

## (2) 紫外部吸収による PCN、PCB 同定の一知見

北 嶋 哲 彦      小 林      裕  
中 尾 国太郎      大 平 俊 彦

### 1. はじめに

PCN (Polychlorinated Naphthalenes ;  $C_{10}H_{(8-n)}Cl_n$ ) は PCB、PC T などの芳香族多塩素化炭化水素系に属し、物理的、化学的に PCB と類似しており、通常の cleanup 法では PCN と PCB は同時に溶出するため gas chromatograph だけの判定は難しいと思われる。分析法、GC-MS<sup>1)</sup> 法及び TCL<sup>2)</sup> 法についてはすでに述べた。今回、簡便でかつ、熟練を要しない吸光光度法による PCN の基礎検討を行い、同定手段として十分に活用し得ることを確認し、又ある濃度範囲においては定量も可能であることが判明したので報告する。

### 2. 装置・試薬

装置及び操作条件は次のとおりである。

装置：日立 356 形 2 波長自記分光光度計

波長走査：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{自記分光} \cdots \cdots \lambda_2 \ 350 \rightarrow 200 \text{ nm} \\ \text{二波長分光} \cdots \cdots \Delta \lambda = 2 \text{ nm } \lambda_1, \lambda_2 \ 350 \rightarrow 200 \text{ nm} \end{array} \right.$

スリット幅：0.5 mm

走査速度：60 nm/min

レンジ：A 1.0、A 0.3

セル：石英セル (1 × 1 cm)

使用した試薬は次のとおりである。

n-ヘキサン …… 残留農薬試験用 (和光純薬)

$\left. \begin{array}{l} \text{ジクロルメタン} \\ \text{クロロホルム} \\ \text{四塩化炭素} \end{array} \right\} \cdots \cdots \text{特級 (和光純薬)}$

PCN 標準品 …… Halowax 1031、1000、1001、1099、1013、1014、1051  
(輸入元：西尾工業) ナフタレン、オクタクロロナフタレン、PCN  
(和光純薬)

PCB標準品 …… KC-200、300、400、500、600、ビフェニル（和光純薬）

### 3. 成績及び考察

#### (1) PCNの紫外部吸収

Zitko<sup>3)</sup>らによると市販のPCNの混合物のUVスペクトルは極大吸収波長が306nmであり、PCBとPCTはこの波長で無視できる吸収しかもたないとあるが、我々の検討した結果によると表-1のようにNaphthalene及びPCNは270～340nmの間に極大吸収があり、塩素数が増加するにつれて知波長から長波長側へシフトすることを確認した。

Table 1 Comparison of maximum absorption among Halowax series and naphthalene

PCN and naphthalene	chlorine number	concentration (ppm)	max absorption (nm)
Halowax 1031	1	10	284
“ 1000	1-2	“	284
“ 1001	3-4	“	296
“ 1099	3-4	“	305
“ 1013	4-6	“	306
“ 1014	4-6	“	308-310
“ 1051	8	“	332
PCN (Wako)	?	“	307-308
OCN*	8	20	333
naphthalene (Wako)	0	10	275 276

\* octachloro naphthalene

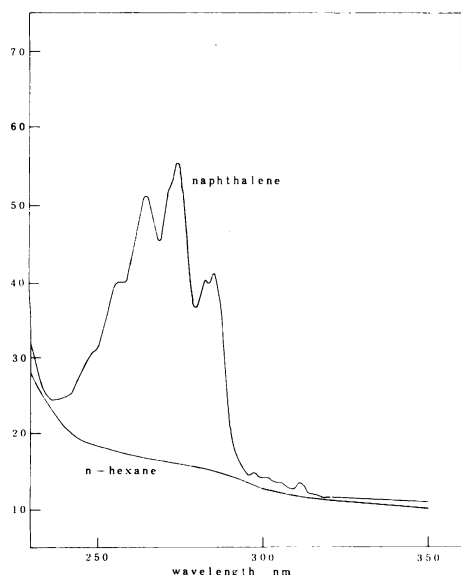


Fig 1-1 Absorption spectrum of naphthalene standard

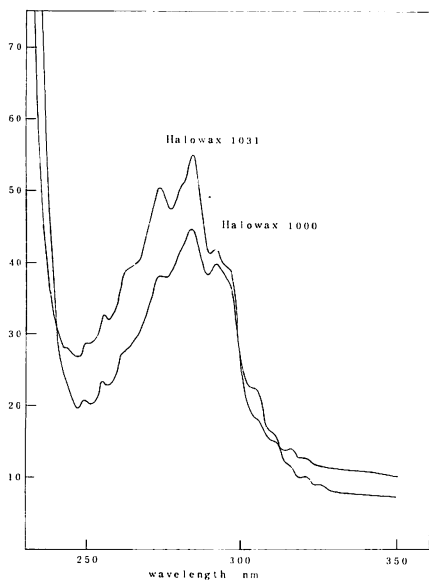


Fig 1-2 Absorption spectra of PCN standards

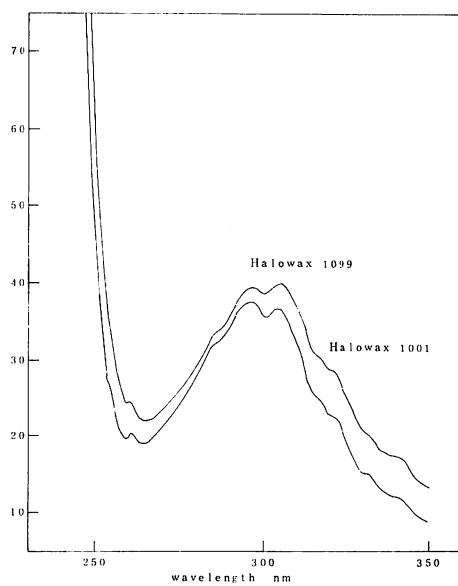


Fig 1-3 Absorption spectra of PCN standards

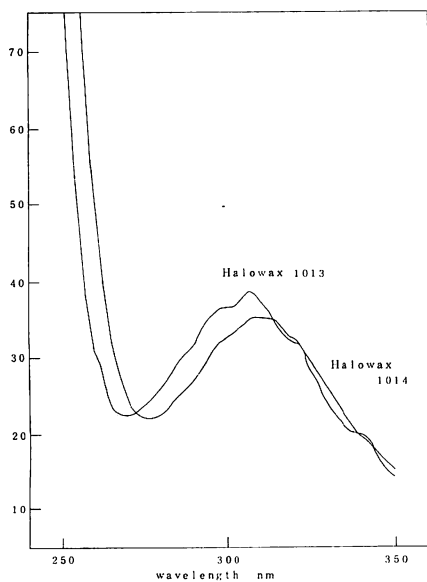


Fig 1-4 Absorption spectra of PCN standards

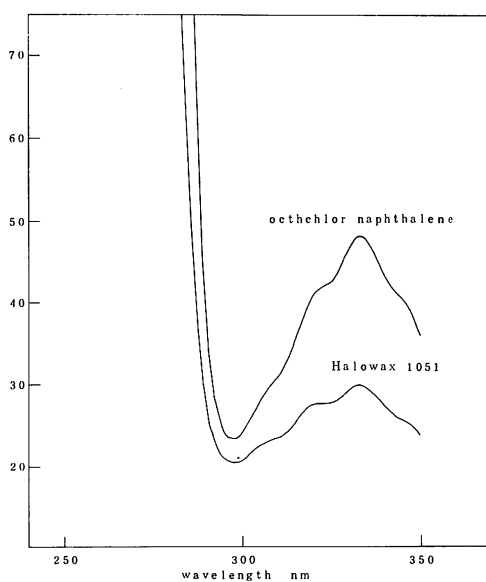


Fig 1-5 Absorption spectra of PCN standards

図-1はHalowax、Naphthaleneの吸収スペクトルである。Octachloro naphthaleneは20ppm、その他は10ppmの濃度で溶媒はn-ヘキサンを使用した。図-1からも明らかのように塩素数が増加するにつれて極大吸収は長波長側へシフトし、吸光度は低下している。Zitko<sup>3)</sup>らは極大吸収を306nmとしているが、我々の測定では塩素数3~4、4~6のHalowax 1099、1013があてはまるだけで、その他は該当しなかつた。通常の近紫外の測定用溶媒の種類を変えても極大吸収の波長変化はほとんどみられなかつた。

次にHalowax、Naphthaleneのショルダーピークの微分スペクトルをとつてみた。

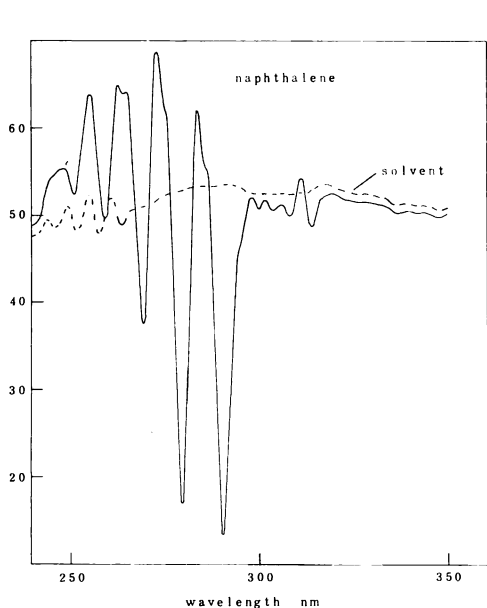


Fig 2-1 Derivative spectrum of naphthalene standard ( $\Delta \lambda = 2 \text{ nm}$ ) in n-hexane

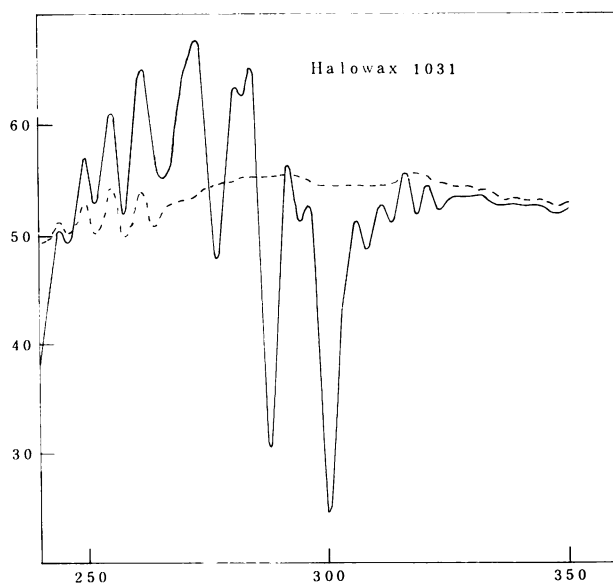


Fig 2-2 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta \lambda = 2 \text{ nm}$ )

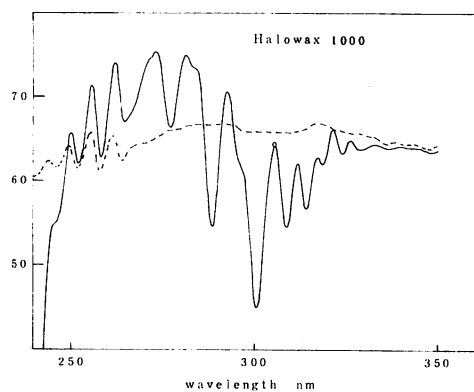


Fig 2-3 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

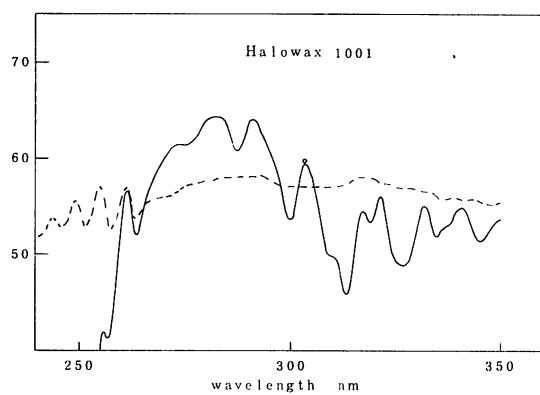


Fig 2-4 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

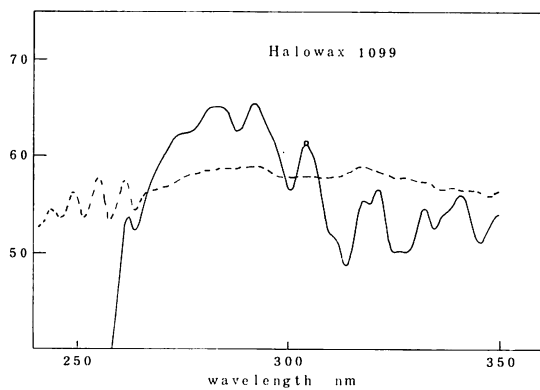


Fig 2-5 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

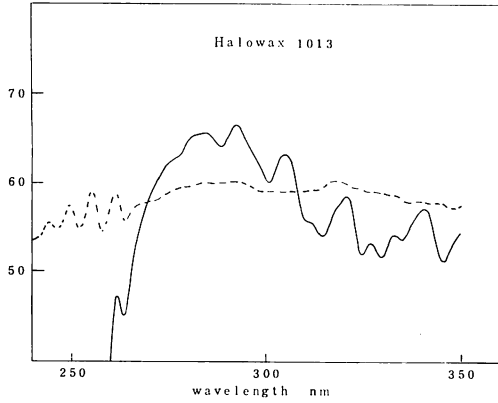


Fig 2-6 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

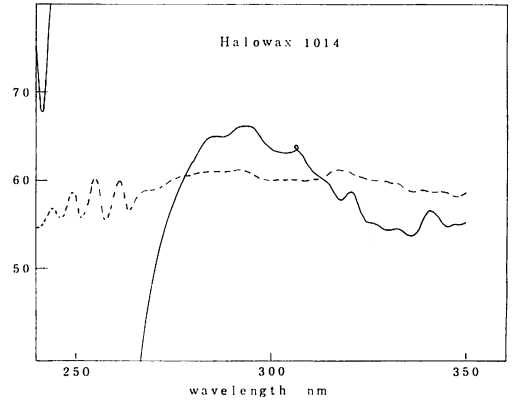


Fig 2-7 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

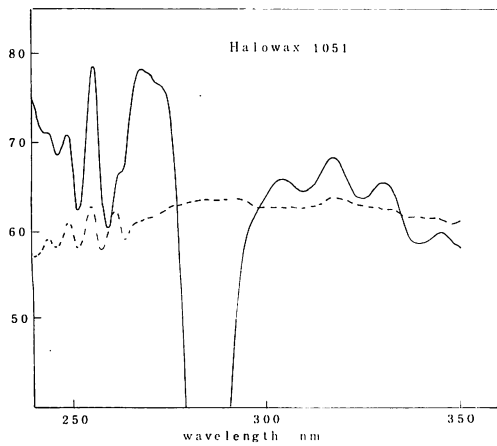


Fig 2-8 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

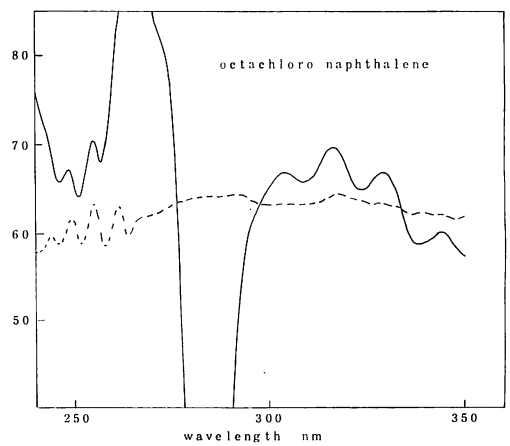


Fig 2-9 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

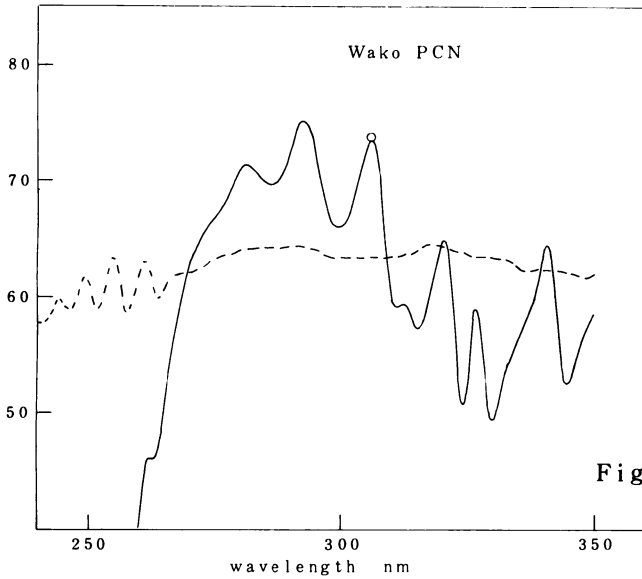


Fig 2-10 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

図-2は二波長 $\lambda_1=348\text{ nm}$ 、 $\lambda_2=350\text{ nm}$ 、 $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ で設定し、両波長を同時に走査して吸収スペクトルの一次微分曲線を描かせ、ショルダーピークの確認をしたものである。いくつかのショルダーピークがあらわれているが、特にHallowax、Naphthaleneに共通して306 nm付近にピークが現われ、前述の自記分光光度法による吸収スペクトルと合せてPCNの同定的手段として有効と思われる。

## (2) PCBの紫外部吸収

PCBの紫外部吸収については佐伯<sup>4)</sup>、川端<sup>5)</sup>らが行っている。佐伯<sup>4)</sup>はKC-400より単離した塩化ビフェニルのエタノール溶液について測定し、UVスペクトルと各塩化ビフェニル構造との関係について述べている。川端<sup>5)</sup>はKC-200~500のn-ヘキサン溶液について測定しているが、230 nm以下の短波長側に強い吸収を示し、長波長側へ移るにつれて吸光度は急激に減少し240~260 nmでは弱い吸収しかもたなく溶媒をクロロホルムにかえて極大吸収波長242~248 nmを見い出している。我々は溶媒をジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素とかえて検討した結果、ジクロロメタンがクロロホルム、四塩化炭素より強い吸収を示すことがわかった。

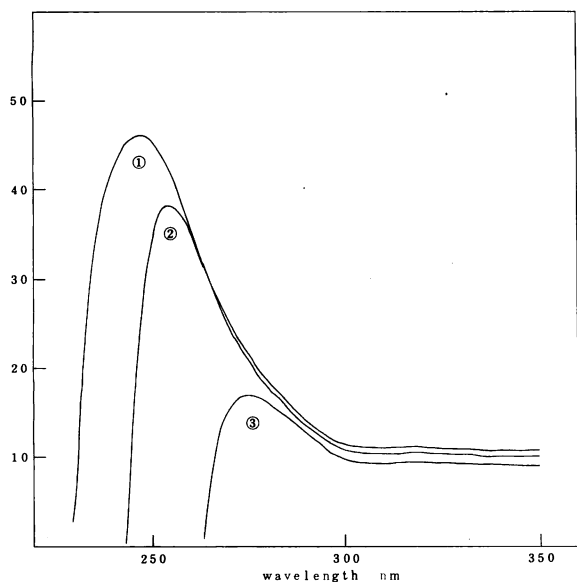


Fig 3 Effect of various solvents on KC-300 (10 ppm)

- ① dichloromethane
- ② chloroform
- ③ carbon tetrachloride

図-3はKC-300 10ppmのジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素における吸収スペクトルである。極大吸収波長は少し短波長側へシフトするが、クロロホルムよりジクロルメタンが強い吸収を示している。ジクロルメタン、クロロホルムにおけるビフェニルとKC-200~600の吸収スペクトルを図-4、5に示した。

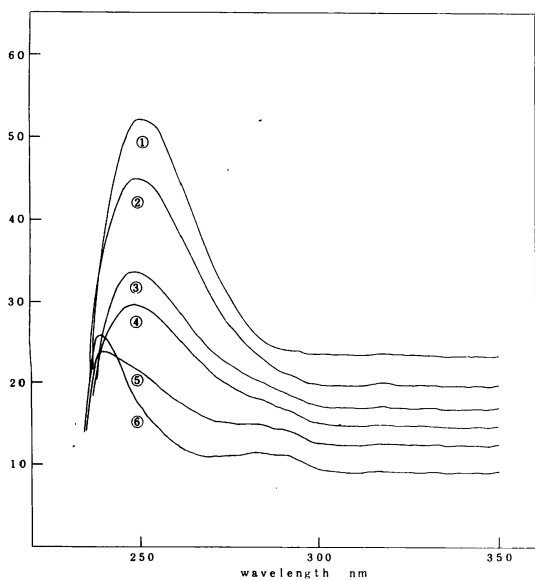


Fig 4 Absorption spectra of biphenyl and Kanechlor series in dichloromethane

- ① biphenyl 1.6 ppm
- ② KC 200 5 ppm
- ③ KC-300 5 ppm
- ④ KC 400 5 ppm
- ⑤ KC-500 5 ppm
- ⑥ KC 600 5 ppm



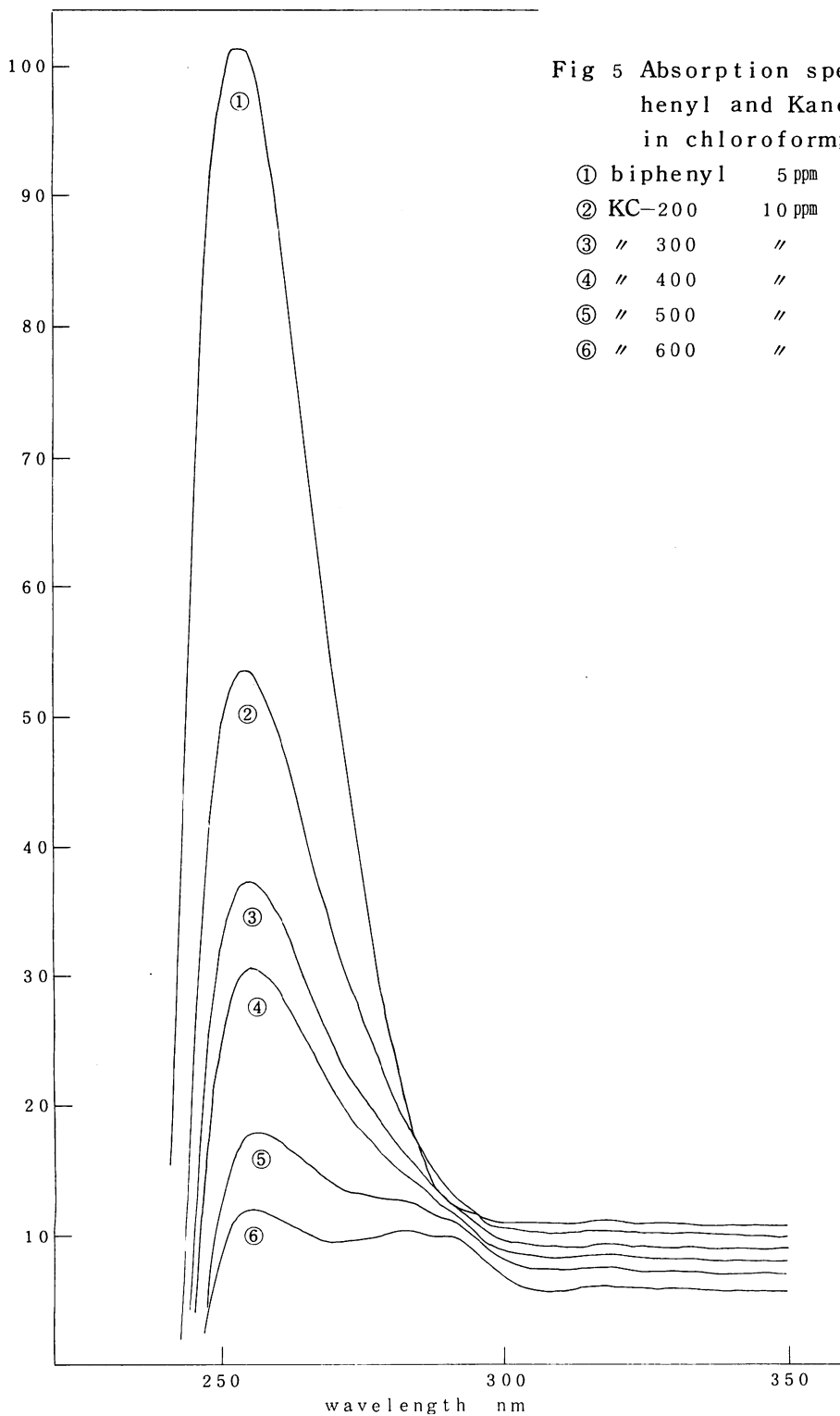


Table 2 Comparison of maximum absorption among PCB and biphenyl

PCB and biphenyl	Chloroform		dichloromethane	
	concentration(ppm)	max absorption(nm)	concentration(ppm)	max absorption(nm)
biphenyl	5	254	1.6	251
KC - 200	10	255	5	249
// 300	10	255	5	248
// 400	10	256	5	248
// 500	10	256	5	240
// 600	10	256	5	239

川端<sup>5)</sup>はクロロホルム溶液においてビフェニルの極大吸収波長は250nm、KC-200～600は242～248nmに存在するとあるが、我々の実験では表-2に示す如く、クロロホルム溶液では254～256nmジクロルメタン溶液では239～251nmの間で極大吸収を示した。5ppm以上の比較的濃度の高いPCB試料に対してはジクロルメタンでの分光光度法は簡便で同定も可能と思われる。

(3) PCN+PCBの紫外部吸収

PCN (Hallowax 1099)、PCB (KC-300)、PCN+PCBの各10ppmのn-ヘキササン溶液について以前<sup>1)</sup>行つたが、クロロホルム、ジクロルメタンについても検討してみた。

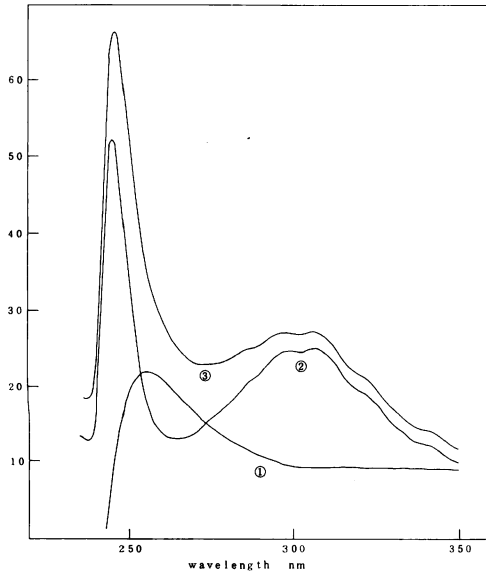


Fig 6 Absorption spectra PCN and PCB standards in chloroform

- ① KC-300 10ppm
- ② Hallowax 1099 10ppm
- ③ KC-300+Hallowax 1099 (1:1) 10ppm

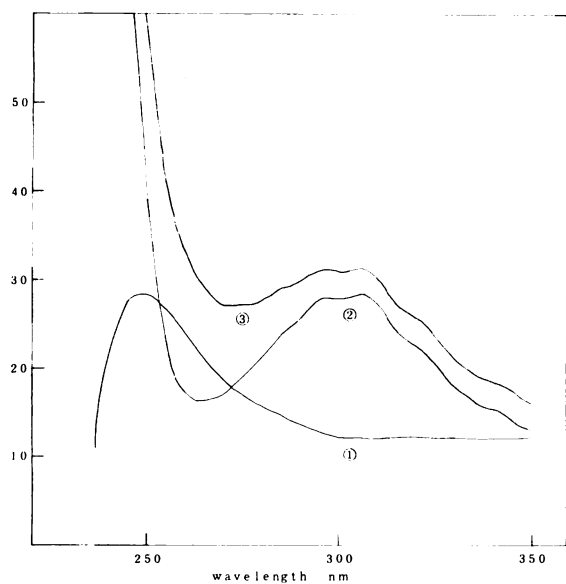


Fig 7 Absorption spectra of PCN and PCB standards in dichloromethane ;

- ① KC - 300 5 ppm
- ② Halowax 1099 5 ppm
- ③ KC - 300 + Halowax 1099(1:1) 5 ppm

図-6、7はクロロホルム、ジクロロメタン溶液におけるPCN、PCB、PCN+PCB各10ppmの吸収スペクトルである。クロロホルム、ジクロロメタン溶液いずれにおいてもPCB単独では255nm、248nmに極大吸収を示すが、PCN+PCBの混合物ではPCBはクロロホルム、ジクロロメタン溶媒の吸収に重なってしまい、PCBの吸収ピークの判定はできなくなる。一方、PCNは単独では306nmに極大吸収を示し、PCBが混入してもPCNの極大吸収波長に影響を与えることなく吸収を示し、又、溶媒を変えてもほとんど極大吸収波長はかわらない。このことからPCBがPCNに比較して多量に含まれていても薄層クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィのように妨害することなくPCNの確認はできる。

#### (4) PCNの定量法

図-8はNaphthalene、Halowax 1031、1099、1051の吸光度と濃度の関係を示したものである。

Fig 8-1 Relationship between concentration and absorbancy for naphthalene in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

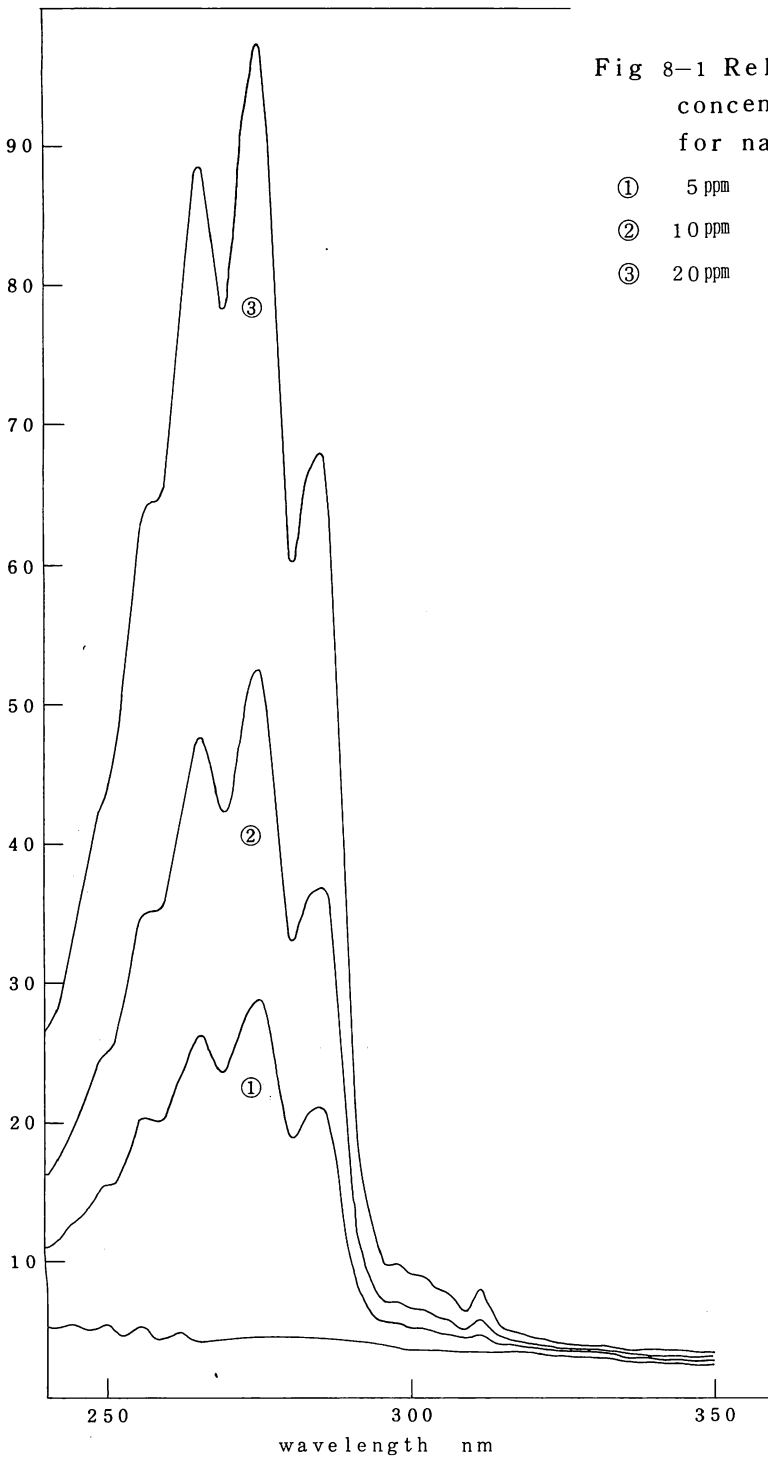
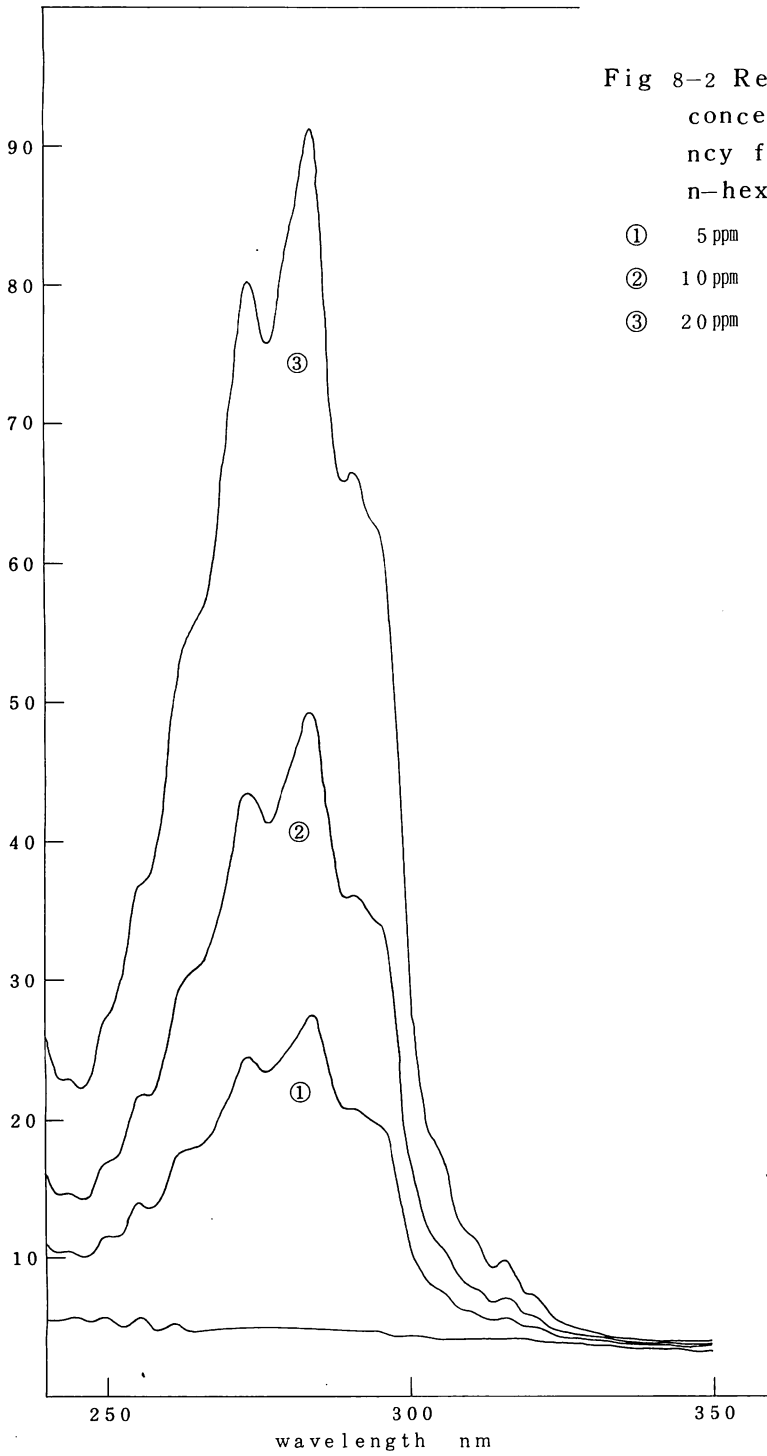


Fig 8-2 Relationship between concentration and absorba-  
ncy for Halowax 1031 in  
n-hexane;

① 5 ppm

② 10 ppm

③ 20 ppm



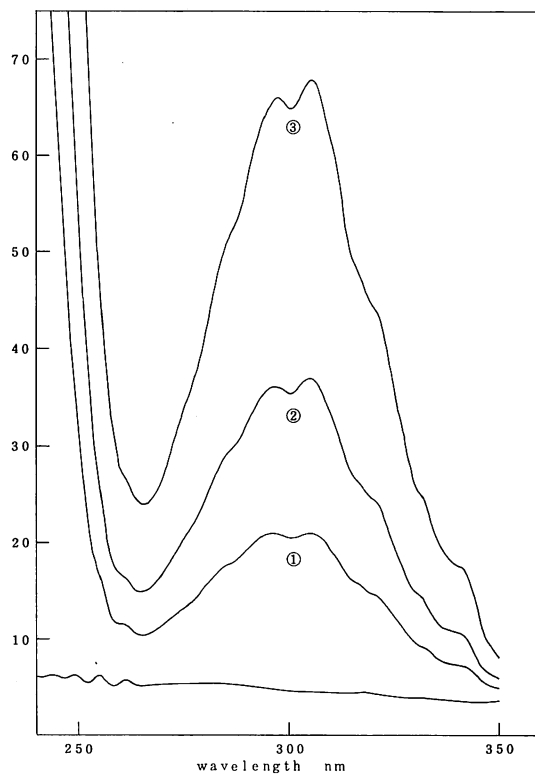


Fig 8-3 Relationship between concentration and absorbancy for Halowax 1099 in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

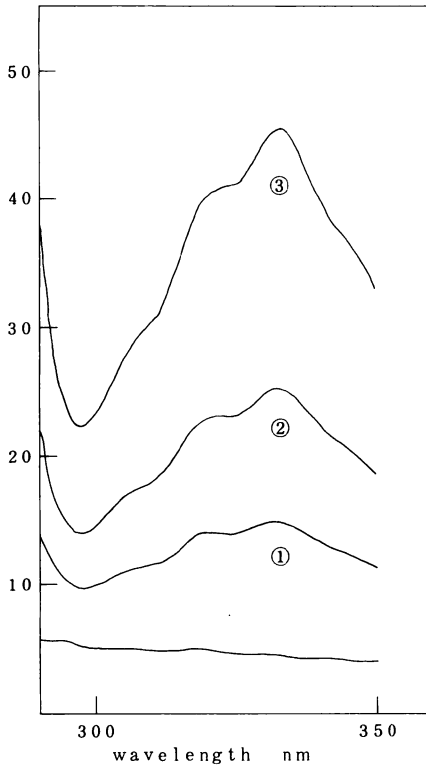


Fig 8-4 Relationship between concentration and absorbance for Halowax 1051 in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

5～20ppmの間では直線関係を示し、定量性は良い。ただし、Zitko<sup>3)</sup>らも指摘しているように cleanup の際、シリカゲルカラムから溶出する UV 吸収の不純物と環境試料中に存在する UV 吸収物質のバックグラウンドによつて検出限界は決定されるが、PCN の濃度が 1 ppm 以上存在すれば検出は可能と思われる。

#### 4. む す び

- PCN は 270～340 nm の間に極大吸収をもち、塩素数が増すにつれて極大吸収は長波長側へシフトし、吸光度は低下する。
- ショルダーピークの微分スペクトルより 306 nm 付近に共通した吸収を示す。
- PCN の同定の際、PCB が多量に含有していても PCN の極大吸収は影響を受けず溶媒をかえてもかわらない。

- o PCBは溶媒をジクロロメタンにすることにより239～251nmにより強い吸収を示す。  
PCN、PCBの同定手段としての吸光光度法は簡便でかつ、迅速であり、精度もよく、GC-MS法、TLC法などと併用して同定することが望ましい。

#### 参 考 文 献

- 1) 皆川興栄、滝沢行雄、戸田芳徳、北嶋哲彦；公害と対策 Vol. 12、No. 3、50 ( 1976 )
- 2) 同上；公害と対策 Vol. 12、No. 7、41 ( 1976 )
- 3) V. Zitko、P.M.K Choi ( 鈴木幸子、立川涼訳 )；公害と対策 Vol. 8、No. 4、39 ( 1972 )
- 4) 佐伯清太郎他；福岡医誌 62、20 ( 1971 )
- 5) 川端純一；公害と対策 Vol. 10、No. 10、72 ( 1974 )



### (3) 重金属汚染土壌の塩酸抽出法による処理に関する研究

鈴木 憲 高橋 秋男  
武藤 公二 清野 明廣

#### 1. 目的

カドミウムによる汚染米の対策として効果の認められる方法としては、中和剤や土壌還元促進剤を施用し、常時湛水栽培する事により、土壌中のカドミウムの可給化を抑制する方法と、排客土により土壌のカドミウム濃度の低い水田にする方法の二種類ある。しかし前者は水不足や水田の漏水等により、常時湛水が困難な場合には効果が認められない事が多く、また土性によつては根腐れの危険がある。後者は汚染土壌の廃棄による二次汚染や客土用土壌の採掘による自然破壊等の問題があり、客土の材料がまだ土壌化していない山土であるため、生産力が期待できない事が多い。

そこで土 のカドミウム濃度を下げる方法として、汚染土壌を塩酸やEDTA溶液で洗浄する方法が考えられた。しかし、それらを直接水田に撒いたのでは、地下水や河川水を汚染するため、廃水の処理が必要である。そこで汚染土壌を採土し、処理槽で塩酸抽出し洗浄中和して復土し、廃液を処理して排水するという処理システムが考えられた。

この研究は、塩酸抽出に及ぼす諸条件の影響について調べ、また塩酸抽出処理が土壌の性質や稲の生育に与える影響について調べるのが目的である。

#### 2. 抽出試験

##### (1) 実験方法

増田町の水田土壌の風乾細土に抽出液を加え、恒温水平振とう器で振とうし、5 B 戸紙で戸越し、純水10 ml で2回洗浄し、残査を王水と過塩素酸で処理し、抽出液、洗浄液と共に原子吸光光度計で重金属濃度を測定し、抽出率を求めた。供試土壌の重金属濃度は表1の通りである。

表1 供試土壌

土 壤	土 性	重 金 属 濃 度 (ppm)					
		C u	P b	Z n	C d	F e	M n
増田(1)	埴 土	5.40 × 10	3.83 × 10	2.88 × 10 <sup>2</sup>	3.21	2.17 × 10 <sup>4</sup>	2.64 × 10 <sup>2</sup>
〃 (2)	〃	7.65 × 10	4.29 × 10	4.21 × 10 <sup>2</sup>	5.37	2.42 × 10 <sup>4</sup>	3.04 × 10 <sup>2</sup>

(2) 鉱酸の種類と抽出率

0.1Nの塩酸、硫酸、硝酸及びそれらの混酸を用いて抽出率を比較した。

表 2 鉱酸の種類と抽出率

土 壤	抽 出 条 件				抽 出 率 (%)					
	酸	温 度	液 量	洗 浄 回 数	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
増 田(1) 10号	HCl	20℃	50 ml	2 回	17.8	7.8	10.6	89.2	0.3	15.5
"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	"	"	12.5	4.1	10.5	74.9	0.8	20.5
"	HNO <sub>3</sub>	"	"	"	16.2	5.3	10.2	78.7	0.2	15.4
"	HCl:HNO <sub>3</sub> 3 : 1	"	"	"	14.9	8.2	10.8	87.3	0.3	16.1
"	HCl:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7 : 3	"	"	"	14.6	4.2	9.9	87.7	0.5	17.8
"	HCl:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 : 1	"	"	"	11.6	3.6	9.6	85.5	0.6	17.4
"	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 : 1	"	"	"	10.5	3.4	9.3	76.9	0.5	18.5

結果は表2の通りである。カドミウムの抽出率は塩酸の場合最も高く、硫酸の場合に最も低かった。混酸の場合は、その2種の酸単独の場合の中間の値を示した。また硫酸はマンガンの抽出率が他の酸に比べて高く、銅が低かった。硝酸は鉄の抽出率が他に比べて低かった。また腐植は硫酸に最も溶けやすく、硝酸に溶けにくいのが液の着色で観察された。

(3) 塩酸濃度と抽出率

0.05N、0.1N、0.2Nの塩酸を用いて、5分、15分、30分、60分間振とうし、各々抽出率を求めた。

結果は表3のようになった。この実験では、いずれの濃度でも僅か5分の振とうで60分と同様の抽出率も示した。塩酸濃度が高い程カドミウムの抽出率は高いが、0.2Nでは腐植の溶出が0.1Nの硫酸と同程度に多いように観察された。

表3 塩酸濃度と振とう時間のCd抽出率に及ぼす影響

土 壤	抽 出 条 件						Cd 抽 出 率
	土 壤 量	塩酸濃度	時 間	温 度	液 量	洗浄回数	
増田(1)	10g	0.05 N	60分	20℃	50ml	2回	82.5%
"	"	"	30	"	"	"	80.9
"	"	"	15	"	"	"	82.7
"	"	"	5	"	"	"	81.5
"	"	0.1 N	60	"	"	"	90.0
"	"	"	30	"	"	"	89.7
"	"	"	15	"	"	"	90.3
"	"	"	5	"	"	"	89.0
"	"	0.2 N	60	"	"	"	92.6
"	"	"	30	"	"	"	92.6
"	"	"	15	"	"	"	91.9
"	"	"	5	"	"	"	92.5

(4) 抽出温度と抽出率

0.1Nの塩酸を50mlを用いて、11℃、25℃、39℃で、5分、30分、60分間振とうし、各々抽出率を求めた。

表4 振とう時間と温度の影響

土 壤	抽 出 条 件					抽 出 率 (%)					
	土壌量	塩酸濃度	時間	温度	洗浄回数	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
増田(2)	10g	0.1 N	60分	11℃	2回	22.9	7.4	14.5	82.0	0.8	11.2
"	"	"	30	"	"	21.7	7.2	13.7	81.2	0.8	10.6
"	"	"	5	"	"	20.2	6.5	12.7	78.7	0.7	7.4
"	"	"	60	25	"	24.6	10.0	17.3	85.0	0.5	18.5
"	"	"	30	"	"	24.5	9.5	16.0	85.1	0.7	14.1
"	"	"	5	"	"	23.9	9.0	14.6	83.9	0.7	10.7
"	"	"	60	39	"	24.0	11.0	20.3	86.1	0.4	27.0
"	"	"	30	"	"	25.1	11.4	19.2	85.7	0.4	22.5
"	"	"	5	"	"	25.4	11.1	16.3	86.4	0.6	15.0

結果は表4のようになった。カドミウムは温度が高くなると僅かに抽出率が高くなるが、高くなる程その差は小さくなる。

銅は25℃と40℃では差がないが、11℃では少し低い。亜鉛とマンガンは温度が高くなる程抽出率が高くなるが、特にマンガンは上がり方が大きい。鉄は逆に温度が高くなるに従って少し低くなる。

(5) 振とう時間と抽出率

表4から、カドミウムは振とう時間による抽出率の差が小さく、30分を超えると殆んど変わらない。銅は温度が低い場合には時間と共に抽出率が高くなるが、25℃以上では差がない。亜鉛は時間が長くなると少し抽出率が高くなる。マンガンは時間が長くなるに従って抽出率の上昇が大きい。鉄は25℃以上では逆に時間が長くなると低くなる。

(6) 酸化剤共存と抽出率

土壌中のカドミウムは還元状態よりも酸化状態の方が溶出しやすいと言われているが、抽出液に酸化剤として過マンガン酸カリウムを添加した場合の抽出率を求めた。

表5 KMnO<sub>4</sub> 共存とCd抽出量

土 壤	抽 出 条 件							抽 出 量 (μg)		
	土壌量	塩酸濃度	KMnO <sub>4</sub> 濃度	液 量	温 度	時 間	洗浄回数	Cu	Zn	Cd
平鹿土壌	10g	0.05N	0.12%	50ml	20℃	30分	2回	326	151	7.35
〃	〃	〃	0.06%	〃	〃	〃	〃	362	157	7.71
〃	〃	〃	0.01%	〃	〃	〃	〃	415	170	8.02
〃	〃	〃	無添加	〃	〃	〃	〃	419	170	7.90
増田土壌 (1)	〃	〃	0.06%	〃	〃	〃	〃	18	194	19.6
〃	〃	〃	無添加	〃	〃	〃	〃	27	199	19.7

結果は表5の通りである。過マンガン酸カリウムを加えても効果がなく、むしろ多く加える程塩酸が消耗され抽出率が低下する傾向がある。

(7) 塩類共存と抽出率

0.1Nの塩酸に塩化カリウム、硫酸アンモニウムを0.1M/l添加した抽出液50mlを用いて、各々抽出率を求めた。

また0.1Nの塩酸に塩化カルシウムを0.1M/l、塩化アルミニウムをAl<sup>3+</sup>として500ppm

添加した抽出液50mlを用いて抽出率を求めた。

表6 塩類添加の影響(1)

土壌	抽出条件					抽出率 (%)					
	土壌量	添加物	温度	時間	洗浄回数	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
増田(1)	10g	KCl	25℃	30分	3回	18.6	12.0	13.9	85.4	0.4	18.9
〃	〃	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	〃	〃	〃	14.2	5.4	13.5	78.3	0.9	23.2
〃	〃	無添加	〃	〃	〃	18.1	9.5	14.5	87.2	0.2	22.5

表7 塩類添加の影響(2)

土壌	抽出条件					抽出率 (%)					
	土壌量	添加物	温度	時間	洗浄回数	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
増田(2)	10g	CaCl <sub>2</sub>	20℃	30分	2回	42.9	27.8	53.6	91.9	1.6	28.8
〃	〃	AlCl <sub>3</sub>	〃	〃	〃	48.9	19.9	52.7	90.8	1.3	27.4
〃	〃	無添加	〃	〃	〃	46.1	17.0	50.8	90.0	0.9	25.2

結果は表6と表7のようになった。

塩化カリウムを添加すると抽出率はマンガンが少し低くなり他の成分は殆んど変わらない。硫酸アンモニウムを添加すると、マンガンは高くなるが他は低くなる。また塩化アルミニウムを添加すると、いずれの成分も僅かに高くなり、塩化カルシウムを加えると、更に僅かに高くなる。

(8) 抽出洗浄液再利用による二段抽出の抽出率

まず土壌10gを塩酸で2段に抽出し、水10mlで何回か洗浄し、その2段目の抽出液と洗浄液を混合し、HCl濃度が元の濃度になるように計算量の12N塩酸を追加した液を用意した。その液を1段目の抽出液として用いて、土壌10gを抽出し、2段目は新しい塩酸で抽出し、水10mlで何回か洗浄した。これを表8に示すように0.1Nの塩酸50mlと0.2Nの塩酸25mlについて行った。1段目の抽出液量は2段目の抽出液と洗浄液の和であり、抽出温度は20℃、振とう時間は30分とした。

表 8 抽出液洗浄液再利用による二段抽出

土 壤	抽 出 条 件										Cd 抽出率 (%)
	土壌量	塩 酸 濃 度	1 段 目				2 段 目		HCl量 (ミリ当量)	洗 浄 回 数	
			抽出液	液 量	Cd (ppm)	HCl 補 充	抽出液	液 量			
増田(1)	10g	0.1 N	新	50 ml	0.0	—	新	50 ml	10.0	1 回	91.4
〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	91.6
〃	〃	〃	再	56	0.453	1.2N 0.04ml	〃	〃	5.44	〃	90.3
〃	〃	〃	〃	〃	0.409	〃	〃	〃	〃	〃	89.5
〃	〃	0.2 N	新	25	0.0	—	〃	25 ml	10.0	〃	89.0
〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	88.9
〃	〃	〃	再	32.5	1.02	1.2N 0.07ml	〃	〃	5.88	〃	82.4
〃	〃	〃	〃	〃	1.09	〃	〃	〃	〃	〃	82.1

その結果、表 8 のように 0.1 N の場合、50 ml の新しい塩酸で二段抽出するのが最も抽出率が高かったが、汚液を再利用した場合でも、HCl 消費量が約半分にもかかわらず、それに近い抽出率を示した。0.2 N の場合、25 ml の新しい塩酸で二段抽出しても、HCl 消費量は同じなのに、0.1 N 50 ml の場合よりも、またその再使用の場合よりも抽出率が低くなっている。また汚液の再使用の場合には更に抽出率が低くなっている。

### 3. 洗浄試験

#### (1) 実験方法

風乾細土 10 g に塩酸 50 ml を加え、20 °C で 30 分間振とうし、汚過した残渣を 10 ml の水で数回洗浄し、各々の洗浄液、抽出液の PH をガラス電極で測定した。またカドミウム濃度を原子吸光で測定し、塩素イオン濃度をモール法で滴定した。

#### (2) 洗浄回数と汚液の PH 変化

0.05 N、0.1 N、0.2 N の塩酸を用いて抽出し、PH を測定した。

その結果、表 9 のようになり、図 1 のように洗浄回数を増す毎に PH は直線的に上昇した。

表 9 洗浄回数と PH 変化

土 壤	抽 出 条 件			汲 液 の PH				
	土 壤 量	抽出液濃度 (N)	洗 淨	抽 出 液	洗 淨 液			
					1 回 目	2 回 目	3 回 目	4 回 目
増田(1)	10 g	0.05	水 10ml シャワー	2.00	2.28	2.43	2.58	2.88
〃	〃	0.1	〃	1.38	1.68	1.81	2.02	2.27
〃	〃	0.2	〃	0.95	1.18	1.39	1.66	1.92

(3) 洗浄回数とカドミウム濃度変化

0.1Nと0.2Nの塩酸を用いて抽出し、カドミウム濃度を測定した。

結果は表10のようになり、図2のように減衰曲線を描き、PHが1上がると、カドミウム濃度は約1/10に減少している。

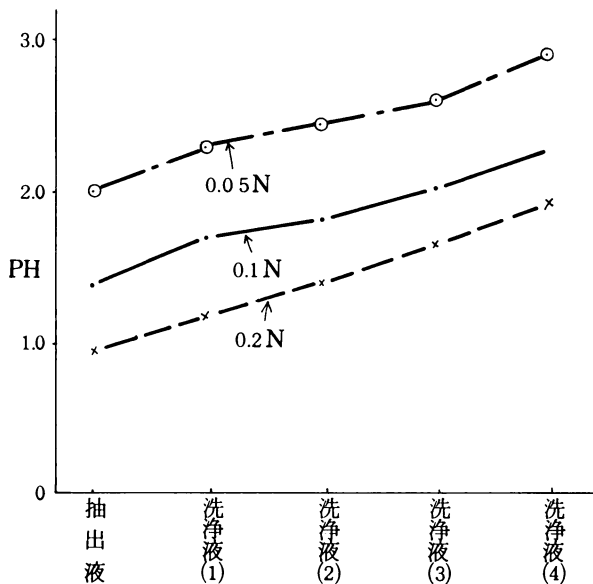


図 1 洗浄汲液の PH 変化

表 10 洗浄回数と Cd 濃度の変化

土 壤	抽 出 条 件			汲 液 の Cd 濃 度 (ppm)				
	土 壤 量	抽出液濃度 (N)	洗 淨	抽 出 液	洗 淨 液			
					1 回 目	2 回 目	3 回 目	4 回 目
増田(1)	10 g	0.1	水 10ml シャワー	1.19	0.797	0.421	0.219	—
〃	〃	0.2	〃	2.84	2.00	1.20	0.585	0.236

2-(8)の結果を基礎としてカドミウムの物質収支を計算し、これを図3に示した。

塩酸抽出した場合の残留液濃度 (mg/l) は汚液の濃度と等しいと仮定し、洗浄した場合の残留液の濃度は、その回の洗浄汚液と次回の汚液の相乗平均と仮定し、残留液量は 13.5ml と仮定して残留液中のカドミウムの絶対量を求め、その差から残査中の不溶性の量を算出した。

これを見ると塩酸抽出をした場合には残査中の不溶性カドミウムは極端に減少するが、洗浄によっては殆んど減少しないと言える。

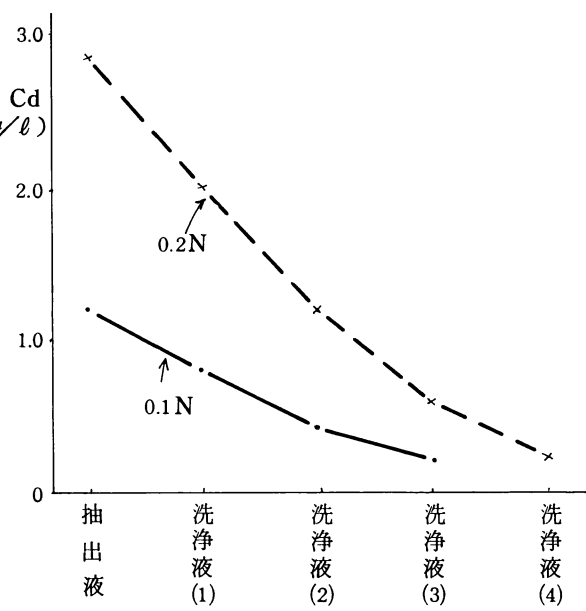


図2 洗浄汚液のCd濃度の変化

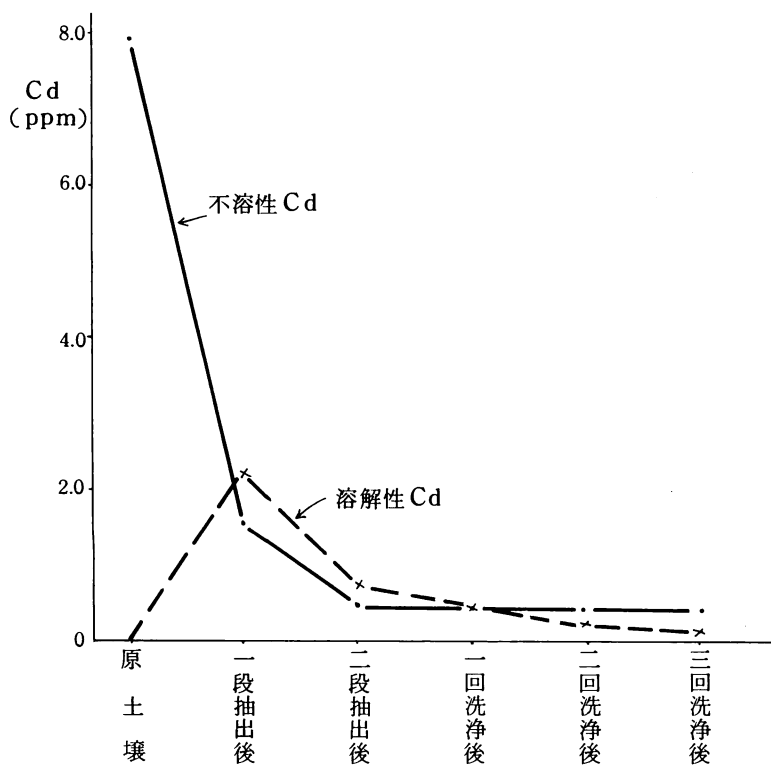


図3 土壌残査中の不溶性及び溶解性のCd濃度の変化



残留液のカドミウム濃度が高く不溶性濃度が低い場合には不溶性カドミウムの上下がみられるが、液濃度や液量の測定や推定の誤差による変動であり、実際は殆んど変化せず、変化するとしても、洗浄によるPHの上昇により残留液中のカドミウムが僅かに不溶性に戻るだけだと考えられる。

0.1 Nでは1段目の抽出で不溶性カドミウムが約1/5になり、2段目の抽出で更に約1/3になる。また図示しないが、0.2Nの場合は1段目で一挙に約1/15になり、2段目の抽出では少ししか減少しない。

(4) 洗浄回数と塩素イオン濃度の変化

0.05 N、0.1 N、0.2 Nの塩酸を用いて抽出し、塩素イオン濃度を測定した。

表 11 洗浄回数と  $Cl^-$  濃度の変化

土 壤	抽 出 条 件			$Cl^-$ 濃 度			
	土 壤 量	抽出液濃度 (N)	洗 淨	抽出液 $mg/ml$	洗 淨 液 $mg/ml$		残 査 $mg/g$
					1 回 目	2 回 目	
増田(2)	1.0 g	0.05	水 10 ml シャワー	1.76	0.917	0.395	0.685
"	"	0.1	"	3.48	1.75	0.866	1.43
"	"	0.2	"	7.15	3.64	1.75	2.65

結果は表11のようになり、塩素イオン濃度は抽出液の濃度に比例し、図4のようにカドミウムと同様に減衰曲線を描く。

次に0.1N塩酸を用いて抽出し、普通のルートによる沝過と吸引沝過の場合の塩素イオン濃度の変化について比較した。

その結果は表12のようになり、普通の沝過では1回の洗浄毎に沝液の濃度が約1/2になるのに対し、吸引沝過では約1/4になる。また残査の濃度は図5のように普通の沝過では3回洗浄してやつと1,000ppmまで下がるのに対し、吸引沝過では

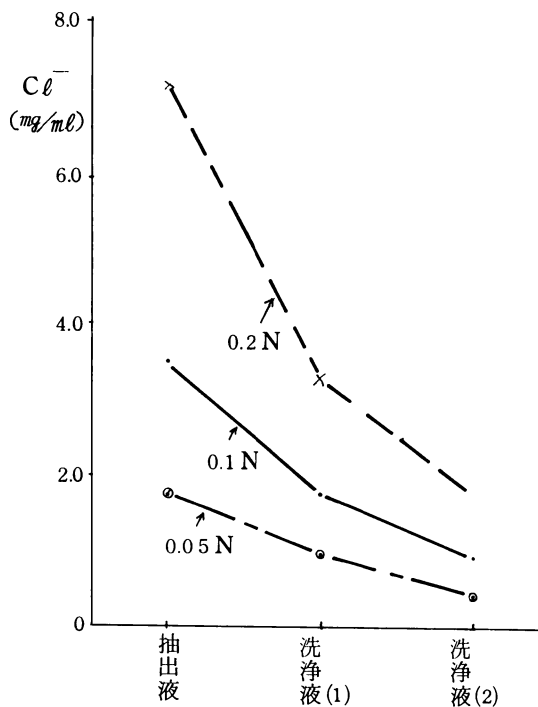


図 4 洗浄沝数の  $Cl^-$  濃度の変化

1回の洗浄で軽く1,000 ppm以下に下がってしまう。また残査の濃度は1回の洗浄毎に普通の汙過では約2/3に、吸引汙過では約1/3に減少している。

表 12  $Cl^-$ 濃度変化の汙過法による比較

土 壤	抽 出 条 件				$Cl^-$ 濃 度					
	土壤量	抽出液濃度 (N)	洗 淨	汙 過	抽出後 $mg/ml$	洗 淨 液 $mg/ml$				残 査 $mg/g$
						1回目	2回目	3回目	4回目	
増田(2)	10 g	0.1	水 10ml シャワー	普通	3.52	1.99	0.962	0.526	0.332	0.673
"	"	"	"	吸引	3.57	1.87	0.460	0.128	0.035	0.025

#### 4. 塩酸抽出土壌の中和試験

##### (1) 緩衝曲線法による中和

土壌 200 g を 0.1N の塩酸 1 l を用いて、20℃ で 30 分間振とうし、プフナーオートで吸引汙過し、水 200 ml で 2 回洗浄し、残査を風乾し、中和実験に供した。

抽出前と抽出後の土壌 10 g に 1 N の塩化カリウムを 25 ml 加え、0.2 N の水酸化ナトリウムを 2 ~ 8 ml 加えた後 60 分間放置し、PH を測定し、その変化をグラフにプロットした緩衝曲線によって、土壌の PH を 6.5 にするのに要する CaO 量を算出した。(表 13)

そうして求めた CaO 量を消石灰 (CaO 70%)、炭カル (同 53%)、珪カル (同 25%)、熔リン (同 50%) に換算した量を各々添加し、よく混合し水 10ml を加えて 10 日間放置した。それに塩化カリウムを 25ml で 1 N となるように加え、PH を測定した。

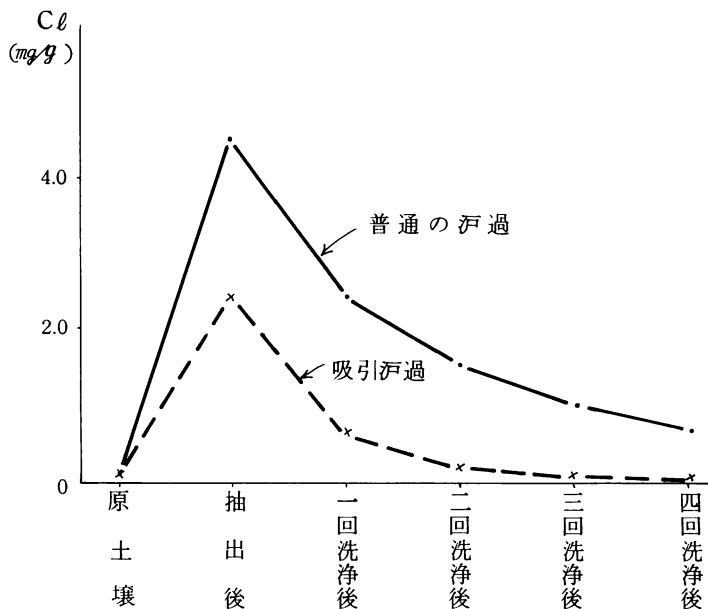


図 5 土壤残査中の  $Cl^-$  濃度の変化

表 13 中和に要する CaO 量 ( 土壌 10 g 当り )

土 壤	土 壤 量	P H (1N-KCl)	中 和 CaO量 mg/10g	換 算 値 mg/10g			
				消石灰	炭カル	硅カル	熔リン
増田 (2) 抽出前	10g	4.25	30.7	43.9	58.0	123	61.4
“ 抽出後	“	2.73	67.3	96.1	12.7	269	135

表 14 中和剤を計算量加えた場合の 10 日後の PH

土 壤	土 壤 量	中 和 剤 添 加 量 (mg)				熟 成	P H (1N-KCl)
		消石灰	炭カル	硅カル	熔リン		
増田 (2) 抽出前	10g		58			10 日	6.02
“ 抽出後	“	97				“	5.56
“ “	“		128			“	5.68
“ “	“			269		“	4.65
“ “	“				135	“	4.04
“ “	“		64	135		“	4.85
“ “	“		64		68	“	4.65
“ “	“	48		134		“	4.79
“ “	“			134	67	“	4.34

その結果は表14のようになった。抽出前の土壌ではPH6まで上がり順調に中和が進行したといえるが、抽出後の土壌ではやや低いPH値となる。炭カルと消石灰は速効性で、PH5.5～5.7と普通の水田土壌と同程度まで回復している。硅カルと熔リンは遅効性でPH5以下で特に熔リンは遅くPH4までしか上らない。二種の中和剤をCaO量が半々になるように加えた場合は、単独の場合の中間の値より低かった。

(2) 2段中和

前節で実験した10日熟成後の土壌のPHを更に6.5にするのに要するCaO量を緩衝曲線法により求めた結果、表15のようになった。

抽出後の土壌に炭カルを計算量加え、10日間熟成させた後、表16のCaO量を4種類の中和剤で補ってやり、更に10日間熟成させた後PHを測定した。

表 15 10日間熟成による反応率

土 壤	中 和 剤	中 和 CaO 量	反 応 率
増田(2)抽出後	消石灰	10.6 <i>mg</i>	84.2
〃	炭カル	9.98	85.4
〃	硅カル	25.0	62.4
〃	熔リン	33.7	49.9

表 16 熟成10日後、中和剤を計算量追加した場合の20日後のPH

土 壤	1回目中和剤	2回目中和剤	PH (水)	PH ( $\frac{N}{6}$ KCl)
増田(2)抽出後	炭カル 128 <i>mg</i>	炭カル 20 <i>mg</i>	7.23	6.56
〃	〃	消石灰 14	7.14	6.38
〃	〃	硅カル 41	6.97	6.19
〃	〃	熔リン 20	7.09	6.29

その結果は表16のようになった。炭カルと消石灰は10日間で約85%反応するが、硅カルと熔リンはそれぞれ60%、50%しか反応していない事になるが、二段中和として、10日後に不足量を追加してやると、PHが炭カル、消石灰ではほぼ6.5となり、硅カル、熔リンでもまずまずの値になる。

## 5. 土壌の性質の変化

### (1) 塩基置換容量等の変化

風乾細土10gに0.05N、0.1Nの塩酸を用いて、10℃、30℃で、5分、30分間振とうし、10mlの水で2回洗浄し、残渣を風乾し、その残渣について、PH、導電率、塩基置換容量および置換性塩基を測定した。

その結果は表17~18のようになった。PHは0.1Nでは約2、0.05Nでは1.5程度低くなるが、温度、時間による差は小さい。吸引済過の場合には少し高くなっている。

導電率は、0.05Nでは原土壌の2倍、0.1Nでは4倍程になるが、温度、時間については一定の傾向がなく、バラツキが大きい。吸引済過ではかなり原土壌に近くなっている。

表 17 抽出条件と土壌の性質の変化

土 壤	抽 出 条 件				塩基置換容量me/100g		PH	導電率 μV/cm
	沕過法	酸濃度	温 度	時 間	PH5	PH7		
増田(2)	通 常	0.05 N	10 ℃	5分	19.5	27.3	4.01	387
〃	〃	〃	〃	30	20.3	27.2	4.04	345
〃	〃	〃	30 ℃	5	20.4	26.0	4.11	299
〃	〃	〃	〃	30	19.9	28.0	3.98	326
〃	〃	0.1	10 ℃	5	20.6	26.1	3.67	779
〃	〃	〃	〃	30	21.1	26.8	3.57	752
〃	〃	〃	30 ℃	5	20.3	26.8	3.56	709
〃	〃	〃	〃	30	21.6	27.8	3.50	816
〃	吸 引	〃	〃	〃	21.2	27.2	3.80	274
〃	原 土 壤				19.3	25.2	5.58	197

表 18 抽出条件と土壌の置換性塩基の変化

抽 出 条 件				置 換 性 塩 基 ( ppm )								
沕過法	酸濃度	温度	時間	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Mg	Ca	K
通常	0.05N	10℃	5分	$2 \times 10^{-1}$	tr	6.4	$3.4 \times 10^{-1}$	9.8	$3.02 \times 10$	$1.98 \times 10^2$	$6.5 \times 10^2$	$1.15 \times 10^2$
〃	〃	〃	30	〃	〃	7.0	2.6 〃	$1.00 \times 10$	3.10 〃	1.73 〃	5.5 〃	1.41 〃
〃	〃	30	5	〃	〃	6.4	2.6 〃	9.2	2.90 〃	1.67 〃	5.3 〃	1.10 〃
〃	〃	〃	30	〃	〃	6.0	2.8 〃	$1.10 \times 10$	2.92 〃	1.70 〃	5.1 〃	1.13 〃
〃	0.1N	10	5	〃	〃	3.8	2.4 〃	1.24 〃	3.22 〃	1.39 〃	3.9 〃	1.16 〃
〃	〃	〃	30	$6 \times 10^{-1}$	〃	7.4	1.6 〃	1.42 〃	3.22 〃	1.31 〃	3.4 〃	1.08 〃
〃	〃	30	5	$2 \times 10^{-1}$	〃	7.0	1.4 〃	1.32 〃	3.14 〃	1.21 〃	2.7 〃	$9.7 \times 10$
〃	〃	〃	30	〃	〃	6.4	$8 \times 10^{-2}$	1.80 〃	2.96 〃	1.31 〃	2.8 〃	$1.03 \times 10^2$
吸引	〃	〃	〃	〃	〃	6.8	$1.4 \times 10^{-1}$	1.40 〃	3.30 〃	1.26 〃	2.8 〃	$8.9 \times 10$
原 土 壤				〃	〃	3.2	1.14	$2 \times 10^{-1}$	1.67 〃	3.00 〃	$2.70 \times 10^3$	$2.06 \times 10^2$

塩基置換容量はPH 5、7共に原土壤に比べ少し高くなるが、温度、時間、塩酸濃度によつては一定の傾向が見られない。吸引戸過しても変わらない。

置換性塩基については、カドミウムの濃度が著しく低くなつてゐるが、これは絶対量（全分解による濃度）の低下によるものと考えられる。次いでカルシウム、マグネシウム、カリウムの置換性濃度の低下が大きく、逆に亜鉛、鉄、マンガンは置換性濃度が高くなつてゐて、鉄は著しく高くなつてゐる。

(2) リン酸吸収係数の変化

0.1 Nの塩酸を用いて、11℃、25℃、39℃で、5分、30分、60分間振とうし、同様に操作し、残査についてリン酸吸収係数を測定した。

その結果は表19のようになり、リン酸吸収係数は一割以上低くなるが、温度が高い程、また時間が長くなるに従つて僅かに低くなる。

表 19 抽出条件とリン酸吸収係数の変化

土 壤	抽 出 条 件		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 吸収係数 <i>mg</i> / 100 <i>g</i>
	温 度	時 間	
増 田 (2)	11℃	60分	1,190
〃	〃	30	1,180
〃	〃	5	1,200
〃	25℃	60	1,160
〃	〃	30	1,170
〃	〃	5	1,200
〃	39℃	60	1,120
〃	〃	30	1,140
〃	〃	5	1,160
〃	原 土 壤		1,330

(3) 土壤の中和によるリン酸吸収係数の変化

次の節のポット試験に用いた土壤MA、MH、TC、TH 10 *g*について、中和石灰量に相当する量の消石灰、珪カル、熔リンをそれぞれ加え、よく混合し水10 *ml*を加えて20日間放置し、リン酸吸収係数を測定した。

その結果は表20のようになった。リン酸吸収係数は中和剤の添加により上昇し、反応率の高い中和剤程上昇が大きい。

表 20 抽出土壌の中和剤によるリン酸吸収係数の変化

土 壌	中 和 剤	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 吸収係数 mg/100g
MA 無 処 理	無 添 加	1,090
〃 塩酸処理	〃	990
〃 〃	珪カル 229 mg	1,120
〃 〃	熔リン 114	1,150
〃 〃	消石灰 82	1,230
TC 無 処 理	無 添 加	1,000
〃 塩酸処理	〃	850
〃 〃	珪カル 240 mg	1,020
〃 〃	熔リン 120	1,000
〃 〃	消石灰 86	1,100

6. 水稻の生育に与える影響 (ポット試験)

(1) 実験方法

(1)-① 供試土壌の塩酸抽出処理

増田町土壌と鷹巣町土壌を畑状態まで風乾し、1 cmの篩を通し、5倍量の0.1N塩酸を加えて時々攪拌し、30分後布袋を用いて濾過し、その後水に浸漬したり手で圧縮して濾過したりする洗浄操作を3～4回繰り返す。再び畑状態まで風乾し、CaO要求量を緩衝曲線法により求めて、消石灰を加えて処理土壌として供試した。珪カル、ヨーリン添加区は無処理の中和石灰量に相当する珪カルとリン酸吸収係数の10%に相当するヨーリンを添加し、珪カルのCaO分をさし引いた量の消石灰を加えた。

(1)-② 供試土壌……表21のとおり

MA土壌(増田町吉野)とTC土壌(鷹巣町)の2土壌を塩酸処理して合計4土壌種とした。

(1)-③ 試験区設定……表22のとおり

塩酸処理した土壌を消石灰で中和したものおよび珪カル、ヨーリンを添加し消石灰を用いたもの、消石灰で中和し常時湛水としたもの等、無処理区を加え合計8処理区を設けた。原則として2連制、一部1連制とした。

表 21 ポット供試土

土 記号	壊 理		土 性	中和CaO量 mg/100g	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 吸収係数 mg/100g	塩基置換容量 me/100g	HP	導電率 μU/cm	遊離酸化 アルミニウム ppm	C <sub>ℓ</sub> -濃度 ppm
	処	理								
MA	無	処 理	埴 土	1.79×10 <sup>2</sup>	1,030	2.62	5.55	2.97×10 <sup>2</sup>	3.1×10 <sup>3</sup>	2.1×10
MH	塩	酸 処 理	"	5.72 "	912	2.55	3.54	1.11×10 <sup>3</sup>	3.8 "	9.44×10 <sup>2</sup>
TC	無	処 理	"	2.41 "	994	2.16	4.96	3.66×10 <sup>2</sup>	7.7 "	4.4×10
TH	塩	酸 処 理	"	6.00 "	837	2.38	3.35	1.21×10 <sup>3</sup>	6.4 "	1.17×10 <sup>3</sup>

土 壊	全 分 解 重 金 属 濃 度 ppm							0.1 N H C ℓ 抽 出 重 金 属 濃 度 ppm						
	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	
M A	6.34×10 <sup>2</sup>	1.78×10 <sup>2</sup>	7.29×10 <sup>2</sup>	7.57	1.67×10 <sup>4</sup>	2.65×10 <sup>2</sup>		3.41×10 <sup>2</sup>	5.45×10	3.19×10 <sup>2</sup>	7.30	3.09×10 <sup>2</sup>	7.38×10	
M H	3.78 "	1.56 "	4.62 "	1.65	1.64 "	2.07 "		1.79 "	4.53 "	1.19 "	1.38	6.53×10 <sup>2</sup>	7.60 "	
T C	1.47 "	5.84×10	3.01 "	3.90	1.78 "	2.22 "		4.48×10	9.8	7.10×10	3.93	6.53×10	2.04 "	
T H	1.08 "	5.16 "	2.43 "	6.8×10 <sup>-1</sup>	1.78 "	2.12 "		3.12 "	9.3	3.35 "	6.8×10 <sup>-1</sup>	1.62×10 <sup>2</sup>	1.51 "	



表 22 ポット試験区

試験区	ポットNo	使用土壌	水管理	添 加 剤
MA無処理区	A 1、2	M A	節 水	な し
〃 処理区(1)	F 1、2	M H	〃	消石灰 52.3 g
〃 〃 (2)	F 3、4	〃	〃	消石灰 35.9 g、珪カル 45.8 g、熔リン 36.2 g
〃 〃 (3)	F 9	〃	常時湛水	消石灰 52.3 g
TC無処理区	A 9、10	T C	節 水	な し
〃 処理区(1)	F 5、6	T H	〃	消石灰 54.9 g
〃 〃 (2)	F 7、8	〃	〃	消石灰 32.9 g、珪カル 61.7 g、熔リン 33.1 g
〃 〃 (3)	F 10	〃	常時湛水	消石灰 54.9 g

(1)-④ 栽培概要

a/2,000 ワグネルポットに風乾土（水分20%程度）を約8kgつめ、肥料3要素は各区共通量（1g/ポット）とし化成肥料（硫加リンアン11号）77gを施用した。

水稻、ヨネシロ（秋田農試産、畑苗）を2本1株、ポット当り2株植え、5/29代かき、5/31移植、10/13刈取、水管理は、移植後中干しまで断水せず、7/1～7/15は中干し、その後常時湛水区以外は節水栽培（過湿畑状態程度）として土壌を酸化状態に経過させた。

薬剤散布は、7/2スミチオン（害虫用）と7/7、7/29、8/10の3回はスミチオン（+）フジワン（病害用）を併用散布した。

(2) 結 果

(2)-① 生育状況

生育状況は表23-(1)、23-(2)のとおりである。収量については吸収抑制資材のポット試験同様、刈取後乾燥中に強風に遇つて飛散した区もあり（同試験参照）あまり細かな比較は出来ない。また一部ゾイ虫に侵されたポットもある。（表-23参照）

増田土壌（MA）の無処理区は草丈が低く分けつも少く、早く出穂し収量が少かつたが、塩酸処理区（MH）は移植直後の一週間程、葉の先端から枯れて来たものもあつたが、活着後の生育は順調で草丈、分けつ共に普通並みに回復し、収量は無処理区よりは非常に優つた。ただ出穂期がやや遅れた。土壌のPHは目標に近い値を示し、Ehは無処理に比べかなり下つた。

表 23 - (1) 生育状態及び収量調査

試験区	土壌	ポット№	活着	6月28日		7月29日		出穂月日	10月13日			収量g/ポット	
				PH	Eh	草丈	茎数		稈長	穂長	穂数▲	ワラ重	玄米重
MA無処理	MA	A 1	稍不良	5.88	mv 352	cm 54	本 29	8/3	cm 56	cm 17.5	本 34	20	33.7
〃 〃	〃	A 2	〃	6.13	363	52	21	4	60	16.5	32	15	24.4
〃 処理(1)	MH	F 1	不良	6.50	186	67	65	2	76	16.0	56	59	60.0
〃 〃 〃	〃	2	〃	6.17	155	69	49	11	71	16.0	33 (+)9	30	41.0
〃 〃 (2)	〃	3	稍不良	6.18	117	64	67	12	74	16.0	55	55	57.2
〃 〃 〃	〃	4	不良	6.70	101	65	77	12	80	17.5	56	62	41.7
〃 〃 (3)	〃	9	稍不良	6.37	142	70	73	6	80	16.0	61	60	73.1
TC無処理	TC	A 9	良	5.20	297	81	53	8/6	80	20.0	35	43	44.9
〃 〃	〃	10	〃	5.23	344	71	68	6	86	14.5	45	48	55.5
〃 処理(1)	TH	F 5	稍不良	6.40	75	73	80	15	86	17.0	61	64	77.0
〃 〃 〃	〃	6	〃	6.58	14	71	81	13	79	16.5	22 (+)38	53	47.6
〃 〃 (2)	〃	7	〃	6.38	108	74	84	6	85	15.0	66	73	73.0
〃 〃 〃	〃	8	〃	6.83	148	69	70	15	79	18.0	42 (+)13	68	45.5
〃 〃 (3)	〃	10	〃	6.52	44	70	72	13	77	16.5	66	63	75.8

▲穂数の(+)9等とあるのはズイ虫被害茎(全糶)

表 23 - (2) 生育状態及び収量調査のまとめ

試 験 区	土 壤	ポット No.	6月28日		7月29日		出 穂 月 日	10月13日			収量g/ポット	
			PH	Eh	草丈	茎数		稈長	穂長	穂数 <sup>▲</sup>	ワラ重	玄米重
MA無処理	MA	A1、2	6.01	mv 358	cm 53.0	本 25.0	8/4	cm 58.0	cm 17.0	本 33.0	17.5	29.1
〃 処理(1)	MH	F1、2	6.34	171	68.0	57.0	12	73.5	16.0	44.5 (+)5	44.5	50.5
〃 〃 (2)	〃	3、4	6.44	109	64.5	72.0	12	77.0	16.8	55.5	58.5	49.5
〃 〃 (3)	〃	9	6.37	142	70	73	6	80	16.0	61	60	73.1
TH無処理	TC	A9、10	5.22	321	76.0	60.5	8/6	83.0	17.3	44.0	45.5	50.2
〃 処理(1)	TH	F5、6	6.49	45	72.0	80.5	14	82.5	16.8	41.5 (+)19	58.5	62.3
〃 〃 (2)	〃	7、8	6.61	128	71.5	77.0	11	82.0	16.5	54 (+)6.5	70.5	59.3
〃 〃 (3)	〃	10	6.52	44	70	72	13	77	16.5	66	63	75.8

鷹巣土壌 (TC) の無処理区はまずまずの生育状況であつたが、塩酸処理区 (TH) は分けつがやや多く収量もかなり優つた。出穂期はやはり少し遅れた。PH、EhともMHと同様であつた。

常時湛水した区はMH土壌では出穂期が節水区に比べ早くなつていて、収量がやや優るが、TH土壌では出穂期も収量も殆んど変わらない。

(2)-② 稲の重金属濃度

稲の重金属濃度は表24-(1)、24-(2)のようになった。MA無処理区の玄米のカドミウム濃度は1.0を超えたが、塩酸処理区は1/10～1/20に下がつた。塩酸処理をして硅カルと熔リンを加えた区は、消石灰だけで中和した区より少し高かつた。

TC無処理区の玄米のカドミウム濃度は、2.0に近かつたが塩酸処理区では1/6～1/10に下がつた。塩酸処理をしてケイカルと熔リンを加えた区は、消石灰だけで中和した区より少し低かつた。

塩酸処理をして更に常時湛水した区は、MH、THとも節水区に比べ同程度かそれ以下であつた。

表 24 - (1) 稲の重金属濃度

試験区	土 壤	ポット №	玄 米 ( ppm )				粳 穀 ( ppm )				茎 葉 ( ppm )									
			Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
MA無処理	MA	A 1	8.94	0.43	33.7	1.20	9.42	3.2.7	7.3	6.1	6.1.2	2.6.2	1.2.2	3.80	1.3.9	9.6	2.0.3	6.9.5	3.1.0	8.4.0
"	"	2	8.80	0.41	34.5	1.40	9.07	3.7.4	6.6	10.0	5.9.3	4.0.6	1.1.4	4.3.9	1.3.8	7.3	2.0.3	9.3.1	2.7.5	9.2.7
" 処理(1)	MH	F 1	6.2.3	0.4.2	29.9	0.1.1	9.4.7	2.7.3	5.8	3.2	4.0.3	0.3.1	8.7	1.5.8	8.2	4.2	7.6.9	0.6.3	3.0.7	3.1.0
"	"	2	6.0.1	0.4.4	30.2	0.0.6	1.0.5	2.2.7	5.6	3.4	3.5.1	0.1.7	1.3.8	1.6.0	6.9	4.6	6.3.5	0.2.7	1.0.1.0	2.9.7
"	"	3	6.5.9	0.4.3	32.7	0.1.2	1.0.2	2.9.9	5.6	3.6	4.0.1	0.3.3	9.4	2.3.1	6.8	4.6	6.2.3	0.3.6	4.2.8	5.0.5
"	"	4	6.9.1	0.4.5	3.1.9	0.2.6	9.6.2	3.3.1	6.1	2.3	3.9.8	0.4.5	7.1	2.9.1	9.4	4.9	7.6.9	1.2.8	2.7.7	8.9.4
"	"	9	5.1.6	0.4.0	2.9.1	0.0.9	8.8.2	1.9.8	4.3	2.0	3.2.6	0.1.8	6.6	1.1.5	6.7	4.8	8.4.1	0.4.9	4.1.7	2.4.3
TC無処理	TC	A 9	5.8.9	0.4.2	3.2.1	1.9.9	7.8.8	3.0.0	4.7	3.4	5.5.2	5.4.3	5.7	3.0.8	7.4	5.1	1.9.3	1.2.2	1.8.8	7.0.2
"	"	10	6.1.1	0.3.9	3.1.6	1.7.6	7.7.3	3.3.4	5.4	4.7	6.1.6	5.6.6	7.2	3.5.7	10.1	4.7	2.2.9	1.3.7	1.5.8	9.1.6
" 処理(1)	TH	F 5	4.5.3	0.3.8	2.6.6	0.2.0	7.7.6	2.5.3	4.9	2.8	3.3.3	0.3.6	5.4	2.1.9	6.1	3.5	7.5.3	1.3.1	1.5.2	6.4.1
"	"	6	6.0.9	0.4.4	3.1.6	0.3.0	8.9.0	2.6.9	5.7	4.8	4.2.0	0.7.4	6.5	1.8.3	10.6	4.3	8.6.2	1.6.7	2.0.1	5.8.2
"	"	7	4.5.9	0.4.0	2.7.0	0.1.5	8.5.1	2.6.3	3.1	2.1	2.8.9	0.2.3	5.6	1.8.7	5.7	4.1	4.6.8	0.7.6	1.7.1	5.8.4
"	"	8	5.1.0	0.4.5	2.6.6	0.1.9	8.4.2	3.4.1	5.0	2.3	3.8.3	0.4.3	6.9	2.8.1	6.6	6.6	6.5.2	0.6.3	2.1.5	1,130
"	"	10	3.3.8	0.3.9	2.2.2	0.0.2	8.7.3	1.3.8	3.5	2.2	2.8.6	0.0.9	5.7	5.3	2.6	4.3	3.6.0	0.1.1	2.4.0	7.7

表 24 - (2) 稲の重金属濃度のまとめ

試験区	土 壌	ポット No.	玄 米 ( ppm )					粃 殻 ( ppm )					茎 葉 ( ppm )							
			Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn
MA無処理	MA	A1,2	8.87	0.42	34.1	1.30	9.25	35.1	6.95	8.05	60.3	3.34	118	410	13.85	8.45	203	8.13	293	884
" 処理(1)	MH	F1,2	6.12	0.43	30.1	0.09	9.99	25.0	5.70	3.30	37.7	0.24	113	159	7.55	4.40	70.2	0.45	659	304
" " (2)	"	3,4	6.75	0.44	32.3	0.19	9.91	31.5	5.85	2.95	40.0	0.39	83	261	8.10	4.75	69.6	0.82	353	700
" " (3)	"	9	5.16	0.40	29.1	0.09	8.82	19.8	4.3	2.0	32.6	0.18	66	115	6.7	4.8	84.1	0.49	417	243
TC無処理	TC	A9,10	6.00	0.41	31.9	1.88	7.81	31.7	5.05	4.05	58.4	5.55	65	333	8.75	4.90	211	12.95	173	809
" 処理(1)	TH	F5,6	5.31	0.41	29.1	0.25	8.33	26.1	5.30	3.80	37.7	0.55	60	201	8.35	3.90	80.8	1.49	177	612
" " (2)	"	7,8	4.85	0.43	26.8	0.17	8.47	30.2	4.05	2.20	33.6	0.33	63	234	6.15	5.35	56.0	0.70	193	857
" " (3)	"	10	3.38	0.39	22.2	0.02	7.83	13.8	3.5	2.2	28.6	0.09	57	53	2.6	4.3	36.0	0.11	240	77

## 7. 考 察

### (1) 抽出条件

鉍酸の中で塩酸が最もカドミウムの抽出率が高いが、抽出率を上げるためには土壤粒子をよく分散させ、濃い塩酸を多量に用い、高温で長時間攪拌し、多段抽出し脱水率の高い戸過方法で充分洗浄するとよい。

しかし、粘土質土壤、特に火山灰土壤は強酸性下では粘土の結晶格子の一部が壊れるため、次第にアルミニウム原子が粘土の外に出て来て、アルミニウムイオンの一部が動きやすく、植物に害を与えと言われる。従つて、塩酸抽出のように、PH 1 前後というシビアな条件下ではその危険性が考えられる。

カドミウムの抽出率は抽出温度が低く、抽出時間が短かくても、0.1N程度の塩酸で、80%以上という高い値を示す。また、玄米のカドミウム濃度は土壤中のカドミウムの絶対量には必ずしも比例せず、その易溶性濃度に影響されると考えられる。従つて、土壤の変質を覚悟してまで温度や塩酸濃度を上げたり時間を長くしたりするのは無用である。それよりも土壤粒子を分散させてムラなく抽出し、脱水率の高い戸過法を用いて残査の可溶性濃度を低くする事が重要である。また、抽出液量を増すと廃水処理量が増す事になるが、洗浄液を抽出液調製用に利用すると廃水量を減らす事が可能である。

### (2) 中和条件

抽出後の土壤の中和剤としては、肥料用の消石灰か炭カルが速効性である。二段中和の場合、石灰過剰となるのを避けるために、速効性のものでPH 6程度まで上げた後、熔リンや珪カルで調整するのが無難である。また、熔リン、珪カルの施用は塩酸抽出処理で失われるMn、Mg等の補給にもなる。

### (3) 土壤への影響

7-1)で述べたように塩酸処理により土壤の変質が予想されるが、実際にはこの分析結果の範囲では土壤は殆んど目立つた悪影響を受けなかつた。塩基置換容量が僅かに高くなつたが、粘土の結晶格子の一部が壊れたため、付加荷電が増したためとも考えられる。

リン酸吸収係数の低下は、アルミニウム、カルシウム等リン酸を固定する成分の減少によるものと考えられ、石灰等で中和すると元に戻る。

導電率が高くなるのは、遊離の酸や塩類の濃度が高くなる事を意味するが、脱水率の高い戸過法を用いる事により、原土壤と同じくらいまで下げる事ができる。なお、洗浄の終点の判定法として、イオン電極法による塩素イオンの測定があるが、この導電率を測定する事によつても可能である。

鉄、マンガン等の置換性の濃度が高くなる事から、それらの溶脱が心配されるため、この

成分の補給や復土前の鋤床の転圧等の対策が望まれる。また、遊離酸化アルミニウムはあまり変らないから、土壌を中和すればアルミニウムイオンによる生育障害の心配はない。土壌については以上のとおりであつて、土性が少し変つたとしても作物を生産する上では障害はないと思われるが、なお、検討を要する。

#### (4) 稲への影響

まず、残留塩素による生育障害が心配される。ポット試験に用いた土壌はMH、THとも洗浄が不十分で塩素イオン濃度が約 1,000 ppm あり、苗の活着にとって危険な濃度と言える。やはり脱水率の高い沝過法により塩素イオンを十分に除去すべきである。

ポット試験において活着後の生育は順調で無処理区に比べ収量が優つた。これは重金属に汚染された土壌は多かれ少かれ生育障害があるため、塩酸処理により過剰な重金属が減少し、生育障害が軽減された事と、酸処理による部分殺菌により、いわゆる反応変換効果で有機態窒素等が有効化したことによるものと考えられる。また、出穂期が少し遅れたのも、そのため窒素がやや過剰となつたためと考えられる。

玄米のカドミウム濃度は節水栽培にも拘らず完全に 0.4ppm 以下になり、また、どちらの土壌についても大よそ土壌のカドミウム濃度の低下に応じて米の濃度も低下しており、塩酸抽出処理で残留したカドミウムが可給態に変わりやすいのではないかという懸念は当らなかつた。

塩酸抽出処理区は玄米の色艶が少し悪いように観察され、味が劣るのではないかという点に関しては今後検討しなければならないが、この年は低温が続き、その上酸処理により出穂期が遅れたため、実りの悪い稲が多かつた事も一因と考えられる。

#### (5) 今後の課題

この実験で、脱水率の高い沝過方法を用いる事が、カドミウムの抽出率を高め、残査中の可溶性カドミウムや塩素イオンの濃度を減少させ、稲の生育障害や玄米のカドミウム汚染の恐れをなくす等の意味で、最も重要な条件と考えられるが、今後の課題として、フィルタープレス等を備えたパイロットプラントを用いて現地水田の規模で土壌を処理し、稲を栽培し生育状況、成分分析、米の試食等の調査をする事が必要である。