

有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の  
土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究  
Studies on the Effect of Organic Wastes on the Soil Ecosystem

昭和54/55年度 特別研究報告 第2分冊

Research Report in 1979-1980. Part 2

稲森悠平・岩田 敏・大坪国順・久保井徹・須藤隆一・田井慎吾  
高松武次郎・袴田共之・服部若之・平田健正・広木幹也・藤井國博  
松重一夫・向井 哲・村岡浩爾・合田 健・石塚皓造・大羽 裕  
松坂泰明・矢崎仁也・吉田富男・青木 博・草壁亮太郎・小林峰雄  
鈴木理恵・豊田敏治・野田 潔・比嘉房江・山口浩一・鷺沢清司

Y. INAMORI, S. IWATA, K. OTSUBO, T. KUBOI, R. SUDO, S. TAI,  
T. TAKAMATSU, T. HAKAMATA, H. HATTORI, M. HIROKI, K. FUJII,  
K. MATSUSHIGE, S. MUKAI, K. MURAOKA, T. GODA, K. ISHIZUKA,  
Y. OBA, Y. MATSUZAKA, J. YAZAKI, T. YOSHIDA, H. AOKI,  
R. KUSAKABE, M. KOBAYASHI, R. SUZUKI, T. TOYODA, K. NODA,  
F. HIGA, K. YAMAGUCHI, S. WASHIZAWA

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

わが国で発生する下水汚泥の量は、昭和 56 年集計で 240 万トンに上る。現在は下水道の全国普及率が 31%、汚泥の有効利用率は 10%に過ぎないが、数十年後の汚泥量はおそらく 700 万トン近くに達するであろうし、有効利用率もずっと上昇していなければならない。

膨大な汚泥を内陸、沿岸の埋立地に処分することは、土地利用事情を一層厳しくし、環境のエントロピーを著しく増加させる。処分用地が極端に少ない現在、埋立や土地造成には多額の費用がかかる。一方、汚泥有効利用の途としては、汚泥を焼成加工し、煉瓦や舗装材にする方法があるが、この場合、最初から原材料を加工するのに比し、脱水濃縮、焼却工程があるため経済的に著しく不利である。

また、わが国の化学肥料需給事情は近年急迫を告げている。原鉱石などの海外依存率が極めて高いうえ、将来見通しはよくない。こうした背景から、下水汚泥の緑農地還元にあふさわしい条件を示すこと、還元による土壌へのインパクト——微生物の消長、組成変化、酵素活性、土壌の理化学的性質の変化、作物へのプラス及びマイナス影響——を明らかにすることは大きな意義がある。すなわち、還元汚泥の農地への施用可能性を明らかにし、土壌還元のための施用指針、あるいは基準づくりに反映させたい。

下水処理では、処理水質や施設設計が基準化され管理されているが、汚泥の質、量をもコントロールする時代に早晚進むものと期待される。本報告は、この研究が土壌環境の保全、資源のリサイクルによる環境エントロピー上昇の抑制、地力増進と農地の生産性向上につながることを認識し、多角的な立場から現象解明に踏出したもので、昭和 53～55 年度に亘る、第 1 期特別研究のうち昭和 54 / 55 年度の成果である。

昭和 58 年 7 月

水質土壌環境部長

合 田 健

## 目 次

13. 土壌中における各種汚泥の分解と分解に及ぼす合成高分子凝集剤の影響	1
服部浩之・山口浩一・久保井 徹・藤井國博・矢崎仁也	
14. 下水汚泥施用土壌の理化学性	13
服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕	
15. 下水汚泥連用土壌における全炭素, 全窒素及び無機態窒素量の変化	27
服部浩之・豊田敏治・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明	
16. 下水汚泥施用各種土壌における無機態窒素の経時変化	37
服部浩之・藤井國博・久保井 徹・広木幹也	
17. 下水汚泥施用淡色黒ボク畑土壌における無機態窒素の経時変化	45
服部浩之・藤井國博・久保井 徹・広木幹也・小林峰雄・矢崎仁也・大羽 裕	
18. 不飽和浸透に伴う栄養塩の土壌吸着特性に関する研究	63
村岡浩爾・岩田 敏	
19. 底質中の物質の流れによる溶出に関する基礎的研究(第2報)	75
村岡浩爾・平田健正	
20. 水界における底泥の挙動に関する研究	85
村岡浩爾・大坪国順	
21. 主成分分析による汚泥成分の地下浸透過程の解析	95
久保井 徹・袴田共之・服部浩之・藤井國博	
22. 下水汚泥施用土壌における物質の移動に関する研究——下水汚泥成分の地下浸透	107
広木幹也・久保井 徹・鷺沢清司・豊田敏治・服部浩之・藤井國博・松坂泰明	
23. 廃水の生物処理施設から発生した汚泥中の重金属	119
稲森悠平・田井慎吾・松重一夫・須藤隆一	
24. 微小貧毛類の大量培養	125
稲森悠平・鈴木理恵・須藤隆一	
25. 廃水の生物処理に出現する微小動物に及ぼす重金属の影響	139
稲森悠平・鈴木理恵・須藤隆一	
26. 水稻を栽培したポット土壌でのヒ素の化学形態	
——ヒ酸, 亜ヒ酸, モノメチルアルソン酸及びジメチルアルシン酸について	
153	
高松武次郎・青木 博・吉田富男	
27. ヒ素汚染土壌に栽培された水稻の元素組成	165
高松武次郎・比嘉房江・吉田富男	

28. 合成高分子凝集剤の植物影響	171
久保井 徹・藤井國博	
29. 土壤，土壤粒径面分及び有機物質中におけるシメトリンの吸着分布	203
向井 哲・野田 潔・石塚皓造	
30. 環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点	211
久保井 徹・藤井國博・広木幹也・服部浩之・松坂泰明・吉田富男	
31. 吸引法による土壤溶液採取の問題点：汚泥成分の地下浸透量を把握するために	229
久保井 徹・藤井國博	
32. 土壤中の微量アンモニア態窒素の定量における問題点	243
服部浩之・久保井 徹・藤井國博	
33. 腐植酸含浸ろ紙を用いたペーパークロマトグラフィーによる金属—腐植酸相互作用の分析	249
高松武次郎・草壁亮太郎・吉田富男	

## CONTENTS

13.	Decomposition of Various Sludges in Soil and the Effect of a Synthetic Flocculant on the Decomposition .....	1
	H. HATTORI, K. YAMAGUCHI, T. KUBOI, K. FUJII and J. YAZAKI	
14.	Physical and Chemical Properties of Soil Applied with Sewage Sludge .....	13
	H. HATTORI, S. WASHIZAWA, T. KUBOI, K. FUJII, Y. MATSUZAKA and Y. OBA	
15.	Changes in Total Carbon, Total and Inorganic Nitrogen Contents in Soil Applied with Sewage Sludge .....	27
	H. HATTORI, T. TOYODA, T. KUBOI, M. HIROKI, K. FUJII and Y. MATSUZAKA	
16.	Changes in Inorganic Nitrogen Contents in Various Soils Applied with Sewage Sludge .....	37
	H. HATTORI, K. FUJII, T. KUBOI and M. HIROKI	
17.	Changes in Inorganic Nitrogen Contents in Light Colored Andosol Applied with Sewage Sludge .....	45
	H. HATTORI, K. FUJII, T. KUBOI, M. HIROKI, M. KOBAYASHI, J. YAZAKI and Y. OBA	
18.	Study on Adsorption Characteristics of Nutrients in Unsaturated Soil.....	63
	K. MURAOKA and S. IWATA	
19.	Study on Elution of Dissolved Matter from Porous Bed to Stream Water, Part II.....	75
	K. MURAOKA and T. HIRATA	
20.	Studies on Behavior of Cohesive Bed Materials in Hydrosphere .....	85
	K. MURAOKA and K. OTSUBO	
21.	Application of Principal Components Analysis to Leaching Process of Sludge-borne Elements .....	95
	T. KUBOI, T. HAKAMATA, H. HATTORI and K. FUJII	
22.	Study on Movement of Elements in Soil Applied with Sewage Sludge, Leaching of Elements in Sewage Sludge.....	107
	M. HIROKI, T. KUBOI, S. WASHIZAWA, T. TOYODA, H. HATTORI, K. FUJII and Y. MATSUZAKA	

23.	Heavy Metals of Sludge Produced from Biological Domestic Sewage Treatment Plant.....	119
	Y. INAMORI, S. TAI, K. MATSUSHIGE and R. SUDO	
24.	Mass Culture of Small Aquatic Oligochaeta .....	125
	Y. INAMORI, R. SUZUKI and R. SUDO	
25.	Effect of Heavy Metals on the Specific Growth Rate of Metazoa Isolated from Sludge and Bio-film.....	139
	Y. INAMORI, R. SUZUKI, and R. SUDO	
26.	Arsenic Speciation in Pot Soil Cropped with Rice Plant, —Fluctuations of Arsenate, Arsenite, Monomethylarsonate and Dimethylarsinate contents—.....	153
	T. TAKAMATSU, H. AOKI and T. YOSHIDA	
27.	Elemental Composition of Rice Plants Cultivated in As-Polluted Soils.....	165
	T. TAKAMATSU, F. HIGA and T. YOSHIDA	
28.	Effect of Synthetic Polymer Flocculants on Higher Plants .....	171
	T. KUBOI and K. FUJII	
29.	Adsorption and Distribution of Simetryne in Soils, Soil Particle-Size Fractions, and Organic Materials .....	203
	S. MUKAI, K. NODA and K. ISHIZUKA	
30.	Data on Lysimeter Facilities .....	211
	T. KUBOI, K. FUJII, M. HIROKI, H. HATTORI, Y. MATSUZAKA and T. YOSHIDA	
31.	Limitations of Ceramic Cup Method for Collection of Soil Water .....	229
	T. KUBOI and K. FUJII	
32.	Problems in the Microanalysis of Ammonium-Nitrogen in Soils.....	243
	H. HATTORI, T. KUBOI and K. FUJII	
33.	New Paper—Chromatographic Method for Estimating Metal—Humic Acid Interactions .....	249
	T. TAKAMATSU, R. KUSAKABE and T. YOSHIDA	

13.

土壤中における各種汚泥の分解と分解に及ぼす  
合成高分子凝集剤の影響

服部浩之<sup>1</sup>・山口浩一<sup>2</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>  
藤井國博<sup>1</sup>・矢崎仁也<sup>3</sup>

Decomposition of Various Sludges in Soil and the Effect of  
a Synthetic Flocculant on the Decomposition

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Koichi YAMAGUCHI<sup>2</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>,  
Kunihiro FUJII<sup>1</sup> and Jinya YAZAKI<sup>3</sup>

**Abstract**

Two types of laboratory incubation experiments were conducted to determine the decomposition rate of sludges in soil. In experiment 1, 4 kinds of sludges [sludges from a chemical plant (M-sludge), from a petro-chemical plant (H-sludge), and limed (T-sludge) and unlimed (K-sludge) domestic sewage sludges] were independently mixed with a light colored andosol at rates of 0.2 and 1.0 g of sludge-C in 100 g dried soil. The mixtures were incubated at 25 °C and the amount of CO<sub>2</sub> evolved during 2 weeks was periodically determined. The amount of CO<sub>2</sub> evolved was in proportion to the rate of sludge applied. The decomposition rate was the largest in M-sludge, followed by H-, T-, and K-sludges, in this order; the order corresponded to C contents of sludges. Nitrogen mineralization rate of 2 weeks was related to the C/N ratio of the sludges.

In experiment 2, effect of a cationic polyacrylamide derivative (PAM) and incubation temperature on the decomposition of K-sludge in a humic andosol was studied. Five gram of air-dried K-sludge and 0.2 g PAM were mixed with 200 g of air-dried humic andosol, and the amount of CO<sub>2</sub> evolved for 4 weeks at 25 °C was

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies,  
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
2. 昭和53, 54年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区  
下馬3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address:  
College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154,  
Japan
3. 昭和53-55年度 国立公害研究所客員研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区  
下馬3-34-1)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College  
of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan

determined. The amount of  $CO_2$  evolved for 5 days from the mixture was 70 % that of the control (no addition of PAM), but it increased to 97 % during 4 weeks. K-Sludge was added to humic andosol at the rate of 2.8 % of the dry weight, and incubated for 5 days at 4, 10, 23, and 30 °C. The amount of  $CO_2$  evolved increased markedly as the temperature increased.

## 1. はじめに

近年、下水汚泥を農業利用しようとする機運が高まっているがそれとともに、下水処理場から発生する生汚泥、消化汚泥、汚泥コンポスト等についてそれらの土壤中での分解についての研究の成果も次第に蓄積されつつある<sup>1)~7)</sup>。それらの結果は、汚泥の分解率が他の有機物の分解率に比べて高く、しかも施用後2~4週目までの分解量が多いことを示している。すなわち、汚泥は初期に急激な分解がおこるのが特徴であり、その後の分解は、他の有機物の分解と同様、比較的緩やかに行われる。また、これら初期に分解する量は、汚泥の種類によって異なり<sup>7)</sup>、さらに、環境条件、特に温度によって影響される<sup>1)~5)</sup>ことなどが明らかにされている。

しかしながら、これまでの研究では汚泥の性質と分解量の関係については十分に明らかにされておらず、また汚泥によっては凝集剤として用いられたポリアクリルアミド誘導体(以下 PAM と記す)を含むものもあるが、この PAM が汚泥の初期の分解にどのような影響を及ぼすかについても解明されていない。汚泥の農業利用に際し、これらについて明らかにすることは、施用量を決める上でも重要であると考えられる。本報告は、汚泥の初期の分解に関し、性質の異なる汚泥での分解の違い、PAM の影響、温度の影響についてビン培養法で行った結果をまとめたものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試土壌及び供試汚泥

土壌は、茨城県筑波郡谷田部町国立公害研究所内で採取した淡色黒ボク土壌及び茨城県筑波郡豊里町の元芝畑から採取した黒ボク土壌を用いた。汚泥は合成高分子凝集剤を含むアンモニア、メタノール等製造化学工場廃水汚泥(以下 M 汚泥と記す)、同じく合成高分子凝集剤を含むアセトアルデヒド、酢酸等製造石油化学工場廃水汚泥(以下 H 汚泥と記す)、石灰凝集剤を含む生活廃水処理汚泥(以下 T 汚泥と記す)、凝集剤を含まない生活廃水処理場の返送汚泥(以下 K 汚泥と記す)の4種類を使用した。供試土壌及び汚泥の性質を表1に示した。

### 2.2 ビン培養による $CO_2$ 発生量の測定

田辺の簡便法<sup>8)</sup>に準じた。すなわち、300 ml 容ポリスチロール棒びんに一定量の土壌をゆるく詰め、0.5 規定水酸化ナトリウム溶液 1~4 ml 入れた 5 ml 容サンプル管 2 本を土中に直接立て、密封し、一定温度で暗所で培養した。1~7 日間の間隔で水酸化ナトリウム液を取りかえ、取り出した水酸化ナトリウム液は、50 ml 容三角フラスコに移し、3 規定塩化バリウム 3 ml を加えた



表 1 供試土壌及び供試汚泥の性質  
Table 1 Properties of soils and sludges used in the experiment

Material	Flocculant	pH (H <sub>2</sub> O)	T-C (%)	T-N (%)	C/N
Light colored andosol	—	6.6	3.4	0.3	12.6
Humic andosol	—	5.4	6.1	0.4	14.5
Industrial sludge (M)*	Synthetic flocculant	5.4	50.3	12.9	3.9
Industrial sludge (H)**	Synthetic flocculant	6.2	47.8	9.3	5.1
Domestic sewage sludge (T)	Ca (OH) <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub>	10.1	26.1	2.8	9.3
Domestic sewage sludge (K)	None	6.5	14.5	2.1	6.9

\*: Sludge from waste water of chemical plant

\*\* : sludge from waste water of petrochemical plant

後、フェノールフタレインを指示薬として0.2規定塩酸で滴定を行い、吸収したCO<sub>2</sub>量を算出した。

### 2.3 汚泥の分解率及び無機化率の測定

風乾して2mm目の篩を通した淡色黒ボク土壌57.7g(乾土50g)に風乾した4種の汚泥(汚泥M, H, T, K)を炭素量として、0.100及び500mg加え、十分に混合した。これに蒸留水を最大容水量の60%になるように添加し、2週間培養した。その間発生するCO<sub>2</sub>量を前記2.2の方法によって経時的に測定した。汚泥混合土壌から発生するCO<sub>2</sub>の値から、汚泥無添加土壌から発生するCO<sub>2</sub>量をブランク値として差し引いて、汚泥中炭素の分解によって発生するCO<sub>2</sub>量とした。また、培養2週間後の土壌について、pH(H<sub>2</sub>O)、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N量の測定を行い、汚泥無添加土壌のNH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N量を差し引いて、残りを汚泥の分解によって生成した無機態窒素量とした。これらの測定法は前報<sup>9)</sup>と同じであった。以上の測定はいずれも2連で行った。

### 2.4 汚泥分解に及ぼす合成高分子凝集剤の影響

黒ボク土壌の風乾細土200g(乾土として163.5g)にK汚泥(凝集剤無添加)を風乾物重で5g(乾物として4.6g)添加し十分に混合した。これに、カチオン性ポリアクリルアミド誘導体(分子量、約600万)0.2g(対風乾土添加率0.1%、乾土添加率0.12%、対風乾汚泥添加率4%、乾汚泥添加率4.3%)を混合後、蒸留水を最大容水量の60%になるように加え、25°Cで4週間培養し発生したCO<sub>2</sub>量を測定した。また、ポリアクリルアミド誘導体を加えなかった土壌についても同様にCO<sub>2</sub>量を測定した。

### 2.5 汚泥分解に及ぼす温度の影響

黒ボク土壤の風乾土 200 g (乾土 163.5 g) に, K 汚泥 (凝集剤無添加) を風乾物として 5 g (乾物 4.6 g) 添加し十分に混合した。これに蒸留水を最大容水量の 60% になるように加え, 4 °C, 10 °C, 23 °C, 30 °C で 5 日間培養し, 発生する CO<sub>2</sub> 量を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 汚泥の分解過程と分解率

各種汚泥を添加した土壤からの CO<sub>2</sub> 発生速度 (mg/日) の経時変化を図 1, 発生した CO<sub>2</sub> の合計量のグラフを図 2 に示した。CO<sub>2</sub> の発生速度は, 各汚泥添加区とも施用直後から増加を始め, いったん最大に達した後, その後は低下するというパターンを示した。しかし, 発生速度が最大に達するまでの時間は, 汚泥により異なり化学工場廃水処理場の M 汚泥が最も遅く 5~7 日後, 他の汚泥は 2~3 日後であった。この原因の一つとして, M 汚泥の pH が 5.4 と他の汚泥より低いため, 土壤微生物の増殖が遅れたことが考えられる。逆に pH が 10.1 と最も高い石灰を凝集剤とする生活廃水処理場の T 汚泥は, 炭素としての汚泥添加率 1.0% の場合, 施用後 1 日目の CO<sub>2</sub> 発生量が, 他の汚泥の約 2 倍であった。これらの結果は, pH の高い汚泥ほど施用直後の分解がより急激であることを示唆するものと考えられる。

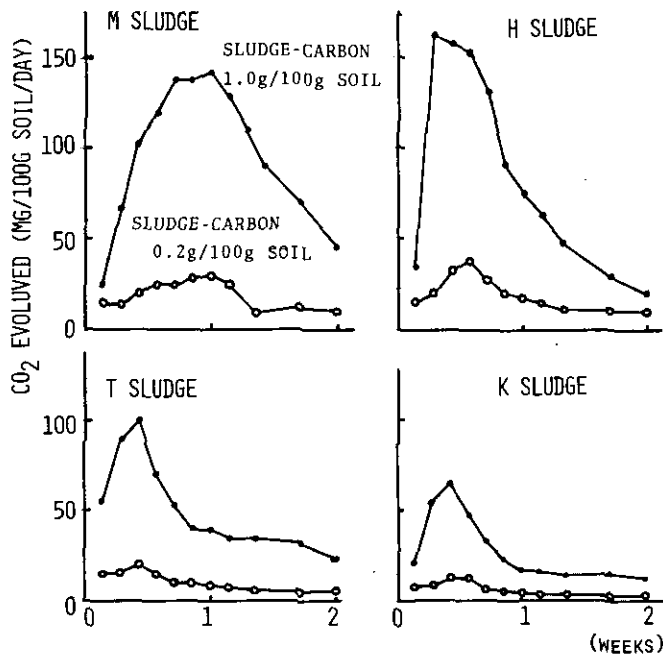


図 1 4種の汚泥を添加した淡色黒ボク土壤からの CO<sub>2</sub> 発生速度  
 Fig. 1 CO<sub>2</sub> evolution rate from light colored andosol amended with different sludges

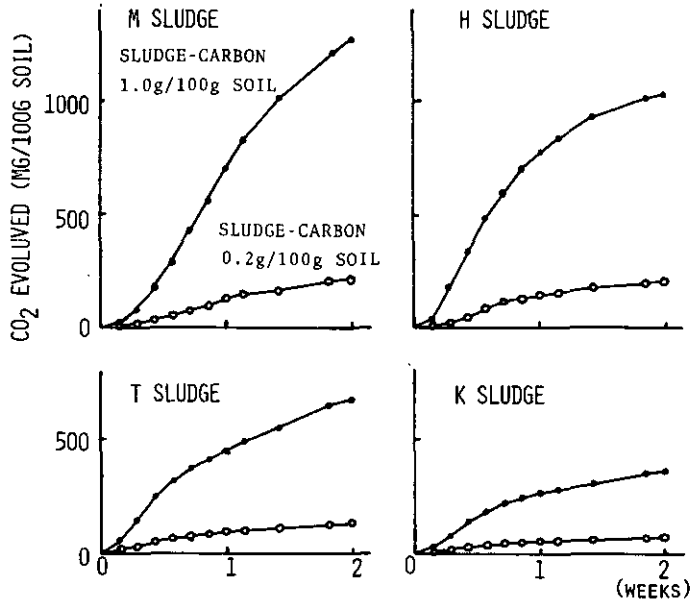


図 2 4種の汚泥を添加した淡色黒ボク土壌からのCO<sub>2</sub>の積算発生量  
 Fig. 2 Cumulative plot of CO<sub>2</sub> evolution from light colored andosol amended with different sludges

汚泥添加量とCO<sub>2</sub>発生量の関係を見るため、汚泥を多量に添加(炭素としての汚泥添加率1.0%)した場合に発生したCO<sub>2</sub>合計量と少量添加(同0.2%)の場合に発生したCO<sub>2</sub>合計量との比(CO<sub>2</sub>発生量比とする)をとり、グラフに表した(図3)。添加後1日目のCO<sub>2</sub>発生量比は、どの汚泥でも添加量比5を下回った。これは、汚泥添加直後は風乾土を用いたこともあって、微生物が多量の汚泥に対応できなかったためと考えられる。しかし、2日目にはCO<sub>2</sub>発生量比が上昇し、4日目以降は、いずれの汚泥でも5前後の値になり、CO<sub>2</sub>発生量は、汚泥添加量にほぼ比例することが認められた。従って、表2に示したように2週間の汚泥の分解率については、添加量による差が認められなかった。

Testerら<sup>3)</sup>は、汚泥コンポストについて、また、Terryら<sup>5)</sup>は下水汚泥について同様に汚泥の添加量に比例してCO<sub>2</sub>が発生することを報告している。さらに、Hsiehら<sup>6)</sup>は、活性汚泥の場合、添加量が4%までは添加量に比例してCO<sub>2</sub>が発生するが、添加量が8%になると分解率が低下することを報告している。今回の結果は、どの汚泥の場合も、炭素としての添加量が土壌に対して1%までは、分解率が添加量によって変わらないことを示している。すなわち、この淡色黒ボク土壌は、汚泥の添加量が炭素として1%までは同じ分解力を保っているといえることができる。

一方、汚泥によって分解率は大きく異なった。炭素含量が最も多いM汚泥では炭素の約30%がCO<sub>2</sub>まで分解したのに対して、最も少ないK汚泥では約10%しか分解せず、炭素含量の多い汚泥

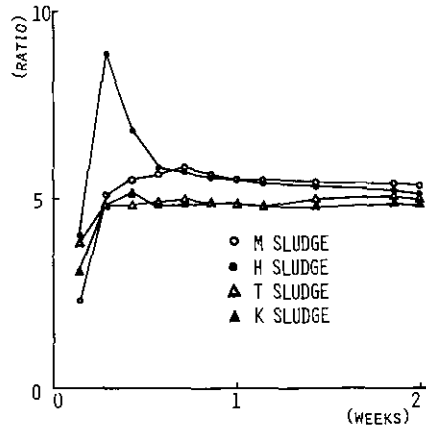


図 3 汚泥炭素 0.2%添加土壤から発生する CO<sub>2</sub>量に対する汚泥炭素 1.0%添加土壤から発生する CO<sub>2</sub>量の比率

Fig. 3 The ratio of CO<sub>2</sub> evolved from light colored andosol amended with sludges at application rate of 0.2 % of sludge-carbon to soil to CO<sub>2</sub> evolved at application rate of 1.0 %

ほど分解率が大きい傾向にあった。つまり、無機物を多く含む汚泥ほど分解率が小さくなることから、無機物が有機物の分解を阻害していることが考えられる。また、汚泥中の有機物の形態の違いによって、このように分解に差が生じたことも考えられるが、これについては未検討である。

表 2 には、2 週間培養後の土壤の pH、アンモニア態窒素、硝酸態窒素量及び窒素の無機化率を示した。どの汚泥を添加した土壤でもアンモニア態窒素の含量が多く、硝酸態窒素はわずかであった。これは、汚泥添加後 2 週間では硝酸化成が起らないことを示すものであろう。また、汚泥を多量に添加した場合には 2 週間後の pH が上昇した。これはアンモニア態窒素の生成のためと考えられる。

窒素の無機化率は汚泥により異なり、M 汚泥では窒素の 48~61% (平均 55%) が無機化した。T 汚泥では 24~29% にすぎず、C/N 比の小さい汚泥ほど無機化率が高かった。これは、これまでに明らかにされている C/N 比の小さい有機物ほどその窒素は土壤中で無機化され易いという知見<sup>11)</sup>と一致している。

以上、4 種類の汚泥の分解試験の結果から、炭素含量の多い汚泥ほど炭素の分解率が高く、その順位は、汚泥 M > 汚泥 H > 汚泥 T > 汚泥 K であり、C/N 比の小さい汚泥ほど窒素の無機化率が高くなる傾向(その順位は、汚泥 M > 汚泥 H > 汚泥 K > 汚泥 T である)のあることが認められた。

表 2 汚泥添加2週間後の土壤中無機態窒素量, 汚泥炭素の分解率, 窒素の無機化率及び pH

Table 2 The quantities of inorganic nitrogen, percentages of carbon decomposed and nitrogen mineralized, and PH values after 2 weeks incubation of the soil-sludge mixture

Sludge	Added sludge-carbon (g/100g soil)	NH <sub>4</sub> -N (mg/100g soil)	NO <sub>3</sub> -N (mg/100g soil)	N mineralized (%)	C decomposed (%)	pH (H <sub>2</sub> O)
M	0.2	24.9	0.0	48.3	32.5	6.74
	1.0	156.7	0.0	61.2	34.9	7.48
H	0.2	16.1	0.0	41.3	27.5	6.69
	1.0	81.8	0.0	42.2	28.1	7.17
T	0.2	5.2	0.0	24.3	18.2	6.86
	1.0	31.2	0.0	28.9	18.5	7.57
K	0.2	8.0	0.5	29.2	10.1	6.63
	1.0	44.8	1.1	31.3	9.9	6.86

### 3.2 汚泥分解に及ぼす合成高分子凝集剤の影響

凝集剤を含まない返送汚泥 K を用いて土壤中での汚泥の分解に及ぼすポリアクリルアミド誘導体 (PAM) の影響を調べた。図 4 に CO<sub>2</sub> の積算発生量を図 5 に CO<sub>2</sub> の発生速度 (mg/日) を示した。それによると, PAM 添加区の CO<sub>2</sub> 発生量は, 培養開始後 4 週目まで無添加区より低く特に初期の分解が抑制され, 5 日目までに発生した CO<sub>2</sub> の合計量は, PAM 無添加の場合の約 70% であった (図 4)。また, CO<sub>2</sub> 発生速度からみると 5 日目までは PAM 無添加区が高く, PAM 添加による CO<sub>2</sub> 発生抑制が認められる。しかし, その後は PAM 添加土壌からの CO<sub>2</sub> 発生速度 (mg/日) は, 無添加土壌をわずかに上回り (図 5), 28 日目までに発生した CO<sub>2</sub> 合計量は, 無添加土壌の約 97% まで回復した (図 4)。このことから, PAM は添加直後に, 汚泥の分解に関与している微生物の生育に影響を及ぼしているものと考えられる。PAM の *E. Coli* 等の微生物に対する殺菌作用や生育障害はない<sup>12)</sup>とされていたが, 久保井ら<sup>13)</sup>は, PAM が 5 ppm 以下の低濃度でも土壌藻類の生育を阻害することを報告している。今回, 使用した PAM 量は, 土壌に対して約 1200 ppm (対乾土) と多量であることから, 土壌微生物への影響は十分考えられる。また, 藤井ら<sup>14)</sup>は, PAM の有機態窒素は土壌微生物によって分解され, 無機態窒素になることを報告している。従って, 添加直後に土壌微生物の生育を阻害していた PAM も, 数日後には, それ自体が土壌微生物によって分解され, 汚泥の分解を抑制する力も次第に失われてきたものと考えられる。このように, PAM は添加直後にのみ, 汚泥の分解を抑制し, 分解を遅らせるが, 長期的にみた場合には汚泥の分解への影響はほとんどないものと考えられる。実際に汚泥に含まれる PAM 量は, 今回の実験に用いた量よりも少量と考えられるので, 分解への影響はより少ないと予想される。

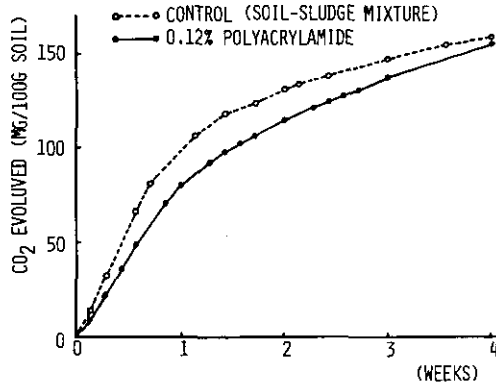


図 4 ポリアクリルアミド誘導体を添加した黒ボク土壌-K 汚泥混合系からの CO<sub>2</sub>の積算発生量  
 Fig. 4 Cumulative plot of CO<sub>2</sub> evolution from humic andosol and sludge (K) mixture added with polyacrylamide derivatives

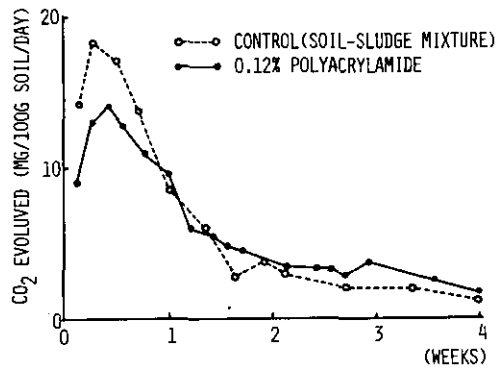


図 5 ポリアクリルアミド誘導体を添加した黒ボク土壌-K 汚泥混合系からの CO<sub>2</sub>発生速度  
 Fig. 5 CO<sub>2</sub> evolution rate from humic andosol and sludge (K) mixture added with polyacrylamide derivatives

### 3.3 分解に及ぼす温度の影響

図6に、4段階の温度条件下における K 汚泥添加土壌からの CO<sub>2</sub>発生量を、図7に温度と CO<sub>2</sub>発生量の関係を示した。4℃では CO<sub>2</sub>発生量はごくわずかであったが、温度が上昇するにつれて CO<sub>2</sub>発生量も増加した。特に、10℃から 23℃への上昇で、分解量が約4倍に増加するなど、温度が汚泥の分解に及ぼす影響がきわめて大きいことが認められた。Terry ら<sup>9)</sup>も、汚泥の分解に及ぼす土壌の性質、pH、水分含量の影響は小さいが、温度の影響は大きいことを報告している。また、Miller<sup>15)</sup>も都市下水消化汚泥の分解に温度が大きく影響することを報告している。従って、気

温の高い夏は分解量が多く、逆に気温の低い冬は、ほとんど分解しないことが予想されるので、汚泥施用の際には、施用時期の気温を十分に考慮する必要がある。

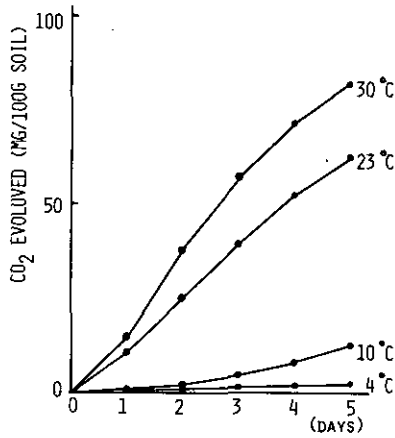


図 6 K 汚泥添加黒ボク土壌からの CO<sub>2</sub>発生量に与える温度の影響  
 Fig. 6 Cummulative plot of CO<sub>2</sub> evolution from humic andosol amended with sludge (K) under four different temperatures

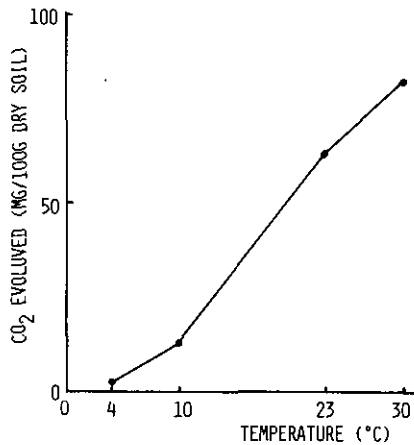


図 7 培養温度と CO<sub>2</sub>発生量との関係  
 Fig. 7 Relationship between cummulative CO<sub>2</sub> evolution and temperature of incubation

#### 4. まとめ

汚泥の分解に関してビン培養試験を行った。高分子凝集剤を含む化学工場廃水汚泥(M)、石油化学工場廃水汚泥(H)、石灰凝集剤を含む下水汚泥(T)、凝集剤を含まない返送汚泥(K)を炭

素量として0.1 gあるいは0.5 gを淡色黒ボク土50 gに加え、25 °Cで2週間培養し、CO<sub>2</sub>の発生量、無機態窒素の生成量を調べた。その結果、各汚泥添加土壌からのCO<sub>2</sub>発生量は汚泥添加量にほぼ比例した。また、汚泥中炭素の分解率は、炭素含量の多い汚泥ほど高く、その順位は、M>H>T>K汚泥であった。一方、窒素の無機化率はC/N比の小さい汚泥ほど高く、その順位は、M>H>K>T汚泥であった。

次にK汚泥の分解に及ぼすカチオン性ポリアクリルアミド誘導体(PAM)添加の影響を明らかにするためにK汚泥5g(風乾物重)を黒ボク土200g(風乾物重)に混合しこれにPAM0.2gを加え、25°Cで4週間培養し発生するCO<sub>2</sub>量を測定した。その結果、PAM添加により、5日目までのCO<sub>2</sub>発生量は、無添加の場合の70%であったが、以後4週目には97%まで回復した。

また汚泥の分解に与える温度の影響を明らかにするために、黒ボク土に2.8%量のK汚泥を加え、4 °C、10 °C、23 °C、30 °Cで培養し、5日間で発生するCO<sub>2</sub>量を比較した。その結果、CO<sub>2</sub>発生量は温度が高くなるにつれて著しく増加し、土壌中における汚泥の分解は、温度によって大きく影響されることが明らかにされた。

#### 引用文献

- 1) Miller, R.H. (1974) : Factors affecting the decomposition of an anaerobically digested sewage sludge in soil. *J. Environ. Qual.*, 3, 376-380.
- 2) Agbin, N.N., B.R. Sabey and Donald G. Markstrom (1977) : Land application of sewage sludge: V. Carbon dioxide production as influenced by sewage sludge and wood waste mixtures. *J. Environ. Qual.*, 6, 446-451.
- 3) Tester, C.F., L.J. Sikora., J. M. Taylor and J.F. Parr (1977) : Decomposition of sewage sludge compost in soil : I. Carbon and nitrogen transformation. *J. Environ. Qual.*, 6, 459-463.
- 4) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1979) : Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 494-499.
- 5) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.S. Sommers (1979) : Decomposition of anaerobically digested sewage sludge as affected by soil environmental conditions. *J. Environ. Qual.*, 8, 342-347.
- 6) Hsieh, Y.P., Lowell A. Douglas and Harry L. Motto (1981) : Modeling sewage sludge decomposition in soil : I. Organic carbon transformation. *J. Environ. Qual.*, 10, 54-59.
- 7) 大羽 裕・Nguyen, Quan-Lu (1981) : 二酸化炭素量からみた畑条件下の下水汚泥の分解. *日本土壤肥科学雑誌*, 52, 219-224.
- 8) 田辺市郎 (1979) : 土壌呼吸. *土壌微生物実験法*, 養賢堂, 270-278.
- 9) 藤井國博・久保井 徹・服部浩之 (1980) : 下水汚泥の土壌施用が土壌環境に及ぼす影響, ライシメーカー実験 (II). *国立公害研究所研究報告*, 第14号, 111-157.
- 10) Nguyen, Quan-Lu・大羽 裕 (1981) : 下水汚泥の有機態窒素の無機化. *日本土壤肥科学雑誌*, 52, 219-224.
- 11) 甲斐秀昭 (1976) : 窒素化合物の代謝. *植物栄養・土壌肥料大事典*, 養賢堂, 444-452.
- 12) 高分子凝集剤懇話会 (1978) : ポリアクリルアミド系 (カチオン性) 高分子凝集剤の安全性について. *同懇話会*, 1-24,



土壤中での各種汚泥の分解

- 13) 久保井 徹・藤井國博 (1980) : 合成凝集剤の土壤環境に与える影響 (I), コカブ幼植物および緑藻類に与えるポリアクリルアミド誘導体 (合成高分子凝集剤) の影響. 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 7-19.
- 14) 藤井國博・山口浩一・久保井 徹・矢崎仁也 (1980) : 合成凝集剤の土壤環境に与える影響 (II), 土壤中でのポリアクリルアミド誘導体の分解. 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 21-31.
- 15) Miller, R.H. (1974) : Microbiology of sewage sludge disposal in soil. EPA-670/2-74-074 U.S. Environmental Protection Agency.

14.

### 下水汚泥施用土壌の理化学性

服部浩之<sup>1</sup>・鷺沢清司<sup>2</sup>・久保井 徹<sup>4</sup>  
藤井國博<sup>1</sup>・松坂泰明<sup>3</sup>・大羽 裕<sup>4</sup>

### Physical and Chemical Properties of Soil Applied with Sewage Sludge

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Seiji WASHIZAWA<sup>2</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>  
Kunihiro FUJII<sup>1</sup>, Yasuaki MATSUZAKA<sup>2</sup> and Yutaka OBA<sup>3</sup>

#### Abstract

Sewage sludge was applied to Yatabe light colored andosol in lysimeters at the rate of 50 metric tons dry solids/ha, and changes in soil physical and chemical properties were investigated under controlled environmental conditions (temperature: 25°C in the daytime, 20°C at night, relative humidity: 60%, Soil temperature: 18°C, irrigation: 70l a week). Sludge application increased the concentrations of carbon, nitrogen, phosphorus, calcium, zinc and lead in surface soil. About 40% of carbon in sludge applied to soil was lost within 13 weeks, but the other elements showed little change in surface soil for 13 weeks. Sludge-borne organic nitrogen was rapidly mineralized; the amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$  increased in the first 2 weeks and the accumulation of  $\text{NO}_3\text{-N}$  followed. The sludge application decreased the solid phase ratio and increased the gaseous phase ratio, liquid phase ratio and cation exchange capacity. The pH value in surface soil applied with sludge increased from 6.1 to 7.2, base saturation percentage exceeded 100% while the phosphorus absorption capacity increased.

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies,  
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 昭和54年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬  
3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College  
of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan.
3. 昭和54, 55年度 国立公害研究所客員研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区  
下馬3-34-1)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of  
Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan.
4. 昭和53-55年度 国立公害研究所客員研究員(筑波大学応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of  
Applied Biochemistry, Univ. of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan.

## 1. はじめに

下水汚泥の土壌中での分解やその形態変化についての研究は、主にピーカーレベルの一定条件下で行われてきた<sup>1)~6)</sup>。これは、汚泥の分解や形態変化が温度などの気象条件の影響をうけるため<sup>7)</sup>、自然条件下では結果の解析に困難を伴うことと、自然条件下での汚泥の分解を測定するための確かな方法が確立されていなかったためである。これに対して、汚泥の土壌理化学性に及ぼす影響についての研究は、主に自然条件下で行われており<sup>8)~10)</sup>、環境制御下での研究例は少ない<sup>11)</sup>。これは、ピーカーのような小さな半開放系（空気のみ開放系、他は閉鎖系）は長期間の実験に適さないためであろう。しかし、汚泥の分解とその形態変化は、これまで研究されてきた半開放系と自然状態の開放系では異なることが考えられるし、また、有機物施用土壌の理化学的性質は、有機物の分解量、残存有機物量と密接な関係があることから<sup>12)</sup>、これらも気象によって影響をうけると考えられる。従って、これらの研究を行うには、より自然状態に近くかつ環境条件を制御できるような開放系を用いるのが最も望ましいと考えられる。そこで著者らは、気温、湿度、地温、かん水量を制御でき、かつスケールも十分大きいライシメーター（直径 1.7 m、深さ 2.3 m）を用いて、一定条件下での汚泥の分解、表層土壌中成分の変化及び土壌の理化学性の経時変化を追跡し、汚泥施用土壌の性質を明らかにすることを試みた。本報告は、1回目の施用後、約3か月間の結果をまとめたものである。なお、2回目、3回目汚泥施用後の無機態窒素の変化については、次報<sup>13)</sup>で報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

広木ら<sup>14)</sup>がその詳細を報告する畑地用地温制御ライシメーター4基を使用した。なお、地上部は温室になっている。

### 2.2 供試土壌及び供試汚泥

供試した土壌は淡色黒ボク土壌であり、供試汚泥は石灰を凝集剤とした生活廃水系下水処理場の脱水汚泥を風乾後粉碎したものであった。供試土壌及び供試汚泥の性質を表1に示した。

### 2.3 試験設計

#### 2.3.1 汚泥施用

4基のライシメーターのうち、No. 1とNo. 3の2基に乾物として50 t/haの汚泥を表層約10 cmの土壌に施用した。これは土壌の約9%（乾物重量%）であった。また、No. 2とNo. 4は対照（無処理）とした。実際の施用方法は広木ら<sup>14)</sup>の報告を参照されたい。

表 1 供試土壌及び供試汚泥の性質と成分組成  
Table 1 Chemical properties of surface soil and sludge used in this experiment

		Soil	Sludge			Soil	Sludge
pH	(H <sub>2</sub> O)	6.1	10.1	T-Fe	(%)	7.5	6.9
CEC	(me/100 g)	21.1	—	T-Ti	(%)	0.86	0.11
T-C	(%)	3.20	27.3	T-Mn	(%)	0.15	0.07
T-N	(%)	0.26	3.7	T-Zn	(ppm)	120	1,390
NH <sub>4</sub> -N	(ppm)	1.5	1,660	T-Cu	(ppm)	124	262
NO <sub>2</sub> -N	(ppm)	0.05	7.6	T-Cr	(ppm)	31	88
NO <sub>3</sub> -N	(ppm)	50.0	32.4	T-Ni	(ppm)	37	37
T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(%)	0.23	2.0	T-Pb	(ppm)	19	88
w-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	(ppm)	0.12	20.7	T-As	(ppm)	18	0
T-K	(%)	0.80	0.30	T-Cd	(ppm)	0.5	2
T-Ca	(%)	0.88	15.3				

values based on dry weight

T—means total

\*water-extractable P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 2.3.2 環境条件

ライシメーターの地上部の温室内温度は、昼間 25°C、夜間 20°C に、湿度は 60% に設定し、光は自然光を利用した。また、地温は 18°C に設定したが、表層 5 cm の地温は 20~28°C の間を変動した<sup>15)</sup>。かん水は週 1 回、ライシメーター 1 基あたり 70 l の蒸留水で行った。これは 30.8 ミリの降雨量に相当する。

### 2.3.3 試験日程及び土壌試料の採取

昭和 54 年 9 月 4 日に 1 回目の汚泥施用を行い、施用直後 (30 分後)、3 日目、1、2、3、4、5、7、9、11、13 週目に、表層土壌 (0~5 cm) を採取した。汚泥施用後 1 週目以降の土壌採取は、かん水直前に各ライシメーターの任意の 9 地点について行い、この 9 点を一括して 2 mm の篩を通した後、清浄なポリエチレン製の袋に入れ、空気を入れてふくらませ、口をしぼって振り混ぜた。これを分析試料とした。

## 2.4 土壌分析

### 2.4.1 pH (H<sub>2</sub>O) の測定

常法<sup>16)</sup>に従って、pH (H<sub>2</sub>O, 1:2.5) を測定した。

### 2.4.2 アンモニア態窒素の定量

湿潤土 5 g を 200 ml 容三角フラスコにとり、10% 塩化カリウム溶液 50 ml を加え、30 分間往

復振とうした後、ろ過した<sup>17)</sup>。ろ液をインドフェノール比色法を利用した自動分析法<sup>18)</sup>により測定した。これにはテクニコン社製オートアナライザーAA II型を使用した。分析は2連で行い、結果は平均値で表示した。

#### 2.4.3 亜硝酸態窒素、硝酸態窒素及び水溶性リン酸の定量

湿潤土 10 g を 200 ml 容三角フラスコにとり、硫酸カルシウム 0.1 g、蒸留水 50 ml を加え、10 分間振とう後、ろ過した<sup>17)</sup>。ろ液中の亜硝酸態窒素をスルファニルアミド-ナフチルエチレンジアミン比色法を利用した自動分析法で、硝酸態窒素を、ヒドラジン-銅法により亜硝酸態窒素に還元し亜硝酸態窒素と同様の自動分析法で、また水溶性リン酸をモリブデンブルー比色法を利用した自動分析法で同時に測定した<sup>19),20),21)</sup>。これらの測定にはテクニコン社製オートアナライザーAA II型を使用した。分析は2連で行い、結果は平均値で表示した。

#### 2.4.4 全炭素及び全窒素の定量

柳本製 CN コーダー-500 型を用い、馬尿酸を標準物質として測定した。

#### 2.4.5 全リン酸の定量

風乾細土 5 g について、過塩素酸分解-バナドモリブデン酸比色法<sup>22)</sup>により定量した。これには島津デジタルビーム分光光度計 UV-150 を使用した。

#### 2.4.6 全カドミウム及び全クロムの定量

全リン酸の定量に用いた過塩素酸分解液について、土壌及び作物体中の重金属の分析法<sup>23)</sup>に基づいて全カドミウム及び全クロムの定量を行った。これには、島津製作所原子吸光光度計 AA-640-12 型を使用した。

#### 2.4.7 カリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、ルビジウム、ストロンチウム及び鉛の定量

ORTEC 社製 TEFA-6110 型けい光 X 線分析装置を用い、高松の方法<sup>24)</sup>により測定した。

#### 2.4.8 電気伝導度 (EC) の測定

風乾土 10 g を 200 ml 三角フラスコにとり、蒸留水 50 ml を加え、60 分間振とう後、懸濁液を東亜工業製 Model CM-1 k により測定した<sup>25)</sup>。

#### 2.4.9 塩基置換容量 (CEC)、置換性カルシウム、同マグネシウム、同カリウム、同ナトリウム、置換性塩基及び塩基飽和度の測定

セミマイクロ法<sup>26)</sup>により行い、アンモニアの定量はインドフェノール比色法を利用した自動分析装置により行った<sup>18)</sup>。その他は、原子吸光光度計を使用して定量した。

#### 2.4.10 リン酸吸収係数

風乾土 25 g を 100 ml 容三角フラスコにとり、2.5%リン酸アンモニウム 50 ml を加え、時々振とうしながら 24 時間室温で放置後、ろ過した<sup>27)</sup>。ろ液中のリン酸をモリブデンブルー比色法を利用した自動分析法<sup>21)</sup>により測定し(テクニコン社製オートアナライザー AA II 型使用)、吸収係数を求めた。

#### 2.4.11 三相構造

常法<sup>28)</sup>により、実容積、真比重を求め、それらの値から三相分布を計算した。これには大起理化学工業製実容積測定装置を使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 土壌中の炭素及び窒素の変化

土壌中の全炭素及び全窒素の変動を表 2 に示した。全炭素量は、無処理区では変化が少ないのに対して、汚泥施用区では施用直後に約 1.5 倍に増加した。その後、徐々に減少する傾向にあり、施用直後から 13 週目までに減少する炭素量は、汚泥の施用による増加分(施用直前と直後の差)の約 40% (No. 1 48%, No. 3 34%) にあたる。従って、13 週間で汚泥中炭素の 40% 近くが分

表 2 下水汚泥施用土壌中の全炭素及び全窒素の変化  
Table 2 Changes in total carbon and total nitrogen contents in surface soil applied with sewage sludge

	Treatment	Lysimeter No.	weeks after application				
			Before*	Start**	4	9	13
T-C (%)	Sludge applied	1	3.22	4.69	4.79	4.46	3.98
		3	3.10	4.94	4.42	4.16	4.31
	Control	2	3.15	3.16	3.19	3.14	2.95
		4	3.08	3.34	3.20	3.11	3.12
T-N (%)	Sludge applied	1	0.24	0.44	0.55	0.50	0.55
		3	0.26	0.48	0.48	0.50	0.49
	Control	2	0.25	0.28	0.24	0.25	0.25
		4	0.30	0.24	0.26	0.24	0.24

\* : just before sludge applicatinn

\*\* : just after sludge application

解したものと推定される。全窒素量も無処理区ではほとんど変化がないのに対して、施用区では施用直後に倍増した。これらの全炭素及び全窒素の増加は汚泥施用によるものである。しかし、その後の全窒素の変化はほとんど認められなかった。

一方、図1に示したように、窒素の無機化はすみやかに行われた。すなわち、アンモニア態窒素は、汚泥自体がアンモニア態窒素を多量に含むこともあって、施用直後に  $160 \mu\text{g/g}$  乾土(汚泥もちこみ  $\text{NH}_4\text{-N}$  の計算値は  $151 \mu\text{g/g}$  乾土) と高い値を示したが、さらに3日目には  $270 \mu\text{g/g}$  乾土まで増加した。その後、アンモニア態窒素は3週目に急減し、7週目以降は無処理区との差が小さくなったが、それでも無処理区の10倍以上の値を示した。このアンモニア態窒素の増加に続いて、亜硝酸態窒素が増加し、2週目、3週目に約  $50 \mu\text{g/g}$  乾土と高い値を示した。さらに、硝酸態窒素の増加がこれに続いた。通常の畑条件下では亜硝酸態窒素の多量集積はみられないが<sup>29)</sup>、汚泥施用による pH の上昇、さらに汚泥の分解によるアンモニア態窒素の急激な増加により、一時的に亜硝酸態窒素が集積したものと考えられる<sup>30)</sup>。施用直後から2週目にかけての無機態窒素の

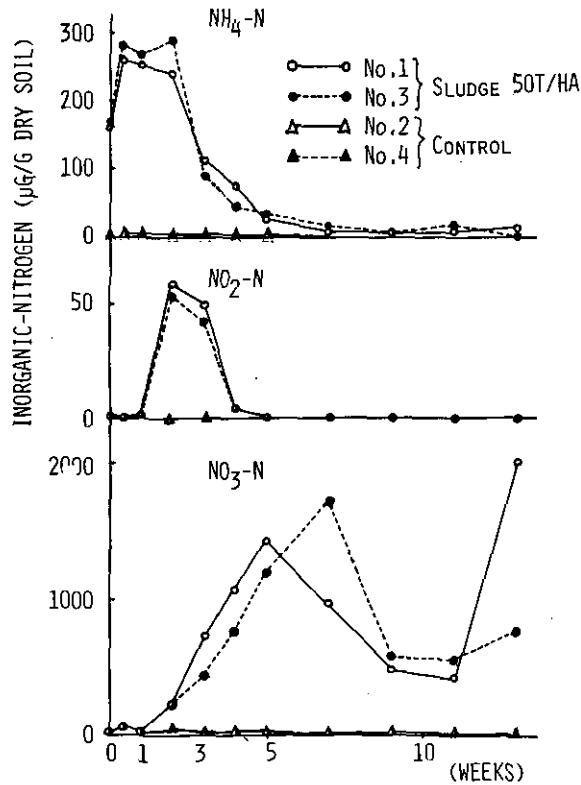


図 1 下水汚泥施用土壤中のアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素量の変化

Fig. 1 Changes in ammonium-, nitrite- and nitrate- nitrogen contents in surface soil applied with sewage sludge

増加量は  $365 \mu\text{g/g}$  乾土 ( $\text{NH}_4\text{-N} : 100 \mu\text{g}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N} : 55 \mu\text{g}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N} : 210 \mu\text{g}$ ) であり、これは汚泥中の有機態窒素の約 12% に相当する。従って、2 週間で汚泥中の有機態窒素の約 12% が無機化したことになる。ビン培養法で求めたこの汚泥の 2 週間での無機化率は約 25% であり<sup>31)</sup>、今回はこれをかなり下回った。また、ビン培養試験では 2 週目の無機態窒素は大部分がアンモニア態であった<sup>31)</sup>のに対して、今回のライシメーター試験では、アンモニア態窒素と硝酸態窒素量はほぼ同量であった。これらの違いは、今回の汚泥の施用量が土壌の約 9% とビン培養試験の 2 倍以上であったこと、ビン培養試験では  $\text{CO}_2$  発生量測定に密封したため酸素不足になる可能性があったことなどによると考えられ、必ずしもビン培養法とライシメーター試験の試験法の違いに起因しているとはいえない。硝酸態窒素は 5~7 週目に約  $1500 \mu\text{g/g}$  乾土と高い値を示したが、これは汚泥中の窒素約 50% に相当する。このように汚泥中窒素の約半分が 2 か月以内に無機化することが明らかになった。

### 3.2 リン酸の変化

火山灰土壌では、大部分のリン酸は土壌に吸着、固定され、水溶性リン酸はごく一部にすぎない<sup>32)</sup>。この汚泥には 2% のリン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$  として) が含まれ、施用により土壌中のリン酸は乾土 1 g 当たり約 1 mg 増加したが (表 3)、水溶性リン酸の増加は  $1 \mu\text{g}$  にすぎなかった (図 2)。この土壌のリン酸吸収係数は約  $2000 \text{ mg}/100 \text{ g}$  乾土であり (表 4)、土壌 1 g 当たり 20 mg の  $\text{P}_2\text{O}_5$  を吸着できる。従って、汚泥中の水溶性リン酸あるいは汚泥中有機物の分解によって生じる水溶性リン酸も、大部分が土壌に吸着されたものと考えられる。さらに汚泥の施用によりリン酸吸収係数も増加しているが (表 4)、これは汚泥中に多量に含まれるカルシウムによるものと思われる<sup>33)</sup>。このように、汚泥中に水溶性リン酸は含まれるものの、火山灰土壌においては、土壌に吸着されるものと考えられる。

表 3 下水汚泥施用土壌中の全リン酸量の変化  
Table 3 Changes in total phosphate content in surface soil applied with sewage sludge

Treatment	Lysimeter No.	T- $\text{P}_2\text{O}_5$ (mg/g dry soil)					
		Weeks after sludge application					
		Before*	Start**	1	4	9	13
Sludge applied	1	2.1	2.9	2.5	2.9	3.1	2.7
	3	2.6	3.4	3.4	2.7	3.0	2.7
Control	2	2.2	2.1	2.1	2.4	2.0	2.0
	4	2.3	1.9	1.8	1.8	2.1	2.1

\* : just before sludge application

\*\* : just after sludge application



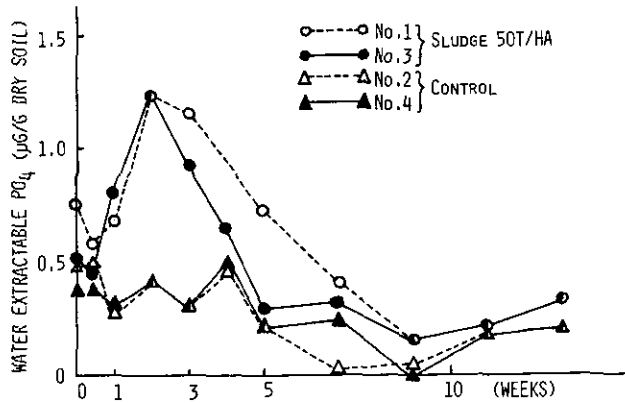


図 2 下水汚泥施用土壌中の水溶性リン酸量の変化

Fig. 2 Changes in water-extractable phosphate content in surface soil applied with sewage sludge

表 4 下水汚泥施用土壌におけるリン酸吸収係数の変化

Table 4 Changes in phosphate absorption capacity of surface soil applied with sewage sludge

Treatment	Lysimeter No.	$P_2O_5$ (mg/100 g dry soil)					
		Weeks after sludge application					
		Before*	Start**	1	4	9	13
Sludge applied	1	2,084	2,311	2,264	1,939	1,886	2,069
	3	2,087	2,271	2,234	1,931	1,877	1,848
Control	2	2,097	2,100	2,125	1,511	1,510	1,488
	4	2,106	2,100	2,133	1,564	1,446	1,536

\*: just before sludge application

\*\*: just after sludge application

### 3.3 元素組成の変化

表5に土壌の元素組成の変化を示した。値は、汚泥施用区、無処理区とも2基のライシメーターの平均値を示した。全般に、土壌中の濃度より汚泥中の濃度が高い元素は、汚泥施用によって増加し、低い元素は減少する傾向にあった。特に、汚泥中濃度が土壌中の濃度より10倍以上大きいカルシウム、亜鉛は、汚泥施用によって倍増した。その他、クロム、銅、鉛も施用によって増加する傾向がみられた。一方、汚泥中濃度の低いカリウム、チタン、マンガン、ヒ素などは施用によってわずかに減少した。これらの元素の含量については、汚泥施用後の変化が少なかった。Taylorら<sup>10)</sup>及び Sommersら<sup>34)</sup>も汚泥施用により、土壌中の亜鉛、銅などの重金属濃度が増加し、これらの重金属は施用された位置にとどまることを報告している。従って、汚泥の連用を重

ねれば、これらの元素の土壌中濃度は高まる一方になる。植物に被害のでる土壌中亜鉛濃度は、土壌の種類によって異なるものの、およそ 1000 ppm とされている<sup>35)</sup>。今回は亜鉛濃度の上昇とともに pH も上昇しているため(図 3)、亜鉛は不可給化すると考えられる。しかし、この汚泥を 50 t/ha の施用量で約 10 回連用すると、土壌中の亜鉛濃度は、1000 ppm に達することが予想される。このように、汚泥中に多く含まれる重金属は、土壌汚染をもたらす危険性もあり、汚泥の農業利用に際しては、この点十分留意する必要がある。

表 5 下水汚泥施用土壌における元素組成の変化  
Table 5 Changes in chemical composition of surface soil applied with sewage sludge

	Sludge	Weeks after sludge application					
		Before*	Start**	1	4	9	13
K (%)	+	0.80	0.75	0.79	0.78	0.77	0.80
	-	0.81	0.88	0.76	0.83	0.82	0.90
Ca (%)	+	0.91	1.45	1.39	1.51	1.57	1.45
	-	0.86	0.77	0.82	0.89	0.86	0.86
Mn (%)	+	0.15	0.14	0.14	0.14	0.16	0.14
	-	0.16	0.15	0.14	0.15	0.16	0.15
Fe (%)	+	7.42	7.47	7.49	7.52	7.89	7.47
	-	7.82	7.70	7.19	7.60	7.77	7.60
Ti (%)	+	0.85	0.81	0.83	0.88	0.87	0.86
	-	0.89	0.91	0.92	0.88	0.90	0.88
Sr (ppm)	+	126	118	116	124	120	118
	-	128	119	123	123	122	124
Cu (ppm)	+	122	132	138	141	129	133
	-	129	137	130	128	129	127
Zn (ppm)	+	117	207	201	209	211	201
	-	123	122	121	122	121	124
Rb (ppm)	+	68	66	65	69	68	69
	-	71	72	70	69	70	70
Ni (ppm)	+	35	33	34	35	31	34
	-	37	33	31	26	32	41
Cr (ppm)	+	21	19	26	31	27	29
	-	21	16	19	24	21	19
Pb (ppm)	+	20	25	25	27	24	25
	-	20	20	18	21	19	15
As (ppm)	+	17	13	12	14	15	14
	-	18	18	18	15	17	22
Cd (ppm)	+	0.27	0.35	0.30	0.20	0.17	0.25
	-	0.54	0.34	0.13	0.22	0.14	0.28

values based on dry weight

+ : averages of No. 1 and No. 3 lysimeter

- : averages of No. 2 and No. 4 lysimeter

\* : just before sludge application

\*\* : just after sludge application

### 3.4 土壌理化学性的変化

汚泥は多量のカルシウムを含むため、施用によって pH (H<sub>2</sub>O) が無施用区より約 1 高くなり、全期間を通してほぼ 7.2 と一定の値をとった(図 3)。また、塩基置換容量は汚泥施用によってわずかに増加した(表 6)。塩基飽和度は汚泥施用によって増加し 100% を大きく越えた(表 7)。置換性塩基のなかではカルシウム及びマグネシウムが汚泥施用により約 3 倍と著しく増加したのに対して、カリウム及びナトリウムはほとんど変化がなかった(表 8)。塩基飽和度が 100% を越えたのは、pH の上昇により土壌に吸着されないカルシウムが過剰に存在したためと思われる<sup>36)</sup>。このように土壌中にカルシウムが過剰に存在する場合には、鉄、マンガン、ホウ素などの微量元素が不可給化し、これらの要素の欠乏を招く可能性もある<sup>34)</sup>。実際に、次の施用時にコマツナを栽培し、その体内成分を分析した結果、これらの要素の含量は減少していた(久保井ら 未発表)。

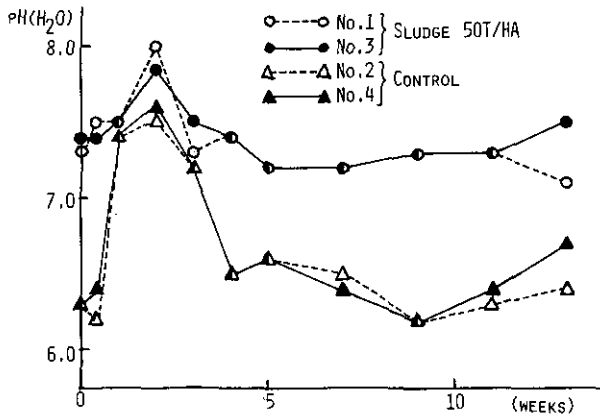


図 3 下水汚泥施用土壌における pH の変化

Fig. 3 Changes in pH value of surface soil applied with sewage sludge

表 6 下水汚泥施用土壌における塩基置換容量の変化

Table 6 Changes in cation exchange capacity of surface soil applied with sewage sludge

Treatment	Lysimeter No.	CEC (me/100 g dry soil)					
		Before*	Start**	1	4	9	13
Sludge applied	1	21.0	28.9	25.7	24.3	—	22.9
	3	21.0	24.7	25.2	34.2	25.4	26.0
Control	2	21.0	24.7	21.6	21.4	22.5	20.5
	4	21.4	22.9	23.4	25.1	19.0	21.1

\* : just before sludge application

\*\* : just after sludge application

表 7 下水汚泥施用土壌における塩基飽和度の変化

Table 7 Changes in base saturation percentage of surface soil applied with sewage sludge

Treatment	Lysimeter No.	Base saturation percentage (%)					
		Weeks after sludge application					
		Before*	Start**	1	4	9	13
Sludge applied	1	65.2	137.4	154.5	182.7	—	212.2
	3	61.2	160.2	153.2	123.1	168.9	157.6
Control	2	62.4	60.7	60.6	57.0	56.4	66.8
	4	58.4	56.8	57.7	48.6	77.9	55.9

\* : just before sludge application

\*\* : just after sludge application

表 8 下水汚泥施用土壌における置換性カルシウム、同マグネシウム、同カリウム、同ナトリウムの変化

Table 8 Changes in exchangeable—calcium,—magnesium,—potassium and —sodium of surface soil applied with sewage sludge

Exchangeable	Sludge	(me/100 g dry soil)					
		Weeks after sludge application					
		Before*	Start**	1	4	9	13
Ca	+	10.6	33.3	32.2	36.2	35.5	38.2
	—	9.8	10.0	10.5	9.6	10.9	10.5
Mg	+	1.4	4.9	4.4	5.1	4.8	5.2
	—	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3
K	+	1.1	1.3	1.3	1.7	1.0	1.1
	—	1.3	2.5	1.3	1.1	1.4	0.9
Na	+	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4
	—	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2

+ : averages of No. 1 and No. 3 lysimeter

— : averages of No. 1 and No. 3 lysimeter

\* : just before sludge application

\*\* : just after sludge application

図4に電気伝導度(EC)の変化を示した。ECは汚泥施用直後から無施用区の数倍の値を示したが、3週目からさらに高くなり、5~7週目にピークに達し、以後いったん低くなったが、13週目に再び高くなった。この変動パターンは、硝酸態窒素の変動パターンと酷似しており(図1)、両者の相関係数は0.95であった。このことから、現場でECを測定することによって、硝酸態窒素量を推定することが可能になると思われる。

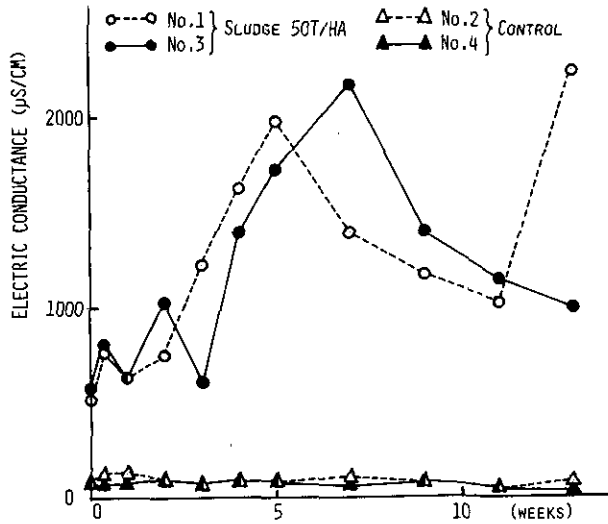


図 4 下水汚泥施用土壌における電気伝導度の変化

Fig. 4 Changes in electric conductance in surface soil applied with sewage sludge

表 9 に、汚泥施用後 13 週目の三相分布を示した。汚泥施用によって、固相率が減少し、水分率、空気率が増加した。従って、汚泥施用により通気性、透水性、保水性が良好になると期待される。

表 9 汚泥施用後 13 週目の三相分布

Table 9 Three-phase distribution of surface soil in 13 weeks after sludge application

Treatment	Lysimeter No.	Gaseous phase ratio (%)	Liquid phase ratio (%)	Soild phase ratio (%)
Sludge applied	1	43.9	33.8	22.1
	3	42.0	34.8	22.2
Control	2	39.4	31.1	29.5
	4	40.3	34.8	24.9

#### 4. 総括

下水汚泥中の炭素含量は 6.5~48% の範囲内にあり平均すると約 30% である<sup>37)</sup>。炭素含量約 30% の汚泥は有機物と無機物半々で構成されていると考えられている<sup>37)</sup>。今回使用した汚泥もその炭素含量からみて、有機物と無機物の比率はおよそ 1 : 1 と考えられる。環境制御下で、これら有機物、無機物の影響を多岐にわたって調べた。有機物は多量の窒素を含み、しかもこれらの

窒素は汚泥施用直後から急速に無機化するので窒素肥料としての価値がある。また、CECの増加、固相率の減少、水分率及び空気率の増加は、有機物によると考えられ<sup>38)</sup>、汚泥中の有機物はこれら土壌理化学性の改善にも効果がある。一方、汚泥中の無機物、特に亜鉛などの重金属は施用された表層にとどまり、またカルシウムの表層土壌中濃度も倍増した。従って、汚泥の連用を重ねた場合、これら無機物が土壌中に蓄積し、植物の生育に悪影響をもたらすことが考えられる。

このように、汚泥中の有機物は、肥料、土壌改良剤としての効果があるものの、無機物は土壌汚染をもたらす可能性もあり、汚泥施用に際しては特に汚泥中の無機物の含量に注意する必要があると考える。

## 5. まとめ

淡色黒ボク土壌を充てんしたライシメーター（直径1.7 m、深さ2.3 m）4基を用い、気温昼間25 °C、夜間20 °C、湿度60%、地温18 °C、かん水量70 l/週の条件下で、下水汚泥を乾物として50 t/ha施用し、その後の汚泥の分解と土壌理化学性の変化を追跡した。汚泥施用により、炭素、窒素、リン酸、カルシウム、亜鉛及び鉛の土壌中濃度が増加した。その後、炭素のみは13週間で汚泥施用による増加分の約40%が減少したが、他の元素は変化が少なかった。また、汚泥中の有機態窒素は急速に無機化し、1～2週目にかけてのアンモニア態窒素の増加後、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の順に増加がみられ、5～7週間で汚泥中窒素の約50%が無機化した。汚泥施用により塩基置換容量が微増し、三相分布では固相率が減少し、水分率、空気率が増加する傾向にあった。一方、汚泥中に多量に含まれるカルシウムにより、土壌pHが6.1から7.2に上昇し、塩基飽和度は100%を越え、リン酸吸収係数も増加した。

## 引用文献

- 1) Epstein, E., D.B. Keane., J.J. Meisinger and J.O. Legg (1978): Mineralization of nitrogen from sewage sludge and sludge compost. *J. Environ. Qual.*, 7, 217-221.
- 2) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1979): Decomposition of anaerobically digested sewage sludge as affected by soil environmental conditions. *J. Environ. Qual.*, 8, 342-347.
- 3) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1979): Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 494-499.
- 4) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1981): Nitrogen transformations in sewage sludge-amended soils as affected by soils environmental factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 506-513.
- 5) 大羽 裕・Nguyen, Quan-Lu (1981): 二酸化炭素発生量からみた畑条件下の下水汚泥の分解. *日本土壌肥科学雑誌*, 52, 132-140.
- 6) Nguyen, Quan-Lu・大羽 裕 (1981): 下水汚泥の有機態窒素の無機化. *日本土壌肥科学雑誌*, 52, 219-224.
- 7) Miller, R.H. (1974): Factors affection the decompositon of an anaerobically digested sewage sludge in soil. *J. Environ. Qual.*, 3, 376-380.
- 8) Epstein (1975): Effect of sewage sludge on some soil physical properties. *J. Environ. Qual.*, 4, 139-142.

- 9) Epstein, E., J.M. Taylor and R.L. Chaney (1976) : Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. *J. Environ. Qual.*, **5**, 422—426.
- 10) Taylor, J.M., E. Epstein, W.D. Burge, R.L. Chaney, J.D. Menzies and L.J. Sikora (1978) : Chemical and biological phenomena observed with sewage sludges in simulated soil trenches. *J. Environ. Qual.*, **7**, 477—482.
- 11) Mitchell, M.J., R. Hartenstein, B.L. Swift, E.F. Neuhauser, B.I. Abrams, R.M. Mulligan, B.A. Brown, D. Craig and D. Kaplan (1978) : Effects of different sewage sludges on some chemical and biological characteristics of soil. *J. Environ. Qual.*, **7**, 551—559.
- 12) Khaleel, R., K.R. Reddy and M.R. Qvercash (1981) : Changes in soil physical properties due to organic waste application, A review. *J. Environ. Qual.*, **10**, 133—141.
- 13) 服部浩之・豊田敏治・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥連用土壌における全炭素, 全窒素及び無機態窒素量の変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 27—35.
- 14) 広木幹也・久保井徹・鷺沢清司・豊田敏治・服部浩之・松坂泰明・藤井國博 (1983) : 下水汚泥施用土壌における物質の移動に関する研究—下水汚泥成分の地下浸透. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 107—118.
- 15) 久保井徹・藤井國博・広木幹也・服部浩之・松坂泰明・吉田富男 (1983) : 環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 211—227.
- 16) 森 信行・嶋田永生 (1970) : 酸度, 土壌養分分析法. 養賢堂, 21—27.
- 17) 深山政治ほか (1970) : 無機態窒素, 土壌養分分析法, 養賢堂, 184—200.
- 18) Technicon Instruments Corp. (1973) : Ammonia in water and seawater. Technicon industrial method, 154—71 w/Tentative.
- 19) Technicon Instruments Corp. (1977) : Nitrite in water and waste-water. *ibid.*, 102—70 w/C.
- 20) Technicon Instruments Corp. (1975) : T.O.N. /nitrite in water and waste-water. *ibid.*, 186—75 E/ Provisional.
- 21) Technicon Instruments Corp. (1973) : Orthophosphate in water. *ibid.*, 94—70 w/Tentative.
- 22) 関谷広三 (1970) : 全リン酸, 土壌養分分析法. 養賢堂, 229—232.
- 23) 農林水産技術会議事務局編 (1971) : 土壌および作物体中の重金属の分析法. 67.
- 24) 高松武次郎 (1978) : 岩石および底質試料の非分散けい光X線分析法. 分析化学, **27**, 193—198.
- 25) 藤沼善亮・木下 彰・橋田茂和 (1970) : 塩類濃度. 土壌養分分析法, 養賢堂, 45—50.
- 26) 蔵本正義・小菅伸郎・高橋和司 (1970) : 塩基置換容量. 土壌養分分析法, 養賢堂, 33—43.
- 27) 関谷広三 (1970) : リン酸吸収係数. 同上, 251—253.
- 28) 丹原一寛・美園 繁 (1972) : 実容積法. 土壌物理性測定法, 養賢堂, 1—21.
- 29) 甲斐秀昭 (1976) : 窒素化合物の代謝. 植物栄養・土壌肥料大事典, 養賢堂, 444—452.
- 30) Yoneyama, Tadakatsu and Tomio Yoshida (1978) : Nitrogen mineralization of sewage sludges in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 139—144.
- 31) 服部浩之・山口浩一・久保井徹・藤井國博・矢崎仁也 (1983) : 土壌中における各種汚泥の分解と分解に及ぼす合成高分子凝集剤の影響. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 1—11.
- 32) 橋元秀教 (1976) : 土壌の化学性と肥沃度. 植物栄養・土壌肥料大事典, 養賢堂, 511—517.
- 33) 川口桂三郎ほか (1974) : 改訂新版土壌学. 朝倉書店, 112—115.
- 34) Sommers, L.E., D.W. Nelson and D.J. Silveira (1979) : Transformations of carbon, nitrogen, and metals in soils treated with waste materials. *J. Environ. Qual.*, **8**, 287—294.
- 35) 本間 慎 (1976) : 土壌汚染. 植物栄養・土壌肥料大事典, 養賢堂, 1276—1279.
- 36) 音羽道三 (1976) : 理化学的性質. 土壌肥料大事典, 養賢堂, 240—243.
- 37) Sommers, L.E., D.W. Nelson and K.J. Yost (1976) : Valuable nature of chemical composition of sewage sludges. *J. Environ. Qual.*, **5**, 303—306.
- 38) 橋元秀教 (1977) : 有機物施用の理論と応用. 農山濃村文化協会, 13—26.

15.

下水汚泥連用土壌における全炭素、全窒素及び無機態窒素量の変化

服部浩之<sup>1</sup>・豊田敏治<sup>2</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>  
広木幹也<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>・松坂泰明<sup>3</sup>

**Changes in Total Carbon, Total and Inorganic Nitrogen Contents  
in Soil Applied with Sewage Sludge**

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Toshiharu TOYODA<sup>2</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>,  
Mikiya HIROKI<sup>1</sup>, Kunihiro FUJII<sup>1</sup> and Yasuaki MATSUZAKA<sup>3</sup>

**Abstract**

Domestic sewage sludge was applied 3 times (in Sept. 1979, in April and Octo. 1980) at the rate of 50 metric tons of dry solids/ha for each application to environmentally-controlled lysimeters filled with Yatabe light colored andosol. Subsequent changes in total carbon, total and inorganic nitrogen were investigated. Since the sludge-borne carbon was not decomposed completely within half a year, total carbon content in surface soil increased gradually with each application. Thus, the content at the 3rd application became 2 times higher than the original level. Total nitrogen content also showed more than a two fold increase after the 3rd application. Ammonium-nitrogen decreased faster at the 2nd and 3rd applications than at the 1st application. Nitrite-nitrogen accumulated faster at the 2nd and the 3rd applications than at the 1st application. Nitrate-nitrogen showed the fastest increase at the 3rd application, followed by the 2nd application and 1st application, in this order. These results demonstrate that the nitrification rate is accelerated by repeated applications of sludge.

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和55年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan.
  3. 昭和54, 55年度 国立公害研究所客員研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan.



## 1. はじめに

近年発生量が増大している下水汚泥は、他の産業廃棄物に比べて窒素などの肥料成分を多く含むこと、その処理、処分の行き詰まり等の理由から農地に還元されるケースが増えつつある。それに伴い、汚泥成分の土壤中での挙動についての研究も増加しつつある。とくに窒素は汚泥中含量が多く、かつ植物栄養学上最も重要な元素の1つであることから、その土壤中での無機化、形態変化については、多くの研究がなされている<sup>1)~4)</sup>。しかしながら、これらはほとんどが土壤に初めて汚泥を加えた場合についてであり、連用した場合の窒素の形態変化についての報告はほとんどない。農地に還元される汚泥がさらに増え、連用されようとしている現在、汚泥連用土壤での窒素の形態変化を明らかにすることは、植物栄養の面からも、また緑農地還元に伴う環境影響を評価するためにも、極めて重要な課題である。そこで著者らは、制御環境下での汚泥の連用に伴う窒素の形態変化を解明するための研究を、前報<sup>5)</sup>で報告した淡色黒ボク土を充てんし、その表層土に下水汚泥を施用した地温制御大型ライシメーターに前報と同種、同量の汚泥を連用して開始した。本報告は、3回の汚泥施用後の窒素及び炭素の経時変化についてとりまとめ、その特徴を明らかにしようとするものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置、供試土壤及び供試汚泥

前報<sup>5)</sup>と同一の地温制御ライシメーター4基を使用した。また、供試土壤及び汚泥も前報<sup>5)</sup>と同じ淡色黒ボク土及び石灰を凝集剤とした住宅団地廃水処理場の汚泥であり、その成分組成は前報<sup>5)</sup>に示した。

### 2.2 試験設計

#### 2.2.1 試験日程

4基のライシメーターのうちNo.1とNo.3の2基に、前報<sup>5)</sup>で報告した54年9月4日の汚泥施用に引き続いて、55年5月6日に2回目、同10月14日に3回目の汚泥施用を行った。No.2とNo.4は対照（無処理）とした。施用量は前報<sup>5)</sup>と同じく、毎回乾物として50 t/haであった。また、1回目施用後は4基とも裸地としたが、2回目施用後からはNo.2とNo.3の2基にコマツナを栽培し、No.1とNo.4は裸地のままにした。コマツナの栽培期間は図1に示した。

#### 2.2.2 環境条件

前報<sup>5)</sup>と同様、温室内温度は、昼間25°C、夜間20°Cとし、湿度は60%に設定した。また、地温は18°Cに設定したが、表層5 cmの地温は20°C~28°Cの間を変動した<sup>6)</sup>。かん水は週1回ライシメーター1基当たり70 lの蒸留水で行った。これは30.8ミリの降雨量に相当する。なお、3回目の汚泥施用前までは、24本のチューブ（内径2 mm）を使ってかん水を行ったが、3回目施用後

はジョウロで行った。

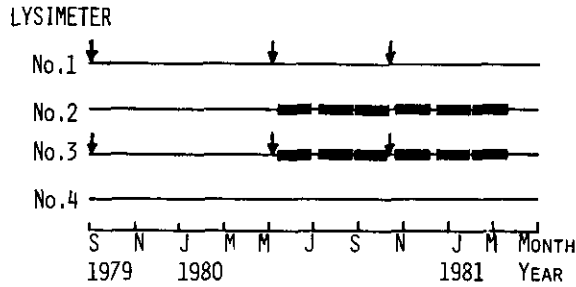


図 1 試験日程

Fig. 1 Timetable of this experiment

↓ : sludge application

— : planting (rape)

### 2.2.3 土壌試料の採取

土壌試料は、汚泥施用直後とその後ほぼ1週おきに採取した。各ライシメーターの任意の9地点の表層0~5 cmの土壌を採取し、一括して、2 mmのふるいを通し、前報<sup>5)</sup>に従って十分に混合した後、分析に供した。

### 2.3 土壌 pH, 全炭素, 全窒素, アンモニア態窒素, 亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の測定

いずれも前報<sup>5)</sup>に示した方法に従い定量を行った。なお1回目施用後のデータは前報<sup>5)</sup>より引用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 下水汚泥連用土壌における全炭素及び全窒素量の変化

汚泥施用区における各回の汚泥施用直後と施用後約6か月経過後すなわち次回の汚泥施用直前の土壌の全炭素(以下 T-C と記す)及び全窒素量(以下 T-N と記す)の測定結果を図2に示した。

T-C についてみると、裸地区(No.1)及び植栽区とも、土壌中の T-C は汚泥の連用に伴って増加し、4回目の汚泥施用直前の土壌中の T-C は、汚泥施用開始前の1.8倍に達した。汚泥の連用に伴う土壌中 T-C の増加に関しては、Varanka ら<sup>7)</sup>の報告がある。彼らは T-C 含量 22.4~26.0%の都市下水消化汚泥を年1回、6年間に計 369 t/ha(乾物)連用した土壌の全有機物量(炭素量×1.724)が無施用土壌の約2倍に増加することを報告している。彼らの汚泥施用量が毎年同量ずつ行われたのであれば、1回の施用量は乾物として 61.5 t/ha であり、本実験の施

用量よりやや多い程度である。しかし、本実験では、3回の施用でT-C含量は、実験開始前の2倍近くに増加した。これは、Varankaらの汚泥施用が年1回であるのに対して、本実験では2回施用したことが主な原因であろう。

本実験期間中の対照無処理区の土壤中T-Cは、無処理植栽区(No. 2)が3.07~3.16%、無処理裸地区が3.08~3.34%であり、ほぼ一定の値を示した。図2に示したように、汚泥施用直後と次の施用直前の土壤中T-C量には、明らかな差が認められ、汚泥中炭素の分解を示す結果が得られた。そこで、土壤固有の炭素は分解されないこと、及び連用の場合は新しく添加された汚泥中炭素だけが分解されると仮定して次式により汚泥施用毎の分解率を求めた。 $\frac{B-C}{B-A} \times 100$  ただし、Aは施用直前のT-C量、Bは施用直後のT-C量、Cは次の施用直前のT-C量である。これによって求めた汚泥施用裸地区の炭素の分解率は、初回が43.5%、2回目が35.1%、3回目が50.7%で平均43.1%であった。一方、植栽区のそれらは66.9、55.6、40.6%で平均54.4%であった。両区の平均は48.8%となった。このように植栽の有無や施用毎にその分解率は異なるが、3回の汚泥連用試験から、施用された汚泥中炭素の約半分が施用後6か月の間に分解し、残りが土壤中に残存するものと推定される結果が得られた。また、植栽区では連用を重ねるに従って、分解率が低下する傾向が示されたが、裸地区についてはその傾向が認められなかった。これら両区の相違は植栽の有無だけである。しかも、1回目は植栽区も裸地で、この時の分解率が66.9%と最高であり、植物栽培を開始してから分解率が漸減していることからみて、この分解率の減少は、残存未分解植物根の増加によるT-Cの上昇に由来するものと考えられる。このように植栽区では、汚泥の連用を重ねるに従って、土壤中のT-Cの分解率は低下したが、裸地区の結果や著者らの4種の汚泥連用土壤を用いた実験<sup>9)</sup>の結果から、汚泥連用土壤に新しく添加された汚泥中炭素は、連用回数に関係なくほぼ一定の割合で分解されると推定される。

土壤中のT-Nも図2に示したように汚泥の施用により増加し、その連用によっても増加する傾向が認められた。とくに植物による窒素の吸収のない裸地区でこの傾向が顕著であった。T-Nの消失は裸地区(No. 1)の1、2回目施用後は全く認められず、逆に増加した。また、同じく裸地であった植栽区(No. 3)の1回目は、施用された汚泥中窒素の18%が、植物が栽培された2回目においても27%が消失したにすぎなかった。しかしながら、3回目の汚泥施用後では、両区とも顕著な消失が認められ、新しく添加された汚泥中窒素以上の窒素が消失した。汚泥中の炭素は、土壤中分解されてその大部分が炭酸ガスとして大気中に揮散し土壤から消失する。一方、汚泥中の窒素は、土壤中無機化され、さらに硝化作用をうけて硝酸に変化する。この硝酸は植物に吸収されるか、降雨に伴って下層に浸透するかして表層土から消失する。1、2回目の汚泥施用時と3回目の汚泥施用時における窒素の挙動の相違は、主として採用したかん水方法の差異によるものと考えられる。すなわち、1、2回目の汚泥施用後のかん水は、24本のチューブ(内径2mm)により行ったが、汚泥施用区の表層土ではチューブの先端部分しかかん水されず、未かん水部分に硝酸態窒素が集積した。例えば、3回目の汚泥施用直前の裸地区(No. 1)の表層0~2cm

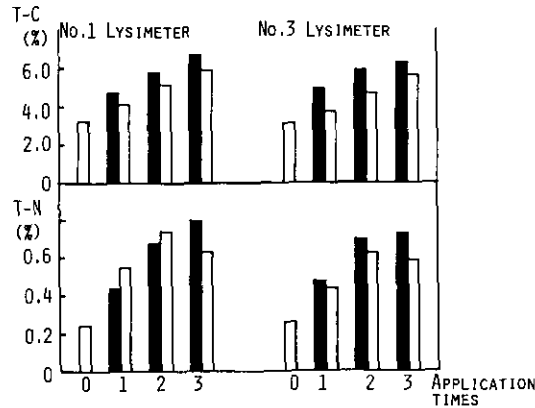


図 2 下水汚泥連用土壌中の全炭素及び全窒素量の変化

Fig. 2 Changes in total carbon and nitrogen contents in surface soil continuously applied with sewage sludge

■ ; just after sludge application

□ ; about 6 months after sludge application

の  $\text{NO}_3\text{-N}$  は、 $5,400 \mu\text{g/g}$  乾土であったのに対して、 $2\sim 5 \text{ cm}$  層では  $80 \mu\text{g/g}$  乾土であり、 $0\sim 2 \text{ cm}$  層への著しい  $\text{NO}_3\text{-N}$  の集積が認められた。このことが、裸地区の  $\text{T-N}$  が施用直後より6か月経過後に高い原因と考えられる。そこで、このかん水むらをなくすために、3回目はチューブかん水と同量の水量で手まき（ジョロ）によりかん水を行った。これにより表層土への  $\text{NO}_3\text{-N}$  の集積は防止され、裸地区でも表層土からの  $\text{T-N}$  の消失が認められるようになった。このようにかん水方法に不備があったために途中経過は把握できないが、汚泥連用開始前の土壌中の  $\text{T-N}$  と4回目施用直前の土壌中  $\text{T-N}$  を比較すると、裸地区で2.63倍、植栽区で2.27倍であり、3回の汚泥連用により施用前の2倍以上に増加した。No. 3のライシメーターでは、2回目の汚泥施用後からコマツナが栽培されたが、コマツナに吸収された窒素の全量は、2回目が  $83.5 \text{ g}$ 、3回目が  $26.4 \text{ g}$  であった（久保井ら 未発表）。これは、汚泥を施用した表層  $0\sim 10 \text{ cm}$  までの土壌中の  $\text{T-N}$  の  $0.08\%$  及び  $0.025\%$  に相当する。2回目及び3回目の跡地土壌における  $\text{T-N}$  は、裸地区が植栽区より高く、その差はそれぞれ  $0.11\%$ 、 $0.04\%$  であり、コマツナにより吸収された窒素は、そのうち  $73\%$  及び  $63\%$  を占める。このコマツナによる窒素の吸収が、両区の跡地土壌における  $\text{T-N}$  の差の主因と考えられる。

### 3.2 下水汚泥連用土壌における無機態窒素の変動

図3に汚泥施用区（No. 1, No. 3 ライシメーター）における施用後の土壌中無機態窒素の変動を示した。なお汚泥無施用区については図3に示さなかったが、これらの区では全期間を通じてほぼ一定であった（それぞれ  $\text{NH}_4\text{-N}$   $1 \mu\text{g/g}$  乾土、 $\text{NO}_2\text{-N}$   $0.1 \mu\text{g/g}$  乾土、 $\text{NO}_3\text{-N}$   $10 \mu\text{g/g}$  乾土）。

g 乾土前後であった)。供試汚泥中には前報<sup>5)</sup>に示したように 1,660  $\mu\text{g/g}$  乾物の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が含まれ (天日乾燥中に腐敗したために生じたものと考えられる) ているために、いずれの施用時にも施用直後 (30 分後) に土壤中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は 130~230  $\mu\text{g/g}$  乾土という高い値を示した。1 回目施用後の土壤中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は、施用後直ちに増加し、3 日~2 週目にかけてピークとなり、4 週目以後急激に減少した。その後の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の集積は認められなかった。これに対して、2, 3 回目施用時には、施用後 3 日目の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は施用直後の値を下回り、みかけ上  $\text{NH}_4\text{-N}$  の生成は起こらないこととなったが、実際にはごく短時間で生成し、直ちに形態変化を受けているものと考えられる。図 3 に示したように汚泥の連用によって  $\text{NH}_4\text{-N}$  の減少が次第に早まることが明らかにされた。 $\text{NO}_2\text{-N}$  量は、 $\text{NH}_4\text{-N}$  や  $\text{NO}_3\text{-N}$  量と比べると少量であるが、1 回目施用時に

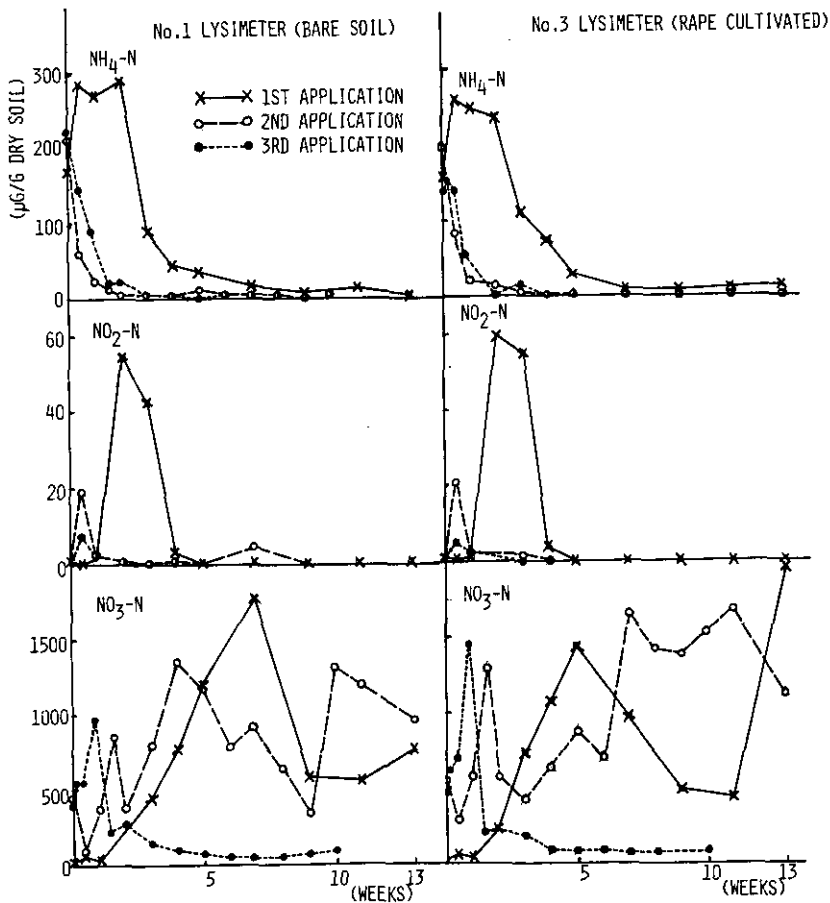


図 3 下水汚泥連用土壤中のアンモニア態窒素, 亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素量の変化

Fig. 3 Changes in ammonium-, nitrite- and nitrate-nitrogen contents in surface soil continuously applied with sewage sludge

は  $55 \mu\text{g/g}$  乾土とかなり多量に検出された。 $\text{NO}_2\text{-N}$  は汚泥の連用を重ねるとともに検出量が減少し、かつピークの発現時期が早くなった。しかし、2回目と3回目はほぼ同時に発現した。1回目施用後の経過をみると、 $\text{NH}_4\text{-N}$  よりやや遅れて増加し、 $\text{NH}_4\text{-N}$  よりやや遅れて減少した。2回目以後は  $\text{NH}_4\text{-N}$  の変化が明確でないため明らかでないが、 $\text{NO}_2\text{-N}$  は3日目にピークを形成した。このことから考えても  $\text{NH}_4\text{-N}$  の集積は3日目以前の早い時期に起こっているものと思われる。土壌中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  については、1回目の汚泥施用後は  $\text{NH}_4\text{-N}$  及び  $\text{NO}_2\text{-N}$  の減少が起こる3週目以後に増加し、No. 1では7週目、No. 3では5週目にピークに達した。2回目の変化は両ライシメーターとも11日目にピークに達した後、No. 1の裸地区では4週目、No. 3の植栽区では5週目に再びピークを形成し、その後も集積を起こしたが、これは3. 1で述べた表層への  $\text{NO}_3\text{-N}$  の集積を反映したものであろう。また、2回目の植栽区における2番目のピークの高さとその増加の早さが、裸地区より低くかつ遅いのはコマツナによる  $\text{NO}_3\text{-N}$  の吸収によるものであろう。3回目の汚泥施用後の  $\text{NO}_3\text{-N}$  は施用後6日目にピークに達し、以後急激に減少した。その後の土壌中への集積は認められず、かん水により下層土へ移行したものと考えられる。このように  $\text{NO}_3\text{-N}$  の生成も汚泥の連用によって早まることが示された。また、1回目の汚泥施用土壌においては、 $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$  の変化が明確に示され、2回目以降は  $\text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$  への変化が明確に認められた。以上の結果は、汚泥の連用を重ねた土壌ほど硝酸化成が早まることを示しているが、Terry ら<sup>9)</sup>は、pH 5.3, 6.0, 7.5の土壌に汚泥を加えた実験を行い、pHの高い土壌ほど硝酸化成が早く起こることを報告している。今回の試験に用いた汚泥は凝集剤として消石灰が使われているため、連用を重ねた土壌ほどpHが高くなった(図4)。しかし、いずれも7~8.5の微アルカリ性で、このpH範囲は一般に硝酸化成に最適であると考えられている<sup>9)</sup>。したがって、連用土壌ほど早めに硝酸化成がおこるのは、単にpHの上昇のためとは考えにくい。無機態窒素の変動の追跡と同時に硝化菌数を調べた結果、汚泥施用区ではアンモニア酸化菌、亜硝酸酸化菌数とも無施用区の数10倍から数100倍の菌数を示し、施用後半年経過してもほぼ同じ菌数を保っていた<sup>10)</sup>。このことから、汚泥の添加により硝化菌数が著しく増加し、土壌の硝化力が強まり、それが長期間維持されるため、汚泥を連用した場合には生成したアンモニアは硝化菌によって即座に硝酸に変化されるものと考えられる。このように、汚泥を連用すると、硝酸化成が早まり、植物の吸収力の弱い初期に急激に硝酸が増加するので、降雨による  $\text{NO}_3\text{-N}$  の下層への移行が起こり、それが地下水の汚染につながる可能性もある。したがって、汚泥を連用する際には、施用量に注意する必要がある。

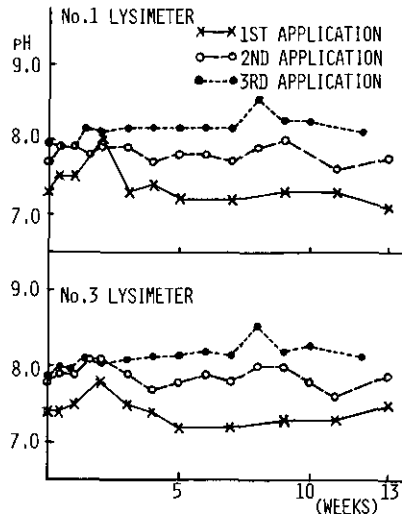


図 4 下水汚泥連用土壌における pH の変化

Fig. 4 Changes in pH value of surface soil continuously applied with sewage sludge

#### 4. まとめ

環境制御下の大型ライシメーター（面積 2.27 m<sup>2</sup>，土層厚 2.3 m）を用い，石灰凝集下水汚泥を乾物として 50 t/ha/回の割合で約 6 か月ごとに 3 回連用した淡色黒ボク土の表層 0～5 cm における全炭素量，全窒素量及び無機態窒素量の変化を追跡した。施用された汚泥中炭素のおよそ半分が 6 か月で分解し，残りの半分が土壌中に蓄積した。3 回の汚泥施用により土壌中の全炭素量は，施用前の約 2 倍に増加した。全窒素量も 3 回の施用で 2 倍以上に増加した。連用を重ねた土壌の方が，アンモニア態窒素が早めに減少し，また亜硝酸態窒素が早めに集積し，その量も少なくなった。硝酸態窒素も連用を重ねた土壌ほど早めに増加した。これらの結果は，汚泥の連用を重ねた土壌ほど硝酸化成が早く起こることを示している。

#### 引用文献

- 1) Sabey, B.R., N.N. Agbim and D.C. Markstrom (1975): Land application of sewage sludge; II. Nitrate accumulation and wheat growth resulting from addition of sewage sludge and wood wastes to soil. *J. Environ. Qual.*, 4, 388—393.
- 2) Epstein, E., D.B. Keane, J.J. Meisinger and J.O. Legg (1979): Mineralization of nitrogen from sewage sludge and sludge compost. *J. Environ. Qual.*, 7, 217—221.
- 3) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1981): Nitrogen transformations in sewage sludge — Amended soils affected by soil environmental factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 506—513.
- 4) Nguyen, Quan-Lu・大羽 裕 (1981): 下水汚泥の有機態窒素の無機化. *日本土壤肥科学雑誌*, 52,

219—224.

- 5) 服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕 (1983): 下水汚泥施用土壌の理化学性. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 13—26.
- 6) 久保井 徹・藤井國博・広本幹也・服部浩之・松坂泰明・吉田富男 (1983): 環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 211—227.
- 7) Varanka, M.W., Z.M. Zablocki and T.D. Hinesly (1976): The effect of digestion sludge on soil biological activity. JWPCF., 48, 1978—1940.
- 8) 服部浩之・久保井 徹・広木幹也・藤井國博 (1982): 下水汚泥の土壌施用が土壌環境に及ぼす影響 (第 18 報), 連用土壌における汚泥の分解. 日本土壌肥料学会講演要旨集第 28 集, 170 p.
- 9) 甲斐秀昭 (1976): 窒素化合物の代謝, 植物栄養・土壌肥料大事典, 養賢堂, 444—452.
- 10) 広木幹也・藤井國博・服部浩之・久保井 徹・豊田敏治・松坂泰明 (1983): 下水汚泥施用土壌の微生物フロラに関する研究 (I), 石灰凝集下水汚泥の多量連用が淡色黒ボク土の微生物数に与える影響. 国立公害研究所研究報告, 第 46 号, 1—16.



16.

下水汚泥施用各種土壤における無機態窒素の経時変化

服部浩之<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>・広木幹也<sup>1</sup>

Changes in Inorganic Nitrogen Contents in Various Soils Applied  
with Sewage Sludge

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Kunihiro FUJII<sup>1</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>  
and Mikiya HIROKI<sup>1</sup>

**Abstract**

Sewage sludge or chemical fertilizers were applied to sandy soil, light colored andosol, alluvial soil and humic andosol in lysimeters, and changes in pH values and inorganic nitrogen contents were investigated. Sewage sludge or chemical fertilizers were applied in June, November in 1979 and April, October in 1980. The pH values of soils increased with sludge application, particularly in the case of the sandy soil and alluvial soil. Ammonium-nitrogen contents were the highest immediately after sludge or fertilizer application and decreased thereafter. Nitrate-nitrogen contents increased and decreased over again due to rainfall. The amount of nitrate-nitrogen in soils applied with sewage sludge was lower than that in soils applied with fertilizers for the first month, but afterwards the nitrate-nitrogen content of sludge-applied soil was higher. Changes in inorganic nitrogen contents in each soil followed the same pattern, but the amount of inorganic nitrogen varied with the soils. The amount of ammonium-nitrogen was higher in the light colored andosol followed by the humic andosol, sandy soil and alluvial soil, in this order. The amount of nitrate-nitrogen was highest in the humic andosol followed by the light colored andosol, alluvial soil and sandy soil.

1. はじめに

前報<sup>1)</sup>で述べたように、下水汚泥施用土壤における窒素の形態変化を明らかにすることは、汚泥の農業利用上重要な課題である。これに関してはこれまでにいくつかの研究がなされている<sup>2-7)</sup>。その中で、汚泥中窒素の無機化が土壤の種類によって異なっているかどうか、いわゆる土壤間差に関する研究は極めて少ない<sup>6,7)</sup>。しかもこれらの研究はピーカーレベルで行われたものであり、自然条件下で汚泥中窒素の無機化の土壤間差について研究された例はない。自然条件下では、生

---

1. 国立公害研究所 水質土壤環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

成した無機態窒素は地下への浸透などにより表層から失われており、その流失量は土壤によって異なっていると考えられる。従って、汚泥中窒素の無機化の土壤間差を調べる場合、単に無機化量を比較するだけでなく、その後の無機態窒素の消長についても比較する必要があると考える。本研究では、これらの土壤間差を明らかにするため、8基の屋外ライシメーターを用い4種類の土壤へ汚泥または化学肥料の施用を行い、表層土壤中の無機態窒素量の変化を比較した。

## 2. 実験方法

### 2.1 屋外ライシメーターと充てん土壤

4 m×4 m, 有効土層1.2 mの屋外ライシメーター8基を用いた。充てん土壤は、砂質土(鬼怒川川砂で代用)、淡色黒ボク下層土、沖積水田土壤下層土、黒ボク表土の4種類で、一つの土壤が2基のライシメーターに充てんされている。土壤の性質は表1に示した。1979年6月までの栽培歴及び施肥歴は、すでに報告した<sup>8)</sup>。

表 1 供試土壤及び供試汚泥の性質  
Table 1 Properties of soils and sludges used in the experiment

	pH (H <sub>2</sub> O)	T-C (%)	T-N (%)	C/N
Sandy soil	7.4	0.25	0.02	15.6
Light colored andosol	6.3	1.68	0.15	11.2
Alluvial soil	6.9	0.60	0.059	10.5
Humic andosol	6.5	5.45	0.37	14.5
Sewage sludge*	10.1	27.3	3.7	7.4
Sewage sludge**	10.1	21.2	2.7	7.9

\*: used in 1979 and on April 28 in 1979

\*\* : used on October 21 in 1980

### 2.2 供試汚泥とその施用量ならびに化学肥料の施肥量

汚泥は、取手市内の住宅団地廃水処理場より、含水率約70%の脱水ケーキとして採取し、天日乾燥後、有姿のまま施用した。1979年7月、10月及び1980年4月に施用した汚泥は1979年6月に採取したものであり、1980年10月に施用した汚泥は同年10月に採取したものであった。汚泥の性質を表1に示した。なお、この汚泥は凝集剤として消石灰と塩化第二鉄が使われている。汚泥は、同一の土壤を充てんした2基のライシメーターのうち一基に乾物として10.8 kg(7.5 t/ha)施用した。汚泥を施用しなかったライシメーターには化学肥料を施用し、その施用量は、8-8-5化成肥料1 t/ha、熔成リン肥0.6 t/ha、苦土石灰1 t/haであった。

### 2.3 試験日程

汚泥及び化学肥料の施用は年2回行い、1979年は7月9日と11月6日、1980年は4月28日と10月24日に行った。1979年は夏にナス、冬に小麦の栽培を行ったが、1979年に隣接地に野球場が完成し、ボールの飛び込みによる植物の被害が予想されたために1980年は植物の栽培を行わず裸地とした。1979年7月9日の第1回目の汚泥及び化学肥料施用後は約1か月おき、1980年4月28日の第3回目及び10月24日の第4回目の施用後は、1～4週おきに、表層土(0～5 cm)を採取した。採取は、各ライシメーターについてそれぞれ9か所で行い、一括した後、2 mmのふるいを通した。前報<sup>9)</sup>に従って混合後分析試料とした。

### 2.4 土壌 pH (H<sub>2</sub>O), アンモニア態窒素, 亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の測定

いずれも前報<sup>9)</sup>に示した方法に従って定量を行った。測定はいずれも2連で行い、結果は平均値で表示した。

## 3. 結果及び考察

1, 3, 4回目の汚泥及び化学肥料施用後の各土壌の pH (H<sub>2</sub>O) の変化を図1に示した。淡色黒ボク土と黒ボク土では、全期間を通して化学肥料区と汚泥区でほとんど差がなく、いずれも7前後の値を示した。これに対して砂質土及び沖積土では汚泥区の pH が化学肥料区の pH を約0.5上回り、3及び4回目の汚泥施用後は8以上の値になった。また、汚泥区と化学肥料区の pH の差は、1回目施用後よりも3回目、4回目施用後に大きくなる傾向にあった。これは、汚泥に多量のカルシウムが含まれている影響と考えられ、特に砂質土及び沖積土のように有機物含量が少なく(表1)、緩衝力が弱いと考えられる土壌では、汚泥施用により pH が大きく上昇したものと思われる。

汚泥及び化学肥料施用後のアンモニア態窒素(以下 NH<sub>4</sub>-N と記す)、亜硝酸態窒素(以下 NO<sub>2</sub>-N と記す)及び硝酸態窒素(以下 NO<sub>3</sub>-N と記す)量の変化をそれぞれ図2, 図3, 図4に示した。各土壌とも汚泥施用区の NH<sub>4</sub>-N は、1回目施用後(1979年7月)及び3回目施用後(1980年4月)には施用直後に多く、以後減少し約2か月後には0に近い値になった。これに対して、4回目施用後(1980年10月)は、施用直後の値は低いが、その後急減することはなく、一定の値を保つ傾向(砂質土, 淡色黒ボク土)または増加する傾向(沖積土, 黒ボク土)がみられた。また、化学肥料区でも NH<sub>4</sub>-N は施用直後に多く以後減少したが、4回目施用後の減少が最も遅れた。11月の水戸の平均気温は10°C前後であり<sup>10)</sup>、硝酸化成作用は15°C以下では著しく遅れるとされている<sup>11)</sup>。また、アンモニア化成作用も低温では遅れると考えられている<sup>11)</sup>。従って、4回目施用後に汚泥区及び化学肥料区とも NH<sub>4</sub>-N が、他の施用時よりも長期間比較的多く存在するのは、気温が低くアンモニア化成、硝酸化成とも遅れるためと考えられる。NO<sub>2</sub>-N は、各土壌とも4回目施用直後に高い値を示した。特に沖積土以外の土壌の化学肥料区で高かった。

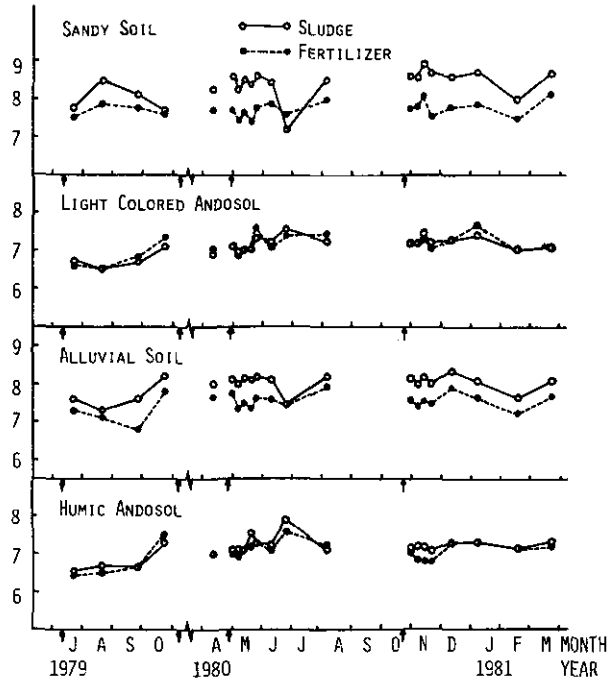


図 1 下水汚泥及び化学肥料施用後の土壌 pH の変化  
 Fig. 1 Changes in pH values in surface soils applied with sewage sludge or chemical fertilizers  
 ↑ ; sludge or chemical fertilizers application

1回目及び3回目施用後は  $\text{NO}_2\text{-N}$  の集積量は少なく、乾土 1 g あたり  $1 \mu\text{g}$  以上となるのは、3回目施用後の淡色黒ボク土（化学肥料区）のみであった。4回目施用後に  $\text{NO}_2\text{-N}$  が多いのは、 $\text{NH}_4\text{-N}$  の減少が遅れるのと同様に、気温が低く、硝酸化成作用がすみやかに行われなためと思われる。特に、化学肥料区では一時に多量の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が生成したために、 $\text{NO}_2\text{-N}$  も多く集積したものである。  $\text{NO}_3\text{-N}$  は増減を繰り返す傾向にあり、特に裸地とした3回目施用後に激しかった。これは  $\text{NO}_3\text{-N}$  の生成と降雨による  $\text{NO}_3\text{-N}$  の地下浸透が繰り返されるためと考えられる。実際に降雨量が多かったのは、3回目施用後の5月中旬、6月下旬及び4回目施用後の11月下旬であり、この時期には各土壌とも一様に  $\text{NO}_3\text{-N}$  が減少した。また、汚泥区と化学肥料区を比較すると、施用後1~2か月間は化学肥料区の  $\text{NO}_3\text{-N}$  量が多いが、それ以後は汚泥区が上回る傾向にあった。これは、3回目施用後の沖積土を除いて、各土壌に共通にみられ、窒素の肥効は、汚泥の方が化学肥料よりも長いことが示唆された。

以上の結果から、汚泥または化学肥料施用後の土壌中の無機態窒素は、気象（気温、降雨）の影響を受けて変動し、その変動パターンに土壌間差はほとんどなく、各土壌とも同じような変動を示すことが認められた。しかし、量的には土壌の種類によって異なり、 $\text{NH}_4\text{-N}$  は3回の施用時

下水汚泥施用各種土壤における無機態窒素の経時変化

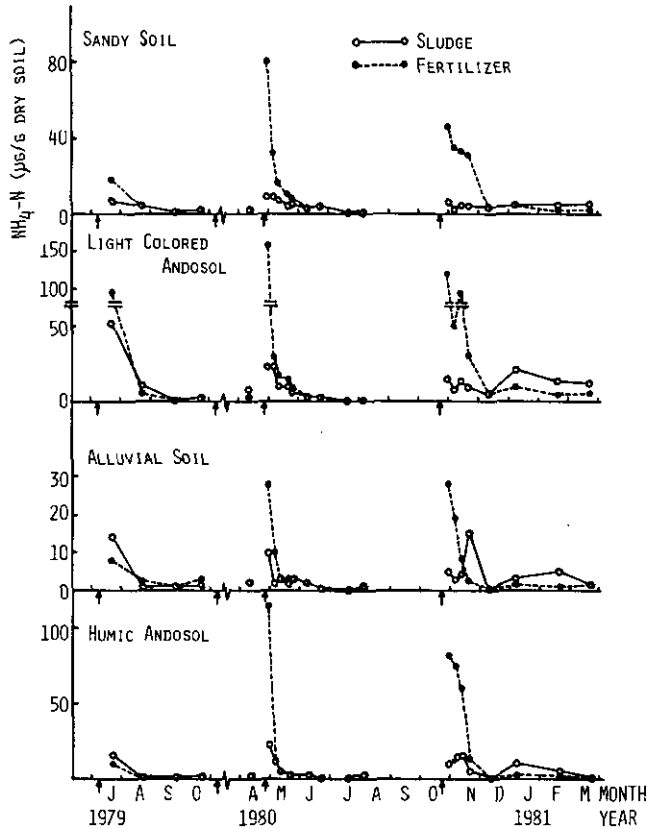


図 2 下水汚泥及び化学肥料施用後の表層土壌中のアンモニア態窒素量の変化  
 Fig. 2 Changes in ammonium nitrogen contents in surface soils applied with  
 sewage sludge or chemical fertilizers  
 ↑ ; sludge or chemical fertilizers application

とも、沖積土<砂質土<黒ボク土<淡色黒ボク土 の順に多くなる傾向にあった。一方、 $\text{NO}_3\text{-N}$  は、砂質土<淡色黒ボク土<沖積土<黒ボク土 の順に多い傾向にあり  $\text{NH}_4\text{-N}$  の順と異なった。Nguyen ら<sup>6)</sup> は、数種類の土壤で汚泥の無機化を調べ、汚泥中窒素の無機化量の土壤間差は小さいことを報告している。また、著者らは、本実験に用いた4種類の土壤について、汚泥の無機化試験を行ったが、窒素の無機化量の土壤間差はわずかであった(未発表)。従って、汚泥施用後の  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  量に、土壤によって差が生じるのは、無機化された後の硝酸化成作用あるいは土壤の無機態窒素の保持力に土壤間差があるためと考えられる。Nguyen ら<sup>6)</sup> は、汚泥の無機化試験の結果、硝酸化成は土壤によって大きな差があり、火山灰 B 層では硝酸化成が最も遅れることを報告している。本実験でも、淡色黒ボク土では、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が他の土壤より多く、4 回目施用後に長期間一定の値を保持していた。さらに、 $\text{NO}_2\text{-N}$  の蓄積量も他の土壤より多い傾向

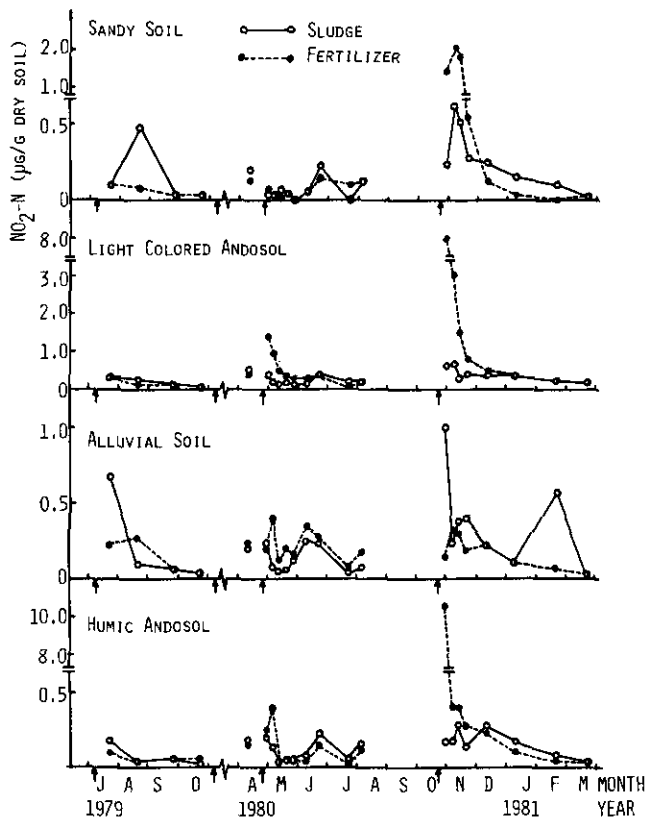


図 3 下水汚泥及び化学肥料施用後の表層土壌中の亜硝酸態窒素量の変化  
 Fig. 3 Changes in nitrite nitrogen contents in surface soils applied with sewage sludge or chemical fertilizers  
 ↑: sludge or chemical fertilizers application

にあり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の施用直後の量は逆に少なかった。これらのことから、淡色黒ボク土では、硝酸化成作用が弱いため、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が多いと考えられる。逆に、沖積土では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が多いことから、硝酸化成が早めに起こり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が少ないと考えられる。また、一般に火山灰土壌は他の土壌より陰イオン保持量が多いとされており<sup>12)</sup>、このため、黒ボク土で $\text{NO}_3\text{-N}$ 量が多かったと考えられる。

#### 4. まとめ

屋外ライシメーター（4 m×4 m、有効土層1.2 m）8基を用い、4種類の土壌へ汚泥または化学肥料を施用し、その後のpH及び無機態窒素の変動を追跡した。土壌は砂質土、淡色黒ボク土、沖積土及び黒ボク土の4種類で、汚泥施用は1979年7月、11月、1980年4月、10月の計4回行い、1、3、4回目の汚泥施用後に測定を行った。pHは、汚泥施用により高くなったが、特

下水汚泥施用各種土壌における無機態窒素の経時変化

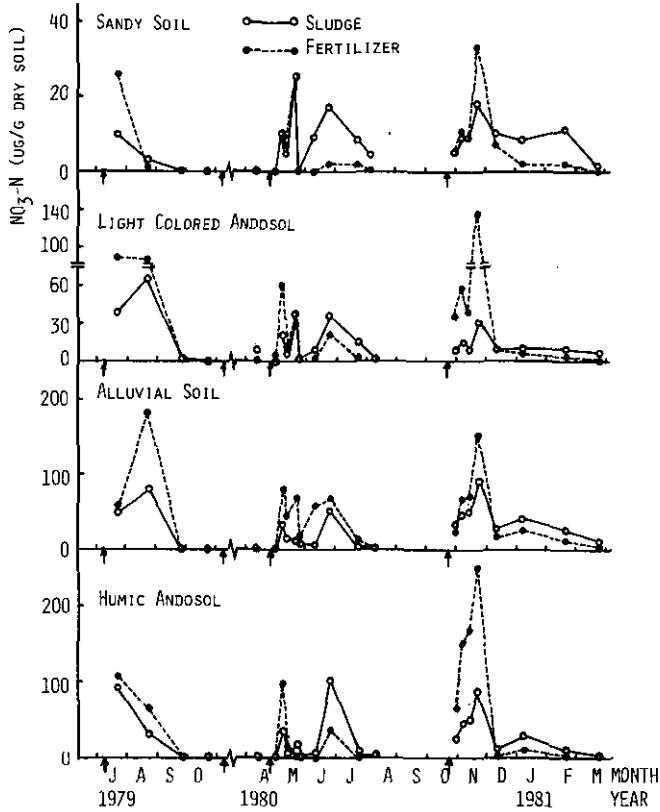


図 4 下水汚泥及び化学肥料施用後の表層土壌の硝酸態窒素量の変化  
 Fig. 4 Changes in nitrate nitrogen contents in surface soils applied with  
 sewage sludge or chemical fertilizers

↑ : sludge or chemical fertilizers application

に有機物量の少ない砂質土、沖積土で大きく上昇した。 $\text{NH}_4\text{-N}$  は各土壌とも、汚泥または化学肥料施用直後に多く、以後減少したが、気温の低い4回目施用後は減少が遅れた。 $\text{NO}_3\text{-N}$  は降雨の影響をうけて増減を繰り返した。また、汚泥区と化学肥料区を比較すると施用後1~2か月間は化学肥料区の $\text{NO}_3\text{-N}$ 量が多いが、それ以後は汚泥区が上回った。以上の無機態窒素の変動パターンは各土壌で類似したが、その量は土壌により異なり $\text{NH}_4\text{-N}$ は淡色黒ボク土>黒ボク土>砂質土>沖積土、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は黒ボク土>沖積土>淡色黒ボク土>砂質土の順になった。

#### 謝 辞

本研究の実験に協力して頂いた日本大学農獣医学部の小林峰雄氏、豊田敏治氏に心より感謝する。

## 引用文献

- 1) 服部浩之・豊田敏治・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥連用土壌における全炭素, 全窒素及び無機態窒素量の変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 27—35.
- 2) Ryan, J.A., D.R. Keeney and L.M. Walsh (1973) : Nitrogen transformation and availability of an anaerobically digested sewage sludge in soil. *J. Environ. Qual.*, **2**, 489—492.
- 3) Epstein, E., D.B. Keane, J.J. Meisinger and J.O. Legg (1978) : *Mineralization of nitrogen from sewage sludge and sludge compost*. *J. Environ. Qual.*, **7**, 217—221.
- 4) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1978) : Nitrogen transformations in sewage sludge-Amended soils as affected by soil environmental factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 506—513.
- 5) Sommers, L.E., D.W. Nelson and D.J. Silveira (1979) : Transformations of carbon, nitrogen, and metals in soils treated with waste materials. *J. Environ. Qual.*, **8**, 287—294.
- 6) Nguyen, Quan-Lu・大羽 裕 (1981) : 下水汚泥の有機態窒素の無機化. 日本土壤肥料学会誌, **52**, 219—224.
- 7) Tester, C.F., L.J. Sikora, J.M. Taylor and J.F. Parr (1977) : Decomposition of sewage sludge compost in soil, I. Carbon and nitrogen transformation. *J. Environ. Qual.*, **4**, 459—463.
- 8) 久保井 徹・藤井國博 (1980) : ほ場および有底枠ほ場の均一栽培試験成績. 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 213—231.
- 9) 服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕 (1983) : 下水汚泥施用土壌の理化学性. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 13—26.
- 10) 東京天文台編 (1977) : 理科年表. 気象部. 丸善, 頁 18.
- 11) 甲斐秀昭 (1976) : 窒素化合物の代謝. 植物栄養土壌肥料大事典, 養賢堂, 444—452.
- 12) 吉永長則 (1976) : 吸着固定反応. 植物栄養土壌肥料大事典, 養賢堂, 485—496.



17.

下水汚泥施用淡色黒ボク畑土壌における無機態窒素の経時変化

服部浩之<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>・広木幹也<sup>1</sup>  
小林峰雄<sup>2</sup>・矢崎仁也<sup>2</sup>・大羽 裕<sup>3</sup>

Changes in Inorganic Nitrogen Contents in Light Colored Andosol Applied  
with Sewage Sludge

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Kunihiro FUJII<sup>1</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>, Mikiya HIROKI<sup>1</sup>  
Mineo KOBAYASHI<sup>2</sup>, Jinya YAZAKI<sup>2</sup> and Yutaka OBA<sup>3</sup>

**Abstract**

Domestic sewage sludge was applied to light colored andosol of experimental field, and changes in pH value and inorganic nitrogen contents were investigated. Sludge application rates were 0, 3.75, 7.5 and 15.0 dry metric tons/ha. The pH value of soil applied with sludge increased. The amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$  was the highest immediately after sludge application, and the amount was in proportion to the rate of sludge applied. The amount of  $\text{NO}_3\text{-N}$  increased for 1-2 weeks after sludge application, and  $\text{NO}_3\text{-N}$  in soil with repeated sludge application increased more rapidly. The amount of  $\text{NO}_3\text{-N}$  in the soil applied with sludge was lower than that in the soil applied with chemical fertilizers for 4 weeks after sludge application, but afterwards it became slightly higher. In winter, both  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{NO}_3\text{-N}$  remained in the surface soil longer than in summer, particularly  $\text{NO}_3\text{-N}$  content tended to increase for 20 weeks after sludge application.

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和55年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan.
  3. 昭和53-55年度 国立公害研究所客員研究員(筑波大学応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan.

## 1. はじめに

下水汚泥施用土壌における窒素の形態変化を明らかにすることは、下水汚泥を植物生産に利用する上からも、また、下水汚泥の施用に伴う環境影響を評価する上からも極めて重要な課題である。著者らは下水汚泥施用畑土壌における無機態窒素の変動を明らかにするための実験を、制御環境下に設置した小型ライシメーター及び地温制御大型ライシメーターを用いて行い、凝集剤無添加の下水汚泥を施用した黒ボク土及び石灰凝集下水汚泥を施用した淡色黒ボク土での下水汚泥中窒素の形態変化の詳細を報告してきた<sup>1-3)</sup>。しかしながら、実際に下水汚泥が還元される緑農地では、降雨や気温等環境条件の変化が、下水汚泥中窒素の形態変化に影響を与えることが予想されるので、制御環境下で得られた結果をそのまま適用することはできない。そこで、自然条件下での下水汚泥中窒素の形態変化を明らかにし、制御環境下で得られた結果との相違点を明確にすることも、実際の汚泥施用に際し重要であると考え。これまでに、下水汚泥施用土壌における無機態窒素の変動について自然条件下で追跡した例は極めて少なく<sup>4)</sup>、その詳細は不明である。著者らの研究<sup>5)</sup>でも明らかなように、制御環境下での汚泥の分解は、土壌に施用後初期に起こり、窒素の形態もこの時期に大きく変化する。従って、自然条件下での下水汚泥中窒素の形態変化の詳細を明らかにするためには、自然条件下においても、短い測定間隔でその変化を追跡する必要がある。著者らは、環境制御下のライシメーター試験と並行して、約5アールのほ場四面に、汚泥施用量、施用年数、施用回数及び植栽の有無を異にした処理区を設け、表層土壌での窒素の形態変化を1～4週おきに追跡した。本報告はそのうち1980年度の結果についてとりまとめたものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用ほ場

実験に使用したほ場は、本特別研究の中間報告書でその詳細を報告した当研究所本構内畑ほ場2面(I-1, I-2)及び別団地畑ほ場2面(II-1, II-2)である<sup>5)</sup>。土壌は各面ともその面積は約5アールである。土壌は各ほ場とも淡色黒ボク土壌(丸山統)であり、II-1ほ場は造成後実験開始までほとんど無肥料で植物が栽培された生産力の低いほ場であり、他の3ほ場は造成後化学肥料施用下で植物栽培が行われたほ場である(II-2ほ場は堆肥が一度だけ施用された<sup>5)</sup>)。

### 2.2 試験区の構成、汚泥施用量等

試験区の構成等については、すでに報告した<sup>5)</sup>。すなわち、汚泥施用量は乾物として1回3.75 t/ha(以下少量区と記す)、7.5 t/ha(以下中量区と記す)、15 t/ha(以下多量区と記す)であり、少量区は年2回(以下S区と記す)、中量区は年1回(以下M1区と記す)、及び年2回(以下M2区と記す)、多量区は年1回(以下L区と記す)施用した。それぞれ表土0～15 cmに混合施用

し、化学肥料は加えず汚泥単独施用とした。他に無処理区(以下C区と記す)、化学肥料単独施用区(以下FC区と記す: 8-8-5化成肥料 1.05 t/ha, 熔成リン肥 1.4 t/ha, 苦土石灰 1.4 t/ha)を設け6試験区とした。これら試験区は1面につき3反復とした。昭和54年6月より汚泥施用を開始したが、初めて施用した場合と連用した場合を比較するため、II-1ほ場とII-2ほ場には55年6月より汚泥施用を開始した区も設けた。すなわち、少量区(3.75 t/ha, 年2回; 以下S'区と記す)、中量区(7.5 t/ha, 年2回; 以下M'区と記す)、多量区(15 t/ha, 年1回; 以下L'区と記す)である。さらに、裸地とした場合の変化もみるため、同じくII-1, II-2ほ場に55年6月より裸地区を設けた。すなわち、裸地無処理区(以下Cb区と記す)、裸地化学肥料区(以下Fb区と記す)、裸地汚泥多量区(15 t/ha, 年1回; 以下Lb区と記す)である(表1)。これら初回施用区及び裸地区は、ほ場一面につきそれぞれ1区とし反復はしなかった。

表 1 処理区とその内容

Table 1 Treatments and their contents in the experiment

Name of treatment	Planting	Fertilizer*	Sludge**	Application			
				Summer (1979)	Autumn	Spring (1980)	Autumn
C	+	-	-	-	-	-	-
FC	+	+	-	+	+	+	+
S	+	-	small	+	+	+	+
M1	+	-	middle	+	-	+	-
M2	+	-	middle	+	+	+	+
L	+	-	large	+	-	+	-
S <sub>1</sub>	+	-	small	-	-	+	+
M <sub>1</sub>	+	-	middle	-	-	+	+
L <sub>1</sub>	+	-	large	-	-	+	-
Cb	-	-	-	-	-	-	-
Fb	-	+	-	-	-	+	+
Lb	-	-	large	-	-	+	-

\*: Compound fertilizer (8-8-5) : 1 t/ha  
 Ground dolomitic lime stone : 1 t/ha  
 Fused phosphate : 0.6 t/ha

\*\* : Amount of application  
 small : 3.75 t/ha  
 middle : 7.5 t/ha as dry matter  
 large : 15.0 t/ha

### 2.3 供試汚泥

汚泥は、取手市内の住宅団地廃水処理場より、含水率約70%の脱水ケーキとして採取し、天日乾燥後有姿のまま施用した。なお1979年の夏・冬作及び1980年の夏作には1979年6月に採取し

た汚泥を、1980年の冬作には同年10月に採取した汚泥を2～3日天日乾燥して水分約50%の状態のものをそれぞれ施用した。汚泥の性質は表2に示した。

表 2 供試汚泥の性質  
Table 2 Properties of sludges used in the experiment

		Sludge*	Sludge**
pH	(H <sub>2</sub> O)	10.1	10.1
T-C	(%)	27.3	21.2
T-N	(%)	3.7	2.7
C/N		7.4	7.9
NH <sub>4</sub> -N	(ppm)	1,660	4.9
NO <sub>2</sub> -N	(ppm)	7.6	1.1
NO <sub>3</sub> -N	(ppm)	32.4	3.4

values based on dry weight

\* used in 1979 and in spring in 1980

\*\* used in October in 1980

T- means total

## 2.4 試験日程

試験日程を図1に示した。I-1ほ場では、昭和55年5月12日に汚泥を施用し、5月19日に陸稲を播種した。I-2ほ場では、4月30日に汚泥を施用し、5月7日にコカブを播種、6月22日に収穫した。また、II-1及びII-2ほ場では、6月13日に汚泥施用を行い、6月20日にナスを移植した。8月13日にナスを収穫した後、8月19日にソルガムを播種し、10月13日に収穫した。各ほ場の無処理区も処理区と同様に植物の播種及び移植前に耕起した。裸地区も植栽区と同様に同時に耕起した。汚泥施用後、経時的に各区の株間数ヶ所から表層土(0～5 cm)を採取した。採取サンプルは同一処理区を一括して、2 mmのふるいを通し、前報<sup>2)</sup>に従って混合した後分析試料とした。II-1ほ場では、汚泥年2回施用区で10月23日に2回目の汚泥施用を行った後も、同様に土壌の採取を行い、冬季における土壌pHと無機態窒素の変化を追跡した。

## 2.5 土壌pH (H<sub>2</sub>O)、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の測定

いずれも前報<sup>2)</sup>に示した方法に従って定量を行った。測定はいずれも2連で行い、結果は平均値で表示した。

## 3. 結果

### 3.1 下水汚泥施用土壌のpH及び無機態窒素量の変化—その1、I-1ほ場—

表3にI-1ほ場の各処理区の土壌pH (H<sub>2</sub>O)及び土壌中のアンモニア態窒素(以下NH<sub>4</sub>-N

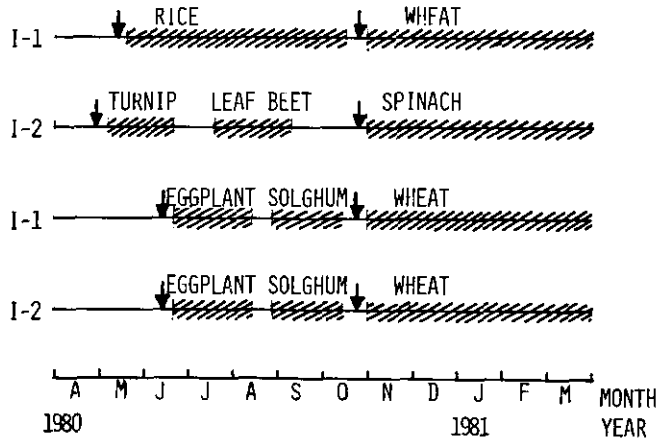


図 1 試験日程

Fig. 1 Timetable of this experiment

↓ : sludge application      ///// : planting

と記す) 亜硝酸態窒素 (以下  $\text{NO}_2\text{-N}$  と記す) 及び硝酸態窒素 (以下  $\text{NO}_3\text{-N}$  と記す) 量の測定結果を示した。

このほ場の汚泥施用区は、いずれも連用区であり、S区は、3.75 t/haの汚泥を3回、M1区は、7.5 t/haの汚泥を2回、M2区は7.5 t/haの汚泥を3回、L区は15 t/haの汚泥が2回施用され、その蓄積負荷 (合計施用量) 量は、それぞれ11.25, 15, 22.5及び30 t/haである。

汚泥施用区の施用前の土壌 pH は、7.26~7.41であり、無処理区(C)よりやや高い程度であったが、汚泥施用後2日目の pH は、無処理区と比較して0.45~0.58、施用前の pH と比較しても0.2~0.5上昇した。汚泥施用区の pH は、その変動幅は小さいが、施用後日数の経過に伴って減少する傾向を示した。汚泥施用土壌の pH の上昇は、汚泥に多量に含有されるカルシウムによるものである。しかし、土壌 pH と1980年夏作前の施用量及び蓄積負荷量との間に一定の関係は見いだせない。

汚泥及び化学肥料施用区の施用後2日目の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は、施用前より高く、かつ、これらの区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は、最高値を示した。これは、施用後短期間に  $\text{NH}_4\text{-N}$  の生成が起こることを示している。その後各区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は急激に減少し4週目には施用前のレベルになった。各区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  量をその最高値と比較するとその順位は、FC>L≒M2>M1>S>Cとなる。このように汚泥区では汚泥施用量の増加に伴って  $\text{NH}_4\text{-N}$  も増加する傾向にある。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$  の最高値と1980年の施用量及び蓄積負荷量との関係を見ると、中量二区には、蓄積負荷量の差が、その比に対応して反映している。また、少量区と中量2回施用区との差は、1980年の施用量比にほぼ対応し、蓄積負荷量比以上の差を示した。中量3回施用区と少量区の比は、施用量比及び蓄積負荷量比以上であり、多量区と少量区の比は、蓄積負荷量比に対応した。

表 3 I-1 ぼ場における汚泥施用後の土壌 pH 及び無機態窒素量の変化  
 Table 3 Changes in pH value and inorganic nitrogen content in surface soil of  
 I-1 field applied with sewage sludge

	Treatment	Weeks after application			
		Before	2 days	10 days	4
pH	C	7.20	7.17	7.21	7.18
	FC	7.43	7.34	7.20	7.18
	S	7.41	7.62	7.51	7.48
	M1	7.26	7.75	7.61	7.56
	M2	7.29	7.63	7.63	7.54
	L	7.32	7.74	7.64	7.60
NH <sub>4</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	2.8	3.3	4.1	1.5
	FC	1.7	106.5	21.0	1.9
	S	2.3	13.1	4.0	2.4
	M1	2.2	23.7	6.1	2.4
	M2	2.0	35.6	8.2	2.4
	L	2.2	37.3	19.6	4.6
NO <sub>2</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	0.04	0.05	0.06	0.10
	FC	0.04	1.60	0.48	0.15
	S	0.03	0.12	0.09	0.13
	M1	0.04	0.19	0.10	0.14
	M2	0.04	0.80	0.13	0.13
	L	0.04	0.92	0.39	0.14
NO <sub>3</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	0.0	0.0	0.0	2.4
	FC	0.0	16.0	5.3	40.0
	S	0.0	6.8	0.0	12.2
	M1	0.0	9.6	0.9	25.0
	M2	0.0	15.0	3.1	19.1
	L	0.0	16.0	9.6	16.1

\* : dry weight bases

土壌中の NO<sub>2</sub>-N は、NH<sub>4</sub>-N 及び NO<sub>3</sub>-N に比べて著しく低い値であったが、化学肥料区で 1  $\mu\text{g/g}$  乾土以上、汚泥中量年 2 回区及び多量区で 1  $\mu\text{g/g}$  乾土に近い値が得られた。これらの区においては、施用前のレベルより著しい増加が認められた。

土壌中の NO<sub>3</sub>-N は、汚泥及び化学肥料区とも汚泥施用後 2 日目に増加し最初のピークを形成した。その後、4 週目には再び増加した。汚泥多量区は二つのピークが同じ高さであったが、他の区では、4 週目に最高値を示した。最初のピーク時の汚泥施用区の NO<sub>3</sub>-N 量の順位は、FC > L ≈ M 2 > M 1 > S > C であり、4 週目の NO<sub>3</sub>-N は、FC > M 1 > M 2 > L > S > C であり NH<sub>4</sub>-N と同様に汚泥施用量の増加に伴って NO<sub>3</sub>-N も増加する傾向が認められた。4 週目の最高値に関しては、中量年 1 回施用区が汚泥施用区のなかでは最大となり、汚泥施用量との間に

一定の関係が見いだせなかった。2日目のピーク時の $\text{NO}_3\text{-N}$ についてみると、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と同様に多量区と中量年2回施用区間に大差がないが、少量と中量年1回区、中量年2回区及び多量区間、中量2区間及び中量2回区と多量区間に差があり、それぞれの間の $\text{NO}_3\text{-N}$ 比は、蓄積負荷量の比にほぼ対応した。また、少量区と中量年1回区及び中量年2回区と多量区の $\text{NO}_3\text{-N}$ 比は、1980年の施用量比に対応した。

表3の結果は、このほ場の化学肥料及び汚泥施用区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ は施用後直ちに、同時に増加すること及び $\text{NO}_3\text{-N}$ は、事前の $\text{NH}_4\text{-N}$ あるいは $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積を伴わないで4週目に再び増加することを示している。

### 3.2 下水汚泥施用土壌のpH、及び無機態窒素量の変化—その2、I-2ほ場—

表4にI-2ほ場の各処理区の土壌pH( $\text{H}_2\text{O}$ )及び土壌中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ 量の測定結果を示した。

汚泥施用区の施用前のpHは、7.34~7.57でI-1ほ場よりやや高かったが、施用後2日目のpHは、無施用区より0.2~0.3高く、施用前に比べると0.18~0.33上昇したが、I-1ほ場よりその上昇程度は小さかった。一方、その経時変化と施用量とpHの関係については、I-1ほ場と同じ結果となった。

化学肥料区及び汚泥施用区の施用後2日目の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、施用前の値より高く、かつ最高値となった。その後は急激に減少し4週目には施用前とほぼ同じレベルとなった。各区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量をその最高値と比較すると、その順位は、 $\text{FC} > \text{L} > \text{M} 1 > \text{M} 2 > \text{S} > \text{C}$ であり、汚泥施用量の増加に伴って $\text{NH}_4\text{-N}$ が増加することが示された。汚泥施用区の $\text{NH}_4\text{-N}$ と1980年の施用量及び蓄積負荷量との関係を見ると、少量区と中量区、少量区と多量区、中量2区と多量区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 比は、それぞれ1980年の施用量比に対応しており、そのうち少量区と中量年2回施用区(M2)及び中量年1回施用区(M1)と多量区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 比は、蓄積負荷量比にほぼ対応した。しかし1980年の施用量は同一であるが蓄積負荷量が異なる中量2区(M1とM2)は、蓄積負荷量の少ないM1区の $\text{NH}_4\text{-N}$ がM2区より多かった。

$\text{NO}_2\text{-N}$ は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ より極めて少量であった。化学肥料区はI-1ほ場と同様に施用後2日目に最大となったが、汚泥施用区では10日目に最大値を示した。この $\text{NO}_2\text{-N}$ もその後日数の経過とともに減少したが、8週目ではやや増加の傾向を示した。施用後10日目の汚泥区の $\text{NO}_2\text{-N}$ はL区が最も多いが、汚泥施用量と $\text{NO}_2\text{-N}$ の間には一定の関係は認められない。

化学肥料及び汚泥施用区の土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、施用前には検出されなかったが、施用後2日目に少量検出され、10日目は最高値に達した。その後急激に減少したが8週目には再び増加した。最高値に達した10日目の $\text{NO}_3\text{-N}$ 順位は、 $\text{FC} > \text{L} > \text{M} 1 \approx \text{M} 2 > \text{S} > \text{C}$ であり、8週目の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、 $\text{L} \approx \text{M} 2 > \text{M} 1 \approx \text{S} > \text{FC} > \text{C}$ となり汚泥施用区の $\text{NO}_3\text{-N}$ 量が化学肥料区のそれを上まわった。また、両時期とも汚泥施用量の増加に伴って $\text{NO}_3\text{-N}$ が増加する傾向が認められ

た。

表 4 I-2 ぼ場における汚泥施用後の土壌 pH 及び無機態窒素量の変化  
 Table 4 Changes in pH value and inorganic nitrogen content in surface soil of I-2 field applied with sewage sludge

Treatment		Weeks after application					
		Before	2 days	10 days	3	4	8
pH	C	7.23	7.45	7.26	7.59	7.42	7.22
	FC	7.45	7.40	7.20	7.66	7.64	7.46
	S	7.47	7.65	7.58	7.89	7.78	7.66
	M1	7.34	7.66	7.51	7.66	7.73	7.66
	M2	7.57	7.77	7.64	7.82	7.73	7.73
	L	7.42	7.75	7.63	7.83	7.92	7.77
NH <sub>4</sub> -N (μg/g)*	C	3.5	3.4	2.8	6.8	1.9	1.2
	FC	2.2	137.5	24.5	5.0	1.3	1.7
	S	2.3	10.9	9.4	7.9	1.7	1.7
	M1	3.1	28.0	9.3	10.2	2.5	1.6
	M2	2.3	22.2	9.2	9.2	2.7	2.2
	L	2.4	50.0	18.0	9.8	3.5	1.2
NO <sub>2</sub> -N (μg/g)*	C	0.04	0.04	0.04	0.08	0.09	0.13
	FC	0.04	0.88	0.42	0.19	0.10	0.16
	S	0.04	0.13	0.52	0.10	0.10	0.15
	M1	0.04	0.45	0.48	0.15	0.08	0.15
	M2	0.05	0.36	0.39	0.15	0.13	0.20
	L	0.04	0.29	1.04	0.30	0.11	0.19
NO <sub>3</sub> -N (μg/g)*	C	0.0	0.0	6.4	0.8	0.0	0.9
	FC	0.0	1.8	159.0	22.2	0.0	6.0
	S	0.0	0.4	32.0	5.1	0.0	8.1
	M1	0.0	1.7	49.0	13.0	0.0	8.9
	M2	0.0	1.7	46.0	13.8	8.4	17.2
	L	0.0	1.8	71.0	19.0	13.1	19.8

\* : dry weight bases

各汚泥施用区について汚泥の施用量と NO<sub>3</sub>-N の関係について NO<sub>3</sub>-N の最高値で検討すると、少量区と中量年 2 回区 (M 2)、少量区と多量区、中量年 2 回区 (M 2) と多量区間の NO<sub>3</sub>-N 比は、蓄積負荷量比に対応しており、中量区間では NO<sub>3</sub>-N に差が認められずこれは、1980 年の施用量比に対応した。

このぼ場の汚泥施用区の無機態窒素は、施用後、2 日目に NH<sub>4</sub>-N がピークに達し、続いて 10 日目に NO<sub>2</sub>-N 及び NO<sub>3</sub>-N が同時にピークに達するという変化を示した。化学肥料区のそれは NH<sub>4</sub>-N と NO<sub>2</sub>-N が同時にピークに達し続いて NO<sub>3</sub>-N がピークとなる変化を示した。



## 3.3 下水汚泥施用土壌の pH 及び無機態窒素量の変化—その3, II—1 場合—

表5にII—1 場合の各処理区の土壌 pH 及び土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  及び  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の測定結果を示した。

汚泥連用区の土壌 pH は, 9 回の測定時の最低値, 最高値及び平均値とも汚泥の蓄積負荷量の増加に伴って上昇した。また, 汚泥初回施用区 (S', M', L' 区) では, 最高値及び平均値は汚泥施用量の増加に伴って上昇した。汚泥施用区の pH は無処理区より高く, 化学肥料区と比較すると連用区の平均 pH は, 中量以上で高くなったが, 初回施用区のそれは, 多量区でほぼ同等, 少, 中量区では化学肥料区より明らかに低かった。汚泥連用の影響は, 全施用量区とも, 連用区が高く (最低値, 最高値及び平均値とも), 中量区の M 1 と M 2 を比較しても, M 2 の pH が高く, 連用により土壌 pH は上昇した。汚泥施用前の pH と施用後 3 日目の pH を比較すると, 連用区の少量区及び中量 M 2 区以外は, 施用前より上昇した。汚泥施用区における最高 pH は, 6~8 週目に記録された。この時の pH は, 汚泥施用全区で施用前より明らかに上昇したが, その上昇率は, 連用区より初回施用区が高い傾向が認められた。

無処理区を除く全区で化学肥料及び汚泥の施用後 3 日目の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は, 施用前より増加し, 汚泥少量初回施用区を除く全区で, 施用後 1 週目に最高値となり (S' 区は 2 週目), その後減少した。その減少のパターンについてみると連用区で急激に減少したのに対して, 初回区の減少は, 緩やかに起こった。その最高値についてみると処理区間の順位は,  $\text{Fb} > \text{FC} > \text{Lb} > \text{L}' > \text{L} = \text{M 1} > \text{M}' > \text{M 2} > \text{S}' > \text{S} > \text{Cb} \approx \text{C}$  であり, 汚泥初回施用区 (S', M', L') では, 汚泥施用量の増加に伴って増加したが, その増加率に対応していなかった。汚泥連用区 (S, M 1, M 2, L) では,  $\text{NH}_4\text{-N}$  と施用量及び蓄積負荷量との間には, 一定の関係は認められた。しかし, 少量区 < 中量区, 少量区 < 多量区の関係はあり, 汚泥施用量の増加に伴う  $\text{NH}_4\text{-N}$  の増加傾向は認められなかった。汚泥連用の影響は, 多量区 (L と L' 間) では, 初回区が多く, 中量区 (M 1, M 2 と M') では, 連用 2 回 > 初回 > 3 回 の関係があり, 少量区 (S と S') では, S' > S で連用区が初回区より低かった。また裸地区 (Lb) と植栽区 (L') を比較するとわずかに裸地区が高かった。

$\text{NO}_2\text{-N}$  はわずかしか蓄積せず, 1 g 乾土あたり 1  $\mu\text{g}$  以上となるのは, 化学肥料区, 汚泥多量裸地区, 中量 M 2 区及び少量 S' 区の施用後 2 週目までであった。

化学肥料, 汚泥連用区, 初回多量区は, 施用後 3 日目で, 初回少量区及び中量区は施用後 1 週目で, 土壌中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  は, 施用前より高くなり, それぞれ施用の影響が認められた。化学肥料区, 汚泥連用区及び汚泥初回施用区の  $\text{NO}_3\text{-N}$  は, 施用後 1 週目に, 化学肥料裸地区と汚泥多量裸地区のそれは, 2 週目に最高値を示した。その後は急激に減少した。各処理区の最高値についてその順位をみると,  $\text{M 2} \approx \text{L} > \text{FC} > \text{M 1} > \text{S} \approx \text{Lb} > \text{Fb} > \text{L}' \approx \text{M}' > \text{S}' > \text{Cb} \approx \text{C}$  の順であり, 汚泥連用区及び汚泥初回区とも施用量の増加に伴って  $\text{NO}_3\text{-N}$  も増加する傾向が認められた。汚泥連用区について  $\text{NO}_3\text{-N}$  の最高値と 1980 年の施用量及び蓄積負荷量との間 の関係をみると, 少量区と中量区及び中量 2 区間の  $\text{NO}_3\text{-N}$  比は, 蓄積負荷量比に対応し, 前者は, 1980 年の施用量

表 5 II-1 ぼ場における汚泥施用後の土壌 pH 及び無機態窒素量の変化  
 Table 5 Changes in pH value and inorganic nitrogen content in surface soil of  
 II-1 field applied with sewage sludge

Treatment	Weeks after application										
	Before	3 days	1	2	3	4	6	8	10	12	
pH	C	6.35	6.43	6.31	6.30	6.35	6.58	6.47	6.74	6.60	6.63
	FC	6.74	6.80	6.78	6.83	6.88	6.76	6.92	6.88	6.76	6.78
	S	6.74	6.74	6.71	6.80	6.86	6.76	6.86	8.94	6.79	6.82
	M1	6.71	6.84	6.85	6.99	6.94	6.74	7.08	6.97	6.86	6.90
	M2	6.95	6.91	7.01	7.02	7.05	7.13	7.19	7.16	7.07	6.95
	L	6.92	7.01	7.01	7.09	7.17	7.19	7.31	7.31	7.21	7.07
	S'	6.44	6.52	6.57	6.54	6.54	6.46	6.65	6.77	6.62	6.60
	M'	6.35	6.56	6.55	6.60	6.57	6.59	6.79	6.83	6.66	6.55
	L'	6.38	6.83	6.77	6.57	6.57	6.71	6.64	6.94	6.65	6.52
	Cb	6.49	6.73	6.77	6.57	6.57	6.71	6.64	6.94	6.65	6.52
	Fb	6.51	6.83	6.90	6.77	6.66	6.64	6.62	7.02	6.62	6.54
	Lb	6.52	6.69	6.92	6.77	6.85	7.02	6.88	7.15	6.87	6.81
	NH <sub>4</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	6.1	1.8	3.8	3.8	2.8	5.9	1.2	2.5	3.6
FC		1.8	135.6	189.3	49.8	6.4	2.8	0.8	1.6	1.9	0.7
S		3.3	12.3	16.2	10.3	5.5	3.6	0.9	2.0	4.3	2.0
M1		3.5	35.5	50.3	32.1	3.1	3.9	1.0	2.7	2.6	1.6
M2		2.4	24.8	31.4	10.4	2.4	2.8	0.8	2.3	2.9	1.6
L		2.4	53.0	50.3	22.7	3.4	5.1	0.9	1.9	2.3	1.8
S'		8.7	18.5	16.4	30.5	9.8	19.9	2.4	4.1	3.4	2.2
M'		14.2	34.8	46.9	32.3	24.2	26.7	2.8	2.8	3.8	2.4
L'		12.8	45.3	63.8	38.7	25.7	26.8	1.4	2.4	3.1	2.7
Cb		13.3	1.7	4.2	2.5	2.5	6.2	1.1	2.3	2.5	2.0
Fb		10.1	109.0	202.6	129.0	44.7	17.5	1.4	1.9	2.3	1.8
Lb		10.6	36.8	71.3	63.0	25.7	10.5	1.5	1.9	2.3	1.8
NO <sub>3</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*		C	0.07	0.17	0.27	0.19	0.21	0.15	0.09	0.19	0.02
	FC	0.07	1.23	1.01	1.39	0.41	0.17	0.11	0.16	0.05	0.03
	S	0.07	0.30	0.45	0.45	0.28	0.17	0.10	0.18	0.05	0.04
	M1	0.08	0.49	0.72	1.51	0.28	0.20	0.12	0.21	0.04	0.03
	M2	0.09	0.77	0.83	0.54	0.33	0.18	0.11	0.15	0.07	0.03
	L	0.08	1.09	0.90	1.38	0.33	0.19	0.13	0.18	0.07	0.04
	S'	0.07	0.11	0.38	0.30	0.26	0.24	0.12	0.16	0.04	0.03
	M'	0.10	0.29	0.45	0.30	0.37	0.23	0.12	0.21	0.04	0.03
	L'	0.06	0.23	0.36	0.40	0.36	0.35	0.13	0.16	0.05	0.05
	Cb	0.10	0.13	0.37	0.17	0.30	0.17	0.13	0.12	0.04	0.03
	Fb	0.09	0.13	0.37	1.42	0.55	0.35	0.25	0.16	0.08	0.03
	Lb	0.08	0.24	0.48	1.07	0.48	0.25	0.23	0.20	0.05	0.04
	NO <sub>3</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	10.5	10.5	11.7	9.2	0.0	0.3	3.1	1.2	2.6
FC		7.7	27.5	57.9	42.4	2.8	0.4	1.5	0.8	3.2	3.3
S		19.4	26.6	38.7	26.1	2.1	0.7	6.1	1.8	4.4	8.0
M1		16.0	28.4	43.5	38.9	3.2	1.4	7.8	1.9	4.4	8.0
M2		27.0	44.7	66.7	25.8	1.9	0.7	7.6	3.5	6.1	4.5
L		24.2	51.7	65.4	62.7	3.3	2.9	13.2	5.7	8.5	6.1
S'		12.9	12.4	14.4	14.4	1.3	3.2	7.0	2.7	4.0	4.3
M'		30.8	15.6	20.5	16.3	3.1	3.3	14.8	3.1	5.4	6.3
L'		11.1	15.4	21.7	21.9	3.8	4.4	13.8	2.3	5.9	7.9
Cb		8.8	8.7	12.5	10.7	0.6	0.4	5.3	1.3	3.2	1.9
Fb		9.3	9.0	14.0	24.1	5.1	5.3	26.2	1.7	5.4	2.7
Lb		12.1	15.6	31.1	36.4	3.8	4.3	17.6	4.4	8.8	6.5

\* : dry weight bases

比に対応した増加を示した。また、連用区と初回施用区とを比較すると明らかに連用区が高く、少量区及び中量区の  $\text{NO}_3\text{-N}$  比については、蓄積負荷量の比に対応していた。また、裸地区と植栽区 (L' と Lb) を比較すると、裸地区が高いことが示された。

このほ場の汚泥施用植栽区及び化学肥料植栽区の無機態窒素は、 $\text{NH}_4\text{-N}$  と  $\text{NO}_3\text{-N}$  の増減がほぼ同時に起こることが示された。一方、裸地区では、汚泥区及び化学肥料区とも、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が1週目にピークに達した後、 $\text{NO}_3\text{-N}$  は2週目にピークに達した。

### 3.4 下水汚泥施用土壌の pH 及び無機態窒素量の変化—その4, II-2 ほか—

表6にII-2ほ場の各処理区の土壌 pH 及び土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  及び  $\text{NO}_3\text{-N}$  量の測定結果を示した。

汚泥施用区の pH は、少量初回施用区を除いて無処理区より高く、汚泥中多量連用区及び多量初回区 (L') は、化学肥料区 (FC) より高い pH を示した。汚泥初回施用区の pH は、その最低値、最高値及び平均値とも汚泥施用量の増加に伴って増加した。また、汚泥連用区の pH の最高値及び平均値は、蓄積負荷量の増加に伴って上昇した。少量区 (S と S')、中量区 (M 1 と M', M 2 と M' 及び M 1 と M 2) 及び多量区 (L と L', L と Lb) について汚泥の連用による影響が認められ、連用により pH は上昇した。裸地区と植栽区 (Lb と L') では植栽区 (L') が高い値を示した。

化学肥料区 (FC) 及び汚泥少量区 (S') の土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が、施用後1週目に最高値を示したのに対して他の区 (無処理区は除く) では、施用後3日目に最高値を示した。汚泥施用区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の最高値は、無処理区の7~26倍と著しく高かったが、化学肥料区より明らかに低かった。しかし、無処理区を除く全区でその最高値が施用前のそれより高くなり、汚泥及び化学肥料の施用により増加した。汚泥施用区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は最高値に達した後急激に減少し、4週目には、ほぼ施用前のレベルに低下した。その最高値についてみると、処理区間の順位は、 $\text{FC} > \text{Fb} > \text{L}' > \text{L} = \text{Lb} > \text{S}' > \text{M}' > \text{S} > \text{M 1} = \text{M 2} > \text{C} > \text{Cb}$  であり、汚泥初回及び連用区とも多量区 (L と L') が他の施用量区より高い値を示したが、少量区と中量区では、むしろ少量区が多い傾向にあり、施用量と  $\text{NH}_4\text{-N}$  の間に明確な関係は認められなかった。また、連用区と初回区を比較するといずれの場合も初回区が連用区より高かった。中量連用区 (M 1 と M 2) では、連用回数の増加が土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  量に反映していなかった。 $\text{NH}_4\text{-N}$  の減少の過程をみると施用後2週目の  $\text{NH}_4\text{-N}$  は初回区が連用区より多く、初回区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の減少が、連用区のそれより緩やかに起こることを示している。裸地区 (Lb) と植栽区 (L') を比較すると植栽区の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が多かった。

土壌中の  $\text{NO}_2\text{-N}$  が  $1 \mu\text{g/g}$  乾土以上の値を示したのは、多量連用区のみであり、他の区では  $0.5 \mu\text{g/g}$  乾土以下であった。また、初回施用区は、多量区 (L') を除いて明確なピークを形成しなかったのに対して連用区では施用3日目にピークを形成し、最高値を記録した。その後減少し、

表 6 II-2 畑における汚泥施用後の土壌 pH 及び無機態窒素量の変化  
 Table 6 Changes in pH value and inorganic nitrogen content in surface soil of  
 II-2 field applied with sewage sludge

Treatment	Weeks after application										
	Before	3 days	1	2	3	4	6	8	10	12	
pH	C	6.53	6.63	6.48	6.63	6.49	6.53	6.64	6.73	6.39	6.38
	FC	6.80	6.89	6.73	6.75	6.85	6.83	6.94	7.07	6.71	6.91
	S	6.79	6.84	6.68	6.76	6.88	6.96	6.99	6.96	6.83	6.83
	M1	6.85	7.00	6.76	7.01	7.08	7.07	7.18	6.99	6.93	6.87
	M2	7.07	7.01	6.92	6.90	7.09	7.19	7.24	7.29	7.07	7.12
	L	7.00	7.23	7.02	7.00	7.27	7.30	7.39	7.25	7.18	7.13
	S'	6.43	6.48	6.63	6.62	6.69	6.65	6.72	6.61	6.45	6.65
	M'	6.40	6.70	6.85	6.78	6.99	6.77	6.91	6.74	6.85	6.74
	L'	6.49	6.90	6.74	6.92	7.01	7.06	7.04	6.96	6.91	7.04
	Cb	6.48	6.58	6.56	6.74	6.63	6.67	6.83	6.56	6.57	6.63
	Fb	6.50	6.82	6.72	6.55	6.69	6.66	6.77	6.61	6.49	6.80
	Lb	6.39	6.84	6.74	6.73	6.89	6.82	6.86	7.01	6.71	6.90
	NH <sub>4</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	2.3	2.1	2.8	3.1	1.1	1.3	1.0	1.7	1.4
FC		1.8	116.9	123.4	36.5	2.4	0.8	1.0	2.3	1.2	1.0
S		1.7	23.0	10.5	3.4	0.5	1.0	0.8	1.7	1.6	1.2
M1		1.5	20.7	16.8	12.8	1.4	1.1	0.8	1.7	1.7	1.1
M2		1.8	20.5	13.4	4.1	3.1	1.2	0.8	1.7	1.5	1.3
L		1.5	67.0	49.9	10.1	1.4	1.2	0.9	2.0	1.2	1.4
S'		1.7	21.0	29.5	11.8	3.4	1.4	1.0	2.1	1.9	0.8
M'		1.5	25.7	20.9	14.5	4.4	1.8	0.9	1.9	2.6	1.7
L'		1.7	73.6	44.3	16.1	3.7	1.2	1.0	1.9	1.0	1.4
Cb		1.2	2.1	2.2	2.1	0.7	1.0	0.8	2.1	0.9	1.3
Fb		1.8	112.8	88.9	46.0	2.1	0.7	0.9	2.1	0.7	1.2
Lb		1.5	66.7	40.1	15.4	0.8	0.0	1.1	1.6	1.0	1.3
NO <sub>2</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*		C	0.08	0.10	0.13	0.07	0.18	0.16	0.10	0.06	0.03
	FC	0.09	0.44	0.22	0.25	0.25	0.16	0.13	0.08	0.04	0.03
	S	0.09	0.35	0.15	0.10	0.20	0.14	0.10	0.08	0.05	0.04
	M1	0.08	0.36	0.19	0.15	0.25	0.16	0.11	0.08	0.06	0.04
	M2	0.11	0.42	0.22	0.16	0.22	0.19	0.14	0.12	0.06	0.05
	L	0.10	1.38	0.34	0.30	0.18	0.16	0.15	0.10	0.06	0.04
	S'	0.07	0.12	0.14	0.11	0.14	0.17	0.09	0.07	0.04	0.03
	M'	0.07	0.16	0.13	0.13	0.17	0.15	0.11	0.06	0.05	0.03
	L'	0.07	0.33	0.19	0.29	0.16	0.14	0.14	0.08	0.05	0.04
	Cb	0.07	0.10	0.12	0.08	0.14	0.14	0.12	0.0	0.06	0.03
	Fb	0.08	0.17	0.16	0.35	0.18	0.16	0.09	0.05	0.04	0.03
	Lb	0.07	0.37	0.19	0.28	0.17	0.14	0.11	0.09	0.04	0.03
	NO <sub>3</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	2.7	8.0	12.5	11.8	0.1	0.1	0.4	0.6	2.7
FC		3.3	27.0	42.9	103.5	0.9	0.5	1.3	0.9	3.9	2.6
S		6.7	25.7	29.2	29.4	0.9	0.3	1.9	1.3	6.1	3.0
M1		5.1	29.1	41.6	36.9	0.5	1.0	2.5	1.8	6.3	5.4
M2		13.0	37.5	47.0	44.7	1.0	1.5	2.8	3.1	7.2	4.3
L		11.6	62.3	68.9	72.5	1.4	1.6	5.4	4.0	9.0	4.4
S'		4.1	12.0	21.2	22.1	0.8	0.8	1.8	1.3	4.2	2.2
M'		4.6	16.4	22.8	20.1	1.6	1.1	1.9	1.3	4.8	3.1
L'		4.3	21.8	35.9	34.5	1.2	1.6	3.2	1.9	6.0	4.1
Cb		5.2	8.5	11.7	13.0	0.1	0.6	2.0	0.8	2.9	0.9
Fb		4.6	12.0	24.0	74.8	2.6	1.1	2.0	1.1	3.4	0.7
Lb		4.1	21.0	30.4	34.2	1.2	1.5	11.4	3.9	7.8	3.9

\* : dry weight bases

多量区を除いて3週目に2番目のピークを形成した後再び減少し12週目には極微量となった。また、連用区の最高値は初回区より明らかに高かった。連用区及び初回区とも、最高値は多量区が他の区より多いが少、中量区間の差は明確でなかった。土壌中の $\text{NO}_2\text{-N}$ は、少量ではあるが無処理区を除くいずれの区でも施用前より、施用後3日目が高く、化学肥料や汚泥の施用により増加し、汚泥連用区及び多量初回区の最高値は無処理区より高く、かつ多量連用区のそれは、化学肥料区の3倍に達した。化学肥料区のそれも連用によりやや増加した。植栽区(L')と裸地区(Lb)の間に差は認められない。

汚泥中量区(M 1, M 2, M')及び多量区(L')の土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は施用後1週目に、化学肥料区(FC, Fb)、汚泥少量区(S, S')及び汚泥多量区(L, Lb)は、施用後2週目に最高値を記録した。1週目に最高値を示した各区は2週目も、かなりの高値を示した。しかし、3週目には急激に低下し、各区とも施用前以下のレベルとなった。各区ともその後6週目に小さなピーク(M 2区を除く)を形成し、再び10週目に6週目より高いピークを形成した。施用後3日目の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、全区とも施用前より高く施用後短期間に増加することが示された。最高値に達した時の $\text{NO}_3\text{-N}$ をもとに各処理区を比較すると、その順位は、 $\text{FC} > \text{Fb} \approx \text{L} > \text{M 2} > \text{M 1} > \text{L}' > \text{S} > \text{M}' \approx \text{S}' > \text{Cb} \approx \text{C}$ である。このように化学肥料連用区の $\text{NO}_3\text{-N}$ が最大で、汚泥多量連用区の1.4倍であったが、後者は、化学肥料初回施用区(Fb)とほぼ同等の値を示した。汚泥初回施用区では多量区が中、少量区より多いが、少、中量区間差がなく施用量と $\text{NO}_3\text{-N}$ 間に明確な関係は認められない。一方、汚泥連用区では1980年夏作前の施用量に対しては、その増加率には対応していないが施用量の多い区で $\text{NO}_3\text{-N}$ が多くなっている。また、蓄積負荷量に対しては、ほぼその増加率に対応した増加を示した。連用区と初回区を比較すると、多量区(LとL')は、蓄積負荷量の比に対応して連用区が高く、中量M 2とM'区は、蓄積負荷量の比には対応しないが連用区が初回区の2倍の値を示し、中量M 1とM'区ではほぼ蓄積負荷量の比に近く、連用区が高い値を示した。少量区においては蓄積負荷量の比に全く対応しないが、連用区がやや高い値を示した。このように汚泥の連用により $\text{NO}_3\text{-N}$ は増加した。

### 3.5 冬期間における汚泥施用土壌のpH及び無機態窒素の変化

各ほ場では、1980年夏季の実験終了後、汚泥年2回施用区及び化学肥料区は同年10月23日に汚泥及び化学肥料の施用が行われ、土壌と混合後冬作物の小麦が播種された。また無処理区、汚泥年1回施用区も耕起され、同様に小麦が栽培された。このうちII-1ほ場の無処理区(C)、化学肥料区及び汚泥年2回施用区(S, M 2, S', M')について冬季における土壌pHと無機態窒素の変化を追跡した。なお、今回の施用汚泥は、1980年に入手したものに変更された(表1)。土壌pH及び無機態窒素の測定結果を表7に示した。

化学肥料区を除く全区の施用後1週目のpHは、施用前より低かったが施用後2週目のこれらの区のpHは、施用前より高くなった。化学肥料区、及び汚泥4回連用区(SとM 2)は施用後

表 7 冬期間におけるII-1ほ場での汚泥施用後の土壌pH及び無機態窒素量の変化

Table 7 Changes in pH value and inorganic nitrogen content in surface soil of II-1 field applied with sewage sludge during winter period

Treatment	Weeks after application									
	Before	1	2	3	4	7	11	17	20	
pH	C	6.77	5.94	6.97	6.99	6.92	6.79	6.87	6.61	6.77
	FC	6.78	6.82	6.82	6.90	6.83	7.03	7.21	6.78	6.99
	S	6.94	6.73	7.16	7.05	7.13	7.06	7.24	6.71	7.01
	M2	7.11	7.04	7.38	7.34	7.32	7.39	7.46	6.79	7.16
	S'	6.92	6.58	7.06	7.04	6.99	6.88	7.01	6.66	6.83
	M'	6.86	6.75	7.05	7.02	7.10	6.98	7.03	6.57	6.81
NH <sub>4</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	3.6	2.2	1.8	3.1	1.9	1.4	7.4	3.5	5.3
	FC	2.4	168.5	77.9	59.5	41.2	1.2	3.9	1.1	1.3
	S	4.2	10.6	5.1	9.4	14.4	3.2	9.7	3.9	6.2
	M2	2.5	15.0	2.6	11.7	7.1	2.7	9.3	6.2	4.9
	S'	2.7	15.5	10.8	5.2	6.3	5.1	18.2	9.4	7.2
	M'	2.5	13.0	19.7	15.4	51.3	7.4	23.2	13.2	26.6
NO <sub>2</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	0.11	0.33	0.14	0.07	0.08	0.20	0.12	0.08	0.04
	FC	0.13	1.90	0.92	0.71	0.73	0.23	0.14	0.15	0.04
	S	0.13	0.08	0.32	0.32	0.27	0.24	0.18	0.13	0.08
	M2	0.13	0.25	1.36	0.84	0.37	0.27	0.24	0.34	0.14
	S'	0.13	0.06	0.30	0.08	0.11	0.29	0.34	0.24	0.25
	M'	0.14	0.11	0.91	0.98	1.99	0.72	0.56	0.71	1.20
NO <sub>3</sub> -N ( $\mu\text{g/g}$ )*	C	3.7	2.1	3.2	3.4	3.9	2.7	2.6	3.3	4.6
	FC	3.7	29.1	100.9	132.8	198.0	7.9	10.4	12.3	6.9
	S	10.7	5.3	13.8	18.0	21.2	9.1	11.1	11.1	21.8
	M2	15.8	9.3	30.0	33.4	30.0	15.9	21.6	24.7	45.1
	S'	5.9	4.7	8.9	8.8	8.5	7.7	11.4	10.6	19.0
	M'	9.6	6.6	15.0	19.9	28.8	33.9	21.2	25.3	43.6

\*: dry weight bases

11週目に汚泥2回連用区のうち少量区(S')は、2週目に、中量区(M')は4週目にそれぞれ最高値を記録した。また、無処理区を除く全区で17週目のpHが著しく低く、最低値を示した。汚泥4回連用区のpHの最高値、最低値、平均値はともに無処理区より明らかに高く、少量区のそれは化学肥料区と大差なかったものの、中量区の最高値及び平均値は化学肥料区のそれを上まわった。また、施用量の多いM2区の最高値及び平均値はS区より高い値を示した。一方、汚泥2回連用区の平均値は無処理区より高かったが、化学肥料区のそれとほぼ同等であった。汚泥施用区の平均pHは、連用回数の多い程高い値を示した。

施用後1週目の無処理区を除く各区のNH<sub>4</sub>-Nは、施用前の値より高く化学肥料及び汚泥施用後短期間に土壌中のNH<sub>4</sub>-Nが増加することが示された。化学肥料区、S、M2、S'区はこの

1週目に最初のピークを示し、このうち化学肥料区とM2区は最高値を示した。M'区は2週目にピークを示した。その後の変化は化学肥料区が減少を続け、7週目に施用前以下のレベルに低下した後17週目に小さなピークを形成する変化を示した。汚泥施用区の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、二ないし三のピークをもつ変化を示した。すなわち、少量4回連用区(S)は、1、4及び11週目、中量4回施用区は、1、3及び11週目、少量2回施用区(S')は1及び11週目に、中量2回施用区(M')は2、4、11及び20週目にピークを形成し、それぞれ4、1、11、4週目に最高値となった。各処理区の最高値の順位は、 $\text{FC} > \text{M}' > \text{S}' > \text{M}2 \approx \text{S} > \text{C}$ であり、汚泥区のそれらは、化学肥料区より少なく、無処理区より多かった。汚泥区では、4回連用区より2回連用区が高く、4回連用区間では差が認められなかったのに対して、2回連用区では中量区が高く、施用量比以上の高い値を示した。

土壌中の $\text{NO}_2\text{-N}$ は、非常に少量であったが、 $1 \mu\text{g/g}$ 乾土以上の $\text{NO}_2\text{-N}$ が、化学肥料区及び中量施用区(M2とM')で検出された。化学肥料区及び中量M2区は施用後1週目で、他は2週目で施用直前の値より高くなった。最高値に達するまでの期間は処理区により異なり、化学肥料区が1週間、汚泥4回連用区が2週間、汚泥少量2回区が11週間、中量2回区が4週目であり、連用回数の多い区が早く最高値に達する傾向が認められた。各処理区の最高値の順位は、 $\text{M}' \approx \text{FC} > \text{M}2 > \text{S}' \approx \text{S} > \text{C}$ であり、汚泥施用区は、無処理区より高く、汚泥中量2回区の値は化学肥料区の値とほぼ同等であった。汚泥施用区では施用量の多い区ほどその値が高かったが、少量区では連用回数の差が反映していないのに対して中量区では、2回区が4回区より高い値を示した。

化学肥料区の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、施用後1週目で汚泥区のそれは2週目で施用前より高い値を示した。化学肥料区の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、施用後急激に増加し、4週目に最高値に達した後急激に減少した。これに対して汚泥区の $\text{NO}_3\text{-N}$ は1週目には施用前以下に低下したが、2週目から増加をはじめ、中量及び少量4回区では、3~4週目に中量2回区では7週目にそれぞれ最初のピークに達し、その後いったん減少した後再び増加し、20週目(5月上旬)にはそれぞれ最高値を示した。各区の最高値の順位は、 $\text{FC} > \text{M}2 \approx \text{M}' > \text{S} \approx \text{S}' > \text{C}$ であり、汚泥連用回数の差は反映せず、冬作開始前の施用量の差が $\text{NO}_3\text{-N}$ の最高値に反映した。

このほ場の冬期における無機態窒素の変化についてみると、化学肥料区では、施用後1週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ が、4週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ がピークに達した。また、施用後11週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ が、17週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ がそれぞれ小さなピークとなった。汚泥少量4回連用区では、1、4、11週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ が、4及び20週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ が、汚泥中量4回連用区では、1、3及び11週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ が、3及び20週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ が、汚泥少量2回連用区では、1及び11週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ が、2~4、11及び20週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ が、汚泥中量2回連用区では、2、4、11及び20週目に $\text{NH}_4\text{-N}$ が、7及び20週目に $\text{NO}_3\text{-N}$ が、それぞれピークを形成した。このように冬期においては $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成に続いて起こる $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成は、夏期よりかなり遅れて起こることが示された。

#### 4. 考 察

4 ほ場を用いて、汚泥施用後の pH 及び無機態窒素の経時変化を追跡した結果、汚泥施用により pH が上昇すること、 $\text{NH}_4\text{-N}$  は施用直後に多く、その量は施用量の多い区ほど多くなること、 $\text{NO}_2\text{-N}$  はわずかに増加するのみであることなどは、4 ほ場に共通にみられた。 $\text{NO}_3\text{-N}$  は、各ほ場とも施用後増加、減少、微増というパターンを示したが、増加する期間はほ場により異なつた。これは汚泥の施用時期がほ場により異なつたため、施用後の降雨によって  $\text{NO}_3\text{-N}$  が表層から下層へ溶脱するまでの日数にほ場によって差が生じたためと考えられる。また、I-1 及び I-2 ほ場では、化学肥料の施用によって pH の上昇がほとんど認められなかつた。また、汚泥の施用量と土壌 pH の間に一定の関係が認められなかつたのに対して、II-1 及び II-2 ほ場では化学肥料の施用によって pH が上昇するとともに、汚泥の蓄積負荷量の多い区ほど pH が高くなつた。これは、I-1 及び I-2 ほ場が過去の施肥により、試験前にすでに 7 以上の高い値になっていたためと思われる。このように、施用時期、過去の施肥歴の違いにより、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、pH の変化はほ場により差があつたが、初期に無機態窒素の生成量が多い点など、4 ほ場での汚泥施用後の無機態窒素量の変化は比較的類似していた。

化学肥料区と汚泥区を比較すると、初期に多量の無機態窒素が生成するという点で一致したが、4 週目以降は汚泥区の  $\text{NO}_3\text{-N}$  が化学肥料区よりわずかに多めになる傾向が 4 ほ場ともみられた。従つて、窒素の肥効は、化学肥料より汚泥の方がより長期間あると考えられ、汚泥は栽培期間の長い作物の肥料として適していると思われる。

汚泥の施用量と無機態窒素の生成量の間をみると、施用量の多い区ほど  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  とも多い傾向にあつた。ビン培養法によりこの汚泥の無機化率を求めた結果、無機化率は施用量によって変わらずほぼ一定であつた<sup>7)</sup>。また、Epstein ら<sup>8)</sup>、Terry ら<sup>9)</sup>も汚泥中の窒素の無機化率は施用量によって変わらず、汚泥の種類によってほぼ一定の値を示すことを報告している。今回のほ場試験では、施用量の多い区ほど  $\text{NH}_4\text{-N}$  及び  $\text{NO}_3\text{-N}$  量が多い傾向にあつたが、施用量に比例して無機態窒素が生成するとは必ずしもいえない。これはビン培養試験と違い、自然条件下では生成した無機態窒素はすべてが表層にとどまっていなためであろう。また、蓄積負荷量と無機態窒素の生成量の間には一定の関係は見いだされなかつた。

II-1 及び II-2 ほ場において、汚泥を初めて加えた区と連用 2 年目の区を比較してみると、連用区は初年目区よりも  $\text{NO}_3\text{-N}$  が早めに増加した。さらに M 1 区と M 2 区を比べてみると、M 2 が M 1 よりも  $\text{NH}_4\text{-N}$  が早めに減少し、 $\text{NO}_3\text{-N}$  が早めに増加した。これらの結果は、連用を重ねた土壌ほど硝酸化成が早めに行つていることを示している。環境制御下のライシメーター試験<sup>3)</sup>でも同様の結果が得られている。また、植栽区 (L') と裸地区 (Lb) では無機態窒素の変化に差がほとんどみられなかつた。これは、無機態窒素が多く生成する 4 週目頃までは、植物 (ナス) が小さく、その影響がほとんどなかつたためと思われる。

冬期間の無機態窒素の変動は、夏期とは明らかに異なり、無機化、硝酸化成とも夏期よりも遅



く、また  $\text{NO}_3\text{-N}$  が表層土壌中にとどまる期間が長かった。Volz ら<sup>10)</sup>は有機廃棄物のほ場施用試験を行い、夏期は  $\text{NO}_3\text{-N}$  が一時的に高くなる時期があるのに対して、冬期は高い値を示さないものの長期間にわたって一定の値を保つことを報告しているが、今回の結果もそれに類似していた。この原因として、冬期は気温が低く分解及び硝酸化成が遅れること、降雨量が少なく下層へ移行する  $\text{NO}_3\text{-N}$  量が少なくなることなどが考えられる。

以上のほ場試験の結果を環境制御下のライシメーター試験結果<sup>2,3)</sup>と比較してみると、両者とも、汚泥施用により pH が高くなること、施用直後から無機化が急速に起こっていること、連用を重ねた土壌ほど硝酸化成が早めに起こることなど共通点が多くみられた。しかし、ライシメーターでは  $\text{NO}_3\text{-N}$  の生成量が最大時に乾土 1 g あたり約 1,500  $\mu\text{g}$  と、ほ場の 10 倍以上に達し、また  $\text{NO}_2\text{-N}$  も多量に蓄積するという違いがあった。これは施用量の違い（ライシメーター：50 t/ha、ほ場：15 t/ha）、施用形態の違い（ライシメーター：粉末、ほ場：ケーキ）に起因していると考えられる。また、ほ場試験での無機態窒素の変化の特徴として、 $\text{NO}_3\text{-N}$  が急激に減少する点あげられる。たとえば、II-1 及び II-2 ほ場では施用後 1～2 週目に  $\text{NO}_3\text{-N}$  量は各区とも最大の値を示したが、3 週目には一様に急減して 0 に近い値になった。この時期には 1 日 80 mm という大雨があり、これによって表層の  $\text{NO}_3\text{-N}$  が下層に移動したものと思われる。このように、自然条件下での無機態窒素の変動パターンは、環境制御下でのそれと根本的には類似していたが、気温、降雨などの気象の影響をうけるため、施用時期、場所によって異なってくると考えた。

## 5. まとめ

約 5 アールの畑ほ場 4 面を用い、下水汚泥施用後の土壌 pH 及び無機態窒素量の変化を追跡した。汚泥の施用量は、乾物として 3.75 t/ha（年 2 回）、7.5 t/ha（年 1 回及び年 2 回）、15 t/ha（年 1 回）であり、化学肥料区及び無施用区も設けた。これらは連用 2 年目であったが、他に初めて汚泥を施用する区も設けた。汚泥施用区の pH は無施用区より 0.2～0.7 高めになった。 $\text{NH}_4\text{-N}$  は汚泥施用直後に多く、その量は施用量の多い区ほど多かった。 $\text{NO}_2\text{-N}$  はほとんど蓄積しなかった。一方、 $\text{NO}_3\text{-N}$  は、施用後 1～2 週目まで増加した後、減少したが、初年目施用区よりも連用区の方が早めに増加する傾向がみられた。化学肥料区の  $\text{NO}_3\text{-N}$  もほぼ同じような変動を示したが、4 週目以降の  $\text{NO}_3\text{-N}$  量は汚泥区が化学肥料区を上回った。また、冬期は  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  とも夏期よりも長期間表層土中に存在し、とくに  $\text{NO}_3\text{-N}$  は施用後 20 週目まで増加する傾向にあった。

引用文献

- 1) 藤井國博・久保井 徹・服部浩之 (1980) : 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響, 小型ライシメーター実験(II). 国立公害研究所報告, 第 14 号, 117—157.
- 2) 服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕 (1983) : 下水汚泥施用土壤の理化学性. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 13—26.
- 3) 服部浩之・豊田敏次・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥連用土壤における全炭素, 全窒素及び無機態窒素量の変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 27—35.
- 4) Kelling, K.A. L.M. Walsh, D.R. Keeney, J.A. Ryan and A.E. Peterson (1977) : A field study of the agricultural use of sewage sludge, II. Effect on soil N and P. *J. Environ. Qual.*, 4, 345—352.
- 5) 久保井 徹・藤井國博 (1980) : ほ場および有底枠ほ場の均一栽培試験成績. 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 213—231.
- 6) 久保井 徹・服部浩之・藤井國博 (1980) : 下水汚泥の施用によるほ場環境の変化(I), 下水汚泥の施用がナスの生育に与える影響. 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 159—175.
- 7) 服部浩之・山口浩一・久保井 徹・藤井國博・矢崎仁也 (1983) : 土壤中における各種汚泥の分解と分解に及ぼす合成高分子凝集剤の影響. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 1—11.
- 8) Epstein, E., D.B. Keane, J.J. Meisinger and J.O. Legg (1978) : Mineralization of nitrogen from sewage sludge and sludge compost. *J. Environ. Qual.*, 7, 217—221.
- 9) Terry, R.E., D.W. Nelson and L.E. Sommers (1981) : Nitrogen transformations in sewage sludge — Amended soils as affected by soil environmental factors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 506—513.
- 10) Volz, M.G. and G.H. Heichel (1979) : Nitrogen transformations and microbial population dynamics in soil amended with fermentation residue. *J. Environ. Qual.*, 8, 434—439.

18.

## 不飽和浸透に伴う栄養塩の土壤吸着特性に関する研究

村岡浩爾<sup>1</sup>・岩田 敏<sup>1</sup>

### Study on Adsorption Characteristics of Nutrients in Unsaturated Soil

Kohji MURAOKA<sup>1</sup> and Satoshi IWATA<sup>1</sup>

#### Abstract

Being coupled with the increase of ground water demand at agricultural activities, the pollution process through the circulating water system among irrigation water, pore water, and ground water has been noticed recently as a problem to be solved. This report deals with the adsorption process of nutrients to soil particles through infiltration in unsaturated soil.

The method of this research and some main results are summarized as follows;

- (1) Two types of test in this report are the adsorption test through infiltration used in small soil column filled with unsaturated soil (column test) and the adsorption test in vibratory batch at saturated state (batch test and repeated batch test).
- (2) The nutrient used in these tests is  $\text{PO}_4\text{-P}$ .
- (3) The adsorption amount due to column test agrees well with the repeated batch test, but not with the result of batch test.
- (4) The capacity of adsorbable amount of material does not depend on the degree of saturation in the test sand.

#### 1. はじめに

降雨が土壤に浸透して地下水（主として浅層地下水）となる過程において、近年の水環境では農業、各種廃棄物、土壤還元された下水汚泥中の物質、地表の余剰農肥、あるいは降水に含まれる汚濁物質などによる土壤-地下水系の汚染が重要視されてきている。土壤中の水分が、間き水や吸着水としてほとんど停滞しているとみなせる場合、あるいは水分の移動速度がきわめて遅い場合には、汚染物質の土壤に対する吸着機構は種々の生物学的化学的変化を伴う複雑な現象となるが、ここではそのような長期的な汚染を扱うのではなく、土壤の表面から地下水面に至る間の不飽和帯での短期的な浸透吸着機構、言い換えれば多孔体中の不飽和浸透流を流れ場とする土

1. 国立公害研究所 水質土壤環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

壤粒子に対する吸着性物質の流出過程の解明を主眼とするものである。このことは、浅層地下水の利用が急増した場合、このことによって不飽和帯の水分の下方への移動速度が増し、地下水そのものの汚染に至ることにも関係してくる。

また、浅層地下水を農業用水に利用する場合には、地下水→灌漑水→土壌水の水循環に伴う余剰農肥、農薬、農産廃棄物の物質循環が形成され、この立場からも土壌浸透と吸着現象を究明する価値があると判断される。

今回の実験の目的と研究手法を要約すれば以下の通りである。

- (1) 不飽和浸透層における吸着現象を研究対象とし、その浸透層として土壌コラムを用いた浸透吸着実験を行う。
- (2) 浸透水の移動速度が比較的速く、浸透中に起きる生物化学的变化が無視できることを前提とする。
- (3) 物質は栄養塩物質のうち土壌への吸着可能物質を対象とし、具体的にはリン酸態リン  $PO_4-P$  とする。
- (4) 不飽和浸透流場での可能吸着量を求め、これを飽和状態のものと比較することにより吸着特性を究明する。飽和状態の吸着は振とう吸着実験による。

## 2. 実験方法

### 2.1 浸透吸着実験

浸透吸着実験に用いた小型土壌コラムは、径 10 cm の透明アクリル製円筒で試料部の高さは 25 cm のものである。円筒は、上端より 10 cm 及び 15 cm の位置で分割できるようになっている。試料として用いたのは表 1 に示すような土質特性をもつ川砂を水で洗い、その後風乾状態としたものであり、コラム中に一定の高さより落下させることにより一定の間げき比を保たせている。円筒容器の底部は、浸透水がすみやかに流出するように、径約 3 mm のガラスビーズをじょうご状に詰め、さらに細管で外部に放流させ、流出水の物質分析のための試料水の採取を行う。試料の上端には、ガラス繊維ろ紙を敷き、定量ポンプで送水された雨水が、一様に砂中に浸透するよう工夫している。以上の土壌コラムの概要を図 1 に示す。

表 1 試験砂の土質特性  
Table 1 Soil characteristics of test sand

specific gravity	2.63	
average grain diameter	0.80	mm
void ratio	0.58	
porosity	36.9	%

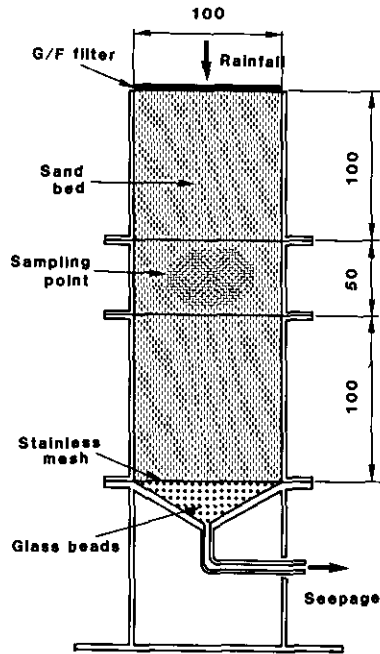


図 1 小型土壌コラム  
Fig. 1 Small soil column

不飽和浸透に伴う汚染物質の土壌への浸透は、現実には地表もしくは表層の物質が降雨に伴い浸透するケースが多いわけであるが、ここでは、浸透層を一様として定量的に現象を把握するため、対象とする栄養塩物質を蒸留水に溶解させ雨水に含有する形で投入した。対象とした物質とは、栄養塩物質のうち吸着性をもつ  $\text{PO}_4\text{-P}$  であり、その濃度は 0.5 mg/l, 1.0 mg/l, 2.0 mg/l, 5.0 mg/l, 10 mg/l 及び 20 mg/l の 6 通りについて行った。降雨強度は 30 mm/h とし、最初にイオン交換水をコラム中の流れが定常状態になるまで流し、その後濃度一定の  $\text{PO}_4\text{-P}$  溶液を、流出水の濃度が降雨と等しくなるまで流し続けた。

$\text{PO}_4\text{-P}$  分析は溶液をアスコルビン酸で還元して、モリブデン酸ブルー法にもとづく自動分析装置 (Technicon 社の Auto Analyzer II を主とし、溶液の濃度が高い場合には、同社の CSM-6) によって行った。

## 2.2 溶出脱着試験

降雨終了後、土壌上端面より 12.5 cm の点の試験砂を採取し、凍結乾燥した後、乾燥砂 5 g を 200 ml のイオン交換水中に入れ振とう機にかける。振とうは 216 時間にわたって継続し、24~48 時間ごとに 100 ml を新たなイオン交換水と入れ換え、抜き取った水の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度を測定して

PO<sub>4</sub>-P 脱着量を算出した。この方法を、ここでは水による洗い出し法という。

また、これとは別に乾燥砂 5 g を 1 規定の塩酸 200 ml の中に入れて 6 時間振とうしその後塩酸中の PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定して同様に脱着量を測定した。この方法を塩酸抽出法という。

### 2.3 振とう吸着実験

乾燥させた試験砂を 30 g とり、一定濃度に設定した PO<sub>4</sub>-P 溶液 100 ml 中に入れ 24 時間にわたって振とうする。その後上澄液について 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、各ろ液について PO<sub>4</sub>-P 濃度を求め、初期濃度との差より単位質量砂に対する吸着量を求める。この方法をここではバッチ法という。また上澄液濃度は、平衡濃度と定義される。

この方法により、初期濃度が 0.5 mg/l, 1.0 mg/l, 2.0 mg/l, 4.0 mg/l, 8.0 mg/l, 16 mg/l, 30 mg/l, 60 mg/l, 125 mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l 及び 1000 mg/l の 12 通りについて試験を行った。

次に、乾燥させた試験砂各 10 g を浸透吸着実験を行った 6 通りの濃度の PO<sub>4</sub>-P 溶液 200 ml に入れ振とうし、1 日ごとに 100 ml を引き抜き、代わりに初期濃度と等しい濃度の溶液を加える。引き抜いた溶液は、バッチ法の場合と同様に処理して PO<sub>4</sub>-P 濃度を測定し、この引き抜き溶液の濃度が初期濃度に達するまでこの操作を繰り返す。この方法をここでは繰り返しバッチ法という。

## 3. 実験結果と検討

### 3.1 振とう吸着実験

浸透吸着実験と平行して、この試験砂のもつ平衡吸着特性を把握する目的で振とう吸着実験を行った。その結果、まずバッチ法については、各平衡濃度に対する吸着量の関係が図 2 に示すよ

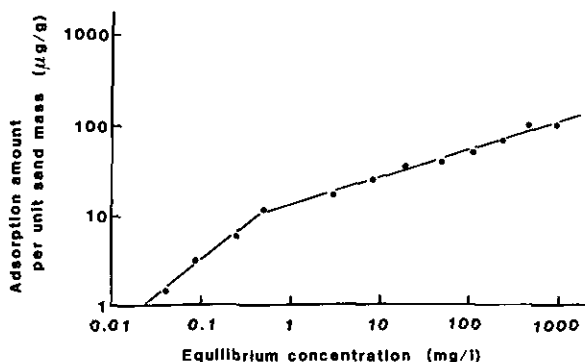


図 2 試験砂の吸着等温線 (バッチ試験)

Fig. 2 Adsorption isotherm of PO<sub>4</sub>-P on test sand (by batch test)

うに得られた。これは、Freundlich 型の吸着等温線 (吸着量 =  $KC^{1/n}$ , ただし  $K, n$  は定数) がよく適合しているが、平衡濃度が高い部分と低い部分では勾配が異なる。この現象は前報<sup>1)</sup>で実験に用いた成田砂にもみられ、平衡濃度の高低による吸着機構の相異について今後何らかの方法で検討することが必要と考えられる。

初期濃度に対する吸着量の変化は、図 3 に示すように、図 2 と類似のグラフが得られる。これにより、各初期濃度に対する吸着量を読み取ることができ、この結果を表 2 に示す。

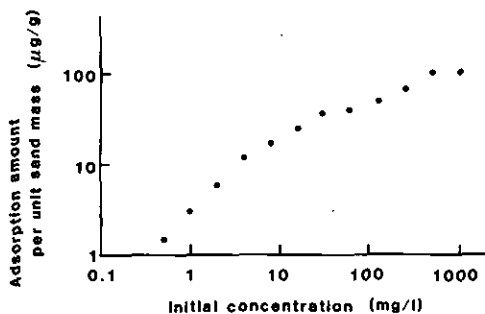


図 3 試験砂の吸着可能量 (バッチ試験)  
Fig. 3 Adsorbable amount of test sand (by batch test)

土壌コラムを用いる浸透吸着実験では、常に新たな一定濃度の溶液が連続的に供給されるために、上記のようなバッチ法とは、異なる吸着特性を示すことが考えられる。バッチ法においても、溶液量を十分に多くとればよいと考えられるが、現実には困難であるので繰り返しバッチ法によって降雨による浸透吸着に対応する飽和吸着量を求める必要がある。

この結果は図 4～図 9 に示す。これらの図からわかるように、初期濃度が 0.5 mg/l の場合 13 日で、1.0 mg/l の場合 12 日、2.0 mg/l の場合 12 日、5.0 mg/l の場合 6 日、10 mg/l の場合 5 日、20 mg/l の場合 4 日でそれぞれ平衡状態に達した。それぞれの累積吸着量は、表 2 に示した通りであり、これが各  $PO_4-P$  濃度に対する試験砂の飽和吸着量と考えられる。

### 3.2 浸透吸着実験

2.1 の実験方法に従い、浸透吸着実験を行った<sup>2)</sup>。この実験中の流出水の濃度変化を図 10 に示す。この図より、物質収支の考え方にもとづいて、実験継続中に土壌に吸着された  $PO_4-P$  の量、すなわち試験砂の可能吸着量を、各降雨濃度について算出した。その結果を表 2 に示す。

降雨終了後、採取したサンプルについて、水による洗い出し法によって  $PO_4-P$  脱着量を求めた。この結果を図 11 及び表 2 に示す。

また、塩酸抽出法によって求めた脱着量も表 2 に示す。

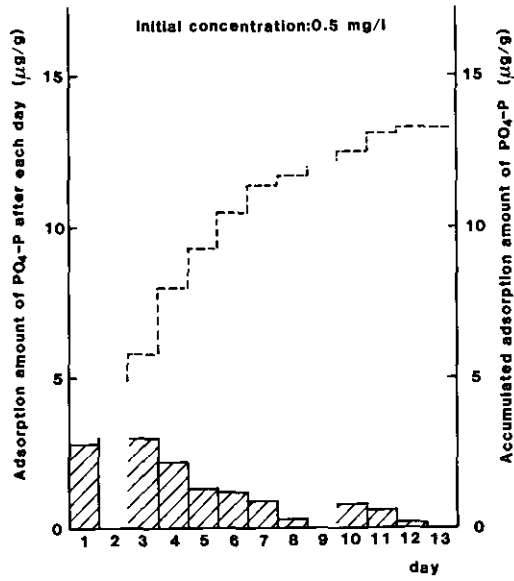


図 4 PO<sub>4</sub>-P 0.5 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)

Fig. 4 Adsorbable capacity of test sand for 0.5 mg/l solution of PO<sub>4</sub>-P (by repeated batch test)

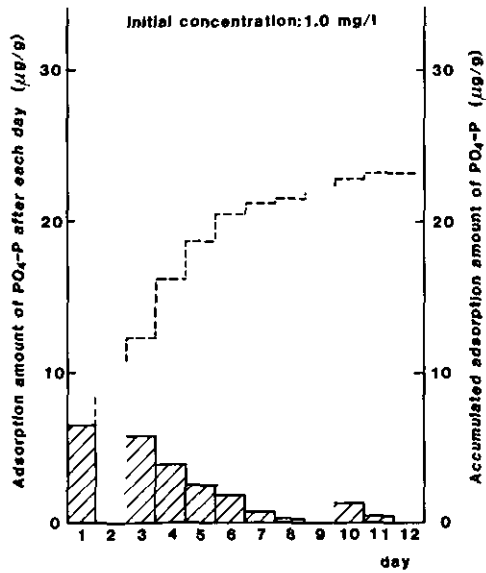


図 5 PO<sub>4</sub>-P 1.0 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)

Fig. 5 Adsorbable capacity of test sand for 1.0 mg/l solution of PO<sub>4</sub>-P (by repeated batch test)



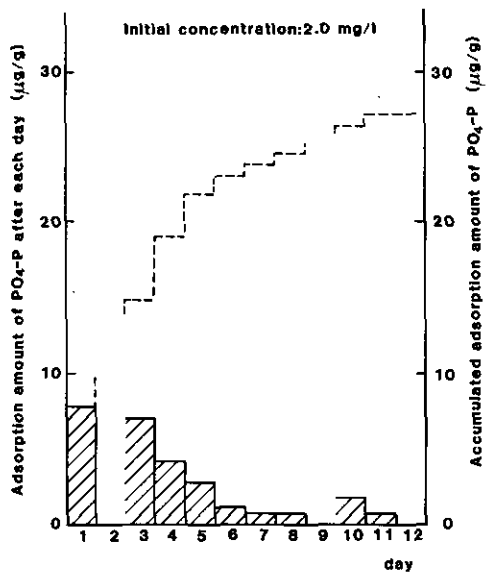


図 6  $\text{PO}_4\text{-P}$  2.0 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)  
 Fig. 6 Adsorbable capacity of test sand for 2.0 mg/l solution of  $\text{PO}_4\text{-P}$  (by repeated batch test)

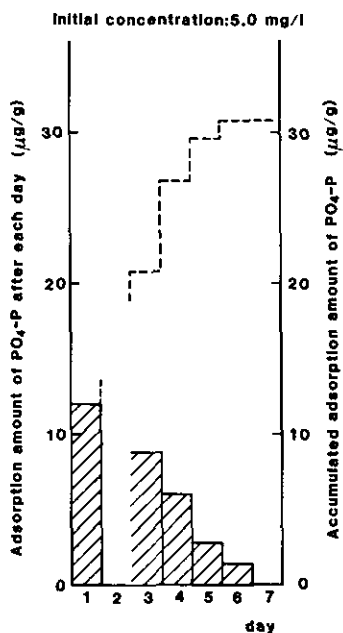


図 7  $\text{PO}_4\text{-P}$  5.0 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)  
 Fig. 7 Adsorbable capacity of test sand for 5.0 mg/l solution of  $\text{PO}_4\text{-P}$  (by repeated batch test)

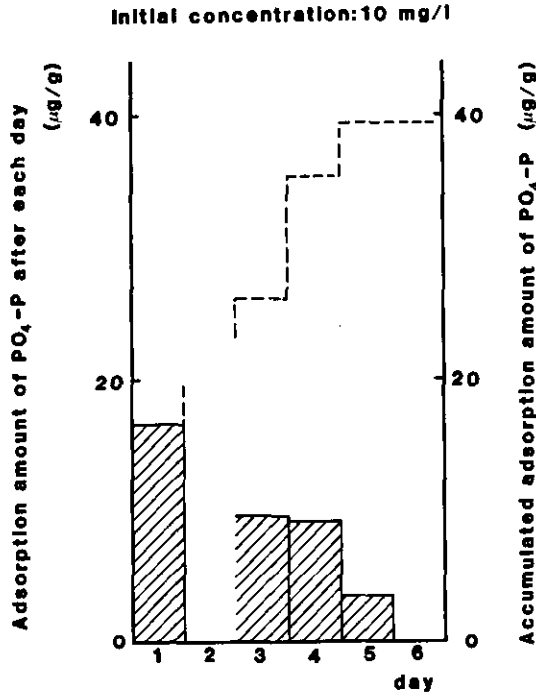


図 8  $\text{PO}_4\text{-P}$  10 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)  
 Fig. 8 Adsorbable capacity of test sand for 10 mg/l solution of  $\text{PO}_4\text{-P}$  (by repeated batch test.)

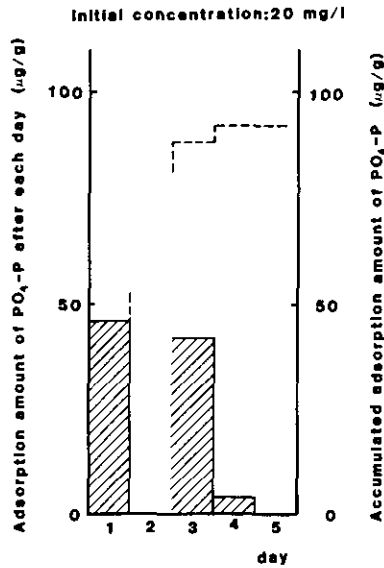


図 9  $\text{PO}_4\text{-P}$  20 mg/l 溶液に対する試験砂の飽和吸着量 (繰り返しバッチ試験)  
 Fig. 9 Adsorbable capacity of test sand for 20 mg/l solution of  $\text{PO}_4\text{-P}$  (by repeated batch test.)

表 2 各試験法による単位試験砂質量当たりの  $\text{PO}_4\text{-P}$  吸着・脱着量 ( $\mu\text{g/g}$ )  
 Table 2  $\text{PO}_4\text{-P}$  adsorption/desorption amount for unit test sand due to several tests ( $\mu\text{g/g}$ )

initial concentration* (mg/l)	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20
(unsaturate system)						
• column test						
(1) calculation from material balance	15	17	13	29	35	45
• desorption test						
(2) water washing method	4.9	7.9	9.5	11	17	20
(3) HCl extraction method	16	32	35	43	44	48
(saturate system)						
• adsorption test in vibratory batch						
(4) batch test	1.5	3.1	5.8	13	19	28
(5) repeated batch test	13	23	27	30	40	90

\* : concentration in rainfall for unsaturate system

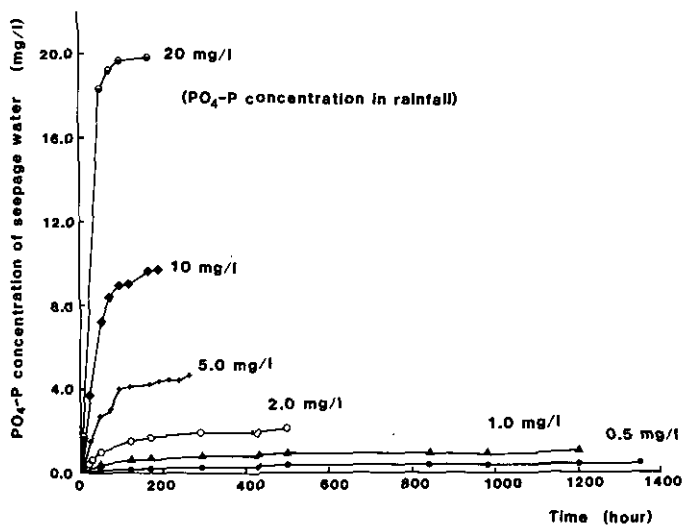


図 10 流出水の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度の時間変化  
 Fig. 10 Relationship between time and  $\text{PO}_4\text{-P}$  concentration of seepage water

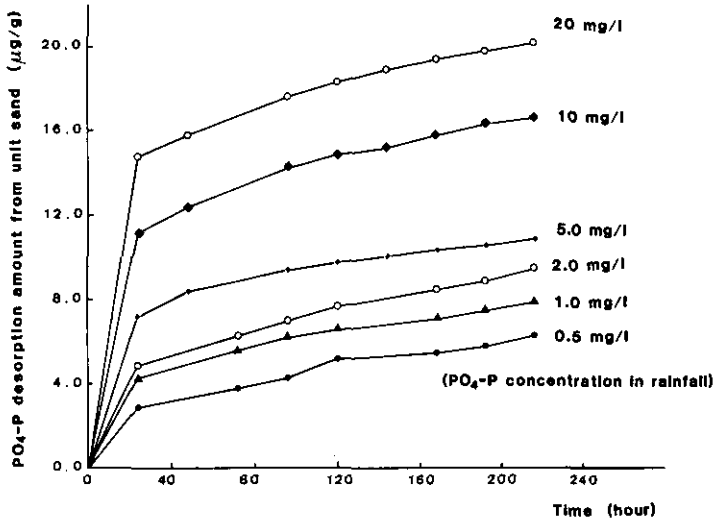


図 11 脱着試験結果 (水による洗い出し法)  
 Fig. 11 Result of desorption test (by water washing method)

### 3.3 実験結果の比較検討

降雨の土壤中の不飽和浸透に伴って生ずる物質の吸着特性のうち、その基本量ともいべき平衡吸着量を知るための実験と結果について述べてきたが、標準的な一つの実験によってこれを解明することは困難で、既述のように五つの実験結果から当該研究目的に即する平衡吸着量を表2のようにまとめられることとなった。この表の値にもとづき相互の実験結果の比較を試みたい。

まず、バッチ法と繰り返しバッチ法による吸着試験の結果を比較すると、両者は明らかに異なっており、常に一定濃度の溶液を供給することにより吸着量が増大すると考えられる。ただし溶液の濃度がある程度より濃くなれば、バッチ法によっても繰り返しバッチ法によっても結果に差がなくなるのではないかということも考えられる。

浸透吸着実験では流入・流出量の収支計算から一応その時点の  $PO_4-P$  吸着量が求められるが、この量を確認する意味で試験砂の吸着量を脱着実験によって求めようとしたものである。脱着実験が適正ならば吸着量確認実験として有意義であるが、既述の通り二つの方法で浸透吸着実験によって吸着させた  $PO_4-P$  を脱着したのは、 $PO_4-P$  については、その吸着機構が解明されてきかないことと、吸着したリンの抽出方法も明らかにされていないことなどのためである。なお、浸透吸着実験を行う以前に、試験砂にリンが吸着していることが考えられるので、比較試料として、実験に用いなかった試験砂を凍結乾燥し、両方法で脱着量を測定した。この結果水による洗い出し法による脱着は認められなかったが、塩酸抽出法では試験砂 1 g 当たり  $53 \mu g$  の  $PO_4-P$  の脱着が認められた。表2に示す塩酸抽出法の結果は、この値を用いて補正した脱着量、すなわち浸透吸着過程における吸着量の推定値である。

以上の二つの吸着試験, すなわち振とう吸着試験と浸透吸着実験で求められた計五つの吸着量の結果である表2を図化すれば図12が得られる。

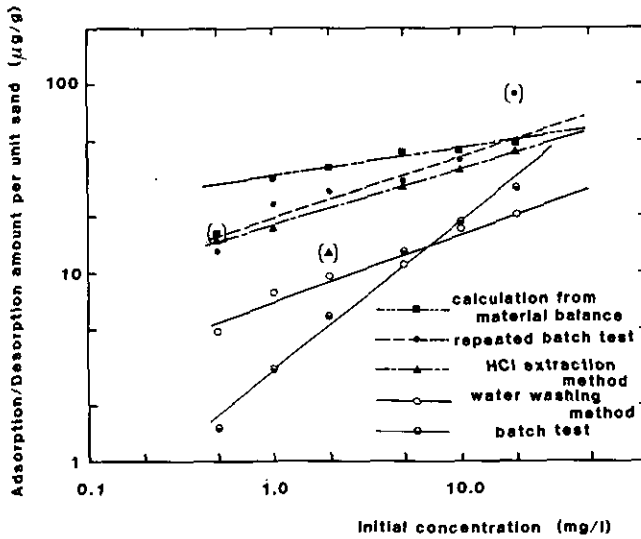


図 12 各試験法による単位試験砂質量当たりの  $PO_4-P$  吸着・脱着量  
 Fig. 12  $PO_4-P$  adsorption/desorption amount for unit test sand due to several tests

この図より塩酸抽出法における脱着試験結果と  $PO_4-P$  の流入・流出収支による計算結果とから求めた吸着量は比較的一致しているにもかかわらず、水による洗い出し法による脱着試験結果から求めた吸着量はかなりかけ離れていること、及び繰り返しバッチ法による吸着量と、塩酸抽出法による脱着試験から求めた吸着量、 $PO_4-P$  の流入・流出の収支計算による吸着量の三者の関係は非常によく似ており、これらには有意差が認められないことがわかる。

吸着には物理的作用によるものと化学的作用によるものがあり、水による洗い出し法による脱着試験ではこのうち化学的吸着作用による分はほとんど溶出させることができず、主に物理的作用による吸着量を示しているのではないかと考えられる。これに対し塩酸抽出法による脱着試験では化学的吸着作用をも解放して  $PO_4-P$  を溶出させた分があるとみられる。そこでこの法を含め比較的结果が一致した三者の場合は、本実験に用いた試験砂についていえば、飽和状態であっても不飽和状態であっても、可能吸着量は異ならず、この可能吸着量は溶液の濃度に依存していることを示唆していると考えられる。

#### 4. まとめ

土壌コラムを用いた浸透吸着実験を行った結果、本実験に用いた砂に関する限り、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の不飽和浸透に伴う可能吸着量は、飽和状態の吸着試験のそれと一致するという結果が得られた。しかし、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着量の測定法は、若干の問題を含んでおり、今後の検討に待つ所が少なくない。

また、吸着現象の把握には、可能吸着量のみならず、吸着進行過程における時間的、あるいは空間的な吸着量の分布を明らかにすることは欠くことができない。これも今後の課題となるであろう。

この研究では土壌-地下水系の汚染過程に関し、富栄養化関連の栄養塩物質として $\text{PO}_4\text{-P}$ を対象としたものである。しかし、通常の農業活動に伴うリンの流出は表面流出として湖沼や海域への排出はあり得ても、土壌浸透過程では、そのほとんどが土壌粒子に吸着されるとみられる。事実、関東ロームでは、リンの吸収係数は大きく、地下水への排出はみかけない場合が多い。従ってリンを吸着物質のトレーサーとして実験することは実際問題として無意味であると考えられなくもない。しかし、吸着物質はリンに限らず、有害な汚濁物質にも多い。そして、それらの物質や被吸着体によって吸着能は種々に変るものである。この観点から土壌中の浸透過程において必ずしも栄養塩に限らず吸着性物質の挙動を一般的に論議し得るモデルを確立する必要があったわけである。この研究はその端緒であり、現象のモデル化には今後さらに基礎的な実験の積み重ねが必要と思われる。

#### 引用文献

- 1) 村岡浩爾・細見正明 (1980)：降雨による土壌中の不飽和浸透に伴う栄養塩の吸着と流出に関する実験的研究。国立公害研究所研究報告，第14号，69-78。
- 2) 岩田 敏・村岡浩爾 (1981)：不飽和浸透流に伴う栄養塩物質の土壌に対する可能吸着量に関する実験的研究。土木学会第36回年次学術講演概要集，II-9，17-18。

底質中の物質の流れによる溶出に関する基礎的研究(第2報)

村岡浩爾<sup>1</sup>・平田健正<sup>1</sup>

Study on Elution of Dissolved Matter from  
Porous Bed to Stream Water, Part II

Kohji MURAOKA<sup>1</sup> and Tatemasa HIRATA<sup>1</sup>

**Abstract**

Laboratory experiments have been made to investigate the mechanism of pollutant elution from the river bed, by using an endless circular flume in which a current is generated by the wind shear stress in the wind tunnel. The endless circular flume is one of the available tools to exclude many experimental difficulties. In the testings, the bed materials consist of the uniformly grained glass beads, and salinity and methylene-blue dye were adopted as the elution tracer initially contained in the pore of the glass beads (lower layer).

Time variation of the concentration in the stream water (upper layer) is qualitatively mentioned in Part I. In this paper, we intend to clarify the influence of the mean velocity in the upper layer and the density difference of fluids in upper and lower layer upon the elution mechanism, or the elution rate at the bed surface. A physical model will be proposed in connection with the informations based upon experimental and theoretical consequences. Main results obtained in this paper are summarized as following conclusions;

1) Elution rate from the porous bed is easily formularized and coincides with one deduced from the diffusion theory by considering the initial concentration in the upper layer. Therefore, the elution mechanism could be guessed to be in the same manner as the diffusion process.

2) Elution rate increases with the mean velocity increase and the density difference decrease, so the rate could be expressed as the function of densimetric Froude number. This result may suggest the possibility of the application of the density current theory to the elution phenomenon.

1. はじめに

底質中の物質の水域への溶出は、自然界における物質循環の一翼を担っており、その流出形態

---

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

は①移流成分がなく分子拡散が卓越する形態、②溶出現象を経て流水に参加する形態、③底質の洗掘や浮上とともに混合・拡散する形態、に大別される。この内、著者らは現実的な汚濁河川を対象に、かつ、基本的な溶出機構を探るという視点から、②の形態について実験的に研究を進めている。実験装置・方法等は前報<sup>1)</sup>(第1報と呼ぶ)に詳しく、結果のみ要約すると次のようである。

1) 底質に砂(平均粒径 1.25 mm)を用い、塩分濃度を溶出トレーサとする実験で、次式で記述される溶出機構が見いだされた。

$$C/C_0 = a \cdot t^m \quad (1)$$

ここに、 $C$  は実験開始後時刻  $t$  における流水(上層)中の平均塩分濃度、 $C_0$  は底質(下層)中の塩分濃度で、 $a$  と  $m$  は定数である。

2) 他方、拡散理論を適用すれば

$$C/C_0 = b \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

の関係が導かれ、(1)式中のべき数  $m$  は一義的に  $m=1/2$  と決定される。

このように、溶出機構は(1)式で表現されるが、係数  $a$  及びべき数  $m$  の水理学的特性を明らかにし、(2)式との関連性を検討するのが本研究の主目的である。 $a$  値と  $m$  値には①上層の流況、②上層と下層中の流体の密度差、③底質の土質特性、等が関係していると予想されるが、本研究では主として①と②の溶出現象に及ぼす影響を調べるため、以下の2種類の実験を行った。

1) Type-I : 塩分を溶出トレーサとする実験

上・下層の密度差の影響を調べるため、保存物質で、吸着性のない塩分をトレーサとし、下層中の塩分濃度を種々変化させて実験する。この実験では上層の流況をほぼ同一に保つよう風速を一定としている。

2) Type-II : 染料(メチレンブルー)を溶出トレーサとする実験

密度差を伴う流れでは、その比較検討を行う上で、密度差のない等密度の実験結果が基本となる。そのためには、密度変化の生じない溶出トレーサによる実験が必要となり、本研究ではメチレンブルーを溶出トレーサとして採用した。この実験では上層の流水速度の効果を調べるため、2種類の風速を用いる。

## 2. 実験装置と方法

### 2.1 実験装置

実験水路は直径 3 m、水路幅 0.2 m、高さ 0.5 m の円形循環水路である。水路上部は風洞となっており、風洞の一部に設置したファンにより送風し、水路部に風に起因する循環流を生起させる。これらの様子は第1報<sup>1)</sup>に詳しく記述されている。この水路床に底質を 5 cm の層厚で敷きつめ、



流水部の水深を 8 cm として実験を行った。本実験では均質な底質を得るため平均粒径 0.6 mm (最大粒径 1 mm, 最小粒径 0.3 mm) のガラスビーズを用いている。

## 2.2 実験方法

### 1) Type-I の実験

前述したように、密度差の溶出現象に及ぼす影響を調べるため、ファンの回転数を 2400 rpm (風速にして約 4.7 m/s) と一定にし、4 種類の塩分濃度を用いて実験を行った。

まず、所定の塩分濃度の塩水を底質中に十分浸透させ、ついで下層を乱さないように徐々に淡水を水路内に供給する。この時、初期塩分濃度分布として理想的な階段状の濃度分布に近づけるため、水路長て方向に 2 m 間隔でサイフォンを設け底質表面に湛水した塩水を排除する。このようにして所定の水深 (8 cm) まで湛水する。

測定項目は風速、上層の流速と電気電導度の経時変化である。風速は簡易熱線風速計で測定する。流速については用いた水路が円形であり、2 次流の発生は避けられず、そのため超音波流速計で流れ方向と水路幅方向の 2 成分計測し、平均流速を算定した。流速の測定は水路中心線上とし、同流速計を上下させて定常流の流速分布を測定する。また、循環水路内での混合は速やかであり、塩分濃度の経時変化は上層中の 1 点で代表し得ることが既に第 1 報で確認されている。本実験では河床上 5 cm の地点で電気電導度を検出し、あらかじめ求めておいた検定曲線から塩分濃度に変換して解析を行った。

### 2) Type-II の実験

溶出トレーサとしてメチレンブルーを用いる以外はすべて Type-I と同様である。上層の濃度はレーザ濃度計によった。この装置は光源として He-Ne ガスレーザ、受光部としてセレンセル (太陽電池) からなり、染料濃度を電圧に変換して計測するものである。レーザビームは水路外から水路に直角に水平に入射し、この光束をセレンセルで受ける。従って、上層の水路幅方向の平均濃度を測定することになる。図 1 は測定地点で求めた濃度 (ppm) - 出力 (mV) の検定曲線であり、染料濃度が 1 ppm までは両者に良好な線形関係が認められる。この線形領域と底質からの溶出速度を考慮して、底質中の濃度を 9 ppm 程度とした。また、濃度の測定位置は Type-I と同様河床面から 5 cm の位置であり、実験ケースはファンの回転数が 2400 rpm と 1600 rpm の 2 種類である。

染料をトレーサとする場合、留意しなければいけないことは底質の吸着性と染料自体の脱色性である。前者については当初予想された以上にガラスビーズの吸着性が強く、そのため 100 ppm のメチレンブルー溶液で 2 回洗浄した後実験に用いた。その結果、実験時間 (4 時間) では染料濃度の減少を 3% にまで抑えることができ、実験精度に問題ないものと判断した。後者については 24 時間放置しても有意な染料濃度の低下は観測されず、脱色性は無視して差し支えないことが

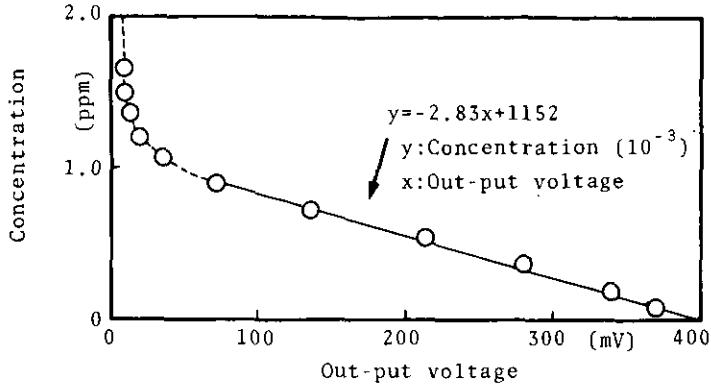


図 1 レーザ濃度計の検定曲線  
Fig. 1 Calibration curve between dye concentration and out-put voltage

分かった。

実験諸量を表 1 に示す。表中

rpm : ファンの回転数,

V : 風速

H : 水深,

U : 平均流速

$C_0$  : 底質中の濃度で, Type-I の場合 (%), Type-II の場合 (ppm)

$\epsilon$  :  $= (\rho_2 - \rho_1) / \rho_1$ ,  $\rho_1$  と  $\rho_2$  は上・下層の流体密度

Time : 実験時間,

a, m : (1)式中の定数

である。

表 1 水理諸量  
Table 1 Hydraulic conditions

Type	Case	rpm	V m/s	H cm	U cm/s	$C_0$ % or ppm	$\epsilon$ $\times 10^{-2}$	Time min	a $\times 10^{-4}$	m
I	1	2,400	4.7	8	6.35	2.91	2.18	270	6.08	0.51
	2				6.25	2.52	1.89	240	11.1	0.47
	3				6.20	1.76	1.31	240	7.71	0.52
	4				5.96	1.10	0.83	330	13.5	0.47
II	5	2,400	4.7	8	6.24	8.81	0	270	22.0	0.52
	6	1,600	3.3		3.16	9.18		300	9.73	0.50

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 流水中の濃度特性と溶出機構

上層の濃度  $C$  の経時変化を第1報に倣って比濃度  $C/C_0$  の形で整理したのが図2である。図中の資料は Type-I と Type-II についてそれぞれ1ケースずつ示している。

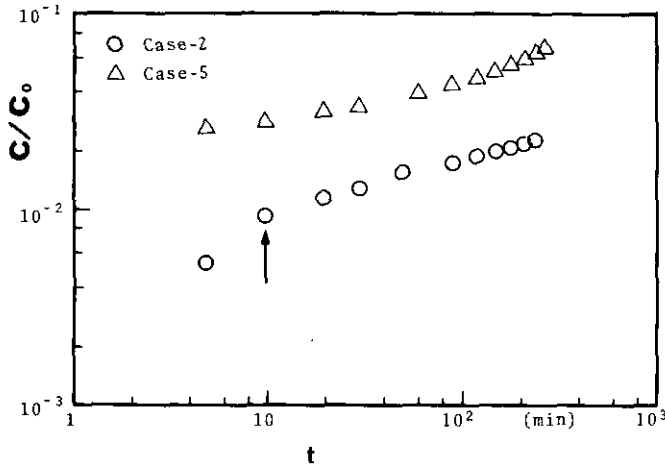


図 2 流水中の比濃度の経時変化

Fig. 2 Time variation of normalized concentration in stream water

まず, Type-I について考察する。

同図より  $t > 10$  分と  $t < 10$  分では塩分濃度の増加率が大きく異なり(図中矢印で示す), 水質の混合形態が変化していることがうかがえる。この傾向は前報の結果とも一致する。その理由として, ①  $t$  が小さい時, 初期に存在した水中の塩分濃度が底質からの溶出量を上回ること, ②ファンの回転開始から流れが定常状態に至るまでに溶出機構が一様な法則に従わないこと, 等が挙げられよう。特に, 濃度変化が両対数紙上にプロットされており, 実験初期 ( $t < 10$  分) の濃度の影響を除去する必要がある。そこで, 本研究では新たに時刻  $\bar{t}$  と濃度  $\bar{C}$  を次式のように定義する。

$$\bar{t} = t - t_1, \quad \bar{C} = C - C_1 \quad (3)$$

ここに,  $t_1$  は濃度の増加率が大きく変化する時間(図中, Case-2 の場合は  $t_1 = 10$  分となる),  $C_1$  は時刻  $t_1$  における上層の濃度  $C$  である。つまり, 時刻  $t_1$  を実験開始時間と見なし, その時の上層濃度  $\bar{C}$  を  $\bar{C} = 0$  としたことになる。もちろん,  $t < t_1$  の時間帯にも底質からの塩分濃度の溶出は始まっているが, 全実験時間が4時間にもなることから, 実験結果に及ぼす影響は小さいものと判断した。

他方, Type-II については濃度の経時変化に大きな折れ曲がり存在しない。このケースは等

密度の実験であり、密度成層は形成されず、初期濃度の混合も極めて速やかであることが予測される。そこで、(3)式の  $C_1$  には実験開始後1分間の濃度の平均値を用い、 $t_1 = 0$  として実験資料の修正を行うことにする。

以上のようにして描かれた濃度の経時変化が図3であり、両対数紙上で比濃度  $\bar{C}/C_0$  は時間  $\bar{t}$  に対して線形に増加するのが理解される。同図には最小自乗法により求めた直線も載せているが、(1)式中の係数  $a$  とべき数  $m$  は

Case-2 の場合  $a=11.1 \times 10^{-4}$ ,  $m=0.47$

Case-5 の場合  $a=22.0 \times 10^{-4}$ ,  $m=0.52$

となる。Type-IIの実験については当初から予想されたことであるが、Type-Iの実験結果もべき数  $m$  はほぼ  $1/2$  となっている。この  $m=1/2$  は拡散理論から導かれるそれと一致し、底質からの物質の溶出機構は拡散過程に従っていると結論される。溶出現象が(2)式で定式化できることは、解析を進める上で、また現地泥に対処するためにも好都合である。

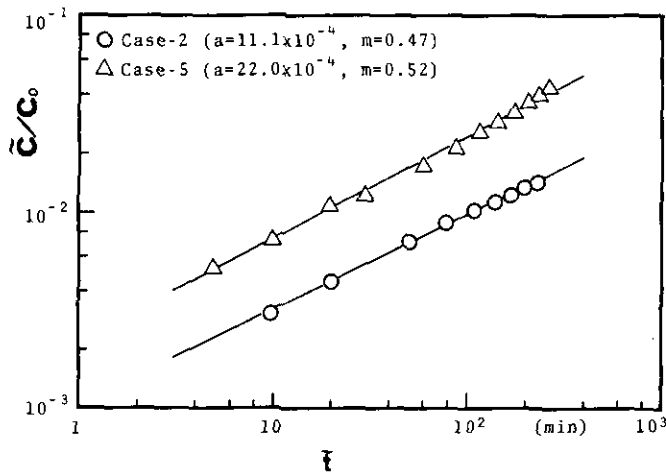


図 3 流水中の比濃度の経時変化  
Fig. 3 Time variation of modified concentration in stream water

### 3.2 溶出速度

ここでは、平均流速と密度差の溶出速度に及ぼす影響について考察する。

底質からの溶出速度  $U_e$  (cm/s) は連続式から

$$U_e = \frac{1}{\rho C_0} \cdot \frac{d(\rho H \bar{C})}{dt} \tag{4}$$

となる。前節で得られた結果

$$\bar{C}/C_0 = a \cdot t^{1/2} \quad (5)$$

を(4)式に代入すると、結局

$$U_e = \frac{1}{2} a H t^{-1/2} \quad (6)$$

を得る。溶出速度は時間の関数となるが、(6)式の右辺で係数  $a$  以外はすべて定数であり、溶出速度を決定するには  $a$  値を評価すればよいことになる。

1) 上層流速の効果

図4は Type-II について比濃度の経時変化を整理したものである。この2ケースは密度差がなく、上層の平均流速  $U$  が、Case-5 で  $U=6.24$  cm/s, Case-6 で  $U=3.16$  cm/s と異なる。上層が流動することにより、下層中にも流れが励起されるが、この速度は  $U$  に比して十分小さくここでは考慮しないことにする。同図から、平均流速が約2倍になると、溶出速度が2.3倍 (Case-5 と Case-6 の  $a$  値の比) にもなることがわかる。

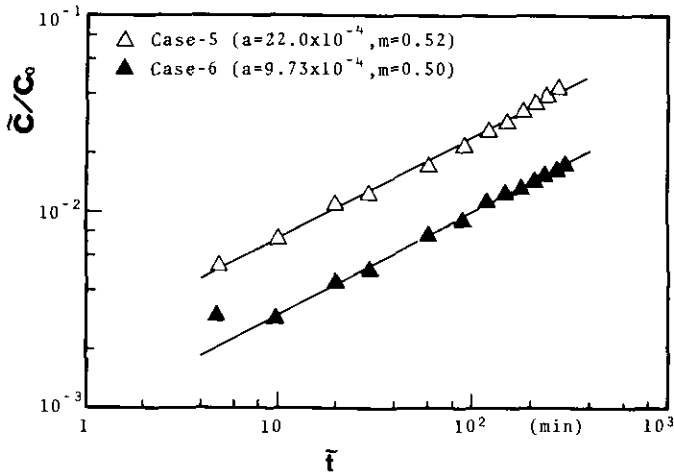


図 4 流速の溶出速度に及ぼす影響

Fig. 4 Influence of mean velocity upon elution rate

2) 密度差の効果

Type-I の比濃度を整理すると図5のようである。 $a$  値と  $m$  値は表1に記す。これら一連の実験では  $U$  はほぼ等しく、各資料における  $a$  値の差異が密度差の溶出速度に及ぼす影響を表すことになる。なお、比較のために等密度の Case-5 の資料も併せて載せている。これによると等密度の場合に  $a$  値は最大となり、密度差が増加するに伴い  $a$  値は減少する傾向にある。後述するように、内部フルード数  $F_i$  は  $F_i < 1.0$  の範囲にあり、河床近傍に形成された密度成層により水質混合

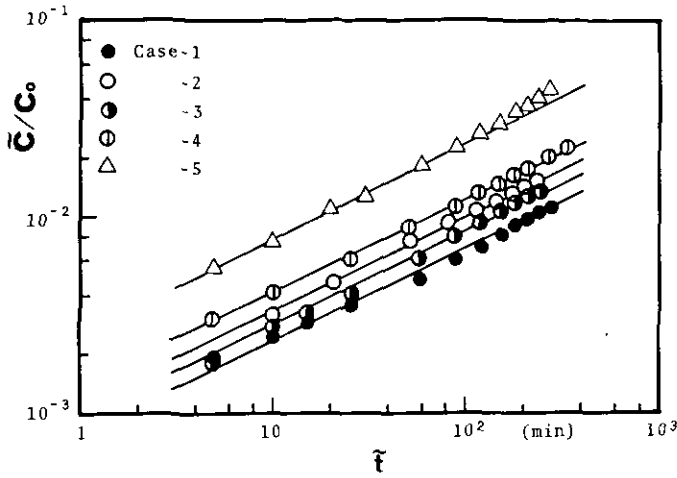


図 5 密度差の溶出速度に及ぼす影響  
 Fig. 5 Influence of density difference upon elution rate

が抑制された結果と推察される。

次に、各実験における  $a$  値を等密度 (Case-5) の  $a$  値 ( $a_0$  とする) で除して、相対密度差  $\epsilon$  に対して示せば、図 6 の通りである。 $\epsilon$  の増加とともに  $a/a_0$  は指数的に減少し、上記の結果が再認識される。

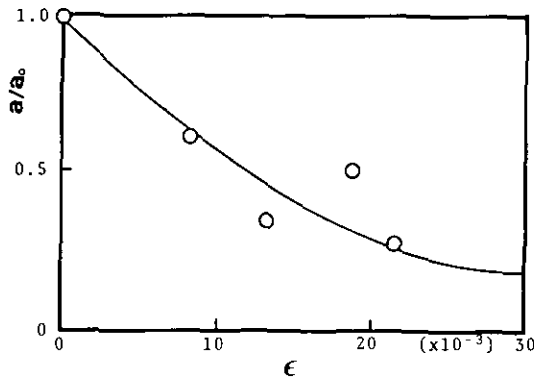


図 6 密度差と溶出速度の関係  
 Fig. 6 Relationship between density difference and elution rate

密度差を伴う流れを代表する無次元水理量として、内部フルード数とレイノルズ数が挙げられる。この内、水深は全ケース同じであり、また、平均流速もほぼ等しいことから、レイノルズ数の効果は現れない。内部フルード数  $F_i$  は次式で定義される。

$$F_i = \frac{U}{\sqrt{\varepsilon g H}} \quad (7)$$

ここに、 $g$  は重力加速度である。 $a/a_0$  と  $F_i$  の関係を調べたのが図 7 である。資料数は少ないが、 $a/a_0$  は  $F_i$  とともに増加し、 $F_i$  の関数として評価できそうだ。もとより、実験での成層状態は、底質がガラスビーズであり、成層密度流の混合理論がそのまま成立するものではないが、密度流理論のアナロジーの可能性が示唆される。

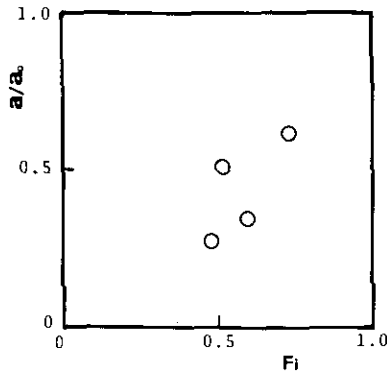


図 7 内部フルード数と溶出速度の関係  
Fig. 7 Relationship between densimetric Froude number and elution rate

$a$  値について、厳密に言えば、底質の特性も関与しており、ひいては底質中の流れまでも考慮する必要がある。さらに、これらすべてのパラメータを加味した上で  $a$  値を評価するには膨大な実験資料が要求される。しかしながら、実用的と言う側面に限って言えば、本論文で進めた平均量的取扱いで十分であろうし、むしろ今後、現実問題に対処する意味からも、差し当り急務とされる現地泥を用いた実験・解析が肝要と考えられる。

#### 4. 結 語

底泥からの汚染物質の溶出現象を解明するため、溶出トレーサとして塩分濃度とメチレンブルーを用いた溶出実験を行った。本研究は極めて単純化された実験条件下での基礎研究であり、直ちに現実問題に適用できるものではないが、溶出問題に対して一応の方向付けがなされたと考えられる。本研究で得られた知見は以下のようにまとめられる。

- 1) 溶出現象に伴う流水中の濃度変化は(1)式で定式化され、式中の係数  $a$  及びべき数  $m$  を実験的に決定することができた。
- 2) べき数  $m$  について、初期濃度の影響を除去することにより、 $m=1/2$  となることが判明した。この値は拡散理論から導かれる値と一致し、底質からの物質の溶出機構は拡散過程に従うと

結論される。

3) 係数  $a$  について、上層の平均流速が増加する程、また上下層の密度差が減少する程、大きくなることが認められた。すなわち、溶出速度は、密度流理論のアナロジーとしてとらえ得ることが示唆された。

4) 係数  $a$  を普遍関数表示するには膨大な実験資料が必要とされる。従って、今後、当該水域の現地泥を用いた溶出実験を行い、個々の底質の溶出特性を把握することが望まれる。

### 引用文献

- 1) 村岡浩爾 (1980) : 底質中の物質の流れによる溶出に関する基礎的研究。国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 57-68.
- 2) 岩崎敏夫 ほか (1974) : 第 2 章 界面抵抗。成層密度流の界面現象に関する水工学的研究——最終報告書。嶋 裕之 編。文部省科学研究費・試験研究(昭和47年~48年度, 13-32.



20.

## 水界における底泥の挙動に関する研究

村岡浩爾<sup>1</sup>・大坪国順<sup>1</sup>

### Studies on Behavior of Cohesive Bed Materials in Hydrosphere

Kohji MURAOKA<sup>1</sup> and Kuninori OTSUBO<sup>1</sup>

#### Abstract

Upflung phenomenon of cohesive bed materials, which has deposited on the bed of polluted rivers and eutrophic lakes, is one of the mutual transportational mechanisms of various matters between hydrosphere and soilsphere.

This phenomenon yields two large problems in hydro-soilsphere, one is transportation and diffusion of bed materials themselves and the other is supply of nutrients and pollutant matters to hydrosphere.

In this study, for the first step of the elucidation of mechanism of cohesive bed material transportation, the relationship between critical shear stress and physical properties of cohesive bed materials are investigated experimentally. The results of this experimental study are summarized as follows.

- (1) Cohesive bed materials are divided into two groups according to the following properties, sedimentation, flow curve, state of bed form and relationships between critical shear stress and coefficient of viscosity. The first group consists of kaolinite itself, kaolinite containing organic matter, montmorillonite, and natural muds. The second consists of bentonite itself and bentonite containing organic matter.
- (2) For the cohesive bed material transport, two critical conditions are defined, the limit of cohesive soil particle's movement and the limit of bed destruction. Each critical shear stress for these two critical conditions is clearly related to the coefficient of viscosity for each group of cohesive materials.

#### 1. まえがき

河川流の運搬作用によって河床、湖底、海底に堆積した物質は、総称して底質と呼ばれている。特に、湖沼や湖沼に流入する河川の河口部、河川の下流域とそれが流入する沿岸海域では、底泥と慣称される泥状の底質の堆積がみられることが多い。底泥は流域で自然に存在する種々の物質

---

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-  
manchi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

で構成されるほか、農業活動、都市活動など人間の社会活動によって人為的に発生した物質の一部も含まれている。特に、広く水環境の汚染につながる水質汚濁関連物質を含む底泥は、底質圏として静的な状態で存在しているわけではなく、底質圏とその上部の水圏との間で、物理的・化学的な作用で物質の移動があり、そのことによる新たな水質の汚濁形態が生ずる結果となる。

本特別研究で扱う研究課題の一つに、有機化合物を含む底質が水質に及ぼす影響の解明があるが、いったん、自然界に放出された有機化合物が底泥に含まれる場合には、前述の通り、底質圏と水圏での物質移動により、水質汚濁に及ぼす影響はかなり直接的と考えられ、この水質汚濁を定量的に評価することは困難であっても、その汚濁過程の特性を解析することは極めて重要と考える。

一般に、底泥中の物質が水域に移動する形態は二つ考えられる。一つは溶出型と呼び、底泥粒子そのものの移動はなく、底泥の間隙中の、化学的・生物的作用と上部の水流特性によって、主として拡散現象として物質が底質圏から水圏へ放出するもので、これを水理学的な観点から研究した成果は別に報告されている<sup>1)2)</sup>。他の一つは巻き上げ型もしくは飛び出し型と呼び、上部の水流の水理現象が起動力となり、底泥そのものが巻き上げられ、それに伴って底泥中の物質が水圏に放出される。本報告は後者を扱ったもので、底泥の物性と限界掃流力との関係を検討した結果を要約したものである。特にひずみ速度の小さい領域における底泥の粘度と限界掃流力の間に、一定の関係が認められることを明らかにした<sup>3)~7)</sup>。

## 2. 実験の内容及び条件

本研究に関する実験は、底泥の物理的性質（以下、物性と呼ぶ）を求める実験と底泥の限界掃流力を求めるための流送実験に大別される。

底泥の物性は、含水比により変化するものとそうでないものがある。表1に、底泥として用いた試料の種類と、含水比により変化しない代表的な物性量を示す。表1において、カオリン以下モンモリロナイトまでの7種類の試料もモデル底泥という意味で底泥と呼ぶことにする。ここで、 $d_{50}$ ：底泥の中央粒径、 $d_m$ ：底泥の平均粒径、 $\sigma_d$ ：底泥の粒度分布の標準偏差、 $\sigma$ ：底泥の真密度、v.s.s.：灼熱減量比、P.L.：塑性限界、L.L.：液性限界である。含水比により変化する物性量としては流動特性（粘度、降伏値）に注目した。実験に用いた粘度計はひずみ速度が任意の速度で連続可変の二重円筒式回転粘度計（回転数プログラマー付ロトビスコ RV 12）である。回転粘度計の長所は操作が容易で試料が少量ですむことである。この粘度計によってはじめてひずみ速度の小さな範囲の流動曲線が精度よく求められるようになった。本実験における流動曲線の結果は、内筒の回転数の変化を図1のように操作した場合のものである。また流動曲線はヒステリシスを描くので、解析にあたってはひずみ速度が上昇する場合の流動曲線を用いた。

底泥の限界掃流力を求める実験には、長方形断面の透明アクリル製の管水路を用いた。水路の寸法や実験方法・手順については本特研中間報告<sup>2)</sup>に詳しい。

表 1 底泥の種類とその物質質量

Table 1 Soil properties by physical tests of cohesive soils and muds used for experiment

Mud	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_m(\mu\text{m})$	$\sigma_d$	$\sigma$	v.s.s	P.L.	L.L.
Kaolin	5.5	6.5	4.7	2.60		38.5	51.1
Kaolin+Starich	5.0	7.1	6.4	2.48		27.9	42.3
Kaolin+Agar	22.0	41.0	47.0	2.48		49.8	225.0
Bentnite	10.0	16.4	16.8	2.48		33.0	186.5
Bentnite+Starch	11.0	16.5	16.3	2.48		21.7	162.5
Bentnite+Agar	27.5	40.0	45.0	2.48		34.7	250.3
Montmorillonite	0.8	2.1	2.2	2.60		45.3	354.0
Kasumi Mud A	11.0	20.7	21.3	2.42	17.12	70.7	212.5
Kasumi Mud B	17.5	27.2	24.5	2.61	11.48	44.2	102.8
Kasumi Sediment	24.9	27.7	18.8	2.28	19.00	77.7	324.9
Yunoko Mud	4.0	16.5	30.1	2.98	15.01	96.4	347.0
Inba North Mud	9.5	15.4	14.5	2.51	10.64	69.0	206.0
Teganuma Mud	17.5	26.6	22.5	2.39	14.23	82.7	253.1
Ushikunuma Mud	11.5	17.3	13.1	2.36	16.41	84.0	208.8
Hinuma Mud	7.5	11.8	11.3	2.52	12.71	64.9	239.6

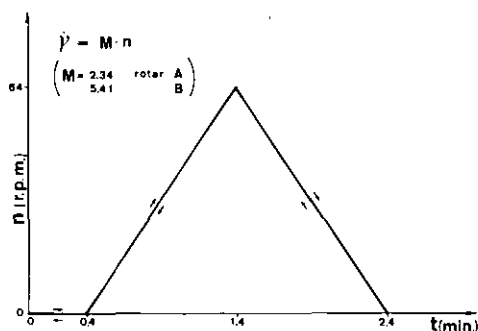


図 1 粘度計の内筒の回転数の時間変化曲線

Fig. 1 Time-variation curve of the rotary number of viscometer's inner cylinder

### 3. 実験結果

#### 1) 底泥のグループ分け

底泥の物性と限界掃流力の特徴を調べた結果、底泥は静置状態、流動曲線の特徴、流送形態、限界掃流力と粘度の関係によって二つのグループに分類される。一つはカオリン主成分粘土、モンモリロナイト、現地泥のグループでこれを第一グループとする。他のグループはベントナイト

表 2 二つの底泥グループの特徴  
Table 2 Characteristics for two mud groups

	第一グループ {カオリン主成分粘土, モンモリロ ナイト, 現地泥}	第二グループ (ベントナイト主成分粘土)
静置状態 (沈降特性)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・明確な界面が現れる</li> <li>・界面の高さは時間の経過とともに低下する</li> <li>・界面より上部に上澄層が現れる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・明確な界面は現れず懸濁状態のまま存在する</li> <li>・一部の粒子は沈降し, その堆積速度は非常に小さい。</li> </ul>
流動曲線の特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・降伏値が存在する</li> <li>・流動曲線は急激に折れ曲る。 (図2の流動曲線の模式図の(a)参照)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・降伏値が存在しない</li> <li>・流動曲線は滑らかな曲線</li> <li>・ひずみ速度とせん断応力の関係はベキ法則が成立する (図2の流動曲線の模式図の(b)参照)</li> </ul>
流送形態	<ul style="list-style-type: none"> <li>・最初, 表層が厚さ0.5~1mm程度の片鱗状にはがれる。</li> <li>・底泥の含水比によって, 破壊に到る過程が異なる</li> <li>・wavy bedが形成された場合には, それが移動することはなく, trough部に亀裂が生じその部分から破壊する。</li> <li>・河床に亀裂が生じるのが特徴で, 含水比が小さいほど亀裂は大きいが発生箇所は少ない。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・最初, もや状の縦縞とその間にうろこ状縞模様が見れる。</li> <li>・河床が破壊する場合には, その前にwavy bedが形成される</li> <li>・wavy bedが下流へゆるやかに移動し crest部が押し潰されて破壊する</li> <li>・河床に亀裂が生じることはない</li> <li>・高含水比で内部波が認められる。</li> </ul>
限界掃流力と粘度との関係	流送限界, 破壊限界とも, 底泥のグループ別に一定の関係が認められる。(図5参照)	

主成分粘土で第二グループと名付ける。表2は上記の四つの項目について各グループの特徴を要約したものである。

## 2) 底泥の流動特性

流体におけるひずみ速度  $\dot{\gamma}$  とひずみ応力  $\tau$  の関係を示す曲線を流動曲線といい, その特性を流動特性という。一般に, 底泥や粘土懸濁体は高濃度においては非ニュートン流体の流動特性を示し, 降伏値をもつものもある。非ニュートン流体の流動曲線を求めるためには, ひずみ速度を連続的に変化させる必要がある。従って粘度計では  $\dot{\gamma}$  と  $\tau$  の関係は離散的なものしか求まらず  $\dot{\gamma}$  の小さな領域の精度が悪かった。著者らは,  $\dot{\gamma}$  が連続可変の回転式粘度計を用いることによって  $\dot{\gamma}$  が0付近の小さな領域まで精度よく流動曲線を求めることができた。図2は今回の実験に用いられた底泥に対する二つの典型的な流動曲線を模式的に示したものである。(a)は第一グループの底泥に共通するもので, (b)は第二グループの底泥に共通するものである。各グループの流動曲線の特徴は表2に要約した。図3は図2で定義された粘度  $\eta$  と含水比  $w$  との関係を示したものであ

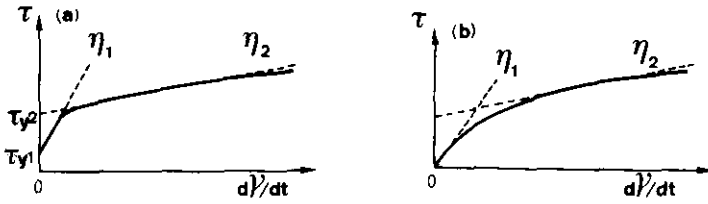


図 2 底泥の流動曲線の模式図  
Fig. 2 Typical flow curves of cohesive soils and muds

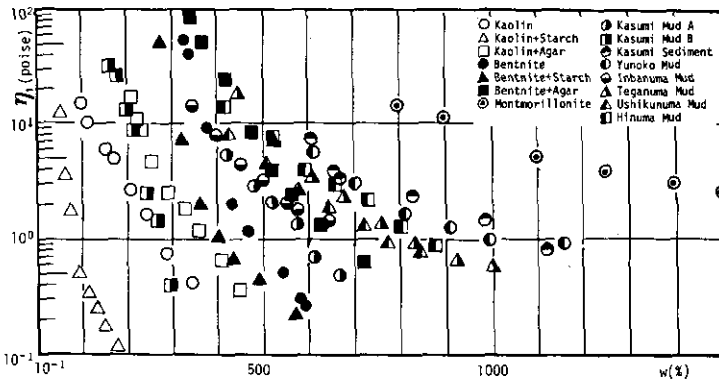


図 3 底泥の粘度 ( $\eta_1$ ) と含水比 ( $w$ ) の関係  
Fig. 3 Relationships between the coefficient of viscosity and water content for muds

る。各底泥とも、含水比の増加に伴い粘度  $\eta_1$  が減少する。同一含水比に対する粘度は底泥より異なり、含水比の増加に伴う粘度の減少の度合も底泥により異なる。

### 3) 底泥の限界掃流力

底泥の限界掃流力を求めるための流送実験の結果、底泥の限界状態として、底泥が流送し始める流送限界 (Limit of soil particle's movement) と河床面が破壊し始める破壊限界 (Limit of bed destruction) の二つを定義した。破壊が生じると瞬時に多量の底泥が流送される。図 4 は各底泥の流送限界時と破壊限界時の限界掃流力  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  と含水比の関係である。各底泥とも両限界の  $\tau_c$  は含水比の増加に伴い減少する。全般的な傾向として、含水比が増加すると  $\tau_{c1}$  と  $\tau_{c2}$  の値は近づいてくる。両限界とも、 $\tau_c$  と  $w$  との関係には二つの底泥のグループによる違いは現れていない。底泥の違いにより、同一含水比でも両限界の  $\tau_c$  の値が異なる点、また、含水比の増加に伴う  $\tau_c$  の減少の度合が異なる点より、含水比によって  $\tau_c$  の値を一義的に規定することはできないと考えら

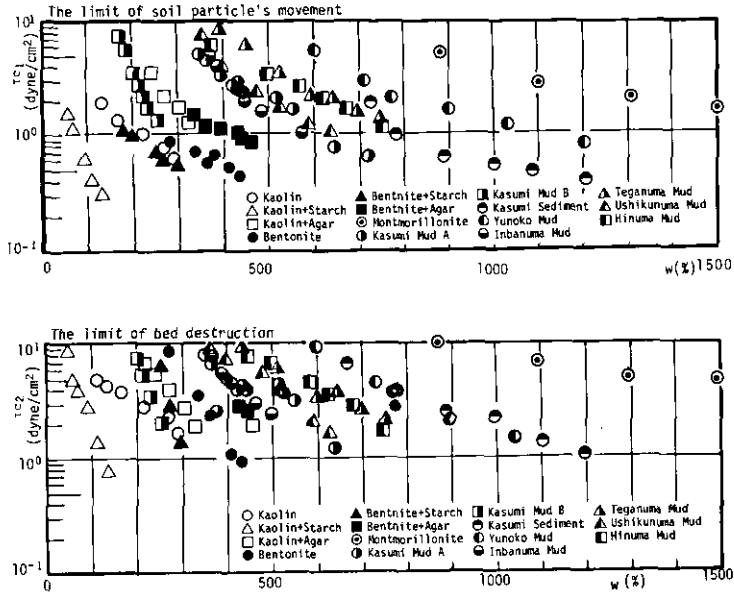


図 4 底泥の限界掃流力と含水比の関係

Fig. 4 Relationships between the critical shear stress and water content for muds

れる。

#### 4. 底泥の粘度と限界掃流力の関係

図5は、各底泥の流送限界時と破壊限界時の限界掃流力  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  と粘度  $\eta_1$  の関係である。両限界とも、二つの底泥グループごとに一定の関係が認められる。

$$\text{〔流送限界〕} \quad \tau_{c1} = A\eta_1^\alpha \quad (1)$$

$$\text{〔破壊限界〕} \quad \tau_{c2} = B\eta_1^\beta \quad (2)$$

ここで、 $A$ ,  $\alpha$ ,  $B$ ,  $\beta$  は定数である。式(1), 式(2)の適用範囲と各比例定数を表3に示す。底泥の限界掃流力は、実験的には式①, 式(2)で評価できるものとする。

目視や濃度変化等によって流送限界を判断する基準は主観的であることは免れないが、今回の実験においては、検討の結果、飛び出し量  $P_s$  の微小な一定値

$$P_s = \text{const.} (\approx 3.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2\text{s}) \quad (3)$$

で限界と判定していたことが明らかとなった。このように、底泥の流送限界を考察するにあたっては、底泥の運動方程式に基づいて初期移動機構を検討する必要がある。しかし、ここでは静的

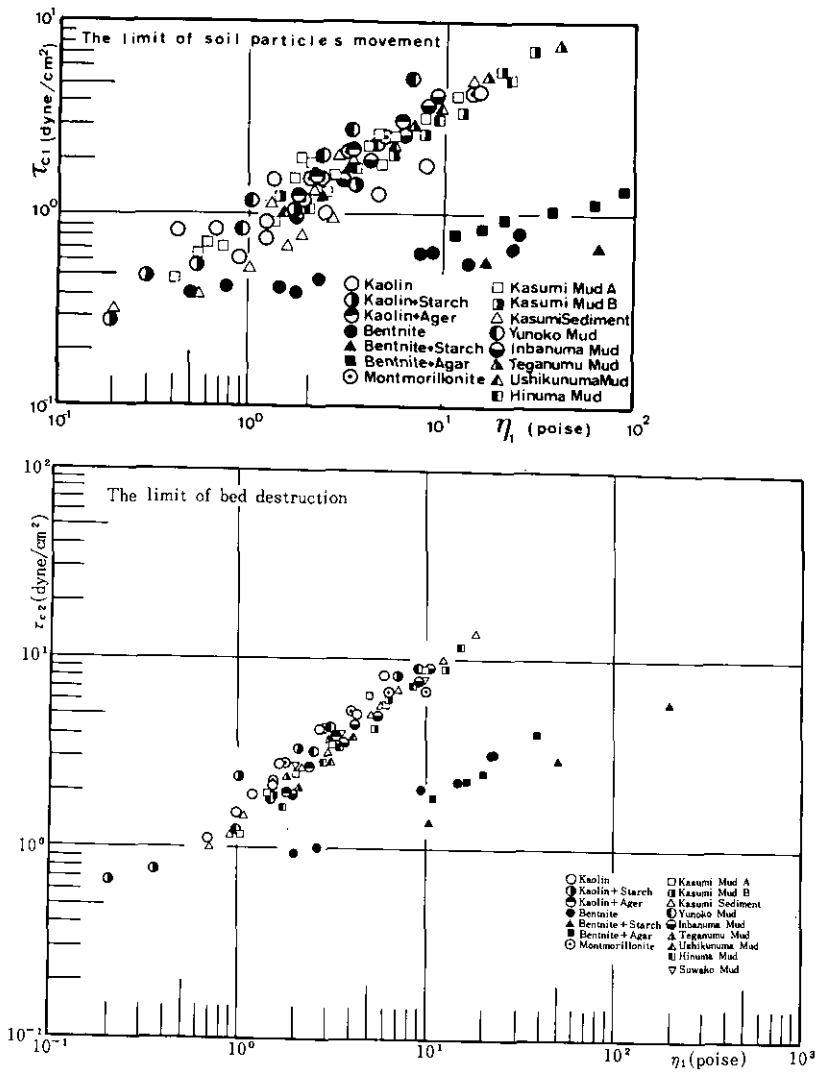


図 5 底泥の限界掃流力と粘度との関係  
 Fig. 5 Relationships between the critical shear stress and the coefficient of viscosity for muds

な釣り合いだけで初期移動を考察することにする。第一底泥グループの破壊限界は、この方法で実験結果を定性的に説明できる。この場合、破壊限界は、流体力と抵抗力の釣り合った状態で定義される。

$$\tau_{c2} = \tau_{c0} + \tau'_{ys} \quad (4)$$

表 3 各式の適用範囲と比例定数

Table 3 Adaptable viscosity and values of constants in equations (1) and (2)

		The first Mud group	The second Mud group
$\tau_{c1}$	adaptable ranges	$0.5 < \eta_1 < 40$ poise	$1 < \eta_1 < 200$ poise
	A	0.90	0.4
	$\alpha$	0.59	0.32
$\tau_{c2}$	adaptable ranges	$0.5 < \tau_1 < 20$ poise	$1 < \tau_1 < 200$ poise
	B	1.3	0.67
	$\beta$	0.85	0.46

$\tau_{c1}$  : The limit of mud particle's movement (dyne/cm<sup>2</sup>)

$\tau_{c2}$  : The limit of bed destruction (dyne/cm<sup>2</sup>)

ここで、 $\tau_{c2}$ は重力による抵抗力であり、 $\tau'_{y8}$ は移動粒子周辺の降伏値である。抵抗力としてはほかに粘着力も考えられるが粘着力は一般に運動に伴う力として物質の粘度  $\eta_1$  との関係で評価されることが多いのでここでは考えない。

$\tau_{c2}$ は次式で与えられる。

$$\tau_{c2} = k_1 (\rho_0 - \rho) g d_0 \quad (5)$$

ここで、 $k_1$  : 比例定数、 $\rho_0$  : 代表粒子の密度、 $\rho$  : 水の密度、 $g$  : 重力加速度、 $d_0$  : 代表粒径である。 $(\rho_0 - \rho) g d_0$ の値は  $\rho_0 = 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $d_0 = 38 \mu\text{m}$  とすると  $0.74 \text{ dyne/cm}^2$  となり、 $k_1$  は  $0.1 \sim 0.28$  と考えられるので、 $\tau_{c1} > 1 \text{ dyne/cm}^2$  では  $\tau_{c2}$  は無視できる。

一方、 $\tau'_{y8}$ と底泥内部の降伏値  $\tau_{y1}$ との間には、

$$\tau'_{y8} = k_2 \tau_{y1} \quad (k_2 \leq 1) \quad (6)$$

の関係が想起される。 $k_2 \leq 1$ となる理由としては次のことが考えられる。 $\tau_{y1}$ の測定の場合、底泥はせん断方向以外には移動できず、作用する力は場所的に均一で、変動も少ない。また  $\tau_{y1}$ は底泥の内部構造の平均的な降伏強さを示している。一方、 $\tau_{c2}$ を求める実験においては、底泥はいくらか上向きに自由度を持つ。また作用力は必ずしもせん断応力ばかりではなく、さらに時間変動もある。流送実験では構造の弱いところから破壊しやすいこと、底泥の表面の状態や移動床と固定床との接続部に応力が集中し破壊しやすくなることが考えられる。以上の理由により、 $k_2 \leq 1$ となると考えられる。

本来ならば、 $\tau_{c1}$ 、 $\tau_{c2}$ は  $\tau_{y1}$ との関係で整理すべきであるが、 $\tau_{y1}$ は  $2 \text{ dyne/cm}^2$ 以下の結果がバラツキ、信頼性が劣る。それに対して  $\eta_1$ は低粘度まで精度よく測定できる。また第二底泥グループには  $\tau_{y1}$ が存在しない。以上の理由で、 $\tau_{c1}$ 、 $\tau_{c2}$ は  $\eta_1$ との関係で整理した。図6は  $\tau_{y1}$ と  $\eta_1$ の関係で



ある。

$$\tau_{y1} = k_3 \eta_1 \quad (k_3: \text{定数}) \quad (7)$$

なる関係が認められる。実験式(2), (7)から第一グループの底泥の破壊限界は、

$$\tau_{c2} = k_4 \tau_{y1}^{\alpha_3} \quad (\alpha_3 \approx 1) \quad (8)$$

なる関係が推測される。これは式(6)の關係に一致する。すなわち、破壊限界に適用された静的釣り合いによる限界条件は、第一底泥グループの底泥の実験結果を説明できることがわかった。

第二グループの底泥においては、 $\tau_{y1}$ が存在しないので、式(2)では $\tau_{c2}$ を規定できない。これについては、底泥粒子の運動方程式に基づいた初期移動機構を考える必要がある。これについては、別の機会に述べる。

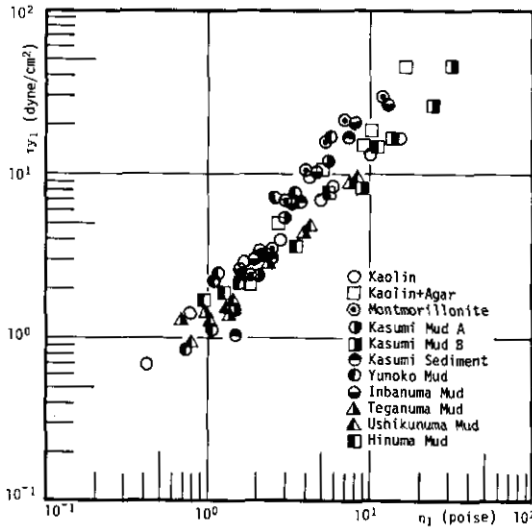


図 6 底泥の降伏値と粘度との関係

Fig. 6 Relationships between the yield value and the coefficient of viscosity for muds

## 5. おわりに

本研究は、底泥の物性と限界掃流力との関係を実験的に研究したものであり、得られた知見を以下にまとめる。

①底泥は静置状態・流動曲線に特徴、流送形態、限界掃流力と粘度との関係において二つのグループに分類される。その特徴を表2に示した。

②底泥の限界掃流力として、流送限界と破壊限界の二つを定義し、両限界の $\tau_c$ は底泥のグルー

プごとに粘度との間に一定の関係が認められた。

③現地泥は第一グループの底泥に属し、自然状態では流送に関して内部波的な特り扱いは必要ないと考えられる。

### 引用文献

- 1) 村岡浩爾 (1980) : 底質中の物質の流れによる溶出に関する研究, 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 57-68.
- 2) 村岡浩爾・平田健正 (1982) : 底質中の物質の流れによる溶出に関する基礎的研究 (第 2 報), 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 75-84.
- 3) 大坪国順, 村岡浩爾, 高野恒雄 (1980) : 粘性土の限界掃流力について, 第 16 回衛生工学研究討論会講演論文集, 140-147.
- 4) 村岡浩爾・大坪国順 (1980) : 底泥の限界掃流力に関する実験的研究, 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 33-55.
- 5) 大坪国順・村岡浩爾 (1980) : 底泥の限界掃流力について, 第 35 回土木学会年次学術講演会講演概要集, 774-775.
- 6) 大坪国順・村岡浩爾 (1981) : 底泥の物性と限界掃流力の関連について, 第 25 回土木学会水理講演会講演論文集, 73-78.
- 7) 大坪国順・村岡浩爾 (1981) : 底泥の限界掃流力と物性の関連について (II), 第 36 回土木学会年次学術講演会講演概要集, 3-4.
- 8) 例えば, 水理公式集, 土木学会編, 200.

21.

主成分分析による汚泥成分の地下浸透過程の解析\*

久保井 徹<sup>1</sup>・袴田共之<sup>2</sup>・服部浩之<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>

**Application of Principal Components Analysis to Leaching  
Process of Sludge-borne Elements**

Toru KUBOI<sup>1</sup>, Tomoyuki HAKAMATA<sup>2</sup>, Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>  
and Kunihiro FUJII<sup>1</sup>

**Abstract**

A lysimeter experiment was carried out to study the effect of sludge application rate, liming and planting on the leaching process of sludge-borne elements through a humic andosol. To summarise the process, a principal components analysis, one of the multivariate analysis, was applied to a correlation matrix of element concentrations in soil solutions from various depths of the profile.

A plotting of correlation coefficients between concentrations of elements and scores on the largest two principal components indicated a clear distinction between 1)  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Ca, Mg, Cl, Na, K and C concentrations and 2) pH. The plotting also indicated that changes in concentrations of  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{NO}_2\text{-N}$  were associated with changes in either 1) or 2); when the solution samples were collected from the plowed layer (10 cm) or from the subsoil (24, 32 and 40 cm), the changes were related to 1) or 2), respectively. Changes in scores on the first principal component, which indicates the relative state of pollution of the soil solution by  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Ca, Mg, Cl, Na, K and C, showed that heavy application to limed and bare ground especially, polluted the soil solution. Changes in the second component scores suggested that the pH of the soil solution in the soil profile of the plot with heavy application became acid.

1. はじめに

有機廃棄物の施用が土壤環境に与える影響のうち、各種無機成分の地下浸透は、それが土壤汚

---

\* 本論文の要旨は日本土壤肥料学会昭和56年度大会(4月5日,名古屋)において発表した。

1. 国立公害研究所 水質土壤環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 国立公害研究所 環境情報部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Environmental Information Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

染や地下水汚濁とも密接な関連をもつことから、最も重要なものの一つである。それ故、土壤、気候、作付体系や廃棄物の種類、施用量等を異にした条件下での地下浸透過程が数多く追跡されてきた<sup>1-4)</sup>。一方、これらの条件にあわせて数理モデルを構築する試みもなされている<sup>5)</sup>。しかしながら、実際の土壤は物理的にも化学的にも不均一であり、理論式は必ずしも実験値と一致しない<sup>6-8)</sup>。現状では種々の場面における実験データを整理し、その特殊性と共通性を明らかにしていくことが先決であろう。

著者らも、下水汚泥の土壤施用に伴う成分の地下浸透過程について、自然環境下及び環境制御下で種々の試験研究を遂行中<sup>9-11)</sup>である。しかし、それぞれの試験結果は必ずしも一致していない。その理由の一つは、土壤溶液中の成分組成が、微生物活動、土壤の吸着やイオン交換等によって変化することにある。それ故、窒素等の特定成分だけを対象として浸透過程を追跡した場合、普遍的な解釈ができない場合もあり得る。一方、多くの処理区の多数の測定項目からなる、ぼう大なデータを同時に比較し、検討することは不可能に近い。そこで、前報<sup>9)</sup>では汚泥施用効果を中心に、各処理の要因効果を各測定項目ごとに解析を行ったが、浸透過程における成分相互の関係は未解明のままであった。これを解明することによって新たな知見を得るためには、多変量解析法を導入するのも1法であろう。しかしながら土層中の物質浸透過程にこの方法を適用した例はあまりない。

本報告では、下水汚泥成分の地下浸透における各種成分の挙動を、多変量解析法の1種である主成分分析法を用いて解析した結果について述べる。

## 2. 方法

### 2.1 実験条件及び分析法

自然光温室内(25°C, 60% R.H.一定)に設置した小型(75 cm 四方, 深さ 50 cm)のライシメーターに、黒ボク土壤を充てんし、下水汚泥の施用量を3水準(表層 10 cm の風乾土に対し、汚泥の乾物を 0, 1, 5% 施用)、表層土壤の pH を 2 水準(5.6, 7.0)、植栽(コマツナ)の有無を組み合わせた 12 処理区を設けた(3 × 2 × 2, 反復なしの要因実験)。灌水は週 1 回 35.5 mm の降雨相当量とした。磁管を地表から 10, 24, 32 及び 40 cm の位置に埋設し、それらの各層位から採取した土壤溶液の化学組成の変化を 20 週にわたって追跡した。土壤溶液中の NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, PO<sub>4</sub>, Cl は自動比色法で、Na, K, Ca, Mg は原子吸光法で、pH は pH メーターで、また炭素含量(相対量)は 254 nm の吸光度<sup>12)</sup>で測定した。これらの試験設計や分析法の詳細は前報<sup>9)</sup>を参照されたい。

### 2.2 データ解析法

本実験で得た土壤溶液の試料数は 384 点—12 処理区 × 4 層位 × 8 回—にのぼり、それぞれの試料について 11 成分の測定を行った。これらのデータを解析の対象とした。

主成分分析は多数にのぼる測定項目(変数)のデータを, それらの間の相互関係にもとづき, より少数の主成分に要約するための統計的手法であり, 各主成分は元の各変数の重み付き線型結合となっている。第1主成分は, 変数のすべての線型結合のうちで分散(情報)が最大となるように選ばれ, 第2主成分は, 第1主成分と無相関な条件のもとで最も大きい分散を持つように決定される。以下同様にして変数の数までの主成分を決定することができる<sup>13)</sup>。

測定項目のうち,  $PO_4$  は大部分のデータが検出限界 (0.1 mg/l) 以下であり, また予備的な主成分分析の結果も他の変数と独立した挙動を示したため, 解析から除外した。 $NH_4-N$  と  $NO_2-N$  の頻度分布は極端に低濃度側に偏り, またわい度とせん度がきわめて大きいため, 測定値を自然対数変換した。なお, この処理によっても, 各変数とも正規性は保障されていないが, この点については機を改めて検討することとした。この後で, pH,  $NH_4-N$ ,  $NO_2-N$ ,  $NO_3-N$ , Cl, Ca, Mg, Na, K, C の10変数について相関係数行列を計算し, これをもとに主成分を導き出した。従って, 各項目ごとの相対的な変化量について解析を行うことになる。

基本総計量の計算と主成分分析は多変量解析プログラム「MAP」<sup>14)</sup>を用いた。また各主成分に対する因子負荷量と, 各データの主成分得点をグラフ化するための芳賀と橋本のプログラム<sup>15)</sup>を使用した。これらの計算は国立公害研究所の大型電子計算機 (HITAC M-180) を用いて行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 データの統計的特徴

主成分分析に供した生のデータの特徴を正確に把握することは, 解析結果を適確に解釈するために不可欠のことである。まず, 土壤溶液中の各成分の分析値の, 全試料に関する基本総計量(平均値, 最大値, 最小値, 標準偏差, 変動係数, わい度及びせん度)を表1に示した。測定した10項目の中では, pHの変動が最も小さかった(平均5.54, C.V. 17.4%)。その他の測定項目の変動はいずれも大きく(C.V.で60%以上), 特に $NH_4-N$ (同553%)と $NO_2-N$ (同809%)は, 著しく大きかった。またわい度とせん度(正規分布の時, それぞれ0と3になる)の値は, どの測定項目とも正規分布から離れていることを示している。表2に各項目の層位別の平均値を示した。いずれの測定項目とも10 cm層(汚泥施用層)の値が大きく, 特に $NH_4-N$ と $NO_2-N$ は下層との差が著しく大きく, 24 cm以下の層では大多数が検出下限近くの値であった。このような層位の違いや, 処理区と時期の相違による測定値の大きな変動が分布の非正規性をもたらしていると思われる。

測定項目間の相関係数行列を表3に示した。pHと $NO_3-N$ の相関係数は1%水準で有意であり他のすべての組み合わせでは0.1%水準で有意となった。このうち0.8以上の相関係数をもつものは $NO_3-N:Ca$ ,  $NO_3-N:Mg$ ,  $Cl:Na$ ,  $K:Na$ ,  $Na:Ca$ ,  $Na:Mg$ ,  $Na:C$ ,  $Ca:Mg$ ,  $Ca:C$ の9対であった。このように各項目間の相関が著しく高くなった理由は, 処理区, 層であら, 及び時間の経過によって, 土壤溶液中の各項目の測定値が連動して増減したことによるもの。

表 1 土壤溶液中の元素濃度の基本統計量  
Table 1 Fundamental statics of the element contents of soil solution sampled from various depth of soil profile

	Mean	Max.	Min.	S.D.	C.V.(%)	Skewness	Curtosis
pH	5.54	7.48	4.80	0.96	17.4	-3.65	23.4
NH <sub>4</sub> -N (ppm)	1.22 <i>0.005</i>	5.21	0.001	6.77 <i>0.032</i>	553. <i>209.</i>	6.22 <i>-0.59</i>	41.5 <i>5.06</i>
NO <sub>2</sub> -N (ppm)	0.057 <i>0.001</i>	7.10	0.001	0.465 <i>0.011</i>	809. <i>446.</i>	11.7 <i>-0.68</i>	157 <i>8.03</i>
NO <sub>3</sub> -N (ppm)	48.8	479.	0.24	61.4	126	3.81	21.6
Cl (ppm)	53.2	395.	0.60	53.1	99.9	3.22	17.3
K (ppm)	19.0	115.	0.05	12.9	68.0	3.14	21.0
Na (ppm)	29.5	297.	0.4	30.9	105	3.90	23.2
Ca (ppm)	65.7	560.	0.05	67.7	103	3.72	21.3
Mg (ppm)	18.0	84.5	0.20	12.6	70.0	2.45	10.5
CARBON (Abs. 254 nm)	0.044	0.25	0.006	0.036	81.7	3.08	14.4

Italic figures indicate the mean, S.D., C.V., skewness and curtosis calculated from logarithmically converted data ( $=\log_e x$ ).

表 2 各層位における土壤溶液中元素濃度の平均値  
Table 2 Mean pH values and the element contents in soil solution sampled from each depth of soil profile in lysimeters

DEPTH (cm)	No. OF SAMPLES	pH	NH <sub>4</sub> -N (ppb)	NO <sub>2</sub> -N (ppb)	NO <sub>3</sub> -N (ppm)	Cl (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	CARBON (Abs. 254 nm)
10	96	6.26	4,860. <i>18.2</i>	256. <i>5.53</i>	84.5	83.9	24.1	56.1	117.4	23.8	0.0787
24	96	5.49	12.6 <i>4.16</i>	1.65 <i>0.81</i>	41.5	44.1	18.0	24.0	52.2	17.3	0.0365
32	96	5.45	14.0 <i>4.59</i>	1.14 <i>0.68</i>	36.1	43.1	17.8	20.6	48.9	16.2	0.0311
40	96	5.43	13.9 <i>5.24</i>	1.41 <i>0.73</i>	36.1	45.4	17.5	19.2	48.4	15.1	0.0314

Logarithmic mean is expressed as italics.

### 3.2 主成分分析結果の解釈

下水汚泥等、有機廃棄物中の成分の地下浸透に関する研究は、NO<sub>3</sub>-N, P などの限られた元素に集中しており、同時に多種元素を測定した例は多くない<sup>1-4,16)</sup>。しかも、これらの文献では成分相互間の挙動を関連づけて解析していない。一般に、3成分以上の相互関係のは握は、困難を伴

表 3 土壤溶液中の元素濃度間の相関係数  
Table 3 Correlations between concentrations of elements in soil solution samples

	pH	NH <sub>4</sub> -N*	NO <sub>2</sub> -N*	NO <sub>3</sub> -N	Cl	K	Na	Ca	Mg	C
pH	—									
NH <sub>4</sub> -N*	0.499	—								
NO <sub>2</sub> -N*	0.618	0.565	—							
NO <sub>3</sub> -N	0.140	0.307	0.402	—						
Cl	0.317	0.549	0.562	0.648	—					
K	0.230	0.482	0.478	0.682	0.788	—				
Na	0.289	0.456	0.571	0.799	0.839	0.808	—			
Ca	0.289	0.303	0.479	0.911	0.705	0.647	0.840	—		
Mg	0.177	0.335	0.448	0.905	0.698	0.791	0.833	0.874	—	
C	0.420	0.417	0.609	0.736	0.785	0.637	0.859	0.854	0.722	—

Each correlation is based on 384 solution samples.

\* ; data are logarithmically converted.

A correlation coefficient more than 0.1287 and 0.1640 is significant at the 1 and 0.1 % levels, respectively.

うためであらう。

そこで、多種成分間の相互関係を明らかにし、また土壤水水質の変化を端的に把握するために、主成分分析を行った。土壤溶液中の成分含量は、層位によって異なっている(表2)ため、まず10 cm層と24 cm以下の層にデータを分け、それぞれに対して主成分分析を行った結果と、全データに対してこれを行った結果とを比較した。それぞれの分析における、第3主成分までの固有値(各主成分の分散)、寄与率(固有値/全分散)、累積寄与率を表4に示した。10 cm層のデータ、土壤下層のデータ、全データのいずれの主成分分析においても、対応する各主成分の固有値と寄与率はほぼ等しく、第2主成分までは固有値1.4以上、寄与率は14%以上であった。また第2主成分までの累積寄与率は80%前後に達した。固有値が1.0以下の主成分は、平均以下の情報量しか持たない<sup>13)</sup>ので、この場合は第2主成分まで取り上げて検討の対象とした。

図1に、第1、第2主成分の因子負荷量(各主成分スコアと各測定値との相関係数)を示した。図1-A~Cにより各元素の位置関係を見ると、NO<sub>3</sub>-N、Ca、Mg、Cl、K、Na、Cからなる群とpHのみからなる群、及び条件によってそれらの2群間を移動すると考えられるNH<sub>4</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nの2元素からなる群とに大別できる。

すなわち、土壤下層(24、32及び40 cm層)のデータの主成分分析においては(図1-C)、第1群の7元素の濃度が時間経過に伴って順次高くなり、これらの元素が地下へ浸透していく過程<sup>9)</sup>を示している。一方pH及びNH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-Nの測定値の変化を原データから見ると、これらは共に試験開始後1週目まで高く(風乾土を充てんしたことによる乾土効果と考えられる)、以後、低下を続けていた。なお、下層におけるNH<sub>4</sub>-NとNO<sub>2</sub>-Nの濃度は前述のとおり極めて低

表 4 主成分分析における固有値, 寄与率及び累積寄与率  
 Table 4 Eigenvalues, contribution ratios and cumulative contributions of the first three principal components extracted from the correlation matrices of element contents of soil solutions obtained from (A) 10, 24, 32 and 40 cm, (B) 10 cm, and (C) 24, 32 and 40 cm depth of soil profile

	(A)			(B)			(C)		
	K 1	K 2	K 3	K 1	K 2	K 3	K 1	K 2	K 3
EIGEN VALUE	6.46	1.50	0.67	6.64	1.46	0.92	5.71	1.94	0.68
CONTRIBUTION RATIO	0.647	0.150	0.067	0.664	0.146	0.092	0.571	0.194	0.068
CUMULATIVE CONTRIBUTION	0.647	0.797	0.863	0.664	0.810	0.903	0.571	0.765	0.833

K1, K2, K3 mean the 1st, 2nd and 3rd principal components, respectively.

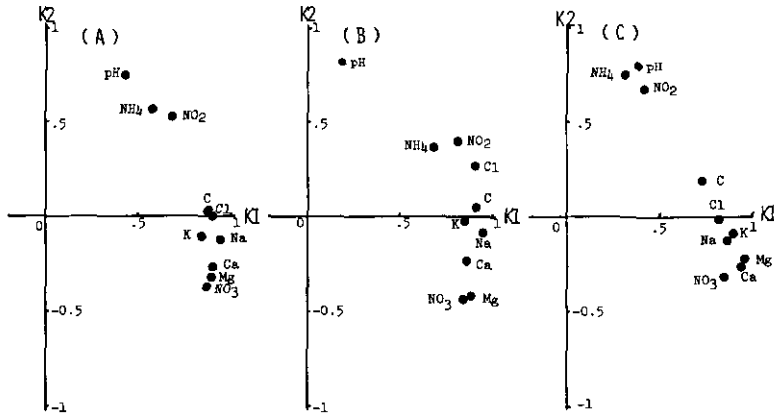


図 1 因子負荷量の散布図

Fig. 1 Distribution of correlation coefficients between concentrations of elements and scores on principal components

The first (K1) and the second (K2) components were extracted from correlation matrices of element contents of soil solutions obtained from (A) 10, 24, 32 and 40 cm (whole samples) (B) 10 cm, and (C) 24, 32 and 40 cm depth of soil profile.

濃度であった。これらの違いが第1群の7元素と他の3項目とを2つの主成分軸上に分離した原因であろう。

他方、10 cm 層(作土層)のデータの主成分分析では、 $\text{NH}_4\text{-N}$  と  $\text{NO}_2\text{-N}$  が第1群に非常に接近している(図1-B)。表層部の土壤溶液組成は、施用した汚泥中の窒素の無機化と、それに伴う各種無機成分の含量の消長を直接反映しているため、 $\text{NH}_4\text{-N}$  と  $\text{NO}_2\text{-N}$  が多くなり<sup>9)</sup>、こ



の場合には両無機態窒素が第1群と共に動いたのであろう。pH だけは汚泥施用量の違いよりも、表層土への石灰施用の有無に依存して変化する<sup>9)</sup>ため、第2主成分軸に独立したものと思われる。また、全層位について行った主成分分析において(図1-A)は、10 cm 層と下層との中間のパターンを示した。

全体を通じて、第1主成分は主として土壤溶液中に多量に溶存する元素による「負荷」の大きさを示す軸であり、第2主成分は主としてpHの変化を表わす軸であると考えることができる。ただし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ については、それらの多少に応じてそれぞれ第1、第2主成分に関係が深くなることを留意する必要がある。

### 3.3 主成分得点による「負荷」の解析

本実験で得られた各主成分得点は、それぞれ上記の通りの内容を表わす総合特性値ということができる。以下においては、これら総合特性値を用いて「負荷」の各処理区及び層位ごとの経時的変化を解析した。以下の検討にあたっては、層位ごとの得点変化を同一の尺度で比較するために、全データを一括して行った主成分分析(図1-A)を採用した。

まず、下水汚泥の施用が土壤溶液の水質に与える「負荷」の大きさを第1主成分得点を用いて検討した。この得点が多いほど前記の第1群に属する元素による「負荷」が大きい。また、10 cm 層においては $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ による「負荷」も加わる。図2は裸地の、また図3は植栽区の経時的変化を層位別、処理区別に示したものである。pH 補正—裸地区(表層10 cmの土壤を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いてpH 7に調整)(図2-A)では、どの層位も汚泥5%施用区の方が、1%区より「負荷」量が大きくなっていった。5%区における「負荷」の最大時期は、10 cm 層で0—3週、24 cm 層で10週、32 cm 層では10—15週、40 cm 層で15—20週となり、土壤下層ほど遅くなっており、また下層ほど「負荷」の大きさも小さくなっていった。これは $\text{NO}_3\text{-N}$ やCaなど多量の「負荷」を与える物質が土壤下層へ浸透し<sup>9)</sup>、かつ土壤に交換吸着していくためであろう。

pH 未補正区—裸地区(図2-B)の10 cm 層では、5%区の「最大負荷」はpH 補正区より小さいものの、その後の急激な減少はみられず、長期にわたって「負荷」が持続する傾向にあった。24 cm 層以下では、pH 補正区よりはるかに「負荷」が少なく、特に汚泥1%区ではほとんど「負荷」がなかった。Calvert<sup>17)</sup>も $\text{NO}_3\text{-N}$ の浸透が石灰施用によって増加することを報告しており、今回の結果と類似している。

植栽区(図3)の10 cm 層では、6週目以降に「負荷」が急減したことを除けば裸地区と同じであった。24 cm 層以下では実験期間中、ほとんど「負荷」は認められず、pH 未補正—植栽区(図3-B)の24 cm 層では10週目において汚泥0%区より5%区の方が「負荷」が小さかった。6週目から10週目にかけて、コマツナが著しく大きくなり、これに伴って根がライシメーター全域に行き渡った<sup>9)</sup>ため、全層位から養分を吸い取ったためであろう。

次に第2主成分得点の変化を処理区別、層位別に検討した。この得点が多いほどpHが高く、

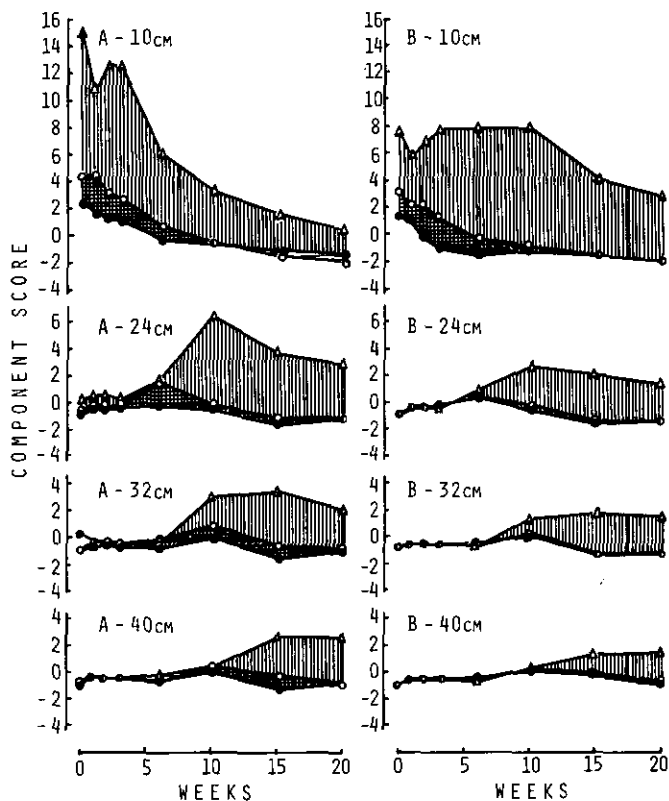


図 2 (A) pH 補正及び(B) pH 未補正の裸地区における第 1 主成分得点の変化  
 Fig. 2 Changes in the first component scores of soil-solution samples after the application of sewage sludge on A, limed and not planted, and B, not limed and not planted plots

●, ○, and △ are the application rates of 0, 1 and 5 %, respectively. The principal component is extracted from the correlation matrix in Table 3 (whole samples). ▨ and ▩ mean the increment of the component scores applied with 1 % and 5 % of sewage sludge, respectively.

また、下層においては、絶対量が少ないとはいえ、相対的に  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  が高い傾向にあり、得点が小さい時はこの逆になる (図 1)。pH 補正—裸地区 (図 4—A) の 10 cm 層では、1—3 週目にかけて得点が急激に減少し、その後回復した。第 1 主成分得点が 0 及び 1 週目にすでに高かった (図 2—A) ことをあわせて考えると、初期のアンモニア化成に続く硝酸化成と、それに伴う pH の低下が第 2 主成分得点の急減に反映し、その後、成分の下層への溶脱に伴って pH が上昇したことが、得点の上昇に反映したものと解釈できる。これは前報<sup>9)</sup>における考察と良く一致した。24 cm 層以下の得点変化はおおむね第 1 主成分得点のそれと時間軸に対して対称であり、第 1 主成分で示される「負荷」が pH の低下を伴っていることを示している。これらの傾向は pH

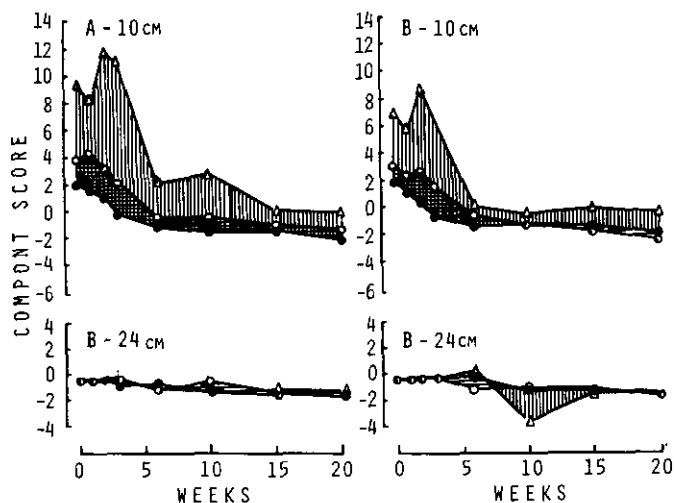


図 3 (A) pH 補正及び(B) pH 未補正の植栽区における第 1 主成分得点の経時変化  
 Fig. 3 Changes in the first component scores of soil-solution samples after the application of sewage sludge on A, limed and planted, and B, not limed and planted plots. For legends, see Fig. 2.

未補正一裸地区 (図 4-B) でも同じであったが、植栽区 (図 5) では、6 週目以降、明確な特徴が認められなくなった。

主成分分析を含む多変量解析法は環境科学の分野でも、大気<sup>18)</sup>、植生<sup>19,20)</sup>、水質<sup>21,22)</sup>等の評価に多用されつつある。土壌評価に関する適用例は、これらに比べて少なく<sup>23-25)</sup>、特に各種元素の溶脱過程に適用した例は非常に少ない<sup>26)</sup>。土壌中の物質移動は複雑な要因に支配されており、取り上げる測定項目の選択が不適切であると、明確な結果が得られないことも一つの原因であろう。下水汚泥成分の地下浸透過程に主成分分析法を適用した今回の結果は、同じデータを各測定項目ごとに解析した前報<sup>9)</sup>の結果を総合的に把握し、その特徴を明らかにしたものと見えよう。今後、同様な場面における成分溶脱の定性的な解析、溶脱成分の類型化や総合的評価などを行うにあたって、主成分分析法を活用できると考える。

#### 4. まとめ

自然光温室内に設置した小型のライシメーターに黒ボク土壌を充てんし、下水汚泥の施用量(表土に対し、0, 1, 5%)、表土の pH 補正の有無 (pH 7.0, 5.6) コマツナ植栽の有無を組み合わせた 12 処理区を設けた。地表から 10, 24, 32 及び 40 cm の層位より土壌溶液を採取し、経時的に pH, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, Cl, K, Na, Ca, Mg, C の分析を行った。原データの相関係数行列に主成分分析法を適用し、汚泥成分の土壌中の挙動に関する成分相互の関係と、汚泥成分の土壌溶液水質に与える「負荷」について解析を試みた。

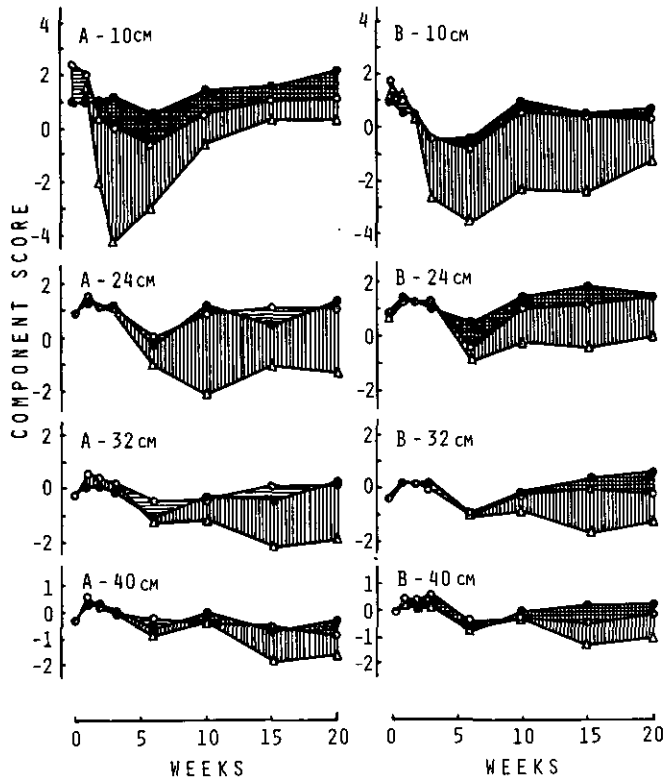


図 4 (A) pH 補正と(B) pH 未補正の裸地区における第2主成分得点の経時変化  
 Fig. 4 Changes in the second component scores of soil-solution samples after the application of sewage sludge on A, limed and not planted, and B, not limed and not planted plots  
 For legends, see Fig. 2.

各成分元素の各主成分に対する因子負荷量から、第1主成分は  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Ca, Mg, Cl, Na, K, C の「負荷」を、また第2主成分は pH の変動を表現しており、 $\text{NH}_4\text{-N}$  と  $\text{NO}_2\text{-N}$  は濃度の高低に応じて第1、第2主成分とそれぞれ関係が深くなることが判明した。

第1主成分得点の変化から以下のことが明らかになった。すなわち、1) 汚泥の多量施用は少量施用よりもはるかに大きい「負荷」を与え、これは裸地区の10週目以降に顕著であること、2) 植栽区では6週目以降、全層位とも「負荷」が消失すること、3) 表層土壌の pH 補正は、未補正区より土壌下層の「負荷」を増大させること、などである。

第2主成分得点の変化から、10 cm 層では、1週目以降  $\text{NH}_4\text{-N}$  と  $\text{NO}_2\text{-N}$  の含量減少と pH の低下が起り、下層においても順次 pH が低下していくことが認められた。

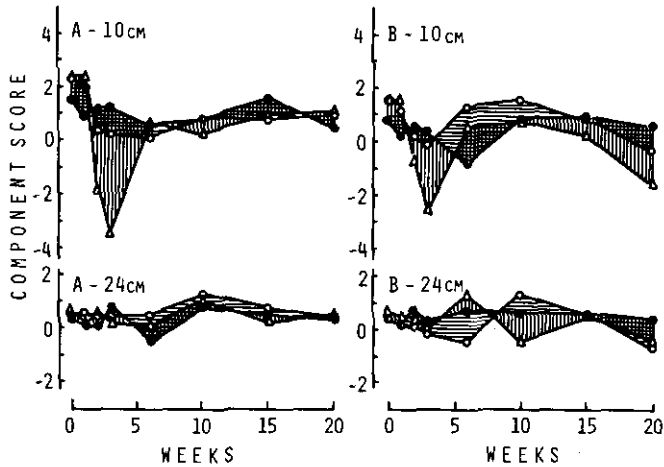


図 5 (A) pH 補正と(B) pH 未補正の植栽区における第 2 主成分得点の経時変化  
 Fig. 5 Changes in the second components scores of soil-solution samples after the application of sewage sludge on A, limed and planted, and B, not limed and planted plots  
 For legends, see Fig. 2.

### 引用文献

- 1) De Jong, E. (1978) : The movement of sewage effluent through soil columns : The major ions (Na, Ca, Mg, Cl and SO<sub>4</sub>). J. Environ. Qual., 7, 133-136.
- 2) Pratt, P.F., S. Davis, and A.E. Laag (1977) : Manure management in an irrigated basin relative to salt leachate to ground water. J. Environ. Qual., 7, 397-402.
- 3) Koterba, M.T., J.W. Hornbeck, and R.S. Pierce (1979) : Effects of sludge applications on soil water solution and vegetation in a northern hardwood stand. J. Environ. Qual., 8, 72-78.
- 4) Johnson, D.W., D.W. Breuer, and D.W. Cole (1979) : The influence of anion mobility on ionic retention in waste water-irrigated soils. J. Environ. Qual., 8, 246-250.
- 5) Miwa, E. (1980) : Simulation of behavior of fertilizer materials in soil. I. Model of tri-component exchange chromatographic transport. Soil Sci. Plant Nutr., 26, 175-184.
- 6) Sun-Ho Lai, J.J. Jurinak, and R.J. Wagenet (1978) : Multicomponent cation adsorption during convective-dispersive flow through soils : Experimental study. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42, 240-243.
- 7) Shuford, J.W., D.D. Fritton, and D.E. Baker (1977) : Nitrate-nitrogen and chloride movement through undisturbed field soil. J. Environ. Qual., 6, 255-259.
- 8) 井上隆弘・三輪 春太郎 (1980) : 土壤中のイオン移動現象への化学的接近法と物理的諸問題。土壤の物理性, No. 41, 25-35.
- 9) 藤井國博・久保井 徹・服部浩之 (1980) : 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響—ライシメーター実験 (II)—。国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 111-157.
- 10) 藤井國博・森 久之・久保井 徹・吉田富男・高橋英一 (1980) : 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響, ライシメーター実験(I)。国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 79-109.
- 11) 森 久之・藤井國博・吉田富男 (1980) : 下水汚泥の土壤還元による汚泥成分の分解。日本土壤肥科学雑誌,

- 51, 435—440.
- 12) 小倉紀雄 (1975) : 天然水および汚濁水の紫外吸収スペクトル—溶存有機物含量の指標として—II, 有機物濃度の指標として用いられた研究例, 水処理技術, 16, 415—424.
  - 13) 奥野忠一・久米 均・芳賀敏郎・吉澤 正 (1971) : 多変量解析法, 日科技連出版社, 159—257.
  - 14) 奥野忠一・芳賀敏郎・矢島敏二・奥野 千恵子・橋本茂司・古河陽子 (1976) : 統多変量解析法, 日科技連出版社, 115—146.
  - 15) 芳賀敏郎・橋本茂司 (1980) : 回帰分析と主成分分析, 統計解析プログラム講座 2, 日科技連出版社, 1—180.
  - 16) Hortenstine, C.C. (1976) : Chemical changes in the soil solution from a spodosol irrigated with secondary-treated sewage effluent. *J. Environ. Qual.*, 5, 335—338.
  - 17) Calvert, D.V. (1975) : Nitrate, phosphate, and potassium movement into drainage lines under three soil management system. *J. Environ. Qual.*, 4, 183—186.
  - 18) Hopke, P.K., E.S. Gladney, G.E. Gordon, W.H. Zoller, and A.G. Jones (1976) : The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol. *Atmos. Environ.*, 10, 1015—1025.
  - 19) Memon, A.R., T. Kuboi, K. Fujii, S. Jto, and M. Yatazawa (1983) : Taxonomic characters of plant species in absorbing and accumulating alkali and alkaline earth metals grown in temperate forest of Japan. *Plant Soil*, 70, 367—389
  - 20) Swaine, M.D. and P. Greig-Smith (1980) : An application of principal components analysis to vegetation change in permanent plots. *J. Ecology*, 68, 33—41.
  - 21) 三好 洋・川島信二 (1980) : 主成分分析等による千葉県陸水の水質区分, 日本土壤肥料科学会関東支部大会講演要旨, 42.
  - 22) Joung, H.M., W.W. Miller, C.N. Mahannah and J.C. Guitjens (1979) : A generalized water quality index based on multivariate factor analysis. *J. Environ. Qual.*, 8, 95—100.
  - 23) Kyuma, K and K. Kawaguchi (1973) : A method of fertility evaluation for paddy soils. I. First approximation : Chemical potentiality grading. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 19, 1—9.
  - 24) Stott, D.E. and C. Hagedorn (1980) : Interrelations between selected soil characteristics and arylsulfatase and urease activities. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 11, 935—955.
  - 25) Huddleston, J.H., J.A. Walsh, D. Jowett and F.F. Ricken (1975) : Local soil-landscape relationships in western Iowa : II. Quantification of pedologic and geologic effects. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 908—913.
  - 26) 袴田共之・松中照夫・小関純一 (1980) : 牛尿添加ライシメーターにおける養分動態の相互関係, 日本土壤肥料科学会関東支部大会講演要旨, 40.

22.

下水汚泥施用土壌における物質の移動に関する研究  
——下水汚泥成分の地下浸透——

広木幹也<sup>1</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>・鷺沢清司<sup>2</sup>  
豊田敏治<sup>3</sup>・服部浩之<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>・松坂泰明<sup>4</sup>

Study on Movement of Elements in Soil Applied with Sewage Sludge,  
Leaching of Elements in Sewage Sludge

Mikiya HIROKI<sup>1</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup>, Seiji WASHIZAWA<sup>2</sup>, Toshiharu TOYODA<sup>2</sup>,  
Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Kunihiro FUJII<sup>1</sup> and Yasuaki MATSUZAKA<sup>4</sup>

**Abstract**

Soil infiltration of elements in sewage sludge applied to light colored andosol was studied in lysimeters.

Limed domestic sewage sludge was used in the experiment. Dried and ground sludge was applied twice a year to the top 10 cm of soil at a rate of 50 dry metric tons/ha per application. Seventy liter of distilled water equivalent to 31 mm of rainfall was supplied once a week to the surface soil in each lysimeter for 18 months. Soil water samples were collected through porous cup from various depths of soil. Leached solution was collected from the bottom of the lysimeters at a soil depth of 230 cm. These soil water samples were analyzed for  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4$ , Cl, K.

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和54年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan
  3. 昭和55年度 国立公害研究所共同研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan
  4. 昭和54, 55年度 国立公害研究所客員研究員(日本大学農獣医学部農芸化学科 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan

Na, Mg and Ca concentrations with the following results.

$\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  and  $\text{PO}_4$  concentrations of soil water samples from soil applied with sewage sludge and without sludge were below 0.1 ppm. K concentration of soil water samples from a 30 cm soil depth was about 10 ppm, but from deeper soil layers below 3 ppm. Sewage sludge application was not found to affect the K concentration of soil water samples. These results suggest that the infiltration of  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4$  and K in soil was negligible. Sludge application increased  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Cl, Na, Mg and Ca concentrations of soil water samples from a 30 cm soil depth and more. Of the elements contained in sewage sludge,  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Cl and Ca concentrations were occasionally high ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ; 240 ppm, Cl; 100 ppm, Ca; 300 ppm) at a soil depth of 30 and 55 cm. Continuous application of sewage sludge had a significant effect on  $\text{NO}_3\text{-N}$ , Mg and Ca concentrations of soil water. In this experiment, the increase in the  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration of soil water occurred fourteen month after the concentration of soil water increased at one meter above the layer.

## 1. はじめに

近年、我が国においても下水汚泥を緑農地に還元しようとする試みがなされている。これは、今後もその発生量が増大すると思われる下水汚泥の処分方法の一つであると同時に、農地における化学肥料の連用による土壌有機物の減少を補うことにより、地力の維持向上をねらい、また、汚泥中に大量に含まれる窒素、リンなどの肥料成分をもって、将来資源的に枯渇する恐れのある化学肥料の代替とすることを目的としたものである。すなわち、廃水中の窒素、リンなどの肥料としての有効成分を回収し、再び肥料資源として緑農地において植物に吸収させ、生産に役立てる、再循環システムの確立を目指している。

しかし、農地へ投入された汚泥中の成分は、すべてが植物によって利用されるわけではなく、一部は土壌に残留し、一部は大気中へ揮散し、残りは土壌中を浸透することにより、再び環境中に拡散してゆく。汚泥の再循環システムの有用性を検討するに当たっては、緑農地へ還元された汚泥中成分の、このような環境中での挙動について明らかにする必要がある。

以上のような観点から、著者らは、下水汚泥中成分の土壌中での分解及び地下への浸透を明らかにするために、地温制御型大型ライシメーターを用いて54年秋より実験を開始した。本報告においては、淡色黒ボク土に石灰凝集生活廃水系下水汚泥を連用し、ポーラスカップにより採取した土壌水及びライシメーター浸透水の各成分の濃度の変化について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験には、国立公害研究所土壌環境実験棟内に設置された4基の地温制御ライシメーターを用いた。地下部のライシメーターと地上部の自然光温室から成る本装置の概容を図1に示す。炭素鋼(SS-41)製のライシメーターは、高さ2.6 m(直胴部2.3 m)、内径1.7 mの円筒形で、内



面は合成ゴムでライニング処理がなされている。ライシメーター外周のジャケット内を流れる循環水を介して、冷温水との熱交換により、地温の制御が可能である。ライシメーター底部のバルブを締めることにより、最下層（230 cm）の石英砂層に地下水面が形成される。土壌の浸透水は、石英砂層を通して、ライシメーター下に据え付けられたタンクに蓄えられ、浸透水量は自動記録される。ライシメーター上部より 30 cm の部位に、水分計及び地温センサーが埋め込まれ、水分張力及び地温が自動記録される。ライシメーター側面より挿入したポーラスカップを通して、最大 8 層位（25 cm 間隔）の土壌より、土壤水の採取が可能である。

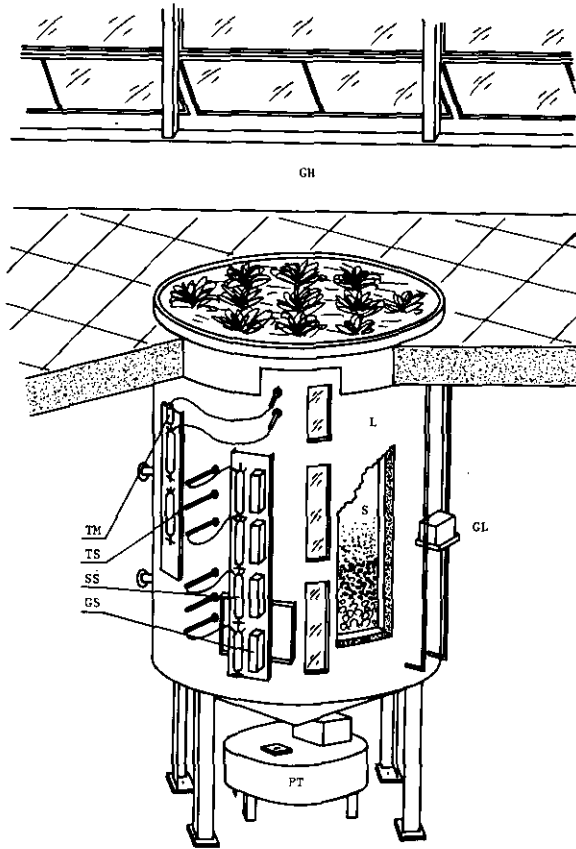


図 1 地温制御大型ライシメーターの概容

Fig. 1 An illustration of lysimeter used in the experiment

L : lysimeter, S; soil, TM; tension meter, TS; soil temperature sensor, GS; soil gas sampler, SS; soil solution sampler, GL; groundwater level regulator, PT; percolation tank, GH; greenhouse

地上部の自然光温室内の空気は、気温及び湿度が制御され、温室の天窓及び側窓は、温度センサーと連動して自動開閉する。自動かん水装置を備え、あらかじめ設定された時刻または地中の水分計との連動により、地表面に置かれた24本のチューブよりかん水することが可能である。

## 2.2 供試土壌及び汚泥

ライシメーターに充てんした土壌は、国立公害研究所内の元ピーナツ畑の淡色黒ボク土（宮ヶ崎統）<sup>1)</sup>を用いた。土壌は、5～40 cmまでの表土と、40～100 cmまでの下層土に分けて採取し、風乾後粉碎し、表土は5 mm、下層土は10 mmのふるいを通させた。ライシメーター底部に磁製ボール及び石英砂を敷きつめ、その上部に下層土を水道水と共に流し込み、水抜き法により締め固めながら190 cmの厚さに充てんした。下層土の上に、40 cmの厚さに表土を上乗せした。昭和54年1月に土壌の充てんを終えた後、土壌が安定化するのを待って均一栽培試験を行い<sup>2)</sup>、昭和54年9月より汚泥連用試験を開始した。

本実験に使用した下水汚泥は、茨城県取手市の住宅団地廃水処理場（活性汚泥方式）の汚泥である。この汚泥は、消石灰及び塩化第2鉄を用いて凝集させた後、含水率約70%の脱水ケーキとして産出したものである。採取後、直ちに乾燥し、ウイレイ式粉碎機にて粉碎した。汚泥の土壌への混入は、以下の手順で行った。すなわち、(1)ライシメーター内壁に接する0～10 cmの部分を除いた直径1.5 mの円形の部分の表層10 cmの土壌を掘り出し、(2)これに乾物として8.84 kg相当の汚泥を加え、(3)十分混合した後、(4)埋め戻した。これは、乾物として50 t/haの施用量に相当する。4基のライシメーターのうち2基（No. 1及び3のライシメーター）を汚泥施用区とし、2基（No. 2及び4のライシメーター）を対照区（汚泥、化学肥料無施用）とした。対照区も汚泥施用区と同様に掘り返した後、埋め戻した。

供試土壌及び汚泥の成分組成を表1に示した。

表 1 供試土壌及び汚泥の理化学的性質  
Table 1 Properties of soil and sewage sludge used in the experiment

	pH		Base-exchange capacity m.e.*	T-C	T-N	T-P	T-K	T-Ca	C/N
	H <sub>2</sub> O	KCl		%	%	mg**	ppm	ppm	
Soil	6.1	5.4	21.1	3.19	0.26	2.31	8,010	8,801	12.27
Sludge	10.1	10.0	—	27.34	3.65	19.70	3,038	152,948	7.49

\* : m.e./100 g dry matter

\*\* : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mg/g dry matter

### 2.3 試験期間

昭和54年9月4日に第1回目の汚泥の施用を行い、昭和55年5月6日に2回目の、10月14日に3回目の汚泥の施用を行った。

1回目の汚泥施用後は、各ライシメーターとも植物の栽培を行わず裸地としたが、2回目の汚泥施用以後は、汚泥区、対照区各1基ずつのライシメーター (No. 2, No. 3) にコマツナを栽培した。コマツナは、あらかじめ催芽処理を行った種子を、各ライシメーターとも15 cm 間隔の45か所に、1か所3粒ずつ深さ1 cm にまき、播種後14日目に、1か所1本の苗を残して間引き、播種後45日目に収穫した。コマツナは、昭和55年5月13日、7月8日、8月26日 (以上2回目の汚泥施用後)、10月21日、12月6日、昭和56年2月3日 (以上、3回目の汚泥施用後) に播種した。

### 2.4 かん水方法

週1回、31 mm の降雨量に相当する蒸留水 (ライシメーター1基当たり70 l) をかん水した。かん水量は、水戸における7~10月の平均降雨量<sup>3)</sup>を基に決定した。かん水は当初、自動かん水装置を用いて定時にチューブかん水を行ったが、3回目の汚泥施用以後は、じょうろを用いて撒水した。これは、チューブかん水方式ではまきむらが生じ均一に行われなかったためである。

### 2.5 試料採取方法

土層の最下層 (230 cm) より石英砂層を通して土壤浸透水を、中間層よりポーラスカップ<sup>4)</sup>を通して土壤水を採取した。ポーラスカップによる土壤水の採取は、昭和54年9月より55年4月までは、30 cm, 55 cm, 105 cm, 155 cm, 205 cm の5層位より、55年5月以降は、これに加えて80 cm, 130 cm, 180 cm の計8層位より採取した。これらの試料は、1~3週置きに採取し、分析した。

### 2.6 分析方法

採取した土壤水及び土壤浸透水は直ちに分析した。分析項目は、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ )、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、無機リン酸 ( $\text{PO}_4$ )、塩素 (Cl)、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca) である。分析法は、以下に示す方法によった。

$\text{NO}_3\text{-N}$ ；ヒドラジン銅還元法及び Griess-Romijn 法を応用した自動分析法により測定した<sup>5)</sup>。

$\text{NO}_2\text{-N}$ ；Griess-Romijn 法を応用した自動分析法により測定した<sup>6)</sup>。

$\text{NH}_4\text{-N}$ ；インドフェノール法を応用した自動分析法により測定した<sup>7)</sup>。

$\text{PO}_4$ ；モリブデンブルー法を応用した自動分析法により測定した<sup>8)</sup>。

Cl; チオシアン酸水銀による発色を利用した自動分析法により測定した<sup>9)</sup>。

K, Na, Mg, Ca; 島津 AA-640 型原子吸光光度計を用いて、原子吸光法により測定した。

尚、NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>, Cl の測定には、テクニコン社製オートアナライザー AA-II 型を用いた。

### 3. 結果及び考察

実験期間中、各ライシメーターの各層位の土壤水及び浸透水中の PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N の濃度はおおむね 0.1 ppm 以下で推移した。(そのためデータは表示しなかった。)

リンは、汚泥中に比較的多量に含まれる元素の一つであるが(表 1)、汚泥の分解の過程においてもリン酸が可溶化しないか、あるいは可溶化したリン酸が、高いリン酸吸収係数を持つ土壤<sup>10)</sup>に吸着されるため、土壤水中の PO<sub>4</sub>濃度が低いままであったと考えられる。このように、土壤水中の PO<sub>4</sub>の濃度が低いことは、土壤表層に施用された汚泥中のリンが、そのまま表層土に留まり、下層への移動がほとんど行われなことを示している。

汚泥中に多く含まれる窒素は、汚泥の分解に伴って無機化され、NH<sub>4</sub>-N となるが、畑条件下では速やかに硝化されて NO<sub>2</sub>-N を経て NO<sub>3</sub>-N となるため<sup>11)</sup>、土壤水中の NH<sub>4</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N の濃度は低かったと考えられる。土壤水中での無機態窒素の形態は NO<sub>3</sub>-N が大部分であり、このことは、土壤中での窒素の移動が主として NO<sub>3</sub>-N の形態で行われることを示している。

以下の各項では、試験期間中に土壤水中の濃度に顕著な変化が認められた NO<sub>3</sub>-N, Cl, K, Na, Mg, Ca について述べる。

#### 3.1 汚泥施用前の土層内各種成分の濃度分布

汚泥施用試験開始以前(昭和 54 年 8 月 25 日)の各層位における土壤水中の各種成分の濃度を図 2 に実線で示した。各濃度は、No. 2 と No. 4 の 2 基のライシメーターにおける濃度の平均値である。

NO<sub>3</sub>-N は、30 cm 層では 2.4 ppm であったが、55 cm 層では 22 ppm であり、それより下層では再び濃度は低くなった。Cl は、30 cm 層では 0.9 ppm であったが、55 cm 層では 13.5 ppm であり、それより下の層においても徐々に濃度は高くなった。K は、30 cm 層では 5 ppm に達したが、55 cm 以下の層ではいずれも 2 ppm 以下であった。Na, Mg, Ca はいずれも 30 cm 層で最も濃度が低く(それぞれ 8 ppm, 2 ppm, 12 ppm)、55 cm 以下の層(それぞれ 12 ppm, 5 ppm, 36 ppm 以上)と明確な差が認められた。

各物質のこのような濃度分布は、ライシメーターに充てんした土壤の来歴(表土及び下層土)及び土壤の充てん法によると思われる。すなわち、ライシメーターの上部 40 cm には、元ピーナツ畑の表層土が充てんされており、土壤中の N, K が下層土より多く含まれていたと考えられ

る。そのため、30 cm 層の土壤水中に、特に K が高い濃度で認められたのであろう。N は、後節 (4.2) で示すように  $\text{NO}_3\text{-N}$  で溶脱されやすい。土壤をライシメーターに充てんした後の、半年にわたる均一栽培試験中のかん水により、表層土から溶脱され、30 cm 層において低濃度に、55 cm 層において高濃度に検出されたと考えられる。40 cm 以下の土層は、元ピーナツ畑の下層土を水道水と共に流し込み、水を抜くことにより、土層を締め固めたのに対し、40 cm 以上の表層土の充てんには、水道水を用いなかった。55 cm 以下の層の土壤水中に 30 cm 層より高い濃度の Cl が認められたが、これは土壤を充てんする際に用いた水道水由来の Cl が下層土に含まれているためと思われる。Na, Mg, Ca の濃度が 30 cm 層において、55 cm 以下の層より低い濃度であった。これは、充てんした土壤のうち表層土に K が多く含まれ、K 以外の物質の含量が下層土より低かったこと、表層土の充てんに際して水道水によるこれらの物質の持ち込みが無かったこと、均一栽培試験中に表層よりこれらの物質が溶脱したことなどの理由により、これらの物質が 30 cm 層において低い濃度を示したと考えられる。

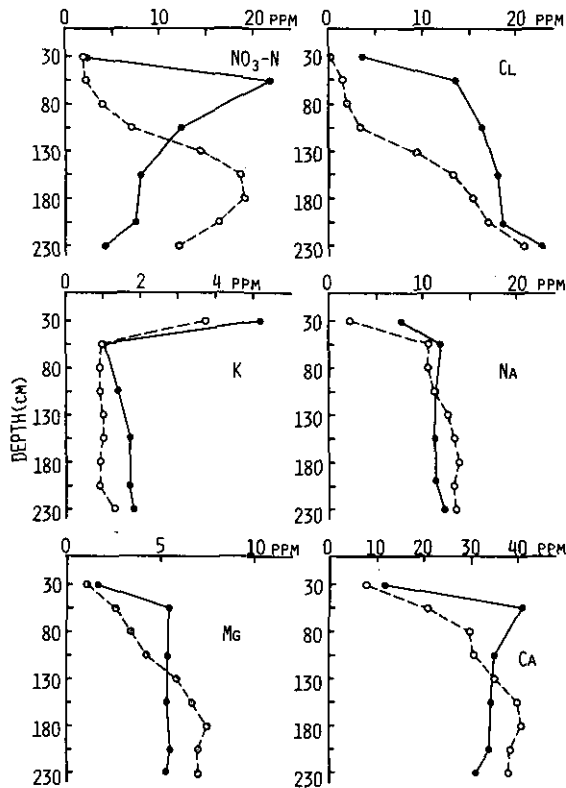


図 2 無施用区土壤における土壤水中各種成分濃度の変化

Fig. 2 Changes in the concentration of elements in soil water at lysimeter without sludge application

—●— : on 25 Aug. 1979,

—○— : on 17 March 1981

### 3.2 無施用区における各物質の浸透

図2に、汚泥施用試験開始18か月後(昭和56年3月17日)の無施用区ライシメーター(No. 2及びNo. 4ライシメーター)における土壤水成分の層位別濃度分布を破線で示した。濃度は、二つのライシメーターの平均値として示した。

$\text{NO}_3\text{-N}$ は、試験開始以前(図中実線)は55 cm層に高濃度で分布していたが、18か月後には55 cm層における濃度は低下し、180 cm層における濃度が高くなった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の高い領域が18か月間で125 cm移動したことから、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の浸透速度は約7 cm/月であったと推定される。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の下層への浸透には、tailingが若干認められたものの、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の高濃度域が比較的狭い範囲に保たれたまま移動したことは、土壤水が比較的均一な流れとして浸透していることを示している。

Clは、30 cm層においてはほとんど検出されず、105 cm層においても、汚泥施用試験開始以前の濃度の1/5に減少した。図中の濃度分布曲線が18か月間に80~100 cm下方へ移動したことから、Clの溶脱速度を求めると、4.5~5.5 cm/月と推定される。これは、先に $\text{NO}_3\text{-N}$ の最高濃度域の移動距離より求めた $\text{NO}_3\text{-N}$ の浸透速度より遅いが、この差は、最高濃度域の移動距離から算出する場合にはtailingによる遅れを含んでいないためである。

Kは55 cm層以外の全層位において濃度が減少した。30 cm層において最も濃度の変化が大きかったが、浸透に伴う下層での濃度の増加は認められなかった。このことは、Kの濃度の変化は単に下層へ浸透したのみでなく、固相への吸着、植物による吸収等により、土壤水中のKの濃度が減少したことによるものであることを示している。

Naは105 cmより上の層では濃度が減少し、下の層では濃度が増加した。特に30 cm層において濃度の変化が著しく、試験開始以前の濃度の3/10に減少し、Kの濃度よりも低くなった。

Mg及びCaは、105 cmより上の層で濃度が減少し、特に55 cm層で濃度の減少が著しかった。一方、130 cm以下の層では、Mg及びCaの濃度が増加した。このことは、表層から溶脱したMg及びCaが下層へ浸透していることを示している。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、Clなど土壤水中で主として陰イオンで存在している元素が、土壤水の浸透に伴って、おおむねその濃度分布のパターンを保ったまま下方へ移動したのに対し、K、Na、Mg、Caなど土壤水中で主として陽イオンで存在している元素は、表層に近い濃度の高い層より、順次濃度が減少するなど濃度分布の変化にはアニオンとカチオンで差が認められた。また、Ca及びMgの濃度の減少の著しかった55 cm層においてNaの濃度の変化が小さく、Naの濃度が減少した30 cm層においてKの濃度変化が小さいなどカチオン間でも差が認められた。陰荷電を帯びた土壤粒子にカチオンが吸着されること、特にKは吸着されやすく、土壤水中のKが、土壤粒子に吸着されていたNa、Mg、Caと交換吸着することにより、Na、Mg、CaがKよりも先に溶脱することなどが、土壤水中の各物質の濃度分布の変化に元素間差を生じさせる原因と考えられる。

3.3 汚泥施用区における各物質の浸透

図3に汚泥施用区における土壤水中の各物質の、濃度分布の変化を示した。濃度は、二つのライシメーター (No. 1, No. 3) の平均値として示した。

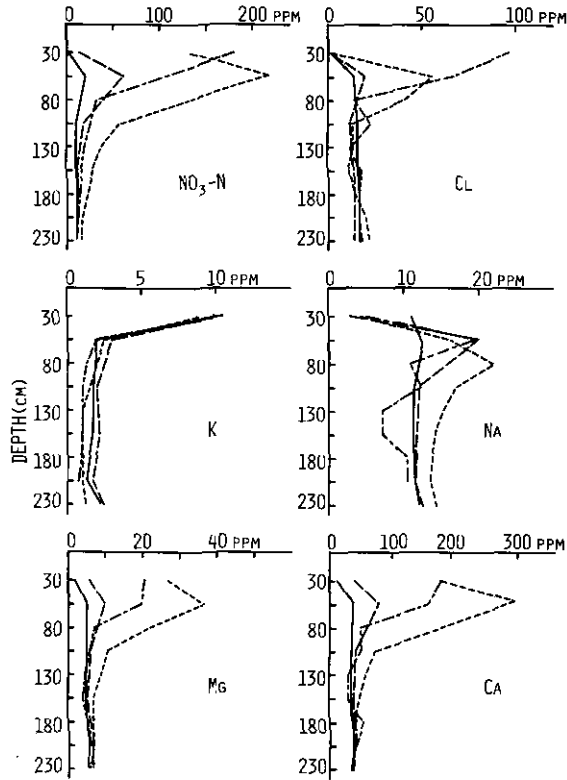


図 3 下水汚泥施用土壤における土壤水中各種成分濃度の変化

Fig. 3 Changes in the concentration of elements in soil water at lysimeter applied with sewage sludge

— : on 25 Aug. 1979                      - - - : on 26 Feb. 1980  
 - · - · : on 2 Sep. 1980                      · · · : on 17 March 1981

$\text{NO}_3\text{-N}$  は、汚泥施用前の 54 年 8 月 25 日には、30 cm 層で少なく (2 ppm)、また、55 cm 層で 20 ppm のピークが認められたものの、下層では約 10 ppm で濃度の変化は小さかった。9 月 4 日に 1 回目の汚泥施用を行った後、6 か月後の 55 年 2 月 26 日には、55 cm 層で 60 ppm に達し、105 cm 層においても濃度の上昇が認められた。その後、5 月 6 日に 2 回目の汚泥を施用した後、4 か月後の 9 月 2 日には、30 cm 層で 2 回目の汚泥施用の影響が認められ、180 ppm に達した。その後、10 月 14 日に 3 回目の汚泥を施用した後 5 か月後の 56 年 3 月 17 日には 3 回目の汚泥

施用の影響が 55 cm 層にて認められ 220 ppm に達し、また、105 cm 層においても 50 ppm を越えるなど、1 回目、2 回目の汚泥施用の影響とみられる濃度の上昇が、下層においても認められた。

汚泥中の窒素は、 $\text{NO}_3\text{-N}$  となり、一部が土壌表層に残留し、一部が地下へ浸透していく。図から明らかなように、2 回目、3 回目の汚泥施用後の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の増加は、1 回目の汚泥施用後の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の増加より大きかった。汚泥施用後の土壌水中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の増加は、汚泥中窒素の地下への浸透量を反映すると考えられるが、連用を繰り返すことによる  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度のこのような増加は、連用による汚泥の累積施用量が増すにつれて下層へ浸透する  $\text{NO}_3\text{-N}$  の割合が増加することを示している。

Cl は、2 回目の汚泥施用後 4 か月後の 55 年 9 月 2 日には 30 cm 層で 96 ppm に達したが、汚泥施用前の 54 年 8 月 25 日、1 回目の汚泥施用後 6 か月後の 55 年 2 月 26 日、及び 3 回目の汚泥施用後 5 か月後の 56 年 3 月 17 日には、30 cm 層における Cl 濃度はいずれも 3 ppm 以下であった。これは、表層の Cl の濃度は、汚泥の施用により増加した後、再び急速に減少し、施用 5 か月後には施用前の濃度に戻るためである。このことは、硝化作用により生成した  $\text{NO}_3\text{-N}$  の浸透が時間的幅を持つのに対し、Cl は短期間のうちに溶脱されることを示している。

K は、各層位とも約 1 ppm 前後の変動が認められたが、その濃度分布には、汚泥の施用によると思われる変化は認められなかった。これは、汚泥中の K 含量が少ないこととともに、4.2 節で述べたように、土壌粒子に吸着した K が移動しにくいことによるものである。

Na は、汚泥施用前は 30 cm 層において 11 ppm を示し、下層との濃度の差はほとんどなかった。しかし、1 回目の汚泥施用後 6 か月後の 55 年 2 月 26 日、2 回目の汚泥施用後 4 か月後の 55 年 9 月 2 日、3 回目の汚泥施用後 5 か月後の 56 年 3 月 17 日には、30 cm 層における濃度はいずれも 5 ppm 以下に下がり、55 cm 層では約 20 ppm に増加した。これは、汚泥の施用直後には、30 cm 層において Na の濃度は増加するものの、その後急速に溶脱され、下層 (55 cm 層) へ浸透したためである。

Mg と Ca は互いに似通った濃度分布の変化を示した。すなわち、汚泥の連用を連ねるにつれて 30 cm 層及び 55 cm 層の Mg と Ca の濃度は上昇し、特に、施用汚泥中に多量 (15.3%) に含まれる Ca は、56 年 3 月 17 日に 55 cm 層で 300 ppm に達した。このような濃度変化は  $\text{NO}_3\text{-N}$  の濃度の変化と類似しており、汚泥の連用を重ねることにより、下層へ浸透する Ca 及び Mg が増加することを示している。

火山灰土壌に下水汚泥を施用した時、P、K など土壌に吸着しやすい元素は地下へ浸透しにくいですが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、Cl、Na、Mg、Ca などは溶脱しやすく、地下水系を経て再び環境中に拡散していくと考えられる。特に、汚泥中に多量に含まれる Cl、Ca 及びその分解に伴って生成される  $\text{NO}_3\text{-N}$  については土壌水中の濃度の増加が著しく、本実験においてはそれぞれ 240 ppm、100 ppm、300 ppm に達した。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、Mg、Ca は汚泥の連用を続けるに従って土壌水中の



濃度が増加する傾向が見られた。このことは、汚泥を短期間施用した場合と、長期間連用して土壌に蓄積した場合とでは、汚泥中の成分が異なった挙動をする場合があることを示している。このような相違は土壌粒子による物質の吸着、土壌生物による物質の吸収など土壌生態系が物質を保持、蓄積し得る量の変化によって生じると考えられる。土壌中での物質の動きの複雑さと共に、その移動速度の遅いことが、土壌中の物質の動きを短期間にとらえることを困難にしている。本実験においては18か月の試験期間中、汚泥の施用によるとみられる最下層(230 cm)からの浸透水中の各成分濃度の変化は認められなかった。一方、ポーラスカップにより採取した土壌水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は年間約80 cmの速さで下層へ浸透していったと推定された。このような条件下では、地下水位が4 mの深さにあったと仮定した場合には汚泥を5年間連用をすることによって初めて地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に影響が表れる。このような場合でも、地下水面と地表の中間の土層よりポーラスカップを用いて土壌水を採取することにより、その成分の変化から下層への物質の浸透をあらかじめ予測できる。ポーラスカップを用いて土壌水を採取し、その成分の変化から土壌中の物質の動きを推定する方法は、現地土壌において地下水汚染等を知る上でも有効な方法となるであろう。

#### 4. まとめ

土壌へ還元された下水汚泥中の成分の地下への浸透を調べる目的で、淡色黒ボク土を充てんした地温制御型大型ライシメーターに、石灰凝集生活廃水汚泥を乾物として50 t/ha相当量、半年ごとに3回施用した。31 mm/週の蒸留水をかん水し、ポーラスカップを用いて採取した土壌水及びライシメーター最下層(230 cm)からの浸透水について $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4$ 、Cl、K、Na、Mg及びCaの濃度の変化を調べ、以下の結果を得た。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{PO}_4$ の土壌水中の濃度は、汚泥施用土壌においても0.1 ppm以下であり、下層へはほとんど浸透しないと考えられた。

Kは30 cm層において土壌水中に10 ppm含まれていたが、55 cm以下の層においては濃度は低かった。また、土壌水中濃度への汚泥施用の影響は認められず、浸透も少ないと考えられた。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、Cl、Na、Mg及びCaは汚泥の施用により土壌水中の濃度が増加し、その影響は55 cm以下の層にも及んだ。特に、汚泥中に多量に含まれるCl、Ca及び汚泥の分解に伴って多量に生成される $\text{NO}_3\text{-N}$ は土壌水中の濃度が著しく高くなる( $\text{NO}_3\text{-N}$ : 240 ppm, Cl: 100 ppm, Ca: 300 ppm)時もあった。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、Mg、Caは汚泥の連用を重ねるにつれて、土壌水中の濃度が増加する傾向にあった。

本実験の条件下では、表層において $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度が増加した時、下層の $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度に影響が及ぶのに約14か月/100 cmの期間を要した。

謝 辞

本研究を行うに当たり、実験の補助をして頂いた中村てる子、羽成淑子両氏に深く感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 森 久之・藤井國博・吉田富男 (1980) : 下水汚泥の土壤還元による汚泥成分の分解. 日本土壤肥科学雑誌, 51, 435-440.
- 2) 久保井 徹・藤井國博・広木幹也・服部浩之・松坂泰明・吉田富男 (1983) : 環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 211-227.
- 3) 東京天文台編 (1977) : 理科年表. 気象部. 丸善, 頁 18.
- 4) 久保井 徹・藤井國博 (1983) : 吸引法による土壤溶液採取の問題点 : 汚泥成分の地下浸透量を把握するために. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 229-241.
- 5) Technicon Instruments Corp. (1975) : T.O.N./nitrite in water and wast-water. Technicon industrial method, 186-75 E/Provisional.
- 6) Technicon Instruments Corp. (1977) : Nitrite in water and waste-water. *ibid.*, 102-70 w/C.
- 7) Technicon Instruments Corp. (1973) : Ammonia in water and sea water. *ibid.*, 154-71 w/Tentative.
- 8) Technicon Instruments Corp. (1973) : Ortho phosphate in water. *ibid.*, 94-70w/Tentative.
- 9) Technicon Instruments Corp. (1974) : Chloride in water and waste water. *ibid.*, 99-70w/C.
- 10) 服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕 (1983) : 下水汚泥施用土壤の理化学性. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 13-26.
- 11) 服部浩之・豊田敏治・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥連用土壤における全炭素, 全窒素, 及び無機態窒素量の変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 27-35.

23.

廃水の生物処理施設から発生した汚泥中の重金属

稲森悠平<sup>1</sup>・田井慎吾<sup>1</sup>・松重一夫<sup>2</sup>・須藤隆一<sup>1</sup>

Heavy Metals of Sludge Produced from Biological  
Domestic Sewage Treatment Plant

Yuhei INAMORI<sup>1</sup>, Shingo TAI<sup>1</sup>, Kazuo MATSUSHIGE<sup>2</sup>  
and Ryuichi SUDO<sup>1</sup>

**Abstract**

This work was carried out to reveal the concentration of heavy metals in the sludge produced biological domestic sewage treatment plant, referring to assess agricultural use of the sludge.

The mean heavy metal concentration in the domestic sewage sludge produced from bio-film process were 22.8 mg/ss kg for Cr, 200 mg/ss kg for Cu, 1,030 mg/ss kg for Zn, 8,970 mg/ss kg for Fe, 260 mg/ss kg for Mn and 60.0 mg/ss kg for Pb, respectively.

It is suggested that these values are nearly minimum concentration of the heavy metals in the sludge produced from biological treatment.

1. はじめに

我が国の下水道普及率は昭和53年で約26%、第4次下水道整備5か年計画終了時の昭和55年度において約30%にまで高まり、将来さらに普及率は高くなると考えられる。これに伴い発生汚泥量も増加し、昭和51年実績で201万m<sup>3</sup>/年(含水率70%)、それが昭和55年には約3倍の676万m<sup>3</sup>/年、さらに昭和60年には1165万m<sup>3</sup>/年と予想されている。このように公共下水道人口が増加するにつれて汚泥発生量は将来もさらに増加すると予想される。最近公共下水道から発生する汚泥だけでなく浄化槽から発生する汚泥増加も注目されるようになってきた。すなわち、昭和54年には、し尿浄化槽人口と公共下水道人口との占有率が逆転し計画処理区域内人口に対する

---

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environmental Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Engineering Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

公共下水道人口の占める比率 21.5 % に対し、し尿浄化槽人口のそれは 21.7 % となった<sup>1)</sup>。このことから将来においては産業廃水などを全く含有しない生活廃水のみを生物処理した場合に発生する浄化槽汚泥の占める比率も高くなると考えられる。しかし、いずれにしても公共下水道及びし尿浄化槽から発生する汚泥の処理処分法は大きな問題である。従来汚泥は埋立て、海洋投棄などが主流であったが、最近埋立敷地確保の困難性、海洋汚染問題などがもち上がってきたことにより、将来的には汚泥のコンポスト化を含めた緑農地還元が重要性を増してくるものと考えられる。その場合に問題となるのが汚泥中に含有される重金属である。廃水に含有される重金属は生物的処理過程を経ることにより、汚泥中にかなり濃縮されることが知られている。そこで流入水中の重金属を可能な限り除去した場合に、その含量がどの程度にまで下げられるかを知っていなければ、汚泥を緑農地還元する場合における重金属問題を論ずることは困難であると考えられる。

そこで、本研究では汚泥を緑農地還元することを前提とした場合に、汚泥に含有される重金属はどの程度まで減少させられることが可能か、すなわち、汚泥のクリティカルな最低重金属含量はどの程度かを明らかにし、この値を汚泥を緑農地還元する場合の汚泥中に含有される重金属のバックグラウンド値として適用することを試みるために、いくつかの生活廃水のみを生物処理している家庭用浄化槽の汚泥を採取し、その重金属含量を定量的に調査することにした。なお、生活廃水中の重金属濃度は、生活様式（日常生活で使用する物質に重金属が含有されている）によって異なるために地域性の発現することが考えられるが、本論文では東京都および千葉県の実家庭用浄化槽において調査した一例から関東地方における浄化槽汚泥中に含有される重金属含量を明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

し尿と生活雑廃水からなる生活に起因して発生する重金属をすべて含んだ生活廃水を生物膜法という生物処理法で処理し、かつ、流入水、処理水などに含まれる有機物、懸たく物質などの物質収支がとれるように設計されたいくつかの家庭用浄化槽を調査対象とした。重金属の分析用の試料は浄化槽の処理性能を把握するための昼夜試験を行う時に採取した。すなわち、流入水及び処理水は1日の平均的な水質として評価するために1時間ごとに24時間採水した試料を均一に混合したコンポジットサンプルを用いた。また浄化槽は第1腐敗槽、第2腐敗槽、接触酸化槽、沈殿槽とからなっているため各地点から採取した汚泥を重金属分析用の試料とした。なお、汚泥中の重金属の分析項目としては、用水、食品、医療品、紙、洗剤、化粧品などに由来する、Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pbの7項目とした。また、重金属含量は流入水及び処理水については水中に存在する濃度 (mg/l)、汚泥については乾物中の濃度 (mg/ss kg) で評価した。

### 3. 結果及び考察

生物膜法でし尿及び生活雑廃水からなる生活廃水を処理している家庭用浄化槽から採取した流入水、第1腐敗槽の沈殿汚泥及びスカム、第2腐敗槽の沈殿汚泥及びスカム、接触酸化槽の充填材に付着成長した生物膜及びそのはくり汚泥、及び沈殿池の沈殿汚泥の重金属含量は表1に示す通りである。この値は10か所の浄化槽から採取した試料の平均値及び幅を示したものである。

表 1 生物膜法で処理している浄化槽汚泥の重金属含量の平均値  
Table 1 Average heavy metals content of sludge in domestic waste water treatment plant (Bio-film process)

単位：ppm (\*以外はDry換算)

Sampling point	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	
Influent *	less than 0.01	less than 0.01	0.05 (0.03~0.94)	0.54 (0.31~5.0)	0.03 (0.03~0.13)	less than 0.03	
Effluent *	less than 0.01	less than 0.01	less than 0.01	0.13 (0.13~1.7)	0.01 (0.01~0.13)	less than 0.03	
First septic tank	Sediment	15.6 (12.3~21.9)	134 (99~154)	751 (587~962)	5,920 (4,630~7,900)	94.8 (59.3~116)	44.8 (2.09~70.0)
	Scum	16.5 (6.2~28.7)	189 (74~295)	785 (538~1,110)	6,930 (3,180~11,200)	91.0 (43.5~125)	112.8 (3.68~304)
Second septic tank	Sediment	30.8 (16.9~46.7)	254 (169~311)	1,650 (1,060~2,200)	14,300 (12,500~16,900)	92.0 (84~106)	69.0 (2.40~113)
	Scum	24.9 (18.5~34.5)	285 (248~304)	1,330 (1,090~1,790)	10,600 (8,880~12,500)	87.1 (73~95)	65.2 (3.08~132)
Contactor	Attached bio-film	21.0 (15.1~25.0)	217 (120~585)	1,160 (385~2,050)	7,400 (3,750~12,300)	282 (81.0~666)	56.1 (18.0~78.1)
	Sloughed bio-film	27.7 (23.0~34.0)	216 (141~292)	1,300 (870~1,720)	10,200 (8,360~13,600)	182 (150~210)	70.8 (20~124)
Sedimentation tank	Sediment	17.9 (9.34~28.9)	247 (93.4~463)	1,230 (495~2,310)	5,860 (2,750~6,690)	151 (62.6~202)	36.4 (7.23~54.2)

浄化槽汚泥中の重金属含量は、通常浄化槽の汚泥は腐蝕槽、接触酸化槽、沈殿槽のすべてから引き抜かれるので、ここではすべての汚泥の平均的値が生活廃水のみ由来して生成された重金属を含有した汚泥であると考えた。

すなわち、浄化槽汚泥中の重金属含量の平均値及び幅はクロムでは22.8 (14.5~31.4) mg/ss kg, 銅では200 (134~344) mg/ss kg, 亜鉛では1,030 (718~1,730) mg/ss kg, 鉄では9,000 (6,290~11,580) mg/ss kg, Mnでは136 (79.0~217) mg/ss kg, 鉛では59.6 (7.00~125) mg/ss kgであった。なおこれらの平均値及び幅は生活廃水のみを処理した場合の結果であるので、これは重金属含有汚泥のバックグラウンドとして適用可能であると考えられる。ところで、我国の下水汚泥中の重金属濃度の一例は表2に示す通り<sup>2)</sup>である。ここでAは大規模処理場で工場

廃水を多量に含んでおり凝集剤として石灰を使用している。Bは大規模処理場で工場廃水の含有量が少なく凝集剤として石灰を使用している。Cは中規模処理場で工場廃水の含有量が少なく凝集剤としてポリマーを使用している。Dは小規模処理場で工場廃水を含まない団地廃水を処理しており凝集剤としてポリマーを使用している。いずれにおいても重金属を測定した下水汚泥の試料は最初汚泥池からの沈殿汚泥と曝気槽からの余剰汚泥を混合したものである。表2の値を前述の値と比較すると生活廃水を主体とした団地下水処理場(D)から発生した下水汚泥がバックグラウンド値に極めて近い値を示していることがわかる。しかし、工場廃水が流入している処理場の汚泥ではバックグラウンド値よりも高い値を示している。これらの事実は下水汚泥を緑農地還元することを前提として汚泥中の重金属含量を可能な限り減少させようとしてもバックグラウンド値よりも低い値にすることは不可能な事、及び現在工場廃水を受け入れている下水処理場から発生する下水汚泥中の重金属含量は工場廃水等に含まれる重金属を可能な限り除去するならばバックグラウンド値までは下げられることが可能なことを意味している。

表 2 下水汚泥中の重金属濃度

Table 2 Average heavy metals content of sludge in sewage treatment plant (activated sludge process)

単位：ppm (Dry)

処 理 場		Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
A	規模 大	8.23	339	652	1.22	574	163	101	1,800
	工場廃水 多 Ca塩	(5.96~12.0)	(208~438)	(570~691)	(0.79~1.63)	(440~787)	(108~210)	(13.2~155)	(1,460~2,180)
B	規模 大	4.23	35.5	149	0.77	429	47.9	40.8	918
	工場廃水 少 Ca塩	(2.69~6.59)	(20.9~52.5)	(123~169)	(0.71~1.29)	(294~611)	(36.8~60.1)	(22.4~53.4)	(600~1,160)
C	規模 中	3.37	110	370	1.38	114	46.5	111	1,180
	工場廃水 少 Polymer	(2.45~4.37)	(41.6~170)	(318~420)	(0.82~2.05)	(23.1~250)	(25.6~99.5)	(58.8~262)	(999~1,600)
D	規模 小	2.00	22.5	231	0.51	158	15.6	15.5	1,210
	工場廃水 無 Polymer	(1.52~2.99)	(17.2~28.6)	(178~307)	(0.08~1.51)	(50.0~211)	(12.9~20.8)	(9.46~26.5)	(966~1,630)

#### 4. まとめ

公共下水道及びし尿浄化槽が普及するにつれて、将来ますます発生する汚泥量の増加することが予想される。これらの汚泥は可能な限り緑農地還元することが、資源循環的に望ましい。緑農地還元する場合に問題となることとして石灰添加凝集汚泥によるpH上昇、有機凝集剤添加汚泥によるpH低下、汚泥中の重金属含量などがあるが、その中でも汚泥中の重金属含量は二次汚染の面から大きな問題となる。そこで、工場廃水などに由来する重金属を可能な限り除去した場合に

おける汚泥中の重金属の濃度を測定し、汚泥のクリティカルな最低重金属含量を知るために、し尿及び雑廃水からなる生活のみに起因して発生した生活廃水を生物処理している10か所の浄化槽汚泥の重金属含量の分析を行った。その結果、クロム、銅、亜鉛、鉄、マンガン、鉛の平均含有量及び幅は、各々22.8 (14.5~31.4), 200 (134~344), 1,030 (718~1,730), 9,000 (6,290~11,580), 136 (79.0~217), 59.6 (7.00~125) mg/ss kgであった。ここで得られた値は下水汚泥を緑農地還元する場合の重金属含有汚泥のバックグラウンドとみることができる。すなわち本調査により汚泥のクリティカルな最低重金属含量を見いだすことができた。なお、これらの値は東京都と千葉県に限られた地域に存在する家庭用浄化槽を対象として行われた調査から得られた結果であり、我が国の一般的な値を示していない可能性がある。それ故、さらに普遍的な値を得るためには全国規模での調査を行い地域の特性を考慮した検討を行うことが重要であると考えられる。

#### 引用文献

- 1) 赤木勝支 (1981) : し尿浄化槽設置の動向について, 生活廃水, 1 (12), 2-29.
- 2) 田井慎吾・岡田光正・須藤隆一 (1980) : 生活廃水汚泥中の重金属の由来について, 国立公害研究所研究報告, 第14号, 203-211.

24.

### 微小貧毛類の大量培養

稲森悠平<sup>1</sup>・鈴木理恵<sup>2</sup>・須藤隆一<sup>1</sup>

## Mass Culture of Small Aquatic Oligochaeta

Yuhei INAMORI<sup>1</sup>, Rie SUZUKI<sup>2</sup> and Ryuichi SUDO<sup>1</sup>

### Abstract

Isolation, stock, and in addition, monoxenic and mass culture of specific species of aquatic oligochaetes, *Nais* sp., *Aeolosoma hemprichi*, *Pristina* sp. and *Dero* sp. were attempted successfully. Small aquatic oligochaetes are the typical metazoa found frequently in the activated sludge and bio-film from domestic sewage treatment plant operated by low BOD loading. Using a sterilized activated sludge as the metazoan food, the monoxenic growth rate of small aquatic oligochaetes, the effects of temperature, pH, phosphate buffer solution concentration, organic concentration, share stress, food concentration and sort of bacteria as food, on the growth rate were measured.

The optimum temperature of cultivation for *A. hemprichi*, *Nais* sp. and *Pristina* sp. were 33, 25 and 30°C, respectively. Phosphate buffer concentration which could grow normally were 1/375 M for *A. hemprichi* and *Nais* sp., 1/150 M for *Pristina* sp. and 1/7,500 M for *Dero* sp. The optimum pH values in cultivating the oligochaetes ranged from 6 to 8. The growth of *Nais* sp. could not be observed in much stronger share stress.

Specific growth rates ( $\mu$ ) ranged from 0.35 to 0.43 day<sup>-1</sup> for *A. hemprichi* and 0.10 to 0.13 day<sup>-1</sup> for *Nais* sp., respectively when the sludge concentration was more than 500 mg/l.

The growth rate of *Nais* sp. was increased by adding some bacteria to sludge as the food.

Maximum population density of small aquatic oligochaetes under favorable conditions mentioned above are 100 per ml for *A. hemprichi* and 60 per ml for *Nais* sp. and *Pristina* sp. in batch culture, and 1,000 per ml for *A. hemprichi* and 200 per ml for *Nais* sp. and *Pristina* sp. in continuous culture.

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和56年度 国立公害研究所共同研究員(東邦大学理学部化学科 〒274 千葉県船橋市三山)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Chemical Institute, Faculty of Science, Toho University, Funabashi-shi, Chiba 274, Japan.



## 1. はじめに

微小貧毛類は廃水の生物的処理法の中で特に長時間曝気活性汚泥法及び浸漬ろ床、回転円板などの生物膜法にしばしば多量に出現する<sup>1)</sup>体長0.5~5 mm程度の環形動物である。廃水の生物処理過程で出現頻度の高い種類としては、*Aeolosoma*, *Pristina*, *Nais*, *Dero*, *Chaetogaster* 属があげられる<sup>2,3)</sup>。これらの微小貧毛類は食物源として細菌及び原生動物などの微生物を摂食し、通常横分裂法で無性的に増殖<sup>4)</sup>し、ペレット状の糞塊を排泄する。そのため、食物源、排泄物量、生体重量を測定することは比較的容易であり、物質収支をとることにそれほど困難を伴わない。それ故、この微小貧毛類を大量に培養できる方法を確立できれば廃水中の重金属などの毒物が食物連鎖を経ることによって、いかように濃縮するかを知るための適切な実験材料として使うことが可能になるものと考えられる。また、微小貧毛類の水処理における役割は、現在までに、ほとんど明らかにされていないために、大量に二者培養ができれば廃水の生物処理における微小貧毛類の生態学的特性を明らかにすることも可能になるものと考えられる。

そこで、本研究では上記の点にかんがみ微小貧毛類を重金属の生物濃縮を知るための実験材料として、また水処理系における微小貧毛類の役割を明らかにするための実験材料として用いることを目的として、微小貧毛類の大量培養法に関する実験的検討を行った。その結果いくつかの知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

本研究に用いた微小貧毛類は、都市下水を処理している長時間曝気活性汚泥、及び生物膜法の処理施設から採取した汚泥より分離した。なお、分離する場合、20~100倍の実体顕微鏡下で糸状菌、原生動物が存在しなくなるまで繰り返し滅菌水で洗浄した。

分離に成功した微小貧毛類の中で *Nais* sp., *Pristina* sp., *Dero* sp. は、リン酸緩衝液に食物源として滅菌活性汚泥を添加した汚泥懸濁液中で、また *Aeolosoma hemprichi* は食物源としてレタスと卵黄の抽出液培地 (LE 培地) に増殖した細菌懸濁液中で継代的に培養を行った。このようにして細菌との二者培養に成功した微小貧毛類については、大量培養する場合の最適条件を設定するために、温度、塩濃度、pH、有機物濃度、食物濃度、食物源としての細菌の種類を様々に変えた条件下での実験を行った。各々の実験条件は以下に示す通りである。

①温度……水温を 5, 10, 15, 20, 25, 30°C になるように、培養装置は恒温室に設置して行った。増殖速度に及ぼす温度の影響については、他の生物と定量的に比較することを目的として  $Q_{10}$  (温度が 10°C 上昇する時の反応速度の比率) 及び活性化エネルギーから評価した。なお活性化エネルギーは Arrhenius 式

$$\log \mu = -\Delta E / 2.303 RT + b \quad (1)$$

( $\Delta E$ : 活性化エネルギー-cal/mole,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度 °C,  $b$ : 定数) から求めた。

②塩濃度……pH 6.5 に調整したリン酸緩衝液の濃度 0～3/75 M の範囲で培養した。

③ pH ……リン酸緩衝液濃度を 1/750M に設定した条件下で pH を 5.6～8.3 の範囲に変えて培養した。

④有機物濃度……BOD600mg/l, COD500mg/l の LE 培地を滅菌水で希釈して COD を 0～500 mg/l の範囲の培地を作成し、培養を行った。

⑤攪拌強度……シーソー型振とう機を用いて攪拌強度を 0～100 rpm の範囲を変えて培養した。

⑥食物源としての細菌の種類……活性汚泥から分離した 7 種類の細菌を 30°C, 48 h 肉汁培地で培養し、遠心分離した菌体を 1/750M のリン酸緩衝液で洗浄した後、これを食物源として培養した。

⑦食物濃度……汚泥の濃度を 0～40,000 mg/l の範囲に変えて培養した。

なお比増殖速度 (以下  $\mu$  と記す) と食物濃度との間の関係は次のモノ式から求めた。

$$\mu = \mu_{\max} \left( \frac{S}{K_s + S} \right) \quad (2)$$

$\mu_{\max}$  : 最高の比増殖速度 ( $\text{day}^{-1}$ )  $K_s$  : 飽和常数

S : 食物濃度

なお、これらの微小貧毛類を培養する場合は、直径 3 cm のペトリ皿を使用しそこに食物源とリン酸緩衝液とをあわせて 3 ml になるようにして静置条件下で培養した<sup>2)</sup>(⑥のみは L 型培養管に食物源とリン酸緩衝液を 10 ml 入れて振とう条件下で培養した)。培養初期の微小貧毛類の接種数は *Nais* sp., *Pristina* sp., *Dero* sp. の場合は 1 ml あたり 1～2 個体, *A. hemprichi* の場合は、1 ml あたり 1 個体とした。

上記の実験において、様々の環境因子が微小貧毛類にいかなる影響を及ぼすかについてはすべて  $\mu$  から評価したが、その場合  $\mu$  は、各微小貧毛類の増殖が直線的に行われている範囲の値から次式により計算して求めた。

$$\mu = \frac{2.303(\log N - \log N_0)}{t} \quad (3)$$

ここに、

$\mu$  : 比増殖速度 ( $\text{day}^{-1}$ )

N : t 日目の個体数

$N_0$  : 0 日目の個体数

t : 培養期間 (day)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 微小貧毛類の出現頻度

大量培養を試みる場合、廃水の生物処理過程で出現する頻度の高い微小貧毛類を対象生物とすることが重要であると考えられたので、種々の処理条件で運転されている実施設、及び、さまざま

まな原水を用いて処理している小型実験装置における微小貧毛類の出現頻度を調べた。結果は表 1 に示す通りである。活性汚泥で出現頻度の高かったのは、*A. hemprichi* と *Nais* sp. であり、その最高個体数は 1 ml の活性汚泥あたり各々、1,200, 300 個体であった。生物膜では特に網の目状及び毛様状のろ材に多く観察された。出現頻度は活性汚泥で多く観察された種類の他に *Dero* sp., *Pristina* sp. が高かった。これら以外に *Chaetogaster* sp., *Paranais* sp., *Limnodrilus* sp., *Tubifex* sp. などの出現も認められた。以上より、廃水の生物処理過程において出現頻度が高く、重要な微小貧毛類は、*A. hemprichi*, *Nais* sp., *Dero* sp., *Pristina* sp. であることがわかったのでこの種の分離培養を行い、大量培養するのに必要な最適環境条件を見いだすための基礎実験を行った。

表 1 下水の生物処理過程に出現頻度の高い重要な微小貧毛類  
Table 1 Suggested list of important aquatic small oligochaeta found in sewage treatment process in approximate order of importance

Bio-film	<i>Aeolosoma</i> <i>Nais</i> <i>Pristina</i> <i>Dero</i> <i>Chaetogaster</i>
Activated sludge	<i>Aeolosoma</i> <i>Nais</i>

## 2) 微小貧毛類の増殖速度と環境条件

廃水の生物処理過程で出現する微小貧毛類はほとんどの場合、無性的に横分裂によって増殖する。しばしば 3~5 個体が連鎖して存在する場合もあるが通常は、2 分裂法で増殖すると考えてよい。このような分裂法で増殖する微小貧毛類の 20°C 下における増殖曲線は図 1 に示す通りである。なお、微小貧毛類を計数する場合は連鎖体を形成しても 1 個体として評価した。*A. hemprichi* は 7 日目までは直線的に増加するが、10 日目以降になると増殖速度は低下し、かつ個体のサイズも小さくなる。*Pristina* sp., *Nais* sp., *Dero* sp. は *A. hemprichi* に比べると増殖速度は小さく比較的長時間直線的に増加する傾向がある。各々の  $\mu$  は *A. hemprichi* 0.41 day<sup>-1</sup>, *Nais* sp. 0.1 day<sup>-1</sup>, *Pristina* sp. 0.1 day<sup>-1</sup>, *Dero* sp. 0.07 day<sup>-1</sup> であった。以降においての  $\mu$  はここで示したような増殖曲線を求め、その直線部分から評価することにした。

### ① 水温の影響

生物を培養する場合の重要な環境条件である温度が  $\mu$  にいかなる影響を及ぼすかについて、水温を 5 °C から 40 °C の範囲に変えて  $\mu$  の測定を行った。なお、ここで使用した微小貧毛類は 20 °

微小貧毛類の大量培養

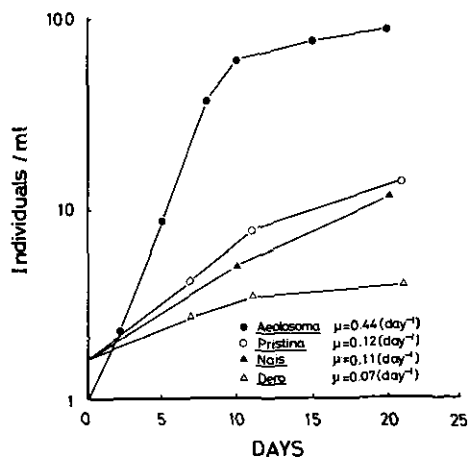


図 1 微小貧毛類の増殖曲線  
Fig. 1 Growth curve of aquatic small oligochaeta

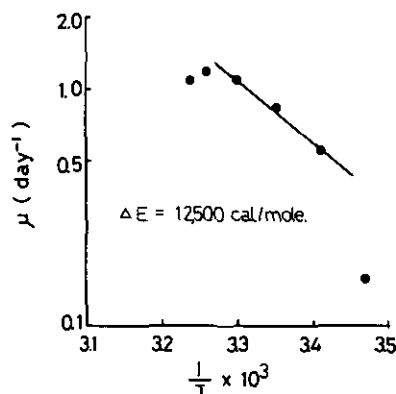


図 2 *A. hemprichi* の比増殖速度に及ぼす温度の影響  
Fig. 2 Effect of temperature on  $\mu$  of *Aeolosoma hemprichi*

Cで前培養したものである。図2は *A. hemprichi* に及ぼす温度の影響をアレニウスプロットしたものである。*A. hemprichi* の  $\mu$  は 33 °C で最大となり、10 °C 付近になると急激に低下した。なお 20 °C と 30 °C の間の直線関係の得られた範囲における増殖に対する活性化エネルギーは 12,500 cal/mole であった。(Q<sub>10</sub>では約 1.7 に相当する)。図3は *Nais* sp. に対する温度の影響を調べたものであるが、最適水温は 25 °C、活性化エネルギーは 18,800 cal/mole、Q<sub>10</sub>は約 2.6 であった。図4は *Pristina* sp. に対する温度の影響を調べたものであるが最適水温は 30 °C、活性化エネルギーは 22,400 cal/mole、Q<sub>10</sub>は約 3.1 であった。以上3種の微小貧毛類の増殖に対する温度の影響について調べ、活性化エネルギーで 12,500~22,400 cal/mole、Q<sub>10</sub>で 1.7~3.1、最適水温で

25~30 °C の範囲にあることがわかった。このように種類によって温度に対する特性は異なるという結果が得られた。これらのことから一般的に微小貧毛類の増殖は、30 °C 付近で大きく活性化されると考えることができる。

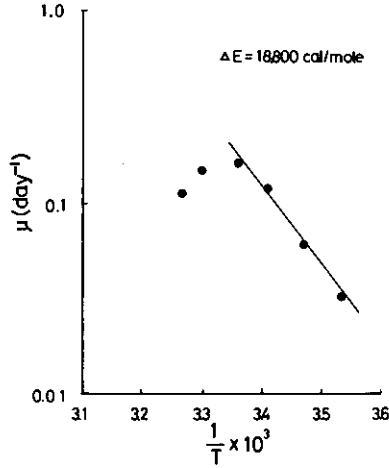


図 3 *Nais* sp.の比増殖速度に及ぼす温度の影響  
Fig. 3 Effect of temperature on  $\mu$  of *Nais* sp.

## ② 塩濃度及び pH の影響

生物を培養する場合、溶液中のリン酸緩衝液濃度及び pH は生存及び増殖に大きく影響を及ぼす重要な因子であることが知られている。ここではまずリン酸緩衝液の濃度を 0~3/75 M の間で変化させた場合の微小貧毛類の  $\mu$  を調べ、その後その最適条件下で pH を 5.6~8.2 の間で変化させ、微小貧毛類の増殖に及ぼす pH の影響について調べた。表 2 はリン酸緩衝液濃度と微小貧毛類の  $\mu$  との関係を示したものである。*A. hemprichi*, *Nais* sp. は 1/375 M, *Pristina* sp. は 1/150 M, までは正常に増殖できたが、前者では 1/75 M, 後者では 2/75 M になると死滅した。なお、*Dero* sp. は極めて低いリン酸緩衝液中でしか増殖できず 1/1,500 M の溶液中でも死滅した。このように同じ微小貧毛類の中でも塩濃度に対する挙動は、大きく異なることがわかった。なお、これらの結果は微小貧毛類を培養する場合、リン酸緩衝液濃度は可能な限り低めに設定することの望ましいことを意味している。このように、*Dero* sp. 以外は 1/750 M 程度のリン酸緩衝液中で増殖できることがわかったので、pH の微小貧毛類の  $\mu$  に及ぼす影響については 1/750 M のリン酸緩衝液で pH を変化させて行った。結果は表 3 に示した通りである。*A. hemprichi*, *Nais* sp., *Pristina* sp. のすべての場合において pH 6 から 8 程度の間では  $\mu$  に変化は認められず、pH は微小貧毛類の増殖に影響を及ぼす大きな環境因子とならないことが分かった。

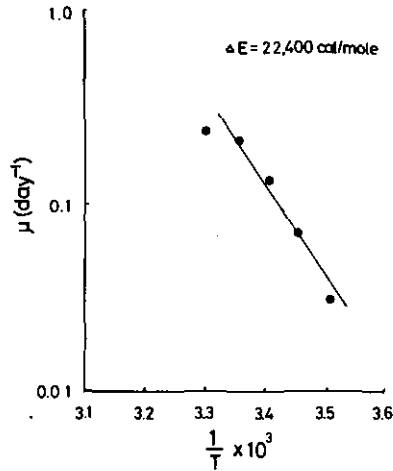


図 4 *Pristina* sp.の比増殖速度に及ぼす温度の影響  
 Fig. 4 Effect of temperature on  $\mu$  of *Pristina* sp.

表 2 微小貧毛類の比増殖速度に及ぼすリン酸緩衝液濃度の影響  
 Table 2 Effect of phosphate buffer concentration on specific growth rate of aquatic small oligochaeta

Run NO.	Phosphate buffer M	Growth rate $\mu$ (day $^{-1}$ )				
		<i>Aeolosoma</i>	<i>Nais</i>	<i>Pristina</i>	<i>Dero</i>	<i>V. microstoma</i>
1	0	0.51	0.10	0.12	0.07	...
2	1/1,500	0.52	0.10	0.11	...	...
3	1/750	0.48	0.10	0.12	...	...
4	1/375	0.45	0.08	0.13	...	0.7
5	1/150	0.13	0.04	0.12	...	2.1
6	1/75	...	...	0.03	...	2.2
7	2/75	...	...	...	...	1.5

③ 攪拌強度の影響

廃水の生物学的処理過程では微生物に酸素を供給するために、必ず液の攪拌という操作が伴われる。微小貧毛類等の大型生物は一般的に、活性汚泥よりも攪拌強度の弱い生物膜に多く出現することが知られているが、大量培養法の基礎的知見を得るためには攪拌強度の変化に対して $\mu$ がどのように変化するかを実験的に明らかにしておくことが必要と考えられる。そこで、攪拌が微小貧毛類の増殖にいかなる影響を及ぼすかについてシーソー型振とう機を用い、代表種として *A. hemprichi* と *Nais* sp.に着目して行った。結果は図5に示す通りである。*A. hemprichi* では攪拌強度が高まってもそれほど $\mu$ の低下は認められなかったのに対し、*Nais* sp.では攪拌強度の上昇

表 3 微小貧毛類の比増殖速度に及ぼす pH の影響  
Table 3 Effect of pH on specific growth rate of aquatic small oligochaeta

Run NO.	pH		Growth rate $\mu$ (day <sup>-1</sup> )			
	Initial	Final	<i>Aeolosoma</i>	<i>Nais</i>	<i>Pristina</i>	<i>V. microstoma</i>
1	5.5	6.0	0.35	0.11	0.13	1.1
2	5.7	6.1	0.34	0.10	0.13	...
3	6.1	6.3	0.35	0.10	0.13	...
4	6.4	6.6	0.35	0.11	0.12	2.1
5	6.9	7.0	0.35	0.11	0.12	2.2
6	7.3	7.2	0.35	0.11	0.14	2.2
7	7.7	7.5	0.35	0.12	0.13	...
8	8.3	7.7	0.34	0.12	0.14	1.6

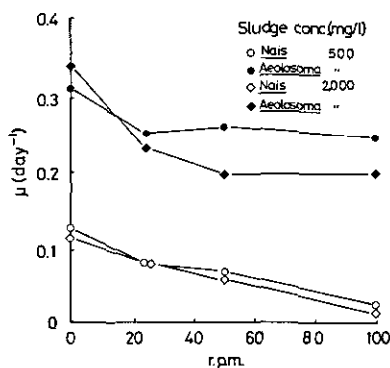


図 5 *A. hemprichi* 及び *Nais* sp. の比増殖速度に及ぼす攪拌の影響  
Fig. 5 Effect of shaking on  $\mu$  of *A. hemprichi* and *Nais* sp.

に伴って  $\mu$  は顕著に低下した。このことは、*A. hemprichi* が液の攪拌の強いと思われる活性汚泥に出現し、*Nais* sp., *Pristina* sp. 等が液の攪拌から保護された浸漬床などの生物膜上に頻りに出現するという実施の観察結果とも一致する。しかしいずれの微小貧毛類の場合でも静置条件の方が増殖速度が高かったために、培養する時は可能な限り緩やかに攪拌するか、静置に近い状態（培養器に充填物を投入する）で培養することが必要であると考えられる。

#### ④ 有機物濃度の影響

培養液の有機物濃度が  $\mu$  に及ぼす影響を及ぼすかについて、LE 培地を希釈して様々な有機物濃度（ここでは COD<sub>Mn</sub> で示す）の培養液を作成して、食物源として汚泥を供与して培養を行った。実験開始時の COD<sub>Mn</sub> 濃度は 0~500 mg/l の範囲であった。結果は表 4 に示す通りである。この表から、*A. hemprichi* も *Nais* sp. もかなり高い有機物濃度に耐えて増殖できることが理解で

きる。このことは、他の環境条件が適切に維持されておれば高い有機物濃度の環境条件下でも貧毛類の増殖は、阻害されないことを意味している。

表 4 *A. hemprichi* および *Nais* sp. の比増殖速度に及ぼす有機物の影響  
Table 4 Effect of organic materials (COD<sub>Mn</sub>) on  $\mu$  of *A. hemprichi* and *Nais* sp.

COD [mg/l]*		Growth rate $\mu$ (day <sup>-1</sup> )	
Initial	Final	<i>A. hemprichi</i>	<i>Nais</i> sp.
...	...	0.38	0.11
25	28	0.38	0.12
50	40	0.38	0.11
100	64	0.38	0.11
250	136	0.38	0.12
500	240	0.29	0.10

\* : LE medium

⑤ 食物源としての細菌の種類

微小貧毛類の摂食行動及び腸管内の観察から、*A. hemprichi*, *Nais* sp.などは、原生動物も摂食するがほとんどの場合細菌類からなる凝集物を食物源の主成分とし、増殖にとって細菌類が重要な位置を占めることが推測された。そこで、微小貧毛類がいかなる食物源をを好んで摂食するか、特に細菌相に着目して活性汚泥から単離した7種類の細菌を用いて、食性に関する実験的検討を行った。表5は使用した細菌の諸特性をまとめたものである。使用した菌種の2種がグラム陽性、5種が陰性で、コロニーは赤、黄、オレンジと様々な色を呈していた。表6は *A. hemprichi* の細菌に対する食性を調べたものである。細菌の違いにより増殖特性は異なり食物源として適するものと適さないものに分けられることがわかった。なお、食物源となるもの同志を等量ずつ混合す

表 5 活性汚泥から単離した細菌の特性  
Table 5 Characteristics of bacteria

Strain	Gram stain	Color of colony	Cell	
			Shape	Mobility
A	Positive	Yellow	Coccus	Presence
B	Positive	Yellow	Coccus	Absence
C	Negative	Red	Rod	Absence
D	Negative	Orange	Rod	Absence
E	Negative	Orange	Rod or Coccus	Absence
F	Negative	Creamy	Rod or Coccus	Absence
G	Negative	Red	Rod	Absence



表 6 *A. hemprichi* の比増殖速度  
Table 6 Specific growth rate of *Aeolosoma hemprichi*

(Food : sludge bacteria)

Food	Growth rate	
	$\mu$ (day <sup>-1</sup> )	td (day)
A	0	$\infty$
B	0	$\infty$
C	0.22	3.2
D	0.10	6.9
E	0	$\infty$
F	0.23	3.0
G	0.32	2.2
C, F	0.30	2.3
C, G	0.35	2.0
F, G	0.33	2.1
C, F, G	0.35	2.0
A, B, C, D, E, F, G	0	$\infty$

ると  $\mu$  は増加したのに対し、食物源となるものとならないものを混合すると  $\mu$  は顕著に低下した。これらの事実はある種の細菌は *A. hemprichi* に対して食物源とならないこと及び *A. hemprichi* が出現するためには特定の細菌が優占化することが必要なことを示唆している。このことは須藤らの行っている原生動物の食性実験の結果とも一致する<sup>5)</sup>。

表7は *Nais* sp.の細菌に対する食性を調べたものである。*A. hemprichi* と同様な傾向が認められたが、*Nais* sp.の場合では表8に示すように生細菌以外に汚泥成分が存在すると  $\mu$  の増加が顕著になることがわかった。表8は  $\mu$  に及ぼす滅菌活性汚泥を添加した場合の影響を示したものである。汚泥を添加しない系で  $\mu$  0.05 day<sup>-1</sup>のものが汚泥を1,000 mg/lになるように添加すると  $\mu$  は約3倍に増加した。なお、汚泥を添加しない細菌のみの系で  $\mu$  が極めて小さい場合でも汚泥を添加することにより、 $\mu$  の増加が認められた。このことは *Nais* sp.の場合は細菌だけではなく特に汚泥成分も食性に大きく関与していることを示唆している。このように、*A. hemprichi* の場合では特に細菌相、*Nais* sp.の場合では細菌相と同時に汚泥成分が増殖に大きく関与することを明らかにすることができた。このことは微小貧毛類を培養する場合、食物源としてある特定の細菌及び汚泥成分を用いることが重要であることを意味している。

### ⑥ 食物濃度

細菌及び汚泥成分は、微小貧毛類の食物源として適していることがわかったので、これらを食物源とした場合の食物濃度の  $\mu$  に及ぼす影響を調べた。なお、*A. hemprichi* の場合でも汚泥成分が存在していても増殖できることを確認しているため、*A. hemprichi* 及び *Nais* sp.ともに条件を

表 7 *Nais* sp.の比増殖速度  
Table 7 Specific growth rate of *Nais* sp.

Food	(Food; sludge bacteria)	
	Growth rate	
	$\mu$ (day <sup>-1</sup> )	td (day <sup>-1</sup> )
A	0.03	23.1
B	0	$\infty$
C	0	$\infty$
D	0	$\infty$
E	0	$\infty$
F	0	$\infty$
G	0.05	13.9

表 8 *Nais* sp.の比増殖速度に及ぼす汚泥成分の影響  
Table 8 Effect of mixed diet with sterilized sludge on  $\mu$  of *Nais* sp.

Sterilized sludge conc. [mg/l]	0	100	500	1,000
Growth rate $\mu$ [day <sup>-1</sup> ]	0.05	0.07	0.10	0.13

Note; Cultivation is conducted with activated sludge bacteria in the concentration of 200 mg/l

そろえるために食物源として滅菌活性汚泥に *A. hemprichi* と *Nais* sp.がよく摂食する細菌群を接種し、それらの細菌群が増殖した汚泥を用いて種々の食物濃度における増殖速度を求めた。図6は *A. hemprichi* の増殖速度と汚泥濃度との関係を示したものであるが、 $\mu$  と汚泥濃度との間において双曲線関係の得られることがわかる。この範囲においてモノ式を適用すると  $\mu_{\max}$  は 0.42 day<sup>-1</sup>,  $K_s$  は 57 mg/l となる。また図7は *Nais* sp.の増殖速度と汚泥濃度との関係を示したものである。*Nais* sp.においても *A. hemprichi* の場合と同様に双曲線関係が得られ、この範囲においてモノ式を適用すると  $\mu_{\max}$  は 0.12 day<sup>-1</sup>,  $K_s$  は 81 mg/l となる。なお図には示していないが、汚泥濃度 40,000 mg/l までは  $\mu$  の低下は認められなかった。これらのことは原生動物の場合と同様に食物濃度が増殖に大きく関係することを示している。

以上、長時間曝気法における活性汚泥及び生物膜にしばしば大量に出現する *A. hemprichi*, *Nais* sp., *Pristina* sp., *Dero* sp.のいずれかを対象とした二者培養実験において、これらの微小貧毛類が出現するためには、水温、pH、塩濃度、攪拌強度、食物源となる細菌・汚泥成分などの生物、物理、化学的環境条件と大きくかかわりあいを有していることを明らかにすることができた。

なお、これらの環境条件を最適に設定してバッチ培養した場合における最高個体密度は 1 ml あたり *A. hemprichi* で 100 個体、*Nais* sp., *Dero* sp., *Pristina* sp. で 30~60 個体であった。しかし、連続的に食物源を添加して微小貧毛類が洗い出されない条件下で培養すると最高個体数は 1

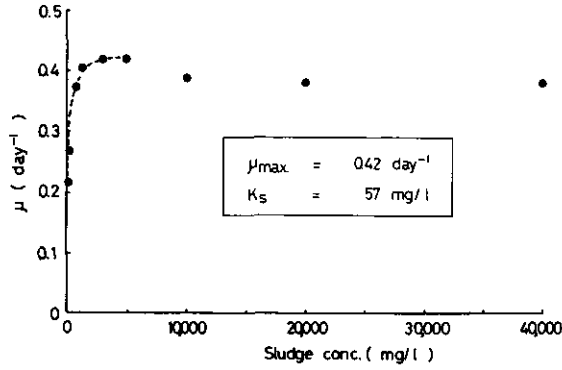


図 6 *A. hemprichi* の比増殖速度に及ぼす汚泥濃度の影響  
 Fig. 6 Effect of sludge concentration on  $\mu$  of *Aeolosoma hemprichi*

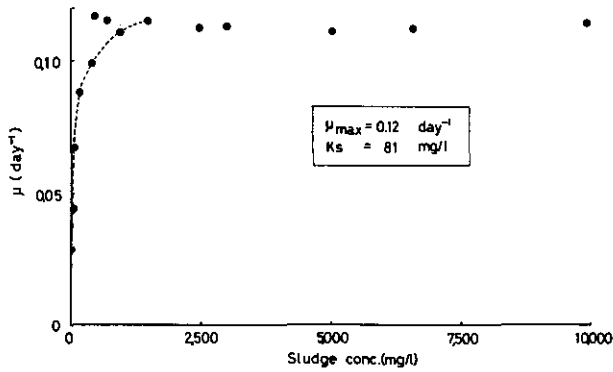


図 7 *Nais* sp. の比増殖速度に及ぼす汚泥濃度の影響  
 Fig. 7 Effect of sludge concentration on  $\mu$  of *Nais* sp.

ml あたり *A. hemprichi* で 1,000 個体, *Nais* sp., *Dero* sp., *Pristina* sp. で 200 個体まで上昇した。このように微小貧毛類の大量培養を行うための条件を見いだすことができたが、このことは大量に培養した微小貧毛類を用いて廃水処理過程における食物連鎖、特に細菌から微小後生動物を通しての重金属の濃縮を評価することが可能になったことを意味する。また、微小貧毛類が重金属濃縮測定のための実験材料になることが判明したこと、すなわち微小貧毛類の生息できる最適環境条件が見いだされたことは、廃水処理施設で微小貧毛類を優占的に増殖させるための基礎的知見が見いだされたことも意味している。

#### 4. まとめ

長時間曝気法における活性汚泥及び生物膜にしばしば大量に出現する微小貧毛類を二者培養下

で培養し、最適培養条件を見いだすための実験的検討を行った。得られた知見を要約すると次に示す通りである。

- ① 増殖に対する最適水温は *A. hemprichi* で 33 °C, *Nais* sp. で 30 °C, *Pristina* sp. で 25 °C であった。
- ② 増殖に対する適性塩濃度の上限は、リン酸緩衝液濃度として *A. hemprichi* で 1/375 M, *Nais* sp. で 1/375 M, *Pristina* sp. で 1/150 M, *Dero* sp. で 1/7,500 M であった。なお、pH についてはすべての微小貧毛類において 5.6~8.2 の間で増殖の低下は認められなかった。
- ③ 微小貧毛類の増殖は攪拌強度が強くなると影響を受けたが、*A. hemprichi* の方が *Nais* sp. に比べて耐性を有していた。
- ④ 有機物濃度は COD で評価して行ったが、微小貧毛類の増殖は COD 500 mg/l まで低下しなかった。それ故有機物濃度は、培養する場合にそれほど大きな環境因子とはならないことがわかった。
- ⑤ 微小貧毛類の増殖は特定の細菌群及び汚泥成分の存在により上昇した。特に *A. hemprichi* では細菌相、*Nais* sp. 等では細菌相と汚泥成分が増殖を支配する大きな因子となることがわかった。
- ⑥ すべての微小貧毛類において 40,000 mg/l という高い汚泥濃度条件下で増殖できた。
- ⑦ 最適条件下における 1 ml あたりの個体密度は、バッチ培養において *A. hemprichi* で 100 個体、*Nais* sp., *Pristina* sp., *Dero* sp. で 30~60 個体、連続培養において *A. hemprichi* で 1,000 個体、*Nais* sp., *Pristina* sp., *Dero* sp. で 200 個体であった。

## 引用文献

- 1) 須藤隆一 (1978) : 第 1 章技術的評価—生物学的立場から。新しい生物学的処理技術総覧。科学技術開発センター, 11-27.
- 2) 稻森悠平・須藤隆一 (1981) : 生物処理における微小後生動物の役割に関する研究 2. 生物処理に出現する微小貧毛類の環境条件, 日本醸酵工学会大会講演要旨集, 73-74.
- 3) 稻森悠平・須藤隆一・鈴木理恵 (1981) : 生物処理に及ぼす微小貧毛類の影響, 日本水処理生物学会第 18 回大会講演要旨集, 22.
- 4) 山口英二 (1938) : 本邦産水棲貧毛環虫 (水棲みみず) に就いて〔II〕, 植物及動物, 6(6), 46-51.
- 5) Sudo, R. and S. AIBA (1971) : Food habit of Vorticellidae isolated from Activated Sludge. Jap. J. Ecol., 21 (3.4), 140-146.

25.

廃水の生物処理に出現する微小動物に及ぼす重金属の影響

稲森悠平<sup>1</sup>・鈴木理恵<sup>2</sup>・須藤隆一<sup>1</sup>

Effect of Heavy Metals on the Specific Growth Rate of Metazoa Isolated  
from Sludge and Bio-film

Yuhei INAMORI<sup>1</sup>, Rie SUZUKI<sup>2</sup> and Ryuichi SUDO<sup>1</sup>

**Abstract**

After growing mass and monoxenic cultures of three species of small metazoa, *Nais* sp., *Aeolosoma hemprichi* and *Philodina* sp. using sterilized activated sludge as the metazoan food, the effect of these metals on the specific growth rate of each metazoan was examined.

EC<sub>50</sub> (effective concentration) was used to define the metal concentration required to reduce the specific growth rate of metazoa to one half of that of a control. The EC<sub>50</sub> were: 0.9 mg/l (*A. hemprichi*), 1.3 mg/l (*Nais* sp.) and 5.4 mg/l (*Philodina* sp.) for copper, 0.04 mg/l (*A. hemprichi*), 0.03 mg/l (*Nais* sp.) and 1.4 mg/l (*Philodina* sp.) for hexavalent chromium, 3.4 mg/l (*A. hemprichi*), 4.3 mg/l (*Nais* sp.) and 9.2 mg/l (*Philodina* sp.) for zinc, 14.0 mg/l (*A. hemprichi*), 7.6 mg/l (*Nais* sp.) and 33.0 mg/l (*Philodina* sp.) for manganese and more than 102.4 mg/l under pH adjusted (*A. hemprichi* and *Nais* sp.) for aluminium and iron.

It was noted that concentrations of these metals determined from the influent of domestic sewage treatment plants were apparently less than values of EC<sub>50</sub> mentioned above.

1. はじめに

家庭から排出される廃水は現在ほとんどの場合活性汚泥法あるいは浸漬ろ床、回転円板などの生物膜法とよばれる微生物の働きを利用したプロセスで処理されている。この活性汚泥及び生物膜は細菌、菌類、原生動物、微小後生動物などの多種の微生物から構成された混合培養系である<sup>1)</sup>。それ故、廃水の浄化機能はこれらの微生物の働きに大きく依存している。この廃水の浄化機

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

2. 昭和 56 年度 国立公害研究所共同研究員 (東邦大学理学部化学科 〒274 千葉県船橋市三山)

Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Chemical Institute, Faculty of Science, Toho University, Funabashi-shi, Chiba 274, Japan.

能に影響を与える因子としては pH, 水温, 攪拌強度, 溶存酸素濃度 (DO), 毒物濃度などがあげられる。このうち毒物は, 活性汚泥および生物膜を構成する微生物に大きく影響を及ぼし, 浄化能を急速に悪化させる因子として知られている。廃水の生物処理過程に流入する毒物としては重金属, ハロゲン, 界面活性剤, シアン, フェノールなどがあるが, 特に重金属は生物分解されないため生物に対する毒性の強い物質と考えられている<sup>1)</sup>。すなわち, 重金属は他の因子に比べて生物に直接作用しその生存, 増殖に及ぼす影響の大きい因子であると考えられる。

そこで, 本研究では混合培養系の生物処理過程において環境条件の変化に対する感受性が細菌より極めて高く, かつ廃水の生物処理過程で重要な役割を果たしている微小後生動物に着目し, 特に生活廃水中に含まれる重金属が微小動物の増殖に及ぼす影響を及ぼすかを明らかにすることを目的として実験的検討を行った。なお, 同時に生活に由来する種々の重金属を含有している生活廃水を処理している回転円板法による浄化槽の生物膜中の重金属含量及びそれを構成している微小動物相の観察を行い重金属と微小動物との関係についての検討も行った。その結果, いくつかの知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 室内実験

重金属の阻害はその物質の種類と濃度, 生物の種類, 接触時間, 水温及び水質 (pH, 溶存酸素, 塩濃度など), 他の阻害物質の共存 (相乗効果あるいは拮抗作用の有無) などの諸条件によって著しく異なる<sup>2)</sup>。ここでは廃水の生物処理過程で出現頻度の高い二者培養に成功した微小後生動物の中で最適培養条件が明らかになっている<sup>3)</sup>種類について, 重金属以外の環境条件を最適にして, 重金属の微小後生動物に及ぼす影響を実験的に検討することにした。

一般に阻害物質の生物に対する影響は致死濃度によって評価されているが, 本来その生物の増殖や代謝にどのような影響があるかを調べて毒性の程度を判定すべきであろうと考えられるので, 本実験では微小後生動物の比増殖速度 (以下  $\mu$  と記す) に及ぼす重金属の影響を図 1 から評価することにした。すなわち, 片対数紙の対数目盛に重金属濃度, 普通目盛に対照の  $\mu$  に対するパーセント (%) をプロットし, 50% の線をはさんで隣り合った点を直線で結び 50% の線との交点に該当する濃度を  $\mu$  が 50% 低下する濃度 (Effective concentration, 以下  $EC_{50}$  と記す) とした。本法は Doudroff が魚類に対する急性毒を TLm (Median tolerance limit) として求めた方法<sup>3)</sup>に基づいている。

実験で対象とした重金属は生活廃水中に含有される Cr, Cu, Zn, Mn, Fe, Al, であり, 各々  $K_2Cr_2O_7$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18H_2O$  の形で蒸留水に溶解させ, 種々の濃度に希釈して用いた。なお, 重金属溶液は加熱すると沈殿物を生成して毒性が低下するおそれがあるのでオートクレーブは行わなかった<sup>4)</sup>。また実験に用いた微小動物は, 輪虫類の *Philodina* sp., 微小貧毛類の *Nais* sp., *Aeolosoma hemprichi* である。

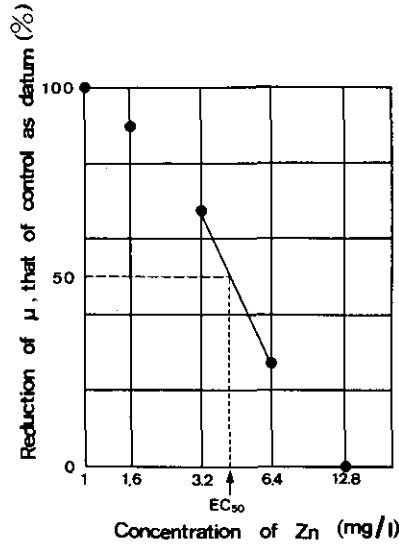


図 1  $EC_{50}$ の測定法

Fig. 1 Definition of  $EC_{50}$

Example of *Nais* sp. as affected by Zn; cf. Table 3.

これらの微小後生動物はすべて静置条件(1日1回攪拌する)下で培養した。これらの微小後生動物の食物源としては下水処理場から採取した返送汚泥をオートクレーブで滅菌したものをを用いた。食物源としての汚泥濃度は最高の比増殖速度の得られる濃度としたが、*A. hemprichi*では500 mg/l, *Nais* sp., *Philodina* sp.では1,000 mg/lとした。なお、培養容器は*A. hemprichi*, *Nais* sp.では直径3 cmのペトリ皿を、*Philodina* sp.では50 ml容の三角フラスコを用い、液量は前者で3 ml, 後者で10 mlとした。培養初期の接種数は1 mlあたり*Nais* sp.では1~2個体、*A. hemprichi*では1個体、*Philodina* sp.では20個体とした。

上記の実験において、重金属が微小動物の増殖に及ぼす影響を及ぼすかについてはすべて $\mu$ から評価したが、その場合 $\mu$ は各微小動物の増殖が直線的に行われている範囲の値から次式により計算して求めた。

$$\mu = \frac{2.303(\log N - \log N_0)}{t} \quad (1)$$

ここに、

$\mu$  : 比増殖速度 (day<sup>-1</sup>)

$N$  :  $t$ 日目の個体数

$N_0$  : 0日目の個体数

$t$  : 培養期間 (day)

## 2.2 フィールド実験

生活廃水を生物膜法の一つである回転円板法で処理している家庭用浄化槽から採取した接触材に付着した生物膜の重金属含量、及びその生物相を定量的に測定し、汚泥中の重金属含量と生物相との関係について検討した。測定した重金属は通常的生活廃水から検出される、Cu, Cr, Mn, Zn, Fe, Pb, Cdの7種類とした。本調査は、東京都南多摩、東京都東村山市、千葉県柏市にある3か所の家庭用浄化槽(以下各々K, M, Nと記す)において、微小動物の増殖にとって適切な温度が維持されていた7~8月の夏期に行ったものである。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 室内実験

#### (1) 銅

3種の微小後生動物に及ぼす銅の影響を表1に示した。なお実験には、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い濃度はCuとして表した。A. *hemprichi*は銅1.6 mg/lの添加で5日目には奇形を呈した(阻害を受けたことを意味する)生存個体が認められたが、10日目にはすべて斃死した。0.8 mg/lの添加では10日目には汚泥はすべて摂食されてフン塊になっていたが奇形を呈している個体も認められた。0.4 mg/lの添加までは正常の個体を呈し $\mu$ の低下もほとんど認められなかった。従ってA. *hemprichi*の増殖は銅0.4 mg/l以上で阻害されるといえる。A. *hemprichi*の銅に対する $\text{EC}_{50}$ は0.9 mg/lであった。

*Nais* sp.は銅3.2 mg/lの添加で10日目にはすべて斃死した。1.6 mg/lの添加では斃死することにはなかったが汚泥を全く摂食しなかった。1.2 mg/l添加でも摂食活動は認められたが、未摂取の汚泥が残存していた。0.8 mg/l添加においてはじめて正常の個体及び正常な摂食活動が観察された。*Nais* sp.の銅に対する $\text{EC}_{50}$ は1.3 mg/lであった。

表 1 微小後生動物の比増殖速度に及ぼす銅の影響  
Table 1. Effect of Cu concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa ( $\text{day}^{-1}$ )								$\text{EC}_{50}$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )
	Cu concentration ( $\text{mg l}^{-1}$ )								
	0 (control)	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	
A. <i>hemprichi</i>	0.340	0.330	0.340	0.320	0.210	0	0	0	0.9
<i>Nais</i> sp.	0.145	0.143	0.127	0.099	0.009	0	0	0	1.3
<i>Philodina</i> sp.	0.220	0.210	0.220	0.200	0.210	0.211	0.195	0.06	5.4

*Philodina* sp.は、銅12.8 mg/lの添加で10日目にはすべて斃死した。3.2 mg/lの添加までは



正常の個体を呈し増殖に対してほとんど影響は認められなかったが、6.4 mg/l の添加で  $\mu$  は顕著に低下した。*Philodina* sp. の銅に対する  $EC_{50}$  は 5.4 mg/l であった。3種の微小後生動物に対する銅の  $EC_{50}$  は低い方から *A. hemprichi*, *Nais* sp., *Philodina* sp. の順になった。この結果は、輪虫類の *Philodina* sp. は微小貧毛類の *A. hemprichi*, *Nais* sp. に比較して銅に対する抵抗性が強いことを意味している。

(2) 六価クロム

3種の微小後生動物に及ぼすクロムの影響について行った。なお実験には  $K_2Cr_2O_7$  を用い Cr として表した。実験結果を表 2 に示した。*A. hemprichi* はクロム 0.1 mg/l の添加で 5 日目ではほとんど奇形を呈し 10 日目で斃死した。0.025 mg/l の添加までは正常の個体を呈し、増殖にそれほど影響が認められなかったが 0.05 mg/l の添加では正常の個体に比べて体の大きさは小さく  $\mu$  の顕著な低下が認められた。*A. hemprichi* のクロムに対する  $EC_{50}$  は 0.03 mg/l であった。

表 2 微小後生動物の比増殖速度に及ぼす六価クロムの影響  
Table 2. Effect of Cr concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa ( $day^{-1}$ )						$EC_{50}$ ( $mg\ l^{-1}$ )
	Cr concentration ( $mg\ l^{-1}$ )						
	0 (control)	0.013 0.2	0.025 0.4	0.05 0.8	0.1 1.6	0.2 3.2*	
<i>A. hemprichi</i>	0.345	0.325	0.259	0.129	0	0	0.04
<i>Nais</i> sp.	0.136	0.129	0.126	0	0	0	0.03
<i>Philodina</i> sp.	0.220	0.210	0.182	0.151	0.100	0	1.4

\* : Concentration series from 0.2 to 3.2  $mg\ l^{-1}$  is for *Philodina* sp.

*Nais* sp. はクロム 0.05 mg/l の添加で 10 日目にはほとんどが斃死し汚泥を摂食した形跡は全く認められなかった。0.013 mg/l 及び 0.025 mg/l の添加では  $\mu$  の低下はほとんど認められなかったが、対照と比較すると体の大きさが小さくなり、若干影響の生じているのが認められた。*Nais* sp. のクロムに対する  $EC_{50}$  は 0.03 mg/l であった。

*Philodina* sp. はクロム 3.2 mg/l の添加で 10 日目には斃死した。0.2 mg/l の添加までは正常の個体を呈し  $\mu$  の低下も認められなかったが、0.4 mg/l 以上では  $\mu$  は低下し 1.6 mg/l では対照の約 1/2 の  $\mu$  を呈した。*Philodina* sp. のクロムに対する  $EC_{50}$  は 1.6 mg/l であった。

3種の微小後生動物に対するクロムの  $EC_{50}$  は低い方から *Nais* sp., *A. hemprichi*, *Philodina* sp. の順になった。この結果は銅の場合と同様に微小貧毛類よりも輪虫類がクロムに対して耐性を有していることを意味している。

(3) 亜鉛

3種の微小後生動物に及ぼす亜鉛の影響について行った実験結果を表3に示した。なお、実験には  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  を用いて Zn として表した。3種の微小後生動物に及ぼす亜鉛の影響について行った実験結果を表3に示した。*A. hemprichi* は亜鉛 6.4 mg/l の添加で摂食活動がほとんど停止し  $\mu$  の著しい低下が認められた。1.6 mg/l の添加までは  $\mu$  の低下は認められず正常の個体を呈していたが 3.2 mg/l 以上の添加で  $\mu$  の低下が起こったことから *A. hemprichi* の増殖は亜鉛 3.2 mg/l 以上で阻害されるといえる。*A. hemprichi* の亜鉛に対する  $EC_{50}$  は 3.4 mg/l であった。

表 3 微小後生動物の比増殖速度に及ぼす亜鉛の影響  
Table 3. Effect of Zn concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa ( $day^{-1}$ )								$EC_{50}$ ( $mg\ l^{-1}$ )
	Zn concentration ( $mg\ l^{-1}$ )								
	0 (control)	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	12.8	25.6	
<i>A. hemprichi</i>	0.340	0.331	0.341	0.270	0.182	0.100	—	—	3.4
<i>Nais</i> sp.	0.145	0.140	0.138	0.129	0.097	0.039	0	0	4.3
<i>Philodina</i> sp.	0.220	0.225	0.220	0.230	0.211	0.170	0.052	0	9.2

*Nais* sp. は亜鉛 12.8 mg/l の添加で 10 日目にはすべて斃死した。6.4 mg/l の添加で摂食活動はほとんど停止しペレット状のフン塊は認められず、 $\mu$  の顕著な低下が起こった。1.6 mg/l の添加までは正常な個体を呈し供与した汚泥もすべて摂食されフン塊に変わっていたが、3.2 mg/l の添加においては正常な個体を呈してはいたが摂食されていない汚泥が若干残存していた。*Nais* sp. の亜鉛に対する  $EC_{50}$  は 4.3 mg/l であった。

*Philodina* sp. は亜鉛 25.6 mg/l の添加で 10 日目にはすべて斃死していた。3.2 mg/l の添加までは正常な個体を呈し  $\mu$  の低下はほとんど認められなかったが、6.4 mg/l 以上の添加で増殖に影響が生じ、12.8 mg/l の添加では顕著な  $\mu$  の低下が認められた。*Philodina* sp. の亜鉛に対する  $EC_{50}$  は 9.2 mg/l であった。

3種の微小後生動物に対する亜鉛の  $EC_{50}$  は低い方から *A. hemprichi*, *Naia* sp., *Philodina* sp. であった。銅、クロムの場合と同様に微小貧毛類は重金属に対して鋭敏に反応した。

(4) マンガン

3種の微小後生動物に及ぼすマンガンの影響について行った。なお、実験には  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  を用い Mn として表した。実験結果を表4に示した。*A. hemprichi* はマンガン 51.2 mg/l の添加で 10 日目にはすべて斃死した。6.4 mg/l の添加までは正常な個体を呈し  $\mu$  の低下もほとんど認め

られなかったのに対し、12.8 mg/l 以上になると対照に比べて形態的に差が認められ、体の小さい個体の占める割合が高まり  $\mu$  の顕著な低下が起こった。*A. hemprichi* のマンガンに対する  $EC_{50}$  は 14 mg/l であった。

表 4 微小後生動物の比増殖速度に及ぼすマンガンの影響  
Table 4 Effect of Mn concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa ( $day^{-1}$ )							$EC_{50}$ ( $mg\ l^{-1}$ )
	Mn concentration ( $mg\ l^{-1}$ )							
	0 (control)	1.6	3.2	6.4	12.8	25.6	51.2	
<i>A. hemprichi</i>	0.330	0.330	0.326	0.320	0.185	0.033	0	14.0
<i>Nais</i> sp.	0.145	0.132	0.134	0.097	0.007	0	0	7.6
<i>Philodina</i> sp.	0.220	0.211	0.190	0.182	0.190	0.170	0	33.0

*Nais* sp. はマンガン 25.6 mg/l の添加で 10 日目にはすべて斃死した。6.4 mg/l の添加までは正常な個体を呈し供与した汚泥を完全に摂食していたが、対照に比べて  $\mu$  の低下が認められた。12.8 mg/l の添加になると摂食活動は停止し顕著な  $\mu$  の低下が起こった。*Nais* sp. のマンガンに対する  $EC_{50}$  は 7.6 mg/l であった。

*Philodina* sp. はマンガン 51.2 mg/l の添加で 10 日目にはすべて斃死した。25.6 mg/l の添加までは  $\mu$  の低下はそれほど認められなかった。*Philodina* sp. のマンガンに対する  $EC_{50}$  は 33 mg/l であった。

3種の微小後生動物に対するマンガンの  $EC_{50}$  は低い方から *Nais* sp., *A. hemprichi*, *Philodina* sp. の順になった。

#### (5) 鉄

銅、クロム、亜鉛、マンガンの実験においては微小後生動物が斃死する濃度においても pH は 6.3~7.6 の範囲で重金属そのものが微小後生動物に影響を及ぼしたと考えられたが、鉄、アルミニウムの場合は重金属濃度が増すにつれて pH が急激に低下し、重金属濃度と pH が相乗的に作用することが予想されたので、pH を調整したものとしないものの二つの系で実験を行った。なお、上記の実験において輪虫類はすべての系において微小貧毛類よりも重金属に対して耐性を有することがわかったので、以下の鉄、アルミニウムについては重金属に鋭敏に反応する微小貧毛類を対象として実験を行った。

微小貧毛類に及ぼす鉄の影響について行った実験結果を表 5 に示した。なお、実験には  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  を用い Fe として表した。

表 5 微小後生動物の比増殖速度に及ぼす鉄の影響  
Table 5 Effect of Fe concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa (day <sup>-1</sup> )						EC <sub>50</sub> (mg l <sup>-1</sup> )
	Fe concentration (mg l <sup>-1</sup> )						
	0 (control)	6.4	12.8	25.6	51.2	102.4	
<i>A. hemprichi</i>	0.331	0.329	0.304	0.131	0	0	22
	0.346	0.380	0.369	0.327	0.366	0.374*	more than 102.4
<i>Nais</i> sp.	0.121	0.104	0.113	0.038	0	0	21
	0.116	0.116	0.118	0.117	0.121	0.125*	more than 102.4

\* : Sludge suspension was adjusted to pH 7.0

pH を調整しない場合の 10 日目の培地の pH は対照, 鉄濃度 6.4, 12.8, 25.6, 31.2, 102.4 mg/l では *A. hemprichi* の系において各々 6.9, 6.4, 5.6, 3.6, 2.9, 2.5 をまた, *Nais* sp. の系において各々 7.0, 6.7, 6.2, 4.5, 3.1 を示した。鉄 25.6 mg/l の添加では pH は 5 以下を呈し pH 低下による影響で微小貧毛類の増殖阻害の起こることが予想されたが, *A. hemprichi*, *Nais* sp. ともに  $\mu$  は顕著に低下した。12.8 mg/l の添加では pH は 5.6 以上を示していたが, *Nais* sp. *A. hemprichi* ともに  $\mu$  の低下はほとんど起こらず正常な個体を呈していた。なお, このこととリン酸緩衝液で pH を変化させた条件下においても pH 5.6 程度では増殖に影響が認められなかったことから, 微小貧毛類はかなり低い pH にまで耐えて生存可能な生物であるということを明らかにできた。*A. hemprichi* 及び *Nais* sp. の鉄に対する pH 調整しない場合の EC<sub>50</sub> は各々 22 mg/l, 21 mg/l であった。pH を 7.0 に調整して微小貧毛類を培養すると鉄 102.4 mg/l の添加まで  $\mu$  の低下はほとんど認められず正常に増殖することができた。

(6) アルミニウム

微小貧毛類に及ぼすアルミニウムの影響について行った実験結果を表 6 に示した。なお, 実験には Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・16~18 H<sub>2</sub>O を用い Al として表した。

pH を調整しない場合の 10 日目の培地の pH は対照, アルミニウム濃度 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8 mg/l では *A. hemprichi* の系において各々 6.7, 6.6, 6.4, 5.3, 3.6 をまた, *Nais* sp. の系において各々 7.1, 7.0, 6.9, 6.8, 6.4, 4.8 を示した。*A. hemprichi* は鉄 12.8 mg/l の添加では生存個体は極めて少数認められたがすべて奇形を呈していた。6.4 mg/l の添加では pH が 5.3 にまで上昇したために正常な個体を呈し,  $\mu$  の低下もほとんど認められなかった。*A. hemprichi* のアルミニウムに対する EC<sub>50</sub> は 9.4 mg/l であった。

*Nais* sp.は 6.4 mg/l の添加まではほとんど  $\mu$  の低下は認められず正常な個体を呈していたが、12.8 mg/l の添加では pH が 5 以下になったことも影響を及ぼしたと考えられるが  $\mu$  は 1/2 以下に低下した。*Nais* sp.のアルミニウムに対する EC<sub>50</sub>は 12 mg/l であった。

pH を 7.0 に調整して *A. hemprichi*, *Nais* sp.を培養するとアルミニウム 102.4 mg/l の添加まで  $\mu$  の低下はほとんど認められず正常に増殖することができた。

表 6 微小後生動物の比増殖速度に及ぼすアルミニウムの影響  
Table 6 Effect of Al concentration on specific growth rate of metazoa

	Specific growth rate, $\mu$ , of metazoa (day <sup>-1</sup> )						EC <sub>50</sub> (mg l <sup>-1</sup> )
	Al concentration (mg l <sup>-1</sup> )						
	0 (control)	0.8 6.4	1.6 12.8	3.2 25.6	6.4 51.2	12.8 102.4*	
<i>A. hemprichi</i>	0.331	0.322	0.325	0.319	0.307	0.055	9.4 more than 102.4
	0.345	0.340	0.358	0.351	0.342	0.219*	
<i>Nais</i> sp.	0.121	0.107	0.113	0.117	0.104	0.056	12 more than 102.4
	0.116	0.133	0.128	0.129	0.118	0.112*	

\* : Sludge suspension was adjusted to pH 7.0

以上述べたようにアルミニウム、鉄のような凝集剤に用いられる金属は適切な pH が維持されておれば、微小後生動物は高濃度にまで耐えられることがわかった。上述した 6 種の金属の EC<sub>50</sub> を比較して表 7 に示した。微小後生動物の増殖に対する阻害濃度はかなりの範囲があったが、毒性の強い方からおおむねクロム、銅、亜鉛、アルミニウム (pH 未調整)、マンガ、鉄 (pH 未調整) の順であった。原生動物の毒性の強い方からカドミウム、銅、亜鉛、クロム、アルミニウム、鉄の順であることが須藤により報告<sup>1)</sup>されているが、微小後生動物がクロムに極めて鋭敏に反応するというを除けば、両者において傾向は一致することがわかる。

実験に使った 3 種の微小後生動物のうち、*A. hemprichi*, *Nais* sp., *Philodina* sp. は活性汚泥や生物膜の中で重要な微小後生動物であり、良好な処理水を放流している場合に優占種になることが多いことが知られている。従って活性汚泥や生物膜の中でこれらの微小後生動物の増殖が阻害されれば個体数は低下し、処理性能は徐々に悪化してくることが予想される。このため、微小後生動物の増殖速度の低下から生物処理に対する重金属の許容限界を検討することは極めて合理的であり、しかもこの方法によって普遍的な結果を得ることができると考えられる。

表 7 微小後生動物に対する各種重金属に対する EC<sub>50</sub>の比較  
 Table 7 EC<sub>50</sub> of three species of metazoa for several heavy metals

Heavy metal	EC <sub>50</sub> (mg l <sup>-1</sup> )					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Al	Fe
<i>A. hemprichi</i>	0.9	0.04	3.4	14.0	9.4 (more than 102.4*)	22 (more than 102.4*)
<i>Nais</i> sp.	1.3	0.03	4.3	7.6	12 (more than 102.4*)	21 (more than 102.4*)
<i>Philodina</i> sp.	5.4	1.4	9.2	33.0	—	—

\* : This value is acquired when the sludge suspension is adjusted to pH 7.0

### 3.2 フィールド実験

K, M および N の 3 か所の浄化槽の回転円板の生物膜の重金属含量は表 8 に示す通りである。3 か所の平均値でみると汚泥中の重金属含量は Cr で 20 mg/ss kg, Cu で 140 mg/ss kg, Zn で 610 mg/ss kg, Mn で 430 mg/ss kg, Fe で 8,300 mg/ss kg となる。またその時の生物相は表 9, 10, 11 に示す通りである。すなわち K, M, N の浄化槽の生物膜には微小後生動物が極めて豊富に存在している。この時の 3 か所の浄化槽の処理性能の平均値を表 12 に示したが極めて良好な成績が得られていた。なお、この場合の流入水中の重金属濃度は Cr, Cu, Zn, Fe, Mn 及び Pb で各々, 0.01 mg/l 以下, 0.01 mg/l 以下, 0.05 mg/l, 0.54 mg/l, 0.03 mg/l, 0.03 mg/l 以下であり室内実験で得られた EC<sub>50</sub> よりもかなり低い値であった。

以上、重金属が活性汚泥及び生物膜で重要な役割を果たしており、環境変化に非常に鋭敏に反応する微小動物にいかなる影響を及ぼすかについて、室内実験及びフィールド実験において検討を行ったが、室内実験からは微小後生動物が正常に増殖するための重金属の許容限界濃度を、またフィールド実験からは家庭から排出される程度の重金属が生物膜中に蓄積されても生物に対しても、また、処理性能に対しても影響のないことを明らかにすることができた。

表 8 生活廃水を処理している回転円板の生物膜中の重金属含量  
Table 8 Heavy metal content of bio-film obtained from rotating biological discs treating domestic waste water

Heavy metals (mg/kg) Treatment plant	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
N	17	462	8,060	132	620	38
M	18	666	12,280	107	518	57
K	25	459	7,490	119	728	18
Mean value	20	462	8,060	132	620	38

表 9 生活廃水を処理しているK浄化槽の回転円板の微生物相  
Table 9 Example of microbes in the biological rotating discs at K domestic sewage treatment plant

Biota	Stage			
	1	2	3	4
<i>Philodina</i>		530	660	1,030
Nematoda	170	100	110	180
<i>Vorticella</i>	1,180	310	30	
<i>Carchesium</i>	1,170	320		
<i>Trachelophyllum</i>	130	10		
<i>Paramecium</i>	10	10	10	30
<i>Spilostomum</i>		30		
<i>Arcella</i>		570	440	520
<i>Amoeba</i>	80	460	450	560
<i>Euglypha</i>		50	290	480
<i>Vahlkampfia</i>		70	160	400
<i>Peranema</i>			200	50
<i>Cyclidium</i>		130	120	80
<i>Bodo, Monas</i>	160	50		
<i>Pleuromonas</i>		130	120	80

Population number/mg bio-film

表 10 生活廃水进行处理しているM浄化槽の回転円板の微生物相  
 Table 10 Example of microbes in the biological rotating discs at M domestic sewage treatment plant

Biota	Stage			
	1	2	3	4
<i>Philodina</i>	350	160	340	200
Nematoda	20	20	20	
Hydrocharina			20	30
<i>Dero</i>				5
<i>Vorticella</i>	160	20	90	
<i>Opercularia</i>	240			
<i>Aspidisca</i>				30
<i>Podophrya</i>		10	50	
<i>Euplotes</i>			20	
<i>Trachelophyllum</i>	4,040	110	90	80
<i>Litonotus</i>	20	10	30	
<i>Uronema</i>	50	10		150
<i>Glaucoma</i>	20			
<i>Cyclidium</i>	720	10		
Unknown f.s.c.		10	20	
<i>Paramecium</i>		10		
<i>Amoeba</i>	100	450	680	
<i>Vahlkampfia</i>	100		140	230
<i>Arcella</i>		10	50	
<i>Euglypha</i>			140	
<i>Pleuromonas</i>	160,990			
<i>Bodo, Monas</i>	2,150	50	460	940
<i>Peranema</i>		90	50	160
<i>Zooglea</i>	c			
Filamentous organisms	ccc			

Population number/mg bio-film



表 11 生活廃水を処理しているN浄化槽の回転円板の微生物相  
Table 11 Example of microbes in the biological rotating discs at N domestic sewage treatment plant

Biota	Stage			
	1	2	3	4
<i>Philodina</i>	3	110	220	3,750
Nematoda	10	60	90	
<i>Vorticella</i>	10	840	1,340	1,080
<i>Opercularia</i>	10	20		
<i>Trachelophyllum</i>	10	30		
<i>Glaucoma</i>	130	60	310	90
<i>Amoeba</i>	110	30	3,120	1,330
<i>Vahlkampfia</i>	20			
<i>Arcella</i>	10	20	1,210	1,860
<i>Entosiphon</i>				220
<i>Pleuromonas</i>	290	70	310	440
<i>Bodo, Monas</i>	450	80	1,250	890
<i>Peranema</i>				220
<i>Beggiatoa</i>	r			
<i>Thiothrix</i>	cc			
<i>Zooglea</i>	c			
Filamentous organisms	ccc	cc	r	

Population number/mg bio-film

表 12 生活廃水を処理している回転円板法の流入及び処理水質  
Table 12 Mean water quality in biological rotating discs process treating domestic waste water

Parameter	Influent		Effluent
	Septic tank	Rotating discs	
BOD Total [mg/l]	195	142	13
BOD Soluble [mg/l]	53	52	7
COD Total [mg/l]	46	65	18
COD Soluble [mg/l]	22	32	14
SS [mg/l]	72	111	12
T-N [mg/l]	21.5	36.6	25.5
NH <sub>4</sub> -N [mg/l]	14.8	25.3	10.2
NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> -N [mg/l]	ND	1.64	12.1
T-P [mg/l]	4.6	6.8	7.4
O-P [mg/l]	2.2	4.8	7.1
Cl [mg/l]	59	80	77

#### 4. まとめ

- ① *A. hemprichi*, *Nais* sp., *Philodina* sp.の銅に対する  $EC_{50}$  は各々0.9, 1.3, 5.4 mg/l, クロムに対する  $EC_{50}$  は各々0.03, 0.03, 1.6 mg/l, 亜鉛に対する  $EC_{50}$  は各々3.4, 4.3, 9.2 mg/l, でマンガンに対する  $EC_{50}$  は各々14, 7.6, 33 mg/l であり微小後生動物は特にCrにより増殖が大きく阻害されることが分かった。
- ② アルミニウム及び鉄はpH調整の有無により、増殖に及ぼす影響は大きく異なり、pH未調整での鉄及びアルミニウムに対する  $EC_{50}$  は *A. hemprichi*, *Nais* sp.で各々22, 9.4及び21, 12 mg/lであったがpHを7に調整すると両者において  $EC_{50}$  は100 mg/l以上となった。
- ③ 微小後生動物の増殖に対する阻害濃度はかなりの範囲があったが、毒性の強い方からおおむねクロム, 銅, 亜鉛, アルミニウム (pH未調整), マンガン, 鉄 (pH未調整) の順であった。
- ④ K, M, Nの3か所の浄化槽の回転円板の生物膜の汚泥あたりの重金属含量はCrで20, Cuで140, Znで610, Mnで430, Feで8,300 mg/ss kgであった。なお、この程度の重金属含量では微小動物の生存には影響が認められず、良好な処理水質が得られていた。
- ⑤ 浄化槽の流入水中の重金属濃度はCr, Cu, Zn, Fe, Mn及びPbで各々, 0.01 mg/l以下, 0.01 mg/l以下, 0.05 mg/l, 0.54 mg/l, 0.03 mg/l, 0.03 mg/l以下であり室内実験で得られた  $EC_{50}$  よりもかなり低い値であった。

#### 引用文献

- 1) 須藤隆一 (1977) : 廃水処理の生物学, 産業用水調査会。
- 2) 稲森悠平・須藤隆一 (1981) : 生物処理における微小後生動物の役割に関する研究2. 生物処理に出現する微小貧毛類の環境条件. 日本醸造工学会大会講演要旨集, 73-74.
- 3) Doudoroff, P., Anderson, B.G., Bardick, G.E., Galfsoff, P.S., Hart, W.B., Patrick, R., Storong, E.R., Surber, E.W. and Van Horn, W.M. (1951) : Bio-Assay Methods for the Evaluation of Acute Toxicity of Industrial Wastes to Fish. Sew. Ind. Wast., 23, 1380.
- 4) Sudo R. and S. Aiba (1973) : Effect of Copper and hexavalent chromium on the specific growth rate of ciliata isolated from activated-sludge. Water research, 7, 1301.

26.

水稻を栽培したポット土壌でのヒ素の化学形態  
—ヒ酸, 亜ヒ酸, モノメチルアルソン酸及びジメチルアルシン酸について—

高松武次郎<sup>1</sup>・青木 博<sup>2</sup>・吉田富男<sup>3</sup>

**Arsenic Speciation in Pot Soil Cropped with Rice Plant,  
—Fluctuations of Arsenate, Arsenite,  
Monomethylarsonate and Dimethylarsinate contents—**

Takejiro TAKAMATSU<sup>1</sup>, Hiroshi AOKI<sup>2</sup> and Tomio YOSHIDA<sup>3</sup>

**Abstract**

The seasonal fluctuations of arsenate, arsenite, monomethylarsonate (MMA) and dimethylarsinate (DMA) concentrations of soil in pots where rice was being cropped were investigated. After As compounds were extracted from the wet soil with 1 M HCl, they were analysed by flameless atomic absorption spectrophotometry (FAA) coupled with solvent extraction and anion-exchange chromatography.

As a result, although the seasonal fluctuations in the content of As compounds were similar to those in a rice paddy field (Terayogai, Miyagi), the production of DMA, MMA and arsenite was accelerated in the pot soil to which rice straw chips (1 %) had been applied. The maximum contents were about 40-fold those of the field for DMA and MMA, and 2-fold for arsenite under flooded conditions. After drainage, DMA content decreased rapidly but MMA content continued to increase slightly for some time. Growth depression of rice seemed to depend on the amount of arsenite in soil. However, since volatile As compounds, which had a pungent garlic-like scent and were tentatively identified as arsines, evolved from the flooded soil in pot (0.0X—0.X μg As/day), it is likely that highly toxic arsines damage the roots of rice resulting in the

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
2. 昭和 55 年度 国立公害研究所共同研究員 (筑波大学 環境科学研究科 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address:  
Master's Program in Environmental Sciences, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan
3. 昭和 53~55 年度 国立公害研究所客員研究員 (筑波大学 応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan

inhibition of nutrient uptake. In addition, immediately after flooding, the highest concentration of As was eluted in the flooded water, and the ratios of the concentrations of DMA and MMA to the concentration of inorganic As were high by a factor of 5 to 10 in such water compared with soil.

## 1. はじめに

Asは自然界に普遍的に存在する元素であり、土壌中にも10 ppm前後存在している(黒ボク未耕地:11.2 ppm, 水田土壌:10.3 ppm<sup>1)</sup>)。しかしそれが鉱工業活動や農薬散布などにより高濃度に蓄積されると、しばしば農作物や人体に大きな被害を与える<sup>2-4)</sup>。とりわけ鉱山周辺地の水田で見られる水稻の生育阻害や減収量は深刻な問題である。農作物への被害は水田に集中しており、隣接する畑地では同一レベルのAsを含有してもほとんど現れない。また、水田土壌への鉄剤の添加や、従来現地の農家が経験的に行って来た水田の中干しは水稻被害を最少限に食い止めることができるので、毒性は湛水下で還元生成される亜ヒ酸によるものと考えられて来た。

しかし最近、土壌や底泥に普通に見られるカビやバクテリア(*Scopulariopsis brevicaulis*<sup>5,6)</sup>, *Candida humicola*<sup>6-8)</sup>, *Gliocladium roseum*<sup>6)</sup>, *Methanobacterium*<sup>9)</sup>など)がAsをモノメチルアルソン酸(以下MMAと略記)やジメチルアルシン酸(DMA)を経由してアルシンにまで還元気化することが知られており、もしこの様な反応が水田土壌中で活発に起こっていれば、非常に毒性の高いアルシンが水稻の根を痛め、水や養分の吸収阻害を引き起こしている可能性も考えられる。これは宮崎県土呂久の汚染の実態を記録した書の一節“水を張ると田の底からブスブスブスブスたざりあがってちいともしまってこん”<sup>4)</sup>、にもうかがえる。また、アルシンへの前駆体として生成されるMMAやDMAも、それ自身の毒性は低いとされているが、土壌や底泥粒子への吸着が弱く容易に灌漑水などに溶出するので<sup>10,11)</sup>、Asの地球化学的ならびに環境化学的なサイクルを考える場合には、ガスとして大気拡散するアルシンに加え、非常に重要な物質である。さらに、近年有機廃棄物の土壌還元が具体化されつつあり、廃棄物にはAsを多く含むものも見られるので、Asの土壌中での挙動の解明が待たれる。この様な観点から、土壌、底泥試料に適用出来るDMAやMMAの分析法を確立し、各地のAs汚染地土壌を分析するとともに、現地水田土壌でのAs形態の季節変化を追跡してすでに報告した<sup>12)</sup>。本研究ではその補足実験として汚染地土壌を用いたポット試験を行い、DMA、MMA、亜ヒ酸及びヒ酸の土壌中での変動や湛水溶液への溶出、ならびに水稻の生育状況などを調べたので報告する。

## 2. 実験方法

装置、試薬類はすでに報告したのと同様のものを使用した<sup>12)</sup>。

### 2.1 供試土壌

1980年3月28日に宮城県本吉町寺要害で採取した水田表層土を風乾後、2mmのフルイに通

して使用した。

## 2.2 ポット試験

a/5000 のワグネルポットに風乾土のみ 2.5 kg 充てんしたものと風乾土 2.5 kg に 稲ワラ (チップ状) 25 g を混合して充てんしたものを用意し、各々に元肥として塩化アンモニウム 0.316 g, 過リン酸石灰 1.04 g 及び塩化カリウム 0.319 g を施肥した。1980 年 6 月 17 日に湛水し、あらかじめ 5 月 23 日に苗床に播種して用意しておいた水稻苗 (品種: コシヒカリ) を 3 本植で移植した。栽培は筑波大学農林技術センター内のグリーンハウス ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) で行った。灌水は水道水で行い、8 月 27 日に灌水を止めた。なお試験は 3 連制で実施した。

## 2.3 Eh と pH の測定

Eh 測定はポットの土壌表面から 10 cm と 15 cm の深さに埋め込んだ自作の白金線電極 (0.5 mm i.d.  $\times$  5 mm)<sup>12)</sup> と銀-塩化銀参照電極を用いて行った。また pH はそのつど、ガラス電極と参照電極を土壌中 (表面より 2~3 cm の深さ) に差し込み測定した。

## 2.4 ヒ素化合物の定量

フレイムレス原子吸光度計 (FAA) での測定及び As 化合物の検量線の作成は既報と同様に行った<sup>12)</sup>。

### 2.4.1 ヒ素化合物の分別定量

亜ヒ酸: 5 g の土壌 (生土) に 25 ml の 1 M HCl を加え、 $30^\circ\text{C}$  で 1 時間振とう浸出した (1 秒間 1 往復以上)。浸出液の 4 ml を分液ロートに取り、16 ml の 12 M HCl を加えた後、ベンゼンの 10 ml で 2 回抽出する。ベンゼン相は合わせて別の分液ロートに取り、水 5 ml で 2 回逆抽出する。水相を集め、これに  $\text{Mg}^{2+}$  を 0.025% ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  として) 共存させ<sup>13)</sup>、FAA で As を定量する。

DMA, MMA 及び全無機 As: 土壌の 1 M HCl 浸出液の別の 12.5 ml を分液ロートに取り、KI の 3.32 g (水相中の KI 濃度を最終的に 1 M にする) を加えて十分溶解した後、7.5 ml の 12 M HCl を加える。ベンゼンの 10 ml で 2 回抽出し、ベンゼン相は合わせて別の分液ロートに取る。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を少量含む水 5 ml で 2 回逆抽出した後水相を合わせ、無機 As の一部が亜ヒ酸として残存するのを防ぐためにさらに  $\text{H}_2\text{O}_2$  水 (30%) の 1 滴を加えて、一昼夜放置する。そのうちの 3 ml を陰イオン交換樹脂カラム (カラムサイズ: 10 mm i.d.  $\times$  115 mm, 樹脂: Dowex 1  $\times$  4, 酢酸型, 200~400 メッシュ) に添着し、0.1% 酢酸, 5% 酢酸及び 1 M HCl で順次溶離する。分画された DMA, MMA 及び無機 As を含むフラクションに  $\text{Mg}^{2+}$  を 0.025% 加え、FAA で As を定量する。ただし、DMA や MMA の濃度が低く、十分な定量感度が得られないときには、溶離液に

原子吸光測定時の濃度が0.025%になる様に  $Mg^{2+}$  を添加した後、凍結乾燥による濃縮を行う ( $Mg^{2+}$  を共存させずに凍結乾燥を行うと As の損失が見られる)。

ヒ酸量は全無機 As 量から亜ヒ酸量を差し引いて求める。

クロマトグラフィーで As 化合物を分離する方法としては本研究で検討した方法 (図 1) の他にカチオン交換樹脂を用いた方法なども報告されているが<sup>14-16)</sup>、ここでは分離が良く、共存物質の

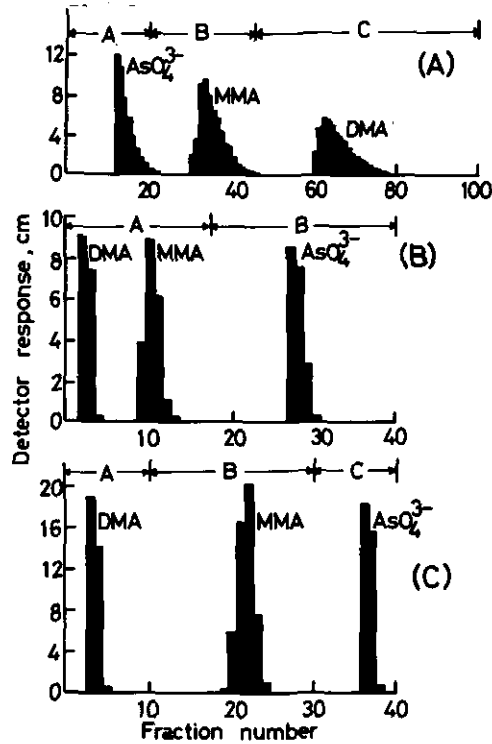


図 1 クロマトグラフィーによる As 化合物の分離

Fig. 1 Chromatographic separation of As compounds

(A) Arsenic concn.:  $10\mu\text{g}$  (as As); Column: 1.5 cm i.d.  $\times$  24 cm, silica gel (Wakogel C-200), 200-300 mesh; Eluent (A) Acetone/13 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (8.7/1.3), (B) Acetone/13 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (7.3/2.7), (C) Acetone/1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1/1); Flow rate: 30 drops/min; Fraction volume: 250 drops/fraction.

(B) Arsenic concn.:  $5\mu\text{g}$  (as As); Column: separator column (3 mm i.d.  $\times$  50 cm) equipped in Ion Chromatograph (Dionex, System 10); Eluent: (A) 0.004 M  $\text{NaHCO}_3$ , (B) 0.003 M  $\text{NaHCO}_3$ /0.0024 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Flow rate: 59 ml/h; Fraction volume: 50 drops/fraction.

(C) Arsenic concn.:  $10\mu\text{g}$  (as As); Column: 1 cm i.d.  $\times$  11.5 cm, Dowex 1  $\times$  4, acetate-form, 200-400 mesh; Eluent: (A) 0.1 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (B) 5 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (C) 1 M  $\text{HCl}$ ; Flow rate: 20 drops/min; Fraction volume: 130 drops/fraction.

影響を最も受けにくいと考えられる陰イオン交換樹脂カラムを用いることにした。

#### 2.4.2 湛水溶液の全ヒ素量の定量

湛水溶液は採取後直ちにミリポアフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過し、 $\text{Mg}^{2+}$  を 0.025% になる様に加え、そのまま FAA で分析した。

### 3. 結果と考察

土壌や底泥中に存在すると考えられる As 化合物を表 1 に示したが<sup>17)</sup>、そのうち本研究で取り上げたヒ酸、亜ヒ酸、MMA 及び DMA の化合物は大部分が 1 M HCl 可溶性であり、不溶性の土壌粒子に吸蔵されていなければ、1 M HCl で浸出出来る。また、1 M HCl 浸出液中での亜ヒ酸の酸化は非常に遅いので<sup>18)</sup>、この浸出液を用いれば土壌の亜ヒ酸とヒ酸をその存在比を変えることなく浸出出来る。ただ、硫化物の豊富な試料では 1 M HCl 中で亜ヒ酸が二次的に硫化物として沈殿する危険があり、なお詳細な検討が必要であろう。

湛水期間中の 7 月 27 日及び落水後の 10 月 9 日と 10 月 18 日にポットから表層土壌 (0~5 cm) を採取し、直ちに 2.4.1 の方法で As 化合物を分析した。結果を表 2 に示す。また、図 2 と 3 には As 化合物の相対濃度の変動を土壌 Eh, pH ならびに水稻の草丈の変動とともに図示した。その結果、As 化合物の時期的変動は現地水田 (寺要害) での結果<sup>12)</sup> とほぼ同じ傾向を示したが、稲ワラを加えないポットでは Eh の降下が現地より緩やかで、最終的には -250 mV vs. NHE (この電位は稲ワラを加えたポットの最終電位とほぼ同じ) にまで達しているにもかかわらず、試験期間を通じてヒ酸と亜ヒ酸、及び MMA と DMA の割合は逆転していない。一方、稲ワラ添加ポットでは Eh は急速に降下し、還元期に各 As 化合物の占める割合は現地に比べ DMA と MMA で約 40 倍、亜ヒ酸で約 2 倍に達している。落水後稲ワラ添加ポットの DMA は急速に分解減少したが、MMA はその後もしばらくは漸増した。これは MMA の分解速度が遅いことと、DMA の分解生成物として供給された結果と考えられる。また、水稻の生育は草丈、分けつ数とも稲ワラ無添加ポットでは現地より非常に良好であったが、稲ワラ添加ポットでは大きな阻害を受けた。8 月 21 日の生育状況を写真 1 に示す。生育阻害の程度は亜ヒ酸量に対応している様に思われるが、稲ワラ添加ポットのうち生育阻害が特に著しく現れたもの (図 3, \*印) では、土壌が締らず、ニンニク様の臭気を感じられたので、硝酸銀浸せきろ紙で発生ガスを捕集し、けい光 X 線分析法で As を確認した (図 4)。その結果、湛水期にポット当たり 0.0 X~0. X  $\mu\text{g As/day}$  のアルシンと思われるガス状 As が発生していた。これは稲ワラ添加ポットで豊富に生成された DMA や MMA がアルシンへの前駆体として有効に働いたためで、亜ヒ酸の他にアルシンも生育阻害の重要な要因になり得ることを示唆するものである。

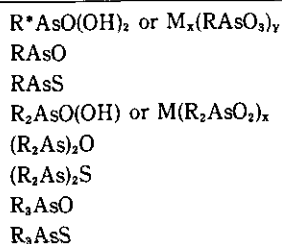
表 1 土壤、底泥中の As 化合物の分類  
Table 1 Classification of As compounds in soil and sediment

(Inorganic arsenic compounds)	
Oxidation state	General formula
As(V)	$As_2S_5$
	$M_xAs_yS_z$ (Thioarsenate)
	$As_2O_5$ $M_x(AsO_4)_yX_z$ , $M_x(HAsO_4)_y^{11}$ or $M_x(As_2O_7)_y$
As(III)	$As_2S_3^{2)}$
	$M_xAs_yS_z$ (Thioarsenite) <sup>3)</sup>
	$M_xAs_yO_z^{4)}$ $M_x(AsO_3)_yX_z$ , $M_x(HAsO_3)_yX_z^{5)}$ or $M_x(AsO_2)_y$
As(0)	$As^{6)}$
Others	$M_xAs_y^{7)}$
	$M_xAs_yS_z^{8)}$
	$As_4S_4^{9)}$ $AsSb^{10)}$

Naturally occurring as minerals:

- 1)  $M=Cu, Zn, Pb, Fe^{3+}, K, Ca, Co, Ni, UO_2, Bi_2O, BiO, Mg, Ba, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Al, Sr, Na, Y$   $X=OH, Cl, B(OH)_4, SO_4, F$   
Olivenite, Adamite, Mimetite, Scorodite, Pharmacosiderite, Bayldonite, Cahnite, Pitticite, Erythrite, Annabergite, Koettigite, Zeunerite, Arsenoclasite, Flinkite, Pharmacolite, Haidingerite, Troegerite, Sainfeldite, Schultenite, Dussertite, Forbesite, Lindackerite, etc.
- 2) Orpiment.
- 3)  $M=Ag, Tl, Pb$  Proustite, Lorandite, Jordanite, Trechmannite, Guitermanite, Sartorite, Xanthoconite, etc.
- 4)  $M=As, Cu$  Arsenolite, Trippkeite.
- 5)  $M=Mn^{2+}, Pb$   $X=Cl$  Armangite, Trigonite, Finnemanite.
- 6) Native arsenic.
- 7)  $M=Cu, Ni, Fe^{2+}, Co, Pt$  Algodonite, Domeykite, Niccolite, Loellingite, Rammelsbergite, Safflorite, Skutterudite, Chloanthite, Sperryrite, etc.
- 8)  $M=Cu, Fe^{2+}, Co, Ni, Pb, Zn$  Luzonite, Enargite, Tennantite, Tetrahedrite, Goldfieldite, Cobaltite, Gersdorffite, Arsenopyrite, Glaucodot, etc.
- 9) Realgar.
- 10) Allemontite.

(Organic arsenic compounds)



\* : R=Methyl-, etc.



表 2 ポット土壌中の As 化合物濃度の変動

Table 2 Fluctuations of concentration of As compounds in pot soil

Sampling Date	Pot 3						Pot 3'					
	DMA	MMA	X1	X2	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	DMA	MMA	X1	X2	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	ppb*)				ppm*)		ppb				ppm	
'80. 3. 28	8	13	23	N.D.	5.8	95.4	8	13	23	N.D.	5.8	95.4
'80. 7. 27	14	15	N.D.	N.D.	29.2	58.2	771	348	N.D.	4	51.9	7.4
'80. 10. 9	5	17	3	N.D.	2.9	82.5	89	506	N.D.	N.D.	3.6	70.8
'80. 10. 18	8	31	3	4	3.6	83.1	15	86	6	4	3.9	90.5

Pot 3: 2.5kg air-dried soil, Pot 3': 2.5kg air-dried soil containing 25g rice straw chips.

Values are based on the materials dried at 110°C.

N.D.: not detectable (<1 ppb).

\*) : as As.

X1 and X2: unknown As compounds.

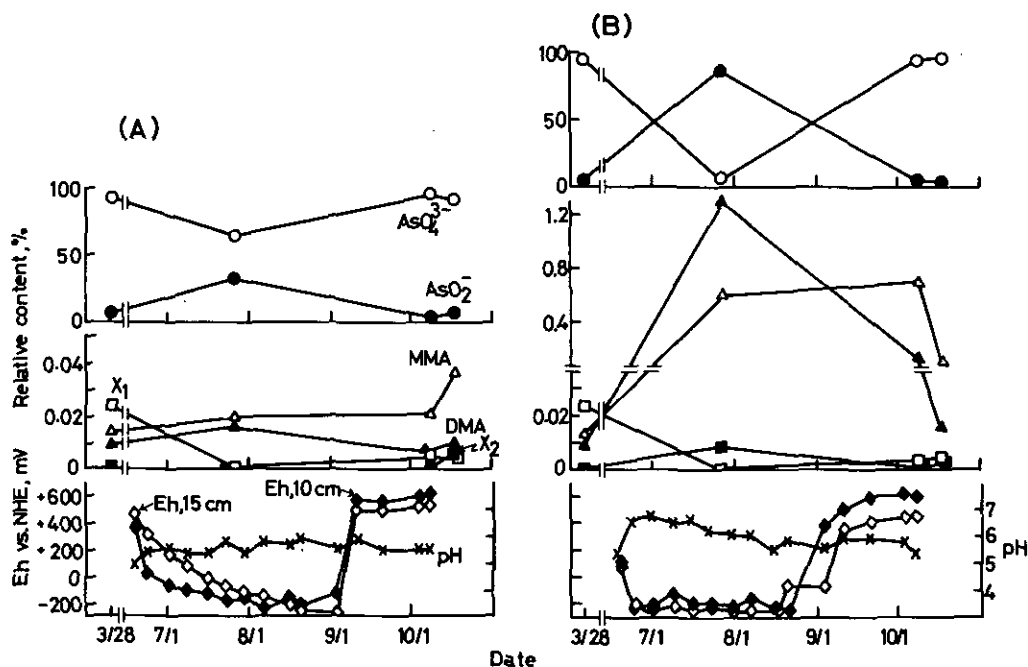


図 2 ポット土壌中での As 化合物の変動

Fig. 2 Fluctuations of concentration of As compounds in pot soil

Soil: soil polluted with As (Terayogai, Miyagi); Blending of rice straw chips: (A) absence, (B) 1%.

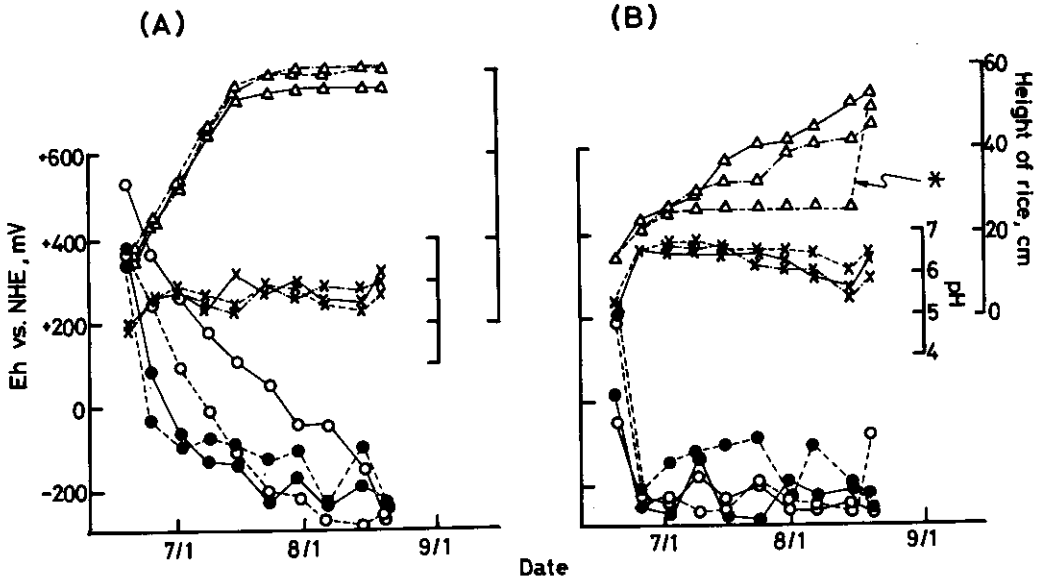


図 3 As 汚染土壌で栽培した水稻の生育と土壤 Eh 及び pH の変動  
 Fig. 3 Growth of rice plant cultivated on soil contaminated with As and fluctuations of Eh and pH values in soil  
 Soil: paddy soil (Terayogai, Miyagi); Blending of rice straw chips: (A) absence, (B) 1%.

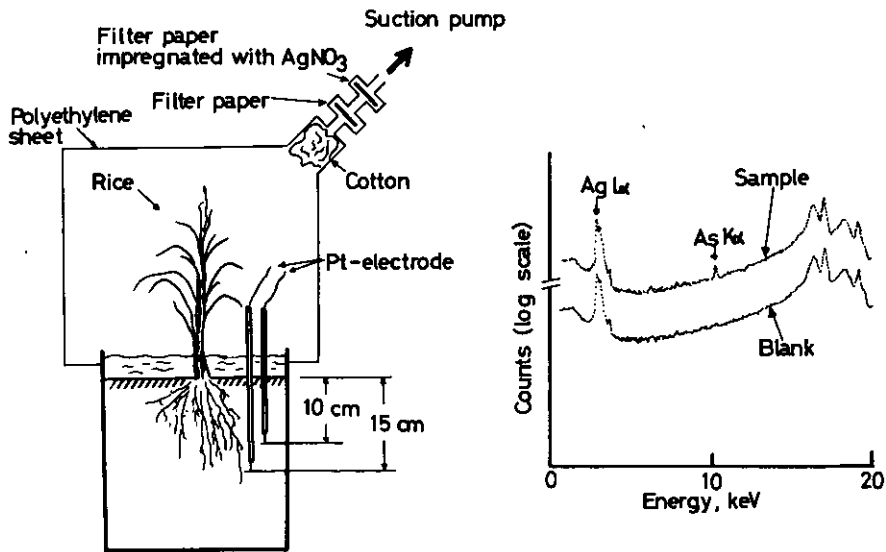


図 4 ポット土壌から発生したガス状 As 化合物の捕集と AgNO<sub>3</sub> 含浸ろ紙に捕集された As 化合物のけい光 X 線スペクトル  
 Fig. 4 Collection of gaseous As compounds evolved from pot soil and X-ray fluorescence spectrum of As compounds collected on filter paper impregnated with AgNO<sub>3</sub>.

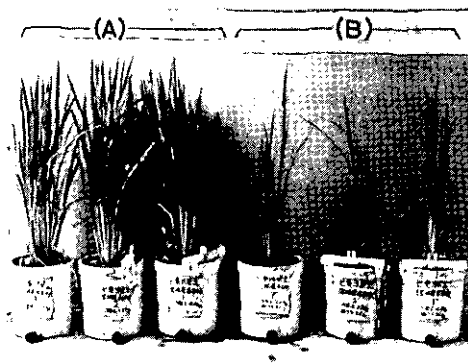


写真 1 水稻の生育状況 (1980年8月21日)  
 Plate. 1 Growth aspect of rice plant on Aug. 21, 1980  
 Blending of rice straw chips: (A) absence, (B) 1%.

表 3 にはポットの湛水溶液の分析結果を示した。稲ワラ添加ポットで、特に湛水初期に相当量の As の溶出が見られた。これは土壌への吸着能の弱い亜ヒ酸が多量に生成されたことの他に、稲ワラの分解生成物として供給される水溶性の有機物が  $As^{3+}$  と錯形成し、溶出したことなども考えられる。また、湛水溶液では DMA や MMA など有機 As 化合物の全無機 As に対して占める割合が土壌中よりも高いが (約 5~10倍)、これは DMA や MMA 化合物の溶解度が大きいことや土

表 3 ポット湛水溶液中の As 化合物濃度  
 Table 3 Concentration of As compounds in surface water in pot

Sampling Date	Total As						DMA	MMA	Inorg. As
	Pot 1	Pot 2	Pot 3	Pot 1'	Pot 2'	Pot 3'	Pot 3'		
	ppb*)			ppb			ppb		
'80. 6. 26	4	2	N.D.	116	117	153	—	—	—
'80. 7. 2	3	N.D.	N.D.	55	170	92	—	—	—
'80. 7. 10	N.D.	N.D.	N.D.	50	690	119	—	—	—
'80. 7. 24	N.D.	4	3	6	26	17	—	—	—
'80. 7. 31	N.D.	3	5	7	54	4	—	—	—
'80. 8. 7	N.D.	N.D.	N.D.	1	23	15	—	—	—
'80. 8. 16	3	N.D.	3	7	12	9	—	—	—
'80. 8. 21	2	4	3	6	14	15	—	—	—
'80. 8. 27	—	—	—	—	—	—	1.9	1.8	28.3

Pot 1-3: 2.5kg air-dried soil.

Pot 1'-3': 2.5kg air-dried soil containing 25g rice straw chips.

N.D.: not detectable (<1 ppb).

\*) : as As.

壤粒子への吸着の差 ( $\text{AsO}_4^{3-} > \text{MMA} \geq \text{DMA}^{10,11}$ ) によるものであろう。また、8月23日に現地水田(寺要害)で土壌を表層(0~2 cm)と下層(2 cm以深)に分けて採取し、As化合物を分析したところ、亜ヒ酸とDMA含量は両層でほぼ同じであったが{亜ヒ酸:表層(55.7 ppm/110°C乾燥重当たり)、下層(41.1 ppm);DMA:表層(11.2 ppb)、下層(7.8 ppb)}、ヒ酸とMMAは表層に4倍程度濃縮されていた{ヒ酸:表層(124 ppm)、下層(36.3 ppm);MMA:表層(20.1 ppb)、下層(5.4 ppb)}。この結果、水田土壌では下層で微生物により還元生成される亜ヒ酸やDMAが、表層でヒ酸やMMAに酸化分解されて蓄積されるが、一部は湛水溶液に溶出し、水系を通して運ばれて行くものと考えられる。また、湖沼の底泥でもしばしばAs汚染田の場合と同様に、Asがその表層に高濃度に蓄積されており<sup>18,19)</sup>、その様なかく乱の少ない静かな環境でのAsの溶出には、亜ヒ酸や $\text{As}^{3+}$ の有機物錯体の他、DMAなどが大きな役割を果たしているものと推定される。

### 謝 辞

本研究に当たり、土壌試料の採取に協力頂いた宮城県農業技術センターの方々と宮城県本吉町寺要害、及川矢一氏に感謝致します。

### 引 用 文 献

- 1) 山 登 (1977): 微量元素, 産業図書, 129.
- 2) 堤 璋二 (1973): ヒ素と環境汚染問題, 公害と対策, 9, 1219-1226.
- 3) M. Tsutsumi (1981): Arsenic Pollution in Arable Land, in "Heavy Metal Pollution in Soils of Japan", edited by K. Kitagishi and I. Yamane, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 181-192.
- 4) 川原一之 (1980): 口伝, 亜砒焼き谷, 岩波新書, 137, 岩波書店, 東京.
- 5) Cox, D.P. and M. Alexander (1973): Production of Trimethylarsine gas from various arsenic compounds by three sewage fungi. Bull. Environm. Contamin. Toxicol., 9, 84-88.
- 6) Cullen, W.R., C.L. Froese, A. Lui, B.C. McBride, D.J. Patmore and M. Reimer (1977): The aerobic methylation of arsenic by microorganisms in the presence of L-methionine-methyl- $d_3$ . J. Organometal. Chem., 139, 61-69.
- 7) Cullen, W.R., B.C. McBride and A.W. Pickett (1979): The transformation of arsenicals by *Candida humicola*. Can. J. Microbiol., 25, 1201-1205.
- 8) Cullen, W.R., B.C. McBride and M. Reimer (1979): Induction of the aerobic methylation of arsenic by *Candida humicola*. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 21, 157-161.
- 9) McBride, B.C. and R.S. Wolfe (1971): Biosynthesis of dimethylarsine by *Methanobacterium*. Biochemistry, 10, 4312-4317.
- 10) Wauchope, R.D. (1975): Fixation of arsenical herbicides, phosphate, and arsenate in alluvial soils. J. Environ. Qual., 4, 355-358.
- 11) Anderson, M.A., T.R. Holm, D.G. Iverson and R.R. Stanforth (1978): Mass balance and speciation of arsenic in the Menominee River, Wisconsin. Project Rep. 6. U.S. EPA Environ. Res. Lab. Athens, Georgia.

- 12) Takamatsu, T., H. Aoki and T. Yoshida (1982) : Determination of arsenate, arsenite, monomethylarsenate and dimethylarsinate in soil polluted with arsenic. *Soil Sci.*, **133**, 239—246.
- 13) 小田中芳次・俣野修身・後藤真康 (1979) : 炭素炉原子吸光法による環境試料中の無機及びアルキルヒ素の定量法並びに各種共存試薬の増感及び干渉抑制効果. *分析化学*, **28**, 517—522.
- 14) Yamamoto, M. (1975) : Determination of arsenate, methanearsonate, and dimethylarsinate in water and sediment extracts. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**, 859—861.
- 15) Iverson, D.G., M.A. Anderson, T.R. Holm and R.R. Stanforth (1979) : An Evaluation of Column Chromatography and Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry for Arsenic Speciation as Applied to Aquatic Systems. *Anal. Chem.*, **13**, 1491—1494.
- 16) 田川昭治・小島良夫 (1980) : 強酸性陽イオン交換樹脂によるヒ素(III), ヒ素(V), メタンアルソン酸塩及びジメチルアルシン酸の分画. *分析化学*, **29**, 216—218.
- 17) 化学大辞典編集委員会編 (1963) : “化学大辞典”. 共立出版, 東京; 地団研地学辞典編集委員会編 (1970) : “地学辞典”. 平凡社, 東京, より抜萃.
- 18) 高松武次郎・川嶋宗継・小山睦夫 (1979) : イオンクロマトグラフィーによる底でい抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量. *分析化学*, **28**, 596—601.
- 19) 川嶋宗継・中川利宏・中嶋美栄子・塩田 晃・谷口孝敏・板坂 修・高松武次郎・松下録治・小山睦夫・堀 太郎 (1978) : 琵琶湖堆積物における種々の元素の鉛直分布と化学的性質—特に, マンガン, リン, ヒ素の分布について—. *滋賀大学紀要 (自然)*, **28**, 13—29.

27.

## ヒ素汚染土壤に栽培された水稻の元素組成

高松武次郎<sup>1</sup>・比嘉房江<sup>2</sup>・吉田富男<sup>3</sup>

### Elemental Composition of Rice Plants Cultivated in As-Polluted Soils

Takejiro TAKAMATSU<sup>1</sup>, Fusae HIGA<sup>2</sup> and Tomio YOSHIDA<sup>3</sup>

#### Abstract

Rice samples were obtained from As-polluted paddy fields (Takachiho, Miyazaki) and from the pot culture in which As-polluted soils (Terayogai, Miyagi; light colored andosol supplied with 200 ppm As) were used. After the samples were dried (80 °C, 1 week) and pulverized, they were analysed for K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr and Pb by X-ray fluorescence spectrometry.

As a result, the uptake of Mn, Cu and Zn in rice appeared to be depressed by arsenic, while the effect of arsenic on the uptake of other elements was not conspicuous. A large amount of Fe was accumulated as oxide covering the roots. Arsenic and a fraction of Ca, Sr, Zn, Mn or Pb are considered to be occluded in the Fe oxide layer. The Fe oxide layer covering the roots may be reduced and brought to a loose structure by As contamination of soil.

#### 1. はじめに

ヒ素の水稻に対する生育阻害は従来湛水下で還元生成される亜ヒ酸によるものと考えられて来た<sup>1)</sup>。しかし、土壤中の亜ヒ酸量や酸化還元電位がほぼ同じであっても、土壤中に有機物が豊富に存在すると生育阻害が顕著に現れる<sup>2)</sup> (この現象は、Asを豊富に含む有機廃棄物を水田に還元した場合、再現される危険性がある)。従って、微生物によって生成される非常に毒性の高い有機ヒ

1. 国立公害研究所 水質土壤環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 昭和56年度 国立公害研究所共同研究員(筑波大学 環境科学研究科 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address:  
Master's Program in Environmental Sciences, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan.
3. 昭和53~55年度 国立公害研究所客員研究員 筑波大学応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan.

素化合物、特にアルシン類が被害を大きくしている可能性や有機物の分解過程で生成される低分子の有機酸の一部が、バクテリアに対するヒ素の毒性作用のために、炭酸ガスにまで充分分解されずに蓄積し、水稻の根を痛めていることなども考えられる。しかし、現在阻害の要因、機構を断定するには至っていない。

本研究では、現地ヒ素汚染水田から採取した水稻とヒ素汚染土でポット栽培した水稻をけい光 X 線分析し、ヒ素がどの元素種の吸収を阻害しているかを明らかにして、水稻に対するヒ素の毒性発現機構を解明する一助とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 水稻試料の調製

水稻試料は 1981 年 8 月 27 日、宮崎県高千穂町土呂久の重汚染、軽汚染、及び非汚染の各水田より採取したもの（品種：黄金錦）と、淡色黒ボク土壌、200 ppm の As（ヒ酸カルシウムとして）を添加した淡色黒ボク土壌、及び宮城県本吉町寺要害の As 汚染田表層土（0～20 cm）でポット栽培したもの（品種：コシヒカリ）である。ポット栽培は次の様に行った。a/5000 ワグネルポットに上記 3 種の土壌にそれぞれ稲ワラを 1%（風乾土当り）、0.5% 添加したものと、稲ワラを加えないものを約 2.5 kg ずつ充てんした。各ポットには 0.48 g の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と 1.53 g の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  をあらかじめ土壌に混合施肥した。1981 年 5 月 12 日（2 回目のポット栽培では、8 月 1 日）、水稻苗を 3～4 本植で移植し、グリーンハウス（20～25 °C、筑波大学農林技術センター）内で 9 月 23 日（2 回目、11 月 6 日）の試料採取日まで全期間湛水で栽培した。湛水は水道水で行った。稲の生育阻害は As と稲ワラの両方を含む土壌で見られたが、特に汚染土（本吉町寺要害）を用いたポットで顕著であった。写真 1 に刈り取り前日、9 月 22 日の生育状況を示した。

採取した試料はまず水道水で、次に蒸留水で充分洗浄した。特に根部は入念に洗浄したが、根

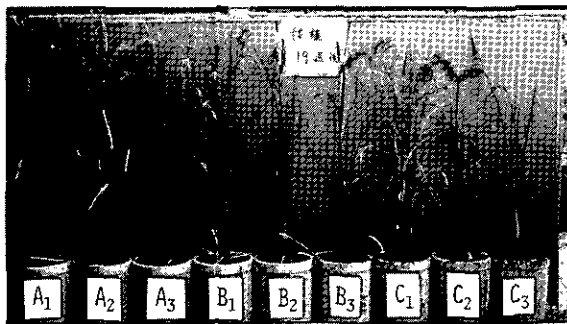


写真 1 水稻の生育状況（1 回目の栽培実験，1981 年 9 月 22 日）

Plate. 1 Growth aspect of rice plants on Sept. 22, 1981.

Soil : (A) Light colored andosol, (B) Light colored andosol supplied with 200 ppm As, (C) As-polluted soil (Terayogai, Miyagi); Rice straw chips : (1) absence, (2) 0.5 %, (3) 1 %.

の表面を覆った鉄の酸化膜層は除去できなかったため、根試料の一部をハイドロサルファイト溶液（約1%）に浸せきし、鉄酸化層をできるだけ除去した試料を得た。洗浄した水稻は葉、茎、根の各部に分け、80℃で約1週間乾燥後、Cyclone Sample Mill (UD Corp.) で粉碎して分析試料とした。

## 2.2 けい光 X 線分析

2.1 で得た粉末試料の 500 mg を取り、これに内標準溶液 (Cs : 100 mg/ml, Se : 1 mg/ml) の 50  $\mu$ l を加えて乾燥した後、ボールミル (アルフレッド・フリッシュ社製, Pulverisette-5/4 型) で良く混合した。これをポリエチレン製サンプルカップに移し、粉体のままけい光 X 線分析 (非分散けい光 X 線分析装置 : ORTEC 社製, TEFA-6111) した。なお、分析操作の詳細は既報<sup>3)</sup>と同様である。

## 3. 結果と考察

分析結果を表 1 に示す。まず茎葉中の各元素の濃度を比較すると、Ca, Mn, As, Br 及び Sr の濃度は茎より葉において高く、Fe も同様の傾向が見られる。一方、K, Rb, Zn では明らかに茎中濃度が高い。次に As 汚染の影響を考察すると、Mn, Cu 及び Zn は明らかにその吸収が抑制される様である。しかし現地試料では、Cu, Zn 濃度はむしろ重汚染地で高いが、これはその様な土壤が As ばかりでなく Cu や Zn も豊富に含んでいたためと考えられる<sup>4)</sup>。他の元素種では As の影響と判断出来る一定の傾向は認められない。また、As 自身の茎葉中濃度は現地試料では汚染の程度に関係なく、数 ppm と一定しており、ポット栽培の試料でも非汚染土で栽培したもの (1 ppm 以下) に比べれば明らかに高いが、高々 10 ppm 前後である。特に注目すべきは Fe と As が根部に多量に蓄積されていることである。これらは還元剤 (ハイドロサルファイト溶液) に浸せきすれば容易に除去できるので、大気中の酸素が稲の茎葉を通して根の表面から放出され、土壤溶液から Fe が根の表面に酸化物として沈着したものと考えられる。また、還元剤処理で除去される Fe と As の割合がほぼ同じであるので、As は Fe が酸化物として沈着する際に吸着、吸蔵されたものであろう。Ca, Sr, Zn, Mn, Pb の一部も同じ現象で Fe の酸化層に取り込まれていると考えられる。また、土壤の As 濃度が高くなるほど根部の Fe 蓄積量が減り、同時に Fe 酸化層はより容易に還元剤で可溶化される傾向にあるので、As は根部の Fe 酸化層の構築を量、質ともに阻害しているといえるであろう。この Fe 酸化層の変化が間接的に水稻の生育阻害に関与している可能性も考えられる。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、現地での水稻試料の採取に御協力下さった宮崎県総合農業試験場の方々に深謝致します。



表 1 ヒ素汚染土壤に栽培された水稻の元素組成  
Table 1 Elemental contents of rice plants cultivated in As-polluted soils

Sample		K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Pb
		%							ppm			
(A) 現地水田 (非汚染)	L	2.29	0.39	844	360	50	23	6.5	73	34	7.9	N.D.
現地水田 (非汚染)	S	2.57	0.09	483	250	38	47	3.1	38	44	1.4	N.D.
現地水田 (非汚染)	R*	1.54	0.12	190	11,200	71	77	104	17	30	5.7	1.7
現地水田 (非汚染)	R	1.39	0.23	327	24,800	42	108	233	17	33	24	5.0
現地水田 (軽汚染)	L	2.06	0.33	734	289	50	22	5.4	25	35	6.8	N.D.
現地水田 (軽汚染)	S	2.33	0.09	468	237	65	46	2.8	14	46	1.5	N.D.
現地水田 (軽汚染)	R*	1.31	0.11	90	3,980	77	124	91	6.4	29	8.5	2.7
現地水田 (軽汚染)	R	1.45	0.13	201	16,600	66	108	297	7.5	34	13	7.7
現地水田 (重汚染)	L	1.95	0.26	283	226	58	25	5.7	61	40	8.8	0.6
現地水田 (重汚染)	S	1.98	0.09	222	160	70	78	3.0	43	53	2.0	0.2
現地水田 (重汚染)	R*	1.19	0.09	45	1,270	103	102	48	14	33	5.0	12
現地水田 (重汚染)	R	1.32	0.13	212	10,100	97	135	305	22	38	10	30
(B) 非汚染土	L, S	1.09	0.27	1,130	426	112	41	0.4	172	19	19	N.D.
非汚染土	R	0.17	0.22	802	35,200	33	32	5.4	23	13	16	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	L, S	0.98	0.23	1,090	400	100	31	0.6	198	15	14	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	R	0.17	0.21	669	33,900	22	34	3.4	21	11	15	1.3
非汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	L, S	1.05	0.18	1,050	397	98	27	0.4	152	15	7.7	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	R	0.19	0.21	774	35,000	19	27	4.5	22	13	19	1.2
非汚染土 (200 ppm As 添加)	L, S	0.95	0.21	775	405	57	30	6.8	166	17	11	N.D.
非汚染土 (200 ppm As 添加)	R	0.15	0.18	858	17,400	29	32	803	35	9.5	13	2.8
非汚染土 (200 ppm As, 0.5% 稲ワラ 添加)	L, S	0.66	0.19	886	506	72	23	12	238	13	15	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 0.5% 稲ワラ 添加)	R	0.14	0.17	804	20,500	38	22	868	30	9.2	13	8.6
非汚染土 (200 ppm As, 1% 稲ワラ 添加)	L, S	0.91	0.18	782	479	83	22	9.7	172	15	7.4	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 1% 稲ワラ 添加)	R	0.16	0.12	592	21,900	29	30	1,180	26	9.7	8.2	2.0
汚染土	L, S	0.89	0.24	1,450	218	62	42	7.8	13	31	10	N.D.
汚染土	R	0.16	0.21	228	16,800	36	39	497	15	10	17	N.D.
汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	L, S	1.37	0.17	1,620	359	124	58	4.8	6.2	14	4.9	N.D.
汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	R	0.17	0.30	261	12,800	49	50	415	17	9.0	16	N.D.
汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	L, S	1.10	0.11	943	305	95	24	3.4	5.0	10	3.0	N.D.
汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	R	0.17	0.19	282	10,900	42	40	539	17	9.1	12	N.D.
(C) 非汚染土	L, S	0.80	0.20	1,340	563	91	39	N.D.	196	21	7.7	N.D.
非汚染土	R	0.16	0.15	420	27,400	18	24	29	14	11	7.6	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	L, S	0.74	0.24	1,540	744	105	42	0.6	237	16	12	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	R	0.18	0.11	539	30,000	14	27	11	16	10	10	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	L, S	0.92	0.30	1,670	944	99	39	N.D.	272	16	10	N.D.
非汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	R	0.18	0.12	518	33,400	17	31	10	16	11	8.1	N.D.
非汚染土 (200 ppm As 添加)	L, S	0.99	0.24	730	386	87	28	12	125	21	12	N.D.
非汚染土 (200 ppm As 添加)	R	0.15	0.14	291	24,100	21	27	777	6.9	10	7.6	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 0.5% 稲ワラ 添加)	L, S	0.85	0.21	737	466	78	25	16	132	16	11	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 0.5% 稲ワラ 添加)	R	0.14	0.12	269	21,700	16	28	758	6.1	9.9	6.4	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 1% 稲ワラ 添加)	L, S	1.00	0.30	997	589	60	21	25	188	18	11	N.D.
非汚染土 (200 ppm As, 1% 稲ワラ 添加)	R	0.16	0.11	390	29,800	16	30	915	11	9.9	4.4	N.D.
汚染土	L, S	1.07	0.30	1,700	245	56	29	11	80	22	13	N.D.
汚染土	R	0.17	0.21	191	18,000	26	38	672	11	11	16	N.D.
汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	L, S	1.31	0.52	527	329	55	14	15	134	12	28	N.D.
汚染土 (稲ワラ 0.5% 添加)	R	0.20	0.22	195	24,500	26	32	950	9.7	10	18	N.D.
汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	L, S	0.95	0.72	434	476	39	13	26	278	13	53	N.D.
汚染土 (稲ワラ 1% 添加)	R	0.19	0.25	412	22,600	60	55	1,040	6.8	11	18	N.D.

値は 80°C 乾重量当たり、(A): 宮崎県高千穂町水田で、'81. 8. 27 に採取、(B), (C): 非汚染土 (淡色黒ボク土壌) 及び汚染土 (宮城県本吉町寺栗巻) を用いて行ったポット栽培実験、1 回目及び 2 回目

L: 葉, S: 茎, R: 根

R\*: ハイドロサルファイト溶液による洗浄を行った試料

引用文献

- 1) 前田信寿・手代木智 (1957) : 水田に於ける砒素害除毒について. 日本土壤肥科学雑誌, 28, 13—16.
- 2) 高松武次郎・比嘉房江・吉田富男 (未発表)
- 3) Takamatsu, T. (1980) : Analysis of Pepperbush by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.  
In "Preparation, Analysis and Certification of PEPPERBUSH Standard Reference Material" edited  
by K. Okamoto, Res. Rep. NIES, No 18, 54—59.
- 4) 宮崎県総合農業試験場 (1977) : ひ素染汚染土壌対策試験成績書. (総合助成: 昭和 48—50 年度), 111.

28.

## 合成高分子凝集剤の植物影響\*

久保井 徹<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>

### Effect of Synthetic Polymer Flocculants on Higher Plants

Toru KUBOI<sup>1</sup> and Kunihiro FUJII<sup>1</sup>

#### Abstract

Effect of synthetic polymer flocculants on various growth stage of higher plants was investigated using liquid-shaking, water and soil cultures. The results of germination experiment (liquid-shaking culture) showed that, of the 44 commercial flocculants tested, only the cationic ones inhibited root elongation of turnip (*Brassica rapa*) at a concentration of less than 50 mg/l. Critical concentrations of the cationic flocculants which inhibit the elongation of turnip roots to 50% (ED<sub>50</sub>) were negatively correlated to the anion exchange capacity of the flocculants ( $r = -0.92, P < 0.001$ ). A similar relationship was observed in the root elongation of Chinese cabbage (*B. Pekinensis*) and rape (*B. rapa*). Sesame (*Sesamum indicum*) and cucumber (*Cucumis sativus*) were also sensitive to the effect of a cationic flocculant (No. 19) whereas monocotyledonous wheat (*Triticum aestivum*) and rice (*Oryza sativa*) were less sensitive.

Water-cultured turnip also showed the inhibition of root growth by 12.5 to 100 mg/l of cationic flocculants. In addition, the aerial parts became pale-green to yellow and the weight was reduced by the increase in the concentration of cationic flocculants. Analyses of elements in turnip grown on media containing various concentrations of a cationic flocculant revealed low content of iron (less than 50 mg/kg dry matter) in the leaves and extremely high content of copper (more than 100 mg/kg dry matter) in the fibrous roots as compared to the contents in the control plant. This was confirmed by the fact that the co-existence of copper and the flocculant caused severe chlorosis.

Results of soil cultures seemed to be somewhat more difficult to interpret. Young sesame (15-day old) was sensitive to the effect of a cationic flocculant (No. 19) (more than 100 mg/kg soil) although the growth of cucumber at the same age was stimulated by the addition of the flocculant at the concentrations of 100 to 400 mg/kg soil. Yield of turnip, rice, corn, soybean, barley, rape, pea, Chinese cabbage and bush bean at maturity or in the semi-mature stage was not significantly affected by soil addition of

\* 本論文の一部は日本植物生理学会 1980 年度年会 (4 月 8 日, 東京) 及び日本土壌肥料科学会昭和 57 年度大会 (4 月 6 日, 福岡) において発表した。

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

flocculants, although the plants grown on a volcanic ash soil (total Cu in surface and subsurface soils were 117 and 150 mg/kg, respectively) tended to be more sensitive to the effect of cationic flocculants than those grown on a sandy soil (total Cu was 7.5 mg/kg). Even in soil culture, chlorosis appeared on turnip leaves when the flocculant No. 19 and copper were added simultaneously.

These results suggest that the toxicity of cationic polymer flocculants for higher plants is caused by 1) physical inhibition of root elongation and 2) copper accumulation in or on the roots.

## 1. はじめに

生活廃水の処理場や、各種廃水の生物処理施設における固液分離には、従来、消石灰一塩化第二鉄などの無機凝集剤が使用されていた。しかしながら、無機凝集剤は汚泥固形分の1/3~1/2にも相当する多量の添加を必要とし、汚泥の焼却、埋立て、さらには農地還元の際してもさまざまな問題を引き起こしている。合成高分子凝集剤の使用により、これらの問題点の多くが解決できるため、近年その使用量が多くなり、将来は大半の有機性廃水の処理に、この凝集剤が用いられる可能性がある。

合成高分子凝集剤は、アクリルアミド、アクリル酸及びこれらの類縁化合物の重合によって製造されたものが多く、有機物を多く含む廃水処理には、多価アニオン交換体としての性質を付与されたカチオン性凝集剤の使用が一般的である<sup>1)</sup>。高分子凝集剤は処理水中に残存、あるいは汚泥とともに系外へ出されることによって環境とのかかわりを持つようになるが、多くの場合、生物に対して無害に近いものと考えられていた<sup>2-5)</sup>。例外的に淡水魚類に対し、カチオン性凝集剤が害を及ぼすことが知られている<sup>6-10)</sup>が、植物に対しては、ポット(土耕)試験において、高濃度のカチオン性凝集剤が害を及ぼす<sup>11)</sup>程度で、実用上無害に近いとの見方が一般的であった<sup>2,3,11-13)</sup>。

著者らは前報<sup>14)</sup>において、発芽時のコカブ根の伸長と土壤藻類(*Chlamydomonas*)の生育が、低濃度のカチオン性凝集剤によって阻害されることを報告した。本報告では高等植物に対するカチオン性凝集剤の害作用について、凝集剤間差、植物間差、栽培様式間差を明らかにし、阻害機構の推測を試みる。高分子凝集剤の使用が土壌-植物生態系に与える影響に関しても考察する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試した高分子凝集剤

凝集剤製造各社及び高分子凝集剤懇話会から供与を受けた42種と、薬品会社から購入したポリアクリルアミド2種の計44種を使用した。イオン性による分類の内訳は、カチオン性30種、ノニオン及びアニオン性各7種である。供試した凝集剤の構造、分子量、粘度、イオン基導入率及びイオン交換容量を表1に示した。イオン交換容量を除く他の物性は製造各社及び高分子凝集剤懇話会から提供を受けたものをそのまま引用した。

表 1 供試した高分子凝集剤の性質  
Table 1 Some properties of polymer flocculants used in this experiment.

FLOCCULANT NO.	MOLECULAR* STRUCTURE	IONIC PROPERTY	MOLECULAR WEIGHT ( $\times 10^{-6}$ )	VISCOSITY (at 0.1 %) (cps)	IONIC RESIDUE (%)	ION EXCHANGE CAPACITY (meq/g)
1	—	CATIONIC	2	—	—	—
2	—	CATIONIC	6	—	—	0.97
3	—	CATIONIC	5	—	—	2.00
4	—	CATIONIC	3	—	—	3.18
5	—	CATIONIC	4	—	—	—
6	—	CATIONIC	—	—	—	—
7	PMA+PAM	CATIONIC	6.5	465	20	1.65
8	PAM (MAN)	CATIONIC	5	320	50	2.32
9	PAM (MAN)	CATIONIC	5	100	60	—
10	PAM (MAN)	CATIONIC	8.5	450	60	3.49
11	PMA+PAM	CATIONIC	—	300	10	1.39
12	PMA+PAM	CATIONIC	—	300	20	1.72
13	PMA+PAM	CATIONIC	2.5	350	40	2.37
14	PMA+PAM	CATIONIC	3	400	60	2.54
15	PAM (MAN)	CATIONIC	3	20	—	—
16	PMA+PAM	CATIONIC	2	300	100	3.53
17	PMA	CATIONIC	—	—	100	3.51
18	PMA	CATIONIC	—	—	100	3.73
19	PMA	CATIONIC	—	—	100	3.99
20	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	80	3.61
21	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	60	2.78
22	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	50	2.75
23	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	40	1.85
24	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	40	2.14
25	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	20	1.38
26	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	20	1.80
27	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	20	1.60
28	PMA+PAM	CATIONIC	—	—	10	1.08
29	PAM (MAN)	CATIONIC	—	—	—	—
30	PAM (MAN)	CATIONIC	—	—	—	—
31	PAM	NONIONIC	10	—	—	—
32	PAM+PAA	NONIONIC	9	—	5	—
33	PAM	NONIONIC	—	—	—	—
34	PAM	NONIONIC	—	—	—	—
35	PAM	NONIONIC	—	—	—	—
36	PAM	NONIONIC	—	—	—	—
37	PAM	NONIONIC	—	—	—	—
38	—	ANIONIC	12	—	—	—
39	—	ANIONIC	14	—	—	—
40	—	ANIONIC	15	—	—	—
41	—	ANIONIC	12	—	—	—
42	PAM	ANIONIC	—	—	20	—
43	PAM	ANIONIC	—	—	20	—
44	PAM	ANIONIC	—	—	20	—

\* : PMA; Polymer of dimethylaminoethylmethacrylic acid or its analogues  
PAM; Polyacrylamide or its analogues  
PAA; Polyacrylic acid or its analogues  
PMA+PMA; Copolymer of PMA and PAM  
MAN; Denatured by Mannich-type condensation

## 2.2 供試植物

中生金町コカブ (*Brassica rapa* L.) を主として用いた。無双白菜 (*Brassica Pekinensis* Rupr.), コマツナ (*Brassica rapa* L.), 金ゴマ (*Sesamum indicum* L.), トキワ地這キュウリ (*Cucumis sativus* L.), 小麦(農林 61号) (*Triticum aestivum* L.), 陸稲(ハッサクモチ) (*Oryza sativa* L.), 水稻(ホウネンワセ) (*Oryza sativa* L.), 大豆 (*Glycine max* (L.) Merrill.), 菜豆 (*Phaseolus vulgaris* L.), 三十日絹さやえん豆 (*Pisum sativum* L.), 二条大麦 (*Hordeum distichum* L. emend Lam.), トウモロコシ(ハニーパンタム) (*Zea mays* L.) の12種も一部の実験に供試した。種子は購入後, 低温低湿下で使用直前まで貯蔵した。

## 2.3 試験方法

### 2.3.1 発芽試験

暗所下液内発芽試験は既報<sup>14)</sup>に準じて行った。実験条件は, 容器—100 ml 三角フラスコ, 液量—20 ml, pH 6, 30 °C, 80 rpm, 植物個体数—10, 処理期間—播種後1日~3日(コカブ, コマツナ, ハクサイ, ゴマ, キュウリ)または2日~4日(陸稲, 小麦), 2反復, 供試凝集剤濃度段階—5~7(倍率2の等間隔), 対照—蒸留水とした。

試験終了後, 個体ごとに根長を測定し, 根の伸長率を  $\frac{L_t - L_0}{L_c - L_0} \times 100$  として算出した。ただし,  $L_t$ ,  $L_c$ ,  $L_0$  はそれぞれ処理区の根長, 対照区の根長, 試験開始時の根長を示す。薬剤に対する植物影響を評価する上で, 動物実験における LD<sub>50</sub>, 魚毒試験における TIm と同様に, ED<sub>50</sub> (Effective Dose 50, 50%生育阻害濃度) が毒性基準として用いられている<sup>15,16)</sup>ため, 本報告でも根の伸長率を基礎として ED<sub>50</sub> 値を決定した。ED<sub>50</sub> (mg/l) は, 横軸に凝集剤濃度の対数値, たて軸に伸長率をプロットすることにより, グラフから求めた。

ろ紙発芽試験は常法<sup>17)</sup>に従って行ったが, 温度を2水準(30 °Cと20 °C), pHも7と6の2水準, 凝集剤濃度4水準(0, 100, 300, 1,000 mg/l)に設定した。なお, pHは10 mMのリン酸緩衝液を用いて調整した。

### 2.3.2 水耕試験

1夜催芽させたコカブ種子を10個, 発泡スチロール枠に張ったナイロン網上に置床した。これを300 ml 容ポリビーカー(周囲を遮光)中の蒸留水(300 ml)に浮かべることによって栽培を開始した。水耕液は Long Ashton 組成<sup>18)</sup>の KNO<sub>3</sub> と Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 5 mM, EDTA—Fe·Na を 0.05 mM としたものを pH 6 に調整して使用したが, 播種後8日目までは蒸留水, 1/10 濃度水耕液, 1/5 濃度水耕液, 1/2 濃度水耕液の順に塩類濃度を高めていった。8日目にビーカー当たり1個体(20日間栽培区では5個体)を残して間引きし, 以後, 水耕液原液で栽培した。11日後, 水耕液に種々濃度の凝集剤(No. 19)を添加して試験を開始した。以後, 前半は3日, 後半は2日ごとに液を交換(凝集剤も添加)して栽培を続け, 30日後(処理開始19日後)に収穫した。20日間

栽培区では、処理開始 10 日後に収穫した。栽培は 12 時間明期 (19,000 lx, 25 °C), 12 時間暗期 (20 °C), 湿度 60% に設定したグロースキャビネット内で行い, また培養液には連続的に通気した。

初期生育試験 (13 日間) では容器として 35 mm フィルムケース (不透明樹脂製) を用い, 播種時から水耕液 (原液) に各種の凝集剤を添加した。環境条件は上記 30 日試験と同一にしたが, 液に対する通気は行わなかった。

### 2.3.3 土耕試験

土壌 (風乾土) と肥料及び凝集剤は, 所定量を配合した後, ポリ袋内で十分混合してからポットに充てんした。実験条件は表 2 に示した。実験 1 (表 2) では凝集剤溶液と風乾土をポリ袋内で混合し, ポットに充てんした後, 更に蒸留水を加えて最大容水量の 60% の水分状態とした。

表 2 土耕試験の概要  
Table 2 List of soil culture experiments

EXPERIMENT	1	2	3	4	5	6	7
FLOCCULANT (mg/kg dry soil)	No. 19 0, 25, 50, 100, 200, 400, 800	Nos. 2, 32, 40 0, 100, 250, 500, 1000	No. 2 0, 500, 1000	No. 2 0, 100, 250, 500, 750, 1000	No. 3 0, 500, 1000	No. 2 0, 41, 124, 410	No. 19 0, 100
SOIL*	LCA SAND SF SF	LCA SF	LCA SF	LCA LCA SF SB	LCA LCA SAND SF SB SF	LCA SF	SAND SF
pH	6.2 6.1	7.0	7.0	7.0 7.0	7.0 7.0 7.0	6.2 7.0	6.1
FERTILIZER (g/pot)	N 0 P 0 K 0	0.1 0.1 0.1	0.2 0.13 0.17	0.6 0.52 0.5	1.0 0.65 0.83	1.0 0.87 0.83	0 0 0
POT SIZE	100 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	100 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>	200 cm <sup>3</sup>	200 ml beaker
PLANT SPECIES	TURNIP, RAPE, CHINESE CABBAGE, WHEAT, SESAME, CUCUMBER	RAPE	SOYBEAN, BARLEY, BUSH BEAN, CHINESE CABBAGE, TURNIP	CORN	RICE	TURNIP	TURNIP
REPLICATES	2	3	4	3	2	1	3
DURATION (DAYS)	15	32	21	76	31	63	15
ENVIRONMENTAL CONDITIONS	12HL (12k lx, 25°C) -12HD (20°C) 60% R.H.	N A T U R A L LIGHT 25°C (DAY)-20°C (NIGHT) 60% R.H.	SAME AS EXP.-2	SAME AS EXP.-2	SAME AS EXP.-2 EXCEPT FOR LOW LAND CONDITION	SAME AS EXP.-2 EXCEPT FOR SOIL TEMP. (30, 25°C)	SAME AS EXP.-1 EXCEPT FOR C u ADDITION (0, 20, 40mg/kg)

\*: LCA, Light colored andosol (Yatabe-machi); SAND, Sandy soil (Ichinomiya-machi); SF, Surface soil; SB, Subsurface soil

### 2.3.4 凝集剤のイオン交換容量

カチオン性凝集剤の陰イオン交換容量は, ポリビニル硫酸カリウムを用いたコロイド滴定法<sup>19)</sup>により求めた。

### 2.3.5 植物体分析

新鮮物重量を測定した植物試料は、80 °C で3日間乾燥させて乾燥物重を測定後、サイクロテク（ケルテク社製）を用いて粉碎した。粉碎物の一定量をはかり取り、全炭素と全窒素は元素分析計（Carlo Erba 製）で直接測定し、その他の元素は硝酸一過塩素酸分解後、1%硝酸で定容として分析に供した。Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn はフレイム原子吸光法で、Cu はフレイムレス原子吸光法（高濃度の場合はフレイム原子吸光法）で、また P はバナドモリブデン酸法により測定した。結果はすべて風乾物 1 g 当たりの含有量で表示した。クロロフィル含量は無傷葉のまま直接グリーンメーター（フジ写真フィルム K.K. 製 GM 1 型）で測定し、相対値として表示した。

## 3. 結果

### 3.1 発芽, 初期生育試験結果

#### 3.1.1 凝集剤間の毒性比較

暗所下液内発芽法を用いたコカブ根伸長試験法<sup>14)</sup>を用いて、44 種の高分子凝集剤の毒性をスクリーニングした。その結果を表 3 に示した。50 mg/l または 100 mg/l の凝集剤濃度では、供試した全ての凝集剤とも、コカブの発芽率に影響を及ぼさなかった。一部の凝集剤については 500 mg/l まで濃度をあげて実験したが、すべての濃度域で発芽阻害は起こらなかった。

一方、50 mg/l または 100 mg/l の凝集剤濃度における根の伸長率は、ノニオン性 (No. 31~37) 及びアニオン性 (No. 38~44) の凝集剤では対照（蒸留水）と比べてほとんど差がなかった。しかし、カチオン性の凝集剤 (No. 1~30) では一つの例外もなく根の伸長率が低下し、対照の 13~54% となった。これらのカチオン性凝集剤について ED<sub>50</sub> 値を決定したところ、製品によって値に大小があり、3.3~210 mg/l の範囲にあることが判明した。

表 3 にはまた、凝集剤中に不純物として含まれている可能性があるアクリルアミド (モノマー) 及びアミン類 (例としてトリエチルアミン、トリメチルアミンをとり上げた) についての根伸長試験の結果を付記したが、100 mg/l において特に顕著な影響は認められなかった。

#### 3.1.2 凝集剤の物性と根伸長阻害との関連

高分子凝集剤の分子量、粘度、イオン基導入率はそれぞれ 2~15×10<sup>6</sup>, 20~465 cps, 0~100% の範囲内にあった (表 1)。これらの値と根伸長率 (表 3) との関連を検討したところ (表 4)、粘度は根伸長率とはほとんど相関がないことがわかった。しかしながら、分子量の大きい製品ほど根伸長率が大きく、またカチオン性の強い製品ほど根伸長率が低い傾向が認められた。凝集剤の試験濃度は、害作用の強いものに対しては 50 ml/g まで、また害作用の弱い (もしくは無い) ものに対しては 100 mg/l 以上の範囲でしか設定していない場合もある。それ故、表 3 に示した根伸長率は 50 mg/l と 100 mg/l の濃度における値が混在している。そこで凝集剤濃度と根伸長率の関係から算出した ED<sub>50</sub> 値をカチオン性凝集剤の毒性基準と考えて、同剤の物性と比較した。そ



表 3 コカブの発芽と根伸長に与える各種高分子凝集剤の影響  
Table 3 Effect of polymer flocculants on germination and root elongation of turnip.

FLOCCULANT NO.	MOLECULAR+ STRUCTURE	IONIC PROPERTY	GERMINATION (%)	ELONGATION (%)	ED50 (ppm)
1	—	CATIONIC	98	13	7.5
2	—	CATIONIC	100	45	38
3	—	CATIONIC	100	33	17
4	—	CATIONIC	100	20	4.2
5	—	CATIONIC	96	14	18
6	—	CATIONIC	100	33	4.2
7	PMA+PAM	CATIONIC	98	26	28
8	PAM (MAN)	CATIONIC	94	18	6.8
9	PAM (MAN)	CATIONIC	100	13	5.0
10	PAM (MAN)	CATIONIC	98	17	4.0
11	PMA+PAM	CATIONIC	98	48	82
12	PMA+PAM	CATIONIC	96	28	17
13	PMA+PAM	CATIONIC	98	39	12
14	PMA+PAM	CATIONIC	98	32	7.1
15	PAM (MAN)	CATIONIC	94	24	10
16	PMA+PAM	CATIONIC	100	23	5.2
17	PMA	CATIONIC	94*	24*	5.2
18	PMA	CATIONIC	98*	20*	4.4
19	PMA	CATIONIC	100*	16*	3.3
20	PMA+PAM	CATIONIC	98*	25*	6.1
21	PMA+PAM	CATIONIC	96*	29*	8.6
22	PMA+PAM	CATIONIC	98*	37*	6.3
23	PMA+PAM	CATIONIC	100*	33*	12.5
24	PMA+PAM	CATIONIC	93*	28*	16.5
25	PMA+PAM	CATIONIC	100	49	35
26	PMA+PAM	CATIONIC	100	33	20
27	PMA+PAM	CATIONIC	96	44	56
28	PMA+PAM	CATIONIC	96	54	210
29	PAM (MAN)	CATIONIC	98	28	21
30	PAM (MAN)	CATIONIC	94	32	32
31	PAM	NONIONIC	98	110	—
32	PAM+PAA	NONIONIC	98	99	—
33	PAM	NONIONIC	100	112	—
34	PAM	NONIONIC	96	104	—
35	PAM	NONIONIC	100	101	—
36	PAM	NONIONIC	100	109	—
37	PAM	NONIONIC	98	112	—
38	—	ANIONIC	100	104	—
39	—	ANIONIC	96	104	—
40	—	ANIONIC	98	98	—
41	—	ANIONIC	96	94	—
42	PAM	ANIONIC	100	87	—
43	PAM	ANIONIC	98	79	—
44	PAM	ANIONIC	98	87	—
—	ACRYLAMIDE	—	—	61	220
—	TRIETHYLAMINE	—	—	117	—
—	TRIMETHYLAMINE	—	—	100	—

\* : PMA; Polymer of dimethylaminoethylmethacrylic acid or its analogues

PAM; Polyacrylamide or its analogues

PAA; Polyacrylic acid or its analogues

PMA+PAM; Copolymer of PMA and PAM

MAN; denatured by Mannich-type condensation

\*;Determined at 50 mg/l. The others are determined at 100 mg/l.

ED50;Effective dose of a flocculant which inhibits the elongation of root to 50 %.

の結果、カチオン基導入率の大きい製品ほど  $ED_{50}$  値が小さい(毒性が強い)関係が認められた(表4, 図1)。両因子とも対数変換した場合の相関係数は $-0.94$  (0.1%水準で有意)であった(表4)。次にカチオン性凝集剤の陰イオン交換容量を求め、 $ED_{50}$  値との関連を調べると、図1と同様に負の相関が認められた( $r=-0.92$ , 0.1%水準で有意)(図2)。この場合、強カチオン領域では1次回帰式からのずれが小さく、カチオン性が弱くなるほどずれが大きくなる傾向があった。

表 4 高分子凝集剤の物性とコカブ反応との相関係数行列

Table 4 Correlations between the properties of polymer flocculants and the responses of turnip

	MOL WEIGHT	VISCOSITY	CATION %	A.E.C	GERMINATION %	ELONGATION %	$ED_{50}$
MOL WEIGHT							
VISCOSITY	N.S. (8) <sup>†</sup>						
CATION %	N.S. (7)	N.S. (9)					
A.E.C.	N.S. (9)	N.S. (8)	0.955*** (20)				
GERMINATION %	N.S. (19)	N.S. (10)	N.S. (21)	N.S. (23)			
ELONGATION %	0.851*** (19)	N.S. (10)	-0.696*** (21)	-0.794*** (23)	N.S. (44)		
$ED_{50}$	N.S. (13)	N.S. (10)	-0.544* (21)	-0.574** (23)	N.S. (30)	0.851*** (19)	
	LOG MOL WEIGHT	LOG VISCOSITY	LOG CATION %	LOG A.E.C.	LOG GERMINATION %	LOG ELONGATION %	LOG $ED_{50}$
MOL WEIGHT		N.S. (8)	N.S. (7)	N.S. (9)	N.S. (19)	0.793*** (19)	N.S. (13)
VISCOSITY	N.S. (8)		N.S. (9)	N.S. (8)	N.S. (10)	N.S. (10)	N.S. (10)
CATION %	N.S. (7)	N.S. (9)		0.935*** (20)	N.S. (21)	-0.671*** (21)	-0.836*** (21)
A.E.C.	N.S. (9)	N.S. (8)	0.936*** (20)		N.S. (23)	-0.800*** (23)	-0.890*** (23)
GERMINATION %	N.S. (19)	N.S. (10)	N.S. (21)	N.S. (23)		N.S. (44)	N.S. (30)
ELONGATION %	0.788*** (19)	N.S. (10)	-0.764*** (21)	-0.818*** (23)	N.S. (44)		0.774*** (30)
$ED_{50}$	N.S. (13)	N.S. (10)	-0.707*** (21)	-0.645*** (23)	N.S. (30)	0.566** (30)	
	LOG MOL WEIGHT	LOG VISCOSITY	LOG CATION %	LOG A.E.C.	LOG GERMINATION %	LOG ELONGATION %	LOG $ED_{50}$
LOG MOL WEIGHT							
LOG VISCOSITY	N.S. (8)						
LOG CATION %	N.S. (7)	N.S. (9)					
LOG A.E.C.	N.S. (9)	N.S. (8)	0.959*** (20)				
LOG GERM. %	N.S. (19)	N.S. (10)	N.S. (21)	N.S. (23)			
LOG ELONGATION	0.736*** (19)	N.S. (10)	-0.718*** (21)	-0.804*** (23)	N.S. (44)		
LOG $ED_{50}$	N.S. (13)	N.S. (8)	-0.935*** (21)	-0.917*** (23)	N.S. (30)	0.719*** (30)	

†, number of samples; N.S., not significant at the 10% level; \*, significant at the 5% level; \*\*, significant at the 1% level; \*\*\*, significant at the 0.1% level

A.E.C., anion exchange capacity (meq/g)

### 3.1.3 カチオン性凝集剤感受性の植物種間差

No. 19, 21, 24, 28 (表1) の4種の凝集剤について、コマツナ及ばハクサイの根伸長に対する  $ED_{50}$  値を決定し、これらの製品の陰イオン交換容量との関連をみたところ、図2に示したコカブの場合と同様の関係が得られた(図3)。

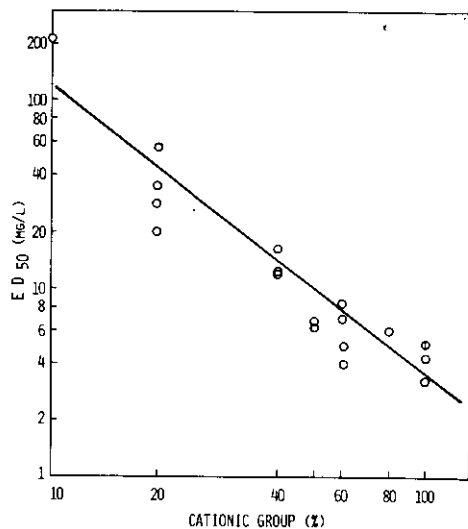


図 1 高分子凝集剤のカチオン基導入率とコカブ根の伸長に対する ED<sub>50</sub> 値との関係

Fig. 1 The relationship between cationic residue percentage of polymer flocculants and ED<sub>50</sub> for turnip root elongation

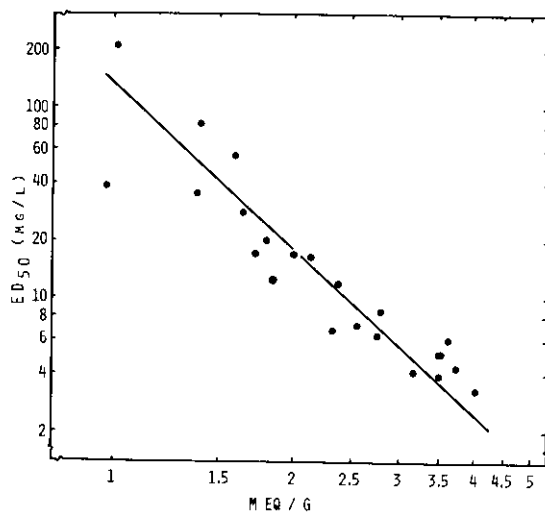


図 2 カチオン性凝集剤のイオン交換容量とコカブ根の伸長に対する ED<sub>50</sub> 値との関係

Fig. 2 The relation of anion exchange capacity of cationic flocculants to ED<sub>50</sub> for turnip root elongation

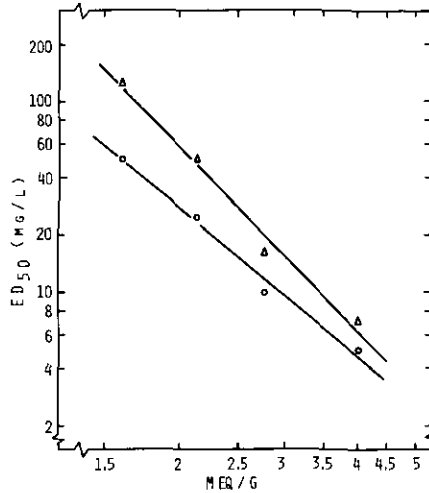


図 3 カチオン性凝集剤のイオン交換容量とハクサイ及びコマツナの根の伸長に対する  $ED_{50}$  値との関係

Fig. 3 The relation of anion exchange capacity of cationic flocculants to  $ED_{50}$  for root elongation of Chinese cabbage (○) and (△) repe

次に、コカブ、コマツナ、ハクサイ、ゴマ、キュウリ、小麦及び陸稲の7植物について No. 19 の凝集剤の濃度を変えて根の伸長量を測定した(図4)。その結果、ゴマは1.5 mg/lにおいてすら、伸長率が64%にまで低下し、調べた植物種の中では最も感受性が高いことが判明した。コカブは同じ濃度で74%と次に感受性が高く、次にハクサイ、コマツナの順であった。キュウリは比較的耐性が強く50 mg/lにおいて49%の伸長率を示した。これらの双子葉植物に比べて、小麦と陸稲の根長は50 mg/lの濃度でも余り短くならなかった。

#### 3.1.4 ろ紙発芽試験による要因実験結果

植物に対する薬害試験は、通常第1次スクリーニングとしてシャーレ・ろ紙発芽試験を行うため<sup>15)</sup>、この方法により、pHと温度を変えた場合の凝集剤の効果を調べた。凝集剤として No. 2 を、植物としてコカブを用い、pH、温度、凝集剤濃度を組み合わせた2<sup>4</sup>直交実験の結果を表5に、その分散分析表を表6に、また表7に各要因毎の平均値を示した。発芽率はすべての処理区で98%以上であり、処理間に差がなかったが、新鮮物量、根長、莖長及び全長は凝集剤濃度の増加に伴って減少していた。ただし、液内発芽法で最も顕著な差があった根長についてはばらつきが大きく、5%水準で有意差が認められなかった。全長及び根長/莖長比は凝集剤濃度と培養温度との交互作用が認められた。30℃では凝集剤濃度の増加に伴って全長が減少し、かつ根長/莖長比が低下して、特に根が阻害を受けるのに対し、20℃では300 mg/lまで全長と根長/莖長比は

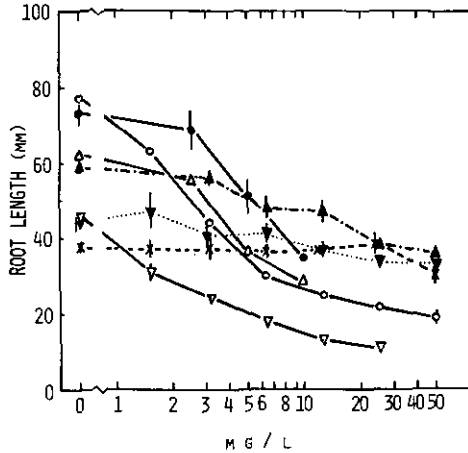


図 4 カチオン性凝集剤 (No. 19) の濃度変化とコカブ, コマツナ, 白菜, キュウリ, ゴマ, 小麦及び陸稲の根の長さの変化の関係

Fig. 4 Effect of a cationic polymer flocculant No. 19 on root elongation of turnip (○), rape (●), Chinese cabbage (△), cucumber (▲), sesame (▽), wheat (▼) and upland rice (×)

A bar on a symbol means a variation between two flasks. A symbol without a bar means that the variation is within the symbol.

むしろ増加していた。

### 3.2 水耕試験結果

#### 3.2.1 コカブの生育に対する凝集剤の影響

イオン交換容量の異なる4種類のカチオン性凝集剤 (No. 19, 21, 24, 27) を, 40 mg/lとなるよう水耕液に添加して, コカブを13日間栽培した。写真1に生育状況を, また図5に部位別の収量を示した。カチオン性が強い凝集剤ほど (No. 27 → No. 19) 植物の生育は地上部, 地下部とも低下した。No. 19の凝集剤を含む培養液に生育させた個体では, 対照区に比べて根部で4.3%, 地上部で16.6%の収量 (新鮮物重) しか示さなかった。また, 収量の低下に先立って根及び茎葉に異常症状が認められた。いずれの凝集剤処理区でも根は褐変して先端が肥大し, 一方, 地上部はNo. 24, 21, 19区において葉色が薄れ, 特にNo. 19区では黄白化した (写真1)。

No. 19, 20, 21及び27のカチオン性凝集剤を用いて20日間水耕栽培した場合にも, これらの凝集剤の添加によって生育が著しく低下した (図6, 表8)。この実験では対照区の葉色が淡く, 若干要素欠乏気味であったために, No. 27の25 mg/l区の葉はむしろ対照区より濃緑色であったが, どの凝集剤区でも100 mg/l区では若葉が黄化した。しかしながら, 栽培13日目の結果 (写真1) ほど黄化症状は激しくなかった。一方, 根部はすべての凝集剤添加区において, 生育が不良になるとともに褐変した。

表 5 コカブの発芽初期生育に与える高分子凝集剤 (X), pH (P) と温度 (T) の影響

Table 5 Combined effect of a cationic flocculant No. 2 (X), pH (P) and temperature (T) on germination of turnip

No.	TREATMENT			GERMINATION (%)	FR. WT. (g)	ROOT (mm)	STEM (mm)	STEM+ROOT (mm)	STEM/ROOT
	X (mg/l)	P	T (°C)						
1	0	7	30	100	4.22	22.94	18.65	40.62	1.41
2	0	6	30	100	3.43	18.27	15.21	33.60	1.24
3	0	7	20	100	4.21	23.51	12.38	35.64	2.01
4	0	6	20	99.1	3.25	20.98	10.93	32.11	2.03
5	100	7	30	100	2.97	12.42	14.36	24.88	0.80
6	100	6	30	98.1	2.71	9.90	13.38	25.53	0.82
7	100	7	20	98.6	3.97	22.61	12.82	35.37	1.88
8	100	6	20	98.2	3.62	25.48	11.47	37.05	2.45
9	300	7	30	99.5	3.71	9.42	16.56	27.36	0.62
10	300	6	30	100	2.82	10.32	13.02	24.45	0.78
11	300	7	20	100	3.33	22.52	12.11	35.46	2.14
12	300	6	20	100	3.34	13.60	11.51	38.31	2.60
13	1,000	7	30	100	3.05	12.16	15.35	27.43	0.84
14	1,000	6	30	99.4	2.00	3.51	10.77	14.11	0.49
15	1,000	7	20	98.6	3.38	20.92	10.17	25.49	2.29
16	1,000	6	20	100	2.37	16.83	7.74	24.45	2.51

The experiment is carried out by a conventional petri dish-filter paper method.

pH is adjusted by 10 mM Na-phosphate buffer.

FR.WT.; Fresh weight (g)/100 seedlings



写真 1 各種のカチオン性凝集剤の添加 (40 ppm) によるコカブの生育低下とクロロシスの発現

Plate 1 Reduction of growth and increased chlorosis of turnip with increasing ion exchange capacity of cationic flocculants

Treatments are (from the left to the right); no flocculants, 40 mg/l of Nos. 27, 24, 21 and 19 flocculants. For legends, see Fig. 5.

表 6 コカブの発芽と初期生育に与える高分子凝集剤 (X), pH (P) 及び温度 (T) の影響に関する分散分析

Table 6 Analysis of variance for the effect of a flocculant, pH and temperature on germination of turnip

FACTOR		d.f.	FR.WT.	ROOT(R) LENGTH	STEM(S) LENGTH	R+S	R/S
FLOCCULANT	(X)	3	12.80*	4.48	15.36*	24.32*	2.89
pH	(P)	1	28.79*	3.80	44.12**	8.34	6.00
TEMPERATURE	(T)	1	6.72	22.87*	102.90**	31.52*	826.56**
XP		3	1.95	0.60	2.02	3.04	5.11
XT		3	3.49	1.94	4.73	10.94*	25.11*
PT		1	0.48	0.03	5.89	8.29	18.00*
ERROR		3					
Ve			0.061	12.45	0.49	4.55	0.009

\* : Significant at the 5 % level

\*\* : Significant at the 1 % level

表 7 コカブの発芽と初期生育に与える凝集剤, pH 及び温度の要因効果

Table 7 Factor effect of a flocculant, pH and temperature on germination of turnip

FACTOR	LEVEL	FR.WT. (g)	ROOT(R) (mm)	STEM(S) (mm)	R+S (mm)	R/S
FLOCCULANT	(mg/l) 0	3.78	21.43	14.29	35.49	1.67
	100	3.32	17.60	13.00	30.21	1.49
	300	3.30	13.97	13.30	31.40	1.54
	1000	2.70	13.35	11.00	22.87	1.52
pH	7	3.61	18.31	14.05	31.53	1.50
	6	2.94	14.86	11.75	28.45	1.62
TEMPERATURE	(°C) 30	3.11	12.37	14.66	27.00	0.88
	20	3.43	20.81	11.14	32.99	2.24

No. 19 の凝集剤を用いて 30 日間水耕を続けた場合 (処理期間 19 日) にも, 凝集剤の添加に伴って生育は低下したが, その程度は前二者の短期栽培結果よりさらに弱く (表 9), また葉色の淡化程度も弱くなり, 100 mg/l 区においてすら完全な黄化は認められなかった。また根部を可食部と細根部にわけて測定したところ, 可食部では 100 mg/l 区で, はじめて顕著な減少を示したのに対し, 細根部では 25~50 mg/l 区から重量が減少しはじめた。さらに根の褐変化と根端の肥大は 12.5 mg/l 区でも明白であった (写真 2)。根端の切片を凍結ミクトロームを用いて作成して検鏡したところ, 凝集剤処理区の根では, 先端から 5 mm 程度上においても細胞が短小であり, 対照区の根における, この部位の細胞の長さの  $\frac{1}{2}$  以下にすぎなかった。

表 8 種々のカチオン性凝集剤を含む培養液で水耕栽培したコカブの生育  
 Table 8 Effect of various concentrations and kinds of cationic flocculants on top and root growth of hydroponically cultured turnip

FLOCCULANT NO.	CONC. (mg/l)	TOP				ROOT		
		NO. OF LEAVES	PLANT HEIGHT (cm)	FR. WT. (g)	DRY WT. (g)	LENGTH (cm)	FR. WT. (g)	DRY WT. (g)
-	0	6.00a*	14.67a	3.56a	0.476	8.67b	1.457a	0.147
19	25	4.33b	8.00bcd	0.77bcd	0.090	5.17cd	0.203bcd	0.037
	50	3.80b	5.70def	0.44cd	0.050	2.20def	0.062cde	0.014
	100	3.75b	4.63ef	0.30d	0.043	1.50f	0.055de	0.013
20	25	4.50b	8.63bc	1.07bc	0.123	5.13cde	0.240bc	0.033
	50	4.25b	6.88cde	0.71bcd	0.085	4.25cde	0.098b-e	0.023
	100	4.00b	3.50f	0.18d	0.070	1.25f	0.015e	0.010
21	25	4.33b	6.33cde	0.49cd	0.057	6.00bc	0.113b-e	0.023
	50	4.25b	6.63cde	0.62bcd	0.075	2.88c-f	0.078cde	0.018
	100	3.50b	4.00f	0.19d	0.018	1.88ef	0.100b-e	0.005
27	25	4.50b	9.75b	1.28b	0.140	12.00a	0.275b	0.060
	100	3.75b	5.75def	0.43cd	0.050	2.38def	0.027de	0.050

\*: Mean values in column not followed by a common letter, differ significantly (LSD test,  $P < 0.05$ )

The culture period; 20 days

The treatment; 1st-20th day

表 9 凝集剤 (No. 19) の濃度変化に伴うコカブの生育 (水耕栽培)  
 Table 9 Effect of a flocculant No. 19 on growth of hydroponically cultured turnip

FLOCCULANT CONC. (mg/l)	AERIAL PART					STORAGE ROOT		FIBROUS ROOT	
	PLANT HEIGHT (cm)	NO. OF LEAVES	FR. WT. (g)	DRY WT. (g)	ROOT LENGTH (cm)	FR. WT. (g)	DRY WT. (mg)	FR. WT. (g)	DRY WT. (mg)
0	21.33a*	9.00a	21.05a	2.169a	21.67b	6.883b	413.0b	3.323a	236.3a
12.5	20.50a	8.50ab	17.67ab	2.160a	33.00a	10.74 a	736.5a	2.605b	218.5a
25	17.00b	9.33a	12.41bc	1.558bc	20.67b	5.583b	378.3b	0.867cd	104.0c
50	17.00b	7.67bc	12.25c	1.460c	19.67b	6.927b	451.7b	1.353c	150.3b
100	13.67c	6.67c	6.46d	0.685d	17.50b	2.723c	198.0c	0.663d	82.3c

\*: Mean values in column not followed by a common letter, differ significantly (LSD test,  $P < 0.05$ ).

The culture period is 30 days. The treatment starts at the 12th day.

### 3.2.2 凝集剤添加による植物体内成分の変化

30日間水耕栽培を行ったコカブ (表9) の部位別試料を分析に供し, C, N, P, Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Zn及びCuの含量を測定した (表10)。茎葉部においては, 凝集剤 (No 19) の濃度の増加に伴って Fe 含量が低下し, 100 mg/l 区では対照区の 43% になっていたが, 他の元素には明らかな傾向を認めなかった。根の可食部 (カブ) では Fe 含量の低下傾向とともに, P, Mn, Zn, Cu 含量の若干の低下がみられた。細根部では前2者と全く様相が異なり, 凝集剤の添加によって Ca と Mg が減少し, 逆に Mn, Fe, Cu の中量, 微量元素含量が増加していた。特に Cu は 50 mg/l 区において対照区の 7.6 倍もの増加を示した。



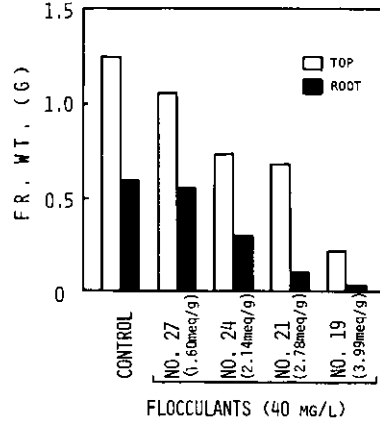


図 5 水耕栽培したコカブの生育に与える各種凝集剤 (40 ppm) の影響 (13 日間栽培)

Fig. 5 Growth of 13-day old turnip on culture solution containing 40 mg/l of various kinds of cationic flocculants  
Each value is the mean of 2 plants. Treatment; 1st-13th day

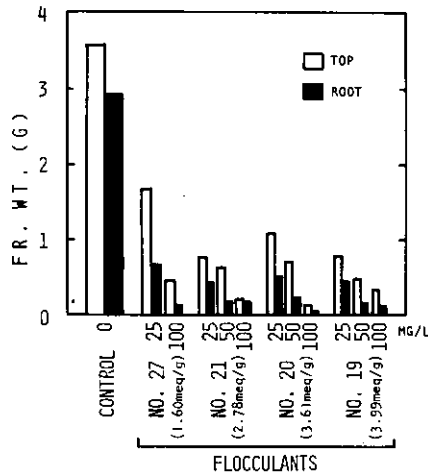


図 6 培養液中の凝集剤の種類と濃度がコカブの生育に与える影響 (20 日間水耕栽培)

Fig. 6 Effect of various kinds and concentrations of flocculants in combination on top and root yields of turnip at the 20th day of water culture  
Each value is the mean of 3-5 plants.  
Treatment; 1st-20th day

表 10 凝集剤 (No. 19) を添加して水耕栽培したコカブの元素組成  
 Table 10 Changes in element composition of turnip cultured on media containing various concentrations of a flocculant No. 19

FLOCCULANT CONC.		P	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	N	C
(mg/l)		(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(mg/g) <sup>†</sup>	(%) <sup>†</sup>	(%) <sup>†</sup>
TOP	0	5.21a*	1.57a	50.1a	27.5a	3.81a	0.162a	0.176a	0.028a	0.0123ab	11.9a	36.2a
	12.5	4.04a	1.65a	42.4a	34.1a	4.84a	0.166a	0.090b	0.021a	0.0079ab	11.0a	35.4a
	25	3.90a	1.29a	43.0a	28.8a	3.66a	0.141a	0.087b	0.023a	0.0058b	10.2a	35.4a
	50	3.80a	1.33a	43.3a	29.8a	4.27a	0.168a	0.079b	0.024a	0.0131a	11.2a	35.4a
	100	4.41a	2.03a	44.0a	29.2a	4.52a	0.131a	0.076b	0.028a	0.0072ab	11.1a	34.0a
STORAGE ROOT	0	5.91a	1.66a	59.1a	5.96a	2.65a	0.032a	0.121ab	0.034a	0.0125a		
	12.5	5.87a	1.46a	50.6a	8.00a	2.57a	0.029a	0.087ab	0.029ab	0.0098a		
	25	5.79a	1.72a	54.1a	6.76a	2.95a	0.036a	0.122a	0.029ab	0.0103a		
	50	4.92a	1.16a	53.2a	5.94a	2.50a	0.020a	0.072b	0.024b	0.0050a		
	100	4.86	1.36	51.5	5.17	2.31	0.021	0.076	0.024	0.0043		
FIBROUS ROOT	0	16.1a	0.89a	47.2a	26.0a	3.15a	0.390a	1.101a	0.049a	0.0153b		
	12.5	9.05a	1.40a	38.7a	20.3a	2.44a	0.620a	1.979a	0.043a	0.0608a		
	25	19.0	1.32	31.1	22.6	1.92	1.009	2.302	0.052	0.0786		
	50	13.7	0.39	34.0	15.7	1.91	0.823	1.345	0.046	0.1167		
	100	10.5	1.03	36.6	9.82	1.85	0.762	1.447	0.045	0.0947		

\* : Mean value in column of each plant part not followed by a common letter, differ significantly (LSD test,  $P < 0.05$ ).

† : Dry matter basis

The samples in Table 9 are analyzed.



写真 2 凝集剤の添加によるコカブ根の異常

Plate 2 Abnormal roots of turnip grown in a medium containing 40 mg/l of a flocculant No. 19

Treatments: Left, control (No. 1 in Table 11); right, in the presence of the flocculant (No. 5 in Table 11).

表 11 凝集剤 (No. 19), 塩素イオン及び銅の添加によるコカブの水耕栽培  
—試験設計—

Table 11 Experimental design to test combined effect of a flocculant No. 19, chloride and copper concentrations in culture solution on growth and element composition of turnip

NO.				FLOCCULANT NO. 19(mg/l)	Cl* (mM)	Cu** ( $\mu$ M)
1	9	17	25	0	0.1	1
2	10	18	26	0	10	1
3	11	19	27	0	0.1	10
4	12	20	28	0	10	10
5	13	21	29	40	0.1	1
6	14	22	30	40	10	1
7	15	23	31	40	0.1	10
8	16	24	32	40	10	10
[BLOCK 1 2 3 4]						

\* : Cl is added as NaCl

\*\* : Cu is added as  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

The culture period is 20 days and the treatment starts at the 11th day.

### 3.2.3 凝集剤と銅の共存がコカブの生育と元素組成に与える影響

10日間前培養したコカブを、表11に示した8処理区に移して、さらに10日間水耕栽培を続けた。他の栽培条件は3.2.2項の30日栽培試験と同一である。収穫後、生育量、クロロフィル含量、及び部位別のCuとFe含量を測定し、凝集剤、Cl及びCu濃度の影響に関して分散分析を行った(表12)。表13と14にはそれぞれ生育量と含量に関する要因効果と2因子交互作用を示した。莖葉部と細根部では凝集剤(No. 19)の添加によって生育が低下し、同時にクロロフィル含量と

表 12 コカブの生育、及びクロロフィル、銅、鉄含量に対する各要因の分散分析

Table 12 Analysis of variance for growth, and chlorophyll, copper and iron contents of turnip

FACTOR	d.f.	NO. OF	PLANT		TOP		ROOT		STORAGE ROOT		FIBROUS ROOT	
			LEAVES	HEIGHT	FR.WT.	DRY WT.	LENGTH	DRY WT.	FR.WT.	FR.WT.	FR.WT.	DRY WT.
BLOCK	(R)	3	1.439	4.424*	8.153**	11.253**	0.547	2.964	3.774*	6.009**	7.745**	
FLOCCULANT	(F)	1	0.206	5.386*	9.155**	8.345**	22.678**	2.853	1.406	12.767**	3.026	
COPPER	(Cu)	1	0.206	1.500	4.393*	2.428	2.809	3.608	2.891	3.438	3.141	
CHLORIDE	(Cl)	1	0.822	0.104	0.042	0.054	2.089	0.662	0.868	0.061	0.519	
F x Cu		1	0.206	3.495	1.112	2.310	0.651	0.302	0.779	0.118	0.240	
F x Cl		1	0.000	0.104	0.776	0.542	0.049	0.126	0.008	0.710	0.514	
Cu x Cl		1	0.000	0.017	0.095	0.141	0.132	0.333	0.431	0.148	0.056	
ERROR		22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ve		-	0.608	7.520	3.060	0.025	99.340	0.521	0.002	0.058	0.0004	

表 12 (つづき)  
Table 12 (continued)

FACTOR	d.f.	3rd LEAF	4th LEAF	TOP		STORAGE ROOT		FIBROUS ROOT	
				REL.CHL.	REL.CHL.	Cu	Fe	Cu	Fe
BLOCK (R)	3	1.996	2.275	2.220	1.207	0.935	1.309	0.175	3.984*
FLOCCULANT (F)	1	59.222**	44.050**	5.979*	8.781**	1.024	2.179	63.115**	42.243**
COPPER (Cu)	1	18.223**	20.700**	18.885**	18.596**	55.122**	6.551*	259.852**	4.882*
CHLORIDE (Cl)	1	0.111	0.529	2.931	8.775**	0.650	0.008	13.117**	1.483
F x Cu	1	13.552**	27.107**	1.241	7.319*	3.558	0.137	0.029	0.960
F x Cl	1	1.160	0.344	4.188	3.680	1.732	1.353	1.326	1.722
Cu x Cl	1	0.025	0.178	1.289	3.551	0.075	0.085	5.755*	0.434
ERROR	22	-	-	-	-	-	-	-	-
Ve	-	0.032	0.023	24.669	1184.0	21.602	973.3	1176.1	467360.

\* and \*\* are significant at the 5 % and 1 % levels, respectively  
For the experimental design, see Table 11.

表 13 コカブの生育に対する各要因の要因効果と交互作用  
Table 13 Factor effect of replications, flocculant, copper and chloride, and their interactions on growth of turnip

FACTOR	LEVEL	NO. OF PLANT	TOP		ROOT	STORAGE ROOT		FIBROUS ROOT		
			LEAVES	HEIGHT(cm)	FR.WT.(g)	DRY WT.(g)	LENGTH(cm)	FR.WT.(g)	DRY WT.(g)	FR.WT.(g)
BLOCK (R)	1	5.625	17.63	7.505	0.6819	19.38	2.021	0.1209	0.7679	0.0757
	2	5.500	13.94	4.469	0.3470	19.00	1.267	0.0739	0.3926	0.0389
	3	4.875	13.06	3.827	0.2926	22.69	1.041	0.0610	0.4489	0.0424
	4	5.250	13.88	3.788	0.2934	24.38	1.182	0.0680	0.2836	0.0293
FLOCCULANT (F)	1(O ppm)	5.375	15.75	5.833	0.4843	29.75	1.593	0.0892	0.6249	0.0529
	2(40 ppm)	5.250	13.50	3.961	0.3231	12.97	1.162	0.0727	0.3216	0.0403
COPPER (Cu)	1(1 μM)	5.250	15.22	5.545	0.4472	24.31	1.620	0.0928	0.5519	0.0530
	2(10 μM)	5.375	14.03	4.249	0.3602	15.41	1.135	0.0691	0.3936	0.0402
CHLORIDE (Cl)	1(1 mM)	5.438	14.47	4.834	0.3972	18.81	1.274	0.0744	0.4627	0.0440
	2(10 mM)	5.188	14.78	4.960	0.4102	23.91	1.481	0.0875	0.4837	0.0492
F x Cu	1 x 1	5.250	15.44	6.155	0.4854	34.13	1.765	0.0950	0.7181	0.0576
	1 x 2	5.500	16.06	5.511	0.4832	25.38	1.420	0.0835	0.5316	0.0483
	2 x 1	5.250	15.00	4.936	0.4090	14.50	1.474	0.0907	0.3857	0.0485
	2 x 2	5.250	12.00	2.987	0.2372	11.44	0.8507	0.0546	0.2575	0.0321
F x Cl	1 x 1	5.500	15.75	6.043	0.4984	26.81	1.444	0.0821	0.6501	0.0529
	1 x 2	5.250	15.81	5.624	0.4702	32.69	1.742	0.0964	0.5996	0.0529
	2 x 1	5.375	13.19	3.626	0.2961	10.81	1.104	0.0668	0.2754	0.0351
	2 x 2	5.125	13.81	4.298	0.3501	15.13	1.220	0.0785	0.3679	0.0455
Cu x Cl	1 x 1	5.375	15.13	5.387	0.4302	21.13	1.442	0.0817	0.5577	0.0513
	1 x 2	5.125	15.38	5.704	0.4641	27.50	1.797	0.1039	0.5461	0.0548
	2 x 1	5.500	13.81	4.281	0.3642	16.50	1.106	0.0671	0.3677	0.0367
	2 x 2	5.250	14.25	4.217	0.3562	20.31	1.165	0.0710	0.4214	0.0436
LSD (5 %) MAIN EFFECT		0.5717	2.0108	1.2828	0.1157	7.3085	0.5290	0.0290	0.1760	0.0150
	2x2 TABLES	0.8086	2.8437	1.8141	0.1637	10.3357	0.7482	0.0410	0.2489	0.0213

For experimental design, see Table 11.

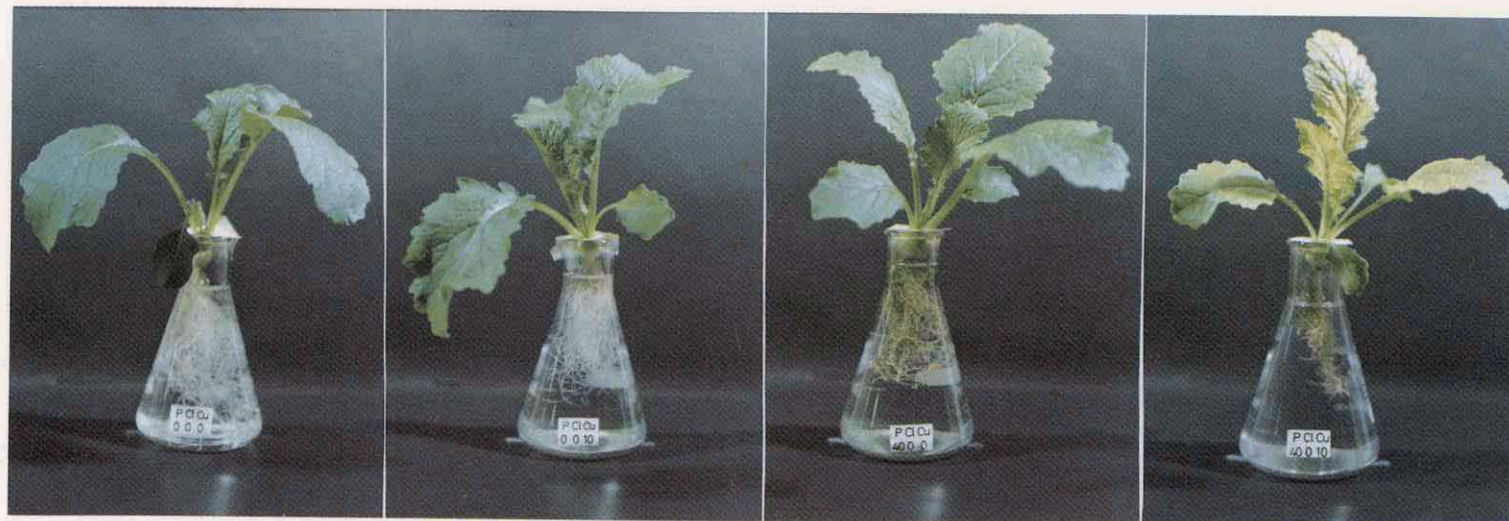


写真 3 凝集剤 (No.19) と銅の共存がコカブの葉にもたらす著しいクロロシス

plate 3 Synergistic effect of a flocculant No. 19 and copper on development of chlorosis on turnip leaves

Treatments: Left, minus flocculant +1 $\mu$ M Cu; center left, 40mg/1 flocculant +1 $\mu$ M Cu; center right, minus flocculant +10 $\mu$ M Cu; right, 40mg/1 flocculant +10 $\mu$ M Cu. For details, see Table 11.

地上部の Fe 含量も低下した。この傾向は Cu と凝集剤が共存している場合に特に顕著であり、著しいクロロシスが発現した(写真3)。細根部の Cu 含量は、凝集剤の添加によって増加した。しかし、Cu との共存による増加は相加的であり、相乗効果は認められなかった。

表 14 コカブのクロロフィル含量と銅及び鉄含量に与える凝集剤 (No. 19)、銅及び塩素濃度の影響

Table 14 Effect of replicates, flocculant, copper and chloride, and their interaction on chlorophyll, copper and iron contents of turnip

FACTOR	LEVEL	3rd LEAF	4th LEAF	TOP		STORAGE ROOT		FIBROUS ROOT	
		REL.CHL.	REL.CHL.	Cu( $\mu\text{g/g}$ )	Fe( $\mu\text{g/g}$ )	Cu( $\mu\text{g/g}$ )	Fe( $\mu\text{g/g}$ )	Cu( $\mu\text{g/g}$ )	Fe( $\mu\text{g/g}$ )
BLOCK	(R) 1	1.156	1.084	19.76	131.5	11.99	90.03	184.9	1959.
	2	0.9862	0.9250	21.88	163.8	15.34	105.1	180.6	2677.
	3	0.9625	0.9150	23.76	151.4	15.06	120.4	172.7	3128.
	4	1.088	1.019	17.71	145.8	15.06	100.5	180.3	2650.
FLOCCULANT (F)	1 (0 ppm)	1.294	1.163	22.93	166.1	15.19	95.88	131.5	1818.
	2 (40 ppm)	0.8025	0.8087	18.63	130.1	13.53	112.2	227.8	3389.
COPPER	(Cu) 1 (1 $\mu\text{M}$ )	1.184	1.107	16.96	174.3	8.263	89.90	81.92	2337.
	2 (10 $\mu\text{M}$ )	0.9119	0.8644	24.59	121.9	29.46	118.1	277.4	2871.
CHLORIDE	(Cl) 1 (.1 mM)	1.038	0.9662	22.28	164.6	15.03	104.5	201.6	2751.
	2 (10 mM)	1.059	1.005	19.28	131.6	13.70	103.5	157.7	2457.
F x Cu	1 x 1	1.313	1.145	20.09	210.4	7.538	83.80	32.73	1433.
	1 x 2	1.275	1.180	25.76	121.9	22.85	107.9	230.3	2204.
	2 x 1	1.056	1.069	13.84	138.3	8.988	96.00	131.1	3241.
	2 x 2	0.5487	0.5487	23.43	121.9	18.08	128.3	324.5	3538.
F x Cl	1 x 1	1.318	1.159	26.23	194.3	14.78	89.94	146.5	1807.
	1 x 2	1.270	1.166	19.63	138.0	15.61	101.8	116.5	1830.
	2 x 1	0.7575	0.7737	18.34	134.9	15.28	119.1	256.8	3695.
	2 x 2	0.8475	0.8437	18.93	125.3	11.79	105.3	198.9	3083.
Cu x Cl	1 x 1	1.169	1.076	19.46	202.3	8.700	91.98	89.34	2563.
	1 x 2	1.200	1.138	14.46	146.4	7.825	87.81	74.51	2110.
	2 x 1	0.9062	0.8562	25.10	126.9	21.35	117.0	313.9	2938.
	2 x 2	0.9175	0.8725	24.09	116.9	19.58	119.3	240.9	2803.
LSD (5%)	MAIN EFFECT	0.1324	0.1105	3.642	25.23	3.408	22.88	25.15	501.2
	2x2 TABLES	0.1872	0.1563	5.151	35.68	4.820	32.35	35.56	708.9

For the experimental design, see Table 11.  
Metal contents are based on dry weight.

### 3.3 土耕試験結果

#### 3.3.1 幼植物試験

ゴマ、コカブ、コマツナ、ハクサイ、キュウリ、小麦の6植物を、No. 19凝集剤を添加した土壌(谷田部火山土壌表土と、一の宮砂質土壌)で栽培した(表2一実験1)。15日後、流水によって土を洗い落とし、根部及び地上部の重量を測定した。表15に800 mg/kg添加区の収量を示した。地上部の生育は、火山灰土壌におけるゴマ及び小麦と砂質土壌のゴマが対照区より悪く、逆に火山灰土壌のコマツナ及び砂質土壌のハクサイ、キュウリ、小麦では高まっていた。一方、根部の生育は火山灰土壌のゴマ、コカブ及びハクサイ、砂質土壌のゴマが劣り、逆にコマツナとキュウリ(火山灰土壌)及びコカブ、キュウリ、小麦(砂質土壌)では凝集剤無添加区より優れていた。

このように土壌、植物、部位（地上部、地下部）の相違によって結果は大きく異なっていたが、ゴマは両土壌、両部位で生育が悪く、逆にキュウリは火山灰土壌に生育した個体の地上部を除いて全て生育が良好であった。また火山灰土壌の方が砂質土壌よりも凝集剤の添加による生育低下が現れやすい傾向にあった。

ゴマ、コカブとキュウリについて凝集剤添加量の増加に対する生重量の変化をみると（図7）、ゴマの根部は両土壌とも 50 mg/kg 土壌以上の添加量で生育が低下し、地上部も砂質土では 400 mg/kg 以上で、また火山灰土では 50 mg/kg から生育が不良になっていた。この値は、従来の害作用発現濃度（土耕で 1 g/kg 土壌）<sup>11)</sup>の 1/10 以下である。コカブでは、部位や土壌に共通した傾向は認められなくなっており、逆にキュウリでは、どの部位、土壌とも高濃度域で生育が良好になっていた。

### 3.3.2 中長期栽培試験

No. 2（カチオン性）、No. 32（ノニオン性）、No. 40（アニオン性）の凝集剤を火山灰土壌表土に添加し、コマツナを栽培した（表2—実験2）。結果を表16に示した。地上部収量はカチオン性凝集剤（No. 2）添加区の 250~500 mg/kg 区で低下したが、1000 mg/kg 区では再び増加しており、アニオン性（No. 40）及びノニオン性（No. 32）凝集剤では明らかな傾向が認められなかった。播種 21 日目の草丈は、ノニオン及びアニオン性凝集剤の高濃度区で対照よりも高い傾向にあった。

表 15 凝集剤（No. 19）の土壌添加によるゴマ、コカブ、コマツナ、白菜、小麦、キュウリの生育の変化

Table 15 Effect of a flocculant No. 19 on 6 plant species grown on an andosol and a sandy soil

PLANT SPECIES	ANDOSOL			SANDY SOIL			
	FLOCCULANT(mg/kg)		RATIO	FLOCCULANT(mg/kg)		RATIO	
	0	800	(%)	0	800	(%)	
TOP FR. WT. (mg)	SESAME	88	61.5	70	100	75	75
	TURNIP	123	131	107	529	536	101
	RAPE	163	315	193	898	876	98
	CHINESE CABBAGE	229	266	116	556	979	176
	WHEAT	272	203	74	128	189	148
	CUCUMBER	737	805	109	800	1363	170
ROOT FR. WT. (mg)	SESAME	99	44.5	45	93	36	39
	TURNIP	80	54	68	143	197	138
	RAPE	165	234	142	310	371	120
	CHINESE CABBAGE	204	96.5	47	343	278	81
	WHEAT	576	604	105	191	295	154
	CUCUMBER	540	673	125	603	976	162

The yields are the mean of two plants.

For the experimental conditions, see Experiment-1 in Table 2.

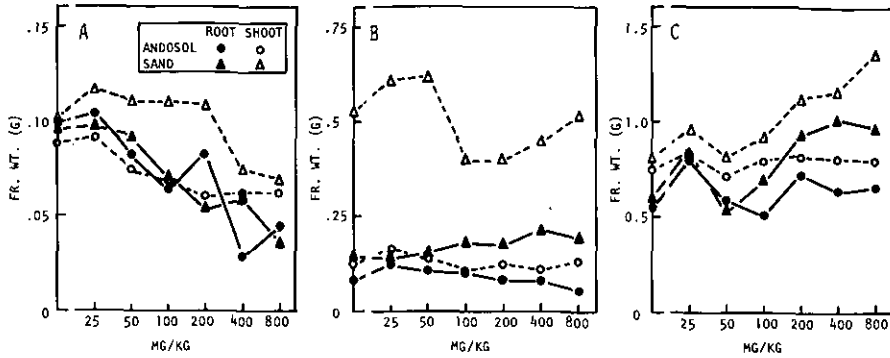


図 7 ゴマ(A), コカブ(B)とキュウリ(C)の生育に及ぼす土壌添加した凝集剤 (No. 19) の影響  
 Fig. 7 Effect of a cationic flocculant (No. 19) on growth of sesame (A), turnip (B) and cucumber (C)  
 For experimental conditions, see the Exp. -1 in Table 2.

表 16 凝集剤 (No. 2, 32, 40) の土壌添加に伴うコマツナの生育の変化  
 Table 16 Effect of polymer flocculants (Nos. 2, 32 and 40) on growth of rape

No.	FLOCCULANT		GERMINATION (%)	PLANT HEIGHT		AERIAL PART	
	No.	(mg/kg)		(21 days)	(32 days)	FR. WT. (g)	DRY WT. (g)
1	0		90	8.7 ef*	15.8 a-d	37.3 ab	4.2 bc
2	2	100	97	9.4 a-f	15.3 bcd	35.9 abc	4.4 bc
3		250	100	8.0 f	15.2 bcd	30.9 d	3.3 f
4		500	100	8.4 f	15.5 bcd	32.9 cd	3.6 def
5		750	93	8.9 def	15.4 bcd	36.3 abc	4.0 b-e
6		1000	97	8.7 ef	14.9 cd	35.0 a-d	4.1 bcd
7	32	100	93	9.2 b-f	17.0 a	38.2 a	4.0 b-e
8		250	100	9.2 c-f	16.4 ab	34.1 a-d	3.5 ef
9		500	93	8.3 f	15.9 abc	33.9 bcd	3.7 def
10		750	97	9.9 a-e	15.5 bcd	34.9 a-d	4.2 bcd
11		1000	83	10.5 ab	15.4 bcd	35.0 a-d	4.9 a
12	40	100	90	10.4 abc	15.0 cd	35.2 a-d	4.5 ab
13		250	97	10.6 a	15.4 bcd	35.7 abc	4.3 abc
14		500	93	9.9 a-e	15.2 bcd	34.1 a-d	3.9 cde
15		750	90	10.2 a-d	15.9 a-d	36.4 abc	4.3 abc
16		1000	97	9.4 a-f	14.7 d	33.0 bcd	4.2 bcd

See Experiment-2 in Table 2.

\*; Mean values in column not followed by a common letter, differ significantly (LSD test,  $P < 0.05$ ).



火山灰土壌表土に No. 2 の凝集剤 (カチオン性) を添加し、大豆、菜豆、えん豆、二条大麦、ハクサイ、コカブの 6 植物を生育させた (表 2-実験 3)。1000 mg/kg の土壌添加量においてすら、すべての植物とも対照区の生育との有意差はなかった (表 17)。トウモロコシ (表 2-実験 4) を火山灰表土に生育させた場合には、凝集剤添加の影響は認められなかった (図 8 A, C) が、下層土に生育させた場合には、多量添加区において草丈及び地上部収量 (新鮮物重, 乾物重) が低下した (図 8 B, D)。1000 mg/kg 区では生育初期から草丈が減少した (図 8 B)。

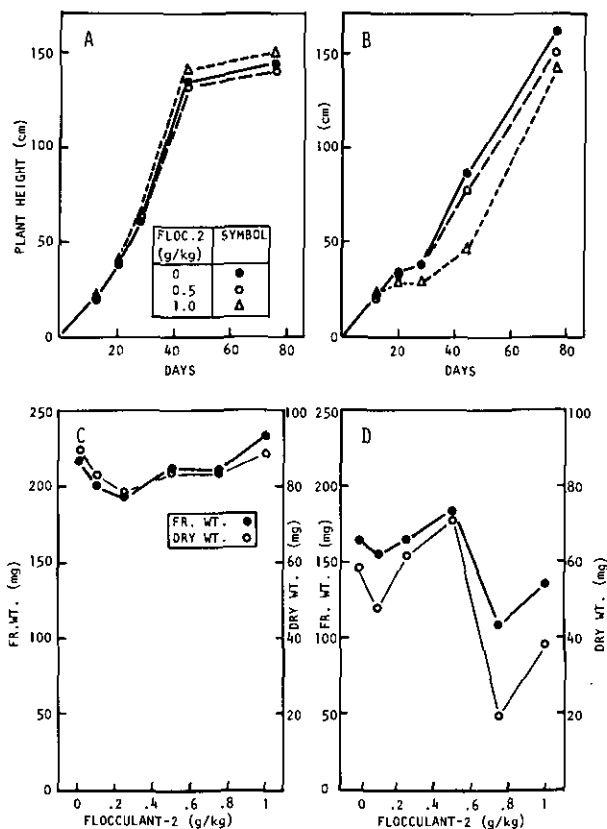


図 8 トウモロコシの生育に対する凝集剤 (No. 2) と土壌の影響  
 Fig. 8 Effect of a cationic flocculant (No. 2) on plant height (A, B) and on fresh and dry weights of aerial part (C, D) of corn grown on surface (A, C) and subsurface (B, D) soils of an andosol  
 For the experimental conditions, see the Exp. -4 in Table 2.

次に、土壌を 3 種類 (砂質土壌, 火山灰土壌表土, 火山灰土壌下層土), 凝集剤 (No. 3) 3 水準 (0, 500, 1,000mg/kg 土壌) の処理を組み合わせ、水稻 (ハウネンワセ) を栽培 (表 2-実験 5) した。その結果、砂質土壌では凝集剤添加によって生育量が増加し、火山灰土壌では低下するこ

とが判明した(図9)。ちなみに砂質土壌において、無添加区の田面水に緑藻とミジンコの発生をみたが、凝集剤添加区では全く発生しなかった。緑藻類の発生に与える高分子凝集剤の影響に関しては前報<sup>14)</sup>で検討した。

火山灰土壌表土のpHを2水準(補正, 未補正), 地温を2水準(25°C, 30°C), 凝集剤(No.2)添加量を4水準(0, 41, 124, 410 mg/kg)としてコカブを栽培(表2—実験6)した。その結果を表18に, 分散分析表を表19に示した。地上部新鮮物重は, 凝集剤の添加により若干低下した(表20)が, 他の測定項目では凝集剤添加の影響は認められず, また土壌pHあるいは地温と凝集剤添加量との交互作用もなかった。

表 17 大豆, 大麦, 菜豆, えん豆, 白菜及びコカブの地上部収量に与える凝集剤(No. 2)の影響

Table 17 Yields in fresh and dry weights of 6 plant species grown on an andosol containing 0, 0.5 and 1 g/kg soil of a flocculant No. 2

ITEM	PLANT SPECIES	FLOCCULANT NO. 2 (mg/kg)		
		0	500	1000
FR. WT.(g)	SOYBEAN	15.7 a*	14.5 a	14.9 a
	BARLEY	43.0 a	49.8 a	47.7 a
	BUSH BEAN	13.9 a	11.7 b	13.4 ab
	PEA	9.5 a	10.2 a	10.5 a
	CHINESE CABBAGE	41.8 a	40.2 a	41.6 a
	TURNIP	21.9 a	19.1 a	19.9 a
DRY WT.(g)	SOYBEAN	2.95 a	2.80 a	2.93 a
	BARLEY	0.618 a	0.710 a	0.678 a
	BUSH BEAN	2.18 a	1.83 b	2.05 ab
	PEA	1.38 a	1.48 a	1.48 a
	CHINESE CABBAGE	2.70 a	2.58 a	2.75 a
	TURNIP	1.45 a	1.25 b	1.30 ab

\*; Mean values in row of each item not followed by a common letter, differ significantly (LSD test,  $P < 0.05$ ).

For experimental conditions, see Exp. -3 in Table 2.

以上6回の実験を通じて, 土耕栽培では葉色の淡化等の症状は特に発現せず, 凝集剤の低濃度添加による生育阻害はゴマを除いて明らかでなかった。

しかしながら, No. 19の凝集剤 100 mg/kg 存在下で, さらに銅を20及び40 mg/kg 添加してコカブを栽培した場合(表2—実験7)には, 水耕栽培の時(写真1, 3)と同様に葉色が淡化し(写真4), 同時に生育も低下した(図10)。ただし, 水耕で認められた根の異常(写真2)は発現しなかった。

合成高分子凝集剤の植物影響

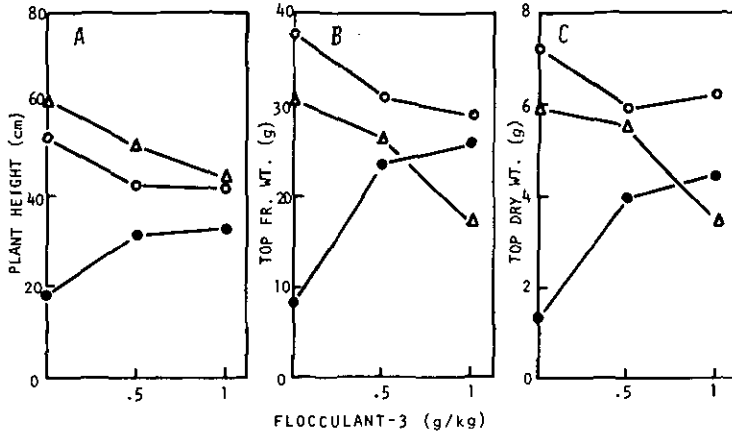


図 9 土壌の種類と凝集剤 (No. 3) の濃度が水稻の生育に及ぼす影響  
 Fig. 9 Reversed effect of a sandy soil and an andosol on growth response of paddy rice in the presence of a flocculant No. 3.

For the experimental conditions, see the Exp. -5 in Table 2. A, B and C are plant height, fresh weight and dry weight of aerial part, respectively.  $\Delta$ ,  $\circ$ , and  $\bullet$  mean the growth on subsurface and surface soil of a light colored andosol, and on a sandy soil, respectively.

表 18 コカブの生育に与える凝集剤 (No. 2), 土壌温度と土壌 pH の影響  
 Table 18 Effect of a cationic flocculant No. 2, soil temperature and soil pH on the growth of turnip

NO.	TREATMENT		WHOLE PLANT (25 days)				TOP (63 days)		ROOT (63 days)		PLANT HEIGHT (63 days) (cm)	
	FLOC- CULANT (mg/kg)	SOIL TEMP. (°C)	pH	FR.WT. (g)		DRY WT. (g)		FR.WT. (g)		DRY WT. (g)		
				FR.WT.	DRY WT.	FR.WT.	DRY WT.	FR.WT.	DRY WT.			
1	0	25	7.0	2.12	0.171	47.7	3.62	39.1	2.04	38.2		
2	0	25	6.2	2.10	0.177	49.6	3.38	37.2	1.89	37.0		
3	0	20	7.0	2.55	0.214	51.9	3.45	38.2	2.43	37.0		
4	0	20	6.2	2.28	0.184	50.6	2.67	44.4	2.47	36.3		
5	41	25	7.0	2.18	0.189	47.3	3.45	40.1	2.16	37.0		
6	41	25	6.2	2.20	0.191	48.6	3.43	37.9	1.99	36.9		
7	41	20	7.0	2.42	0.220	45.5	3.80	35.6	2.23	37.1		
8	41	20	6.2	3.00	0.230	48.1	3.47	37.3	2.19	37.1		
9	124	25	7.0	2.29	0.213	45.9	3.41	40.8	2.33	35.2		
10	124	25	6.2	2.29	0.190	47.2	3.36	28.3	1.65	36.1		
11	124	20	7.0	2.34	0.206	46.6	3.93	35.8	2.14	36.0		
12	124	20	6.2	2.78	0.227	45.5	3.30	36.0	2.09	35.8		
13	410	25	7.0	2.14	0.196	45.9	3.37	39.8	2.33	34.2		
14	410	25	6.2	2.64	0.197	49.1	3.40	34.8	2.00	37.6		
15	410	20	7.0	2.82	0.247	46.9	3.59	35.0	2.12	35.9		
16	410	20	6.2	2.57	0.215	48.7	3.64	39.4	2.38	34.1		

For the experimental conditions, see Exp. -6 in Table 2.

表 19 表 18 のデータの分散分析表  
Table 19 Analysis of variance for the data of Table 18

FACTOR	d.f.	(25 days)		(63 days)		(63 days)		(63 days)
		WHOLE PLANT		TOP		ROOT		PLANT
		FR.WT.	DRY WT.	FR.WT.	DRY WT.	FR.WT.	DRY WT.	HEIGHT
FLOCCULANT	(X) 3	0.767	1.444	9.823*	2.925	4.119	1.264	1.723
SOIL TEMP.	(T) 1	6.925*	7.832*	0.406	0.608	0.258	10.129*	0.309
SOIL pH	(P) 1	0.883	0.301	6.125	12.830*	1.561	4.611	0.003
XT	3			2.788	5.746	1.780	2.035	1.195
XP	3			1.482	2.915	3.764	1.370	0.249
PT	1			2.114	6.571	21.934*	8.717	0.326
Ve		0.236	115.0	0.960	0.0189	3.313	0.0170	1.698
d.f. of ERROR	-	10	10	3	3	3	3	3

\*: significant at the 5 % level

表 20 表 18 の各要因に対する要因効果  
Table 20 Factor effect of a flocculant No. 2, soil temperature and soil pH on growth of turnip

FACTOR	LEVEL	(25 days)		(63 days)				
		WHOLE PLANT		TOP		ROOT		PLANT HEIGHT (cm)
		FR.WT. (g)	DRY WT. (g)	FR.WT. (g)	DRY WT. (g)	FR.WT. (g)	DRY WT. (g)	
FLOCCULANT (mg/kg)	0	2.26	0.187	50.0	3.28	39.7	2.21	37.1
	41	2.45	0.208	47.4	3.54	37.7	2.14	37.0
	124	2.43	0.209	46.3	3.52	35.2	2.05	35.8
	410	2.54	0.213	47.7	3.72	37.3	2.21	35.5
SOIL TEMPERATURE (°C)	25	2.25	0.191	47.7	3.43	37.3	2.05	36.5
	20	2.60	0.218	48.0	3.48	37.7	2.75	36.2
SOIL pH	7.0	2.35	0.207	47.2	3.58	38.1	2.22	36.3
	6.2	2.49	0.201	48.4	3.33	36.9	2.57	36.4

#### 4. 考 察

##### 4.1 凝集剤の植物影響に関する従来知見

著者らの知り得た範囲内では、高分子凝集剤の陸上植物に対する影響を調査研究した例は数少なく、著者らのものを除くと学会口頭発表<sup>3,20-22)</sup>、学会誌報文<sup>1,13)</sup>、研究所報告<sup>1,11)</sup>、資料集<sup>3,2,3,12)</sup>、及び凝集剤製造各社の試験成績書があるのみである。

栗原と渡辺<sup>11)</sup>は、数種の高分子凝集剤を供した土耕試験を行った結果、ある種のカチオン性凝集剤を、2g/kg 土壌の高濃度に添加した場合、アブラナ科植物に発芽遅延、収量低下及び葉の淡色化等の害を及ぼすことを見出した。彼等は製品中の不純物がその原因である可能性を示唆した。また園田らも、カチオン性凝集剤のみがハクサイに害を与えることを見だし<sup>22)</sup>、製品中に混入し

ている未重合のアクリルアミドがその原因であると考えた<sup>23)</sup>。

今回、著者らの行った実験結果は、カチオン性凝集剤が、1) 幼植物の根の伸長を阻害すること（発芽初期生育試験）、及び2) 植物全体の生育低下と葉の淡色化を引き起こすこと（水耕試験と一部の土耕試験）であった。そこで、これらの害徴が、1) 凝集剤中の不純物によるものか、あるいは凝集剤自体によるものか、また、2) なぜ害作用が現れるのか、について考察を試みる。



写真 4 凝集剤 (No. 19) と銅の共存によって発現したコカブ葉のクロロシス (土耕試験)

Plate 4 Appearance of chlorosis on turnip leaves in the simultaneous presence of a flocculant (No. 19) and copper in a sandy soil

The treatments are;

100 ppm Floc + 40 ppm Cu	100 ppm Floc + 20 ppm Cu	100 ppm Floc + 0 ppm Cu
0 ppm Floc + 40 ppm Cu	0 ppm Floc + 20 ppm Cu	0 ppm Floc + 0 ppm Cu

ppm; mg/kg dry soil

#### 4.2 根の伸長阻害現象

コカブの根の伸長を指標として44種の高分子凝集剤の毒性をスクリーニングした結果(表3)、すべてのカチオン性凝集剤がコカブ根の伸長を抑制し、逆に、ノニオン性とアニオン性の凝集剤が例外なく根伸長に影響を与えないことが判明した。このことは、カチオン性凝集剤に特に多い不純物、もしくはカチオン性製品に共通する分子構造や物性が、根の伸長を阻害しているこ

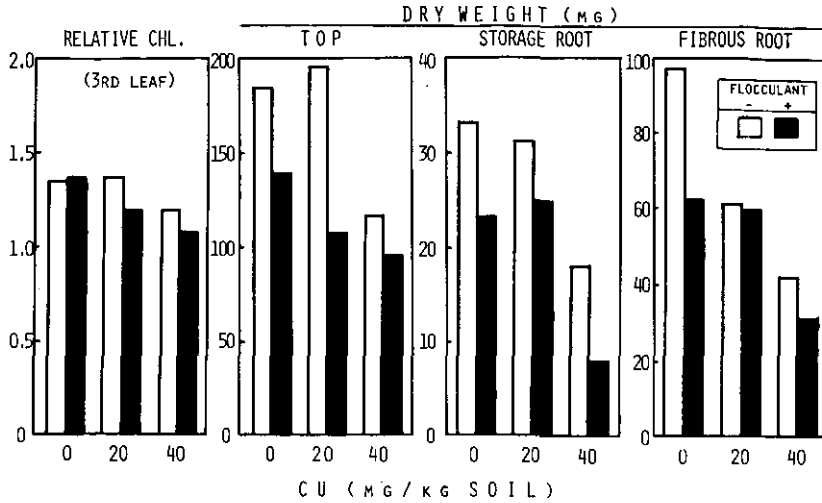


図 10 銅と凝集剤 (No. 19) の共存による、コカブのクロロフィル含量と生育の低下 (土耕栽培)

Fig. 10 Combined effect of a flocculant No. 19 (100 mg/kg soil) and copper on chlorophyll content and dry weight of turoip grown on Ichinomiya sandy soil

Each value is the mean of 4 replicates. For the experimental conditions, see the Exp. -7 in Table 2.

とを示すものである。

ポリアクリルアミド系の凝集剤に含まれる不純物として、未重合のアクリルアミド(モノマー)が最も注目されている<sup>2,3)</sup>。しかし、凝集剤製品中のモノマーは0.2%以下であること<sup>24)</sup>から、100 mg/lの凝集剤溶液中では0.1 mg/l以下のモノマーしか存在していないことになり、コカブ検定法では無害である。さらに、凝集剤の分子構造から考えて、ノニオン及びアニオン性の製品の方がモノマー含有率が高いはずであることも考慮すると、モノマーが根伸長を阻害する原因ではないと結論できる。またカチオン性凝集剤の大半はアミンを分子内に含むため、トリエチルアミンとトリメチルアミンの影響も調べたが、これらも無毒性であった(表3)。これらの結果に加えて、凝集剤の毒性が透析膜を隔てて作用せず、また、精製によって強まる事実<sup>14)</sup>から、低分子の不純物は根伸長を阻害する原因ではないと言える。

高分子凝集剤自体の性質のうち、粘性は根の伸長率と相関がなく、分子量は伸長率と正に相関(すなわち、高分子量の製品ほど毒性が弱い)することが認められる(表4)。根の伸長と分子量の相関は、毒性のないノニオン及びアニオン性の製品が、毒性の強いカチオン性の製品よりはるかに分子量が大きいこと(表1)によって、見かけ上生じたものであろう。実際、カチオン性の製品内では、分子量と根伸長との間に有意な相関は生じていない。コカブ根の伸長に対するED<sub>50</sub>

値が、製品のカチオン基導入率（図1）や、凝集剤のイオン交換容量（図2）と負の相関を持つ事実は、凝集剤自体のイオン性の強さが植物に影響を与えていることを強く示唆している。

コマツナとハクサイにおいても、コカブと同様に  $ED_{50}$  とイオン交換容量の関係が得られること（図3）は、少なくともアブラナ科の幼植物はコカブと同じ機構によってカチオン性凝集剤の影響を受けることを示している。さらに、多くの植物でカチオン性凝集剤が根の伸長を阻害すること（図4）から、高等植物がコカブと同じ機構によって凝集剤の影響をうける可能性が高いと思われる。

幼植物は一般に薬剤に対して感受性が強い<sup>15)</sup>とはいえ、表2に示した  $ED_{50}$  値は従来報告されている凝集剤の影響濃度<sup>3,11,12)</sup>と比べて  $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{1000}$  もの低濃度である。これを分子量を基準に考えると  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  モルのホルモン作用の水準となつて、高分子物質の作用としては他に例を見ない低濃度となる。しかし、 $ED_{50}$  値をイオン交換容量を基準に考えれば、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$  当量/l に相当し、植物に対する害作用の水準としては納得のいく値となる。一方、淡水産魚類、貝類、ミジンコ類は、低濃度のカチオン性凝集剤によって害作用を受ける<sup>6-10)</sup>。この中でもヒメダカに対する48時間  $TLm$  値（半数致死濃度）は、ある種の凝集剤に対して0.12 ppmの著しく低い値となっている<sup>9)</sup>。この値は、緑藻類に対する増殖阻害濃度<sup>14)</sup>やコカブ根に対する  $ED_{50}$  値と同レベルであることから、最も害徴の発現しやすい環境下において、生物に対する凝集剤の作用は ppm (mg/l) 水準にあると言えよう。

カチオン性凝集剤によるコカブ根の伸長抑制は、検定する期間を播種後0～2日目とするよりも1～3日目にする方が、さらに2～4日目の方が、より強まる<sup>14)</sup>。また発芽率は凝集剤の有無による影響をうけない（表2）。これらの事実と、カチオン性凝集剤の添加区で根の細胞が小さいという観察結果とから、カチオン性の凝集剤は根の細胞分裂よりも細胞伸長を抑制するものと思われる。

液内発芽法によって見いだされたカチオン性凝集剤の強毒性は、播種床の存在（ろ紙発芽試験）、栄養塩類の存在（水耕実験）や土壌粒子の存在（土耕実験）によって軽減され、また植物の令が進行するに従って害作用は弱まってくる（図5, 6, 表9）。魚貝類に対しても、海水下<sup>6,8,9)</sup>や懸濁物質の存在下<sup>7)</sup>で害作用が軽減される。しかし、水耕栽培においても発芽試験時（図2）と同様に、凝集剤間の害作用の差異がイオン交換容量に依存しており（図5, 6）、また土耕幼植物試験においても、カチオン性凝集剤によってゴマ—液内発芽試験でも感受性が高かった植物（図4）—の生育が低下する（図7）。それ故、栽培条件が変わっても、植物に対する高分子凝集剤の毒性発現機構には、共通した部分があると考えられる。

土耕試験の結果は植物種、土壌種、土壌 pH、温度等の条件の違いにかかわらず、通常の栽培期間を経過している限り、何ら一定の傾向を認めることができないようにみえる。特定の収量調査項目で凝集剤による生育阻害（または促進）が統計上有意と認められても、他の調査時期、測定項目、環境条件下では有意差が認められなかったり、むしろ逆の結果を示した例も少なくない（表

16—20, 図7—9)。従来の研究では、このように正規の収穫をめざした栽培のみを行っていたため<sup>3,11—13)</sup>、高分子凝集剤は基本的に無害であるとの結論になったものと思われる。発芽試験において比較的耐性が高かったキュウリは、土耕幼植物試験では凝集剤の添加によって生育が良くなっている(図7)。このことは凝集剤が土壌中で分解し、窒素の肥効をもたらしている<sup>12,13,27)</sup>可能性と関連しているであろうし、また凝集剤が土壌の物理性を改善する効果も合わせて持っている<sup>12)</sup>ことともかわりがある。

カチオン性高分子凝集剤は液体多価イオン交換体であり<sup>25)</sup>、この性質が、カルボキシル基等によって負に荷電した有機性粒子(汚泥等)を凝集させる主因として利用されている<sup>1)</sup>。このことを考える時、一般に負荷電を持ち、陽イオン交換能のある植物根<sup>26)</sup>が凝集剤中のカチオン基と作用しあうのは当然とも思える。根の陽イオン交換能が小さい単子葉植物<sup>26)</sup>で害作用がでにくいことも、このことと関連しているかもしれない。またコカブ検定法で用量—反応関係が直線とならず、高濃度域で飽和する現象は、凝集剤と根のイオン結合を示唆している。凝集剤のイオン基が根の伸長阻害を起こしているとする、ろ紙や土壌粒子等の陰荷電を持つ物質や、水耕液( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 等の陰イオンが存在する)の存在によって害作用が軽減される現象も納得がいくものになる。実際、水耕液中のCl濃度を100倍に高めることによって害徴が弱まっている(表13)。

魚類に対する凝集剤の毒性は、凝集剤がえらに付着するための窒息が一因とも考えられている<sup>3)</sup>。しかし、植物の場合には、凝集剤が物理的に根の呼吸を抑制している可能性はあまりない。根が嫌気状態になれば、植物体中の多量元素の含量が影響をうけるはずであるが、分析結果は多量元素含量に処理区間差がないことを示している(表10)からである。

以上の考察の結果、カチオン性凝集剤が植物根に与える初期の害は、これが根のアニオン基と結合して根の周囲に巻きつき、細胞の伸長を物理的に阻害することによって引き起こされるものとする(図11)。

#### 4.3 植物全体の生育低下と葉の淡色化現象

凝集剤の存在下で水耕栽培したコカブの根が褐変し、根端が黒くなる現象(写真2)と葉の淡化(クロロシス)(写真1)は発芽初期生育試験時には認められなかったものである。

この害徴が現れた植物の葉では、対照に比べて鉄含量が低く、細根部では銅含量が100 mg/kg 風乾物にも達している(表10)。さらに、凝集剤を銅と共存させることによって著しいクロロシスが発現するとともに、細根部の銅濃度が300 mg/kg 風乾物以上になる(表14)。これらの事実を考えあわせると、根の褐変は銅の過剰によって引き起こされ、またクロロシスは銅の過剰による鉄欠乏<sup>28—32)</sup>が原因で引き起こされている可能性が強い。

土耕栽培の結果もこの可能性を支持する。銅と凝集剤(No. 19)との共存下でコカブの生育が低下し、クロロシスが起こる(図10)からである。さらに、火山灰土壌(全銅含量:表土—117 mg/kg 土壌, 下層土—150 mg/kg 土壌)に植物を栽培した場合の方が、砂質土壌(全銅含量7.5 mg/kg



kg 土壌) に栽培した場合よりも、凝集剤の添加に伴って生育が低下する場合が多い (図 8, 9) ことも、銅の影響を示唆する。

本実験で用いた水耕液中の銅濃度 ( $1 \mu\text{M}$ ) と EDTA 濃度 ( $50 \mu\text{M}$ ) から計算すると培養液中の銅の大半は EDTA-Cu<sup>2+</sup> として存在しており、カチオン性凝集剤は、これを捕そくしているはずである。また第 4 周期の遷移金属イオンの中では、銅イオン錯体の安定度が最大であり、また酸素と窒素を含む分子は強い配位子となりうる<sup>33)</sup> ことから、凝集剤自身と銅が錯体を形成する可能性も強い。さらに、凝集剤中にペプチド結合がある場合 (マンニッヒ変成物) には、Cu と配位結合しやすく、この形態で Cu を介して根の陰荷電とイオン結合することも考えられる。

以上の考察から、カチオン性凝集剤による害徴発現の第 2 次効果は、根に付着した凝集剤がさらに銅等の重金属を集積することによって、植物に重金属過剰症を引き起こすことにあると考える (図 11)。

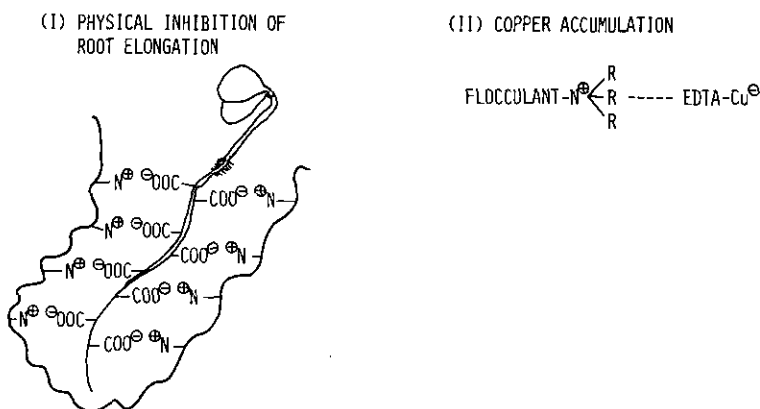


図 11 カチオン性凝集剤の植物毒性発現機構  
Fig. 11 Postulated mechanism for the toxicity of cationic polymer flocculants on higher plants

#### 4.4 植物に対する高分子凝集剤の安全性

水産生物に対する毒物の許容濃度は、48 時間 Tlm に安全係数 0.1 を乗じて概略の許容濃度とすることがしばしば行われている<sup>6)</sup>。これを援用して、カチオン性高分子凝集剤の植物に対する安全限界を ED<sub>50</sub> または害徴発現濃度の  $\frac{1}{10}$  と仮定すると、発芽時の最鋭敏条件下で 0.3 mg/l 以下、土耕で 10 mg/kg 以下となる。この条件を適用するとカチオン性凝集剤を使用した処理水の多くはかんがい (灌漑) に使用できず、また処理産物としての下水汚泥はそのまま土壌に持ち込めなくなる。もちろん、本報告中の実験は高分子凝集剤で処理した汚泥を供したのではなく、また、凝集剤の作用機構から考えても、通常の条件で土壌に施用された高分子凝集剤汚泥が植物に害を

及ぼすことはまれであろうと思われる。しかしながら、ゴマ等の感受性が高い植物を銅汚染地に栽培した場合等についての検討はなされておらず、今後、このような観点から高分子凝集剤の安全性に関する見直しが必要であると考えらる。

## 5. まとめ

カチオン性高分子凝集剤が、発芽試験において高等植物の根の伸長を低濃度で抑制すること、水耕試験においては根と共に地上部の生育低下、葉の黄化等の害を低濃度から引き起こすことを見いだした。土耕試験においても、ある種の凝集剤はゴマに対して 50~100 mg/kg の施用量から害を及ぼした。またイオン交換容量の大きい凝集剤ほど植物毒性が高かった。ココブの成分分析の結果、凝集剤添加区の茎葉部では鉄含量が低下し、細根部では銅含量が異常に高くなっていた。

これらの結果から、植物に対するカチオン性凝集剤の害は、1)凝集剤と植物根のイオン結合による根細胞の伸長阻害、2)銅の過剰と、それに伴う鉄欠乏による全植物体の生育低下と葉の黄化が特徴であると推察した。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたって高分子凝集剤及び資料を提供して下さった製造各社及び高分子凝集剤懇話会の関係各位、有益な御助言を賜った本研究所、土壤環境研究室の主任研究員高松武次郎博士、同研究員服部浩之氏、広木幹也氏に感謝します。

## 引 用 文 献

- 1) 大森英三 (1976) : カチオン性高分子凝集剤の現況について。高分子化工, 25, 112-118.
- 2) 高分子凝集剤懇話会 (1978) : ポリアクリルアミド系 (ノニオン, アニオン性) 高分子凝集剤の安全性について。高分子凝集剤懇話会, 27 p.
- 3) 高分子凝集剤懇話会 (1978) : ポリアクリルアミド系 (カチオン性) 高分子凝集剤の安全性について。高分子凝集剤懇話会 24 p.
- 4) McCollister, D.D., C.L. Hake, S.E. Sadek, and V.K. Rowe (1965) : Toxicologic investigation of polyacrylamides. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 7, 639-651.
- 5) WHO 国際文献センター・水道専門班 (1975) : 浄水処理における高分子凝集剤使用の健康に与える影響。公害と対策, 11, 137-148 (翻訳)。
- 6) 田端健二・酒井昭四郎 (1970) : 水産生物に及ぼす高分子凝集剤の毒性について。水処理技術, 11 (5), 29-32.
- 7) Dow Chemical Co. (1970) : Chemical treatment of combined sewer overflows. EPA Water Poll. Cont. Res. Ser., 11023FDB 09/70, PB 199070, 185 p.
- 8) Biesinger, K.E., A.E. Lemke, W.E. Smith, and R.M. Tyo (1976) : Comparative toxicity of polyelectrolytes to selected aquatic animals. *J. Water Poll. Cont. Feder.*, 48, 183-187.
- 9) 田端健二 (1976) : 水産生物に及ぼす高分子凝集剤の毒性について。埋立と浚渫, No. 69, 24-30.
- 10) 宮永信幸・堀川武夫・坪内 彰・植山洋一・塩谷勝夫 (1977) : 水中における高分子凝集剤の残留性とその毒性。水処理技術, 18, 333-342.

- 11) 栗原 淳・渡辺光昭 (1976) : ポリアクリルアミド系凝集剤の植生に及ぼす影響. 農技研肥料化学科資料, No. 189, 17-30.
- 12) 森下壽三 (1976) : 肥料化対策からみた凝集剤の諸点. 汚泥の緑農地還元肥料化対策資料集, フジ・テクノシステム K.K., 138-150.
- 13) 吉田 環 (1976) : 産業廃水活性汚泥の肥料的利用(2)—肥効に及ぼす処理条件の影響—. 用水と廃水, 18, 419-426.
- 14) 久保井 徹・藤井國博 (1980) : 合成凝集剤の土壤環境に与える影響(I), コカブ幼植物および緑藻類に与えるポリアクリルアミド誘導体(合成高分子凝集剤)の影響. 国立公害研究所研究報告, 第14号, 7-19.
- 15) 行本峰子 (1981) : 室内実験による効力検定法, 農薬実験法, 第3巻(除草剤編), 石塚皓造ら編, ソフトサイエンス社, 東京, 129-137.
- 16) 一前宣正・植木邦和 (1978) : ペンチオカーブの殺草特性に関する研究—イネ科植物における種子重量と感受性差異との関係—. 雑草研究, 23, 129-133.
- 17) Justice, O.L. (1972) : Seed germination: Herbaceous plants. in Biology Data Book, 2nd ed. Vol. 1, Altman, P.L. and D.S. Dittmer eds., Fed. Amer. Soc. Exp. Biol., Maryland, 166-170.
- 18) Hewitt, E.J. (1966) : Sand and Water Culture Methods Used in The Study of Plant Nutrition. Commonw. Bur. Hort. Plant. Crops (Gt. Brit.) Tech. Commun. No. 22 (2nd ed.), 430-451
- 19) 高分子凝集剤懇話会 (1979) : カチオン性高分子凝集剤分析方法. 高分子凝集剤懇話会, 1-2.
- 20) 吉田 環・山下 弘 (1975) : 産業廃棄物の肥料的利用に関する研究(第3報). 活性汚泥の肥効に及ぼす凝集剤の影響. 日本土壤肥料学会50年度大会講演要旨集, No. 21, 127.
- 21) 栗原 淳・渡辺光昭 (1976) : ポリアクリルアミド系凝集剤が活性汚泥の無機化および植生に及ぼす影響. 日本土壤肥料学会51年度大会講演要旨集, No. 22, 143.
- 22) 園田洋次・宮木 好・原 徹夫・武藤良雄・西川治光 (1978) : ポリアクリルアミド系凝集剤の植生に及ぼす影響(I)—添加 polymer の土壤分解と植物による吸収. 日本土壤肥料学会中部支部大会講演要旨, 4.
- 23) 園田洋次・宮木 好・原 徹夫・武藤良雄・西川治光 (1978) : ポリアクリルアミド系凝集剤の植生に及ぼす影響(II)—残留 monomer の土壤の土壤分解と植物による吸収—. 日本土壤肥料学会53年度大会講演要旨集 No. 24, 175.
- 24) 高分子凝集剤懇話会 (1974) : ポリアクリルアミド系高分子凝集剤残存モノマーに関する自主規制とその参考資料. 高分子凝集剤懇話会, 13 p.
- 25) Högfeldt, E. (1966) : Liquid Ion Exchangers. Ion Exchange Vol. 1, Marinsky, J.A. ed., Marcel Dekker Inc., New York, 139-171.
- 26) 熊沢喜久雄・西沢直子 (1976) : 植物の養分吸収. 東京大学出版会, 134 p.
- 27) 藤井國博・山口浩一・久保井 徹・矢崎仁也 (1980) : 合成凝集剤の土壤環境に与える影響(II), 土壤中でのポリアクリルアミド誘導体の分解. 国立公害研究所研究報告, 第14号, 21-31.
- 28) 前田正雄 (1968) : 作物の要素欠乏・過剰症. 農山漁村文化協会, 215 p.
- 29) Chino, M. (1981) : Metal Stress in Rice Plants. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan, Kitagishi, K. and I. Yamane eds., Japan Scientific Societies Press, 65-80.
- 30) Wallihan, E.F. (1966) : Iron. Diagnostic Criteria for Plants and Soils, Chapman, H.D. ed., Univ. California, 203-212.
- 31) Reuther, W. and C.K. Labanauskas (1966) : Copper. *ibid.*, 157-179.
- 32) 山崎 伝 (1966) : 微量要素と多量要素. 博友社, 400 p.
- 33) Ringbom, A. (1965) : 錯形成反応. 田中信行・林 晴子訳, 産業図書, 3-19.

29.

土壌, 土壌粒径画分及び有機物質中におけるシメトリンの吸着分布

向井 哲<sup>1</sup>・野田 潔<sup>2</sup>・石塚皓造<sup>3</sup>

**Adsorption and Distribution of Simetryne in Soils,  
Soil Particle-Size Fractions, and Organic Materials**

Satoshi MUKAI<sup>1</sup>, Kiyoshi NODA<sup>2</sup> and Kozo ISHIZUKA<sup>3</sup>

**Abstract**

Adsorption of ring labeled <sup>14</sup>C-simetryne from water by a clayey and a sandy rice soil, their particle-size fractions and organic debris, and rice straw was determined. Immediately after adsorption, sequential desorption of simetryne from each of these samples with water and a methanol-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mixture was tested.

With the original soils the clayey soil had a adsorptive capacity 13 times that of the sandy soil, and in the fractions adsorption was found to increase as the particle size decreased. The organic debris isolated from the coarse sand fraction was higher adsorptive than did the rice straw.

The unextracted portion content of the adsorbed radiocarbon was found to be lower in the coarser than in the finer fractions, while for the water-soluble portion content the reverse was true. The organic debris had a markedly lower water-soluble portion content but a higher unextracted portion content than did the rice straw.

1. はじめに

土壌中におけるトリアジン系除草剤の挙動を支配している重要な因子の一つとして、吸脱着が考えられている。これまでに、これに関する研究が多数報告されており、土壌有機物<sup>1)</sup>、粘土<sup>2)</sup>に

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 昭和54, 55年度 国立公害研究所共同研究員(筑波大学環境科学研究科 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Master's Program in Environmental Sciences, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan
  3. 昭和54, 55年度 国立公害研究所客員研究員(筑波大学応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan

よる吸着については総説もある。これらの研究は、土壤有機物、粘土による各種のトリアジン系除草剤の吸着機構について貴重な知見を提供している。しかしながら、これらの薬剤が土壤のどの部位に、どのような状態で吸着分布しているかについては、これまで研究例<sup>9)</sup>がほとんどなく、なお不明な点が多く残されていると思われる。また、この種の農薬の吸着分布状態は、その土壤中における移動及び植物毒性などと密接に関係していると予想される。

以上の考察に基づいて、筆者らは、水田に広範かつ多量に使用されている s-トリアジン系除草剤のシメトリン (2-methylthio-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine) の土壤中における挙動の解析を試みることにした。

本報においては、土壤中におけるシメトリンの吸着分布状態を明らかにすることを目的として、2種類の水田土壌と、これらの土壌から分別した各種の粒径画分と植物遺体、及び稲わらによるシメトリンの吸脱着を調べた結果を報告する。

## 2. 実験材料及び方法

### 2.1 供試土壌

福岡県農業試験場の本場水田の二日市土壌及び分場水田の筑後土壌の各作土層から採取し、粗大な植物遺体を可及的に除去した湿潤原土を用いた。また、この原土から調製した風乾細土 (2 mm のフルイを通過したもの) を全土として供した。なお、二日市土壌は、本試験場の試験において、シメトリンによる水稻の薬害発生がみられた土壌であり、筑後土壌は薬害が認められないか、あるいは軽少であった土壌である。

### 2.2 土壌の物理的粒径分画

湿潤原土のそれぞれを、5°C の恒温室内で、純水中に十分分散させた後、物理的粒径分画法<sup>4)</sup>に準じ、水中篩別法と土壤粒子の比重の差を利用した沈降法とにより、> 2 mm, 粗砂, 細砂, シルト及び粘土の 5 種類の画分 (各画分の粒径範囲は、表 1 に示した) に分別し、さらに、> 2 mm, 粗砂の各画分については、植物遺体を無機物粒子から分離した。これらの画分と植物遺体を、全土と共に、60°C で一昼夜乾燥した後、デシケーター中のガラス製ビンに保存し、以下の実験に供した。また、植物遺体と対比するために、径 1.0~0.25 mm に相当する大きさに調製した新鮮稲わらと腐朽稲わら (4 年間野積みして腐朽させたもの) をも供した。

### 2.3 シメトリンの吸着実験

試料の一定量 (全土, 画分は各 1 g, 植物遺体, 稲わらは各 50 mg) を 25 ml 容キャップ付ガラス製沈殿管にとり、これに 0.25~5 ppm の濃度範囲の<sup>14</sup>C-シメトリン (トリアジン環標識, 比放射能: 17.0  $\mu$ Ci/mg) 水溶液 10 ml を加え、21 $\pm$ 1°C の暗所で、各試料につきあらかじめ求めておいた吸着平衡時間 (30~240 分) 振とうした。その後、遠心分離 (4,000 rpm, 5 分) し

て、試料から分離、回収した液部に残存している<sup>14</sup>C-シメトリンの放射エネルギーを、液体シンチレーションスペクトロメーターを用いて測定した。すなわち、液部の0.2 mlを、液体シンチレーター((4 g ppo+0.1 g popo)/1トルエン) 7 ml+エタノール3 mlに溶解したものにつき、放射エネルギーの測定を行った。この測定方法は、次項のシメトリンの脱着実験の場合に用いた方法と同じにした。なお、本実験はすべて2連で行った。

試料のシメトリン吸着量は、<sup>14</sup>C-シメトリン添加前の各試料の放射エネルギーが自然計数値とほとんど同じであったので、添加した<sup>14</sup>C-シメトリン水溶液の放射エネルギーと前述した振とう後の液部中のそれとの差から算出した。なお、> 2 mmの画分の植物遺体と無機物粒子(後者は筑後土壌の場合のみ)は、極めて少量であった(表1参照)ので、今回は実験を省略した。

### 2.4 シメトリンの脱着実験

シメトリンがどのような状態で吸着されているかを調べるために、まず、前項で述べた方法により、1 ppmの<sup>14</sup>C-シメトリン水溶液(比放射能: 4.0 μCi/500 ml)を用いて、吸着実験に供した各試料のシメトリン吸着量を求めた。次いで、このようにしてシメトリンを吸着させた後直ちに、試料のそれぞれを、最初に蒸留水10 ml、次にメタノール・ジクロロメタン(1:1, v/v)の有機溶媒10 mlを用いて、21±1°Cの暗所で30分間ずつ振とうし、シメトリンの逐次脱着を行った。各脱着後、遠心分離(4,000 rpm, 5分)して得られた液部に含まれている<sup>14</sup>Cの放射エネルギーを、前項で述べた方法によって測定した。また、この逐次脱着後、試料中になおも残存している<sup>14</sup>Cの量を、<sup>14</sup>Cの吸着量と総脱着量との差によって求めた。以上の方法により、シメトリンの吸着状態を、水可溶態、有機溶媒可溶態、及び水・有機溶媒不溶態の3種類に区分した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 供試土壌の理化学的性質

表1に示したように、両土壌のpH、全炭素及び全窒素の量はいずれも、ほぼ同じであった。

表 1 供試土壌の理化学的性質  
Table 1 Physico-chemical properties of soils used.

Soil	pH (H <sub>2</sub> O)	Total C	Total N	Total C/N	Distribution of particle-size fractions						
					>2 mm		Coarse sand*		Fine*		
					M.P.**	O.D.**	M.P.**	O.D.**	sand	Silt*	Clay*
Futsukaichi sandy loam	5.7	2.45	0.19	12.9	7.5	0.2	33.3	1.0	30.1	20.1	8.1
Chikugo clay loam	5.6	2.69	0.24	11.2	1.0	0.1	2.0	0.6	17.2	43.8	35.6

\* Coarse sand: 2—0.2 mm; Fine sand: 0.2—0.02 mm; Silt: 0.02—0.002 mm; Clay: <0.002 mm.

\*\* M.P. and O.D. indicate mineral particles and organic debris, respectively.

しかし、粒径画分組成は、著しく異なっていた。すなわち、二日市土壤では粗砂、細砂の画分が多いのに対し、筑後土壤の場合はシルト、粘土の画分が多かった。

### 3.2 供試料のシメトリン吸着能

各試料のそれぞれについて、シメトリンの吸着量と平衡濃度との間には、直線的な比例関係が見いだされ（図1 a, b）、この関係は Freundlich の吸着等温式に従うことが認められた。

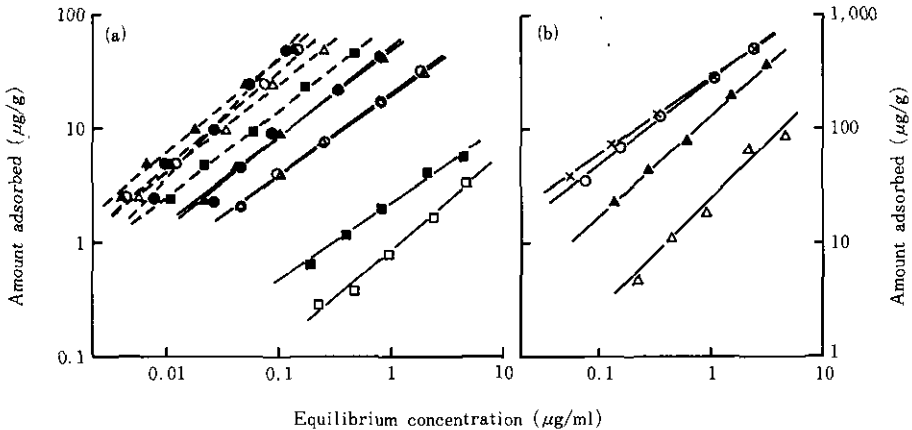


図 1 シメトリンの吸着等温線 (21±1°C)

(a)全土、土壤粒径画分の場合  
(b)土壤植物遺体、稲わらの場合

Fig. 1 Adsorption isotherms of simetryne at 21 ± 1 °C

(a) By soils and soil particle-size fractions: ○, original soil; □ and ■, mineral particles in > 2 mm and coarse sand fractions, respectively; △, fine sand; ▲, silt; ●, clay.

—— Futsukaichi sandy loam; --- Chikugo clay loam.

Ratio of water (ml) to adsorbent (g)= 10 : 1.

(b) By organic materials: ○ and ×, organic debris from coarse sand fractions of Futsukaichi and Chikugo soils, respectively; △, fresh rice straw; ▲, decayed rice straw.

Ratio of water (ml) to adsorbent (g)= 10 : 0.05.

次に、各試料のシメトリン吸着能（吸着量 (µg/g)/(µg/ml) 平衡濃度の比で示した<sup>5)</sup>）についてみると（この結果は、図1に示した結果と同様であるので、ここでは図表示しなかった）、まず全土の場合には、筑後土壤の方が二日市土壤よりも著しく高い値（13倍）を与えた。また、両土壤間で同じ種類の画分を比較すると、この場合にも、筑後土壤の方が、いずれの種類画分においても高いことが見いだされた。他方、同一種類の土壤の諸画分についてみると、シメトリン

吸着能は、両土壤ともに、粘土、シルトの画分で最も高く、細砂画分、粗砂、 $> 2 \text{ mm}$  の画分の無機物粒子の順に漸次低下することが認められた。これらの事実は、1) 粒径画分組成を互いに著しく異にする二日市土壤も筑後土壤もともに、シメトリンを吸着保持する能力が高い土壤部位は、粘土、シルトの画分であること、及び2) 全土のシメトリン吸着保持能力の程度を規制している主要因子の一つは、粘土、シルトの画分の含有量であることを示していると考えられる。また、両土壤間で同じ種類の画分を比較した場合、すべての画分において、筑後土壤の方がより高いシメトリン吸着能を与えるという事実は、両土壤の同じ種類の画分間には、有機物の量と種類<sup>1)</sup>、粘土鉱物の種類<sup>2)</sup>などに相違があることを意味していると思われる。

両土壤の粗砂画分から分離された植物遺体に、同程度の少なからぬシメトリン吸着能があることが見いだされた(図1b参照)。これらの植物遺体を稲わらと比較すると、シメトリン吸着能は、植物遺体 $>$ 腐朽稲わら $>$ 新鮮稲わらの順に低下することが認められた。また、この順位は、これらの試料の腐朽化の程度が低くなる順位と同じであった。このことは、植物遺体の起源のすべてが稲わらではないにしても、シメトリンの吸着能は、腐朽化が進んだ植物体の方が、それが進んでいない植物体よりも高いことを示唆しているといえよう。

### 3.3 供試料におけるシメトリンの吸着状態と分布

シメトリンがどのような状態で吸着分布しているかを調べた結果を図2に示した。結果は、吸着した $^{14}\text{C}$ -シメトリンの放射能量(水可溶態、有機溶媒(メタノール・ジクロロメタンの等量混液)可溶態、水・有機溶媒不溶態の各部分の $^{14}\text{C}$ の放射能量の総和)に対するパーセントで示した。

この図から明らかなように、吸着されたシメトリン中の水可溶態部分の割合は、全土、諸画分ともに、二日市土壤の方が筑後土壤よりも高く、他方、吸着されたシメトリン中の水・有機溶媒不溶態部分の割合は、筑後土壤の方が二日市土壤よりも高いことが認められる。また、後者の割合が、筑後土壤の粘土画分で異常に高いことが注目された。

次に、同一種類の土壤内で諸画分を相互に比較すると、水可溶態部分の割合は、両土壤ともに、粒径の細かい画分に比べて、粒径の粗い画分の方が高い傾向を示した。これに対して、水・有機溶媒不溶態部分の割合は、細かい画分の方が粗い画分よりも高い傾向があることが見いだされた。他方、有機溶媒可溶態部分の割合については、筑後土壤の粘土画分が著しく低い値を示すことを除けば、前述した水可溶態部分、水・有機溶媒不溶態部分の各割合についてみられた傾向は、いずれも見いだしがたかった。

一方、植物遺体、稲わらの場合には、水可溶態部分の割合は、腐朽化の程度が最も低い新鮮稲わらで最も高く、次いで腐朽稲わら、両土壤の植物遺体の順に、腐朽化の程度が高くなるに伴い低下した。他方、有機溶媒可溶態部分、水・有機溶媒不溶態部分の割合はそれぞれ、水可溶態部分の場合とは反対の傾向を示した。なお、両土壤の植物遺体に吸着されたシメトリンの各態の分



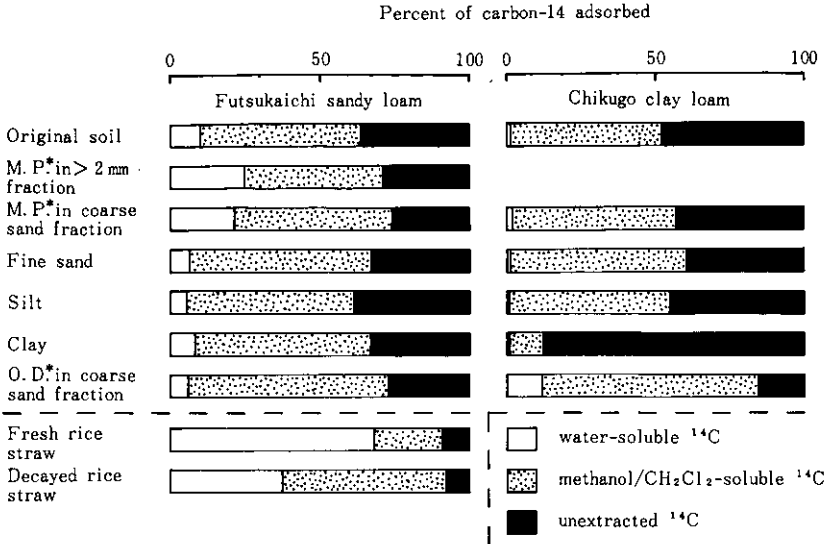


図 2 全土、土壤粒径画分、土壤植物遺体、及び稲わらにおける<sup>14</sup>C—シメトリンの吸着分布状態 (21 ± 1 °C)

Fig. 2 Distribution of adsorbed <sup>14</sup>C in Futsukaichi and Chikugo soils, their particle-size fractions, and organic materials treated with 10 ml of 1 ppm simetryne at 21 ± 1 °C

These samples, immediately after adsorption, were successively extracted with water and a mixture of methanol and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 : 1). One extraction was performed with each solvent.

\* : M.P. and O.D. as for Table 1.

布の様相が、新鮮稲わら、腐朽稲わらのそれと比較すると、類似していることが注目された。

また、ここで述べたシメトリンの吸着状態について言及すれば、水可溶態部分は、土壤粒子、土壤植物遺体から容易に脱着して、土壤水中に移行する、植物に吸収され易いシメトリンに相当し、他方、水・有機溶媒不溶態部分は、水のみでは脱着が極めて困難であるシメトリンに、さらに、有機溶媒可溶態部分は、前二者の中間的性質をもったシメトリンに相当すると考えられる。また、これらの三者間には、シメトリンの吸着保持機構になんらかの相違があると推定される。従って、これまでに述べてきた事実は、1) 土壤、土壤植物遺体、稲わらによるシメトリンの吸着保持には、幾つかの異なった機構が共存して働いていること、及び2) これらの機構のそれぞれが吸着に関与している程度は、土壤の種類によって、また、同一種類の土壤では土壤構成粒子の粒径の細粗によって大きく異なり、さらに、土壤植物遺体、腐朽稲わら、新鮮稲わらにおいては、それらの腐朽化の程度に応じて変動することを意味していると考えられる。

以上に述べた実験結果から、土壤中でシメトリンが、幾つかの異なった吸着状態で、不均一に分布していることの一端を明らかにすることができたと考えられる。また、シメトリンの吸着能と吸

着状態は、土壤粒子—土壤水間におけるシメトリンの挙動と密接な関係にあると推定された。

#### 4. まとめ

砂壤土と埴壤土の各水田土壤試料を、物理的粒径分画法により、数種類の画分と植物遺体に分別し、これらと元の土壤(分画しない土壤)、及び2種類の稲わらについて、 $^{14}\text{C}$ -シメトリン(環標識)の吸着量、及び吸着直後、水、有機溶媒(メタノール・ジクロロメタンの等量混液)によって逐次脱着される量を調べ、次の結果を得た。

1) シメトリン吸着能(吸着量  $\mu\text{g/g}$ : 平衡濃度  $\mu\text{g/ml}$  の比)は、いずれの土壤も、粘土、シルトの画分で最も高く、画分の粒径が粗くなるに伴い漸次低下することが認められた。他方、元の土壤の場合には、埴壤土は砂壤土の13倍高いシメトリン吸着能を示した。両土壤の粗砂画分から分離された植物遺体のシメトリン吸着能は、同程度であり、腐朽稲わら、特に新鮮稲わらのそれよりも著しく高かった。

2) 吸着されたシメトリン中の水可溶部分の割合は、いずれの土壤の場合にも、画分の種類によって異なり、粒径の粗い画分で高く、粒径の細かい画分で低かった。他方、吸着されたシメトリン中の水・有機溶媒不溶部分の割合は、これとは反対の傾向が認められた。両土壤の植物遺体はいずれも、腐朽稲わら、特に新鮮稲わらに比べて、水可溶部分の割合が極めて低く、水・有機溶媒不溶部分の割合が高かった。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、 $^{14}\text{C}$ 放射能量の測定に御協力を下さった筑波大学応用生物化学系 松本 宏博士、土壤試料の採取にお世話になった福岡県農業試験場作物部、及び $^{14}\text{C}$ -シメトリン試薬を提供して頂いたチバ・ガイギ社農薬部の各位に深謝します。

#### 引用文献

- 1) Hayes, M.H.B. (1970): Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.*, **32**, 131-174.
- 2) Weber, J.B. (1970): Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Residue Rev.*, **32**, 93-130.
- 3) Dao, T.H., T.L. Lavy and R.C. Sorensen (1979): Atrazine degradation and residue distribution in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 1129-1134.
- 4) 高井康雄・向井 哲・和田秀徳・高橋信孝 (1974): 土壤中におけるBHCの微細分布様式。合成薬剤による土壤生態系の不調とその保全に関する研究, 高井康雄編, 文部省特定研究(1), **18**, 23-28.
- 5) Lambert, S.M. (1968): Omega ( $\Omega$ ), a useful index of soil sorption equilibria. *J. Agri. Food Chem.*, **16**, 340-343.

30.

環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点\*

久保井 徹<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>・広木幹也<sup>1</sup>  
服部浩之<sup>1</sup>・松坂泰明<sup>2</sup>・吉田富男<sup>3</sup>

Data on Lysimeter Facilities

Toru KUBOI<sup>1</sup>, Kunihiro FUJII<sup>1</sup>, Mikiya HIROKI<sup>1</sup>,  
Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Yasuaki MATSUZAKA<sup>2</sup> and Tomio YOSHIDA<sup>3</sup>

Abstract

The National Institute for Environmental Studies has ordered 8 lysimeters which can control atmospheric conditions, soil-moisture and soil-temperature. The lysimeters have also a large number of samplers, sensors and recording systems. The facilities cover an area 170 cm in diameter and 230 cm in depth. Range and accuracy of atmospheric and soil temperatures, and atmospheric humidity are  $15^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C}\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}-50^{\circ}\text{C}\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ , and  $50\% - 70\% \pm 10\%$  (R.H.), respectively. Preliminary experiments showed that most of these factors were operating precisely. However, the wind distribution and light intensity in the atmospheric area (greenhouse) were not uniform. Wind severely affected inter- and intra- lysimeter differences in soil moisture and plant growth. Thus, experiments using the lysimeters must be conducted with minimum disturbance of these differences. If the experimental plots could be properly arranged and the data carefully analyzed, the facilities should greatly contribute to the projects of environmental science through the new information.

---

\* 本論文の一部は日本土壌肥料学会昭和55年度大会(4月1日,鳥取)において発表した。

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

2. 昭和54, 55年度 国立公害研究所客員研究員(日本大学 農獣医学部 〒154 東京都世田谷区下馬3-34-1)

Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon Univ., Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154, Japan

3. 昭和53~55年度 国立公害研究所客員研究員(筑波大学 応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村)

Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Niihari, Ibaraki 305, Japan

1.はじめに

ライシメーター (Lysimeter, ギリシア語の "lysi"=loosening に由来する)は、土壌の水収支 (降雨、蒸散、浸透) や物質収支 (施肥等による持ち込み、植物吸収、土壌残留、溶脱) を測定するための装置である。これには、1)自然状態の土層の周りを囲い、底面を設けた欧州型 (monolith 型) のものと、2)有底の枠内に外部から土壌を持ち込む米国型のものがあり、いずれも底部、もしくは土層の各所から浸出する水を採取できるようになっている。二つの型は、それぞれ長所と短所を持っているが、現在では大部分が2)のタイプであり、単に「ライシメーター」という場合、この型を示すことが多い。本研究所、土壤環境実験棟にも2)型のライシメーターが設置されているが、地上部の温湿度と灌水 (降雨) 量、及び土壌の温度と水分を制御でき、さらに各種の自動記録装置を備えている点で、従来のものでは不可能な精密な実験を行えるようになっている。

下水汚泥等の有機廃棄物の施用に伴う、土壤環境の変化を評価するためには、第一に、持ち込まれた各成分の収支を測るの必要があり、収支との関連で、土壌の物理的、化学的、生物的性質を考察していかなばならない。土壤環境全体に関する総合研究を行うには、ある程度の規模を持ちながら、環境を精密に制御できる実験施設が必要である。そこで、この研究のために前述の環境制御型ライシメーターを使用し、すでに多くの成果をあげている。

本報告では、環境制御型ライシメーター (以後、単に、ライシメーターと呼ぶ) の機能を述べ、運転や利用に際して留意すべき点を指摘した。

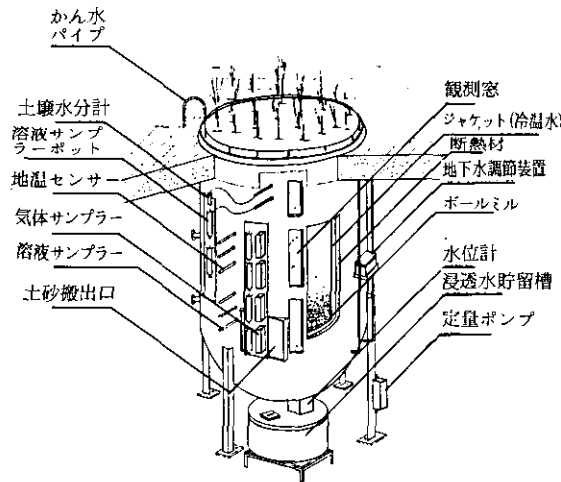


図 1 環境制御ライシメーターの概要図

Fig. 1 A lysimeter facilities which can control environmental conditions

## 2. ライシメーターの機能

本装置は、国立公害研究所、土壤環境実験棟内に8基設置され、うち4基は畑地用、残りは水田底質用である。これらは、土壤域（ライシメーター本体）と、植物生育域（4基ずつ2室の自然光温室）の2種の環境域から構成されている。

### 2.1 土壤域

土壤域には土壤温度と土壤水分、地下水位の制御を行い、土壤温度、土壤水分、灌水量（地下水補給量）と浸透水量の計測、及び土壤溶液と土壤空気の採取を行う装置が備えられている（図1）。



写真 1 植物生育域

Plate 1 A view of lysimeters in a greenhouse

本体仕様：内径 170 cm，直胴部 230 cm の円筒の下に円錐部（高さ 30 cm）がついた形である（表面積 2.27 m<sup>2</sup>，直胴部体積 5.22 m<sup>3</sup>）。管壁内面に，イソブチル-イソプレンゴムのライニング（壁面 4 mm，底面 6 mm）を施すことにより，耐蝕性を高めるとともに漏水を完全に防いでいる。直胴部と円錐部の周囲には，循環水を流すためのジャケットが，4 室に分けて取り付けられている。また胴部は，垂直方向に 8 か所の測定ノズル（径 50 mm，25 cm 間隔）と，3 か所の観測窓，1 か所の土砂搬出口を持つ。

土壌水分の測定と灌水：土壌水分は，水頭高発信装置付きのテンシオメーターで記録できる（0～2.7 pF）。灌水は，地表部の 24 本のテフロンチューブから行い（写真 1），11 単位で 1 回に 10 l まで行うことができる。タイマーに連動した定量灌水方式，土壌水分計に連動したタイマー定量灌水方式，及び田面定水位保持灌水方式（水田底質用として使用する場合）のいずれかが採用できる。

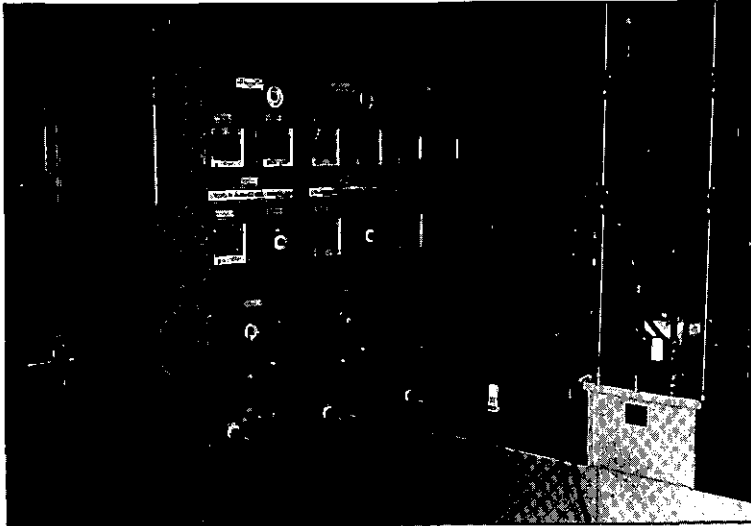


写真 2 ライシメーターの制御盤

Plate 2 A view of a control panel of lysimeters

浸透水量測定装置：ライシメーターの直胴部の最下部（230 cm）から流出した浸透水は，浸透水貯留槽に導かれる。槽内の水位を自記させることにより，浸透水量を測定する。

地下水位設定装置：地下水位は，土層の任意の位置にマリオットタンクを移動させることにより，設定する。地下水の補給は 230 cm の位置から行い，補給量を自記する。

土壌温度の制御：循環水の温度を，冷水または温水との熱交換によって制御し，この循環水で，地温を制御する。温度制御範囲は 15～50°C±1.5°C（土壌充てん時の内壁温度）である。

その他：測定ノズルから温度センサー、溶液サンプラー、気体サンプラーを挿入することにより、地温の記録と、土壤溶液及び土壤空気の採取ができる。溶液サンプラーは、測定ノズルを通して土層中に挿入するポラスカップと、カップからの水を導くアクリル管とゴム管、ゴム管に接続する採水容器、及び系内の陰圧を保つ定圧保持装置からなっている。また、気体サンプラーは、ガラスフィルターカップと、これから空気を導くビニール細管、及び細管を接続する注射筒型の自動吸引装置からなっている。

サンプラーを除いた諸機能の運転と記録は制御盤で行われる(写真2)。なお給水水源は蒸留水である。以上の記述は公害研第20回建築工事仕様書(昭和工事 K.K)を参考にした。

## 2.2 植物生育域

植物生育域は、土壤環境実験棟2階にある二つの自然光温室であり、それぞれ4基ずつのライシメーターの本体が開口している。各室の面積は53.8 m<sup>2</sup>。温度制御は、夏期20~35°C±2°C、冬期15~35°C±2°Cの範囲で、任意のプログラムを組むことができる。湿度は50~70%±10%(r.H)の範囲で設定可能であり、昼夜固定式である。また温室外面はペアガラス張りである。

## 3. 予備実験結果

この章では、ライシメーターを用いた実験を行うにあたっての基礎データ、及び下水汚泥を施用した本実験中に生じた問題点等について述べる。以下の記述はすべて畑地用として使用した4基についてのものであり、1基ごとに区別する必要がある時は設置場所の西側から順にNo. 1~No. 4とした。

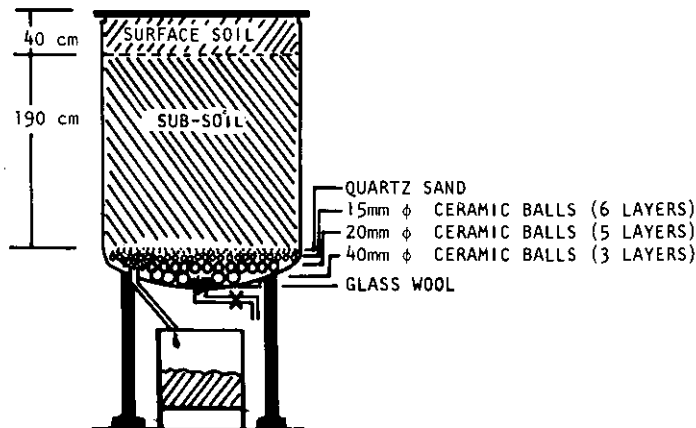


図 2 ライシメーターの断面図

Fig. 2 Longitudinal cross-section of a lysimeter

### 3.1 土壤充てん

充てんした土壤は、本研究所内の旧落花生畑から採取（採取時は雑草原）した淡色黒ボク土壤である。採取は地下5～40 cmの表土と40～100 cmまでの下層土に分けて行った。風乾後、表土は5 mm、下層土は10 mmのふるいを通させた。土壤充てんに先立って、ライシメーター最下部（円錐部）に磁製ボールと石英砂を詰めた（図2）。次に篩別した下層土を水と共に流し込み、最下部の排水口から水を抜きながら、本体上面から20 cm下まで充てんした。表層20 cmは、篩別表土をのせ、灌水して落ち着かせた。この作業は1978年2月に終了したが、その後灌水を続けて充てん土壤を安定化させた。1979年1月に下層土部分20 cmを排除し、表土を補充して厚さ40 cmとした。

観測窓からの観察により、土壤の充てん状態は極めて良好であると判断した。これは、その後測定ノズルから各種のセンサーやサンプラーを打ち込んだ時の圧密状態や、土層内の成分の移動速度が遅く、亀裂がないと考えられること<sup>2)</sup>から確認できた。また多くのライシメーターでしばしば問題となる水もれは全くなかった。

### 3.2 灌水と浸透水

1978年12月から汚泥施用試験の開始前（1979年8月）までの灌水経過を表1に示した。6月まではタイマー連動方式で、4基のライシメーターに同一量（設定量）灌水した。灌水量が不規則であるのは、乾燥過程の観察をしたためである。7月と8月は土壤水分状態を4基とも同一にするために、土壤水分計（地下30 cm）連動方式で灌水した。しかしながらこの方式は、水分計の調整不良のためにうまくいかなかった。また、定量ポンプで送り出された水量は、No. 1からNo. 4の順にそれぞれ8.1 l, 8.1 l, 7.4 l, 8.1 l（各10 l設定時）であり、設定量よりかなり少なかった。さらに、汚泥施用試験開始後も自動灌水方式をとることにより、汚泥施用区において、地表面の灌水むらが生じた。このために地表に多量の塩類が集積した。例えば地表下2～5 cmの層が0.08 mg/g土壤のNO<sub>3</sub>-N量に対して、0～2 cm層のNO<sub>3</sub>-N量は5.4 mg/g土壤に達した（1980年10月、No. 1ライシメーター）。それ故、現在はじょうろによって所定量の灌水を行っている。

灌水に伴う浸透水の流出過程の例を、図3に示した。灌水後、18時間目頃から浸透水量が急増した。試験開始前の浸透水量は、調整不足のために、正確な測定ができなかった。ちなみに試験開始後5か月間における、汚泥無施用区（No. 2とNo. 4のライシメーター）の灌水量は1,418 l（実測値）、浸透水量は545 l（No. 2）と659 l（No. 4）、浸透率は38%（No. 2）と47%（No. 4）であった。

### 3.3 地温制御

1979年3月下旬から、地温制御装置を運転した。循環水の流量は4層位とも同一にした。循環



表 1 試験運転時の灌水経過

Table 1 Monthly and cumulated volume of irrigation from Dec., 1978 to Aug., 1979

YEAR	1978		1979				
MONTH	DEC.	JAN.	FEB.	MAR.	APR.	MAY	JUNE
IRRIGATION (liters)/LYSIMETER							
IN A MONTH	90	423	234	55	250	0	0
CUMULATED	90	513	747	802	1,052	1,052	1,052
IRRIGATION METHOD	TIMER-LINKED						

YEAR	1979							
MONTH	JULY				AUG.			
LYSIMETER NO.	1	2	3	4	1	2	3	4
IRRIGATION (liters)/LYSIMETER								
IN A MONTH	392	341	411	515	629	795	470	295
CUMULATED	1,444	1,393	1,463	1,367	2,073	2,188	1,933	1,662
IRRIGATION METHOD	TENSIMETER-LINKED							

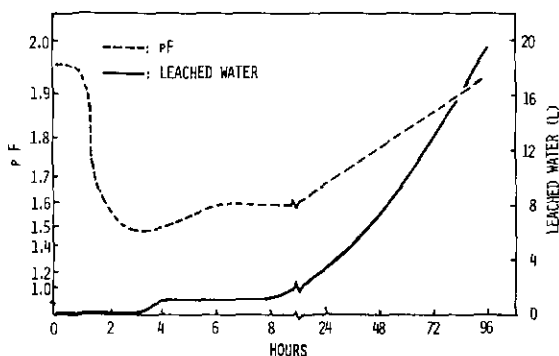


図 3 灌水後の土壤水分変化と浸透水量変化

Fig. 3 Changes in soil moisture (pF) at 30 cm depth and volume of leached water (230 cm depth) after irrigation of 70 liters to a lysimeter

水温を 18°C に設定した時点から、定常状態に達するまでの時間を、表層から 30, 130, 及び 205 cm におけるライシメーター中心部の地温と循環水温（流入口, 流出口）について測定した（図 4）。循環水の温度は、設定前には 24~26°C であったが、設定後、約 1 時間で 19°C まで低下し、その後は徐々に設定温度に近づいた。地温は、設定 2 日後から低下しはじめて、2 週間後には 19~20°C になり、40 日目以降は 55 cm 層以下でほぼ定常状態に達した。

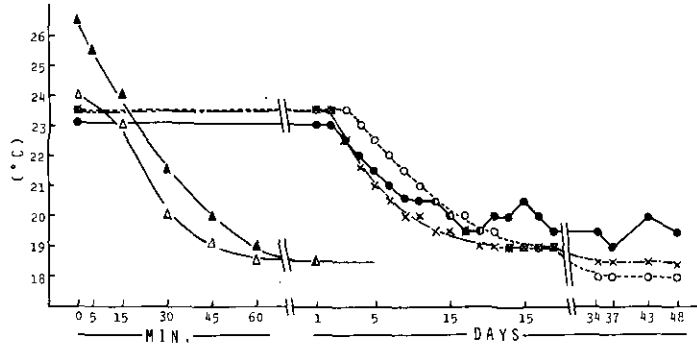


図 4 地温を 18°C に設定後の循環水温と地温の変化  
 Fig. 4 Changes in temperatures of circulating water around a lysimeter and changes in soil temperatures at 30 (●), 130(○) and 205 (×) cm depth of soil profile after a control dial for soil temperature is set to 18°C  
 ▲ and △ are temperatures of circulating water to and from a lysimeter jacket, respectively.

図5は定常状態に達した後のある1日(1979年8月の晴天時)の温室内温度と、地表下5, 30, 55, 80, 105, 130及び205 cmの地温の変化を示したものである。なお5 cm層の地温は棒状温度計(地表露出部をしゃ閉)で測定した。この層位の温度は、ほぼ気温(昼25°C, 夜20°Cに設定)より数度低い状態で変動したが、気温の変動より1~2時間遅れて推移した。30 cm層の地温は±0.5°Cの範囲内で約2日周期に変化した。55 cm層以下では、地温の周期的変動は消失して各層位ごとに一定の値となったが、深くなるほど地温は低下し、130 cm層で設定温度と一致した。しかし205 cm層では再び0.5°C設定値より高くなっていた。この結果は、外気温の影響がかなり深くまで及ぶとともに、循環水温が中層部で低い(流量が多い)ことを示唆する。

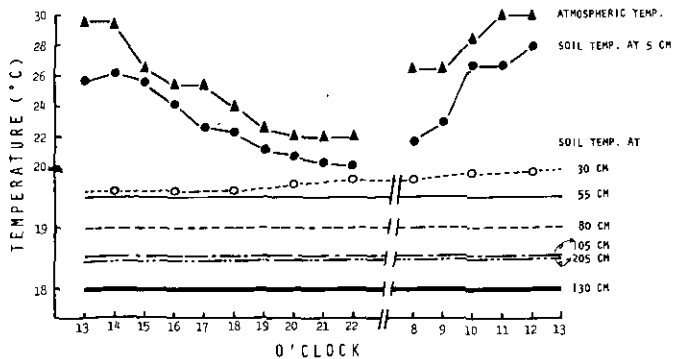


図 5 気温と地温の日変化  
 Fig. 5 Diurnal changes in atmospheric and soil temperatures.

### 3.4 溶液サンプラーと気体サンプラー

溶液サンプラーは畑状態で使用した場合、陰圧度が弱く、採取できる液量が少ないか、全く採取できなかったため、藤井ら<sup>3)</sup>の方法に順じて改変した。改変後、汚泥施用試験の開始までに3回、土壌溶液を採取し各層位の成分組成を調べた。図6は4基のライシメーターの3回の測定値を層位ごとに平均したものであるが、30 cmを除いて、変動幅は小さかった。なお、ポーラスカップの目づまりは、設置(総計32個)後3年間に2個であった。

気体サンプラーも、ガラスフィルターでは土壌溶液が流入したため、新たに、ステンレス細管の先をステンレス網で覆ったものを作成して埋設し、注射筒に接続して手で吸引した。表2はNo. 4のライシメーターで測定した1例である。

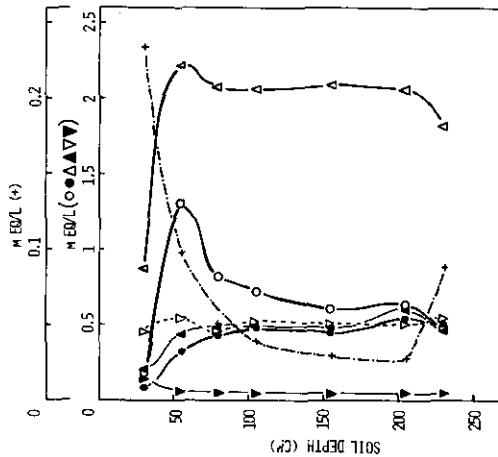


図 6 土壌溶液組成の層別変位

Fig. 6 Concentrations of  $\text{NO}_3\text{-N}$  (○),  $\text{Cl}$  (●),  $\text{Ca}$  (△),  $\text{Mg}$  (▲),  $\text{Na}$  (▽),  $\text{K}$  (▼) and  $\text{H}^+$  (+) in soil solutions sampled from various depth of soil profile. The values are averaged from soil solution data at the same depth of the four lysimeters sampled on 28 July, 15 Aug., and 25 Aug., 1979.

表 2 ライシメーター (No. 4) の土壌ガス成分

Table 2 Nitrogen,  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  concentrations in soil gas sampled from various depth of the 4th lysimeter

		SOIL DEPTH (cm)		
		30	55	80
$\text{N}_2$	(%)	78.2	76.2	77.5
$\text{O}_2$	(%)	21.3	20.9	20.7
$\text{CO}_2$	(%)	0.055	0.157	0.484

The gas samples are collected and analyzed on 16 Sept., 1980.

### 3.5 植物生育域の空調制御

植物生育域の温湿度は1978年12月以降、下記の通りに設定して現在に至っている。温度は昼(7:00~17:00) 25°C, 夜(19:00~5:00) 20°Cとし、昼夜温の切り換えを2時間以内に直線的に行うことにした。また、湿度は60% (相対湿度) 昼夜一定に設定した。

空調機能が設定どおりに作動しているかどうかを調べるため、1978年4月18日から6月30日までの記録を調べた。図7は温、湿度の24時間変化の1例である。温度は夜間19.5°Cで推移した後、5時以降温度が上昇して7時に23.5°Cになり、設定温(25°C)に達したのは13時であった。しかし15時以降再び下降をはじめ、17時に24.5°Cになった時点で夜温への切り換えにはいり、19時には設定温(20°C)になった。このような変化の特徴はどの日も同じであり、昇温過程の不完全のために昼間の温度幅が大きくなっていった。気温の24時間変化に比べて経日変化(昼温, 13~15時; 夜温, 0時~2時)はその変動幅が大きく、昼温で3.8°C(24.2~28.0°C), 夜温で4.3°C(19.7~24.0°C)に達した(図8)。このため4月から6月の平均気温は昼26.1(±1.05)°C, 夜21.8(±0.92)°Cになり、設定条件より1~2°C高くなった。なお括弧内は標準偏差である。

湿度は4~5月はほぼ60%で一定しており(図9), 24時間内の変動幅も3%以内であった(図7)。しかし6月にはいって日間、時間変動ともに大きくなった(図9)。

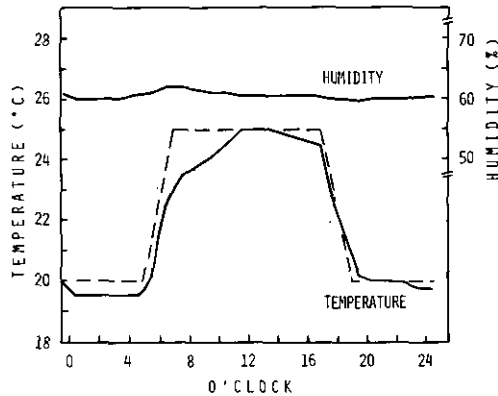


図 7 温室内の気温と湿度の24時間変化

Fig. 7 Diurnal changes in atmospheric temperature and humidity in a greenhouse on 25 May, 1978

A dotted line means a set program.

### 3.6 土壤乾燥過程のライシメーター間差

土壤の水分状態は微生物活動と、これに伴う有機物の分解や、植物の生育に大きな影響を及ぼすおそれがある。それ故、本格的な実験を開始する時の処理区の配分や結果の解析に先立って、ライシメーター間の水分の差を把握しておく必要がある。そこで灌水を停止した後の土壤水分の

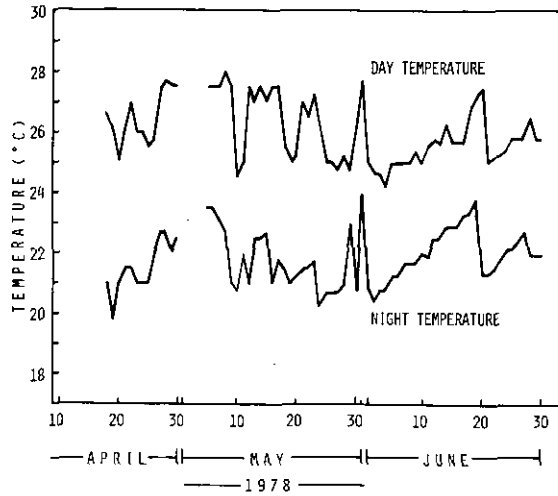


図 8 温室内の昼温と夜温の経日変化

Fig. 8 Daily fluctuations in atmospheric temperatures at 13:00–15:00 and at 0:00–2:00 from 18 April to 30 June, 1978  
Set temperatures at day- and night-times are 25°C and 20°C, respectively.

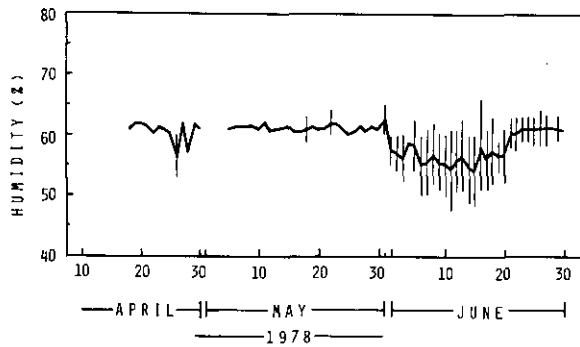


図 9 温室内の湿度の経日変化

Fig. 9 Daily fluctuations of atmospheric humidity in a greenhouse from 18 April to 30 June, 1978  
The set value is 60%. Width of the variation in a day more than 3.5% is presented as a vertical bar.

変化を測定した。

方法：1979年2月中旬，ライシメーター1基当たり70 lの蒸留水をじょうろで灌水した。翌日，地下5 cmに石こうブロックを埋設した。ブロックの埋設は，各ライシメーターの南北方向の中線上，南端から25, 55, 85, 115, 145 cmの位置（それぞれa, b, c, d, e位置とする）に3

個ずつ行った。埋設後、灌水を行わず、ブロックの電気抵抗値を経時的に測定した。電気抵抗値は、別に求めた換算表によって含水率に変換した。

結果と考察：図10に含水率の変化を示した。実験開始時の含水率は35.7~39%であり、全般に廊下側(e位置)の含水率が高く、窓側(a位置)が低い低向にあった。7日後もNo.4-eの水分はあまり変わっていなかったが、その他は2~4%減少し、その後、日を追って乾燥していった。19日後には大部分の地点で31%以下になり、最低の28.3%(No.2-a)から最高の33.5%まで5.2%の差が生じた。どのライシメーターとも廊下側(e)から窓側(a)に向けて乾燥が進む傾向にあった。またNo.4のライシメーターは全般に乾きにくかった。この土壤の毛管連絡切断点(pF 2.7)は含水率35%に相当するため、植物の生育、微生物数のほか、浸透水量や成分の地下浸透に、ライシメーター間差やライシメーター内の位置間差が生ずる可能性がある。実際、浸透水の流出率はNo.4で高く(3.2項)、次項で示すように植物の生育にもライシメーター間差が生じた。

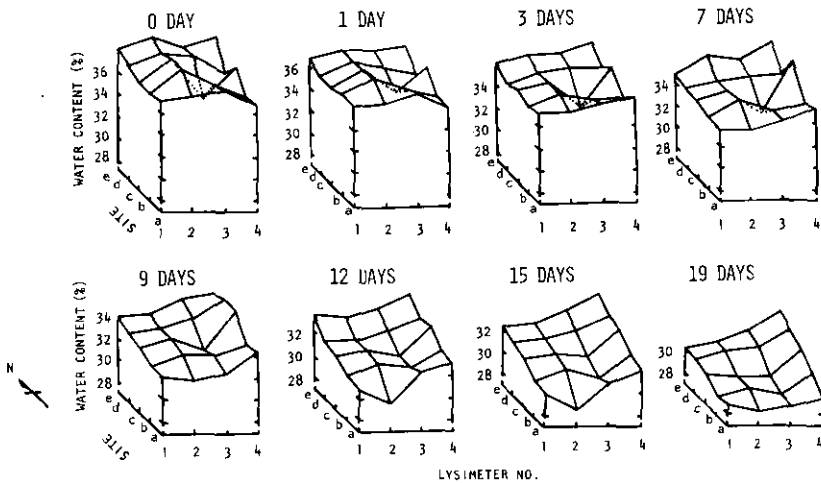


図 10 ライシメーター間及びライシメーター内の表土乾燥過程の違い  
 Fig. 10 Differences in drying process of surface soil between and within lysimeters

The site a, b, c, d and e are the positions of lime-blocks at 25, 55, 85, 115 and 145 cm distant from the southern edge of a lysimeter, respectively.

場所間の土壤乾燥度の相違が土面蒸発量の相違にあることを確かめるため、各ライシメーターの南北端の外縁部に水を入れたビーカーを置いて、重量の変化から水の蒸発量を測定した。図11は冬期の晴天時3日間のデータである。前半の1昼夜と後半の1昼夜の蒸発パターンは非常によく似ており、No.2のライシメーターの蒸発量が最も多く、No.4の蒸発量が最も小さかった。ま

午前中は、窓側と廊下側との差があまりないのに対して、午後から夜間にかけて窓側と廊下側との蒸発量の差が大きくなった。これらの結果は、表層土壌水分の位置間差 (図 10) と非常に一致した。また温室の空気吹出口は廊下側の上部にあり、風はここからガラス壁に沿って吹き下り、床面に当たった後、廊下側下部から排出される構造になっている。これらのことから、表土水分の不均一分布は、主として温室内の風向と風速の不均一から生ずると考えた。ただし、午前中は他の時間帯に比べて最も蒸発量が多く、かつ南北差が認められないことから、日射の影響も無視し得ない。冬期の低い太陽高度のため、午前中はライシメーター全面に日照があるのに対して、午後は早くから日照が弱くなるからである。

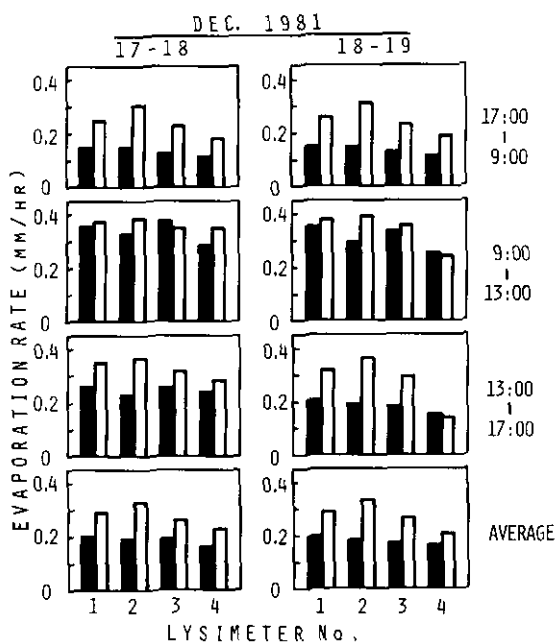


図 11 蒸発速度の位置間差

Fig. 11 Differences in evaporation rate between lysimeters, between northern (■) and southern (□) edges of each lysimeter at night, in the morning, and in the afternoon

### 3.7 陸稲の均一栽培試験

汚泥施用試験を開始する前に陸稲を栽培し、ライシメーター間及びライシメーター内の生育の均一度を調査した。

方法：温室内、畑状態で育苗した陸稲(ハッサクモチ)の19日苗を1株1本立てで、1基当たり45株定植した(図12)。定植は1979年3月27日に行い、5月25日に収穫した。ライシメーター

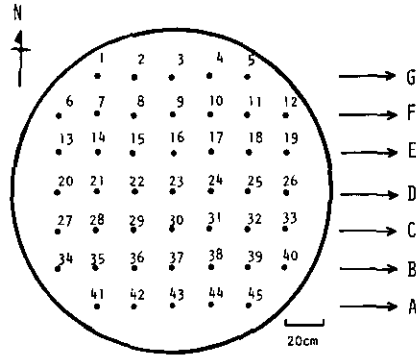


図 12 陸稻の植栽位置  
Fig. 12 Planting site of upland rice on a lysimeter

への灌水は定植時 10 l (1 基当たり), 翌日から 4 月 26 日まで毎日 20 l とし, 以後収穫時まで灌水を停止した。収量調査は, 草丈と地上部新鮮物重について株ごとに行った。

結果と考察: ライシメーターごとの草丈と新鮮物重の平均値を表 3 に示した。草丈, 新鮮物重ともに No. 2 のライシメーターが最も小さく, No. 4 が最も大きかった。しかし, No. 4 に生育した陸稻は徒長していた。これらの平均値の差は 1% 水準で有意であった。また各ライシメーター内の東西間, 南北間の生育差を分散分析により調べた。その結果, 草丈も新鮮物重も東西間には差がなかったが, 南北間では No. 4 の草丈と新鮮物が 1% 水準で有意であり, No. 3 の新鮮物重が 5% 水準で有意となった。図 13 に, 各ライシメーターの南北方向の新鮮物重の平均値を示した。収量が No. 4, 3, 1, 2, のライシメーターの順に低下しているとともに, 南側側ほど生育が悪いことが明らかである。これは乾燥過程における土壌水分の分布 (図 11) とよく一致している。さらに, 温室内の光強度は全般に外部より弱く, 特に No. 4 のライシメーター (隣の温室に接している) 周辺の光強度が弱い (図 14) ここに生育していた植物が徒長したものと思われる。植物の生育は土壌水分のみならず, 風や光によって大きい影響を受けるため, 図 13 に示した

表 3 陸稻の均一栽培結果  
Table 3 Summary of rice yield in each lysimeter

LYSIEMETER No.	PLANT HEIGHT			TOP FR. WT.		
	MEAN (cm)	SD (cm)	CV (%)	MEAN (g)	SD (g)	CV (%)
1	43.3	4.98	11.5	4.10	1.23	30.0
2	41.6	6.23	15.0	3.27	1.71	52.1
3	47.6	3.71	7.8	5.22	1.41	27.0
4	51.5	4.65	9.0	6.84	2.97	43.4
WHOLE	46.0	6.25	13.6	4.86	1.34	27.5



生育の不均一は、土壤水分の不均一を主因とし、風と光の影響が加わって拡大されたものであろう。

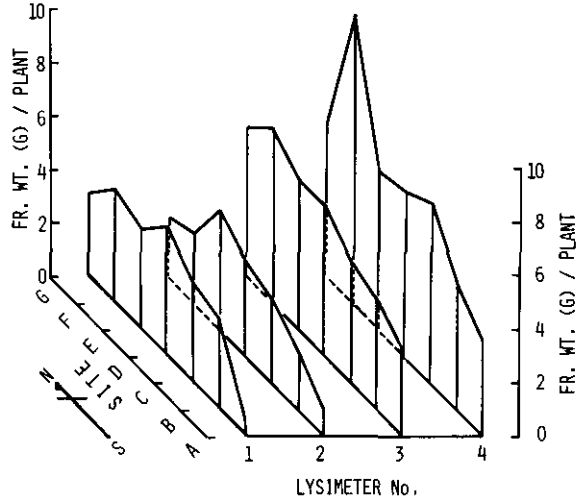


図 13 陸稲の均一栽培試験結果  
 Fig. 13 Lack of uniformity in yield of upland rice (aerial part) in a greenhouse  
 For site A—G, see Fig. 12.

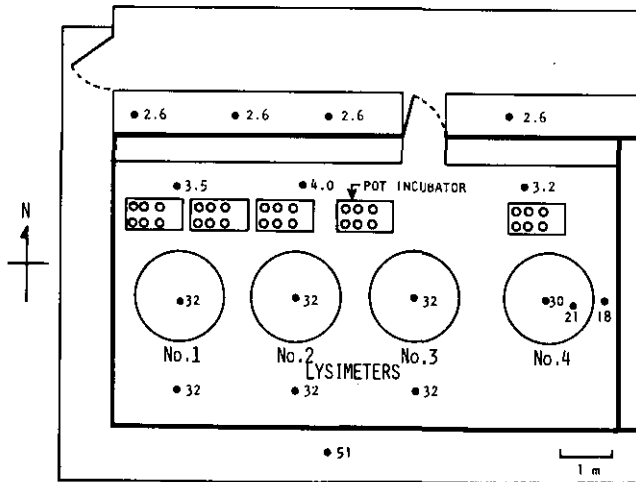


図 14 温水内の照度分布の1例  
 Fig. 14 Distribution of light intensities in a greenhouse at 10:00 a.m. on 12 May, 1979  
 The intensities are shown as klx.

#### 4. 本格的な運転をする上での留意点

3章における検討の結果、本ライシメーターの土壤充てん状態は非常に良いこと、管理さえ良ければ土壤水分と浸透水量の記録に信頼がおけること、土壤温度の設定は非常に精度が良いことが判明した。また土壤溶液と土壤空気の採取も仕様を一部変えることにより円滑に行うようになった。しかし自動灌水方式は、汚泥施用試験には不向きであり、現状では人手によるじょうろ灌水が適当であった、将来は灌水量の精度を向上させるとともに、人工降雨装置と給合させることが必要である。植物生育域の温湿度制御能は仕様の範囲内であったが、保守管理を良くすることによって更に精度を向上させることができよう。

ライシメーター試験を実施する上で最も重大な欠点は植物生育域（温室）の構造にあった。すなわち、温室内の風の不均一と光強度の不均一のために、ライシメーター表層部の土壤水分に著しい不均一を生じ、これが浸透水量（水収支）と植物の生育とに大きな偏りを生じさせたことである。この点を考慮して、本ライシメーターを使用した汚泥施用試験においては、中央の2基を植栽区としており、また試験結果の解析の際は、処理区間差を位置間差を区別するために種々の補正を行っている。その結果、環境制御下に設置されたライシメーターという他に例をみない施設を用いて、多くのデータが集積しはじめている<sup>2)4-6)</sup>。

#### 5. まとめ

国立公害研究所内に設置されている環境制御ライシメーターの概略と、本格運転に先立って行った予備試験結果を述べた。本ライシメーターは、地上部が制御温室内に開口し、地下部は地温の制御ができるほか、各種の計測や試料採取を自動的に行える装置である。予備試験の結果、諸機能はほぼ正常に作動していることが判明したが、温室内の風の不均一さに問題があったため、本格実験では処理区の設定に配慮を加えた。

#### 謝 辞

日本大学農獣医学部の鷺沢清司氏と豊田敏治氏には基礎データの作成にあたって御協力をいただいた。ここに感謝する。

#### 引 用 文 献

- 1) Brady, N.C. (1974): The nature and properties of soils. 8th ed. Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 220-252.
- 2) 広木幹也・久保井 徹・鷺沢清司・豊田敏治・服部浩之・藤井國博・松坂泰明 (1983): 下水汚泥施用土壤における物質の移動に関する研究, 下水汚泥成分の地下浸透. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 107-118.
- 3) 藤井國博・森 久之・久保井 徹・吉田富男・高橋英一 (1980): 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響, ライシメーター実験(I). 同上, 第 14 号, 79-109.

- 4) 服部浩之・鷺沢清司・久保井 徹・藤井國博・松坂泰明・大羽 裕 (1983) : 下水汚泥施用土壤の理化学性. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 13-26.
- 5) 服部浩之・豊田敏治・久保井 徹・広木幹也・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥連用土壤における全炭素, 全窒素及び無機態窒素量の変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 27-35
- 6) 広木幹也・藤井國博・服部浩之・久保井 徹・豊田敏治・松坂泰明・和田秀徳 (1983) : 下水汚泥施用土壤の微生物フロラに関する研究(I), 石灰凝集下水汚泥の多量連用が淡色黒ボク土の微生物数に与える影響. 国立公害研究所研究報告, 第 46 号, 1-16.

31.

吸引法による土壌溶液採取の問題点：  
汚泥成分の地下浸透量を把握するために\*

久保井 徹<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>

Limitations of Ceramic Cup Method for Collection of Soil Water

Toru KUBOI<sup>1</sup> and Kunihiro FUJII<sup>1</sup>

Abstract

Laboratory experiments were conducted to determine the area of sampled soil and the changes in the chemical composition of the soil solution, during the collection of soil solution with a porous ceramic cup. The movement of a dye solution in quartz sand around the ceramic cup showed that the sampled region assumed an egg-shape in which the longer axis corresponded to that of the cup. Then the cup was installed in a humic andosol and salt-[KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and NaCl in combination or alone]enriched soil was layered at various distances from the cup. When the distance from the cup increased, the volume of the collected soil solution increased while the salt concentration remained constant. From the changes in Cl concentrations, it was estimated that 100 ml of soil water had been extracted when the distance from the center of the ceramic cup to the salt layer was 3.5 cm. In contrast, the theoretical distance for the same location, which was estimated from the determination of the moisture-tension relationships and vacuum level, had a value of 4.0 cm. In addition, Na and K concentrations were markedly reduced in the first few ml of the collected soil solution. From these results, it is suggested that the following aspects should be considered when using the ceramic cup method: 1), the cups should be buried at a distance of more than 10 cm from each other; 2), more than 50 ml of sample solution is required to stabilize the chemical composition of the solution; 3), inevitable sample bias must be taken into consideration when analyzing inter-elemental relationships and when estimating the quantity of an element in a soil layer.

1. はじめに

下水処理等の有機廃棄物の土壌施用、あるいは埋立処分が地下水系に与える負荷量を推定する

\* 本論文の一部は日本土壌肥料化学関東支部会（昭和55年10月7日、熊谷市）において発表した。

1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ためには、成分の質的、量的な地下浸透過程を追跡することが必要である。肥料成分の地下浸透過程は古くから有底杯（ライシメーター）底部から流出する浸透水を分析することによって推定されてきた。しかしながらこの方法では、実験に数年以上を要し、また、詳細な浸透過程を追跡することができない。そこで、近年、不飽和な土層中の水（土壤溶液）を層別別に採取・分析することにより、短期間に浸透過程を追跡する方法がとられるようになってきた。

土壤溶液の採取には置換法、圧縮法、遠心法、分子吸着法、圧膜法、吸引法等の多様な方式が考案され、目的に応じて使い分けられている<sup>1)</sup>。ポーラスカップ（多孔質磁管, Porous ceramic cup）を用いた吸引法は Briggs と McCall<sup>2)</sup>によって考案されて以来、土壤中の物質の不飽和浸透を研究するために幅広く採用されており<sup>3-8)</sup>、本特別研究でもライシメーター試験<sup>9-13)</sup>に利用して成果をあげている。この方法は土壤構造を乱さずに浸透経過を連続的に追跡できること、装置の埋設単価が安いこと、溶液採取の手間がかからないことなど、多くの利点を持っている<sup>8,14)</sup>からである。

しかしながら、ポーラスカップ（磁管）自体による、ある種のイオンの吸着、溶出、あるいは選択透過や吸引速度の変化、目づまり、埋設深さや吸引系の違い等が、採取した土壤溶液組成の偏りや変動をもたらす可能性も指摘されている<sup>7,15,16)</sup>。さらに、磁管法によって採取した土壤溶液の、原土壤中における集水範囲は全く未解明である。

有機廃棄物の施用に伴う、溶質の土層内移動と地下水系の汚染を研究するにあたって、土壤溶液組成の様な質的な面だけではなく成分の絶対量を把握するためには、これらの要因による偏差を最小限にし、かつ補正を行っていく必要がある。本報告では、磁管法によって採取した土壤溶液の成分組成の偏り、及び採取した土壤溶液量と、それが元の土壤中に存在していた範囲（磁管の集水域）との関係を、汚泥成分の浸透層を仮定したモデル実験から求めた。これらの結果から、成分変化を最小に抑えて土壤中の溶質の存在量を推定するための方法や留意点について論ずる。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料と装置

磁管：外寸  $80\text{ mm}^{\text{L}} \times 20\text{ mm}^{\text{φ}}$ 、平均孔隙  $3\ \mu\text{m}$  のもの（ウイジン工業製）を使用した。使用前に蒸留水を吸引することによって洗浄した。

土壤溶液採取装置：磁管、プラスチック細管（タイゴン製、 $\frac{1}{32}$  I.D.,  $\frac{2}{32}$  O.D.,  $\frac{1}{32}$  W.D. インチ）、アクリル樹脂製採水容器及び真空ポンプから成り<sup>10)</sup>、必要に応じて水銀マンオメーターを接続できる。

供試土壤：小型ライシメーター試験<sup>10)</sup>に使用した多湿黒ボク土壤（茨城県筑波郡豊里町の芝畑表土 40 cm）の風乾細土を使用した。表 1 にこの土壤の理化学性を示した。

### 2.2 石英砂を用いたモデル実験

磁管による試料水（土壤溶液）採取過程を追跡するため、2 種類の実験を行った。1)：34 cm ×

表 1 供試土壤の性質  
Table 1 Characteristics of the Toyosato humic andosol used in this study

pH	(H <sub>2</sub> O)	5.4
BASE-EXCHANGE CAPACITY	(m eq./100 g dry soil)	32.5
EXCHANGEABLE	Ca (m eq./100 g dry soil)	7.4
	Mg (m eq./100 g dry soil)	4.5
	K (m eq./100 g dry soil)	1.8
	Na (m eq./100 g dry soil)	0.12
	(m eq./100 g dry soil)	13.8
EXCHANGEABLE BASE	(m eq./100 g dry soil)	13.8
BASE SATURATION	(%)	42.5
TOTAL-C	(% on dry soil basis)	6.1
TOTAL-N	(% on dry soil basis)	0.4
C/N		14.5
KCl SOLUBLE NH <sub>4</sub> -N	(mg/kg dry soil)	0.9
WATER SOLUBLE NO <sub>3</sub> -N	(mg/kg dry soil)	27.2

24 cm の尿素樹脂製バットに石英砂を 3 cm の厚さに敷いた。中央部から 5 cm 以遠に 0.1%メチレンブルー水溶液を、また 5 cm 以内に蒸留水を添加して最大容水量の 90%とした。中央部に色素層と平行に磁管を埋設し、真空ポンプで吸引しながら経時的に色素の移動を観察した。2) : 1)と同様に最大容水量の 90%となるように水を加えた石英砂の中央部に磁管を埋設した後、コンプレッサーを用いて磁管から 0.1%メチレンブルー水溶液を押し出して、この色素の石英砂への侵入を観察した。

### 2.3 土壤を用いたモデル実験

200 cm<sup>2</sup>のポットに風乾土を一定量ずつ（充てん後 1 cm の厚さにするためには乾土換算 120 g を要した）注ぎ入れ、蒸留水を噴霧して所定の水分状態（最大容水量の 50~80%）とした後、約 4 kg/cm<sup>2</sup>の土壤硬度となるよう圧密した。1~2 cm 層ずつ順次充てんしてポットの中央部にまで達したら、ここに磁管を水平に置床し、その後も同様に土壤を重ねた。カップの上面から所定の距離（0.5~3.5 cm）に達したら噴霧液を蒸留水から塩類溶液（1~2%w/v の CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaCl を単独または複合）に変え、ポット上面まで充てんを続けた。

充てん終了後 20~30 分経過したら、真空ポンプを作動させて土壤溶液を 3~10 ml の画分に分取した（図 1）。各画分中の K, Na, Ca, Mg は原子吸光法で、また NO<sub>3</sub>-N と Cl はそれぞれヒドラジン還元—スルファニルアミド<sup>17)</sup>法、チオシアン酸第二水銀法<sup>18)</sup>を利用した自動測定法により定量した。

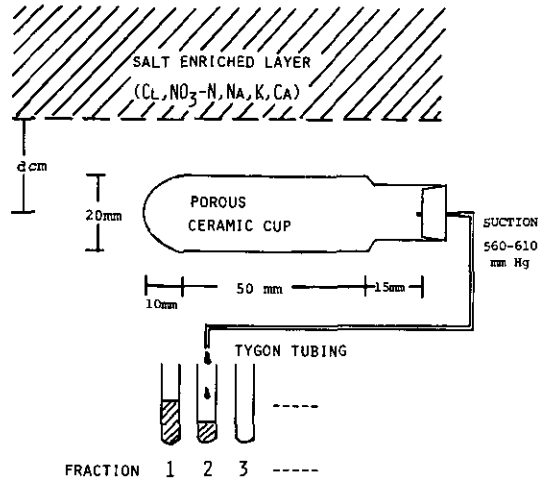


図 1 磁管法による土壤溶液の採取と塩類富化土層の設定

Fig. 1 Collection method of soil solution by a ceramic cup and the establishment of salt enriched layer distant from the cup.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 石英砂を用いたモデル実験

磁管を通した試料水の採取に伴う、石英砂中の色素の移動を観察した。採取開始と同時に色素は磁管に向かって移動し始め、15分(50 ml 採取)後には、磁管を先端とする「じょうご」型の色素分布を示した(写真1)。初期の色素層を下水汚泥の施用層、もしくは汚泥成分の浸透層とみなせば、土層中の汚泥成分も写真1と同様の形式で集められていると予測できる。

これとは逆に、磁管から色素液を押し出した場合には、石英砂の染色域は磁管を長軸とする円体となった(写真2)。これは、磁管が周囲の回転円体部分に存在していた水をcollectingしていることを示唆する。この結果は、Kroneら<sup>19)</sup>が磁管の周辺に水分計を設置し、土壤溶液の採取に伴う土壤水分張力の変化を観察した結果とも一致する。これらの実験結果は相互に矛盾するように見える。しかし、写真2の結果をモデル化して、土層中の一点が周囲から均等に水をcollectingしていると考えると、土層中に層状に存在する物質は「じょうご」型に集まることになり(図2)、これは写真1の実験結果と一致する。それ故、実際の土層中でも、磁管によって集められる水は、その周囲の回転円体の土層に存在したものと考えられる。

#### 3.2 黒ボク土壌を用いたモデル実験

土壤水分を最大容水量の50, 60, 70, 80%に設定し、745 mmHg (pF 3.0 相当)で20分間吸引した結果、最大容水量の60%以上の水分で土壤溶液の採取が可能であった(図3)。磁管内部の真空度がその時の土壤水分吸引圧以上であれば、理論上、土壤溶液は磁管内に移行し、溶液採取

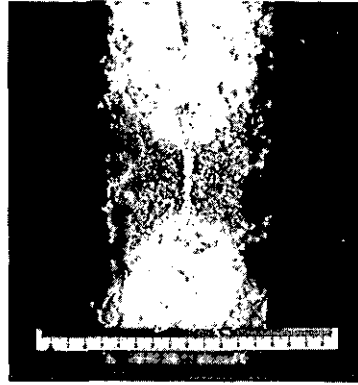


写真 1 色素の磁管への移動様式

Plate 1 Pattern of solute movement from dye layers to a ceramic cup  
Initially, the dye (0.1 % methylene blue solution) is layered in quartz sands  
5 cm distant from the cup.



写真 2 磁管から周囲の石英砂層への色素の侵入

Plate 2 Invading of methylene blue solution from a ceramic cup to  
surrounded quartz sands  
The dye solution is compressed to the cup through a Tygon tubing.

が可能なはずである。しかしながら、図3における水分状態と採取液量の関係を横軸に外そうした値も、溶液採取後の水分状態も、共に含水比 54~59% (pF 2.55~2.65) の範囲にあった。この値は、真空度から理論上得られる 48%の含水比より高い。本実験条件では、吸引開始後 20 分で土壤溶液は系外に滴下しなくなっており、概ね磁管内外の水の動きは平衡に達したものと思われる。磁管を用いた水分測定は、理論上 pF 3.0 まで可能であるが、実際上は pF 2.8 以下が対象となる。接続部の気密性の不完全、管壁の孔隙性の不均一や水中溶存ガスの気化のために、理論値に達しないものと考えられている<sup>20)</sup>。図3の結果はこの値よりも多水分側にあるが、ほぼ妥当な値と思われ、磁管法によって土壤溶液が採取できるのは pF 2.6 以下の土壤であろう。このことは逆に、土壤中を移動できる水 (pF 2.7 の毛管連絡切断点以下) のみが測定対象になることを意



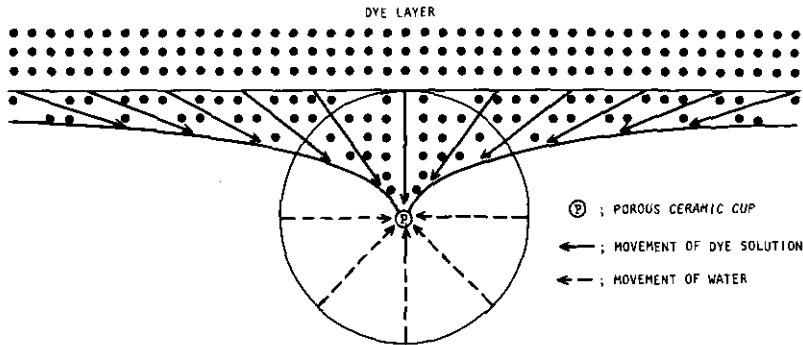


図 2 磁管から一定量の水を吸引した場合の色素層の理論的移動様式  
 Fig. 2 Theoretical pattern of the region of soil sampled during the collection of soil solution by a small and spherical cup  
 When soil solution is sampled through a porous cup from the region within the circle, dye solution in the upper layer moves to the cup as directed by arrows.

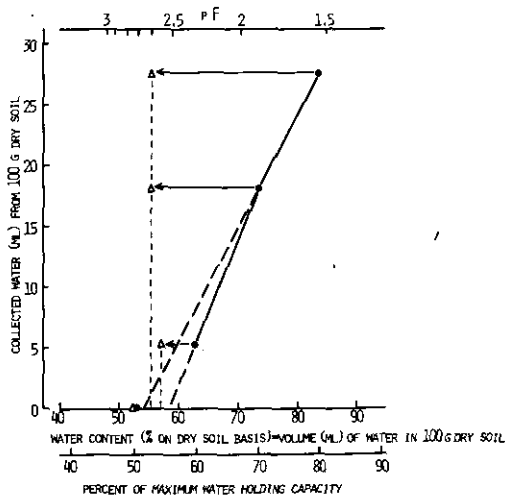


図 3 土壤の初期含水比と採取した土壤溶液量の関係(●), 及び採取終了後の含水比(△)  
 Fig. 3 The relation of initial water content of the soil to collected volume of soil solution (●), and the water content after the collection of soil solution (△)  
 Soil solution is collected through a ceramic cup from Toyosato humic andosol (123 g dry soil) for 20 min at a suction of 745 mmHg.

味し、溶質の土層内移動を追跡する手段として磁管法が適していることを示している。

一方、土壤水分の多少は、一定量の土壤溶液を採取するために要する土壤体積の大小と関連し

ているはずである。これを確認するために、磁管から塩類富化層までの距離を一定 ( $d=2.5$  cm, 図1参照)とし、土壤水分を最大容水量の70%と80%に設定して、塩類濃度の変化なく採取できる土壤溶液量を両水分状態で比較した。図4は塩素濃度の場合である。採取した土壤溶液量の増加に伴う、塩素濃度の変化様式は、(I)初期状態、(II)対数増大期、(III)移行期、(IV)後期定常状態に大別できた。塩類富化層中の塩素が磁管に到達した時点を(I)期と(II)期の交点とすると、この時の採取液量は最大容水量の80%で44 ml, 70%で38 mlになった。このことは、一定量の土壤溶液を採取した場合、土壤水分が多いほど狭い土壤範囲から、それが供給されていることを示す。

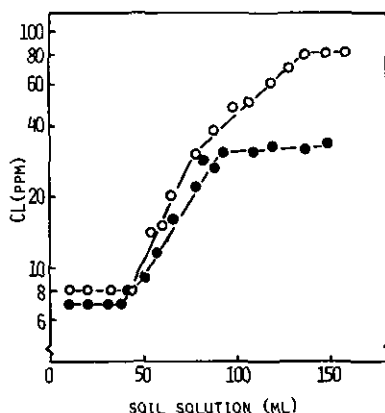


図 4 土壤の水分状態が塩素イオンの移動に与える影響。

Fig. 4 Chloride movement through soil layer in 70 % (●) and 80 % (○) of maximum water holding capacity (MWHC)

The salt enriched layer is located 2.5 cm distant from the cup. Chloride concentrations added to the soil are 0.89 % for 70 % of MWHC and 1.78 % for 80 % of MWHC.

次に、土壤溶液の採取量と各種元素濃度の変化との関連を調べた。図5は  $d=2$  cm の場合である。各元素とも採取量 20 ml から 40 ml にかけて濃度が増加しはじめ、磁管から 2 cm の距離に富化されていた塩類が磁管に到達したことを示している。しかしながら、この到達時期は元素によって多少異なり、Na と K は、Cl,  $\text{NO}_3\text{-N}$  や Ca よりも遅くなっていた。また初期状態においても、Ca と  $\text{NO}_3\text{-N}$  の濃度が一定であったのに対し、Cl は一時期わずかに低下、Na と K は採取開始後、濃度が著しく低下した。図5に示した各元素の濃度は溶液の画分ごとの値であり、実際の土壤溶液の採取はこれらを合ひした形で行うため、採取した土壤溶液量の相違による濃度変化はこれほど大きくはならない。5, 10, 20 及び 30 ml の土壤溶液を採取して Na の濃度を測ったとすると、それぞれ 6, 4.5, 3.8, 3.5 ppm 程度になり、採取液量が多いほど測定値は安定してくる。それ故、実用上は 50 ml 以上の溶液を採取していれば、相対的にはデータの再現性を得る

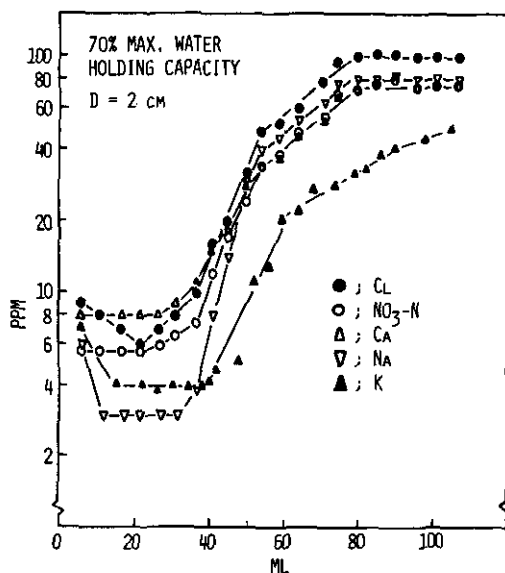


図 5 採取液量の増加に伴う土壌溶液中の元素組成の変化

Fig. 5 Changes in concentrations of several elements in soil solution samples taken with a porous ceramic cup

ことができよう。磁管を通して溶液を吸引する際に  $\text{NH}_4\text{-N}$  の吸着<sup>5)</sup>、 $\text{PO}_4$  の吸着と選択不透過<sup>16)</sup> や、Ca と Mg の溶出<sup>7)</sup> が観察されており、これらは磁管の陽イオン交換能 (C.E.C)，吸着能等によるものと考えられている。実際、本実験で用いた磁管(主成分  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )にも C.E.C があり (1.9 meq/100 g = 0.17 meq/ceramic cup)，さらに、交換性の Na と K はそれぞれ 0.46 と 0.81 meq/100 g であったのに対し、交換性 Ca (0.10 meq/100 g) と Mg (0.08 meq/100 g) は非常に少なかった。塩類の標準液を磁管を通して吸引し、その濃度変化を測定したところ (表 2) K と Na の濃度は吸引初期に低下した。それ故、1価カチオン類の初期状態の濃度変化には、磁管の C.E.C 等の性質も関与しているのであろう。しかしながら磁管の C.E.C は供試土壌のそれ (表 1) よりはるかに小さく、また塩類富化層にあった元素が磁管に到達する時間の元素別相違は磁管の性質のみでは説明できないことから、採取液量の増加に伴う溶液組成の変化は、むしろ土壌自体の陽イオン交換反応による寄与の方が大きいものと思われる。この妥当性は、遠心法によって得た土壌溶液の組成が土層の厚さによって異なり、土層が厚い方が Na と K の濃度が低いこと (表 3) から確認できた。

一般に陰イオンは陽イオンほど土壌に吸着、交換されないため、陰イオン、特に塩素イオンはしばしば土壌中の溶質移動のトレーサーとして用いられる<sup>21)</sup>。図 6 は水分を最大容水量の 70% として、磁管中央部から塩類富化層までの距離 ( $d$ ) を変えて採取溶液量と Cl イオン濃度との関係を示したものである。磁管の中心から塩類富化層までの距離 ( $d$ ) が 2, 2.5, 3 及び 3.5 cm と遠く

表 2 磁管のイオン透過性

Table 2 Selectivity of ion permeation by a porous ceramic cup

FRACTION	VOLUME (ml)	K	Na	Mg	Ca
1	8.5	3.7	6.8	4.2	8.7
2	8.7/17.2	3.5	6.1	4.4	8.5
3	7.6/24.8	3.3	5.5	4.6	8.7
4	9.1/33.9	3.2	5.4	4.7	8.5
5	22.2/56.1	3.1	5.0	4.7	8.5

Concentrations of K, Na Mg and Ca in the external solution are; 5 ppm for K, Na and Mg, and 10 ppm for Ca

表 3 100 ml (厚さ 5 cm) と 50 ml (同 2.5 cm) の土壌コアから遠心法で採取した土壌溶液の組成の違い

Table 3 Concentrations of K, Na, Mg, Ca, NO<sub>3</sub>-N and Cl in soil solution collected by centrifugation of 100 ml and 50 ml of the Toyosato humic andosol (pF 4.1, for 25 min.)

THICKNESS OF SOIL (mm)	VOLUME (ml)	K	Na	Mg	Ca	NO <sub>3</sub> -N	Cl
25	14.9	12.6	12.8	8.0	22.1	8.7	11.0
25	15.0	12.7	11.3	7.7	22.2	8.7	11.2
50	30.3	9.9	9.0	6.8	19.4	14.7	11.3
50	29.9	9.6	8.1	6.7	19.4	14.3	11.0

なるに従って、初期状態に保たれる採取液量 (限界液量とよぶ) は多くなっていた。また  $d$  が大きくなるほど限界液量は多くなり  $d=4$  cm の場合には 200 ml の土壌溶液を採取しても、Cl 濃度の変化は認められなかった。図 7 には、各元素について限界液量と  $d$  の関係を示した。図 5 に示した元素による違いを反映して、値には若干の差があるが、Cl, Ca, NO<sub>3</sub>-N は大体一致した挙動を示している。この結果から、100 ml の土壌溶液を採取しても、抽出される土壌範囲は磁管の中心から 3.5 cm 以内であるとみなすことができる。このことから、土壌断面を溶質が移動する不飽和浸透過程を追跡する上で、磁管吸引法はかなり厳密に特定層位の状態を把握できる手段と考えられる。

一定量の土壌溶液を採取するために要する土壌体積は、土壌水分と pF との関係さえ前もって求めておけば、採取時の土壌水分、吸引の真空度、及び採取液量から計算できると Alberts ら<sup>9)</sup> は考えた。しかしながら、彼らのほ場実験において、この理論値から求めた土層中の NO<sub>3</sub>-N 量は遠心法によって実測した値とは必ずしも一致しなかった。黒ボク土壌を最大容水量の 70% の水分に設定し、745 mmHg (pF 3.0) で吸引した本実験条件では、彼らの計算に従えば 100 cm<sup>3</sup> の土壌

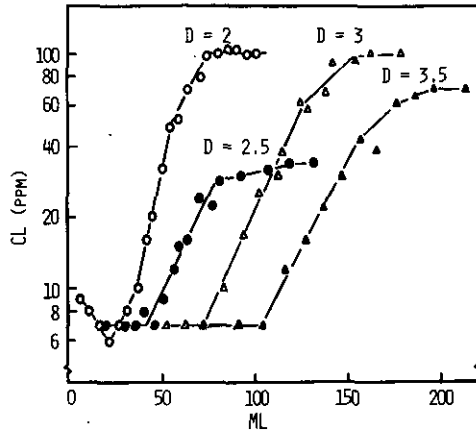


図 6 塩類富化層から磁管までの距離( $d$ )の相違が塩素イオンの移動に与える影響

Fig. 6 The relation of chloride movement to the distance of the salt enriched layer from a ceramic cup

The soil moisture is 70 % of maximum water holding capacity.

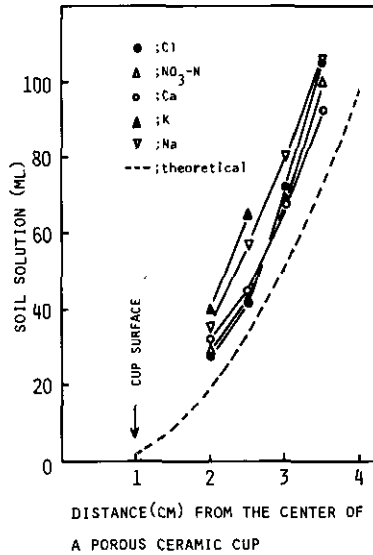


図 7 各元素の濃度が変化しはじめる時の限界液量と、塩類富化層から磁管までの距離の関係

Fig. 7 The relations of the volume of soil solution samples without changing the concentrations of elements to the distance of salt layer from the ceramic cup

中に含まれる  $54.1 \text{ cm}^3$  の水のうち、 $21.8 \text{ cm}^3$  が吸引採取できることになる。それ故、写真 2 から、集水域を磁管の先端の半球部と直胴部を長軸とする円筒部にわけて近似すれば、 $100 \text{ ml}$  の土壤溶液を採取するには磁管の中心から  $4.0 \text{ cm}$  の範囲の土壤が必要になる。これは  $\text{Cl}$  を指標とした実測値より  $5 \text{ mm}$  大きい(図 7)。このように実測値と理論値がほぼ一致したことは、今後、実際場面での適用にあたって理論値を用いて計算しても、大きな誤差は生じないことを意味する。両者の  $5 \text{ mm}$  の差は、理論式の近似方法が不適切であるために生じた可能性もあるが、塩素イオンの移動速度より水の移動速度がわずかに速い可能性も無視し得ない。火山灰土壤においては陰イオンも土壤に交換吸着され、陰イオン交換容量は数  $\text{meq}/100 \text{ g}$  から  $20 \text{ meq}/100 \text{ g}$  に達するとされているからである<sup>26,27)</sup>。

畑土壤の物質の不飽和浸透過程において、各種元素の移動速度が異なることはすでに認められており<sup>23-25)</sup>、 $\text{K}$  と  $\text{Na}$  は一般に遅く、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  と  $\text{Cl}$  は一般に速い傾向にある。これらのカラム実験における、表層部添加塩の重力水による溶脱結果は、毛管水の磁管による強制吸引の結果(図 5)とよく一致していた。このことから吸引法による土壤溶液採取の際にも、磁管の周囲では一般の不飽和浸透過程が再現されているものと思われる。

以上の結果から、吸引法による土壤溶液の採取は、1)  $\text{pF}$   $2.6$  以下で可能であり、通常の畑状態では  $\text{pF}$   $1.8\sim 2.6$  の毛管水が採取されること、2) 少なくとも  $10 \text{ cm}$  の層位間隔の土壤溶液組成の変化が相対的には追跡できることは判明した。しかしながら、溶液組成から土層中の元素の存在量を推定する場合、3) 理論値を用いると特に 1 価カチオン類の量を少なめに評価する可能性があることなど問題点も浮かびあがった。ただし、3) の問題点が吸引法に固有の欠点ではないことは、通常用いられている遠心法においても、土層の厚さによって溶液組成が異なること(表 4)から明らかである。このように吸引法によって採取された土壤溶液組成の偏りや変動は、磁管自体の特性よりも土壤の性質に依るもの大きいと思われる。吸引法の問題点としては、他に吸引速度の変化、目づまり、埋設深さ、吸引システムの違い、磁管周囲の水分変化などが指摘されている<sup>19)</sup>。著者らの地温制御ライシメーター実験<sup>13)</sup>とほ場実験において、磁管の目づまりはそれぞれ 3 年間 32 個当たり 2 個及び 2 年間 144 個当たり 3 個であり、保守の労力はほとんど必要なかった。埋設深さ  $2 \text{ m}$  の相違は、 $745 \text{ mmHg}$  で吸引した場合には  $\text{pF}$  換算で  $0.2$  ( $2.7\sim 2.9$ ) の差があるが、土壤溶液組成は両  $\text{pF}$  で差がなかった。また著者らのほ場実験では、定圧保持装置を設置して  $600\sim 700 \text{ mmHg}$  の範囲で採水しており、真空度の違いによる組成変化は問題にならない。

磁管法による土壤溶液の採取は、土層を乱さずに長年月の経時変化を追跡できる点や、採取及び保守の労力が小さい点から多点試料の経時観測方法として最も優れたものである。ただし、今後、この方法で溶液採取を行うにあたって、以下の注意が必要であろう。すなわち、1) 採取液量を  $50 \text{ ml}$  以上とすること(少量だと組成が安定しないため、採取可能水分限界= $\text{pF}$   $2.6$  付近で少量の水をとっても分析値は信頼できない)、2) できれば吸引圧(真空度)を一定に保持すること、また 3) 土層中の存在量に換算するにあたってある程度の誤差を見込むこと、等である。1) に

関しては、特に少量の試料液を採取したい場合や、非火山灰土壌を対象とする場合には、磁管の代わりにガラスフィルターを用いる<sup>22)</sup>のも1法であろう。

磁管を用いて採取した土壌溶液が原土壌中でどの大きさの孔げきに存在していたのか、現在の技術では明らかにできないし、土壌溶液の分析値をどのように解析するべきであるか、いまだ明確ではない、しかし、本報告に示した問題点を考慮に入れることによって土壌を中心とした物質収支を、より精度よく算出することができると思われる。

#### 4. まとめ

磁管を用いた土壌溶液の採取法に関して検討を行い、土壌中の集水域と溶液組成の変化を実験的に求めた。磁管から石英砂への、逆に石英砂から磁管への色素の移動様式から、磁管によって吸引される土壌溶液は、磁管周囲の回転だ円体部分に由来していることが判明した。また黒ボク土壌の土層中に埋設した磁管から塩類富化層への距離と、富化されたClが採取した液中に出現するまでの液量との関係を求めることによって、集水域（採取した土壌溶液が存在していた土壌範囲）を推定した。その結果、実験値は理論上の計算値よりわずかに小さく、水よりも各種イオンが遅く動いていることを示した。特にNaとKの濃度は採水初期に大きく変動し、毛管水の吸引過程でも土壌のイオン交換が影響を及ぼしていることが明らかになった。

以上の結果から、磁管法によって10 cm層以内の土壌溶液組成を比較することは可能であるが、溶液の採取は50 ml以上行うこと、元素間の挙動の差や土層中の元素の存在量を論議する際にはある程度の誤差を見込むべきことなどを推察した。

#### 謝 辞

本研究、土壌環境研究室の広木幹也研究員、及び総合解析部の乙間末広研究員には有益な御助言をいただいた。記して謝意を表する。

#### 引 用 文 献

- 1) Richards, L.A. (1941): A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Sci.*, **51**, 377-386.
- 2) Briggs, L.J. and A.G. McCall (1904): An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture. *Science*, **20**, 566-569.
- 3) Alberts, E.E., R.E. Burwell, and G.E. Schuman (1977): Soil nitrate-nitrogen determined by coring and solution extraction techniques. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **41**, 90-92.
- 4) Koterba, M.T., J.W. Hornbeck, and R.S. Pierce (1979): Effects of sludge applications on soil water solution and vegetation in a northern hardwood stand. *J. Environ. Qual.*, **8**, 72-78.
- 5) Wagner, G.H. (1962): Use of porous ceramic cups to sample soil water within the profile. *Soil Sci.*, **94**, 379-386.

- 6) Reeve, R.C. and E.J. Doering (1865) : Sampling the soil solution for salinity appraisal. *Soil Sci.*, **99**, 339—344.
- 7) Wolff, R.G. (1967) : Weathering of Woodstock granite, near Baltimore, Maryland. *Amer. J. Sci.*, **265**, 106—117.
- 8) Wagner, G.H. (1965) : Changes in nitrate N in field plot profiles as measured by the porous cup technique. *Soil Sci.*, **100**, 397—402.
- 9) 森 久之・藤井國博・吉田富男 (1980) : 下水汚泥の土壤還元による汚泥成分の分解. 日本土壤肥料学会誌, **51**, 435—440.
- 10) 藤井國博・森 久之・久保井 徹・吉田富男・高橋英一 (1980) : 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響, ライシメーター実験(I). 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 79—109.
- 11) 藤井國博・久保井 徹・服部浩之 (1980) : 下水汚泥の土壤施用が土壤環境に及ぼす影響 ——ライシメーター実験 (II). 国立公害研究所研究報告, 第 14 号, 111—157.
- 12) 久保井 徹・袴田共之・服部浩之・藤井國博 (1983) : 主成分分析による汚泥成分の地下浸透過程の解析. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 95—106.
- 13) 広木幹也・久保井 徹・鷲沢清司・豊田敏治・服部浩之・藤井國博・松坂泰明 (1983) : 下水汚泥施用土壤における物質の移動に関する研究—下水汚泥成分の地下浸透. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 107—118.
- 14) Parizek, R.R. and B.E. Lane (1970) : Soil-water sampling using pan and deep pressure-vacuum lysimeters. *J. Hydrol.*, **11**, 1—21.
- 15) Englannd, C.B. (1974) : Comments on 'A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone' by Warren W. Wood. *Water Resources Res.*, **10**, 1049.
- 16) Hansen, E.A. and A.R. Harris (1975) : Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, 528—536.
- 17) Technicon Instruments Corp. (1975) : T.O.N./nitrite in water and waste water. *Technicon Industrial Method*, 186—75E/Provisional.
- 18) Technicon Instuments Corp. (1974) : Chloride in water and wastewater. *ibid.*, 99—70W/B.
- 19) Krone, R.B., H.F. Ludwig, and J.F. Thomas (1951) : Porous tube device for sampling soil solutions during water-spreading operations. *Soil Sci.*, **73**, 211—219.
- 20) 湯村義男 (1972) : 圃場の土壤水分変化の追跡. 土壤物理性測定法, 養賢堂, 197—221.
- 21) Ae, N. (1980) : Loss of nitrate nitrogen in the soil surface layer in Japanese grassland during the heavy rainfall season and its enhancement by the root mat. *Plant Soil*, **55**, 147—151.
- 22) Long, F.L. (1978) : A glass filter soil solution sampler. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **42**, 834—835.
- 23) 佐久間 敏雄・老松博行・飯塚文男・岡島秀夫 (1979) : 乱さない土層中における物質移動の不均一性. 日本土壤肥料学雑誌, **50**, 10—16.
- 24) 佐久間 敏雄・飯塚文男・岡島秀夫 (1976) : 畑土壌における水分と無機塩類の挙動 (第 2 報), イオン交換をとまなう流出過程の検討. 日本土壤肥料学雑誌, **47**, 470—476.
- 25) 飯塚文男・佐久間 敏雄・岡島秀夫 (1978) : 畑土壌における水分と無機塩類の挙動 (第 3 報), 表層添加中性塩の溶脱経過と陽イオンの挙動. 日本土壤肥料学雑誌, **49**, 75—81.
- 26) 今井弘樹・岡島秀夫 (1979) : 土壌の養分保持能に関する研究 (第 1 報), CEC, AEC が土壤溶液のイオン濃度におよぼす影響. 日本土壤肥料学雑誌, **50**, 33—39.
- 27) 吉永長則 (1976) : 吸着・固定反応. 植物栄養土壤肥料大事典, 養賢堂, 485—496.



32.

## 土壤中の微量アンモニア態窒素の定量における問題点

服部浩之<sup>1</sup>・久保井 徹<sup>1</sup>・藤井國博<sup>1</sup>

### Problems in the Microanalysis of Ammonium-Nitrogen in Soils

Hiroyuki HATTORI<sup>1</sup>, Toru KUBOI<sup>1</sup> and Kunihiro FUJII<sup>1</sup>

#### Abstract

To evaluate the effect of  $\text{NH}_4\text{-N}$  contained in filter papers on the measurement values of  $\text{NH}_4\text{-N}$  in soils, the amounts of  $\text{NH}_4\text{-N}$  eluted with 50 ml of 10 % KCl solution from several kinds of filter papers were determined. Ammonium-Nitrogen was eluted from all kinds of filter papers used in this experiment. The amount varied with the kind of filter paper used, and even within filter papers of the same kind wide variations were recorded. Also the variations in the amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$  eluted were significant among the lot numbers, and among packages of the same lot number. To attenuate the effect of  $\text{NH}_4\text{-N}$  contained in filter paper, it is necessary to use the kind of filter paper with the lowest  $\text{NH}_4\text{-N}$  content and subtract the amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$  eluted from a filter paper of the same package from the measurement value.

#### 1. はじめに

土壤中のアンモニア態窒素（以下  $\text{NH}_4\text{-N}$  と記す）の定量には、土壤に10倍量の塩化カリウム溶液（10%または2規定）を加えて30分間振とう後、ろ紙でろ過し、ろ液を蒸留法、微量拡散法などの方法で分析する方法<sup>1)</sup>が一般に用いられている。しかし、これらの方法は微量の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の定量に適さず、通常、土壤に含まれる  $\text{NH}_4\text{-N}$  が  $10 \mu\text{g/g}$  土壤以下のときは測定が困難である。また、著者らが目的とする有機廃棄物施用土壤中での窒素の詳細な形態変化の追跡には、多数の試料を短時間に分析する必要があり、長時間を要する従来の方法では対処できなかった。そこで、著者らは微量定量が可能で、かつ短時間に多数の試料の分析が可能なニトロプルシドを発色促進剤とするインドフェノール比色法を利用した自動分析法<sup>2)</sup>により  $\text{NH}_4\text{-N}$  の定量を行っている。この方法では、土壤浸出液中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度が  $10 \text{ ng/ml}$ （土壤中濃度  $0.1 \mu\text{g/g}$  土壤）まで測定可能であり、一浸出液につき3回の繰り返し測定をすとしても最大15浸出液/時の測

1. 国立公害研究所 水質土壤環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabemachi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

定が可能である。

ところで、土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  を浸出する際に用いる塩化カリウムが  $\text{NH}_4\text{-N}$  を含有すること、及び浸出液のろ過に用いるろ紙（セルロースろ紙）が  $\text{NH}_4\text{-N}$  を含有し、ろ過に際してろ液に  $\text{NH}_4\text{-N}$  が溶出することが従来から知られていた。これらの  $\text{NH}_4\text{-N}$  は、従来の方法で測定する場合は微量であるため無視することができたが、微量定量の際には分析値に影響を及ぼすことが考えられる。塩化カリウム中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  については、土壌浸出に用いた塩化カリウム溶液中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  を測定し、それをブランク値として差し引くか、あるいは塩化カリウムを電気炉で加熱してアンモニアを除くことによって対処できることが知られていた。しかし、ろ紙中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  のろ液中への溶出と分析値への影響に関しては詳細な報告がなく、これらについて検討を加える必要が生じた。著者らは、土壌からの  $\text{NH}_4\text{-N}$  の浸出に、5 g の湿潤土に 10% の塩化カリウム溶液 50 ml を加え 30 分間振とう後、ろ過する方法を用いている。本報告は、この方法に準じ、10% 塩化カリウム溶液 50 ml によって、各種のろ紙から溶出する  $\text{NH}_4\text{-N}$  量を調べ、分析値への影響とその対策について検討したものである。

## 2. 実験方法

直径 15 cm のろ紙で、10% 塩化カリウム溶液 50 ml をろ過し、ろ液中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  量をインドフェノール法を利用した自動分析法<sup>2)</sup>で定量した。その値から、使用した 10% 塩化カリウム溶液中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  量を引いた値を、ろ紙から溶出した  $\text{NH}_4\text{-N}$  量とした。ろ紙は東洋ろ紙 No. 3, 4, 5 A, 5 B, 5 C, 6, 7, 131 を用い、それぞれ任意に選んだ 6 枚の平均の溶出量を求めた。また、No. 131 の 5 種類のロット（製造番号）のろ紙について、さらに同一ロットの 4 箱のろ紙について、同様に  $\text{NH}_4\text{-N}$  の溶出量を求め、ロット間及び箱間で溶出量に差があるかどうかを統計的に検討した。

## 3. 結果及び考察

表 1 に 8 種類のろ紙からの  $\text{NH}_4\text{-N}$  の溶出量を示した。どのろ紙からも  $\text{NH}_4\text{-N}$  が溶出することが認められ、しかも溶出量はろ紙の種類によって大きく異なり、最も多い No. 5A と最も少ない No. 131 では 20 倍以上の差があった。また、同じ種類のろ紙でも溶出量のばらつきは大きく、4 種類のろ紙で標準偏差が 5  $\mu\text{g}$  を越えた。土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  量は、著者らがこれまでに測定したところでは、0.5~300  $\mu\text{g/g}$  乾土の範囲内であり、窒素肥料無施用畑土壌あるいは窒素肥料施用後 1 か月以上経過した土壌では、ほとんどが 0.5~5  $\mu\text{g/g}$  乾土と微量であった<sup>3)</sup>。従って、通常、湿潤土 5 g（乾土 3~4 g）から 10% 塩化カリウム溶液 50 ml で浸出される  $\text{NH}_4\text{-N}$  量はおよそ 1.5  $\mu\text{g}$ ~20  $\mu\text{g}$  であり、No. 131 以外のろ紙から溶出される  $\text{NH}_4\text{-N}$  量はこの範囲内またはこれを上回ることになる（表 1）。特に No. 5A ろ紙から溶出する  $\text{NH}_4\text{-N}$  量は、土壌から浸出される  $\text{NH}_4\text{-N}$  量の 1.5~20 倍にもなり、これらのろ紙の影響を考慮しないと分析値

が真の値を大きく上回ることになる。

最も溶出量の少なかった No. 131 ろ紙について、ロット間で  $\text{NH}_4\text{-N}$  の溶出量に差があるかどうか調べた。どのロットのろ紙も溶出量は  $1.5 \mu\text{g}$  以下と少なかったが、F 検定の結果、ロット間には 1% の危険率で有意差が認められた(表 2)。さらに、同じロットのろ紙について、箱によって溶出量に差があるかどうかを調べた結果、1% の危険率で箱によっても有意差が認められた(表 3)。このように、同じロットのろ紙でも箱によって溶出量が異なるのは、製造後それらのろ紙が置かれた条件によって、大気中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  を吸収する量に差が生じたためと思われる。

表 1 各種ろ紙から 10%塩化カリウム溶液 50 ml で溶出されるアンモニア態窒素量

Table 1 Amount of ammonium-nitrogen eluted with 50 ml of 10 % potassium chloride solution from some kinds of filter papers

Filter paper No. (Toyo Co.)	$\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\mu\text{g}$ ) <sup>*</sup>	
	Ave.	S.D.
3	7.8	5.6
4	6.0	0.8
5 A	32.0	3.1
5 B	13.5	17.1
5 C	12.4	4.4
6	7.9	5.2
7	14.0	8.2
131	1.4	0.25

\* : Results of 6 analyses

表 2 ロットの異なるろ紙から 10%塩化カリウム溶液 50 ml で溶出されるアンモニア態窒素

Table 2 Amount of ammonium-nitrogen eluted with 50 ml of 10 % potassium chloride solution from filter papers differed in lot number

Filter paper No. (Toyo Co.)	Lot	$\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\mu\text{g}$ ) <sup>*</sup>	
		Ave.	S.D.
131	1	0.97	0.05
131	2	0.74	0.12
131	3	1.48	0.27
131	4	1.07	0.38
131	5	0.86	0.34

F-ratio=6.90\*\*

\*\* : significant at the 1 % level

\* : Result of 6 analyses

表 3 同じロットで箱の異なるろ紙から 10%塩化カリウム溶液 50 ml で溶出されるアンモニア態窒素量  
 Table 3 Amount of ammonium-nitrogen eluted with 50 ml of 10 % potassium chloride solution from filter papers differed in packages at the same lot number

Filter paper No. (Toyo Co.)	Lot	Package	NH <sub>4</sub> -N (μg)*	
			Ave.	S.D.
131	6	A	1.40	0.25
131	6	B	0.85	0.25
131	6	C	0.86	0.22
131	6	D	0.98	0.11

$F$ -ratio=8.61\*\*

\*\* : significant at the 1 % level

\* : Results of 6 analyses

以上の結果から、ろ紙から溶出する NH<sub>4</sub>-N が、土壌中の NH<sub>4</sub>-N の分析値に影響を及ぼすことが明らかになったので、その影響を最小にするための対策が必要である。No. 131 以外のろ紙は、溶出量もばらつきも大きいので微量分析に適さない。No. 131 ろ紙は、溶出量が約 1 μg と小さく、また、ばらつきも小さいので、この場合は、10%塩化カリウム溶液 50 ml をろ過し、ろ液中の NH<sub>4</sub>-N 量をブランク値として、土壌の分析値から差し引くことによつてろ紙の影響をおさえることができると思われる。ただし、ろ紙は同じ箱のものをいい、また土壌から浸出される量が 1 μg ぐらいの微量のときは、ろ紙から溶出される NH<sub>4</sub>-N のばらつきが ±0.3 μg あるので (表 3)、測定の繰り返し数を多くする必要がある。なお、溶出量 0.3 μg は、1 g 乾土あたりの量に換算するとおおよそ 0.1 μg 以下の値となるので、土壌中 NH<sub>4</sub>-N 量を 1 g 乾土あたりの μg 量として算出した場合、有効数字は小数点以下 1 けたまでとることができる。より精度の高い測定を行う場合には、ろ紙を用いない遠心法などの方法を検討する必要がある。

#### 4. まとめ

ろ紙に含まれる NH<sub>4</sub>-N が、土壌中 NH<sub>4</sub>-N の定量値に及ぼす影響を明らかにするため、各種ろ紙から 10%塩化カリウム溶液 50 ml で溶出する NH<sub>4</sub>-N 量を調べた。その結果、どのろ紙からも NH<sub>4</sub>-N が溶出したが、その量はろ紙の種類により異なり、また同じ種類のろ紙でもばらつきが大きかった。さらに、ロット間、同一ロットの箱間で溶出量に有意差があった。ろ紙から溶出する NH<sub>4</sub>-N の影響を少なくするには、溶出量が最も少ないろ紙を分析にいい、それと同じ箱のろ紙から溶出する NH<sub>4</sub>-N 量をブランク値として分析値から差し引くこと、また土壌中の NH<sub>4</sub>-N 量が少ないときは繰り返し数を多くすることが最良であると考えた。

引用文献

- 1) 深山政治ほか (1970) : 無機態窒素. 土壤養分分析法. 養賢堂, 184—200.
- 2) Technicon Instruments Corp. (1973) : Ammonia in water and seawater. Technicon industrial method, 154—71 w/Tentative.
- 3) 服部浩之・藤井國博・久保井 徹・広木幹也・小林峰雄・矢崎仁也・大羽 裕 (1983) : 下水汚泥施用淡色黒ボク畑土壌における無機態窒素の経時変化. 国立公害研究所研究報告, 第 47 号, 45—62.

33.

腐植酸含浸ろ紙を用いたペーパークロマトグラフィーによる  
金属—腐植酸相互作用の分析

高松武次郎<sup>1</sup>・草壁亮太郎<sup>2</sup>・吉田富男<sup>3</sup>

New Paper—Chromatographic Method for Estimating  
Metal—Humic Acid Interactions

Takejiro TAKAMATSU<sup>1</sup>, Ryotaro KUSAKABE<sup>2</sup> and Tomio YOSHIDA<sup>3</sup>

**Abstract**

A new paper-chromatographic method was proposed for estimating metal-humic acid interactions. After a mixed standard solution of metal ions was spotted on the paper impregnated with humic acid, metal ions were developed with 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M Cd<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> (pH: 5, 80% ethanol). The *R<sub>f</sub>* value of metal ions was calculated from the mobility of each metal ion by comparison with the mobility of the same ion obtained on the blank paper. The dependence of *R<sub>f</sub>* values on varieties of metal ions and humic acids was evaluated. The results obtained are summarized as follows:

(1) *R<sub>f</sub>* values of metal ion decreased with the increase in the humification degree of humic acids. However, exceptionally strong bonds were observed between metal ions, especially Cu<sup>2+</sup> and the humic acid of humified rice straw or peat.

(2) The intensity of metal-humic acid interactions was in the following order: Cu<sup>2+</sup> > Hg<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> = Co<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>. However, in nature, Hg<sup>2+</sup> rather than Cu<sup>2+</sup> is likely to be bond to humic acids more tightly.

(3) Mercuric ion was partly converted to an unknown mobile compound with some of the humic acids which were highly humified in the course of chromatographic

- 
1. 国立公害研究所 水質土壌環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Water and Soil Environment Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
  2. 昭和56年度 国立公害研究所 共同研究員(筑波大学 環境科学研究科 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present Address:  
Master's Program in Environmental Sciences, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan
  3. 昭和53~55年度 国立公害研究所客員研究員(筑波大学 応用生物化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305, Japan

development.

(4) As a result of multiple regression analysis between  $R_f$  values and functional groups contents of humic acids, it appeared that the carboxyl groups play a prominent role in the binding of metal ions, and carbonyl and N-containing functional groups may also bind to metal ions through coordinate bonds. However, phenolic OH group does not seem to participate in the binding in 80% ethanol solution. The affinity of metal ions for N-containing groups was in the order of  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ , while that for O-containing functional groups was mostly in the opposite order.

(5) The average  $R_f$  values of metal ions were significantly correlated to the overall stability constants ( $K_o$ ) reported in the literature ( $\log K_o = -6.34 R_f + 9.53$ ,  $r = -0.992$ ). Therefore, the  $R_f$  values seem to be suitable as substitutes for the stability constants of metal-humic acid complexes.

## 1. はじめに

腐植酸やフルボ酸は土壌、底泥は言うに及ばず、河川、湖沼、地下水、海洋などの水環境に広く分布し、地球化学あるいは植物生理学上多岐にわたる役割を果たしている。中でも重要なのは、(1)土壌の団粒構造を保持し、土壌に適度の通気性や保水性を与えること<sup>1)</sup>、(2)それ自身植物や微生物に対する窒素、リン、硫黄などの栄養供給源として働くこと<sup>1)</sup>、(3)金属や粘土鉱物と結合することによって岩石の風化を促進し<sup>2,3)</sup>、微量元素を水圏に供給、保持する<sup>4,5)</sup>一方、土壌や底泥中の不溶性腐植酸は金属の吸着、蓄積を行うこと<sup>6)</sup>、(4)金属と結合してその細胞膜透過性を増し、植物や微生物が有用微量金属を吸収しやすくしたり、逆に毒性金属と結合しその許容量を増大させたりすること<sup>7,8)</sup>などである。そしてこれらの役割の多くは腐植酸やフルボ酸がその構造にカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基、アミノ基などをもちイオン交換や錯形成によって金属イオンと強く結合できることに由来している。

現在、金属と腐植酸やフルボ酸の結合の様式、強さを評価する最も有効な方法は金属錯体としての安定度定数を測定することであるが、これらの有機物質は不均一高分子であり、起源や生成過程の微生物相の違いにより形状、大きさ(分子量)、官能基含有量など<sup>9)</sup>が千差万別であるため、その測定は時間と労力のいる仕事となっている。その上、分析法や研究者によって安定度定数の定義がまちまちで、配位子としての腐植酸やフルボ酸濃度でさえ平均分子量<sup>9)</sup>の他、最大配位数<sup>10)</sup>、酸性官能基数<sup>11)</sup>などで与えられ統一性がないのが現状である。表1に文献に報告された安定度定数の主なものをまとめたがその多様性がうかがえるであろう。

本研究では、有機廃棄物の土壌還元によってもたらされた重金属が土壌中でどの様に挙動するかを明らかにする研究の一環として、腐植酸と重金属の相互作用を評価するための新しい方法を提案した。方法は腐植酸含浸紙を用いたペーパークロマトグラフィーで金属イオンを展開し、その  $R_f$  値で安定度定数を代用するものである。その結果、腐植酸と金属の相互作用に関するいくつかの新しい知見を得たので報告する。

表 1 金属-腐植酸及び金属-フルボ酸錯体の安定度定数  
Table 1 Stability constants of metal-humic and fulvic acids complexes

Metal	Ligand	Method	°C	Medium	Log of stability constant (pH), remarks	Ref.	
Cd <sup>2+</sup>	HA (coal)	T, IS	25	0.1(KNO <sub>3</sub> )	$\beta'_1: 4.9(5.5), 5.3(6), 5.9(7), 6.3(7.5); \beta'_2: 9.2(6), 10.6(7), 11.7(7.5); \beta'_3: 13.7(6), 15.7(7), 16.5(7.5)$	1	
	HA (peat)	P	28	0.1(KNO <sub>3</sub> )	$K': 3.29(4), 3.52(5), 3.64(6)$	2	
	HA (soil)				$K': 3.25(4), 3.63(5), 3.93(6)$		
	HA (soil)	IS	25	0.1(NaClO <sub>4</sub> )	$k_1: 3.48(4.26), 3.88(5.36), 4.26(6.23); k_2: 3.23(4.26), 3.34(5.36), 3.54(6.23); k_1 k_2: 6.25 + 0.63(pH - 5), 5.63 \sim 7.66(6)$ for soil variation	3	
	HA (soil)	T	25	0.1(KCl)	$K_2: 6.06(4 \sim 5); 6.01(4 \sim 5)$ for Leonardite	4	
				0.01(KCl)	$K_2: 6.92(4 \sim 5); 6.69(4 \sim 5)$ for Leonardite		
		HA (soil, peat)	T	25	0.1(KCl)	$B_2: -3.8; K_2: 6.9 - 5.4[I]^{1/2}$ (4~5), I: ionic strength	5
		HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	$K': 5.26(3), 5.45(5), 8.90(7); 3.96(3), 6.87(5), 8.07(7)$ for nitro-HA	6
	Cu <sup>2+</sup>	FA (soil)	IS	25	0.1(NaNO <sub>3</sub> )	$K': 3.04(4.9), 3.64(5.95)$	7
		HA (lake water)	AS			$K': 5.96(7)$	8
FA ( " )		$K': 5.67(7)$					
FA		Eq. MnO <sub>2</sub>	25	0.01(KNO <sub>3</sub> )	$K': 7.82(7.6)$	9	
OM (lake water)					$K': 7.2 \sim 9.5(7.4 \sim 8.4)$		
HA (soil)		IS	25	0.1(NaClO <sub>4</sub> )	$k_1 k_2: 8.65 + 0.65(pH - 5)$	3	
FA (river sedm.)		IS	25	0.6(NaClO <sub>4</sub> )	$K: 5.3(6)$	10	
FA (sludge)		IS	25	0.1(KClO <sub>4</sub> )	$K'_1: 3.8 \sim 4.1(5); K'_2: 2.0 - 2.1(5) \{K'_1, K'_2: \text{for strongly and weakly acidic functional groups respectively}\}$	11	
HA (soil)		IE	14	0.1(NaCl)	$K': 12.60(5), 12.33(7); 10.82(5), 9.62(7)$ for nitro-HA	6	
HA (soil)		T		0.1(KCl)	$B_2: -2.10$	12	
HA (peat)					$B_2: -2.55$		
FA (soil)					$B_2: -3.60$		
HMA (soil)		IE	30	0.2(NaCl)	$K': 3.43(4), 5.86(5.5)$	13	
FA (peat)		GF			$K'_1: 8.51(8); K'_2: 7.16(8); K': 7.85(8)$	14	
FA (lake water)					$K'_1: 8.80(8); K'_2: 8.05(8); K': 8.42(8)$		
HA (soil)		T	25	0.01(KCl)	$K_2: 7.87(4 \sim 5); 8.01(4 \sim 5)$ for Leonardite	4	
				0.1(KCl)	$K_2: 7.22(4 \sim 5); 7.38(4 \sim 5)$ for Leonardite		
HA (peat)			0.01(KCl)	$K_2: 8.25(4 \sim 5)$			
			0.1(KCl)	$K_2: 7.26(4 \sim 5)$			
HA (peat, soil)	T	25	0.1(KCl)	$B_2: -1.7; K_2: 8.9 - 4.9[I]^{1/2}$ (4~5)	5		
Ca <sup>2+</sup>	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	$K': 6.45(7); 5.67(7)$ for nitro-HA	6	
Fe <sup>2+</sup>	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	$K': 5.36(3), 6.41(5), 4.78(7); 6.91(3), 8.46(5), 6.38(7)$ for nitro-HA	6	
Hg <sup>2+</sup>	FA (soil)	IS	25	0.1(NaNO <sub>3</sub> )	$K': 4.86(3), 5.08(4)$	7	



表 1 (つづき)  
Table 1 (continued)

Metal	Ligand	Method	°C	Medium	Log of stability constant (pH), remarks	Ref.
Mg <sup>2+</sup>	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	K': 5.46(7); 4.98(7) for nitro-HA	6
Mn <sup>2+</sup>	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	K': 5.60(7); 3.59(5), 6.08(7) for nitro-HA	6
Ni <sup>2+</sup>	HMA (soil)	IE	30	0.2(NaCl)	K': 2.75(4), 5.42(5.5)	13
	HA (peat)	GF		0.02(tris/NaCl)	K <sub>1</sub> : 5.64(8); K <sub>2</sub> : 4.32(8); K': 4.98(8)	14
	FA (lake water) HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	K': 5.39(3), 7.63(5), 9.60(7); 7.46(3), 7.98(5), 9.53(7) for nitro-HA	6
Pb <sup>2+</sup>	HA (soil)	IS	25	0.1(NaClO <sub>4</sub> )	k <sub>1</sub> k <sub>2</sub> : 8.35+0.30(pH-5)	3
	FA (soil)	IS	25	0.1(KNO <sub>3</sub> )	β <sub>1</sub> : 4.0(4), 4.3(4.5), 4.9(5), 6.3(6); β <sub>2</sub> : 9.1(4.5), 9.5(5), 10.1(6)	15
	FA (lake water)				β <sub>1</sub> : 3.7(4.5), 4.7(5), 5.1(6), β <sub>2</sub> : 8.8(4.5), 9.3(5), 10.1(6)	
	HA (soil)	T	25	0.1(KCl) 0.01(KCl)	K <sub>2</sub> : 7.03(4~5); 7.03(4~5) for Leonardite K <sub>2</sub> : 7.65(4~5); 7.80(4~5) for Leonardite	4
	HA (peat)	T	25	0.1(KCl) 0.01(KCl)	K <sub>2</sub> : 7.00(4~5) K <sub>2</sub> : 8.11(4~5)	4
	HA (soil, peat)	T	25	0.1(KCl) 0.2(KCl)	B <sub>2</sub> : -1.8(4~5) B <sub>2</sub> : -2.1(4~5); K <sub>2</sub> : 8.7-4.7[I] <sup>1/2</sup> (4~5)	5
Zn <sup>2+</sup>	HA (soil)	P	28	0.1(KNO <sub>3</sub> )	K': 3.62(4), 4.48(5), 4.71(6) K': 3.55(4), 4.00(5), 4.33(6)	2
	HA (peat)					
	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	K': 7.15(5), 10.34(7); 6.33(5), 7.85(7) for nitro-HA	6
	HMA (soil)	IE	30	0.2(NaCl)	K': 3.59(4), 4.82(5.5)	13
	FA (peat)	GF		0.02(tris/NaCl)	K': 4.83(8)	14
	FA (lake water)				K': 5.14(8)	
	HA (clay)	IE		0.1(KCl)	K': 4.42(3.6), 6.18(5.6), 6.80(7)	16
	HA (soil)	IE		0.1(KCl)	K': 4.20~10.83(7) for soil variation, av. 7.29	17
	FA (soil)				K': 3.88~9.30(7) for soil variation, av. 6.21	
	HA (soil)	IE		0.1(KCl)	K <sup>o</sup> : 3.70(6.5) for Leonardite; 3.13(6.5) for Brunizem soil; 3.84(6.5) for Gley s.; 5.13(6.5) for Podsol s. K <sup>o</sup> : 3.44(6.5)	18
	HA (peat) FA (sludge)	IE		0.1(KCl)	K': 1.8(5.5), 6.8(7) for low M. W. fraction [≤15,000]; 0.7(5.5) for high M.W. fraction [>30,000]	19
Al <sup>3+</sup>	HMA (soil)	IE	30	0.2(KCl)	K': 3.81(4), 3.88(5.5)	13
Am <sup>3+</sup>	HA (lake sedm.)	IE	25	0.1(KCl)	K <sub>1</sub> : 7.3(4.5); K <sub>2</sub> : 11.0(4.5)	20
Eu <sup>3+</sup>	HA (lake sedm.)	IE	25	0.1(KCl)	K <sub>1</sub> : 7.8(4.5); K <sub>2</sub> : 10.7(4.5)	20
	FA ( " )				K <sub>1</sub> : 6.9(4.5); K <sub>2</sub> : 11.0(4.5)	

表 1 (つづき)  
Table 1 (continued)

Metal	Ligand	Method	°C	Medium	Log of stability constant (pH), remarks	Ref.
Fe <sup>3+</sup>	HA (soil)	IE	14	0.1(NaCl)	K' : 11.36(3), 8.47(5), 6.60(7) ; 9.57(3), 8.97(5), 6.69(7) for nitro-HA	6
Th <sup>4+</sup>	HMA (soil)	IE	30	0.2(NaCl)	K' : 3.97(4), 4.93(5.5)	13
	HA (soil)	SE	25	0.1(NaClO <sub>4</sub> / NaOAc)	K <sub>1</sub> : 10.8(3.99), K <sub>2</sub> : 15.8(3.99)	21
	HA (lake sedm.)				K <sub>1</sub> : 11.1(3.95), 12.0(4.6), 13.2(5.03) ; K <sub>2</sub> : 16.2(3.95), 17.3(4.6), 18.4(5.03)	
	FA				K <sub>1</sub> : 9.8(4), 10.8(5) ; K <sub>2</sub> : 13.5(4), 15.1(5)	
U <sup>6+</sup>	HA FA	D		0.01(NaCl)	K <sub>1</sub> ' : 6.98(6) ; K <sub>2</sub> ' : 4.51(6) K <sub>1</sub> ' : 6.64(6) ; K <sub>2</sub> ' : 4.94(6)	22
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HA FA	D		0.01(KNO <sub>3</sub> )	K <sub>1</sub> ' : 6.73(6) ; K <sub>2</sub> ' : 4.72(6) K <sub>1</sub> ' : 7.43(6) ; K <sub>2</sub> ' : 5.56(6)	
	HA (peat)	T	25	0.1(NaClO <sub>4</sub> ) 0.2/ 0.5(NaClO <sub>4</sub> )	K <sub>1</sub> : 7.8 K <sub>1</sub> : 7.7	23

Ligand : HA (humic acid), FA (fulvic acid), HMA (hymatomelanic acid), OM (organic matter).

Method : T (potentiometric titration), IS (ion-selective electrode), P (polarography), IE (ion-exchange), AS (titrimetric anodic stripping), GF (gel-filtration), D (dialysis), Eq. MnO<sub>2</sub> (adsorption equilibrium with MnO<sub>2</sub>), SE (solvent extraction).

$K_i = [ML_i] / ([M^{n+}][L^-]^i)$ ,  $[L^-]$  : ionized free ligand concentration ;  $K' = [M_b] / ([M^{n+}][L_i]^i)$ ,  $[M_b]$  : total metal concentration bound to ligand,  $[L_i]$  : total uncomplexed ligand concentration ;  $K = [M_b] / ([M^{n+}][L^-]^i)$  ;  $K'' = [M_i L_i] / ([M^{n+}]^i [L^-]^i)$  ;  $k_i = [ML_i^{n-i}] / ([ML_i^{n-i-1}][L^-])$  ;  $B_2 = \{ [ML_2][H^+]^2 \} / \{ [M^{2+}][H_2L]^2 \}$  ;  $\beta_i = [ML_i] / ([M^{n+}][L_i]^i)$  ;  $\beta'_i = [LM_i] / ([H_2L][M^{n+}]^i)$ .

Reference : 1, C. Whitworth and G.K. Pagenkopf, J. inorg. nucl. chem., **41**, 317 (1979) ; 2, S.K. Saha, S.L. Dutta and S.K. Chakravarti, J. Indian Chem. Soc., **LVI**, 1129 (1979) ; 3, T. Takamatsu and T. Yoshida, Soil Sci., **125**, 377 (1978) ; 4, F.J. Stevenson, Soil Sci., **123**, 10 (1977) ; 5, F.J. Stevenson, Soil Sci. Soc. Am. J., **40**, 665 (1976) ; 6, H. Takenaga and S. Aso, NIPPON DOJOHIRYOGAKU ZASSHI, **46**, 349 (1975) ; 7, V. Cheam and D.S. Gamble, Can. J. Soil Sci., **54**, 413 (1974) ; 8, M.S. Shuman and J.L. Cromer, Environ. Sci. Technol., **13**, 543 (1979) ; 9, C.M.G. van den Berg and J.R. Kramer, Anal. Chim. Acta, **106**, 113 (1979) ; 10, K. Matsunaga, M. Negishi and S. Fukase, Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ., **30**, 301 (1979) ; 11, G. Sposito, K.M. Holtzclaw and C.S. Levesque-Madore, Soil Sci. Soc. Am. J., **43**, 1148 (1979) ; 12, F.J. Stevenson, S.A. Krastanov and M.S. Ardakani, Geoderma, **9**, 129 (1973) ; 13, M. Adhikari, G.C. Hazra and G. Chakrabarti, J. Indian Chem. Soc., **L**, 577 (1973) ; 14, R.F.C. Mantoura and J.P. Riley, Anal. Chim. Acta, **78**, 193 (1975) ; 15, R.A. Saar and J.H. Weber, Environ. Sci. Technol., **14**, 877 (1980) ; 16, N.S. Randhawa and F.E. Broadbent, Soil Sci., **99**, 362 (1965) ; 17, K. Matsuda and S. Ito, Soil Sci. Plant Nutr., **16**, 1 (1970) ; 18, M.S. Ardakani and F.J. Stevenson, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **36**, 884 (1972) ; 19, K.H. Tan, L.D. King and H.D. Morris, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **35**, 748 (1971) ; 20, E.L. Bertha and G.R. Choppin, J. inorg. nucl. chem., **40**, 655 (1978) ; 21, K. L. Nash and G.R. Choppin, J. inorg. nucl. chem., **42**, 1045 (1980) ; 22, W.C. Li, D.M. Victor and C.L. Chakrabarti, Anal. Chem., **52**, 520 (1980) ; 23, B. Kribek and J. Podlaha, Organic Geochem., **2**, 93 (1980)

## 2. 実験方法

## 2.1 腐植酸の調製

腐植酸の抽出に用いた土壌試料の採取地を表2に示した。それは9種類の重金属汚染地土壌(No. 3~6, No. 15~19)を含む日本各地の水田, 畑地, 林地の表層土18種類に琵琶湖の底泥(No. 8, 北湖副湖盆より採取)及び腐朽化稲ワラ(No. 9)の2種類を加えた合計20種類である。なお, No. 10と11及びNo. 12と13の試料は各々同一地域で採取したが, No. 11と13は下水汚泥が, No. 12は化学肥料が施用されたものである。

表 2 腐植酸の抽出に用いた土壌試料  
Table 2 Soil samples employed for the extraction of humic acids

Sample No.	Location
1	鹿児島県鹿屋市
2	鳥取県辰巳峠
3	富山県婦中市広田 (Cd 汚染地)
4	秋田県鹿角市小坂町長沢 (Cu 汚染地)
5	鹿児島県大口市下牛尾 (Hg 汚染地)
6	宮城県本吉町寺要害 (As 汚染地)
7	茨城県谷田部町
8	滋賀県琵琶湖底泥 (北湖副湖盆より採取)
9	腐朽化稲ワラ (1年, 35°C)
10	茨城県谷田部町 (無肥料)
11	茨城県谷田部町 (下水汚泥施用, 10 t/10 a)
12	茨城県筑波町 (化学肥料施用, 16.5 kg/16 m <sup>2</sup> )
13	茨城県筑波町 (下水汚泥施用, 7.5 t/10 a)
14	茨城県豊里町
15	秋田県田代町日立 (Pb 汚染地)
16	秋田県湯沢市新城 (Pb 汚染地)
17	山梨県都留市中津森 (Zn, Cu 汚染地)
18	宮崎県高千穂町 (Pb 汚染地)
19	宮城県鶯沢町坂下 (Pb 汚染地)
20	北海道美唄市 (泥炭)

腐植酸の抽出, 精製は次の様に行った: 風乾土壌試料 100 g に 0.1 M NaOH + 0.1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 250 ml を加え室温で 24 時間振とう抽出した。抽出液は G-4 ガラスフィルターでろ過した後, 1 M HCl で pH を約 2 に調整し腐植酸を沈澱させた。沈澱は遠心分離で捕集し, 灰分及びフルボ酸部を除去するために, 1 M HCl と希 HF 溶液でそれぞれ 3 度洗浄し, 続いて蒸留水で充分洗浄した後 0.1 M NaOH に溶解した。溶解と沈澱の精製操作を 3 度繰り返し, 最後に HCl や HF の残留分を除去するために腐植酸の沈澱物がわずかに溶解してくるまで蒸留水で充分洗浄した。得られた腐植酸は凍結乾燥を行い試料とした。表 3 に腐植酸試料の化学的性質を示す。なお, 土

表 3 土壤, 腐植酸試料の化学的性質  
Table 3 Some chemical properties of soil and humic acid samples

Sample No.	Soil		Humic acid				Ash	$\Delta \log K$ of humic acid	Functional groups of humic acid			
	C (%)	N (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Total acidity			Carboxyl (meq/g)	Phenolic OH (meq/g)	Carbonyl	
1	11.46	0.41	56.02(56.87)	3.11(3.16)	1.59(1.61)	1.5	0.561	9.76	6.17	3.59	6.14	
2	19.49	0.75	46.87(53.38)	3.12(3.55)	2.26(2.57)	12.2	0.569	9.31	6.42	2.89	7.99	
3	4.31	0.42	53.49(55.43)	4.26(4.41)	3.86(4.00)	3.5	0.531	9.23	3.91	5.32	5.05	
4	7.10	0.56	51.34(53.82)	4.98(5.22)	3.95(4.14)	4.6	0.600	6.89	3.46	3.43	4.82	
5	1.53	0.22	22.97(50.48)	2.77(6.09)	2.25(4.95)	54.5	1.056	6.30	2.61	3.69	2.16	
6	2.19	0.26	38.16(50.88)	4.61(6.15)	4.24(5.65)	25.0	0.862	7.04	2.57	4.47	4.08	
7	3.28	0.32	42.69(52.70)	3.11(3.84)	2.82(3.48)	19.0	0.522	8.22	5.37	2.85	5.67	
8	1.25	0.19	12.77(39.17)	1.43(4.39)	1.10(3.37)	67.4	0.822	6.95	2.45	4.50	3.31	
9	20.94	3.34	53.84(68.24)	5.71(7.24)	4.64(5.88)	21.1	1.283	10.71	2.81	7.90	N.D.	
10	2.20	0.18	22.58(28.23)	2.20(2.75)	1.72(2.15)	20.0	0.598	10.08	4.62	5.46	9.55	
11	2.61	0.22	30.16(42.24)	3.00(4.20)	2.50(3.50)	28.6	0.594	12.76	5.22	7.54	5.88	
12	4.96	0.36	36.09(53.55)	2.43(3.61)	1.87(2.77)	32.6	0.540	8.60	4.50	4.10	5.62	
13	5.19	0.39	47.79(58.35)	2.86(3.49)	2.38(2.91)	18.1	0.529	11.12	6.12	5.00	6.02	
14	6.13	0.44	46.91(56.11)	3.03(3.62)	2.37(2.83)	16.4	0.511	9.94	5.94	4.00	6.58	
15	4.43	0.40	36.25(50.91)	3.68(5.17)	2.88(4.04)	28.8	0.650	9.42	3.97	5.45	3.78	
16	2.55	0.22	36.41(49.54)	4.25(5.78)	2.84(3.86)	26.5	0.829	8.97	2.66	6.31	2.08	
17	2.69	0.23	52.10(53.49)	5.32(5.46)	4.73(4.86)	2.6	0.639	16.51	4.93	11.58	N.D.	
18	4.91	0.52	22.34(42.88)	2.34(4.49)	2.22(4.26)	47.9	0.652	6.62	3.44	3.18	4.41	
19	2.95	0.25	44.31(52.31)	4.63(5.47)	3.95(4.66)	15.3	0.676	8.06	3.04	5.02	4.05	
20	43.30	2.46	51.89(69.19)	4.45(5.93)	2.75(3.67)	25.0	1.044	7.75	2.47	5.28	20.27	

Values are based on the air-dried and freeze-dried materials.

( ): values converted to ash-free bases.

N.D.: not detectable.

土壤, 腐植酸試料の C, H, N 含量は試料の 1~3 mg を用いて, 元素分析計 (CARLO ERBA 社製 Model 1106) で分析した。また,  $\Delta \log K$  値は 0.01% 腐植酸溶液 (0.1 M NaOH 溶液として) の波長 400 nm と 600 nm での吸光係数  $K$  の対数の差であり, 腐植化の度合を示す指標として熊田<sup>12)</sup>により提唱されたものである。その値は腐植化が進む程通常小さくなる。総酸度, カルボキシル基含量, フェノール性水酸基含量及びカルボニル基含量の分析は既報<sup>13)</sup>に従った。ただし, 腐植酸試料の中には灰分の非常に多いものもあるので, その様な試料では, 官能基の一部は含有無機成分に結合して存在し, マスクされていると考えられる。

## 2.2 腐植酸含浸ろ紙の調製

腐植酸試料 1 g を 0.1 M NaOH の適量 (約 50 ml) に溶解し, 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  で pH を 5 に調整した後, 最終的に水で 100 ml 定容とした。この溶液にペーパークロマトグラフィー用ろ紙 (東洋, No. 51 A) を十分浸せきした後, 取り出し風乾した。

## 2.3 重金属混合溶液の調整

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  及び  $\text{Cd}^{2+}$  の 8 種類の金属イオンを  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  に

ついては 5,000 ppm, 他は 10,000 ppm 含んだ混合溶液 (0.1 M HNO<sub>3</sub>酸性) を次の 3 種類に分けて調製した。すなわち Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> を含むもの, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> を含むもの, 及び Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> を含むものである。

## 2.4 ペーパークロマトグラフィー

腐植酸含浸ろ紙の原点に重金属混合溶液の 1 μl をマイクロシリンジで添着し, 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH=5, 80%エタノール) に 0.05 M の Cd<sup>2+</sup> または Mn<sup>2+</sup> を含ませた展開溶液で 20 cm まで展開分離した (展開時間: 8~10 h)。展開後ろ紙を風乾し, 原点を中心に 1 cm ごとのセクションに切り, 各セクションをけい光 X 線分析及び原子吸光分析 (Cd<sup>2+</sup> のみ) して, 各金属の移動距離を求めた。また, 対照として腐植酸を含まないろ紙でも同様の操作を行い, 移動距離の比から各金属の R<sub>f</sub> 値を求めた。なお, 金属の移動距離, すなわちピークの位置はその金属が最高濃度を示したセクションとその両側のセクションの濃度から単純な比例計算で求めた<sup>\*)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1 腐植酸の化学的性質

腐植酸の炭素含量は 12.77~56.02%, 窒素含量は 1.10~4.73% の範囲であり, 灰分を補正した値は各々 28.23~69.19%, 1.61~5.88% であった。Δlog K 値は, 0.511~1.283 の範囲であった。また, 総酸度, カルボキシル基, フェノール性水酸基及びカルボニル基の含量はそれぞれ 6.30~16.51, 2.45~6.42, 2.85~11.58, 2.08~20.27 (meq/g) の範囲を示した。腐植酸試料の内次の 3 点は元素組成や官能基含量から見て特異的と考えられる。すなわち No. 9 (腐朽化稲ワラ): かなり高い窒素含量を示す, No. 20 (泥炭地土壌): 非常に高いカルボニル基含量を示す, 及び No. 17 (山梨県都留市): 総酸度, フェノール性水酸基含量ともに最高値を示すが, カルボニル基は検出されない, である。

表 4 に腐植酸の元素及び官能基間の相関係数を示す。なお試料 No. 9 と 20 は計算から除外した。その結果, Δlog K 値が小さくなる程炭素含量が増加するのが見られるが, これは腐植化の進行に伴って腐植酸の重縮合度が増す<sup>14,15)</sup> ためであろう。また, カルボキシル基とカルボニル基含量も腐植化が進むと明らかに増加した<sup>16)</sup>。

### 3.2 R<sub>f</sub> 値

代表的なクロマトグラムを図 1 に示す。その結果, 金属間の分離は良好であることが分かる。No. 1 の腐植酸試料での Hg<sup>2+</sup> のクロマトグラムは原点付近とセクション 9 の位置に二つのピーク

\*) C<sub>-1</sub> ≥ C<sub>+1</sub> の場合:  $X = X_m + 0.5(C_{-1} - C_{+1}) / (C_{+1} - C_m)$ , C<sub>+1</sub> ≥ C<sub>-1</sub> の場合:  $X = X_m + 0.5(C_{+1} - C_{-1}) / (C_m - C_{-1})$ , 但し, X: ピーク位置, X<sub>m</sub>: 金属が最高濃度を示したセクションの位置, C<sub>m</sub>, C<sub>-1</sub>, C<sub>+1</sub>: X<sub>m</sub> 及びその両側のセクション (前と後) での金属濃度

すると、 $0.615 \pm 0.118$  (平均値) となり、8種類すべての金属の  $R_f$  値を比較できる。その結果、金属と腐植酸の相互作用の強さは  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  の順であった。ただ例外として  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{2+}$  及び  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  間で順序の逆転しているものが数例見られたが、 $\text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$  の順序を示した試料の多くは  $\Delta \log K$  値の小さい、水銀との反応性を示す腐植酸で、 $\text{Hg}^{2+}$  ピークがリーディングしているため、 $R_f$  値を大きく見積った可能性が強い。

表 5 2価金属イオンの  $R_f$  値  
Table 5  $R_f$  values of divalent metal ions

Humic acid Sample No.	(A)							Reactivity with $\text{Hg}^{2+}$	(B)		
	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
1	0.328	0.005	0.419	0.016	0.513	0.416	0.073	++	0.270	0.457	0.481
2	0.294	0.001	0.384	0.016	0.420	0.376	(0.427)	+++	0.224	0.406	0.459
3	0.401	0.006	0.467	0.085	0.601	0.516	0.095	-	0.267	0.495	0.610
4	0.470	0.016	0.516	0.204	0.649	0.535	0.185	-	0.269	0.519	0.655
5	0.808	0.127	0.730	0.347	0.800	0.790	0.112	-	0.650	0.851	0.945
6	0.611	0.075	0.652	0.405	0.756	0.711	0.067	-	0.430	0.659	0.813
7	0.430	0.009	0.449	0.057	0.576	0.481	(0.302)	+++	0.300	0.521	0.590
8	0.799	0.194	0.895	0.413	0.858	0.790	0.215	-	0.917	0.957	0.982
9	0.587	0.052	0.624	0.472	0.713	0.665	0.175	-	0.311	0.590	0.751
10	0.724	0.133	0.695	0.325	0.752	0.736	0.223	-	0.711	0.848	0.879
11	0.629	0.098	0.646	0.322	0.701	0.688	0.133	-	0.560	0.746	0.820
12	0.547	0.034	0.590	0.152	0.705	0.644	0.256	+	0.500	0.664	0.716
13	0.423	0.010	0.539	0.045	0.648	0.612	0.061	+++	0.361	0.572	0.615
14	0.427	0.009	0.541	0.088	0.642	0.535	0.074	++	0.330	0.524	0.601
15	0.492	0.042	0.583	0.281	0.729	0.683	(0.416)	+++	0.347	0.669	0.775
16	0.744	0.094	0.741	0.465	0.772	0.737	0.154	-	0.484	0.718	0.831
17	0.494	0.034	0.590	0.247	0.705	0.649	0.111	-	0.279	0.582	0.720
18	0.558	0.073	0.594	0.329	0.704	0.684	0.205	-	0.437	0.658	0.781
19	0.651	0.068	0.678	0.359	0.763	0.734	0.175	-	0.437	0.633	0.794
20	0.397	0.021	0.516	0.226	0.640	0.552	0.030	-	0.275	0.462	0.628
average $\pm$ S.D.	0.541 $\pm$ 0.148	0.055 $\pm$ 0.052	0.592 $\pm$ 0.120	0.243 $\pm$ 0.149	0.682 $\pm$ 0.099	0.627 $\pm$ 0.117	0.138 $\pm$ 0.065*		0.418 $\pm$ 0.175	0.627 $\pm$ 0.142	0.722 $\pm$ 0.138

Developing solution: (A) 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M  $\text{Cd}^{2+}$ , (B) 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M  $\text{Mn}^{2+}$ , pH=5, 80% ethanol.

( ) : reactivity with  $\text{Hg}^{2+}$  was remarkable.

\* : the value does not include the data in parentheses.

### 3.3 $R_f$ 値と $\Delta \log K$ 値の関係

図3に金属の  $R_f$  値と腐植酸の  $\Delta \log K$  値との関係の1例を示したが、いずれの金属でも  $\Delta \log K$  値が小さくなるほど  $R_f$  値も小さくなる傾向を示した。これは腐植化が進むほど腐植酸の金属結合力が増す<sup>11,19)</sup>ことを意味しており、腐植化の進行に伴うカルボキシル基やカルボニル基含量の増加に対応したものであろう。ただ腐朽化稲ワラ (No. 9) と泥炭地土壌 (No. 20) の腐植酸は、 $\Delta \log K$  値から予想されるよりも金属結合力が強く、特に  $\text{Cu}^{2+}$  とは強く結合した。試料 No. 9 と 20 は他に比べてそれぞれ豊富な窒素やカルボニル基を含有しているため、これらが結合に関

与した可能性が強い。また、ピートや石炭から抽出された腐植酸はポルフィリン環を持ち、 $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{VO}^{2+}$  はそこに強く結合していることが示唆されているので<sup>20,21)</sup>、腐朽化稲ワラや泥炭地の腐植酸では  $\text{Cu}^{2+}$  はポルフィリン環に特異的に強く結合していることも十分考えられる。

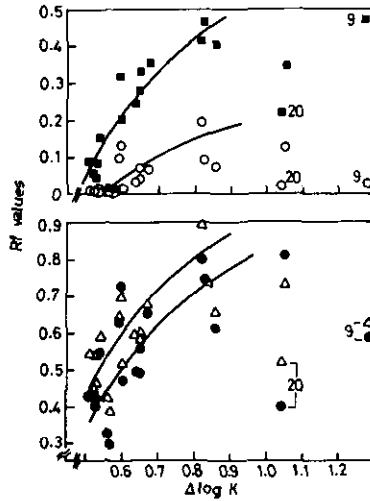


図 3 金属イオンの  $R_f$  値と腐植酸の  $\Delta \log K$  値との関係  
 Fig. 3 Relationship between  $R_f$  values of metal ions and  $\Delta \log K$  values of humic acids  
 Metal ion : (■)  $\text{Pb}^{2+}$ , (○)  $\text{Cu}^{2+}$ , (△)  $\text{Zn}^{2+}$ , (●)  $\text{Ni}^{2+}$ .

### 3.4 結合官能基の推定

各金属の  $R_f$  値が腐植酸のどの官能基含量に最も依存したものであるか、すなわちそれぞれの金属が腐植酸のどの官能基と強く結合しているかを推定するために、 $R_f$  値と腐植酸のカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基、窒素含量との重回帰分析を行った。得られた重回帰係数(規格化)を表6に、また、実測  $R_f$  値と重回帰式から予測される  $R_f$  値との関係を図4 ( $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{2+}$  について)に示した。表6の結果から判断すると、 $R_f$  値はカルボキシル基、カルボニル基及び窒素含量の増加に伴って減少し、フェノール性水酸基の増加はむしろ  $R_f$  値を増大させる。また、カルボキシル基とカルボニル基では前者の含量がより大きく  $R_f$  値を左右する。窒素含量の関与については、ここでの結果が灰分含量のまちまちな腐植酸を用いて得られるものであるので、含窒素官能基と金属の結合を反映したものとは断定できない。しかし後に考察する様に、窒素含量に関する重回帰係数の金属種間の序列が金属の窒素親和力の順序と良く一致しているので、窒素含量が  $R_f$  値に相当の影響を与えていることは確かの様である。以上から、腐植酸は金属イオンとカルボキシル基、カルボニル基及び含窒素官能基で結合していると考えられ、フェノー

表 4 腐植酸試料の化学的諸性質の相関性

Table 4 Correlation between some chemical properties of humic acid samples

	C (%)	C* (%)	H (%)	H* (%)	N (%)	N* (%)	$\Delta \log K$	Total acidity (meq/g)	COOH (meq/g)	phenolic OH (meq/g)	C=O (meq/g)
C	1.000										
C*	0.797	1.000									
H	0.658	0.480	1.000								
H*	-0.082	0.155	0.601	1.000							
N	0.529	0.386	0.938	0.626	1.000						
N*	-0.103	0.098	0.566	0.918	0.718	1.000					
$\Delta \log K$	-0.546	-0.229	0.013	0.732	0.023	0.593	1.000				
Total acidity	0.375	0.086	0.270	-0.197	0.251	-0.155	-0.404	1.000			
COOH	0.514	0.305	-0.159	-0.755	-0.225	-0.694	-0.766	0.550	1.000		
Phenolic OH	0.109	-0.098	0.429	0.263	0.449	0.273	0.022	0.834	-0.002	1.000	
C=O	0.046	-0.231	-0.451	-0.818	-0.463	-0.726	-0.583	-0.095	0.570	-0.491	1.000

\* : values converted to ash-free bases.

クを示したが、No. 9の試料ではピークは原点付近のみである。この水銀ピークが二つに分かれた現象については、腐植酸はある種の金属イオン、例えば  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$  など、に対して還元剤として働くこと<sup>17)</sup>、 $\text{Hg}^{2+}$ も腐植酸に含まれるフリーラジカルの働きで  $\text{Hg}^0$ に還元されることがすでに知られているので<sup>18)</sup>、展開中に  $\text{Hg}^{2+}$ の一部が腐植酸によって  $\text{Hg}^+$  (または  $\text{Hg}^0$ )に還元された可能性がある。また、 $\text{Hg}^{2+}$ の一部が腐植酸と反応して動きやすい  $\text{Hg}^{2+}$ 化合物を生成したり、腐植酸のエタノール可溶成分 (例えば Hymatomelanin acid の一種など) 中に  $\text{Hg}^{2+}$ と特異的に結合するものがあり、これがエタノール可溶錯体を作って移動することも考えられる。そこで、この現象を顕著に示した No. 13の腐植酸試料で、 $\text{Hg}^{2+}$ の外、 $\text{Hg}^+$ と  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ の展開を行った。さらに  $\text{Hg}^{2+}$ は、腐植酸含浸ろ紙をあらかじめエタノールで洗浄し、エタノール可溶成分を除去して調製した腐植酸ろ紙でも展開した(図2)。その結果、 $\text{Hg}^{2+}$ は腐植酸のエタノール洗浄の有無に関係なく、セクション10~11にピークを示したが、 $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ はより動きやすく、セクション15の位置にピークを示し、 $\text{Hg}^+$ は全く移動しなかった。このことから、 $\text{Hg}^{2+}$ のピークが二つに分かれる現象は、 $\text{Hg}^{2+}$ の一部が腐植酸と反応して動きやすい  $\text{Hg}^{2+}$ 化合物(現在、分離・同定中)を生成したと考えるのが妥当であろう。No. 1の試料以外でも腐植化の進んだ ( $\Delta \log K$  値の低い) 試料のいくつかで同様の現象が観察された。また、試料 No. 10と11、No. 12と13はそれぞれ同一地域の土壌 (前者は淡色黒ボク土壌、後者は黒ボク土壌) から抽出した腐植酸で、 $\Delta \log K$  や他の化学的性質には大差がない。しかし、下水汚泥を施用した黒ボク土壌の腐植酸 (No. 13) では、水銀反応性が著しく増大した。一方、淡色黒ボク土では、無肥料、下水汚泥施用土壌の両腐植酸とも水銀反応性を示さなかった。その理由は現在明らかではない。

表5に得られた  $R_f$  値をまとめたが、金属によっては腐植酸の種類により相当大きな変動が見られる。 $\text{Cd}^{2+}$ については0.05 M  $\text{Mn}^{2+}$ を含んだ展開溶液での実験結果しか示し得ないが、0.05 M  $\text{Cd}^{2+}$ を含んだ溶液で展開したと仮定した時の  $\text{Cd}^{2+}$ の  $R_f$  値を他の金属の結果との比較から推算



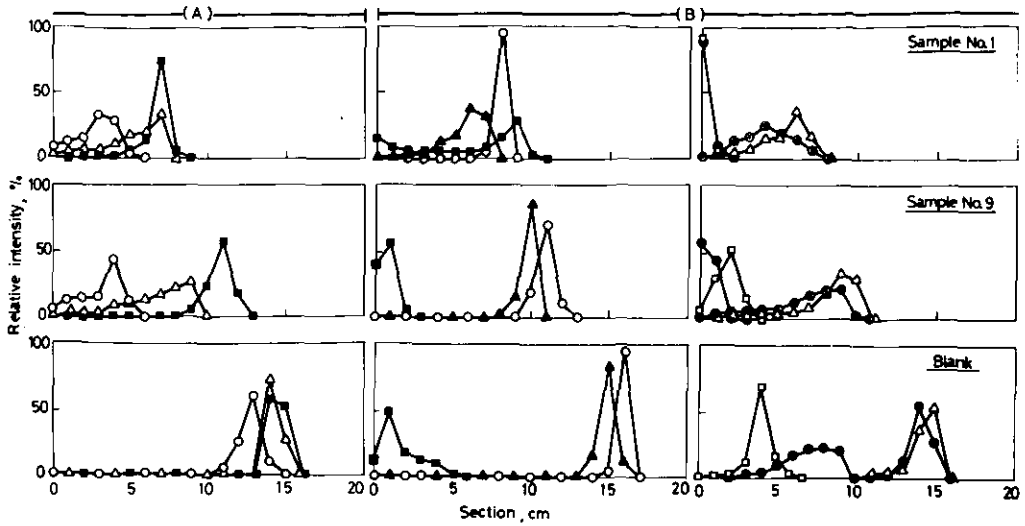


図 1 腐植酸含浸ろ紙による金属イオンのクロマトグラム

Fig. 1 Typical chromatogram of metal ions on paper impregnated with humic acid

(A) Developing solution : 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M  $Mn^{2+}$  (pH : 5, 80% ethanol) ; Metal ion : (○)  $Ni^{2+}$ , (△)  $Zn^{2+}$ , (■)  $Cd^{2+}$ .

(B) Developing solution : 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M  $Cd^{2+}$  (pH : 5, 80% ethanol) ; Metal ion : (○)  $Mn^{2+}$ , (▲)  $Co^{2+}$ , (■)  $Hg^{2+}$ , (●)  $Ni^{2+}$ , (□)  $Pb^{2+}$ , (△)  $Zn^{2+}$ , (●)  $Cu^{2+}$ .

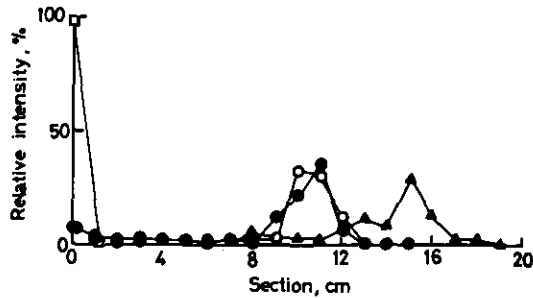


図 2 腐植酸 (No. 13) 含浸ろ紙による  $Hg^{2+}$ ,  $Hg^+$  及び  $CH_3Hg^+$  のクロマトグラム

Fig. 2 Chromatogram of  $Hg^{2+}$ ,  $Hg^+$  and  $CH_3Hg^+$  on paper impregnated with humic acid (No. 13)

Developing solution : 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M  $Cd^{2+}$  (pH : 5, 80% ethanol) ; Metal ion : (●) and (○)  $Hg^{2+}$ , (□)  $Hg^+$ , (▲)  $CH_3Hg^+$  ; (●) : ethanol soluble components were eliminated from the humic acid.

ル性水酸基はあまり結合に関与していないと判断できる。これはカルボキシル基とフェノール性水酸基が主な結合基であるとするこれまでの考え<sup>22,23)</sup>とは矛盾するものであるが、我々の実験が80%エタノール中で行われたために、フェノール性水酸基の解離が抑えられ、金属との結合に関与しなくなったと考えれば説明できる。

表 6 重回帰分析の結果  
Table 6 Result of multiple regression analysis

Independent variable	Normalized multiple regression coefficients					
	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
COOH (meq/g)	-0.746	-0.712	-0.762	-0.823	-0.783	-0.733
Phenolic OH (meq/g)	0.307	0.378	0.435	0.367	0.392	0.430
C=O (meq/g)	-0.421	-0.325	-0.371	-0.244	-0.322	-0.344
N (%)	-0.621	-0.824	-0.698	-0.266	-0.490	-0.532

Dependent variable : *Rf* value

Independent variable : contents of COOH, Phenolic OH, C=O, and N

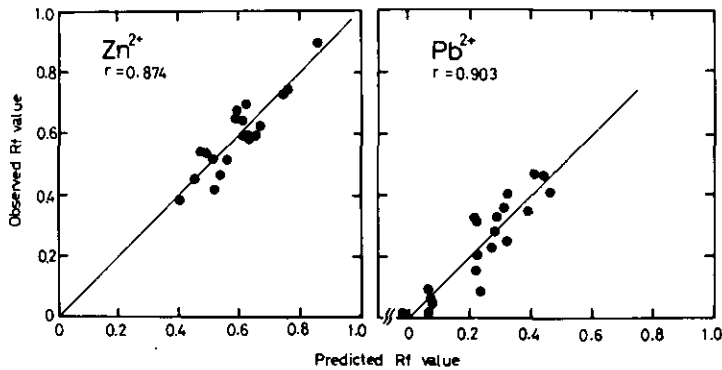


図 4 実測 *Rf* 値と重回帰式から予測される *Rf* 値の関係

Fig. 4 Relationship between observed *Rf* values and *Rf* values predicted from multiple regression equation

次に、金属種による差異を比較すると、カルボキシル基の関与は  $Pb^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$  の順に強く、一方窒素の関与は  $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Pb^{2+}$  の順に強くなっており、ほぼ逆の金属配列が見られる。Schwarzenbach<sup>24)</sup>は金属イオンをその錯形成能に基づいて三つのグループに分類している。すなわち、Aグループ：希ガス構造を持つ陽イオン、Bグループ：d 亜殻に電子が完全につまっている陽イオン(18 電子構造)、Cグループ：亜殻に電子が完全につまっていない遷移金属イオン、である。この内、Aグループは窒素より酸素に、また B

グループは逆に酸素より窒素に強い親和性を示し、Cグループは両方の性質を兼ねている、としている。本研究で取り上げた金属の内  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  (共に Bグループ) 以外は Cグループに属するが、中でも  $Cu^{2+}$  は Bグループに、 $Pb^{2+}$  は Aグループに近いとされ、 $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  の系列では  $Mn^{2+}$  から  $Cu^{2+}$  へと窒素親和力が増し、逆に酸素親和力は低下すると言われている。この理論は古典的なものであるが、腐植酸で得られた金属配列の結果と良く一致しており、 $Pb^{2+}$  や  $Mn^{2+}$  は腐植酸のカルボキシル基など含酸素官能基と強く結合し、また  $Cu^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  に対しては含窒素官能基が結合を強化する方向で働いていることがうかがわれる。

### 3.5 Rf 値と安定度定数の関係

Rf 値は腐植酸の金属に対する結合力を示す指標であり、その意味合では安定度定数と何ら変わりがない。安定度定数についてはすでに多くの報告がなされているので(表1)、その中から土壌、粘土、ビートの腐植酸について pH 5-7 の範囲で測定された全安定度定数 ( $K_0$ ) を金属種ごとに拾い出し、平均値を求めたところ、 $Cu^{2+}$  :  $9.25 \pm 1.80(17)$ ,  $Pb^{2+}$  :  $7.86 \pm 0.72(9)$ ,  $Ni^{2+}$  :  $6.26 \pm 1.81(6)$ ,  $Zn^{2+}$  :  $5.48 \pm 1.91(13)$ ,  $Cd^{2+}$  :  $5.80 \pm 1.64(13)$  となった(ただし、値は対数値で示し、カッコ内にはデータ数を示した)。そこでこれらが腐植酸の安定度定数を代表するものと仮定して、0.05 M  $Cd^{2+}$  を含む展開溶液を用いて求めた Rf 値との関連性を検討した(図5、ただし、 $Cd^{2+}$  の Rf 値は推算値 :  $0.615 \pm 0.118$  を用いた)。その結果、両者の間には非常に良い相関関係 ( $\log K_0 = -6.34 Rf + 9.53$ ,  $r = -0.992$ ) が見られたので、この関係から  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  及び  $Mn^{2+}$  の安定度定数を推定したところ各々  $8.7 \pm 0.5$ ,  $5.6 \pm 0.8$ ,  $5.2 \pm 0.7$  となった。しかし、ここの

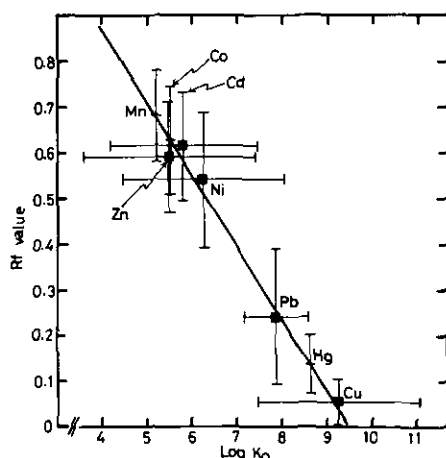


図 5 金属イオンの Rf 値と文献から引用した全安定度定数の対数値との関係

Fig. 5 Relationship between Rf values of metal ions and logarithmic overall stability constants reported in the literature

Correlation equation :  $\log K_0 = -6.34 Rf + 9.53$ ,  $r = -0.992$ .

考察は多様性に富んだ種々の腐植酸をひっくるめてのものであり、これ以上は言及できないが、もし安定度定数がいくつかの金属種について既知の特定腐植酸試料で  $R_f$  値を測定し、あらかじめ両者間の相関曲線を作成しておけば、他の腐植酸での安定度定数を  $R_f$  値のみから推定できると考えられるので、本法は簡便な安定度定数測定法になり得ることは間違いない。

### 3.6 展開溶液のエタノール含有率の影響

展開溶液中のエタノール含有率が各金属の  $R_f$  値に及ぼす影響を代表的な3種の腐植酸で検討し、表7に示した。Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>ではエタノール含有率が減少するにつれて、わずかに  $R_f$  値が増加し、又 Hg<sup>2+</sup>では減少する傾向が認められるが、他の金属での傾向は明確ではない。しかし総じて  $R_f$  値はエタノール含有率に大きく左右されず、金属種間での  $R_f$  値の順序もほとんど変化がない。従って、本研究(80%エタノール含有)で得られた  $R_f$  値を用いて天然土壌中の腐植酸と金属の相互作用を充分評価出来るものとする。ただ Cu<sup>2+</sup>と Hg<sup>2+</sup>に対する影響は例外的に大きく、しかも Cu<sup>2+</sup>はエタノール含有率が低下すると結合が弱められるのに反し、Hg<sup>2+</sup>は強められる。そのため天然では Hg<sup>2+</sup>の方が Cu<sup>2+</sup>よりもより強く腐植酸に結合しているであろう。

表 7 展開溶液のエタノール含有率が  $R_f$  値に与える影響

Table 7. Dependence of  $R_f$  values on ethanol contents in developing solutions

(A)		$R_f$ values						
Humic acid Sample No.	EtOH%	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
4	80	0.470	0.016	0.516	0.204	0.649	0.535	0.185
	60	0.444	0.024	0.574	0.115	0.659	0.642	0.135
	40	0.558	0.045	0.684	0.169	0.709	0.625	0.103
	20	0.655	0.041	0.717	0.144	0.733	0.674	0.023
16	80	0.744	0.094	0.741	0.465	0.772	0.737	0.154
	60	0.737	0.117	0.788	0.344	0.819	0.777	0.051
	40	0.802	0.168	0.835	0.496	0.818	0.798	0.074
	20	0.788	0.172	0.816	0.321	0.830	0.812	0.064
9	80	0.587	0.052	0.624	0.472	0.713	0.665	0.175
	60	0.681	0.113	0.743	0.287	0.767	0.728	0.037

表 7 (つづき)  
Table 7 (continued)

(B)

Humic acid Sample No.	EtOH%	<i>R<sub>f</sub></i> values		
		Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
4	80	0.269	0.519	0.655
	60	0.364	0.527	0.565
	40	0.379	0.486	0.543
	20	0.536	0.594	0.603
16	80	0.484	0.718	0.831
	60	0.676	0.815	0.820
	40	0.668	0.723	0.772
	20	0.686	0.768	0.769
9	80	0.311	0.590	0.751
	60	0.455	0.610	0.708

Developing solution: (A) 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M Cd<sup>2+</sup>,  
(B) 0.1 M acetate buffer containing 0.05 M Mn<sup>2+</sup>, pH=5.

引用文献

- 1) Adhikari, M. and B. Mandel (1979) : Soil organic matter-humus. *Science and Culture*, 45, 133-139.
- 2) Tan, K.H. (1975) : The catalytic decomposition of clay minerals by complex reaction with humic and fulvic acid. *Soil Sci.*, 120, 188-193.
- 3) Baker, W.E. (1973) : The role of humic acids from Trasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 269-281.
- 4) Rashid, M.A. and J.D. Leonard (1973) : Modifications in the solubility and precipitation behavior of various trace metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem. Geol.*, 11, 89-97.
- 5) Beneš, P., E.T. Gjessing and E. Steinnes (1976) : Interactions between humus and trace elements in fresh water. *Water Res.*, 10, 711-716.
- 6) Nriagu, J.O. and R.D. Coker (1980) : Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 443-446.
- 7) Toledo, A.P.P., J.G. Tundisi and V.A.D. Aquino (1980) : Humic acid influence on the growth and copper tolerance of *Chlorella* sp. *Hydrobiologia*, 71, 261-263.
- 8) Schnitzer, M. and P.A. Poapst (1967) : Effects of a soil humic compounds on root inhibition. *Nature*, 213, 598-599.
- 9) Schnitzer, M. and E.H. Hansen (1970) : Organo-metallic interactions in soils : 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Sci.*, 109, 333-340.
- 10) Zunino, H., P. Peirano, M. Aguilera and I. Eseobar (1972) : Determination of maximum complexing ability of water-soluble complexants. *Soil Sci.*, 114, 414-416.
- 11) Takamatsu, T. and T. Yoshida (1978) : Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Sci.*, 125, 377-386.

- 12) 熊田恭一 (1977) : 土壤有機物の化学. 東京大学出版会, 東京, 22—24.
- 13) Schnitzer, M. and S.U. Khan (1972) : Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, 29—54.
- 14) Schnitzer, M. and S.U. Khan (1972) : *ibid.* 57—60.
- 15) Kononova, M.M. (1966) : Soil organic matter. Pergamon Press, Oxford, 544.
- 16) 熊田恭一 (1977) : 土壤有機物の化学. 東京大学出版会, 東京, 49—50.
- 17) Szilagyi, M. (1974) : Valency changes of metal ions in the interactions with humic acids. FUEL, 53, 26—28.
- 18) Alberts, J.J., J.E. Schindler and R.W. Miller (1974) : Elemental mercury evolution mediated by humic acid. Science, 184, 895—897.
- 19) Matsuda, K. and S. Ito (1970) : Adsorption strength of zinc for soil humus. Soil Sci. Plant Nutr., 16, 1—9.
- 20) McBride, M.B. (1980) : Influence of pH and metal ion content on vanadyl ion-fulvic acid interaction. Can. J. Soil Sci., 60, 145—149.
- 21) Goodman, B.A. and M.V. Cheshire (1973) : Electron magnetic resonance evidence that copper is complexed in humic acid by the nitrogen of porphyrin groups. Nat. New Biol., 244, 158—159.
- 22) Schnitzer, M. and S.I.M. Skinner (1965) : Organo-metallic interactions in soils : 4. carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. Soil Sci., 99, 278—284.
- 23) Stevenson, F.J. (1977) : Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. Soil Sci., 123, 10—17.
- 24) Ringbom, A. (1963) : Complexation in analytical chemistry. John Wiley and Sons Inc., New York, 田中信行・杉晴子訳 (1965) : 錯形成反応—分析化学における応用—, 産業図書, 東京, 6—12 ; G. Schwarzenbach (1956), Experientia Suppl., 5, 162.

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第1号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和51年度。  
(1977)
- 第2号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51/52年度  
研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- 第3号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the  
genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)  
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第4号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和52年度  
中間報告。(1978)
- 第5号 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及  
ぼす影響に関する研究——昭和51/52年度 研究報告。(1978)
- 第6号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II)——霞ヶ浦を中心として——昭和53年度。  
(1979)
- 第7号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the  
family Chironomidae (Diptera). (1979)  
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第8号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和  
52/53年度 研究報告。(1979)
- 第9号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和53年度  
中間報告。(1979)
- 第10号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51/53年度  
特別研究報告。(1979)
- 第11号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.  
(1980)  
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第12号 Mutielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma  
spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)  
(コンピュータ制御装置を利用したフレームおよび誘導結合プラズマ分光法による多  
元素同時分析)
- 第13号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)

Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.

Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.

(多摩川に発生するユスリカの研究)

——第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係

——第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について)

- 第14号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- 第15号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第16号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- 第17号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果——臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——昭和53/54年度 特別研究報告。(1980)
- 第18号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)  
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第19号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (III) ——霞ヶ浦 (西浦) の湖流——昭和53~54年度。(1981)
- 第20号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IV) ——霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響——昭和53~54年度。(1981)
- 第21号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (V) ——霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価——昭和53~54年度。(1981)
- 第22号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VI) ——霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量——昭和53~54年度。(1981)
- 第23号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VII) ——湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究——昭和53~54年度。(1981)
- 第24号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VIII) ——富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究——昭和53~54年度。(1981)
- 第25号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IX) ——*Microcystis* (藍藻類) の増殖特性——昭和53~54年度。(1981)
- 第26号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (X) ——藻類培養試験法による AGP の測定——昭和53~54年度。(1981)
- 第27号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (XI) ——研究総括——昭和53~54年度。(1981)



- 第28号 複合大気汚染の植物影響に関する研究——昭和54～55年度 特別研究報告。(1981)
- 第29号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.  
 (多摩川に発生するユスリカ類の研究  
 ——第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と、その分布の下水汚染度との関係について——  
 ——第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載——)
- 第30号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究——昭和54/55年度 特別研究報告。(1982)
- 第31号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和55年度 特別研究報告。(1981)
- 第32号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)——昭和54年度 特別研究中間報告。(1982)
- 第33号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——大気運動と大気拡散過程のシミュレーション——昭和55年度 特別研究報告。(1982)
- 第34号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究——昭和55年度 特別研究報告。(1982)
- 第35号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究。(1982)
- 第36号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究——昭和55, 56年度 特別研究報告。(1982)
- 第37号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究。(1982)
- 第38号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)  
 (環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第39号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究——昭和55年度 特別研究報告。(1982)
- 第40号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和56年度 特別研究報告。(1983)
- 第41号 土壌環境の遠隔計測と評価に関する統計学的研究。(1983)
- 第42号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究。(1983)
- 第43号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)

Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.

Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded from the main stream in the June survey.

Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.

(多摩川に発生するユスリカ類の研究)

——第5報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する6月の調査成績とユスリカ亜科に属する15新種等の記録——

——第6報 多摩本流より6月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について——

——第7報 多摩本流より3月に採集されたユスリカ科の各種について——

第44号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和54年度特別研究中間報告——環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2), (1983)

第45号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——研究総括——昭和53~55年度, (1983)

第46号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——特別研究報告 第1分冊——昭和54~55年度, (1983)

第47号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——特別研究報告 第2分冊——昭和54~55年度, (1983)

**Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies**

- No. 1\* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1976. (1977)
- No. 2\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1977. (1978)

(Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:)

**Research Report from the National Institute for Environmental Studies**

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1977. (1978)
- No. 5\* Studies on the photooxidation products of alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells—Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6\* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1977-1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- No. 8\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants —Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1978. (1979)
- No. 10\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1978. (1979)
- No. 11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No. 12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No. 13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
- Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
- Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No. 14\* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem—Progress report in 1978-1979. (1980)

- No. 15\*Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants  
—Research report in 1977-1978. (1980)
- No. 16\*Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No. 17\*Influence of buoyancy on fluid motions transport processes—Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region  
—Progress report in 1978-1979. (1980)
- No. 18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- No. 19\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Lake current of Kasumigaura (Nishiura)—1978-1979. (1981)
- No. 20\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas  
—Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment—1978-1979. (1981)
- No. 21\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura—1978-1979. (1981)
- No. 22\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura—1978-1979. (1981)
- No. 23\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Applicability of trophic state indices for lakes—1978-1979. (1981)
- No. 24\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources  
—1978-1979. (1981)
- No. 25\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis*—1978-1979. (1981)
- No. 26\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas  
—Determination of argal growth potential by algal assay procedure—1978-1979. (1981)
- No. 27\*Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Summary of researches—1978-1979. (1981)
- No. 28\*Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—progress report in 1979-1980. (1981)
- No. 29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.

Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.

- No. 30\*Eutrophication and red tides in the coastal marine environment—Progress report in 1979-1980. (1982)
- No. 31\*Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants —Research report in 1980. (1981)
- No. 32\*Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No. 33\*Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Simulation of atmospheric motions and diffusion processes—Progress report in 1980. (1982)
- No. 34\*The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1980. (1982)
- No. 35\*Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No. 36\*Studies on the method for long term environmental monitoring—Progress report in 1980-1981. (1982)
- No. 37\*Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy.—The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No. 38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No. 39\*The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1981. (1983)
- No. 40\*Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants —Research report in 1981. (1983)
- No. 41\*Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- No. 42\*Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- No. 43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)

Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.

Part 6. Description of species of subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.

Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.

- No. 44\*Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No. 45\*Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Outlines of special research project in 1978-1980. (1983)
- No. 46\*Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980, Part 1 . (1983)
- No. 47\*Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980, Part 2 . (1983)

\* in Japanese

RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 47

国立公害研究所研究報告 第47号

(R-47-'83)

---

昭和58年7月30日発行

編集 国立公害研究所編集委員会

発行 環境庁国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

---

印刷 勝美印刷株式会社

東京都文京区小石川1-3-7

Published by the National Institute for Environmental Studies  
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

July 1983