

北海道の農耕地における銅、亜鉛含量と それらの抽出率に関する若干の検討*

鎌田賢一** 水野直治** 兼田裕光** 目黒孝司**

Copper and Zinc Concentrations and Several Examinations on
These Extracted Ratios of the Farming Land in Hokkaido

Ken-ichi KAMADA, Naoharu MIZUNO
Hiromitsu KANEDA and Takashi MEGURO

北海道の農耕地(作土)を泥炭土を除いて低地土(沖積性堆積の土壤)、台地土(洪積性堆積および残積性の土壤)、火山性土の3土壤に大別し、それらの銅、亜鉛含量ならびに各種抽出液による抽出割合などについて検討した。その結果、全銅含量の平均値は低地土<台地土<火山性土の順位であり、低地土、台地土の水田、畑については差異がみられなかった。土壤からの銅の抽出割合は0.1N塩酸の方が1N酢酸アンモニウム(pH4.0)よりも土壤による差異がみられたので、その要因をさらに検討した。3土壤とも0.1N塩酸抽出銅の抽出割合と0.1N塩酸抽出液のpHの間に高い負の相関があった。低地土ではさらに前者と全カルシウム含量との間に負の相関があり、火山性土では同じく前者と1N酢酸アンモニウム(pH4.0)抽出アルミニウム濃度、ならびに腐植含量との間に高い負の相関があったが、全カルシウム含量とは無相関であった。また、那須火山帯と千島火山帯の火山性土間では1N酢酸アンモニウム(pH4.0)抽出アルミニウム濃度と0.1N塩酸抽出銅の抽出割合さらに腐植含量に相異があった。この要因としては、那須火山帯の火山性土は道南の一部を除いて主に軽石の砂質土が主体であり、千島火山帯の方は主に黒~黒褐色の腐植の多い灰状のものであったということがあげられる。全亜鉛含量は3土壤間には余り差異はみられないが火山性土はやや低い傾向にあった。土壤からの亜鉛の抽出割合は0.1N塩酸、1N酢酸アンモニウム(pH4.0)ともにほぼ同じ値を示した。また、0.1N塩酸抽出亜鉛の抽出割合と0.1N塩酸抽出液のpH、1N酢酸アンモニウム抽出アルミニウム濃度のそれぞれの間に相関はなかった。

緒 言

道内各種土壤の銅および亜鉛等に関する調査成績^{1,2,3,4,5)}については既に報告がある。しかしながら、これらはそれぞれある地域に限られた範囲での調査である。また可給態重金属の抽出方法は適当なものかなかったため、報告者によってその方

法が異なっており、各地域間の比較に困難な面があった。また従来、重金属の分析は比色法によっていたが、近年原子吸光法の著しい発達により、一度に多量のサンプルを比較的簡便に測定することが可能になり、全道の各種土壤の重金属含量も比較的簡単に行なえるようになった。最近、土壤からの重金属抽出法として0.1N塩酸法^{6,7)}がかなり普及している。しかし土壤によってはその抽出割合の違うことが応々にしてみられそれらの要因解析が不十分である。

これらのことから、筆者らは道内農耕地の作土

1975年9月3日受理

*本報告の概要は日本土壤肥科学会北海道支部大会(1974年12月)で発表した。

**北海道立中央農業試験場、夕張郡長沼町

部分について、低地土、台地土、火山性土の3つに大別し、それらの銅含量、亜鉛含量を調べ、さらに各種抽出剤による可溶性、置換性銅、亜鉛の抽出割合等について検討した。

なお、本稿の校閲を賜った道立中央農試化学部松代平治部長ならびに環境保全部後藤計二部長に深く謝意を表する。

試験方法

全銅、全亜鉛含量；2 mmの篩を通した風乾土2 gを炭酸ソーダ10 gと充分混合し、900～950℃で熔融分解し、常法通りけい酸分離した液を100 mlの一定容にする。その10mlを分液漏斗にとり、pH9.5にしてDDTC-MIBKで、銅、亜鉛等を抽出し、ピーカーにそのMIBK層を入れる。それらを蒸発乾固し、過塩素酸、硝酸で再度分解して最終的に0.1N塩酸で10mlにする。この液について、原子吸光法で測定した。

過塩素酸分解による銅、亜鉛含量；硫酸、硝酸、過塩素酸混液で風乾土1 gを分解し、そのろ液を原子吸光法で測定した。

全アルミニウム、全カルシウム含量；上記の炭酸ソーダ熔融のろ液を希釈し、アセチレン-亜酸化窒素の高温バーナによる原子吸光法で測定した。

銅、亜鉛濃度；

1. 0.1N塩酸、0.2N塩酸抽出銅、亜鉛濃度
風乾土10 gを100mlのポリ容器にとり、0.1N塩酸ないし0.2N塩酸をそれぞれ50ml加えて30℃の

恒温室で1時間振とう後ろ過する。そのろ液を原子吸光法で測定した。

2. 1N酢酸アンモニウム（以下酢酸として略記）抽出銅、亜鉛濃度

pH4.0, 5.0, 7.0の酢酸抽出でショーレンベルガー法によった。その抽出液を原子吸光法で測定した。

アルミニウム、カルシウム濃度；

酢酸(pH4.0)抽出で上記の高温バーナによる原子吸光法で測定した。

試験結果および考察

採取地点の土壌（作土）を低地土、台地土、火山性土の3土壌に大別してみると、北海道の土壌分布とよく合致し、低地土は河川流域でほぼ全道に分散しており、台地土は北側に、また火山性土は中央から南東部に寄っている。

1. 銅

1) 各種分析法による銅含量ならびに各種抽出液による銅の抽出割合

Table 1より作土の全銅含量は平均27.2ppmであり、標準偏差は12.8であった。土壌別にはわずかの差がみられ、低地土≒台地土>火山性土の順位であった。低地土、台地土とも、水田と畑による差はなかったが、標準偏差は畑の方がやや大きかった。

また、過塩素酸分解による銅含量をTable 2に示した。その結果、平均値の比較では全銅含量に対して約83%の抽出率を示した。

Table 1. Total concentrations of Cu and Zn in soils

	Number of spot	Cu ppm	Zn ppm
Alluvial soil	150	28.5(10.0)	86.2(26.4)
Paddy field	117	28.1(9.1)	88.5(27.1)
Upland field	33	29.9(12.6)	77.9(21.9)
Diluvial soil	57	27.1(12.6)	76.1(31.4)
Paddy field	17	25.1(7.6)	76.2(21.6)
Upland field	40	28.0(14.1)	76.1(34.7)
Andosol			
Upland field	84	23.8(14.9)	67.6(20.5)
Total average	291	27.2(12.8)	78.8(27.2)

Figures in parentheses indicate standard deviations

Table 2. Cu and Zn concentration of soil by perchloric acid decomposition

	Number of spot	Cu ppm	Zn ppm
Alluvial soil	150	24.6 (8.9)	81.2(21.7)
Paddy field	117	24.4 (8.1)	85.0(20.2)
Upland field	33	25.2(11.1)	67.8(21.6)
Diluvial soil	57	18.2 (8.4)	64.5(18.8)
Paddy field	17	18.2 (7.4)	74.9(17.0)
Upland field	40	18.2 (8.8)	59.9(17.6)
Andosol			
Upland field	84	21.6(11.5)	58.9(20.1)
Total average	291	22.5 (9.9)	71.3(23.1)

Figures in parentheses indicate standard deviations

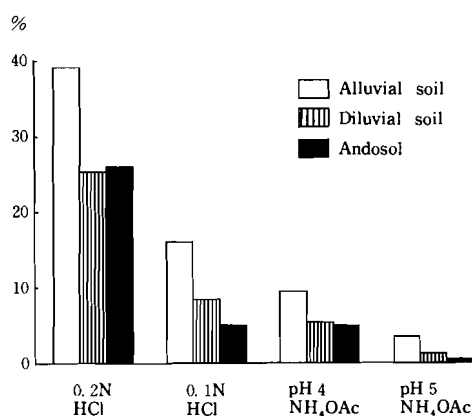


Fig. 1 Extraction ratio(to total concentration) of Cu in soils

土壤中の全銅含量に対する抽出割合を Fig. 1 に示した。抽出液として希塩酸(0.1N, 0.2N), 各pH段階の酢安を用いたが、いずれの抽出液でも低地土が他の2土壌よりも高い値を示しており、台地土、火山性土はほぼ類似した傾向にあった。各抽出液による抽出割合(抽出割合は以下すべて全量に対する割合である)は0.2N塩酸>0.1N塩酸≥酢安(pH4.0)>酢安(pH5.0)の順であり、いずれの土壌でもpH6.0とpH7.0の酢安ではほとんど抽出されず、また抽出されてもわずかであった。また、pH4.5N酢安(土壌:抽出液=1:10)の1時間振とう法(30℃)によって抽出された銅の抽出割合も検討したが、3土壌ともpH4.0とpH5.0の酢安抽出の間に入った。そのため、酢安抽出のショ

ーレンベルガー法と1時間振とう法はほぼ同じ値を得るものと推定した。なおpH4.5N酢安抽出銅の抽出割合は省略した。

次に、0.1N塩酸と酢安(pH4.0)との抽出割合を比較した場合、土壌による差異が明瞭にみられた。これをさらに水田と畑に分けたのが Fig. 2 である。火山性土には水田が含まれていないので、低地土、台地土の水田と畑を比較すると、0.1N塩酸抽出では両土壌とも明らかに水田の方が畑よりもその抽出割合は高いのに対し、酢安(pH4.0)抽出ではその差は小さいかほとんど同じであった。また、両土壌とも水田は酢安(pH4.0)抽出よりも

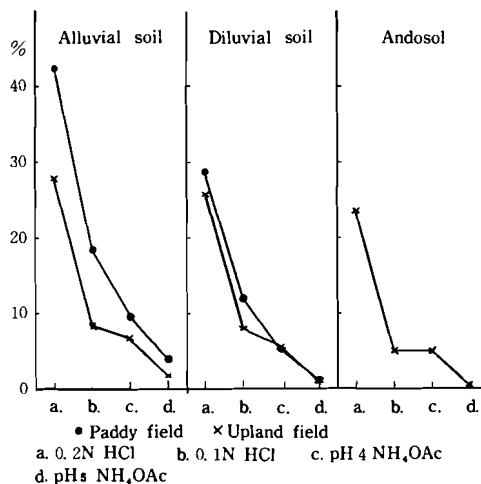


Fig. 2 Extraction ratio of Cu on paddy field and upland field

0.1N塩酸抽出の方が2倍ほど高い抽出割合を示すが、畑ではその差は小さかった。特に火山性土ではその差はほとんどなかった。

2) 0.1N塩酸抽出銅の抽出割合に影響を及ぼす因子について

これら0.1N塩酸抽出銅の抽出割合において、土壌別、ないし地目別に差の出る要因を調べるために、190点ほどの土壌について0.1N塩酸抽出液のpHを測定した。その結果、その値に土壌別、地目別の差異もみられたため、さらにpHに影響を及ぼすと思われる土壌のカルシウム、アルミニウムについて、それぞれ比較検討した。

Table 3に、抽出液のpH(0.1N塩酸抽出液のpH)と銅の抽出割合、ならびに全カルシウム、アルミニウム含量および酢安(pH4.0)抽出のカルシウム、アルミニウム濃度を示した。

抽出液のpHをみると、0.1N塩酸はpH1.07なので3土壌とも抽出後、pHの上昇がみられるが、そ

の中で特に火山性土が平均値でpH2.0を越えていて最も上昇割合が大きかった。また、低地土、台地土では、ともに標準偏差は大きい、畑の方が水田よりも高いpH値を示していることが認められた。これら抽出液のpH上昇因子を調べるために、抽出液のpHと酢安(pH4.0)抽出アルミニウム濃度、腐植ならびに全カルシウム含量の相関をとり、Table 4に示した。

その結果、低地土は抽出液のpHとアルミニウム濃度ならびに全カルシウム含量との間にそれぞれ正の相関があり、台地土では抽出液のpHと全カルシウム含量との間に正の相関があるが、アルミニウム濃度との間にはない。これとは逆に火山性土では抽出液のpHとアルミニウム濃度との間に高い正の相関があるが、全カルシウム含量とはなかった。また、3土壌とも抽出液のpHと全アルミニウム含量とは相関が認められなかった。さらに3土壌とも抽出液のpHと0.1N塩酸抽出銅の抽出

Table 3. pH, extraction ratios of Cu and Zn, and concentrations of Al and Ca in soils

	Number of spot	pH		Cu			Zn			Concentration of Al		Concentration of Ca	
		H ₂ O	0.1N HCl ²⁾	Total concen- tration (ppm)	Extraction ratio ³⁾		Total concen- tration (ppm)	Extraction ratio ³⁾		Total (%)	pH 4 ⁴⁾ Total (ppm)	Total (%)	pH 4 ⁴⁾ (ppm)
				pH4	0.1N HCl		pH4	0.1N HCl					
Alluvial soil	80	5.69 (0.34) ^{D)}	1.61 (0.28)	27.9 (9.3)	8.7 (6.6)	15.8 (10.6)	77.2 (25.7)	8.3 (4.4)	8.9 (4.4)	7.9 (1.0)	1113 (943)	1.4 (0.8)	1555 (1014)
Paddy field	58	5.64 (0.31)	1.53 (0.19)	27.4 (6.5)	9.8 (6.7)	19.2 (9.7)	80.8 (28.1)	8.7 (4.4)	9.2 (4.6)	7.7 (1.0)	1018 (844)	1.0 (0.4)	1468 (909)
Upland field	22	5.84 (0.38)	1.83 (0.35)	29.5 (14.2)	5.1 (4.3)	4.0 (6.0)	67.9 (14.1)	7.2 (4.2)	8.0 (3.7)	8.4 (0.7)	1376 (1133)	2.5 (0.5)	1784 (1219)
Diluvial soil	21	5.71 (0.46)	1.75 (0.36)	26.8 (16.4)	4.6 (5.6)	8.4 (8.4)	67.0 (18.5)	8.4 (4.0)	8.5 (4.1)	7.2 (1.4)	1429 (716)	1.3 (0.9)	1813 (1752)
Paddy field	11	5.61 (0.43)	1.55 (0.19)	24.3 (6.8)	5.2 (2.8)	12.1 (7.9)	66.3 (16.1)	9.2 (4.5)	8.7 (4.4)	7.7 (0.9)	1495 (631)	0.7 (1.9)	1168 (697)
Upland field	10	5.82 (0.47)	1.99 (0.38)	29.8 (22.9)	4.0 (7.6)	4.5 (7.0)	67.9 (21.0)	7.6 (3.1)	8.3 (3.8)	6.6 (1.6)	1357 (792)	1.9 (0.8)	2522 (2225)
Andosol Upland field	87	5.86 (0.44)	2.04 (0.54)	25.9 (16.8)	5.9 (5.4)	5.2 (6.6)	71.1 (24.8)	9.3 (8.6)	9.1 (9.4)	8.4 (1.0)	2452 (1719)	2.7 (1.1)	1023 (1010)

1) Figures in parentheses indicate standard deviations

2) pH(0.1N HCl): pH of the solution extracted with 0.1N HCl

3) Extraction ratio

pH4(%): (Concentration of Cu or Zn extracted with ammonium acetate solution(pH4)/Total concentration of Cu or Zn)x100

0.1N HCl(%): (Concentration of Cu or Zn extracted with 0.1N HCl solution/Total concentration of Cu or Zn)x100

4) Concentration of Al or Ca(pH4)

Extract solution: 1N ammonium acetate solution(pH4)

Table 4. The correlation coefficients of factors on extraction ratio of Cu and variation of pH(0.1N HCl)

		Number of spot	Al (pH4 NH ₄ OAc) ³⁾	Ca (total)	pH (0.1N HCl) ²⁾	Humus
Extraction ratio of Cu ¹⁾	Alluvial soil	80	-0.509**	-0.505**	-0.562**	
	Diluvial soil	20	+0.166	-0.164	-0.536**	
	Andosol	87	-0.451**	+0.046	-0.424**	-0.390**
pH (0.1N HCl)	Alluvial soil	80	+0.440**	+0.432**		
	Diluvial soil	20	+0.018	+0.487*		
	Andosol	87	+0.349**	+0.136		+0.561**

- 1) Extraction ratio of Cu : 0.1N HCl soluble Cu/total Cu
- 2) pH(0.1N HCl) : pH of the solution extracted with 0.1N HCl
- 3) NH₄ OAc : Ammonium acetate

割合との間に高い負の相関が認められた。

したがって、Table 3, Table 4 を通覧すると、低地土の水田と畑では全カルシウム含量がかなり異なっていることから、その相違が抽出液の pH 上昇に影響し、また0.1N塩酸抽出銅の抽出割合に差異のた要因の1つであることが推定された。また酢安(pH4.0)抽出アルミニウム濃度についても同様のことが云える。台地土の水田と畑の0.1N塩酸抽出銅の抽出割合の差も、低地土と同様に畑の抽出液のpH上昇がその要因であるが、銅の抽出割合と全カルシウム含量、酢安(pH4.0)抽出アルミニウム濃度それぞれとの間に相関が見出されず、pH上昇の要因は不明である。

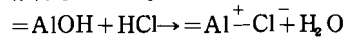
つぎに、火山性土を大まかに那須火山帯(道央、道南)と千島火山帯(道東)に分け、さらに千島火山帯を各支庁別に分けた結果をTable 5にまとめた。

全銅含量は那須火山帯の土壤が千島火山帯のよりも多い傾向にあり、また0.1N塩酸の抽出割合も両地帯で大きな差異がある。すなわち、全銅含量以上に両者の差が大きいほか、それぞれの酢安(pH4.0)抽出銅の抽出割合に比べて、前者は高いが後者はほぼ1/2になっている。そして抽出液の pH は前者がpH1.64であるのに対し、後者はpH2.28と明瞭な差異が認められた。

これらの差異の要因を検討するために、酢安(pH4.0)抽出アルミニウム、カルシウム濃度等を調べた。その結果、全カルシウム、全アルミニウム含量は両地帯ともほぼ同じ値を示しているが、酢安(pH4.0)抽出アルミニウム濃度には差がみられ、

千島火山帯の土壤は那須火山帯のほぼ2倍の値を示していた。

山田⁸⁾は北海道の各火山性土の粗砂部分について重鉍物と軽鉍物の含量を調べた結果、千島火山帯、大雪火山帯に属する摩周岳、雌阿寒岳、十勝岳、旭岳等の噴出物はおしなべて軽鉍物の量が圧倒的に多いのに対して、那須火山帯に属する樽前山、駒ヶ岳の噴出物の重鉍物の量は、前記の火山噴出物より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報告し、また飯村¹⁰⁾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、次のような変化をする



これら上述のことから、同じ火山性土でもその粘土組成が那須火山帯と千島火山帯では相違があり、後者の方がアロフェン等の含量が多く、酸を加えた場合に上記の反応式からもわかるとおり、水素イオンの減少がおこる。すなわち、抽出液のpH上昇がおこる。そしてこのことが0.1N塩酸抽出銅の抽出割合減少におよぼす原因の1つであろうと云うことが推定できる。

さらに、堤ら¹¹⁾も指摘しているように腐植質火山性土においては有機物によるキレート結合的な銅結合も考えられ、BROADBENT¹³⁾の研究では、銅は腐植と強固なコンプレックスを形成し、強酸によっても容易に解放されないことが認められた、と報告していることから、腐植含量の多少、ならびにそ

Table 5. The difference between "Nasu" and "Chishima" volcanic zones on the extraction ratio of Cu, and pH(0.1N HCl)

	pH			Cu			Zn			Concentration of Al		Concentration of Ca	
	H ₂ O	0.1N HCl ³⁾	Total concentration (ppm)	Extraction ratio ⁴⁾		Total concentration (ppm)	Extraction ratio ⁴⁾		Total (%)	pH 4 ⁵⁾ (ppm)	Total (%)	pH 4 ⁵⁾ (ppm)	
				pH4	0.1N HCl		pH4	0.1N HCl					
"Nasu" N=32 ⁶⁾	5.83 (0.54) ²⁾	1.64 (0.36)	30.8 (13.4)	6.8 (7.0)	9.3 (8.5)	91.1 (25.6)	7.4 (5.2)	7.0 (3.3)	8.3 (1.0)	1481 (1340)	2.8 (1.6)	1101 (942)	
"Chishima" N=55	5.88 (0.38)	2.28 (0.49)	23.0 (17.9)	5.3 (4.2)	2.8 (3.5)	59.4 (14.8)	10.3 (9.9)	10.4 (11.3)	8.4 (1.1)	3017 (1661)	2.7 (0.7)	977 (1044)	
Tokachi ¹⁾ N=27	5.91 (0.17)	2.46 (0.34)	24.3 (22.1)	5.1 (3.7)	2.4 (3.4)	64.3 (11.7)	5.9 (3.3)	5.5 (2.7)	8.9 (1.0)	3161 (1366)	3.0 (0.5)	1144 (1114)	
South Tokachi N=5	5.62 (0.29)	1.57 (0.11)	23.6 (13.2)	7.9 (5.4)	2.7 (1.9)	62.8 (14.9)	6.8 (2.8)	4.8 (1.2)	9.0 (0.4)	4920 (2795)	3.0 (0.8)	238 (220)	
Nemuro N=8	5.80 (0.25)	2.59 (0.23)	18.5 (6.9)	2.8 (1.7)	1.2 (0.5)	47.5 (17.1)	24.8 (12.6)	25.9 (14.2)	7.2 (0.7)	2475 (1174)	1.9 (0.3)	1014 (994)	
Kushiro N=6	5.83 (0.43)	2.55 (0.40)	33.0 (14.4)	2.8 (2.4)	2.2 (1.8)	46.2 (15.7)	19.7 (11.8)	23.1 (14.8)	7.3 (0.5)	2258 (1630)	2.4 (0.6)	1038 (1262)	
Abashiri N=9	6.06 (0.28)	1.66 (0.06)	16.2 (8.6)	8.3 (4.8)	6.1 (4.8)	62.2 (7.4)	6.6 (2.7)	5.9 (2.2)	8.4 (0.6)	2517 (978)	2.6 (0.5)	813 (747)	
Average N=87	5.86 (0.44)	2.04 (0.54)	25.9 (16.8)	5.9 (5.4)	5.2 (6.6)	71.1 (24.8)	9.3 (8.6)	9.1 (9.4)	8.4 (1.0)	2452 (1719)	2.7 (1.1)	1023 (1010)	

1) Tokachi^{*}: except the South

2) Figures in parentheses indicate standard deviations

3) pH(0.1N HCl): pH of the solution extracted with 0.1N HCl

4) Extraction ratio

pH4(%): (Concentration of Cu or Zn extracted with ammonium acetate solution(pH4)/Total concentration of Cu or Zn)×100

0.1N HCl(%): (Concentration of Cu or Zn extracted with 0.1N HCl solution/Total concentration of Cu or Zn)×100

5) Concentration of Al or Ca(pH4)

Extract solution: 1N ammonium acetate solution(pH4)

6) N: the number of spot

の組成によって抽出される銅の割合も違ってることが予想される。

そこでこれら供試火山性土を、黒～黒褐色を呈し腐植含量の多い火山性土(腐植の平均値12.3%, 標準偏差3.4)と腐植含量の少ない火山性土(腐植の平均値6.3%, 標準偏差3.4)に分けると、千島火山帯は採取点数のうち66.7%が腐植の多い火山性土で、那須火山帯は19.4%であり、はるかに前者の方が腐植含量の多い土壤が多い。そして、それらの土壤の0.1N塩酸抽出銅の抽出割合は平均2.1%であるのに対し、腐植含量の少ない火山性土のそれは8.4%であり、またTable 4から、0.1N塩酸抽出銅の抽出割合と腐植含量の間には高い負の相関があることから、銅の抽出にはかなり腐植も影響していることがうかがわれる。

したがって、各抽出液による銅の抽出割合も粘土鉱物、腐植とその形態、母材等の関連からさらに十分な検討が必要である。

また、十勝地方南部の一部土壤では、酢安(pH 4.0)抽出アルミニウム濃度が極めて高くアロフェンが多いと思われるのに、抽出液のpHは余り上昇していない。そして全カルシウム含量は多いが酢安(pH4.0)抽出のカルシウム濃度は逆に非常に少なく、しかも0.1N塩酸抽出銅の抽出割合も低いという特異な傾向がみられた。この原因は目下不明で、今後検討を要する。

3) 銅欠乏発生限界値について

銅欠乏を引き起こす限界値は種々推定されている。例えば堤らのルーサンを栽培した結果では0.1N塩酸可給態銅(ときどきかき混ぜながら室温で

4時間放置)で0.25ppmあたりだろうとし、長谷部、水野²⁾は麦類について0.1N塩酸可溶銅(時々振とうしながら24時間放置)で0.35ppmとしている。FISKELLとWESTGA¹⁴⁾は酢安(pH4.8)による銅濃度が5ppm以上の場合に銅過剰害を示し、0.2ppm以下の場合には欠乏症発生の危険性があるとしており、発表者、供試作物によって異なっている。また、土壌間によってもその限界値は違うことが予想されるが、本研究ではそのような作物の欠乏症との関係を調査していないので、ここでは0.1N塩酸抽出の土壌の地目別銅濃度をTable 6に示し、さらに土壌別濃度分布をFig. 3にプロットした。

Table 6. Concentrations of 0.1N HCl soluble Cu in soils

	Number of spot	Cu ppm
Alluvial soil	150	4.6 (3.0)
Paddy field	117	5.2 (2.9)
Upland field	33	2.5 (2.5)
Diluvial soil	57	2.4 (2.6)
Paddy field	17	3.0 (1.6)
Upland field	40	2.2 (2.9)
Andosol		
Upland field	84	1.1 (1.8)
Total average	291	3.1 (3.0)

Figures in parentheses indicate standard deviations

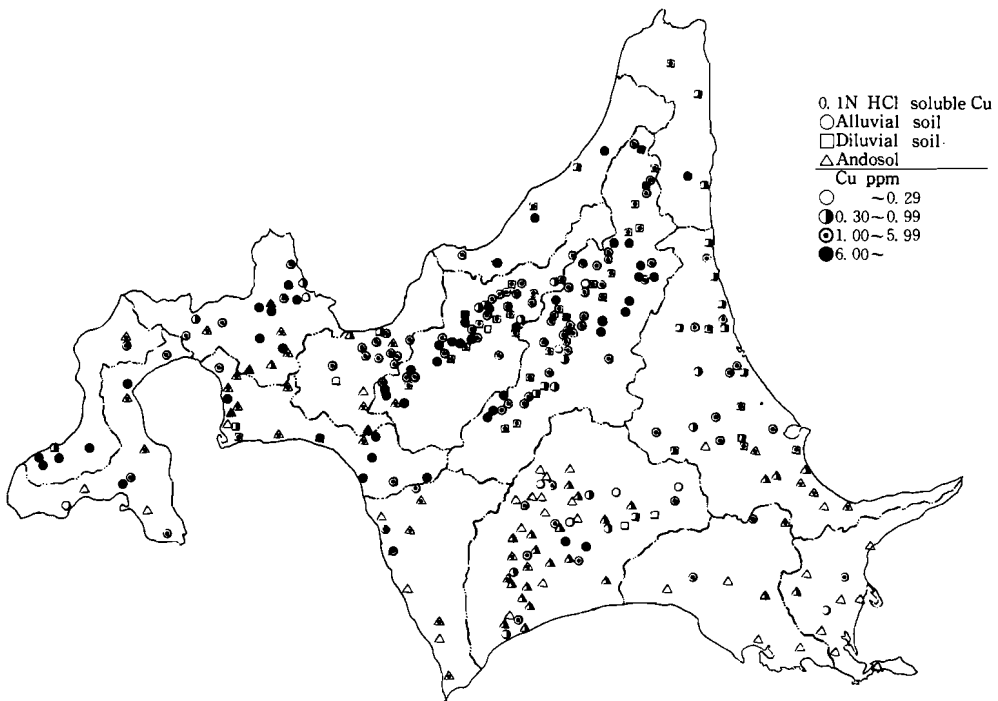


Fig. 3 The concentrations of 0.1N HCl soluble Cu in the farming land

2. 亜鉛

土壌中の全亜鉛含量はTable 1より平均で78.8ppmであり標準偏差は27.2であった。土壌別では火山性土が低い傾向にあるが他の2土壌と余り差はなかった。ただ、低地土の水田が畑よりも高い値を示していた。また過塩素酸分解による亜鉛含量をTable 2に示したが、全亜鉛に対して平均値で90%の抽出率を示した。

Fig. 4に土壌中の亜鉛の抽出割合を示した。各抽出液による抽出割合は銅の場合とほぼ同じで0.2N塩酸>0.1N塩酸≒酢安(pH4.0)>酢安(pH5.0)>酢安(pH7.0)の順位であった。さらに水田と畑に分けたのがFig. 5であるが、各抽出液とも水田と畑で明瞭な抽出割合の差はみられなかった。

0.1N塩酸と酢安(pH4.0)抽出亜鉛の抽出割合は土壌別、地目別にも大差なく、また、0.1N塩酸

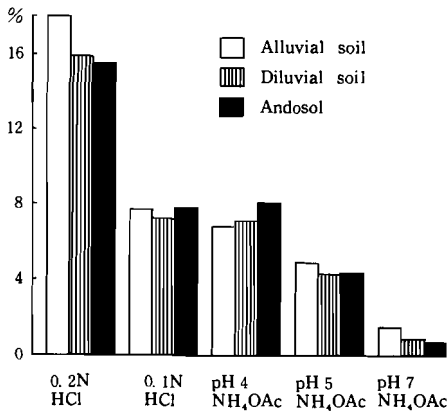


Fig. 4 Extraction ratio (to total concentration) of Zn in soils

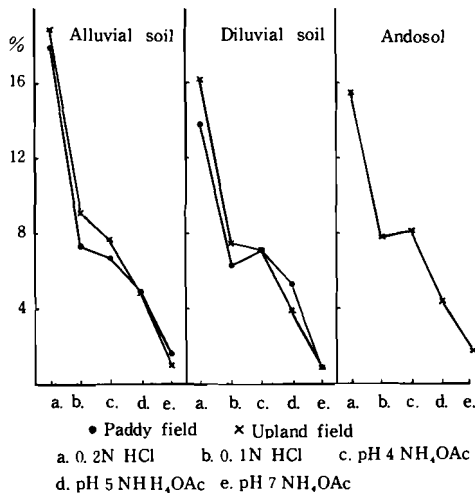


Fig. 5 Extraction ratio of Zn on paddy field and upland field

抽出亜鉛の抽出割合は0.1N塩酸抽出液のpH, 酢安 (pH4.0)抽出アルミニウム濃度, 全カルシウム含量, 腐植含量のいずれともまったく相関がないことから, 亜鉛の土壌中の存在様式は銅とはかなり異なっていることが推定される。

川口¹⁵⁾によると, 一般に微量元素の有効性は土壌有機物と関連するところが大きく, これらの元素の有効性を支配するのは各元素と土壌中のキレート剤との間に作られるキレート安定度恒数であり, その序列は経験的に次のとおりである。

Pb>Cu>Ni>Co>Zn>Mn>Mg>Ba>Ca>

Hg>Cd

この序列によると, 亜鉛は銅よりもキレート生成物の安定度が低いために酢安(pH7.0)でも抽出され, かつ0.1N塩酸抽出から酢安(pH4.0, 5.0)抽出の順に余り抽出割合が低くならないのであろうということが推定される。しかし, 土壌中の銅, 亜鉛と腐植のコンプレックスについては個々の土壌について詳細な検討が必要であろう。

関沢¹⁶⁾は亜鉛欠乏発生の要因について, 次のように報告している。すなわち, 土壌中の全亜鉛の多少はほとんど関与せず, 亜鉛欠乏地帯のうち最も面積の広い火山性土は概して全亜鉛は多く, また0.1N塩酸による15分浸出で1ppm以上では欠乏症が発現することはほとんどない。しかし, それ以下の浸出量の場合には欠乏症が発生する場合と発生しない場合があり, 作物による吸収量にもかなりの変異が認められた。また田中ら¹⁷⁾は砂質土水田において亜鉛欠乏水稻について報告し, その中で土壌中の全亜鉛含有率はそれぞれ低くないが(33.5 ppm), 0.1N塩酸可溶亜鉛が低い(3.4ppm)としており, 作物によって亜鉛の欠乏を生ずる許容濃度はかなり相異があるようである。

したがって, ここでは銅と同じ理由で, 0.1N塩酸抽出亜鉛濃度を土壌の地目別にTable 7に示し, またそれらの濃度分布をFig. 6にプロットした。

Table 7. Concentrations of 0.1N HCl soluble Zn in soils

	Number of spot	Zn ppm
Alluvial soil	150	6.6 (4.2)
Paddy field	117	6.5 (3.6)
Upland field	33	7.1 (5.7)
Diluvial soil	57	5.7 (3.2)
Paddy field	17	5.3 (4.0)
Upland field	40	4.8 (2.5)
Andosol		
Upland field	84	5.5 (3.1)
Total average	291	6.0 (4.0)

Figures in parentheses indicate standard deviations

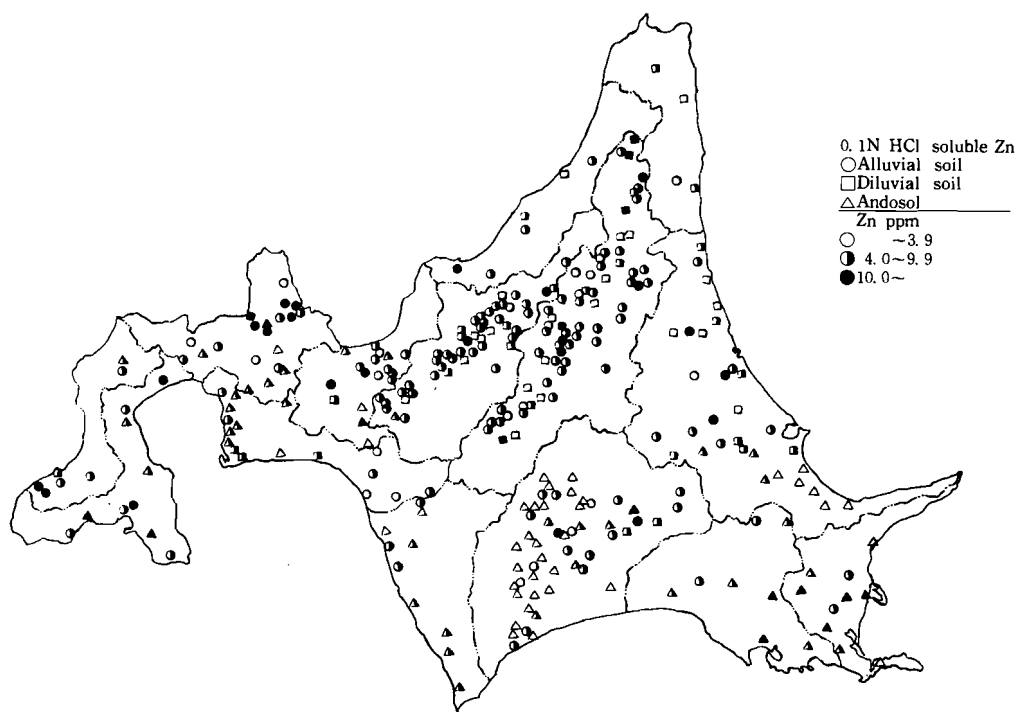


Fig. 6 The concentrations of 0.1N HCl soluble Zn in the farming land

文 献

- 1) 水野直治, 平井義孝. “微量元素の分布に関する研究, 第1報 胆振地方における畑作物と土壤のマンガン, 鉄, 銅, 亜鉛およびモリブデン含量の差異”. 道農試集報, **18**, 86-97(1968).
- 2) 長谷部俊雄, 水野直治. “北海道網走地方にみられる麦類の生育異常に関する研究, 第1報 発生地の分布とその土壤の特性ならびに予備的対策試験”. 道農試集報, **19**, 63-79(1969).
- 3) 秋山喜三郎, 大垣昭一. “北海道網走地方に分布する各種土壤の銅含量について”. 講演要旨集, **17**. 日本土壤肥料学会編, 1971, p20.
- 4) 横井義雄, 菊地晃二, 野村琥. “北海道十勝地方の土壤分類とその特性に関する研究, 第8報 微量元素に関する調査(Cu, Zn含量について)”. 講演要旨集, **19**. 日本土壤肥料学会編, 1973, p19.
- 5) 北海道立北見農業試験場編. “昭和47年度土壤肥料に関する試験成績書”. 74-77 (1972).
- 6) 農林水産技術会議事務局. “土壤および作物体中の重金属分析法(1)”. 土肥誌, **43**, 264-270(1972).
- 7) _____ . “土壤および作物体中の重金属分析法(2)”. 土肥誌, **43**, 305-311(1972).
- 8) 山田忍. “北海道農業と土壤肥料”. 札幌, 北農会, 1969, p 22-24.
- 9) 江川友治, 佐藤昭夫, 西村利幸. “陰イオンによる粘土鉱物のOH離脱一特にアロフェンにおける特異性”. 粘土科学の進歩, **2**. 粘土研究会編, 技報堂, 1960, p261.
- 10) 飯村康二. “アロフェンの酸性とイオン置換”. 粘土科学の進歩, **3**. 粘土研究会編, 技報堂, 1961, p101.
- 11) 堤道雄, 大平幸次, 藤原彰夫. “腐植質火山灰土壤における銅欠乏について, 第1報 大麦の生育に及ぼす銅およびその他の微量元素, 石灰, 堆肥の施用効果”. 土肥誌, **38**, 464(1967).
- 12) _____, _____, _____. “腐植質火山灰土壤における銅欠乏について, 第3報 層別別にみた銅およびカリウムの状況”. 土肥誌, **39**, 126-130(1968).
- 13) BROADBENT, F. E. “Soil organic matter-metal complexes, II Cation-exchange chromatography of copper and calcium complexes”. Soil Sci. **84**, 127-131(1957).
- 14) FISKELL, J. C. A., WESTGA, P. J. “Copper availability in high-copper soils”. Proc. Florida State Hortic. Soc. **68**, 192-197(1955).

- 15) 川口桂三郎, 松尾嘉郎, 久馬一剛. “キレート化合物およびキレート作用の土壌学への応用”. 土肥誌. **30**, 130-141(1959).
- 16) 関沢憲夫. “作物のCu, Zn欠乏症と発生要因と土壌中におけるそれらの分析法”. 講演要旨集, 18. 日本土壌肥料学会編. 1972, p7.
- 17) 田中明, 下野勝昭, 吉塚喜明. “亜鉛欠乏に帰因する水稻の“赤枯”について”. 土肥誌. **40**, 415-419(1967).

Copper and Zinc Concentrations and Several Examinations on These Extracted Ratios of the Farming Land in Hokkaido

Ken-ichi KAMADA*, Naoharu MIZUNO*, Hiromitsu KANEDA*
and Takashi MEGURO*

Summary

The farming land (surface soil) in Hokkaido was roughly divided into three soil types, alluvial soil, diluvial soil and andosol. A study was made on the Cu and Zn concentrations and extraction ratios (to total Cu or Zn) in the three soil types.

The results obtained were as follows,

The average of total and 0.1 N HCl soluble Cu were 27.2 ppm and 3.1 ppm, and the standard deviations were 12.8 and 3.0 at 291 spots, respectively.

The average of total Cu of andosol was slightly lower than that of the other two soil types.

A significant negative correlation between the extraction ratio of Cu (0.1 N HCl soluble Cu/total Cu) and the pH of the solutions extracted with 0.1 N HCl in the three soil types was seen. A similar negative correlation was also seen between the former and total Ca concentrations in alluvial soil, between the former and the concentrations of Al extracted with 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 4.0) in andosol and alluvial soil, and between the former and contents of humus in andosol.

In addition, a difference between "Nasu" and "Chishima" volcanic zones were respectively found regarding Al, Cu and humus, in andosol.

The average of total and 0.1 N HCl soluble Zn were 78.8 ppm and 6.0 ppm, and the standard deviations were 27.2 and 4.0 at 291 spots, respectively. The average of total Zn of andosol was slightly lower than the other two soil types.

No correlations between extraction ratio of Zn (0.1 N HCl soluble Zn/total Zn) and the pH of the solution extracted with 0.1 N HCl, and between the former and the concentration of Al were found in the three soil types.

* Hokkaido Central Agricultural Experiment Station, Naganuma, Hokkaido, 069-13 Japan.