

## 論文の内容の要旨

論文題目 石灰系下水汚泥の農業利用に関する研究  
—汚泥連用圃場における土壌 pH と重金属類の存在形態および挙動—

氏 名 岡 本 保

下水汚泥は有機物とともに窒素やリン等の有効成分を含有し、農業利用が可能な資源である。一方で亜鉛等の重金属濃度が、他の有機物に比べ高い。このため肥料取締法による普通肥料の基準値の他に、環境省による土壌管理基準により利用規制を受けている。しかし現行の規制は重金属の量的な規制であり、重金属の質すなわち土壌中での可給性や移動性、およびそれらを規定する土壌中での重金属の存在形態までを考慮した規制ではない。重金属の可給性および移動性を評価する上で、その存在形態を把握することは重要である。また土壌中の重金属の行動には pH が深い関わりを示し、pH 低下により可給性や移動性は増し、その逆は逆の結果を生じることが知られている。しかし、重金属の行動を規定しているその存在形態の、土壌 pH 変化に伴う再配分について、これまで研究はされていない。

本論文は、①7年間の圃場での汚泥連用試験、②その連用土壌を用いた4年間の pH 変化影響試験、③神奈川県内 562 地点の農耕地土壌の亜鉛濃度の実態調査、④微生物を利用した汚泥からの重金属除去法についての研究により構成されている。得られた結果を基に、下水汚泥のより安全な農業利用法について考察した。

### 1. 石灰系下水汚泥の長期連用により土壌に蓄積する重金属の存在形態と挙動

脱水助剤として石灰を 18 %含有する下水汚泥脱水ケーキ 0, 0.5, 1.0, 2.0 kg m<sup>-2</sup> (乾物換算) を、試験圃場に毎作施用しながら、ハウレンソウおよびキャベツを7年間、計 14 回作付けした。汚泥及び汚泥連用土壌に蓄積した重金属の存在形態を、交換態、炭酸塩態、Fe-Mn 酸化物態、有機結合態、鉍物態の 5 形態に分別し、重金属の蓄積形態およびその経

時変化を調査した。また土壌の重金属濃度上昇が頭打ちとなる、いわゆるプラトー現象発現の、石灰系汚泥連用土壌に独特の理由について考察した。

1) 下水汚泥の連用により、土壌の亜鉛およびカドミウム濃度は明らかに上昇し、銅およびニッケル濃度はわずかに上昇した。それらの重金属は主に作土層に留まった。一方で、作物による亜鉛、カドミウムおよびニッケルの吸収量は、汚泥施用により逆に減少した。

2) 作物の収量は、汚泥施用量が毎作 ha あたり 5 Mg、年間 10 Mg 程度までは、無施用区よりも増収した。それ以上の施用量では凝集剤として含まれる石灰の影響で土壌 pH が極端に上昇するため、キャベツでは増収したが、ホウレンソウでは減収した。

3) 供試した汚泥中の重金属の主要な存在形態は、ニッケル、亜鉛およびカドミウムにおいては炭酸塩態、銅においては交換態次いで有機結合態であった。

4) 汚泥の 14 回連用後、土壌中に蓄積した重金属の主要な存在形態は、ニッケル、亜鉛および銅では Fe-Mn 酸化物態次いで炭酸塩態、カドミウムでは炭酸塩態次いで Fe-Mn 酸化物態であった。Fe-Mn 酸化物態は、汚泥連用土壌における、上記 4 元素に共通の蓄積形態であった。可給性や移動性の高い交換態の亜鉛およびカドミウム濃度は、汚泥の連用により逆に減少した。このため、これらの重金属の移動性や可給性は低かったと思われた。

5) 汚泥施用に伴う、Fe-Mn 酸化物態の亜鉛およびニッケル、並びに炭酸塩態のカドミウムの濃度上昇は、汚泥の多量施用を繰り返すことにより、その上昇程度が頭打ちとなるプラトー現象が観察された。これは pH 上昇の停滞と連動していたことから、土壌の CEC を上回る過剰なカルシウムと重金属との、土壌固相への吸着に対する競合に加え、汚泥施用により蓄積した有機物と重金属との可溶性有機複合態としての流亡により、石灰系汚泥連用土壌に独特の、高 pH 条件でのプラトー現象が発現すると考えた。

## 2. 汚泥連用中止後の土壌 pH 低下に伴う重金属の存在形態の変化と挙動

前章で石灰系下水汚泥の長期連用により、重金属が一部は下層土へ移行するものの、多くは作土層に滞留した。また作物への吸収移行性も低いことを明らかにした。しかし汚泥の施用を中止し、その後の施肥の影響等により土壌 pH が低下した場合、土壌に蓄積した重金属の存在形態が変化し、その結果、移動性や可給性に変化を来す可能性がある。そこで汚泥の連用を中止し、生理的酸性肥料を施用しながら、ホウレンソウおよびキャベツを 4 年間、合計 8 回作付けした。土壌 pH が低下した場合の重金属の形態変化を調査した。

1) 汚泥の施用を中止し生理的酸性肥料の施用等により土壌 pH が低下すると、土壌に炭酸塩態として蓄積した重金属が、水溶態・交換態へと形態変化し、下層土への移動性や作物への吸収移行性が促進された。

2) ニッケル、亜鉛およびカドミウムにおける、炭酸塩態から交換態への形態変化は、土壌 pH(H<sub>2</sub>O) が 7.2 から 6.2 の範囲で起こった。銅の形態変化は他の 3 元素よりも低 pH 条件で起こった。ニッケルおよび亜鉛の下層土への溶脱は pH6.4 および 6.3 以下に低下したとき開始した。カドミウムの溶脱は pH7.0 以下で開始した。

## 3. 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態

下水汚泥の農業利用に伴う、農地の重金属汚染を事前に回避するため、環境省は土壌の亜鉛濃度の上限を 120 mg kg<sup>-1</sup> (過塩素酸分解) とする土壌管理基準を通達した。しかし

基準値設定の基礎となった重金属の自然賦存量についての知見は十分とは言えない。また過塩素酸分解に代わる簡易な調査法の検討も必要である。そこで神奈川県内の農耕地土壌の亜鉛濃度を詳細に調査し、土壌の種類や地目及び地域による変動並びに一部の畑地土壌における経年変化について解析した。

1) 地目別には樹園地土壌の亜鉛濃度が水田および畑地土壌に比べて高かった。

2) 畑地土壌の亜鉛濃度は腐植質または多腐植質黒ボク土において高く、淡色黒ボク土において低かった。

3) 総亜鉛濃度が環境省基準の  $120 \text{ mg kg}^{-1}$  を越えた地点の、県内における分布を見ると、畑地土壌ではそれらが県東部に偏在した。これらの高濃度地点は CEC が高い細粒質の火山灰土壌の分布点と一致した。水田土壌では高濃度地点が県内全体に分布した。

4) 総亜鉛濃度の高い黒ボク土壌では、Fe-Mn 酸化物吸蔵態の亜鉛濃度が高かった。

5) 畑地土壌の総亜鉛濃度は土壌の CEC と正の相関を示した。重金属相互間では銅、カドミウムおよび鉛濃度と総亜鉛濃度との間に正の相関が見られた。

6) 作物の亜鉛濃度は、土壌の総濃度とは多くの場合無相関であった。

7) 同一ほ場の亜鉛濃度は集約的な露地野菜栽培を 23 年間続けても変化しなかった。

8) 農地の亜鉛濃度は母材の影響とともに、水田土壌では灌漑水の影響、樹園地土壌では農薬散布の影響を受けていた。これに対して畑地土壌の亜鉛濃度は長年の野菜栽培によっても影響を受けず、自然の状態を示していると思われた。しかし県内の亜鉛濃度はすでに  $120 \text{ mg kg}^{-1}$  を越える圃場が多く、これは母材の特性によるものと考察した。

#### 4. バクテリアリーチングによる汚泥からの重金属除去

鉱業の分野で活用されているバクテリアリーチング法を汚泥に適用し、嫌気消化汚泥からの重金属除去を試みた。硫黄を添加した嫌気消化汚泥に硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) および鉄酸化細菌 (*T. ferrooxidans*) を接種した場合と、pH を 4 に調整した嫌気消化汚泥に菌を接種した場合で、重金属の除去率を比較した。

1) 嫌気消化汚泥に硫黄を添加し、硫黄酸化細菌および鉄酸化細菌を接種し培養すると、重金属の除去率は 8 日後から急増し、ニッケルおよび銅は最大で 40 %、亜鉛は同 80 %、カドミウムは同 70 % 程度、汚泥固形物から除去された。このとき汚泥の pH は菌により同時に生成される硫酸の影響で 2.5 まで低下した。

2) これに対して硫黄を添加しないで、希硫酸で pH4 に調整した汚泥に硫黄酸化細菌および鉄酸化細菌を接種した場合、重金属の除去率はニッケルが最大 35 %、亜鉛およびカドミウムが 50 % 程度であった。銅は殆ど除去されなかった。しかし汚泥の pH 低下はなく、処理後の汚泥の農業利用は 1) の場合より容易と思われた。バクテリアリーチング法は現行の下水処理システムに組み込み可能な、汚泥からの重金属除去の一つと思われた。

#### 5. 石灰系下水汚泥の農業利用上の留意点

以上の結果から、石灰系下水汚泥の農業利用における留意点を次のように要約した。

①汚泥の年間施用量は ha あたり 10 Mg 程度に止める。②土壌 pH は 6.3 以下にならないように管理する。③土壌の重金属濃度を、pH5・1 規定酢酸アンモニウム可溶性 (炭酸塩態) 亜鉛濃度で監視する。

(主要なデータ)

表1 石灰系下水汚泥を7年間・通算0, 7, 14, 28kg/m<sup>2</sup>連用した土壌の層別pH、石灰、亜鉛濃度および、栽培作物の亜鉛濃度

積算汚泥 施用量 (kg/m <sup>2</sup> )	土 壌			作 物	
	上段: 作土(0-15cm)			上段: ホウレンソウ	
	下段: 次層(15-30cm)			下段: キャベツ	
	pH	CaO*	Zn**	Zn**	乾物重***
0	6.3	326	115	165	98
	6.5	328	93	38	387
7	6.8	498	143	153	107
	7.2	428	100	25	407
14	7.5	611	165	147	104
	7.6	529	102	23	414
28	7.9	965	208	155	101
	7.9	623	109	23	425

\*mg/100g \*\*mg/kg \*\*\*g/m<sup>2</sup>

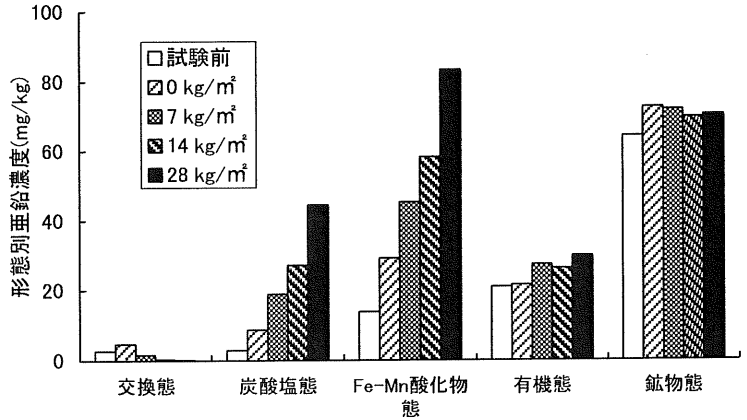


図1 石灰系下水汚泥を7年間・通算0, 7, 14, 28kg/m<sup>2</sup>連用した土壌の形態別亜鉛濃度

表2 汚泥連用中止後、尿素または硫安を4作施用した作土層のpH

積算汚泥 施用量 (kg/m <sup>2</sup> )	pH	
	尿素区	硫安区
0	5.5	4.8
7	5.9	4.6
14	6.2	5.0
28	7.2	5.5

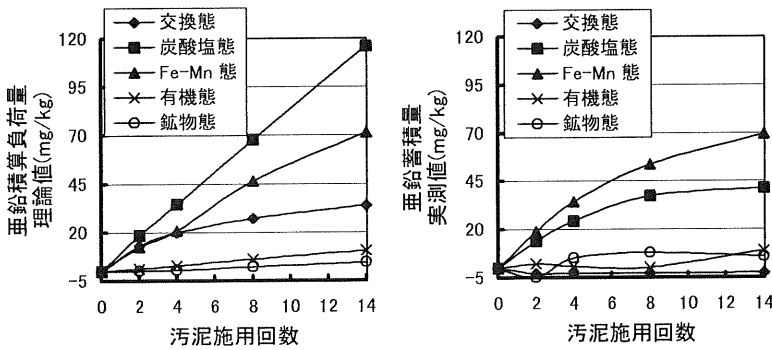


図2 汚泥の連用により作土(0-15cm)に持ち込まれた重金属の形態別積算量の理論値と実測値の比較(1回あたり汚泥施用量2kg/m<sup>2</sup>)

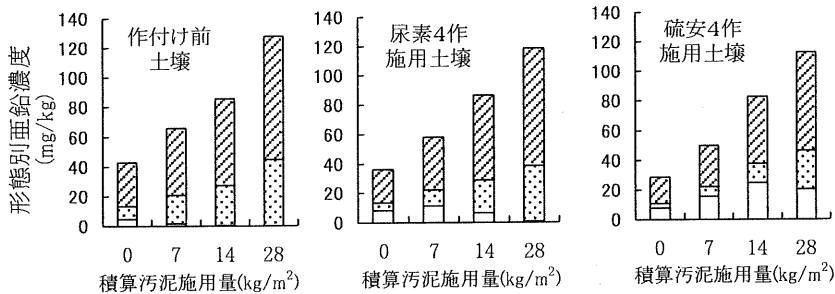


図3 汚泥連用中止後尿素または硫安を施用しホウレンソウ・キャベツを計4回作付け後の作土の亜鉛の形態変化 □交換態 □炭酸塩態 □Fe-Mn酸化物

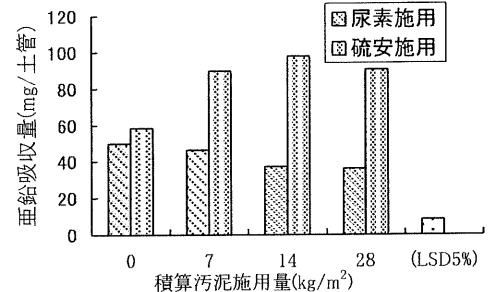


図4 汚泥連用中止後に尿素・硫安を施用し栽培したホウレンソウ・キャベツ計8作の積算亜鉛吸収量(土管あたりmg)

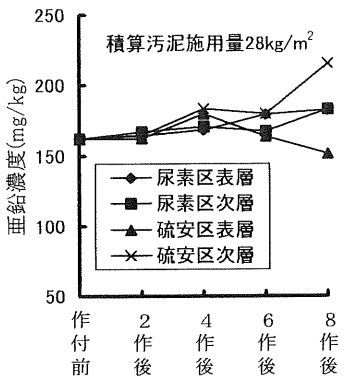


図5 汚泥連用中止後の施肥を異にする土壌の亜鉛濃度

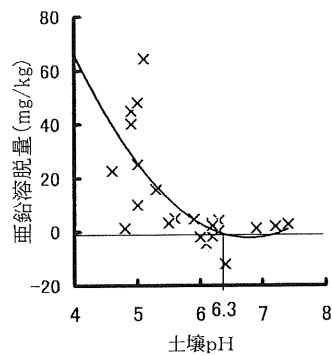


図6 汚泥連用土壌の亜鉛が溶脱を開始する土壌pH

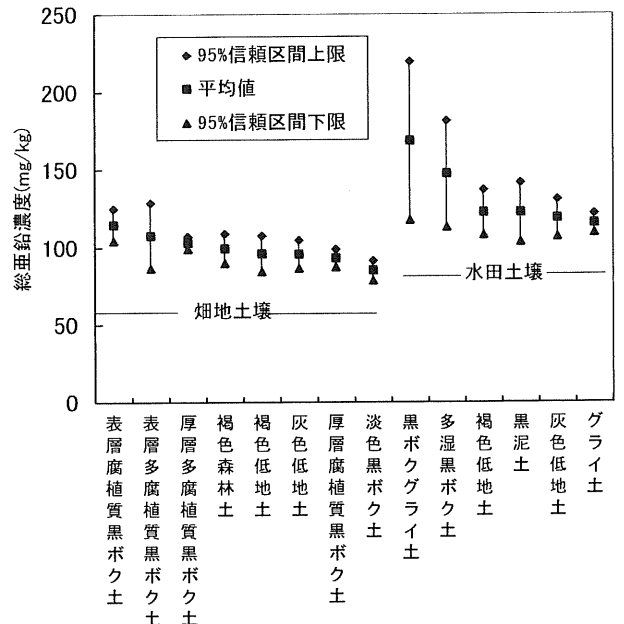


図6 神奈川県内の畑地及び水田土壌の土壌群別総亜鉛濃度