

菅平高原土壌中の重金属元素（亜鉛・マンガン・銅）の形態別分布

山本 満寿夫・渡辺 義人
信州大学繊維学部 環境化学研究室

1 はじめに

土壌中の重金属元素の挙動機構を知る事は、単に作物の過剰吸収による生育障害を防止するための一助としてだけでなく、生態系における物質循環や土壌汚染機構を解明していく上で重要なことである。特に近年下水汚泥あるいは雑廃水汚泥等を農地還元しようとする見地から、土壌中での重金属元素の挙動に関する情報が求められている。本論文はこうした観点から土壌中の重金属を化学形態別に分画してその分布傾向を明らかにし挙動機構を解明する基礎的知見を得ようとしたものである。

土壌中の重金属元素の化学形態を決定する方法は多くの研究者によって研究されているが、そのほとんどは基本的には種々の無機試薬を溶かした水溶液による連続抽出分画法である。また化学形態の画分は主に交換態、有機態、水和鉄酸化物、残渣画分の四つである。これまでに試みられている主な方法を挙げると以下の様である。

交換態画分については、抽出溶液は、5 N塩化アンモニウム溶液¹⁾、0.1 N塩酸溶液²⁾、0.05M 塩化カルシウム溶液³⁾、1 M酢酸アンモニウム溶液⁴⁾、1 N塩化マグネシウム溶液⁵⁾等がある。この中で酢酸アンモニウム溶液は水和酸化物の被膜を溶出することから、Gibbs⁵⁾ は1 N塩化マグネシウムの方が好ましいとしている。

有機態画分の抽出溶液としては過酸化水素水を用いる方法⁴⁾⁶⁾⁷⁾が多く、その他に1Mピロリン酸カリウム溶液³⁾、次亜塩素酸ナトリウム溶液⁵⁾⁸⁾が用いられている。これまで多く用いられた過酸化水素水は、Farmer and Mitchell⁹⁾によると、鉄、アルミニウムの修酸塩を分解してしまうために水和酸化物画分の濃度を変化させているとしている。また Jenne¹⁰⁾ はこの方法では二酸化マンガンを溶出してしまうために有機態画分の濃度レベルが過大評価になると指摘している。

水和鉄、アルミニウム酸化物画分の抽出溶液は次亜硫酸塩-クエン酸ナトリウム溶液¹⁾⁴⁾⁵⁾¹¹⁾と修酸アンモニウム溶液¹²⁾の二通りの方法があるが、前者の方法は結晶質の鉄酸化物をも溶出してしまうため、水和鉄酸化物からの銅、マンガンの抽出に修酸アンモニウム溶液を用いている³⁾¹³⁾。

残渣物質については一般的には酸分解して全重金属量を測定する方法がとられている。酸分解として炭酸ナトリウム融解法⁵⁾あるいはフッ化水素酸、王水-過塩素酸を用いた

分解法³⁾⁴⁾等がある。Shuman⁷⁾は残渣物質をさらに微砂、細砂、粘土に粒径分画して各画分毎に重金属濃度を測定している。本論文では、数多い抽出方法の中から、それぞれの画分に良く合った抽出溶液を選択し組み合わせたと思われる Shuman⁷⁾⁸⁾の分画法に準拠し、一部改変して抽出分画を行なった。

実験は菅平高原土壌について畑地土壌と人為の影響が少ないと思われる草地や森林などの土壌を対象に亜鉛、マンガン、銅の三つの重金属について行なった。菅平高原土壌は根子岳、四阿山の噴火時の火山灰を起源¹⁴⁾としているが、主な調査地点(図1)の十の原は菅平高原の東半分を形成する緩傾斜地の扇状地で、森林、芝草原、畑地、別荘地などから成っている。また向組は西部大松山山塊のスキーゲレンデおよび畑地で、羽根尾、東組は菅平高原のほぼ中央部の平坦面に位置する畑地である。また日本ダボスはスキー場を中心として広がる乾草原の中の芝草原地である。なお、菅平高原の土地利用の現状¹⁵⁾は、総面積5,637ha、林野2,435ha、牧野1,710ha、耕地346ha、その他1,146haであり、農耕地はすべてが畑地で高原野菜の主要な産地となっている。

2 実験材料と抽出方法

2-1 供試土壌とその調整法

第1図に土壌採取地点を示した。土壌採取は1984年5月4日と6月20日の二回行なった。採取箇所は畑地が(耕運後堆肥の鋤き込みを終り、苗の植え付けのすんだ後の土壌である。)5地点(No.1~5)、草地、森林および裸地土壌は6地点(No.6~11)、合計11地点である。地点7を除き一地点につき三箇所から、深さ30cmまでの表層土を採取した。この試料を風乾したのち土塊を竹棒の先にゴム栓をはめて軽く砕き、孔径2mmのプラスチック製の篩および0.15mmの絹製の篩でふるった。

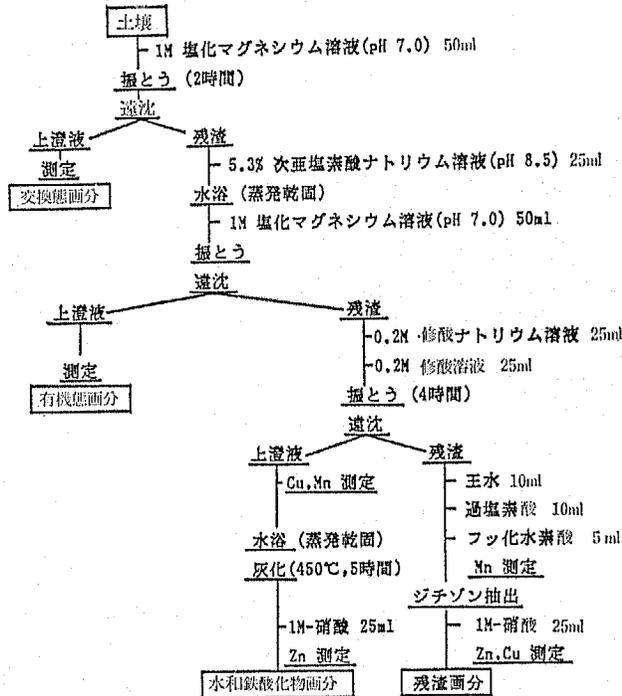
2-2 供試土壌の理化学性

採取した土壌の理化学性を第1表に示した。土性は、地点1~6および8が腐植の多い壤土、地点7の草地(下層)土壌(1~1.5m層)および地点9~11の森林、裸地土壌は、黄褐色の比較的腐植の少ない埴壤土でpH(KCl)は畑地が5.2~6.1、草地が4.8~5.1森林、裸地が4.6~5.5と全体に強酸性から弱酸性である。全炭素含量は畑地で5~9%と高いが、草地(下層)土壌、森林、裸地土壌では1~2%と低い。また灼熱減量、塩基交換容量についても全炭素含量とほぼ同様の傾向を示した。また粒径2mm以下の土壌中に占める0.15mm以下の細粒土壌の割合は平均17%で、粒径2mm以下から0.15mmの間の土壌が80%以上を占める。本論文では粒径2mm以下の土壌(粒径0.15mm以下の土壌を含む)を粗粒部分、0.15mm以下の土壌を細粒部分と記し、両者について分析を行なった。

2-3 連続抽出-形態別分画法

本論文で用いた連続抽出-形態別分画法は第2図の通りである。

(1) 交換態画分 土壌約1gを精秤してプラスチック製の遠沈管に入れ、1M塩化マグネシウム溶液50mlを加えて室温で振とう後遠心分離して得られた抽出液中の各重金



第2図 連続抽出—形態別分画方法

分とした。なお次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量は、あらかじめ予備実験によって土壤中の全炭素の分解率により決定した。

(3) 水和鉄酸化物画分 (2)の残渣に0.2M修酸アンモニウム溶液と0.2M修酸溶液を加え、遠沈管をアルミホイルで覆って室温で振とう抽出し、その抽出液を水和鉄酸化物画分とした。マンガンと銅については抽出液を直接測定したが、亜鉛は抽出液の一部を蒸発乾固してマッフル炉で灰化した後1M硝酸で溶解後測定した。

(4) 残渣画分 (3)の処理をした残渣を残渣画分とした。Shuman⁷⁾は沈降法によりこの残渣画分をさらに微砂、細砂、粘土に分画しているが、本実験では一括して残渣画分とした。この残渣をテフロンビーカー内で王水—過塩素酸とフッ化水素酸により加熱分解し、乾固後1M硝酸に溶解した。マンガンはそのろ液を直接測定し、亜鉛と銅は別途ジチゾン法による抽出分離を行ない測定した。なお重金属の定量はすべて原子吸光法による。また土壤中の重金属の総濃度は(1)から(4)の各画分の濃度の和から算出した。

3 結果と考察

3-1 菅平高原土壤中の亜鉛・マンガン・銅の総濃度

菅平高原土壤中の亜鉛、マンガン、銅の総濃度は第2表の通りである。粒径2mm以

下の粗粒部分と0.15mm以下の細粒部分についての結果を、長野県下土壌（畑地土壌59地点、山林・原野46地点の表層0～10cm層）の値¹⁶⁾と比較して示してある。

亜鉛濃度をみると、総濃度は平均80ppm前後であり、森林、草地土壌に比べて畑地土壌は20%程濃度が高い。これは粒度別にみても同様の結果である。また粗粒部分よりも細粒部分の濃度が明らかに高い。このように菅平高原土壌中では、畑地土壌の細粒部分の亜鉛濃度が一番高い値を示したが、長野県下の畑地土壌の平均値と比較してみると約20%ほど低い。

マンガン濃度は561ppm～1,385ppmの間にあり全体に亜鉛よりも一桁濃度が高い。それを土壌別にみると畑地に比べて森林、裸地土壌の方が濃度が高く、また粒度別にみると亜鉛とは逆に粗粒部分の値が細粒部分に比べて高い傾向を示す。この結果からマンガンについては、腐植含量が少なく土壌粒度が比較的粗い裸地土壌の濃度が高いことがわかる。これを長野県下の土壌のマンガン濃度と比べると、菅平高原の畑地土壌の方が30%以上も値が低く、森林、草地土壌では逆に10～20%ほど高い値を示している。

銅濃度は平均60ppmで、草地、森林、裸地、畑地土壌の順に濃度が高くなる。粒度による違いは、亜鉛、マンガンほど顕著ではないが県下の土壌の値と比較するといずれの土壌もほぼ同じレベルかやや高い傾向を示している。

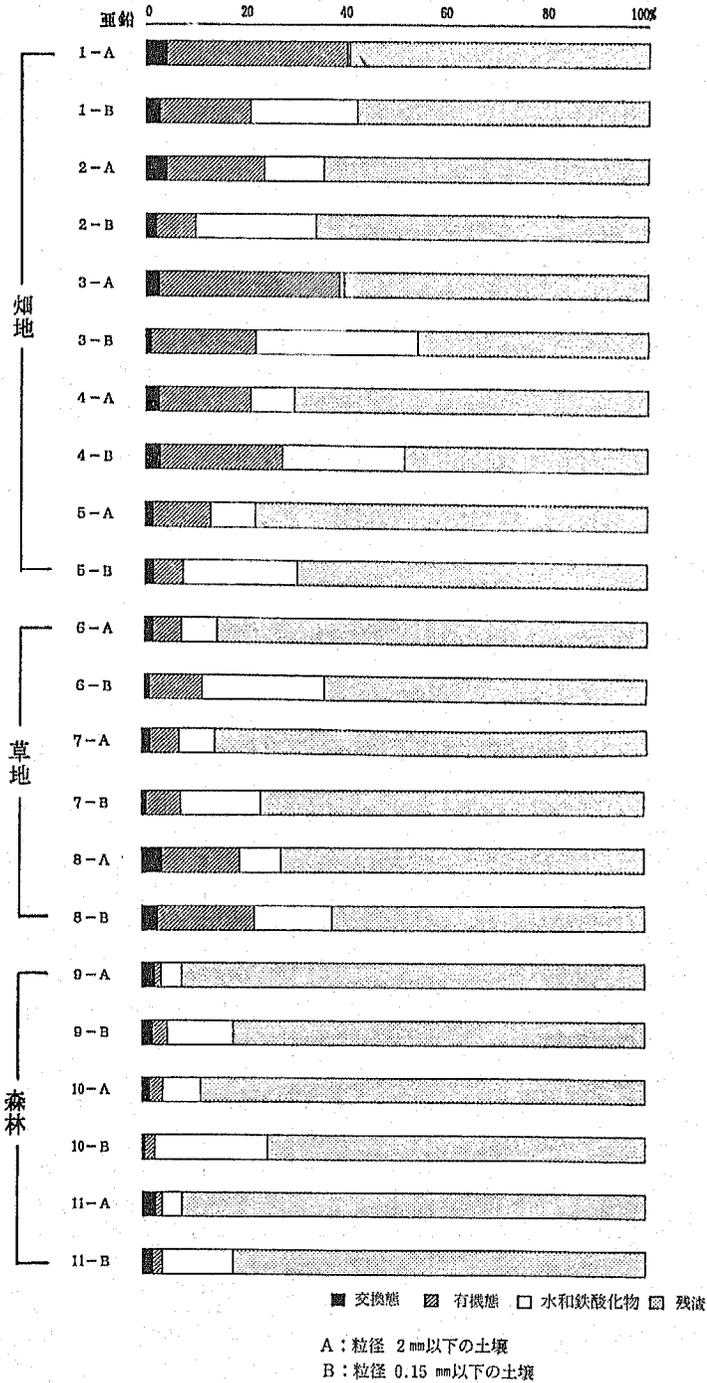
3-2 亜鉛の形態別分布

第3図は亜鉛の形態別分布を各地点の土壌について粒径2mm以下の粗粒部と0.15

第2表 菅平高原土壌中の亜鉛、マンガン、銅の総濃度

採取土壌		乾土ppm		Zn		Mn		Cu	
		A	B	A	B	A	B	A	B
1	羽根尾（畑地）	65.8	99.4	816	803	128	117		
2	向組（畑地）	70.0	91.4	596	731	61.9	74.4		
3	東組（畑地）	64.6	100	634	599	90.8	97.5		
4	十の原（畑地）	88.1	103	853	816	63.7	63.0		
5	向組（ゲレンデ、畑地）	81.0	98.9	881	833	35.1	34.1		
6	日本ダボス（草地表層）	47.5	66.9	609	576	25.8	29.4		
7	日本ダボス（草地下層）	63.3	77.2	910	583	33.1	21.2		
8	十の原（草地）	61.3	55.9	829	561	35.6	31.7		
9	十の原（林地露頭）	62.8	87.2	1,385	1,308	58.9	67.8		
10	十の原（裸地）	75.7	88.3	987	853	59.4	40.2		
11	渋沢（裸地）	72.0	78.0	1,119	1,017	73.6	73.4		
平均値		68.4	86.1	875	798	60.0	59.1		
長野県下土壌*	畑地	69.5-622 (124)		333-2,420 (1,090)		22.0-154 (65.4)			
	山林・草地	10.0-255 (92.3)		286-2,400 (714)		4.4-112 (42.2)			

A 粒径2mm以下 B 粒径0.15mm *牧ほか(1973)



第3図 菅平高原土壌中の鉛の形態別分布

mm以下の細粒部に分けて百分率で示してある。形態別分布についてみると施肥や農機具による攪乱など人為的影響の大きい畑地土壌と草地、森林土壌等ではやや分布に差がみられる。先に述べたように亜鉛の総濃度が畑地と草地、森林土壌とでは20%程前者が高かったが、この形態別分布結果から主として有機態画分の濃度差にもとづいていることがわかる。その有機態画分の亜鉛濃度を各土壌について比べると、畑地土壌は草地土壌の3～5倍と高く、森林および裸地土壌ではさらに差が大きくなる。これは土壌中の全炭素含量と有機態画分の亜鉛濃度の相関関係($r=0.72^{**}$)から明らかな様に、土壌中の有機物含量の大きさにもとづいていることがわかる。また各土壌とも四つの画分の中で残渣画分の占める割合が一番多く、次いで水和鉄酸化物画分、あるいは有機態画分であり、最も少ないのは交換態画分である。この比較的動き易い形態と思われる交換態画分の割合はどの土壌も総濃度の3%以下ときわめて少ない。

3-3 マンガンの形態別分布

マンガンの形態別分布は第4図に示す通りである。これをみるとマンガンの形態別分布の傾向は畑地と草地土壌とが似かよっており、残渣画分の濃度が最も高く、次いで水和鉄酸化物画分、有機態画分、交換態画分の順で少なくなっている。一方、森林、裸地土壌では、水和鉄酸化物画分が残渣画分の割合とほぼ並ぶが、細粒部分では前者の割合の方がやや多くなる傾向がある。そして有機態画分の濃度は各土壌とも全炭素含量との相関($r=0.87^{**}$)が高く、亜鉛と同様の結果を示した。また交換態画分の占める割合はマンガンの総濃度の5～9%程度であるが、総濃度が他の重金属に比べて高いので、森林内の露頭部分の土壌では濃度が100ppmを越えるものもある。

3-4 銅の形態別分布

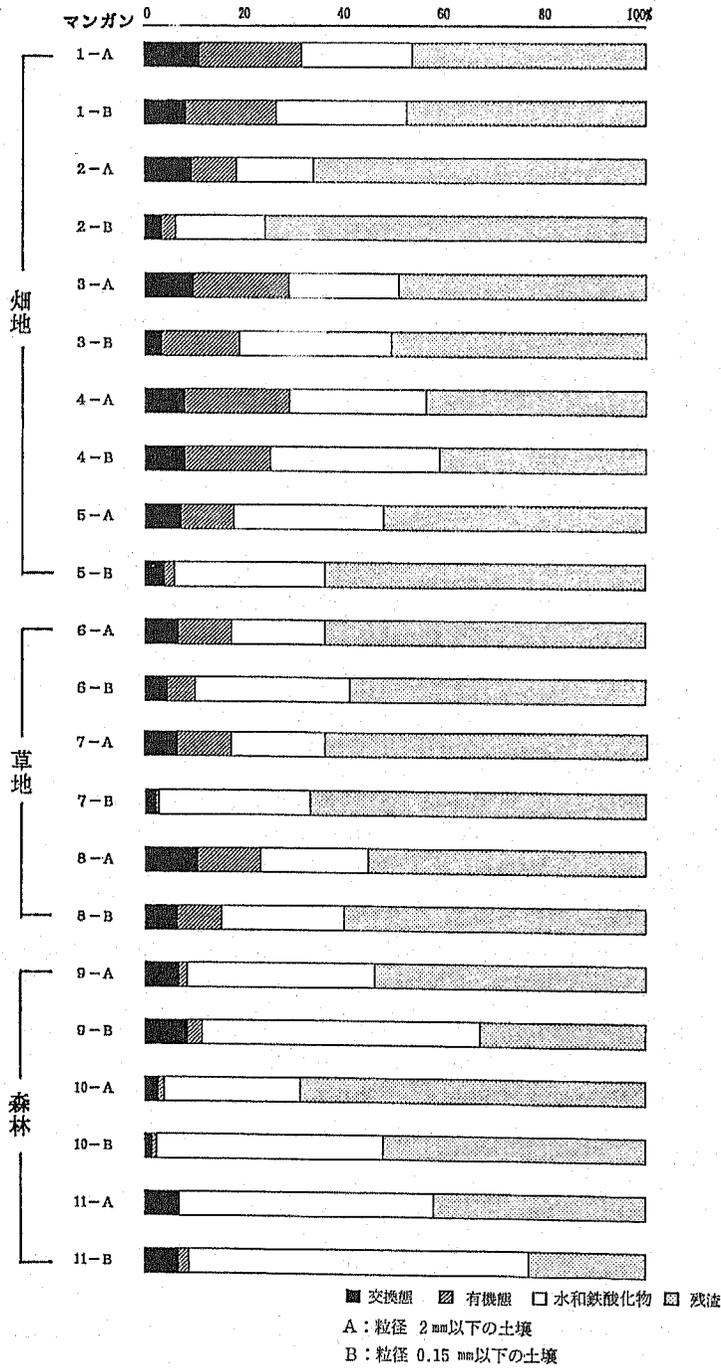
銅の形態別分布を第5図に示す。この結果から明らかなように、3-1で述べた各土壌の銅総濃度の濃度分布順がほぼ有機態画分の濃度のちがいににもとづいていることがわかる。各土壌の有機態画分の割合をみると、畑地土壌では40%と最も高く、それに対して草地土壌では20～30%、森林、裸地土壌ではほとんどゼロに等しい。

次に各土壌について四つの画分の分布傾向をみると、畑地土壌では有機態画分>水和鉄酸化物画分>残渣画分>交換態画分の順であるが、草地(下層)土壌や森林、裸地土壌では残渣画分>水和鉄酸化物画分>有機態画分>交換態画分の順で小さくなり、土壌によって分布傾向が異なることを示した。これは亜鉛、マンガンのみられなかった特徴である。交換態画分はどの土壌もきわめて濃度が低く、平均0.3ppmで、総濃度の0.5%以下にすぎない。この画分の濃度が低いことは Gupta ら⁴⁾あるいは McLaren ら⁹⁾によっても指摘されている。

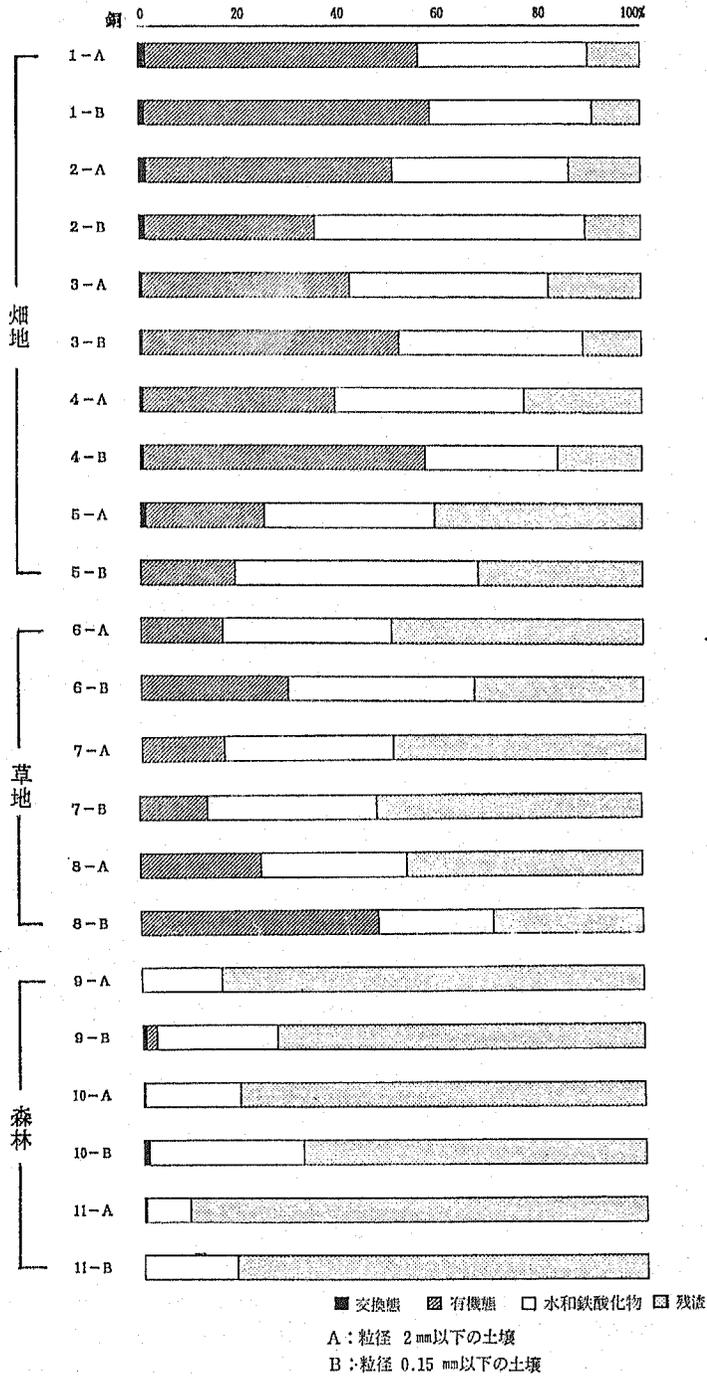
4 ま と め

菅平高原土壌中の重金属元素（亜鉛，マンガン，銅）の形態別分布の結果をまとめると次の様である。

- 1) 土壌中の重金属総濃度は亜鉛，銅が畑地土壌において，またマンガンは森林，裸



第4図 菅平高原土壌中のマンガンの形態別分布



第5図 菅平高原土壌中の銅の形態別分布

地土壤中高い値を示した。全般的に土壤中の細粒部分に亜鉛が、粗粒部分にマンガンが高濃度に分布していた。

2) 亜鉛の形態別分布をみると、いずれの土壤も残渣画分が60~70%を占めて最も多く、有機態画分は土壤によってその分布が異なり、畑地土壤>草地土壤>森林、裸地土壤の順に少なくなった。また交換態画分は3%以下であった。

3) マンガンの形態別分布は、土壤全般に約50%を残渣画分で占められるが、森林、裸地土壤では水和鉄酸化物画分の割合が30~65%を占めて畑地、草地土壤のおよそ2倍であった。有機態画分の濃度は土壤中の全炭素含量と高い相関を示した。そして交換態画分は全体の5~9%であった。

4) 銅の形態別分布をみると、畑地土壤では有機態画分が最も多く、また森林、裸地土壤では残渣画分の占める割合が多かった。特に有機態画分の割合はそれぞれの土壤で明らかに異なり、畑地土壤で40%、草地土壤で20~30%、森林、裸地土壤ではゼロに等しかった。また交換態画分はいずれの土壤もきわめて低く、平均0.5%であった。

5) 土壤別に形態別分布をみると、畑地土壤においては、亜鉛、マンガンが残渣画分に、銅は有機態画分に多く分布していた。草地土壤はほぼ畑地土壤と同様の傾向を示しているが、いずれの画分も亜鉛、銅濃度が畑地土壤よりもやや低い傾向を示した。また森林、裸地土壤では亜鉛、銅が残渣画分に、マンガンは水和鉄酸化物画分に多く分布していた。

謝 辞

本研究を行うにあたり終始指導を賜った、元本学繊維学部教授矢木博氏および有益な助言をいただいた国立公害研究所主任研究員矢木修身氏、本学繊維学部助教授中本信忠氏、同助教授滝沢達夫氏に感謝の意を表します。本稿の要旨は第50回日本陸水学会(1985年、滋賀)において発表した。

引 用 文 献

- 1) White, M.L. : The occurrence of zinc in soil. *Econ. Geol.* 52 : 645-651. (1957)
- 2) Stanton, D.A., and R. Du T. Burger. : Studies on zinc in selected Orange Free State soils. : 2. Distribution of zinc in selected soil profiles and in particle-size fraction. *S. Afr. J. Agric. Sci.* 9 : 809-822 (1966)
- 3) R.G. McLaren and D.V. Crawford : Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24, (2) : 172-181 (1973)
- 4) Gupta, S.K., and K.Y. Chen : Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, 10 : 129-158 (1975)
- 5) Gibbs, R.L. : Mechanisms of trace metal transport in rivers., *Science*, 180 : 71-73 (1973)

- 6) Himes, F.L., and S.A. Baber. : Chelating ability of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21 : 368-373. (1957)
- 7) L.M. Shuman : Zinc, manganese, copper in soil fraction. *Soil Sci.* 127(1), 10-17 (1979)
- 8) L.M. Shuman : Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1983)
- 9) Farmer, V.C., and B.D. Mitchell. : Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. *Soil Sci.* 96 : 222-229. (1963)
- 10) Jenne, E.A. : Control of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In trace inorganic water. *Adv. Chem. Series 73* : 337-387 (1968)
- 11) Mehra, O.P., and M.L. Jackson. : Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In *Clays and clay minerals, Proc. 7th Conf. Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council Publ.*, 317-327. (1960)
- 12) McKeague, J.A., and J.H. Day. : Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46 : 13-22 (1966)
- 13) LeRiche, H.H., and A.H. Weir : A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.* 14, 225-235 (1963)
- 14) 筑波大学菅平高原実験センター樹木園案内. (1982)
- 15) 信州大学自然環境容量研究会 : 自然環境容量の数量的評価方法に関する研究. (1983)
- 16) 牧幸男ほか : 土壌中の重金属について, 公害と対策, 9(5), 45-50. (1973)

Summary

Distribution of the chemical forms of heavy metal
(Zn, Mn, Cu) in the soils of Sugadaira-Kogen.

Masuo YAMAMOTO · Yoshito WATANABE

Laboratory of Environmental Chemistry, Faculty of Textile

Science and Technology, Shinshu University

In the present paper, the distribution and forms of heavy metal in the soils of Sugadaira-kogen have been studied in detail, carrying out fractionation of these metal with the procedure of chemical extracts. The results obtained are summarized as followings.

1) The total metal contents of zinc and copper were higher in the soils of upland than those of any of the sampled soils, whereas the manganese contents were higher in the forest (bare land) soils.

The Zn in the region of fine-textured soils was relatively higher than in the coarse-textured soils, but the distribution of Mn in the soils of each regime was concentrated in the coarse-textured soils. However, difference was found between the fine-textured soils and the coarse ones in the concentration of Cu.

2) As a result of each chemical forms of heavy metal in the soils, the contents of the Zn were concentrated in 60-70% in the residual fraction of soils. The percentage of Zn in the organic matter fraction could be arranged in order such as the soil of upland > grass > forest (bare land). The percentage of Zn found in the exchangeable fraction was less than 3%.

3) The Mn of about 50% revealed in the residual fraction but then the percentage in the Fe oxide fraction was 30-65% in the soils of forest (bare land), and was two times over higher than the upland soils or the grass land soils.

There was showed significantly correlation between the Mn concentration of the organic matter fraction and the total carbon contents in each soils ($r=0.87^{**}$). The Mn value in the exchangeable fraction was 5-9% lower than that in each fraction.

4) In the case of the forms of copper, the percentage of the organic matter fraction was rich in the upland soils but that of the residual fraction was highest in the forest (bare land) soils.

The mean value of Cu being associated with organic matter fraction took 40% in the upland soils and about 25% in the grass land soils, but it could not be estimated in the forest (bare land) soils. While the Cu percentage of 0.5% in the exchangeable fraction was consistently lower in each of regimes.