

汚染桑園土壤中における重金属の化学形態

誌名	日本蠶絲學雜誌
ISSN	00372455
著者	本間, 慎 久野, 勝治 洗, 幸夫
巻/号	57巻5号
掲載ページ	p. 379-387
発行年月	1988年10月

汚染桑園土壤中における重金属の化学形態

洗 幸夫・本間 慎・久野勝治

府中市幸町・東京農工大学農学部 (〒183)

・(1988年2月19日 受領)

XINGFU XIAN, SHIN HOMMA and KATSUJI KUNO: Chemical forms of heavy metals in polluted mulberry and paddy field soils

Tessier's fractionation method was applied to clarify the chemical status of heavy metals such as Cd, Zn, and Pb in the polluted mulberry and paddy soils near the zinc smelter in Annaka City, Gunma Prefecture. The soils were sequentially extracted so that the heavy metals could be partitioned into five operationally defined geochemical fractions: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter, and residual. Heavy metals in each fraction were determined by atomic absorption spectrophotometer. Sums of heavy metals in the five fractions are in accordance with the total heavy metal contents of each soils. In the exchangeable fraction, relative proportions of heavy metals were $Cd > Zn > Pb$, and the amount of exchangeable Cd was about half of that of total Cd. On the contrary, relative proportions of heavy metals associated with the organic fraction were $Pb > Zn > Cd$. The ratio of the organic Cd was about 20% in the mulberry soils and 3 to 4% in the paddy soils. In the residual fraction, Zn content was much more than Cd and Pb, and Zn in this fraction was 33.8 to 42.0% of the total Zn in both mulberry and paddy soils. (*Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, Fuchu, Tokyo 183*)

重金属汚染土壤中における重金属の存在形態を明らかにするため、群馬県安中市東邦亜鉛 K. K. 安中製錬所周辺の桑園ならびに水田土壤の化学形態を調査した。すなわち Tessier らの方法(1979)によって交換態、炭酸塩態、Fe-Mn 酸化物結合態、有機物結合態ならびに残渣の5種類の形態について逐次抽出を行った。各分画中のカドミウム(Cd)、亜鉛(Zn)および鉛(Pb)を定量し、それらの形態の分布率を算出した。なお、各分画中の重金属量の和は、硝酸一過塩素酸分解法によって得られた値との偏差が±10%であった。重金属の各分画中の分布率は元素によって顕著に異なっており、また、桑園土壤と水田土壤とでも若干異なっていた。交換態画分では、 $Cd > Zn > Pb$ の順で、Cdは全量の約1/2を占めていた。有機物結合態画分はその逆で、 $Pb > Zn > Cd$ の順で、Pbは40%台を占めていた。残渣画分ではZnが多く、34-42%を占めていた。CdとPbは約20%程度であったが、水田土壤でのCdのそれは3.4%と低い値であった。

重金属の中には銅や亜鉛等のように生物の生育にとって必須な元素と、カドミウムや鉛のように必須とはまだ認められていない元素とがある。必須な元素の場合でも、生物の生育にとっては微量で十分なのであり、その程度を超えて過剰に存在すると生物

は過剰症を引き起こし、その生育は阻害される。

近年、鉱工業の発展にともなって、重金属による土壤汚染は全国的に進行し、国が認定した農用地の重金属汚染の対策地域は60カ所に及び、その面積は6053.1 haとされている(環境庁, 1987)。

これら農用地の重金属汚染経路は、大気汚染、水質汚染を通してであるが、その汚染の蓄積状況、土壌中での重金属の挙動については多くの研究がなされている。たとえば、汚染の状況については、本間ら (1977)、浅見 (1972) が、土壌中での重金属の挙動、とくに粘土鉱物への吸着については、飯村 (1979)、和田 (1981)、山本 (1982) らが、Fe, Al 加水酸化物表面への吸着については、山根・岡崎 (1983) らが、腐植との結合については、武長・麻生 (1975) らの報告がある。

土壌中の可溶性重金属の抽出法については、省令の 0.1 N 塩酸抽出法をはじめ、キレート剤等を用いた方法等多く提案されている (Minami *et al.*, 1972; Haq *et al.*, 1972; John, 1972; Bedicek *et al.*, 1973; Coffman *et al.*, 1973)。しかし、これらの方法は、土壌中の特定の化学形態を対象として研究されたものであって、土壌中における重金属の全存在形態とその分布について行ったものではない。土壌中の重金属の挙動を明らかにするためには、重金属の土壌中でのすべての化学形態をまず知る必要があろう。

この方面の研究については、McLaren and Crawford (1973)、秋田農試 (1978)、Tessier *et al.* (1979)、Miller and Mcfee (1983)、Hickey and Kittrick (1984)、浅見ら (1986) の研究があるが、あまり多くない。

土壌中における重金属の化学形態とその分布を知ることが、それら重金属の土壌中での移動性ならびに植物への吸収を研究するうえで重要な課題である。また、汚染土壌からの過剰の重金属の除去、桑をはじめ多くの作物の重金属吸収抑制対策を確立するうえからも意義のあるものと考えられる。

そこで著者らは、桑の生長や生理に対する汚染土壌の影響を見るために、これら汚染重金属がどのような化学形態で土壌中に存在し、さらには桑に吸収されるのかなどの一連の研究を行っている。

今回は、土壌中での重金属の化学形態について報告する。なお、今回水田土壌についても研究対象にしたのは、水田への桑園転換をも想定してのことである。また、土壌環境の違いがこれら重金属の化学形態にも相違をもたらしているであろうし、それが桑の生長や重金属の吸収に対していかなる影響を及

ぼしているかを知ることは、桑の栄養生理を明らかにするためにも重要なことと思われたからである。

本研究を行うにあたり、有益な助言を賜った茨城大学農学部・浅見輝男教授に深謝の意を表す。また、土壌採取にあたっては大塚 忠氏のご協力を得た。ここに謝意を表す。

材料と方法

本実験で用いた土壌試料は、すべて群馬県安中市東邦亜鉛株式会社・安中製錬所から 300-800 m 離れた桑園から 6 カ所、および同製錬所下流 800-1000 m にある汚染水田から 6 カ所のもので、それぞれの表層土 (0-15 cm) を採取した。

採取した土壌は風乾後、2 mm の篩を通して分析試料とした。また、必要に応じて土壌試料は乳鉢に取り細粉化した。

1. 分画抽出方法: Tessier *et al.* (1979) が地球化学的分画法として確立した分画抽出法を若干修正した方法を用いた。

1) 交換態画分: 土壌を 1.00 g 秤取し、50 ml の蓋付の Nalgene 製遠心管に入れ、8 ml の pH 7, 1.0 M MgCl₂ を加え、25°C で 1 時間連続振とう抽出した後、遠心分離 (12000×g, 30分間、以下同様) し、上澄画分を交換態画分とした。

2) 炭酸塩態画分: 1) の沈殿に、8 ml の pH 5, 1.0 M NaOAc を加え、25°C で 6 時間連続振とう後、遠心分離し、上澄画分を炭酸塩態画分とした。

3) Fe-Mn 酸化物結合態画分: 2) の沈殿に 8 ml の 0.04 M NH₂OH·HCl (25% 酢酸溶液) を加え、96°C に保ち時々振とうして 6 時間抽出した後遠心分離し、上澄画分を Fe-Mn 酸化物結合態画分とした。

4) 有機物結合態画分: 3) の沈殿に、2 ml の 0.02 M HNO₃ と 3 ml の pH 2, H₂O₂ (30%) を加え、85°C で 2 時間振とう後さらに 3 ml の pH 2, H₂O₂ (30%) を加え、再び 3 時間振とう後、3 ml の 3.2 M NH₄OAc (20% HNO₃ 溶液) を加え、25°C で 0.5 時間連続振とう後遠心分離し、上澄画分を有機物結合態画分とした。

5) 残渣画分: 4) の沈殿をトールピーカーに移し、HNO₃-HClO₄ 分解法で加熱分解した。完全に分解してから蒸発乾固させ、1N HCl を加えて抽出

し、抽出液はろ過し、ろ液を一定量として、これを残渣画分とした。

なお、次の画分抽出を行う前には、各画分の抽出後の沈殿に 8 ml の蒸留水を加え、0.5 時間振とう後遠心分離し、上澄は捨てた。

2. 重金属総量の測定：各風乾土壌を秤量、採取後トールピーカーに入れ、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解法によった。

各抽出液ならびに分解液中の Cd, Zn, Pb の測定は、直接原子吸光法（日本ジャーレル・アッシュ社製、AA-8200 型）によりバックグラウンド補正をしながら行った。

3. その他の分析法：供試土壌中の陽イオン交換容量 (CEC) の測定は Schollenberger 法によって行い、有機態炭素の測定は Walkley 法によった。遊離酸化鉄とマンガンは測定は、浅見・熊田法によった。無機態炭素は 0.5% H_2SO_4 +5% FeSO_4 を加えて炭酸塩を分解し、放出される CO_2 をワールブルグ検圧法によって測定した。

結果と考察

1) 供試土壌の性質

採取した土壌は黒ボク土壌であり、水田土壌は多

湿黒ボク土壌であった。供試土壌の化学的性質を Table 1 に示した。

土壌 pH は桑園土壌で平均 5.5、水田土壌のそれは 6.3 であり、水田土壌より桑園土壌の方が酸性であった。無機態炭素含量は、桑園土壌の平均が 4.4 g/kg、水田土壌のそれは 5.2 g/kg であり、水田土壌の方が若干高い値を示した。遊離マンガンは桑園土壌の方が若干高い値を示した。CEC、有機態炭素含量、遊離鉄含量については、両土壌はほぼ等しい値であった。

2) 供試土壌中の重金属濃度

供試土壌中の重金属の形態別分布を測定するにあたっては、まず各画分中の重金属量が正確な値を示しているかどうかの確認が必要である。そのことを知るためには、各画分中の重金属量の総和を、従来から多くの研究者によって用いられている重金属のトータルを得るための方法の 1 つ 硝酸-過塩素酸分解法によって得られた値と比較するのも 1 つの方法であろう。

Table 2 は分画抽出法によって得られた重金属量の総和と、硝酸-過塩素酸分解法で得られたそれとを比較したものである。両者の値の偏差は ±10% でよく近似していることが判明したので、本分画抽出法

Table 1. Chemical properties of the experimental soils

Soil No.	pH	CEC me/100 g	Organic C g/kg	Inorganic C g/kg	Free Fe g/kg	Free Mn g/kg
<i>Mulberry field</i>						
A1	5.5	14.6	21.3	3.1	8.5	1.9
A2	4.3	16.7	25.6	1.8	8.4	1.8
A3	5.2	20.6	25.2	3.4	12.7	1.9
A4	7.0	17.5	24.0	9.6	10.4	1.7
A5	5.5	20.9	40.6	4.7	7.9	1.2
A6	5.5	15.8	27.1	3.7	5.5	1.5
<i>Paddy field</i>						
B1	5.7	19.5	30.2	4.8	7.6	1.5
B2	6.6	22.6	30.3	3.4	10.9	1.8
B3	6.4	16.2	19.0	4.6	10.3	1.8
B4	6.2	18.7	32.4	5.3	5.5	0.9
B5	6.3	18.4	30.1	6.7	6.0	1.0
B6	6.5	15.9	22.2	6.3	7.4	1.0

Table 2. Independent total heavy metal concentrations and sums of the chemical partition fractions (mean \pm SD, n=3)

Soil No.	mg/kg					
	Cd		Zn		Pb	
	Total	Sum	Total	Sum	Total	Sum
<i>Mulberry field</i>						
A1	14.83 \pm 0.78	14.76 \pm 0.26	832 \pm 42	854 \pm 19	216.5 \pm 6.1	228.0 \pm 8.3
A2	10.23 \pm 0.29	10.00 \pm 0.61	498 \pm 24	532 \pm 19	238.7 \pm 7.2	235.4 \pm 7.9
A3	6.72 \pm 0.17	6.35 \pm 0.27	445 \pm 4	444 \pm 1	78.1 \pm 3.0	85.8 \pm 4.4
A4	5.96 \pm 0.30	6.18 \pm 0.27	386 \pm 29	400 \pm 12	91.1 \pm 4.0	96.7 \pm 4.1
A5	9.45 \pm 0.33	8.96 \pm 0.25	727 \pm 31	716 \pm 33	164.5 \pm 8.8	174.3 \pm 2.7
A6	11.67 \pm 0.29	11.02 \pm 0.42	794 \pm 21	767 \pm 10	242.9 \pm 17.2	242.2 \pm 8.6
<i>Paddy field</i>						
B1	4.94 \pm 0.03	4.73 \pm 0.06	335 \pm 2	347 \pm 3	61.6 \pm 1.6	58.2 \pm 0.6
B2	2.60 \pm 0.05	2.30 \pm 0.08	236 \pm 2	248 \pm 3	46.6 \pm 2.5	44.0 \pm 2.3
B3	1.27 \pm 0.05	1.35 \pm 0.02	148 \pm 0	159 \pm 2	27.2 \pm 1.3	25.5 \pm 2.2
B4	7.76 \pm 0.06	7.64 \pm 0.39	586 \pm 38	590 \pm 6	70.1 \pm 2.9	71.3 \pm 3.0
B5	6.43 \pm 0.04	6.22 \pm 0.18	540 \pm 8	521 \pm 11	70.3 \pm 4.1	74.8 \pm 0.8
B6	4.19 \pm 0.12	3.93 \pm 0.26	402 \pm 33	380 \pm 12	44.0 \pm 1.5	49.2 \pm 0.8

によって得られた結果は、土壌中での重金属の存在形態とその分布量をよく反映しているものと推定された。Hickey and Kittrick (1984) は、重金属総量をフッ化水素酸と過塩素酸を用いて分析し、そこで得られた結果と各画分中の重金属量の総和と近似することを報告している。

さて、供試土壌中の重金属濃度をみると、Cd は 1.27-14.83 ppm, Zn は 148-832 ppm, Pb は 27.2-242.9 ppm (硝酸-過塩素酸分解法の値) の範囲にあった。一般的に非汚染土壌中の重金属濃度については Vinogradov (1957) によれば、Cd 0.5 ppm, Zn 50 ppm, Pb 10 ppm とされている。もちろん、土壌の種類等によりそれらの値に若干の差があることは認められているが、大筋において非汚染土壌中の重金属濃度として Vinogradov (1957) の示した値は多くの研究者によって認められている。

いま、Vinogradov (1957) の示した値を非汚染土壌中の重金属濃度と仮定すると、今回の安中土壌中の Cd, Zn, Pb 濃度は高く、それらの重金属によって土壌が汚染されているといえる。

これらの供試土壌中の Cd, Zn, Pb 濃度について相関関係を求めてみると、高い相関が認められた。その回帰直線と相関係数は

$$\text{Cd} = 0.017[\text{Zn}] - 1.60 \quad r = 0.95$$

$$\text{Pb} = 0.320[\text{Zn}] - 43.2 \quad r = 0.83$$

$$\text{Cd} = 0.042[\text{Pb}] - 2.04 \quad r = 0.90$$

であった。

小林ら (1973) は安中汚染土壌の Cd, Zn, Pb について、浅見 (1972) は福島県にある日曹金属会津製錬所周辺土壌の Cd, Zn, Pb, Cu について、本間ら (1977) は秋田県小坂町にある同和鉱業小坂製錬所周辺の土壌の Cd, Zn, Cu, Pb について、それぞれの重金属間に高い相関関係のあることを報告している。これら重金属間の相関が高いのは、鉱石中の各種重金属の含有率によるというよりは、主として発生源工場から排出される重金属が工場近くに多く沈降し、離れるにつれて少なくなることによるものと思われる。

3) 重金属の土壌中での化学形態

土壌中における重金属の化学形態は、作物による

Table 3. Heavy metal concentrations within each chemical partition fractions
(mean \pm SD, n=3)

Soil No.	mg/kg				
	Exchangeable	Carbonate	Fe-Mn oxide	Organic	Residual
Cd					
A1	7.73 \pm 0.18	0.94 \pm 0.02	2.61 \pm 0.11	0.43 \pm 0.04	3.05 \pm 0.03
A2	3.40 \pm 0.17	1.01 \pm 0.11	2.57 \pm 0.07	0.27 \pm 0.11	2.75 \pm 0.22
A3	4.02 \pm 0.11	0.41 \pm 0.04	0.82 \pm 0.02	0.43 \pm 0.06	0.78 \pm 0.09
A4	2.22 \pm 0.21	0.87 \pm 0.06	1.81 \pm 0.15	0.37 \pm 0.06	0.91 \pm 0.00
A5	3.66 \pm 0.14	0.72 \pm 0.04	1.83 \pm 0.12	0.89 \pm 0.11	1.86 \pm 0.08
A6	4.50 \pm 0.08	0.92 \pm 0.10	2.17 \pm 0.19	0.73 \pm 0.04	2.70 \pm 0.25
B1	3.57 \pm 0.00	0.31 \pm 0.02	0.57 \pm 0.04	*	0.28 \pm 0.04
B2	1.49 \pm 0.10	0.32 \pm 0.02	0.46 \pm 0.05	*	0.03 \pm 0.06
B3	0.80 \pm 0.02	0.23 \pm 0.02	0.32 \pm 0.04	*	*
B4	3.11 \pm 0.11	0.99 \pm 0.07	2.86 \pm 0.19	0.42 \pm 0.07	0.26 \pm 0.06
B5	3.19 \pm 0.19	0.78 \pm 0.01	1.69 \pm 0.07	0.27 \pm 0.12	0.29 \pm 0.07
B6	1.45 \pm 0.15	0.59 \pm 0.15	1.54 \pm 0.10	0.15 \pm 0.06	0.20 \pm 0.05
Zn					
A1	160.8 \pm 4.2	66.9 \pm 0.3	192.4 \pm 6.3	54.9 \pm 5.2	378.7 \pm 4.4
A2	58.6 \pm 1.5	21.6 \pm 2.6	84.2 \pm 4.2	29.9 \pm 4.2	337.8 \pm 9.9
A3	104.6 \pm 1.6	35.6 \pm 0.2	111.7 \pm 4.3	32.0 \pm 1.3	160.1 \pm 2.9
A4	9.3 \pm 0.4	55.5 \pm 6.4	154.7 \pm 6.5	31.9 \pm 2.5	148.8 \pm 3.3
A5	95.7 \pm 3.9	79.6 \pm 3.1	196.5 \pm 11.6	80.6 \pm 6.3	263.8 \pm 15.5
A6	155.9 \pm 12.4	78.7 \pm 7.2	173.7 \pm 4.3	95.0 \pm 3.0	263.2 \pm 15.5
B1	85.6 \pm 2.3	37.8 \pm 0.8	87.8 \pm 2.4	24.5 \pm 1.5	111.1 \pm 1.2
B2	17.4 \pm 1.8	31.8 \pm 2.8	81.7 \pm 7.1	28.8 \pm 2.4	88.3 \pm 4.1
B3	9.2 \pm 0.3	15.9 \pm 0.6	49.9 \pm 1.4	12.6 \pm 0.5	70.9 \pm 0.1
B4	82.1 \pm 1.2	95.8 \pm 2.5	175.4 \pm 6.8	74.7 \pm 2.5	162.2 \pm 1.2
B5	60.3 \pm 1.0	62.7 \pm 4.5	160.2 \pm 2.1	68.5 \pm 3.3	160.1 \pm 3.5
B6	45.1 \pm 0.2	51.3 \pm 4.9	117.9 \pm 8.0	45.1 \pm 3.3	120.6 \pm 4.6
Pb					
A1	12.4 \pm 1.2	21.5 \pm 0.5	92.9 \pm 3.6	74.7 \pm 5.2	26.5 \pm 1.6
A2	27.0 \pm 1.2	22.4 \pm 3.2	71.2 \pm 4.2	84.5 \pm 1.7	30.3 \pm 2.1
A3	6.7 \pm 1.1	4.9 \pm 2.3	19.9 \pm 2.0	42.0 \pm 0.9	12.4 \pm 1.0
A4	3.1 \pm 1.5	2.6 \pm 0.9	30.5 \pm 0.8	45.2 \pm 2.6	15.3 \pm 1.3
A5	6.5 \pm 0.3	10.6 \pm 0.2	33.2 \pm 0.3	73.3 \pm 1.8	50.7 \pm 1.9
A6	14.6 \pm 0.2	27.0 \pm 1.3	88.7 \pm 0.8	92.7 \pm 4.0	19.2 \pm 3.2
B1	2.8 \pm 0.7	2.3 \pm 0.8	12.6 \pm 0.7	29.6 \pm 1.1	11.0 \pm 1.0
B2	1.9 \pm 0.5	2.3 \pm 1.2	7.6 \pm 1.2	20.7 \pm 1.1	11.5 \pm 1.2
B2	1.4 \pm 0.2	0.7 \pm 0.2	5.9 \pm 0.9	9.8 \pm 1.4	7.8 \pm 0.6
B4	2.3 \pm 0.6	6.6 \pm 0.5	13.4 \pm 1.3	32.4 \pm 1.1	16.6 \pm 0.9
B5	3.4 \pm 0.8	6.4 \pm 0.6	16.5 \pm 0.2	32.3 \pm 0.8	16.3 \pm 0.1
B6	2.9 \pm 0.5	2.5 \pm 0.6	10.8 \pm 1.1	20.2 \pm 1.8	12.8 \pm 0.8

* = Not significant, but not zero.

それら重金属の吸収と関係しており、重要な課題となっている。それは土壤中の重金属濃度と作物体中のそれら濃度との間に、必ずしも高い相関のない場合がみられるからである。とくに、水田稲作において土壤中 Cd 濃度と玄米中のそれとの間にはバラツキが多く、相関は認められないことがよく知られている。

ところで、土壤中で、どのような化学形態で存在している重金属と作物体に吸収、移行される重金属との間に相関が高いのかについての研究は、かなりなされている。一方、土壤中で重金属がどのような化学形態で存在しているのかを知るための分別定量法の報告もいくつかなされている。すなわち、Miller and Mcfee (1983) の方法、Shailandra *et al.* (1975) の方法、McLaren and Crawford (1973)、Tessier *et al.* (1979) の方法などがある。本研究では、Tessier *et al.* (1979) の分画抽出法を若干変更して分析を行った。

上記の分別定量法は、土壤中での重金属を土壌との結合程度の強さにしたがって分別定量するものであり、Tessier *et al.* (1979) の方法は、①交換態画分、②炭酸塩態画分、③Fe-Mn 酸化物結合態画分、④有機物結合態画分、⑤残渣画分の5段階に分けて抽出する方法である。その結果を Table 3 に示した。

本実験では各供試土壌についてすべて3連で行った。測定された3種類の重金属のうち Cd の測定値の変動が最小で、Pb が最大であったが、t 検定に

よる信頼度はすべて95%以上であった。

Table 3 の結果から、桑園土壌と水田土壌に分けて各重金属の各画分中の割合を示したものが Table 4 である。以下重金属毎にその結果について述べる。

Cd: 各画分中の割合は桑園土壌では、交換態>Fe-Mn 酸化物結合態(以下酸化物態と記す)=残渣炭酸塩態>有機態であり、水田土壌では、交換態>酸化物態>炭酸塩態>残渣≧有機態であった。両土壌とも Cd 含量の約 1/2 は交換態であることは一致していたが、水田土壌の残渣画分が 3.4% であるのに対して、桑園土壌のそれは 20.1% と高い値であった。

土壌中の Cd が交換態画分に多く存在していることは、Elsokkary *et al.* (1978)、Tessier *et al.* (1979)、Harrison *et al.* (1981)、Miller and Mcfee (1983)、Kuo *et al.* (1983)、Hickey and Kittrick (1984)、浅見ら (1986) 等によって報告されている。このことは粘土鉱物 (Abd-Elfattah and Wada, 1981)、腐植酸 (武長・麻生, 1975) や酸化物 (岡崎・山根, 1983) に対する重金属の親和性が、Cd < Zn < Pb, Cu であり、最も Cd の親和性が低いことによるものと思われる。

土壌中の残渣画分中の Cd 濃度は浅見ら (1986)、Hickey and Kittrick (1984)、Miller and Mcfee (1983) によれば 20% 内外である。桑園土壌については同程度であったが、水田土壌では 3.4% と顕著に低い値であった。Hickey and Kittrick (1984)

Table 4. Proportions of cadmium, zinc, and lead in each of chemical partition fractions in soils

(%)

Element	Soil type	Exchangeable	Carbonate	Fe-Mn oxide	Organic	Residual
Cd	Mulberry field	44.5	8.9	21.0	5.5	20.1
	Paddy field	54.7	13.0*	26.6*	2.3	3.4**
Zn	Mulberry field	14.9	9.2	25.4	8.5	42.0
	Paddy field	12.5	12.6*	30.3*	10.8	33.8
Pb	Mulberry field	6.3	7.4	30.2	40.8	15.3
	Paddy field	4.7	5.8	20.8*	44.3	24.4*

* and ** significant at 5 and 1% P levels contrast with mulberry field soils, respectively.

が底質について分析した値が7.4%であったから、むしろ底質に近似する値といえる。

桑園土壌のCd汚染は大気汚染由来であり、水田土壌は大気汚染と水質汚濁由来の両方の汚染を受けている。したがって、畑土壌のように大気汚染由来の場合は、煙突等から粉じんとして固形物の形態のものも放出されて工場周辺に沈降するのに対し、水田の場合は工場排水口からの固形物は用水路底質や水田水口付近で沈着し、より可溶性のCdによる負荷が加わるので、畑土壌とその形態を異にするのかもしれない。また、Tessier *et al.* (1979) は底質についての分析結果から、残渣中のCd濃度はバックグラウンドの濃度を示すことを示唆している。それを是認すると、安中土壌中のCd濃度はTable 3に示したように0.03 ppmから3.05 ppmとなるわけであり、しかも高濃度に汚染された土壌中の残渣ほどCd濃度は高い傾向を示すので、残渣画分中のCd濃度をもってバックグラウンド値ということではできないであろう。通常、Cdの自然界値は0.5 ppm程度とされているので、3.05 ppmはその6倍の値である。

本実験において、Cdが交換態画分に次いで高濃度に検出された画分はFe-Mn酸化物の画分であり、桑園土壌で21.0%、水田土壌で26.6%であった。秋田農試(1978)の雄物川流域の水田土壌を、McLaren and Crawford (1973)の方法によって分画分析したところによると、酸化物との結合Cdは10-20%であり、同方法で富山県婦中町の土壌を分析した浅見ら(1986)の分析結果もほぼ同程度であった。しかし、安中土壌では婦中町の土壌より高い値を得ている。

炭酸塩態画分については、桑園土壌で8.9%、水田土壌で13.0%であり、秋田農試(1978)の無機態Cdと同程度であった。

有機態画分中のCdは他画分に比べ最も低く、桑園土壌で5.5%、水田土壌で2.3%であった。秋田農試(1978)の分析では有機態画分に30-70%含まれ、交換態と同水準であった。しかし、浅見ら(1986)の結果は婦中町土壌、安中土壌ともに各画分中有機態Cdが最も低い値を示し、著者らと同水準の結果を得ている。秋田農試(1978)の有機態Cd濃度が高いのは、土壌試料中の有機態炭素含量が著者ら

の土壌試料より高いことによるものと推定される。

Zn: 各画分中のZnの割合は桑園土壌では、残渣>酸化物態>交換態>炭酸塩態≧有機態の順序であり、水田土壌では、残渣>酸化物態>炭酸塩態=交換態≧有機態で桑園土壌とほぼ同じ順序であった。この順序は安中土壌を用いた浅見ら(1986)の結果とはほぼ一致しており、残渣と酸化物中のZnは全Znの65%を占めていた。

Pb: 各画分中のPbの割合は、桑園土壌では、有機態>酸化物>残渣>炭酸塩=交換態の順序であり、水田土壌では、有機態>残渣≧酸化物>炭酸塩=交換態の順序であった。この結果は浅見ら(1986)の結果とはほぼ一致した。

以上の結果からわかるように、重金属が最も多く存在する画分は、元素の種類によって異っており、Cdは交換態画分に、Znは残渣に、Pbは有機態画分に最も多く存在する。

Cdはこれまでの研究結果から土壌中の各種物質との親和性が低く、Znは粘土鉱物に選択的に吸着されやすく、Pbは粘土鉱物にも選択的に吸着されるが、有機物にも強く吸着されることが知られている。いま、重金属のキレート安定度定数を求めると、EDTAの $\log K_{MY}$ は $Pb^{2+} 18.04 > Zn^{2+} 16.50 > Cd^{2+} 16.46$ である(上野, 1972)。武長・麻生(1975)によると、カチオン-土壌腐植酸(SHA)キレートの安定度定数はpH5では $Cu^{2+} 12.60 > Zn^{2+} 7.15 > Cd^{2+} 5.45$ 、pH7では $Cu^{2+} 12.33 > Zn^{2+} 10.34 > Cd^{2+} 8.90$ である。Pbについてはあまり研究されていないが、亀井・渡辺(1974)によれば、PbはCuと同様な挙動をとるし、EDTAに対するキレート安定度定数も高いので、土壌有機物との結合力の強いことが考えられる。そのことが有機態画分へのPbの分布率を高める一因をなしているものと思われる。

Fe-Mn酸化物態、炭酸塩態画分の重金属の分布率は、土壌-植物系における重金属の挙動を研究するうえで1つのポイントとなっている。日本の土壌中には、FeやAl等の酸化物が多く、山根・岡崎(1983)は水和酸化物の種類によって重金属カチオンの親和性が異なり、また、重金属の種類によって水和酸化物との親和性も異ると述べている。たとえば、ヘマタイトでは、 $Pb > Cu > Zn > Co > Cd$ 、ゲー

Table 5. Correlation efficiency to the distribution ratio of the heavy metal in each chemical partition fraction and the chemical component in soils

Element	Soil type	Chemical frac. to chemical comp. in soil		
		Org. frac. to org. C	Carbonate to inorg. C	Fe-Mn oxide to free Fe
Cd	Mulberry field	0.860	0.756	0.201
	Paddy field	0.290	0.009	0.475
Zn	Mulberry field	0.624	0.889	0.348
	Paddy field	0.384	0.203	0.393
Pb	Mulberry field	0.172	-0.790	0.404
	Paddy field	0.788	0.470	0.150

タイトでは、 $Cu > Pb > Zn > Co > Cd$ である (McKenzie, 1980)。本実験においては、酸化物態画分中の Cd, Zn, Pb の分布率は20-30%で、元素間に大差が認められなかった。

Lindsay (1979) は、酸化物と結合する Cd が土壌の可溶態 Cd 量を調節する役割をもっていると報告しており、Massey (1972) は土壌 pH が低下すると、土壌溶液中の重金属濃度が高くなり、植物に吸収されやすい形態になると述べている。また、本間・白田 (1977) は、植物に吸収される Cd, Zn 量は土壌 pH が低下するほど多くなると報告している。このことは、炭酸塩画分中の重金属が土壌 pH の低下によって遊離し、イオン化することによるものと考えられる。

同じ土壌タイプの土壌であっても、土壌中の化学成分の違いによって各画分中に取り込まれる重金属量は異なることが予想される。そのことを明らかにするため、土壌中の化学成分と各画分中の重金属の分布率との相関関係を求めたのが Table 5 である。

まず、土壌中の有機態炭素量と有機態画分中の重金属分布率との相関をみると、Cd については桑園土壌において相関が高く、水田土壌では低い。そのことは Zn についても同様であるが、Pb については逆に水田土壌の方が相関は高くなっている。

無機態炭素量と炭酸塩画分中の重金属分布率との相関は、Cd と Zn では桑園土壌で高く、水田土

壌では低い。Pb については桑園土壌で負の相関がみられた。

土壌 pH と土壌中の無機態炭素量との相関は、桑園土壌で、 $r=0.948$ 、水田土壌で $r=0.079$ であった。桑園土壌と水田土壌とのこのような相違は、桑園と水田との肥培管理法の相違によるもののほか、桑園土壌は常時酸化状態に保たれており、一方、水田土壌は酸化、還元状態が毎年繰り返されているためと考えられる。このような土壌環境の相違が、土壌中の Cd 等の重金属の存在形態に影響を与えた可能性も否定できないと考えられ、今後検討を要する。

文 献

- ABD-ELFATTAH, A., and WADA, K. (1981): J. Soil Sci., 32, 271-283.
- 秋田農試 (1978): 重金属被害軽減に関する研究, pp. 37-44.
- 浅見輝男 (1972): 土肥誌, 43, 339-343.
- 浅見輝男・久保田正重・折笠清人 (1986): 第1回土壌、地下水汚染シンポジウム報告, pp. 109-118, 国立公害研究所.
- BESDICEK, D. F., PIETZ R. I. and MACGREGOR J. M. (1973): Commun. Soil Sci. Plant Anal., 4, 105-119.
- COFFMAN, C. B. and MILLER I. R. (1973): Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37, 721-724.
- ELSOKKARY, I. H. and LAG J. (1978): Acta Agric. Scand., 28, 262-268.

- HAQ, A. V. and MILLER M.H. (1972): *Agron. J.* **64**, 779-782.
- HARRISON, R.M., LAXEN D.P.H. and WILSON J. (1981): *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1378-1383.
- HICKEY, M.G. and KITTRICK J.A. (1984): *J. Environ. Qual.*, **13**, 372-376.
- 本間 慎・八幡宏志・中谷敏太郎 (1977): 人間と環境, **3**(1), 21-27.
- 本間 慎・白田和人 (1977): 日蚕雑, **46**, 283-289.
- 飯村康二 (1979): 土壌汚染の機構と解析, 渋谷政夫編著, pp. 161-195. 産業図書, 東京.
- JOHN, M.K. (1972): *Soil Sci.*, **113**, 222-227.
- 環境庁 (1987): 環境白書, 昭和62年版, pp. 416-419.
- 小林 純・森井ふじ・村本茂樹・中島 進・浦上佳子・西崎日佐夫 (1973): 土肥誌, **44**, 471-485.
- 亀井 茂・渡辺 敏 (1974): 文部省特定研究「人間生存と自然環境」, 熊沢喜久雄斑報告書, pp. 10-21.
- KUO, S., HEILMEN P.E. and BAKER A.S. (1983): *Soil Sci.*, **135**, 101-109.
- LINDSAY, W.L. (1979): *Chemical Equilibria in Soils*, p. 499. John Wiley and Sons Inc., New York.
- MASSEY, H.F. (1972): *Soil Sci.*, **114**, 217-221.
- MCKENZIE, R.M. (1980): *Aust. J. Soil Res.* **18**, 6-73.
- MCLAREN, R.G. and CRAWFORD D.R. (1973): *J. Soil Sci.*, **24**, 172-181.
- MILLER, W.P. and MCFEE W.W. (1983): *J. Environ. Qual.*, **12**, 29-33.
- MINAMI, K., SHOJI S. and MASUI J. (1972): *Tohoku J. Agri. Res.*, **23**, 65-71.
- SHAILALARA, K.G. and KENNETH Y.C. (1975): *Environ. Lett.*, **10**, 129-158.
- 武長 宏・麻生末雄 (1975): 土肥誌, **46**, 349-356.
- TESSIER, A., CAMPBELL P.G.C. and BISSON M. (1979): *Anal. Chem.*, **51**, 844-850.
- 上野景平 (1972): キレート滴定法, p. 481. 南江堂, 東京.
- VINOGRADOV, A.P. (1957): *The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils*, pp. 214-218. Academy of Sci. Moscow, USSR, (露文).
- 和田光史 (1981): 土壌の吸着現象, 日本土壌肥料学会編, pp. 5-57. 博友社, 東京.
- 山本克己 (1982): 土肥誌, **53**, 355-366.
- 山根一郎・岡崎正規 (1983): 重金属と環境・ヒト, 文部省「環境特研」環境動態班, pp. 1-25.