

水稻におけるヒ素被害の発生機構と対策

山 根 忠 昭

Mechanisms and Counter-Measures of Arsenic Toxicity to Rice Plant

Tadaaki YAMANE

目 次

第1章 緒言.....	1	2) 土壤中ヒ素の垂直分布.....	39
第2章 ヒ素過剰害水稻の特徴.....	6	3) 粒度区分とヒ素の存在量.....	39
第1節 外観的特徴.....	6	4) ヒ素の化合形態.....	41
第2節 無機栄養的特徴.....	7	第2節 土壤の酸化還元状態とヒ素の行動.....	43
第3節 吸収ヒ素の体内分布.....	7	1) 土壤の還元化に伴うヒ素の溶出.....	45
第4節 考察.....	10	2) 溶出ヒ素の形態.....	47
第3章 土壤のヒ素濃度および形態と作物の生育・収量.....	12	3) ヒ素の形態と土壤吸着.....	48
第1節 添加ヒ素濃度と作物の生育・収量.....	12	4) ヒ素のガス化.....	49
第2節 土壤ヒ素の形態別濃度と作物生育との関係.....	15	第3節 土壤反応とヒ素の溶解度.....	49
第3節 現地土壤のヒ素濃度と水稻収量の関係.....	18	第4節 考察.....	50
第4節 考察.....	19	第6章 ヒ素障害防止対策.....	55
第4章 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の生育に及ぼす影響.....	22	第1節 水管理と鉄剤添加の効果.....	55
第1節 養分吸収に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響.....	22	第2節 リン酸、マグネシウム添加と水管理の効果.....	59
第2節 根の呼吸に及ぼすヒ酸・亜ヒ酸の影響.....	27	第3節 汚染作土の除去と客土の効果.....	63
第3節 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の生育に及ぼす影響.....	28	第4節 客土によるヒ素汚染土壤の改良法.....	65
第4節 生育時期とヒ酸・亜ヒ酸の障害性との関係.....	31	1) 排土客土と上乗せ客土の効果比較.....	66
第5節 考察.....	33	2) 汚染程度と上乗せ客土厚との関係.....	67
第5章 土壤中におけるヒ素の存在状態と挙動.....	36	3) 客土後のヒ素濃度と水稻の生育・収量.....	70
第1節 ヒ素の存在状態.....	36	4) 客土厚の決定法と効果確認.....	71
1) 水田におけるヒ素の水平分布.....	36	第5節 考察.....	72
		第7章 総合考察.....	76
		摘 要.....	85
		引用文献.....	86
		Summary.....	91

第1章 緒 言

最近制定された「土壤汚染防止法」で特定有害物質に指定されている物質は、現在のところカドミウム、銅、ヒ素の3種である。

このうち作物被害の原因となる物質としては銅とヒ素

があり、カドミウムは人の健康をそこなうおそれのある農作物の生産を防止する意味で、摂取量の多い玄米に基準が設けられている。カドミウムも培地にあるレベル以上存在すると、作物に有害であることは実験的に確かめられているが²⁰⁾、このように極端な汚染地は現在のところ発見されていない。銅は植物の生育に対し必須元素で

あるが、培地に過剰存在すると激しい障害を発生する。ヒ素は植物に必須な元素ではなく、培地にあるレベル以上存在すると激しい障害を起こす有害物質である。障害の発現するヒ素レベルは、作物の種類、培地の違い、そこでのヒ素の存在状態などによって異なる。

ヒ素は岩石、土壌、植物体などに普遍的に存在する元素であり、普通は土壌の天然賦存量程度で作物に障害が発生することは少ない。

土壌汚染は肥料、資材の不純物のヒ素がこれらに随伴して加わり、または石炭、石油、鉱石などに含有されるヒ素が、燃焼や製錬の際に大気中へ放出され、それが雨などにより土壌へ付加される。その影響は広範囲に及ぶが、年間の単位面積当たりの付加量は少なく、作物に障害が現われるおそれは少ない。

作物に障害が現われるほど土壌がヒ素で汚染するのは、鉱山や製錬所のずり、鉱滓、坑内水などに由来するものと、無機ヒ素系の殺虫剤、除草剤などに由来するものがある。この他にも天然のヒ素含量の甚だ高い土壌が局部的に存在し、水田として耕作を続けると汚染地土壌と同様ヒ素の可溶化がすすみ、水稻に障害が発生するところもある。

最近では含ヒ素農薬の使用は著しく減少しているが、かつて大量に使用されていた果樹園、野菜畑、その他の畑では土壌中に依然としてヒ素が残留している^{21,68)}。このようにヒ素で一旦汚染すると、汚染の原因を排除してもかなり長期にわたり土壌中に残留し、植生に対して有害作用を及ぼす。

ヒ素汚染地で畑作物を栽培する場合、生育障害は比較的軽いが、水田として水稻を作付けすれば激しい障害が発生する。このような現象から水稻が本来ヒ素毒性に対して特異的に抵抗性が弱いとはいえない。それは水稻でも水管理^{93,99)}、高畦栽培⁴³⁾などによって土壌を酸化的に保てば障害が著しく軽減することで証明されている。したがって、水稻のヒ素障害は抵抗性の差異よりも土壌環境、とりわけ湛水条件に問題があると考えられる。このことから、わが国における作物のヒ素障害問題は、主に水稻に特有な課題であるといえよう。

しかし海外ではヒ素系農薬の土壌残留による畑作物および果樹の障害が多く報告されている^{5,6,7,13,14,18,22,27,29,30,42,55,64,81,82,85,88)}。国内でも殺虫剤(ヒ素)を散布して汚染したリング園土壌でアズキに生育障害が認められている²¹⁾。この他には、畑作物や果樹のヒ素障害についての報告はみられず、土壌汚染防止法でも水田だけを対象としている。

一部の地域では水稻のヒ素障害防止のために落水して

土壌に亀裂ができるほど乾かしているが、このような水管理は被害軽減に有効である反面、多収をあげることは困難で、収量水準は一般の水田より劣る場合が多い。これは水管理の意義がよく理解されておらず、土壌を乾かせばヒ素の被害軽減対策になると考えて、極端な土壌の乾かし過ぎになったこともあげられよう。しかし過湿になればヒ素障害が発生しやすく、水利的にも労力的にも恵まれていなければ十分な効果はあげにくい。

そこで、著者は応急的な水稻のヒ素障害防止のための土壌管理技術と普通水田と同様な栽培法でほぼ同レベルの収量を上げ得る根本的対策技術の確立を目指し、一連の研究を実施することにした。

上記の研究を進める上で、まず水稻のヒ素障害の特徴を明らかにし、さらに障害発生機構の解明が必要であると考えられた。従来の研究成果は、断片的で畑作物を対象とするものや推論の域をでていないものが多く、水稻の対策技術の面でも、現在の栽培には適応困難なものがほとんどである。

以下に本研究と関連のある既往の研究結果の概要を述べ、残された問題点を指摘する。

1) 水稻のヒ素障害

作物に対するヒ素の有害作用は古く、前世紀の末ごろから今世紀の初頭にかけて留意されるようになった。ヒ素障害が最も激しいとみられている水稻で、実際にヒ素障害問題が起きたのは、それよりかなり後になってからである。REED ら⁶³⁾はアメリカ合衆国の Louisiana 地方においてワタ作に散布したヒ酸石灰が、その後作に水稻を栽培した場合だけに激しい障害が発生することを述べ、その原因として、ヒ酸塩が有害性の大きい亜ヒ酸塩やアルシンに還元されるためであると推定している。わが国でもほぼ同時期にヒ素障害問題が起きている。横井¹⁰³⁾は静岡県ナシ園跡地で、水稻の生育が正常な部分と不良な部分についてヒ素と鉛を分析した結果、後者がこれらの含量の高いことを報告している。荻原⁵⁸⁾も同じく徳島県下におけるナシ園跡地で麦作に対してはほとんど被害が現れず、水稻作では著しい被害が現れたが、これはナシ園当時に散布したヒ酸鉛中の特にヒ素に起因するものと推定している。また高崎⁷⁸⁾はヒ酸鉛、ヒ酸石灰が麦作に対してはほとんど被害が現れないが、水稻に対しては、その微量でも有害作用を示すことを述べている。佐藤⁶⁸⁾はナシ畑跡地の水稻作の不良な地方のナシ園土壌を用い、ナシ苗木の発育をみたが、ヒ素の蓄積の最も多い表土においても少しも抑制がなかったと報告している。

Epps ら¹⁷⁾もワタ作の害虫防除にヒ素剤(普通はヒ酸石灰)を散布したほ場で、その後作に湛水下で行なう水稻

作を考えて、土壌に種々のヒ素化合物を添加して検討し、水稻に対するヒ素の有害性を現わすのは湛水によって溶出するヒ素のみで、これらはヒ酸の還元生成物に基づくとしている。

以上は果樹や畑作物の害虫防除に散布したヒ素剤が残留集積している土壌を、湛水して水稻を栽培した場合に起きた被害である。

前田ら⁴³⁾は宮城県下で鉱山から鉱石細屑物または鉱滓が洪水により水田に流入し、水稻に激甚な被害を与えたが、その原因はずりや鉱滓中のヒ素に基づくことを報告した。

著者⁹³⁾は鉱山、製錬所の下流の農用地がどのようにして汚染したか、4つの機構について考察し、このうち特に寄与率の大きいのはヒ素を多く含有するずりまたは鉱滓が洪水で流出し、それが農用地へ流入することで起きる洪水型の汚染であることを推論した。

わが国のヒ素汚染地の約400haの水田は鉱山、製錬所などを汚染源とするものが大部分を占めており、最近の水稻のヒ素障害防止に関する研究は、このような汚染地を対象としたものが主である。

古い果樹園などもヒ素で汚染しているところは多いが、丘陵地が多く、平坦地でも現在の社会情勢では水田に転換するところが少ないため余り問題は起きていない。しかし潜在的なヒ素汚染地であるといえよう。

2) 土壌のヒ素濃度と水稻生育の関係

土壌にヒ素化合物を添加し、作物の生育をみると、畑作物は障害発現濃度が高く、水稻は低い。このことは前述したようにヒ素汚染地で畑作物には障害がなくとも、湛水して水稻を栽培した場合に障害が発現することからもうなずけよう。

細田²³⁾は土耕のポット試験で水稻生育とヒ素添加濃度との関係を調べ、ヒ酸ナトリウムで50ppmのAs添加では地上部収量が約45%減収し、75ppmで約78%、100ppmで枯死するとした。荻原⁵⁸⁾はオルトヒ酸を使用し、10ppmAsで障害が現われ、35ppmでは20~30日で枯死するか、そのまま分けつせずに成熟期に至るとした。CRAFTS¹³⁾は土壌の種類により作物のヒ素障害の程度が著しく異なることを認め、土性との関係を追究しヒ素吸着力の弱い砂土で障害が強く現われ、吸着力の強い粘質土では現われ難いことを明らかにした。小山ら³⁷⁾はヒ素添加量の増大による収量の低下は沖積土壌で著しく、火山灰土壌では余り顕著でないことを認めた。

3) 可溶性ヒ素と水稻生育障害との関係

水稻のヒ素害を示す指標としては、どんな土壌にも適用できるものが望ましい。全ヒ素含量がほぼ同レベルで

も土壌の種類が違えば障害程度が著しく異なることもあり、全ヒ素は障害の指標として適さない。REED ら⁶³⁾は水稻の害作用の指標として水溶性ヒ素より0.05規定塩酸可溶性ヒ素が良いとしている。Epps ら¹⁷⁾は土壌に添加したヒ素化合物のなかで湛水により可溶化すると素だけが有害で、水溶性ヒ素0.2ppm以上で障害が発生するとした。最近の研究で、WOOLSON ら⁸⁷⁾はヒ素がリンと化学性が類似していることに注目し、6つの可給態リン酸の抽出法に準じて分析した可溶性ヒ素とトウモロコシの生体重との相関から、植物に有害なヒ素の分析には4つの抽出法が良く、簡便さの点では0.5規定炭酸水素ナトリウム法、または0.05規定塩酸と0.025規定硫酸の混合法が優れているとしている。水稻では小山ら³⁸⁾が9種の抽出法で可溶性ヒ素と水稻生育との相関を調べ、1規定塩酸法が最も良い結果を示すとした。1規定塩酸可溶性ヒ素の測定精度を増島⁴⁹⁾が検討し、清末ら³⁵⁾はほ場で水稻生育との関係を検討して水稻にヒ素障害の指標として適用でき得るとした。

土壌汚染防止法で対策地域の指定要件を設定するに当たり、1972~1973年わが国の代表的ヒ素汚染地である島根県津和野川流域と宮崎県五ヶ瀬川流域等の調査データを解析し、土壌の1規定塩酸可溶性ヒ素濃度と水稻収量との間に高い負の相関がみられ、水稻収量が減少しはじめるときの土壌のヒ素濃度を求めると、おおむね15ppmとなり、その値が地域によっては10ppmから20ppmの範囲内で異なることがある。このことを考慮して対策地域の指定要件が設定されている¹⁰²⁾。

4) 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の生育と養分吸収に及ぼす影響

水稻が畑作物に比べてヒ素障害が激しいのは湛水条件でヒ酸から毒性の強い亜ヒ酸に変化するためであると推測されている。両者の毒性比較は畑作物につきKNOP³⁴⁾、STOKLASER⁷²⁾、BRENCHLEY¹⁰⁾らの先駆的な研究があるが、いずれも亜ヒ酸がヒ酸よりはるかに毒性が強いことを認めている。CLEMENTS¹²⁾が水耕法によって行なった毒性比較で亜ヒ酸の毒性はトマト、スーダングラスでヒ酸の約10倍、インゲンで約4倍も強力であった。そのときの植物体地上部のヒ素濃度はヒ酸は亜ヒ酸よりトマトで8倍、スーダングラスで5倍も高く、インゲンでは両者に差がなかった。またLIEBIG ら⁴¹⁾はレモン樹について水耕栽培によりヒ酸と亜ヒ酸の影響を比較し、それぞれ10ppm、5ppmで有害であるとした。

水稻の生育および収量に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響について比較検討した成績は少ない。天正⁸⁰⁾が風乾土にヒ酸または亜ヒ酸を100ppmAs相当添加して行なっ

た水稻幼植物試験では、ヒ酸より亜ヒ酸が地上部乾物重は畑状態で約3%、湛水状態で約12%減少した程度で両者の差は小さい。堤ら⁸³⁾が土壤にヒ酸または亜ヒ酸のナトリウム塩を添加してポット試験を行い生育半減レベルを亜ヒ酸70ppmAs、ヒ酸125ppmAsであるとしている。

しかし、土壤に添加するヒ素は、ヒ酸または亜ヒ酸で吸着が異なり、土壤溶液中のヒ素濃度に差違を生ずること、土壤の酸化還元電位の変化に応じて添加時のヒ素形態が変化し、両形態の比較は困難であると考えられる。

著者ら⁸⁷⁾は上記の考えから水耕法で実験した結果、培養液中のヒ素濃度が2.5ppmで明らかに分げつ、草丈が抑制され、根群の発育不良となり、その程度は亜ヒ酸がヒ酸より甚だしく、培地の生育半減ヒ素濃度を内挿法で求めると25日間処理で亜ヒ酸2ppm、ヒ酸3ppmとなり、最終的な収量では培地のヒ素濃度2.5ppmの場合、亜ヒ酸は78%、ヒ酸で35%減収したことを報告した。

HURD-KARRER²⁴⁾はオートを用い、リン酸レベルの異なる培養液にヒ酸ナトリウムを加えて試験し、ヒ素の4倍以下のリンの存在で明らかに有害であったが、4倍以上では無害であるとした。CLEMENTS¹²⁾は培地の亜ヒ酸およびヒ酸の毒性に及ぼすリンレベル(P=10, 60, 120ppm)の影響をトマト、スーダングラス、インゲンを用いて水耕法で研究し、培養液の高リンレベルで植物はヒ酸からのヒ素吸収は減少し、生育も良くなるが、ヒ素吸収は培地ヒ素の10倍のリン濃度でも十分な吸収防止はできず、障害も防止できないとした。亜ヒ酸からのヒ素はリン濃度の増加による吸収抑制の効果は少なく、低リンレベルでもヒ酸より亜ヒ酸の毒性が強いことを確認している。

TUTUMI⁸⁴⁾は水稻苗の生長に及ぼす亜ヒ酸およびヒ酸の毒性を種々のリン酸レベルで比較し、亜ヒ酸の致死濃度はリン酸添加とほとんど無関係で、リン酸の $10^{-4.5}$ と $10^{-3.5}$ Mの範囲内のヒ酸の致死濃度と等しく、このレベル以下では苗に対する毒性は、ヒ酸が亜ヒ酸をしのいだ。このことからリン酸の状況を考慮せず亜ヒ酸がヒ酸よりも毒性が強いとするみかたは疑わしいと考えている。

培養液に亜ヒ酸ナトリウムを添加すると、強光下で葉がしおれることがかなり以前から知られている⁸⁷⁾。MORRISら⁵⁰⁾はヒ素の添加でエンバクの水吸収が低下することを認めた。

水稻のヒ素障害の発現機構の解明にはヒ酸と亜ヒ酸の生理的作用、特に養分吸収に及ぼす影響を知る必要があるが、このことに関してはほとんど既往の報告がみられない。

著者ら⁸⁷⁾は水稻の養分・水吸収に及ぼすヒ酸または亜ヒ酸の影響を水耕実験で研究し、亜ヒ酸も三井ら^{52,53)}の

呼吸阻害剤に似た選択的養分吸収阻害を示すことを認めた。すなわちカリウム、窒素、リン酸で阻害が大きく、カルシウム、マグネシウムで阻害は小さく、亜ヒ酸はヒ酸よりアンモニウム態窒素、珪酸、水の吸収阻害は明らかに大きい。概観すると類似した傾向を示すことを明らかにした。

5) 土壤中のヒ素の存在状態と挙動

土壤中のヒ素の存在状態や挙動を明らかにすることは、汚染機構の解明、被害要因の解析、対策の樹立などに極めて重要であるが、既往の報告は少なく不明の点が多かった。

著者⁸⁹⁾は汚染現地の土壤粒子を10~200メッシュの粗粒画分と200メッシュ(0.074mm)以下の細粒画分に分けてヒ素の存在状態を検討し、全ヒ素は作土より下層に多かったが、1規定塩酸可溶性ヒ素は、作土に多く、作土の中でも細粒に集中していることを明らかにした。

著者⁹⁰⁾は、土壤中の全ヒ素に対する可溶性ヒ素の占める割合は水田土壤に比べて畑土壤が低く、同じ水田でも作土に比べて下層土が著しく低いことを見いだした。この割合はアルミニウム型ヒ素とカルシウム型ヒ素の割合に左右されることを指摘し、1規定塩酸可溶性ヒ素はアルミニウム型ヒ素とカルシウム型ヒ素の含量に比例することを明らかにした。

前田ら⁴²⁾は土壤の水分状態を変えてヒ素の溶出状況を調べ、畑状態ではほとんど溶出しませんが、最大容水量以上の含水量となり、湛水すれば溶出することを認めた。これはpHが高くなることも一因ではあるが、Eh低下が最大の要因であると考えた。

著者⁹⁰⁾は土壤を湛水状態にして温度条件を変えると、還元速度が著しく異なることに着目し、現地汚染土壤を湛水下で種々の温度でインキュベーションし、土壤溶液中の2価鉄とヒ素、土壤中の0.2%塩化アルミニウム可溶性2価鉄とヒ素は、共に両者間に極めて高い相関があり、活性2価鉄の生成とヒ素の可溶化とが見掛け上共役して進行していることを明らかにした。

土壤の還元化に伴いヒ素が溶出するのは、3価鉄と結合しているヒ素が鉄の還元により解放されるためか、難溶性のヒ酸塩が溶解性の高い亜ヒ酸塩に還元されるためかのどちらかであろう。

著者⁹⁰⁾は、この点を明らかにするため土壤にヒ酸アルミニウムを添加して湛水状態でインキュベーションしたところ、現地汚染土壤と同様2価鉄の生成量に比例してヒ素が可溶化することを立証した。

土壤中のヒ素化合物の溶解度が、強酸性または強アルカリ性で増加することはヒ素の分別定量や1規定塩酸可

溶ヒ素の測定などから予測される。しかし、土壤pHとヒ素の溶解性との関係については明らかにされていない。

著者⁹¹⁾はヒ素汚染地の土壤に種々の濃度の酸またはアルカリ溶液を加えてヒ素の溶解性を調べ、畑状態の酸性側ではpH1以下の強酸性にならない限り急激な溶出はあり得ないが、アルカリ側ではpH7以上になると溶解性が高まること、酸性側でも還元状態では酸化状態より高いpHで溶出することを明らかにした。

6) ヒ素障害防止対策

水稻のヒ素障害防止対策は、かなり以前から検討されてきた。

細田²³⁾は堆肥による吸着が最も有効であるとし、一方高崎⁷⁸⁾は水稻のヒ素障害を堆肥施用で防止することは困難であるとしている。堆肥の施用は完熟していない限り湛水状態では還元を強め、逆効果のおそれもある。また細田²³⁾は消石灰の施用が水稻のヒ素障害の軽減に有効であるとしたが、高崎⁷⁸⁾は逆に石灰施用でヒ素障害の防止は困難であるとした。前述のように土壤中のヒ素はpHが上昇すれば溶解性が増加し、他の型からカルシウム型ヒ素への変換もあり、むしろ障害を助長することも考えられる。THOMPSONら⁸²⁾は古いリンゴ園跡に植えられたモモ樹のヒ素障害対策として、アルカリ土壤にイオウの添加は有効であるとした。

荻原⁶⁸⁾はイオウ華の施用が水稻のヒ素被害の軽減に有効であることを明らかにし、Eppsら¹⁷⁾も同様にイオウの土壤添加で水溶性ヒ素が低下し、水稻のヒ素吸収が減少して、生育が改善されるとした。イオウ添加の効果はヒ素が不溶性の硫化物になるためであると考えられている。

HURD-KARRER²⁴⁾はコムギのヒ素障害は砂質の土壤ではリン酸の増加で防止できるが粘質の土壤では同様な効果は得られないとした。

ヒ素はリンと化学的および物理的類似性のためにヒ素の固定部位に対して競合し、ヒ素の可給度に影響すると考えられる。WOOLSONら⁸⁹⁾はHagerstown土壤(SiCl)にリン酸またはヒ酸のナトリウム塩でPとAsを等量添加すると、As単独添加よりもトウモロコシのヒ素害が軽減した。しかし、Lakeland土壤(LS)ではPおよびAsを同様に施用したところ、かえってヒ素毒性が高まり、土壤の違いで傾向が逆転した。この理由は、PおよびAsとFeおよびAlの相互作用や土壤中の活性FeおよびAlレベルと関係のあることを示唆している。

有村ら²⁾は多湿黒ボク土のヒ素汚染地で添加リン酸量の増加に伴い水稻が減収し、土壤溶液中のヒ素溶出が増加することを認めている。特に水稻のヒ素障害が亜ヒ酸に起因するとすれば、前述したようにリン酸の増施によ

る障害軽減効果は期待できないといえよう。

THOMPSONら⁸²⁾は殺虫剤のヒ酸鉛の残留によるモモの樹のヒ素障害軽減に窒素と硫酸亜鉛の併用効果は高く、硫酸鉄の効果は小さいとした。ROGERS⁶⁴⁾はワタ、トウモロコシ、ダイズ、ソルガムに対し硫酸鉄施用はヒ素障害の対策として硫酸マンガンをドロマイトに勝るとした。KEATONら³³⁾はヒ素剤の残留による有害土壤についての酸化鉄処理は有効で、その効果はヒ素固定に負うものであり、ヒ素固定量はヒ酸型に酸化されると増加するとした。

水稻に対してEppsら¹⁷⁾はヒ素毒性を軽減するために鉄化合物を用いることは、水田では可溶性鉄が著しく多くなるため実用的価値は少ないと考えている。

細田²³⁾は水稻のヒ素障害の回避対策として塩化マグネシウムの施用が有効であるとし、この効果は難溶性の沈殿が生成するためと考え、前田ら⁴²⁾も塩化マグネシウムの施用は有効であるとしている。

前田ら⁴²⁾は畑状態、すなわち酸化条件ではヒ素は溶出しなことを確かめ、水稻の畦立栽培を提案した。しかし、機械植えが一般的な栽培法となった現在では普及性に乏しい。そこで、著者⁹²⁾はヒ素障害を水管理による防止方法として、作土を酸化的(Eh0.2V以上)に保ち、かつ、干害を防止するような水管理法を提案した。またヒ素とカドミウムの二重汚染地では、生育の前半に節水し、後半に湛水すればヒ素障害が軽減でき、かつカドミウムの吸収も抑制し得ることを明らかにした。

著者^{93,95)}は、客土は以後の土壤管理が適切であれば、高い効果が期待でき、根本的対策となり得るとし、客土の方法としては、汚染作土の上に非汚染土を客土して所定の可溶性ヒ素濃度(普通15ppm未満)となるように希釈する方法で、排土客土より増収効果の面や汚染土の処分が不要であるなど利点が多いことを指摘した。また強グライ土は表層にヒ素が集積するので、客土後も下層からヒ素が移動し、再汚染のおそれがあり、排水改良を並行して行なうことを提案した^{94,95)}。

この研究は、主に1971年から1986年にわたり実施した試験研究であり、全国で最初にヒ素汚染農用地を対象に公害防除特別土地改良事業等が実施された島根県の3地域では、この成果が実際に活用されてきた。本研究の成果は本県だけでなく他のヒ素汚染地にも適用し得るものと考えている。

本論文では既に報告した一部と未発表分をとりまとめて報告する。

本研究のとりまとめに際して、御懇切な御指導と御校閲いただいた東京大学農学部教授熊澤喜久雄博士、同助

教授茅野充男博士に謹んで感謝致します。

本研究の端緒を与えられ、有益な御助言をいただいた元島根県農業試験場長（当時土壌肥料科長）村上英行博士、研究遂行に当たり島根県農業試験場環境保全科主任研究員故山路 健氏、同高見有一氏、同野田滋氏、同伊藤淳次氏（現土壌肥料科）、元土壌肥料科技師松浦一人氏（現肥料検査所）に絶大な御協力をいただいた。また現地試験について元津和野農業改良普及所主幹坂本研次氏、同佐藤正雄氏をはじめ津和野、益田、大田の各農業改良普及所の関係者から熱心な御協力をいただいた。

以上の各位に心から感謝致します。

なお、本論文は東京大学学位請求論文として提出したものである。

第2章 ヒ素過剰障害水稻の特徴

土壤中にヒ素があるレベル以上存在すると、作物に生育障害が現れる。このようなヒ素過剰害の現れた作物はどんな特徴を有するか、このことが明らかになれば作物のヒ素障害の診断や障害防止対策の効果判定、障害発現機構の解明に有効な手掛りが得られるものと考えられる。

従来の研究でヒ素障害の外観的特徴について述べられた報告によると、その症状は研究者によって必ずしも一致していない。しかしつぎのような共通点をみいだすことができた。すなわち、(1)ヒ素障害水稻は根が褐色を呈すること、(2)晴天天下で葉が巻くこと、(3)分けつ抑制が著しいことである。

上記の研究は水耕栽培を主とし、一部土耕栽培のものもあるが、それらはヒ酸塩または亜ヒ酸塩を添加して行われたもので、現地のヒ素汚染地で観察した報告は少ない。またヒ素過剰害の現れた水稻の無機栄養的特徴についての報告は皆無に等しく、また、植物体中ヒ素の90%を占める根において、組織的にどのような分布をしているか全く不明であった。

そこで、ヒ素障害が実際に問題となる水稻について外観的特徴を示す生育状況を現地の汚染土壌と比較した。一方、ポット試験でも同様にヒ酸塩の添加土壌と無添加土壌で生育状況を比較した。また、現地において品種や栽培法がほぼ同じで被害程度の明らかに異なる隣接または近傍のほ場から生育中期に各々稲株を採集して、主な無機成分を調べ、被害程度との関係を検討した。さらに現地の汚染土壌に生育した水稻の根組織のヒ素分布状況をX線マイクロアナライザーによって調べた。

第1節 外観的特徴

1. 材料および調査・実験方法

1) 調査：島根県津和野町と日原町にまたがる笹ヶ谷鉾山下流のヒ素汚染土壌（206ppm T-As）とその近傍の非汚染土壌（24ppm T-As）に生育する水稻（近畿33号）の生育状況を比較した。両土壌とも中粗粒灰色低地土灰褐色であった。

2) 実験：中粗粒グライ土の渡橋土壌（耕土5.3ppm T-As）にヒ酸水素二ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を乾土当たり200ppm As相当添加した土壌と無添加土壌を1/2000a フグネルポットに詰め、水稻を作付けし生育状況を比較した。品種は初年目に日本晴、2年目は近畿33号を供試した。苗は1株植え（3本）とし、肥料は、N、 P_2O_5 、 K_2O で1.2gずつそれぞれ硫酸アンモニウム、過リン酸石灰、塩化カリウムで施用した。

2. 調査・実験結果

1) 調査：水稻をヒ素汚染土壌で湛水栽培すると生育は明らかに不良となるが特異な症状は見出し難かった。しいて特徴をあげれば、草丈の伸長が悪く、分けつが少なく、葉色が若干うすかった。移植後2～3週間ぐらい経つと晴天の日には葉が巻き、根も非汚染土では淡黄色であるのに対して汚染土では早くから褐色を呈し、弾力が乏しく根群の発達も悪かった。

両土壌での生育調査と収量調査結果を示すと表1及び表2のとおりである。

表1 ヒ素汚染土壌と非汚染土壌での水稻の生育(笹ヶ谷)

土 壌	分けつ期6/19 ^a		穂孕期8/11 ^a		収穫期9/29 ^a		
	草丈 (cm)	茎数 (本/株)	草丈 (cm)	茎数 (本/株)	稈長 (cm)	穂長 (cm)	穂数 (本/株)
汚 染 土 壌 (216ppm As)*	19.3	9.6	46.7	9.0	45.9	13.6	8.9
非汚染土壌 (24ppm As)*	24.5	18.6	69.3	18.4	68.2	16.0	16.2

注) 品種：近畿33号，移植：5月7日，* T-As，^a月/日を示す。以下同じ。

表2 ヒ素汚染土壌と非汚染土壌における水稻収量

土 壌	わら重 (kg/a)	籾重 (kg/a)	玄米重 (kg/a)	同100 分 比
汚 染 土 壌	22.5	15.2	12.7	35
非汚染土壌	51.6	45.3	36.0	100

注) 品種，As濃度は表2-1と同じ。

汚染土壌の水稻は非汚染土壌に比べて明らかに生育が

悪く、特に分けつが著しく劣った。成熟期においても同傾向を示し、わら重は非汚染土壌の1/2を下回り、玄米重はさらに減収が著しく約1/3にすぎなかった。また現地のヒ素汚染土壌で生育した水稻はごま葉枯病が激発した。

2) 実験：乾土当たりで200ppm Asとなるようにヒ酸ナトリウムを添加した土壌と、無添加土壌に各々移植した5葉期苗の活着は、ほとんど差異を認めなかった。しかし、生育がすすむに伴いしだいに生育障害が現れ、移植後3週間ごろから晴天の日に葉身が巻き、表3に示すように草丈の伸長や分けつが著しく抑制された。このような生育障害の程度は、同レベルのヒ素濃度でも、ヒ素添加土壌が現地の汚染土壌よりも激しかった。またヒ素添加後の経過と障害との関係は、初年目に激しく、2年目に若干軽減した。しかし、収量は何れも皆無またはそれに近かった。

表3 ヒ素添加土壌と無添加土壌での水稻生育(pot)

処 理	分けつ期		穂 孕 期		登 熟 期		
	草丈 (cm)	茎数 (本)	草丈 (cm)	茎数 (本)	稈長 (cm)	穂長 (cm)	穂数 (本)
1972	7/15		8/7		9/20		
As 添 加	21.7	3.7	29.9	5.0	24.3	9.5	6.3
無 添 加	53.9	14.7	66.8	48.0	66.2	20.6	44.7
1973	7/14		8/3		9/14		
As 添 加	31.7	4.7	46.1	16.0	44.6	12.6	21.0
無 添 加	47.8	26.0	71.1	49.7	81.1	17.4	43.7

品種：1972は日本晴，1973は近畿33号，As添加：200ppm As

表4 ヒ素添加土壌と無添加土壌における水稻収量(g/pot)

処 理	わ ら 重		籾 重		玄 米 重	
	'72	'73	'72	'73	'72	'73
As添加	5.0	20.0	0.0	4.3	0.0	3.1
無添加	65.2	62.2	86.6	76.6	69.3	61.6

以上のように現地で発生している水稻のヒ素障害は、水溶性ヒ酸塩を非汚染土壌に添加することによって再現できた。しかし、添加初年目に比べて2年目の障害は明らかに軽減するのに対して、現地のヒ素汚染地では年次変化はあっても短期間に障害が軽減することはなかった。

第2節 無機栄養的特徴

1. 材料および実験方法

土壌中のヒ素が水稻の無機成分組成に及ぼす影響を明らかにするため移植後約1か月経った同一汚染水田から

比較的障害程度の軽い水稻と激甚な水稻を採集した（長福）。また障害中程度の汚染水田と隣接の非汚染水田から水稻を採集し（千原），さらに障害の激甚な汚染水田で客土したところと無客土のところから水稻を採集した（中川）。これらは、何れもつぎのような方法で分析した。

分析試料は調製過程で粉碎容器からの汚染を防ぐため、アルミナ製の容器に乾燥、細断した茎葉とアルミナ製のロッドを入れ、高速振動粉碎機で粉末にして分析した。Nはケルダール法、Siは重量法、他は硝酸－過塩素酸分解後、Pはバナドモリブデン酸法による比色、Kは炎光法、Ca、Mg、Fe、Mnは原子吸光法で定量した。

Asの分析は分解液を蒸発乾固し、硝酸を除去した後、silver diethyldithiocarbamate法（Ag-DDC法）により比色定量した。

2. 実験結果

移植後約1か月経過した水稻の茎葉中の無機成分を分析した。その結果は表5に示すように障害程度が甚では軽よりもK、P、N、Mg、Mnの濃度が著しく低下したが、Caは両者の差がほとんどなく、Fe、Siは明らかに増加した。

表5 ヒ素障害水稻の無機成分組成(茎葉：7月7日)

土壌名	障害程度	N	P	K	Ca	Mg	Si	Fe	Mn	As
————— % ————— ppm —————										
長福	甚	1.60	0.15	1.38	0.17	0.07	3.06	1356	406	129.5
	軽	2.46	0.26	2.66	0.21	0.13	2.21	370	850	19.5
中川	甚	1.52	0.17	1.66	0.17	0.10	2.80	1124	492	71.6
	健	2.72	0.26	3.03	0.16	0.15	1.97	525	502	2.2
千原	中	2.31	0.32	2.59	0.24	0.16	2.25	784	500	22.0
	健	2.65	0.38	3.24	0.22	0.15	2.17	524	444	3.5

品種：日本晴，移植後約1ヵ月

Asは障害甚が軽または健全より高い濃度を示した。障害中程度ではK、P、Nの濃度が若干低下したが、Ca、Mgは健全なものと差が認められなかった。根のAsは障害中程度のものが健全なものよりも高かった。

以上のように水稻は、ヒ素障害によって養分の選択的な吸収障害や異常吸収により、体内の養分間にアンバランスを来していることが認められた。

第3節 吸収ヒ素の体内分布

1. 実験方法

1) 実験a：ヒ素汚染程度の異なる3ほ場で生育した水稻について部位別にAsを分析し、体内分布を検討し

た。Asの分析は前節で述べたとおりである。

2) 実験b: 植物体中に含まれるヒ素の大部分は根に存在することが知られている。しかし、根における組織的分布や根端から基部に向かってどのように分布しているかは不明である。これらの点を明らかにするためヒ素汚染土壌の表層と下層を別々に1/2000aのワグルポットに詰め、N、P₂O₅、K₂Oを1gずつ施用し水稻品種日本晴苗を移植した。50日後に土壌ごとポットから取りだし、根を丁寧に水洗し、X線マイクロアナライザーによるAsおよびFeの分布の観察測定に用いた。まず清洗した根を液体窒素の中に浸して瞬間的に凍結させ、速やかに電顕予備室に移し、常時-130°C以下に保ちながらナイフを用いて断面を作り、金の蒸着を施して、凍結走査型電子顕微鏡(JSM50型 JEOL)利用のマイクロアナライザーを用い、点分析法によって、AsおよびFeの分布状態を調べた。このX線微量分析は加速電圧30KV、分析時間200秒、両元素の相対的な存在量はcount/200secで示した。分析は根端から10mmの伸長帯と30mmの成熟帯で行い、根組織の選定した各点における両元素の分布を調べた。Feを加えたのは土壌中での挙動がAsと類似しているからである。一方、長さの揃った根を10本ほど集め、先端を合わせて10mm間隔で切断し、各部位の試料について、AsとFeを化学的に分析した。Asの分析は前節の方法に準じて行い、Feは同じ試料液を適当に希釈し、o-phenanthroline法で比色定量した。

3) 実験C: 培地におけるFeの共存が水稻根面のAs集積に及ぼす影響を知るため水耕法で検討した。培養液は木村B液で、これをFe添加区とし、Feだけを欠除した培養液をFe無添加区とした。これに水耕法で育苗した6葉期の苗を移植し、両区ともAsで5ppmとなるように亜ヒ酸ナトリウム溶液を加えて2週間処理した。この間Fe無添加区は0.5%クエン酸鉄溶液を葉面に塗り、Feを供給した。根の表皮細胞のAsとFeの分析は前述の実験bの方法で行なった。

2. 実験結果

1) 実験a: ヒ素汚染程度の異なる3ほ場で生育した水稻について、収穫期に部位別に分析した。その結果は次表のとおりである。

表6 水稻の部位別ヒ素濃度 (ppm As)

場所名	土壌*	根	稈	葉鞘	葉身	玄米
長 福	216.1	970	11.7	5.9	10.5	0.20
中 川	140.3	424	10.2	5.2	8.2	0.15
内 美	24.7	326	10.1	4.3	11.4	0.22

* T-As, 根のAsの表面に付着したものを含む。

上表から明らかなように収穫期における水稻体の部位別As濃度は、土壌中のヒ素濃度に関わりなく、根>葉身>稈>葉鞘>玄米の順位となり、Asの大部分は根に集積しており地上部への移動は僅少のようであった。しかし、ほ場に生育している水稻根を脱落しないよう採集することは困難であり、そのため本実験では量的な割合は明らかにできなかった。水耕試験結果から5ppm Asの培養液で3週間生育した水稻の茎葉と根におけるAs分布をみると、表7のとおりである。

水耕栽培は根の洗浄が容易で脱落が少なく、根重が正確に測定出来る。そこで、水耕栽培を行いAs処理を施した水稻について、茎葉(地上部)と根のヒ素分配率を求めたところ、約90%が根に集積していた。

表7 水稻の吸収したヒ素の茎葉と根の分配率(水耕)

Asの形態	部 位	乾物重 (g/pot)	As含量 (μg)	分配率 (%)
As(III)	根*	1.94	2,392	88.5
	茎 葉	3.83	158	11.5
As(V)	根*	4.02	2,096	92.9
	茎 葉	9.25	70	7.1

* 根の表面に付着したものを含む。
As処理濃度: 5ppm As

現地のヒ素汚染土壌で生育した水稻も、部位別濃度からみてほぼ同程度の分配率とみられ、水稻体に含まれるヒ素は水耕、土耕を問わず大部分が根に存在することが確認された。

2) 実験b: 根の横断面におけるAsの分布を明らかにするため、表皮の外側から中心柱に向かってX線マイクロアナライザーにより点分析を行った。根横断面の分析点と、先端部および中間部の分析点1のX線スペクトルをそれぞれ写真1、2、3に示した。両横断面の分析点1のX線スペクトルからAsのピークが明らかに認められた。つぎに先端部と中間部の断面におけるAsとFeの点分析結果を示すと表8のとおりである。

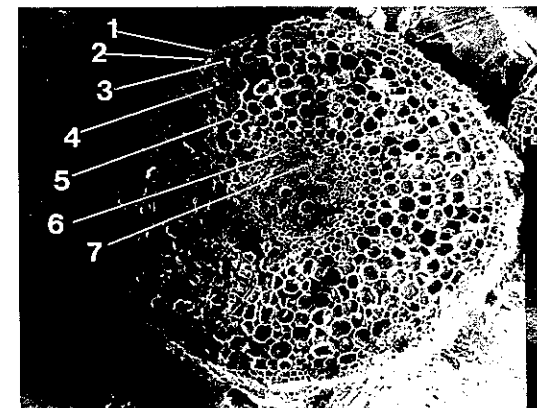
先端部では表皮の外側が最もAs K α のカウント数が高く、Asの集積が多いことを示した。表皮細胞の内側から皮層にかけて急激な減少を示し、皮層から内皮の近くまでは余り変わらず、内皮になると若干増加し、中心柱の維管束系を囲む内鞘になると再び減少した。

土壌中での行動がAsに類似し、しかも量的に圧倒的に多いFeについても根の横断面における相対的分布をAsと並行して測定した。Feも表皮に著しく多く、その内側から皮層にかけて急激に減少し、皮層から内皮、中心

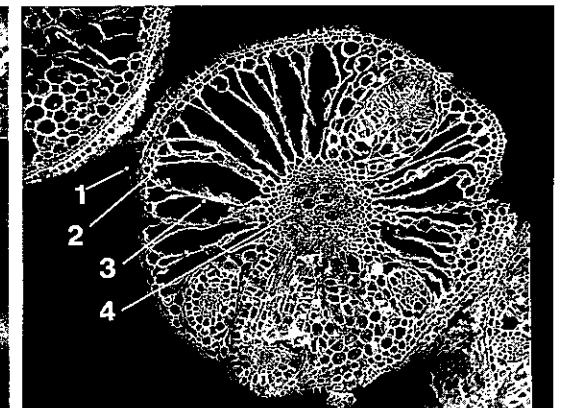
表8 根組織内のAsとFeの分布
XMAによる点分析 (count/200sec)

先端部 (10mm)				中間部 (30mm)			
分析点	部 位	As	Fe	分析点	部 位	As	Fe
1	表皮外	1,153	20,800	1	表皮外	577	16,462
2	〃 内	338	3,758			—	—
3	外 皮	351	3,421	2	外 皮	286	3,038
4	皮 層	267	1,443	3	皮 層	260	1,350
5	〃	263	939			—	—
6	内 皮	470	849			—	—
7	内 鞘	332	470	4	内 鞘	322	1,056

加速電圧: 30KV



先端部 (10mm)



中間部 (30mm)

写真1 X線マイクロアナライザーによる分析点

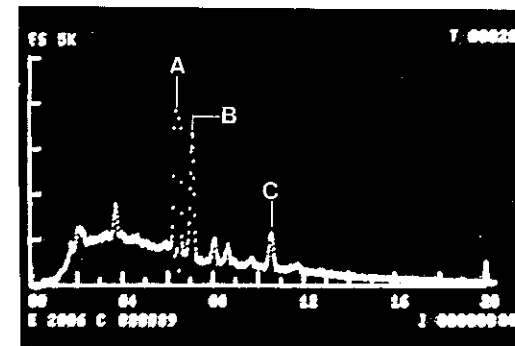


写真2 根先端部の分析点1におけるX線スペクトル
(加速電圧: 30KV)
A: Fe K α B: Fe K β C: As K α
Fe 20,800 As 1,153 (count/200sec)

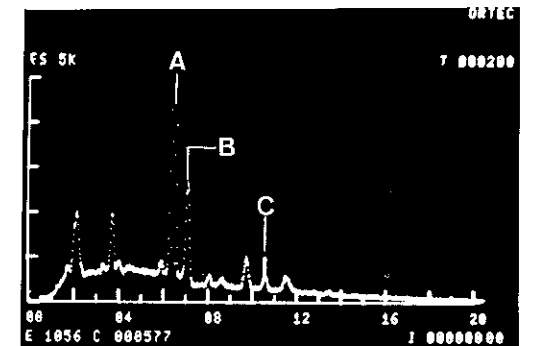


写真3 根中間部の分析点1におけるX線スペクトル
(加速電圧: 30KV)
A: Fe K α B: Fe K β C: As K α
Fe 16,462 As 577 (count/200sec)

柱へと緩やかに減少した。しかし、Asでみられたように内皮で再び高くなるようなことはなかった。

中間部においても表皮のAsおよびFeはともに最も高かった。しかし、先端部に比べると減少しており、特にAsの減少が顕著であった。皮層から中心柱にかけては余り違いはみられなかった。

ヒ素汚染土壌に生育した水稻根は図1に示すように表土では先端から基部に向かってAsとFeともに0~10mmから10~20mmで急激に減少し、それ以上になると緩やかに減少した。しかし、下層土では先端から基部までほぼ同勾配で減少し、可溶性As濃度の高い表土との違いがみられた。このように根端から基部にむかってAsお

よび Fe の減少は、主に根の表皮に集積したものであることが、横断面における As と Fe の分布調査からわかった。

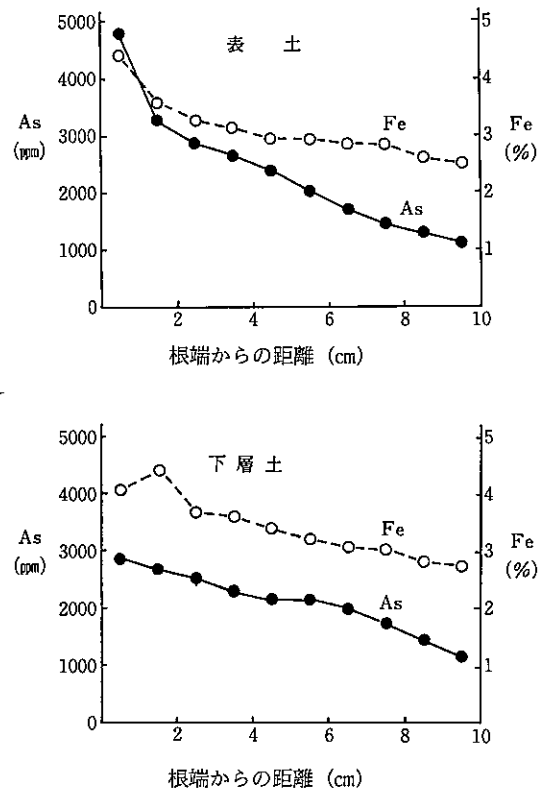


図1 根端からの距離と As および Fe の集積状況

以上の結果からヒ素汚染地で水稻根に存在する大部分の As は、Fe と共に表面に集積していた。

3) 実験 c : 培地における Fe の有無が根表面の As 集積に及ぼす影響を調べた。Fe 無添加区に比べて Fe 添加区では Fe が約 3 倍に増加し、それに伴って As も 3 倍に増加した。水田の土壤溶液に比べて著しく Fe 濃度の低い水耕条件でも、Fe との共存によって根の表面に As の集積が多くなることが実証された。

表9 培地における Fe の有無と根表面の As 集積

処 理	As (count/200sec)	Fe
+ Fe	306	1047
- Fe	115	307

As 処理 2 週間

第4節 考 察

1. ヒ素障害水稻の肉眼的特徴

培地のヒ素濃度があるレベル以上になると作物に障害が発生する。その症状は作物の種類により、また同種の作物でも生育時期により多少異なる。各種作物のなかでヒ素による被害の著しいといわれる水稻は、かなり古くから研究がなされてきた。しかし、障害の症状を詳しく記載した報告は少ない。

石塚ら²⁹⁾は培養液のヒ素濃度を上げると根は黒褐色となり、生育極めて悪く、地上部は褐色を帯び、リン酸欠乏に類似して分げつの抑制が著しいとした。奥田ら³⁷⁾はヒ素毒性は生育量の漸減によりうかがえるが、明かな異常はかなり高濃度まであらわれず、濃度を上げると、地上部に異常がなくとも根部が淡黄化し、さらに高濃度で地上部がしおれ、根は黄褐色化して生育が著しく抑制されるとした。著者ら³⁸⁾は、水稻のヒ素障害は分げつ、草丈が抑制され、根群は発達不良となり、黄褐色化し、その色はヒ素濃度が高いほど濃くなるとした。以上はいずれも水耕での観察であるが、著者³⁹⁾は現地のヒ素汚染水田やヒ酸塩を土壤に添加した土耕試験からつぎのような特徴を指摘した。すなわち、ヒ素過剰害によって生育は悪くなるが、地上部に独特の症状はあらわれず、草丈の伸長が悪く、分げつが抑制され、葉色が若干淡く、晴天下で葉が巻くことがある。根群の発達は不良で初期から褐色を呈し、現地の汚染水田ではごま葉枯病を多発し、下葉の枯れ上がりが著しい場合が多い。

このように培地のヒ素過剰によって起こる水稻の障害は、研究者により症状の記載に違いはあるが、ヒ素濃度が高くなると、全般に生育が悪くなり、根は黄褐～黒褐色化し、極端な場合には葉が巻きおれる点でほぼ一致しているといえよう。

ヒ素汚染水田で水稻の葉が巻く場合は、土壤に可溶性ヒ素濃度が高く、湛水条件で栽培され、しかも晴天下で多少風のある時に多い。水耕栽培では水稻が 6 葉期ごろに培養液へ亜ヒ酸塩を As として 5 ppm 以上添加した場合、上記のような気象条件であれば葉が巻くことが多い。したがってヒ素汚染土壤や土耕栽培の場合も、土壤溶液中の亜ヒ酸塩濃度、つまり、As (III) として少なくとも 5 ppm 以上に達していることが推定される。しかし、実際には、それよりもかなり低い濃度でも葉が巻き、また、葉が巻かないまでも溢液現象がみられなくなる。このように水稻の As 障害は水ストレスを生じることも特徴の一つである。

2. 無機栄養的特徴

土壤中の可溶性 As 濃度が高いと水稻の生育は前述したように悪くなるが、現地の汚染土壤ではごま葉枯病を多発している場合が多い。このことから老朽化水田のように水稻の養分間にアンバランスを来していることが推定された。しかし、培地のヒ素過剰が作物の養分吸収に及ぼす影響についてはほとんど報告がなく、わずかに著者らが水耕試験で行った報告があるにすぎない。とくに土耕や現地でのヒ素障害水稻の無機組成についての報告はみられない。

著者³⁹⁾はヒ素汚染水田と非汚染水田または被害の軽い水田に生育している水稻体の無機成分組成に着目し、両者のちがいを検討した。その結果、水稻体の無機成分の種類によって明かなちがいのあることがわかってきた。すなわち、ヒ素障害によって濃度が(1)明らかに低下するもの (N, P, K), (2)被害が激しい場合に低下するもの (Mg, Mn), (3)ほとんど変化のないもの (Ca), (4)逆に増加するもの (Fe, Si) などがあつた。

以上のようにヒ素障害によって水稻は、養分の選択的な吸収阻害や異常吸収によりアンバランスを生じていることが明らかになった。また障害の激しかった水稻ほど As 濃度が高く、土壤中のヒ素過剰によって惹起された障害であることを裏付けた。このような養分間のアンバランスは、老朽化水田などでみられる稲体の栄養障害に似ている。とくに、カリウムと窒素の濃度が低下していることは注目に値する。

カリウムはごま葉枯病の感受性に対して深い関係があり、欠乏状態では病斑数が増加し、大型病斑となることが認められている。窒素についても、不足または欠乏により病斑中の中毒部が拡大され、大型病斑が現れやすくなる^{56,58)}。一方、多窒素条件下では小型病斑が多く、菌糸の拡大が制約されることが指摘されている。このようにごまはがれ病の発生に対してカリウムと窒素成分との関係は深く、生育中途の不足は本病の多発要因となろう。

したがって、ヒ素障害を受けた水稻は同じ理由で、ごま葉枯病の発生誘因となり得るような栄養状態をまねくことを明らかにした。

3. 稲体におけるヒ素の分布

作物体におけるヒ素の部位別 (器官別) 含量についてはかなり報告がある。それらのほとんどは水耕試験かまたはヒ酸塩を添加した土耕試験で得られた成績であり、現地の汚染土壤で調べた成績は極めて少ない。そこで、ヒ素汚染程度の明らかに異なる 3 ぼ場で生育した水稻について部位別の As 濃度を調べた。その結果、収穫期頃における水稻体の部位別 As 濃度は、土壤中の As レベルとは関係なく、根>葉身≒稈>葉鞘>玄米の順位となり、

根に圧倒的に多かった。根でヒ素濃度が高いのは石塚²⁹⁾の水耕試験や小山ら³⁵⁾の As を添加した土耕試験の結果と一致しているが、葉身が稈よりも明らかに高い小山らの成績と若干のちがいがみられた。可食部である玄米の As 濃度が低い点では、As 添加の土耕試験結果と同傾向であった。

従来は主に植物体の部位別 As 濃度が調べられ、量的分布割合についての報告はほとんどみられなかった。それは土耕で根を脱落なく採取することが困難であったことによるものであろう。根の脱落が問題にならない水耕実験によって、水稻体の部位別の As 分布割合を求めたところ、全体の約 90% が根に分布しており、地上部のなかでは大部分が茎葉に分布している。

根に多く集積しているヒ素は、組織的にどのような分布をしているか興味深いところであるが、未だ明らかにされていない。そこで、ヒ素汚染土壤に生育した水稻根の横断面を、X線マイクロアナライザーにより点分析を行い、根組織中の As 分布を検討した。また土壤中ヒ素と挙動が類似する鉄にも注目し、同位置で同時に分析した。可溶性 As の多い表土では、先端部の As は表皮、とくにその外側の壁に最も多く集積し、表皮の内側から皮層にかけて急激に減少した。しかし、内皮では若干増加し、中心柱の維管束を囲む内鞘で減少している。量的に As を圧倒する Fe も主に根の表皮の外側に集積しており、表皮の内側から皮層にかけて急激な減少を示した。皮層では中心柱に向かって徐々に減少しており、As のように内皮で再び高くはならなかった。

中間部では表皮の外側の As および Fe の集積量が減少し、特に As の減少が大きかった。内皮から中心柱にかけては先端部との違いはみられなかった。

以上の事実から、水稻の根に多い As と Fe の大部分は根の表面に共沈して集積し、表皮を通過した As の一部も内皮で移行が抑えられ、導管への侵入を防いでいるものと解釈した。

ヒ素汚染土壤で生育した植物の根の先端から基部に向かって As と Fe 分布状況を調べることににより、根圏における As と Fe の行動を知るための手掛かりが得られると考えた。しかし、このことに関する既往の報告は、みられなかった。そこでヒ素汚染土壤で生育した水稻の根の長さのほぼ揃ったものを集め、先端を合わせて 10mm 間隔で切断し、根における As および Fe の集積状況を調べた。表土では根端より 1mm 以内の細胞分裂帯で最も高く 10~20mm 間の伸長帯で急激に減少し、さらに基部に向かって徐々に減少した。吉田ら¹⁰⁰⁾が水稻根の先端にいくほど活発な代謝を反映する成分 (全糖、T-N) が増加する

ことを示したが、その傾向と類似している。可溶性 As の少ない下層土では As および Fe とも根端から基部に向かって同勾配で減少しており、若干違ったパターンを示した。

水稻をはじめ沼沢植物が陸性植物に対して特異的であるといわれるのは、根が酸化能を有することであると考えられている。三井ら⁴⁹⁾は leucomethylene-blue を含む寒天培地へ水稻幼植物を植えたところ、新根、特にその先端部が強く青変し、methylene-blue に酸化されることを認めた。一方熊田³⁷⁾は微量の酸素の存在で発光するバクテリアを培養液の中へ加え、この中へ水稻幼植物の根を挿入すると、根の先端部が特に強く発光することから、水稻根は酸素を放出することを推定した。また同位体酸素 (¹⁹O と ¹⁸O) を地上部に与えて同じ酸素が根から回収されることが確かめられている³⁹⁾。

このように水稻は根から酸素を外部に放出して、周囲の Fe²⁺を酸化し、難溶性の Fe³⁺に変え、根組織への鉄の侵入を排除していると考えられている。As も根表面またはその近くで酸化鉄と共沈することにより根への侵入を阻止していると考えられる。特に根の先端部で As と Fe の集積が多いのは、その部分の酸化力が強いためであり、基部に向かって減少を示すのは酸化力が弱まり、一部再溶出したためで、Fe よりも As の溶出割合が大きかったことがうかがえる。

また培地に As が溶解している場合、鉄を欠除すると根の表面に集積する As は、鉄が共存する場合よりも顕著に減少し、生育不良となる。根に集積しているヒ素は鉄との結合によって難溶化し、根への侵入を防ぎ毒性を弱めているものと考えられる。しかし、根圏の土壌環境と根の活性によっては、根表面に沈積したヒ素の一部が再溶出する可能性のあることを示唆した。

第 3 章 土壌のヒ素濃度および形態と作物の生育・収量

土壌のヒ素濃度と作物の生育、収量との関係を明らかにするには、現地でのヒ素汚染地で土壌のヒ素濃度と作物の生育、収量との関係を検討する方法と、一定量の土壌に種々のレベルのヒ素化合物を添加して、作物の生育、収量との関係を検討する方法とがある。前者はその地域における土壌のヒ素濃度と作物の生育障害程度を知る上で重要であり、また汎用性のある基準設定に必要であるといわれている。しかし、ほ場が違い耕作者が異なれば土壌条件、栽培管理、作期などが異なることが多く、ヒ素以外の要因が加わり、土壌のヒ素濃度と作物の生育、

収量との関係がわかり難くなるおそれがある。後者は、普通ポット試験で行われるため、ヒ素以外の諸条件を比較的一定に保ちやすく、ヒ素濃度と作物の関係を厳密に検討できる。しかし、土壌が変われば作物の生育、収量に対する影響も変わる。また汚染現地によって全ヒ素濃度が同レベルか、またははるかに高い土壌でも被害の軽いところと、逆に比較的濃度の低い土壌でも被害の激しいところがある。

そこで、まずポット試験で土壌のヒ素濃度と水稻、ハクサイおよびコマツナの生育との関係を検討した。つぎに、代表的なヒ素汚染地である島根県津和野町の笹ヶ谷地区と宮崎県高千穂町の登呂久地区の汚染土壌を用い、水稻生育と関係の深いヒ素形態を明らかにするため土壌ヒ素の形態分析と幼植物試験を行った。これらの土壌は著しく性質が異なる。さらに笹ヶ谷地区の水田で土壌のヒ素濃度と水稻収量との関係を調査検討した。

第 1 節 添加ヒ素濃度と作物の生育収量

1. 材料および実験方法

供試土壌は中粗粒グライ土に属する渡橋水田土壌の表土を、10mm のふるいにかけて用いた。その性質を表10に示す。

1/2000a ワグネルポットに上記の土壌を 1 ポット当たり乾土にして 9.5kg ずつ詰めた。予め乾土当たり 10, 20, 40, 80, 120, 200ppm As となるように Na₂HAsO₄・7 H₂O を水溶液で加え、よく混合した。肥料は N と K₂O として 1.3g 相当量 (基肥 0.8g, 追肥 0.5g), P₂O₅ として 1.0g 相当量 (基肥) をそれぞれ硫酸アンモニウム、塩化カリウム、過リン酸石灰で施用した。基肥は深さ 10cm 間の土壌に混合し、灌水後 24 時間後に 6～7 葉期の水稻苗 (日本晴) を 1 株 3 本植えとした。2 年目は初年目の処理跡地で近畿 33 号を用い同様な方法で栽培した。

表10 供試土壌の性質

pH (H ₂ O)	T-N (%)	T-C (%)	CEC (me/100g)	リン酸吸収係数	T-As (ppm)	土性
5.8	0.14	1.45	13.9	650	5.3	SL

注) T : total の略

植物体の As の分析は前章の第 2 節で述べた方法で分解し、Ag-DDC 法で比色定量した。

土壌の全ヒ素 (T-As) の分析は小山ら³⁹⁾の方法に準じて行った。すなわち、風乾細土の 5 g を 200ml コニカルビーカーに採り、硫酸 1 ml、硝酸 5 ml、過塩素酸 20ml を加え、ホットプレート上で加熱分解し、シラップ状とな

るまで加熱を続ける。その後 1 N HCl 30ml と熱水 50 ml を加えてろ過し、蒸留水で洗浄後 200ml の定容とし、これを供試液として適当量を採り (1～10μg As), Ag-DDC 法で比色定量した。

土壌溶液中の As の分析は、表面下 1 cm までの土壌を除き、遠沈管に土壌を詰め 10000rpm で 10 分間遠心分離して土壌溶液を採集し、その適量をとり Ag-DDC 法で比色定量した。

ハクサイ (ほまれ) も水稻試験と同種の土壌を同量供試し、As 処理も同様に行った。各ポットには炭酸カルシウムを 20g ずつ施用し、よく混合した。肥料は 1.2g 相当の N を硫酸アンモニウムで、1.2g の P₂O₅ と 1.3g の K₂O をリン酸二カリウムで施用した。播種は一般の播種期よりかなり遅れて 10 月 5 日に行い、発芽後は 1 株を残し、3 連制で行った。

ハクサイの後作にコマナツ (丸葉) を 9 月 4 日に播種し、発芽後は 3 株ずつ残し、3 連制で行った。肥料の種類、量はハクサイに準じて施用した。

ハクサイ、コマツナの植物体 As と土壌 As の分析は水稻の場合に準じて行なった。

2. 実験結果

1) 水 稻

苗の活着は土壌のヒ素濃度のちがいによる影響はほとんどなかった。その後分けつ期までの生育は表11に示すように 20ppm As まではほとんど生育に影響がみられなかったが、40ppm になると草丈、茎数がともに劣り、それよりも As 濃度が高まるほど生育阻害が激しくなった。このような傾向は生育阻害がかなり軽減した 2 年目においても変わらなかった。中期以後は 10ppm As でも阻害が認められ、初期よりもさらに As の阻害が強まった。また、120ppm 以上では生育阻害が著しく、初期から中期かけて晴天の日は日中に葉身が巻きしおれた。2 年目になると As による生育阻害はやや軽減し、20ppm から阻害が認められた。

土壌の As 濃度と生育との相関は、表12のとおりである。分けつ期における As 濃度と草丈、茎数との関係をみると、As 処理の初年目、2 年目ともに高い負の相関関係が認められた。つぎに成熟期における土壌の As 濃度と稈長、穂長、穂数との間にも高い負の相関関係がみられ、As 濃度の上昇により生育阻害が激しくなった。

土壌の As 濃度と収量との関係は表13のように処理初年目は 10ppm As で障害が認められたが、2 年目になると 10ppm では無処理よりもわら重、もみ重とも増加し、20ppm 以上から減収が認められた。

わら重の半減濃度を図 2 から求めると、初年目が約 50

表11 土壌のヒ素濃度と水稻生育

As 濃度 (ppm)	分けつ期		穂 孕 期		登 熟 期		
	草丈 (cm)	茎数 (本)	草丈 (cm)	茎数 (本)	稈長 (cm)	穂長 (cm)	穂数 (本)
1972	7/15		8/17		9/20		
0	53.9	14.7	66.8	48.0	66.2	20.6	44.7
10	54.1	14.3	65.7	39.0	65.1	20.3	38.7
20	53.0	17.3	60.2	32.7	57.2	18.5	31.3
40	43.5	12.3	61.2	29.3	59.2	18.4	28.3
80	35.1	5.7	59.2	18.3	48.6	18.7	26.7
120	28.7	4.3	49.1	13.7	40.3	15.1	24.7
200	21.7	3.7	29.9	5.0	24.3	9.5	6.3
1973	7/4		8/3		9/14		
0	47.8	26.0	71.1	49.7	81.1	17.4	47.7
10	46.7	24.0	71.8	50.7	82.4	18.1	49.0
20	47.5	24.0	67.7	45.7	76.0	16.6	44.0
40	44.3	22.7	61.1	45.3	66.1	16.0	41.3
80	42.5	16.7	55.6	33.0	54.3	13.4	31.3
120	37.7	12.7	52.7	32.3	54.5	15.6	34.3
200	31.7	4.7	46.1	16.0	44.6	12.8	21.0

注) 月/日, 移植: 初年目 6 月 15 日, 2 年目 6 月 13 日
品種: 1972 年日本晴, 1973 年近畿 33 号

表12 As の添加濃度と水稻生育との相関係数

処理年	分 げ つ 期		登 熟 期		
	草丈	茎数	稈長	穂長	穂数
初年目	-0.967***	-0.888***	-0.990***	-0.960**	-0.944**
2 年目	-0.993***	-0.997***	-0.936**	-0.846*	-0.960***

* 5 % 水準で有意, ** 1 % 水準で有意, *** 0.1 % 水準で有意

表13 土壌のヒ素濃度と水稻収量 (g/pot)

As 濃度 (ppm)	わら重		もみ重		玄米重		同百分比	
	'72	'73	'72	'73	'72	'73	'72	'73
0	65.2	62.2	83.3	76.0	69.3	61.6	100	100
10	54.3	69.0	73.0	85.7	60.9	68.6	88	111
20	44.7	56.7	35.0	69.8	28.1	58.5	41	96
40	37.2	42.5	29.5	50.3	22.8	42.7	33	64
80	24.3	34.8	17.3	28.0	13.0	22.4	19	36
120	22.8	30.8	7.3	18.8	4.7	15.0	7	24
200	4.0	20.0	0	4.3	0	3.1	0	5

ppm As, 2 年目では約 120ppm となった。玄米重の半減濃度を図 3 から求めると初年目が約 20ppm 弱、2 年目が約 50ppm でわら重よりも玄米重が明らかに低かった。

As 添加濃度と水稻収量との相関は、表14に示される。

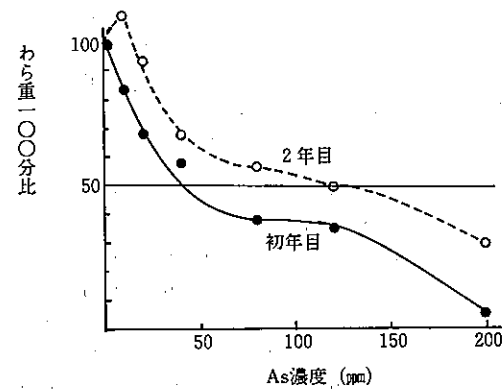


図2 土壌のAs濃度とわら重100分比

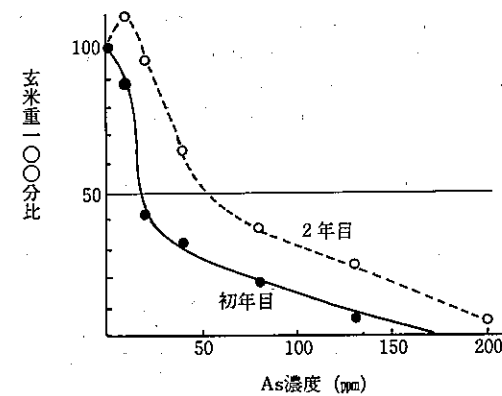


図3 土壌のAs濃度と玄米重100分比

初年目にわら重、もみ重に高い負の相関係数が得られ、2年目はもみ重でさらに高い有意な負の相関係数が得られた。これは、初年目のほうがヒ素濃度に対する減収が激しく指数曲線的に落ちこんだからである。

表14 As添加濃度と水稻収量との相関

処理年	わら重	もみ重	玄米重
初年目	-0.947**	-0.838*	-0.826*
2年目	-0.924**	-0.940**	-0.945**

*5%水準で有意, **1%水準で有意

水稻体のAs濃度は根が他の部位よりも著しく高く、ついで茎葉で、玄米は最も低かった。また土壌のAs濃度

の上昇に伴い根および茎葉のAs濃度は明らかに高まったが、玄米のAs濃度は、処理初年目は土壌のAs濃度が40ppmまでは増加し、それ以上になるとかえって低下した。2年目になると全般に稲体のAs濃度が減少したが、各部位とも土壌のAs濃度の増加に伴い上昇した。土壌のAs濃度と稲体の部位別As濃度との相関係数は表16から明らかなように初年目は根、茎葉で高く、玄米では極めて低かった。しかし、2年目には高くなった。

表15 土壌のヒ素濃度と水稻体のヒ素濃度

As濃度 (ppm)	1972			1973		
	根 (ppm)	茎葉 (ppm)	玄米 (ppm)	根 (ppm)	茎葉 (ppm)	玄米 (ppm)
0	17	1.4	0.13	23	1.2	0.07
10	190	4.9	0.41	140	3.6	0.18
20	497	4.3	1.15	294	4.2	0.14
40	887	5.2	1.18	509	5.2	0.24
80	1669	10.6	0.71	881	7.9	0.38
120	1948	12.8	0.46	1545	11.5	0.62
200	3563	27.7	—	2597	19.2	2.92

表16 As添加濃度と水稻As濃度との相関

処理年	根As	茎葉As	玄米As
初年目	0.994***	0.998***	0.046
2年目	0.998***	0.979***	0.901**

1%水準で有意, *0.1%水準で有意

跡地土壌のT-As濃度は表17のように添加As濃度の70~90%で、概して濃度の高いほど回収率が低くなる傾向がみられた。これは、As添加当年の栽培期間中の損失とみられるが、跡地土壌のT-As濃度は初年目と2年目でほとんど変わらず、この期間におけるAsの損失は問題にならなかった。ヒ素による水稻の生育阻害が初年目よりも2年目で若干軽減したのは、添加したヒ素の一部が固定され、難溶化がすすむことを示唆している。土壌溶液中のAs濃度が2年目に低下したのは、上記のことを裏付けるものであろう。

2) ハクサイ

土壌のAs濃度を300ppmまで上昇しても、発芽に対してほとんど影響はみられなかった。生育に対する影響は水稻に比べて小さく、Asを添加した各区の生育は全体に不良になったが、80ppm Asまではあまり際立った違いはみられなかった。80ppmを超えると生育阻害が顕著

になった。収量の半減濃度は約100ppmで、それ以上になれば減収割合が急速に増加した(表18)。

表17 跡地土壌および土壌溶液のヒ素濃度

添加As	跡地土壌 T-As(ppm)		土壌溶液 As(ppm)	
	1作後	2作後	1作後	2作後
0	6.0	5.9	0.03	0.03
10	15.0	14.9	0.15	0.11
20	22.6	22.7	0.30	0.25
40	36.5	37.1	0.73	0.55
80	68.1	69.9	1.44	1.13
120	101.9	102.1	2.00	1.75
200	151.3	148.8	3.40	2.80

表18 土壌のヒ素濃度とハクサイの生育

As濃度 (ppm)	生育量(g/株)		百分比 1/22	葉中As (ppm)	土壌As* (ppm)
	12/11	1/22			
0	9.1	92.9	100	0.10	5.1
10	9.9	71.8	77	0.24	12.6
20	8.3	78.1	84	0.34	21.4
40	6.2	64.1	69	0.49	36.3
80	6.5	63.8	69	1.53	70.9
120	2.8	42.1	45	2.03	109.8
200	0.9	17.1	18	5.65	169.4
300	0.9	4.2	5	—	—

* 跡地

葉のAs濃度は土壌のAs濃度の上昇に伴い増加を示したが、全般に水稻に比べて低レベルであった。

3) コマツナ

ハクサイの後作にコマツナ(丸葉)を栽培したところ、As無添加跡地よりもAs添加跡地のほうが地上部生育は若干勝り、しかも、土壌のAs濃度の上昇による生育の抑制は、認められなかった。根の発育も80ppm Asまでは、ほとんど差がなく120ppm以上で不良となった。

葉のAs濃度は土壌のAs濃度の上昇に伴い高くなったが、ハクサイに比べると土壌Asが同レベルで1/10~1/20程度であった。根のAs濃度は土壌のAs濃度が80ppmまでは高いほど上昇したが、80~200ppm間ではほとんど変わらず、300ppmになると急増した。また根のAs濃度は茎葉の10~70倍もあり、植物体中の大部分は水稻同様根に集積していることがわかった。しかし、水稻根のAs濃度に比べるとはるかに低く1/100~1/300程度

であった(表19)。

以上の結果、各作物の一般的な栽培条件下で比較すると、水稻は畑作物よりも土壌中の添加As濃度の上昇に伴ってAs集積が著しく、生育阻害も激しかった。

表19 土壌のヒ素濃度とコマツナの生育

As濃度 (ppm)	茎葉重 (g/pot)	同百分比	根重 (g/pot)	同百分比	茎葉As (ppm)	根As (ppm)	土壌As* (ppm)
0	353.3	100	20.6	100	0.02	0.28	8.3
10	406.7	115	20.7	101	0.04	0.45	17.4
20	431.7	122	19.1	93	0.04	1.08	26.8
40	448.3	127	22.0	107	0.05	2.14	41.5
80	433.3	123	22.5	109	0.12	8.71	77.0
120	465.0	132	14.4	70	0.14	5.86	101.0
200	430.0	122	16.5	80	0.26	8.13	168.6
300	426.7	121	13.8	67	0.41	14.54	236.2

* 跡地

第2節 土壌ヒ素の形態別濃度と作物生育との関係

1. 実験方法

土壌の性質が著しく異なる代表的なヒ素汚染地の土壌を供試し、ヒ素の濃度および形態のちがいと作物の生育との関係を幼植物試験で検討した。

1) 土壌分析法

幼植物試験に供試した土壌の分析は、つぎの方法で行った。すなわち、pH(H₂O)はガラス電極法により、pH(NaF)は風乾細土1gにpH7.0の1M NaFの50mlを加え、2分間振とう後、ガラス電極法で測定した。T-NおよびT-Cはガスクロマトグラフィー方式の炭素窒素計により測定した。CECはsemimicroのSCHOLLENBERGER法により、交換性のCa, Mg, K, Naは1M酢酸アンモニウムで抽出し、原子吸光法により測定した。リン酸吸収係数は2.5%リン酸アンモニウム法によってもとめた。有効態リン酸はTRUOG法、遊離酸化鉄は浅見・熊田法、可溶性AlはTAMM A液可溶Alをaluminon法で定量した。

1N HCl可溶Asは風乾細土10gを100ml容ポリエチレンびんに採り、1N HCl 50mlを加えて5分間振とう後ろ過し、ろ液の一定量を採り抽出したAsをAg-DDC法により比色定量した。T-Asの分析は前節の方法と同じ。

土壌の形態別ヒ素の定量は、ヒ素がリンと同族で化学的性質が類似していることに着目し、リン酸の分別定量法に準じて行った。リン酸の分別定量法は二三の研究者

によって提案されているが、この実験ではわが国で広く用いられている関谷ら⁶⁸⁾の方法に準じて行った。分析法の概要を図4に示した。分別したAsの分析は原子吸光法またはAg-DDC法による。

供試土壌の化学的性質を表20および表21に示した。

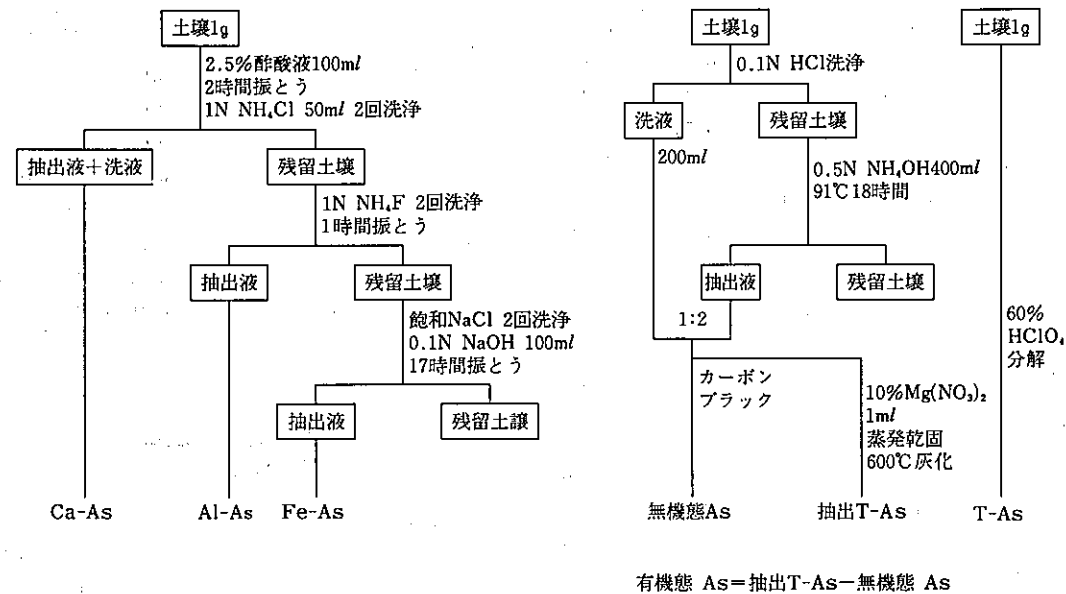


図4 土壌とAsの形態別定量法

表20 供試土壌の化学的性質

土壌名	pH	T-N	T-C	CEC	交換性(me/100g)				塩基飽和度(%)	
	(H ₂ O)	(NaF)	(%)	(%)	(me/100g)	Ca	Mg	K		Na
渡 橋	6.5	7.6	0.150	1.52	11.2	4.2	0.7	0.3	0.1	47.3
長 福	4.9	7.6	0.147	1.42	11.5	2.2	0.5	0.3	0.1	27.0
中 川	5.4	7.6	0.159	1.55	13.2	4.6	0.9	0.2	0.1	43.9
内 美	4.9	7.6	0.249	2.41	15.0	4.2	1.0	0.3	0.1	37.3
土呂久A	5.9	10.4	0.572	5.03	30.5	11.1	1.4	0.8	0.2	44.3
土呂久B	5.9	10.4	0.517	4.62	31.8	11.1	1.3	1.8	0.2	45.3

表21 供試土壌の化学的性質

土壌名	リン酸 吸収係数	有効態 P ₂ O ₅ (mg/100g)	遊離 Fe ₂ O ₃ (%)	可溶性 Al (mg/100g)
渡 橋	480	15.1	1.20	33.0
長 福	519	6.0	1.33	41.5
中 川	546	7.1	1.35	35.6
内 美	484	9.5	0.64	45.8
土呂久A	1889	3.6	2.57	208.0
土呂久B	1874	3.8	2.65	198.0

これらの土壌のうち渡橋土壌は、非汚染地の中粗粒グライ土、長福、中川、内美の各土壌は笹ヶ谷鉾山下流の汚染地で中粗粒灰色低土灰褐色系である。土呂久土壌は鉾山下流の汚染地で淡色多湿黒ボク土である。供試した土壌はいずれも表土である。

くもあった。また土呂久では可溶性Al含量も著しく高いなどバン土質土壌の特性を示した。このように化学的性質が著しく異なる土壌では、ヒ素形態にも違いのあることが推定された。

そこで供試土壌のT-Asと1N HCl可溶性Asの定量を行い、土壌間のちがいによる溶出割合の相違について検討した。その結果、土壌のT-As濃度は土呂久B>長福>中川>土呂久A>内美の順位となつた。可溶性Asは長福>中川>土呂久B>土呂久A≒内美の順位となり、T-Asと可溶性Asとは著しいちがいのあることがわかった。笹ヶ谷地区土壌の可溶性AsはT-Asの40~60%であるのに対し土呂久土壌では10%前後で著しく溶出割合が低かった。このように土壌によって溶出割合がちがうのはヒ素の化合形態と関連があるか否かヒ素の分別定量を試みた。

表22 供試土壌のヒ素形態

土壌名	T-As a (ppm)	Sol. As b (ppm)	b/a	Ca-As	Al-As	Fe-As	Org-As	合計 (ppm)
渡 橋	5.3	2.0	38	—	—	—	—	—
長 福	216.8	113.0	52	4.7	36.7	74.9	0.9	121.7
中 川	149.0	90.0	60	3.4	34.6	54.5	0.5	93.0
内 美	24.5	9.0	39	1.0	6.0	8.8	0.3	16.1
土呂久A	118.6	10.3	9	2.9	37.3	56.5	5.1	101.8
土呂久B	419.0	41.0	10	3.7	116.9	143.6	22.6	287.0

Sol. As: 1 N HCl可溶性As, Ca-As: Ca型As, Al-As: Al型As, Fe-As: Fe型As, Org. As: 有機態As

汚染地土壌におけるヒ素の形態別濃度はCa型As<Al型As<Fe型Asの順位で増加しており、溶解度の低い形態ほど多く存在していた。笹ヶ谷地区土壌の可溶性AsはCa型、Al型、Fe型Asの含量にほぼ匹敵する濃度になったが、土呂久土壌では可溶性Asの6~10倍程度高くなった。有機態Asは土呂久土壌で高かった。

2) 水稻の幼植物試験

ヒ素の形態および濃度の異なる上記の土壌を用いて水稻の幼植物試験を行ったところ、表23のような結果を得た。

水稻の生育阻害をみると、草丈は長福および中川の両土壌では非汚染地の渡橋土壌に比べて明らかに劣り、汚染程度の軽い内美土壌では渡橋土壌と差がなかった。T-Asの高い土呂久土壌は、A、Bとも草丈でみる限り渡橋土壌とほとんど差はみられなかった。茎数はヒ素による阻害が著しく、長福、中川の両土壌はともに分げつが阻

害され、茎数の増加は認められなかった。土呂久Bは前二者よりも分げつ阻害は幾分軽減したが渡橋土壌の半数にとどまった。内美と土呂久Aは草丈のみならず茎数においても渡橋とそん色なく、生育阻害は認められなかった。根長は草丈と同傾向で長福、中川で明かな抑制がみられた。生育阻害の程度を地上部乾物重で比較すると、長福および中川は渡橋の1/5程度で、生育阻害が最も顕著であった。これについて土呂久Bで2/3近くも減少した。内美および土呂久Aは渡橋と全く優劣をつけ難く、これらの土壌では生育阻害は認められなかった。地下部乾物重も地上部乾物重とほぼ同傾向であった。

表23 ヒ素汚染土壌における水稻の生育(幼植物試験)

土壌名	草丈 (cm)	茎数 (本)	根長 (cm)	地上部 乾物重 (g)	同百分比	地下部 乾物重 (g)
渡 橋	34	8	15	0.83	100	0.34
長 福	23	2	5	0.17	20	0.05
中 川	24	2	5	0.18	22	0.07
内 美	35	8	16	0.83	100	0.34
土呂久A	32	8	16	0.83	100	0.35
土呂久B	35	4	17	0.34	41	0.23

以上のように性質が著しく異なる土壌間ではT-As濃度と生育阻害程度の関係は、一定の傾向はみだし難かった。しかし、土壌条件がほぼ同じであれば、T-Asが多いほど生育阻害は激しかった。例えば笹ヶ谷地区と土呂久地区を別々にみると、いずれもT-As濃度が高いほど程度のちがいはあるが阻害は激しくなった。つぎに1N塩酸可溶性Asの場合は、土壌の性質が著しく異なっている、その濃度に応じて水稻の生育阻害の程度が激しくなった。

Ca型As、Al型As、Fe型Asの個別的濃度でも、また含量でも水稻の生育との関係はT-As濃度の場合と同傾向であった。

3) コムギ幼植物試験

ヒ素形態と濃度のちがう土壌を用いて水稻の幼植物試験を行い、1N塩酸可溶性As濃度と水稻生育との間に密接な関係があることが明らかになった。このような関係が畑作物においてもみられるか、水稻と同じ土壌でコムギを用いて幼植物試験をおこなった。

その結果は、表24に示すように土壌のヒ素形態や濃度の影響は小さく、コムギの生育に大差がなかった。生育が最も劣る長福でさえ、汚染が問題にならない内美に比

べて地上部乾物重は約12%だけ低かったにすぎない。前節で述べたAs添加試験のハクサイおよびコマツナの場合のように、ヒ素汚染土壌においても可溶性As濃度の差異による影響は水稻に比較して軽少であった。

表24 ヒ素汚染土壌におけるコムギの生育(幼植物試験)

土壌名	草丈 (cm)	茎数 (本)	生体重 (g)	地上部 乾物重 (g)	同百分比 乾物重 (g)	地下部 乾物重 (g)
長 福	39.8	5	5.10	1.22	88	0.73
中 川	36.9	5	5.15	1.39	100	1.03
内 美	35.5	5	5.20	1.38	100	0.79
土呂久A	36.1	5	6.20	1.28	92	1.31
土呂久B	35.4	5	5.50	1.23	89	1.50

第3節 現地土壌のヒ素濃度と水稻収量の関係

1. 材料および実験・調査方法

笹ヶ谷鉾山周辺の水田約30haについて、1haに1点の割合で各水田につき水口、中央、水尻に分けて坪刈調査(3.3m²)を行なった。一方、坪刈調査した中心部から深さ15cmの柱状に表土を採取し、風乾後2mmのふるいを通過した細土を分析試料とした。

土壌ヒ素の分析は、T-Asと可溶性As(0.1N HCl可溶As)に分けて行なった。T-Asの分析は前節の方法と同じ。可溶性Asの分析は風乾細土10gを100ml 広口瓶に採り、1N HCl 50mlを加えて30℃で30分間水平振とう(振とう回数100回/分、振とう幅10cm)後、東洋ろ紙No5Bでろ過した。ろ液はヒ素濃度が0.1ppm以下となるように希釈し、その一定量を採り、ヒ素を原子吸光法またはAg-DDC法により定量した。

可溶性Asの分析は前節と同じ1N 塩酸可溶As分析法であるが、振とう時間を5分間であったものを本節では30分間に変更した。変更に当たっては島根、宮崎、大分、宮城の汚染地土壌を各々5点ずつ供試して検討し、その結果などに基づいて振とう時間を決定した。

2. 実験・調査結果

1) 分析法の検討

ヒ素汚染地土壌の性質が著しく異なる場合でも、1N HCl可溶Asは水稻の生育阻害と深い関連のあることが前節の幼植物試験の解析によって明らかになった。しかし、振とう時間が5分間では、一度に多数の試料を扱う場合、ヒ素の抽出液である1N HClを加え始めてから

終わるまでかなりの時間差を生じ、またろ過のときにも同様にはじめと終わりまでの時間差を生ずる。このような時間差は振とう時間が短いと誤差の原因となりうるように考えられる。一方抽出温度を30℃に設定しても、試料と抽出液を入れたポリエチレンびんを定温振とう機にかけてから、その温度に達するまでの時間が5分間では無理であるなどの理由で振とう時間を30分間に設定し、5分間の場合と比較した。その結果を表25に示した。

表25 振とう時間と1N HCl可溶Asとの関係

試料No	振とう時間			b/a	c/a	c/b
	5分a (ppm)	30分b (ppm)	30分c (ppm)			
島根—1	21.8	25.6	25.8	1.17	1.16	0.98
2	6.4	6.7	6.4	1.05	1.00	0.96
3	43.7	50.1	52.5	1.15	1.20	1.04
4	43.8	48.7	48.0	1.11	1.10	0.99
5	101.1	121.7	118.4	1.20	1.17	0.92
宮崎—1	38.8	39.3	41.5	1.01	1.07	1.06
2	22.6	20.8	21.5	0.92	0.95	1.03
3	195.5	231.9	240.5	1.18	1.23	1.03
4	11.0	12.6	12.1	1.15	1.10	0.96
5	6.5	7.6	6.6	1.17	1.02	0.87
大分—1	22.7	19.9	19.4	0.88	0.86	0.97
2	46.4	52.3	51.1	1.13	1.10	0.98
3	7.7	7.4	7.3	0.96	0.95	0.99
4	28.7	27.8	28.0	0.97	1.00	1.04
5	69.7	69.5	67.5	1.00	0.97	0.97
宮城—1	29.3	26.8	26.3	0.92	0.90	0.98
2	22.3	18.1	18.6	0.81	0.83	1.03
3	27.3	24.3	26.3	0.89	0.96	1.08
4	6.0	6.2	6.0	1.00	0.97	0.97
5	5.0	4.3	4.7	0.86	0.94	1.09

表25—2 平均値、標準偏差値、変動係数

項目	a	b	c	b/a	c/a	c/b
平均値(x)	37.82	41.08	41.06	1.027	1.024	0.997
標準偏差値(σ)	44.09	52.86	52.87	0.124	0.113	0.054
変動係数%(CV)				12.0	11.0	5.4

振とう時間を5分から30分に延長すると、土壌によって可溶性Asの測定値が増加するもの、ほとんど変わらないもの、減少するものがあった。可溶性Asを抽出するのに、振とう時間を5分間とするか、30分間とするかは、どちらがバラツキが少なく、再現性が高いかを考慮に入れねばならない。この実験結果を、振とう時間と測定値の平均値でみると、振とう時間5分間のaは37.8ppm Asで、30分間のbは41.1ppm、cも41.1ppmであり、若干後者の方が増加している。しかし、いずれも標準偏差値が平均値を上回っており、評価はむづかしい。供試土壌の可溶性ヒ素濃度が著しく異なるため、30分間振とうの測定値を5分間振とうの測定値で割って比を求め、その標準偏差値を平均値で割った変動係数(CV)で示すと、b/a、c/aのCVはそれぞれ12%と11%であり、ほぼ同程度であった。c/bのCVは5.4%で、前二者よりもバラツキが小さかった。したがって、振とう時間がちがえば、可溶性Asの測定値も若干変動するが、振とう時間を30分間に設定すれば、5%前後の誤差で測定可能であろう。

2) 可溶性As濃度と水稻収量

笹ヶ谷鉾山周辺の水田について可溶性As濃度と水稻収量との関係を1972と'73の2か年にわたり調査検討した。両年ともほぼ同様な傾向が得られたので、1972年の結果を図5に示した。

現地では、耕作者が異なり、栽培管理、作期、品種、土壌などの諸条件も異なる。そのなかで品種ではもち(粳)、管理面では放任栽培など極端にちがいのあるほ場に限り数箇所除外した。

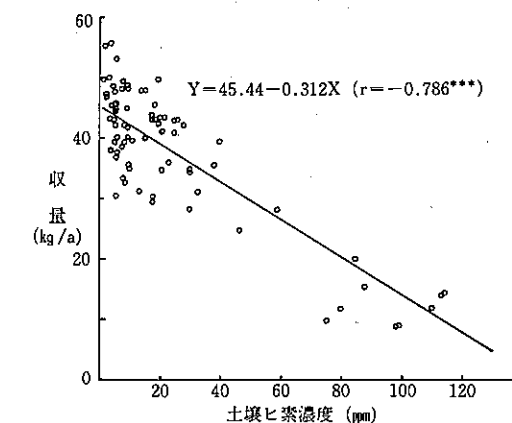


図5 現地土壌のヒ素濃度と水稻収量との関係

上図のように現地ほ場としては、土壌の可溶性Asと水稻収量との間に高い負の有意な相関係数が得られた。このことから、一筆毎に条件のちがうほ場にあっても、

本地区ではヒ素の影響がより強くはたらいっていることを示唆した。

T-As濃度と水稻収量との相関係数($r = -0.571^{***}$)はかなり高い。これは調査地区の土壌条件がそれほど大きく懸け離れていないことを裏付けるものであろう。しかし、可溶性Asと水稻収量との相関係数($r = -0.786^{***}$)は、T-Asの場合に比べてさらに高く、土壌のヒ素濃度と水稻収量との関連は、比較的類似した土壌条件でも可溶性Asよりもより密接であることを示した。

つぎに土壌の可溶性Asから水稻の減収率(R)を求めるため、回帰式 $Y = -aX + b$ から導いた、 $R = 100 - \{ \frac{(a - Y)}{a} \times 100 \}$ でRを計算した。ただしXは可溶性As、Yは収量(kg/a)、a、bは定数である。上式を笹ヶ谷地区の調査結果より導いた回帰式、 $Y = 45.4 - 0.312X$ でヒ素濃度から収量を算出し、それから減収率を計算すると表26が得られた。

1N HCl可溶Asが約15ppmになると10%程度の減収となり、半減濃度を計算で求めると73ppmとなった。これは回帰式からAs 0ppmにおける収量をもとにして、どれほど減収したかを示したものである。しかし、土壌中には天然にヒ素が存在しており、普通はその程度の含量で作物に対する障害はないものとみて、天然賦存量のAs濃度を基準として修正すると減収率はやや低くなった。

表26 土壌の可溶性As濃度と水稻の減収率

可溶性As (ppm)	10	15	20	30	50	80	120
収量(kg/a)	42.3	40.7	39.2	36.0	29.8	20.4	8.0
減収率(%)	6.9	10.3	13.7	34.3	34.3	55.1	82.4

第4節 考 察

1) 添加ヒ素濃度と作物の生育・収量

一定量の土壌にヒ素の添加量を変えることによって作物の生育および収量に及ぼす影響を検討した報告はかなり以前からみられる。この手法の特徴は、作物の生育障害のおおよその発生限界濃度を知ることができること、障害の軽微な状況から激甚な状況までを連続的に観察できヒ素障害の解析に役立つことである。しかし、それが現地の汚染地で直ちに適用できるとは限らない。それは、処理当年と以後年次を重ねると傾向が変わることがあるからである。しかし、従来の研究のほとんどは処理当年の成績だけのものが多かった。

本実験ではヒ素処理の初年目と2年目について水稻の

生育・収量に及ぼすヒ素の影響を検討した。添加ヒ素濃度と草丈、莖数との間に極めて高い負の相関関係があり、初年目よりも2年目で若干高い相関係数となった。このように土壌中のヒ素濃度が上昇すると生育抑制は一層強まったが、分けつ期よりも幼穂形成期以後に障害が強まり、初年目では10ppmで生育抑制がみられた。2年目は10ppmでは対照よりもかえって生育良好となり、20ppm以上では生育障害が著しくなった。成熟期の稈長、穂長、穂数ともヒ素濃度と負の高い相関が処理の初年目および2年目にみられ、ヒ素濃度の上昇に伴って生育抑制が顕著になった。つぎに、栄養生育量を示すわら重は、40ppm Asまでは急激に減少し、それ以上では比較的緩やかな減少をたどった。わら重の半減濃度は初年目が約50ppm As、2年目が120ppmで、明らかに2年目になると障害が軽減する。玄米重の半減濃度は、初年目が20ppm Asぐらいであるのに対して、2年目は約50ppmとなり、わら重よりも半減濃度ははるかに低い。このことは、栄養生長期よりも生殖生長期がヒ素の感受性が高く、障害が激しいことを意味する。

植物体の部位別ヒ素濃度は、前章でも述べたように根が他の部位よりも圧倒的に高く、ついで茎葉で、可食部の玄米は最も低い。また土壌のヒ素濃度が高くなると、それに伴って根および茎葉のヒ素濃度も高まったが、玄米のヒ素濃度は土壌のヒ素濃度が40ppmまでは次第に高くなり、それ以上になると逆に低下した。これはヒ素濃度が高まると、穂の障害が激しく、水の移動が少なくなり、穂への移行が制限されたことによるものと推定した。2年目になると根および茎葉のヒ素濃度は、前年と同傾向であったが、玄米のヒ素濃度は土壌のヒ素濃度の上昇に伴い増加し、前年の傾向と著しく異なった。これは初年目に比べてヒ素障害が減少し、徐々に穂にもヒ素が移行していたことを示すものである。

跡地土壌のT-As濃度は添加As濃度の70～90%の回収率となり、概して濃度の高い場合に回収率が低い傾向がみられた。この傾向はハクサイ、コマツナの跡地土壌のような畑状態でも同傾向であり、初年目と2年目の差はほとんどみられなかった。Reedら⁶⁹⁾はT-Asが試験開始時の存在量よりも、試験終了後に少ないことを見出し、水稻の吸収持ち去りでは説明できず、湛水下でガス状のアルシンに還元され損失することを示唆した。本実験では少なくとも初年目と2年目の跡地土壌のT-Asの差が小さく、また湛水下と畑状態で栽培した跡地土壌のT-Asの差が小さいことからガス状ヒ素の損失は量的には問題になるほどではないと考えられる。跡地の土壌溶液中のAsは、初年目よりも2年目が若干減少しており添

加ヒ素の一部が固定され、難溶化が進行したものと推定した。またEppsら⁷⁰⁾は土壌溶液中のAsが0.2ppm以上になると水稻に障害が発生したと報告しているが、本実験でも0.2ppm As以上で生育が抑制され、減収した。

添加したAsの大部分は、土壌に吸着されるが、その一部は土壌溶液中に溶出し、吸着されたAsと土壌溶液中のAsとは平衡状態を保っており、添加Asが多いほど土壌溶液中のAs濃度も高かった。

ハクサイは土壌のAs濃度が300ppmまでは発芽に対する影響はほとんどみられず、生育は全般にAs無添加に比べAs添加は生育が劣った。しかし、As濃度の上昇に伴う生育反応は水稻に比べて鈍感で、生育半減濃度は約100ppm Asであった。葉中As濃度は土壌のAs添加濃度の増加に伴い増加を示すが、水稻に比べて明かに低い。これは作物の種間差もあるが、畑状態では酸化的な土壌条件下にありヒ素の溶出が少ないため植物体のヒ素濃度も低く、生育への影響もかなり高濃度にならなければ表れ難かった。

コマツナをハクサイの後作として栽培したが、ヒ素による発芽障害は認められなかった。生育はAs無添加跡地よりもAs添加跡地のほうが若干勝り、しかもAs添加濃度が増加しても減収は認められなかった。また根の発育も80ppm Asまでは変わらず、120ppm以上で抑制された。このように2作目のコマツナは、As添加のほうがかえって生育が勝ったが、前作に施肥した肥料成分の残効があったこと、酸化的土壌条件でAsの固定がすすみ、いずれも障害限界濃度以下に達していたと推定した。その根拠として葉のAs濃度がハクサイの1/10～1/20で著しく低いことからうかがえる。しかし、作物の種間差もあり、すべてを土壌の可給態As (available As) の相違で説明できるか疑問も残るが、両者の差異は種間を超えて可給態Asの濃度が優先しているように推測した。根のAs濃度は茎葉の数10倍もあり、植物体中のAsは大部分が根に集積していることが明らかになった。しかし、As障害の激しい水稻に比べると1/100～1/300程度ではるかに低く、畑に転換すればヒ素障害は軽減し、一部のヒ素耐性の弱い作物を除けば、各種の作物が栽培可能になるであろう。

2) 土壌ヒ素の形態別濃度と作物の生育

成因の異なる現地の汚染水田土壌を用いて水稻とコムギの幼植物試験を行なった。

用いた土壌は、代表的ヒ素汚染地である笹ヶ谷地区および土呂久地区の土壌で前者は沖積土であり、後者はパン土性の強い火山灰土である。このような成因の違いは、著しく化学性が異なり、ヒ素の存在形態にも違いのある

ことが推定された。そこでヒ素形態の分別定量を行ない、作物の幼植物試験の結果とを併せて、生育と密接な関連のある形態を明らかにしようとした。

T-Asは土壌の性質がほぼ類似している場合に限り、その濃度によって水稻生育との関連がみられた。しかし土壌が違えば最高のT-As濃度を持つ火山灰土壌よりも、その1/2～1/3程度の沖積土で水稻の生育障害ははるかに激しかった。したがって、性質の著しく異なる土壌が含まれると、T-As濃度と水稻の生育との関係がみられなくなり、障害程度を推定する指標となり得ないことがわかった。

可溶性Asは土壌の種類に余り関係なく、その濃度が高くなるほど水稻の生育は悪くなり、障害程度を示す指標としての可能性が得られた。同地区ではT-Asでもある程度水稻の生育障害を示す指標になるが、それはT-Asに対する可溶性Asの割合、つまり溶出割合がかなり接近している場合に限られる。沖積土の笹ヶ谷地区は溶出割合が40～60%であるのに対して、火山灰土の土呂久地区では10%前後であり、両者間に著しい開きがあった。

このように、土壌のちがいによってヒ素の溶出割合が異なるのは、ヒ素の存在形態と関連があるように考えられる。この点を明らかにしようとしてヒ素の分別定量を試みた。その結果各土壌ともCa型As<Al型As<Fe型Asの順位で増加しており、溶解性の低い形態ほど多く存在した。笹ヶ谷地区土壌の可溶性AsはCa型As、Al型As、Fe型Asの含量にほぼ匹敵したが、土呂久地区土壌では含量のほうが6～10倍も高かった。Ca型Asは1 N HClには十分溶解するので、その外にAl型AsまたはFe型Asの一部分が溶解したものと考えられる。1 N HCl溶出割合の低い土呂久地区土壌は有機態Asの割合が高いためではないかと言う見方もある。そこで有機態Asを定量したところ、笹ヶ谷地区の土壌よりも土呂久地区の土壌が明らかに高かった。しかしAl型AsおよびFe型Asに比べて著しく低く、有機態Asの割合が高いために溶出割合が低いという見方は否定された。したがって1 N HCl可溶Asと関連の深い形態は見出せなかった。

同じヒ素汚染土壌において、コムギの生育は1 N HCl可溶As濃度のちがいによってほとんど左右されず、水稻に比べてヒ素の影響は小さかった。これはコムギに限らず、畑作物は酸化的な土壌条件下で栽培されるため、ヒ素の溶出が極めて少なく、また毒性の強い亜硫酸の生成が起こり難いからであろう。

しかし、土壌中のヒ素濃度が極端に高く、しかもヒ素の固定力の乏しい土壌ではかなり激しい障害を受けるこ

ともある。特にAs添加土壌では水溶性Asがその添加量に比例して増加するため障害が著しい。Woolsonら⁸⁸⁾はトウモロコシ (Zea mays) の生育は、作付け前に土壌へAs添加後インキュベーション時間に伴って増加することを明らかにした。このことは、添加ヒ素が時間の経過に伴い固定されて、生育障害が減少することを意味する。またAsの固定は土壌中に活性のFeやAl含量が多いほど速く、しかも多い。しかし、古い汚染地では、年次変化はあっても短期間に障害性が大きく変化することは少ない。

3) 現地汚染土壌のヒ素濃度と水稻収量

水稻のヒ素障害と最も関連の深いヒ素形態は、前述した1 N HCl可溶Asである。土壌の1 N HCl可溶Asの分析は、前の実験では振とう時間 (抽出時間) 5分間で行なったが、同時に多数の試料の分析をする場合、操作上の始めから終わりまでの時間差が試料間の抽出時間差となること、抽出温度を30°Cに設定しても5分間では所定の温度になり難い。以上のことはいずれも誤差の原因となると予想される。

分析法としては測定値のバラツキが少なく再現性の高い方法が要求される。そこで性質の異なる試料として島根、宮崎、大分、宮城の汚染地土壌をそれぞれ5点ずつ用い、振とう時間 (抽出時間) を5分間と30分間に設定して、1 N HCl可溶Asを比較した。振とう時間を5分間から30分間に延長すれば、可溶性Asの測定値はわずかに増加するものが多く、なかにはほとんど変わらないもの、再吸着のためか減少するものもみられた。しかし、大きい変動はなく、同研究室内ならば5%前後の誤差で測定可能であることが分かった。

そこで現地のヒ素汚染水田について、土壌の可溶性As濃度と水稻収量との関係を2か年にわたり調査し検討した。

調査地区のほ場は30haであったが、多くの耕作者からなり、栽培管理、作期、土壌条件などに違いがみられた。このうち極端にちがいのあるほ場に限り数箇所除外しただけであるが、土壌の可溶性Asと水稻収量との間に高い負の相関係数 ($r = -0.786^{***}$) が得られた。このように、一筆ごとにちがいのあるとみられたほ場で、高い負の相関関係があったことは、本地区の水稻が土壌Asの影響を強く受けていることを示すものであろう。このことは裏を返せば、可溶性Asは水稻の生育障害程度を示す指標となり得ることを示すものであろう。水稻の減収率を10%未満に抑えるための土壌中の可溶性As濃度を計算によって求めると、15ppm As未満になる。この値は土壌汚染防止法に基づく対策地域の指定要件とも一

致する。この法律では土壌のヒ素測定法に1規定塩酸可溶ヒ素の測定法が採用されている。本測定法の精度については、11研究室が参加して行った結果を増島⁴⁸⁾が取りまとめて報告している。それによれば政令で定められた基準値(本測定法で15ppm)では室内精度約6%、室間精度約13%であった。

また各種の抽出法による易溶性Asと水稻生育との関連を小山ら⁴⁹⁾はポット栽培で、清末ら³⁹⁾は現地ほ場で検討し、可溶性Asと水稻生育とは良い相関を示すことを報告した。

以上のように土壌にヒ素を添加した場合は、添加当年よりも2年目になると作物の生育障害が減少する。それは添加ヒ素が時間の経過とともに固定がすすむからである。また水稻は畑作物に比べてヒ素障害が激しいが、その原因は、湛水状態で栽培されるため土壌が還元状態になり、ヒ素が溶出し、しかも毒性が強まるためであると考えた。またヒ素障害は水稻の栄養生長期よりも生殖生長期で激しいことが分かった。

土壌の1規定塩酸可溶Asは、成因がちがいが性質が異なる土壌でも、水稻の生育との関連が深いことを、幼植物試験と現地のヒ素汚染水田で確認することができた。

第4章 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の生育に及ぼす影響

ヒ素汚染地で畑作物を栽培する場合には、あまり生育障害は問題にならないが、水稻を栽培すると激しい障害が発生することが多い。このことは前章でも触れたところであるが、しかし、水稻でも水管理^{93,99)}や高畦栽培⁴⁹⁾などにより、作土を酸化的に保てば生育障害を著しく軽減することからみて、ヒ素毒性に対する作物間の抵抗性の差異に起因するものでないことは明かである。したがって水稻のヒ素障害は、栽培環境—とりわけ湛水条件に問題があると考えられる。

ヒ素汚染地では、湛水条件で水稻に激しい障害が発現するのは、土壌の還元化に伴って生成したヒ酸の還元物質に起因するという説が有力であるが、実験的な根拠に乏しい面が少なくない。

そこでヒ素汚染水田における水稻生育障害の発現機構解明の第一段階として、培地におけるヒ酸と、その還元物質の主体である亜ヒ酸の存在が水稻の養分吸収および生育、収量に及ぼす影響を検討した。

第1節 養分吸収に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響

1. 材料および実験方法

1) 水耕栽培とヒ素処理法

4 l容の磁製ポットに塩化ビニールのざるをはめ、その底が2-3mm程度浸かるように井戸水を入れて、水稻品種日本晴を1973年6月12日に播種した。2葉期になると、よくそろった苗をポット当たり2本ずつ移植して水耕栽培を行った。基本培養液は木村B液で井戸水を加えて3 lにしたものでpHは5.0~5.5に塩酸を用いて調節した(表27)。

苗が5-6葉期になると、培養液中のAs濃度が0, 2.5, 5, 10ppmの4段階になるように、ヒ酸ナトリウム(Na_2HAsO_4)と亜ヒ酸ナトリウム(NaAsO_2)のそれぞれ3,000ppm As溶液を原液として所定量ずつ添加した。As価数の違いからヒ酸塩をAs(V)で、亜ヒ酸塩をAs(III)で表示し、各区2連で行った。培養液の更新は、As処理前は5日ごとに、処理後は2~4日ごとに行った。試験は雨が入らないようにポリエチレンフィルムで屋根をし、周囲は開放にした。

表27 実験開始時の培養液の組成

要素	濃度 (ppm)		給	源
	第1回	第2回	井水(ppm)	塩 類
$\text{NH}_4\text{-N}$	10.65	9.63	0.12	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$\text{NO}_3\text{-N}$	14.70	17.87	1.27	$\text{KNO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
P_2O_5	12.73	10.30	0.02	KH_2PO_4
K_2O	18.25	21.50	3.18	$\text{KNO}_3, \text{KH}_2\text{PO}_4$
CaO	21.65	43.33	23.40	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
MgO	24.49	27.32	9.90	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Fe	2.40	2.40	0.10	Fe-Citrate
SiO_2	—	40.09	40.83	—
Mn	—	0.12	0.12	—

注) 第1回の養分吸収試験のみ脱塩水を使用。その他の培養液は井水で調製しており、第2回の吸収試験の場合とほぼ同じ。

2) 養分・水分の吸収試験法

培養液の更新直後にAsを所定濃度となるように晴天の7月14日午前11時に添加し、48時間後に残存溶液の重量測定と養分成分の分析を行い、それぞれ無作付区との差し引き計算により、水および各種養分の吸収量を算出した。この実験は初めて処理を開始したときと、1週間処理を継続した後との2回におこなった。一方処理を25

日間継続後に稲体の乾物重の測定と分析を行い、養分とヒ素の吸収状況を調べた。

3) 培養液の分析法

$\text{NH}_4\text{-N}$ は蒸留滴定法、 $\text{NO}_3\text{-N}$ はフェノールジスルホン酸法による比色法でそれぞれ定量した。 CaO 、 MgO は原子吸光法で行い、定量に際しては、供試液に干渉抑制剤として1,000ppm Sr相当を塩化ストロンチウムで加えた。 K_2O は炎光法、 P_2O_5 はモリブデン青法による比色法、 SiO_2 はモリブデン黄法による比色法によりそれぞれ定量した。

2. 実験結果

土壌溶液中のヒ素は主にヒ酸または亜ヒ酸の形態で存

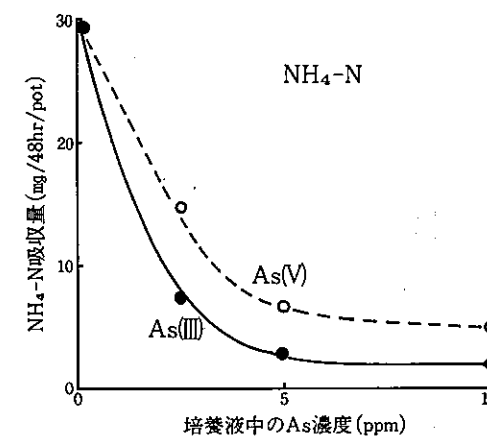


図6 As処理直後から48時間中の吸収量

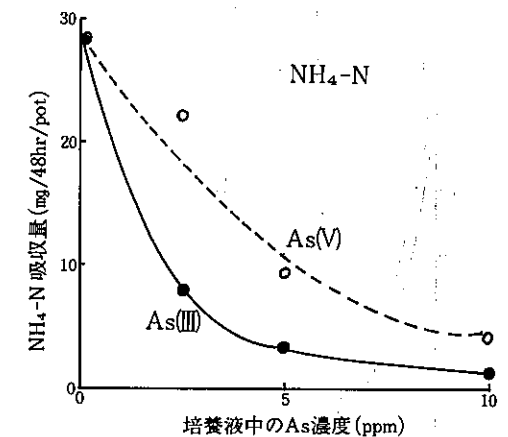


図7 As処理1週間後から48時間中の吸収量

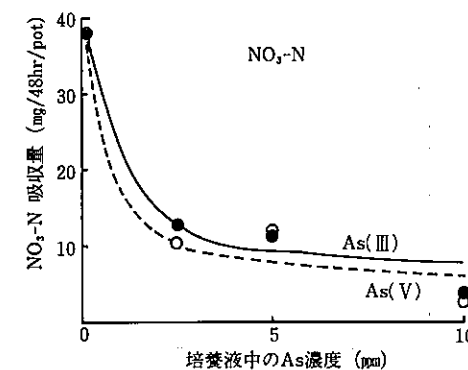


図8 As処理直後から48時間中の吸収量

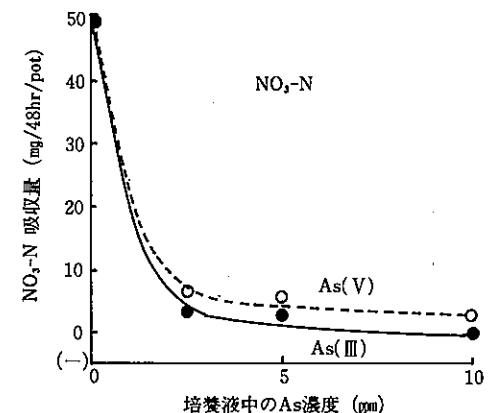


図9 As処理1週間後から48時間中の吸収量

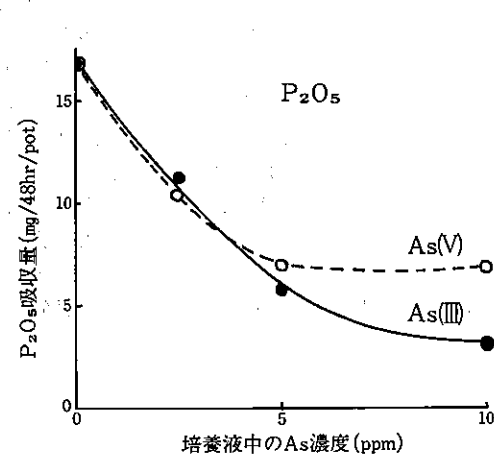


図10 As処理直後から48時間中の吸収量

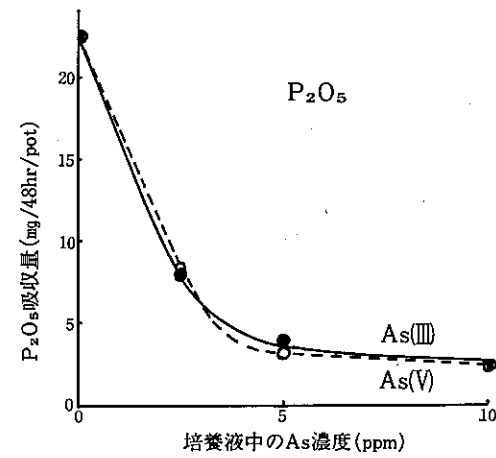


図11 As処理1週間後から48時間中の吸収量

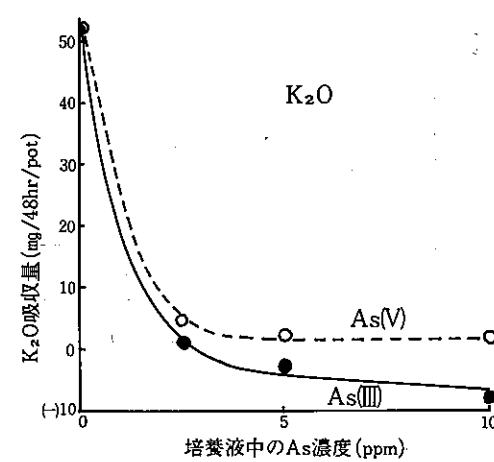


図12 As処理直後から48時間中の吸収量

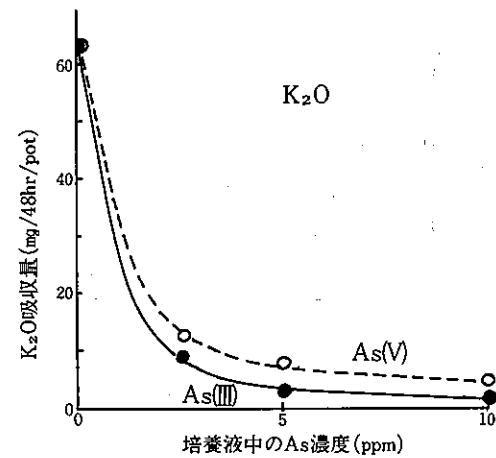


図13 As処理1週間後から48時間中の吸収量

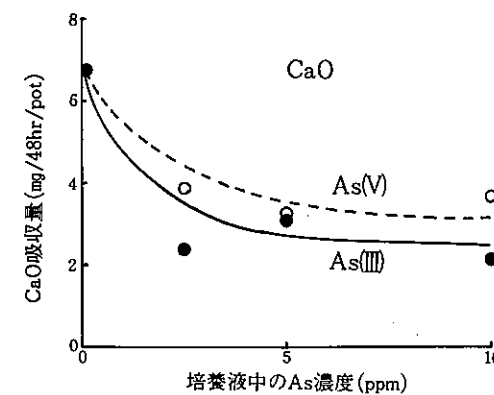


図14 As処理直後から48時間中の吸収量

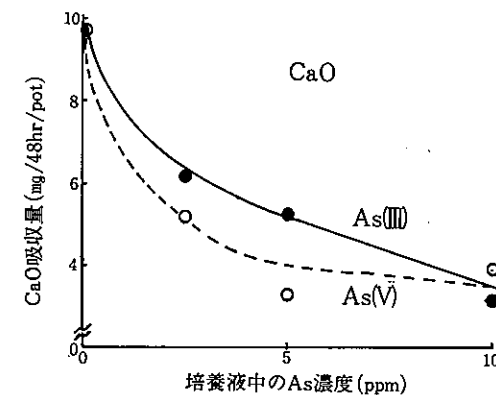


図15 As処理1週間後から48時間中の吸収量

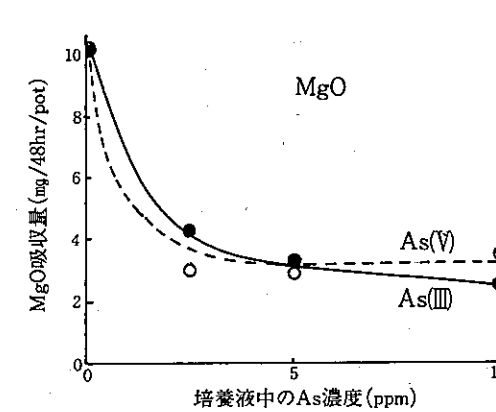


図16 As処理直後から48時間中の吸収量

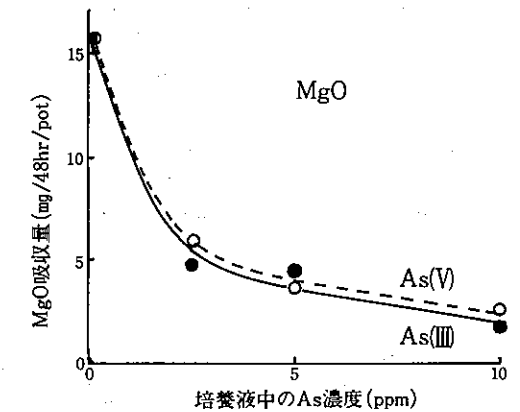


図17 As処理1週間後から48時間中の吸収量

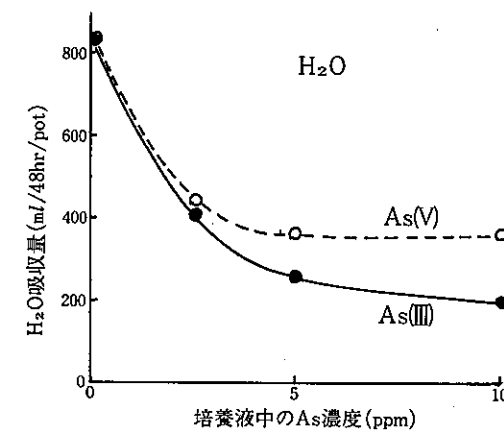


図18 As処理直後から48時間中の吸収量

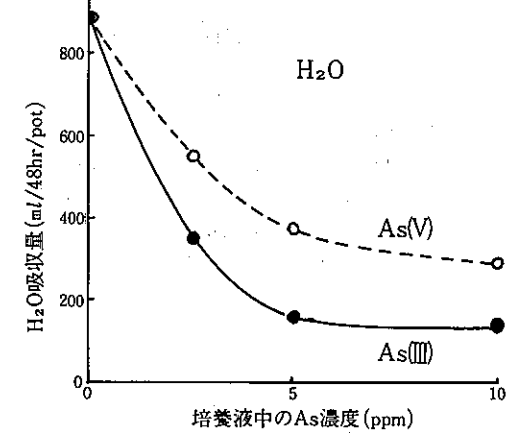


図19 As処理1週間後から48時間中の吸収量

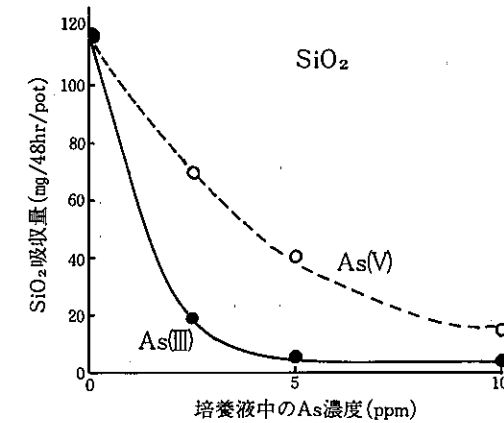


図20 As処理1週間後から48時間中の吸収量

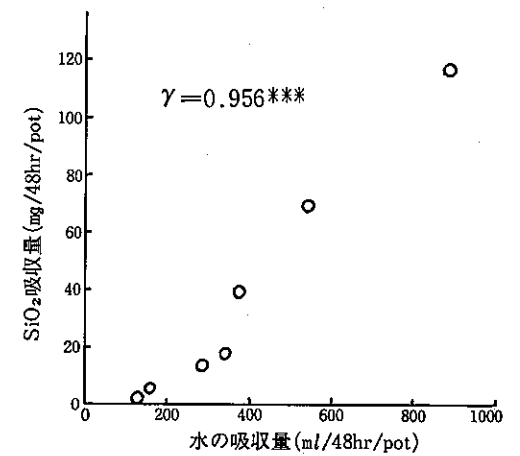


図21 水稻における水の吸収量と珪酸の吸収量との関係

図から明かなように As (III) または As (V) の濃度増加に伴い、水稻根の養分吸収は急激な低下を示すが、ある濃度以上になると緩慢な低下となり、成分によってはほぼ一定の値を示すようにみえた。この傾向は三井ら⁵⁰⁾が各種の呼吸阻害剤を添加して行った実験結果と類似しており、5 ppm As 添加では As(III) および As(V) とともに彼らのいう究極吸収に近いと考えられる。しかし

養分によっては、培地の As 濃度が上昇すれば、さらに緩やかな減少があり、10ppm As でもなおこのような減少が続くことも予想されるが、一応10ppm As を究極吸収点とみなして養分吸収阻害係数 (inhibition coefficient of nutrient absorption : I. C) を算出した値を表28に示した。

表28から As (III) または As (V) による養分の吸収

表28 養分吸収阻害係数 (IC)

吸収時期	処 理 (10ppm As)	IC*							
		NH ₄ -N	NO ₃ -N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	H ₂ O
処 理 直 後	As(III)	93	90	82	116	54	79	—	77
	As(V)	83	92	58	95	47	68	—	55
処 理 1週間後	As(III)	96	105	90	96	67	89	98	84
	As(V)	86	99	90	94	59	83	88	68

注) *IC = (対照区の養分吸収量 - 究極吸収点における養分吸収量) / 対照区の養分吸収量 × 100

阻害は、その種類によって異なり、阻害係数の大きい順に並べると、As 添加の初期はつぎのようになった。

As(III) : K₂O > NH₄, NO₃ > P₂O₅ > MgO, H₂O > CaO

As(V) : K₂O, NO₃ > NH₄ > MgO, P₂O₅ > H₂O > CaO

この順位は若干の違いはあるが、概観すると As (III) と As (V) とほぼ同傾向とみられることができよう。

つぎに As を含む培地にかなり適応したと思われる処理後1週間経過後の阻害順位を示すつぎのとおりである。

As(III) : NO₃ > SiO₂, K₂O, NH₄ > P₂O₅, MgO > H₂O > CaO

As(V) : NO₃, K₂O, P₂O₅ > SiO₂, NH₄ > MgO > H₂O > CaO

処理1週間後においては As (III) では全般に阻害係数が高くなったが、カリウムだけは減少し、各養分間の差は接近してきている。As (V) もカリウムを除いて増加し、特にリン酸の阻害が増大した。また養分の種類による差も As (III) 同様接近している。As (III) および As (V) による養分吸収の阻害順位は、ケイ酸とリン酸が逆になっているが、他はほぼ同傾向であった。

つぎに10ppm As (究極吸収) のときの養分吸収量を図22に示した。本図から明かなように、As 添加によって各種養分の吸収が著しく阻害されたが、As (III) が As (V) よりも阻害度は大きかった。しかし、その差は二、三の成分を除けば余り大きくなく、阻害のパターンは両者ともよく似ていた。処理を1週間継続すると、水とケイ酸の吸収は As (III) と As (V) との差異が明瞭にみとめ

られた (図23)。

以上の傾向から培地へ As を添加するとカリウム、窒素、珪酸などは顕著な吸収阻害を受けるのに対して、カルシウムおよびマグネシウムは比較的軽度の阻害であった。リン酸は As(III) で中程度の阻害であったが、As(V) では初期は軽度であり、1週間後になるとかなり大きい阻害をうけた。このような傾向は培地温度⁷⁹⁾および呼吸阻害剤の添加^{52,53)}などで養分吸収に及ぼす影響について研究された結果とリン酸以外はよく似た傾向であり、根の好気呼吸と関連があるように考えられた。

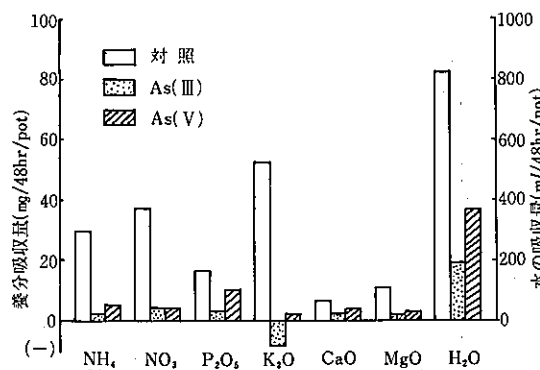


図22 ヒ酸及び亜ヒ酸が水稻の養分および水吸収に及ぼす影響—As処理直後から48時間中の吸収量—

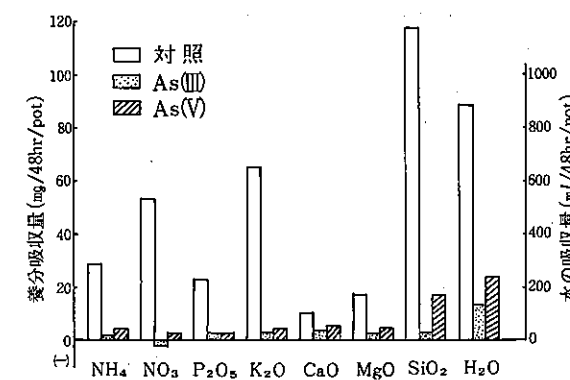


図23 ヒ酸及び亜ヒ酸が水稻の養分および水吸収に及ぼす影響

—As 処理1週間後から48時間中の吸収量—

第2節 根の呼吸に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響

1. 材料および実験方法

1) 溶存酸素の吸収試験法

根の呼吸に及ぼすヒ素の影響を知るため、予め別に水稻を水耕栽培し、生育のよくそろっているポットの培養液に、3 ppm As となるように前節で述べたヒ酸塩または亜ヒ酸塩をそれぞれ添加し、WINKLER 法により溶存酸素を測定した。

2) 分離根の呼吸測定法

水稻根の呼吸に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響を知るため、予め水稻を水耕栽培しておき、移植後30日経過した時点で根を切り離し、呼吸測定に用いた。根は新鮮重で約20gを正確に測り、前記のヒ酸塩および亜ヒ酸塩をそれぞれ添加し、0, 2.5, 5, 10ppm As となるように調製した培養液200ml中に浸して酸素吸収量を30分ごとに測定した。対照として呼吸阻害剤の窒化ナトリウム (NaN₃) を加えた。

植物根の呼吸測定は、マノメーターを備え、新鮮重20g程度の根を用いることのできる500ml 容器を有する装置 (O₂アップテスター、太洋科学工業製) を用いた。測定は25°Cの定温水槽中で行なった。

2. 実験結果

1) 根の溶存酸素吸収に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響

水稻根の溶存酸素吸収に対する As(III) および As(V) の影響を明らかにするため、水稻を予め水耕栽培し、根

の酸素消費量が最も大きく、亜硝酸の生成量の顕著な出穂前に、培養液中の As 濃度が3 ppm となるように As (III) または As (V) を添加した。添加直後から3時間後の溶存酸素量と、10日間処理を継続後に培養液を更新し、3時間後の溶存酸素量を測定して根による酸素吸収量を求めた結果は表29のとおりである。

表29 ヒ酸と亜ヒ酸が水稻根の溶存酸素吸収に及ぼす影響

吸収時期	処 理 (3ppm As)	酸素吸収量 O ₂ ml · l ⁻¹ · h ⁻¹	平均	吸収阻害 係 数	平均
対 照	A	1.42	1.39	0	0
	B	1.35		0	
処理直後 (3時間)	As(III) A	1.03	1.05	27	24
	B	1.07		21	
	As(V) A	1.24	1.22	13	12
	B	1.20		11	
対 照	A	1.02	1.08	0	0
	B	1.13		0	
処理10日後 (3時間)	As(III) A	0.51	0.50	50	54
	B	0.48		58	
	As(V) A	0.71	0.73	30	33
	B	0.74		35	

根による溶存酸素の吸収量は、初期 As (III) の添加で24%, As (V) では12%の減少を示した。処理後10日目の酸素吸収量は As (III) で54%, As (V) では33%減少している。この値は As 処理によって根群の発達が阻害されるため対照に比べて根重が減少しており、処理後10日目における単位根重当たり酸素吸収量は、上記の数値よりも多少大きく、阻害係数は小さくなるものと考えられる。培地に As が存在すれば養分や水の吸収のみならず、溶存酸素の吸収も阻害され、その程度は As (III) が As (V) よりも強かった。

水稻の根は培地酸素をよく利用し、水耕栽培では培養液を更新して24時間後に、ほとんどの酸素を吸収し尽くすこともある。ヒ素によって溶存酸素の吸収が妨げられれば、培地の Eh がヒ素添加の有無によって差異を生ずることも予測される。この点を確かめため、出穂前に培養液更新24時間後の Eh を測定した。その結果は表30に示すように、対照は明らかに Eh がヒ素添加の各区よりも低かった。

表30 As処理と培養液のEhおよびpH

処 理	Eh (V)	pH
対 照 (無処理)	0.32	6.0
As (III) 2.5ppm	0.45	5.6
5.0 "	0.47	5.5
10.0 "	0.54	5.5
As (V) 2.5 "	0.43	5.9
5.0 "	0.45	6.0
10.0 "	0.46	5.8

培養液更新24時間後
Eh: 電極挿入40分後測定

2) 分離根の呼吸に及ぼすヒ酸、亜ヒ酸および窒化ナトリウムの影響

水稻分離根の呼吸量は、As (III) 系列では対照に比較していずれも増加し、As 濃度が高まると呼吸量も増加するが、5 ppm As ($10^{-4.18}M$) でほぼ頭打ちした。この傾向は As (V) 系列でもみられ、培地にヒ素が存在すれば、水稻分離根の呼吸は昂進することが認められた。しかし窒化ナトリウム (NaN_3) では $0.01M/l$ で明かな根の呼吸阻害がみられ、養分の吸収阻害の面でヒ素との類似性があったが、呼吸の面では著しい違いのあることが分かった (表31)。

表31 水稻分離根の呼吸におよぼす As(III), As(V) および NaN_3 の影響

処 理	$O_2 m \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	比 率
対 照	0.85	100
As (III) 2.5ppm	0.94	111
5.0 "	1.00	118
10.0 "	1.03	121
As (V) 2.5 "	0.88	104
5.0 "	1.02	120
10.0 "	1.00	118
NaN_3 0.01 M	0.24	28
0.025 "	0.24	28

注) 根乾物重 1 g 当り

第3節 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の生育に及ぼす影響

1. 材料および実験方法

水耕栽培法およびヒ素処理については第1節で詳しく

述べたので、本節では同処理をした場合に水稻の生育にどのような影響があったか、外観的な観察・調査が中心である。

作物体の分析法: 乾燥植物粉末の 1~2 g をコニカルビーカーに採り、硝酸20~30ml を加え、時計皿でふたをし、 $150^{\circ}C$ のホットプレート上で加熱分解する。激しい分解が終了後、過塩素酸10ml を加えて約 $230^{\circ}C$ で加熱分解し、ほぼ乾固させ、つぎに 1 N 塩酸10ml を加えて加熱溶解し、ろ過洗浄後蒸留水で一定量にした。これを分析原液として適当に希釈して分析に供した。SiO₂ は重量法、N はケルダール法、P₂O₅ は比色法、K₂O は炎光法、CaO、MgO、Fe、Mn は原子吸光法で定量した。CaO、MgO の分析は前記と同様に 1,000ppm Sr を添加して行った。As は Ag-DDC 法による比色法で定量した。

2. 実験結果

1) 生育・収量

水耕栽培をしてきた水稻に対して、晴天の日の日中に培養液へ As を添加したところ、As (V) 系列では 10ppm As でも外観上の異常は認められなかった。しかし、As (III) 系列では、処理 1~2 時間後には 5 ppm でわずかに葉が巻き、10ppm では大半の葉が巻いて、水分の吸収阻害を受けていることが推定された。葉の溢液現象も As 添加によってみられなくなった。このような現象は実際に現地のヒ素汚染水田でもしばしば観察された。処理日数が多くなるに従って、As (III) 系列は濃度が高くなるほど下葉の枯れ上がりが多くなったが、As (V) 系列では下葉の枯れ上がりは比較的少なかった。根の外観は、対照では素直に伸び乳白色ないし淡黄色で、2 次根の発達に極めて良好であった。しかし、As 処理区の根は処理数日後に褐色に変わり、As 濃度が高くなるにつれて発根が悪くなり、新根も太くて短かく、粗剛となり、2 次根の発達が不良となった。その傾向は、As (V) 系列よりも As (III) 系列の方が著しかった (表32、写真6)。

As 処理後25日目 (顕花分化期頃) の水稻の生育状況は表33、写真4のとおりである。

As 処理によって草丈の伸長が悪くなり、茎数の増加も阻害されたが、その程度は同濃度の場合、As (V) 系列よりも As (III) 系列が著しかった。草丈の伸長、茎数の増加に対する抑制作用は、As 濃度の上昇に伴い激しくなったが、草丈よりも茎数で顕著であった (写真5)。乾物重では As 処理によって地上部および地下部とも著しい減少がみられた。このような傾向は、As (III) 系列が As (V) 系列よりも明らかに顕著で、半減濃度を内挿法で求めると、地上部で前者が 2 ppm As、後者で 3 ppm であった。根重の半減濃度は As (III) が 2.7ppm、As (V)

表32 As処理初期の水稻の生育状態

処 理	7/14 1.5時間後	7日後	7/21 根の概観
対 照	しおれない	しおれない	大半白、新旧区別やや困難、新根多く、長い。
As (III) 2.5ppm	しおれない	しおれない	大半黄褐、新根多く、やや長い。
5 "	わずかに葉が巻く	わずかに葉が巻く	大半黄褐、新根中、短い。
10 "	大部分葉が巻く	全部の葉が巻く	黄褐、新根なし。
As (V) 2.5ppm	しおれない	しおれない	大半黄褐、新根多く、かなり長い。
5 "	"	"	大半黄褐、新根やや多く、中。
10 "	"	"	大半黄褐、新根中、ごく短い。

表33 培地におけるヒ素の形態と濃度が水稻の生育におよぼす影響 (8/8)

処 理	草 丈 (cm)	茎 数 (本/pot)	地上部乾物重 (g/pot)	同 百分比	地下部乾物重 (g/pot)	同 百分比
対 照	58.9	53.5	25.30	100	8.65	100
As (III) 2.5ppm	38.1	26.0	9.70	38	4.70	55
5 "	33.9	20.5	3.83	15	1.94	22
10 "	33.6	16.5	2.65	11	0.86	10
As (V) 2.5ppm	45.4	31.0	13.73	54	6.04	70
5 "	34.4	27.5	9.25	37	4.02	46
10 "	36.6	23.0	5.49	21	1.87	21

で 4.5ppm であり、生育阻害作用は As (III) が As (V) よりもかなり強く、前者の 2.5ppm と後者の 5 ppm と同程度の乾物重が減少した (図24)。

つぎに収穫期における生育、収量調査結果を示すと表34、35のとおりである。

5 ppm As 以上になると枯れ葉が多くなり、これ以上長くおいても乾物重の増加はなく、根の腐敗、脱落のおそれがあるため早めに抜き取った。2.5ppm As で水稻の生育に明かな差異がみられ、As (III) が As (V) よりも生育の阻害は強く、乾物重でみると As (III) の場合は、対照区の 26% に As (V) では 57% にそれぞれ減少した。もみ重では、As (III) は 22%、As (V) では 65% の減収となった。

2) 植物体の無機組成および吸収量

培地に As を添加すれば、根による養分および水の吸収が選択的に阻害され、初めと、1 週間継続後とは、吸収状況にちがいのことを前に述べた。さらに処理が長期にわたれば、養分吸収にどのような影響があるかを知るため、As 処理25日後の植物体を分析した。その結果は表36に示すとおりである。

下表から明かなように、培地に As が存在すると、その濃度に応じて植物体の無機組成にも大きい影響が現れた。

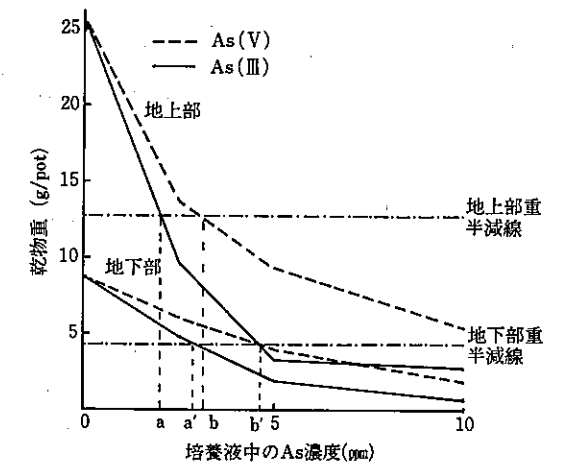


図24 ヒ素濃度と水稻の生育との関係

a : 地上部 As (III) 半減濃度
a' : 地下部 As (III) 半減濃度
b : 地上部 As (V) 半減濃度
b' : 地下部 As (V) 半減濃度

表34 培地におけるヒ素の形態と濃度が水稻の生育におよぼす影響（登熟期）

処	理	稈 長 (cm)	穂 長 (cm)	穂 数 (本)	備 考
対	照	57	14	28	
As (III)	2.5ppm	37	11	15	収穫直前調査
	5 "	—	—	—	枯死葉多く9月7日中止
	10 "	—	—	—	"
As (V)	2.5ppm	42	12	22	収穫直前調査
	5 "	—	—	—	枯死葉多く9月7日中止
	10 "	—	—	—	"

表35 培地におけるヒ素の形態と濃度が水稻の乾物重及び収量におよぼす影響（収穫期）

処	理	地上部乾物重 (g/pot)	根 重 (g/pot)	わら 重 (g/pot)	同百分比	もみ 重 (g/pot)	同百分比
対	照	94.79	10.86	55.51	100	37.27	100
As (III)	2.5ppm	24.61	3.78	16.52	30	8.10	22
	5 "	4.24	1.96	4.24	8	—	—
	10 "	1.68	0.57	1.68	3	—	—
As (V)	2.5ppm	53.56	6.54	35.65	64	24.37	65
	5 "	10.29	4.75	10.29	19	—	—
	10 "	4.19	1.69	4.19	8	—	—

表36 培地におけるヒ素の形態と濃度が水稻の無機組成におよぼす影響

処	理	部 位	T—N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	As (ppm)
対	照	茎 葉	1.72	0.65	1.66	0.43	0.90	360	20	1.1
		根	—	0.71	0.61	0.16	0.44	6,400	10	1.8
As (III)	2.5ppm	茎 葉	1.92	1.01	2.66	0.32	0.39	351	22	42
		根	—	1.11	0.71	0.23	0.16	9,000	16	1,078
	5 ppm	茎 葉	2.18	1.04	2.30	0.55	0.58	504	40	158
		根	—	1.83	0.45	0.41	0.18	19,200	24	2,392
	10 ppm	茎 葉	2.57	1.05	2.90	0.41	0.69	586	56	231
		根	—	3.02	0.29	0.73	0.27	33,400	90	5,260
As (V)	2.5ppm	茎 葉	1.90	0.68	1.97	0.25	0.36	290	22	44
		根	—	0.82	0.83	0.17	0.18	6,000	8	966
	5 ppm	茎 葉	1.71	0.62	1.52	0.26	0.34	418	24	70
		根	—	1.19	0.56	0.26	0.14	11,200	20	2,096
	10 ppm	茎 葉	1.65	0.64	1.49	0.30	0.43	688	50	154
		根	—	1.71	0.33	0.34	0.14	20,700	28	4,880

茎葉中の窒素濃度は、As (III) 系列では培地の As 濃度の増加に伴って明らかに上昇した。しかし、As (V) 系列では培地 As が2.5ppm で、茎葉の As 濃度は一度上昇したが、さらに As 濃度が増加すると、再び対照区か、それを下回る程度に低下した。このように培地の As 形態によって傾向が著しく異なるのは、As (III) が As (V) よりも生育阻害が大きいため稲体が小さくなり、窒素濃度が高くなったもので、吸収量では逆の傾向となった。

植物体のリン酸濃度は、根では培地の As 濃度の増加に伴い上昇した。この傾向は As (III) 系列が As (V) 系列よりも顕著であった。茎葉では培地の As 濃度によって、As (V) 系列はほとんど変わらず、As (III) 系列では全般に若干高く、濃度差によって余り変らなかった。

カリウム濃度は、根で培地の As 濃度が2.5ppm で一度高くなり、さらに As 濃度が増加すれば、低下傾向を示した。また As (III) 系列が As (V) 系列よりもカリウム濃度は低かった。茎葉のカリウム濃度は、As (V) 系列では根とほぼ同傾向であったが、As (III) 系列は著しく高濃度で、As 濃度の増加に伴って上昇傾向を示した。

マグネシウム濃度は、培地の As 濃度が増加しても、As (V) 系列では根、茎葉ともあまり変化がみられず、As (III) 系列では茎葉、根とも漸増した。しかし、いずれも対照区よりも低かった。

カルシウム濃度は、根では培地の As 濃度の増加に伴い比例的な上昇を示し、As (III) 系列が As (V) 系列よりも急上昇した。茎葉では As (V) 系列でカルシウム濃度が低く、As (III) 系列では若干増減はあったが一定の傾向はなく、対照区と大差なかった。

鉄濃度は、根ではリン酸同様、培地の As 濃度の増加に対応してほぼ直線的に増加した。茎葉においては、緩やかな上昇傾向がみられたが、As (III) と As (V) の明かな差異はみられなかった。

マンガン濃度は、As 濃度の増加で、根、茎葉とも上昇傾向がみられた。特に As (III) 系列でこの傾向は強かった。

ヒ素濃度は、根では培地の As 濃度の増加に比例して増加したが、As (III) 系列の方が多少急な上昇をしめした。茎葉では培地の As 濃度の増加で Sigmoid 曲線的な上昇を示し、5 ppm As 以上で差がつき、As (III) 系列が高くなった。

養分の吸収量は、As 処理の初期に行った実験結果とかなり違った傾向を示したが、As (III) が As (V) よりも吸収阻害が大きい点では一致しているといえよう。

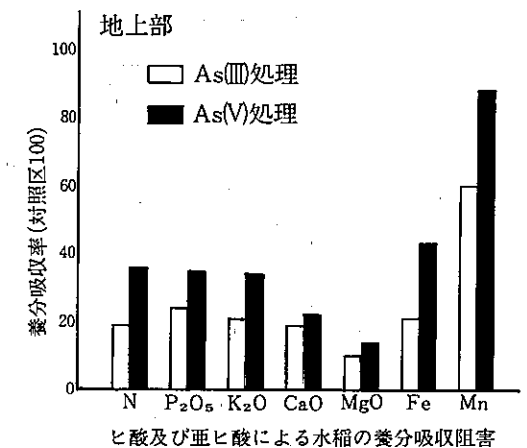


図25 As 処理25日後における養分吸収比率

第4節 生育時期とヒ酸および亜ヒ酸の障害性との関係

1. 材料および実験方法

水稻の生育期ごとにヒ素処理が終わると培地のヒ素除去の可能な水耕法で実験した。

供試品種は近畿33号で育苗法、栽培法は第1節で述べた方法に準じ、播種は遅く6月5日に行った。ヒ素処理はヒ酸および亜ヒ酸のナトリウム塩を As で 3 ppm となるように添加し、前節までと同様、As (V) と As (III) でそれぞれ表示した。As 処理期間は全期が7月8日から9月7日まで、この間に初期は分けつ期の20日間、中期は幼穂形成期前後の20日間、後期は出穂期前後の20日間である。この他に対照区を設けて、各区2連制で行ない、10月15日収穫するまで水耕を継続した。

植物体 As の分析は、前節で述べた方法に準じて行なった。

2. 実験結果

生育期をちがえて水稻に、ヒ素処理を施し生育、収量への影響を調べたところ表37～39が得られた。

初期の As 処理によって、草丈の伸長や分けつの発生が著しく抑制された。特に茎数は As (V) で半減し、As (III) では1/3に減少した。処理終了後3週間ぐらい経つと、草丈はかなり回復したが、茎数は依然として劣り、回復が遅く、As (V) で対照の3/4弱、As (III) で1/2弱であった。収穫期になると、生育はかなり回復しているが、対照区に比べて劣り、特に穂数の減少が著しかった。

表37 As処理時期と生育との関係

処	理	7/23		8/23		収 穫 期		
		草 丈 (cm)	茎 数 (本)	草 丈 (cm)	茎 数 (本)	稈 数 (cm)	穂 長 (cm)	穂 数 (本)
対 照		58.8	19.5	67.5	44.5	55.2	14.7	39.0
全 期	As (V)	44.6	7.5	44.9	11.0	35.9	11.1	9.5
	As (III)	29.0	4.0	31.5	3.0	24.7	10.6	5.5
初 期	As (V)	47.9	9.5	62.7	29.0	50.6	15.1	26.5
	As (III)	35.3	6.5	64.6	19.0	46.7	13.8	24.0
中 期	As (V)	—	—	63.6	40.5	50.8	14.0	36.0
	As (III)	—	—	57.1	31.0	34.4	10.7	26.0
後 期	As (V)	—	—	70.2	38.5	49.9	13.2	33.0
	As (III)	—	—	68.9	43.0	37.6	11.8	32.5

注) 茎数は本/pot * (月、日～月、日)

表38 As処理時期と収量との関係 (g/pot)

処	理	根 重	地上部全重	わら 重	わら 重 百分 比	もみ 重	もみ 重 百分 比
対 照		8.3	108.4	65.0	100	36.7	100
全 期	As (V)	2.1	15.3	9.1	14	4.4	12
	As (III)	0.6	4.4	2.8	4	1.1	3
初 期	As (V)	2.7	57.1	33.9	52	19.0	52
	As (III)	1.5	35.7	22.8	35	10.2	28
中 期	As (V)	3.7	71.4	38.6	59	25.2	69
	As (III)	3.0	25.0	19.2	30	1.5	4
後 期	As (V)	5.7	67.6	40.3	62	21.0	57
	As (III)	6.0	59.0	43.0	66	7.8	21

中期のAs処理は、稲体の栄養器官の生長がすすみ、外観的な生育抑制は比較的小さかった。しかしAs(III)ではかなり強い抑制があり、草丈、茎数は明かに劣った。収穫期に入ると対照区に比べて生育は劣り、As(V)では稈長、穂長は初期処理並みとなり、As(III)では初期処理よりも明らかに劣った。穂数は有効茎が決定した頃のAs処理であり、As(V)と対照区との差は小さかったけれども、As(III)ではかなり減少が目立った。後期処理のAs(V)では、稈長、穂長はそれ以前の処理と大差はなく、As(III)の場合は、強い抑制をうけ、中期処理にちかかった。穂数は既に決定された後であり、両者とも減少は小さかった。

根はヒ素を添加すると褐色になり、根群の発達が悪され、処理を中止すると新根の発生をみたが、回復は不十分で、早期の処理ほど根重が劣った。

収量調査の結果、わら重は常にAs(III)処理がAs(V)処理よりも劣り、処理時期が早いほど減少が激しかった。

もみ重は、As(V)の場合に30～50%の減収となったが、As処理の時期別の影響は、初期に最も強く、ついで後期で、中期は比較的弱かった。As(III)では全く傾向が逆になり、中期に障害が最も激しく、全期処理並みで収穫皆無に近く、後期は約80%、初期は70%の減収となった。

全期処理も、常にAs(III)がAs(V)よりも障害が強く、中期以後ますます生育不良となり、どちらも実質的な収穫皆無となった。

つぎに処理時期と収量構成要素との関係を見ると、全期は穂数の減少と一穂もみ数の著しい減少、中期処理のAs(III)では、一穂もみ数の減少と登熟歩合の甚だしい低下を挙げることができる。また各期ともAs(V)よりもAs(III)の減収が大きかったが、それは穂数および一穂もみ数の減少、登熟歩合の低下などによるものである。

As処理時期と植物体の根および茎葉のヒ素濃度は表39のとおりである。

表39 収量構成要素

処	理	穂数	一穂* もみ数	総もみ数	登 熟 もみ数	登熟歩合	千粒* 重
対 照		39.0	43.1	1676	1454	86.8	25.24
全 期	As(V)	9.5	28.9	266	197	73.5	22.34
〃	As(III)	5.5	19.6	80	46	65.1	23.91
初 期	As(V)	26.5	37.9	1008	769	75.9	24.70
〃	As(III)	24.0	24.9	604	398	66.9	25.63
中 期	As(V)	36.0	32.8	1180	1024	86.6	24.61
〃	As(III)	24.0	21.3	544	68	9.0	22.05
後 期	As(V)	33.0	36.2	1191	943	78.8	22.27
〃	As(III)	32.5	21.4	702	376	48.3	20.74

*弱小穂を含めたため一穂粒数が対照区でも少ない。

**精もみ数でないため千粒重が小さい。

上表から根のAs濃度は処理期間の長い全期処理が最も高く、時期別には処理時期が遅いほど高かった。またAs(III)とAs(V)との比較では、全期の場合、aとbで傾向が異なったが、他はいずれもAs(V)の方が高かった。茎葉のAs濃度も処理期間の長い全期で高く、他の処理区は、処理時期が遅いほど高かった。As(III)とAs(V)とでは、平均値でみると前者が若干高いが、aとbでこの傾向が逆になっているものもあり、明確な差はなかった。

表40 As処理時期と植物体のヒ素濃度

処理時期	As形態	根 (ppm As)			茎葉 (ppm As)		
		a	b	平均	a	b	平均
対 照	—	6	5	6	7.3	1.9	4.6
全 期	As(V)	1298	865	1082	30.8	17.5	24.2
	As(III)	971	908	940	28.9	24.5	26.7
初 期	As(V)	185	220	203	2.0	2.0	2.0
	As(III)	150	146	147	6.3	7.0	6.7
中 期	As(V)	420	396	40	11.4	16.8	14.1
	As(III)	242	208	25	17.6	16.7	17.2
後 期	As(V)	600	371	58	19.1	21.5	20.3
	As(III)	403	321	362	27.4	15.7	21.6

第5節 考 察

1. 根の養分吸収と呼吸に及ぼすヒ素および亜ヒ酸の影響

ヒ素汚染農耕地で畑作物はほとんど異常なく生育する場合でも、湛水して水稻を栽培すると激しい障害が発生

することが多い。この原因として、つぎのようなことが推定される。

(1)水稻は生育期間の大半が湛水状態で栽培されるため、土壌は還元状態となり、土壌溶液中のAs濃度が高まる。(2)土壌中Asがヒ酸塩から亜ヒ酸塩へ還元されるため、同濃度でも毒性が強まる。(3)土壌の還元過程で(1)から(2)への変化がおこる。すなわち、土壌が湛水後還元状態となり、土壌溶液中へ溶出するAs濃度の上昇と、溶出したAsがヒ酸から亜ヒ酸へ変化し、水稻の生育障害が強まる。以上の推定を立証するには、まず培地のヒ酸または亜ヒ酸濃度がどれほどで作物生育にどの程度の影響があるのか、また生育に大きく関与すると考えられる作物根の養水分吸収に対する影響を、ヒ酸および亜ヒ酸の濃度との関連で明らかにしておく必要がある。

従来、作物の生育に及ぼす培地のヒ酸と亜ヒ酸の影響については、若干の畑作物¹²⁾と果樹苗¹⁴⁾で行われているが、ヒ素障害の最も問題となる水稻ではほとんど行われていなかった。特にヒ素障害の発現機構の解明に必要な根の養分および水分吸収に及ぼす影響は、水稻のみならず畑作物についても報告をみない。

そこで水耕法でヒ酸または亜ヒ酸のナトリウム塩を培養液に添加して、水稻の養分および水分の吸収に及ぼす影響について検討を加えた。その結果は、前述したようにAs処理の初期、葉がしおれる場合はもちろん、外観上異常がみえなくても根の養水分の吸収が阻害されていることが分かった。また阻害の程度は、培地におけるAs濃度によって異なり、ある程度までは、その濃度の上昇によって養水分の吸収は急激に低下し、さらに濃度が増加すると、次第に緩やかな低下となり、ついにはほぼ一定の値となった。このような養分吸収の阻害パターンは、三井ら¹⁵⁾が数種の呼吸阻害剤を用いて行なった実験結果によく似ており、ヒ素濃度の増加に伴って指数曲線的な減少を示している。また養分吸収阻害も各要素とも一様でなく、選択的な阻害現象がみられ、リン酸以外は各要素の阻害順位も呼吸阻害剤を添加して行なわれた諸実験の結果^{4,15,16)}によく似ており、根の代謝活性の低下に起因するものと推察される。

ヒ酸と亜ヒ酸による水稻根の養分吸収の阻害作用を比較すると、つぎの3グループに分けられる。すなわち、(1)ヒ酸と亜ヒ酸との吸収阻害がほぼ同程度である成分……NO₃-N, MgO, CaO。(2)As処理の初期には亜ヒ酸の吸収阻害がヒ酸より明らかに大きかったが、1週間後は差が僅少になった成分……P₂O₅, K₂O。(3)亜ヒ酸がヒ酸より吸収阻害が明らかに大きい成分……NH₄-N, SiO₂, H₂O。

終極吸収においてさえ、(3)の成分はなお差異がみられることから、両者の阻害作用は単にその強弱の面のみで説明することは困難で、阻害の様式に多少のちがいがあるように推察される。

このうちケイ酸は、水の吸収と酷似しており、両者の相関は極めて高く、Asの形態とは関係なしに水とケイ酸の吸収量をプロットすれば、一つの直線上にほぼ乗ることがみられる。このことからケイ酸の吸収は、水の吸収に伴随していると考えた⁷⁷⁾。しかし、これは両者ともにほぼ同様な吸収阻害を受けているとみるべきであろう。

作物に対するAsの作用は亜ヒ酸とヒ酸とで毒性や代謝に差異があるといわれているが養分吸収の阻害状況から概観すると、両者とも類似の傾向がみられる。養分吸収に対して、呼吸阻害剤の添加⁸³⁾、培地温度⁷⁹⁾などで検討された結果を総合すると、 P_2O_5 、 K_2O 、 NH_4-N などの吸収は好気呼吸と密接に結びついて行なわれているが、CaOなどの吸収はほとんど呼吸と無関係である考えられている。

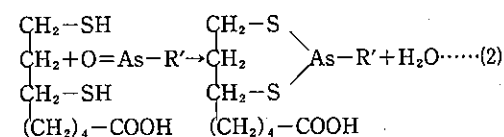
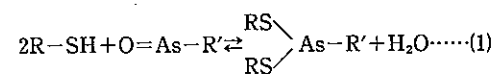
Asによる養分吸収阻害は、亜ヒ酸もヒ酸も上記の結果と類似しており、これらによって好気呼吸が阻害されるため、養分吸収が阻害されたと考えることができる。そこで水稻根の呼吸に及ぼすAsの影響を知るため、As処理後に地上部付きの根による溶存酸素の吸収状況を調べた結果、Asによって吸収阻害が認められ、その程度は亜ヒ酸がヒ酸よりも大きいことが分かった。前回の試験と同様な処理を行い、24時間後の溶存酸素量を測定したところ、処理前のヒ酸区で14%に、亜ヒ酸区で16%に減少し、両区の差が接近した。

一方、水稻分離根の呼吸に及ぼすヒ酸または亜ヒ酸の影響を調べたところ、むしろ、これらの添加によって呼吸は昂進した。以上のことから地上部のついた根と分離根とではヒ酸および亜ヒ酸に対する影響が異なるようにみえた。

As添加が植物の呼吸作用に及ぼす影響について行なわれた研究は少ない。BONNER⁸⁴⁾によればエン麦の子葉葉鞘切片のインドール酢酸による生長促進効果は、 10^{-4} ～ $10^{-5}M$ のヒ酸塩により阻害されるけれども、この範囲の濃度では呼吸は阻害されない。しかし、インドール酢酸の添加によって増大する呼吸は阻害されることを認め、この阻害作用がリン酸添加によって回復することを明らかにした。このことからヒ酸はリン酸代謝への影響をとおして生育阻害作用を生ずることを示唆している。またWICKER⁸⁵⁾は最近ビートの根およびカリフラワーの花芽から分離したミトコンドリアの酸化的リン酸化作用のヒ酸による脱共役の研究で、ヒ酸と呼吸との関連に

ついては、つぎのような特徴を示した。すなわち(1)ヒ酸による呼吸の増大はリン酸のそれを上回る。(2)ヒ酸による呼吸の昂進はリン酸で阻止できる。(3)ヒ酸の呼吸昂進をADP添加でさらに高めるとした。このようにヒ酸の存在で呼吸の昂進が認められ、水稻の分離根でみられた呼吸増大を裏付けた。

Asによる生育阻害を生化化学的な側面からみると、ヒ酸はリン酸との類似性のため、トリオースリン酸の酸化の際にリン酸の代行をすることができる。しかし、高エネルギー結合をもった物質、たとえば3-phospho-1-arsenoglyceric acidなどは著しく不安定であって、ただちに加水分解して、無機のヒ酸と3-phospho-glyceric acidになる⁹⁾。したがってヒ酸による阻害はトリオースリン酸の酸化が高エネルギーリン酸(ATP)の生成を伴うことなく進行するため呼吸作用は阻害されなくても、そのエネルギーを無駄に放散して、細胞中のATPが必要とする合成反応に著しい影響を及ぼす結果となる。酸化的リン酸化作用の脱共役剤(uncoupler)としてDNP(2,4-dinitro-phenol)はよく知られているが⁸⁶⁾、ヒ酸もADPのリン酸化作用の共役を破壊し、ATPの生成を阻害する。以上はヒ酸による阻害作用についての議論であったが、亜ヒ酸についての生化学的な阻害作用はSH基の関与する酵素作用を阻害するといわれている⁹⁾。亜ヒ酸はつぎのようにSH基と容易に反応する。すな



反応(1)は、cysteineのようなthiol化合物の過剰を加えることにより逆転する。(2)還元リボ酸のようなdithiol化合物と3価のヒ素は安定な環状構造を生成し、このような反応は逆転しない⁹⁾。したがってSH基を有する補酵素(CoA-SH)の反応を阻害し、ひいては、生育、養分吸収に影響するものと考えられる。

水稻根の養分吸収に及ぼすAsの影響を、その濃度が十分高い状態で形態別に検討した結果、As(III)による吸収阻害の度合いが大きいものから列举すると、 $K_2O > NO_3$ 、 $NH_4 > P_2O_5 > MgO > CaO$ の順位となり、As(V)

によっては、 K_2O 、 $NO_3 > NH_4 > MgO$ 、 $P_2O_5 > CaO$ の順位となることを前に述べた。この順位はリン酸以外は同傾向とみなして差し支えなからう。この傾向は25日間にわたってAs処理を継続後に、植物体を分析して求めた養分吸収量からの阻害順位とかなり異なる。前者の場合は48時間という短期間の実験であるのに対して、後者は比較的長期の実験である。短期間の実験ではAs以外の諸条件が極力同一となるように努めたが、長期間処理を継続すると、Asの形態、濃度、などによって養分および水分の吸収が異なる。その結果地上部の生育、下葉の枯れ上がり、地下部の発根、伸長、二次根の発達などに著しい相違を生ずる。このような相違はAs条件以外に光合成や養分吸収にも影響し、これらの各種因子のいわば積分によって実際には養分吸収が支配されることになる。実験開始時には培地のヒ素条件だけの違いであったものが、植物自体の大きさが異なり、生育ステージにも差を生ずるようになる。高橋ら⁷⁵⁾は水稻根の養分吸収に及ぼす温度の影響を研究し、短期間の試験はある一定時における微分的側面を明らかにする手段であるとした。

馬場ら⁹⁾は水稻が硫化水素を含む培養液に適応しているときと、適応がおこなないときでは、硫化水素の養分吸収に及ぼす影響が異なることを見いだした。すなわち処理の初期はカリウム、リン酸、アンモニアなどの阻害が大きいが、処理が長びくとリン酸やアンモニアは比較的阻害されなくなり、逆にマンガンの吸収阻害率が高くなった。本研究でも処理1週間後になると初期に比べて亜ヒ酸ではカリウムの阻害係数が減少して、ヒ酸ではリン酸、窒素、マグネシウム、カルシウム、水は高くなり、要素間の差も若干減少し、阻害順位も多少変わった。As処理25日後に植物体の分析で求めた養分吸収量で阻害率を計算すると、前記の順位とかなり相違がある。

このように処理期間によって阻害順位に若干変動はあるが、亜ヒ酸がヒ酸より阻害率の高い点は常に一致している。

2. 生育に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響

作物の生育に及ぼす亜ヒ酸およびヒ酸の影響についての報告は古くから行なわれているが、いずれも畑作物であり、同条件での比較は少ない。

CLEMENTS¹²⁾はトマト、スーダングラス、インゲンを用いて、水耕法によりヒ酸と亜ヒ酸の毒性をリン酸レベルを変えて試験した。亜ヒ酸の毒性はヒ酸の毒性に比べてトマトおよびスーダングラスでは約10倍、インゲンで約4倍も速く、激しかった。またリン酸レベルの上昇による障害軽減効果はヒ酸で高く、亜ヒ酸では低いか、またはほとんどなかった。LIEBIG³⁹⁾がレモン樹を水耕栽

培した場合のAs障害は亜ヒ酸5ppm As、ヒ酸10ppm Asで明らかに有害で、根および地上部の生育は著しく抑制されたが、枯死には至らなかった。

水稻の生育収量に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響を比較検討した報告は少ない。天正⁷⁷⁾が風乾土に対して100ppm As相当量のヒ酸と亜ヒ酸のナトリウム塩を添加して水稻幼植物で行なった試験では、ヒ酸より亜ヒ酸が地上部乾物重は、畑状態で約3%、湛水状態では約12%減少した程度で、両者の差は小さい。堤ら⁸³⁾も土壌にヒ酸と亜ヒ酸のナトリウム塩を添加してポット試験を行い生育半減レベルを亜ヒ酸ナトリウムで70ppm As、ヒ酸ナトリウムでは125ppm Asであるとしている。しかし土壌にヒ酸または亜ヒ酸を添加すると、土壌による吸着がAs形態により異なり、土壌溶液中のAs濃度が変化すること、土壌の酸化還元電位の変動に伴いAsの形態変化が起こり、両形態の毒性比較が困難であることから本研究では水耕法を採用した。

耕地では、水田でのみ土壌溶液中に存在が可能であると考えられる亜ヒ酸は、ヒ酸よりも明らかに水稻に対する障害が大きい。As処理25日後における生育状況を地上部乾物重で比較すると、2.5ppm Asで、As(III)処理の場合はAs(V)処理の1/3近く減少し、5ppm以上の減少では1/2以上の減少になっている。収穫期になるとAs(III)処理の生育阻害が次第に激しくなって、わら重および根重は2.5ppm AsでもAs(V)処理の1/2前後の減少となり、もみ収量においては1/3に減少した。このことからAs(III)の影響は茎葉、根よりも収量に強く現れることが明らかになった。

水稻のヒ素耐性が生育ステージによって差異があるか水耕法で検討した。As処理は初期、中期、後期の3期と全期(初期～後期)について行い、他に対照を設けた。ヒ酸を添加すると水稻の生育は著しく阻害されるが、各期を通じてAs(III)がAs(V)よりも阻害程度は大きかった。特に最高分げつ期から減数分裂期までの中期のAs(III)処理は、登熟度の著しい低下をきたし全期As(III)処理と変わらなくなり、実質的な収穫皆無に等しかった。しかしAs(V)処理では初期または後期処理と比べて劣らず、むしろやや勝った。この時期の後半は水分欠乏に敏感で、干ばつの影響を受けやすい。一方湛水により土壌還元が発達すると亜ヒ酸の生成を許し、被害を大きくするので生育中期は特に適切な水管理が必要であることを示唆した。

第5章 土壌中におけるヒ素の存在状態と挙動

土壌中でのヒ素の存在状態と挙動を明かにすることは、農耕地におけるヒ素汚染の解析や被害の発現機構の解明、さらには障害防止対策の確立上きわめて重要である。

従来この面での研究は、断片的には行なわれているが、系統だった研究は乏しかった。近年 WOOLSON ら^{87,88,89)}によって一連の研究がなされているが、汚染源はかつて盛んに使用された殺虫剤、殺菌剤、除草剤、乾燥剤などの農薬である。またいずれも畑地を対象に行なわれたもので、わが国のように鉱山を汚染源とし、主として水田が対象である場合と大きく異なる。本章では汚染水田土壌におけるヒ素の存在状態、汚染機構、挙動について現地調査と室内実験とで解析し検討した。

第1節 ヒ素の存在状態

1. 材料および調査・実験方法

1) 水田におけるヒ素の水平分布

代表的なヒ素汚染地域である笹ヶ谷鉱山周辺の水田につき1～2.5haに1点の割合で調査ほ場を選定し、水口、中央、水尻に分け、全ヒ素(T-As)、可溶性 As(1 N HCl 可溶 As)を分析した。分析方法は第3章で述べた方法で行なった。またヒ素と他の重金属との関連を明らかにするため0.1N HCl 可溶性の Cd, Cu, Zn をそれぞれ原子吸光法で分析した。

2) 土壌中におけるヒ素の垂直分布

ヒ素汚染水田と畑地の代表地点につき、As の垂直分布を知るため土壌断面において10cm間隔で試料を採取し、T-As、可溶性 As の分析に供した。分析方法は1)と同じである。

3) 土壌の粒度区分とヒ素の存在量

代表的なヒ素汚染水田3地点、畑地1地点とずり沈殿ダム(底土)1地点を選び、土壌の粒度区分別のヒ素濃度とその存在量を調べた。農耕地は、作土と下層のヒ素集積層から試料を採取し、ダムは底面から深さ20cmまでの低土を試料として採取した。各試料は10～200メッシュ(0.2～0.074mm)の粗粒画分と200メッシュ以下の細粒画分に分けて分析した。分析試料は風乾土をふるいで分け、粗粒と細粒画分の割合は別の試料を一定量とり、水中で団粒を破壊しながらふるい分けして求めた。

4) ヒ素の化合形態

水田土壌に比べて畑土壌は全ヒ素に対する可溶性ヒ素の占める割合が著しく低い。この原因を明らかにするた

め可溶性ヒ素の占める割合が著しく異なる現地の水田土壌(表層、下層)、畑土壌(表層、下層)、森林土壌(表層、下層)とヒ素($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を添加し、水稻2作後の火山灰土、沖積土を供試して、ヒ素の化合形態と可溶性ヒ素との関係を検討した。これらの分析法は第3章で述べた方法で、リン酸の分別定量法をヒ素に応用したものである。

2. 調査・実験結果

1) 水田におけるヒ素の水平分布

本地域における水田表層のT-Asの濃度範囲は7.6～137.9ppmで、鉱山と無関係の水系である対照水田とほとんど変わらないものから27倍もある水田が存在した。対照水田のT-Asは5ppmであり、全国(2,749地点)や島根県(40地点)の一般水田の平均T-As濃度7.7ppm⁹⁰⁾よりも多少下回っており、本地域と他地域との天然賦存量にはっきりした違いはみられなかった。次層になると表層よりも明らかに高く、濃度範囲は24.0～358.4ppmで、平均値で表層の2.3倍であった。対照水田の7倍以上のT-As濃度を、一応汚染地とみなせば、汚染範囲も図26と図27を比較すると、次層の方がはるかに広汎にわたっている。

可溶性 As の濃度範囲は2.8～101.6ppmで、対照水田と変わらないものから30倍余りもあるものが存在した。次層になると可溶性 As 濃度は全般に減少し、T-As に対する可溶性 As の割合、つまり溶出割合が明らかに低下することが認められた(図28、表41)。

つぎに笹ヶ谷鉱山周辺の水田における他の重金属類の汚染状況を明らかにするため、ヒ素と同地点で0.1N HCl 可溶の銅、亜鉛、カドミウムを分析調査した。その結果、土壌中の Cu 濃度範囲は8.1～54.2ppmで、土壌汚染防止法で対策地域の指定要件となる125ppm Cu を超える水田はみられず、全地点の平均値は対照水田や全国平均の約3倍程度であった。次層ではさらに Cu 濃度は低下し、本地域の銅汚染は軽度であることが分かった。

亜鉛の濃度範囲は表層土の5.2～67.5ppmで、対照水田と同程度から17倍程度までであるが、平均値では一般水田の2倍にも満たず、亜鉛による汚染は地域全体でみると軽度であり、次層は全般に表層よりも低い。

カドミウムの濃度範囲は表層で0.2～1.4ppmであり、鉱山の影響を受けていない対照水田とほとんど変わらないものから数倍ぐらい高いものまで含まれる。平均値では対照水田の2倍ぐらいであったが、本地域ではカドミウム汚染米(1ppmCd以上)が出現した水田もあり、そのような水田の表層では1.0ppm Cd程度かそれを上回った。しかし地域全体でみると汚染の程度は軽度であるといえよう。次層になるとさらに濃度は低下した。

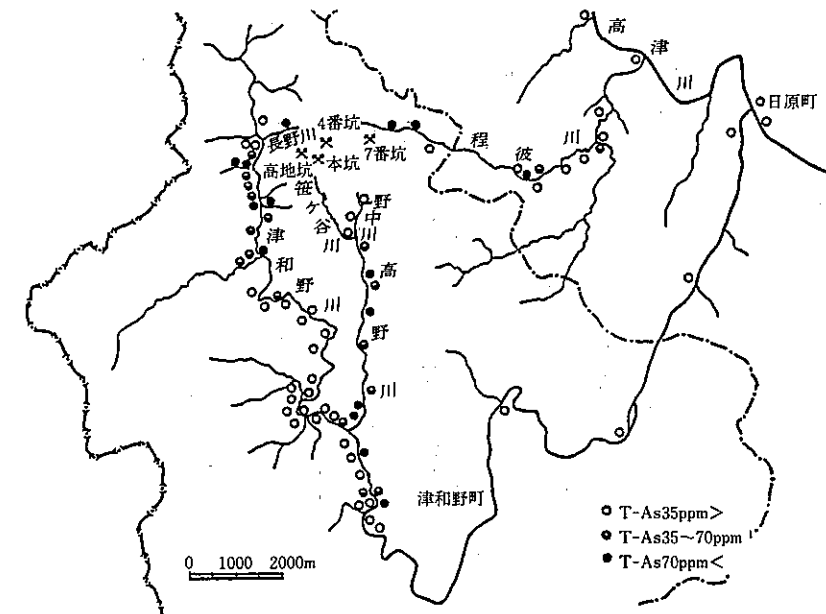


図26 農耕地のヒ素汚染状況図(表層のT-As)

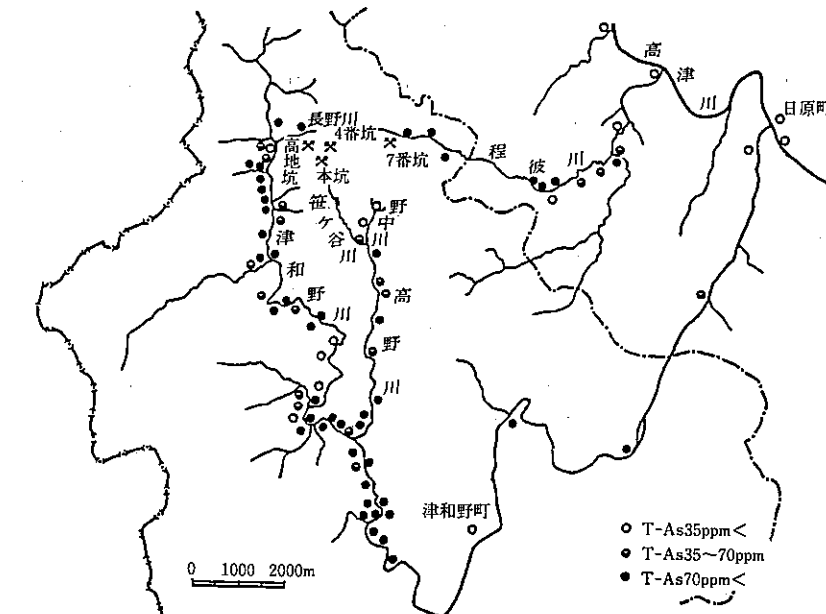


図27 農耕地のヒ素汚染状況図(次層のT-As)

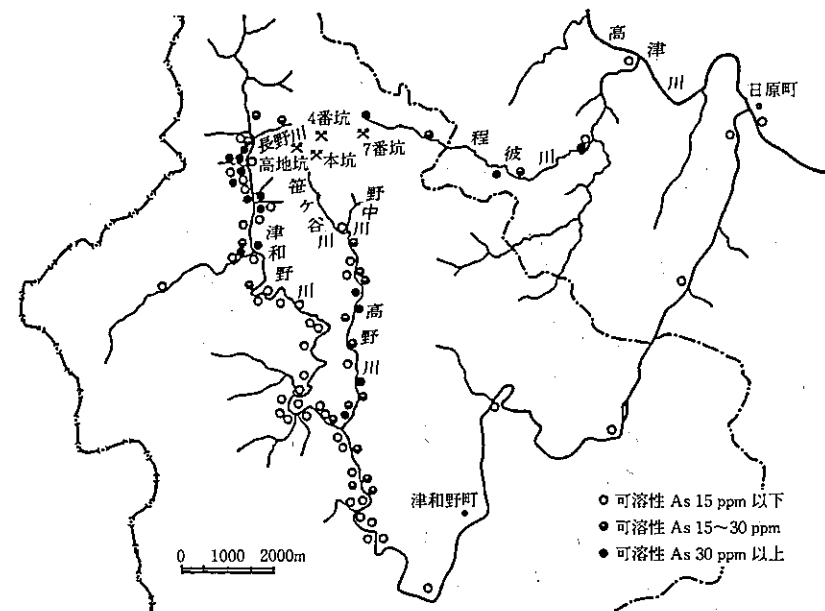


図28 農耕地のヒ素汚染状況図(表層の可溶性As)

表41 笹ヶ谷鉾山周辺水田土壌の重金属類

対象水田	層位	検体数	事項	T-As (ppm)	可溶性As* (ppm)	Cu** (ppm)	Zn** (ppm)	Cd** (ppm)
鉾山下流域水田	表層 (0~15cm)	74	濃度範囲	7.6~137.9	2.8~101.6	6.2~61.3	5.2~67.5	0.2~1.4
			平均値	36.7	23.3	21.0	14.7	0.42
			標準偏差	29.5	20.8	12.4	10.5	0.22
	次層 (15~30cm)	74	濃度範囲	24.0~358.4	0.9~36.5	3.0~33.2	1.9~53.8	0.1~1.1
			平均値	85.5	10.1	13.1	11.4	0.30
			標準偏差	55.0	7.2	8.2	13.7	0.20
対照地水田	表層 (0~15cm)	2	濃度範囲	4.6~5.4	2.5~3.9	6.5~7.1	3.6~4.1	0.2~0.25
			平均値	5.0	3.2	6.8	3.9	0.23
			標準偏差	0.71	1.2	0.5	0.4	0.04
	次層 (15~30cm)	2	濃度範囲	6.4~14.4	3.0~6.1	0.8~4.9	1.0	0.06~0.16
			平均値	10.4	4.6	2.9	1.0	0.11
			標準偏差	7.1	2.7	0.4	0	0.09

* 1 N-HCl 可溶 (試料採取地点が他の項目と異なる)。 ** 0.1N-HCl 可溶。

つぎに本地域における可溶性ヒ素と可溶性の銅、亜鉛、カドミウムとの相関をみると、表層では高くはないが有意の相関係数が得られた。しかし次層ではこのような関係は得られず、ヒ素と他の重金属元素間には、一定の関係を認めなかった(表42)。

つぎに調査ほ場における部位別ヒ素汚染状況を知るた

め、本地域の67調査ほ場について水口、中央、水尻部に分けて可溶性Asを分析し、それぞれ部位別に分析値の平均を求めたところ、部位による濃度差がみられなかった。そこで土壌中の可溶性Asが15ppm以上の水田を汚染地とみなして、それらの水田について部位別の平均値を求めたところ、可溶性As濃度の平均値が13ppm前後

高くなっただけで、部位別の濃度勾配はやはりみられなかった(表43)。

表42 鉾山周辺水田土壌のヒ素と他の重金属との関係

層位	関連元素	ほ場数	相関係数	回帰式
表層	As: Cu	74	0.609***	$y = 6.24 + 1.45x$
	As: Cu	//	0.423***	$y = 19.13 + 1.18x$
	As: Cd	//	0.471***	$y = 10.12 + 62.88x$
	Cu: Zn	//	0.621***	$y = 3.61 + 0.53x$
次層	As: Cu	74	0.290	—
	As: Zn	//	0.433	—
	As: Cd	//	0.242	—
	Cu: Zn	//	0.474*	—

表43 水田の部位別ヒ素濃度

対象水田	検体数	事 項	水 口	中 央	水 尻
			可溶性 As (ppm)		
鉾山下流域全地点	67	濃度範囲	3.4~88.8	2.8~101.6	2.7~69.4
		平 均	22.4	23.3	23.0
		標準偏差	19.3	20.8	18.2
		濃度範囲	18.2~88.8	15.2~101.6	16.9~69.4
汚染水田 (As _{15ppm} <)	35	平 均	36.1	37.2	35.9
		標準偏差	17.4	19.6	16.2

2) 土壌中ヒ素の垂直分布

土壌中におけるヒ素の垂直分布は、種々の自然的、人為的要因によって影響されるため、場所によりいくつかの違ったパターンを示す。

(1) 水田

本地域における水田土壌中のヒ素は、多くの場合浅いもので20cmぐらいに、深いもので40~50cmぐらいのところに集積層が存在することが分かった。しかし銅、亜鉛、カドミウムなどは前述したように表層に多く、下層になると急速な減少を示した。このことはヒ素の移動性が銅、亜鉛、カドミウムに比べて高く、田面水の浸透に伴って溶脱し、下層へ集積したことをうかがわせた。このような水田は、本地域に多い灰色低地土を主とし、一部に灰褐色低地土を含む。地下水位の高い中粗粒グライ土のところでは逆に表層に多く、下層になると急速に減少した。これは水が下層から表層へ多く移動し、ヒ素が表層に止まっていることを示すものであろう。以上は T-As であ

るが、可溶性Asは表層ほど高く、可溶性As/T-As比はどの水田でも下層のヒ素集積層で最も低い。しかし中粗粒強グライ土のように表層へ集積しているところでは、むしろ最も高かった。前記した2種類はヒ素の垂直分布の基本パターンであるが、この他にも図29のようなパターンがみられた。このようなヒ素の垂直分布のパターンは、土壌類型と共に汚染の新旧や機構を考察する上で有力な手掛かりを与えるものであろう。

土壌中の大部分のヒ素は鉄、アルミニウム、カルシウムなどと結合して存在するものと考えられる。このうち1 N HCl 可溶Asがどんなものと結合しているかを推定するため、同時に抽出されたFe, Al, Caと可溶性Asとの相関係数を計算したところ、可溶性AsとFe間になり高い相関がみられた。CaとAlについては、地点によって高い相関のあるものとそうでないものがあった。また土壌断面における遊離FeとT-As間の関連を明かにするため、両者の相関を調べたところ、有意な高い相関のある水田とそうでない水田があった。このことは、上部から溶脱したAsが遊離酸化鉄の多い層で共沈し、ヒ素の集積層が形成されるものと考えられたが、ほ場によっては、遊離酸化鉄の富化した層でなくとも、ヒ素の集積がおこり得ることを示唆した(表44)。

表44 土壌の可溶性Asと同時溶出するCa, Al, Feとの相関係数および遊離FeとT-Asとの相関係数

関連元素	水田a	水田b	水田c	水田d
可溶性	As: Ca	0.92**	0.76	0.60
	As: Al	0.37	0.88*	0.75
	As: Fe	0.84*	0.95**	0.87*
遊離	Fe: T-As	0.46	0.88**	0.73

(2) 畑地

現況は畑地として利用されているが、かつて水田であり、ヒ素汚染によって水稻の生育障害が激しくなり、それを回避するため畑に転換しているところもある。過去に水田であった時期があるため、初めから畑であったものと若干異なり、深さ20cmぐらいのところに発達不十分ではあるがT-Asの集積がみられ、それよりも深くなるにしたがって漸減した。可溶性Asは表層に比べて下層になると明らかな減少を示した。畑土壌は水田土壌に比べて可溶性As/T-As比が低い。

3) 粒度区分とヒ素の存在量

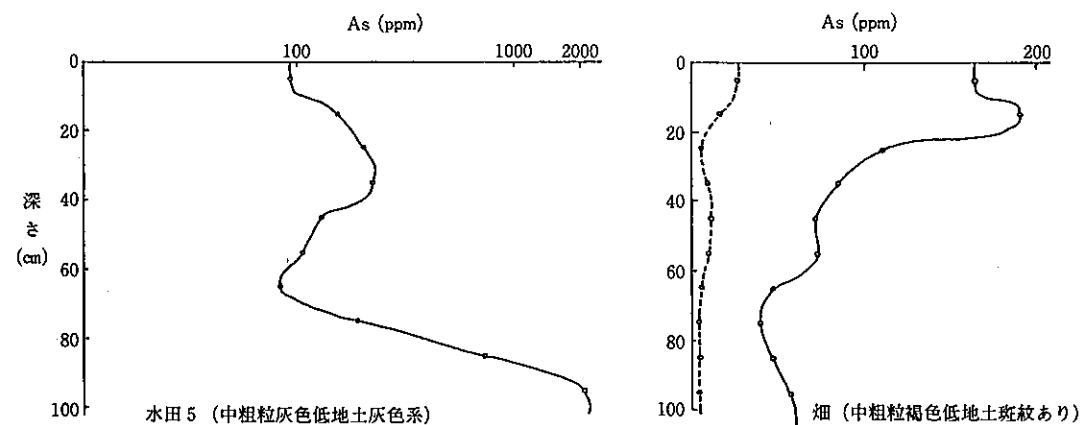
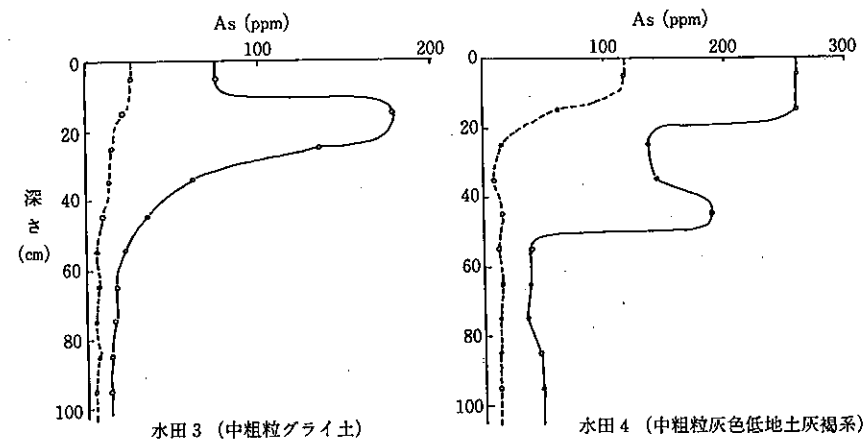
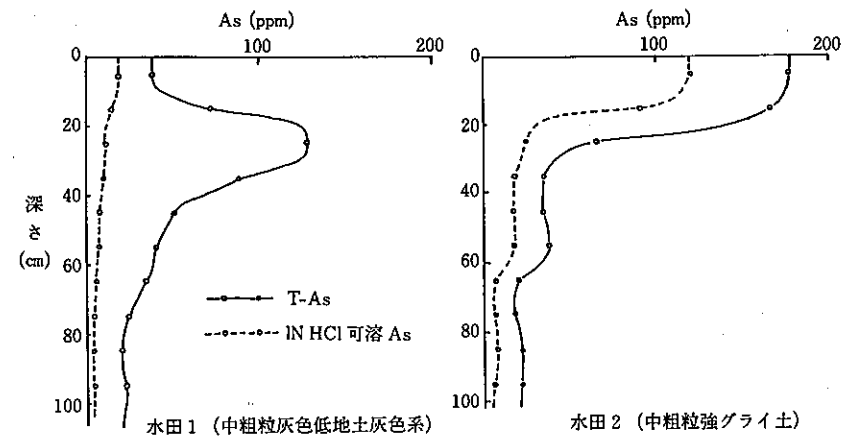


図29 土壌中ヒ素の垂直分布パターン

土壌の粒度区分によるヒ素濃度は、T-Asでは細粒（200メッシュ以下）が粗粒（10～200メッシュ）よりも高い傾向がみられたが、水田下層土の中にはかなり接近しているもの、またはわずかながら粗粒の方が細粒よりも高いものもみられた（表45）。畑土壌も細粒と粗粒のT-As濃度は接近しているが前者の方が多少高かった。可

溶性Asも細粒が高く、特に水田作土やダム底土では粗粒の6～30倍も高かった。下層になると可溶性Asの減少を示したが、特に細粒で著しく、そのため粗粒と細粒の差が小さくなった。畑の作土では粗粒と細粒間の差が小さく、下層になると若干差がみられたが、水田とは違って細粒よりも粗粒で減少が大きかった。

表45 土壌の粒度区分とヒ素の存在状態

地点番号	土層の深さ (cm)	粒度区分	T-As (ppm)	可溶性As (ppm)	可溶性As (%) T-As	粒度別 存在比 (%)	T-As 存在比 (%)	可溶性As 存在比 (%)
水田 1	0～10	粗粒	60.4	1.2	2.0	32.0	23.4	1.3
		細粒	92.6	44.7	48.3	68.0	76.6	98.7
	10～20	粗粒	116.8	13.8	11.8	49.7	34.1	29.5
		細粒	222.7	32.5	14.6	50.3	65.9	70.5
水田 2	0～15	粗粒	67.5	10.0	14.8	35.1	26.5	8.7
		細粒	100.9	60.8	60.3	64.9	73.5	91.9
	15～30	粗粒	114.5	0.5	0.4	35.6	37.7	9.7
		細粒	104.4	2.8	2.7	64.4	62.3	90.3
水田 3	0～15	粗粒	83.5	9.5	11.4	44.3	28.2	6.2
		細粒	168.7	115.0	68.2	55.7	71.8	93.8
	35～45	粗粒	132.1	2.2	1.7	40.3	33.9	24.9
		細粒	173.6	4.4	2.5	59.7	66.1	75.1
畑	0～10	粗粒	148.7	22.5	15.1	40.8	38.0	36.3
		細粒	167.3	27.1	16.2	59.2	62.0	63.7
	10～20	粗粒	164.0	14.1	8.6	37.1	34.4	25.9
		細粒	184.2	23.8	12.9	62.9	65.6	74.1
ダム	0～20	粗粒	64.7	19.9	30.8	33.5	8.7	5.0
		細粒	342.0	190.9	55.8	66.5	91.3	95.0

4) 土壌中ヒ素の化合形態

ヒ素汚染地の水田、畑およびヒ素の天然賦存量の多い森林土壌におけるヒ素の形態別濃度は、いずれも表層、下層ともFe型As>Al型As>Ca型Asの順位であった。土壌にヒ素を添加して水稻を2作した跡地では、沖積土壌の場合Fe型As=Al型As>Ca型Asの順位となったが、火山灰土壌ではAl型As>Fe型As>Ca型Asの順位となり、Fe型Asに比べてAl型Asが勝った。現地土壌では溶解性の低いFe型Asが優勢であるのに対して、ヒ素添加土壌では溶解性の高いCa型AsやAl型Asが多くなっているのが特徴である（表46、図30）。

水田の表層土に比べて下層土は、T-Asに対して可溶性Asの割合が著しく低いが、Al型As、Ca型Asの割合も同様に低い。また水田の表層土に比べて畑土壌では可溶性Asの割合が低いが、Al型As、Ca型Asの割合が低くなっており、この違いがT-Asに対する可溶性Asの割合を左右していると推定した。そこで可溶性AsとAl

型Asとの関係を検討したところ、図31のように可溶性Asの増大に伴いAl型Asが増加した。つぎに可溶性AsとAl型As、Ca型Asの含量との間にも両者はほぼ同レベルで、高い相関がみられ、これらの含量の増加により、可溶性Asが増加することが明らかになった。一方、Fe型Asと可溶性Asの間には相関はみられず、表層と下層との違いも、Fe型Asに差異がなく関係ないとみられた。Ca型As、Al型As、Fe型Asの含量と可溶性Asとの相関は、Fe型Asが加わるためCa型As、Al型Asの含量の場合より若干低くなった。しかし3形態の含量の増加は可溶性Asの増加とかなり深い関係がみられたが、可溶性Asの低い森林土壌は、一次回帰式で求めた直線からは外れ、一見無関係のようにみえた。そこで対数回帰式を導いて、可溶性Asと3形態のAs含量から求めた曲線では、きわめて密接な関係が得られた。すなわち可溶性As濃度の低い場合は、わずかの濃度増加で含量は急速に増加した。

表46 土壌のpHおよびヒ素の形態

土壌	深さ (cm)	pH (H ₂ O)	T-As (ppm)	可溶性 As (ppm)	Ca-As ^a (ppm)	Al-As ^a (ppm)	Fe-As ^a (ppm)
水田 1	0~10	5.9	76.6	29.4	2.9	21.2	26.2
	20~30	6.4	137.4	17.2	0.9	19.8	53.1
水田 2	0~10	5.7	42.7	18.0	2.1	17.0	20.8
	20~30	5.9	125.7	11.3	1.3	6.0	44.8
畑 1	0~10	5.0	158.4	24.8	2.0	13.8	60.8
	20~30	4.6	145.2	21.9	1.0	15.8	53.9
畑 2	0~10	4.7	164.0	30.5	2.3	18.5	57.6
	20~30	5.4	173.2	13.9	0.8	16.2	60.5
森 林	0~10	4.5	65.1	2.7	0.3	0.7	15.5
	20~30	4.4	27.0	1.6	0.3	0.6	9.0
火山 (As添加) 1		5.1	138.0	94.3	20.4	60.5	34.9
灰土 (") 2		5.3	116.0	74.2	25.0	40.9	25.0
沖積 (As添加) 1		5.3	107.6	47.5	24.5	30.7	33.5
土 (") 2		5.3	122.2	48.8	23.2	36.2	40.1

注) a : Ca-As : Ca型 As, Al-As : Al型 As, Fe-As : Fe型 As

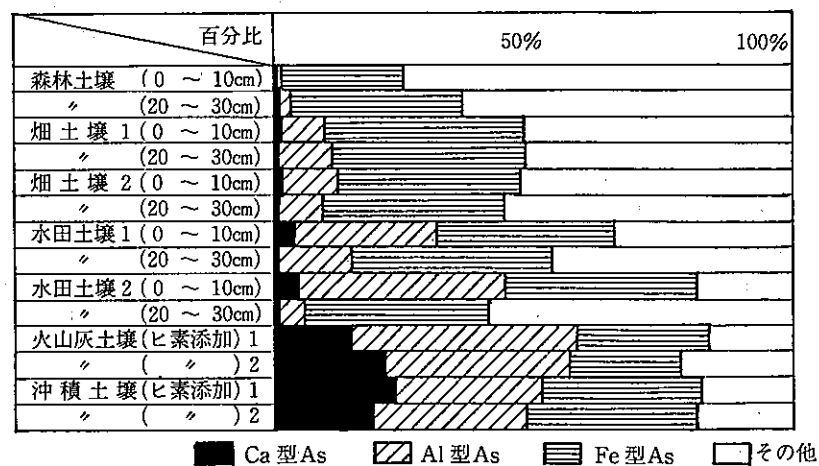


図30 土壌ヒ素の形態別百分比

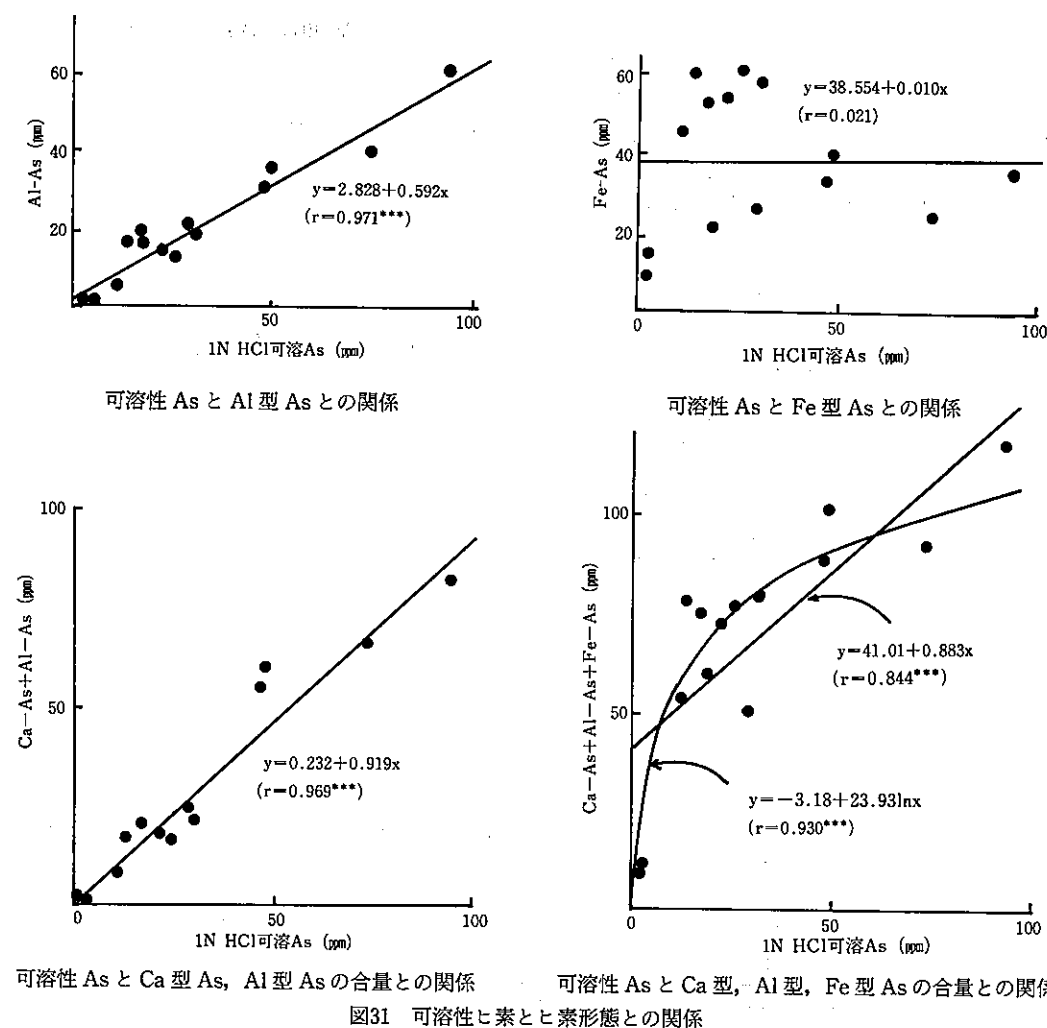


図31 可溶性ヒ素とヒ素形態との関係

第2節 土壌の酸化還元状態とヒ素の行動

1. 材料および実験方法

1) 土壌の還元化に伴うヒ素の溶出

易分解性有機物を含む土壌を湛水すると、温度条件の違いによって還元化の発達程度が著しく異なる。このことに着目して、風乾した笹ヶ谷地区のヒ素汚染土壌を、土柱6cm以上となるように一定量ずつ50ml容の遠沈管に採り、約1.5cm湛水するように一定量の蒸留水を加え、ふたをして、種々の温度でインキュベーションした。7日後に遠心分離し、上澄液のFe²⁺とAsを定量した。上澄液は土壌溶液と表面水を含むが、ここではこれを土壌溶液と呼ぶことにする。Fe²⁺はo-phenanthroline法により、ヒ素はAg-DDC法により比色定量した。一方遠沈

管に残った土壌の一定量を採り、0.2%塩化アルミニウム溶液を加えて30分間振とう後ろ過し、0.2%塩化アルミニウム溶液で抽出したFe²⁺とAsを、上記と同様な方法で分析した。振とう時間は予めAsの抽出と時間との関係を検討して決定した。

また別の遠沈管に土壌を採り、上記と同様な方法で湛水インキュベーションし、白金電極を挿入固定してEhを測定した。この実験でFe²⁺の生成とAsの溶出およびEhの変化とAsの溶出との関係を検討した。

以上は短期間のインキュベーション実験であったが、長期間にわたる場合について検討するため、非汚染土壌にヒ酸アルミニウムを乾土当たりAsで200ppmとなるように添加し、55日間湛水インキュベーションして、土壌のEh、pHの変化とFe²⁺、Asの消長を追跡検討した。

2) 溶出ヒ素の形態

天然水中に溶解しているヒ素はヒ酸または亜ヒ酸であり、土壌溶液や0.2%塩化アルミニウム溶液に溶解しているヒ素もヒ酸または亜ヒ酸であると考えられる。そこで現地のヒ素汚染土壌を湛水し30°Cで1週間インキュベーションして、溶出するAsの形態を明らかにするため分

別定量を試みた。As(III)の分別定量法はSUGAWARAら⁷⁴⁾、永井⁵⁶⁾、山本ら⁵¹⁾、高松ら⁷⁶⁾の方法があるが、本研究に適していると考えられる永井の方法で行なった。その概要を図32に示した。この操作でAs(III)のみがベンゼン相に抽出されるので、含量からAs(III)を差し引いてAs(V)を求めた。

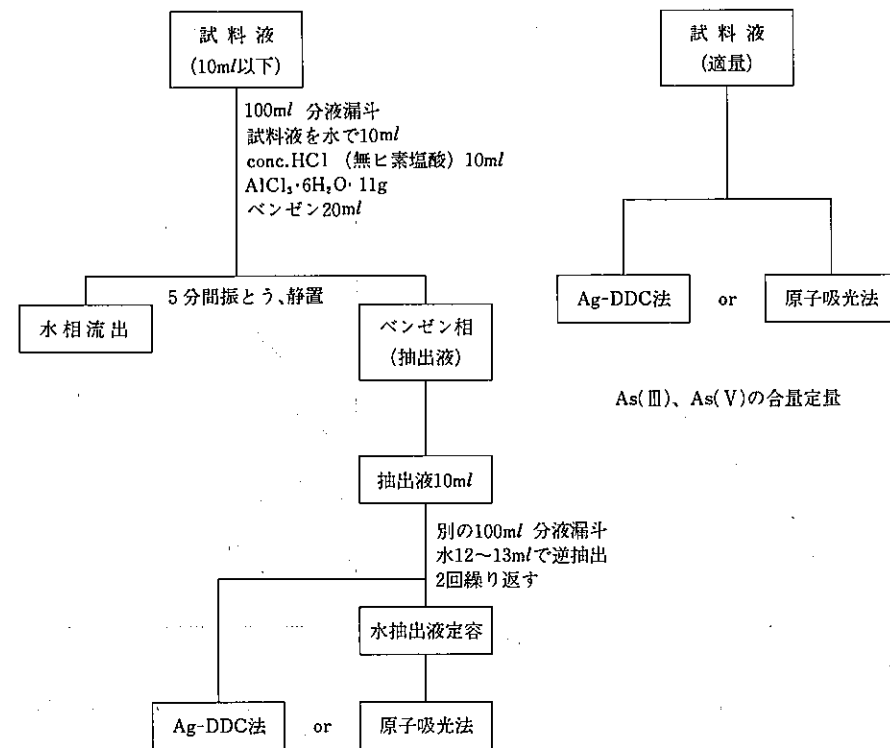


図32 水溶液中As(III)の分離定量法

つぎにヒ酸塩で相手側の金属元素に価数変化のないヒ酸アルミニウムを、乾土当たりAsで200ppm相当添加し、前記と同様にしてインキュベーションし、土壌溶液に溶出したAsと0.2%塩化アルミニウム溶液で抽出したAsの分別定量を行った。

さらに水溶液中のAs系の安定形態を知るため熱力学的に標準電位を計算し、Eh-pH diagramを作成した。

3) 水溶液中のヒ素形態と土壌吸着

Asの吸着実験に対しては、JACOBSら²⁶⁾の方法に準じて行なった。すなわち各々30ppm Asに調製したNa₂HAsO₄・7H₂O溶液とNaAsO₂溶液の25ml、土壌0.5gずつを50ml容の遠沈管に採り、25°Cで24時間振とうし

た。遠沈管は10000rpmで10分間遠心分離し、得られた上澄液を分析に用いた。上記の吸着実験はμgAs/g土壌で表し、As(III)とAs(V)の吸着量を比較した。供試したのは成因の異なる土壌や鉱床粘土であり、性質も著しく異なる。

残留As分析は、従来の原子吸光法に感度、再現性その他操作上の諸点で勝る水素化物発生装置を付加した原子吸光法で行なった。

4) ヒ素のガス化

土壌中のヒ素の一部は、湛水下でガス状ヒ素となることは、かなり古より推測されていた。そこでどの程度のガス状ヒ素が生成するのか、ヒ素汚染土壌を用いて検

討した。

ガス状ヒ素は速やかに酸化されるアルシン類であると考えられるので、DEUELら¹⁵⁾と同様閉鎖系の装置を用いて実験した。実験装置は図33に示した。土壌100gを500ml容フラスコに入れ、ショ糖1gを添加し、土：水が1：1となるように蒸留水を加えた。ガラス管を取付けたゴム栓で口を封じ、それからN₂を通した。ガラス管の先端は、上記のフラスコの中で水中にあるようにセットした。ガス状Asの分析は細管を図に示すように連結し、ピリジンの200ml中にAg-DDCを1g溶かした吸収液の3ml中へ挿入した。酢酸鉛液を含むガーゼを細管の上に詰め、吸収液にサルファイドの入るのを防止した。ついでAsの比色定量のブランクとして、吸収液にN₂を通じた。つぎに土壌の量を300gに増加し、1000ml容のフラスコとして、ショ糖の代わりに稲わら粉末を3g添加した。ガス状ヒ素の吸収剤として10%硝酸銀溶液5mlを用い、実験は30°Cで定温器内で行なった。吸収溶液に毎日N₂を通気し、ガス状ヒ素を吸収させ、ビーカーに移し、硝酸1mlを添加し、蒸発乾固する。それに硫酸1mlを加えて蒸発乾固し、蒸留水で内壁を洗浄し、再度蒸発乾固を繰り返す。硝酸を除去してAsをAg-DDC法で定量した。回収率は97.5~99.5%であった。

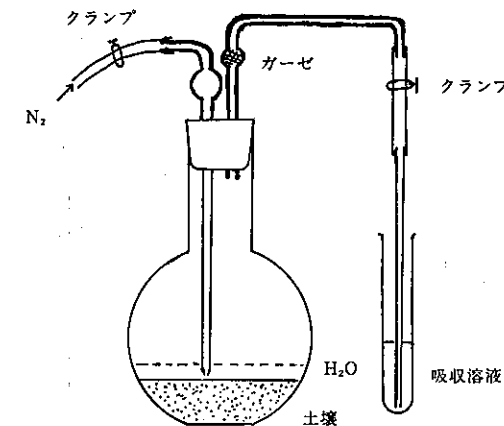


図33 土壌から発生するガス状ヒ素の捕集装置

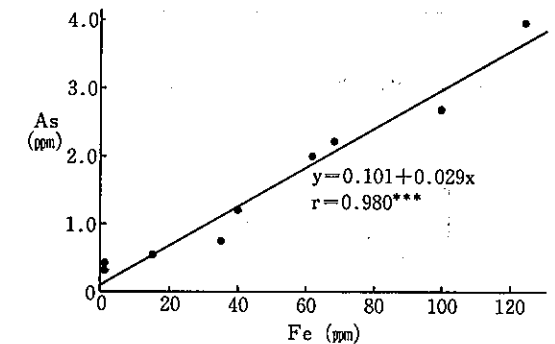
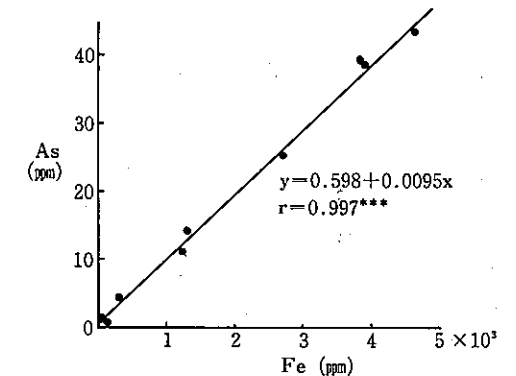
2. 実験結果

1) 土壌の還元化に伴うヒ素の溶出

ヒ素汚染土壌を、湛水条件下で温度を変えてインキュベーションし、7日後に遠心分離して直ちに土壌溶液中のFe²⁺とAsを定量した。

土壌溶液中のFe²⁺とAs濃度との間には高い有意な

相関がみられた。Fe²⁺が生成し、土壌溶液中に溶出するようになると、Asも同時に溶出することが明らかになった。また土壌の活性二価鉄の測定にしばしば用いられる0.2%塩化アルミニウム溶液で抽出したFe²⁺とAsの間にはさらに高い相関がみられ、As/Fe²⁺比は9.5×10⁻³で一定であり、両者の間に密接な関係のあることが明らかになった(図34, 35)。

図34 土壌溶液中へ溶出したFe²⁺とAsとの関係図35 0.2% AlCl₃可溶のFe²⁺とAsとの関係

つぎに溶出したAsとFe²⁺の最高濃度をそれぞれ100として、各濃度の比率を求めたものを溶出割合とすれば、土壌溶液へのAsとFe²⁺の溶出割合は温度の上昇に伴って増加し、両者の曲線は酷似していた。塩化アルミニウム抽出のAsとFe²⁺もともに30°Cまでは温度の上昇に伴い増加し、それ以上では頭打した。両者の溶出曲線はほぼ完全に一致し、見掛け上Asの易溶化は、活性二価鉄の生成と共役しているようにみえた(図36, 37)。

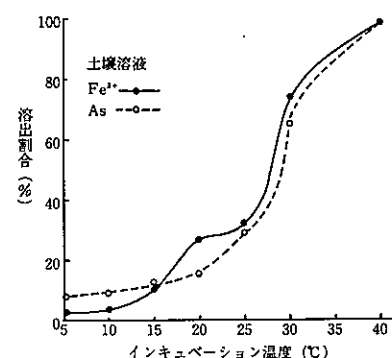


図36 温度条件が Fe^{2+} とAsの溶出に及ぼす影響
(笹ヶ谷, 水田土壌)

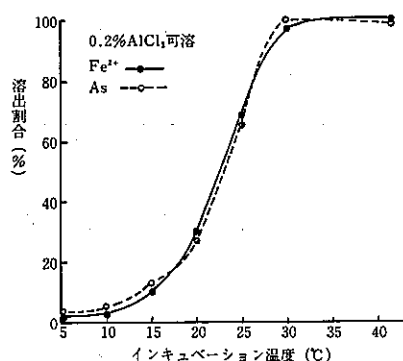


図37 温度条件が Fe^{2+} とAsの溶出に及ぼす影響
(笹ヶ谷, 水田土壌)

難溶性のヒ酸塩で金属元素の価数変化のない、ヒ酸アルミニウムを200ppm Asとなるように風乾土に添加し、湛水状態でかなり長期間インキュベーションし、土壌のEh, pHの変化、土壌溶液に溶出するAs, Fe^{2+} と0.2%塩化アルミニウム可溶のAs, Fe^{2+} の変化を追跡した。土壌のEhは図38に示すように、インキュベーション後1日ぐらいいで急激に低下した後、すぐに一度上昇し、再び徐々に低下することが多い。この段階ではAsの溶出、 Fe^{2+} の生成とも少なく、再びEh降下の段階で、Asの溶出と Fe^{2+} の生成とが共役し、両者はともに増加した。土壌溶液中の Fe^{2+} は10日ほどでピークに達し、以後はかなり速く低下した。これに対してAsは、20日までは増加し、それ以後は頭打ちか、やや低下傾向を示した(図39)。0.2%塩化アルミニウム可溶の Fe^{2+} は、2週間までは増加し、それ以後頭打ちか、わずかな低下傾向がみられた。塩化アルミニウム可溶Asは Fe^{2+} とほぼ同様な傾向であったが、最後まで低下傾向を示さなかった(図40)。

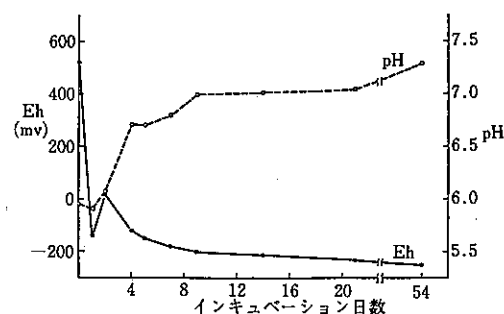


図38 インキュベーション後のEhとpHの変化
(AlAsO_4 添加土壌)

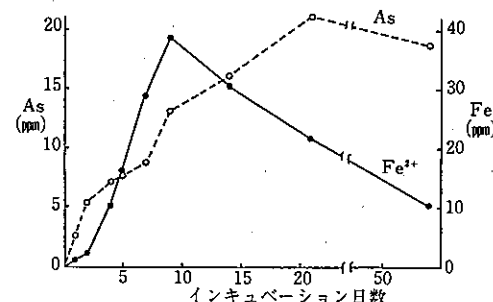


図39 インキュベーション後のAsとFeの溶出
(AlAsO_4 添加土壌)

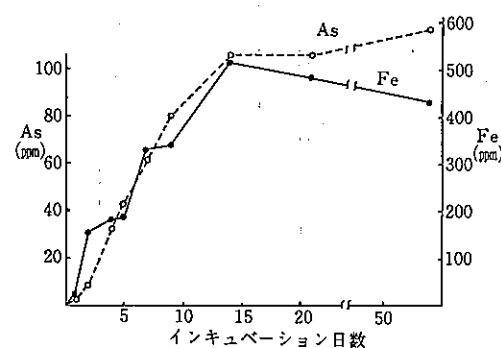


図40 0.2% AlCl_3 可溶性AsとFeの変化
(AlAsO_4 添加土壌)

土壌溶液に溶出した Fe^{2+} とAs、塩化アルミニウム可溶の Fe^{2+} とAs濃度との関係は直線になることを前に述べた。EhとAsとの関係は指数曲線的となり、Ehが-100mv以下になると急激にAsが増加した(図41, 42)。

表47 還元条件下で溶出したヒ素の形態

土 壌	抽出液	T-As a (ppm)	As(III) b (ppm)	As(V) (ppm)	b/a
AlAsO_4	水	14.6	13.3	1.3	91.4
添加土壌	0.2% AlCl_3	87.7	74.9	12.8	85.8
汚染地土壌	水	3.8	3.4	0.4	89.5
(笹ヶ谷)	0.2% AlCl_3	40.2	34.6	5.6	86.1

注) 乾土当り200ppm As相当添加

(III) 濃度の急激な増加を示した(図44)。土壌溶液中へ溶出するAs(V)または0.2%塩化アルミニウム可溶のAs(V)は少なく、全体の10~20%程度存在していた。土壌中のヒ素が還元の発達により溶出するのは、ヒ素と結合している3価鉄が2価鉄に還元され、Asが解放されるためであると考えられている。しかし AlAsO_4 を土壌に添加した場合でも、還元が進めば同じように溶出した。このことは、必ずしもヒ酸塩中の金属元素の還元によって、ヒ素が可溶化するだけでなく、ヒ素自身がAs(V)からAs(III)へ還元され、可溶化することを示唆するものであろう。

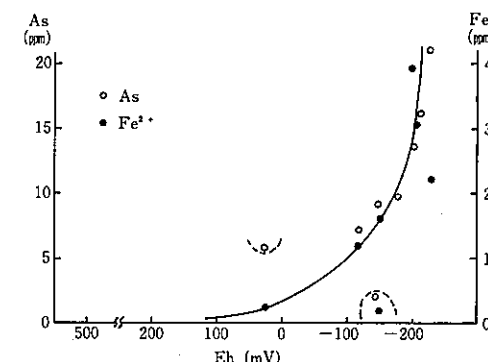


図41 土壌EhとAs, Fe^{2+} の溶出との関係(土壌溶液中)

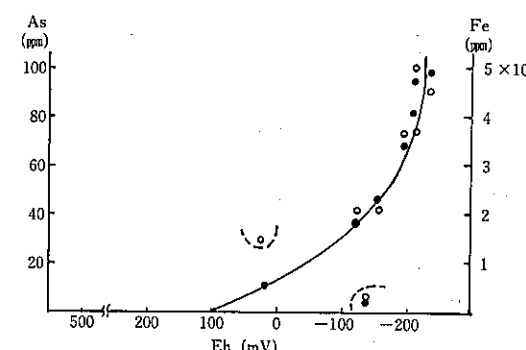


図42 土壌EhとAs, Fe^{2+} の溶出との関係
(0.2% AlCl_3 可溶性)

2) 溶出ヒ素の形態

土壌還元の発達に伴って溶出するヒ素の形態を明らかにすることはヒ素の溶出、作物の障害発生の機構を解明する上で重要である。ヒ酸アルミニウム添加土壌とヒ素汚染土壌を湛水状態とし、30°Cで7日間インキュベーションした場合、土壌溶液へ溶出したAsは、表47のようにヒ酸アルミニウム添加土壌では91.4%、汚染地土壌では89.5%がAs(III)であり、どちらも大部分が毒性の強いAs(III)であった。0.2%塩化アルミニウム抽出Asも、両土壌ともにAs(III)が約86%を占め、土壌溶液の場合と同様であった。

0.2%塩化アルミニウム可溶性のAsとFeとの関係をみると、Feの増加に比例してAs(III)の濃度も上昇した(図43)。またEhが低下して、100mv以下になると、As

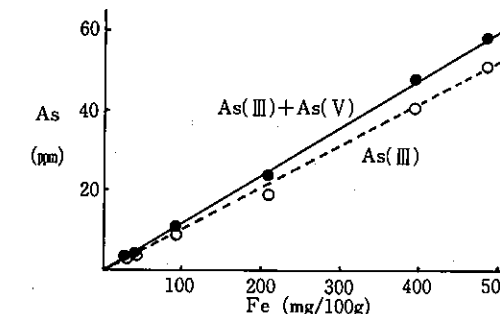


図43 0.2% AlCl_3 可溶性AsとFeとの関係

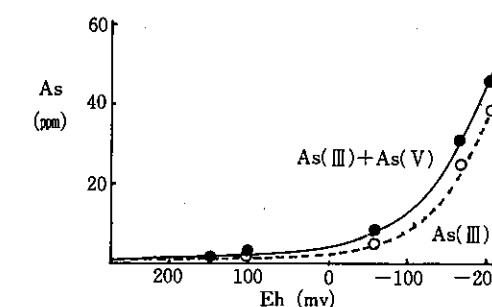
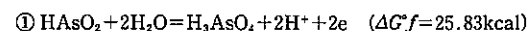
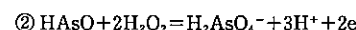


図44 0.2% AlCl_3 可溶性AsとEhとの関係

つぎに土壌中におけるヒ素の安定な化学種を全体的に把握するために、As系のEh-pH図を作成した。反応式と ΔG° (標準生成自由エネルギー)の値から導いたEh-pH式を示す。計算は、LATIMER⁽⁴⁰⁾の著書の記号 ΔF° を ΔG° に代え、正負の符号を逆にして用いた。

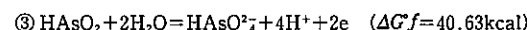


$$\text{Eh} = 0.560 + 0.0295 \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_2]} - 0.059\text{pH}$$

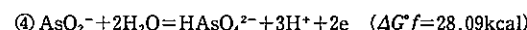


$$(\Delta G^{\circ}f = 30.73\text{kcal})$$

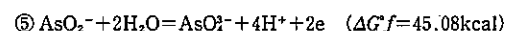
$$\text{Eh} = 0.666 + 0.0295 \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_2]} - 0.0885\text{pH}$$



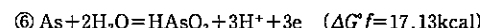
$$\text{Eh} = 0.881 + 0.0295 \log \frac{[\text{HASO}_3^-]}{[\text{HAsO}_2]} - 0.118\text{pH}$$



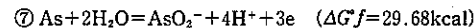
$$\text{Eh} = 0.609 + 0.295 \log \frac{[\text{HASO}_3^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} - 0.0885\text{pH}$$



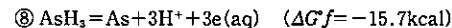
$$\text{Eh} = 0.977 + 0.0295 \log \frac{[\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} - 0.118\text{pH}$$



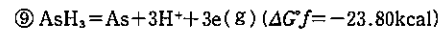
$$\text{Eh} = 0.248 + 0.02 \log [\text{HAsO}_2] - 0.059\text{pH}$$



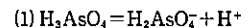
$$\text{Eh} = 0.428 + 0.02 \log [\text{AsO}_2^-] - 0.079\text{pH}$$



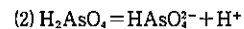
$$\text{Eh} = -0.334 - 0.02 \log [\text{AsH}_3] - 0.059\text{pH}$$



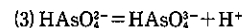
$$\text{Eh} = -0.607 + 0.02 \log P_{\text{AsH}_3} - 0.059\text{pH}$$



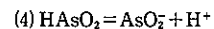
$$[\text{H}_2\text{AsO}_7^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 2.5 \times 10^{-8} = 10^{-3.60}$$



$$[\text{HASO}_4^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 5.6 \times 10^{-8} = 10^{-7.25}$$



$$[\text{HASO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{HASO}_4^-] = 3.0 \times 10^{-13} = 10^{-12.52}$$



$$[\text{AsO}_2^-] [\text{H}^+] / [\text{HAsO}_2] = 6.0 \times 10^{-10} = 10^{-9.22}$$

() はヒ酸・亜ヒ酸系の電離定数⁽³⁸⁾

上記のEh-pH式とヒ酸および亜ヒ酸の電離定数から作成したヒ素系のEh-pH図を示すと図45のとおりである。実際のほ場におけるpH領域でのヒ酸と亜ヒ酸の変化は②の場合であり、まれに③の場合も考えられる。また強還元状態では⑥の変化の可能性もあり得る。

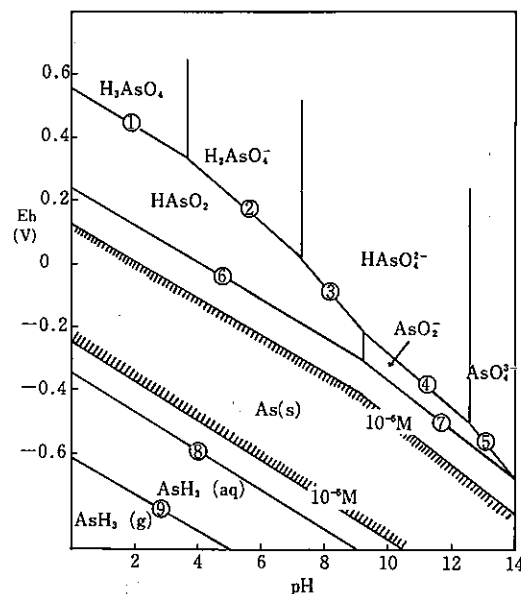


図45 ヒ素系のEh-pH図

3) ヒ素の形態と土壌吸着

成因を異にする土壌や鉱床粘土鉱物によるヒ酸および亜ヒ酸の吸着力を比較した⁽¹⁰⁾。

土壌の種類によって、ヒ素の吸着量に大きな違いはあるが、いずれもAs(III)よりもAs(V)の吸着量が明らかに勝った。ヒ素の吸着は土壌中の石灰、鉄およびアルミニウムなどとの化学結合と関係があり興味深い(表48)。

鉱床粘土鉱物の場合、モンモリロナイト、モルデナイト、クリノプチロライトなどの陽イオン交換容量の高いものは、As(III)およびAs(V)ともほとんど吸着されなかった。しかしわずかにクリノプチロライトでAs(III)の吸着が認められた。これは活性の高い三二酸化物が乏しい上に、陰イオンを吸着する破壊原子面の陽荷電が少ないこととも関連するの、今後の検討課題であろう。

4) ヒ素のガス化

土壌に含まれるヒ素が、湛水条件下でどの程度ガス化して発生するのか、図33に示したガス状ヒ素の捕集定量装置を用いて検討した。ヒ素汚染地の湛水土壌から発生するガス状ヒ素を経時的に測定したが、ショ糖添加の有無に関係なく検出できなかった。

そこで前回の3倍量の風乾細土300gをフラスコに採り、稲わら粉末を1%添加して湛水し、経時的にガス状ヒ素の捕集装置を用いて発生状況を調べた。その結果3

表48 ヒ酸と亜ヒ酸の土壌吸着

試料	吸着量($\mu\text{g/g}$)		吸着比
	As(III)	As(V)	
中粗粒灰色低地土灰褐色系	90	335	3.7
中粗粒灰色低地土灰色系	140	335	2.4
中粗粒グライ土	140	370	2.6
中粗粒強グライ土	130	195	1.5
細粒褐色森林土	180	310	1.7
細粒黄色土	330	410	1.2
細粒赤色土	280	360	1.3
厚層多腐植黒ボク土	40	765	19.0
軽石(鹿沼土)	535	900	1.4
”(権現土)	350	505	1.4
モンモリロナイト A	5	0	—
” B	0	0	—
クリノプチロライト A	60	0	—
” B	130	0	—
モルデナイト	5	0	—

日目ピークにガス状ヒ素の発生が認められた。最高時のガス状ヒ素の発生量は $1.1\mu\text{gAs} \cdot 100\text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、これは24時間かけて発生した量で、1時間平均濃度は 0.0046ppm となる。40日の総発生量は $1.97\mu\text{gAs} \cdot 100\text{g}^{-1}$ で量的には微量であった。また稲わら無添加では、ガス状ヒ素の発生はごく微量ながら2回だけ検出された(表49)。

表49 ガス状ヒ素の発生量($\mu\text{g As}/100\text{g}$)

経過日数	1	2	3	4-7	8-15	16-23	24-31	32-39
対照区	0.00	0.00	0.21	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00
稲わら区	0.04	0.07	1.10	0.31	0.07	0.00	0.00	0.00

第3節 土壌の反応とヒ素の溶解性

1. 材料および実験方法

供試した土壌は、笹ヶ谷鉱山を汚染源とし、T-Asが216ppmの長野土壌と149ppmの中川土壌、土呂久鉱山を汚染源とし、T-Asが420ppmの土呂久土壌を用いた。前二者は沖積土壌であり、後者は火山灰土壌である。

抽出液は塩酸または水酸化ナトリウムの濃度を変えて15段階に調製した。250ml容ポリエチレンびんに各試料の風乾細土10gずつを採り、抽出液100mlを加え、30°C

で30分間振とう後ろ過し、ろ液のpHをガラス電極法で、AsをAg-DDC法で測定した。

2. 実験結果

供試した3種の土壌とも、pHに対する溶解性は類似した傾向が得られた。すなわち土壌中のヒ素化合物はpH 1以下の強酸性と、pH 7以上のアルカリ性になると急激に溶出することが明らかになった。このことから、ヒ素は土壌が酸化状態である場合は、強酸性にならない限り溶解性が急激に高まることはあり得ないと考えられる。しかしアルカリ側ではpH 7以上になると溶解度が高まるため、石灰を少し過剰に施用した程度でもAsが溶け出す恐れがある(図46)。また還元状態の発達した土壌では、酸性側でもかなり高いpHでAsが溶出する。

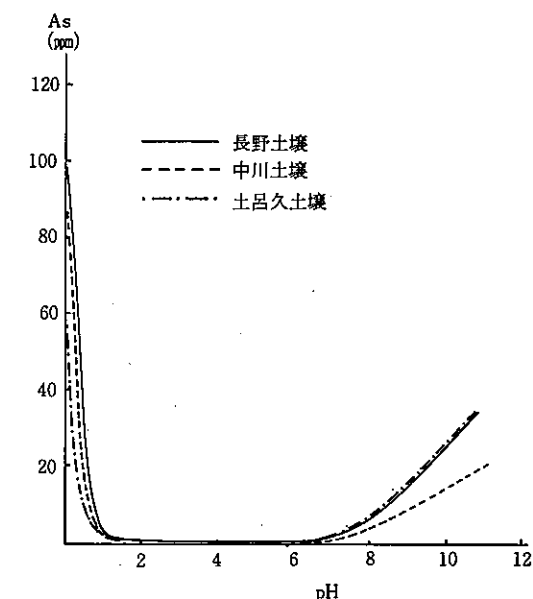


図46 土壌pHとAsの溶解性

土壌中でヒ素がどんな化合物として存在しているか知られていないが、鉄、アルミニウム、石灰などと結合して存在していることは、ヒ素の分別定量の結果からも明らかである。そこで、溶解度積が知られており、比較的単純な鉄、アルミニウム、石灰などのヒ素化合物をモデルとして、pHと溶解度との関係を計算によって求めた(図47)。

計算に使用したヒ酸塩の溶解度積はつぎのとおりである。

化合物	$K_{sp}^{(10)}$
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	6.8×10^{-19}

$Mg_3(AsO_4)_2$	2.1×10^{-20}
$AlAsO_4$	1.6×10^{-16}
$FeAsO_4$	5.8×10^{-21}

Asの溶解度はpHの上昇にともなって各化合物とも減少し、同じpH間ではヒ酸鉄<ヒ酸アルミニウム<ヒ酸マグネシウム<ヒ酸カルシウムの順位で溶解度が高まる。しかし実際の土壌では、pH 7以上になれば溶解度は再上昇し、上記のヒ素化合物の溶解度パターンと異なった。これはpHの上昇に伴って、新たにヒ素の溶解度の高い物質、例えばナトリウム型ヒ素が生成するからであろう。これは土壌ヒ素に限らず、純粋な難溶性のヒ素化合物でも起こり得る。

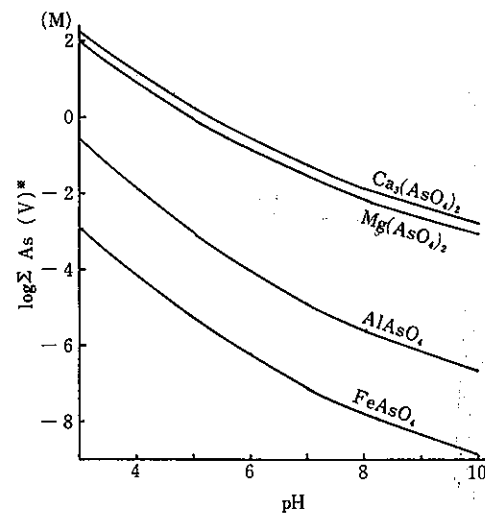


図47 難溶性ヒ素化合物の溶解度

$$* \Sigma As(V) = [H_2AsO_4^-] + [H_2AsO_4^{2-}] + [HAsO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}]$$

第4節 考 察

1. 土壌におけるヒ素の存在状態

土壌中に存在するヒ素の状態を広い視点から明らかにすることは、汚染機構や作物被害の解析上必要である。

そこでまず鉱山を汚染源とする農用地についてヒ素の汚染状況を知るため、水田群と単位水田とに分けて、ヒ素の水平分布状態を検討した。その結果を鉱山周辺の農耕地のヒ素汚染機構との関連で考察してみたい。

農耕地のヒ素汚染には次のような機構が考えられる⁹⁰⁾。すなわち(1)銅の粗製錬の際鉱石に不純物として含まれるヒ素や硫は鉄鉱(FeAsS)から無水亜ヒ酸(As_2O_3)を製造する際に発生する無水亜ヒ酸の蒸気の一部が大気

中に発散し、降雨や微粒子状で地上に降下して土壌を汚染する大気型汚染、(2)ヒ素を含む抗内水、または鉱山堆積物中のヒ素を溶かした水が河川に流出し、長年にわたり用水に伴って水田へ流入蓄積するかんがい水型汚染、(3)鉱さいまたはずりが直接河川に流出し、それが農耕地へ流入して起こった洪水型汚染、(5)かんがい水と洪水の複合型汚染がある。

以上の4つの汚染型のうち、どの型が主因かヒ素の水平分布との関連で考えてみよう。

まず大気型汚染であるが、本地域には土地の高低差が30~40cm程度の隣接田で、土壌のヒ素濃度が著しく異なる場合がしばしばみられること、汚染地が川に沿って分布していること、水系が鉱山と無関係であれば、土壌汚染が問題とならないことから大気型汚染は小さいとみるべきであろう。つぎにかんがい水型汚染であるが、水田土壌中のヒ素が上流部から下流部に向かって規則的な濃度分布を示さないこと、一枚の水田でも水口、中央、水尻部の土壌中ヒ素の濃度勾配がみられないことなどから余り大きい寄与率ではなさそうである。もし水田の単位面積あたりの用水量に大差がないと仮定すれば、当然かんがい水中のヒ素濃度が高い上流部ほど土壌のヒ素濃度も高くなるはずである。現実の濃度分布からはこのような規則性はみられず、水田ごとの用水量の差異から説明することも困難である。したがってかんがい水型汚染はみられるが、それが主因になっている水田は少なく、汚染の程度もそれほど大きくない。

洪水型汚染は、過去洪水で濁流が堤防を越えあるいは決壊して侵入した水田でヒ素濃度が高いことから、本地域では汚染の主因になっていると考えられる。これはずり、鉱さいが洪水で河川に流出し、農耕地に流入したものである。同じ用水を使用している隣接田でも、地面の高さの違いによって著しく汚染程度が異なるのは、洪水時にヒ素に富む微細粒子(SS)を懸濁した水が侵入したか否かによるものである。かんがい水と洪水との複合型汚染は、用水中のヒ素濃度が高い上流部ではかんがい水型の比重が大きく、下流になるにしたがい減少し、相対的に洪水型の比重が増加している。

つぎに土壌断面におけるヒ素の垂直分布について調べた。これは汚染機構の解明と汚染防止の対策を行なう上で不可欠である。

本地域の垂直分布をみると、表層よりも次層で全ヒ素濃度の高い範囲ははるかに広いことが分かった。そこで全調査ほ場の全ヒ素濃度の平均値をみると、表層が 36.7 ± 29.5 ppm、次層は 85.5 ± 55.0 ppmであり、下位の層で明らかに高いことが分かる。しかし可溶性ヒ素は、

これとは違い表層で高く次層で低いことが明らかになり、全ヒ素と可溶性ヒ素とは、傾向が逆転した。銅、亜鉛、カドミウムも表層で高く、次層で低かった。さらに深い土壌断面における全ヒ素と可溶性ヒ素の垂直分布を28地点で調べた。

土壌中におけるヒ素の垂直分布は、種々の自然的、人為的要因によって影響されるが、特に排水の良否、汚染経過時間、土壌堆積過程と鉱山活動の盛んであった時期、ヒ素吸着基の種類と量などの影響は大きい。この外に洪水で水田が流失し、そこへずり、鉱さいが流れ込んだところでは、底にこれらを封じ込め、汚染の少ない土壌で埋め立て、復元した水田もある。しかし、大部分の水田では表面から30cm内外のところにヒ素の集積層が存在することが分かった。このような水田は排水良好な中粗粒灰色低地土で、これより排水の悪いグライ土ではヒ素集積層の位置が浅く、さらに排水の悪い強グライ土では表層にヒ素が集積した。しかし可溶性ヒ素はどんな場合でも表層に近いほど多かった。このことから表層から溶脱したヒ素は下層で集積し、活性の低い状態に変化して存在することが明らかになった。土壌中ヒ素の垂直分布のパターンと土壌類型から汚染の新旧や機構を推定することができる。深さ1mぐらいたところで急に不連続な高い濃度の層が現れる場合は、表層から移動したものと考えられず、人為的なずりの封じ込みが行なわれたことが予想される。またヒ素集積が2層からなる場合は、少なくとも過去2回時間的に相当違った時期の汚染があったことが推定できる。灰色低地土や灰褐色低地土のような排水のよい土壌で、表層のヒ素濃度が高い場合は比較的汚染が新しいものであり、深層部にヒ素の集積層がある場合は古いものである。

現在、畑地となっているが、過去に一時水稻が栽培された耕地では、深さ20cmぐらいたところに全ヒ素の弱い集積がみられた。可溶性ヒ素濃度は、畑地の場合も表層で高く、下層になると低下を示す点は共通している。

各水田の断面ごとに、可溶性ヒ素がどんな成分と結合していたかを推測するために、1規定塩酸で同時に溶出したFe、Al、CaとAsとの相関係数($n=6$)を求めたところ、水田によってAsと有意な相関のある金属元素が異なった。しかし各水田とも最低5%水準で有意で高い相関のあったのはFeであった。しかし、両者の濃度水準には著しいちがいがあり、直ちに可溶性ヒ素はFe型Asであるとはいえない。各断面では可溶性ヒ素の多い表層部では、可溶性鉄も同様に多い傾向がみられた。

土壌中に存在するヒ素は土壌粒子のどの部分に存在するか興味深いところである。

しかしヒ素汚染土壌について粒度区分別に、ヒ素の存在量についての報告はみられない。そこで代表的ヒ素汚染地の水田、畑、沈砂ダム(底土)を選び、土壌の粒度区分別のヒ素濃度とその存在量を調べた。試料は水田と畑は、表層とヒ素集積層から採取し、ダムは底面から20cmまでの底土を採取した。各試料は10~200メッシュの粗粒画分と200メッシュ(0.074mm)以下の細粒画分に分けて分析した。全ヒ素濃度は、水田表層では細粒が粗粒よりも高かったが、両者の違いは1.5~2倍程度であった。下層ではほとんど差のないものから、細粒が2倍程度高いものがあり、場所により違いがみられた。畑では表層および下層とも細粒と粗粒との差が小さく、ともに細粒が粗粒よりもわずかに高かった。ダムの底土は細粒が粗粒よりも5倍余りも高かった。

可溶性ヒ素は前述したように水田と畑では表層に多いが、水田では表層の中でも細粒に集中していたのに、畑では水田に比べ細粒と粗粒との差が小さかった。量的存在割合は粗粒に比べて細粒が明らかに高く、全ヒ素よりも可溶性ヒ素でその差が大きかった。しかし畑土壌の場合は粒度が同一であれば、全ヒ素と可溶性ヒ素の存在割合の違いは小さく、ダム底土の場合も同様に両者の存在割合の違いは小さかった。しかし細粒における全ヒ素および可溶性ヒ素の存在割合は畑土壌よりも著しく高く、水田表層の可溶性ヒ素と同程度でいずれも90%以上であった。このように土壌中の可溶性ヒ素は細粒画分に大部分が含まれることが明らかになった。

土壌中でヒ素は、そのおかれている環境条件に応じてある物質と結合し、安定した形態へ移行しつつ存在しているものと考えられる。

ヒ素と結合している相手の金属元素としては、リンとの類似性からみてカルシウム、鉄、アルミニウムなどが考えられ、実際にヒ素の分別定量がリンの分別定量法に準拠して行なわれている^{37,87,93,96)}。

しかし、土壌中ヒ素の化合形態と可溶性ヒ素との関連については、既往の研究では明らかにされていなかった。そこでヒ素の化合形態別に可溶性ヒ素との関連を明らかにし、全ヒ素に対する可溶性ヒ素の割合が、土壌によって著しく異なる原因を解明する手掛かりを得ようとした。

全ヒ素に対する可溶性ヒ素の占める割合は、畑土壌は水田土壌に比べて低く、同じ水田でも表層土に比べて下層土は著しく低い。このようなことを考慮して、可溶性ヒ素の占める割合の異なる現地の水田土壌(表層、下層)、畑土壌(表層、下層)、森林土壌およびヒ素を添加し水稻を2作後の火山灰土、沖積土を供試して、ヒ素の化合形

態と可溶性ヒ素との関係を調べた。その結果ヒ素汚染地の水田土壌、畑土壌、森林土壌中のヒ素形態別濃度は、いずれも表層、下層を問わず Fe 型 As > Al 型 As > Ca 型 As の順位であった。これは溶解性の低い形態で平衡し、安定化していることを示すものである。土壌にヒ素を添加し、水稻を栽培した跡地土壌では、沖積土の場合は Fe 型 As = Al 型 As > Ca 型 As の順位となり、火山灰土の場合は Al 型 As > Fe 型 As > Ca 型 As の順位で、Al 型 As と Fe 型 As との順位が逆転した。これは火山灰土が活性の高いアルミニウムに富むためであろう。現地土壌とヒ素添加土壌との際だった違いは、前者が溶解性の低い Fe 型 As が優勢であるのに反して、後者は溶解性の高い Al 型 As や Ca 型 As が多いことである。

また水田では表層より下層で全ヒ素に対する可溶性ヒ素の割合が低い、Al 型 As や Ca 型 As の割合も、表層よりも明らかに下層で低かった。同様に水田の表層に比べて畑土壌で可溶性ヒ素の割合が低い、これも後者が Al 型 As や Ca 型 As の割合が低い。このような事実から全ヒ素に対する可溶性ヒ素の割合は、全ヒ素に対する Al 型 As + Ca 型 As の割合により左右されると推定した。

つぎに可溶性ヒ素濃度と各形態別のヒ素濃度との関係について解析した。Al 型 As と可溶性ヒ素の間には極めて高い有意な相関 ($r = 0.971^{***}$) が認められた。しかし Fe 型 As と可溶性ヒ素の間には相関はみられなかった。Ca 型 As の濃度は、ヒ素添加土壌以外は極めて低いため、単独の関係をみずに、Al 型 As + Ca 型 As 濃度と可溶性ヒ素濃度との関係をしらべたところ、両者はほぼ同レベルで高い有意な相関 ($r = 0.969^{***}$) がみられた。このことは、前に Al 型 As + Ca 型 As の濃度により可溶性ヒ素濃度が左右されることを推定したが、その推定が妥当であることを示すものであろう。つぎに Ca 型 As + Al 型 As + Fe 型 As の濃度と可溶性ヒ素濃度との間にもかなり高い相関 ($r = 0.844^{***}$) がみられたが、可溶性ヒ素濃度の極めて低い場合は、一次回帰式で求めた直線から外れ無関係のようにみえた。またこの直線は原点を通らず、可溶性ヒ素 0 ppm のとき 3 形態の合計濃度で 40 ppm となり、実体と異なる。そこで対数回帰式を導き、可溶性ヒ素濃度と 3 形態の合計ヒ素濃度から求めた曲線では、極めて密接な関係が得られた。この曲線から可溶性ヒ素濃度が低いときは、わずかな増加で合計濃度が急速に増加することが分かった。

2. 土壌の酸化還元とヒ素の行動

土壌に含まれるヒ素の溶出、形態変化、溶出ヒ素の再吸着等は土壌の酸化還元電位 (Eh) に強く影響される。

このような土壌中でのヒ素の行動は農作物の生育障害の発生と深い関係がある。

作土のような易分解性有機物を含む土壌を湛水すると、時間の経過に伴い還元化が進行する。その速度は同じ土壌であれば、温度条件に支配される。そこで現地のヒ素汚染土壌を一定量ずつ遠沈管に採り湛水状態として、種々の温度でインキュベーションし、1 週間後に遠心分離して土壌溶液中に溶出してきたヒ素と 2 価鉄を定量した。一方遠沈管に残った土壌の一定量を採り、直ちに 0.2% 塩化アルミニウム溶液を加えて振とうろ過し、抽出されたヒ素と 2 価鉄を定量した。土壌溶液中に溶解したヒ素と 2 価鉄との間には高い有意な相関 ($r = 0.980^{***}$) がみられ、0.2% 塩化アルミニウムで抽出されるヒ素と 2 価鉄間にはさらに高い相関 (0.997^{***}) があり、As/Fe²⁺比は常に一定で両者の間には密接な関係のあることが明らかになった。このことは、ヒ素汚染地土壌では、2 価鉄が多量に生成するような強還元状態となれば、ヒ素が溶出することを示唆するものである。現地では水稻の節水栽培が行なわれ、水口付近がしばしば水溜まりになる。そのような場合は水稻の生育が著しく不良となる。 α , α' -dipyridyl で 2 価鉄を調べると、その部分だけ即時鮮明な反応を示し、生育良好なところでは弱い反応を示すにすぎない。このことは、土壌の 2 価鉄反応から容易に水稻のヒ素害発生の予測が可能であることを示すものである。

ヒ素および 2 価鉄の最高濃度を、それぞれ 100 として、各濃度の比率を溶出割合とすれば、土壌溶液へのヒ素と 2 価鉄の溶出割合は 40°C までは温度の上昇に伴って増加し、両者の曲線は酷似していた。また 0.2% 塩化アルミニウム抽出のヒ素と 2 価鉄はともに 30°C までは温度の上昇に伴い増加し、それ以上で頭打ちした。2 つの曲線はほぼ完全に一致し、見掛け上ヒ素の溶出は 2 価鉄の生成と共役しているようにみえた⁹⁴⁾。

土壌還元の強さは、2 価鉄含量のような容量因子と Eh のような強度因子で表示できる。ヒ素の溶出との関係について前者は直線的な増加を示すことを述べたが、後者は指数曲線的な増加となり、Eh が -0.1V 以下になると急激に増加する。

風乾土にヒ酸アルミニウムを添加して、30°C のような一定の温度でインキュベーションし、Eh と pH の変化を追跡すると、Eh は急激に低下した後、1 日以内に上昇し、再び徐々に低下することが多い。最初の Eh 降下は水素ガス発生によるためであることが YAMANE ら⁹²⁾により明かにされている。この段階では、ヒ素の溶出と 2 価鉄の生成が少なく、両者の共役関係もはっきりしない。再び

Eh 降下の段階になれば、ヒ素の溶出と 2 価鉄の生成とが共役し、両者はともに増加する。しかし、2 価鉄は 10 日目頃にピークに達し、以後表面水中に溶出したものから酸化され、沈澱して 56 日後にはピーク時の 1/4 くらいの濃度に低下した。ヒ素は 3 週間目まで増加し、それ以後は頭打ちかやや低下傾向を示した。3 価鉄とヒ素は共沈することが知られており、天然水中のヒ素を分析する際にも水溶性鉄塩を添加して、pH を 7~10 に調節し、ヒ素を水酸化鉄 (III) と共沈させて濃縮している。本実験では 2 価鉄の濃度低下は早く著しいが、ヒ素濃度の低下は極めて小さい。その原因は水中のヒ素に対する鉄の割合が小さいことが挙げられる。共沈条件としてヒ素 1 μ g に鉄 (III) 3 mg、つまりヒ素の 3,000 倍の鉄 (III) 添加がよいことになるが⁹³⁾、この実験ではわずか 2 倍であり、またかき混ぜ操作を欠くことも、共沈の悪い原因であると考えられる。塩化アルミニウムで抽出されるヒ素および 2 価鉄は、土壌溶液の場合と異なり、両者ともほぼ同傾向で、2 週間目までは急速に増加し、以後頭打ちした。さらに 56 日後には、ヒ素はやや増加し、2 価鉄はわずかながら減少傾向を示した。これは、塩化アルミニウム抽出のヒ素や 2 価鉄の大部分が土壌中に存在し、酸化の影響が小さいこと、長期間になるとヒ素の還元が進み易溶化すること、一方土壌溶液中の 2 価鉄は、表面水中に移動しては酸化されて沈澱し、減少することによるものである。

還元化に伴って土壌溶液中に溶出したヒ素や塩化アルミニウムで抽出されるヒ素の形態を明らかにすることは、ヒ素の溶出機構および作物の障害発生機構を解明するために重要である。土壌溶液中のヒ素や塩化アルミニウム溶液に溶けたヒ素の形態については、ほとんど報告されておらず、わずかに著者⁹³⁾の報告があるにすぎない。著者は現地のヒ素汚染土壌とヒ酸アルミニウムを添加した土壌を湛水状態で 30°C においてインキュベーションし、土壌溶液中へ溶解したヒ素と塩化アルミニウムに溶解したヒ素の分別定量を試みた。比較のため、乾土当たりで示すと、汚染地土壌でもヒ素添加土壌でも土壌溶液中ヒ素の約 90% は亜ヒ酸であり、塩化アルミニウムに溶解したヒ素も約 86% を亜ヒ酸が占め、残りはいずれもヒ酸である。

塩化アルミニウム可溶性の亜ヒ酸と 2 価鉄との関係は直線的であり、亜ヒ酸と Eh との関係は指数曲線的で、前述したヒ素と 2 価鉄との関係およびヒ素と Eh との関係と同様であった。これらは溶出ヒ素の大部分が亜ヒ酸の形態で占められることからもうなずけられよう。

水溶液中のヒ素系の安定形態を知るため、熱力学的に

求めた Eh-pH 図からみて、現実の水田における pH 領域でのヒ酸と亜ヒ酸の変化は前述の②式を主とし、希に③式の場合もあり得る。また特に強還元の場合には⑥式も考えられる。②式で pH 6.0, $[H_2AsO_4^-] = [HAsO_4^-]$ であれば Eh = 0.135V となり、水田では普通に亜ヒ酸の生成を許すことになる。

しかしヒ素の溶出は Eh - 0.1V 以下から急速に始まり、-0.23V で最高に達した。溶出ヒ素の最高濃度を 100 とし、その 50% 時の Eh をみると -0.18 ~ -0.20V で理論的に求めた Eh 値より約 0.30V 程度低い。PONNAMPERUMA⁶²⁾は還元がすすむと土壌溶液の Eh は土壌の Eh よりはるかに高くなることを示した。また彼は熱力学的に土壌溶液の Eh は意味があるが、土壌の Eh は意味がないと主張し、溶液を用いて、実験値と理論的に求めた Eh-pH 式を関係づけて論じている。佐藤ら^{69,70)}は湛水下の土壌溶液は土壌に比べて Eh が 0.3V 以上高く、pH は 0.3 程度高いことを認めた。このように理論的に求めた Eh は土壌溶液に適應でき、土壌 Eh はそれよりも 0.3V 以上低いとすれば、実験で得られた土壌 Eh とヒ素の溶解性との関係を説明でき得る。土壌還元が十分発達しても、土壌溶液や塩化アルミニウム可溶のヒ素濃度の低下はみられず、単体ヒ素を生成するほど土壌溶液の Eh 低下はなく、⑥式が成立するほど強還元にはならないことを示唆した。

土壌は水に溶解しているヒ素を吸着するが、その量は溶解しているヒ素の形態・濃度、共存アニオンの種類と濃度などにより異なる^{16,50,66)}。また、土壌の種類によっても著しい違いがあり、特に吸着と関連の深い活性の三二酸化物の含量の影響は大きい。

成因の異なる種々の土壌についてヒ酸と亜ヒ酸の吸着を比較したところ、ヒ酸が亜ヒ酸より 1.2~19 倍も大きかった。またリン酸吸収係数の大きい火山灰土壌では、ヒ酸の吸着は大きかったが、亜ヒ酸の吸着は黒ボク土では小さかった。また CEC の大きい鉱床粘土鉱物ではヒ酸は吸着されず、亜ヒ酸はクリノプチロライトで若干の吸着をみたにすぎない。KEATON ら³³⁾は土壌のヒ素固定はヒ酸型が亜ヒ酸型よりも大きいことを指摘し、土壌に亜ヒ酸を添加すると多少のヒ酸が生成するが酸化鉄の添加は亜ヒ酸の酸化の原因となりヒ素の固定を増大するとした。しかし酸化鉄添加はそれ自体ヒ素の吸着の増大に寄与することはみのがせない。JACOBS ら²⁸⁾は土壌のヒ素吸着は可溶性の鉄およびアルミニウムの酸化物の増加により増大し、また添加ヒ素と 2 か月間平衡させた土壌から抽出されるヒ素は無機リンの分別定量に用いた試薬で回収できるとした。MISRA ら⁵⁰⁾はリン酸塩やクエン酸塩を

用い土壤に吸着されたヒ素を浸出すると、少なくとも1/3が交換性であり、残りはCa化合物または三二酸化物とcomplexを形成し固定されているとした。また、pHが高いほど土壤のヒ素吸着は減少することを明らかにした。

以上のように土壤のヒ素吸着は、ヒ素が亜ヒ酸よりも大であること、これらの吸着は主に三二酸化物に負うものであることは一致している。しかし鉍床粘土でヒ酸の吸着がほとんどみられなかったのは、遊離の三二酸化物が乏しいこと、pHが高いことなどが主な原因であろう。

土壤中に存在するヒ素は湛水下で、一部がガス化することはかなり以前から推測されていた^{17,49)}。REEDら⁴⁹⁾はポット試験で土壤に添加した全ヒ素が、試験開始時よりも試験終了後に少ないことを見いだした。その損失は水稻の吸収持ち去りでは計算できないとし、湛水下でガス状のアルシン(AsH₃)に還元され、損失することを示唆した。Eppsら¹⁷⁾もヒ素のいくらかはアルシンとして失われるとした。一方、DEUELら¹⁹⁾は亜ヒ酸ナトリウムを加えた土壤100gにシヨ糖1gを添加し、湛水状態で25℃と38℃で2週間N₂ガスを通じながら平衡させて、発生するアルシンを吸収液に導いて分析したが、アルシンは検出されなかった。

高松ら⁷⁴⁾は現地のヒ素汚染土壤とヒ素を添加した土壤で水稻をポット栽培し、稲わらを添加した汚染土で、主に湛水後1ヵ月余りの間にポット当たり最高0.46μg・As・d⁻¹のガス状ヒ素を検出した。これが供試した2.5kgの土壤から発生したガス状ヒ素の全量であれば、0.184ppbとなり、この濃度も24時間かけて発生したと考えると、時間当たり平均濃度は0.008ppb弱で、極めて微量となる。おそらくガス状ヒ素の捕集装置からみて、発生したその一部が分析に供されたものであろう。

以上のように一定量のヒ素汚染土壤から、どの程度ガス状ヒ素が発生するのか定量的な測定例は極めて少ない。

著者はヒ素汚染地土壤を供試して、DEUELら¹⁹⁾の方法に準じ、ガス状ヒ素の発生状況を30℃でインキュベーションして追跡したが検出できなかった。この分析法ではアルシンをAsとして0.0025ppmまで検出可能であるが、さらに低濃度で検出できるように、土壤量を3倍に増加し、吸収液も硝酸銀溶液に代え、有機物として稲わら粉末を1%添加して、ガス状ヒ素の発生状況を調査した。実験開始3日目に最高1.1μgAs・100g⁻¹・d⁻¹に達し、これが24時間かけて発生した量である。乾土当たり1時間の平均濃度は0.5ppb弱となり、40日間のガス状ヒ素の総発生量は1.97μgAs・100g⁻¹で、乾土当たり0.02ppmAsとなり、量的には微量であった。稲わら無添加の場合も

微量のガス状ヒ素が検出された。このようにガス状ヒ素の発生は土壤の還元化の初期に集中するが、量的な損失は、普通はそれほど多くはないように思われた。

ガス状ヒ素の一種であるアルシン(AsH₃)の生成は、Eh-pH図から分かるように、純化学反応では強力な還元条件を必要とし、その発生は確認されていない。しかし嫌気条件でヒ酸塩は亜ヒ酸に還元され、*Methanobacterium*により亜ヒ酸塩はメチル化され、メチルアルソン酸となる。この化合物はさらに還元されてジメチルアルシン酸となり、揮発性のジメチルアルシンを生成することが知られている⁴⁹⁾。WOOLSONら⁹⁰⁾もジメチルアルシン酸を土壤に添加し、アルキルアルシンが発生することを報告している。しかし土壤中のヒ素は無機化合物を主とし、土壤から発生するガス状ヒ素の化学種や普通の栽培条件での発生量と水稻に対する影響などは不明の点が多く、今後の研究にまたねばならない。

3. 土壤反応とヒ素の溶解性

土壤中に存在するヒ素は、種々の複雑な化合物からなり、それらは土壤の種類によって異なるものと考えられる。そのためpHの違いにより、溶出のパターンが異なり、そのパターンから主なヒ素化合物の種類が推定できるものと思われる。またヒ素汚染土壤の管理面で、pHの適切な範囲、つまり溶解度の最低の範囲を明らかにしておく必要がある。土壤のpHとヒ素の溶解性との関係については、ほとんど報告されていない。

そこで性質の異なる3種の土壤についてpHを塩酸と水酸化ナトリウムで15段階に変え、30℃で30分間振とう後遠心分離し、溶出したヒ素を定量した。pHとヒ素の溶解性を示す曲線は、3種とも類似した傾向となり、pH1以下の強酸性とpH7以上のアルカリ性でヒ素溶出は急上昇を示し、特に酸性側での立ち上がりは著しかった。土壤中のヒ素は、活性の高い鉄、アルミニウム、石灰などと結合して存在することは、ヒ素の分別定量により、確かめられているところである。これらのヒ素化合物で溶解度積が既知のものをモデル物質として、ヒ素の溶解度とpHとの関係を計算により求めた。ヒ素の溶解度はpHが上昇すると、いずれも減少する。同pHで比較すると、ヒ酸鉄<ヒ酸アルミニウム<ヒ酸マグネシウム<ヒ酸カルシウムの順位で溶解度が高く、この順位は土壤ヒ素でも同様にみられている。しかし土壤の場合には、pHが7以上になると溶解性は上昇し、計算で求めた溶解度と傾向が異なる。これはpHが高まると、新たにヒ素の溶解度の高い物質が生成されるからである。例えばヒ酸鉄は水酸化ナトリウムと反応し、溶解度のさらに小さい水酸化鉄と溶解度の高いヒ酸ナトリウムへ変化する。

ヒ素は土壤が酸化状態では、強酸性にならない限り溶解度の急激な増加は考えられないが、アルカリ側ではpH7以上になると溶解度が増加する。そのため石灰を過剰気味に施用するとヒ素障害を助長することになる。

また土壤が還元状態になると酸性側でもかなり高いpHでヒ素が溶出するようになる。このことは前述したように、塩化アルミニウム(pH3.0)可溶性ヒ素や土壤溶液のヒ素が還元状態の発達により増大することからもうかがえる。

第6章 ヒ素障害防止対策

作物のヒ素障害防止には、次のような対策が考えられる。すなわち、(1)土壤中のヒ素をそのままにして溶出を防止する方法、(2)ヒ素が溶出した場合でも作物の吸収を防止する方法、(3)土壤中のヒ素を非汚染土で希釈し、障害の発生レベル以下にする方法、(4)汚染作土を除去する方法、(5)汚染作土を除去し、非汚染土を客土する方法などが考えられる。従来の研究も以上のうちのどれかを狙って実施してきたものといえよう。しかし、その成果は必ずしも実用化の段階にまで到達したとはいえず、ヒ素汚染水田では収量の水準が低く、かつ不安定であった。その理由としてヒ素障害の激しい水田では、前述したようにヒ素は土壤環境の変化に対応して形態変化を起こしやすく、そのため対策技術の樹立が困難であったと考えられる。

一方、従来は農業土木的な工事を伴うヒ素汚染土壤の改良対策については、経済的な理由から実用化は困難であると考えられ、ほとんど研究されていなかった。土壤汚染防止法の制定以来、このような手法をとりいれた試験研究が行なわれるようになり、ヒ素汚染土壤の改良対策技術が実用化の段階にまで達したといえよう。

本章ではヒ素汚染地土壤における障害防止のための土壤管理技術と根本的対策技術の確立を目的として実施した試験研究の成果について述べる。

第1節 水管理と鉄剤添加の効果

実験1

1. 実験材料および方法

笹ヶ谷鉍山周辺の水田土壌(中粗粒灰色低地土)を1/2000aワグネルポットに9kg乾土相当ずつ詰め、Asを4水準、水管理2水準、Fe2水準とし、2連制で水稻品種日本晴を用いて水管理と鉄剤添加の効果を試験した。基肥にN、K₂Oを各々0.8gとP₂O₅1.0gずつを硫酸アンモニウム、塩化カリウム、過リン酸石灰で施用し、

穂肥にN、K₂Oを0.5gずつ基肥と同じ肥料で施用した。移植は30日苗を6月15日に1ポット当たり2株、3本植えとし、以後は処理以外は各区とも同様に管理し、収穫は10月25日に行なった。

各区の因子と水準を示すと表50のとおりである。

表50 因子と水準

因子記号	因子\水準	1	2	3	4	備 考
A	As(ppm)	0	40	80	160	Na ₂ HAsO ₄ ・7H ₂ O 使用
W	水管理	湛水	節水	—	—	活着後節水
I	Fe(%)	0	0.2	—	—	FeSO ₄ ・7H ₂ O 使用

供試土壤は、表51のように重金属以外はほとんど汚染水田土壌と同様な性質であった。

表51 供試土壤の性質

pH	T-C	CEC	交換性塩基(mg/100g)				T-As	Cu	Zn
(H ₂ O)	(%)	(me/100g)	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	(ppm)		
6.1	1.9	9.5	171	17	11	5	17.2	32.7	11.4

* HNO₃—HClO₄分解 **0.1N HCl可溶

ヒ素はAsとして乾土当たり0、40、80、160ppmとなるようにNa₂HAsO₄・7H₂Oで添加した。節水系列は初期に湛水し、苗が活着すると底部の排水孔の栓を外して、干害にならないように深さ5cmぐらい水中に浸して下方から水分を供給した。盛夏の頃は表面が乾けば上からも軽くかん水するようにした。鉄剤添加はFeで乾土当たり0.2%をFeSO₄・7H₂Oで添加した。

2. 実験結果

水稻の生育は処理した因子と水準により6月末頃から差が認められるようになり、移植後1ヵ月後には顕著な差異が生じた。湛水処理では6月末頃からAs濃度に応じて晴天の日には水稻の葉が巻き激しくしおれ、次第に生育阻害が顕著となり、収量も激減した。節水処理では、0ppmAsの生育は湛水より劣り、収量も20%程度減収したが、As濃度が上昇しても生育障害は現われず、ヒ素による減収をほぼ完全に防止することができた(表52、53、図48)。鉄添加処理は植え付け後活着が悪く、初期生育は遅延したが次第に回復し、その後の生育は良好となり各As濃度における水稻の生育収量は鉄無添加に比べて勝った。根のヒ素濃度は土壤中のヒ素濃度の増加に伴

い上昇したが、節水処理や鉄添加で顕著な減少を示した(表54, 図49)。

表52 水稻の生育に及ぼすヒ素濃度・水管理・鉄添加の影響

試験区 番号	因子 (A W I)	7/13		8/3		成熟期	
		草丈 (cm)	茎数 (本)	草丈 (cm)	茎数 (本)	穂長 (cm)	穂数 (本)
1	(1 1 1)	47.2	27.5	64.9	29.5	65.2	18.3
2	(2 1 2)	40.8	18.5	67.4	29.8	64.5	18.2
3	(3 1 2)	41.1	17.8	59.1	24.5	56.6	17.5
4	(4 1 1)	38.1	12.5	39.0	11.8	30.5	11.4
5	(1 2 2)	55.3	23.8	78.9	34.5	71.3	19.9
6	(2 2 1)	54.6	29.5	74.9	29.0	65.1	21.9
7	(3 2 1)	53.4	23.0	69.0	20.8	66.6	20.5
8	(4 2 2)	51.8	22.5	78.9	31.8	75.7	18.6
9	(1 1 2)	45.5	25.0	75.6	40.5	70.5	19.0
10	(2 1 1)	47.8	27.3	55.7	24.0	54.9	16.8
11	(3 1 1)	42.6	16.3	51.0	14.5	49.0	17.1
12	(4 1 2)	34.3	13.8	54.7	17.8	52.6	16.4
13	(1 2 1)	48.3	24.0	69.0	24.5	67.1	20.1
14	(2 2 2)	51.4	30.0	77.2	33.5	71.4	20.6
15	(3 2 2)	52.2	24.0	70.4	27.8	68.0	21.4
16	(4 2 1)	42.2	14.5	61.6	16.3	61.0	20.4

() 中の数字は水準を示す。 7/13は7月13日を示す。

表53 水稻収量に及ぼす土壌のヒ素濃度・水管理・鉄添加の影響

試験区 番号	因子 (A W I)	わら重		稲重		玄米重	
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
1	(1 1 1)	64.8	79.3	66.6			
2	(2 1 2)	64.0	79.5	66.9			
3	(3 1 2)	44.3	61.5	50.8			
4	(4 1 1)	8.0	2.3	1.0			
5	(1 2 2)	105.8	92.0	71.9			
6	(2 2 1)	70.0	70.5	57.7			
7	(3 2 1)	59.5	62.5	51.6			
8	(4 2 2)	96.0	84.5	69.9			
9	(1 1 2)	108.0	120.3	100.2			
10	(2 1 1)	42.5	49.8	41.6			
11	(3 1 1)	25.5	31.8	26.8			
12	(4 1 2)	36.5	40.3	33.0			
13	(1 2 1)	74.5	68.8	55.6			
14	(2 2 2)	99.8	83.0	68.4			
15	(3 2 2)	76.3	76.3	63.5			
16	(4 2 1)	46.5	55.0	45.0			

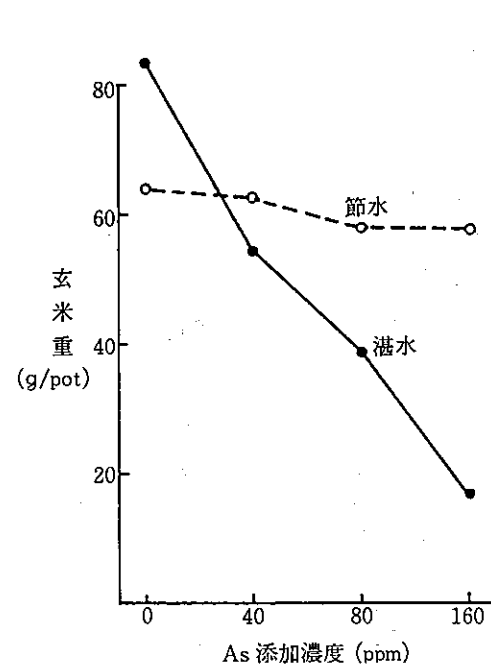


図48 土壌中のヒ素濃度、水管理と収量

表54 植物体および跡地土壌のAs濃度(ppm)

試験区 番号	因子 (A W I)	植物体			跡地土壌	
		根	茎葉	玄米	T-As	可溶性As
1	(1 1 1)	679	11.0	0.18	29.2	6.6
2	(2 1 2)	804	8.7	0.23	53.4	31.0
3	(3 1 2)	930	10.0	0.23	77.2	45.5
4	(4 1 1)	4017	44.8	0.18	143.0	95.3
5	(1 2 2)	21	0.8	0.04	20.7	6.3
6	(2 2 1)	656	4.5	0.08	57.4	26.4
7	(3 2 1)	594	4.9	0.07	85.2	43.0
8	(4 2 2)	247	3.7	0.07	137.6	83.8
9	(1 1 2)	417	10.0	0.16	20.4	6.8
10	(2 1 1)	1692	6.3	0.23	50.2	26.4
11	(3 1 1)	2443	9.6	0.09	82.9	46.4
12	(4 1 2)	1515	6.8	0.21	153.4	94.5
13	(1 2 1)	28	0.8	0.06	24.4	6.5
14	(2 2 2)	93	1.7	0.08	60.3	28.8
15	(3 2 2)	133	3.7	0.07	89.9	52.1
16	(4 2 1)	1156	6.7	0.09	163.2	105.5

T-As : HNO_3 - HClO_4 分解
可溶性As : 1N HCl可溶

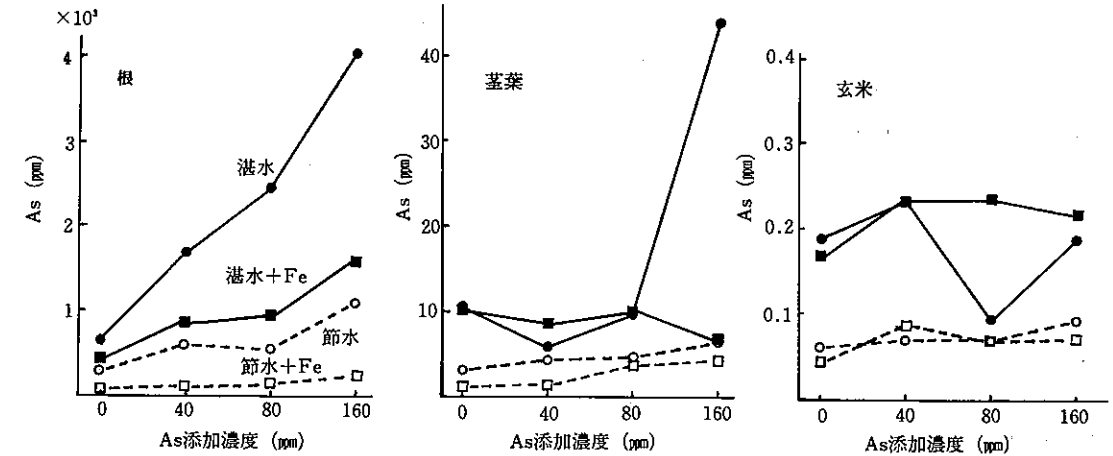


図49 水管理と植物体の部位別ヒ素濃度

玄米重の分散分析の結果、主効果はAとIに1%水準で有意差がみられ、また主効果W、交互作用A×WとW×Iにも有意な差がみられた(表55)。

表55 玄米重の分散分析

要因	自由度F	平方和S	分散V	分散比
A	3	2877.9	959.3	139.0**
W	1	584.4	584.4	84.7*
I	1	1995.9	1995.9	282.3**
A×I	3	82.3	27.4	4.0
A×W	3	1867.0	622.3	90.2*
W×I	1	163.2	163.2	23.7*
R	1	0.3	0.3	0.0
e	2	13.8	Ve=6.9	

* 1%水準で有意 ** 5%水準で有意

以上のことからヒ素による生育阻害軽減には水管理と鉄添加の効果が高く、水管理と鉄添加とを組合せると、その効果はさらに高まるように見える。しかしAs無添加でも鉄添加により増収したこと、各ヒ素水準において鉄添加は無添加に対し増収量がほぼ一定であったことなどから、ヒ素による生育阻害が鉄添加によって軽減したとするのは速断に過ぎるに思える。ただ、鉄添加によって根のヒ素集積量が明らかに低下しており、この点はヒ素障害軽減要因として評価でき得る。

鉄添加による増収要因については、この実験では明ら

かにできなかったが、少なくともヒ素無添加の場合に鉄を添加すると苗の活着がやや不良で、初期生育が抑制気味となったが、そのため後期栄養が保証され、秋優りの生育となり、そのことが好結果をもたらしたといえよう。土壌の水分状態の違いにより、水稻のヒ素障害の発生状況が異なるのは、前述したようにヒ素の溶出、亜ヒ酸の生成と関連の深い土壌の酸化還元状態の差異によるものと考えられる。そこで湛水および節水処理別の土壌Ehの推移を調べた結果では、湛水によりEhは速やかに低

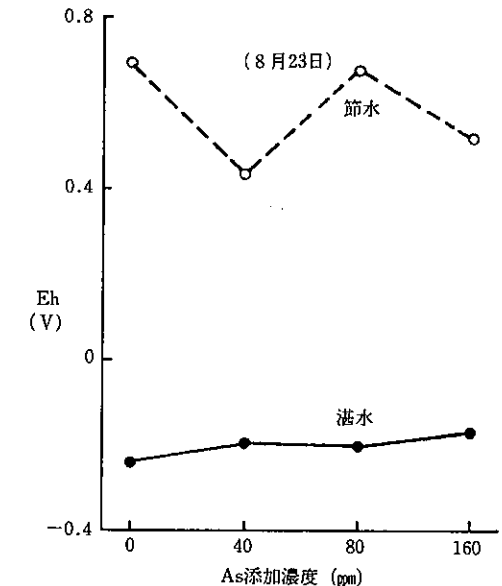


図50 水管理と土壌Eh

下し、7月下旬においては $-0.1V$ から $-0.2V$ 前後となった。節水処理も苗が活着するまでは湛水したためほとんど差がなかったが、それ以後は落水したため E_h は次第に上昇し、7月下旬には $0.3V$ 以上を示し、以後も酸化状態で経過した。図50は8月下旬湛水処理と節水処理の土壌 E_h を示す。

以上のように湛水では、亜硫酸が生成し、ヒ素が溶出する条件が満たされるのに対し、節水ではその条件から大きく外れ、土壌中の添加 As 濃度が最高の160ppmでもほとんど減収しなかった。

実験2

1. 材料および実験方法

出雲市下志町の中粗粒グライ土（土性L, pH5.4, CEC15.0me/100g）の作土に予め乾土当り As として80ppm となるように $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ を加えた As 添加系列と無添加系列を設け、それぞれに对照区、硫酸第一鉄区、硫酸第二鉄区、転炉滓区をもうけた。鉄剤は Fe として乾土当たり0.2%と0.4%を添加した。処理した土壌はワグネルポットに9kgずつ詰め、硫酸塩の区では硫酸と当量の $CaCO_3$ を加えた。肥料はポット当たり $N0.8g$, $P_2O_5 1.0g$, $K_2O 0.8g$ ずつを硫酸アンモニウム、過リン酸石灰、塩化カリウムで施与し、追肥は乾土効果が発現し、葉色も濃かったので省いた。供試品種は水稻日本晴の30日苗をポット当たり2株（1株3本）ずつ6

月16日に植え、10月26日に収穫した。

2. 実験結果

供試した土壌のヒ素固定が強かったためか、As 添加系列の对照区でも初期生育の障害はあまり顕著ではなかった。しかし詳細にみると、As 添加系列では分けつが抑制され、特に最高分けつ期頃には As 無添加系列と明らかな違いがみられ、ヒ素障害を受けていることを示唆した。成熟期には As 無添加と比較して穂数の減少はそれほど多くはなかったが、穂長は明らかに短くなり、1穂当たりの穂重が減少し、後期に障害を受けたことをうかがわせた。

硫酸第一鉄0.2%区は苗の活着がやや不良であったが、その後初期生育は回復し、As 添加、As 無添加ともに対照区並の穂数になった。しかし穂長は As 添加によって明らかに劣った。0.4%区は As 添加、As 無添加ともに活着が悪く、初期生育は劣ったが、その後は生育がすすむに従って次第に回復し、As 添加でも無添加にかなり近い穂数および穂長となった。

硫酸第一鉄0.2%区において減収が軽減し、0.4%区では As 無添加の对照区をしのいだ。

硫酸第二鉄0.2%区および0.4%区の場合、分けつの抑制は硫酸第一鉄よりも激しく、初期生育は遅延気味で劣ったが、有効茎歩合は高くなり、硫酸第一鉄に勝る減収軽減効果が認められた（図51, 52, 表56）。

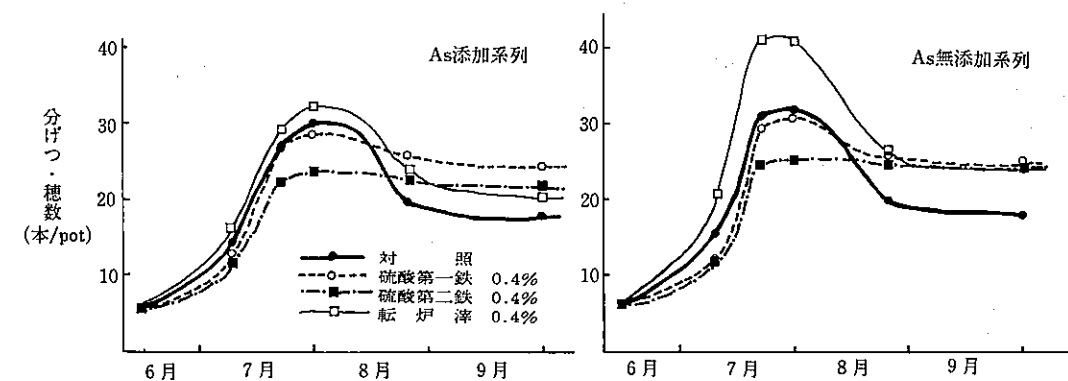


図51 鉄剤添加と水稻の分けつ数の推移

転炉滓0.2%区よりも0.4%区は As 無添加では分けつが著しく増加するが、As 添加した場合はほとんど変わらず、最高分けつ期頃から既に生育抑制を受けていたことをうかがわせた。生育後半には明らかな障害が認められ、硫酸第一鉄区および第二鉄区よりも明らかに穂数および

穂長が劣った。しかし施用量を増加すると穂数および穂長はやや増加傾向を示すものの減収軽減効果は極めて小さかった。

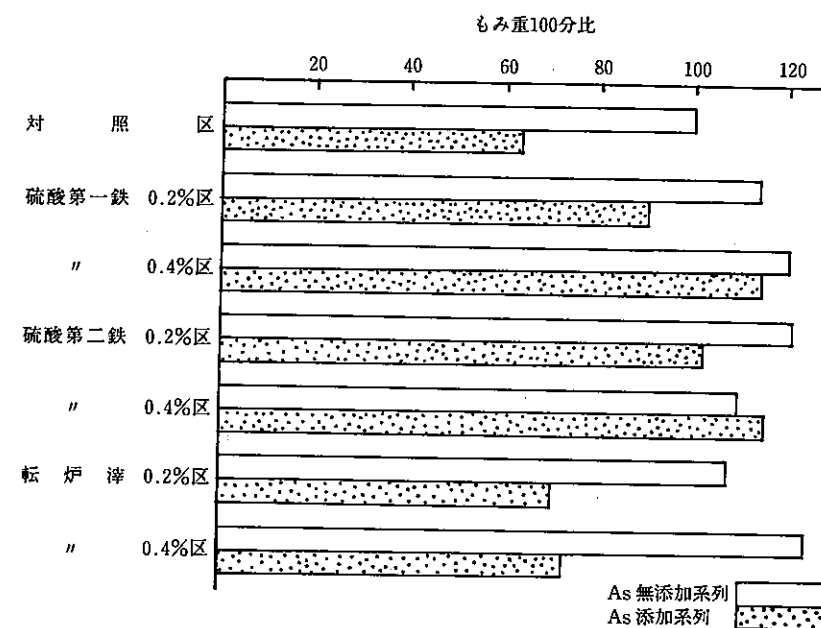


図52 水稻のヒ素障害に対する鉄剤添加の効果

表56 成熟期の生育と収量

試 験 区	稈 長 (cm)	穂 長 (cm)	穂 数 (本)	有 効 茎 歩 合 (%)	わら重 (g)	もみ重 (g)	もみ/わら
As 無添加系列							
対 照	68.9	17.8	17.8	56	71.6	59.3	0.83
硫酸第一鉄 0.2%	74.9	17.0	20.9	65	82.8	67.4	0.81
硫酸第二鉄 0.2%	77.2	16.3	27.5	86	83.2	71.9	0.86
転 炉 滓 0.2%	73.4	17.8	20.0	58	77.0	63.4	0.82
硫酸第一鉄 0.4%	74.9	17.1	25.0	79	78.9	71.0	0.90
硫酸第二鉄 0.4%	74.5	17.3	24.0	97	73.4	67.8	0.92
転 炉 滓 0.4%	71.7	17.4	24.0	58	86.5	73.3	0.85
As 添加系列							
対 照	62.4	14.9	17.5	59	53.3	37.2	0.70
硫酸第一鉄 0.2%	70.5	15.9	20.3	63	69.0	53.6	0.78
硫酸第二鉄 0.2%	75.2	16.3	23.5	86	65.0	60.4	0.93
転 炉 滓 0.2%	63.0	15.4	18.5	55	57.8	38.8	0.67
硫酸第一鉄 0.4%	77.1	16.2	24.0	83	73.6	67.4	0.92
硫酸第二鉄 0.4%	76.9	17.8	21.4	94	65.9	68.1	1.03
転 炉 滓 0.4%	59.0	16.0	20.0	61	57.4	43.0	0.75

第2節 リン酸およびマグネシウム添加と水管理の効果

1. 実験材料および方法

供試土壌は、出雲市渡橋町の沖積土壌（中粗粒グライ

土：リン酸吸収数803）を乾土で9.6kgずつと島根県原町の火山灰土壌（厚層多腐植黒ボク土：リン酸吸収係数2210）を乾土で8.1kgずつ1/2000aワグネルポットに詰めて用いた。品種は水稻日本晴を供試し、基肥に N, P_2O_5, K_2O を沖積土壌では、各々1.0gずつを硫酸アンモニウ

ム、リン酸カルシウム、硫酸カリウムで施用し、穂肥にN、K₂Oを0.3gずつ追肥した。火山灰土壌ではリン酸吸収係数の5%相当のP₂O₅を全区に基肥として施用した。他は、沖積土壌と同様に施肥した。

植付けは6月15日にポット当たり2株植えとした。処理した因子と水準は次のとおりである。

表57 因子と水準

記号	因子	水準1	水準2
S	土 壌	沖 積 土	火 山 灰 土
A	ヒ 素	1.25 g	5.00 g
M	マグネシウム	0	6.40 g
P	リ ン	標準量	リン吸の20%
W	水 管 理	湛 水	節 水

注) 水準1 添加As: 沖積土 30ppm, 火山灰土 40ppm
水準2 // : // 130ppm, // 150ppm

ヒ素はNa₂HAsO₄・7H₂Oを、マグネシウムはMgCl₂・6H₂Oを、リン酸はCa(H₂PO₄)₂・H₂Oで施用した。リンは基準施肥量の上にリン酸吸収係数の20%相当量を施用した。節水は前節で述べた方法に準じて行なった。

表59 水稻の生育収量に及ぼすヒ素、土壌、リン酸、マグネシウム、水管理の影響

試験番号	7/13		8/3		9/29			(g/pot)		
	草丈	茎数	草丈	茎数	稈長	穂長	穂数	全重	わら重	もみ重
1	27.2	9.0	52.4	23.3	49.2	15.1	19.0	78.0	70.0	8.0
2	33.3	11.0	63.9	24.8	55.9	16.9	19.0	106.0	56.5	49.5
3	47.7	15.5	68.1	26.0	59.2	17.7	24.3	124.2	66.5	57.5
4	28.8	6.5	52.1	23.3	46.5	15.2	7.0	67.1	63.6	3.5
5	25.0	3.5	54.3	9.8	54.7	19.0	15.8	66.2	28.9	37.3
6	16.8	3.0	30.3	8.5	—	—	—	5.5	5.5	0.0
7	19.9	3.0	38.2	8.0	43.3	14.9	14.8	41.3	38.1	3.3
8	21.4	3.0	53.9	11.3	51.2	19.2	16.0	71.0	32.5	38.6
9	55.5	22.5	69.1	22.0	66.9	21.4	19.5	133.7	67.8	64.9
10	35.4	11.0	56.4	11.5	51.3	16.2	15.0	61.2	42.6	18.6
11	44.7	20.0	59.5	20.0	53.2	16.1	17.3	72.2	64.0	8.3
12	56.1	22.5	66.8	25.5	62.8	19.9	21.3	128.8	68.5	60.3
13	27.1	3.0	30.6	3.5	—	—	—	3.7	3.7	0.0
14	40.0	10.0	64.5	18.5	59.8	19.8	16.0	105.5	55.3	50.2
15	41.5	9.0	73.9	15.8	63.1	19.9	13.8	92.9	55.8	37.1
16	22.0	3.0	33.5	3.0	23.8	10.0	10.0	3.0	4.4	0.0

表58 試験区の構成

試験区番号	因子記号				
	S	A	M	P	W
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2
3	1	1	2	1	2
4	1	1	2	2	1
5	1	2	1	1	2
6	1	2	1	2	1
7	1	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2
9	2	1	1	1	2
10	2	1	1	2	1
11	2	1	2	1	1
12	2	1	2	2	2
13	2	2	1	1	1
14	2	2	1	2	2
15	2	2	2	1	2
16	2	2	2	2	1

2. 実験結果

1) 生育・収量; 上記のような構成で行なった各区の水稻の生育、収量調査結果を表59に示した。またこの期間に測定した土壌のEhと跡地土壌のpHを表60に示した。

表60 土壌 Eh の変化と跡地土壌の pH

試験番号	7/3 Eh (mv)	7/23 Eh (mv)	8/27 Eh (mv)	pH (H ₂ O)	試験番号	7/3 Eh (mv)	7/23 Eh (mv)	8/27 Eh (mv)	pH (H ₂ O)
1	-50	-160	50	5.7	9	650	50	-40	5.1
2	-110	140	80	5.5	10	90	-30	-90	5.5
3	-50	170	510	5.3	11	200	-10	-80	5.2
4	30	-160	-170	5.7	12	550	160	150	5.0
5	350	40	350	5.3	13	130	120	110	5.0
6	-130	-190	-180	5.8	14	230	450	630	5.0
7	150	-150	-180	5.7	15	330	290	730	4.8
8	-90	0	-50	5.3	16	140	50	40	5.2

初期生育はヒ素濃度の違いの影響が強く、水準1から水準2になると著しく生育が阻害された。また水管理の影響も強く、節水に比べ湛水は生育阻害が顕著であった。最高分げつ期頃になると、ヒ素の水準1では、水管理の影響はやや小さくなったようにみえたが、水準2では依然として強く、湛水による生育阻害は激しかった。出穂期から収穫期にかけても顕著な障害があり、特にヒ素水準2で湛水した場合には出穂しない区もみられた。

収穫期において、わら重はヒ素濃度が低い場合には水管理の違いにより大差はみられなかったが、もみ重では明確な差があり、節水栽培により減収軽減効果がみられた。ヒ素濃度が高い場合わら重およびもみ重で水管理による減収軽減効果は大きかった。他の要因についてはヒ素濃度や水管理の影響が強いため、ヒ素、水管理以外の効果を明らかにすることは困難であった。

そこで最高分げつ期頃の草丈、茎数(分げつ)および収穫期の稈長、穂長、穂数、わら重、もみ重、玄米重について分散分析を行なった。その結果を表61と表62に、要因効果を表63に示した。

ヒ素添加レベルの違いにより、水稻生育に明らかな差異がみられた。すなわち、添加量が多ければ生育阻害が激しくなるが、これは沖積土壌に限らず、ヒ素障害が軽いといわれている火山灰土壌でも同様であった。このことは土壌間の生育、収量差に有意性が認められないことからもうなづけられよう。

根のヒ素吸収をリン酸との競合により抑制することができれば、障害の軽減に役立つことも考えられる。そこでリン酸を増施し、生育収量に及ぼす影響を調べたところ、標肥と多肥で有意な差がみられず、リン酸増施の効果は認められなかった。このような試験は畑作物でも行

表61 水稻の生育に対する分散分析結果

要因	DF	最高分げつ期				収穫期			
		草 丈		茎 数		稈 長		穂 長	
		MS	F	MS	F	MS	F	MS	F
S 土 壌	1	105.57	3.92	14.44	0.83	28.09	0.86	1.76	0.12
A ヒ 素	1	743.93	27.68**	600.25	34.87**	486.20	14.94*	79.66	5.46
P リ ン	1	38.13	1.41	0.25	0.01	93.12	2.86	2.98	0.20
M MgCl ₂	1	37.52	1.40	7.56	0.44	1.21	0.04	37.51	2.57
W 水管理	1	1630.14	60.65**	172.92	10.04**	1321.32	40.61**	274.73	6.75*
A×S	1	6.87	0.26	29.16	1.69	40.96	1.26	9.15	0.63
A×P	1	1.50	0.06	6.76	0.39	13.32	0.41	0.45	0.03
A×M	1	14.25	0.53	14.82	0.86	3.61	0.11	41.93	2.88
A×W	1	276.39	10.28*	9.30	0.54	197.40	6.07*	98.51	6.76*
e	6	26.88		17.21		32.54		14.58	

*5%水準で有意, **1%水準で有意

表62 水稻収量の分散分析結果

要 因	D.F	わ ら 重		も み 重		玄 米 重	
		M.S	F	M.S	F	M.S	F
S 土 壤	1	26.26	0.11	108.68	3.63	101.51	4.26
A ヒ 素	1	5450.13	22.13**	677.30	22.65**	333.98	14.02**
P リ ン	1	461.18	1.82	1.15	0.04	8.85	0.37
M MgCl ₂	1	431.60	1.75	24.75	0.83	26.27	1.10
W 水 管 理	1	898.50	3.64**	7818.98	261.53**	5932.85	249.12**
A×S	1	3.90	0.02	40.65	1.36	22.33	0.94
A×P	1	50.06	0.20	20.02	0.67	13.51	0.57
A×M	1	4.31	0.02	0.53	0.02	26.27	0.02
A×W	1	925.68	3.76	71.83	2.40	97.52	4.09
e	6	356.64		29.90		23.82	

表63 水稻の生育、収量に対する要因効果

要 因	水 準	最高分げつ期		収 穫 期			収 量	
		草 丈 (cm)	茎 数 (本)	稈 長 (cm)	穂 長 (cm)	穂 数 (本)	わら重 (g)	もみ重 (g)
S 土 壤	1	51.7	16.9	45.0	14.8	14.5	45.2	24.7
	2	56.8	15.0	47.6	15.4	15.0	45.3	29.9
	差	-5.1	1.9	-2.6	-0.6	0.5	-0.1	-5.3
A ヒ 素	1	61.0	22.1	55.6	17.3	17.8	62.4	45.2
	2	47.2	9.8	37.0	12.9	10.8	28.0	20.8
	差	13.8**	12.3**	18.6*	17.3	7.0*	34.4*	24.4**
P リ ン	1	55.8	16.1	48.7	13.6	15.6	49.4	27.7
	2	52.7	15.8	43.9	16.6	13.0	41.1	27.6
	差	3.1	0.3	4.8	-3.0	2.6	8.0	-0.5
M MgCl ₂	1	52.7	15.2	42.2	15.5	13.0	41.2	28.6
	2	55.7	16.6	50.4	14.7	15.6	49.2	26.1
	差	3.0	-1.4	-8.2	0.8	-2.6	-8.0	2.5
W 水 管 理	1	44.1	12.6	33.4	10.9	10.4	31.7	5.2
	2	64.3	19.2	59.2	19.2	18.2	54.0	49.4
	差	20.2**	-6.6**	-25.8**	-8.3*	-7.8*	-22.3**	-44.2**
2 因子交互作用		A×W*		A×W*				
総 平 均 値		54.2	15.9	50.1	15.0	14.3	72.5	27.3
LSD(5%)	(主)	6.3	5.1	7.0	4.7	6.3	19.3	6.7
	(交)	9.0	7.2	9.9	6.6	8.8	27.2	9.5

なわれているが、土壌により有効な場合と逆に悪くなる場合があることが報告されている。塩化マグネシウムを添加し、土壌中のヒ素とマグネシウムの難溶性化合物、つまり沈澱を作り無害化しようという試みである。かな

り以前に行なわれた試験で塩化マグネシウム添加の効果認められているが、この実験では沖積土壌及び火山灰土壌とも無添加と添加の生育、収量に差異が認められず、塩化マグネシウム添加がヒ素障害の軽減に有効であるこ

とを裏づけるだけの成果は得られなかった。

ヒ素障害を軽減するためには土壌を酸化的にコントロールすることが大切であり、その方法として、節水栽培が極めて有効であることが前節に続いて再確認された。すなわち湛水栽培では水稻に激しいヒ素障害が発生する場合でも、節水栽培をすればほとんど障害はみられなくなった。このような水管理により土壌 Eh は湛水栽培の場合よりも各時期の平均で170mv から360mv 高かった。しかしポットに電極を挿入して Eh を測定すると、個々のポットによっては節水条件でも湛水条件と大差ないものもみられた。それは土壌の酸化還元状態が均一ではなく、モザイク状に分布をしており、たまたまグライ斑の部分で Eh を測定していたために低かったものと推定される。このことは Eh の低かったポットでも節水処理によって、水稻の生育が良好となり収量が高まったことからもうかがえる。

以上のように耕種的手法によるヒ素障害防止対策とし

ては、間断的かん水により土壌を酸化的に保ちながら、しかも水稻に必要な水分を不足することなく供給することが効果的な対策技術であることを実証した。

第3節 汚染作土の除去と客土の効果

可溶性ヒ素（1 N HCl）は作土に多く、下層土で低いのが普通であり、全ヒ素濃度が著しく高い場合でさえ、可溶性ヒ素濃度は明らかに低いことは前に述べた。そこで作土を除去すれば、水稻の生育と相関の高い可溶性ヒ素濃度が減少し、ヒ素障害を防止でき得るか、さらにヒ素汚染作土に非汚染土壌かまたは下層土を混合することにより障害を防止できるか検討した。

1. 実験材料および方法

この実験に供試した土壌は、笹ヶ谷地区のヒ素汚染水田の作土と次層、それに非汚染土として第三紀層の中粗粒黄色土の3種である。供試土壌の性質を示すと表64のとおりである。

表64 供試土壌の性質

土 壌	土性	pH (H ₂ O)	CEC (me/100 g)	T-As (ppm)	可溶性 As (ppm)	土壌記号
汚染作土（0～15cm）	L	4.8	10.0	150.0	66.1	Pp
汚染次層（15～30cm）	L	6.0	9.8	137.0	19.6	Ps
客 土（黄色土）	L	4.6	42.3	3.3	0.1	Y
砂 土（山 砂）	S	5.8	8.7	3.2	0.1	S

この実験に使用したポットは内径30cm、深さ60cmの塩化ビニール製で、底に排水孔を設けた。つぎに試験区、処理内容および施肥量を示すと表65のとおりである。

土壌は、一作後の容積重を参考として、ほぼ100m/ 当たり乾土にして125g となるように充填した。有機物を施用する区では、稲わらを前年の12月20日にポット当たり70g ずつ施用した。

表65 試験区の処理内容と施肥量

区 分	土壌充填 (cm)						施 肥 量 (g/pot)				
	0	10	20	30	40	50	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	溶リン	わら
対 照 (客土)	Y		Pp		Ps		1.5	1.5	1.5	16.5	0
客土 + 有機物	わら Y		Pp		Ps		〃	〃	〃	〃	70
作土・客土 (1 : 1)	Y+Pp		Ps		S		〃	〃	〃	〃	0
作土・次層 (1 : 1)	Pp+Ps				S		〃	〃	〃	〃	〃
次 層 露 出	Ps				S		〃	〃	〃	〃	〃
次 層 + 有 機 物	わら		Ps		S		〃	〃	〃	〃	70

各区に炭酸カルシウムを20g /pot 施用

品種としては、日本晴を供試し、1975年6月7日に植え付け、10月1日に収穫した。

2. 実験結果

可溶性ヒ素濃度の高い作土を除去し、次層または下層土が新たに作土になった場合に、そのなかに含有される難溶性ヒ素が可溶化し、再び水稻に障害を及ぼすことに

なれば、折角行なった対策もむだになる。果たして、このような手法が根本的な対策となり得るか、特殊なポットを作製して検討した。

上記の処理を施し、水稻を栽培して、生育収量に及ぼす影響を調べた結果は表66および表67のとおりである。本実験では、汚染作土の上に20cmの非汚染土を客土し、

表66 改良法と水稻の生育（1976：2年目）

区 分	7/7 ^a		8/3 ^a		成 熟 期		
	草 丈 (cm)	茎 数 (本)	草 丈 (cm)	茎 数 (本)	稈 長 (cm)	穂 長 (cm)	穂 数 (本)
対 照 (客 土)	50.6	21.2	71.5	25.3	71.2	19.4	19.0
客 土 + 有 機 物	45.7	25.0	68.8	26.2	70.5	19.7	19.8
作土・客土 (1:1)	46.7	18.3	67.0	22.8	69.0	18.8	16.5
作土・次層 (1:1)	47.0	17.7	64.8	20.3	60.5	17.1	14.8
次 層 露 出	45.9	19.3	63.8	19.2	66.2	17.4	14.2
次 層 + 有 機 物	40.1	10.2	63.9	11.7	65.5	18.6	11.2

^a: 月/日

表67 改良法と収量

区 分	1975年			1976年		
	わら重 (g)	もみ重 (g)	収量比	わら重 (g)	もみ重 (g)	収量比
対 照 (客土)	94.0	88.8	100	84.8	111.0	100
客 土 + 有 機 物	80.5	88.0	99	89.4	117.3	106
作 土 ・ 客 土	108.5	90.3	102	76.9	82.1	74
作 土 ・ 次 層	79.5	71.0	80	59.0	67.3	61
次 層 露 出	93.5	83.0	93	59.2	67.0	60
次 層 + 有 機 物	41.5	43.3	49	47.3	64.3	58

これを対照区（客土）とした。また対照と同様に土壌を充填し、それにわらを施用したものが客土＋有機物区である。これらの区では分げつ盛期頃から収穫期にかけて明らかに水稻の生育は勝り、収量も高かったが、わら施用の効果は認められなかった。2年目は、これらの区の生育は良好で収量も高く、はじめてわら施用の効果がみられた。

汚染作土と客土を1:1に混合した場合、初年目の生育は良く、収量も高かったが、2年目になると対照区よりも明かに劣り、減収した。

汚染作土と次層を1:1に混合すると、作土と客土を混合した場合よりも生育、収量とも明かに劣り、2年目ではさらに減収が著しくなった。

作土を除去し、次層に稲わらを施用して新作土とした次層＋有機物区は、2年目も初期から草丈、分げつともに抑制され、特に茎数は最高分げつ期においても著しく

少なく、ヒ素障害の典型的な生育相を呈した。また晴天時には対照区、客土＋有機物区、作土＋客土区を除き葉身が巻き、ヒ素障害の水稻にしばしばみられる症状を呈した。なかでも次層＋有機物区では、特にその症状が激しく、生育不良で、収量も著しく低かった。しかし同じ次層でもわらを施用しなかった次層区では、若干生育が劣り、多少収量が低下した程度であったが、2年目になると激しい減収を示した。このように次層が作土となった場合や作土と次層とを混合した場合には、初年目より2年目で障害が激しくなった。また次層を作土にした場合、未熟な有機物を施用すると初年目でも激しい障害が発生した。この原因を解明するため土壌の Eh と可溶性 As の変化を調べたところ、わら施用により Eh の低下がみられ、次層の原土に比べ明かに可溶性 As 濃度が増加しており、次層の作土化に伴いヒ素の可溶化が進み、溶出割合が高まることが分かった。このことから可溶性 As

の少ない下層土でも T-As 濃度が高ければ、それが露出して作土になると、ヒ素の可溶化が進み、作土除去前のように再び水稻に生育障害が発生することが確認された。またヒ素濃度の高い汚染作土に非汚染土を客土して混合する場合には、十分な客土量を確保しなければ、効果は不十分であることを示唆した。

表68 土壌の Eh, pH と跡地土壌の可溶性ヒ素の増減

区 分	7/27		可溶性 As		
	Eh (mv)	pH (H ₂ O)	原土 a (ppm)	跡地 b (ppm)	増 減 (ppm)
対 照 (客土)	-20	5.3	0.1	0.3	+0.2
客土＋有機物	-180	6.4	0.1	0.3	+0.2
作 土 ・ 客 土	-75	5.7	10.5	15.4	+4.9
作 土 ・ 次 層	-195	6.6	40.9	51.4	+10.5
次 層 露 出	-120	6.6	19.6	29.9	+10.3
次層＋有機物	-185	6.7	19.6	42.1	+21.5

a: 1975, b: 第1作後

表69 試験ほ場の土壌の化学性

試 験 地 名	層 位	pH (H ₂ O)	T-C (%)	T-N (%)	CEC (me)	CaO (mg)	リ ン 酸 吸収係数	T-As	Cd *	Cu *	Zn *
								(ppm)			
長 福	1	6.2	1.42	0.15	11.5	118	540	216.8	0.8	93.2	41.8
	2	6.1	1.01	0.10	10.0	114	—	237.1	0.6	35.7	43.0
内 美	1	5.6	2.41	0.25	15.0	172	460	24.5	0.9	41.3	33.3
	2	6.4	1.52	0.15	12.2	181	—	94.9	0.6	34.3	21.2
中 川	1	6.1	1.55	0.16	13.2	123	579	149.0	0.5	50.8	—
	2	6.0	1.23	0.12	12.1	114	—	150.2	0.4	41.2	—

* 0.1N HCl 可溶

2) 試験区と処理内容

長福および内美ほ場では作土（15cm）を排土して、それに相当する山土（非汚染土）を客土する排土客土区、作土をそのままにし、その上に山土を5cmまたは10cm客土する上乗せ客土区、それに対照区（無処理）を設けた。本試験は1971年から3年間継続して客土の方法とその効果について検討した。

上記の試験で客土の効果が顕著であることが明らかになったので、1972年に中川ほ場で客土厚を0, 10, 20, 30cmの4段階に変え、客土厚とヒ素障害防止効果を2年間試験した。

3) 栽培法と管理

供試品種は長福ほ場だけ初年目と2年目にマヤビコ

第4節 客土によるヒ素汚染土壌の改良法

1. 試験材料と方法

1) 供試ほ場と土壌の性質

島根県津和野町笹ヶ谷地区でヒ素汚染程度の異なる3ほ場を選定し、客土を中心とした試験を実施した。各試験ほ場の土壌は、長福が中粗粒灰色低地土・灰色系（加茂統）、内美と中川が礫質灰色低地土・灰色系（追子野木統）であり、土壌の化学的性質は表69に示すとおりである。

試験区の規模は、長福と内美は15×3mの長方形、中川は水口を中心とした扇形で、面積は前二者と同様45m²とした。区間の境界は幅20cmの波板を芯として地下に10cm埋め、さらにビニールシートで深さ30cmまで仕切り、両側を粘土でかため横浸透を防止した。

客土に使用したのは細粒黄色土の山土であるが、長福、内美ほ場に用いた客土は、T-Asで52ppm、リン酸吸収係数は1040であり、中川ほ場に用いた客土はT-As 8.1ppm、リン酸吸収係数585で両者に若干の違いがみられた。

を、3年目に近畿33号を用い、内美ほ場と中川ほ場は近畿33号だけを用いた。移植は試験ほ場や年次により異なるが、5月上旬から下旬にかけて33株/m²の並木植えとし、普通の水管理を行なった。収穫はほ場や年次で多少変動はあるが10月6～10日に行なった。

肥料成分が水稻生育の制限因子とならないように生育状況に応じて施肥量を加減した。客土区は客入した土壌量に対してリン酸吸収係数の2%相当量のリン酸を溶リンで施用した。各試験地における対照区の施肥量を示すと表70のとおりである。

長福ほ場の初年目の基肥は、各区とも対照区と同成分量を施用した。このうちリン酸だけは慣用となっている全量基肥施用とした。追肥は窒素、カリウムだけを穂肥

表70 各試験地における対照区の施肥量 (kg/a)

試験地名	年次	基 肥			追 肥		穂 肥		計		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	K ₂ O	N	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
長 福	1971	0.25	1.00	0.38	0.40	0.30	0.35	0.60	1.00	1.00	1.28
	'72	〃	〃	〃	0.37	0.20	0.24	0.40	0.86	〃	0.98
	'73	0.28	〃	0.32	0.22	0.13	0.60	0.58	1.10	〃	1.03
内 美	1971	0.25	1.00	0.38	0.30	0.24	0.25	0.40	1.00	1.00	1.02
	'72	〃	〃	〃	0.41	0.46	0.12	0.20	0.78	〃	1.04
	'73	0.28	〃	0.32	0.12	0.12	0.60	0.58	1.00	〃	1.20
中 川	1972	0.35	1.25	0.40	0.50	—	0.35	0.57	1.20	1.25	0.97
	'73	0.28	〃	0.32	0.12	0.12	0.60	0.58	1.00	〃	1.02

を含めて4回に分施し、生育良好な上乗せ客土区では若干減肥した。2年目の基肥も初年目と同量とし、追肥は3回に分施したが不足気味であった。そのため3年目は施肥量を増加し、対照区でNおよびK₂Oとして約1kg/a施肥した。排土客土区では対照区よりNで37%、K₂Oで60%を、客土5cm区ではNで18%、K₂Oで36%を、客土10cm区は、Nで48%、K₂Oで53%をそれぞれ増施した。

内美ほ場の基肥は3年間各区とも長福ほ場と同量施用したが、追肥は生育状況に応じて加減したため全施肥量では異なった。初年目の全施肥量は対照区および客土区とも長福よりNで0.2kg、K₂Oで0.2～0.3kg減少した。2年目の対照区のNおよびK₂Oは初年目と同量とし、排土客土区は対照区よりNで36%、K₂Oで48%増施し、客土5cm区は逆にNで10%、K₂Oで14%減肥し、客土10cm区は初年目とほぼ同量とした。しかし2年目は全般に肥料は不足気味であったため、3年目の施肥量は客土区を中心に基肥、追肥とも大幅に増施した。全施肥量は対照区でN、K₂Oをそれぞれ1.0kg/a、排土客土区ではそれよりもNで81%、K₂Oで85%を、客土5cm区はNで56%、K₂Oで25%を、客土10cm区はNで63%、K₂Oで68%を増施した。

中川ほ場では対照区の基肥にa当たりNで0.35kg、K₂Oで0.4kgを施用した。客土区はいずれもNで0.6kg、K₂Oで0.7kgを施用し、リン酸は土壌改良のため客土に対してリン酸吸収係数の2%相当量の溶リンを施用し、これとは別にP₂O₅ 1.25kgを各区に施用した。

追肥は穂肥を含め、対照区はNで0.84kgを3回に分施し、K₂Oは0.57kgを穂肥に施用した。客土区は全施肥量で対照区よりNで31%、K₂Oで20%増施した。2年目は基肥をやや減少し、追肥を若干増加した。客土10cm区の全施肥量は対照区よりNで55%、K₂Oで61%を、客土20cm以上の区ではN、K₂Oともに61%増施した。

調査はすべて区画を水口、中央、水尻に分けて、3カ所で行った。

土壌のT-Asの分析は、硝酸一過塩素酸法で分解後、ろ過洗浄して定容とし、その一定量を採り、Ag-DDC法で定量した。

2. 試験結果

1) 排土客土と上乗せ客土の効果比較

ヒ素で汚染した農耕地土壌の根本的改良対策として、客土による方法は極めて有効であると考えられる。客土には、汚染作土をそのままにして、その上に非汚染土壌を上乗せし、作物に障害の発生しないヒ素レベルまで希釈する上乗せ客土と、汚染作土を除去し、それと同容の非汚染土壌を客土する方法とがある。ヒ素濃度が障害発生レベル以下になると、つぎは客土に用いた土壌の肥沃性によって増収効果が影響される。実際に大量の非汚染土壌を肥沃な耕地に求めることは不可能であり、山林の下層土を主体とした肥沃性の低い土壌を用いざるを得ない。そこで上記の細粒黄色土を用いて、上乗せ客土と排土客土の効果汚染程度の異なるほ場で比較した結果を示すと表71、72のとおりである。

客土による水稻の障害防止効果はヒ素汚染の著しい長福で顕著であり、汚染の軽い内美で低い。しかし収量レベルは客土後も内美が長福よりも依然として高い。このような違いのある両ほ場で、排土客土と上乗せ客土の効果を比較した。栄養生長の状況に表わすと考えられるわら重でみると、両ほ場とも排土客土よりも上乗せ客土が勝った。また収穫期における茎葉中のAs濃度も、排土客土または上乗せ客土により低下を示したが、ヒ素障害の甚だしい長福よりも障害のほとんどみられない内美で全般に茎葉中のAs濃度が高い傾向がみられた。このことは、水稻茎葉中のヒ素濃度から障害の有無または程度を判定するのは困難であることを示唆するものであ

ろう。

つぎに玄米収量から排土客土と上乗せ客土の効果を比較すると、わら重の場合とほぼ同様な傾向がうかがえる。すなわち、客土の効果はヒ素障害の大きい長福で顕著で、排土客土よりも上乗せ客土の効果が高い。この傾向は障害のみみられない内美でも同様であった。

表71 わら重からみた客土法の効果比較

試験地名	処 理	わら重 (kg/a)				茎葉中 As(ppm)
		1971	'72	'73	平均(比率)	
対 照		29.3	22.5	15.4	22.4(100)	7.6
長福 排土客土12cm		61.0	35.0	41.9	46.0(205)	2.8
上乗せ客土10cm		68.7	55.5	45.8	56.7(253)	2.2
対 照		55.0	51.6	49.8	52.1(100)	10.1
内美 排土客土12cm		66.6	46.2	70.3	61.0(117)	3.2
上乗せ客土10cm		69.0	71.7	88.0	76.2(146)	4.6

注) 上記の数値は水口、中央、水尻の平均値

表72 玄米重からみた客土法の効果比較

試験地名	処 理	玄米重 (kg/a)				玄米中 As(ppm)
		1971	'72	'73	平均(比率)	
対 照		15.4	12.7	10.3	12.8(100)	0.20
長福 排土客土12cm		31.4	19.5	29.5	26.8(209)	0.11
上乗せ客土10cm		32.3	30.1	37.5	36.3(260)	0.07
対 照		30.6	36.0	39.7	35.4(100)	0.22
内美 排土客土12cm		34.1	35.7	45.3	38.4(108)	0.13
上乗せ客土10cm		38.0	36.4	51.6	51.6(119)	0.14

注) 上記の数値は水口、中央、水尻の平均値

客土によってヒ素濃度が障害発生レベル以下に低下しているか、客土後の新しい作土についてヒ素を分析して確かめた。また目標客土厚において旧作土と客土のヒ素濃度から新作土のT-Asと1N HCl可溶As濃度を計算で求め、分析値と対比することで目標の客土厚と実際の客土厚との違いを推定した(表73)。

客土によって土壌中の可溶性As濃度は障害発生レベル以下に低下していた。この試験では次式で求めたT-Asや可溶性Asの計算値と分析値が異なり、目標の客土厚よりもさらに多く客土されていることがうかがえる。

また1N HCl可溶Asを抽出するための振とう時間を公定法では30分に規定しているのに対して、公定法の制定以前に行った本試験では振とう時間を5分間とした。

表73 跡地土壌のT-Asと可溶性As濃度

試験地名	処 理	分 析 値		計 算 値	
		T-As (ppm)	可溶性As (ppm)	T-As (ppm)	可溶性As (ppm)
対 照		236.6	107.7	—	—
長福 排土客土12cm		60.4	3.5	84.2	19.3
上乗せ客土10cm		72.0	10.9	106.9	32.4
対 照		33.6	11.2	—	—
内美 排土客土12cm		50.4	1.2	48.8	2.4
上乗せ客土10cm		37.1	1.8	46.5	3.8

注) 分析値は水口、中央、水尻の平均。客土のT-Asは52ppm、1N HCl可溶Asは0.6ppm。

この分析値は若干公定法の値よりも低いと考えられるが、前述したように両者の差は小さく、障害発生レベルの判断には支障とならない。

$$A = \frac{c_1 d_1 (15-x) + c_2 d_2 x}{d_1 (15-x) + d_2 x}$$

A 新作土のAs濃度 (ppm)

c₁ 旧作土のAs濃度 (〃)

c₂ 客土材のAs濃度 (〃)

x 客土厚 (cm)

d₁ 旧作土の仮比重 (1.1)

d₂ 客土後1作した跡地の仮比重 (1.3)

新作土のT-As濃度は、旧作土のT-As濃度が客土より高ければ低下し、逆に客土より旧作土が低ければ高くなる。そのため長福では明らかに新作土のT-As濃度が低下しているが、内美では逆に客土後高くなった。実際に客土を実施する際には客土材料となる土壌のT-Asを予め分析し、ヒ素の天然賦存量のなるべく少ないものを選ぶべきであろう。

2) 汚染程度と上乗せ客土厚との関係

ヒ素汚染土壌の改良対策として客土の効果は顕著であることが分かったが、汚染程度と客土量との関係は不明である。

そこで適正な客土量の決定法を見いだすことを目的として、ヒ素汚染程度の異なる水田で客土量(厚)を変え水稻の生育、収量に及ぼす影響を検討した。

まず汚染の著しい長福ほ場とほとんど障害の認められない内美ほ場で客土厚をそれぞれ0、5、10cmの3段階とし、生育、収量と跡地土壌のヒ素含量について調べた。しかし試験年次により分け時期、穂孕期などの調査月日

ではない。このような場合には既に生育量が決定している収穫期において生育状況を比較した。

ヒ素汚染の著しい長福ほ場では上乘客土で初年目から水稻の生育が良好となり、顕著な増収効果を示した。その効果は客土厚5cmより10cmで若干勝り、汚染の軽い内美ほ場の生育、収量にかなり接近したが、完全に追いつくまでには至らなかった。対照区の生育が良好で、収

量も比較的高い内美ほ場でも客土によって生育が良くなり、収量も向上した。このことから内美における客土は、ヒ素障害の防止以外にも効果があると考えた(図53)。

中川ほ場も客土によって生育良好となり、収量も急速に増加したが、客土厚20cmで頭打ちした(図54)。これらのデータは長福、内美が3カ年、中川は2カ年の平均値である。各年ともヒ素汚染地であの客土の効果は顕著で

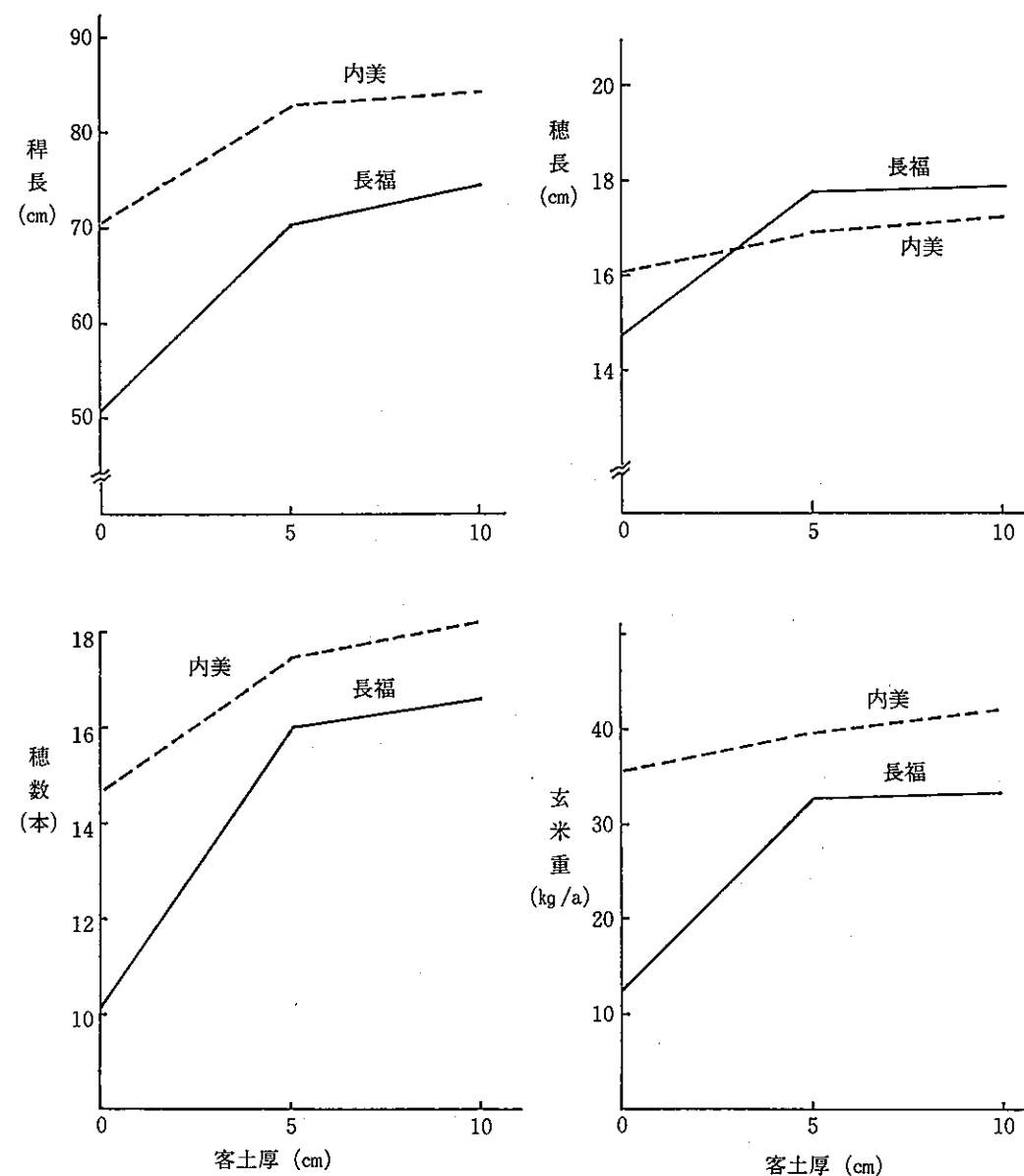


図53 ヒ素汚染程度の異なるほ場での客土の効果 —長福・内美—

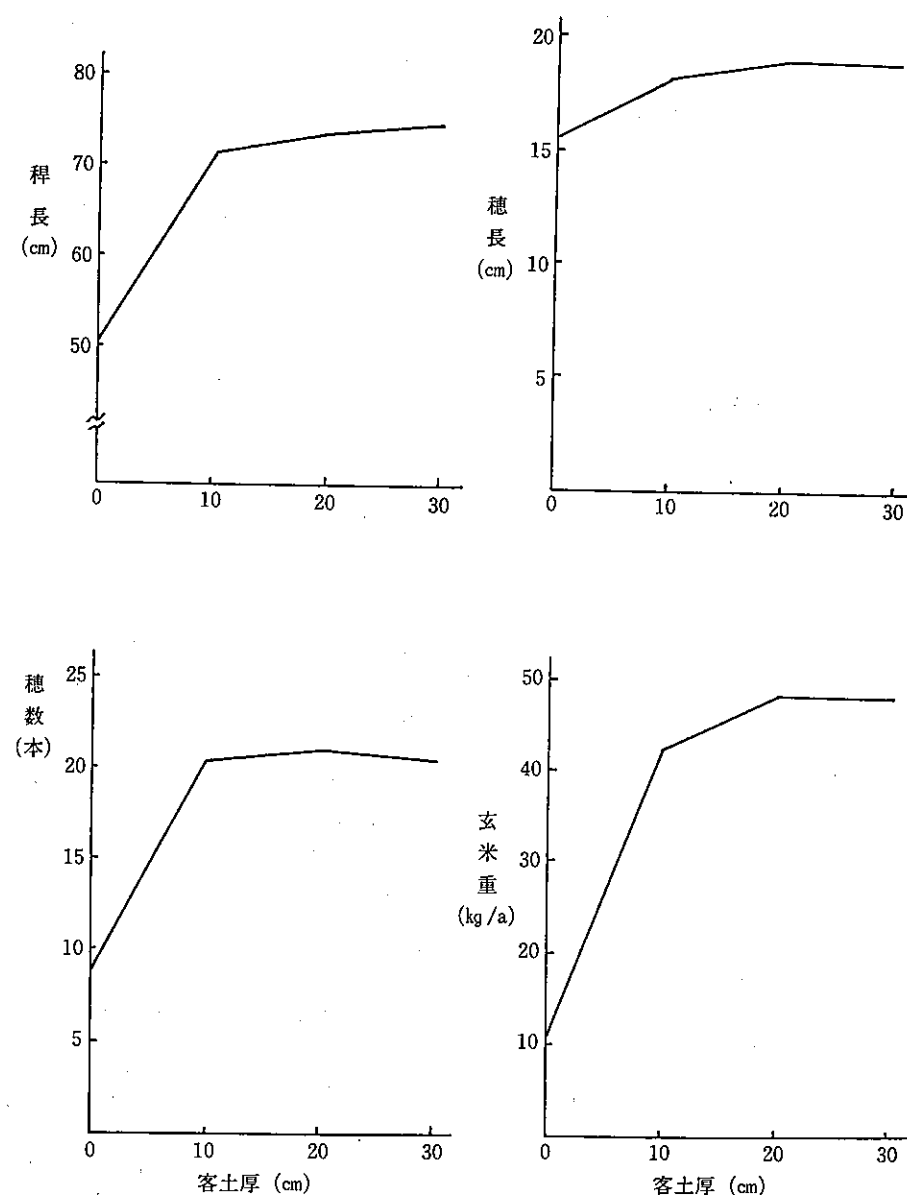


図54 ヒ素汚染水田における客土厚と水稻の生育 —中川—

るが、客土区間では年次(施肥条件)により傾向が異なった。

客土によって土壌のヒ素濃度を希釈すると、これまで水稻生育の阻害要因であったヒ素障害が回避され生育は良好となり、収量は飛躍的に増加することが多い。しかし次の段階では生育、収量はヒ素以外の要因に左右され

ようになる。特に客土に必要な大量の非汚染土は下層土を主体とした山土に求めざるを得ない。山土の多くは黄色土、赤色土、褐色森林土などで、いずれもC層が主体となるため有機物が乏しく、窒素肥沃度は極めて低い。

客土後2年目の少肥条件と3年目の多肥条件で水稻の生育、収量を比較すると、客土厚5cmでは両者の間に大

差はみられないが、客土厚10cmでは少肥条件においては生育、収量とも劣り、多肥条件で勝った(図55)。

このようにC層を主体とした土壌を用いると客土量(厚)の増加により、土壌の窒素供給力が衰え肥料への依存度が高まる。したがって客土を厚くすることはヒ素障害防止を確実にする反面、土壌窒素の供給力を弱めることになり水稻の肥切れが著しくなる。そのため客土の効果は相殺されて予期したほどの増収が得られないこともある。

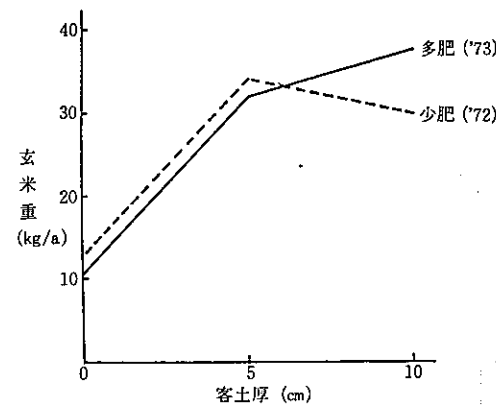


図55 客土、施肥条件と収量との関係(長福ほ場)

客土の効果を発揮するためには、十分に肥料を与え、少なくとも肥料成分が制限因子にならないようにすること、必要以上に客土量を増加しないことである。しかし汚染の著しい土壌であれば、当然大量であっても必要なだけの客土を行ない、その後の土壌管理により、速やかに窒素肥沃度の向上を図らねばならない。

3) 客土後のヒ素濃度と水稻の生育・収量

本試験に使用した土壌は、いずれも細粒黄色土であり、母材は長福と内美が不変成古生層で強粘質、中川は洪積層で粘質であった。客土厚を変えて水稻を栽培した跡地における土壌のヒ素濃度は表74のとおりである。

長福ほ場では客土厚を増すと明らかに T-As、可溶性 As とも減少した。しかし内美ほ場では客土により作土の T-As は増加したが、可溶性 As は減少し、ヒ素形態により傾向を異にした。これは客土に用いた土壌の T-As 濃度が内美の旧作土の T-As 濃度を上回っていたからであり、可溶性 As は客土が旧作土の 1/10 以下と低かったことによる。

中川ほ場の客土に用いた土壌は前2者の客土より天然賦存量が低く T-As で 11ppm、可溶性 As で 1ppm 程度で

表74 跡地土壌のヒ素濃度

試験地名	客土厚 (cm)	T-As a (ppm)	可溶性 As b (ppm)	溶出率 b/a×100
長 福	0	236.6	107.7	45.5
	5	77.7	12.7	16.5
	10	64.3	10.9	17.2
内 美	0	33.6	11.2	33.3
	5	35.2	5.4	16.8
	10	38.4	1.8	4.7
中 川	0	140.3	77.0	54.9
	10	38.9	8.1	20.5
	20	21.9	1.8	7.9
	30	18.7	1.8	9.9

注) 分析値は水口、中央、水尻の平均

あり、客土によってどちらも顕著な減少を示した。しかし全般に天然賦存量の多い T-As よりも、賦存量の少ない可溶性 As で減少が著しかった。

客土厚の違いが水稻の生育、収量に及ぼす影響については前に述べた。つぎに客土厚の違いによって生じた土壌のヒ素濃度差と水稻の生育、収量との関係をヒ素汚染程度の違うほ場ごとに検討し、さらに3ほ場を統一してこれらの関係を調べた。次表は土壌のヒ素濃度と生育および収量との関係を相関係数と回帰式にまとめたものである(表75、76)。

客土厚(量)の違いにより、各ほ場の土壌のヒ素濃度が処理区ごとに差を生じた。このことが水稻の生育に対してどのような影響があるか、ほぼ穂数が決定したと考えられる穂孕期に土壌のヒ素濃度と草丈、分げつ数との

表75 土壌のヒ素濃度と水稻生育との関係(1973年)

ほ場名	項目	As 形態	相関係数	回 帰 式	生育期
長福	草丈	T-As	-0.954**	$Y = -0.098X + 82.456$	穂孕期
		可溶性 As	-0.965**	$Y = -0.172X + 77.574$	〃
	茎数	T-As	-0.959**	$Y = -0.064X + 23.070$	〃
		可溶性 As	-0.916**	$Y = -0.102X + 19.107$	〃
内美	草丈	T-As	0.191	$Y = 0.177X + 76.947$	〃
		可溶性 As	-0.904**	$Y = -0.188X + 95.843$	〃
	茎数	T-As	0.191	$Y = 0.102X + 17.258$	〃
		可溶性 As	-0.891**	$Y = -0.704X + 24.209$	〃
中川	草丈	T-As	-0.925**	$Y = -0.168X + 86.463$	〃
		可溶性 As	-0.932**	$Y = -0.248X + 82.787$	〃
	茎数	T-As	-0.955**	$Y = -0.149X + 29.624$	〃
		可溶性 As	-0.957**	$Y = -0.219X + 26.349$	〃

表76 土壌のヒ素濃度と収量との関係(1973年)

ほ場名	As 形態	相関係数	回 帰 式
長福	T-As	-0.968**	$Y = -0.144X + 44.596$
	可溶性 As	-0.977**	$Y = -0.254X + 37.817$
内美	T-As	0.201	$Y = 0.147X + 42.244$
	可溶性 As	-0.799**	$Y = -1.318X + 56.461$
中川	T-As	-0.952**	$Y = -0.269X + 58.453$
	可溶性 As	-0.949**	$Y = -0.394X + 52.468$

関係を調べた。長福および中川の両ほ場では土壌の T-As 濃度と草丈および茎数との間に高い負の相関がみられ、T-As 濃度が高ければ水稻の生育阻害が顕著になったが、客土によって土壌の T-As 濃度が希釈されれば水稻の生育は良好となった。内美ほ場では前述した前2ほ場より T-As 濃度は低く、T-As 濃度と草丈および茎数との間に有意な相関はみられなかった。しかし可溶性 As 濃度と水稻の草丈または茎数間にはいずれも有意な負の高い相関がみられた。このことから水稻の生育は T-As 濃度とは密接な関係があるとはいえないが、可溶性 As 濃度とは常に密接な関係があることを示唆した。

客土により生じた各ほ場の処理区間の土壌ヒ素濃度と水稻収量との関係をみると、草丈および茎数の傾向と同様、長福、中川ほ場では T-As 濃度と収量間に負の高い相関がみられた。しかし内美ほ場では有意な相関はみられず、T-As 濃度と収量とは常に相関関係があるとは限らないことを示した。

可溶性 As 濃度の場合は、各ほ場ごとに収量と高い相関がみられるだけでなく、3ほ場全体でも高い相関がみられた(図56)。

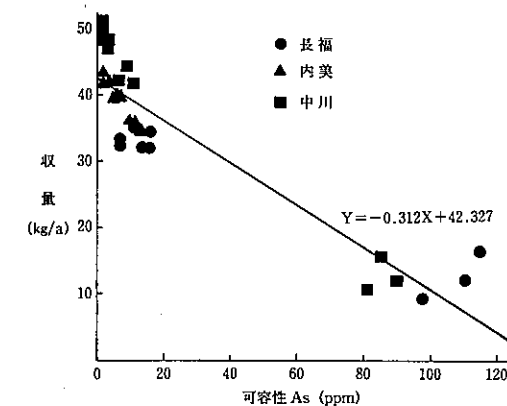


図56 可溶性 As と収量との関係

作土の可溶性 As 濃度と収量との関係については前に述べたが、客土により可溶性 As を希釈したばかりの未熟な作土を含む場合でも、十分な施肥を行うことで同様な傾向が得られることを確認した。

4) 客土厚の決定法と効果確認

客土はヒ素汚染土壌の改良法として有効で、根本的な対策となり得ることをこれまで述べてきた。実際に客土を行うには、まずヒ素障害を回避し得る適切な客土厚(量)の決定法を明らかにせねばならない。

そこで収量を Y、可溶性 As 濃度を X とすると図57のような高い相関係数(0.913**)と回帰式が得られた。

上記の回帰式から求めたヒ素濃度別収量を Y、減収率を R とすれば、次式のようになる。

$$R = (42.33 - Y) \times 100 / 42.33$$

減収率を10%未満に抑えるには、作土の可溶性 As が少なくとも15ppm 以下となるように非汚染土を客土として希釈する必要がある。この上限値は土壌汚染防止法でヒ素汚染対策地域の指定要件と一致した。

このような考え方に基づいて計算した客土厚でヒ素障害が回避でき得るか、汚染源と土壌類型が異なるヒ素汚染水田で効果確認試験を実施した。供試ほ場は益田市左ヶ山地区と大田市五十猛地区の2カ所で、両土壌の性質および処理の概要は次のとおりである(表77、表78)。

表77 供試土壌の性質

ほ場名	土壌統名	土性	pH (H ₂ O)	CEC (me/100g)	可溶性 As (ppm)	T-As (ppm)
左ヶ山	東浦統	CL	6.0	12.2	37.4	119.0
五十猛	田川統	CL	5.2	16.5	53.9	100.9

表78 処理の概要

ほ場名	処理区	耕深 (cm)	施肥量(kg/a)			備 考
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
左ヶ山	対 照	15	0.9	0.9	0.9	無処理
	客土9cm	〃	1.0	1.0	1.0	15ppmAs, 15cm作土
	客土15cm	〃	〃	〃	〃	15cmの新作土
	客土20cm	〃	〃	〃	〃	15ppmAs, 20cm作土
五十猛	対 照	15	0.9	0.9	0.9	無処理
	客土10cm	〃	〃	〃	〃	15ppmAs, 15cm作土
	客土15cm	〃	〃	〃	〃	15cmの新作土
	客土20cm	〃	〃	〃	〃	15ppmAs, 20cm作土

供試ほ場の土壌はいずれも細粒グライ土で笹ヶ谷地区の 3 ほ場と土壌群が異なり、特に排水が悪く、土性が細粒であるなど顕著な違いがみられる。このようなほ場においても笹ヶ谷地区と同様、前述の計算式で求めた客土厚が適正であるか否か、現地試験を行い検討した(表79)。

無処理(対照)ではヒ素障害を受け水稻の生育、収量

表79 ヒ素汚染水田における客土の効果 (3カ年平均)

ほ 場 名	処 理	耕 深 (cm)	収 量 (kg/a)	比 率	ごま葉枯 病斑数 *	可溶性 As (ppm)	
						0-15cm	15-30cm
左ヶ山	対 照	15	292	100		31.4	13.3
	客土厚 9cm	〃	391	134		15.6	23.4
	〃 15cm	〃	424	145		8.9	23.6
	〃 12cm	20	440	151		14.3	21.9
	〃 20cm	〃	433	148		4.7	26.4
五十猛	対 照	15	129	100	39.4	42.6	27.3
	客土厚10cm	〃	362	280	19.6	13.0	29.1
	〃 15cm	〃	452	350	6.6	1.7	35.1
	〃 13cm	20	422	327	11.8	10.6	35.6
	〃 20cm	〃	359	278	3.4	2.3	17.1

注) 品種: 左ヶ山 ヤマビコ, 五十猛 日本晴 * 止葉の中央10cm 間50枚の平均

耕深15cmの場合には、作土の可溶性 As を上乗せ客土を行ない15ppm に希釈するよりも、15cmほど客土し作土を新たに造成した方が生育、収量は若干勝った。しかし耕深20cmの場合は、新たに20cmの作土を造成するよりも上乗せ客土によるヒ素濃度の希釈方式が勝った。

しかし上乗せ客土によるヒ素濃度の希釈方式では作土深15cmより20cmが勝ることから、20cm程度の改良を目指す必要がある。

以上の結果から笹ヶ谷地区で得られた客土厚の決定方法が他地区にも適応可能であることを確認した。

第5節 考 察

水稻のヒ素防止対策技術の確立は不十分で、汚染地における稲作は全般に低収で、かつ不安定であった。

このように対策技術の確立が立ち遅れた理由は種々考えられるが、主な理由はヒ素自身の特性にあると考えられる。すなわち水圏におけるヒ素は特異な錯体を持ち、酸化還元、配位子交換、沈澱および吸着など複雑な反応を起こし、酸化還元条件に応じて4つの安定な酸化(還元)状態(+5, +3, 0, -3の価数)となることを前に述べた。これらの反応は植物根に接する土壌溶液のヒ素濃度や毒性の異なるヒ素形態を規制し、生育障害を左右する要因となる。このように土壌中におけるヒ素の複

雑な行動はヒ素障害防止対策の樹立を困難にしたといえよう。

1. 水管理と鉄剤添加の効果

ヒ素汚染土壌において水稻を湛水状態で栽培すると、汚染度に応じて障害が発生し、極端な場合には移植後1カ月ぐらい経つと晴天下で葉が巻き始め、次第に生育が不良となり甚だしい減収を招く。しかし水稻の苗が活着して1週間ぐらい後に排水し、土壌の表面が乾くと軽くかん水する水管理、つまり節水栽培により非汚染土壌では普通栽培より20%程度減収したが、ヒ素濃度が増加しても肉眼的な障害は認められず、ヒ素による減収は防止できた。このような水管理の違いによりヒ素障害の程度が著しく異なる原因は、既に述べた土壌中のヒ素の挙動と密接な関連がある。

湛水条件下で土壌 Eh は次第に低下し、pH 6 付近で-0.2V 前後に落ち着いた。これに対して節水条件下では苗の活着後間もなく排水し、田面が乾けば軽くかん水する程度の水管理により、土壌の Eh は徐々に上昇し0.4V 以上の酸化状態で推移した。土壌 Eh が pH 6 で0.135V 以下になれば、理論的には亜ヒ酸が生成し、急速に溶解度が増加することになる。しかし理論的な扱いが可能なのは土壌溶液の Eh であり、その値は土壌 Eh の値よりも0.3V 余り高いのが普通であるという報告がある⁶⁹⁾。

著者⁹³⁾はヒ素汚染土壌のインキュベーション実験で、土壌 Eh が-0.1V 以下に低下すると急速にヒ素が溶出することを認めた。溶出ヒ素の最高値の50%時点の Eh が-0.18V 付近にあり、理論値よりもほぼ0.3V 低いことを確かめた。したがって湛水状態で水稻を栽培した場合 Eh の推移、生育状況および前述のインキュベーション実験からヒ素濃度に応じて生成した亜ヒ酸が土壌に弱く吸着され、一部は土壌溶液中に溶出して、障害を与えたものと推察される。節水栽培では高い土壌 Eh が維持され亜ヒ酸の生成や溶出がなく、障害を回避できたと考えられる。上記の推定は根のヒ素濃度が湛水よりも節水下で著しく低下したことからも裏付けられる。

このような節水栽培は実際場面では、水利条件、水管理の労力、多収困難などの問題点を抱えており、応急的な対策として位置づけることができる。現地でも土壌を酸化的に保つ節水栽培法を推奨し、減収防止の効果を挙げてきたが、なかには管理不十分で土壌を乾かし過ぎて干害を起こしたところもあった。

ヒ素障害対策として鉄剤添加の意義はヒ素と鉄を反応させて難溶性ヒ素化合物を形成させ、ヒ素の溶出を防止することにある。

水稻のヒ素障害防止に対する鉄剤添加の効果を確認するため、上記のヒ素汚染土壌に硫酸第一鉄を Fe で0.2% 相当添加して検討した。

硫酸第一鉄の添加で水稻は初期2 価鉄の障害があり、生育は遅延気味であったが、その後回復して良好となり、各ヒ素濃度で効果が認められた。水管理と鉄添加とを組合せると、さらに障害軽減効果が高まるようにみえた。しかしヒ素添加濃度が0 から160ppm までの範囲で、鉄添加による増収量がほとんど変わらず、ヒ素濃度の上昇による減収勾配も鉄無添加とほぼ平行しており、鉄添加でヒ素障害が軽減すると軽々に判断することは妥当を欠く。しかし鉄添加により根のヒ素集積量が減少する事実はヒ素害軽減要因として評価することができよう。

鉄添加による収量の増加を単にヒ素害の軽減効果のみとせず、初期生育の抑制が後期栄養を保証し、秋優的生育相に改善したと考えることもできる。それはヒ素無添加でも鉄添加で増収し、しかも増収幅がヒ素濃度に関係なくほぼ同程度であることの2点である。

この点を解明するため3種の鉄剤を用いてそれぞれ乾土当たり Fe を0.2%と0.4%の2水準とし、各処理に対してヒ素の添加系列と無添加系列を設け、ヒ素障害に対する影響を生育収量の面から検討した。

ヒ素添加系列では分げつが強く抑制され、最高分げつ期にはヒ素無添加系列と顕著な違いをみせたが、穂数は

有効茎歩合が高まったためヒ素無添加系列との差は接近した。また穂長が短かく、穂重が減少したことから後期にはヒ素障害が強かったことをうかがわせた。

硫酸第一鉄の添加で苗の活着が悪く、初期生育は抑制されたが、以後は次第に回復し、鉄添加でヒ素無添加系列では増収し、ヒ素添加系列でも減収の軽減または増収している。

硫酸第二鉄添加の場合は植え傷み、分げつ抑制が硫酸第一鉄よりも激しく、初期生育は遅延気味で劣った。しかし中期以後は有効茎歩合が高まり穂数も確保されて、ヒ素による減収軽減効果は硫酸第一鉄を上回っている。

転炉滓は添加量が多いと、ヒ素無添加系列では分げつが多く、収量も増加したが、ヒ素添加系列ではやや増加した程度で、生育後半には明らかな障害がみられ、減収軽減効果はほとんど認められなかった。

以上の結果から水稻のヒ素障害軽減に対する鉄剤添加の効果は、初期生育抑制の強い水溶性の硫酸第一鉄および硫酸第二鉄で高く、初期生育を促進した転炉滓で低かった。これは単に鉄剤添加により生育相が秋優的に改善されたためか、鉄とヒ素の難溶性化合物が生成し、ヒ素障害が回避されたことによるのかは難しい問題である。少なくともヒ素無添加系列では生育相の改善効果とみることができよう。ヒ素添加系列では生育阻害因子であるヒ素の難溶化による障害軽減効果が現れ、次に生育相の改善効果が現れたものと考えるのが妥当であろう。

しかし湛水土壤中ヒ素の溶出を鉄添加により果たして防止でき得るか、この疑問点に対する解答としては次の二つが考えられる。(1)水溶性の鉄塩添加により水稻根周辺の酸化帯の部分に酸化鉄の沈積が多くなり、根への亜ヒ酸侵入を防ぐ、(2)ヒ素に対する鉄の割合が圧倒的に高まると、pH が中性付近において共沈する。(1)の場合は根が健全であることが前提になることはいうまでもない。

2. リン酸、マグネシウム添加と水管理の効果

根のヒ素吸収を化学的に類似するリン酸を多用して競合的に抑制し、ヒ素障害の軽減に役立つか検討した。まずヒ素添加土壌でリン酸の多肥と厩肥を比較し、水稻の生育収量に及ぼす影響を調べたところ、両者の間に有意差がみられず、リン酸増施によるヒ素障害の軽減効果は認められなかった。

畑作物について水耕実験で行われた研究では、ヒ酸塩添加培地でリン酸レベルが高いと作物のヒ素障害軽減に有効であり、亜ヒ酸塩ではリン酸レベルが高くても障害軽減効果は低いという報告がある¹²⁾。

最近 WOOLSON ら⁹⁴⁾は土壌にリン酸またはヒ酸のナト

リウム塩を P と As で等量添加すると As 単独添加よりもトウモロコシのヒ素障害が軽減する土壤と、かえって障害をひどくする土壤のあることを報告している。リンとヒ素の競合作用により作物のヒ素障害を軽減しようとしてリン酸を多施用すると土壤中のヒ素が土壤溶液中に溶出し、被害を助長する恐れがある。また水田では土壤溶液中のヒ素は亜ヒ酸の形で存在しており、亜ヒ酸とリン酸との競合作用は弱く、水稻ではリン酸多施用の効果はこの面からも期待できない。

ヒ素汚染土壤に対して塩化マグネシウム添加の狙いは難溶性ヒ素化合物の生成により、ヒ素の無害化を意図したものである。本実験に用いた沖積土壌および火山灰土壌ともマグネシウムの添加は無添加と生育、収量に差異が認められず、ヒ素障害の軽減効果は確認できなかった。

かなり以前に行なわれた試験で塩化マグネシウムの添加が水稻のヒ素障害防止に有効であるという報告もある^{23,44)}。

土壤中のヒ素は鉄、アルミニウム、カルシウムなどと結合し難溶性のヒ素化合物を形成している。塩化マグネシウムの添加によりマグネシウムと結合したヒ素化合物が形成したと仮定し、溶解度積から基本的なヒ素化合物の溶解度を計算して前章で図示した。それによれば、 FeAsO_4 、 AlAsO_4 よりも $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ の溶解度は明らかに高く、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ よりやや低い程度である。

ヒ素は溶解性の高い化合形態から徐々に難溶性の化合形態へ変化し、土壤の性質に応じて安定な形で一応の平衡が保たれる。しかし、土壤が変化すると、それに応じてヒ素化合物も変化し、新たな平衡を生ずる。したがってヒ素障害の防止に対して、マグネシウムの添加は溶解性の低い鉄、アルミニウムなどの三二酸化物よりも劣り、特に水田では土壤中のヒ素は亜ヒ酸の形で存在しており、水稻に対しては期待した効果は得難いであろう。

ヒ素汚染土壤で水稻の被害軽減には、土壤を酸化的に制御し、かつ干害に遭遇させないようにすることで、その方法として節水栽培が有効であることを前に述べたがここでも再確認できた。

水稻は大部分の期間を湛水状態で栽培するのが普通であるが、ヒ素汚染土壤でこのような栽培をすると汚染度に応じて障害が発生する。干害を起こさない程度の水管理で土壤をどの程度酸化的に制御できるか、これは土壤の物理性と密接な関係がある。非毛管孔隙の多い土壤では、ある程度の水分を保持しながら酸化的に管理しやすいが、構造の発達した悪い粘質の土壤では亀裂が生ずるまで乾かす。また代かきはできるだけ荒ら代程度に止め、一度還元が発達すると構造が崩壊し酸化し難くなるの

で、活着後早めに落水し、間断かん水を行なう必要がある。

3. 汚染作土の除去と客土の効果

ヒ素障害と関連の深い 1 規定塩酸可溶性ヒ素は、作土で高く下層土で低い場合が普通である。下層土でヒ素が集積し、著しく全ヒ素濃度の高い部位でも可溶性ヒ素濃度は低い。可溶性ヒ素がこのような垂直分布を示す土壤は、①作土の除去、②作土に非汚染土壌の混合、③作土に下層土の混合などの対策が考えられる。以上のような対策を想定して内径 30cm、深さ 60cm のポットを用い、ヒ素汚染地の作土と次層に、客土材の黄色土を組合せて試験し次のようなことが明らかになった。

上乗せ客土のヒ素障害防止効果は高く、しかも安定している。天地返しを想定した作土と次層の混合 (1 : 1) はヒ素の希釈を考えた作土と客土の混合よりも生育収量ともに劣り、2 年目ではさらに減収が著しかった。作土を除去して次層が新作土になると、初年目よりも 2 年目で減収が著しく、次層に稲わらを施用するとさらに減収が激しくなった。

これらは露出した次層に石灰、溶リン、他の肥料、稲わらなどが加わり、酸化還元反応などの急激な変化を経て作土化が進み、難溶性ヒ素からより溶解性の高い Ca 型 As などに変わりヒ素が可溶化したものと推定した。

4. 客土によるヒ素汚染土壌の改良法

1) 排土客土と上乗せ客土の効果

ヒ素汚染土壌で発生する作物の生育障害に対して、客土は最も安定して高い効果を示し、根本的な対策となり得ると考えられる。客土には、上乗せ客土と排土客土の二つの方法があり、前者は汚染作土のうえに非汚染土壌を客土して、ヒ素濃度を障害発生レベル以下に希釈する方法であり、後者は汚染作土を除き、それと同等積の非汚染土壌を客土する方法である。

作土のヒ素濃度が障害発生レベル以下になれば、客土に用いた土壤の肥沃性の違いが増収効果に影響する。客土に必要な非汚染土壌を大量に求めるには、肥沃性の劣る山林の下層土を主体とした材料を用いざるを得ない。そこで汚染度の高い長福ほ場と汚染度の低い内美ほ場に、細粒黄色土の下層土を上乗せ客土または排土客土し、その効果を比較した。わら重は両ほ場とも排土客土よりも上乗せ客土が 3 カ年間常に勝った。茎葉中のヒ素濃度は客土により確かに低下したが客土法の違いによる差は小さく認めにくかった。また長福ほ場より汚染度がはるかに低い内美ほ場で茎葉中のヒ素濃度が若干高い。このことは、茎葉中のヒ素濃度で障害の有無や程度の判定は困難であることを意味する。

収量面から客土の効果を比較すると、障害の激しい長福では全般に客土の効果が顕著であり、排土客土より上乗せ客土の効果が高い。ほとんど障害のみられない内美でも客土の効果があり、長福と同様、上乗せ客土の効果が低いのは、客土により作土のヒ素濃度が低下すると、収量は他の要因、例えば肥沃度の高低に支配される。排土客土は作土を欠き肥沃度が低いため土壌からの養分、特に窒素の供給が極端に乏しく肥切れが著しくなる。そのため施肥量と追肥回数を増やしても上乗せ客土に劣る場合が多い。また面積が大きいと除去した汚染土壌の処分が困難で、しかも多額の経費を要するため、特別な場合以外は推奨できない。

2) 作土の汚染度と客土厚との関係

前述したようにヒ素汚染土壌の根本的な改良対策として客土の優れていることが実証された。しかし汚染の程度に対応した客土厚 (量) の合理的な決定法は確立されていない。

そこでヒ素の汚染度と客土厚との関連を知るため汚染度の異なる 3 ほ場を選定して、客土厚を 3 または 4 水準に設定し、水稻の生育収量に及ぼす影響を現地試験で検討した。

適正な客土をすれば水稻のヒ素障害が回避され、生育が良くなり増収することが考えられる。ヒ素汚染度が大きいほど客土厚を増す必要があり、増収幅も大きい。

障害を防止した段階では、水稻の生育収量は他の要因、特に窒素施肥と窒素肥沃度の影響を強く受ける。それは非汚染土として使用した客土が、下層土を主体とした山土であるためである。

山土は地域により違いはあるが、黄色土、赤色土、褐色森林土などの C 層を主体とし、腐植が乏しく、窒素肥沃度が極めて低い場合が多い。客土後に少肥と多肥条件で水稻収量を比較すると、客土厚 5 cm までは大差なく、10 cm では少肥で減収し、多肥では増収した。このように客土厚が厚くなるほど施肥の影響が強まる。客土後もこれまでと同じ施肥量を踏襲すれば、多分客土の効果は発揮できないであろう。したがって汚染度が高く客土厚が大きくなるほど施肥量が制限因子になり勝ちである。十分な施肥を行い、根本的には速やかな地力の増強を図る必要がある。

3) 客土後のヒ素濃度と水稻の生育・収量

ヒ素汚染度の異なる 3 ほ場に細粒黄色土を客土し、栽培跡地における作土のヒ素濃度を調べたところ、汚染度の大きい長福では T-As および可溶性 As はともに客土厚の増加に伴い減少している。汚染度の低い内美の場

合は客土厚を増すと T-As は増加し、1 N HCl 可溶 As は減少を示し、両者は傾向が逆になった。これは客土に使用した土壌の天然賦存量が高く T-As が内美の作土の T-As 濃度を上回ったこと、可溶性 As は客土の方が作土の 1/10 以下で低かったことによる。

また汚染度がかなり高く、客土に使用した土壌の天然賦存量が低い中川では、客土により T-As および可溶性 As は顕著に減少した。

客土厚の違いにより生じた土壌のヒ素濃度と水稻の生育収量との関係を、汚染度の違うほ場別または 3 ほ場を統一して調べた。

穂孕期に土壌のヒ素濃度と草丈、分げつ数との関係をみると、汚染度の高い長福および中川では T-As 濃度と草丈または茎数との間に高い負の相関がみられ、T-As 濃度が客土により希釈されると生育が良くなるようにみえた。汚染度の低い内美では上記の 2 ほ場と異なり、T-As 濃度と草丈および茎数間に有意な相関はみられず、可溶性 As 濃度と草丈または茎数との間には負のかなり高い相関がみられた。このようにほ場により傾向が違うのは、T-As と可溶性 As との間に高い正の相関がある長福 ($r=0.976$)、中川 ($r=0.996$) では両形態とも同傾向となり、負の相関の内美 ($r=-0.756$) では逆になる。したがって水稻の生育と T-As とは常に一定の関係があるとはいえないが、可溶性 As 濃度とは常に密接な関係があることを示唆した。

上記のような関係は水稻収量にもみられる。すなわち、T-As 濃度と収量間に長福、中川では負の高い相関があり、内美ではこのような相関はみられず、T-As と収量とは必ずしも相関があるとは限らない。

可溶性 As 濃度と収量とは、各ほ場で高い相関があるだけでなく、3 ほ場全体でも高い相関 ($r=0.913$) がみられた。このことから、客土により可溶性 As 濃度を希釈した未熟な作土を含む場合でも、施肥が十分に行われていたときには、可溶性 As 濃度と収量とは密接な関係が成り立つことを示した。

4) 客土厚の決定法と効果の確認

ヒ素汚染土壌の改良法として客土は最も安定した効果を示し、施肥量さえ増加すれば普通の栽培法が適応でき根本的対策となり得ることを前にも述べた。

様々な汚染度を有するほ場に客土を実施するには、まずヒ素障害を防止し得る客土厚の決定法を確立し、その方法が他地域にも適応可能であることを実証する必要がある。3 ほ場全体では、可溶性 As と収量との回帰式として $Y=-0.312X+42.327$ が得られた。

可溶性 As 濃度 X に適当な数値を代入して、ヒ素濃度

別収量 Y を求め、さらに前に示した式から計算で求めた減収率を10%未満に抑えるには、作土の可溶性 As を15 ppm 未満となるように、客土を行い希釈せねばならない、この上限値は、土壤汚染防止法で対策地域の指定要件を設定している値と一致する。実際の客土厚は次式によって計算した。

$$X = \frac{kd_1(c_1 - A)}{A(d_2 - d_1) + d_1c_1 - d_2c_2}$$

X 客土の厚さ (cm)
 A 新作土の目標 As 濃度 (ppm)
 c_1 旧作土の As 濃度 (ppm)
 c_2 客土材の As 濃度 (ppm)
 k 客土後の耕深 (cm)
 d_1 旧作土の仮比重
 d_2 客土後1作した跡地の仮比重

上記の式で計算した客土厚(量)で実際にヒ素障害を回避でき得るか、前述のほ場とは全く汚染源および土壌類型の異なる2か所で効果確認試験を実施した。供試ほ場はいずれも細粒グライ土であり、客土後の可溶性 As 濃度は計算で求めた値とほぼ同レベルかやや下回った。

耕深が15cmの場合は、作土の可溶性 As を客土で15 ppmに希釈すると、飛躍的に増収し、ごま葉枯病病斑も減少したが、新たに厚さ15cm客土して作土を造成すると、増収効果は若干勝った。しかし耕深20cmの場合は、新たに20cmの作土を造成するよりも、客土により作土の可溶性 As を15ppm以下に希釈する方法が生育増収の両面で優れていることが分かった。

以上の結果は笹ヶ谷地域で得られた客土厚の決定法が他の地域にも適応でき、耕深15cmより20cmが勝ることを実証することができた。

第7章 総合考察

1. ヒ素障害水稻の特徴

培地のヒ素濃度があるレベル以上に上昇すれば作物に障害が発生する。その症状について障害が最も問題となる水稻でさえ、詳しく記載された報告は少ない。また症状の記載も研究者によって若干の違いがみられる反面、共通点もあり、水耕、土耕実験および現地の観察を併せて、ヒ素障害の特徴をまとめた。外観的特徴は、培地のヒ素濃度が高まると、特異な症状がなくても生育が悪くなり、根は黄褐から暗褐色を呈し、極端な場合には葉が巻くかしおれる。この前段階で既に溢液現象が止まり水

ストレスを受けている。

現地の汚染水田では水稻の生育が悪く、かつごま葉枯病を多発していることが多い。このことは、老朽化水田の水稻のように選択的な養分吸収の阻害により、ある種の栄養障害を惹起していることが推察された。しかし養分吸収に及ぼすヒ素の影響についてはほとんど解明されていないのが現状である。

そこでヒ素汚染水田における水稻の無機成分組成を非汚染水田との比較において検討し、汚染水田に生育する水稻の特徴が明らかになった。すなわち、ヒ素障害を受けると明らかに含量の低下する成分(N, P, K)、障害が激しい場合にのみ低下する成分(Mg, Mn)、ほとんど変化のない成分(Ca)、障害によりかえって増加する成分(Fe, Si)がある。

このような水稻はヒ素により養分の選択的な吸収阻害や異常吸収を起こしていることが分かった。カリウム、窒素およびマンガンなどの吸収が阻害され欠乏をきたせば、水稻のごま葉枯病の多発要因となり得るであろう。

作物体の部位別(器官別)ヒ素濃度についてはかなりの報告がある。それらはほとんどヒ酸塩または亜ヒ酸塩を培地に加えて行なわれた水耕または土耕試験の成績であり、汚染現地で生育した水稻について調べられた成績は極めて少ない。

著者はヒ素汚染度の明らかに異なる3ほ場で生育した水稻について、器官別のヒ素濃度を調べた。器官別のヒ素濃度は土壌中のヒ素レベルとは関係なく、根>葉身>稈>葉鞘>玄米の順位で、根が圧倒的に高かった。根でヒ素濃度が高いのは水耕および土耕試験で得られた傾向と一致しているが、葉身が稈より明らかに高いとする小山ら³⁷⁾の土耕試験の結果と若干の違いがみられた。玄米でヒ素濃度が最も低い点は同傾向であった。

根の採取にあたり脱落が問題にならない水耕実験で、部位別にヒ素の配分割合を求めたところ、根で約90%を占めていた。このように、根に多く集積しているヒ素は、組織的にどのような分布をしているか興味深いところであるが、現在まだ明らかにされていない。そこでヒ素汚染地の土壌をポットに詰め、50日間生育した水稻根の横断面を、X線マイクロアナライザーによる点分析法で、ヒ素の微細分布を調べた。このような手法(X線マイクロアナリシス)は、他に面分析法、線分析法があり、土壌肥料分野では元素分布の全像を知ることのできる後の2法の利用が多い¹⁴⁾。

本研究ではそれらのことを踏まえながら、定量的で、しかも測定に際して細胞を特定しやすい点分析法で行った。根に多いヒ素と鉄は吸水により引き寄せられ、鉄が

酸化沈積し、次いでヒ素と鉄が共沈して表皮に集積したものであり、表皮を通過したヒ素の一部も内皮で移行が妨げられ、導管への侵入を阻止しているものと考えた。表皮を通過した鉄は中心柱に近づくほど減少し、ヒ素のように内皮での集積は認められなかった。伸長帯に比べて成熟帯では表皮のヒ素と鉄の集積が少なく、特にヒ素の減少が目立った。

溶液中のヒ素は表皮を貫通すると apoplast 系に入り、symplast の細胞膜の表面を侵す。亜ヒ酸ナトリウムにより最初に現われる障害の症状は、膨圧を失いしおれることであり、これは細胞膜の変質を示唆する³¹⁾。低濃度の亜ヒ酸塩は symplast に吸収され、少なくとも短距離は移動できるとみられている³¹⁾。

ヒ素汚染地で生育した水稻の根の先端から基部に向かうヒ素と鉄の分布の特徴を知れば、根圏におけるヒ素と鉄の行動を解明する手掛かりが得られるものと考えられる。しかしこのことに関する既往の報告はみられない。そこで前述の水稻根を供試し、長さのほぼ揃ったものだけ集め、先端より1cm間隔で切断してヒ素と鉄の分布状況を調べた。作土の場合根端から1cm以内の細胞分裂帯で最も多く、1~2cm間の伸長帯で急激に減少し、さらに基部に向かって徐々に減少しており、鉄よりもヒ素で減少割合が大きかった。このことは前述の根の横断面におけるヒ素と鉄の微細分布の傾向とも一致している。

水稻根の先端にいくほど活発な代謝を反映する成分が増加することが明らかにされており¹⁰⁴⁾、ヒ素や鉄が先端部で多いことと傾向が似ている。水稻は根から酸素を外部に放出して周囲の2価鉄を酸化し、難溶性の3価鉄に変えて、鉄の侵入を排除しているとみられている。ヒ素も根の表面またはその近くで酸化鉄と共沈することで、根への侵入を阻止していると考えることができよう。根の先端部でヒ素と鉄の集積が多いのは全体に根の酸化力が弱っており、その部分の酸化力が相対的に強いことで、基部に近づくとも減少するのは、酸化力が弱まり一部再溶出するためであろう。

根の表面に集積するヒ素は、鉄が共存すると増加し、鉄を欠除すると顕著に減少して生育不良となることから、培地に溶存するヒ素は鉄との結合により、根への侵入をある程度防ぎ、毒性を弱めていることを立証できた。

2. 土壌のヒ素濃度と作物の生育、収量

土壌のヒ素レベルを水溶性のヒ酸塩を添加して、数段階に設定し、作物に障害の発生する限界レベルまたは半減レベルを検討した報告は以前から多くみられる。このような手法は研究の初期段階でしばしば用いられる。

これは障害程度の軽微な状況から激甚な状況を連続的

に観察でき、各段階におけるヒ素濃度を知ることができるからである。実際には、その濃度が現地の汚染土壌に直ちに適応できることは少ない。土壌に水溶性のヒ素化合物を添加した場合、化合形態が時間とともに変化し、平衡に達するまでに作付けすると、栽培期間中にも変化が続く。そのため処理当年とその翌年とは同じ処理でも障害の程度が異なる。従来の試験では処理当年の成績がほとんどであった。そこで本研究では処理の初年目と2年目の影響をわら重および玄米重で比較した。わら重の半減ヒ素濃度は初年目が約50ppm、2年目が120ppmであり、玄米重の半減ヒ素濃度は初年目が約20ppm、2年目が50ppmで、2年目になると確かに障害が軽減している。このことは全ヒ素濃度の変化が小さく、土壌溶液中のヒ素濃度が減少していることからヒ素の固定がすすんだと解釈できる。またわら重よりも玄米重で半減濃度が明らかに低いことから、栄養生長期より生殖生長期にヒ素障害が激しいといえよう。

ハクサイの生育が半減する土壌のヒ素添加濃度は約100ppmで水稻の初年目よりも高く、葉のヒ素濃度も土壌のヒ素濃度の上昇により増加するが、水稻よりも明らかに低い。これは作物間の種間差と考えることもできるが、両作物の栽培される環境の違いが土壌ヒ素の可給度(availability)に差をもたらしたことが主因であるといえよう。

2作目のコマツナでは対照よりもヒ素処理で生育が勝った。それは前作に生育の悪かったヒ素処理跡地では肥料の残効があったこと、酸化的土壌条件で経過し、ヒ素の固定がすすみ土壌溶液中のヒ素濃度が障害の発生レベル以下で推移していたと推定した。葉のヒ素濃度がハクサイの1/10~1/20であったことは上記の推定が妥当であることを裏付けるものであろう。しかし作物の種間差もあり、すべてを土壌の可給態ヒ素の違いで解釈でき得るか疑問も残るが、両作物の差異は大きく、種間差よりも可給態ヒ素の違いに左右されるとみるべきであろう。ヒ素はアブラナ科の作物でも根に大半が集積するが、激しい障害を受けやすい水稻に比べると1/100~1/300ではるかに低い。したがって畑に転換すれば、ヒ素耐性の弱い一部の作物を除き各種の作物が栽培可能となろう。

ヒ素汚染地土壌の成因や性質が著しく違えば、ヒ素の形態も違い、ヒ素レベルが同じでも障害発生に差異を生ずることが推定される。そこで多湿黒ボク土(火山灰土壌)と灰色低地土(沖積土壌)の二三の汚染地土壌を用いヒ素の形態と濃度を調べ、水稻およびコムギの生育との関係を幼植物試験で検討した。

土壌中の全ヒ素濃度と水稻の生育とは土壌の性質が類

似している場合には、負のかなり高い相関がみられた。本研究に用いた火山灰土壌の全ヒ素濃度は、沖積土壌の2～3倍も高いが、水稻の障害程度は後者の方が明らかに激しかった。このことから土壌中の全ヒ素濃度は土壌の性質が著しく異なる場合、生育抑制または障害の指標となり得ないことを示すものである。1規定塩酸可溶ヒ素は土壌の性質が異なる場合でも、濃度が高ければ水稻の生育は不良となり、障害程度を示す指標となり得ることを確認した。

全ヒ素のうち可溶性ヒ素の占める割合、つまり溶出割合は沖積土壌の笹ヶ谷地区で40～60%、火山灰土壌の土呂久地区で10%前後であり、両者に著しい開きがあった。このように土壌の違いによってヒ素の溶出割合が異なる理由は、明らかではないが、土壌中におけるヒ素の存在状態と関係がありそうである。この点を解明するための手掛かりを得ようと考えてヒ素の分別定量を試みた。分別定量法はヒ素がリンと化学的性質が類似していることに着目しリン酸の分別定量法⁷⁾に準じた。その結果いずれの土壌も Fe 型 As> Al 型 As> Ca 型 As の順位であり、溶解性の低い形態ほど多く存在していることが分かった。笹ヶ谷土壌では可溶性 As は Fe 型 As、Al 型 As、Ca 型 As の含量にほぼ匹敵した。しかし、土呂久土壌では3形態の含量は可溶性 As の6～10倍も高く、溶出割合の低い理由を無機ヒ素の分別定量の結果から説明することは困難であるように思えた。

Ca 型 As は1規定塩酸に溶解するので、可溶性 As 中に全部含まれているとみなして Ca 型 As を差し引いた残りは Al 型 As または Fe 型 As の一部分が溶解したものであろう。

土呂久土壌で可溶性 As の溶出割合が低い理由として、有機態 As が多いためではないかという見方もある。この点を確認するため有機態 As の分析をしたところ、笹ヶ谷土壌よりも明らかに多かったけれども、全ヒ素中5%程度を占めるにすぎなかった。したがって土呂久土壌は有機態 As として存在するために溶出割合が低いとする見方は否定された。

上記と同じ土壌にコムギを栽培したところ土壌の違いによる生育差は小さい。このことはコムギの生育は可溶性 As 濃度にほとんど左右されず、水稻に比べてヒ素の影響は極めて小さい。これは、単にコムギの生育だけではなく、他の畑作物にもいえることである。畑作物は酸化的な土壌条件で栽培されるために、ヒ素の溶出が極めて少なく、しかも毒性の強い亜ヒ酸が生成されないからである。

畑土壌でもヒ素濃度が極端に高いか、またはヒ素の固

定力が乏しいと作物はかなり強い障害をうける。また水溶性のヒ素化合物を土壌に添加すると、添加後の経過時間が長いと障害が軽減することを Woolson ら⁸⁾はトウモロコシを用いて明らかにしている。これは添加ヒ素が時間の経過に伴い固定され、障害が軽減することを意味する。ヒ素の添加レベルと障害性の実験を行う場合は、このことを考慮して実施する必要がある。

水稻の生育と深い関連を有するヒ素形態には、前述したように1規定塩酸可溶ヒ素がある。この分析法は、はじめは5分間の振とう時間(抽出)で行っていたが、多数の試料を分析する際は始めから終わりまでの時間差が大きいこと、所定の温度(30℃)に5分ではなり難いことから30分に設定した。振とう時間を5分から30分にしたことにより、可溶性ヒ素の値がわずかに増加するものが多く、ほとんど変わらないもの、わずかに減少するものもみられた。しかし大きい変動はなく、著者らの研究室内では5%前後の誤差で測定可能であることを確認した。

この分析法は11研究室が参加して行われたクロスチェックの結果を、増島⁴⁾がとりまとめて報告している。それによると政令で定めた基準値(15ppm)では同研究室内の精度は約6%、研究室間の精度は約13%であった。

そこで代表的なヒ素汚染地の一つである津和野川流域のヒ素汚染水田について1規定塩酸可溶ヒ素と水稻収量との関係を2か年にわたり調査検討した。調査地区の対象面積は30haで、多数の耕作者からなり、栽培管理、作期、土壌条件などがほ場ごとに若干違っていたが、土壌の可溶性ヒ素濃度と水稻収量とは高い負の相関($r = -0.786^{**}$)がみられた。

上記のように本地区では水稻収量に及ぼす可溶性ヒ素の影響は強く、その濃度の高低は減収程度を示す指標となり得ると考えられた。

水稻の減収率10%未満に抑え得る可溶性ヒ素濃度を計算で求めると、15ppm 未満となる。この値の上限は土壌汚染防止法の指定要件と一致する。

3. 培地のヒ酸および亜ヒ酸が水稻の養分吸収および生育に及ぼす影響

ヒ素汚染地の特徴は、畑作物ではなんら異常なく生育する場合でも、水稻では特異的に激しい障害が発生することである。これは水稻の生育する土壌環境、特に湛水状態に問題があることは既に述べた。それでは湛水下でなぜこのような現象が起こるのか、土壌の側面からみると、還元発達に伴いヒ素が土壌溶液中へ溶出する。そのヒ素はヒ酸塩から亜ヒ酸塩に還元されて毒性が強まっているものと考えられた。水稻側からは、溶液中のヒ酸

または亜ヒ酸による障害発生濃度、障害と関係の深い養分・水吸収に及ぼす影響を明かにする必要がある。

従来の研究にも、畑作物や果樹苗の生育に及ぼすヒ酸と亜ヒ酸の影響を比較した報告はあるが、実際にヒ素障害が問題になる水稻については、最近までほとんど研究がなされていなかった。特にヒ素障害の発生機構の解明に必要な根の養分および水吸収の影響については、水稻だけでなく、畑作物についても報告されていない。

そこで基本培養液にヒ酸または亜ヒ酸のナトリウム塩を添加し、水稻の養分・水吸収に及ぼす影響を検討した。ヒ素処理で葉がしおれたときはもちろん、肉眼的な異常はなくても根の養分・水吸収が阻害された。阻害のパターンはヒ素濃度の上昇により吸収が急激に低下し、さらに濃度が高くなると緩やかな低下となり、ついにはほぼ一定の値となった。このような養分吸収の阻害パターンは、呼吸阻害剤を用いた実験結果⁹⁾によく似ている。

また吸収阻害は一樣ではなく、要素によって選択的で、呼吸阻害剤を添加して行われた既往の実験結果^{8,9)}によく似ており、根の代謝活性の低下によるものと推察した。

ヒ酸と亜ヒ酸による根の養分吸収の阻害作用を比較し、各要素を3つのグループに分けた。すなわち(1)ヒ酸と亜ヒ酸の吸収阻害が同程度のもの、(2)初期には亜ヒ酸の吸収阻害がヒ酸よりも明らかに大きく、1週間後に差が小さくなったもの、(3)亜ヒ酸がヒ酸より吸収阻害が明らかに大きいものである。

終極吸収においてさえ、差異がみられる養分があり、両者の吸収阻害は単に強さの違いだけではなく、阻害様式にも若干の違いがあるように推察された。

しかし、ヒ酸および亜ヒ酸の養分吸収の阻害状況を概観すると、呼吸阻害剤添加^{4,8,9)}、培地温度⁷⁾などで検討された結果と似ている。したがって、両者には類似性のあることを認めざるを得ない。

培地のヒ酸または亜ヒ酸による根の養分吸収阻害は呼吸阻害剤による養分吸収の阻害と似ていることから、根の呼吸に及ぼすヒ素の影響を検討した。地上部付きの根による溶存酸素の吸収はヒ素により阻害されたが、その程度はヒ酸より亜ヒ酸が大きかった。地上部付きの場合は根による酸素の吸収と、地上部から根に送られて放出された酸素との差であり、言わば見掛けの吸収である。

そこで予め水耕栽培しておいた水稻の分離根について呼吸に及ぼすヒ素添加の影響を検討した。ヒ酸および亜ヒ酸の添加で根の呼吸はむしろ昂進し、両者の差は認められなかった。最近 Wickes ら¹⁰⁾はビートの根およびカリフラワーの花芽から分離したミトコンドリアのヒ酸塩による呼吸昂進は、リン酸塩でみられる速さを上回り、リ

ン酸塩によりヒ酸塩の呼吸昂進は阻止でき、ADP によりヒ酸塩の呼吸昂進は増加するとしている。ヒ酸の存在で呼吸が昂進することは、水稻分離根でみられた呼吸増大の裏付けとなるであろう。

ヒ素による生育阻害の生化学的側面については既に考察した。ヒ素は価数によって阻害の機構が異なり、5価ヒ素(ヒ酸)は酸化リン酸化作用の脱共役により、呼吸作用は阻害されなくても、ATP の生成を阻害する^{3,9)}。そのため ATP を必要とする各種の合成反応や生理作用に著しい影響を及ぼす。3価ヒ素(亜ヒ酸)は SH 基の関与する酵素作用を阻害するといわれ⁹⁾、ひいては、養水分の吸収にも影響するものと考えられる。

根の養分吸収に及ぼすヒ素の影響を、その濃度が十分に高い状態でみると、亜ヒ酸による吸収阻害の程度は $K_2O > NO_3, NH_4 > P_2O_5 > MgO > CaO$ の順位となり、ヒ酸もリン以外はほぼ同傾向とみなされる。この傾向は25日間ヒ素処理を継続して、植物体の分析から養分吸収量を求めた阻害順位とかなり異なる。前者は48時間という短期の実験で、後者はそれよりも比較的長期の実験である。短期の実験ではヒ素以外の諸条件が同一になるように管理できる。長期間処理を継続すると、ヒ素処理以外は同様に管理しても、植物側はヒ素の形態、濃度によって養分・水吸収が違い、地上部、地下部とも生育や障害程度に差を生ずる。

このような差異は、光合成や養分吸収にも二次的に影響し、生育ステージにも差を生ずる。水耕条件では土耕条件よりも影響が速く現われやすい。複雑な土耕条件では根の適応によって、障害が軽減すること、またヒ素の影響が徐々に現れることである。しかし水耕よりも土壌溶液のヒ素濃度が低いレベルで障害が発生することは注目し値する。

作物の生育に及ぼす亜ヒ酸またはヒ酸の影響については、かなり以前から研究されており、多くの報告がある^{12,41)}。しかしその大半は畑作物であり、両者を同条件の下で比較した成績はそれほど多くはない。

Clements ら¹²⁾は水耕法でトマト、スーダングラス、インゲンを用い、ヒ酸と亜ヒ酸の毒性をリン酸レベルを変えて試験した。亜ヒ酸の毒性はヒ酸に比べてトマト、スーダングラスで約10倍、インゲンで約4倍であった。またリン酸レベルの増加による障害軽減効果は、ヒ酸で高く、亜ヒ酸で低いかまたはなかった。

最近、Tutumi⁴¹⁾も水耕法でリン酸レベルを変え、水稻幼苗のヒ酸と亜ヒ酸の毒性を比較した。亜ヒ酸による致死濃度は他の養分とは無関係で、リン酸の $10^{-3.5}$ と $10^{-4.5}$ M の範囲ではヒ酸の致死濃度と等しく、このリン酸レベ

ル以下ではヒ酸が亜ヒ酸の毒性をしのいだ。

実際的水稻栽培の場面では、リン酸レベルの影響は考えられず、特に水稻は亜ヒ酸が問題であり、リン酸レベルの影響は小さい。

水稻の生育収量に及ぼすヒ酸および亜ヒ酸の影響を比較した成績は少なく、最近土耕試験で、両者の影響を比較した成績が二三ある。土耕の場合は、土壤にヒ酸または亜ヒ酸を添加すると、両者の土壤吸着が異なり、土壤溶液中のヒ素濃度も違う。また土壤 Eh の変化に伴いヒ素の形態が変化し、両形態の毒性比較ができ難いため著者ら⁹⁾は水耕法で行った。

ヒ素処理25日後の生育を地上部の乾物重で比較すると、2.5ppm As で亜ヒ酸処理はヒ酸処理よりも22%減少し、その後次第に亜ヒ酸処理の阻害が激しくなり、収穫期においては、ヒ酸処理よりわずら重で54%、根重42%、もみ収量で67%減少した。以上のことから亜ヒ酸の影響は茎葉や根より収量に強く現われることが明らかになった。

水稻の生育ステージとヒ素障害との関係を水耕法で検討した。ヒ素処理は初期、中期、後期と全期の4期について行い、この他に対照（無処理）を設けた。培地にヒ素を添加すると水稻の生育は阻害されるが、常に亜ヒ酸がヒ酸より阻害が激しく、特に最高分げつ期から減数分裂期までの中期の亜ヒ酸処理は、総もみ数の減少と登熟度の極端な低下により、全期亜ヒ酸処理並みに減収し、実質上の収穫皆無となった。しかし中期でもヒ酸処理では初期や後期処理に劣らぬ収量が得られた。

この時期は、土壤環境の面からも、湛水すると速やかに環元が発達し、亜ヒ酸の生成を伴うため被害が発生しやすい。

4. 土壤中におけるヒ素の存在状態と挙動

土壤中におけるヒ素の存在状態を明らかにすることは、汚染機構および作物被害の解析と、適切な対策の樹立に必要である。

鉾山周辺の農耕地におけるヒ素の水平分布が明らかになれば、汚染機構の解析に役立つ。

代表的なヒ素汚染地の笹ヶ谷地区でヒ素の水平分布を調べたところ、ヒ素汚染地は鉾山または精錬所下方の河川に沿って分布し、鉾山と無関係の流域には分布していない。また30～40cmの落差のある隣接地で、低地側だけ汚染し、高地側では汚染が認められないところがある。このことから本地区は水を媒体として汚染したと考えられる。水による汚染は長年ヒ素を含む用水をかんがいし、水田に蓄積したかんがい型汚染とヒ素に富むずりや鉾津が洪水で流入して起こる洪水型汚染とがある。多数の

汚染水田で調べた水口、中央、水尻部の土壤ヒ素は濃度勾配がみられず、また水田土壤のヒ素が上流部から下流部に向かって規則的な濃度低下を示さない。これらのことから洪水型汚染が本地区の主因であると推論した。用水のヒ素濃度の高い上流部では洪水とかんがい水の複合汚染も考えられる。

この他に無水亜ヒ酸の製造や銅精錬の際に不純物のヒ素がガス化して大気中へ気散し、雨や微粒子状で再び地面に降下して起こる大気型汚染もあるが、汚染の寄与率は小さい。

土壤断面におけるヒ素の垂直分布をみると、作土より次層で全ヒ素濃度が高く、高濃度の範囲も表層より広い。農耕地におけるヒ素の垂直分布は自然的、人為的要因によって影響されるが、基本的には土壤水の動きと関係が深い。排水良好な大部分の灰色低地土では表面より30cm内外のところにヒ素が集積し、排水不良な強グライ土では表層にヒ素が集積している。しかし可溶性ヒ素は土壤類型に関係なく、表層に多かった。本地区は大部分が灰色低地土であり、表層から亜ヒ酸の形で溶脱したヒ素は、下層の酸化層で酸化され、鉄、アルミニウムなどと結合し、活性の低い状態で集積していることが明らかになった。

土壤中のヒ素は土壤粒子のどの部分に存在しているか、水田の表層と下層の違い、畑と水田の違い、耕地と沈砂ダムの違いを調べた。粒子は10～200メッシュの粗粒と200メッシュ以下の細粒に分けて比較した。全ヒ素は水田表層で細粒が粗粒の1.5～2倍程度高く、下層では差のないもの、2倍程度高いものがあり、場所の違いが大きい。畑では細粒と粗粒との差が小さく、ダム底土は細粒が粗粒の5倍余りも高く、細粒で汚染したことを示唆した。可溶性ヒ素は表層に多く、水田では細粒に集中しているが、畑では細粒と粗粒の差が小さい。ヒ素の量的存在割合は、いずれも細粒が粗粒よりも明かに高く、全ヒ素より可溶性ヒ素でその傾向はより顕著であった。

全ヒ素中の可溶性ヒ素の占める割合は、水田土壤では畑土壤に比べて高く、水田土壤でも表層に比べて下層は著しく低い。またその割合は土壤に水溶性のヒ酸塩を添加した場合は汚染地水田よりも高く、最も低いのは森林土壤であった。このような差異の生ずる原因を究明するため、ヒ素の化合形態と可溶性ヒ素との関係を検討した結果、次のようなことが明らかになった。すなわち現地の水田、畑、森林土壤のヒ素形態は、Fe型As>Al型As>Ca型Asの順位であった。これらは溶解性の低い形態が優勢な状態で安定化しているものと考えられる。

土壤にヒ素を添加し、水稻を栽培した跡地のヒ素は、

沖積土壌の場合 Fe型As≒Al型As>Ca型Asの順位となり、火山灰土壌はAl型As>Fe型As>Ca型Asの順位で、Fe型とAl型の順位が逆転している。これは火山灰土壌が活性アルミニウムに富むからである。現地土壌に比べ、ヒ素添加土壌は溶解性の高いAl型AsやCa型Asの多いことが特徴である。

また水田は表層より下層で可溶性ヒ素の占める割合が低く、Al型AsやCa型Asの割合も低い。水田に比べて可溶性ヒ素の割合の低い畑地でもAl型AsやCa型Asの割合が低かった。

このことから全ヒ素に対する可溶性ヒ素の割合は、全ヒ素に対するAl型AsとCa型Asの含量の割合に左右されると考えた。

次に可溶性ヒ素濃度を支配する要因解明のためヒ素の化合形態との関連を検討した。

可溶性ヒ素濃度はAl型As濃度と極めて高い相関($r=0.971^{***}$)があったが、Fe型As濃度との相関は認められなかった。Ca型As濃度は全般に低いため、Al型As濃度との合計と可溶性ヒ素濃度との関係を調べたところ、両者の間に、ほぼ同レベルの濃度で極めて高い相関($r=0.969^{***}$)のあることが分かった。以上のことから可溶性Asは主にAl型AsとCa型Asの含量に支配されることが明かになった。前にT-Asに対する可溶性Asの割合はAl型AsとCa型Asの含量の割合に左右されることを推定したが、その推定は妥当であるといえよう。またCa型、Al型、Fe型Asの合計と可溶性Asとはかなり高い相関($r=0.844^{***}$)がみられる。これは相関の高いCa型AsとAl型Asの合計に相関のみられなかったFe型Asがプラスされたにすぎず、相関係数は若干低くなり、しかも一回帰式の直線は原点を外れた。

土壤中に基準以上の可溶性ヒ素が含まれていると、障害の可能性はあるが、管理次第で障害の発生を防止することも可能である。

土壤中に存在するヒ素は溶出、形態変化、吸着などで酸化還元電位の影響を受け易い。

有機物を含む土壌を湛水すると、時間の経過に伴い還元が進行する。その速度は土壌が同じであれば、温度だけに支配される。そこでヒ素汚染地の土壌を湛水して種々の温度でインキュベーションし、1週間後に土壌溶液中に溶出したヒ素と2価鉄を定量し、同時に土壌中の0.2%塩化アルミニウム可溶のヒ素と2価鉄を定量し、両者の関係を検討した。

土壌溶液中に溶出したヒ素と2価鉄は極めて高い相関($r=0.980^{***}$)がみられ、0.2%塩化アルミニウム可溶

のヒ素と2価鉄はさらに高い相関($r=0.998$)がみられた。このことは、ヒ素汚染地の土壌中に2価鉄が多く生成するほどヒ素の可溶化が進むことを意味する。

土壌溶液または0.2%塩化アルミニウムに溶出したヒ素および2価鉄の最高濃度を100とし、測定された各濃度の比率を溶出割合とすれば、土壌溶液中のヒ素と2価鉄の溶出曲線は、40°Cまでは温度が高いほど上昇した。

0.2%塩化アルミニウム抽出のヒ素と2価鉄は、30°Cまでは温度の上昇とともに増加し、それ以上になると頭打ちした。これらの2曲線はほとんど重なり、ヒ素の溶出は2価鉄の生成と見掛け上共存役しているようにみえた。

このことは、ヒ素汚染地で2価鉄の反応を α 、 α' -dipyridylで調べると、障害発生の予測ができ、水管理などに利用可能である。

土壌還元力の強さを示す指標として、2価鉄含量のような容量因子とEhのような強度因子とがある。還元に伴うヒ素の溶出は、前者の場合には直線的な増加を示すことを前に述べたが、後者は指数曲線的で、Ehが-0.1V以下になると急速に増加する。溶出ヒ素の最高濃度を100とし、その50%のときのEhをみると-0.18～-0.20Vである。熱力学的に計算で求めたヒ酸-亜ヒ酸系のEhは、pH 6で両者が等濃度であれば0.135Vとなり、実測した土壌Ehよりも0.30Vも高い。PONNAMPERUMA⁹²⁾が熱力学的に土壌溶液のEhは意味があり、土壌のEhは意味がないとし、還元が進むと土壌溶液のEhは土壌のEhよりもはるかに高いことを示した。佐藤ら^{69,70)}は湛水下の土壌溶液は土壌に比べてEhが0.3V以上も高いことを認めている。

上記のように計算で求めたEhが土壌溶液のEhに相当すれば、土壌Ehと計算で求めたEhとの差が0.3Vもあることが理解できよう。

土壌の表面水に溶出したヒ素と2価鉄は、まず2価鉄が水面で酸化されて水酸化第二鉄として沈殿する。ヒ素と3価鉄は共沈することが知られているが、ヒ素の濃度低下は鉄よりも緩慢で小さい。それは水中におけるヒ素に対する鉄の比が小さいこと⁹²⁾、かくはん操作のないことが主な理由である。

還元化に伴い土壌溶液中へ溶出するヒ素や塩化アルミニウムに抽出されるヒ素の形態が明らかになれば、土壌ヒ素の溶出機構や作物の障害発生機構の解明に役立つ。しかしこのことに関する研究はきわめて少なく、ほとんど報告をみない。そこでヒ素汚染地の土壌とヒ酸アルミニウムを添加した土壌を湛水状態でインキュベートし、土壌溶液中に溶解したヒ素と塩化アルミニウムで抽出し

たヒ素の形態を検討した。その結果、汚染地土壌もヒ酸塩添加土壌も土壌溶液中ヒ素の約90%は亜ヒ酸であり、0.2%塩化アルミニウム可溶ヒ素も86%が亜ヒ酸で占められ、溶出するヒ素の大部分が亜ヒ酸からなり、残り10%余りがヒ酸であろう。また土壌還元が十分に発達した段階で塩化アルミニウム可溶のヒ素濃度は低下せず、亜ヒ酸から単体ヒ素が生成するほど強い還元にならないとみて差し支えなからう。

土壌は水に溶解しているヒ素を吸着するが、吸着量はヒ素の形態と濃度、共存アニオンの種類と濃度、pH などにより異なる^{16,28,60)}。著者ら¹⁰¹⁾は、特に土壌の種類とヒ酸または亜ヒ酸の吸着量について検討した。

土壌によるヒ素の吸着量はヒ酸が亜ヒ酸よりも1.2～3.7倍程度大きく、特にリン酸吸収係数の大きい黒ボク土ではヒ酸の吸着量は大きい反面、亜ヒ酸の吸着は甚だ小さくヒ酸が亜ヒ酸の19倍にもなった。風化軽石(鹿沼土等)はヒ酸の吸着が大きく、亜ヒ酸の吸着も多少ヒ酸を下回った程度で大きかった。

また CEC の大きい粘土鉱物(モンモリロナイト、クリノプチロライト、モルデナイト)ではヒ酸はほとんど吸着されず、亜ヒ酸をクリノプチロライトが若干吸着したにすぎない。土壌のヒ素固定はヒ酸が亜ヒ酸よりも大きく、土壌に亜ヒ酸を添加した場合、酸化鉄添加は亜ヒ酸を酸化し、ヒ素固定を増大する。

非結晶性の酸化鉄はそれ自体ヒ素を吸着することも見逃せない。JACOBS ら²⁰⁾は土壌のヒ素吸着は可溶性の鉄およびアルミニウムの酸化物の増加で増大するとした。MISRA ら⁶⁰⁾は土壌に吸着されたヒ素は1/3が交換性で、残りは石灰化合物または三二酸化物と complex を形成し固定されているとし、pH が高いほど土壌のヒ素吸着が減少するとした。

土壌のヒ素吸着は、ヒ酸が亜ヒ酸に勝ること、これらの吸着は主に三二酸化物と石灰に負う。したがって三二酸化物に富む赤黄色土および風化軽石でヒ素吸着は大きい。しかし黒ボク土でヒ酸吸着だけ大きく、亜ヒ酸の吸着が極端に小さい理由は明らかではない。また粘土鉱物のヒ素吸着がみられないのは、遊離の三二酸化物が乏しく pH が高いことによるものと思われる。

土壌中のヒ素は湛水下で一部がガス化することはかなり以前から推測されていた。

その根拠はポット試験で土壌に添加したヒ素が、試験の開始時より終了時に少なく、その損失を水稻の吸収持ち去りでは説明できず、アルシンに還元され、損失すると推定した⁶³⁾。EPPS ら¹⁷⁾は湛水土壌からガス状ヒ素を検出し、ヒ素のいくらかはアルシンとして失われるとして

いる。一方、DEUEL ら¹⁵⁾は亜ヒ酸ナトリウムを加えた土壌100gに1gのショ糖を添加し、湛水状態で2週間インキュベーションし、N₂ガスを通じながら発生するアルシンを吸収液に導いて分析したが、アルシンは検出されなかった。高松ら⁷⁷⁾はヒ素汚染地の土壌とヒ素を添加した土壌で水稻をポット栽培し、稲わらを添加した場合にのみポット当たり最高で0.46μg As/dのガス状ヒ素を検出した。これが2.5kgの土壌から発生したガス状ヒ素の全量であれば極めて微量となる。多分ガス状ヒ素の捕集装置からみて、一部分であろう。

著者はヒ素の発生量を定量的に把握するためヒ素汚染地の土壌を供試し、DEUEL¹⁵⁾らの方法に準じて30°Cでインキュベーションしガス状ヒ素を追跡したが検出できなかった。この分析法では2.5ppbまで検出でき、さらに微量の検出ができるように、土壌量を3倍に増加し、ショ糖の代わりに稲わら粉末を1%添加してガス状ヒ素の発生を調べた。40日間のガス状ヒ素の総発生量は1.97μg As・100g⁻¹で、量的には微量であった。

最近 WOOLSON⁹⁰⁾は土壌にヒ酸ナトリウム、メタンアルソン酸ナトリウム、カコジル酸を添加し、好気条件と嫌気条件でガス状ヒ素の発生量とその化学種の同定をおこなった。ガス状ヒ素の発生は好気条件で速く、しかも多い。またカコジル酸、メタアルソン酸で発生が多く、ガス状ヒ素の化学種としてジメチルアルシンとトリメチルアルシンが同定された。

汚染地のヒ素は無機化合物が主体であり、実験条件に比べ有機物の施用の少ない水田で、果たしてどの程度アルキルアルシンが発生するのか、これらの水稻に対する影響も不明であり、今後の研究にまたねばならない。

土壌反応とヒ素の溶解性との関係を明かにすることは、ヒ素汚染地における適切な肥培管理を行う上で重要である。しかし土壌 pH とヒ素の溶解度との関係は、ほとんど報告されていない。著者⁹³⁾は3種の土壌について pH とヒ素の溶解性との関係を検討したところ、各土壌とも pH 1以下の強酸性と pH 7以上のアルカリ性で急速に溶出した。土壌中のヒ素は鉄、アルミニウム、石灰などと結合して存在するとみられている。これらのヒ素化合物で溶解度積が既知の物質をモデルとして、pH とヒ素の溶解度との関係を計算で求めると、pH の上昇で各化合物とも溶解度が低下する。同じ pH で比較するとヒ酸鉄<ヒ酸アルミニウム<ヒ酸マグネシウム<ヒ酸カルシウムの順で溶解度は高くなる。この順位は土壌ヒ素の化合形態の場合にもあてはまると考えられる。しかし pH 7以上では計算と違い、ヒ素の溶解度は上昇する。それはヒ素が溶解度の高い物質へ変化するからで、例えば

ヒ酸鉄が水酸化ナトリウムと反応してヒ酸ナトリウムと水酸化鉄に変化することによる。土壌ヒ素の溶解度は強酸性にならない限り溶解度の上昇は考えられず、アルカリ側では pH 7以上で上昇する。したがって石灰の過用は危険である。

土壌還元が発達すると酸性側でもかなり高い pH でヒ素が溶出する。このことは土壌溶液中のヒ素や0.2%塩化アルミニウム可溶のヒ素が増加することからみても明らかである。

5. 被害防止対策

ヒ素汚染水田における水稻の被害防止対策には、耕種的手法と土木的手法がある。耕種的手法としては土壌中のヒ素をそのままにして、①水管理により土壌を酸化的に維持し、ヒ素の溶出防止、②資材を土壌に加えて難溶性ヒ素化合物の生成、沈澱、③ヒ素が溶出しても類似の物質による、競合的な根の吸収抑制などがある。土木的手法は、①客土によるヒ素の希釈、②汚染作土の除去、③汚染作土と非汚染土の入れ替えなどである。耕種的手法は応急的対策に、土木的手法は根本的対策に位置付けて検討した。

1) 水管理

ヒ素汚染水田において湛水状態で水稻を栽培すると、汚染程度に応じて障害が発生し、生育は不良となり減収する。しかし苗が活着して1週間以上たつと落水し、土壌面が乾けば軽くかん水する水管理法により、ヒ素濃度が増加しても障害を抑え、減収を防止でき得る。普通の水田で同様な水管理を行えば生育は抑制され、若干の減収は免れない。

したがって、このような水管理法はヒ素汚染水田における減収防止対策であり、多収を上げることは困難である。しかし普通栽培では収穫皆無に近い場合でも、管理がよければ玄米収量で40～45kg/aの確保は可能である。水管理の違いによりヒ素過剰害の程度が著しく違うのは、前述したように土壌中のヒ素の挙動と深い関係がある。

水管理により土壌がどの程度酸化的になればヒ素による障害を回避でき得るか、この点は2価鉄とヒ素の関係から予測可能である。すなわち、0.2% α・α'-dipyridyl 溶液を直接土壌に吹き付けるか、土壌に滴下するかして2価鉄を検出すれば、ヒ素汚染地における障害の発生を予測でき、適切な水管理を行うことが可能となる。実際に水管理によって土壌を酸化状態に保ち、干害にならない程度のかん水で、根のヒ素集積が明らかに減少することは前章で述べた。2価鉄がかるうじて検出できる段階ではヒ素の可溶化は少なく、障害発生の恐れはほとんど

ない。この程度まではかん水できるので水管理の失敗が少なく、節水の効果を高めることができると考えられる。

2) 鉄剤の施用

無機系ヒ素農薬の連用による土壌残留では、畑作物、果樹などのヒ素障害防止に鉄剤が使用されていた。ヒ素剤の残留による有害土壌で酸化鉄処理は、ヒ素が亜ヒ酸型からヒ酸型に酸化され、固定量が大きく増加し有効であるという報告がある³³⁾。硫酸鉄の施用効果はモモに対し窒素と硫酸亜鉛の併用効果よりも小さいとするもの⁷⁹⁾、各種の畑作物に対して硫酸鉄施用は硫酸マンガンやドロマイトに勝るとする報告がある⁶⁴⁾。水稻に対する報告は少ないが、ヒ素毒性の軽減のために鉄化合物を用いる慣習は、水田土壌中に可溶性鉄が多いことから実用的価値はないという考えもあつて¹⁷⁾、明確にされていない。

本研究では鉄剤施用が、水稻の障害防止に対し有効な対策となり得るか検討した。

ヒ素を乾土当たり0～160ppm添加した土壌に、硫酸第一鉄をFeで0.2%相当添加したところ、初期に2価鉄とみられる障害があり、生育は遅延した。その後回復し、各ヒ素濃度で鉄の添加が無添加に勝った。その増収幅は、ヒ素添加濃度に関係なくほぼ一定で、ヒ素濃度の増加による減収勾配も鉄無添加に平行しており、鉄添加によるヒ素害の軽減効果といえるか疑問に思えた。そこで3種の鉄剤を用い、それぞれ乾土当り、Feで0.2%と0.4%を加え、各処理に対しヒ素の添加系列と無添加系列を設け、水稻のヒ素障害に対する効果を検討した。ヒ素害に対する鉄剤添加の効果は、初期生育の抑制の強い水溶性の硫酸第一鉄および硫酸第二鉄で高く、初期生育を促進した転炉滓で低かった。硫酸第二鉄添加による初期生育の抑制は、一時的な pH 低下、EC 上昇の不良条件となったことによる。ヒ素の難溶性化合物の生成によるかは一概にはいえないが、ヒ素無添加系列では生育相の改善効果とみることができよう。ヒ素添加系列では、ヒ素の難溶化による障害軽減効果があり、ヒ素の添加濃度の低い場合に生育相の改善効果も考えられる。また鉄剤添加による直接的効果として①初期に水稻根周辺の酸化帯の部分および根で酸化鉄の沈積が多くなり、根へのヒ素侵入を抑える。②ヒ素に対する鉄の割合が高まると中性付近で共沈するなどである。③の場合は根が健全であることが前提である。

3) マグネシウム塩の施用

ヒ素汚染土壌にマグネシウム塩を添加し、難溶性のヒ素化合物を形成して、ヒ素の無害化が可能か検討した。沖積土壌および火山灰土壌とも塩化マグネシウム添加と

無添加で、水稻の生育、収量に差がみられず、ヒ素害の軽減効果は認められなかった。

かなり以前に塩化マグネシウムの添加が水稻のヒ素障害防止に有効であるという報告もある^{23,44)}。土壤中に存在するヒ素は鉄、アルミニウム、石灰などと結合し難溶性の化合物を形成しているとみられている。溶解度積が既知の基本的な化合物について溶解度を計算し第5章に図示した。塩化マグネシウムの添加でヒ酸マグネシウムが形成されたと仮定すると、ヒ酸鉄、ヒ酸アルミニウムよりも溶解度ははるかに高く、ヒ酸カルシウムより若干低い程度で、溶解性の低い鉄、アルミニウムの化合物よりも劣り、余り有効とはいえない。土壤中で形成されるヒ素とマグネシウムの化合物もかなり溶解性の高いものであろう。

4) リン酸の多施

水稻根のヒ素吸収を化学性の似ているリン酸を多施して競合的に抑制し、ヒ素障害の軽減が可能か検討した。ヒ素添加土壤でリン酸の標肥と多肥（標肥の約4倍）を設け、水稻の生育、収量を比較すると、両者間に有意差がみられず、リン酸増施によるヒ素障害の軽減効果は認められなかった。

畑作物を用いた水耕実験で、ヒ酸塩添加培地のリン酸レベルが高いと、作物の障害軽減効果が高く、亜ヒ酸塩ではリン酸レベルが高くても障害軽減効果は低いといわれている。

土壤にヒ酸塩とリン酸塩をPとAsで等量添加すると、As単独添加よりもトウモロコシのヒ素障害が軽減する土壤とひとくなる土壤のあることが報告されている⁶⁹⁾。またヒ素とリンの競合作用で作物のヒ素障害を軽減しようとしてリン酸を多施すると土壤中のヒ素が溶出し、被害を助長するおそれもある^{1,2)}。稲作期間の大半は湛水状態で、土壤中のヒ素は亜ヒ酸型で存在し、リン酸との競合作用は弱く、水稻ではリン酸多施の効果は期待できない。

5) 石灰、ケイカル、イオウの施用

水稻のヒ素障害の軽減に消石灰の施用が有効であるという意見と^{23,50)}、石灰施用ではヒ素障害の防止は困難であるとする見解がある⁵⁸⁾。pHが7.0以上に上昇すれば、土壤中のヒ素は溶解度が増加すること、化合形態が徐々に変化し溶解性の高いカルシウム型ヒ素が増加することから、障害を助長すると考えられる。ヒ素汚染水田でケイカルの大量（100kg/a）施用は石灰の場合と同様な理由で減収した。しかし同じ地区で、汚染のない水田では同量のケイカル施用で増収しており、このことはヒ素汚染地で石灰またはケイカルの施用が有効ではないことを

示すものである。またヒ素障害に対するケイ酸の効果は小さく⁵⁸⁾、この面からもケイカルの効果は期待できない。

ヒ素汚染地でのイオウ施用は障害防止に有効であるといわれている。イオウ華の施用により水溶性ヒ素が減少し、生育が改善されるが、それはヒ素が不溶性の硫化物になるためであると考えられている^{17,58)}。イオウ華は一度畑状態で硫酸に酸化され、湛水下で硫化物に還元されて効力を発揮するので、別にイオウ華を使用せずとも硫酸根肥料を施用すればよい。それだけでは不足な場合、不足分をイオウ華で補うと経済的に有利であろう。ただし硫酸根は落水後に溶脱されやすく連用が必要となる。イオウ華や硫酸根肥料の連用は、老朽化水田においては問題である。

6) 汚染作土の除去・天地返し・深耕

ヒ素汚染地の可溶性ヒ素濃度は作土で高く、下層土で低い場合が普通である。作土の可溶性ヒ素濃度を水稻の障害発生レベル以下に低下させるには、客土以外に次のような方法がある。すなわち、汚染作土の除去、天地返し、深耕などである。

汚染作土を除去し、露出した下層土に有機物、石灰、肥料を施用し、水稻を栽培すると、全ヒ素濃度の高い場合可溶性ヒ素が1～2年で増加すること、特に稲わら施用による増加が顕著であることが明かになった。変化の少ない下層の土壤環境下で安定していたヒ素が、急に作土に変わり、酸化還元、反応などの激しい変化にされられ、可溶化が進んだものと思われる。したがって天地返しで下層土が上部に現われた場合、深耕により作土と下層土が混合された場合に一度可溶性ヒ素が減少しても、2～3年間で再上昇する可能性もあり、これらの方法は根本的な改良対策とはなり得ないであろう。

7) 客土

ヒ素汚染土壤における水稻の障害防止対策として客土は最も安定した効果を示し、根本的な対策となり得る。客土には、汚染作土の上に非汚染土を客入する上乗せ客土と汚染作土を排除し、それに見合うだけの非汚染土を客入する排土客土とがある。

作土の可溶性ヒ素濃度が客土によって希釈され、障害の発生レベル以下になると、作物の生育収量はヒ素以外の要因、例えば窒素肥沃度の影響が強まる。客土に要する大量の非汚染土は山林の下層土を主体とした土壤を用いざるを得ない。細粒黄色土の下層土を用いて、汚染程度の異なるほ場で客土の方法とその効果を比較した。障害の激しいほ場では全般に客土の効果が顕著で、排土客土よりも上乗せ客土が勝った。障害のほとんど見られないほ場でも客土の効果がみられ、上乗せ客土が勝り、排

土客土は肥料切れが著しかった。そのため上乗せ客土に劣る場合が多く、面積の広い地域では除去した汚染土の処分が困難で、経費も多くなかむ。

ヒ素汚染程度に対応した適切な客土厚を知るため、汚染度の異なる3ほ場で、客土厚を変え、作土の可溶性ヒ素濃度と水稻の収量との関係を検討した。各ほ場で両者の間に高い相関がみられ、3ほ場全体でも高い相関がみられた。

可溶性ヒ素濃度を希釈するため客土した未熟な作土が含まれる場合でも、十分な施肥が行われていれば、可溶性ヒ素と水稻収量との間に密接な関係が見いだされた。

種々の汚染度を持つほ場で適切な客土を実施するには、水稻のヒ素障害を防止するに足る、客土厚の決定法の確立が先決である。しかもその手法や基準が他地域にも適用できるものを目指すべきである。前述の3ほ場全体では可溶性ヒ素濃度と収量との間に高い負の相関係数が得られた。次に回帰式を導き、前章で示した式から計算した減収率（R）を10%未満に抑えるためには、作土の可溶性ヒ素濃度が15ppm未満となるように客土を行い、希釈することが必要である。この値の上限と土壤汚染防止法で対策地域の指定要件を定めた基準値とは一致する。上記の値が汚染源および土壤統群の異なる他の2地域で、現地試験を行い適応可能であることを実証できた。

客土に用いる土壤は、ヒ素の天然賦存量の少ない土壤で、三二酸化物に富み、物理性が良好な土壤が望ましい。

摘 要

わが国のヒ素汚染農耕地で作物に明らかな被害が発生しているのは水田である。これは主に鉱山を源とするヒ素汚染質が水で運ばれ、水田に流入したものである。水稻は畑作物と比較してヒ素毒性に対する感受性が強い。このことは、水稻がヒ素毒性に対して抵抗性が弱いことを意味するものではない。それは、土壤を酸化的に保つことで被害が著しく軽減することからも明らかで、水稻に特有な湛水条件下での栽培に問題があるといえよう。水稻のヒ素被害に対する適切な防止対策は未だに確立されておらず、そのためヒ素汚染水田の生産性は非汚染水田より低く、かつ不安定であった。そこでヒ素被害発生機構の解明と、適切な対策の樹立を目的にいくつかの実験、調査を実施し、下記のような結果を得た。

1) 水稻のヒ素過剰害の特徴は草丈、莖数が劣り、葉色が多少うすい以外は、特異な症状はみられず、根は早くから黄褐～褐色を呈し、溶存するヒ素濃度が高まると晴天天下で葉が巻き、それ以前に溢液現象がとまった。現

地の汚染地ではごまはがれ病を多発している場合が多かった。

2) 被害の発生している水稻体の無機成分の特徴は、健全な水稻に比べて窒素、リン、カリウムの濃度が明らかに低下し、マグネシウムとマンガンは被害の激甚な場合にのみ低下した。カルシウムはほとんど変わらず、鉄は逆に増加した。このような栄養状態ではごまはがれ病に対して感受性が高まることを示唆した。

3) 植物体に集積しているヒ素の90%は根に存在し、その大半は根の表皮細胞の外側に鉄と共に沈しており、表皮を通過したヒ素の一部も内皮で移行が抑えられ、維管束への侵入を防ぐ機能を持つと考えられる。

4) 土壤に添加したヒ酸塩による被害は水稻が畑作物（ハクサイ、コマツナ）より激しく、収量の半減レベルも低い。2作目の被害は、水稻の場合多少軽減し、半減レベルも高まる傾向があるものの、依然として激しく200ppm Asで実質的な収穫皆無となったのに反し、畑作物の障害は軽く、減収がみられなかった。このように2作目で被害が軽減するのは、主にヒ素の固定に起因するもので、水田状態より畑状態で著しいことがうかがえた。

5) 性質の著しく異なる土壤間では、全ヒ素濃度と水稻苗の生育とは一定の関係がみられず、1規定塩酸可溶ヒ素濃度と生育との間には密接な関係があり、ヒ素汚染地における障害程度の指標となり得ると考えられた。

6) 1規定塩酸可溶ヒ素の抽出（振とう）時間を、上記の実験では5分間に設定したが、これでは所定の温度になり難しく、多数の試料を扱い難いため、ヒ素濃度は若干増加するが抽出時間を30分間に設定した。

7) 汚染地水田で可溶性ヒ素の濃度と玄米収量との間に高い負の相関があり、減収率を10%未満に抑えるには、可溶性ヒ素濃度を15ppm以下に低下させる必要がある。

8) ヒ素汚染地で水稻に特異的な激しい障害の発生する機作を解明するため、湛水状態で存在可能な亜ヒ酸と畑状態で安定なヒ酸が水稻の養分吸収、生育、収量に及ぼす影響を水耕法で比較検討した。

9) 亜ヒ酸による養分吸収の阻害程度は $K_2O > NH_4$ 、 $NO_3 > P_2O_5 > MgO$ 、 $H_2O > CaO$ の順位となり、ヒ酸の場合は多少の違いはあるが、ほぼ同傾向であるとみられ、各種の呼吸阻害剤を用いた実験結果に似て選択的な吸収阻害を示した。また一部の成分を除けば養水分の吸収阻害は亜ヒ酸がヒ酸よりも著しかった。

10) 根の呼吸作用はヒ酸または亜ヒ酸により阻害されず、むしろ若干昂進することから、養水分吸収の阻害を酸化的リン酸化作用の脱共役、SH基の関与する酵素作用の阻害との関連で推論し、根の機能低下によると考え

た。

11) 培地のヒ素濃度が2.5ppm As以上で分げつ、草丈が抑制され、根群の発達も不良となり、さらに濃度の増加に伴って障害も激しくなる。同濃度では亜ヒ酸がヒ酸よりも障害が著しく、処理25日後の生育半減レベルは亜ヒ酸が2 ppm、ヒ酸が3 ppmであった。もみ収量は対照に比べて亜ヒ酸は2.5ppmで78%、ヒ酸で35%の減収となり、5 ppm以上では下葉の枯れ上がりが進み収穫皆無となった。水稻に対する被害は亜ヒ酸がヒ酸より乾物重で2倍、収量に対しては3倍程度も大であった。次に生育ステージとヒ素障害は、各期を通じて亜ヒ酸がヒ酸よりも強く、特に最高分げつ期から減数分裂期までの中期は亜ヒ酸による登熟度の低下が激しく、減収も著しかった。

12) 農用地のヒ素汚染機構を代表的汚染地域で検討し、汚染の主因は鉍滓、ずりの微細粒子の流入による洪水型であり、上流の一部にかんがい水型との複合型も認められた。

13) 土壌ヒ素の垂直分布のパターンは自然的、人為的要因によって影響されるが、基本的には水の移動と関係が深く、最も分布の多い灰色低地土では表面から30cm内外のところにヒ素の集積層が存在し、排水の悪い強グライ土では表層にヒ素が集積した。可溶性ヒ素はいずれの場合でも表層に近いほど多い。

14) ヒ素汚染地土壌を200メッシュ以下の細粒と10~200メッシュの粗粒画分に分けると、全ヒ素濃度は水田では細粒が粗粒の1.5~2倍高く、畑では細粒と粗粒の差が小さい。可溶性ヒ素は水田では細粒に集中しており、畑では両者の差が小さい。

15) 全ヒ素に対する可溶性ヒ素の割合は、畑土壌が水田土壌に比べて低く、同じ水田でも表層土に比べて下層土が著しく低い。水稻生育と密接な関連のある可溶性ヒ素はAl型Asと極めて高い相関がある反面、Fe型Asとは相関がみられなかった。可溶性ヒ素とAl型As+Ca型Asとは同レベルで極めて高い有意な相関があり、可溶性ヒ素濃度は主にAl型As+Ca型As濃度に支配されることが分かった。

16) 汚染地土壌およびヒ酸アルミニウム添加土壌をインキュベートし、土壌溶液中に溶出するヒ素と2価鉄は極めて高い相関があり、0.2%塩化アルミニウム可溶のヒ素と2価鉄はさらに高い相関がみられた。

17) Ehの低下に伴うヒ素の溶出は指数曲線的で、Ehが-0.1V以下になると急速に増加する。溶出ヒ素の最高濃度を100として、その50%時のEhは-0.18V前後であり、計算で求めたヒ酸-亜ヒ酸系のEhよりも0.3Vも

低い。

18) ヒ素汚染地土壌およびヒ酸アルミニウム添加土壌の還元化に伴って溶出するヒ素も0.2%塩化アルミニウム溶液で抽出されるヒ素も約90%が毒性の強い亜ヒ酸であった。土壌中ヒ素の安定な化学種を全体的に把握するために、As系のEh-pH図を作成した。

19) 土壌のヒ素吸着は土壌の種類によって大きい違いはあるが、いずれも亜ヒ酸よりもヒ酸の吸着が勝った。風化軽石（浮石）および赤黄色土はヒ酸および亜ヒ酸の吸着は大きい。黒ボク土ではヒ酸吸着だけ大きく、亜ヒ酸の吸着は極端に小さかった。

20) 土壌pHとヒ素の溶解度との相関は、pH1以下の強酸性とpH7以上のアルカリ性で急に溶出し、その中間では溶解性が極めて低い。しかし還元が発達すると酸性側でかなり高いpHでヒ素が溶出するようになる。

21) ヒ素汚染水田における水稻の障害防止対策としての水管理は、土壌を酸化的に維持してヒ素の溶出を抑え、干害にならぬようにかん水することである。酸化の程度は2価鉄がわずかに検出できる程度までは安全であり、実際に節水栽培で根のヒ素集積が減少した。

22) 鉄剤の施用効果は水溶性鉄塩であれば鉄(II)塩でも鉄(III)塩でもみられる。しかし鉄剤による初期の生育障害は同量のFeでは鉄(III)塩が大きい。また鉄剤の効果は水管理の効果よりも劣る。

23) マグネシウム塩施用、リン酸多施、石灰およびケイカル施用の効果は乏しいか、またはみられず、期待できないことが分かった。

24) 作土の可溶性ヒ素レベルを汚染作土の除去、天地返し、深耕により低下させても、全ヒ素濃度の高い下層であれば、2~3年以内に可溶化が進み再び障害発生の恐れがある。

25) 客土によるヒ素汚染土壌の増収効果は、上乘せ客土が排土客土に勝った。これは可溶性ヒ素濃度が障害の発生レベル以下に低下すると、生育収量はヒ素以外の要因、特に窒素肥沃度の影響が強まるからである。

26) 上乘せ客土により耕深20cm間の可溶性ヒ素濃度を15ppm未満に希釈し、肥料成分が制限因子にならないように十分に与えると減収率を10%未満に抑え、実質的には減収を回避し得ることを実証できた。客土の材料としては三二酸化物に富む赤黄色土が適する。

引用文献

- 1) ALBERT, W.B. (1934) : Arsenic solubility in soils. South Carolina Agr. Expt. Ann. Rept. 47 ; 45-46.

- 2) 有村玄洋・栗野博夫 (1975) : ヒ素汚染水田土壌におけるヒ素と磷の相互関係。土肥九州支部大会講演要旨集(その2) p. 7.

- 3) ASHTON, F.M. and CRAFTS, A.S. (1973) : Mode of action of herbicides. A Wiley-Interscience Publication. p. 147-160.

- 4) 馬場 起(1958) : 水稻の胡麻葉枯病及び秋落の発生機構に関する栄養生理的研究。農技研報告 D 7 ; 1-157.

- 5) BATJER, L.P. and BENSON, N.R. (1956) : The effect of metal chelate on overcoming arsenic toxicity of peach trees. Symp. Metal Chelates Plant Nutr. p. 64-65.

- 6) BENSON, N.R. (1953) : Effect of season, phosphate, and acidity on plant growth in arsenic-toxic. Soil Sci. 76 : 215-224.

- 7) BISHOP, R.E. and CHISHLM, D. (1962) : Arsenic accumulation in annaplis valley orchard soils. Canad. J. Soil Sci. 42 : 77-80.

- 8) BONNER, J. (1950) : Arsenate as a selective inhibition of growth substance action. Plant Phys. 25 : 181-184.

- 9) BONNER, J. (1950) : 植物生化学(山田 登, 丸尾文治訳)。朝倉書店, p. 557.

- 10) BRENCHLEY, W.E. (1914) : On the action of certain compounds of zinc, arsenic, and boron on the growth of plants. Ann. Bot. 28 : 283-301.

- 11) 茅野充男 (1982) : 植物根内における元素分析のXMAによる解析 一根における元素の挙動(日本土壤肥料学会編: 植物と金属元素 一その吸収と体内挙動一)。博友社, p. 87-122.

- 12) CLEMENTS, H.F. and MUNSON, J. (1947) : Arsenic toxicity studies in soil and culture solution. Pacific Sci. 1 : 151-171.

- 13) CRAFTS, A.S. and COLEMAN, R. (1939) : Toxicity studies with arsenic in eighty California soils. Hilgardia 12 : 177-199.

- 14) CVERLEY, F. L. (1950) : Cover crops in apple orchards on arsenic-toxic soils. Wash. Agric. Expt. Sta. Bul. 514 ; 14.

- 15) DEUEL, L.E. and SWOBODA, A.R. (1971) : Arsenic solubility in a reduction environment. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36 : 276-278.

- 16) ELKATIB, E.A., BENNETT, O.L. and WRIGHT, R.J. (1984) : Kinetics of arsenite sorption in soil. Soil Sci.

Am. J. 48 : 758-762.

- 17) EPPS, E.A. and STURGIS, M.B. (1939) : Arsenic compounds toxic to rice. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 4 : 215-218.

- 18) EVERETT, C.F. (1962) : Effect of phosphorus on the phytotoxicity of tricalcium arsenate as manifested by bluegrass and crabgrass. Diss. Abstr. 23 ; 1851-1851.

- 19) FREISER, H. and FERND, Q. (1972) : イオン平衡-化学分析における(藤永太郎・関戸栄一共訳)。化学同人, p. 250-253.

- 20) GREAVES, J.E. (1934) : The arsenic content of soil. Soil Sci. 38 : 355-362.

- 21) 花田 慧・中野雅章・斎藤 寛・望月武雄 (1975) : リンゴ園表層土壌の重金属塩類汚染とその改良法に関する研究(第一報) アズキ(宝)のヒ素過剰による生育障害。弘前大農報25 ; 13-24.

- 22) HEADDN, W.P. (1908) : Arsenical poisoning of fruit tree. Colo. Expt. Sta. Bul. 131 ; 3-27.

- 23) 細田克巳(1942) : 鉍毒土壌の改良に関する研究(第5報) 銅、砒素、亜鉛、鉛及び鉄等の水稻収量に及ぼす影響並びに其の有害作用に対する防除剤の効果について。土肥誌16 : 459-466.

- 24) HURD-KARRER, A.M. (1936) : Inhibition of arsenic injury to plant by phosphorus. J. Wash. Acad. Sci. 26 : 180-181.

- 25) 石塚喜明・田中 明 (1962) : 水稻の要素代謝に関する研究(第8報) 銅、水銀、砒素特にこれらの害作用を中心にして。土肥誌33 : 421-423.

- 26) 伊藤秀文・飯村康二 (1976) : 水稻によるカドミウムの吸収、移行および生育障害-亜鉛との対比において、重金属による土壌汚染に関する研究(第1報)。北陸農試報19 : 71-139.

- 27) JACOBS, L.W. and KEENEY, D.R. (1970) : Arsenic-phosphorous interaction on corn. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1 ; 85-93.

- 28) JACOBS, L.W. and KEENEY, D.R. (1970) : Arsenic sorption by soils. Soil Sci. Am. Proc. 34 : 750-754.

- 29) JACOBS, L.W. KEENEY, D.R. and WALSH, L.M. (1970) : Arsenic residue toxicity to vegetable crops grown on palainfield sand. Agron. J. 62 : 588-591.

- 30) JOHNSON, L.R. and HILTBOLD, A.E. (1969) : Arsenic content of soil and crops following use of methanearsonate herbicides. Proc. Soil Sci. Am. 33 : 279-282.

- 31) JENSEN, C.R., STOLZY, L.H. and LETETY, J. (1967) :

- Tracer studies of oxygen diffusion through root of barley, corn and rice. Soil Sci. 103 : 23-29.
- 32) 金子恵美子 (1978) : 井戸水中の ppb レベルのヒ素の定量. 分析化学 27 : 250-252.
- 33) KEATON, C.M. and KARDOS, L.T. (1940) : Oxidation-reduction potentials of arsenate-arsenite systems in sand and soil mediums. Soil Sci. 50 : 189-207.
- 34) KNOP, W. (1884) : Ueber die aufnahme verschiedener substanzen durch die pflanze, welche nicht zu den nährstoffen gehören. Jahresb. Agrik. Chem. 7 : 138-140.
- 35) 清末哲夫・矢野輝人 (1975) : ヒ素による水稻の生育阻害と土壌の易溶性ヒ素について. 大分農技センター報告 6 : 5-18.
- 36) 小山雄生・波谷政夫 (1973) : 土壌中の全ヒ素の定量法に関する研究. 土肥誌 44 : 177-182.
- 37) 小山雄生・粟野博夫・波谷政夫 (1976) : 土壌中の As と水稻生育との関連に関する研究 (第1報) —As 化合物形態と水稻の生育阻害について—. 土肥誌 47 : 85-92.
- 38) 小山雄生・波谷政夫 (1976) : 土壌中の As と水稻生育との関連に関する研究 (第2報) —易溶性 As とくに 1 N HCl 可溶性 As との関連について—. 土肥誌 47 : 93-98.
- 39) 熊田恭一 (1949) : 水稻幼植物の根圏土壌に関する研究 (第1報) 根圏土壌. 土肥誌 19 : 119-124.
- 40) LATIMER, W.M. (1952) : The oxidation potential. The Macmillan Co. p. 112-116.
- 41) LIBIG, G. F., BRADFORD, G.R. and VANSELOW, A.P. (1959) : Effects of arsenic compounds on citrus plants in solution culture. Soil Sci. 88 : 342-348.
- 42) LINDNER, R.C. (1943) : Arsenic injury of peach trees. Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 42 : 275-279.
- 43) 前田信寿・木村修一 (1954) : 砒素除毒に関する研究 (第2報) 畦立栽培による除毒法. 宮城短大学報 1 : 1-9.
- 44) 前田信寿・手代木智 (1957) : 水田に於ける砒素害除毒について. 土肥誌 28 : 185-188.
- 45) 増島 博 (1976) : 土壌中の 1 規定塩酸可溶ヒ素の測定精度. 土肥誌 47 : 8-9.
- 46) McBRIDE, B.C. and WOLFE R.S. (1971) : Biosynthesis of dimethylarsine by methanobactrium. Biochem. J. 10 : 4312-4317.
- 47) McGERORGE, W.T. (1915) : The effects of arsenite of soda on the soil. Hawaii Agr. Expt. Sta. Press Bul. 50 : 16.
- 48) MEYER, A.H. (1935) : Effect of calcium arsenate of rice. Assoc. S. Agric. Workers Proc. 34-36 th Ann. Conv. 241.
- 49) MISRA, S.G. and BENJAMIN, I. (1962) : Adsorption of arsenites by soil and compost. Indian J. Appl. Chem. 25 : 99-100.
- 50) MISRA, S.G. and TIWARI, R.C. (1963) : Studies on arsenite-arsenate system, adsorption of arsenate. Soil Sci. and Plant Nutr. 9 : 10-13.
- 51) 三井進午・橋元秀教・寺沢四郎 (1948) : 老朽化水田における水稻根の生理的障害発生機作に関する研究. 土肥誌 19 : 59-61.
- 52) 三井進午・麻生末雄・熊沢喜久雄 (1951) : 作物の養分吸収に関する動的研究 第1報 水稻根の養分吸収に対する硫化水素の影響について. 土肥誌 22 : 46-52.
- 53) 三井進午・熊沢喜久雄・石原達夫 (1953) : 作物の養分吸収に関する動的研究 第7報 水稻根の養分吸収に及ぼす硫化水素, 青酸ナトリウム, 窒化ナトリウム等呼吸酵素阻害物質並びに酪酸の影響について. 土肥誌 24 : 45-50.
- 54) 三井進午・熊沢喜久雄 (1955) : 作物の養分吸収に関する動的研究 第9報 大麦幼植物による加里, 磷酸, アンモニアの吸収に及ぼす 2, 4-Dinitrophenol の影響について. 土肥誌 24 : 497-501.
- 55) MORRIS, H.E. and SWINGLE, D.B. (1927) : Injury to growing crops caused by application of arsenical compounds to soil. Jour. Agr. Res. 34 : 59-78.
- 56) 永井 操 (1974) : ヒ素の過剰害について (第1報), 土壌中における As (III) と As (V) の分離定量法. 大阪肥飼研資料 49-1 : 8-21.
- 57) NOBBE, F., BAESSLER, P. und WILL, H. (1884) : Untersuchungen, über die giftwirkung des arsens, blei und zinc im pflanzlichen organismus. Land Versuchs-Stat. 30 : 380-423.
- 58) 荻原種雄 (1939) : 梨園跡地における水稻の生育不良対策試験成績 (第1報). 土肥誌 13 : 11-15.
- 59) 岡本 弘 (1949) : 胡麻葉枯病とカリとの関係について. 北陸農業研究 1 : 60-62.
- 60) 奥田 東・高橋英一 (1962) : 作物に対するケイ酸の栄養生理的役割について (第5報) 水稻および大麦の鉄, マンガン, 銅, アルミニウム, コバルトならびにヒ素の過剰障害に対するケイ酸の影響. 土肥誌 33 : 1-8.
- 61) 小野小三郎 (1953) : 稻熱病及び稻胡麻葉枯病に関する形態学的研究. 北陸農業研究 2 : 1-77.
- 62) PONNAMPERUMA, F.N. (1972) : The chemistry of submerged soil. Adv-Agron. 24 : 29-96.
- 63) REED, J.E. and STURGIS, M.B. (1936) : Toxicity from arsenic compound to rice on flooded soils. J. Am. Soc. Agr. 28 : 432-436.
- 64) ROGERS, W.B. (1933) : Response of some common field crops to various rate of application of calcium arsenate to several soil types. Proc. Assoc. S. Agric. Workers, 33 : 30-31.
- 65) ROSENFELS, R.S. and CRAFTS, A.S. (1939) : Arsenic fixation in relation to the sterilization of soils with sodium arsenate. Hilgardia, 12 : 203-209.
- 66) ROY, W.R., HASSETT, J.J. and GRIFFIN, R.A. (1986) : Competitive coefficients for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50 : 1176-1182.
- 67) RUMBURG, C.B., ENGEL, R.E. and MEGGITT, W.F. (1960) : Effect of phosphorus concentration on the absorption of arsenate by oats from nutrient solution. Agron. J. 52 : 452-453.
- 68) 佐藤公一 (1940) : 砒素の梨の生長に及ぼす影響及び磷酸の砒素毒性軽減に対する効果. 園学雑誌 13 : 238-244.
- 69) 佐藤和夫・山根一郎 (1973) : たん水土壌の土壌溶液に関する研究 (第1報) 土壌溶液の採取と測定法の検討. 土肥誌 44 : 241-245.
- 70) 佐藤和夫・山根一郎 (1973) : たん水土壌の土壌溶液に関する研究 (第2報) 土壌溶液の成分濃度の変化. 土肥誌 44 : 246-250.
- 71) 関矢宏三 (1970) : 無機態りん酸の分別定量法 (土壌養分測定法委員会編 : 土壌養分分析法). 養賢堂, p. 235-239.
- 72) STOKLASA, J. (1898) : Ueber die bedeutung des arsens in der pflanzen-produktion. Abst. in Jahresb. Agrik. Chem. 19 : 246-247.
- 73) STOKLASA, J. (1898) : Concerning the substitution of arsenic acid for phosphoric acid in the nutrition of plants. (Abstract in Expt. Sta. Rec. 9 : 1028).
- 74) SUGAWRA, K. and KANEMORI, S. (1964) : The spectrophotometric determination of trace amounts of arsenate and arsenite in natural water with special reference to phosphate determination. Chem. Soc. Japan, 37 : 1358-1363.
- 75) 高橋治助・柳沢宗男・河野通佳・矢沢文雄・吉田武彦 (1951) : 作物の養分吸収に関する研究. 農技研報 B 4 : 1-83.
- 76) 高松武次郎・川島宗継・小山睦夫 (1979) : イオンクロマトグラフィーによる底で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.
- 77) 高松武次郎・比嘉房江・吉田富男 (1983) : ヒ素汚染土壌からのガス状ヒ素の発生について. 土肥誌 54 : 340-346.
- 78) 高橋 巻 (1939) : 農業薬剤の作物に及ぼす影響. (第一報) 砒酸塩類. 土肥誌 13 : 840-846.
- 79) TAMMES, P.M. and LINT, M.M. (1969) : Leaching of arsenic from soil. Neth. J. Agric. Sci. 17 : 128-132.
- 80) 天正 清 (1973) : 湛水土壌, 水稻系における微量無機成分の挙動に関する RI 技法による研究. 近代農業における土壌肥料の研究 4 集. 養賢堂, p. 65-72.
- 81) THOMPSON, A.H. and BATJER, L.P. (1948) : Helpful soil treatment for correcting arsenic injury to peach trees planted on toxic soils. Proc. Wash. St. Hort. Assoc. 44 : 207-208.
- 82) THOMPSON, A.H. and BATJER, L.P. (1950) : Effect of various treatment for correcting arsenic injury of peach trees. Soil Sci. 69 : 281-290.
- 83) 堤 道雄・高橋誠助 (1974) : ヒ素の植物生育阻害に関する研究 (第1報) 水稻生育に及ぼすヒ素塩類の阻害作用. 宇都宮大農学報 9 : 87-93.
- 84) TUTUMI, M. (1982) : Comparative toxicity of arsenate and arsenite to rice seedling under various levels of phosphate supply. Soil Sci. Plant Nutr. 29 : 63-69.
- 85) VANDECAVEYE, S.C. (1939) : Growth and composition of crops in relation to arsenical spray residues in the soil. Proc. Sixth. Pacif. Sci. Cong. 6 : 217-223.
- 86) WICKES, W.A. and WISKICH, J.T. (1976) : Arsenate uncoupling of oxidative phosphorylation in isolated plant mitochondria. Aust. J. Plant Physiol. 3 : 153-162.
- 87) WOOLSON, E.A., AXLEY, J.H. and KEARNY, P.C. (1971) : Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (Zea Mays L.). Soil Sci. Amer. Proc. 35 : 101-105.
- 88) WOOLSON, E.A., AXLEY, J.H. and KEARNEY, P.C. (1971) : The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils, I Contaminated field soils. Soil Sci. Am. Proc. 35 : 938-943.
- 89) WOOLSON, E.A., AXLEY, J.H. and KEARNEY, P.C. (1973) : The chemistry and phytotoxicity of arsenic in

soils, II Effect of time and phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37 : 254-259.

90) WOOLSON, E.A. (1977) : Generation of alkylarsines from soil. Weed Sci. 25 : 412-417.

91) 山本勇龍・鎌田俊彦 (1976) : ピロリジンチオカルバミン酸アンモニウムニトロベンゼン抽出, 黒鉛炉原子吸光法による水中の ppb レベルのヒ素 (III) とヒ素 (V) の分別定量. 分析化学25 : 567-572.

92) YAMANE, I. and SATO K. (1968) : Initial rapid drop of oxidation-reduction potential in submerged air-dried soil. Soil Sci. Plant Nutr. 14 : 68-72.

93) 山根忠昭 (1979) : 島根県におけるヒ素汚染の実態と対策 (渋谷政夫編 : 土壤汚染の機構と解析—環境科学特論—). 産業図書, p. 38-71.

94) 山根忠昭 (1980) : 島根県における土壤汚染 (1980年度日本土壤肥科学会大会運営委員会編 : 山陰の土壤と農業). p. 209-230.

95) 山根忠昭 (1985) : 重金属汚染土壌の改良法 (2). 農業技術40 : 488-492.

96) 山根忠昭・山路 健・高見有一・村上英行 (1973) : 土壌中におけるヒ素の挙動と農作物に及ぼす影響 (第1報) 土壌中における形態変化. 土肥要旨集19 : 159.

97) 山根忠昭・山路 健・高見有一 (1976) : ヒ素汚染土壌における水稻生育の障害の発現機構とその対策 (第

1報) 培地におけるヒ素形態の違いが水稻の養分吸収および生育収量に及ぼす影響. 島根農試研報14 : 1-17.

98) 山根忠昭・山路 健・高見有一・野田 滋 (1977) : 土壌中におけるヒ素の挙動と農作物におよぼす影響 (第5報) ヒ素汚染田における As の垂直分布とその形態. 土肥要旨集23 : 152.

99) 山根忠昭・山路 健・高見有一・野田 滋 (1978) : 土壌中におけるヒ素の挙動と農作物におよぼす影響 (第6報) ヒ素障害防止に対する水管理と鉄材添加の効果. 土肥要旨集24 : 162.

100) 山根忠昭・山路 健・高見有一・野田 滋 (1979) : 土壌中におけるヒ素の挙動と農作物におよぼす影響 (第7報) ヒ素汚染田における客土の効果. 土肥要旨集25 : 173.

101) 山根忠昭・野田 滋 (1987) : 風化軽石利用による水中ヒ素の除去法. 83回土肥関西支部講演会要旨, 2.

102) 吉池昭夫 (1979) : 土壤汚染の現状と対策 (渋谷政夫編 : 土壤汚染の機構と解析—環境科学特論—). 産業図書, p. 129-160.

103) 横井時次 (1937) : 静岡県富士町に於ける梨畑跡の水田土壌の鉛及び砒素含量. 土肥誌11 : 291.

104) 吉田武彦・高橋治助 (1960) : 水稻根の長軸に沿った二三の物質分布について. 土肥誌31 : 419-422.

The Mechanisms and Countermeasures of Arsenic Toxicity to Rice Plant

Tadaaki YAMANE

Summary

In Japan, it is the paddy field where an obvious crop damage can be seen in arsenic (As)-polluted arable land. The main source of As pollutants, which are carried by irrigation water to paddy field, is mines. Rice crop is more susceptible to As toxicity than crops grown on non-irrigated field. This, however, does not imply that rice plant itself has weak resistance against the As toxicity shown by markedly reduced damage in the rice crop grown on the soil maintained at an oxidative state, but rather that an underlying problem is the cultivative condition in water which is peculiar to paddy rice.

An adequate and suitable preventive measure against the damage caused by on rice crop has not been established. The crop yield of paddy field polluted by As is lower and unpredictable than that of non-polluted field. The purposes of this research were to study the mechanism of As toxicity to rice plant and to find a suitable countermeasure to prevent the occurrence of As damage. The following results are reported herein.

1) The characteristics of As damage to rice plant were (1) shorter plant height, (2) weaker tillering resulting lesser culm number, (3) thinner leaf-coloring, (4) earlier root-coloring to yellowish brown or brown, and at higher soluble As in the soil (5) cease of guttation, and (6) curled leaves under sunlight. In the polluted paddy field the occurrences of helmenthosporium leaf-spot disease were frequent.

2) The inorganic components of a rice plant suffering damage were characterized by the lower contents of nitrogen, phosphorus, and potassium, in comparison to that of a healthy one, the lower contents of magnesium and manganese in case of suffering extremely severe damage. The changes in calcium contents were negligible. In contrary, the iron contents increased. At these nutritional conditions, rice plant seemed to become more susceptible to the helmenthosporium leaf-spot disease.

3) Of the total content of As in the plant, 90 % was accumulated in the root, and more than a half of it was co-precipitated with iron at the exterior of the epithelial cells of the root. After some As passing through the epidermis, the As seemed to be not efficiently transferred internally further through the endodermis. This phenomenon could be an indication of a mechanism preventing As from entering into the vascular bundle.

4) The severity of crop damage caused by addition of arsenate to the soil was more prominent in rice plants than that in non-irrigated crops such as chinese cabbage and Komatsuna, a vegetable similar to chinese cabbage. The levels of As causing a half-growth retardation in rice plants were lower than that in the vegetables. The damage to the second subsequent crop was slightly reduced, and the As levels causing the half-growth retardation were tended to be higher. The damage, however, still remained to be severe, and the yield became virtually nil when the level was as high as 200 ppm, whereas the damage to the non-irrigated crops was light and yield was unaffected. The main reason for the reduction in severity of damage to the second crop could be a fixation of As, and this might happen more in the non-irrigated land than in the irrigated land.

5) The relationship between the growth of rice and the total As content among different types of soil was not consistent, whereas the relationship with soluble As in 1 N HCl was consistent. This consistent relationship could be exploited to forecast As damage at a given location in the polluted area.

6) The time period of 30 min used for the As extraction gave more stable results than 5 min.

7) There was a high negative correlation between hulled rice yield and the level of soluble As in 1 N HCl. In order to obtain the reduction rate less than 10 % in rice yield, the soluble As level must be maintained at less than 15 ppm.

8) To understand the mechanism of occurrence of severe As damage specifically to rice in the As-polluted regions, the differences between the effects of arsenite, stable under the water-submerged condition, and of

arsenate, stable under the non-irrigated condition, on the absorption of nutrients, growth, and yield of rice were investigated using a water-culture technique.

9) The strength of arsenite to inhibit nutrient absorption was an order of $K^+ > NH_4^+$, $NO_3^- > H_2PO_4^- > Mg^{2+}$, $H_2O > Ca^{2+}$, and that of arsenate was estimated to be similar. Thus, the inhibition was selective like the results of a study using respiration inhibitors. Except some nutrients, arsenite showed a stronger inhibition than arsenate.

10) The respiration of the root was not inhibited by neither arsenite nor arsenate, but was rather facilitated slightly. This suggested that the inhibition of absorption was due to lowered function of root by uncoupling of oxidative-phosphorylation and disturbing enzymatic activities related to Sh group.

11) Tillering, plant height, and root development were suppressed by the culture levels of As above 2.5 ppm. As the level increased, the suppression appeared to be more severe. At the same level, arsenite had stronger effects than arsenate did. The levels causing the half-growth retardation 25 days after treatment were 2 ppm for arsenite and 3 ppm for arsenate. In comparison to untreated control, unhulled rice yields were reduced by 78 % and 35 % at 2.5 ppm levels of arsenite and arsenate, respectively. At 5 ppm or higher levels the leaves started to die from the lower position of the plant, and there was no yield. The damage done by arsenite was twice more in the total dry matter and three times more in unhulled rice yield than the damage done by arsenate. Moreover, arsenite did more damage than arsenate did throughout the various stages of rice growth, especially during the maximum tillering stage to the middle of reduction division stage. Consequently, the percentage of ripened grains was lowered.

12) In the typical As-polluted regions, the cause of the pollution to farm land was an inflow of fine particles of slag and ore originated from mines, namely flood type pollution. In some locations of the upper basin, a combined type of vertical distribution of As in soil, which was affected partially by natural and artificial factors, had a close relationship with the movement of water in the soil. In Gowland soil, which was fairly well drained and distributed most widely a layer of As accumulation existed at approximately 30 cm deep from the surface, whereas the accumulation of As existed at the surface in poorly drained Gley soil. In both soils the soluble As distributed densely at the surface.

14) After sorting the polluted soil into a fine-particle fraction finer than 200 mesh or into a coarse-particle fraction between 10 and 200 mesh, measured total As amounted 1.5 to 2 times more in the fine-particle fraction than the coarse-particle fraction in paddy soil. The differences were smaller in non-irrigated soil. The most of soluble As in the paddy soil was concentrated in the fine particles, but the differences in soluble As contents between the fractions in the non-irrigated soil was small.

15) The ratio of soluble As to the total As content was lower in the non-irrigated soil than in the paddy soil. It was substantially lower in the subsoil than in the surface soil in the same paddy field. There was a high correlation ($r=0.971^{***}$) between soluble As and Al-As form, whereas there was no observable correlation between soluble As and Fe-As form. As extremely high correlation ($r=0.969^{***}$) was found between soluble As and Al-As form + Ca-As form at the similar levels, indicating that soluble As concentration was affected mainly by the levels of Al-As form + Ca-As form.

16) When As-polluted soil and aluminum arsenate-added soil were incubated, there was an extremely high correlation ($r=0.980^{***}$) between As and ferrous iron dissolved into the soil solution, and was even higher correlation ($r=0.997^{***}$) between them dissolved into 0.2 % aluminum chloride solution.

17) The pattern of As solubilization with lowering of redox potential (Eh) was along an exponential curve, and As dissolution rapidly increased as Eh lowered less than -0.1 V. Of the maximum concentration of dissolved As, 50 % point was at Eh around -0.18 V which was 0.3 V lower than the mathematical Eh value derived from an arsenate-arsenite system.

18) Of the dissolved As from the As-polluted soil, from aluminum arsenate added soil by reduction, or from

extraction using 0.2 % aluminum chloride, 90 % was highly toxic arsenite. In order to clarify the entity of all the stable chemical forms of soil As, an Eh-pH illustration of the As system was produced.

19) The soil adsorption of As, depending largely upon different soils, was always higher for arsenate than for arsenite. The adsorptions of eroded pumice and Red-Yellow soils were high for both arsenate and arsenite, while that of Andosols was high only for arsenate but extremely low for arsenite.

20) In different soil pH, the solubility of As was high in strongly acidic pH lower than 1 and in basic pH above 7, but very low in between. With advancement of reduction, however, the solubility became considerably high at relatively high pH of the acidic side.

21) To prevent As damage, the soil of As-polluted paddy field should be maintained at the oxidative state to suppress the dissolution of As. The irrigation should at minimum but enough to avoid drought condition. It was safe at the oxidative state in which ferrous iron was barely detected. In fact, amount of As accumulation at the root was reduced by the minimum irrigation.

22) The effects of applications of iron agents were obtained with the agents in form of water-soluble iron salts, regardless of ferrous or ferric. In term of early growth retardation, ferric salts had larger effect than ferrous salts at the same level of application. An improvement by the iron agents, however, was inferior to that by an adequate water control.

23) The effects of applications of magnesium salts, large dose of phosphate, lime, or calcium silicate were nil or too small to be detected. Any improvement by them, therefore, should not be expected.

24) Lowering soluble As level by removal of the topsoil, plowing or mixing of the surface soil with the subsoil, if there were a high concentration of total As in the deep soil, could be overcome within 2 to 3 years by advancement of As solubilization, possibly with reoccurrence of As damage.

25) To improve yield by an addition of soil to As-polluted field, soil dressing without removal of the surface layer performed better than soil dressing after removal of polluted surface layer. This result could be due to other factors influencing yield such as nitrogen fertility of the soil after the soluble As level lowered to the level unable to cause As damage.

26) Diluting the soluble As in paddy field topsoil depth down to 20 cm by the soil dressing and applying fertilizer sufficiently to prevent the fertility of the soil from becoming a limiting factor, the rate of decrease in the yield was less than 10 %, demonstrating almost a full crop yield. As a material for the soil dressing, Red soil and Yellow soil rich in sesquioxide was determined to be suitable.



写真4 培地のAs(III)及びAs(V)の濃度と水稻の生育
(処理25日後)



写真5 ヒ酸と亜ヒ酸の障害比較



対照
As(III) 5 ppm
写真6 ヒ素による根の障害

As(V) 5 ppm



写真7 客土の効果(中川試験地)



写真8 客土によるヒ素障害防止効果