

論文

山地小集水域の土壌中の銅，亜鉛，鉛の分布

芦 子 揚*・香 川 尚 徳**

Distribution of Copper, Zinc and Lead in the Soil in
a Small Mountain Catchment

Ziyang, LU and Hisanori KAGAWA

Summary : In a small mountain catchment in the headwater area of the Ishite River in Ehime Prefecture, Japan, 14 soil samples were taken from 4 soil profiles in order to investigate the distribution of Cu, Zn and Pb along the infiltration of rain water in the soils. The contents of Cu and Pb in the soils correlated positively with the organic carbon content. The distribution of Zn among 14 soil samples and the results of Zn adsorption experiments using 3 soil samples indicated that the adsorption of Zn by the soils was inhibited by the presence of Pb.

要 旨 愛媛県下の石手川源流部の山地小集水域において、雨水の土壌内浸透経路に沿った銅、亜鉛および鉛の分布を検討するために、4土壌断面を選び、14試料を採取した。銅と鉛については、土壌有機物含量と土壌の重金属含量とに正の相関が認められた。しかし、亜鉛については、14試料中の分布調査、ならびに3試料について行った吸着実験の結果より、土壌への吸着が鉛によって阻害されることが認められた。

1. は じ め に

近年、化石燃料の燃焼によって生じたイオウ酸化物と窒素酸化物とが大気中に大量に放出された結果、世界各地で酸性雨が降り、河川・湖沼などの生態系が著しい影響を受けている（細見・須藤，1983）。

酸性雨の影響の中には、化石燃料に含まれていた重金属類の降下に起因するものがあるので（細見・須藤，1983），雨水が河川・湖沼に流入する以前に接触する，集水域内の土壌による重金属

* 陸水環境管理学研究室（現在 中華人民共和国，蘭州，甘肅省環境保護研究所）
Laboratory of Inland Water Management (Present Address : Gansu Environmental Protection Institute, Lanzhou, People's Republic of China)

** 陸水環境管理学研究室
Laboratory of Inland Water Management

の吸着現象を理解することは、河川・湖沼の重金属汚染を予測したり制御するために、極めて重要であると考えられる。

上記の観点に立って、筆者らは、愛媛大学農学部附属演習林内の小集水域の土壌を対象として、銅 (Cu)，亜鉛 (Zn)，鉛 (Pb) の3種類の重金属の分布要因を調査した。これらの重金属の挙動に差異が認められたので、ここに報告する。

2. 実験方法

2-1. 土壌試料の採取と調製

愛媛県松山市を貫流する石手川の源流部に位置する愛媛大学農学部附属演習林内のカナメノ谷 (Fig. 1 参照) において、左岸の斜面に縦にのびる浅い樋状のO次谷 (標高760~830m) の中に、

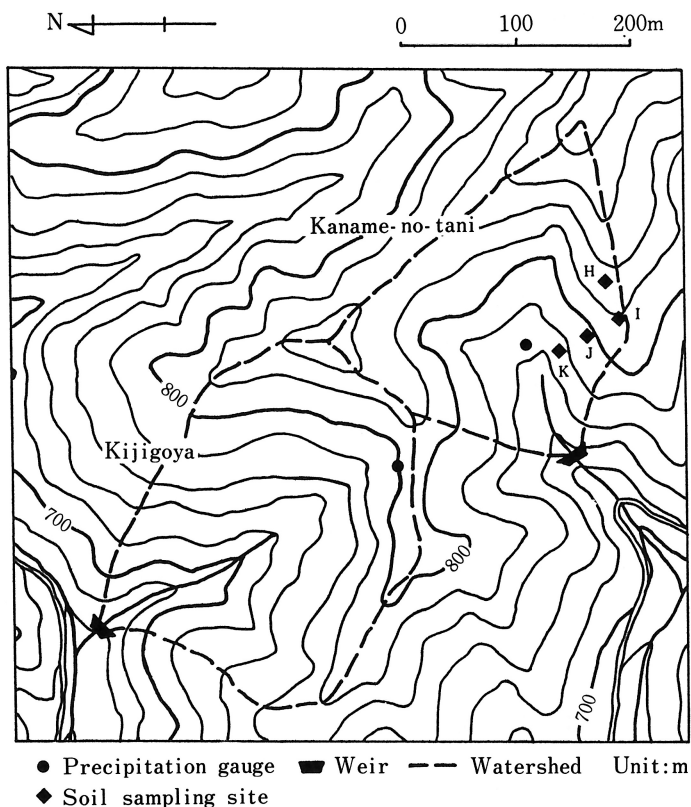


Fig. 1. Map of a small catchment "Kaname-no-tani". Points H, I, J and K show the soil sampling sites.

主体をなすが、火山灰の影響と斜面上の土壌粒子の移動によって土壌断面が複雑になっている。したがって、本報告では土壌の分類学的記載のかわりに、Table 1のように、表層から層別に番号を付した。

採取した土壌は実験室にもち帰り、ほこりをかぶらないようにして風乾したのち、粉碎して2mmの篩を通して礫を除き、14点の風乾細土を調製した。化学分析には、風乾細土をさらに粉碎して0.5mmの篩を全通させた試料を用いた。なお、篩別にさいしてプラスチック製の篩を用いて、重金属の汚染を防いだ。

H, I, J, Kの4地点を選び、1987年12月14日に、表層土から下層土までを層別に、合計14点の土壌を採取した。

石手川上流域におけるカナメノ谷の位置については既に報告した (KAGAWA *et al.*, 1985)。また、土壌試料の採取地点は、カナメノ谷における流出水量と水質の関係を検討した調査 (KAGAWA *et al.*, 1986) に引き続いて、土壌と浸透水の間に起こるイオンの吸着平衡からのずれを、土壌中の浸透水の移動経路に沿って検討することを主目的として選んだ (香川ら、未発表)。

カナメノ谷では天然林が伐採されて、1984年にスギとヒノキが植えられたが、土壌を採取した1987年にはまだ樹高が低く、地表は主としてスズタケに覆われていた。また、土壌は花崗岩質の砂質の母材の上に発達した褐色森林土が

Table 1. Soil properties.

Sample No.	Depth (cm)	pH	Organic C (%)	Heavy metal content (mg/kg soil)		
				Cu	Zn	Pb
H-1	0-28	4.99	4.88	7.5 (0.118)*	34.4 (0.526)	18.9 (0.091)
2	28-70	4.92	3.15	3.1 (0.049)	29.1 (0.445)	12.9 (0.062)
3	70	5.29	0.30	2.6 (0.041)	34.7 (0.531)	10.4 (0.050)
I-1	0-10	4.90	8.07	9.5 (0.150)	26.9 (0.411)	25.3 (0.122)
2	10-26	5.02	4.48	5.0 (0.079)	23.0 (0.352)	17.6 (0.085)
3	26-30	5.07	1.30	4.1 (0.065)	32.3 (0.494)	12.9 (0.062)
4	30	5.50	0.08	3.6 (0.057)	40.6 (0.621)	11.4 (0.055)
J-1	0-15	5.17	1.72	5.0 (0.079)	43.8 (0.670)	13.7 (0.066)
2	15-34	5.40	0.88	4.2 (0.066)	42.2 (0.645)	12.7 (0.061)
3	34-42	5.68	0.48	2.7 (0.043)	24.4 (0.373)	12.2 (0.059)
K-1	0-23	5.59	2.23	6.4 (0.101)	58.2 (0.890)	15.9 (0.077)
2	23-35	6.06	0.53	3.9 (0.061)	34.5 (0.528)	11.4 (0.055)
3	35-47	6.32	0.26	3.1 (0.049)	43.5 (0.665)	11.3 (0.055)
4	47-68	5.92	0.45	4.1 (0.065)	34.3 (0.526)	10.5 (0.051)

* Parentheses show the metal content in mmol/kg soil.

2-2. 吸着等温線の作成

14点の土壤試料の重金属含量を測定する実験に加えて、14点の中から有機物含量を考慮して選んだ3点の試料（H-1, I-1, I-4）については、銅、亜鉛、鉛の各イオンを含む水溶液と土壤を接触させて、下記のようにして吸着等温線を作成した。

0.5mm全通の風乾土0.5gを10mlの共栓付遠沈管に入れ、既知濃度の重金属塩の水溶液10mlを加えたのち、振とう機で30分間振とうした。振とう後pHを測定して、値が蒸留水のみを加えた場合（塩類無添加）と異なっている際には、1N塩酸と1N水酸化ナトリウムを用いて差異を除いた。次に遠沈管を20℃の恒温水槽の中に置き、1時間ごとに手で2分間振とうしつつ、4時間吸着反応を行わせた。4時間後に最後の振とうを5分間行ったのち、20℃で3000rpm 4分間の遠心分離を行い、得られた上澄液について、原子吸光法によって重金属濃度を測定した。最初に添加した水溶液に含まれていた重金属量と土壤に元来含まれていた重金属の和から、最後の上澄液に含まれていた重金属量をさし引いた値を土壤に吸着された重金属量とみなし、その値を最後の上澄液の重金属濃度と比較して、吸着等温線を作成した。

なお、土壤に添加した水溶液中の重金属濃度 (mg/l) は、0（無添加）、5、10、20、40、60、80の7段階とし、銅と鉛については塩化物を、亜鉛については硫酸塩を用いた。また、土壤による吸着時に生ずる重金属間の相互作用を検討するために、銅、亜鉛、鉛の中の1種類だけを7段階の濃度で添加した吸着実験系のほかに、各系に残りの2種類の重金属のうちの1種類を20mg/lの一定濃度で添加した実験系も用いて、1金属1土壤当り3本の吸着等温線を作成した。

2-3. 化学分析の方法

pH：風乾土と蒸留水を1：2.5の割合で混合して土壤懸濁液を調製し、時々振とうしつつ30分間置いたのち、上澄液について、ガラス電極pH計で測定した。

有機態炭素：チャーリン法（KONONOVA, 1961）で定量した。

重金属：風乾土を過塩素酸分解法で処理したのち、DDTC-MIBK法で重金属の抽出を行い、原子吸光法で定量した（日本土壤肥料学会, 1986）。水溶液については、直接噴霧による原子吸光法で定量した。

3. 実験結果と考察

3-1. 土壌中の銅と亜鉛と鉛の量

カナメノ谷の4地点で採取した14土壌試料のpH, 有機態炭素含量, ならびに銅, 亜鉛, 鉛の含量を Table 1 にまとめて示した。本報告では土壌中の含量はすべて乾土基準で示した。

土壌の銅含量は最高9.5mg/kg, 最低2.6mg/kg, 平均4.6mg/kg, 亜鉛含量は最高58.2mg/kg, 最低23.0mg/kg, 平均35.9mg/kg, 鉛含量は最高25.3mg/kg, 最低10.4mg/kg, 平均14.1mg/kgであった。これら3種類の重金属の含量はすべて浅見ら(1988)のいう非汚染土壌(とくに汚染が考えられない土壌)の重金属含量の範囲に入っている。したがって, カナメノ谷では, 酸性雨に由来する重金属の降下があっても, 現時点では軽微であると考えられる。

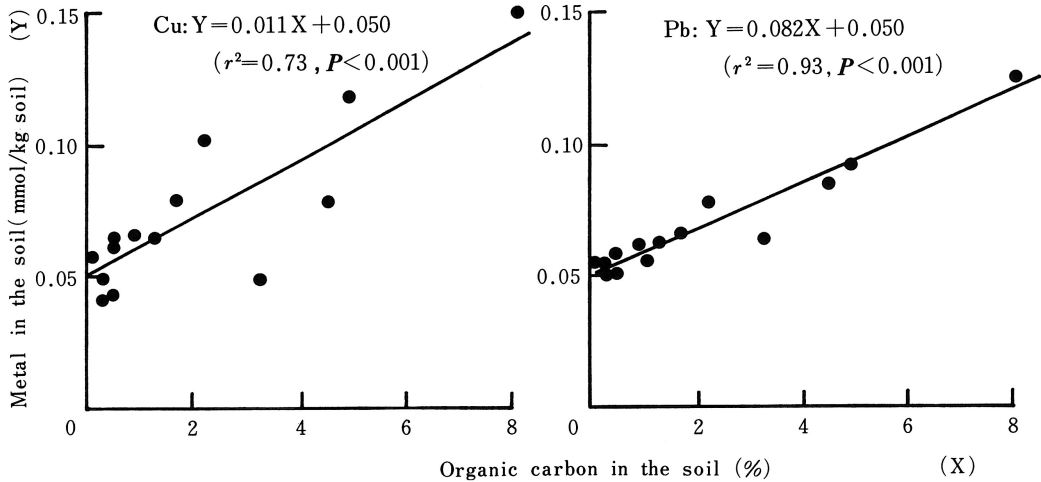


Fig. 2. Correlations between organic carbon and heavy metal contents among 14 soil samples (Cu and Pb).

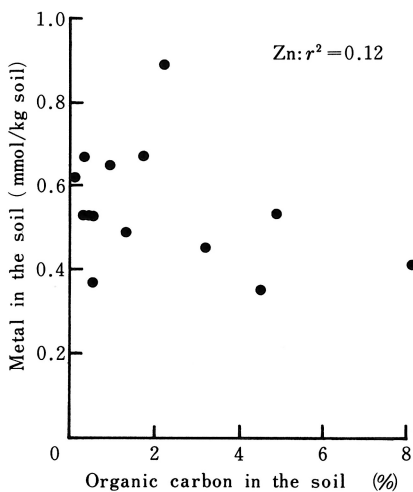


Fig. 3. Correlations between organic carbon and heavy metal contents among 14 soil samples (Zn).

また, 土壌を採取した4地点の位置関係をみると, 標高が高くかつ0次谷の縁にあり, 表層土のpHが5以下を示すH, I両地点では, 雨水によって土壌中の塩類が溶脱し, 標高が低くかつ0次谷の底にあってpHが比較的高いJ, K両地点では塩類が集積する傾向にあると考えられる。しかし, これらの地形的要因は土壌の重金属含量をきめる主要因にはなっていないとみられる。

むしろ, 4採取地点に共通して, 3重金属ともおおむね表層土で含量が高く, 下層になるに従って少なくなる傾向が認められた。そこで, 地点間に共通に存在する要因が重金属含量を支配すると考え, 14試料を一括して, 重金属含量と土壌有機物含量との関係を Fig. 2 と Fig. 3 に示した。図では吸着反応や化学反応を元素間で定量的に比較出来るように, 重金属はモル単位で表示した。

Fig. 2 にみられるように、銅 (決定係数 $r^2=0.73$, 危険率 $P<0.001$) と鉛 ($r^2=0.93$, $P<0.001$) では、重金属含量と有機炭素含量との間に高い正の相関が認められ、土壌有機物が重金属を保持する主要な要因であることが示唆された。しかし、亜鉛については、Fig. 3 のように ($r^2=0.12$), 有意な相関関係がみられなかった。

土壌による銅と鉛の保持はもとより、亜鉛の保持についても有機物が大きな役割を果たすことが知られているので (ELLIOTT *et al.*, 1986; SHUMAN, 1988), Fig. 3 の亜鉛の挙動は興味あるものであり、銅と鉛が有機物による亜鉛の保持に影響する可能性が考えられる。たとえば、供試14土壌において、亜鉛含量 (mmol/kg) は銅と鉛の含量 (mmol/kg) の重回帰式 ($R^2=0.48$, $P<0.05$) として、次のように示された。

$$\text{Zn}=8.05\text{Cu}-13.24\text{Pb}+0.861$$

この式は亜鉛含量に鉛が負の効果を及ぼすこと、すなわちこれら二つの金属が土壌有機物による吸着において競合することを示唆している。

なお、土壌による重金属の保持には、有機物以外に、鉄・マンガン酸化物、粘土、pH なども関与する (ELLIOTT *et al.*, 1986; SHUMAN, 1988; KING, 1988)。供試した14試料においては、pH が鉛と弱い負の相関を示したが ($r^2=0.33$, $P<0.05$), 他の重金属とは有意な相関を示さなかった。その他の要因については未検討であり、したがって本報告で対象としている土壌においては、検討した3種の重金属の挙動に対して、有機物以外の要因の関与を除外し得ない。

3-2. 土壌の亜鉛吸着に対する共存する銅と鉛の影響

前節で、土壌有機物による亜鉛の保持に対して、共存する鉛が負に影響する可能性が示唆された。そこで、有機態炭素含量が14試料中で最も高い I-1 試料 (8.07%) と最も少ない I-4 試料 (0.08%), および中間の H-1 試料 (4.88%) の3試料について、亜鉛の吸着等温線を求めた (Fig. 4)。

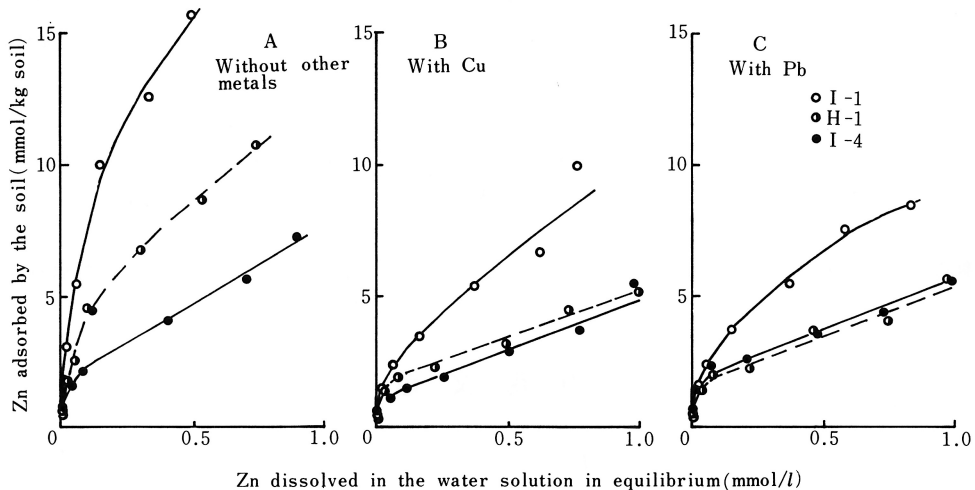


Fig. 4. Adsorption isotherms of Zn. Air-dried soil was mixed with 20 times weight of Zn solution in various concentrations with or without another heavy metal in 20mg/l (0.315mmol/l in Cu, or 0.097mmol/l in Pb).

これらの3試料に元来含まれていた亜鉛の量は0.411mmol/kg (I-1), 0.526mmol/kg (H-1), 0.621mmol/kg (I-4)であり、有機態炭素含量と順序が逆であったが、亜鉛を加えてゆくと、図Aにみられるように、有機態炭素含量の高い試料ほど亜鉛吸着量も高くなることが認められた。また、図Bと図Cのように、銅や鉛が共存すると、非共存の図Aと比較して亜鉛の吸着量が減少した。なお、図Cで共存させた鉛のモル濃度は図Bで共存させた銅のモル濃度の約3分の1であ

るにもかかわらず、亜鉛の吸着を妨げる効果は銅と同程度の強いものであった。

さらに、銅と鉛についても吸着等温線の作成を試みたが、本報告ではデータの一部を Table 2 と Table 3 に示すにとどめる。両表には最も高濃度の重金属溶液 (80mg/l) と土壌を接触させた

Table 2. Cu adsorbed by the soil. Air-dried soil was mixed with 20 times weight of Cu solution in 80 mg/l (1.26 mmol/l), along with or without another heavy metal in 20 mg/l (0.306 mmol/l in Zn, 0.097 mmol/l in Pb).

Soil	(mmol/kg soil)		
	Without other metals	With Zn	With Pb
I - 1	23.1	25.3	22.9
H - 1	18.5	21.8	19.3
I - 4	16.1	12.4	11.0

Table 3. Pb adsorbed by the soil. Air-dried soil was mixed with 20 times weight of Pb solution in 80 mg/l (0.386 mmol/l), along with or without another heavy metal in 20 mg/l (0.306 mmol/l in Zn, 0.315 mmol/l in Cu).

Soil	(mmol/kg soil)		
	Without other metals	With Zn	With Pb
I - 1	8.02	8.06	8.13
H - 1	7.47	7.80	7.70
I - 4	5.24	5.59	4.94

場合に吸着された重金属量しか示さなかったが、銅も鉛も、亜鉛が共存することによる吸着量の減少はほとんど認められなかった。

Fig. 4 及び Table 2 と Table 3 の結果より、亜鉛についても、有機物の多い土壌の吸着能力が高いが、銅や鉛とは異なって、共存する他の重金属によって吸着が妨げられることが認められた。本吸着実験では特に土壌有機物を単離して実験していないので、有機物以外の物質が吸着媒として作用している可能性を残しているが、上記の実験結果は、前節で仮定された、土壌有機物による亜鉛の保持に対する鉛の妨害作用の存在を支持するものである。

また、前節の土壌分析結果だけからは土壌有機物による亜鉛の保持に対する銅の妨害作用の存在は不明であるが、吸着実験の結果は銅の妨害作用が起こりうることも示唆している。

謝辞 土壌試料の採取で御助力をいただいた愛媛大学農学部附属演習林の各位に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 浅見輝男・久保田正亜・南沢 究：土壌中のカドミウム、アンチモン、ビスマスなど重金属元素の自然界値. 土肥誌**59**：197-199, 1988
- ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R. and HUANG, C.P. : Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual. **15** : 214-219, 1986
- 細見正明・須藤隆一：陸水域に及ぼす酸性雨の影響(1)(2), 用水と廃水**25**：863-872, 1111-1121, 1983
- KAGAWA, H., NAITO, S. and EZAKI, T. : Yearly changes in nitrate ion concentration responding to annual precipitation in the upper section of the Ishite River. Bull. Ehime Univ. Forest **23** : 91-97, 1985
- KAGAWA, H., NAITO, S., EZAKI, T. and OGAMI, K. : Seasonal changes in nitrate ion concentration in

- the headwater area of the Ishite River. Bull. Ehime Univ. Forest **24** : 43-50, 1986
- KING, L.D. : Retention of metals by several soils of the southeastern United States. J. Environ. Qual. **17** : 239-246, 1988
- KONONOVA, M. M. : Soil Organic Matter (Translated from the Russian by NOWAKOWSKI, T.Z. and GREENWOOD, G.A.). 450pp. Pergamon Press, Oxford, 1961
- 日本土壤肥料学会監修, 土壤標準分析・測定法委員会編 : 土壤標準分析・測定法, 354pp. 博友社, 東京, 1986
- SHUMAN, L.M. : Effect of removal of organic matter and iron- or manganese-oxides on zinc adsorption by soil. Soil Science **146** : 248-254, 1988

(1989年7月24日受理)