Control	130	3.0	tr	tr	tr
16	200	650	21.0	300	110	100
17	1000	100	4.5	30	tr	tr

度も同様に高いことから，No.16地点ではCrの蓄積が明瞭に認められた。さらに水稲体のCr濃度も極めて高く，工場の位置する側にだけ茎葉部に均一な褐色斑点が発現していることから，排煙中のCrによる障害であることが認められた。一方，No.17では葉部のCr濃度がやや高いだけである。したがって，Crの煙害は工場から比較的近距離の1km内外の範囲にあることが推定された。

さて，クロム鉱さい中のCr^{6+}は前述したように雨煙別川から夕張川，そして栗沢頭首工を経て水田に流入する。したがって，第26表では，これら当該地区の水田地帯におけるCr汚染調査を，第27表には栗沢地区の水田土壌中のCr全含量を表示した。

まず，栗山地区のNo.1，No.2は排煙の影響もあ

Table 27. Total contents of Cr in soils (Kurisawa)

No.	Main canal	Situation of soil collected	Total contents of Cr ppm
11	Kurisawa	Inlet	105
		Center	40
		Outlet	72
12	Kurisawa	Inlet	98
		Center	45
		Outlet	31
13	Kurisawa	Inlet	41
		Center	25
14	Hokkai	Center (Control)	65

Table 26. Survey of Cr pollution in paddy field zone of Kuriyama and Kurisawa

Locality	No.	Main canal	Situation of soil collected	0.1N HCl Cr ppm		Plowed / Subsurface	Brown rice kg/10a	Variety
				Plowed soil	Subsurface soil			
Kuriyama	1		Inlet	22.5	5.5	4.1	424	Hōryu
			Center	21.9	0.7	31.3	500	
			Outlet	17.9	2.0	9.0	428	
	2		Inlet	17.8	1.0	17.8	454	Yūnami
			Center	19.7	9.5	2.1	500	
			Outlet	7.7	2.4	3.2	630	
Kurisawa	3	Kurisawa	Inlet	3.2	2.9	1.1	302	Yūnami
			Center	2.8	2.1	1.3	437	
			Outlet	2.2	2.4	0.9	476	
	4	Konishi	Inlet	6.1	2.6	2.3	379	Yūnami
			Centet	4.5	0.9	5.0	416	
			Outlet	3.8	1.2	3.2	479	
	5	Kurisawa	Inlet	4.9	3.8	1.3	297	Yūnami
			Center	4.7	3.4	1.4	388	
			Outlet	3.1	1.4	2.2	363	
	6	Kurisawa	Center	1.7	1.1	1.5	627	Yūkara
	7	Kurisawa	Centet	1.3	0.9	1.4	477	Hōryu
	8	Kurisawa	Center	3.1	1.4	2.2	437	Hōryu
	9	Hokkai	Center (Contral)	0.6	0.6	1.0	535	Toiku No. 125
	10	Hokkai	Center (Contral)	1.4	0.7	2.0	413	Yūnami

るが，作土の0.1N塩酸可溶Cr濃度は対照のNo.9，No.10よりも相当に高い。一方，栗沢地区は水田部でやや高い傾向にあるが，栗山地区よりはかなり低く，作土／心土比も同様な傾向にある。Cr全含量をみると，No.11，No.12の水田部がやや高い程度であった。したがって，栗沢地区においてはCrの土壌蓄積はわずかであることが認められた。また，栗山地区のNo.1，No.2では水稲茎葉部に褐色斑点がみられたが，栗沢地区においては各地点とも生育異常はみられなかった。

第2節　6価クロムの水稲生育に及ぼす影響

Cr^{6+}はCr^{3+}に比較してその毒性が強く，水稲の生育についても同様なことが報告されている。しかしながら，作物に対するCr^{6+}の過剰害発現濃度に関しては研究事例も少なく，必ずしも明瞭でない。本節では土壌中におけるCr^{6+}の形態変化の面から，Cr^{6+}の水稲生育に及ぼす影響について実験を行った。

1．実験および分析方法

1）Cr^{6+}還元の土壌間差異

供試土壌は褐色低地土と灰色台地土であり，風乾後，2mmの篩を通して使用した。その理化学性を第28表に示した。

Table 28. Characteristics of soils used

Soil	Soil texture	pH (H_2O)	T−C %	T−N %	CEC me/100g
Brown lowland soil	LiC	6.0	1.40	0.14	25.3
Gray lowland soil	SL	5.6	0.80	0.06	14.3

これら供試土壌90gを200mℓ容ポリエチレンビンに入れ，Cr^{6+}（CrO_3の水溶液）を風乾土壌当り100ppmとなるように添加した。また，別のCr^{6+}添加土壌にFe^{2+}（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）をCr^{6+}濃度の3倍（重量比）になるように添加した。これらの全添加液量は50mℓとした。各処理容器にフタをし，30℃の恒温室に入れて1日目，7日目，30日目におけるCr，FeさらにEh，pHを測定した。また，30日目に恒温室から取り出して風乾した土壌についても同様に測定した。

CrならびにFeの抽出液は1N酢酸アンモニウム（pH4.5）であり，さらに水抽出のCrも測定した。これらは風乾土壌1対抽出液5の比率で1時間振とう後ろ過液を供試した。なお，30日目以降の風乾土以外は湿潤土を使用した。

分析方法はつぎのとおりである。

Cr全含量；直接原子吸光光度法によった。

Cr^{6+}；ゼフィラミンとMIBKで溶媒抽出し，原子吸光光度法で測定した[12]。Fe；α，α′ジピリジルによる比色定量法で測定し，塩酸ヒドロキシルアミン添加の有無で全Fe，Fe^{2+}を分別した。

2）Cr^{6+}，Cr^{3+}による水稲生育影響とFe^{2+}添加の効果

1）で供試した土壌を1／5000aワグネルポットに入れ，第29表に示した処理区を設けた。

施肥量はポット当りN0.4g，P_2O_5 0.5g，K_2O 0.3gを化成肥料で施用した。なお，灰色台地土には熔リン72gを添加し，かつ7月22日にN（硫酸アンモニウム）0.4gを追肥した。水稲「ゆうなみ」を6月6日移植し，ガラス，網室で栽培した。収穫は9月18日である。さらに灰色台地土の一部の処理区については翌年も上記同様の施肥量，品種

Table 29. Treatment of examination

Element	Element concentration (mg/air-dried soil 1000g)														
Cr^{6+}	0	20	40	60	80	100	0	100	100	200	200	300	300	400	400
Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{2+}	0	0	0	0	0	0	0	300	500	600	1000	900	1500	1200	2000

Cr^{6+} CrO_3　　Cr^{3+} : $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$　　Fe^{2+} : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

で栽培したが，追肥は行わなかった。

2．実験結果

1）Cr^{6+}還元の土壌間差異

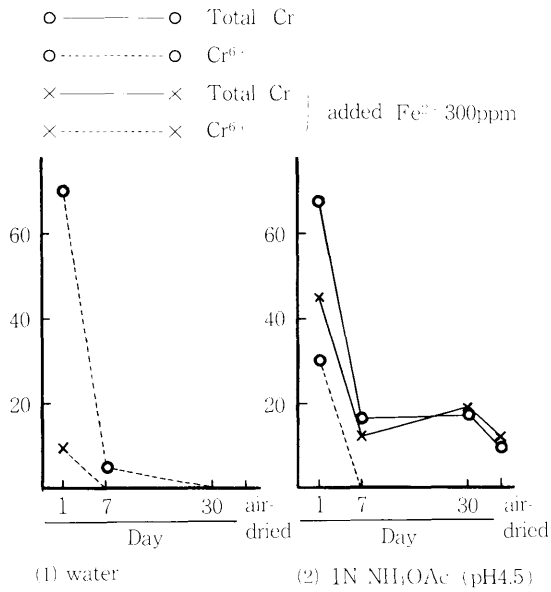


Fig.14. Extraction ratio of Cr (Brown lowland soil, added Cr^{6+} 100ppm)

まず，土壌に添加したCr^{6+}の経時変化をみるために，各抽出液によるCrの，添加濃度に対する抽出割合として，褐色低地土は第14図に，灰色台地土は第15図に示した。

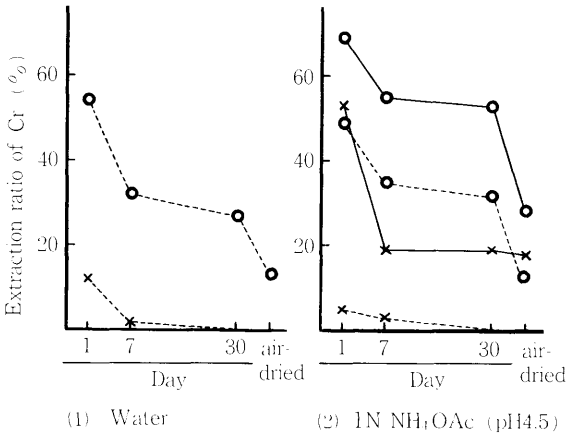


Fig.15. Extraction ratio of Cr (Gray upland soil, added Cr^{6+} 100ppm)

褐色低地土についてみると，蒸留水（水）抽出によるCr^{6+}は1日目では添加濃度に対して70%の抽出割合であるが，7日目には5%に激減しており，30日目では検出されない。Fe^{2+}添加区のCr^{6+}は1日目から激減して10%以下であり，7日目では既に検出されなかった。1N酢酸アンモニウム抽出によるCr^{6+}は1日目で30%程であり，水よりも抽出時の還元が進んでいる。また，Fe^{2+}添加区では1日目からCr^{6+}は検出されなかった。さらに土壌を風乾してもCr^{6+}は検出しなかった。一方，灰色台地土のCr^{6+}還元は褐色低地土と違って余り進んでいないことが認められた。しかし，Fe^{2+}添加区のCr^{6+}は褐色低地土同様に激減しており，風乾土では30日目よりもさらに減少していることが認められた。

以上のように，Cr^{6+}の還元は土壌の種類によって異なることが明らかになったが，その要因を検討するために，各処理区のFeの抽出濃度を第16図，第17図に示した。

ここでは1N酢酸アンモニウム(pH4.5)抽出の全FeとFe^{2+}の経時変化をみた。まず，褐色低地土についてみると，対照区はCr^{6+}添加区にくらべて1日目ではほぼ同じであるが，それ以降は全Fe，Fe^{2+}とも高く推移している。また，これらの土壌を風乾すると，1日目に近づいている。一方，灰色台地土についてみると，対照区の全FeおよびFe^{2+}濃度は褐色低地土よりも著しく低いことがわかる。1日目の全Fe濃度はFe^{2+}添加区が最も高く，また，Fe^{2+}濃度はCr^{6+}添加区で低くなっており，褐色低地土と違って処理の差がかなり明瞭にみられた。7日目，30日目になるとFe^{2+}濃度は余り変化していないが，全Fe濃度は漸減しており褐色低地土とは異なった傾向を示した。これらの土壌を風乾すると，全Fe濃度は余り変らないが，Fe^{2+}は漸減していた。

つぎに，各処理区のpHおよびEh変化を第18図，第19図に示した。

pHは褐色低地土の方が灰色台地土よりも高い。また，両土壌ともFe^{2+}添加によるpH低下がみられた。褐色低地土では対照区が30日目に最高値を示し，風乾によってその値が低下したが，Cr^{6+}添加区ではさらに高くなった。一方，灰色台地土ではすべて30日目で最低のpH値を示し，風乾によって

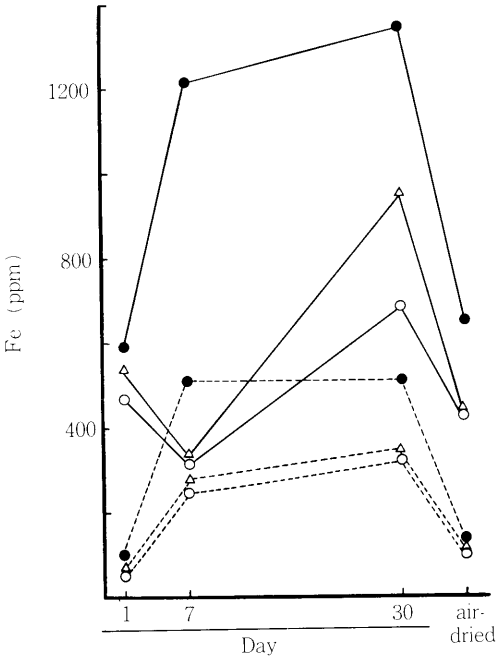


Fig.16. Fe concentration in brown lowland soil extracted with 1N NH_4OAc (pH4.5)

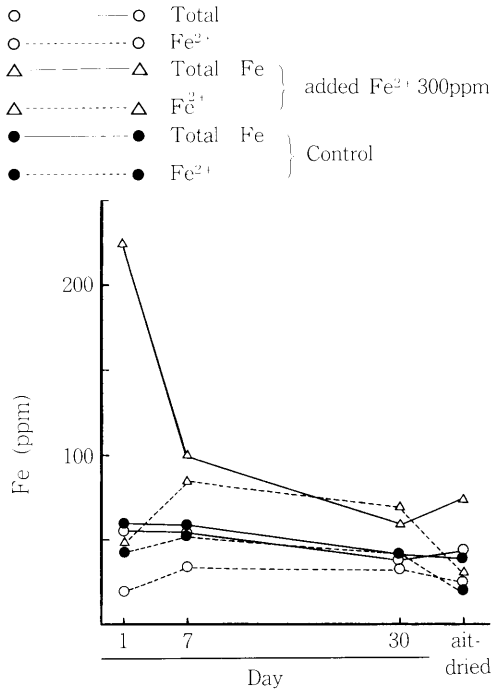


Fig.17. Fe concentration in gray upland soil extracted with 1N NH_4OAc (pH4.5)

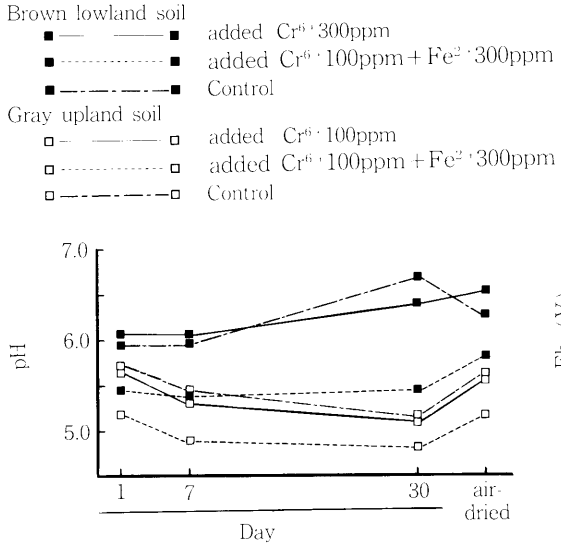


Fig.18. Changes of pH in submerged soils

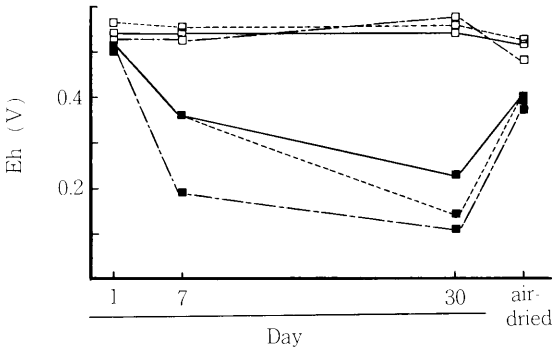


Fig.19. Chages of Eh in submerged soils

1日目の値に近づいている。

Ehは褐色低地土が30日目ですべて最低値を示したが，灰色台地土のEhは0.5～0.6Vと高く，また経時的な変化がほとんどみられなかった。

2）Cr^{6+}，Cr^{3+}による水稲生育影響とFe^{2+}添加の効果

まず，生育調査結果を第30表に示した。

Cr^{6+}の水稲生育に及ぼす影響をみると，土壌の種類によって異なることが認められた。褐色低地土は6月22日時点で草丈，茎数ともCr6+添加濃度が高くなるにつれて劣る傾向であったが，7月10日の幼穂形成期頃にはそれらの差がほとんどなくなり，それ以降はみな同じような生育経過を示した。一方,灰色台地土は6月22日時点でCr^{6+}60ppm区を境として草丈，茎数に明瞭な差がみられ，それ以上の添加区は生育が著しく劣った。しかし，7月10日では60ppm区の茎数が増し，7月下旬には80ppm区の茎数も増加してきたが，収穫期でも茎稈が細く，全体に緑色を呈し生育遅延傾向であった。Cr^{6+}100ppm区は苗傷みがひどく途中で枯死した。Cr^{3+}400ppm区は両土壌とも良好な生育を示した。Fe^{2+}添加区の生育は褐色低地土の場合，対照区とほとんど差がなかった。一方，灰色台地土ではCr^{6+}200ppm，300ppmの各Fe^{2+}3倍量添加区の生育が初期から不良であった。

つぎに，収量調査結果を第31表に示した。

褐色低地土の玄米重はCr^{6+}100ppm区，Cr^{3+}400ppm区とも対照区と大差なかった。Fe^{2+}添加区は全般に対照区と変らないが，Cr^{6+}400ppm＋Fe^{2+}2000ppm区だけは減収した。

灰色台地土についてみると，Cr^{6+}添加では80ppm区から激減したが，Cr^{3+}400ppm区は対照区と変らなかった。Fe^{2+}添加区のうち，Fe^{2+}をCr^{6+}の5倍量添加した区は減収しなかった。しかし，Cr^{6+}200ppm以上の区ではFe^{2+}3倍量添加した区が減収した。

収穫期における水稲体茎葉の分析結果は第32表に示した。

まず，P_2O_5濃度をみると，褐色低地土ではCr^{6+}20ppm区，Cr^{3+}400ppm区，そしてCr^{6+}100ppm＋Fe^{2+}500ppm区が対照区とほぼ同じであるが,その他の処理区はやや高い。一方,灰色台地土のP_2O_5濃度はCr^{6+}80ppm区，Cr^{6+}300ppmと400ppm区の各Fe^{2+}3倍量添加区がとくに高い。

Fe濃度は両土壌ともCr^{6+}添加量が多くなると減少しているが，Cr^{3+}添加の影響は余りなかった。

Table 30. Growthes of rice plant
1) Brown lowland soil

Treatment	June 22		July 10		July 25		Sept 18	
	Plant height cm	Number of culm	Plant height cm	Number of culm	Plant height cm	Number of culm	Ear length / Culm length cm	Number of ear
Control	25	6.0	44	25.5	61	42.0	71	32.0
Cr^{6+} 20 ppm	26	7.0	47	25.5	62	43.0	77	34.5
〃 40 〃	24	5.0	46	23.0	62	39.5	74	35.0
〃 60 〃	23	4.0	47	22.0	62	39.5	75	33.0
〃 80 〃	21	2.5	44	19.5	62	41.5	76	31.5
〃 100 〃	22	3.0	46	20.5	59	40.5	73	35.5
Cr^{3+} 400 ppm	24	8.0	47	29.0	61	44.0	76	33.5
Cr^{6+} 100 ppm ＋ Fe^{2+} 300 ppm	23	7.0	45	30.0	62	42.5	75	35.5
〃 〃 〃 ＋ 〃 500 〃	26	7.5	45	30.5	60	44.0	75	36.0
〃 200 〃 ＋ 〃 600 〃	25	7.5	46	24.5	58	42.5	78	33.5
〃 〃 〃 ＋ 〃 1000 〃	23	5.5	42	24.5	58	40.0	79	30.5
〃 300 〃 ＋ 〃 900 〃	22	4.5	46	19.0	58	40.5	80	29.5
〃 〃 〃 ＋ 〃 1500 〃	25	8.0	45	29.0	58	41.0	78	31.0
〃 400 〃 ＋ 〃 1200 〃	23	5.0	45	23.0	60	39.0	77	30.0
〃 〃 〃 ＋ 〃 200 〃	24	7.0	45	23.0	57	38.5	75	27.5

2) Gray Upland soil

Treatment	June 22		July 10		July 25		Sept 18	
	Plant height cm	Number of culm	Plant height cm	Number of culm	Plant height cm	Number of culm	Ear length + Culm length cm	Number of ear
Control	24	6.0	42	20.0	57	38.0	75	35.0
Cr^{6+} 20 ppm	27	7.0	48	23.0	65	40.0	80	35.5
〃 40 〃	26	6.0	47	20.0	65	39.5	84	37.5
〃 60 〃	16	2.5	38	12.0	58	26.0	78	35.0
〃 80 〃	13	2.5	27	5.5	48	13.0	79	29.5
〃 100 〃	15	2.0	11	5.0	—	—	—	—
Cr^{3+} 400 ppm	23	5.5	37	18.0	57	35.5	80	36.5
Cr^{6+} 100 ppm + Fe^{2+} 300 ppm	21	7.0	42	21.5	60	34.5	82	35.5
〃 〃 〃 + 〃 500 〃	23	5.0	45	22.0	62	41.0	77	38.5
〃 200 〃 + 〃 600 〃	21	4.0	36	23.0	54	28.0	72	32.0
〃 〃 〃 + 〃 1000 〃	26	7.0	47	27.5	61	36.0	75	34.5
〃 300 〃 + 〃 900 〃	19	2.5	29	10.0	48	16.0	58	19.0
〃 〃 〃 + 〃 1500 〃	27	6.0	47	24.5	61	36.5	77	35.0
〃 400 〃 + 〃 1200 〃	19	3.5	30	13.0	57	19.0	69	27.0
〃 〃 〃 + 〃 2000 〃	26	8.0	45	29.5	60	43.5	78	40.5

Table 31. Yields of rice plant

Treatment	Brown lowland soil		Gray upland soil	
	Brown rice g/pot	Ratio	Brown rice g/pot	Ratio
Control	25.8	1.00	23.5	1.00
Cr^{6+} 20 ppm	26.9	1.04	28.0	1.19
〃 40 〃	23.3	0.90	28.4	1.21
〃 60 〃	29.0	1.12	23.3	0.99
〃 80 〃	27.3	1.06	15.5	0.66
〃 100 〃	29.0	1.12	—	—
Cr^{3+} 400 ppm	27.1	1.05	24.0	1.02
Cr^{6+} 100ppm + Fe^{2+} 300 ppm	27.2	1.05	27.1	1.15
〃 〃 〃 + 〃 500 〃	30.2	1.17	29.5	1.26
〃 200 〃 + 〃 600 〃	29.4	1.14	16.9	0.72
〃 〃 〃 + 〃 1000 〃	25.8	1.00	29.0	1.23
〃 300 〃 + 〃 900 〃	25.4	0.98	8.0	0.34
〃 〃 〃 + 〃 1500 〃	23.9	0.93	26.9	1.14
〃 400 〃 + 〃 1200 〃	24.1	0.93	8.2	0.35
〃 〃 〃 + 〃 2000 〃	17.3	0.67	25.6	1.09

Table 32. Concentrations of elements in rice plant

Treatment	Brown lowland soil			Gray upland soil		
	%	ppm		%	ppm	
	P_2O_5	Fe	Mn	P_2O_5	Fe	Mn
Control	0.11	558	596	0.10	390	533
Cr^{6+} 20 ppm	0.12	519	909	0.06	449	725
〃 40 〃	0.17	416	1449	0.10	502	672
〃 60 〃	0.14	538	986	0.12	289	760
〃 80 〃	0.14	421	1343	0.26	349	803
〃 100 〃	0.15	457	1241	—	—	—
Cr^{3+} 400 ppm	0.13	565	1162	0.14	520	735
Cr^{6+} 100 ppm + Fe^{2+} 300 ppm	0.15	378	1188	0.09	405	811
〃 〃 〃 + 〃 500 〃	0.10	438	995	0.12	483	837
〃 200 〃 + 〃 600 〃	0.14	700	1197	0.12	275	1038
〃 〃 〃 + 〃 1000 〃	0.16	762	1112	0.10	450	1215
〃 300 〃 + 〃 900 〃	0.16	995	1210	0.22	336	1236
〃 〃 〃 + 〃 1500 〃	0.16	1084	—	0.12	489	—
〃 400 〃 + 〃 1200 〃	0.17	754	1339	0.28	360	—
〃 〃 〃 + 〃 2000 〃	0.20	1421	1645	0.16	570	1911

Table 33. Chemical properties of after-soils harvested

Treatment	Brown lowland soil				Gray upland soil			
	pH (H_2O)	1N NH_4OAc (pH4.5) ppm		Ex ppm	pH (H_2O)	1N NH_4OAc (pH4.5) ppm		Ex ppm
		Cr	Fe	Mn		Cr	Fe	Mn
Control	6.20	1.8	1442	69	8.25	3.7	513	12
Cr^{6+} 20 ppm	6,20	5.9	1566	89	8.15	5.1	351	15
〃 40 〃	6.20	8.5	1428	89	8.15	7.4	291	13
〃 60 〃	6.25	11.1	1356	87	8.20	8.1	232	10
〃 80 〃	6.20	14.0	1263	91	8.15	10.0	183	10
〃 100 〃	6.25	15.8	1231	92	8.05	12.9	199	8
Cr^{3+} 400 ppm	5.95	38.2	1284	92	8.40	33.4	133	6
Cr^{6+} 100 ppm + Fe^{2+} 300 ppm	6.10	20.2	1445	97	8.15	14.0	388	16
〃 〃 〃 + 〃 500 〃	5.85	17.6	1474	100	8.00	14.7	377	19
〃 200 〃 + 〃 600 〃	5.80	32.0	1356	99	7.90	22.1	218	14
〃 〃 〃 + 〃 1000 〃	5.45	25.4	1059	116	8.00	23.9	511	20
〃 300 〃 + 〃 900 〃	5.70	41.9	1106	106	7.70	30.5	200	16
〃 〃 〃 + 〃 1500 〃	5.15	38.6	881	111	7.70	33.1	563	24
〃 400 〃 + 〃 1200 〃	5.15	47.4	917	110	7.20	35.7	202	20
〃 〃 〃 + 〃 2000 〃	4.85	44.1	795	117	7.50	35.3	417	31

またFe^{2+}添加区は褐色低地土では添加Fe^{2+}が900ppm以上でその増加がみられ，さらに3倍量よりも5倍量添加区の方が高かった。灰色台地土では，やはり3倍量よりも5倍量添加区の方が高いが，3倍量区は対照区よりもかえって低い傾向にあった。

Mn濃度は両土壌とも各処理によって高くなっており，また，Fe^{2+}添加区もCr^{6+}添加量が多くなるにつれてその濃度が高くなる傾向にあった。

つぎに，跡地土壌の分析結果を第33表に示した。

褐色低地土；pHはCr^{6+}添加区では対照区とほぼ同じ値を示したが，Cr^{3+}，Fe^{2+}添加では低下した。1N 酢酸アンモニウムによるCr抽出割合（添加濃度に対する）はCr^{6+}添加量が多くなるほど低下傾向にあり，また，Fe^{2+}添加量の多い方がやや低下していた。Fe濃度はCr^{6+}，Cr^{3+}添加によって低下し，Fe^{2+}添加区も対照区より低い。置換性Mn濃度はCr^{6+}，Cr^{3+}添加区とも対照区より増加しており，Fe^{2+}添加区はさらに増加していた。

灰色台地土；pHは燐リン添加のためかなり高かったが，Fe^{2+}添加区は対照区よりもやや低い。Crの抽出割合は各処理区とも褐色低地土よりやや低かった。Fe濃度は褐色低地土と同様にCr^{6+}，Cr^{3+}添加によって低下しているが，その程度はさらに大きかった。Fe^{2+}添加区も対照区より低いが，そのうちCr^{6+} 200ppmと300ppmのFe^{2+} 5倍量添加区は対照区とほぼ同じ値を示した。置換性Mn濃度はCr^{6+}，Cr^{3+}添加区でやや減少傾向にあるが，Fe^{2+}添加区では高く，とくに5倍量添加区でその傾向が強い。

以上のように，Cr^{6+}の生育障害は褐色低地土よりも灰色台地土の方が強く発現するが，そのなかで，より生育障害の強かった灰色台地土のCr^{6+} 100ppm区と，Cr^{6+} 200ppm，300ppmと400ppmの各Fe^{2+} 3倍量添加区の2年目の収量調査結果を第34表に示した。

Table 34. Yields of rice plant
(Gray upland soil, The second year)

Treatment	Brown rice g/pot
Control	20.2
Cr^{6+} 100ppm	23.1
Cr^{6+} 200ppm＋Fe^{2+} 600ppm	18.5
〃 300 〃 ＋ 〃 900 〃	15.1
〃 400 〃 ＋ 〃 1200 〃	20.3

その結果，各区とも多少のばらつきはあるが，1年目と違って生育もよく，玄米収量も対照区と大差ないことがわかった。

3．考　察

Crが植物にとって必須元素であることは現在までの研究では認められていない[56]。一般に植物体中のCr濃度は微量であり，土壌にCr資材を添加しても作物体中のCr濃度はほとんど増加しない[111]。したがって，Crによる土壌汚染は農作物の生育阻害の観点から問題となろう。

水稲の水耕栽培では，Cr^{6+}は5ppmから害が発生し，10ppm以上で著しい障害がみられ，Cr^{3+}においては50ppmで枯死するという報告[50]や，Cr^{6+}は0.1ppmで収量が9割，1ppmで4割弱，10ppmでは枯死し，また，Cr^{3+}の場合，1ppmで収量が4割，10ppmで3割になるという報告がある[89]。土壌中のCrによる水稲体への影響についてみるとCr^{6+}は18～28ppmの添加では障害がないが，10ppm添加では穂数が少なく減収するとし[17,111]，Cr^{3+}（硫酸クロム）の場合では，452ppmで枯死する例[17]，444～740ppm添加で減収する例[111]のほか，800ppm添加でも影響がないという報告[50]もある。

このように，Crの生育障害発現濃度は一定しておらず不明な点も多いが，Cr^{6+}の方がCr^{3+}よりもその毒性が強いと推定でき，Cr^{6+}汚染土壌の水稲生育状況は土壌中のCr^{6+}の形態変化程度の違いによってかなり異なることが想定される。一般にCr^{6+}の還元はpH4.5以上では極めて遅いが[5]，たん水土壌中のCr^{6+}の還元は土壌間差はあるものの比較的速く進む。この土壌間差の主要因は土壌中の可給体Fe含量の多少であることも認められた。

水稲の生育をみると，Fe濃度の高い褐色低地土ではCr^{6+} 100ppm添加でも正常に生育するのに対して，灰色台地土では60ppm添加以上で障害を受けている。すなわち，土壌間のCr^{6+}還元速度の遅速と水稲生育障害の発現ならびに回復程度がほぼ

一致している。

一方，Cr^{3+}は400ppm添加でも生育に異常はみられなかった。上述したCr^{3+}の生育障害発現濃度に関する不明確さの第一の要因は試薬添加によるpH低下程度が土壌によって異なるためと思われる。本実験で供試した褐色低地土は緩衝能が大きく，Cr^{3+} 400ppm区の跡地土壌のpHは5.95と比較的高かった。一方，前述の報告[17]によると，Cr^{3+}が452ppmで枯死したその推移は，移植後翌日に葉先2～3cmが黄化し，5日後には枯死している。跡地土壌のpHは4.85であるが，移植時のpHはそれよりも低かったと推定される。すなわち，Cr^{3+}の溶解度はpHによって大きく変る。Cr^{3+}およびCr^{6+}がpHとEhの変化でどのような形態変化をするかネルンストの式によって理論的に求め，第20図に示した。

これからも明らかなとおり，pH5.5以上ではCr^{3+}は溶解度積が10^{-30}と極めて小さい$Cr(OH)_3$となって沈殿するが，pH5.5以下では$CrOH^{2+}$が，pH 3.95以下ではCr^{3+}が出現する。これらは$Cr(OH)_3$と異なって溶解度が高く，当然水稲の障害発現に関与していると考えなければならない。したがって，Cr^{3+}の水稲障害発現を検討するに当っては試薬添加によるpH変化を考慮する必要があると思われる。

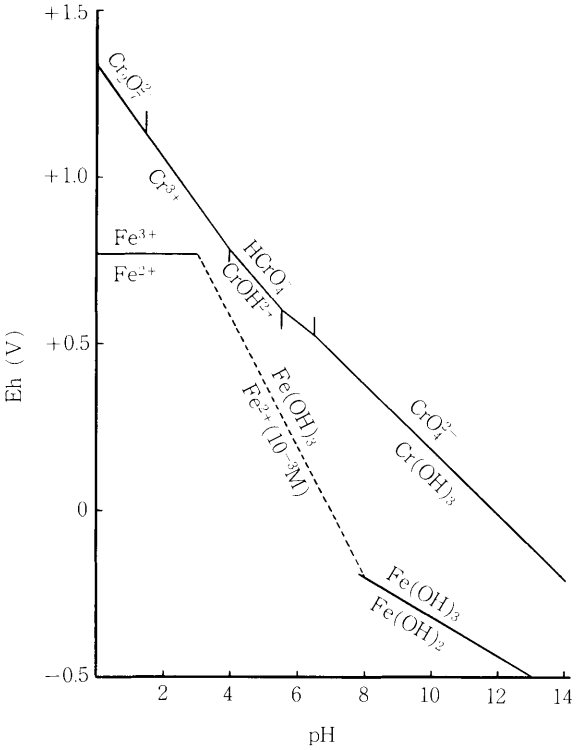


Fig 20. Eh−pH diagrams of Cr and Fe

一方，Cr^{3+}の方がCr^{6+}よりも生育障害性は低いため，Cr^{6+}による水稲生育障害を軽減，回避するには，各種有機物を施用して土壌の還元化をある程度進めることが有効であるが[8,9]，ここではpH－Ehとの関係およびFe^{2+}との関係を理論的に検討した。第20図から，Cr^{6+}からCr^{3+}への還元はEhの低い方が容易であるが，さらにpHの低い方がより容易に還元される。すなわち，pH 4とpH 6の場合を比較すると，前者では後者のEhを0.23V低下させたのと同じ効果がある計算となる。また，Fe^{2+}からFe^{3+}に酸化される電位はCr^{6+}からCr^{3+}に還元される電位よりもかなり低い。単純にCr^{6+}からCr^{3+}に還元するには3個の電子の交換が必要で，これを$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$への酸化による電子の放出によるとすれば，$Cr^{6+}$ 1モルに対してFe^{2+} 3モル必要となる。

pH5.5～6.5の場合では下記の式となり，$Cr_2O_7^{2-}$が還元されて$Cr(OH)_3$となった反応系は酸性側に傾くことになろう。

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+17H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)_3\downarrow+6Fe(OH)_3+10H^+$$

これらのことを想定して行ったFe^{2+}添加試験結果からもわかるとおり，Fe^{2+}添加によるCr^{6+}の水稲生育障害軽減の効果はある程度良好であった。ただ，水稲茎葉中Fe濃度が1000ppm以上ではFe過剰障害の出ることが報告されており[32]，本実験の褐色低地土のように可給体Fe濃度の多い場合はFe^{2+}添加によるFe過剰害を引き起すことも観察された。

いずれにしても，Cr^{6+}は土壌のたん水処理によって経時的に還元されるため，水稲生育も回復する傾向を示す。また，障害を受けた灰色台地土のCr^{6+} 100ppm区も2年目には良好な生育を示していることから，通常栽培では経年的にCr^{3+}の酸化は起らないことが認められた。

第3節　6価クロムの時期別添加と水稲生育の関係

Crの土壌汚染はクロム製造精錬工場のほか，メッキ，皮革クロムなめし，火薬製造，マッチ製造，塗料，塗装等からの工場排水による局地的な汚染で，かつ不定期な場合が予想される。したがって，水稲の生育ステージの違いによるCr^{6+}の障害程度を把握しておく必要があるため，以下の実験を行

Table 35. Characteristics of soils used

Soil	Soil texture	pH		Humus %	CEC me/100g	Base saturation percentage
		H_2O	KCl			
Brown lowland soil	SL	5.35	4.37	2.42	10.0	82.0
Andosol	SL	6.05	5.00	0.94	9.7	55.7

Table 36. Yields of rice plant and total amount of Cr^{6+} applied

Soil	Time of Cr^{6+} applied	Concentration of Cr^{6+} applied ppm	Total amount of Cr^{6+} applied mg/pot	Brown rice g/pot	Ratio
Brown lowland soil	Control	0	0	23.3	1.00
	Transplanting time (Before puddling)	3	—*	—	—
		10	164	19.1	0.82
		20	322	20.5	0.88
		50	625	10.4	0.45
	Transplanting time (After puddling)	3	65	23.1	0.99
		10	215	26.3	1.13
		20	—*	—	—
		50	815	16.8	0.72
	30th day after transplantation	3	63	25.2	1.08
		10	126	21.6	0.93
		20	256	16.8	0.72
		50	575	14.3	0.61
	Booting stage	3	25	25.2	1.08
		10	112	25.3	1.09
		20	196	25.3	1.09
		50	495	22.5	0.97
Andosol	Control	0	0	18.4	1.00
	Transplanting time (Before puddling)	3	—*	—	—
		10	149	12.5	0.68
		20	120	Death	
		50	330	Death	
	Transplanting time (After puddling)	3	61	18.6	1.01
		10	197	16.9	0.92
		20	—*	—	—
		50	577	7.9	0.43
	30th day after transplantation	3	57	17.5	0.95
		10	129	18.2	0.99
		20	262	17.1	0.93
		50	610	18.0	0.98
	Booting stage	3	25	17.8	0.97
		10	86	15.3	0.83
		20	186	13.7	0.74
		50	510	22.2	1.21

* No treatment

った。

1．実験方法

供試土壌は褐色低地土と黒ボク土の2種類であり，その理化学性を第35表に示した。

これらの風乾土壌1.9kgを1/5000aワグネルポットに入れ，また，ポットには塩化ビニル製のL字型パイプ（内径2cmで下部に適宜穴をあけ，ナイロンろ紙と寒冷紗を巻いたもの）を埋設した。Cr^{6+}添加溶液濃度は0，3，10，20，50ppmで重クロム酸カリウムを水道水に溶かして使用した。その他の区も水道水を使用した。

Cr^{6+}添加開始時期は移植期（代かき前，5月30日），移植期（代かき後，6月1日），30日目（移植日から30日目，7月1日）および穂ばらみ期（7月25日）で，各区とも9月1日以降は水道水のみとした。なお，移植期（代かき前）添加区はそれぞれ所定のCr^{6+}溶液でたん水，代かきを行い，移植期（代かき後）添加区は水道水でたん水，代かきを行い，その後，それぞれ所定のCr^{6+}溶液を添加した。Cr^{6+}溶液はポットの上水が減少する毎に適宜加え，ただちにハイフから土壌浸透液を3回ほど抜きとって上水に戻し，Cr^{6+}の循環を行った。その他のCr^{6+}添加区も所定のCr^{6+}溶液を上水に添加し，上記と同じ操作を行った。

施肥量はN0.50g，P_2O_5 0.61g，K_2O 0.43gを化成肥料で施用し，黒ボク土はさらに過リン酸石灰をリン酸吸収係数の3％に当る5.7g加えた。移植日は6月1日，収穫日は9月22日であり，水稲「ゆうなみ」を栽培した。

2．結果および考察

水稲の収量調査ならびにCr^{6+}施用総量を第36表に示した。

まず，褐色低地土についてみると，移植期（代かき前）からのCr^{6+}添加は各区とも生育前半から影響がみられるが，10ppm，20ppm区は徐々に回復し，8月初めには対照区にかなり追いつき20％程度の減収であった。50ppm区は余り回復せず，50％程度減収した。30日目からの添加区は3ppm以外の区が減収したが，これは移植苗自体の質が劣っていたのがその大きな原因である。穂ばらみ区はCr^{6+}添加の影響はみられなかった。黒ボク土についてみると，移植期（代かき前）からのCr^{6+}添加は10ppm区で約30％減収し，20ppm，50ppm区は枯死した。移植期（代かき後）のCr^{6+}添加は3ppm区では影響がみられず，10ppm区で約10％減収した。30日目からの添加では余り減収せず，穂ばらみ期添加も収量にばらつきがみられるが，各添加区とも余り減収していないと推定された。

以上のことから，水稲の生育時期別にCr^{6+}障害の発現しない上限値を推定すると，

移植期（代かき前からのCr^{6+}添加）：Cr^{6+}10ppm添加では両土壌とも20～30％の減収を示した。したがって，この時期からのCr^{6+}上限値は，直原ら[76]が報告しているように1ppm前後であろう。

移植期（代かき後からのCr^{6+}添加）：還元しやすい土壌では10～20ppm，還元しにくい土壌では3～5ppmが上限とみられる。

移植後30日目：各土壌とも20ppm程度が上限であろう。

穂ばらみ期：還元しやすい土壌では50ppm程度までは減収せず，還元しにくい土壌では20～50ppmが上限と思われる。

このように，水稲に対するCr^{6+}の過剰障害は土壌間差があり，可給体Fe含量の多い土壌ほどCr^{6+}の生育障害程度は低いが，水稲の生育時期によってもその程度が異なる。すなわち，生育の初期ほどCr^{6+}の過剰障害は低濃度で起きることが認められた。また，Cr^{6+}は水溶性であるから，土壌の蓄積よりもCr^{6+}に汚染された灌漑用水による直接害の方が重視されるべきである。したがって，水稲のCr^{6+}障害については灌漑用水Cr^{6+}濃度を調査することがより有効であろう。

第5章　マンガン過剰の問題

作物のMn過剰障害についての研究は既に数多く行われている[1,6,86,98]。徳岡ら[102]は土壌に対して600ppm添加で水稲に害があるとし，寺島[101]は易還元性Mn濃度が230～390ppm以上の土壌はMn過剰水田であると報告している。

北海道における水田土壌の易還元性Mn濃度は第1編，第1章の結果から，平均168ppmであり，土壌別ではグライおよび灰色台地土が339ppmと高

く，ついで褐色低地土199ppm，グライ土187ppmとなっている。しかしながら，上記の値より高い濃度を示す地点の一部を観察した限りではMn過剰による生育障害の有無は判然としなかった[79]。

これらのことから，水稲の生育に及ぼすMnの土壌および作物体の許容濃度を検討するため，以下の調査および実験を行った。

第1節　マンガン過剰水田の実態調査

北海道内においては第21図に示したとおり，桧山，後志や網走地域にMn鉱山が偏在しており，この地域における水田土壌の易還元性Mn濃度は高い傾向にある。また，既述したように水田土壌は畑土壌よりも一般に易還元性Mn濃度が高く，上記の地域以外にも比較的高い地点がみられた。このため，易還元性Mn濃度の高い2，3の水田について実態調査を行った。

1．調査地点

調査地点は第21図に示した。これらの各地点はそれぞれ山間部で小河川の上流域にあり，灌漑水が最初に入る水口田は冷水の影響を受けやすい位置にある。Mn過剰水田の実態調査結果は第37表に示したが，各調査地点のNoは例えば1－1，1－2，1－3の順に灌漑水取水口からの距離が離れている。

2．結果および考察

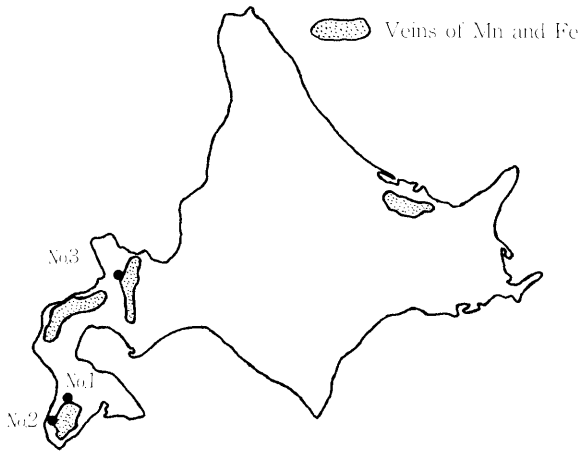


Fig.21. Veins of Mn and Fe, and the plots surveyed Mn toxicity in rice plant

本調査では各地点とも1枚目の水口部の易還元性Mn濃度が高い傾向にあり，灌漑水の流入によって蓄積していることが推定された。とくに，2－2，3－1の各水口田の濃度は1000ppm以上であり，また，玄米中のMn濃度も高く，収量も皆無ないしは50%程度であることから，Mn過剰障害が推定される。ただ，各地区とも水口部は冷水の影響が懸念され，とくに1－1の地点は全体にその影響を受けやすい位置にあった。

したがって，本調査では易還元性Mn濃度が1000ppm程度以上では玄米中のMn濃度も高くMn過剰障害を受けていることが推定されたが，それ以下の場合は判然としなかった。ただ，易還元性Mn濃度が同程度である2－2の1枚目中央部と，3－1の1枚目水尻部の玄米濃度とを比較した場合，前者の方が後者より低く，かつ，pHは高い。このことから，高pH土壌の方がMnは水稲に吸収されにくい傾向にあることが推定された。

第2節　水稲の生育に及ぼすマンガンの硫酸塩ならびに塩化物添加の影響

寺島[101]は易還元性MnOが1000g中500mg（Mnで387ppm）で初期生育が遅延し，穎花数が少なく，また，ポット試験では硫酸マンガンよりも塩化マンガン添加の方がMn過剰水田の実態に合うとしている。

しかしながら，添加アニオンの水稲に及ぼす影響に関しては必ずしも充分には検討されていないため，これらアニオンが水稲生育ならびに土壌成分に及ぼす影響を，以下の実験で検討した[13]。

1．実験方法

風乾砕土した褐色低地土2.8kgに硫酸マンガンと塩化マンガンをそれぞれMnとして風乾土壌当り600ppm，1200ppmとなるように添加混合し，1/5000aワグネルポットに入れた。また，土壌浸透液を採取するため，第2編，第4章，第3節で使用したL字型パイプを各処理区に埋設した。供試土壌の理化学性は第38表のとおりである。

施肥量はポット当りN 0.50g，P_2O_5 0.61g，K_2O 0.43gを化成肥料を用いて施用した。水稲「ゆうなみ」30日苗を6月1日移植し，ガラス，網室で栽培した。収穫日は9月28日である。水補給は水

Table 37. Actual survey on Mn surplus paddy soils

Locality	No.	Number of paddy soil from inlet	Situation of soil collected	Soil: pH (H_2O) P[1]	Soil: pH (H_2O) S[2]	Soil: Easily reducidle Mn ppm P[1]	Soil: Easily reducidle Mn ppm S[2]	Brown rice: Mn ppm	Brown rice: Weight g/m²	Brown rice: Ratio
Hiyama	1−1	1	Inlet	5.0	5.6	243	808	29	308	0.76
		2	Center	5.5	6.0	477	588	54	373	0.92
		3	〃	5.7	6.1	477	358	39	295	0.73
		4	〃	5.5	6.1	450	424	45	298	0.74
		5	Outlet	5.5	5.8	464	556	42	321	0.79
		6	Center	5.4	5.8	278	331	44	282	0.70
	1−2	1	Inlet	5.0	5.1	51	969	40	247	0.61
		4	Center	5.0	5.7	338	104	24	458	1.13
		6	〃	5.1	5.8	217	161	27	419	1.03
	1−3	1	Center	4.7	5.0	87	594	30	412	1.02
		2	〃	4.9	5.2	259	651	32	427	1.05
		4	Inlet	4.4	4.9	194	304	31	405	1.00
	2−1	1	Inlet	5.8	6.3	861	755	104	305	0.89
		3	〃	5.3	6.4	66	437	64	379	1.10
		5	〃	5.3	6.4	305	411	56	372	1.08
		5	Center	5.6	6.5	265	411	61	437	1.27
		7	〃	5.3	5.9	477	464	89	407	1.19
		5	〃	5.1	6.5	464	901	81	407	1.19
	2−2	1	Center	6.4	6.5	1656	808	82	173	0.50
		2	Outlet	6.2	6.4	649	609	52	199	5.58
		4	Center	6.1	6.3	556	1139	50	329	0.96
	Control		Center	5.8	6.2	117	366	35	343	1.00
Shiribeshi	3−1	1	Inlet	6.2	6.4	2318	5285	164	4	0.01
		1	Outlet	6.0	5.4	1377	3311	109	220	0.54
		2	Center	5.3	5.2	583	3735	68	410	1.00
		3	〃	5.2	5.2	596	1192	59	410	1.45
		4	Inlet	5.2	5.4	464	1695	57	420	1.02
		5	Center	5.2	5.2	424	1722	56	440	1.07
	3−2	1	Center	5.4	5.7	350	397	31	240	0.59
		4	〃	5.1	5.2	397	562	28	515	1.26
		6	〃	4.9	4.9	392	307	21	495	1.21
	Control		Center	5.0	5.1	58	61	14	410	1.00

1) Plowed soil 2) Subsurface soil

Table 38. Characteristics of soil used

Soil texture	pH H_2O	pH KCl	Humus %	CEC me/100g	Base saturation percentage	Easily red. Mn ppm
LiC	6.00	4.70	2.4	25.3	51.7	162

道水を用いたが，その化学成分は第39表に示した。

2．分析方法

土壌成分の抽出は湿潤土壌を用いたが，跡地土壌は風乾土壌を用いた。

易還元性Mn濃度，置換性Mn濃度および水抽出各成分濃度；風乾土壌1対各抽出液5の比率で1時間振とう後ろ過して供試液とした。

作物体；供試試料を硝酸，過塩素酸で分解後ろ過して各成分の供試液とした。

Mn，Ca，Mgは原子吸光光度法，KとNaは炎光光度法で分析した。P_2O_5はモリブデンブルー法，$SO_4^{=}$は比濁法[78]によった。Cl^-はモールの滴定法[16]によったが，作物体のCl^-は茎葉粉末の一定量をCaOと混合し，水で糊状としたものを550℃まで徐々に温度を上げて灰化する。その熱水ろ過液を供試液として[88]，滴定法で測定した。

3．実験結果

1）生育収量調査

生育収量調査結果を第40表に示した。

まず，硫酸マンガン添加区をみると，600ppm区の草丈，茎数は対照区と変らなかったが1200ppm区では初期生育が劣っていた。しかし，その後回復し収量は対照区と変らなかった。塩化マンガン添加区をみると，600ppm区では草丈，茎数ともに少なかったが，後半かなり対照区に追いついた。1200ppm区は初期から極めて生育が劣り，収量も対照区の20%に満たなかった。

生育状況をみると，6月10日頃から，硫酸マンガン1200ppm区，塩化マンガン600ppm区の下部葉身先端部にわずかな褐変症状が出はじめた。塩化マンガン1200ppm区はさらにひどく，下部から一部上部の葉身に褐変ないし枯死の症状が現われ，6月20日頃には全部の葉身に黄褐変症状が出て先端は枯死した。

2）水稲の部位別Mnならびに他成分の濃度

水稲体各部位のMn濃度を第41表に示した。

収穫期のMn濃度は葉身＞葉鞘＞稈＞玄米の順に高く，また，硫酸マンガン添加区の方が塩化マンガン添加区よりも低い。また，両添加区ともMn添加量の多いほど水稲体のMn濃度は高くなっているが，生育の著しく不良な塩化マンガン1200ppm区の茎葉および玄米の濃度はとくに高い。

硫酸マンガン添加区について時期別Mn濃度をみると，生育が進むにつれて高くなるが，Mn添加量

Table 39. Chemical components in tap water

n=5

	pH	EC m·mho/cm	me/ℓ Mn	Fe	Ca	Mg	K	Na	$SO_4^{=}$	Cl^-
$\bar{x}$	7.23	0.410	0.11	0.02	1.05	1.81	0.06	0.93	0.57	2.55
σ_{n-1}	0.23	0.037	0.16	0.03	0.47	0.40	0.01	0.11	0.14	0.42

Table 40. Growthes and yields of rice plant

Treatment	July .12 Plant height cm	July .12 Numder of culm	Aug .1 Plant height cm	Aug .1 Number of culm	Sept .3 Ear length + Culm length cm	Sept .3 Number of ear	Sept.28 Brown rice g/pot	Sept.28 Ratio
Control	57.3	24.0	81.8	36.0	78.5	29.0	21.5	1.00
$MnSO_4$ 600ppm	54.8	24.5	77.5	33.0	76.0	26.5	19.9	0.93
〃 1200 〃	54.3	17.5	71.9	32.5	79.8	30.0	23.4	1.09
$MnCl_2$ 600ppm	52.3	17.0	74.5	33.0	74.0	29.5	20.2	0.94
〃 1200 〃	38.5	5.0	62.0	6.5	68.0	5.5	2.7	0.13

の多いほどMn濃度の高まる時期が早い。すなわち，対照区とMn600ppm区いずれも各部位のMn濃度は収穫日の方がそれ以前よりも高くなっているのに対して，1200ppm区では8月11日と収穫日の各部位のMn濃度がほぼ同じで頭打ちになっている。

つぎに，収穫時における水稲茎葉の各成分濃度を第42表に示した。

硫酸マンガン添加区の各成分濃度は対照区と比較して大差ないが，Fe濃度はやや高く，逆にK濃度は低下傾向であった。一方，塩化マンガン添加区はK，P_2O_5以外の各成分濃度が対照区よりかなり高くなっている。また，Fe以外の成分は1200ppm区の方が600ppm区よりも高い。

Cl濃度をみると，硫酸マンガン添加区がほぼ1％で対照区と変らないのに対して，塩化マンガン添加区は施用量を増すとともに高くなっていた。

Table 41. Mn concentration in rice plant

Treatment	Part of rice plant	Mn ppm		
		July .14	Aug .11	Sept .28
Control	Brown rice			36
	Leaf	1586	2100	3831
	Leaf sheath	707	645	955
	Culm		300	419
	Shoot	1213	865	1455
$MnSO_4$ 600 ppm	Brown rice			53
	Leaf	2571	4200	7335
	Leaf sheath	1093	1350	1846
	Culm		540	949
	Shoot	1915	1741	2956
〃 1200 ppm	Brown rice			59
	Leaf	3429	9500	9620
	Leaf sheath	1543	2300	2441
	Culm		1105	1058
	Shoot	2632	3753	3969
$Mncl_2$ 600 ppm	Brown rice			64
	Leaf			9100
	Leaf sheath			1953
	Culm			1114
	Shoot			3629
〃 1200 ppm	Brown rice			100
	Leaf			14186
	Leaf sheath			7060
	Culm			2888
	Shoot			8787

Table 42. Concentrations of elements in the shoot of rice plant

(Harvest time)

Treatment	ppm				%		
	Fe	Ca	Mg	Na	K	P_2O_5	Cl
Control	509	7577	3029	1745	1.77	0.28	1.07
$MnSO_4$ 600ppm	811	7928	3214	1619	1.26	0.28	1.02
〃 1200 〃	768	7836	3016	1857	1.46	0.24	1.14
$MnCl_2$ 600ppm	1213	12028	4354	2320	1.52	0.19	1.77
〃 1200 〃	722	22455	7578	2801	1.50	0.30	3.30

また，参考として供試土壌とした圃場の水稲「ゆうなみ」の茎葉のCl^-濃度を同時に分析した結果0.45%であり，ポットの方が高い傾向にあることがわかった。

3）土壌抽出液のMn濃度，浸透液のpH，EC および水抽出カチオン濃度

跡地土壌のMn濃度を第43表に示した。

これから，両添加区とも同じ添加量の区のMn濃度はほぼ同じであり，かつ易還元性の大部分が置換性であることがわかる。

Table 43. Mn concentration in after-soil harvested

Treatment	Mn mg/1000g	
	Ex.	Easily red.
Control	125	159
$MnSO_4$ 600ppm	400	613
〃 1200 〃	888	1063
$MnCl_2$ 600ppm	463	628
〃 1200 〃	932	975

つぎに，土壌浸透液のpH，ECと水抽出カチオン濃度を第44表に示した。

pHはMnの添加量が多くなるにつれてわずかに低下したが，ECは添加したアニオンの種類によって著しく相違しており，SO_4^{2-}よりもCl^-の方がはるかに高い。一方，カチオン濃度は両添加区とも同じMn添加量ではほぼ同じであった。跡地土壌ではMn，K以外は高くなった。

4．考　察

重金属過剰障害等の試験には実験や管理のしやすさからポット試験が有効な研究手法となっている。水補給としては水道水を用いたが，閉鎖系であるために開放系の水田と違って各イオンが集積する。日本の河川の総平均水質[55]はCa 0.44, Mg 0.16, K 0.03, Na 0.29, SO_4^{2-} 0.22, Cl^- 0.16 me/ℓであるが，本実験に用いた水道水はこれよりも相当に高く，とくにCl^-が高い。このため，ポット内土壌のECは圃場の水田よりも高くなっていよう。栽培期間中の水道水供給量はおよそ20ℓであり，ポットへのCl 付加量は1800mg, SO_4^{2-}は540mgであった。一方，試薬からのCl^-添加量は塩化マンガン600ppm，1200ppm区でそれぞれ2190mg, 4380mg，SO_4^{2-}添加量は硫酸マンガン600ppm, 1200ppm区でそれぞれ2954mg，5908mgである。これらの加算した量がそれぞれポットに入った量になる。

これらのことから，ポット試験の方が現地よりもMn過剰の影響が現われやすいと推定できる。

ポット試験等において土壌溶液のECは添加するアニオンの電荷によって相違することは既に指摘されており[105]，土壌浸透液の測定結果も同様であった。また，塩化マンガンのように，置換侵入力の強いカチオンを伴った試薬を添加した場合，Cl^-はほとんどが溶液中に溶解しているためにそれと当量的にカチオンが浸出してくることになるが，その場合，置換侵入力の弱いNa＞K＞Mg＞Caの順に溶出してくる筈である。しかし，溶液中にはNaやKのかなりの部分がすでにたん水によって溶

Table 44. pH and Eh in percolation water of soil and concentrations of cations in soil solution extracted with distilled water

Treatment	Percolation water		Concentrations of cations me/ℓ									
	June 15		June 1					After-soil harvested				
	pH	EC m·mho/cm	Ca	Mg	K	Ka	Mn	Ca	Mg	K	Na	Mn
Control	6.8	1.53	1.5	1.7	0.6	1.6	0.1	3.8	3.4	0.4	5.4	0.1
$MnSO_4$ 600ppm	6.7	1.81	5.7	6.4	1.0	2.0	3.1	8.1	7.0	0.5	5.3	1.0
〃 1200 〃	6.5	3.47	11.4	9.5	1.1	2.1	8.6	13.1	11.4	0.5	5.9	3.1
$MnCl_2$ 600ppm	6.6	3.55	5.7	5.5	0.8	1.8	2.5	7.6	7.4	0.5	5.3	0.9
〃 1200 〃	6.5	5.06	11.8	8.6	1.1	2.0	7.5	11.5	9.5	1.0	4.1	2.7

出しているために，マンガン試薬を添加した場合に溶出量が多いのはCaやMgであることが推定されたが，第44表からもそれが裏づけられた。また，6月1日と跡地土壌の水抽出カチオン濃度をくらべると，後者のKは減少している。これは水道水のK濃度が極めて低いことによるためであろう。

つぎに，水稲体茎葉の各成分濃度をみると，硫酸マンガン添加区はKが低下，Feが高くなっているが，その差は小さい。一方，塩化マンガン添加区の各成分濃度は硫酸マンガン添加区と異なり，KとP_2O_5以外の成分は対照区より高く，水抽出塩基濃度と同傾向にあった。

さて，一般に重金属の水稲への生育障害をみるには，既述したように試薬に付随するアニオンの適否も重要な要因である。硫酸マンガン添加区では1200ppm区まで余り収量には影響しなかったが，塩化マンガン添加区は1200ppm区で著しい生育障害を起し，収量も激減した。松岡ら[61]は水稲の生育は灌漑水のCl が0.2%で被害が著しいとし，中西，中村[75]は0.1%でやや正常と述べている。本実験では塩化マンガン1200ppm区のCl は約2200mg／ℓ（ポット内の水量を2ℓとして塩化マンガン中のCl^-量から計算）となり，Cl による障害の可能性がある。すなわち，塩化マンガン1200ppm区の生育障害の特徴は葉身の枯れること，分けつ数が減ること，また葉身枯損被害は栄養生長期の方が生殖生長期よりも受けやすいことなどであり，塩害を受けた水稲の特徴[87]と類似していることである。したがって，この区の水稲はCl^-の害を受けMnやその他の成分が吸収されやすくなったと推定される。これらのことから，Mnの過剰害を検討するには塩化マンガンのデーターは適当でないと判断した。

作物体のMn濃度についてみると，水稲体茎葉濃度2000ppmで障害を受けた例や4000ppmでも害を受けないなど様々な報告があるが[28,33]，本実験の結果では収穫期の茎葉濃度3000～4000ppm以上がMn過剰害発現濃度と推定された。その場合の跡地風乾土壌の易還元性Mn濃度は約1000ppmであった。

第3節　水稲体と土壌溶液のマンガン濃度に及ぼす落水処理の影響

石田，藤原[31]は置換性Mn濃度の異なった2種類の土壌を用いて，8葉令から2週間水田状態と畑状態にしたものについて葉身のMn濃度を測定し，後者の方が前者よりもMnの吸収が著しく多いと報告した。その理由として，水分供給の制限により水稲自体の生理状態が変化することを挙げている。しかしながら，土壌溶液の面からはほとんど検討されていないため，異なった酸化還元状態下における土壌溶液中のMn，Fe濃度の変化と水稲体のMn吸収との関連に着目して，つぎの実験を行った。また，Cu，Znを土壌に添加した場合についても併せて検討した[41]。

1．実験および分析方法

1）水田および畑状態による土壌溶液と水稲体の重金属濃度

前節で用いた褐色低地土2.8kgに風乾土壌当りMn600，1200ppm，Cu100ppm，Zn500ppmの各重金属硫酸塩を添加混合し，1/5000aワグネルポットに入れた。施肥量，水稲品種や栽培方法は前節と同じである。畑状態区（畑）の開始は開花期頃の8月4日で，それ以降は土壌表面が乾かない程度にかん水し，水田状態区（水田）は収穫日までたん水状態においた。湿潤土壌と土壌溶液の採取は落水処理開始後7日目に行った。土壌溶液はpF3.8まで遠心法で採取し，迅速にECを測定した後，1N塩酸数滴加えてMn，Fe濃度を測定した。

2）重金属添加土壌の水田，畑状態によるインキュベート試験

1)と同じ褐色低地土の風乾土壌100gを200mℓ容ポリエチレンビンに入れ，風乾土壌当りMn600，1200ppm，Cu200ppm，Zn500ppmの各重金属硫酸塩を添加混合した。水田状態区（水田）は最大容水量の140%の水を入れ，畑状態区（畑）は同じく70%の水を入れた。これらの土壌を20℃の恒温室に入れ，26日目インキュベートした。その間，毎日数十分間フタをあけガス交換した。これらの土壌について，土壌のEh，pH，土壌溶液の重金属濃度を測定した。

2．実験結果

1）水田および畑状態処理による土壌溶液と水稲体の重金属濃度

第45表に示した収量調査結果をみると，水田，畑の各処理区とも対照区より若干減収傾向にあったが，途中の生育状況は全般に良好であった。

つぎに水稲体茎葉の重金属濃度とその比を第46表に示した。

Mn濃度はMn添加量の増加に伴って高くなり，また，畑の方が水田よりも相当に高い。ただ，畑のMn 600ppm 区と1200ppm区はほぼ同じ濃度であった。Zn添加区においてもMn濃度は高くなっているが，やはり畑の方が水田よりも顕著であった。Cu添加区はMn濃度は低いが，同様の傾向を示した。

Cu濃度は水田ではMn添加以外の重金属添加区が高く，畑は各重金属添加区とも高い値を示した。

Table 45. Yields of rice plant

Condition	Treatment	Top g/pot	Ratio	Browm rice g/pot	Ratio
Submergence	Control	49.9	1.00	24.8	1.00
	Mn 600 ppm	42.9	0.86	19.9	0.80
	Mn 1200 ppm	51.9	1.04	25.8	1.04
	Cu 100 ppm	50.3	1.01	20.1	0.81
	Zn 500 ppm	48.1	0.96	19.0	0.77
Surface drainage	Control	51.6	1.03	21.0	0.85
	Mn 600 ppm	44.2	0.89	22.0	0.89
	Mn 1200 ppm	46.9	0.94	24.0	0.97
	Cu 100 ppm	49.9	1.00	20.8	0.84
	Zn 500 ppm	48.0	0.96	20.7	0.83

Table 46. Concentrations of heavy metals in rice plant and the ratios

Treatment	Mn		Cu		Zn		Fe		Mn/Fe	
	1*	2**	1*	2**	1*	2**	1*	2**	1*	2**
Control	1.00 (1187)	1.12	1.00 (5.7)	1.02	1.00 (55)	0.98	1.00 (501)	1.07	1.00 (2.36)	1.05
Mn 600 ppm	2.34	5.32	1.26	3.28	1.04	1.44	1.19	1.61	1.97	3.32
Mn 1200 ppm	3.40	5.08	1.21	2.53	1.18	1.45	1.37	1.54	2.48	3.30
Cu 100 ppm	1.24	1.40	4.60	5.09	1.00	0.96	0.87	0.93	1.43	1.51
Zn 500 ppm	1.50	2.08	2.19	2.67	7.20	10.71	1.08	1.02	1.40	2.05

*Condition of submergence　　**Condition of surface drainage

Figures in parentheses indicate concentration(ppm) in the shoot of rice plant

Table 47. pH and Eh in soil, and EC and concentrations of heavy metals in soil solution under the condition of submergence and surface drainage

Treatment	Submergence					Surface drainage				
	Moist soil		Soil solution			Moist soil		Soil solution		
	pH	Eh (mV)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mn/Fe	pH	Eh (mV)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mn/Fe
Control	6.8	+ 29	20.3	42.4	0.48	6.7	+123	21.5	35.2	0.61
Mn 600 ppm	6.3	+140	154.1	181.0	0.85	5.9	+246	232.4	123.8	1.88
Mn 1200 ppm	5.8	+264	310.8	123.8	2.50	5.3	+293	454.1	13.0	34.93

Zn濃度はZn添加区がとくに高い以外は水田では大差なかった。また，畑のZn濃度はCu添加区を除いてやや高くなる傾向にあった。

Fe濃度は水田，畑ともMn添加区がやや高かったが，Cu添加区は逆に低い傾向を示した。

水稲体茎葉のMn/Fe比はいずれも水田より畑の方が高い。その値はMn添加区が最も高く，ついでZn，Cuの各添加区，対照区の順である。

つぎに，水田と畑における湿潤土壌のpH，Ehと土壌溶液のMn，Fe濃度を第47表に示した。

Mn添加区の水田と畑を比較すると，pHは水田が高く，Ehは畑の方が高い。また，水田，畑ともMn添加量に比例してpHは低下し，Ehは高くなっている。土壌溶液のMn濃度はMn添加量に比例して高くなり，畑が水田よりも高い。一方，Fe濃度は逆に畑の方が水田よりも低く，また，水田，畑ともMn600ppmのFe濃度が最も高かった。土壌溶液のMn/Fe比は水田，畑ともMn添加量の増加に伴って高くなるが，畑の方が水田よりも高いことが認められた。対照区の水田，畑もMn添加区とほぼ同様の結果が得られた。

2）重金属添加土壌の水田，畑状態による
インキュベート試験

湿潤土壌のpH，Ehと土壌溶液のECならびに重金属濃度を第48表に示した。

pHは対照区に比較して重金属添加区がやや低く，また，水田は畑より高い傾向にある。Ehは添加重金属の種類によって異なり，対照区が最も低下しており，ついで，Mn，Zn，Cuの各添加区の順になっていた。土壌溶液と上澄液のECは重金属添加量に比例して高くなり，また，土壌溶液のECは畑の方が水田よりも高い。各重金属添加区のMn，Cu，Zn濃度はそれぞれ畑の方が水田よりも高く，Fe濃度だけは逆の傾向にあった。ただ，対照区は畑の方が水田よりもZn以外の重金属濃度がやや低かった。添加した重金属の土壌溶液への溶出率は水田，畑ともMn≫Zn≫Cu の順に高く，Cuの溶出はごく微量だった。土壌溶液中のFe濃度は重金属添加量に比例して高くなっているが，Cu添加区だけは水田，畑とも対照区より低い特徴がみられた。

重金属添加は塩基類も含めて他の重金属を土壌溶液中に溶出させている。溶出されやすい重金属は，含量や形態，またEh，pH等によって異なるため一概には云えないが，本土壌では水田でみるとおよそMn＞Fe＞Znの順に溶出した。Cuの溶出はわずかであり，他重金属添加の影響はほとんどみられなかった。

3．考　　察

1）畑状態による水稲体のMn濃度増大の
土壌的要因

本実験は各重金属とも硫酸塩を使用した。したがって，添加した硫酸の形態変化が水稲体の重金属吸収に影響を与えることが考えられるため，まず，たん水土壌中での添加硫酸塩の土壌中におけ

Table 48. pH and EC in moist soil, and EC and concentrations of heavy metals in soil solution

Condition	Treatment	Moist soil		Soil solution							Supernatant liquid				
		pH	Eh (mV)	EC m-mho/cm	ppm Mn	Cu	Zn	Fe	Mn/Fe	Zn/Fe	EC m-mho/cm	ppm Mn	Cu	Zn	Zu
Submergence	Control	6.3	+174	0.40	2.7	0.11	0.26	3.21	0.84	0.08	0.44	2.2	0.03	0.08	0.62
	Mn 600 ppm	5.7	+234	1.83	87.2	0.04	0.63	27.60	3.16	0.02	2.12	94.0	0.02	0.17	0.32
	Mn 1200 ppm	5.4	+257	3.00	298.0	0.08	2.30	33.20	8.98	0.07	3.53	306.0	0.03	0.28	0.23
	Cu 200 ppm	5.5	+318	0.68	4.0	0.12	0.41	3.04	1.55	0.13	0.79	4.3	0.18	0.08	0.39
	Zn 500 ppm	5.5	+278	1.32	18.0	0.05	13.20	15.08	1.19	0.88	1.51	16.8	0.04	20.20	0.14
Surface drainage	Control	6.1	+165	0.37	1.3	0.05	0.29	1.82	0.71	0.16					
	Mu 600 ppm	5.5	+253	2.42	134.0	0.08	1.03	26.80	5.00	0.04					
	Mn 1200 ppm	5.4	+318	3.30	356.0	0.09	1.20	20.40	17.45	0.06					
	Cu 200 ppm	5.4	+358	0.88	6.6	0.16	0.39	1.54	4.29	0.25					
	Zn 500 ppm	5.4	+317	1.84	25.2	0.12	31.20	12.20	2.07	2.56					

る動向について，山根，佐藤[108]の計算例にしたがって検討した。

硫酸はH_2SO_4，HSO_4^-，SO_4^{2-} の形態があるが，第一次解離は極めて大きいため H_2SO_4 の存在は無視できる。また，pH4.0以上のHSO_4^- はごく微量で pH5.0以上では無視できる。したがって，添加したSO_4^{2-} は還元されて硫化物になるが，まずH_2Sが生成すると考えられる。生成したH_2S はその時の溶液のpHによって$H_2S_{(aq)}$，HS^-，S^{2-} に解離する。

$[\Sigma H_2S]=[H_2S_{(aq)}]+[HS^-]+[S^{2-}]$

但し，[　] は活動度

$H_2S-SO_4^{2-}$ のEh－pH関係式はつぎのとおりである。

$H_2S_{(aq)}+4H_2O=SO_4^{2-}+10H^++8e^-$

$Eh=0.303-0.074pH+0.0074\log([SO_4^{2-}]/[H_2S_{(aq)}])$

$=0.303-0.074pH+0.0074b+0.0074\log([SO_4^{2-}]/[\Sigma H_2S])$

但し，b値はpHによって定まる。

$[SO_4^{2-}]/[\Sigma H_2S]$ が10^{-4}と10^{0}，pHが4.0から8.0の範囲におけるEh－pH図を第22図に示す。

これから，$[\Sigma H_2S]$ の生成はEhが低く，そして低pHの方が多くなることがわかる。また，$[SO_4^{2-}]/[\Sigma H_2S]$ が10^{0}と10^{-4}の場合のEhの違いは小さく，例えばpH4.5ではEh0～－0.1Vの間でSO_4^{2-} の還元が進む。したがって，本実験の重金属添加土壌（第47表，第48表）のEhが＋0.1V以上，また，pHも5.5以上であることから，添加したSO_4^{2-} の還元は余り進んでいないと推定される。

つぎに，異なった酸化還元状態下における溶液中Mn^{2+}，Fe^{2+} の含量について比較した。まず，$Mn^{2+}-MnO_2$のEh－pH関係式を示す[109]。

$Mn^{2+}+2H_2O=MnO_2+4H^++2e^-$

$Eh=1.228-0.118pH-0.0295\log[Mn^{2+}]$

$[Mn^{2+}]$ が10^{-4}Mと10^{0}M，pHが4.0と8.0の範囲内でのEh－pH関係図を第22図に示した。

これから，Ehが低いほど，また低pHほど$[Mn^{2+}]$ の存在量は増加することがわかる。

つぎに，$Fe^{2+}-Fe(OH)_3$のEh－pH関係式を示す[109]。

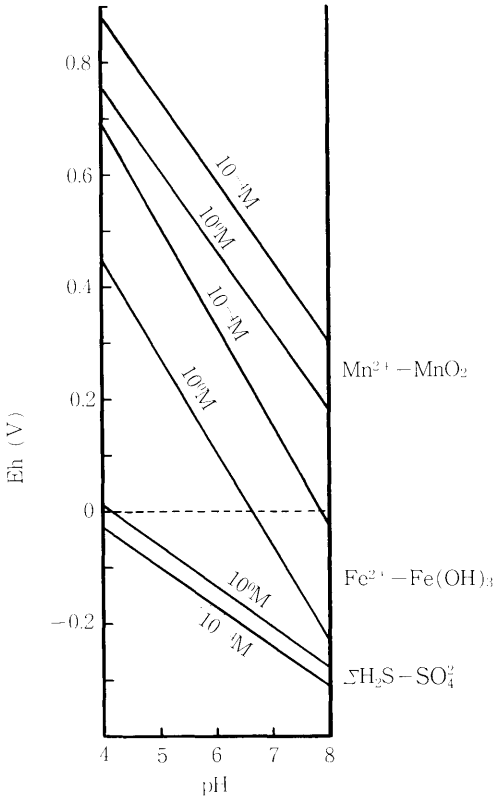


Fig.22. Eh pH diagrams of Mn^{2+}-MnO_2, Fe^{2+}-$Fe(OH)_3$ and ΣH_2S-SO_4^{2-} (10^0M and 10^{-4}M)

$Fe^{2+}+3H_2O=Fe(OH)_3+3H^++e^-$

$Eh=1.158-0.177pH-0.059\log[Fe^{2+}]$

$[Fe^{2+}]$ が10^{-4}Mと10^{0}M，pHが4.0と8.0の範囲内でのEh－pH関係図を第22図に示した。

これから，$[Fe^{2+}]$ は$[Mn^{2+}]$ と同様にEh，pHが低下するほど土壌溶液中に存在する量は多くなるが，同じEh，pH条件でみると，$[Fe^{2+}]$は$[Mn^{2+}]$に比較してはるかに少ないことがわかる。すなわち，土壌溶液中に存在しうるMn^{2+}はFe^{2+}よりも相当に大きく，酸化状態でもかなり存在していることが認められる。

土壌中においてマンガンは不溶性の4価と置換性の2価の形で存在し，pHが5.5以下の酸性域では大部分がMn^{2+}となっているのに対してpH8.0以上のアルカリ領域ではMn^{2+}は不安定で，不溶性のMnO_2の形で存在する。しかし，pH8.0以下でMn^{2+}

の化学的な酸化はほとんどなく，Mn^{2+}の自動酸化はH^{+}濃度の低い場合のみに限定されるという[1]。また，本村[74]はマンガン酸化バクテリアを分離し，pH5.5～7.5の範囲にある土壌における不溶性MnO_2含量の多い理由を説明している。さらに，加村，西谷[47]は土壌中のマンガン酸化はマンガン酸化菌の増殖に伴って進行し，また，マンガン酸化速度と土壌pHとの間には密接な関係があり，マンガン酸化速度は炭酸カルシウムの土壌添加により増加していると報告している。結局，土壌中のマンガンは微生物による酸化反応と化学的還元反応が同時に進行しているが，後者の還元が石灰等の添加に伴うpH上昇によって抑制されることも酸化速度を増加させる一因であろうとしている[18]。

一方，Fe^{2+}は空気中では急速に酸化されて$Fe(OH)_3$になることが知られている[5]。

これらのことからも，Fe^{2+}はMn^{2+}よりも酸化されやすいことが認められる。そして，水田に比較して畑の水稲体のMn濃度が高まる理由として，畑はより酸化状態に進行する過程において水田よりも土壌溶液中のMn濃度が高まることと，さらにMn/Fe比も同様に高まることから，これらが直接水稲体のMn濃度に反映したと推定できる。ただ，畑状態を継続していけば，Mn^{2+}は徐々に不溶性のMnO_2に酸化されていくと考えられる。

さて，前節では収穫時の水稲体茎葉のMn濃度が3000～4000ppm以上ではMn過剰が発現すると推定した。一方，本実験では畑状態におけるMn添加区の収穫期茎葉濃度は6000ppmに達しているが，畑の対照区と比較すると余り減収していない。この原因については検討してないが，藤原ら[11]は水稲における燐と鉄，マンガン，窒素の相互関係について報告しており，その中で，Pの供給量が多いと体内のP含量は上昇し，Mn，Feが多いと逆に減少する。また，Pの供給が多いとnucleic P，phospholipid Pが初期から増加して，とくに初期生育が促進されるとしている。したがって，生育初期からMnの体内吸収量が多いと，Mn自体の蓄積による葉組織のネクロシスの他に，Pの吸収や移送の阻害も伴って生育障害を起こすが，開花期以降頃のPの移送がある程度行われた後からのMn吸収量増加は余り収量に影響しないとも考えられた。

また，北海道の水田地帯では，通常，間断灌漑，中干しは行われておらず，一般的な落水期は出穂後ほぼ20日以降である。さらに，北海道中央地帯における水田土壌（n＝33）の収穫期茎葉のMn濃度は平均1247ppm，土壌の易還元性Mn濃度は平均240ppmであり，これらの間には0.732***という極めて高い正の相関関係が得られている[45]。

これらのことから，北海道内においては収穫期における水稲体茎葉濃度からもMn過剰障害の有無が判断できると考えられる。

2）重金属添加土壌による他の重金属の置換浸出と水稲体吸収の関係

2)の実験は水田，畑状態によるインキュベート試験である。したがって，1)の実験にくらべて土壌Ehは高く，土壌溶液中のMn，Fe濃度は低い。しかし，重金属添加による水田，畑の溶液中各重金属の相互関係はこの実験でもおおよその把握ができると思われる。

一般に，置換侵入力は①，イオンの原子価が大きいほど，②，同一原子価のものでは和水していないイオンの半径が大きいものほど大である。また，吸収母体の陰電気層と吸着イオンの間に生ずると考えられる化合物の溶解度を考慮に入れる必要がある[2]とされている。各重金属のイオン半径はCu^{2+} 1.01，Mn^{2+} 0.80，Zn^{2+} 0.74，Fe^{2+} 0.75 Å である。添加重金属の土壌溶液への溶出率はMn^{2+}＞Zn^{2+}＞Cu^{2+}の順であったが，そのうち，Mn^{2+}だけは例外で最も溶出率が高かった。Mn^{2+}についてはおそらく上記の溶解度の差が推定される。

水田の土壌Ehは添加重金属の種類によって異なり，Cuが最も低下しにくく，ついでZn，Mnの順であった。また，pHもほぼ同じような順に低くなっている。水田土壌中のEh変化は一般に鉄系と硝酸系に左右され[60]，また，還元状態の発達は主として種々の微生物活動によっている[97]。添加したSO_4^{2-}は土壌Ehにほとんど影響を与えないという報告[108]もあることから，これら重金属は微生物活動を弱める作用が大きいと推定されるが，それも重金属によって異なり，上記の順にEh低下抑制作用が強いのであろう。

土壌への重金属添加は塩基類はもとより他の重金属の置換浸出をうながすことは明らかであるが，その場合，やはり置換侵入力の弱いMn^{2+}，Fe^{2+}，Zn^{2+}の順に溶出されることが認められた。そして，これら重金属添加土壌の水田と畑の土壌溶液中重金属濃度を比較すると，Mnは各重金属添加区とも畑の方が高く，また，Zn，Cuはとくにそれぞれの添加区ではMnと同様の傾向を示した。Feは各区とも畑の方が水田よりも低いが，それでもCu添加区以外は対照区よりも高かった。つぎに，第46表の水稲体茎葉の重金属濃度と第48表のインキュベート処理による土壌溶液のそれぞれの重金属濃度の相関を検討した。その結果，Mn 0.805**，Zn 0.980***，Cu 0.766**，Fe 0.783**の相関関係があった。

以上のことから，重金属添加土壌の水田，畑状態による水稲体茎葉の各重金属濃度は畑の方が水田よりも土壌溶液の重金属濃度が高く，程度の差はあってもそれらが水稲体茎葉の重金属濃度に反映したと推定される。

さらに，重金属によって差はあるが，重金属添加は他の重金属を溶出し，それが水稲体濃度を高めることも認められた。また，Cu以外の重金属添加区はいずれも重金属添加によって土壌溶液中のFe濃度が高まったこともあって，茎葉のFe濃度は水田，畑とも大差ないか，逆にやや高いという傾向を示した。一方，Cu添加区は土壌Ehが低下しずらく，土壌溶液中のFe濃度も低い。したがって，このことと，さらに吸収時でのCuとFeの拮抗等が茎葉のFe濃度を低下させた要因であろうと推定された。

第６章　銅欠乏の問題

第１編，第１章で述べたように，北海道内農耕地土壌のCu全含量は根室，日高，宗谷等が低い傾向にあり，土壌別では泥炭土（畑）が低かった。また，0.1N塩酸可溶Cu濃度の低い土壌は主に多腐植質の黒ボク土や泥炭土，褐色森林土等の畑地帯に点在している。一方，近年，北海道の小麦の栽培面積が急激に増大し，一時7000haまで減少した小麦の作付面積が100,000haを超えるほどになった。これに伴って幾つかの問題が派生してきた。すなわち，立枯病や銅欠乏等である。とくに銅欠乏は栽培される場所によっては収穫皆無に近い被害がでるところから経営上大きな問題となる。

第１節　褐色森林土における銅欠乏

麦にCu欠乏の発生することは古くから知られており[77]，国内においても1957年に岩手県においてCu欠乏の存在が見い出されており，その後の黒沢ら[58]による研究，また，北海道においても網走地方の麦類の銅欠乏が報告された[18],[19]。

1979年，北海道空知支庁管内中央に位置する三笠市の丘陵地帯で栽培された小麦に，広い範囲にわたって不稔が発生した。これらの症状は出穂まで余り異常が認められないが，黄熟期に入っても黄化せず，緑色を呈したままで不稔小麦となる。収穫期近くになってからは急速に枯れ上り，正常なものよりも褐色が強く汚れた感じを呈した。

このような小麦不稔発生地域の土壌および作物体の分析，さらにCu施用試験を行った結果，Cu欠乏であることが確認された[72]。

１．現地調査および試験方法

現地の試料は収穫期に不稔状況を確認しながら作物体地上部と土壌を同一地点から採取した。なお，不稔地区は近くの結実小麦を対照とした。現地試験は1979年に不稔の発生した圃場で行った。試験区は１区10m²とし，処理は，無処理区，硫酸銅２kg/10ａ区（Cu－2），硫酸銅４kg/10ａ区（Cu－4）とした。施肥は全区とも化成肥料を基肥として用い，10ａ当り，N 6.3kg，P_2O_5 10.8kg，K_2O7.2kg施用した。土壌改良剤および有機物は施用しなかった。播種法はドリル播きとした。

２．分析方法

Cu全含量；硝酸，過塩素酸分解ろ過液を供試した。0.1N塩酸可溶Cu濃度；風乾土壌１対抽出液５の比率で１時間振とう後ろ過し，ろ過液を分析に供した[80]。腐植；柳本製CNコーダーで定量した。pH(NaF)；１ｇの土壌に１Nフッ化ナトリウム50mℓを加え，30秒間振とう後１分30秒放置してpHを測定した[10]。作物体の分析；硝酸，過塩素酸分解ろ過液を供試した。

各成分の定量は原子吸光光度法によった。Kは

炎光光度法で測定した。

3．実験結果

調査は原因究明を目的としたことから，正常な生育をした小麦地帯も併せて行った。その結果，小麦の不稔発生地帯は褐色森林土に集中し，不稔発生地帯の土壌の0.1N塩酸可溶Cu濃度は0.2ppm以下であった。小麦のCu欠乏発生場所とCu濃度を第23図に示した。

0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以上で不稔の認められた小麦は調査地点71ヵ所中わずか1点であった。また，Cu濃度が1ppm以上ある土壌では，不稔小麦は発生しなかった。

調査土壌の中から，0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以下の小麦を不稔と結実にわけ，対照として1ppm以上の土壌をそれぞれ10点ずつ無作意に抽出し，その化学性を平均値で示すと第49表のとおりとなる。

0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以下の土壌では，不稔と結実の間に不稔区でpH，塩基飽和度がやや低い以外は置換性塩基も，0.1N塩酸可溶Cu，Zn濃度においてもほとんど差は認められなかった。

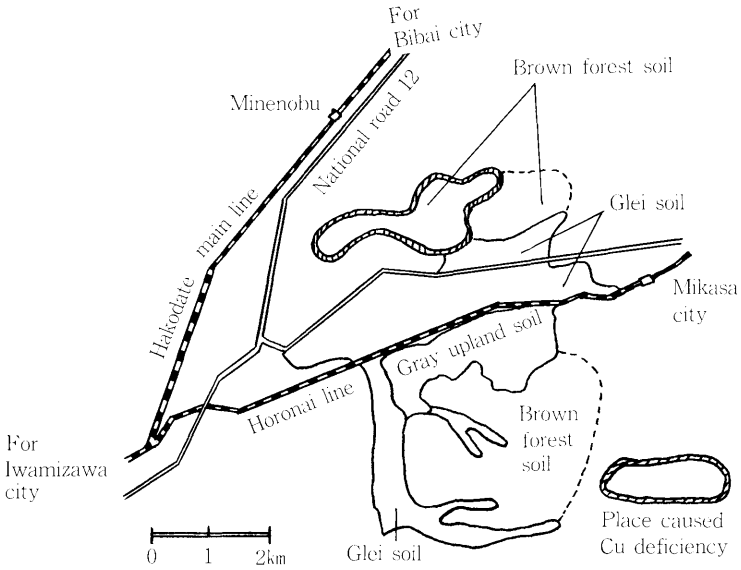


Fig.23. Place caused Cu deficiency in wheat plant

Table 49. Chemical properties of soils surveyed

0.1N HCl Cu	Distinction of growth	pH (H_2O)	Ex.base me/100g K	Mg	Ca	Base saturation percentage	0.1N HCl ppm Cu	Zn
Under 0.2ppm	Sterile	5.8±0.2	0.9±0.3	2.5±0.3	11.8±4.0	48.1±12.1	0.13±0.02	1.80±0.65
	Normal	6.1±0.4	1.1±0.7	2.4±0.6	14.5±5.2	56.2±13.7	0.12±0.03	2.24±0.67
Above 1ppm	Normal	6.1±0.5	0.8±0.4	3.3±1.2	12.4±3.5	72.2±21.7	5.88±6.04	6.50±3.40

つぎに，土壌条件と可溶性Cu濃度の関係をみるため0.1N塩酸可溶Cu濃度とCu全含量との関係をみたが，両者の間には関係がなく，また，0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以上の土壌における腐植含量は4～13%とかなり広い範囲に存在し，両者との間にも明瞭な関係は認められなかった。

そこで第24図には火山性土壌の特徴を示すといわれるpH(NaF)と0.1N塩酸可溶Cu濃度の関係を示した。本法による火山性土壌はpH9.2以上とされているが，可溶性Cu濃度の高い褐色低地土やグ

Table 50. Concentrations of heavy metals in top of wheat plant

0.1N HCl Cu	Distinction of growth	ppm Cu	Fe	Mn	Zn
Under 0.2ppm	Sterile	0.75±0.26	135±50	96±18	30± 7
	Normal	1.31±0.62	87±17	68±44	25± 7
Above 1ppm	Normal	2.91±0.43	76±19	90±51	33±10

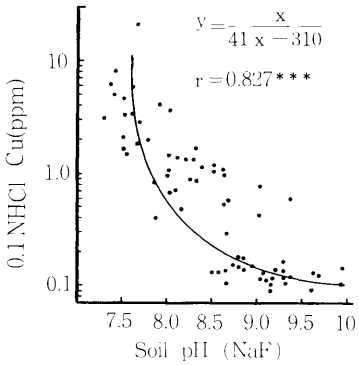


Fig.24. Effect of soil pH(NaF) on 0.1N HCl Cu concentration

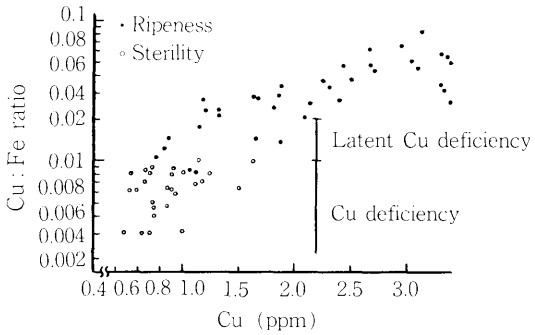


Fig.25. Plots of normal and sterile wheat plants on semilog coordinates for Cu:Fe ratio vs. Cu concentration at a full ripe stage (each of the soils in hokkaido)

ライ土はpH(NaF) 7～8の範囲におさまるのに対して，0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以下の土壌はpH(NaF)8.5～10と高い範囲にあった。すなわち，火山性土壌の特性が強まるほど0.1N塩酸可溶Cu濃度が低くなる傾向を示した。

小麦の不稔の原因を植物体側から明らかにするため，収穫期の小麦の地上部を分析に供した。その結果は第50表に示したが，Mn，Zn濃度からは不稔との関係を見い出せず，その関係が認められた成分はCu濃度とFe濃度であった。すなわち，0.1N塩酸可溶Cu濃度が1ppm以上の土壌で生育した正常な小麦のCu濃度は大半が2.2～3.5ppmであったのに対し，0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.2ppm以下の土壌の小麦はいずれも0.5～2.9ppmであり，とくに不稔小麦は0.5～1.3ppmと著しく低い濃度であることがわかった。また同じく0.1N塩酸可溶Cu濃度0.2ppm以下の土壌にありながら，不稔と結実した小麦の間にはCu濃度に大差はないが，前者のFe濃度はいずれも高い特徴を示した。そこでCuおよびFe濃度と不稔の関係を明らかにするため，植物体中のCu濃度をX軸に，Cu/Fe値をY軸にして第25図に示した。これから，植物体中Cu濃度では不稔と結実の間にかなり重復する濃度範囲があり，明確に分割できないのに対し，Cu/Fe値が0.008以下ではほぼ確実に不稔となり，これ以上では結実することが明らかになった。

不稔地帯の現地調査から，三笠地帯の小麦不稔の原因はほぼCu欠乏であることが明らかになってきたが，さらに確認する目的でCu施用の現地試験を実施した。その生育収量調査結果を第51表に示す。

これからも明らかなようにCu無施用区においては，子実の収量はほとんど皆無に近かったのに対し，Cu－2，Cu－4区においては10a当り400～530kgの収量が得られ，生育は完全に回復した。

つぎに，収穫時における土壌と植物体の分析結果を第52表に示した。

跡地土壌の0.1N塩酸可溶Cu濃度は無処理区が0.15ppmであったのに対し，Cu－2区は0.50ppm，Cu－4区は0.75ppmであり，いずれも1ppm以上には至らなかった。また，無処理区の植物体Cu濃度は茎葉，穂部こみの地上部濃度が0.67ppmであっ

Table 51. Growthes and yields of wheat plant

Treatment	Culm length cm	Ear length cm	Grain g/m²	Culm g/m²
Cu−0	62.6	7.5	30	580
Cu−2	89.1	9.4	405	440
Cu−4	91.3	9.5	530	575

たのに対し，Cu−2区では1.32ppm，Cu−4区は1.67ppmとなり，Cu施用によって植物体中Cu濃度は増大した。このようにCu濃度が2倍から2.5倍に増し，Fe，Mn，Znの濃度は低下した。Cu/Fe値は不稔発生の無処理区が0.009であり，Cu施用区ではいずれも0.02以上であった。

以上のように，三笠市丘陵地帯の小麦不稔現象は現地調査と現地試験の結果からCu欠乏であることが確認された。

第2節 泥炭土における銅欠乏

銅が植物にとって必須要素であることが認められてから，すでに50年以上も経過するが，国内の実際圃場でのCu欠乏に関する報告はそれほど古くはない。これらの発生土壌は火山灰土壌か，凝灰岩質土壌等であって，泥炭地土壌のCu欠乏は諸外国では古くから知られている[77]にもかかわらず，国内において，とくに泥炭地の多い北海道においてさえもこれまでのところ報告が見当らない。これらの原因として，多くの泥炭地が河川流域に近く，土砂の混入や客土等による土地改良が行われてきたことがあげられよう。

Table 52. Concentrations of elements in soil and top of wheat plant

Treatment	Soil	Top				
	0.1N HCl Cu ppm	ppm				Cu/Fe (×10⁻³)
		Cu	Fe	Mn	Zn	
Cu−0	0.15	0.67	78	156	23	9
Cu−2	0.50	1.32	58	69	13	23
Cu−4	0.75	1.67	62	47	13	27

本節では泥炭土での小麦のCu欠乏発生条件等について，前節で述べた褐色森林土の小麦のCu欠乏との共通点や相違点と併せ，若干の検討を行った[73]。

1．実験方法

1）篠路試験地（札幌市）

土壌は泥炭土の水田転換畑である。試験区の処理は第53表に示した。

供試面積は1区30m²，施肥量はN 6.7，P_2O_5 5.4，K_2O 8.0kg/10 a とした。品種は「タクネコムギ」を用い，播種量は15kg/10 a とした。試験は1979年播種，翌年収穫の単年である。なお，分析用の試料は同一区内においても不均一な生育を示したので，不良系列と良好系列に分けてサンプリングした。

2）遠別圃場

現地は水田転換畑であり，土壌は低位泥炭土である。試料は正常な生育個所と，出穂不能個所の2ヵ所から土壌と作物を各1点ずつ採取した。

なお，分析方法は前節と同じである。供試土壌の化学性は第54表に示した。

Table 53. Applied amounts of $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ and $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (g/m²)

	1	2	3	4	5	6
$Ca(OH)_2$	0	430	730	1040	0	1040
$CaCO_3$	0	0	0	0	1400	0
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0	0	0	0	0	2.0

Table 54. Characteristics of soils used

Locality	Distinction of growth	pH (H_2O)	Humus %	Ex.base me/100g				CEC me/100g	P_2O_5 absorption coefficient
				Na	K	Mg	Ca		
Shinoro	Abnormal	4.7	33.2	0.2	0.9	3.3	12.3	54.8	1142
Enbetsu	Normal	5.2	42.5	1.2	0.7	3.8	24.5	55.1	1012
	Abnormal	5.2	44.0	0.9	0.4	2.8	27.1	58.1	1256

2．実験結果

1）篠路試験地－石灰とCuの施用効果－

本試験地周辺の農家の小麦は1979年に著しい不稔と生育不良が発生した。調査の結果，pH(H_2O)が4.3と著しく低く，0.1N塩酸可溶Cu濃度は0.2ppm以下であったため，酸性障害，Cu欠乏のいず

Table 55. Yield of wheat plant (Shinoro)

	1	2	3	4	5	6
Yield(g/m²)	285	328	216	94	201	445
Ratio	0.64	0.74	0.49	0.21	0.45	1.00

Table 56. Chemical properties in soils and growthes of wheat plant

Distinction of growth	pH (H_2O)	Cu ppm Total	Cu ppm 0.1 N HCl	Culm length cm	Ear length cm	Degree of deficiency
Inferior group						
1	4.9	13.8	0.25	51.9	5.2	Sterility
2	4.7	12.0	0.23	67.4	7.3	〃
3	5.0	10.5	0.18	62.6	6.9	〃
4	5.9	11.0	0.20	61.3	6.9	〃
5	6.9	10.1	0.16	52.7	6.1	〃
6	6.0	25.8	0.17	78.0	7.6	Normal
Superior group						
1	4.6	12.6	0.25	59.1	5.5	Normal
2	4.8	11.2	0.25	72.4	7.9	〃
3	5.3	10.8	0.25	69.3	7.2	〃
4	6.6	10.0	0.15	63.0	6.6	〃
5	7.0	10.6	0.17	57.8	6.0	Sterility
6	5.6	34.0	0.35	76.5	8.0	Normal

Table 57. Concentrations of elements in the top of wheat plant (Harvest time, shinoro)

Distinction of growth	% P_2O_5	% K	% Mg	% Ca	ppm Cu	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn	Cu/Fe ($\times 10^{-3}$)
Inferior group									
1	0.36	1.20	0.10	0.11	0.87	176	246	29	5
2	0.90	1.60	0.12	0.16	0.74	154	203	38	5
3	0.78	1.89	0.15	0.19	0.92	157	297	49	6
4	0.78	1.81	0.16	0.21	0.72	145	173	31	5
5	0.74	1.43	0.16	0.21	0.92	155	187	37	6
6	0.52	0.71	0.09	0.09	1.65	113	160	19	15
Superior group									
1	0.50	0.97	0.07	0.08	0.93	142	141	22	7
2	0.48	0.90	0.09	0.09	1.87	140	154	25	13
3	0.47	0.93	0.09	0.08	1.08	129	150	28	8
4	0.59	1.08	0.12	0.12	1.12	138	167	32	8
5	0.56	1.09	0.11	0.10	0.90	146	136	26	6
6	0.40	1.09	0.09	0.09	1.64	58	156	29	28

れに起因するか不明であった。そのため，現地試験では石灰の施用とCu施用（硫酸銅）の双方の検討を行った。この収量調査結果を第55表に示した。

この結果からも明らかなように，$Ca(OH)_2$少量の施用（430kg/10a）はやや良好な効果を示したが，それ以上ではむしろ負の効果を示し，Cu施用によってはじめて正常な収量が得られた。また，各試験区内においては均一な生育を得られなかったことから，さらに同一区内で不良なところと，良好なところの２ヵ所から植物体と土壌を採取し分析した。その土壌分析結果と生育収量調査結果を第56表に，植物体の分析結果を第57表に示した。

これらの結果から，土壌のCu全含量は10～14ppmの間にあり，Cu施用区以外の0.1N塩酸可溶Cu濃度はいずれも0.25ppm以下であり，Cu全含量が２倍になっても0.1N塩酸可溶Cu濃度は0.2ppm以下にあることが示された。ただ，この試験に関してみれば，Cu施用区は不稔の発生が認められず，Cu施用の効果が植物体の分析結果でも十分認められた。Cu/Fe値は0.008以下の個体で不稔となったが，Cu無施用区では良好系列で結実した区の植物体でも１点を除き，Cuは１ppm前後，Cu/Fe値は0.008であった。Cu施用区はCu濃度が1.6ppm，Cu/Fe値は0.015～0.028と２倍以上の値を示した。

以上の結果，本土壌の小麦の生育不良は酸性障害ではなく，Cu欠乏であることが確認された。

Table 58. Characteristics of peat soils and growthes of wheat plant

(Enbetsu)

Distinction of growth	pH (H_2O)	Cu ppm Total	Cu ppm 0.1NHCl	Culm length cm	Ear length cm
Normal	5.2	15	0.30	84.4	6.7
Abnormal	5.2	9	0.20	36.4	No heading

Table 59. Concentrations of elements in top of wheat plant

Distinction of growth	% P_2O_5	% Mg	ppm Cu	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn	Cu/Fe ($\times 10^{-3}$)
Normal	0.54	0.14	1.15	65	106	20	18
Abnormal	1.51	0.34	1.50	233	255	47	6

２）遠別圃場

遠別における小麦の異常発生個所は出穂不能なほど顕著なものであった。この土壌の分析結果と生育収量調査結果を第58表に，植物体の分析結果を第59表に示した。

これから，この土壌のpHは正常，異常とも篠路試験地より高いが，異常発生土壌のCu全含量は10ppm以下と低く，また，0.1N塩酸可溶Cu濃度も0.2ppm以下であった。

植物体のCu濃度は正常な生育を示した植物体が1.15ppmであるのに対し，出穂しない植物体は1.50ppmとむしろ高い値を示した。しかしFe濃度は正常な植物体の3.6倍にもなるため，Cu/Fe値は正常で0.018であるのに対し，異常植物体は0.006と著しく低い値を示した。このように，出穂しないCu欠乏の植物体が正常な植物体のCu濃度より高い値となることも観察された。

第３節　考　　察

小麦のCu欠乏症がここ１，２年の間に急激に増大してきたのは作付面積の増大と密接な関係にある。小麦の栽培は水田の転換畑のみでなく，これまで小麦の作付のなかったところまで拡大されている。北海道の例をみても，1980年に発生した小麦のCu欠乏はほぼ全道各地に分布しており，その被害も少なくない。

Cu欠乏発生の多くは，小麦が出穂し，黄熟期ま

で緑色を呈している。これら不稔小麦の緑色は収穫期間近になって枯れ上り，やがて黄金色とは異なった汚れた黒褐色となるため，枯れ上っても正常な部分との識別は可能である。このような現象になる原因については今後の検討によらねばならない。

植物生理上CuとFeは密接な関係があり，例えばトウモロコシで行った試験によると，Cuが欠乏すると植物体のFeの蓄積が増加するが，土壌にCuを施用するとFeの吸収が減ってくる。しかし，例外もあり，エンドウを用いた栽培試験ではこれに反する結果も得られている。つまり，植物によってCuとFeの関係が多少異なっていると云われている[110]。Cuは種々の酵素の構成成分となっており，これらの酵素はすべてCuの酸化還元，すなわちCu^{1+}⇆Cu^{2+}の過程において，他の物質の酸化還元を起すのであるが,細胞の中では原形質と結合し，Fe^{2+}を酸化してFe^{3+}とする作用があると考えられている[110]。しかし，植物のCu欠乏による植物生理的な研究は余り行われておらず[103]，本実験における小麦体のCu/Fe値の生理的な意味に関しても今のところ不明である。しかしながら，ともに酸化還元にかかわる成分であり，既述したように植物体のCuが欠乏するとFeの吸収が増加することもあり，小麦体Cu濃度が1ppm前後と低い場合は，Fe吸収量の多少によって不稔と結実の違いが現われるとも考えられる。ただ，出穂するにもかかわらず不稔となる原因については，Graham[14]によって花粉中の可溶性デンプンの不足によることが明らかにされている。しかし，出穂するまでに生長しない小麦にあっては花粉内デンプン以前の問題があろう。

Cu欠乏の診断法として，どこに基準をおくかは重要な課題である。小麦体Cu濃度は出穂しない場合にかえって高くなる場合があるため，目安にはなるが基準におくのは不適当と考えられる。そこで小麦体（成熟期）ではやはりCu/Fe値を基準にすべきであると思われる。この場合，小麦体を部位別に分けることは一致した値が得にくくなるので，地上部全体を分析に供し，Cu/Fe値が0.008～0.01以下で不稔またはCu欠乏領域にあるとみてよいと思われる。

土壌中の濃度ではやはり可溶性Cuでみることになるが,0.1N塩酸使用では土壌1対抽出液5の場合，泥炭土では0.23～0.25ppmでも不稔が発生しており，褐色森林土よりも高濃度である。これは土壌の比重と密接な関係にある。すなわち,篠路,遠別の両土壌とも風乾細土容積重が0.43～0.53g/mℓと著しく軽い。したがって，これを考慮すると単位容積当りの0.1N塩酸可溶Cu濃度で示すのが妥当であると考えられる。この場合，泥炭土の不稔は0.1N塩酸可溶Cu濃度が0.25ppmで発生しているが，容積当りの濃度にすると0.13μg/mℓである。褐色森林土の容積重は0.84g/mℓであるから0.1N塩酸可溶濃度が0.17ppmでは0.14μgとなり両者はほぼ一致する。したがって，小麦の不稔発生は0.15～0.20μg/mℓ附近が境界線になると思われる。

第7章　下水汚泥の農地施用に伴う重金属問題

近年，都市化の進展，下水道の整備が進むにつれて，下水汚泥の排出量が年々増大し，1985年には全国で400万t（乾物）1年を超すと想定されている[57]。この最終的な処分方法として焼却，埋め立て，海洋投棄が行われているが環境面からも限界がある。一方，農業の場においては農業労働力の減少や経営の単一化等の農業事情の変化に伴って，堆きゅう肥等の有機物施用量が減少し，地力の減退ひいては農業生産力の低下が懸念されている。このため，地力増進のため下水汚泥も有機物資源として農地利用されつつある状況にあり[66]，下水汚泥コンポストの指標も示された[13]。一方，熊沢[79]は下水汚泥の土壌施用に当ってはとくに有害重金属などについての濃度規制とともに土壌環境における重金属の行動を，食物連鎖を含めて考慮した上で，施用の基準を設定しなければならないと指摘しているように，下水汚泥は種々の重金属を含んでおり，一般にその含量も高い。また，脱水工程中にCaやFeなどの無機凝集剤のほかにポリアクリルアミドのポリマー等の高分子凝集剤を用いているものがあり，これら下水汚泥の性状や特性に関しては不明な点が多い。

したがって，農用地保全の観点から，これら下水汚泥の化学特性のうち，とくに重金属の形態と

土壌中の挙動を把握する目的で以下の実験を行った。

第1節　北海道における下水汚泥の発生状況

北海道における下水汚泥の発生量は1980年度で22.4万tにものぼる。今後，都市化の進展と下水道の普及率から推定すると，1985年には33.6万tという膨大な量に達する見込みである[49]。したがって，今後はこの処理処分が環境保全上重要な課題になってくることは十分予想される。北海道における下水汚泥の処分先を1980年度についてみると総発生量のうち，緑農地利用60.6%，埋め立て24.4%，一時堆積7.0%，その他8.0%であり，いかに緑農地利用が多いかがわかる。

第2節　下水汚泥中重金属の形態

まず，下水汚泥中の肥料成分についてみると，K_2O含量は少ないが，Nは3%，P_2O_5は2.5%以上含み，またC/N比も10以下で稲藁堆肥と大差ない。反面，含有重金属濃度の面ではZnは1000～2000ppm，CuとMnは数百ppm，CrとNiは数十ppm，Cdは数ppm，Hgは1ppm前後と高く[49]，それらを農地に連用すると，土壌に重金属が蓄積し，農作物や食物連鎖に対して危険性が伴う。Sommers[94]は下水汚泥を農地施用する場合には，その化学組成が極めて重要であり，下水汚泥の肥料価値（N，P，K含量）と重金属濃度の双方によって決めるべきであるとしている。また，下水汚泥は目的生産物と異なり，2次的に産出される廃棄物なので，化学組成および重金属含有率が一定せず，その変動幅も大きい。

さて，わが国において，下水汚泥中の重金属に関する研究は，要因別および処理別の重金属存在量については数多くあるが[79]，汚泥中の存在形態に関する報告がほとんど見当らず，そのため，下水汚泥を土壌を施用した場合の重金属の形態変化と土壌中の可溶性重金属濃度との関係については極めて不明な点が多い。また，添加凝集剤の種類による重金属の形態変化に関してもまったく知見がない。したがって，下水汚泥中の重金属含量とその形態を知るために，北海道内の主な下水処理場から下水汚泥を採取し，選択的な連続抽出法によって重金属を置換態，吸着態，有機結合態および沈殿物に分離する実験を行った[46]。

1．実験方法

1）試料の種類

供試下水汚泥は北海道内の主な下水処理場21ヵ所から，1980年10月上旬に採取した。

汚泥試料はポリアクリルアミドのポリマー等の高分子凝集剤（高分子汚泥，n＝7）と塩化鉄，硫酸鉄や消石灰等の無機凝集剤（石灰汚泥，n＝14）の2種類であり，すべて70℃で通風乾燥したものを乳鉢で粉末にし，2㎜の篩を通して分析試料とした。

2）分析方法

全分析；試料を硝酸，過塩素酸（塩化アンモニウム含有）で分解し[51]，そのろ過液を各成分の供試液とした。なお，残渣は550℃で灰化後重量を測定し，粗SiO_2とした。水および0.1N塩酸可溶成分分析；試料1対抽出液5で1時間振とう後の各ろ過液を供試した。

重金属の形態分析；下水汚泥中のZnとCuの形態分析についてはStoverら[95]の提唱した連続抽出方法によった。すなわち，各重金属をKNO_3，KF，$Na_4P_2O_7$，EDTAおよびHNO_3を用いて，置換態，吸着態，有機結合態，炭酸塩および硫酸塩（硫化物およびその他の沈澱物））の順序に分離する方法である。抽出試薬，抽出時間および溶液と試料の比はつぎのとおりである。

1MKNO_3は16時間，50：1；0.5MKF(pH6.5)は16時間，80：1；0.1M$Na_4P_2O_7$は16時間，80：1；0.1MEDTA(pH6.5)は8時間(2回抽出)，80：1および0.1MHNO_3は16時間，50：1。なお，各抽出毎にその残渣に25mℓの水を加えて洗浄し，それを遠心分離し，上澄液は捨てた。これは前段の抽出で残った汚泥に存在する試薬と重金属を除くためである。

以上の抽出によって得られた供試液中のCa，Mg，Zn，Cu，Ni，Pb，Mn，Fe，Al，Cd，Cr は原子吸光光度法で分析した。AsはDDTC－Agのピリジン溶液で比色した。Hgは試料1gに五酸化バナジウムを加え，硝酸，過塩素酸で分解した溶液について，フレームレス原子吸光光度法で測定した。

なお各成分濃度は乾物当りの表示である。

Table 60. Chemical properties and total contents of elements in sewage sludges

Kind of sewage sludge	n	Item	pH (H_2O)	EC mmho/cm	Rough SiO_2 %	Ignition residue %	C/N	Total C	N	P_2O_5	K	Ca	Mg	Na	Fe	Al	Mn	Cd	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Hg	As
								%									ppm								
Polyion	7	$\bar{x}$	6.1	2.35	32.7	55.1	8.1	23.7	3.0	3.7	0.2	1.3	0.6	0.1	5.0	3.4	1674	1.6	151	1139	203	39	58	1.5	19
		σ_{n-1}	0.4	0.61	10.5	15.4	0.8	8.5	1.0	1.8	0.1	0.8	0.2	0.0	2.4	1.6	1540	0.8	72	410	69	20	16	1.3	21
		cv	7	26	32	28	10	36	36	48	65	68	42	44	48	48	92	50	48	36	34	51	28	88	120
Calcareous	14	$\bar{x}$	9.9	5.62	19.6	63.5	8.9	19.1	2.3	2.5	0.1	14.1	0.6	0.1	5.0	1.8	892	0.8	73	777	125	19	54	1.3	11
		σ_{n-1}	1.5	3.37	12.7	8.9	1.6	4.6	0.9	0.7	0.0	5.2	0.2	0.0	2.4	1.1	428	0.7	29	311	43	13	21	1.3	10
		cv	15	60	65	14	18	24	39	30	57	37	34	38	48	62	48	88	40	40	34	67	39	98	90

2．実験結果

供試下水汚泥の化学性と各成分の全含量を第60表に示した。

高分子汚泥のpHは平均6.05，ECは平均2.35ミリモーであるのに対して，石灰汚泥のpHは9.92，ECは5.62ミリモーと高く，変異係数も大きい。また，石灰汚泥は高分子汚泥にくらべて粗SiO_2含量が低く，強熱残渣が高い。各成分の全含量は変異係数が24～120%と比較的大きいが，高分子汚泥についてみると，N，P_2O_5含量は平均3.0%，3.7%であるのに対してK含量は0.17%と極めて低い。Ca含量は平均1.26%であり，Mg含量はほぼその半量であった。Na含量は平均0.09%と極めて低い。また，重金属含量はFe＞Al＞Mn≧Zn＞Cu＞Cr＞Pb＞Ni＞As＞Hg≒Cdの順に高い傾向にあり，Cdは平均1.6ppmであった。一方，石灰汚泥は高分子汚泥と比較して，Ca含量が平均14.12%と極めて高い以外は各成分とも幾分低い傾向を示し，その含量順位は高分子汚泥と同じであった。また，C／N比は両汚泥とも10以下である。これら21点の汚泥中の重金属含量の間には，Zn－Hg 0.752***，Hg－Cu 0.522*，Cu－Zn 0.500*と正の相関係数が得られ，とくにZnとHgの間には密接な関係があることがわかった。

このような化学性状にある下水汚泥中重金属の存在形態が凝集剤添加によってどのような影響を受けるかをみるために，連続抽出法によるZn，Cuの全含量に対する抽出率を第61表に示した。

Znの場合，全含量に対する抽出率は107～111%であり，高分子汚泥中のZnの形態は有機結合態（$Na_4P_2O_7$）が68%を占めて支配的であり，ついで炭酸塩（EDTA）が26%，硫酸塩（HNO_3）が11%の順になっている。一方，石灰汚泥では顕著に形態変化しており，有機結合態が37%程度に減少して炭酸塩が逆に60%に増加している。また置換態（KNO_3）も減少することが認められた。Cuに

Table 61. Ratios of the concentrations extracted with the method of sequential extraction to total contents of heavy metals in sewage sludges

Heavy metal	Kind of sewage sludge	Total ppm	Ratios of extracted concentrations to total contents KNO_3	KF	$Na_4P_2O_7$	EDTA	HNO_3	Amount
Zn	Polyion	1139	2.1	0.8	67.5	25.7	10.8	107.0
	Calcareous	777	0.3	0.7	37.2	60.2	12.3	110.6
Cu	Polyion	203	2.6	7.9	18.0	23.3	11.7	63.6
	Calcareous	125	29.4	16.4	6.0	28.7	5.4	85.9
Ni	Polyion	39.0	15.8	8.0	2.8	24.7	13.4	64.6
	Calcareous	18.8	20.7	17.8	2.0	18.3	29.3	88.0
Pb	Polyion	57.6	0.7	4.5	42.7	67.4	6.2	121.4
	Calcareous	54.4	1.7	3.6	5.4	89.4	4.0	104.2

Table 62. Concentrations of heavy metals in sewage sludges extracted with water and 0.1N HCl

Kind of sewage sludge	n	Item	water ppm				0.1N HCl ppm	
			Zn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cu
Polyion	7	$\bar{x}$	5.9 (0.5)	1.3 (0.6)	1.7 (4.5)	0.1 (0.2)	195.9 (17.2)	0.8 (0.4)
Calcareous	14	$\bar{x}$	1.9 (0.2)	17.4 (13.9)	1.9 (10.1)	0.9 (1.7)	1.1 (0.1)	16.9 (13.5)

Figures in parentheses indicate percentage of soluble concentration to total contents

ついてみると，全含量に対する抽出率は64～86%とやや低かったが，高分子汚泥のCuの形態は炭酸塩の部分が23%と最も多く，ついで有機結合態，硫酸塩の順であった。また吸着態（KF）がZnの場合よりも多い傾向がうかがえた。一方，石灰汚泥はZn同様に有機結合態の部分が減少し，炭酸塩，置換態，吸着態が増加しているが，その中でも置換態の増加割合が顕著で炭酸塩とともに30%前後を占めているのが特徴的である。

供試下水汚泥中のZnは397～1932ppm，Cuは67～289ppmであり，相当に幅が広い。したがって重金属の形態も個々の試料によって若干の違いもみられるが，Zn，Cuの存在形態は汚泥の種類によって明らかに相違し，石灰汚泥ではそれらの形態変化が起っていることが認められた。

つぎに，下水汚泥を農地に施用した場合，直接的に土壌や作物に影響すると思われる水抽出濃度と，土壌中の可溶性重金属の測定法として一般化されている0.1N塩酸抽出法を下水汚泥に適用し，それらのZn，Cu濃度を第62表に示した。

まず，高分子汚泥の水抽出重金属濃度は2元素の平均値ではZn＞Cuであったが，石灰汚泥ではZnが高分子汚泥よりも低くなっているのに対してCuが13倍と異常に高濃度であることが注目される。つぎに，0.1N塩酸可溶重金属濃度について高分子汚泥と石灰汚泥間で比較すると，高分子汚泥の0.1N塩酸可溶Cu濃度は水抽出濃度と同程度であるが0.1N塩酸可溶Zn濃度は水抽出よりも極めて高くZn全含量に対する可溶率も17%と高い。また，石灰汚泥では0.1N塩酸可溶Zn濃度が水抽出濃度とほぼ同じで著しく低かったが，0.1N塩酸可溶Cu濃度は水抽出濃度と同程度に高いという傾向がみられた。

Table 63. Ca and Al concentrations and pH in sewage sludges extracted with 0.1N HCl

Kind of sewage sluge	n	Item	pH	Ca %	Al ppm
Polyion	7	$\bar{x}$	4.37	0.65 (51.6)	16.2
Calcareous	14	$\bar{x}$	7.85	1.84 (13.0)	2.7

Figures in parentheses indicate percentage of 0.1N HCl soluble concentration to total contents of Ca

つぎに，これら0.1N塩酸可溶Zn，Cu濃度に影響を及ぼすと推定される0.1N塩酸抽出後溶液のpH，Ca濃度，Al濃度を第63表に示した。

0.1N塩酸抽出液のpHは高分子汚泥よりも石灰汚泥の方が明らかに高い傾向にある。すなわち，高分子汚泥のpHは平均4.4で3.1～5.3の範囲にあるが，石灰汚泥のpHは平均7.9で6.7～9.8の範囲にあり相当に高い。また，Ca濃度は高分子汚泥0.65%，石灰汚泥1.84%であるのに対し，Al濃度は16ppm，3ppmとそれぞれ極めて低いことが認められた。

これらのことから，下水汚泥中の可溶性重金属濃度はその存在形態，抽出液のpH，化学性状等によって違ってくることが推定された。

3．考　察

本実験の供試試料は下水処理場や排出源の異な

った汚泥を集めたものであるが，石灰汚泥は高分子汚泥と比較して相対的にCa含量，強熱残渣，pHとECは高く，その他の成分は低い傾向にあることが明らかになった。

さて，本実験の主目的は下水汚泥中に濃縮されている重金属がどのような形態分布をしており，それが可溶性重金属濃度とどのような関係にあるかを調べることにあった。

McLarenとCrawford[62]は土壌中のCuを選択的な分離抽出液を用いる連続抽出法によって，可溶態，置換態，吸着態，結合態，ガス吸収態およびその残渣に分離する方法を開発した。

Stoverらは下水汚泥は土壌と同様に陽イオン置換，吸着作用，キレート作用および沈澱物によって金属を保持していると仮定して，この方法を改良し，前述のように下水汚泥中の金属の形態を連続抽出する方法を提案した。その中で，同方法による下水汚泥（n＝12）中重金属の全抽出率は全含量に対してZn80%，Cu85%という値を報告している。これに対して本実験の分析結果はZn107～111%，Cu64～86%であり，高分子汚泥のCuの全抽出率がやや低い傾向にあるが，両重金属ともほぼ満足すべき抽出率であると思われる。

そこで，下水汚泥中のZn，Cuの形態をStoverらの提唱した連続抽出方法に基づいてその存在形態を順位づければ以下のとおりとなる。

Zn：①高分子汚泥

有機結合態≫炭酸塩＞硫酸塩＞置換態＞吸着態

②石灰汚泥

炭酸塩≫有機結合態≫硫酸塩＞吸着態≒置換態

Cu：①高分子汚泥

炭酸塩＞有機結合態＞硫酸塩＞吸着態＞置換態

②石灰汚泥

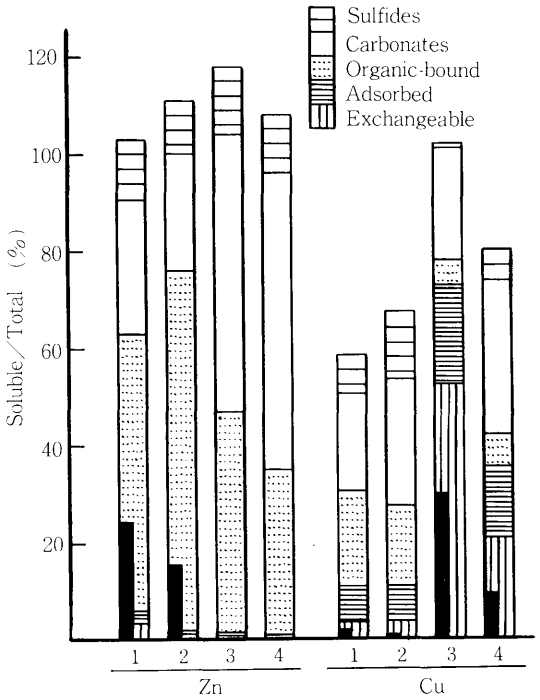
置換態≒炭酸塩＞吸着態＞有機結合態≒硫酸塩

このように，全含量と同様に支配的な重金属の存在形態は下水汚泥の種類によって異なることが明瞭である。

つぎに，本実験の採取試料の中にも脱水汚泥と消化槽を通した消化汚泥があるので，消化の有無の違いが重金属の形態分布にどのように影響するかを見るために，21点の試料をさらに脱水汚泥(高分子汚泥 n＝3，石灰汚泥 n＝4）と消化汚泥(高分子汚泥 n＝4，石灰汚泥 n＝10）の4グループに分けた。それらのZn，Cu全含量は第64表に示した。また，これらと，0.1N塩酸可溶重金属の全含

Table 64. Total contents of heavy metals in sewage sludges dehydrated and digested

Kind of sewage sludge	n	Total ppm Zn	Cu
Polyion(dehydrated)	3	1169	156
〃 (digested)	4	1117	239
Calcareous(dehydrated)	4	558	84
〃 (digested)	10	864	141



1：Dehydrated (Polyion)
2：Digested (Polyion)
3：Dehydrated (Calcareous)
4：Digested (Calcareous)

Black bar graph：Ratios of 0.1 N HCl Zn and Cu concentrations to total contents

Fig.26. Forms and soluble ratios of Zn and Cu in sewage sludges hydrated and digested

量比の関係をみるために，それぞれの重金属全含量に対する抽出率を第26図に示した。

まず，脱水汚泥と消化汚泥のZn，Cu全含量を比較すると，高分子汚泥のZn以外は消化汚泥の方が脱水汚泥よりもやや高い傾向がみられた。消化の有無の違いが重金属の形態に及ぼす影響を脱水汚泥，消化汚泥の関連でみると，両元素とも発酵の進んだ消化汚泥の方が脱水汚泥よりも置換態－吸着態の部分が減少している。また，高分子汚泥のZn以外は発酵によって炭酸塩への形態変化が起っていることが認められた。

さらに，これら下水汚泥中のZn，Cu存在形態と0.1N塩酸可溶率の関係をみると，まず，0.1塩酸可溶Znは高分子汚泥の場合，置換態－吸着態以外におそらく有機結合態の部分からもかなり抽出されているのに対して，石灰汚泥では0.1N塩酸Zn可溶率が極めて低いだけでなく有機結合態からの抽出も認められない。0.1N塩酸可溶Cuについてみると，石灰汚泥のCu可溶率は高分子汚泥にくらべて極めて高い。しかし，ともに置換態の部分から抽出されており，Znとはその傾向を異にした。また，石灰汚泥の置換態－吸着態部分のCuは特異的で極めて多いが，前述したように，消化，発酵が進むにつれて置換態－吸着態，なかでも置換態のCuが半減して炭酸塩が増加しており，したがって0.1N塩酸によるCu可溶率も低下していることが認められた。

ここで，下水汚泥中の0.1N塩酸によるZn，Cu可溶率と抽出液のpH，Ca濃度，Al濃度の関連を土壌の場合と対比して考察する。まず，水野[99]は0.1N塩酸でCuが抽出されない土壌の場合は抽出液中のAl^{3+}かCa^{2+}またはその双方の濃度が高くなり（H^+）濃度の減少を伴い，pHが2.5以上になっている。そして抽出液のpH上昇の著しい土壌はAl活性の高い火山性土壌や石灰の多用されている畑および樹園地に多いとし，また，土壌中の0.1N塩酸抽出液のカチオン合計は抽出前溶液の（H^+）濃度である100me/ℓを超過せず，80～100me/ℓの範囲であったと報告している。

下水汚泥の0.1N塩酸抽出液のpHは高分子汚泥で4.37，石灰汚泥では7.85と，上記したpHよりも相当に高い。また，下水汚泥からの0.1N塩酸抽出液中Ca濃度は高分子汚泥で65me/ℓと相当高いが石灰汚泥では184me/ℓとさらに高く抽出前溶液の100me/ℓをはるかに超えている。一方，高分子汚泥および石灰汚泥中のAl濃度は0.16me/ℓ，0.03me/ℓと極めて低い。これらのことから，下水汚泥中のCaは土壌中のそれよりも極めて溶出しやすい形態が多い反面，下水汚泥中のAlは逆に溶出しにくく活性Alが極めて少ないということが推定できる。

つぎに，下水汚泥と土壌中の0.1N塩酸ZnとCuの可溶率についてみると，第Ⅰ編，第1章で報告したように，土壌の場合，全含量に対する可溶率はZnが平均8.6%，Cuが平均12.1%であり，また，Cu可溶率は0.1N塩酸抽出液のpHと負の相関関係にあるが，このような現象はZn可溶率では認められていない。

一方，高分子汚泥のZn可溶率は0.1N塩酸抽出液のpHが4.37と高くても17%であり，Cu可溶率は0.4%と低い。したがって，高分子汚泥中の0.1N塩酸によるZn可溶率は抽出液のpHの影響が小さく，さらに下水汚泥中の炭素含量が平均23.7%と極めて高いこととも関連して土壌の抽出液より高く，一方Cu可溶率は抽出液のpHの影響が大きいため逆に土壌より著しく低い傾向にあることが認められた。また，石灰汚泥の0.1N塩酸抽出液のpHは7.85と異常に高いため，Zn可溶率もその影響を受けて著しく低下したのであろう。石灰汚泥中のCuは前述したように置換態の部分が高分子汚泥にくらべて極めて多いため，土壌とは違って0.1N塩酸可溶率が高かったと思われる。これらのことから，下水汚泥中の0.1N塩酸によるZnとCuの可溶率は石灰汚泥のCu可溶率以外は本質的に土壌と同様の傾向を示すことが明らかになった。

以上のことから，下水汚泥のZn，Cuの存在形態は消化，発酵が進むにつれて，作物に比較的吸収されやすいと思われる置換態－吸着態の部分が減少し，石灰汚泥ではとくに炭酸塩が増加する傾向にあることが認められた。また，0.1N塩酸可溶率と形態との関係についてみると，高分子汚泥のZnは有機結合態の部分からも相当抽出されているがそれ以外では置換態ないしは吸着態の部分から抽

出されていると推定される。今回の調査，実験の範囲内では，下水汚泥中の重金属は経時的により固定化および安定化に向かい，各抽出液による可溶性濃度もある程度低下していくことが推察された。

第３節　下水汚泥施用土壌中のZnの形態

前節で述べたように，多様な重金属を含み，かつ，種々の形態からなる下水汚泥を土壌に施用する場合には，その施用量ともに，土壌中での重金属の挙動と作物吸収に及ぼす影響を検討する必要があろう。

したがって，高分子汚泥と石灰汚泥を施用した土壌中のZnの形態と作物吸収の関係について幼植物実験により比較検討した。

Table 65. Characteristics of soils used

Soil	Soil texture	pH (H_2O)	C %	N %	CEC me/100g	Ex.Base mg/100g Ca	Mg	K
Andosol	L	5.7	1.35	0.23	16.6	147	21	27
Brown lowland soil	LiC	5.7	1.26	0.11	17.1	175	129	20

Table 66. Chemical properties of sewage sludges used

Kind of sewage sludge	pH (H_2O)	EC m·mho/cm	% N	P_2O_5	K_2O	Ca	Mg	ppm Zn	Cu
Polyion	7.8	1.68	3.78	4.49	0.19	2.68	1.08	1013	196
Calcareous	8.8	6.07	2.60	3.69	0.10	14.72	0.62	901	113

Table 67. Concentration and amount of uptake of Zn in plants

Soil	Kind of sewage sludge	Maize Shoot g/pot	Zn ppm	Zn μg	Soybean Shoot g/pot	Zn ppm	Zn μg	Zn μg Shoot	Shoot + Root
Andosol	Control	1.00	42	42	0.82	27	22	64	95
	Polyion	1.08	113	122	1.14	86	98	220	335
	Calcareous	0.50	121	61	0.90	41	37	98	150
Brown lowland soil	Control	1.24	55	68	0.98	39	38	106	157
	Polyion	1.25	103	129	1.15	116	133	262	361
	Calcareous	0.39	63	25	0.65	43	28	53	72

Table 68. Concentration and amount of uptake of Cu in plants

Soil	Kind of sewage sludge	Maize Shoot g/pot	Cu ppm	Cu μg	Soybean Shoot g/pot	Cu ppm	Cu μg	Cu μg Shoot	Shoot + Root
Andosol	Control	1.00	6.0	6	0.82	2.8	2	8	19
	Polyion	1.08	6.7	7	1.14	3.6	4	11	32
	Calcareous	0.50	7.1	4	0.90	3.4	3	7	20
Brown lowland soil	Control	1.24	9.8	12	0.98	5.3	5	17	33
	Polyion	1.25	10.9	14	1.15	5.0	6	20	39
	Calcareous	0.39	6.8	3	0.65	6.8	4	7	14

1．実験方法

風乾し2㎜の篩を通した黒ボク土と褐色低地土200gを250mℓ容量のポリエチレンビンに入れ，乾燥し2㎜の篩を通した高分子汚泥と石灰汚泥15gをそれぞれ添加混合した。汚泥無施用区には，ポット当りN0.10g，$P_2O_5$0.10g，K_2O0.09gを化成肥料で施用した。これら下水汚泥無施用区（対照区），高分子汚泥施用区（高分子汚泥区），石灰汚泥施用区（石灰汚泥区）について，トウモロコシ「ゴールデンクロスバンタム」と大豆「キタムスメ」を栽培した。トウモロコシは6月22日播種し，7月19日に収穫した。大豆は引続き8月7日に播種し，9月8日に収穫した。また，水補給は水道水を用いた。供試土壌の理化学性，供試下水汚泥の化学性は第65表，第66表に示した。

2．実験方法

試料の分解，抽出および分析方法はすべて前節に準じて行った。

3．結果および考察

まず，作物体のZnおよびCu濃度とそれらの吸収量を第67表，第68表に示した。

作物体茎葉のZn濃度ならびに吸収量をみると，両土壌とも明らかに高分子汚泥区が石灰汚泥区より高い傾向にあることが認められた。一方，両作物の茎葉Cu濃度は高分子汚泥区，石灰汚泥区ともやや高い程度であり，Zn濃度よりもその増加率はかなり低かった。なお，石灰汚泥区のトウモロコシ生育は両土壌とも著しく劣ったが，これは石灰汚泥添加直後の栽培であるため，高Caによる諸影響を受けたためと推定される。

跡地土壌のpH，ECならびにZn，Cu濃度は第69表に示した。

これから，両土壌とも石灰汚泥区のpHは対照のよりも著しく高く，一方，高分子汚泥区は対照区よりもやや高い程度であった。両土壌のECもpHと同様な傾向を示した。つぎに，Zn濃度についてみると，両土壌とも下水汚泥施用によって高くなっているが，全含量の増加比率よりも0.1N塩酸可溶濃度の方が著しく高く，かつ，高分子汚泥区の方が石灰汚泥区よりも高くなっていることがわかる。また，Cu全含量も下水汚泥施用によって高くなっているが，Znよりもその増加比率が低く，高分子汚泥区の0.1N塩酸可溶Cu濃度も同様な傾向を示した。ただ，石灰汚泥区の0.1N塩酸可溶Cu濃度は両土壌とも対照区よりかなり低いが，これはpH(0.1N塩酸抽出液)の影響にもよるのであろう。

以上のことから，下水汚泥施用による重金属の作物に及ぼす影響はCuよりもZnの方が大きいと推定されるため，下水汚泥施用直後の土壌と跡地土壌について，前節で用いた連続抽出方法によってZnを分離抽出し，高分子汚泥施用土壌と石灰汚泥施用土壌について比較した。

まず，下水汚泥施用直後における土壌中のZn全含量と連続抽出方法によるZn濃度を第70表に示した。

この連続抽出方法によるZnの抽出合計量は全含量に対して93.3～125.2%であり，若干のばらつきもあるがほぼ満足できる範囲にあると思われる。したがって，この結果から，供試土壌の対照区についてZnの形態をみると，黒ボク土は硫酸塩(HNO_3，硫化物およびその他の沈澱物)，有機結合態($Na_4P_2O_7$)，炭酸塩(EDTA)がほぼ同程度で合計量

Table 69. pH, EC and concentrations of Zn and Cu in soils

Soil	Kind of sewage sludge	pH (H_2O)	EC m·mho/cm	Zu Total ppm	Zu Ratio	Zu 0.1NHCl ppm	Zu Ratio	Cu Total ppm	Cu Ratio	Cu 0.1NHCl ppm	Cu Ratio	pH (0.1NHCl)
Andosol	Control	5.2	0.53	49.8	1.0	2.5	1.0	24.8	1.0	1.4	1.0	1.5
	Polyion	5.4	0.54	102.1	2.1	46.9	18.8	32.9	1.3	3.0	2.1	1.6
	Calcareous	7.3	1.39	108.8	2.2	25.2	10.1	30.3	1.2	0.2	0.1	2.9
Brown lowland soil	Control	5.2	0.52	83.8	1.0	7.5	1.0	33.3	1.0	6.6	1.0	1.2
	Polyion	5.5	0.89	138.5	1.7	51.5	6.9	43.9	1.3	11.4	1.7	1.2
	Calcareous	7.8	1.36	141.9	1.7	32.3	4.3	39.0	1.2	1.0	0.2	2.8

Table 70. Total contents of Zn, and concentration of Zn in soils by the method of sequential extraction

Soil	Kind of sewage sludge	Zn Total mg/1000g	Zn mg/1000g KNO_3	KF	$Na_4P_2O_7$	EDTA	HNO_3	Amount	Amount/Total
Andosol	Control	51.8 (1.0)	3.4 (1.0)	0.0	19.6 (1.0)	17.6 (1.0)	22.8 (1.0)	63.4 (1.0)	1.22
	Polyion	123.9 (2.4)	5.6 (1.6)	0.0	54.3 (2.8)	29.6 (1.7)	26.1 (1.1)	115.6 (1.8)	0.93
	Calcareous	110.3 (2.1)	1.0 (0.3)	0.0	54.9 (2.8)	37.1 (2.1)	36.4 (1.6)	129.4 (2.0)	1.17
Brown lowland soil	Control	80.3 (1.0)	4.4 (1.0)	4.8 (1.0)	25.7 (1.0)	13.9 (1.0)	41.8 (1.0)	90.6 (1.0)	1.13
	Polyion	140.2 (1.7)	4.3 (1.0)	5.4 (1.1)	81.4 (3.2)	49.5 (3.6)	35.0 (0.8)	175.6 (1.9)	1.25
	Calcareous	139.3 (1.7)	2.1 (0.5)	4.8 (1.0)	52.7 (2.1)	41.1 (3.0)	35.7 (0.9)	136.4 (1.5)	0.98

Figures in parentheses indicate ratio to control

の94.6%を占めている。置換態(KNO_3)は 5.4%であったが吸着態(KF)は検出されなかった。一方，褐色低地土の対照区は硫酸塩が46.1%を占めて支配的であり，ついで有機結合態，炭酸塩の順に多い。また，置換態，吸着態はそれぞれ5%前後であった。このように，土壌によってZnの存在形態の比率は異なっているが，両土壌とも硫酸塩，有機結合態，炭酸塩の順に多いことがわかる。

このような土壌に下水汚泥を施用すると，高分子汚泥区のZnは両土壌とも有機結合態と炭酸塩がとくに増加している。石灰汚泥区もほぼ同様な傾向を示しているが置換態だけは低下している。このように，下水汚泥施用土壌中のZnの形態は前節で述べた下水汚泥中のZnの形態を極めてよく反映していることが認められた。また，このことは汚泥施用量が増加するほどより明瞭になると思われる。

つぎに，下水汚泥施用土壌中におけるZnの形態の経時変化をみるために，第27図に下水汚泥施用直後の土壌と跡地土壌中のZnの形態を示した。

この図から明らかなように，置換態－吸着態の部分は下水汚泥の種類によってその傾向を異にし，両土壌とも高分子汚泥区は経時的に増加しているのに対し，石灰汚泥区は逆に低下している。さらに，高分子汚泥区では両土壌とも共通して炭酸塩の減少と硫酸塩の増加がみられた。また，石灰汚

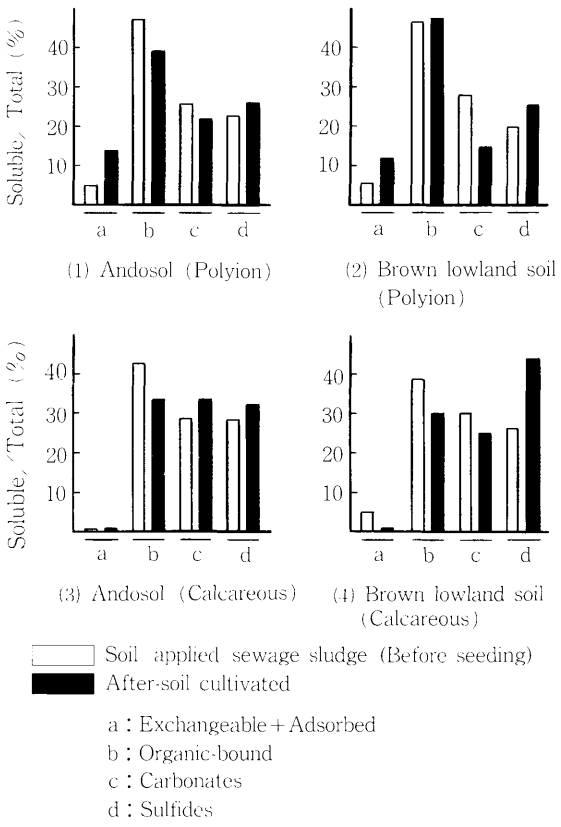


Fig.27. Forms of Zn in soils applied sewage sludges

泥区についてみると，黒ボク土では有機結合態の減少と，炭酸塩，硫酸塩の増加がみられ，褐色低地土では有機結合態，炭酸塩の減少と硫酸塩の増大がみられた。

以上のように，土壌のもつ特性とpHやECの変化に伴ってZnの形態も変り，作物吸収にとくに影響を及ぼすと推定される置換態－吸着態の部分は下水汚泥の種類によって経時的に相違してくることが認められた。すなわち，高分子汚泥施用では増加傾向，石灰汚泥施用では減少傾向を示し，それらと作物のZn吸収との間には密接な関係のあることが推定された。

第４節　下水汚泥中重金属の土壌蓄積と施用基準に関する指標

下水汚泥の農地利用に関しては土壌環境の保全と未利用資源活用の見地から，北海道の農務部，衛生部，住宅都市部の関係機関が協議し，1979年６月，「下水汚泥の農地施用に係る当面の基本方針」を策定した。

下水汚泥中のＮの肥効については多くの報告があり，海老原ら[8]は下水汚泥のＮ無機化率について，短期間では30％以下としている。また，Kelling[53]はＮからみて，年当りの汚泥散布量は0.75～1.5t/10a（乾物当り）と判断している。また，石灰汚泥については，Ca蓄積による土壌中の塩基バランスの不均衡化や高pH化が指摘されており，石灰汚泥の施用量は当面１t/10a（乾物当り）程度が上限であろうと推定されている[25]。

したがって，下水汚泥施用による重金属の土壌蓄積は石灰汚泥よりも高分子汚泥でより問題になると推定される。

さて，重金属の土壌蓄積に関しては，下水汚泥中に含有する重金属のうち，どの元素が最も土壌に蓄積されやすいかを検討する必要があるため，主に第Ｉ編で調査した農耕地と，本章の第２節で調査した下水汚泥の重金属全含量を第71表に示した。

これからみると，下水汚泥と土壌の重金属含量比はZn(12.0倍)>Hg(10.6)>Cu(5.9)の順でZnが最も高い。したがって，土壌中に蓄積される比率の高いのはZn，ついでHg，Cuであることが推定できる。また，前節の結果から，下水汚泥施用による作物体のZn吸収量の増加はCuのそれよりも極めて高い。Hgは植物に吸収されにくいことが推定されている[50]。これらのことから，一般に下水汚泥施用による重金属の土壌蓄積指標として，Znが最も適当と考えられる。

Table 71. Total contents of heavy metals in soils and sewage sludges, and these ratios

(ppm)

	n	Mn	Zn	Cu	Ni	Pd	Cr*	Cd**	As**	Hg***
Sewage sludges	21	1283	958	164	29	56	112	1.2	15.0	1.38
Plowed soils	335	871	80	28	32	36	42	0.4	9.4	0.13
Sludges/soils		1.5	12.0	5.9	0.9	1.6	2.7	3.0	1.6	10.6

＊ Soil, n=18,　＊＊ Soil, n=21　＊＊＊ Soil, n=25

土壌中のZn含量の許容基準として，可溶性濃度でみる場合は土壌間差や高Zn耐性の作物間差など今後に残される問題点が多い。したがって，土壌のZn許容基準値は農耕地の天然賦存量の上限値をとるのが土壌保全上安全と考えられる。この場合，第Ｉ編に示したZn全含量80ppmとその変異係数41.3％を考慮して，Zn全含量120ppm程度がその基準値となる。

北海道における農耕地のZn全含量はおおよそ40～120ppmの範囲にある。そのため，土壌と下水汚泥中のZn全含量の濃度段階によって，下水汚泥の施用総量限界が推定できる。その試案を第72表に示した。なお，作土層は20cm，仮比重は1.0とし，作物によるZn収奪量および溶脱は無視した。

Table 72. Total application amount of sewage sludges culculated from total contents of Zn in soils and sewage sludges (Per dry matter)

Soil Zn ppm	Total application amount of sewage sludge t/10a	
	500ppm*	1000ppm*
40	32	16
60	24	12
80	16	8
100	8	4
120	0	0

* Zn concentration of sewage sludge