

# 水田土壤中におけるカドミウムの挙動

## 第2報 土壤中の CdS 溶解に及ぼす二、三の要因

鎌田 賢一† 皆川 勝††

### THE MOVEMENT OF CADMIUM IN PADDY SOILS

#### 2. Several Factors on the Dissolution of CdS in the Soils

Ken-ichi KAMADA and Masaru MINAGAWA

溶媒中に  $Fe^{3+}$  が存在すると CdS の溶解を著しく促進させるが、CdS 溶解量を 0.1N HCl と 0.1N HCl の土壤抽出液について比較すると、共存する  $Fe^{3+}$  量が同じにもかかわらず両者の間に差がみられ、前者に対して後者により高い値の傾向がみられた。この要因を検討するため、土壤中の Eh 系を規制する鉄以外の系と、硫化物の溶解度積の関連から、4 元素の共存下における  $Fe^{3+}$  の溶解作用に及ぼす影響について、それぞれ添加実験をおこなった。

その結果、 $NO_3^-$ -N、 $MnO_2$ 、なども一定の条件下では CdS の溶解を促進させることが認められ、さらに可溶性 Cu の共存は  $Fe^{3+}$  の CdS 溶解作用を一層助長させることが明らかになった。

#### 緒 言

Cd 汚染田においては、水稻の生育後半の培地条件を酸化的に保つことによって玄米中の Cd 濃度は著しく高まることが明らかにされているが、これについて筆者らは前報<sup>1)</sup>で報告したように、土壤 Eh が低下するに伴い難溶性の CdS が生成して水稻に吸収され難くなり、また酸化状態になってくると可溶性  $Fe^{3+}$  の生成に伴ってその酸化反応により CdS が溶解し、水稻に吸収されやすくなると推定した。

しかし、CdS 溶解量を 0.1N HCl と 0.1N HCl の土壤抽出液とについて比較した場合、共存する  $Fe^{3+}$  量が同じにもかかわらず差がみられ、前者に対して後者は最高で 2.5 倍の高い値を得た。こ

の要因を検討するため、酸化還元系を構成する鉄以外の系として硝酸一亜硝酸系、マンガン系について検討し、さらに硫化物の溶解度の関係から  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  についてそれぞれ添加実験をおこない、一応の結果が得られたのでここに報告する。

本文を草するにあたり、ご校閲いただいた天北農業試験場長森哲郎、土壤改良科第3係長水野直治の諸氏に感謝の意を表する。

#### 実験方法

##### 1. 0.1N HCl+ $Fe^{3+}$ 添加液と 0.1N HCl の土壤抽出液による CdS の溶解度の差異

11 点の供試土壤について、まず 0.1N HCl 可溶の  $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、Mn、T-N、 $NH_4^-$ -N を測定した。一方、これらの土壤 20g を 0.1N HCl 100ml で 1 時間振とうした後濾過し、それ

† 中央農業試験場

†† 元中央農業試験場(現道農務部)

それぞれの濾液 50ml に CdS 20mg を添加してただちに 1 時間振とうした後濾過し、濾液中の  $Cd^{2+}$  を測定した。また CdS 20mg に  $Fe^{3+}$  ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  は潮解性のため適当な濃度の水溶液にし冷暗所に保存して使用) を 0, 2, 5, 10mg の段階に添加し、それぞれの 0.1N HCl 可溶  $Cd^{2+}$  を測定した。

## 2. Eh 系構成物質の CdS 溶解作用

### 1) 供試試薬

CdS,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

$NaNO_3$ ,  $NaNO_2$ ,  $NH_4Cl$ ……硝酸-亜硝酸系  
 $MnO_2$ ……マンガン系

### 2) CdS 溶解のための添加実験法

前記の各試薬を用い、溶媒として 0.1N HCl と再蒸留水 (以下水と略記) の 2 系列について CdS の溶解実験を実施した。

0.1N HCl の場合、CdS 20mg と各試薬を段階量ごとにそれぞれ 100ml の三角フラスコに精秤した後、水、1N HCl を加えて 0.1 N HCl 50ml に調節し、ただちに 1 時間振とう後濾過しその濾液について  $Cd^{2+}$  を定量した。また水の場合も CdS 20mg および各試薬を段階量ごとにそれぞれ 100ml の三角フラスコに精秤した後、0.1 N HCl の方法に準じ水を加えて液量を 50ml にし、ただちに 1 時間振とうした後濾過し、その濾液について  $Cd^{2+}$  を定量した。

## 3. 硫化物の溶解度関係

### 1) 供試試薬

CdS,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $PbCl_2$

### 2) CdS 溶解のための添加実験法

この実験はすべて II, 2, 2) の方法に準じておこなった。

## 4. インキュベート実験

### 1) 供試試薬

CdS,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2$

### 2) インキュベートによる CdS 溶解度の変化

土壌 100g に CdS 200mg を添加し十分混合したうえ 200ml のポリエチレン製瓶に入れ、水溶液で調製した各濃度段階の  $Fe^{3+}$  と  $Cu^{2+}$  を加えた。さらに水を加えて湛水状態とし攪拌後 30°C

で恒温器内に放置した。これらを 7 日目, 21 日目に取出して Eh, pH を測定した。また、乾土 10g 相当量を 0.1N HCl 50ml で 1 時間振とう後濾過し、その濾液について  $Cd^{2+}$  を定量した。

## 5. 分析法

$Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn$ ; 濾液を同じ溶媒で適宜希釈して原子吸光法で測定。

$Fe^{3+}$ ・0-フェナントロリンによる比色定量法  $NO_3-N$ ,  $NO_2-N$ ,  $NH_4-N$ ; Bremner 法<sup>4)</sup> Eh; 5°C の恒温室で、100ml のピーカに測定する湿土を入れ、水を加えて十分気泡を追い出した後白金電極を挿入し、24時間静置してから日立一堀場製の M-5 形 pH メータを用いて測定

pH; Eh 測定後の湿土約 30g を 100ml ピーカにとり、水 40ml を加えて時々かき混ぜ30分後に pH メータで測定。

## 実験結果

### 1. 0.1N HCl+ $Fe^{3+}$ 添加液と 0.1N HCl の土壌抽出液による CdS の溶解度の差異

第1表は供試土壌の 0.1 N HCl 可溶成分であり、第2表はそれらの土壌の 0.1N HCl 抽出液と 0.1N HCl + $Fe^{3+}$  添加液の CdS 溶解割合とその比である。また第1図は第1表、第2表の  $Fe^{3+}$  量と CdS の溶解割合について図示したものである。

第 1 表 供試土壌の成分

土壌 番号	0.1 N HCl 可溶 mg/10g					
	$Fe^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	Mn	T-N	$NH_4-N$
1	10.15	0.058	0.168	4.47	0.29	0.29
2	6.71	0.109	0.117	1.34	0.21	0.15
3	5.44	0.037	0.172	3.09	0.26	0.21
4	6.70	0.042	0.201	1.91	0.28	0.23
5	5.50	0.100	0.126	0.58	0.12	0.11
6	6.84	0.091	0.064	0.18	0.10	0.05
7	3.40	0.012	0.201	1.34	0.24	0.21
8	3.00	0.095	0.094			
9	4.12	0.002	0.083	0.90	0.14	0.12
10	1.31	0.012	0.053			
11	2.45	0	0.131			

第 2 表 0.1 N HCl の土壌抽出液と 0.1N HCl + Fe<sup>3+</sup> 添加液の溶解割合と 同 比 (CdS 20mg)

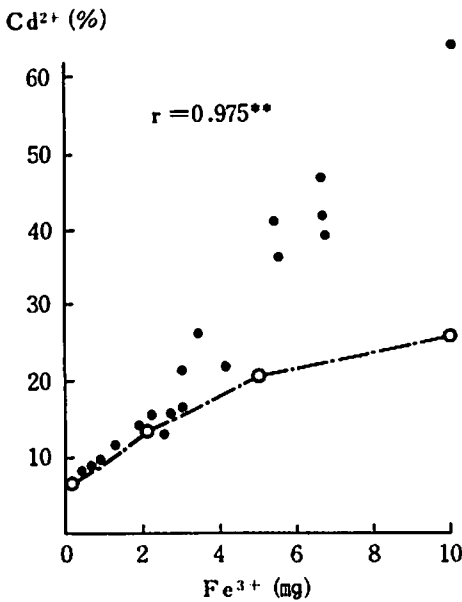
土 壤 番 号	0.1N HCl の土 液 溶 解 溶 抽出 液 抽出 割合 割合 Cd <sup>2+</sup> mg %		0.1N HCl+Fe <sup>3+</sup> 溶 解 溶 添加 液 添加 割合 割合 Cd <sup>2+</sup> mg %		同 比
	1	10.00	64.3	4.00	
2	7.35	47.2	3.68	23.7	2.0
3	6.40	41.1	3.37	21.7	1.9
4	6.51	41.8	3.62	23.3	1.8
5	5.68	36.5	3.34	21.5	1.7
6	6.13	39.4	3.61	23.2	1.7
7	4.13	26.5	2.75	17.7	1.5
8	3.35	21.5	2.58	16.6	1.3
9	3.42	22.0	3.11	20.0	1.1
10	1.74	11.2	1.58	10.2	1.1
11	2.06	13.2	2.29	14.7	0.9

を加えたものについての CdS の溶解度曲線を比較してみると、Fe<sup>3+</sup> 量が多くなるにつれて土壌抽出液のほうが明らかに CdS の溶解割合が高くなっている。第 2 表から、0.1N HCl+Fe<sup>3+</sup> 添加液に対する 0.1N HCl の土壌抽出液の CdS 溶解比は約 1~2.5 倍になっており、また第 1 表より、土壌中の Fe<sup>3+</sup> 量が多いほど CdS 溶解比が高い傾向を示した。Cu<sup>2+</sup> との関係については 0.01mg 以下のものは Fe<sup>3+</sup> 量の少ない段階では溶解比は小さかったが、それ以上では溶解比に差がみられた。Zn<sup>2+</sup>, Mn, および大部分が NH<sub>4</sub>-N であった N とそれらの溶解比の間にははっきりした傾向が認められなかった。

2. Eh 系構成物質の CdS 溶解作用

1) 硝酸一亜硝酸系

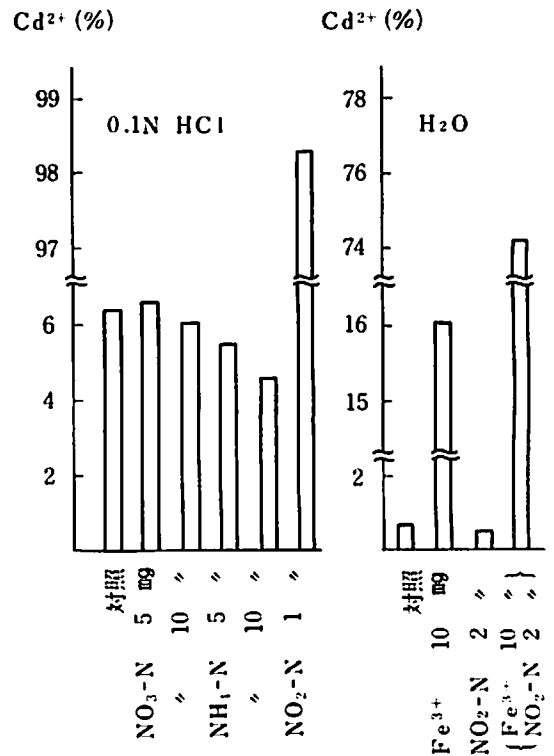
CdS 溶解に及ぼす無機態 N の影響をみるために第 2 図に示したように 0.1N HCl 中に高濃度の NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N をそれぞれ添加して



○ Fe<sup>3+</sup> を添加した 0.1N HCl の CdS 溶解割合  
● 0.1N HCl の土壌抽出液による CdS 溶解割合

第 1 図 0.1N HCl と 0.1N HCl の土壌抽出液による CdS (20mg) の溶解割合

第 1 図から 0.1N HCl の土壌抽出液による CdS の溶解割合はそれら土壌中の Fe<sup>3+</sup> 含量との間に高い正の相関がみられ、さらに CdS に直接 Fe<sup>3+</sup>



第 2 図 CdS 溶解に及ぼす窒素添加の影響

CdS の溶解量を比較した。

その結果、NO<sub>2</sub>-N 添加の溶解効果は顕著であり 1mg 添加で CdS を90% 以上溶解している。しかし、NO<sub>3</sub>-N、NH<sub>4</sub>-N の効果はなく NH<sub>4</sub>-N の添加はかえって CdS 溶解量が減少している。

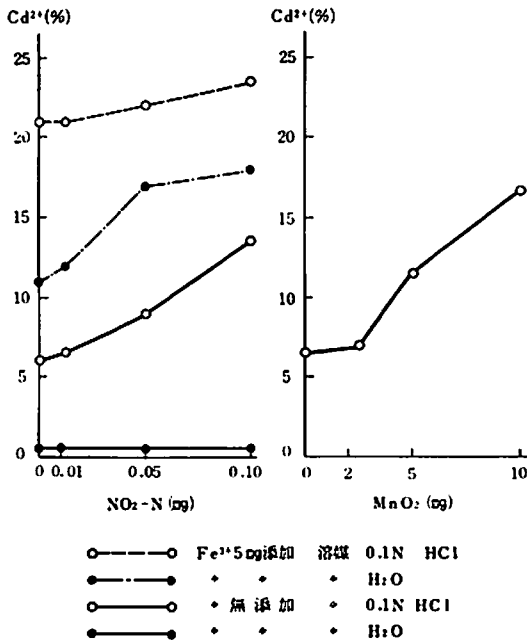
また水溶液中では NO<sub>2</sub>-N 添加の CdS 溶解効果はないが、Fe<sup>3+</sup> 共存下では効果がみられ、CdS を74%溶解している。

次に NO<sub>2</sub>-N を 0.01, 0.05, 0.10mg の低い段階にとり、0.1N HCl と水溶液について検討した結果を第3図に示す。

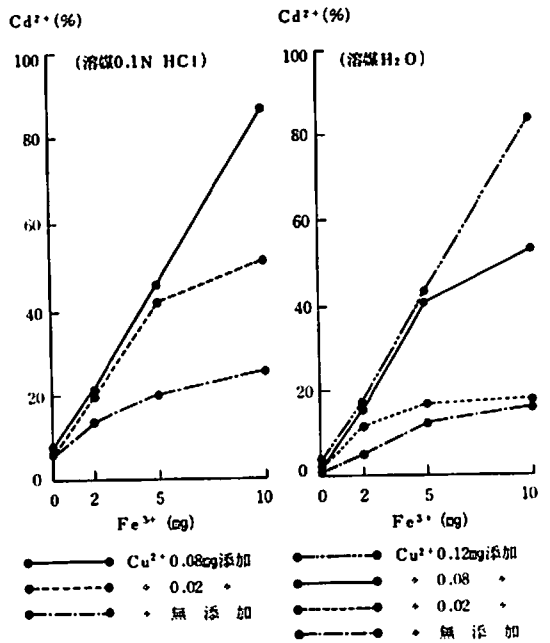
0.1N HCl では NO<sub>2</sub>-N 添加量が多くなるにつれて CdS 溶解量も多くなり、0.1mg 添加では無添加の場合の約2倍の溶解量になっている。また、Fe<sup>3+</sup> と共存した場合 0.1N HCl では Fe<sup>3+</sup> の CdS 溶解効果のほうが大きいため NO<sub>2</sub>-N 添加の効果はわずかに認められるにすぎないが、水溶液ではかなりの溶解効果がみられた。

2) マンガン系

0.1N HCl について Mn<sup>2+</sup> (MnO<sub>2</sub>) を添加した場合の CdS 溶解量を第3図に示した。



第3図 CdS 溶解に及ぼす NO<sub>2</sub>-N、MnO<sub>2</sub> 添加の効果



第4図 CdS 溶解に及ぼす Cu<sup>2+</sup> 添加の効果

Mn<sup>2+</sup> 無添加に対して 5mg 添加で1.9倍、10mg 添加で2.6倍と添加量が多くなるにつれて CdS の溶解量が増していることが認められた。

3. 硫化物の溶解度関係

1) Cu<sup>2+</sup> 添加の効果

0.1N HCl および水溶液中における Cu<sup>2+</sup> の存在が CdS の溶解に及ぼす影響をみるため、0.1N HCl に 0.02, 0.08mg の Cu<sup>2+</sup> を、水溶液に対しては 0.02, 0.08, 0.12mg の Cu<sup>2+</sup> を加え、さらに Fe<sup>3+</sup> と共存した場合の CdS の溶解量を測定し第4図に示した。

Cu<sup>2+</sup> 単独では 0.1N HCl、水溶液とも CdS の溶解効果はほとんどみられないが、Fe<sup>3+</sup> と共存した場合はその効果が顕著にみられた。すなわち、0.1N HCl では Fe<sup>3+</sup> 10mg と Cu<sup>2+</sup> 0.08mg 共存で CdS を87%溶解し、Cu<sup>2+</sup> 無添加の3.4倍であった。水溶液の場合は 0.1N HCl に比較して全体に Cu<sup>2+</sup> 添加の効果は低いが同じような傾向がみられ Fe<sup>3+</sup> 10mg と Cu<sup>2+</sup> 0.12mg 共存では CdS を84%、Fe<sup>3+</sup> 10mg と Cu<sup>2+</sup> 0.08mg 共存では53%溶解し、それぞれ Cu<sup>2+</sup> 無添加の場合の5.2倍、3.3倍であった。また CdS をもっとも効

率よく溶解するためには  $Fe^{3+}$  添加量が多くなるにしたがって最小限度の  $Cu^{2+}$  の必要量も多くなり、この実験では第 4 図で示したように、 $Fe^{3+}$  の添加量が 5 mg 以上では  $Cu^{2+}$  が 0.02mg 以上必要であり、水溶液でも  $Fe^{3+}$  の添加量が 5 mg 以上では  $Cu^{2+}$  が 0.08mg 以上必要であった。

2)  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  添加の影響

$Zn^{2+}$  については第 5 図に示したとおり、0, 0.1, 0.5mg の段階で検討した。0.1N HCl, 水溶液ともに  $Zn^{2+}$  単独,  $Fe^{3+}$  と共存した場合ともまったく CdS 溶解に影響していないことが認められた。

$Mn^{2+}$ については第 5 図に示したが、0, 1, 5mg の段階で検討した。この場合においても 0.1N HCl, 水溶液とも  $Mn^{2+}$  添加による CdS 溶解効果はなく、かえって  $Fe^{3+}$  と共存する時は  $Mn^{2+}$  添加量が多くなるにつれてわずかではあるが減少の傾向を示した。

$Pb^{2+}$  については第 5 図に示したが、0, 0.01, 0.05, 0.10mg の各段階で検討したが、水溶液の  $Pb^{2+}$  単独添加と 0.1N HCl, 水溶液の  $Fe^{3+}$  5mg 共存の場合とにわずかではあるが CdS の溶解効果が認められた。

4. インキュベート実験

供試土壌の成分は第 3 表のとおりである。第 1 表, 第 2 表から,  $Fe^{3+}$  量が少ない場合には  $Cu^{2+}$  共存の効果は小さいものと推定されたが、第 6 図

第 3 表 供試土壌の成分

mg/Soil 10g		
0.1N HCl 可溶		
$Cd^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Cu^{2+}$
0.00	0.83	0.06

に示した実験においても  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  無添加の場合の CdS 溶解量は約 9.5% にすぎない。 $Fe^{3+}$  10 mg 添加系列 (○印) の CdS 溶解は  $Fe^{3+}$  無添加系列 (●印) に比較して著しく多く、両系列とも  $Cu^{2+}$  添加量の多いほど CdS の溶解量増加の傾向が認められた。

インキュベートによる CdS の溶解量は  $Fe^{3+}$  添加系列では 7 日目が一番多く、21 日目もほとんど同じであるが、 $Fe^{3+}$  無添加系列では日数が長くなるにつれて漸増していた。

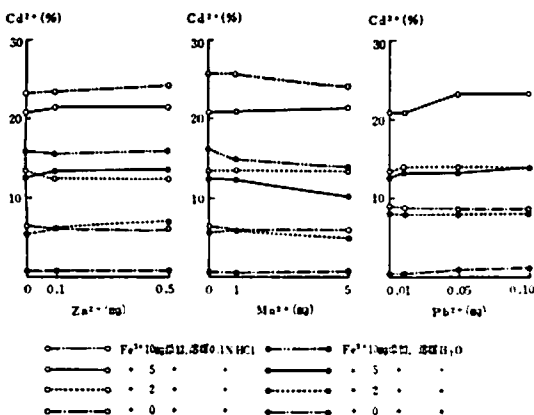
各成分の添加が pH に及ぼす影響をみると、7 日目, 21 日目とも  $Fe^{3+}$  添加系列は CdS,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  無添加の対照に比して約 1.5 以上低く、CdS 添加と  $Cu^{2+}$  1 mg 添加では若干の低下がみられた。そしていずれもインキュベート日数が長くなるにつれて上昇の傾向を示した。また Eh に及ぼす影響をみると、対照の Eh は 21 日目では 7 日目に比して 130 mV ほど低下しているが、 $Fe^{3+}$  添加系列ではほとんど低下がみられず +400 mV 以上を保っていた。また  $Fe^{3+}$  無添加系列では  $Cu^{2+}$  1mg 添加を除いて対照と同じ傾向を示した。 $Cu^{2+}$  の少量添加の Eh に及ぼす影響はほとんどないが、 $Fe^{3+}$  無添加の場合  $Cu^{2+}$  1mg 添加では 7 日目で明らかな Eh 低下がみられたものの 21 日目では逆に急激な上昇がみられた。

考 察

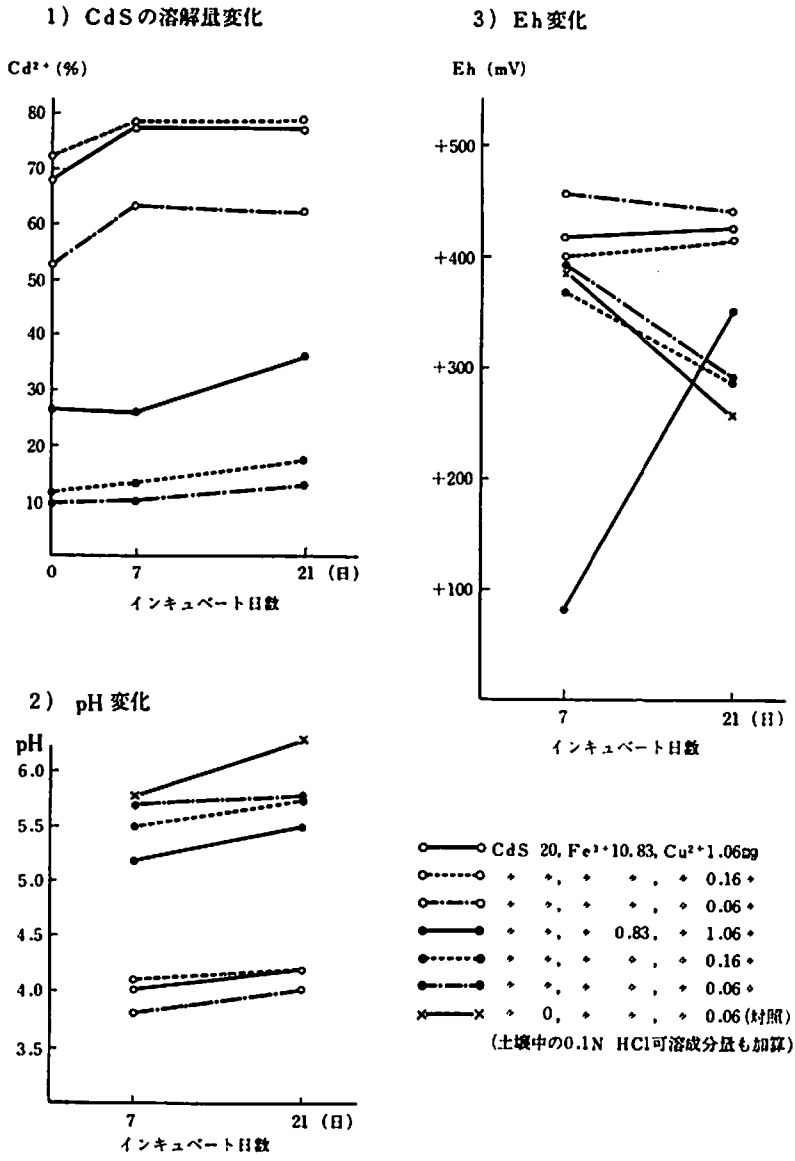
1. Eh 系構成物質の CdS 溶解作用

松尾ら<sup>9)</sup>によると、水稻生育の全期間における土壌 Eh の変化は主として +300 ~ -200mV の範囲内に存在し、第 7 図に示した Eh—pH 関係式よりその範囲では主に鉄系と硝酸系が重要であろうとしている。

高井<sup>10)</sup>によると硝酸の還元は、大部分が



第 5 図 CdS 溶解に及ぼす  $zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  添加の影響

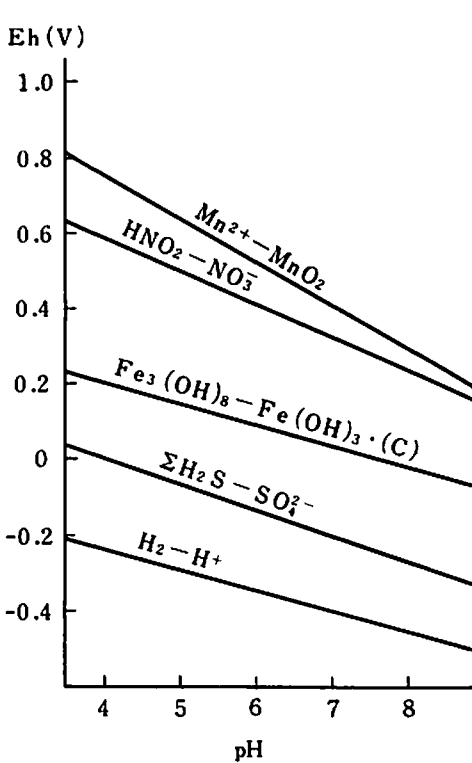


第 6 図 CdS, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> を添加処理した土壌のインキュベート実験

*P. denitrificans* による脱窒型の反応であるが、一部 *E. coli* 等による亜硝酸生成反応や *B. pumilus* 等によるアンモニア生成反応があるとしている。このうち亜硝酸は土壌中に少量ないし微量集積しているが、非電動態であるためそれ自体では電位を示さない。しかし土壌中に存在する未知の触媒作用によっては硝酸—亜硝酸系が電位を示す可能性は大きいとしながらも、湛水土壌中で Eh を支配する時期は、その濃度の低さからみてきわめ

て初期に限られるであろうとしている。また、YAMANE<sup>11)</sup> も硝酸は水田土壌においてはほとんど定量的に還元されて窒素ガスになり亜硝酸は単にその中間生成物であって、微量しか生成しないとしている。また好氣的状態においては、アンモニアは *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* によって亜硝酸になり *Nitrobacter* によって硝酸にまで酸化される<sup>9)</sup>。

結局、NO<sub>2</sub>-N は不安定な中間生成物であり、



第 7 図 Eh-pH 関係図

微量しか生成しないが、酸性条件下や  $Fe^{3+}$  と共存した場合 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  の水溶液は酸性となっているので、 $NO_3^- - N$  の酸化剤としての効果の外、さらに  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  を促進する効果も推定される)、酸化剤として  $CdS$  溶解に影響を与えるのであろう。

$NO_3^- - N$  は 5, 10mg 添加でも  $CdS$  溶解になんの影響も示さないことが認められたが、土壤中では Eh を高める効果がある<sup>12)</sup> のでそれによる若干の間接的な影響は考えられる。

$NH_4^+ - N$  は添加量を増すにつれて逆に  $CdS$  溶解量が減少しているが、これは土壤を湛水状態でインキュベートすると  $Fe^{2+}$  の生成に伴って  $NH_4^+ - N$  も増加する<sup>1)</sup> ということから  $CdS$  溶解効果のないことが理解できる。

$MnO_2$  は難溶性の化合物であるが、山根ら<sup>12)</sup> によると湛水土壤中に添加されたものの変化は未だ十分でないけれどもその還元生成物には 2 つの方向が考えられ、 $Mn^{2+}$  に還元されるものと、より原子価の低い水酸化物になるものがある。そして  $MnO_2$  添加は土壤 Eh を高める効果があると

している。 $MnO_2$  は pH 7 でも Eh が 430 mV と高いので湛水土壤中での影響は考えにくい、本実験では  $Fe^{2+}$  よりも効果は小さいがこれらの酸化反応によって  $CdS$  溶解の効果が認められた。

2. 硫化物の溶解度関係

11点の土壤の 0.1N HCl 抽出液による  $CdS$  溶解実験において、 $CdS$  溶解量の多いものの抽出液の残渣部分がわずかに黒みを帯びていることが認められ、酸性下でも黒色沈澱を生成する  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $HgS$  等の存在が推定された。

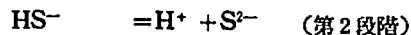
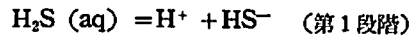
硫化物の溶解度積<sup>3)</sup> は第 4 表のとおりであり、これらの陽イオン添加が  $CdS$  溶解にどのような影響を与えるかを検討した。

その結果、 $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  については  $CdS$  溶解の効果はまったくなく、 $Mn^{2+}$  添加ではかえって溶解量の減少する傾向がみられた。

$Pb^{2+}$  については  $Cu^{2+}$  と同程度の濃度で検討したが、わずかの効果がみられた。

また、 $Cu^{2+}$  では  $Cu^{2+}$  単独添加の効果はなかったが  $Fe^{3+}$  と共存した場合  $CdS$  溶解効果は顕著にみられた。

2 プロトン酸が水に溶解するとイオン化は 1 段階ではすまなく、 $H_2S$  は 2 段階の電離が起る。



これらに対する質量作用式と電離定数値は次のとおりである。

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8}$$

第 4 表 硫化物の溶解度積

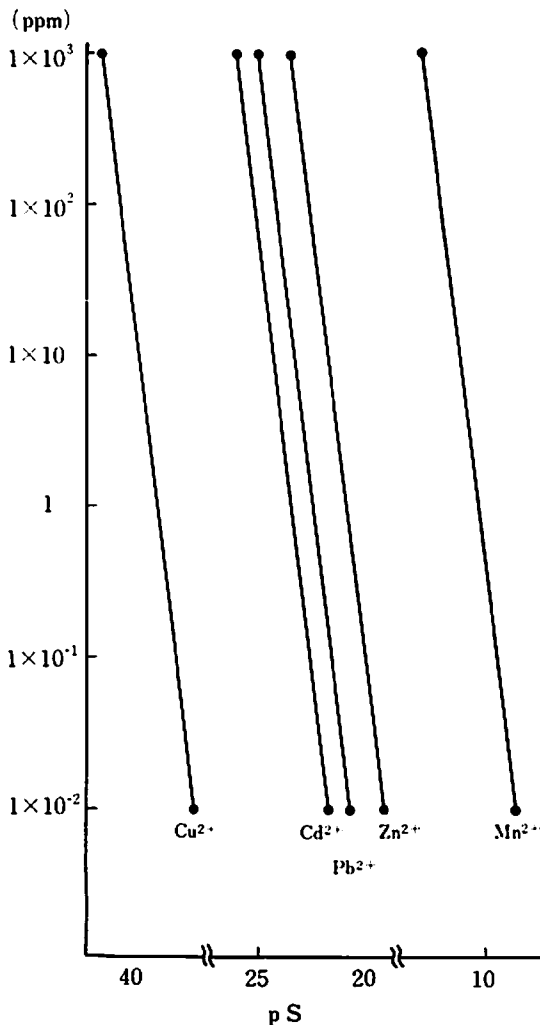
硫化物	溶解度積	温度 C°
MnS	$7 \times 10^{-16}$	18
FeS	$3.7 \times 10^{-19}$	〃
ZnS $\alpha$	$6.9 \times 10^{-26}$	20
ZnS $\beta$	$1.1 \times 10^{-24}$	25
PbS	$3.4 \times 10^{-28}$	18
CdS	$5.1 \times 10^{-29}$	〃
CuS	$8.5 \times 10^{-45}$	〃
HgS	$3 \times 10^{-54}$	26

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$K = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1, K_2 = 1.1 \times 10^{-22}$$

H<sub>2</sub>S の水に対する溶解度は約 0.1M/25°C, 1 気圧で、飽和水溶液における場合 [S<sup>2-</sup>] = 1.2 × 10<sup>-15</sup> M, pH 1 (0.1N HCl) では [S<sup>2-</sup>] = 1.1 × 10<sup>-21</sup> M である。そして pH が 1 高くなるごとに [S<sup>2-</sup>] は 10<sup>2</sup>M 倍ずつ増加する。

今、Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> の 1000, 100, 10, 1, 0.1, 0.01ppm について、それぞれの質量作用式から沈澱に必要な S<sup>2-</sup> の最低値を第 8 図に示した。

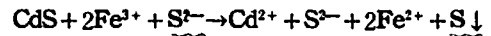
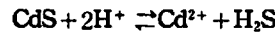


第 8 図 Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> の硫化物の分別沈澱

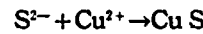
pS (pS = -log [S<sup>2-</sup>]) が 42.3~37.3 の範囲では CuS が、26.2~21.2 の範囲では CdS が、25.1~20.1 の範囲では PbS が、23.3~18.3 の範囲では ZnS がそれぞれ沈澱し、それらのうちで、pS が 25.1~23.2 の範囲では CdS と PbS が、23.3~21.2 の範囲では CdS, PbS そして ZnS が同時に沈澱することがわかる。pS が 13.4~8.4 の範囲では MnS が沈澱するが pH 1 の時の pS は 21.0 なのでまったく沈澱しないことがわかる。

結局、S<sup>2-</sup> の存在下で硫化物として沈澱しやすい順序は Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> である。

また Fe<sup>3+</sup> による CdS の溶解作用は次のとおりである。



すなわち、CdS 溶解の結果生成した H<sub>2</sub>S は溶液中で H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> に電離しているが、そのうちの S<sup>2-</sup> が Fe<sup>3+</sup> によって酸化されて S↓ となって沈澱する。{Fe<sup>3+</sup> + e = Fe<sup>2+</sup> の E<sub>0</sub> (+0.77V) は S + 2e = S<sup>2-</sup> の E<sub>0</sub> (-0.51V) よりもはるかに大きいので反応は右に進む}。したがって溶解度積の範囲内で CdS がさらに電離し新たな平衡に達する。



そこに Cu<sup>2+</sup> が存在すると Cu<sup>2+</sup> は一番硫化物を生成しやすいのであるから右辺の S<sup>2-</sup> (CdS が電離したもの) と反応して CuS となって沈澱するため CdS はさらに電離して順次新たな平衡に達する。

結局、CdS の溶解量は S<sup>2-</sup> を媒体とする Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> の量によって変わってくるのである。

また 0.1N HCl と水溶液の場合で Fe<sup>3+</sup> の CdS 溶解効果は違っているが、0.1N HCl のほうが水溶液よりも CdS の溶解度が高く、また水溶液では Fe<sup>3+</sup> が水酸化物になるため {Fe(OH)<sub>3</sub> の溶解度積は 3.2 × 10<sup>-38</sup>}、0.1N HCl よりも CdS 溶解効果が低いのであろう。

### 3. インキュベート実験

インキュベート実験では Eh の低下しづらい礫質土壌を供試したため、21日目でもすべての処理



で Eh が 0.25V 以上であった。Fe<sup>3+</sup> と Cu<sup>2+</sup> の添加による CdS の溶解効果は明らかに認められた。そして Eh が 0.25V 以上では各々の CdS 溶解の減少は余りみられず、Fe<sup>3+</sup> 無添加系列ではかえって増加の傾向を示していた。

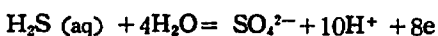
Fe<sup>3+</sup> 添加は明らかに土壤 Eh を高め、この供試土壤では21日目でもほとんど Eh の減少を示さなかった。

Fe<sup>3+</sup> 無添加系列において、Cu<sup>2+</sup> の少量添加は Eh に影響しないが、多量添加 (100ppm) では7日目で明らかに Eh の減少を示した。しかし、21日目では逆に急激な上昇を示し CdS の溶解量も増加していた。この原因は Cu<sup>2+</sup> の多量添加の影響で Fe<sup>3+</sup> が CdS を効率よく溶解することによって Fe<sup>2+</sup> に変化する量が増えたために7日目では Eh が低下したが CuS の生成に伴う Cu<sup>2+</sup> の減少と、土壤からの Fe<sup>3+</sup> の溶出等のため21日目では上昇したものと推測されるが、この点についてはさらに検討が必要であろう。

北陸農試<sup>5)</sup> では土壤中のカドミウムの形態と行動について、まず水稻を生育後期に落水などの酸化条件下で栽培すると、玄米中のカドミウム濃度が著しく高まることを明らかにし、この原因として還元状態ではカドミウムが硫化物として沈澱し水稻に吸収されにくくなるが、酸化状態では S<sup>2-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の変化によりカドミウムが交換性陽イオンとして可給態となり吸収されやすくなるとしている。また、可溶化の場合は浅見<sup>2)</sup> も硫化物の硫黄が硫酸となり可溶化するとしている。

しかしながら、土壤中には遊離硫化水素、不溶性硫化物などがあるが、硫黄細菌は硫化水素や硫黄、チオ硫酸塩等に働いて硫酸イオンを生成するとされており<sup>6)</sup> また前報<sup>7)</sup> で報告したように、CdS を土壤に添加して畑状態にしたものを 30°C で放置した場合の CdS 溶解量は、添加直後の15%に対し4週間後でも8%弱の増加にすぎず CdS + 4H<sub>2</sub>O = CdSO<sub>4</sub> + 4H<sup>+</sup> の反応は短期間の微生物酸化ではなかなか促進しないであろう。

山根ら<sup>12)</sup> は H<sub>2</sub>S—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の反応式から Eh—pH 関係式を出している。



$$\text{Eh} = 0.303 - 0.074 \text{ pH} + 0.0074 \log$$

$$([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{S (aq)}}]$$

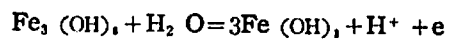
$$= 0.303 - 0.074 \text{ pH} + 0.0074 \text{ b} + 0.0074 \log$$

$$([\text{SO}_4^{2-}]/[\sum \text{H}_2\text{S (aq)}}])$$

b ([∑H<sub>2</sub>S]=10<sup>b</sup> [H<sub>2</sub>S(ag)]) の値は pH によって定まった値である。

その Eh—pH 関係図は第11図のとおりで、[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[∑H<sub>2</sub>S] が10<sup>2</sup> の場合も10<sup>-2</sup> の場合も、その Eh のちがいは小さい。

また、たん水土壤中の Fe<sup>3+</sup> の酸化物、水酸化物の還元による変化は未だ十分わかってはいないが、山根ら<sup>13)</sup> は3価鉄化合物を含む系の Eh—pH 関係式を種々の化合物についてそれらの構成物質の標準生成自由エネルギーから求めており、それぞれの種類によってその Eh—pH 関係図はかなり違っている。しかし酸化条件 (pH 5 以下) では Fe<sup>2+</sup>—Fe (OH)<sub>3</sub> 系が、その他の範囲では Fe<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub>—Fe (OH)<sub>3</sub> 系の変化が土壤 Eh に影響を及ぼしているであろうと推定している。したがって、そのうちの Fe<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub>—Fe (OH)<sub>3</sub> (結晶性) 系についての Eh—pH 関係図を第7図に示した。



$$\text{Eh} = 0.442 - 0.059 \text{ pH}$$

いずれの pH でも Fe<sub>3</sub> (OH)<sub>3</sub>—Fe (OH)<sub>3</sub> (結晶性) 系の方が H<sub>2</sub>S—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系よりも高い Eh を示している。

結局、土壤 Eh に伴う可溶 Cd 量の著しい増減はこれら3価の鉄系、H<sub>2</sub>S—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系の密接な関係によって説明できる。すなわち土壤 Eh の低下に伴う Fe<sup>3+</sup> の減少と S<sup>2-</sup> の生成、増加によって Cd<sup>2+</sup> は CdS として不溶化し、また土壤の酸化に伴う Fe<sup>3+</sup> の生成、増加、そして S<sup>2-</sup> の減少によって逆に CdS の可溶化が進むのである。そして同時に可溶態の Cu<sup>2+</sup> の共存、また NO<sub>2</sub>-N、MnO<sub>2</sub> の存在によっても CdS の可溶化はさらに促進されるのであろう。

## 要 約

酸化的条件下における水稻栽培によって玄米中の Cd 濃度が著しく高まることは現在かなり認め

られている。

筆者らは湛水土壌におけるカドミウムの形態の主体は CdS であり、 $Fe^{3+}$  の存在下でその溶解が促進されることを前報で報告した。

しかしながら CdS 溶解量を 0.1N HCl と 0.1 N HCl の土壌抽出液とについて比較した場合、共存する  $Fe^{3+}$  量が同じにもかかわらず差がみられ、前者に対して後者に最高で 2.5 倍高い値が得た。この要因を検討するため酸化還元を構成する鉄以外の系として硝酸-亜硝酸系、マンガン系と、また硫化物の溶解度積の関係から  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  についてそれぞれ添加実験をおこない次のような結果を得た。

1.  $NO_2-N$  は酸性液中や  $Fe^{3+}$  と共存すると酸化剤として CdS を溶解する。
2.  $MnO_2$  は難溶性の化合物であり、pH 7 でも Eh が 430mV と高いので実際の水田土壌中の湛水条件下での影響は考えにくい、本実験では CdS 溶解の効果が幾分認められた。
3. 溶液中に  $Fe^{3+}$  と共存して  $Cu^{2+}$  が存在すれば CuS の沈澱を生じ、結果として CdS に対する  $Fe^{3+}$  の溶解効果を著しく促進させる。
4. 土壌に  $Fe^{3+}$  を添加した場合 Eh を上昇させ、また  $Cu^{2+}$  の多量添加は初期には Eh を低下させることが認められた。

#### 参考文献

- 1) 浅見輝男, 1970 ; 水田土壌中における遊離鉄の行動に関する研究 (第 2 報) 水田土壌中における遊離鉄の還元と Eh, pH の変化およびアンモニアの生成について, 土肥誌, 41, 1, 7—11.
- 2) ———, 1972 ; 日曹金属株式会社津製錬所の排煙, 排水に含まれるカドミウム, 亜鉛, 鉛および銅による水田土壌汚染, 土肥誌, 43, 9, 339—343.
- 3) 日本化学会編, 1958 ; 化学便覧, 丸善, 639—641.
- 4) BREMNER, J. MAND D. R. KEENEY 1966 ; Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in Soils : 3. Exchangeable ammonium, nitrate, and nitrite by extraction-distillation methods, Soil Sci, Soc. Amer. Proc., 30, 577—582.
- 5) 北陸農業試験場土壌肥料第 2 研究室, 1972 ; 農用地土壌の特定有害物質による汚染の解析に関する研究, 1—5.
- 6) 松尾英俊, 後藤重義, 1962 ; 水田土壌における酸化還元電位と鉄, 硝酸系の変化について, 九農試彙報, 7, 3, 325—333.
- 7) 皆川勝, 鎌田賢一, 1973 ; 水田土壌中におけるカドミウムの挙動 (第 1 報), 道農試集, 27, 65—76.
- 8) 森田修二, 1965 ; 土壌学汎論, 372, 養賢堂.
- 9) 坂井弘, 1968 ; 稲作期間の水田土壌の硝酸化成能の消長, 土肥要旨集, 14, 35.
- 10) 高井康雄, 1961 ; 水田土壌の還元と微生物代謝, 農業技術, 16, 1, 3.
- 11) YAMANE, I, 1957 ; Nitrate reduction and denitrification in flooded soil, Soil and Plant Food, 3, 103.
- 12) 山根一郎, 佐藤和男, 1972 ; たん水土壌の Eh におよぼす硝酸塩, 硫酸塩, 二酸化マンガン添加の影響, 土肥誌, 43, 3, 66—70.
- 13) ———, ———, 1972 ; たん水土壌の Eh におよぼす水和酸化鉄 (III) 添加の影響, 土肥誌, 43, 4, 109—114.

#### Summary

In the previous paper, the writers reported the main type of Cd in the submerged paddy soil was CdS and the dissolution of CdS was accelerated by existence of  $Fe^{3+}$ .

But, it was found the dissolution of CdS by the solution which was extracted from soil by 0.1 N HCl was different from that of CdS by 0.1 N HCl, though the quantities of  $Fe^{3+}$  in these solutions were equal, and the former was 2.5 times as high in dissolution of CdS as the latter in maximum.

For the investigation of this cause, a series of examinations concerning Eh and solubility products of sulfide were carried out.

The results obtained were summarized as follow ;

- 1)  $NO_2-N$  dissolved CdS as an oxidizing agent in the acid solution and together with  $Fe^{3+}$
- 2)  $MnO_2$  dissolved a small quantity of CdS as an oxidizing agent within the limits of this experiment.
- 3) In the case when  $Cu^{2+}$  was contained together with  $Fe^{3+}$  in the solution, the dissolution of CdS was accelerated remarkably with the precipitation of CuS.
- 4) It was recognized that in case where  $Fe^{3+}$  was added to the soil, Eh in the soil rose, and  $Cu^{2+}$  100 ppm being added, Eh fell in the first period.