

## イチゴ栽培施設土壌へのリンの蓄積と微量金属の可給性 亀和田國彦・結城麟太郎<sup>1)</sup>

**摘要：**イチゴ栽培施設土壌へのリン(P)の蓄積と微量金属の可給性および可動性を明らかにするため、114 地点のイチゴ栽培施設の作土土壌を採取し、比較対象として 36 地点のトマトおよびキュウリ栽培施設の土壌を採取し、P および微量金属濃度ならびに一般化学性を測定した。Truog 法による可給態 P 含量の地域中央値は、最も低い河内地域で  $0.77 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、最も高い塩谷南那須地域で  $1.29 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  とイチゴの基準値  $0.20$  から  $0.60 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  を大きく上回った。全リン含量(TP)中央値は、最も低い安足地域で  $6.19 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$ 、最も高い塩谷南那須地域で  $12.24 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1}$  であった。非黒ボク土での土壌中 P の上昇速度は、イチゴ  $0.07 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1} \text{ y}^{-1}$ 、キュウリ  $0.33 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1} \text{ y}^{-1}$ 、トマト  $0.15 \text{ g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1} \text{ y}^{-1}$  で、イチゴ圃場における土壌中Pの上昇速度は相対的に小さかった。さらに、土壌中のホウ素(B)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)およびアンチモン(Sb)含量の上昇が認められ、これら微量金属の増加の一部は P 質肥料によってもたらされたと推論した。一部地域では、V、Cu および Zn 含量が我が国の管理基準値や欧州で広範囲に用いられている管理基準 MEF 閾値を超え、その適切な管理が求められる。微量金属吸着モデルを用いた解析の結果、土壌中 P 含量の上昇は、微量金属吸着基密度または吸着係数を高め、それらの液相濃度を低下させることが示された。また、P および各種金属類の土壌溶液イオン濃度から P 難溶性塩類生成の可能性を検討した結果、hydroxyapatite および  $\text{MnHPO}_4$  の沈殿の可能性が示され、さらに hydroxyapatite と銅(Cu)または鉛(Pb)による固溶体の生成ならびに、hydroxyapatite 表面への微量金属吸着の可能性も示された。また、土壌への P 蓄積は陽イオン交換容量(CEC)と交換性塩基類の上昇をもたらし、これによる pH 緩衝能の増大も pH 低下とそれに伴う微量金属液相濃度の上昇を抑える要因になる事が示された。

**キーワード：**リン酸質肥料, 微量金属吸着, 表面錯体生成モデル, 硝酸+過塩素酸分解, リン酸難溶性塩

# Accumulation of phosphorus and availability of trace metals in soil at strawberry cultivation facility

Kunihiko KAMEWADA, Rintaro YUKI

**Summary:** In order to elucidate the chemical properties of strawberry cultivation facility soils, soil samples were collected from 114 strawberry cultivation facilities and 36 tomato and cucumber cultivation facilities for comparison. The general chemical properties and trace metal concentrations of these samples were then measured. The regional median values for available phosphorus (P) content, as measured by the Truog method, ranged from 0.77 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> in the lowest-value Kawachi region to 1.29 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> in the highest-value Shioya-Minami-Nasu region. These values significantly exceed the standard range for strawberry of 0.20 to 0.60 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>. The total phosphorus (TP) content exhibited a range from 6.19 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> in the Ansoku-region to 12.24 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> in the Shioya-Minami-Nasu region. The rate of increase in soil P in non-Andisols was estimated to be relatively low in strawberry fields, with 0.07 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup> for strawberries, 0.33 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup> for cucumbers, and 0.15 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup> for tomatoes. The contents of boron (B), vanadium (V), chromium (Cr), nickel (Ni), zinc (Zn), molybdenum (Mo), cadmium (Cd), and antimony (Sb) in the soil also increased, and it was inferred that some of these trace metals were introduced by P-based fertilizers. In certain regions, the concentrations of V, Cu, and Zn have been observed to exceed both Japan's management standards and the European MEF threshold. This necessitates the implementation of appropriate management strategies. The employment of a model predicated on the measured values enabled an analysis that revealed a correlation between the augmentation of soil P content and the escalation of trace metal adsorption site density or solid-phase adsorption coefficient. Concurrently, this augmentation exhibited a decline in liquid-phase concentration. The investigation was conducted with the objective of ascertaining the potential for P sparingly soluble salt formation, a process contingent upon the prevailing soil solution ion concentrations of P and various metals. The investigation yielded the finding that the precipitation of hydroxyapatite and MnHPO<sub>4</sub> was a plausible outcome. Furthermore, it was determined that the presence of hydroxyapatite and trace metals, such as copper (Cu) or lead (Pb), could result in the formation of solid solutions. Furthermore, the study demonstrated that trace metals could be adsorbed onto the hydroxyapatite surface. Furthermore, it has been demonstrated that an augmentation in soil P content results in an escalation in CEC and exchangeable base cations. The subsequent enhancement in pH buffering capacity functions as a factor in impeding pH decline and the concomitant rise in trace metal liquid phase concentrations.

**Keywords:** P-fertilizer, trace metal adsorption, surface complexation model, HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> degradation, phosphate sparingly soluble salts

---

1) 現栃木県河内農業振興事務所, (2026. 2. 12 受理)

## I 緒言

栃木県における本格的なイチゴ栽培は、1950年代に始まり、当初は石垣または露地栽培が中心で、1960年頃にトンネル栽培に移行した。1970年頃にハウス栽培が主流となり、さらに近年では、連棟ハウスの割合が増加している(栃木いちごのあゆみを作る会編集委員会 1999)。現在のイチゴ圃場の大部分は水田に設置されたプラスチックハウスで、その一部は設置から50年程度経過する。栽培面積は、近年、減少傾向にあるものの、単収の増加に支えられて収穫量は増加の傾向にある。単収の増加は、品種の更新ならびに環境管理および施肥の適正化によってもたらされている。一方、新品種“栃木 i27 号(スカイベリー)”, “栃木 i37 号(とちあいか)”および“栃木 iW1 号(ミルクベリー)”などの導入に伴い、栽培現場では、果実の着色不良、柳葉(斑入)症などの新たな生理障害の発生が散見されている(半田ら 2024)。これらの障害は、品種特性との関連も疑われるものの、発生程度には圃場間差が認められることから、生育環境に影響される事も示唆される。生育環境は、気温、湿度、日射量などの気象条件に加えて、施肥量、乾物増加速度と養分吸収バランス、さらには光合成速度と果実肥大速度バランスなど、人為的制御に関わる要因が含まれ、影響因子は多岐にわたる。加えて、降水が遮られた施設内では各種養分が土壌に蓄積しやすく、土壌中養分との関わりも懸念される。

多量元素の中で、リン(P)は利用率が非常に低く、施肥量が作物吸収量を大幅に上回るため、残存 P の多くは土壌に吸着されて作土内に蓄積する。施設栽培作目は一般に施肥量が多く、それに伴う土壌への P 蓄積も顕著で、すでに多数の報告がある(赤城 2015)。土壌への P の蓄積は、作物に対する P の可給性を高める一方、流通する P 質肥料には原料であるリン鉱石由来の重金属が一定割合で含まれることが知られ、それら重金属の土壌への蓄積も懸念される。植物生育あるいはヒトの健康への影響が懸念される有害重金属には、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)、アンチモン(Sb)、水銀(Hg)、タリウム(Tl)、鉛(Pb)などが含まれる。これら金属の中で、ニッケル(Ni)、銅(Cu)および亜鉛(Zn)は、植物の必須元素であり、一定の可給性も求められる。また、ホウ素(B)およびモリブデン(Mo)は必須元素であり、コバルト(Co)は有用元素として、土壌中含量や可給性の適正管理が求められる。P は土壌中で多種の金属類と難溶性塩を生成し、多量の P 施肥はこれら金属類の可給性を低下させる可能性も指摘される(Bolan et al. 2003)。さらに、P とカルシウム(Ca)により生成するヒドロキシアパタイト(hydroxyapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )は、例えば  $(\text{Pb}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  などの固溶体として金属を取り込み(Lower et al. 1998, Oliva

et al. 2011)、あるいは表面に微量金属を吸着し(Smičiklas et al. 2008)、微量金属の可溶性を低下させる。P が持つこのような性質を活用して、都市固形廃棄物燃焼残渣や金属汚染廃棄物(精錬ダスト、スラグ、鉱山廃棄物)の化学的安定剤として使用されている(Eighmy and Eusden, Jr. 2004, Bolan et al. 2003, Udeigwe 2011)。また、As やセレン(Se)などの陰イオン性金属の流出の増加が指摘されながらも、射爆場からの Pb の流出を防ぐため P の施用が実施され(Chrysochoou et al. 2007, Sanderson et al. 2015)、さらに水試料中の鉄(Fe)および Pb 除去(Ghita et al. 2014)や地下水からのウラン(U)の除去(Georg et al. 2008)も試みられている。この様に土壌への P 蓄積は、有害微量金属の蓄積を伴う懸念があると共に、微量金属可溶性の低下も懸念される。

本県の施設土壌に対するこれまでの研究は、イチゴ圃場への有機質資材の施用と酵素活性に関する報告(大村ら 1985)があるのみで、養分および微量金属の蓄積や可給性に着目した研究は行われていない。

そこで、県内のイチゴ栽培施設圃場 114 地点および定点調査対象地点などの施設圃場 36 地点の計 150 地点で作土土壌を採取し、土壌の基本的化学性、P およびその他の主要必須元素ならびに微量金属含量を測定し、P と微量金属の蓄積実態を明らかにし、さらにそれら元素の相互作用に基づいて微量金属の可給性を検討した。

## II 試験方法

### 1 土壌試料採取および施設継続年数調査

県内のイチゴ栽培施設において、2012年10月に59地点、2013年10月に99地点、2014年10月に27地点、2019年10月に36地点、ならびに2020年10月に66地点のベッド内土壌を採取した。2012、2013および2014年は“栃木 i27 号”栽培圃場、2019 および 2020 年採取地点は“栃木 i37 号”栽培圃場である。これら調査地点から、重複していない 114 地点を検討対象とした。さらに、他作目との比較のため、定点調査により1982年から2018年に採取されたトマト栽培圃場18地点、キュウリ栽培圃場18地点の作土土壌を検討対象とした。土壌試料は、各施設圃場内の5-6か所の畝側面の中央付近から採取し、それらを混合したものを当該地点の分析用試料とした。採取した土壌試料は、風乾後2mmメッシュの篩で篩別した。土壌試料の採取時に、各調査圃場の、施設(被覆)栽培の継続年数を、耕作者からの聞き取り調査により把握した。

さらに、施設化後の変化を把握するため、定点調査により1994年から1997年にかけて県内全域から採取された250点の水田作土土壌の測定値を使用した。これら土壌は、風乾後2mmメッシュで篩別した後に化学性分析に供した。

### 2 土壌の化学性測定

(1) 一般化学性の測定

風乾土壌試料の pH(H<sub>2</sub>O)をガラス電極法で測定した(TOA DKK HM-25R). EC(1:5)を白金電極法(TOA DKK CM-20J)で測定した. 可給態リン酸を Truog 法で測定した(Hitachi U3900). 陽イオン交換容量(CEC)ならびに交換性塩基類(Ca, Mg, K, Na, Mn)を酢酸アンモニウム法(1.0 mol L<sup>-1</sup>, pH7.0)で測定した. 塩基類濃度は原子吸光分光光度計(Hitachi ZA 3000)で測定した. CECはアンモニウムを蒸留・滴定法で測定した. リン酸吸収係数(リン吸)はリン酸アンモニウム法で測定した. Al, Fe, および Si 含量は, シュウ酸アンモニウム抽出法により測定した. Al および Fe 濃度は原子吸光分光光度計により, Si 濃度はモリブデン酸アンモニウム発色法により測定した. 交換性陰イオン含量を 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 溶液抽出法で測定した(環境省地球環境局環境保全対策課・日本環境衛生センター酸性雨研究センター 2003). 風乾土 10g に 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液を 40 mL 加えて 1 時間振とう後濾過して濾液を得た. 濾液中の塩化物(Cl<sup>-</sup>), 硝酸(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) および硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度をイオンクロマトグラフィー(Dionex IC25)により測定した. ホウ素(B)含量は熱水抽出法により測定した. なお, 具体的な手順を記載していない分析法は, 土壤環境分析法(土壤環境分析法編集委員会 1997)によった.

(2) 微量元素含量の測定

微量元素含量は, 0.1 mol L<sup>-1</sup> 塩酸(HCl)抽出, 0.43 mol L<sup>-1</sup> 硝酸(HNO<sub>3</sub>)抽出(ISO 2016)および硝酸-過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)分解法により測定した. 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 抽出法は, 風乾土 10g に 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 溶液を 50 mL 添加し, 往復振とう機により 1 時間振とう後, 濾紙(ADVANTEC No.6)で濾過し濾液を得た. 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 抽出法は, 風乾土 10g に 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液 100 mL を添加後, 往復振とう機により 4 時間振とう後, 濾紙により濾過して濾液を得た. HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>分解は, 200 mL 容コニカルビーカーに風乾土を 5 g 秤量し, HNO<sub>3</sub> 10 mL および HClO<sub>4</sub> 20 mL を添加して加熱後, 分解残差を温 1 mol L<sup>-1</sup> HCl に懸濁し, 濾紙(ADVANTEC No.5C)により濾過をしながら 100 mL メスフラスコに洗い込んで定容とした. 各抽出液または分解液は, 適宜 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl で希釈し, ホウ素(B), バナジウム(V), クロム(Cr), マンガン(Mn), コバルト(Co), ニッケル(Ni), 銅(Cu), 亜鉛(Zn), ヒ素(As), モリブデン(Mo), カドミウム(Cd), アンチモン(Sb), タリウム(Tl)および鉛(Pb)濃度を, 高周波プラズマ質量分析装置(Varian 820-MS)で測定した. また, リン(P)濃度を Murphy-Relay 法で測定した.

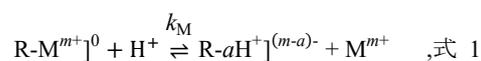
(3) 土壤溶液イオン組成の測定

土壤溶液に準ずる環境として, 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液による平衡状態での主要な液相陰イオンおよび陽イオン濃度を測定した. 50 mL 容コニカルチューブに風乾土 5g と 25 mL の Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液を加え, 17 時間振とうし, 3000 rpm (1.2 kG)

で 20 分間遠心分離した. 上澄液の pH をガラス電極で測定後, 適宜希釈して, Ca, Mg, K および Na 濃度を原子吸光光度計で測定した. さらに, 希釈上澄液をポアサイズ 0.20 μm のメンブランフィルター(ADVANTEC DISMIC-13cp)で濾過し, B, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sb, Tl および Pb 濃度を高周波プラズマ質量分析装置により, また, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した.

3 微量元素の土壤吸脱着モデル

微量元素の土壤への吸脱着モデルを次のとおり作成した. 基本的な吸脱着形式は, 次に示す表面錯体生成モデルとした(Barrow 1987, Kamewada and Takahashi 1996).



ただし, R は微量元素 M<sup>m+</sup>の吸着に係る表面官能基, a は金属 M<sup>m+</sup> と H<sup>+</sup> との反応比を示す定数.

式 1 から, 化学平衡の法則により次に示す平衡式が誘導される.

$$Q_M = \frac{C_M(M^{m+})}{k_M(H^+)^a} \quad \text{式 2a}$$

ただし (M<sup>m+</sup>) は液相における金属 M<sup>m+</sup> の活動度. Q<sub>M</sub> は金属 M<sup>m+</sup>の土壤吸着量, C<sub>M</sub> は金属 M<sup>m+</sup> の吸着容量.

同様に, 陰イオン金属(H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> および HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の平衡式は次のとおり誘導される.

$$Q_A = \frac{C_A(A^{n-})}{k_A(OH^-)^{a'}} \quad \text{式 2b}$$

ただし, (A<sup>n-</sup>) は陰イオン A<sup>n-</sup> の液相活動度, Q<sub>A</sub> は陰イオン A<sup>n-</sup> 吸着量, C<sub>A</sub> は陰イオン A<sup>n-</sup>の吸着容量, a' は陰イオン A<sup>n-</sup> と OH<sup>-</sup>との反応比を示す定数.

4 P と金属の溶解度積の作成

0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 平衡溶液の pH, 金属濃度および P 濃度から, 主な P 難溶性塩の活動度積を算出した. 活動度は, 式 3 に示す "Davies Equation"により算出した. リン酸イオン種濃度は, 解離平衡式から導出される式 4a から 4d によって算出した.

$$\log f_i = -0.509 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad \text{式 3}$$

ただし,  $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i$ , f<sub>i</sub> はイオン i の活動度係数, z<sub>i</sub> はイオン i の荷電数, I はイオン強度, C<sub>i</sub> はイオン i の濃度.

$$[PO_4^{3-}] = \frac{[P]}{1 + \frac{[H^+]}{k_3} + \frac{[H^+]^2}{k_3 k_2} + \frac{[H^+]^3}{k_3 k_2 k_1}} \quad \text{式 4a}$$

$$[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]}{k_3} \quad \text{式 4b}$$

$$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]^2}{k_3 k_2} \quad \text{式 4c}$$

$$[H_3PO_4] = [PO_4^{3-}] \frac{[H^+]^3}{k_3 k_2 k_1} \quad , \quad \text{式 4d}$$

ただし、[P] は液相 P 濃度 (測定値) で、 $[P] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4^0]$ 、 $k_1, k_2$  および  $k_3$  は解離定数で、 $pK_1=2.15, pK_2=7.20, pK_3=12.38$ 。

### III 結果

#### 1 一般化学性

土壌の基本的化学性測定値の地域または土壌類型中央値を第 1 表に示した。酸性シウ酸アンモニウム抽出の Al + Fe 値は、イチゴ全地点中央値  $0.63 \text{ mol kg}^{-1}$  に対し、黒ボク風積が  $1.48 \text{ mol kg}^{-1}$  と最も高く、非黒ボク土は  $0.38 \text{ mol kg}^{-1}$  と低かった。

地域別にみると、安足および下都賀地域がそれぞれ  $0.46, 0.51 \text{ mol kg}^{-1}$  と低く、河内および塩谷南那須地域がそれぞれ

$1.36, 0.82 \text{ mol kg}^{-1}$  と高かった。CEC は、イチゴ全地点中央値  $27.5 \text{ cmolc kg}^{-1}$  に対し、黒ボク土風積で  $40.2 \text{ cmolc kg}^{-1}$  と高く非黒ボク土で  $20.1 \text{ cmolc kg}^{-1}$  と低かった。安足および下都賀地域は、それぞれ  $19.0, 21.0 \text{ cmolc kg}^{-1}$  と低く、一方、河内および塩谷南那須地域はそれぞれ  $35.6, 36.5 \text{ cmolc kg}^{-1}$  と高かった。リン酸吸収係数(リン吸)は、イチゴ全地点中央値  $12.9 \text{ (g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1})$  に対し、黒ボク土風積が  $18.4 \text{ (g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1})$  と高く、非黒ボク土が  $8.5 \text{ (g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1})$  と低かった。地域別では、安足および下都賀地域はそれぞれ  $8.3, 10.7 \text{ (g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1})$  と低く、河内および塩谷南那須地域は  $18.9, 14.1 \text{ (g P}_2\text{O}_5 \text{ kg}^{-1})$  と高かった。これら測定値は、河内および塩谷南那須地域は黒ボク土圃場が多く、安足および下都賀地域は非黒ボク土の調査地点が多いことを反映した結果であった。

pH(H<sub>2</sub>O)は、イチゴ全地点中央値 6.1 に対し、トマトは 6.2 とやや高く、キュウリは 5.9 とやや低かった。イチゴの地域中央

第 1 表 調査地点数および基本的化学性

作目	土壌類型 <sup>§</sup>	n	酸性シウ酸塩抽出				リン吸 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg <sup>-1</sup>	CEC cmolc kg <sup>-1</sup>	pH (H <sub>2</sub> O)	P g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg <sup>-1</sup>			交換性塩基類 g kg <sup>-1</sup>				
			Si g kg <sup>-1</sup>	Al g kg <sup>-1</sup>	Fe g kg <sup>-1</sup>	Al+Fe mol kg <sup>-1</sup>				TP	Truog	水抽出	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Mn mg kg <sup>-1</sup>
イチゴ	全地点	114	4.3	13.4	7.2	0.63	12.9	27.5	6.1	8.94	1.14	0.26	5.29	0.87	0.63	0.13	11
	1 河内	6	12.7	33.2	8.4	1.36	18.9	35.6	5.9	11.12	0.77	0.16	6.45	1.07	0.59	0.11	6
	2 上都賀	12	11.2	27.1	8.5	0.87	13.8	31.7	5.9	9.53	1.17	0.20	6.13	0.97	0.78	0.11	8
	3 芳賀	26	5.3	13.8	8.5	0.68	13.0	32.0	6.1	8.87	1.12	0.22	5.99	1.03	0.66	0.11	9
	4 下都賀	22	3.0	11.7	6.4	0.51	10.7	21.0	5.9	7.69	1.28	0.32	4.35	0.62	0.61	0.12	17
	5 塩谷南那須	20	5.2	17.6	8.6	0.82	14.1	36.5	6.2	12.24	1.29	0.35	7.72	1.13	0.71	0.19	10
	6 那須	5	4.6	17.7	7.0	0.84	13.9	30.6	5.8	11.98	0.90	0.13	5.14	0.78	0.60	0.17	20
	7 安足	23	1.8	5.5	6.8	0.46	8.3	19.0	6.2	6.19	1.15	0.31	3.63	0.71	0.58	0.11	21
	黒ボク土, 風積	36	13.7	34.7	12.3	1.48	18.4	40.2	6.0	12.50	0.81	0.17	7.63	1.16	0.78	0.15	11
黒ボク土, 水積	22	4.5	15.4	7.6	0.69	12.8	30.0	6.2	9.67	1.62	0.27	6.32	0.98	0.81	0.14	9	
非黒ボク土	56	2.1	7.9	5.8	0.38	8.5	20.1	6.1	6.79	1.15	0.31	3.93	0.67	0.54	0.10	13	
トマト <sup>†</sup>	非黒ボク土	10					17.5	6.2	5.97	1.42		5.33	0.90	0.64	0.11		
キュウリ	非黒ボク土	7					28.6	5.9	8.85	1.74		6.53	1.65	1.87	0.27		
水田 <sup>‡</sup>	黒ボク土	110	9.5	38.3	8.4	1.57	18.5	33.9	5.9	7.67	0.22		5.37	0.52	0.28		
	非黒ボク土	140	2.0	7.3	5.6	0.37	8.0	19.4	5.8	4.47	0.27		3.14	0.36	0.28		

第 1 表 続き

作目	地域または 土壌類型 <sup>§</sup>	EC dS m <sup>-1</sup>	交換性陰イオン類 mmol kg <sup>-1</sup>			
			Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
イチゴ	全地点	0.36	4.7	8.9	0.8	4.1
	1 河内	0.27	3.8	6.8	0.6	9.5
	2 上都賀	0.27	5.1	6.9	0.7	6.4
	3 芳賀	0.35	4.1	11.4	0.8	4.7
	4 下都賀	0.34	6.8	9.9	1.2	3.5
	5 塩谷南那須	0.35	5.1	5.8	0.4	2.7
	6 那須	0.44	8.4	12.7	0.8	7.2
	7 安足	0.37	3.1	9.1	0.4	2.4
	黒ボク土, 風積	0.38	4.3	10.2	0.6	6.0
黒ボク土, 水積	0.38	5.6	11.7	1.1	3.9	
非黒ボク土	0.35	3.6	7.9	0.9	3.0	
トマト	非黒ボク土	0.23				
キュウリ	非黒ボク土	0.31				
水田 <sup>‡</sup>	黒ボク土		1.5	0.6		3.4
	非黒ボク土		1.2	0.1		1.7

†, トマトおよびキュウリは全地点安足地域で 2012 年以降の値。

‡, 水田は 1994 から 1997 年の定点調査作土測定値(以下の表で同じ)。

§, 土壌類系は、農耕地土壌分類委員会(1995)および栃木県農耕地土壌の実態と改良対策(1975)による。

値は 5.8 から 6.2 の範囲にあり、いずれも本県におけるイチゴ土壌診断基準値(栃木県農政経営技術課 2017)の 5.5 から 6.5 の範囲内であった。交換性カルシウム(Ca)は、イチゴ全地点中央値  $5.29 \text{ g CaO kg}^{-1}$  に対し、黒ボク土風積は  $7.63 \text{ g CaO kg}^{-1}$  とやや高く、非黒ボク土は  $3.93 \text{ g CaO kg}^{-1}$  と低かった。安足が  $3.63 \text{ g CaO kg}^{-1}$  と低く、塩谷南那須が  $7.72 \text{ g CaO kg}^{-1}$  と最も高く、CEC と同様の傾向であった。

EC は、イチゴ全地点中央値  $0.36 \text{ dS m}^{-1}$  で地域中央値はいずれも土壌診断基準値  $0.2$  から  $0.5 \text{ dS m}^{-1}$  の範囲にあった。交換性硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は、イチゴ全地点中央値  $4.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  に対し、黒ボク土風積は  $6.0 \text{ mmol kg}^{-1}$  と高く、非黒ボク土は  $3.0 \text{ mmol kg}^{-1}$  と低かった。交換性硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)は、全地点  $8.9 \text{ mmol kg}^{-1}$  に対し、塩谷南那須地域が  $5.8 \text{ mmol kg}^{-1}$  と低く、那須地域が  $12.7 \text{ mmol kg}^{-1}$  と最も高かった。

Truog 法による可給態リン酸含量は、全地点中央値  $1.14 \text{ g}$

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> に対し、黒ボク土風積が 0.81 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と低く、黒ボク土水積が 1.62 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と高かった。HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解の P 含量(TP)は、いちご全地点中央値 8.94 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> に対し、黒ボク土風積が 12.50 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と高く、非黒ボク土が 6.79 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と低かった。地域別には、河内地域の可給態リン酸含量は 0.77 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と最も低く、塩谷南那須地域が 1.29

g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と最も高かった。これら各地域の中央値は、いずれも基準値 0.20 から 0.60 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> を大幅に上回った。HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解によるリン含量(全リン含量)は安足地域で 6.19 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と最も低く、塩谷南那須地域が 12.24 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>、那須 11.98 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> および河内 11.12 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> は高かった。

第2表 HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> 分解微量金属中央値 (mg kg<sup>-1</sup>)

作目 (地目)	地域または 土壌類型	B	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb
イチゴ	全地点	7.7	92	42	661	11	19	55	160	12	1.16	0.41	0.06	0.24	19.9
	1 河内	15.4	135	45	536	11	19	55	123	10	2.21	0.57	0.08	0.19	18.6
	2 上都賀	10.6	132	71	673	11	24	58	163	10	0.92	0.56	0.07	0.24	21.3
	3 芳賀	7.9	103	47	694	11	18	54	141	11	1.07	0.41	0.06	0.23	18.6
	4 下都賀	6.0	84	42	635	10	19	47	141	13	0.96	0.41	0.05	0.26	19.2
	5 塩谷南那須	6.1	103	38	516	9	16	47	171	10	1.28	0.39	0.06	0.19	17.6
	6 那須	5.4	83	38	547	8	15	49	239	12	2.45	0.47	0.07	0.17	18.9
	7 安足	6.3	83	41	931	13	23	77	175	16	1.08	0.34	0.06	0.30	22.2
	黒ボク土, 風積	9.0	132	47	715	12	19	61	163	10	1.46	0.48	0.07	0.21	18.6
	黒ボク土, 水積	6.1	89	47	543	10	18	51	157	10	1.08	0.44	0.06	0.23	19.1
	非黒ボク土	6.6	81	39	705	11	20	55	160	14	1.03	0.35	0.06	0.26	21.3
トマト	非黒ボク土	2.8	75	35	770	10	17	118	150	25	0.44	0.34	0.04	0.31	23.0
キュウリ	非黒ボク土	7.2	86	21	1394	16	29	101	186	19	1.87	0.41	0.09	0.36	20.8
水田	黒ボク土	-	108	37	308	10	15	39	82	19	-	0.37	-	-	19.7
	非黒ボク土	-	87	31	352	12	19	43	92	17	-	0.36	-	-	20.3
MEF †	閾値	-	100	100	-	20	50	100	200	5	-	1	2	-	60

†, Ministry of the Environment, Finland 2007

第3表 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 抽出微量金属中央値 (mg kg<sup>-1</sup>)

作目 (地目)	地域または 土壌類型	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
イチゴ	全地点	5.8	234	3.9	2.3	15	29	0.37	8.0
	1 河内	1.7	155	3.1	2.5	10	28	0.43	5.7
	2 上都賀	7.5	217	3.7	3.7	12	32	0.47	7.2
	3 芳賀	5.3	222	4.3	2.2	16	25	0.33	6.9
	4 下都賀	6.1	271	3.6	2.1	14	25	0.34	9.0
	5 塩谷南那須	4.5	201	3.8	3.5	14	34	0.37	7.2
	6 那須	4.5	191	3.4	3.0	17	51	0.41	8.1
	7 安足	7.5	470	4.6	2.0	31	34	0.38	10.0
	黒ボク土, 風積	3.9	221	4.4	3.6	15	33	0.45	5.3
	黒ボク土, 水積	7.6	215	4.0	2.6	15	29	0.37	7.5
	非黒ボク土	5.8	276	3.7	2.0	16	26	0.33	9.4
水田	黒ボク土	1.1	147	2.5	3.2	13	16	0.42	5.6
	非黒ボク土	2.0	165	2.2	1.0	18	12	0.31	7.7

第4表 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 抽出微量金属中央値 (mg kg<sup>-1</sup>)

作目 (地目)	地域または 土壌類型	pH	B	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Y	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb
イチゴ	全地点	2.48	1.07	0.24	0.44	100	0.55	1.07	0.91	26	0.09	0.43	0.037	0.22	0.0023	0.0047	0.15
	1 河内	2.76	1.18	0.12	0.19	57	0.43	1.18	0.27	22	0.05	0.19	0.013	0.20	0.0017	0.0052	0.05
	2 上都賀	2.79	1.28	0.11	0.23	66	0.34	1.51	0.44	34	0.07	0.21	0.005	0.21	0.0024	0.0047	0.03
	3 芳賀	2.44	1.01	0.21	0.31	115	0.53	0.95	0.82	20	0.05	0.49	0.003	0.20	0.0021	0.0045	0.09
	4 下都賀	2.29	1.06	0.33	0.58	125	0.58	1.21	1.74	22	0.13	0.82	0.003	0.23	0.0021	0.0049	0.30
	5 塩谷南那須	2.76	1.60	0.14	0.27	84	0.59	1.15	0.40	28	0.04	0.37	0.002	0.20	0.0019	0.0060	0.03
	6 那須	2.64	1.08	0.42	0.48	91	0.59	1.57	0.91	57	0.07	0.56	0.005	0.23	0.0026	0.0042	0.08
	7 安足	1.88	0.71	0.71	1.11	207	0.92	0.70	9.52	33	0.18	1.10	0.003	0.31	0.0045	0.0016	0.39
	黒ボク土, 風積	2.98	1.56	0.11	0.16	80	0.41	1.17	0.28	24	0.03	0.19	0.003	0.22	0.0014	0.0050	0.04
	黒ボク土, 水積	2.46	0.95	0.22	0.47	86	0.56	1.13	0.65	23	0.07	0.82	0.003	0.20	0.0020	0.0049	0.06
	非黒ボク土	2.06	0.85	0.71	0.81	136	0.69	0.81	3.54	29	0.21	0.97	0.005	0.24	0.0040	0.0040	0.39
トマト	非黒ボク土	1.94	0.74	1.10	0.72	184	0.81	0.70	15.5	24	0.95	0.86	0.002	0.33	0.0035	0.0042	0.46
キュウリ	非黒ボク土	2.08	0.45	0.49	1.53	377	0.96	1.45	8.93	31	0.50	0.19	0.011	0.35	0.0060	-	0.41
水田	黒ボク土	-	0.74	-	0.26	65	0.83	1.35	0.43	7	0.28	-	0.011	0.25	-	-	0.21
	非黒ボク土	-	0.33	-	0.31	86	0.77	0.59	5.52	7	0.48	-	0.011	0.20	-	-	0.72

交換性 Mn の地域中央値は 6 から 21 mg kg<sup>-1</sup> で、基準値の 4 から 8 mg kg<sup>-1</sup> を上回り、過剰域とされる 10 mg kg<sup>-1</sup> を超える地点が多く認められた。

## 2 微量金属含量

HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解による微量金属含量を第2表に示した。B 含量は、全地点中央値 7.7 mg kg<sup>-1</sup> に対し、黒ボク土風積が 9.0 mg kg<sup>-1</sup> と最も高く、黒ボク土水積が 6.1 mg kg<sup>-1</sup> と最も低かった。Mn 含量は、全地点中央値 661 mg kg<sup>-1</sup> に対し、黒ボク土風積が 715 mg kg<sup>-1</sup> と高く、地域別では安足地域が 931 mg kg<sup>-1</sup>

と最も高かった。これら値は、水田土壌(黒ボク土 308, 非黒ボク土 352 mg kg<sup>-1</sup>)に比べて大幅に高かった。Cu 含量は、全地点中央値 55 mg kg<sup>-1</sup> に対し、下都賀および塩谷南那須地域が 47 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、安足地域が 77 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。これら値はいずれも水田土壌(黒ボク土 39, 非黒ボク土 43 mg kg<sup>-1</sup>)に比べて高かった。Cd 含量は、全地点中央値 0.41 mg kg<sup>-1</sup> に対し、安足地域が 0.34 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、河内地域が 0.57 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。Zn 含量は、最も低い河内地域で 123 mg kg<sup>-1</sup>、最も高い那須地域で 239 mg kg<sup>-1</sup> と水田土壌(黒ボク土 82, 非黒ボク土 92 mg kg<sup>-1</sup>)に比べて大幅に高く、また、全ての地域中央値は環境省による管理基準値

120 mg kg<sup>-1</sup>を上回った。As 含量は、河内、上都賀および塩谷南那須地域で 10 mg kg<sup>-1</sup>と低く、安足地域で 16 mg kg<sup>-1</sup>と高かった。これらの値は、いずれも水田土壌(黒ボク土 19, 非黒ボク土 17 mg kg<sup>-1</sup>)に比べて低かった。

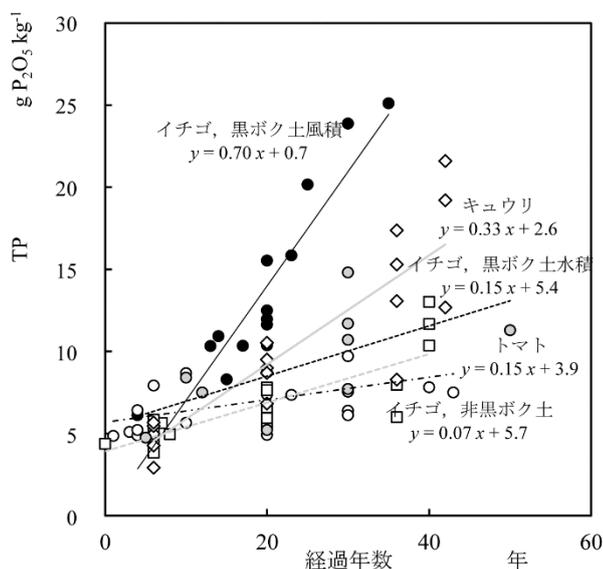
第 3 表に、近年、欧州で反応性微量金属含量の評価に用いられている 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 抽出の微量金属含量を示した。Cr 含量は、全地点中央値 5.8 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内地域が 1.7 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、上都賀および安足地域が 7.5 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。Mn 含量は、全地点中央値 234 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内地域が 155 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、安足地域が 470 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。Cu 含量は、全地点中央値 15 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内地域が 10 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、安足地域が 31 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。

第 4 表に、0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 抽出微量金属含量を示した。Cu 含量の全地点中央値 0.91 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内地域が 0.27 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、安足地域が 9.52 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。これらは、土壌診断基準値の 1 から 3 mg kg<sup>-1</sup> より低い地点から高い地点まで分布した。Zn 含量は、全地点中央値 26 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内地域が 22 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、那須地域が 57 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。土壌診断基準値の 8 から 40 mg kg<sup>-1</sup> を超える地点が認められた。Cd 含量は、全地点中央

第 5 表 TP と pH, CEC または交換性塩基類との相関係数

測定項目	全地点 n=150	
	r	勾配 mol <sub>c</sub> mol <sup>-1</sup>
pH(H <sub>2</sub> O)	0.086	
pH(0.1 M HCl)	0.759**	
CEC	0.737**	1.31
交換性 CaO	0.628**	0.82
交換性 MgO	0.518**	0.22
交換性 K <sub>2</sub> O	0.409**	0.042
交換性 Na <sub>2</sub> O	0.308**	0.007
交換性塩基合計	0.633**	1.09

\*\* : p<0.05, \* : p<0.10, 以下の表で同様。



第 1 図 施設継続年数と TP の関係

値 0.22 mg kg<sup>-1</sup> に対し、河内、塩谷南那須および芳賀地域が 0.20 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、一方、安足地域では 0.31 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。Pb 含量は、全地点中央値 0.15 mg kg<sup>-1</sup> に対し、上都賀地域と塩谷南那須地域が 0.03 mg kg<sup>-1</sup> と最も低く、安足地域が 0.39 mg kg<sup>-1</sup> と最も高かった。

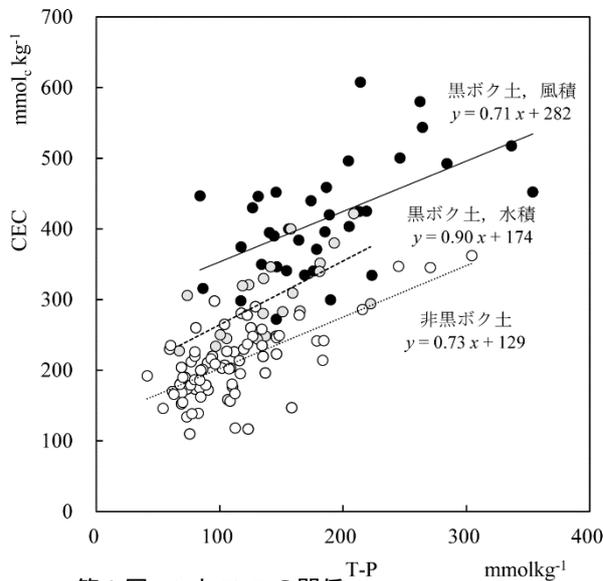
3 TP の経年変化ならびに TP と CEC または微量金属含量の関係

第 1 図に、施設栽培経過年数が明らかな地点における、施設栽培経過年数と土壌中の TP 含量との関係を示した。いずれの作物においても、施設栽培経過年数の増加に伴い TP が上昇する傾向が認められた。非黒ボク土における作物別の

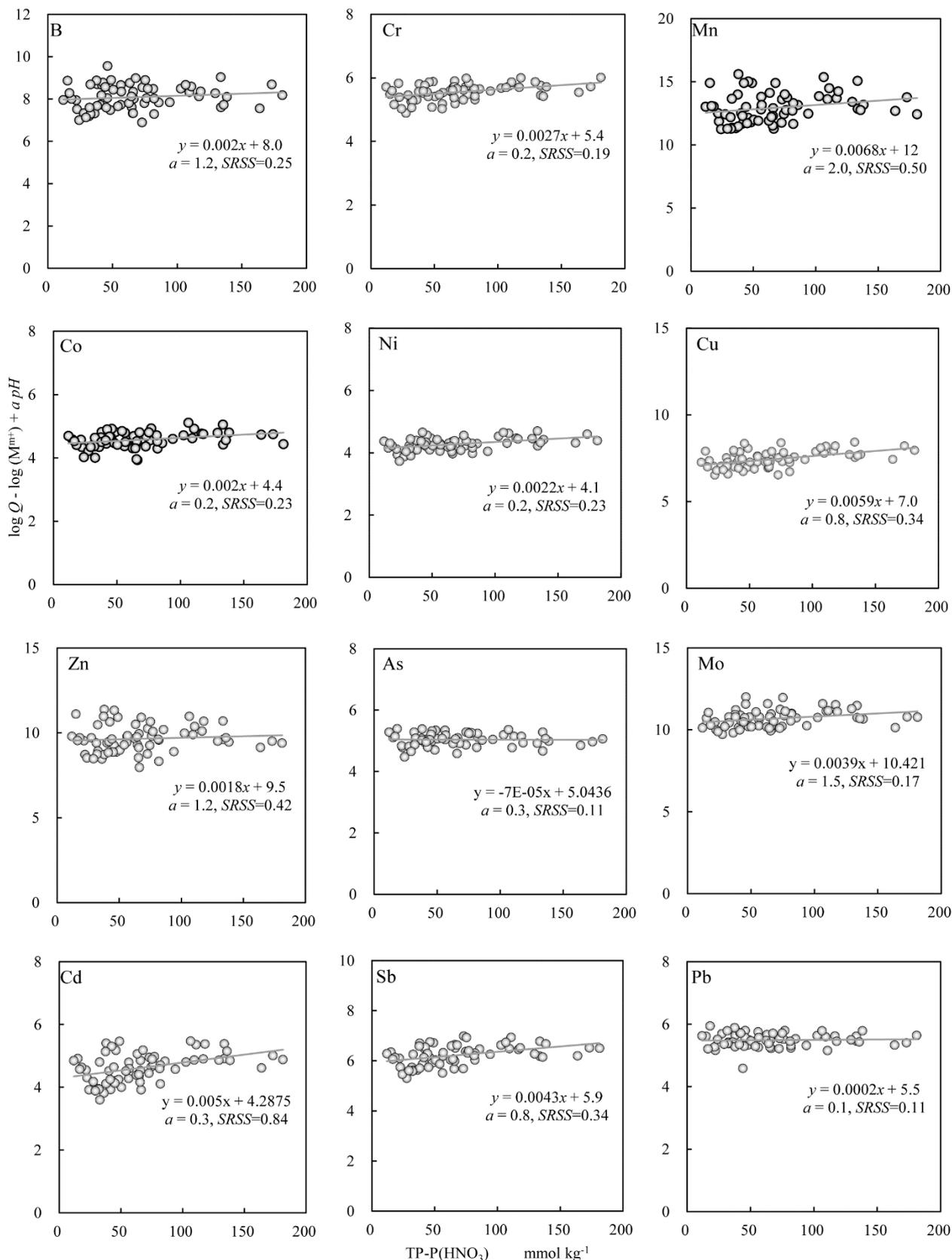
第 6 表 HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> 分解微量金属含量と TP との相関係数

金属種	r	増加率 M/P 比 <sup>†</sup> mol mol <sup>-1</sup>	リン鉱石の M/P 比 <sup>‡</sup> mol mol <sup>-1</sup>	P 肥料から圃場への持ち込み推定量 <sup>§</sup> mmol kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
B	0.286**	0.0016		
V	0.463**	0.0040		0.0012
Cr	0.539**	0.0053		0.0079
Mn	0.192*	0.020	0.00001 - 0.0042	0.014
Co	0.130		0.00000 - 0.00041	
Ni	0.293**	0.00054	0.00003 - 0.00021	0.0025
Cu	-0.038		0.00002 - 0.00018	0.0068
Zn	0.426**	0.0055	0.00002 - 0.0037	0.0095
As	-0.305**		0.000006 - 0.000073	0.00046
Mo	0.302**	0.000033		0.0004
Cd	0.462**	0.000012	0.000004 - 0.00021	0.000089
Sb	0.196*	0.000001		0.00010
Tl	-0.112			
Pb	-0.061		0.0000 - 0.0011	0.0017

† M/P 比は金属/リン比。増加率 M/P 比は、r が正で有意な値の場合のみ算出。  
‡ Kuhikrishnan et al. (2015) に基づき、リン鉱石の化学組成を Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F, OH)、P 含量を 0.13 kg kg<sup>-1</sup> (0.0042 mol kg<sup>-1</sup>) と仮定した。  
§ Nriagu and Pacyna (1988)



第 2 図 TP と CEC の関係



第3図 P吸着量とlogQ-log(M)+apHの関係

回帰直線の傾きを比較すると、キュウリ(非黒ボク土)0.33 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>、トマト(非黒ボク土)0.15 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>に対し、イチゴ(非黒ボク土)0.07 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>と、最も小さく、一方、黒ボク土風積のイチゴは0.70 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>と最も大きかった。

第5表に、TPとpH、CECまたは交換性塩基含量との相関係数を示した。pH(H<sub>2</sub>O)を除きTPと有意な正の相関が得られた。第2図に、TP含量とCECの関係を示した。回帰直線の傾きは土壤類型別に0.71から0.90 mol<sub>e</sub> mol<sup>-1</sup>でy切片は

129 から 282 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>であった。

第 6 表に、TP と微量金属類含量との相関係数を示した。B, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd および Sb で有意な正の相関が、一方、As で有意な負の相関が認められた。

#### 4 微量金属吸脱着

式 2a および 2b を変形し、両辺を対数にすると、次式が得られる。

$$\log C_M - \log k_M = \log Q_M - \log (M^{m+}) + a \text{ pH} \quad \text{式 3a}$$

$$\log C_A - \log k_A = \log Q_A - \log (A^{n-}) + a' \text{ pH} \quad \text{式 3b}$$

HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解による含量を Q<sub>M</sub> または Q<sub>A</sub> に、0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 抽出溶液の平衡 pH ならびに金属濃度を pH および (M<sup>m+</sup>) または (A<sup>n-</sup>) として右辺の値を算出し、土壌の P 吸着量 (TP から 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 抽出 P 含量を差し引いた値) との関係を示した。定数 a および a' の値は、式 3 の右辺値 (図 3 の y 軸値) のばらつきが最も小さくなる値に、試行錯誤法で設定した。つまり、金属種毎に、回帰式から得られた予測値と測定値との差を測定値で除して標準化し、全測定値から残差平方和を算出し、それが最も小さくなる a または a' 値を最適値とした。各金属の a または a' 値および回帰直線の傾きならびに標準化残差平方和 (SRSS, Standardized Residual Sum of Squares) を図中に示した。

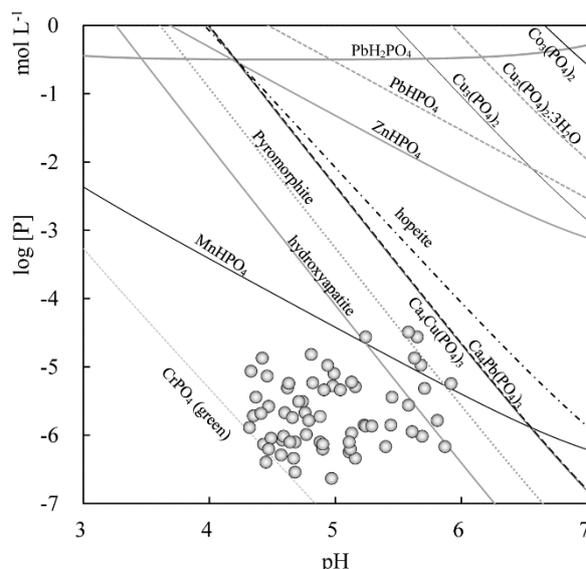
式 3 右辺値は、各金属共に P 吸着量 17 から 181 mmol kg<sup>-1</sup> の範囲でおおむね一定の値に分布したが、As を除いて P 蓄積量が多いほどわずかに高くなる傾向が認められた。回帰直線の傾きは、As -0.00007 から Mn 0.0068 の範囲にあった。a または a' 値は 0.1 から 2.0 の範囲にあった。SRSS は、相対的に Cr, Co, Ni, As および Pb で小さく、Mn, Zn および Cd で大きかった。

#### 5 土壌溶液中 P および金属イオンの活動度積

第 4 図に 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液抽出時の平衡溶液を土壌溶液と見なし、pH と液相 P 濃度との関係を示した。さらに、第 4 図には、P と金属の活動度積が主な難溶性リン酸塩 (hydroxyapatite, MnHPO<sub>4</sub>, pyromorphite, hopeite, Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ZnHPO<sub>4</sub>, PbHPO<sub>4</sub>, PbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および Ca<sub>4</sub>Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) の溶解度積に達する P 濃度を併せて曲線で示した。Hydroxyapatite, MnHPO<sub>4</sub> および pyromorphite の溶解度積に達する地点があり、このことから、これら物質が生成している可能性が示された。

## IV 考察

可給態 (Truog)P と交換性 Mn の測定値はいずれも、土壌診断基準を大幅に上回っている。1994 年から 1997 年の定点調査水田土壌の TP 含量は、黒ボク土で 7.67 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>、非黒ボク土で 4.47 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> であり (未発表)、イチゴ圃場の多くが水田に設置されている事から、イチゴ栽培により、黒ボク



第 4 図 P 難溶性塩生成ダイアグラム

作図は、i37 調査圃場の 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 平衡溶液測定値に基づく。

[P] は P 測定値 (= [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>0</sup>] + [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] + [HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>])。各イオン種の活動度は、「Davies Equation」により算出した。イオン強度 I は、i37 全調査圃場の平均値 0.128 とした。

ドットは P 濃度測定値、実線および破線は P と金属イオン種の活動度積が各塩の活動度積に達する P 濃度。

微量金属濃度は、i37 調査圃場の最高値とした ([Zn]=4.0×10<sup>-6</sup>, [Mn]=8.1×10<sup>-5</sup>, [Ca]=7.6×10<sup>-2</sup>, [Cu]=1.0×10<sup>-6</sup>, [Pb]=7.8×10<sup>-9</sup>, [Cd]=1.8×10<sup>-8</sup>, [Cr]=1.6×10<sup>-7</sup>, [Ni]=7.7×10<sup>-7</sup>, [Co]=1.6×10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>)。pH の変化による微量金属液相濃度の変動は考慮されていない。

土で 2.00 から 4.83 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>、非黒ボク土で 2.32 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> 程度増加したと推定される。第 1 表に示した TP は、黒ボク土風積中央値 12.5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> に対し、非黒ボク土で 6.79 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と黒ボク土風積で著しく高い。一方で、Truog-P は黒ボク土風積で 0.81 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>、非黒ボク土で 1.15 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> に対し、黒ボク土水積が 1.62 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> と最も高い。第 1 図に示したイチゴ圃場の TP の経年増加速度は、0.07 から 0.7 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup> で、この値はイチゴの施肥基準量 200 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup> (≈ 0.2 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>) に対し、非黒ボク土では小さく、黒ボク土風積では大幅に上回っている。この様に、リン酸吸収係数が高い黒ボク土圃場では土壌中の P 可給性を確保するため、より積極的にリンが施用されている事が示された。

イチゴ圃場の HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解 Cr, Mn, Cu, Zn および Cd 含量は 1994 年から 1997 年の水田土壌含量に比べて高く、また、それら金属は、Cu を除いて第 6 表に示した TP との相関係数も有意な正の値で、P の蓄積と並行して高まったことが示唆された。P 質肥料の原料であるリン鉱石には Cd 等の微量金属が一定量含有することが知られており、農耕地における重金属の負荷源の一つとされている (樋口 2003, 赤木および樗木 2015)。Mishima ら (2004) によれば、過リン酸石灰および重焼リンには、それぞれ 4.01 mg kg<sup>-1</sup>、5.30 mg kg<sup>-1</sup> の Cd を含有していることが報告されている。TP との相関係数は、第 6 表に示したとおり、さらに、B, V, Ni および Sn に対して有意な

正の相間が認められ、これら金属も P 肥料による持ち込みにより増加した事が示唆された。Kuhikrishnan ら(2015)は、様々なリン鉱石の金属(類金属)濃度を調査した。その報告に基づく金属/リン比(M/P 比, mol mol<sup>-1</sup>)を第 6 表に示した。Cd の土壤増加率 M/P 比 0.000012 に対してリン鉱石 M/P 比 0.000004-0.00021 と同一水準にあったものの、他の金属種は土壤増加率 M/P 比がリン鉱石 M/P 比を上回り、これら微量元素は P 肥料以外からの持ち込みが大きいものと推測される。特に Mn の土壤 M/P 比は、リン鉱石の値を大きく上回り、他の要因の影響が大きいことが示されている。

彼らの報告によれば、リン鉱石にはさらに As も含まれるが、本調査のイチゴ圃場の As 含量は水田土壤よりも低く、また As 含有量と TP の間には有意な負の相関関係が認められている。As は土壤中 P と同様にオキソ酸として存在し、土壤への吸着が P と競合し、優先される P 吸着の増加によって可動性が増加して減少したものと推測される。一方、V, Mo および Sb も土壤中オキソ酸として存在すると考えられるが、これら金属は TP と正の相関が得られ、このことから、P 吸着による可動性の増大に伴う減少量を P 質肥料由来の持ち込み量が上回ったと推測される。Cu もリン鉱石に含まれるが、本調査では第 6 表に示すとおり、両者の関係に有意な相関関係は認められなかった。第 2 表に示すとおり Cu 含量は、安足地域で高いことが示すように、地域間の偏りが大きく、イチゴ栽培施設への転用以前の灌漑水の影響が大きかったものと考えられる。

一般に、施設栽培は集約性が高く、堆肥などの有機質肥料(資材)の使用料が多くなる傾向にあり(中野 2016)、それら資材からの微量元素の持ち込みも土壤中微量元素蓄積に寄与する(池沢 2005, 松波ら 2009)。本県での調査結果(池沢 2005)から、土壤中含量に影響が大きい堆肥含有金属は、Cu, Zn および Cd で、堆肥の 20 年連用によるそれら金属の土壤中含量の上昇は、Cu 6 mg kg<sup>-1</sup>, Zn 32 mg kg<sup>-1</sup>, また Cd 0.04 mg kg<sup>-1</sup> と試算され、これら金属は土壤賦存量と比較して相対的に大きく、堆肥の長期連用による影響を考慮すべきと考えられる。森(2010)は、家畜糞堆肥などの各種調査結果と土壤中の Cu, Zn 濃度の大小関係から、鶏糞堆肥の Zn, 豚糞堆肥の Cu および Zn は、土壤の Cu, Zn 濃度を高める場合が多いとしている。さらに、Mishima ら(2004, 2005)は、家畜糞堆肥に含まれる Cu, Zn は、農地に対する Cu, Zn の主要な供給源と指摘している。さらに、堆肥と P 質肥料を比較し、P 成分当たりの Cd 含量は豚糞堆肥や鶏糞堆肥の方が P 質肥料より低い場合が多いことが示されている。牛糞堆肥、豚糞堆肥、鶏糞堆肥、P 質肥料の P 成分当たりの Cd 含量は、それぞれ 16.9, 9.5, 9.1, 11.8 mg kg<sup>-1</sup> で、これらの知見から豚糞堆肥や鶏糞堆肥からの P 供給量を考慮し、P 質肥料の施肥量

を削減すれば、農地への Cd 投入量を相対的に削減できるとしている。

Nriagu and Pacyna(1988)は、人間の活動の影響を把握するために、気圏、水圏および土壌圏の 3 つの環境コンパートメントへの微量元素の負荷率を試算した。その中から、P 質肥料から圃場への持ち込み推定量を第 6 表に示した。さらに、彼らは、土壤中微量元素の主な 2 つの発生源は、石炭燃焼による灰の残渣処分と商業製品の陸上廃棄を挙げている。また、都市ごみは Cu, Hg, Pb, Zn の重要な発生源で、Cd, Pb, V も大気を介して大量に排出されるとしている。その他に、畜産、森林伐採、農業および食料生産に関連する廃棄物が、多くの土壤中微量元素収支に影響を与える可能性があるとしている。土壤への総金属投入量が地球上の 16×10<sup>12</sup> m<sup>2</sup> の耕作地面積全体に均一に散布された場合、Cd および Sb で約 1.0 g ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup>, Pb, Cu, Cr で約 50 g ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup>, Zn および Mn で 65 g ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup> 以上変動するとしている。

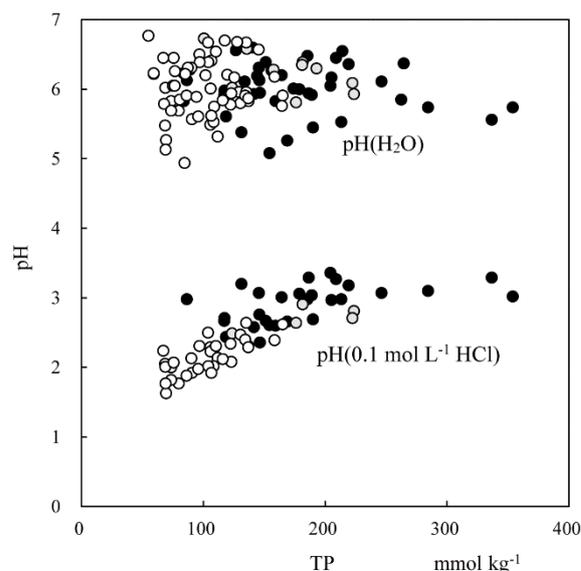
Mn の 1994 から 1997 年の水田土壤含量は黒ボク土 308, 非黒ボク土 352 mg kg<sup>-1</sup> であるのに対し、イチゴ圃場は 661 mg kg<sup>-1</sup> と大幅に上昇した。第 6 表に示した TP との相関係数は危険率 10% 水準で有意であったものの、土壤中含量増加率も M/P 比は 0.020 とリン鉱石の M/P 比を大きく上回り、その増加には P 肥料以外の影響が大きいものと考えられる。本県での調査結果によれば、家畜糞堆肥中の Mn 含有率は、乾物で約 200 mg kg<sup>-1</sup> で(池沢 2005)、イチゴ栽培圃場への年間堆肥施用が現物で 2×10<sup>4</sup> kg ha<sup>-1</sup>(乾物で 1×10<sup>4</sup> kg ha<sup>-1</sup>)と仮定すると、連用 20 年間で土壤への Mn 添加量は約 40 mg kg<sup>-1</sup> と試算され、本調査の増加量には及ばず、堆肥施用のみでは説明できない。Mn 含量も Cu と同様に安足地域で高く、やはり水田利用時の灌漑水または母材の違いによる影響が大きいものと考えられる。

我が国の農用地の土壤中有害金属含量の管理は、主として二つの制度に基づいて行われている。一つは、“農用地の土壤の汚染防止に関する法律”で規定され、水田土壤に対し Cu (0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 浸出で 125 mg kg<sup>-1</sup>) および As (1 mol L<sup>-1</sup> HCl 浸出で 15 mg kg<sup>-1</sup>) が設定されている。もう一つは、“環境省令”の管理基準として農耕地全体に対する Zn (強酸分解で 120 mg kg<sup>-1</sup>) である。このうち、Cu の地域中央値は、法律基準より低いものの、Zn の地域中央値は、管理基準を上回る。また、EU で土壤汚染の判断の指標として用いられる MEF 閾値 (Ministry of the Environment, Finland 2007) に第 2 表に示す本報の HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 分解含量を比較すると、V, Cu および Zn は一部地域または作目でこれを超過し、注意を要すると判断される。また As は全ての地域中央値が MEF 閾値の 5 mg kg<sup>-1</sup> を大きく超過している。土壤の As 含量は、地質学的履歴に影響され、地域間差が大きいとされる(National Research

Council, 1977). ヨーロッパの As 賦存量平均値は 5 から 6 mg kg<sup>-1</sup> とされ, MFE 閾値はこれを背景に設定されたのに対し, イオウ鉱床の As 濃度は高く, 火山噴出物の影響を強く受ける我が国土壌の As 賦存量は相対的に高いと考えられる. 一方, 北海道で実施された調査(乙部, 2007)では, 未耕地 4.7 mg kg<sup>-1</sup> に対し農耕地 8.6 mg kg<sup>-1</sup> と, 営農に伴う各種資材からの As 持ち込みも影響していることが示されている.

先述のとおり, P 肥料は重要な微量金属の投入源として認識される一方, 土壌への P の施用または蓄積による Pb 等微量金属の可給性と可動性の低下が多数報告されている(Udeigwe 2011). 調査対象微量金属のうち, V, As, Mo および Sb 以外は土壌中で陽イオンとして存在し, 粘土鉱物, Fe, Al の(水)酸化物または腐植物質などの土壌構成物質の表面官能基に特異吸着し, 通常の pH 環境では大部分が固相に存在する. 植物に対する微量金属の可給性や土層内での可動性には, 液相濃度が大きく影響するため, その予測には, 含量に加えて固相-液相間での吸脱着(固液平衡)を知ることが重要である. 微量金属の固相液相間の平衡(固液平衡)は, 土壌固相物質の構成, 吸着官能基密度, 吸着量, pH 等の多数の因子に影響され, その解析と予測には, それら因子を同時に処理する必要がある. 陽イオン微量金属の液相濃度は, 固相の表面官能基密度の増加により低下し, 固相吸着量(含量)の増加により上昇し, pH の上昇により低下する. 式 1 ならびに 2a および 2b によるモデルは, これら因子を包含する. 実験結果から得られる値, つまり吸着量  $Q_M$ , 液相濃度( $M^{m+}$ ) および pH 値( $pH$ )は, 式 3a の右辺に集約され, その値は, 式の左辺が示す吸着係数と吸着容量の比を示す. その値は, 第 3 図に示したとおりである. その分布は, ある程度のばらつきがあるものの,  $y$  値( $= \log Q_M - \log (M^{m+}) + a pH$ )は金属種毎に特定の範囲に分布し, モデルの有意性が示されている. さらに, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Cd および Sb の  $y$  値は, P 吸着量が多いほど高くなる傾向にある. この傾向は, P 吸着の増加に伴って, 式 3a または 3b の左辺で示される微量金属の吸着容量( $C_M$  または  $C_A$ )が増加するか, あるいは平衡定数( $k$  または  $k'$ )が低下して, 固相吸着の割合が大きくなる事を示している. この現象は, P 吸着に伴う土壌の表面官能基の密度または質の変化によるものと推測される. 固相への P 吸着は, 本報でも示すように陰荷電(CEC)増加をもたらし, また PZC (Point of Zero Charge)を低下することが知られており(Barrow 1987), さらに本検討により, 微量金属親和性の官能基荷電密度が増加することが明らかとなった.

第 5 表および第 2 図に示すように, TP の増加は CEC および交換性塩基(Ca, Mg, K および Na)の増加を伴う. 先述のとおり, P の土壌への吸着と表面錯体形成は, 電荷特性の変化と負電荷の増加(CEC の上昇)を引き起こし, それに伴い交換



第 5 図 TP と pH(H<sub>2</sub>O)または pH(0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl)との関係

●, 黒ボク土風積; ◐, 黒ボク土水積; ○, 非黒ボク土

性塩基の吸着量の増加が, 間接的に引き起こされたものである. この様な CEC ならびに交換性塩基類の増加は, 土壌の pH 緩衝能の拡大を意味する. 微量金属の固相-液相間平衡は pH に大きく影響を受けるため, P 吸着量による pH 緩衝能の拡大と pH 低下の縮小は, 微量金属液相濃度の低下を伴うと考えられる. 我が国では, 植物の必須元素である Cu および Zn の土壌診断測定に 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 抽出法が用いられる(土壌環境分析法編集委員会 1997). さらに, 有害金属としての Cu, Cd および Pb の評価にも同抽出法が用いられる. 第 5 図に示したとおり, 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 抽出による平衡 pH は, 固相への P 吸着量増加によって大幅に上昇し, 抽出率が低下する. この現象は, 分析手法の問題と捉えることもできるが, 現場土壌で酸性物質の増加に対する, pH 低下と微量金属可給性が低く抑えられることになり, つまり, P 蓄積による微量金属可給性と可動性の低下として捉えられる.

さらに, 土壌中 P 含量の増加に対する懸念として, P と微量金属による難溶性塩の生成による微量金属活動度の低下の可能性が挙げられる. 0.01 mol Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 平衡溶液を土壌溶液と見なし, 作図した第 4 図の難溶性塩の活動度積から, 一部の調査地点で Hydroxyapatite, および MnHPO<sub>4</sub> の生成の可能性が示されている. さらに, 第 4 図では, 土壌溶液中の P 濃度が Hydroxyapatite と Cu または Pb の固溶体 Ca<sub>4</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>4</sub>Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の溶解度積に接近し, 一部の地点では, それら塩の生成が Mn, Cu および Pb の液相濃度を規定している可能性もある. さらに, hydroxyapatite はその表面に微量金属を吸着することが知られており(Shimabayashi et al. 1981, Lower et al. 1998), hydroxyapatite が生成される一部地点では, 表面吸着によって液相濃度が規定されている可能性もある.

以上のとおり, イチゴ栽培施設土壌では, その程度はトマト

やキュウリ栽培施設よりも小さいものの、P および微量元素類が蓄積する傾向にあり、微量元素の蓄積には P 肥料由来が大きく影響している。一部地域では、V, Cu および Zn 含量が我が国の管理基準や MEF 閾値を超え、その適切な管理が求められる。P 含量の上昇は、 $MnHPO_4$  や hydroxyapatite の沈殿を生成し、Mn, Cu または Pb の液相濃度を制限している可能性がある。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、栃木県の各農業振興事務所イチゴ担当職員の皆様に分析試料の採取を実施していただきました。栃木県農業総合研究センターいちご研究所の畠山明副開発研究室長および半田有宏主任研究員(現、株式会社デルフィージャパン)には調査計画作成への助言および実施への協力をいただきました。当研究室・大貫悟 技術員には、試料分析において多大なるご尽力をいただきました。また、本稿執筆に際し、森 研究開発部長補佐兼土壌環境研究室長にご校閲いただきました。心からの謝意を表します。

## 引用文献

赤城 功, 樗木直也 (2015) 施設栽培土壌における微量元素濃度およびそれに対するリン酸質肥料施用の影響, 環境化学 25: 199-206

Andrunik, M., M. Wołowicz, D. Wojnarski, S. Zelek-Pogudz and T. Bajda (2020) Transformation of Pb, Cd, and Zn Minerals Using Phosphates, Minerals 10: 342

Barrow, N.J. (1987) Reaction with Variable-Charge Soils., p.1-191, Martinus Nijhoff, Dordrecht.

Bolan, N.S., D.C. Adriano, and R. Naidu (2003) Role of Phosphorus in (Im)mobilization and Bioavailability of Heavy Metals in the Soil-Plant System. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 177. Springer, New York, NY.

Chrysochoou, M, D. Dermatas, and D.G. Grubb (2007) Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate, Journal of Hazardous Materials 144: 1-14

土壌環境分析法編集委員会 (1997) 土壌環境分析法 第 V 章, p. 195-385. 博友社, 東京

Eighmy, T.T. and J.D. Eusden, Jr. (2004) Phosphate stabilization of municipal solid waste combustion residues: geochemical principles, Geological Society, London, Special Publications 236: 435 - 473

Georg, F.S., V. Biermann, and B. Peplinski (2008) Uranium removal from groundwater using hydroxyapatite, Applied Geochemistry 23, 2137-2145

Ghita, R.V., S.L. Iconaru, C.L. Popa, A. Costescu, P.L. Coustumer, M.Motelica-Heino, and C.S. Ciobanu (2014) Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions, Journal of Nanomaterials 2014, Article ID 176426

半田有宏・亀和田國彦・結城麟太郎・村岡弘庸・安野彩香・重野 貴 (2024) 栃木県におけるイチゴの斑入り症状の発生, 園芸学研究 23(別 1): 116

樋口太重 (2003) 農耕地の重金属負荷と安全性の問題, 肥料年鑑 50: 30-41

池澤和美 (2005) 家畜糞堆肥中の微量元素含有量, 栃木県農業試験場成果集 23: 25-26

ISO. (2016) ISO/DIS 17586 Soil Quality – Extraction of Trace Elements Using Dilute Nitric Acid.

Kamewada, K. and Y. Takahashi (1996) Increase in Cation Adsorption Induced by Surface Complexation of Sulfate on Andisols and Prediction by “Four-Plane Model”. Soil Science and Plant Nutrition 42: 785-799. <https://doi.org/10.1080/00380768.1996.10416626>

環境省地球環境局環境保全対策課・日本環境衛生センター酸性雨研究センター (2003) 土壌・植生モニタリング手引書, p. 35.

Kuhikrishnan, A., Park, J., Balon, S.S., Nadia, R., Balon, N.S. (2015) Phosphorus-Induced (Im)mobilization of heavy metal(loid)s in soils, Selim, H.M. ed. Phosphate in soils, p.1-38

Lower, S.K, P.A. Maurice, S.J. Traina and E.H. Carlson (1998) Aqueous Pb sorption by hydroxyl apatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies, American Mineralogist 83: 147-158

松波寿弥・小川泰正, 山崎慎一・三浦吉則 (2009) 福島県内に流通する家畜糞堆肥中の微量元素濃度の実態, 日本土壌肥科学雑誌 80: 250-256

Ministry of the Environment, Finland (2007) Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs, <https://faolex.fao.org/docs/pdf/fin113198.pdf>

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 Science and Plant Nutrition 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 Science and Plant Nutrition* 51: 437-442
- 森 昭憲 (2010) 家畜ふん尿の新技术・利用技術と課題 2. 家畜ふん尿に含まれる重金属元素, *日本土壌肥科学雑誌* 81: 413-418
- 中野明正・上原洋一・山内章 (2001) 施設土壌における塩類集積の現状と低硫酸根緩効性肥料による化学ストレスの改善, *日本土壌肥科学雑誌* 72: 237-244
- 中野明正(2016) 施設土壌における養分蓄積の実態と適正管理に向けた戦略, *農業および園芸* 91: 706-710
- National Research Council. (1977) *Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/9003>.
- 農耕地土壌分類委員会 (1995) 農耕地土壌分類第 3 次改訂版, *農業環境技術研究所資料* 17: 1-79.
- Nriagu, J.O., and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134 - 139
- 大村裕頭・赤木 博・小熊純一 (1985) イチゴ施設栽培ほ場の土壌管理と土壌酵素活性, *栃木県農業試験場研究報告* 31: 42-51
- Oliva, J. J. D. Pablo, J-L. Cortina, J. Cama, and C. Ayora (2011) Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™: Column experiments, *Journal of Hazardous Materials* 194: 312-323
- 乙部裕一(2007)北海道の農耕地および未耕地における重金属類の賦存量, *北海道農業研究成果情報*平成 19 年 度 , <https://www.naro.affrc.go.jp/org/harc/seika/h19/325.html>
- Sanderson P., R. Naidu, N. Bolan (2015) Effectiveness of chemical amendments for stabilisation of lead and antimony in risk-based land management of soils of shooting ranges. *Environmental Science and Pollution Research. Int.* 2: 8942-8956
- Shimabayashi, S., C. Tamura and , M. Nakagaki (1981) Adsorption of Mono-and Divalent Metal Cations on Hydroxyapatite in Water, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 29: 2116-2122
- Smičiklas, I., A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković, and M. Mitrić (2008) Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials* 152: 876-884
- 栃木いちごのあゆみを作る会編集委員会 (1999) 栃木いちごの歩み p.1-20, 栃木県園芸特産振興協会
- 栃木県 (1978) 栃木県農耕地土壌の実態と改良対策, p.1-419
- 栃木県農政部経営技術課(2017) 栃木県農作物施肥基準, p. 1-288, 栃木県
- Tóth, G., T. Hermann, M.R. Da Silva, L. Montanarella (2016) Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety, *Environment International* 88: 299-309, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Udeigwe, T.K., P.N. Eze, J.M. Teboh and M.H. Stietiya (2011) Application, chemistry, and environmental implications of contaminant-immobilization amendments on agricultural soil and water quality, *Environment International* 37: 258–267
- Lower, S.K., P.A. Maurice, S.J. Traina, and E.H. Carlson (1998) Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies, *American Mineralogist* 83: 147–158