

希塩酸による土壤中銅抽出の限界

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	水野, 直治
巻/号	47巻6号
掲載ページ	p. 251-255
発行年月	1976年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



希塩酸による土壤中銅抽出の限界

水野直治*

1. 緒言

土壌と植物の要素の相互関係を検討する場合、土壌の可溶性成分の抽出液として 1N 酢酸アンモニウム、2.5% 酢酸、希塩酸などが多く用いられる。このうちでも希塩酸による抽出法は、重金属の定量に広く応用¹⁻³⁾されている。現在全国的に行なわれている土壌汚染防止法に基づく土壌中の銅、亜鉛、カドミウムなどの抽出もこの方法がとられている⁴⁾。

しかし、この方法にもいくつかの解決しなければならない問題を含んでいる。溶液：土壌比の問題^{5,6)}、土壌中から植物体への移行可能な重金属含量と、その抽出量との相関関係などもその中に含まれている。

筆者は 0.1N 塩酸による土壌中の銅抽出を検討中、土壌中の銅含量が高いにもかかわらず、抽出溶液中にはほとんど抽出されない場合があることを認めた。この場合の抽出溶液は pH が高くなっていて、これは土壌によってかなりの相違がある。このような抽出溶液の pH が異常に高くなる現象を示す土壌は、北海道にかなり広く分布していることが明らかになった。

また、この抽出溶液の pH が増大する現象の原因を検討した結果、希塩酸による土壌抽出は土壌中に存在する水素イオンとの交換性、もしくは水酸化物カチオンの抽出であるために、特に可溶性多価イオンの多量に存在する土壌ほど、抽出溶液中の pH 増大の起こることが明らかとなった。以下その概要を報告する。

2. 材料および実験方法

供試土壌：全道各地の水田、畑および樹園地から、沖積土、洪積土および風積土（火山性）など各種の土壌を供試した。

抽出操作法：一定量の土壌と 0.1N 塩酸 50ml を 100 ml 容プラスチック製容器に入れて、1 分間約 100 回の横振とうの振とう器を用い、30°C の条件下で 2 時間振とう後、東洋ろ紙 No. 6 でろ過し、ろ液を分析に供した。なお、溶液：土壌 (ml : g) の比は、目的によってそれ

ぞれ 4 (4 : 1), 5 (5 : 1) および 10 (10 : 1) になるようにした。

分析定量法：銅、鉄、アルミニウム、カルシウムおよびマグネシウムの定量は原子吸光度法によった。このうち、アルミニウムとカルシウムはアセチレン-亜酸化窒素による高温バーナーを使用した。カリウムおよびナトリウムは炎光法によった。

水素イオン濃度の定量法：水素イオン濃度の定量法は滴定法⁷⁾とガラス電極 pH メーターによる方法が挙げられる。本実験では手軽さと実験の重複をさけるため、pH メーター法を採用した。そのために次の方法を用いた。すなわち、この方法は水素イオン濃度そのものが測定できず、イオンの活動度を測定する結果となるから、なんらかの方法でこれを補正する必要がある。

活動度 (a) とモル濃度 (c) との間には

$$a = cf \quad (1)$$

の関係が存在する⁸⁾。ここでの (f) は活動度係数であり、これは DEBYE-HÜCKEL の理論式から計算することができる⁹⁾。しかしこれには溶液中の全イオンを求め、これからイオン強度を算出する必要がある。イオン強度を電気伝導度から求める方法も提案されている^{10,11)}が、0.1N 塩酸抽出溶液のイオン種で概算したところ、分析値から計算した値と矛盾する点があったので、この方法を応用するのはとりやめた。そこで活動度係数は 0.1N 塩酸の実験値¹²⁾をそのまま利用した。計算方法は pH メーターによる水素イオン活動度 (a) から (2) 式に従って求めた。

$$c = a/f \quad (2)$$

なお、ここで用いた (f) は 0.796 である。

3. 実験結果

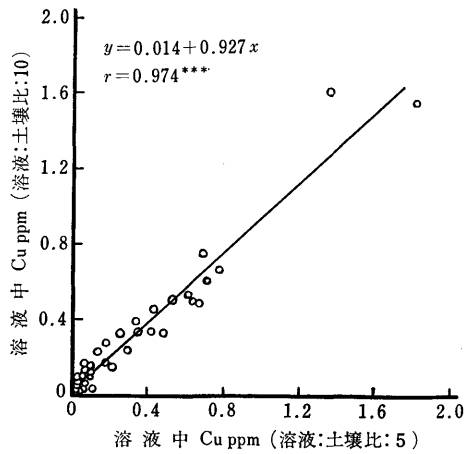
1) 抽出液量と銅抽出量の関係

第 1 図には溶液：土壌比 5 と溶液：土壌比 10 の、2 方法による銅抽出量の関係を示す。両者間にはきわめて高い相関があり、抽出溶液中の銅濃度は両者間でほとんど差がなく、土壌当りの抽出液量の増大による銅濃度の希釈効果は認められなかった。それゆえ土壌当り銅の抽出量では、溶液：土壌比 10 の方が溶液：土壌比 5 の場合より 1.9 倍にもなることが明らかになった。

* 北海道立中央農業試験場。(北海道夕張郡長沼町東 6 線北 15 号)

昭和 50 年 2 月 27 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 47 巻 第 6 号 p. 251~255 (1976)

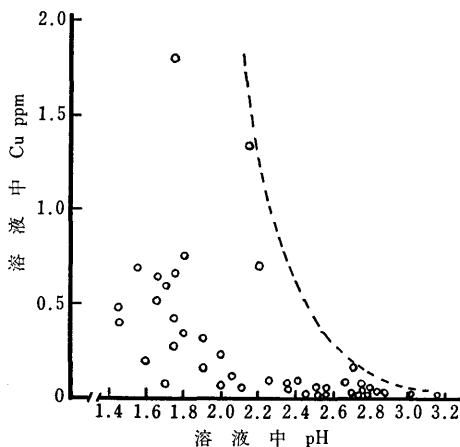


第1図 溶液:土壌比と銅抽出の関係
溶液=0.1 N HCl

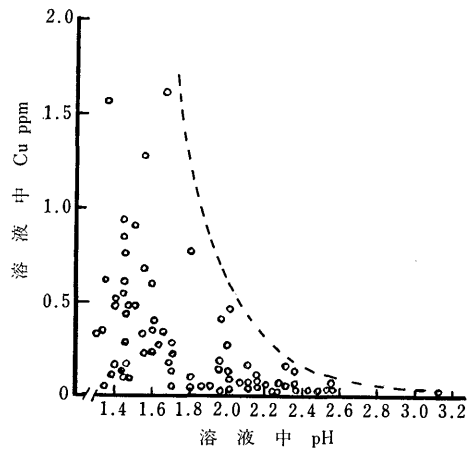
このように、この実験では抽出液量の増大による希釈効果が認められないばかりか、抽出溶液中、銅濃度 0.2 ppm 以下の土壌においては、土壌当り銅含量は溶液:土壌比 5 と溶液:土壌比 10 の間に後者の方が 3~4 倍、中には 10 倍近い差異の生ずるものがあった。このことは当初予測していたこと、すなわち土壌当り抽出液量を増大した方が希釈効果によって抽出溶液中銅濃度は減少するであろうとの考えとまったく相反する結果となった。

2) 土壌抽出溶液の pH と銅含量の関係

以上の結果から、抽出溶液中の銅濃度が著しく低くなる現象は単に液量の関係からはまったく説明しがたく、これは銅抽出のために用いる緩衝作用のない 0.1 N 塩酸の pH 変化に原因すると考えられたので、その検討をした。そこで抽出溶液の銅含量と pH を対比したところ



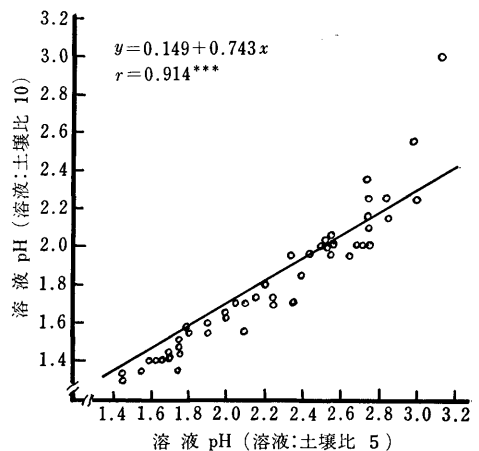
第2図 土壌抽出溶液の pH と銅濃度
溶液:土壌比 5, 0.1 N HCl



第3図 土壌抽出溶液の pH と銅濃度
溶液:土壌比 10, 0.1 N HCl

(第2, 3 図), 溶液:土壌比 5, 溶液:土壌比 10 のいずれの場合も、抽出溶液の銅濃度は pH 2.3 以上に達すると 0.2 ppm 以下に低下してくることが認められた。同じ溶液:土壌比グループ内においては、抽出溶液中 pH と溶液中銅濃度の間に一定の限界曲線が存在し、けってこの限界線を越えることはなく、例外的にも銅濃度が高くなるということとはなかった。

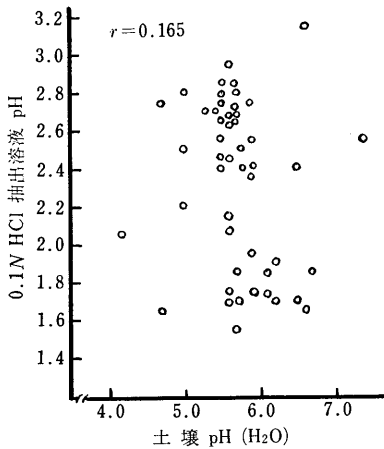
つぎに同じ土壌について、溶液:土壌比 5 と溶液:土壌比 10 の 2 方法によるそれぞれの抽出溶液 pH を対比し、それを第 4 図に示した。これから溶液:土壌比 5 における抽出溶液 pH は溶液:土壌比 10 の抽出溶液 pH に比べて、前者の pH が 1.6 では 0.2, pH 2.0 では 0.3, pH 2.6 では 0.5 もそれぞれ高くなる。しかし pH 2.8 以上では両者の抽出溶液 pH には差がなくなることが見出された。



第4図 溶液:土壌比の差による抽出溶液 pH の関係

3) 土壌 pH と抽出溶液 pH の関係

2) では、抽出した溶液 pH は土壌からの銅抽出の大きな制限因子になっていることを示した。そこで抽出溶液 pH 上昇の原因を明らかにするため、土壌 pH と抽出溶液 pH を対比し、その関係を第 5 図に示した。その結果から、両者にはなんら相関関係のないことが明らかになった。



第 5 図 0.1N HCl 抽出溶液 (溶液：土壌比 5) の pH と土壌 pH の関係

4) アルミニウムとカルシウム濃度の影響

抽出溶液の pH 上昇の著しい土壌は沖積土壌の多い水田土壌地帯で少なく、アルミニウム活性の高い火山性土壌とか、石灰の多用されている畑および樹園地土壌に多いことから、抽出溶液中のアルミニウムとカルシウムの両元素含量と抽出溶液 pH の関係を比較検討した。

実験には抽出溶液 pH の異なるおのおのの段階の土壌を任意に抽出して分析に供した。

第 1 表から明らかなように、抽出溶液の pH の高い溶

第 1 表 0.1N HCl 抽出液の pH と Al, Ca 濃度 (溶液：土壌比 5)

土 壤	溶液 pH	Al ppm	Ca ppm
1	1.25	115	445
2	1.25	110	430
3	1.25	215	230
4	1.30	327	285
5	1.40	310	400
6	1.50	405	295
7	1.50	525	108
8	1.50	460	215
9	1.55	400	350
10	1.70	350	885
11	1.70	450	393
12	1.70	265	1050
13	1.75	650	170
14	1.85	185	1075
15	1.85	650	70
16	2.05	170	1325
17	2.10	425	863
18	2.10	445	600
19	2.40	500	575
20	3.20	N. D	1900

液はアルミニウムもしくはカルシウム含量のいずれかが高いか、または双方とも高いことが明らかになった。

5) 0.1N 塩酸の pH 上昇と溶出イオン濃度の関係

以上の結果から、抽出溶液の pH 上昇は溶出するカチオン濃度と密接な関係にあることがわかったので、この分析結果から抽出溶液中に含まれるカチオンを meq/l として算出して表示した。第 2 表から明らかなように、分析した水素イオン (H⁺)、アルミニウムイオン (Al³⁺)、鉄イオン (Fe²⁺)、カルシウムイオン (Ca²⁺)、マグネシウムイオン (Mg²⁺)、カリウムイオン (K⁺)、ナトリウムイオン (Na⁺)、ニッケルイオン (Ni²⁺)、銅イオン (Cu²⁺)、亜鉛イオン (Zn²⁺) などのおのおの meq/l

第 2 表 土壌からの 0.1N HCl 抽出溶液中の主なカチオン濃度 (単位：meq/l)

試 料	pH	H ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	K ⁺	Na ⁺	合 計	
溶 液：土 壌 比 4	1	8.53	—	—	3.591	93.000	—	0.681	—	0.193	0.001	0.031	0.074	97.571
	2	1.55	35.388	25.955	11.222	3.475	0.663	0.022	0.149	0.226	1.092	0.644	0.226	79.062
	3	1.95	14.099	24.173	47.880	3.128	0.125	0.007	0.001	0.157	0.047	0.236	0.565	90.418
	4	2.43	4.670	60.711	10.574	5.926	0.025	0.009	0.001	0.182	0.050	0.472	1.457	84.077
	5	3.70	0.250	1.560	74.813	12.346	0.018	0.008	0.002	0.222	0.098	0.913	0.457	90.687
溶 液：土 壌 比 10	1	7.00	—	—	2.344	78.189	0.323	1.908	—	0.383	0.010	0.018	0.048	83.223
	2	1.28	66.121	15.595	4.988	1.523	0.591	0.011	0.093	0.117	0.612	0.332	0.117	90.100
	3	1.36	54.859	15.261	21.347	1.564	0.204	0.004	0.001	0.080	0.019	0.122	0.248	93.709
	4	1.45	44.549	40.102	4.688	2.140	0.079	0.005	0.001	0.091	0.024	0.218	0.596	92.493
	5	1.73	23.395	11.697	43.392	8.642	0.251	0.009	0.040	0.390	0.104	0.762	0.230	88.912

合計は、いずれも 80 から 100 に近い値となり、 (H^+) も含むカチオン濃度の合計は、抽出前溶液の 0.1 N 塩酸の (H^+) 濃度である 100meq/l を超過しないことが明らかとなった。また溶液：土壌比が大きいほど、すなわち残存する (H^+) 濃度が高いほど 100meq/l に近づくことも認められた。

4. 考 察

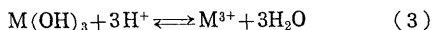
希塩酸による土壌中可溶性成分の抽出法は、手軽で日常的な方法であるため広く応用されているが、塩酸のある特定の濃度で抽出されてくるカチオン総和の限界についての検討、もしくは溶液中の (H^+) 濃度と抽出されてくるカチオンとの関係についての報告は見当たらない。

重金属の溶解は一般にその溶液の pH によって大きく支配されるが、この実験での土壌中銅の溶出も抽出溶液の pH に大きく支配されることを示した。ただ、これらの pH に対する銅の溶解度は、銅の塩や水酸化物などの溶解度積から理論的に求められる溶解度よりも低い値を示す。銅が抽出されないほど高い抽出溶液 pH だからといって、それぞれの試料によって塩酸をさらに添加し、pH を一定にすることはできない。それは溶液に溶出してくるカチオンの総量を根本的に変えてしまうからである。

第 2 表から明らかなように、抽出溶液中の (H^+) も含めたカチオンの総和 meq/l は抽出前の (H^+) 濃度以上にならず、溶出カチオンの量が多いほどこれに当量の (H^+) 濃度の減少を生じて、結果として抽出溶液の pH 増大となる。

土壌からのカチオン溶出と希塩酸の (H^+) 濃度の関係はつぎのことが考えられる。

1) 水酸化物の溶解：ここで 3 価のカチオン (M^{3+}) を仮定すると、これの水酸化物 $M(OH)_3$ と (H^+) の関係は



となり、反応が左から右に進行するときはカチオンに当量な (H^+) が消費される。Al(OH)₃ の多い土壌に塩酸を加えて Al³⁺ の溶出する場合はこの反応が多いであろう。右から左への反応は加水分解であり、イオンの水酸化物形成による溶液の酸性化である。塩化アルミニウムを水に溶かした場合に酸性を示すのはこの類であるが、土壌の抽出溶液の pH 上昇はこれと正反対の反応と考えられる。

2) 土壌コロイドに吸着されているカチオンとの交換：土壌コロイドの表面に吸着されているカチオンと (H^+) の交換であって、この場合も溶出してくるカチオ

ンと当量な (H^+) の消費となろう。ただしこの場合は 1) と異なり、 (H^+) との交換のしやすさが重要となる。すなわち、交換の行なわれやすいカチオンから溶出してくるから、コロイドとの結合力が強く、 (H^+) と交換のしにくいカチオンは最後になって出てくるか、またはこれと交換するために十分な (H^+) が存在しない場合は、水酸化物では溶解するのに十分な (H^+) 濃度でも溶出しないこともありうるであろう。

溶出してきたカチオンが 1) または 2) のどちらによる溶出であるか判別することは困難であるが、いずれの場合でも溶出するカチオンに当量の (H^+) が消費されるのは同じである。

炭酸塩、硫酸塩などが溶出してくる場合は、 (H^+) の消失はありえない。このような場合は、溶出してきたカチオン分のみ総液中カチオンの総和 meq/l の増大がなければならぬ。この実験も含めた 0.1 N 塩酸抽出法に関する一連の実験による検討結果では、抽出前の (H^+) 濃度を越えるようなカチオンの総和にはならず、むしろこれよりやや低い値となるようであった。この実験で分析しているカチオンは、溶存するすべてを分析しているわけではないが、その未知のカチオン量を計算に加えても、抽出前の (H^+) 濃度よりやや低いカチオンの総和 meq/l になるようである。

ここでのカチオンは、アルミニウムは 3 価、鉄は 2 価として計算しているが、中には $(Al(OH)_2^+)$ または $(Al(OH)_2^+)$ などもあるろうし、鉄も $(Fe(OH)^{2+})$ 、 $(Fe(OH)_2^+)$ として存在することも考えられる。カルシウムにしても $(CaHCO_3^+)^{13)}$ のような錯体イオンとして存在することもあろう。もしこれらを計算に入れると、第 2 表に示したカチオンの合計はさらに減少することになろう。

希塩酸による土壌からのカチオン抽出で、さきに示した 1) または 2) のいずれかで (H^+) が消費されて、 (H^+) の活量が低くなった段階では銅水酸化物の溶解度積からみて十分に溶解可能な pH であっても、土壌コロイド表面に吸着されている (Cu^{2+}) が抽出されてこなくても不思議ではない。 (Ca^{2+}) や (Al^{3+}) が溶液中に多く存在していても、これらはイオン化傾向からみて (H^+) より (Cu^{2+}) との交換能力が低い。このような溶液では、もはや (Cu^{2+}) を抽出する能力を失っていると考えなければならない。もしこのような問題を解決して銅を抽出するとしたら、イ) 抽出溶液量を増大するか、ロ) 緩衝力のある溶媒を使用する、もしくは ハ) EDTA などのキレート試薬を使用するなどの方法をとらなければならない。

すでに検討してきたように、溶液の (H^+) の消費は多価イオンほど大きく、同一モル数の場合、3 価イオンは 3 倍、2 価イオンは 2 倍になる。特に火山性土壌のように可溶性アルミニウム含量の高い土壌とか、石灰の多用した土壌、もしくは蛇紋岩質土壌などのように著しくマグネシウムの多い土壌は、なんらかの対策をしないかぎり、同一条件での可溶性銅の抽出をしていることにはならない。なお、ここには提出しなかったが、0.01 N 塩酸で抽出した場合、カチオンの合計は抽出前の (H^+) 濃度のほぼ 95% 前後になるが、20~30% の試料については 120~150% になる例が認められた。これは 2 価、3 価で計算しているカチオンが 1 価である場合もあろうし、一部塩の溶解によって高くなることが考えられる。

5. 要 約

土壌中重金属の抽出液は一般に希塩酸が用いられる。土壌中銅の存在にもかかわらず、抽出溶液にほとんど抽出されない場合がある。このような溶液は pH が高く、アルミニウムかカルシウムのどちらか、もしくは両方の濃度が高い。特殊な土壌でマグネシウムの高い例もある。これらのおおの関係を要約すると次のとおりとなる。

1) 土壌中に銅が存在しているにもかかわらず、0.1 N 塩酸で銅が抽出されない場合、抽出後の溶液 pH は 2.5 以上になっている。

2) 溶液中の可溶性カチオンの増大はこれに当量値の (H^+) 濃度の減少を伴う。したがって可溶性カチオンが多価イオンであるほど pH 上昇効果が高く、アルミニウム、カルシウムまたはマグネシウムの影響は高い。

3) 希塩酸による抽出は、特定の (H^+) イオン濃度による土壌コロイドに吸着されている置換性カチオンの抽出と、水酸化物との中和反応の 2 つによる抽出法であって、塩類などの溶解抽出と異なることが確認された。

4) 以上のことから、希塩酸による土壤中銅の抽出は希塩酸中 (H^+) イオン濃度に当量の範囲内であり、他のカチオンと最終 pH によって規制される。

謝 辞 本報告のとりまとめにあたり、山口大学文理

学部林謙次郎教授に貴重な助言をいただきましたことを感謝します。

文 献

- 1) CHENG, K. L. and BRAY, R. H. : Two Specific Methods of Determining Copper in Soil and in Plant Material. *Anal. Chem.*, 25, 655~659 (1953)
- 2) BAUER, A. and LINDSAY, W. L. : The Effect of Soil Temperature on the Availability of Indigenous Soil Zinc. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29, 413~416 (1965)
- 3) 土壌養分測定法委員会編：土壌養分分析法, p. 356, 養賢堂 (1970)
- 4) 農林水産技術会議事務局：土壌および作物中の重金属の分析法 (2), 土肥誌, 43, 305~311 (1972)
- 5) SORENSEN, R. C., OELSLIGLE, D. D. and KNUDSEN, D. : Extraction of Zn, Fe, and Mn from Soils with 0.1 N Hydrochloric Acid as Affected by Soil Properties, Solution : Soil Ratio, and Length of Extraction Period. *Soil Sci.*, 111, 352~359 (1971)
- 6) 渡辺和彦・田中平義・日下昭二：酢安、塩酸による土壌中亜鉛の抽出、土壌分析における抽出溶液量対土壌量比と元素抽出量間の規則性 (第 1 報), 土肥誌, 45, 453~458 (1974)
- 7) YUAN, T. L. : Determination of Exchangeable Hydrogen in Soils by a Titration Methods. *Soil Sci.*, 88, 164~167 (1959)
- 8) シャルロー, G. 著, 曾根興三・田中元治訳：溶液中の化学反応, 定性分析化学 I, p. 6, 共立全書 (1973)
- 9) FREISER, H. and FERNANDO, Q. 著, 藤永太郎・関戸栄一訳：一分析化学における— イオン平衡, p. 22, 化学同人 (1972)
- 10) PONNAMPERUMA, F. N., TIANCO, E. M. and LOY, T. A. : Ionic Strengths of the Solutions of Flooded Soils and Other Natural Aqueous Solutions from Specific Conductance. *Soil Sci.*, 102, 408~413 (1966)
- 11) GRIFFIN, R. A. and JURINAK, J. J. : Estimation of Activity Coefficients from the Electrical Conductivity of Natural Aquatic Systems and Soil Extracts. *Soil Sci.*, 116, 26~30 (1973)
- 12) BARD, A. J. : Chemical Equilibrium, Harper International Edition, p. 103, John Weatherhill, Inc., Tokyo (1966)
- 13) GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L. : Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper International Student Reprint, p. 101, John Weatherhill, Inc., Tokyo (1965)