

# 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

野田 滋\*・高見 有一\*・山根 忠昭\*\*・故山路 健\*\*

### Molybdenum Toxicity in Rice Plant

#### 1. Molybdenum Toxicity and Some Conditions Affecting Physiological Disorders

Shigeru NODA, Yuichi TAKAMI, Tadaaki YAMANE  
and Tsuyoshi YAMAJI

#### 目 次

I 緒 言 .....	27	VI 考 察 .....	36
II モリブデンによる汚染の概況 .....	28	VII 摘 要 .....	37
III 水稻のモリブデン過剰症の確認と発生条件 .....	29	引用文献 .....	38
IV モリブデン過剰害水稻の栄養的特徴 .....	30	Summary .....	39
V 現地水田のモリブデン濃度と水稻収量 .....	33		

#### I 緒 言

島根県南東部にはモリブデン鉱山が各地にあり、その一つである大東町の鉱山下流域では和牛の被毛が白色化する現象が認められ、その原因が牧草のモリブデン含量過多によることが明らかにされている<sup>5,6,7)</sup>。

その後、同じモリブデン鉱山である横田町の小馬木鉱山下流域では、和牛の被毛白色化の他に水稻が下位葉から黄化する特異な生育障害が認められ大きな問題になった。

植物は土壤中モリブデン濃度のレベルが高い場合、モリブデンを過剰吸収しやすく、しかも過剰害が発現しにくいことも知られている。わが国の植物に対するモリブデンの研究は、ほとんど欠乏に関する報告であり、植物のモリブデン過剰害に関する報告は少なく、

水耕、土耕でのモリブデン添加試験<sup>9,13)</sup>が2, 3みられるにすぎない。

水稻の生育とモリブデン濃度との関係については、かなり以前に行われた石塚らの水耕実験による報告<sup>9)</sup>がある。その報告の中で過剰症状について述べられているが、本地区の症状と幾分異なり、黄化葉の発現を認めていない。水田で水稻にモリブデン過剰害が発生したとする報告例もない。著者らは実際に鉱山下流域の水田で水稻が生育不良になる原因を解明するために調査を行い、モリブデン過剰に起因することを確認した。更に、過剰害の特徴を調べ、その対策試験を行い、結果の概要を著者の一人である山根が報告<sup>20)</sup>した。

本報ではその後に行った土壤中のモリブデン濃度と水稻収量との関係を知るための環境基準設定調査や黄化葉の発現に関連する調査によって得られた新たな知見を加えて述べる。

なお、本研究の一部は農林水産省土壤保全対策費及び環境庁土壤汚染環境基準設定調査費から助成を受けた。また、本調査の遂行に当たり元島根県農業試験場長村上英行博士には研究の端緒を与えられ、有益なご助言をいただいた。現地調査では仁多農業改良普及所、旧横田農業協同組合(現J A雲南横田基幹支所)、担当農家にご協力をいただいた。これらの関係機関、並びに各位に対して深く感謝の意を表す。

## II モリブデンによる汚染の概況

島根県南東部に位置する花崗岩地帯には輝水鉛鉛(  $\text{MoS}_2$  )の鉱床が各地にあり、東山、山佐、上山佐、神谷、清久、大東、大佐、掛合、小馬木などの鉱山で採掘が行われたが、現在はいずれも休廃止鉱山となっている。本調査地域の汚染源である小馬木鉱山は1976年まで輝水鉛鉛の採掘と選鉱が行われていた。地域の標高は約500mで、主体をなす水田は棚田が多く、土壌は花崗岩を母材としており、作土の土性は壤質である。調査地点の位置を第1図に、河川水及び水田の汚染状況の調査結果を第1、2表に示した。

坑内水のモリブデン濃度は約  $0.7\text{mg L}^{-1}$  であり、鉱山付近を流れる折渡川の濃度はその  $1/10$  以下であった。このモリブデン濃度は水系が異なり汚染の認められなかった木屋谷川との合流によって薄まり、最下流

の調査地点では更に2河川の合流を経て低下したが、それでも一般河川に比べて高かった。

また、土壌中のモリブデン濃度は鉱山に近い水田で高く、最高で乾土当り  $705\text{mg kg}^{-1}$  であった。水田土壌のモリブデン濃度は木屋谷川と折渡川合流点より下流になると急激に低下した。

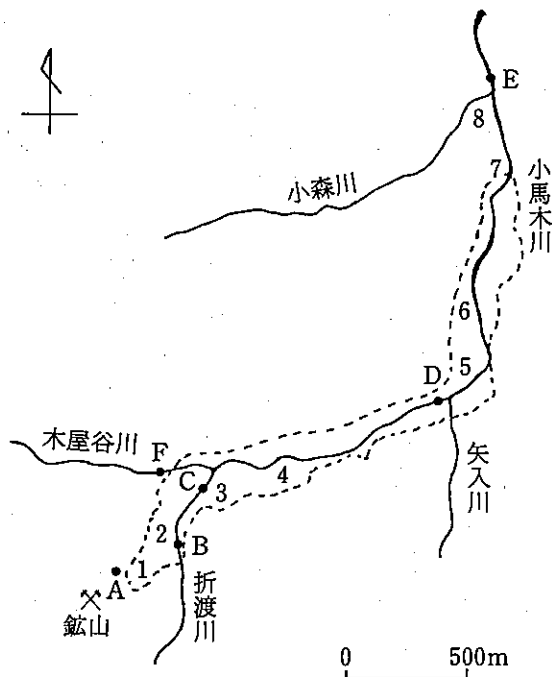
一方、モリブデン鉱滓が混入した大豆畑の汚染状況を第3表に、ズリ堆積場に自生する植物のモリブデン濃度を非汚染地の場合と比較して第4表に示した。大豆畑のモリブデンによる汚染程度は鉱山に近い水田と同レベルで、ズリ堆積場のモリブデン濃度はそれ以上であった。障害を受けた植物は生育が著しく不良になり、大豆では全体が黒ずみ矮小化し、雑草では黄化症状を呈した。また、モリブデン濃度はフジを除いて葉部が茎部よりも高かった。障害を受けた植物のモリブデン濃度は非汚染地の障害のないものに比べて著しく高く、大豆では数千倍にも及んだ。なお、大豆は可食部である子実の濃度が著しく高かった。

第1表 坑内水及び河川水のpHとモリブデン濃度

調査地記号	pH	Mo (mg L <sup>-1</sup> )	備考
A	8.4	0.710	坑内水
B	7.4	0.062	河川水
C	7.0	0.049	〃
D	7.0	0.021	〃
E	7.0	0.013	〃
F	7.0	0.004	〃 (非汚染)

第2表 調査水田作土の土性、pH及びモリブデン濃度

調査地番号	土性	pH (H <sub>2</sub> O)	Mo (mg kg <sup>-1</sup> )
1	L	5.5	705
2	L	6.4	466
3	L	6.0	212
4	L	5.5	30
5	L	5.5	39
6	L	5.3	40
7	L	5.5	9
8	L	5.8	2



第1図 調査地点位置図

第3表 鉾山周辺の大豆畑のモリブデンによる汚染状況 (mg kg<sup>-1</sup>)

障害程度	土壌全Mo	地上部					根部
		子実	さや	葉身	葉柄	茎	
大	304*	1697	1763	4740	5385	2673	2673
無	2**	9	0	1	14	4	2

注) 1. \* モリブデン鉾滓混入

注) 2. \*\*非汚染地

第4表 ブリ堆積場に自生する植物のモリブデン濃度

植物名	障害程度	部位	Mo濃度 (mg kg <sup>-1</sup> )
ヨモギ	大	葉	573
		茎	253
// *	無	葉	5
		茎	4
フジ	大	葉	113
		茎	314
// *	無	葉	2
		茎	2
スギナ	大	葉	719
		茎	497
カヤ	//	葉	258
		茎	89
オオアワダチソウ	//	葉	773
		茎	506
ホタルイ	//	実	63
		茎葉	217

注) 1. ブリ堆積土壌の全Mo濃度600~900mg kg<sup>-1</sup>

注) 2. \*モリブデン非汚染地より採取

### III 水稻のモリブデン過剰症の確認と発生条件

#### 1. 調査・実験方法

水稻の障害がモリブデン過剰に起因するか否かを確認するために、ポットによる水耕試験を行った。モリブデンはモリブデン酸ナトリウムでMoとして0, 5, 10mg L<sup>-1</sup>添加した。水稻は、1976年7月7日に5~6葉期の‘日本晴’を1/5000 a ワグネルポット(スチロール樹脂製)に1株3本づつ2株移植した。培養液は木村B液を0.2M塩酸でpH5.5に調整して1~2日ごとに更新した。

また、土壌条件と障害程度をみるために土耕試験を行った。供試した土壌は、理化学性が土性S, pH 5.7, CEC7.0cmol(+) kg<sup>-1</sup>である砂質土と土性L, pH 5.0, CEC10.4cmol(+) kg<sup>-1</sup>である壤質土及び土性CL, pH5.6, CEC18.1cmol(+) kg<sup>-1</sup>である粘質土の3種であった。モリブデン酸ナトリウムを乾土当たりMoとして0, 1000, 2000mg kg<sup>-1</sup>を添加し、1/2000 a ワグネルポットで試験した。水稻は‘ニホンマサリ’を、1977年5月22日に1株3本づつ3株移植した。ポット当りの施肥量は基肥としてN, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O各0.5gを塩安、過石、塩加で施用した。なお、砂質土のモリブデン無添加区は分けつ期追肥としてN0.2gを塩安で施用した。穂肥は1回につきN, K<sub>2</sub>O各々0.2gを前記の肥料で施用した。なお、モリブデン添加区では穂肥を1回、モリブデン無添加区では2回施用した。

植物体のモリブデン含有量は硝酸-過塩素酸で湿式分解後、PURVISとPERTERSONの方法<sup>14)</sup>に準拠してチオシアン酸比色法により測定した。



第2図 水稻の被害状況

左：黄化症状 (1987年7月)

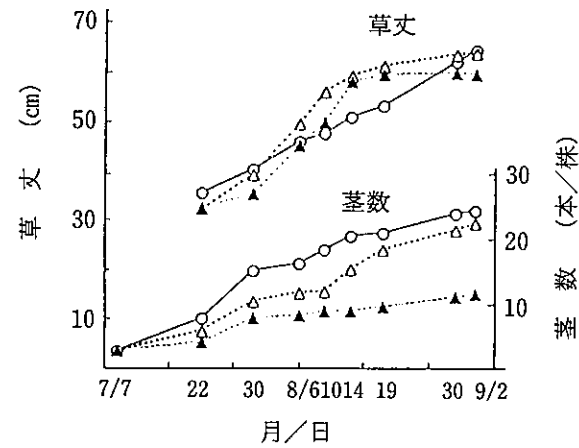
右：圃場内の生育状況 (1988年7月23日)

2. 調査・実験結果

水稻の生育障害の状況を第2図に示した。水稻は移植後3~4週間頃に生育が不良となり、草丈の伸長及び分げつの発生が抑制された。また、障害が激しくなると下位葉から黄化症状が発現し、葉身の先端部から黄化し始めた。一方、幼穂形成期頃になると草丈は無被害の水稻と変わらなくなり、黄化葉も枯死して認められなくなるが、出穂が遅れ、登熟も遅延した。他方、被害症状の特に激しい場合、黄化が全葉に及び生育は著しく不良になり、障害が生育後期まで続き出穂期には葉身に褐色の斑点を生じた。また、根の伸長も阻害され、ひどい場合は褐色の奇形根となった。

障害は水口付近で激しく、中央から水尻部にかけては認められなかった。

水耕試験における水稻の生育経過を第3図に、収穫期の生育ともみ重を第5表に示した。モリブデンを添加することにより、水稻は生育初期に草丈の伸長及び



第3図 培地のモリブデン濃度が水稻の生育に及ぼす影響 (1976)

○— Mo 0 mg L<sup>-1</sup>  
 △--- Mo 5 mg L<sup>-1</sup>  
 ▲--- Mo 10 mg L<sup>-1</sup>

第5表 培地のモリブデン濃度が収穫期の生育・収量に及ぼす影響 (1976)

試験区名	生育調査			もみ重 (g)	もみ百分比 (%)
	稈長 (cm)	穂長 (cm)	穂数 (本/株)		
Mo 0 mg L <sup>-1</sup>	53.0	17.5	18	35.8	100
Mo 5 mg L <sup>-1</sup>	54.0	17.3	15	30.3	85
Mo 10 mg L <sup>-1</sup>	42.2	15.9	7	11.7	33

分けつが阻害された。その後、草丈は添加区のほうが上回ったが、茎数はモリブデン濃度が高くなるにつれて減少し、収量もモリブデン濃度が高いほど低下した。

根はMo10mg L<sup>-1</sup>で障害が著しく、伸長はほとんど停止して褐色の奇形根となり、Mo 5 mg L<sup>-1</sup>でも初期に伸長阻害を受けたが後半回復した。

地上部の被害症状は、モリブデン添加区で処理10日頃から下位葉の葉鞘部に現地ではみられなかった褐色のすじ状斑が現れた。下位葉の黄化は移植後30日の8月6日にMo10mg L<sup>-1</sup>で発現し、その後まもなくMo 5 mg L<sup>-1</sup>でも認められた。この黄化葉は現地に比べて程度は軽く、葉身の先端部から発生し、その後枯れ上がった。なお、この発現時の茎葉中モリブデン濃度はMo10 mg L<sup>-1</sup>で、1850mg kg<sup>-1</sup>であった。また、出穂期にはMo 10mg L<sup>-1</sup>で上位葉の褐色斑点も認められた。

土耕試験によるモリブデン障害の発現と土性との関係を第4図に示した。砂質土壌の場合、モリブデンを1000mg kg<sup>-1</sup>以上添加すると、水稻は分けつが抑制されて生育不良となり、2000mg kg<sup>-1</sup>に至ると枯死した。なお、分けつ期には、障害を受けた水稻の下位葉で、二三の葉の先端部に程度の軽い黄化が認められた。

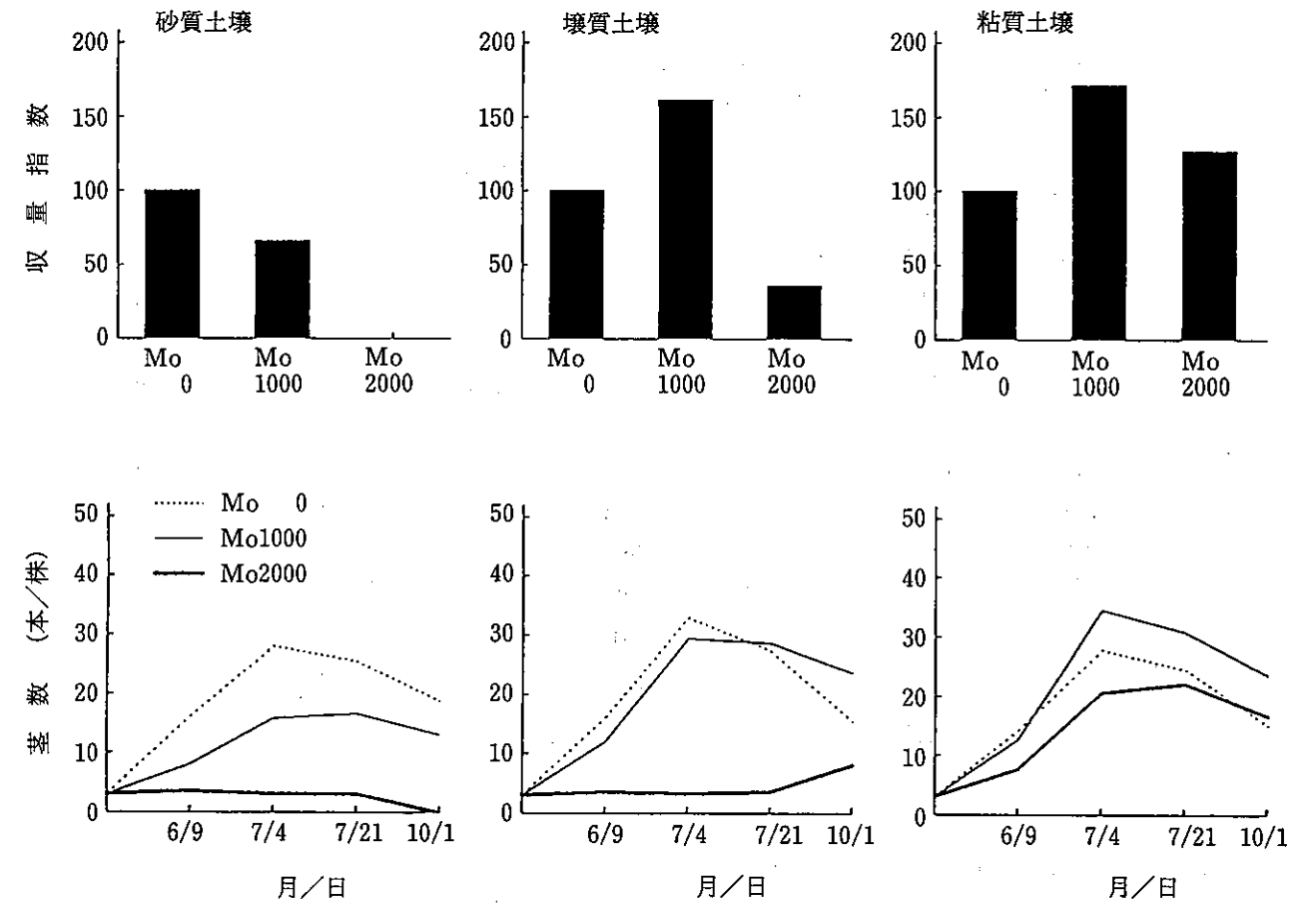
壤質土壌ではMo1000mg kg<sup>-1</sup>で分けつ期に軽い生育抑制を受けたものの、茎数の減少が少なく、最高分けつ期以後には有効茎歩合の低い無添加に勝り、60%の増収となった。しかし、Mo2000mg kg<sup>-1</sup>では生育が著しく抑制され、茎数は全生育期間を通して移植時と変わらなかった。また、砂質土の場合と同様、下位葉の黄化も認められ、収量は激減した。

粘質土壌の場合は、Mo1000mg kg<sup>-1</sup>でほとんど無添加と差がなく、移植20日以後の茎数は明らかに増加し、穂数も増え増収した。Mo2000mg kg<sup>-1</sup>は、初期に生育が抑制されたが、有効茎歩合が高く、出穂期頃には無添加と差がなくなり、Mo1000mg kg<sup>-1</sup>に次ぐ増収となった。

IV モリブデン過剰害水稻の栄養的特徴

1. 調査方法

水稻葉が黄化した分けつ期に、典型的な障害発生田を1圃場選定して、障害程度別に稲株を10数株、株下の土壌と一緒に採取した。採取した稲株は根に付着した土を水道水で洗い流し、更に脱塩水で十分洗浄した。即日、葉身部と稈・葉鞘部及び根部に分け、80°Cの通風乾燥器で速やかに2時間乾燥後、暗所に2~3日放



第4図 土壌のモリブデン濃度と土性の違いが水稻の生育収量に及ぼす影響 (1977)

置して風乾重量を測定した。風乾した試料は高速振動粉碎機(アルミ製容器)で粉碎後、各無機成分の分析に供した。なお、葉身部はクロロフィル含量の測定に支障のないよう暗所中で行った。

一方、典型的な黄化症状が発現した水稻については、葉身を葉別に分け、さらに先端部と基部に切断した。また、稈・葉鞘部についても節間別に分け、モリブデンの測定に供した。

他方、土壌は根と分離後、一部を直ちに10,000rpmで20分間遠心分離して土壌溶液を採取した。また、残りはpHを測定後、風乾してそれぞれモリブデン濃度を測定した。

水稻のクロロフィル含量は、高城の方法<sup>18)</sup>に準じて、21°Cの暗所で、80%アセトンに浸し、48時間クロロフィルを抽出し、MACKINNEY法<sup>16)</sup>に従って測定した。また、Nはケルダール法、他の無機元素は湿式分解後、Pはバナドモリブデン酸法、Kは炎光法、Ca, Mg, Fe, Cuは原子吸光法、Moはチオシアン酸比色法によって定量した。

土壌溶液のMoはチオシアン酸比色法により分析し

た。一方、土壌の全Moは湿式分解後前述のチオシアン酸比色法で定量済みの土壌を標準試料として、蛍光X線分析法で定量した。試料の調製は風乾土を微粉末にし、塩化ビニール製リングに詰め、所定の圧力を加えてペレット状にした。測定条件は、X線管にタングステン管球(40kV, 25mA)、分光結晶にLiF、検出器にシンチレーション検出器を使用し、MoK $\alpha$ のX線強度を測定した。

2. 調査結果

1) 土壌及び水稻のモリブデン濃度と水稻生育

移植4週間後の土壌及び水稻のモリブデン濃度と水稻乾物重を第6表に示した。土壌のモリブデン濃度は同一の圃場内でも採取地点で大きく異なり、障害水稻直下の土壌及び土壌溶液は健全水稻直下のものに比べてモリブデン濃度が著しく高かった。したがって、これらのモリブデン濃度が低いほど水稻乾物重は増加した。また、土壌溶液のモリブデン濃度は土壌pHとの間に明確な関係はなく、土壌の全モリブデン濃度に対応して高くなった。一方、水稻のモリブデン濃度は土壌に比べて数倍高く、葉身>根>稈・葉鞘部の順で、土

第6表 土壌及び水稻のモリブデン濃度と乾物重

採取地点番号	地上部乾物重 (g/株)	水稻体Mo(mg kg <sup>-1</sup> )			湿潤土pH (H <sub>2</sub> O)	土壌全Mo (mg kg <sup>-1</sup> )	土壌溶液Mo (mg L <sup>-1</sup> )
		葉身部	稈・葉鞘部	根部			
1	8.4	150	28	102	5.9	27	0.1
2	4.9	336	96	365	6.3	96	0.2
3	6.1	411	81	343	6.8	163	0.6
4	5.1	714	145	771	6.4	134	0.4
5	4.8	750	164	517	7.0	166	0.7
6	3.4	1263	291	822	6.8	206	1.0
7	3.6	1960	448	1868	6.6	286	3.5
8	2.1	1856	448	1519	6.7	281	3.9
9	2.2	2069	571	1694	6.9	331	7.0
10	1.5	2269	547	2202	6.8	401	7.2
11	1.1	3145	956	2816	6.5	263	2.7
12	0.7	3725	1180	3232	6.6	305	4.3
13	0.5	3895	1240	3532	6.7	319	6.0

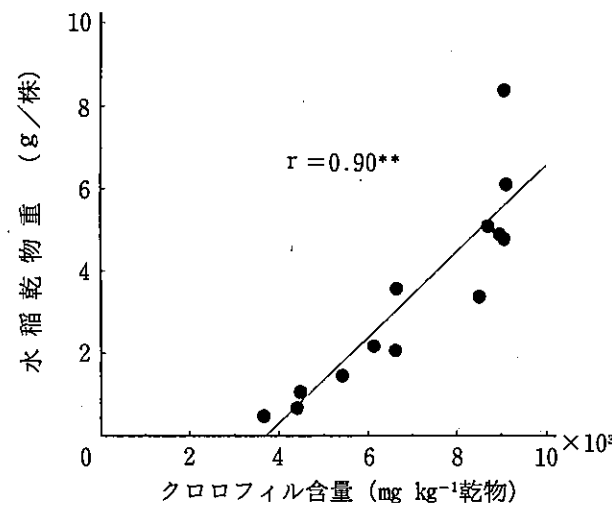
壤濃度に対応して高くなった。また、根部のモリブデン濃度と地上部の濃度との間には極めて高い正の相関 ( $r=0.99^{**}$ ) があった。

2) 水稻葉のクロロフィル含量と生育量

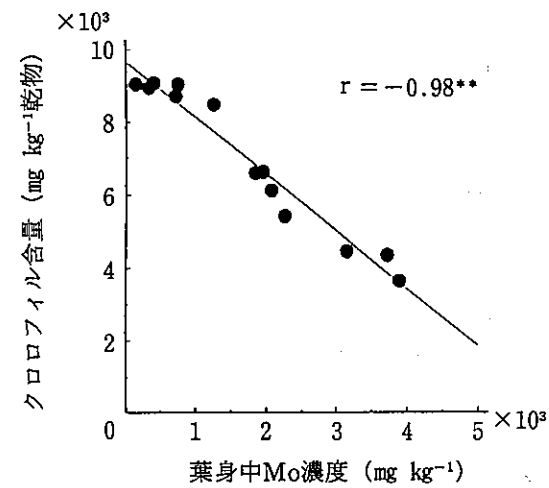
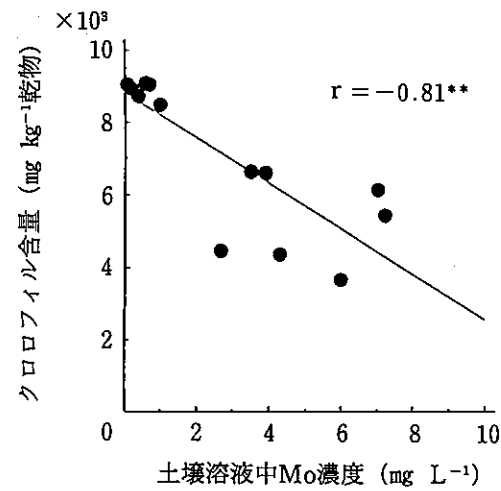
葉身中クロロフィル含量と水稻乾物重の関係を第5図に示した。クロロフィル含量と乾物重との間には高い正の相関が認められた。また、外観的にみて、生育が抑制され生育量の小さくなった水稻ほど黄化程度が著しかった。

3) 水稻のクロロフィル含量とモリブデン濃度

葉身のクロロフィル含量と土壌及び水稻のモリブデン濃度の関係を第6図に示した。葉身部のクロロフィ



第5図 水稻葉のクロロフィル含量と乾物重の関係



第6図 土壌及び葉身のモリブデン濃度とクロロフィル含量との関係

第7表 水稻の乾物重と葉身の各成分間の相関係数

項目	クロロフィル	N	P	K	Ca	Mg	Mo	Cu	Fe
乾物重	0.90**	0.88**	0.89**	0.95**	-0.91**	-0.85**	-0.92**	0.71**	-0.67*
クロロフィル		0.99**	0.99**	0.97**	-0.89**	-0.87**	-0.98**	0.73**	-0.79**
N			0.99**	0.95**	-0.90**	-0.83**	-0.95**	0.71**	-0.73**
P				0.96**	-0.87**	-0.83**	-0.97**	0.69**	-0.78**
K					-0.88**	-0.86**	-0.97**	0.72**	-0.77**
Ca						0.88**	0.88**	-0.78**	0.53
Mg							0.86**	-0.88**	0.59*
Mo								-0.71**	0.83**
Cu									-0.52

ル含量は葉身中のモリブデン濃度と高い負の相関があり、土壌や土壌溶液中のモリブデン濃度とも有意な負の相関が認められた。

4) 黄化と体内無機成分

黄化発現部位である葉身中無機成分濃度の相互関係を第7表に示した。クロロフィルと窒素、リン及びカリウムとの間には極めて高い正の相関があり、逆にクロロフィルと鉄やカルシウム、マグネシウムとの間には高い負の相関が認められた。黄化の激しい水稻は三要素の濃度が明らかに低く、鉄やカルシウム及びマグネシウム濃度の高い特徴があった。

一方、クロロフィルと銅の間には有意な正の相関があり、また、モリブデンと銅の間には負の相関が認められた。

5) 黄化程度と部位別モリブデン濃度

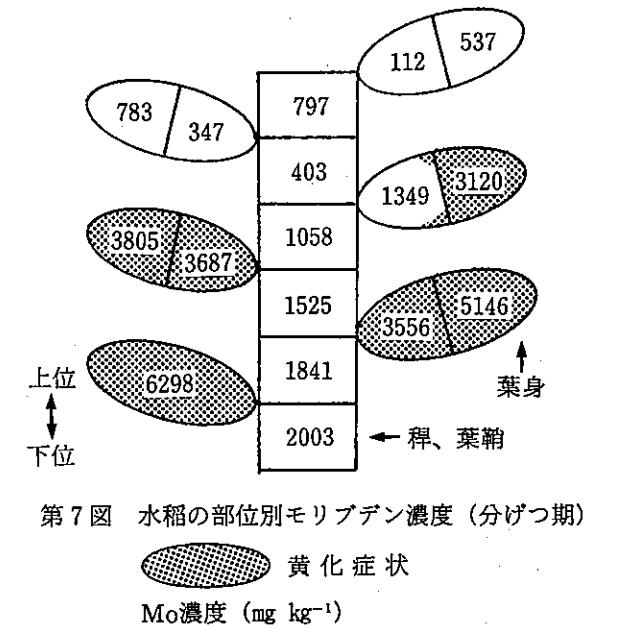
黄化葉発現水稻の部位別モリブデン濃度を第7図に示した。水稻の黄化は6枚の葉身のうち、下位の3葉と4葉目の先端部で発現した。葉身部のモリブデン濃度は下位葉ほど高く、しかも葉身の先端部が基部に比べて高いことなど黄化の発現状況とよく符合した。稈・葉鞘部も葉身に比べて濃度は低かったが、下位ほど高い傾向を示す点では葉身と同様であった。

V 現地水田のモリブデン濃度と水稻収量

1. 調査方法

一筆の水田内で、水口からの距離と土壌及び水稻のモリブデン濃度の関係を知るために、収穫期に水口を起点にして水尻に向かって4方向に土壌及び水稻を一定の間隔で採取した。

一方、モリブデン過剰が水稻収量に及ぼす影響を知



第7図 水稻の部位別モリブデン濃度 (分けつ期)

○ 黄化症状  
Mo濃度 (mg kg<sup>-1</sup>)

るために、5圃場で収量調査を行い、そのうち1圃場では2年間連続して調査した。それぞれの調査圃場内では、分けつ期に水口部を中心に障害程度別に9地点を選定した。なお、地点の設置状況は第2図の右に示した。収穫期にはそれぞれの地点で、3.3m刈りにより収量調査を行うとともに土壌及び水稻のモリブデン濃度を測定した。水稻品種は全圃場とも'チドリ'であった。調査水田土壌の主な化学性を第8表に示した。

他方、植物体のモリブデン濃度と関連の高い土壌中モリブデン濃度の分析方法を見いだすために、既往の有効態モリブデン分析法を含む3種の抽出法について検討した。すなわち、GRIGGの方法を簡略化したシュウ酸-シュウ酸アンモニウム (pH3.3)法と、1M酢酸アンモニウム (pH7.0)法及び1M塩酸法を用い、土壌のモリブデン濃度を測定し、水稻のモリブデン濃度と収



第8表 調査水田土壌の性質

圃場	調査年度	土性	pH (H <sub>2</sub> O)	CEC (cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	全Mo (mg kg <sup>-1</sup> )
A	1978	L	6.0	20.5	81~190
B	1978~79	S L	6.4	17.3	103~449
C	1978	L	5.8	14.4	68~212
D	1979	L	6.2	17.8	86~466
E	1979	L	5.7	13.8	35~159

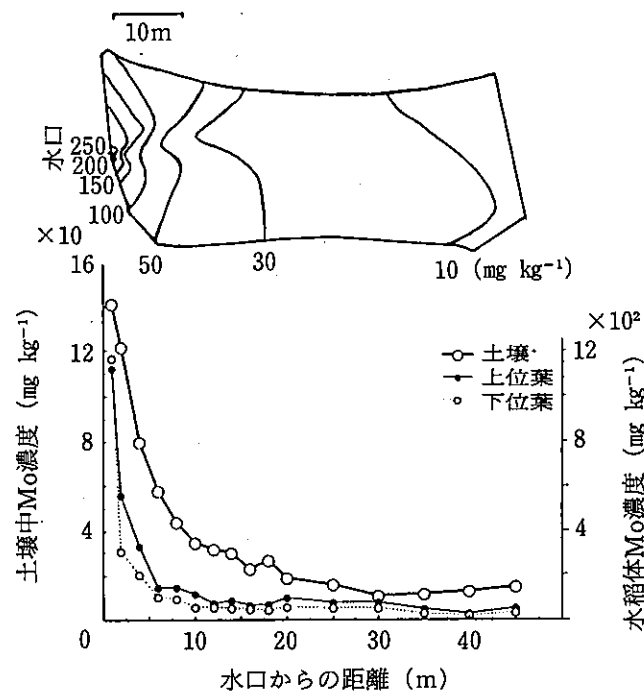
量の関係を検討した。土壌10gに抽出液50mlを加えて30°Cで1時間振とう後ろ過し、ろ液を湿式分解してチオシアン酸比色法でモリブデンを定量した。

茎葉のモリブデンの定量は湿式分解後に前記の比色法で定量したが、一部の試料については土壌の場合と同様に処理し、蛍光X線分析法で定量した。

2. 調査結果

1) 水田内のモリブデン濃度分布

障害発生水田内の、水口からの距離と土壌及び水稲のモリブデン濃度の水平分布を第8図に示した。土壌のモリブデン濃度は水口部で極端に高く、水口から10m付近までは急激に低下し、それからは水尻部に向かって徐々に低下した。一方、収穫期水稲のモリブデン濃度は土壌に比べて明らかに高く、水口から水尻に

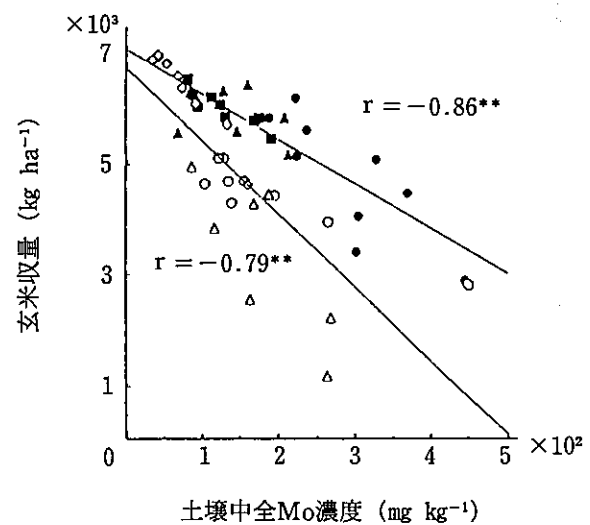


第8図 モリブデン汚染水田における土壌及び水稲体モリブデンの濃度分布

かけて土壌中濃度に対応して規則的に低下した。なお、部位別の濃度は分けつ期と異なり、上位葉の濃度が下位葉に比べて高かった。

2) 土壌及び水稲のモリブデン濃度と収量

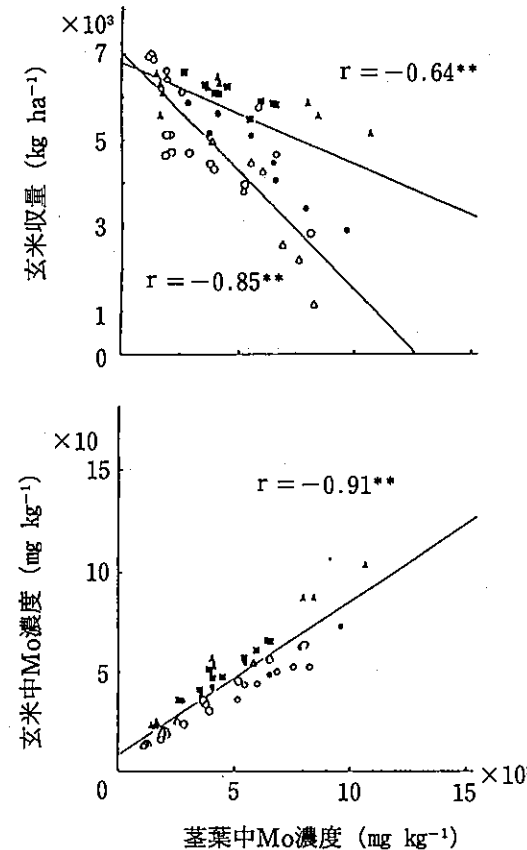
土壌の全モリブデン濃度と玄米収量の関係を第9図に示した。収量は土壌の全モリブデン濃度が高いほど低下する傾向を示し、その減収程度は圃場や調査年度によって異なった。また、土壌中のモリブデン濃度が比較的低い一部の圃場では生育初期に黄化症状が認められたものの、後半には生育が回復して玄米収量と土壌中モリブデン濃度に相関がみられない場合もあった。



第9図 土壌のモリブデン濃度と玄米収量との関係  
1978 ■:圃場A 1979 ○:圃場B  
●:圃場B △:圃場D  
▲:圃場C ◇:圃場E

第10図に収穫期の茎葉中モリブデン濃度と玄米収量及び玄米中モリブデン濃度の関係を示した。収量はいずれの圃場でも茎葉のモリブデン濃度と高い負の相関

がみられ、全般に水稲体の濃度の高い本調査地区では濃度が高いほど減収したが、その程度は圃場や調査年度によって異なった。一方、玄米中モリブデン濃度は茎葉中の濃度と極めて高い正の相関があった。また、両者の関係は圃場や年度によってあまり左右されなかった。



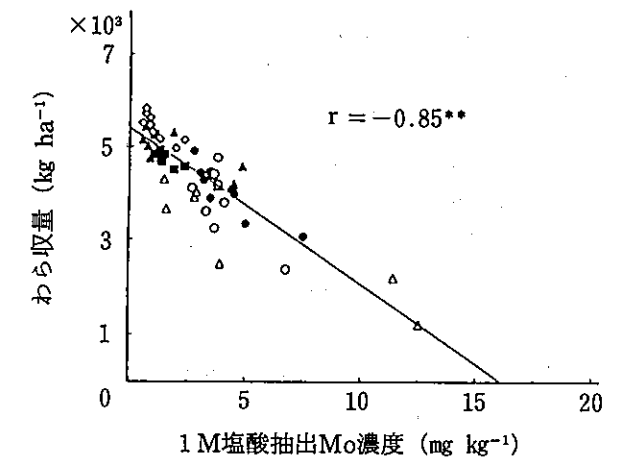
第10図 茎葉のモリブデン濃度と玄米収量及び玄米のモリブデン濃度との関係

1978 ■:圃場A 1979 ○:圃場B  
●:圃場B △:圃場D  
▲:圃場C ◇:圃場E

3) 土壌のモリブデン抽出法の検討

シュウ酸-シュウ酸アンモニウム法、1M塩酸法及び1M酢酸アンモニウム法による土壌中モリブデンの抽出量はそれぞれの測定法間で極めて密接な相関があり、全モリブデン分析法による全モリブデン量とも相関が高かった。モリブデン抽出量はシュウ酸-シュウ酸アンモニウム法が最も多く、1M塩酸法、1M酢酸アンモニウム法の順で、全モリブデン含量に対するそれぞれの平均溶出割合はおおよそ9%、2%、1%であった。

茎葉中モリブデン濃度と各抽出法による土壌中モリブデン抽出量の単相関を第9表に示した。各抽出法とも圃場全体を込みにした場合に茎葉中モリブデン濃度とモリブデン抽出量の間には有意な正の相関があったが、圃場ごとにみると、すべての圃場で相関係数が有



第11図 土壌の1M塩酸抽出Mo濃度とわら収量との関係

1978 ■:圃場A 1979 ○:圃場B  
●:圃場B △:圃場D  
▲:圃場C ◇:圃場E

第9表 土壌のモリブデン分析法と収穫期の茎葉中モリブデン濃度の関係

調査年度	圃場	分析法名			
		1M塩酸	酸性シュウ酸アンモニウム	中性1M酢酸アンモニウム	全分析
1978	A	0.71*	0.73**	0.61	0.85**
	B	0.88**	-0.11	0.64	0.92**
	C	0.94**	0.95**	0.24	0.56
1979	B	0.76*	0.61*	0.77*	0.97**
	D	0.88**	0.90**	0.89**	0.91**
	E	0.99**	0.85**	0.97**	0.98**
年度・圃場込みの相関係数		0.64**	0.52**	0.51**	0.67**

意であったのは1M塩酸法のみであった。

一方、各抽出法によるモリブデン抽出量とわら及び玄米収量の関係についても検討し、第11図に1M塩酸法によるモリブデン抽出量とわら収量の関係について示した。水稻収量と各抽出法間の関係は、わら、玄米ともに茎葉モリブデンの場合と同様で、1M塩酸法によるモリブデン抽出量がすべての圃場でわら及び玄米収量との間に有意な負の相関を示した。

## VI 考 察

### 1) 土壌のモリブデン含量と汚染の実態

モリブデンは天然には主に輝水鉛鉱、水鉛鉛鉱及び水鉛シャなどとして産出されるが、普通土壌の天然賦存量は少なく、BOWEN<sup>3)</sup>は土壌の全モリブデン濃度が0.2~5 mg kg<sup>-1</sup>、平均2 mg kg<sup>-1</sup>であるとし、ROBINSON<sup>15)</sup>も500検体の土壌の分析結果から、特殊な場合を除いて平均2.5 mg kg<sup>-1</sup>であると報告している。

本地域でもモリブデン汚染の認められなかった水田や大豆畑の土壌がともに2 mg kg<sup>-1</sup>であった。これは池田ら<sup>8)</sup>の0.64~1.36 mg kg<sup>-1</sup>、志波<sup>17)</sup>の0.29 mg kg<sup>-1</sup>、水野<sup>11)</sup>の2 mg kg<sup>-1</sup>などの既往の報告からみて、我が国の一般土壌に近い数値であると考えられる。

一方、モリブデン汚染土壌に関する報告は少なく、BARSHAD<sup>1)</sup>はカリフォルニア州で牛のモリブデン中毒が発生した牧草地の全モリブデン濃度を調査し、1.5~10 mg kg<sup>-1</sup>の数値を報告している。本報では牛のモリブデン中毒と水稻の生育障害が発現したモリブデン鉱山流域で農耕地土壌のモリブデン濃度を調査し、水田では40~700 mg kg<sup>-1</sup>、大豆畑で約300 mg kg<sup>-1</sup>と著しく高いことを見いだした。

また、水田内のモリブデン濃度は水口が極端に高く、水口から水尻に向かって10mまでは急激に低下し、それより遠ざかるとほぼ一定になるか、または緩慢な低下を示した。このことから、かんがい水によるモリブデン汚染が原因であることは明らかである。

一方、BOWENの著書<sup>3)</sup>によれば、河川水の水質モリブデン濃度は0.007 mg L<sup>-1</sup>以下となっているが、本調査は閉山後に実施したにもかかわらず、高い地点ではこれのおよそ10倍の濃度であった。しかし、作物のモリブデンに対する感受性は低く、欠乏から過剰に至る許容幅が非常に広いことから、この程度の濃度では生育上特に問題はないと考えられる。したがって、水田のモリブデン汚染は鉱山活動時の鉱廃水、MoS<sub>2</sub>微粒子を含

んだ選鉱廃液などがかんがい水に混入し水田へ流入後、水口周辺で沈降堆積して、水稻に障害を引き起こしたものと推察される。

### 2) 水稻のモリブデン過剰症と発生条件

水稻のモリブデン過剰に関する報告は、モリブデン酸塩を添加したポット試験<sup>4,9)</sup>で1, 2あるが、実際に水田で発生した報告は我が国のみならず海外でもみられない。水稻体のモリブデン濃度については山本ら<sup>19)</sup>が北海道から九州までの各地で31点の稲わらを分析している。それによると、濃度は0.16~10.35 mg kg<sup>-1</sup>の範囲にあり、平均が1.18 mg kg<sup>-1</sup>で、高いところは牛のモリブデン中毒発生地帯であったと報告している。また、水野<sup>12)</sup>も北海道の蛇紋岩地帯で沖積土2.0 mg kg<sup>-1</sup>、非沖積土1.4 mg kg<sup>-1</sup>と報告していることから、通常的水稻のモリブデン濃度は2 mg kg<sup>-1</sup>以下であると考えられる。

一方、本報で報告した稲わらのモリブデン濃度は1000 mg kg<sup>-1</sup>もあり、既往の報告に比べ極めて高い数値といえる。

他方、植物に対するモリブデンの毒性の強さは微量必須金属のなかでは最も弱く、体内のモリブデン含量は培地のモリブデン濃度の上昇とともに著しく増加することが知られている。また、過剰は地上部のモリブデン含量が著しく高くなった場合に発現し、西村ら<sup>13)</sup>は水稻ではないが、同じイネ科のイタリアンライグラスとマメ科のレッドクローバを用いて1ヵ月間砂耕試験を行い、生育量が対照の半量になるときの体内濃度はそれぞれ3900 mg kg<sup>-1</sup>、3000 mg kg<sup>-1</sup>であるとしている。

著者らは水稻で生育量が低下する原因を調査し、障害発生土壌の土壌中モリブデン濃度は既往の報告に比べ著しく高いことを認めた。なお、障害はモリブデン濃度の高い水口部で発現し、濃度の低い中央部から水尻部になると認められなかった。また、障害が外観的に観察できる分けつ期頃の水稻のモリブデン濃度は著しく高く、モリブデン濃度と障害程度が符合することを明らかにした。更に水耕及び土耕実験でもモリブデン酸塩を添加することによって類似の障害を確認できた。これらのことから、障害の原因がモリブデンの過剰であることは明らかである。

水稻のモリブデン過剰症状については、石塚ら<sup>9)</sup>が分けつが少なく、葉は小さくて全体が暗褐色で下葉の先端が著しく枯れるとしている。しかし、本報のモリブデン過剰症状は、激しくなると分けつや草丈が著し

く抑制され、移植後1ヵ月ぐらい経つと下位葉から黄化した。これはモリブデン過剰症状が実験条件の違いによって異なることを示唆するものであろう。

また、標高500mの現地と標高の低い平坦部で行ったモリブデン添加試験では黄化の発現程度は異なり、添加試験では現地でもみられた鮮明な黄化葉が発生せず、2, 3枚の下位葉の先端部が黄変した程度であった。黄化の発現程度には、環境条件、特に気象条件の違いが大きく関係していると考えられる。

現地調査では、黄化程度が大きいほど生育量が少なく、黄化部位でモリブデンの集積が著しい傾向を示した。また、葉身のクロロフィル含量とモリブデン濃度の間には高い負の相関関係がみられた。このことから、モリブデンが黄化葉の発現に関与していることがうかがえた。

一方、土性別にモリブデンが水稻の生育に及ぼす影響について検討した結果、砂質土は障害程度が大きく、粘質土では障害がみられず、モリブデンを2000 mg kg<sup>-1</sup>添加しても逆に増収した。このようにモリブデンの添加濃度が同じでも過剰害の発現は土性によって大きく異なることがわかった。したがって、現地でもみられる水稻のモリブデン過剰害の発現は作土の土性が壤質であることも関連していると考えられる。

土壌中モリブデンの存在形態のうち、植物が吸収できるのはモリブデン酸イオンであり、リン酸イオン同様に粘土中の水酸基と置換され粘土に吸着されるとする報告<sup>2)</sup>もあることから、粘土によるモリブデン吸着や固定などが障害発現を左右する一因として考えられる。

また、モリブデンは普通の土壌条件下では陰イオンとして存在し、その結合形態は正荷電基への吸着が最も支配的な形であると考えられる。したがって、正荷電を持つすべての成分が吸着基として作用するとみられるが、特に鉄の酸化物と水酸化物がモリブデンの吸着にとって重要であり、アルミニウム酸化物、ハロイサイト、カオリナイトがそれに次ぐといわれており<sup>10)</sup>、これらの物質の有無も障害発現に関与していると考えられる。

### 3) 土壌及び水稻体のモリブデン濃度と水稻収量

本調査水田は前述したようにモリブデン汚染土壌であり、収穫期の茎葉のモリブデン濃度は100~1000 mg kg<sup>-1</sup>もあり、土壌からかなりの生物濃縮が認められた。これらのうち、茎葉の濃度の低いものは初期に生育抑制を受けたものの後半回復し、無被害田の収量に

接近したが、モリブデン濃度が著しく高い水稻では減収傾向が認められた。しかし、茎葉中濃度と減収程度との関係は圃場や調査年度によって異なることから、モリブデン過剰による減収程度は気象要因や土壌条件等に左右されていると考えられる。

また、農耕地土壌の可給態モリブデンは従来からGRIGGの酸性シュウ酸アンモニウム法で分析されてきた。この方法は測定に長時間を要することから、土壌のモリブデンによる汚染程度を迅速に把握するには適さない。そこで抽出時間を1時間に短縮した酸性シュウ酸アンモニウム法に1M塩酸法と1M酢酸アンモニウム法を加えた迅速可給態モリブデン定量法について検討した。その結果、圃場全体を込みにした場合には、いずれの抽出法も水稻のモリブデン吸収や水稻収量との間に有意な関係があったが、1M塩酸法を除く他の2法は圃場によっては有意な相関が認められない場合もあった。1M塩酸法はいずれの圃場でも有意な相関が認められたが、この方法では土壌の全モリブデン濃度のおよそ2%しか溶出せず本地区のようなモリブデン汚染土壌に限って適用できるものと考えられる。

## VII 摘 要

モリブデン鉱山下流の水田に発生した水稻の生育障害の特徴と原因を明らかにした。

1) 水田土壌のモリブデン濃度は最高で705 mg kg<sup>-1</sup>と著しく高かった。しかし、用水のモリブデンによる汚染は比較的軽度であった。

2) 水田土壌のモリブデン濃度の水平方向における分布は、水口部が極端に高く、水口から遠ざかるに従って急激に低下した。このモリブデン汚染の原因は鉱山活動時に鉱廃水の混入した水をかんがいたためであることを明らかにした。

3) 水稻の生育障害の原因がモリブデン過剰によることを障害程度と水稻体のモリブデン濃度との関係から立証した。更に、水耕や土耕によるモリブデン添加試験でも類似の障害を確認した。

4) 水稻のモリブデン過剰症の発現程度は土性によって異なり、砂質土で激しく発現するのに対して、粘質土ではモリブデンを2000 mg kg<sup>-1</sup>を添加しても障害は現れなかった。

5) 黄化葉は健全葉に比べて窒素、リン、カリウム濃度が低く、逆に鉄、カルシウム濃度が高い特徴があった。

6) 土壤中可給態モリブデンの迅速定量法として、高濃度のモリブデンを含有する土壌の場合、1M塩酸抽出法が茎葉モリブデンや水稻収量と比較的良好に対応した。

### 引用文献

- 1) BARSHAD, I (1948): Molybdenum Content of Pasture in Relation to Toxicity to Cattle. *Soil Sci.* 66: 187-195.
- 2) BARSHAD, I (1951): Factors affecting the Molybdenum Content of Pasture Plants 1. Nature of Soil Molybdenum, Growth of Plants, and Soil pH. *Soil Sci.* 71: 297-313.
- 3) BOWEN, H.J.M (1966): Trace Elements in Biochemistry. Academic Press, p.241.
- 4) 福島 和・井口長光・太田敏彦 (1963): 微量元素の葉面散布による有害限度試験(第1報). 肥検回報 2: 43-90.
- 5) 林 英夫 (1955): 牛のモリブデン中毒に関する研究第1報. 現地中毒牛に関する観察及び牡犢へのモリブデン並びに銅投与試験. 中国農試報告 2: 109-134.
- 6) 林 英夫 (1956): 牛のモリブデン中毒に関する研究第2報. 成牡牛へのモリブデン及び銅投与試験. 中国農試報告 3: 199-213.
- 7) 林 英夫・八幡策郎 (1958): 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及び水のモリブデン並びに銅含量. 中国農試報告 3: 556-562.
- 8) 池田 実・黒住久彌 (1967): 土壌植物動物に関連ある微量元素の研究. 広島大水産学部紀要 7: 149-170.
- 9) 石塚喜明・田中 明 (1962): 水稻の要素代謝に関する研究 (第7報) 培養液中の硼素・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およぼす影響. 土肥誌33: 93-96.
- 10) JONES, C.M (1957): The Solubility of Molybdenum in Simplified and Aqueous Soil Suspensions. *J Soil Sci.* 8: 313-327.
- 11) 水野直治 (1968): 北海道蛇紋岩質土壌の化学的特性に関する研究 (第1報) 土壌と植物中のニッケルとモリブデン含有量の差異. 北海道道立農試集報 15: 48-55.
- 12) 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元素に関する研究. 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含量とニッケルの影響について. 土肥誌42: 214-219.
- 13) 西村和雄・高橋英一 (1982): イタリアンライグラスおよびレッドクローバの生育におよぼすNi, Al, Fe, Mn, Moの影響. 土肥誌53: 190-196.
- 14) PURVIS, E.R and PETERSON, N.K (1956): Methods of Soil and Plant Analyses for Molybdenum. *Soil Sci* 81: 223-228.
- 15) ROBINSON, W.O and ALEXANDER, L.T (1953): Molybdenum Content of Soils. *Soil Sci* 75: 287-291.
- 16) 作物分析法委員会編 (1975): 栄養診断のための栽培植物分析測定法. 養賢堂, p.387.
- 17) 志波清時・兒平文雄 (1951): 土壌及び緑葉中の微量元素に就いて(第6報)総括. 土肥誌22: 310-312.
- 18) 高城成一 (1960): 稲の湛水適応性に関する栄養生理的研究 (第1報) 稲の湛水クロロシスについて. 東北大農研彙11 (2): 125-143.
- 19) 山本有彦・青木茂一 (1963): 土壌並びに植物中のモリブデンに関する研究 (第4報) 水田作土中の有効Mo含量並びに水稻わら中のMo含量. 土肥誌34: 169-173.
- 20) 山根忠昭 (1985): 重金属汚染土壌の改良法. 農業技術40: 488-492.

### Summary

This study was conducted to clear the characteristics and cause of physiological disorder of rice plants occurred in the paddy field down a molybdenite mine. The results were as follows.

- 1) It was found that the growth of rice plant was depressed around a water inlet in the paddy field down a molybdenite mine. The symptom of this physiological disorder was characterized by depression of tillering and chlorosis in lower leaves at the vegetative growth stage.
- 2) The inorganic component in a leaf blade appearing chlorosis was characterized by low content of N, P and K, and high content of Fe and Ca.
- 3) It was proved that the symptoms appeared in the rice plant were caused by Mo excess, by means of the measurements of Mo in the rice plant and observations of symptom appearance under the Mo additional condition.
- 4) The total Mo contents of paddy soils were very high, and the maximum concentration of it was 705mg kg<sup>-1</sup>. The Mo accumulated in the soil around the irrigation water inlet. This Mo pollution was dispersed by the irrigation water contained suspended slime or sediment particles discharged from a molybdenite mine.
- 5) The degree of phytotoxic symptom of Mo in rice plants varied with soil textures. This symptom appeared severely when the rice plant was grown on sandy soil, but not on clayey soil.
- 6) In a high Mo concentration soil, the soil Mo concentration extracted by using of 1M HCl solution was closely correlated with the Mo absorption and grain yield of rice plants.