

水田土壌中におけるカドミウムの挙動

第1報 CdS の可溶化に及ぼす要因

皆 川 勝† 鎌 田 賢 一†

THE MOVEMENTS OF CADMIUM IN PADDY SOILS

1. On the Processes of CdS Dissolution and the Factors in Soils

Masaru MINAGAWA & Ken-ichi KAMADA

汚染水田の土壌中における Cd の形態を予測するため、各種 Cd 化合物を土壌に添加し、Eh 条件を異にする場合の可溶 Cd 量とその変化について検討した。その結果、水田土壌中では大半が CdS として存在するものと推定された。CdS は、水にはもちろん 希酸にも難溶であるが、土壌に添加した場合、添加直後においても土壌の種類によって可溶量に著しい差があり、CdS 試薬の溶解量を大幅に上まわるものが多い。一方 CdS の溶解は、 Fe^{3+} の共存下では著しく促進されることが認められた。また添加土壌からの溶出 Cd 量は、Cd の抽出時に共存する Fe^{3+} 量と高い相関を示した。

I 緒 言

近年、鉱山等の排水中に含まれる重金属類が、かんがい用水を経て土壌中に蓄積し、作物の生育環境を阻害し、農業被害を発生させている。特にカドミウムは、人体に有害な物質とされており、生産物中に多量に吸収されている場合には、早急に除染対策を講ずる必要がある。

しかし、カドミウムの基礎的な土壌中の形態、挙動あるいは作物の吸収機作などについては、不明な点が多い。

現在までの成果によれば、一般に麦・小豆などの畑作物やそさい類は、水稲に比べ土壌中のカドミウム濃度が低い段階で生育が阻害され、作物吸収量ははるかに多い¹⁾¹⁴⁾。また水稲では、栽培期間中の水管理(中干し、落水)が、玄米カドミウム濃度に極めて大きな影響を及ぼすことが確認されている²⁾¹¹⁾。

一方吸収抑制の応急対策として、客土などの土地改良が、また土壌改良の面からは、珪カル、燐

酸などの大量施用が効果的とされている⁹⁾。

汚染土壌に対する除染または作物への吸収抑制対策を、より確実で効果的に行なうには、まず土壌中の形態、挙動を明らかにしておくことが必要であり、本研究では、かかる見地から一連の実験を行ない、若干の知見を得たので報告する。

なお本稿を草するにあたって、ご校閲とご指導をいただいた森哲郎化学部長、岩淵晴郎土壌肥料科長、また本研究の推進にご支援をいただいた高田亨土壌肥料科第2係長、小林荘司専門技術員の各位に深甚の謝意を表する。

II 試験方法

(1) 汚染水田土壌中の Cd の形態

鉱山等の選鉱や精錬の過程で、排水中に含まれ得る形態および土壌中に蓄積される場合に、一般に生成され得る形態を考慮して、市販の各種 Cd 化合物を土壌に添加し、溶出する Cd 量と溶出に及ぼす土壌条件を、汚染土壌の場合と比較し、両者の共通点から土壌中の Cd の形態を予測しようとした。

1) 各種 Cd 化合物の溶解量

† 中央農業試験場

市販されている CdS , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{CdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ などの 5 種類の試薬について、各 100 mg を供試、 HClO_4 分解、0.1 N HCl および H_2O 抽出によって溶解する Cd 量を、原子吸光光度法で測定した。

2) 添加土壌における溶出 Cd 量の推移

風乾細土(夕張川沖積土) 100g に前記の Cd 化合物各 100 mg を添加して、 H_2O を加え畑状態、湛水状態の 2 系列とし、30°C の恒温器内に放置した。なお畑系列については、試料を時々換気しながら行なった。

これらの試料を 7, 14, 28, 65 日目ごとにとり出し、全試料に H_2O を加えて 100 ml とし、1 時間の振盪抽出後 Cd 量を測定し、水溶性 Cd とした。次に残渣について、0.1 N HCl 100 ml になるように、 HCl および H_2O で調節し、以後水溶性の場合と同様に Cd 量を測定、水溶性 Cd 量と合して一応 0.1 N HCl 可溶 Cd 量とした。なお CdS 添加群については、21 日目まで白金電極により Eh を測定した。

3) 風乾処理が汚染土壌に与える影響

落水前の現地汚染水田より採取した土壌について、湿土および風乾細土における 0.1 N HCl 可溶 Cd 量、Eh, pH を測定した。汚染土壌の Cd 分析は、公定法¹³⁾にもとづき、土壌 10 g に 0.1 N HCl 50 ml を加え、1 時間の振盪抽出後、直接原子吸光光度法で測定した。また全分析は、風乾細土 2 g を HNO_3 , HClO_4 混液で湿式分解後、供試液をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) ~ メチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出、MIBK 層を分取、これについて Cd 量を測定した。

(2) CdS の溶解に及ぼす要因

(1) の実験結果から、CdS 添加土壌からの溶出 Cd 量の推移が、汚染水田土壌中の Cd の挙動に類似することが認められたので、以後の研究は、Eh 変化と Cd 溶出量の関係について、CdS 添加土壌、汚染土壌を供試して検討するとともに、CdS の溶解に及ぼす要因についても実験を行なった。

1) CdS の溶解に及ぼす各種土壌の影響

洪積(雨竜)、沖積(長沼)、粗粒質火山灰(樽前山 b 火山灰)、中粒質火山灰(有珠山 b 火山灰)、ローム質

火山灰(十勝、羊蹄)、高位泥炭(江別)など生成条件を異にする風乾土壌(非汚染土)に CdS を添加、直ちに 0.1 N HCl で 1 時間振盪抽出し、Cd 量を測定した。

2) CdS の溶解に及ぼす共存元素の影響

CdS を 0.1 N HCl で溶解するさいに、土壌中に比較的多量に含まれ、しかも土壌の特性によって変動の多い元素を共存させ、溶解に与える影響を検討した。実験は CdS 25 mg に P, Ca, Fe(Ⅲ), Fe(Ⅱ), Mn(Ⅱ), Al, Mg として各 25 mg を加え、0.1 N HCl 50 ml で 1 時間の振盪抽出を行ない、溶解する Cd 量を測定した。なお供試した試薬は、 KH_2PO_4 , CaCl_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 で、直接計算量を添加した。

3) 0.1 N HCl 土壌抽出液に対する CdS の溶解

風乾した各種の水田土壌(非汚染土) 20 g に 0.1 N HCl 100 ml を加え、1 時間振盪抽出し、濾過後土壌抽出液とした。これらの土壌抽出液 50 ml に CdS 20 mg を添加、さらに 1 時間の振盪後 Cd 量を測定した。また CdS 溶解前後の抽出液中の Fe^{3+} , Fe^{2+} 量を、オルソフェナントロリンにより比色定量した。

4) CdS 添加土壌の Eh 変化と溶出 Cd 量

3) で供試した水田土壌 10 g に CdS 20 mg を添加、湛水状態とし 30°C で 10 日間放置後、0.1 N HCl 可溶 Cd 量、Fe 量および Eh を測定した。なお比較のために、無処理土壌の 0.1 N HCl 可溶 Cd 量、Fe 量および Eh も測定した。

5) 脱水過程における汚染土壌の変化

あらかじめ、30°C 湛水状態で 10 日間放置した汚染土壌を、105°C で乾燥させ、水分含量を異にする 4 種類の試料と、室内で風乾した試料の計 5 種の試料を作製した。これらの試料については、CdS 添加土壌の場合に準じ、0.1 N HCl 可溶 Cd 量、Fe 量および Eh を測定した。

III 試験結果

(1) 汚染水田土壌中の Cd の形態

1) 各種 Cd 化合物の溶解量

供試した各化合物の HClO_4 分解、0.1 N HCl , H_2O 抽出による Cd 量を第 1 表に示す。

第1表 供試Cd化合物の溶解量(化合物100mg当)

化合物名	試液中の推定 Cd (mg)	HClO ₄ 分解 Cd (mg)	水溶性 Cd (mg)	可溶割合 (%)	0.1 N HCl 可溶 Cd (mg)	可溶割合 (%)
CdS	77.81~73.92	77.50	0.29	0.37	1.00 (0.92~1.05)	1.29 (1.23~1.35)
Cd(OH) ₂	76.78~69.10	75.93	0.19	0.25	75.93	100.00
CdSO ₄ · xH ₂ O	—	49.00	47.88	97.71	49.00	100.00
CdCl ₂ · 2½H ₂ O	49.23~48.74	49.00	49.00	100.00	49.00	100.00
Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	36.44~35.35	35.90	35.20	98.05	35.90	100.00

いずれも HClO₄ 分解によって完全に溶解するが, CdSO₄, CdCl₂, Cd(NO₃)₂ などの塩類は, H₂O にもほとんど溶解した。CdS は 0.1 N HCl に対しても, わずか 1% 強の溶解率に過ぎず, この程度の酸濃度には難溶であった。また Cd(OH)₂ は H₂O には難溶であるが, 0.1 N HCl には完全

に溶解した。

2) 添加土壌における溶出 Cd 量の推移

前記の Cd 化合物を添加した土壌(以下添加土壌と略記)からの溶出 Cd 量について, インキュベート中における経時変化を, 第2表に示す。

これによると, 添加した化合物によって程度の

第2表 Cd 化合物添加土壌からの溶出 Cd 量の推移 (Cd mg/化合物100 mg)

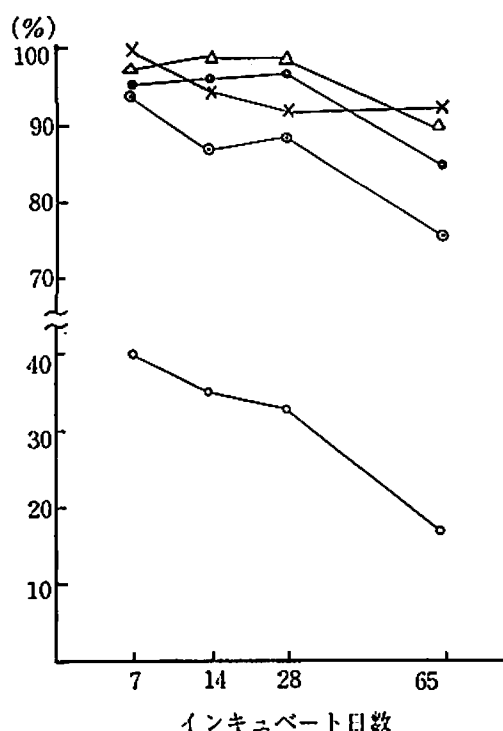
添加化合物	条件	7 日 目		14 日 目		28 日 目		65 日 目	
		水溶性	0.1N HCl 可溶	水溶性	0.1N HCl 可溶	水溶性	0.1N HCl 可溶	水溶性	0.1N HCl 可溶
CdS	畑	0.01	14.99	0.02	15.98	0.08	17.17	0.17	14.67
	湛水	0.00	5.99	0.00	5.68	0.00	5.64	0.00	2.40
Cd(OH) ₂	畑	0.06	52.93	0.11	52.79	0.20	55.44	0.28	51.28
	湛水	0.04	49.79	0.03	45.69	0.04	48.82	0.04	38.94
CdSO ₄ · xH ₂ O	畑	0.73	41.52	0.75	40.30	0.84	40.61	0.95	39.85
	湛水	0.66	39.36	0.68	38.53	0.70	39.32	0.66	33.86
CdCl ₂ · 2½H ₂ O	畑	1.35	43.30	1.48	44.22	1.48	44.14	1.53	40.83
	湛水	1.33	41.92	1.45	44.15	1.40	43.38	1.32	37.12
Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	畑	0.23	30.77	0.52	32.08	0.52	32.56	0.57	28.57
	湛水	0.19	30.73	0.13	30.50	0.07	30.15	0.05	26.65

第3表 各化合物中の Cd 溶解量に対する添加土壌からの Cd 溶出量の比 (0.1 N HCl 可溶)

添加化合物	インキュベート 7 日 目		インキュベート 65 日 目	
	畑	湛水	畑	湛水
CdS	14.99	5.99	14.67	2.40
Cd(OH) ₂	0.70	0.66	0.68	0.51
CdSO ₄ · xH ₂ O	0.85	0.80	0.81	0.69
CdCl ₂ · 2½H ₂ O	0.88	0.86	0.83	0.76
Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	0.86	0.86	0.80	0.74

差はあるが, H₂O, 0.1 N HCl 可溶 Cd 量とともに, 畑系列が湛水系列より多く推移している。しかし Cd 塩の添加群においても, 水溶性 Cd 量は極端に少なくなっていた。また添加土壌からの溶出 Cd 量を, 各試薬の溶解量と比較すると(第3表), 一般に土壌に添加することによって, 溶出量は低下しているが, CdS の場合だけは急増しているのが, 特徴的であった。

第1図は, 畑系列に対する湛水系列の 0.1 N HCl 可溶 Cd 量の推移を, 比で示したものである。



第1図 畑状態に対する湛水状態の溶出Cd量の割合 (0.1N HCl可溶)

CdS添加群は、7日目においても畑、湛水間に著しい差がみられたが、他の化合物を添加した場合には、かかる明瞭な差はなく、処理後半になって、Cd(OH)₂群に若干の差を認めたに過ぎない。

第8表 風乾処理が汚染土壌のEhおよび0.1N HCl可溶Cd量に及ぼす影響 (Cd=乾土換質)

試料番号	湿 土			風 乾 土			HClO ₄ 分解Cd (ppm)
	Eh (mv)	Cd (ppm)	可溶割合* (%)	Eh (mv)	Cd (ppm)	可溶割合* (%)	
No. 1	+ 81	0.56	11.74	+343	2.65	55.56	4.77
No. 2	+ 14	1.08	21.91	+318	2.71	54.97	4.93
No. 3	+112	0.77	14.10	+333	2.87	52.56	5.46
No. 4	+ 20	0.75	13.99	+340	2.76	51.49	5.36
No. 5	+125	0.49	10.52	+342	2.65	56.87	4.66

* HClO₄ 分解Cd値に対する割合

なおCdS添加群については、処理前半(21日)におけるEh, pHの変化を測定したが、畑系列は湛水系列に比較して、Ehは著しく高く、pHはやや低く経過していた(第4表)。

第4表 CdS添加土壌のEhおよびpHの変化

条 件	0	3日目	7日目	14日目	21日目
Eh (mv)					
畑	+355	+413	+494	+468	+426
湛 水	+355	+243	+240	+225	+174
pH (H ₂ O)					
畑	6.15	5.83	5.89	5.73	5.76
湛 水	6.15	5.93	6.75	6.32	6.42

前述のとおり、CdSを土壌に添加すると、可溶Cd量が急増するが、この原因について、添加直後における可溶Cd量と、温度の影響を検討した(第5表)。

第5表 CdSの溶解に及ぼす温度の影響
(0.1N HCl可溶Cd mg/CdS 100 mg)

温 度 (C°)	CdS *	添 加 土 壌		
		畑 *	湛 水 *	添加直後
5	1.22	11.30	11.30	11.30
30	1.20	19.34	5.99	

* 7日間インキュベート

この結果CdSは、土壌に添加した直後でも溶出量が著しく増加することが認められた。また温度は、CdS試薬の溶解にはさほど影響を与えないが、土壌に添加すると、5°Cでは添加直後と1週間のインキュベート後も、また畑、湛水間にも溶出量の差はみられないが、30°Cでインキュベートした場合には、両者間に顕著な差があった。

3) 風乾処理が汚染土壌に与える影響

汚染土壌に対する風乾処理の影響を、0.1 N HCl 可溶 Cd 量および Eh の変化からみると (第 6 表)、湿土状態における Cd 量は、全 Cd の 11~20 % 前後であるのに対し、風乾後は 50 % 前後に増加、湿土の 2.5~5 倍位に増加した。また Eh は、湿土で +130 mv 以下であったものが、風乾により +310 mv 以上に上昇した。

(2) CdS の溶解に及ぼす要因

1) CdS の溶解に及ぼす各種土壌の影響

CdS を添加した各種土壌について、0.1 N HCl 可溶 Cd 量を測定した (第 7 表)。

第 7 表 CdS 添加直後における 0.1 N HCl 可溶 Cd 量 (風乾土)

土 壌 名	添加土壌平均		原土平均 Cd (ppm)	分析 点数
	Cd (mg)	可溶割合* (%)		
粗粒質火山灰(畑)	1.14	114.00	0.15	3
中粒質火山灰(畑)	2.60	260.00	0.28	2
ローム質 火山灰(畑)	0.95	95.00	0.34	3
洪 積 (畑)	1.33	133.00	0.15	3
沖 積 (畑)	9.22	922.00	0.29	2
沖 積(水田)	11.30	1130.00	0.39	2
高 位 泥 炭 土	1.19	119.00	0.07	2

* CdS の 0.1 N HCl 溶解量に対する割合

これらの結果を土壌別にみると、沖積土壌では、畑、水田ともに可溶量が非常に多く、次いで中粒質火山灰土であった。一方粗粒質火山灰土および高位泥炭土では少なく、特にローム質火山灰土の場合には、CdS 試薬の 0.1 N HCl 溶解量を下まわった。

2) CdS 試薬の溶解に及ぼす共存元素の影響

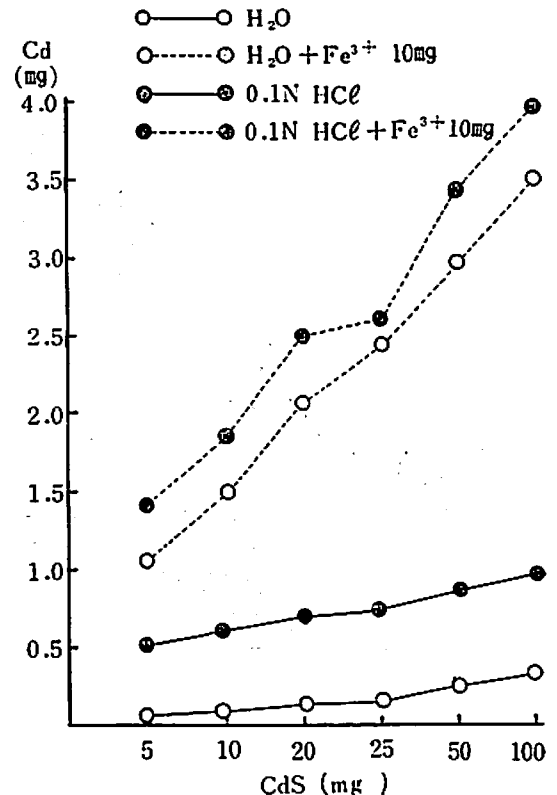
各元素を共存させた場合の CdS 試薬に対する 0.1 N HCl 溶解量を第 8 表に示す。

これらの結果から明らかなように、Fe(III) の共存下では、CdS の溶解が著しく促進され、単独の場合の 5 倍以上の溶解量を得た。一方 Fe(II) や

第 8 表 CdS の溶解に及ぼす共存元素の影響 (0.1 N HCl)

	無 添 加	PO ₄ ³⁻	Cd ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Cd (mg)	0.74	0.62	0.74	0.81	0.76	0.75	0.74	3.84
同 比	100.0	82.8	100.0	109.5	102.7	101.4	100.0	518.9

他の元素を共存させた場合には、かかる明瞭な傾向はなく、逆に PO₄³⁻ の添加は、CdS の溶解を減少させることが認められた。なお、CdS に対する Fe(III) の溶解促進効果が、H₂O 中でも認められるかどうかについて検討した (第 2 図)。



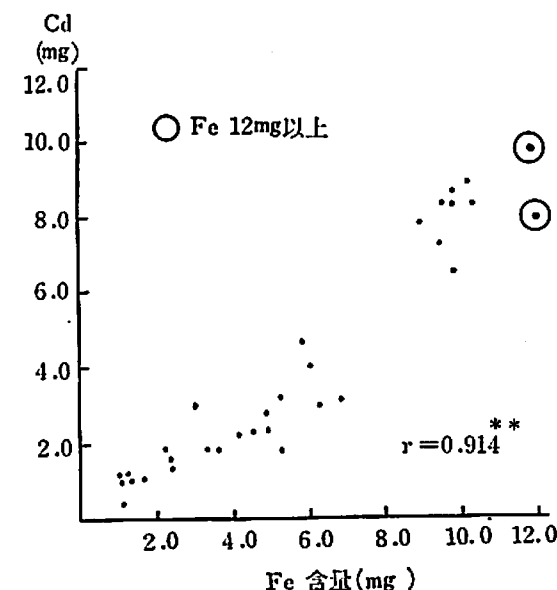
第 2 図 CdS 供試量と溶解量および Fe³⁺ 共存の影響

この結果、H₂O の場合にも 0.1 N HCl と同様、Fe(III) の共存は CdS の溶解を促進し、無添加状態の 10 倍以上の溶解量を示した。

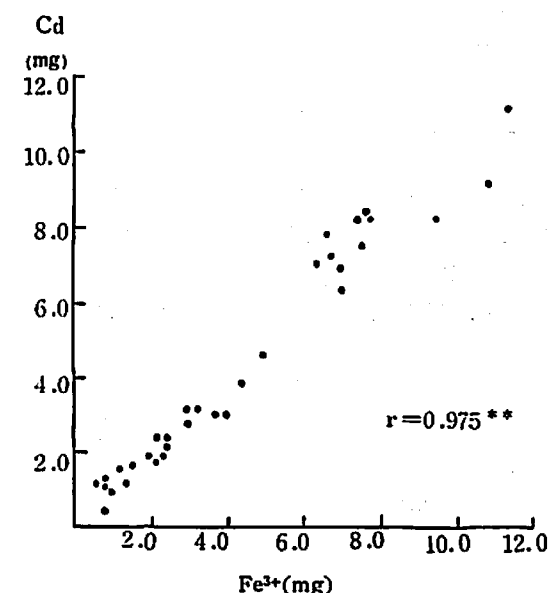
3) 0.1 N HCl 土壌抽出液に対する CdS の溶解

土壌抽出液に対する CdS の溶解量を土壌別にみると、沖積土壌では一般に多く、洪積、腐植質火山灰、泥炭土壌が少なかった。また土層別にみる

と、沖積土壌の乾田型で第3層が特異的に多量の溶解を示すものが一部にみられたが、全体に第1、第2層が下層より多い傾向にあった。また土壌抽出液に対するCdSの溶解率は、最高76%を示し、50%以上のものは35点の試料中9点に達した。

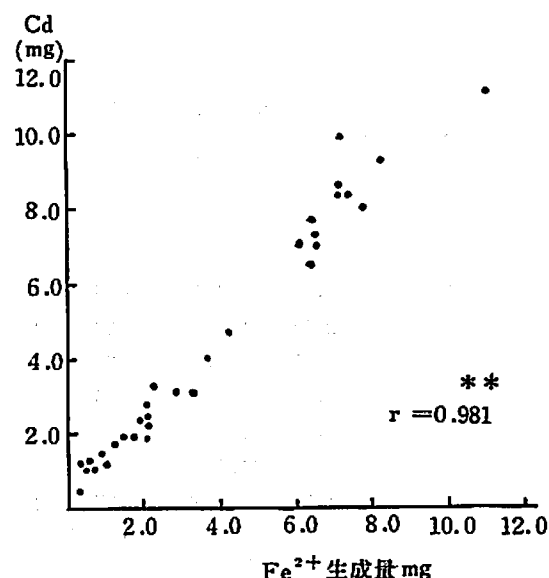


第3図 0.1 N HCl 土壌抽出液に対するCdS溶解量……CdS溶解前のFe含量との関係



第4図 0.1 N HCl 土壌抽出液に対するCdS溶解量……CdS溶解前のFe³⁺量との関係

これらの溶解量と、CdS溶解前の土壌抽出液中のFe含量(Fe(III)+Fe(II))およびFe(III)量との関係について検討すると(第3図および第4図)、Fe(III)量とはむしろのこと、Fe含量とも高い相関関係を示すことが認められた。またCdS溶解後のFe(II)生成量(CdS溶解前Fe(III)-溶解後Fe(III))とCdS溶解量との間にも、同様の傾向がみられた(第5図)。

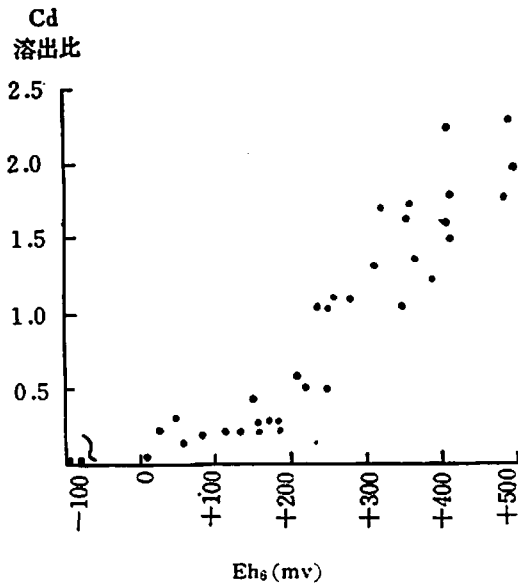


第5図 0.1 N HCl 土壌抽出液に対するCdS溶解量……CdS溶解後のFe²⁺生成量との関係

4) CdS添加土壌のEh変化と溶出Cd量

湛水状態でインキュベートしたCdS添加土壌からの溶出Cd量を、CdS添加直後のCd量と比較すると、各土壌とも第1層および2層は、インキュベートによって溶出量がかなり減少する傾向にあり、特に沖積土壌の第1層では顕著であった。しかし第3層の場合には、ほとんどの土壌が増加する傾向を示した。

次にインキュベート後のEh測定値から、Cd溶出量の推移をみると(第6図)、+250 mv以上では、添加直後に比較して溶出量が増加しており、以下では減少していることがわかった。さらにEhが+200 mv以下に下降すると、溶出量は急減していた。またインキュベート後のFe(II)生成

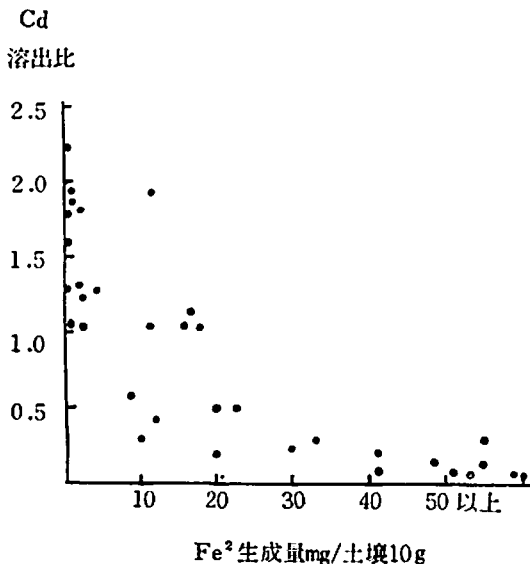


* $\frac{\text{インキュベート 10 日目溶出量}}{\text{添加直後の溶出量}}$

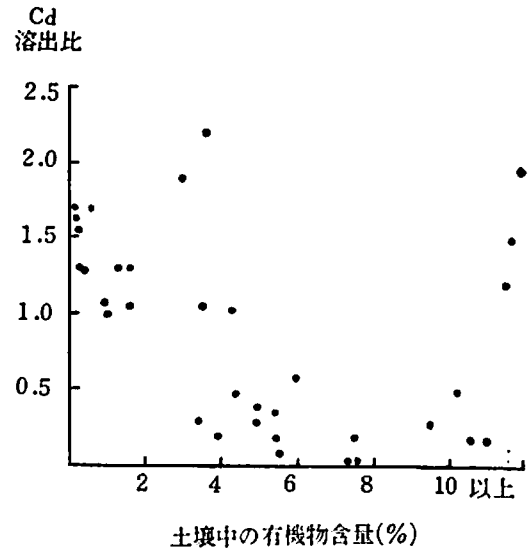
第6図 インキュベートによるCd溶出量の変化…
Ehとの関係

量から溶出量の推移をみると(第7図), Fe(II)生成量が多いほど溶出量は減少していることが認められた。

一方土壌中の有機物含量とCd溶出量の推移と

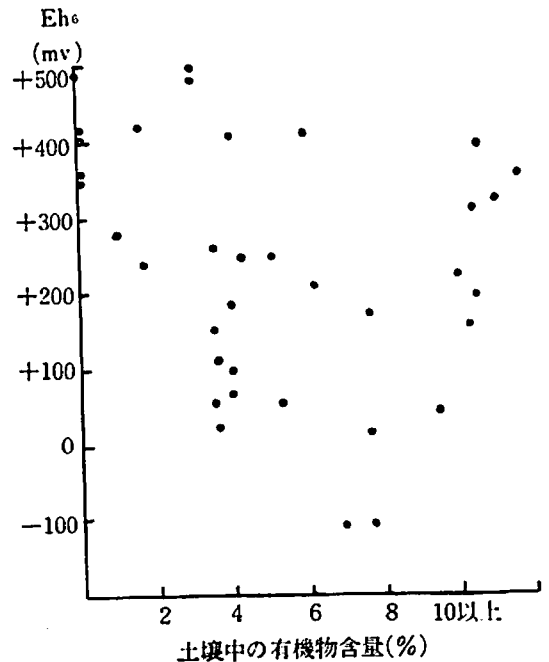


第7図 インキュベートによるCd溶出量の変化…
Fe²⁺生成量との関係

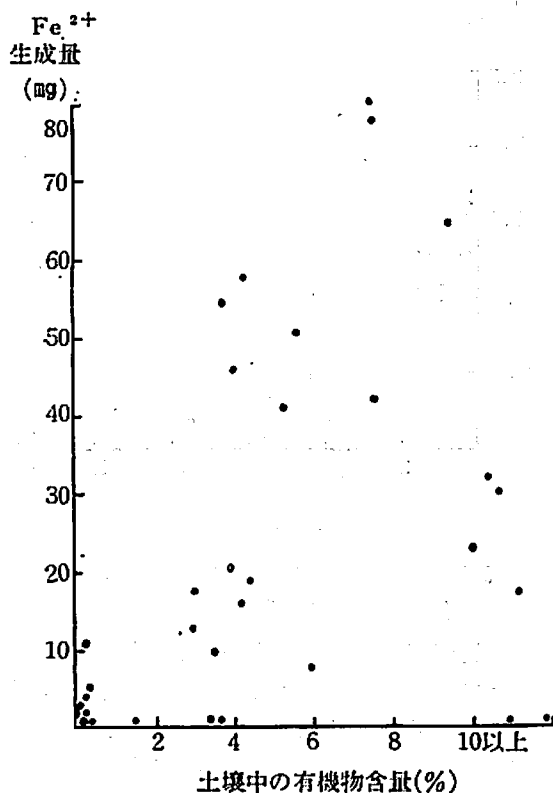


第8図 インキュベートによるCd溶出量の変化…
有機物含量との関係

の関係をみると(第8図), 4~10%内外の有機物を含有する土壌では, インキュベート後の0.1N HCl可溶Cd量が明らかに減少していた。またこれらの土壌は, Fe(II)生成量が多くEhの低下も顕著であった(第9図および第10図)。



第9図 Eh変化に及ぼす土壌有機物含量の影響

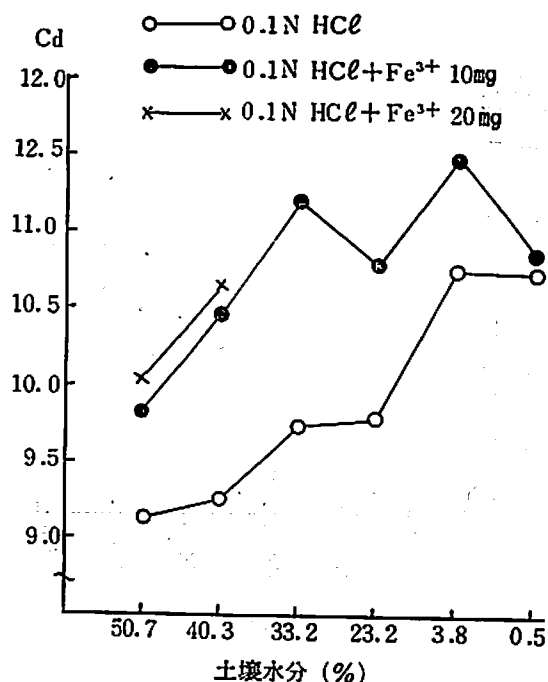
第10図 Fe²⁺生成量と土壌有機物含量

しかし火山灰土や泥炭土のように、有機物含量が10%以上に達していても、Fe(II)生成量が少なく、かつEhの変動が少ない土壌もあり、かかる土壌では、インキュベート後も溶出Cd量は減少していなかった。

5) 脱水過程における汚染土壌の変化

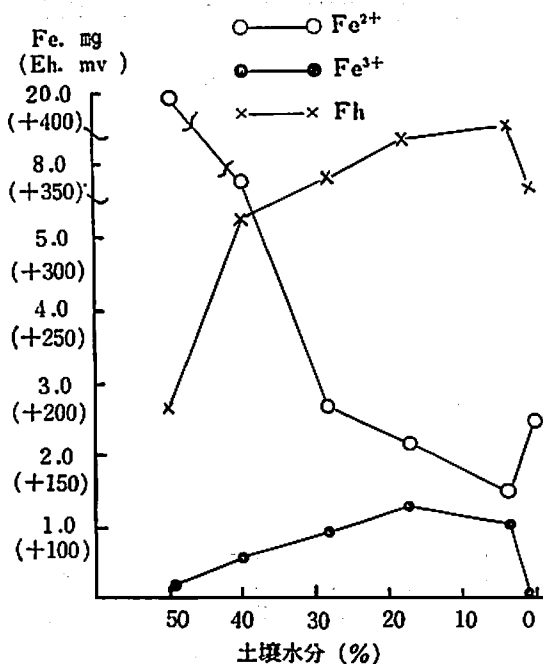
湛水下でインキュベートした汚染土壌の脱水に伴う0.1N HCl可溶Cd量の推移を、第11図に示す。

これをみると、脱水を強度にするにしたがい、Cd量は増加し、風乾土(水分3.8%)、乾土(同0.5%)では、無処理(同50.7%)より18%程度可溶率が増加した。また各試料にFe(III)を添加すると、可溶量は増加するが、特に33.2%水分試料は顕著であった。これに対しEhは、脱水初期の上昇は著しいが、以後緩慢となり風乾土で最高値を示した。また可溶Fe(III)量は、Ehと類似の傾向にあったが、Fe(II)量は対症的に、脱水によっ



第11図 脱水に伴う汚染土壌の変化・0.1N HCl可溶Cd量の変化

て減少したが、乾土では再び増加した(第12図)。



第12図 脱水に伴う汚染土壌の変化・FeおよびEhの変化

IV 考 察

1 汚染水田土壌中の Cd の形態

鉱山等の排水中に含まれる Cd の形態は、採鉱、精錬、排水処理法などの違いにより、種々予想されるが、一部は CdS、 CdSO_4 ならびに $\text{Cd}(\text{OH})_2$ として存在する可能性がある。しかし一般には、 Cd^{2+} として存在する場合が多いとされている²⁰⁾。

これらは、かんがい水を経て土壌に蓄積されるが、この過程で土壌中に存在する陰イオンと結合し、Cd 塩を形成したり、あるいは他のイオンとの錯塩をつくることも考えられる。

一般に水田土壌の場合は、長期間田面水で空気とは遮断された状態にあるため、還元反応下におかれている場合が多い。したがって土壌中における Cd の形態なども、当然畑土壌の場合とはかなり異なっていることが予想される。

汚染土壌中の Cd の形態について、飯村ら⁹⁾は、湛水下では硫化物となっているが、風乾後硫酸塩になるだろうとしている。白鳥¹⁷⁾は、還元土壌中では硫化物のみが安定な沈澱形態であり、Eh の低下とともに溶解度は低下すると推定している。

一方汚染水田における水稻の Cd 吸収は、栽培期間中の水管理に非常に影響され易いという点で、ほぼ一致した結果が得られている⁹⁾。また高尾ら¹⁹⁾は、還元の進行とともに土中の Cd 濃度(湿土)は、著しく減少するが、落水後は急激に増加し、茎葉中の Cd 濃度に反映することを認めている。また添加土壌における Cd の挙動については、Eh によって土壌溶液中への濃度が、一定の傾向を示すことなども報告されている¹⁹⁾。

以上の知見は、汚染水田土壌中の Cd の可溶化が、土壌 Eh に大きく影響されることを示すものであろう。したがって本研究では、土壌 Eh が、各種 Cd 化合物を添加した土壌からの溶出 Cd 量に、いかに影響するかを、インキュベートによって経時的に溶出量を測定し、これらの過程を、汚染土壌中の Cd の挙動に対比し、水田土壌中の Cd の形態を推定しようとした。

その結果、添加土壌からの 0.1 N HCl 可溶 Cd 量は、全般に畑系列が湛水系列より多く推移して

いるが、特に CdS 添加群は、処理前半より両者間に著しい差があり、後半にかけてその差は広がる傾向を示した。次いで $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 添加群が、処理後半に若干の差を生じ、 $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ 添加群も、65 日目ではわずかながら差を認めた。一方 CdS 添加群の処理前半における Eh、pH を測定すると、湛水系列は畑に比べ、初期より pH は高く、Eh は低く推移しており、両者の差は明瞭であった。なお同一処理試料の H_2O 抽出 Cd 量は、各添加群ともおよび畑、湛水両系列ともに非常に少なく、水溶性の Cd 塩でも土壌に添加すると、その大部分が一時的に置換もしくは吸着されるものと思われる。さらに 65 日目の Cd 溶出量は、畑、湛水ともに減少しているが、これらは粘土、腐植による吸着⁹⁾や硫化物の生成が考えられる。

前記の実験過程で、CdS 添加土壌の 0.1 N HCl 可溶 Cd 量が、CdS 試薬の溶解量よりはるかに多い事実が認められた。これに関して検討すると、添加直後でも溶出量が多かった。また温度は、CdS 試薬の溶解にはほとんど影響はないが、土壌に添加し、インキュベートすると、5°C では畑、湛水間の溶出量の差はないが、30°C では両者間に著しい差をもたらした。本村⁹⁾は、湛水培養した土壌の還元化は、20~30°C では急激に進行するが、低温では遅いことを明らかにしている。本実験の結果でも、畑、湛水間には、Eh、pH の差が明白であり、湛水下では還元が進んでいることが認められた。したがって両者間における Cd 溶出量の差は、Eh によって影響されていることが考えられる。

一方湛水下の汚染土壌を風乾すると、Eh は急上昇し、0.1 N HCl 可溶 Cd 量も増加することが、明らかであった。特に Cd 量は、湿土状態に比べ、2~5 倍位の可溶量を示した。

以上、本実験の結果と、従来の汚染土壌中の Cd の挙動に関する知見や、水稻吸収試験に関する成果などを考慮し、汚染水田土壌中の Cd の形態としては、大部分が CdS として存在するものと推定した。

2 CdS の可溶化に及ぼす要因

CdS は、 H_2O および希酸には難溶性であるが

(溶解積 3.6×10^{-29}), Fe(III) の共存下では, H_2O や 0.1 N HCl に対しても, 溶解が著しく促進されることが認められた。JAMES²³⁾は, ZnS について, Fe(III) の溶解促進効果を報告している。

また CdS を土壤に添加した直後でも, 土壤の種類によって, 0.1 N HCl 可溶 Cd 量に大きな差がみられたが, これは Cd 抽出時に共存する Fe(III) 量と, 高い相関関係にあることが認められた。

一般に風乾土を湛水下で放置すると, 一定温度の範囲内では, 還元化が進み Eh が低下する。土壤の還元は主に微生物作用によるが, その活動の程度は土壤中の活性 Fe 量や易分解性有機物量に規制される¹⁹⁾。高井¹⁸⁾は, 水田土壤の Eh を規制する電動能物質を, 酸素, 硝酸一亜硝酸, マンガンならびに鉄系に分類し, 最も重要なのは鉄系であるとしている。

CdS 添加土壤を湛水下でインキュベートし, Eh を測定すると, 可溶 Fe 量や比較的有機物量の多い第 1 層および第 2 層 (作土層またはその次層で, 易分解性部分も多いと思われる) が, Fe(II) 生成量が多く, Eh の低下が明らかであった。しかし泥炭土や腐植質火山灰土のように, 有機物の集積は多量でも, 易分解性部分や可溶 Fe 量が少なく, かつ強酸性を呈する場合には, 微生物活動が抑制されるためか, Eh の低下は判然としなかった。

次にこれら添加土壤の 0.1 N HCl 可溶 Cd 量を, インキュベート前後に測定し, Eh 変化と対応してみると, $+250 \text{ mv}$ 以下を示す土壤では, インキュベート後の Cd 量が減少する傾向にあり, 0 以下の場合には, 激減した。鬼鞍ら¹⁵⁾によれば, 湛水土壤の Eh が 0 mv 以下になれば, 可動態 Fe(II) 量は急増し, 全硫化物は -100 mv 以下で著しく増すという。また高井¹⁸⁾は, Fe(II) 生成量が最大に達した時期の Eh は, $\text{pH } 6.8 \sim 7.1$ において, $0.19 \sim 0.23 \text{ v}$ の範囲にあるとしている。これらの知見も, 本実験における Eh 値と Cd 溶出量の関係に, ほぼ比較し得るものと考えられる。また最近の研究で, Cd 塩添加土壤からの可溶 Cd 量は, Eh が $-150 \sim -200 \text{ mv}$ まで下がると急減することが見出されている⁹⁾。なお Eh 値が $+250 \text{ mv}$ 以上を示す土壤では, インキュベートによっ

て Cd 溶出量が増加する傾向にあるが, 一部の土壤を除き, 量的にさほど多くなく, 湛水後も比較的長期にわたって, 一定溶出量を維持するものと解される。

一方汚染土壤を脱水乾燥させると, Eh は上昇し, 0.1 N HCl 可溶 Cd 量は漸増した。この傾向は, CdS 添加土壤の傾向と類似するが, 同一処理を行なったのにもかかわらず, 添加土壤の場合より変動差が小さかった。これは, 供試した試料の易分解性有機物量が, 耕作土でないため (遊水池土壤), 少なかったことによるものであろう。

前述の CdS に対する Fe(III) の詳細な溶解機作等については, 今後の検討を必要とするが, CdS 溶解前の Fe(III) の一部もしくは大部分が, 溶解後 Fe(II) に変化した事実から, $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 反応による酸化作用によって, 溶解が促進されるものと考えられる。

以上の結果をもとに, 水稲栽培期間中の汚染土壤の変化と, これに対する Cd の挙動について推論してみると, 湛水後直ちに酸素, 硝酸は, 土壤から減少し, 急速に還元化に向かう。還元化の遅速や程度は, 地温や易分解性有機物量ならびに活性 Fe 量によって異なるであろう。しかしかんがい水の影響は, 代かき時を除き一般に少なく, 以後の微生物活動は, 嫌気的条件下で進む²¹⁾。次いでアンモニア生成が行なわれた後, 硫化物の集積が多くなり, Fe(II) 量は最大に達する。また pH は, 重炭酸塩濃度の高まるとともに上昇する⁷⁾。この時期になると, 土壤中の Cd は, イオンまたは硫酸塩, 硝酸塩などでは存在し得ず, ほとんどが硫化物などに変化するであろう。しかし礫質, 砂質田の場合は, 常時かんがい水を注入するため, 酸素は比較的下層まで供給される。しかもこの種の土壤は, 有機物量に乏しいのが通例であり, 酸化的に保たれていることが多いと思われる。したがって土壤中の Cd も, 形態変化する部分は, 少ないであろう。一方この間における水稲は, 還元の進んだ土壤にあっても, 根の酸化力¹⁸⁾によって一部可溶化した Cd を吸収する可能性はあるが, 概して少ないのに対し, 礫質, 砂質田では, 比較的少量に作物に移行するであろう。

次にこれらの水田に、中干し、落水などによって空気を供給すると、土壌中の大部分の Fe(II) は、容易に酸化され Fe(III) が増加する⁹⁾。この時期における土壌の含水比と Fe(II) 量は、土壌型によって多少異なるが、一定の傾向を示すといわれている¹⁰⁾。これらの Fe(III) は、普通速かに Fe(OH)_3 となって沈積するが、この過程もしくは水溶性 Fe^{3+} の一部は残存し、これが CdS を酸化、作物に吸収され易い Cd^{2+} にかえるものと考えられる。

本報告では、 CdS の溶解を主に Fe(III) の面から検討したが、キレート剤や有機物添加による溶解効果も報告されている²²⁾。さらに鉄系が土壌 Eh を支配する範囲が、比較的せまいことも予想されている⁷⁾。したがって CdS に対する溶解効果を、他の面から検討する必要もあるが、特に Eh 系を構成する硝酸—亜硝酸系およびマンガン系については、継続して研究する予定である。また作物吸収面からは、現地の汚染土壌を供試して検討したい。

V 要 約

水田土壌中の Cd の形態と挙動について、一連の実験を行ない、次のような結果を得た。

1 CdS 添加土壌からの可溶 Cd 量は、他の化合物を添加した場合に比べ、 Eh 変化による変動が著しい。この傾向は、汚染水田における土壌 Cd の挙動に非常に類似していた。

2 CdS は、 H_2O や希酸には難溶であるが、 Fe(III) の共存下では、溶解が著しく促進された。また CdS を土壌に添加すると、土壌の種類によって可溶 Cd 量に大きな差があるが、これは Cd 抽出時における共存 Fe(III) 量に、密接に関係していた。

3 0.1 N HCl 抽出液中に共存する Fe(III) の一部もしくは大部分が、 CdS の溶解後 Fe(II) に変化し、 Cd 溶解量の多いほど、多量の Fe(II) を生成した。したがって、 CdS に対する Fe(III) の溶解促進は、鉄の、 $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 反応で示される酸化作用によるものと考えられる。

以上の結果、汚染土壌の Eh 変化にもとづく可

溶 Cd 量の変化は、土壌中で大部分をしめる CdS が、鉄の変化 ($\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$) に伴って、溶解が、大きく影響されるためと考えられ、玄米 Cd 濃度にも強く反映するものと推定される。

参 考 文 献

- 1) 浅見輝男, 1970; 水田土壌中における遊離鉄の行動に関する研究 (第1, 第2報), 土肥誌 41: 1, 1~10.
- 2) 北陸農業試験場, 1970; 水質汚濁が農作物被害に及ぼす影響の解析に関する研究。
- 3) ———, 1972; 昭和46年度土壌肥料関係専門別総括会議資料 1~5.
- 4) ———, 東海近畿農業試験場, 岐阜農業試験場, 中国農業試験場, 1972; 同上.
- 5) 飯村康二, 伊藤秀文, 1971; 土壌中の亜鉛およびカドミウムの形態について, 土肥要旨集, 17, 167.
- 6) 亀井 茂, 大矢富二郎, 渡辺 敏, 1972; 重金属の土壌蓄積性について, 土肥要旨集, 18, 130.
- 7) 弘法健三, 金野隆光, 1970; 透水条件下における水田土壌の物質変化 (第1報), 土肥誌 41: 5, 178~187.
- 8) ———, 高井康雄, 和田秀徳, 香川尚徳, 1970; 水田状態土壌中の物質変化に及ぼす透水の影響 (第1報), 土肥誌 41: 11, 438~444.
- 9) 本村 悟, 1969; 水田土壌中における2価鉄の行動とその役割について, 農技研報告, B21, 9~11.
- 10) 農業技術研究所編, 1971; 農用地土壌の特定有害物質による汚染の解析に関する特別推進会議資料, 52~54.
- 11) 農事試験場, 1970; 重金属等による土壌汚染に関する研究, 試験研究成績書, 45.
- 12) 農林省農政局, 1971; 農用地の土壌の汚染防止に関する関係資料, 22~24.
- 13) 大平幸次, 小野寺英一, 藤原彰夫, 1971; 水稲, 大豆の生育におよぼす重金属 (Cu , Zn , Cd , Hg , Pb) 土壌添加の影響, 土肥要旨集, 17, 169.
- 14) 大阪府農林技術センター, 園芸試験場, 1971; 昭和45年度東海近畿ブロック会議資料.
- 15) 大山信雄, 坂井 弘, 1971; 水管理による水田耕土の酸化還元状態の変化 (第1報), 土肥誌 42: 8, 317~322.
- 16) 鬼鞍 豊, 後藤重義, 仲谷紀男, 1967; 疎大有機物施用水田における湛水時の還元の進行と水稲の生

- 育, 九州農試彙報, 13: 1, 2, 157~161.
- 17) 白鳥孝治, 1972; 還元土壤中における亜鉛, カドミウムの固定, 土肥要旨集, 18, 146.
- 18) 高井康雄, 1961; 水田土壤の還元と微生物代謝 (1, 2, 3, 4, 5), 農業技術, 16, 1~5, 51~54, 122~126, 162~166, 213~216.
- 19) 高尾欽弥, 山上良明, 後藤計二, 1972; 重金属の挙動に関する研究 (第 1 報), 土肥要旨集, 18, 123.
- 20) 通産省公害保安局, 1972; 公害防止の技術と法規 (水質編), 175~179.
- 21) 山中金次郎, 1962; 土壤肥料全編, 32~42.
- 22) 吉沢孝之, 芝野和夫, 1972; 水田土壤中のカドミウム溶出に及ぼす有機物添加の影響, 土肥要旨集, 18, 126.
- 23) ZAJIC, E. James, 1969; Microbial, Leaching of Zinc, Microbial, Biochemistry, 149~150.

Summary

The writers performed a series of examinations on the forms and movements of Cd (abbreviation of Cadmium) in paddy soils.

The results obtained were as follows:

1. The soluble Cd contents in the soils with added CdS brought about the large differences in proportion to variation of Eh in comparison with other Cd compounds,

and it was suggested that the phenomena approximately agreed with the movements of Cd in the soils polluted by Cd.

2. CdS dissolved little in water and the diluted acids. But, it was recognized that the soluble Cd contents of CdS increased greatly under the condition added Fe^{3+} . The soluble Cd contents in soils with added CdS differed greatly among soil groups.

As the reason, Fe^{3+} contents in the soils affected primarily Cd dissolution, were recognized.

A part of Fe^{3+} contents in the soil solutions extracted by 0.1 N HCl under the condition before CdS was added, varied Fe^{2+} after CdS were added. And also the more the soluble Cd contents in the soils increased, the more the Fe^{2+} contents increased.

In brief, the variations of the soluble Cd contents by oxidation and reduction were primarily caused by $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ reaction in the paddy soils polluted by Cd, and it was suggested that a series of the reactions affected greatly in the Cd absorption of the rice plant.