

土壌中での重金属の形態と挙動

飯 村 康 二*

Chemical Forms and Behavior of Heavy Metals in the Soil

Koji Iimura

Faculty of Agriculture, Tottori University

Summary

Heavy metal ions in the soil solution are considered to be in equilibrium with the complexes of soluble ligands, exchangeable ions, what adsorbed on hydroxides of Al and Fe, and aluminol group of allophane, and the complex of humic substances and insoluble metal compounds.

Equilibrium equations derived from the law of mass action and donnan's equilibrium theory fitted with Ca-Zn and Ca-Cd exchange on montmorillonite, while Gapon's equation did not.

The solubility decrease, due to the fall of the redox potential of soils which causes sulfides to form, was most prominent in Cd.

Fractionation of heavy metals in the soil showed that the amount of Cu was relatively high in the humus complexes and that of Cd was so in the exchangeable form, while that of Zn was relatively low in the fractions which react directly with soil solution. Soil contamination by heavy metals raised relative amounts of these fractions.

The concentrations of metals in the percolated water of uncontaminated paddy soil in lysimeter experiments were about the same as those in clean streams. The income and outgo of Cd in the soils used in the experiments were most severely influenced by the redox state of the soils through the uptake by rice plants, while the incomes of Cu and Pb balanced their outgoes approximately.

Key words : heavy metal, soil pollution, ion exchange, specific adsorption, complex compound, coordinate bond

(Soil Phys. Cond. Plant Growth, Jpn., 67,19-27,1993)

1. はじめに

重金属とは一般に比重5.0(或は4.0)以上のものをさす。Fe, Mn, Cu, Zn, Mo或はCoのように植物或は動物の必須元素も多く、不足すれば欠乏症状を、過剰の場合にも生育障害を起こす。またその過剰や欠乏が作物よりもそれを食する人間や家畜の健康に被害を及ぼす重金属もある。水稻におけるCdや、牧草におけるCoやMoなどがその例である。Cd, Cu, およびメタロイドのAsは農用地土壌汚染防止法において特定有害物質に指定されている。汚染物質としての重金属特にCdについては本誌に報告した¹⁾。ここではCdのほか、Cu, Zn, Pb等を対象

*鳥取大学農学部

キーワード：重金属, 土壌汚染, イオン交換, 特異吸着, 錯化合物, 配位結合

にする。また移動, 集積よりもむしろそれを支配する要因としての, 土壌固相表面との化学的な反応に重点を置いて考察する。

2. 岩石, 河川, 土壌中の重金属含量

表1にいくつかの元素の自然含有量をしめす。地殻のデータはTaylor²⁾, 頁岩はTurekian³⁾, 河川はWedepohlおよびTurekian⁴⁾による。河川の数値は収録時までのデータをもとにした近似的推定値である。土壌は日本のデータを集録したもの⁵⁾である。Bowen⁶⁾は、これらの一部を含む広範な集録を行い、邦訳されている。日本の土壌

表-1 岩石, 河川, 土壌中の重金属含量 mg L^{-1} (河川は $\mu\text{g L}^{-1}$)²⁻⁵⁾

元素	地殻	頁岩	河川	土壌 (日本)	元素	地殻	頁岩	河川	土壌 (日本)
Cr	100	90	1	50(3.4~810)	As	1.8	13	2	11 (0.4~70)
Co	25	19	0.2	10(1.3~116)	Mo	1.5	26	1	2.6 (0.2~11.0)
Ni	75	68	0.3	28(2 ~660)	Cd	0.2	0.3	0.1	0.44(0.03~2.53)
Cu	55	45	7	34(4.4~176)	Hg	0.08	0.4	0.07	0.28(N.D.~5.36)
Zn	70	95	20	86(9.9~622)	Pb	12.5	20	3	29 (5~189)

の集録値は平均値 (Bowenの集録では中央値), 範囲ともBowenの世界の集録値とはほぼ重なり合う。変動が非常に大きい, 平均値をみると地殻より頁岩に多い元素は土壌中でも地殻よりも多く, 少ない元素は土壌でも少ない傾向がみられ, 環境中での動態を示唆している。

河川は地殻や頁岩と土壌を結ぶものである。土壌溶液と河川の関係は不明な部分もあるが, 流域の土壌や母材の組成などを反映し, また少なくとも水田土壌は, 河川と平衡状態にあると考えられる。

3. 土壌中の重金属の存在状態

土壌中の重金属の存在状態はまだ完全に理解されているとはいえないが, 図1⁷⁾の様に, 固相においてはいくつかの形態に分布し, それらが土壌溶液を介して平衡状態にあると考えられる。

1. 土壌溶液中の重金属

土壌溶液中の重金属も単純なイオンでなく, 可溶性の有機および無機配位子Lと結合した錯体とイオンが共存する。Cuは99%が可溶性錯イオンとして, またZnも大半は錯化合物として存在する⁸⁻¹⁰⁾。可溶性有機配位子として, 透析性のものと非透析性のものがあり, 前者はおもに可溶性の有機酸, 錯化合物の安定度の高い後者としてはフルボ酸が考えられている。錯化合物の安定度定数も銅が高い。

2. 重金属と土壌固相との反応

1) イオン交換反応

図1の②は粘土のほか腐植酸やフルボ酸によるカチオン交換反応である。モンモリロナイトを用いてCa-Zn及びCa-Cd交換平衡実験を行い, 3つのイオン交換平衡式即ちDonnan平衡理論から導かれる式, 質量作用の法則から導かれるKerr¹¹⁾の式, 及びGaponの式¹²⁾の妥当性

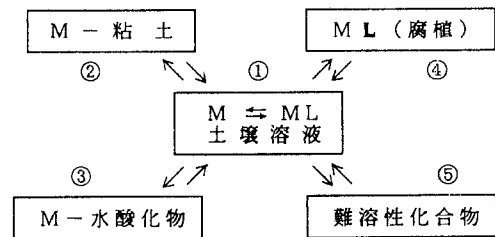


図-1 土壌中の重金属平衡

M: 重金属, L: 可溶性配位子

L: 不溶性配位子(腐植)

を検討した結果を表2に示す。Gapon式は, 吸着相において1個のNaも2個のCaも同じように行動すると仮定して得られた式であるが, 拡散二重層理論からも導かれている¹³⁾。

Donnan平衡式は平衡定数 (選択係数) を K_D とすると次のように表される。

$$\frac{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_o} \sqrt{[\text{Cd}^{2+}]_i}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_i} \sqrt{[\text{Cd}^{2+}]_o}} = K_D$$

ただし $[\text{Ca}^{2+}]_o$ 等は溶液相の, $[\text{Ca}^{2+}]_i$ 等は吸着相のイオン濃度 (モル) である。

Kerrの式は次のように表される。

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]_o [\text{Cd}^{2+}]_i}{[\text{Ca}^{2+}]_i [\text{Cd}^{2+}]_o} = K_K = K_D^2$$

一方Gaponの式は次のように表される。

$$\frac{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_o} [\text{Cd}^{2+}]_i}{[\text{Ca}^{2+}]_i \sqrt{[\text{Cd}^{2+}]_o}} = K_G$$

この場合吸着相は当量濃度で表す。

表2にみられるようにCa-Zn, Ca-Cd交換ともDonnan平衡式或はKerrの式がよく適合し, 平衡定数はほぼ

表-2 モンモリロナイトによるCa-Zn, Ca-Cd交換平衡⁷⁾

NO.	Ca _o	Ca _i	Zn _o	Zn _i	K _D	K _K	K _G	Ca _o	Ca _i	Cd _o	Cd _i	K _D	K _K	K _G
	mmol L ⁻¹	m.mol Kg ⁻¹	mmol L ⁻¹	mmol Kg ⁻¹				mmol L ⁻¹	mmol Kg ⁻¹					
1	9.36	423	0.74	32	0.98	0.96	0.27	9.02	463	0.84	21	0.70	0.49	0.15
2	8.23	376	1.80	84	1.01	1.02	0.48	7.62	450	2.07	54	0.66	0.44	0.23
3	7.22	317	2.95	128	0.99	0.99	0.63	6.89	356	3.24	95	0.75	0.57	0.39
4	5.92	289	4.00	183	0.98	0.94	0.77	5.63	324	4.45	131	0.71	0.51	0.45
5	4.72	251	5.04	233	0.93	0.87	0.90	4.39	290	5.63	174	0.69	0.46	0.53
6	3.70	192	6.14	286	0.95	0.90	1.16	3.26	244	6.68	226	0.68	0.45	0.65
7	2.64	136	7.27	337	0.96	0.90	1.49	2.31	176	7.62	295	0.71	0.51	0.92
平均					0.97	0.94	(0.81)					0.70	0.49	(1.47)

Wyoming bentonite < 2 μm, < 200mesh. I=0.03

表-3 ゲータイト及びギブサイトによる重金属の吸着と、2.5%酢酸抽出¹⁷⁾

	pH	M ²⁺	H ⁺	M ²⁺	H ⁺ 放出量	抽出割合
		吸着量	放出量	抽出量	M ²⁺ 吸着量	
		μmol	μmol	μmol	%	
Cu-ゲータイト	5.2	4.56	5.73	4.43	1.26	97.3
Cu-ギブサイト	5.2	2.53	1.88	2.45	0.75	96.9
Zn-ゲータイト	7.0	4.73	8.65	4.11	1.83	86.9
Zn-ギブサイト	7.0	3.75	6.15	3.60	1.70	96.2
Cd-ゲータイト	7.4	4.09	7.89	3.46	1.94	84.8
Cd-ギブサイト	7.4	3.92	6.46	2.76	1.65	70.6

一定となるが、Gaponの式は平衡定数が傾向的に変化する。平衡定数はZnの場合はほぼ1となり、殆どエネルギーの授受なしに交換が行われることを示している。Ca-Cd交換において平衡定数が1より小さいのは、溶液中のCdの一部がCdCl及びCdCl₂のようなchloro錯体となり、イオン濃度が低下したためと考えられる。等価イオン同士の交換平衡については、例えばMg-Cu系で同様な結果が得られている¹⁶⁾。

土壌のCd吸着についても、Ca-Cd或はNa-Cd交換吸着を仮定して土壌溶液と吸着相間の平衡を計算するとDonnan平衡式或はKerrの式がよく適合する。土壌の場合平衡定数が1より大きく^{7, 16)}、イオン交換以外の特異吸着が同時に作用していることによると考えられる。

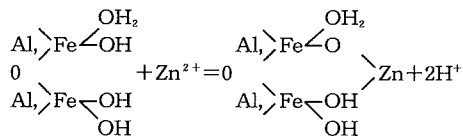
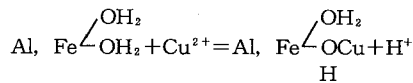
2) 特異吸着1. 水酸化物との反応

ゲータイトFeOOH, ギブサイトAl(OH)₃, アロフェンのAluminol基等との反応では、多くの研究が行われ、多くの吸着機構が提案されている。この反応には次のような特徴が認められる(例えばForbs等¹⁶⁾)。

①金属1モルの吸着に伴って、1或は2モルのH⁺を遊離する。一見イオン交換だが、過剰の塩類の存在下で

も起こり、配位結合(酸素→金属)と考えられる。②吸着媒のZPCより低いpHで吸着量が顕著に増大する、pH依存性を示す。③吸着される金属から見ると、加水分解し易いほど、即ち水酸化物の沈澱するpHが低いほど吸着され易い。

重金属の形態分布の測定法の検討において、酢酸によってこの形態のものが溶出するか否かを確認するために行った実験結果によると、Cuの吸着ではpH5.0において1モルのH⁺を放出するが、Zn, Cdでは2モル放出する(表3)。ゲータイトのZPCは8.1, ギブサイトのそれは9.5と報告されている¹⁷⁾。この結果から反応は次のようなものと考えられる。



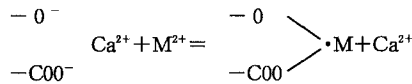
低濃度条件下でpHが上昇すれば、Cuにおいても2モルのH⁺を放出すると考えられる。上記の高pH条件下の反応による結合は活性化エネルギーを要し、イオン交換の様な可逆反応ではなく、脱着の過程はきわめて遅い¹⁹⁾。また低pHでのZnの吸着は非特異的な交換反応であると報告されている²⁰⁾。

3) 特異吸着2. 土壌腐植との結合

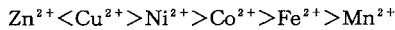
腐植物質のカルボキシル基、フェノール性水酸基等と次のように反応する配位結合で、解離していない基と反応すればH⁺を放出する。

この結合の安定度定数は、配位子の存在下と不存在下でイオン交換樹脂への吸着を測定する等の方法で求める。

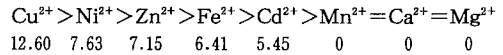
同一の単純な配位子と金属との結合の安定度定数の大



きさは次のようなIrving-Williamsの順序に従う。



武長ら²¹⁾による腐植酸と重金属の錯体(キレート)の安定度定数の測定例(pH5.0)を示すと次の通りである。



土壌有機物との錯体形成の安定度定数の測定値は、測定者あるいは試料によってかなり異なる。このことは腐植の組成の違い、例えばNやS含量の違い等によってある程度説明される¹⁹⁾

4) 難溶性化合物の溶解平衡—還元に伴う溶解度変化

土壌中での存在が考えられる難溶性化合物としては、酸化物或は水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等がある。土壌溶液と河川水の濃度レベルが同じであると仮定すると、これらの化合物はいずれも表1の河川水のような濃度までは低下し難い。最も重要な難溶性化合物は土壌の還元に伴って生成する硫化物と考えられる。

図2⁷⁾は土壌の湛水インキュベーションによる酸化還元電位の変化と重金属の溶解度の低下を示すもので、図中の式は、硫酸—硫化物系の酸化還元電位の変化に伴う組成の変化を示す。

Cdの溶出割合の変化については既に報告した通りで、SO₄²⁻-H₂S系の組成変化と酸化還元電位の変化を示す曲線と一致し、硫化物生成による濃度低下が明瞭である。

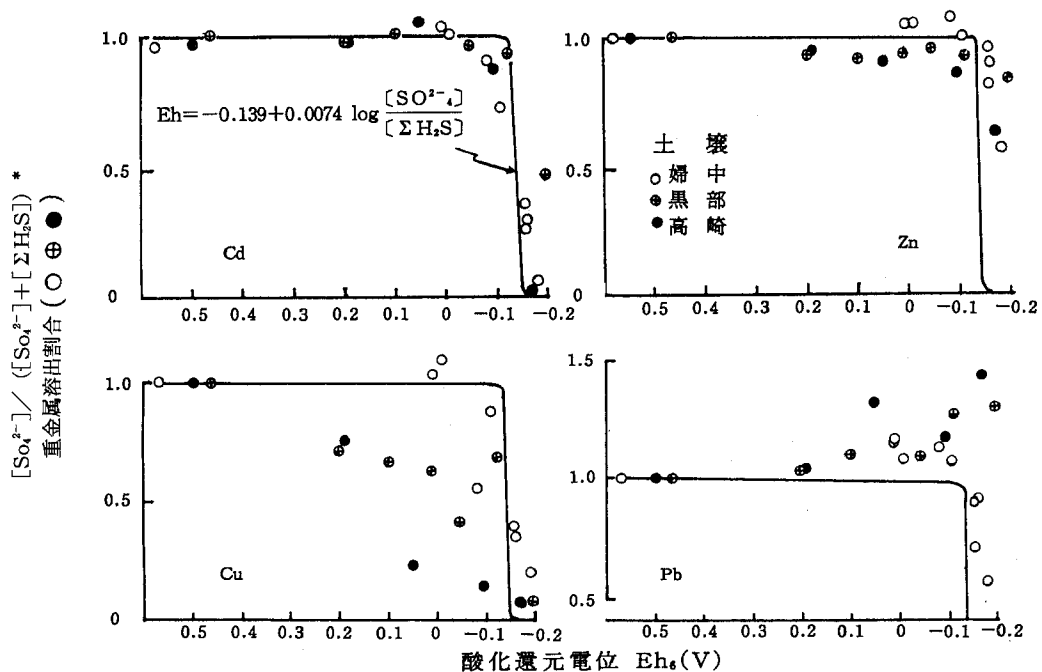


図-2 土壌の酸化還元電位の変化に伴う硫酸—硫化物系の組成及び重金属溶出割合の変化
*左上の図中に示した理論式から計算 $\Sigma H_2S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

Znは溶出量が十分低下しない。硫酸が量的に不足するためと考えられる⁷⁾。

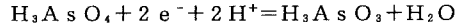
Cuは還元状態では硫化物の生成より高い電位で、Cu⁺を経るか、または直接に（濃度の高い場合）金属Cuに移行する。還元に伴うCuの濃度変化は一部はこれによって説明できる。婦中の土壌ではCdとほぼ同じ行動をとる。しかし、CuSの溶解度が極めて低いにもかかわらず、後述のライシメータ試験の浸透水中濃度は10⁻⁷molのオーダーで、Cu_sの生成によっては説明できない。

PbSはCdSと同程度の溶解度であるが、婦中の土壌を除くと溶解度の上昇が見られるなど、説明がつかない部分がある。濃度低下の一部は湛水下で多量に生成する炭酸塩としての沈澱で説明される。

全体として、硫化物はCdに対する濃度が圧倒的に大きいために湛水還元下の濃度変化を明瞭に規制するが、他の金属に対しては硫酸塩の量比が小さく、またCuの

場合には単体Cuが生成するために、還元による濃度低下が不明瞭になると考えられる。土壌の酸化還元に伴う各金属の溶解度の上記の様な変化は、ライシメータ実験における水稻体中の濃度変化とも一致し、Cdは幼穂形成期以降降水による吸収量の増大が最も顕著である⁷⁾。

なおAsは土壌の酸化還元状態の変化に伴って



の様に変化し、H₃AsO₃の溶解度が高い（毒性も強い）ために、Eh=0 mV前後から溶出量が增大する¹⁾。

この様にAsはCdと酸化還元に対して溶解性が反対になり、透水のよい水田土壌では、表4の森下²⁾の測定データが示すように、還元状態の表層で溶解して酸化の下層に移動し、AsO₄として沈殿集積する。

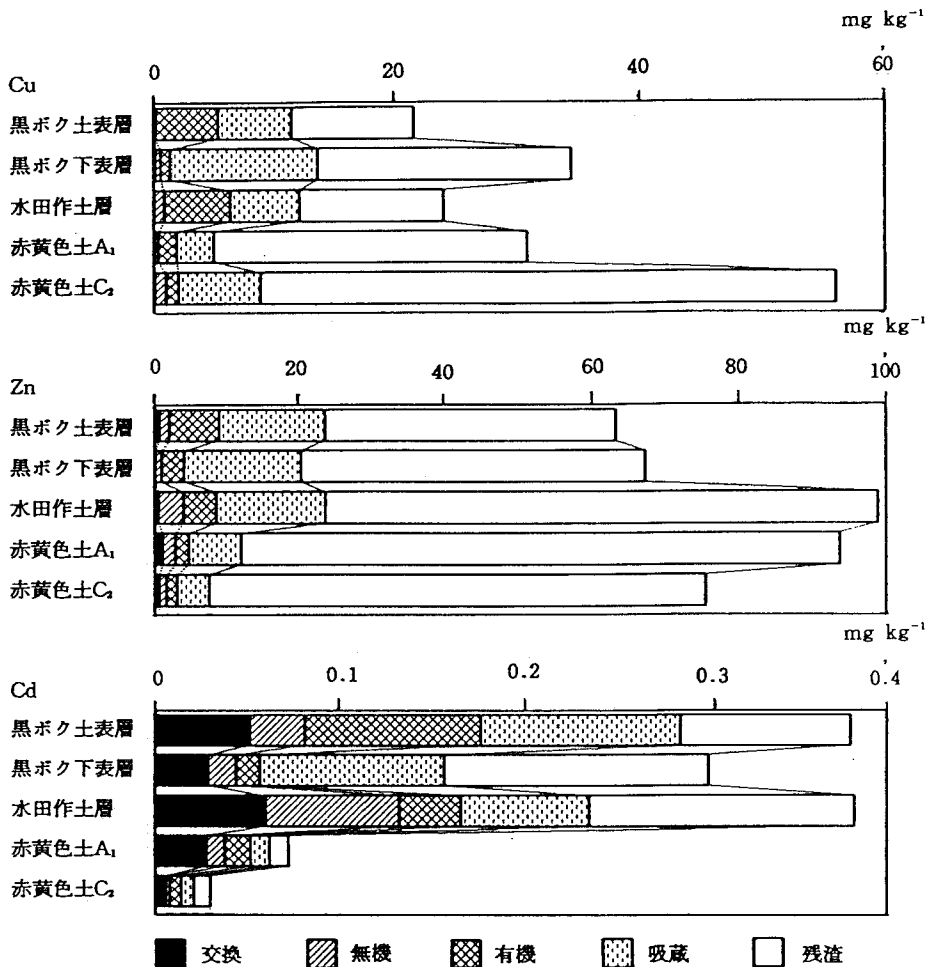


図-3 非汚染土壌中の重金属の形態分布

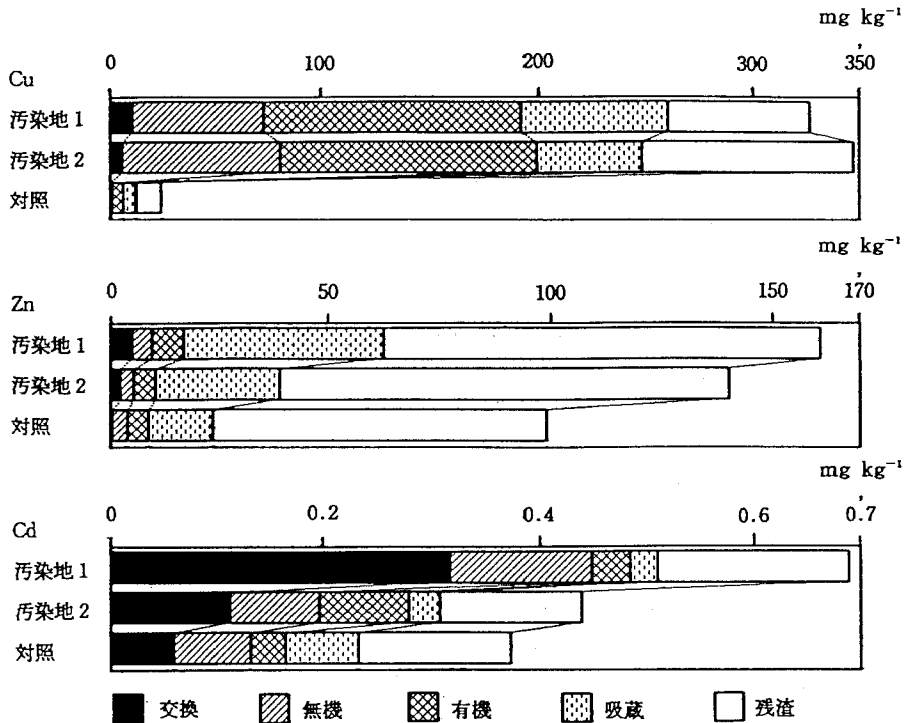


図-4 汚染水田作土中の重金属の形態分布

表-4 汚染水田土壌中のCdとAsの層別分布

層位 (cm)	Cd(mg Kg ⁻¹)	As(mg Kg ⁻¹)
0-14	3.82	1.7
14-18	2.08	20.3
18-30	1.24	6.2

富山県婦中町 (森下²²)

4. 土壌中の重金属の形態分布

Mclaren-Crawford²³の方法を修正した下記のような逐次抽出法で固相の各形態を分画した。

- ①交換態 (土壌溶液中のものを含む) : 0.05M Ca(NO₃)₂ 浸出 (原法はCaCl₂浸出)。
- ②無機結合態 (加水酸化物との結合) : 2.5%酢酸浸出。
- ③有機結合態 (錯化合物) : 有機物分解後2.5%酢酸浸出。(原法は0.1mol, K₄P₂O₇浸出)。表3のゲータイト及びギブサイトへの吸着及び溶出実験はこの方法の妥当性を確かめるために行ったものである。
- ④吸蔵態 : 紫外線照射下で酸性蓚酸アンモニウム溶液を作用させて遊離酸化物を溶解する。
- ⑤残渣 : 結晶格子中のもので、HF-HClO₄分解による。

無機結合と有機結合の境界は、酢酸が特殊な試薬ではないこともあってやや不明確である。結果の一例を掲げると図3及び4¹⁸の通りである。

図3の非汚染土壌についてみると、Cuは表層土では有機結合態即ち腐植等有機物との錯化合物態が比較的多く、前述の錯化合物の安定度とも一致している。Znは黒ボク土表層では有機結合態が多いが、交換態、無機及び有機結合態 (この三者を土壌溶液と平衡状態にある画分とする) は比較的小さい。Cdは交換態が多く、Znとは逆に土壌溶液と平衡状態にある画分に比較的多い。Znは比較的移動し易く、河川水中濃度も高い。分布割合からは理解し難いが、土壌溶液と平衡状態にある部分の絶対量は最も多い。

鉱山廃水による汚染土壌の形態分布の例を図4に示した。この試料はCuによる汚染土壌で、Cd、Zn濃度もやや高い。全体の傾向は非汚染と似ているが、汚染土壌では、溶液と平衡状態にある画分に多く集積する。またCdは特に交換態が増加し、汚染により土壌に加わった部分が植物にとって有効な形で集積することがわかる。

河川水及び土壌溶液中に溶存するCdの土壌への吸着は、Freundlich式に従うことを報告した^{1,15)}が、土壌汚染に伴う吸着を考える場合、土壌への全吸着量と共に、このような形態分布を含めて考える必要がある。

表-5 ライシメータ実験供試土壌の性質⁷⁾

土壌	層位	仮比 重	pH	全炭素 dag kg ⁻¹	カチオン 交換 容量 cmol kg ⁻¹	塩基 飽和 度 %	磷酸 吸収 係数 cg kg ⁻¹	重金属含量 mg kg ⁻¹			
								Zn	Cd	Cu	Pb
富山	A _p	0.96	5.0	1.72	8.5	40	749	102	0.36	17.3	23.3
	B ₁		5.5	0.60	4.2	43	564	71	0.15	10.7	12.7
婦中	A _p	0.94	4.4	2.40	7.4	43	595	324	0.70	21.9	106
	B ₁		5.3	0.52	3.9	49	481	242	0.47	19.7	86
黒部	A _{1p}	0.98	5.8	3.04	11.6	34	873	2,870	32.8	125	157
	A ₁₂		5.7	1.33	9.3	47	841	704	4.7	24.6	29.5

注) 土壌の熟さは25cmを目標に充填したが、収縮して5年経過後には富山、府中、黒部各土壌でそれぞれ13+8, 11+11, 11+10cmとなった。

5. 水田土壌中の重金属の収支

水田土壌における重金属の収支の動向を小型ライシメータ(一辺60cm, 土層厚21~22cm)によって検討した結果⁷⁾を以下に示す。

供試土壌(表5)は対照の富山市(旧農試圃場), イタイタイ病の発生地婦中町, 同じく製練所の排気による汚染の非常に激しい黒部市三日市の土壌である。黒部はA_{1p}, A₁₂層とも一見黒ボク土だが, 理化学的性質は他の二つと類似している。

収支項目は, 収入を灌漑水及び肥料, 支出を水稲による収奪及び浸透水による排出とした。灌漑水の平均濃度はZn22, Cu1.7, Cd0.22, Pb2.7 μg/L⁻¹, また肥料からの混入は平均濃度²⁰⁾から年間Zn5.9, Cd0.84, Cu1.2, Pb0.3g/10aとした。また, 水稲収量は平均4~5 t/ha前後である。

水管理については, 全期間湛水区と幼穂形成期以降落水区を設けた。透水量は前者では作付期間平均0.9cm/日, 後者では落水期には浸透水が採れず, 平均4.3mmとなった。水収支の概要は, 作付期間は降水量と蒸発散量がほぼ見合い, 浸透水量は灌水量(それぞれ1440及び900t/10a)に左右される。総雨量は2,650mmである。

水稲による収奪量は幼形期以降落水区が多いが, 特にCdでは著しく多く, 表層部存在量の数%にも達する。CuとPb, 特に後者の収奪割合が小さい。

浸透による溶脱量は, 一般的にはこの多雨条件下で, 収奪量よりやや多い。黒部のZnは溶脱量が著しく多く, 婦中と富山のCdは黒部より多かった。溶脱による損失

率もCu, Pbが低く, Cdは落水区では水稲による吸収量, 率に及ばない。

浸透水中濃度は, 対照(非汚染)の富山でみると, Znで生育初期を中心にやや高い(17~89 μg/L⁻¹)が, Cd0.09~0.25 μg/L⁻¹, Cu1.7~2.9 μg/L⁻¹, Pb1.3~6.2 μg/L⁻¹で, 灌漑水(河川水)とはほぼ同じレベルである。この実験から, 水田土壌と河川水はほぼ平衡状態にあると考えられた。

このような条件下での収支をみると, 全期間湛水した場合のCdでプラスとなる他はすべてマイナスとなる。

収入=K=一定, 損失率をλ(一定)とすると, t年後の存在量Nは, 次のような簡単な式で表される。

$$N = N_0 e^{-\lambda t} + \frac{K}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$$

この式から, 原材料が半減する第一半減期と, 平衡時推定含量即ちt=∞におけるN(K/λ)を計算した(表5)。λは10⁻⁴~10⁻²のオーダーである。

第一半減期は, Znでは最も汚染された黒部で最も短く, 比較的減少し易い。Cdは水管理一酸化還元状態の影響を最も受け易く, 幼形期以降落水, わら除去という処理では13~数10年で半減するが, その他の処理では半減しないか, 増加する。肥料中の推定濃度が比較的高いことも一因であろう。Cdの場合, 半減期が短いこと即ち収支の大きなマイナスは, 玄米中濃度を上昇させることを意味する。Cu, Pbでは数百~数千年で, ほぼ収支がつくなっているといえる。

表一 6 土壌中重金属の第1半減期 τ と平衡時推定含量C⁷⁾

土壌	水管理	稲わら 処 理	Zn		Cd		Cu		Pb	
			τ	C	τ	C	τ	C	τ	C
富山	W	還元	y	mg Kg ⁻¹	y	mg Kg ⁻¹	y	mg Kg ⁻¹	y	mg Kg ⁻¹
		除去	230	35	—	0.61	1,500	8.9	—	13
	D	還元	160	29	—	0.41	730	7.5	1,600	11
		除去	270	32	—	0.41	790	7.0	1,200	9.5
婦中	W	還元	510	87	—	0.73	350	6.1	—	61
		除去	310	64	—	0.49	340	5.5	3,400	42
	D	還元	490	67	—	0.55	390	5.0	5,900	44
		除去	150	26	13	0.09	310	4.2	850	14
黒部	W	還元	78	21	1,100	6.2	830	18	5,700	62
		除去	72	19	620	4.2	670	15	2,800	48
	D	還元	81	15	700	4.6	830	15	4,000	46
		除去	70	13	250	1.8	570	11	1,500	25

W : 全生育期間湛水, D : 幼穂形成期以降落水

平衡時推定含量は第一半減期が短いほど低く、最高に汚染された黒部のZnが最低になる。Cdでは落水栽培と薬除去を続けると富山や婦中では現在量の数分の1となる。黒部ではここに示した範囲ではどのような管理をしても $1\mu\text{g L}^{-1}$ 以下にならない。Cu, Pbは現在の自然濃度或はそれよりやや低い濃度に収束する。

以上は単純な実験と計算であり、またどの要因も非常に変動幅が大きいと思われるが、土壌中のこれら4元素の挙動の特徴を示している。またinputの数値が変化する場合の収支の動向を予測することが出来る。

6. おわりに

図1の様な重金属の存在状態についてはまだ部分的にしか解明されていない。図中の反応のなかでも水酸化物と重金属との反応機構については今後に残された問題が多いと思われる。酸化還元状態の変化に伴う重金属の溶解度の変化も多く、この様な平衡関係を完全に記述できるような研究がさらに必要であると考えられる。

平成3年8月、環境庁告示で、土壌(汚染)の環境基準として、水浸出液(土壌溶液と同じと考えられる)中の濃度をもって環境基準とすることが示された。重金属の環境中の輸送、上記環境基準の正しい評価、対処のためにも、土壌と溶液系の反応や、溶解度を支配する因子のより完全な理解が必要と思われる。

人間を含む生態系の物質循環において、下水汚泥の利

用一土壌への還元も考える必要がある。この問題については土壌のみならず循環系における重金属の混入、濃縮過程、或は除去方法の検討が必要であるが、上記のライシメータ実験の様な収支実験も一つの基礎を与えるであろう。

7. 引用文献

- 1) 飯村康二 : 土壌汚染の基礎知識。土壌の物理性, 31, 2~8 (1975)
- 2) Taylor, S.R. : Abundance of chemical elements in the continental crust : A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273~1285(1964)
- 3) Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. : Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 175~192(1961)
- 4) Turekian, K.K. : Handbook of Geochemistry (Executive editor, Wedepohl, K.H.), Vol.1, pp.297~323
- 5) Iimura, K. : Heavy metal pollution in soils of Japan (Ed. Kitagishi, K. and Yamane, I.) 19~26
- 6) Bowen, H.J.M. : Environmental chemistry of the elements. (1979) 浅見輝男・茅野充男訳 : 環境無機化学。博友社(東京)(1983)
- 7) 飯村康二・伊藤秀文 : 水田土壌中における重金属の行動と収支—重金属による土壌汚染に関する研究

- (第2報) . 北陸農試報21. 95~145(1978)
- 8) Hodgson, J.F., H.R. Geering and W.A. Norvell : Micronutrient cation complexes in soil solution partition between complexed and uncomplexed forms by solvent extraction. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29. 665~669(1965)
 - 9) Hodgson, J.F., W.L. Lindsay and J.F. Treierweier : do. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *ibid.* 30, 723~726(1966)
 - 10) Geering, H.R. and J.F. Hodgson : do. Characterization of soil solution ligands and their complexes with Zn^{2+} and Cu^{2+} . *ibid.* 33, 54~59(1969)
 - 11) Kerr, W.H. : The identification and composition of the soil aluminosilicate active in base exchange and soil acidity. Soil Sci. 26, 385~398(1928)
 - 12) Gapon, N.E. : Theory of exchange adsorption in soils. J. Gen. Chem. USSR. 3, 144~152(1933)
 - 13) Lagerwerff, J.V. and Bolt, G.H. : Theoretical and experimental analysis of Gapon's equation for ion exchange. Soil Sci. 87, 217~222(1959)
 - 14) McBride, M.B. : Exchange and hydration properties of Cu^{2+} and $Na^+ - Cu^{2+}$ smectites. Soil Sci. Soc. America, J. 40, 452~456(1976)
 - 15) 伊藤秀文・飯村康二 : カドミウム汚濁水による土壌汚染の可能性—水質基準との関連—. 土肥誌45, 571~576(1974)
 - 16) Forbs, E.A., A.M. Ponser and J.P. Quirk : The adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. J. Soil Sci. 27, 154~166(1976)
 - 17) 定本裕明・飯村康二 : 日本土壌肥科学会1991年度名古屋大会に発表
 - 18) 和田信一郎 : 粘土ハンドブック, 日本粘土学会編 第2版, 101~131(1987)
 - 19) McBride, M.B. : Reactions controlling heavy metal solubility in soils. Advan. Soil Sci. 10, 1~56(1989)
 - 20) Kalbasi, M., G.J. Racz, and L.A. Lowen—Rudgers : Mechanism of Zinc adsorption by iron and aluminum oxides. Soil Sci. 125. 146~150(1978)
 - 21) 武長宏・麻生末雄 : フミン酸の肥効発現に関する研究 (第9報) ニトロフミン酸金属キレート of 安定度定数について. 土肥誌 46, 349~354(1975)
 - 22) 森下豊昭 : 土壌—作物系における重金属等の汚染元素の動態. 文部省研究報告集録 (昭和51年度) 人間生存と自然環境 287~295(1977)
 - 23) McLaren, R.G. and D.V. Crawford : Studies on Soil copper. I. The Fractionation of copper in soils. J. Soil Sci. 24, 172~181(1973)
 - 24) 早瀬達郎 : 肥料と環境保全. 農技研肥料化学科 pp. 17(1972)

(受稿年月日1993年2月13日)