

肥料中の有害物質の挙動に関する文献及び肥料の安全性に 関する国際的な制度の調査報告書

平成18年 3 月

財団法人 日本土壤協会

事業概要

1. 調査目的

本調査は、肥料が原因となって生じた食品健康被害事例、肥料のリスク評価に関する国際的な制度・動向及び肥料を施用したときに当該肥料に含まれる有害物質の土壌や作物中の挙動を文献調査することを目的としている。

2. 調査内容

肥料が原因となって生じた食品健康被害事例、海外の肥料に関する規制及びリスク評価等に関する情報を収集し、肥料の安全性に関する国際的な制度・動向を整理する。また、肥料中に意図せずに含まれ、当該肥料を施用した場合に作物を介してヒトに健康被害を与える可能性がある有害物質を特定し、これらの化学的又は生物学的性状、肥料製造工程における消長、肥料中の化学形態及び分布、施肥した場合の土壌及び作物に対する吸着性・残留性・移行性・蓄積性、動植物への毒性に関する科学文献等を国内外から広く収集し、有害物質別に整理して、肥料原料から作物の可食部までの移行の状況を系統的に考察する。

3. 調査方法

第1 有識者から構成される検討会の設置

下記の有識者から構成される検討会を3回（2005年11月29日、2006年1月30日、2006年3月17日）開催し、適切な科学文献等を収集・整理し、精度の高い考察を行うための意見を聴取した。

検討会委員名簿

敬称略

氏 名	所 属
越野正義	前 財団法人 肥糧検定協会 参与
杉原 進	財団法人 肥糧検定協会 参与
米山忠克	東京大学 農学生命科学研究所 植物栄養肥料学研究室 教授
樋口太重	J A全農 肥料農薬部 東京肥料農薬事業所 技術主管
今井伸治	独立行政法人 肥飼料検査所 理事
染谷 孝	佐賀大学農学部 応用生物科土壌環境研究室 助教授

第2 国内外の科学文献等の収集

(1) 食品健康被害事例について

国内外において、肥料が原因であると考えられる健康被害事例を収集した。

(2) 肥料の安全性に関する国際的な制度について

国際機関、各国及び肥料製造関係者が組織する団体が、採用している肥料の安全性に関する規制とリスク評価と関連する科学的情報を収集した。

(3) 有害物質について

肥料中に意図せずに含まれ、当該肥料を施用した場合に作物を介してヒトに健康被害を与える可能性がある有害な化学物質及び生物（以下「有害物質」という。）を特定し、これらについて次の科学文献及び資料等を収集した。

- ① 化学的又は生物学的性状・特性及び地球環境における分布等の、有害物質の基礎情報
- ② 肥料中の分布、化学的又は生物学的形態、肥料製造工程における増減及び施肥した時の化学的又は生物学的形態等の、肥料中の有害物質に関する情報
- ③ 土壌中の分布、化学的又は生物学的形態、土壌に対する吸着性・残留性等の、土壌中の有害物質に関する情報
- ④ 作物への移行性、可食部への移行性・蓄積性、環境への排出及び作物に対する毒性とその症状等の、作物に関する有害物質の情報
- ⑤ 有害物質の動物及びヒトに対する毒性に関する情報

第3 国内外の文献等の整理・考察

前項で得られた科学文献及び情報等を整理した。

(1) 食品健康被害事例について

肥料が原因であると考えられる健康被害事例について、情報を整理した。

(2) 肥料の安全性に関する国際的な制度について

国際機関及び各国等の肥料の安全性に関する規制、リスク評価及び関連する科学的情報機関及び国等別に整理し、国際的な関心事項及び規制の方向性等の動向を考察した。

(3) 有害物質について

収集した科学文献及び情報を有害物質毎別に整理して、化学的性状及び動植物に対する毒性等の特性並びに肥料原料から作物の可食部までの挙動や移行性を総合的にとりまとめた。

検討会議事要旨

第1回検討会（2005年11月29日(火)開催）

調査対象とする有害物質の範囲を検討した。その結果以下の物質等を調査の対象とした。

1. 重金属類（カドミウム、ヒ素、銅、セレン、クロム、ニッケル、鉛、亜鉛、チタン、ホウ素、バナジウム、ゲルマニウム、マンガン、モリブデン、水銀、フッ素、自然放射性物質）
2. その他の有害物質（硝酸塩、ダイオキシン）
3. 有害生物（寄生虫、病原微生物）

第2回検討会（2006年1月30日（火）開催）

重金属及び硝酸塩について、重金属等の「総論」、「各論」（ヒ素、カドミウム、銅、ゲルマニウム、水銀、ニッケル、鉛、セレン、チタン、硝酸塩の各成分）の科学的情報について検討した。

第3回検討会（2006年3月17日（金）開催）

1. 重金属等に関して、総論、各論（ヒ素、ホウ素、カドミウム、コバルト、クロム、銅、フッ素、ゲルマニウム、水銀、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、セレン、チタン、バナジウム、亜鉛、自然放射性物質、硝酸塩、ダイオキシン）及び海外の肥料に関する規制やリスク評価等に関する現状と動向について検討し、報告書を取りまとめた。
2. 有害物質（寄生虫、微生物）に関して、総論、有害物質別の特性と健康影響及び海外の堆肥に関する規制やリスク評価に関する現状と動向について検討し、報告書を取りまとめた。

肥料中の有害物質の挙動に関する文献および肥料の安全性に関する

国際的な制度の調査

目 次

1. 肥料中の潜在的有害物質の挙動と人・動物の健康に対する影響.....	1
1. 1 対象となる物質	1
1. 2 地球環境中における分布.....	3
1. 3 土壌中における動態.....	7
1. 4 土壌 - 植物系における動態.....	13
1. 5 食品中の含量.....	21
1. 6 人間・動物に対する影響	22
1. 7 肥料中における存在量と動態	25
[文献]	43
2. 重金属類の特性と健康影響（各論）	52
2. 1 ヒ素 (As)	52
2. 2 ホウ素 (B)	63
2. 3 カドミウム (Cd)	77
2. 4 コバルト (Co)	97
2. 5 クロム (Cr)	109
2. 6 銅 (Cu)	119
2. 7 フッ素 (F)	132
2. 8 ゲルマニウム (Ge)	145
2. 9 水銀 (Hg)	148
2. 10 マンガン (Mn)	156
2. 11 モリブデン (Mo)	165
2. 12 ニッケル (Ni)	178
2. 13 鉛 (Pb)	189
2. 14 セレン (Se)	202
2. 15 チタン (Ti)	216
2. 16 バナジウム (V)	220
2. 17 亜鉛 (Zn)	230
2. 18 自然放射性物質 (NORM)	242
[文献]	258

3. 硝酸（亜硝酸）塩（ NO_3^- , NO_2^- ）および <i>N</i> -ニトロソ化合物（ NOCs ）の特性と健康影響	294
[文献]	300
4. ダイオキシン類の特性と健康影響	304
[文献]	307
5. 有害生物	308
(1) 寄生虫	308
1) 文献調査法	308
2) 緒言	310
3) 有機肥料としての人糞尿の問題	311
4) 有機栽培野菜による寄生虫症	311
5) 畜糞～水系感染による寄生虫症	313
6) 輸入野菜が原因と思われる寄生虫症	313
7) その他の寄生虫症	315
8) 人糞尿や家畜スラリーの無害化	315
9) まとめ	316
[文献]	316
(2) 微生物	319
1) 文献調査法	319
2) 緒言	319
3) 家畜糞等堆肥原料物中の病原微生物	326
4) 家畜による大腸菌 O157 の保菌	328
5) 堆肥中に残留する病原微生物	330
① 大腸菌	331
② 病原大腸菌 O157	332
③ サルモネラ	332
④ レンサ球菌	332
⑤ リステリア菌	332
⑥ セレウス菌	334
⑦ 黄色ブドウ球菌	334
⑧ ウエルシュ菌	335
⑨ フミガーツス菌	335
⑩ ウイルス	335
⑪ 鳥インフルエンザ	336
⑫ 原虫	336
6) 病原微生物による農産物の汚染	336

7) 堆肥による農産物を介した健康被害事例.....	337
8) 農産物中での病原微生物の生存	339
9) 土壌中での病原微生物の生存	339
10) 農耕地環境における病原微生物の生態	341
11) 病原微生物の環境中での生存と VNC 現象	342
12) 安全化対策.....	343
①農産物のバイオセーフティの考え方	343
②病原微生物の熱感受性.....	343
③堆肥化過程での病原微生物の熱殺菌による制御	345
④堆肥及び原料の無害化技術	347
⑤土壌消毒法.....	348
[文献]	348
6. 海外の肥料に関する規制やリスク評価等に関する現状と動向	374
6. 1 各国における肥料中有害物質の規制	374
1) アメリカ合衆国における規制	374
2) カナダにおける規制.....	378
3) オーストラリアにおける規制	379
4) EU における規制	380
5) スウェーデンにおける規制.....	381
6) その他の国における規制	381
6. 2 EU におけるカドミウム規制	382
6. 3 汚泥施用に係る規制・リスク評価	389
1) アメリカ合衆国における規制	389
2) カナダにおける規制.....	389
3) オーストラリアにおける規制	390
4) イギリスにおける規制	390
5) EU における規制	392
6) その他の国における規制	393
6. 1 / 6. 2 / 6. 3 [文献]	395
6. 4 各国における肥料中病原微生物に関する規制・リスク評価.....	401
1) WHO	403
2) EU	403
3) 米国	404
4) カナダ	412
5) オーストラリア	414
6) 衛生面から見た市販堆肥の選択と使用法について	414
[文献]	416

〔文献収集方法〕

土壌協会で行っている自然賦存量調査、農用地環境基準等検討調査などで収集した文献、環境庁が日本土壌肥料学会に請負調査で委託した文献調査、日本土壌肥料学会の進歩総説、総目次などにより収集した文献、UNEP-ILO-WHO が INCHEM に委託して作った Environment Health Criteria の膨大な総説(インターネットで入手可能)、また個々の潜在的有害物質についてはそれぞれの項目で記載した総説類を参考にした。新しい文献・情報は Google (www.google.or.jp) を主として使用した。キーワードは、例えば肥料の基準については、fertilizers legislation heavy metals (あるいは元素名)で検索し、あとは情報の出所(機関名、個人名)などで文献の確かさを判断した。

なお第 5 章、第 6. 4 章についてはその章に記載した。

肥料中有害物質の挙動に関する文献および肥料の安全性に関する

国際的な制度の調査

1. 肥料中の潜在的有害物質の挙動と人・動物の健康に対する影響

1. 1 対象となる物質

元素普存則、すなわち「すべての鉱物にはすべての元素が含まれる」(Noddack, 1936)に従えばすべての元素が岩石、その風化産物である土壌に存在する。分析法の進歩により検出感度が上がると実際に測定される元素のリストも広がっている。

自然界に存在する元素は、岩石—土壌—家畜—植物—食物の連鎖を経て人間に供給され、あるいは水、大気から摂取してきた。動物・人間に利用されたあとの廃棄物(下水汚泥)、あるいは工業からの廃棄物は大循環の輪に入り循環している。このような連鎖あるいは循環系のなかで局部的に濃度が高くなると汚染の問題が生ずる可能性がある。肥料の使用は窒素、リン、カリウムなどの大量成分などを土壌—植物に供給する技術であるが、この際に微量の成分が随伴する可能性があり、これらは潜在的有害物質(potentially toxic substances)と称される。あるいは技術を使うことにより増加するリスク(technologically enhanced risk)に含めて議論されることがある。

植物の必須元素としては、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄、リン、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ホウ素、マンガン、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、塩素に最近ではニッケルが追加になった。ケイ素もイネなどでは必須元素に近い有用元素である。一方、動物ではホウ素、モリブデンは一般に必須とは考えられていなく、その代わりにヨウ素、セレン、コバルト、クロム、バナジウムなどが必須元素となっている。しかし必須元素であっても量(濃度)が多くなると植物、動物、人間のいずれにとっても害となることがある。

植物あるいは動物の栄養としての要求性、害の現れ方、存在量から微量元素については次のようなグループ分けができる(Allaway, 1968: 越野, 1970, 2001)。このようなグループ分けは微量元素のリスクを評価するうえで重要である。

(1) 植物にとっては正常に生育できる量であっても、動物の栄養上からは不足となり得る元素——コバルト、クロム、銅、ヨウ素、鉄、マンガン、セレン、亜鉛

(2) 植物が正常に生育する濃度であっても、動物にとって有害となる元素、あるいは代謝異常を引き起こすことが考えられる元素——セレン、カドミウム、モリブデン、鉛

(3) 土壌—植物系が動物に対する毒性を防ぐ障壁(バリアー)となりうる元素——ヒ素、ヨウ素、ベリリウム、フッ素、ニッケル、亜鉛

土壌中には重金属類は普遍的に存在している。しかし人為的にこれらの土壌中濃度が植

物・動物・人間に有害となりうるレベルまで増加すると土壌汚染の対象となる。このような汚染源としては次のようなものがある (Alloway, 1995c)。

- a) 非鉄金属の採掘および精錬
- b) 農業用資材
- c) 下水汚泥
- d) 化石燃料の燃焼
- e) 金属工業——金属製品の製造、使用および廃棄
- f) 電子工業——電子工業製品の製造、使用および廃棄
- g) 化学およびその他の製造業
- h) 廃棄物処理
- i) 狩猟および魚釣り
- j) 戦争とその訓練

これらのうち、農業用資材と金属元素については次のような関連がある (Alloway, 1995c)。

- 肥料中の不純物——Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn
- 下水汚泥——主として Cd, Ni, Cu, Pb, Zn (その他多くの元素)
- 集約畜産 (特に養豚・養鶏) からの排せつ物——Cu, As, Zn
- 殺虫剤——Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn
- ごみ堆肥 (イギリスではあまり農業用に使われていない) ——Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
- 乾燥剤——As
- 木材保存剤——As, Cu, Cr
- 金属製品の腐食 (メッキをした金属屋根材・ワイヤーフェンス) ——Zn, Cd

肥料、特に化学肥料が関連する潜在的に有害な元素は比較的限られている。しかし下水汚泥、家畜排せつ物を肥料に入れて議論すると、対象は大幅に増加する。

元素が実際に有害となるかはその存在量のみで決まるものではない。短期的にみた場合には障害の発生にはその形態が決定的な影響をすることが多い。ただこのような形態は土壌・水中において他の形態と平衡になっている場合が多く、また条件により変化する。したがって長期的な影響を考える場合には影響する可能性の高い形態をすべて (実際には全量) を考慮に入れなければならない。

微量元素の土壌および水中での主要な存在形態と最も毒性の強い形態については表 1.1.1 に示した。

表 1.1.1 土壌および水中における微量元素の主要な存在形態と生物に対する潜在的毒性の強い形態

元素	主要な存在形態*1		最も毒性の強い形態
	土壌	水中	
Ag	Ag^+	Ag^+	Ag^+
As	AsO_4^{3-} (畑)、 AsO_3^{3-} (水田)	AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-}	AsO_3^{3-}
B	B(OH)_3	B(OH)_3	B(OH)_3
Ba	Ba^{2+}	Ba^{2+}	Ba^{2+}
Be	Be^{2+} 、 $\text{Be}_x\text{O}_y^{3x-2y}$	Be^{2+}	Be^{2+}
Bi	$\text{Bi}^{3+}?$	$\text{Bi}^{3+}?$	?
Cd	Cd^{2+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}
Co	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+}
Cr	Cr^{3+}	Cr^{3+} 、 Cr^{6+}	Cr^{6+}
Cu	Cu^{2+}	Cu^{2+} 、腐植酸- Cu^{2+}	Cu^{2+}
Hg	Hg^{2+} 、腐植酸- Hg^{2+}	Hg(OH)_2^0 、 HgCl_2^0 、 CH_3Hg	CH_3Hg
Mn	Mn^{4+} 、 Mn^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{2+}
Mo	MoO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
Ni	Ni^{2+}	Ni^{2+}	Ni^{2+}
Pb	Pb^{2+}	Pb(OH)^+	Pb^{2+}
Sb	$\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}_x?$	Sb(OH)_6^-	?
Se	HSeO_3^- 、 SeO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	SeO_4^{2-}
Sn	$\text{Sn(OH)}_6^{2-}?$	$\text{Sn(OH)}_6^{2-}?$	?
V	$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_x?$	?	?
W	$\text{WO}_4^{2-}?$	$\text{WO}_4^{2-}?$	?
Zn	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}

Adriano (2001). As についてはこの報告で加筆。

1. 2 地球環境中における分布

岩石中の微量元素含量については多くの報告があるが、代表的な例を表 1.2.1 に挙げる (Bowen, 1979)。

岩石中での微量元素の形態の多くはケイ酸塩、またはアルミノケイ酸塩の結晶の一部に取り込まれているが、条件によっては炭酸塩、リン酸塩などとなっている。還元的な条件では多くの場合、硫化物が安定となっている。

環境への影響で見逃せないのが石油・石炭などの微量元素であり、これらは燃焼過程を経て環境へ放出される。この経路および岩石の風化による微量元素の易動化については表 1.2.2 のような推定がある。

水質との関連については水質基準の見直しについての審議経過資料（厚生科学審議会、2003）等を参考としたが、今回の文献調査では特に議論しなかった。

表 1.2.1 岩石中の元素含量(mg kg⁻¹)

元素	火成岩			堆積岩			
	玄武岩	カコウ岩	地殻平均	ケツ岩	石灰岩	砂岩	堆積岩平均
As	1.5	1.5	1.5	13	1	1	7.7
B	8	12	10	130	20	30	100
Bi	0.031	0.065	0.048	0.48	0.17	0.18	0.4
Br	0.44	0.3	0.37	24	6	1	19
Cd	0.13	0.09	0.11	0.22	0.028	0.05	0.17
Co	35	1	20	19	0.1	0.3	14
Cr	200	4	100?	90	11	35	72
Cu	90	13	50	39	5.5	30	33
F	510	1400	950	800	220	180	640
Ge	1.6	2	1.8	2	0.31	1.2	1.7
Hg	0.012	0.08	0.05	0.18	0.16	0.29	0.19
Mn	1500	400	950	850	620	460	770
Mo	1	2	1.5	2.6	0.16	0.2	2
Ni	150	0.5?	80?	68	7	9	52
Pb	3	24	14	23	5.7	10	19
Se	0.05	0.05	0.05	0.5	0.03	<0.01	0.42
Ti	9000	2300	5600	4600	300	3500	3800
U	0.43	4.4	2.4	3.7	2.2	0.45	3.1
V	250	72	160	130	45	20	105
Zn	100	52	75	120	20	30	95

Bowen (1979) より抜粋.

表 1.2.2 化石燃料の燃焼、岩石の風化による微量元素の易動化

元素	含量 (mg kg ⁻¹)		大気への放出量 (10 ³ t 年 ⁻¹) * ¹			風化量 (10 ³ t 年 ⁻¹)	
	石炭	石油	石炭	石油	合計	河川水	堆積物
As	6	0.01	0.7	0.002	0.7	72	
Cd	1.5* ²	0.01	0.2	0.002	0.2		0.5
Cu	15	0.14	2.1	0.023	2.1	250	80
Hg	0.012	10* ³	0.0017	1.6	1.6	2.5	1.0
Pb	25	0.3	3.5	0.05	3.6	110	21
Zn	50	0.25	7	0.04	7	720	80

*¹ 生産量: 石炭(褐炭を含む) 27.9 億 t、石油 16.3 億 t (1967 年) を基準とし、

燃焼の際に 1/20 が大気に放出されると仮定。

*² 石炭については Lagerwerff (1972) による、れきせい炭 1-2 mg kg⁻¹ による。

*³ カリフォルニア産。ただし近くに水銀の堆積があり、値は過大と思われる。

Bertine et al. (1971)。

土壌中の含量については日本での調査結果を表 1.2.3 に示す (Iimura, 1981a: 深見, 1996)。岩石から土壌が生成する際に、溶解性の高い微量元素は損失され、難溶性元素が残留して集積するほか、いったん溶解した元素が二次的に集積する場合もあり、元素の種類によって集積の仕方が表 1.2.4 のように異なっている。玄武岩から土壌が生成する場合の濃度変化については表 1.2.5 に示した。

表 1.2.3 わが国の土壌中重金属類の自然賦存量 (mg kg⁻¹)

元素	全土壌			水田土壌		
	試料数	平均	範囲	試料数	平均	範囲
As	358	11 ^a	0.4-70	97	9	1.2-38.2
Cd	465	0.44	0.03-2.53	147	0.45	0.12-1.41
Co	437	10	1.3-116	169	9	2.4-23.5
Cr	370	50	3.4-810	190	64	16-337
Cu	838	34 ^b	4.4-176	408	32	11-120
Hg	683	0.28	N.D.-5.36	292	0.32	N.D.-2.90
Mo	115	2.6	0.2-11.3	-	-	-
Ni	767	28	2-660	379	39	9-412
Pb	773	29 ^a	5-189	407	29	6-189
Zn	911	86	9.9-622	408	99	13-258

^a 一部の樹園地土壌を除く。 ^b 樹園地を除く。

Iimura (1981a): 深見 (1996) から抜粋。

表 1.2.4 土壌二次鉱物中に共沈殿している金属元素

鉱物	共沈殿している微量元素
鉄酸化物	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
マンガン酸化物	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
炭酸カルシウム	V, Mn, Fe, Co, Cd
粘土鉱物	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

表 1.2.5 玄武岩から土壌が生成したときの元素含量の変化

元素	玄武岩中 mg kg ⁻¹	土壌中 mg kg ⁻¹	土壌/岩石 の比
Al	60000	104000	1.73
Ca	61000	2600	0.04
Co	59	81	1.37
Cr	170	160	0.94
Cu	52	57	1.10
Fe	80000	103000	1.29
K	10000	4600	0.46
Mg	43000	4800	0.11
Mn	1200	1300	1.08
Na	25000	5600	0.22
Ni	200	300	1.50
P	5900	3000	0.51
Si	240000	250000	1.04
Sr	1200	36	0.03
Ti	19500	12000	0.62
Zn	95	150	1.58

Bowen (1979) より作成.

平成 14 年に公布された土壌汚染対策法（平成 14 年法律第 53 号）では、工場跡地が工場以外の目的、すなわち住宅商店、公園等に転用される場合に適用されるものとされているが、その中でいくつかの金属元素等について含有量基準が示されている。また平成 15 年 2 月に環境省環境管理局水環境部長通達で「自然的原因による含有量の上限値の目安」が示された（環境省環境管理局水環境部長、2003）。全国主要 10 都市で採取した市街地土壌の「平均値±3σ」である。両者を表 1.2.6 に示す（浅見、2005）が、いずれも農用地以外で

の汚染土壌の取り扱いに関係したものであり、食料生産の場にはこれらの基準は用いられるものではないことに注意すべきである。

表 1.2.6 特定有害物質の特定区域における基準値および

自然的原因の上限値の目安 (mg kg⁻¹)

特定有害物質	含有量基準*1	上限値の目安*2
カドミウム	150 以下	1.4
全シアン	50 以下(遊離シアン)	
鉛	150 以下	140
6価クロム	250 以下	—
ヒ素	150 以下	39
総水銀	15 以下	1.4
セレン	150 以下	2.0
フッ素	4000 以下	700
ホウ素	4000 以下	100

*1 このほかに溶出量の規制がある。

溶出量の規制のみ

が設定されている特定有害物質については省略。

*2 環境省環境管理局水環境部長 (2003)。

1. 3 土壌中における動態

土壌および植物中における金属元素の動態については優れた総説が多く書かれている。最近、Alloway (1995a), Kabata-Pendias (2001), Adriano (2001) らの著書が改版された。

1) 土壌溶液における形態変化、吸着性および移動性

金属元素はアルカリ金属を除いて水溶液の pH が高くなると水酸化物などになり沈殿する。アルミニウム、亜鉛などの両性化合物を作る元素ではさらに pH が高くなると再び溶解し始める。このような pH の影響は金属元素の種類によって異なっており、pH 状態図として示される (Lindsay, 1972)。酸化還元電位が低い条件で硫化物が生成する場合には水酸化物よりも溶解度の低い形態に変化する。銅、カドミウム、水銀などの水田土壌中での挙動ではこの硫化物の生成が重要である。一方、ホウ素、モリブデンなどの場合には pH が高くなると溶解度が高くなり、植物に対する供給性も増加する。ヒ素、セレン、クロムなどのように pH とともに酸化還元電位で安定な領域が変わって植物に対する吸収性、障害性が変わることもある。

土壌中で陽イオンを作る金属元素は土壌粘土表面に吸着され土壌中での移動性にも影響する。陰イオンとして行動するホウ素、モリブデン、セレンなどは粘土表面への吸着は通常の土壌 pH では生じない。クロムでは酸化還元電位が低い条件では Cr (Ⅲ) となってお

り金属元素として行動するが、pH、酸化還元電位が高く Cr (VI) となると陰イオンとして行動し土壤に吸着されにくくなる。

土壤中での微量元素の移動性は土壤の pH 以外に土性、表面積、遊離酸化鉄の量によって影響され、その程度は重金属の種類によって異なる。水銀は土壤によっては移動性が比較的高く、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、ニッケルは土壤によって移動性が高いことがあるが、銅、鉛は移動性が低い。また陰イオンを作る元素ではクロム (VI) は移動しやすい土壤があり、その逆にセレンは移動しにくい土壤があった。ヒ素、バナジウムはこの中間であった (図 1.3.1、Korte et al., 1976 : 日本土壤肥料学会、1987)。

土壌の性質				保持力										
土性	表面積 (cm ² /g)	% Fe ₂ O ₃	% Clay	Cu	Pb	Be	Zn	Cd	Ni	Hg	SeO ₃ ⁼	VO ₃ ⁼	AsO ₄ ⁼	Cr ₂ O ₇ ⁼
粘 土	67	23	52	保持力大										
シルト質粘土	120	5.6	29											
粘 土	128	2.5	40											
粘 土	122	3.7	46											
砂質壤土	38	1.7	61											
粘 土	51	17	61	保持力中										
シルト質粘壤土	62	4	31											
砂土	9	18	5											
砂質壤土	20	18	15	保持力小										
壤土質砂土	8	0.6	4											

図 1.3.1 異なった土壤による微量元素の保持力 (Adriano, 1986: IPCS, 1992a)。

図 1.3.2 に示した火山灰土壤による重金属の吸着試験では、銅がもっとも低い pH で吸着し pH 3 では吸着率 100% となり、銅に次いで鉛、カドミウム、ニッケルの順であった。pH が高くなると金属酸として脱着を始め銅はもっとも低い pH で脱着し (pH 6.5 以上)、次いでニッケル、カドミウム、鉛の順であった (北農試土肥 4 研、1976 : 日本土壤肥料学会、1987)。

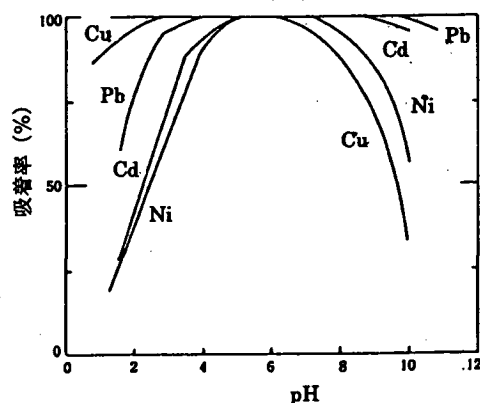


図 1.3.2 土壤による重金属類の吸着 (北農試土肥 4 研、1976 : 日本土壤肥料学会、1987)。

重金属濃度 5×10^{-5} M, 溶液 3M NaClO₄,
土壤 月寒火山灰土壤、土壤:液比=1:10.

2) 土壌からの抽出法

土壌中における潜在的有害成分の評価のためにさまざまな分析法（土壌からの抽出法）が提案されている。元素全量の分析値は潜在的な影響の大きさを評価するのには重要であるが、そのすべてが直ちに植物により吸収されることはないので、土壌－植物－動物－人間の経路での評価にはならない。土壌からの抽出法は調査の目的、例えば汚染の大きさの迅速評価か、短期的障害発生の可能性評価かなどで異なっている。農用地の汚染評価には 0.1 M 塩酸抽出（土壌・溶液比＝1：5）がよく用いられる。しかしこの方法は土壌の pH により抽出率が低下する。これは土壌のアルカリ分により中和され十分に抽出液の pH が高く保てないからであり、抽出液を更新し pH があるレベルより低下するなどの改良法が提案されている。もともと 0.1 M 塩酸抽出法は合衆国で可給態亜鉛の分析法として用いていたもので土壌・溶液比は 1：10 であったが、微量のカドミウムを評価するためにこの比を 1：5 とした経緯がある。合衆国ではこのほか、DTPA 液による抽出法もアルカリ土壌地帯を中心に広く用いられている。

フィンランドの Sillanpaa (1982)、Sillanpaa and Jansson (1992) は酸性酢酸アンモニウム - EDTA 液 (AAAc - EDTA 液、0.5 M 酢酸アンモニウム、0.5 M 酢酸、0.02 M $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 液、pH 4.65) を用い、土壌 25 mL を抽出液 250 mL とともに 1 時間抽出する方法を用いた。この方法をすべての微量元素に適用するのには批判があるが、Sillanpaa and Jansson (1992) は適当な補正をすれば植物による吸収とよい相関が得られると報告した。すなわち AAAc - EDTA 抽出銅では土壌有機炭素、同じくマンガン、モリブデン、亜鉛では pH について補正するとよいという。同様に熱水抽出ホウ素は土壌の陽イオン交換容量 (CEC)、DTPA 抽出 Mn では pH、シュウ酸アンモニウム抽出 Mo は pH を補正項目とすることを提案している。

3) 土壌中での存在形態と植物による吸収性

植物が潜在的有害成分を吸収するためには根の表皮組織を通過する必要がある、水溶性の形態である必要がある（長時間をかければ水に溶けていない巨大有機化合物も体内に取り込む機構があるが量的には少ない）。ただし合成キレート化合物を施用すると銅は水溶性ではあるが植物の過剰害は軽減されることがあり、水溶性であることが害の大きさに直接結びつかないこともある。

土壌中の元素は逐次抽出法により、①水溶態、②交換態、③無機吸着態、④有機吸着態、⑤吸収態、⑥吸蔵態、⑦不溶態などに分画される。この一例は図 1.3.3 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

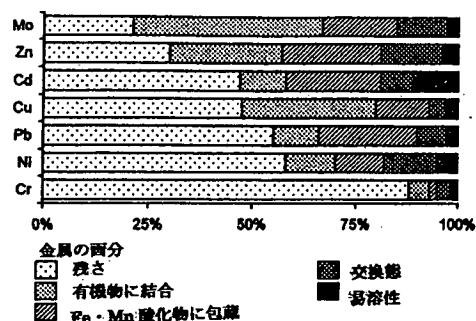


図 1.3.3 土壤中重金属の画分(全量中の%) (Kabata-Pendias, 2001).

Mo はチェルノゼム、他の金属元素はポドゾル性砂壤土

ただし、このような分画は分析法に依存しており、また土壤溶液を介在して相互に平衡関係 (図 1.3.4, Lindsay, 1972) にあるので、絶対的なものではない。肥料などから水溶性化合物として施用しても、土壤中では反応して次第に他の形態に変化する。

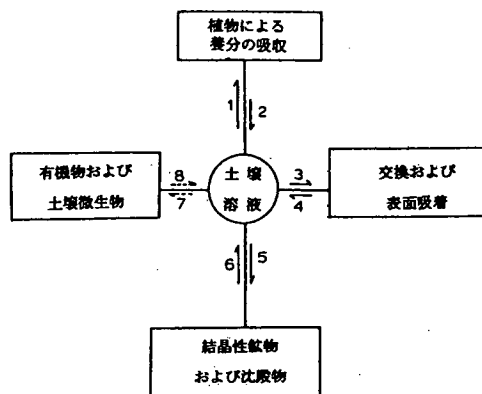


図 1.3.4 土壤中における動的平衡 (Lindsay, 1972).

4) 存在形態に影響する要因

a. pH 金属元素は pH が上昇すると前記のように水酸化物 (場合により炭酸塩、リン酸塩) となり溶解性が低下する。また粘土鉱物や土壤有機物の陽イオン交換能が増大するため、交換態に変化し、可給性は低下する。マンガンでは pH が 1 変化すると可吸性は 100 倍変わる (Lindsay, 1972)。

一方、陰イオンを作る元素のうち、ヒ素、モリブデンなどは酸性域で溶解度が低下する。高い pH (および酸化還元電位) で形態が変化し、セレンでは 3 価の $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow$ 6 価の SeO_4^{2-} 、クロムでは 3 価の $\text{Cr}^{3+} \rightarrow$ 6 価の CrO_4^{2+} (クロム酸) の変化が生じ植生害が大きくなることもある。

元素の種類と土壤 pH の影響は図 1.3.5 のように概括的に示される (Kabata-Pendias, 2001)。

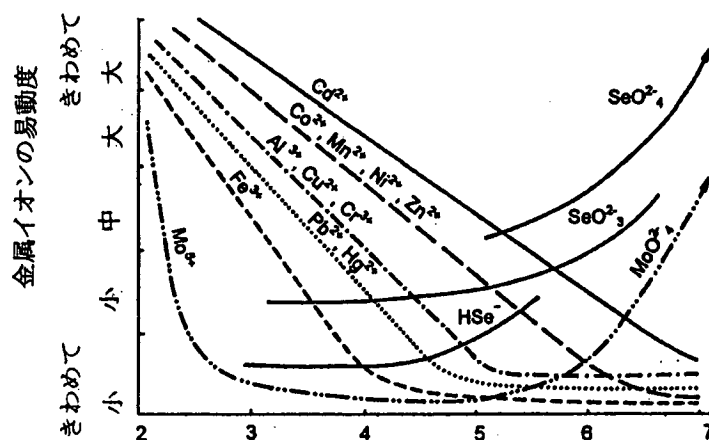


図 1.3.5 金属元素の易動性に及ぼす土壌 pH の影響 (Kabata-Pendias, 2001).

土壌 pH を上げるには石灰施用をするのが通常であるが、この効果については表 1.3.1 のようなグループ分けができる (Schroeder, 1965)。

表 1.3.1 土壌中カルシウム含量が微量元素の植物による吸収に及ぼす影響

文 献	Ca なし		Ca 低レベル		Ca 高レベル	
	増加	減少	増加	減少	増加	減少
Lounamaa (1956)	B, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Pb	Ga	Mn, Cu, Zn, Zr, Ag, Cd, Pb	Cr, Co, Ni, Mo		B, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb
Carlisle and Cleveland (1958)			Al, Fe, Mn, Cu, Zn, B		Al, Ca, Mn, Na, K, Mo, W, Se, Si, Ba	

Lounamaa (1956) : Ca 高レベルは石灰質(ドロマイト質を含む)土壌、
Ca 低レベルはケイ酸質(カコウ岩、片麻岩、長石、ペグマタイト、石英)土壌、
Ca なしは超塩基性(ジャモン岩、滑石)土壌に生育した 819 種の野生植物、
土壌・岩石 134 種の分析結果による。

Carlisle and Cleveland (1958) : 酸性土壌および塩基性土壌で生育した
植物の分析結果による。Al は pH の低い土壌およびきわめて高い土壌の
両方で吸収が増大する。

Schroeder (1965) による。

b. 酸化還元電位 酸化還元電位 (Eh) により形態が変わる元素の場合には溶解性も変化する。たん水、易分解性有機物の施用などで還元的になって Eh が低下すると、マンガンは二酸化マンガン→ Mn^{2+} 、ヒ素では As^{5+} → As^{3+} の変化が生じ、溶解性が高くなりまた過剰害が生じやすい。また鉄やマンガンの酸化物に吸着されていた元素は土壌が還元化するとここに吸着していた金属類が溶出する。還元土壌では硫酸塩は硫化物イオンに還元されるが、硫化物の溶解度が低いカドミウムなどは還元土壌中で硫化カドミウムを生成しイネによる吸収を大幅に低下させる。

この反対にセレン、クロムでは、セレン酸およびクロム酸が高い Eh 領域で安定となるので植生害が大きくなる。

c. 有機物の施用 非水溶性の有機物はその陽イオン交換能により金属元素を吸着し溶解性を低下させる。有機物との親和力は元素によって異なり、銅は強く有機物と結合し土壌溶液中でもほとんどが有機複合体となっている（銅欠乏は泥炭、黒泥土などで起こり、また銅過剰の対策として有機物の施用が有力である）。ニッケル、カドミウム、亜鉛、鉛、コバルトも土壌溶液中では 10–70% が有機複合体となっている。

d. 元素間の相互作用 土壌中で交換態や有機複合体の形成の際に、拮抗あるいは対イオンによる塩の溶解度の変化などにより元素間の相互作用がみられる。モリブデンと銅、硫黄とセレン、ケイ素とゲルマニウム、カドミウムと亜鉛などではこのような関係が知られている。ただし、カドミウムと亜鉛との間には吸着基の競合の結果として可給態カドミウムが増加することも知られており、結果として吸収低下と増加の両方の現象が観察されている。カドミウムの場合には鉄・マンガンの施用で玄米中のカドミウム含量が低下することも認められている。

リン酸によるヒ素吸着の抑制も報告されているが実際は複雑であり、普遍的な現象とはいえない（久保井、2002）。

5) 可給態形態の変化

一般に水溶態が植物吸収の大小の指標と考えられているが、実際には吸収量との間の単相関は必ずしも高いものではない。実際には水溶態も交換態、無機吸着態、有機吸着態と平衡関係にあり、これらを含めた重相関の寄与率が高いとの指摘もある（久保井、2002）。また過剰に対する対策を考える場合には可給態形態を積極的に不可給態形態に変えることが重要である。この不可給化には、時間の経過（土壌に負荷があっても徐々に安定な形態に変化し吸収が低下）、水管理（上記のカドミウムなどの場合、Eh の低下により難溶性の硫化物を生成し吸収が低下）、資材の投与（石灰の施用は土壌 pH を上げ、また有機物の施用は吸着の増加などにより金属元素の吸収を低下）、植物の影響（根からの分泌物の影響により吸収量が変化）などが考えられる。

植物による吸収を利用して汚染物質を吸収・除去できれば、汚染した環境の修復（ファイトリメディエーション）となる可能性があり注目される（長谷川、2002、2004）。

1. 4 土壌 - 植物系における動態

植物中における微量元素含量は植物によって異なっている。多数の微量元素の植物体内・部位の含量については Chapman (1964) が大部の著書に収録している。わが国での測定値については藤井が取りまとめた謄写版印刷資料がある（農林水産技術会議事務局、1977：藤井、1977）。この復刻版はインターネットで入手することができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。

同一土壌で生育した植物であっても、微量元素含量は表 1.4.1 に示したように大きな変動がある（西村・高橋、1981）。

表 1.4.1 植物群ごとの平均微量元素含量(mg kg⁻¹乾物当たり、灰分は g kg⁻¹)

	灰分	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
藓苔植物	159.0 (92.6)	14200 (17900)	2.13 (1.70)	6.13 (1.70)	64.2 (23.8)	6020 (699)	225 (120)	9.85 (9.26)	651 (209)
羊歯植物	97.4 (63.1)	1690 (1380)	0.42 (0.34)	0.99 (0.87)	14.3 (10.1)	543 (402)	205 (160)	7.24 (4.96)	157 (92.9)
裸子植物	66.4 (28.3)	171 (200)	0.20 (0.11)	0.51 (0.29)	7.24 (4.12)	681 (427)	322 (151)	4.44 (3.99)	74.1 (103)
被子植物	104.0 (41.6)	888 (1040)	0.26 (0.34)	1.10 (2.67)	13.0 (32.3)	394 (339)	203 (229)	2.85 (2.78)	76.5 (87.2)
双子葉綱	105.0 (42.5)	1077 (1242)	0.20 (0.16)	1.32 (3.25)	16.6 (40.1)	456 (394)	195 (223)	3.05 (3.02)	66.8 (55.6)
単子葉綱	101.0 (40.4)	583 (426)	0.35 0.50	0.76 (1.28)	6.53 (3.65)	295 (190)	216 (240)	2.53 (2.33)	92.2 (121)
全 体	103.0 (44.5)	1170 (2610)	0.30 (0.43)	1.16 (2.59)	13.7 (31.1)	499 (805)	202 (221)	3.36 (3.45)	91.5 (117)

西村・高橋(1981)：日本土壌肥料学会(1987)より作成。

世界的規模で行われた土壌（3800 地点）およびそこで生育する植物〔コムギ（分けつ中期）およびトウモロコシ地上部（5－6 葉期）〕の B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn (Sillanpaa, 1982)、Cd, Pb, Co, Se (Sillanpaa and Jansson, 1992) 含量がまとめられている。（ただしこの調査には日本、合衆国、イギリス、フランス、ドイツなどは含まれていない。）Cd, Pb, Co, Se については表 1.4.2 に示した。

表 1.4.2 農作物中の Cd, Pb, Co および Se の濃度 (Cd, Pb, Co は mg kg^{-1} 、Se は $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、乾物中)

作物	部位	カドミウム(Cd)		鉛(Pb)		コバルト(Co)		セレン(Se)	
		濃度	s	濃度	s	濃度	s	濃度	s
春コムギ	子実	0.089	0.064	0.06	0.022	0.033	0.042	4.7	0.8
	ワラ	0.258	0.174	0.67	0.37	0.049	0.051	6.1	2.3
秋コムギ	子実	0.058	0.017	0.07	0.03	0.041	0.04		
	ワラ	0.253	0.153	0.46	0.22	0.056	0.063		
オオムギ	子実	0.032	0.024	0.10	0.06	0.021	0.016	4.8	0.9
	ワラ			0.53	0.22	0.054	0.046		
チモシー	一番草	0.034	0.015	0.40	0.28	0.068	0.089	6.5	2.8
	二番草	0.040	0.019	0.64	0.42	0.110	0.120	8.5	3.5
赤クローバー	乾草	0.083	0.084	0.63	0.25	0.53	0.81	6.0	3.1
	新鮮草	0.108	0.095	1.13	1.04	0.55	1.02	9.3	4.3
シュガービート	根	0.203	0.083	0.14	0.08	0.10	0.08		
	地上部	0.687	0.281	1.25	0.98	0.24	0.16		
赤ビート	根	0.337	0.124	0.09	0.06	0.27	0.27	5.0	0.8
ニンジン	根	0.431	0.145	0.25	0.38	0.12	0.19	7.8	2.1
ジャガイモ	塊茎			0.05	0.03	0.09	0.11		
タマネギ	球部	0.217	0.090	0.21	0.17	0.10	0.10	6.9	1.4

s =標準偏差.

Sillanpaa and Jansson (1992) より一部を抜粋.

根から吸収された金属成分などは根を横断して中心柱に至り、中心柱中のある導管に送り込まれ、蒸散流とともに地上部に移動する。またいったん葉身などに集積した元素が篩管を経て他の部位(例えば子実)に再配分される。これらの元素移動の各段階において金属元素間に差異が認められており、存在形態も異なっている。例えば導管中でニッケルは有機物と錯イオンまたはキレートとして移動している。篩管中では亜鉛は比較的低分子の有機複合体となっているが、マンガンは遊離のイオンとなっていることが多いなど形態の差がある。このような形態の差が移動の難易に影響し、いったん集積した部位から再分配の難易、部位による取り込みの選択などに関連している可能性がある(日本土壌肥料学会、1987)。

金属元素の違いと植物地上部における吸収性は表 1.4.3 のように概括される。この表に示した土壌-植物間移行係数(soil-plant transfer coefficient)は、植物地上部の元素濃度を生育土壌中の元素濃度で割った値であり、この数字が大きいものは比較的吸収されやすい元素といえる(Alloway, 1995b)。なおこの土壌-植物間移行係数に類似した概念として、Bowen (1979) は土壌溶液中の濃度を分母として濃度因子(concentration factor) と称した。この例を表 1.4.4 に

示す(Bowen, 1979)。

表 1.4.3 土壤-植物間移行係数

元 素	土壤-植物間 移動係数
As	0.01-0.1
Be	0.01-0.1
Cd	1-10
Co	0.01-0.1
Cr	0.01-0.1
Cu	0.1-10
Hg	0.01-0.1
Ni	0.1-1.0
Pb	0.01-0.1
Se	0.1-10
Sn	0.01-0.1
Tl	1-10
Zn	1-10

Alloway (1995b).

表 1.4.4 緑葉キャベツ* の濃度比 (植物体中濃度/土壌溶液)

元 素	植物体中濃度 mg kg ⁻¹	土壌溶液濃度 mg kg ⁻¹	濃度比
Ca	10200	750	14
Cl	850	29	29
Cu	1.2	0.04	30
Fe	30	0.25	120
K	6170	5.4	1140
Mg	400	22	18
Mn	3.7	0.072	51
N	10800	215	50
Na	620	39	16
P	1120	0.7	16
S	4000	205	20
Zn	8.2	0.2	41

* ケール (*Brassica oleracea*).

Bowen, 1979.

植物の必須元素は当然植物体内でそれぞれの機能を働かせている。現在のところすべての植物が必要とする元素は 17 種と考えられているが、植物によっては必須元素が異なり、他の植物にとっては必要でない元素でも特異的に必要な場合がある。植物にとって必須な機能については元素ごとに表 1.4.5 のようにまとめられる (Kabata-Pendias, 2001)。

表 1.4.5 微量元素の植物にとって必要な機能の形態と役割

元素	形 態	改善する役割
Al	—	細胞内のコロイド的性質の調節、脱水酵素や酸化酵素の活性化に関与
As*	藻類のリン脂質	藻類・カビ類の炭水化物代謝
B	リングルコン酸	炭水化物の代謝・移動、フラボノイド合成、核酸の合成
Br*	藻類のプロモフェロール	—
Co	コバマイド補酵素	共生的窒素固定(非根粒着生植物においてもか)、葉緑素やタンパク質の価数変化の刺激(?)
Cu	種々の酸化酵素、プラストシアニン、 セニオプラスミン	酸化、光合成、タンパク質・炭水化物の代謝、共生的窒素固定に関連する可能性、原子価の変化、細胞壁の代謝
F	数種の植物でフルオロ酢酸	クエン酸の転換
Fe	ヘモプロテインおよび非ヘム鉄タンパク質、 脱水素酵素、フェロドキシン	光合成、窒素固定、原子価数の変化
I	チロシンおよびその誘導体(被子植物・藻類)	—
Li*	—	塩類集積植物の代謝
Mn	多くの酵素系	葉緑体における酸素の光産出、間接的に硝酸還元に関与
Mo	硝酸還元酵素、ニトロゲナーゼ、酸化酵素、 モリブドフェレドキシン	窒素固定、硝酸還元、原子価数の変化
Ni*	ウレアーゼ(ナタメなど)	ヒドロゲナーゼ、窒素の転流にも関係か
Rb	—	ある植物では K と同様な役割
Se	グリシン還元酵素(クロストリジウム細胞)、 システイン・メチオニンと結合	ある植物では S を置換
Si	構造構成物質	—
Sr	—	ある植物では Ca と同様な役割
Ti*	—	光合成、窒素固定に関連か
V	ポルフィリン、ヘモポルフィリン	脂質の代謝、緑藻類の光合成、窒素固定にも関連か
Zn	アンヒドラーゼ、脱水素酵素、タンパク分解酵素、 ペプチダーゼ	炭水化物・核酸・脂質の代謝

Kabata-Pendias, 2001.

一方、元素によっては過剰になると種々の障害を起すが、そのような障害が発生する機構は元素によって様々であり、次のようにまとめられる (Kabata-Pendias, 2001)。

1. 細胞膜の透過性の変化——Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb, UO₂
2. チオール基と反応——Ag, Hg, Pb
3. 必須代謝物との競合——As, Sb, Se, Te, W, F

4. ADP または ATP のリン酸基または活性基との反応性——Al, Be, Sc, Y, Zr, ランタニド族、および（可能性として）すべての重金属
5. 必須イオン（主要陽イオン）の置換——Cs, Li, Rb, Se, Sr
6. 必須グループ（リン酸・硝酸など）結合基の占拠——ヒ酸、フッ素酸、ホウ酸、臭素酸、セレン酸、テルル酸、タングステン酸
7. いくつかの代謝変換を伴う光合成装置の損傷——多くの微量元素

このように作用の仕方は異なるが、種々の生物に対する金属元素の毒性の強さについては表 1.4.6 のように総括される（日本土壌肥料学会、1991）。

表 1.4.6 金属元素の各種生物に対する毒性の大きさの順位

生 物	毒性の大きさの順位	文 献
藻類 <i>Chlorella vulgaris</i>	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Ni>Co>Mn *	Sakaguchi et al. (1977)
カビ類	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe>Ca	Horsfall (1956)
オオムギ	Hg>Pb>Cu>Cd>Cr>Ni>Zn *	Oberlaender and Roth (1978)
原生動物 <i>Paramecium</i>	Hg, Pb>Ag>Cu, Cd>Ni, Co>Mn>Zn	Shaw (1954)
<i>Platyhelminths</i>	Hg>Ag>Au>Cu>Cd>Zn>H>Ni>Co>Cr>Pb>Al>	Jones (1940)
<i>Polycelis</i> , a planarian	K>Mn>Mg>Ca>Sr>Na *	
環形動物 <i>Neanthes</i> , a polychaete	Hg>Cu>Zn>Pb>Cd *	Reish et al. (1976)
脊椎動物 トゲウオ	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Au>Al>Zn>H>Ni>Cr>Co>Mn> K>Ba>Mg>Sr>Ca>Na *	Jones (1939)
哺乳動物 ラット、マウス、 ウサギ	Ag, Hg, Tl, Cd>Cu, Pb, Co, Sn, Be>In, Ba> Mn, Zn, Ni, Fe, Cr>Y, La>Sr, Sc>Cs, Li, Al *	Venugopal and Luckey (1975)

* 元素濃度は mol L⁻¹、他は重量濃度。

日本土壌肥料学会 (1991)。

水稻に対する重金属の害は、図 1.4.1 のように、水耕法では Cu>Ni>Co>Zn>Mn、また同族（II B 族）間では Hg>Cd>Zn であり、その順位は金属の電気陰性度または錯結合の安定度の順位と一致した（茅野、1970；Chino, 1981a）。ここで濃度は重量濃度で比較しているが、モル濃度で比較しても傾向は同様であった。ただし土壌中では土壌成分との反応などにより障害の現れ方は水耕法の場合とかなり違う様相となる。

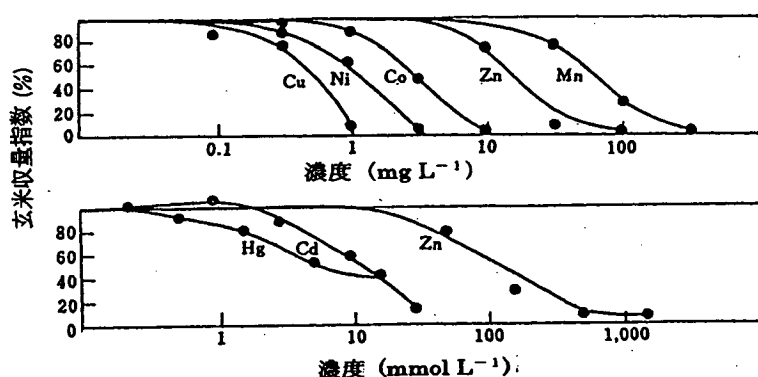


図 1.4.1 水耕栽培したイネ玄米収量に及ぼす重金属の影響（茅野、1970; Chino, 1981a）。

重金属類の過剰の際には植物は鉄の吸収が抑制され、そのために鉄欠乏となり障害が発生する（茅野・三井、1967a）。水稻ではこの鉄吸収に対する影響は $\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn}$ であり、キレート結合安定度の順と同じであった。水稻の生育阻害は上記のとおりであり、この両方の影響が総合されて実際の鉄誘導クロロシスが発現する（茅野・三井、1967b）。

水稻におけるカドミウム、コバルト、亜鉛、マンガン、銅、ニッケルなどの重金属の吸収と移行については Chino (1981b) の総説がある。

水稻以外の作物での重金属類の障害発生とその植物での濃度については多くの研究があり、前記のデータ集録でみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。ここでは農林水産省東京肥飼料検査所が農業試験場・大学と協力して行った生育障害に関する研究（永井、1973a, 1973b）のうち、コカブに対する試験の総括を表 1.4.7 に挙げる。なお農林水産省東京肥飼料検査所における調査についてはこのほかに葉面散布用肥料（福島ら、1963）、ヒ素の過剰（永井、1979a, 1979b；永井・松村、1979, 1980）、水銀、ヒ素、鉛の生育障害などに関する試験（島上・井沢、1975）などがある。

表 1.4.7 コカブにおける重金属障害発現時の重金属施用濃度およびコカブ中の重金属濃度（乾物当たり）

元素	20%減収時の施用量および植物体内濃度				収量半減時の施用量および植物体中濃度			
	施用量(mg 鉢^{-1})		体内濃度 (mg kg^{-1})		施用量(mg 鉢^{-1})		体内濃度 (mg kg^{-1})	
	葉の障害発現	根の障害発現	葉部	根部	根部で半減	根部で半減	葉部	根部
Cu	200-900	200-900	20-60	10-35	300-1200?	300-1200?	35-65	20-35
Zn	200-700	100-700	1000-3000	600-2000	250-900?	250-800	1100-3500?	900-2500
Mo	—	2000<	—	100<	—	—	—	—
Ni	60-130	90-130	15-120	60-90	90-210	120-150	30-210	100<
Ti	150<	190<	30<	45<	230<	250<	30<	40<
Cd	60<	70-200	60-110	30-40	70<	80<	140<	40<
Cr	700-2000	200<	4-5	3-12	2000<	1000<	6<	4<

永井 (1973a)。

金属元素類がどの程度作物に吸収されるかは土壌中での収支を推定するうえで重要である。吸収量（外部から添加された場合には回収量）は金属の種類、土壌中での形態変化、作物の感受性または耐性がからみ複雑である。また肥料との関連では粒状肥料中での形態変化、土壌中での局在（粒状肥料と粉状肥料で異なる）の問題もある。土壌から植物に吸収されにくいチタン、あるいは根から地上部への移行が少ない銅、水銀、鉛、クロム(Ⅲ) などでは地上部への回収は少ない。

可視的な過剰害が現われやすい元素（亜鉛、マンガンなど）の場合には、生育が阻害されると乾物生産量が低下するため元素の濃度としては高くなっても吸収量（＝乾物量×濃度）は頭打ちとなり、吸収量には限界がある。極端な場合には、枯死して吸収量はゼロとなる。

植物の生育にあまり影響がなく吸収量が高くなる元素にはカドミウム、モリブデン、セレンなどがある。それらのうちカドミウムの吸収量については表 1.4.8 に 1 例を挙げる。この表は水稻またはコムギに対してカドミウムの形態を変えて添加したポット試験（後記、表 2.3.5 を参照）から、もともと植物体濃度が高かった酸化カドミウム（CdO）添加区を抜き出した。添加カドミウムの回収率は水稻で 16.5－13.0%、コムギで 6.92－4.27%（Cd 添加量 10 または 20 mg 鉢⁻¹）であった（三幣・福島、1972）。

表 1.4.8 カドミウム的水稻およびコムギによる回収率

形 態	添加量 mg	収量(g)			Cd 含量(mg kg ⁻¹)			Cd 吸収量 (mg 鉢 ⁻¹)			
		わら	子実	その他*	わら	子実	その他*	わら	子実	その他*	合計
水 稻											
対照無添加	0	86.5	55.6	12.0	1.3	0.1	0.8	0.112	0.006	0.009	0.127
CdO	10	80.3	49.7	10.1	20.6	1.9	2.9	1.654	0.094	0.029	1.777
CdO	20	75.7	50.0	10.4	34.2	1.9	3.4	2.589	0.095	0.035	2.719
コムギ											
対照無添加	0	68.6	48.6	1.6	2.8	0.7	—	0.192	0.034	—	0.226
CdO	10	66.7	47.9	0.7	10.1	5.1	—	0.674	0.244	—	0.918
CdO	20	55.6	38.8	1.0	15.6	5.5	—	0.867	0.213	—	1.08

添加量(Cd mg)、収量、Cd 吸収量は鉢当たり。収量等のその他は水稻ではもみがら、コムギはしいな。

荒川沖積土 15 kg ポット⁻¹(1/2000 a)。

三幣・福島 (1972)。

金属類を集積する特性をもつ植物が知られているが、高濃度に吸収しても乾物生産量が多くならない場合には環境修復効果は大きくはない。高濃度に金属を集積し、なおかつ乾物生産が多い植物を選ぶ、あるいはそのような特性をもつ植物を遺伝子組み換えなどを利用して創生することがファイトリメディエーションの狙いとなっている（長谷川、2002；長谷川、2004）。

微量元素全般についての要素間の相互作用については Olsen (1972) のレビューが参考に

なる。ヒ素、セレン、カドミウム、水銀、鉛などの土壌から食品までの動態については、McLaughlin et al. (1999) の総説がある。それぞれ各論中で議論する。

1. 5 食品中の含量

わが国の食品中の含量については、ニッケル、クロム、マンガン（日本土壌肥料学会、1987）、モリブデン、セレン、ホウ素（同、1988）、亜鉛、鉛（同、1989）の自然賦存量とクライテリアが総括されている。また鈴木・田主(1993)は、Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, および Zn の 28 元素について、穀類、いも・でん粉、砂糖・甘味類、菓子類、種実類、マメ類、魚介類、獣鳥鯨肉類、卵類、乳類、野菜類、果実類、きのこ類、藻類、嗜好飲料、調味料・香辛料、調理加工品の 18 類に分けて含量を一覧表として報告している。ただしこの表には Hg の測定値がなく、またたとえば Cd について玄米、ダイズ子実などがほとんどすべて 0 $\mu\text{g}/100\text{g}$ と表示されており、最近の測定値と合わないようにみえる点があり留意が必要である。

表 1.5.1 イギリスの全食事調査における微量元素の測定結果 ($\mu\text{g kg}^{-1}$ 新鮮物当たり)

食品群	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Se	Sn	Zn
パン	2800	9	150	310	1400	7	6400	0.5-0.6	53	60	6	8200
穀物類	19000	21	14	60	1700	13	6300	0.3-1.2	120	2-1.2	30	7300
肉	240	12	1	52	1600	1	130	0.9-1	10	100	8	5500
臓物	250	20	41	37	4000	35	2900	3	22	460	7	4600
肉製品	2300	10	7	84	1600	6	1500	0.8-0.9	66	100	130	2600
鶏肉	160	43	1	83	1300	1	170	0.5-0.6	21	200	3	1700
魚肉	2800	3400	13	110	1100	14-15	1100	71	65	320	28	8300
油脂類	980	16	1-2	100-110	110	3-4	30	0-1	26-27	1-11	4-5	3800
鶏卵	30	2-3	0.1-0.3	41	490	0.1-0.4	280	0.1-0.3	7	140	0.2-0.5	11000
砂糖・砂糖漬け	4100	14	11	79	2800	14	2500	0.2-0.3	490	6-7	55	8100
緑野菜	1100	2	14	8	880	11	2300	0.1-0.2	83	5	0.9	3500
ジャガイモ	1100	2	25	63	1100	3	1700	0-0.3	75	1-5	1	3200
その他の野菜	1500	7	9	16	960	11	1300	0.1-0.2	44	15	8	2400
缶詰野菜	910	2	5	30	1200	4	1800	0-0.1	310	12	25000	3800
果実(新鮮)	300	1	1	3	1200	2	3200	0.1	32	0-1	12	870
果実製品	1100	1	1	25	640	10	4200	0.1	64	0-1	1100	710
飲物	1400	1	0.15-0.19	5	100	1	2200	0-0.1	27	0-1	1	230
牛乳	20	2	0.07-0.1	5	60	1	30	0-0.1	0.8	12	0.8-0.9	4800
乳製品	550	6	1-2	26	520	1-2	220	0-0.5	41	19-21	34	11000
ナッツ類	5700	29	60	77	12000	12	26000	0.2-1.1	2900	370	22	39000

2000 年全食事調査(FSIS, 2004)。

イギリスにおける全食事中の Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, および Zn についての調査はインターネットでみることができ、表 1.5.1 に示した [FSIS (Food Survey Information Sheets), 2004]。

わが国の食品中のカドミウムについては広範な調査が行われており、インターネットで調査結果をみることができる (農林水産省、2005)。

1. 6 人間・動物に対する影響

微量元素のヒトに対する影響については、表 1.6.1 のように概括される (Schroeder, 1965)。また主要な欠乏症および過剰症については表 1.6.2 に示した (田中、1995)。動物栄養との関連については Scott (1972) の総説などが参考になる。

人間・動物に対する害作用については公衆衛生の方面で広範な調査が集積している。Environmental Health Criteria [IPCS (International Programme on Chemical Safety)] には元素ごと (一部は化合物について) の膨大な総説があり、そのごく一部ではあるが日本語版もある (ただし要約のみ、国立医薬品食品衛生研究所、2004)。また化学物質ファクトシートにも毒性について総括されている [ファクトシートは環境省環境保健部環境安全課 (2005) から無料配布され、またインターネットでもみることができる]。

発ガン性における微量金属の役割については及川・川西 (1995) の総説があり、クロム (VI)、ニッケル、ヒ素、ベリリウム、カドミウム、鉛、コバルト、鉄錯体について発ガン性を評価し、バナジウム、亜鉛、マンガン、チタン、銅については今後の研究の進展が必要としている。

表1.6.1 微量元素の人体における存在量と影響の一覧

元素	人体内存在量		日摂取量 (μg)	加齢による 蓄積性	慢性病*1	兆候、または 影響部位*2
	mg kg^{-1}	mg/70 kg				
As	<1.4	<100	3,500	なし	Ⅱ、Ⅲ	外皮
Al	1.4	100	36,400	肺(大気)	Ⅱ、Ⅲ	
B	<0.000014	<0.01	10,000	なし	?	
Ba	0.23	16	16,000	骨	Ⅱ	骨?
Be			?	?	Ⅲ	肉腫
Br	存在	存在	7,500	なし	?	
Cd	0.43	30	25	じん臓	Ⅲ	高血圧
Co	<1.4	± 3	75	なし	Ⅰ、Ⅱ	血液
Cr	<0.09	<6	60	肺(大気)	Ⅰ、Ⅱ	糖、脂質
Cu	1.4	100	2,000	なし	Ⅰ、Ⅱ	貯蔵器官、 肝臓、脳、血液
F	存在	存在	1,000	骨	Ⅱ、Ⅲ	骨
Fe	57	4100	15,000	肺(大気)	Ⅰ、Ⅱ	血液、貯蔵器官
Ge			?	?	?	
Hg	存在	存在	5	じん臓?	?	
I	0.43	30	150	なし	Ⅰ	甲状腺
Mn	0.3	20	5,000	なし	Ⅰ、Ⅱ	脳、ほか
Mo	<0.07	5	1,000	なし	Ⅰ	プリン体
Ni	<0.14	<10	4,500	なし	Ⅰ、Ⅱ	色素、?
Pb	1.1	80	260	さまざま	Ⅲ	脂質、脳
Se	存在	存在	?	なし	Ⅰ	筋肉
Si	存在	存在	3,500	肺(大気)	Ⅱ	外皮
Sn	0.43	30	4,000	さまざま	Ⅲ	凝固性?
Sr	0.0002	0.14	2,000	骨	Ⅰ、Ⅱ	骨
Ti	<0.21	<15	300	肺(大気)	Ⅱ、Ⅲ	色素?
V	0.3	20	2,000	肺(大気)	Ⅰ	脂質
Zn	33	2300	12,000	なし	Ⅰ、Ⅱ	皮膚、その他

*1 Ⅰ＝必須元素で欠乏症が発生；Ⅱ＝必須元素であるが過剰症が発生；

Ⅲ＝ホメオスタシスが働かず加齢とともに体内で蓄積。

*2 この研究当時の知見であり、その後の研究は含まない。

Schroeder (1965).

表 1.6.2 微量元素の生体内機能, 欠乏症および過剰症

元素	機 能	欠 乏 症	過 剰 症
As	亜鉛代謝	生育阻害、生殖能低下	原形質毒、発ガン
Cd			イタイタイ病、 じん臓障害、高血圧
Co	ビタミン B12, 造血	悪性貧血、メチルマロン酸尿	心疾患、聴覚異常
Cr	糖代謝、脂質代謝、タン パク質代謝	耐糖性低下、成長・生殖 機能低下、動脈硬化、 寿命短縮	クロム中毒(鼻中隔穿孔)、 接触性皮膚炎、 肺・上気道ガン
Cu	酵素の運搬、酸化還元、 電子伝達、酸素添加	貧血、心不全、血管壁 の弾力性消失、 メンキースちぢれ毛症	発熱、舌苔の青色化、 ウィルソン病、
F	骨格形成、歯	虫歯、貧血、骨多孔症	斑状歯
Hg			水俣病、神経系の障害
I	甲状腺機能	甲状腺腫、甲状腺機能	甲状腺腫、ヨウ素中毒
Mn	酵素活性、脂質代謝	生殖機能低下、中枢神経障害、 骨発育不全、ビタミン K 作用障害	鉄と拮抗、中枢神経障害、 甲状腺肥大 (ゴイター)
Mo	キサンチンオキシダーゼ の活性、尿酸代謝	生育障害、繁殖能低下、 銅と拮抗	モリブデン中毒
Ni	RNA の安定化、鉄吸収、 ウレアーゼの活性	生殖障害、肝・じん臓機能障害、 肝・じん臓機能低下、コレステ ロール低下、ヘモグロビン低下	発ガン
Pb	鉄代謝、造血	貧血、成長阻害	鉛中毒
Se	抗酸化活性、グルタチオン	心筋症、克山病、肺・砂嚢筋障害	セレン中毒
V	ATP アーゼの阻害、コレステロール 代謝、糖代謝	生育阻害、生殖機能低下	
Zn	酵素の補因子、細胞分裂、 核酸代謝	矮小発育症、皮膚炎、性機能障害、 脱毛症、味覚障害	発熱、肺疾患

田中 (1995). Cd, Hg, Mo の過剰症につき一部加筆.

1. 7 肥料中における存在量と動態

1) 肥料からの供給の可能性

窒素肥料の主要原料であるアンモニアは、その合成のときに触媒毒となる物質を除くために合成ガスを精製する必要があるため純度が高い（肥料として必要な水準以上に）。尿素はアンモニア合成時に副産される二酸化炭素とアンモニアを反応させるためやはり純度は高い（工業化された初期には装置の腐食により鉄などが含まれることがあったが現在は少ない）。硝酸アンモニウムも同様に不純物は少ない。塩化アンモニウムは、原料の塩化ナトリウム(岩塩)が生成過程で分別晶出し、さらに塩化アンモニウムの製造過程でも分別されるので有害成分が混入する可能性は低い。

肥料原料として硫酸は重要であり、硫酸アンモニウム、過リン酸石灰、リン酸アンモニウム〔リン酸一アンモニウム (MAP)、リン酸二アンモニウム (DAP) など〕、変成法による硫酸カリウム（鉱石で掘り出される硫酸カリウムマグネシウムなどから作るものは同じ硫酸塩であっても化学合成された硫酸を使っていない）など多くの肥料の製造に使われる。硫酸は昔の硝酸法（鉛室法など）で製造した場合にはヒ素が含まれ植物の生育害がみられることがあった。そのため硫酸塩を含む肥料にはすべてヒ素の最大量が公定規格で設定されたが、硫酸の製造技術が変わって現在は接触法で作られており、硝酸法は使われなくなっており、現在の硫酸にはヒ素はほとんど含まれてない。ヒ素の問題については 2.1 で詳しく述べる。

カリウム肥料は、原料となる鉱石が生成過程で分別結晶を経ているので金属元素の含量は一般に低く、肥料中でも問題となることはない。

したがって肥料中の有害元素の含量が問題となるのはリン鉱石、鉱さい類、下水汚泥を含む有機性資材に限られる。ただし廃棄物を利用した場合には、その発生源の特性が影響することがある。

2) リン鉱石中の存在量

日本で使われていたリン鉱石の微量元素含量は表 1.7.1 に示した。

リン鉱石は生成起源によって堆積岩質と火成岩質の鉱石に大別される。表 1.7.2 に示したように、火成岩質リン鉱石 (apatite) に比較して堆積岩質リン灰土 (phosphorite) で特に多い元素はカドミウムでは堆積岩/火成岩の比は 14 倍であり、クロムも 5 倍近い。一方、火成岩質で多いのはヒ素であり堆積岩質の 9 倍であった (Van Kauwenbergh, 1997, 2001)。堆積岩では頁岩、火成岩ではカコウ岩および玄武岩を基準としてそれらの中の微量元素含量と比較すると、堆積岩質ではカドミウムがリン灰土で高く（富化係数 69）、ついでウランが高かった（富化係数 30）。火成岩質ではヒ素およびセレンが高く（富化係数 67 および 76）、ウランも高くなった（富化係数 22）。カドミウム、ウランがなぜリン鉱石で富化（または劣化）するのかはわかっていない。

表 1.7.1 リン鉱石中の微量元素含量 (mg kg⁻¹)

リン鉱石	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Se	Zn	P ₂ O ₅ (%)
フロリダ 68	4	40	98	14	0.11	194	6.4	78	29.6
フロリダ 77	10	65	79	15	0.12	180	4.5	148	34.2
モロッコ 80	47	45	118	30	0.04	24	4.1	326	36.6
ヨルダン 72	3	45	79	16	0.03	15	3.4	252	32.8
サハラ 78	30	60	107	15	0.04	39	6.0	128	35.6
トーゴ 79	54	65	131	47	0.07	49	4.5	260	36.0
セネガル 82	77	65	138	53	0.18	151	3.0	440	37.5
ナウル 77	82	60	86	26	0.51	59	3.6	725	35.1
平 均	38.4	55.6	104	26.9	0.14	88.9	4.4	295	30.3

越野・中島ら(1975-78). リン鉱石のうしろの数字はリン鉱石の品位(P₂O₅)含量を示す.

表 1.7.2 堆積岩質リン灰土および火成岩質リン鉱石中の潜在的有害元素含量

元素	堆積岩質リン灰土				火成岩質リン鉱石	
	Altschuler (1980)		Van Kauwenbergh (2001)		Van Kauwenbergh (2001)	
	濃 度	富化係数	濃 度	富化係数	濃 度	富化係数
As	23	1.8	13.2	2.0	121.4	67.4
Cd	18	60	20.6	68.7	1.5	7.5
Cr	125	1.4	129.2	1.3	26.9	(3.7)
Hg	0.055	(7.3)	0.4	1.0	0.06	(1.3)
Pb	50	2.5	8.4	(2.4)	15	(1.3)
Se	4.6	7.7	4.8	8.0	3.8	76
U	120	32.4	96.1	30.0	59.8	22.1
V	100	(1.3)	129.6	1.0	49.5	(2.7)

*濃度は mg kg⁻¹、富化係数はリン鉱石中の濃度を基準堆積岩(頁岩)、または基準火成岩(カウ岩および玄武岩)の濃度で割った値であり、リン鉱石のほうが少ない場合(劣化係数)は括弧内で示した。

Van Kauwenbergh (1997、2001)による。

微量元素の含量は生成源・産地によって大きな変動をする。堆積岩質と火成岩質に分けて国・鉱山ごとの含量を表 1.7.3 および表 1.7.4 に示した。多くの人の報告によるもので分析法、その水準なども影響しているとも考えられるが、同じ国、鉱山でもかなり大きな変

動幅を示していることは自明である。

堆積岩質リン鉱石でカドミウム含量が多いのは、アメリカ合衆国西部(アイダホ州など)産およびナウルなどの太平洋島嶼産である〔Swaine (1962) はクリスマス島、オーシャン島産でも 100 mg kg^{-1} 前後のカドミウム含量を報告〕。ナウル鉱石は、かつては相当日本にも輸出されていたが、現在は産出量、輸出量とも減少している。

表 1.7.3 堆積岩質リン鉱石中の微量元素含量 (リン酸は%, Hg は $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、他は mg kg^{-1})

国 名	鉱 山	P ₂ O ₅	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Se	U	V
アルジェリア	Djebel Onk	28.8	4.5	22.5	174	190	3	3	25	41
	Djebel Kouif	27.9		12					100	
アンゴラ	Cabinda								260	
オーストラリア	Duchess	28.8	14	4.2	35	75	10	2	84	63
中 国	不明	31.1	26	2.5	33	4990	1.5	-	23	80
	Kaiyang	35.9	9	<2	18	209	6	2	31	8
コロンビア	Media Luna	30.1		9						
	Sardinata	36.2		15.5						
エジプト	Abu Tartur	29.9	35	5.7	25	77	19	9	80	59
	Hamrawen	22.2	26	15	174	85	1	3	110	303
	Kosseir	28.3							40	
	Safaga	31							120	
インド	Mussoorie	25	79	8	56	1670	25	5	26	117
	Rajasthan	36.7		1					20	
イスラエル	Zin	31.1	10	30.8		200	5			
	不明	32.8		24.2	227		5		111	155
	Arad	32.4	5.5	14.3	130	129	2	3	150	203
	Oron	33.6	8	5	107	128	1	3	99	112
ヨルダン	El Hasa	32.4	8	5.4	92	48	2	3	78	70
	Ruseifa	30.8	11		230				129	200
	Shidyia	30.5	9	6	49	54	<2	<2	123	52
マリ	Tilemsi	28.8	11	8	23	29	20	5	123	52
マタイバ島		35.6		9						
モロッコ	不明	32.4	12.2	26	278	55		2.5	130	112
	Bu Craa	35.1		38					75	
	Khouribga	32.6	13.4	15.1	200	856	10	4	88	106
	Yousoufia	31.2	9.2	29.2	254	120	14	29	97	200

ナウル		37.5	3	85				54	
ニジェール	Parc W	34.3	4	4	49	99	8	65	6
ペルー	Sechura	30.1	13.3	25	128	18	12	5	72
セネガル	Taiba	35.9	17.4	87	140	270	6	5	67
シリア	Khneifiss	31.9	4	3	105	28	3	5	75
タンザニア	Minjingu	28.6	8	1	16	40	2	3	390
トーゴ		36.7	10	58	101	364	8	5	94
チュニジア		29.3	4.5	40	144		4	9	44
合衆国	中フロリダ	31.9	11.3	9.1	60	199	17	3	141
	北フロリダ	31.2	7	6.1	65		12		80
	アイダホ	31.7	24	92	637	290	12	8	107
	北カロライナ	29.9	11.2	38	158	233	8	5	65
ベネズエラ	Ricieto	29.9	4	4	33	60	<2	2	51
堆積岩質リン鉱石の平均		31.2	13.2	20.8	129	375	8	5	96

Van Kauwenbergh (1997).

表 1.7.4 火成岩質リン鉱石中の微量元素含量 (リン酸は%, Hg は $\mu\text{g kg}^{-1}$ 、他は mg kg^{-1})

国 名	鉱 山	P ₂ O ₅	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Se	U	V
ブラジル	Araxa	37	17.5	2.5	30	110	22	4	182	72
	Calalao	37.4	15	<2	37	38	29	<2	220	35
ブルンジ	Matongo	40.4	<2	<2	31	18	10	<2	91	62
フィンランド	Siilinjärvi	39.5	3	<2	14	42	4	<2	37	5
南アフリカ	Phalaborwa	38.2	13	1.3	1		11	4	22	8
スリランカ	Eppawala	36.4	27	2.2	100	252	12	3	29	28
スウェーデン	Kiiruna	37.2	744	0		150	10		15	
	Grangesburg	37.8	375	1	20	60	20		7	200
ウガンダ	Sukulu Hills	38.6	4	1	11	44	36	5	29	5
ロシア	Kola	35.9	10	1.2			33		28	
ジンバブエ	Dorowa	33.1	6	1	10	39	6	3	8	16
火成岩質リン鉱石の平均		37.4	121	1.5	27	62	15	4	60	50

Van Kauwenbergh (1997).

堆積岩質リン鉱石でカドミウムが少ないリン鉱石にはヨルダン ($3-12 \text{ mg kg}^{-1}$) 産および中国産がある。これらは現在日本が輸入しているリン鉱石、あるいは高度化成の主力となっている。中国産リン鉱石の資料は限られており表 1.7.3 では堆積岩質リン鉱石とな

っている。しかし日本肥糧検定協会（私信）によるとカドミウム含量は 1 mg kg^{-1} 以下、ヒ素は 30 前後、結晶が硬い、炭酸塩を含まないなどの特徴からは火成岩質リン鉱石と考えるべきであろう。ただすべての中国産リン鉱石がこのような組成なのかは今後の調査にまつしかない。

火成岩質リン鉱石のカドミウム含量は低く 2 mg kg^{-1} 以下であるが、産地が限られ、生産量も少ない（1999 年の世界生産量トップ 12 国の生産量合計は 1 億 2800 万トンのうち、火成岩質リン鉱石は 1550 万トン、12%に過ぎない）。火成岩なので結晶が硬く、リン酸製造時の歩留まりが低いなどの欠点もある。しかしながらヨーロッパでのカドミウム規制の流れを受けて需要が高まっており、ロシアでは輸出価格の上昇が伝えられている。後記のように EU の中でフィンランドはカドミウムについて最も厳しい規制を提起しているが、同国あるいは近隣にあるロシアのリン鉱石の組成から、このような規制が可能となっている。

3) リン肥料生産時の挙動とその関与度

リン鉱石を電気炉で融解し単体リンとしこれからリン酸を製造することができる（栗原・越野、1986）。この製法ではきわめて純度の高いリン酸が得られ、カドミウムなどの微量元素の混入量もほとんどない。しかし電気エネルギーが高く肥料生産には経済的ではない。〔最近、下水汚泥の焼却灰中のリン酸をカドミウムから分離して回収する方法として試験された（中原、2002）〕。

電気炉（平炉）を使う熔成リン肥、焼成法による焼成リン肥（あるいはこれを原料とする重焼リン）は特にカドミウムを除去する工程はないが、高温で還元的な雰囲気になるとカドミウムは揮散しやすくなるので製品中のカドミウム含量は低下する。Mishima et al. (2005) が行った最近の測定では熔成リン肥 8 点の平均値は 0.04 mg kg^{-1} ときわめて低い含量であった。ただし農水省東京肥飼料検査所が行った調査では、昭和 46、47 年産の熔成リン肥 30 点の平均値は 2.75 (中央値 1.6) mg kg^{-1} であり、他のリン酸肥料に比較して低いことは確かであるが（越野ら、1976b）、Mishima et al. (2005) の報告のように低くはなかった。最近のデータは中国産のリン鉱石を原料としたか、あるいは中国産の熔成リン肥を対象とした結果とも考えられる。重焼リン 4 点のカドミウム含量の平均値は 5.30 mg kg^{-1} であり（Mishima et al., 2005）、熔成リン肥ほどカドミウム含量は低くない。焼成リン肥製造時の焼成温度（1300–1500°C）が熔成リン肥の製造時の融解温度（1350–1500°C）より低いのか、原料リン鉱石の違いなのかは不明である。

最近、公定規格が設定された熔成汚泥灰複合肥料は下水汚泥の焼却灰からのリン酸の回収を目的としたもの（定塚、2002）であり、工程中でやはり還元的条件で高温処理をしているため、カドミウムが除去されたと考える〔カドミウムの収支では約 50%が行方不明となっている（定塚、2002）〕。

いずれにしても、このような高熱処理で製造する肥料の場合には製造中のカドミウムの損失とその回収に留意すべきである。

リン鉱石を硫酸（リン酸、硝酸）などで酸分解する湿式法では製法によって微量元素の肥料中への移行が影響される。過リン酸石灰、重過リン酸石灰ではリン鉱石と硫酸（+リン酸）はすべて製品中に移行するのでカドミウムなど微量元素の損失の工程はない。実際、これらの中にはリン鉱石の産地に対応したカドミウム含量がみられる〔Van Kauenbergh (2002) に分析値が挙げられているがここでは省略〕。リン鉱石を硝酸で分解し高度化成とする工程でも同様である。

現在、リン酸肥料の主力（日本の公定規格では化成肥料に分類されている）となっているのはリン酸アンモニウム〔リン酸一アンモニウム (MAP)、リン酸二アンモニウム (DAP)〕であり、この製造には多量の湿式リン酸が製造されている。この肥料の製造の場合にはセッコウ（リン酸カルシウム）の除去工程があり、この際に微量元素によってリン酸液に移行するか、セッコウに移行するかが分かれる。

リン酸液の製造の際には分解時の温度、硫酸の濃度によって結晶水が異なったセッコウが得られる。この結晶の違いによってリン酸製造法が変わる（栗原・越野、1986）が、わが国で開発された半水・二水結晶法がもっともセッコウの純度が高い（そのためボード用セッコウとして使われた）。この方法を実験室的に実施して微量元素の分配を測定した結果を表 1.7.5 に示す（越野ら、1975-78）。

表 1.7.5 リン酸液製造時における微量元素の分配

起源と分配	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Se	Zn
リン鉱石(mg kg ⁻¹)	38.4	55.6	104	26.9	0.14	88.9	4.4	295
セッコウへ移行(%)	9	93	3	16	88	4	78	1
リン酸液へ移行(%)	91	7	97	84	12	96	22	99

越野ら (1975-78)。

カドミウム、クロム、銅、マンガン、亜鉛はリン酸液に 84-99%移行したが、コバルト、水銀、セレンはセッコウに残留する比率が高かった。このような違いは硫酸塩の溶解度が低い、あるいは結晶の大きさなどが関係していると考えられる。

実際の二水法によるリン酸の生産工場で測定された分配は、カドミウムについてリン酸液中へ 55-90%移行すると報告された (Van Kauwenbergh, 2002)。

このようにセッコウへのカドミウムの移行はあまり多くないことから、リン鉱石中のカドミウムは大部分リン酸液、そしてリン酸アンモニウムなどに移行する。リン酸液中のカドミウム含量は表 1.7.6 に、またリン酸二アンモニウム (DAP)、リン酸一アンモニウム (MAP) については表 1.7.7、表 1.7.8 にそれぞれ示した (Van Kauwenbergh, 2002)。

リン酸アンモニウムの場合、MAP は DAP に比較してカドミウム含量が高くなっている可能性がある。すなわちリン酸液をアンモニアで中和する初期段階でカドミウムはリン酸カドミウムアンモニウム (NH₄CdPO₄) などとして沈殿する（鉄・アルミウムなどのリン酸

塩とともに) ために、反応液の粘度が高まり操業が困難になりやすい。したがって pH の低い段階で反応液をいったん引き出して MAP (+カドミウム・鉄・アルミニウムリン酸塩の混合物) とし、残った液をさらにアンモニアと反応させて DAP とすることが考えられる。このようにして鉄・アルミニウム・カドミウムなどのリン酸塩などを除去しておかないと DAP の保証値を下回りやすいことも指摘されている (Van Kauenbergh, 1997)。

リン酸液からカドミウムリン酸塩を除去する工程はかつて湿式リン酸からトリポリリン酸 (ナトリウム塩が洗剤のビルダーとして多量に使われた) を製造する工程で実際に行われていた。ここで副産されるリン酸塩は副産リン酸塩として肥料に使われていた時期があった (昭和 38 年に公定規格を設定)。しかしカドミウム含量が高かったことからその後、農林水産省は肥料化を中止させた経緯がある。なおリン鉱石・リン酸液からのカドミウム除去技術についてはカドミウムの項で述べる。

表 1.7.6 リン酸液中のカドミウム含量

国 名	鉱山名	P ₂ O ₅ (%)	Cd (mg kg ⁻¹)
モロッコ	Khouribga	54	3.5
	Spanish Sahar	57	22
セネガル		30	47
		44	70
		57	87
トーゴ		31	43
チュニジア	Gafsa	54	45
		54	16
アメリカ合衆国	フロリダ	54	1
	フロリダ	57	5
	フロリダ	68	0.5
	中央フロリダ	28	3
	中央フロリダ	57	6
	北カロライナ	28	28
	北カロライナ	54	59
	アイダホ	50	137
	アイダホ	52	108
	アイダホ	68	104
	アイダホ	70	70
	アイダホ(養液用)	55	2
	ユタ	68	1
	西部州	54	92

文献は Van Kauwenbergh (1997) を参照.

表 1.7.7 リン酸二アンモニウム (DAP) 製品中のカドミウム含量

リン鉱石起源	Cd 含量 (mg kg ⁻¹)	Cd/P ₂ O ₅ 重量比*	文 献
ブラジル/Catalao	2.7	5.9	Gabe and Rodella (1999)
ヨルダン	13.6	29.6	Karaca and Haktanir (1994)
	8.6	18.7	Karaca and Haktanir (1994)
	11.9	25.9	Karaca and Haktanir (1994)
モロッコ	9.4	20.4	Karaca and Haktanir (1994)
	12.8	27.8	無署名 (2000)
	22.9	49.8	El-Ghawi et al. (1999)
セネガル	87.0	189.1	IFDC (未発表データ)
シリア	11.0	23.9	Karaca and Haktanir (1994)
チュニジア	14.1	30.7	Karaca and Haktanir (1994)
合衆国/フロリダ	3.7	8.0	無署名 (2000)
同/中央フロリダ	8.0	17.4	Wakefield (1980)
同/北カロライナ	52.0	113.0	Wakefield (1980)
同/アイダホ	105.0	228.3	無署名 (2000)
同/ユタ	1.0	2.2	無署名 (2000)
同/西部州	105.0	228.3	Wakefield (1980)

* P₂O₅を46%と仮定して計算. 文献は Van Kauwenbergh (2002) を参照.

表 1.7.8 リン酸一アンモニウム (MAP) 製品中のカドミウム含量

リン鉱石起源	Cd 含量 (mg kg ⁻¹)	Cd/P ₂ O ₅ 重量比*	文 献
ブラジル/Catalao	3.5	6.5	Gabe and Rodella (1999)
モロッコ	12.8	23.7	無署名 (2000)
合衆国/フロリダ	3.7	6.9	無署名 (2000)
同/フロリダ	0.5	0.9	無署名 (2000)
同/中央フロリダ	8	14.8	Wakefield (1980)
同/アイダホ	205	379.6	無署名 (2000)
同/アイダホ	146	270.4	無署名 (2000)
同/ユタ	1	1.9	無署名 (2000)

* P₂O₅を54%と仮定して計算. 文献は Van Kauwenbergh (2002) を参照.

4) 化成肥料・有機質肥料中の微量元素含量

これまで議論したように化成肥料中の微量元素は原料のリン鉱石の成因・産地により、また化成肥料の製造工程に関係しており、これらとの関連を抜きにして含量を論議してもあまり意味がない。昭和48年までに農林水産省において肥料中の含量について総点検が行われ、それに基づいた解析は表1.7.9に示した。

表 1.7.9 複合肥料、有機質肥料中の微量元素含量(mg kg⁻¹)

元素	平均値	中央値	最大値	最頻範囲
複合肥料(点数 168、ただし Pb は 142)				
As	73.2	16.1	720	0-10
Cd	7.5	5.0	35	0-5
Cu	13.8	7.0	90	0-10
Pb	8.6	5.3	75	0-5
Zn	91.8	65.9	388	20-60
有機質肥料(動物質)(点数 64)				
As	1.1	0.4	9	0-1.0
Cd	0.6	0.2	2	0-0.5
Cu	45.4	6.9	153	0-10
Pb	6.3	1.7	110	2-2.0
Zn	114.2	117.5	292	100-140
有機質肥料(植物質)(点数 64)				
As	0.4	0.0	5	0-1.0
Cd	0.3	0.1	3	0-0.5
Cu	19.7	15.1	195	5-10
Pb	3.2	0.9	50	0-1.0
Zn	77.8	68.8	392	60-80

農林水産省東京肥飼料検査所(～1973): 越野ら(1976b).

複合肥料の微量元素のうち、図1.7.1のようにヒ素の分布はかなり他の元素と異なっており、ヒ素含量が高い肥料の存在が示された。このヒ素含量の高い肥料については、その後、農林水産省の指導によりヒ素の除外装置がつけられたことから、現在の分布はかなり異なっていると予想される。ただしその後の解析は行われていない。

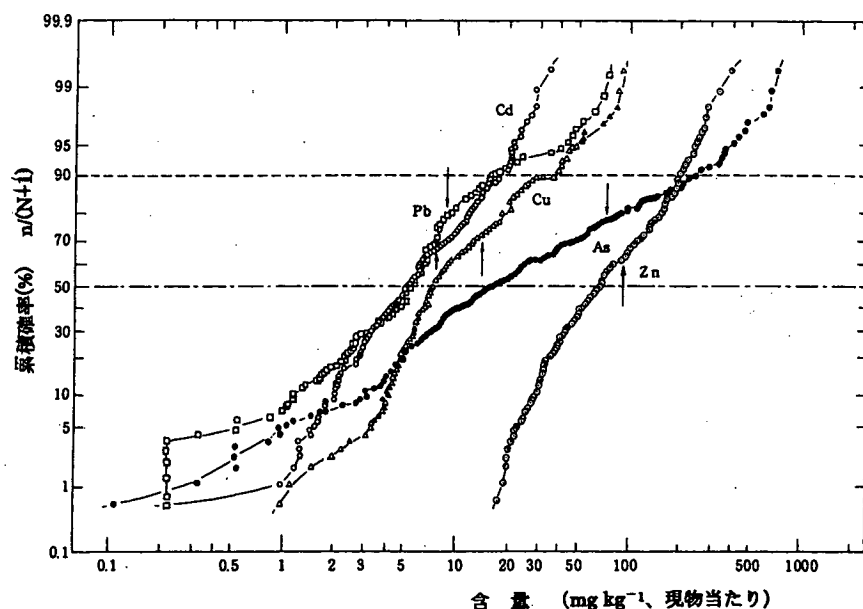


図 1.7.1 複合肥料中の微量元素含量(1971-73) (越野ら、1976)。

縦軸は累積確率であり、累積正規確率の逆関数の目盛りをもつ(正規確率紙)。正規分布をしているところのグラフ上で直線となり、標準偏差(s)は累積確率50%(中央値)と15.87%の差である。図中の↓は単純平均値。

この表の微量元素を2個ずつ組み合わせるとすべての組み合わせでプラスの相関があった。特に高い相関が認められたのは Cd - Zn ($r=0.76$)、As - Cu ($r=0.59$)、Cu - Zn ($r=0.54$)、As - Pb ($r=0.51$) の組み合わせであった(越野ら、1976b)。

有機質肥料(動物質、植物質)中の微量元素については表 2.4.9 に合わせて示したが、必須元素でないカドミウム、ヒ素、鉛の含量は低かった。鉛の一部に $50-100 \text{ mg kg}^{-1}$ と飛びぬけて高い異常値を示すものがあり、なんらかのコンタミネーションがあったと考えられる。

肥料中で起こる微量元素の化学反応については Lehr (1972) の総説が参考となる。

5) 鉱さい中の微量元素含量

ケイ酸質肥料が認められているのは日本など一部の国に限られており、欧米では肥料を NPK が含まれるものなどと定義しているため、鉱さい(スラグ)は肥料の対象となっていない。欧米で塩基性鉱さい(basic slag)というのはトーマス製鋼法で得られるスラグである。この肥料は昭和32年まで「トーマスリン肥」として公定規格があったが、その後低リン鉄鉱石を原料にすることが多くなったために鉱さい中のリン酸含量が低くなって生産がなくなり規格も消滅していた。最近、溶銑予備処理により脱ケイ酸・脱リン酸技術が進歩して再びリン酸含量の高い鉱さいが生産されるようになり、平成17年度に「鉱さいりん酸肥料」として復活した(八尾、2005)。

スラグおよび塩基性スラグ中の微量元素含量については原料・工程で大きな変動があり、あまりよい総括的データは入手できなかった。表 1.7.10 は Swaine (1962) および農林水産省東京肥飼料検査所の総点検(1973)から作成した。

表 1.7.10 スラグおよび塩基性スラグ中の微量元素含量 (mg kg^{-1})*¹

元 素	スラグ			塩基性スラグ
	範 囲	平 均	種 類	範 囲
As	0-6.8	1.1	ケイ酸質肥料* ²	2-150
B	40-220		さまざま	<10-70
Cd	0-4.3	1.0	ケイ酸質肥料* ²	
Co	<1-5		高炉鉱さい	<1-10
Cr	10-400	150	高炉鉱さい	数 100-数 1000
Cu	<10-20	10	高炉鉱さい	10-200
	2-271	42	ケイ酸質肥料* ²	
F	t r. -1%		高炉鉱さい	<100-500
Mn	1000-3%	1%	高炉鉱さい	3%-5%
Mo	<3-3		高炉鉱さい	2-10
Ni	5-10		高炉鉱さい	5-10
Pb	<1-20	2.5	高炉鉱さい	2-25
	0-22	4.4	ケイ酸質肥料* ²	
Ti	2000-6500		高炉鉱さい	600-5000
V	70-900	340	高炉鉱さい	2000-5000
Zn	<30-600	130	高炉鉱さい	5-30
	3-487	55.3	ケイ酸質肥料* ²	

*¹ 下記以外は Swaine (1962) より.*² 東京肥飼料検査所の総点検 (1973) より (試料 41 点).

6) 下水汚泥、有機資材 (家畜ふん尿堆肥など) 中の微量元素

下水汚泥中の微量元素については多くの報告があり、代表的なものを表 1.7.11 に示した。このような汚泥中の濃度と土壌中の濃度の比をみると表 1.7.12 のように、亜鉛で 17.5 ともっとも高く、次いで銅、カドミウム、水銀が 5-7 であった。一方、クロム、ニッケル、鉛、ヒ素はこの比が 1-3 と低かった (久保井、1998)。川崎らは下水汚泥中の元素の範囲をさらに広げ、22 種の汚泥中の 36 元素 (Li, Be, Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, Bi, Th, U) を測定した (Kawasaki et al., 1998, 2000; 川崎ら、2001)。汚泥中と土壌中の元素の比が高い場合には汚泥の施用によって土壌中で集積する可能性が大きいと考えられる。汚泥の種類に関係なく Be, Sc, V, Rb, Y, Cs, ランタノイド, Th はいずれの場合でも 1 以下であり、しかも残さ態に属し難溶性であった。したがってこれらの元素は汚泥連用により土壌中濃度が上昇し、リスクとなる可能性は低い。しかし Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb の 6 元素は交換態、炭

酸塩結合態および鉄・マンガン酸化物結合態の合計（易溶性画分）はすべての汚泥で火山灰土壤中でのそれぞれの画分濃度を上回っており、汚泥連用により土壤中濃度が高くなる可能性がある（川崎ら、2001）。表 1.7.12 のヒ素の全量で比較した場合とやや結論が異なる。

諸外国での分析例も多数あり（Evans, 1998; Alloway, 1995c）、その 1 例を表 1. 7.13 に示す。下水汚泥との関連で植物の欠乏または過剰害（Chaney and Giordano, 1977）あるいは動物栄養（Alloway, 1977）の解説が参考になる。下水汚泥の利用のガイドラインについては解説がある（越野、1991）。諸外国における規制については別章（第 6.3 章）で述べる。

表 1.7.11 起源の違う汚泥中の重金属濃度(mg kg⁻¹)

汚泥の種類		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
下水汚泥	試料数	263	263	116	169	263	78	149	187
	平均値	4.52	1.46	37.2	243	0.67	55.5	63	1512
	最 大	53	604	1000	881	6.9	680	162	2487
し尿汚泥	試料数	383	384	143	183	388	42	201	205
	平均値	3.94	1.99	8.59	212	0.69	17.8	21.4	2016
	最 大	26	26.5	165	1605	4.9	110	108	13500
工場など に由来す る汚泥	試料数	176	178	101	86	179	25	103	81
	平均値	2.48	0.51	44	75.1	0.10	231	20.6	866
	最 大	27	3	889	970	2.07	2460	130	6346
その他の 汚泥	試料数	72	75	32	39	76	6	32	41
	平均値	2.03	0.68	3.23	181	0.18	28.8	24.1	909
	最 大	11	3.2	45	672	2.07	53	67.5	1700

環境庁水質保全局土壌農薬課（平成 4－5 年度）調査から。

表 1.7.12 汚泥および土壌中の平均的重金属濃度 (mg kg⁻¹ 乾物中)

	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
下水汚泥 (A)	6.9	2.26	173	49	1.02	37	48	961
し尿汚泥 (B)	2.9	2.14	121	18	1.10	19	12	740
土 壌 (C)	6.8	0.33	25	26	0.20	19	17	55
A/C	1.0	6.8	7.0	1.9	5.0	2.0	2.8	17.5

久保井（1998）を再配列。

表 1.7.13 下水汚泥中で報告された微量元素の最大値(イギリス)と

EU、アメリカ合衆国および日本*¹での規制値(mg kg⁻¹乾物当たり)

元素	最高値	許容される最大濃度		
		EU	USA	日本
Ag	960			
As	30			50
Cd	3410	20-40	85	5
Co	260			
Cr	40600	600* ²	3000	500
Cu	8000	1000-1750	4300	
Hg	55	16-25	57	2
Mn	3900			
Mo	40			
Ni	5300	300-400	420	300
Pb	3600	750-1200	840	100
Sb	44			
Se	10			
U	5			
Y	400			
Zn	49000	2500-4000	7500	

*¹ 平成 12 年 1 月 27 日農林水産省告示第 97 号.

*² Cr は暫定的.

Alloway (1995c)より.

汚泥を連用した場合に重金属が集積する可能性があるが、この予測モデルとして土壌からの減少速度が土壌中の濃度に比例すると仮定して予測した研究がある。銅については実測値と予測値は一致したが、亜鉛では石灰添加汚泥では一致するものの高分子凝集剤を使った汚泥では土壌 pH が下がって亜鉛の溶脱が増加したためか、予測と大きく違った。すなわち減少速度定数には pH 依存性があった(川崎ら、1996)。

堆肥類については原料によって微量元素含量は大幅に変動する(表 1.7.14)。家畜ふん尿の場合には畜種の影響がみられ、ブタの場合に銅と亜鉛(特に前者)含量が著しく高いことがある。これは幼齢ブタでは硫酸銅に肥育促進効果があるからであり、栄養的な必要量をはるかに越えた量を与えられていることが多く、それがふん中の銅含量を高くしている(越野、1982 : Harada et al., 1993)。

表 1.7.14 各種堆肥中の微量元素含量(mg kg^{-1})

堆肥の種類		As	B	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
稲ワラなど の堆肥	試料数	42	39	54	62	24	66	48	56
	平均値	2.2	10.9	0.82	28	0.11	1200	9.5	82
	最 大	4.8	26.7	2.9	62	0.32	1600	46.9	222
木質資材 堆積物	試料数	46	29	53	72	16	69	49	65
	平均値	1.1	20.2	0.91	31	0.07	380	13.4	88
	最 大	9.2	99.4	2.66	86	0.5	1100	72	305
ウシふん尿 堆肥	試料数	137	95	183	207	125	241	157	208
	平均値	1.1	33.8	0.56	27	0.04	310	8.8	113
	最 大	9.6	90	1.5	85	0.28	850	26.4	272
ブタふん尿 堆肥	試料数	85	75	136	140	80	132	122	147
	平均値	1.2	29.5	0.77	291	0.05	380	13	427
	最 大	3.7	80.7	1.82	827	0.2	920	87.5	1280
下水汚泥 堆肥	試料数	68	33	76	76	56	43	70	76
	平均値	4.6	9.9	2.8	184	1.37	460	36.8	1110
	最 大	16.1	41.1	6.9	680	3.3	1400	130	3320

有機質肥料等品質保全研究会 (1994)/栗原 (1995)。

ブタのふん中での銅についてはオランダでも注目されている。ブタふんの施用により土壌中の銅・亜鉛などの濃度は蓄積により上昇するが、通常の施用量以内であれば 100 年以内に普通の土壌では問題になることはない。ただし砂質土壌の場合には銅およびカドミウムが問題となる可能性があるとして指摘されている (Van Erp and Smilde, 1988)。オランダではブタふんの肥料化が試みられたが、その場合にも肥料工場で受け入れるふんについては有害物質 (銅) が含まれていないことが前提条件とされ、養豚農家を指導していた。

この問題については銅 (2.6 章) で詳しく論議する。

7) 土壌施用資材中の微量元素

これまで議論したのは別に Kabata-Pendias (2001) は多くの文献を基に、化学肥料、下水汚泥、家畜排せつ物、農薬について微量元素の含量を表 1.7.15 のように示した。下水汚泥などの分析値は日本などで報告された値に比較してきわめて高い場合がある。

都市ごみ堆肥化物については Alloway (1995c) がヒ素 2-52、カドミウム 0.01-100、クロム 1.8-410、銅 13-3580、水銀 0.09-21、ニッケル 0.9-279、鉛 1.3-2240、亜鉛 82-5894 mg kg^{-1} という分析値を挙げている。ごみの種類、発生源、季節、処理方法などによって大きな変動をすることが予想される。

表 1.7.15 土壌施用資材中の微量元素含量(mg kg^{-1} :殺虫剤は g kg^{-1})

元素	リン酸肥料	窒素肥料	石灰石	下水汚泥	家畜排せつ物	殺虫剤
As	2-1200	2-120	0.1-24.0	2-26	3-25 (150)*	220-600
B	5-115	6	10	15-1000	0.3-0.6	-
Ba	200	-	120-250	150-4000	270	-
Be	-	-	1	4-13	-	-
Br	3-5	6-716	-	20-165	16-41	200-850
Cd	0.1-170	0.05-8.5	0.04-0.1	2-1500	0.3-0.8	-
Ce	20	-	12	20	-	-
Co	1-12	5-12	0.4-3.0	2-260	0.3-24	-
Cr	66-245*	3-19	10-15	20-40600	5.2-55	-
Cu	1-300	1-15	2-125	50-3300	2-60	120-500
F	8500-38000	82-212	300	2-740	7	180-450
Ge	-	-	0.2	1-10	19	-
Hg	0.01-1.2	0.3-3	0.05	0.1-55	0.09-0.2 (26)*	8-420
Mn	40-2000	-	40-1200	60-3900	30-550	-
Mo	0.1-60	1-7	0.1-15	1-40	0.05-3	-
Ni	7-38	7-38	10-20	16-5300	7.8-30	-
Pb	7-225	2-1450	20-1250	50-3000	6.6-15 (3500)*	600
Rb	5	2	3	4-95	0.06	-
Sb	-	2-600	-	-	-	-
Sc	7-36	-	1	0.5-7	5	-
Se	0.5-25	-	0.08-0.1	2-10	2.4	-
Sn	3-19	1.4-16	0.5-4.0	40-700	3.8	-
Sr	25-500	100-5420	610	40-360	80	-
Te	20-23	-	-	-	0.2	-
U	30-300	-	-	-	-	-
V	2-1600	-	20	20-400	-	450
Zn	50-1450	1-42	10-450	700-49000	15-250	13-250
Zr	50	6-61	20	5-90	5.5	-

Kabata-Pendias (2001).

*Crompton (1998) が示した最大濃度.

8) 肥料由来微量元素が有害となる可能性

肥料中の潜在的有害物質は、土壌施用後に植物が吸収し直接食物中に移行して（あるい

は飼料となってから動物を経由して) 人間が摂取すると、その量によって健康リスクが生ずる可能性がある。しかしこのような移行の間にはいくつかのバリアーがあり、必ずしも常にリスクが増大するものではない。

植物が生育する微酸性～中性の pH 域では、重金属類は水酸化物などの難溶性化合物となり植物による吸収を低下させる。もともと肥料中では難溶性の形態であるクロム (Ⅲ)、チタンなどは土壌-植物の間のバリアーが高い。またこの元素はもともと土壌中の含量が高く、肥料からの供給があっても土壌含量の富化にはならない。次の段階は植物体内での根から可食部への移行、すなわち植物体内分布の影響である。銅は過剰になった場合、根に障害が生じ、地上部への移行はあまり多くはならない(地上部の濃度がリスクのあるほど高くなる以前に植物自体の生育が抑制、あるいは枯死する)。水銀も吸収されたとしても根にとどまる可能性が大きい。

可食部の多くはデンプン、タンパク質、油脂の貯蔵器官であることが多く、これらの貯蔵物質により吸収された微量元素などは希釈されるので、この部位における濃度は高くなりにくい。根または塊茎は吸収部位に近いがこの希釈効果で必ずしもリスクが大きくなるとはいえない。コメの場合、精白の段階で糠を除去するが、カドミウムはこの段階で約 10% の濃度低下がある。しかしこれは逆に人間に必要なミネラル成分の損失にもなる。日本では白米を常食とするのに反して、アメリカなどでは糠部分にむしろ栄養が高いと評価されている。このような食習慣の差も微量元素の摂取量に影響する。

この報告においては、肥料、土壌、植物、食品それぞれの微量元素の含量について記述し、土壌-植物系を中心にそれらの移行を明らかにした。また肥料由来カドミウムの土壌中における長期連用の影響についてのシミュレーションを紹介した(第 6.2 章)。しかし微量元素全体の肥料→土壌→植物→食品の移行経路については部分的な知見にとどまっており、モデル化については今後の研究の発展にまちたい。

9) 廃棄物由来肥料における留意点

これまで論議したのは通常の工程で作られた肥料の場合である。しかし肥料にはさまざまな廃棄物が用いられており場合によっては植物あるいは動物・人間の健康に影響する場合があります。植物性油かすは、植物油を製造したあとの廃棄物を有効に利用したものであり、その中の微量元素などはもともと正常に生育した植物が吸収したものである。そのため微量元素の量は通常含有される範囲内にあり特に問題になることはない。魚・動物に由来する肥料も同様である。ただし動・植物性の肥料であっても加工の程度、添加する材料など(水処理にからんだ凝集材、造粒した場合の造粒助材など)によってチェックが必要となる。化学肥料においても廃硫酸、あるいはアンモニアを他工業でいったん使った後これを回収し、あるいは他の工業産物と併産するのは通常のことである。このような場合、植生害が現れる可能性のある物質にはこれまでも規制値を定め対応してきた。ただし廃棄物は多様であり、想定外の混入の可能性を否定することはできない。対応に当たってはそれまでに規制値が設定されているか、否かにかかわらず、個々についての可能性を的確に

評価する必要が生じよう。

アメリカ合衆国においては亜鉛などの肥料への添加は広範囲に行われており (Murphy and Walsh, 1972)、重金属類、特に廃棄物に由来する潜在的有害物質についての規制は特になかった。1990年代の後半になって、ワシントン州 (1998)、カリフォルニア州 (1998) などで相次いで廃棄物由来肥料 (waste-derived fertilizer) を規制するように肥料法の改定が行われた。この改定はワシントン州の小さな町クインシーの町長 Patty Martin が提起し、シアトル・タイムズ紙で Duff Wilson がキャンペーンをしたことに始まっている。その間の肥料会社、住民、行政との軋轢についてはノンフィクションの *Fateful Harvest* (Wilson, 2001) に記録されている。(この本には Chaney, Mortvedt などの微量元素の研究者も登場している。) 廃棄物、特に亜鉛精錬残さが大量に亜鉛肥料として使われ、その中にはカドミウムが数 1000 mg kg^{-1} も含有されていたといわれるが、合衆国ではこれまでこのような潜在的有害物質が高濃度で含まれる肥料を規制することはできなかったなど、われわれには驚くような事実が生々しく記述されている。

アメリカにおける肥料の規制については後述 (第 6.1 章) する。

〔文献〕

- Adriano, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environments. p.533, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, and NY.
- Adriano, D. C. (2001): Trace elements in the terrestrial environments. Biochemistry, bioavailability, and risks of metals. Second Ed. 866p., Springer-Verlag, NY, etc.
- 阿江教治 (2002): カドミウム吸収能の低いイネ・ダイズの検索. 第 19 回土・水研究会資料. p.33-40、農業環境技術研究所.
- Ae, N. (2003): Screening of promising varieties of rice and soybean for low Cd absorption and accumulation in seeds. *In* NIAES (eds): Promising agricultural practices and technologies for reducing heavy metal contamination in relevant staple crops—with a special emphasis on cadmium contamination. p. 39 - 45. The 23 rd NIAES symposium—The first International Symposium of Japan-Korea Research Cooperation.
- Allaway, W. H. (1968): Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Advan. Agron.*, 20, 235-274.
- Allaway, W. H. (1977): Food chain of the use of organic residue. *In* Elliot, L. F. et al. (eds), Soils for management of organic wastes and waste waters. p. 283-299. SSSA - ASA - CSSA, Madison, Wis.
- Alloway, B. J. (1995a): Heavy metals in soils. Second Ed., 368p., Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Alloway, B. J. (1995b): Soil processes and the behaviour of metals. *In* Alloway, B. J. (eds): Heavy metals in soils. Second Ed., 11-37. Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Alloway, B. J. (1995c): The origins of heavy metals in soils. *In* Alloway, B. J. (eds): Heavy metals in soils. Second Ed., p.38-57. Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- 浅見輝男 (1999): わが国土壌の重金属など有害金属による汚染の実態——とくにカドミウム汚染をめぐる最近の諸問題. シンポジウム——わが国における土壌汚染の実態とその修復をめぐる. p. 3-49. 日本学術会議土壌・肥料・植物栄養学研究連絡委員会ほか・日

本土壌肥料学会、東京.

Bowen, H. J. M. (1979): *Environmental Chemistry of the elements*. 333p., Academic Press, London. 浅見輝男・茅野充男訳：環境無機化学——元素の循環と生化学、369 p., 博友社、東京.

Chaney, R. L. and Giordano, P. M. (1977): Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. *In* Elliot, L. F. et al. (eds), *Soils for management of organic wastes and waste waters*. p. 235–279. SSSA - ASA - CSSA, Madison, Wis.

Chapman, H. D. (1966): *Diagnostic criteria for plants and soils*. Agric. Sci., Univ. Calif.

茅野充男・三井進午 (1967): 重金属元素過剰の際の水稻による鉄の吸収、移行および体内分布. 重金属誘導鉄クロロシスの発生に関する研究(第1報). 日土肥誌、38、249–254.

茅野充男・三井進午 (1967): 水稻地上部の鉄濃度に及ぼす重金属元素処理の影響. 重金属誘導鉄クロロシスの発生に関する研究(第2報). 日土肥誌、38、255–259.

茅野充男 (1970): 植物による重金属の吸収と移行. 近代農業における土壌肥料の研究、第3巻、73–80.

Chino, M. (1981): Uptake-transport of toxic metals in rice plants. *In* Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): *Heavy metal pollution of soils of Japan*. p. 81-94. Japan Scientific Societies Press, Tokyo.

Crompton, T. R. (1998): Occurrence and analysis of organometallic compounds in the environment. p.250. John Wiley & Sons, Chichester. Ref. in Kabata-Pendias (2001).

Evans, T. E. (1998): *The agricultural use of biosolids (sewage sludge)*. Proceedings No.409, 27p., The Fertiliser Society, London.

FSIS (Food Survey Information Sheets) (2004): 2000 Total diet study of 12 elements—aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, manganese, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. The Food Standards Agency. www.food.gov.uk/science/surveillance/.

深見元弘 (1996): 土壌-植物系における重金属. 日本化学会編、季刊化学総説、No.29, 地球環境と計測化学、p. 87-95, 学会出版センター.

藤井国博 (1977): 植物の金属元素含量に関するデータ収録解説. 農技研肥料化学科.

Harada, Y. et al. (1993): Quality of compost produced from animal wastes. Japan Agr. Res. Quart., 26, 238-246.

長谷川功 (2002): 遺伝子組換えによる植物への重金属耐性能の付与. 第 19 回土・水研究会資料. p.41-50、農業環境技術研究所.

長谷川功 (2004): ファイトレメディエーション (植物による重金属汚染土壌の浄化) —— 安全な食料の持続的供給に向けて. 季刊肥料、98、22-29.

Horvath, D. J. (1976): Trace elements and health. *In* Newberne, P. M. (eds): Trace substances and health—A handbook, part I. p. 319-356. Marcel Dekker, NY and Basel.

Iimura, K. (1981): Background contents of heavy metals in Japan soils. p.19-26 ; Chemical forms and behavior of heavy metals. p.27-35 ; Heavy metal problems in paddy soils. p.37-50. *In* Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): Heavy metal pollution in soils of Japan. Japan Sci. Soc. Press, Tokyo.

飯村康二・伊藤秀文 (1978): 水田土壌中における重金属の行動と収支——重金属による土壌汚染に関する研究(第 2 報). 北陸農試報、21、95-145.

IPCS: Environmental Health Criteria Monographs (EHCs). www.inchem.org/pages/ehc.html. 日本語版: www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran.

定塚徹治 (2002): リン酸肥料回収技術. 焼却灰からのリン資源化報告書. p. 28-33. リン資源化研究会.

Kabata-Pendias, A. (2001a): Trace elements in soils and plants. Third Ed., 413p., CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, DC.

Kabata-Pendias, A. (2001b): The anthroposphere. *In* Kabata-Pendias (eds): Trace

elements in soils and plants. Third Ed., p.3–26, CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, DC.

Kabata-Pendias, A. (2001c): Soils and soil processes. *In* Kabata-Pendias (eds): Trace elements in soils and plants. Third Ed., p.27–48, CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, DC.

Kabata-Pendias, A. (2001d): Trace elements in plants. *In* Kabata-Pendias (eds): Trace elements in soils and plants. Third Ed., p.73–98, CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, DC.

環境庁水質保全局（1984）：農用地における土壌中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について。環水土第 149 号。

環境省環境管理局水環境部長（2003）：土壌汚染対策法の施行について。環水土第 20 号、平成 15 年 2 月 4 日。

○環境省環境保健部環境安全課（2005）：化学物質ファクトシート——2004 年版。インターネットでみることができる (www.prtr-net.jp/factsheet/)。

○川崎 晃・山田正幸・深田久成・新井重光（1996）：下水汚泥施用に伴う土壌中重金属濃度の予測法。日土肥誌、67,168–173。

○Kawasaki, A., Kimura, R. and Arai, S. (1998): Rare earth elements and other trace elements in wastewater treatment sludges. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 44, 433–441.

Kawasaki, A., Kimura, R. and Arai, S. (2000): Fractionation of trace elements in wastewater treatment sludges. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31(11–14), 2413–2423.

○川崎 晃・木村龍介・新井重光（2001）：廃水处理汚泥中の微量元素の存在形態。農環技研資料、25、1–94。

Kitagishi, K. and Yamane, I. (1981): Heavy metal pollution in soils of Japan. 302p., Japan Sci. Soc. Press, Tokyo.

国立医薬品食品衛生研究所（2004）：www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehshsg/ehctran.

Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Hiebla, E. E., and Alesii, B. A. (1976): Trace element movement in soils. Influence of soil physical and chemical properties. Soil Sci., 122, 350–259.

越野正義 (1970) : 微量元素による土壤汚染. 複合肥料, 8 (2)、16–28.

越野正義 (1973) : 肥料中のヒ素、鉛、水銀をめぐって——存在量、その意義、分析法. 肥検回報, 26 (6)、7–46.

○越野正義 (1991): 農用地利用のガイドラインとモニタリング. 日本土壤肥料学会監修: 有機性汚泥の緑農地利用. p. 177–210、博友社、東京.

越野正義 (2001) : 微量元素の自然界における循環と肥料. 季刊肥料, 90、16–41.
park19.wakwak.com/~agriwld/.

越野正義・中島秀治・福田安孝 (1975) : 肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与(第1報)——リン酸製造時の微量元素の収支. 農技研肥料化学科資料第183号、p. 1–24.

越野正義・中島秀治・福田安孝 (1976) : 肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与(第2報)——リン酸製造時のコバルト、セレンの収支、および肥料中の微量元素の分布. 農技研肥料化学科資料第191号、p. 1–38.

越野正義・藤井国博・中島秀治 (1977) : 肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与(第3報)——フレイム原子吸光測光法によるクロム定量及びリン酸製造時のクロムの収支. 農技研肥料化学科資料第202号、p. 1–27.

越野正義・中島秀治 (1978) : 肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与(第5報)——リン鉱石に由来する微量元素の行方と土壤汚染における関与度の推定. 農技研肥料化学科資料第212号、p. 27–44.

越野正義 (1982) : 家畜廃棄物に由来する重金属の動態. 農技研肥料化学科資料、238、23–34.

厚生科学審議会 (2003) : 水質基準の見直し等について(案). www.mhlw.go.jp/topics/

bukyoku/kennkou/sido/kijun/seido.pdf.

厚生科学審議会(2003): 水質基準の見直し等について. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/ken04.pdf.

○厚生労働省(2003): 水質基準に関する省令. 厚生労働省省令第101号、平成15年5月30日. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/syourei.pdf.

久保井徹(1998): 汚泥の土壌還元と重金属. 日本土壌肥料学会編: 土壌の有害金属汚染——現状・対策と展望. p. 89-112、博友社、東京.

久保井徹(2002): 根圏における有害物質の動態——有害重金属. 植物栄養・肥料の事典編集委員会編、植物栄養・肥料の事典、p. 43-45、朝倉書店、東京.

栗原 淳(1995): たい肥等特殊肥料の品質保全と自己認証制度. 第9回肥料セミナー. 肥料の新しい発展を求めて、p. 319-334、肥料同人、東京.

栗原 淳・越野正義(1986): 肥料製造学. 養賢堂、東京.

Lake, D. L., Kirk, P. W. W. and Lester, J. N. (1984): Fractionation, characterization, and Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils. A review. *J. Environ. Qual.*, 13, 175-183.

Lehr, J. R. (1972): Chemical reactions of micronutrients in fertilizers. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 459-503. SSSA, Madison, Wis.

Lindsay, W. L. (1972): Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 41-78. SSSA, Madison, Wis.

Murphy, L. S. and Walsh, L. M. (1972): Correction of micronutrient deficiencies with fertilizers. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 347-387. SSSA, Madison, Wis.

McLaughlin, M. J., Parker, D. R. and Clarke, J. M. (1999): Metals and micronutrients——Food safety issues. *Field Crops Res.*, 60, 143-163. <http://147.46.94.112/journal/sej/full/fcr99011v60:1-209.pdf>.

永井 操 (1973a) : 重金属元素の作物に対する生育障害に関する試験 (第 1 報). 肥検回報、148、22-41.

永井 操 (1973b) : 重金属元素の作物に対する生育障害に関する試験 (第 2 報). 肥検回報、151、30-54.

○永井 操 (1979a) : ひ素の過剰障害について (その 1). 肥検回報、184、1-24.

○永井 操 (1979b) : ひ素の過剰障害について (その 2). 肥検回報、185、11-33.

○永井 操・松村惣一郎 (1979) : ひ素の過剰障害について (その 3). 肥検回報、188、1-18.

○永井 操・松村惣一郎 (1980) : ひ素の過剰障害について (その 4). 肥検回報、191、21-27.

中原啓介 (2002) : 黄リン、リン酸回収技術. 焼却灰からのリン資源化報告書. p. 22-27. リン資源化研究会.

○西村和雄・高橋英一 : 同一土壌に生育する植物の重金属組成の特徴. 日土肥誌、52、439-444.

日本土壌肥料学会 (1987) : 昭和 61 年度環境庁委託業務結果報告書. 土壌汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壌中ニッケル・クロム・マンガンの作物影響等に関する参考文献調査. 75p.

○農業環境技術研究所インベントリーセンター (2006) : 植物の金属元素含量に関するデータ収録 (復刻版). 257 p. www.niaes.affrc.go.jp/inventory/center/hvymetal/index.html.

農林水産技術会議事務局 (1977) : 植物の金属元素含量に関するデータ収録. (謄写版印刷).

農林水産省 (2005) : 食品中のカドミウムに関する情報. www.maff.go.jp/cd/index.

及川伸二・川西正祐 (1995) : 発癌過程における微量金属の役割. 日本化学会編 : 微量金属の生体作用——金属イオンの生理機能と薬理作用解明をめざして. 季刊化学総説、No. 27, p. 93-106、学会出版センター、東京.

Olsen, S. R. (1972): Micronutrient interactions. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): Micronutrients in agriculture. p. 243–264. SSSA, Madison, Wis.

三幣正巳・福島正文 (1972) : 形態を異にするカドミウムの作物による吸収(第 2 報). 各塩の溶解性と米・麦その他による吸収. 農技研肥料化学科資料、第 164 号、58p.

Schroeder, H. A. (1965): The biological trace elements or peripatetics through the periodic table. *J. Chron. Dis.*, 18, 217–228.

Scott, M. L. (1972) : Trace elements in animal nutrition. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): Micronutrients in agriculture. p. 555–591. SSSA, Madison, Wis.

渋谷政夫 (1979) : 土壌汚染の機構と解析. 317 p.、産業図書、東京.

Sillanpaa, M. (1982) : Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study. *FAO Soils Bull.*, 48, 444p., Rome.

Sillanpaa, M. and Jansson, H. (1992) : Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. *FAO Soil Bull.*, 65, 195p., Rome.

○島上英雄・井沢清美 (1975) : 水銀、ヒ素、鉛による作物の生育障害について. 肥検回報、163、15–34.

鈴木泰夫・田主澄三 (1993) : 食品の微量元素含有表. 169p., 第一出版、東京.

Swaine, D. J. (1955): The trace-element content of soils. 157p., Commonwealth Agricultural Bureaux.

Swaine, D. J. (1962): The trace-element content of fertilizers. 306p., Commonwealth Agricultural Bureaux.

高橋英一 (1976) : 環境中における微量元素の動態と生物. 早瀬達郎・安藤淳平・越野正義編: 肥料と環境保全——化学肥料の影響と廃棄物の肥料化. p. 253–293.

田中 久 (1995) : 生体微量金属の機能とその薬剤としての期待. 日本化学会編: 微量金属の生体作用——金属イオンの生理機能と薬理作用解明をめざして. 季刊化学総説、No. 27,

p. 3-12、学会出版センター、東京.

Van Erp, P. J. and Smilde, K. W. (1988): Cadmium, zinc and copper concentration of cultivated soils as affected by government policy on use of animal manures. Vetter, H. et al. (ed.). FAO-COST joint workshop on safe and efficient slurry utilization. p. 57-64.

Van Kauwenburgh, S. J. (1997): Cadmium and other minor elements in world resource of phosphate rock. Proceedings No.400, 40p., The Fertiliser Society, London.

○Van Kauwenburgh, S. J. (2001): Cadmium and other potential hazards. Fertilizer International, No.380, p. 51-69. 越野正義訳：カドミウムおよびその他の潜在的有害物. 35p.、日本化成肥料協会（現日本肥料アンモニア協会）、東京.

Wilson, D. (2001): Fateful Harvest. 322 p. Perennial/Harper Collins Publ., NY.

○八尾泰子 (2005)：新肥料「りん酸けい酸肥料」について. 季刊肥料、102、128-133.

有機質肥料等品質保全研究会 (1994)：有機質肥料等品質保全研究会報告書、284p.、全国農業協同組合中央会、東京.

2. 潜在的有害元素の特性と健康影響 (各論)

2. 1 ヒ素 (As) 原子量=74.92

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (1.5)、玄武岩 (1.5)、ケツ岩 (13)、石灰岩 (1)、砂岩 (1)、土壌 (6)、
海水 (0.0037)、淡水 (0.0005)

ヒ素の鉱石 arsenolite (砒華、 As_2O_3), realgar (鶏冠石 AsS ・雄黄 As_2S_3),
硫ヒ鉄鉱 (FeAsS)

大気圏 大気 ($1.5-53 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.02-7: 過剰-40)、野菜 (0.01-1.5)、哺乳動物筋肉 (0.007-0.09)、
哺乳動物骨 (0.08-1.6)、海産藻類 (1-30)、海産魚 (0.2-10)

集積動物 哺乳動物の毛髪および爪、ある種の海産動物

集積植物 褐藻類

必須性 赤色藻類、ある種哺乳動物に必須 (ヒ化メチル、アルセノベタインなど)

毒性 植物に対しては $0.02-7.5 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ヒトに対しては $5-50 \text{ mg/日}$ で害、 $100-300 \text{ mg/日}$ で致死 (発ガン性あり)

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.01 mg 以下であり、かつ農用地 (水田のみ) では

15 mg kg^{-1} 未満. 含有量基準値 150 mg kg^{-1} 以下

水道水質基準 0.01 mg L^{-1} 以下.

水質環境基準・地下水環境基準 0.01 mg L^{-1} 以下.

総説 土壌・植物 日本土壌肥料学会 (1994)、小山 (1975)、O'Neill (1995)、

Adriano (2001)

環境中 IPCS (1981、2001)、日本地質学会環境地質研究委員会 (1998)

動物・人間 Schroeder and Balassa (1966)

ヒ素は多くの鉱石中で重金属と結合して、あるいは硫化物として混在しており、加熱すると容易に昇華し、大気中で酸化されて白砒 (亜ヒ酸、 As_2O_3) になる。単体のヒ素 (As_4) もしばしばみられる。明の末期 1673 年に宋應星が書いた「天工開物」にはヒ素鉱物を焼いて白砒を作る方法が記載され、その際の労働者に対する被害についても記載されていた (平野、1998)。

分離が容易なこと、毒性が強いことから毒薬として広く使われてきた。日本でも亜ヒ酸は「猫いらず」として使われ、その産地の「石見銀山」は毒薬の代名詞ともなっていた。石見銀山 (島根県大田市) は南北朝末期から知られた大銀山であるが、ここではヒ素鉱石は産出してない。飛び地の笹ヶ谷銅山で産出した硫ヒ鉄鉱 (FeAsS) から亜ヒ酸 (As_2O_3) を製造し、これを石見銀山の代官所が販売していたためこの名前が付いた。

ヒ素については薬用効果もよく知られており、ヒポクラテス、アリストテレスなど紀元前 300–400 年ごろの人もすでに鶏冠石 (AsS)、雄黄 (As_2S_3) を潰瘍の治療に用いたという。中国の戦国時代においても不老長寿の霊薬としてヒ素、水銀、鉛を含む鉱石などを処方し、皮肉なことにかえって中毒死した皇帝が多かった。

ヨーロッパでの毒薬としての使用は多数にのぼる。1821 年にセント・ヘレナ島で死亡したナポレオンの毛髪から高濃度のヒ素が検出され、居室の壁紙の染料にもヒ素が含まれていた。この色素はシェーレ・グリーン (CuHAsO_4) やパリス・グリーン [$3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] であった。

有機ヒ素剤としては Ehlich が 1905 年に梅毒特效薬サルバルサン (安全を意味する *salvus* とヒ素を意味するギリシャ語の *arsenik* からの造語) を合成したことが科学史上で有名である。農薬としては現在使用禁止になっているヒ酸石灰、ヒ酸鉛などが広く使われたため、現在でも土壌中含量が高まっている場合がある。

ヒ素中毒の事例も多くある。1955 年に発生した森永ヒ素ミルク事件では、ボーキサイトからアルミナを製造する際に生じたリン酸の多い産業廃棄物を「粗製リン酸ソーダ」とし、これを脱色精製して「第三リン酸ソーダ」と「第二リン酸ソーダ」の工業用製品が市販され、この工業用製品が粉乳の乳質安定剤として食用に使われたために混入していたヒ素により中毒が発生したものである。

鉱山としては土呂久鉱山 (宮崎県高千穂町)、笹ヶ谷鉱山 (島根県津和野町) の旧廃止ヒ素鉱山周辺の住民に慢性中毒症が明らかにされ、またその周辺土壌が汚染されて問題となった。最近では霞ヶ浦周辺で旧軍が使用した毒ガスの有機ヒ素化合物 (ジフェニルアルシン酸) を不法に埋没したことに起因するとされる地下水汚染が関心事となっている。

ヒ素汚染井戸水の摂取による慢性ヒ素中毒は、台湾、チリ、アメリカ合衆国、メキシコ、カナダで報告された (IPCS, 2001)。さらに東南アジアでは、タイのロンビブン、インドの西ベンガル、中国の圭屯 (くいとん)、内モンゴ、貴州、台湾の嘉義・台南 (烏脚病、*blackfoot disease*) などそれぞれ数万~260 万人の健康に影響している。この多くは井戸水が汚染源であり鉱山の影響を受けたところもあるが、西ベンガルなどでは 200 m くらいの深い地層の土壌から $15\text{--}100\text{ mg kg}^{-1}$ 以上のヒ素が検出されており、地質的なものもあり、問題は深刻である。一方、貴州では石炭 (ヒ素 $100\text{--}9600\text{ mg kg}^{-1}$ 含有) の燃焼による屋内汚染といわれている (平野、1998)。

温泉水にもヒ素が含まれていることが多く、 $\text{As } 2\text{--}3\text{ mg L}^{-1}$ が記録されている (湊、1998)。したがって温泉の下水処理場からの下水汚泥にもかなり高濃度で検出されることがある。

〔化学的性状および特性〕

ヒ素はメタロイド (亜金属) であり、化学的性質は同族のリン、アンチモン、ビスマスに類似している。厳密には重金属に入らないが、その毒性が広く知られ環境にも大きな影響があるためにカドミウム、銅などの重金属汚染とともに重要な調査対象となっている。

肥料の関連でも廃硫酸などからの混入の可能性がある、硫酸塩を含む肥料には公定規格によって最大量が設定されている。

ヒ素の原子価としては－3、0、3、5 価があるが、自然界では通常は3 価と5 価として存在する。この両方で動植物に対する毒性に差がある。また有機化合物も多数知られており、形態によって無機ヒ素と毒性がまったく異なる。

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻中のヒ素含量は1.5、堆積岩7.7、土壌中で6 (0.1－40) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。

ヒ素含有鉱物は地殻内において熱水作用で生成するほか、火山ガスからの析出、温泉・鉱泉水からの結晶化などがあり、風化・溶出後は河口地域の堆積層中で水酸化鉄、硫化鉄・鉄など微量成分として吸着され、これが地下水中に溶出することがある (筑後平野、熊本平野、大阪箕面市など)。海中では藻類などに集積する (湊、1998)。

岩石、土壌中におけるヒ素の含量についてはすでに表 1.2.1、表 1.2.2 に挙げた。小山 (1975) の総説にも多くの例が挙げられている。IPCS (2001)に収録されている土壌世界各地のデータを表 2.1.1 に示す。この表には樹園地で過去に農薬のヒ素剤を施用したあとの土壌での含量も示してあるが、無施用の土壌では10 mg kg^{-1} 以下であるのに対して100 mg kg^{-1} を越えた高い値が報告されている。鉱山などの活動があった地点においては100－1000 mg kg^{-1} が認められている。

表 2.1.1 土壌中におけるヒ素含量

国 名	試 料	As (mg kg^{-1})	文 献
USA	1318 点(1961－75)	7.2 (<0.0－97)	Shacklett et al. (1984)
NY, USA	樹園地 (無施用)	1.8－3.0	Merwin et al. (1994)
	同(ヒ素剤施用)	1.6－141	Merwin et al. (1995)
カナダ	酸性硫酸土壌	1.5－45	Dudas (1984)
オーストリア	表土	6.2 (1-39)	Aichberger and Hofer (1989)
オランダ	農用地	12 (0.1-110)	Wiersma et al. (1986)
ノルウェー	農用地	2.4 (0.8-17)	Esser (1996)
ポーランド	農耕地	2.6 (0.5-15)	Dudka and Markert (1992)
台湾	農用地	5.6 (0.01-16.2)	Chang et al. (1999)
日本	樹園地、0-15 cm	10.6－61.5	Takamatsu et al. (1982)
	水田、0-15 cm	2.5－81.9	Takamatsu et al. (1983)
イングランド	鉱山	322 (144-892)	Xu and Thornton (1985)
日本	新潟硫化ヒ素製造場	2.4-72.7	Nakadaira et al. (1995)

IPCS (2001) より一部抜粋。

土呂久鉦山周辺のヒ素汚染土壌では、表層 30cm の土層で $230\text{--}600\text{ mg kg}^{-1}$ 、100 cm の深さの土層でも $40\text{--}120\text{ mg kg}^{-1}$ という高い値が報告されている（飯村、1998）。

地下水中でのヒ素の存在量、動態については日本地質学会からの出版物が参考になる（日本地質学会環境地質研究委員会、1998）。

〔土壌中での動態〕

硫化物と共存する条件下でのヒ素の安定領域は図 2.1.1 に示した。水田のような中性でやや還元的な条件では硫化ヒ素、または単体のヒ素が安定である。亜ヒ酸は土壌が酸性－酸化領域で安定になり、ヒ酸が生成するのはさらに酸化還元電位が高い条件である。この図から水田では有機物施用で還元的にすると硫化物などで難溶性となるが、畑条件では毒性がより強い亜ヒ酸が多くなることがうかがえる。

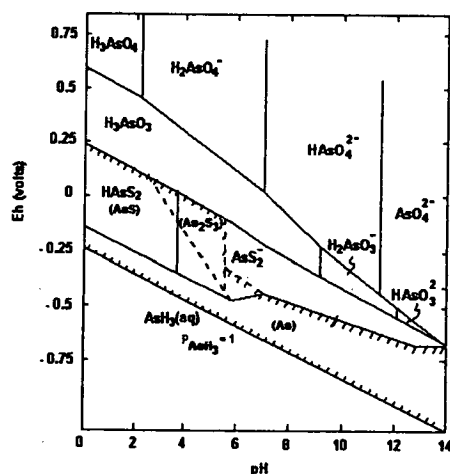


図 2.1.1 硫化物と共存しているヒ素の安定域 (25°C) (IPCS, 2001a).
ハッチで囲んだ域中の括弧内は固相で分布する化合物

ヒ素はリンと同族であり土壌吸着などは同様の挙動をすると考えられるが、土壌吸着力はリン酸のほうが大きい（小山、1975）。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中におけるヒ素含量についてはデータ集録があり（農林水産技術会議事務局、1977）、その復刻版はインターネットでみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。農林水産省東京肥飼料検査所で行ったヒ素の過剰試験についての取りまとめがある（島上・井沢、1975；永井、1979a, 1979b；永井・松村、1979, 1980）。

As(III)と As(V) では植物に対する毒性が違うことについては古くから調査されている。すなわち水耕試験で春日井・南（1936）は、亜ヒ酸 (AsO_3^{2-}) では 0.1 mg L^{-1} で水稻は減収し始めるのに対してヒ酸 (AsO_4^{2-}) では 0.1 mg L^{-1} では対照無添加区での生育と変わらず、 1 mg L^{-1} 区でも減収率は亜ヒ酸区で大きいことを認めた。ただし 10 mg L^{-1} ではいずれも枯死した。石塚・田中（1962）は水耕液中で As(V) 1 mg L^{-1} 以上で水稻に生育害がみられ始め、このとき根中で 200 mg kg^{-1} 、茎葉中で 50 mg kg^{-1} を越えた。

ヒ素の過剰障害は新葉の萎凋、地上部の生育遅延として現われ、根の脱色、葉先端およ

び周辺の壊死となる。イネではリン欠乏と類似した分げつ抑制となる。

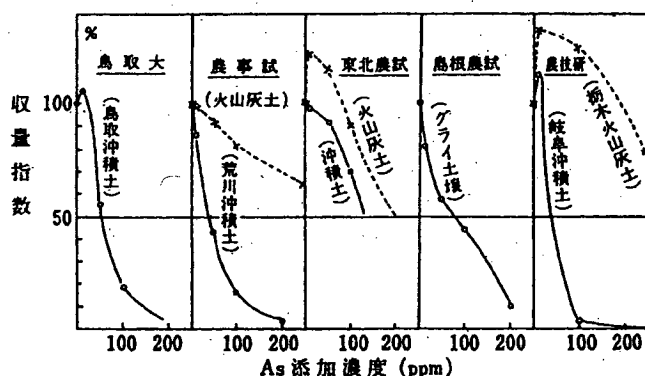
水田条件で還元を強くすると、アルシン (AsH_3) の発生による障害が推定されている (高松ら、1983)。すなわちイネワラ添加ヒ素汚染土壌ではヒ素添加土壌よりも土壌中のヒ素含量は低いのに初期生育障害は激しく、この時期にガス状ヒ素の発生を認めた。

一方、有機ヒ素化合物の毒性は、水稻の水耕試験では $\text{DMA} < \text{As (V)} < \text{MMA} < \text{As (III)}$ の順で障害が大きかった (Marin et al., 1992)。

このようなヒ素の添加形態の違いは土壌中ではあまり大きな差にならない。土壌中では酸化還元電位の影響を受け、ヒ酸 - 亜ヒ酸の酸化還元電位は鉄 (III) - 鉄 (II) の酸化還元電位より低いから、鉄が形態変化をする土壌条件では当然ヒ素も形態変化を受け、畑土壌では鉄(III)が安定であり、ここにヒ素 (III) を添加してもすぐにヒ素 (V) に形態が変わる。一方、水田土壌では鉄 (III) は還元されるからヒ素 (V) も亜ヒ酸に還元されるはずである。したがって畑作物よりも水稻でヒ素の害は大きいと考えられる。

水稻を土壌に栽培した時のヒ素の影響は図 2.1.2 に示したように、土壌の種類によって異なっている。ヒ素の吸着力の大きな火山灰土では障害は小さい(小山、1975)。

図 2.1.2 ヒ素の添加が水稻収量に及ぼす影響 (ポット土耕試験) (小山、1975)。



水田で有機物を添加するとヒ素の害を大きくし、節水栽培で土壌を酸化的に保つと害は軽減する。このような試験例は表 2.1.2 に示した。

表 2.1.2 水稻に対するヒ素による障害 (大分農技センター、1973)

As 添加量* ¹ (mg kg ⁻¹)	デンプン 添 加	収量指数		As 含有量 (mg kg ⁻¹)	
		ワ ラ	玄 米	ワ ラ	玄 米
0	なし	100	100	3.3	0.16
20	なし	89	93	8.3	0.30
40	なし	61	71	8.4	0.27
80	なし	38	47	8.6	0.34
120	なし	21	24	9.4	0.46
240	なし	枯 死		—	—
240* ²	なし	10	11	9.8	0.30
0	あり	100	100	3.8	0.17
20	あり	93	52	7.3	0.24
40	あり	42	24	10.3	0.74
80	あり	7	3	16.3	—
120	あり	枯 死		—	—

*¹対照無添加区土壌の As 含量 6.4 mg kg⁻¹. 添加区ではこの含量に上乘せ.

添加はヒ酸ナトリウム.

*²節水栽培.

このようにヒ素の障害の発生傾向はカドミウムや銅の場合と逆であり、水管理などの対策も逆になることに要注意である。ではヒ素とカドミウムの複合汚染の場合にはどうするかであるが、ヒ素の害は生育に対する直接の影響が大きく、収穫物中の濃度の上昇は大きくはない。これに対してカドミウムの場合には水稻の生育にはあまり影響がないが、収穫物中のカドミウム濃度の上昇が問題であり、しかもこの影響は出穂期以後の土壌の酸化還元電位（水管理）の影響が大きいことから、水稻の生育前期には節水して土壌を酸化的に保ち、生育後半にはたん水して土壌を還元的にするのがよいと考えられる。

過リン酸石灰中にはリン鉱石、硫酸に起因するヒ素が含まれている。このヒ素が作物生育に影響の有無については Schroeder and Balassa(1966) の報告にみられる(表 2.1.3)。この試験で用いた過リン酸石灰中のヒ素含量は 4.8 mg kg⁻¹であり、あまりヒ素含量は高くないが、少なくとも 1 作の間の影響はみられていない。

表 2.1.3 過リン酸石灰*施用した時のヒ素の影響

試 料		As 含量(mg kg ⁻¹ 現物)	
		無施用	施用
土壌(穀物)		0.99	0.99
土壌(野菜)		2.85	2.85
穀物	コムギ	2.45	1.4
	ライムギ	0.0	0.0
	ソバ	1.30	0.73
	トウモロコシ	0.0	0.0
	オオムギ	0.85	0
	平 均	0.93	0.47
野菜	マメ	0.0	0.0
	レタス	0.27	0.66
	ホウレンソウ	1.10	0.76
	ニンジン	0.74	0.12
	ジャガイモ	0.13	0
	タマネギ	0.18	0.43
	ナス	0.0	0.15
	トマト	0.0	0.0
	平 均	0.25	0.28

*過リン酸石灰中の As 4.75 mg kg⁻¹.

Schroeder and Balassa (1966).

ヒ素に対する耐性は植物種によって大きく異なる。過剰害（症状の発生および生育低下）の出にくさで分類すると表 2.1.4 のようであり、イネ科、ナス科植物が強く、マメ科植物が弱い。

表 2.1.4 ヒ素に対する植物の耐性

作 物	強	中	弱
果樹など	リンゴ、ナシ、ブドウ、 ラズベリー	チェリー、イチゴ	モモ、アンズ
穀類	ライムギ、コムギ、オートムギ	トウモロコシ	イネ
野菜	アスパラガス、キャベツ、ニンジン、 トマト、ジャガイモ、フダンソウ	ウリ、カブ、ダイコン	エンドウ、タマネギ、 インゲン、リマメ、

			ハウレンソウ
工芸作物	タバコ、ピーナッツ、ワタ	シュガービート	
牧草	スダングラス、イタリアンライグラス、 ブルーグラス	クレストホイール グラス、チモシー	アルファルファ、 クローバー、プロム グラス、カラスノエンドウ

Adriano (2001): 日本土壤肥料学会(1994).

[食品中でのヒ素の存在量]

食品中のヒ素含量については表 2.1.5 に挙げた。食品中では魚介類で高く、また海草類(特に褐藻類)では著しく高い特徴がある。この表には示していないが、バイなどの肉食性マキガイでは筋肉中に平均 67.1 mg kg^{-1} 含まれ、またエビ、カニ、シャコなどの甲殻類の筋肉中では平均 23.4 mg kg^{-1} 、褐藻類では 28.6 mg kg^{-1} であった。ただし褐藻類を主食としている藻食性魚類では平均 1.9 mg kg^{-1} 、肉食性魚類では 2.1 mg kg^{-1} と低く食物連鎖の中での差がみられている(貝瀬ら、1998)。

ただこのような魚介類、海草中では無機ヒ素化合物ではなく有機ヒ素化合物で含有されており、これらの毒性は低い(貝瀬ら、1998: 平野、1998)。

このような食品を摂取している人間におけるヒ素のバランスは表 2.1.6 に示した。ただしこの推定値は高めであり、最近の IPCS (2001) での欧米人の推定は $50-100 \text{ } \mu\text{g/日}$ の範囲である。日本人の摂取量は $182 \text{ } \mu\text{g/日}$ と推定されており(Mohri et al., 1990: IPCS, 2001)、欧米人の摂取量よりは高そうにみえる。魚介類、海草類を比較的多く摂取していることを反映しているのかも知れない。

表 2.1.5 日本における食品中のヒ素含量 (mg kg^{-1} 現物)

食 品	点数	As 含量	食 品	点数	As 含量
玄米	11	0.08-1.03	サツマイモ	5	<0.01
コムギ	3	<0.01	ミカン	3	<0.01
ソバ	3	<0.01-0.20	リンゴ	3	<0.01-0.05
ダイズ	3	<0.01-0.20	バナナ	3	<0.01
アズキ	3	<0.01-0.30	イチゴ	5	<0.01-0.40
インゲンマメ	5	<0.01-1.10	牛肉	5	0.01-0.17
ピーナッツ	3	<0.01	豚肉	3	0.07-0.17
ハクサイ	3	<0.01-0.06	鶏肉	5	0.05-1.02
キクナ	5	<0.01-0.10	鯨肉	3	0.15-0.50
ハウレンソウ	4	0.01-0.10	鶏卵	5	0.02-0.03
キャベツ	3	<0.01	牛乳	5	<0.01-0.05

レタス	3	<0.01-0.05	カレイ	16	0.40-17.5
セロリ	5	<0.01-0.50	アジ	14	0.25-3.25
キュウリ	3	<0.01	イワシ	12	1.20-4.00
ナンキン	3	<0.01-0.05	サバ	12	0.60-2.50
ナス	3	<0.01	タイ	7	0.30-4.50
トマト	3	<0.01	イカ	24	0.20-15.0
タマネギ	3	<0.01-0.05	エビ	6	0.25-17.5
ニンジン	3	<0.01-0.05	カキ	7	0.50-3.40
レンコン	3	<0.01	アサリ	5	3.00-4.20
ダイコン	3	0.01-0.05	コンブ (乾燥)	3	50.0-60.0
ゴボウ	5	<0.01	ワカメ (乾燥)	3	26.0-40.0
ジャガイモ	3	0.05-0.10	ヒジキ (乾燥)	5	12.0-40.0

日本薬学会編「衛生試験法, 注解 1990: 貝瀬ら (1998).

表 2.1.6 人間におけるヒ素のバランス(1 日当たり)

平均的濃度のヒ素を摂取した場合			
摂取量		排出量	
	As (μg)		As (μg)
食 品	890	ふ ん	675
水	10	尿	225
空 気	-	空 気	-
合 計	900		900
体内蓄積			0
最大許容量のヒ素を摂取した場合			
食 品	4790	ふ ん	3630
水	50	尿	1210
空 気	2	空 気	0.5
合 計	4842		4840.5
体内蓄積			1.5

Schroeder and Balassa (1966).

〔動物・人間に対する影響〕

ヒ素化合物の急性毒性については表 2.1.7 に示した (IPCS, 2001)。

一般に As (Ⅲ) は As(V) に比較して毒性が強い。人に対する急性毒性は、アルシン酸>亜ヒ酸塩>ヒ酸塩>有機ヒ素化合物の順であり、三酸化ヒ素の致死量は 1.5 mg kg^{-1} 、ジメ

チルアルシンでは 500 mg kg^{-1} である（厚生労働省厚生科学審議会、2003）。As (III) は細胞や酵素活性部分に存在するチオール基 (SH 基) と親和性が高く、速やかに結合するために活性阻害を生じ、原形質毒となる。As (V) は SH 基との親和性が低く、毒性が現れるのは As (III) に還元されてからといわれている（この還元は生体内でも起こる）。As (V) の排泄は比較的速い。

無機ヒ素化合物に比較すると有機ヒ素化合物の毒性は低い。海藻類ではジメチルアルシン酸 ($\text{LD}_{50} 1350 \text{ mg kg}^{-1}$)、魚介類ではトリメチルアルシン酸 (7870 mg kg^{-1})、甲殻類ではトリメチルアルシン酸、アルセノベタイン (10600 mg kg^{-1}) などとして含まれているが、これらの LD_{50} はきわめて大きい。特にアルセノベタインの LD_{50} は食塩並みであり、ほとんど無毒といってよいといわれている（貝瀬ら、1998；平野、1998）。

表 2.1.7 無機ヒ素化合物の動物に対する急性毒性 (LD_{50} 、 mg As kg^{-1} 体重)

As 化合物	動 物	経 路	LD_{50}	文 献
As_2O_3	マウス、若齢、雄	経 口	26–39	Harrison et al. (1958)
	マウス、子、雄	経 口	26	Kaise et al. (1985)
	ラット、成年	経 口	15	Harrison et al. (1958)
亜ヒ酸ナトリウム	ラット、成年	経 口	24	Done and Peart (1971)
	マウス、成年	経 口	8	Bencko et al. (1978)
	ラット、若齢	筋肉注射	21	Bencko et al. (1978)
ヒ酸ナトリウム	マウス、若齢	腹腔注射	14–18	Franke and Moxon (1936)
ヒ酸カルシウム	ラット、成年	経 口	53	Gaines (1960)
	ラット、成年、雌	経 皮	>400	Gaines (1960)
ヒ酸鉛	ラット、成年、雌	経 口	231	Gaines (1960)
	ラット、成年、雌	経 皮	>500	Gaines (1960)

IPCS, 2001.

〔肥料中の存在量〕

肥料の公定規格には硫酸塩にすべてヒ素の最大値が設定されている。この値は作物の生育障害を避ける見地から As_2O_3 として 0.5% という高い値で設定されたが、その後昭和 47 年に見直され現在のように最大量が硫酸アンモニウム、過リン酸石灰、硫酸カリウムでは主成分 1% 当たり 40 mg As kg^{-1} 、化成肥料などは同 20 mg As kg^{-1} のようになっている。

ヒ素が多いのは原料として硫化鉄鉱〔ヒ素含量 490–1200 (平均 930) mg kg^{-1} 〕を使った場合であるが、現在主として使われる単体硫黄〔ヒ素含量 4–31 (平均 12) mg kg^{-1} 〕では少ない。また硝酸法（鉛室法）で作った硫酸はヒ素、鉛などが多いが、この製法は現在わが国では用いられてなく、接触法が主力となっている。接触法ではヒ素は触媒毒とな

るので反応塔に通す前に除去され製品中でも濃度は低い。したがって通常の硫酸を使う限りヒ素最大量を越えることはほとんどない(表 2.1.8)。ただし硫酸をいったん他の工業で使った後、回収した硫酸を使った場合にはその工業に由来する特有の有害成分が混入する可能性はつねに残っている。排煙脱硫で作られる硫酸(塩)にはカドミウム、亜鉛、鉛などが混入している可能性があるが、得られる硫酸の濃度が低いので肥料に用いられるのは限られている。

表 2.1.8 年代別にみた硫酸アンモニウム、硫酸カリウム中のヒ素含量*¹

肥 料	年 代	供試点数	As 含量(mg kg ⁻¹)	
硫酸アンモニウム	1935	131	0-450	114
	1972	37	n.d.-76* ²	0.6* ³
硫酸カリウム	1935	23	0-400	15
	1972	1	1	1

*¹ 1935 年は林・米田、1972 年は農林省肥飼料検による。

*² 1 点のみ例外的に高く、それを除外すると最高は 5.2 mg kg⁻¹であった。

*³ 例外を除外、含めると 2.6 mg kg⁻¹ となる。

越野(1973)による。

昭和 48 年ころに東京肥飼料検査所で行った調査ではヒ素の含量は他の微量元素とは著しく異なった分布であった。すなわち一部に高いヒ素含量の試料があり明らかな汚染型を示していた。これは亜鉛精錬工場などで発生した回収硫酸を使っており、ヒ素含量が高かったためである。このような肥料については農林水産省の指導でヒ素除外装置を設置するようになっており、その後の肥料ではこのような高い試料は減少していると推定される。

汚泥類では公定規格で 50 mg kg⁻¹以下(乾物中)となっている。通常は数 mg kg⁻¹と低い、温泉水の流入がある場所、あるいは漁港などの下水処理場からの汚泥では数 10 mg kg⁻¹となることがある。

2. 2 ホウ素 (B) 原子量=10.81

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (12)、玄武岩 (8)、ケツ岩 (130)、石灰岩 (20)、砂岩 (30)、土壌 (20)、
海水 (4.44)、淡水 (0.015)

ホウ素鉱石 ホウ砂 5 水和物または 10 水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、
Ulexite $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、灰ホウ石 [コールマナイト、 $\text{HCa}(\text{BO}_3)_3$]、
電気石 (トーマリン)、小藤石 [$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$]

大気圏 大気 (4 ng/m^3)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (11–140)、野菜 (8–200)、哺乳動物筋肉 (0.33–1)、哺乳動物骨 (1.1–3.3)、
海産藻類 (100–160)、海産魚 (20)

集積植物 多くのアブラナ科、マメ科植物

集積動物

必須性 種子植物、青緑ソウ類、ケイ藻類に必須

毒性 植物に対しては $1\text{--}5 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ヒトに対しては 4 g/日 で害

土壌環境基準 検液 1 L 中 1 mg 以下.

水道水質基準値 1 mg L^{-1} 以下.

水質環境基準・地下水環境基準 1 mg L^{-1} 以下.

排水基準 10 mg L^{-1} 以下 (海域以外)、 230 mg L^{-1} 以下 (海域)

総説 土壌・植物 高橋 (1976)、日本土壌肥料学会 (1988)、

Kabata-Pendias (2001)、Adriano (2001)

環境中 IPCS (1998)

[化学的性状および特性]

ホウ素は植物にとって必須元素であり、微量元素としては唯一非金属元素である。岩石、土壌、海洋など分布は広いが、比較的溶解度が高い化合物が多いので高濃度に集積する場合は限られている。自然界ではホウ酸 $[\text{B}(\text{OH})_3]$ またはその塩として存在する。鉱物としては、ホウ砂 5 水和物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、または 10 水和物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) などのナトリウム塩、ulexite $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のナトリウムカルシウム塩、colemanite $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ のカルシウム塩がある。ナトリウム塩、ホウ酸はアメリカ・カリフォルニア州のモハーヴィ砂漠の塩湖(サールス湖など)での生産が多く、カルシウム塩(コールマナイト)はアメリカとともにトルコでの生産が多い。このようなホウ酸塩鉱物は産地がトルコ、アメリカ、アルゼンチン、ロシア、チリ、中国、ペルーなどに限られている。わが国は需要の全量を輸入でまかなっている。

自然界で最も分布が広い含ホウ素鉱物はホウケイ酸アルミニウムの tourmaline (トーマリン、電気石) である。比較的硬く風化を受けにくいと、土壤中に残留していることがある。しかしホウ素含量は 3.1% 程度と低くホウ素の原料には用いられない。色の美しい大きな結晶は準宝石として扱われている。

ホウ酸はごく弱い酸であり、解離度 K_a は 9.15 と低い。そのため、pH 7 以下の水溶液中では解離していない $[B(OH)_3]$ として存在し、pH 10 以上ではメタホウ酸イオン $B(OH)_4^-$ が主要な形態となる。pH 6–11 で高濃度の場合には溶解性の高いポリホウ酸イオン $[B_3O_4(OH)_4]^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 $B_5O_6(OH)_4^-$ など] が生成するが、土壤溶液中ではこのような高濃度にはならないと考えられる。

ホウ素の用途は広く、ガラス繊維、ホウケイ酸ガラス、窯業(うわ薬)、洗剤、核エネルギー産業(原子炉の制御棒) などがある。洗剤に使われる過ホウ酸ナトリウム $Na_2[B_2O_4(OH)_4] \cdot 5H_2O$ (または 1 水和物) は、その中に B-O-O-B の結合基をもっているため不安定であり、加水分解して過酸化水素を放出する性質があり、このため漂白剤として利用される。この加水分解は 70–100℃ で早い、洗濯に使われる 25–75℃ では反応促進剤を使っている。このうち洗剤に使用したものは最終的に下水に放出される。

2003 年度の PRTR データによれば、わが国では 1 年間に約 4200 トンが環境中に排出され、そのほとんどは事業所からの排出である。このほか、事業所からの廃棄物として約 2000 トン、下水道へ約 28 トンが移動された(環境省環境保健部環境安全課、2005)。

〔土壤中における存在量〕

地殻中のホウ素含量は 10、堆積岩 100、土壤中では 20 (2–70) $mg\ kg^{-1}$ である (Bowen, 1979)。世界の土壤中ホウ素含量は表 2.2.1 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 2.2.1 土壌中のホウ素含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	イスラエル	—	29—43	Ravikovitch et al. (1961)
	ニュージーランド	15.5	1—56	Wells and Whitton (1977)
	ポーランド	9	5—134	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	35	<20—100	Shacklette and Boerngen (1984)
	ロシア	15.5	—	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
レス・シルト質土壌	中国	88	48—128	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ニュージーランド	37	—	Wells and Whitton (1977)
	ポーランド	35	14—48	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	40	<20—70	Shacklette and Boerngen (1984)
壤土質・粘土質土壌	ニュージーランド	10.5	<1—32	Wells and Whitton (1977)
	ポーランド	15	3—75	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	50	7—70	Shacklette and Boerngen (1984)
Fluvisols	インド	—	4—9	Takkar (1982)
	イスラエル	—	50—85	Ravikovitch et al. (1961)
	チェコ共和国	61	48—75	Cumakov (1988)
	ニュージーランド	29	14—37	Wells and Whitton (1977)
グライ土壌	ニュージーランド	31	13—60	Wells and Whitton (1977)
レンジナ・石灰質土壌	中国	97	20—210	Quiping et al. (1984)
	イスラエル	—	100—145	Ravikovitch et al. (1961)
	ポーランド	25	1—194	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	35	<20—70	Shacklette and Boerngen (1984)
	ロシア	10.5	—	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
栗色土・褐色土	中国	61	31—92	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ニュージーランド	34.5	11—70	Wells and Whitton (1977)
	ロシア	40.5	—	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
Ferrasols	中国	60	5—300	Liu, Zhu and Tang (1983)
	インド	—	14—467	Takkar (1982)
	イスラエル	—	30—60	Ravikovitch et al. (1961)
ソロンチャク・ソロネツ	インド	34	12—81	Takkar (1982)
	ニュージーランド	44	28—67	Wells and Whitton (1977)
	ロシア	85	49—105	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
チェルノゼム	チェコ共和国	54	42—64	Cumakov (1988)

	USA	35	<20-70	Shacklette and Boerngen (1984)
	ロシア	52	47-68	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
	ユーゴスラビア	32	-	Kosanovic and Halasi (1962)
プレーリー・草地土壌	中国	54	32-72	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ロシア	38.5	27-50	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
	ユーゴスラビア	38	-	Kosanovic and Halasi (1962)
Histosol・有機質土壌	ニュージーランド	8.8	4-15	Wells and Whitton (1977)
	ポーランド	-	17-48	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	30	<20-100	Shacklette and Boerngen (1984)
	ロシア	26.5	8-47	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
森林土壌	中国	46	-	Fang, Sung and Bing (1963)
	USA	35	30-70	Erdman et al. (1976)
	ロシア	32	-	Zyrin and Zborissssshchuk (1975)
種々の土壌	チェコ共和国	65	54-76	Cumakov (1988)
	イギリス	13	4.7-21	Ure and Bacon (1978)
	ニュージーランド	15.5	2.5-47	Wells and Whitton (1977)
	ルーマニア	43	21.5-68.5	Baejescu and Chiriac (1968)
	USA	45	<20-150	Shacklette and Boerngen (1984)

Kabata-Pendias, 2001.

〔土壌中における動態〕

土壌中において溶解した形態のホウ酸塩については図 2.2.1 のように示されている (Lindsay, 1972)。ただしこの図の溶解度は相対的なものである。酸性から中性域では $B(OH)_3$ が主体であるが、pH 9.2 以上では $H_2BO_3^-$ が多くなる。しかしこのように高い pH は通常の土壌ではみられない。

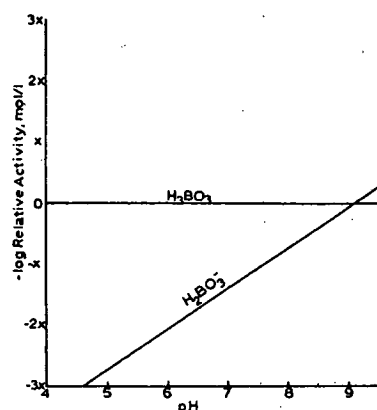


図 2.2.1 土壌における可溶性ホウ素 (Lindsay, 1972).

土壌中におけるホウ素の動態とその規制する要因については玉井 (1963) の研究がある。これによると、ホウ素はアロフェン系土壌で吸着が多く、カオリン系とモンモリン系土壌では同程度であった。ホウ素の吸着には土壌の陰イオン交換容量、リン酸吸収係数、遊離酸化アルミニウム・鉄の含量、全炭素含量、および粘土含量が影響した。吸着には他の陰イオンは影響しなかったが、多量のリン酸イオンはアロフェン系土壌におけるホウ素吸着を減少させた。吸着に及ぼす pH の影響はアロフェン系土壌では大きかったが、結晶性粘土鉱物を主体とする土壌では小さかった。また土壌による吸着は Langmuir 等温吸着式に当てはまった。

ホウ素がアロフェン系土壌で吸着が多く、Langmuir または Freundlich 等温吸着式に適合することなどについては、その後多くの研究がある (Adriano, 2001)。

〔土壌 - 植物系における動態〕

ホウ素は植物の必須元素であり、植物の細胞壁の形成や機能に関与している。欠乏すると通導組織の発達が阻害され、糖の移行性が低下するなどの障害が知られている。動物にとっては必須とはなっていない。動物には細胞壁がないので必要性がないのかも知れない。

作物のホウ素欠乏については多くの研究がある。山本 (1960) はナタネ、ビールムギの稔実障害、ダイコン、ハクサイの心腐病がホウ素欠乏による生理障害であることを明らかにした。欠乏する土壌は砂質土壌、排水が良好で乾燥しやすい土壌、あるいは石灰を過剰に施用した土壌で、特に降雨の少ない年に多かった。欠乏の発生しやすい作物はナタネ、ダイコン、ハクサイなどのアブラナ科植物であり、イネ、オオムギ、コムギなどのイネ科植物ではほとんど欠乏はみられない。品種による差も認めた。欠乏の発生する作物に対してはホウ砂、FTE (熔成微量要素複合肥料)、ホウ素入り複合肥料の施用が効果的であるほか、トロナ産カリ肥料、草木灰、都市灰も効果があつた。このうちトロナ産カリ肥料については後記する。

牧草中のホウ素については総説がある (高橋 (達)、1978)。イネ科およびマメ科牧草中のホウ素含量は表 2.2.2 に示した。日本のデータは高橋(達)らによるものである (Takahashi, et al., 1977)。

表 2.2.2 イネ科およびマメ科牧草中のホウ素含量 (mg kg⁻¹ 乾物中)

国名	イネ科牧草		マメ科牧草	
	平均	範囲	平均	範囲
イギリス	26	—	—	—
チェッコ共和国	22	14-30	—	—
フィンランド	4.9	3.9-6.3	—	—
ドイツ	—	—	—	20-50*
(別研究者)				20-60
(別研究者)	—	—	—	30-100*
ハンガリア	5.8	1.0-7.9	33	20-35
日本	4.9	1.6-12	21	12-35
ポーランド	5.6	1.0-15.6	14	11.3-16.5
ニュージーランド	5.2	1.7-10.0	26*	3-120
USA	7.4	<5-20	22	10-70
ロシア	5	2-10	40*	32-50
(別研究者)	—	—	26	10-40
ユーゴスラビア	—	—	78	70-97

*アルファルファ

Kabata-Pendias, 2001.

表 2.2.3 欠乏、適正および過剰の場合の作物体中ホウ素含量 (mg kg⁻¹ 乾物)

作物	部位	欠乏	適正	過剰
シュガービート	新しく成熟した葉身	12-40	35-200	
	完全に展開した中位の葉	<20	31-200	>800
カリフラワー	花蕾生成前の全地上部	3	12-23	
	葉	23	36	
	花蕾が5%生成した時の葉	4-9	11-97	
ブロッコリー	葉		70	
	花蕾が5%生成した時の葉	2-9	10-71	
芽キャベツ	結球が生成し始めた時の葉身	6-10	13-101	161
ニンジン	成熟した葉身	<16	32-103	175-307
	葉	18		
トマト	成熟した若い葉	<10	30-75	>200
	全植物 15 cm 高さ	<12	51-88	>172

セロリー	葉柄	16	28-75	
	小葉	20	69-432	720
ジャガイモ	32 日 齡 の 葉		12	>180
	播種後 75 日の完全展開葉	<15	21-50	>50
ライグラス	生長の速い時期の全植物体		6-12	>39-42
カ ブ	根が肥大する時期の全植物体	<9	96-127	
ダイズ	開花時期の成熟葉	9-10		63
ストローベリー	生長が活発な時期の葉			123
タバコ	芯どめ時期の葉			169
マ メ	43 日 齡 の 植 物 体		12	>160
矮性ソラマメ	葉および茎（地上 50 mm で切る）		44	132
	莢	28	43	
エンドウマメ 白	播種後 1 か月の地上部		36-94	144
キュウリ	最初の収穫 2 週後の中心茎の成熟葉	<20	40-120	>300
ピーナッツ	30 日 齡 の 若 い 葉 身		54-65	>250
アルファルファ	開花始期の地上部	<15	20-40	200
	開花直前の地上上部 1/3	<20	31-80	<100
	10%開花期の全植物体	8-12	39-52	99
アカクロパー	蕾期の全地上部	12-20	21-45	>59
	開花期の地上上部 1/3		20-60	>60
オーチャードグラス	蕾期の全地上部	14	30-45	>68
チモシー	出穂期の全植物体		3-93	>102
牧 草	開花前 1 番刈時期の地上部		10-50	>800
トウモロコシ	全植物 20 cm 高さ		8-38	>98
	穂生成期の全地上部	<9	15-90	>100
コムギ	ぶんげつ期の地上部	2.1-5.0	8	>16
	わら	4.6-6.0	17	>34
秋播きコムギ	全植物 40 cm 高さ	<0.3	2.1-10.1	>10
エンバク	播種後 47 日			<105
	ぶんげつ期の地上部	<1-3.5	6-50	>30-400
	わら	3.5-5.6	14-24	>50
オオムギ	ぶんげつ期の地上部	1.9-3.5	10	>20
				50-70
	わら	7.1-8.6	21	>46

Adriano (2001) による（ただし針葉樹、被子植物については省略）。

ホウ素含量は海生の生物で高い傾向があり、褐藻では 120 mg kg^{-1} という高い値が報告されている。双子葉植物ではマメ科、アブラナ科の植物で高く、単子葉植物ではイネ科植物で特に低い（高橋（英）、1976）。作物中での欠乏、適正、過剰の場合のホウ素濃度については表 2.2.3 に挙げる（Adriano, 2001）。

作物でホウ素欠乏が起きる条件には様々なものがある。土壌が酸性な場合に降雨やかんがい水によって溶脱され土壌で欠乏となりやすい。ただし石灰施用をして酸性矯正のみを行うと植物によるホウ素の吸収が抑制され、植物にホウ素欠乏が発生することがある。pH の影響については図 2.2.2 に示した（Adriano, 2001）。ほぼ非解離の B(OH)_3 の量に関係しており、メタホウ酸イオン B(OH)_4^- は吸収されにくい。

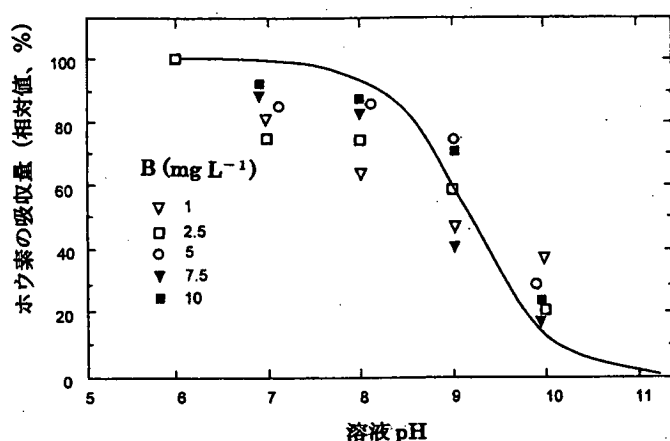


図 2.2.2 ホウ素の植物による吸収(相対値)に及ぼす pH の影響 (Adriano, 2001).
pH 6 の吸収量 = 100. 実線は非解離 B(OH)_3 の比率.

土壌が乾燥すると植物がホウ素を吸収しにくくなる。ハウスでは土壌が乾燥しやすいのでホウ素欠乏が発生しやすい。ホウ素の要求性には植物種間差が大きいので、あまり要求量の大きくない水稻が生育していた水田をミカン園に転換した場合にミカンにホウ素欠乏が発生した事例もある（高橋(英)ら、1980）。

海水のホウ素濃度はかなり高く平均 4.44 mg L^{-1} (Bowen, 1979) であり、そのため海水の影響を受けている海成の堆積土壌で植物に過剰害が現われることがある。またホウ素含量の高い岩石由来の土壌、乾燥地帯の土壌などでもホウ素の過剰害が発生する (Adriano, 2001)。しかし多雨条件下の日本の土壌では溶脱がありホウ素が蓄積していることは通常はない。過剰害がみられるのはほとんどが肥料などから過剰に（誤って）ホウ素が施用された場合、またはハウス土壌である。

ホウ素の過剰害は作物によりやや異なっているが、土壌中ホウ素が 5 mg kg^{-1} 以上になると発芽が抑制され、イネ科植物では 10 mg kg^{-1} 以上、アブラナ科植物では $20-30 \text{ mg kg}^{-1}$ 以上で生育害が認められる。

工場廃水や湧水でホウ素の高い水が流入した水田で生育する水稻では、水溶性ホウ素が

10 mg L⁻¹くらいでは生育にあまり影響がないが、20 mg L⁻¹になると葉が褐色になり、40 mg L⁻¹以上ではほとんど枯死する。被害を受けた稲わらでは 40–60 mg kg⁻¹、もみがらで 30–100 mg kg⁻¹、玄米で 10–40 mg kg⁻¹ も含まれていた。かんがい水中のホウ素濃度は 0.5 mg L⁻¹ 以下であることが必要である（高橋(英)ら、1980）。

タマネギ、ハウレンソウ、シロナでは土壤中ホウ素濃度が 5–10 mg kg⁻¹ では害はみられないが、50 mg kg⁻¹ では過剰害が著しかった。またマメ類では土壤中ホウ素濃度が 7–8 で葉に褐色斑点が生じ、のちその部分は壊死した(高橋(英)ら、1980)。

太平洋戦争前のトロナ産（カリフォルニア州サールス湖）のカリ肥料ではホウ素が高く過剰害が発生したことがあり、そのためカリ肥料中でのホウ素が有害物質として公定規格で制限された。しかしその後、製造工程が改良されたこと、カリ肥料の産地がカナダなど変わったため、このようにホウ素含量が高いカリ肥料はわが国ではみられなくなった。公定規格におけるカリ肥料中のホウ素の規制も昭和 31 年に削除された。

最近、溶脱がないハウスでは連用したホウ素が土壤中に蓄積して害が発生する可能性が指摘されている。愛知県蒲郡地方のハウスミカンで果実の着色期ころから旧葉の先端部から黄化する症状が認められ、症状が激しい場合には旧葉、新葉ともに黄化症状が発生し、落葉、樹勢の低下、果実の減少がみられた（武井・津田、1985）。この障害発生は、土壤中の熱水可溶性ホウ素が 1 mg kg⁻¹ 以上であり、2.5 mg kg⁻¹ 以上では激しい症状を示した。ミカン葉中のホウ素は 150 mg kg⁻¹ 以上で発症した。障害発生ハウスではビニルを除去し 1 年以上露地状態でホウ素の洗脱が必要であった（武井、1988）。

ホウ素は欠乏と過剰の差が小さいので必ず土壤診断を受けてホウ素の施用を続けるかを決定するのが重要である。

〔食品中での存在量〕

食品中のホウ素含量は表 2.2.4 に挙げた（IPCS, 1998）。また植物性食品中および穀物類中の含量については表 2.2.5、表 2.2.6 にそれぞれ示した（Kabata-Pendias, 2001）。ホウ素の主な供給源は果実、野菜、マメ類、ナッツであり、肉、魚、穀物からの供給は少ない。

表 2.2.4 食品中のホウ素含量 (mg kg^{-1} 現物当たり)

食 品	Hunt et al. (1991)	Anderson et al. (194)
果実 リンゴ 生	2.73	2.38
リンゴジュース	1.88	2.41
リンゴソース	2.83	1.04
バナナ 生		3.72
サクランボウ	1.47	0.92
ブドウジュース	2.02	2.06
オレンジジュース	0.41	1.59
モモ 缶詰	1.87	
ナシ 缶詰	1.22	
乾燥果実 ナツメ	9.2	
ブルーベリー	27	21.5
ブドウ	25	19
野菜 マメ 緑色	0.46	1.56
ブロッコリー 花	1.85	
ブロッコリー 茎	0.89	
レタス、結球	<0.015	
ニンジン 缶詰	0.75	
ナッツ アーモンド	23	
ヘーゼルナッツ	16	
ピーナッツ	18	13.8
肉 牛肉	<0.015	<0.05
鶏肉 胸肉	<0.015	0.09
ターキー 胸肉	<0.015	
牛乳・乳製品 チーズ	<0.015	0.19
牛乳 2%	<0.015	0.23
穀物製品 パン 白 強化	0.20	0.48
コーンフレーク 強化	0.31	0.92
コムギ粉 白	0.28	
ヌードル 卵 乾燥 強化	0.37	
コメ 白 インスタント	<0.015	
スパゲッティ 乾燥 強化	<0.015	
その他 ケチャップ	0.85	1.39

卵 均質化	<0.015	0.12
蜂蜜	7.2	6.07
ジェリー ストロベリー	0.41	
ジェリー ブドウ	1.47	1.86
砂糖 白	<0.015	0.29
飲み物 ワイン		3.5
ビール	1.8	0.13

* 濃度 mg L⁻¹.

IPCS (1998).

表 2.2.5 植物性食品中のホウ素含量 (mg kg⁻¹)

植 物	部 位	乾物当たり	灰分当たり
スイートコーン	子実	1.5	58
マメ	莢	13	180
キャベツ	葉	14	140
レタス	葉	1.3	93
ニンジン	根	9.9	140
タマネギ	塊茎	10	250
ジャガイモ	塊茎	6.1	58
トマト	果実	6.1	58
リンゴ	果実	8.3	455
オレンジ	果実	9.4	260

Kabata-Pendias (2001).

表 2.2.6 穀類子実中のホウ素含量 (mg kg^{-1})

穀類	国名	平均	範囲
オートムギ	カナダ	0.7	—
	イギリス	3.3	—
	ポーランド	2.0	1.9–2.3
	フィンランド	1.2	0.9–1.3
	USA	2.2	1.6–3.8
	ロシア	6.8	5–8
オオムギ	イギリス	3.4	—
	フィンランド	1.0	0.7–1.1
	USA	1.6	0.9–2.3
	ロシア	6.6	5–9
コムギ	ポーランド	0.8	0.3–1.5
	フィンランド	1.2	1.1–1.2
	(春播き) USA	1.9	0.8–4.3
	(秋播き) USA	1.8	0.8–3.5
	ロシア	6.8	1–15

Kabata-Pendias (2001).

〔動物・人間に対する影響〕

ラット、マウス、イヌにホウ酸またはホウ砂を餌または飲料水で与えた場合、精巣に対する障害が認められている。またラット、マウス、およびウサギでは発生毒性も観察されている。ラットを用いた催奇形性試験では胎児の体重増加抑制に基づいて NOAEL (悪影響が観察されない水準) は $9.6 \text{ mg kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ とされた。LOAEL (最小悪影響観察水準) としては $13 \text{ mg kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ で胎児の体重差 (約 5%) および肋骨の異常が観察された (IPCS, 1998)。変異原性試験では陰性であり、ホウ酸あるいはホウ砂には遺伝子障害障害性はないと考えられている。ラットとマウスにホウ酸を与えたを長期試験では発ガン性は認められず、人間に対しても発ガン性のある物質に分類されていない (IPCS, 1998)。

このような試験を基に NOAEL 9.6 mg kg^{-1} に不確実係数 100 を掛けて (通常、不確実係数は 10 であるがホウ素の毒性に関しては種々の論争があることから安全をみて 100 とした)、ホウ素の TDI (1 日許容摂取量) は $0.096 \text{ mg kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ とするべきと厚生科学審議会では結論した (厚生科学審議会生活環境水道部会・水質管理専門医委員会、2003)。

ホウ酸やホウ酸ナトリウムは古くから防腐剤、消毒薬として用いられてきたが、火傷や傷ついた皮膚から吸収されたときの毒性が指摘され、現在では目の洗浄・消毒に限定して使用されている (環境省環境保健部環境安全課、2005)。

〔肥料中の存在量〕

アブラナ科などの野菜や果樹にはホウ素欠乏が多くみられることから、野菜・果樹用の肥料にはホウ素が添加されていることが多い。過剰が激しい場合には水溶性のホウ酸やホウ酸ナトリウムが葉面散布されることがある。ただ水溶性塩類では施肥むらなどにより過剰障害が発生しやすいので複合肥料に添加するか、あるいはクエン酸可溶性の肥料〔BM 熔成リン肥や FTE (fritted trace elements、公定規格では熔成微量元素複合肥料)〕を使うことが多い。ホウ素の施用量は通常 10 a 当たり 0.2–0.4 kg B である。

わが国ではホウ素を多く含む岩石がないので、ホウ素原料の全量を輸入している。太平洋戦争後、国内資源を利用する見地から岩手県宮古市に産する小藤石〔ことういし、 $\text{Mg}_3(\text{BO})_2$ 〕を肥料化することが試みられた（例えば粉末を過リン酸石灰に混合し加熱）。しかしその後、ホウ酸塩が多量に輸入されるようになってこの国産化は実現しなかった。

太平洋戦争前に輸入されたサールス湖トロナ社産塩化カリウムには相当のホウ酸塩を含むことがあり、場合によっては植生害となることから昭和 25–31 年の公定規格では無水ホウ砂 0.5% ($\text{B } 1070 \text{ mg kg}^{-1}$) 以下と規定されていた。しかし前記のように、技術の進歩で B 含量が低下し、むしろ微量元素としてプラス面が多いことから昭和 30 年代になって規格から除外された。

石炭の燃焼灰（フライアッシュ）中には、石炭の起源にもよるが、ホウ素含量が高いことがあり、 1900 mg kg^{-1} という高い値も報告されている (IPCS, 1998)。このホウ素の肥効が現われるためフライアッシュの肥料利用が進められてきた。ケイ酸カリ肥料は、始めはこのホウ素の有効利用をするために開発された（クエン酸可溶性ホウ素が 0.1% 保証されているのはそのため）。しかしその後、この肥料は水稻などのホウ素要求量のあまり高くない作物に需要が伸びている。燃料の石炭が変わってホウ素含量が少ないフライアッシュとなる場合もあり、その場合にはホウ酸塩を製造時に添加しているが、ホウ素要求量の少ない作物に使うのであればホウ素の保証にはあまり意味はない。

現在肥料中のホウ素で注意しなければならない点は農耕地からの溶脱により地下水中のホウ素濃度が影響されるかである。すなわち平成 11 年の地下水環境基準、平成 13 年の土壌の汚染に係る環境基準の改正により、地下水または溶出試験の検液中でホウ素濃度は 1 mg L^{-1} と規制値が設定されたことから、農耕地に施用した肥料などの影響が注目されるようになった。

リン鉱石、リン酸肥料自体のホウ素の溶出については表 2.2.7 のような測定値がある。いずれも地下水環境基準である 1 mg L^{-1} を大きく上回ることはなかった（日本肥料アンモニア協会、私信）。この濃度は肥料そのものからの溶出濃度であり、肥料工場から排水中に直接流出した場合を想定している。

表 2.2.7 リン鉱石、リン酸肥料中のホウ素と溶出濃度

試 料	ホウ素含量 mg kg^{-1}	溶出濃度 mg L^{-1}
リン鉱石		
モロッコ	16	0.02
ヨルダン	16	0.10
中 国	6	0.06
フロリダ	34	0.11
リン酸肥料		
粒状過リン酸石灰	140	1.12
重焼リン	16	1.08
ようリン	20	0.04

日本肥料アンモニア協会資料.

土壤に施用したあとは希釈によりさらにずっと低くなる。ホウ素の施用量は上記のように 10 a 当たり 0.2–0.4 kg である。このホウ素が作土 10 cm 深さに均一に混合されると土壤中ホウ素濃度は $2\text{--}4 \text{ mg kg}^{-1}$ (土壤の密度 1 として) となる。このホウ素が全量、降雨により溶出したとしても溶出水中の濃度は $0.4\text{--}0.8 \text{ mg L}^{-1}$ にしかならない (浸透水量を 500 mm として)。作物のホウ素過剰が現われる土壤中ホウ素濃度はもっとも過剰に鋭敏なマメ類で 5 mg kg^{-1} であり、この過剰なホウ素が降雨 (水量 500 mm として) で溶脱されずとして、その濃度は 1 mg L^{-1} である。すなわち施用したホウ素が溶脱して地下水のホウ素濃度が環境基準に到達するのは、作物のホウ素過剰が現われる濃度であり、適正な管理をした農耕地ではありえない。

表 2.2.8 下水中のホウ素含量 (mg L^{-1})

国・地域	B (mg L^{-1})	文 献
USA (工業排水)	0.4-1.5 最高 4.05	Banerji (1969)
ヨーロッパ(家庭・工業)	2 最高 5	Butterwick et al. (1989)
エジプト (下水)	0.32-0.38	El-Hassanin et al. (1993)
スウェーデン (放流水)	0.34-0.44	Ahl and Jonsson (1972)
スペイン Alicante (工業)	1.45	Navarro et al. (1992)
Elche (工業)	3	Navarro et al. (1993)
イギリス 公共下水	1.21-3.96 範囲	Waggott (1969)

IPCS (1998).

ホウ酸塩を洗剤に緩衝材、軟水化、漂白を目的に使用するため下水および汚泥にはホウ素が検出される (Adriano, 2001)。下水の分析値を表 2.2.8 に挙げる (IPCS, 1998)。下水放流水をマツ林に長期間散布してホウ素の害が発生した事例が報告されている (Adriano, 2001)。下水中のホウ素は下水汚泥に濃縮するので汚泥中のホウ素含量は数 100 mg kg^{-1} に達することがある。アメリカ東中部州の 100 か所の下水処理場での調査によるとホウ素含量は $4-757 \text{ mg kg}^{-1}$ (乾物) であり、中央値 28 mg kg^{-1} 、平均値 109 mg kg^{-1} であった (McCalla et al., 1977)。ただしホウ素 13 mg kg^{-1} を含有する汚泥を 112 t ha^{-1} 施用しても植物中のホウ素濃度が高くなることはなかった (Dowdy and Larson, 1975; Adriano, 2001)。

2. 3 カドミウム (Cd) 原子量=112.40

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (0.09)、玄武岩 (0.13)、ケツ岩 (0.22)、石灰岩 (0.028)、砂岩 (0.05)、
土壌 (0.35)、海水 (0.00011)、淡水 (0.0001)

カドミウムを含有することが多い岩石 閃亜鉛鉱 (ZnS) に随伴

大気圏 大気 ($0.5-620 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.1-2.4)、野菜 (0.05-0.9)、哺乳動物筋肉 (0.14-3.2)、哺乳動物骨
(1.8)、海産藻類 (0.3-2.5)、海産魚 (0.1-3)

集積植物 植物 *Thraspi* など

Agaricus などのキノコ類、*Ostrea* 属などの軟体動物の肝臓、
哺乳動物のジン臓

必須性 なし (生物中ではメタロチオネイン、メチルカドミウム化合物などとして存在)

毒性 植物に対しては $1-100 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、ネズミに対しては $10-20 \text{ mg/日}$ で害作用

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.01 mg 以下であり、かつ農用地においては米中で 1 mg kg^{-1}
未満. 含有量基準 150 mg kg^{-1} 以下.

水道水質基準 0.01 mg L^{-1} 以下.

水質環境基準・地下水環境基準 0.01 mg L^{-1} 以下.

総説 土壌・植物 浅見・平田・能川 (1986)、日本土壌肥料学会 (1996)、

Lagerwerff (1972), Alloway (1995b), McLaughlin and Singh (1999),
Kabata-Pendias (2001)、Adriano (2001)

集積植物 長谷川 (2002、2004)

環境中 IPCS (1992a, 1992b)

動物・人間 Schroeder and Balassa (1961)、Chaney et al. (1999)

植物あるいは動物に対して非必須元素でありながら、土壌科学あるいは植物栄養学の分

野でもっとも関心をもたれた元素はおそらくカドミウムであろう。カドミウムが生物にとって脅威となっている理由には次がある (Singh and McLaughlin, 1999)。

- 1) 非必須性元素であり、非代謝性元素であること
- 2) 植物にとって障害とならない濃度であっても人間に対して毒性があること
- 3) 土壌 - 植物系において、他の金属元素に比較して易動性があり吸収・移行されやすいこと
- 4) 人間に対する毒性に蓄積性があること

人間に対するカドミウムの負荷はほとんどが食品を経由するものであるが、喫煙、あるいは職業的暴露も同様に重要と考えられている。

カドミウムの人間に対する影響についての研究は、Schroeder and Balassa (1961) が最初といわれている。彼らは、カドミウムが動物体内で蓄積すること、ホメオスタシス (恒常性) が働かず過剰を摂取するとそれを全部排出することができないこと (亜鉛などでは摂取量が多くなると排出も多くなり体内で蓄積しない)、開発先進国の人の体組織では後発国の人の体組織よりカドミウム濃度が高いこと、高血圧との関係などについて報告した。さらに作物による肥料中のカドミウムの吸収についても研究した (Schroeder et al. (1967)。

世界で始めてカドミウムの人間に対する障害が報告されたのは富山県神通川流域におけるイタイイタイ病であり、1960 年代後半のことである。その後、群馬県安中の亜鉛精錬所付近での汚染が明らかになり、この時の死亡者のじん臓を Schroeder が分析し、灰中で数 $1000-10000 \text{ mg kg}^{-1}$ という異常値が発表され社会的な衝撃となった (当時の新聞)。その後、各地の水田でカドミウム汚染が発見され、玄米中のカドミウム濃度の規制に至った。土壌とコメのカドミウム汚染については詳しく報告されている (浅見、1997、2005)。

カドミウムはリン鉱石中での含量が比較的高く、数 - 数 10 mg kg^{-1} であり、肥料中にも検出される。下水汚泥中でも数 - 数 10 mg kg^{-1} が定量される。そのため昭和 46 年にリン酸質肥料にカドミウムの規制値が設定され (浅野、1970)、さらに数年後複合肥料などにもカドミウム規制が拡張された (豊田、1975)。肥料中のカドミウムの規制は当時、世界で最初のことであった。この対応で肥料中のカドミウムの問題は一件落着となった。

環境庁は昭和 59 年に下水汚泥を施用した土壌管理基準を設定し、具体的には亜鉛濃度で規制した。これは汚泥中の亜鉛濃度あるいは施用量を規制すればこれが同時にカドミウムの規制になると想定されたからである (自然界においてカドミウム/亜鉛の比率はほぼ一定の範囲にある。当時の分析技術ではカドミウムで細かく規制すると種々のトラブルが予想された)。

カドミウムについての研究はその後、欧米諸国で盛んになり、人間の健康、特に腎臓に対する影響が研究され、WHO で人間に対する一日許容量が確立された。これに対して食品などからの人の摂取量がすでにこの許容量の 75% にまで達している可能性が指摘され、大きな関心事となった (Johnston and Jones, 1995)。EU ではすべての工業生産においてカ

ドミウムの使用が禁止され（ニカド電池の禁止など）、食品中の濃度が規制された。土壌 - 植物 - 動物 - 食品ルートにおけるカドミウムの挙動が問題となり、肥料中のカドミウムについても規制が EU で議論されている（詳細は 6.2 参照）。

土壌・植物中におけるカドミウムの動態などについては浅見ら（1986）、日本土壌肥科学会（1996）の総説があり、また最近は Alloway（1995b）、McLaughlin and Singh（1999）、Kabata-Pendias（2001）などのすぐれた著書がある。ただし海外の本は日本の研究についてはあまり引用されてなく、水田土壌についての記述も欠けているものがある。

〔化学的性状および特性〕

カドミウムは融点が低く（321.1℃）、柔らかく加工が容易な金属である。亜鉛の精錬の際に副産されるので生産量は亜鉛の生産量にほぼ比例している。用途としては、①耐腐食性に優れることから電子機器などの仕上げメッキ用、②塩化ポリビニルの柔軟化材、③プラスチック、ガラスの黄色色素、④ニッケル・カドミウム電池、⑤各種合金がある。カドミウムの生産量・消費量とも日本は飛びぬけて世界一であり続けており、特に電池での消費が多い。2000 年以降、生産量では中国が日本に追いついている（浅見、2005）。

〔地殻および土壌での存在量〕

地殻中のカドミウムの平均は 0.11、堆積岩 0.17、土壌で 0.35 (0.01–2) mg kg^{-1} と推定されている（Bowen, 1979）。世界各国における土壌中含量の測定例は表 2.3.1 に示した。わが国の農耕地におけるカドミウム含量についての環境庁が行った結果は表 2.3.2 に挙げる。

表 2.3.1 世界の土壌中のカドミウム含量 (mg kg^{-1} 非汚染土壌)

国 名	Cd 含量	文 献
ヨーロッパ		
Angelone and Bini, 1992		
オーストリア	0.20 算術平均	
ベルギー	0.33 算術平均	
デンマーク	0.24 算術平均	
フランス	0.74 算術平均	
ドイツ	0.52 算術平均	
ギリシャ	7.40 算術平均	
イタリア	0.53 算術平均	
オランダ	1.76 算術平均	
ノルウェー	0.95 算術平均	
スペイン	1.70 算術平均	
イングランド・ウェールズ	0.70 算術平均	
スコットランド	0.47 算術平均	
スウェーデン	0.22 算術平均	Alloway, 1995

ポーランド 砂土	0.30 算術平均	Kabata-Pendias et al., 1992
レス	0.46 算術平均	
壤土	0.53 算術平均	
オーストラリア		
無施肥田園土壌	0.05-0.97	McLaughlin et al., 1996
施肥田園土壌	0.09-0.82	
北アメリカ		
カナダ/サスカチュワン		Mermut et al., 1996
表土	0.58 算術平均	
下層土	0.47 算術平均	
カナダ/US プレリー	0.28 算術平均	Garrett, 1994
アメリカ合衆国	0.18 幾何平均	Holmgren et al., 1993
	0.27 算術平均	Holmgren et al., 1993
	0.27 算術平均	Alloway, 1995
	0.35 幾何平均	Sposito and Page, 1984
世界平均	0.62 幾何平均	Ure and Berrow, 1982
中 国* ¹	0.10-0.19	楊・久保井、1989
台 湾* ¹	n.d. -0.22	Chen, 1992
日 本* ¹	n.d. -2.2	日本土壤協会、1984

*¹ 日本土壤協会(1999). n.d. = 検出されず.

Traina (1999) に日本土壤協会 (1999) (*¹) を加筆.

表 2.3.2 日本の農耕地におけるカドミウム含量 (mg kg⁻¹ 乾土、強酸分解法)

	点 数	表 層 土			下 層 土		
		中央値	95%値	範 囲	中央値	95%値	範 囲
全体	687	0.39	0.89	n.d.-2.30	0.23	0.80	n.d.-1.40
除く樹園地	633	0.38	0.84	n.d.-2.30	0.24	0.80	n.d.-1.40
水田	231	0.40	0.80	tr.-2.30	0.23	0.70	tr.-1.00
畑	166	0.40	0.93	n.d.-2.30	0.30	0.74	n.d.-1.40
樹園地	54	0.40	1.20	0.10-2.30	0.21	1.05	n.d.-1.20
林地	236	0.30	0.88	tr.-1.80	0.20	0.82	n.d.-1.40
砂丘未熟土	17	0.20	2.30	n.d.-2.30	0.10	1.40	n.d.-1.40
火山灰土	164	0.30	0.80	0.10-1.80	0.27	0.68	n.d.-1.40
褐色森林土	125	0.20	0.67	tr.-1.80	0.20	0.75	tr.-1.40

湿性台地土	41	0.40	0.69	tr-0.80	0.31	0.65	0.10-0.80
赤黄色土	86	0.30	1.10	tr-2.30	0.15	1.05	n.d.-1.30
低地土	233	0.40	0.82	tr-1.10	0.26	0.71	n.d.-1.21
黒泥・泥炭土	21	0.49	1.67	0.10-2.30	0.43	0.87	tr-0.90

n.d. = 検出されず. tr. = ごく少量.

日本土壌協会 (1984): 日本土壌肥料学会 (1996).

土壌には母岩に由来するカドミウム以外に各種起源からの添加がみられる。これらの寄与度について推定は表 2.3.3 に示した(Alloway and Steinnes, 1999)。さらに詳細な推定は IPCS (1992 b) などで見ることができる。

表2.3.3 カドミウムの人工的土壌投入量の推定

起 源	含 量 (mg kg ⁻¹)	土壌への投入 (g ha ⁻¹ 年 ⁻¹)
大気降下物		
湿/乾降下物 (通常)	—	<1.1-9.0
湿/乾降下物 (精錬所)	—	25-1000
道路粉塵	1.5-12	—
ゴムタイヤの磨耗	20-90	—
燃焼炉フライアッシュ	2.6-68	—
土壌への施用		
リン肥料	0.2-345*1	0.3-8.9
副産セッコウ	<6.0	—
下水汚泥	<1-3410	150以内
堆肥	0.26-11.7	—

*1 1.0-641 mg Cd kg⁻¹ P

Alloway and Steinnes, 1999.

〔土壌中での動態〕

土壌・植物におけるカドミウムの動態についていくつかの総説がある (Lagerwerff, 1972: Chaney and Giordano, 1977: Singh and McLaughlin, 1999: 浅見ら, 1986: 日本土壌肥料学会, 1996)。汚染土壌についての研究は渋谷 (1979)、Iimura (1981) などに、またカドミウム汚染土壌とコメについては浅見 (2005) が詳しい。

土壌中のカドミウムは表層で下層土より高いことは表 2.3.2 の調査結果でもみることができる。施肥などが行われていない森林土壌においてもカドミウム濃度は下層土に比較して表層で高いことから、植物により吸収されたカドミウムが落葉枝などにより土壌の表層に

戻り、蓄積すると推定された。ヒ素についてはこのような表層での集積はみられなかった（渋谷、1979；深見、1996）。ただし後記の Rothamstead 研究所における長期連用試験区での調査では大気降下物の影響と推定している。

土壌中カドミウムの分画法はいくつかの方法が提案されている。各画分のカドミウムは土壌溶液を介して平衡状態にあり、土壌の pH、酸化還元電位、共存する有機物あるいは塩類濃度などに影響されている。土壌溶液中で安定なカドミウムの形態については図 2.3.1 に示した。実際には有機物との錯体などとして存在するカドミウムもあり、さらに複雑である。またこの図では酸化還元電位 (Eh) の影響を考慮に入れていないが、水田土壌中では Eh の低下に伴う硫化物の生成がもっとも重要であり（図 2.3.2）、これが水稻によるカドミウム吸収に決定的な影響を与えている（伊藤・飯村、1975）。

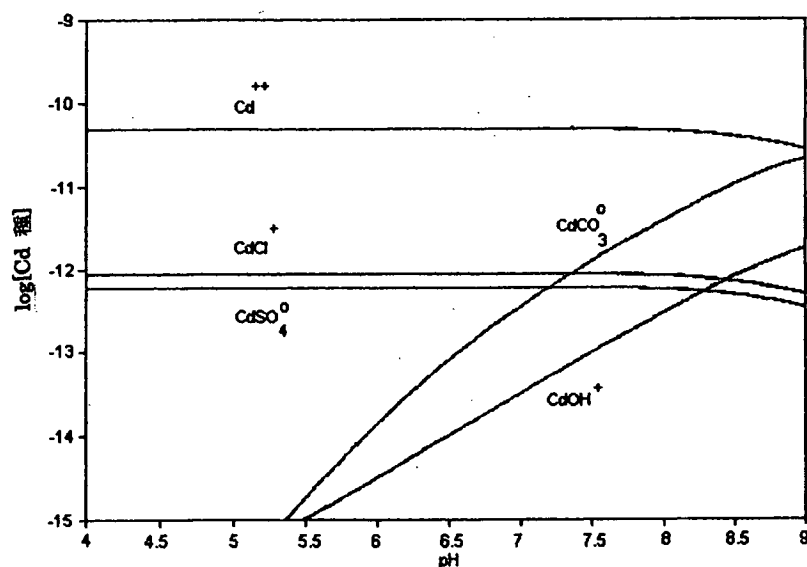


図 2.3.1 土壌水中におけるカドミウム種の安定域 (IPCS, 1992).

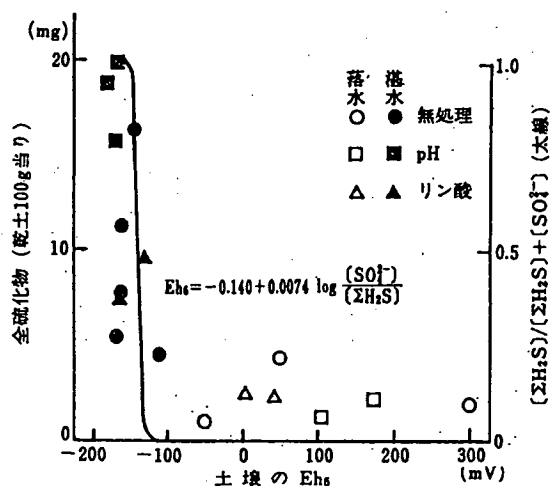


図 2.3.2 土壌の酸化還元電位 (Eh) の変化と硫化物の生成 (伊藤・飯村、1975).

土壌溶液中での難溶性カドミウム塩類の溶解性は図 2.3.3 に示した(伊藤・飯村、1975)。硫化カドミウムの溶解度の低いことは明白である。リン酸カドミウムは pH が高いと溶解度は低下するが、pH6-7 付近でも 0.1 mg L^{-1} 以上となる。かんがい水中で 0.01 mg L^{-1} (飲料水の基準)であつても水田ではカドミウムは集積し水稻によるカドミウム吸収が増加する(伊藤・飯村、1974) ことからリン酸塩となつても吸収の抑制となる可能性は低い。

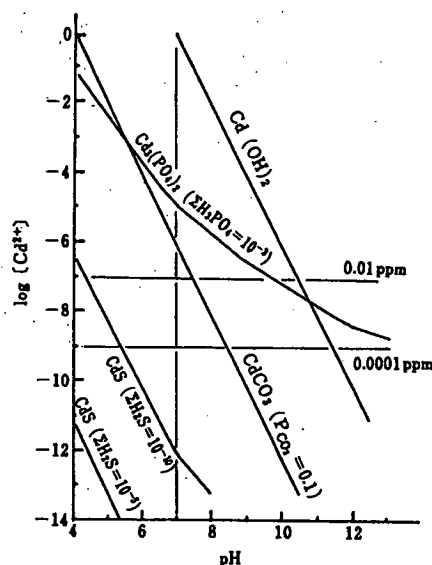


図 2.3.3 カドミウムの難溶性塩類と平衡にある溶液中のカドミウム濃度 (伊藤・飯村、1975)。

カドミウムと土壌腐植との錯体の安定度はニッケル、亜鉛よりは小さい。また土壌中での浸透性についてはすでに他の金属と比較は図 1.3.1 に示した。

カドミウム汚染土壌から洗浄によりカドミウムを除去する試験も行われている。塩化カドミウムを表層に添加した荒川土壌(沖積土)に EDTA-2Na を 1 当量添加するとカドミウムは土壌カラム(6 cm)から 35%溶脱し、10 当量の添加では 85%除去できたが、西ヶ原土壌(火山灰土)ではカドミウムは施用位置に残存し効果はなかった。水稻を生育させたポット試験においても荒川土壌では洗浄効果があり、西ヶ原土壌では効果がなかった。EDTA が火山灰土に由来する活性アルミニウムなどに置換されカドミウムのキレート生成が不完全だったものと推定した(越野・福田、1976)。水田圃場においても EDTA による洗浄試験が行われ EDTA-2Na 100 kg/10 a の施用で玄米カドミウム濃度はかなり低下した(中島・小野、1979; 小野、2003)。

酸を使つての洗浄も可能であるが、使いにくくまたカドミウム以外の塩基成分も除かれ、また洗浄後の液の処理が必要である。中性の塩化カルシウム溶液による洗浄も可能性があり、また塩化鉄が EDTA や塩酸などと同等の洗浄効果があることが分かった(牧野、2004a、2004b; 高野、2006)。試験結果はインターネットでもみることができる(小野、2003)。

[土壌-植物系における動態]

植物中のカドミウム含量についてはデータ集録があり（農林水産技術会議事務局、1977）、その複製版をインターネットでみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。

植物によるカドミウムの吸収に及ぼす要因は様々であり、また植物種・品種によって異なっている（Welch and Norvell, 1999）。畑作物においては土壌 pH の影響がもっとも大きく、また土壌有機物、共存する金属元素、施肥などが影響する。

水耕試験における水稻に対するカドミウムの障害、カドミウム吸収については茅野らの研究を始め数多くある。茅野らの成果はすでに第 1.4 章で述べた（茅野、1970；Chino, 1981）。

カドミウムは水稻により比較的容易に吸収され、地上部に移行する。銅のように根にとどまることはない。葉身に比較すると玄米中の濃度上昇程度は低い。玄米中ではアリューロン層（糠層）に多く、精白により濃度は 10% 前後低くなると推定されている。ただ精白による濃度低下はリン、マンガンほどではない（越野、1973）。

水稻に対しては土壌の Eh を低下させ硫化物を生成させるのがもっとも吸収の抑制になる。そのような試験は北陸農試（伊藤・飯村、1975）を始めとして、その後多くの農試で行われた〔浅見（2005）に総括〕。これらのうち北陸農試の試験については表 2.3.4 に示した（飯村・伊藤、1978）。

表 2.3.4 水管理による水稻によるカドミウム吸収の抑制

落水時期*	土壌の酸化還元電位(Eh ₆ mV)								玄米重 (g/ポット)	玄米中 Cd (mg kg ⁻¹)
	7/05	7/08	7/14	7/21	8/02	8/10	8/23	9/01		
分けつ盛期－幼形期		308	350	243		-1		-49	29.3	0.36
幼形期以降				250	460	159	301	309	28.5	1.07
穂揃期以降							187	164	30.4	0.64
乳熟期以降								94	30.2	0.25
常時たん水			185			-1			28.8	0.21
常時たん水(Cd 無添加)	251	151	185	206	-12	-41	-4	4	29.4	0.04

* 分けつ盛期=7/4, 幼形期=7/13, 穂揃期=8/9, 乳熟期=8/23

供試土壌=グライ低地土、Cd 添加量=3 mg kg⁻¹ (乾土当たり)。

玄米重は 14% 水分として、Cd 濃度は乾物当たり。

飯村・伊藤 (1978)。

このように、常時たん水の場合が最も玄米中カドミウム濃度は低くなる。この効果は乳熟期までたん水を続ければ認められ、穂揃期前後に土壌の Eh が十分低下していることが必要である。この時期に気象条件により水不足で水田の場合、あるいは土壌の浸透性が大きくて Eh の低下が実現できない場合には、玄米中のカドミウム濃度は高くなりやすい。浸透

性を小さくするためにはベントナイトなどによる床締めが有効である。有機物の施用も Eh の低下を促進し、カドミウムの吸収抑制にもなる。

硫化カドミウムの吸収は著しく低い、この硫化カドミウムを含む種々のカドミウム化合物を外部から添加した場合にはこのような吸収性の低下はみられない。表 2.3.5 に示した試験では、単体のカドミウム（金属粉末）を含む 9 種(水稻)または 8 種(コムギ)を土壤に添加したポット試験ではカドミウムの水稻またはコムギによる吸収はほとんど同等であった。試験はさらにハクサイ（幼植物）、サントウサイ、インゲン、トウモロコシについても行ったが難溶性化合物であっても案外吸収量は多かった(三幣・福島、1971： 三幣・福島、1972： 三幣・福島、1973)。同様な結果は日本肥糧検定協会における試験でも得られている（私信）。

表 2.3.5 異なった形態のカドミウム化合物を施用した水稻玄米収量、

コムギ精麦収量およびそれらのカドミウム濃度

形 態	Cd 添加 mg kg ⁻¹	玄米収量	Cd 濃度	子実収量	Cd 濃度
		g 鉢 ⁻¹	mg kg ⁻¹	g 鉢 ⁻¹	mg kg ⁻¹
対照無添加	0	55.6	0.1	48.6	0.7
金属 Cd 粉末	10	53.2	1.4	41.3	3.6
	20	46.6	1.8	39.0	4.2
CdO	10	49.7	1.9	47.9	5.1
	20	50.0	1.9	38.8	5.5
Cd(OH) ₂	10	50.7	1.4	49.6	3.7
	20	50.1	1.8	46.3	3.9
CdCO ₃	10	49.1	2.0	49.5	2.7
	20	51.8	1.9	33.1	2.8
CdSO ₄	10	48.7	1.8	41.5	3.6
	20	51.8	1.4	40.1	3.3
CdS	10	48.2	1.6	42.9	3.1
	20	46.9	2.0	44.9	3.1
Cd ₃ (PO ₄) ₂	10	50.4	1.9	40.6	4.0
	20	47.9	2.3	39.1	3.8
CdCl ₂	10	52.8	1.6		
	20	49.0	2.2		
Cd(NO ₃) ₂	10	48.5	1.9		
	20	46.0	2.2		

荒川沖積土 15 kg ポット⁻¹(1/2000 a).

三幣・福島 (1972).

難溶性化合物であっても前出の図 2.3.3 をみると、リン酸塩などでも植物が吸収するのに十分なほど溶解度がある。水稻の試験でも添加硫化物を相当に吸収したことから、土壤全体が十分に還元的になり硫化物が安定な状態になっていなければ吸収抑制にはならない。なお金属カドミウム粉末などではそのままではほとんど溶解しないが、酢酸などの弱酸には溶解する。また硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム溶液にもかなり溶解する（三幣・福島、1972）ことから、アンミン錯体 {例えば $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ などのような} の生成もありうると思う。

金属元素の共存については多くの研究があり、特に亜鉛との拮抗作用が最も注目された（越野、1973；伊藤・飯村、1976）。ただしその効果についてはあり、なしの両方の結果が報告されている（伊藤・飯村、1976；Grant et al., 1999）。亜鉛が低レベルのときには亜鉛の添加が拮抗的に働く可能性がある。現地の汚染土壤で収穫した玄米中のカドミウム含量は図 2.3.4 に示したように硫黄の施用により低下し、鉄、マンガンについても吸収抑制効果が認められた（吉川ら、1979a；吉川ら、1979b；吉川ら、1986）。

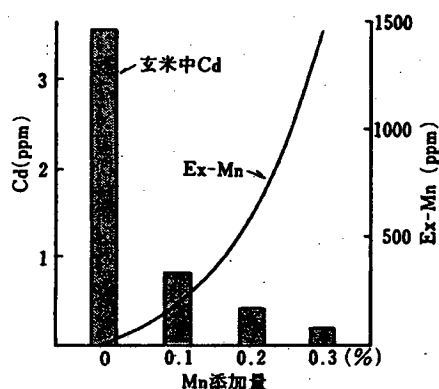


図 2.3.4 マンガン添加による玄米中カドミウムの吸収抑制効果（直原、1998）。

リン酸塩の施用により溶解度の低いリン酸カドミウムの生成に期待した研究もある。リン酸を施用すると植物体中のカドミウム濃度は低下するが、これはリン酸の効果による乾物量の増大による希釈効果ともみられ、植物全体としての吸収量は必ずしも低下しなかった（越野、1973）。

酸性雨の影響でコマツナによるカドミウム吸収が増加することが認められ、雨水中の陰イオンの効果によると考えられた（Ohtani et al., 2001）。

カドミウムの吸収抑制技術全般について McLaughlin and Singh (1999) は表 2.3.6 のように評価している。

表 2.3.6 カドミウムの吸収抑制技術についての評価

技 術	実験室	圃場試験	文 献
石灰施用	○	?	Andersson and Nilsson, 1974 Andersson and Siman, 1991 Sparrow et al., 1993a Oliver et al., 1994a Li et al., 1996 Maier et al., 1997
亜鉛の施用	○	○	Abdel-Sabour et al., 1988 Choudhary et al., 1995 Oliver et al., 1994b
他の微量元素の施用	○	?	Cataldo et al., 1983
低 Cd 肥料への転換	○	?	Sparrow et al., 1993b McLaughlin et al., 1995
リン酸肥料の種類の変更	○	?	Reuss et al., 1978 McLaughlin et al., 1995
窒素肥料の種類の変更	○	?	Willaert and Verloo, 1992 Grant et al., 1996
カリ肥料の種類の変更	○	○	Sparrow et al., 1994 Grant et al., 1996
施肥位置	○	○	Williams and David., 1976 Sparrow et al., 1992
輪作作物の変更	×	○	Oliver et al., 1993
耕起法の変更	?	×	Oliver et al., 1993

○＝証拠がある、×＝証拠はない、？＝証拠には異論がある。

McLaughlin et al. (1999).

水稻およびダイズによるカドミウム吸収抑制対策技術についてマニュアルが作られた（農業環境技術研究所化学環境部重金属研究グループ、2002, 2004）。このマニュアルの普及版（水稻）も入手できる（農林水産省 - 農業環境技術研究所、2005）。

異なった植物におけるカドミウムに対する耐性の大小については表 2.3.7 のように分類されている（日本土壌肥料学会、1996）。

表2.3.7 作物におけるカドミウム耐性

耐性大	耐性中	耐性小
陸稲、ライグラス、トウモロコシ、 コムギ	サツマイモ、トマト、 ネギ、ニンジン	キュウリ、カブ、 ダイズ、コンニャク
ツバキ、クロマツ、 シバ、ショウブ	サツキ、ツゲ、 ダリア、クワ	ツツジ、キク、 グラジオラス
セイトカアワダチソウ、 コンフリー	エンドウ、インゲン	ダイコン、ヒマワリ

日本土壌肥料学会 (1996).

カドミウムの吸収については品種の影響もあり、育種によりカドミウム吸収量の少ない品種の選抜が注目されている。コムギ、オオムギ、イネ、ヒマワリ、レタス、トウモロコシ、ダイズなどでの報告がある (McLaughlin et al., 1999)。わが国でも水稲、ダイズで品種間差、吸収性品種の選抜が行われている (阿江ら、2002; Ae, 2003; 小野、2003)。農作物ではないが、カドミウムを高濃度に体内に集積する植物を利用した植物リメディエーションによる土壌汚染の浄化技術の研究にも注目されるものがある (Grant et al., 1999; 長谷川、2002, 2004)。

土壌微生物および小動物に対するカドミウムの影響については総説がある (McGrath, 1999)。

〔食品中のカドミウム含量〕

食品中のカドミウム濃度の規制については FAO/WHO のコーデックス委員会で検討が続いており、専門家委員会では現在暫定耐用週摂取量 (PTWI) として 1 日あたりに換算して $\text{Cd } 1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ という値が示され、さらに個々の食品について上限値が提示された。この検討経過およびこの関連で行っているわが国の農産物、肉製品、水産物などのカドミウム含量については食品中のカドミウムの情報としてインターネットでみることができる (農林水産省、2005)。また汚染コメを含めたこれまでの調査、あるいはコーデックス委員会での検討については浅見 (2005) の著書に詳しい。

イギリスにおける食品中のカドミウム含量についての調査結果はすでに表 1.5.1 に示した (FSIS, 2004)。含量として比較的高いのはナッツ類 (0.06 mg kg^{-1}) および内臓類 (0.041 mg kg^{-1}) であり、食品としての寄与度ではジャガイモ(31%)、パン(17%)、雑穀物類(17%)であった。このような傾向は過去 20 年ほとんど変わっていない。すべての年齢グループのカドミウム平均日摂取量は $0.12\text{--}0.32$ 、高い摂取量グループでも $0.21\text{--}0.56 \mu\text{g kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ であり、FAO/WHO JECFA の PTWI が示した $1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ より低く、毒性学的な関心事とはならないと結論している。

〔動物体内における動態〕

土壌中カドミウムが人間の健康に及ぼす影響については膨大な研究が内外に集積してお

り、レビューもある (IPCS, 1992a, 1992b; Chaney et al., 1999)。

慢性経口暴露では腎臓がもっとも感受性が高い臓器と考えられている。カドミウムは近位尿細管の再吸収機能に影響を与え、まず尿細管タンパク尿として知られる低分子量タンパク質の尿中排泄量が増加する (厚生科学審議会、2003)。FAO/WHO の JECFA ではそれまでの研究に種々の仮定を設定してカドミウムの総摂取量は1日当たり $1 \mu\text{g}$ を越えるべきでないと結論した (WHO, 1989)。この結論には異論もあり、その後も検討が続けられている。JECFA あるいはコーデックス委員会での検討状況についてはインターネットでみることができる (農林水産省、2005)。

カドミウムの動物に対する影響は亜鉛など共存する元素により大きく影響される可能性も指摘されている [Chaney 1988a, 1988b; Chaney, 2003 つくば市における研究会でも口頭発表]。

発ガン性についてはカドミウムの吸入経路によって認められている。IRAC (1993) はカドミウムおよびカドミウム化合物を Group 1 に分類した。しかし経口投与による発ガン性に関しては限られた知見しかない (厚生科学審議会、2003)。

〔肥料中における存在量と動態〕

リン鉱石中のカドミウムはアパタイト構造のカルシウムと置換されて散在しており、独立したカドミウムアパタイト $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ とはなっていない (Traina, 1999)。リン鉱石およびリン酸肥料中のカドミウム含量については 1.7 で論議した。

過リン酸石灰中のカドミウムの穀実作物および野菜による吸収については、すでに Schroeder et al. (1967) が報告している。彼らが使った過リン酸石灰は $\text{Cd } 8.97$ 、 $\text{Zn } 129 \text{ mg kg}^{-1}$ を含有していたが、吸収は穀物子実中への吸収は差があるといえず、野菜の葉ではやや増加する場合があった。

肥料の長期連用試験における土壌中のカドミウムの集積については Rothamstead 農業試験場 (現在 Rothamstead Research) から報告された (Johnston and Jones, 1995)。ここでは 160 年以上になる世界最古の化学肥料連用試験を行っている。試験開始時からの土壌、収穫物、使用した肥料などは保存されており、これらを使ってカドミウムを分析し結果を解析した貴重なデータである。この試験場はロンドンの北 60 km にある農村地帯であるが、近年工業の進出がみられている。無肥料区においても 1960 年移行土壌中カドミウム濃度上昇傾向が顕著になっており、このような地帯においても大気降下物の影響がみられている。このような大気の影響を除外しても、肥料の連用により土壌中カドミウム濃度は次第に上昇が表 2.3.8 のように認められている。一方、連用区における植物のカドミウム吸収は表 2.3.9 に示した。

長期連用試験土壌中のカドミウムについてはアメリカ合衆国のデータもある。表 2.3.10 はイリノイ大学 Morrow Plots で栽培したトウモロコシおよびダイズの分析値である (Mortvedt and Beaton, 1995)。この圃場は 1876 年に創設されたアメリカ最古の連用試験圃場として有名である (Odell, 1982)。

表 2.6.8 ローザムステッド長期連用試験土壤中におけるカドミウム濃度

試験区	時間経過	土壌 Cd (mg kg^{-1})		年平均増加量		年	試験区ごとの差		文献
		当初	最後	Mg kg^{-1}	g ha^{-1}		-P	+P	
Broadbalk	1881-1983	0.33	0.42	0.9	2.6	1983	0.43	0.42	2
Hoosfield	1913-1982	0.33	0.47	1.6	4.1	1982	0.42	0.47	1
Barnfield	1870-1983	0.36	0.50	1.2	3.1	1983	0.47	0.50	2
平均				1.2	3.3		0.44	0.46	
Park Grass	1876-1976	0.17	0.44	2.7	7.2	1976	0.31	0.44	2
						1984	0.27	0.41	1

試験区: -P=無リン酸区、+P=リン酸施用区.

文献: 1=Jones et al. (1987); 2=Rothbaum et al. (1986).

Johnston and Jones (1995).

表 2.3.9 ローザムステッド長期連用試験における秋播きコムギ(Broadbalk)

および春播きオオムギ(Hoosfield) の収量およびカドミウム濃度

処理区	年次	秋播きコムギ		春播きオオムギ	
		収量	Cd 濃度	収量	Cd 濃度
NKP 肥料	1877-81	1.89	50	2.23	20
	1922-26	1.38	66	1.39	32
	1936-40	2.22	74	2.23	24
	1968-70	4.03	65	4.03	28
	1979-84	5.43	76	4.32	46
平均			66		30
きゅう肥	1877-81	1.73	61	2.74	44
	1922-26	1.39	48	1.60	44
	1936-40	2.22	50	2.79	20
	1968-70	4.01	39	2.55	39
	1979-84	5.52	34	4.20	38
平均			46		37

収量(乾物 t ha^{-1})、Cd 濃度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Johnston and Jones, 1995.

表 2.3.10 イリノイ大学 Morrow Plots における堆肥および重過リン酸石灰 (TSP) 連用圃場で生産されたトウモロコシおよびダイズ中のカドミウムおよびニッケル含量

処理区	トウモロコシ			ダイズ		
	収量	Cd 含量	Ni 含量	収量	Cd 含量	Ni 含量
	kg ha ⁻¹	mg k g ⁻¹	mg k g ⁻¹	kg ha ⁻¹	mg k g ⁻¹	mg k g ⁻¹
対照無リン酸区	3700	0.020	2.5	2300	0.062	5.8
堆肥区	6200	0.011	2.7	3200	0.032	3.9
TSP 区*	10200	0.028	1.4	3400	0.035	3.4
堆肥+TSP 区	10500	0.016	3.3	3500	0.032	2.9

* TSP=重過リン酸石灰.

Mortvedt and Beaton (1995).

Sillanpaa and Jansson (1992) は世界 35 国の非汚染土壌 3615 点のカドミウム含量を調査した。土壌から酢酸・酢酸アンモニウム・EDTA 液で抽出されるカドミウムとコムギまたはトウモロコシ中のカドミウム濃度との間には図 2.3.5 のように高い相関が認められた。また調査した国の肥料の施用量、または土壌中リン含量と土壌または植物中のカドミウム濃度の間にも図 2.3.6 に示したように相関があること、国別にみた土壌中リン濃度と植物体中カドミウム濃度をみるとリン酸肥料施用の歴史が長い先進国において両方とも高い傾向があることから、化学肥料の連用により土壌-植物系におけるカドミウム負荷が増大することを指摘した。ただし図 2.3.7 には先進国にはベルギーがある程度で、フランス、ドイツ、イギリス、日本などのデータが抜けているので今後さらに究明の必要があると考ええる。

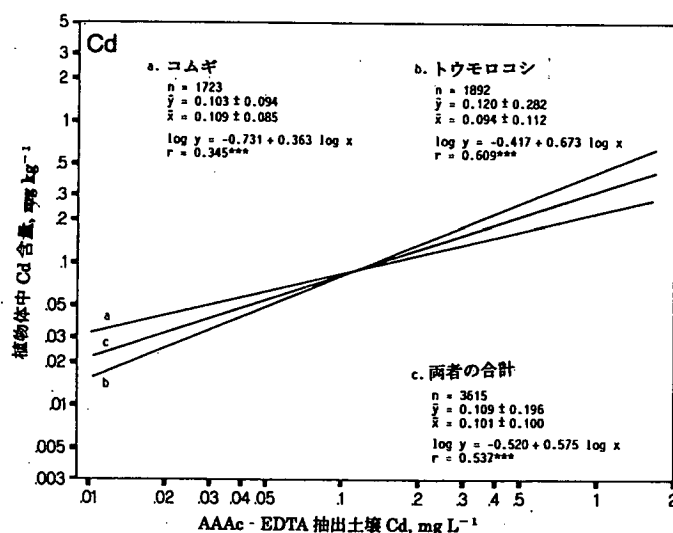


図 2.3.5 土壌中 AAAc-EDTA 抽出 Cd と植物体中 Cd (Sillanpaa and Jansson, 1992).
A=コムギ、b=トウモロコシ、c=両者をプール

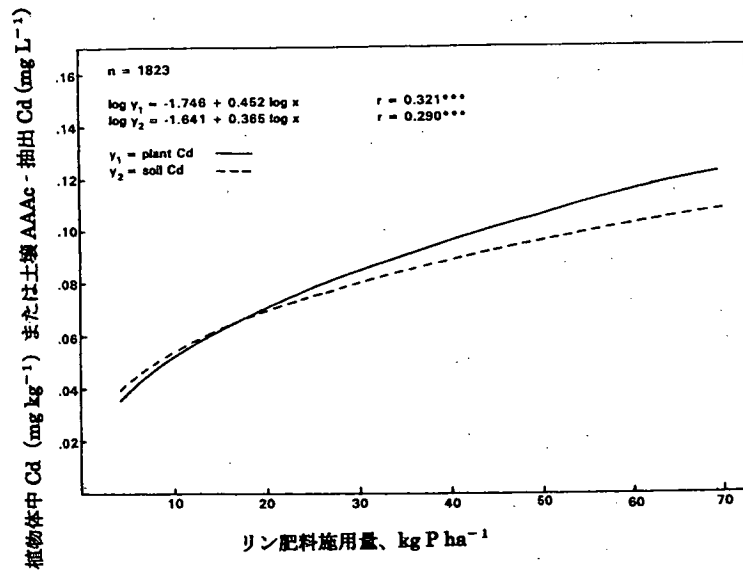


図 2.3.6 リン肥料施用量と土壌または植物体中 Cd 含量 (Sillanpaa and Jansson, 1992).
 y_1 =植物体中 Cd
 y_2 =土壌 Cd

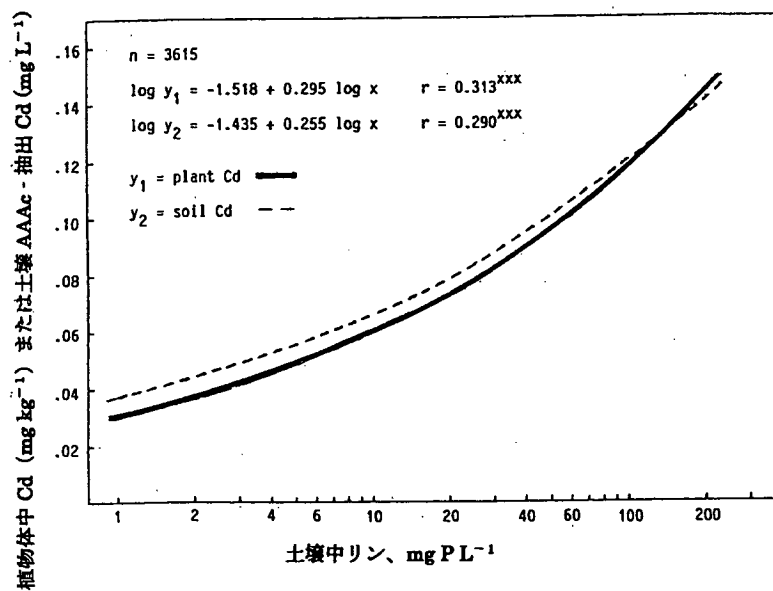


図 2.3.7 土壌中リン含量と土壌または植物体中 Cd 含量 (Sillanpaa and Jansson, 1992).
 y_1 =植物体中 Cd
 y_2 =土壌 Cd

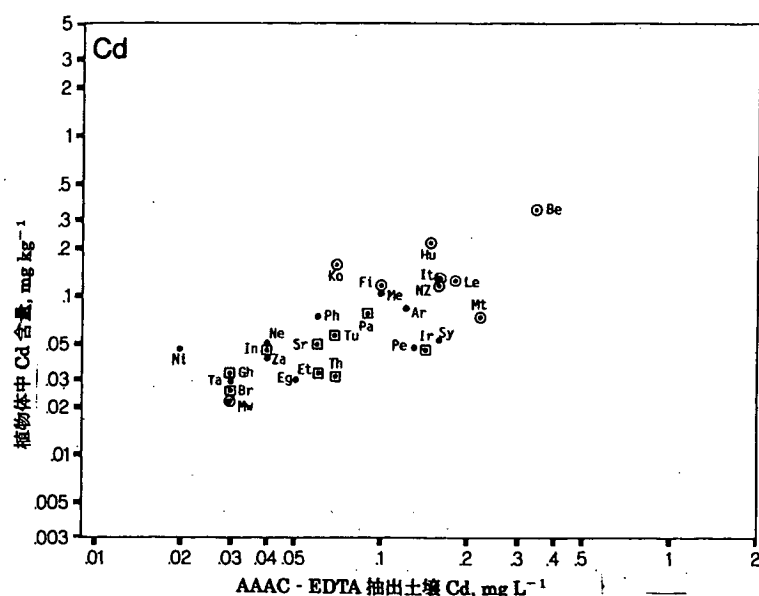


図 2.3.8 国別の植物体中 Cd 含量または土壌中リン含量の中央値。
(Sillanpaa and Jansson, 1992).
○=土壌リンが高い国(NaHCO_3 -抽出 P が 32 mg/L 以上)、
□=同低い国 (16 mg/L 以下)
国名の略号については原著を参照。

わが国における肥料、家畜排せつ物に由来するカドミウムの量について最近次のように推定された。複合肥料中で高度化成 3.0 (点数 15)、低度化成 2.6 mg kg^{-1} (点数 10) など、また家畜排せつ物中の濃度などのデータから 1997 年には肥料から 7.034 Mg (=トン)、家畜から 2.0161 Mg の負荷が発生しており、この両者で農耕地土壌中のカドミウムの 0.4% に相当する (Mishima et al., 2004)。

同様に農耕地におけるカドミウムの収支についてポーランドおよびドイツでの推定があり表 2.3.11 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 2.3.11 農耕地におけるカドミウムの収支

	ポーランド	ドイツ
投入 ($\text{g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$)		
肥 料	1-2.5	1-6
家畜排せつ物スラリー	2.5	—
汚泥類	1.5	<1-25
収穫物残さ(返還)	3	0.3-8
大気降下物	2.5-4	3-8
投入合計	10.5-13.5	4.3-47
産出 ($\text{g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$)		

収穫物	3	1-5
浸透水	3	1-2
産出合計	6	2-7
収支差額（純増）	1.5-7.5	1.3-40

Kabata-Pendias, 2001.

ポーランド、ドイツ両国とも土壤中カドミウムは年々増加していると推定されている。この増加はドイツでは汚泥施用の場合に増加が著しいが、無機肥料の寄与もかなり大きい。

このような背景のもとに、ヨーロッパ諸国などでは肥料中のカドミウムに由来するリスクについて多くの論議がある(OECD, 1996: Danish Environmental Protection Agency, 2000: ERM, 2001)。この問題については別に解説がある(越野, 2004b)。

〔肥料からのカドミウム除去技術〕

肥料中のカドミウムの規制は日本(1971)に引き続いて多くの国で行われるようになってきている。検討されている EU における規制値などについては 6.2 において述べる。

リン酸肥料中のカドミウムの規制が強化されると、それに適合することができるリン鉱石が限られる。規制の水準と使用できるリン鉱石の関係は表 2.3.12 に示した(Oosterhuis et al., 2000)。

表 2.3.12 Cd規制レベルと使用できないリン鉱石

規制値のレベル mg Cd kg ⁻¹ P ₂ O ₅	規制に適合しないリン鉱石 (Cd mg kg ⁻¹ P ₂ O ₅)
150	ナウル(243)、タイバ/セネガル(203)、トーゴ(162)、 USA/北カロライナ(166)、USA/アイダホ(300)*
100	モロッコ/Yyoussoufia (121), チュニジア/Gafsa (137)
60	エジプト(74)、モロッコ/Bu-Cra (100), イスラエル/Nahal Zin (100)
40	モロッコ/Khouribga (46), シリア (52), アルジェリア(60)
20	USA/フロリダ (23)、ヨルダン(<30)、
20 以下	使用できるリン鉱石 (すべて火成岩質リン鉱石) ロシア/Kola (<13), 南アフリカ (<13)、中国 (<10)*

Oosterhuis et al. (2000).

* この報告で加筆。

EU においては規制レベルによって使えなくなるリン鉱石、あるいはリン酸液についてはカドミウム除去法を開発するべきであると提案している。これまで EU においても補助金を出して除去技術を研究していたが、それらを含めて現在可能性のある除去法については

EC 企業局からの委託を受けた調査結果に報告されており (Oosterhuis et al., 2000)、これに基づいて EC 企業局の最終報告書の付録 A にまとめられている (EC - Enterprise DG, 2001)。これらについては解説がある (越野, 2004a)。

Oosterhuis et al. (2000) に基づいてカドミウム除去技術を紹介する。除去法にはリン鉱石を対象とする方法とリン酸液を対象とする方法がある。リン鉱石からの除去には表 2.3.13 のように、還元的雰囲気中で焼成し金属カドミウムとして揮散させる方法のほか、塩化物を添加して焼成し塩化カドミウムとして揮散させる方法などがある。いずれもカドミウムが気化する工程があるのでその完全な除去を行わなければ二次的汚染となりかねない。ナウルリン鉱石公社(ナウル)では生産するリン鉱石中のカドミウムが高いことから、1974 年に実用規模でのカドミウム除去施設を作ったが、その後操業を中止した。汚染対策、規模の見積もりに誤りがあったと聞いている。

表 2.3.13 リン鉱石からのカドミウム除去技術

工 程	開発段階	除去率* ¹	残 さ	コスト* ²
塩化物添加後焼成	研究段階	90-100	CdCl ₂ として揮散	
酸化的雰囲気での焼成	実験室規模	>85	固形物 CdO	10
中性またはわずかに還元的 雰囲気での焼成* ³	1974 から操業	75 (80 ppm から 20 に低下)	固形物 (Cd 0.1-0.2%)	30

*¹ 到達可能率

*² US\$/t P₂O₅. コストには設備投資(年間投資の 14.5%)および操業コストを含む。

*³ ナウルリン鉱石公社で実施したが現在は中止。

リン酸液からの除去法については表 2.3.14 に示した。これらの方法においては多量に共存する鉄・アルミニウムの影響を避け、リンの損失を最小にすることが経済的に重要である。

表 2.3.14 リン酸液からのカドミウム除去技術

工 程	開発段階	除去率* ¹	残 さ	コスト* ²
共沈殿(無水セッコウ-残さ無処理)	パイロット	<10	固形物 (Cd 0.1-0.2%)	8
同上(残さ処理を含む)	パイロット	<10	金属 Cd	8-10
硫化物沈殿法	飼料用で実施	<30	固形物 (<1%)	30
溶媒抽出法	同上	<5	残さ (30-60% Cd)	30
イオン交換法	パイロット	<5	固形物 (5-10%)	32

*¹ 到達可能率

*² US\$/t P₂O₅. コストには設備投資(年間投資の 14.5%)および操業コストを含む。

硫化物として沈殿、溶媒抽出などの技術は実験室でも行っている方法であり理解しやすいが、コストの問題が大きいので、現在は飼料用リン酸カルシウム製造の原料としての使用に限定されている。肥料用リン酸液からの除去法としては有望と考えられているのは無水セッコウとして共沈殿させる方法である (Davister, 1996)。セッコウのうち、半水塩の結晶 (六方晶系)、無水塩の結晶 (斜方晶系) に比較して二水塩は結晶 (単斜晶系) が大きく、カドミウムは共沈殿することはないので、二水セッコウ法でリン酸液を製造するとカドミウムはほとんどセッコウに保持されることはない [1.7.3 章参照]。しかし無水塩の場合にはカルシウムとセッコウのイオン半径がほぼ同じなので共沈殿する。モロッコの CERPHOS では 1994 年から実験室規模での試験を行っており、カドミウム除去率は 87% (75 から $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ に低下) に到達した。この工程には EC により補助金が支出されたが、EFMA などでは以前パイロットスケールのものであり、実用レベルに至っていないと主張している。

いずれの工程においても副産物の処理の問題がある。かつてカドミウム化合物はかなり高価で取引されたが、最近ではカドミウムの使用禁止の動きもあり価格が低下しているといわれる。リン酸液からの除去費用の推定においても副産物の価格が大きく影響すると考えられている。

わが国では、次の 3 工程について研究された (栗原ら、1971)。①リン酸アンモニウムの製造時に希薄リン酸液を pH10 以上に中和し、カドミウムをアンミン錯体 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ として溶存させ、リン酸アンモニウムと分離する、②硫酸カリウム・リン酸複塩をアセトン共存下で結晶化させ、カドミウムを共沈させる、③ヨウ化カリウムを加えメチルイソブチルケトンで抽出する。しかし、①についてはリン酸三アンモニウムが生成するのでアンモニア揮散が大きく不安定であり、②はカドミウムが共沈する沈殿には鉄・アルミニウム・フッ化物なども沈殿するので濾過が困難であり、またリン酸の損失も 10% 以上と大きいので、リン酸の高度生成法としての可能性はあるが、肥料用にはコスト、副産物の処理で困難が予想され、③はコスト、溶媒の回収、抽出後のカドミウムの処理などに問題が残されており、研究段階にとどまっている (越野 2004a)。

トリポリリン酸ナトリウムの生産の際に湿式リン酸液を精製する必要があり、鉄・アルミニウムを沈殿除去していたことがある。この工程でカドミウムも結果的には除去されていたが、トリポリリン酸ナトリウムの洗剤中での使用が中止になり、リン酸液の精製も中止された。この工程はコストがかかり肥料用には適用しがたく、また多量のカドミウム含有副産物の処理問題が残っている。

デンマークにおける肥料、堆肥、下水汚泥、石灰資材、収穫残さなどでのカドミウムの動態、土壌中での集積、作物吸収、溶脱、リスク評価については未定稿ではあるが、詳しい解析がされている (Hansen, 2000)。

2. 4 コバルト (Co) 原子量=58.93

岩石圏 (mg kg⁻¹)

カコウ岩 (1)、玄武岩 (35)、ケツ岩 (19)、石灰岩 (0.1)、砂岩 (0.3)、土壌 (8)、
海水 (0.00002)、淡水 (0.0002)

コバルト鉱石 CoS₂, CoAs₂ (通常は銅と一緒に含まれる)

大気圏 大気 (0.0008–37 ng/m³)

生物圏 (mg kg⁻¹ 乾物中)

陸上植物 (0.005–1)、野菜 (0.01–4.6)、哺乳動物筋肉 (0.005–1)、哺乳動物骨
(0.01–0.04)、海産藻類 (0.02–9?), 海産魚 (0.006–0.05)

集積植物 *Clethra barbinervis*, *Crotalaria cobalticola*, *Nyssa sylvatica* など

必須性 ほとんどすべての生物に必須 [ビタミン B₁₂ (コバラミン)、ある種の酵素]

毒性 植物に対しては 0.1–3 mg L⁻¹ で有害、

ヒトに対しては 500 mg/日で害

総説 土壌・植物 Smith and Paterson (1995)、Kabata-Pendias (2001),
Adriano (2001)

動物 Schroeder et al. (1967)、Horvath (1976)

[化学的性状および特性]

コバルトは脆い銀白色をした遷移元素であり、鉄と同様な常磁性金属である。コバルトを含む鉱石は硫化物、ヒ化物の linnaeite (Co₃S₄)、cobaltite (CoAsS)、smaltite (CoAs₂) など、コンゴ (旧ザイール)、モロッコ、カナダで産出している。ニッケル・銅・鉄などの精錬の際にも副産物として得られている。

コバルトを鋼に入れると粘り強く高温に耐え、腐食されにくい合金となるので、切削工具や硬貨の表面仕上げなどに使われている。クロム、モリブデンとの合金であるバイタリウム合金 (Co 65%、Cr 30%、Mo 5%) は虫歯の治療に使われている。ガラスに入れると、きれいな深青色となる。このコバルトブルーは紀元前 1450 年ころのバビロニアやエジプトで作られたガラス、陶器において広範囲に利用されていた。

ビタミン B₁₂ にはコバルトが含まれており、人間・動物にとって必須のビタミンとなっている。B₁₂ は広義にはコバラミン類 (cobalamins) と呼ばれるコバルト含有化合物を総称する場合と、狭義にその中のシアノコバラミンのみを意味する場合がある。B₁₂ はコーリン環 (corrin ring) をもち、ヘム、葉緑素、シトクロム中にあるポルフィリン環に類似した構造であるが、2 個のピロール環が直接結合した形になっており、中心金属としてコバルトが結合している。

シアノコバラミンは精製過程でできる人工生成物であるが、食品やサプリメントとして使われる B₁₂ の主要な形態となっている。類似したコバラミン類の中にはある種の微生物、例えば *Spirulina* 類 (青緑藻類) で見出されているが、人間に対して B₁₂ としての効果はな

い。

〔地殻および土壌中における存在量〕

地殻のコバルト含量は平均 20、堆積岩 14、土壌では 8 (0.05–65) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。世界の土壌におけるコバルト含量については表 2.4.1 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

アメリカ東部での調査によるとフロリダの酸性・砂質な地下水性ポドゾル地帯、および東北部のカコウ岩に由来する氷河残積土壌地帯でコバルト欠乏の土壌がみられた (Kubota, 1964, 1972)。わが国では中国地方のカコウ岩地帯の酸性で粗粒質土壌においてコバルト含量が低かった。また火山灰土壌では噴出源により差がみられ、北海道の摩周火山灰に由来する土壌ではコバルト含量は Kubota (1964) がいう欠乏限界を下回った〔高橋(達)、1978〕。

コバルトが高含量となっている土壌はジャモン岩に由来する土壌、鉱山跡地、金属精錬所などでみられる。調査事例は表 2.4.2 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 2.4.1 土壌中のコバルト含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	ドイツ	—	0.8-6	Schlichting and Elgala (1975)
	ニュージーランド	—	21-65	Wells (1960)
	ポーランド	2.0	0.1-12	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	14	4-25	Rauta et al. (1985)
	USA	3.5	0.4-20	Kubota (1968)
レス・シルト質土壌	ドイツ	—	4-13	Schlichting and Elgala (1975)
	ニュージーランド	—	17-24	Wells (1960)
	ポーランド	7.0	3-23	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	5.2	—	Bajescu and Chiriac (1962)
	USA	11	3-30	Kubota (1968)
壤土質・粘土質土壌	ブルガリア	18.1	15-23	Naidenov and Travesi (1977)
	ビルマ	18	16-19	Obukhov (1968)
	ドイツ	—	3-6	Schlichting and Elgala (1975)
	ニュージーランド	—	19-58	Wells (1960)
	ポーランド	6.0	4-29	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	18	13-24	Rauta et al. (1985)
	USA	8	3-30	Kubota (1968)
	ロシア	5.9	—	Gorbacheva (1976)
氷河残積土	デンマーク	2.1	—	Tjell et al. (1979)
	アイルランド	—	1-17	Fleming et al. (1968)

	ポーランド	3.6	1.4-14	Czarnowska and Gworek (1987)
	USA	7.5	5-15	Kubota (1968)
Fluvisols	ブルガリア	6.4	—	Naidenov and Travesi (1977)
	エジプト	18.3	16-21	Elsokkary and Lag (1980)
	ポーランド	—	5.3-13	Curylo (1981)
レンジナ	ドイツ	6.1	—	Schlichting and Elgala (1975)
	中国	27	1-70	Quiping et al. (1984)
	アイルランド	—	10-12	Fleming et al. (1968)
	ポーランド	4.5	2.2-22	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	9.5	3-20	Kubota (1968)
栗色土・褐色土	ビルマ	9	6-11	Obukhov (1968)
	アイルランド	—	2-10	Fleming et al. (1968)
	ルーマニア	12	5-17	Rauta et al. (1985)
	ロシア	2.9	2.3-3.8	Ivanov and Cybzhitov (1979)
Ferrasols	オーストラリア	—	0.2-122	Nicolls and Honeysett (1964)
	マダガスカル	—	3-20	Nolovic and Pinta (1970)
ソロンチャク・ソロネツ	ビルマ	14	12-15	Obukhov (1968)
	マダガスカル	—	15-30	Nolovic and Pinta (1970)
	ロシア	10.4	9-14	Alikhanova et al. (1977)
チェルノゼム	ブルガリア	—	9.5-18	Naidenov and Travesi (1977)
	USA	7.5	3-15	Kubota (1968)
	ロシア	12.0	0.5-50	Izerskaya and Pashnieva (1977)
	旧ソ連	1.4	0.8-2.3	Mursaliyev et al. (1976)
水田土壌	日本	9.0	2.4-24	Kitagishi and Yamane (1981)
草地土壌	ロシア	—	11.7-15	Alikhanova et al. (1977)
Histosol・有機質土壌	ブルガリア	—	1.7-49	Naidenov and Travesi (1977)
	カナダ	6.8	3.1-13.1	Frank et al. (1979)
	デンマーク	1.6	—	Tjell et al. (1979)
	ポーランド	3	0.2-34	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	6	3-10	Kubota (1968)
森林土壌	ロシア	8.0	0.6-45	Alikhanova et al. (1977)
	USA	6	3-10	Kubota (1968)
種々の土壌	ブルガリア	21.5	3.8-65	Naidenov and Travesi (1977)
	イギリス	17.7	—	Ure and Bacon (1978)

カナダ	12.4	5-28	Koons and Helmke (1978)
カナダ(全土層)	21	5-50	McKeague and Wolynetz (1980)
デンマーク	2.3	—	Tjell et al. (1979)
ドイツ	14.5	—	Kick et al. (1980)
イタリア	14	4-275	Bini et al. (1988)
日本	10	1.3-116	Kitagishi and Yamane (1981)
ルーマニア	3.1	1-6.9	Bajescu and Chiriac (1962)
USA	10.5	3-50	Kubota (1968)

Kabata-Pendias, 2001.

表 2.4.2 コバルト集積または汚染した土壌表土のコバルト含量 (mg kg⁻¹乾土)

場所または汚染源	国名	Co 含量	文 献
ジャモン岩上の土壌	ニュージーランド	10-520	Lyon et al. (1975)
鉱山またはその堆積物	USA	13-85	Smith and Carson (1981)
金属処理工業	カナダ	10-127	Cox and Hutchinson (1981)
	ドイツ	18	Kick et al. (1980)
	イギリス	67	Gailey and Lloyd (1985)
	ノルウェイ	20-70	Lag (1972)
	USA	42-154	Smith and Carson (1981)
汚泥施用土壌	オランダ	3.3-12.4	Hemkes et al. (1980)
道路近傍・飛行場付近	USA	7.9	Smith and Carson (1981)
	イギリス	6-14	Smith and Carson (1981)

Kabata-Pendias (2001).

〔土壌中における動態〕

コバルトの溶液中における安定形態は図 2.4.1 に示した。畑条件で酸性域では土壌溶液中で Co²⁺が安定であるが、水田条件で還元土壌になると CoS が生成し沈殿する。畑土壌で pH が低下すると Co²⁺の溶出が増え植物に吸収されやすい形態が多くなる。石灰施用は植物によるコバルト吸収を増加するが、砂質土壌にセッコウを施用すると植物のコバルト吸収は増加した (Adriano, 2001)。

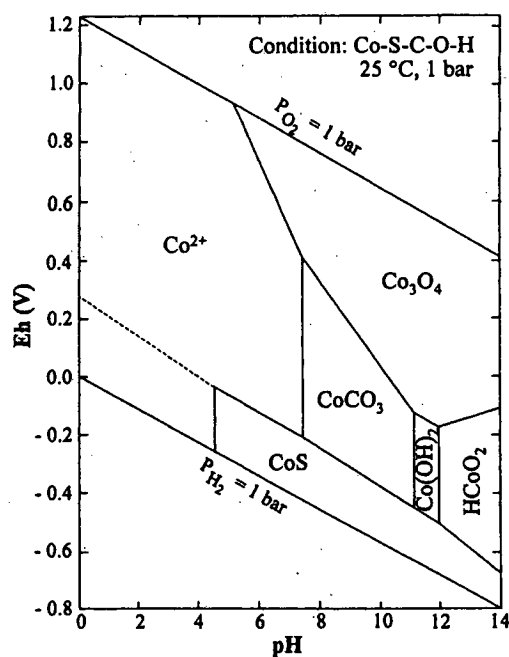


図 2.4.1 コバルトの Eh-pH 安定領域 (Adriano, 2001).
 $\text{Co}=10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{C}=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{S}=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

コバルトは土壌中の鉄・マンガン水酸化物に吸着されて存在していることは Kubota (1965) などの研究があり、さらに二酸化マンガンからなるマンガン瘤にコバルトが集積している報告 (McKenzie, 1975) もあり、図 2.4.2 のように吸着には pH が影響し、pH 5 以上で吸着量が著しく増加する (Kabata-Pendias, 2001)。

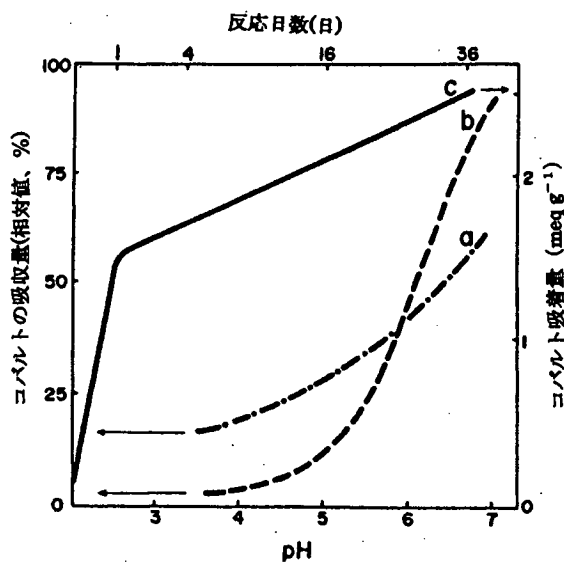


図 2.4.2 コバルトのマンガン瘤(a)およびゲータイ(b)による吸着に及ぼす pH の影響(左スケール)、
 ならびに birnessite によるコバルト吸着に及ぼす時間の影響(右スケール) (Kabata-Pendias, 2001)。

わが国では滋賀県の「くわず症」の発生地帯にあるカコウ岩に起源する土壌ではコバルト含量が低いことが明らかにされた(上坂・張、1953；上坂ほか、1957)。くわず症発生地帯を含む火山岩の風化土壌中でコバルト含量は、塩基性岩>>酸性岩であった。さらに火山灰土壌中でも噴出源によってコバルトが低濃度な土壌があり、樽前、阿蘇火山灰土壌ではコバルト全量は $17-25 \text{ mg kg}^{-1}$ であるのに対して摩周火山灰土壌では明らかに低く $5-7 \text{ mg kg}^{-1}$ であった(小林・尾形、1974)。東北海道の火山灰土壌の調査においても根釧地方の火山灰中のコバルトは十勝地方よりも低いと報告された(三木ら、1975)。

土壌中のコバルト含量と鉄・マグネシウム含量の間には明らかな相関があり(小林・尾形、1974)、コバルトはマグマの結晶化作用の過程で鉄・マグネシウムを含む造岩鉱物に入り込んでいると推定されている(庄子ら、1980)。このように土壌中のコバルトの多くは一次鉱物中に存在しているため、Kubota (1964) が提唱しているようにコバルト全量 5 mg kg^{-1} を基準にして評価すると実際に適合しない場合があった。小林(1981a)はコバルト全量(アルカリ融解法で分解)はわが国の全火山灰土壌で $16.1 (4.3-42.3) \text{ mg kg}^{-1}$ であり、ほとんどの土壌で 5 mg kg^{-1} 以上となり Kubota の基準では欠乏とならなかった。そのため鉄酸化物やマンガン瘤などに包含しているコバルトを溶かし一次鉱物は分解しない過塩素酸分解法で土壌コバルトを溶解させるのがよい(小林、1981b)。このような分析法を使ってコバルト欠乏火山灰土壌は次のようにグループ分けされる(小林、1981b)。

- 1) グループ A : コバルト全量 5 mg kg^{-1} 以下の土壌——わが国にはほとんどない
- 2) グループ B : コバルト全量 $5-10 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、過塩素酸分解コバルト 5 mg kg^{-1} 以下の土壌——雌阿寒・摩周、十和田・八甲田、大山・三瓶の火山灰土壌
- 3) グループ C : コバルト全量 10 mg kg^{-1} 以上、過塩素酸分解コバルト 5 mg kg^{-1} 以下の土壌——火山山麓の粗粒火山灰土壌であるが、分布は少ない。実際にコバルトが欠乏となるかはさらに研究が必要

このような過塩素酸分解法によるコバルト測定は概括的地帯区分に用いられるが、さらに厳密なコバルト欠乏土壌の評価には4%タンニン酸に溶解するコバルトがよい。タンニン酸はマンガン酸化物を溶解するので、この酸化物に包含されているコバルトを溶解すると考えられる(小林、1982a)。

土壌コバルトは微量であり分析はかなり困難である。過塩素酸分解コバルト含量は過塩素酸分解鉄含量と高い相関があるので、この形態の鉄を目安にして低コバルト地帯を検索することができる(小林、1982a)。

コバルトはマメ科植物による共生的窒素固定にも関与している。根粒菌を接種したダイズやクローバーを精製培養液で無窒素栽培すると、コバルト無添加では植物の生育は極端に悪くなり、葉に窒素欠乏によるクロロシスが生じた。この原因はコバルト欠乏により根粒の発達と窒素固定が阻害されたためである。根粒菌中でのコバルトの役割は根粒中に特異的に存在し酸素運搬機能をもっているレグノヘモグロビンの生合成に関与していると考え

えられている (大山、2002)。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中のコバルト含量についてはデータ集録があり (農林水産技術会議、1977)、その復刻版をインターネットでみることができる (農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006)。

世界 30 か国の土壌および作物中のコバルト含量について調査された (Sillanpaa and Jansson, 1992)。図 2.4.3 に示したように土壌中の酢酸酸性酢酸アンモニウム-EDTA 溶液 (pH 4.65) で抽出されるコバルトとコムギ、トウモロコシの間にはきわめて高度に有意な関係があった。

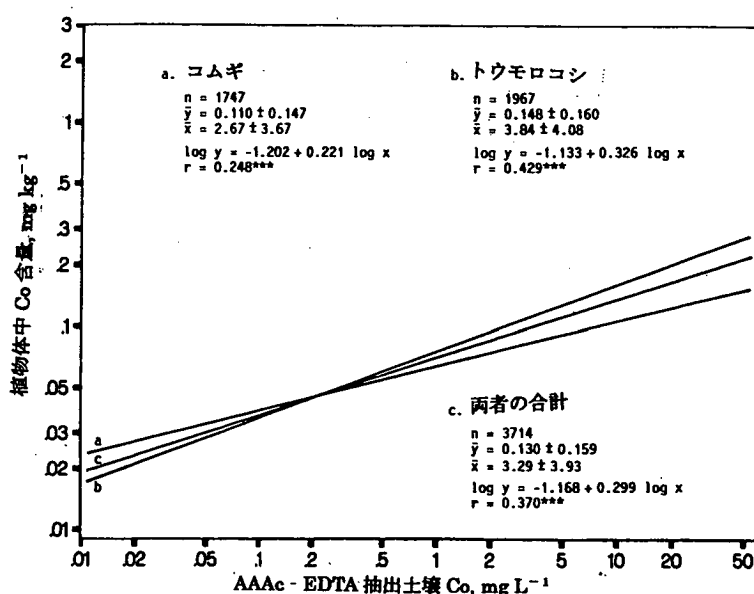


図 2.4.3 土壌中 AAAc-EDTA 抽出 Co と植物体中 Co (Sillanpaa and Jansson, 1992).

A=コムギ、b=トウモロコシ、c=両者をプール

反芻動物にコバルトが必須なことから、牧草によるコバルトの吸収については多くの研究がある。イネ科およびマメ科牧草中のコバルト含量については表 2.4.3 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。アメリカ東北部で生育したマメ科牧草 (4 種、1774 点) の平均コバルト含量は 0.18 mg kg⁻¹、イネ科牧草 (4 種、1342 点) では 0.08 mg kg⁻¹ であり、イネ科牧草では欠乏域にある。牧草中 0.07 mg kg⁻¹ 以下では欠乏が激しいと考えられている (Kubota, 1972)。氷河残積カウ岩質土壌の土性と土壌中およびそこに生育するアカクローバのコバルト含量については表 2.4.4 のようであり、砂質土壌でコバルト欠乏がみられた (Kubota, 1972)。

表 2.4.3 イネ科およびマメ科牧草のコバルト含量 (mg kg^{-1} 乾物)

国 名	イネ科牧草		マメ科牧草		文 献
	平 均	範 囲	平 均	範 囲	
オーストラリア	—	—	0.19	0.07—0.53	McKenzie (1977)
イギリス	0.27* ¹	<0.03—1.0	0.57* ¹	0.06—1.7	Berrow and Burrige (1979)
フランス	0.07* ²	0.02—0.15	—	—	Coppenet et al. (1972)
フィンランド	0.06* ³	0.04—0.08	—	—	Vogt and Jaakola (1978)
	0.22* ⁴	0.17—0.39	—	—	Ettala and Kossila (1979)
ドイツ	0.09	0.03—0.22	0.12	0.06—0.21	Anke (1961)
日 本	0.12* ³	0.01—0.51	0.20	0.02—0.74	Takahashi et al. (1977)
ノルウェイ	0.03* ⁴	0.02—0.04	—	—	Johansen and Steinnes (1972)
ニュージーランド	0.08* ⁶	0.03—0.15	—	—	Wells (1968)
ポーランド	0.08	0.01—0.24	0.10	0.05—0.26	Curylo (1981)
スウェーデン	0.06	0.01—0.40	0.15	0.08—0.30	Ekman et al. (1952)
USA	0.08	<0.04—0.39	0.19	0.15—0.27	Ebens and Shacklett (1982)

Kabata-Pendias (2001).

表 2.4.4 アメリカ・ニューイングランド地方のコバルト欠乏地帯

で生育するアカクローバーのコバルト含量 (mg kg^{-1} 乾物)

主な土性	コバルト欠乏地帯		非欠乏地帯	
	土壌 Co	牧草 Co	土壌 Co	牧草 Co
壤砂質および砂壤土	2.7	0.04	6.1	0.10
砂壤土	2.9	0.07	5.0	0.08
砂壤土	2.5	0.05	4.4	0.10
埴壤土	7.2	0.15	13.3	0.18

Kubota (1972).

水耕栽培におけるコバルトの毒性についてはすでに第 1.4 章で述べた。水稻に対しては銅、ニッケルより毒性は弱く、亜鉛、マンガンよりは強い。コバルト過剰は鉄欠乏を誘導している (茅野、1970 : Chino, 1981)。

コバルトの過剰症状は、インゲンでは始め葉脈が赤茶色になり、しだいに葉柄や茎に伸展した。トマトでは小葉や花の退化や異常が認められた (大山、2002)。クワではコバルトが過剰になると葉脈の褐色化と葉脈付近にクロロシスが発生した。この障害は $\text{Cd} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe}$ の順で強く、銅、マンガン、亜鉛が共存すると症状は激化した (飯塚、1986)。

コバルト集積植物としては樹木のリョウブ (*Clethra barbinervis* Sieb. et Zucc.) が有名であり、表 2.4.5 に示したように、この葉の灰分中では 652 mg kg^{-1} という高い濃度が報告された (同じ場所で採取した 16 種の樹木葉のコバルトは平均 $2-6 \text{ mg kg}^{-1}$ であった)。コバルトと同時にニッケルも特異的に高い値であった (Yamagata and Murakami, 1958)。わが国の放牧地で土壌中のコバルト含量から予測されるほど実際に反芻動物でコバルト欠乏が発生していないのは放牧中にリョウブの葉を食べるからではないかとも推測されている (高橋 (達)、1978)。

コバルトを体内に 1000 mg kg^{-1} 以上集積する植物は現在のところ 15 種知られているが、過剰症を発現せずに高濃度に集積する機構はわかっていない (大山、2002)。

表 2.4.5 リョウブの葉中コバルトおよびニッケル含量

	点数	含量 (mg kg^{-1} 灰中)			重量比	
		Co	Ni	Fe	Ni/Co	Fe/Co
リョウブ	17	661	140	548	0.38	1.37
その他の植物 (16種)	186	2.0-5.3	24-42	614-846	7.21	175-482

Yamagata and Murakami (1958).

〔食品中の存在量〕

植物性食品中のコバルト含量については表 2.4.6 に示した。実験動物で悪性貧血を発生させ、その治療に大量の肝臓を給与すると効果があり、これがビタミン B₁₂ の発見に契機になったといわれている (Wikipedia, 2005)。肝臓中のコバルト含量は子ヒツジ 0.37 mg kg^{-1} 、ウシ $<0.16 \text{ mg kg}^{-1}$ 、豚 0.41 mg kg^{-1} であり、タラの肝油中では $0.42-0.92 \text{ mg kg}^{-1}$ と高かった。その他の食品中のコバルト含量については表 2.4.7 に示した (Schroeder et al., 1967)。

表 2.4.6 植物性食品中のコバルト含量 (mg kg^{-1})

植 物	部位	新鮮物当たり		乾物当たり
		文献 1* ¹	文献 2* ²	文献 2* ²
スウィートコーン	子実	6.4	2.0	8.1-31
サヤインゲン	莢	1.0	5.9	20-51
キャベツ	葉	3.6	8.0	100-160
レタス	葉	6.8	1.9	46-210
ニンジン	根	3.0	4.4	37-120
タマネギ	塊茎	—	2.8	28-80
ジャガイモ	塊茎	2.5	6.9	37-160
トマト	果実	—	3.2	62-200
キュウリ	果実	0.9	3.4	87-170
リンゴ	果実	0.3	1.2	19-45
オレンジ	果実	0.4	2.4	19-45
チャ	葉* ³	—	—	0.18-0.24

*¹ Montford et al. (1980).

*² Shacklette (1980).

*³ 日本、インド、中国のチャ葉の平均値の範囲.

Kabata-Pendias (2001).

表 2.4.7 食品中のコバルト含量 (mg kg^{-1} 現物中)

食 品	Co 含量	範 囲
水産物	1.56	0.07-7.21
肉類	0.22	0.04-0.94
乳製品	0.12	0.04-0.35
穀類	0.43	0.08-1.24
野菜 新鮮	0.14	0.02-0.69
缶詰果実・野菜	0.04	0.01-0.12
果実	0.14	0.05-0.45
ナッツ類	0.26	0.04-0.56
油脂類	0.37	0.11-0.92
香辛料	0.52	0.03-1.26
飲料		<0.01-1.7

Schroeder et al. (1967).

〔動物での動態〕

コバルトの人間や動物での役割はビタミン B₁₂ の働きに関係している。B₁₂ は人間や動物体内において 2 種類の酵素反応に関与している。

- 1) タンパク質や脂質からエネルギーを得る時の炭素骨格の再配列に関与
- 2) メチル基の転移に関与

B₁₂ が欠乏すると悪性貧血を引き起こすことが知られており、1934 年に William Murphy、George Minot および George Whipple の 3 人がノーベル賞を得ている。分子構造は 1956 年に Dorothy C. Hodgkin et al. が決定した (Wikipedia, 2005)。

人間における B₁₂ の働きは悪性貧血にとどまらず、神経系の機能障害にも関係し、アルツハイマー病との関連についても可能性があるとされている (Larsen, 2006)。

人間は B₁₂ を体内で合成することができないので食事またはサプリメントとして摂取する必要がある。しかしウシ、ヒツジなどの反芻動物では反芻胃内で微生物の働きでコバルトから B₁₂ を合成しそれを宿主に供給している。したがってコバルトが欠乏した牧草のみを摂取した動物には貧血が生ずる (Horvath, 1976)。反芻胃中の微生物の働きが必要なのでコバルトの注射をしても貧血は回復しない (Salt Institute, 2001)。

家畜（主としてウシとヒツジ）のコバルト欠乏は食欲不振、成長不良、乳の生産低下となり、ひどくなると筋肉が落ち憔悴し、皮膚や粘膜は白っぽくなり、毛並みが荒れ、ついには歩行できなくなる。この欠乏症はアイルランド、オーストラリア、アメリカなどで古くから認められており、風土病としていろいろな呼び方（グラントラバース病、アルパニー病、塩病など）がされてきた (Kubota, 1972)。同様にアイルランドでは「憔悴病」、ニュージーランドでは「ヤブ病」、オーストラリアでは「海岸病」などと呼ばれていた (山崎, 1966)。ニュージーランドではヒツジに褐鉄鉱を給与するとこの病気が治ることが判ったが、その後この中のコバルトが有効だったことが明らかになった。土壌中の鉄酸化物中にコバルトが多いという小林 (1982a) の報告と符合している。

滋賀県小松村のカコウ岩上の土壌地帯でのウシの「くわず症」もコバルトの欠乏によると考えられており (上坂・張, 1953; 上坂ほか, 1957)、塩化コバルトを 1 日当たり 20–60 mg 与えることで予防できた (山崎, 1966)。北海道の摩周火山灰に由来する土壌地帯でもコバルト欠乏限界である 5 mg kg⁻¹ (Kubota, 1964) を下回る土壌がみられ (小林・尾形, 1974; 三木ら, 1975)、実際に摩周火山灰で生育した牧草 (乾草中のコバルト含量 0.06–0.07 mg kg⁻¹: 小林, 1981b) のみを 44 週間にわたり給与したヒツジでコバルト欠乏に由来する悪性貧血の発生が観察された (小林ら, 1981b)。

ウシは牧草とともに土壌を食べることから、土壌のコバルトが直接ウシに対するコバルトの供給源にならないかとも考えられたが、実際に測定すると土壌の摂取によるコバルトでは不十分であった (小林, 1982b)。結局、コバルト欠乏の対策としては甜塩中のコバルト含量を上げることにより解決した (Salt Institute, 2001)。

わが国の畜産は飼料として牧草のみを給与する形態ではなく、多くの購入飼料に依存し

ている。上記のヒツジの欠乏は実験的なもので農家段階では発生していない。しかし潜在的なコバルト欠乏の可能性があることから、家畜に与える舐塩中のコバルト含量が増加された。放牧中心でなく畜舎で飼育するのであれば舐塩の利用がもっとも簡単である。

動物に対するコバルト過剰の毒性はあまり強くない。過剰の場合にはヨウ素の利用性に悪影響をもたらすといわれるが、主な影響は多血症 (polycythemia) とそれに関連した過増殖骨髄である (Horvath, 1976)。しかしこの障害はビタミン B₁₂ を過剰に供与しても生じにくい。B₁₂ のコバルトはこの分子中で比較的強固に結合しているからと考えられている (Horvath, 1976)。反芻動物ではコバルトの毒性が現われるのは必要量の 300 倍くらいを給与した場合であり、発生はほとんどない。ヒツジではコバルトの必要量は全飼料中で 0.1–0.2 mg kg⁻¹ であり、過剰となるのは 10 mg kg⁻¹ である (Salt Institute, 2001)。

〔肥料中での存在量〕

コバルトが動物栄養上で注目されたことから肥料中におけるコバルト含量についても多くの調査があり多くの肥料では 0.2–0.5 mg kg⁻¹ であった (Swaine, 1962)。リン鉱石中のコバルトはリン酸液製造時にその 93% はセッコウに残留しリン酸液に移行するのは 7% と少なかった (越野ら, 1976)。

コバルトが欠乏する地帯ではコバルト含量の高い鉱さいの施用、あるいはジャモン岩入り過リン酸石灰の施用の効果が期待されたことがある (Swaine, 1962)。過リン酸石灰中のコバルト (3.67–4.68 mg Co kg⁻¹) がマメ科植物、根菜類、葉菜類、果菜類に吸収するかが実験されたが 1 回の施用では植物体中コバルト含量に差はみられなかった (Schroeder et al., 1967)。

根粒菌による窒素固定においてもコバルトは必須であり、このためニュージーランド、オーストラリアなどでは草地用肥料にコバルト添加 (例えば過リン酸石灰に少量の硫酸コバルトを添加) が行われている (Philipp, 1958)。

しかしアメリカではコバルト添加舐塩の利用で解決しており、コバルト入り肥料は用いられていない (Kubota, 1972)。わが国でも同様である。反芻動物にコバルトを供給するためには、コバルト、鉄などからなる大型のペレットを給与し、これが反芻胃にとどまって長期間ゆっくりとコバルトを供給する技術も行われている。

2. 5 クロム (Cr) 原子量=52.00

岩石圏 (mg kg⁻¹)

カコウ岩 (4)、玄武岩 (90)、石灰岩 (11)、砂岩 (35)、土壌 (70)、海水 (0.0003)、
淡水 (0.001)

クロムを主成分とする岩石 クロマイト (FeCr₂O₄)、MgCr₂O₄

大気圏 大気 (0.005–300 ng/m³)

生物圏 (mg kg⁻¹ 乾物中)

陸上植物 (0.03–10)、野菜 (0.016–14)、哺乳動物筋肉 (<0.002–0.84)、哺乳
動物骨 (0.1–33)、海産藻類 (0.5–13)、海産魚 (0.03–2)

集積植物 *Leptospermum scoparium* (テンニンクワ科), *Pimelea suteri*

必須性 哺乳動物で必須元素

毒性 植物に対して水耕液中 0.5–10 mg Cr(VI) L⁻¹ で害作用

人間に対しては 200 mg 日⁻¹ で害作用、3 g 日⁻¹ で致死

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.05 (6 価 Cr) mg 以下. 土壌含有量基準 250 mg kg⁻¹ 以下.

水道水質基準 0.05 mg (6 価 Cr) L⁻¹ 以下.

水質環境基準・地下水環境基準 0.05 mg (6 価 Cr) L⁻¹ 以下.

排水基準 2 mg Cr L⁻¹ 以下. 0.5 mg 6 価 Cr L⁻¹ 以下.

総説 土壌・植物 日本土壌肥料学会 (1987、1996a)、McGrath (1995)、Adriano (2001)

動物・人間 Schroeder et al. (1962)、

Mertz and Cornatzer (1971)、IPCS (1988)

〔化学的または生物的性状・特性〕

クロムは銀白色の光沢のある金属であり、さびにくい特性を生かして特殊鋼、メッキに使われる。ステンレス鋼には 12% 以上のクロムを含んでいる。2003 年度における PRTR データでは 1 年間に 420 トンが環境に排出されたと見積もられており、そのほとんどは鉄鋼業などの事業所からであり、事業所内で埋め立て処分されているものが多い。この他、鉄鋼業からは廃棄物として約 16,000 トンが移動された。

クロムは自然界では Cr(III) の形態で存在し、岩石・土壌中では難溶性であり生物に対して活性は低い。酸化されると Cr(VI) になり、この形態になると動植物に対する毒性を示す。そのため水質、土壌などの基準は Cr(VI) のみで設定されている。

〔地殻および土壌における存在量〕

クロムは比較的風化を受けにくい鉱物であるガーネット、イルメナイト、マグネタイトと随伴していることが多い。特にジャモン岩などの超塩基性岩に由来する土壌には 3000 mg kg⁻¹ 前後から時には 2–3 % の含量に達する (Swaine, 1955)。

世界各国における土壌中クロム含量については表 2.5.1 に示した。また環境庁が行ったわが国土壌中のクロムの調査結果については表 2.5.2 に示した。

表 2.5.1 土壌中のクロム含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	オーストリア	—	1.4-3.5	Aichberger (1980)
	カナダ	—	2.6-34	Frank et al. (1976)
	イギリス	42	5-360	Berrow and Reaves (1986)
	マダガスカル	110	—	Nolovic and Pinta (1970)
	ニュージーランド	—	47-530	Wells (1960)
	ポーランド	51	30-91	Roszyk (1968)
	ルーマニア	42	12-36	Rauta et al. (1985)
	USA	40	3-200	Shacklett and Boerngen (1984)
	ベラルーシ	21	18-25	Lukashev and Pietukhova (1974)
レス・シルト質土壌	ブルガリア	—	77-128	Garbanov (1975)
	チャド	—	180-300	Aubert and Pinta (1977)
	ニュージーランド	—	31-160	Wells (1960)
	ポーランド	29	21-38	Roszyk (1968)
	USA	55	10-100	Shacklett and Boerngen (1984)
	ベラルーシ	84	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
壤土質・粘土質土壌	オーストリア	—	23-24	Aichberger (1980)
	ブルガリア	115	107-122	Naidenov and Travesi (1977)
	カナダ	19	4-46	Frank et al. (1976)
	チャド	—	100-20	Aubert and Pinta (1977)
	ニュージーランド	—	70-1100	Wells (1960)
	ポーランド	58	35-81	Roszyk (1968)
	ルーマニア	40	19-73	Rauta et al. (1985)
	USA	55	20-100	Shacklett and Boerngen (1984)
	旧ソ連	51	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
氷河残積土	デンマーク	12	—	Tjell and Hovmand (1972)
	ポーランド	25	10-46	Czarnowska and Gworek (1987)
	USA	80	30-150	Shacklett and Boerngen (1984)
Fluvisols	オーストリア	16	13-30	Raychaudhuri and Biswas (1964)
	ブルガリア	91	—	Naidenov and Travesi (1977)
	マダガスカル	190	—	Nolovic and Pinta (1970)
	旧ソ連	55	—	Lukashev and Pietukhova (1974)

グライ土壌	オーストリア	19	—	Aichberger (1980)
	ポーランド	57	27-100	Roszyk (1968)
	旧ソ連	85	—	Prikhodko (1977)
レンジナ	オーストリア	19	—	Aichberger (1980)
	中国	150	22-500	Quiping et al. (1984)
	アイルランド	—	35-50	Fleming et al. (1968)
	マダガスカル	95	—	Nolovic and Pinta (1970)
	USA	50	5-150	Shacklett and Boerngen (1984)
栗色土・褐色土	オーストリア	19	11-31	Aichberger (1980)
	ルーマニア	40	15-67	Rauta et al. (1985)
	旧ソ連	72	—	Shakuri (1978)
Ferrasols	バーマ	—	69-331	Obukhov (1968)
	チャド	—	100-280	Aubert and Pinta (1977)
	マダガスカル	—	130-540	Nolovic and Pinta (1970)
ソロンチャク・ソロネッツ	バーマ	82	81-110	Obukhov (1968)
	チャド	—	25-80	Aubert and Pinta (1977)
	マダガスカル	215	—	Nolovic and Pinta (1970)
	旧ソ連	88	78-99	Jakushevskaya and Martynienko (1972)
チェルノゼム	ブルガリア	153	116-173	Naidenov and Travesi (1977)
	USA	55	15-150	Shacklett and Boerngen (1984)
	旧ソ連	—	30-110	Shakuri (1978)
草地土壌	旧ソ連	—	30-110	Shakuri (1978)
Histosol・有機質土壌	カナダ	15	4-39	Frank et al. (1976)
	USA	20	1-100	Shacklett and Boerngen (1984)
	デンマーク	7	1.8-10	Tjell and Hovmand (1972)
	ベラルーシ	8	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
森林土壌	ブルガリア	—	152-1384	Aubert and Pinta (1977)
	USA	55	15-150	Shacklett and Boerngen (1984)
	旧ソ連	54	—	Shakuri (1978)
種々の土壌	ブルガリア	221	71-1085	Naidenov and Travesi (1977)
	イギリス	69	—	Ure and Bacon (1978)
	カナダ	50	11.6-189	Koons and Helmke (1978)
	カナダ	43	10-100	McKeague and Wolynetz (1980)
	チャド	—	4-80	Aubert and Pinta (1977)

デンマーク	15	—	Tjell and Hovmand (1972)
イタリア	95	20-307	Bini et al. (1988)
日本	50	3.5-810	Kitagishi and Yamane (1981)
ポーランド	20	4-68	Dobrzanski et al. (1970)
ドイツ	28	9-57	Horowitz et al. (1974)
USA	50	7-1500	Shacklett and Boerngen (1984)

Kabata-Pendias, 2001.

表 2.5.2 わが国の農耕地および周辺林地土壌のクロム含量(mg kg⁻¹乾土)

	点数	平均値	中央値	95%値	最大値
クロム全量					
表層土 水田	231	35.7	30.0	89.6	534
畑	166	45.6	32.8	136.6	648
樹園地	54	55.7	40.9	275.2	598
林地	236	31.5	28.1	92.4	2225
全体	687	41.3	29.0	110.1	2225
(樹園地を除く)	633	39.3	28.3	96.1	2225
下層土 水田	231	31.6	25.4	97.9	740
畑	166	43.9	30.9	153.6	2132
樹園地	54	53.5	28.0	283.6	404
林地	236	33.0	27.3	98.9	1080
全体	687	39.5	27.3	110.8	2132
(樹園地を除く)	633	38.3	27.2	102.4	2132
酢酸アンモニウム(pH4.5)抽出態クロム					
表層土 水田	231	0.19	tr.	0.60	3.60
畑	166	0.22	tr.	1.32	5.83
樹園地	54	0.99	tr.	5.10	14.50
林地	236	0.15	tr.	1.40	4.90
全体	687	0.31	tr.	1.50	14.50
(樹園地を除く)	633	0.25	tr.	1.02	5.83
下層土 水田	231	0.17	tr.	0.60	3.70
畑	166	0.20	tr.	1.32	3.70
樹園地	54	0.58	tr.	4.40	15.80
林地	236	0.15	tr.	1.29	4.20
全体	687	0.28	tr.	1.32	15.80
(樹園地を除く)	633	0.22	tr.	0.89	4.20

日本土壌肥科学会(1987).

〔土壌中での動態〕

異なった pH - Eh における安定なクロムの形態は図 2.5.1 に示した。この図でみられるように、通常の土壌条件で安定なのは Cr(Ⅲ)であり、Cr(VI)が存在するのはアルカリ性で強い酸化状態でのみ存在することがわかる。水溶性の Cr³⁺が安定なのは pH 3.5 以下であり、それ以上 pH が高いと難溶性の水酸化物となる。Cr(VI)は中性付近では Eh 500mV 以上の酸

化条件で安定であり、土壤に添加すると有機物などを酸化し Cr(III)に還元される。この還元は有機物の施用で促進されるので Cr(VI) 汚染対策として有効である。

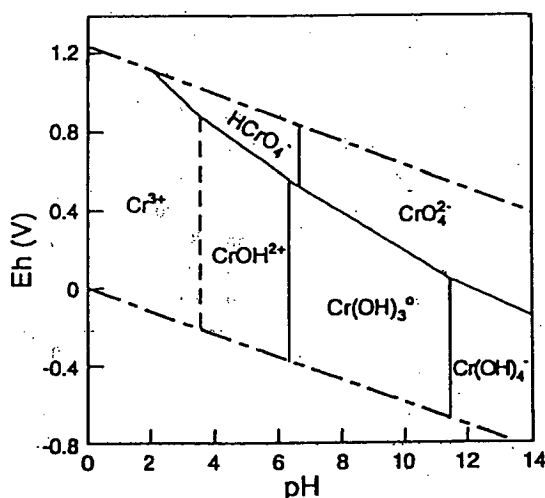


図 2.5.1 異なった pH および Eh におけるクロムの安定な状態図 (日本土壤肥料学会、1996)。

このように土壤中クロムの形態は Cr (III) であるが、その溶解性は低く、0.5 M 酢酸可溶性クロムは 0.3 mg kg^{-1} 以下、1 M 酢酸アンモニウム溶液可溶性クロムは 0.1 mg kg^{-1} 以下に過ぎない。そのためそこに生育する植物もクロムを吸収することはなく植物中で集積することはない。ジャモン岩地帯では植物 (果樹など) の生育不良がみられることがあるが、その原因はニッケルによるものであり、クロムはこの生育不良に関与していない。

Cr(VI)が土壤で検出されるのはクロム酸塩 (または二クロム酸塩) を製造し、あるいは使用した工場跡地などで汚染があった場合に限られる。下水汚泥焼却灰でも高い濃度で検出された (日本土壤肥料学会、1996a)。

〔土壤－植物系における動態〕

植物中のクロム含量についてはデータ集録が行われ(農林水産技術会議、1977)、その複製版をインターネットでみることができる(農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006)。

Schroeder et al.(1962) は母岩の違う土壤、そこで生育した植物中のクロムの分析値を示している (表 2.5.3)。

表 2.5.3 母岩の違う土壤とそこで生育した植物のクロム含量 (mg kg^{-1})

	超塩基性岩		ケイ酸質岩		石灰質岩	
	平均値	範囲	平均値	範囲	平均値	範囲
土 壤	4000	2000-6000	140	10-300	110	<3-300
地衣類	650	300-1000	39	10-30	—	—

コケ類	200	100-300	48	10-100	23	10-30
シダの葉	230	10-1000	6.6	<1-30	6.5	3-10
イネ科草・ハーブ	100	3-1000	7.6	<1-100	12	<1-60
針葉樹、葉	18	3-60	7.4	<1-60	4.5	<1-10
広葉樹・灌木	26	1-100	4.9	<1-30	3.7	<1-10
低木	73	3-300	6.8	<1-30	11	1-30

植物は灰中の含量

Schroeder et al. (1962).

水耕法でクロムの毒性を試験した報告は古くからあり、水稻では CrCl_3 を与えると 1 mg/L 以上で収量は激減し、 Na_2CrO_4 では 0.1 mg/L でやや減収、1 mg/L で激減、10 mg/L で枯死に至った（春日井新一郎・南 礼蔵、1936）。

水稻についての土耕試験（1/2000 a ポット、荒川沖積土 1.5 kg）ではクロムミョウバン [$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] の形態で施用した Cr(III) では 1.8~3 g/ポットで初期生育が劣り分げつが極端に抑制された。しかし生育後期では 1.8 g では生育は回復したが 3 g では著しい減収となった。跡地土壌の分析値などからみて土壌中で 200 mg kg^{-1} 以上で害作用がみられると結論した。水稻収穫物中ではほとんどクロムの吸収は認められなかった（早瀬ら、1968）。酸化クロムでは 9 g/ポットでも生育に影響はみられなかった。クロム酸 (K_2CrO_4) の害作用は著しく、0.1 /ポットでは正常に生育できたが、0.3 g/ポットでは穂数が少なく減収し、0.9 g/ポット以上では移植後に葉脈間にクロロシスを生じやがて枯死した。クロム酸をこの量以上施用した場合には田面水が黄色を呈しており、水稻苗が水中から出たところで Cr(VI) 塩の析出が見られており、この部分から痛みが激しく枯死に至った（山添・越野、1970）。

コムギに対しては水稻よりも害作用は強く現れ、硫酸クロムでは 0.9 g/ポットの施用で著しい減収となり、Cr 1.8 g ではほとんど収量が得られなかった。クロム酸塩を施用した場合には 0.3 g/ポットの施用で枯死し収穫物は得られなかった（早瀬ら、1968）。

収穫物中にクロムはほとんど吸収されず、水稻・コムギともワラ中では対照無添加と同程度にとどまった。子実でもクロム濃度は低く、玄米ではクロムの施用の有無にかかわらず検出限界近くの 0.02 mg kg^{-1} 程度であったが、クロム酸塩を施用すると 0.25 mg kg^{-1} に上昇した。コムギでも特にクロムが植物体に集積することはない、子実でも 0.1~0.2 mg kg^{-1} の範囲でありクロム施用の影響もとくに認めることはできなかった（山添・越野、1970）。これらの試験では皮革粉、クロム鉱さいについても試験したが、これについては後述する。

環境庁の請負調査では、クロム酸塩 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を添加して野菜などで影響を調査した。チンゲンサイでは添加 Cr 濃度で 20 mg kg^{-1} 、水抽出 Cr で 0.2 mg kg^{-1} 、作物体中 6mg kg^{-1} で生育・収量に影響した（日本土壌肥料学会、1996b）。

水耕栽培で 8 科 18 種の作物について Cr(III) および Cr(VI) を施用しクロム耐性と感受性

を調査して、Cr(III)では根の伸張が阻害され、Cr(VI)では根が黒化し根毛・側根の伸張が停止した。植物間の耐性は次のとおりであった（田中・但野・早川、1980）。

耐性 大：イネ、オオムギ、アズキ、トウモロコシ、ダイズ、エンバク

耐性やや大：ナス、エンドウ、キュウリ、シュンギク、コムギ

耐性やや小：トマト、レタス、ダイコン、ビート

耐性 小：ハクサイ、キャベツ、タマネギ

クロム過剰の場合の可視症状については作物によってさまざまである（日本土壌肥科学会、1987）。

〔人間・動物に対する影響〕

クロムは哺乳動物に対しては最近になって必須元素として認められた元素である（Mertz and Cornatzer, 1971）。その働きはフォスフォグルコムターゼを活性化し哺乳動物の糖耐性を高めることにある。欠乏すると血糖値を正常に戻す代謝力が低下し、コレステロールの上昇などの障害が起こる。一方、過剰な摂取は嘔吐、腹痛、下痢、腎不全などの健康障害を引き起こすことから、許容上限摂取量は子供（14歳以下）で1日当たり0.06～0.2 mg、15～69歳で0.2～0.25 mg、70歳以上では0.2 mgとなっている（環境省環境保健部環境安全課、2005）。

クロム（III）の害作用はほとんど認められていないが、クロム（VI）の毒性は強く、また発ガン性も認められている。溶液に触れたり、微粒の液滴を吸入した場合、手足、顔などに発赤、発疹が生ずることがあり、ひどい場合には鼻腔の左右を仕切っている骨の内部組織にまで炎症が及ぶことがある。

世界保健機構（WHO）では飲料水の最大許容濃度を 0.05 mg L^{-1} としており、わが国の水道水質基準や水質環境基準もこの WHO の指針値に基づいて設定されている（環境省環境保健部環境安全課、2005）。

動物・人間にはクロムは微量ではあるが常に検出され、特に肝臓・腎臓に多い。人間の肝臓ではアメリカ人（166点）の平均 2.3、腎臓では 1.6、その他の世界の人間（127点）では肝臓で 3.73、腎臓で 3.7 mg kg^{-1} （灰分中）であった。これらの組織中では年齢とともにクロム含量は減少するが、肺では年齢とともに増加する傾向があった（Schroeder et al., 1962）。

〔食品中のクロム含量〕

食品に由来するクロムの量は $30\text{--}80 \text{ } \mu\text{g/日}$ であり、人間における収支は次のように推定された（Schroeder et al., 1962）。

摂取量 ($\mu\text{g}/\text{日}$)			排出・保持量 ($\mu\text{g}/\text{日}$)		
食品から	50	(30–100)	尿へ	0.6	(<0.05–1.0)
水から	10	(0–40)	ふんへ	59.4	(30–100)
大気から	0.1	(0–0.3)	肺に保持	0.03	(0–0.3)
合計	60	(30–140)		60	

その後の各国で行った摂取量調査では 30–50 $\mu\text{g}/\text{日}$ であった。また食品中のクロム含量は 1 mg kg^{-1} (現物) を越えることはほとんどない (日本土壌学会 1996a)。

最近の全食事中クロムについてのイギリスでの調査結果によると、魚類中の含量がもっとも高く (0.11 mg kg^{-1}) であるが、寄与度が高いのはジャガイモおよび穀類である (16 および 15%)。クロムについて食品中の基準値はないが、安全で適正な量は成人で 25、青少年で 0.1–1.0 $\text{mg kg}^{-1} \text{日}^{-1}$ 以上と考えられており、クロム含量が過剰となることはありえない (FSIS, 2004)。

クロムの詳細な環境保健クライテリアはインターネットでみることができる (IPCS, 1988)。

〔肥料中における存在量と動態〕

肥料中のクロム含量については Swaine (1962) によるとリン鉱石中では産地によって異なるが、10–1000 mg kg^{-1} である。1970 年代にわが国で使われていた 8 種類のリン鉱石中のクロムは 1–6 mg kg^{-1} と低く、リン酸液を作るときにはそのほとんど (97%) はリン酸液中に移行し、セッコウには 3% しか残留しなかった (越野ら、1977)。すなわちリン鉱石中でクロムは酸に比較的溶解しやすい形 (リン酸クロムなど) で含まれているものと考えられる。

ジャモン岩を原料にした肥料ではクロム含量は高くなる。鉱さい類にも多く 1000 mg kg^{-1} –数% に達する場合がある。しかしこれらのクロムは 3 価の形態であり、溶解性は低い。

肥料としてはクロムなめし皮革を使った皮革粉に 1–2% 含まれている。皮革なめしにはクロムを使わないタンニンなめしもあるが、タンニンなめし皮革粉は土壌中での分解性が劣り窒素の肥効も低い。クロムなめしにおいてはクロム酸を使いこれをなめし工程で還元するので、皮革粉中にはクロム (VI) は含まず、これを施用しても植物はクロムを多量に吸収することはない。またスラグ類にもクロムが数% 含まれていることがあり (クロム鉱さいなど)。クロム酸を製造した残さは別にしてクロム鉱さい中のクロムの溶解性は低く、これを施用しても植物に害が現れることはない。

鉱さいをケイ酸質肥料として認め、昭和 30 年に公定規格を設定した際に有害成分としてニッケル・クロムの最大量が設定されたが、その際の基礎資料として昭和 30 年に行ったノイバウエル試験がある [吉田、1955 (未発表) / 早瀬ら (1968) に引用]。水稻およびコムギについての土耕試験をみると、皮革粉 (Cr 3–4%) およびこれを原料に使用した複合肥料 (Cr 1% 前後) ではクロムによる害作用はまったく認められなく、収穫物中のクロム含量

にも影響はなかった。

表 2.5.4 ポット試験に使用した肥料中のクロム含量

	T-Cr(%)	W-Cr(%)	S-Cr(%)
蒸製皮革粉 A	4.64	0.0062	
同 B	3.40	0.0058	
皮革粉入り複合肥料 C	1.07	0.047	
同 D	0.95	0.0083	
製鉄鉍さい	0.005		
フェロクロム鋼鉍さい	1.96	0.0047	0.089
中炭素クロム鋼鉍さい	6.64		

T-Cr=全量、W-Cr=水溶性、S-Cr= 0.5 M 塩酸可溶性のクロム。

クロム鋼鉍さいを施用した場合、通常の施用量 (Cr 0.3 g/ポット) では水稻・小麦の生育に影響はみられなかったが、0.9 g/ポット以上の施用量では初期生育が抑制されたが、これはクロムの影響ではなくアルカリの多量施用が原因と推定された。これら肥料中のクロム含量および溶解性は表 2.5.4 に示した。

日本の 7 農業試験場における長期連用試験圃場の熔成リン肥、鉍さい施用試験区の土壌についてクロムの集積が調査された (Watanabe, 1984)。土壌中のクロムは母岩の影響を受けて場所ごとの違いがあり、また表層土では下層土より高い傾向があったが、資材施用の影響はみられなかった。さらに熔成リン肥を 200 g/ポット (鴻巣沖積土 11.1 kg および栃木火山灰土 7.86 kg) という多量 (Cr 967 mg kg⁻¹に相当) 施用し、水稻およびコマツナを生育させても植物体にクロムはほとんど吸収されなかった。

汚泥中のクロム含量は発生源によって大きく変動するが、下水汚泥および工場由来汚泥で特に高い値となることがあった (表 1.7.11 および表 2.5.5)。

表 2.5.5 再利用資材中のクロム含量(mg kg⁻¹乾物)

資 材	平均値	中央値	最大値
下水汚泥	48.9	35.0	264
下水汚泥コンポスト	41.7	42.6	86
し尿汚泥	22.1	20.8	61
工場由来汚泥	138.3	35.1	3200
都市ごみコンポスト	8.5	5.1	23
豚ふんコンポスト	13.9	10.8	34
牛ふんコンポスト	4.4	2.5	10

日本土壌肥料学会 (1996)

2. 6 銅 (Cu) 原子量=63.54

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (13)、玄武岩 (90)、ケツ岩 (39)、石灰岩 (5.5)、砂岩 (30)、土壌 (30)、
海水 (0.00025)、淡水 (0.003)

銅の鉱石 Cu_2S , CuS , CuFeS_2 , CuO , $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

大気圏 大気 ($0.036\text{--}4900 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (5–15)、野菜 (4–20)、哺乳動物筋肉 (10)、哺乳動物骨 (1–26)、
海産藻類 (2–68)、海産魚 (0.7–15)

集積植物 *Bryophytes Merceya* および *Mielichhoferia* 属など

集積動物 *Crustacea* および *Mollusca* の血液

必須性 全生物に必須 (酸化還元酵素の活性、ポルフィリン、色素)

毒性 植物に対しては $0.5\text{--}8 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ヒトに対しては 250 mg/日 で害

土壌環境基準 農用地 (田に限る) において、土壌中 125 mg kg^{-1} 未満.

水道水質基準 1.0 mg L^{-1} 以下 (着色防止の観点から設定).

排水基準 3 mg kg^{-1} 以下.

総 説 土壌・植物 高橋達 (1978)、日本土壌肥料学会 (1991)、Baker and Senft (1995)、
Adriano (2001)

環境中 IPCS (1998)

動物・人間 Schroeder et al. (1966)、浜田 (1990)

〔化学的性状および特性〕

銅は赤褐色の延性と展性に富む金属である。環境中においては銅(II)として存在することが多いが、金属銅、銅(I)、銅(III)の状態でも見出される。様々な無機塩となるほか、有機物と結合していることもある。すべての生物にとって必須であり、動物・植物のいずれでも欠乏症と過剰害がみられる。ただし土壌中で汚染により銅含量が高くなり植物が枯死する場合でも地上部の銅濃度は高等動物に害となるほどにはならない。すなわち土壌-根が銅についてはバリアーになっている。家畜ではしばしば銅が不足しており、日本で生産する牧草では飼養標準に比較すると銅が不足と推定される (高橋 (達)、1978)。

銅の植物生育に対する害作用は広く知られており、足尾銅山排水に起因する渡良瀬川流域での汚染はわが国の公害発生の原点となっている。

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻における銅濃度の平均は 50 mg kg^{-1} 、堆積岩中では 33 mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。土壌では 30 mg kg^{-1} (Bowen, 1979) と推定されており地殻の含量よりやや低い。Kabata-Pendias (2001) が収録した世界各国の測定は表 2.6.1 に示した。

表 2.6.1 世界の土壌中の銅含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	オーストラリア	—	22-52	Tiller (1963)
	イスラエル	16	—	Ravikovitch et al. (1961)
	ポーランド	8	1-26	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ナイジェリア	9	7-12	Udo et al. (1979)
	ロシア	11	1.5-29	Zborishchuk and Zyrin (1978)
レス・シルト質土壌	イスラエル	25	—	Ravikovitch et al. (1961)
	中国	26	18-46	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ドイツ (旧東)	21	—	Kraehmer and Bergmann (1978)
	ドイツ (旧西)	—	14-31	Schlichting and Elgala (1975)
	ポーランド	19	8-54	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ナイジェリア	31	21-41	Udo et al. (1979)
	USA	25	7-100	Shacklett and Boerngen (1984)
壤土質・粘土質土壌	ドイツ (旧東)	14	—	Kraehmer and Bergmann (1978)
	ドイツ (旧西)	—	16-70	Schlichting and Elgala (1975)
	イギリス	37	—	Wilkins (1979)
	ポーランド	15.5	4-36	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	15.5	4-36	Rauta et al. (1987)
	USA	29	7-70	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	12	4-21	Zborishchuk and Zyrin (1978)
氷河残積土	デンマーク	13.2	—	Tjell and Hovmand (1972)
Fluvisols	エジプト	80	50-146	Nasseem and Roszyk (1977)
	インド	—	114-160	Ranadive et al. (1964)
	イスラエル	34	—	Ravikovitch et al. (1961)
	ポーランド	22	16-28.5	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ロシア	25	11.5-36	Zborishchuk and Zyrin (1978)
グライ土壌	オーストラリア	—	38-61	Tiller (1963)
	イギリス	31	—	Wilkins (1979)
	マダガスカル	—	35-40	Nolovic and Pinta (1970)
	ポーランド	12.5	3-53	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
レンジナ	オーストラリア	—	6.8-43	McKenzie (1959)
	エジプト	12	11-13	Nasseem and Roszyk (1977)
	ドイツ	—	35-46	Kraehmer and Bergmann (1978)

	イスラエル	35	—	Ravikovitch et al. (1961)
	ポーランド	16	7-54	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	21	7-70	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	15	7-23	Zborishchuk and Zyrin (1978)
栗色土・褐色土	オーストラリア	—	83-140	Tiller (1963)
	中国	23	17-33	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ルーマニア	17	8-32	Rauta et al. (1987)
	ロシア	25.5	14-44.5	Zyrin and Zborishchuk (1976)
Ferrasols	オーストラリア	—	2-96	McKenzie (1959)
	中国	41	15-150	Liu, Zhu and Tang (1983)
	インド	—	44-205	Ranadive et al. (1964)
	イスラエル	60	—	Ravikovitch et al. (1961)
	象牙海岸	—	1-100	Riadney (1964)
	マダガスカル	—	15-40	Nolovic and Pinta (1970)
ソロンチャク	インド	—	55-112	Ranadive et al. (1964)
	マダガスカル	—	15-60	Nolovic and Pinta (1970)
	ロシア	19	9-37	Zborishchuk and Zyrin (1978)
チェルノゼム	ブルガリア	29	26-38	Tchuldziyan and Khinov (1976)
	ポーランド	19	6.5-53	Kabata-Pendias (1981)
	USA	27	10-70	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	27.5	16-70	Zborishchuk and Zyrin (1978)
草地土壌	スリナム	—	1-22.5	Dirven and Ehrencron (1964)
	中国	26	18-35	Liu, Zhu and Tang (1983)
	旧ソ連	35	13-70	Zborishchuk and Zyrin (1978)
Histosol・有機質土壌	デンマーク	15	4-24	Aaby and Jacobsen (1978)
	イスラエル	—	27-41	Ravikovitch et al. (1961)
	象牙海岸	—	1-3	Riadney (1964)
	ポーランド	6	1-113	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	15	1-100	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	12.5	5-23	Zyrin and Zborishchuk (1976)
森林土壌	中国	22	—	Fan et al. (1963)
	USA	17	7-150	Erdman et al. (1976)
	旧ソ連	22	12.5-32	Zyrin and Zborishchuk (1976)
種々の土壌	カナダ	22	5-50	McKeague and Wolynetz (1980)

チェコ共和国	—	23-100	Benes (1964)
デンマーク	12.5	—	Tjell and Hovmand (1972)
イギリス	23	11-323	Wilkins (1979)
イタリア	24	7-200	Bini et al (1988)
日本	34	4.4-176	Kitagishi and Yamane (1981)
ポーランド	7.6	1-31	Kabata-Pendias et al. (1985)
USA	26	3-300	Shacklett and Boerngen (1984)
ロシア	28	1-60	Zyrin and Zborishchuk (1976)

Kabata-Pendias, 2001.

環境庁で行ったわが国の土壤中銅含量は表 2.6.2 に示した(土壌協会、1984：日本土壌肥料学会、1991)。表土中の銅の中央値は 26.4、下層土では 24.2 mg kg^{-1} であり諸外国での測定値と同程度である。ただ地目別では樹園地土壌での中央値が 58.4 mg kg^{-1} と高く、銅剤の散布の影響があると推定される。

表 2.6.2 わが国の土壤中銅含量 (mg kg^{-1})

	中央値	95%値	範囲
全 体			
全 体	26.4	109	2.0-597
樹園地を除く	25.5	89	2.0-210
地目別			
水田	27.2	79.8	6.4-149
畑	28.2	126	3.0-210
樹園地	58.4	484	7.3-597
林地	20.9	84.8	2.0-138
土壌の種類別			
砂丘未熟土	8.6	25.9	3.1-25.9
火山灰土	33.2	158	3.0-486
褐色森林土	24.4	104	2.0-299
湿性台地土	21.4	45.5	6.2-210
赤黄色土	24.4	111	4.3-111
低地土	27.5	71.8	6.1-138
黒泥・泥炭土	31.2	94.6	7.7-109

日本土壌協会 (1984)：日本土壌肥料学会 (1991)。

銅汚染地土壌での測定事例は表 2.6.3 に示した。殺菌剤（ボルドー液）を散布して土壌中で高い銅含量となった例が引用されている（Kabata-Pendias, 2001）。

表 2.6.3 銅汚染土壌中の銅含量 (mg kg^{-1} 乾土)

汚染源	国	含 量 ^{*1}	文 献
旧鉱山地域	イギリス	13–2000	Davies (1980)
非鉄金属鉱山	イギリス	415–733	Davies (1980)
	日本	456–2020	Kitagishi and Yamane (1981)
金属処理工業	オーストラリア	847	Beavington (1975)
	ベルギー	16–1089	Scokart et al. (1983)
	ブルガリア	24–2015	Tchuldziyan and Khinov (1976)
	カナダ	1400–3700 ^{*2}	Freedman and Hutchinson (1980)
	日本（水田）	26–206	Asami (1988)
	ポーランド	72–620	Kabata-Pendias et al. (1981)
	ルーマニア	1387	Rauta et al. (1987)
	ロシア	121–4622	Barcan and Kovnatsky (1998)
都市部の庭園、園地 および公園	オーストラリア	210	Tiller and Merry (1981)
	カナダ	11–130	Hutchinson et al. (1974)
	日 本	31–300	Kitagishi and Yamane (1981)
	フィリピン	352	Vicente-Beckett (1991)
	ポーランド	12–240	Czarnowska (1982)
	USA	3–140	Preer et al. (1980)
	ロシア（ブドウ園）	50–83	Kiriluk (1980)
下水汚泥施用農耕地	オランダ	265	Hemkes et al. (1980)
	イギリス	40–800	Cairney (1987)
	ポーランド	80–1600	Sapek (1980)
	USA	58–130 ^{*3}	Williams et al. (1987)
	ドイツ	187–280	Diez and Rosopulo (1976)
殺菌剤施用土壌	ドイツ	273–522	Rieder and Schwertmann (1972)
	イギリス	60–380	Cairney (1987)
	ケニア	883 ^{*4}	Lepp et al. (1984)

*1 平均値または範囲。 *2 精錬所から 6.3 km 離れた地点。

*3 下水汚泥を 33 または 180 t ha⁻¹、9 年間連用（ポット試験）。 *4 精錬所から 10 km 離れた地点。

Kabata-Pendias (2001)。

〔土壌中における動態〕

土壌中における可溶性銅の種類が異なった pH における安定領域は図 2.6.1 のようであり、酸性域では Cu^{2+} が安定である (Lindsay, 1972)。

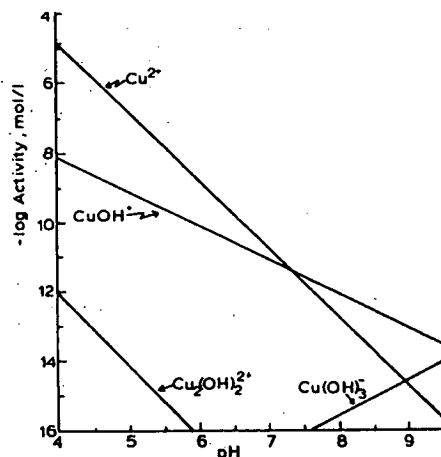


図 2.6.1 土壌中の銅と平衡状態にある可溶性銅種 (Lindsay, 1972)。

銅の難溶性化合物の溶解度については図 2.6.2 のように示されており、pH6 以下の酸性領域では炭酸銅、酸化銅、リン酸銅は溶解し、通常の土壌浸透水中の濃度以上になることが明らかである。また水田土壌で生成する硫化銅は溶解度が低く、これが溶解して浸透水中の銅濃度を高めることはない (飯村・伊藤、1978)。

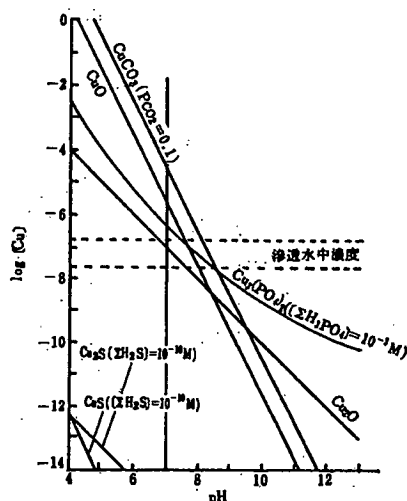


図 2.6.2 銅の難溶性化合物の溶解性に及ぼす pH の影響 (飯村・伊藤、1978)。

銅は土壌に強く吸着され、鉄・マンガン酸化物 (hematite, goethite, birnessite)、非結晶性水酸化鉄・アルミニウム、および粘土 (モンモリロナイト、バーミキュライト、イモゴライト) などが関与している (Kabata-Pendias, 2001)。

銅が腐植酸と安定な錯体を作ることはこの金属の反応、機能を理解するうえで重要であ

り、植物による吸収にも影響している。土壌溶液中においてもほとんど有機錯体として存在しており、例えば泥炭土壌抽出液中の銅は pH3.5 では 60–90%、pH6 では 98% が有機錯体であり (Kerven et al., 1984)、汚泥施用土壌では無機銅 (II) として存在するのは 2–19% に過ぎない (Emmerich et al., 1982)。

〔土壌–植物系における動態〕

植物中の銅含量についてはデータ集録が行われ (農林水産技術会議、1977)、その復刻版はインターネットでみることができる (農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006)。

銅欠乏は土壌中銅含量が $4\text{--}6\text{ mg kg}^{-1}$ (鉍質土壌) で現われ、 $20\text{--}30\text{ mg kg}^{-1}$ では銅の施用が推奨される。ムギ類は銅欠乏の指標植物といわれるほどもっとも銅欠乏になりやすく、岩手で広範囲な銅欠乏が認められた (黒澤、1970)。また黒泥・泥炭地土壌におけるエンバク・ビーツ・野菜などの開墾地病もよく知られている (山崎、1966)。

植物における銅の過剰害は大きく、その障害は根に現われ褐変し、イネなどでは獅子根といわれる状態になる。過剰の場合、根中の銅含量は高くなるが地上部にはあまり移行することはないので、表 2.6.4 に示したように地上部の含量はあまり高くなり $5\text{--}35\text{ mg kg}^{-1}$ 程度である。銅汚染地で生育する植物の銅含量は表 2.6.5 に挙げたが、根で高い含量となること、あるいは大気降下物の影響が推定される場合がみられる (Kabata-Pendias, 2001)。この表からは除外したが、コーヒー樹に殺菌剤 (ボルドー液) を散布した場合に樹体、葉などで高い銅含量が報告されている。

表 2.6.4 銅過剰障害が現われるときの植物組織中銅濃度 (mg kg^{-1} 乾物)

植 物	限界値*1	植 物	限界値*1
インゲン	15–30	ビート	17
カリフラワー	16	アブラナ	16
ニンジン	14<	トウモロコシ	5–21
レタス	5–21	ライグラス	21–40
キャベツ	25	オオムギ	18–20
ハウレンソウ	25–35*2	コムギ	11–18

*1 減収開始時、または 10%減収時の葉、または地上部組織中含量。

*2 20%減収時。

日本土壌肥料学会 (1991)。

ムギは欠乏になりやすいが過剰害は起きにくい。銅の吸収には鉄と拮抗作用が認められ銅の過剰は鉄欠乏として現われる (重金属誘導クロロシス)。ムギの根では鉄などとキレート化合物を作るムギネ酸の分泌があり、この効果で鉄欠乏となりにくい。ムギネ酸を分泌しないイネ、特に陸稲は鉄欠乏になりやすく、銅の過剰にも弱い。

植物による銅の吸収は EDTA 施用によって促進される。すなわち黒ボク土に生育させたトウモロコシは 100 mM の EDTA 添加で銅の吸収は 3.7 倍増加した。EDTA は銅の地上部への転流を促進しており、植物による銅汚染の修復に用いられる可能性がある。しかしカラスナでは同じ添加量でも銅の毒性が現われて乾物生産量が低下し、銅吸収の増大とはならなかった（井上ら、2003）。

銅過剰に耐性をもつ植物も知られており、同じ種の中でも品種によって耐性に差があることが判明している（長谷川、2002）。

表 2.6.5 銅汚染土壌で生育した植物中の銅含量 (mg kg^{-1} 乾物)

汚染源	植物と部位	国 名	含 量*1	文 献
金属処理工業	レタス、葉	オーストラリア	64	Beavington (1975)
	ブルーベリー、葉	カナダ	75	Whitby et al. (1976)
	イネ科牧草、地上部	イギリス	21	Gailey and Lloyd (1985)
	同上	カナダ*1	20-70	Freedman and Hutchinson (1980)
	ツクシ、地上部	カナダ*1	70-250	Freedman and Hutchinson (1980)
	ビート、葉	ポーランド	79-590	Szerszen and Laskowski (1985)
	タンポポ、地上部	ポーランド	73-274	Kabata-Pendias et al. (1981)
	タンポポ、根	ポーランド	22-199	Kabata-Pendias et al. (1981)
	コムギ、子実	ポーランド	21	Gajewski et al. (1987)
都市部の庭園	カブ、根	イギリス	2-14	Davies et al. (1978)
	野菜、葉	USA	4-19	Preer et al. (1980)
下水汚泥施用	イネ科牧草、地上部	オランダ	14-38	de Haan (1977)
農耕地	イネ、子実	日 本	4	Kitagishi and Yamane (1981)
	イネ、根	日本	560	Kitagishi and Yamane (1981)
	ジャガイモ、塊茎	ドイツ	5	Diez and Rosopulo (1976)

Kabata-Pendias (2001).

〔食品中の存在量〕

人間における銅のバランスの推定は表 2.6.6 のようである。人間に対する銅の供給はほとんどが食品からであり、全体の 86% を占める。排出はふん中が全体の 98% と多い。年齢によって体内で蓄積することはない（Schroeder et al., 1966）。

表 2.6.6 人間における銅のバランス

摂取 ($\mu\text{g 日}^{-1}$)		排出 ($\mu\text{g 日}^{-1}$)	
食 品	3200	尿	60
水	200	ふん	3640

アルコール飲料	300	汗	2
空 気	2		
合 計	3702	合 計	3702

Schroeder et al. (1966).

食品中の含量について世界およびわが国での調査は表 2.6.7 および表 2.6.8 に挙げる。イギリスにおける調査結果はすでに表 1.5.1 に示した。いろいろな国での 1 日摂取量の推定については表 2.6.9 に示した。

表 2.6.7 各種食品中の銅含量(mg kg⁻¹ 可食部)

食 品	点数	平均値	範囲	標準偏差
穀 類	38	3.5	0.3-12.6	2.8
イモ・デンプン類	10	1.0	0.2-2.4	0.8
砂糖・甘味料	7	0.4	0.0-2.6	1.0
油脂類	2	0.1	—	—
種実類	10	9.6	2.3-18.8	6.8
マメ類	13	6.4	1.5-16.3	4.3
獣鳥鯨肉類	3	1.1	1.0-1.1	0.1
魚介類	84	2.4	0.1-23.1	3.8
卵 類	3	0.8	0.3-1.5	0.6
乳 類	1	1.1	—	—
野菜類	46	1.2	0.2-5.0	1.1
果実類	13	0.6	0.2-1.9	0.4
キノコ類	8	5.3	0.9-28.4	9.4
藻 類	7	6.3	1.8-18.2	5.7
嗜好飲料	9	3.1	0.1-23.1	7.6
調味料・香辛料類	14	2.3	0.1-9.3	3.0

食品含量表(1985)より日本土壤肥料学会 (1991).

(元の 100 g 当たり mg から換算).

表 2.6.8 食品中の銅含量 (mg kg⁻¹ 湿重)

食 品	平均	最小	最大	点数
肉 牛肉	0.8, 1.1	0.74	1.6	39
豚肉	0.9, 1.4	0.44	7.22	150

	ラム肉	1.6	1.1	1.9	24
肝臓	牛	39	8.8	87	7
	豚	9.0	0.9	29	126
	子羊	97	28	195	32
腎臓	牛	3.7	2.8	4.2	6
	豚	6.1	2.9	15	75
果実	リンゴ	0.25	0.21	0.31	6
	ナシ	0.81	0.48	2.7	24
	バナナ	0.95, 0.96	0.70	1.2	12
野菜	ジャガイモ	0.72, 0.96	0.26	2.2	40
	ニンジン	0.40, 0.61	0.26	0.95	30
	レタス	0.47, 0.72	0.20	1.4	40
	トマト	0.36, 0.55	0.29	1.1	26
魚	タラ	0.19	0.12	0.28	5
	マグロ	0.64	0.48	0.80	9
コムギ	粉	1.5	0.95	2.9	56
	パン(白)	1.5	0.89	2.2	32
乳	牛	0.06	tr.	0.14	31
	ヒト	0.54	0.22	0.90	28
ココア	粉	36.4	33.0	410	9

IPCS (1998).

表 2.6.9 銅の1日摂取量の推定 (mg 日⁻¹)

国 名	サンプリング	摂取量	文 献
オーストラリア	市場バスケット (成人男性)	1.9	NFA (1992)
	同 (成人女性)	2.2	
	同 (2 歳児)	0.8	
デンマーク	重複食事調査	1.2	Bro et al. (1990)
フィンランド	全食事調査 (記録方式)	2.00	Kumpulainen et al. (1987)
ドイツ	重複食事調査	0.95	Anke (1991)
オランダ*	市場バスケット	1.5	Slooff et al. (1989)
ノルウェイ	重複食事調査	1.0	Pettersson and Sandstoroem (1995)
スウェーデン	市場バスケット	1.20	Becker and Kumpulainenn (1991)
イギリス	全食事調査 (成人男性)	1.63	Gregory et al. (1990)

	同 (成人女性)	1.23	
	同 (1.5-4.5 歳)	0.5	
USA*	市場バスケット(6-11 か月)	0.47	Pennington et al. (1986)
	同 (2 歳児)	0.58	
	同 (成人男性)	1.24	
	同 (成人女性)	0.94	

*食品とともに水も計算に入れた。

IPCS (1998).

〔動物における銅の動態〕

放牧家畜においては銅の欠乏あるいは過剰障害は比較的早くに認められたが、人間では最初にペルーなどで地域的な欠乏が報告された (Horvath, 1976)。この人間における銅の欠乏、またその後明らかになった過剰障害はいずれも遺伝的な理由によるもので、銅欠乏症は Menkes disease、銅の進行性蓄積障害は Wilson disease として知られている (浜田、1990 : IPCS, 1998)。人間に対する銅の毒性は比較的低く、成人に対する銅の許容経口摂取量は不確かであるが、およそ $2-3 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度といわれている (IPCS, 1998: 厚生科学審議会、2003)。

銅の利用性は他の元素に影響されることはよく知られており、モリブデン、亜鉛、鉄、カルシウム、硫酸などに影響される (Horvath, 1976)。特にモリブデンの過剰と動物の銅欠乏が興味深く、モリブデンが多くなると銅の吸収利用率が低下する。イギリスでは牧草中のモリブデン含量が $2-5 \text{ mg kg}^{-1}$ であり硫黄が正常または高水準の場合にはウシ・ヒツジに対する銅の必要性は $4-6 \text{ mg kg}^{-1}$ であるが、モリブデン含量がこれより高い場合には銅の必要性は高く 10 mg kg^{-1} とする必要がある (Horvath, 1976)。これを受けてイギリスでの飼養標準では表 2.6.10 のように飼料中のモリブデンおよび硫黄の量に応じて銅の吸収率を変えている (浜田、1990)。

表 2.6.10 ヒツジの銅の吸収率に及ぼす硫黄およびモリブデンの影響

飼料中硫黄含量 (g kg^{-1} 乾物)	銅の吸収率 (%)		
	モリブデン含量(mg kg^{-1} 乾物)		
	1.0	3.0	5.0
1.5	5.2	4.7	4.3
3.0	3.8	3.2	2.7
4.5	2.8	2.1	1.6

イギリスの飼養標準: 浜田 (1990).

この表はヒツジの場合であるが、ブタ・ウシなどでも同様と考えられる。モリブデンで汚染されている地帯で家畜に銅の欠乏が報告されており、わが国でも島根県北東部のモリブデン鉱山の排水が流入した下流域では牧草などでモリブデンが蓄積し、最大シロクロバーで $\text{Mo } 161 \text{ mg kg}^{-1}$ という高濃度が報告され和牛で銅欠乏がみられた(林・八幡、1957)。このモリブデンの過剰害を避けるため家畜の飼料には銅が加えられている。

日本の飼養標準では銅の必要量をモリブデン含量に応じて変えており、飼料中で $\text{Mo } 20 \text{ mg kg}^{-1}$ の場合には $\text{Cu } 10 \text{ mg kg}^{-1}$ 、同じく $\text{Mo } 7 \text{ mg kg}^{-1}$ の場合には $\text{Cu } 5 \text{ mg kg}^{-1}$ 、同じく $\text{Mo } 3 \text{ mg kg}^{-1}$ であれば $\text{Cu } 3 \text{ mg kg}^{-1}$ としている。一般の草地では $\text{Mo } 7 \text{ mg kg}^{-1}$ 以上になることはほとんどないから Cu の必要量は 5 mg kg^{-1} (イギリスの飼養標準と同じレベル) でよいと考えられている(高橋(達)、1978)。

このように栄養上での銅の必要性は $5-10 \text{ mg kg}^{-1}$ と推定されるが、これ以上にブタに銅を与えると肥育が促進されることが知られており、硫酸銅の形で相当な量が給与されてきた。そのためブタの排泄物中には高濃度の銅がみられることが多い。ブタが銅の中毒を起す濃度は高く飼料中で 250 mg kg^{-1} よりは高い。ただこの中毒の発生を防ぐために高濃度の銅を給与する場合には亜鉛・鉄と一緒に与える必要がある。このように銅をブタに与えても肉中の銅含量にはあまり影響しないが内臓(特に肝臓)で蓄積がみられる。ブタ排泄物中の銅の問題についてはさらに後述する。

〔肥料における存在量と動態〕

リン鉱石中の銅含量は $10-50 \text{ mg kg}^{-1}$ 、まれに 100 mg kg^{-1} のことがある(Swaine, 1962) が土壌中の含量に比較して同程度であり問題となることはない。複合肥料などでも同様である。鉱さいでは種類によって(銅精錬残さなど)高くなることがありうるが鉱さいケイ酸質肥料に使える鉱さいの種類を規制してあれば問題はない。

汚泥肥料中には銅がかなり高いことがあり、下水汚泥では平均 200 mg kg^{-1} となっている。汚泥類の施用土壌については管理基準が亜鉛とともに検討された(環境庁、1984)。しかし下記のような家畜排せつ物施用との関連もあり、銅については設定が見送られた。諸外国における汚泥中の銅の規制については第 6.2 章でさらに議論する。

家畜ふん、特にブタのふん中では銅含量が高いことがしばしばみられる。1950 年代にイギリスでブタが銅を含む塗料を好んでなめて成長しているという観察があり、硫酸銅の添加試験が実施され、飼料中に通常含有される $5-10 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ にさらに $200-250 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ を上乗せするとブタの成長と飼料効率が高まることを見出された(浜田、1990)。硫酸銅は安価であり、効果が高く、さらにも亜鉛についても同様に添加効果が認められたことからこの技術は急速に広まった。しかしこのような銅、亜鉛は排せつ物を通じて土壌含量を高めることから長期的には問題であり、全国的な農林水産省肥飼料検査所の調査でもブタふん中の銅・亜鉛は著しく高い値であった(図 2.6.1、越野、1982)。

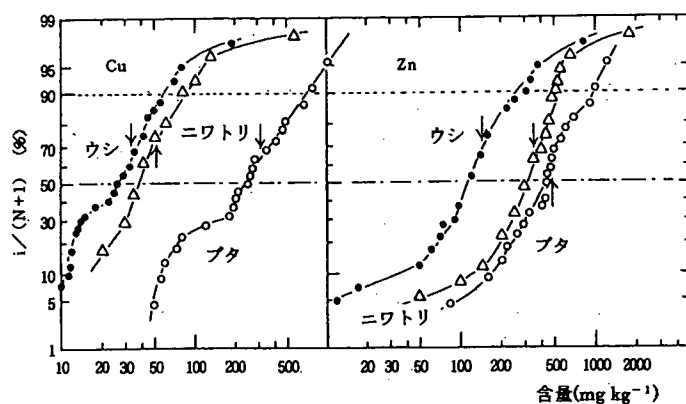


図 2.6.3 家畜排せつ物およびそれらの堆肥化物中の銅および亜鉛含量(乾物中)(越野, 1982).
縦軸は累積確率 $[= \text{累積試料数} / (\text{全試料数} + 1)]$ であり正規確率紙にプロット.
図の見方は前出図 1.7.1 を参照.

このような背景から農林水産省では昭和 59 (1984) 年 11 月に養豚飼料の配合メーカーに銅、亜鉛などの添加を自主規制するように指導した。さらに平成 10 (1998) 年 3 月に農林水産省畜産局長からの通知(農林水産省畜産局長, 1998)で銅および亜鉛の添加量についての指導を徹底することとし、具体的な銅の添加量として哺乳期子ブタ育成用には 125 mg kg^{-1} 、子ブタ育成用には 45 mg kg^{-1} 、肉豚肥育用および種豚用には 10 mg kg^{-1} を上限とすることにした(農林水産省畜産局流通飼料課長, 1998)。なお亜鉛については第 2.17 章に記載してある。

ブタ排せつ物中の銅はほとんどが有機結合画分として存在し、粒子状物質として濾過により除去できる。処理施設からの放流水が透明な液であれば銅濃度(亜鉛濃度も)は $1/10$ 以下に減少する(越野, 1983)。

このような家畜排せつ物および肥料に由来する銅および亜鉛について日本の農耕地における収支が測定され、この両元素とも土壤中で濃度が上昇する可能性を認めた。ただし亜鉛の管理基準を超過するには 190 年以上かかると推定された。銅については管理基準がないのでいつ超過になるかは不明である(Mishima et al., 2005)。

2. 7 フッ素 (F) 原子量=19.00

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (1400)、玄武岩 (510)、ケツ岩 (800)、石灰岩 (220)、砂岩 (180)、
土壌 (200)、海水 (1.3)、淡水 (0.1)

フッ素の多い鉱石 ホタル石 (CaF_2)、氷晶石 (CaAlF_5)、

フッ素アパタイト [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$]

大気圏 大気 ($1-400 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.02-24)、野菜 (3-19)、哺乳動物筋肉 (0.05)、哺乳動物骨 (2000-12000)、海産藻類 (4.5-11)、海産魚 (1400)

集積植物 *Acacia georginae*, *Dichapetalum* 属など

集積動物および部位 哺乳動物の骨および歯

必須性 おそらく哺乳動物 (歯・骨の成長) に必須

毒性 植物に対しては 5 mg L^{-1} で有害、

ヒトに対しては 20 mg 日^{-1} で害、 2000 mg 日^{-1} で致死

土壌環境基準 検液中 0.8 mg L^{-1} 以下、土壌含有量基準 4000 mg kg^{-1}

飲料水質基準・地下水環境基準 0.8 mg L^{-1} 以下

総説 土壌・植物 (結田ら、1975)、Adriano (2001)

環境中 IPCS (1984、2002)

動物・人間 環境省環境保健部環境安全課 (2005)

[化学的性状および特性]

フッ素は反応性が高く、自然界で単体として存在していることはない。フッ化水素酸 (HF) は常温で無色透明の液体であり、約 20°C で沸騰して気体になる。水によく溶ける。フッ素原子自体の電気陰性度は大きい、原子半径が小さいためフッ素と水素間の距離が小さくその結合が強いために解離しにくく、酸性は弱い。ギ酸よりも弱い酸である。ガラスや金属 (金、白金を除く) をよく溶かすので、ガラスのつや消し、表面加工に用いられ、半導体製造工程では表面処理などに使われる。ホタル石 (CaF_2) あるいは氷晶石 (CaAlF_5) はアルミニウム製造時の融材として使われ、また窯業などでの使用もある。フッ素樹脂は撥水性など優れた特性があり、フライパンなどの表面加工に利用される。フッ素としての需要量が多いのは代替フロン原料としての用途と考えられている (環境省環境保健部環境安全課、2005)。

フッ素はリン鉱石の主要鉱石であるアパタイトの構成成分であり数%も含有している。フッ素があるとリン酸塩の溶解性が低いので、リン酸肥料としてはフッ素を除くか、反応性を低下させることが必要である。したがってリン酸肥料工業からはフッ素が負荷として発生する機会が多い。すなわちフッ化水素酸、ケイフッ化水素などの気体として揮散する

ほか、リン鉱石などの粉塵として排水中に放出される。

フッ素は歯・骨の成長・強化に必要であり、動物に対してもっとも欠乏している元素のひとつという指摘もある (Allaway, 1968)。上水へのフッ素添加 (fluoridation) はアメリカなどの多くの公共上水道で実施されており、世界 36 か国の 3 億 1700 万人が飲んでいるといわれる。日本でも歯科医師から必要性が強く訴えられており、毎日新聞の編集委員小原博人は『何故「フッ素化」にそっぽ』という記事を書いている (毎日新聞、1999 年 11 月 7 日)。日本歯科医学会ではフッ化物検討部会を設置し、2000 年には「口腔保健とフッ化物応用」との答申をまとめ、フッ素洗口などとともに「最も効果の高い公衆衛生的な手法である水道水への適量添加の調査研究」などの課題を提出した。この答申のとりまとめ責任者の須田立雄 (昭和大歯学部教授) は「フッ素無視はもはや時代に合わない」とコメントした (毎日新聞、2000 年 1 月 21 日)。現在、積極的なフッ素添加は認めてはいないものの、多くの歯磨き粉にはすでにフッ化ナトリウムなどが添加 ($500\text{--}1000\text{ mg kg}^{-1}$ 、日本化成肥料協会調べ) されている実態があり、歯科医師によるフッ化物の塗布も行われている。

フッ素については過剰障害もあり、斑状歯の発生が知られている。水道水質基準および水質環境基準はこの斑状歯の発生を防ぐ見地で設定されている。フッ素は石炭の燃焼によっても発生しており、中国では屋内汚染が深刻であり、約 1 億 400 万人がフッ素汚染のリスクのある地域に住んでいるといわれている (定方、2000；田村、2002)。

〔地殻および土壌中における存在量〕

地殻中のフッ素含量は数 $100\text{--}1000$ で平均 950 、堆積岩では 640 mg kg^{-1} であるが (Bowen, 1979)、リン鉱石では $20\text{--}40\text{ g kg}^{-1}$ と高い含量である (Swaine, 1962)。石炭中では $1\text{--}480$ (平均 80) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。地表水中では $0.01\text{--}0.3\text{ mg L}^{-1}$ が通常であり、海水ではこれよりも高く $1.2\text{--}1.5\text{ mg L}^{-1}$ となる (海水中の濃度はこのように飲料水質基準や地下水基準の 0.8 mg L^{-1} を越えている)。海水中のフッ素化合物の画分については次のようである (Stumm and Morgan, 1981；IPCS, 2002)。

フッ素画分	濃度 (mol L^{-1})	比率 (%)
F^{-}	4.1×10^{-5}	51
MgF^{+}	3.7×10^{-5}	47
CaF^{+}	1.6×10^{-5}	2

火山の噴気孔ガスにはフッ化水素が含まれることがあり、桜島南岳から噴出した火山灰から 450 mg kg^{-1} のフッ素が検出された (産業公害防止協会)。温泉水でもフッ素は高く $25\text{--}50\text{ mg L}^{-1}$ も含まれている。東アフリカのリフトバレー湖では 2800 mg L^{-1} にも達している (IPCS, 2002)。

〔土壌中の含量と動態〕

土壌中の全フッ素、および水溶性フッ素の測定値は表 2.7.1 に示した (IPCS, 2002)。汚

染がなく、またリン鉱石の産出のない地域の土壌では 20–1000 mg kg⁻¹である。

表 2.7.1 土壌中のフッ素含量*1

採取地	土壌の記述 括弧内は土層の深さ (cm)	全 F	水溶性 F	文 献
		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
カナダ	3 種の標準試料 (0–15)	160 (90-247)	Na	Schuppli (1985)
	23 種の標準試料 (0–130)	309 (63-1003)	Na	
ニューファンド ランド/カナダ	森林土 (na)	6	2 (na)	Sidhu (1982)
	森林土 (0–3)	6–11	(0.95–2.72)	
	リン工場から 0.7 km (0-3)	1138-1915	9.7-60.2	
	同上 18.7 km (0–3)	18.7–26.1	0.93–1.9	
ペンシルベニア	55 試料 (0–10)	377 (136–990)	0.38 (<0.05–1.5)	Gilpin & Johnson (1980)
イリノイ	201 表土 (na)	271 (70-618)	Na	Omuetti & Jones (1977)
モンタナ	Al 工場付近 (na)	330-1747	15.6-704	Polomski et al. (1982)
オハイオ	Al 工場付近 (0.5-4)	353-371	Na	McClenahan (1976)
オクラホマ	対照地 (0–2)	121 (117-124)	Na	Schroder et al. (1999)
	石油化学廃棄物処理 (0–2)	1954 (38.1– 5871	4.8 (1.2-12.6)	
ギリシャ	Al 工場から 0-4 km (0-5)	823 (729-910)	Na	Tsiros et al. (1998)
	同上 5–15 km (0–5)	570 (509-658)	Na	
	同上 8–15 km (0-5)	339 (258-480)	Na	
オーストリア	Al 工場から 0.5 km (0–10)	–	84–124	Tscherko & Kandeler (1997)
	同上 1 km (0–10)	–	48–54	
	同上 4 km (0-10)	-	21-33	
	同上 15 km (0-10)	-	9.8-10	
オランダ	農耕地土壌 72 点 (na)	(39-679)	0.5-13	Sloof et al. (1999)
Guangdong Prov. /中国	酸性耕地土壌 19 点 (pH 3.8-4.5) (0-20)	186–387	0.76–2.71	Fung et al. (1999)
チベット	農耕地・森林・市街地 (na)	–	0.45	Cao et al. (2000)

*1 含量の平均値. 括弧内は範囲. na=データなし.

IPCS (2002).

土壌中においてフッ素はアルミウムあるいはカルシウムと錯体を形成しており、土壌 pH

はこれらの生成と移動性に関係している。水溶性のフッ化物イオンの濃度は通常の土壌では低い。しかし、元素リンの製造工場、アルミニウム精錬工場、石油化学からの廃棄物処理地などでは全フッ素、水溶性フッ素とも高い値が報告されている。

酸性土壌ではかなり下層までフッ素含量は高くなっている。フッ素は有機物と結合しないため表層からの溶脱し、pHが高く、粘土・シルトが多い下層でフッ素が捕集され、ここに集積する。ただしこのような下層への溶脱はアルカリ性土壌、あるいは塩類土壌では認められない (Davison, 1983; Kabata-Pendias, 2001; IPCS, 2002)。

フッ素の土壌吸着は pH 5.5 でもっとも強い (Barrow and Ellis, 1986; IPCS, 2002)。これ以下の pH ではアルミニウムあるいは鉄と錯体 (例えば AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_3^0 、 AlF_4^- 、 FeF^{2+} 、 FeF_2^+ 、 FeF_3^0) などとなり、次第に土壌溶液中の濃度が高くなる。

表 2.7.2 に示したように、フッ化物イオン (F^-) の土壌による吸着は、同族である塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-) と大きく異なっている (結田ら, 1975)。フッ素はアルミニウム・カルシウムなどと難溶性の化合物を作るからである。このような吸着は添加濃度が高くなると長野土壌 (沖積水田土壌、モンモリロナイト系) では吸着率は低下するが、茨城土壌 (腐植質火山灰土壌、アロフェン系) ではこのような低下は試験した範囲では認められなかった。

水田および畑土壌から表面流去あるいは溶脱した水中のフッ素濃度は林地からの排水中より高い値であった (結田・斎藤, 1998; 結田ら, 2002)。ただ最も濃度が高くなった水田からの地下水であっても $0.02\text{--}0.14\text{ mg L}^{-1}$ 程度であり、地下水などの水質基準を超過することはなかった。

表 2.7.2 ハロゲン化物イオンの土壌による吸着

添加ハロゲン 化物イオン	添加濃度 (mg L ⁻¹)	土壌吸着率(%)		添加水溶液 の pH	土壌液相の pH	
		茨城土壌	長野土壌		茨城土壌	長野土壌
F ⁻	0.1	99.2	96.2	6.3	5.5	5.8
	1.0	98.9	95.9	6.3	5.5	5.8
	10	98.7	95.3	6.3	5.5	5.9
	100	98.2	91.8	6.5	5.7	6.2
	1000	98.1	75.5	7.1	6.8	7.0
Cl ⁻	100	18.9	7.3	6.3	5.5	6.6
	1000	8.5	7.4	5.6	5.3	6.5
Br ⁻	100	14.8	1.7	6.2	5.5	6.6
	1000	9.6	0.4	5.9	5.4	6.6
I ⁻	0.1	24.1	2.1	6.3	5.6	6.7
	1.0	18.5	0.5	6.3	5.6	6.7
	10	14.9	0.5	6.4	5.6	6.5
	100	12.1	0.0	6.3	5.5	6.4
	1000	10.0	0.0	6.0	5.4	6.2

ハロゲン元素は、¹⁸F、³⁶Cl、⁸²Br、¹³¹I を使用。土壌 20 g に元素を添加、水溶液 50 mL で浸出。

茨城土壌 腐植質火山灰土壌(アロフェン系、pH (H₂O) 5.3。

長野土壌 沖積水田土壌(モンモリロナイト系、pH (H₂O) 6.0。

結田ら (1975)。

〔土壌 - 植物系における動態〕

水溶液からのハロゲン化物の水稲幼植物による短時間 (1 時間) での吸収を測定すると、Br⁻ ≥ Cl⁻ > > F⁻ ≥ I⁻ であり、臭化物・塩化物とフッ化物・ヨウ化物は二つのグループに分かれ、フッ化物は植物根の表層を通過しにくいことが明らかになった。さらに上記のように土壌中ではフッ素の土壌溶液中の濃度は低く植物の吸収する量も少ないので、ハロゲン化物の中の順位は Br⁻ ≥ Cl⁻ > > I⁻ > > F⁻ となる (結田ら、1975)。

ただしフッ素の吸収は植物種によって異なり、特にチャでは生育環境が強酸性土壌であることもあり、葉中の濃度も高くなりやすい。植物中のフッ素濃度は表 2.7.3 に示した。またチャ葉および製品の茶中のフッ素含量については表 2.7.4 に示した。

表 2.7.3 植物葉中のフッ素濃度

植 物	採取地	F (mg kg ⁻¹)	植 物	採取地	F (mg kg ⁻¹)
マツタケ	天草	12	ツバキ	佐賀	1600
リュウビンタイ	鹿児島	26	同	黒木	4000
シノブ	九大農場	14	同	福岡	1700
ツクシ	市販	36	同	桜島	6400
アカマツ	黒木林試	15	トウツバキ	黒木林試	200
クワ	九大構内	24	タイワンツバキ	九大構内	320
ギョリュウ	東大構内	150	サザンカ	黒木林試	800
ホテイチク	九大構内	140	マメハマヒサカキ	同	2000
トクサ	大宰府	67	ヒコサンヒメシャラ	英彦山	80
ソテツ	宗像郡	54	ハマヒサカキ	芥屋村	400
ビワ	九大構内	8	アベマキ	広島	480
温州ミカン	九大構内	8	ヤマモガシ	井尻村	230
フクギ	沖縄	10	カワゴケソウ	川内川	230
ドゲイヌツゲ	沖縄	7	ジャコケ	平尾台	79
エゾハナショブ	北海道	12	ヤマハギ	黒木林試	20
ユウヤマキ	九大構内	134	チャ	羽犬塚	600
イタドリ	阿蘇	48			
カキ	九大構内	14			
同	広島	80			

産業公害防止協会:ふっ化物公害防止対策、p. 2-3.

表 2.7.4 チャ葉中のフッ素含量

産 地	部位・ 種類	F (mg kg ⁻¹)	産 地	部位・ 種類	F (mg kg ⁻¹)
羽犬塚	若葉	60	佐賀県基山	野生化チャ	650
同	古葉	800	枕崎	古葉	800
八女郡	若葉	40	同	同	1600
同	古葉	500	静岡	若葉	48
九大農場	若葉	150	同	古葉	250
同	古葉	800	同	タマミドリ	52
下益郡	若葉	800	ウーロン茶		40
同	古葉	800	台湾山茶		28
阿蘇内の牧	若葉	720			
同	古葉	1900			

産業公害防止協会：ふっ化物公害防止対策、p. 2-3.

フッ素の吸収性によって植物は3グループに分けることができる。すなわち、①フッ素含量が数-20 mg kg⁻¹であり、大部分の植物、②フッ素含量が 100-数 100 mg kg⁻¹の植物で、アベマキ (ブナ科)、ヤマモガシ (ヤマモガシ科)、カワゴケソウ (カワゴケソウ科)、ギョリュウ (ギョリュウ科)、ホテイチク (タケ科) など、③1000-数 1000 mg kg⁻¹で、ツバキ科の植物がある。チャはツバキ科の植物であり、フッ素を吸収しやすい。さらに生育土壌が強酸性 (茶園土壌の pH はしばしば4以下) であり、土壌溶液中でもフッ素が高いと推定されるので、さらにフッ素の吸収が促進されている。桜島火山付近で生育する茶樹の葉では、おそらく火山ガスに由来するフッ素の吸収もあり、きわめて高いフッ素含量 (最高、8200 mg kg⁻¹) が検出された (高橋 (英)、1976)。

植物のフッ素吸収は経根と経葉の両者がある。土壌からの吸収では、土壌と土壌-植物系で少なくとも二つのバリアーがあり、これまで述べたように植物生育の障害はみられないが、経葉的にフッ素ガスのが気孔から吸収された場合には強い障害が現われる (山添、1962)。大気由来のフッ素を吸収したクワの葉では可視的な障害が現われなくても、そのクワを給飼したカイコに害が発生した事例もある (山添、私信)。

〔食品中の含量〕

食品中のフッ素含量については表 2.7.5 に示した。わが国での食品中の調査例は表 2.7.6 および表 2.7.7 に示した。離乳食中のフッ素についても報告がある (IPCS, 2002)。

表 2.7.5 食品中のフッ素含量

食 品	F 含量 (mg kg ⁻¹)	備 考	文 献
牛乳および乳製品	0.01-0.8	カナダ産. 製品 12 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.045-0.51	ハンガリア産. 製品 13 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.019-0.16	ドイツで採取. 各種	Bergmann (1995)
肉および鶏肉	0.04-1.2	カナダ産. 製品 17 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.01-1.7	ハンガリア産. 製品 7 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.29	ドイツ産. 缶詰・ソーセージ	Bergmann (1995)
魚	0.21-4.57	カナダ産. 4 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.06-1.7	USA 産. 6 種	Whitford (1996)
スープ	0.41-0.84	カナダ産. 4 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.42-0.94	ハンガリア産. 7 種	Schamschula et al. (1988a)
パン・穀物	0.04-1.02	カナダ産. 24 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	1.27-1.85	中国のコメ(3 村)	Chen et al. (1996)
	0.06-0.49	ハンガリア産. 13 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.05-0.39	ドイツ産. 各種	Bergmann (1995)
野菜	0.01-0.68	カナダ産. 生、調理、缶詰	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.28-1.34	中国の主要野菜(3 村)	Chen et al. (1996)
	0.01-0.86	ハンガリア産. 24 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.023	ドイツ産の平均.	Bergmann (1995)
果実・ジュース	0.01-0.58	カナダ産. 25 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.03-0.19	ハンガリア産. 16 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.02-2.8	USA 産. 532 種のジュース類	Kiritsy et al. (1996)
	0.027	ドイツ産の平均	Bergmann (1995)
油脂	0.05-0.28	カナダ産. 3 種	Dabeka and McKenzie (1995)
砂糖・キャンディー	0.01-0.28	カナダ産. 7 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.01-0.31	ハンガリア産. 12 種	Schamschula et al. (1988a)
アルコール飲料 ・ソフトドリンク	0.21-0.96	カナダ産. 6 種	Dabeka and McKenzie (1995)
	0.19-0.78	ハンガリア産. 3 種	Schamschula et al. (1988a)
	0.003-0.39	ドイツ産の平均	Bergmann (1995)
	0.02-1.28	USA 産. 332 のソフトドリンク	Heilman et al. (1999)
茶	4.97	カナダで入手	Dabeka and McKenzie (1995)
	90.9-288	中国の 3 村で入手	Chen et al. (1996)

244	ハンガリアで入手した 4 種平均	Schamschula et al. (1988a)
82-371	香港で入手した 32 の茶葉	Wei et al. (1989)
0.005-0.174	ドイツ産、ハーブ茶および小児用	Bergmann (1995)
0.37-2.07	ドイツで入手した紅茶の範囲	Bergmann (1995)

液体試料の含量は mg L^{-1}

IPCS、2002.

表 2.7.6 植物性食品中のフッ素含量

食 品	産 地	F 含量 mg kg^{-1}	食 品	産 地	F 含量 mg kg^{-1}
玄 米	佐賀	10	キャベツ	九大	12
白 米	熊本	2.1	ハクサイ	九大	21
オオムギ	香椎	2.0	シュンギク	九大	36
コムギ	基山	4.0	ニンジン	基山	12
トウモロコシ	九大	7.0	ダイコン	九大	12
ア ワ	九大	0.8	ゴボウ	市販	18
インゲン	市販	20	ハナヤサイ	市販	30
ダイズ	九州農試	6	レンコン		14
アズキ	市販	3	夏ミカン	市販	3
オランダイチゴ	市販	12	温州ミカン	九大	10
ナ ス	市販	10	ビワ	志賀島	10
トウガラシ	九大	11	ウメ	市販	9
キュウリ	市販	20	バナナ	市販	11
トマト	市販	4	ブドウ	九大	6
パセリ	市販	18	イチジク	九大	10
ミツバ	市販	43	ザクロ	天草	4
ハウレンソウ	市販	15	カボチャ	市販	8
タカナ	市販	8	ゴマ	香椎	7
ネギ	市販	14	ワカメ		42

産業公害防止協会:ふっ化物公害防止対策、p. 3-4.

表 2.7.7 動物性食品中のフッ素含量

食 品	産 地	F 含量 mg kg ⁻¹	食 品	産 地	F 含量 mg kg ⁻¹
牛肉(ロース)	天草	3.6	マグロ	市販	7.8
同 (アバラ)	天草	2.6	シラウオ(全部)	市販	7.5
同 (肝臓)	熊本	2.3	カズノコ	市販	4.2
豚 肉	市販	4	シャコ	市販	8.1
鶏 肉	粕屋郡	1.0	イセエビ	市販	7.0
ウサギ	市販	3.0	シバエビ(全部)	市販	13.0
クジラ	市販	3.8	クルマエビ	市販	9.0
牛 乳	内の牧	1.3	タ コ	市販	2.9
鶏卵(卵黄)	内の牧	1.8	イカ(外套部)	市販	6.0
同 (卵白)	内の牧	1.1	アコヤガイ	天草	9.0
スズメ	九大	4.5	アサリ	天草	5.2
カワハギ	市販	14.0	シジミ	市販	18.0
トラフグ	市販	0.6	タイラギ	市販	4.2
タ イ	市販	1.2	マテガイ	市販	7.4
ニ ベ	市販	4.9	ナマコ	市販	7.9
グ チ	市販	2.6	ウニ	天草	28.0
ブ リ	市販	3.0			

産業公害防止協会:ふっ化物公害防止対策、p. 3-4.

表 2.7.8 製品茶中のフッ素含量

産 地	種 類	F (mg kg ⁻¹)	産 地	種 類	F (mg kg ⁻¹)
羽犬塚	玉露	100	八女郡	一番茶	50
同	同	120	佐賀	釜炒り茶	35
同	テン茶	32	同	同	160
同	同	100	羽犬塚	紅茶	200
羽犬塚	煎茶	60	静岡	紅茶	40
同	番茶	240	台湾	紅茶	52
同	番茶	400			

産業公害防止協会:ふっ化物公害防止対策、p. 2-3.

このように、特にフッ素濃度が高いのは茶である。茶葉中のフッ素は製茶の段階で一部

は失われるが、製品茶の中でも表 2.7.8 に示したように 50–400 mg kg⁻¹ 程度は検出される。

フッ素 119 mg kg⁻¹ を含む玉露 3 g を 60℃ の湯 50 mL で浸出したとき、2 分間でフッ素の 19%、10 分間で 48% が溶出した (産業公害防止協会: ふっ化物公害防止対策, p. 4.)。この場合、2 分間入れたお茶で 1.4 mg L⁻¹、10 分間入れると 3.4 mg L⁻¹ に相当するフッ素を摂取することになる。茶中の高いフッ素含量は中国などでも検出されている (表 2.7.5)。アメリカ合衆国で購入した 21 種のカフェイン入り茶、11 種の除カフェイン茶、12 種のハーブ茶を浸出 (5–120 分浸出、水のフッ素濃度 < 0.02 mg L⁻¹) したときのフッ素濃度は、それぞれ 1.5–2.4、3.2–4.2、0.05–0.1 mg L⁻¹ であった (Chan and Koh, 1996/ IPCS, 2002)。ハーブ茶を除くといずれの場合も日本の水道水基準を越えた濃度となっている。

人間に対する 1 日当たり摂取量は表 2.7.9 に示した。フッ素起源別の推定は変動が大きい。大気からの寄与は一般には小さい。幼児は母乳からも少量のフッ素を摂取している。成人では食品と飲料水が最も大きな寄与をしている。2 から 5 歳までの小児では、歯磨きのたびに 0.11–0.39 mg のフッ素を摂取していることがありうる。ただ全体的に小児、成人ともに 1 日当たり 2 mg F を越えた摂取にはなっていないと推定されている (IPCS, 2002)。

〔動物に対する影響〕

人間・動物の体内においてフッ素は歯と骨に集積している。人間の歯 (エナメル質) のフッ素含量は 740–2100 mg kg⁻¹ (Berndt and Stearns, 1979 : IPCS, 2002)、アバラ骨で 1600 mg kg⁻¹、背骨で 2200 mg kg⁻¹ (Zipkin et al., 1960: IPCS, 2002) であった。

飲料水中フッ素がむし歯の予防に効果あり、特に子供において効果が增強されることについては数多くの疫学研究がある。虫歯予防効果には少なくとも 0.5 mg L⁻¹ 以上 (2 mg L⁻¹ 以上ともいわれる) が必要とされており、歯科医師を中心に飲料水へのフッ素添加が強く叫ばれている。一方、継続的に 0.9–1.2 mg F L⁻¹ の水を飲むと 12–46% の人に軽度の斑状歯が発生し、1.4 mg L⁻¹ 以上では骨へのフッ素沈着率が増加して骨の内部構造が変化し、骨折のリスクが高くなると報告されるようになった。しかし診断基準や、水以外のフッ素摂取量の取り扱いかなどにあいまいさがあり、不確実性が残っているといわれている (厚生科学審議会、2003)。ただし総合的には 1 日 14 mg/人以上の総フッ素摂取量では明らかな骨への有害影響があり、約 6 mg/人以上では有害影響のリスクを増加させることを示唆する知見が認められると結論された (IPCS, 2002)。

発ガン性については、動物実験において決定的な発ガン性を示すデータはなく (IPCS, 2002)、国際ガン研究局 (IARC) においてもヒトへの発ガン性に関し有効な知見は見当たらないとしている (IARC, 1987)。催奇性に関する疫学的調査では、ダウン症候群やその他の先天異常とフッ素の摂取に関していかなる関連もみいだされていない (IPCS, 2002)。

表 2.7.9 フッ素の摂取量の推定

Fの起源	年齢グループ	F摂取量*1 mg 日 ⁻¹	文 献
大気、食品(母乳を含む)、 飲料水(F添加を含む)、土壌、 歯の塗布を含む カナダ	乳児(6 か月まで)	<0.01-0.65 (<0.001-0.09)	カナダ政府(1993)
	幼児(7 か月から 4 歳)	0.6-2.1 (0.05-0.16)	
	子供(5-11 歳)	0.7-2.1 (0.03-0.08)	
	成人(20 歳以上)	2.2-4.1 (0.03-0.06)	
同上(大気は除く) USA	乳児(6 か月まで)	0.4-1.4 (0.05-0.19)	Levy et al. (1995)
	子供 (1 歳)	0.32-0.73 (0.03-0.08)	
	子供 (2-3 歳)	0.76-1.23 (0.06-0.09)	
市販食品および 飲料水(ドイツ) 母乳および家庭 で調理した食 品、および水	乳児(1-12 か月)	0.099-0.205	Bergmann (1995)
	乳児(1-12 か月)	0.002-0.075 (0.0005-0.007)	

*1 括弧内は体重 1 kg 当たり日摂取量。

IPCS, 2002.

〔肥料中の存在量と動態〕

リン鉱石の主要鉱物であるフッ素アパタイトの理想式は $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ であり、 37.7 g kg^{-1} のフッ素を構成成分としている。堆積岩質リン鉱石ではこのアパタイトに炭酸カルシウムなどと複塩をつくりフッ素の一部も水酸化物に置換されている（フランコライト, francolite を形成）のでフッ素含量は低下しているが、それでも 30 g kg^{-1} 前後を含有している（表 2.7.10）。

フッ素アパタイトは溶解性がきわめて低いので、リン酸肥料としては熱処理あるいは酸処理によってアパタイト構造を破壊し、フッ素を除去あるいは肥料の反応系から除去している。このような処理をしてもフッ素は相当量製品中に残留しており、 $10-20 \text{ g kg}^{-1}$ の含量が普通である。リン鉱石・肥料中のフッ素含量については Swaine (1962) に多くのデー

タが収録されている。

表 2.7.10 リン鉱石、リン酸肥料中のフッ素と溶出濃度

試 料	フッ素含量 g kg^{-1}	溶出濃度 mg L^{-1}
リン鉱石		
モロッコ	40	3.0
ヨルダン	39	1.6
中 国	36	0.5
フロリダ	36	3.1
リン酸肥料		
粒状過リン酸石灰	19	112.0
重焼リン	10	28.2
ようリン	15	5.5

日本肥料アンモニア協会資料。

リン酸肥料の製造工程からは大気にはフッ化水素酸、フッ化ケイ素などの形態で揮散し、あるいは工場排水から損失となり環境に影響している。大気への脱フッ素率が高い場合には、発生するガスを処理しフッ素を回収する工程が必要である（藤原・岸本、1993）。

過リン酸石灰製造の際には含有するフッ素の約 50%が四フッ化ケイ素（ SiF_4 ）としてガス化するが、これを水に吸収させてケイフッ化水素酸（ H_2SiO_6 ）として回収することができるが、実際の回収率は生成した四フッ化ケイ素の 1/4 程度であり、あとは排水中に損失される（藤原、岸本、1993）。

熔成リン肥の製造時に発生するフッ素ガスは電気炉法で 30–35%、平炉法で 45–50%であった。残りのフッ素はガラス状になった熔成リン肥中に残留する（安藤、1976）。焼成リン肥ではリン鉱石にケイ砂とナトリウム塩を加えてロータリーキルン中で水熱焼成を行いフッ素除去率を高めて製造する（肥料中に残留するフッ素は 1000 mg kg^{-1} 以下であり、飼料用リン酸カルシウムとして使うことができるほどである。発生するフッ素はキルン内が高温になっているためほとんどがフッ化水素の形態である。このフッ化水素は硫酸ナトリウム溶液に吸収し、酸性フッ化水素酸ナトリウム（ NaHF_2 ）として回収している（藤原・岸本、1993）。

動物体内では骨・歯にフッ素が集積することから、骨粉にも $300\text{--}5900 \text{ mg kg}^{-1}$ の含量が報告されている（Swaine, 1962）。

塩基性鉱さいでは $20\text{--}160 \text{ mg kg}^{-1}$ （試料 70 点）という報告のほか、 $6000\text{--}17000 \text{ mg kg}^{-1}$ という高い例もある（Swaine, 1962）。

2. 8 ゲルマニウム (Ge) 原子量=72.59

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (2)、玄武岩 (1.6)、頁岩 (2)、石灰岩 (0.31)、砂岩 (1.2)、土壌 (1)、
海水 (0.00005)

大気圏 大気 (3 ng/m^3 ?)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (1–2.4)、哺乳動物筋肉 (0.14)、海生魚 (0.3)

毒性 わずかに毒性 (ただし GeH_4 ガスの毒性は強い)

参考総説 土壌・植物 高橋英一 (1990)、Kabata-Pendias (2001)

動物 Schroeder and Balassa (1967)

〔化学的性質および特性〕

ゲルマニウムは周期律表の第IV属のケイ素とスズの間にあり、メンデレーエフが周期律表を提案した時にその存在を予測して、エカケイ素と名づけたことで有名である。金属元素ではないが、単体の外観は灰白色で金属にみえる。しかし金属のように電気をよく通すことはなく、亜金属類に分類される。半導体としての性質を利用して電子産業で重要な資材となっている。光ファイバーとしての用途が多い。

ゲルマニウムは金属と非金属の中間の性質を持ち、他の元素との結合も無機的な性質と有機化学的な性質の両方を示す。2価と4価で存在するが、2価のゲルマニウムは不安定ですぐ酸化されて4価に変わる。4価のゲルマニウムは単独あるいは重合して酸の性質を示し、金属と安定な塩を作る。ゲルマニウムはまたいろいろな有機化合物も作る。

〔地殻および土壌中における存在量〕

地殻中のゲルマニウム含量は 1.8、堆積岩 1.7、土壌中で $1 (0.0-50) \text{ mg kg}^{-1}$ である (Bowen, 1979)。

ゲルマニウムを主成分とする鉱物には argyrodite, germanite, canfieldite, renierite の4種がある。閃亜鉛鉱などの硫化物鉱物に微量に含まれるほか石炭にも数～数 10 mg kg^{-1} 含まれ時には石炭灰中で 10 g kg^{-1} 以上の値が報告されている。わが国では最上炭田の石炭でゲルマニウム濃度が高いことが知られている。石炭あるいはその灰に多いことがあることから、産地によっては肥料中に移行することが考えられる。

アメリカ合衆国の各種土壌 (表土) のゲルマニウム含量はほとんど $0.6-2 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、土壌ごとの差異は小さかった (Shacklett and Boerngen, 1984; Kabata-Pendias, 2001)。

〔土壌中における動態〕

岩石では germanite ($\text{GeS}_2 \cdot 7\text{CuS} \cdot \text{FeS}$) などの形で存在することが多いが、これが風化する段階でゲルマニウムの一部は遊離し易移動性の Ge(OH)_2 が生成し水系に入るが、これは粘土鉱物、鉄酸化物、有機物などにおそらく Ge(OH)_4 の形で固定される。土壌中では2価のゲルマニウムのほか、 HGeO_2^- 、 HGeO_3^- 、 GeO_3^{2-} などの陰イオンとしても存在する

と考えられている (Kabata-Pendias, 2001)。土壌中での挙動はケイ素に類似しているだろうという想定以外、ほとんど研究されていない。

〔土壌-植物系における挙動〕

ゲルマニウムが高等植物への吸収、有害性などについては Geilman and Bruenger (1935) の報告がある。彼らは石炭灰堆積場近傍に自生している植物 (ヨモギギク、ヤブタビラコ、ゴボウ、フキ、キツネアザミ、ハマアカザ、ヨモギ、クコ、ミチヤナギ、クロイチゴ、ニワトコ、ポプラなど) のゲルマニウム含量を調査したが含量は $0.2-1.8 \text{ mg Ge kg}^{-1}$ 程度であり特に蓄積は認められなかった。Geilman and Bruenger (1935) は土壌にゲルマニウムを GeO_2 の形態で $0.1-10 \text{ mg kg}^{-1}$ 施用しエンバク、ソバ、カラシナを生育させた。その乾物重、Ge 濃度は高橋英一 (1990) の総説に引用されている。それによると 5 mg kg^{-1} までは影響は少ないが、 10 mg kg^{-1} では 10% 程度地上部乾物重は減少した。根部では影響は見られなかった。地上部への Ge 吸収はソバ (タデ科)、カラシナ (アブラナ科) に比較してエンバク (イネ科) で多く、 10 mg kg^{-1} 施用の場合には 150 mg kg^{-1} に達していた。

長野県にあるトランジスター工場廃水によるイネの生育障害については茅野・田中 (1970) が報告している。この廃液には GeO_2 として $10-45 \text{ mg L}^{-1}$ 含まれており、この液で生育させたイネには特有のクロロシスが発生した。水耕法でイネにゲルマニウムを施用したところ、Ge 1.0 mg L^{-1} 以上で同様な症状が現れた。有害限界濃度は水耕溶液中で 0.1 mg L^{-1} 、葉身中では 400 mg kg^{-1} と推定された。汚染現地で生育するイネの葉身中では 200 mg kg^{-1} であり、対照非汚染地のイネ葉身では約 30 mg kg^{-1} であった。

Tensho and Yeh (1972) は放射性 ^{68}Ge で標識した GeO_2 を Ge として 10 mg kg^{-1} 、田無土壌 (火山灰性で可給態ケイ酸が多い) と富士見土壌 (砂質でケイ酸が少ない) に添加し、イネ、コムギ、アズキ、ハツカダイコン、ソバを生育させた。イネではたん水状態および畑状態の両方で試験した。この試験についても高橋 (英) (1990) の総説でみることができる。

この結果をみると、富士見土壌で生育させたイネで生育に対する影響がみられ、葉身に小さな黒褐色の斑点が現れ、植物体の Ge 濃度は田無土壌で生育したイネの 10 倍以上も高かった。この原因として富士見土壌は砂質でゲルマニウムが土壌に吸着されなかったと考察された。

地上部と根部の Ge 含量を比較するとアズキ、ハツカダイコン、ソバでは根部で高く、特にソバではほとんど根部に Ge が固定され地上部に移行しなかった。これに対してイネ、コムギでは地上部のほうで Ge 含量が高く、特に富士見土壌で生育したイネでは地上部の Ge は根部の 50~100 倍になった。

高橋ら (1976a, 1976b, 1976c) はゲルマニウムの影響の植物種間差、イネによる Ge 吸収に及ぼす諸要因について詳細に検討し、次のような結論を得ている (高橋 (英), 1990)。

- 1) Si 含有率の高い植物は培地から吸収する Ge の量も多い。

- 2) 植物の Ge 吸収性における特異性は Si の場合と同じく根部に局在している。イネの Ge 吸収は根部を切除すると激減するが、ヒルガオなどのケイ酸排除型の植物では根部を切断したほうが地上部の Ge 吸収はかえって増加する。
- 3) イネの茎基部から溢出する導管液中の Ge 濃度は外液濃度より著しく高く、Si の場合と同じくイネの根は Ge を積極的に濃縮して地上部へ送っている。
- 4) イネの Ge 吸収は、Si の場合と同様にシアン化ナトリウム、2,4 - D、2,4 - DNP によって著しく抑制される。
- 5) イネの Ge (ゲルマニウム酸、 H_4GeO_4) の吸収は、共存する Si (H_4SiO_4 の形態で施用) の濃度に比例して抑制される。しかし消極的な Ge 吸収をするトマトの場合には共存する Si の影響はほとんどみられない。

このように植物によるゲルマニウムの吸収はケイ素の場合と同様であり、植物の種類によって根で Ge の吸収を抑制する場合と、積極的に吸収・濃縮して地上部に送る場合がある。植物は吸収する場合にゲルマニウム酸とケイ酸を区別することができず、同じ機作によって吸収している。ただし吸収された Ge はイネの場合のように明らかな斑点を生じて障害となった。高橋 (1990) は吸収した Ge の一部が導管中で細胞質のタンパクと結合していることを認めており、これが害作用発現の原因となっていると推察した。

このように Ge の吸収は Si の吸収と類似しており、Si が多量にあると Ge の害は現れにくくなる。このような効果は水耕の場合だけでなく、土耕栽培の場合にケイ酸カルシウムを施用するとゲルマニウムの害作用は軽減された。

ゲルマニウムの害作用はゲルマニウム酸(GeO_2 を施用しても溶解して H_4GeO_4 となる)を投与した場合にみられるものであるが、有機ゲルマニウム化合物であるゲルマニウムエチルカルボン酸エステルセスキオキサイド (Ge-132) の場合にはイネ、イタリアンライグラスで生育障害はみられず、地上部への Ge 吸収もなかった (高橋(英)、1990)。

〔動物に対する影響〕

動物体内にもゲルマニウムは広範囲に分布しているがその含量は微量である〔人体では数～数 10 mg kg^{-1} (生体当たり) の範囲〕。体内では特に脾臓で高い (Schroeder and Balassa, 1967)。

食品中の Ge は $0.1 \sim 1 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度であり、ヒトの 1 日当たり摂取量は 1.5 mg と推定されている。摂取されたゲルマニウムは速やかにふんおよび尿として排出されるが、尿からは排出が 90% 以上を占めている (Schroeder and Balassa, 1967)。

二酸化ゲルマニウム (GeO_2) の毒性はきわめて低い。ラットに対して経口、皮下、筋肉、腹腔に GeO_2 を数～数 10 mg kg^{-1} 体重当たり投与した場合、一部は血液中に移行するが、血漿タンパクと結合することではなく、速やかに体外に排出された (Rosenfeld, 1954; 高橋(英) (1990) に引用)。また数週間にわたり投与しても下痢その他の障害は現れず、体内の器官に蓄積することもなかった。

〔肥料中における存在量と動態〕

通常の肥料中ゲルマニウム含量は数 mg kg^{-1} 程度であり、アパタイト、カリ塩、高炉スラグ中においても 10 mg kg^{-1} 以下である。しかしフライアッシュでは産地により異なり、数 $10 \sim 8000 \text{ mg kg}^{-1}$ という含量の記録がある (Swaine, 1962)。これらの動態については知られていない。

2. 9 水銀 (Hg) 原子量=200.59

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (0.08)、玄武岩 (0.012)、ケツ岩 (0.18)、石灰岩 (0.16)、砂岩 (0.29)、
土壌 (0.06)、海水 (0.00003)、淡水 (0.0001)

水銀を主成分とする岩石 辰砂 (HgS)

大気圏 大気 ($0.009 \sim 38 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 ($0.005 \sim 0.02$)、野菜 ($0.013 \sim 0.17$)、哺乳動物筋肉 ($0.02 \sim 0.7$)、哺乳
動物骨 (0.45)、海産藻類 (0.03)、海産魚 (0.4)

集積植物 樹木 *Betula papyrifera*, *Minuartia setacea*?

毒性 ヒトに対しては 0.4 mg 日^{-1} で有害、 $150 \sim 300 \text{ mg 日}^{-1}$ で致死

植物、微生物にきわめて強毒性

SH 基と結合し多くの酵素活性を阻害

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.0005 mg (総水銀) 以下。アルキル水銀は検出されないこと。

水質環境基準・地下水環境基準 0.00005 (総水銀) mg L^{-1} 以下。

アルキル水銀は検出されないこと。

総説 土壌・植物 後藤 (1982)、Steinnes (1995)、Kabata-Pendias (2001)、

Adriano (2001)

環境中 USGS (1970), Lagerwerff (1972), IAEA (1972), IPCS (水銀 1976,

環境の観点からの水銀 1989, 無機水銀 1991、メチル水銀 1990)

水銀は英語では *quick silver* と呼ばれるが、これはアリストテレスの時代にもっとも純粋な「生きた銀」と信じられて付けられた名称である。

水銀は天然では辰砂 (HgS) として産出することが多く、2400 年前からスペイン Almaden で採掘されていた。辰砂は化学的に不活性であり、その形態では毒性は現れない。しかし多くの鉱山では同時に小さな遊離の金属水銀が存在しており、これが水銀蒸気となって大気を汚染しており、Almaden での水銀中毒についても古くから知られていた (Eisenbud, 1978)。水銀には羊毛などを柔軟にする性質があり、17 世紀には硝酸水銀がフェルトの製造時に用いられた。フェルトは主として帽の製造に用いられ、その製造者に水銀中毒が発生し *mad hatter's disease* と呼ばれた。[Lewis Carroll の有名な物語にも *mad hatter* の描写があり、水銀中毒のせいと広く信じられているが、Eisenbud (1978) は疑問視して

いる。] 水銀を使った研究者にも中毒例が知られている。中毒の歴史については Eisenbud (1978) に詳しい。

水銀中毒は日本でも発生していた。三重県多紀郡勢和村丹生では奈良時代から水銀が採掘されていた（丹生という地名は全国的にあるが、これは辰砂の朱に由来する）。続日本紀には「和銅 6 年 5 月に伊勢国から水銀が貢がれた」とある（三重県立図書館、2005）。水銀は金とアマルガムを作り、これを大仏に塗布した後、火で加熱して水銀を揮発させ、金の金仏とした。使った水銀は 360 kg、金は 60 kg であったと記録されており、丹生の水銀があったために金仏が実現できたのである。しかしこの際に多くの労働者が水銀中毒（神経障害）になったといわれている。

丹生は平安時代に「丹生千軒」といわれるほど繁栄した。伊勢の水銀は広く使われ、辰砂が顔料とされた（朱肉など）ほか、塩化水銀（I）の粉末は射和軽粉（松阪市射和で生産された）あるいは伊勢白粉として化粧品（顔のしみをとり、色を白くすると信じられた）とされたほか、絵具（伊勢物語絵巻など、NHK クローズアップ現代 2000 年 5 月 25 日放映）、梅毒薬、シラミとり、堕胎薬として用いられた。伊勢白粉は明治時代まで売られていた。

勢和村丹生の水銀鉱山は江戸時代前半には掘りつくされ、伊勢白粉は他の産地からの水銀を使っていたが、明治になって再開され一時は日産 3 t もの生産があったが、昭和 48 年に閉山となった。生産量が低下したことと、川などへの汚染問題が生じたからである。この鉱山跡地では最近でも遊離水銀が肉眼でみられたという。また近くの水田土壌では $5-98 \text{ mg kg}^{-1}$ と高濃度であり、しかも下層でも高い水銀が検出された（環境庁水質保全局、1981：日本土壌肥料学会、1991：Morishita et al., 1982）。しかし生産される米中では水銀濃度は高くなることはなく、また住民の毛髪調査などでも問題は生じていない。これは辰砂などの水銀はほとんど溶解しなく、水稻はまったく吸収しないからである。

無機水銀化合物による中毒は 20 世紀中ごろまでは必ずしも大きな社会問題にはならなかった（Eisenbud, 1978）。社会的な関心事になったのは、1950 年代後半に明らかになった水俣病とそれに続く阿賀野などでの汚染が明らかになってからである。これらの汚染はメチル水銀など有機水銀による中毒であった。症状も視野狭窄、難聴、失調性歩行、知能障害などで、無機水銀の場合と異なっており、死亡例も多く、症状が悲惨だったことから深刻な社会問題となった。

現在、水銀に対しては厳しい規制がかけられ、それまでわが国で大量に使われていた農薬の水銀剤は禁止された。また製造業においても水銀の使用が禁止され（例えば水銀陰極法による水酸化ナトリウム製造など）、1960 年代以降水銀の使用量は減少している。食品中の水銀についても監視が強化され、合衆国ではメカジキが問題（水銀含量が常に 0.5 mg kg^{-1} を越えていた）になり規制された。EU においても最大量が設定され（EU, 2001）、すべての魚製品で 0.5、アンコウ・ナマズ・カツオ・メカジキ・マグロなどで 1.0 mg kg^{-1} となっている。しかしメカジキ・マグロなどでは水銀汚染に関係なく水銀含量が常時高いこと

も明らかになっており、後記のようにわが国におけるマグロ中の水銀含量もこの EU の基準を越えている事例がある。食物連鎖における水銀の集積・濃縮と中毒発生についてはまだ今後に残された大きな問題である。

〔化学的性質および特性〕

銀白色、常温で液体として存在するきわめてユニークな金属元素である。単体水銀(0 価)の蒸気圧は比較的高く(2×10^{-3} mmHg=0.27 Pa)、大気中飽和濃度は約 18 mg m^{-3} (24°C) である。自然界では Hg (II) が一般的であるが Hg (I) となることがある。このような形態によって毒性はかなり異なっている。

水銀の毒性は形態によって変わることはよく知られている。金属水銀はほとんど溶解せず吸収されないので、経口的に摂取しても無害である。しかし水銀蒸気を吸入すると容易に肺から血液に入り、歯茎の炎症、いらいら、腎障害、震顫および神経障害が現われる。無機水銀化合物として、塩化水銀 (II) (昇こう、 HgCl_2) の毒性は古くから知られ、また梅毒の治療にも用いられたが副作用の大きさも知られ恐れられていた。一方、塩化水銀 (I) (甘こう、 Hg_2Cl_2) の毒性は低く、ほとんど害なしに下剤として使われてきた。水銀は銀アマルガムとして歯科 (主として小児歯科) で充填剤として使われた [銀アマルガムは合金粉末 (銀・スズ・銅・亜鉛) と混合して使用、70%までの水銀を含む]。またマーキュロクロムも傷薬として愛用されてきた。銀アマルガムもマーキュロクロムも使用後、体内にわずかに吸収されることが知られており、これで水銀中毒となるかについてはまだ結論が得られていない (IPCS, 1989)。現在ではいずれも禁止されているものの、以前は歯科、外科などからの廃水が流入する処理場で発生する汚泥に数 mg kg^{-1} の水銀が認められた。

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻中の水銀含量は平均 0.05、堆積岩 0.19 mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。地球上での水銀の発生源は地殻からのガスの噴出、火山からの排出、天然の水からの蒸発である。天然の排出量は 2700–6000 t/年程度である。これに対して採掘・生産業など人間活動に由来する水銀の排出量は世界で 3000 t/年と推定された (IPCS, 1991)。地殻中の含量は 0.08 mg kg^{-1} 程度と推定されている。上記の水銀鉱物以外に亜鉛、鉄などの硫化鉱に随伴していることが多い。堆積岩中では火成岩中よりも濃度は一般に高い。火成岩からの揮散と堆積岩への集積が推定される (Steinnes, 1995; Kabata-Pendias, 2001; McLaughlin et al., 1999)。

土壌中の水銀含量は Bowen (1979) によると平均 0.03 (範囲 0.01–0.5)、IPCS (1989) では範囲 0.02–0.625、McLaughlin et al. (1999) は非汚染土壌で $0.02\text{--}0.15 \text{ mg kg}^{-1}$ としている。その他の研究者の測定値は表 2.9.1 および表 2.9.2 に示した。わが国の土壌は昭和 48 年の環境庁による調査では、全土壌の平均値 0.28 (範囲 N.D.–5.36)、水田 0.32 (N.D.–2.90)、畑 0.33、樹園地 0.28、林地 0.18 mg kg^{-1} であった (日本土壌肥料学会、1991; 深見、1996)。

土壌中の含量は深さによって異なり、一般に表層で高い。また大気降下物の影響も考えられることから、土壌試料の採取深さが重要である (Steinnes, 1995)。

このような日本の農耕地土壌中の水銀は世界の他の国での値に比較するとやや高いと指摘されている。水銀剤の連用によって $0.1-0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 高くなるといわれており [高橋(英)、1976]、過去における水銀剤散布の影響が推定された(後藤、1982)。

表 2.9.1 土壌中の水銀の自然賦存量 (mg kg^{-1})

地 域	平均値	範 囲	文 献
世 界	0.01	0.056-0.09	McKeague and Wolynetz (1980) Adriano (1986)
USA	0.071		McKeague and Wolynetz (1980)
	0.086		Adriano (1986)
(全国) 912 点	0.112	<0.01-4.60	Shacklette (1971)
(西部州) 492 点	0.083	<0.01-4.60	
(東部州) 420 点	0.147	0.01-3.40	
イギリス		0.01-0.06	Adriano (1986)
耕地・未耕地 51 点	0.032	0.010-1.78	Davies (1976)
表土 354 点	0.13	<0.01-1.71	Ure and Berrow (1982)
カナダ	0.059	0.005-0.1	McKeague and Wolynetz (1980)
/オンタリオ	0.11	0.01-1.14	Frank, Ishida, and Suda (1976)
ロシア	0.060		Adriano (1986)
中 国		0.03-0.04	楊・久保井(1989)
スウェーデン		0.020-0.92	Adriano (1986)
東・中央アフリカ 14 点	0.023	0.011-0.041	Andersson (1957)
インド 12 点	0.020	0.003-0.689	Andersson (1957)

日本土壌肥料学会 (1991) および Steinnes (1995) から抜粋。

〔土壌中における水銀の動態〕

無機水銀は水溶液中では亜鉛、カドミウムに比較して容易に加水分解し水酸化水銀を生成する (図 2.9.1)。しかし共存する陰イオンにより Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、有機化合物の S 基と強く結合するため、中性近くの土壌溶液中では Hg^{2+} としてはほとんど存在していない。

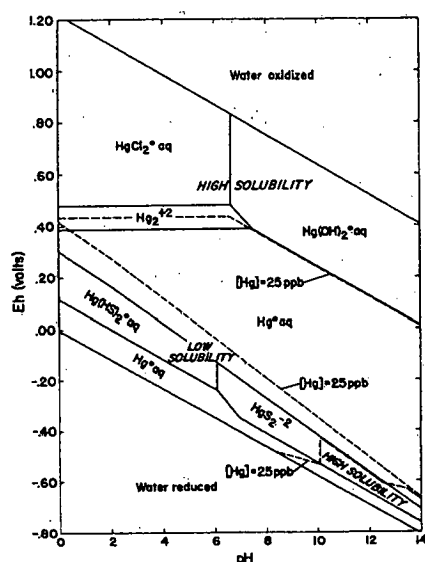


図 2.9.1 水銀の安定領域 (Hem, 1970).

Cl^- 36 mg L^{-1} , SO_4^{2-} 96 mg S L^{-1} , 25°C, 1 気圧

水銀は土壌表層の濃度が下層土より一般に高く、表層に添加してもほとんど下層に移動することはない。無機水銀は有機水銀よりも土壌に吸着されやすく、吸着は、塩化水銀(Ⅱ) > 酢酸フェニル水銀 > メチル水銀塩酸塩の順であった (Hogg et al., 1978: 日本土壌肥料学会, 1991)。この土壌吸着の場合、強酸性条件では有機物の寄与がきわめて大きく、微酸性～アルカリ性では鉄酸化物も同等の寄与をする (Adriano, 1986)。有機水銀は揮散、溶脱、分解によって比較的速く土壌から失われることが知られている。土壌中における水銀の形態変化、蒸発、吸着などについては後藤 (1982) の総説が参考になる。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中の水銀含量についてはデータ集録が行われ(農林水産技術会議, 1977)、その復刻版はインターネットでみることができる(農業環境技術研究所インベントリーセンター, 2006)。また農林水産省東京肥飼料検査所で行った障害試験にとりまとめがある(島上・井沢, 1975)。

土壌がない条件、すなわち水耕栽培をした場合には水銀の毒性はきわめて強い。この水銀の害作用は植物ばかりでなく、ほとんどの生物において銅よりも大きい(前出、表 1.4.3)。水稻に対してはすでに図 1.4.1 に示したように水銀の毒性は銅、カドミウムよりも大きい。すなわち水耕液中 0.3 mg L^{-1} でモミ収量は対照無添加区の 80% になり、 1 mg L^{-1} ではほぼ半減した(茅野, 1970: Chino, 1981)。石塚・田中 (1962) は、水耕液中 0.5 mg L^{-1} でイネの収量は半減し、このとき根中で水銀濃度は 1600 mg kg^{-1} と異常な集積をみせたが、茎葉では 0.6 mg kg^{-1} 、穂では 0.2 mg kg^{-1} であった。このように水銀の障害は根で現われるが、地上部への移行は比較的少ない。植物根は水銀に対して強力なバリアーとなっているのである (McLaughlin et al., 1999)。

土壌で栽培した場合、植物の水銀に対する感受性は一般にかなり低い。これは水銀が土壌中できわめて難溶性の水銀化合物となっており、土壌溶液中での濃度が低いからである。

水田では溶解度がきわめて低い硫化物として存在しており、この形態の土壌水銀はほとんど植物によって吸収されない(後藤、1982)。

植物は根ばかりでなく、大気中から気孔を経て吸収することも知られている。そのため水銀含有堆積物の近くでは $0.5-3.5 \text{ mg kg}^{-1}$ (対照非汚染土壌では $0.01-0.2 \text{ mg kg}^{-1}$) と水銀濃度の顕著な増加が認められた (Lagerwerff, 1972)。

〔食品中の水銀〕

通常の人における水銀摂取量については表 2.9.2 のような推定がある。この表では歯科アマルガムを充填した場合で示したが、かなりの水銀蒸気がこの起源に由来していた。食品ではメチル水銀は魚類からが多いが、無機水銀は魚以外に由来するものが多く、合計としては穀類、野菜などの水銀が重要であると指摘されている。

通常の食事中水銀含量についてイギリスの調査結果はすでに表 1.5.1 に挙げた。この調査から 1 日摂取量は通常の成人で $0.03-0.04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 体重、露出が高水準の成人で $0.12-0.13 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 体重であった。この摂取量の 65% は魚を摂取したことによるものであり、穀物およびその製品の関与度は 13% であった (FSIS, 2004)。

日本で調査された代表的な食品中の含量は表 2.9.3 に示した (田中ら、1983)。この表中のマグロ中の水銀含量は EU の基準値 (2001) を越えている。

表 2.9.2 通常の人における水銀摂取量の推定 ($\mu\text{g}/\text{日}$)

露出源	単体水銀蒸気	無機水銀化合物	メチル水銀
空 気	0.03 (0.024)	0.002 (0.001)	0.008 (0.0064)
食 品			
魚 類	0	0.600 (0.042)	2.4 (2.3)
魚以外	0	3.6 (0.25)	0
飲料水	0	0.050 (0.0035)	0
歯科アマルガム	3.8-21 (3-17)	0	0
合 計	3.9 (3.1-17)	4.3 (0.3)	2.41 (2.31)

括弧内の数字は成人の場合の体内保持量。

IPCS (1991)。

表 2.9.3 代表的な食品中の水銀含量 (mg kg^{-1})

食 品	Hg 含量	食 品	Hg 含量
イワシ	0.04	ミカン	<0.01
ア ジ	0.09	リンゴ	<0.01
マグロ	0.77	キャベツ	0.01
イ カ	0.06	ジャガイモ	<0.01

エビ	0.07	カンショ	<0.01
牛肉	0.01	ダイズ	0.07
豚肉	0.02	インゲン	0.03
ダイコン	<0.01	中力粉	0.02
ニンジン	<0.01	精白米	<0.01

田中ら(1983).

[人間・動物における動態]

水銀は魚類で集積し、これを食餌とする鳥類の死亡を招いた事例がある。ヨーロッパにおいても有機水銀で種子消毒をした種子を食べた鳥類の死が報告された (IPCS, 1989)。魚類の生息環境で水銀はほとんどが無機の形態で存在しているが、取り込まれたあとは主としてメチル水銀として組織内に保有される。メチル化の機作は不明確であるが、酵素なしであるいは微生物の作用がなくても起こりうる。水生系での細菌の作用が有力であり、魚のエラ、体表、消化管でも行われるという (IPCS,1989)。

水銀の急性毒性については表 2.9.4 に示した。水銀の形態によって毒性はかなり異なっている。この表は急性毒性を示したものであるが、人間・動物体内での蓄積と慢性的な毒性については別に評価されなければならない。

表 2.9.4 水銀化合物の急性毒性

水銀化合物	対象	経路	LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)
無機水銀化合物			
ヨウ化水銀 (I)	マウス	経口	100
ヨウ化水銀 (I)	ラット	経口	>310
酢酸水銀(II)	ラット	経口	104
ヨウ化水銀 (II)	マウス	経口	80
ヨウ化水銀 (II)	ラット	経口	40
塩化水銀 (II)	ラット	S.C.	3
塩化水銀 (II)	マウス	S.C.	6
アシル水銀			
酢酸フェニル水銀	マウス	経口	13、70*
酢酸フェニル水銀	ラット	経口	60、46*
酢酸フェニル水銀	ニワトリ	経口	約 60
酢酸フェニル水銀	ラット	腹腔注射	約 10
硝酸フェニル水銀	マウス	静脈注射	27
アルキル水銀			

塩化メチル水銀	マウス	腹腔注射	47
塩化メチル水銀	ラット	経口	58
ジシアンジアミドメチル水銀	ラット	経口	26
塩化エチル水銀	マウス	腹腔注射	28
塩化エチル水銀	ラット	経口	50
塩化 n-プロピル水銀	マウス	腹腔注射	18
塩化 n-ブチル水銀	マウス	腹腔注射	15

*別の研究者による。

IAEA (1972).

〔肥料中の存在量と動態〕

リン鉱石中の水銀含量は平均値 0.14 、範囲 $0.03-0.51 \text{ mg kg}^{-1}$ (越野ら、1975; 表 1.7.1)、堆積岩質リン鉱石の平均値 0.38 (表 1.7.3)、火成岩質リン鉱石の平均値 0.06 mg kg^{-1} (表 1.7.4) であり、明らかに火成岩質リン鉱石で低い (Van Kauenbergh, 1999)。

リン酸液を作るとき水銀の88%はセッコウ中に移行しリン酸液には12%しか移行しなかった (越野ら、1975)。これは硫酸水銀 (Ⅱ) の溶解性が比較的低く、セッコウと共沈殿することによる。このように水銀の大部分はリン酸液製造段階で除去されている。一方、乾式リン酸肥料では製造中の高温で揮散している可能性が大きい。

このように無機肥料中での水銀の含量の低さ、挙動から考えて、無機肥料に由来した水銀により土壤中水銀が富化する可能性は低いと推察する。

有機資材のうち汚泥肥料類で水銀含量が高いことがあり、施用量も多くなりやすいので留意が必要である。下水汚泥中の水銀含量は欧米では $5-10$ 、時に 100 mg kg^{-1} と報告された (McLaughlin et al. 1999)。わが国でも歯医者、病院の排水が流入していたときには数 -10 mg kg^{-1} の水銀が検出されていた。その後、このような汚染源を分離する措置がとられている。汚泥中では魚介類の消費に由来する水銀もある。

下水汚泥を施用した時の植物による水銀の吸収については合衆国 EPA でまとめられたが、ほとんどの作物で吸収は亜鉛、カドミウムよりはるかに低く、食物連鎖への影響はほとんどないと結論された (USEPA, 1993)。

肥料の製造時に水酸化ナトリウムを使う工程は通常はない。ただシリカゲル肥料の製造時にはケイ石などを水酸化ナトリウムに溶解してケイ酸ナトリウムとし、これを中和してシリカゲルとしている。日本では水酸化ナトリウムの製造に水銀の使用が禁止されているので問題はないが、日本以外では依然として水酸化ナトリウムの製造に水銀陰極法を用いている可能性があり、その場合には肥料中に微量の水銀が混入する可能性を否定することはできない。

2. 10 マンガン (Mn) 原子量=54.94

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (400)、玄武岩 (1500)、ケツ岩 (850)、石灰岩 (620)、砂岩 (460)、
土壌 (1000)、海水 (0.0002)、淡水 (0.008)

マンガンを主成分とする岩石 二酸化マンガン、炭酸マンガン、ケイ酸マンガン

大気圏 大気 ($0.01\text{--}900 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (20–700)、野菜 (0.3–1000)、哺乳動物筋肉 (0.2–2.3)、哺乳動物骨
(0.2–14)、海産藻類 (1–500)、海産魚 (0.3–4.6)

集積植物 *Ericaceae* および *Theaceae*、ケイ藻 *Corcinodiscus* など

必須性 全生物に必須 (多くの酵素の構成元素または活性に関係)

毒性 植物に対しては $1\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ネズミに対しては $10\text{--}20 \text{ mg 日}^{-1}$ で害作用

水道水質基準 0.05 mg L^{-1} 以下 (黒水障害発生防止の観点から設定)、水道水質管理

目標値 0.01 mg L^{-1} 以下 (浄水における除マンガン設備の適正管理の観点から
設定)

水質要監視項目指針値 0.2 mg L^{-1} 以下

排水基準 10 mg L^{-1} 以下 (溶解性マンガン含有量として設定)

総 説 土壌・植物 日本土壌肥料学会 (1987)、高橋 (1978)、Smith and Paterson (1995)、
Adriano (2001)

環境中 IPCS (1981)

動物・人間 Schroeder et al. (1966)

〔化学的性質および特性〕

マンガン遷移元素であり、自然界において原子価は+2、+3、+4、+6および0価として存在する。単体のマンガン (0 価) は銀白色であり、鉄よりも硬いがもろい金属である。空中ではすぐ酸化されて二酸化マンガンの皮膜をつくる。鉄や鋼にマンガンを加えると強度が大きくなるので機械部品用の合金に用いられる。鉄鋼の製造の際に硫黄を除去するための添加剤として使われ、また酸素を除去する脱酸剤としても使われる。二酸化マンガンは電池の電極としての用途が多い。また酸化力を利用した用途や、磁性材料のフェライトの原料、あるいはマッチ、花火、ガラスの着色剤などに使われている。過マンガン酸カリウムには強い酸化力があり、飲料水からの有機物や臭気の除去、マンガン・鉄の除去の際に酸化剤として使われる。酸化剤として使用したあとはマンガン (II) として環境に放出される。

〔地殻および土壌における存在量〕

マンガンは岩石・土壌に広く存在し、その存在量も比較的多い。地殻中の平均は 950、堆

積岩 770 mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。岩石中と土壌中ではあまり含量に変化がないことは表 1.2.5 に示した玄武岩と土壌の間での変化の比が 1.08 となっている点からもうかがえる (Bowen, 1979)。表 2.10.1 には山口県下の岩石の分析値を示した。ジャモン岩、安山岩に由来する土壌中で高く 2000 mg kg^{-1} 以上、玄武岩、石灰岩に由来する土壌で 1000 mg kg^{-1} 以上であった。環境庁による調査は表 2.10.2 に示した (日本土壌肥料学会、1987)。

表 2.10.1 岩石および土壌中のマンガン含量 (mg kg^{-1} 乾物)

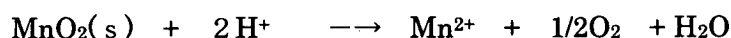
	岩石	土壌
玄武岩	272	1650
両輝石安山岩	910	2540
黒ウンモカコウ岩	63	619
石灰岩	7.42	1420
砂岩	173	693
黒色片岩	143	287
ジャモン岩	568	2340
火山灰		695

東 俊雄(1973):日本土壌肥料学会(1987) に引用.

〔土壌中における動態〕

マンガンは通常の土壌中においては難溶性の+3 および+4 価で存在することが多いが、土壌溶液中では+2 価の形態であり、この形態で植物が吸収している。そのほかに有機物と錯化合物を形成した形態としても存在する。

土壌中において難溶性の酸化マンガン (+3 および 4 価) と可溶性マンガン (+2 価) の間には平衡関係が成立している。土壌中でもっとも安定なマンガン化合物は二酸化マンガン (パイロルーサイト) であり、その溶解は次式のようにあり、溶解度は図 2.10.1 に示した (Lindsay, 1972)。



土壌 pH が高くなりアルカリ性に傾くと可溶性マンガンが減少して二酸化マンガンが増加し、逆に pH が低くなると可溶性マンガンが増加する。pH が 1 変化するとマンガンの溶解性は約 100 倍変化することがこの図から読み取れる。

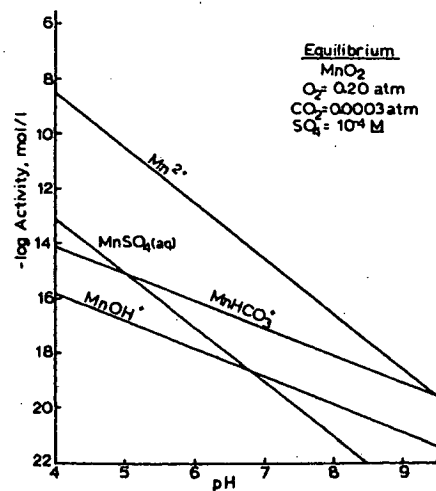


図 2.10.1 土壤中 MnO_2 と平衡状態にある可溶性マンガン種 (Lindsay, 1972).

表 2.10.2 わが国の農耕地および周辺林地土壤のマンガン含量 (mg kg^{-1} 乾土)

		点数	平均値	中央値	95%値	最大値
マンガン全量						
表層土	水田	231	422	333	966	2575
	畑	166	762	673	1821	2934
	樹園地	54	743	635	1974	2337
	林地	236	576	462	1309	3195
	全体	687	583	460	1406	3195
	(樹園地を除く)	633	570	450	1365	3195
下層土	水田	231	510	362	1517	2510
	畑	166	752	658	1588	2467
	樹園地	54	652	479	1948	2124
	林地	236	563	408	1457	2119
	全体	687	589	445	1527	2510
	(樹園地を除く)	633	584	436	1498	2510
酢酸アンモニウム(pH4.5)抽出態マンガン						
表層土	水田	231	109	88	295	378
	畑	166	70	56	150	380
	樹園地	54	94	112	263	541
	林地	235	52	67	152	331
	全体	687	79	104	224	541
	(樹園地を除く)	633	77	103	224	380

下層土	水田	231	96	116	279	1070
	畑	166	30	37	117	371
	樹園地	54	45	53	145	257
	林地	236	24	32	79	198
	全体	687	52	60	194	1070
	(樹園地を除く)	633	53	51	194	1070

全量は三混酸による分解法、抽出態は酢酸アンモニウム(pH4.5, 0.2 M)による。

日本土壤肥料学会(1987)。

畑土壤条件で難溶性マンガン化合物の溶解度を計算すると図 2.10.2 のようになる。水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩のいずれも二酸化マンガンよりも溶解度は高いことから、土壤中では二酸化マンガンが最も安定と考えられる。この図では酸素、二酸化炭素の分圧を変えた場合についても図示してあるが、それらの影響は小さい (Lindsay, 1972)。

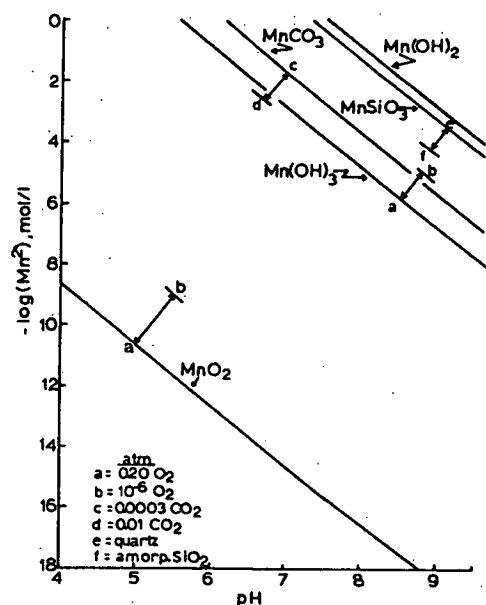


図 2.10.2 MnO_2 の溶解性と $\text{Mn}(\text{II})$ および $\text{Mn}(\text{III})$ 鉱物の溶解性の比較 (Lindsay, 1972)。

水田土壤では酸化還元電位もマンガンの平衡に大きな影響を及ぼし、還元土壤では 2 価マンガンが安定となり、酸化状態の畑土壤では 4 価マンガンが安定となる。このようなマンガンの形態変化には土壤微生物が関与している。微生物の作用としては、鉄の還元の場合のようにマンガンが直接末端電子受容体となっているか、あるいは微生物による還元代謝産物が 4 価マンガンと反応して還元するかが考えられるが、後者の妥当性が高いといわれている (日本土壤肥料学会、1987)。

土壤中におけるマンガンの形態変化は、植物によるマンガン吸収にも密接に関係してい

る。すなわち水田土壌状態あるいは畑土壌でも過湿の状態では植物によるマンガンの吸収は増大する（高橋、1978）。植物の過湿害は鉄とともにマンガンによる害作用と考えられている。同時に土壌 pH の低下もマンガンの吸収を増加させるので、マンガンの害作用が現れるときには石灰施用が効果的である（逆にマンガン欠乏の場合には土壌 pH が高くなりすぎていないかをまず疑うべきである）。K 湖の底泥浚渫土を客土に用いて作物を栽培したときにマンガンの過剰害が現れたことがあるが、この場合にも石灰施用で解決した（農環研肥料動態科、1993、未発表）。

古い鉱山の影響で土壌中にマンガンが集積した土壌において生育した水稻ではマンガン以外の因子による害作用はみられたが、土壌中マンガンと水稻収量には関係はみられなかった。また土壌に硫酸マンガンまたは二酸化マンガンを添加して水稻を生育させたところ、硫酸マンガンの害作用が現れやすかったが、添加 2 年目には差はみられなくなった。

跡地土壌の分析では土壌中マンガンと玄米収量の間に関係は認められなかった。土壌中易還元性マンガンが 2000 mg kg^{-1} 以上で減収が開始するが、それ以上の濃度であっても減収傾向は極端なものではなかった（日本土壌肥料学会、1987b）。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中のマンガン含量についてはデータ集録が行われ（農林水産技術会議、1977）、その復刻版はインターネットでみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。

マンガンが植物の生育に必要なことはすでに 1897 年にいわれ始めており、麻生慶次郎（東大）は 1900 年初頭にこの元素が植物体内に含まれ、刺激的な酸化作用に関与していると主張した（山崎、1966）。マンガンが植物の必須成分であると水耕法で確定したのは Maze (1914) であり（Labanauska, 1966）、麻生の研究は微量元素の研究の端緒を開いたものといえる。彼は西ヶ原土壌（火山灰土）で生育させたオオムギでマンガン欠乏となったが、同じ土壌でも水稻では欠乏にはならず、土壌の還元によりマンガンが還元され可給態となることをすでに認めている。

マンガンの欠乏に由来する生理病としては、エンバクの灰斑病（grey speck disease）、イネの萎黄病、エンドウの湿地病（marsh spot）、シュガービートの黄斑病（speckled yellow）などがある。ムギ類、陸稲、ダイズに多く発生し、カンキツ、ナシ、モモ、リンゴ、ブドウなどの果樹、各種の野菜にも欠乏がみられる。そのため果樹・野菜用の肥料のほとんどにマンガンが添加され保証されている。

一般にマンガン欠乏が現われやすい作物は、リンゴ、サクランボウ、カンキツ、エンバク、キイチゴ、ビートであり、過剰に敏感なのはアルファルファ、キャベツ、穀類、クローバー、パイナップル、パレイショ、インゲン、ビート、トマトなどである（Labanauskas, 1966）。

最近ではマンガンの過剰障害が目立つようになっている。キュウリの褐色葉枯れ病、ナスの鉄さび様症状、水稻の白葉枯れ病などがマンガンの過剰で発生するといわれている（日

本土壌肥料学会、1987)。温州ミカンでは、葉身に褐色の斑点を生じた葉が落葉し、減収となる「異常落葉」、リンゴでは、枝幹部の樹皮に発疹状の凹凸を生じて著しい減収となり、やがて枯死する「粗皮病」、カキでは、収穫期の果実の果皮に大きなあばた状の緑斑が残って商品価値を大きく損なう障害がいずれもマンガン過剰に起因する（青葉、1982）。

ミカンの異常落葉は昭和 30 年代後半に西日本のミカン栽培園地で多発し問題となった（石原ら、1971）。表 2.10.3 に示したように、異常発生園地の土壌とミカン葉の分析値をみると特にマンガンの濃度が高いことが認められた。（関谷・青葉、1975）。

表 2.10.3 異常落葉ミカン園の土壌（表層 15 cm）およびミカン葉の分析値

土壌の種類	異常の有無	点数	土壌 pH	土壌中 (mg kg ⁻¹)*			葉中濃度 (mg kg ⁻¹)		
				Mn	Al	Fe	Mn	Al	Fe
カコウ岩質土壌	異常	11	5.1	2.8	2.2	8.5	235	97	147
	正常	11	5.7	0.6	0.8	7.1	74	109	163
安山岩質土壌	異常	15	5.3	3.3	2.2	12.4	297	113	170
	正常	14	5.7	1.3	0.7	10.6	48	112	195
粘板岩質土壌	異常	5	4.1	6.0	2.6	6.8	262	145	141
	正常	5	4.5	0.6	1.7	4.3	75	90	149

* Mn および Al は水溶性、Fe は 1 M 酢酸アンモニウム液 (pH 7) 可溶性。

関谷・青葉 (1975)。

異常園土壌の pH は低く、この表では省略したがカルシウム飽和度も低かった。土壌が酸性なことは土壌成分の分析値で読み取れ、特にマンガンが異常に高いことが注目される。土壌成分の抽出法としてマンガン、アルミニウムでは水溶性成分と異常の有無との関連が高かった。土壌マンガンの抽出法としては畑作などでの欠乏の診断には易還元態マンガン (AAc+ハイドロキノン液抽出) がよく用いられるが、過剰の場合には水溶性または酢酸アンモニウム液 (pH 7) 抽出法が診断に適していた。葉分析の結果ではアルミニウム、鉄は大きな差ではないが、マンガンは明らかに異常園の葉で高い値であり、マンガンの集積が異常落葉の原因と確定した。

リンゴの粗皮病の場合も土壌でも酸性化して交換性塩基が低下、マンガン、アルミニウムの可溶化がみられた。

異常落葉が発生しない健全園ではミカンの根に強い酸化酵素活性があり、その部位で Mn²⁺ が酸化され MnO₂ として沈着するが、異常がある場合にはこの酸化能が低く、吸収されたマンガンが地上部に移行する。葉の斑点部分の中心には鉄が集積し、やはり異常の場合に多くなるポリフェノールと反応して黒褐色化するが、マンガンはこの斑点の周辺部に集積するなど興味ある知見が集積している(青葉、1982)。

水耕栽培したとき植物のマンガンに対する感受性と耐性については表 2.10.4 のように分類された (田中ら、1975)。

表 2.10.4 マンガン適応性における作物種間差

群	低 Mn 培地 適応性* ¹	高 Mn 培地適応性		作物種
		低濃度域* ²	高濃度域* ³	
I	弱	弱(中)	ごく弱	ルタバガ、カブ、カラシナ、ミズナ、タイナ
II	弱(中)	強(中)	弱	キュウリ、キャベツ、コマツナ、ハクサイ、ダイコン
III	弱	強	中	ゴボウ、シュンギク
IV	中	中	弱	トマト、ニンジン
V	中	強(中)	中	ダイズ、エンバク、オオムギ、ライムギ
VI	中(弱)	強	強	トウガラシ、ホウレンソウ、タマネギ、コムギ
VII	強	強	中	アズキ
VIII	強	強	強	ビート
IX	強(中)	強	ごく強	ソラマメ、エンドウ、水稻、ヒエ、トウモロコシ

*¹ 水耕液濃度 0.001 mg L⁻¹の場合の相対生長量: 弱 0-30%; 中 30-60%; 強 60%以上.

*² 同 30 mg L⁻¹の場合の相対生長量: 弱 0-40%; 中 40-80%; 強 80%以上.

*³ 同 100 mg L⁻¹の場合の相対生長量: ごく弱 0-30%; 弱 30-50%; 中 50-80%; 強 80%以上であり、300 mg L⁻¹で 80%以下; ごく強 同 300 mg L⁻¹で 80%以上.

田中ら (1975).

[食品中の含量]

人間に対するマンガンの供給源として最も重要なのは食品である。食品からのマンガンの供給量は 2-9 mg 日⁻¹という推定がある (IPCS, 1981)。当然、この量は食品の種類、食習慣と関係しており、特に穀類と茶の摂取量が大きな影響をする。

食品中のマンガン含量については IPCS (1981) には表 2.10.5 が挙げられている。日本における調査は、日本土壌肥料学会 (1987)、鈴木 (1993) などにある。

表 2.10.7 食品中のマンガン含量

食品の種類	Mn 含量 (mg kg ⁻¹ 新鮮物当たり)	
	Schroeder et al. (1966)	Guthrie (1975)
穀類		
オオムギ、粉	17.8	9.9
トウモロコシ	2.1	3.8
コメ、精白	1.5	9.6

コメ、玄米	2.1	32.5
ライムギ	13.3	34.6
コムギ	5.2-11.3	13.7-40.3
肉・鶏肉	<0.1-0.8	<0.1-2.7
魚	≤0.1	0.1-0.5
乳製品		
牛乳	0.2	0.5
バター	1.0	0.1-0.5
鶏卵	0.5	0.3
野菜		
マメ類	0.2	1.8
エンドウマメ	0.6	2.6
キャベツ	1.1	0.8
ホウレンソウ	7.8	1.8
トマト	0.3	0.2-0.6
果実		
リンゴ	0.3	0.2-0.3
オレンジ	0.4	0.3
ナシ	0.3	0.1-0.4
ナッツ クルミ	7.5	19.7

IPSC, 1981.

アメリカ合衆国の医薬研究所 (IOM) ではマンガンの 1 日適切摂取量 (AI) を成人女性で 1.8 mg、成人男性で 2.3 mg とした。典型的西欧人と菜食主義者の食事調査から平均的成人のマンガン摂取量は 0.7-10.9 mg 日⁻¹であった (Greger, 1999: 厚生科学審議会、2003)。90 日間マンガンのサプリメントを毎日 15 mg 摂取した女性では特に有害な影響はなく、ただリンパ球スーパーオキシドジムスターゼ活性が有意に増加した。IOM では、食事中のマンガン量 11 mg から TDI を 0.06 mg kg⁻¹とした (厚生科学審議会、2003: 環境省環境保健部環境安全課、2005)。

〔動物におけるマンガンの動態〕

マンガンは人間・動物にとって必須元素であり、結合組織、骨の形成、成長に必要である。また炭水化物・脂質の代謝などにも関係する。多くの酵素の活性にも必須である。人間にとっての必要な摂取量は成人で 2-3 mg 日⁻¹、子供では少なくとも 1.25 mg 日⁻¹とされている。動物ではマンガン欠乏症が報告されているが、人間での欠乏症の報告は 1 例に過

ぎず、この場合にはビタミン K の欠乏と関連していた(IPCS, 1981)。

一方、過剰摂取では運動障害、パーキンソン病との関連が報告された。ただし通常の飲料水、食事でマンガンの毒性が現われた事例はない (IPCS, 1981: 環境省環境保健部環境安全課、2005)。

〔肥料中におけるマンガンの存在量と動態〕

野菜、果樹ではマンガンの欠乏が多発することから、野菜・果樹用の肥料にはマンガンが 0.1–0.2%程度添加され保証されていることが多い。欠乏が激しいときには硫酸マンガンなどの水溶性マンガンが施用（ときに葉面散布）されるが、クエン酸可溶性マンガンを保証するBM熔成リン肥の形で施用する場合も多い。リン鉱石中のマンガンは 15 (ヨルダン)–200 (フロリダ) mg kg^{-1} であり、リン酸液製造時にはセッコウに移行する比率は低く、リン酸液に移行する (越野・福田、1975)。しかしこの程度のマンガン含量では野菜・果樹用肥料としては不足と考えられている。鉱さい中では高炉鉱さいでは 1–数 10 g kg^{-1} 程度含まれる。鉱さいの種類によってはさらにマンガン含量が多いものがあり、場合によってはマンガン肥料にされることがある。かつてマンガングラスがマンガン源として使用されていたが、これには鉛含量も高く需要が限られ、その後公定規格は廃止された。

マンガンは欠乏とともに過剰もよく知られている。土壌診断なしにマンガン含有肥料を連用することは避けるべきである。特に土壌が酸性化するとマンガン過剰障害が現われやすい。したがってマンガン過剰障害が発現した場合には、まず土壌の酸性度をチェックし、必要により石灰施用を行って土壌 pH を適切にすると容易に過剰害の発生を抑制することができることが多い。

マンガン過剰は鉄欠乏を誘導するので、鉄の葉面散布も対症療法としては有効であるが、根本的には土壌の酸度矯正を考えるべきである。

2. 1.1 モリブデン (Mo) 原子量=95.94

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (2)、玄武岩 (1)、ケツ岩 (2.6)、石灰岩 (0.16)、砂岩 (0.2)、土壌 (1.2)、
海水 (0.01)、淡水 (0.0005)

モリブデン鉱石 輝水鉛鉱 (MoS_2)

大気圏 大気 ($<2-10 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.06-3)、野菜 (0.03-5)、哺乳動物筋肉 (0.02-0.07)、哺乳動物骨
(<0.7)、海産藻類 (0.02-2)、海産魚 (1)

集積植物 *Grindelia fastigiata*? など

必須性 すべての生物に必須 (鉄酵素に含有)

毒性 植物に対しては $0.5-2 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ラットに対しては 5 mg/日 で害、 50 mg/日 で致死

水道法要監視項目目標値・水質要監視項目指針値 0.07 mg L^{-1} 以下、

総説 土壌・植物 高橋 (1976)、日本土壌肥料学会 (1988)

Edwards et al. (1995)、Adriano (2001)

〔化学的性質および特性〕

モリブデンはクロムおよびタングステンと同族の銀白色の金属であるが、自然界では単体の金属として存在することはない。その原子価はⅡ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵとなりうるが、自然界ではⅣとⅥとして存在することが多く、特にⅥが最も安定で土壌や水中での主要な形態である。

単体のモリブデンはきわめて硬い金属であり、モリブデンを加えると大きな強度が得られるのでステンレス鋼 ($1-6\% \text{ Mo}$) や、自動車やパイプライン用の特殊鋼の原料となっている。三酸化モリブデンは石油化学の触媒として使われており、モリブデン酸ナトリウムは不凍液の原料、顔料用の発色剤、染料媒染剤、金属表面処理剤、防カビ剤の原料などとして使われている。

モリブデンを含む鉱石は輝水鉛鉱 (molybdenite) などがある。モリブデン資源の半分はアメリカ合衆国にあり、コロラド、ニューメキシコ、ユタなどで産出する。その他にチリ、中国、カナダ、ロシアなどが産出国となっている (Adriano, 2001)。わが国では島根県の大東鉱山などで採掘されたが、現在は閉山となっている。これらの鉱山はモリブデンばかりでなく、ウラン鉱山としての可能性も調査された。

植物、動物にとって必須元素である。オーストラリア、ニュージーランドにはモリブデン欠乏土壌が広く分布しており、そのため植物の生産力はきわめて低かった。クローバーの生育がモリブデンによって著しく改善されることは南オーストラリアの Anderson (1946, 1956) が報告し、ニュージーランドでは牧草の生育が5倍にもなった写真が1953年に開か

れたモリブデンシンポジウムのニュースに掲載されている (Davies, 1953)。一方、ウシなどでのモリブデン中毒も知られており、このモリブデンシンポジウムでも報告されている。モリブデンの中毒は銅の欠乏を誘導して発生することから、家畜の栄養との関係で研究が多い。

〔地殻および土壌中における存在量〕

モリブデンの地殻中における平均含量は 1.5、堆積岩 2、土壌で 1.2 (0.1–40) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。

世界の土壌中のモリブデン含量については表 2.11.1 に挙げた (Kabata-Pendias, 2001)。わが国では、北海道空知中北部のジャモン岩に由来する土壌の非沖積土の平均で 1.5 (範囲 0.4–2.4) mg kg^{-1} 、沖積土 2 (0.8–8.8) mg kg^{-1} (水野・小林, 1971)、島根県出雲平野の水田土壌で 0.56–0.77 mg kg^{-1} (山根, 1985) などの報告がある。

表 2.11.1 土壌中のモリブデン含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ボドゾル・砂質土壌	オーストラリア	—	2.6–3.7	Tiller (1963)
	カナダ	1.5	0.40–2.46	Frank et al. (1979)
	ニュージーランド	—	1–2	Wells (1960)
	ポーランド	—	0.2–3.0	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ユーゴスラビア	—	0.17–0.51	Savic (1964)
	ロシア	1.5	0.3–2.9	Gorbacheva (1976)
レス・シルト質土壌	ニュージーランド	—	2.2–3.1	Wells (1960)
	中国	0.7	0.4–1.1	Liu, Zhu and Tang (1983)
	ポーランド	—	0.6–3.0	Kabata-Pendias and Pendias (1971)
	USA	2.5	0.75–6.40	Kubota (1975)
	ロシア	2.2	1.8–3.3	Gorbacheva (1976)
壤土質・粘土質土壌	イギリス	2.5	0.7–4.5	Ure et al. (1979)
	カナダ	1.7	0.93–4.74	Frank et al. (1979)
	マリ共和国	—	0.5–0.75	Aubert and Pinta (1977)
	ニュージーランド	—	2.1–4.2	Wells (1960)
	ポーランド	—	0.1–6.0	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	4.1	1.2–7.2	Kubota (1975)
	(西部州・中毒地)	5.8	1.5–17.8	Kubota (1975)
	ロシア	2	0.6–4.0	Gorbacheva (1976)
Fluvisols	インド	1.6	0.4–3.1	Raychaudhuri and Biswas (1964)
	チェコ共和国	3.1	2.8–3.5	Cumakov (1988)

	マリ共和国	—	0.44—0.65	Aubert and Pinta (1977)
	ユーゴスラビア	—	0.35—0.53	Savic (1964)
	ロシア	2.4	1.8—3.0	Gorbacheva (1976)
グライ土壌	オーストラリア	—	2.5—3.5	Tiller (1963)
	ダホメイ	3.0	—	Pinta and Ollat (1961)
	インド	—	1.1—1.8	Raychaudhuri and Biswas (1964)
	象牙海岸	—	0.18—0.60	Riadney (1964)
	ユーゴスラビア	—	0.52—0.74	Savic (1964)
	ロシア	1.3	0.6—2.0	Zyrin and Zborishchuk (1976)
レンジナ	インド	—	1.4—1.8	Lal and Biswas (1974)
	中国	1.9	0.32—7.35	Quiping et al. (1984)
	アイルランド	1	—	Fleming et al. (1968)
	ポーランド	—	1—3	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ユーゴスラビア	—	0.76—1.03	Savic (1964)
	USA	1.3	0.3—2.0	Kubota (1975)
	ロシア	1.4	0.6—1.9	Gorbacheva (1976)
栗色土・褐色土	オーストラリア	—	3.5—6.9	Tiller (1963)
	中国	2.3	1—4	Liu, Zhu and Tang (1983)
	アイルランド	—	<1—1	Fleming et al. (1968)
	ロシア	1.3	0.4—2.8	Zyrin and Zborishchuk (1976)
Ferrasols	インド	—	1.3—11.6	Lal and Biswas (1974)
	中国	2.3	1—4	Liu, Zhu and Tang (1983)
	象牙海岸	—	0.4—10.0	Riadney (1964)
	マダガスカル	—	2.5—17.0	Nolovic and Pinta (1970)
ソロンチャク	旧ソ連	2.4	0.9—5.7	Gorbacheva (1976)
	チェコ共和国	3	2.6—3.2	Cumakov (1988)
チェルノゼム	旧ソ連	2.6	1.6—4.6	Gorbacheva (1976)
	キルギス共和国	0.7	0.6—0.8	Mursaliyev et al. (1976)
草地土壌	旧ソ連	2.0	1.0—3.9	Gorbacheva (1976)
	チェコ共和国	1.5	1.4—1.7	Cumakov (1988)
Histosol・有機質土壌	カナダ	1.9	0.69—3.2	Frank et al. (1979)
	ロシア	1.2	0.3—4.6	Zyrin and Zborishchuk (1976)
森林土壌	ブルガリア	—	0.3—4.6	Aubert and Pinta (1977)
	中国	2.2	—	Fan et al. (1963)

	旧ソ連	3.1	0.2–8.3	Kovalskiy and Yarovaya (1966)
種々の土壌	イギリス	1.2	1–5	Ure and Bacon (1978)
	インド	—	0.013–2.5	Takkar (1982)
	イタリア	0.9	0.4–11.3	Bini et al. (1988)
	日本	2.6	0.2–11.3	Kitagishi and Yamane (1981)
	USA	2	0.8–3.3	Kubota (1975)
	ロシア	2.2	0.8–3.6	Zyrin and Zborishchuk (1976)

Kabata-Pendias, 2001.

〔土壌中における動態〕

土壌中のモリブデンは、一次または二次鉱物の結晶格子に固定された形態（非易溶性）、土壌に土壌構成成分に吸着された形態、有機物に吸着された形態、交換態、そして水溶性の形態として存在する。水溶性モリブデンは陰イオンを作るモリブデン酸となっている。水溶液中のモリブデンの安定領域については図 2.11.1 に示した (Adriano, 2001)。酸性領域では解離していないモリブデン酸 (H_2MoO_4) と一水素モリブデン酸 (HMoO_4^-) が主体であるが、pH 4.2 以上では陰イオンとして解離したモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) となる。 $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ 、 MoO_2^+ は土壌中では無視できる。図 2.11.1 下図に示した硫黄が共存する条件では MoS_2 も生成する (Adriano, 2001)。

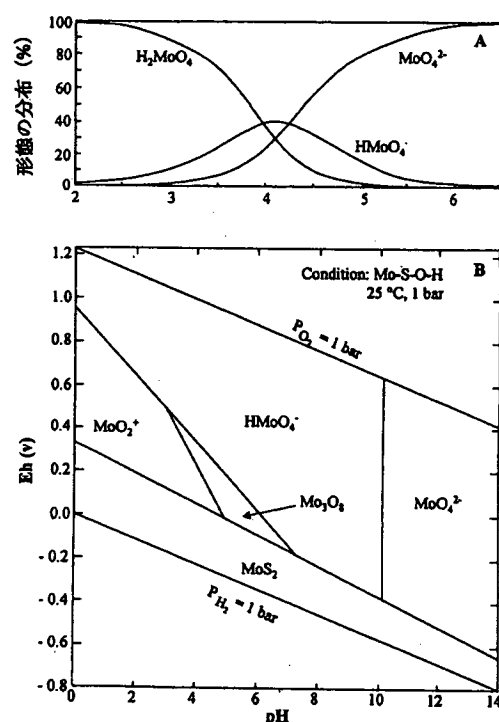
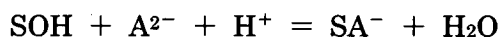


図 2.11.1 モリブデンの形態と pH (上 A 図)、および異なった Eh-pH におけるモリブデンの安定領域 $\text{Mo}=10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{S}=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (下 B 図) (Adriano, 2001)。

モリブデンは鉄・アルミニウム酸化物に強く吸着される。特に和水鉄酸化物にはアルミニウム酸化物、ハロイサイト、ノントロナイト、カオリナイトよりも強く吸着される。一般に陰イオンの吸着は酸化物表面のヒドロキシル基 (SOH) が陰イオン (A^{2-}) と次のように交換する反応で起こると考えられる。



この式が示すようにモリブデンの吸着は pH に影響され、pH が低下するとこの反応は右に進み陰イオンは吸着して溶液中から失われる。

また土壌粒子表面の密度 (表面積) も SOH の数に関係するので、これが陰イオンの吸着に影響することが理解できる。実際、高い比表面積をもつ結晶性の低い (非結晶性) 粘土鉱物にはモリブデンの吸着も多く、吸着量はカオリナイト < イライト < モンモリロナイトの順であった。強く吸着されたモリブデンは植物により吸収されにくくなる (Adriano, 2001)。

モリブデンの土壌吸着には土壌有機物の量も関係している。ヒストソル (有機質土壌) での吸着等温式では有機物が増加するとモリブデンの吸着も増加した。この有機物によるモリブデンの吸着の機構は難しいが、土壌中の鉄酸化物が有機物とモリブデンの間を橋渡ししている可能性が指摘されている (Adriano, 2001)。火山灰土壌ではモリブデンの吸着は主としてアロフェンおよび無定形ケイ酸アルミニウム・鉄化合物の存在によって起こり、有機物の存在量には影響されなかった (Adriano, 2001)。

わが国ではモリブデンの土壌吸着について佐伯・大垣 (2004) の研究がある。土壌 pH 4-7 ではモリブデンの吸着が起こるが、pH 8-12 では吸着が起きなかった。この吸着にはモリブデンの形態が関係しており、pH 10 以上で MoO_4^{2-} 、pH 4-10 では $HMoO_4^-$ が主体であった。モリブデンは土壌有機物中に沈殿物として取り込まれ、pH が低下するとこの腐植酸に取り込まれる量が増加する。

〔土壌-植物系における動態〕

植物中のモリブデン含量についてはデータ集録が行われ (農林水産技術会議、1977)、その復刻版はインターネットでみることができる (農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006)。

植物におけるモリブデンの役割 (Davies, 1953) は、1) 根粒菌の窒素固定に関与するニトロゲナーゼの構成元素、2) 硝酸還元酵素の構成元素になっている (渡辺、2002) ほか、アスコルビン酸の合成などに関与している (山崎、1966)。

モリブデンは植物の必須元素である。その必要量は微量元素の中ではニッケルとともに最も少ない元素であるが、過剰害の発生する濃度 (許容濃度) は大きい特徴がある (高橋 (英)、1976)。例えばモリブデン欠乏のカリフラワーでは植物体内濃度は $0.02-0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ であるが、 $Mo \ 10 \text{ mg L}^{-1}$ を含む水耕液中では体内濃度は 2000 mg kg^{-1} という高い濃度に達す

る。しかし特に過剰症状はみられなかった（高橋(英), 1976)。過剰 - 欠乏の限界濃度比は 10^3 以上であり、この濃度範囲は微量元素中では最も広い（渡辺、2002）。

欠乏の場合には特有の欠乏症が発生し、ダイコン、カリフラワーなどの鞭状葉 (whiptail) がよく知られているが、その他、コップ状葉、葉脈間黄化、黄斑病、矮化などがみられる（山崎、1966）。欠乏の場合にはモリブデンの施用効果は著しい。ただモリブデン欠乏は土壤中でモリブデンの絶対量が不足しているよりは、土壤の酸性化により可給性が低下している場合もあり、石灰施用をするとモリブデン欠乏もみられなくなる事例が多い（渡辺、2002）。

水耕栽培した水稻は培養液中で 1 mg L^{-1} 以上で生育が抑制され、分けつは減少、葉が小さくなり全体として暗褐色を帯び、下葉の先端は枯れ根の生育も不良となった。葉中で 2 mg kg^{-1} 以上でモリブデン過剰症が発現した（石塚・田中、1962）。この過剰発現時の葉中濃度はカリフラワー、ダイコンなどに比較するとかなり低い特徴がある。水田ではモリブデンの過剰症の発現程度は土性によって異なり、砂質土では激しい症状が発現するが、粘質土ではモリブデンを 2000 mg kg^{-1} 添加しても障害は現われなかった（野田ら、1994）。

土耕試験葉面散布または土壤施用したモリブデンの過剰発生については、ダイコン（山崎ら、1957；山崎・速水、1961）、カリフラワー（蟻川・松崎、1966；石阪、1967）、コマツナ、ダイズ、トウモロコシ、水稻（福島ら、1963）、ダイコン（石阪、1967）など多くの報告がある〔農環研インベントリーセンター（2006）から引用〕。これらの試験でモリブデン過剰の場合には植物体内のモリブデン濃度はきわめて高くなった場合があったが、それを摂取した場合の人間・家畜に対する影響については必ずしも考察されていない。

モリブデンが欠乏あるいは不足の場合にはモリブデンの施用（土壤施用のほか葉面散布）が行われる。モリブデン酸のナトリウム塩またはアンモニウム塩が使われることが多い。三酸化モリブデン (MoO_3) は酸性液にも溶解性は低いが、これを過リン酸石灰に混入して施用することはニュージーランドなどで行われた。ガラス状の資材であるフリット ($\text{Mo } 2-3\%$) もアメリカでは作られている（Murphy and Walsh, 1972）。

土壤施用のほか種子粉衣も効果があり（山崎、1966）、サブサハラ・アフリカでも勧められている（Haque, 2006）。

モリブデンが過剰になるとウシなどで銅の欠乏が誘導されることから、牧草中のモリブデン含量については多くの研究がある。放牧ウシに特にモリブデン中毒が認められない地域での牧草中のモリブデン含量については表 2.11.2 に、また中毒が認められた地域については表 2.11.3 にそれぞれ示した（Kabata-Pendias, 2001）。

表 2.11.2 放牧牛に中毒症状がない地域の牧草中の Mo 含量 (mg kg^{-1} 乾物)

国 名	イネ科牧草		マメ科牧草		文 献
	平 均	範 囲	平 均	範 囲	
ブルガリア	—	—	0.18	0.04—0.32	Ermolaev (1970)
カナダ	1.3	0.4—8.0	—	—	Doyle and Fletcher (1977)
チェコ共和国	0.3	—	—	—	Cumakov et al. (1970)
フィンランド	0.38	0.14—0.80	—	—	Ettala and Kossila (1979)
	0.45	0.23—0.91	0.70	0.20—1.3	Sillanpaa (1982)
ドイツ	0.33	0.08—1.04	0.80	0.21—5.0	Anke (1961)
	0.70	0.42—0.88	—	—	Pahl et al. (1970)
イギリス	—	0.5—4.0	—	—	Thornton (1977)
	0.56	0.25—1.47	—	—	Mitchell (1954)
アイルランド	—	0.18—0.77	—	0.28—0.52	Fleming (1968)
日 本	0.72	0.04—3.05	0.92	0.01—3.64	Takahashi et al. (1977)
ポーランド	0.33	<0.02—1.68	0.50	0.02—3.56	Kabata-Pendias et al. (1985)
スウェーデン	1.4	0.2—4.8	2.5	0.3—20.5	Karlsson (1961)
USA	—	0.5—2.0	1.8	<0.7—15.0	Shacklett et al. (1978)
	—	—	0.73	0.01—3.46	Kubota (1977)
ロシア	—	—	2.3	1.31—3.61	Ilyin (1973)

Kabata-Pendias (2001).

表 2.11.3 放牧牛に中毒症状が見られる地域の牧草中の Mo 含量 (mg kg^{-1} 乾物)

国 名	イネ科牧草		マメ科牧草		文 献
	平 均	範 囲	平 均	範 囲	
カナダ	4.0	0.6—17.0	5.2	1.0—20.0	Doyle and Fletcher (1977)
	5.0	2.4—12.0	5.4	4.8—6.0	Fletcher and Brink (1969)
イギリス	1.5	0.1—234	—	—	Thornton (1980)
スウェーデン	—	1—234	—	—	Karlsson (1961)
USA	3.7	0.7—6.8	26.6	18.9—39.6	Kubota (1975)
ロシア	—	10—50	—	—	Kovalskiy and Yarovaya (1966)

Kabata-Pendias (2001).

わが国においてもモリブデン中毒が発生している。島根県大原郡大東町のモリブデン鉱山の下流地域で和牛の被毛が白色になる障害が古くから知られていたが、林 (1955) はこの障害がモリブデンの過剰によることを明らかにした。この異常は硫酸銅の施用で回復し

た(林、1956)。この地帯の土壌、草類、水についてモリブデンおよび銅の含量を測定し(表 2.11.4)、モリブデンが過剰なことを確認した(林・八幡、1957)。和牛の障害発生土壌のモリブデンについてはさらに別の調査もある(青木・山本、1958)。

汚染地区の選鉱排水のモリブデンは $0.2-10.1 \text{ mg L}^{-1}$ であったが、非汚染地区の小川の水では $\text{tr.}-0.1 \text{ mg L}^{-1}$ であった(林・八幡、1957)。

表 2.11.4 モリブデン汚染地における土壌中モリブデン含量 (mg kg^{-1})

地 域	試 料	点数	Mo 含量
島根県大東町東阿用 (Mo 鉱山下流から 用水を引いた地域)	畦畔土壌	8	8.6-185
	水田土壌	5	tr.-11.1
	土 堤	6	2.6-27.5
	鉱さい	2	60.8-67.8
岐阜県白川村 (Mo 鉱山下流、ただし 牛の中毒は発生 していない)	河川敷	1	2.7
	畦畔土壌	1	4.6
	道ばた	3	tr.-5.6
島根県庄原地区 (鉱山の下流 20 km)	畦畔土壌	1	tr.
大国地区(非汚染)	水田土壌	3	tr.-0.6
中国農試(非汚染)	畑土壌	2	tr.-1.2

林・八幡 (1957).

表 2.11.5 モリブデン汚染地における植物体中 Mo および Cu 含量 (mg kg⁻¹)

地 域	試 料	点数	Mo 含量	Cu 含量
島根県大東町東阿用 (Mo 鉱山からの 用水)	野草/シロクロローバー	4	12.9-161	5.4-5.9
	ヤハズソウ	1	3.6	
	イネ科草	4	4.7-37	
	ミゾソバ	2	3.1-79	5.3
	スゲ類	1	16.2	6
	混合草	6	1.8-47.5	7.0-7.8
	レンゲ(水田裏作)	12	7.0-51.9	4.9-5.9
	イネわら(水田)	10	Tr-16.0	2.1-5.5
	野草/チュウゴクザサ	2	tr.	
	同 西阿用 野草/シロクロローバー	1	57.1	
	混合草	1	40.2	
岐阜県白川村 (Mo 鉱山下流)	野草/シロクロローバー	3	5.1-37.6	
	クズ	2	10.8-37.9	
	アカクロローバー	1	30.8	
	コマツナギ	1	260	
	ヌスビトハギ	1	17.6	
	メドハギ	1	tr.	
	ススキ	1	13.5	
	ママコノシリヌグイ	1	25.9	
	チガヤ・シバ	1	tr.	
島根県出東・庄原地区 (Mo 汚染地区)	野草各種	12	Tr-12.7	3.2-8.5
	同県能義郡 (Mo 汚染軽度地区)	23	Tr-14.8	3.5-8.8
同県 大国地区 (非汚染地区)	野草各種	25	tr-1.2	4.2-7.6
	レンゲ(水田裏作)	5	tr.	4.9-5.4
	イネわら(水田)	6	tr.	3.1-6.0
	中国農試(非汚染)	3	tr.	3.6-5.1
	レンゲ(畑)	2	tr.	5.6-5.7
	イネわら(市販)	2	tr.	5.4-5.5

林・八幡 (1957).

島根県横田町にある小馬木鉾山下流の水田では水口付近で水稻の下位葉から上位葉に向かって黄化、生育不良がみられ、この原因はモリブデンの過剰によることが明らかになった(山根、1985)。水田用水のモリブデン汚染は比較的軽微であるが、水田土壌中では水口で極端にモリブデン濃度が高く、水口から遠ざかるにつれて急激に低下した。鉾山活動の盛んなときに鉾山排水が混入した水をかんがいたためである(野田ら、1994)。その対策としては硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫黄華、およびセッコウの施用が有効であった(山根、1985)。これらの施用効果は主として土壌 pH の低下により土壌中モリブデンの溶解度が低下したことによるものであろう。

モリブデン過剰障害は兵庫県のセメント工場からの排煙からの石灰分の降下により土壌 pH が上昇してモリブデンの可給性が増大し、そのため牧草・野草でモリブデン含量が高まり家畜のモリブデン過剰症が発生した事例もある(小倉ら、1965)。

〔食品中の存在量〕

植物は外観的には過剰症状を表すことなくモリブデンを高濃度で吸収することができる。しかし食品中のモリブデン含量は表 2.11.6、表 2.11.7 に示す範囲では特に高い値となることはなかった。わが国では細貝・岡田(1976)が主に海外のデータを基に紹介している(日本土壌肥料学会、1988)。その一部を抜粋して表 2.11.8 に示した。

表 2.11.6 植物性食品中のモリブデン含量 (mg kg⁻¹)

植 物	部 位	新鮮物当たり	乾物当たり
スイートコーン	子実	0.045;0.22	0.18
ソラマメ	子実	—	0.9-1.6
ピー	子実	—	1.2-1.75
サヤインゲン	莢	0.23	2.1
ニンジン	根	<0.08;0.015	0.04
シュガービート	根	—	0.45—0.75
	葉	—	0.39
レタス	葉	0.005	0.074
キャベツ	葉	<0.099	0.85
ジャガイモ	塊茎	0.047	0.25;0.16
タマネギ	塊茎	0.024;0.016	0.24;0.16
トマト	果実	0.042;0.024	0.82
リンゴ	果実	0.0018	0.07
オレンジ	果実	0.014	0.11
チャ	葉	—	0.2—0.3

Kabata-Pendias (2001).

表 2.11.7 穀類子実中のモリブデン含量 (mg kg^{-1} 乾物)

穀類	国名	平均	範囲
オートムギ	カナダ	0.41	—
	チェコ共和国	0.69	0.59—0.84
	フィンランド	0.40	0.21—0.59
	USA	0.88	0.28—1.9
	ロシア	0.50	0.42—0.62
オオムギ	イギリス	0.29	—
	チェコ共和国	0.32	0.28—0.41
	フィンランド	0.33	0.19—0.49
	ノルウェー	0.16	0.02—0.59
	スウェーデン	0.79	0.54—1.00
	USA	0.92	0.58—2.4
	ロシア	0.72	0.69—0.75
コムギ	ポーランド	0.18	—
	チェコ共和国	0.32	0.18—0.42
	フィンランド	0.26	0.14—0.38
	ノルウェー	0.29	0.07—1.09
	ポーランド	0.35	0.20—0.60
	USA	0.49	0.08—1.1
	USA	0.64	0.40—1.1
(秋播き)	ロシア	0.64	0.26—1.31
(春播き)			
(秋播き)			
ライムギ	フィンランド	0.4	0.23—0.57
	ロシア	0.50	0.12—1.31
コメ	USA	0.66*	0.18—3.05

*新鮮物当たり.

Kabata-Pendias (2001).

表 2.11.8 食品中のモリブデン含量 (mg kg^{-1} 可食部)

食 品	Mo 含量	食 品	Mo 含量
野 菜	0.04–0.001	魚介類 淡水魚	0.06±0.0001
果物など	tr. –0.14	小エビ	0.03
穀類など	0.1–4.8	カニ	0.19
肉類 牛肉	0.45±0.13	イガイ	0.56
豚肉	0.12±0.002	鶏卵	0.22±0.0001
豚腎臓	3.68		0.84±0.024
羊肉	0.36±0.002	牛乳	0.025–0.05
鶏肉	0.59±0.021	油脂類	1.03–0.68
牛心臓	0.22±0.006	コーヒー・紅茶	0–0.13
	0.78±0.02	ビール・ワイン	0.04–0.06
豚心臓	0.20±0.007	ミネラル水 (mg L^{-1})	0.001–0.52
	0.79±0.025		
牛肝臓	2.71±0.06		
豚肝臓	2.78±0.05		

細貝・岡田 (1976) : 日本土壌肥料学会 (1988) より抜粋.

[動物における動態]

モリブデンは動物においても必須元素となっており、キサンチン酸化酵素、アルデヒド酸化酵素、亜硫酸酸化酵素などはモリブデンを構成元素とする酵素である。これらの酵素の中ではモリブデンは通常、 Mo (VI) として存在し、酸化還元反応の過程で Mo (IV) が生成する。植物の場合の硝酸還元、あるいは窒素の固定の場合もこのモリブデンの価電変化が利用されている (渡辺、2002)。

動物でのモリブデン過剰は銅の欠乏を誘導することによって発生する。ウシがもっとも鋭敏であり、次いでヒツジが弱い、ウマ、ブタは比較的モリブデンの過剰に強い (渡辺、2002)。このような家畜のモリブデン誘導銅欠乏はモリブデンが銅の排出を促進するためであり、硫酸銅の投与で予防、治療ができる (林、1956)。硫酸銅は銅の補給になるとともに硫酸イオンがモリブデンの尿中への排出を促進する。また家畜の還元的な消化管内で不溶性のチオモリブデン酸銅 (CuMoS_4) が生成し、モリブデンの体内への過剰吸収を抑制するからと説明されている (渡辺、2002)。

モリブデンの上限濃度は、すでに第 2.6 章に述べたように飼料中の銅濃度との関係で設定されているが、日本の飼料ではモリブデン含量は 7 mg kg^{-1} を超えることはない、銅の供与は 5 mg kg^{-1} (イギリスの飼養標準と同じ) でよいと考えられている (高橋 (達)、1978)。

ヒトではモリブデン欠乏で頭痛や吐き気などが報告され、過剰では関節の痛みや痛風のような症状を引き起こし、プリン体の代謝に関係している。許容上限摂取量は、14 歳以下の小児で 1 日当たり 0.06–0.2 mg、15–69 歳で 0.25 mg、70 歳以上で 0.2 mg である（厚生労働省、1999）。

飲料水からモリブデンを 2 年間取り込んだヒトの疫学的研究に基づいて、無毒性量（NOAEL）は 0.2 mg L⁻¹と報告された（厚生科学審議会、2003；環境省、2003）。河川や水道水から水質要監視項目の指針値を超える濃度のモリブデンは検出されていず、飲み水を摂取することにより人間の健康に対する影響はないと考えられている（環境省環境保健局環境安全課、2005）。平成 15 年に行われた飲料水の水質基準等の改正においてモリブデンは要検討項目（目標値 0.07 mg L⁻¹）になり（厚生科学審議会、2003）、改正された水質基準には入れられなかった（厚生労働省、2003）。

〔肥料中の存在量〕

リン鉱石中のモリブデンは 1–数 10 mg kg⁻¹、骨粉(22 点)で<100–200 mg kg⁻¹、石灰石 (275 点) で<5–15 mg kg⁻¹などの分析例がある（Swaine, 1962）。

野菜、果樹でモリブデン欠乏が多くみられることから野菜・果樹用肥料にはモリブデン酸塩を効果発現促進材として添加していることが多い。添加量は 500 mg Mo kg⁻¹程度である。

ニュージーランドではモリブデン入り過リン酸石灰が 1952 年から製造され、航空機散布も行われた（Davies, 1953）。

石炭の中には平均 3 (0.3–30) mg kg⁻¹含有されており（Bowen, 1979）、そのためフライアッシュには 44 (7–236) mg kg⁻¹、炉底灰には 14 (3–443) mg kg⁻¹となっている（Adriano, 2001）。モリブデンスラグ〔Mo 含量 2400 mg kg⁻¹、シュウ酸アンモニウム液（pH 3.3）可溶性 Mo 6.1 mg kg⁻¹〕が施用され効果が認められた（山崎・速水、1961）。他の鉱さいでは、高炉鉱さい 0–4.4 mg kg⁻¹、フェロマンガン鉱さい 1.8–4.1 mg kg⁻¹などの分析例がある（山崎、1966）。

下水汚泥中では 15.6 (1–76) mg kg⁻¹という報告がある（Adriano, 2001）。

2. 1 2 ニッケル (Ni) 原子量=58.71

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (0.5?), 玄武岩 (150)、ケツ岩 (68)、石灰岩 (7)、砂岩 (9)、土壌 (50)、
海水 (0.00058)、淡水 (0.0005)

ニッケルが多い岩石 硫化ニッケル、ガルニエライト、硫化鉄鉱に随伴

大気 ($<1-120 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (1-5)、野菜 (0.02-4)、哺乳動物筋肉 (1-2)、哺乳動物骨 (<0.7)、
海産藻類 (0.4-5)、海産魚 (0.1-4)

集積植物 *Cruciferae* の数種、*Flacourtiaceae*, *Loganiaceae* など

必須性 微生物・植物に必須 (ウレアーゼの構成元素)、哺乳動物でも必須元素

毒性 植物に対しては $0.5-2 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ネズミに対しては 50 mg 日^{-1} で害作用、発ガン性あり

水道水質管理目標値 0.01 mg L^{-1} 以下。

総説 土壌・植物 日本土壌肥料学会 (1987a)、McGrath (1995)、Kabata-Pendias (2001)、
Adriano (2001)

環境中 Shroeder et al. (1962)、IPCS (1991)

動物・人間 Nielsen (1971)

〔化学的性質および特性〕

ニッケルは銀白色で腐食しにくく展延性に富み加工しやすい金属である。メッキに使われ、ステンレススチールやニッケル鋼などの各種合金となり、変圧器、電池、触媒、硬貨などに使用範囲は広い。メッキ工業などから排水として放出され、汚泥などにも集積することがある。2003年度のPRTRデータによるとわが国では1年間に250トンが環境中に排出され、事業所内で埋め立て処分され、一部は河川、海、あるいは大気中に排出された。このほか事業所から廃棄物として5,700トンが移動された(環境省環境保健部環境安全課、2005)。

ニッケルは、以前は有害重金属として扱われることが多かったが、最近では植物・動物のいずれにおいても必須元素に認められ、その役割が注目されている。

〔地殻および土壌における存在量〕

ニッケルの地殻中含量は80、堆積岩で 52 mg kg^{-1} (Bowen, 1979) であるが、ジャモン岩などの(超)塩基性岩では含量が高い。ニッケルを構成成分とする鉱石には *garnierite* (Ni, Mg の水和ケイ酸塩、ニューカレドニア、ロシア、南アフリカなどでの主要鉱物)や硫化ニッケル (NiS) などがある。岩石中の含量はすでに表 1.2.1 に示した。

土壌中のニッケルは $50 (2-750 \text{ mg kg}^{-1})$ であるが (Bowen, 1979)、超塩基性岩の上に生成した土壌では $1000-5000 \text{ mg kg}^{-1}$ にも達する (Swaine, 1955)。0.5 M 酢酸可溶性ニ

ニッケルは通常の土壌では数 mg kg^{-1} であり、超塩基性岩から生成した土壌では 100 mg kg^{-1} にもなる。1 M 酢酸アンモニウム液可溶性ニッケルは通常の土壌では $<2 \text{ mg kg}^{-1}$ 、超塩基性岩から生成した土壌では 60 mg kg^{-1} であった (Swaine, 1955)。世界の土壌中におけるニッケル含量は表 2.12.1 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

ジャモン岩起源の土壌や、鉱山跡、金属処理工業などで汚染した土壌ではニッケル含量は高くなる。また汚泥施用によりニッケル含量が高くなっている土壌もあり、このような土壌 (表土) 中のニッケル含量については表 2.12.2 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

わが国の土壌のニッケル全量 (強酸分解性) および pH 4.5 酢酸アンモニウム液可溶性ニッケルは表 2.12.3 に示した (日本土壌肥料学会, 1987a)。

北海道中央部にある未風化および一次風化ジャモン岩では 1250–1800、ジャモン岩洪積土 800–750、同残積土 $800\text{--}1000 \text{ mg kg}^{-1}$ であった (水野・小林, 1971)。ジャモン岩に由来する土壌のニッケル含量についてはその他に長野、千葉、静岡、兵庫、山口、鳥取、高知などでの報告がある (日本土壌肥料学会, 1987a)。

表 2.12.1 土壌中のニッケル含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	オーストリア	—	1–1.5	Aichberger (1980)
	イギリス	20	3.5–110	Berrow and Reaves (1986)
	カナダ	8	1.3–34	Frank et al. (1976)
	ポーランド	7	1–52	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	33	9–62	Rauta et al. (1985)
	USA	13	$<5\text{--}70$	Shacklette and Boerngen (1984)
	旧ソ連	11	5–15	Lukashev and Pietukhova (1974)
	ニュージーランド	—	6–370	Wells (1960)
レス・シルト質土壌	ポーランド	19	7–70	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	17	5–30	Shacklette and Boerngen (1984)
	ベラルーシ	11	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
	ニュージーランド	—	3.6–44	Wells (1960)
壤土質・粘土質土壌	オーストリア	—	13–15	Aichberger (1980)
	ビルマ	50	27–91	Obukhov (1968)
	カナダ	23	3–98	Frank et al. (1976)
	ポーランド	25	10–104	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ルーマニア	44	24–60	Rauta et al. (1985)
	USA	21	5–50	Shacklette and Boerngen (1984)
	旧ソ連	24	—	Lukashev and Pietukhova (1974)

	ニュージーランド	—	9—110	Wells (1960)
氷河残積土	デンマーク	6	—	Tjell et al. (1979)
	アイルランド	—	5—25	Fleming et al. (1968)
	ポーランド	9	2.4—50	Czarnowska and Gworek (1987)
Fluvisols	オーストリア	26	20—30	Aichberger (1980)
	ベラルーシ	10	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
グライ土	オーストリア	6	—	Aichberger (1980)
	チャド	—	3—50	Aubert and Pinta (1977)
	旧ソ連	36	—	Prikhodko (1977)
レンジナ	オーストリア	39	—	Aichberger (1980)
	中国	92	2—450	Quiping et al. (1984)
	アイルランド	—	20—45	Fleming et al. (1968)
	ポーランド	21	7—41	Sapek and Sklodowski (1976)
	USA	18	<5—70	Shacklette and Boerngen (1984)
栗色土・褐色土	オーストリア	18	6—25	Aichberger (1980)
	ビルマ	23	12—39	Obukhov (1968)
	アイルランド	—	10—20	Fleming et al. (1968)
	ルーマニア	32	11—61	Rauta et al. (1985)
	旧ソ連	20	10—34	Ogoleva and Tcherdakova (1980)
ソロンチャク・ソロネツ	ビルマ	55	32—72	Obukhov (1968)
	チャド	—	10—50	Aubert and Pinta (1977)
	マダガスカル	—	30—80	Nolovic and Pinta (1970)
	旧ソ連	25	10—76	Alikhanova et al. (1977)
チェルノゼム	USA	20	7—70	Shacklette and Boerngen (1984)
	旧ソ連	30	14—40	Mursaliyev et al. (1976)
草地土壌	旧ソ連	42	27—75	Prikhodko (1977)
Histosol・有機質土壌	カナダ	29	6.6—119	Frank et al. (1976)
	デンマーク	4	1.9—5	Tjell et al. (1979)
	ポーランド	9	0.2—50	Boratynski et al. (1971)
	USA	12	5—50	Shacklette and Boerngen (1984)
	ベラルーシ	5	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
森林土壌	中国	51	—	Fang et al. (1963)
	USA	22	7—100	Shacklette and Boerngen (1984)
	旧ソ連	33	22—55	Prikhodko (1977)

種々の土壌	オーストリア	21	6-38	Aichberger (1980)
	イギリス	23	—	Ure and Bacon (1978)
	カナダ	20	—	McKeague and Wolynetz (1975)
	チャド	—	3-30	Aubert and Pinta (1977)
	デンマーク	8	—	Tjell et al. (1979)
	ドイツ	19	—	Isermann (1977)
	イタリア	14	5-3240	Bini et al. (1988)
	日本	28	2-660	Kitagishi and Yamane (1981)
	マダガスカル	20	—	Nolovic and Pinta (1970)
	ポーランド	9	1.3-68	Kabata-Pendias and Wiacek (1985)
	ルーマニア	15	5-25	Bajescu and Chiriac (1962)
	USA	19	<5-150	Shacklette and Boerngen (1984)

Kabata-Pendias (2001).

表 2.12.2 ニッケルが富化または汚染した表土のニッケル含量 (mg kg^{-1} 乾土)

場所または汚染源	国 名	Ni 含量	文 献
ジャモン岩上にできた土壌	オーストラリア	770	Severne (1974)
	ニュージーランド	1700-5000	Lyon et al. (1968)
	ローデシア	3563-7375	Nielsen et al. (1977)
鉱山廃棄物	イギリス	2-1150	Grove and Elis (1980)
金属処理工業 (腐植層)	カナダ	206-26000	Freedman and Hutchinson (1980)
	イギリス	500-600*	Ashton (1972)
	ロシア	304-9288	Barcan and Kovnatsky (1998)
	スウェーデン	26-36	Tyler (1972)
汚泥施用土壌	イギリス	23-846	Beckett et al. (1979)
	オランダ	31-101	Hemkes et al. (1980)
	ドイツ	50-84	Diez and Rosopulo (1976)

*HCl可溶性.

Kabata-Pendias (2001).

表2.12.3 わが国の農耕地および周辺林地土壌のニッケル含量(mg kg⁻¹ 乾土)

		点数	平均値	中央値	95%値	最大値
ニッケル全量						
表層土	水田	231	27.4	20.5	87.1	1399
	畑	166	27.6	19.5	71.6	618
	樹園地	54	34.3	15.9	212.2	297
	林地	236	27.7	17.8	79.5	3801
	全体	687	28.5	1910.0	81.3	3800
	(樹園地を除く)	633	28.0	19.3	79.5	3800
下層土	水田	231	29.3	18.4	81.8	1062
	畑	166	30.3	21.6	101.1	658
	樹園地	54	35.7	13.0	256.6	314
	林地	236	31.2	21.0	86.8	4496
	全体	687	31.6	19.5	88.0	4496
	(樹園地を除く)	633	31.3	20.0	83.9	4496
酢酸アンモニウム(pH4.5)抽出態ニッケル						
表層土	水田	231	0.91	0.50	4.95	52.1
	畑	166	1.17	0.32	4.15	29.0
	樹園地	54	0.72	0.50	1.55	5.5
	林地	236	0.62	tr.	3.24	68.1
	全体	687	0.86	0.30	3.41	68.1
	(樹園地を除く)	633	0.93	0.30	3.72	68.1
下層土	水田	231	0.89	0.30	5.00	45.5
	畑	166	0.89	tr.	3.30	20.6
	樹園地	54	0.34	0.20	1.15	4.5
	林地	236	0.50	tr.	2.65	46.6
	全体	687	0.77	0.20	3.08	46.6
	(樹園地を除く)	633	0.80	tr.	3.35	46.6

全量は三混酸による分解法、抽出態は酢酸アンモニウム(pH4.5, 0.2 M)による。

日本土壤肥料学会(1987a)。

〔土壌中における動態〕

一次鉱物中のニッケルは土壌の生成過程で比較的速く消失し、軽鉱物、シルト、粘土画分に多くなる(水野、1979)。ニッケルの移動性が高い土壌は、粘土含有量、遊離酸化鉄、pH、土壌表面積の小さい土壌であった(日本土壤肥料学会、1987)。酸性土壌ではニッケ

ルは2価の陽イオンとして存在し、中性から弱アルカリ性では1価の水酸化イオン〔Ni(OH)⁺〕に変化する。土壌への吸着はpHの上昇とともに増加し4.5で吸着率は100%に達し、さらにpHを高め8以上になると再び脱着する（前出、図1.3.2）（北海道農試土肥4研、1976；日本土壌肥料学会、1987a）。

ジャモン岩質土壌において交換性ニッケル（pH7.0酢酸アンモニウム液可溶性）は土壌pHと負の相関があった（図2.12.1，水野、1979）。このようにpH8まではpHの上昇により土壌溶液へのニッケルは減少することから、ニッケル過剰害がみられる場合には石灰施用の効果がある。

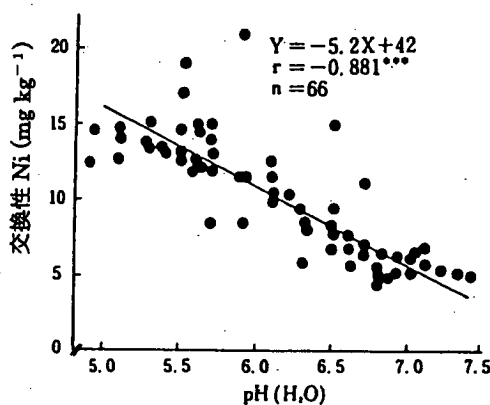


図2.12.1 交換性ニッケルに及ぼす土壌pHの影響（北海道のジャモン岩質土壌66点）
（水野、1979；日本土壌肥料学会、1987）。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中のニッケル含量についてはデータ集録が行われ（農林水産技術会議事務局、1977）、その複製版はインターネットでみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。

水耕法で比較すると、水稻に対するニッケルの毒性は銅よりも弱く、コバルト、亜鉛、マンガンよりも大きく、金属の電気陰性度または錯結合安定度の順位と一致した（茅野、1970）。

ジャモン岩質土壌ではニッケルが5000 mg kg⁻¹にも達し、その害作用により植物の生育不良がみられることがある。クロムもこのような土壌では多いが、溶解性が低く生育障害の直接の原因とはなりにくい。ニッケルが多い土壌ではミカンなどに亜鉛欠乏が誘導されている可能性も指摘された（藤原・菊池、1950）。

ジャモン岩質土壌地帯の調査ではニッケルの過剰害が発生しやすい植物は、キャベツ、ハクサイ、エンバクなどであり、害が発生しにくいのはジャガイモ、トウモロコシ、水稻などであった（水野・小林、1971）。過剰害は土壌中の交換性ニッケルが目安になり、キャベツでは5 mg kg⁻¹以上、エンバクでは10 mg kg⁻¹以上で害が発生するが、ジャガイモ

では 50 mg kg^{-1} 以上でもあまり顕著ではなかった。

水耕栽培でニッケル耐性の強弱を 18 種の作物について調査した結果は下記のものであった (田中ら、1978)。

耐性强：オオムギ、水稻、エンドウ、トウモロコシ、バレイショ、トウガラシ、
シュンギク

耐性中：アズキ、キュウリ、ニンジン、シュガービート、エンバク、キャベツ、
レタス

耐性弱：トマト、ダイコン、ハクサイ

ニッケル過剰の場合には鉄欠乏が誘導されて (茅野、1968) 障害となるので、ニッケルとともに鉄を吸収できる植物では障害が発生しにくいと考えられる。

環境庁水質保全局ではニッケルの土壤汚染環境基準設定調査に係る試験を北海道、三重県、鳥取県、大分県に委託して行い、その結果は日本土壤肥料学会で取りまとめた (日本土壤肥料学会、1987b)。ジャモン岩土地帯におけるコムギに対するニッケルの過剰は土壤の 0.01 M EDTA 可溶性ニッケルで解析でき、一方水稻では 0.2 M 酢酸アンモニウム液 ($\text{pH } 4.5$) 可溶性ニッケルで相関がみられた。土壤に硫酸ニッケルまたは硫化ニッケルを添加したポット試験では 0.2 M 酢酸アンモニウム液 ($\text{pH } 4.5$) 可溶性 $\text{Ni } 59\text{--}117 \text{ mg kg}^{-1}$ 、 0.1 M 塩酸可溶性 $\text{Ni } 89\text{--}177 \text{ mg kg}^{-1}$ で生育害がみられ、玄米中の Ni 濃度は最高 15 mg kg^{-1} になり自然賦存濃度を越えていた (日本土壤肥料学会、1987b)。

ニッケル工場廃水中のニッケルによる汚染については、精錬所近傍、メッキ工場、鉱山廃水などの局地的な汚染、道路周辺の汚染などが報告された (日本土壤肥料学会、1987a)。

植物体中のニッケル含量は $1\text{--}5 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度といわれ (Bowen, 1979)、表 1.4.1 に示したわが国で生育する植物で平均 3.4 mg kg^{-1} であった (西村・高橋、1981)。ただしニッケル汚染土壤で生育した場合にはニンジン根で 19 mg kg^{-1} 、同葉で $24\text{--}31 \text{ mg kg}^{-1}$ 、ホウレンソウ根で $10\text{--}40 \text{ mg kg}^{-1}$ 、同葉で 8 mg kg^{-1} という値が報告されている (水野・小林、1971；日本土壤肥料学会、1987a)。

ニッケルの過剰害の研究に比較してニッケルの必須性の研究はやや遅れた。ニッケルが微生物ウレアーゼに含まれていることはかなり古くから知られていたが、1975 年に Dixon がナタマメのウレアーゼがニッケルを構成成分とする金属酵素であることを明らかにし、その存在がウレアーゼ活性の発現に必須なことが明らかになった。その後、懸濁細胞培養で尿素のみを窒素源としたときにニッケル無添加では生育が劣ることが報告されたが、高等植物で同様な条件でニッケル欠乏の影響が現れることは嶋田ら (1980a、1980b、1986) が世界で最初であった。彼らは窒素源を尿素としてトマト、ダイズ、キュウリ、オオムギなどを水耕栽培すると、ニッケル無添加では植物葉の周辺に吸収された尿素が集積しクロロシスが発生しやがて壊死に至ることを発見した。ニッケルを添加するとウレアーゼ活性

が高まり、障害は発生しなかった。

このようにニッケルは植物中酵素の活性に密接に関係していることから高等植物の必須元素でないかと論議された。嶋田ら (1986) はコバルトを高濃度で与えるとやはりウレアーゼ活性が高まることからニッケルほどではないが一部その役割を代替すると考え、Arnon - Stout が提案した必須元素としての 3 条件のうちの「その元素のみに特異的でなければならない」を満たしてないと謙虚に考え必須元素とあえて主張しなかった。その後、世界的にニッケルについての知見が多く集積するようになり、1987 年ころには国際的にニッケルが植物の 17 番目の必須元素として認められるようになった (高橋(英)、1998; 渡邊、2005)。

ニッケルは高等植物ではウレアーゼ活性の発現に関与しているが、微生物においてはウレアーゼ以外にヒドロゲナーゼ、一酸化炭素デヒドロゲナーゼ、メチルコエンザイム・M・レダクターゼなどの活性にも関係している。

ニッケルについては古くから集積植物が知られており、ジャモン岩地帯には特異的にニッケル濃度が高い植物が存在する。Yamagata and Murakami (1958) はリョウブがコバルトとニッケルを集積することを発見し、この樹木を指標植物としてニッケルなどの探鉱に用いる可能性を提起した (第 2.4 章、表 2.4.5 参照)。

超塩基性岩地帯 (高度 1000–1500 m) で生育するタカネグンバイ (*Thlaspi japonicum*) の葉身中に平均 1500 mg kg^{-1} のニッケルが含まれており、このような超ニッケル集積植物の葉身中ではニッケル・ジメチルグリオキシム錯体として存在していた (水野ら、2001)。ジメチルグリオキシムはニッケルの特異的な沈殿試薬として有名な化合物であるが、これがそのまま天然の化合物として発見されたのは注目される。

Thlaspi 属は生体量が大きくなりにくい欠点があるが、アメリカでは遺伝子組み換えにより生長量の大きな植物に改良してニッケルを回収する技術が研究されており、phyto-mining と名付けられている (Chaney、2003: つくば市で開催された研究会での口頭発表)。

なおアメリカ・イリノイ大学 Morrow Plots における長期連用試験圃場で生産されたトウモロコシおよびダイズのニッケル含量についてはすでに表 2.3.9 (第 2.3 章) に示した (Mortvedt and Beaton, 1995)。重過リン酸石灰を連用しても作物中のニッケル含量は低下 (子実の肥大による希釈効果) しており、増加することはなかった。

〔食品中の含量〕

食品中のニッケル含量は通常 0.5 mg kg^{-1} 以下である。ココア、ダイズ、ある種のマメ類、ナッツ、オートミール中ではかなり高い含量となることがある。一般に植物性食品では動物性食品よりニッケル含量が高い。

アメリカ FDA における 1984 年の全食事調査によると、全食品中 91% はニッケル含量は 0.4 mg kg^{-1} 以下であり、66.2% は 0.1 mg kg^{-1} 以下であった (Pennington and Jones, 1987)。ニッケルが 1 mg kg^{-1} を超えていた食品は 7 種類に過ぎず、最も高かったのはナッツ類、マメ科食品、チョコレート含有食品、缶詰食品および穀物類であった (IPCS, 1991)。

イギリスにおける全食事中ニッケルの調査によると、ナッツ類で最も高い (2.9 mg kg^{-1})

が、寄与度で高いのは砂糖・砂糖漬の 25%であった。穀物類では 0.12 mg kg^{-1} であり、寄与度は 11%と推定された。

わが国における食品中のニッケルの調査はあまり多くないようであり、わが国のデータに海外のものを加えて作った表（日本土壌肥料学会、1987）から食品の種類ごとにまとめて表 2.12.4 に示した。

ヒトのニッケル摂取量は食習慣により変わるがおおよそ $100 \sim 300 \text{ } \mu\text{g 日}^{-1}$ である（IPCS, 1991）。Schroeder et al. (1962) は多数の食品を分析しアメリカ人の平均摂取量を $300 \sim 600 \text{ } \mu\text{g 日}^{-1}$ と推定したが、この値はその後の研究に比較するとやや高いといわれ（IPCS, 1991）、アメリカ人の摂取量としては $165 \text{ } \mu\text{g 日}^{-1}$ （Myron et al., 1978）あるいは $200 \sim 300 \text{ } \mu\text{g 日}^{-1}$ （Clemente et al., 1980）、イギリスでは $250 \sim 270 \text{ } \mu\text{g 日}^{-1}$ （Smart and Sherlock, 1987）などの推定値がえられている。

イギリスの全食事調査によると、ニッケルの負荷は青少年グループでわずかに WHO が示した TDI ($5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{日}^{-1}$) を越えた。しかし TDI には安全ファクターをみていることから現在のところ食品中のニッケルが健康に害作用を及ぼすことはなさそうだと結論された（FSIS, 2004）。

表 2.12.4 食品中のニッケル含量 (mg kg^{-1} 現物)

食 品	Ni 含量	食 品	Ni 含量
穀物	玄米	魚介類 淡水魚	n.d.-0.9
	精白米	海産魚	0.02-5.2
	コムギ(穀粒)	貝類	0.62-3.8
	オオムギ(穀粒)	ワカメ	0.48-5.8*
	ライムギ(子実)	肉類 牛肉	0.22
	オートムギ	豚肉	0.02
	ハダカムギ(子実)	鶏卵	n.d.-0.03
野菜	葉菜類	濃縮ミルク (エバミルク)	0.03
	果菜類	飲み物 紅茶	7.6
	根菜類	ココア	5.0
	マメ類	コーヒー	0.10-0.26
果実	ミカン	中国茶	0.51-0.65
	リンゴ	ビール	0.01
	ブドウ	ワイン	0.09-0.12

日本土壌肥料学会 (1987) から抜粋。

〔人間・動物に対する影響〕

ニッケルが実験動物の栄養で欠乏となるかはニッケルを含まない飼料ときわめて正常な生育環境が必要である。飼料などにニッケルは微量ながら含有されているので現実にはニッケル欠乏が生ずることはまずないと考えられる。しかし多くの酵素活性の増大にニッケルは関係している（同時に多くの酵素の阻害にもなる）。造血、脂質の代謝などに関係し、RNAにも存在しており、哺乳動物では必須元素と考えられている（Nielsen, 1971 : Horvath, 1976）。

ニッケルの毒性は化学形態により大きく異なる。揮発性化合物であるニッケルカルボニル〔Ni(CO)〕は吸入により肺水腫を起しもっとも毒性は強い。その他の無機塩類の急性毒性は低い。ニッケル金属はヒトに対して接触性アレルギーを起す(IPCS, 1991)。

ニッケル化合物は変異原性試験では陰性であった。発ガン性はニッケル精錬所の作業者にのみ呼吸器で認められた。この原因は粉じん中の高濃度のニッケル酸化物と二硫化三ニッケルを吸入したからと考えられている。また水溶性ニッケル化合物も他のニッケル化合物と相互作用を起し、発ガン性を高める可能性があると言われている。

国際ガン研究機関（IARC）では、ニッケル化合物をひとつのグループとして評価し、グループⅠ（ヒトに対して発ガン性がある）に、金属ニッケルをグループⅡB（ヒトに対して発ガン性があるかもしれない）に分類している。

WHO ではラットに硫酸ニッケルを2年間、飼料に混入して試験した結果から、臓器重量に変化が認められない無毒性量（NOAEL）を体重 1 kg 当たり 5 mg 日⁻¹とした。水道水質管理目標値（暫定値）はこの NOAEL から耐容 1 日摂取量（TDI）を体重 1 kg 当たり 0.005 mg 日⁻¹と算出して設定した（環境省環境保健部環境安全課、2004）。

〔肥料中における存在量と規制〕

ニッケルは肥料ではジャモン岩を原料とする肥料で多い。その含量は原料のジャモン岩の組成と肥料製造時の配合比によって変わる。熔成リン肥の場合、Ni 2000 mg kg⁻¹のジャモン岩を使うと（リン鉱石 700 kg + ジャモン岩 450 kg から熔成リン肥 1000 kg を製造）、製品中の Ni は 900 mg kg⁻¹以上となる。

リン鉱石中のニッケルは通常、数～数 10 mg kg⁻¹であるが、火成岩由来のアパタイトでは 50～500 mg kg⁻¹である。窒素肥料、カリウム肥料では少なく 1 mg kg⁻¹以下のことが多い。石灰石では産地によるが 100 mg kg⁻¹以下である。フライアッシュでは数～数 10 の分析値が記録されている。

高炉鉱さいでは 5～10 mg kg⁻¹などと報告されており、ニッケル精錬鉱さい、アスベスト副産物などでは数 1000 mg kg⁻¹に達することがある（Swaine, 1962）。このように鉱さいでは種類によってニッケル含量が高くなることから、その量が、可溶ケイ酸 20%以上のケイ酸質肥料では可溶ケイ酸 1%当たり 100 mg kg⁻¹、最大限度 2000 mg kg⁻¹などと制限されている。

汚泥でもニッケル含量は平均して 17（し尿汚泥）～230 mg kg⁻¹（工場由来汚泥）であ

り、メッキ廃液などが混入し高くなることがある。そのため平成 12 年から汚泥などでは 300 mg kg^{-1} (乾物当たり) と規制がかけられた。この値は鉍さいなどの規制値を基にして設定された。

欧米での汚泥中のニッケルの規制値は $30 \sim 200 \text{ mg kg}^{-1}$ (乾物当たり) であり、ニッケルに対してより厳しい見方をしている。すなわち、アメリカ、イギリスでは汚泥中の重金属について亜鉛、銅、ニッケルに一定のファクターを掛けその合計量を亜鉛当量として、この値で規制を設定したことがある。このファクターは亜鉛 1、銅 2 に対してニッケルに 3 (アメリカ) または 6 (イギリス) としており、亜鉛、銅よりも規制値はきつい (越野、1991)。なおこの亜鉛当量の規制値は土壌施用の場合に適用され、あくまでも経験的なものである。水耕試験 (茅野、1968 など) での毒性の強さとは必ずしも一致しない。亜鉛当量はイギリス、合衆国では現在使われていない (第 6.3 章参照)。

汚泥中のニッケルは通常 100 mg kg^{-1} 以下であり、それ以上になるのは特定の工場排水に関係している。したがって土壌中での無用なニッケルの集積を避ける見地からは公定規格の規制値 (300 mg kg^{-1}) はやや高いと考えられる。

2. 1 3 鉛 (Pb) 原子量=207.19

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (24)、玄武岩 (3)、ケツ岩 (23)、石灰岩 (5.7)、砂岩 (10)、土壌 (35、汚染土壌)、海水 (0.00003)、淡水 (0.003、汚染された水)

鉛が多い岩石 方鉛鉱 (硫化鉛)、炭酸鉛、硫酸鉛

大気圏 大気 ($0.6-13200 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (1-13)、野菜 (0.2-20)、哺乳動物筋肉 (0.23-3.3)、

哺乳動物骨 (<3.6-30)、海産藻類 (2-40)、海産魚 (0.001-15)

集積植物 地衣類 *Stereocaulon pileatum*、植物 *Amorpha canescens*,
Minuartia verna など

毒性 植物に対しては $3-20 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ヒトに対しては 1 mg/日 で害作用、 10 g/日 で致死

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.01 mg 以下、土壌含有量基準 150 mg kg^{-1} 以下、

水道水質基準 0.01 mg L^{-1} 以下、

水質環境基準・地下水環境基準 0.01 mg L^{-1} 以下、

排水基準 0.1 mg L^{-1} 以下、

総説 土壌・植物 日本土壌肥料学会 (1989)、Davies (1995)、Kabata-Pendias (2001)、
Adriano (2001)

環境中 Lagerwerff (1972)、鉛 (IPCS、1977)、環境中の鉛 (IPCS、1989)、
無機鉛 (IPCS、1995)

動物・人間 Schroeder and Balassa (1961)

〔化学的性質および特性〕

鉛は柔軟で銀灰色の金属であるが空気に触れるとすぐ酸化されて灰色 (鉛色) になる。精錬、加工が容易であり、腐食に対してきわめて強いことからその利用は古くから広範囲に行われ、それにつれてその毒性も比較的早くから知られていた (Eisenbud, 1978; 山形訳、1981)。ローマ貴族が衰勢となった原因のひとつに鉛中毒が挙げられているが、彼らは純度が低く鉛を含む金属製品を使っていたとともに、ブドウ酒を甘くするために鉛糖 (酢酸鉛) を添加して飲んでいたのであるといわれている。化粧品 (おしろい) による鉛中毒 (鉛白、酸化鉛) も有名である。もちろん現在はこのような鉛の使用は禁止されている。

環境中の鉛は自然源と人為源に分けられる。全地球的には、自然源としては岩石の風化と火山からの排出があり、年間 $1 \text{ 万 } 9000 \text{ トン}$ と見積もられている。これに対して人為源である採鉱、精錬および鉛の消費 (年間 300 万 トン と推定) から排出される量の合計として $12 \text{ 万 } 6000 \text{ トン}$ と見積もられ (IPCS, 1995)、人為源が 6.6 倍となっている。2003 年度の PRTR データによるとわが国における環境への放出量は約 1 万 トン となっている (環境省

環境保健部環境安全課、2005)。そのほとんどが非鉄金属製造業であり、大部分埋め立て処分された。さらに廃棄物として7,700トンが事業所から移動された。

かつて鉛が環境に放出される量として多かったのは加鉛ガソリンの使用による自動車排ガスであり、交通量の多い都会、高速道路の周辺での汚染があった。(現在わが国ではガソリンへの鉛の添加は禁止されている)。ただヒトに対する負荷のほとんどは食品に由来する鉛と考えられている。ただ土壌に水溶性鉛化合物を添加しても植物が吸収して地上部で高濃度に集積することはあまりない。ただし根部では植物乾物生産量に影響がなくても含量が高まることがある。植物では、吸収した鉛とともに大気降下物の葉面への沈着にも留意すべきである。

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻中の鉛含量は 14 mg kg^{-1} 、堆積岩で 19 mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。岩石ではしばしば K、Ba、Ca などと同型置換をしている。

非汚染土壌中の含量は $12 (2-300) \text{ mg kg}^{-1}$ である (Bowen, 1979)。世界各国での鉛含量については表 2.13.1 に示した (日本土壌肥料学会、1989)。土壌中の鉛含量は汚染のない田園地帯では $1-30 \text{ mg kg}^{-1}$ のことが多く、岩石の風化に由来するものであり地殻中の平均値とほぼ同程度である。ただし鉛の多い岩石に由来する土壌では数 $100 \sim$ 数 1000 mg kg^{-1} に達する。

表 2.13.1 土壌中における鉛の含量 (mg kg^{-1})

地 域	平均値	範 囲	文 献
世界	15-35	<10-300	Adriano (1986)
USA	19-20	<10-900	Adriano (1986)
イギリス/スコットランド	14	2.5-85	Reaves and Berrow (1984)
ウェールズ	40	<1-239	Bradley et al. (1978)
カナダ	20	5-50	McKeague and Wolynetz (1980)
オントリオ	14.1	1.5-50	Frank et al. (1976)
ロシア	12		Nriagu (1980)
中国	17-24		楊・久保井 (1989)
アフリカ各国	12-21		Nriagu (1980)
ヨーロッパ各国	10-21		Nriagu (1980)
ニュージーランド	16		Nriagu (1980)
南極	8		Nriagu (1980)

日本土壌肥料学会 (1989).

わが国の土壌中の鉛含量については環境庁が行った調査を表 2.13.2 に示した。樹園地で 700 mg kg^{-1} を越す高い値がみられた。果樹園ではかつて農薬のヒ酸鉛が使われていたが、その場合には高濃度の鉛（およびヒ素）が土壌中で見出される。農薬散布量は年当たり 10 kg Pb ha^{-1} にも達しており、土壌中鉛含量は 500 mg kg^{-1} を越える例は世界の他の国でもみられる (McLaughlin et al., 1998) (第 3. 1 章 ヒ素の項参照)。

表 2.13.2 わが国の土壌中の鉛含量 (mg kg^{-1})

土 壌	中央値	95%値	範 囲
全体	18.7	41.7	2.5-704
除く樹園地	18.1	38.2	2.5-78.4
水田	20.3	43.2	5.0-74.9
畑	15.9	36.1	2.5-44.6
樹園地	28.1	352	7.1-704
林地	17.1	37.7	3.8-78.4
砂丘未熟土	9.8	19.8	4.7-19.3
火山灰土	18.1	45.0	3.3-704
褐色森林土	20.0	39.7	4.2-149
湿性台地土	14.3	31.7	5.7-53.9
赤黄色土	22.5	43.5	5.0-296
低地土	18.8	40.2	2.5-78.4
黒泥・泥炭土	17.2	49.6	6.7-20.7

日本土壌協会 (1984): 日本土壌肥料学会 (1989).

都市周辺の土壌中の鉛含量は変動幅が大きく、アメリカ合衆国での調査では都市の公園土壌で $200 \sim 3300 \text{ mg kg}^{-1}$ (EPA, 1989)、イギリスでは 14100 mg kg^{-1} (Culbard et al., 1988) という高濃度が報告されており、最高で 15 g kg^{-1} になりうると指摘されている (Davies, 1995)。高速道路周辺土壌での鉛の集積も各所で報告され、交通量、道路からの距離との関係が明らかになっており、汚染程度は高速道路からの距離により指数関数的に減少する (Lagerwerff, 1972; IPCS, 1989; Davies, 1995)。

汚染土壌中における鉛含量については表 2.13.3 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 2.13.3 土壌表層における鉛汚染の事例 (鉛含量 mg kg^{-1} 乾土)

汚染源	国 名	平均値(範囲)	文 献
旧鉱山	イギリス	51-21546	Davies (1977)
非鉄金属鉱山	イギリス	170-4563	Davies (1977)
	ドイツ	>300	Kick et al. (1980)
	USA	15-13000	Huff (1976)
	旧ソ連	21-3044	Niyazova and Letunova (1981)
金属精錬所	カナダ	291-12123	John et al. (1975)
	ベルギー	137-14000	Scokart et al. (1983)
	ギリシャ	1250-18500	Nakos (1979)
	オランダ	628-1334	Harmsen (1977)
	日 本	53-2100	Asami (1988)
	ノルウェー	104	Singh and Steinnes (1976)
	ポーランド	2480-8000	Maneck et al. 1981)
	ルーマニア	3170	Rauta et al. (1985)
	USA	500-6500	Miesch and Huffman (1972)
	ドイツ	3074	Lux et al. (1986)
	ザンビア	92-2580	Nwankwo and Elinder (1979)
	ロシア	1612-3640	Wazhenin and Bolshakov (1978)
電池製造所およびその跡地	チリ	881-1058	Schalscha et al. (1987)
	ポーランド	93-3800	Biernacka (1985)
	USA	135000	Trnovsky et al. (1987)
都市公園および都市近郊	カナダ	6-888	Ormrod (1978)
	イギリス	270-15240	Baltrop (1975)
	ジャマイカ	10-897	Johnson et al. (1996)
	ポーランド	165-12750	Uminska (1988)
	ドイツ	127-388	Kabata-Pendias and Bruemmer (1991)
	USA	218-10900	Elfving et al. (1978)
汚泥施用土壌	イギリス	175-3916	Beckett et al. (1979)
	日本(水田)	60-253	Kitagishi and Yamane (1981)
	オランダ	80-254	Hemkes et al. (1980)
	ドイツ	>800	Herms et al. (1986)
道路際の土壌	日 本	132-397	Kitagishi and Yamane (1981)
	ポーランド	167-2115	Uminska (1988)

	ドイツ	114-885	Kloke (1974)
	USA	960-7000	Olson and Skogerboe (1975)
廃石灰施用土壌	ポーランド	2400	Uminska (1988)

*¹汚泥を 6 または 16 t (乾物) ha⁻¹、5 年間連用。

Kabata-Pendias (2001)。

鉛は上記のように加鉛ガソリンが使用されていたときは大気降下物からの負荷が多かったが、下水汚泥、都市ごみなどからの負荷もある。これらの起源からの鉛の負荷については表 2.13.4 のような推定がある。環境における鉛使用の制限の影響により近年は大気降下物などの鉛含量は減少しているとみられている (Adriano, 2001)。

表 2.13.4 世界的規模での土壌および土地への鉛の負荷 (1983)

鉛起源	負荷 (t/年)
農業および食品廃棄物	1500-27000
家畜廃棄物(ふん尿)	3200-20000
伐採・林産廃棄物	6600-8200
都市ごみ	18000-62000
下水汚泥	2800-9700
その他の廃棄物(ふん尿を含む)	20-1600
固体廃棄物(金属製造業)	4100-11000
石炭フライアッシュ・焼却炉灰	45000-242000
肥料	420-2300
泥炭(業用および燃料用)	450-2000
商品廃棄物	195000-390000
大気降下物	202000-263000
土壌負荷合計	479090-1038000
鉱山選鉱くず	130000-390000
精錬所鉱さいおよび廃棄物	194000-390000
土地への負荷合計	803090-818800

IPCS (1995)。

〔土壌中における動態〕

異なった pH の土壌中における鉛の形態は図 2.13.1 に示した (飯村・伊藤、1978)。畑土壌、水田土壌ともに鉛(Ⅱ)として安定に存在する。また非石灰質土壌では Pb(OH)₂、Pb₃(PO₄)₂、Pb₅(PO₄)₂OH が支配的であり、アルカリ性では炭酸塩など難溶性化合物に変化

するともいわれている (Davies, 1995)。

鉛は土壤に強く吸着され土壤溶液中の濃度はカドミウム、亜鉛、銅などに比較してもきわめて低い (McLaughlin et al., 1998)。鉛で汚染された土壤 (鉛濃度は最高 49900 mg kg^{-1}) から遠心分離法で採取した土壤溶液中の鉛濃度は最高 112 mg L^{-1} であったが、鉛全量に比較すると $0.005\text{--}0.13\%$ に過ぎなかった (Davies, 1995)。土壤溶液中の濃度が低いことから、土壤表面に添加された鉛 (大気降下物、肥料、汚泥などから) はほとんどが作土層にとどまっていると推定される。

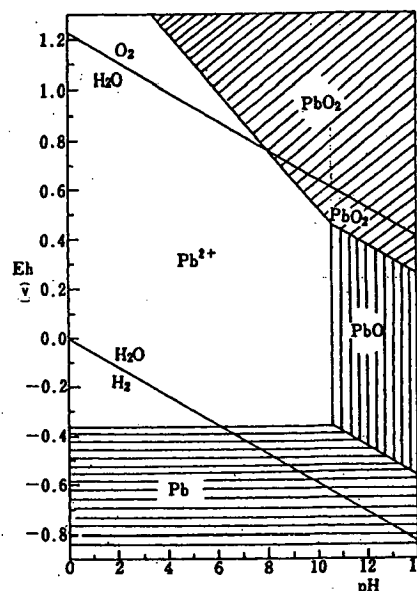


図 2.13.1 鉛の安定領域 (飯村・伊藤、1978)。

〔土壌 - 植物系における動態〕

植物中の鉛含量についてはデータ集録が行われ(農林水産技術会議事務局、1977)、その複製版はインターネットでみることができる(農業環境技術会議インベントリーセンター、2006)。また農水省東京肥飼料検査所でおこなった植物の過剰試験については報告がある(島上・井沢、1975)。

鉛の硫酸塩は溶解度が低いので水耕法で硫酸イオンがあると鉛は沈殿してしまい、水稻による鉛吸収は抑制され、 50 mg L^{-1} の濃度でも害はみられなかった。硫酸イオンがない条件でも 10 mg L^{-1} までは害がなく、 50 mg L^{-1} で減収となった。

土耕試験でも植物はあまり鉛を吸収することはなく、植物に対する害作用も大きくはない。一般に土壤中鉛濃度として 1000 mg kg^{-1} 以下であれば害はみられない(IPCS, 1989)。

Sillanpaa and Jansson (1992) は世界 30 国の土壌、農作物を集め分析した。そのうち農作物の分析値はすでに表 1.4.2 に示した。またコムギ、トウモロコシの鉛濃度と土壤中の酢酸アンモニウム-EDTA 抽出鉛の関係は図 2.13.2 に示し、さらに土壌 pH、土性、有機物、陽イオン交換容量、電気伝導率などとの関連についても解析した。いずれもカドミウムな

どよりも相関は低いが有意であった。また土壌中鉛含量は工業化が進んでいる国で高い傾向があった。

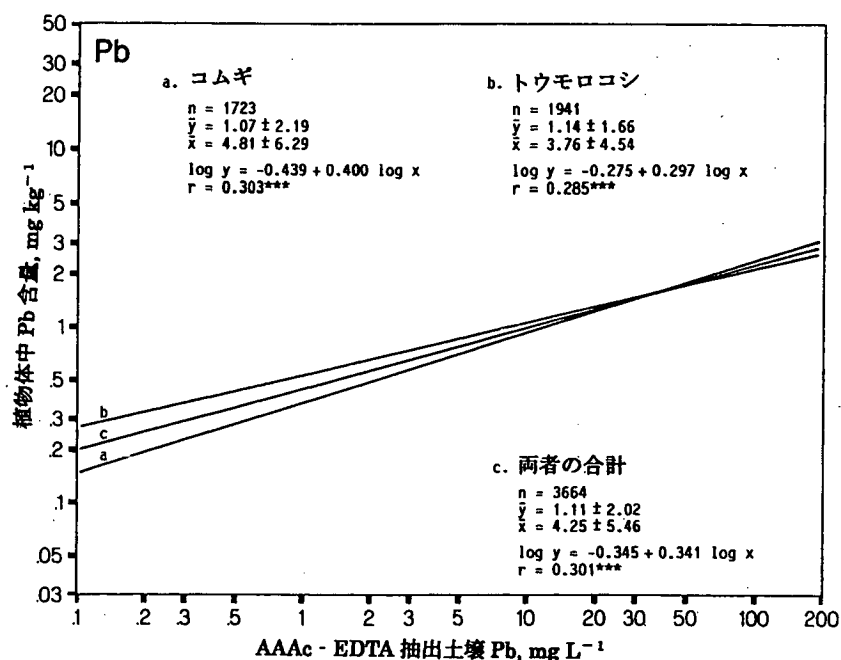


図 2.13.2 土壌中 AAAc-EDTA 抽出 Pb と植物体中 Pb (Sillanpaa and Jansson, 1992).

A=コムギ、b=トウモロコシ、c=両者をプール

このような土壌中鉛濃度と植物による吸収はあまり明瞭でないとする研究も多い(日本土壌肥料学会、1989)。古いデータであるが、ポット試験 (Keaton, 1937) で硝酸鉛を土壌中鉛濃度 $500 \text{ mg PbO kg}^{-1}$ ($464 \text{ mg Pb kg}^{-1}$)、あるいは炭酸鉛を $3000 \text{ mg PbO kg}^{-1}$ ($2784 \text{ mg Pb kg}^{-1}$) 施用してもオオムギでは植生害はまったくみられなかった。根の鉛濃度は最高 750 mg kg^{-1} まで上昇したが、地上部での濃度上昇は土壌中鉛 $100 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ 程度までは 1 mg kg^{-1} 以下で著しくはなかった。ただし $200 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ 以上の土壌濃度では地上部の濃度は 2.9 mg kg^{-1} に達した。この試験では水溶性鉛を硝酸鉛で添加しているが、この場合あまり高濃度で添加すると硝酸鉛の窒素の影響が現れ収量は見かけ上増加した。

大阪農技センター (1973) の報告では、水稻の植生害は 10000 mg kg^{-1} でもみられず、ハウレンソウ、カブラでも 2000 mg kg^{-1} までは害がなく、 5000 mg kg^{-1} で劣った。水稻では土壌還元により鉛の吸収が抑制されるようであり、いずれにしても玄米中の Pb 濃度は茎葉よりは低かった。しかし野菜類の葉では 723 mg kg^{-1} という濃度が測定された。

多くの国の非汚染土壌で生育させた農作物中の鉛濃度は表 1.3.5 に示した (McLaughlin et al., 1998)。

表 2.13.5 農作物中の鉛濃度

作物/国(州)	点数	鉛 (mg kg ⁻¹ 新鮮物当たり)			文 献
		平均値	中央値	範 囲	
コムギ					
オーストラリア (クイーンズランド)	267	0.027	NR ^{*2}	<0.01-0.244	Best, 1991
オランダ	84	0.16	0.14	0.03-0.65	Wiersma et al., 1986
合衆国(全州)	288	0.037	0.017	<0.001-0.716	Wolnik et al., 1983
ドイツ	888	0.035	0.028	0.004-0.422	Weigert et al., 1984
オオムギ					
オーストラリア(全州)	83	0.024- 0.123 ^{*1}	NR ^{*2}	<0.01-0.218	無署名、1990
オーストラリア (南オーストラリア)	1557	0.010	0.008	<0.01-0.073	Richards et al., 未発表
オランダ	45	0.27	0.24	0.08-0.71	Wiersma et al., 1986
ニンジン					
合衆国(全州)	207	0.009	0.0065	0.001-0.125	Wolnik et al., 1983
オランダ	100	0.05	0.04	0.011-0.21	Wiersma et al., 1986
タマネギ					
合衆国(全州)	230	0.005	0.004	<0.002-0.054	Wolnik et al., 1983
オランダ	83	0.02	0.02	0.009-0.05	Wiersma et al., 1986
ハウレンソウ					
合衆国(全州)	104	0.045	0.039	0.016-0.17	Wolnik et al., 1983
オランダ	82	0.09	0.08	0.01-0.29	Wiersma et al., 1986

*1 州の平均値.

*2 記録なし.

McLaughlin et al., 1998.

鉛汚染がみられた土壌で生育した植物中の鉛については表 2.13.6 に挙げた (Adriano, 2001)。汚染があった場合、鉛は根での蓄積が著しいが、地上部にも相当に移行していることが認められる。ただ特に葉においては大気降下物の影響も無視できず、ハウレンソウでは葉中鉛の約半分は大気からの直接沈着経路による可能性が高いといわれる(前島・川崎、2006)。

表 2.13.6 鉛含量が異なる土壌からの作物による鉛吸収

作物	部位	植物体中鉛濃度、mg kg ⁻¹ (乾物)		
		対照	土壌 Pb 200 mg kg ⁻¹	土壌 Pb 1000 mg kg ⁻¹
レタス (リーフ)	葉	2.5	3.0	54.2
	根	5.8	84.5	867.7
ハウレンソウ	葉	0.7	7.9	39.2
	根	4.7	73.3	—
ブロッコリ	葉	7.2	8.4	18.4
	根	6.5	83.0	745.6
カリフラワー	葉	5.3	6.3	11.8
	根	2.5	55.1	532.2
オートムギ	子実	3.2	4.4	4.9
	葉	6.0	6.8	20.1
	わら	1.6	2.5	9.2
	根	4.5	82.0	396.6
カブ	地上部	3.7	9.9	14.3
	塊根	6.3	7.0	44.6
ニンジン	地上部	2.3	8.0	17.6
	塊根	1.9	5.3	41.0

Adriano (2001).

鉛の吸収における植物種間の差についてもいくつかの報告があり、ダイズ>>クローバー>トウモロコシ=エンバク=コムギ(鉛汚染土壌で栽培)、レタス>エンバク (ポット試験)、インゲン≧ダイズ>>トウモロコシ=ビート(切断根)などの結果が得られている(日本土壌肥料学会、1989)。

ある種の植物はより高い濃度の鉛に耐性を示し、また一部の植物では遺伝的な耐性を形成すると考えられている (IPCS, 1989)。植物による鉛汚染の修復技術については前島・川崎 (2006) の総説がある。

〔食品中の鉛含量〕

ヒトに対する鉛の供給源として最も多いのは食品である (表 2.13.7)。わが国における調査は表 2.13.8 に示したが、鉛含量は 0.05 以下–0.9 mg kg⁻¹ の範囲であった。缶詰食品では鉛含量が高いことがあり、葉菜類では大気降下物の影響で時に高い値となることがある (日本土壌肥料学会、1989)。鉛汚染と食品中鉛含量の関係については前島・川崎 (2006) の最近の総説が参考になる。

表 2.13.7 種々の食品中の鉛の含量

食品のグループ	鉛含量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
乳製品	3-83
肉・魚・鶏肉	2-159
穀物子実およびその製品	2-136
野菜	5-649
果実および果汁	5-223
油脂・ショートニング	6-73
甘味料	6-73
飲物	2-41

EPA(1986): IPCS(1995).

表 2.12.8 わが国の食品中の鉛含量 (mg kg^{-1} 現物中)

食 品	鉛含量	食 品	鉛含量
ハクサイ	0.07	ミカン	<0.05
ハウレンソウ	0.15	リンゴ	0.09
レタス	<0.05	バナナ	0.17
キュウリ	<0.05	ゴマ	<0.05
カボチャ	0.11	アズキ	<0.05
トマト	<0.05	ダイズ	<0.05
ニンジン	<0.05	ソラマメ	0.54
ダイコン	0.06	中力粉	<0.05
サツマイモ	0.17	ソバ粉	0.36

田中ら (1989): 日本土壤肥料学会 (1989).

食習慣により食品ごとの寄与度は異なるため、鉛摂取量は国によって違う可能性がある。国ごとの推定値は表 2.13.9 に示した。イギリスにおける全食事での鉛の調査（前出の表 1.5.1）についてみると、濃度的に高いのは臓物 (0.035 mg kg^{-1}) であるが、寄与率として高いのは穀物類であり 21%を占めており、次いでジャガイモ、砂糖・砂糖漬け（それぞれ 12%）となっていた。EU として鉛露出を低減する措置（加鉛ガソリンの削減など）がとられており、それに従って食品からの鉛負荷は減少する傾向にある (FSIS, 2004)。

表 2.13.9 鉛摂取量に及ぼす食品の寄与度の国際比較

国	食 品	寄与度(%)
カナダ	野菜	17
	肉・魚・鶏肉	17
	飲物	15
	穀物およびその製品	15
	果実および果汁	10
フィンランド	穀物およびその製品	24
	果実	22
	飲物およびデザート類	20
	牛乳およびその製品	17
	野菜	9
オランダ	飲料水	30
	穀物およびその製品	17
	ワイン・スピリット	9
	果実	6
イギリス	パンおよび穀物	15
	飲物	14
	ジャガイモ	10
	牛乳	9
	缶詰野菜	8

IPCS (1995).

〔動物に対する害作用〕

鉛はヒト・動物の各器官に広く分布し、特にカン臓、ジン臓、スイ臓、肺、骨での濃度
 がかなり高い。鉛濃度は新生児ではきわめて低い、年齢とともに高くなる。このような
 年齢により蓄積する元素はカドミウムでもみられる（ジン臓に蓄積）が、ヒ素、銅、亜鉛
 などでは認められない（前出表 1.6.1: Schroeder, 1965）。鉛が蓄積しているのは骨であり、
 事故死したアメリカ人 150 人の測定例では Pb 含量の平均 1.7 mg kg^{-1} （現物中）（80%確
 率で $0.7\text{--}2.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ）、その 91%は骨格中に存在していた（Schroeder and Tipton, 1968）。

鉛が酵素活性を増大した事例はなく、酵素に対しては阻害的にしか働かない。おそらく
 酵素の SH 基と結合して活性をブロックすると考えられている。

哺乳動物に経口的に与えた場合、鉛の害作用はカドミウム、水銀よりは弱い、銅、マ
 ンガン、銀、バナジウム、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルト、ニッケル、およびヒ素
 より害が強い。ヒトの中毒は長期間、飲料水中で $0.18\text{--}1 \text{ mg L}^{-1}$ 以上を飲んだ場合に現

れるといわれる。発ガン性については研究が限られ、決定的ではない。しかし鉛摂取量と腎臓腫瘍の関係が実証されており、IARC は鉛と無機鉛化合物は Group 2B とされた (IARC, 1987 : 厚生科学審議会、2003)。

鉛は年齢とともに集積する傾向があり、50～60 歳台で最高濃度に達し、それ以後はかえって減少する。体内の鉛集積量を 120 mg とすると、50 年間に毎年 2.4 mg、1 日当たりでは 6.5 μg 集積すると計算される (Schroeder, 1965)。

中毒症状としては食欲不振、貧血、尿量の減少、腕や足の筋肉の虚弱などである。発ガン性についても、ラットに 1 日当たり酢酸鉛を 3 mg、16 か月餌に混入して与えたところ、腎臓に良性腫瘍およびガンの発生が報告された。人体に蓄積傾向があることから、消化管からの吸収率が高く、最も感受性が高い乳児の代謝研究に基づき、耐用一日摂取量 (TDI) を体重 1 kg 当たり 0.0035 mg とし、水道水質基準値や水質環境基準 (環境項目) (いずれも 0.01 mg L^{-1} 以下) が設定された。水道水質基準は、以前は 0.05 mg L^{-1} であったが、平成 16 年に蓄積性を考慮して 0.01 mg L^{-1} に引き下げられた (環境省環境保健部環境安全課、2005)。

鉛は鳥類、水生生物などにも影響があり、高速道路近くで巣作りした野鳥で繁殖に影響がみられ、また鉛弾の摂取により多数の野鳥が死んでいる (砂嚢に鉛弾がとどまり長期にわたり微量に溶出し害となる)。また魚の背骨の変形、尾部の黒色化などが報告されている (IPCS, 1989)。

〔肥料中の鉛の存在量と動態〕

かつてマンガングスト肥料の公定規格が設定 (昭和 38 年 11 月 30 日農林省告示第 1519 号) された際に、この肥料について最大量 Pb 2.5% (亜鉛 6%) となったが、対象となる肥料の生産が中止になったため、公定規格は廃止された (昭和 43 年 10 月 25 日農水省告示第 1681 号)。植物に対する鉛の害作用が比較的現れにくいことから、このような規制値が設定された。Pb 25,000 mg kg^{-1} のマンガングスト肥料を 10 a 当たり 20 kg 施用した場合 (MnO の施用量として 6 kg 以上)、作土層における Pb 濃度は 5 mg kg^{-1} 上昇する計算となり、通常の土壌中濃度の約 1/3 となる (3 年間の連用で土壌中鉛含量は 2 倍に富化)。しかし作物害が現れる含量の 2,000～3,000 mg kg^{-1} 以上になるには数 100 年の連用が必要であり、その場合には亜鉛・マンガン害作用が先に現れると考えられる (越野、1973)。現在、土壌汚染対策法では土壌中の鉛を 150 mg kg^{-1} 以下の基準が作られており、マンガングスト肥料のような高い鉛最大量は今後ありえない。

肥料で鉛含量が規制されているのは汚泥肥料であり、最大量は 100 mg kg^{-1} となっている。この 100 mg kg^{-1} という値はすでに土壌汚染対策法の基準 (150 mg kg^{-1}) 以下であり、差し迫った健康被害は起きないであろうと推定される (土壌汚染対策法では誤ってそのものを食べた場合などを想定)。

下水汚泥の鉛含量はわが国での調査では数 10 から最大 160 mg kg^{-1} の範囲である (表 1.7.11) が、欧米での調査では <1000 mg kg^{-1} と見積もられ、アメリカ合衆国では 10000 mg

kg^{-1} という高い数字が測定されている (Chaney et al. 1977)。EU 指令での許容濃度は $750\text{--}1200 \text{ mg kg}^{-1}$ (乾物) であり、農地に対する年間最大投与量は $15 \text{ kg ha}^{-1}\text{年}^{-1}$ となっている。わが国の汚泥肥料等の最大量はこのような諸外国での値に比較すると低い値といえる。

リン鉱石中の鉛含量は堆積岩質で 8.4 mg kg^{-1} 、火成岩質で 15 mg kg^{-1} であり、通常の岩石に比較して特に高いことはない (Van Kauwenbergh, 1997)。鉛の起源としては鉛室法で製造した場合の硫酸もあるが、この製法は現在使われず、接触法で製造した硫酸では低濃度である。したがってリン酸肥料の中でも鉛含量が高くなることはまずない。

2. 1 4 セレン (Se) 原子量=78.96

岩石圏 (mg kg⁻¹)

カコウ岩 (0.05?), 玄武岩 (0.05)、頁岩 (0.5)、石灰岩 (0.03)、砂岩 (<0.01)、
土壌 (0.4)、海水 (0.0002)、淡水 (0.0002)

セレンの多い岩石 硫化鉱に随伴

大気圏 大気 (0.0056–30 ng/m³)

生物圏 (mg kg⁻¹ 乾物中)

陸上植物 (0.03?), 野菜 (0.001–0.5)、哺乳動物筋肉 (0.42–1.9)、哺乳動物骨
(1–9)、海産藻類 (0.04–0.1)、海産魚 (0.17)

集積植物 *Compositae*, *lecycthyadaceae*, *leguminosae* (例えば *Astragalus*)、
Rubiaceae

必須性 植物・微生物の一部および脊椎動物のすべてで必須元素

毒性 植物に対しては Se(VI) 1–2 mg L⁻¹ で害作用、Se(III)の毒性は低い

人間に対しては Se(VI) 5 mg 日⁻¹ で害作用、ネズミでは 1–2 mg 日⁻¹ で致死

土壌環境基準 検液 1 L 中 0.01 mg 以下

地下水環境基準 0.01 mg L⁻¹ 以下

総説 土壌・植物 Jacobs (1989)、日本土壌肥料学会 (1988)、越野 (1990)、Neal (1995)、
洲脇・岡崎 (2005)、Adriano (2001)

肥料 Giessel-Nielsen (1971)

動物・人間 Scott (1971)、IPCS (1986)

セレンはアメリカ西部アルカリ土壌地帯において土壌中での濃度が高く、そのためウマなどで過剰症が発生し、また 1930 年代にはコムギなどでの蓄積が大きな問題となった。その後、Schwart and Foltz (1957) がラットでの肝壊死を阻止する作用があることが報告され脊椎動物では必須元素であることが確認された。アメリカ合衆国では西部には過剰地帯がある反面、湿潤な東部ではセレンが飼料中で欠乏となっている (Kubota and Allaway, 1972)。人間でも中国東北部で克山 (クーシャン) 病や Kashin - Beck 病がセレン欠乏に起因するといわれ、亜セレン酸塩の投与が効果的であった。わが国の土壌条件 (酸性・多雨) ではセレンは蓄積することではなく、むしろ欠乏の可能性あり、事実、子牛などでセレン欠乏が報告されるようになった。

このような家畜のセレン欠乏の対策としてオーストラリア、ニュージーランド、アメリカ合衆国などでは肥料にセレンを添加し、飼料中のセレン含量を高めるようとしている。わが国では植物の栄養元素でないため、肥料への添加は現在はむずかしい。

セレンは電子工業 (半導体、光電池、整流器、テレビ、ゼロックスなど)、合金、ガラス、セラミックス、色素、薬品・農薬、フケとりシャンプーなど用途が広い。わが国での生産量は世界一であり、アメリカなどに輸出している。このためセレンは環境に放出される機会

は多い。水系ばかりでなく大気への放出を含めて関心をもつべきである。

〔化学的性質および特性〕

セレンは硫黄と同族でその化学的特性は類似している。硫黄と同様に原子価として、-2、0、+2、+4、+6 となるが、自然界では+2 は見出されていない。安定な pH、Eh の範囲は図 2.14.1 に示した。

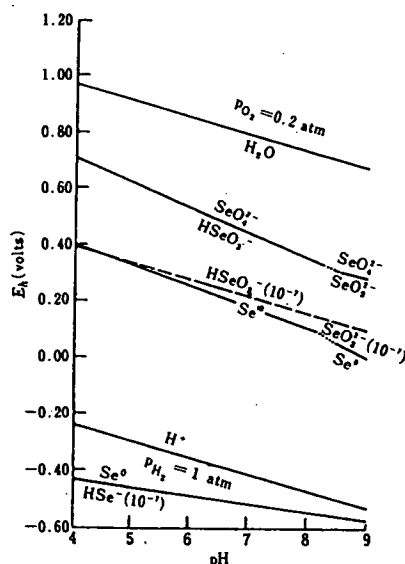


図 2.14.1 異なった pH、Eh におけるセレンの安定域 (NAS, 1976).

Se(VI)は強酸のセレン酸 (H_2SeO_4) を作り、その塩の性質は硫酸塩に類似している。強い酸化力を持ち、他を酸化して自身は亜セレン酸に変化する。アルカリ性、酸化状態で安定であるため、アメリカ西部の乾燥地帯でのセレン集積土壌、集積植物の存在が理解できる。酸性状態では Se(IV) または Se(0) に変化するが、その変化は遅く、施用試験で土壌に添加しても相当長期間この形態で残留する。毒性は強い。

Se(IV)が作る亜セレン酸 (H_2SeO_3) は弱酸であり、その塩は対応するセレン酸よりも溶解性は小さい。特に Fe(III) 塩の溶解性は低く ($K_{\text{SP}}=10^{-31}$)、さらに鉄酸化物などに強く吸着されるため土壌溶液中での濃度は高くなりにくい。

Se (0) は金属状で半導体的な性質を持ち工業的な用途が広い。水への溶解性は低い。燃焼により二酸化セレン (SeO_2) を生ずる。化石燃料や有機物を燃焼すると SeO_2 の発生が考えられるが、同時に多量に存在する硫黄から生ずる二酸化硫黄 (SO_2) により還元されるため Se(0) に戻る量が多い。この現象は実験室においてケルダール法で有機物を分解する時に SeO_2 を触媒として使うとフラスコの首部に赤色のセレン単体が析出することで観察される。このように環境に SeO_2 などとして放出されたセレンは還元されて Se(0) となり、これが雨により洗い落とされていることが多いと考えられる。

Se(−II)は強酸のセレン化水素 (H_2Se) を作り、これは猛毒である。しかし大気中では速やかに酸化されて Se(0) と水に分解されるので、この害が生ずるのは製造工場などに限定される。重金属のセレン化物の溶解度はきわめて低く、そのためセレン化物はメチル水銀の解毒、あるいはカドミウムの吸収抑制に効果があるといわれている。

動物がセレンを含む植物や飼料を摂取した場合、ふん中ではセレン化物またはセレン (0) として排出されるので、ふんを土壤に施用しても植物による吸収は最小である。

植物は Se(VI) または Se(IV) の形態のいずれも吸収するが、植物体内では還元されて Se(−II) に有機化されアミノ酸、タンパク質に同化される。動物中でも硫黄と同様に代謝されるが、最終的にはトリメチルセレンニウムイオン $[(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+]$ として尿中に排出される。

植物・藻類の一部はセレンを揮発性のセレン化メチルあるいはセレン化ジメチルに変化させて揮発させている。これによりセレン集積植物は強い臭いを発しており、体内セレン濃度を低下させている。

このようなセレンの化学的、生化学的変化については図 2.14.2 に示した (NAS-NRC, 1976)。

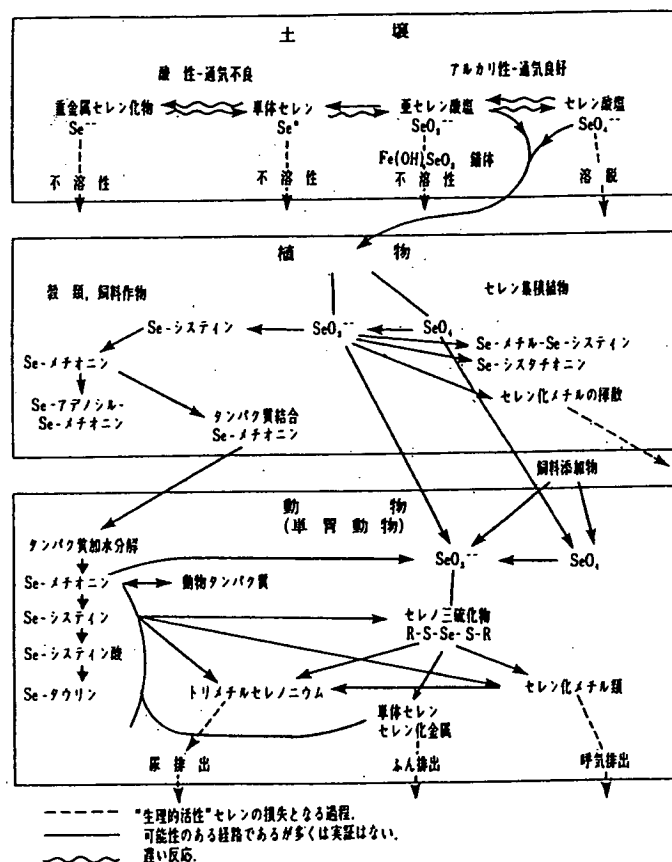


図 2.14.2 セレンの化学的、生化学的変化と土壤、植物、動物中における形態 (NAS, 1976).

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻中の平均セレン含量は 0.05、堆積岩 0.42、土壌中では 0.4 (0.01–2) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。世界の土壌中セレン含量は表 2.14.1 に挙げた (Kabata-Pendias, 2001)。わが国の土壌中セレンの平均値は 0.46 mg kg^{-1} であり (Kang et al., 1990)、世界土壌の値と同程度であった。

アメリカ中西部のアルカリ土壌などでは 10 mg kg^{-1} 以上、時に 100 mg kg^{-1} 以上の含量がみられる。南ダコタの土壌 122 点の平均は 4.5、範囲 0.5–13 mg kg^{-1} と報告された (Lakin, 1961)。

表 2.14.1 土壌中のセレン含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	イギリス	—	0.15-0.24	Ure et al. (1979)
	カナダ	0.27	0.10-1.32	Frank et al. (1979)
	ポーランド	0.14	0.06-0.38	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	USA	0.5	0.0005-3.5	Lakin and Dawidson (1967)
	旧ソ連	0.18	0.05-0.32	Jermakov and Kovalskiy (1968)
レス・シルト質土壌	ポーランド	0.23	0.17-0.34	Piotrowska (1984)
	USA	0.26	0.02-0.7	Lakin and Dawidson (1967)
壤土質・粘土質土壌	カナダ	0.43	0.13-1.67	Frank et al. (1979)
	USA	0.5	0.1-1.9	Shacklett et al. (1974)
	ポーランド	0.30	0.18-0.60	Piotrowska (1984)
Cambisols	ドイツ	0.30	0.18-0.53	Voland et al. (1987)
塩基性岩上の土壌	イギリス	0.20	0.02-0.36	Ure et al. (1979)
カコウ岩上の土壌	ユーゴスラビア	0.23	0.16-0.35	Jovic (1998)
火山岩上の土壌	ユーゴスラビア	0.19	0.12-0.13	Jovic (1998)
Fluvisols	エジプト	0.45	0.15-0.85	Elsokkary (1980)
	ポーランド	0.22	0.12-0.34	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
レンジナ	ドイツ	0.40	0.33-0.54	Voland et al. (1987)
	ポーランド	0.44	0.24-0.64	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	インド	—	0.32-0.66	Sharma et al. (1981)
	USA	0.19	0.1-1.4	Lakin and Dawidson (1967)
チェルノゼム	ポーランド	0.17	0.14-0.24	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	旧ソ連	0.34	0.32-0.37	Jermakov and Kovalskiy (1968)
	USA	0.4	<0.1-1.2	Shacklett et al. (1974)
Histosol・有機質土壌	カナダ	0.34	0.10-0.75	Frank et al. (1979)

	フィンランド	0.13	0.08-0.18	Koljonen (1978)
	USA	0.3	<0.1-1.5	Shacklett et al. (1974)
	旧ソ連	0.34	—	Jermakov and Kovalskiy (1968)
種々の土壌	カナダ	0.94	0.41-2.09	Levesque and Vendette (1971)
	カナダ	0.30	0.03-2.00	McKeague and Wolynetz (1980)
	ドイツ	0.27	0.09-0.45	Voland et al. (1987)
	イギリス	0.21	—	Ure and Bacon (1978)
	フィンランド	—	0.005-1.24	Sippola (1979)
	アイスランド	0.05	0.02-0.07	Koljonen (1978)
	アイルランド	1.27	—	Lakin and Dawidson (1967)
	インド	0.39	0.14-0.68	Singh (1982)
	ニュージーランド	0.6	—	Wells (1960)
	ノルウェイ	0.78	0.15-2.32	Lag (1974)
	スウェーデン	0.39	0.17-0.98	Lindberg and Bingenfors (1970)
	USA	0.31	<0.1-4.0	Shacklett et al. (1974)

Kabata-Pendias, 2001.

〔土壌中における動態〕

セレンの化学的性質から未風化の岩石中のセレンはセレン化物が主体であり、遊離のセレン単体もありうる。風化の過程でセレンは容易に酸化され、酸性土壌では酸化鉄コロイドに強く結合した亜セレン酸塩となる。アルカリ性で通気のよい（酸化還元電位の高い）土壌ではセレン酸塩に変化する。ただしセレン酸塩の溶解度は高いから雨量の多い地帯では土壌中に集積することはない。この酸化過程は非微生物的な化学的反応でも進行するが、実際には微生物活動が関与しているようである。*Micrococcus lactilyticus*, *Clostridium pasteurianum* および *Desulfovibrio desulfuricans* の抽出物は SeO_3^{2-} を還元し Se^{2-} とするが、 SeO_4^{2-} は還元できなかった。しかし *D. desulfuricans* のある菌株は SeO_4^{2-} を還元して Se^{2-} とすることが報告されている (Adriano, 2001)。

わが国にはアルカリ性土壌はなく、また雨量が多いのでセレン酸は集積しなく、可溶性セレンも多くはない。ただしセレンを含む硫化鉱などが未風化で混入していることが多くセレン全量としては必ずしも低いとはいえない。主要な草地におけるセレン含量を図 2.14.3 に示す (浅川ら, 1977a)。セレン含量は火山灰の起源によって大きく異なっている。概して九州、中部、関東、東北地方では含量は高く、北海道、中国、四国地方で低い傾向がある。火山灰土壌では非火山灰土壌よりも含量はやや高い。土壌中セレン含量は硫黄含量と相関があり、セレンが硫黄、硫化鉱に随伴していることを反映している (浅川ら, 1977a)。土壌中の水溶性セレンは $0.0003-0.032 \text{ mg kg}^{-1}$ ときわめて低い。すなわち酸性土壌でセ

レンは亜セレン酸となっており、火山灰土壌で多い鉄などの水酸化物と強固に結合しているものと推測される。これが後で述べるように牧草中のセレン濃度が低いことに反映している。

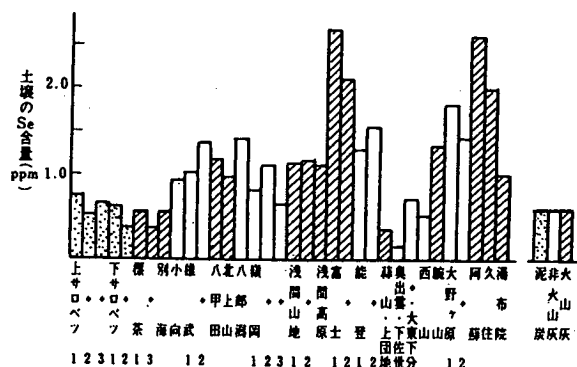


図 2.14.3 わが国の主要草地土壌中のセレン含量 (浅川ら, 1977b)。

〔土壌－植物系における動態〕

植物中のセレン含量についてはデータ集録が行われ (農林水産技術会議事務局, 1977)、その復刻版はインターネットでみることができる (農業環境技術研究所インベントリーセンター, 2006)。

セレンの植物による吸収性は植物の属または種によって大きく異なる。Rosenfeld ら (1964) はセレンの集積性から植物を次の三グループに分けた [NAS (National Academy of Sciences) - NRC (National Research Council), 1976]。

- ① 一次セレン集積植物：体内にしばしば 1000 mg kg^{-1} 以上のセレンを集積する。体内でセレンは水溶性で低分子の状態で含有されていることが多い。セレン集積土壌にしか生育してなく、指標植物と呼ばれる。 *Astragalus* 属の多くの種、 *Machaeranthera*, *Haplopappus*, および *Stanleya* 属のいくつかがこのグループに属する。
- ② 二次セレン吸収植物：体内のセレン含量は高くなるが 100 mg kg^{-1} 以上になることはない。体内ではセレン酸の形で存在することが多く、一部は有機態セレンとなっている。 *Aster* 属の多く、 *Atriplex*, *Castilleja*, *Grindelia*, *Gutierrezia*, *Machaeranthera*, および *Mentzelia* の多くが属する。
- ③ 多くの草本植物：作物となっている植物、穀類、牧草などを含み、体内のセレン含量は 30 mg kg^{-1} を越えることはあまりなく、体内ではタンパク質と結合して存在している。

さらに④としてセレン耐性が弱い *Bouteloua* を分けることもある。

わが国にはセレン集積土壌はなく、またセレン集積植物も存在していない。セレン製造あるいは利用工業からの汚染の可能性はあるが、土壌条件を考えるとセレンの影響はごく限られたものと予想される。

1950年代まではセレンは害作用に注目され、アメリカ中西部産コムギなどのセレン含量が調査された。しかし今ではむしろセレンの欠乏が関心をもたれるようになり、農産物・飼料のセレン水準を保つ観点からの研究が多くなっている。

世界35か国における非汚染土壌中セレンとコムギおよびトウモロコシ地上部のセレン濃度を調べた結果は図2.14.4に示した。コムギ中の濃度は $0.003\text{--}5.7\text{ mg kg}^{-1}$ 、中央値は 0.041 mg kg^{-1} 、トウモロコシでは $0.001\text{--}3.9$ 、中央値 0.030 mg kg^{-1} であった。コムギのほうがやや高い濃度となるようである (Sillanpaa and Jansson, 1992)。

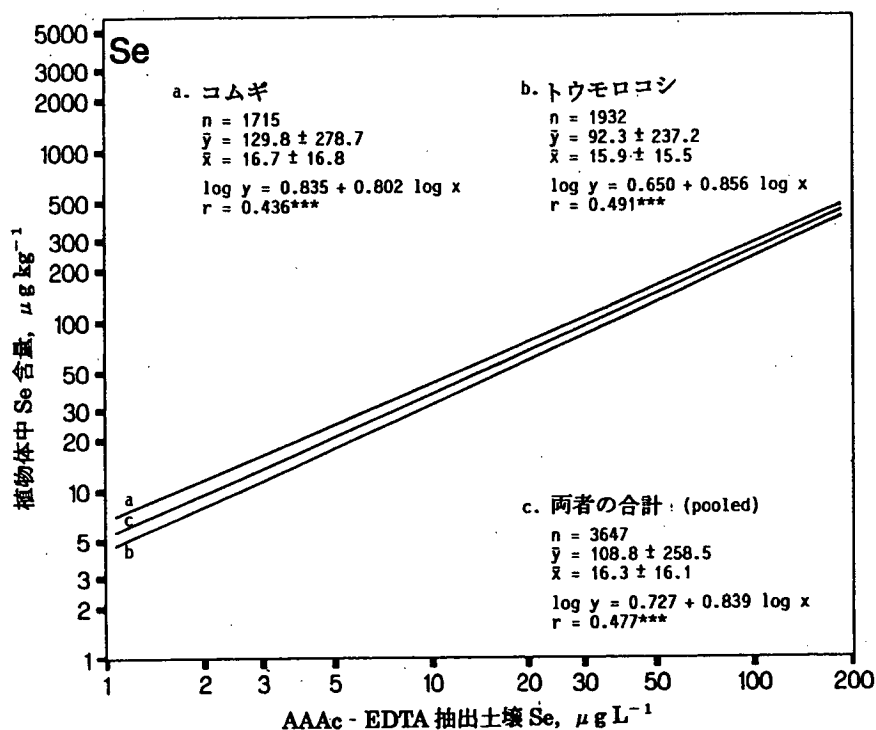


図 2.14.4 土壌中 AAAc-EDTA 抽出 Se と植物体中 Se (Sillanpaa and Jansson, 1992).

A=コムギ、b=トウモロコシ、c=両者をプール

表 2.14.2 には 10%減収になった時の植物体内のセレン濃度を示した。多くの場合、数 10 から数 100 mg kg^{-1} の濃度になっている。飼料のセレン上限は 3 mg kg^{-1} となっており (ARC 飼養標準)、この水準を軽く越えている。すなわち収量に著しい影響が現れるよりも前に植物体内濃度が人間・動物に害となる可能性が大きいことを示している。

表 2.14.2 収量 10%減となったときの植物中のセレン含量(mg kg^{-1})

	培地	植物中 Se	文 献
Se(VI)施用			
アルファルファ	土壌	25-30	Soltanpour and Workman, 1980
アルファルファ	水耕	19-94	Mikkelsen et al., 1987
ブッシュビーン	水耕	25	Singh et al., 1980
マスタード	土壌	3	Tripathi and Misra, 1974
ピー	土壌	3	Tripathi and Misra, 1974
イネ	土壌	2	Prasad and Arora, 1980
イネ	土壌	37-67	Mikkelsen et al., 1989
ライグラス	水耕	320	Smith and Watkinson, 1984
コムギ	土壌	3	Tripathi and Misra, 1974
シロクロバー	水耕	330	Smith and Watkinson, 1984
Se(IV)施用			
アルファルファ	水耕	12-30	Mikkelsen et al., 1987
オオムギ	水耕	30	Davis et al., 1978
バーシーム	土壌	>10	Singh et al., 1980
ラヤ	水耕	15-20	Singh et al., 1980
ライグラス	水耕	48	Smith and Watkinson, 1984
コムギ	土壌	10-15	Singh and Singh, 1978
シロクロバー	水耕	160	Smith and Watkinson, 1984

Mikkelsen et al. (1989) より

家畜でセレン栄養が重要となっていることから、牧草中のセレン含量に関心をもたれている。わが国の牧草については図 2.14.5 に示した（浅川ら、1977b）。この図では草地に生育する牧草全体の平均値で示してあるが、ほとんどの牧草で 0.05 mg kg^{-1} 以下であり、飼養標準として必要とされる 0.05 mg kg^{-1} を越える牧草はこの調査中では 3 例に過ぎなかった。さらに家畜でセレン欠乏が起こりうるとされる 0.02 mg kg^{-1} 以下の牧草も多く、わが国の家畜は潜在的にセレン不足となっている可能性が高い。

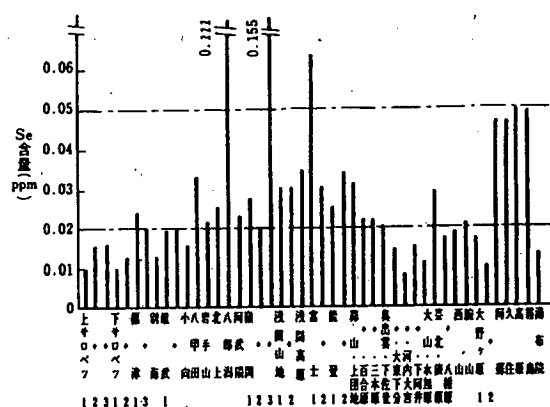


図 2.14.5 わが国の主要草地で生育した牧草中のセレン含量 (浅川ら、1977a).

オーチャードグラスに対してセレンの形態を変えて施用した結果は図 2.14.6 に示した。セレン酸ナトリウムを施用した場合、灰色低地土では害作用が強く現れ、土壌中 2.5 mg kg^{-1} 以上の添加濃度で生育量は低下した。しかしクロボク土では 30 mg kg^{-1} でも見かけ上の生育量は対照無添加の場合と変わらなかった。灰色低地土では 10 mg kg^{-1} の添加でセレンの体内濃度は数 100 mg kg^{-1} に達し、外見的に影響のなかったクロボク土でも 30 mg kg^{-1} 添加で体内濃度は 100 mg kg^{-1} を越した。亜セレン酸と二酸化セレンはまったく同じ挙動をし、生育量の低下は pH の低い灰色低地土でのみみられた。植物体内濃度は灰色低地土では添加濃度 3 mg kg^{-1} 、クロボク土では 10 mg kg^{-1} を越えると飼養標準である 3 mg kg^{-1} を越えた (小島ら、1985)。

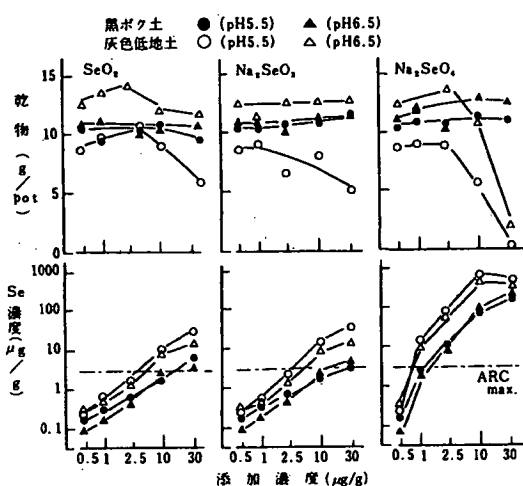


図 2.14.6 セレンの化学形態および土壌中添加濃度がオーチャードグラス乾物収量および植物体内セレン濃度に及ぼす影響 (小島ら、1985).

同様な試験はアルファルファについても行われた (図 2.14.7)。マメ科のアルファルファではセレンの体内濃度の上昇はイネ科のオーチャードグラスより大きく、セレン酸ナトリウムを $0.5 \text{ mg Se kg}^{-1}$ 以上、亜セレン酸ナトリウムでは数 mg kg^{-1} 添加すると植物体内濃度は飼養標準を越えた (小島ら、1987)。なおセレン単体を施用してもほとんど吸収されなかった。

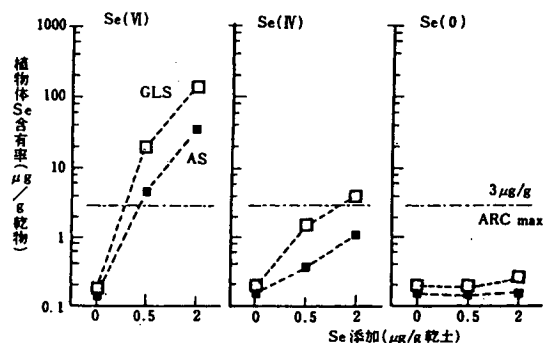


図 2.14.7 セレンの化学形態および土壤中添加濃度がアルファルファ地上部体内のセレン濃度に及ぼす影響 (小島ら、1987)。
ARC_{max}=イギリスにおける飼養標準の上限値。

セレンを添加した場合、土壌中ではセレンの形態変化、あるいは亜セレン酸塩では鉄水酸化物などへの吸着が起こるが、硫酸カリウム液で抽出したセレンはオーチャードグラス中のセレン濃度と相関が高かった (小島ら、1986)。

セレンの施用試験はこのほかにも数多くある (Mikkelsen et al., 1989)。そのうちオオムギに対して施用方法 (土壌施用、葉面散布、種子粉衣) を試験した例を表 2.14.3 に挙げる。

表 2.14.3 セレンの形態、施用方法がオオムギ子実中セレン濃度に及ぼす影響

施用方法	Se 施用量 g Se ha ⁻¹	子実中 Se 濃度(mg Se kg ⁻¹)	
		Se(IV)	Se(VI)
土壌施用	0	0.015 (9) *	0.015 (9)
	9-10	—	0.178 (9)
	50-55	0.067 (1)	1.17 (9)
	200	0.345 (1)	—
	500	—	7.45 (1)
	1050	1.56 (1)	—
葉面(4 週)	5	0.041 (4)	0.054 (4)
(4 週)	10	0.061 (3)	0.115 (3)
(2.5-3 週)	50	0.092 (5)	0.608 (5)
(4 週)	50	0.156 (4)	0.788 (4)

(5-6 週)	50	0.253 (5)	0.670 (5)
(9-10 週)	50	0.545 (5)	0.626 (5)
(4 週)	500	1.11 (1)	7.52 (1)
子実粉衣	5	—	0.052 (1)
	10	—	0.087 (1)
	50	—	0.399 (1)

*括弧内は平均値を得るのに使った圃場試験の数。

Mikkelsen et al., 1989.

土壌中の粘土、鉄酸化物、有機物が多いとセレンの吸収は一般に減少する。pH は高い方がセレン酸の安定性が高くなり溶解性が高くなるのであるが、鉄などに吸着された亜セレン酸の脱着の可能性もあり、小島ら (1985) は低 pH の灰色低地土でセレンの生育害が大きく、セレンの吸収が増加することを認めている。

セレンと同族の硫酸塩との拮抗作用は水耕栽培では認められるが、土壌施用の場合は明らかでなかった。リン酸塩との相互作用は結論がさまざまであった。

セレン汚染土壌における微生物または植物を利用した修復については洲脇・岡崎 (2005) の総説がある。

〔食品中のセレン含量〕

農作物中のセレン濃度はその生産地の影響が大きい。アメリカの調査では中西部のセレン集積土壌地帯で生産された農作物および食品のセレン濃度は東部の湿潤・酸性土壌地帯で生産されるものよりも高い (Kubota and Allaway, 1972)。

食品からのセレンの摂取量について各国における推定は表 2.14.4 に示した (IPCS, 1986)。肉・魚の寄与が大きく、次いで穀物、乳製品であった。

表 2.14.4 食品からのセレンの摂取量の推定 ($\mu\text{g 日}^{-1}$)

	野菜・果実・ 砂糖	穀 物	乳製品・ 卵	肉・魚	合 計	文 献
ニュージーランド	2	3	11	16	32	Watkinson (1981)
フィンランド	1	25	13	19	50-60	Varo and Koivistoinen (1981)
イギリス	3	30	5	22	60	Thorn et al. (1978)
日本	6	24	2	56	88	Sakurai and Tsuchiya (1975)
カナダ	1-9	62-113	5-28	25-90	98-224	Thompson et al. (1975)
USA	5	45	13	69	132	US NAS/NRC (1980)
南ダコタ	10	57	48	101	216	Levander (1976)

IPCS (1986).

わが国の食品中のセレン含量については日本土壌肥料学会でとりまとめた環境庁委託業務結果報告書(1988)に多くの引用がある。

イギリスにおける全食事中のセレン含量の調査によると、臓物類が最も高く(0.46 mg kg⁻¹)であったが、寄与度として高いのはパン類の19%、肉製品の14%であった。また調査年次(1985年以降)によって低下傾向が認められた。食品からの全セレン負荷量は、平均0.63–0.67(高水準で1.2–1.3) μg kg⁻¹ 日⁻¹であり、WHOが設定した安全範囲の上限(400 μg 日⁻¹)、あるいはEVMの安全上限の220 μg kg⁻¹ 日⁻¹を下回っており、過剰害のおそれはないと結論された(FSIS, 2004)。

中国ではセレンの過剰と欠乏の両方がみられている。表2.14.5に示したように、長い間セレンを摂取したために慢性中毒がみられる地域で平均4990 μg 日⁻¹と異常に多く、一方、克山病が発生する地域では11 μg 日⁻¹と少なかった(Yang et al., 1983; IPCS, 1986)。

表 2.14.5 中国におけるセレン摂取量の高、中、低地域での Se 摂取量 (μg 日⁻¹)

	試料 点数	日摂取量 (μg)			セレンの比率 穀物/全体
		最小	最大	平均	
慢性セレン中毒発地域	6	3200	6690	4990	28–70%
中毒は発生していないが高セレン地域	3	240	1510	750	25–45%
中セレン地域 (北京市)	8	42	232	116	種々の供給源
克山病が発生する低セレン地域	13	3	22	11	主として穀物

Yang et al. (1983); IPCS (1986).

〔人間・動物に対する影響〕

セレンの動物に対する害作用については、1275年に書かれたマルコ・ポーロの旅行記にも中国西部およびトルキスタン東部を旅行したときの観察が述べられている(Anderson et al., 1961に引用)。一方、アメリカ中西部での「アルカリ病」は騎兵隊の記録で1857年までさかのぼることができる。アルカリ病はセレンの多い飼料を長期間摂取することによって発生する慢性的な中毒症であり、家畜は脱毛やヒヅメの炎症を起し、食欲減退、運動性が低下しやがて死に至る。また高セレン摂取に伴う急性症は「暈倒(うんとう)病または旋回病、blind stagger」と呼ばれ、視力が失われ、ヒヅメの脱落、脱毛とともに呼吸困難により死に至る。この家畜の障害は1930年代になってセレンの過剰に起因することがアメリカ農務省、南ダコタ、ワイオミングなどの研究者によって明らかになった。家畜のセレン中毒については、James et al. (1989)の総説がある。

アメリカ・カリフォルニアの西サン・ヨーキン流域においてはセレンの多い岩石から生成した土壌からの浸透水に高いセレンが含まれ(4.2 mg Se L⁻¹)、この水が流入した湿地の鳥などの野生動物がセレン中毒で死に大きな問題となっている(Jacobs, 1989)。

セレンの毒性についてはNAS(National Academy of Science)・NRC(National Research

Council) (1976) がとりまとめた表があり、越野 (1990) の総説にも紹介されている。また生体内におけるセレンの機能については田中 (1995) の総説がある。

セレンについては害作用が最初に関心を集めたが、Schwartz and Foltz (1957) がネズミの肝臓壊死の回復にビタミン E、シスチンに次いでセレンが第 3 因子として必要なことを証明し、その後はセレンの効用、欠乏についての研究が多くなった。

セレンを含む酵素としては 1973 年にグルタチオンペルオキシダーゼの構成成分であることが明らかになった。その後さらにギ酸デヒドロゲナーゼ、グリシン還元酵素、ニコチン酸デヒドロゲナーゼ、チオラーゼ、ヒドロゲナーゼなどが知られている。

セレンを含むアミノ酸としてはセレノシステイン、セレノメチオニンなどがあり、これを構成残基とするセレノプロテインについても活発にその役割などについて研究が行われている。

グルタチオンペルオキシダーゼについては活性酸素による生体の酸化（細胞の損傷）を防ぐ効果が知られている。活性酸素は細胞膜を傷つけるので動脈硬化、白内障、心臓病、糖尿病に関係し、老化、発ガンにも関与している。ガン多発地帯のヒトのセレン摂取量は健全地帯に比較して低レベルであるという報告もある。

風土病と考えられていた病気のうちでセレン欠乏が原因となっていることが明らかになったものがある。中国黒龍省克山地域で発生がみられた克山（クーシャン）病は流行性の心筋障害であり、小児、妊娠期の女性で多発し、数 1000 人が死亡した。この地域の住民に対しては亜セレン酸ナトリウムの経口投与され（0.5～1 mg/週）、以後この病気は激減した（Keshan Disease Research Group of the Chinese Academy of Medical Science, 1979）。

カシン・ベック病（Kashin-Beck Disease）はシベリア地方で古くから知られ、その後中国などでも発生が認められた地方性変形性骨関節炎である。原因として天然産有機物説もあるが、同時にセレンの欠乏も疑われている。

ヨルダン、ガテマラなどの風土病（Kwashiorkor）もセレンの欠乏に起因する心不全（子供で多い）といわれており、幼児の突然死（crib or cot death）との関連の報告もある。

ヒトにおけるセレンの最適摂取量は 1 日当たり 0.03～0.1 mg、0.01 mg を下回ると欠乏症が、0.2 mg を越えると中毒が発症する可能性があるとされている。「第 6 次改定日本人の栄養所要量」（厚生労働省、2000）では必要量は成人で 45～60 μg 日^{-1} となっている。アメリカの NRC (1980) では 50～200 μg 日^{-1} であり、中国では克山病が発症しないセレン摂取量として男性 19 μg 日^{-1} 、女性 13 μg 日^{-1} とされている (Yang et al., 1983)。

セレンの不足を補うために、アメリカではサプリメントにセレンを 1 錠当たり 50～200 μg 添加したものがあり、セレン酵母などが使われている。日本では栄養補助食品としての販売は許可されていない（亜セレン酸塩などが毒物になっているため飼料にも認めていない）。

家畜ではヒツジ、ウシ、ブタなどの筋ジストロフィー（白筋症、white muscle disease）

がある。この病気は特に反すう動物での発生が多く、アメリカ北東部、オーストラリア、ニュージーランド、スカンジナビア諸国などでの発生例が多い。わが国でも子牛で発生が報告されている（一条ら、1984）。

セレンについては発ガン性が疑われたことがあり、IARC (1987) ではセレンとその化合物を Group 3 とした。そのためアメリカではかつては食品・飼料にセレンの添加は禁止されていた。しかしその後におけるセレン栄養の研究の進歩によりセレンの添加は諸外国では広範囲に行われている。家畜に対してはセレンを経口、注射などで投与するほか、リン酸塩ベースのガラスを円筒状に成型した大丸薬（セレン金属粉、その他コバルト、銅、ヨウ素、マンガン、亜鉛などの微量元素を添加）を反すう胃中に留置させるなどの対策がとられているが、それ以上に効果的で安価なのがセレンを肥料に添加し飼料作物畑に施用することであるとされている（Oldfield, 1998）。肥料へのセレンの添加については次に述べる。

厚生労働省では飲料水で 0.01 mg L^{-1} を維持することを適当としている（厚生科学審議会、2003）。日本では亜セレン酸塩が毒物に指定されているため、これらの無機塩は飼料添加物に認められていない。そのためセレン酵母が代わりに使われているが価格が高い。

セレンの環境・保健クライテリアについての詳細な報告はインターネットでみることができる（IPCS, 1986）。

〔肥料中における含量とセレン富化〕

セレンは硫黄と同族であり、これに随伴していることが多い。しかし硫酸塩を用いた肥料からのセレンの供給量が調査されたが、その量はセレン供給源としては不十分であった。さらに肥料に ^{75}Se - 亜セレン酸ナトリウムを添加して施用し、オオムギ、コムギ、牧草、飼料用ビートによる吸収を測定したが亜セレン酸塩ではセレンの回収率は数%に過ぎなかった。セレンのキャリアーとしての肥料には硫黄含量の少ない肥料がよく、硫黄は植物によるセレン吸収を抑制すると推定された（Gissel-Nielsen, 1971）。

ニュージーランドおよびフィンランドでは飼料用および食用作物生産のための肥料にセレンの添加が認められている。ニュージーランドでは過リン酸石灰に 40 mg Se kg^{-1} の添加が行われ、さらに 1%Se(VI)含有粒状肥料を原料として配合している。またフィンランドでは 1984 年以来、飼料作物用肥料には 6 mg Se kg^{-1} 、穀物用肥料には 16 mg Se kg^{-1} （1.6%）の添加が認められ、粒状肥料に Se (VI) を噴霧する方法が用いられている。フィンランドの肥料はビート用、林地用を除いて 90%以上の肥料にセレンが添加されており（Oldfield, 1998）、それ以後、作物中のセレン濃度の上昇が認められている（Sillanpaa and Jansson, 1992）。施用量としてはニュージーランド、フィンランドとも 10 g ha^{-1} である（Mikkelsen et al., 1989）。

リン鉱石中では $1-300 \text{ mg kg}^{-1}$ とされている（NAS-NRC, 1976）。1970 年ころにわが国で使われていたリン鉱石 8 種類のリン鉱石ではセレン含量は 3-6（平均 4.4） mg kg^{-1} であり、産地間の差はあまりなかった。リン酸液製造時にセレンの 78%はセッコウ中に失われ、リン酸液に移行したのは 22%であった（越野ら、1976）。

フライ・アッシュにもセレンが含まれており、Gissel-Nielsen ら (1984) が引用したニューヨーク州での試験では $\text{Se } 6.5 \text{ mg kg}^{-1}$ を含むフライ・アッシュ 1120 t ha^{-1} の施用でトウモロコシ子実中のセレンは対照無添加区の 6.7 倍、 0.30 mg kg^{-1} になり、2 年目でも 0.31 mg kg^{-1} であり残効が認められた。

2. 1 5 チタン (Ti) 原子量=47.90

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (2300)、玄武岩 (9000)、頁岩 (4600)、石灰岩 (300)、砂岩 (3500)、
土壌 (5000)、海水 (0.001)、淡水 (0.005)

大気圏 大気 ($2-1000 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (1.5-56)、野菜 ($<0.02-3$)、哺乳動物筋肉 (1-2)、
海産藻類 (3-40)、海産魚 (0.2)

集積生物 硬ケイ酸集積組織

毒性 比較的毒性は低

参考総説 土壌・植物 高橋英一 (1990)

環境 Schroeder et al. (1963)、IPCS(1982)

〔化学的性質および特性〕

チタンは地殻中で 9 番目に多い元素であり土壌中で平均 5000 mg kg^{-1} 含有されている。チタン鉱物としてはチタン鉄鉱 (イルメナイト、 FeTiO_3)、金紅石 (ルチル、 TiO_2) などがあるが、チタン 1% 以上含有する鉱物も多く存在する。砂鉄資源中には 10% 前後含有され、この鉱床中の砂チタン鉱には TiO_2 25~30%、鉄 20~25% を含有している。チタンは酸素、窒素との親和力が強く、工業的な分離・精製には長い苦労があった。

20 世紀初頭から二酸化チタン (TiO_2 、チタン白) が白色顔料として利用され、イルメナイトなどを濃硫酸で溶解して製造する工程などが開発された。金属チタンの製造はこれより遅れたが 1948 年以降に工業化された。その後、航空機・宇宙産業などで大量に使われるようになった。

二酸化チタンなどの形態のチタンは植物にほとんど吸収されず、障害もみられない。肥料の関係では砂鉄スラグなどに多く、チタンが多いと溶解性が悪くなる。そのためケイ酸質肥料を認めた段階で制限成分として規制されたが、後に有害成分に変更された。この点については後に述べる。

〔地殻および土壌における存在量〕

地殻における平均チタン含量は 5600、堆積岩 3800、土壌中では 5000 ($150-15000$) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。地殻・土壌中での含量は高く微量元素とはいえない。チタン鉱物は風化過程でもほとんどそのままの形態で残っている。チタン含有鉱物が風化される

段階でも放出されたチタンはすぐに酸化チタン水和物を生成し、沈殿する。

〔土壌中での動態〕

土壌中では FeTiO_3 、 TiO_2 、 CaTiO_3 などの形態で存在し、pH 3 以下では水にほとんど溶けない。土壌溶液中のチタンは 0.03 mg L^{-1} 程度である (Kabata-Pendias, 2001)。そのため植物はあまりチタンを吸収することはなく、植物体中濃度は 1 mg kg^{-1} 程度とする報告がある。土壌の含有率が高いため、この含有量も土壌付着の影響とも考えられ本当に吸収されているのか必ずしも明らかでない。むしろクロムと同様に土壌の付着量の推定に使われる場合もある。

〔土壌－植物系における動態〕

原ら (1976) は水耕キャベツで 5 mg L^{-1} 以上のチタンで阻害を認めた。また Wallace (1977) は 4 mg L^{-1} 以上のチタンでインゲンマメに毒性を示すことを報告した [いずれも高橋 (英) (1990) より引用]。

チタンについては植物生育を促進することが期待され、その方向での試験がある。高橋 (英) (1990) は次のような報告を引用している。Mrovca (1974) は Ti cyclopentadienyl 誘導体がコムギの収量を増加させた、Rutskaya ら (1976) は硫酸チタンアンモニウムがシュガービートの収量および糖含有量を増加させた、Dobroljubsky (1981) はチタン溶液を葉面散布すると葉のカタラーゼ、パーオキシダーゼ活性が高まりブドウの収量、糖含有量が増加し酸度が減少するなどの報告がある。またハンガリアの Pais (1983) は Ti ascorbate を用いてリンゴ、スモモ、モモ、ブドウ、ベリー類、トマト、キャベツ、グリーンピース、パセリ、ニンジン、ジャガイモ、コムギ、トウモロコシ、シュガービート、ヒマワリ、アルファルファなどの広範囲の作物で試験を行い、さらに基礎試験として光合成能の向上、硝酸還元酵素、アルファルファ根粒におけるニトロゲナーゼ活性の促進などを認めた。

このようにチタンは溶解性の高い (有機物の) 形態で施用すると植物になんらかの生理作用をすることが期待される面もある。

二酸化チタンは光化学において触媒作用をもっており、水の光分解を促進することはよく知られている。また生命の起源に関する研究におけるアミノ酸の無生物的合成においても二酸化チタンの触媒作用が働いたのではないかと、あるいは窒素ガスのアンモニアへの光化学的還元が原始地球において大きな働きをもっていたなどの推測もある (高橋 (英)、1990)。

〔食品中の含量〕

食品中のチタン含量は表 2.15.1 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。いずれの食品でも含量は低く、植物体の場合と同様に分析試料のコンタミネーションの問題もあり、真に吸収したものは不詳である。

表 2.15.1 食品中のチタン含量 (mg kg^{-1})

食 品	部 位	新鮮物中	乾物中	灰分中
コムギ	子実	—	0.9	—
トウモロコシ	子実	—	2.0	<5–20
アスパラガス	茎	—	—	180
スナップピーン	莢	—	3.2	45
マメ	莢	<0.2	—	—
レタス	葉	<0.3	—	—
キャベツ	葉	<0.7	—	—
ニンジン	根	—	—	<5
ジャガイモ	地下茎	—	—	18
タマネギ	塊茎	—	1.6	37
キュウリ	果実	<0.5	—	19
リンゴ	果実	<0.004	0.18	10
オレンジ	果実	<0.01	0.15	4
食用植物	可食部	—	0.2–80	—

Kabata-Pendias, 2001.

〔動物に対する作用〕

植物は根を通してチタンを吸収することはない、したがって食品中のチタン含有量はきわめて少ないが、土壌の直接摂取などでヒトが摂取するチタンは場合によっては多いことがある。しかしチタンの溶解性は低いために動物の健康などに問題になることはない。このようなチタンが動物に吸収されない性質を利用して、動物による土壌の摂取量の推定に利用されることがあり、例えば土壌からウシへのコバルト供給量を測定した研究がある(小林、1982)。無機チタンは硫酸チタンなどを除いて水溶性ではないが、水溶性の有機チタン化合物を使って動物に対する作用が研究されており、Ti ascorbate などを使った生理的研究がある(木村ら、1987；高橋、1990)。

チタンの動物に対する影響評価などを含めた環境保健クライテリアについてはインターネットでみることができる (IPCS, 1982)。

〔肥料中での動態〕

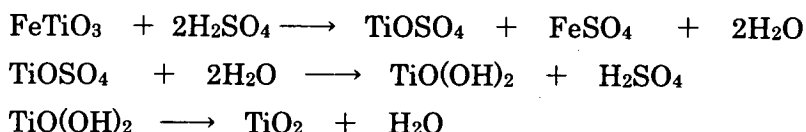
チタンは窒素肥料、カリウム肥料では0–数 mg kg^{-1} とその含量きわめて低い。リン鉱石は 100–数 100 mg kg^{-1} であり、ケイ酸塩を原料に使った肥料でも高いことがある (Swaine, 1962)。スラグでは 2000 mg kg^{-1} –10 g kg^{-1} 程度であるが、砂鉄スラグでは高く数 10–数 100 g kg^{-1} にも達する。このように砂鉄スラグでチタンは高濃度であり、チタンが多いとケイ酸塩の溶解性が低下した (中村、1959)。しかしこのようなスラグを施用し

ても特に植物に有害でなかったことからケイ酸質肥料が認められた当初には制限成分（有害ではないが他の肥料成分の肥効を低下させる）とされた。

その後、農林水産省東京肥飼料検査所では土耕によりチタンの化学的形態を変えて試験した。二酸化チタンは作物（コカブおよび水稻）にまったく吸収されることがなく害作用も認められなかったが、硫酸チタン $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ を施用すると高濃度では生育障害がみられ、植物体においてもチタン含有率の上昇を認めた（永井、1973）。この東京肥飼料検査所の調査に基づいて昭和45年に公定規格が改正されチタンは制限成分から有害成分に変更された。

ただこの試験で害がみられた硫酸チタンは中性溶液では加水分解されて二酸化チタンと硫酸を生成するため酸性化などの影響がでたとも考えられる。また実際の肥料中では二酸化チタン、イルメナイトなどの形態で含有されており、これらの溶解性はきわめて低く、これまでも公定規格に合わないチタンが定量された例もない。これらの実体を考えるとチタンについては水溶性チタンで制限するなどに変更するのがより現実的である。

肥料との関連ではチタン白（ TiO_2 ）を生産する際に得られる廃硫酸をアンモニアで中和して硫酸アンモニウムを生産する場合がある。すなわちチタン白はイルメナイトを硫酸で溶解し、硫酸鉄を結晶化させて分離し、母液を蒸気で加熱して加水分解して水酸化チタンを作り、これを800℃程度で焼いてチタン白としている。



この工程で生産される硫酸アンモニウムにはチタンの混入が考えられるが、その形態は水に難溶性の二酸化チタンであり、それが植物あるいは動物に及ぼす害作用の可能性はない。また土壌中でのチタン含有量が多いことから土壌中での集積の可能性もない。

2. 16 バナジウム (V) 原子量=50.94

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (72)、玄武岩 (250)、ケツ岩 (130)、石灰岩 (45)、砂岩 (20)、土壌 (90)、海水 (0.0025)、淡水 (0.0005)

バナジウムの鉱石 VS_4 、バナジン酸カルシウム

大気圏 大気 ($0.0015\text{--}2000 \text{ ng/m}^3$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.001–0.5)、野菜 (0.001–0.5)、哺乳動物筋肉 (0.002–0.02)、哺乳動物骨 (0.003–0.03)、海産藻類 (1–16?)、海産魚 (0.03)

集積植物および部位 *Astragalus confertiflorus* 属など、カビ類のある種

必須性 脊椎動物、種子植物、微生物に必須

毒性 植物に対しては $10\text{--}40 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ラットに対しては 0.25 mg/日 で害、 $2\text{--}4 \text{ mg/日}$ で致死

総説 土壌・植物 日本土壌肥科学会 (1990)、Edwards et al. (1995)、

Adriano (2001)

環境中 IPCS (1988)

動物・人間 Schroeder et al. (1963), Hopkins and Mohr (1971)

〔化学的性質および特性〕

単体のバナジウム金属は輝白色、柔らかく延性がある。その原子価はⅡ、Ⅲ、ⅣまたはⅤ価となる。5価化合物〔モリブデン、ヒ素、タングステン、リンと同様に酸素と結合した陰イオンのバナジン酸 (VO_3^-) を作る〕の溶解性が最も高く地表水、土壌溶液中の主な形態となっている。

バナジウム鉱石としてはカルノー石 [carnotite, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: ウランとバナジウムを含む鉱石] とバナジン鉛鉱 [褐鉛鉱、vanadinite、 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$] が主要であるが、その他にロスコーウンモ (roscoelite) やパトロナ石 (patronite、複雑な硫化物) がある。リン鉱石・ある種の鉄鉱石にも含まれ、また有機バナジウム化合物として原油中にも存在する。石炭・石油・アスファルト・タールなどからのバナジウムの抽出も行われている。

生産されたバナジウムの80%はフェロバナジウムまたは鉄鋼の添加物として使われている。バナジウムを含む鉄鋼は耐磨耗性、靱性に優れ、高速度鋼、工具鋼、ステンレス鋼などに使われている。最近ではバナジウムを添加したアルミニウム-チタン合金が航空機資材やゴルフクラブヘッドに使われている。バナジウム原料の生産地は中国、フィンランド、ロシア、南アフリカ、アメリカ合衆国などであり、わが国では全量を輸入している。

五酸化二バナジウム (V_2O_5) はセラミック工業で使われるほか、化学工業において触媒として使われ、硫酸やプラスチックなどの製造において重要である。

〔地殻および土壌中における存在量〕

地殻中のバナジウム存在量は 160 mg kg^{-1} 、堆積岩中では 105 mg kg^{-1} 、土壌中の含量は平均 90 mg kg^{-1} 、範囲 $3-500 \text{ mg kg}^{-1}$ である (Bowen, 1979)。世界の土壌中のバナジウム含量については表 2.16.1 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 2.16.1 土壌中のバナジウム含量 (mg kg^{-1} 乾土)

土壌の種類	国 名	平 均	範 囲	文 献
ポドゾル・砂質土壌	イギリス	—	58-91	Ure et al. (1979)
	マダガスカル	75	—	Nolovic and Pinta (1970)
	ニュージーランド	—	160-220	Wells (1960)
	ポーランド	—	10-27	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ロシア	103	10-260	Dobritskaya (1969)
レス・シルト質土壌	ニュージーランド	180	—	Wells (1960)
	ポーランド	—	27-110	Kabata-Pendias and Piotrowska (1971)
	ロシア	57	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
壤土質・粘土質土壌	チャド	—	15-50	Aubert and Pinta (1977)
	マダガスカル	95	—	Nolovic and Pinta (1970)
	ニュージーランド	—	150-330	Wells (1960)
	USA	87	20-150	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	—	34-210	Dobritskaya (1969)
塩基性岩上の土壌	イギリス	—	340-460	Ure et al. (1979)
Fluvisols	マダガスカル	103	48-180	Nolovic and Pinta (1970)
	ロシア	18	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
グライ土	チャド	—	20-100	Aubert and Pinta (1977)
	ロシア	118	—	Prikhodko (1977)
レンジナ	アイルランド	—	38-85	Fleming et al. (1968)
	中国	220	21-500	Quiping et al. (1984)
	USA	72	10-150	Shacklett and Boerngen (1984)
栗色土・褐色土	アイルランド	—	2-10	Fleming et al. (1968)
	マダガスカル	125	—	Nolovic and Pinta (1970)
	旧ソ連	56	—	Shakuri (1964)
Ferrasols	チャド	—	20-250	Aubert and Pinta (1977)
	マダガスカル	137	28-530	Nolovic and Pinta (1970)
	ロシア	—	42-360	Dobritskaya (1969)
ソロンチャク・ソロネッツ	チャド	—	55-260	Aubert and Pinta (1977)
	ロシア	88	78-99	Jakshevskaya and Marytynienko (1972)

チェルノゼム	旧ソ連	85	37-125	Dobritskaya (1969)
	USA	92	30-150	Shacklett and Boerngen (1984)
草地土壌	旧ソ連	190	85-380	Prikhodko (1977)
Histosol・有機質土壌	デンマーク	8.1	6.3-10	Aaby and Jacobsen (1978)
	スウェーデン	—	19-22	Tyler (1976)
	USA	38	<7-150	Shacklett and Boerngen (1984)
	ロシア	5	—	Lukashev and Pietukhova (1974)
森林土壌	中国	92	—	Fang et al. (1963)
	USA	85	15-200	Shacklett and Boerngen (1984)
	旧ソ連	—	97-145	Prikhodko (1977)
種々の土壌	イギリス	—	15-200	Ure and Bacon (1978)
	イタリア	76	25-172	Bini et al. (1988)
	マダガスカル	75	19-320	Nolovic and Pinta (1970)
	USA	—	0.7-98	Parker et al. (1978)
	ロシア	69	50-87	Gribovskaya et al. (1968)
	チェコ共和国	—	117-119	Ryglewicz (1988)

Kabata-Pendias, 2001.

わが国の土壌におけるバナジウム含量については古くから測定されており、平井 (1937) が報告した地質別の含量を表 2.16.2 に示した (元のデータの酸化物含量は元素の量に換算)。このほか志波・児玉 (1952) などの報告がある。

表 2.16.2 わが国の土壌中のバナジウム含量 (mg kg^{-1} 乾土)

地質系統土壌別	点数	V 含量(mg kg^{-1} 乾土)		
		平均	最低	最高
沖積層土壌	8	67.2	28	151.2
洪積層土壌	6	117.6	67.2	151.2
火山灰土壌	14	106.4	22.4	291.2
第三紀層土壌	5	56	0	123.2
中世層土壌	4	128.8	39.2	246.4
古世層土壌	6	179.2	50.4	302.4
変成岩質土壌	3	84	22.4	123.2
火山岩質土壌	9	78.4	11.2	184.8
深成岩質土壌	6	100.8	0	151.2

平井 (1937).

化石燃料におけるバナジウムの含量はかなり高く、原油中のバナジウム含量の平均は 50 mg kg^{-1} 、石炭では平均 20 mg kg^{-1} 、範囲 $2-130 \text{ mg kg}^{-1}$ である (Bowen, 1979)。産地によりかなり変動があり、分析例が報告されている (日本土壤肥料学会、1990)。

化石燃料の燃焼によって大気へバナジウムは放出され、大気降下物により土壌表面におけるバナジウム含量が高くなる可能性がある。石炭火力発電所の煙突から排出される大気降下物の影響が調査され、土壌中のバナジウム含量は $55-151 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、わが国の土壌における天然賦存量の範囲であった(渋谷、1982)。この石炭火力発電所周辺土壌の調査ではバナジウム以外の元素についても測定されており、調査土壌中の水銀 $0.07-0.59 \text{ mg kg}^{-1}$ 、銀 $2.7-20 \text{ mg kg}^{-1}$ 、カドミウム $0.05-1.51 \text{ mg kg}^{-1}$ 、銅 $2.7-55 \text{ mg kg}^{-1}$ 、ベリリウム $0.7-1.8 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、いずれも天然賦存量の範囲であった(渋谷、1982)。

バナジウムの土壌中含量の富化は化石燃料の燃焼以外に、精錬所、セメント製造所、リン鉱石処理工場においても可能性が指摘されている (Kabata-Pendias, 2001)。

〔土壌中における動態〕

土壌中でバナジウムはバナジン酸および有機複合体と結合して存在している。バナジン酸は鉄酸化物表面の鉄と交換して吸着されているので、土壌中の鉄含量とバナジウム含量の間には高い相関がみられることが多い。

〔土壌-植物系における動態〕

植物中のバナジウム含量についてはデータ集録が行われ (農林水産技術会議事務局、1977)、その復刻版はインターネットでみることができる(農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006)。

植物中のバナジウム含量は一般に低レベルであり、乾物中の含量は通常数 mg kg^{-1} 程度で、根中の含量は周辺土壌中の含量と同程度、地上部は植物体内では最も低かった (IPCS, 1988)。Cannon (1963) は、イネ科牧草 1.4、マメ科牧草 0.84、広葉雑草 1.2、落葉樹 1.65、落葉かん木 2.7、シダ 1.28、カビ 0.22、地衣類 8.6 とバナジウム含量 (mg kg^{-1} 乾物)を報告し、特に地衣類で高いことを指摘した。Bertrand (1950)は 62 種の植物種のバナジウムを分析し、高等植物では平均濃度は 0.16 mg kg^{-1} (新鮮物中)、 1 mg kg^{-1} (乾物中) または 7 mg kg^{-1} (灰分中) であり、バナジウム含量が高い土壌で生育した植物中のバナジウム含量は土壌中でバナジウムが少ない場合よりも高い傾向を認めた。

オオムギを使い、これにラベルしたバナジウムを吸収させた実験でバナジウムの吸収は受動的なものであり、吸収量は培地のバナジウム濃度に比例して増加し、pH が高くなると減少した (Welch, 1973)。

バナジウムは高等植物にとって必須元素であるという確証はない。精製した培養液で生育させたレタス、トマトの生育はバナジウム無添加でも健全であり、バナジウムの添加で増加することもなかった (Welch and Huffman, 1973)。しかしある種の微生物および藻類にとってバナジウムは必須であるらしく、緑藻類 *Scenedesmus obliquus* の生長に必須 (Arnon and Wessel, 1953; Arnon, 1954)、*Aspergillus niger* の生育にバナジウムが刺激的

に作用する (Bertrand, 1950)、またホヤにも必須などといわれている (高橋 (英)、1976 : Adriano, 2001)。

Azotobacter 属による窒素固定の際に働くニトロゲナーゼにおけるモリブデンの役割を一部代替するが、モリブデン含有酵素ほど窒素固定能が大きくないといわれている (Nicholas, 1975)。

圃場条件でバナジウムの過剰障害が起こる可能性はほとんどない (Adriano, 2001)。水耕栽培では 5 mg L^{-1} 以上の濃度で障害が発生することがある (Davis et al., 1978; Adriano, 2001)。毒性はバナジウムの形態によって異なり、塩化バナジウムはバナジン酸カルシウムの $1/10$ の濃度で毒性が現われた。過剰の場合、植物被害の兆候は最初に下位茎の色が濃くなり、これが次第に葉の先端にも現われ、続いて先端部に鉄欠乏クロロシスが発現し、ついには植物全体が赤色化して枯死に至る (Pratt, 1966)。

過剰のバナジウムは葉緑素の合成および光合成の際の電子移動を妨害し、原形質膜 ATPアーゼや酸性ホスファターゼの妨害になるほか、植物によるカルシウム、カリウム、マグネシウム、塩素、リン酸の吸収を抑制する (Adriano, 2001)。

バナジウムは地上部にあまり吸収されないので、バナジウムが過剰となっても地上部のバナジウム濃度はあまり変わらないことがあり、植物体の分析で過剰を判定することは困難といわれている。Berry (1978) は、水耕栽培の場合バナジウムはカドミウムとともに最も毒性の高い元素であると結論している。

〔食品中の存在量〕

バナジウムが動物にとって必須元素であることが明らかにされ、また大気降下物などからの富化もあることから、食品中のバナジウムについても関心がもたれている。食品および飼料中のバナジウム含量については表 2.16.3 (Kabata-Pendias, 2001) と表 2.16.4 (IPCS, 1988) に示した。

バナジウムは油に溶けるので植物油、動物油脂中でやや高い値が報告された (Schroeder et al., 1963) が、この油脂中でバナジウムが高いということはその後の研究者によって反論がだされた。この差は分析法の違いによるものであろう (IPCS, 1988)。

表 2.16.3 食品および飼料植物中のバナジウム含量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

植 物	部 位	新鮮物当たり	乾物当たり	灰分中
コムギ	子実	—	7-10	-
オートムギ	子実	—	60	-
マメ類	莢	3.4	—	-
キャベツ	葉	8	—	-
レタス	葉	5.3	280	2800
ニンジン	根	8.8	—	-
ジャガイモ	塊茎	—	6.4	-
キュウリ	果実	5.8	56	380
トマト	果実	—	0.5	41
リンゴ	果実	0.01-0.1	8.6	334
イチゴ	果実	—		660
ソラマメ	地上部	140	760	5600
クローバー	地上部	—	2700-380	27000
イネ科牧草	茎葉	160-230	180-420	-
	茎葉	100-2600	-	-
	茎葉	<1-9800	-	-

Kabata-Pendias (2001).

2.16.4 食品中のバナジウム含量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$ 現物)

食 品	研究1*	研究2*	研究3*
穀物 コムギ		3.6	
コムギ粉			15、40
パン		11.2	10、13
オートムギ			3
オートミール		6	
トウモロコシ		6	
コーンミール		2	
玄米		1	
精白米		21	12、30
オオムギ		14	1.6
シリアル		93	

果実	リンゴ	1.1	4	0.3
	ナシ	0		0.2
	バナナ		3	0.2
	オレンジ			1
	サクランボウ			0.4
	アブリコット			0.2
	モモ			0.2
	イチゴ	31.4(乾物)		
	ブルーベリー	1.6		
野菜	ジャガイモ	0.8	1	1.2、1.9
	カブ	52	5	0.6
	ニンジン	0	1	2.3、2.4
	ピーツ	0		
	ニンニク			0.6
	タマネギ			0.6
	リーク			0.3
	シロインゲン		14	
	エンドウ	0	7	0.4
	トマト	0.03	2	0.3
	キュウリ	2.1		
	カボチャ		4	
	スプラウト			0.5
	カリフラワー	0.08	1	0.9
	キャベツ		2	0.3
	レタス	21	4	1.0、2.7
	ホウレンソウ			35
	パセリ	790		1800(乾物)
	マッシュルーム			50-2000(乾物)
	ジル	140	431	
肉	牛肉	0	1	0.4-1.3
	ウシ肝臓	2.4、10	6	7.3
	豚肉	0	1	0.6,0.9
	ブタ肝臓		1	8.4
	ブタ腎臓			8.5
	ベーコン		5	

	ボローニャ		8	
	鶏肉、白		22	1.7
	鶏肉、赤身		12	
	ニワトリ肝臓			37,38
	ニワトリ腎臓			18
魚	タラ		28	7.2
	サバ	2.6		3.5
	マグロ		11	10, 3
	ロブスター	43	5	
	ホタテ		22	
油脂	マーガリン		4	
	ダイズ油		1	
	コーン油		1	3
	カボチャ種子油			0.2
	ブタ油脂		2	0.2
ナッツ	ヘイゼル			3.7
	ピーナツバター		44	
畜産製品	牛乳	0-0.1	3	0.2、0.2
	粉ミルク	0-0.2	25	
	チョコレートミルク		21	
	バター		1	
	卵白			0.3-1.8
	卵黄身			2.0-3.6
飲み物	コーヒー	1.6		
	紅茶	1.3		0.3
	コーラ	0.7		1.5
	ビール	11		8.4
	ワイン			3.5-3.2

* 研究1= Soeremark (1967) 中性子放射化分析法.

研究2= Myron et al. (1977) 原子吸光法.

研究3= Byrne and Kosta (1978) 中性子放射化分析法.

IPCS (1988).

バナジウムの1日摂取量は当然食事の種類、様式などによって異なるが、表 2.16.5 の推定がある (IPCS, 1988)。

表 2.16.5 バナジウムの1日摂取量

食事の型	摂取量	濃度	1000 cal
	$\mu\text{g 日}^{-1}$	mg kg^{-1}	当たり μg
一般型-1	13.6	0.019	4.7
減コレステロール-1	25.6	0.034	8.8
減コレステロール-2	16.8	0.022	5.8
多コレステロール	30.1	0.046	10.5
一般型-2	28.0	0.040	9.8
低カロリー	12.4	0.029	10.6
減 塩	15.5	0.028	9.1
ピュレー	26.0	0.050	14.1
ソフト	15.8	0.024	6.4

Myron et al. (1978). IPCS (1988) より引用。

〔動物における動態〕

バナジウムは少なくともヒナに対しては必須元素であり、 $10\mu\text{g V kg}^{-1}$ の飼料を給与すると羽、尾の成長の遅れなどが認められた (Hopkins and Mohr, 1971)。さらにバナジウムの欠乏は、実験動物で成長の低下、生殖障害、脂質代謝障害を起させ、ラットに対しては利尿の促進、ナトリウムの排せつ促進の作用があり、数種の動物の腎臓、脳、心臓のミクロゾーム部分の $\text{Na}(+)-\text{K}(+)-\text{ATP}$ アーゼの阻害があり、いくつかの酵素作用 (例えば ATP ホスフォヒドロラーゼ、リボヌクレアーゼ、アデニル酸キナーゼ、フォスフォフルクトキナーゼ、グルコース-6-フォスファターゼなど) はバナジウム化合物によって阻害されることが判明した (IPCS, 1988)。

実験動物に対するバナジウムの吸入、経口摂取の場合の毒性については総説がある (IPCS, 1988)。 V_2O_5 をラットに $0.05-0.5\text{ mg V kg}^{-1}\text{日}^{-1}$ 、80 日間経口的に与えた場合、条件反射を低下させるなどの影響がみられた (IPCS, 1988)。

ヒトについてバナジウムが必須であるかのデータはなく、機能調節の役割が示唆されているものの、バナジウムの1日摂取必要量を提起する段階になっていない (IPCS, 1988)。

バナジウムは歯のエナメル質と琺瑯質に存在し、アパタイトのリンを置換していることは 1950 年代に注目され、虫歯の減少になるという報告もあったが、その後の追試ではその有益性の証明に失敗した。飲料水にバナジウムを 2 mg L^{-1} 添加した試験もあったが虫歯の予防にはならなかった (IPCS, 1988)。

バナジウム化合物に暴露された作業において全身的影響が現われることはまれであり、

頭痛、虚脱感、吐気、おう吐、耳鳴りなどの非特異的な徴候も報告されているが、これらについても影響評価をするためのヒトについてのデータはない (IPCS, 1988)。

〔肥料中における存在量〕

リン鉱石中のバナジウム含量は、フロリダ産で 56–140 (平均 80) mg kg^{-1} などの分析例があるが、アメリカ中西部のリン鉱石では 1000–2900 mg kg^{-1} という高い値となっている。バナジウム含量の高いリン鉱石を使ったリン酸液においてもバナジウム含量は高く報告されている。塩基性スラグ(トーマスリン肥)では 2000–5000 mg kg^{-1} と高い含量となっている。高炉鉱さいでは 70–900 (平均 340) mg kg^{-1} などという分析値がある (Swaine, 1962)。

瀝青炭および褐炭のフライアッシュ中のバナジウムは、それぞれ 290 (99–652) および 209 (<25–268) mg kg^{-1} と報告された (Ainsworth and Rai, 1987)。

ロシアではバナジウムを微量要素として土壌に 0.75–1 mg kg^{-1} 施用しエンドウの肥料とすることが行われたという報告 (Peterburgskij and Tormasova, 1969) があったが、その効果の詳細、現在も実際に施用されているのかなどの情報は無い (IPCS, 1988 に引用)。

2. 17 亜鉛 (Zn) 原子量=65.37

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (52)、玄武岩 (100)、ケツ岩 (120)、石灰岩 (20)、砂岩 (30)、土壌 (90)、海水 (0.0049)、淡水 (0.015)

亜鉛の鉱石 閃亜鉛鉱 (ZnS)

大気圏 大気 ($0.03\text{--}16000 \text{ ng m}^{-3}$)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (20–400)、野菜 (1–160)、哺乳動物筋肉 (240)、哺乳動物骨 (75–170)、海産藻類 (6–260)、海産魚 (9–80)

集積植物および部位 *Caryophyllaceae*, *Cruciferae* 属など、花粉、鞭毛

集積動物および部位 軟体動物、蛇毒、哺乳動物の目および前立腺

必須性 全生物に必須 酵素 (ペプチダーゼ、アンヒドラーゼなど)、

リボゾームの安定化、ポルフィリンなど

毒性 植物に対しては $60\text{--}400 \text{ mg L}^{-1}$ で有害、

ヒトに対しては $150\text{--}600 \text{ mg/日}$ で害

水道水質基準 1.0 mg L^{-1} 以下

水質環境基準 0.03 mg L^{-1} 以下 (河川および湖沼)、 0.02 mg L^{-1} 以下 (一般海域)、 0.01 g L^{-1} 以下 (特別海域)

排水基準 5 mg kg^{-1} 以下

総説 土壌・植物 高橋達児 (1978)、日本土壌肥料学会 (1989)、Kiekens (1995)、Kabata-Pendias (2001)、Adriano (2001)

環境中 IPCS (2001)

動物・人間 Schroeder et al. (1967)

〔化学的性質および特性〕

亜鉛は遷移元素であり、自然界では単体亜鉛として存在していることはなく、2 価の亜鉛となっている。無機亜鉛のほかに種々の有機リガンドと結合して錯体を作るが、このような有機亜鉛は環境中では存在しない (IPCS, 2001)。金属亜鉛は非鉄金属の中では銅、アルミニウムに次いで多く生産されている。

塩化亜鉛はマンガン乾電池の電解液に使われ、またその水溶液が金属酸化物を溶かすためメッキの際に表面の洗浄に用いられる。硫酸亜鉛はレーヨン製造工程で液体レーヨンの凝固に使われるほか、農薬のボルドー液には薬害防止に添加され、また目薬、育児やペット・家畜用の粉ミルクにミネラル分の強化のために使われるなど、水溶性亜鉛化合物の用途は広い (環境省環境保健部環境安全課、2005)。

これらの製造、使用、廃棄工程から亜鉛は環境 (水および大気) に放出される。汚泥中には高い濃度の亜鉛が見いだされ、土壌施用で最も濃度が蓄積しやすいことから、汚泥施

用土壌の管理基準の対象元素となっている（環境庁、1984）。

〔地殻および土壌中における存在量〕

岩石中の亜鉛含量の平均は火成岩 75、堆積岩 95 mg kg⁻¹である（Bowen, 1979）。

世界の土壌中の亜鉛含量は表 2.17.1 に示した（IPCS, 2001）。またわが国の土壌における亜鉛含量については環境庁における広範な調査があり表 2.17.2 に挙げた。

表 2.17.1 世界の土壌中亜鉛含量

地域・国など	Zn 含量 mg kg ⁻¹ 乾土	備 考	文 献
世 界	10-300	2000 点以上	Swaine (1955)
世 界	90 (1-900)		Bowen (1979)
世 界	50		Vinogradov (1959)
世 界	40		Berrow and Reaves (1974)
世 界	59.8 (1.5-2000)	7402 点	Ure and Berrow (1982)
カナダ	74 (10-200)		McKeague and Wolynetz (1980)
カナダ/オンタリオ	47.6* (5-162)	296 点	Frank et al. (1976)
USA	54		McKeague and Wolynetz (1980)
USA	53* (5-264)	3045 点	Holmgren et al. (1993)
ドイツ	85*	73 点、農耕地	UBA (1994)
イギリス	77 (5-816)	748 点	Adriano (1986)
イギリス/ スコットランド	58 (<0.7-987)	725 点、83 土壌 断面	Berrow and Reaves (1974)
ウクライナ	14-95		Golovina et al. (1980)
ロシア/東欧平原	25-120		Vinogradov (1959)
中 国	100 (9-790)		Liu et al. (1983)
ドイツ/ライン平野	3-30		Kauder (1987)
ドイツ/工業地帯	311*	371 点	UBA (1994)
ドイツ/ハルツ	最高 10000	汚染地帯	Aurand and Hoffmeister (1980)
USA/オハイオ	107	10 年間下水 汚泥施用	Levine et al. (1989)
送電塔の近傍	11480	4 点(0-5 cm)	Jones and Burgess (1984)
1 m	10431		
5 m	362		
10 m	160		
50 m	54		

イギリス/ ウェールズ	2923	亜鉛・鉛鉱山 地帯	Davies and Roberts (1975)
USA/亜鉛精錬所			Beyer et al. (1985)
風向下方2 km	24000		
風向上方 10 km	960		
ペルー/亜鉛精錬 所から 1 km	575		Reif et al. (1989)
同 13 km	183		
同 35-55 km	16-29		
亜鉛精錬所(50 年)	260	10-15 cm	Hogan and Wotton (1984)
同 から 6 km	80		
USA/アイダホ	200-29000	鉛精錬所	Ragaini et al. (1977)
イギリス/鉱山ずり山 (緑化地域)	1915-2160		Addeews et al. (1989)
USA/アイダホ リン鉱石鉱山跡	443-1112	廃土処理場 10-15 地点	Hutchison and Wai (1979)

含量は平均値または中央値(*) : 括弧内は範囲.

IPCS(2001).

表 2.17.2 わが国の土壌中の亜鉛含量 (mg kg⁻¹)

	中央値	95%値	範 囲
全体	58.0	121	3.4-604
除く樹園地	57.3	118	3.4-232
水田	56.9	120	11.8-224
畑	65.4	127	14.7-200
樹園地	71.4	241	27.9-604
林地	78.9	112	3.4-232
砂丘未熟土	30.0	67.7	16.5-67.7
火山灰土	59.6	132	8.0-232
褐色森林土	58.9	109	14.5-273
湿性台地土	50.4	96.9	22.6-96.9
赤黄色土	52.3	134	3.4-134
低地土	62.4	120	11.8-120
黒泥・泥炭土	46.4	145	19.4-145

日本土壌肥料学会 (1989).

わが国の土壌(樹園地は除く)における亜鉛および銅の分布を対数正規確率紙に図示すると図 2.17.1 のように直線性がよい分布となる。すなわち亜鉛、銅ともに対数正規分布をしている(越野、1991)。このような分布の 95%値を基にして、環境庁は土壌中亜鉛の管理基準 120 mg kg^{-1} を設定した(環境庁、1984)。ただしこの調査においては全国 35 県のデータが使われたが、この調査に入らなかった神奈川県では富士火山灰に由来する非汚染土壌においてすでにこの値を越えていることが明らかになった(岡本ら、2002)。現在の管理基準を適用すると、このような地域では始めから汚泥を施用できないと指摘されている。

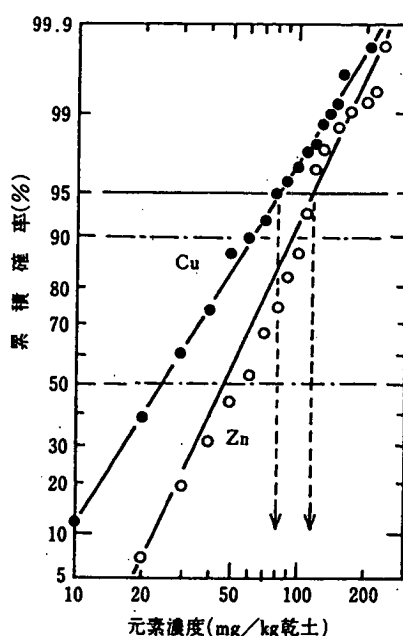


図 2.17.1 わが国の農耕地(樹園地を除く)土壌中の亜鉛および銅の自然賦存量
(環境庁調べから作成:越野、1991).
分析点数:亜鉛 521、銅 520

〔土壌中における動態〕

土壌粒子表面における亜鉛のイオン交換吸着の研究から、亜鉛の大部分は 2 価イオンとして存在していると推定された(飯村・伊藤、1978)。

土壌亜鉛と平衡になっている場合の可溶性亜鉛は図 2.17.2 のようである(Lindsay, 1972)。pH 7.7 以下では Zn^{2+} が主な形態であり、これ以上では中性の $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ が主体となる。亜鉛酸イオンとなるのはさらに pH が高い場合であり、しかも pH 9 以下では量的にも少ない。

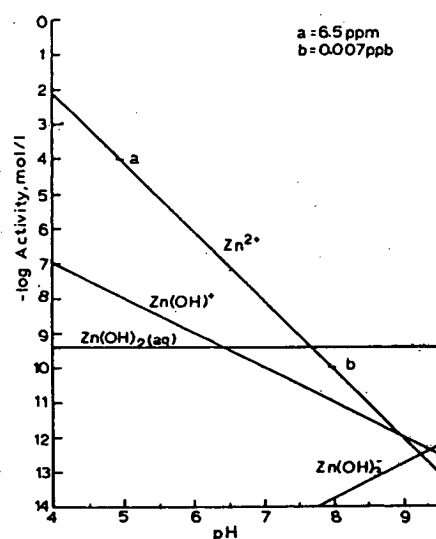


図 2.17.2 土壌亜鉛と平衡状態にある可溶性亜鉛 (Lindsay, 1972).

この pH の上昇に伴う亜鉛の溶解度の低下は、水酸化亜鉛の溶解度積から予想されるよりも低い pH で生じるといわれている。これは、①炭酸塩など他の難溶性塩類も pH の上昇で低下する、②有機物との錯化合物の安定度が pH の上昇に伴い増加する、③鉄・アルミニウム水酸化物との共沈殿が増加するなどの原因によっている(環境庁水質保全局、1980a)。

pH がさらに高くなるとアンミン錯体の生成により再び溶解度が上がる。これは通常の土壌条件では生じないが肥料塩に亜鉛を添加した場合などに肥料粒中で起こりうる(後記)。

水田土壌では酸化還元電位の低下して -200 mV 以下になると硫化亜鉛が生成し、溶解度が低下する(飯村・伊藤、1978)。ただし硫化物の生成による溶解度の低下はカドミウムほど急激ではないといわれている。これは亜鉛その他の重金属の量に比較して硫酸イオンが不足するためと推定されている(飯村・伊藤、1978)。

リン酸亜鉛も難溶性であるが、その溶解度は図 2.17.3 に示したように土壌中の難溶性亜鉛よりもかなり高く、リン酸塩の施用による亜鉛の吸収抑制はあまり期待できない(Lindsay, 1972)。

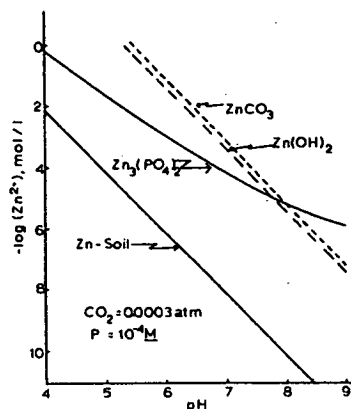


図 2.17.3 リン酸亜鉛の溶解度と他の亜鉛含有鉱物および土壌中亜鉛の溶解度 (Lindsay, 1972).

かんがい水から供給された亜鉛の大部分は土壌表層数 cm にとどまり下層への溶脱は少ない。また水田の水平方向の移動は、水口で最も集積しやすく、水口からの距離に応じて濃度が低下する傾向が認められている（農林水産省農林水産技術会議事務局、1976：環境庁水質保全局、1980a）。

土壌による亜鉛の吸着およびその履歴性は、pH 依存性吸着サイトの数、鉄・アルミニウムなどの水酸化物との相互作用、有機錯体の形成能と安定性などが影響する（Kiekens, 1995）。亜鉛の吸着性は土壌 pH が高くなると増加し、移動性は低下する。

酸性土壌以外で亜鉛の土壌中での移動性は低いため、汚泥を施用した場合も施用位置で集積する傾向が顕著である。特に石灰処理汚泥では亜鉛施用量に見合った土壌中集積が認められたが、高分子凝集剤系の汚泥では土壌酸性化し土壌中での亜鉛移動度が高くなり、集積は施用亜鉛量よりは低かった（川崎ら、1996）。酸性条件、あるいは土性により下層へ亜鉛が溶脱することが推定される。

〔土壌－植物系における動態〕

亜鉛の植物による吸収、障害の発生濃度、これらに及ぼす要因については大学、国公立農業試験場などで多くの研究がある。環境庁水質保全局では土壌汚染環境基準設定のための調査（現地およびポット試験、水稻およびオオムギ・コムギ）を行い（環境庁水質保全局、1980b）、また作物影響等に関する参考文献調査をまとめた（環境庁水質保全局、1980a）。さらに総合解析調査として最近の参考文献調査が報告された（日本土壌肥料学会、1989）。

植物中亜鉛含量についてデータ集録があり（農林水産技術会議、1977）、その復刻版はインターネットでみることができる（農業環境技術研究所インベントリーセンター、2006）。

農林水産省東京肥飼料検査所で行った障害試験については取り纏めがある（永井、1973a, 1973b）。

これまでの研究を概観すると、亜鉛は水稻により比較的良好に吸収され、地上部への移行も比較的容易であり、銅のように根でとどまる傾向はない。ただ葉部への集積はマンガンほど著しくない。植物体内濃度は、根＞茎＞葉鞘＞葉身＞玄米の順であり、玄米中での濃度上昇はあまり著しくはない。玄米中ではアリューロン層（糠層）に多く存在するので、玄米よりも白米で濃度は低下する。

このような水稻器官別の亜鉛分布は図 2.17.4 に示した（伊藤・飯村、1976）。

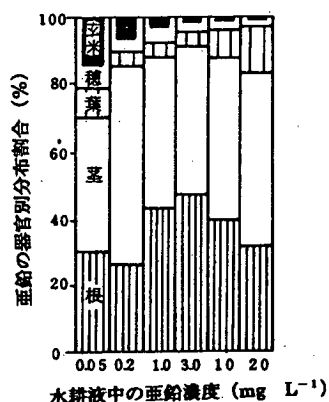


図 2.17.4 水稻体内における亜鉛の器官別分布(水耕試験) (伊藤・飯村、1976)。

水稻体内における亜鉛の挙動については小畑（1982）がまとめている。

畑作物では亜鉛欠乏の研究が多い。この欠乏はリンの施用によって激化し、植物体内の亜鉛濃度が低下したために収量も減少する事例がトウモロコシ・ジャガイモなど多くの作物で認められた（Olsen, 1972）。典型的な試験例は表 2.17.3 に示す（Boawn and Leggett, 1964）。このためアメリカ合衆国などでは肥料に亜鉛を添加するのが日常的になっている。

表 2.17.3 ジャガイモの亜鉛欠乏症の発現、茎での亜鉛濃度に及ぼす P および Zn 施用の影響

P 施用量 kg ha ⁻¹	Zn 施用量 kg ha ⁻¹	亜鉛欠乏	茎中の濃度(mg kg ⁻¹)		濃度比 P/Zn
			Zn	P	
0	0	正常	10	2200	220
	1.12	正常	22	2200	100
	2.24	正常	28	2300	82
	4.48	正常	23	2000	87
	17.92	正常	71	1900	27
89.6	0	激甚	8.2	6200	756
	1.12	中程度	11	4000	364
	2.24	正常	10	4200	420
	4.48	正常	21	2600	124
	17.92	正常	32	4000	125
359	0	激甚	8.5	13100	1541
	1.12	激甚	9.1	9300	1021
	2.24	中程度	12	5700	475
	4.48	正常	12	4900	408
	17.92	正常	14	3000	214

Boawn and Leggett, 1964.

わが国では岩手のオカボ、トウモロコシなど（関澤ら、1973）、北海道のトウモロコシ、群馬でのコンニャクでの亜鉛欠乏があり、亜鉛入り肥料が実用されている。コンニャクは葉中の亜鉛含量は他の植物に比較しても高いのであるが、欠乏症状が現われ亜鉛施用の効果も高い特異な作物である（小林ら、1967）。また千葉県佐倉市にある利根川からの浚渫土が入った低湿水田で亜鉛欠乏が報告された（田中ら、1969）。水稻に対する亜鉛欠乏は東南アジアの各地でみられ、酸化亜鉛懸濁液に水稻苗を浸漬したのち移植するなどの対策がとられている。

関澤ら（1973）は亜鉛欠乏に対する感受性を次のように分けている。

欠乏に敏感	オカボ、トウモロコシ、オオムギ、結球ハクサイ
欠乏に中	エンパク、ダイズ、アズキ、ホウレンソウ
欠乏に鈍感	ジャガイモ、コムギ、ソバ、ラジノクローバー

〔食品中の含量〕

食品中の亜鉛含量については世界における調査を表 2.17.4（IPCS, 2001）に、またわが国における調査を表 2.17.5（田中ら、1983；日本土壤肥料学会、1989）に示した。

肉類（特に肝臓中）で亜鉛は多く、また穀物（特にライムギなど）、野菜で多い。亜鉛汚染土壌では葉菜類の亜鉛が高くなりやすく、レタスで 301 mg kg^{-1} という高い値が報告された事例がある（非汚染土壌では 77 mg kg^{-1} ）（Machholz and Lewerenz, 1989; IPCS, 2001）。

食品を加工すると亜鉛含量は変化し、多くは減少する。例えばホウレンソウは冷凍と解凍の間に亜鉛含量は 20% 低下した。またコムギ粉の製粉の間に亜鉛の 80% が除去された。亜鉛メッキ容器に酸性の食品を貯蔵したときに亜鉛濃度が増加した例もある（IPCS, 2001）。

表 2.17.4 世界の食品中の亜鉛含量 (mg kg^{-1} 現物中)

食 品	平均値	範 囲	食 品	平均値	範 囲
肉類			ベリー	0.8(ブドウ) -	2.5(クランベリー)
牛肉	31.7	25.9-42.1	異国果実	0.8(マンダリン	-9(グアバ)
羊肉	31		ナッツ	5(ココナッツ)	-48(カシュウナッツ)
豚肉	19	14-61	野菜		
肝臓		44(羊)-84(子牛)	果菜類		10-30
腎臓		3.7(豚)-28(羊)	葉菜類	13(ルバーブ)	-140(タマネギ)
鶏肉	8.5		根菜類	2.7(ジャガイモ)	-170(タロイモ)
肝(鶏)	32		マメ・	124(チックビーン)	-550(マンゴービーン)
七面鳥	20	17-23	油料作物		
鶏卵		8-20	ニンジン	6.4	1.8-21
海産魚		5(タラ)-14(イワシ)	トマト	2.4	0-2.5

淡水魚	4.8(マス)－12(ウナギ)	レタス・キャベツ	2.2	1.6－15
カキ	65－1600	マッシュルーム	3.9	2.8－5
シバエビ	23.1	穀物製品		
乳製品		全粒		13(ライ)・45(エンバク)
バター	2.3	ムギ粉	7.7(ライ)	－34(コムギ全粒粉)
牛乳	3.8	発芽粒	120(コムギ)	－208(ライ)
粉ミルク	21	ライムギパン	8.6	5.9－12
チーズ	11－106	コムギパン	5	2－8
果物		コムギ全粒パン	21	
リンゴ	1.2	コーンフレークス	3	
バナナ	2.2	エンバク圧片	44	35－69
イチジク	2.5	パン酵母	80	
硬核果実	0.2(モモ)－1.5(サクランボウ)	パスタ	16	10－22

Scherz et al. (1986): IPCS (2001).

表 2.17.5 わが国の食品中の亜鉛含量 (mg kg⁻¹ 現物中)

食 品	亜鉛含量	食 品	亜鉛含量
ハクサイ	3.7	ミカン	0.9
ホウレンソウ	11.7	リンゴ	0.4
レタス	2.5	バナナ	1.8
キュウリ	2.1	ゴマ	74.5
カボチャ	2.7	アズキ	28.3
トマト	2.1	ダイズ	43.3
ニンジン	6.2	ソラマメ	29.6
ダイコン	3.7	中力粉	8.3
サツマイモ	2.1	ソバ粉	28.3

田中ら (1983)/日本土壌肥料学会 (1989).

亜鉛の 1 日当たり摂取量は食習慣に影響され国によって異なっている。対象となるヒトの年齢、性別によって、また食品中の可給性などによって影響される。世界各国における推定は表 2.17.6 に挙げた (IPCS, 2001)。

この表にあるように、乳児・子供 (11 歳まで) で 5.6–10、少年 (12–19 歳) で 12.3–13.0、成人 (20–50 歳) で 8.8–14.4 mg 日⁻¹が摂取量である。わが国での推定値は 9.7 (2.9–41.5) mg 日⁻¹であり (田中ら、1983)、世界各国の値に近かった。

表 2.17.6 亜鉛の 1 日摂取量の推定

国	対象	mg 日 ⁻¹	文 献
オーストラリア	成人男性 (18–60 歳以上)	12.8	
	成人女性 (18–60 歳以上)	11.2	
ドイツ	成人 (25–34 歳)	8.9	Van Dokkum (1995)
	同 (35–44 歳)	9.2	
	同 (45–54 歳)	9.2	
	子供 (4–9 歳)	5.3	Laryea et al. (1995)
インド		8.0	Pfannhauser (1988)
		16.1	Adriano (1986)
オランダ	男子 (4–10 歳)	7.7	Van Dokkum (1995)
	女子 (4–10 歳)	7.1	
	成人男子 (22–50 歳)	12.1	
	成人女子 (22–50 歳)	9.7	
ニュージーランド	成人男子 (15–65 歳以上)	13	LIZ (1992)
	成人女子 (15–65 歳以上)	9	
アイスランド	男子 (8–12 歳)	10.1	Van Dokkum (1995)
	女子 (8–12 歳)	8.9	
	成人男性 (25–40 歳)	14.4	
	成人女性 (25–40 歳)	9.4	
イギリス	成人男性	10.5–11.6	Gregory et al. (1990)
	成人女性	8.3–8.5	
	子供 (1.5–4.5 歳)	4.3–4.8	
USA	成人 (20–80 歳以上)	8.8–12.4	Pennington et al. (1995)
	乳児 (2–11 か月)	6.0	Alaimo et al. (1994)
	子供 (3–11 歳)	8.0–10.0	
	子供 (12–19 歳)	12.3–13.0	
USA	乳児	5.6–6.3	Sandstead and

成人男性	12.3-13.3	Smith (1996)
成人女性	8.4-8.9	

IPCS, 2001.

〔動物における必要性と毒性〕

亜鉛は人間・動物にとって必須元素である。酵素の補因子として働き、タンパク質・核酸の代謝に関わっている。欠乏すると成長の阻害や停止、生殖機能不全、味覚障害、皮膚や粘膜の障害（腸性肢端皮膚炎）などが起こる。子供の発育に関係するので関心は高い。

最近注目されているのは、亜鉛の発ガン性抑制効果であり、亜鉛により誘導されたメタロチオネインがカドミウムによる発ガン性を減少するという。また亜鉛自体の発ガン性については否定的な見解がある（及川・川西、1995）。

一方、過剰になると銅の吸収を阻害するおそれが指摘されており、許容摂取上限は 1 日当たり 30 mg とされている（環境省環境保健部環境安全課、2005）。

〔肥料中における存在量と動態〕

わが国では肥効発現促進材として亜鉛は扱われ、肥料の主成分とはなっていない。しかし上記のようにアメリカ合衆国などではトウモロコシなどの主力作物に亜鉛欠乏が多発し、その施用効果が高いことから、肥料に様々な形態の亜鉛が添加されている（Murphy and Walsh, 1972）。

炭酸亜鉛（ ZnCO_3 ）や水酸化亜鉛〔 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 〕は土壌中の亜鉛に比較すると溶解度は 10^5 のオーダーで高いので、土壌に施用しても植物に吸収されることが予測できる（Lindsay, 1972）。リン酸塩に混入した場合にはリン酸亜鉛が生成するが、この場合の溶解度はすでに図 2.17.3 に示したように土壌亜鉛の溶解度よりも相当に高く、亜鉛肥料として有効である（Lindsay, 1972）。実際、リン酸亜鉛を施用した試験で効果が認められた（Allen and Terman, 1966）。

また硫酸アンモニウムに亜鉛を混入すると肥料中でアンミン錯体などを作り、土壌 pH が中性以上になると溶解度が土壌亜鉛の濃度以上になる可能性がある（図 2.17.5、Lindsay, 1972）。

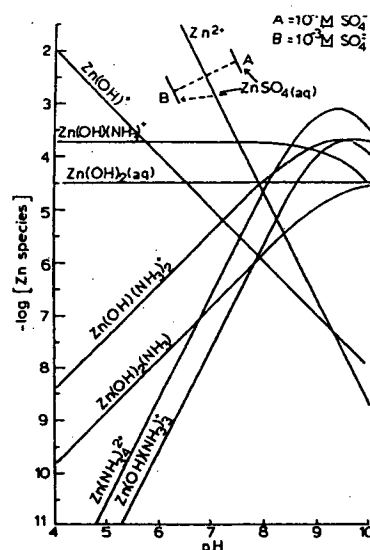


図 2.17.5 水酸化亜鉛(固相)が沈殿する肥料の反応ゾーンにおける亜鉛の溶解度に及ぼす硫酸アンモニウムの影響 (Lindsay, 1972).

このように亜鉛の添加はアメリカでは広範囲に行われているが、その供給源として亜鉛精錬残さが多量に用いられ、そのため共存するカドミウムが高くなる事例があり、問題になっている (6.1 章参照)。

わが国でも北海道などのトウモロコシ、群馬県のコンニャク、各地の野菜・果樹などの肥料に亜鉛の添加が行われていることはすでに述べた。また牧草の大部分で亜鉛含量は飼料としての必要量を満たすのには不足していると指摘されている (高橋(達)、1978)。亜鉛の施用量としては $10-30 \text{ kg ha}^{-1}$ である(関澤ほか、1973; 高橋(達)、1978)。

わが国では肥料の主成分としては認められていないので公定規格はないが、肥効発現促進材として使われており、材料の種類・量などについてチェックされている。リン酸肥料などの場合に準じてカドミウム含量についてもチェックしており、アメリカのようにカドミウムが高濃度な材料の混入の可能性は低いと考えられる。

亜鉛は下水汚泥などでの含量が高く、また汚泥の施用で最も土壌中濃度が上昇しやすいため、施用土壌の管理基準が設定されている。家畜排せつ物中でも亜鉛含量は高いことがあり、特に豚および鶏の排せつ物中で多い。養豚飼料への亜鉛添加量については平成 10 年に上限が通達で指導されている (農林水産省畜産局長、1998)。すなわち飼料への亜鉛の添加量を哺乳期子ブタ育成用には 120 mg kg^{-1} 、子ブタ育成用には 55 mg kg^{-1} 、肉豚肥育用および種豚用には 50 mg kg^{-1} を上限とすることにした (農林水産省畜産局流通飼料課長、1998)。

わが国の農耕地における化学肥料および家畜排せつ物に由来する亜鉛の収支について推定がある。これによると亜鉛および銅とも施用量が作物による吸収量を上回り、土壌中で集積する可能性を認めた。しかしこの推定では亜鉛の過剰が亜鉛の管理基準を上回るのには 190 年以上かかると推定された (Mishima et al., 2005)。

2. 1 8 自然放射性物質 (NORM)

ウランウム (U) 原子量=239.03

岩石圏 (mg kg^{-1})

カコウ岩 (4.4)、玄武岩 (0.43)、ケツ岩 (3.7)、石灰岩 (2.2)、砂岩 (0.45)、土壌 (2)、海水 (0.0032)、淡水 (0.0004)

ウランウム鉱石 uraninite (まれ)

大気圏 大気 (0.02 ng/m^3)

生物圏 (mg kg^{-1} 乾物中)

陸上植物 (0.005–0.04)、野菜 (0.01–0.06)、哺乳動物筋肉 (0.0009–0.003)、哺乳動物骨 (0.00016–0.07)、海産藻類 (0.4–0.9)、海産魚 (0.04–0.08)

集積植物 *Coprosma arborea*, *Uncinia leptostachya* ? 属など

毒性 ラットに対しては 36 mg 日^{-1} で致死

総説 土壌・植物 Edwards et al. (1995), Kabata-Pendias (2001)

環境中 IPCS (1988), Hofmann et al. (2000)

リン酸肥料 IAEA (2005)

[用語・単位の簡単な解説]

NORM (naturally occurring radioactive materials) 自然起源の放射性物質で、定義としては「自然に存在する放射性核種を含み、それ以外の放射性核種について有意な量を含まない物質」である (IAEA, 2005a: 放射線審議会基本部会、2003)。

TENORM (technologically enhanced naturally occurring radioactive materials) 工業的な物理、化学および熱処理によって、放射性核種における自然的平衡が乱されて、もとの量よりも増大する物質 (Van der Steen and Van Weers, 2004)。

放射能 次の2通りの意味で用いられる。

- 1) 単位時間当たりの放射性壊変数を示し、その単位はベクレル (Bq) である。
- 2) 放射性物質が放射線を放出する性質。

比放射能 (specific radioactivity) 放射性同位元素を含有する物質の単位質量当たりの放射能の強さを表す。単位は Bq kg^{-1} 。

ベクレル (Bq) 放射能の強さを表す単位。1 Bq は1秒間に1個の原子が崩壊する時の放射能の強さ。

キュリー (Ci) 放射能の強さを表す単位。1 Ci は1 g の Ra-226 と平衡にあるラドンの量である。現在は SI 単位系のベクレルに変えられており、Ci はその補助単位としての使用が認められている。1 Ci = $3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ 。

シーベルト (Sv) 等価線量と実効線量に用いられる SI 単位。1 Sv = 1 J kg^{-1} 。

等価線量 (equivalent dose) 放射能が人体に与える影響の程度を表す値であり、人体の臓器や組織が吸収した線量が基本となる。放射線の種類やエネルギーによって人体に対

する影響が異なるので、放射線の種類・エネルギーによる影響を補正するための放射線荷重係数を掛けて算出する。放射線荷重係数は、ベータ線、ガンマ線、X線は1、中性子線は5～20、アルファ線は20となっている。単位はシーベルト (Sv)。

等価線量＝臓器・組織の平均吸収線量×放射線荷重係数

実効線量 (effective dose) 放射線の影響が現われる確率は、人体が受ける被ばく線量とともに増加するが、同じ線量であっても全身的な被ばくか部分的な被ばくか、また被ばくした臓器の種類によって異なる。そこで被ばくしたすべての臓器の等価線量にその臓器についての組織荷重係数を掛け、これを全身について合計した値をいう。

実効線量＝ $\sum W_T \times H_T$

ここで W_T ＝臓器 T の組織荷重係数、 H_T ＝臓器 T における等価線量

組織荷重係数は、例えば生殖臓器 0.2、骨髄、肺、胃などは 0.12、肝臓 0.05、皮膚は 0.01 となっている。単位は等価線量と同じで、シーベルト (Sv)。

自然放射線の強さ 自然界にある自然放射線は、大地からの放射線、宇宙からの放射線 (宇宙線)、食物から取り込む放射線、呼吸によって取り込む放射線の 4 種に分類される。これらを合計すると、一人のヒトが 1 年間に受ける自然放射線の量は約 2.4 mSv (世界平均) となる。

大地からの放射線 世界平均は約 0.48 mSv/年。土壌や岩石にはウラン、トリウム、カリウム-40 などの自然放射性物質が含まれており、これらから受ける放射線の量は地域によって異なり、日本では関東よりも関西のほうが多い。ブラジルのガラパリ地方では 10 mSv/年、インドのケララ地方では 3.8 mSv/年のように非常に多い地域がある。

宇宙からの放射線 (宇宙線) 世界平均は約 0.39 mSv/年。

食物から取り込む放射線 世界平均は約 0.29 mSv/年。この代表的なものはカリウム-40 の放射線である。このような放射性物質の一部は排せつされるが、一部は体内に残るため体内から放射線を受けることになる。ただカリウム-40 は、量が多いが「本質的に制御不可能な線源であり、規制手段の範囲から除外する」ことになっている (ICRP, 1990: 放射線審議会基本部会、2003)。

呼吸によって取り込む放射線 世界平均は約 1.26 mSv/年。大気中にはウラン、トリウムなどから生ずるラドンなどのガス状の放射性物質が混入しており、これらを呼吸することによって体内に取り込まれ、肺などが放射線を受ける。

BSS 国際原子力機関 (IAEA) が 1996 年に示した「電離放射線に対する防護と放射線源の安全のための国際基本安全基準をいう (IAEA, 1996)。微量の NORM を含む物質を扱う操業や貯蔵の際における作業員の被ばくもこの BSS で決められている免除レベルを超えている場合には職業被ばくとして管理することが国際放射線防護委員会 (ICRP) によって提案されている (ICRP, 1991)。

この解説は、「用語解説」(放射線審議会基本部会、2003)、改定「IAEA 安全性用語 (2005)

(IAEA, 2005a)、放射線の基礎知識 (2005) などを参考とした。

〔化学的性状および特性〕

アクチニド属の元素として自然界に多く安定に存在するのはウランとトリウムであり、他の元素はプルトニウムの核分裂などによって生ずるものである。ウランの同位元素としては ^{238}U と ^{235}U の 2 種類、トリウムは ^{232}Th の 1 種類が自然界に存在する。 ^{238}U の相対存在比は 99.275% であり ^{235}U は 0.72% である。

^{238}U はウラン系列でアルファ壊変し ^{234}Th となるが、この際の半減期は 45 億年と長いために放射能の強さは弱い。 ^{234}Th は半減期 24.1 日でベータまたはアルファ壊変し ^{226}Ra となる。 ^{226}Ra は半減期 1600 年でさらにアルファ壊変し ^{222}Rn となる。 ^{222}Rn は気体なので大気中に拡散し、半減期 3.8 日で ^{210}Pb になり大気降下物となって地表に降りてくる。 ^{238}U の半減期に比較すると ^{226}Ra の半減期は短いので、 ^{226}Ra の存在量は ^{238}U の量によって決まり平衡状態になっており、また ^{222}Rn の量も決まることになる。セッコウのウランが問題になるのは、セッコウボードからのラドンのために密閉室内（例えば地下室など）でのヒトの吸入が増加するのではないかと危惧されるからである。

^{232}Th はトリウム系列で壊変（半減期 139 億年）して ^{228}Ra となり、さらに ^{228}Th などを経て最後は ^{208}Pb を生成する。 ^{232}Th はウランに比較して土壌などでの存在量は少ない。

表 2.18.1 土壌中の主な自然源放射性核種の性質、給源および濃度

放射性 核種	相対存在 比 (%) [*]	半減期	壊変形式	土壌中濃度	
				Bq kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
^{40}K	0.0117	13 億年	β (電子捕獲)	420 (4.2-1200)	1.64
^{87}Rb	27.83	480 億年	β	140 (20-560)	42
^{234}U	0.0054	24 万年	α (ウラン系列)	26 (9-120)	0.00011
^{235}U	0.72	7 億年	α (アクチノイド系列)	1.2	0.014
^{238}U	99.275	45 億年	α (ウラン系列)	24 (8-110)	1.99
^{230}Th	—	8 万年	α (ウラン系列)	100 (—16000) [*]	—
^{232}Th	100	141 億年	α (トリウム系列)	37 (4-78)	9
^{226}Ra	—	1600 年	α (ウラン系列)	30 (7-180)	—
^{210}Pb	—	22 年	β (ウラン系列)	75-6300 [*]	—
^{210}Po	—	138 日	α (ウラン系列)	8-220	—

^{*} 1 点の異常土壌 750-3000 Bq ^{238}U kg⁻¹.

Bowen (1979) および結田 (1997) より抜粋.

アクチニド属ではないが肥料に関係する放射性核種にはカリウム-40 とルビジウム-87 がある。ただしカリウム-40 は前記「用語の解説」にあるように、本質的に制御不可能な線源であり、NORM として規制手段の範囲から除外することになっている。

土壤中に存在する放射性核種の主なものは表 2.18.1 に示した。土壤中に存在する放射能が高いのはカリウム - 40 であり、平均 420 Bq kg^{-1} であり、次いでルビジウム - 87 の 132 Bq kg^{-1} である。それらに比較するとウラン - 238 は 24 Bq kg^{-1} と少ない。

〔地殻および土壤中における存在量〕

地殻中のウランの平均含量は 2.4、堆積岩 3.1、土壌 2 ($0.7-9$) mg kg^{-1} である (Bowen, 1979)。この数字が示すようにウランの存在量は案外に多く、カドミウム、水銀、セレンより多く、ヒ素、モリブデンなどと同程度である。ウラン - 238、トリウム - 232、カリウム - 40 はいずれもケイ素と同じような行動をする親石元素であり、酸性岩石で含量が高く超塩基性岩では低い。わが国でウランを産出するのはペグマタイト鉱床に伴うもののほか、ウランを含む鉱石が堆積した鉱床 (新第 3 紀層の鉱床として人形峠鉱床が注目された) など種々のものがある (小関、1963)。

土壤中のウランは場所により変動が大きい、ウラン鉱床がある地帯の下流で高いことがあり、わが国では中国地方などを含む西日本では東日本の土壌より高いといわれている。

世界の土壌中のトリウムおよびウラン含量の測定例は表 2.18.2 に示した。

表 2.18.2 世界の土壌中(表土)におけるトリウムおよびウラン含量 (mg kg^{-1} 乾土)

国名	トリウム含量		ウラン含量		文 献
	平均	範囲	平均	範囲	
ブルガリア	9.3	3.6-17.8	—	—	Naidenov and Travesi (1977)
ブラジル	—	76; 96*	—	—	Linsalata et al. (1985)
カナダ	8.0	4.2-14.1	1.22	0.72-2.05	Koons and Helmke (1978)
イギリス	10.5	—	2.60	—	Ure and Bacon (1978)
ドイツ	8.0	0.4-15.0	—	0.42-11.02	Fleming (1973)
インド	—	—	—	11.0	Goswani et al. (1977)
イタリア	—	—	3.17	1.5-8	Bini et al. (1988)
ポーランド	3.4	1.4-7.2	0.79	0.10-2.33	Jaworowski and Grzybowska (1977)
USA	7.6	2.2-21.0	3.70	0.30-10.70	Shacklette and Boerngen (1984)
USA/アラスカ	6.1	<1.6-76	2.3	<0.22-45	Gough et al. (1988)
ロシア	13.4	—	3.8	—	Waganov and Nizharadze (1981)

Kabata-Pendias (2001).

〔土壌中における動態〕

ウランおよびトリウムは自然界では+4または+6の原子価で存在している。岩石の風化過程でウランは、主として有機物との複合体を作り、これは溶解性が比較的高く可動性である。

土壌中においてウランおよびトリウムは、 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} の加水陽イオンとして存在しており、異なったpHでのこれらの溶解性が支配されている。有機酸による溶解もあるが、一方では難溶性のリン酸塩や酸化物の生成、あるいは土壌による吸着により溶解性は低下しているとも指摘されている (Harmsen and de Haan, 1980; Kabata-Pendias, 2001)。

土壌中でのウランの挙動には微生物の関与も重要であると指摘されている。ある微生物は、その体内に周辺土壌よりも300倍も高い濃度でウランを集積している。有機物との結合により、石炭あるいは泥炭にウランの集積がみられる (Kabata-Pendias, 2001)。

全般的に土壌中におけるウラン動態に関しての情報は多くない。

〔土壌-植物系における動態〕

ウラン集積土壌から植物、あるいは食品へのウランの移動は環境科学的には重要な課題であるが、現在までのところほとんど情報は無い (Kabata-Pendias, 2001)。

ウラン含量の高い土壌ではある種の植物においてウラン濃度が100倍も高いことがあり、また *Coprosma australis* (アカネ科)の葉にはウラン-タンパク質複合体があり、根の先端ではウラン化合物の autunite [$\text{Ca}(\text{UO}_2, \text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$] が検出された (Tiffin, 1977; Kabata-Pendias, 2001)。

このような植物も存在するが、一般の農作物ではウランはほとんど吸収されないようである。Bowen (1979) は陸上植物の平均値(乾物中)としてウラン $0.005-0.04 \text{ mg kg}^{-1}$ 、トリウム $0.03-1.3 \text{ mg kg}^{-1}$ としているが、Laul et al. (1979) はトウモロコシ・ジャガイモ中(乾物)でウラン $0.0008 \text{ mg kg}^{-1}$ 、トリウム $<0.0005-0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ と含量を報告している。

コケでは農作物よりも含量は高そうで、ウラン $0.005-5.4$ (平均 0.07) mg kg^{-1} 、トリウム $0.0028-5.1$ (平均 0.05) mg kg^{-1} とノルウェーで報告されている (Berg and Steinnes, 1997)。

アメリカにある4か所の長期連用試験圃場における土壌と作物中の放射性核種の濃度が調べられ、肥料の影響が明らかにされた。結果は表 2.18.3 に示した (Mortvedt, 1991; Mortvedt and Beaton, 1995)。この表にある Morrow Plots については第 2.4 章で解説 (Odell, 1982) した。

この表では無リン酸区を対照とし、TSP 区(重過リン酸石灰連用)の作物と土壌を比較した。トウモロコシ、コムギ、ダイズ、チモシー乾草においてはリン酸連用により放射性核種濃度は変化がなく、土壌ではわずかに上昇がみられる場合もあるが、逆に減少したケースもあり、明白な影響はみられなかった (Mortvedt and Beaton, 1995)。

ベルギーにおいては、秋播きコムギに対してリン酸肥料 14 または 56 kg P ha^{-1} を 11

年間連用した場合、いずれの試験区においてもコムギ子実およびワラの ^{226}Ra 含量には統計的な差はなかった (Kirchmann et al., 1978)。土壌中のリン酸肥料由来の ^{226}Ra は土壌表層 20 cm の全 ^{226}Ra の 0.24 または 0.96% にしか相当しなく、肥料の有意な影響はないと結論した。

表 2.18.3 長期連用試験試験圃場における収穫作物と土壌における放射性核種の濃度

試料	U 濃度 (mg kg^{-1})		^{226}Ra 濃度 (Bq kg^{-1}) ¹⁾		Th 濃度 (mg kg^{-1})	
	対照区	TSP 施用区	対照区	TSP 区	対照区	TSP 区
イリノイ大学 Morrow Plots						
トウモロコシ子実	0.01	0.01	0.7	0.4	0.01	0.01
土壌	1.40	1.30	22.6	31.1	2.90	2.80
ミズーリ大学 Sanborn Plots						
トウモロコシ子実	0.01	0.01	0.4	0.4	0.00	0.01
コムギ 子実	0.00	0.01	1.5	2.6	0.02	0.00
チモシー 乾草	0.04	0.06	1.5	2.6	0.02	0.00
土壌	1.70	1.50	22.6	20.7	4.60	4.20
オクラホマ州立大学 Magruder Plots						
コムギ 子実	0.01	0.00	0.4	0.4	0.01	0.01
コムギ ワラ	0.02	0.03	0.7	1.1	0.01	0.01
土壌	1.30	0.60	16.7	17.0	4.00	2.10
アラバマ州オーバン大学						
トウモロコシ子実	0.01	0.01	0.7	0.4	0.01	0.01
トウモロコシ 葉	0.01	0.01	1.1	1.1	0.01	0.01
ダイズ 子実	0.01	0.01	0.7	0.7	0.01	0.01
土壌	0.01*	1.10	13.0	18.5	3.04	3.03

*原著のままであるが、この値は低すぎ (1 前後のはず) 誤りと思われる。

Mortvedt and Beaton (1995).

[食品中のウラン含量]

上述のようにウランは植物が吸収することはなく、食品中の存在量も少ない。食物から取り込む放射線の量は世界の平均として約 0.29 mSv/年と推定されており、しかもその大部分はカリウム - 40 に由来するもの (放射線の基礎知識、2006) であり、ウランが問題になることはない。Bowen (1979) は、生物における平均値 (mg kg^{-1} 乾物) として、陸上植物 0.005–0.04、野菜 0.01–0.06、哺乳動物筋肉 0.0009–0.003、哺乳動物骨 0.00016–0.07、

海産藻類 0.4－0.9、海産魚 0.04－0.08 の値を挙げている。

わが国で報告されている食品中のカリウム - 40 に起因する放射能は表 2.18.4、主な NORM の放射能は表 2.18.5、また諸外国で報告された NORM の濃度が高い事例を表 2.18.6 にそれぞれ示した。

表 2.18.4 食品中のカリウム-40 に起因する放射能 (Bq kg^{-1})

食 品	放射能	食 品	放射能
干しコンブ	2000	魚	100
干しシイタケ	700	牛乳	50
お茶	600	コメ	30
ドライミルク	200	食パン	30
生ワカメ	200	ワイン	30
ホウレンソウ	200	ビール	10
牛肉	100	日本酒	1

放射線医学総合研究所資料(原子力百科事典、2006)。

表 2.18.5 主な NORM の標準的な放射能 (mBq kg^{-1} 現物当たり)

食品	Ra-226	Pb-210	Po-210	Th-232	Ra-228	Th-228
牛乳製品	5	40	60	0.3	5	0.3
肉製品	15	80	60	1	10	1
穀物製品	80	100	100	3	60	3
葉菜	50	30	30	15	40	15
根菜・果実	30	25	30	0.5	20	0.5
魚製品	100	200	2000			

原子力百科事典 (2006)。

表 2.18.6 NORM が高い食品の事例 (mBq kg⁻¹ 現物当たり)

食品	国	核種	最小	最大	単純平均
牛乳	ブラジル	Ra-226	29	210	108
		Pb-210	5	60	45
鶏肉	ブラジル	Ra-226	37	163	86
		Ra-228	141	355	262
牛肉	ブラジル	Ra-226	30	59	44
		Ra-228	78	111	96
豚肉	ブラジル	Ra-226	7	22	13
		Ra-228	93	137	121
トナカイ肉	スウェーデン	Pb-210	400	700	550
		Po-210	—	—	11000
穀物	インド	Ra-226		510	174
		Th-228		5590	536
トウモロコシ	ブラジル	Ra-226	70	229	118
		Pb-210	100	222	144
コメ	中国	Ra-226			250
		Pb-210			570
緑黄野菜	インド	Ra-226	325	2120	1110
		Th-228	348	5180	1670
ニンジン	ブラジル	Ra-226	329	485	411
		Pb-210	218	318	255
根菜・塊菜	インド	Ra-226	477	4780	1490
		Th-228	70	32400	21700
果実	インド	Ra-226	137	688	296
		Th-228	59	21900	2590

原子力百科事典 (2006).

〔動物における動態〕

これまでの知見から、肥料 → 土壌 → 植物 → 食品のルートでの放射線量の増加はほとんど考えられない。肥料とウランの関連で問題になるのは、肥料製造、取り扱いの際の照射である。

ウランの毒性試験としてはラットを用いた飲水投与試験で、最低用量で腎毒性がみられた (Gilman, 1998: 環境省、2003 に引用) ことから、LOAEL 0.06 mg kg⁻¹ 日⁻¹ に不確実係数 100 を適用し、TDI を 0.0006 mg kg⁻¹ 日⁻¹ とした。この TDI に水の寄与率 10%、体

重 50kg、飲用水量 2 L 日⁻¹として水の環境基準の指針値を 0.002 mg L⁻¹とすることを提案している(環境省、2003)。

職業的な許容暴露量(医業技術者など)は 20 mSv 年⁻¹であり、1-6 mSv 年⁻¹では暴露量を減らす操業的対策は考慮する必要はあるが、特に暴露を増加させないための防護的対策は必要としない。一般大衆への暴露量の上限は 1mSv 年⁻¹であり、これ以下では特に作業者に予防措置は必要ない(EU, 1996, 1997)。

NORMの規制は複雑であり、基準の考え方も難しい。対象とする工業が多種多様であり、不適切な規制では全体としてリスクの減少にならない場合もある(Van der Steen and Van Weers, 2005)。化学工業における NORMの ECにおける規制の解説があり(Hofmann et al., 2000)、リン酸肥料工業やリン酸セッコウについて直接のガンマ照射による線量、ダストの吸入、トラック運転手が受ける線量、肥料積み下ろしの際の照射、肥料の使用時の照射線量などについても詳しく計算している。リン酸工業における放射性からの保護および放射性廃棄物の処理については詳細な解説が IAEA によって草案として提起されている(IAEA, 2005)。

〔リン酸肥料中での存在量〕

リン鉱石中のウラン、ラジウムおよびトリウム含量とその照射の危険性については Menzel (1968) の報告がある。彼が報告した各種リン鉱石中の含量は表 2.18.7 に示した。

表 2.18.7 世界のリン鉱石中のラジウム、ウラニウムおよびトリウム含量の中央値

リン鉱石とその起源・採取年	試料 点数	Ra *	U	Th
		ng kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
フロリダ land pebble 1929-35	11	73	208	14
フロリダ land pebble 1939	4	74	222	11
フロリダ land pebble 1946-55	14	53	148	13
フロリダ land pebble 1959-64	12	43	127	17
フロリダ soft phosphate 1927-45	7	31	102	19
フロリダ 廃水池など 1928-43	9	21	76	17
テネシー brown rock 1927-35	17	4	11	6
テネシー brown rock 1939	8	4	13	5
テネシー brown rock 1944-55	3	4	10	6
テネシー blue rock 1926-30	3	7	16	3
テネシー white rock 1930-36	4	5	10	2
テネシー リン酸質石灰岩 1926-29	3	3	8	2
南カロライナ 1927-37	11	133	399	19
北カロライナ 1957-64	3	18	79	9

アーカンサス 1938	13	11	30	13
オクラホマ 1932-41	5	10	25	8
モンタナ 1930-53	10	41	114	7
アイダホ 1928-55	5	49	151	8
ワイオミング 1929-61	4	62	183	12
ユタ 1936-61	9	50	128	7
その他のアメリカおよびカナダ 1927-62	10	4	12	10
メキシコ・ガテマラ 1953-62	5	12	27	4
西インド諸島 1944-51	12	3	8	14
キュラソウ 1929-48	9	5	14	1
ベネズエラ 1953-60	4	27	72	12
ペルー 洗淨リン鉱石 1961-64	7	22	106	8
ペルー 選鉱リン鉱石 1961	7	38	167	11
ブラジル Olinda 1951-60	4	96	274	40
ブラジル アパタイト 1949-51	6	1	9	35
チリ・エクアドル 1945-55	9	1	3	6
モロッコ 1937-43	5	46	141	8
アルジェリア 1927-36	12	31	104	14
チュニジア 1927-55	6	14	48	23
エジプト 1936-37	6	37	122	6
セネガル・その他アフリカ 1949-63	6	37	107	17
スペイン・その他西ヨーロッパ 1927-36	5	0	5	4
ロシア・ポーランド 1930-36	5	15	50	7
ロシア アパタイト 1932-43	5	2	6	23
ヨルダン・トルコ 1956-63	6	25	48	0
インド・中国・東南アジア 1947-62	5	4	12	6
クリスマス島 1925-60	5	9	27	2
ナウル島 1925-37	4	23	65	2
オーシャン島 1925-37	5	32	98	4
マカテア島 1930-37	3	32	101	5
オーストラリア・その他の島 1929-37	6	11	30	5
セーシェル グアノ 1931-35	4	4	20	2
総 計	316	18	59	8

* Ra 含量の単位 $1 \text{ ng kg}^{-1} = 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1}$.

Menzel (1968).

産地によって変動はあるが、中央値はウラン 59 mg kg^{-1} 、トリウム 10 mg kg^{-1} 、ラジウム 18 ng kg^{-1} ($1 \text{ ng kg}^{-1} = 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1}$) であった。アメリカ合衆国産の中央値は、それぞれ 98 mg kg^{-1} 、 10 mg kg^{-1} および 34 ng kg^{-1} であり、世界のリン鉱石の中ではやや多いほうになる。最高のウラン含量を示したのは南カロライナ・ジョン島の Bulow 鉱山産の 460 mg kg^{-1} であり、 300 mg kg^{-1} 以上であったのは南カロライナ産 2 種、フロリダ産 2 種、およびブラジル産の 2 種の合計 6 種であった。ウラン含量が低いのはアパタイトの巨大結晶とグアノであり、これらではラジウム、トリウム含量も低かった。ウラン・ラジウムの比は放射能として平衡になっているので、ウラン含量が低い試料では当然ラジウムも低くなっている (Menzel, 1967)。

この分析値に基づいてリン酸肥料の施用量が高い地域での放射性物質の施用量が推定された。報告が書かれた 1965 年以前に過リン酸石灰で毎年 $220 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ 施用され、リン鉱石としては積算で 6600 kg ha^{-1} となる。フロリダの land pebble phosphate には放射能としてウランおよびラジウムを $45 \text{ } \mu\text{Ci/t}$ 、トリウムを $1.7 \text{ } \mu\text{Ci/t}$ 含有しているので、施用された放射能はウランおよびラジウムから $300 \text{ } \mu\text{Ci}$ 、トリウムから $11 \text{ } \mu\text{Ci}$ に相当する (1 Ci はラジウム 1 g に相当する放射能。 $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$)。このウランおよびラジウムに由来する放射能は土壌作土層にある自然放射能の強さとほぼ同じ程度であり、トリウムの量は自然由来の量よりもはるかに少なく無視できた (Menzel, 1967)。さらにこの放射能がすべて水溶性で全量作物に吸収されたと仮定 (実際にはありえない) しても、作物葉中の放射能は 40 pCi kg^{-1} にしかならない。連邦放射委員会が当時勧告していたラジウム-226 の 1 日摂取量の上限は 20 pCi であった (Federal Radiation Council, 1961; Menzel, 1967)。

このような論議によって、Menzel (1967) はリン酸肥料の施用は放射能の問題は過去も将来も危険となることはない結論とした。またリン酸肥料として過リン酸石灰からリン酸アンモニウムのような高成分の肥料になっているおり、(リン酸液製造時にウランなどがセッコウに除外されるので)、放射性物質の量は減少すると推定した。

最近ドイツで報告されたウラン含量は表 2.18.8 に、肥料の種類別ウラン含量は表 2.18.9 に示した (Kratz and Schnug, 2005)。表 2.18.8 によると、火成岩質リン鉱石ではロシア、南アフリカ産でウラン含量は低い、同じ火成岩質でもブラジル産ではウラン含量は高かった。

表 2.18.9 に示した肥料の種類別のウラン含量をみると、リン肥料以外の窒素、カリウム、二次要素肥料ではいずれもウラン含量は低かった。家畜ふん尿堆肥でもウラン含量は平均値として 2.2 mg kg^{-1} を越えることはなかった。下水汚泥でも平均 3.2 mg kg^{-1} であり、リン肥料に比較して低い含量であった。なおこの表ではこれまでのデータベースでの値と今回調査した値を比較しているが、リン肥料などでは相当に異なるデータが得られた。これはリン鉱石の起源の違いを反映したものである。今回分析したリン肥料では全部がロシア・コラ産であり、この鉱石ではウラン含量が全般に低かった (Kratz and Schnug, 2005)。

表 2.18.8 世界のリン鉱石の生産量とウラン含量

リン鉱石	起 源	生産量* 1000 t	ウラン含量 (mg kg ⁻¹)	
			最小	最大
アメリカ合衆国	堆積岩	35800	65	141
モロッコ・西サハラ	堆積岩	24000	75	130
中国	堆積岩	21000	23	31
チュニジア	堆積岩	7500	32	48
ヨルダン	堆積岩	7000	46	129
イスラエル	堆積岩	3500	99	150
シリア	堆積岩	2400	75	106
ロシア	火成岩	21000	23	31
ブラジル	火成岩	4700	182	220
南アフリカ	火成岩	2800	23 (平均)	

* 2002 年のリン鉱石採掘量.

Kratz and Schnug (2005).

表 2.18.9 肥料の種類別ウラン含量(mg kg⁻¹)

肥料の種類	これまでのデータベース				今回の分析調査			
	n	最小	最大	平均値	n	最小	最大	平均値
リンを含まない肥料								
窒素肥料	4	0.05	0.4	0.25	7	0.02	1.39	0.35
カリウム肥料	3	0.23	1.1	0.61	3	0.03	0.62	0.23
石灰資材	1			1.31	1			2.24
二次要素肥料					3	0.04	1.15	0.57
リン含有無機質肥料								
リン肥料	20	8.7	362	146	13	0.16	160	32
NP 肥料	8	2.9	198	95	5	0.62	61	17
PK 肥料	4	70	109	92	3	31	163	82
NPK 肥料	21	5.5	113	39	21	0.04	28	5.9
有機-無機 NPK					5	7.4	28	19
有機農業での堆肥・スラリー								
ウシ堆肥					197	0.03	1.4	0.24
ブタ堆肥					57	0.05	4.6	1.1
ヒツジ堆肥					22	0.05	1.1	0.28
ヤギ堆肥					3	0.2	0.81	0.51
ウシスラリー					48	0.1	2.8	0.35
慣行農業での堆肥・スラリー								
ブロイラーふん					20	0.32	5	0.68
ウシスラリー	28	0.15	1.4	1.1				
下水汚泥								
ドイツ産	704	0.001	18	3.2				
ドイツ・ロアーサキソニア	10	0.37	1.7	0.91				

Kratz and Schnug (2005).

〔肥料中ウランの動態と評価〕

リン酸肥料工場あるいは貯蔵施設の労働者に対する暴露量についてはオランダで 1-2 mSv 年⁻¹と測定された (Scholten and Timmermans, 1996; Laegreid et al., 1999)。この暴露量については、<0.1-0.45 mSv 年⁻¹という測定値もあり、製造施設では貯蔵施設より暴露量は多かった。肥料製造工場での放射性物質からの保護、放射性廃棄物の管理などの問題については IAEA (2005b) から素案が提出されており、現在の問題点などを知ることができる。

Kratz and Schnug (2005) は、ドイツの条件でリン肥料の施用量を 22 kg P ha^{-1} とすると、リン肥料は土壌にウラン $7\text{--}23 \text{ g ha}^{-1}$ を毎年施用することになり、一方家畜ふん尿堆肥では $0.9\text{--}3.2 \text{ g ha}^{-1}$ であった。したがって土壌からの溶脱を想定しなければ土壌中ウラン含量は蓄積することになる。

リン肥料からのウランの除去技術は、これまでウランの回収を目的として研究が行われた。その方法としては次のようなものがある (Kratz and Schnug, 2005)。

- 1) 沈殿法 リン酸液からアセトンなどを分散剤、フッ化アンモニウムを沈殿剤として沈殿させる。 U^{6+} から U^{4+} へ還元するためには鉄粉を使う。これからウランの〔イエローケーキ〕を作るためには生成した沈殿を希硫酸または硝酸に溶解し、さらにイオン交換法あるいは溶媒抽出法により精製する段階が必要となる。
- 2) イオン交換法 キレート樹脂を使ってイオン交換法でウランを分離し、イオン交換樹脂に集められてウランを溶出し、さらに精製する。
- 3) 膜分離法 ウランに強力な親和性をもつ液膜を使用する (まだ研究段階)。
- 4) 浮遊選鉱法 ウランを疎水性表面活性剤と複合体を作らせ、泡に集める。
- 5) 溶媒抽出法 DNPPA (ジノニルフェニルリン酸) + TOPO (トリ - *n* - オクチルフォスフィンオキシド) などの溶媒で抽出し、抽出されたウランはさらに精製する。抽出率は 90% 以上。

これらのうち溶媒抽出法が現在のところ最も有望とされており、ウラン工業で大規模実用試験が行われる段階にまで至っていた (Gupta and Singh, 2003)。アメリカ合衆国、カナダ、スペイン、ベルギー、イスラエル、台湾で 1970 年代に工場が建設された。しかしこの工程で回収されたウランは現在のウラン市場での価格よりかなり高く、これらの工場はすべて現在まで閉鎖されたままとなっている。リン酸液からのウラン分離はまだ科学的興味の対象であり、経済的な関心とはなっていない (Kratz and Schnug, 2005)。しかし現在まで既知のウラン資源は 350 万トンであり、現在の需要をまかなうには 50 年しか耐用年数はない。これに対してリン鉱石中のウランは世界合計で 1500 万トンから 2200 万トンであり、現在の需要をまかなっても 220 年から 324 年耐用年数を延ばすことができる (Kratz and Schnug, 2005)。

このようにリン酸液からのウランの抽出技術は農業の持続性を高めるとともに資源の保全を考える上からも重要であるとのドイツの報告書では強調している。

リン酸セッコウについてアメリカ合衆国では 1989 年まではボード用に使われてきたが、これの中のウランが壊変してラドンを生成し地下室などの密閉空間で放射線源として蓄積することが危惧されるようになった。そのため 1989 年 12 月に全米有害性大気汚染の排出基準 (National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, NESHAPs) が改正され、リン酸セッコウは堆積または埋め込み、建設、農業その他の用途に使うことを禁止し、セッコウは有用な副産物ではなく処理すべき廃棄物となった。その後 1992 年にこの基

準が改正され、セッコウ中のラジウム・226 含量が $10 \mu\text{Ci g}^{-1}$ 以下であれば（あるいは量を制限して 700 ポンド以下であれば）農業用には使ってもよいことになった。さらにその後、量の制限が引き上げられ 7000 ポンドまではよいように変えられたようであり、このような農業利用の際における放射能の問題について評価されている（Chambers, 2004）。

オーストラリアにおける NORM の問題点についても報告書がある（RHSAC, 2004）。

日本においては平成 15 年 10 月に放射線審議会基本部会から「自然放射性物質の規制免除」が答申され、BSS（国際基本安全基準）の適用を免除する工業について審議が行われた。この審議でリン酸工業は規制免除の対象となり、リン酸肥料は一般消費財（consumer goods）として取り扱われることになり、適用される取り扱いの目安が決まった（放射線審議会基本部会、2003）。

この審議の際に、リン鉱石の核種含量については表 2.18.10 の値、またリン鉱石、リン酸肥料の空間放射線量率は日本肥料アンモニア協会（2003）から提出された測定値（表 2.18.11）を基にした。この結果、産業用原材料であるリン鉱石については、 1 mSv 年^{-1} を越える場合には BSS による管理を求める（介入する）こととした。またリン酸肥料については、その中のウラン - 228 は $0.038\text{--}0.073 \text{ Bq g}^{-1}$ 、トリウム - 232 は $0.0014\text{--}0.0015 \text{ Bq g}^{-1}$ と見積もり、BSS による介入などの必要のない一般消費財とし、その使用については「対応のための線量の目安」の $10 \mu\text{Sv 年}^{-1}$ を適用することとした。日本肥料アンモニア協会（2003）が試算した水稻施肥作業の際における被ばく線量は、①複合肥料の空間線量率は肥料袋表面で $0.05 \mu\text{Sv h}^{-1}$ 、②施肥作業 18.6 h ha^{-1} から、施肥作業に伴う年間被ばく線量を肥料袋表面で $0.93 \mu\text{Sv 年}^{-1}$ 、1 m 離れた点では $0.37 \mu\text{Sv 年}^{-1}$ と推定した。この値は「対応のための目安」の $10 \mu\text{Sv 年}^{-1}$ を十分にクリアしている。

表 2.18.10 リン鉱石などの核種分析値 (Bq g^{-1})

	U-228	Th-232
リン鉱石 ヨルダン産	0.74	0.0078
モロッコ産	1.2	0.0084
中国産	0.1	0.0019
濃縮リン酸液	0.8	0.0019
リン酸アンモニウム	0.73	0.0044

放射線審議会基本部会（2003）。

表 2.18.11 リン鉱石およびリン酸肥料の空間放射線量率

	空間放射線量率 ($\mu\text{Sv 時間}^{-1}$) *	
	表面	1 m
リン鉱石 中国産	0.10	0.09
モロッコ産	0.46	0.19
ヨルダン産	0.32	0.22
南アフリカ産	0.12	0.05
過リン酸石灰	0.07	0.01
重過リン酸石灰	0.08	0.01
熔成リン肥	0.00	0.01
重焼リン	0.03	0.01
複合肥料 15-15-15	0.05	0.01
17-17-17	0.05	0.02
12-16-12	0.04	0.01
14 - 8-12	0.04	0.01
14-14-14	0.02	0.01
リン鉱石倉庫	0.32-0.46	0.19-0.22
リン鉱石貯蔵所	0.26	0.17
リン酸液工場内タンク	4.6	
製品倉庫	0.05	0.05

* バックグラウンド値（表面 0.09、1 m で 0.08 $\mu\text{Sv h}^{-1}$ ）を差し引いた値。

リン鉱石およびリン酸肥料は日本肥料アンモニア協会（2003）資料。

その他の倉庫などのデータは放射線審議会（2003）資料。

文 献 (第2章)

Adriano, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environments. First Ed., p.533, Springer-Verlag, Berlin, and Heidelberg, NY.

Adriano, D. C. (2001): Trace elements in the terrestrial environments. Biochemistry, bioavailability, and risks of metals. Second Ed., 866p. Springer-Verlag, NY, Berlin, and Heidelberg. Arsenic, p.219-261: Boron, p.459-497: Cadmium, p.263-314: Chromium, p.315-348: Cobalt, p.765-770: Copper, p.499-546: Fluorine, p.770-775: Lead, p.349-410: Manganese, p.547-585: Mercury, p.411-458: Molybdenum, p.587-624: Nickel, p.677-705: Selenium, p.707-758: Vanadium, p.787-796: Zinc, p.625-675.

○阿江教治 (2002): カドミウム吸収能の低いイネ・ダイズの検索. 第 19 回土・水研究会資料. p.33-40、農業環境技術研究所.

Ae, N. (2003): Screening of promising varieties of rice and soybean for low Cd absorption and accumulation in seeds. In NIAES (eds): Promising agricultural practices and technologies for reducing heavy metal contamination in relevant staple crops—with a special emphasis on cadmium contamination. p. 39 - 45. The 23 rd NIAES symposium—The first International Symposium of Japan-Korea Research Cooperation.

Ainsworth, C. and Rai, D. (1987): *In* Chemical characterization of fossil fuel combustion wastes. EPRI Rep EA-5321. Electric Power Res. Inst., Palo Alto, CA.

Allen, S. F. and Terman, G. L. (1966): Response of maize and sudangrass to zinc in granular micronutrients. Int. Soc. Soil Sci., Trans. Comm. II、IV、p. 255-266. Aberdeen, Scotland.

Alloway, B. J. (1995): Heavy metals in soils. Second Ed., 368p., Blackie Academic and Professional, Glasgow.

Alloway, B. J. (1995): Cadmium. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.122-151. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Alloway, B. J. and Steinnes, E. (1999): Anthropogenic addition of cadmium to soils. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 97-123. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

- Anderson, A. J. (1946): Molybdenum in relation to pasture improvement in South Australia. *J. Council Sci. Ind. Res.*, 19, 1–15.
- Anderson, A. J. (1956): Molybdenum as a fertilizer. *Advan. Agron.*, 8, 163–202.
- Anderson, M. S., Lakin, H. W., Beeson, K. C., Smith, F. F., and Thacker, E. (eds): Selenium in agriculture. *Agriculture Handbook*, No. 200. ARS-USDA.
- 安藤淳平 (1976): 熔成 (苦土) リン肥中のフッ素の作用. 安藤淳平著: 化学肥料の研究 (増補・改定版). p. 295–301. 日新出版、東京.
- 青葉幸二 (1982): 果樹のマンガン吸収と体内挙動. 日本土壤肥料学会編: 植物と金属元素——その吸収と体内挙動. p. 167–212. 博友社、東京.
- 青木茂一・山本有彦 (1958): 土壤並びに植物中のモリブデンに関する研究(第1報)——和牛の Mo 中毒症発生地帯の土壤並びに飼料植物中の Mo 含量について. *日土肥誌*, 29, 363–367.
- Arnon, D. I. (1954): *Intl Cong Bot (8 th) Proc.*, 11, 73–80. Paris.
- Arnon, D. I. And Wessel, G. (1953): Vanadium as an essential element for green plants. *Nature*, 172, 1039–1040.
- 浅川征男・串崎光男・石塚潤爾 (1977a): 草地におけるセレンの分布と動態に関する研究 (第1報). わが国の主要草地における牧草のセレン含量について. *日土肥誌*, 48, 287–292.
- 浅川征男・串崎光男・石塚潤爾 (1977b): 同上 (第2報). わが国の主要草地における土壤のセレン含量について. 同上, 48, 293–296.
- 浅見輝男 (1997): 産業廃棄物と重金属、木村真人編: 土壤圏と地球環境問題、p. 78–93. 名古屋大学出版会、名古屋.
- 浅見輝男 (2005): カドミウムと土とコメ. 151 p. アグネ技術センター、東京.
- Baker, D. E. and Senft, J. P. (1995): Copper. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils.

p.179–205. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Barrow, N. J. and Ellis, A. S. (1986): Testing a mechanistic model—III. The effect of pH on fluoride retention by a soil. *J. Soil Sci.*, 37, 287–293.

Berg, T. and Steinnes, E. (1997): Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Sci. Total Environ.*, 208, 197.

Berndt, A. and Stearns, R. (1979): Dental fluoride chemistry. C. C. Thomas, Springfield, Ill.

Berry, W. L. (1978): *In* Adriano, D. C. and Brisbin, I. L. (eds): Environmental chemistry and cycling processes. Conf. 760429. NTIS, Springfield, VA.

Bertrand, D. (1950): Survey of contemporary knowledge of biochemistry. II. The biochemistry of vanadium. *Bull. Am. Mus. Natl Hist.*, 94(7), 407–455.

Boawn, L. C. and Leggett, G. E. (1964): Phosphorus and zinc concentrations in Russett Burbank potato tissue in relation to development of zinc deficiency symptoms. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 229–232.

Bowen, H. J. M. (1979): Environmental Chemistry of the elements. 333p., Academic Press, London. 浅見輝男・茅野充男訳：環境無機化学——元素の循環と生化学、369 p., 博友社、東京。

Cannon, H. L. (1963): The biogeochemistry of vanadium. *Soil Sci.*, 96, 196–204.

Chambers, D. B. (2004): Submitted to the government reform committee's subcommittee on technology, information policy, intergovernmental relations and the census. www.fipr.state.fl.us/4_chambers_testimony.pdf.

Chaney, R. L. (1988a): Effective utilization of sewage sludge on cropland in the United States and toxicological considerations for land application. *In* Proc. Second International Symposium on Land Application of Sewage Sludge. p. 78–105.

Chaney, R. L. (1988b): Future developments in sewage sludge utilization strategies. *In*

Proc. Second International Symposium on Land Application of Sewage Sludge. p.198-207.

Chaney, R. L. and Giordano, P. M. (1977): Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. *In* Elliot, L. F. et al. (eds), Soils for management of organic wastes and waste waters. p. 235-279. SSSA - ASA - CSSA, Madison, Wis.

Chaney, R. L., Ryan, J. A., Li, Y. M. and Brown, S. L. (1999): Soil cadmium as a threat to human health. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 219-256. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

茅野充男 (1970): 植物による重金属の吸収と移行. 近代農業における土壌肥料の研究、第3巻、73-80.

○茅野充男 (1973): 重金属の吸収時期および吸収経路と水稻玄米中への重金属とりこみ量との関係. 日土肥誌、44、204-210.

Chino, M. (1981a): Metal stress in rice plants. *In* Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): Heavy metal pollution of soils of Japan. p. 65-80. Japan Scientific Societies Press, Tokyo.

Chino, M. (1981b): Uptake-transport of toxic metals in rice plants. *In* Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): Heavy metal pollution of soils of Japan. p. 81-94. Japan Scientific Societies Press, Tokyo.

茅野充男・田中孝之 (1970): 工場廃液のゲルマニウムの水稻に及ぼす害作用について、日本土壌肥料学会講演要旨集、第16集、p. 64.

Christensen, T. H. and Huang, P. M. (1999): Solid phase cadmium and the reactions of aqueous cadmium with soil surface. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 65-96. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

Clemente, G. F., Rossi, C. L. and Santaroni, G. P. (1980): Nickel in foods and dietary intake of nickel. *In* Nriagu, J. O. (eds): Nickel in the environment. p.493-498. John Wiley and Sons, NY etc.

Culbard, E. B., Thornton, I., Watt, J., Wheatley, M., Moorcroft, S., and Thompson, M. (1988): Metal contamination in British urban dusts and soils. *J. Environ. Qual.*, 17, 226–234.

Danish Environmental Protection Agency (2000): Cadmium in fertilizers. Risks from cadmium accumulation in agricultural soils due to the use of fertilizers containing cadmium. Model estimation. Europa.eu.int/comm./enterprise/chemicals/legislation/Fertilizers/cadmium/reports.danemark.pdf.

Davies, E. B. (eds)(1953): Molybdenum Symposium. *New Zealand Soil News*, No. 3, 47p.

Davies, B. E. (1995): Lead. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.206–223. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Davis, R. D., Bailey, S. K., and Harding, M. J. (1978): *Plant Soil*, 49, 395–408.

Davister, A. (1996): Studies and research on processes for the elimination of cadmium from phosphoric acid. *In*: OECD (1996), p. 21–30; Oosterhuis et al. (2000).

Dowdy, R. H. and Larson, W. E. (1975): The availability of sludge-borne metals to various vegetable crops. *J. Environ. Qual.*, 4, 278–282.

Edwards, R., Lepp, N. W. and Jones, K. C. (1995): Molybdenum. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.317–324. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Edwards, R., Lepp, N. W. and Jones, K. C. (1995): Uranium. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.340–346. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Edwards, R., Lepp, N. W. and Jones, K. C. (1995): Vanadium. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.346–352. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Eisenbud, M. (1978): The environment, technology and health. New York Univ., NY: 山形 登訳(1981): ヒューマンエコロジー——環境・技術・健康——環境科学特論、p.190–204. 産業図書、東京.

Emmerich, W. E., Lund, L. J., Page, A. L., and Chang, A. C. (1982): Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. J. Environ. Qual., 11, 182–186.

ERM (2001): Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers. Final report. Environmental Resources Management, London. Europa.int/comm./enterprise/chemicals /fertilizers /riskassest/reports/finrep.pdf.

EU (1996): Council directive 96/29/Euratom of 13 May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the genral public against the dangers arising from ionizing radiation. Official J., L159, 29/06/1996. p.1-114.

EU (1997): Radiation protection 88. Recommendations for the implementation of title VII of the European basic safety standards directive (BSS) concerning significant increase in exposure due to natural radiation sources. DG XI: Environmen, nuclear safety and civil protection.

- EU (2001): Commission Regulation (EC) No 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official J. EC., L77/1–13. 越野正義訳：日本肥料アンモニア協会資料。

Federal Radiation Council (1961): Rept. No. 2, 11–13. Washington, DC.

FSIS (2004): 2000 Total diet study of 12 elements—aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, manganese, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. The Food Standards Agency. www.food.gov.uk/ science/surveillance/.

- 藤原彰夫・菊池武三 (1950): 微量要素に関する研究(第 1 報). Ni 及び Zn に就いて. 日土肥誌、21、37–40.

藤原彰夫・岸本菊夫 (1993): 磷酸工業副産弗化物の利用工業. 磷と植物 (II). 磷の工学と工業技術. p. 264–286. 博友社、東京.

深見元弘 (1996): 土壌－植物系における重金属. 日本化学会編：地球環境と計測化学. p. 87–95. 学会出版センター、東京.

福島 和・井口長光・太田道彦(1963)：微量要素の葉面散布による有害限度試験（第1報）．肥検回報、1963、No.2、43－90．

Geering, H. R. et al. (1968): Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 35－40.

Geilman W. and Bruenger, K. (1935): Ueber die Aufnahme von Germanium durch Pflanzen. *Biochem. Z.*, 275, 387－395.

原子力百科事典 (2006)：食品中の放射能. <http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/index.html>.

○Gissel-Nielsen, G. (1971): Selenium content of some fertilizers and their influence on uptake of selenium in plants. *J. Agr. Food Chem.*, 19, 564－566.

○Gissel-Nielsen, G., Gupta, U. C., Lamand, M. and Westermarck, T. (1984): Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. *Advan. Agron.*, 37, 397－460.

○後藤重義 (1982): 土壤環境と水銀. *日土肥誌*, 53, 550－558.

Grant, C. A., Bailey, L. D., McLaughlin, M. J. and Singh, B. R. (1999): Management factors which influence cadmium concentrations in crops. A review. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): *Cadmium in soils and plants*. p. 151－198. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

浜田龍夫 (1990)：家畜系における微量要素（特に銅）の動態と意義．農業環境技術研究所編：微量元素・化学物質と農業生態系、農業環境研究叢書、第5号、p. 234－251.

Hansen, O. C. (2000): Cadmium in fertilizers. Risks from cadmium accumulation in agricultural soils due to the use of fertilizers containing cadmium. [europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals.legislation/fertilizers/cadmium/reports.daenemark.pdf](http://europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/reports.daenemark.pdf).

○Haque, I. (2006): Molybdenum in soils and plants and its potential importance to livestock nutrition, with special reference to sub-Saharan Africa. www.ilri.cgiar.org/InfoServ/Webpub/Fulldocs/Bulletin26/Molybde.htm.

Harmsen, K. and de Haan, F. A. M. (1980): Occurrence and behavior of uranium and thorium in soil and water. *Neth. J. Agric. Sci.*, 28, 40.

長谷川功 (2002): 銅の欠乏と過剰ストレス. 植物栄養・肥料の事典編集委員会編集: 植物栄養・肥料の事典. p. 353-355, 朝倉書店、東京.

○長谷川功 (2002): 遺伝子組換えによる植物への重金属耐性能の付与. 第 19 回土・水研究会資料. p. 41-50, 農業環境技術研究所.

○長谷川功 (2004): ファイトレメディエーション(植物による重金属汚染土壌の浄化)——安全な食料の持続的供給に向けて. 季刊肥料, 98, 22-29.

早瀬達郎・越野正義・中島秀治 (1968): クロム化合物の農作物による吸収 (第 1 報) —— 水稻による吸収; (第 2 報) —— コムギによる吸収. 農技研肥料化学科資料, 第 120 号, p. 1-33.

林 英夫 (1955): 牛のモリブデン中毒に関する研究 (第 1 報). 現地中毒に関する観察及び牡とくへのモリブデン並びに銅投与試験. 中国農試報, 2 (3), 109-134.

○林 英夫 (1956): 牛のモリブデン中毒に関する研究 (第 2 報). 硫酸銅投与による治癒. 中国農試報, 3 (2), 199-214.

林 英夫・八幡策郎 (1957): 牛のモリブデン中毒に関する研究 (第 3 報). モリブデン鉍毒地帯及びその他の地区の草類、土壌及び水のモリブデン並びに銅の含量. 中国農試報, 3 (2), 556-562.

Helmke, P. A. (1999): Chemistry of cadmium in soil solution. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 39-64. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

Hem, J. D. (1970): Chemical behavior of mercury in aqueous media. *In* Mercury in the environment. Geological Survey Professional Paper 712, p. 19-24, US Government Printing Office, Washington.

○平井敬三 (1937): 土壤中の微存化学成分 (その一). Vanadium の分布及び含量に就いて.

日土肥誌、11、279—283.

平野英男 (1998): 砒素と生態影響. 日本地質学会環境地質研究委員会編: 砒素をめぐる環境問題. p. 131—154、東海大学出版会、東京.

○Hofmann, J., Leicht, R., Wingender, H. J. and Woerner, J. (2000): Nuclear safety and the environment—Natural radionuclide concentrations in materials processed in the chemical industry and the related radiological impact. EC Directorate-General Environment, Report EUR 19264. www.orauc.org/ptp/pdf/eunorm.pdf.

Hogg, T. J., Stewart, J. W. B., and Bettany, J. R. (1978): Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils. *J. Environ. Qual.*, 7, 440—444.

Hopkins, L. L. Jr. and Mohr, H. E. (1971): The biological essentiality of vanadium. *In* Mertz W. and Cornatzer, W. E. (eds): *Newer trace elements in nutrition*. p.195—213, Marcel Dekker, N.Y.

Horvath, D. J. (1976) : Trace elements and health. *In* Newberne, P. M. (eds): *Trace substances and health—A handbook Part I*, p.319—356, Marcel Dekker, N.Y. and Basel.

細貝祐太郎・岡田太郎 (1976) : 食品と有害元素(6)——モリブデン. *ジャパNFフツサイエンス*, 1976 (6)、75—77.

放射線審議会基本部会 (2003) : 自然放射性物質の規制免除について.25 p.

IAEA (1972): Mercury contamination in man and his environment. Tech. Rep. Ser. No. 137, IAEA, Vienna.

IAEA (1996): International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Safety Series No. 115, IAEA, Vienna.

IAEA (2005a): IAEA saafety glossary. Terminology used in nuclear, radiation, radioactive waste and transport safety. (Draft). Ver. 1.1., IAEA, Vienna.

IAEA (2005 b): Radiation protection and the management of radioactive waste in the phosphate industry (draft). Safety reports series No. xx, IAEA, Vienna. www.

○IARC (1987): Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs. Vol. 1-42. p. 208-210. Lyon. (IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Suppl. 7) : 厚生科学審議会 (2005) : 水道基準の見直し等について(案). www.mhlw.go.jp/public/bosyuu/iken/p0314-1.html.

一条茂ほか (1984) : 子牛の白筋症に関する臨床ならびに臨床病理学的所見、日獣会誌、37, 145-150. In 鎌田八郎 (2005) : 古くて新しい問題——家畜のセレン欠乏とその対策. 季刊肥料、101, 122-125.

ICRP (1991): 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection.

Iimura, K. (1981a): Background contents of heavy metals in Japanese soils. In Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): Heavy metal pollution in soils of Japan. p.19-26, Japan Scientific Societies Press, Tokyo.

Iimura, K. (1981b): Chemical forms and behavior of heavy metals in soils. In Kitagishi, K. and Yamane, I. (eds): Heavy metal pollution in soils of Japan. p.27-35, Japan Scientific Societies Press, Tokyo.

飯村康二 (1993): 土壌中での重金属の形態と挙動. 土壌の物理性、67,19-27.

飯村康二 (1998): 重金属汚染の歴史. 日本土壌肥料学会編: 土壌の有害金属汚染——現状・対策と展望. p. 7-42, 博友社、東京.

飯村康二・伊藤秀文 (1978) : 水田土壌中における重金属の行動と収支——重金属による土壌汚染に関する研究(第2報). 北陸農試報、21、95-145.

○飯塚隆治 (1986): クワのコバルト過剰症の発現におけるコバルトとその他の金属元素との相互作用. 日土肥誌、57, 126-133.

○井上博道・佐伯和利・筑紫二郎 (2003) : 銅汚染土壌のファイトレメディエーションにおける EDTA の添加効果. 日土肥誌、74、169-174.

- IPCS (1976): Mercury. Environmental Health Criteria 1., 108p., INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc001.htm.
- IPCS (1977) : Lead. Environmental Health Criteria 3., 143p. INCHEM. www.inchem.org/ocuments/ehc/ehc/ehc3.htm.
- IPCS (1981a): Arsenic. Environmental Health Criteria 18. 98p., INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc18.htm
- IPCS (1981b): Manganese. Environmental Health Criteria 17. 95p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm.
- IPCS (1982): Titanium. Environmental Health Criteria 24. 47p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc24.htm.
- IPCS (1983): Selected radionuclides. Environmental Health Criteria 25. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc25.htm. 139p.
- IPCS (1984): Fluorine and fluorides. Environmental Health Criteria 36., 99p., INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc36.htm
- IPCS (1986) : Selenium. Environmental Health Criteria 58., 222p. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc58.htm.
- IPCS (1988a): Chromium. Environmental Health Criteria 61,242p. INCHEM, www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61/htm
- IPCS (1988b): Vanadium. Environmental Health Criteria 81. 129p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc81.htm. 要旨の日本語訳 : バナジウム Vanadium. 環境保健クライテリア 81. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran1/vanadium.html.
- IPCS (1989a) : Lead—Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 85. 79p. ,INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc85.htm. 要約の日本語訳 : 鉛 Lead——環境面からの検討. 環境保健クライテリア 85. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/

ehchsg/ehctran/tran1/lead-en.html.

- IPCS (1989b): Mercury—Environmental aspects. Environmental Health Criteria 86. , 86p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc86.htm. 環境保健クライテリア (EHC) 日本語抄訳: 水銀—環境面からの検討. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/
- IPCS (1990): Methylmercury. Environmental Health Criteria 101., 95p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm.
- IPCS (1991a): Nickel. Environmental Health Criteria 106. 254p. 環境保健クライテリア 108. INCHEM. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran1/nickel.html.
- IPCS (1991b0): Mercury, inorganic. Environmental Health Criteria 118. 119p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm. 環境保健クライテリア (EHC) 日本語抄訳: 無機水銀. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/
- IPCS (1992a): Cadmium. Environmental Health Criteria 134, 201p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm.
- IPCS (1992b): Cadmium—Environmental aspects. Environmental Health Criteria 135, 100p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm.
- IPCS (1995): Inorganic Lead. Environmental Health Criteria 165. 206p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm. 要約の日本語訳: 無機鉛. 環境保健クライテリア 165. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran3/ehc11/ehc11.html.
- IPCS (1998a): Boron. Environmental Health Criteria 204. 140p. INCHEM, www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc204.htm.
- IPCS (1998b): Copper. Environmental Health Criteria 200., 255 p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm. 環境保健クライテリア (EHC) 日本語抄訳. www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/
- IPCS (2001a): Arsenic and arsenic compounds (second edition). Environmental Health Criteria 224. 190p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm.

○IPCS (2001b): Zinc. Environmental Health Criteria 221., 248p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm.

○IPCS (2002): Fluorides. Environmental Health Criteria 227., 186p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm.

石原正義・長谷嘉臣・横溝 久・金野三治: 温州ミカンの異常落葉に関する研究. III. マンガン、アルミニウム、銅、亜鉛およびニッケルの過剰施用が異常落葉の発生ならびに微量金属元素の吸収に及ぼす影響. 園試報 A、10、131-154.

石阪英男 (1967): 鉄・銅・亜鉛・モリブデンの肥効および有害限度試験 (第 3 報). 肥料時報 (昭和 42 年 10 月号)、p. 2-45.

○石塚喜明・田中 明 (1962): 水稻の要素代謝に関する研究 (第 7 報). 培養液中のホウ素、亜鉛およびモリブデン濃度が水稻の生育ならびに要素含有率に及ぼす影響. 日土肥誌、33、93-96.

○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として. 日土肥誌、33、421-424.

○伊藤秀文・飯村康二 (1974): カドミウム汚濁水による土壤汚染の可能性. 日土肥誌、45、571-576.

○伊藤秀文・飯村康二 (1975): 土壤の酸化還元状態の変化と水稻のカドミウム吸収応答. 日土肥誌、46、82-88.

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. 重金属による土壤汚染に関する研究 (第 1 報). 北陸農試報、19、71-139.

Jacobs, L. W. (eds) (1989): Selenium in Agriculture and the Environment, SSSA Special Publication No. 23. 233p. ASA-SSSA, Madison.

James, L. F. et al. (1989): Selenium poisoning in livestock—A review and progress. In Jacobs, L. W. (eds): Selenium in Agriculture and the Environment, SSSA Special Publication No. 23., p. 123-131, ASA-SSSA, Madison.

定方正毅 (2000): 中国で環境問題にとりくむ. 岩波新書. p. 31-32, 岩波書店、東京.

○Johnston, A. E. and Jones, K. C. (1995): The origin and fate of cadmium in soil. Proceedings No.366, 39p. The Fertiliser Society, London. 越野正義訳: 土壌中カドミウムの起源と挙動. 日本肥料アンモニア協会.

Kabata-Pendias, A. (2001): Trace elements in soils and plants. Third Ed., 413p., CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, DC.

貝瀬利一・櫻井照明・片瀬隆雄 (1998): 水圏生態系における砒素の動態. 日本地質学会環境地質研究委員会編: 砒素をめぐる環境問題. p. 27-46, 東海大学出版会、東京.

上坂章次・張子儀 (1953): 家畜飼養における微量元素の重要性に関する研究 (第1報) ——滋賀県小松村におけるクワズ症発生地帯の土壌、河川及び粗飼料中の微量元素について. 京大食研報、11、102-114.

上坂章次・川島良治・犬塚澄雄・橋本芳信・並河澄・西野武蔵・中西登 (1957): 同上 (第13報) ——弗素地帯における、牛のクワズ症の発生、非発生地域間の一部環境要因の比較. 京大食研報、19、1-19.

Kang, Y., Yamada, H. and Kyuma, K.: Selenium content and distribution in various Japanese soils. Soil Sci. Plant Nutr., 36, 475-482.

環境庁 (1984): 農用地における土壌中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準 (通達).

○環境庁水質保全局 (1980a): 土壌中亜鉛の作物影響等に関する参考文献調査. 51p.

○環境庁水質保全局 (1980b): 亜鉛に係る土壌汚染環境基準設定調査. 67p.

環境庁水質保全局 (1980c): 土壌中鉛の作物影響等に関する参考文献調査. 30p.

○環境省 (2003): 環境基準項目等の設定根拠等. www.env.go.jp/council/toshin/t090-h1510/02.pdf.

環境省環境保健部環境安全課 (2005): 化学物質ファクトシート 2004年度版. 393p.

104-107, Cr(VI). p. 108-111.

○春日井新一郎・南 礼蔵 (1936): 有害物質水稻水耕試験. 日土肥誌、10 (補)、63-66.

○川崎 晃・山田正幸・深田久成・新井重光 (1996): 下水汚泥施用に伴う土壤中重金属濃度の予測法. 日土肥誌、67, 168-173.

Keaton, C. M. (1937): The influence of lead compounds on the growth of barley. *Soil Sci.*, 43, 401-411.

Kerven, G. L., Edwards, D. G., and Asher, C. J. (1984): The determination of native ionic copper concentrations and copper complexation in peat soil extracts. *Soil Sci.*, 137, 91-99.

Keshan Disease Research Group of the Chinese Academy of Medical Science (1979): Epidemiologic studies on the etiologic relationship of selenium and Keshan disease, *Chin. Med. J.*, 92, 477-482. *In* 鎌田八郎 (2005): 古くて新しい問題——家畜のセレン欠乏とその対策. 季刊肥料、101, 122-125.

Kiekens, L. (1995): Zinc. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.284-305. Blackie Academic & Professional, London, etc.

木村修一・左右田謙次編 (1987): 微量元素と生体. p.102 - 104, p.183-187. 秀潤社.

Kirchmann, R., Darcheville, M. and Koch, R. (1978): Accumulation of radium-226 from phosphate fertilizers in cultivated soils and transfer to crops. *Proc. Third Int. Sym. on Natural Radiation Environment*. p.1667-1672. Houston, Tex.

Kitagishi, K. and Yamane, I. (1981): Heavy metal pollution in soils of Japan. 302p., Japan Sci. Soc. Press, Tokyo.

小林 純 (1969): イタイイタイ病の原因の追究. I、II、III. カドミウムをめぐる生物地球化学、科学、39、286-293、369-375, 424-429.

小林茂久平・只木正之・山賀一郎・野村精一 (1967): 畑作物に対する特殊成分および微量元素の効果(第3報). こんにやくに対する微量元素特に亜鉛施用の効果. 群馬農試報、6、

133-166.

- 小林義之 (1981a) : 土壤コバルトの分布とその特徴. 日土肥誌、52、392-400.
- 小林義之 (1981b) : 過塩素酸分解法によるコバルト欠乏地帯の推定. 日土肥誌、52、530-538.
- 小林義之 (1982a) : 土壤コバルトの動態とその可給性について. 日土肥誌、53、77-86.
- 小林義之 (1982b) : 反すう家畜による土壤摂取に伴うコバルト供給の可能性. 日土肥誌、53、176-182.
- 小林義之・尾形 保 (1974) : 草地のミネラル組成に及ぼす土壤条件と肥培管理に関する研究Ⅲ. 火山灰土壤のコバルト含量. 草地試研報、5、29-34.
- 小島 誠・上澤正志・越野正義 (1985) : オーチャードグラスによるセレン吸収に及ぼす要因. 日土肥講要集、31、128.
- 小島 誠・上澤正志・越野正義 (1986) : 同上 (第2報). 日土肥講要集、32、120.
- 小島 誠・上澤正志・越野正義 (1987) : アルファルファによるセレンの吸収に及ぼす要因. 同上 Part II、262.
- 厚生科学審議会 (2003) : 水質基準の見直し等について. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/ken04.pdf.
- 厚生科学審議会 (2003) : 水道基準の見直し等について(案). www.mhlw.go.jp/public/bosyuu/iken/p0314-1.html.
- 厚生科学審議会 (2003) : ひ素. 水質基準 (案) 根拠資料. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.
- 厚生科学審議会 (2003) : カドミウム. 水質基準 (案) 根拠資料. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.
- 厚生科学審議会 (2003) : クロム (6価). 水質基準 (案) 根拠資料. www.mhlw.go.jp/

[topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html).

○厚生科学審議会（2003）：銅．水質基準（案）根拠資料．www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

○厚生科学審議会（2003）：ふっ素．水質基準（案）の根拠資料．www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

○厚生科学審議会（2003）：マンガン．水質基準（案）根拠資料．www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

○厚生科学審議会（2003）：鉛．水質基準（案）根拠資料．www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

○厚生科学審議会（2003）：セレン．水質基準（案）根拠資料．www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

厚生労働省(1999)：第 6 次改定日本人の栄養所要量について．www1.mhlw.go.jp/shingi/s9906/s0628_11.html

厚生労働省（2003）：水質基準に関する省令．厚生労働省令第 101 号、昭和 15 年 5 月 30 日．

小関幸治（1963）：最近における日本のウラン鉱床． p.1－7．www.gsj.jp/Pub/News/pdf/1963/12/63_12_01.pdf.

越野正義（1973）：肥料中のヒ素、鉛、水銀をめぐって——存在量、その意義、分析法．肥検回報、26（6）、7－46.

○越野正義（1973）：農作物によるカドミウムの吸収とリン酸、金属元素の施用効果．農技研報 B, 24, 1－51.

越野正義（1982）：耕地生態系における水質成分の動態解明(第 7 報)——家畜廃棄物処理時の重金属類の収支．農技研肥料化学科資料第 238 号、23－34.

越野正義（1983）：耕地生態系における水質成分の動態解明(第 10 報)——家畜廃棄物処理時

の重金属類の収支. 農技研肥料化学科資料第 247 号、31-42.

○越野正義 (1990): 土壌-植物-動物系におけるセレンの動態. 農環研編、微量元素・化学物質と農業生態系、農業環境叢書、第 5 号、p. 212-233.

越野正義 (1991): 農地利用のガイドラインとモニタリング. 日本土壌肥料学会編: 有機性汚泥の緑農地利用. p. 177-210.

○越野正義 (2004a): リン酸肥料からのカドミウムの除去技術. 季刊肥料、97、12-21.

○越野正義 (2004b): 土壌中カドミウム濃度の管理. 季刊肥料、97、22-32.

越野正義・福田安孝 (1975): 肥料中の微量有害元素の分布と土壌汚染における関与 (第 1 報). リン酸製造時の微量元素の収支. 農技研肥料化学科資料、第 183 号、24 p.

越野正義・福田安孝 (1976a): EDTA カドミウムの土壌中における行動追跡. 微量元素含有肥料に関する研究 (第 13 報). 農技研肥料化学科資料、第 194 号、51p.

越野正義・中島秀治・福田安孝 (1976b): 肥料中の微量有害元素の分布と土壌汚染における関与(第 2 報)——リン酸製造時のコバルト、セレンの収支、および肥料中の微量元素の分布. 農技研肥料化学科資料第 191 号、p. 1-38.

越野正義・藤井国博・中島秀治 (1977): 肥料中の微量有害元素の分布と土壌汚染における関与 (第 3 報) ——フレイムレス原子吸光測光法によるクロムの定量及びリン酸液製造時のクロムの収支. 農技研肥料化学科資料、第 202 号、p. 1-27.

○小山雄生 (1975): 土壌・作物系のヒ素 (As) の挙動. 日土肥誌、46、491-502.

○Kratz, S. and Schnug, E. (2005): Rock phosphates and P fertilizers as sources of U contamination in agricultural soils. www.pb.fal.de/en/library/publications/pb-1900/pb1886.pdf.

Kubota, J. (1964): Cobalt content of New England soils in relation to cobalt levels in forages for ruminant animals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, 246-251.

Kubota, J. (1965): Distribution of total and extractable forms of cobalt in

morphologically different soils of eastern United States. *Soil Sci.*, 99, 166–174.

Kubota, J. and Allaway, W. H. (1972): Geographic distribution of trace elements problems. *In* Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., and Lindsay, W. L. (eds): *Micronutrients in agriculture*, p. 525–554. SSSA, Madison.

栗原 淳・二宮啓輔・樋口太重・三輪睿太郎 (1971): 湿式りん酸中のカドミウム除去について. 農技研肥料化学科資料、第 199 号、15p.

黒澤順平 (1970): 岩手県下の火山灰土壌の分類とその生産増強対策. 岩手農試研報、14、1–124.

Labanauskas, C. K. (1966): Manganese. *In* Chapman, H. D. (eds): *Diagnostic criteria for plants and soils*. 264–285. *Agr. Sci.*, Univ. Calif.

Laegreid, M., Bockman, O. C., and Kaarstad, E. O. (1999): Radioactivity and radiation doses. *In* *Agriculture, fertilizers and the environment*. p.208. CABI Publishing, Oxon.

Lagerwerff, J. V. (1972): Lead, mercury, and cadmium as environmental contaminants. *In* Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 593–636. SSSA, Madison, Wis.

Lakin, H. W. (1961): Selenium content of soils. *In* Anderson, M. S. et al. (eds): *Selenium in agriculture*. Agriculture Handbook No. 200, p.27–34. ARS, USDA.

○Larsen, H. R. (2006): Vitamin B₁₂. International Health News. www.yourhealthbase.com/vitamin_B12.html.

Laul, J. C., Weimer, W. C., and Rancitelli, L. A. (1979): Biogeochemical distribution of rare earths and other trace elements in plants and soils. *In* Ahrens, L. H. (eds): *Origin and distribution of the elements*, Vol. 11, p.819. Pergamon Press, Oxford.

Lindsay, W. L. (1972): Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 41–78. SSSA, Madison, Wis.

Machholz, R. and Lewerenz, H. Z. (1989): *Food Toxicology*. Springer-Verlag, Berlin.

○前島勇治・川崎 晃 (2006): 鉛の土壌および農作物汚染に関する最近の研究動向. 日土肥誌、77、119-124.

牧野知之 (2004a): 化学資材洗浄によるカドミウム汚染土壌修復技術の開発. 第 21 回土・水研究会資料、p. 21-25.

○牧野知之 (2004b): 洗浄法によるカドミウム汚染土壌の修復. 季刊肥料、98、52-55.

Marin, A. R., Masscheleyn, P. H. and Patrick, Jr., W. H. (1992): The influence of chemical form and concentration of arsenic on rice growth and tissue arsenic concentration. *Plant and Soil*, 139, 175-183.

McCalla, T. M., Peterson, J. R., and Lue-Hing, C. (1977): Properties of agricultural and municipal wastes. *In* Elliott, L. F. et al. (eds): *Soils for management of organic wastes and waste waters*. p.9-43. SSSA-ASA-CSSA, Madison.

McGrath, S. P. (1995): Chromium and nickel. *In* Alloway (eds): *Heavy metals in soils*. p.152-178. Blackie Academic & Professional, London, etc.

McGrath, S. P. (1999): Adverse effects of cadmium on soil microflora and fauna. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): *Cadmium in soils and plants*. p. 199-218. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

McLaughlin, M. J., Parker, D. R. and Clarke, J. M. (1999): Metals and micronutrients—Food safety issues. *Field Crops Research*, 60, 143-163. <http://147.46.94.112/journal/sej/full/fcr99011v60:1-209.pdf>.

McLaughlin, M. J. and Singh, B. R. (1999): *Cadmium in soils and plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.

McNeal, J. M. and Balistrieri, L. S. (1989): Geochemistry and occurrence of selenium: An overview. *In* Jacobs, L. W. (eds): *Selenium in Agriculture and the Environment*, SSSA Special Publication No. 23., p. 1-13, ASA-SSSA, Madison.

○Menzel, R. G. (1968): Uranium, radium, and thorium content in phosphate rocks and

their possible hazard. J. Agr. Food Chem., 16, 231–234.

Mertz, W. and Cornatzer, W.E. (eds) (1971): Newer trace elements in nutrition. 438p. M. Dekker, New York.

三重県立図書館地域資料コーナー (2005): 丹生鉱山. mlai.pref.mie/mie-lib/data/mini/kouzan/kouzan3.html.

三木直倫・近堂佑弘・田村昇市 (1975): 東北海道に分布する火山灰土壌の微量要素. 帯広大研報、9、547–587.

Mikkelsen, R. L., Page, A. L., and Bingham, F. T. (1989): Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. In Jacobs, L. W. (eds): Selenium in Agriculture and the Environment, SSSA Special Publication No. 23., p. 65–94, ASA-SSSA, Madison.

湊 秀雄 (1998): 地殻上部における砒素の分布と形態. 日本地質学会環境地質研究委員会編、p. 1–26、東海大学出版会、東京.

○Mishima, S., Kimura, R. and Inoue, T. (2004): Estimation of cadmium load on Japanese farmland associated with the application of chemical fertilizers and livestock excreta. Soil Sci. Plant Nutr., 50, 263–267.

○Mishima, S., Taniguchi, S., Kawasaki, A., and Komada, M. (2005): Estimation of zinc and copper balance in Japanese farmland soil associated with the application of chemical fertilizers and livestock excreta. Soil Sci. Plant Nutr., 51, 437–442.

○水野直治・小林荘司 (1971): 蛇紋岩質水田土壌地帯における微量要素に関する研究——水稻体および土壌中のマンガン、鉄、銅、亜鉛、ならびにモリブデンとニッケルの影響について. 日土肥誌、42、214–220.

水野直治 (1979): 蛇紋岩質土壌の化学的特性と農作物の生理障害に関する研究. 北海道立農試報、29、1–87.

○水野直治・堀江健二・水野隆文・野坂史朗 (2001): 超ニッケル集積植物 “タカネグンバイ *Thlaspi japonicum*” の化学組成とニッケル化合物の結晶. 日土肥誌、72、529–534.

Mohri, T., Hisanaga, A., and Ishinishi, N. (1990): Arsenic intake and excretion by Japanese adults. A 7-day duplicate study. *Food Chem. Toxicol.*, 28, 521–529.

Morishita, T., Kishino, K. and Idaka, S. : Mercury contamination of soils, rice plants, and human hair in the vicinity of a mercury mine in Mie prefecture, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 28, 523–534.

Mortvedt, J. J. (1991): Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides. *In* Hanlon, E. A. Jr. (eds): Naturally occurring radionuclides in agricultural products. p.56–77. Univ. Florida, Gainesville.

○Mortvedt, J. J. and Beaton, J. D. (1995): Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers. *In* Phosphorus in the global environment. SCOPE 54.(last updated in 2001). www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope54/6mortvedt.htm.

Murphy, L. S. and Walsh, L. M. (1972): Correction of micronutrient deficiencies with fertilizers. *In* Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. (eds): Micronutrients in agriculture. p.347–387. SSSA, Madison.

Myron, D. R., Zimmerman, T. J., Shuler, T. R., Klevay, L. M., Lee, D. E., and Nielsen, F. H. (1978): Intake of nickel and vanadium by humans. A survey of selected diets. *J. Am. Clin. Nutr.*, 31(3), 527–531.

永井 操 (1973a) : 重金属元素の作物に対する生育障害に関する試験 (第 1 報). 肥検回報、148、22–41.

永井 操 (1973b) : 重金属元素の作物に対する生育障害に関する試験 (第 2 報). 肥検回報、151、30–54.

○永井 操 (1979a) : ひ素の過剰障害について (その 1). 肥検回報、184、1–24.

○永井 操 (1979b) : ひ素の過剰障害について (その 2). 肥検回報、185、11–33.

○永井 操・松村惣一郎 (1979) : ひ素の過剰障害について (その 3). 肥検回報、188、1–18.

○永井 操・松村惣一郎 (1980) : ひ素の過剰障害について (その 4). 肥検回報、191、21-26.

中島征志郎・小野末太 (1979) : 対馬の重金属汚染に関する調査研究. 長崎総農試報、7、359-364.

中村輝雄 (1959) : 微量および特殊成分を含有する新肥料の製造・品質改良並びに肥効増進に関する研究. 農技研報、B9、p. 1-122.

National Academy of Sciences - National Research Council (1976): Selenium. Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, NAS - NRC, Washington, DC.

Neal, R. H. (1995): Selenium. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.260-283. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Nicholas, D. J. D. (1975): *In* Nicholas, D. J. D. and Egan, A. R. (eds): Trace elements in soil-plant-animal system. Academic Press, NY.

Nielsen, F. H.(1971): Studies on the essentiality of nickel. *In* Mertz ,W. and Cornatzer, W. E. (eds): Newer trace elements in nutrition. , p. 215-253, M. Dekker, New York.

日本地質学会 (1998) : 砒素をめぐる環境問題. 201p. 湊 秀雄監修・日本地質学会環境地質研究委員会編、東海大学出版会、東京.

○日本土壤肥料学会 (1987a) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中ニッケル・クロム・マンガンの作物影響等に関する参考文献調査. 昭和 61 年度環境庁委託業務結果報告書. 75 p.

○日本土壤肥料学会 (1987b): 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——マンガンに係る土壤汚染環境基準設定調査. 昭和 61 年度環境庁委託業務結果報告書、40 p.

○日本土壤肥料学会 (1987c) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——ニッケルに係る土壤汚染環境基準設定調査. 昭和 61 年度環境庁委託業務結果報告書. 62 p.

- 日本土壤肥料学会 (1988) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中モリブデン・セレン・ホウ素の作物影響等に関する参考文献調査. 昭和 62 年度環境庁委託業務結果報告書. 45 p.
- 日本土壤肥料学会 (1989) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中亜鉛・鉛の作物影響等に関する最近の参考文献調査. 昭和 63 年度環境庁請負調査結果報告書. 40p.
- 日本土壤肥料学会 (1990) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中ベリリウム・バナジウムの植物影響等に関する参考文献調査. 平成元年度環境庁請負調査結果報告書. 25p.
- 日本土壤肥料学会(1991) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中銅・水銀の植物影響等に関する参考文献調査. 平成 2 年度環境庁請負調査結果報告書. 38 p.
- 日本土壤肥料学会 (1994) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中ひ素・ニッケルの植物影響等に関する参考文献調査. 平成 5 年度環境庁請負調査結果報告書. 31 p.
- 日本土壤肥料学会 (1996a) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——土壤中のカドミウム・クロムの植物影響等に関する参考文献調査. 平成 8 年度環境庁請負調査結果報告書. 36 p.
- 日本土壤肥料学会 (1996 b) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——クロムに係る土壤汚染環境基準設定調査. 平成 8 年度環境庁請負調査結果報告書. 22 p.
- 日本土壤肥料学会 (1996c) : 土壤汚染環境基準設定調査に係る総合解析調査——カドミウムに係る土壤汚染環境基準設定調査. 平成 8 年度環境庁請負調査結果報告書. 36p.
- 日本土壤協会 (1984): 土壤汚染環境基準設定調査——カドミウム等重金属自然賦存量調査解析. 昭和 58 年度環境庁委託業務結果報告書. 211p.
- 日本肥料アンモニア協会 (2003) : リン鉱石の管理状況及び一般消費財としての肥料に関する意見. 放射線審議会シンポジウム.
- 西村和雄・高橋英一 : 同一土壤に生育する植物の重金属組成の特徴. 日土肥誌. 52、439-444.

- 野田 滋・高見有一・山根忠昭・山路 健 (1994) : 水稻のモリブデン過剰障害(第1報)—過剰害の実態と発生条件. 島根県農試研報、28、27-40. www2.pref.shimane.jp/nousi/home/news/bulletin/k28-04.htm.
- 農業環境技術研究所インベントリーセンター (2006) : 植物の金属元素含量に関するデータ収録 (復刻版). 257 p. www.niaes.affrc.go.jp/inventry/center/hvymetal/index.html.
- 農業環境技術研究所化学環境部重金属研究グループ(2002): 水稻のカドミウム吸収抑制のための対策技術. 情報 : 農業と環境、No. 30. www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/rice cd.pdf.
- 農業環境技術研究所化学環境部重金属研究グループ(2004): ダイズのカドミウム吸収抑制のための対策技術. 情報 : 農業と環境、No. 56. www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/soya cd.pdf.
- 農林省農政局長 (1971) : リン酸含有肥料中のカドミウムについて. 農政局長通達 46 農政 5420 号.
- 農林水産技術会議事務局 (1977) : 植物の金属元素含量に関するデータ収録. (謄写版印刷).
- 農林水産省畜産局長 (1998) : 銅、亜鉛等を含有する飼料の取扱いについて. 平成 10 年 3 月 31 日、10 畜 B 第 296 号.
- 農林水産省畜産局流通飼料課長 (1998) : 銅、亜鉛等を含有する試料の取扱いについて. 平成 10 年 5 月 22 日、10-9.
- 農林水産省 - 農業環境技術研究所 (2005): 水稻のカドミウム吸収抑制のための対策技術マニュアル. 食品中のカドミウムに関する情報 (www.maff.go.jp/cd/html/D2.htm) でみることができる.
- 小畑 仁 (1982) : 水稻体内における亜鉛の挙動. 日本土壌肥料学会編 : 植物と金属元素—その吸収と体内挙動. p. 123-166. 博友社、東京.
- Odell, R. T. (1982): The Morrow Plots. A century of learning. Bull.No. 775, 22p., Agricultural Experiment Station. U. Illinois at Urbana-Champaign.
- OECD (1996): Fertilizers as a source of cadmium. Organisation for Economic

Co-operation and Development, Paris.

O'Grady, J. (1992): Radioactivity and fertilizers. *Technology Ireland* (October 1992) p.41-45.

小倉幸子・米村寿男・本間惣太・藤田 稔・島田保昭・浜田稔也 (1965): 煙害による牛のモリブデン中毒. *家衛試報*, 50, 24-29.

○Ohtani, T., Uematsu, N., Yashima, S., and Fukami, M. (2001): Effect of anions in simulated precipitation on the uptake of heavy metals and aluminum by *Brassica rapa* L. grown in heavy-metal-contaminated sandy soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, 751-756.

及川伸二・川西正祐 (1995): 発癌過程における微量金属の役割. 日本化学会編: 微量金属の生体作用——金属イオンの生理機能と薬理作用解明をめざして. p. 93-106. 学会出版センター、東京.

○岡本 保・和地 清・松崎敏英 (2002): 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態. *日土肥誌*, 73, 175-179.

○Oldfield, J. E. (1998): Selenium supplementation via fertilizer amendment—A general discussion. <http://www.stda.net/publications.htm>.

○Olsen, S. R. (1972): Micronutrient interactions. *In* Mortvedt, J. J. et al. (eds): *Micronutrients in agriculture*. p. 243-264. SSSA, Madison, Wis.

O'Neill (1995): Arsenic. *In* Alloway (eds): *Heavy metals in soils*. p.105-121. Blackie Academic & Professional, London, etc.

○小野信一 (2003): カドミウム汚染土壌の修復技術の開発. www.niaes.affrc.go.jp/magazine/pdf/h15_seika_5.pdf.

大分農業技術センター (1973): 土壌肥料成績概要集.

大阪農技センター (1973): 昭和 48 年度土壌肥料成績概要集.

Oosterhuis, F. H., Brouwer, F. M. and Wijnants, H. J. (2000): A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilizers: Economic and environmental implications. Final report to the European Commission. Europa.eu.int/comm/environment/enveco/taxation/cadmium.pdf.

大山卓爾 (2002) : コバルト. 植物栄養・肥料の事典. p.122-123. 朝倉書店、東京.

Pais, I. (1983): The biological importance of titanium. *J. Plant Nutri.*, 6, 3-131.

Peterburgskij, A. V. and Tormasova, E. E. (1969): [The effect of vanadium on certain physiological processes in the pea.] *Dok. Timiryazevsk. Akad.*, 149: (in Russia).

○Phillipp, P. F. (1958): The economics of grassland development and improvement in New Zealand. Irm.library.Arizona.ed/data/1959/124/3phil.pdf.

RHSAC (2004): Naturally-occurring radioactive material (NORM) in Australia: Issue for discussion. Radiation. Health and Safety Advisory Council for the CEO of ARPANSA, Australian Government. 34p. www.Arpansa.gov.au/pubs/rhsac/norm_discn.pdf.

Pratt, P. F. (1966): Vanadium. *In* Chapman, H. D. (eds): Diagnostic criteria for plants and soils. p. 480-483. Agric. Sci., Univ. Calif

○佐伯明義・大垣 久 (2004) : モリブデンの土壌吸着特性と土壌有機物への取り込み. 日土肥誌、75,179-184.

○Salt Institute (2001): Cobalt. www.saanendoah.com/cobalt.html.

三幣正巳・福島正文 (1971) : 形態を異にするカドミウムの作物による吸収(第 1 報). 幼植物法による検討. 農技研肥料化学科資料、第 156 号、33p.

三幣正巳・福島正文 (1972) : 形態を異にするカドミウムの作物による吸収(第 2 報). 各塩の溶解性と米・麦その他による吸収. 農技研肥料化学科資料、第 164 号、58p.

三幣正巳・福島正文 (1973) : 形態を異にするカドミウムの作物による吸収(第 3 報). 連作による吸収量の変化. 農技研肥料化学科資料、第 167 号、39p.

Scherz, H., Kloos, G., and Senser, F. (1986): Food composition and nutrition tables 1986/87. In German Research Institute for Food Chemistry (eds): Food composition and nutrition tables 1986/87. Wissenschaftliche Verlag, Stuttgart.

Scholten, L. C. and Timmermans, C. W. M. (1996): Natural radioactivity in phosphate fertilizers. *Fertilizer Res.*, 43, 103–107.

Schroeder, H. A. (1965): The biological trace elements or peripatetics through the periodic table. *J. Chron. Dis.*, 18, 217–228.

Schroeder, H. A. and Balassa, J. J. (1961a): Abnormal trace metals in man: cadmium. *J. Chron. Dis.*, 14, 236–258.

Schroeder, H. A. and Balassa, J. J. (1961b): Abnormal trace metals in man: Lead. *J. Chron. Dis.*, 14, 408–425.

Schroeder, H.A., Balassa, J.J. and Tipton, I.H.(1962): Abnormal trace metals in man. Nickel. *J. chron. Dis.*, 15, 51–65.

Schroeder, H.A., Balassa, J.J. and Tipton, I.H. (1963a) : Abnormal trace metals in man. Chromium. *J. chron. Dis.*, 16, 941–964.

Schroeder, H.A., Balassa, J.J. and Tipton, I.H. (1963b) : Abnormal trace metals in man. Titanium. *J. chron. Dis.*, 16, 55–69.

Schroeder, H. A., Balassa, J. J. and Tipton, I. H. (1963c): Abnormal trace metals in man —Vanadium. *J. Chron. Dis.*, 16, 1047–1071.

Schroeder, H. A., Balassa, J. J. and Tipton, I. H. (1966a): Abnormal trace metals in man: Manganese—A study in homeostasis. *J. Chron. Dis.*, 19, 545–571.

Schroeder, H. A. and Balassa, J. J. (1966b): Abnormal trace metals in man: arsenic. *J. Chron. Dis.*, 19, 85–106.

Schroeder, H. A., Nason, A. P., Tipton, I. H. and Balassa, J. J. (1966c): Abnormal trace metals in man: Copper. *J. Chron. Dis.*, 19, 1007–1034.

Schroeder, H. A., Nason, A. P., and Tipton, I. H. (1967a): Essential trace metals in man: cobalt. *J. Chron. Dis.*, 20, 869—890.

Schroeder, H. A., Nason, A. P., Tipton, I. H. and Balassa, J. J. (1967b): Essential trace metals in man: zinc. Relation to environmental cadmium. *J. Chron. Dis.*, 20, 179—210.

Schroeder, H. A., Nason, A. P., Tipton, I. H. and Balassa, J. J. (1967c): Abnormal trace metals in man: Zinc. Relation to environmental cadmium. *J. Chron. Dis.*, 20, 179—210.

Schroeder, H.A. and Balassa, J.J. (1967d): Abnormal trace metals in man. Germanium. *J. Chron. Dis.*, 20, 211—224.

Schroeder, H. A. and Tipton, I. H. (1968): The human body burden of lead. *Arch. Environ. Health*, 17, 965—978.

Schwarz, K. and Foltz, K. L. (1957): Selenium as an integral part of factor 3, against dietary necrotic liver degeneration. *J. Amer. Chem. Soc.*, 29, 3292—3293.

Scott, M. L. (1971): Role of selenium as an essential nutrient. *In* Mertz, W. and Cornatzer, W. E. (eds): *Newer trace elements in nutrition.*, p. 51—56, M. Dekker, New York.

関谷宏三・青葉幸二 (1975): 果樹園の微量金属元素に関する研究. I. ウンシュウミカンの異常落葉園とリンゴの粗皮病園における土壌条件及び微量金属元素に関する調査. 果樹試報、A2, 77—98.

関澤憲夫・内田修吉・千葉 明・中野信夫・高橋良治・佐藤久仁子 (1973): 亜鉛欠乏土壌に関する調査研究. 岩手農試研報、17、25—76.

Shacklette, H. T. and Boerngen, J. G. (1984): Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. *US Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1270, 105.

渋谷政夫 (1979): 土壌汚染の機構と解析. 317 p., 産業図書、東京.

- 渋谷政夫 (1982) : 大気降下物による土壌元素の富化判別係数および富化率測定法の提唱. 環境情報科学, 11, 92-98.
- 志波清時・児玉文雄 (1952) : 土壌及び緑葉中の微量元素含量について. 日土肥誌, 22, 308-310.
- 嶋田典司・安藤孝之・富山みち子・加来久子 (1980a) : トマト、ダイズの生育に及ぼすニッケルの影響. 日土肥誌, 51, 487-492.
- 嶋田典司・安藤孝之 (1980b) : 尿素の同化に及ぼすニッケルの影響. 日土肥誌, 51, 493-496.
- 嶋田典司・松尾明彦 (1986) : キュウリ, オオムギの生育および尿素の同化に及ぼすニッケルの影響. 日土肥誌, 57, 257-263.
- 庄子貞雄・三枝正彦・海老原学 (1980) : 火山灰のコバルト含量について. 日土肥誌, 51, 335-336.
- 島上英雄・井沢清美 (1975) : 水銀、ヒ素、鉛による作物の生育障害について. 肥検回報, 163, 15-34.
- Sillanpaa, M. and Jansson, H. (1992) : Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. *FAO Soil Bull.*, 65, 195p., Rome.
- Singh, B. R. and McLaughlin, M. J. (1999): Cadmium in soils and plants. . *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): *Cadmium in soils and plants*. p. 257-267. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.
- Smart, G. A. and Sherlock, J. C. (1987): Nickel in food and diets. *Food Addit. Contam.*, 4(1), 61-71.
- Smith, K. A. and Paterson, J. E. (1995): Manganese and cobalt. *In* Alloway, B. J. (eds): *Heavy metals in soils*. Second Ed., p.224-244. Blackie Academic & Professional, Glasgow, etc.

Steinnes, E. (1995): Mercury. *In* Alloway (eds): Heavy metals in soils. p.245-259. Blackie Academic & Professional, London, etc.

Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981): Aquatic chemistry. 2nd Ed., Wiley and Sons, NY.

○洲脇康史・岡崎正規 (2005): セレンによる土壌汚染と修復. 日土肥誌、76,515-521.

鈴木泰夫編: 食品の微量元素含量表. 169p. 第一出版、東京.

Swaine, D. J. (1955): The trace-element content of soils. 157p., Commonwealth Agricultural Bureaux.

Swaine, D. J. (1962): The trace-element content of fertilizers. 306p., Commonwealth Agricultural Bureaux.

高橋英一 (1976): 環境中における微量元素の動態と生物. 早瀬達郎・安藤淳平・越野正義編: 肥料と環境保全——化学肥料の影響と廃棄物の肥料化、p. 253-293、ソフトサイエンス社、東京.

高橋英一 (1990): 土壌・植物系におけるゲルマニウムおよびチタンの動態. 農林水産省農業環境技術研究所編、微量元素・化学物質と農業生態系、農業環境叢書 第5号、p. 152-169、農業環境技術研究所.

○高橋英一・肅 聡明・三宅靖人 (1976a): ケイ酸植物のゲルマニウムに対する生育反応の特異性について (その1). 日土肥誌、47、183-190.

○高橋英一・肅 聡明・三宅靖人 (1976b): ケイ酸植物のゲルマニウムに対する生育反応の特異性について (その2). 日土肥誌、47、191-197.

○高橋英一・松本英明・肅 聡明・三宅靖人 (1976c): ゲルマニウム吸収性の植物種間差異について. 日土肥誌、47、217-221.

高橋英一・吉野 実・前田正男 (1980): 作物の要素欠乏・過剰症. p. 133-149. 農山漁村文化協会、東京.

○高橋達児 (1978): 本邦草地の無機栄養および牧草の無機品質に関する諸問題——3. 鉄、マ

ンガンおよび亜鉛について. 日草誌、24、74-82.

高橋達児 (1978): 本邦草地の無機栄養および牧草の無機品質に関する諸問題. 4. 銅およびほう素について. 日草誌、24、177-184.

高橋達児 (1978): 本邦草地の無機栄養および牧草の無機品質に関する諸問題——5. モリブデンおよびコバルトについて. 日草誌、24、239-246.

Takahashi, T., Kushizaki, M. and Ogata, T. (1977): Mineral composition of Japanese grassland under heavy use of fertilizers. Proc. Int. Sem. SEFMIA, p.118, Tokyo.

○高松武二郎・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. 日土肥誌、54、340-346.

高野博幸 (2006): カドミウム汚染土壌の化学的洗浄技術と現場適応性. 第23回土・水研究会資料. p.35-42. 農業技術研究所、つくば市.

○武井昭夫・津田佳久弥 (1985): ハウスミカンの黄化落葉症について. 日土肥誌、56、158-159.

武井昭夫 (1988): ハウスミカンの黄化落葉症の原因究明と対策. 関東東海農業の新技术、4号、92-97. 関東東海農業試験研究推進会議、農業研究センター.

玉井 理 (1963): 土壌中におけるホウ素の行動を規制する要因について. 九州大学農学部農芸化学科肥料科学研究室報告、第2号、96p.

○田村憲治 (2002): 中国における大気汚染による健康影響——日本の経験をどう活かすか. www.nies.go.jp/sympo/2002/lecture/02tamura/02tamura.pdf.

○田中 明・下野勝昭・石塚喜明 (1969): 亜鉛欠乏に帰因する水稻の“赤枯”について. 日土肥誌、40、415-419.

○田中 明・但野利秋・藤山英保(1975): 重金属適応性の作物種間差(第1報). マンガン適応性——比較植物栄養に関する研究. 日土肥誌、46、425-430.

○田中 明・但野利秋・海老原愛夫 (1978): 重金属適応性の作物種間 (第3報). ニッケル、

コバルト適応性——比較植物栄養に関する研究. 日土肥誌、49、314-320.

- 田中 明・但野利秋・早川 修 (1980) : 重金属適応性の作物種間差 (第 5 報)、クロム適応性—比較植物栄養に関する研究. 日土肥誌、51、113-118.

田中淳二 (1995) : 生体とセレン化合物. 日本化学会編 : 微量元素の生体作用——金属イオンの生理機能と薬理作用解明をめざして. 季刊化学総説、No. 27, p. 120-131、学会出版センター、東京.

田中涼一・池辺克彦・田中之雄・国田信治(1983) : 加工食品中の重金属の含有量及び重金属の 1 日摂取量. 食品衛生誌、24、155-166.

田中涼一・池辺克彦・田中之雄・国田信治 (1983) : 加工食品中の重金属の含有量及び重金属の 1 日摂取量. 食品衛生誌、24、488-499.

Tensho, K. and Yeh, K. (1972): Tracer study on preferential uptake of germanium by rice plant. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 18, 173-178.

Tiffin, L. O. (1977): The form and distribution of metals in plants: an overview. *In Proc. Hanford Life Sciences Symp.*, US Dept. Energy, Symposium Series. p.315. Washington, DC.

Traina, S. J. (1999): The environmental chemistry of cadmium. *In* McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 11-37. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

USEPA (1989): Evaluation of the potential carcinogenicity of lead and lead compounds. EPA/600/8-89/045A. EPA, Washington, D. C.

USEPA (1993) : Standards for the use or disposal of sewage sludge: final rules (40 CFR Parts 257, 403 and 503). *Fed. Reg.*, 58, 9248-9415.

USGS (1970): Mercury in the environment. *Geol. Survey Prof. Paper*, 713, 67p., US Gov. Printing Office, Wash.

Van der Steen, J. and Van Weers, A. W. (2005): RC-5a Radiation protection in NORM

industries. www.ira11.com/new/pdfs/RC-5a.pdf.

Van Kauwenbergh (1997): Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. Proceedings No.400, 40p., The Fertiliser Society, London.

Van Kauwenbergh (2001): Cadmium and other potential hazards. Fertilizer International, No.380, 51–65.

Watanabe, H. (1984): Accumulation of chromium from fertilizers in cultivated soils. Soil Sci. Plant Nutr., 30, 543-554.

渡辺和彦 (2002) : モリブデン. 植物栄養・肥料の事典. p.113–116、p.356. 朝倉書店、東京.

○渡邊幸雄 (2005) : 高等植物におけるニッケルの役割と尿素代謝. 季刊肥料、101、97–101.

Welch, R. M. (1973): Vanadium uptake by plants. Plant Physiol., 51, 828–832.

Welch, R. M. and Huffman, E. W. D., Jr. (1973): Vanadium and plant nutrition. Plant Physiol., 52, 183–185.

Welch, R. M. and Norvell, W. A. (1999): Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. In McLaughlin, J. J. and Singh, B. R. (eds): Cadmium in soils and plants. p. 125–150. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, London.

WHO (1989): Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Food Additives Series, No. 24, p. 163–219. Cambridge University Press, Cambridge. 厚生労働省厚生科学審議会 (2003) より.

Wikipedia : Cyanocobalmin. en.wikipedia.org/wiki/Cobalamin.

Williams, K. T. (1938): Selenium in soils. USDA Yearbook, p. 830–834.

Yamagata, N. and Murakami, Y. (1958): A cobalt-accumulator plant, *Clethra barbinervis* Sieb. et Zucc. Nature, 181, 1808–1809.

- 山本満次郎 (1960): 作物のホウ素欠乏に関する研究. 滋賀県農試特別報告、164p.
- 山根忠昭 (1985): 重金属汚染土壌の改良法. 農業技術、40、488-492.
- 山崎 伝 (1966): 微量元素と多量要素——土壌・作物の診断・対策. p. 83-86、223-332、博友社、東京.
- 山崎 伝・速水和彦・嶋田永生・上敷領末男 (1957): 作物に対する微量元素としてのモリブデン (Mo) に関する研究(第 1 報)——大根その他 2、3 作物に対するモリブ施用試験. 28、125-131.
- 山崎 伝・速水和彦 (1961): 作物に対する微量元素としてのモリブデン (Mo) に関する研究(第 3 報)——大根に対するモリブデンスラグ (Mo-slag) 施用の効果. 32、49-52.
- 山添文雄 (1962): 弗化水素による煙害の実態ならびに機作に関する研究. 農技研報 B, 12、1-125.
- 山添文雄・越野正義 (1970): クロム化合物の農作物による吸収 (第 3 報) ——植物体中微量クロムの原子吸光光度法による定量、農技研肥料化学科資料、第 138 号、p. 1-29.
- Yang, G. Q., Wang, S., Zhou, R., and Sun, S. (1983): Endemic selenium intoxication of human in China. Am. J. Clin. Nutri., 37, 872-881.
- 吉川年彦・直原 毅・吉田徹志・日下昭二 (1979a): 水稻の無機栄養と微量重金属元素の特異吸収に関する研究 (第 1 報). 無機元素添加によるカドミウムの吸収抑制試験. 兵庫農試研報、28、115-118.
- 吉川年彦・直原 毅・吉田徹志・田中平義・日下昭二 (1979b): 水稻の無機栄養と微量重金属元素の特異吸収に関する研究 (第 2 報). マンガン資材施用によるカドミウムの吸収抑制試験. 兵庫農試研報、29、55-58.
- 吉川年彦・直原 毅・田中平義 (1986): 水稻のカドミウム吸収抑制に対するマンガンの効果. 日土肥誌、57、77-80.
- 結田康一 (1997): 放射性物質. 土の環境圏. p.200-209. フジ・テクノシステム、東京.

○結田康一・渋谷政夫・野崎 正 (1975): ハロゲン元素 (特にフッ素) の土壌による吸収、溶脱および水稻幼植物による吸収. 日土肥誌、46、9-18.

結田康一・斎藤貴之 (1998): 肥料・かんがい水起源フッ素の土壌蓄積と地下水層への浸透. 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、第6回講演集、267-270.

結田康一・木方展治・松本雄一 (2002): 水田圃場の土壌・土壌水系におけるフッ素の動態. 日土肥講演集. 48、156.

Zipkin, I., McClure, F., and Lee, W. (1960): Relation of the fluoride content of human bone to its chemical composition. Arch. Oral Biol., 2, 190-195.

3. 硝酸（亜硝酸）塩（ NO_3^- , NO_2^- ）および N- ニトロソ化合物（ NOCs ）の特性と健康影響

〔特性〕

硝酸（亜硝酸）塩は、天然に水（雨水、地表水）、土壌、植物などに存在し、肉製品（ハム・ソーセージなど）には保存剤または着色剤として添加が認められている。なお硝酸塩は硝酸イオンと表示されることもあるがほぼ同じ意味で使われている。

無機質肥料、有機質肥料（油かす・魚かすなど）、家畜ふん尿・汚泥など有機性廃棄物を土壌に施用すると、それらに含まれるアンモニウム塩、尿素、石灰窒素、有機窒素化合物（タンパク質、アミノ酸、アミドなど）は土壌中で微生物活動により変換され（無機化、硝酸化成作用）、その結果として硝酸塩が生成し、また硝酸化成の過程で中間体として亜硝酸塩が生成する。反応段階によって遅速はあるが、窒素化合物を含む肥料・資材を施用すればいずれは硝酸を供給することになる。水田では土壌が還元的であり硝酸化成は起こりにくいのであるが、表層の酸化層では硝酸化成作用が進行しており、生成した硝酸塩は還元土壌層に移行して脱窒作用を受けている。

植物が土壌から根を経由して吸収する窒素はほとんどが硝酸イオンの形態である。水稻など一部の作物はアンモニウムイオンを好むが、畑作物は硝酸イオンの吸収が優先する。吸収された硝酸イオンは同化され、タンパク質などの合成に使われるが、植物が硝酸イオンを吸収する速度が速いと一時的に貯蔵され（特に葉柄、茎などで）、やがて葉身に運ばれそこで光合成にリンクした代謝経路によって同化される。したがって植物体内で硝酸イオンが存在するのは自然のことである。

さらに人間・動物の体内においても硝酸を合成することが分かり、特にある種の病気（腸炎など）の場合に体内生成量が増加することが判明した。外部からの硝酸塩の供給がなくても（あるいは少なくとも）、人間・動物は硝酸塩の影響をなくすることができるわけではない。

歴史的にみても窒素質肥料・有機資材は植物養分供給資材として農業生産において欠くことができないことは明らかであり、またこれらが直接人間に有害となったこともない。

〔硝酸（亜硝酸）塩の毒性〕

硝酸塩に毒性があるかについては大きな誤解がある。この点についてはフランスの小児科医 L'hirondel とその子息がに詳しく解説（L'hirondel and L'hirondel, 2002）しており、彼らは硝酸塩には実際に毒性があるわけではなく、むしろ人の健康に有用である可能性すらあることを指摘している。

硝酸塩は 12 世紀以降、生薬や飲み物として多量に使われてきた歴史がある。現在でも薬品や歯磨きに添加されており、また肉・魚製品にも添加されている〔ボツリヌス菌中毒（腸詰中毒）の防止のためには添加しないほうがリスクが大きい〕。このように硝酸塩を摂取しても害作用がなかったことは歴史が証明している（L'hirondel and L'hirondel, 2002）。

硝酸塩が人間に及ぼす害作用として注目されたのは、メトヘモグロビン血症の発生と発ガン性における関与の 2 点が大きな点である。その他にもいろいろなクレームがあるが、後述するように必ずしも追試で確認されたものではない。

反すう動物では第一胃（ルーメン）内で微生物が繁殖しており、ここで硝酸塩が亜硝酸塩に還元されるために害作用が現れることがある。この硝酸塩中毒（nitrate poisoning、実際には亜硝酸塩中毒）のために乾草、トウモロコシサイレージなどの硝酸塩含量が問題になる（Wright and Davison, 1964）。この中毒はウシ、ヒツジ以外に、胃が大きく、胃内で微生物が繁殖している草食動物のウマでも発生する。しかし単胃動物（人間も含む）では胃酸のために胃では微生物が通常は繁殖することはないこのような亜硝酸塩が生成することはない、したがって中毒は発生しにくい。

FAO-WHO では硝酸、亜硝酸についての動物実験から 1 日摂取許容量（ADI）、無作用水準（NOEL）および発ガン性について報告した（第 3.1 表）。NOEL は体重 70 kg の成人では 35 g となり、食塩よりも大きな値である。しかも後記のようにこの値は野菜の上限値設定には使うべきでないと述べており、飲料水の基準値に設定にも使われていず、ほとんど意味のない基準になっていると批判されている（L'hirondel, 2002）。

表 3.1 硝酸・亜硝酸の毒性評価（FAO-WHO, 1995）

	ADI	NOEL	発ガン性
	(mg kg ⁻¹)		
硝酸(NO ₃)	0-3.7	500(イヌ)	なし
亜硝酸(NO ₂)	0-0.06	5.4(ラット) 6.7(ラット)	なし

ADI= 1 日摂取許容量: NOEL=無作用水準。

この毒性評価にも使われた Maekawa et al. (1982) の動物実験では、飼料中に最高 5% の硝酸ナトリウム（経口的に 460 mg NO₃ 投与に相当）を添加し 2 年間ラットを飼育したのであるが、害作用は認められず発ガンも認められなかった（むしろ対照ラットで造血器官の腫瘍が認められたのに対して硝酸塩投与ラットでは有意に減少し、血管の拡張性を高める有益な作用があった）。人間に対してもメトヘモグロビン血症の再現を目的に、あるいは他の治療目的で多量の硝酸塩を意図的に投与した実験もあるが、メトヘモグロビン血症、あるいはその他の害作用は一切認められなかった（L'hirondel and L'hirondel, 2002）。

イギリスでは 1990 年代の干ばつ年に数か月にわたり EU の上限を超えた水道水を数 100 万人に供給せざるを得なかったことがあるが、その間にもメトヘモグロビン血症などの発生はなかった。

〔メトヘモグロビン血症と飲料水中の規制〕

Comly (1945) は硝酸塩が高濃度な井戸水を飲んだ乳児でメトヘモグロビン血症が発生

したと報告したが、その影響は大きく多くの調査が行われた。この問題については多くのレビューが書かれているが、最近のものには Ward et al. (2005) がある。

Comly の報告のあと、アメリカ合衆国公衆衛生局 (US Public Health Service) は 1962 年に、メトヘモグロビン血症の発生を防ぐことを目的に公共飲料水中の硝酸塩窒素濃度の上限を 10 mg L^{-1} と設定した。日本の水道水基準もこの値に準拠して設定された。この基準についての根拠資料が発表されている(厚生科学審議会、2003)。

WHO では飲料水に関するヨーロッパ基準を 1970 年に設定し、その後 EU とともに数次にわたり改定を行った。(名称もヨーロッパ基準から国際基準に変更したが、アメリカは採用していない。) WHO では 1993 年の改定で飲料水中の硝酸塩 (NO_3) 濃度を 50 mg L^{-1} 以下(硝酸態窒素濃度 11 mg L^{-1}) とし、また亜硝酸塩を含む場合には一定の係数を掛けて、これもカウントすることにした (WHO, 1993)。亜硝酸性窒素については日本の基準でも $\text{NO}_2\text{-N}$ として 0.05 mg L^{-1} 以下とすることになっている(厚生科学審議会、2003)。

井戸水に起因するメトヘモグロビン血症の発生は 1960 年代以降、アメリカ、西ヨーロッパではほとんどみられなくなった。それ以前の発生例は水中の硝酸塩濃度も高かったが、同時に井戸の衛生状況も劣悪で微生物に汚染されており、患者が摂取したのは多量の亜硝酸塩であった。最近でもメトヘモグロビン血症が発生しているのは東ヨーロッパなどであるが、ここでも井戸水の衛生状況が指摘され、最近ハンガリアなどではその改善とともに発生事例が減少している。ただしこのように改善された国においても、井戸水の衛生状態は改善されたが硝酸塩濃度は必ずしも低下したわけではなかった。

わが国において井戸水に由来してメトヘモグロビン血症が発症した事例はきわめて少なく、これまでは医薬品(解熱剤のフェナセチンなど)、下痢に伴っての発症であった。ただ最近、井戸水に由来する 1 事例が報告された(田中ほか、1996)。この患者(生後 6 か月)は気管支炎など体調不良を訴えており、状況について詳細な調査が必要に思われる。

メトヘモグロビン血症は飲料水ばかりでなく、乳児用のニンジンスープ、ホウレンソウなどでも発生が報告された。しかし L'hirondel et al. (1971) はニンジンスープでメトヘモグロビン血症の発生した事例はすべて家庭で調理された場合であり、同じスープでも病院では発生例がないことを明らかにし、原因が調理後の非衛生的な保存に関係していたと報告した。これも微生物の影響を受けた(変質した)ニンジンスープから亜硝酸塩を大量に摂取したのが原因であり、衛生的な配慮をすれば防げることが明らかになった。

[発ガン性との関連]

硝酸塩については、発ガン性との関係も注目された。硝酸塩から生成した亜硝酸塩がアミン類と反応して、発ガン性のあるニトロソアミン類(ニトロソ化合物、 NOCs と略称)を生成する可能性が大きな問題となったのである。

硝酸塩については始め飲料水中の濃度が注目されたが、実際人間が摂取する硝酸塩は野菜が圧倒的に多く(成人の場合、アメリカでは 80%、イギリスでは 60% が野菜の寄与度と推定されている)、したがって飲料水中の濃度のみで発ガン性との関係を議論するのは実際

に適合しない。各地で飲料水中の硝酸塩濃度とガン発生について疫学的調査が行われ、インターネットでも報告されたのであるが、その多くは硝酸塩摂取を飲料水に限定して議論したり（野菜からの供給を無視）、対照グループの選定に疑義があった。その後、対照を明確にした調査によると、例えばイギリスの調査では硝酸塩を多量に摂取したグループではガンの発生は、硝酸塩をあまり摂取していないグループよりも有意に減少していた。硝酸塩の摂取が多いグループは結局野菜を多量に摂取している人達であり、ガンの発生が野菜を食べることによって減少した結果となった。（菜食主義者は硝酸塩を他の人よりも多量に摂取している。しかし彼らはより健康に生活しているといわれる。）

さらに硝酸肥料工場の労働者は粉塵として硝酸塩を常時摂取しているが、胃ガンの発生は周辺の人たちと差はなかったと報告された（Al-Dabbagh et al., 1986）。イギリスでは発ガン性について次のような結論が得られている（O'Riordan and Bentham (1993)）。

- 1) 飲料水中の硝酸塩濃度は年代とともに上昇しているが、胃ガンの発生数はむしろ減少している。
- 2) 胃ガンの発生の多い地域と、硝酸塩濃度が高い地域とは関係がない。
- 3) 社会階級が高い人ほど硝酸塩摂取は多いが、胃ガンの発生は階級が低いヒトに多い（野菜の摂取量の差を反映）。

EU の食品に関する科学委員会は「この委員会は、全般的にみて、硝酸塩に関する広範な疫学的調査は人間におけるガンのリスクとの関連を実証することができなかった」と結論している（EU, 1995）。またアメリカの飲料水中の硝酸塩および亜硝酸塩に関する小委員会では、「疫学的データは、体外からの硝酸塩に対する露出と人間のガン発生の上に直接の関連があることを支持していない」と同様な結論を下している。

現在では硝酸塩の摂取がピロリ菌（胃ガンの発生に関係）の抑制になり、むしろガンの発生を抑える可能性に注目されるようになっている。

このような状況から、EU では飲料水の硝酸塩規制を発ガン性との関連で設定することはやめ、メトヘモグロビン血症の発生にしばって議論をするようになった（L'hirondel and L'hirondel, 2002）。

〔その他のクレーム〕

硝酸塩の害作用としては、妊婦・胎児・乳児に対する健康リスクの増加、遺伝子毒性のリスク、先天的奇形のリスク、甲状腺肥大の傾向、高血圧の早期発生、小児糖尿病の発生増加などがクレームとして挙げられたことがある。L'hirondel and L'hirondel (2002) は、これらはいずれも追試をした他の研究者によって支持されてなく、差し迫ったリスクとは考えられないと指摘している。

〔ニトロソ化合物〕

ニトロソアミンなどの *N*-ニトロソ化合物（NOCs と省略）は亜硝酸と第2級アミン類の反応生成物であり、この化合物が肥料・有機資材中に存在することはない。NOCs の一部は特定の部位にガンを発生させることから、大きな注目を浴びた。しかし実験室でガン

の発生があっても飲料水、あるいは野菜ではガンの発生にならず、むしろ野菜では抗発ガンファクター（アスコルビン酸がニトロソ化反応を抑える可能性が大きい）が存在することから現実には NOCs の生成の可能性は低いと考えられる。

〔野菜中の硝酸塩の規制〕

植物による硝酸塩の集積は、植物種、部位、生育段階などの内部要因、養分供給量と形態、光条件、日変化などの外部要因によって大きく変化する (Viets and Hageman, 1971 : NRC, 1972 : 越野, 1976 : 安田, 1977)。野菜中の硝酸塩の集積、摂取については孫・米山 (1996) の解説がある。

亜硝酸塩は新鮮な野菜中ではきわめて低濃度であるが、長期に保存した場合、腐敗に伴って増加する場合がある。また漬物にした場合にも亜硝酸塩が検出されることがある (田中, 2002)。

前記のように、FAO-WHO 食品添加物専門家委員会 (1995) は硝酸塩・亜硝酸塩について ADI を設定したのであるが、その報告の中で、「野菜は硝酸塩の潜在的で重要な摂取源である。しかしながら、よく知られている野菜の利益と、硝酸塩の生物学的利用度についての野菜組成 (マトリックス) の影響についてデータがないことから、この委員会は野菜からの硝酸塩の影響を硝酸塩の ADI と直接比較することは不適切であり、したがって ADI から直接野菜の硝酸塩の規制値を求めるのも不適切であると考える。」と述べた (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 1995)。

ヨーロッパでは、硝酸塩についての関心が高まり住民運動にまで発展したことから、ドイツで 1995 年に新鮮ホウレンソウおよびレタスについて硝酸塩の上限値が設定され、その他の国でも規制されるようになった。EU では国ごとに規制値が異なるのは市場の混乱になるとして、1997 年にホウレンソウとレタスについて最大硝酸塩水準を設定した。その後一部に改正があったが、2001 年には表 3.2 の値を示した。なおオランダでは国内ルールとして 2003 年にエンダイブ、赤ビーツ根の規制値を追加した (Van der Schee and Speek, 2004)。

表 3.2 EU におけるホウレンソウおよびレタスの硝酸 (NO₃) 最大水準

種類と収穫時期	mg kg ⁻¹
ホウレンソウ	
11 月 1 日－3 月 31 日	3000
4 月 1 日－10 月 31 日	
貯蔵、深冷蔵、冷凍	
レタス	
10 月 1 日－3 月 31 日	4500
4 月 1 日－9 月 30 日	3500
野外栽培 (5 月 1 日－8 月 31 日)	2500

EC 466/2001.

このように野菜中の硝酸塩規制は科学的な必要性よりも市場の無用な混乱を避けるための政治的な配慮によるといわれている (L'hirondel and L'hirondel, 2002 : 日本肥料アンモニア協会環境関係海外現地調査における現地でのヒアリング)。しかし現実には、EU 規則では各国に状況を報告することを求めている。オランダでの 2003 年における調査結果 (Van der Schee and Speek, 2004)、イギリスでの 2000-2002 年における調査結果 (Food Standards Agency, 2004) はインターネットで入手できる。

オランダ(2003)ではレタス 148 点を検査し 20 点 (14%) が、ホウレンソウでは 45 点中 2 点 (4%) が上限を越えていた。イギリスでは 3 年間にガラス室レタスを合計 161 点採取し、上限を越えていたのは 11 点 (7%)、新鮮ホウレンソウでは 89 点中 15 点 (17%) で上限を越えていた (缶詰、輸入品などの結果は省略)。

両国ともにかなり上限を越えた野菜があり、人間に対する暴露量を評価したが、いずれも差し迫ったリスクとはならないと推定した。

なおイギリス、オランダとも試料は市場でサンプリングしており、硝酸塩の高い野菜を生産した農家まで追跡することはこれまではなかった。ただしオランダでは農家まで遡ることが必要との意見があることを上記のヒアリングで聴取した。

わが国での野菜などの硝酸塩(亜硝酸塩)の測定例は田中 (2002) の報告などでみることができる。

〔肥料との関連〕

地下水中の硝酸塩濃度の上昇と農耕地に対する窒素施用量については世界各地で関係が認められている (小川、2000)。わが国でも野菜についての対策の試験が行われている (道立道南農試、1991 : 建部、1996、2002 : 建部ら、1996 : 松本ら、1999)。また飼料用トウモロコシについての低減化対策も報告された (原田、2002 : 原田ら、1999)。

窒素の供給源としては無機窒素肥料とともに畜産廃棄物が問題視されおり、EU における窒素施用量の制限も家畜ふん尿が対象となっている。この対策として重要なのが適正農業慣行の綱領 (code of good agricultural practices) である。

有機農産物中の硝酸塩含量にも興味をもたれている。硝酸塩の集積に及ぼす肥料形態の差はさほど大きいものではなく、どのような形態であっても施用量が多ければ硝酸塩の集積がみられる。Muramoto (1999) はカリフォルニアの市場で採取したレタスおよびホウレンソウの硝酸塩濃度を報告している。結球レタスの平均値は慣行栽培で有機栽培よりやや高かったが有意な差ではなく、ロメインレタスではほとんど差はなかった。ホウレンソウではいずれの栽培でも変動幅が大きく平均値では有機栽培でやや低かったが栽培法の間で有意な差は認められなかった。

〔文献〕

Addiscott, T. M., Whitmore, A. P. and Powlson, D. S. (1991): Farming, fertilizers and the nitrate problem. CABI, Oxon, UK.

Al-Dabbagh, S., Forman, D., Bryson, D., Stratton, I., and Doll, R (1986): Mortality of nitrate fertilizer workers. Brit. J. Ind. Med., 43, 507–515.

Burt, T. P., Heathwaite, A. L. and Trudgill, S. T. (1993): Nitrate—Process, patterns and management. Wiley, West Sussex, UK.

Comly, H. H. (1945): Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. J. Amer. Med. Assoc., 129, 112–116.

道立道南農試 (1991) : ほうれん草の内部品質向上のための栽培管理対策.

EU (1995): Scientific Committee for Food. Opinion on nitrate and nitrite expressed on 22 September 1995. Annex 4 to Document III/5611/95.

EU (2002): The implementation of council directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Synthesis from year 2000 year member states reports. Report COM(2002)407. europa.eu.int/comm/environment/water/water-nitrates/reports.html. [越野正義訳 (日本肥料アンモニア協会)].

○Food Standards Agency (2004): UK monitoring programme for nitrate in lettuce and spinach 2000–2002. 16/01). Food Survey Information Sheet 62/04. www.food.gov.uk/science/surveillance/fris2004branch/fsis6304.

原田久富美 (2002) : 飼料作物における遺伝的変異を利用した硝酸態窒素濃度の低減法. 平成 14 年度関東東海・土壌肥料秋季研究会 : 硝酸をめぐる諸問題. p. 9–38. 中央農業研究センター.

○原田久富美・須永義人・畠中哲哉 (1999) : 飼料用トウモロコシの硝酸態窒素濃度の低減化対策. 日土肥誌、70,562–566.

House of Lords, Selected Committee on the European Communities (1989): Nitrate in

water with evidence. Her Majesty's Stationery Office, London. [越野正義抄訳(1991): イギリスにおける水の硝酸塩汚染問題. 季刊肥料, 60, 28-39].

- IPCS (1978): Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds. Environmental Health Criteria 5, www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc005.htm. 97 p.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1995): Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Technical Report Series, No. 859, p. 29-28.

- 厚生労働省厚生科学審議会(2003): 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素. 水質基準(案)根拠資料. www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo.html.

越野正義(1976): 硝酸塩の植物体内での集積. 早瀬達郎・安藤淳平・越野正義編: 肥料と環境保全——化学肥料の影響と廃棄物の肥料化, p. 227-252, ソフトサイエンス社.

L'hirondel, J. et al. (1971): Une cause nouvelle de methemoglobinemie du nourrisson: la soupe de carottes. (A new cause of methaemoglobinaemia in infants: carrot soup). Annales de Pediatrie, 18, 625-632.

- L'hirondel, J. and L'hirondel, J. -J. (2002): Nitrate and man—Toxic, harmless or beneficial?, CABI Publishing, Oxon, UK and NY.: この内容は、越野正義(2005): 「硝酸塩と人間——有毒、無害、それとも有用か?」の紹介. 季刊肥料, 102, 13-32 に紹介されており、また翻訳書も印刷中.

Maekawa, A. et al. (1982): Carcinogenicity studies of sodium nitrite and sodium nitrate in F-344 rats. Food Chem. Toxicol., 20, 25-33.

- 松本慎吾・阿江教治・山縣真人(1999): 有機質肥料の施用がハウレンソウの生育及び硝酸、シュウ酸、アスコルビン酸含量に及ぼす影響. 日土肥誌, 70, 31-38.

Muramoto, J. (1999): Comparison of nitrate content in leafy vegetables from organic and conventional farms in California. www.

NRC (1972): Accumulation of Nitrate. National Academy of Sciences, Washington, DC.

小川吉雄(2000): 地下水の硝酸汚染と農法転換——流出機構の解析と窒素循環の再生. 農

文協、東京.

O'Riordan, T. and Bentham, G. (1993): The politics of nitrate in the UK. *In* Burt, T. P., Heathwaite, A. L. and Trudgill, S. T. (eds): Nitrate — Process, patterns and management. p. 403–416, WILEY, West Sussex, UK.

孫 尚穆・米山忠克(1996): 野菜の硝酸: 作物体の生理、集積、人の摂取. 農業および園芸、71,31–34.

○建部雅子 (1996): 作物の施肥と品質形成——主に窒素栄養と葉菜類の品質成分について. 季刊肥料、75、42–54.

建部雅子 (2002): 作物体の硝酸塩——品質成分として、また栄養診断指標として. 平成 14 年度関東東海・土壌肥料秋季研究会: 硝酸をめぐる諸問題. p. 19–28. 中央農業研究センター.

○建部雅子・佐藤信仁・石井かおる・米山忠克 (1996): 緩効性窒素肥料の施用がハウレンソウのシュウ酸、アスコルビン酸、糖、硝酸含有率に与える影響. 日土肥誌、67、147–154.

田中淳子・堀米仁志・今井博則・森山伸子・齋藤久子・田島静子・中村了正・滝田 齋 (1996): 井戸水が原因で高度のメトヘモグロビン血症を呈した 1 新生児例. 小児科臨床、49、1661–1665.

田中章男 (2002): 食品中硝酸塩が及ぼす健康問題. 平成 14 年度関東東海・土壌肥料秋季研究会: 硝酸をめぐる諸問題. p. 1–18. 中央農業研究センター.

Van der Schee, H. A. and Speek, A. J. (2004): Report of nitrate monitoring results concerning Regulation EU 194/97. The Netherlands 2003. www.vwa.nl/download/Rapporten/Voedselveiligheid/040804_nitraatmonitoring_EU2003.pdf.

Viets, F. G. Jr. and Hageman, R. H. (1971): Factors affecting the accumulation of nitrate in soil, water, and plants. Agriculture Handbook No. 413, ARS-USDA.

Ward, M. H. et al. (2005): Drinking water nitrate and health——Recent findings and research needs. The National Institute of Environmental Health Sciences, National Institute of Health, US Department of Health and Human Services. ehponline.org.

WHO (1993): Guidelines for drinking-water criteria. 2nd ed. Vol. 1, Recommendations, p. 52–53, WHO, Geneva.

○WHO (2005): Nitrate (and potential endogenous formation of *N*-nitroso compounds). WHO Food Additives Series 50. www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v35je14.htm.

Wright, M. J. and Davison, K. L.: Nitrate accumulation in crops and nitrate poisoning in animals. *Advan. Agron.*, 16, 197–247.

安田 環 (1977) : 野菜の硝酸をめぐる諸問題. 野菜試験場研究資料、第 3 号、p. 1–49.

4. ダイオキシン類の特性と健康影響

ダイオキシン類は主としてゴミ焼却施設などから排出され、これが大気からの降下物となり、土壌・作物表面に沈着する。1999年2月にハウレンソウなどの農作物においてダイオキシン汚染がテレビジョンにより報道され大きな問題となった。これを契機に土壌・農作物でのダイオキシン類濃度が測定された。また肥料中においてもその存在、集積の有無が懸念され、調査が行われた。

〔土壌中での存在量〕

土壌中のダイオキシン類に関する検討会（1998）では国内外におけるダイオキシン類の濃度、規制値について検討し、暫定的なガイドラインとして、居住地、一般の人が日常生活を行っている場所について土壌中 1000 pg TEQ/g という最大量を設定した。また 250 pg TEQ/g を調査指標値とし、これ以上になった場合には必要な調査を行うこととした。

注：TEQ (toxic equivalent, 毒性当量)：多くのダイオキシン類の異性体について哺乳動物に対する毒性を基にした換算係数(毒性等価係数、TEF)を掛け(2,3,7,8-TCDDと等価とする)、その合計をTEQという。pg (ピコグラム) は 10^{-12} g (10兆分の1グラム)。

農用地土壌中について農林水産省・環境庁による調査（平成12年度。農業環境技術研究所、2001）から表4.1を作成した。いずれの土壌においても変動の幅が広く、作目（水田、露地畑、施設、果樹園、茶園）ごとの差は明らかでない。発生源に近い土壌と一般の土壌の間でも変動の幅がそれぞれ大きいことから差は明らかでない。

表 4.1 農用地土壌中におけるダイオキシン類濃度

作 目	発生源付近の土壌	一般土壌
	濃度 (pg TEQ/g)	濃度 (pg TEQ/g)
水 田	6.4－180	5.3－150
畑 (露地)	0.035－200	0.028－94
(施設)	0.035－65	0.11－62
茶 園	6.2－6.4	2.4－9.2
果樹(露地)	0.36－35	0.20－62
(施設)	1－14	3.6

平成12年度調査結果(農林水産省・環境庁)から作成。

〔作物による吸収〕

農業環境技術研究所(2001)では農作物におけるダイオキシン類についてまとめており、インターネットでみることができる。その報告には農林水産省・環境庁で行った調査結果が引用されている。またポット試験などで水稻、ニンジン、トウモロコシ、ハウレンソウ

による吸収が調査され、茶葉中の濃度も報告された（農業環境技術研究所、2001）。

表 4.2 作物中におけるダイオキシン類濃度

作物	発生源の近くで栽培		一般	
	点数	濃度 (pg TEQ/g)	点数	濃度 (pg TEQ/g)
水 稻	57	0-0.010	77	0-0.0018
畑作物（露地）	49	0-0.31	67	0-0.10
同（施設）	14	0.00002-0.064	32	0-0.012
茶	4	0.21-0.37	10	0.058-0.47
果 樹（露地）	16	0-0.082	46	0-0.032
同（施設）	4	0.000006-0.019	2	0.032

平成 12 年度調査結果（農林水産省・環境庁）から作成。

桑原ら（2003）、田村（2003）、黒川ら（2003）は、それぞれ水稻、ダイズ、サイレージ用トウモロコシについてダイオキシン類の吸収を報告した。

これらの結果をみると、大気に由来して外葉などへの付着により濃度がやや高まる例がみられたが、土壌から根を経由しての吸収はほとんど認められなかった。

茶では表 4.2 に示した調査結果でも他の作物よりも濃度は高く、これはこれまでの他の調査でも認められている。その理由としては茶葉の構成成分によるものと推定されている。ただ生茶葉で検出されても荒茶の熱湯浸出液（100℃、5 分間）での検出値はきわめて低く、さらに生茶葉から荒茶への蒸熱処理などの製茶工程においてもダイオキシン類の一部が消失することが示唆されている（農業環境技術研究所、2001）。

ダイオキシン類について現在わが国では一日耐用摂取量を 4 pg TEQ/g としているが、表 4.2 に示した作物中の濃度ではこの耐用摂取量に到達することはなく、人の健康に影響があるとはいえないと結論された。

〔肥料中での存在〕

肥料中のダイオキシン類については肥飼料検査所（2005）において平成 11-16 年度に調査が行われ、表 4.3 のように取りまとめられている。汚泥肥料、特に汚泥発酵肥料、下水汚泥および屎（し）尿汚泥で高い濃度のものがみられた。ただしすべての汚泥肥料などで高いわけではなく、それぞれのグループ内で数点飛びぬけて高い濃度のものがあつた。しかしこの濃度であっても土壌の調査指標値 250 pg TEQ/g 以下であり、ただちに土壌への負荷になるものではない。また魚廃物加工肥料、水産副産物発酵肥料などの濃度は水生生物における中央値（1.1 pg TEQ/g）と同程度あり、肥料化（加熱乾燥など）の間に濃縮することとはみられなかった。

〔人の健康リスクへの影響〕

肥料中のダイオキシン濃度は低く、汚泥肥料などでも特に問題はなかった。また土壌中

に付加されてもダイオキシン類は水溶性でないことから作物により吸収されることはなかった。ダイオキシンは油溶性であるが、ダイズのような油料作物でも吸収は認められなかった。

作物において濃度が高まるのは大気からの降下の影響が大きく、また根、地際での微量の土壌付着の影響もあるかもしれない。土壌とともに肥料が植物に付着したとしても、肥料中の濃度そのものが土壌の調査指標値にも及ばないことから、肥料由来のダイオキシン類が人の健康リスクを増加させる可能性はないと推察される。

表 4.3 肥料中のダイオキシン類含量 (pg TEQ/g)

肥料の種類	点数	中央値	最小	最大
鉍さいケイ酸質肥料	13	0.0014	0	6.4
混合有機質肥料	14	0.43	0.00088	2.9
魚廃物加工肥料	8	1.6	0.44	8.0
有機入り化成肥料	14	0.19	0.00058	0.61
乾燥菌体肥料	8	0.36	0	3.2
水産副産物発酵肥料	2	—	0.31	2.4
焼成汚泥肥料	15	0.14	0.0048	19
汚泥発酵肥料	53	6.4	0.013	140
混合汚泥肥料	5	1.6	0.88	6.3
工業汚泥肥料	27	0.5	0.0062	9.0
し尿汚泥肥料	28	6.3	0.58	16
下水汚泥肥料	28	7.3	0.1	60

肥飼料検査所(2005).

〔文献〕

土壌中のダイオキシン類に関する検討会（1998）：土壌中のダイオキシン類に関する検討会（第一次報告）中間取りまとめ．59 p．

黒川俊二・上垣隆一・吉村義則・蔡 義民（2003）：サイレージ用トウモロコシ中のダイオキシン類の動態．中央農研センター研究成果．naro.affrc.go.jp/top/seika/2002/nilgs/ch070.htm．

肥飼料検査所（2005）：肥料中のダイオキシン類含有量実態調査（平成 11～16 年度まとめ）．

○農業環境技術研究所（2001）：農作物におけるダイオキシン類．情報：農業と環境、No.20．
www.niaes.affrc.go.jp/magazine/mgzn020.html#02004．

○桑原雅彦・上垣隆一・清家伸康・大谷 卓（2003）：イネは土壌からダイオキシン類を吸収しない．農環研成果情報第 19 集．www.niaes.affrc.go.jp/sinfo/result/result19/niaes02001/niaes02001.html．

田村有希博（2003）：大豆は土壌中のダイオキシン類をほとんど吸収しない．中央農研センター研究成果．naro.affrc.go.jp/top/seika/2002/tohoku/to024.htm．

5. 有害生物

(1) 寄生虫

1) 文献調査法

本稿に収集した文献は、MEDLINE（英文）及びMAGAZINEPLUS（和文）を用いて検索した。MEDLINEは米国 National Center for Biotechnology Information がサポートする世界最大の医学・生物学データベースで、1966 年以降をカバーしている。また、MAGAZINEPLUS は、雑誌記事索引ファイル(国立国会図書館)、JOINT 経済・産業雑誌記事(経済文献研究会)、KSK 海外企業誌紙記事（機械振興協会）、学会年報・学術論文集、ジャーナルインデックス(日外アソシエーツ)を一括検索できる国内統合データベースである。

表 5.1.1 MEDLINE による有機肥料と寄生虫関連の英文文献ヒット数
(1966 年以降～2006 年 1 月)

検索 No.	キーワード 1	キーワード 2	ヒット文献数	有用文献数
1	compost	pathogenic worm	12	0
2	manure	pathogenic worm	1	0
3	compost	worm	671	-
4	manure	worm	71	0
5	compost	parasite	234	-
6	manure	parasite	51	0
7	compost	parasites	542	-
8	manure	parasites	101	2
9	compost	helminth ova	75	10
10	manure	helminth ova	12	6
11	compost	roundworm	478	-
12	manure	roundworm	46	5
計			2294	23

-, 未検討（ヒット数が多すぎるため）

キーワードとしては、英語では manure、compost、parasites、helminth ova、roundworm、日本語では土壌、堆肥、糞、尿、寄生虫、回虫、蟯虫などを用いた。検索結果を表 5.1.1 及び表 5.1.2 に示す。MEDLINE ではある程度ヒットし、タイトルを調べると有用文献候補として 23 編が抽出された。一方、MAGAZINEPLUS ではヒットした論文計 67 編のタイトルを吟味すると、9 編のみ関連文献であった。一方、関連する主要な総説が収録されている藤田・村田編「食品寄生虫ハンドブック (1997)」の引用文献からも関連文献を収集した。

文献の入手には、ネットからダウンロード可能なものは極力ネットを用い、そのほかは全国の大学所蔵の論文を調べて文献請求した。最終的に論文の内容を読んで、関連文献を抽出した。この作業により、有機肥料と寄生虫症に関連する国内外の重要論文約三十数編を得た。

表 5.1.2 MAGAZINEPLUS による有機肥料と寄生虫関連の和文文献ヒット数

検索 No.	キーワード1	キーワード2	ヒット文献数	有用文献数
1	堆肥	寄生虫	0	0
2	家畜糞	寄生虫	0	0
3	糞	寄生虫	33	0
4	有機肥料	寄生虫	0	0
5	人糞尿	寄生虫	0	0
6	尿	寄生虫	10	0
7	農産物	寄生虫	1	1
8	野菜	寄生虫	3	3
9	キムチ	寄生虫	0	0
10	堆肥	回虫	0	0
11	家畜糞	回虫	0	0
12	糞	回虫	0	0
13	有機肥料	回虫	0	0
14	人糞尿	回虫	0	0
15	尿	回虫	0	0
16	農産物	回虫	0	0
17	野菜	回虫	0	0
18	キムチ	回虫	1	0
19	堆肥	蟯虫	0	0
20	家畜糞	蟯虫	0	0
21	糞	蟯虫	1	0
22	有機肥料	蟯虫	1	0
23	人糞尿	蟯虫	0	0
24	尿	蟯虫	0	0
25	農産物	蟯虫	0	0
26	野菜	蟯虫	0	0
27	キムチ	蟯虫	0	0
28	堆肥	有鉤囊虫	0	0
29	家畜糞	有鉤囊虫	0	0
30	糞	有鉤囊虫	3	0
31	有機肥料	有鉤囊虫	0	0
32	人糞尿	有鉤囊虫	0	0
33	尿	有鉤囊虫	3	0
34	農産物	有鉤囊虫	0	0
35	野菜	有鉤囊虫	0	0
36	キムチ	有鉤囊虫	0	0
37	堆肥	肝蛭	0	0
38	家畜糞	肝蛭	0	0
39	糞	肝蛭	10	4
40	有機肥料	肝蛭	0	0
41	人糞尿	肝蛭	0	0
42	尿	肝蛭	1	1
43	農産物	肝蛭	0	0
44	野菜	肝蛭	0	0
45	キムチ	肝蛭	0	0
計			67	9

2) 緒 言

日本国民の回虫感染率は 1950 年では 31%であったが、その後の集団駆除や衛生環境の改善で回虫感染率は急速に減少し、1970 年代には 0.01%までに低下した (村田, 1997a)。ところが、東京都立衛生研究所による野菜類の寄生虫汚染の経年的調査によれば (村田, 1997a)、1948 年～1950 年代には寄生虫 (主に回虫) 陽性率が 5～30%であったのが、1960 年代後半から全く回虫卵が検出されなくなった (表 5.1.3)。回虫などの検査方法は、時代とともに進歩しているので (Ajala and Asaolu, 1995)、存在量が同じならば、むしろ検出率は上がるはずである。従って表 5.1.3 は明らかに、回虫など寄生虫による野菜類の汚染が現代ではほとんどなくなったことを示している。これは、化学肥料の普及と相まって、田畑への人糞尿の使用が激減したためであろう。しかし一方で、回虫迷入症の症例報告数が 1980 年代から急増し (図 5.1.1)、その原因として、未発酵の畜糞や人糞尿を使用した有機栽培野菜や輸入野菜の増加が指摘されている (藤田, 1997b)。とりわけ、国民の有機栽培農産物への期待は大きく、有機肥料なら内容はあまり問わない傾向もあり、無農薬・有機栽培で生産された野菜を生で食べることを好む食習慣の拡大も背景にして、農産物を介した寄生虫症の拡大が専門家の間で懸念されている。

本稿では、有機肥料の使用が原因となって生じる寄生虫症に関して、内外の文献を収集してまとめた。このテーマに関しては、藤田・村田編「食品寄生虫ハンドブック (1997)」が詳しい。この中で特に、輸入食品の寄生虫汚染に関する総説 (村田, 1997a)、有機肥料と寄生虫に関する総説 (藤田, 1997b)、農産物の寄生虫汚染の実態 (村田, 1997b) などが重要な資料である。

表 5.1.3 野菜類からの回虫を主とする寄生虫の
検出率の経年的変化

年	検体数	陽性率 (%)
1948	30	20.0
1949	11	9.1
1950	44	4.5
1951	148	28.2
1952	21	23.8
1952	76	11.8
1969	52	5.8
1970	52	5.8
1971	69	0
1972	101	0
1973	106	0
1974	106	0
1975	0	—
1976	0	—
1977	61	0
1978	81	0
1979	72	0
1980	39	0
1981	38	0
1982	41	0
1983	41	0
1984	49	0
1985	38	0
1986	70	0
1987	30	0
1988	49	0
1989	111	0

(村田, 1997b)

3) 有機肥料としての人糞尿の問題

近年の有機栽培農産物への国民の指向は高く、野菜栽培への堆肥使用が広がっている。さらに、畜産廃棄物処理の観点からも未発酵の家畜糞を農地還元することが看過されている面もある。さらには、加熱処理をしない人糞尿の使用が一時期増加した。「加熱していない人糞尿」の使用量は1986年には年間3,000 tであったが、1990年には10倍強の35,000 tに増加している（農林水産省消費・安全局農産安全管理課, 1992）。

ヒトの糞便とともに外界に出たヒト回虫 *Ascaris lumbricoides* の受精卵は、外界で発育・分裂を重ねて、好適な環境下では、18日で感染可能となる。しかし、不受精卵や未発育の受精卵は感染性がない。熱処理や発酵していない人糞尿は、回虫卵の成熟に好適な環境を提供しうるので、人糞尿の農地への使用は、回虫の感染率を高める原因になる。人糞尿の使用量は1988年～1991年に急増し、1990年には全国で34,000 tに上るが、無償取引されている量はこの統計に入らないので、実態はこの5～10倍はあるだろうとみられている（村田, 1997a）。しかもこの時期に全国で回虫症の多発が報告されている（図 5.1.1）。その後、人糞尿の流通量は急激に減少し、1992年は3,000

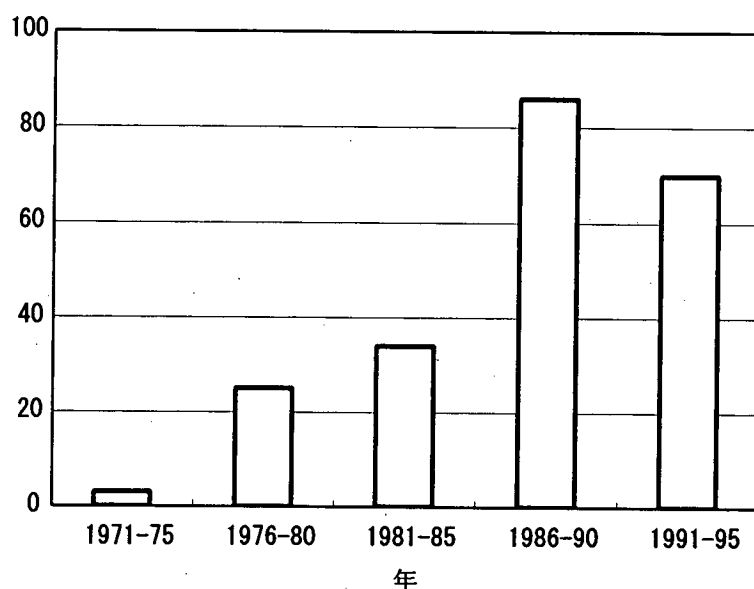


図5.1.1 回虫迷入症の国内症例

藤田 (1997b)

t 以下までに減少している。それとともに回虫の多数寄生例の症例数も減少したので、人糞尿と回虫症の増加との因果関係が指摘されている（村田, 1997a）。

4) 有機栽培野菜による寄生虫症

不適切な有機栽培により人糞尿や未熟な堆肥から野菜を介して感染したと推定されている寄生虫症の事例をまとめ、表 5.1.4 に示す。以下、各事例について詳述する。

【有機野菜による回虫の多数寄生例】

未処理の人糞尿の使用増加と呼応して、回虫の多数寄生例は、1980年代後半から1990年にかけて多く見られる。西山ら(1991)は、2歳の男児から駆虫によって13匹の回虫を確認した。その感染経路に関しては、回虫卵陽性者の人糞を用いて家庭菜園で栽培した野菜を離乳食の時から食べさせていたことが判明し、自家菜園の野菜が感染源と推定された。また、上腹部痛を訴えて来院した65歳の女性から、82匹もの回虫の排泄を見た症例が報告されている(藤田ら, 1995)。さらに、91匹もの回虫により腸閉塞を起こした3歳男児の例(押川ら, 1992)、胆石の手術で摘出された10個以上の胆石すべてが、回虫卵が核となって形成されていた例(藤田, 1997a)など、すべて、人糞尿を使用した自家菜園野菜や有機栽培野菜の多食が原因であると推定されている。

藤田(1997b)は、有機栽培野菜の宅配を利用している主婦の回虫寄生症例を示し、家族は寄生虫卵陰性であったことから家族からの感染の可能性は低く、有機栽培野菜が感染源であろうと推定している。このような回虫症の少数寄生例は、特記すべきことがなく報告されないので、実際の症例数はかなり多いだろうと指摘している。

【豚糞肥料が原因と推定されるブタ回虫症】

ブタ回虫 *Ascaris suum* (*Toxocara suum*) はブタに寄生している回虫で、成虫、幼虫、虫卵のいずれもヒト回虫 *Ascaris lumbricoides* とその形態が似ている。実験的にヒトにブタ回虫卵を感染させた例では(人体実験は今では倫理上考えにくいことであるが)、感染率は19例中37%で、一方、ヒト回虫をブタに投与した場合の感染率は100%であった(高田, 1950)。すなわち、ブタ回虫はヒトには比較的感染しにくい。一方、ヒト回虫はブタによく感染することが知られている。

表 5.1.4 有機栽培野菜によると疑われる寄生虫感染例

寄生虫	患者	症状	推定される原因	文献
回虫	2歳男児	回虫成虫を吐出	人糞尿を使用した家庭菜園野菜	西山ら(1991)
回虫	3歳男児	小児閉塞性イレウス	下肥を用いて栽培した野菜	押川ら(1992)
回虫	65歳女性	上腹部痛	自家製有機肥料による家庭菜園野菜	藤田ら(1995)
回虫	-	回虫卵による胆石症	有機栽培野菜	藤田(1997a)
回虫	妊婦	回虫成虫を排出	宅配による有機栽培野菜	藤田(1997b)
ブタ回虫	中高年17例	幼虫移行症	豚糞で栽培された野菜	丸山ら(1996)
肝蛭	高齢者2例	肝蛭症	牛糞からの水系感染(農作業、野草)	磯田ら(1996)
肝蛭	中高年者7例	肝蛭症	牛糞堆肥による家庭菜園野菜ほか	名和ら(1996)
有鉤囊虫	33歳女性	全身痙攣・意識障害	韓国産白菜キムチ	荒木(1994)
有鉤囊虫	21歳女性	発熱・上肢しびれ	韓国産白菜キムチ	永倉・永山(1996)
回虫	中年男性2例	胆道内回虫迷入症	人糞尿使用菜園の白菜製韓国産キムチ	杉山ら(1992)

豚糞肥料に混入したブタ回虫が原因と考えられる家族性の好酸球増多症の多数例が報告されて

いる（丸山ら, 1996）。これは南九州のある地方で、1994年5月から1996年1月までにブタ回虫症が17例見いだされた。ほぼ全例で高度の好酸球増多が認められ、患者は発熱、咳、胸痛を訴えた。検便による虫卵と虫体の検査は繰り返し実施されたが、すべて陰性であった。しかし、血清学的検査によりブタ回虫症であることが判明した。患者の居住地は南九州の養豚業が盛んな地域で、周囲の畑や自家菜園で、豚糞が肥料として使用されていた。この地区のブタの約30%がブタ回虫に感染していると推定され、ブタから排出されたブタ回虫卵を生野菜とともに偶発的に経口摂取したため感染したものと推定されている。ブタ回虫は、土壌中で50週間生存するという報告があることから（Larsen and Poepstorff, 1999）、生の豚糞を肥料に用いたり、ブタを放し飼いにしたりすることにより、ブタ回虫が散布されることが懸念される。

ブタ回虫症では重篤な患者はまれであるが、ブタ回虫卵を一度に大量摂取すると重篤な肺炎症状を示すことが、前述の人体実験で明らかになっている（高田ら, 1950）。

以上のことから、ブタの糞尿を肥料として使用する場合には、感染予防のために加熱処理するか、堆肥化して発酵熱により無害化させる必要があると考えられる。

5) 畜糞－水系感染による寄生虫症

【牛糞肥料が原因と思われる肝蛭症】

牛糞肥料が原因と思われる肝蛭（カンテツ）症が、岡山県（松岡ら, 1987）や兵庫県（磯田ら, 1996）、南九州（名和ら, 1996）で発生したと報告されている。肝蛭 *Fasciola* sp. は吸虫に属する人畜共通感染寄生虫であり、重篤な全身症状を呈するものからほとんど無症状の場合まで多様であり、糞便中の虫卵の検査や血清試験では陰性であることも少なくないため、見過ごされている事例も多いと推定されている（松岡ら, 1987）。1992年までに国内で100例以上の症例が報告されている（藤田, 1997b）。兵庫県の例では、屠殺された牛の約2%から肝蛭虫体が検出されており、生牛糞は感染源となると指摘されている。牛糞中の虫卵が、中間宿主のヒメモノアラガイを経てセルカリア（有尾幼虫）となり、セリ、ミョウガなどの水草に付着してメタセルカリア（被囊幼虫）となり、農作業中で手に付着し、また水草の生食により経口感染する。南九州の症例では、3県で短期間に相次いで7例のヒト肝蛭症が見いだされている（名和ら, 1996）。うち3例は牛を飼育する農家であったが、他の4例では牛を飼育していないが、牛糞堆肥を畑や水田に使用している農家であった。

6) 輸入野菜が原因と思われる寄生虫症

生鮮野菜の輸入量は、年々増加している。一方、回虫の感染者は東南アジアを中心に約6億5000万人いるといわれ、海外での回虫感染率（1991年度）は、バングラディッシュで28～92%、インドネシア49%、マレーシア9～20%、フィリピン70%であった（藤田, 1997b）。東南アジアや中南米諸国では、野菜の栽培などに人糞尿肥料が現在でも使用されていることが多い。また、キューバの都市部では、ヒトにも感染するイヌ回虫が土壌試料45点の42%から検出されている（Dumenigo and Galvez, 1995）。ペルーの一部の地域では、寄生虫の感染率が高く、女性の47%に鉤虫（こうちゅう）：

十二指腸虫ともいい、小腸上部に寄生して吸血する）が、また 82%に鞭虫（べんちゅう：盲腸の粘膜に体を射しこんで寄生する線虫綱に属する寄生虫）が寄生していて、妊婦の貧血症の原因となっている（Larocque ら, 2005）。これらの寄生虫はいずれも糞便に出て、汚染された土壌を介して経口感染する。

このような海外の状況を考えると、寄生虫感染率の高い地域からの輸入野菜が寄生虫の感染源となる可能性が指摘されている（藤田, 1997b）。

【ブタ糞尿を肥料としたキムチが原因と思われる有鉤囊虫症】

有鉤囊虫（ゆうこうのうちゅう）は有鉤条虫（いわゆるサナダムシの一種）の幼生で、感染ブタの肉を生食または半生で食することで感染する。有鉤囊虫症は、1993 年までに 389 症例あり、うち外国人が 63 例、沖縄県内が 168 例、その他の国内例が 94 例で、沖縄県を除いては、日本では比較的古い寄生虫症であった（荒木, 1994）。しかし近年、食用ブタの輸入や輸入食品を介しての感染が懸念されている。韓国産のキムチを常食していた女性の感染例があり、豚糞を介して白菜が汚染され、それを用いたキムチが感染源であると推定されている（荒木, 1994）。この女性は全身痙攣及び意識喪失を起こし入院し、脳腫瘍の疑いで開頭手術が行われ、術後の病理標本より有鉤囊虫症と診断された。海外渡航歴がほとんどなく、ブタ肉の生または半生での食歴もなかった。その後の問診で、スーパーで購入した韓国の特定の施設で製造されたキムチを毎日食べていたことがわかり、キムチからの感染が疑われた（荒木, 1994）。永倉・永山（1996）も同様に韓国産キムチが原因と思われる有鉤囊虫症を報告している。

一方、最近の有鉤囊虫症の症例では成虫のいない例が多く、食品を介した感染経路としては、虫卵の付着した汚染野菜から経口感染した場合が考えられる（藤田, 1997b）。メキシコでは、ヒトし尿の野菜への撒布が、野菜等を介した有鉤条虫虫卵の感染経路として問題になっている（藤田, 1997b）。

【白菜キムチによる回虫症】

白菜キムチが原因の回虫寄生例がほぼ同時に 2 例見いだされている（杉山ら, 1992）。心窩痛を訴える 2 名の中年男性の胆道から回虫が発見された。問診では、2 例とも海外渡航歴はなく、有機栽培野菜の摂食歴もなかった。共通点は、同一の韓国料理店でよくキムチを食べていたことであった。その店のキムチから回虫受精卵が検出され、キムチが感染源であることが確認された。そのキムチは韓国で人糞尿を肥料として自家栽培した白菜を漬け込んだものであった。

2005 年秋、中国産や韓国産のキムチがイヌ回虫やヒト回虫に汚染されているという報道が国内で続いた。イヌ回虫 *Toxocara canis* はヒトにも感染し、移行症を引き起こす（肝臓、腎臓、肺、脳、目などに移行して、肝炎や胆石の原因となるほか、発熱、呼吸困難や脳障害を起こす）。イヌ回虫は野良犬などが多い都市部の土壌では極めて高率で検出されている。例えばトルコのアンカラ市内から採取された 170 点の土壌試料の 31%からイヌ回虫が見いだされている（Oge and Oge, 2000）。また、ネパールのカトマンズ市内及び周辺地域の土壌 156 点の 37%から、ヒト回虫やイヌ回虫など何らかの寄生虫が検出された（Rai ら, 2000）。タイ国南部の都市土壌からは 55－72%の検出率で、

ヒト回虫やイヌ回虫を主とする寄生虫が見いだされている (Uga ら, 1997)。イヌのイヌ回虫感染率は、オランダの調査では、286 頭の成犬の 8%、159 頭の子犬の 15%であった (Overgaauw and Boersema, 1998)。

7) その他の寄生虫症

し尿・有機肥料が原因になると思われる寄生虫症には、上記のほかに、鞭虫症、鉤虫症、東洋毛様線虫症、糞線虫症、クリプトスポリジウム症、サイクロスポーラ症、ランブル鞭毛虫症、赤痢アメーバ症などが指摘されている (藤田, 1997b)。

8) 人糞尿や家畜スラリーの無害化

有機栽培野菜による寄生虫症を防止するには、人糞尿や家畜糞、家畜スラリーの無害化が重要である。家畜糞を適切に堆肥化することで、発酵熱により寄生虫が死滅する。堆肥化過程における病原菌の無害化に関しては、5. (2) 12) 項で述べる。一方、家畜スラリーを単に貯留した場合には、回虫卵は 12 週間以上生存したという報告があり (Gaasenbeek and Borgsteede, 1998)、また、家畜寄生虫であるオステルターグ胃虫 (病原線虫の一種) は 20℃では 1 ヶ月、3℃では 5 ヶ月間以上生存していた (Persson, 1974)。従って、家畜スラリーを使用するには、何らかの無害化処理が必要である。しかし、人糞尿や家畜スラリーのように液体に近い性状のものは、そのままでは堆肥化には馴染まない。無害化する方法としては、①発酵中の堆肥に投入する、②加熱処理する、③薬剤により消毒する、④メタン発酵により資源化する、⑤水処理する、などの方法がある。このうち、堆肥に投入する方法では、発酵中の堆肥への水分補給を兼ねているので、処理量に限界がある。また、スラリーを 55℃で数時間加熱することで、回虫卵などを死滅させることができる (Burden and Ginnivan, 1978)。家畜スラリーにホルマリン、石灰窒素、フェノール系薬剤などを投入して回虫卵を死滅させる取り組みもあるが、室内実験ではうまくいっても、現場規模では成功しにくい (Al-Wakeel and Ismail, 1981)。家畜スラリーを牧草地に散布すると家畜寄生虫の温床となるので、それを防ぐために薬剤による消毒処理が検討されている。オステルターグ胃虫は、家畜スラリー内で、5%石灰添加により 20℃で、また 5%ホルマリン添加で速やかに死滅した (Persson, 1973)。スラリーや下水汚泥にアンモニアを添加して 40℃に保温することで、3 週間以内に回虫卵を死滅させることができたという報告もある (Ghiglietti ら, 1995)。メタン発酵の場合、高温性メタン発酵槽内 (55℃) では 24 時間以内にブタ回虫は死滅したが (Plym-Forshell, 1995)、中温性メタン発酵槽内 (35-37℃) ではブタ回虫卵は死滅しにくく、20 日間でわずか 17-18%しか死滅しなかったという (Juris ら, 1996)。このことは、畜糞を用いたメタン消化液中には回虫卵などが生存している可能性が高いことを示している。従って、人糞尿や家畜糞尿を中温性メタン発酵により資源化する際には、その消化液の無害化が問題となる。

回虫の卵などが土壌中に入ったり野菜に付着したりした場合、どのくらい長期間生存するかについては、5 (2) 9) の項で紹介する。

9) まとめ

このように、寄生虫の感染様式を考慮すると、家畜糞や人糞を生のまま農地に使用することは、寄生虫感染を引き起こす可能性を高めるため避けるべきで、適切な無害化処理が必要である。キムチや生鮮野菜などの輸入食品にも注意が必要である（藤田, 1977b; 村田, 1997b）。フランスのルーブル宮殿から 11-16 世紀の回虫卵が見いだされており、当時の宮廷貴族達の生活様式が考察されている（Bouchet, 1995）。この調査では生きた回虫卵は見いだされていないが、卵体の形態はほとんど変質していなかったと報告されている。

文 献

- 1) Ajala, M. O. and Asaolu, S. O. (1995) Efficiency of the salt flotation technique in the recovery of *Ascaris lumbricoides* eggs from the soil. *J. Helminthology*, 69, 1-5
- 2) AL-Wakeel, A. M. and Ismail, A. M. (1981) Experimental studies on the influence of some disinfectants on the eggs of *Ascaris suum* in pig slurry. *Berl. Munch. Tierarztl. Wochr.*, 94, 131-133 (Germany with English Summary)
- 3) 荒木恒治 (1994) 日本における有鉤囊虫症について -その研究経緯と現況-. 臨床寄生虫研究会誌, 5, 12-24
- 4) Bouchet, F. (1995) Recovery of helminth eggs from archeological excavations of the grand louvre (Paris, France). *J. Parasitol.*, 81, 785-787
- 5) Burden, D. J. and Ginnivan, M. J. (1978) The destruction of pig helminth ova and larvae in a slurry treatment process. *Vet. Rec.*, 103, 373-375
- 6) Dumenigo, B. and Galvez, D. (1995) Soil contamination in ciudad de La habana province with *Toxocara canis* eggs. *Rev. Cubana Med. Trop.*, 47, 178-180 (Spanish with English Summary)
- 7) 藤田紘一郎 (1997a) 無農薬野菜・輸入野菜. 歯界展望, 89: 482-485
- 8) 藤田紘一郎 (1997b) し尿・有機肥料と寄生虫. 食品寄生虫ハンドブック (藤田紘一郎・村田以和夫編). pp. 57-62, サイエンスフォーラム, 東京.
- 9) 藤田紘一郎 (1997c) 食品による寄生虫病の実態と動向. 食品寄生虫ハンドブック (藤田紘一郎・村田以和夫編). pp. 233-240, サイエンスフォーラム, 東京.
- 10) 藤田紘一郎・赤尾伸明・月舘説子 (1995) わが国の寄生虫症の現況. 感染症, 25, 1-12
- 11) 藤田紘一郎・村田以和夫 (1997) 食品寄生虫ハンドブック. サイエンスフォーラム, 東京.
- 12) Gaasenbeek, C. P. and Borgsteede, F. H. (1998) Studies on the survival of *Ascaris suum* eggs under laboratory and simulated field conditions. *Vet. Parasitol.*, 75, 227-234
- 13) Ghiglietti, R., Rossi, P., Ramsan, M. and Colombi, A. (1995) Viability of *Ascaris suum*, *Ascaris lumbricoides* and *Trichuris muris* eggs to alkaline pH and different temperatures.

- 14) 磯田幸太郎・加来誠一郎・大橋一・奥村悦之・荒木恒治 (1996) : 相異なった臨床所見や肝病理組織像を呈した兵庫県美方郡村岡町における 2 例の人肝蛭症. 臨床寄生虫研究会誌, 7, 126-130
- 15) Juris, P., Toth, F., Laukova, A., Plachy, P., Dubindky, P. and Sokol, J. (1996) Survival of model bacterial strains and helminth eggs in the course of mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Vet. Med. (Prague)*, 41, 149-153
- 16) Larocque, R., Casapia, M., Gotuzzo, E. and Gyorkos, T.W. (2005) Relationship between intensity of soil-transmitted helminth infections and anemia during pregnancy. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 73, 783-789
- 17) Larsen, M. N. and Roepstorff, A. (1999) Seasonal variation in development and survival of *Ascaris suum* and *Trichuris suis* eggs on pastures. *Parasitology*, 119, 209-220
- 18) 松岡裕之ほか (1987) 岡山県および周辺県における肝蛭の人体寄生 7 症例について. 岡山医学会誌, 99, 1491-1502
- 19) 丸山治彦・野田伸一・名和行文 (1996) 九州地方で多発するブタ回虫による幼虫移行症, 7, 82-84
- 20) 村田以和夫 (1997a) 食品輸入の激増で予測される寄生虫汚染. 食品寄生虫ハンドブック (藤田紘一郎・村田以和夫編). pp. 3-34, サイエンスフォーラム, 東京.
- 21) 村田以和夫 (1997b) 食品の寄生虫汚染の実態 3 農産物. 食品寄生虫ハンドブック (藤田紘一郎・村田以和夫編). pp. 127-136, サイエンスフォーラム, 東京.
- 22) 村田以和夫 (1997c) 野菜・果実, 有機肥料, 栽培土壌及び砂場の砂からの寄生虫卵検査手法. 食品寄生虫ハンドブック (藤田紘一郎・村田以和夫編). pp. 171-177, サイエンスフォーラム, 東京.
- 23) 永倉貢一・永山正雄 (1980) : 輸入キムチが原因と思われる有鉤囊虫症の 1 例. 病害微生物検出情報, 16, 103
- 24) 名和行文・丸山治彦・野田伸一・三森龍之 (1996) 南九州で多発している肝蛭症について. 臨床寄生虫研究会誌, 7, 123-125
- 25) 西山利正・荒木恒治・嶋緑倫・吉岡章・福井弘・福井博・辻井正・天野博之 (1991) 回虫の多数寄生を認めた 2 歳児の 1 例. 臨床寄生虫研究会誌, 2, 81-83
- 26) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課 (1992) 肥料要覧, 農林統計協会
- 27) Oge, S. and Oge, H. (2000) Prevalence of *Toxocara* spp. eggs in the soil of public parks in Ankara, Turkey. *Dtsch. Tierarztl. Wschr.*, 107, 72-75
- 28) 押川克久・今田真一・大崎泰・牧野一郎・豊田清一・前田守孝 (1992) 人回虫症による小児閉塞性イレウスの 1 例. 臨床寄生虫研究会誌, 3, 58-62
- 29) Overgaauw, P. A. and Boersema, J. H. (1998) Nematode infections in dog breeding kennels in the Netherlands, with special reference to *Toxocara*. *Vet. Q.*, 20, 12-15

- 30) Persson, L. (1974) Studies on the survival of eggs and infective larvae of *Ostertagia ostertagi* and *Cooperia oncophora* in liquid cattle manure. *Zentralbl. Veterinarmed. B*, 21, 311-317
- 31) Persson, L. (1973) Studies on the influence of lime, formalin, formic acid, and ammonium persulphate on the eggs and larvae of *Ostertagia ostertagi* and *Cooperia oncophora* in liquid cattle manure. *Zentralbl. Veterinarmed. B*, 20, 729-740
- 32) Plym-Forsell, L. (1995) Survival of *Salmonella* and *Ascaris suum* eggs in a thermophilic biogas plant. *Acta. Vet. Scand.*, 36, 79-85
- 33) Rai, S. K., Uga, S., Ono, K., Rai, G. and Matsumura, T. (2000) Contamination of soil with helminth parasite eggs in Nepal. *Southeast Asian J. Trop. Med. Public Health*, 31, 388-393
- 34) 杉山誠一・星山直基・改田哲也他 (1992) : キムチが原因食品と考えられた胆道内回虫迷入症の2例. 岐阜県立岐阜病院年報, 12, 121-125
- 35) 高田功 (1950) 豚回虫及び人回虫の人体感染実験. 医学と生物, 16, 242
- 36) Uga, S., Nagnaen, W. and Chongsuvivatwong, V. (1997) Contamination of soil with parasite eggs and oocysts in southern Thailand. *Southeast Asian J. Trop. Med. Public Health*, 28, 14-17

2) 微生物

1) 文献調査法

本稿に収集した文献は、MEDLINE（英文）及びMAGAZINEPLUS（和文）を用いて検索した。MEDLINEは米国National Center for Biotechnology Informationがサポートする世界最大の医学・生物学データベースで、1966年以降をカバーしている。また、MAGAZINEPLUSは、雑誌記事索引ファイル(国立国会図書館)、JOINT経済・産業雑誌記事(経済文献研究会)、KSK海外企業誌紙記事(機械振興協会)、学会年報・学術論文集、ジャーナルインデックス(日外アソシエーツ)を一括検索できる国内統合データベースである。

キーワードとしては、英文ではmanure、compost、pathogenic bacteria、human pathogenic fungi、Escherichia coliなど多数を、また和文では、土壌、堆肥、病原微生物、大腸菌、0157、病原糸状菌など多数を用いた。検索結果を表5.2.1及び表5.2.2に示す。MEDLINEでは多数ヒットし、タイトルを調べると有用文献候補として合計311編(重複あり)が抽出された。一方、MAGAZINEPLUSではヒットした論文計62編のタイトルを吟味すると、20編(重複あり)が関連文献として抽出された。一方、関連する主要な総説であるDeportesら(1995)、Pell(1997)、Bicudo and Goyal(2003)及び染谷・井上(2003)の引用文献からも関連文献を収集した。

文献の入手には、ネットからダウンロード可能なものは極力ネットを用い、そのほかは全国の大学所蔵の論文を調べて文献請求した。最終的に論文の内容を読んで、関連文献を抽出した。この作業により、有機肥料と病原微生物に関連する国内外の重要論文約四百編弱を得た。

2) 緒言

我が国の有機系廃棄物の発生量は、家畜糞尿が年間約9,400万トン、農作物残渣が1,400万トン、生ゴミが2,000万トン、下水汚泥が8,600万トンという膨大な量に達すると推定されている(茅野, 2000)。これらを廃棄物として適正に処理処分するのみならず、堆肥化などによりバイオマス資源として利活用する施策が、バイオマス日本総合戦略の閣議決定(2002年12月)以来、省庁横断的に推進されている。

堆肥は、農地に肥料成分を供給するとともに、いわゆる「土づくり」の基本となる有機物を提供する重要な肥料である。近年、環境問題や安全な食品への志向を背景として、減農薬や有機農業、オーガニック食品への関心が高まり、堆肥は、重要な農業資材として再評価されつつある。家畜排せつ物法(1999)及び食品リサイクル法(2000)の制定により、家畜ふんや食品廃棄物等の適正な堆肥化等が奨励されていることも、堆肥の生産拡大を加速させている。

一方で堆肥は、家畜ふんや下水汚泥など、本来、腸管感染系の病原菌が内在しうるものを原料としているのであるから、衛生的管理が重要である。しかし、堆肥の製造や使用の場において、衛生面に関する認識は必ずしも深いとは言えない。最近改正された肥料取締法(1999)においても、堆肥に対して原料や成分の表示義務が課されたが、衛生面での検査や表示義務はない。(社)日本施

設園芸協会では「生鮮野菜衛生管理ガイド」(2003)を策定し、農業資材としての堆肥の衛生管理を重視し、その取り扱いの指針を設定している(詳細は5(2)12)項)。また最近、農水省は「食品安全のためのGAP策定・普及マニュアル(初版)」(農林水産省消費・安全局, 2005)を策定し、農産物の生産・収穫・選別・輸送の各行程でGoog Agriculture Practice(適正農業規範、GAP)の導入を提案し、適正なリスク管理による食の安全の確保の推進に努めて

表 5.2. 1 MEDLINE による堆肥の病原微生物に関する検索
(1966 年以降～2006 年 1 月 23 日)

検索 No.	キーワード 1	キーワード 2	ヒット文献数	有用文献数
1	compost	pathogenic bacteria	59	12
2	manure	pathogenic bacteria	50	24
3	compost	pathogenic fungi	73	16
4	manure	pathogenic fungi	41	21
5	compost	pathogenic protozoa	20	2
6	manure	pathogenic protozoa	6	4
7	compost	pathogenic virus	9	5
8	manure	pathogenic virus	6	5
9	compost	virus	20	5
10	manure	virus	20	7
11	manure	human pathogen	15	6
12	manure	human pathogens	20	5
13	compost	Escherichia coli	164	-
14	manure	Escherichia coli	168	-
15	compost	Escherichia coli O157	20	7
16	manure	Escherichia coli O157	20	7
17	compost	O157	20	7
18	manure	O157	80	32
19	compost	coliform	28	8
20	manure	coliform	37	11
21	compost	coliforms	20	3
22	manure	coliforms	20	7
23	compost	coliform bacteria	20	6
24	manure	coliform bacteria	34	12
25	compost	fecal coliform	12	4
26	manure	fecal coliform	20	4
27	compost	fecal coliforms	18	9
28	manure	fecal coliforms	14	0
29	compost	Fecal streptococci	6	2
30	manure	Fecal streptococci	7	3
31	compost	Staphylococcus aureus	17	2
32	manure	Staphylococcus aureus	4	0
33	compost	Salmonella	108	-
34	manure	Salmonella	142	-
35	compost	Salmonellas	1	0
36	manure	Salmonellas	6	2
37	compost	Listeria	19	8
38	manure	Listeria	26	6
39	compost	Listeria monocytogenes	17	2
40	manure	Listeria monocytogenes	19	7
41	compost	Legionella	7	0
42	manure	Legionella	2	1
43	compost	Legionella pneumophilla	0	0
44	manure	Legionella pneumophilla	0	0
45	compost	Bacillus cereus	20	1

表 5.2.1 (つづき)

検索 No.	キーワード1	キーワード2	ヒット文献数	有用文献数
46	manure	Bacillus cereus	6	1
47	compost	Clostridium perfringens	13	1
48	manure	Clostridium perfringens	4	0
49	compost	Clostridium tetani	7	3
50	manure	Clostridium tetani	2	0
51	compost	Mycobacterium tuberculosis	5	0
52	manure	Mycobacterium tuberculosis	2	1
53	compost	enterovirus	19	4
54	manure	Enterovirus	8	8
55	compost	human pathogenic fungi	24	5
56	manure	human pathogenic fungi	19	3
57	compost	poliovirus	13	6
58	manure	Poliovirus	0	0
59	compost	Pathogen	7	1
60	manure	pathogens	5	2
61	compost	bird influenza	2	1
62	manure	bird influenza	0	0
63	vegetable	infection	1,539	-
64	vegetable	pathogen	922	-
65	vegetable	food poisoning	299	-
計				311

-, 未検討 (ヒット数が多すぎるため)

表 5.2.2 MAGAZINEPLUS による堆肥の病原微生物に関する検索

検索 No.	キーワード1	キーワード2	ヒット文献数	有用文献数
1	土壌	病原 微生物	16	1
2	土壌	病原菌	5	3
3	土壌	大腸菌	12	7
4	土壌	O157	4	2
5	土壌	サルモネラ	1	0
6	土壌	病原 放線菌	1	0
7	土壌	病原 糸状菌	6	0
8	土壌	病原 真菌	0	0
9	土壌	病原 ウイルス	2	0
10	土壌	鳥インフルエンザ	0	0
11	堆肥	病原 微生物	1	0
12	堆肥	病原菌	3	2
13	堆肥	大腸菌	7	4
14	堆肥	O157	0	0
15	堆肥	サルモネラ	1	0
16	堆肥	病原 放線菌	0	0
17	堆肥	病原 糸状菌	1	0
18	堆肥	病原 真菌	0	0
19	堆肥	病原 ウイルス	0	0
20	堆肥	鳥インフルエンザ	2	1
計			62	20

いる (農林水産省, 2005)。この中で堆肥は、重金属とともに病原微生物のリスク因子として、適正な対処法が提案されている。ただし、堆肥の品質に関しては言及されていない。

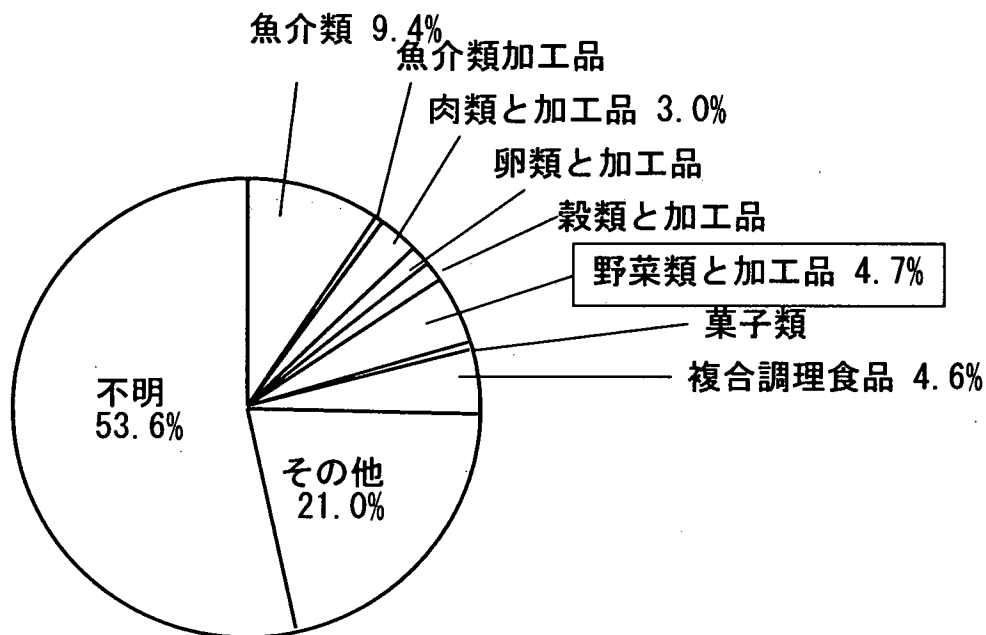


図 5.2.1 食中毒の原因食品
2002 年（発生総数 1,850 件）
厚生労働省食品安全部監視安全課
食中毒・食品環境関連情報

近年の食生活スタイルの変化、すなわち、健康・グルメ志向による野菜類の生食の増加、テイクアウト料理や外食の増加、カット野菜の増加、農産物の大量生産・広域流通、さらに有機農産物への志向の高まりなどは、新しい形の衛生的リスクを増大させている。農産物の生産から流通、消費までの過程のどこかで、農産物がひとたび病原菌に汚染された場合、大きな食中毒事件に拡

表 5.2.3 食中毒の主な原因物質(2002 年)

原因物質	発生率 (%)
細菌 (総数)	74.4
サルモネラ属菌	25.1
カンピロバクター・ジェジュニ/コリ	24.2
小型球形ウイルス	14.2
腸炎ビブリオ	12.4
病原大腸菌	5.2
うち腸管出血性大腸菌	0.7
ブドウ球菌	3.9
ウエルシュ菌	2.0
セレウス菌	0.4
ウイルス	14.5
自然毒	6.6
化学物質	0.5
その他	0.1
不明	3.8

2002 年（発生総数 1,850 件）
厚生労働省食品安全部監視安全課食中毒・食品環境関連情報

大するおそれがある。1996年に発生した腸管出血性大腸菌 0157: H7（以下、大腸菌 0157）による大規模食中毒事件は、まだ記憶に新しいところである。このときの原因食品としてカイワレ大根が疑われたが、その真偽は別として、その風評被害の大きさは計り知れないものであった。このような背景から、堆肥など農業資材を介した病原微生物による農産物の汚染は、未然防止が最重要課題であり、農産物の安全・安心は、予防対策が決めてとなるだろう。

我が国の食中毒の原因食品を図 5.2.1 に示す（2002 年度厚生労働省集計）。原因不明が約 54%あり、次いで「その他」（原因食は特定できるが、食材が特定できないもの）が 21%、複合調理食品が 4.6%である。食材として判明しているものの中では、魚介類が 9.5%で最も比率が高く、次いで野菜類とその加工品が 4.7%、三番目に肉類とその加工品が 3.0%である。ただし野菜類とその加工品の内訳の 69%がキノコ類（自然毒）によるもので、残り 31%（食中毒全体の約 1.5%）がキノコを除く野菜類に関連する事例である。すなわち、キノコを除く野菜類とその加工品による食中毒事例は全体の約 1.5%と低率である。しかし、食中毒の原因物質全体のうち原因不明及び「その他」、及び複合調理食品が合わせて約 79%を占めており、その中で野菜関連の事例がどれだけ含まれているかは不明であり、原因食品が特定されている事例（食中毒全体の 20.8%）の中では、キノコを除く野菜類とその加工品は 7.2%を占めている。従って、野菜類による食中毒は、決して低い比率ではないと推定される。

食中毒の原因物質は（表 5.2.3）、判明している事例の中では細菌類が最も高く約 74%で、その中で主要な原因菌はサルモネラ 25%、カンピロバクター 24%、小型球形ウイルス 14%、腸炎ビブリオ 12%、病原大腸菌 5%、ブドウ球菌 4%の順になっている。このうち海水菌である腸炎ビブリオを除くすべての菌種が、野菜や堆肥から検出されている（後述）。

このような背景から、安全・安心な農産物を生産するうえで、堆肥の衛生管理は今後いっそう重要となるものと思われる。そこで本稿では、堆肥に関連する病原菌とその制御に関して、最近の研究成果やリスク管理の考え方を踏まえて解説する。なお、本稿の執筆に当たって、Straub ら（1993）、Deportes ら（1995）、Pell（1997）、Bicudo and Goyal（2003）、及び染谷・井上（2003）の総説を参考にした。

本稿での言葉の定義・解説

堆肥、コンポスト：

堆肥という言葉には、堆厩肥、コンポストなど類似語がある。主として、家畜糞やワラ類を堆積して発酵させたものを堆肥、下水汚泥や都市ごみなどを原料とする場合はコンポストと呼ばれることが多い。英語では、家畜糞が畜舎内や敷地内で自然に堆積発酵したものを manure と呼び、それをさらに人為的に発酵させたものを compost と呼ぶことが多い。また家畜糞以外の有機質資材を堆積発酵させたものをすべて compost と呼ぶ。本稿では単純化のために、主に堆肥の語を使用する。

大腸菌群 coliform bacteria：

大腸菌群は、一定の検査方法で検出された乳糖発酵性、胆汁酸塩抵抗性でガスを産生する細菌群の総称で、大腸菌 *Escherichia coli* のみでなく、腸内細菌科の *Klebsiella*、*Enterobacter*、*Citrobacter* も含まれ、さらに腸内細菌科以外にも *Aeromonas* 属細菌を含む。糞便汚染の指標として広く用いられている。ただし、環境中には、大腸菌の類縁菌で腸内細菌科に属するが、動植物には非病原性の細菌が常在している。とくに、植物の葉や根面または組織内部には、エンドファイトと呼ばれる非病原性の植物共生菌が存在することがある。従って、野菜類から大腸菌群が多数検出されても、糞便由来ではない可能性もあるので、注意が必要である（5(2)6 参照）。

大腸菌群の検査には、乳糖ブイヨン培地または BGLB 培地（いずれも液体培地）を用いた最確値法か、デスオキシコレート寒天培地を用いた希釈平板法を用いる。

糞便性大腸菌群 fecal coliforms :

EC 液体培地を用いた最確値法により 44.5℃で 24 時間培養し、ガス産生により判定する方法により測定される菌群を糞便性大腸菌群と呼び、大腸菌とその類縁菌を含む細菌群である。大腸菌群よりは真の大腸菌に近い菌群を検出していると考えられている。現在は大腸菌を直接検出できる選択分離培地が開発されているが、それがなかった時代に、大腸菌に準ずる菌群として計測された。現在でも世界的に広く各種水質基準に使用されているほか、米国 EPA の下水汚泥及び下水汚泥堆肥の品質基準などに採用されている。

大腸菌 *Escherichia coli* :

大腸菌は腸内細菌科に属する通性嫌気性で芽胞を持たないグラム陰性桿菌で、一定の生物学的性状を有する菌種をいう。ヒトや動物の正常な腸管の常在菌で（ただし腸管内での菌数は比較的低い）、大部分は非病原性であり、特定の血清型とそれに対応した毒素産生能を持つ菌株のみが病原性を有する（下記）。なお、食品衛生法でいう大腸菌とは、糞便性大腸菌群を指す。

大腸菌の計測には、クロモカルト・コリフォームアガー培地などの選択培地による希釈平板法が用いられる。

病原大腸菌 pathogenic *Escherichia coli* :

大腸菌のうち何らかの病原因子（毒素など）を持つ株だけが病原性を持ち、病原大腸菌と呼ばれる。病原大腸菌は毒素の種類によって 4 グループに分けられる。

腸管侵入性大腸菌 (Enteroinvasive *Escherichia coli*, EIEC)

毒素原性大腸菌 (Enterotoxigenic *Escherichia coli*, ETEC)

腸管出血性大腸菌 (Enterohaemorrhagic *Escherichia coli*, EHEC)

腸管病原性大腸菌 (Enteropathogenic *Escherichia coli*, EPEC)

このうち赤痢毒素に似た強力な毒素である Vero 毒素を持つ大腸菌を Vero 毒素産生大腸菌 (Vero toxin producing *Escherichia coli*, VTEC) または、その臨床症状から、腸管出血性大腸菌

(Enterohaemorrhagic *Escherichia coli*, EHEC) と呼ばれる。大腸菌 0157 は VTEC または EHEC の代表格で、我が国の食中毒の原因となる VTEC の約 9 割が大腸菌 0157 である。なお、EHEC には他に 026、0111 などの血清型も含まれる。

表 5.2.4 家畜糞、下水汚泥および都市ごみ（厨芥類、堆肥化用分別ごみ）から検出されたヒトの病原体

細菌	原虫
<i>Arizona hinshawii</i> アリゾナ菌	<i>Acanthamoeba</i> spp.
<i>Aeromonas</i> spp. アエロモナス菌	<i>Dientamoeba fragilis</i>
<i>Bacillus anthracis</i> 炭疽菌	<i>Entamoeba histolytica</i> 赤痢アメーバ
<i>Bacillus cereus</i> セレウス菌	<i>Giardia intestinalis</i> ジアルジア
<i>Brucella</i> spp. ブルセラ菌	<i>Giardia lamblia</i> ジアルジア
<i>Campylobacter perfringens</i> キャンピロバクター	<i>Isospora belli</i>
<i>Campylobacter jejuni</i> キャンピロバクター・ジェジュニ	<i>Naegleria fowleri</i>
<i>Citrobacter</i> spp. キャンピロバクター	<i>Palantidium coli</i>
<i>Clostridium botulinum</i> ボツリヌス菌	<i>Sarcocystis</i> spp.
<i>Escherichia coli</i> 大腸菌	<i>Toxoplasma gondii</i> トキソプラズマ
<i>Klebsiella</i> spp. クレブシエラ	
<i>Leptospira icterohaemorrhagiae</i> レプトスピラ	寄生虫
<i>Listeria monocytogenes</i> リステリア・モノサイトゲネス	<i>Ancylostoma duodenale</i> ズビニ鉤虫
<i>Mycobacterium tuberculosis</i> 結核菌	<i>Ascaris lumbricoides</i> 回虫
<i>Pasteurella pseudotuberculosis</i> 偽結核菌	<i>Echinococcus granulosus</i> 単包条虫
<i>Proteus</i> spp. プロテウス菌	<i>Echinococcus multilocularis</i> 多包条虫
<i>Providencia</i> spp. プロビデンシア菌	<i>Enterobius vermicularis</i> 蟯虫
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 緑膿菌	<i>Hymenolepis nana</i> 小型条虫
<i>Salmonella</i> spp. サルモネラ	<i>Necator americanus</i> アメリカ鉤虫
<i>Serratia</i> spp. セラチア菌	<i>Strongyloides stercoralis</i> 糞線虫
<i>Shigella</i> spp. 赤痢菌	<i>Taenia solium</i> 条虫
<i>Staphylococcus aureus</i> 黄色ブドウ球菌	<i>Taenia saginata</i> 条虫
<i>Streptococcus</i> spp. レンサ球菌	<i>Toxocara cati</i> ネコ回虫
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> 腸炎ビブリオ	<i>Toxocara canis</i> イヌ回虫
<i>Vibrio cholerae</i> コレラ菌	<i>Trichuris trichura</i> 鞭虫
<i>Yersinia enterocolitica</i> エンテロコリチカ菌	
糸状菌	ウイルス
<i>Aspergillus fumigatus</i> フミガーツス菌	Enterovirus エンテロウイルス
<i>Candida albicans</i> カンジダ・アルビカンズ菌	Poliovirus ポリオウイルス
<i>Candida</i> spp. カンジダ菌	Coxsackievirus コクサッキーウイルス
<i>Cryptococcus neoformans</i> クリプトコッカス菌	Echovirus エコーウイルス
<i>Epidermophyton</i> spp. 表皮菌	Myxovirus ミクソウイルス
<i>Geotrichum candidum</i> ゲオトリクム菌	Adenovirus アデノウイルス
<i>Microsporium</i> spp. 小孢子菌	Astrovirus アストロウイルス
<i>Phialophora richardsii</i> フィアロフォーラ菌	Calicivirus カリシウイルス
<i>Trichosporon cutaneum</i> トリコスポロン菌	Coronavirus コロナウイルス
<i>Tricophyton</i> spp. 白癬菌	Parvovirus パルボウイルス
	Reovirus レオウイルス
	Rotavirus ロタウイルス
	Noewalk virus ノーウオークウイルス
	Hepatitis A virus A 型肝炎ウイルス
	Hepatitis E virus E 型肝炎ウイルス

Deportes ら (1995) の表を改変

サルモネラ：

サルモネラ *Salmonella enterica* も腸内細菌科に属するグラム陰性菌であるが、乳糖分解性がな

いため「非大腸菌群」に属する。本菌は動物や鳥類の腸管常在菌であり、畜糞、特に鶏糞に含まれることが多い。サルモネラは血清型により約 2,000 種類に分類されており、これらの血清型は *Salmonella* Enteritidis 等とローマン体で表記される。ヒトに食中毒を引き起こす種類が含まれるため、サルモネラが検出された場合、病原性を持つ可能性が高いと見なされている。

サルモネラの菌数測定には、DHL 寒天培地または MLCB 寒天培地などの選択培地を用いる希釈平板法が主に用いられる。

菌数の単位：

微生物数の単位には、希釈平板法により計数される場合には CFU (colony forming unit、コロニー形成単位) が、また最確値法では MPN (most probable number、最確値) が使用される。例えば堆肥中の大腸菌群が、デスオキシコレート培地 (希釈平板法) により計測された場合には、菌数の単位は CFU/g 乾物と表示され、BGLB 培地で計測された場合には、MPN/g 乾物と表示される。

3) 家畜糞等堆肥原料中の病原微生物

家畜ふんには、腸管由来の病原菌が含まれることがある。家畜ふんや下水汚泥、都市ごみなど、堆肥の原料となるものに含まれるヒトの病原体を表 5.2.4 に示す。実に多種多様な病原体が存在するが、家畜自体にとっては、その多くは病原性を持たないため、保菌動物 (キャリアー) は外見上からは何ら保菌の有無が分からない。これが、家畜ふんの病原菌汚染に注意が払われにくい原因のひとつとなっている。これら病原体の中で特に、大腸菌、サルモネラ、リス

表 5.2.5 堆肥原料 (牛糞、下水汚泥および都市ごみ) 中の大腸菌群数

原 料	大腸菌群数 (cfu or MPN/g)	地 域	出 典
牛糞	3.0×10^6	日 本	梅田ら (1999)
	$1.3 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^7$	日 本	羽生ら (1997)
	$2.3 \times 10^5 \sim 3.3 \times 10^5$	日 本	本多 (1999)
	$3.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^7$	フィンランド	Vuorinen & Saharinen (1997)
下水汚泥	$2.0 \times 10^8 \sim 1.5 \times 10^9$	米国カルフォルニア	Greenberg ら (1986)
	$4.0 \times 10^5 \sim 4.0 \times 10^6$	米国カルフォルニア	Pereira-Neto ら (1986)
都市ごみ	5.0×10^9	フランス	Deportes ら (1998)
	4.6×10^6	イタリア	Pera ら (1991)
	$*4.0 \times 10^7$	米国カルフォルニア	Pereira-Neto ら (1986)

* 糞便性大腸菌数

染谷・井上 (2003)

表 5.2.6 堆肥原料（牛糞、生ごみ）中の各種病原指標菌数

原 料	試料数	菌数 (cfu g ⁻¹ 乾物)					
		大腸菌群		大腸菌		サルモネラ	
		陽性 試料数	菌 数	陽性 試料数	菌 数	陽性 試料数	菌 数
牛 糞	5	4	ND ~ 9.6×10^7	4	$1.6 \times 10^2 \sim 8.5 \times 10^7$	4	ND ~ 5.4×10^8
生ごみ	3	2	ND ~ $>10^6$	1	ND	2	ND ~ $>10^7$

ND, 不検出 (検出限界: < 20 cfu g⁻¹ 乾物).

グンら (2005) を改変

テリア・モノサイトゲネスなどの細菌が堆肥の原料汚染菌として重要視されている。それは、比較的少ない菌数で感染・発症を引き起こす性質を持っているからである。

牛糞など堆肥原料中の大腸菌群数について調査した内外の報告を表 5.2.5 にまとめた。牛糞、下水汚泥、および都市ごみ（厨芥類、または可燃ごみから分別した有機廃棄物）いずれも、大腸菌群数が乾物 1 グラムあたり $10^5 \sim 10^7$ 個検出され、下水汚泥では 10^8 個という高い菌数も出ている。下水汚泥は人糞尿を含む下水を処理したものであるから腸管系の細菌が多数残留することがあるが、一方、直接の大きな汚染源が見あたらない都市ごみからも多数検出されている点は、注目すべきである。

大腸菌群に加えて、大腸菌とサルモネラの菌数について表 5.2.6 に示す。牛糞 5 点のうち 4 点から大腸菌群、大腸菌、サルモネラが検出され、生ごみ（厨芥類）からもこれらの菌群が検出されている。生ごみは、数日前は食材ないし食卓に上っていたものであるが、ごみとなって混合収集されている間に、これら病原指標菌が増殖したものと考えられる。

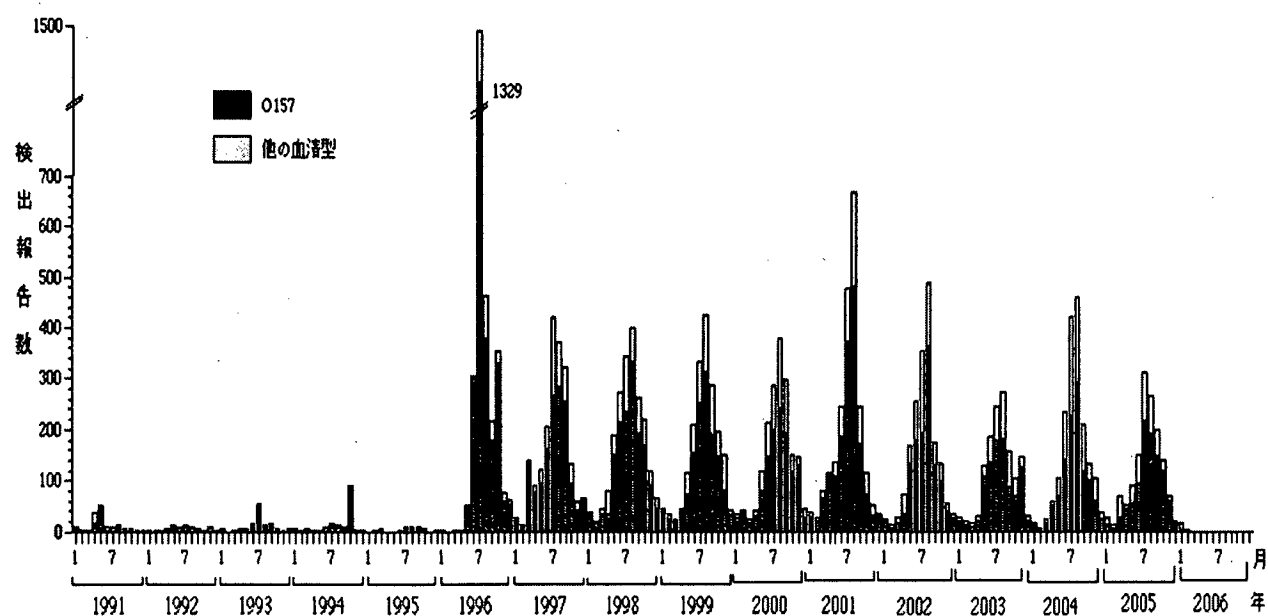


図 5.2.2 Vero 毒素産生性大腸菌の月別発生状況

国立感染症研究所感染症情報センター病原微生物検出情報

2006 年 2 月 24 日現在

4) 家畜による大腸菌 0157 の保菌

堆肥原料中に残存する可能性のある病原微生物で最も警戒すべきものは大腸菌 0157 であろう。この点で、家畜糞に含まれるヒトの病原菌として、近年、本菌が注目されている。本菌は、欧米では 1980 年代から、生焼けのハンバーガー肉などを介して重篤な集団食中毒を多発してきた。我が国では、1996 年の堺市における 8,000 人を越える大量発症以来、年間約 2,000～3,000 人の届け出患者数がある（図 5.2.2）。大腸菌 0157 による食中毒の原因食品は、確定できない場合も多いが、我が国で判明している範囲では野菜・野菜サラダが 26%であるほかは、牛肉及び牛肉臓肉が約半数を占める（図 5.2.3）。この事実から、汚染源として牛が重要視されている（中澤、2001）。

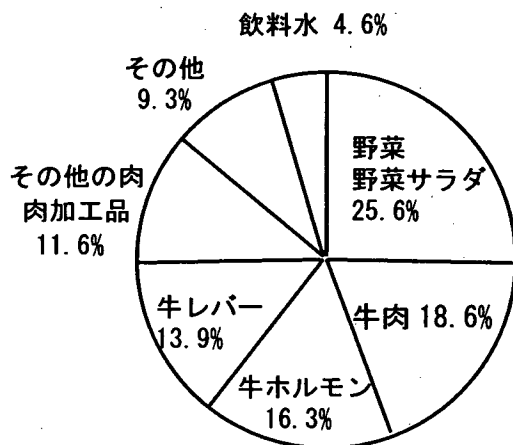


図 5.2.3 0157 による食中毒の原因食品
1996 年 7 月～2003 年 10 月
食中毒関連調査 43 例
厚生労働省食品安全部監視安全課
食中毒・食品監視関連情報から作図

大腸菌 0157 は、病原性を持つ大腸菌のうち、腸管出血性毒素（ベロ毒素）を産生する腸管出血性大腸菌（Vero toxin-producing *Escherichia coli*, VTEC）の 1 血清型で、0157 と H7 という 2 種類の抗原（菌体表面にある特有の有機物）を持つ株である。病原性をする大腸菌の中でも最も感染性が強く、ごく少数（10 個程度）の菌を摂取しただけで感染が成立するといわれており、近年猛威をふるっている新興病原菌のひとつである。

各種の動物の糞便ないし腸管内容物について、大腸菌 0157 の存在を調べた

報告例をまとめた（表 5.2.7）。ウシ、ヒツジ、ヤギ、シカ、ウマ、ブタ、ネズミ、ハトから検出されているが、ウシ、ヒツジ、シカの保菌率が特に高く、とりわけ英国とノルウェーの調査例では、ウシから 13～20%もの検出率が記録されている。肉牛と乳牛に保菌率の一定の傾向は見られないが、肉牛の中でも、放牧されている牛の方が、畜舎で飼育されている牛よりも保菌率が高いことから、放牧場での水平感染（ウシからウシへの感染）が疑われている（Hancock ら 1994、詳しくは 5(2)10 項を参照）。

我が国での牛の大腸菌 0157 保菌率は（表 5.2.8）、1996 年以前は 0.1～0.3%であったのが、1996 年以降では 1.0～1.5%へとやや上昇している傾向がある。調査した牛の母集団が異なるので、これらの数字の厳密な比較はできないが、1%前後の保菌率と推定される。現在、我が国は、BSE 問題の観点から各国からの生きた牛の輸入を禁止しているので、これは大腸菌 0157 を保菌する牛の防疫にも好ましい形になっている。大腸菌 0157 の牛由来株とヒト由来株は、染色体や毒素遺伝子

などに違いがないことから、欧米と同様に、我が国でも牛がヒトへの感染源になっていること、さらに、日本の株と米国の株とが近縁であることから、海を越えて我が国に広がった可能性が指摘されている（中澤、2001）。

0157 を含めた大腸菌自体は、動物の腸管の正常な細菌叢なので、現在のところ、牛から大腸菌 0157 を選択的に除去する方法はない。そこで、牛の腸管から常在菌としての大腸菌の菌数を低下させ、結果的に大腸菌 0157 も減少させる方策が種々検討されている。通常、と畜場に出荷されるとき牛は絶食させられるが、これがストレスとなり、腸内の大腸菌数を増加させる現象が確認されており、また、濃厚飼料の給餌は大腸菌を増加させ、粗飼料は逆に減少させる（中澤、2001）。このように、飼料の質や絶食ストレスなどを勘案して家畜に余分なストレスを与えないことは、大腸菌 0157 の伝播防止にもなり、畜産における適正農業規範（Good agricultural practice, GAP）の上でも重要なポイントである。

表 5.2.7 各種動物からの大腸菌 0157:H7 の検出率（糞便または腸管内容物）

動物種	検査頭数	検出率 (%)	地 域	出 典
ウシ	365	20.0	ノルウエー	Cizek ら (1999)
ウシ	4,800	15.7	イギリス	Chapman ら (1997a)
ウシ (肉牛)	1,840	13.4	イギリス	Chapman ら (1997a)
ウシ (乳牛)	1,661	16.1	イギリス	Chapman ら (1997a)
ウシ	2,103	4.0	イギリス	Chapman ら (1993)
ウシ	4,361	1.2	米国コロラド州	Garber ら (1999)
ウシ	197	1.0	ノルウエー	Vold ら (1998)
ウシ (乳牛)	3,570	0.3	米国ワシントン州	Hancock ら (1994)
ウシ (放牧肉牛)	1,412	0.7	米国ワシントン州	Hancock ら (1994)
ウシ (畜舎肉牛)	600	0.3	米国ワシントン州	Hancock ら (1994)
ヒツジ	*	+	米国アイダホ州	Kudva ら (1997)
ヤギ	1,000	2.2	イギリス	Chapman (2000)
ヤギ	*	+	イギリス	Keene ら (1997)
シカ (飼育)	*	9.0	米国ワシントン州	Chapman & Ackroyd (1997)
シカ (飼育)	*	+	イギリス	Sargeant ら (1999)
シカ (野生)	212	2.4	米国カンザス州	Chapman (2000)
ポニー	*	+	イギリス	Chapman ら (1997a)
ブタ	1,000	0.4	イギリス	Cizek ら (1999)
ネズミ	10	40.0	ノルウエー	Shere ら (1998)
ハト	*	+	米国ウィスコンシン州	Dell'Omo ら (1998)
	*	+	イギリス	Chapman ら (1997a)

+, 陽性（検出率不明）, * 頭数の記載なし

染谷・井上 (2003)

表 5.2.8 日本におけるウシ（糞便または腸管内容物）からの大腸菌 0157:H7 の検出率

調査時期	検査頭数	検出率 (%)	出典
1987 年	300	0.33	静岡県東部食肉衛生研究所 (1)
1995 年	4,414	0.12	全国食肉衛生検査所協議会
1995 年	4,158	1.40	厚生省研究班
1997 年	670	1.04	秋葉・中澤 (1998)
2000 年	605	1.50	島根県保健環境科学研究所

(1) <http://www.pref.shizuoka.jp/kenhuku/kf-18/kanda.html>

染谷・井上 (2003)

表 5.2.9 堆肥製造過程における大腸菌群の消失と製品中に残存する大腸菌群

原料	施設数	消失までの期間	製品中の大腸菌群数 (CFU or MPN/g)	地域	出典
牛糞	1	1 週間	ND ($<10^2$)	日本	伊吹ら (1996)
牛糞・ムギワラ	1	7 日	ND ($<10^2$)	フィンランド	Vuorinen & Saharinen (1997)
牛糞	6	2 週間	ND ($<10^2$)	日本	渡辺ら (1998)
牛糞	1	2～6 週間	ND ($<10^2$)	日本	本多 (1999)
牛糞	13	-	ND ($<10^3$)～ 10^6	日本	グンら (2005)
牛糞・オガクズ	1	9～12 日	ND ($<10^3$)～ 10^4	日本	羽生ら (1997)
牛糞・オガクズ	1	消失せず	ND ($<10^3$)～ 10^7	日本	梅田ら (1999)
オリーブ絞り滓	1	消失せず	7×10^2	イタリア	Sciancalepore ら (1996)
下水汚泥	1	10 日	ND ($<10^2$)	米国カルフォルニア	Greenberg ら (1986)
下水汚泥	16	消失せず	10^1 ～ 10^3	米国マサチューセッツ	Soares ら (1995)
都市ごみ*	1	7 日	ND ($<10^2$)	フランス	Deportes ら (1998)
都市ごみ*	1	7 日	6.2×10^3	イタリア	Pera ら (1991)
生ごみ**	4	-	ND ($<10^3$)～ 10^4	日本	グンら (2005)

ND: 不検出、() 内に検出限界を示す

染谷・井上 (2003) を改変

* 収集ごみから分別 ** 厨芥類

5) 堆肥に残留する病原微生物

通常、堆肥の製造過程で、発酵熱による発熱のため、堆肥は 60℃以上の高温となり、この熱に

表 5.2.10 堆肥製品からの大腸菌群、大腸菌、及びサルモネラの検出率

菌 群	検査試料数	陽性率 (%)	菌数の範囲 (cfu g ⁻¹ 乾物)	分離菌種
大腸菌群	29*	37.9	ND*** ~ 2.5×10 ⁶	<i>Escherichia coli</i> , <i>Escherichia vulneris</i> , <i>Buttiauxella agrestis</i> , <i>Pantoea sp.</i>
大 腸 菌	12**	0	ND	
サルモネラ	12**	16.7	ND ~ 6.0×10 ³	<i>Salmonella spp.</i>

* 牛糞堆肥 15 点、下水汚泥堆肥 2 点、鶏糞堆肥 4 点、生ごみ堆肥 8 点

グンら (2005) を改変

** 牛糞堆肥 6 点、生ごみ堆肥 6 点

*** 不検出 (検出限界: < 20 cfu g⁻¹ dry matter)

よって病原菌や寄生虫卵、雑草の種子などが死滅する。したがって、一般に良質の完熟堆肥には病原菌が存在しないといわれる。しかしながら、表 5.2.9 に示すように国内外の調査報告では、堆肥製造過程において大腸菌群が堆肥から消失するには、1 週間以上の発酵期間が必要であり、また、製品堆肥中に残留する場合も少なくない。残存している大腸菌群数は、検出限界に近い 10² 個/g という低い値から 10⁸ という高い値まで報告されている。

九州内で使用されている堆肥製品の各種病原指標菌の残存を調査した結果では (表 5.2.10)、29 点の堆肥製品の 38% から大腸菌群が最大 10⁶ 個/g 乾物のレベルで検出され、それらの分離菌株からは、大腸菌 *Escherichia coli* のほか、*Buttiauxella*、*Pantoea* など大腸菌群に属する数種の腸内細菌科の菌種が見いだされた。一方、12 点の堆肥製品からは大腸菌は検出されず、サルモネラが 17% から最大 10⁶ 個/g 乾物のレベルで検出された。

大腸菌群自体は直接の病原性を意味するものではないが、食品や飲料水の衛生検査では糞便汚染の指標菌として広く使われている。また農地環境では、大腸菌群が自然常在菌の一部として存在する。稲や麦などの作物の組織内には、窒素固定能を持つエンドファイトと呼ばれる植物共生菌が多種類見いだされており、その中には、*Enterobacter* や *Klebsiella*、*Pantoea* など大腸菌群に属する腸内細菌科の菌種が含まれている。多くの土壌から低温性大腸菌群が 10³ cfu/g 程度検出されており、これらの分離株は病原因子を有していないことから、無害な土壌常在菌である可能性が高いと指摘されている (堀江ら, 1985)。このようなことから、堆肥中に大腸菌群が存在すること自体は病原性としてのリスクは極めて低い、これが多数検出された堆肥製品の場合、熱による殺菌が不十分であり、他の真の病原菌が残存している可能性があると考えべきであると提案されている (グンら, 2005)。

以下、堆肥からよく検出される病原微生物について解説する。

①大腸菌

大腸菌 *Escherichia coli* は腸内細菌科に属するグラム陰性桿菌で、多くは非病原性であるが、毒素産生能を有する菌株が病原大腸菌である。牛糞など家畜糞からは高率で検出される (Carroll and Jasper, 1978)。堆肥化過程における本菌の動態については多くの報告があり、適切な温度管

理により検出限界以下にまで低減することが可能であると報告されている (Bicudo and Goyal, 2003)。

②病原大腸菌 0157

大腸菌のうち何らかの病原因子（毒素など）を持つ株だけが病原性を持ち、病原大腸菌と呼ばれる。病原大腸菌のうち、Vero 毒素を持つ大腸菌を Vero 毒素産生大腸菌 (Vero toxin producing *Escherichia coli*, VTEC) または、その臨床症状から、腸管出血性大腸菌 (Enterohaemorrhagic *Escherichia coli*, EHEC) と呼ばれる。大腸菌 0157 は VTEC または EHEC の代表で、我が国の食中毒の原因となる VTEC の約 9 割が大腸菌 0157 である。1980 年代に英国で次々と大きな食中毒事件が発生し、その当時から本菌と牛の保菌との関係が指摘され、のちに詳細な調査報告書がまとめられた (Advisory Committee on the Microbiological Safety of Food, 1995)。本菌は通常の大腸菌よりも熱抵抗性が高く、高温堆肥中で、より長く生存する (Gong ら, 2005)。適切な堆肥化により本菌は堆肥中で死滅するが (Jiang ら, 2003)、堆肥とともに土壤中に移行した場合、本菌は数ヶ月間生存することがある (Jiang, 2004)。

③サルモネラ

サルモネラ *Salmonella enterica* は腸内細菌科に属するグラム陰性桿菌で、食中毒で最も多いのは *Salmonella Enteritidis* である。米国 EPA では、バイオソリッド（下水汚泥ないしその堆肥）中のサルモネラが 3 MPN/g 乾物以下であることを、広範囲に市販できる A クラスのバイオソリッドの条件としている (U. S. EPA, 1995)。土壤中では原生動物 (*Tetrahymena*) に食菌されるが、消化されずに細胞内で生存するため、単独で土壤中に生存している場合よりも、生存性が高いという実験結果が出ている (Brandl ら, 2005)。また、豚糞スラリー中では、中温 (20℃) よりも低温 (4℃) における生存期間が長く、数ヶ月間検出される (Ajariyakhajorn ら, 1997)。

④レンサ球菌

グラム陽性の芽胞を持たない球菌で、細胞が連鎖状に連なることが特徴である。このうち糞便レンサ球菌 *Enterococcus faecalis* は、ヒトや動物の腸管の常在菌層の一部で、病原性は余り強くないが日和見感染を起こす。公衆衛生学的には、糞便レンサ球菌 fecal enterococci と呼ばれて、飲料水などの糞便汚染の指標に使われる。ヒトの上気道には、A 群溶血レンサ球菌 *Streptococcus pyogenes* が常在することがあり、咽頭炎、肺炎、骨髄炎などを起こす。猩紅熱は本菌による小児の全身性咽頭炎である。生ごみや牛糞からほぼ常に検出される (Cekmecelioglu ら, 2005)。

⑤リステリア菌

リステリア菌は、通性嫌気性の無芽胞のグラム陽性短桿菌で、中でも病原性が高いのは *Listeria monocytogenes* 血清型 1 である。人獣共通感染症を引き起こす日和見病原菌で、自然界に広く分布

し、土壌、河川水、下水、汚泥、植物、サイレージ、堆肥から検出されている。牛や豚、ヒツジや鶏、ネズミ、魚類、昆虫などほとんどの動物に分布している。中温菌だが、0℃～45℃の温度帯でも増殖する性質を持ち、高濃度食塩（6%またはそれ以上）でも増殖する。潜伏期間が24時間から最大約3ヶ月間と長いため感染原を特定しにくい。日本では食品が原因のリステリア症は証明されていない。集団発生が多い諸外国と異なり、ほとんどが散发例である。

リステリア菌は、環境に広く分布する日和見感染菌だが、欧米では乳製品や食肉を介して感染すると死亡率の高い食中毒を引き起こすため、警戒されている。日本では乳製品などからの検出例があり、近年注目されるようになってきた。土壌や堆肥を介して感染したと推定される事例も欧米で報告されているが、多くの場合、感染源の特定はできていない。環境分布情報は内外を問わず極めて少ない。最近、PCR法により、食品から本菌を高感度かつ迅速に検出する試みも始まった。

欧米ではナチュラルチーズなど、主として乳・乳製品、食肉加工品を介した食中毒の大規模発生が起きている。感染初期は倦怠感や弱い発熱を伴うインフルエンザ様症状で、風邪と間違いやすい。乳幼児、高齢者、妊婦、ガン・糖尿病・肝臓病・エイズ患者などでは重症化し、髄膜炎、敗血症、死亡例もある。

表 5.2.11 食品を介して発生した主な集団リステリア症

発生年	発生国	患者数	死者数	原因食品
1981	カナダ	41	17	コールスロー（キャベツ）
1983	米国	49	14	未殺菌牛乳
1985	米国	142	48	ソフトチーズ（メキシカンタイプ）
1987-89	英国	>350	0	ミートパテ
1989-90	デンマーク	26	6	青カビタイプチーズ
1992	フランス	279	85	豚舌のゼリー寄せ
1993	フランス	39	6	豚肉パテ（上記と同一工場で製造）
1997	イタリア	1594	0	コーンサラダ
1998-99	米国	>50	6	特定工場で製造したホットドックなどの食肉製品
2002	米国	54	8	調理済み鶏肉及び七面鳥
2002	カナダ	17	0	ソフトチーズ（土壌から汚染）

主な感染事例と調査情報

食品を介して発生した集団リステリア症の事例を表 5.2.11 にまとめた。以下に概説する。

1981 年にカナダで食品（コールスローサラダ）を介して 41 人が感染、17 人が死亡したが、本件はリステリア症が初めて証明された例である。米国ペンシルベニア州等で、調理済みの鶏肉や七面鳥を食べ、54 人が感染、うち 8 人が死亡した 2002 年の事例では、妊婦数人が死産や流産したと報告されている。この他、2004 年 9 月以降、米国ニューヨーク州など北東部 8 州ではリステリア症が集団発生し、120 人が発病、20 人以上が死亡しているが、感染源は不明とされている。また米国では毎年約 2500 人が重症のリステリア症を発症し、うち約 500 人が死亡と推定されている。

日本では、スモークサーモンやタラコなど比較的加熱加工程度の低い食品計 200 検体のうち 11 検体（5.5%）からリステリア菌が検出されたという報告がある（平成 13、14 年度東京都調査）。カマ

ンベールチーズなどソフトチーズからの検出例が多いが、輸入品のハードチーズからの検出例も報告されている。

このような事情を反映して第 28 回コーデックス委員会（2005 年 7 月、ローマ）では、調理済み食品中の *Listeria monocytogenes* に関する食品衛生管理ガイドラインが検討された。

土壌・堆肥との関連

- 1) 1981 年のカナダでの感染例（コールスロー）では、本菌に感染したヒツジの糞尿を肥料にしてキャベツを栽培していたため、キャベツが汚染され、冷蔵庫内でさらに菌が増殖したためと推定されている。
- 2) カナダのケベック州で 2002 年に起きた集団発生例での原因食品はチーズで、その感染源は土壌であった（Canada Communicable Disease Report 2003.11.1）。
- 3) 実験的に生ごみ堆肥に接種したリステリア菌は発酵熱により死滅するが、その熱損傷菌は、高温でもしばらくは生存する。その場合、通常の選択分離培地では検出されず、過小評価されている（Droffner & Brinton, 1996）。
- 4) リステリア脳症にかかった羊の牧場環境調査により、健康な羊や堆肥から本菌が分離培養されたが、パススフィールド・ゲル電気泳動では、DNA 型が患畜とは異なったため、感染源の特定には至らなかった。
- 5) 土壌に接種した *Listeria monocytogenes* は、150 日～1,500 日間生存・増殖し、酸性土壌よりも中性土壌の方が、また中温よりも低温の方が生存日数が長かった（Picard-Bonnaud ら, 1989）。
- 6) 滅菌土壌に *Listeria monocytogenes* を接種すると、粘土質土壌では約 200 日間生存し、一方、有機質土壌では 300 日以上高い菌数を維持した（Welshimer, 1960）。

⑥セレウス菌

グラム陽性の有芽胞桿菌で、土壌や稲ワラなど、自然界に広く存在していて、野菜や果実、穀類を汚染する。実際に食中毒の原因となる場合は、米飯や麺類など、調理済みの食品である。これは、芽胞が耐熱性（100 度で 30 分間の加熱に耐える）であるため、加熱調理でもわずかの菌が生き残り、その後、食品中で感染可能な菌数まで増殖することで、食中毒にいたる。食中毒菌の中では、発生率は 1%かそれ以下で低い（表 5.2.3）、多くの農産物を汚染している。米国でモヤシを介した食中毒を引き起こしている（表 5.2.13）。土壌・家畜糞、野菜計 271 点の試料の 46%からセレウス菌が検出され、土の付いたジャガイモ 25 点からは 84%もの高率で検出されたが、嘔吐型毒素の産生株は極めて少なかったという報告がある（Altayar and Suther, 2006）。

⑦黄色ブドウ球菌

ブドウ球菌 *Staphylococcus* はグラム陽性の芽胞を持たない球菌で、食中毒の原因菌としては、黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* がほとんどである。本菌は耐熱性の腸管毒（エンテロトキシン）を産生し、毒素型の食中毒を引き起こす（100℃、30 分間の加熱で失活しない）。食品の加熱調理によって本菌が死滅しても、それ以前に本菌が増殖して腸管毒を産生蓄積していた場合、食中毒が起きる。本菌は、健康人でも鼻前庭に保菌していることがあり、またヒトや動物の腸内の常在細菌相の一部であり、特に本菌による胃腸炎を罹病している動物の糞便には、本菌が大量に含まれる。

⑧ウエルシュ菌

ウエルシュ菌 *Clostridium perfringens* は、グラム陽性の芽胞を持つ嫌気性桿菌で、ヒトや動物の腸内常在細菌相の一部を形成している。芽胞を有するため、加熱調理によっても死滅しにくい、嫌気性菌であるため、酸素に触れないような環境下にいないと増殖できない。土壌、下水、河川など環境中に広く分布する。エンテロトキシンを産生し（下痢原性ウエルシュ菌）、食中毒を引き起こす。原因食は調理済みの食品が多い。

⑨フミガーツス菌

フミガーツス菌 *Aspergillus fumigatus* は、青カビの一種で、ワラ、土壌などに広く分布する。糸状菌の多くは高温では発育しないが、本菌は 45℃で発育できるため、諸外国では、発酵中の堆肥の表面で繁殖し、作業員が孢子を吸引して肺炎やアレルギー性の喘息を引き起こすことが知られているが、我が国ではまれである。他にヒトにアレルギー性肺臓炎などを引き起こす病原性糸状菌 *Petriellium boydii* が、牛糞堆肥から検出されている (Bell, 1976)。

⑩ウイルス

腸管感染するウイルスには、小型球形ウイルス、エンテロウイルス、A 型肝炎ウイルス、ポリオウイルスなどがある。従って、家畜糞や下水汚泥などには、これらのウイルスが存在している（表 5.2.4）。

特に問題となるのは、ノロウイルス（小型球形ウイルス, small round structured virus, SRSV）で、ヒトにのみ感染する。米国オハイオ州のノーウォークにある小学校で 1968 年に発生した集団胃腸炎で最初に発見されたことから、ノーウォークウイルスとも呼ばれる。我が国の食中毒の原物質の中で本ウイルスは 14%を占め、主に冬季の生カキによる集団食中毒による。これは、ヒトの糞便に汚染された海水中からカキが本ウイルスを濃縮するためである。米国で野菜サラダによる食中毒事例がある（表 5.2.13）。

また、A 型肝炎ウイルスによる食中毒は東南アジアなど海外で頻発している。ラズベリー（スコットランド）、イチゴ・レタス・カットトマトによる集団食中毒が米国で報告されている（表 5.2.13）。

牛糞スラリーにはヒトや動物に感染するエンテロウイルスが存在し、中温（20℃）では 16 週間

検出されたが、低温(4℃)では26週間まで検出され、失活がやや早いことが示されている(Biermannら, 1990)。

⑪鳥インフルエンザ

インフルエンザウイルスのうち、表面の抗原構造が大変異を起こし、ヒトにはまだ免疫のない型に変異している鳥インフルエンザが発見され、世界的な問題となっている。我が国でも2004年1月以降、鶏に数例の発症をみており、ヒトへの感染防止の観点から、厳重な隔離防疫体制が取られた。高病原性鳥インフルエンザは、抗原構造にH5N1を持ち、鶏糞中に排出され、ヒトが塵埃状の鶏糞を大量に吸引することで感染する。

鳥インフルエンザが発生した鶏舎の鶏糞は乾燥塵埃とならないように適度な散水をおこない加湿しながら堆肥化することが適切である。

⑫原虫

原虫は単細胞の動物で、寄生虫の一部として扱われることもある。クロプトスポリジウム *Cryptosporidium* によるアップルサイダーを介した感染、サイクロスポーラ *Cyclospora* によるラズベリーを介した感染が報告されている(表5.2.13)。また一方で、細菌捕食性の原虫は大腸菌0157やサルモネラを捕食しても消化せず、細胞内で生きたまま保持するため、これら病原菌の土壌中での長期生存に貢献している可能性が高い(Bakerら, 1999; Brandlら, 2005)。

6) 病原微生物による農産物の汚染

堆肥を施用して生産した農産物が、病原菌に汚染されているかどうか、その調査研究例は極めて少ない。野菜の微生物汚染を調査しても、その野菜に堆肥等が使用されたかどうかまで調査した例はほとんどない。我が国では、上田・桑原(2002)の先駆的な研究により、ようやくその一端が開かれた(表5.2.12)。有機栽培野菜(圃場で確認できるもの:葉菜類と根菜類)や市販野菜、及び有機栽培圃場の土壌や市販合成有機肥料中の大腸菌群等について調査した。野菜類については、植物体全部を分散処理し、表面に付着ないし内部に侵入しているものを調べた。153点の試料のうち98%から大腸菌群が検出され、これは市販の一般野菜の56%と比べて高い。しかし糞便性大腸菌は有機野菜からも一般市販野菜からも検出されず、大腸菌群の分離株から、病原性のある大腸菌は検出されなかった。また、有機栽培圃場の土壌101点からは大腸菌群が100%検出され、糞便性大腸菌群も7%から検出されており、堆肥施用の影響がうかがえる。市販の合成有機肥料19点からは大腸菌群は検出されなかったが、それらの原料となる有機肥料原材料からは大腸菌群が64%、糞便性大腸菌群が36%の高率で検出された。なお、セレウス菌がこれら5群の試料全てから40~100%の頻度で検出されている。本菌は本邦の土壌に広く分布する常在菌であり、弱毒菌であるが、露地栽培野菜の衛生管理上、検討が必要になるかもしれない。

米国での野菜汚染調査では(Rudeら, 1984)、セロリ、ニンジン、ハウレンソウなどの2%からサ

ルモネラが検出され、キュウリ、レタス、セロリ、トマトなど各約 50 検体の 2～10%から回虫卵が検出された。これらの野菜が有機栽培によるものであるかどうかの直接のデータはないが、一般的に有機栽培の広がりの中で、野菜が汚染されている現状を示すものであり、野菜の安易な生食は危険であると、この報告者らは警告している。

表 5.2.12 有機栽培野菜における大腸菌群等による汚染

試 料	試料 数	大腸菌群		糞便性大腸菌群		セレウス菌	
		陽性率 (%)	菌 数* (Log CFU/g)	陽性 率 (%)	菌 数* (MPN/g)	陽性 率 (%)	菌 数* (Log CFU/g)
有機栽培野菜	153	98	2.8±1.7	0	0	84	2.4±0.9
市販野菜	44	56	4.5±4.3	0	0	39	2.7±0.6
有機栽培圃場土壌	101	100	3.0±1.2	7	4.7±5.1	10	4.8±0.4
市販合成有機肥料	19	0	0	0	0	68	2.8±0.5
有機肥料原材料**	11	64	3.7±0.8	36	56.7±53.3	72	2.4±0.7

* 菌数は、陽性試料の平均値と標準偏差を示す。

大腸菌群数とセレウス菌では菌数の対数を、また糞便性大腸菌では菌数の実数を表示していることに注意

** 有機肥料原材料は、魚カス、ナタネ、肉骨粉、皮粉、フスマ、オカラ、魚粉、ボカシ、トウゲン、バウムフード、および骨粉各 1 点
上田・桑原 (2002) を一部改変

7) 堆肥による農産物を介した健康被害事例

生食用の農産物で食中毒が発生しても、通常、原因食品を特定する努力はなされるが、その栽培方法や製造方法までさかのぼって調査することは少ないため、堆肥等が原因であるかどうかの統計的なデータや研究例は少ない。

野菜及び果実が原因で起きた海外の食中毒事例を表 5.2.13 に示す（堆肥の関与については不明である）。原因病原微生物としては、サルモネラが多いが、赤痢菌 *Shigella*、大腸菌 0157、セレウス菌 *Bacillus cereus*、リステリア菌 *Listeria monocytogenes*、またウイルスでは腸管感染性の A 型肝炎ウイルスなど多数の事例を発生させている。原虫ではクロプトスポリディウムなどが出ている。

大腸菌 0157 による感染事例の場合、本菌の病原性や感染性が強いため、原因食品や栽培条件まで調べた調査がいくつかある（表 5.2.14）。1985 年に英国で起きた 24 名の感染事例や 1996 年の英国ブリストル市の 8 名の感染事例では、それぞれ市販の有機カット野菜（ジャガイモ、レタス、ニンジン）および堆肥に汚染した野菜（トマト、ジャガイモ）による感染であることが疫学的調査から推定されているが、農産物からの菌の直接的な証明はない。一方、1991 年に米国で起きたアップルサイダーを介した 18 名の症例では、有機栽培農園のリンゴが汚染されていたことが判明し、サイダー製造工程で十分な殺菌処理をしていなかったことが原因であると指摘されている。このアップルサイダーは pH4.0 であったが、このような酸性にもかかわらず、これに接種した本

表 5.2.13 海外で野菜及び果実が原因となった食中毒事例

病原体	患者数	原因食品	発生国	発生年	出典
<i>Shigella</i>	347	カットレタス	米国		11
	100	レタス (スペイン産)	ノルウェー スウェーデン イギリス	1994	15, 29
		長ネギ (メキシコ産)	米国	1994	4
<i>Salmonella</i>					
S. Javiana	176	トマト	米国	1990	4
S. Montevideo	100	トマト	米国	1993	21
S. Saintpaul	143	モヤシ	イギリス	1988	35
S. Miami 等	?	スイカ	米国	1955	18
S. Oranienburg	?	スイカ	米国	1979	9
S. Javiana	?	スイカ	米国	1991	5
S. Chester	245-25,000	メロン (メキシコ産)	米国	1990	4
S. Poona	56-185	メロン (メキシコ産)	米国, カナダ	1991	10
S. Hartford 等	62	オレンジジュース (非加熱)		1995	45
S. Stanley	50	アルファルファモヤシ	米国, フィンランド	1995	45
S. Newport		モヤシ	米国	1996	45
<i>E. coli</i> O157: H7	23	アップルサイダー	米国	1991	3
	26	生野菜サラダ	米国	1994	4
	40	レタス	米国	1995	45
	30	レタス	米国	1996	45
毒素原性 <i>E. coli</i>	151	生野菜サラダ	メキシコ	1974	32
	47	生野菜サラダ (ニンジン)	米国		4
	78	生野菜サラダ	米国		4
<i>Bacillus cereus</i>		自家製モヤシ	米国	1973	37
<i>L. monocytogenes</i>	23	セロリ, トマト, レタスサラダ	米国	1979	24
	34	コールスロー	カナダ	1981	42
ノーウォークウイルス	18	野菜サラダ	米国ミネソタ州	1981	30
A型肝炎ウイルス		ラズベリー	スコットランド	1987	39
	900	イチゴ	米国	1990	33
	202	レタス	米国	1988	40
	25	カットトマト	米国	1995	4
<i>Cryptosporidium</i>	160	アップルサイダー	米国	1994	45
<i>Cyclospora</i>	850	ラズベリー (ガテマラ産)	米国・カナダ	1996	45

学名の略記: *S. Salmonella*; *E.*, *Escherichia*; *L. Listeria*

金子 (1999) を改変

表 5.2.14 堆肥を使用した農産物が原因と推定される大腸菌 O157 による食中毒事件

発生年	場 所	感染者数	汚染農産物	出 典
1985	英国ケンブリッジ東北部	24	ジャガイモ、ニンジン、レタス	Morgan ら (1988)
1991	米国マサチューセッツ州	18	アップルサイダー	Besser ら (1993)
1992	米国メイン州	4	不明	Cieslak ら (1993)
1996	英国ブリストル市	8	ジャガイモ、トマト	Chapman ら (1997b)

染谷・井上 (2003)

菌は、8℃で20日間生存していた (Besser ら, 1993)。1992年に米国メイン州で起きた4名の発症

例では、堆肥を施用した菜園の土壌から、患者と全く同じ遺伝子型の大腸菌 0157 が見いだされたことが、PFGE（パルスフィールドゲル電気泳動法）により確認されている。この調査に当たった米国 CDC（疾病管理センター）の担当官は、菜園に施用した未熟な牛糞堆肥が原因であると結論し、野菜の生食にはリスクが伴うと警告している。

8) 農産物中での病原微生物の生存

野菜や果実に病原菌が付着するとどうなるか、実験的に検討した事例がある。トマトやレタス、オレンジなどの表面に病原体を塗抹し、生残性を追跡した実験である（表 5.2.15）。条件にもよるが、チフス菌や大腸菌などは農産物上で 1〜2 か月間生存している。糞便に排出されて経口感染するタイプのウイルス（ポリオウイルス、エンテロウイルス）や回虫卵も、数日間から 1 ヶ月間程度生存する。

表 5.2.15 野菜・果実類における病原体の生残性

種	類	媒体	生残日数
<i>Salmonella typhi</i>	チフス菌	野菜・果実	1-68
大腸菌群		野菜	35
赤痢菌		野菜	2-10
<i>Shigella alkalesces</i>	赤痢菌の 1 種	トマト	6
ポリオウイルス 1 型		レタス	36
エンテロウイルス		野菜	4-6
回虫卵		野菜・果実	27-35

Epstein (1997) の表を改変

これらのデータは、農産物が病原菌に汚染されると、消費者の口に届くまでほぼ確実に生存している可能性が高いことを示している。このことから、農産物の生産、流通、消費までの過程の中で、汚染防止の考え方が最も重要であることが認識される。大腸菌 0157 に汚染された堆肥や灌漑水からレタスが汚染されると、植物組織内に侵入することが実験的に確かめられている（Solomon ら, 2002）。

9) 土壌中での病原微生物の生存

土壌中における病原微生物の生存性について、室内実験の結果を表 5.2.16 に示す。サルモネラや大腸菌などの病原性細菌は 1 か月間〜数ヶ月間、経口感染性のウイルスは、数秒で死滅するポリオウイルスを除き、1 週間〜数ヶ月間、回虫卵に至っては 7 年間以上生存するとの結果が出ている。

大腸菌 0157 を土壌や牛糞、河川水に接種して、その消長を追跡した実験によると（図 5.2.4）、河川水に比べて土壌や牛糞における生存性は高い。河川水中では急速に死滅し、2 週間程度で菌数がほぼ検出限界以下にまで低下したが、土壌や牛糞中では、少しずつ減少する傾向はあるものの、1 か月間以上も高い菌数を保っていた。

表 5.2.16 土壌中における病原体の生残性（室内実験）

病 原 体 の 種 類	生残日数
<i>Salmonella typhimurium</i> サルモネラ	<28-70
<i>Salmonella tiphi</i> チフス菌	30-120
大腸菌群	38
レンサ球菌	35-63
糞便性レンサ球菌	23-67
抗酸菌	>180
ポリオウイルス	<77-91 (砂)
ポリオウイルス 1, 2, 3 型	78
コクサッキーウイルス 83 型	<161 (粘土)
エンテロウイルス	8
赤痢アメーバ	8-10
回虫卵	<7 年
十二指腸虫	<180

Epstein (1997) の表を改変

上記の諸データは、ひとたび土壌に病原菌が入ると、なかなか死滅しないことを示している。

殺菌した土壌に大腸菌 0157 を実験的に接種すると盛んに増殖することが認められており、一方、非殺菌土壌（通常の土壌）に接種するとほとんど増殖しないことから、土壌には本菌の栄養源となる有機物が存在すること、また本菌の増殖を抑制する生物学的因子が存在することが推定されている。これは原生動物である可能性が高く、自然界では一般に細菌捕食者として働いている。一方で原生

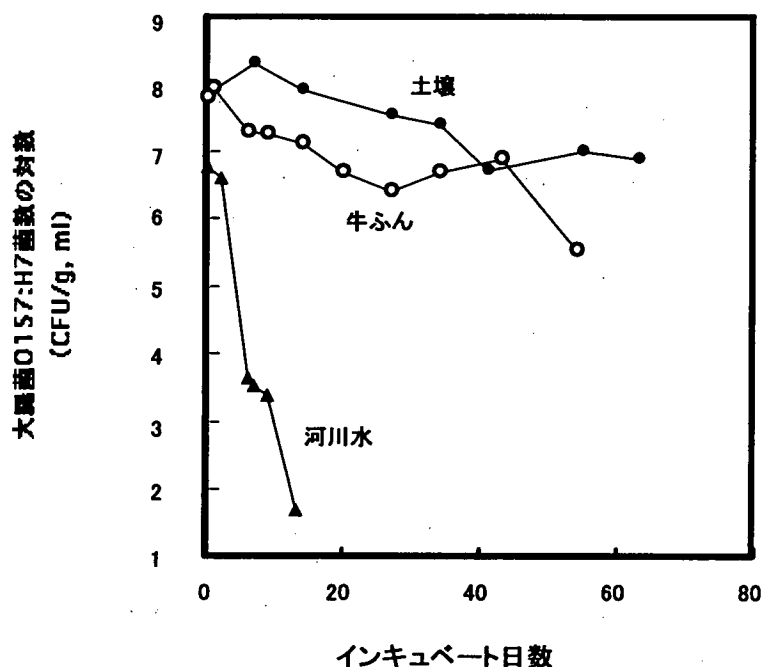


図 5.2.4 牛糞、土壌、及び河川水における
大腸菌 0157 の生残 （室内実験）
新鮮培養菌を接種し、18℃で インキュベート
した
Maule (1997) より作図

動物は、大腸菌 0157 の土壌中の生存を助ける役割を果たしていることも報告されている (Barker ら, 1999)。すなわち、ある種の原生動物が土壌中に存在すると、大腸菌 0157 の土壌での生存性が著しく高まるという現象が認められた。この原因として、原生動物の細胞内に大腸菌 0157 が侵入し、原生動物の細胞を栄養源とするためと説明されている。大腸菌やレジオネラ菌などの病原菌は細胞内寄生性を持ち、原生動物に捕食されても、その細胞内で生存し、逆に細胞内で宿主から栄養分を吸収して増殖することが知られている。さらに、原生動物に取り込まれた病原菌は、消毒薬や抗生物質の作用を受けにくくなるという現象も認められている。大腸菌 0157 にとっては、このような

原生動物は食料を満載した装甲車のようなものである。

さらに、堆肥中の有機物が大腸菌 0157 の栄養源となることが指摘されている。大腸菌を実験的に堆肥に接種し、その堆肥を土壤に混ぜ込むと、堆肥なしで菌液だけを土壤に接種した場合と比べて、土壤中での増殖が良好であった (Gagliardi and karns, 2000)。これは、堆肥が大腸菌に栄養源を供給しているためと説明されており、大腸菌のような富栄養性の細菌が、栄養の乏しい土壤環境で生存する上で、堆肥の存在がプラスに働くと考えられている。

10) 農耕地環境における病原微生物の生態

7) において述べた農産物による食中毒がどのようにして起きるのか理解するためには、病原菌の農地環境や流通過程での動態を知る必要がある。動物における保菌と伝播の生態、土壤中での生態、農産物中での生存などの解明が重要である。

大腸菌 0157 に関しては、この分野での世界的な権威である英国のチャプマン教授が、牛とヒツジが保菌動物として最も重要であり、畜舎や放牧地ではこれら家畜どうしの水平感染による保菌率

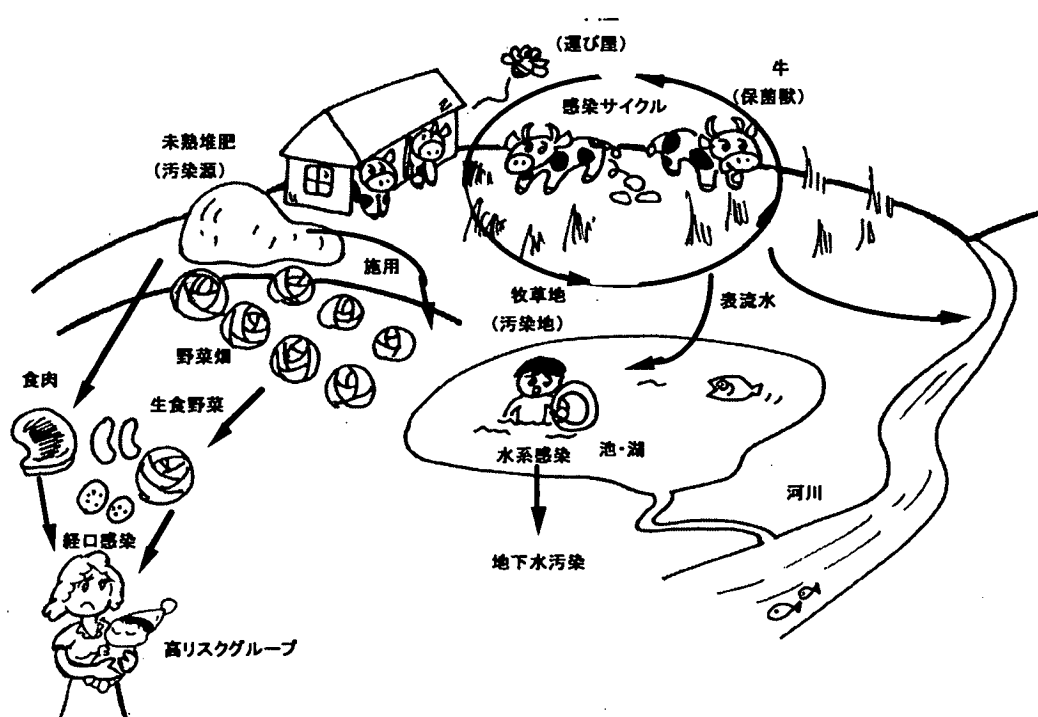


図 5.2.5 欧米で推定されている大腸菌 0157 の生態と感染ルート

染谷・井上 (2003)

の上昇が進行しており、その感染の環を断ち切ることが、大腸菌 0157 問題解決の最大の鍵であると強調している (Chapman, 2000)。欧米で推定されている大腸菌 0157 の生態と感染ルートは、図 5.2.5 に示すとおりであり、畜舎内の土壤や家畜用の飲料水設備、放牧地の牛糞や牧草から高率で本菌が検出されている (Poter ら, 1997)。飲料水設備の汚染は、保菌牛の唾液に本菌が排出されることにより起こると考えられ、牧草地や畜舎は大腸菌 0157 に汚染され、牛どうしの水平感染 (個体から個体への感染) が進行すると想定される。また、ハエが媒介昆虫となり、畜糞、堆肥、家畜、

農産物間の伝播を進める。また、未熟な堆肥は汚染源となる可能性が高く、生食用野菜の汚染を通して、経口感染のリスクを高める。一方、雨水が牧草地を洗い流し、池や河川、地下水などの水系汚染を引き起こし、水泳や川遊び、井戸水などを通して感染する事例も報告されている。また、乳幼児や老人、病人は免疫力が弱く、感染しやすい高リスクグループであることが指摘されている。

11) 病原微生物の環境中での生存と VNC 現象

病原菌が河川や湾岸水系に出た場合、「生きているが培養できない」(viable but nonculturable, VNC) という生理状態に陥ることが見いだされている。この概念は 1982 年に初めて提案されたが (Xu ら, 1982)、その後、広く認識されるようになった (木暮, 1997; McDougald ら, 1998; 木暮, 1999a; 木暮 1999b; 染谷ら, 1999)。このことから、病原菌の生存を評価する測定法として、培養法では限界があると指摘されている。図 5.2.6 は、土壤に接種されたサルモネラが VNC になることを示すデータで、通常使用される平板培養法では急速に死滅していくかに見えるサルモネラが、蛍光抗体法など培養によらない方法で測定すると、2 か月以上も生存しているという現象である (蛍光抗体法による測定値が「生きている菌」を反映していることを示すために、死菌を土壤に接種すると急速に分解を受けて蛍光抗体法による計測値が低下することが示されている)。このように、環境中に出た病原菌は、VNC 状態になって長く生存するが、通常の培養検査では検出できない。しかし、VNC から回復して病原性を発揮するという可能性が実験室レベルでは確認されている。例えば、コレラ

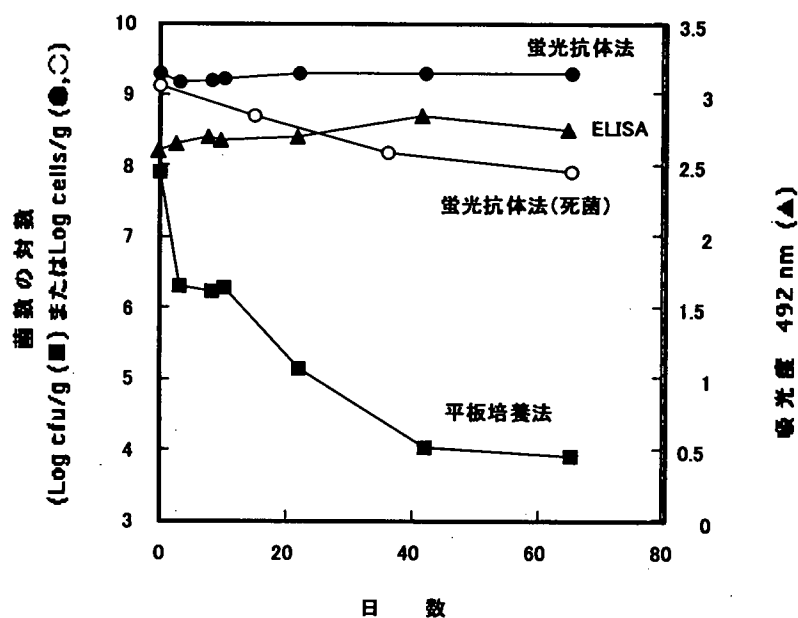


図 5.2.6 土壤中におけるサルモネラの生残と VNC への移行
Salmonella typhimurium を非滅菌土壤に接種し、水分 15%、22℃ でインキュベートした。蛍光抗体法の対照 (死菌) として、UV 殺菌した菌体を用いた。
 Turpin ら (1993)

菌は蒸留水中で数週間インキュベートすると VNC になるが、これに 45℃、1 分間の熱処理を施すことにより、VNC 状態から回復し、コロニーを形成するようになる (Wai ら, 1996)。このようなことから、環境衛生上重要であり、培養検査のみの現行の検査方法の見直しが必要であると指摘されている (Oliver, 2004)。VNC という現象は、大腸菌やそのほか多くの病原菌についても実験的に認められており、栄養の乏しい環境下で生存するための病原菌の適応であると考えられている。

従って、大腸菌群数やサルモネラ菌数など、従来すべて培養法に依存していた病原菌の検出・定量法が見直される事態が到来す

る可能性も高い。それには、培養によらない特異的な病原菌の検出法、例えば *Fluorescence in situ hybridization* (FISH) 法などの検出法の開発が必要である (染谷ら, 2003)。すでに河川水等の試料に対しては、蛍光抗体法や FISH 法、ダイレクト蛍光 PCR 法などの新しい手法が成功しつつある。一方、土壌や堆肥では、有機物の存在などによる妨害のため難しかったが (染谷, 1997)、最近の研究では、FISH による土壌や堆肥中の大腸菌の検出に関する研究が進展している (Someya ら, 2003)。

12) 安全化対策

①農産物のバイオセーフティーの考え方

上記のような大腸菌 0157 の感染サイクルを絶ち、安全な農作物を確保するには、生産、流通、消費に至る一連の過程において、生産者も消費者もともに衛生に関する正確な知識を持ち、それぞれの責任を果たすことが重要である。すなわち、野菜や果実の生産から消費に至る過程で病原菌の汚染源となるもの (表 5.2.17) について注意を払い、特に生産者にあつては適正農業規範 (GAP) をよく理解して、適切な衛生管理を行う必要がある。日本施設園芸協会 (2002) では「生鮮野菜生産高度衛生管理ガイド」を発行しており、有益な指針となる。また昨年、農水省は、『食品安全のための GAP』策定・普及マニュアルを発表し、モデル地域を全国約十カ所選定し、普及に努めている (農林水産省消費・安全局, 2005)。コーデックス委員会 (FAO/WHO 合同食品規格委員会) では、「生鮮果実・野菜衛生管理規範」が採択された (2003 年 7 月、詳しくは 6.4 項参照)。安全・安心の農産物を確保するための施策は、国際的な広がりを見せている。

②病原微生物の熱感受性

多くの細菌やウイルスは 60℃、30 分間の加熱で死滅する (牛乳の低温殺菌の原理)。芽胞を持つ細菌は耐熱性であり、100℃かそれ以上の高温でないと死滅しないが、堆肥や土壌中に存在する芽胞菌で病原性を持つものは、炭疽菌、ボツリヌス菌、セレウス菌などに限られている (染谷, 1999)。幸い、前 2 者は嫌気性菌であり、特殊な嫌気的環境 (患畜の体内深部など) でないと増殖できないので、通常の農産物が汚染される可能性は低い。また、経口感染の可能性は少ない。一方、セレウス菌は前述のように要注意であるが、幸い病原性はそれほど強くはないので、警戒は必要であるが、恐れることもない。

従って、堆肥中に病原微生物が含まれていても、発酵熱による 60–70℃の高温で、その大部分はすぐに死滅してしまうはずである。しかし、製品堆肥中に大腸菌群などが残留してしまうことは少なくない。

大腸菌の熱感受性を実験的に測定すると (表 5.2.18)、一定 (60℃) の温度下で菌数が 1/10 に減少するために要する時間 (D 値) は、生理食塩水 (8.5%食塩水) 中で大腸菌 K12 株 (非病原性で、最も広く実験に使用されている標準的な菌株) では 15 秒だが、水分 40%の牛糞堆肥中では 110 秒と 7 倍に大きくなった。定常期の細胞では対数増殖期の細胞と比べて D 値はさらに大きくなり、K12 株よりも 0157 の方がさらに D 値が大きい。結局、生理食塩水中の対数増殖期にある K12 株と比べ

て、水分 40%の堆肥中の定常期にある大腸菌 0157 の D 値は 216 秒で 14 倍生残しやすいと言える。

対数増殖期の細胞は、豊富な栄養条件下で盛んに増殖している状態の菌で、一方、定常期は、栄養が枯渇するか何らかの他の要因で増殖が停止し、一定の菌数を保っている状態である。発酵の終

表 5.2.17 生鮮野菜・果実への病原菌の汚染源

収穫前	
糞便	
土壌	
灌漑水	
農薬に使用する水	
緑肥	
未熟堆肥	
空気（塵埃）	
野生動物・衛生動物	
昆虫	
人による取り扱い	
収穫後	
糞便	
人による取り扱い（従事者、消費者）	
収穫機械	
輸送容器（圃場から選別施設まで）	
野生動物・衛生動物	
昆虫	
空気（塵埃）	
洗浄水	
選別・包装・切断・その他の処理機械	
水	
輸送機械	
不適切な保存（温度、物理的環境）	
不適切な包装（新規包装技術を含む）	
相互汚染（倉庫・作業上・陳列場所の他の食品）	
不適切な陳列温度	
箱ごとまたは小売りの際の不適切な取り扱い	

Beuchat & Ryu (1997)

わった堆肥中では、易分解性の有機物濃度が低下しているので、富栄養性である病原微生物の多くにとっては、利用できる栄養が枯渇し、定常期ないし飢餓状態に（死滅期）に近い生理状態にあると考えられる。また、通常の発酵中の堆肥の水分は40～70%の範囲にある。

上記の結果は、大腸菌が従来考えられているよりも堆肥中でははるかに死滅しにくいことを実験的に示しているが、最も死滅しにくい条件（定常期の大腸菌 0157、水分 40%の堆肥中）でも 60℃での D 値は 216 秒であり、この数値にもとづくと、堆肥中で 10⁹ 個/g の大腸菌が存在していたとしても、検出限界（10 個/g）以下になるまでに要する時間はわずか約 30 分間と算定される。堆肥製品に病原菌やその指標菌が生残しているという各種の報告を考慮すると、堆肥中には、病原菌の生存に有利に働く未知の因子が存在すると推定される。例えば、堆肥製造において、堆肥の内部は高温でも、表面は低温で

表 5.2.18 大腸菌 K12 株および 0157 の熱感受性

媒 体	60℃での D 値 (sec)			
	対数増殖期		定常期	
	K12	0157	K12	0157
生理食塩水	15.0	17.2	22.1	30.4
牛糞堆肥 (70% 水分)	15.4	40.0	29.0	61.6
牛糞堆肥 (40% 水分)	109.9	136.4	122.4	215.9

注 D 値は、一定の温度下で菌数を 1/10 に減少させるのに要する時間

Gong ら (2005)

あるというような物理的な不均一性が生じると、堆肥表面では病原微生物が生存する可能性がある。これを防ぐには、山積みした堆肥を均一にするために、切り返しを頻繁に（毎日 1 回程度）丁寧におこなうことが必要である。あるいは、温度ムラがない閉鎖型の堆肥化装置を活用するなどして、短時間で病原微生物を死滅することが重要である。

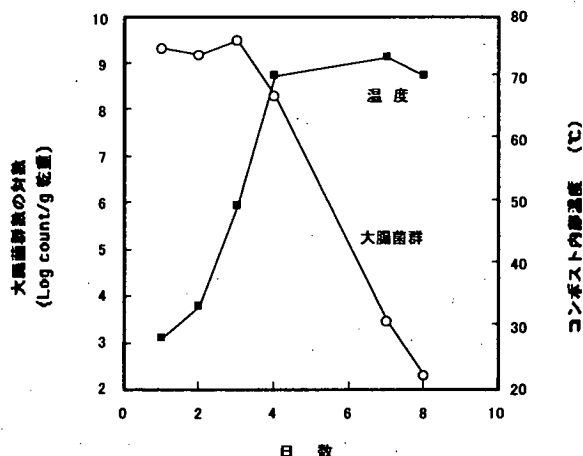


図 5.2.7 下水汚泥コンポストの製造過程における
大腸菌群の消長
Greenberg ら (1986) の図を改変

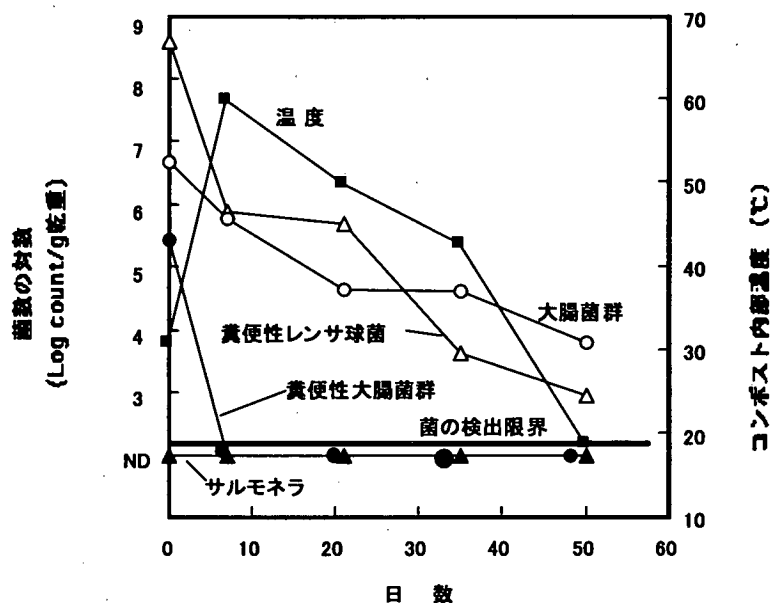


図 5.2.8 都市ごみコンポスト熟成過程大腸菌群等の消長
Pera ら (1991) から作図

③堆肥化過程での病原微生物の熱殺菌による制御

堆肥の温度を制御し、発酵熱を利用して病原微生物を殺菌するには、これに関与する諸因子を考慮する必要がある。図 5.2.7 は、堆肥製造過程での典型的な大腸菌群数の推移を示す。堆肥の温度が 50℃を越えると、大腸菌群数は速やかに減少し、70℃に達して 4 日後には検出限界まで低下した。しかし、実験的な熱感受性試験（表 5.2.18）の結果と比べると、死滅しにくいことが理解できる。

図 5.2.8 は、発酵温度がやや低い場合で、発酵開始約 1 週間後いったん品温が約 60℃まで上昇したが、すぐに徐々に低下した例である。このとき、糞便性大腸菌は比較的速やかに消滅したが、糞便性レンサ球菌や大腸菌群の減少は緩やかである。このデータは、細菌の種類（群）によって熱に対する応答がかなり異なることを示すとともに、発酵熱が十分に上昇しない堆肥では、病原菌が生残しやすいことを表している。

さらに図 5.2.9 では、発酵温度の上昇によりいったんは消滅した大腸菌群が、40℃以下に温度が低下したとき、再び出現する場合を示している。これは、病原菌の堆肥中での「再増殖」現象と呼ばれ、堆肥の製

品管理上、重要視されるべきと提案されている (Soares ら, 1995)。この原因として、①未熟堆肥では、易分解性有機物が十分に分解されておらず、それが病原菌の栄養となること、②水分が高いと増殖しやすいこと、が指摘されている。

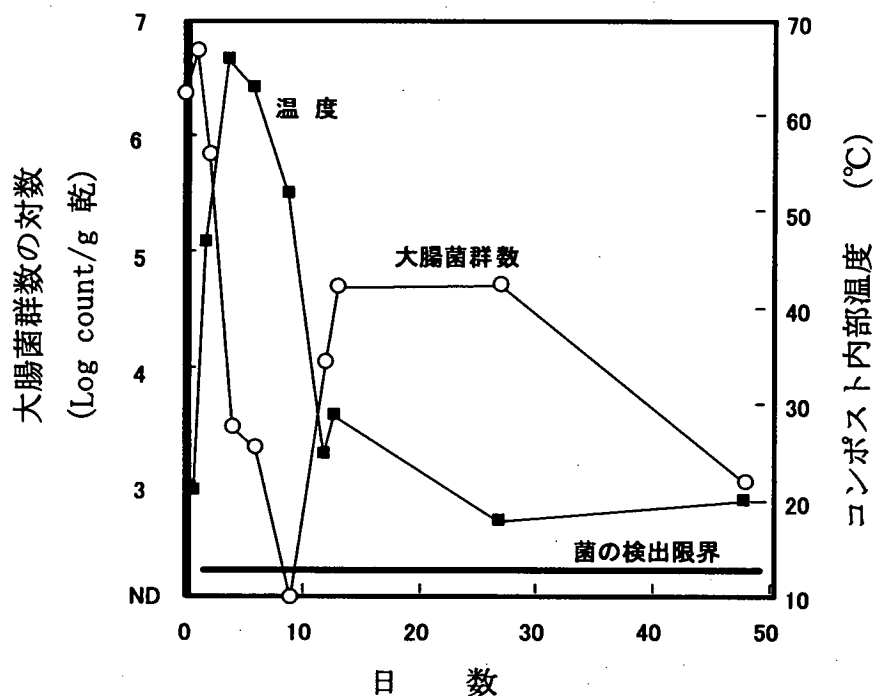


図 5.2.9 牛糞堆肥熟成過程における大腸菌群の減少と再増殖

羽生ら(1997)より作図

堆肥化過程で病原菌を消滅させるためのさまざまな工夫がなされている。その要点は表 5.2.19 にまとめられている。原料の家畜糞や汚泥をストックする区画と製品をストックする区画は、壁や距離によって物理的に隔離されていることが必須条件である。また床下からのエアープンプによる強制通気や、断熱材の使用による発酵区画の保温性の向上は、発酵温度の維持管理上、好ましい。もちろん、適切な頻度の切り返しは、最も重要

な操作のひとつである。

表 5.2.19 堆肥化過程における病原菌対策の要点

項 目	対 策	原 理・要 点
施設・設備	原料と製品の厳密な物理的隔離	製品への汚染防止
	原料区画を下流・風下へ設置	製品への汚染防止
	床からの強制通気設備の設置	発酵促進による高温の確保
	断熱材の使用	発酵熱の散逸防止
温度管理	石灰窒素の添加	中和および窒素成分供給による微生物活性の増進・発酵熱増加
	廃食用油の添加	易分解性有機物による発酵熱増加
発酵温度	60℃以上を3週間以上保持すること	熱による病原菌の殺菌
作業工程	ローダー等作業用具の原料用と製品用の区別	製品への汚染防止
製品水分 製品完熟	30%以下とする	病原菌の再増殖の防止
	完熟させる (コマツナの発芽抑制がないこと、 堆肥抽出液のBODが低いこと)	病原菌の再増殖の防止

日本施設園芸協会 (2003)

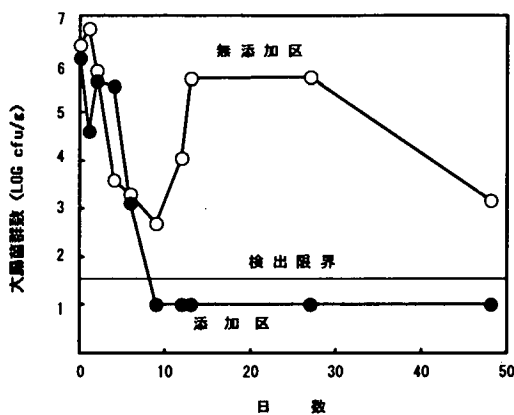


図 5.2.10 牛糞の堆肥化過程における大腸菌群数に対する石灰窒素の添加効果
長野県南信農業試験場 (1997) より作図

発酵温度が低下してきた場合、石灰窒素や廃食用油を添加することで、発酵熱が高まり、品温の上昇をもたらす。石灰窒素は、加水分解してシアナミドに変化し、殺菌性を示すようになり、また含有する窒素成分により、堆肥中の微生物の活動が活性化されるため、堆肥の温度が上昇する。図 5.2.10 は、牛糞堆肥中の大腸菌群数に対する石灰窒素の添加効果を示す。石灰窒素を添加した場合、堆肥の温度が上昇し、堆肥化約 10 日後には大腸菌群は検出限界以下にまで低下した。一方、無添加区では、堆肥温度が発酵数日後には 40℃前後に低下し、それ以降は高温とならず、大腸菌群が再増殖して、高い菌数を維持した。

発酵温度は、60℃を 3 週間以上保持するのが好ましく、作業に使用するスコップやローダーなどの機械、器具は、原料用と製品用とで明確に区別して、交差感染を防止する必要がある。

さらに発酵の最終工程で、発酵熱を利用して乾燥処理を行い、水分を 40%以下とするのが望ましい。

このようにしてできあがった堆肥製品が完熟していることを確認するには種々の方法があるが(炭素率、CEC、ほか)、簡便で有用な方法としては、コマツナの種を用いた発芽試験がある(伊達, 1988)。すなわち、堆肥製品の水抽出物を濾紙に染み込ませて、この上にコマツナの種子を 50 粒撒き、精製水と比べて発芽抑制がないことを確認する。また、堆肥の熱水抽出物の BOD を測定することは、病原菌の再増殖の原因となる易分解性有機物の含有量の目安となる。

最近、超高温菌を利用した高温堆肥化の研究が進んでいる(金澤, 2002)。通常の堆肥では、発酵温度が上がりすぎると微生物の活性が低下するため、80℃以上にはなかなか上昇しない。しかし超高温菌を利用すると、90℃前後でも発酵温度を維持できるため、病原菌の完全殺菌が容易に達成できるとともに、発酵期間も短縮できる。

④堆肥及び原料の無害化技術

高温になる堆肥中でも病原菌が死滅しにくい理由のひとつに、堆肥の山の表面では温度が低く、そこで病原菌が生き残る素地が出てくることが考えられる。これは、パイル方式(堆肥を山に積んだ最も一般的な堆肥化法)ではどうしても避けられない現象である。

そこで、密閉式の容器に堆肥原料を入れ、そこで高温処理して短期間で無害化してしまう方法が検討されている(Vuorinen and Saharinen, 1997; Cekmelioglu ら, 2005)。図 5.2.11 は、その一例で、約 1 m³の堆肥原料(牛糞、下水汚泥など)をドラム式の回転装置に入れ、60℃前後で 24 時間加熱攪拌処理することで、病原微生物を殺菌する。これを堆肥の原料として用いれば、病原菌の再増殖もなく、安心して堆肥化が進められる。このとき、熱による殺菌処理を施しても、高熱性菌など堆肥化に関与する微生物の多くは生残しているので、発酵は自然に開始する。発酵の開始を早め

るには、適切な種菌を加えるとよい。最も優れた種菌のひとつは「戻し堆肥」で、製品堆肥（篩別したときに、篩の上に残った粗い部分でよい）を、殺菌した原料にその1〜2割程度加える。また

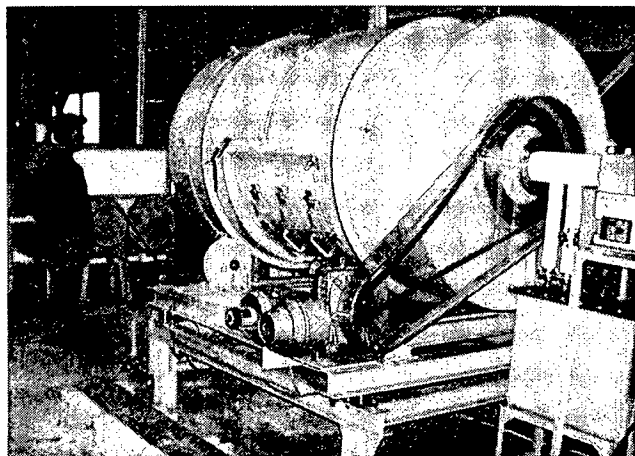


図 5.2.11 堆肥無害化装置

(写真提供：佐賀県白石町玄甫興業)

この装置は、製品となった堆肥に病原微生物が残存してしまった場合にも適用できる。

他に、マイクロウェーブを用いた堆肥の加熱装置も開発され、連続式である点が長所であるが、現在のところ、処理量が毎時数十 kg 程度で規模が小さいという制約がある。

⑤ 土壌消毒法

万一、堆肥を介して病原微生物が土壌に導入されてしまった場合、その安全化対策として、従来の殺菌剤による土壌燻蒸法などに替わる安全で廉価な方法として、太陽熱土壌消毒法が

ある。これは、夏の高温期に、ハウス土壌に散水して土壌の含水率を高めた上で、ハウスを閉め切り、太陽熱による土壌殺菌を実施するものである。最近、数週間の処理で大腸菌などが死滅することが実証されている（農水省高度化事業：課題番号 1657）。露地土壌の場合には、ビニール資材でマルチして実施する。

文 献

- 1) Advisory Committee on the Microbiological Safety of Food (1995) Report on Verocytotoxin-Producing *Escherichia coli*. pp.96, London.
- 2) 安居院宣昭 (1997) ハエ類による病原性大腸菌 0157 の伝播に関する調査研究. 畜産の研究, 47: 29-33
- 3) Ajariyakhajorn, C., Goyal, S. M., Robinson R. A., Johnston, L. J. and Clanton, C. A. (1997) The survival of *Salmonella anatum*, pseudorabies virus and porcine reproductive and respiratory syndrome virus in swine slurry. *Microbiologica*, 20: 365-369
- 4) 秋庭正人・中澤宗生 (1998) 牛における大腸菌 0157:H7 の保菌状況. 感染症学誌, 72: 167-168
- 5) Altayar, M. and Sutherland, A. D. (2006) *Bacillus cereus* is common in the environment but emetic toxin producing isolates are rare, *J. Appl. Microbiol.*, 100: 7-14
- 6) 天野富美夫 (1999) VNC サルモネラの感染症. 微生物の生態, 14: 107-121
- 7) Andrews, W. H., Wilson, C. R., Poelma, P. L., Romero, A. and Mislivec, P. B. (1979) Bacteriological survey of sixty health foods. *Appl. Environ. Microbiol.*, 37: 559-566

- 8) 青木敦子・板屋民子・斎藤章暢・安藤佳代子・正木宏幸・徳丸雅一・山本孝明 (1994) 保育園で発生した *Salmonella typhimurium* による集団感染. 日獣会誌, 47: 513-517
- 9) Avery, L. M., Jones, D. L. and Killham, K. (2005) Survival of *E. coli* 0157:H7 in organic wastes destined for land application. *J Applied, Microbiology*, 4: 814-822
- 10) Baraker, J., Humphrey, T. J. and Brown, M. W. R. (1999) Survival of *Escherichia coli* 0157 in a soil protozoan: Implications for disease. *FEMS Microbiology Letters*, 173: 291-295
- 11) Beffa, T., Blanc, M., Lyon, P. F. and Vogt, G. (1996) Isolation of thermus strains from hot composts (60 to 80°C). *Applied and Environmental Microbiology*, 5: 1723-1727
- 12) Bell, R. G. (1976) The development in beef cattle manure of *Petriedlidium boydii* (Shear) Malloch, a potential pathogen for man and cattle. *Can. J. Microbiol.*, 22: 552-556
- 13) Berry, E. D. and Miller, D. N. (2005) Cattle feedlot soil moisture and manure content: II. Impact on *Escherichia coli* 0157. *J. Environ Qual.*, 34: 656-663
- 14) Bertoldi, M., Zucconi, F. and Civilini, M. (1988) Temperature, pathogen control and product quality. *Biocycle*, 29: 43-50
- 15) Besser, R. E., Lett, S. M., Weber, J. T., Doyle, T. J., Wells, J. G. and Griffin, P. M. (1993) An outbreak of diarrhea and hemolytic uremic syndrome from *Escherichia coli* 0157:H7 in fresh-pressed apple cider. *JAMA*, 269: 2217-2220
- 16) Beuchat, L. R. and Ryu, J. H. (1997) Produce handling and processing practices. *Emerging Infection Diseases*, 3, 459-465
- 17) Bicudo, J. R. and Goyal, S. M. (2003) Pathogens and manure management systems: a review. *Environ Technol.*, 24: 115-130
- 18) Biermann, U., Herbst, W. and Schliesser, T. (1990) [The persistence of bovine enterovirus and pseudorabies virus in liquid cattle manure at different storage temperatures] *Berl Munch Tierarztl Wochenschr*, 103: 88-90 (Germany with Eng. Sum.)
- 19) Bohnel, H. and Lube, K. (2000) *Clostridium botulinum* and Bio-compost. A contribution to the analysis of potential health hazards caused by bio-waste recycling. *J. Vet. Med.*, 47: 785-795
- 20) Bolton, D. J., Byrne, C. M., Sheridan, J. J., McDowell, D. A. and Blair, I. S. (1999) The survival character of a non-toxigenic strain of *Escherichia coli* 0157:H7, *Journal of Applied Microbiology*, 86: 407-411
- 21) Boyd, W. L. and Boyd, J. W. (1962) Viability of coliform bacteria in antarctic soil. *Received for publication*, 18: 1121-1123
- 22) Brandl, M. T., Rosenthal, B. M., Haxo, A. F. and Bark, S. G. (2005) Enhanced survival of *Salmonella enterica* in vesicles released by a soilborne tetrahymena species. *Appl Environ Microbiol.*, 71: 1562-1569

- 23) Buchko, S. J., Holley, R. A., Olson, W. O., Gannon, V. P. and Veira, D. M. (2000) The effect of different grain diets on fecal shedding of *Escherichia coli* 0157:H7 by steers. *J Food Prot.*, 63: 1467-1474
- 24) Carducci, A., Casini, B., Bani, A., Rovini, E., Verani, M., Mazzoni, F. and Giuntini, A. (2003) Virological control of groundwater quality using biomolecular tests. *Water Sci Technol.*, 47: 261-266
- 25) Carroll, E. J. and Jasper, D. E. (1978) Distribution of enterobacteriaceae in recycled manure bedding on california dairies. *J. Dairy. Sci.*, 61: 1498-1508
- 26) Cekmecelioglu, D., Demirci, A. and Graves, R. E. (2005) Feedstock optimization of in-vessel food waste composting systems for inactivation of pathogenic microorganisms. *J. Food. Prot.*, 68: 589-596
- 27) Chalmers, R. M., Aird, H. and Bolton, F. J. (2000) Water borne *Escherichia coli* 0157, *J. Appl. Microbiol.*, 88Suppl: 124S-132S
- 28) Chapman, P. A. (2000) Sources of *Escherichia coli* 0157 and experiences over the past 15 years in sheffield, UK. *J Appl ied Microbiology*, 88: 51S-60S
- 29) Chapman, P. A. and Ackroyd, H. J. (1997) Farmed deer as a potential source of verocytotoxin-producing *Escherichia coli* 0157. *The Veterinary Record*, 20: 314-315
- 30) Chapman, P. A., Siddons, C. A., Gardan, M. A. T. and Harkin, M. A. (1997a) A 1-year study of *Escherichia coli* 0157 in cattle, sheep, pigs and poultry. *Epidemiol Infect.*, 119: 245-250
- 31) Chapman, P. A., Siddons, C. A., Manning, J. and Cheetham, C. (1997b) An outbreak of infection due to verocytotoxin-producing *Escherichia coli* 0157 in four families: the influence of laboratory methods on the outcome of the investigation, *Epidemiol Infect.*, 119: 113-119
- 32) Chapman, P. A., Siddons, C. A., Wrigt, D. J., Norman, P., Fox, J. and Crick, E. (1993) Cattle as a possible source of verocytotoxin-producing *Escherichia coli* 0157 infection in man, *Epidemiol. Infect.*, 111: 439-447
- 33) Chetochine, A. S., Brusseau, M. L., Gerba, C. P. and Pepper, I. L. (2006) Leaching of phage from class B biosolids and potential transport through soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72: 665-671
- 34) Chapman, P. A., Siddons, C. A., Cerdan, M. A. T. and Harkin, M. A. (2000) A one year study of *Escherichia coli* 0157 in raw beef and lamb products. *Epidemiol Infect.*, 124: 207-213
- 35) 茅野充男 (2000) 生物系廃棄物リサイクルの現状と課題, 畜産環境情報, 9: 2-8
- 36) Cho, J.-C., and Kim, S.-J. (2000) Increase in bacterial community diversity in subsurface aquifers receiving livestock wastewater input. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66: 956-965
- 37) Cieslak, P. R., Barrett, T. J., Griffin, P. M., Gensheimer, K. F., Beckett, G., Buffington, J. and

- Smith, M. G. (1993) *Escherichia coli* O157:H7 infection from a manured garden, *The Lancet.*, 342: 367
- 38) Cizek, A., Alexa, P., Literak, I., Hamirik, J., Novak, P. and Smola, J. (1999) Shiga toxin-producing *Escherichia coli* O157 in feedlot cattle and norwegian rats from a large-scale farm, *Lett. Appl. Microbiol.*, 28: 435-439
- 39) Coia, J. E. (1998) Clinical, microbiological and epidemiological aspects of *Escherichia coli* O157 infection, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 20: 1-9
- 40) Colwell, R. R., Brayton, P. R., Grimes, D. J., Roszak, D. B., Huq, S. A. and Palmer, L. M. (1985) Viable but non-culturable *Vibrio cholerae* and related pathogens in the environment: Implications for release of genetically engineered microorganisms, *Bio/Technology*, 3: 817-820
- 41) Como-Sabetti, K., Reagan, S., Allaire, S. et al. (1997) Outbreaks of *Escherichia coli* O157:H7 infection associated with eating alfalfa sprouts-michigan and virginia, June-July 1997, *Morbid. Mortal. Weekly Rep.*, 46: 741-744
- 42) Composting Council of Canada (1998) Setting the Standard: A Summary of Compost Standards in Canada. www.compost.org/standard.html
- 43) Crampin, M., Willshaw, G., Hancock, R., Djuretic, T., Elstob, C., Rouse, A., Cheasty, T. and Stuart, J. (1999) Outbreak of *Escherichia coli* O157 infection associated with a music festival. *Eur. J. Microbiol. Infect. Dis.*, 18: 286-288
- 44) 伊達 昇 (1988) 便覧有機質肥料と微生物資材. 農文協 東京,
- 45) Davies, C. M., Long, J. A., Donald, M. and Ashbolt, N. J. (1995) Survival of fecal microorganisms in marine and freshwater sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61: 1888-1896
- 46) Delazari, I., Iaria, S. T., Riemann, H., Cliver, D. O. and Jothikumar, N. (1998) Removal of *Escherichia coli* O157:H7 from surface tissues of beef carcasses inoculated with wet and dry manure, *J. Food Prot.*, 61: 1265-1268
- 47) Dell'Omo, H., Marabito, S. and Quondam, R. et al. (1998) Feral pigeons as a source of verocytotoxin-producing *Escherichia coli*, *The Veterinary Record*, 21: 309-310
- 48) Deng, M. Y. and Cliver, D. O. (1992) Inactivation of poliovirus type 1 in mixed human and swine wastes and by bacteria from swine manure. *Applied and Environmental Microbiology*, 58: 2016-2021
- 49) Deportes, I., Benoit-Guyod, J-L. and Zmirow, D. (1995) Hazard to man and the environments posed by the use of urban waste compost: a review, *The Science of the Total Environment*, 172: 197-222
- 50) Deportes, I., Benoit-Guyod, J-L., Zmirou, D. and Bouvier, M. C. (1998) Microbial

- disinfection capacity of municipal solid waste (MSW) composting, *J. Applied Microbiology*, 85: 238-246
- 51) Derbyshire, J. B. and Brown, E. G. (1978) Isolation of animal viruses from farm livestock waste, soil and water. *J. Hyg. (Lond)*, 81: 295-302
 - 52) Derbyshire, J. B. and Brown, E. G. (1979) The inactivation of viruses in cattle and pig slurry by aeration or treatment with calcium hydroxide. *J. Hyg. (Lond)*, 82: 293-299
 - 53) Derlet, R. W. and Carlson, J. R. (2002) An analysis of human pathogens found in horse/mule manure along the John Muir trail in Kings Canyon and Sequoia and Yosemite National Parks. *Wilderness Environ Med.*, 13: 113-118
 - 54) Devanas, M. A. (他・著)・岩崎一弘(抄訳) (1989) プラスミドを保持する大腸菌の土壌での生存-生存性とプラスミドの維持に及ぼすプラスミドのサイズおよび栄養の影響. 用水と廃水, 31: 1012-1015
 - 55) Donkersgoed, J. V., Hancock, D., Rogan, D. and Potter, A. A. (2005) *Escherichia coli* O157:H7 vaccine field trial in 9 feedlots in Alberta and Saskatchewan. *Can. Vet. J.*, 46: 724-728
 - 56) Van Donsel, D. J., Geldreich, E. E. and Clarke, N. A. (1967) Seasonal variations in survival of indicator bacteria in soil and their contribution to storm-water pollution, *Applied Microbiology*, 15: 1362-1370
 - 57) Dorner, S. M., Huck, P. M. and Slawson R. M. (2004) Estimating potential environmental loadings of *Cryptosporidium* spp. and *Campylobacter* spp. From livestock in the Grand River watershed, Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 15:38: 3370-3380
 - 58) Doylt, Y., Guay, R., de la Noue, J. and Asselin, J. (1986) [Aerobic treatment of pig slurry: microbial aspects]. *Can. J. Microbiol.*, 32: 679-686
 - 59) Droffner, M. L. and Brinton, W. F. (1995) Survival of *E. coli* and *Salmonella* populations in aerobic thermophilic composts as measured with DNA gene probes. *Zbl. Hyg.*, 197: 387-397
 - 60) Droffner, M. L. and Brinton, W. F. (1996) Occurrence and detection of viable *Listeria* in food scrap compost. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed*, 199: 51-59
 - 61) Droffner, M. L. and Yamamoto, N. (1992) Procedure for isolation of *Escherichia*, *Salmonella*, and *Pseudomonas* mutants capable of growth at the refractory temperature of 54° C. *Journal of microbiological methods*, 14-3: 201-206
 - 62) Duffy, G. (2003) Verocytotoxic *Escherichia coli* in animal faeces, manures and slurries. *J Applied Microbiology*, 94: 94S-103S
 - 63) Ebisawa, I., Takayanagi, M., Kurata, M. and Kigawa, M. (1986) Density and distribution of *Clostridium tetani* in the soil. *Japan J Exp Med.*, 56: 69-74
 - 64) Egamberdiyeva, D. (2005) Characterization of *Pseudomonas* species isolated from the rhizosphere of plants grown in serozem soil, semi arid region of Uzbekistan. *Scientific*

- 65) Entry, J. A., Leytem, A. B. and Verwey, S. (2005) Influence of solid dairy manure and compost with and without alum on survival of indicator bacteria in soil and on potato. *Environmental Pollution*, 138: 212-218
- 66) Epstein, E. (1997) Pathogens, In: The Science of Composting, pp. 213-245 Technomic Pub., Lancaster.
- 67) Erickson, M. C., Islsm, M., Sheppard, C., Liao, J. and Doyle, M. P. (2004) Reduction of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enterica* serovar enteritidis in chicken manure by larvae of the black soldier fly. *J Food Prot.*, 67: 685-690
- 68) Eriksson, E., Aspan, A., Gunnarsson, A. and Vagsholm, I. (2005) Prevalence of verotoxin-producing *Escherichia coli* (VTEC) O157 in swedish dairy herds. *Epidemiol. Infec. t*, 133: 349-358
- 69) Falknham, J. O. 3rd., George, K. L. and Parker, B. C. (1989) Epidemiology of infection by nontuberculous mycobacteria. VIII. Absence of mycobacteria in chicken litter. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 139: 1347-1349
- 70) Farrell, J. B. (1992) Fecal pathogen control during composting, In: Proceedings of the International Composting Research Symposium, (Eds. Hointik, H. A. J. and Keener, H. M.), pp. 282-300, Ohio State Univ. Press, Ohio
- 71) Fenlon, D. R., Ogden, I. D., Vinten, A. and Svoboda, I. (2000) The fate of *Escherichia coli* and *E. coli* O157 in cattle slurry after application to land, *J. Appl. Microbiol.*, 88, Suppl: 149S-156S
- 72) Finelli, L., Crayne, E., Pilot, K. and Spitalny, K. C. (1995) Enhanced detection of sporadic *Escherichia coli* O157:H7 infections—Jersey 1994, *MMWR*, 44: 417-418
- 73) Finstein, M. S., Miller, F. C., Hogan, J. A. and Temperature, P. F. (1987) Analysis of EPA guidance on composting sludge. *BioCycle*, 20-26
- 74) Fischer, G., Muller, T., Ostrowski, R., Schwalbe, R. and Dott, W. (1999) [Mycotoxins as exposure parameters in bioaerosols of composting sites] *Schriftenr Ver. Wasser Boden Lufthyg*, 104: 149-162
- 75) Forshell, L. P. and Ekesbo, I. (1993) Survival of *Salmonellas* in composted and not composted solid animal manure. *J. Vet. Med. B.*, 40: 654-658
- 76) Franke-Whittle, I. H., Klammer, S. H. and Insam, H. (2005) Design and application of an oligonucleotide microarray for the investigation of compost microbial communities. *Journal of Microbiological Methods*, 62: 37-56
- 77) Franz, E., Diepeningen, A. D., Vos, O. J. and Bruggen, A. H. (2005) Effects of cattle feeding regimen and soil management type on the fate of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella*

- enterica* serovar typhimurium in manure, manure-amended soil, and lettuce. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 6165-6174
- 78) Frataamiko, P. M., Cooke, P. H. (1996) Isolation of bdellovibrios that prey on *Escherichia coli* 0157:H7 and salmonella species and application for removal of prey from stainless steel surfaces. *Journal of Food Safety.*, 16: 161-173
 - 79) 藤田賢一 (1993) コンポスト化技術・廃棄物有効利用のテクノロジー. pp.6-11, 技報堂, 東京,
 - 80) Gadre, R. V., Ranade, D. R. and Godbole, S. H. (1986) A note on survival of salmonellas during anaerobic digestion of cattle dung. *J. Appl. Bacteriol.*, 60: 93-96
 - 81) Gagliardi, J. V. and Karns, J. S. (2000) Leaching of *Escherichia coli* 0157:H7 in diverse soils under various agricultural management practices. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66: 877-883
 - 82) Gagliardi, J. V. and Karns, J. S. (2002) Persistence of *Escherichia coli* 0157:H7 in soil and on plant roots. *Environmental Microbiology*, 4: 89-96
 - 83) Garber, L., Wells, S., Schroeder-Tucker, L. and Ferris, K. (1999) Factors associated with fecal shedding of verotoxin-producing *Escherichia coli* 0157 on dairy farms, *J. Food Prot.*, 62: 307-312
 - 84) Gautam, S., Shah, M. R., Sabharwal, S. and Sharma, A. (2005) Gamma irradiation of municipal sludge for safe disposal and agricultural use. *Water Environ Res.*, 77: 472-479
 - 85) Gerba, C. P. and Smith, J. E. Jr. (2005) Sources of pathogenic microorganisms and their fate during land application of wastes. *J Environ Qual.*, 34: 42-48
 - 86) Gibbs, D. S., Anderson, G. L., Beuchat, L. R., Carta, L. K. and Williams, P. L. (2005) Potential role of diploscapter sp. Strain LKC25, a bacterivorous nematode from soil, as a vector of food-borne pathogenic bacteria to preharvest fruits and vegetables. *Applied and Environmental Microbiology*, 71: 2433-2437
 - 87) Gilbert, R. G., Gerba, C. P., Rice, R. C., Bouwer, H., Wallis, C. and Melnick, J. L. (1976) Virus and bacteria removal from wastewater by land treatment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 32: 333-338
 - 88) Girardin, H., Morris, C. E., Albagnac, C., Dreux, N., Glaux, C. and Nguyen-The, C. (2005) Behaviour of the pathogen surrogates *Listeria innocua* and *Clostridium sporogenes* during production of parsley in fields fertilized with contaminated amendments. *FEMS Microbiology Ecology*, 54: 287-295
 - 89) Goldstein, N., Yanko, W. A., Walker, J. M. and Jakubowski, W. (1988) Determination of pathogen levels in sludge products, *Biocycle*, 5: 44-67
 - 90) グン春明・越田淳一・森山典子・王 曉丹・有働武三・井上興一・染谷 孝 (2005) 種々の堆

肥中における大腸菌群等の生残. 日本土壌肥料学雑誌, 76: 865-874

- 91) Gong, C. M., Inoue, K., Inanaga, S., Udou, T. and Someya, T. (2005) Survival of pathogenic bacteria in compost with special reference to *Escherichia coli*. *J. Environ. Sci.*, 17: 770-774
- 92) Goyal, S. M. and Gerba, C. P. (1979) Comparative adsorption of human enteroviruses, simian rotavirus, and selected bacteriophages to soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 38: 241-247
- 93) Greenberg, A. E., Shastid, T. B. and Ellgas, W. M. (1986) Quality control monitoring, *BioCycle*, 27: 36-38
- 94) Greene, K. (2002) New method for culturing bacteria. *Science*, 296: 1000
- 95) Grewal, S. K., Rajeev, S., Sreevatsan, S. and Michel, F. C. Jr. (2006) Persistence of mycobacterium avium subsp. paratuberculosis and other zoonotic pathogens during simulated composting, manure packing, and liquid storage of dairy manure. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72: 565-574
- 96) Guan, T. Y. and Holley, R. A. (2003) Pathogen survival in swine manure environments and transmission of human enteric illness - A review. *J. Environ. Qual.*, 32: 383-392
- 97) 羽生宣弘・芳川恵一・伊東光・吉沢直樹 (1997) 石炭窒素添加による牛ふん堆肥中の大腸菌群の抑制(予報). 長野県畜産技術研究発表集, 47: 7-13
- 98) Hancock, D. (1997) On-farm ecology of *Escherichia coli* O157:H7 with proposed control points, In: Proceeding of 3rd International Symposium and Workshop on Shiga Toxin(Verocytotoxin)-Producing *Escherichia coli* Infection, Lois Joy Galler Foundation for Hemolytic Uremic Syndrome.
- 99) Hancock, D. D., Besser, T. E., Kinsel, M. L., Tarr, P. I., Rice, D. H. and Paros, M. G. (1994) The prevalence of *Escherichia coli* O157:H7 in dairy and beef cattle in Washington State. *Epidemiol. Infect.*, 113: 199-207
- 100) 原 隆昭 (1991) 海外渡航と寄生虫病. メディク, 春号: 1-3
- 101) 原田靖生 (1995) 家畜ふん堆肥の腐熟度. 畜産環境対策大辞典(農文協編), pp. 127-133 農文協 東京
- 102) Hara-Kudo, Y., Konuma, H., Iwaki, M., Kasuga, M., Sugita-Konishi, Y., Ito, Y. and Kumagai, S. (1997) Potential hazard of radish sprouts as a vehicle of *Escherichia coli* O157:H7. *J. Food Prot.*, 60: 1125-1127
- 103) Hassen, A., Belguith, K., Jedidi, N., Cherif, A., Cherif, M. and Boudabous, A. (2001) Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 80: 217-225
- 104) Hauert, C., Monte, S. D., Hofbauer, J., Sigmund, K. (2002) Volunteering as red queen mechanism for cooperation in public goods games. *SCIENCE*, 296: 1129-1130

- 105) Herold, T., Kliche, R. and Hensel, A. (1999) [Influence of aerobic fermentation on survival of *Salmonella typhimurium* (DT 104) and *Escherichia coli* in untreated liquid pig manure] *Berl Munch Tierarztl Wochenschr*, 112: 448-453 (Germany with Eng. Sum.)
- 106) Hestbjerg, H., Nielsen, K.F., Thrane, U. and Elmholt, S. (2002) Production of trichothecenes and other secondary metabolites by *Fusarium culmorum* and *Fusarium equiseti* on common laboratory media and a soil organic matter agar: An ecological interpretation. *J. Agric. Food Chem.*, 50: 7593-7599
- 107) Hijnen, W.A., Brouwer-Hanzens, A. J., Charles, K. J. and Medema, G. J. (2005) Transport of MS2 phage, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*, *Cryptosporidium parvum*, and giardia intestinalis in a gravel and a sandy soil. *Environ Sci Technol.*, 39: 7860-7868
- 108) Himathongkham, S., Bahari, S., Riemann, H. and Cliver, D. (1999) Survival of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* in cow manure and cow manure slurry. *FEMS Microbiology Letters*, 178: 251-257
- 109) Himathongkham, S., Nuanualsuwan, S., Riemann, H. and Cliver, D.O. (2001) Reduction of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella Typhimurium* in artificially contaminated alfalfa seeds and mung beans by fumigation with ammonia. *J Food Prot.*, 64: 1817-1819
- 110) Himathongkham, S. and Riemann, H. (1999) Destruction of *Salmonella Typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* in chicken manure by drying and/or gassing with ammonia. *FEMS Microbiology Letters*, 171: 179-182
- 111) Himathongkham, S., Riemann, H., Bahari, S., Nuanualsuwan, S., Kass, P. and Cliver, D. O. (2000) Survival of *Salmonella typhimurium* and *Escherichia coli* O157:H7 in poultry manure and manure slurry at sublethal temperatures. *Avian Diseases*, 44: 853-860
- 112) Hinton, M. and Linton, A. H. (1982) The survival of multi-antibacterial drug-resistant *Escherichia coli* and *Salmonella Typhimurium* in stored static slurry from a veal calf unit. *J. Hyg. (Lond)*, 88: 557-565
- 113) Hogan, J., Smith, K. L. (2003) Coliform mastitis. *INRA, EDP Sciences*, 34: 507-519
- 114) 本多勝男 (1999) 家畜ふんの堆肥化処理ハウス. 畜産の研究, 53: 193-198
- 115) 堀江 進・柳田恭彦・佐伯和昭・平石 明・張 娟娟 (1985) 低温性大腸菌群細菌 *Rahnella aquatilis* の山岳土壌における分布. 食品衛生学雑誌, 26: 573-578
- 116) 細田紀子 (1998) 乳房炎に有効 —発酵堆肥の敷料利用. *Dairyman*, 48: 80-81
- 117) 細田紀子・吉川清人・渡辺工一・岡本達也 (1996) 環境性乳房炎の防除法の検討. 獣医畜産新報, 49: 101-104
- 118) 細田紀子・渡辺工一 (1997) 環境性乳房炎の予防. 畜産の研究, 51: 290-294
- 119) Hutchison, M. L., Walters, L. D., Avery, S. M., Munro, F. and Moore, A. (2005) Analyses of livestock production, waste storage, and pathogen levels and prevalences in farm manures.

- 120) Hutchison, M. L., Walters, L. D., Avery, S. M., Synge, B. A. and Moore, A. (2004) Levels of zoonotic agents in british livestock manures. *Letters in Applied Microbiology*, 39: 207-214
- 121) 伊吹俊彦・畠中哲也・斉藤雅典・佐々木泰弘・菜又民 (1996) 天井クレーン型堆肥自動切り返し装置および戻し堆肥利用を特徴とする堆肥化施設の性能. 農林水産省草地試験場草地飼料研究成果最新情報, No. 11: 105-106
- 122) Irma, A. H., Rivera, N. G. and Colwell, R. R. (2004) 生きているが培養できない微生物の疫学上の重要性. 培養できない微生物たち-自然環境中の微生物の姿, 281-302
- 123) Ishii, K., Fukui, M., and Takii, S. (2000) Microbial succession during a composting process as evaluated by denaturing gradient gel electrophoresis. *J. Appl. Microbiol.*, 89: 768-777
- 124) Islam, M., Doyle, M. P., Phatak, S. C., Millner, P. and Jiang, X. (2004) Persistence of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 in soil and on leaf lettuce and parsley grown in fields treated with contaminated manure composts or irrigation water. *J Food Prot.*, 67: 1365-1370
- 125) Islam, M., Morgan, J., Doyle, M. P. and Jiang, X. (2004) Fate of *Escherichia coli* O157:H7 in manure compost-amended soil and on carrots and onions grown in an environmentally controlled growth chamber. *J Food Prot.*, 67: 574-578
- 126) 一色賢司 (2000) 有害微生物除去の概念. 有害微生物管理技術 第 I 巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP, 202-208
- 127) Itoh, Y., Sugita-Konishi, Y., Kasuga, F., Iwaki, M., Hara-Kudo, Y., Saito, N., Noguchi, Y., Konuma, H. and Kumagai, S. (1998) Enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 present in radish sprouts. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64: 1532-1535
- 128) 伊藤嘉典・安川和徳・栗飯原景昭・中美治子・吉田企世子・小西良子・熊谷進 (2000) 湯がきによる市販野菜汚染細菌の死滅に関する研究. *J. Antibact. Antifung. Agents*, 28: 357-363
- 129) 伊藤武 (2000) 腸管出血性大腸菌 O157 感染症. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ 5, 174-189
- 130) 伊豫田淳・寺嶋淳・和田昭仁・泉谷秀昌・田村和満・渡辺治雄 (2000) 腸管出血性大腸菌の分子疫学. 日本細菌学雑誌, 55: 29-36
- 131) Jackson, S. G., Goodbrand, R. B., Johnson, R. P., Odorico, V. G., Alves, D., Rahn, K., Wilson, J. B., Welch, M. K. and Khakhria, R. (1998) *Escherichia coli* O157:H7 diarrhoea associated with well water and infected cattle on an Ontario farm. *Epidemiol. Infect.*, 120: 17-20
- 132) Jager, E., Ruden, H. and Zesehmar-Lahl, B. (1994) [Composting facilities. 1. Microbiological quality of compost with special regard to disposable diapers] *Zentralbl*

Hyg. Umweltmed, 196: 245-257 (Germany with Eng. Sum.)

- 133) Janisiewicz, W. J., Conway, W. S., Brown M. W., Sapers, G. M., Fratamico, P. and Buchanan, R. L. (1999) Fate of *Escherichia coli* 0157:H7 on fresh-cut apple tissue and its potential for transmission by fruit flies. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65: 1-5
- 134) Jenkins, M. B., Endale, D. M., Schomberg, H. H. and R. R. Sharpe, (2005) Fecal bacteria and sex hormones in soil and runoff from cropped watersheds amended with poultry litter. *Science of Total Environment*, 1-14
- 135) Jiang, X., Islam, M., Morgan, J. and Doyle, M. P. (2004) Fate of *Listeria monocytogenes* in bovine manure-amended soil. *J Food Prot.*, 67: 1678-1681
- 136) Jiang, X., Morgan, J. and Doyle, M. P. (2002) Fate of *Escherichia coli* 0157:H7 in manure-amended soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2605-2609
- 137) Jiang, X., Morgan, J. and Doyle, M. P. (2003a) Thermal inactivation of *Escherichia coli* 0157:H7 in cow manure compost. *J. Food Prot.*, 66: 1771-1777
- 138) Jiang, X., Morgan, J. and Doyle, M. P. (2003b) Fate of *Escherichia coli* 0157:H7 during composting of bovine manure in a laboratory-scale bioreactor. *J. Food Prot.*, 66: 25-30
- 139) Johannessen, G. S., Bengtsson, G. B., Heier, B. T., Bredholt, S., Wasteson, Y. and Rorvik, L. M. (2005) Potential uptake of *Escherichia coli* 0157:H7 from organic manure into crisphead lettuce. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 2221-2225
- 140) Johannessen, G. S., Froseth, R. B., Solemdal, L., Jarp, J., Wasteson, Y. and Rorvik, L. M. (2004) Influence of bovine manure as fertilizer on the bacteriological quality of organic iceberg lettuce. *Journal of applied Microbiology*, 96: 787-794
- 141) Johannessen, G. S., James, C. E., Allison, H. E., Smith, D. L., Saunders, J. R. and McCarthy, A. J. (2005) Survival of a shiga toxin-encoding bacteriophage in a compost model. *FEMS Microbiol. Lett.*, 245: 369-375
- 142) Johnson, J. Y., Thomas, J. E., Graham, T. A., Townshend, I., Byrne, J., Selinger, L. B. and Gannon, V. P. (2003) Prevalence of *Escherichia coli* 0157:H7 and *Salmonella* spp. in surface waters of southern alberta and its relation to manure sources. *Can J Microbiol.*, 49: 326-335
- 143) Judge, N. A., Mason, H. S. and O'Brien, A. D. (2004) Plant cell-based intimin vaccine given orally to mice primed with intimin reduces time of *Escherichia coli* 0157:H7 shedding in feces. *Infection and Immunity*, 72: 165-175
- 144) Kaeberlein, T., Lewis, K., Epstein, S. S. (2002) Isolating "Unculturable" microorganisms in pure culture in a simulated natural environment. *Science*, 296: 1127-1128
- 145) 金澤晋二郎 (2002) 肥効の高い堆肥の製造と新しい腐熟度検定法. 土と微生物, 56: 45-54
- 146) 金磯康雄 (1985) 敷わらに寄生する数種植物病原菌と堆肥化によるそれらの不活化. 徳島県立

- 147) 金子賢一 (2000) 生食用野菜および果物における各種病原体の汚染状況ならびにその対策. 有害微生物管理技術 第I巻 原料・製造・流通環境における要素技術とHACCP, 514-521
- 148) Kaneshiro, T., Nakamura, LK. and Bagby, MO. (1995) Oleic acid transformations by selected strains of *Sphingobacterium thalpophilum* and *Bacillus cereus* from composted manure. *Current Microbiology*, 31: 62-67
- 149) Kasorndorkbua, C., Opriessnig, T., Huang, FF., Guenette, DK., Thomas, PJ., Meng, XJ. and Halbur PG. (2005) Infectious swine hepatitis E virus is present in pig manure storage facilities on united states farms, but evidence of water contamination is lacking. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 7831-7837
- 150) Kearney, T. E., Larkin, M. J. and Levett, P. N. (1993) The effect of slurry storage and anaerobic digestion on survival of pathogenic bacteria. *J Appl. Bacteriol.*, 74: 86-93
- 151) Keene, W. E., McAnulty, J. M., Hoesly, F. C., Williams, L. P. Jr, Hedberg, K., Oxman, G. L., Barrett, T. J., Pfaller, M. A. and Fleming, D. W. (1994) A swimming-associated outbreak of hemorrhagic colitis caused by *Escherichia coli* 0157:H7 and *Shigella sonnei*. *N. Engl. J. Med.*, 331: 579-584
- 152) Keene, W. E., Sazie, E., Kok, J., Rice, D. H., Hancock, D. D., Balan, V. K., Zaho, T. and Doyle, M. P. (1997) An outbreak of *Escherichia coli* 0157:H7 infection traced made from deer meat. *JAMA*, 277: 1229-1231
- 153) Kell, D. B., Laprellyants, A. S., Weichart, D. H., Harwoo, C. and Barer, M. R. (1998) Viability and activity in readily culturable bacteria: a review and discussion of the practical issues, *Antonie van Leeuwenhoek*, 73: 169-187
- 154) Khan, N. A., Jarroll, E. L., Panjwani, N., Cao, Z. and Paget, T. A (2000) Proteases as markers for differentiation of pathogenic and nonpathogenic species of *Acanthamoeba*. *Journal of Clinical Microbiology*, 38: 2858-2861
- 155) Kinde, H., Utterback, W., Takeshita, K. and McFarland, M. (2004) Survival of exotic newcastle disease virus in commercial poultry environment following removal of infected chickens, *Avian Dis.*, 48: 669-674
- 156) 小暮一啓 (1997) 病原細菌の Viable but nonculturable (VBNC) state について. *Microbes and Environments*, 12: 135-145
- 157) 小暮一啓 (1999a) VNC に関する若干の考察と提言. *Microbes and Environments*, 14: 185-189
- 158) 小暮一啓 (1999b) 生きてはいるが培養できない病原細菌に挑む. 科学, 69: 508-516
- 159) 小暮一啓・池本栄子 (1997) 腸管出血性大腸菌 0157 天然河川中の常在性. 日本細菌学雑誌, 52: 601-607
- 160) Kogure, K., Simidu, U., and Taga, N. (1984) An improved direct viable count method for

- aquatic bacteria. *Arch. Hydrobiol.*, 102: 117-122
- 161) Koide, M., Arakaki, N. and Saito, A. (2001) Distribution of *Legionella longbeachae* and other *Legionellae* in Japanese potting soils. *J. Infect. Chemother.*, 7: 224-227
- 162) 小久保彌太郎 (2000) 食肉および食肉製品の微生物危害因子とその制御法. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ5, 52-73
- 163) 小久保彌太郎 (2000) 食品媒介リステリア症. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ5, 205-220
- 164) Kudva, I. T., Blanch, K. and Hovde, C. J. (1998) Analysis of *Escherichia coli* 0157:H7 survival in ovine or bovine manure and manure slurry. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64: 3166-3174
- 165) Kudva, I. T., Hatfield, P. G. and Hovde, C. J. (1995) Effect of diet on the shedding of *Escherichia coli* 0157:H7 in a sheep model. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61: 1363-1370
- 166) Kudva, I. T., Hatfield, P. G. and Hovde, C. J. (1997) Characterization of *Escherichia coli* 0157:H7 and other shiga toxin-producing *E. coli* serotypes isolated from sheep. *J. Clin. Microbiol.*, 35: 892-899
- 167) 黒川顕・谷佳津治・那須正夫 (1997) In situ PCR 法による腸管出血性大腸菌の検出. 日本細菌学雑誌, 52: 513-518
- 168) Kwak, W. S., Huh, J. W. and McCaskey, T. A. (2005) Effect of processing time on enteric bacteria survival and on temperature and chemical composition of broiler poultry litter processed by two methods. *Bioresource Technology*, 96: 1529-1536
- 169) Lafond, S., Pare, T., Diné, H., Schnitzer, M., Chambers, J. R. and Jaouich, A. (2002) Composting duck excreta enriched wood shavings: C and N transformations and bacterial pathogen reductions. *J. Environ. Sci. Health B*, 37: 173-186
- 170) Landry, E. F., Vaughn, J. M. and Penello, W. F. (1980) Poliovirus retention in 75-cm soil cores after sewage and rainwater application. *Appl. Environ. Microbiol.*, 40: 1032-1038
- 171) Laruey, F. J., Yanke, L. J., Miller, J. J. and McAllister, T. A. (2003) Fate of coliform bacteria in composted beef cattle feedlot manure. *Published in J. Environ. Qual.*, 32: 1508-1515
- 172) Lasaridi, K., Protopapa, I., Kotsou, M., Pilidis, G., Manios, T. and Kyriacou, A. (2005) Quality assessment of composts in the greek market: The need for standards and quality assurance. *Journal of Environmental Management*, 1-8
- 173) Lemunier, M., Francou, C., Rousseaux, S., Houot, S., Dantigny, P., Piveteau, P. and Guzzo, J. (2005) Long-Term survival of pathogenic and sanitation indicator bacteria in experimental biowaste composts. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 5779-5786
- 174) Ley, V., Higgins, J. and Fayer, R. (2002) Bovine enteroviruses as indicators of recalc

- contamination. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 3455-3461
- 175) Lihono, M. A., Mendonca, A. F., Dickson, J. S. and Dixon, P. M. (2003) A predictive model to determine the effects of temperature, sodium pyrophosphate, and sodium chloride on thermal inactivation of starved *Listeria monocytogenes* in pork slurry. *J. Food prot.*, 66: 1216-1221
- 176) Little, C., Roberts, D., Youngs, E. and Louvois, J. (1999) Microbiological quality of retail imported unprepared whole lettuces: a PHLS food working group study. *J. Food Protection.*, 62: 325-328
- 177) Lu, J., Sanchez, S., Hofacre, C., Maurer, J. J., Harmon, B. G. and Lee, M. D. (2003) Evaluation of broiler litter with reference to the microbial composition as assessed by using 16S rRNA and functional gene markers. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69: 901-908
- 178) Lund, B., Jensen, V. F., Have, P. and Ahring B. (1996) Inactivation of virus during anaerobic digestion of manure in laboratory scale biogas reactors. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 69: 25-31
- 179) Lung, A. J., Lin, C. M., Kim, J. M., Marshall, M. R., Nordstedt, R., Thompson, N. P. and Wei, C. I. (2001) Destruction of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enteritidis* in cow manure composting. *J. Food Prot.*, 64: 1309-1314
- 180) Mahon, B., Ponka, A., Hall, W. N., Komatsu, K., et al. (1997) An international outbreak of *Salmonella* infections caused by alfalfa sprouts grown from contaminated seeds. *J. Infect. Dis.*, 175: 876-882
- 181) Makawi, A. A. M. (1973) The survival of *Salmonella* in compost prepared with straw of different plants and sewage sludge. *Zbl. Bakt. Abt.*, 128: 203-208
- 182) Malik, Y. S., Randall, G. W. and Goyal, S. M. (2004) Fate of *Salmonella* following application of swine manure to tile-drained clay loam soil. *J. Water Health.*, 2: 97-101
- 183) Malkaw, H. I. and Mohammad, M. J. (2003) Survival and accumulation of microorganisms in soils irrigated with secondary treated wastewater. *J. Basic Microbiol.*, 43: 47-55
- 184) Martyniuk, S. and Myskow, W. (1977) Development of some groups of microorganisms in liquid cattle manure and farmyard manure during their fermentation. *Acta Microbiol. Pol.*, 26: 213-220
- 185) 丸山 務 (2000) 最近のわが国における細菌性食中毒とその他の経口感染症. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ 5, 126-138
- 186) Mascher, F., Hase, C., Moenne-Loccoz, Y. and Defago, G. (2000) The viable-but-nonculturable state induced by abiotic stress in the biocontrol agent *Pseudomonas fluorescens* CHA0 does not promote strain persistence in soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66: 1662-1667

- 187) 松口龍彦 (2005) 土壤病害と土壤管理. 環境保全型農業大辞典② 総合防除・土壤病害対策
農文協編, 39-50
- 188) Matveev, K. I., Solov'ev, S. V. and Volkova, Z. M. (1957) [Clostridium tetani soil and
tetanus morbidity.] *Zh Mikrobiol Epidemiol Immunobiol*, 28: 360-365
- 189) Maule, A. (1997) Survival of the verotoxigenic strain *E. coli* 0157:H7 in laboratory -
scale microcosms, In: Coliforms and *Escherichia coli* - Problems or Solutions?
(Ed. Kay, D. and Frickler, C.) pp-61-65. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- 190) Maule, A. (2000) Survival of verocytotoxigenic *Escherichia coli* 0157 in soil, water and
on surfaces. *J. Appl. Microbiol.*, 88: 71S-78S
- 191) McDougald, D., Rice, S. A., Weichert, D. and Kjelleberg, S. (1998) Nonculturability:
adaptation or debilitation? *FEMS Microbiology. Ecology*, 25: 1-9
- 192) McMurtry, S. M., Coyne, M. S. and Perfect, E. (1998) Fecal coliform transport through intact
soil blocks amended with poultry manure. *J. Environ. Qual.*, 27: 86-92
- 193) Michino, H., Araki, K., Minami, S., Nakayama, T., Ejima, Y., Hiroe, K., Tanaka, H., Fujita, N.,
Usami, S., Yonekawa, M., Sadamoto, K., Takaya, S. and Sskai, N. (1998) Recent outbreaks of
infections caused by *Escherichia coli* 0157:H7 in Japan. In: *Escherichia coli* 0157:H7
and Other Shiga Toxin-Producing *E. coli* Strains. (ed., Kaper, J. B. and O'Brien, A. D.)
pp. 73-81. ASM Press, Washington.
- 194) Michino, H. and Otsuki, K. (2000) Risk factors in causing outbreaks of food-borne illness
originating in school lunch facilities in Japan. *J. Vet. Med. Sci.*, 62: 557-560
- 195) Miller, J. J., Beasley, B. W., Yanke, L. J., Larney, F. J., McAllister, T. A. and Olson, B. M.
(2003) Bedding and seasonal effects on chemical and bacterial properties of feedlot
cattle manure. *J. Environ. Qual.*, 32: 1887-1894
- 196) 湊 啓子・田村忠・前田善夫・塚本達 (2000) 牛ふん堆肥化過程における石炭窒素の大腸菌殺
菌効果. 北海道立新得畜産試験場生産技術部環境資料科,
- 197) 湊 啓子・田村忠・前田善夫 (2001) 石灰窒素の添加が牛ふんの堆肥化および大腸菌の消長に
及ぼす影響. 北海道立畜産試験場研究報告, 24: 11-17
- 198) Monteith, H. D., Shannon, E. E. and Derbyshire, J. B. (1986) The inactivation of a bovine
enterovirus and a bovine parvovirus in cattle manure by anaerobic digestion, heat
treatment, gamma irradiation, ensilage and composting. *J. Hyg. (Lond)*, 97: 175-184
- 199) Morgan, G. M., Newman, C. and Palmer, S. R. et al (1988) First recognized community outbreak
of haemorrhagic colitis due to verotoxin-producing *Escherichia coli* 0157:H7 in the UK.
Epidemiol. Infect., 101: 83-91
- 200) 森 達摩・崎元道男 (1999) 大腸菌死滅を目的とした間欠通気による牛糞の高温発酵堆肥化.
大阪府立農林技術センター研究報告, 35: 60-63

- 201) 森地敏樹 (2003) 食品中の損傷菌の特徴と検出. 月刊 海洋, 33: 56-64
- 202) Mote, C. R., Emerton, B. L., Sallison, J., Dowlen, H. H. and Oliver, S. P. (1988) Survival of coliform bacteria in static compost piles of dairy waste solids intended for free stall bedding. *J. Dairy Sci.*, 71: 1676-1681
- 203) Mukherjee, A., Speh, D., Dyck, E. and Diez-Gonzalez, F. (2004) Preharvest evaluation of coliforms, *Escherichia coli*, *Salmonella*, and *Escherichia coli* O157:H7 in organic and conventional produce grown by minnesota farmers. *J Food Prot.*, 67: 894-900
- 204) Murinda, S. E., Nguyen, L. T., Nam, H. M., Almeida, R. A., Headrick, S. J. and Oliver, S. P. (2004) Detection of sorbitol-negative and sorbitol-positive shiga toxin-producing *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter jejuni*, and *Salmonella* spp. in dairy farm environmental samples. *Foodborne Pathogens Dis.*, 1: 97-104
- 205) Muyzer, G., Waal, E. and Uitterlinden, A. (1993) Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified gene coding for 16S rRNA. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 695-700
- 206) 長野県南信農業試験場 (1997) : 石灰窒素による牛ふん堆肥の腐熟促進と環境浄化効果, 牛ふん堆肥の腐熟促進と環境浄化効果試験成績報告書
- 207) 長尾洋昌・松井英則 (2000) 免疫磁気分離法による大腸菌 O157 の検出法. 有害微生物管理技術 第Ⅱ巻, 493-496
- 208) 仲西寿男 (2000) サルモネラ食中毒. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ5. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ5, 155-173
- 209) 中澤宗生 (2001) 牛の腸管出血性大腸菌O157に関する最近の研究動向. 防菌防黴, 29: 697-705
- 210) Neill, M. A. (1994) E. coli O157: H7 time capsule: what did we know and when did we know it? *Dairy. Food Environ. Sanit.*, 14: 374-377
- 211) Nguz, K, Shindano, J., Samapundo, S. and Huyghcbacrt, A. (2004) Microbiological evaluation of fresh-cut organic vegetables produced in zambia. *Food Control.*, 16: 623-628
- 212) Nierman, WC., Pain, A., Anderson, MJ., Wortman, JR., Kim, HS…… (2005) Genomic sequence of the pathogenic and allergenic filamentous fungus *Aspergillus fumigatus*. *Nature*, 438: 1092-1093
- 213) 日本施設園芸協会 (2003) 生鮮野菜衛生管理ガイドー生産から消費までー. 日本施設園芸協会, 2003年3月, <http://www.maff.go.jp/soshiki/seisan/yasai/yasai.html>
- 214) 西尾道德 (2005) 病原体クリプトスポリジウムによる汚染. 農業と環境汚染ー日本と世界の土壤環境政策と技術ー, 120-121
- 215) 農林水産省消費・安全局 (2005) 『食品安全のためのGAP』策定・普及マニュアル (初版) pp. 126
- 216) 農林水産省 (2005) 野菜の衛生管理について. 農林水産省ホームページ www.maff.go.jp/soshiki/seisan/yasai/yasai.html

- 217) Novicki, T. J., Daly, J. A., Mottice, S. L. and Carroll, K. C. (2000) Comparison of sorbitol MacConkey agar and a two-step method which utilizes enzyme-linked immunosorbent assay toxin testing and a chromogenic agar to detect and isolate enterohemorrhagic *Escherichia coli*, *J. Clin. Microbiol.*, 38: 547-551
- 218) 小田隆弘 (1998) 福岡市における腸管出血性大腸菌 0157 等による食中毒と食品からの検出. *J. Antibact. Antifung. Agents*, 26-1: 19-24
- 219) 小川益男 (他) (1980) 家畜ふん尿投入土壌にみられる原虫と大腸菌群の消長 (英文) Rise and fall of protozoa and coliform bacteria in soil mixed with livestock excreta. *日本公衆衛生雑誌*, 27: 229-236
- 220) Ogino, A., Koshikawa, H., Nakahara, T. and Uchiyama, H. (2001) Succession of microbial communities during a biostimulation process in evaluated by DGGE and clone library analyses. *J. Appl. Microbiol.*, 91: 625-635
- 221) 小倉寛典・二宮敬和・種田茂子 (1976) 土壌病原菌の腐生生活に関する研究 第7報 *Fusarium oxysporum* および *Rhizoctonia solani* の腐生競合力. 高知大学学術研究報告 農学, 25: 105-115
- 222) Ohno, M., Shiratori, H., Mie, J. P. and Saitoh, Y. (2000) *Symbiobacterium thermophilum* gen. nov., a symbiotic thermophile that depends on co culture with a bacillus strain for growth. *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.*, 50: 1829-1832
- 223) 岡部勝美 (2000) 生食野菜の安全性管理. 有害微生物管理技術 第I巻 原料・製造・流通環境における要素技術とHACCP, 240-246
- 224) Olivain, C., Humbert, C., Nahalkoma, J., Fatehi, J., L'Haridon, F. and Alabouvette, C. (2006) Colonization of tomato root by pathogenic and nonpathogenic *Fusarium oxysporum* strains inoculated together and separately into the soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72: 1523-1531
- 225) Oliver, J. D. (2004) 生きているが培養できないバクテリアの公衆衛生上の重要性. 培養できない微生物たち-自然環境中の微生物の姿, 259-280, 学会出版センター, 東京
- 226) 大西由紀子・日佐和夫 (2000) 生食用野菜の安全性管理 -農場における野菜生産を中心として. 有害微生物管理技術 第I巻 原料・製造・流通環境における要素技術とHACCP, 247-252
- 227) Oron, G., Armon, R., Mandelbaum, R., Manor, Y., Campos, C., Gillerman, L., Salgot, M., Gerba, C., Klein, I. and Enriquez, C. (2001) Secondary wastewater disposal for crop irrigation with, minimal risks. *Water Sci. Technol.*, 43: 139-146
- 228) Pancorbo, O. P., Bitton, G., Farrah, S. R., Gifford, G. E. and Overman, A. R. (1988) Poliovirus retention in soil columns after application of chemical and polyelectrolyte-conditioned dewatered sludges. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54: 118-123
- 229) Panutdaporn, N., Chongsa-nguan, M., Nair, G. B., Ramamurthy, T., Yamasaki, S., Chaisri, U.,

- Tongtawe, P., Eampokalarp, B., Tapchaisri, P., Sakolvaree, Y., Kurazono, H., Thein, W. B., Hayashi, H., Takeda, Y., Chaicumpa, W. (2004) Genotypes and phenotypes of shiga toxin producing-*Escherichia coli* isolated from healthy cattle in thailand. *Journal of Infection*, 48: 149-160
- 230) Park, G. W. and Diez-Gonzalez, F. (2003) Utilization of carbonate and ammonia-based treatments to eliminate *Escherichia coli* 0157:H7 and *Salmonella typhimurium* DT104 from cattle manure. *Journal of Applied Microbiology*, 94: 675-685
- 231) Parker, W. F. and Mee, B. J. (1982) Survival of *Salmonella adelaide* and fecal coliforms in coarse sands of the swan coastal plain, western australia, *Appl. Environ. Microbiol.*, 43: 981-986
- 232) Paunio, M., Pebody, R., Keskimäki, M., Kokki, M., Ruutu, P., Oinonen, S., Vuotari, V., Siitonen, A., Lahti, E. and Leinikki, P. (1999) Swimming-associated outbreak of *Escherichia coli* 0157:H7. *Epidemiol. Infect.*, 122: 1-5
- 233) Pedersen, J. P. and Jacobsen, C. S. (1993) Fate of *Enterobacter cloacae* JP120 and *Alcaligenes eutrophus* AEO106 (pR0101) in Soil during Water Stress: Effects on culturability and viability. *Appl. Environ. Microbiol.*, 5: 1560-1564
- 234) Pedro, M. S., Haruta, S., Hazaka, M., Shimada, R., Yoshida, C., Hiura, K., Ishii, M. and Igarashi, Y. (2001) Denature gradient gel electrophoresis analysis of microbial community from field-scale composter. *J. Biosci. Bioeng.*, 91: 159-165
- 235) Pell, A. N. (1997) Manure and microbes: public and animal health problem? *J. Dairy Sci.*, 80: 2673-2681
- 236) Pera, A., Vallini, G., Frassinetti, S. and Cecchi, F. (1991) Co-composting for managing effluent from thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. *Environmental Technology*, 12: 1137-1145
- 237) Pereira-Neto, J. T., Stentiford, E. I. and Smith, D. V. (1986) Survival of fecal indicator micro-organisms in refuse/sludge composting using the aerated static pile system. *Waste Management & Research*, 4: 397-406
- 238) Picard-Bonnaud, F., Cottin, J. and Carbonnelle, B. (1989) Persistence of *Listeria monocytogenes* in three sorts of soil. *Acta Microbiol. Hung.*, 36: 263-267
- 239) Pietronave, S., Fracchia, L., Rinaldi, M. and Martinotti, M. G. (2004) Influence of biotic and abiotic factors on human pathogens in a finished compost. *Water Research*, 38: 1963-1970
- 240) Placha, I., Venglovsky, J., Sasakova, N. and Svoboda, I. F. (2001) The effect of summer and winter seasons on the survival of *Salmonella typhimurium* and indicator micro-organisms during the storage of solid fraction of pig slurry. *Journal of Applied Microbiology*,

- 241) Plym-Forsshell, L. (1995) Survival of salmonellas and ascaris suum eggs in a thermophilic biogas plant. *Acta Vet. Scand.*, 36: 79-85
- 242) Ponka, A., Andersson, Y., Siitonen, A., de Jong, B., Jahkola, M., Haikala, O., Kuhmomen, A. and Pakksala, P. (1995) *Salmonella* in alfalfa sprouts. *Lancet*, 345: 462-463
- 243) Porter, J., Mobbs, K., Hart, C. A., Saunders, J. R., Pickup, R. W. and Edwards, C. (1997) Detection, distribution and probable fate of *Escherichia coli* 0157 from asymptomatic cattle on a dairy farm. *Journal of Applied Microbiology*, 83: 297-306
- 244) Pourcher, A. M., Morand, P., Picard-Bonnaud, F., Billaudel, S., Monpoeho, S., Federighi, M., Ferre, V. and Moguedet, G. (2005) Decrease of enteric micro-organisms from rural sewage sludge during their composting in straw mixture. *Journal of Applied Microbiology*, 99: 528-539
- 245) Ramos, M. C., Quinton, J. N. and Tyrrel, S. F. (2006) Effects of cattle manure on erosion rates and runoff water pollution by faecal coliforms. *Journal of Environmental Management*, 78: 97-101
- 246) Rao, J. R., Nelson, D., Lafferty, N., Moore, J. E., Millar, B. C., Xu, J. and Watabe, M. (2003) Biohazards and ecotoxicological considerations of landspreading of spent compost wastes. *Commun. Appl. Biol. Sci., Ghent University*, 68: 885-892
- 247) Redlinger, T., Graham, J., Corella-Barud, V. and Avitia, R. (2001) Survival of fecal coliforms in dry-composting toilets. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67: 4036-4040
- 248) Rhee, S. K., Jeon, C. O., Bae, J. W., Kim, K., Song, J. J., Kim, J. J., Lee, S. G., Kim, H. I., Hong, S. P., Choi, Y. H., Kim, S. M. and Sung, M. H. (2002) Characterization of symbiobacterium toebii. an obligate commensal thermophile isolated from compost. *Extremophiles*, 1: 57-64
- 249) Riley, L. W., Remis, R. S., Helgersson, S. D., McGee, H. B., Wells, J. G. and Davis, R. J. et al. (1983) Hemorrhagic colitis associated with a rare serotype. *N. Engl. J. Med.*, 308: 681-685
- 250) Rogers, A. L. and Beneke, E. S. (1964) Human pathogenic fungi recovered from brasilian soil. *Mycopathol Mycol Appl.*, 31:22: 15-20
- 251) Rude, R. A., Jacson, G. J., Bier, J. W., Sawyer, T. K. and Risty, N. G. (1984) Survey of fresh vegetables for nematodes, amoebae, and *Salmonella*. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 67: 613-615
- 252) Russell, J. B. and Diez-Gonzalez, F. (1998) The effects of fermentation acids on bacterial growth. *Advance in Microbial Physiology*, 39: 205-234
- 253) Rzezutka, A. and Cook, N. (2004) Survival of human enteric viruses in the environment and food. *FEMS Microbiology Reviews*, 28: 441-453
- 254) Sahlstrom, L. (2003) A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants. *Bioresource Technology*, 87: 161-166

- 255) Saini, R., Halverson, L. J. and Lorimor, J. C. (2003) Rainfall timing and frequency influence on leaching of *Escherichia coli* R52G through soil following manure application. *J. Environ. Qual.*, 32: 1865-1872
- 256) 斎藤雅典 (2002) 講座 土壌微生物と物質循環 (3) 家畜排泄物の処理・利用に微生物を活用できるか?. 日本土壌肥科学雑誌, 73: 453-458
- 257) 坂口芳輝 (1998) 平成 8 年度土壌汚染事例及び対応状況に関する調査結果の概要 (一有害廃棄物処理最前線). *Indust (いんだすと)*, 13: 11-16
- 258) Sako, N., Yaegashi, H. and Yang, M-K. (2003) Molecular Biology of Functional Regulation in Plant and Microbe. *Proceedings of the Japan/Taiwan Symposium January 27-28, 2003, Saga University, Saga, Japan*, 187-194
- 259) Sanada, I. and Nishida, S. (1965) Isolation of clostridium tetani from soil. *Journal of Bacteriology*, 89: 626-629
- 260) Sargeant, J. M., Hafter, D. J., Gillespie, J. R., Oberst, R. D. and Flood, S. J. (1999) Prevalence of *Escherichia coli* 0157:H7 in white-tailed deer sharing rangeland with cattle. *J. Am. Vet. Med. Assoc. JAVMA*, 215: 792-794
- 261) Sarosi, G. A. and Serstock, D. S. (1976) Isolation of *Blastomyces dermatitidis* from pigeon manure. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 114: 1179-1183
- 262) Sata, S., Osawa, R., Asai, Y. and Yamai, S. (1999) Growth of starved *Escherichia coli* 0157 cells in selective and non-selective media. *Microbiol. Immunol.*, 43: 217-227
- 263) Schlech, W. F. 3rd. (1984) New perspectives on the gastrointestinal mode of transmission in invasive *Listeria monocytogenes* infection. *Clin. Invest. Med.*, 7: 321-324
- 264) Sciancalepore, V., Colangelo, M., Sorlini, C. and Ranalli, G. (1996) Composting of effluent from a new two-phases centrifuge olive mill microbial characterization of the compost. *Toxicol. Environ. Chem.*, 55: 145-158
- 265) 関根大正 (2000) 小型球形ウイルス感染症 (SRSV). HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ 5, 221-235
- 266) Shere, J. A., Bartlett, K. J. and Kaspar, C. W. (1998) Longitudinal study of *Escherichia coli* 0157:H7 dissemination on four dairy farms in wisconsin. *Appl. Environ. Microbio.*, 64: 1390-1399
- 267) 芝崎勲 (1998) 腸管出血性大腸菌 (志賀毒素産生性大腸菌) 0157:H7 の制御. 防菌防黴, 26: 371-383
- 268) 芝崎 勲 (2000) 腸管出血性大腸菌 0157 の制御技術の展望. HACCPにおける微生物危害と対策 食品保全研究シリーズ 5, 109-124
- 269) 茂木幸夫 (2000) 食品の有害微生物の実態とその防除のための基本的知識. 有害微生物管理技術 第 I 巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP, 163-167

- 270) 篠田純男 (1996) 腸管出血性大腸炎—大腸菌 0157:H7 を中心に—. 防菌防黴, 24: 701-706
- 271) 篠原 温 (2000) 野菜種苗生産の現場とその防疫. 有害微生物管理技術 第 I 巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP, 232-235
- 272) 篠原 温 (2000) 野菜種子生産の実態と微生物汚染の防除. 有害微生物管理技術 第 I 巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP, 236-239
- 273) 椎葉 究・神前健・松本聰 (2003) 豚フン堆肥の品質評価についての提案. 日本土壌肥科学雑誌, 第 74 巻 第 3 号: 339-342
- 274) Skliar, T. V., Krysenko, A. V., Gavriliuk, V. G. and Vinnikov, A. I. (1998) [A comparison of the developmental characteristics of neisseria gonorrhoeae and staphylococcus aureus cultures on nutrient media of different compositions] *Mikrobiol. Z.*, 60: 25-30
- 275) Soares, H. M., Cardenas, B., Weir, D. and Switzenbaum, M. (1995) Evaluating pathogen regrowth in biosolids compost. *BioCycle*, 36: 70-76
- 276) Solomon, E. B., Yaron, S. and Matthews, K. R. (2002) Transmission of *Escherichia coli* 0157:H7 from contaminated manure and irrigation water to lettuce plant tissue and its subsequent internalization. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 397-400
- 277) 染谷 孝 (1997) 土壌微生物の生態とその新しい研究手法. 日本微生物学会誌, 47: 59-62
- 278) 染谷 孝 (1999) 土中の微生物、食品危害微生物ハンドブック (清水潮・駒形和男・田中芳一・中西寿男・那須正夫・藤井建夫 編). pp. 20-30. サイエンスフォーラム 東京,
- 279) Someya, T., Gong, C. and Inoue, K. (2003) :Recent topics on the biosafety control of composting. *Proceedings of the Japan/Taiwan Symposium January 27-28, 2003, Saga University, Saga, Japan.* 187-194
- 280) 染谷 孝・井上興一 (2003) 堆肥施用と病原菌汚染. 農業技術体系. 土壌肥料編 農文協 東京, 14: 64 の 84-99
- 281) 染谷 孝・犬伏和之・山本啓之・加藤憲二 (1999) 土壌水圏における Viable but nonculturable (VBNC) 微生物の解析手法の進歩と課題. 土と微生物, 53: 45-51
- 282) 染谷 孝・王晓丹・ゴン春明・越田淳一・中川秀明・田中智佳子・石橋正文・横堀加奈里・井上興一 (2003) 蛍光染色による土壌・堆肥中の特異的微生物検出技術. 土と微生物, 57: 115-123
- 283) Stout, W. L., Pachepsky, Y. A., Shelton, D. R., Sadeghi, A. M., Saporito, L. S. and Sharpley, A. N. (2005) Runoff transport of faecal coliforms and phosphorus released from manure in grass buffer conditions. *Letters in Applied Microbiology*, 4: 230-234
- 284) Straub, T. M., Pepper, I. L. and Gerba, C. P. (1992) Persistence of viruses in desert soils amended with anaerobically digested sewage sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58: 636-641
- 285) Straub, T. M., Pepper, I. L. and Gerba C. P. (1993) Hazards from pathogenic microorganisms in land-disposed sewage sludge. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 132: 55-91

- 286) Strauch, D. (1987) Microbiological specification of disinfected compost, In: Compost: Production, Quality and Use, 210-229. *Elsevier Applied Science, Barking, UK*
- 287) Strauch, D. (1988) [Disease agents in feces and their epidemiologic significance] *Tierarztl Prax Suppl*, 3: 21-27
- 288) Strauch, D. (1991) Survival of Pathogenic micro-organisms and parasites in excreta, manure and sewage sludge. *Rev. Sci. Tech.*, 10: 813-346
- 289) Strauch, D. and Ballarini, G. (1994) Hygienic aspects of the production and agricultural use of animal wastes. *Zentralbl Veterinarmed B.*, 41: 176-228
- 290) 杉山芳宏 (2004) 腸管出血性大腸菌 O157:H7 の土壌での生存に関する疫学研究. 美作大学・美作大学短期大学部紀要, 49: 27-29
- 291) Sung, M. H., Kim, J. W., Bae, S. K., Rhee, C. O., Kim, J. J., Kim, S. P., Hong, S. G., Yooh, Y. H., Park, Y. H. and Baek, D. H. (2002) *Geobacillus toebii* sp. nov., a novel thermophilic bacterium isolated from hay compost. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 52: 2251-2255
- 292) Swerdlow, D. L., Woodruff, B. A., Brady, R. C., Griffin, Tippen, P. M. S., Donnell, H. D. Jr., Geldreich, E., Payne, B. J., Meyer, A. Jr. and Wells, J. G. (1992) A waterborne outbreak in missouri of *Escherichia coli* O157:H7 associated with bloody diarrhea and death. *Ann. Intern. Med.*, 15: 812-819
- 293) 高石斌夫・高橋克夫 (1995) 大腸菌群の土壌への吸着. 木更津工業高等専門学校紀要, 28: 71-74
- 294) 武間亮香・丸高ゆう子・前田拓也・亀井正治・高麗寛紀 (2000) 病原性細菌を保有するイエバエ (*Musca domestica*) と感染症伝播の関連性. *J. Antibact. Antifung. Agents*, 28-9: 553-559
- 295) Tamasi, G. (1981) Factors influencing the survival of pathogenic bacteria in soils, *Acta Vet Acad Sci Hung.*, 29: 119-126
- 296) Tanaka, Y., Yoshimitsu, M., Yamaguchi, N., Tani, K. and Nasu, M. (1999) Occurrence of *Escherichia coli* O157:H7 in river water determined by flow cytometry. *Microbes and Environments*, 13: 77-83
- 297) 谷佳津治・那須正夫 (1999) 河川水中の大腸菌 O157. *Microbes and Environments*, 14: 101-105
- 298) 谷佳津治・那須正夫 (2001) 毒素・薬毒物と中毒 2 病原性大腸菌. *科学と生物*, 39: 554-558
- 299) 谷佳津治・山口進康・那須正夫 (1997) 微生物生態学の手法に見る 90 年代の進展. *Microbes and Environments*, 12: 41-56
- 300) Temple, K. L., Camper, A. K. and McFeters, G. A. (1980) Survival of two enterobacteria in feces buried in soil under field conditions, *Appl. Environ Microbiol.*, 40: 794-797
- 301) Thurston-Enriquez, J. A., Gilley, J. E. and Eghball, B. (2005) Microbial quality of runoff following land application of cattle manure and swine slurry. *J. Water Health.*, 3: 157-171
- 302) Tiscornia, S., Lupo, S., Korenko, V. and Bettucci, L. (2005) Fungi and nematodes occurring in different composts used in uruguayan agriculture. *J. Environ. Biol.*, 26: 609-614

- 303) 土佐光司・平田強・竹馬大介・古畑勝則・福山正文 (1997) 下痢原性大腸菌の紫外線による不活化と光回復. 水環境学会誌, 20-9: 610-615
- 304) Trochimchuk, T., Fotheringham, J., Topp, E., Schraft, H. and Leung, K. T. (2003) A comparison of DNA extraction and purification methods to detect *Escherichia coli* O157:H7 in cattle manure. *Journal of Microbiological Methods*, 54: 165-175
- 305) Tsuji, O. V., Hernandez, A. R., Barbabosa, I. M., Narciso, P., Marin, M., Zavala, J. T. and Torres, A. P. (1996) [Soil contamination with toxocara sp. eggs in public parks and home gardens from Mexico City]. *Bol. Chil. Parasitol*, 51: 54-58
- 306) Turner, C. (2002) The thermal inactivation of *E. coli* in straw and pig manure. *Bioresource Technology*, 84: 57-61
- 307) Turner, C. and Williams, S. M. (1999) Laboratory-scale inactivation of African swine fever virus and swine vesicular disease virus in pig slurry. *Journal of Applied Microbiology*, 87: 148-157
- 308) Turpin, P. E., Maycroft, K. A., Rowlands, C. L. and Wellington, E. M. (1993) Viable but non-culturable salmonellas in soil. *J. Appl. Bacteriol.*, 74: 421-427
- 309) 上田邦夫 (他) (1982) 発酵下水汚泥が食物病原性菌と他の微生物に及ぼす影響について. 日本土壤肥料学雑誌, 53: 402-408
- 310) 上田成子 (1994) 食中毒起因菌 *Bacillus cereus* に関する生態学的研究-米穀の *B. cereus* の生態学的研究-. 防菌防黴, 22: 77-83
- 311) 上田成子 (2000) 生食用野菜および種子の細菌汚染実態. 有害微生物管理技術 第I巻 原料・製造・流通環境における要素技術とHACCP, 279-290
- 312) 上田成子・勝部泰次・桑原祥浩 (1985) *Bacillus cereus* に関する生態学的研究 (1)-食品、食中毒および環境から分離された *Bacillus cereus* の生化学的性状について-. 防菌防黴, 13: 547-554
- 313) 上田成子・桑原祥浩 (1992) 稲作における *Bacillus cereus* の生態学的研究 (4)-水田土壌、稲、粳、玄米、糠、精白米および精米所空気から分離された *B. cereus* の下痢毒産生性-. 防菌防黴, 20: 255-257
- 314) 上田成子・桑原祥浩 (1996) 国内外産精白米における *Bacillus thuringiensis* について. 防菌防黴, 24: 461-465
- 315) 上田成子・桑原祥浩 (2002) 有機栽培圃場の野菜および有機肥料の衛生細菌学的研究. 防菌防黴, 30: 145-152
- 316) 上田成子・桑原祥浩・勝部泰次 (1988) *Bacillus cereus* に関する生態学的研究 (4)-食品、食中毒および環境から分離された *B. cereus* の下痢毒産生性-. 防菌防黴, 16: 215-223
- 317) 上田成子・半沢孝美・桑原祥浩 (1994) 食品と関連する環境から分離された *Bacillus cereus* の推定嘔吐毒産生性. 防菌防黴, 22: 589-593

- 318) 上田成子・峰野純一・桑原祥浩 (1999) P C R法による食品からのベロ毒素産生性大腸菌の検出法の検討. 防菌防黴, 27: 441-446
- 319) 梅田 勲・大野寛・渡辺康司・田口勝士・小塩静夫・中西寿男・伊東元・高原康光・安形憲一・浅井英樹・若園鎮康・水野拓 (1999) 開発した堆肥発酵槽の断熱効果と油脂添加の効果. 岐阜県畜産試験研究報告, 25: 25-32
- 320) U. S. EPA (1995) A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule. EPA832-B-93-005 <http://www.epa.gov/OWM/mtb/biosolids/503pe> (HTML)
- 321) U. S. EPA (1999) Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. EPA 747-R-98-003 <http://www.epa.gov/oppt/fertilizer.pdf>
- 322) Van Renterghem, B., Huysman, F., Rygole, R. and Verstraete, W. (1991) Detection and prevalence of *Listeria monocytogenes* in the agricultural ecosystem. *J. Appl. Bacteriol.*, 71: 211-217
- 323) Varel, V. H. and Miller, D. L. (2004) Engenol stimulates lactate accumulation yet inhibits volatile fatty acid production and eliminates coliform bacteria in cattle and swine waste. *Journal of Applied Microbiology*, 97: 1001-1005
- 324) Varel, V. H., Miller, D. N. and Berry, E. D. (2006) Incorporation of thymol into corncob granules for reduction of odor and pathogens in feedlot cattle waste. *J. Anim. Sci.*, 84: 481-487
- 325) Vasseur, L., Cloutier, C., Labelle, A., Duff, J.-N., Beaulieu, C. and Ansseau, C. (1996) Responses of indicator bacteria to forest soil amended with municipal sewage sludge from aerated and non-aerated ponds. *Environmental Pollution*, 92: 67-72
- 326) Vaughn, J. M., Landry, E. F. and Thomas, M. Z. (1983) Entrainment of viruses from septic tank leach fields through a shallow, sandy soil aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45: 1474-1480
- 327) Vernozy-Rozand, C., Montet, M. P., Lequerrec, F., Serillon, E., Tilly, B., Bavai, C., Ray-Gueniot, S., Bouvet, J., Mazuy-Cruchaudet, C. and Richard, Y. (2002) Prevalence of verotoxin-producing *Escherichia coli* (VTEC) in slurry, farmyard manure and sewage sludge in France. *Journal of Applied Microbiology*, 93: 473-478
- 328) Vinneras, B., Bjorklund, A. and Jonsson, H. (2003) Thermal composting of faecal as treatment and possible disinfection method - laboratory - scale and pilot - scale studies. *Bioresource Technology*, 88: 47-54
- 329) Vold, L., Klungseth Johansen, B., Kruse, H., Skjerve, E. and Wasteson, Y. (1998) Occurrence of shigatoxinogenic *Escherichia coli* 0157 in norwegian cattle herds. *Epidemiol. Infect.*, 120: 21-28
- 330) Vuorinen, A. H. and Saharinen, M. H. (1997) Evolution of microbiological and chemical

- parameters during manure and straw co-composting drum composting system. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 66: 19-29
- 331) Wachtel, M. R., Whitehand, L. G. and Mandrell, R. E. (2002) Prevalence of *Escherichia coli* associated with a cabbage crop inadvertently irrigated with partially treated sewage wastewater. *J Food Prot.*, 65: 471-475
- 332) Wai, S. N., Moreya, T., Kondo, K., Mitsumi, H. and Amako, K. (1996) Resuscitation of *Vibrio cholerae* O1 strain TSI-4 from a viable but nonculturable state by heat shock. *FEMS Microbiology Letters*, 136: 187-191
- 333) Wang, G. and Doyle, M. P. (1998) Survival of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7 in water. *J. Food Prot.*, 61: 662-667
- 334) Warrner, M., Kuo, K., Williams, L., Adam, B., Langkop, C., Ruden, R., Francis, B. and Haupt, T. (1996) Lake-associated outbreak of *Escherichia coli* O157 - Illinois, 1995. *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 45: 437-444
- 335) Wasteson, Y., Johannessen, G. S., Bruheim, T., Urdahl, A. M., O'Sullivan, K. and Rorvik, L. M. (2005) Fluctuations in the occurrence of *Escherichia coli* O157:H7 on a norwegian farm. *Letters in Applied Microbiology*, 40: 373-377
- 336) Watabe, M., Rao, J. R., Xu, J., Millar, B. C., Ward, R. F. and Moore, J. E. (2004) Identification of novel eubacteria from spent mushroom compost (SMC) waste by DNA sequence typing: ecological considerations of disposal on agricultural land. *Waste Management*, 24: 81-86
- 337) Watanabe, T., Sano, D. and Omura, T. (2002) Risk evaluation for pathogenic bacteria and viruses in sewage sludge compost. *Water Science and Technology*, 46: 325-330
- 338) 渡辺千春・布藤正之・内藤慎吾・谷庸子・藤田耕 (1998) 牛ふんの堆肥化過程における大腸菌の消長と分離菌の性状. 滋賀県畜産技術振興センター研究報告, 5: 27-30
- 339) Weaver, R. W., Entry, J. A. and Graves, A. (2005) Numbers of fecal streptococci and *Escherichia coli* in fresh and dry cattle, horse, and sheep manure. *Can. J. Microbiol.*, 51: 847-851
- 340) Weissburg, W. G., Bams, S. M., Oelletier, D. A. and Lane, D. J. (1991) 16S Ribosomal DNA amplification for phylogenetic study. *J. Bacteriol.*, 173: 697-703
- 341) Wells, J. G., Shipman, L. D., Greene, K. D., Sowers, E. G., Green, J. H. and Cameron, D. N. et al (1991) Isolation of *Escherichia coli* serotype O157:H7 and other shiga-like-toxin producing E. coli from dairy cattle. *J. Clin. Microbiol.*, 29: 985-989
- 342) Welshimer, H. J. (1960) Survival of *Listeria monocytogenes* in soil. *J. Bacteriol.*, 80: 316-320
- 343) Wesley, I. V., Iarson, D. J., Harmon, K. M., Luchansky, J. B. and Schwartz, A. R. (2002) A case report of sporadic ovine *Listerial meningoencephalitis* in Iowa with an overview of

- livestock and human cases. *J. Vet. Diagn. Invest.*, 14: 314-321
- 344) Williams, A. P., Avery, L. M., Killham, K. and Jones, D. L. (2005) Persistence of *Escherichia coli* 0157 on farm surfaces under different environmental conditions. *Journal of Applied Microbiology*, 98: 1075-1085
- 345) Williamson, K. E., Radosevich, M. and Wommack, K. E. (2005) Abundance and diversity of viruses in six dalaware soils, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 3119-3125
- 346) Xu, H., Roberts, N., Singleton, F. L., Attwell, R. W., Grimes, D. J. and Colwell, R. R. (1982) Survival and viability of nonculturable *Escherichia coli* and *Vibrio cholerae* in the estuarine and marine environment. *Microb. Ecol.*, 8: 313-323
- 347) Yamamoto, H., Hashimoto, H. and Ezaki, T. (1996) Study of nonculturable *Legionella pneumophila* cells during multiple-nutrient starvation. *FEMS. Microbiology Ecology*, 20: 149-154
- 348) 山本宏樹 (2000) 輸入野菜の安全性の確保. 有害微生物管理技術 第 I 巻 原料・製造・流通環境における要素技術と H A C C P, 630-637
- 349) You, J., Liang, S., Cao, L., Liu, X. and Han, R. (2006) Nutritive significance of crystalline inclusion proteins of photorhabdus iuminescens in steinernemanematodes. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 55: 178-185
- 350) Yu, H. and Bruno, J. G. (1996) Immunomagnetic-electrochemiluminescent detection of *Escherichia coli* 0157 and *Salmonella typhimurium* in foods and environmental water samples. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62: 587-592
- 351) Zaleski, K. J., Josephson, K. L., Gerba, C. P. and Pepper, I. L. (2005) Potential regrowth and recolonization of salmonellae and indicators in biosolids and biosolid-amended soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71: 3701-3708

6. 海外の肥料に関する規制やリスク評価等に関する現状と動向

環境問題に絡んで肥料についても種々の規制が行われている。その観点は、①肥料生産の際の環境問題であり肥料工業が対応すべきもの、②肥料使用の際に必要な対応に分かれる。現在わが国でも論議されている適正農業規範 (good agricultural practices) とその実現のための綱領 (codes of practices) はこの②に関連している。これとは若干視点が異なるのが③食品の安全性からの見地であり、肥料中に微量に存在し、あるいは混入する潜在的有害物質をどのように規制し、モニタリングするかが主眼となる。

このような観点の違いから規制の方法論には種々なものがある (SCOPE, 2003)。

- リスクに基づく最終目標
- 持続性の見地からの土壌負荷モデル
- 物質収支からの観点
- 現存する国内あるいは国際基準との調和
- 現存する食品の基準(例えば Codex Alimentarius) と厳密なモニタリング計画
- 合理的に到達可能な低レベル (ALARA; as low as reasonably achievable)
- 最高に到達可能な管理技術 (MACT; maximum achievable control technology)
- 最良な現存管理技術 (BACT; best available control technology)
- 予防的観点

6. 1 各国における肥料中有害物質の規制

1) アメリカ合衆国における規制とリスク評価

アメリカ環境保護局 (EPA) においては、肥料および石灰資材中の重金属、ならびにその他栄養素以外の成分について調査を始めており、1999 年に膨大な報告書 (EPA, 1999) を作成しインターネットで公表している (資料の作成は Battelle 社) (EPA, 1999)。

アメリカ合衆国 (USA) においては連邦政府に肥料法または肥料取締法はなく、すべて州ごとに決められている。ただ Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO、アメリカ肥料検査官協会) において統一肥料法 (Model Uniform State Fertilizer Bill) が作られており、また「用語の定義」によって個々の肥料の有効成分について決められているが、特に重金属の規制はなかった (AAPFCO, 1997)。各州における肥料法は通常州の農業部局が担当しており、AAPFCO の成立以前に設定されたものがあり、必ずしも統一肥料法と同一ではない。

統一肥料法および各州の肥料法では、肥料の効果および肥料の保証票に記載されている有効成分についての規制が中心であり、肥料の銘柄あるいは成分量ごとの登録またはライセンスの許可、保証票、保証成分 (三要素、二次要素および微量要素)、肥料の検査、生産量報告、生産量による料金などの規定はあるが、これまで重金属類の規制はなかった。しかしワシントン州が 1998 年に肥料法を改定し、重金属類の規制を開始した(後述)などの情

勢の変化を受けて 1998 年に統一肥料法を見直し、「肥料物質中の金属類」についての方針 # 25 において「肥料原料中に金属がカナダ基準を越えて含有されている時には、その肥料は "adulterated" (異物混入した) と考えるべきである」、また「汚泥堆肥類 (biosolids) では、USEPA Part 503 規則 (EPA, 1997) で許容された金属の水準を越えた場合、その汚泥堆肥は "adultrated" と考える」こととし、このガイドラインに適合する肥料にはその保証票に「指示通りに施用された場合、この製品はアメリカ肥料検査官協会により採用された金属類のガイドラインに適合する」と記載できることとした (EPA, 1999)。AAPFCO ではさらに検討を進め、2004 年には「統一解釈および方針の記述」(AAPFCO's Statement of Uniform Interpretation and Policy, SUIP) を発表し、リン酸肥料および微量要素肥料について、表 6.1.1 の値を越えている場合にはその肥料は「異物混入があった肥料」と解釈することとした (AAPFCO, 2004)。

表 6.1.1 AAPFCO の金属規制値

金属	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
	P ₂ O ₅ 1% 当たり* ¹	微量元素 1% 当たり* ²
ヒ素	13	112
カドミウム	10	83
コバルト	3100	23000* ³
鉛	61	463
水銀	1	6
モリブデン	42	300* ³
ニッケル	250	1900
セレン	26	180
亜鉛	420	2900* ³

*¹ リン酸を保証し、微量元素を保証しない肥料に適用。この数字に掛けるリン酸の最小値は 6 とする (リン酸 6% 以下の肥料でも 6 とする)。

*² 微量元素肥料に適用。微量元素の定義は AAPFCO の公式肥料用語 T-9 を参照。

リン酸と微量元素の両方を保証する場合は、この両欄で計算し、この内の高い値を許容濃度とする。

*³ これらの成分が保証されていない場合に適用。

AAPFCO (2004).

このようにアメリカ合衆国における肥料中の金属類の規制はカナダの肥料法の基準が基礎になって開発されたものであるが、カナダ基準は土壌への施用最大量を決めたものであり、肥料そのものの金属含量を規制したものではない。また EPA (1999) の調査においてもこのカナダ基準に科学的根拠があるかについて事前に問題提起されていた。結局 Battelle

社作成の資料では、カナダ基準は公式のリスク評価を受けたものではなく、各分野の指導的科学家が長期間にわたって植物、動物および土地に悪影響がないと考えられる水準の最良の推定として決定されたものとされた。

いくつかの州においてはすでに次のように規制が掛けられ、あるいは準備されている。

● アメリカの州で最初に重金属類の規制が始められたのは1998年のワシントン州である。この州では安全な肥料法 (Safe Fertilizer Act) により、汚染物質の試験、登録、保証票、汚染物質の基準を決めているが、基準としては全米レベルでのリスクに基づく基準が設定されるまではカナダの基準を州内でも使うことにしている。ただしワシントン州での肥料慣行に適合させるため一部修正された (施用量を kg ha^{-1} からエーカー当たりポンドに変更するなど) (Washington State Legislature, 2003)。さらに州内の肥料および土壌中重金属およびダイオキシンについてのさらなる研究、重金属類の生物吸収についての新しい研究がこの法律によって促進されることになった。

このワシントン州の重金属類規制の背景には、小さな町 Quincy の女性町長 Patty Martin の問題提起、Seattle Times の記者 Duff Wilson のキャンペーンがあった (Washington State DA, 2001; Wilson, 2001)。

● 1988年テキサス州ではワシントン州と同様な肥料の汚染物質を規制する新しい法律を制定した。ただし施用の基準をカナダ基準ではなく、USEPA 503 規則に準拠した。

● カリフォルニア州 (CDFA および CalEPA) では同州の土壌および農業慣行に基づいて肥料中の鉛、カドミウムおよびヒ素の許容水準が明らかになるようにリスク評価を行っている (Foster Wheeler Environmental Corporation, 1998)。

肥料の使用に間接的に関係がある連邦レベルでの規制としては、職業的安全および健康局 (OSHA, The Occupational Safety and Health Administration) の危害コミュニケーション基準 (29CFR 1910.1200) がある。この規制によって、作業所において使用する製品について1%以上の化学物質 (発ガン性物質は0.1%以上) がある場合にはその製品の物質安全性データシート (MSDS) をラベルなどによって作業者に注意することなどが決められている。

また有害廃棄物から作られる肥料に関しては、資源保全および回収法 (RCRA, Resource Conservation and Recovery Act) によって、人の健康と環境の保護を確かなものとする適正な規制措置を維持しながら有害廃棄物のリサイクリングを合法的なものとするを目的としている。肥料の関連では、現在の RCRA で必要とされることは、①有害廃棄物の二次製品がリサイクリングの前にどのように管理されているか、②このような廃棄物から作られる肥料製品中の汚染物質の制御であり、RCRA は直接処理施設や処理工程を規制することはない。RCRA での有害廃棄物からの肥料の規制の枠組みは次のようなものがある。

● EPA が設定した「土地処理規制」(LDR, land disposal restrictions) に適合すること。この LDR は EPA の決めた溶出基準 (TCLP, toxicity characteristic leaching procedure)

によるもので、土地施用をするすべての廃棄物に適用される。

● 上記の規制には適用除外があり、例えば電気炉粉塵については別な規制（RCRA 廃棄物コード K061）がある。

● 肥料としてリサイクリングする前の有害二次産物の管理には別の規制(RCRA 40 CFR 266.20) があり、この産物の出荷にはマニフェストが必要であり、貯蔵には RCRA による許可が必要などとなっている。

●RCRA 規制には除外規制（いわゆる Bevill 除外）があり、例えば鉱山廃棄物（mining wastes）や石炭火力発電所からのセッコウについては規制されない。鉱山廃棄物については少なくとも一つの鉄肥料が作られ、セッコウ（石炭火力発電所）はカルシウム、硫黄、ホウ素の供給源として用いられている。このほかセメントキルン・ダストが石灰資材として、また木材燃焼火力発電所の灰（カリウム源か）、あるいは土壌改良材としてパルプ・製紙スラッジなどの例がある。

リン酸セッコウの堆積場から排出されるラドンの規制については有害大気汚染物質の排出基準（NESHAP, The National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants）が適用される。この基準ではセッコウを農業用に使用する場合には、ラジウム - 226 濃度を毎年測定し、その値が 10 pCi g^{-1} 以下であれば許容される。The Fertilizer Institute（アメリカ肥料協会）ではこの適用をさらに緩めるように請願しているが EPA は 10 pCi g^{-1} 以下の規制値を変えることは考えていないようである（その代わりに施用最大量を緩めた）。

Battelle 社で作成された報告（EPA, 1999）では全米での施肥の実態（作物別施肥量、実際に使われている肥料の種類・量など）、重金属類の含量、これから農耕地に混入される重金属類の年間量を推定し、これをカナダにおける許容重金属施用量と比較した。また重金属類の土壌中における集積量から土壌中の重金属含量が 2 倍になる年数を計算し、この年数が 45 年またはそれ以下になる可能性のある肥料および元素の種類を明らかにした。これによると最大施用量では、次の肥料および石灰資材の一部で重金属が基準値を越えていた。

カドミウム NPK 肥料（91 点中 10 点）
 リン酸肥料（61 点中 1 点）
 石灰資材（10 点中 3 点）
 亜鉛肥料（22 点中 3 点）

鉛 NPK 肥料（91 点中 4 点）
 石灰資材（10 点中 2 点）
 亜鉛肥料（63 点中 6 点）
 鉄肥料 （3 点中 1 点）

ヒ素	NPK 肥料(84 点中 1 点) 石灰資材(10 点中 3 点) 鉄肥料 (3 点中 1 点)
水銀	石灰資材(8 点中 1 点)
ニッケル	石灰資材(8 点中 1 点)
亜鉛	NPK 肥料(49 点中 1 点)

データは 345 点の肥料製品を対象に調査しており、最大施用では 38 点が基準を越えていた。さらに施用量を多量施用（最大施用よりは少ない）とすると 18 点、平均施用では 8 点が基準を越えると推定された。

重金属含量についても亜鉛肥料中のカドミウム含量として平均値 590（範囲 4–2165） mg kg^{-1} というわが国では考えられないような肥料が流通している。

2) カナダにおける規制とリスク評価

カナダ肥料法では 1993 年に改定され金属類についての規制が加わり、その規則はカナダにおいて販売されるすべての肥料および土壌改良材に適用されることとなった（Canadian Food Inspection Agency, 1994）。この金属類の規制は定量的なリスク評価に基づくものではなく、カナダ食料生産および検査部局では次のように述べている（Canadian Food Production and Inspection Branch, 1996）。

「この規制は、・・・肥料および土壌改良材は金属汚染による、最小のわずかの危険性しかもたらずものでないことを引き続き確かなものとするために開発された。・・・金属の基準は一般的な原理に基づくものであり、土地や作物保護のために施用される肥料あるいは補助資材の一般的施用に適用されるものである。」

この基準は、元来は下水汚泥堆肥類（biosolids）の施用のために設定されたものであるが、現在はすべての肥料にも適用されている。その基準値は表 6.1.2 に示した。

この金属の規制値は、もとは 1978 年にオンタリオ州で使われ始めたものであり、1980 年にはカナダ全体で下水汚泥堆肥類に適用された。現在、カナダ政府農業および農業食料省では、この表に追加して、クロム（ 210 kg ha^{-1} ）および銅（ 150 kg ha^{-1} ）を検討している。

この規制はカナダで販売されるすべての肥料、微量要素肥料、肥料 - 農薬混合物などに適用され、業者は登録に当たってその製品について金属類の分析値を提出する必要がある。

表 6.1.2 カナダにおける土壌への金属類の施用限度および肥料中の含量

元 素	土壌累積施用量* ¹ kg ha ⁻¹	肥料中の含量の許容限界* ² mg kg ⁻¹ 乾物
ヒ素	15	75
カドミウム	4	20
コバルト	30	150
水銀	1	5
モリブデン	4	20
ニッケル	36	180
鉛	100	500
セレン	2.8	14
亜鉛	370	1850

*¹ 土壌に 45 年の施用を考慮。

*² 下水、下水由来の製品、堆肥、堆肥を使った製品、その他肥料として販売される副産物
(堆肥化家畜排せつ物、都市ごみ堆肥、家庭ごみ堆肥、皮革くず、工業下水などを含む)。

Canadian Food Inspection Agency (1997)。

土壌への累積施用量は長期的な施用の場合に適用し、長期的とは 45 年を想定しており、提起された数字を 45 で割った値が年間施用量である。またこの値は元来、下水汚泥などに適用することを目的に設定されたもので、金属濃度の許容限界は次のように仮定して決められた (Canadian Food Inspection Agency, 1994)。

「累積全施用量は製品 (水分 50%、窒素全量の保証値 2.5%、乾物当たり N 5%) を 200 t (乾物) ha⁻¹ とする。年間窒素施用量を 220 kg N ha⁻¹ (4400 kg 乾物 ha⁻¹ に相当) とすると 45 年で土壌中金属の許容累積施用量に到達する。」また「この許容限界は下水汚泥類の施用量が減ればそれに相当して増加させることができる。例えば窒素含量が高く、そのため施用量を減らせるのであれば金属類の許容限界は上げることができる。」

堆肥類についての基準 (熟度、異物、微量金属類、および病原菌) については解説をインターネットで読むことができる (The Composting Council of Canada, 2004)。

3) オーストラリアにおける規制

オーストラリアにおいては州によって肥料法が設定されており、州ごとに異なっている。そのため州を越えた肥料の流通に当たって混乱することがあり、オーストラリア肥料工業協会 (Fertilizer Industry Federation of Australia, FIFA) では統一基準 (FIFA Code) を作るように努力している (Kuhn, 2001)。

表 6.1.3 オーストラリアの州および FIFA における微量元素の保証できる下限(%)

要素	固体肥料(%)		液体肥料(%)	
	州	FIFA	州	FIFA
ケイ素	—	0.5	—	—
鉄	0.01	0.1	0.005—0.01	0.005
マンガン	0.01	0.05	0.001—0.005	0.005
銅	0.005	0.05	0.001—0.005	0.005
亜鉛	0.005	0.05	0.001—0.005	0.005
ホウ素	0.001—0.005	0.02	0.001—0.005	0.005
コバルト	0.001	0.001	0.001	0.001
モリブデン	0.001	0.001	0.001	0.0005
セレン	0.001	0.001	0.001	—

FIFA=Fertilizer Industry Federation of Australia.

表 6.1.4 FIFA Code で規制される肥料中の微量元素の上限

元素	肥料	単位	州	FIFA
カドミウム	リン酸肥料	mg kg ⁻¹ P	350-500	300
	Pを含まない多量要素肥料	mg kg ⁻¹	10-80	10
	微量元素肥料	mg kg ⁻¹	50-80	50
鉛	多量要素肥料	mg kg ⁻¹	100	100
	微量元素添加した多量要素肥料	mg kg ⁻¹	500* ¹	500
	葉面散布肥料	mg kg ⁻¹	500-2000	500
	土壌施用微量元素肥料	mg kg ⁻¹	2000	2000
水銀	リン酸肥料	mg kg ⁻¹	5* ²	10
	その他のすべての肥料	mg kg ⁻¹	5	5

*¹ クイーンズランドの亜鉛入り肥料の上限.その他の微量元素入り肥料の上限は同州で 100 mg kg⁻¹.

*² 西オーストラリアでの水銀の最大値は 50 mg Hg kg⁻¹.

4) EU における規制

ヨーロッパ共同体 (EU) 指令「加盟国における肥料関連法規の近似化についての委員会指令」(Council Directive on the Approximation of the Laws of the Member States Relating to Fertilizers, 76/116/EEC) では「単肥および複合肥料」に関する規定を設定したが、AAPFCO の統一肥料法と同様に肥料の内容および包装の表示に関する規定であり、これに引き続いて出された指令で肥料の種類 (N、P および K、ならびに二次要素肥料) と許容分析誤差が規定されたのみである。

1986年6月12日のEU委員会指令(86/278/EEC)では下水汚泥の農業利用の場合における基準を設定しており、金属類の含量について規定した。その値は第6.3章で述べる。

1991年12月12日の委員会指令(91/689/EEC)は、1978年の危険廃棄物の処理に関する指令(78/319/EEC)に代わるものであり、廃棄物の定義、排出に当たっては廃棄物が同定され記録されることを要すること、輸送および貯蔵は検査を受け管理されること、廃棄物の処理・回収に当たっては第三者の責任が委員会と同定できることなどを定めている。大筋はUSEPAの基準に類似している。

1991年3月18日の非義務的委員会指令では、物質の再利用が奨励され、回収した廃棄物について特定の規則が採択されることが望ましいとし、回収廃棄物の利用法として、「土地に散布して農業あるいは生態系の改善に役立たせる方法として、堆肥化やその他の生物学的変換技術」について論議している。しかし環境の汚染物質を制限するためのガイダンスを示してはいない。

EUにおいてはリン酸肥料についてカドミウムの規制を現在検討中である。これについては第6.2章で解説する。

5) スウェーデンにおける規制

肥料中のカドミウムについて厳しい規制をしている国の一つはスウェーデンである(Oosterhuis et al., 2000)。この国においては1984年以降に肥料の窒素とリンについて環境税をかけたが、1994年にこの環境税を廃止し、その代わりにカドミウム課税制度を制定した。この制度では、リン酸肥料中のカドミウム含量を $100 \text{ g Cd t}^{-1} \text{ P}$ ($40 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$)以下とし、また $5 \text{ g Cd t}^{-1} \text{ P}$ ($2.2 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$)を越える肥料については $30 \text{ SEK g}^{-1} \text{ Cd}$ (=3.3ユーロ=約380円)の課徴金を課すことにした。

同国ではこの制度を制定する以前は肥料中にカドミウム含量は $35-40 \text{ mg kg P}$ であったが、1994/95年には 23 mg kg^{-1} 、1995/96年には $16 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}$ (=7mg Cd kg⁻¹ P₂O₅)まで低下した(Oosterhuis et al., 2000)。さらにスウェーデンでは“Svenkst Sigill”(スウェーデンシール)の制度を作っている。これは土壌の「しきい値」を 0.30 mg kg^{-1} とし、これを越える場合にはそこで生産される農産物を分析し、穀類の規制値 0.08 mg kg^{-1} (乾物)以下であればこのシールを添付して農産物を売ることができる。このシールの商標はスウェーデン農協がもっており、国産コムギのほとんどはこのシールを付けている。このシールをつけて売ると農家には5%のプレミアムが支払われるので、農家は積極的にこの制度を受け入れているという。市場にある全食用穀物の25%はこのシールが添付されている(Oosterhuis et al., 2000)。このスウェーデンの規制については解説がある(越野、2004b)。

6) その他の国における規制

肥料法または肥料取締法が設定されたのはフランス(1888)、イギリス(1893)がわが国(1899)よりわずかに早い。続いてドイツ(1919)であり、アメリカは州によって違っているが1890年から2000年前後となっている。イギリスでは農業法(1970)の規定によって肥料法が作られているが、1998年の改定[The Fertilisers (Amendment) Regulations

1998) には EEC 肥料の取り扱いを明示した (The Minister of Agriculture, Fisheries and Food, 1998)。この改定により EU 基準による肥料が流通できるようになった。

世界の国 (アメリカ合衆国、ドイツ、ノルウェー、ベルギー、コロンビア、エクアドル、エジプト、インド、ケニア、マラウイ、モロッコ、ニュージーランド、スリランカ、スイス、連合王国、ユーゴスラビア(旧)の肥料法 (FAO, 1973)、あるいは発展途上国 (中国、フィジー・太平洋諸島の国、インド、インドネシア、イラク、マレーシア、ミャンマー、ネパール、フィリピン、韓国、スリランカ、タイ、トルコ、ベトナム) の肥料法 (ESCAP/FAO/UNIDO, 1991) について概略を知ることができる。しかし有害物質についての基準はみることができない。1994 年には FADINAP (ESCAP/FAO/UNIDO Fertilizer Advisory, Development and Information Network for Asia and the Pacific,) で肥料品質保全および環境保護のための肥料の立法化についてアジア地域のシンポジウムが開かれた [日本から原田 (農林水産省肥料機械課) および越野 (農業環境技術研究所) が参加]。しかし重金属関係について報告したのは Koshino (1994) 以外では特別参加の Kuenkel (1994)(ドイツ) が EU の規制について、Kimmo (1994)(FADINAP)、および Isherwood (1994) (The Fertilizer Institute) がカドミウムについて議論したのみであり、アジア・中東諸国からはこの問題については報告がなかった。

6. 2 EU におけるカドミウム規制とリスク評価

肥料中の潜在的有害成分としてはカドミウムがもっとも注目されており、EU (ヨーロッパ連合) の企業局において規制案が用意されている。リン酸肥料中のカドミウムについてはすでにいくつかの国によって表 6.2.1 に示すような規制が行われている (Mortvedt, 1995; Johnston and Jones, 1995; EPA, 1999)。比較を容易にするために P の量(kg)当たりの Cd の量(mg)で示した。一部の国ではトン当たり g で示してあるが、数字としては kg 当たり mg の値と同じである。ベルギーでは肥料の重量 (kg) 当たりの Cd (mg) も規制している。

アメリカ合衆国、イギリスでは肥料中のカドミウム規制はなく (EPA, 1999; Johnston and Jones, 1995)、フランスにもない (Heather and Van Balken, 2004)。日本におけるリン酸肥料中カドミウムの規制値は P_2O_5 1%当たり 1.5 mg であるが、この値は $344 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}$ に相当し、ヨーロッパ諸国の複数の国にある規制値よりも高い。日本より規制値が高いのは 1995 年に設定されたオーストラリアであるが、この値は高すぎるので低くすべきだというのがつくばでのカドミウムの国際シンポジウム (2003) に参加したオーストラリアの McLaughlin の意見であった (私信)。

リン酸肥料以外の肥料中のカドミウム規制および土壌での許容負荷量については表 6.2.2 に示した。

表 6.2.1 肥料中のカドミウム規制

国 名	設定 年次	規制値	単 位	規制の 種類	備 考
オーストラリア	1995 以前	450	mg kg ⁻¹ P		
	1995	350	mg kg ⁻¹ P	自発	Fertilizer Industry Federation of Australia
	2000	300	mg kg ⁻¹ P	自発	Fertilizer Industry Federation of Australia
	不詳	250	mg kg ⁻¹ P	自発	園芸用肥料
タスマニア州	不詳	196	mg kg ⁻¹ P		リン酸肥料
ビクトリア州	不詳	153	mg kg ⁻¹ P		リン酸肥料
オーストリア	不詳	275	mg kg ⁻¹ P	規制値	肥料
ベルギー	不詳	2.5	mg kg ⁻¹ 乾物	最大値	肥料
	不詳	200	mg kg ⁻¹ P	自発	肥料
デンマーク	1995	150	mg kg ⁻¹ P	最大値	
	1998	110	mg kg ⁻¹ P	最大値	リン肥料の規則 No.233
フィンランド	不詳	50	mg kg ⁻¹ P	最大値	農業用および庭園用肥料
ドイツ	不詳	90	g t ⁻¹ P ₂ O ₅	最大値	自発的 maximum* ¹
	不詳	200	mg kg ⁻¹ P	最大値	肥料
日 本	1971	343	mg kg ⁻¹ P	最大値	EPA(1999) に引用* ² 実際とは異なる。
オランダ	1987	35	mg kg ⁻¹ P	最大値	肥料に提案された
ノルウェー	1995	100	mg kg ⁻¹ P	制限値	肥料
スウェーデン	1992	100	g Cd t ⁻¹ P	制限値	肥料
スイス	不詳	50	g Cd t ⁻¹ P	最大値	肥料
アメリカ合衆国		なし			なし
イギリス		なし			なし

*¹ 製品の少なくとも 89%は 70 g t⁻¹ P₂O₅を越えず、63%は 40 g t⁻¹ P₂O₅を越えないこと。

g t⁻¹ = mg kg⁻¹.

*² 日本ではリン酸肥料のほか複合肥料にも適用し、肥料によって規制のベース、数値が違っている。

Mortvedt and Beaton (1995): Johnston and Jones (1995): EPA (1999): オーストラリアタスマニア州および
ビクトリア州は McLaughlin et al. (1999) により追加。

表 6.2.2 その他の肥料・土壌のカドミウム規制

国 名	設定 年次	規制値	単 位	規制の 種類	備 考
オーストラリア	不詳	10	mg kg ⁻¹	自発	2%P 以下の肥料および土壌改良材
	不詳	80	mg kg ⁻¹	最大値	微量要素サプリメント
タスマニア州	不詳	34.9	mg kg ⁻¹	最大値	微量要素肥料
	不詳	4.3	mg kg ⁻¹	最大値	土壌改良材
ビクトリア州	不詳	4.3	mg kg ⁻¹	最大値	リン酸肥料以外の肥料
	不詳	1-3	mg kg ⁻¹ 乾物	最大値	土壌
ベルギー	不詳	150	g ha ⁻¹ 年 ⁻¹	最大値	土壌への供給量
	不詳	20	mg kg ⁻¹	最大値	肥料、下水汚泥および堆肥
カナダ	1993	4	kg ha ⁻¹	許容値	土壌に施用できる累積量
	1993	1.25	mg kg ⁻¹	最大値	堆肥
オランダ	1995	0.7	mg kg ⁻¹	最大値	「きわめてクリーン」な堆肥
	1995	0.15	mg kg ⁻¹ 土壌	最大値	土壌負荷の累積量
EU	1986				

Mortvedt and Beaton (1995): Johnston and Jones (1995): EPA (1999): オーストラリアタスマニア州および
ビクトリア州は McLaughlin et al. (1999) により追加.

ヨーロッパ連合 (EU) においては現在肥料中のカドミウムの規制を具体的に検討している (UNEP-UNIDO-IFA, 1998: Heather and Van Balken, 2004)。ヨーロッパの人たちが食品として摂取しているカドミウムの量が人の許容最大摂取量にかなり接近していると指摘されるようになっており、社会的な関心が高くなっていることがその背景にある。

1972 年 WHO はカドミウムについて人の許容最大摂取量として、1 日・体重 1 kg 当たり 1 μ g、すなわち成人の男および女で 70 または 54 μ g 日⁻¹以下と勧告した (WHO, 1972)。イギリスでの調査によるとすでに摂取量は 20-40 μ g であり、最高値では女の許容量の 75%にも達している (Hutton, 1982: Johnston and Jones, 1995)。カドミウムの人に対する最大の供給源は食品であることから、この含量を上げず、抑制することが強く求められるようになった。EC 委員会では 1988 年 1 月 25 日に決議案を採択し、すべての起源のカドミウムを削減することの重要性を表明した。

ヨーロッパ共同体 (EC)、ヨーロッパ連合 (EU) ではこれまで肥料に関する指令 (76/116/EEC) は肥料の成分、サンプリング、分析法などに関連するものであり、カドミウムなどの金属類の規制に関する指令はなかった。西ヨーロッパ諸国の中には独自に肥料中のカドミウムに規制を掛けている国 (表 6.2.1) があり、オーストリア、フィンランド、スウェーデンの 3 国が加盟した時にこの不整合が問題となった。その際、EC 指令で 2005 年 12 月 31 日まではこの 3 国では国内法を適用してもよいことにされ (98/97/EC)、その間

に統一を図ることとした。この国内法の適用規則は再三延長され、2005 年末もこの状態が続いている (EU, 2005)。

EC 委員会では 2003 年 8 月 1 日の指令 (EC, 2003) で肥料中のカドミウムの問題を提起し段階的にカドミウムの規制を強化する原案を提出したが、工業界などからの批判がきつかった (Heather and Van Balken, 2004)。EU ではその加盟国に肥料に由来するカドミウムについてのデータと情報をさらに集めることを要請したが、すべての国で十分なデータを集めることができなかったことから、肥料中のカドミウムが健康と環境に及ぼすリスク評価の方法論と手順を改善するために EC 委員会では加盟国にさらに調査を委託し、加盟国からの報告は、Environmental Resources Management (ERM、ロンドン) によってまとめられた (EC-Enterprise DG, 2001)。しかしイギリスなどはこの報告を出さず、国によって対応に違いがみられている。

この ERM の報告書では、リスク管理のオプションを開発すること、リスク管理オプションの効果を評価すること、それぞれのオプションについてリスク - 利益分析を行うことが目指された。オプションとしては、次の 4 つが検討された (越野, 2004a)。

●オプション A: 肥料中のカドミウム濃度の規制

2006 年までに $60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ とする。

2010 年までに $40 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ とする。

2015 年までに $20 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ とする。

●オプション B: カドミウムに対する課税

高カドミウム肥料に課税して低カドミウム肥料の使用を進める。この手法はさらに、厳しい方策——すべての肥料のカドミウムに課税する。

中庸な方策——当初は $60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ を越える肥料に課税し、次第に範囲を広げて $40 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ 以上、 $20 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ 以上にも適用する。

●オプション C: 土壌中のカドミウム含量の管理

肥料中のカドミウム含量が低い ($1-20 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) 場合には 100 年間での土壌中のカドミウムの集積は遅いか、あるいはマイナスになることが推定される。

肥料中のカドミウム含量が多い ($60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ 以上) 場合には 100 年間での土壌中のカドミウムの集積が予測され、 $+40-125\%$ となると推定される (年率 $0.4-1.25\%$)。

●オプション D: 「地域化 (regionalisation)」および「カドミウム感受性ゾーン」または「カドミウムリスクゾーン」の同定

高リスク地域——極低または低カドミウム肥料が使える。

中リスク地域——中カドミウム肥料が使える。

低リスク地域——どのような肥料でもよい。

これらのオプションのそれぞれについて、効果、実用性、経済的影響、モニターの可能性が評価され、リスク - 利益分析が行われ、表 6.2.3 のように優先順位が付けられた (EC-Enterprise DG, 2001: 越野、2004a)。

表 6.2.3 カドミウム対策オプションの優先順位

オプション	効率	実用可能性	経済的負担	モニタリング可能性
A: 肥料中含量の規制				
全体的に	***	** (?)	**	***
低 Cd リン鉱石	***	** (?)	**	***
Cd 除去	***	** (?)	**	***
B: Cd 課徴金				
全体的に	*	*	**	*
厳格	*	*	**	*
中庸	*	*	**	*
C: 土壌中 Cd の規制				
全体的に	***	**	**	*
D: 地域指定				
全体的に	***	** (?)	**	**
Cd リスク地域	***	** (?)	**	**
Cd に弱い地域	***	** (?)	**	**

*** = 良, ** = 適当, * = 不可/悪い, ? = 不確実。

全体的にとりまとめたもので、加盟国によっては同意されないかも知れない。

EC-Enterprise DG (2001)。

またこの ERM の報告書にはリン鉱石およびリン酸液からのカドミウム除去技術についても付録として取り纏められている (EC-Enterprise DG, 2001: 越野、2004b)。

次いで EU では CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment、毒性・環境毒性・環境に関する科学委員会) に次のように諮問した (CSTEE, 2002: 越野、2004c)。

「投入データの変動についての仮定が加盟国によって異なっているのであるが、それぞれの評価における農耕地土壌のカドミウム集積のモデル化によって、次のような一貫した傾向があると結論することは科学的に正当であるか？

- 1) カドミウム濃度が低い肥料 ($1-20 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$) では、100 年間施肥をした場合の土壌中カドミウムの集積は比較的遅いか、あるいは正味損失量(溶脱と作物吸収)が投入量を越えるため、むしろ減少する。

2) カドミウム濃度が高い肥料 ($60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ またはそれ以上) を 100 年間施肥した場合の土壌中集積は比較的多い。」

これに対して CSTEE では、1) については「肥料以外のカドミウム投入がないとすれば、多くの土壌で長期的な集積は予想されない」、2) については「報告書の証拠およびさらに追加した計算に基づくと、多くの土壌で長期的な集積が予想される」と答えた (CSTEE, 2002)。

この答申において追加した計算は二つのシミュレーション (Roemkens and Salomons, 1998; McBride et al., 1997) を応用したものであり結果は表 6.2.4 に示した。この表はカドミウム 60 mg kg^{-1} の場合であるが、この他に 40 および 20 mg kg^{-1} の場合も計算されているが、ここでは省略する。詳細は別にみることができる (越野, 2004 c)。

EU ではこのような結果についてインターネットでパブリック・コンサルテーションを行い、各国、団体などからの反応を公表 (EC-Enterprise DG, 2003)、さらにそのまとめを報告した (EC-Enterprise DG, 2004; 越野, 2005)。フィンランド、スウェーデンなどは規制推進の立場を明確にした。カドミウム含量の低いコラリン鉱石をもつロシアでは、この規制強化によりコラ産リン鉱石の値上がりを期待したコメントを出している。

EFMA (European Fertilizer Manufacturers' Association: ヨーロッパ肥料生産者協会) などの肥料工業側は $60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ を最大値とすることはこれ以前から了承していたが、このレベルより規制を強化することには強く反対した。 $40 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ 以下になると、ヨーロッパに距離的に近く世界最大のリン鉱石資源をもつモロッコを始めとするアフリカ諸国産のリン鉱石が使えなくなるからである。アメリカ農務省の Chaney は日本における動物実験結果などからみても EU の規制は厳しすぎるとこの 10 年来主張してきたこと、このカドミウム規制について日本の専門家などを招集してさらに検討すべきであるとコメントした (EC-Enterprise DG, 2003; 越野, 2005)。

EFMA における現地ヒアリング (2005) では、EU は $20-40 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ まで規制値を下げることは見送り、 $60 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$ を規制値とすることで妥協したと聞いている (日本肥料アンモニア協会の私信, 2005)。

表 6.2.4 シミュレーションによるカドミウム含量 60 mg kg^{-1} の
リン酸肥料を 100 年間連用した場合の土壤中 Cd 含量の増加率(%)

土 壤	pH 5.5		pH 6.5		pH 7.5	
	モデル1	モデル2	モデル1	モデル2	モデル1	モデル2
大気降下物 $0 \text{ g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$ 、施肥量 $23 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$						
有機物=1%、D=0.1	-23	3	1	9	9	11
有機物=4%、D=0.1	-23	7	1	10	9	11
有機物=1%、D=0.4	-73	-21	-26	0	0	8
有機物=4%、D=0.4	-73	-7	-26	6	0	10
大気降下物 $0 \text{ g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$ 、施肥量 $69 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$						
有機物=1%、D=0.1	2	31	29	38	38	41
有機物=4%、D=0.1	2	36	29	40	38	41
有機物=1%、D=0.4	-58	5	-1	29	26	37
有機物=4%、D=0.4	-58	20	-1	35	28	39
大気降下物 $3 \text{ g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$ 、施肥量 $23 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$						
有機物=1%、D=0.1	4	34	32	41	41	43
有機物=4%、D=0.1	4	39	32	43	41	44
有機物=1%、D=0.4	-57	7	1	31	31	40
有機物=4%、D=0.4	-57	23	1	37	31	42
大気降下物 $3 \text{ g ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$ 、施肥量 $69 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ 年}^{-1}$						
有機物=1%、D=0.1	29	63	60	71	71	73
有機物=4%、D=0.1	29	68	60	72	71	74
有機物=1%、D=0.4	42	32	25	60	59	70
有機物=4%、D=0.4	42	50	25	66	59	72

D=排水量(=降水量-蒸発散量: m 年^{-1}).

モデル1 Römken and Salomons, 1998, オランダの非汚染農耕地および林地土壤に適用;

モデル2 McBride et al., 1997, 水抽出液中の Cd 濃度に基づく.

EC-Enterprise DG (2002).

6. 3 汚泥施用に係る規制・リスク評価

日本有機資源協会 (JORA) において欧米諸国とわが国における有機資源の農緑地利用に関する規制・基準がまとめられている (日本有機資源協会、2003)。また USEPA (EPA, 1999) の報告書にも多くの国における規制値をみることができる。ガイドラインの考え方については解説がある (越野、1991)。

1) アメリカ合衆国における規制

前述(第 6.1 章)したようにアメリカ合衆国においては汚泥堆肥類 (biosolids) には、1993 年に制定された USEPA Part 503 規則 (EPA, 1993, 1995) が適用される。この規則で許容された金属の水準は表 6.3.1 に示した。

表 6.3.1 土地施用をする下水汚泥中の無機汚染物に対する EPA CFR 40 Part 503 の規制値。

汚染物質	土地施用をする 汚泥中の上限	累積施用量	汚泥中濃度の 月間平均	年間施用量 365 日当たり
	mg kg ⁻¹ 乾物	kg ha ⁻¹	mg kg ⁻¹ 乾物	kg ha ⁻¹
ヒ素	75	41	41	2.0
カドミウム	85	39	39	1.9
銅	4300	1500	1500	75
鉛	840	300	300	15
水銀	57	17	17	0.85
モリブデン	75			
ニッケル	420	420	420	21
セレン	100	100	100	5.0
亜鉛	7500	2800	2800	140

EPA (1999).

この表にかかわらず AAFPCO (1998) では表 6.1.1 に示したようにリン酸を保証する肥料についてはカナダに準じた基準を使うことにしている (第 6.1 参照)。

アメリカでは州によって独自の基準が作られており、ニューハンプシャー、バーモント、マサチューセッツ、ニューヨーク、ロードアイランド、マリーランド、コネティカット、ペンシルバニアの数字が EPA の資料に掲載されている。EPA の基準に比較してクロムが加えられており、またコネティカットではクロム(VI)およびバリウムの規制がある (EPA, 1999)。

2) カナダにおける規制

カナダにおける規制はすでに述べた (表 6.1.2)。この規制はもともと下水汚泥堆肥類のために作られてものであるが、のちに肥料にまで適用範囲が拡大されたものである

(Canadian Food Inspection Agency, 1997)。

3) オーストラリアにおける規制

オーストラリアにおいては州において規制が行われており、表 6.2.2 はニューサウスウェールズ州における規制値である。汚泥中の含量、施用土壌の上限値が設定されており、重金属類の他に農薬類の規制がある (EPA, 1999)。汚泥にグレードが付けられており、制限なしに使えるグレード A から C までは農業用に使用できる。

表 6.3.2 オーストラリア・ニューサウスウェールズ州における基準 (mg kg⁻¹ 乾物)

汚染物質	汚泥中のしきい値		最大許容土壌中含量	
	グレード A*	グレード C*	農耕地	非農耕地
ヒ素	20	20	20	20
カドミウム	3	20	1	5
クロム	100	500	100	250
銅	150	420	100	375
水銀	1	15	1	4
鉛	60	270	15	150
ニッケル	60	270	60	125
セレン	5	50	5	8
亜鉛	200	2500	200	700
DDT/DDD/DDE	0.50	1.00	0.50	0.50
アルドリノ	0.02	0.50	0.02	0.02
ディールドリノ	0.02	0.50	0.02	0.02
クロルデン	0.02	0.50	0.02	0.02
ヘプタクロル	0.02	0.50	0.02	0.02
HCB	0.02	0.50	0.02	0.02
リンデン	0.02	0.50	0.02	0.02
BHC	0.02	0.50	0.02	0.02
PCBs	0.30	1.00	0.30	0.30

グレード A=使用上の制限はない。グレード C=農業用に使用できる最低の品質のもの。

4) イギリスにおける規制

イギリスにおいては下水汚泥中の重金属の規制として亜鉛当量を使い、この値で規制してきた (Chumbley, 1971)。この 3 元素の害は付加的とするのが基礎となっている。

$$\text{亜鉛当量} = [\text{亜鉛} + \text{銅} \times 2 + \text{ニッケル} \times 8]$$

ただしその後、この亜鉛当量の考えはやめ、また 3 元素以外の重金属類についても規制

が掛けられるようになっている。ただし汚泥中の含量ではなく、汚泥施用後の土壌の含量で規制しており、汚泥および土壌中の含量について典型的な数字を示している (EPA,1999)。

表 6.3.3 イギリスにおける異なった pH の土壌中における濃度規制値

元 素	異なったpHの土壌中最大許容含量(mg kg ⁻¹ 乾土)				許容年間施用量 kg ha ⁻¹ 年 ⁻¹
	pH 5.0- <5.5	5.5- <6.0	6.0- <7.0	7.0 <	
亜鉛	200	200	200	300	15
銅	80	100	135	200	7.5
ニッケル	50	60	75	110	3
カドミウム		3			0.15
水銀		1			0.1
ヒ素		50			0.7
クロム		400			15(暫定値)
鉛		300			15
モリブデン		4			0.2
セレン		3			0.15
フッ素		500			20

日本有機資源協会資料 (2003)。

表 6.3.4 下水汚泥および土壌中の重金属含量の典型的な値 (mg kg⁻¹乾物)

元 素	下水汚泥	土 壌
ヒ素	3	10
クロム	50	15
フッ素	100	60
モリブデン	1	15
セレン	0.3	0.2

関心の高まりにつれて排水処理、汚泥処理の技術の進歩があり重金属濃度の低下が著しい(表 6.3.5)。また分析技術の進歩もその裏にあると総括されており (Alloway, 1995)、過去の分析例より最近のものがより信頼性が高いことを示唆している。

表 6.3.5 農用地で使用する下水汚泥中重金属濃度の変化

(1982/83 年と 1990/91 年)

元素	10%値		50%値(中央値)		90%値	
	82/83	90/91	82/83	90/91	82/83	90/91
Cd	4.0	1.5	9.0	3.2	33	12
Cu	261	215	625	473	1087	974
Cr	25	27	124	86	696	489
Pb	164	70	418	217	761	585
Hg	<2	1.1	3.0	3.2	7.0	6.1
Ni	21	15	59	37	303	225
Zn	643	454	1205	889	2058	1471

Alloway (1995).

5) EU における規制

EU では 1986 年 6 月 12 日の EU 委員会指令 (86/278/EEC) に農用地における下水汚泥の利用について記述しており、重金属類の規制についての基準が表 6.3.6 のように示されている。土壌および汚泥については限界値として下限と上限がきめられている。アメリカ合衆国の基準に比較するとヒ素、セレン、モリブデンの基準がない(EPA, 1999)。

表 6.3.5 EU における下水汚泥中の重金属類の規制

重金属	許容負荷量* (mg kg ⁻¹)	土壌の限界値 (mg kg ⁻¹)	汚泥の限界値 (mg kg ⁻¹)
カドミウム	0.15	1-3	20-40
クロム	4	100-150	1000-1500
銅	12	50-140	1000-1750
鉛	15	50-300	750-1200
水銀	0.1	1-1.5	16-25
ニッケル	3	30-75	300-400
亜鉛	30	150-300	2500-4000

* 10 年以上の期間における平均値。

EPA (1999).

6) その他の国における規制

その他の国における規制については表 6.3.8 のようである (Hedberg et al., 1996: IPCS, 1998)。また土壌中の許容最大濃度 (MAC) が提案または規定されている例を表 6.1.9 に示した (Kabata-Pendias, 2001)。

表 6.3.8 農業用に土壌改良材として使用される下水汚泥中の金属濃度の最大量規制値

国・地域	最大規制値 (mg kg ⁻¹ 乾物)			
	Cu	Zn	Pb	Cd
デンマーク	1000	4000	120	0.8
ドイツ	800	2500	900	10
フィンランド	600	1500	100	1.5
フランス	1000	3000	800	20
オランダ	75	300	100	1.25
ノルウェイ*	1000-1500	1500-3000	100-300	4-10
スウェーデン	600	800	100	2

*高い値は緑地に適用。

Hedberg et al. (1996): IPCS (1998).

表 6.3.9 農耕地土壌における許容最大濃度(MAC) *¹として

提案または規定されている例

元素	オーストリア	ドイツ* ²	ポーランド* ³	ロシア
	1977	1992	1977	1986
As	50	—	30	2
B	100	—	—	—
Be	10	—	10	—
Cd	5	1.5	1—3	—
Co	50	—	50	—
Cr	100	100	50—80	0.05* ⁴
Cu	100	60	30—70	23* ⁵
F	500	—	—	—
Hg	5	1	5	2.1
Mo	10	—	10	—
Ni	100	50	30—75	35
Pb	100	100	70—150	20
Sb	—	—	10	—
Se	10	—	10	—
V	—	—	150	150
Zn	300	200	100—300	110

*¹ MAC (Maximum allowable concentration)/mg kg⁻¹ 乾土.

*² pH>6 の土壌に限定.

*³ きわめて軽い酸性土壌から重粘中性土壌の範囲.

*⁴ Cr⁶⁺ に対する値.

*⁵ 溶解性画分に適用.

Kabata-Pendias (2001) より抜粋. 各国の文献出所は下記.

オーストリア El-Bassam and Tjetjen (1977).

ドイツ German Federal Ministry of the Environment (1992).

ポーランド Kabata-Pendias (1994).

ロシア Goncharuk and Sidorenka (1986).

[文献]

Aldinger (2002): The current debate on regulating the risk associated with cadmium in phosphate fertilizer in the European Union. 8 th International Annual Conference of AFA. Cairo. 29-31 Jan. www.efma.org/Presentations/2002/AFAjan 2002 text.doc.

Alloway, B. J. (1995): The origins of heavy metals in soils. *In* Alloway, B. J. (eds): Heavy metals in soils. Second Ed., p.38-57. Blackie Academic and Professional, Glasgow.

Associaton of American Plant Food Control Officials (AAPFCO) (2006): www.aapfco.org/.

Associaton of American Plant Food Control Officials (AAPFCO) (2004): Official Pub., No.57, p.61, AAPFCO, Lafayette, Indiana. www.aapfco.org/SUIO25Off2003.htm.

Canadian Food Inspection Agency (1997): Standards for metals in fertilizers and supplements. Trade Memorandum, T-4-93. www.inspection.gc.ca/english/plaveg/fereng/memo/t-4-93e.shtml.

California Department of Food and Agriculture (CDFA): Background information on waste-derived fertilizer in California. www.environlaw.org/cases/poisonbg.html.

Chumbly, C. G. (1971): Permissible levels of toxic metals in sewage used on agricultural land. A.D.A.S. Advisory Paper, No. 10, 12p. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food.

CSTEE (2002): Opinion on 'Member state assessments of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers'. europa.eu.int/comm./food/fs/sc/sct/out162en.pdf.

Department of Justice, Canada (2005): Fertilizer Act. www.laws.justice.gc.ca/en/F-10.189902.html : www.dfia-acia.agr.ca/english/actsregs/fert/fertrege.html.

EC (2003): Draft proposal made by the EU Commission for an EU wide regulation on cadmium in fertilizers, including the extended impact assessment published by the EU Commission on 1 August 2003.

EC-Enterprise DG (2001): Analysis and conclusions from member states' assessment of

the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers. Final Report., ERM, London. www.europa.int/comm/enterprise/chemicals/fertilizers/riskassest/reports/finrp.pdf. 66 p. + A1 – D27.

EC-Enterprise DG (2003): Contribution to the internet consultations on the draft proposal on cadmium in fertilizers. www.europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/consultationdetails.htm.

EC-Enterprise DG (2004): Summary of the results of the public consultation. www.europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/riskassest/cadmium.htm.

○EC-DG Health and Consumer Protection (2002): Opinion on 'Member state assessments of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers'. Opinion expressed at the 33 rd CSTEE plenary meeting. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE). Brussel. www.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out162_en.pdf.

○EFMA (2003): The position of the European Fertilizer Manufacturers' Association on the draft proposal made by the European Parliament and Council for an EU-wide regulation on cadmium in fertilizer, including the extended impact assessment published by the commission on 1 August 2003. www.efma.org/Members/EFMA%20positions/cadmium%20position%20.pdf.

El-Bassam, N. and Tietjen, C. (1977): Municipal sludge as organic fertilizer with special reference to the heavy metals constituents. *In* Soil organic matter studies. Vol. 2. p. 253. IAEA, Vienna. Ref. in Kabata-Pendias (2001).

EPA (1993): CFR 40 Part 503.

EPA (1995): A guide to the biosolids risk assessment for the EPA Part 503 Rule. EPA 832-B93-005. USEPA, Office of Wastewater Management. Washington, DC.

EPA (1999): Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. 131p. +Appendix. www.epa.gov/oppt/fertilizer.pdf.

ESCAP/FAO/UNIDO (1991): Fertilizer legislation status in selected developing countries of Asia and the Pacific. Papers presented at the regional symposium. 136p. Ho Chi Minh City, Vietnam.

○ EU-Chemicals Unit of DG Enterprise (2003): www.europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/riskassest/cadmium.pdf.

EU-Chemicals Unit of DG Enterprise (2003): Draft proposal relating to cadmium in fertilizers. europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/consultation/draft_proposal.pdf.

EU (2005): Notification according to Article 95(4) of the EC Treaty—Request for an authorization to extend the application of national legislation derogating from the provisions of a Community Harmonisation Measure Text with EEA relevance. Offic. J. C 197, 12/08/2005. p.0006–0007. [www.europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ?LexUriServ.do?uri=CELEX:52005XC0812\(03\).htm](http://www.europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ?LexUriServ.do?uri=CELEX:52005XC0812(03).htm).

Evans, T. E. (1998): The agricultural use of biosolids (sewage sludge). Proceedings No.409, 27p., The Fertiliser Society, London.

FAO (1973): Fertilizer legislation. Soils Bull., 20, 135p. FAO of UN, Rome.

Foster Wheeler Environmental Corporation (1998): Development of risk-based concentrations for arsenic, cadmium, and lead in inorganic commercial fertilizers. March, 1998.

German Federal Ministry of the Environment (1992): Novelle zur Verordnung ueber das Aufbringen von Klaerschlam. Bundesgesetzblatt, 28 April. Ref. in Kabata-Pendias (2001).

Goncharuk, E. J. and Sidorenko, G. J. (1986): Hygienic regulations for chemical substances in soils. Medicina, p.320. Moscow (Rus). Ref. in Kabata-Pendias (2001).

Heather, D. J. and Van Balken, H. (2004): Review of recent legislation affecting the fertilizer industry. Proceedings No. 534, 28p., The International Fertiliser Society, London.

Hedberg, T., Ae, V., and Ferguson, J. (eds) (1996): Report from the International Seminar and Workshop on Internal Corrosion in Water Distribution Systems. Goeteborg Univ., Sweden. Ref. in IPCS (1998).

Hutton, M. (1982): Cadmium in the European Community: A prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact. Monitoring and Assessment Research Centre Technical Report, No. 26, Univ. London. Ref. in Johnston and Jones (1995).

○IMPHOS (2004): IMPHOS concerted actions on cadmium in fertilizers. www.imphos.org/activities/Cadmium_issues.asp.

○IPCS (1998): Copper. Environmental Health Criteria 200., 255 p. INCHEM. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm.

Isherwood, K. F. (1994): IFA and the environment. Paper presented at Regional Symposium on Fertilizer Legislation for Quality Control and Environmental Protection. 3-7 October 1994 at Phuket, Thailand.

Johnston, A. E. and Jones, K. C. (1995): The origin and fate of cadmium in soil. Proceedings No. 366, 39p. The Fertiliser Society, London: 越野正義訳: 土壤中カドミウムの起源と動態. 日本肥料アンモニア協会.

Kabata-Pendias, A. ed (1994): Base for the assessment of chemical soil contamination. Bibl. Monit. Srod., p.41, Warsaw : Ref. in Kabata-Pendias (2001).

Kabata-Pendias, A.(2001): Trace elements in soils and plants. Third Ed., The anthroposphere. p.3-26. CRC Press, Boca Raton, London, NY, Washington, D.C.

Kimmo, I. J. (1994): Fertilizer quality control—Environmental issue and fertilization. Paper presented at Regional Symposium on Fertilizer Legislation for Quality Control and Environmental Protection. 3-7 October 1994 at Phuket, Thailand.

越野正義(1991): 農地利用のガイドラインとモニタリング. 日本土壤肥料学会監修: 有機性汚泥の緑農地利用. p.177-210. 博友社、東京.

○越野正義 (2004a): 土壤中カドミウム濃度の管理. 季刊肥料、97, 22-32.

○越野正義 (2004b): リン酸肥料からのカドミウムの除去技術、季刊肥料、97, 12-21.

○越野正義 (2004c): ヨーロッパ連合における肥料中のカドミウムの規制案. 季刊肥料、98, 30-40.

○越野正義 (2005): リン酸肥料中のカドミウム規制についてのパブリック・コンサルテーション. 季刊肥料、101, 68-72.

Koshino, M. (1994): The environmental protection framework concerning fertilizer use in Japan. Paper presented at Regional Symposium on Fertilizer Legislation for Quality Control and Environmental Protection. 3-7 October 1994 at Phuket, Thailand.

Kuenkel, K-K. (1994): Fertilizer legislation in Germany within the framework of the European Union, especially on environmental protection and the role of the fertilizer industry. Paper presented at Regional Symposium on Fertilizer Legislation for Quality Control and Environmental Protection. 3-7 October 1994 at Phuket, Thailand.

Kuhn, G. (2001): Fertilizer labelling and standards code for industry. Conference "Fertilizers in Focus", p.107-117. FIFa, Inc. www.fifa.asn.au/default.asp?V_DOC_ID=863-31k.

McBride, M., Sauve, S., and Hendershot, W. (1997): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 337-346.

日本有機資源協会 (2003): 欧米諸国と我が国における有機資源の農緑地利用に関する規制・基準. グローバル規格調査検討専門委員会調査報告書(第一次). 108p.

Oosterhuis, F. H., Brouwer, F. M., and Wijnants, H. J. (2000): A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilizers: Economic and environmental implications. Final Report to the European Commission. Europa.eu.it/comm./environment/enveco/taxation/cadmium.pdf.

Römken, P. F. A. M. and Salomons, W. (1998): Cd, Cu and Zn solubility in arable and

forest soils: Consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Sci.*, 163, 859–871.

SCOPE (2003): Risk assessment and management of environmental cadmium. Report from the SCOPE Workshop Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE), Paris. . www.icsu-scope.org.

○The Composting Council of Canada (2004): Setting the standard: A summary of compost standards in Canada. www.compost.org/standard.html.

The Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1998): The Fertilisers (Amendment) Regulations 1998. Statutory Instrument 1998 No. 2024. www.opsi.gov.uk/si/si1998/19982024.htm.

UNEP-UNIDO-IFA (1998): Regulatory and planning framework. *In* Mineral fertilizer production and the environment. Part 2. Environmental management systems. p. 43–54.

○Van Balken (2004): Prospective EU cadmium regulation for fertilizers. www.efma.org/Presentations/2004/EFMA%20Beijing.doc.

Washington State Legislature (2003): Fertilizers. www.apps.leg.wa.gov/wac/default.aspx?cite=16-200.htm.

○Washington State DA (2001): History of the Fertilizer Regulation Act of 1998. www.agr.wa.gov/PestFert/Fertilizers/FertilizerRegulationAct1998.htm.

WHO (1972): Technical Report Series, No.505, WHO, Geneva.

Wilson, D. (2001): *Fateful Harvest*. 322p. Harper-Collins Publishers, NY.

6. 4 有機質肥料の病原微生物に関する海外の規制・リスク評価

関係資料の収集に当たっては、まず MEDLINE を用いて、compost, manure, biosolid, regulation, risk assessment, pathogens などのキーワードにより検索した。次に各国の YAHOO を用いて同様のキーワードにより検索した。さらに、各国の環境、農業関係の省庁のホームページの検索機能を用いて、同様のキーワードにより検索した。

用語解説

バイオソリッド biosolid:

下水汚泥 sewage sludge のこと。その堆肥化物（下水汚泥堆肥）や熱処理物、生ごみ・剪定枝などを加えたものも含める。米国で主に使用されている用語で、肥料や土壌改良材として農耕地や牧草地に施用されるほか、鉱山跡地の土壌修復などに使用されるか、埋立処分される（主に表面散布や表土への混合で、深層埋立処分は少ない）。バイオソリッドは肥料成分を高濃度に含有しているが、重金属や病原微生物も含まれている。各国での規制の中心は、重金属の含量及び、土壌へ施用した場合の土壌残留濃度についてである。日本では下水汚泥は、公定規格に合致するもの（重金属など有害成分が基準以下の場合）は、普通肥料として登録され（肥料取締法、111 号、1999）、乾燥処理や発酵処理等の加工を経て、下水汚泥肥料または汚泥発酵肥料として利用されている。規格外のものは産業廃棄物として埋立や焼却等により処分され、生のまま農地等に施用されることはない。

糞便性大腸菌群 fecal coliforms:

EC 液体培地を用いた最確値法により 44.5℃で 24 時間培養し、ガス産生により判定する方法により測定される菌群をいい、大腸菌とその類縁菌を含む細菌群である。大腸菌群よりは真の大腸菌に近い菌群を検出していると考えられている。現在は大腸菌を直接検出できる選択分離培地が開発されているが、それがなかった時代に、大腸菌に準ずる菌群として計測された。現在でも世界的に広く各種水質基準に使用されているほか、米国 EPA の下水汚泥及び下水汚泥堆肥の品質基準などに採用されている。

サルモネラ:

サルモネラ *Salmonella enterica* も腸内細菌科に属するグラム陰性菌であるが、乳糖分解性がないため「非大腸菌群」に属する。本菌は動物や鳥類の腸管常在菌であり、畜糞、特に鶏糞に含まれることが多い。サルモネラは血清型により約 2,000 種類に分類されているが、生物学的な種とは異なるため、学名の表記を *Salmonella Enteritidis* などと血清型をローマン体で表記することとなっている。ヒトに食中毒を引き起こす種類が多く含まれるため、サルモネラが検出された場合、病原性を持つ可能性が高いと見なされている。

サルモネラの菌数測定には、DHL 寒天培地または MLCB 寒天培地などの選択培地を用いる希釈平板

法が主に用いられる。

菌数の単位：

微生物数は培養法により計数される場合、厳密な細胞数を計測することにはならないため、希釈平板法による菌数では CFU (colony forming unit) が、また最確値法による菌数では MPN (most probable number、最確値) という単位が使用される。例えば堆肥中の大腸菌群が、デスオキシコレート培地（希釈平板法）により計測された場合には、菌数の単位は CFU/g 乾物と表示され、BGLB 培地で計測された場合には、MPN/g 乾物と表示される。

海外の規制・リスク評価の概観

堆肥を含めた有機質肥料の病原微生物に関する規制やリスク評価に関しては、現在、米国 EPA のバイオソリッドに関する基準が最も整備されており、各国の堆肥に関する規制等も、ほぼこれに準ずるか、多少厳しい基準を上乗せしたものとなっている。各国の堆肥に関するガイドラインや規格の概観を表 6.4.1 に示す。これらは公的機関によるもののほか、業界団体などによる基準を含む。規格の主な内容は、重金属濃度、異物の混入割合、病原微生物、及び熟成度などに関するものである。

表 6.4.1 各国の堆肥に関するガイドライン等の設置状況

国 名	設定されている品質評価基準
オーストリア	品質保証制度が確立
オーストラリア	包括的な品質基準及び分析法
ベルギー	フランドース地方で品質保証制度が確立し、これにブリュッセル及び他の地域が追随
カナダ	規格が発達：地域によって差異。流通に関して品質保証制度
デンマーク	製品規格と分析法を明記した品質保証制度が最近確立
フランス	部分的な品質基準。品質管理に関する調査研究が進行中
ギリシャ	廃棄物に関する基本的な法律はあるが、堆肥に関する公的規格はない
ドイツ	品質保証制度が確立。業界団体も規格を設定
ハンガリー	堆肥の品質に関する団体が設立
イタリア	廃棄物の分別に関する新法の制定。堆肥の業界団体が規格を設定
日本	廃棄物の分別に関する新法の制定 (2001)。規格は発達していない
ルクセンブルク	いくつかの堆肥化施設がドイツの品質保証制度を踏襲
オランダ	品質保証制度が確立
ノルウェー	堆肥の基準に関して検討中。3 等級への分類を提案
スペイン	カタロニア地域では堆肥のガイドラインが確立し、品質保証制度を提案
スウェーデン	堆肥の規格及び製造届け出制度が最近実施に
スイス	最低限の品質規格が確立
英国	業界団体が品質規格を提案
米国	バイオソリッド法及び肥料法により堆肥が規制。13 州で運輸省による使用規格あり。業界団体の規格あり

Woods End Research Laboratory (2000)

1) WHO

FAO/WHO 合同食品規格委員会（コーデックス委員会）は、消費者の健康の保護、食品の公正な貿易の確保等を目的として、1962年にFAO及びWHOにより設置された国際的な政府間機関であり、国際食品規格（コーデックス規格）の作成等を行っている。我が国は1966年より参加している。

2003年7月に『生鮮果実・野菜衛生管理規範』が採択された（コーデックス連絡協議会，2003）。これは、生鮮果実・野菜の生産から包装までのすべての段階に関連する微生物的、化学的及び物理的危害を管理するための生産・製造規範である。さらに現在、『微生物学的リスク管理の実施に関する原則及びガイドライン原案』及び『卵及び卵製品の衛生規範改訂原案』の策定作業が進められている（コーデックス連絡協議会，2005）。

2) EU

EUでは、『The European Union Directive, Council Directive on the Approximation of the Laws of the Member States Relating To Fertilizers (76/116/EEC)』により、加盟各国が遵守すべき肥料の基準について規定している。この内容の主たるものは肥料成分の基準と包装の表示に関するものである。しかし、病原微生物に関する記載は見あたらない。

また、『The EU Council Directive of 12 June, 1986 (86/278/EEC)』では、下水汚泥の農業利用、特に重金属濃度の規制を中心に記述している。

一方、生食果実・野菜の微生物汚染について EC 食品科学委員会が詳細な報告書を出しており、生産から消費に至るまでの GAP や HACCP にもとづいた衛生規範の策定の必要性を指摘し、EU 各国の法律の統合の必要性を提唱している（Scientific Committee on Food, 2002）。

一方 EU には、堆肥にも適用されるエコラベル制度があり（図 6.4.1）、重金属濃度、異物、悪臭などの基準に加えて、病原微生物に関する規格として、サルモネラが不検出であること（25 g 乾物中）かつ糞便性大腸菌群が 1000 MPN/g 未満であることが確認された堆肥の包装に表示される（<http://www.eco-label.com/>）。

EU 諸国で堆肥の病原微生物に関する基準の整備例を表 6.4.2 に示す。いずれも、堆肥化施設における発酵温度の基準で、国により多少の違いがあるが、基本的には米国 EPA の基準とほぼ同様であ



This product qualifies for the EU eco-label, because:

* it contributes to the reduction of soil and water pollution and minimises waste by promoting its use or re-use.

図 6.4.1 優良堆肥にも使用される EU のエコラベル

（<http://www.eco-label.com/>）

る（後述）。この中で最も厳しい基準を設定しているのはドイツで、ヒトや動物、植物の病原菌（ないしその弱毒株）を堆肥原料に接種して、製品では実際に不検出となることを確認することを課し

ている。

表 6.4.2 欧米諸国における堆肥の衛生規格

国 名	堆肥化法	温度/病原微生物
オーストリア	すべての製法による堆肥	60℃以上で6日間以上、または 65℃以上で3日間以上、または 65℃以上で3日間を2回
ドイツ	パイル法	55℃以上で2週間以上、または 65℃以上で1週間以上
	密閉式	60℃以上で1週間以上
	加えてすべての新設施設で	人獣共通感染菌 <i>Salmonella</i> Senftenberg W775 を堆肥原料に接種したのち、製品で不検出 (25 g 乾物) となること 植物病原菌タバコモザイクウイルス及び <i>Plasmodiophora brassicae</i> を堆肥原料に接種したのち、製品で不検出となること
スイス	すべての製法による堆肥	55℃以上で3週間以上、または 60℃以上で1週間以上、または 時間-温度式を遵守すること
デンマーク	すべての製法による堆肥	55℃以上で2週間以上

Woods End Research Laboratory (2000)

3) 米国

米国では、肥料に関する法律や規制は原則として州ごとに設定されている。堆肥に関しても同様で、例えばテキサス州では都市ごみ堆肥 (municipal solid waste compost) は、重金属とPCB含量により1級堆肥 (Grade 1 compost) と2級堆肥 (Grade 2 compost) 及び等外に区分され、1級堆肥は農地での使用に加えて、家庭菜園など人々との接触が濃厚な場での使用が許され、2級堆肥は農地での使用が許され、等外品は土壌施用が許可されない (Texas Natural Resource Conservation Commission, 1996)。ただし、病原微生物に関しては考慮されていない。

バイオソリッドの利用と処分に関しては、環境保全と人への健康被害防止の観点から連邦政府の規制がある (Hazardous Waste Regulation, 40 CFR Part 503, Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge, 1993)。この『Part 503 Biosolids Rule (規制第503条バイオソリッド規則)』に関して、米国EPAが詳細な実施解説書と、具体的なリスク評価手法の説明書を発行している。その主要な出版物のリストを表6.4.3に示す。最も主要な解説書は、米国EPAから1994年に発行された『A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule (規制第503条バイオソリッド規則の平易な英語版ガイド)』で、バイオソリッドの利用 (土壌施用)・処分 (土地表面散布による処分)、焼却、病原微生物及びベクター (ハエ、蚊、ネズミ、鳥類など病原微生物を媒介する生物) の制御、試料採取法・分析法に関して詳細な解説がなされている。特に主要なリスクとして重金属と病原微生物を取り上げ、解説している。また、U. S. EPA (1993) は、家庭浄化槽汚泥の規制・取り扱いに関する解説書である (米国では我が国の浄化槽と異なり、主に嫌氣的消化槽 septic tank

が主流で、その汚泥を domestic septageという)。U. S. EPA (1995a) は、バイオソリッドのリスク評価に関する詳細な解説書、U. S. EPA (1995b) は実施マニュアル、U. S. EPA (1999a) は米国における肥料の生産・流通・使用、及び有害物質（主に重金属）に関する品質・統計・法律の解説書で、海外の重金属の現況や規制等についても詳しいデータを掲載している。U. S. EPA (1999b) は米国でのバイオソリッドの発生・利用・処分に関する解説書、U. S. Department of Health and Human Services (2002) は特に病原微生物のリスクが高いBクラス（後述）のバイオソリッドの取り扱いに関するマニュアルで、作業員の労働安全衛生確保の観点から記述されている。本書は部分和訳が公表されている（国立労働安全衛生研究所，2002）。また、U. S. EPA (2003) は、バイオソリッドの病原微生物及びベクターに関する試料採取法、測定法、評価法に関するマニュアルである。

以下では、A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule (U. S. EPA, 1994) の記述に沿って、バイオソリッドの病原微生物に関する規制について解説する。

病原微生物基準AクラスとBクラスの分類

Part 503 Biosolids Rule（規制第503条バイオソリッド規則）では、病原微生物の多少に基づいて、バイオソリッドをAクラスとBクラスの2群に分け、Aクラスでは、ほぼ自由な流通・土壌施用・販売ができるが、Bクラスでは大幅な規制をかけている。このとき、バイオソリッドは、袋詰めにした個々の製品についてランク分けされるのではなく、施設ないし処理方法を対象としてランク

表 6.4.3 バイオソリッドの利用と処分に関する米国 EPA の規制 (Part 503 Rule) に関する主要な出版物

著者・発行元 (発行年)	書 名	発行番号
U. S. EPA (1993)	Domestic Septage Regulatory Guidance: A Guide to the EPA 503 Rule	EPA 832-B-92-005
U. S. EPA (1994)	A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule, pp.175	EPA/832/R-93/003
U. S. EPA (1995a)	A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule	EPA832-B-93-005
U. S. EPA (1995b)	Part 503 Implementation Guidance	EPA 833-R-95-001
U. S. EPA (1999a)	Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulations, pp.395	EPA 747-R-98-003
U. S. EPA (1999b)	Biosolids Generation, Use, and Disposal in The United States	EPA530-R-99-009
U. S. Department of Health and Human Services (2002)	Guidance For Controlling Potential Risks to Workers Exposed to Class B Biosolids	2002-149
U. S. EPA (2003)	Environmental Regulations and Technology: Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge, 1992, Revised July 2003	EPA/625/R-92/013

分けされ、例外的に個々の製品に対してもランク分けが適用されている。すなわち、Aクラスのバイオソリッドとして登録されるには、6つの選択的要件alternativesのうちのどれか一つに適合し

(表6.4.4)、かつ病原微生物の検査(表6.4.5)に合格しなければならない。6つの選択的要件とは、加熱または放射線などによって殺菌処理がなされるか、堆肥化されるか、あるいはそれらと同等の処理と見なされる処理を受けた場合である。

病原微生物の評価法

病原微生物の検査(表6.4.5)に関しては、バイオソリッドを販売開始しようとするときなどに実施することとされ、糞便性大腸菌群数が1,000 MPN / g 乾物以下であること、または、サルモネラ数が3 MPN / g 乾物以下であること、と規定されている(MPNは希釈頻度法で測定した場合の菌数の単位)。糞便性大腸菌群は、糞便汚染の指標に広く使用されるが、非病原性の大腸菌やその類縁菌の菌数も含む数値である。一方、サルモネラは原則としてどの株も病原性を有している。このようなことから糞便性大腸菌群数の基準は緩く、サルモネラ数の基準は厳しく設定していると考えられる。バイオソリッドの取扱者は、この2つの病原微生物要件のうち、どちらか適合したデータを示すこととなる。微生物検査法の詳細(試料採取時期、試料採取法、検査法、検査結果の評価法)は、U. S. EPA (1995a) に示されている。

選択的要件 alternatives

表6.4.4の選択的要件1(加熱処理)に対しては、バイオソリッドが液状か固体状かにより4通りの処方を設定し、加熱温度と時間の条件を規定している(表6.4.6)。例えば、固形分7%以上(すなわち含水率93%未満)のバイオソリッドの場合、50℃以上で20分間以上の加熱が必要であるとしている(通常、密閉型のバイオソリッド乾燥機または加熱機に投入して処理する)。この処方の根拠として、微生物の加熱死滅式に基づいたD値(Aクラスの基準を達成するのに要する最小時間)を示している。処方Aでは、例えば処理温度を55℃とするとD値は2.6日(63時間)、すなわち63時間の加熱が必要である。また例えば、粒状のバイオソリッドであれば、最短15秒間の熱処理時間ですむ。1.5分間(0.001日)の熱処理ですませたい場合には、処理温度は79℃と算定される。すなわち、微生物の加熱死滅式では温度は指数的に効いてくるので、高温で処理すれば極めて短時間で殺菌処理ができるという原理に基づいている。

また、選択的要件4(未知の処理法を受けたバイオソリッド)では、袋詰めされた製品で、その処理法が不明な場合を想定して、厳重な微生物検査を課している(サルモネラ、糞便性大腸菌群、腸管感染性ウイルス、及び生きた回虫卵の検査)

選択的要件5と6では、病原微生物低減処理(Processes to Further Reduce Pathogens, PFRP)またはそれと同等の処理を規定している。PFRPとは、堆肥化、熱乾燥、熱処理、高温好気的消化、放射線による殺菌、及び低温殺菌(パステライゼーション)により、病原微生物を効果的に低減できる処理のことである(表6.4.7)。

Bクラスのバイオソリッド

A クラスの病原微生物基準に適合しない場合、B クラスに適合するか検討される。それには、表 6.4.8 に示す 3 つの選択的要件のうちのどれか一つに適合していればよい。すなわち、糞便性大腸菌群数が 7 点の試料の相乗平均で 2,000,000 MPN/g 乾物（または 2,000,000 CFU/g 乾物）未満であるか、PSRP（後述）で処理された場合か、PSRP と同等とみなされる方法で処理された場合である。

B クラスの微生物基準は比較的緩いと考えられ、生の下水汚泥でもかなりの部分が適合する可能性が高い。例えば、国内外の下水汚泥の大腸菌群数は、 10^5 – 10^9 MPN/g 乾物の範囲で報告されており（表 5.2.5）、通常、糞便性大腸菌群数は大腸菌群数より 1 桁低いことから、糞便性大腸菌群数 2×10^6 未満という基準にかなう下水汚泥は少なくないと想定される。

B クラスのバイオソリッドでは、病原微生物が多量に含まれていると考えられるので、土壌施用等の際、大きな制限が設けられている（表 6.4.9）。すなわち、バイオソリッド（ないしバイオソリッドと土壌との混合物）が作物の収穫部分とどの程度接触する頻度があるか、つまり作物の収穫部分が地上部にあるか地下部にあるかで、B クラスのバイオソリッドの土壌施用の規制を異にしている。収穫部が地下部にある場合（ジャガイモやタマネギなど）、収穫部は、土壌施用されたバイオソリッドと接触するため最もリスクが大きいと判断され、バイオソリッドを土壌施用してから 20 ヶ月または 38 ヶ月以内に収穫してはならない（バイオソリッドを土壌の上に 4 ヶ月以上堆積しておいた場合には収穫禁止期間は 20 ヶ月。4 か月未満では 38 ヶ月。地表に堆積して日光や乾燥にさらした場合の方が、土壌に混入させたよりも、病原微生物が早く死滅しやすいとされている）と定められており、事実上、農地には使用できない。一方、収穫部が地上にある葉菜類などの場合、土壌施用されたバイオソリッドと収穫部との接触は少ないと考えられるため、収穫禁止期間は 14 ヶ月と比較的短い。

また、動物への感染リスクを低減するために、バイオソリッドの土壌施用後 30 日以内に動物を放牧してはならないと規定している。

人々との接触が想定される場合、B クラスのバイオソリッドの使用が著しく限定されている。一般の人々が入り出す公園の芝生造成などに使用する芝草の育成のために B クラスのバイオソリッドを使用する場合、土壌施用後 1 年間以上、芝草の収穫を禁じている。また、B 芝地や公園、ゴルフ場などの人々が入り出す場所に施用される場合には、施用後の立ち入り禁止期間を少数の人々がたまに訪問する場合には 30 日間、多数の人々が頻繁に訪問する場合には 1 年間と設定している。

病原微生物有意低減処理（PSRP）

病原微生物有意低減処理（Processes to Significantly Reduce Pathogens, PSRP）とは、好気的消化や空気乾燥、緩やかな堆肥化、石灰によるアルカリ化など、比較的簡便な処理により、病原微生物が多少とも減少する処理のことである（表 6.4.10）。空気乾燥処理などは、時間がかかり病原微生物を効果的に低減しているかは不明であるが、米国は未利用の膨大な乾燥地帯を有していることが背景にあると想定される。

ベクター（ハエ、蚊、ネズミ、鳥類など）は、病原微生物を伝播させるので、バイオソリッドに

ベクターが接触する機会を低減させることは、病原微生物によるリスクを低減させる。ベクターの誘因低減のためのオプションとは（表 6.4.11）、ベクターを誘引する因子を低減するための諸方法で、揮発成分を低減させる何らかの処理、乾燥、含水率の低減、好氣的または嫌氣的消化による誘因物質の分解、アルカリ化などである。このうちオプション 1～8 と 12 は、ベクターに対するバイオソリッドの誘因性を低減するための方法、オプション 9～11 はベクターとバイオソリッドとの接触を物理的に遮断するための方法である。オプション 12 は、家庭浄化槽汚泥に対してのみ適用される。

表 6.4.4 A クラスの病原微生物基準に適合するための 6 つの選択的要件の概要
(U. S. EPA, 1994 の表 5.1)

A クラスのバイオソリッドは、下記の 6 つの選択的要件のいずれかに適合することに加えて、表 5.2* の要件に必ず適合しなければならない。

選択的要件 1：熱処理されたバイオソリッド

4 つの時間-温度処方の中の一つの方法で処理されること。

選択的要件 2：高 pH-高温処理を受けたバイオソリッド

決められた pH、温度、及び処理の要件に適合すること。

選択的要件 3：他の処理を受けたバイオソリッド

腸管感染ウイルス類及び回虫卵を低減できる何らかの処理法を示し、それを維持できること。

選択的要件 4：未知の処理法を受けたバイオソリッド

使用または処分するときに、または場合によっては使用または処分しようと準備するときに、以下の病原微生物の検査を受けること。サルモネラ、糞便性大腸菌群、腸管感染ウイルス、及び生きた回虫卵。

選択的要件 5：PFRP で処理されたバイオソリッド

病原微生物低減処理 (Processes to Further Reduce Pathogens, PFRP) を受けたバイオソリッド (表 5.4 参照)。

選択的要件 6：PFRP と同等の方法で処理を受けたバイオソリッド

PFRP のいずれかの方法と同等であると許諾権者がみなす処理法を受けたバイオソリッド。

* 表の番号は、原著の表の番号を示す。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.5 A クラスのバイオソリッドが適合すべき病原微生物基準
(U. S. EPA, 1994 の表 5.2)

以下の要件は、すべての A クラスのバイオソリッドが適合しなければならない。

糞便性大腸菌群数が 1,000 MPN / g 乾物以下であること。

または、

サルモネラ数が 3 MPN / g 乾物以下であること。

上記の要件は、以下のいずれかの頻度で測定されなければならない。

- ・バイオソリッドが使用または処分されるとき
- ・バイオソリッドを土壌散布するために販売または無償で提供する準備をするとき
- ・バイオソリッドまたはその加工品を EQ クラスに適合させようと準備するとき (第 2 章*参照)

病原微生物低減処理は、ベクター誘因低減処理の前か同時に実施されなければならない。ただし、オプションとして pH 調整、乾燥による固形分率の増加、土壌への注入、または土壌との混合によるベクター誘因低減が適合している場合を除く。

* 原著の章立てを示す。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.6 A クラスの病原微生物低減のための選択的要件 1 における
4 つの時間-温度処方 (U. S. EPA, 1994 の表 5.3)

処 方	被処理物	条 件	時間-温度関係式*
A	固形分 7%以上のバイオソリッド (B 処方に該当する場合を除く)	バイオソリッドの温度が 50℃以上で 20 分間以上	$D = \frac{131,700,000}{10^{0.14t}}$ (503.32 項の第 2 式)
B	固形分 7%以上の粒状バイオソリッドで、熱風または接触しない液体により加熱されるもの	バイオソリッドの温度が 50℃以上で 15 分間以上	$D = \frac{131,700,000}{10^{0.14t}}$
C	固形分 7%未満のバイオソリッド	15 分間以上 30 分間未満の加熱	$D = \frac{131,700,000}{10^{0.14t}}$
D	固形分 7%未満のバイオソリッド	汚泥の温度が 50℃以上で 30 分間以上	$D = \frac{50,700,000}{10^{0.14t}}$ (503.32 項の第 3 式)

* D の単位は日. t は摂氏温度.

U. S. EPA (1994)

表 6.4.7 40CFR の規則 503 の補遺 B に列記されている病原微生物低減処理 (PFRSs)
(U. S. EPA, 1994 の表 5.4)

1. 堆肥化
密閉型堆肥化装置または強制通気式堆肥化施設で、55℃以上で3日間以上維持すること。
山積み方式の堆肥化方式では、55℃以上で15日間以上維持されること。この温度期間内に5回以上切り返しがおこなわれること。
2. 熱乾燥
熱風の直接的または間接的接触により含水率が10%以下に低減されること。
バイオソリッド自体の温度が80℃以上となるか、加熱装置から出たバイオソリッドに接触しているガスの湿球温度が80℃以上であること。
3. 熱処理
液状バイオソリッドが180℃以上で30分間加熱されること。
4. 高温好氣的消化
液状バイオソリッドが空気または酸素で曝気攪拌されることにより好氣的条件が維持され、バイオソリッド中の微生物の平均滞留時間が55～60℃で10日間であること。
5. ベータ線照射
室温（約20度）で1.0メガラド以上のベータ線照射を受けること。
6. ガンマ線照射
コバルト60やセシウム137などの線源により、室温（約20度）でガンマ線照射を受けること。
7. 低温殺菌（パスチャライゼーション）
70℃以上で30分間以上維持されること。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.8 Bクラスの病原微生物基準に適合するための3つの選択的要件の概要
(U. S. EPA, 1994 の表 5.5)

選択的要件1：指標微生物のモニタリング

すべての病原微生物の指標として糞便性大腸菌群数の測定。土壌施用または廃棄処分の際に、7点の試料の相乗平均が2,000,000 MPN/g 乾物または2,000,000 CFU/g 乾物未満であること。

選択的要件2：PSRP で処理されたバイオソリッド

病原微生物有意低減処理 (Processes to Significantly Reduce Pathogens, PSRP) (表5-7 参照)のいずれかの方法で処理されたバイオソリッド。

選択的要件3：PSRP と同等の方法で処理されたバイオソリッド

PSRP のいずれかの方法と同等であると許諾権者がみなす処理法を受けたバイオソリッド。

*表の番号は、原著の表の番号を示す。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.9 B クラスバイオソリッドの土壌施用場所の制限
(U. S. EPA, 1994 の表 5.6)

バイオソリッドないしその施用土壌が収穫部分と接触することのある作物

バイオソリッドないしその施用土壌が可食部と接触することがあり、かつ可食部が地上部にある作物の場合、バイオソリッドの施用後 14 ヶ月以内に収穫してはならない。

収穫部分が地下にある作物

可食部が地下部にある作物で、バイオソリッドが土壌に鋤き込まれる前に 4 ヶ月以上地表に堆積されていた場合は、土壌施用後 20 ヶ月以内に収穫してはならない。

可食部が地下部にある作物で、バイオソリッドが土壌に鋤き込まれる前に 4 ヶ月未満地表に堆積されていた場合、土壌施用後 38 ヶ月以内に収穫してはならない。

収穫部分がバイオソリッドないしその施用土壌と接触しない作物、飼料作物、及び繊維作物

可食部がバイオソリッドないしその施用土壌と接触しない作物、飼料作物、及び繊維作物の場合は、土壌施用後 30 日以内に収穫してはならない。

動物の放牧

バイオソリッドの施用後 30 日以内に動物を放牧してはならない。

芝草の育成

バイオソリッドが使用された土地で育成された芝草が、収穫後、一般の人が出入りできる場所での使用や芝地造成に使用される場合には、土壌施用後 1 年以内に収穫してはならない。

ただし、限定した使用を許諾権者が認めれば、この限りではない。

公衆への接近

人々が頻繁に出入りする土地の場合、バイオソリッドの施用後 1 年間は、人々の出入りを制限しなければならない。

人々があまり出入りしない土地の場合、バイオソリッドの施用後 30 日間は、人々の出入りを制限しなければならない。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.10 40CFR の規則 503 の補遺 B に列記されている病原微生物有意低減処理 (PSRPs)
(U. S. EPA, 1994 の表 5.7)

1. 好氣的消化

バイオソリッドが空気または酸素で曝気攪拌されることにより、一定の温度で一定の微生物平均滞留時間、好氣的条件が維持されること。微生物平均滞留時間と温度は、20℃で 40 日間から 15℃で 60 日間の範囲であること。

2. 空気乾燥

バイオソリッドを砂質土壌または舗装された、または舗装されていない窪地に広げて 3 ヶ月以上乾燥させること。この 3 ヶ月のうち 2 ヶ月間、周辺の平均日気温は 0℃を超えること。

3. 嫌氣的消化

バイオソリッドが、一定の温度で一定の微生物平均滞留時間、嫌氣的条件が維持されること。微生物平均滞留時間と温度は、35℃～55℃で 15 日間から 20℃で 60 日間の範囲であること。

4. 堆肥化

密閉型堆肥化装置、強制通気式堆肥化施設、または山積み方式の堆肥化方式で、40℃以上で 5 日間以上維持されること。この 5 日間のうちの 4 時間は、堆肥の山の温度が 55℃を超えること。

5. 石灰による安定化

バイオソリッドの pH が 2 時間後に 12 まで上昇するのに十分な石灰をバイオソリッドに添加すること。

U. S. EPA (1994)

表 6.4.11 ベクター誘因低減に資するオプションの概要
(U. S. EPA, 1994 の表 5.8)

オプション 1: 揮発性固形物含量の 38%低減にかなうこと。
 オプション 2: 嫌氣的消化を付加することでベクター誘因低減を実現できることをベンチスケールの実験装置で証明すること。
 オプション 3: 好氣的消化を付加することでベクター誘因低減を実現できることをベンチスケールの実験装置で証明すること。
 オプション 4: 好氣的消化を受けたバイオソリッドの酸素吸収速度が一定の基準を満たすこと。
 オプション 5: 40℃以上で 14 日間以上の好氣的処理を利用すること。
 オプション 6: 一定の条件下でアルカリを添加すること。
 オプション 7: 易分解性有機物を加えない条件下で、固形分 75%以上になるまでバイオソリッドを乾燥させること。
 オプション 8: 易分解性有機物を加えた場合、固形分 90%以上になるまで、バイオソリッドを乾燥させること。
 オプション 9: バイオソリッドを土壌表面下に注入すること。
 オプション 10: 土壌施用 6 時間以内にバイオソリッドを土壌と混合させること。
 オプション 11: 表面埋立処分地においてバイオソリッドを即日覆土すること (注: 表面埋立処分の場合のみ)。
 オプション 12: 浄化槽汚泥を pH12 以上になるようアルカリ処理し、それ以上のアルカリを加えずに pH12 以上を 30 分間維持すること。

U. S. EPA (1994)

米国農務省による有機栽培基準における堆肥の規制

米国農務省の National Organic Standards Board (国家有機栽培基準委員会) は、Compost Task Force Recommendation (堆肥特別委員会推奨) を 2002 年 4 月に公表し、この中で、堆肥の取り扱いについて簡略ながら言及している (National Organic Standards Board, 2002)。それには、病原微生物と寄生虫を低減するために、堆肥化過程において 55℃ 以上で 3 日間以上の高温期間を確保しなければならないと規定している。

4) カナダ

カナダでは、The Canadian Fertilizers Act R.S., c. F-9, s.1 (1993) に基づいて、Canadian Food Inspection Agency (カナダ食品調査局) が、すべての肥料及び土壌改良資材の取り締まりをおこなっている。規制の大部分は成分規制、重金属含量及び土壌濃度規制などであり、有害微生物に関しては、堆肥及びバイオソリッドに関して、米国 EPA のバイオソリッドの規制に準じた品質規格を作成し対応している。これにはカナダの三つの公的機関が共同で関与している。すなわち、Standards Council of Canada (カナダ規格委員会) を代行する民間組織の Bureau de normalization du Quebec (BNQ、ケベック標準化事務所)、The Canada Council of Ministers of the Environment (CCME、カナダ州環境大臣会議、事務局は Environment Canada カナダ環境省)、及び Agriculture and Agri-Food Canada (AAFC、カナダ農業・農産物省) は、1993 に『Support Document for Compost Quality Criteria: National Standard of Canada, The Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) Guidelines, Agriculture and Agri-Food Canada (AAFC) Criteria (堆肥の品質評価支援

文書：カナダ国家規格、カナダ州政府環境大臣会議ガイドライン、カナダ農業・農産物省規格、CAN/BNQ 0413-200』を公表した（Bureau de Normalization du Quebec, Environment Canada, and Agriculture and Agri-Food Canada, 1993）。CCMEは各州における廃棄物の処理・処分及び利用の適正化を図るために主に堆肥化施設における堆肥製造法の基準を設定し監督する立場から、またAAFCはカナダの肥料法に基づいてカナダ国内で販売される個々の堆肥製品の安全性と品質表示を管理する立場から、さらにBNQは流通する堆肥製品の工業規格を業界内で自主的に制定し品質向上を図る立場から、それぞれ堆肥の規格制定に関与している。このため、カナダでは堆肥に関する規制が三重にかけられている。さらに各州では、CCMEの規格に基づいて、独自の条例やガイドラインを策定し規制している（Composting Council of Canada, 2006）。これらの事情については、Composting Council of Canada（カナダ堆肥工業会）の解説書が詳しい（Composting Council of Canada, 1998）。

上記『Support Document for Compost Quality Criteria』の中で、堆肥製品の安全性と品質に関して4つの項目に関する規格が設定されている。それは、堆肥の熟成度、異物の混入程度、微量元素（重金属）含量、及び病原微生物である。以下に病原微生物に関する三つの規格ないしガイドラインを述べる。いずれも基本的には、米国EPAのバイオソリッド規格の病原微生物基準Aクラスにほぼ相当するか、やや厳しい規格を採用しており、Bクラスは認めていない。この点で、米国よりも厳しい水準を採用している。また、バイオソリッドのみならず、畜糞、下水汚泥、生ごみなどすべての有機廃棄物を原料としたすべての市販堆肥を対象としている。

CCMEのガイドライン：

A. ヒトの病原菌が通常多量には含まれない原材料を使用する堆肥の場合

以下のいずれかの方法により製造された堆肥であること。

- ・密閉型堆肥化装置で、55℃以上で3日間以上発酵処理されること。
- ・山積み方式の堆肥化方式で、55℃以上で15日間以上発酵処理されること。この温度期間内に5回以上切り返しがおこなわれること。
- ・強制通気式堆肥化施設で、55℃以上で3日間以上発酵処理されること

または

- ・糞便性大腸菌群数が1,000 MPN/g乾物以下。

かつ

- ・サルモネラは不検出（3 MPN/4 g 乾物未満）であること。

B. ヒトの病原菌が通常多量に含まれる原材料（下水汚泥など）を使用する堆肥の場合

以下のいずれかの方法により製造された堆肥であること。

- ・密閉型堆肥化装置で、55℃以上で3日間以上発酵処理されること。
- ・山積み方式の堆肥化方式で、55℃以上で15日間以上発酵処理されること。この温度期

間内に5回以上切り返しがおこなわれること。

- ・強制通気式堆肥化施設で、55℃以上で3日間以上発酵処理されること

かつ

- ・糞便性大腸菌群数が1,000 MPN/g乾物以下。

または

- ・サルモネラは不検出（3 MPN/4 g 乾物未満）であること。

（注）これは米国EPAのAクラスのバイオソリッドの規格（表6.4.4と表6.4.5）に準じている。

AAFCの規格：

以下の基準に合致する堆肥であること。

- ・糞便性大腸菌群数が1,000 MPN/g乾物以下。

かつ

- ・サルモネラは不検出（3 MPN/4 g 乾物未満）であること。

BNQの規格：

以下の基準に合致する堆肥であること。

- ・糞便性大腸菌群数が1,000 MPN/g乾物以下。

かつ

- ・サルモネラは不検出（3 MPN/4 g 乾物未満）であること。

（注）米国EPAのAクラス基準が「または」であること（表6.4.3）と比べて、AAFCとBNQは厳しい規格を採用している。

5) オーストラリア

オーストラリアの肥料の規制に関しては表6.4.1に概要を載せた。すべての堆肥化施設に対して、55℃以上で3日間以上の発酵ないしそれと同等の効果を持つ発酵条件を義務づけている（Woods End Research Laboratory, 2000）。

堆肥製品の包装には「有害」表示を付けることが義務づけられている（Woods End Research Laboratory, 2000）。これには、「塵埃を吸引した場合、喘息や気管支炎、肺炎（レジオネラ症など）にかかる可能性がある。皮膚や目に付着した場合、感染症にかかることがある。皮膚に付着した場合には、すぐに流水で洗い流すこと」などの記載があり、劇薬並みの警告表示となっている。

6) 衛生面から見た市販堆肥の選択と使用法について

国内では、日本施設園芸協会が、市販堆肥の安全性を簡単に判断する基準を2003年に提案しており、その概要は次の通りである（表6.4.12）。

- ① 水分：水分（含水率）が30%以下であること（水分は表示義務があるので、すべての堆肥製品で表示されている）。現状の多くの堆肥は50～60%であることが多いが、少なくとも含水率が50%以下であることは、病原菌の再増殖を防ぐ上で重要である（Soares ら 1995）。堆肥の含水率が25%以下であれば、ほぼすべての微生物の活動が停止するため、この数値が堆肥製品の含水率の管理に重要であると指摘されている（Bertoldi ら, 1988）。
- ② 大腸菌群等：大腸菌群数ないし糞便性大腸菌群数の記載があれば、極めて好ましいと判断できる。現状ではこれらの表示義務はないから、表示があること自体が、堆肥製造業者の衛生管理に対する姿勢を伺うことができる。菌数としては不検出か100 個/g 以下であることが望ましい。
- ③ 完熟度：完熟度の判定法としては、表示義務はないが、コマツナの発芽試験の結果が記載されていることが望ましいと考えられる。また、アンモニア臭が少ないことが重要である。
- ④ 製造施設：大量に購入する場合は、製造施設の見学をすると大きな参考になる。原料区画と製品区画の物理的隔離、原料用と製品用の器具の区別などがポイントで、一見して良好に整理整頓清掃されている施設は、製品管理も充実していると考えられる。

日本施設園芸協会（2003）の「生鮮野菜衛生管理ガイドー生産から消費までー」では、堆肥は基本的に病原微生物を内在させていると考えるべきであると指摘している。従って、危害リスクをいかに低く保つかを考えるという発想が重要であり、農産物の生産者と消費者の双方がこの認識を持つ必要があると考えられる。

表 6.4.12 市販堆肥の安全性確認の目安

項 目	判定の目安
1. 水 分	30%以下（手で握って、さらさらしているか） 水分が高いと病原菌の再増殖の可能性がある
2. 大腸菌群等の検査結果の表示	不検出ないし 100 個/g 以下であること
3. 完熟度	完熟していること コマツナ発芽試験で抑制がないことの表示
4. アンモニア臭	アンモニア臭が少ないこと（完熟度を反映）
5. 製造施設	
(1) 区画の設定・管理	原料区画と製品区画を明確に隔離しているか
(2) 器具の管理	ローダー、スコップ等器具の原料用と製品用の区別
(3) 発酵温度	60℃以上の温度を3週間以上保持しているか
(4) その他	場内は整理整頓されているか

日本施設園芸協会（2003）

堆肥の使用に当たっては、農水省消費・安全局（2005）の策定した『食品安全のための GAP』策定マニュアルに従い、適正農業規範（GAP）を農家自らが作成し、生産工程をチェックしつつ、さらに GAP を改良していくことが重要であり、このとき、「生鮮野菜生産高度衛生管理ガイド」が役立つと考えられる。このガイドラインの中で堆肥の使用に関わる要点は、（1）完熟した堆肥を使

用すること、(2) 堆肥置き場は圃場から離れた風下の場所に設置し、雨や風で流出・散逸しないように壁などで囲むこと、(3) 少なくとも作付け2週間前には施肥すること、(4) 施肥後、直ちに土壤にすき込むこと、(5) 堆肥の追肥は避けること、(6) 施肥後120日間は収穫しないこと、(7) 堆肥に使用する器具は専用とし、使用後すぐに水洗いすること、(8) 手洗い励行、(9) 施肥の記録を残すこと、などである。

堆肥自体は古くからある肥料だが、このように、その適切な使用に当たっては、科学的な知識と理解に裏打ちされた近代的リスク管理手法の遵守が欠かせない。それが実現すれば、土壤改良効果と肥料効果を併せ持つ安全な有機質肥料として活用できると考えられる。

文 献

- 1) Bertoldi, M., Zucconi, F. and Civilini, M. (1988) Temperature, pathogen control and product quality. *Biocycle*, 29: 43-50
- 2) Bureau de Normalization du Quebec, Environment Canada, and Agriculture and Agri-Food Canada (1993) Support Document for Compost Quality Criteria: National Standard of Canada (CAN/BNQ 0413-200), The Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) Guidelines, Agriculture and Agri-Food Canada (AAFC) Criteria. pp.42, <http://www.compost.org/AboutCompostingIndustry.html>
- 3) Composting Council of Canada (1998) Setting the Standard: A Summary of Compost Standards in Canada. pp.7, <http://www.compost.org/standard.html>
- 4) Composting Council of Canada (2006) Composting Regulations and Guidelines Across Canada. pp. 4, <http://www.compost.org/AboutCompostingIndustry.html>
- 5) 国立労働安全衛生研究所 (2002) 労働者のクラス B バイオソリッドへの暴露に対する潜在的危険性管理のための指針 (訳 国際安全衛生センター), pp.7, <http://www.jicosh.gr.jp/Japanese/country/usa/topics/biosolid.html>
- 6) コーデックス連絡協議会 (2003) 第9回コーデックス連絡協議会資料 4, FAO/WHO 合同食品規格計画 第26回総会の概要, pp.13, http://www.maff.go.jp/sogo_shokuryo/codex/siryo_index.html
- 7) コーデックス連絡協議会 (2005) 第19回コーデックス連絡協議会資料 4-(1), FAO/WHO 合同食品規格計画 第28回コーデックス総会の概要, pp.20, http://www.maff.go.jp/sogo_shokuryo/codex/siryo_index.html
- 8) National Organic Standard Board (2002) Compost Task Force Recommendation, pp.3, <http://www.ams.usda.gov/nosb/nosbrecommendations/compost.pdf>

- 9) 日本施設園芸協会 (2003) 生鮮野菜衛生管理ガイドー生産から消費まで一. 日本施設園芸協会, 2003年3月, <http://www.maff.go.jp/soshiki/seisan/yasai/yasai.html>
- 10) Scientific Committee on Food (2002) Risk Profile on the Microbiological Contamination of Fruits and Vegetables Eaten Raw: Report of the Scientific Committee on Food, pp.45, SCF/CS/FMH/SURF/Final29, http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html
- 11) Soares, H.M., Cardenas, B., Weir, D. and Switzenbaum, M. (1995) Evaluating pathogen regrowth in biosolids compost. *BioCycle*, 36: 70-76
- 12) Texas Natural Resource Conservation Commission (1996) End-Product Standard for Compost. pp.36, RG-217, <http://www.tceq.state.tx.us/>
- 13) U. S. EPA (1993) Domestic Septage Regulatory Guidance: A Guide to the EPA 503 Rule, pp.91, EPA 832-B-92-005, <http://www.epa.gov/npdes/pubs/owm0026.pdf>
- 14) U. S. EPA (1994) A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule, pp.175, EPA/832/R-93/003, <http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503pe>
- 15) U. S. EPA (1995a) A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule, pp.153, EPA832-B-93-005, <http://www.epa.gov/OWM/mtb/biosolids/503pe> (HTML)
- 16) U. S. EPA (1995b) Part 503 Implementation Guidance, EPA 833-R-95-001, pp.423, <http://www.epa.gov/npdes/pubs/owm0237.pdf>
- 17) U. S. EPA (1999a) Background Report on Fertilizer Use, Contaminants and Regulations, pp.395, EPA 747-R-98-003, <http://www.epa.gov/oppt/fertilizer.pdf>
- 18) U. S. EPA (1999b) Biosolids Generation, Use, and Disposal in The United States, pp.81, EPA530-R-99-009, <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/compost/biosolid.pdf>
- 19) U. S. Department of health and Human Services (2002) Guidance For Controlling Potential Risks to Workers Exposed to Class B Biosolids, pp.9, <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2002-149/2002-149.html>
- 20) U. S. EPA (2003) Environmental Regulations and Technology: Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge, pp.162, EPA/625/R-92/013, 1992, Revised July 2003, <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/pubs/625r92013/625r92013.html>
- 21) Woods End Research Laboratory (2000) Compost Quality Standards & Guidelines, pp.42, Woods End research laboratory, <http://compost.css.cornell.edu/Brinton.pdf>