

大野武男, 森 逸男: 有機水銀化合物の水銀定量について

Takeo Ohno, Itsuo Mori: Determination of Mercury in Organic Mercury Compounds

A Chelatometric titration for the determination of mercury with methylthymoleblue, xylenol orange, Cu-pyridylazonaphthol, zincon and hydroxy fluoran derivatives etc, were studied, and it was used for the determination of mercury in organic mercury compounds.

And then, spectrophotometric method for the determination of mercury with these reagents, and dithizone were studied, and dithizone's method were used for the determination of mercury in organic mercury compounds.

Decomposition's method was studied by heating with sulfuric acid nitric acid soln. and then Schöniger oxygen combustion method of fluorescein mercuric compounds was studied.

有機水銀化合物の利用開発は近年目覚ましく発展したが反面水俣病をはじめとする水銀による公害も重視されるに至った。著者らは別に水銀定量法についての文献を資料として集録したが、今回従来のキレート滴定法による水銀定量法を検討した。またキレート滴定における金属指示薬、比色分析における発色試薬としての hydroxyfluoran の利用について検討した。さらに有機水銀化合物の壊機法として硫硝酸分解法および酸素フラスコ燃焼分解法を用いて水銀の定量を行ったので報告する。

キレート滴定法

金属指示薬として Hydroxy fluoran 誘導体の利用および EBT, MTB, Cu-PAN, XO, 等を指示薬とする水銀のキレート滴定について検討した。

a) 置換滴定: 入谷等は Eriochrome Black T (EBT) を指示薬とする水銀の定量法を報告しているが、著者らがこれを追試した結果も反応時の液性の影響大で、滴定時の温度、試薬量は水銀定量値のバラツキの原因となることを認めた。

b) 直接滴定: 直接滴定には Alizarin Complexone をはじめとする数多くの金属指示薬が水銀の滴定に用いられているので、その主なものについて適否を検討した。

i) Cu-Pyridylazonaphthol: Cu-PAN は pH3.0~3.5, 滴定温度 60~70° において相対誤差 ± 0.97% 以下で金属指示薬として利用できる。なお滴定温度 60~70°C では比較的定量誤差が少ないが煮沸温度では定量値にバラツキが生じ易い。共存イオンのうち Cl⁻ は水銀の定量を妨害するので Ag⁺ を用いて Cl⁻ を隠蔽する必要がある。また Mn²⁺, NO₂⁻ も同様に妨害するので NO₂⁻ は尿素と共に加熱して分解しなければならない。なお微量の Mn²⁺ の共有は水銀定量を妨害しないが triethanol amine の添加により指示薬の変色が鋭敏となる。

1) 大野武男, 他: 本誌 **16**, 122(1966)

2) 奈良明雄: 分化 **15**, 744(199)

3) 入谷信彦, 他: 薬誌 **76**, 1068(1956): **77**, 106(1952) 静岡薬大開学記念集 46(1958)

4) R. Bolcher, *et al*: J. Chem. Soc. 2390(1958)4477(1960)

5) H. Flaska, *et al*: Chemist Analyst. **45**, 68(1956): 上野景平“キレート滴定法” 60(1956) (南江堂), ドータイト解説資料, 109, 106(同仁化学)

ii) xylene orange,⁶⁾ methylthymol blue:⁷⁾ 滴定時の温度の影響はほとんどなく、常温における (10~30°) 滴定で十分と考えられる。なお Ag⁺ の共存は Hg²⁺ 定量を妨害しないが NO₂⁻ の共存は金属指示薬を分解するので、KClO₃ KIO₃ などで分解しなければならない。

iii) 2-carboxy, 2'-hydroxy 5'-sulfonylbenzene: Zincon は Zn²⁺,⁸⁾ Cu²⁺, Hg²⁺⁹⁾ の比色試薬および Zn²⁺ の金属指示薬に利用されているので、著者らは水銀のキレート滴定に利用した。その結果 hexamine buffer による pH 6~7 付近においては MTB に類似した青色→黄色の鮮明な変色で金属指示薬として使用することができ、Cl⁻, Mn²⁺, NO₂⁻ の共存は滴定を妨害するが、Ag⁺, H₂O₂ の共存はほとんど影響しないことを知った。(Table I)

Table I. Chelatometric Titration of Mercury with Zincon as indicators.

No	Sample	Mediam of Titration		Found	Error	
	Hg ²⁺ (mg)	pH	buffer	Hg(mg)	Hg(mg)	Hg(%)
1	1.2832	6.0	hexamine	1.2832	0	0
2	"	"	AcOH AcONa	1.2755	-0.00077	-0.60
3	"	"	NH ₄ OH	1.2832	0	0
4	"	7.0	K ₂ HPO ₄ -NaOH	1.2755	-0.0077	-0.60
5	"	7.2	NaOAc	1.2355	-0.0477	-3.71

iv) 4(2-Pyridylazo)resorcinol:¹¹⁾ PAR は PAN 類似の構造を有し、各種の金属イオンの比色、キレート滴定用金属指示薬として利用されているが、Hg²⁺ への応用はほとんど検討されていない。著者らは PAR を Hg²⁺ の滴定に用いるときは PH 3~6 において赤紫色→微黄色のやや鮮明な変色により金属指示薬として利用することならびに、Cl⁻, NO₂⁻ の共存は Hg²⁺ 定量を妨害するを知った。

v) Hydroxy fluoran 誘導体: すでに著者らの一人森は hydroxy-fluoran 誘導体をもつ MTB, XO 類似の性質により、これらを金属指示薬として利用できることおよび、Cl⁻, NO₂⁻ の共存は Hg²⁺ 定量を妨害するが Ag⁺ の共存は妨害しないことを報告した。また hydroxyfluoran 誘導体のうち 3'4'5'6'-hydroxy flnoran, 3'4'5'6'-hydroxy fluoran iminodiacetic acid complexone (IDA complexone),¹²⁾ 3'4'5'6'-hydroxy fluoran-C₂H₅ ester,¹³⁾ 3456-chloro 3'4'5'6'-hydroxy fluoran とその C₂H₅ ester¹³⁾ および carboxy 3'4'5'6'-hydroxy fluoran とその C₂H₅ ester 誘導体がいずれも hexamine buffer を用いる pH 6~7 において比較的鮮明な変色により

- 6) R. Pribil, *et al*: Acta pharm Huyy, **27**, 1(1957); A. A. **1**, 48(1960); Pharm Zentralhall **100**, 522 (1961)C. A. **56**, 9409(1962)
- 7) J. Körbl, *et al*: Collection Cechoslov Chem Communs. **23**, 873(1958); F. Buber, *et al*: *Ibid*, **23**, 881(1958)
- 8) R. M. Bush, *et al*: Anal Chem, **26**, 1345(1954), J. H. Yoe, R. M. Bush, : Anal. Chim, Acta, **6** 526(1952)
- 9) A. G. Moris. : Analyst, **82**, 34(1957)
- 10) J. Kinnanen, *et al*: Chemist Analyst **44**, 50(1955)
- 11) P Püschel, *et al*: Z anal Chem **163**, 104, 344(1958)
F. H. Pollard, *et al*: Anal Chem, Acta, **20**, 26(1959), 水町, 他: "ドータイトニュースレター" No. 21, 2(1960)(同仁化学)
- 12) 森逸男: 薬誌, **85**, 686(1965), **86**, 140(1966)
- 13) *Idem*: *Ibid*, 投稿中(1967)

金属指示薬として利用できることを報告した。(Table II)

Table II Chelatometric Titration of Mercury with 3', 4', 5', 6'-hydroxy fluoran Derivatives as Indicator

No	Hydroxy-fluorans	buffersolm		Colour of		Error Hg(%)
		(pH)	blanc	start	end	
1	3', 4', 5', 6'-OH*1	heyamine	rd Crims	V	wkv Rd	-0.24
		NH ₄ OH · Cl	vRd	blV	v Rd	-0.36
2	OHflanIDA*2	hexamine	rdP	V	P	+0.85
		NH ₄ OH · Cl	vRd	rd V	Rd	+1.49
3	OHflan-C ₂ H ₅	hexamine	Crims	v rd Gy	Or	+0.36
		NH ₄ OH · Cl	gy rd Crims	rd Br	rd Crims	+0.48
4	3456-Cl3'4'5'6'/OH	breamine	r Rd	gyrOr	rd or Br	+0.35
		NH ₄ OH · Cl	gy v Rd	v rd Gy	v Rd	+0.28
5	OH-flan-C ₂ H ₅ *3	hexamine	r Rd	v or Gy	p Or	+0.43
		NH ₄ OH · Cl	v rdV	V	v rd V	+0.51
6	2, 4'-Cl3'5'6'-OH	hexamine	rd Crims	v Crims	crimsV	0
		NH ₄ OH · Cl	rd(rin)	v Rd	rd P	-0.24
7	Corboxy 3'4'5'6'-OH	hexamine	v Rd	gy v Or	Br	+0.28
		NH ₄ OH Cl	v Rd	V	v Rd	0
8	OH flan C ₂ H ₅	hexamine	v Rd	gy rd V	rd Or	0
		NH ₄ OH · Cl	rd V	bl V	V	+0.28

*1 OH flan: hydroxy fluoran

*2 IDA: iminodiacetic acid comploxone

*3 C₂H₅: C₂H₅ ester

比色定量法

水銀の比色定量用試薬には従来 diphenylthio carbazone (dithizone)¹⁴⁾が汎用されている¹⁾。著者らは鋭敏性はdithizone に劣るが, CCl₄ または CHCl₃-dithizone で抽出する抽出分析の代りに簡便法として PAR, MTB, XO を発色試薬とする水銀の比色定量法について検討を行った。

a) PAR: PAR の吸収スペクトルについては Pollard,¹¹⁾ 水町らの報告があるので, これを追試するとともに Hg-PAR 反応を検討した。その結果 Clark-Lubs buffer を用いるときは沈殿の生成を認めるも, hexamine buffer では Hg-PAR 錯体は比較的安定な $\lambda_{\max}=594\text{m}\mu$, (PAR $\lambda_{\max}=390, 415, 490\text{m}\mu$) の吸収を示し, 錯体の吸光度も, ほぼ1時間以内一定する。また試薬添加順序による吸光度の差異はなく, また緩衝液は検液 5ml に 1ml 添加すれば十分である。なお Hg²⁺ 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に対し共存イオンとして Cl⁻ 260 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Ag⁺ 99.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Mn²⁺ 33.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以内であれば Hg²⁺ 定量を妨害しない。

b) MTB, XO: 入谷らは MTB を比色試薬とする Hg²⁺ の比色定量法を報告しているが, 著者らが追試した結果 hexamine buffer (pH 6~7)において MTB-Hg²⁺ は $\lambda_{\max}=620\text{m}\mu$ (MTB: $\lambda_{\max}=595\text{m}\mu$) XO-Hg²⁺

14) 金沢純, 他: 分化 **8** 240(1959); H. Friedeberg: Anal. Chem. **24**(1952); 加藤他: 分化 **5** 689(1956)

15) 入谷信彦, 他: 分化 **12**, 1183(1963)

は $\lambda_{\max}=595\text{m}\mu$ (XO: $\lambda_{\max}=580\text{m}\mu$) を示す不安定な錯体を生成し, 比色定量に hexamine buffer を用いては利用できないことを知った.

以上の結果 PAR, MTB, XO を発色試薬とする比色法は, いずれも検出感度が dithizone 法に劣り, かつ中性~塩基性域での発色反応のために共存イオンの影響が大であることを知ったので最も感度が良い dithizone 法を用いて有機化合物中の水銀の定量を行った.

有機水銀化合物の壊機と Hg^{2+} の定量

有機水銀化合物を壊機して定量する方法には Rupp Nöll,¹⁶⁾ Bordeian,¹⁷⁾ Mar Bötius,¹⁸⁾ Rauscher¹⁹⁾ 法など数多くの報文がある.¹⁾ これらは, いずれも燃焼炉, 吸収管, ポンベおよび加圧分解装置を必要とし, しかも分解所要時間が長く, またハロゲンを含む場合はこれを除去しなければならない.²⁰⁾

著者らは従来の硫硝酸による壊機法とともに迅速簡便分解法として酸素フラスコ燃焼分解法を採用し有機水銀化合物の壊機に応用した.

a) 硫硝酸分解法: 有機水銀化合物としてフルオレスセインの水銀化合物 (以下 fl-Hg と略記する) を用い, 硫硝酸混液 (1:1) と無色透明となるまで加熱して分解した後 KMnO_4 液ついで, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 液で処理して Hg^{2+} 検液とした.

i) Thiocyanometry: 常法にしたがい, 低温において $0.1\text{mNH}_4\text{CNS}$ 規定液で滴定した. Cl^- の共存は定量値

Table III. Determination of Mercury in fluorescein-Mercury Compounds.

Determination's method		fl-Hg(mg)	Found Hg(mg)	Hg(%)
H_2SO_4 HNO_3	Thiocyano-metry	112.2	54.66	48.71
		105.6	53.36	50.95
	colorimetry	95.6	3.9×1250	50.98
		139.0	75.35	54.14
		113.0	62.9	55.39
Chelatometry	Cu-PAN(65°)	2.016	1.0487	52.03
		(100°C)	''	0.7816
	XO	1.964	1.1826	60.22
	MTB	''	1.1716	59.63
	Zincon	''	1.1729	59.72
	EBT	''	1.2020	61.20
	3'4'5'6'-OHfln	''	1.1729	59.72
Iodometry		104.0	52.86	50.85
		101.7	49.95	49.93

16) E. Rupp: Ber., **39**, 3702(1906)

17) C. V. Bordeian: Ann. Soc. Univ. Jassy., **20**, 129(1935)

18) Max Bötius: J. Prakt. Chem., **151**, 279(1938)

19) W. H. Rauscher: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 331(1938)

20) J. N. Bartlett: Anal. Chem. **19**, 484

を減少させること, また 20°C 以下の温度であれば水銀定量値のバラツキが少いことを認めた.

ii) 比色定量法: 硫硝酸分解液を適當の濃度に希釈し, NH_4OH 液で中和した後, AcOH 酸性とした溶液に dithizone- CHCl_3 溶液 10ml. を加えて抽出を作った. 抽出液は $\lambda_{\text{max}}=490\text{m}\mu$ で吸光度を測定し, 予め得た検量線から Hg^{2+} 量を計算した. なお Hg dithizone 錯体は光にきわめて不安定であり, かつ微量の水の存在も定量値のバラツキの原因となる. なお硫硝酸分解液をかなり希釈して比色定量に供するため希釈操作には十分注意する必要がある.

iii) キレート滴定法: 硫硝酸分解液を一定の濃度に希釈し $\text{M}/100\text{EDTA}$ 液を用いてキレート滴定を行ったが Table III に示したように thiocyanometry, iodometry よりも Hg 量をやや多目に定量した.

b) ヨウ素滴定法: JP VII に収載されている mercurochrome の水銀定量法にしたがって fl-Hg 中の Hg を定量したところ thiocyanometry による結果と, ほぼ同じ結果を得た. なおハロゲンの共存は, ほとんど Hg^{2+} 定量値に影響なかった.

c) 酸素フラスコ燃焼法: 市販 Schöniger combustion flask を fl-Hg の分解に用いた. 本法を水銀化合物の定量に利用した報告は近年数多くみられ, 遊離した Hg^{2+} は電流滴定,²¹⁾ diethylthiocarbazone,²²⁾ diphenylcarbazone²³⁾ を指示薬とする thiocyanometry, EDTA を用いる Hg^{2+} 間接定量法,²⁴⁾ dithizone 比色法,²⁵⁾ などによって定量されている.²⁶⁾

酸素フラスコを用いる壊機にあたって, 吸収液を検討したところ, No. 1, 3 において, H_2O_2 の添加は金属の析出を促進し, また No. 5 では不溶物を認め, No. 2 および No. 4 の吸収液では, ほとんど完全に fl-Hg が分解して透明液となった. 従って壊機には No. 4 の吸収液を用い, 不溶物あれば再び HNO_3 を加えて加熱分解した後キレート滴定または比色法により Hg^{2+} を定量した.

Table IV. Composition of Absorption soln in Schöniger combustion Method

No	H_2O	Absorption soln		
		HNO_3	or H_2SO_4	H_2O_2
1	10	1	HNO_3	3gtt
2	10	2		0
3	10	0.5	H_2SO_4	3
4	5	5	HNO_3	0
5	20	0		0
6	10	5		3

21) B. C. Southworth, *et al*: Anal. Chem., **30**, 1152, 152, 408(1958)

22) P. Gouverneur, *et al*: Anal. Chim. Acta., **30**, 519(1964) **12**, A. A. **12**, 5798(1965)

23) E. Hoffman, *et al*: Z. anal. Chem., **199**, 6(1963)

G. Bussmann., Pharm. Acta. Helv., **38**, 690(1963), A, A, **11**, 5121(1964), C, A, **59**, 15121d(1963)

J. Rajama., *et al*: Valtiso Tek, Trackimuslaitos, Tiodotus, Soya, No. 64, 13PP(1964): C. A. **62** 9692 b(1965)

24) C. Vickers., *et al*: J. Pharm. Pharmacol., **13** 1567(1961): A. A., **9**, 2823(1962)

26) Crucible method: Chemical Catalog Co., New. York., **92**, 365

R. Donner: Z. Chem., **5**, 466(1965): C. A., **64**, 11861b(1966)

Yas-Tsu Chen., *et al*: Hua Husch Tung Pao., 507(1963): C. A. **60** 4802(1964)

Meng-Yen Wu., *et al*: Kō Hsuch Thung Pao., 44(1963) C. A. **60** 4801h(1964)

Earmaco EA.: Sci, **16**, 81(1961), A, A, **8**, 3764(1961)

Table V Determination of Mercury in fluorescein-mercury Compounds by Oxygen flask Combustion Method

Method	indicator(heat)	Temp	fl-Hg(mg)	Found	
				Hg(mg)	Hg(%)
chelometry	XO	on W B* ¹ (5)	5.403	2.4338	45.05
			5.453	2.6616	48.81
	MTB	2.226	1.284	50.69	
	Cu-PAN	60~70°	2.597	1.2578	48.44
	OH-flans		3.45	1.7425	50.51
colorimetry	dithizone		6.4	3.01	47.03
	“		85	4.12	48.47

*1 W. B: water bath

i) キレート滴定: Macdonald²⁷⁾らは NO_2^- の存在は金属指示薬の分解をまねきキレート滴定を不能ならしめると報告しているが、著者らは fl-Hg 中の Hg 定量にあたり酸素フラスコで壊機後、 HNO_3 少量を加え水浴上に加温し、ついで尿素少量を添加して NO_2^- を加温分解することにより金属指示薬を利用できることを認めた。

なお水浴上における加温時間は水銀の定量値にバラツキを生ずる原因となるので約 15 分間の加温に止めた。また分解液に H_2O_2 水を添加するときは Hg^{2+} 定量値を過大にするので除去しなければならない。

ii) 比色法: dithizone による比色定量法は卵中の Hg 定量などに利用されているが、著者らは fl-Hg を酸素フラスコ中で分解し、dithizone 比色法によって定量した。その結果は Table V に示したように定量値が thiocyanometry や、iodometry に比較してやや低く、かつ定量値に若干のバラツキを認めた。

本法の fl-Hg 以外の有機水銀化合物なかんづく含ハロゲン有機化合物への応用については今後なお検討を要する。

実験の部

装置: 吸光度測定には日立 EPU-2A, および東芝 Beckman DU 型分光光度計の層長 10mm 石英製セルを用い、pH 測定には日立堀場 M4 型ガラス電極メーターを使用した。

試薬: 水銀標準液は精製金属 Hg 約 500mg を精秤し、 HNO_3 (d=1.38) 1ml に溶解、水で全量を 50ml とし用時精製水で適当に希釈した。Cu-PAN, XO, MTB, Zincon, PAR の各試薬は同仁化学社製品を用い、それぞれ常法にしたがって調製した。また hydroxy fluoran 誘導体は 5.0×10^{-4} mole/l MeOH 液として調製し、その他の試薬は全て和光純薬、キシダ化学社製試薬特級品を用いた。

水銀吸光度定量への応用: 2.5×10^{-4} mole/l Hg^{2+} 液 1ml に Clark Lubs buffer または hexamine buffer (hexamine 20g/500ml) それぞれ 1~2ml を加えて所定の PH とし、PAR, MTB, XO の 5.0×10^{-4} mole/l 液 1ml を加え、全量を 10ml とした溶液の吸収スペクトルを測定した。なおそれぞれ生成したキレートの安定性についても検討を試みた。

検量線の作製: Hg^{2+} 濃度 5.0×10^{-5} mole/l 液 0.1~1.0ml に 50% H_2SO_4 1ml および 30% AcOH 2ml を加え、さらに水を加えて全量 10ml とし dithizone- CHCl_3 液 10ml で抽出し $\lambda_{\text{max}}=480-490\text{m}\mu$ で吸光度を測定し検量線を作製した。

27) A. M. G. Macdonald: Analyst, 86, 3(1961)

水銀の比色定量法: fl-Hg 化合物 100mg を硫硝酸で分解し水で全量 250ml に希釈する. つぎに Hg^{2+} の量を 5~6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に調節した後, NH_4OH で中和し 50% H_2SO_4 1ml を加え, さらに 6N-AcOH 2ml を加え dithizone CHCl_3 10ml で抽出し, 抽出液について, 直ちに $\lambda=490\text{m}\mu$ で吸光度を測定した. また酸素フラスコ分解液は HNO_3 1ml と水浴上で加温したのち尿素 0.2~0.4g を加え, 水浴上で 15 分間加温する. この溶液を水で 500ml に希釈した後, その 1ml をとり 50% H_2SO_4 1ml, 6N-AcOH 2ml を加え, dithizone- CHCl_3 10ml で Hg^{2+} を Hg-dithizonate として抽出し吸光度を測定し, 予め得た検量線より Hg^{2+} 量を計算した.

キレート滴定法: 1ml 中に Hg^{2+} 1.2832mg を含む溶液 1ml に水 20ml を加え, 緩衝液を加えて所定の pH とし, 金属指示薬 2~3 滴を加えて 0.01M EDTA 液で滴定した, 滴定にあたって温度, 液性および共存イオンとして Cl^- , Mn^{2+} , CO_3^{2-} , NO_2^- , H_2O_2 および尿素の影響を検討した.

硫硝酸分解法: fl-Hg 約 100mg を 200ml 三角フラスコ中に精秤し H_2SO_4 , HNO_3 それぞれ 10ml を加え, 砂浴上で約 5 時間加熱分解する. ついで 5% KMnO_4 で NO_2^- を酸化し, 過剰の MnO_4^- は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 液で脱色したのち全量約 50ml とし, 硫酸第二鉄アンモニウム液を指示薬として 0.1n NH_4CNS 規定液で滴定した. 別に前記, 分解液を希釈した後, キレート滴定または比色分析により Hg^{2+} を定量した.

酸素フラスコ分解法: fl-Hg 約 2~5mg を東洋ろ紙 No. 5C, 5 \times 3cm 上に精秤し, ろ紙とともにあらかじめ吸収液を入れ酸素を充填した 300ml の Schöniger combustion フラスコ中の白金網上に載せ, 熱燃分解する. 分解物を吸収液に吸収させたのちキレート滴定, または比色法により Hg^{2+} を定量した.

渡辺周一, 谷 志郎, 小瀬洋喜: 尿尿処理法に関する研究 (第1報)

岐阜県における尿尿消化槽の実態

Shūichi Watanabe, Shirou Tani and Youki Ose

Studies on the Treatment of Nightsoil (I)

Actualities of the Digester for Human Excrement in Gifu Prefecture

1 ま え が き

わが国の農業は近年に至るまで, 肥料源として尿尿に依存して来た. ところが戦後の農業経営が飛躍的に機械化, 近代化されるに伴ってその構造改革が行なわれ, 更に産業の発展による人口の都市集中化が進み, 專業農業が減少し, 残存形体としての兼業農家の増加をみることとなった. そのため化学肥料の使用が一般化し, 尿尿の肥料使用は著しく減少した. 本県においても当然この現象が現われて来た. 即ち岐阜市の人口は昭和 25 年には 211,845 人指数 100 であったのに対し, 昭和 30 年 268,875 人指数 127, 昭和 35 年 304,492 人指数 144, 昭和 40 年 358,130 人指数 170 と遂年的に増加し, 人口の都市集中化現象が示された.¹⁾ 一方本県の耕地面積は昭和 25 年には 8,512,842ha 指数 100 としたとき, 昭和 30 年 8,564,261ha 指数 101, 昭和 35 年 8,799,403ha 指数 103, 昭和 38 年 8,603,912ha 指数 100 であったものが, 昭和 40 年には 7,527,743ha 指数 88 と著しい減少を示し專業農家の減少をうらがきしている.¹⁾ こうした背景のもとに化学肥料の需要は次第に増加し, 硫安換算として昭和 30 年 2,700,000t 指数 100 であったのに対して, 昭和 35 年 3,301,000t 指数 122, 昭和 40 年 3,663,000t 指数 143 と増加