

水ガラス系及び尿素系土壤凝固剤の2,3の農作物の生育に及ぼす影響について

都田紘志・竹追 紘・加藤哲郎・小川敏男

Effect of Soil Stabilizers of Water Glass Type and Urea Type on the Growth of Several Crops.

Hiroshi MIYAKODA, Hiroshi TAKESAKO, Tetsuo KATO and Toshio OGAWA

Summary

This study was discussed on the safety of soil stabilizers of water glass type and urea type that were used for public works lately. We gave these experiments using the pots, therefore the influences that were shown in these experiments on the growth of the crops may not appear directly in the condition that soil stabilizers are used, but it may be possible in the condition that soil stabilizers are used to have the same influences as it in the pots. We experimented mainly on the chemical influences of soil stabilizers to the growth of several crops.

1. The main components of soil stabilizer of water glass type are silicic acid, sodium, calcium, and potassium. The chemical problems of application are an excess of the main components in the soil and increase of pH value.
2. The influences of soil stabilizer of water glass type on the growth of the crops depend strongly on its quantity, and the addition of soil stabilizer of water glass type to soil have manure effect and the effect of soil improvement so far as a proper quantity. A proper quantity varies with species of the crops and type of soil, and the addition of its an excess quantity to soil impede the growth of the crops.
3. The influences of soil stabilizer of urea type on the growth of the crops are caused by formaldehyde and salts injury. The salts injury is due to the accumulation of ammonium salt and nitrate that occur by decomposition of urea, and sulfate.
4. More formaldehyde of urea type soil stabilizer liquefies than free formaldehyde of it in water, as to gelled in the soil.
5. Loamy volcanic ash soil absorbs formaldehyde in some degree.

緒 言

近年土木工事において地盤強化並びに止水の目的で土壤凝固剤を土壤に注入する工法が広く採用されるようになった。

これらの工事に使用される土壤凝固剤は水ガラス系、ウレタン系、尿素系、アクリルアミド系に大別されるが、多量の薬液が地下土壤に注入されるため、地下水の汚染や植物に及ぼす影響が問題になるに至った。

そのような状況から昭和49年7月東京都では都が施工する工事には薬液取り扱い指針^②を決め、緊急時を除き

もっとも安全性の高いと考えられる水ガラス系凝固剤を使用を限定した。また対応プロジェクトチームを設定し安全面からの研究に取り組むことになった。

筆者らはチームのメンバーとして凝固剤の植物に対する影響を担当し、水ガラス系凝固剤と緊急時に使用する可能性のある尿素系凝固剤について試験を行った。

水ガラス系凝固剤の主成分はケイ酸ソーダであるが、その肥料試験はすでに行われ^{③④⑤}適量の施用は肥料効果のあることが確認されている。

また尿素系凝固剤の主成分は尿素であるが、その肥料試験のデーターも多い^{⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫} 尿素系凝固剤で問題

になると考えられるのはホルムアルデヒドであるが、深耕栽培の疎の消毒に効果のあることが報告されている。¹⁾しかし土壤凝固剤より土壤中に溶出したホルムアルデヒドの影響についてのデーターは見当らない。

土壤凝固剤の農作物への影響をみるに物理的、化学的の両面が考えられるが、土壤凝固剤の工事における実際の使用状況を試験的に再現することは困難である。それで主として土壤凝固剤の化学的影響を主体として実験的な試験を行い、一応の結論を得たので報告する。

1 水ガラス系凝固剤の作物に及ぼす影響

凝固剤は一般的に工事に使用される懸濁液型水ガラス系凝固剤を供試し、その配合は水ガラス (Na_2O , SiO_2 , H_2O) と普通ポルトランドセメントからなり、その配合割合は表1のとおりである。

表1. 水ガラス系凝固剤配合割合

水ガラス系凝固剤	100 ml
水ガラス	25 ml
セメント	20 g
水	75 ml

凝固剤はその成分から pH への影響が考えられるので水ガラスとセメントの pH と EC を測定した。また凝固剤を土壤に添加した場合の pH と EC を測定した。凝固剤の主成分の溶出を知るため、凝固剤を水浸出した場合の溶出と、凝固剤を添加した土壤を水浸出した場合の溶出成分を測定した。また凝固剤添加土壤における毛管水の移動とそれに伴う凝固剤成分の移動を測定した。最終的に凝固剤の植物生育への影響を試験するため、ネットを使用し、凝固剤の添加量を加減して、栽培試験を行った。

1. 実験方法

(1) pH, EC の測定

水ガラス系凝固剤の主成分の水ガラスとセメントについてそれぞれの水溶液の pH と、凝固剤添加土壤の pH と EC を測定した。

(2) 凝固剤の水浸出による溶出成分の測定

凝固剤 50 ml を 300 ml 三角フラスコに採り、凝固後水 200 ml を加え、1 時間振とう後の pH, Na, K, Ca, Mg を測定した。

(3) 凝固剤添加土壤の水浸出による溶出成分の測定

内径 6 cm のガラス管に火山灰土壤(農試黒ボク土表層、以下同様)を充填して、凝固剤無添加の標準区と、凝固剤 20 ml を混和した添加区を設定した。上部より水を加え下部より流れる液を 100 ml のメスフラスコに 100 ml づつ 35 回採り、pH, Ca, Na を測定した。

(4) 毛管水の移動および移動成分の測定

図1 のように 100 ml 採土管(高さ 5.1 cm, 内径 5 cm)

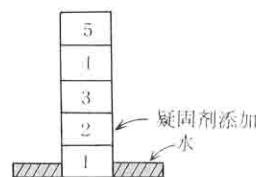


図1. 成分移動試験装置

に約 70 g の火山灰土壤を充填して 5 個を積み重ね、NO₂ に凝固剤 20 ml を注入および混和し注入区、混和区とした。更に凝固剤無添加の標準区を設けた。これを水を入れたシャーレの上に置き、130 日間放置後毛管水の移動とそれに伴う pH と置換性塩基、置換容量を測定した。注入区は凝固剤を土壤中に注入固化した区で、混和区は凝固剤が固化する前に土壤と混和した。(水は常に補給)

(5) 栽培試験

1/2000 a ネットを用い、凝固剤添加量を加減した区と無添加の標準区を設定し、沖積土壤(農試油揚表層)で水稲、火山灰土壤でキャベツ、コガブ、ニンジンを栽培した。

(6) 分析方法

pH はガラス電極法により測定、EC は電気伝導度計、Na と K は炎光光度計、Ca と Mg は原子吸光光度計、置換容量はフォルモル法により測定した。

2. 実験結果

(1) pH, EC の測定

水ガラス、セメントの pH 測定結果は表2のとおりで双方とも 11, 12 と高い値を示した。

表2. 水ガラスとセメントの pH

種類	水混合比	pH
		水ガラス
水ガラス	1 : 1 V/V	11.54
ポルトランドセメント	1 : 1 W/W	12.90

表3. 凝固剤添加土壤の pH と EC

使用土壤	凝固剤 添加量	pH		E.C m·mho/cm
		水浸出	I-N KCl 浸出	
沖積土壤	0 ml	5.57	4.40	0.03
	50 ml	7.74	6.59	0.24
	80 ml	8.41	7.36	0.27
火山灰土壤	0 ml	6.25	5.06	0.02
	150 ml	8.38	8.09	0.47
	300 ml	9.72	8.82	0.73

供試土壤 乾土 1 kg

pH 測定

風乾土 : 水 = 1 : 2.5

EC 測定

風乾土 : 水 = 1 : 5

凝固剤添加土壤のpH、EC測定結果は表3のとおりで、火山灰土壤と沖積土壤では緩衝能により影響に差はあるがpHは大巾に上昇した。沖積土壤は乾土1kgに対して50mlの添加量で、火山灰土壤は150ml以下の添加量で植物生育に悪影響を及ぼすpH値となった。ECについても大巾に上昇するが0.73程度ではさしたる悪影響は及ぼさない。

(2) 凝固剤の水浸出による溶出成分の測定

表4. 凝固剤振とう液中のpH, Na, K, Ca, Mg

No.	pH	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm
1	12.23	116.0	52.0	N.D.	N.D.
2	12.14	503.3	30.5	11.3	N.D.
3	12.01	356.6	22.7	3.0	N.D.
4	12.06	376.7	20.9	7.8	N.D.
5	12.02	386.7	19.4	8.1	N.D.
6	11.98	340.0	17.8	6.4	N.D.
7	11.93	280.0	16.4	7.4	N.D.
8	12.04	396.7	20.3	8.3	N.D.
9	11.86	220.0	14.4	3.3	N.D.
10	11.84	223.3	14.6	9.1	N.D.
11	11.71	173.3	12.8	8.9	N.D.
12	11.68	150.0	12.5	20.4	N.D.
13	11.64	133.3	12.3	21.0	N.D.
14	11.62	126.7	12.1	25.9	N.D.
15	11.75	236.7	17.5	5.2	N.D.

注) ゲル化した凝固剤50mlに水200mlを加え1時間振とう後、液を全量採取して更に水200mlを加え1時間振とうを15回くり返した。

No. 数は採取区分

測定値は表4のとおりであるが、pHは12前後の高い値で推移した。Naも除々に溶出濃度が下がるが高い溶出濃度を保った。KとCaは高濃度ではないが溶出した。Caは凝固剤の塊の損壊が激しくなると溶出濃度が高くなるようであった。Mgは検出されなかった。

(3) 凝固剤添加土壤の水浸出による溶出成分の測定

測定結果は表5のとおりであるが、浸出液のpHは標準区は5~6台で徐々に上昇傾向を示した。これは土壤が還元状態になったためと考えられる。添加区のpHは7~9台と高くアルカリ物質の溶出を示した。Naは当初高濃度に溶出するがその後は減少する。

Caは最終的には添加区が標準区より溶出濃度が低くなつた。これは溶出液のpHが高くなつたため溶解度が減少したためと考えられる。またアルカリによって土壤腐植が溶出して溶出液の色が茶褐色となつた。

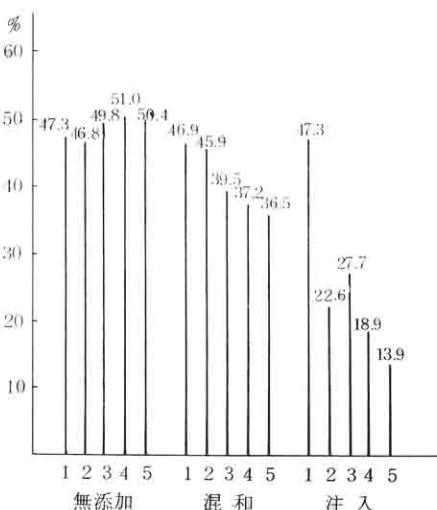


図2 130日間放置後の土壤の含水分

(4) 毛管水の移動および移動成分の測定

土壤水分の測定結果は図2に示したが、毛管水の移動は凝固剤により抑制され、特に注入区の抑制が大きかった。注入区No.5の水分は無添加区No.5の1/3で凝固剤の漏水防止の効果を示した。土壤pHおよび置換性塩基等測定結果は表6であるが、pHは注入区、混和区とも凝固剤添加部位は高いがその他の部位は有意と認められる変化はない。Naは水に易溶性で無添加区でも毛管水の移動に伴い上部への移動がある。混和区は全部位、特に上部への移動が認められる。注入区は添加部位の直下、直上の部位に移動があるがNo.1、No.5には移動はない。注入区で水分の移動が強く抑制されたためと考えられる。

Caは水に難溶であり移動は認められない。

Kは混和区で直下、直上部位に、注入区で直下部位にわずかに移動が認められる。

CECは混和区、注入区で添加部位で増加した。セメント中の粘土によると考えられる。

Mgは添加部位にも変化がなかった。

(5) 栽培試験

水稻栽培方法は表7、栽培結果は表8のとおりであるが、生育中期は凝固剤添加区が無添加区より茎数が多く、全長は短い傾向であった。収穫時は添加区が全長、稈長、穗数とも無添加区を上まわった。最高収量の500ml区は全長、稈長とも無添加区と同程度であったが穗数は多かった。添加区の100ml区、300ml区、500ml区は無添加区より増収であったが800ml区は劣った。注入区も増収であった。全重は500ml区までは添加量に応じて増加した。土壤pHは添加量に応じて上昇している。

キャベツ栽培方法は表9、結果は表10のとおりであるが、全重は添加区全てが無添加区より増もしくは同程

表5. 凝固剤添加土壤の水浸出液のpH, Ca, Na

No	標準区			添加区		
	pH	Na (ppm)	Ca (ppm)	pH	Na (ppm)	Ca (ppm)
1	5.59	2.05	2.3	7.32	114.0	13.4
2	5.07	2.20	7.9	7.49	238.5	14.9
3	5.75	2.24	7.6	7.32	247.5	10.6
4	5.99	2.05	6.6	7.48	198.5	7.1
5	6.11	1.86	5.9	7.86	144.6	5.2
6	6.16	1.84	5.5	7.20	96.9	
7	6.12	1.60	6.5	8.07	78.9	3.7
8	6.26	1.62	5.1	8.50	63.2	3.3
9	6.25	1.50	4.9	8.53	51.8	3.0
10	6.24	1.40	4.9	8.55	43.4	2.6
11	6.21	0.94	4.8	8.54	40.3	2.7
12	6.26	1.24	4.7	8.59	37.5	2.7
13	6.20	1.03	4.7	8.67	33.3	2.6
14	6.29	0.66	4.6	8.73	32.9	2.5
15	6.54	0.84	4.4	8.76	29.8	2.1
16	6.44	1.03	3.9	8.09	45.9	6.9
17	6.30	0.73	4.2	8.30	41.3	4.3
18	6.41	0.50	4.6	8.43	33.4	2.3
19			8.99	28.1	1.8	
20			8.65	26.0	1.7	
21			9.14	24.6	1.5	
22			9.18	24.1	1.5	
23			9.18	22.9	1.3	
24			9.21	21.2	1.3	
25			9.21	21.7	1.3	
26			8.92	20.6	1.2	
27			8.89	35.6	5.0	
28			9.18	27.1	2.5	
29			9.14	23.8	1.9	
30			8.91	23.9	1.3	
31			9.36	22.2	0.9	
32			9.35	20.3	1.0	
33			9.41	20.6	0.9	
34			9.41	19.8	0.9	
35			9.24	19.3	0.9	

供試土壤 250 g 水分 16.48 %

pH 6.33 (H₂O) 5.20 (KCl)

凝固剤量

ケイ酸ソーダ 5 ml, セメント 4 g

注) 浸出管上部より水を加え下部より流出する液を 100 ml ずつ 35 回採取した。

No 数は採取区分

16.27は16 時間放置, なお温度, 流出速度は規定していない。

表6. 130 日間放置後の土壤のpHと置換性塩基

区	No	pH N KCl	Ca O mg	Mg O mg	K ₂ O mg	Na ₂ O mg	CEC mg
無添加	1	5.50	434.1	42.8	15.7	7.1	29.3
	2	5.46	434.4	43.6	14.2	7.1	28.9
	3	5.44	428.0	42.7	14.1	8.8	28.6
	4	5.27	434.2	37.0	15.7	9.7	28.6
	5	5.24	447.4	36.5	17.3	13.2	28.6
混和	1	5.53	428.2	38.0	18.9	29.0	28.6
	2	7.85	2313.1	44.4	133.8	826.9	46.9
	3	5.78	403.1	30.3	23.6	501.7	30.0
	4	5.28	428.3	34.8	15.7	110.0	28.6
	5	5.30	453.2	39.0	22.8	179.5	28.6
注入	1	5.64	424.8	40.0	21.3	160.6	29.3
	2	8.02	2345.1	44.3	150.8	1433.5	42.9
	3	5.29	427.6	34.0	15.7	72.9	28.6
	4	5.28	423.3	34.1	13.4	8.8	28.6
	5	5.28	426.7	34.0	17.3	8.8	29.3

注) No は採土管を 5 個積み重ねた下部よりの順位

表7. 水稲栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000 a のボット, 2 連
供試土壤	沖積土壤, 乾土 9 kg
施肥	N, P ₂ O ₅ , K ₂ O 各 1.5 g 硫酸, 過石, 硫酸施用
期日	50 年 6 月 23 日定植 50 年 10 月 28 日収穫
試験区	無添加区, 凝固剤 100 ml 添加区, 300 ml 添加区, 500 ml 添加区, 800 ml 添加区, 注入区 (8 月 9 日 500 ml)

注: 注入区は生育途中で凝固剤を根の周辺に注入固化した区。

他の添加区は凝固剤が固化する前に土壤と混和した区。

度であった。球重は 800 ml 区までは増であったが 1000 ml 区は劣った。

800 ml 区は全重、球重とも最高であった。

注入区も全重、球重とも無添加区を上まわった。

コカブは栽培方法は表11、結果は表12のとおりであるが、全重は添加区全てが無添加区より増加が程度であった。根重は 300 ml 区は無添加区を上まわったが 500 ml 以上の添加区で劣った。全体では肥料効果があったが根部は添加量が多くなると物理的影響を受けたと考えられる。

ニシジンは栽培方法は表13、結果は表14であるが、500 ml 区までは全重、根重とも無添加より増加したが、800 ml 区、1,000 区は全重、根重とも劣った。注入区は全重は

表 8. 水稻栽培結果

区	50.8.7		10.28				モミ重	前土pH	跡地pH	全重比較
	全長	茎数	全長	稈長	穗数	全重				
無添加	89.1	24.3	94.7	77.2	47	190	79.9	4.3	4.5	100
100ml	89.2	25.9	95.8	77.3	56	217	98.1	4.9	5.2	114
300	83.5	30.3	99.3	80.7	66	221	91.2	6.0	6.2	116
500	72.8	30.9	94.5	75.9	77	261	110.5	6.5	6.7	137
800	72.0	25.9	86.1	67.2	62	165	78.9	7.0	7.4	86
注入	89.9	26.0	86.6	69.7	60	205	83.9	—	—	108

pH: KCl 葉長, 全長稈長: cm 全重, モミ重: g

表 9. キャベツ栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000 a ボット, 2連
供試土壤	火山灰土壤, 乾土 7.5 kg
施肥	化成肥料 (14-17-13) 29 g
期日	50年9月8日定植 50年12月23日収穫
試験区	無添加区, 凝固剤 300ml 添加区, 500ml 添加区, 800ml 添加区, 1,000ml 添加区, 注入区 (10月24日 500ml)

表 10. キャベツ栽培結果

区	前土pH	跡地pH	全重g	球重g	全重比較
無添加	4.9	4.6	890	435	100
300ml	5.5	5.3	1,030	545	115
500	5.7	5.7	960	510	108
800	6.8	6.3	1,062	555	119
1,000	6.9	6.8	895	426	101
注入	—	—	1,025	530	115

pH: N KCl

表 11. コカブ栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000 a ボット, 2連
供試土壤	火山灰土壤, 乾土 7.5 kg
施肥	化成肥料 (14-17-13) 29 g
期日	50年8月23日播種, 50年10月23日収穫
試験区	無添加区, 凝固剤 300ml 添加区, 500ml 添加区, 800ml 添加区, 1,000ml 添加区

表 12. コカブ栽培結果

区	前土pH	葉長cm	葉山cm	全重g	根重g	全重比較
無添加	4.9	41	15.5	203	111	100
300ml	5.5	42	16.2	216	114	106
500	5.8	40	17.0	210	96	103
800	6.2	40	15.4	204	99	100
1,000	6.8	37	13.0	205	103	101

pH: N KCl

表 13. ニンジン栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000 a ボット, 2連
供試土壤	火山灰土壤, 乾土 7.5 kg
施肥	N 3 g, P ₂ O ₅ 4 g, K ₂ O 4 g
期日	50年8月7日播種, 50年12月23日収穫
試験区	無添加区, 凝固剤 300ml 添加区, 500ml 添加区, 800ml 添加区, 1,000ml 添加区, 注入区 (10月24日 500ml)

表 14. ニンジン栽培結果

区	前土pH	跡地pH	太さcm	長さcm	全重g	根重g	根重比較
無添加	4.9	4.8	14.4	13.9	150	124	100
300ml	5.6	5.4	13.6	14.5	153	121	98
500	6.1	5.9	14.9	13.3	173	134	108
800	6.8	6.5	13.5	10.8	126	94	76
1,000	6.9	6.8	12.8	6.2	86	63	51
注入	—	—	12.8	15.4	157	118	95

pH: N KCl

無添加区を上まわったが、根重は劣った。

栽培試験全体において、凝固剤多量添加区は水分の移動が抑制され過湿、乾燥の害を受けやすかった。

3. 考 察

水ガラス系凝固剤（懸濁液型）は水ガラスとセメントからなり、その主成分は SiO_2 , Na, Ca, K である。それらは化学肥料の成分であり、植生への影響は物理面を除けば個々の成分の量的な問題と土壤の pH にあるものと推察される。凝固剤自体と土壤に添加した場合の pH, EC 測定結果では pH, EC ともに上昇し、その数値レベルから pH の上昇が問題になる事を示した。凝固剤自体とその添加土壤から凝固剤主成分の溶出を測定すると、溶出液は pH が高く、Na, Ca, K が溶出した。

その主成分の土壤中の毛管水の移動に伴う成分の測定結果では、pH は凝固剤添加部位が高く、Ca は毛管水の移動ではほとんど移動せず、わずかに K が添加部位の直上、直下に移動が認められた。

pH については、凝固剤溶出液の pH が高く、Na が溶出し、土壤中を移動しても表 6 にみるように土壤の pH は添加部位以外上昇はない。このように土壤は緩衝能を有し pH の大巾な変化は凝固剤添加部位以外は起り難く、また我が国は酸性土壤が多いので、溶出液の pH も土壤層を通過するにつれて低下すると考えられる。

Na は植物栄養上必須元素ではないが海水を肥料にする地域⁹⁾もあり、量的な問題と思われる。

理論的には Na^+ は土壤に吸着されるので、凝固剤から溶出した Na も土壤層を通過するにつれて減少すると思われる。また Na は水に易溶であり、かつ他の塩基と比べ土壤の吸着力が弱い¹⁰⁾ので土壤の負荷電が Na^+ で飽和される可能性は少ないと考える。

Ca と K は植物栄養上多量要素であり、凝固剤から溶出するが Na 同様土壤に吸着され、表 6 にみるように移動は少く、特に Ca は水に難溶であり、両者とも Na 同様実験(4)が毛管水の移動に伴う成分の移動の試験である点を考慮しても、凝固剤添加部位以外への移動は少ないと考える。

水ガラス系凝固剤にもっとも多く含まれる SiO_2 は土壤中にも多く含まれ、肥料成分である。また水の溶解度も低く、水稻の試験では過剰障害の起る事もない¹¹⁾ので特に考慮しなかった。

実験(4)は毛管水を対照にしており、地下水の移動に伴う場合では異なるとも考えられる。

しかし実験(3)の結果や土壤の緩衝能、塩基吸着能を考慮すれば実験(4)の結果を利用することは大きな誤りではないと考える。

栽培試験では水稻は 800 ml/m²までの凝固剤添加は肥料効果を示し、1,000 ml/m²は減収であった。キャベツも 800 ml/m²区までは全重、球重とも無添加区を上まわったが 1,000 ml/m²区は球重が劣った。

コカブ、ニンジンの根菜類は全重については添加区が無添加区を上まわるかまたは同程度であっても、根重は

多量添加区で無添加区より劣ったり、また葉菜類と比較して少い添加量で悪影響を受けて、土壤の物理的影響を受けやすい事を示した。

土壤 pH は添加量に応じて上昇した。水ガラス系凝固剤は作物によりあるいは土壤により異なると思われるが、ある量までの添加は肥料および土壤改良効果を示す。しかし多量になると成分個々の過剰や土壤 pH の上昇のため生育阻害を受ける。また根菜類などは葉菜類と比べ土壤の物理的影響を受けやすい。

II 尿素系凝固剤の作物に及ぼす影響

供試凝固剤は一般の工事に使用されている尿素系凝固剤である。配合割合は表 15 のとおりである。

表 15. 尿素系凝固剤配合割合

標準溶液 400 ℥	
主 剤 200 ℥	硬 化 剂 200 ℥
主 剤 液 80 ℥	硬 化 剂 8 ℥
助 剤 20 kg	安 定 剤 160 ml
水 残 ℥	水 残 ℥
計 200 ℥	計 200 ℥

主剤液は尿素とホルムアルデヒドの初期縮合物（遊離ホルムアルデヒド 3.16%¹²⁾）、助剤は尿素、硬化剤は硫酸、安定剤は脂肪族アミンで防錆用である。

尿素系凝固剤は栽培試験ではホルムアルデヒドの影響、尿素の肥効、硫酸の影響を検討した。また凝固剤添加土壤において毛管水の移動に伴うチッ素とホルムアルデヒドの移動の検討と、土壤に注入固化した凝固剤からホルムアルデヒドの溶出とその土壤による吸着を試験した。

1. 実験方法

(1) 栽培試験

1/2000 a ポットを用い、火山灰土壤を供試して凝固剤添加量の多少により高濃度栽培試験と低濃度栽培試験を行った。高濃度栽培試験ではコマツナ、ニンジン、コマツナと 3 作栽培し、低濃度栽培試験ではニンジン、コマツナと 2 作栽培した。

(2) 毛管水の移動に伴う凝固剤成分の移動の測定

直径 25cm、高さ 10cm のガラス製円筒を図 1 のように 5 個積み重ね、約 3200 g の火山灰土壤を充填し、NO₂ の円筒中の土壤に凝固剤 400 ml を混和した混和区と注入した注入区と無添加の無添加区の 3 区を設定した。この円筒を水を入れたシャーレの上に置き 253 日間放置後（水は常に補給）、各層のチッ素とホルムアルデヒドを測定した。

(3) ホルムアルデヒド溶出試験

内径 6 cm、長さ 1 m のガラスカラムに火山灰土壤を農試圃場の土壤層位順に 1 層目土壤 250 g, 2, 3 層目土

壤530gづつ(いずれも風乾土重)カラムに充填し、最上部の1層目土壤に凝固剤200mlを注入した区を注入2区とし、無添加の区を標準区とした。また内径6cm、長さ27cmのガラスカラムに1層目土壤のみ250g充填し、凝固剤200mlを注入した区を注入1区とした。カラムの上部より水を加え、下部より落下する液を250mlのメスフラスコに採り(45~60分間隔)分析に供した。

(4) 分析方法

作物体のホルムアルデヒド分析はリン酸酸性下で水蒸気蒸溜を行いアセチルアセトン法で定量した。(回収率64%) 液体中のホルムアルデヒド分析は着色した検体については水蒸気蒸溜を行い(回収率86%), 着色しない検体についてはそのままアセチルアセトン法で定量した。土壤中のホルムアルデヒド分析は上:水=1:2もしくは1:5で1時間振とう後、汎液をアセチルアセトン法で定量した。pHはガラス電極法、ECは風乾土重:水=1:5で1時間振とう後、電気伝導度計で測定した。チッ素定量はBremner法で定量した。

2. 実験結果

(1) 栽培試験

①高濃度栽培試験

栽培方法は表16、試験区は表17のとおりであるが、試験区の2,3区は凝固剤の化学的影響を知るため、4,5区は凝固剤が根の近くに注入された場合を想定して設定した。

表16. 高濃度栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000a ポット、2本植え、3連
供試土壤	火山灰土壤、乾土8.15kg
1作目	コマツナ
施肥	珪酸苦土石灰80g、 化成肥料(14-17-13)8g
期日	51年5月1日播種、51年6月9日収穫
2作目	ニンジン
施肥	化成肥料(14-17-13)10g
期日	51年6月28日播種、51年11月4日収穫
3作目	コマツナ
施肥	化成肥料(14-17-13)7g
期日	52年2月10日播種、52年4月12日収穫

6, 7区は凝固剤に硫酸を使用するため、pH低下の影響を知る目的で設定した。

9, 10区は主剤中の尿素とホルムアルデヒドの影響、11区は硫酸の影響、8区はホルムアルデヒドのみの影響を知る目的で設定した。

栽培結果は表18のとおりであるが、1作目コマツナは2, 6, 8, 9, 10区で発芽が阻害された。これらの区

のpHは4.57~5.12の範囲にあり発芽障害を起こす程のpHではない。

前上のECは2区の1.21と6区の1.46が高く、このEC値では発芽障害も起りうると思うが、他の8, 9, 10区はECが0.32~0.49でECが原因の発芽障害とは考えられない。3区と7区は発芽はしたが生育は極めて不良であった。両区のpHは4.85と5.05、ECは0.64と0.84で生育不良を起こす程ではないが跡地のpHが5.69, 5.91、ECが1.31, 1.41と上昇している。

発芽不良、生育不良を起こした区は、全てホルムアルデヒドを凝固剤あるいは試薬として混和した区であり、ほぼ正常に生育した区は1, 4, 5, 11の4区で、4, 5の両区は表面下30cmに凝固剤を含んでいる。

2作目ニンジンは2, 3, 6, 7区で発芽が阻害された。3区が2作目で発芽不良になり、1作目で発芽不良の8, 9, 10区が発芽した。特に8区の生育がかなり回復したが逆に4, 11区は生育が低下した。

11区の生育低下はpHが4.64と低いため酸性に弱いニンジンが影響を受けたと考えられる。

表17. 高濃度添加試験区

区	区	区内容
A 1	無 添加	肥料以外無添加、対照区
2	2,000ml 混 和	凝固剤が固化する直前に土壤と混和
3	1,000ml 混 和	〃
4	2,000ml 注 入	凝固剤を表面下30cmに注入
5	1,000ml 注 入	〃
6	2,000ml混和 pH 調 整	凝固剤を混和後 NaOH 15g 添加
7	1,000ml混和 pH 調 整	〃 NaOH 9g 添加
8	ホルマリン 59g 添加	特級試薬59g添加
9	主剤 1,000ml 混 和	凝固剤の主剤のみ混和 (助剤なし)
10	主剤 500ml 混 和	〃
11	硬 化 剂 1,000ml混和	凝固剤の硬化剤を混和 (安定剤なし)

3作目コマツナは2, 3, 6区が発芽しなかった。7区は発芽はしたが生育不良であった。8, 9, 10区は1作毎に生育が回復したが、逆に4, 5区は1作毎に生育が低下した。

土壤pHとECが共に大きな変化を示さない区は1区

表18. 高濃度添加試験結果

区	処理	1 作			2 作			3 作			4 作			5 作			6 作			7 作			8 作			
		pH	前土重 g	全重 cm	全長 cm	全重 g	全長 cm	現物中 HClO 濃度	地 pH	全重 g	地 pH	現物中 HClO 濃度	地 pH	全重 g	地 pH	現物中 HClO 濃度	地 pH	全重 g	地 pH	現物中 HClO 濃度	地 pH	全重 g	地 pH	現物中 HClO 濃度	地 pH	
A 1 無添加	m(mbo)	5.08	0.23	82.8	34.8	17.2	100	pHm	5.10	16.0	177	1.62	14.2	15.3	100	pHm	5.00	19.0	0.9	33.0	11.0	100	pHm	ND	11.0	100
2 水混和	m(m)	4.57	1.24	発芽せき	1.8	8.3	4.0	2	181.6	5.36	1.97	発芽せき	5.69	1.31	発芽せき	5.31	5.36	1.97	発芽せき	5.20	1.11	発芽せき	5.95	1.72	発芽せき	0
3 足注	m(m)	4.85	0.61	1.8	8.3	4.0	2	181.6	5.69	1.31	発芽せき	5.19	0.16	1.38	125	13.2	15.4	77	ND	4.99	1.94	38	28.6	12.7	55	2.1
4 足注	m(m)	5.12	0.19	76.3	31.3	16.3	92	135.0	5.19	0.16	1.38	125	13.2	15.4	77	ND	4.99	1.94	38	28.6	12.7	55	2.1			
5 足注	m(m)	5.09	0.20	79.1	33.1	15.8	96	12.5	5.11	0.16	203	185	11.3	17.8	111	ND	4.93	1.12	15	28.1	12.5	65	2.5			
6 2,000mg/m ² 混和	m(m)	1.89	1.46	発芽せき	0	0	0	0	5.66	2.52	発芽せき	5.66	2.52	発芽せき	5.66	5.66	2.52	発芽せき	5.80	1.62	発芽せき	5.80	1.62	発芽せき	0	
7 pH調節	pH調節	5.05	0.81	2.1	10.2	1.4	3	181.6	5.91	1.11	発芽せき	5.26	0.25	1.18	1.38	15.6	13.6	85	ND	5.11	6.37	59	29.8	12.8	85	2.6
8 59g 添加	pH調節	5.01	0.32	発芽せき	0	0	0	0	5.26	0.25	1.18	1.11	1.11	6.5	6.5	7	7.3	5.76	3.06	4	11.9	5.9	6	2.6		
9 生菌剤	1,000mg/m ² 混和	4.94	0.49	発芽せき	0	0	0	0	5.18	0.61	1.11	1.11	1.11	6.5	6.5	7	9.7	5.40	1.55	1.5	17.7	8.2	22	19.7		
10 王剤	500mg/m ² 混和	5.02	0.37	発芽せき	0	0	0	0	5.43	0.48	23	21	10.3	7.3	13	8.2	5.35	1.32	36	26.7	11.8	52	14.7			
11 硫化剤	4.64	1.01	81.5	33.8	16.3	102	ND	4.46	0.82	106	97	11.7	12.0	60	ND	4.51	1.25	53	30.8	13.3	77	ND				

※印 少量のため合量して分析

注① pH 風乾土: INKCL = 1 : 2.5

② 土壤中HClO濃度は乾土当たり(1:5抽出)

③ 土壤中HClO濃度は表面下20cmまでの土壤を混合して試料とした

④ 土壤中HClO濃度は表面下20cmまでの土壤を混合して試料とした

と8区で、両区とも凝固剤成分は添加していない。pHとECが共に上昇している区は2, 3, 6, 7, 9, 10区で凝固剤もしくは主剤が添加してある。ECのみ上昇した区は4, 5, 11区で4区と5区は凝固剤がボット底部で固化している。11区は硫酸を添加してある。

土壤中のホルムアルデヒド濃度は、1作目土壤は測定していないが、2作目では凝固剤を混和した区では検出されるが、ホルマリンを添加した8区は検出されなかつた。(注、引き続き栽培を行うため表面下20cmまでの土壤を混合して分析試料とした。)

作物体中のホルムアルデヒド濃度をみると、コマツナはニンジンよりもホルムアルデヒドを吸収しやすいようである。4区と5区は表面下20cmまでの土壤にホルムアルデヒドは検出されないが、表面下30cmで固化している凝固剤からは溶出しているようである。また8区もボット底部の土壤中にホルムアルデヒドが残留していると考えられる。

表19. 栽培前後の土壤中のNH₄-NとNO₃-N量の変化

区	a 51.5.1採取 NH ₄ -N + NO ₃ -N	b 52.1.6採取 NH ₄ -N + NO ₃ -N	b/a
A-1	17.7 (92.9)	7.8 (65.0)	0.44
2	27.8 (97.6)	525.2 (87.7)	18.9
3	31.2 (100)	358.6 (58.3)	11.5
4	18.1 (98.7)	152.6 (74.0)	8.4
5	19.8 (93.8)	78.3 (66.3)	3.9
6	25.4 (99.9)	496.5 (75.2)	19.5
7	30.6 (99.0)	353.2 (72.4)	11.5
8	14.6 (96.1)	21.3 (42.1)	1.5
9	13.7 (94.6)	222.6 (55.0)	16.2
10	17.6 (100)	164.8 (45.8)	9.4
11	19.4 (95.1)	23.9 (17.9)	1.2

注1. チッソ量は乾土100g中mg

2. ()内はNH₃-N割合(%)

土壤中のチッソの移動は表19のとおりである。aは1作目前土、bは2作目跡土であるが、凝固剤および主剤添加区はNH₄-NとNO₃-Nが大巾に増加している。このチッソ源は凝固剤の主剤に含まれる尿素以外に考えられず、尿素が分解してNH₄-NとNO₃-Nになったと考えられる。

②低濃度栽培試験

栽培方法は表20、試験区は表21、結果は表22のとおりであるが、結果の傾向は高濃度栽培試験と相似しており、ホルムアルデヒドを凝固剤成分あるいは試薬として含む区は4区と5区を除いて生育は不良であった。4区と5

表20. 低濃度栽培方法

項目	栽培方法
試験規模	1/2000a ポット、2本植、3連
供試土壤	火山灰土壤、乾土8.15kg
1作目	ニンジン
施肥	苦土石灰80g、 化成肥料(14-17-13)10g
期日	51年6月9日播種、51年11月14日
2作目	コマツナ
施肥	化成肥料(14-17-13)7g
期日	52年2月10日播種、52年4月12日収穫

表21. 低濃度栽培試験区

区	区	区内容
B-1	無添加	肥料以外無添加、対照区
2	800ml 混和	凝固剤が固化する直前に土壤と 混和
3	400ml 混和	"
4	800ml 注入	凝固剤を表面下30cmに注入
5	400ml 注入	"
6	800ml 混和 pH調整	凝固剤を混和後NaOH8g添加
7	400ml 混和 pH調整	" NaOH6g添加
8	ホルマリン 30g添加	特級試薬30g添加
9	主剤400ml 混和	凝固剤の主剤のみ混和 (助剤なし)
10	主剤200ml 混和	"
11	硬化剤 400ml 混和	凝固剤の硬化剤を混和 (安定剤なし)

表 22. 低濃度栽培結果

区	處理	1 作目						2 作目						現物中 HCHO 濃度 ppm		
		前上 pH	前下 pH	全重 g	根重 g	根長 cm	根の太さ cm	根重指 数	根重指 数	根物中 HCHO 濃度 ppm	地 pH	地 mho	地 cm	葉 g	葉 cm	葉 cm
B-1	無添加	5.68	0.28	204	158	13.7	16.6	100	ND	5.93	0.16	48	30.0	12.9	100	ND
2	800mℓ混和	5.70	0.75	6	5	3.2	5.3	3	※	3.9	5.99	1.92	7	15.5	6.8	15
3	400mℓ混和	5.80	0.65	40	35	6.8	9.1	22	8.3	2.1	5.99	0.99	44	28.0	13.6	92
4	800mℓ注入	5.65	0.29	224	175	13.1	17.7	110	5.7	1.6	5.86	0.65	29	24.8	10.8	60
5	400mℓ注入	5.79	0.31	258	202	15.1	18.1	128	4.5	ND	5.93	0.34	45	29.7	13.0	94
6	800mℓ混和 pH調整	5.75	0.86	9	8	3.8	5.0	5	※	2.9	6.16	1.46	12	20.0	8.7	25
7	400mℓ混和 pH調整	5.84	0.66	53	46	7.3	11.0	29	12.0	2.1	6.22	1.35	48	30.2	13.2	100
8	ホルマリゾン30g添加	5.75	0.42	86	75	9.7	12.5	47	ND	6.18	0.34	61	32.2	14.6	127	ND
9	主剤400mℓ混和	5.75	0.48	100	79	7.2	13.9	50	12.0	4.0	6.22	0.37	46	28.0	13.2	96
10	主剤200mℓ混和	5.78	0.48	117	95	10.3	14.5	60	6.3	2.2	6.17	0.31	43	28.5	13.2	90
11	硬化剤400mℓ混和	5.58	0.57	186	147	12.8	15.9	93	ND	5.79	0.49	46	28.8	12.8	96	ND

注 ① 土壌中 HCHO 濃度 (1 : 2 浸出) ② ※印 少量のため合量して分析

表23. ホルムアルデヒドとチッ素の移動

区	土壌 pH	土壤中 HCHO 濃度 ppm	土壤中 チッ素 含量 %
無添加	1	5.26	ND
	2	5.30	ND
	3	5.04	ND
	4	4.99	ND
	5	5.00	ND
200ml混和	1	5.22	ND
	2	4.97	10.7
	3	6.32	4.0
	4	6.39	ND
	5	4.60	ND
200ml注入	1	5.42	ND
	2	5.60	ND (92.9%)
	3	5.76	ND
	4	5.42	ND
	5	4.67	ND (61%)

注①土壤中HCHOは1:2浸出

②土壤中チッ素含量は(NH₄-N + NO₃-N)の含量

③pH 1 N KCl

④()内はNH₄-Nの占める割合

⑤区はガラス円筒を5個積み重ねた下からの順位

区は1作目は生育良好であったが、2作目は生育不良になった。ホルマリンを添加した区はホルムアルデヒドの消失が早いようで、2作目は生育良好であり、作物体中にも土壤中に検出されなかった。作物体中のホルムアルデヒドについては、コマツナはニンジンよりもホルムアルデヒドを吸収しやすいと考えられる。

(2) 毛管水の移動に伴う凝固剤成分の移動の測定

測定結果は表23のとおりであるが、pHは無添加区では下部の方が高い。これは下部が還元状態になったためと考えられる。

混和区では添加部位で低い。 A_3 と A_4 が高いのはアンモニアの生成により、 A_5 が低いのは硝酸の生成によると考えられる。

注入区でも同様に考えられる。

ホルムアルデヒドは混和区の A_2 と A_3 で検出されたが、注入区 A_3 では検出されなかった。これは凝固剤を注入固化した場合は混和より溶出が少いためか、あるいは水分の移動が抑制されたためか不明である。注入区 A_2 でもホルムアルデヒドが検出されなかつたが、これは凝固剤が固化しているため、試料の均一性が損なたためか、あるいは溶出したホルムアルデヒドが検出限界以下の濃度であったためか不明である。

チッ素は凝固剤添加区で添加部位より上部で増加している。尿素が分解して生成したものと考えられる。下部の還元状態下ではアンモニアが多いが、上部の酸化条件下では硝酸に変るようである。

(3) ホルムアルデヒド溶出試験

結果は表24のとおりであるが、溶出液のpHは注入1区は大巾に下るが、注入2区は無添加区と同水準で推移する。注入1区は凝固剤から硫酸が溶出したため、注入2区は溶出した硫酸が下層の土壤層で中和されたためと考えられる。

ホルムアルデヒドの溶出は、無添加区では検出されなかった。注入1区は当初高濃度で溶出したが、その後は溶出濃度は急速に低下する。注入2区の溶出濃度はながらかな上昇、下降を描く。ホルムアルデヒドの溶出量は50強の水で、注入1区は約3000mg、注入2区は約1500mgである。また凝固剤200ml中の遊離ホルムアルデヒドは約1500mgであり、注入1区は遊離ホルムアルデヒド以上のホルムアルデヒドが溶出した事になる。

表24. ホルムアルデヒドの溶出とpH

区	51.9.16							51.11.11						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
無添加	pH	6.20	5.96	6.30	6.47	6.51	6.52	6.37	6.36					
	HCHO ppm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND						
注入1	pH	3.43	3.58	3.64	3.63	3.69	3.60	3.62	3.90	4.05	4.05	4.10	4.00	4.05
	HCHO ppm	2.825	3.400	650	810	320	345	310	971	684	289	161	124	79
注入2	pH	6.43	6.29	6.29	6.21	6.25	6.20	6.30	6.37	6.36	6.26	6.37	6.40	6.70
	HCHO ppm	ND	ND	21	205	325	525	530	563	403	274	215	333	370

区	52.1.12							52.2.14							
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
無添加	pH HCHO ppm														
注入 1	pH HCHO ppm	4.16	4.29	4.28	4.28	4.27	4.22	4.29	4.51	4.37	4.38	4.42	4.38	4.35	
注入 2	pH HCHO ppm	6.37	6.38	6.41	6.38	6.49	6.42	6.45	6.43	6.13	6.08	6.20	6.40	6.10	6.38
		420	226	63	48	31	21	16	254	155	36	28	20	12	9
		235	185	127	110	153	173	157	133	111	83	68	109	128	117

9/16, 11/11 分は注入 1, 2 区全て水蒸気蒸溜

3. 考 察

尿素系凝固剤の植物生育に対する化学的な影響は、栽培試験の結果から凝固剤添加初期は凝固剤から溶出するホルムアルデヒドが発芽障害や生育障害の主たる原因と考えられる。

次いで凝固剤から溶出し続けるホルムアルデヒドの害と、尿素が分解して生成するアンモニアと硝酸と硬化剤の硫酸によるECの上昇、いわゆる塩類濃度障害が発芽障害や生育障害の原因と推論した。ホルムアルデヒドの溶出と尿素の分解や硫酸の溶出は持続して起ると考えられる。pHはアンモニアの生成等により上昇するが植物生育に悪影響を与える程ではないようである。

土壤中のホルムアルデヒドの消失は、ホルマリン添加区が一番早く、次いで主剤区、凝固剤混和区、凝固剤注入区の順である。

凝固剤を根から少し離れるように固化させた場合は、ホルムアルデヒドの溶出や尿素の分解、硫酸の溶出が徐々に起るため次第に生育不良を起こす。

この栽培試験はポットという閉鎖系条件下で行ったため、実際に凝固剤が使用される開放系条件下では影響がこの試験程ストレートに発現することは少いと思われるが、起り得る可能性は残ると考えている。

毛管水の運動に伴う凝固剤成分の移動とホルムアルデヒド溶出試験の結果から、尿素は分解してアンモニアとなり、毛管水とともに移動し酸化条件下で硝酸になる。またホルムアルデヒドはシルト同様、⁴⁾ ローム質火山灰土壤にも吸着されてテーリングするが、凝固剤からは遊離体以上の量が溶出するので、当然地下水汚染の可能性を考えられる。

III 総合考察

水ガラス系凝固剤の主成分はSi, Na, K, Ca等であり、それらは自然界に多く含まれ、植物生育上有用な元素である。したがって主成分は凝固剤から溶出するが、Siは植物生育上有用であり、かつ過剰害もないとされ

ている。

またNa, K, Caは植物生育上有用であり、かつ土壤に吸着されるのでそれらの影響は緩和されると考えられる。水ガラス系凝固剤については土壤の物理的影響を除けば成分個々の過剰害とpHの問題になり、それら主成分は化学肥料と同じ成分なので量の問題に集約される。我が国は酸性土壤が多いため凝固剤の適当量は肥料効果同様土壤改良効果も期待できる。過剰施用の場合はpHの上昇などにより植物生育上悪影響が予想される。この適当量は作物の種類、土壤の種類によって異なるが、適当量の範囲内であっても物理的に悪影響を受ける可能性も考えられる。

以上のように水ガラス系凝固剤はその使用に際して、化学的には量の問題と量的に影響を及ぼす範囲を考慮すれば使用に耐えうると考えられる。

尿素系凝固剤は尿素とホルムアルデヒドの初期縮合物と、尿素と、硫酸からなる。

尿素系凝固剤の植物生育に対する影響は1つは溶出したホルムアルデヒドによる害である。

更に1つは尿素の分解により生成するアンモニアと硝酸と、硫酸による塩類濃度障害である。そしてこれらの影響は持続する。

植生に対する影響はポットを使用したためかなりシビアに発現したが、実際にはこのようにストレートには発現はしないと思われる。しかし問題はホルムアルデヒドの溶出が持続し、遊離体以上の量が溶出する事である。ローム質火山灰土壤による吸着があるとしても、ホルムアルデヒドによる地下水汚染の可能性が考えられる。したがって尿素系凝固剤の使用には充分な考慮を要すると考える。

IV 摘 要

この試験は土木工事に使用される土壤凝固剤の安全性検討の一環として、水ガラス系(懸濁液型)と尿素系の凝固剤を供試して行った。またポットにより実験的に植

物に対する影響を検討したので、実際の凝固剤を用いる工事ではその影響はこの試験ほど直接的には現れないであろう。しかし起り得る可能性は残ると考える。

この試験は凝固剤の化学的な影響を主として行い、植物に対する影響を検討した。

1. 水ガラス系凝固剤の主成分は SiO_2 , Na, Ca, K であり、その使用上の問題点は成分個々の過剰と土壤 pH の上昇である。

2. 水ガラス系凝固剤の農作物に与える影響は量的な問題であり、適当量の凝固剤は肥料効果および土壤改良効果がある。適当量は作物の種類および土壤の種類により異なる。過剰の凝固剤は作物の生育に悪影響を与える。

3. 尿素系凝固剤の農作物に対する影響は、1つはホルムアルデヒドの害であり、もう1つは尿素の分解により生成するアンモニアと硝酸と、硫酸による塩類濃度障害である。

4. 尿素系凝固剤中のホルムアルデヒドはその遊離体量以上の量が溶出する。

5. ローム質火山灰土壤はホルムアルデヒドをある程度吸着する性質がある。

(1) 井藤壮太郎他 日本化学会議

1974 (12) P2452 ~ 2454

- (2) 今泉吉郎 土肥講演要旨 I. 47 1955
- (3) 今泉吉郎 同 上 II. 24 1956
- (4) 川原洁他 昭和50年度プロジェクト研究中間報告 P 102 ~ 106 東京都研究調整室
- (5) 川端清一 農業技術 10 278 1955
- (6) 山形、滋賀、広島農林省農事改良実験所指定試験成績書
- (7) 農林省振興局研究部 最近における尿素に関する圃場試験成績の概要 1957
- (8) 尿素研究会 麦作に対する尿素施用試験成績書
- (9) 奥田東、肥料学概論 養賢堂
- (10) 大井貞雄他 碾耕栽培、技術と経営 地球出版
- (11) 高橋英一 比較植物栄養学 養堅堂
- (12) 東京都薬液注入工法暫定指針 昭和49年7月
- (13) 富田一郎他 昭和51年度プロジェクト研究中間報告 P 98 ~ 106 東京都研究調整室
- (14) 千葉農試夏作成績書 1950
- (15) 中国農試成績書 1953
- (16) 山根一郎 土壌学の基礎と応用
- (17) 山形農試調査部 秋落水田の現地調査 1950