



神奈川県
農業総合研究所

ISSN 0388-8231

神奈川県農業総合研究所

研究報告

第146号

BULLETIN OF THE
KANAGAWA PREFECTURAL AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
NO.146

平成16年12月

神奈川県農業総合研究所研究報告
第146号

所 長 伊 藤 正 宏
編 集 委 員 会
委 員 長 藤 原 俊 六 郎
委 員 吉 田 誠
北 宜 裕
柴 田 健 一 郎
植 草 秀 敏
浅 田 真 一
岡 本 保 涉
長 門 涉
事 務 局 三 好 理
(平成16年11月現在)

BULLETIN OF THE
KANAGAWA PREFECTURAL AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
NO.146

Executive Director : Masahiro ITO

Editorial Committee

Chief Editor : Syunrokurou FUJIWARA

Editorial Board : Makoto YOSHIDA
Nobuhiro KITA
Ken-ichirou SHIBATA
Hidetoshi UEKUSA
Shin-ichi ASADA
Tamotsu OKAMOTO
Wataru NAGATO

Editorial Secretariat : Osamu MIYOSHI

略 号

神奈川県農総研報 第146号

Bull. Kanagawa. Agri. Res. Inst.
No. 146

目 次

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

岡本 保

1 - 74

第1章 緒論

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. 研究の歴史と背景 ----- | 1 |
| 2. 汚泥の農業利用における重金属問題と本研究の目的 ----- | 2 |
| (1)汚泥および汚泥施用土壌の重金属の存在形態について | |
| (2)農用地土壌の重金属自然賦存量について | |
| (3)汚泥の重金属濃度低減法について | |
| 3. 本論文の構成 ----- | 6 |

第2章 石灰系下水汚泥連用ほ場に蓄積した重金属の存在形態と挙動

- | | |
|---------------------------------------|----|
| 1. はじめに ----- | 7 |
| 2. 材料および方法 ----- | 8 |
| (1)汚泥連用ほ場の条件 | |
| (2)重金属の形態別分析法 | |
| 3. 結果 ----- | 11 |
| (1)汚泥中の重金属の存在形態 | |
| (2)汚泥連用土壌の化学性の変化 | |
| (3)汚泥連用土壌の重金属濃度の変化 | |
| (4)作物の収量, 重金属濃度および重金属吸収量 | |
| (5)汚泥連用後の作土に蓄積した重金属の形態 | |
| (6)汚泥連用により土壌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 | |
| 4. 考察 ----- | 17 |
| (1)汚泥中の重金属の形態 | |
| (2)土壌の化学性および重金属濃度の変化 | |
| (3)作物への影響 | |
| (4)土壌に蓄積する重金属の形態と可給性および移動性 | |
| (5)重金属の形態別積算量の理論値と実測値 | |
| (6)重金属濃度上昇のプラトー現象 | |

第3章 石灰系下水汚泥連用中止後の土壌 pH 低下に伴う重金属類の存在形態, 移動性および可給性の変化	
1. はじめに -----	30
2. 材料および方法 -----	31
3. 結果 -----	32
(1) 土壌 pH の変化と重金属存在形態の変化	
(2) 表層および次層の重金属濃度の変化	
(3) 作物の重金属吸収量の変化	
4. 考察 -----	38
(1) 土壌 pH 低下に伴う重金属の形態変化	
(2) 重金属の形態変化に伴う下層への移動性, 作物への可給性の変化	
(3) 作物収量および重金属の存在形態を考慮した汚泥施用量および土壌 pH	
第4章 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態	
1. はじめに -----	42
2. 材料および方法 -----	43
(1) 土壌群別地目別亜鉛濃度	
(2) 畑地土壌の亜鉛の存在形態	
(3) 同一ほ場における亜鉛濃度の経年変化	
3. 結果 -----	44
(1) 地目別土壌郡別亜鉛濃度	
(2) 総亜鉛濃度が 120 mg/kg を超えた地点の分布	
(3) 亜鉛濃度と CEC および他の重金属濃度との相関	
(4) 作物の亜鉛濃度と土壌の亜鉛濃度との相関	
(5) 畑地土壌の亜鉛の存在形態	
(6) 畑地土壌の総亜鉛濃度の経年変化	
4. 考察 -----	50
第5章 バクテリアリーチング法による下水汚泥からの重金属除去	
1. はじめに -----	53
2. バクテリアリーチングによる重金属溶出の機構と本章の実験目的 -----	53
3. 材料および方法 -----	55
(1) 供試菌株	
(2) 供試汚泥	
(3) 汚泥への菌の接種と培養条件	
(4) 重金属の分析と結果の表示	
4. 結果 -----	55
5. 考察 -----	56

第6章 総合考察	59
1. 土壌 pH の影響	
2. 土壌に蓄積する重金属の存在形態と挙動	
3. 土壌 pH の変化に伴う重金属の可給性と移動性の変化	
4. 汚泥施用後の土壌の重金属濃度の管理法	
5. 石灰系下水汚泥の農業利用上の留意点と今後の課題	
第7章 要約	62
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	
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	
3. 神奈川県内の農耕地土壌の亜鉛濃度の実態	
4. バクテリアリーチングによる汚泥からの重金属除去	
5. 石灰系下水汚泥の農業利用上の留意点	
謝辞	66
Summary	67
引用文献	70

**BULLENTIN
OF THE
KANAGAWA PREFECTURAL
AGIRICULTURAL RESERCH INSTITUTE**

**No. 146
Mar. 2004
Contents**

Studies on the Agricultural Use of Limed-Sewage Sludge Changes in Forms and Behavior of Some Heavy Metals as affected by Soil pH with Long-term Application of the Sludge

..... T. OKAMOTO 1

Establishment of Temporary Heat Treatment for Controlling Disease and Insect Damages by Non-ventilation in Combination with Heat Stress Tolerant Varieties in Summer Greenhouse Cucumber

..... T. SATO 75

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

岡本 保

Studies on the Agricultural Use of Limed-Sewage Sludge Changes in Forms and Behavior of Some Heavy Metals as Affected by Soil pH with Long-term Application of the Sludge

Tamotu OKAMOTO

第 1 章 緒 論

1. 研究の歴史と背景

わが国の下水処理場で通常行われている標準活性汚泥法による汚水の浄化処理は、原生動物を主体とする好気性の微生物群「活性汚泥」を用いて、BOD 源で代表される水溶性、もしくは易分解性の有機物を分解し、かつ無機塩類等を菌体内に固定する。この過程で発生する微生物菌体を主体とする有機物を、余剰汚泥と呼び、これは脱水の過程を経て系外に持ち出される。この様な過程により生産された下水汚泥は、多量の有機物とともに窒素やリン等の成分を含有する、農業利用可能な貴重な有機質資材である。しかし汚水由来の重金属類を生物濃縮するという欠点がある(森・森 1988)。下水汚泥コンポストの亜鉛濃度の平均値は 1000 mg/kg を越えることが多い。この値は通常の牛ふん堆肥のおよそ 10 倍にも達する高濃度である(第 1 表)。下水汚泥の農地還元は、未利用資源の有効利用という観点から進められているにもかかわらず、常に重金属による土壌汚染が危惧されながら今日に至っている。

神奈川県は全国に先駆けて、汚泥の農業利用に関する研究に着手した。そして、その有効性とともな重金属による土壌汚染の可能性をはじめ指摘した(松崎 1975)。その後、各地でも汚泥の農業利用に関する試験が行われ、いくつかの事例は昭和 50 年 4 月に開催された日本土壌肥料学会のシンポジウムにおいて紹介された(日本土壌肥料学会 1979)。昭和 54 年からは、環境庁の委託を受けた本県を含む 5 県の農業試験場において汚泥の長期連用試験が開始され、その試験結果は日本土壌肥料学会によりとりまとめられて出版された(日本土壌肥料学会 1989 および 1994)。また昭和 58 年から 60 年までの 3 カ年、神奈川県の 5 研究機関(農業総合研究所、蚕業センター、林業試験場、衛生研究所、肥飼料検査所)による、石灰系下水汚泥コンポストの利用に関するプロジェクト研究が行われ、汚泥コンポストの窒素の有効性(山田・松崎 1986)、コンポスト化過程における成分変化(丸山・長山 1986)、残留有機塩素剤および重金属による土壌汚染(岡本ら 1986)、畑作物への施用効果(坂本ら 1986)、土壌病害発生に及ぼす影響(小林 1986)等が報告された。1982 年および 1988 年には、下

第1表 下水汚泥コンポストと牛ふんコンポストの成分比較

昭和 62 年度環境庁調査(日本土壤肥料学会 1988 より抜粋)

	T-N	T-C	T-P	T-K	T-Ca	T-Cd	T-Hg	T-As	T-Cu	T-Zn	T-Pb	T-Ni	T-Cr
	g/100g					mg/kg							
下水汚泥	2.37	25.3	3.49	0.55	10.6	2.15	1.39	5.74	206	1159	64.9	33.5	41.7
牛ふん	1.56	35.3	1.66	2.45	1.53	0.37	0.06	0.45	22.2	112	3.78	4.06	4.37

水汚泥の緑農地利用に関する国際シンポジウムが東京において開催され、わが国における下水汚泥の農業利用の現状(松崎・和地 1982)や安全管理のためのガイドラインの事例(平井 1988)が世界に紹介された。これら一連の研究の中で、下水汚泥はその有効性と共に、重金属による土壤汚染の危険性が常に指摘されてきた。

わが国における下水汚泥の発生量は、乾物換算で年間 200 万 t(平成 11 年度)である。そのうち再生利用された割合は、約 50%と推定されている。近年は焼却灰を建設資材として利用するケースが増加している(三品 1999)。現状では重金属問題が隘路となり、下水汚泥の農業利用は横這い状態にある。神奈川県内では平成 11 年度に 18 万 t の下水汚泥が発生したにもかかわらず、農業利用はほとんど行われていない。

このように重金属問題によるネガティブなイメージが先行する下水汚泥ではあるが、注目すべき利点もある。その一つにリン酸含量が高いことが挙げられる。鉱石や食品等種々の形態でわが国に持ち込まれたリンの 20%程度は水系に流出しているといわれているが(水谷 1997)、それらのリンの回収に活性汚泥は大きく関与している。下水の高度処理が普及すれば、下水汚泥によるリンの回収率はさらに高まる。小田部(1982)によれば、2000 年代の半ばには肥料用として低コストで採掘可能なリン鉱石の入手は困難になるといわれている。このようにリン資源の枯渇が予想される将来、環境中に流出したリンを回収し再利用する手

段として、下水汚泥の農業利用が新たに脚光を浴びる可能性もある。

建設資材等への利用も一つの選択肢ではあるが、下水汚泥は有機物のまま農地に還元することが、資源リサイクルの視点やエネルギー効率から考えても、最も優れた再利用の方法といえる。そのためには重金属に対する安全性および環境影響を予め十分に検討し、貴重な資源である汚泥を長期にわたり有効に利用するための利用基準の確立が求められている。

2. 汚泥の農業利用における重金属問題と本研究の目的

(1) 汚泥および汚泥施用土壤の重金属の存在形態について

汚泥連用により土壤の重金属濃度が上昇しても、作物に重金属による生育障害を引き起こした例は希である(Adriano 2001)。土壤への重金属の負荷量が同じならば、無機塩由来の重金属よりも汚泥由来の重金属のほうが、作物吸収は少ないという報告もある(Tadesse ら 1991)。汚泥連用土壤で栽培した作物を摂取して、人体被害が発生したという例もこれまで報告されていない。しかし鉱滓による Cd 汚染米の摂取でイタイイタイ病が発生したように、植物は人体に有害な程度に重金属を吸収しうる。また農地に施用した肥料由来の硝酸イオンによる地下水汚染(田村ら 2000)が現実のものになりつつあるように、重金属による農地周辺の地下水汚染が起こらないとも限らない。農用地土壤の重金属濃度を安全なレベ

ルに管理することは行政上の重要課題である。

わが国では汚泥等の再生有機質資材の農業利用にあたって、肥料取締法による普通肥料の基準(ヒ素, カドミウム, 水銀, ニッケル, クロム, 鉛濃度の上限をそれぞれ 50, 5, 2, 300, 500, 100 mg/kg とする)と、環境省による土壌の亜鉛濃度の上限を 120 mg/kg とする土壌管理基準, これらのいわば濃度規制と総量規制の両者により規制を受ける。しかしそれらはいずれも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, さらにそれらの背景となる土壌中での重金属の存在形態, および形態変化に影響を及ぼしている pH, 有機物, 粘土鉱物, 酸化還元電位等の土壌の理化学性(後藤 1987)までを考慮した規制には, 現在のところなっていない。

植物は水溶性重金属を主に吸収する。水溶性重金属は降雨による浸透水と共に下層へ移行して, やがては地下水の重金属汚染を引き起こす危険性もある。土壌の重金属が環境に及ぼす影響を考慮する場合は, 直接的には総量よりも水溶性重金属の濃度が重要であり, 間接的には植物吸収や下層への溶脱に伴う水溶性成分の濃度低下を更新する速度, すなわち水溶性重金属と平衡状態にある重金属形態の溶解度と濃度に注目する必要がある。このような観点から, 土壌に存在する重金属を幾つかのプールへグループ分けする概念が提案されている(Viets 1962, McLaren・Crawford 1973, 飯村 1979)。それらは研究者により多少の差異はあるものの①水溶態, ②交換態, ③吸着態, ④有機結合態, ⑤酸化物吸蔵態・二次鉱物態, ⑥一次鉱物態の 6 グループに要約される。またほぼこの順序で重金属の可給性や移動性は低下する。①のプールには土壌溶液中の帯電した重金属イオンまたは錯イオンの他に, 電氣的に中性な可溶性有機

錯体または無機錯体が, ②のプールには他の陽イオン, 例えば NH_4^+ によって容易に脱着可能な, 主に静電引力で土壌に保持された重金属が, ③のプールには粘土鉱物表面または破断面において, ケイ素, 鉄, アルミニウム等の加水酸化物と, 共有結合または配位結合による化学結合(山本 1984)をした, いわゆる特異吸着態重金属(Zn, Cu, Ni, Cd 等の重金属は, 上記のような化学結合により, 他の陽イオン, 例えば NH_4^+ や Ca^{2+} によっては容易に交換溶出されない形で, 特異的に土壌に吸着される。これを土壌による重金属の特異吸着(和田 1981)と呼ぶ。この場合, 土壌が等電点の pH 以下, すなわち正味の荷電がプラスに転じて, 土壌は重金属を吸着し得る。)や, 重金属炭酸塩等の弱酸性側で溶解する塩類が, ④のプールには主に腐植の COOH 基や OH 基と結合した難溶性有機コンプレックスが, ⑤のプールには Zn や Cu と同じ遷移元素の中でも土壌中では圧倒的に存在量が多い, Fe, Mn の酸化物や水酸化物中に吸蔵または共沈した重金属および二次鉱物に吸蔵された重金属が, ⑥のプールには一次鉱物の結晶格子中の重金属が含まれる。これらのプールは相互間に可逆的に平衡状態を維持している。とくに①, ②, ③のプール間は反応速度が相対的に大きく, その中でもとくに③のプールはサイズが大きい(Viets 1962)ことから, ①および②の形態の重金属の供給源として重要である。これら土壌中の各プールにおける重金属の存在割合を明らかにすることによって, 形態変化に伴う重金属の動態や, 可給性および移動性に関しての, 多くの重要な情報を得ることができる。

これまで各プールにおける存在割合を明らかにするために, 汚泥および土壌を酸, アルカリ, 無機塩, 酸化還元剤によって逐次抽出する方法が多くの研究者により提案

されている(Lakeら 1984)。とくに土壌中の銅の逐次抽出法が McLaren・Crawford (1973)によって、また汚泥中の銅、亜鉛、ニッケル、カドミウム、鉛の逐次抽出法が Stoverら(1976)によって提案されて以来、汚泥中および汚泥施用土壌中における重金属の存在形態については、いくつか報告されてきた(鎌田・南 1981, Spositoら 1982, Lakeら 1984, Elliotら 1990)。しかし、ほ場試験規模で作物の作付けを実際に行いながら、長期にわたり汚泥を連用した時の重金属の蓄積形態変化に関する研究例(Changら 1984, Okamotoら 1990)はまだ少ない。またこれまでの汚泥連用試験の結果を総括すれば、汚泥連用土壌の重金属の可給性や移動性には土壌 pH が深い関わりを示し、一般に pH の低下により重金属の可給性や移動性が増し、その逆は逆の結果を生じる(栗原 1991)ことが知られている。しかし、汚泥連用土壌に一旦蓄積した重金属の、土壌 pH 変化に伴う存在形態の再配分についての研究はこれまで行われていない。

下水汚泥は脱水法によって石灰系と高分子系に大きく分類される。凝集剤として塩化第二鉄と消石灰を添加して脱水したものを石灰系汚泥、ポリアクリルアミド等の高分子凝集剤を添加して脱水したものを高分子系汚泥と呼称している。石灰系汚泥は乾物あたり平均で 15%程度の石灰と 4%程度の鉄を含有する。これに対して高分子系汚泥の石灰含量は 1%程度である。施用後の土壌 pH は石灰系では上昇し、高分子系では窒素の無機化と硝酸化成によって低下する。このため一般に石灰系汚泥施用土壌の重金属は高分子系汚泥施用土壌に比べて可給性や移動性が低い(農林水産技術会議事務局 1989, 日本土壌肥料学会 1989)。また鉄の水酸化物は重金属を吸蔵する性質があるため、鉄含量の高い汚泥中の重金属は植物への可給性が低いことも報告されてい

る(Chaney 1988)。これらのことから高分子系よりも石灰系下水汚泥のほうが重金属問題の安全性は優る。しかし石灰系汚泥の連用は比較的速やかに土壌 pH の上昇を招く一方で、施用中止後の pH 低下も比較的容易であることが報告されている(日本土壌肥料学会 1989)。このような pH 変化を示す石灰系汚泥の、畑地ほ場への連用に伴う重金属蓄積形態の経時変化や、石灰汚泥連用後に何らかの理由で土壌 pH が低下した場合の、各形態間の再配分に関する研究はこれまで行われていない。

そこで本論文では、①汚泥中および汚泥連用土壌中の重金属の蓄積形態、②汚泥連用に伴う土壌 pH の上昇と重金属蓄積形態の経時変化、③汚泥の連用を中止し、生理的酸性肥料の施用により土壌 pH を低下させた場合の、重金属形態の再変化、④それに伴う重金属の下層土への移動性、作物への可給性の変化について検討した。得られた結果を、重金属の存在形態を考慮した、汚泥施用土壌の重金属濃度や pH についての、新たな基準設定のための基礎とした。

(2) 農用地土壌の重金属自然賦存量について

前述のように、汚泥施用により土壌に蓄積した重金属の、直接的な影響を把握するには、土壌に持ち込まれた重金属の存在形態に注目する必要がある。しかし重金属の間接的、潜在的な影響を把握するには、汚泥により土壌に負荷された重金属の総量(各形態の合計量)にも注目する必要がある。この場合、土壌にはバックグラウンドとしての重金属がすでに存在するので、汚泥施用土壌における総重金属濃度は、汚泥による持ち込み重金属量と、バックグラウンド量とのトータルとして測定される。重金属の総量分析によって、汚泥施用歴のある現地土壌における汚泥由来重金属の影響を評価するためには、その基礎として重金

属自然賦存量に関する十分な情報の集積が事前に必要となる。

現在わが国では、下水汚泥等の再生有機質資材施用土壌の、重金属濃度の総量規制の基準として、硝酸・過塩素酸分解による総亜鉛濃度の上限を 120 mg/kg とする土壌管理基準がある。これは 1984 年 11 月に、当時の環境庁から各都道府県に文書で通達されたものである。この基準値を設定するにあたっては、監視上有効な物質として亜鉛が選ばれ、またその基準値は、わが国の農用地土壌における自然賦存量のおおむね上限(相対累積度数 95%)値を考慮して定められた(汚泥の農地等還元問題研究会 1983)。日本の自然土壌では、これまで重金属による作物や人体被害問題が起きていないことから、このように自然賦存量を基礎に亜鉛総量の基準値が設定された。また当時は国内の農耕地土壌の亜鉛濃度の自然賦存量に、土壌や地域による大きな違いが無いと考えられていた。このような考え方によって定められた基準は、土壌汚染を防止するための総量規制としての意味を持つ。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、当時の知見は必ずしも十分とは言えず、環境庁の通達文中にも「今後の知見の蓄積によっては、この管理基準の見直し等を行う」と記されていた。その後、各地で重金属類の自然賦存量に関する調査が行われ、土壌の種類や地域によって、亜鉛濃度に差異があることが徐々に明らかになった(岡本ら 1989, 海老原ら 1991, 在原ら 1992, 乙部 1995, Okamotoら 1997)。これらの調査結果は、全国一律の基準値設定に限界があることを示している。汚泥施用土壌において重金属の総量規制値を設けるのであれば、土壌の種類や地域性を考慮した幅のある基準値を設定すべきである。全国一律に設定された現行の基準値は、再検討を要すると考えられるが、

そのためには農耕地の重金属自然賦存量に関する十分な知見の蓄積が必要となる。

本論文では神奈川県内の農耕地土壌の亜鉛濃度について、土壌の種類や地目および地域による変動、なら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。これにより総量分析による汚泥由来の重金属の影響を評価する際の基礎データとした。また総亜鉛濃度の上限を 120 mg/kg と定めた、現行の基準値見直しの可否についても言及した。さらに現行の総量規制とは別の、汚泥施用土壌における重金属の蓄積形態を考慮した重金属濃度測定法による基準設定についても検討した。

(3) 汚泥の重金属濃度低減法について

汚泥の農業利用による重金属問題の根元は、汚泥に含まれる亜鉛や銅およびカドミウム等の濃度が、家畜ふん堆肥等の他の有機質資材に比べて高いことに起因している(第 1 表)。重金属問題を根本的に解決するためには、汚泥の重金属濃度を下げる技術の開発が必要である。下水汚泥から重金属を除去する試みは、過去に化学的処理(Jenkinsら 1981, Hayesら 1980)や微生物的処理(Wong・Henly 1983, 同 1984, 中山 1985, 橋本ら 1987, Tyagi・Couillard 1989)が検討されている。これらのうち、化学的処理は大量の酸とそれを中和するための大量のアルカリを汚泥中に投入する必要がある。これに対して、微生物的処理の場合は、重金属除去のために投入する資材量は化学的処理に比べれば少ない。しかしこの方法も処理後の汚泥 pH が酸性化する欠点があり、それを中和するためには化学処理と同じくアルカリを投入しなければならない。本論文では、微生物的処理のうち中山(1985)により提案された汚泥のバクテリアリーチング法に改良を加え、極端な汚泥 pH 低下を伴わない重金属濃度低減法について検討した。バクテリアリーチング法とは、貧鉄か

ら亜鉛や銅を分離し回収する方法として、鉱業の分野で実用化されている方法である。この方法を用い、より少ない資材添加量での汚泥の重金属除去の可能性を検討した。

について検討した。過去に行われた硫黄を添加する方法に代わり、汚泥 pH 低下が少ない新たな方法の適用性について検討した。

3. 本論文の構成

第 2 章では石灰系下水汚泥を試験ほ場に 7 年間連用し、ホウレンソウおよびキャベツの栽培を行い、その間における汚泥中および汚泥連用土壌中の、重金属の形態変化と、汚泥由来の重金属の土壌への蓄積性および作物への可給性を調査した。

第 3 章では土壌 pH の変化が、重金属の存在形態の変化と、農作物への可給性や土壌中における移動性に及ぼす影響を検討するため、汚泥の施用を中止し、生理的酸性肥料を施しながら、前章と同様の野菜を 4 カ年間、8 作にわたり栽培した。土壌 pH の変化に伴う重金属の存在形態の変化、さらには下層への移動性や作物への可給性の変化について明らかにした。

これらの試験結果を基に、作物の収量性や汚泥施用土壌の重金属の存在形態と可給性、移動性を考慮した、適切な汚泥施用量と土壌 pH の範囲について考察した。

第 4 章では、神奈川県内 562 地点の農耕地土壌の重金属濃度を分析し、亜鉛濃度について、土壌の種類や地目および地域による変動、ならびに畑地土壌における経年変化を解析した。これらの結果を新たな土壌管理基準値設定のための基礎とした。さらに、第 2 章の試験結果、すなわち汚泥施用土壌における重金属の蓄積形態を考慮し、かつ農協や普及センターにおいても実施可能な方法による、土壌の重金属濃度の測定法について考察した。

第 5 章では、細菌による重金属類の分離法である細菌リーチング法に着目し、汚泥からの重金属除去の可能性に

第2章 石灰系下水汚泥連用ほ場に蓄積した重金属の存在形態と挙動

1. はじめに

汚泥の農業利用による土壤汚染を未然に防止するため、旧環境庁は土壤の亜鉛濃度の上限値を 120 mg/kg とする土壤管理基準を通達する一方、下水汚泥の長期連用試験を神奈川県を含む 5 県の農業試験場に委託して実施した。10 カ年におよぶ連用試験で、汚泥由来の重金属類の作土層への蓄積性、下層土への移動性、および作物への吸収移行性等を検討した。それらの調査結果は日本土壤肥料学会によりとりまとめられ、出版された(日本土壤肥料学会 1989, 同 1994)。一連の調査の中で、汚泥の連用に伴い土壤の重金属濃度は上昇し、石灰系下水汚泥の施用は、特に作土層への亜鉛、カドミウム等の重金属の蓄積を招くことが明らかになった。また、いずれの県における汚泥連用試験においても、土壤に蓄積する重金属の濃度は、施用した汚泥や土壤の種類に関係なく、連用を開始した当初の濃度上昇に比べて、数年目以降の濃度上昇が頭打ちになり、一定レベルに収れんする、いわゆる「プラトー現象」が観察された(日本土壤肥料学会 1994)。このような重金属濃度の変化の予測式として、べき関数のあてはめ(日本土壤肥料学会 1989)や減少速度定数を用いたモデルのあてはめ(川崎ら 1996)等が試みられている。しかし、汚泥由来の重金属が、このような蓄積傾向を示す要因の詳細については、これまでの調査では解明されていない。

前章で述べたように、汚泥により土壤に負荷される重金属の挙動を解明するためには、土壤中での重金属の存在形態把握が重要である。本章は下水汚泥の長期連用によ

り土壤に負荷された重金属の挙動を明らかにするため、石灰系下水汚泥を 7 年間、通算 14 回にわたり畑地土壤に連用したとき、負荷された重金属の土壤中での経時的な形態変化を調査した。同時に栽培作物への重金属の可給性や、下層土壤への重金属の移動性について検討した。

汚泥および汚泥連用土壤の重金属の形態別存在割合を明らかにするために、サンプルを無機塩、酸化還元剤、酸、アルカリ等によって逐次抽出する方法が多くの研究者により提案されている。それらの方法の特徴は Lake ら(1984)により総説されている。本論文では重金属の形態別分析に Tessier ら(1979)による底質の重金属の逐次抽出法を適用した。この方法の特徴は、交換態、炭酸塩態重金属の逐次抽出に続き、Fe-Mn 酸化物吸蔵態重金属を、還元剤(塩酸ヒドロキシルアミン)を用いて抽出した後、過酸化水素水を用いて硝酸酸性条件で加熱し、有機物を完全に分解することで有機態重金属を抽出している点である。他の多くの方法が、同じく交換態、炭酸塩態(吸着態)の抽出に続き、常温でピロリン酸を用いて有機物と重金属の結合を切ることにより、有機物を完全分解することなく、有機態重金属を抽出した後、硝酸で Fe-Mn 酸化物吸蔵態重金属を抽出している点と対照的である。有機物に富む汚泥および汚泥連用土壤の両者に共通に適用可能な重金属の逐次抽出法としては、有機物の分解が完全に行われる Tessier らの方法が優れていると考えた。得られた重金属の蓄積形態の変化に関する結果から、重金属の土壤への蓄積性および作物への可給性、ならびに汚泥連用に伴うプラトー現象発現の理由について考察した。

2. 材料および方法

(1) 汚泥連用ほ場の条件

連用試験に供試した汚泥は、神奈川県H市内で発生した塩化第二鉄と消石灰を凝集剤とする、生活排水系未消化汚泥の脱水ケーキである。供試汚泥の代表的な性状を第2表に示した。この汚泥を各作付けの度に乾物換算で0 kg/m²(無施用区), 0.5 kg/m²(少量区), 1.0 kg/m²(中量区), および2.0 kg/m²(多量区)施用しながら、毎年概ね4月から6月にホウレンソウ(*Spinacia oleracea* L.), 8月から11月にキャベツ(*Brassica oleracea* L.)の年2作を、7カ年に渡り栽培した。従って通算汚泥施用回数は14回、その間の積算施用量はそれぞれ0, 7, 14, 28 kg/m²になる。

汚泥を施用したほ場は、乗用トラクターにて15 cmの耕深までロータリー耕を行い、汚泥と土壌とを十分に混和した。化学肥料の施用は、汚泥区ならびに無施用区に対して均一に行った。ホウレンソウには窒素(N), リン酸(P₂O₅), カリ(K₂O)各15 g/m², キャベツには同24 g/m²を毎作施用した。その他の栽培管理は、地域の農家慣行

に従った。試験ほ場は神奈川県農業総合研究所内の畑地(土壌分類:灰色低地土, 土壌統:藤代統, 土性:粗砂質壤土)に、1区の面積を12 m²(5m×2.4m)とし、2反復設けた。試験ほ場の概略図を第1図に、また試験前の土壌の性状を第3表に示した。なお、ほ場への汚泥連用試験には、上述の汚泥とは異なる下水処理場産の、同じく石灰系汚泥(第1図のB汚泥区)も同様に供試して連用したが、本論文では先に述べた神奈川県産汚泥(第1図のA汚泥区)についてのみ、重金属の挙動について詳細に調査した結果を報告する。B汚泥区の作物や土壌に関する試験結果は、既報(日本土壌肥料学会1989)に掲載されている。

各作物の作付けが終了する毎に、土壌および作物のサンプリングを行った。作物は105℃の通風乾燥機で約2昼夜乾燥後、微粉碎したものを分析に供した。土壌は内径50 mmの採土管を用い0-15 cm(作土層), 15-30 cm(次層)の2層位に分けて採取し、風乾後2 mm目の篩を通したものを分析に供した。なお、土壌の風乾処理により、重金属を吸蔵しているマンガン酸化物が形態

第2表 供試汚泥の性状

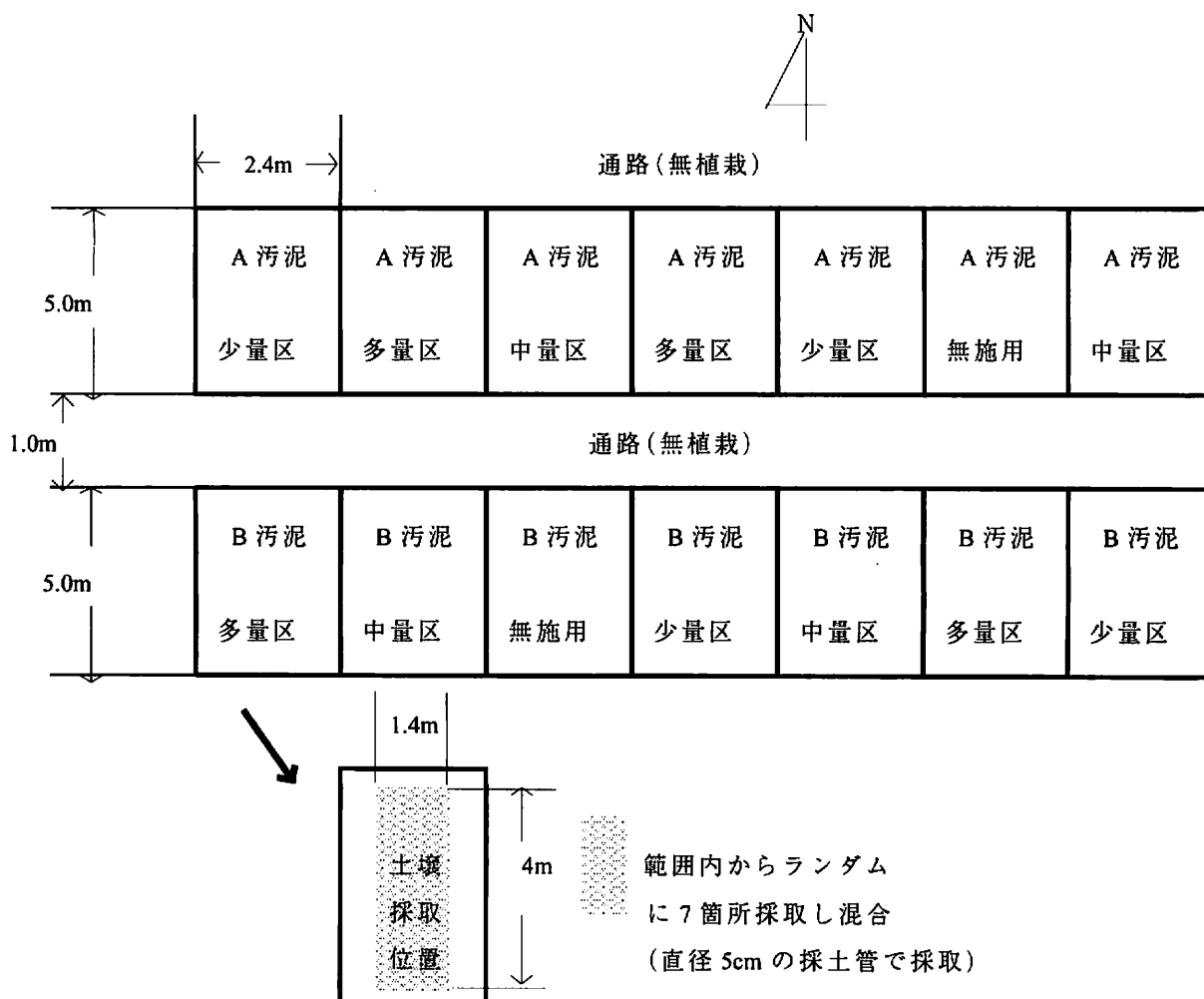
(n=14, 水分以外の成分濃度は乾物あたり)

	水分	pH	CEC	T-C	T-N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
	(%)	(H ₂ O)	(cmol(+)/kg)	g/100g				
平均	63.9	10.4	70.8	26.1	3.41	2.15	0.19	18.2
最大	72.9	12.6	103.5	31.3	4.59	3.14	0.28	28.0
最小	54.5	8.0	40.9	18.8	2.07	1.88	0.12	11.4
CV(%)	8.5	11.0	30.7	17.8	24.4	13.0	26.8	24.0

第3表 試験前のほ場の土壌の代表的な性状

(重金属濃度は硝酸・過塩素酸分解による総量)

土層	仮比重	土性	pH	CEC	腐植	T-N	交換性石灰	有効態リン酸	Ni	Cu	Zn	Cd
			(H ₂ O)	(cmol(+)/kg)	(g/100g)	(mg/100g)	mg/kg					
作土(0-15cm)	1.04	CoSL	6.2	18.3	1.90	0.09	335	73.1	32.2	93.9	76.5	0.24
次層(15-30cm)	1.04	CoSL	6.6	18.2	1.71	0.08	373	55.8	29.8	93.5	75.1	0.22



第1図 試験区の配置図および土壌の採取位置模式図

隣接するほ場にA・B2種類の汚泥を供試したが、本論文に記載したのはA汚泥区の結果についてのみである

変化し、その結果として土壌の種類によっては可溶性亜鉛の存在割合が高まるとの報告がある(牧野ら 1997)。一方で、すでに酸化性的な畑地土壌の場合には、風乾土を分析に供試してもマンガン酸化物の形態変化は問題にならない(小林 1970)との報告もある。本研究では分析の効率上の理由から、風乾土を供試して重金属の形態別分析およびその他の項目の分析を行った。

(2) 重金属の形態別分析法

本研究では、Tessier ら(1979)による逐次抽出法を後述のように一部改変し、第4表に示す5段階のステップで重金属を形態別に逐次抽出した。Tessier らによれば、ステ

ップIには交換態の重金属が、ステップIIには炭酸塩態、ステップIIIには鉄・マンガン酸化物吸蔵態、ステップIVには有機結合態、ステップVには鉱物態の重金属が、それぞれ抽出されると考えられている。ところが各ステップで抽出される重金属の形態を化学的に厳密に考えた場合、汚泥と土壌とでは勿論、また同じ土壌でも汚泥施用歴が異なれば、それぞれのステップにおいて抽出される重金属の化学形態には差異が生じる可能性がある。しかし、本論文では便宜上、ステップI、II、III、IV、Vで抽出される重金属の形態をそれぞれ、交換態、炭酸塩態、鉄・マンガン酸化物吸蔵態(ま

たは Fe-Mn 酸化物態と略記), 有機態, 鉱物態と呼称した. 従ってここで注意しなければならない点は, 本論文において便宜上用いたこれらの形態の名称が, 汚泥や土壌から抽出される重金属の, 実際の化学形態を厳密に言い表している訳ではなく, 各ステップにおいて抽出される重金属が, 多様な形態の混合物であるという点である. 例えば, ステップ I には交換態の他に水溶態の重金属が, ステップ II には特異吸着態(和田 1981), ステップ III には水酸化物態, ステップ IV には硫化物態等の重金属も抽出されると思われる. ステップ V では上記で抽出されない難溶性の形態の全てが抽出される. これらの点に注意が必要である. しかし, 重金属の環境中での溶解性や安定性を考察する際には, 汚泥および土壌から同一のステップに抽出される形態の重金属は, 抽出試薬への溶解性や安定性は同一であり, 環境中における溶解性や安定性もほぼ同じであると見なせる. 本論文は以上のような前提で議論を進める. なお第 2 章以降の考察の参考に資するために, 土壌に特異吸着された重金属がステップ II すなわち 1 規定 pH5 酢酸アンモニウムにより, どの程度抽出されるかを予備的に検討した. 定本ら(1994)の方法に準じて, 本試験に用いた灰色低地土 2.5 g に, ニッケル, 銅, 亜鉛, カドミウムの各 5 mg/l 混合液 25 ml を接触させて, 重金属を土壌に特異吸着させた後

に, pH5 酢酸アンモニウムで抽出したところ, ニッケル 70%, 銅 47%, 亜鉛 77%, カドミウム 79%が回収された. すなわち特異吸着態重金属は, 銅以外では 1 規定 pH5 酢酸アンモニウムにより 70~80%抽出された. 各種の配位子との結合の安定度が 4 元素の中で最も高い銅(Irving・Williams 1948)においては, 土壌に特異吸着されたうちの半量程度がステップ II で, 残りの半量はステップ III で抽出された.

なお交換態の抽出に Tessier らは 1 規定 pH7 の塩化マグネシウムを用いているが, 本論文では同濃度の塩化アンモニウムを利用した. これはカドミウムのフレイムレス原子吸光分析の際の干渉が, マグネシウムイオンに比べアンモニウムイオンの方が少なかったためである. 抽出した重金属の定量はニッケル, 銅, および亜鉛についてはフレイム原子吸光法で, カドミウムについてはフレイムレス原子吸光法で行った. 汚泥, 土壌および作物中のその他の成分の分析は常法(農水省農蚕園芸局農産課 1979)によった. すなわち, pH(H₂O)はガラス電極法, 全窒素(T-N)および全炭素(T-C)は CN コーダー法, 交換性塩基は 1 規定酢酸アンモニウム抽出法, 有効態リン酸はトルオーグ法, 総重金属濃度は硝酸・過塩素酸分解法で測定した. また汚泥の総重金属濃度は, フッ酸・過塩素酸分解法による総量も併せて測定した.

第4表 汚泥および汚泥施用土壌中の重金属の形態別連続抽出に用いた抽出方法

ステップ	抽出される主な形態	抽出試薬	抽出条件(土壌:溶液比)
I	水溶態・交換態	1 M 塩化アンモニウム (pH7)	25 °C 1 時間振とう (1:10)
II	炭酸塩態・特異吸着態	1 M 酢酸アンモニウム (pH5)	25 °C 24 時間振とう (1:10)
III	鉄・マンガン酸化物吸蔵態	0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン	96 °C 3 時間 × 2 回抽出
	水酸化物態	(25% 酢酸溶液)	(1:10 × 2 回)
IV	有機結合態・硫化物態	30% 過酸化水素水 (pH2)	85 °C 5 時間抽出 (1:15)
		3.2 M 酢酸アンモニウム (20% 硝酸溶液)	25 °C 30 分振とう (1:5)
V	難溶性鉱物態	フッ化水素酸・過塩素酸	ホットプレートで加熱分解

3. 結果

(1) 汚泥中の重金属の存在形態

7 カ年, 14 回に亘る作付けに供試した汚泥中の, 形態別重金属濃度の平均値と標準偏差ならびにフッ酸分解による全量を 100 とした場合の各形態の存在割合を第 5 表に示した.

供試した汚泥中の重金属の存在形態を見ると, ニッケルは, 炭酸塩態(47%) > Fe-Mn 酸化物態(24%) > 交換態(21%) > 鉍物態(14%) > 有機結合態(9%)の順, 銅は交換態(42%) > 有機結合態(38%) > 炭酸塩態(15%) > Fe-Mn 酸化物態(10%) > 鉍物態(3%)の順, 亜鉛は炭酸塩態(57%) > Fe-Mn 酸化物態(35%) > 交換態(17%) > 有機結合態(5%) > 鉍物態(2%)の順で存在した. また, カドミウムは全量が炭酸塩態として存在した.

(2) 汚泥連用土壌の化学性の変化

汚泥を 7 カ年, 14 回連用後の畑地土壌における層位別 pH, 全窒素, 交換性石灰, 有効態リン酸, および過塩素酸分解による総重金属濃度を第 6 表に示した.

汚泥の連用により表層土壌の pH, 全窒素, 全炭素, 交換性石灰, 濃度が上昇した. pH および交換性石灰濃度の上昇は次層にまで及んだ. また汚泥 14 回連用後の次層の pH は, 汚泥施用量が少ない区においては作土層よりもむしろ高かった.

土壌の pH および交換性石灰含量の変化を経時的に見ると(第 2 図), 作土層の pH は汚泥施用量を問わず, 2 回施用後から 4 回施用後までの間に上昇し, その後は汚泥施用量に応じた, ほぼ一定のレベルにとどまる傾向が見られた. 次層の pH 上昇は作土層の変化よりも遅れ, 6 回目から 8 回目にかけて上昇した後に頭打ちとなった. 作土層の交換性石灰濃度は, 汚泥多量区および中量区においては汚泥施用 10 回目に,

少量区は 12 回目に最大となり, その後は低下する傾向が見られた. 多量区, 中量区, および少量区の作土層の石灰濃度は, 最大で汚泥施用開始前の供試土壌の CEC のそれぞれ 242 %, 167 %, および 128 % に達した. 次層においてはいずれの汚泥施用区においても 12 回目に石灰濃度が最大となった.

(3) 汚泥連用土壌の重金属濃度の変化

第 6 表で汚泥の連用が土壌の総重金属濃度に及ぼす影響を見ると, ニッケル濃度は汚泥施用区の作土層においてわずかに上昇した. 次層のニッケル濃度は汚泥施用量に関わりなく一定であった.

銅は汚泥施用量が多い区ほど, 作土層における濃度が上昇した. 次層では, 試験前のレベルに比べればどの区でも濃度は上昇していたが, 処理間の差は見られなかった.

亜鉛濃度は, 作土層において汚泥施用量の増加に連動した著しい濃度上昇が見られた. 汚泥多量区では 14 回連用後に作土層の亜鉛濃度が 208 mg/kg に達し, 試験前の供試土壌のレベルの約 2.7 倍の高濃度となった. 次層の亜鉛濃度には処理間の差は認められなかった. カドミウム濃度も亜鉛濃度と同様に, 作土層において汚泥施用量の増加に伴う著しい上昇が見られた. 汚泥多量区の作土層のカドミウム濃度は, 試験前の約 2 倍の高濃度となった. 次層のカドミウム濃度には処理間の差は認められなかった.

第 3 図に汚泥多量区における層位別の総重金属濃度の経時変化を示した. ニッケルは汚泥施用回数 8 回目までは濃度が上昇したがその後は停滞し, 10 回目以降は逆に濃度が低下した. 銅, 亜鉛, カドミウムはいずれも, 4 回目以降から濃度上昇がやや緩慢となり, 10 回目以降から増加程度が頭打ちとなる傾向が見られた.

第5表 連用試験に供試した下水汚泥の重金属の存在形態 (n=14)

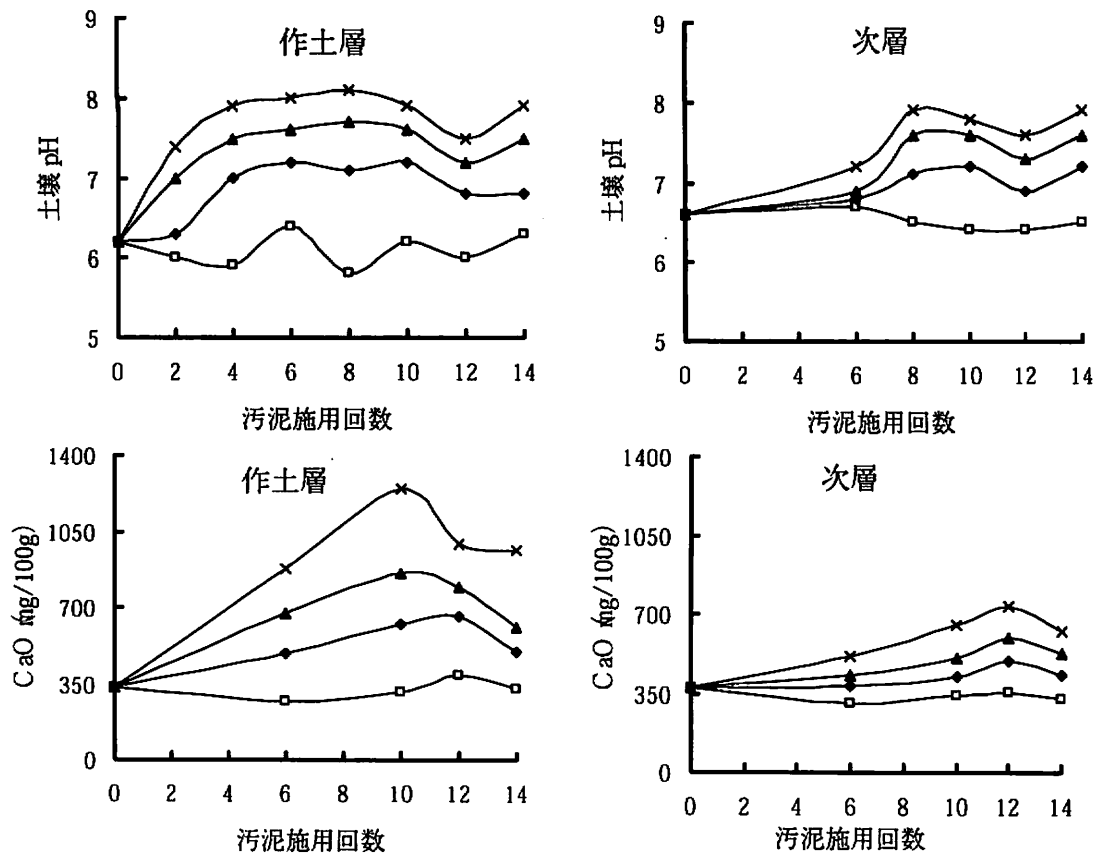
		形態					合計	フッ酸分解 解全量
		交換態	炭酸塩態	Fe-Mn 酸 化物態	有機態	鉍物態		
Ni	平均 (mg/ kg)	19.7	42.9	22.1	8.5	12.4	106	92.1
	標準偏差	10.7	26.8	10.5	2.1	2.2	44.9	42.2
	存在割合* (%)	21.2	46.6	24.0	9.2	13.5	115	
Cu	平均 (mg/ kg)	81.7	29.9	19.5	73.6	6.7	211	195
	標準偏差	26.7	8.4	6.1	17.6	1.8	52.4	47.3
	存在割合* (%)	41.9	15.3	10.0	37.7	3.4	108	
Zn	平均 (mg/ kg)	189	647	399	59.4	26.4	1320	1135
	標準偏差	158	100	279	20.7	32.8	390	228
	存在割合* (%)	16.7	57.0	35.2	5.2	2.3	116	
Cd	平均 (mg/ kg)	ND	1.59	ND	ND	ND	1.59	1.59
	標準偏差		0.25				0.25	0.37
	存在割合* (%)		100				100	

*フッ酸分解全量に対する百分率

ND 検出限界以下

第6表 下水汚泥を14回連用した畑地土壌の層位別一般成分および重金属濃度

区	1回あたり汚泥施用量 kg/ m ²	層位 cm	pH (H ₂ O)	全窒素	全炭素	交換性石灰	有効態リン酸	硝酸塩・硫酸塩分解重金属			
				T-N	T-C	CaO	P ₂ O ₅	Ni	Cu	Zn	Cd
			g/100g		mg/100g		mg/kg				
対照区	0	0-15	6.3	0.09	1.0	326	65	29.8	101	115	0.32
		15-30	6.5	0.08	1.0	328	37	26.1	107	93	0.29
少量区	0.5	0-15	6.8	0.12	1.4	498	86	31.9	109	143	0.33
		15-30	7.2	0.08	0.9	428	44	26.9	107	100	0.25
中量区	1.0	0-15	7.5	0.14	1.5	611	107	32.9	114	165	0.42
		15-30	7.6	0.08	1.0	529	49	26.5	108	102	0.26
多量区	2.0	0-15	7.9	0.17	1.8	965	101	34.8	118	208	0.47
		15-30	7.9	0.08	0.9	623	61	26.3	102	109	0.24
LSD 5%		0-15	0.7	0.07	0.5	202	ns	1.5	18	28	0.07
		15-30	0.6	ns	ns	214	ns	ns	ns	ns	ns



第2図 汚泥施用に伴う土壤 pH および交換性石灰含量の経時変化

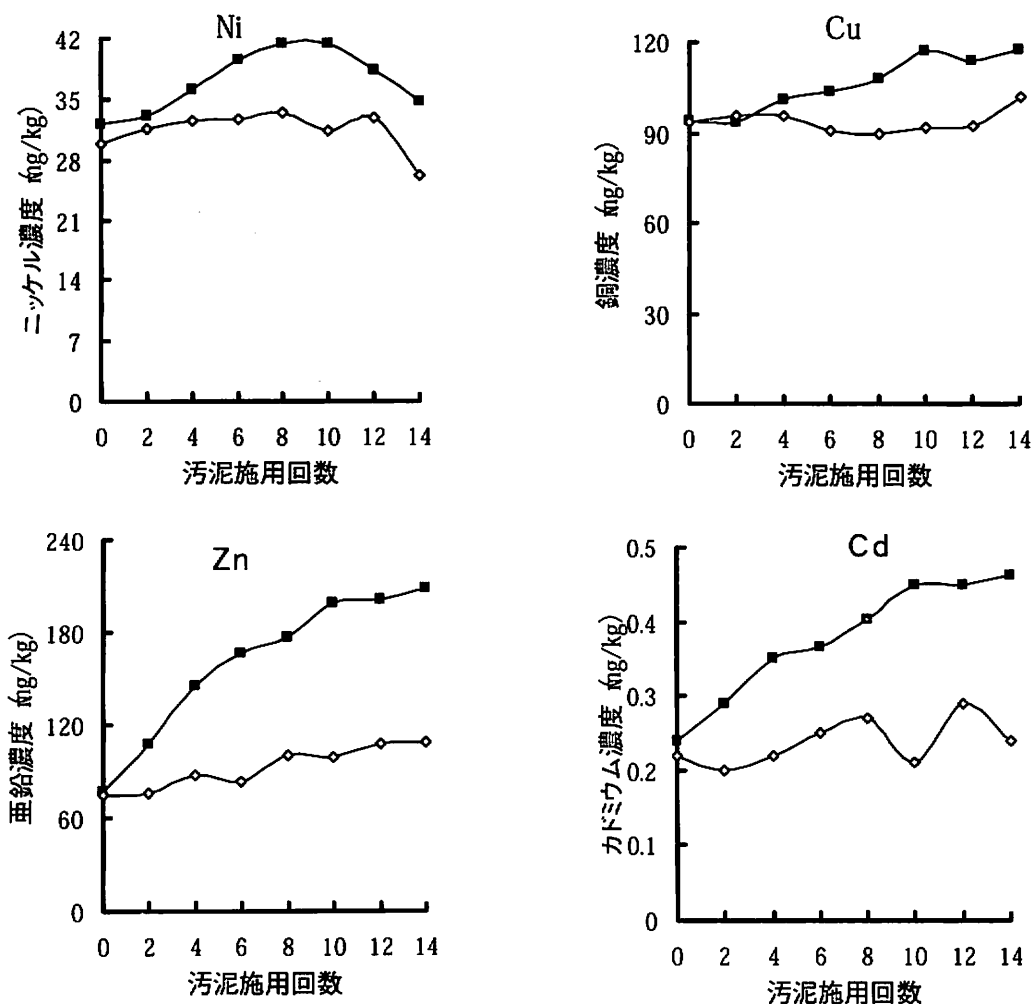
—□— 無施用 —●— 少量区 —▲— 中量区 —×— 多量区

(4) 作物の収量，重金属濃度および重金属吸収量

各処理区におけるハウレンソウおよびキャベツの乾物収量の7カ年間の平均値を第7表に示した。ハウレンソウの乾物収量は，汚泥を少量施用した区において無施用区よりも増加したが，汚泥施用量が多くなると無施用区との差異がなくなった。キャベツの乾物収量は汚泥施用量が多い区ほど無施用区に比べて増加した。

11作目のハウレンソウおよび12作目のキャベツの，可食部における重金属濃度を第8表に示した。ハウレンソウおよびキャベツの重金属濃度は，汚泥を施用することにより銅以外の各元素濃度が低下した。とくにニッケルおよびカドミウム濃度は汚泥

多量区において著しく低下した。また必須元素の一つであるマンガン濃度も汚泥多量区において著しく低下した。第4図に， m^2 あたりの作物による地上部への重金属吸収量の1作目から14作目までの積算値(ニッケル吸収量のみ12作目までの積算値)を示した。作物による積算重金属吸収量は，ニッケル，銅，亜鉛，カドミウムのうちの銅を除く3元素で，汚泥施用区における値が無施用区よりも試験開始直後から常に低い値で推移した。とくにカドミウムの吸収量の汚泥施用区における低下の程度は著しく，14作目までの吸収量の積算値で比べると，汚泥多量区のカドミウム吸収量は，無施用区の30%程度であった。



第3図 汚泥多量区の層位別重金属濃度(過塩素酸分解総量)の経時変化

■ 作土層 ○ 次層

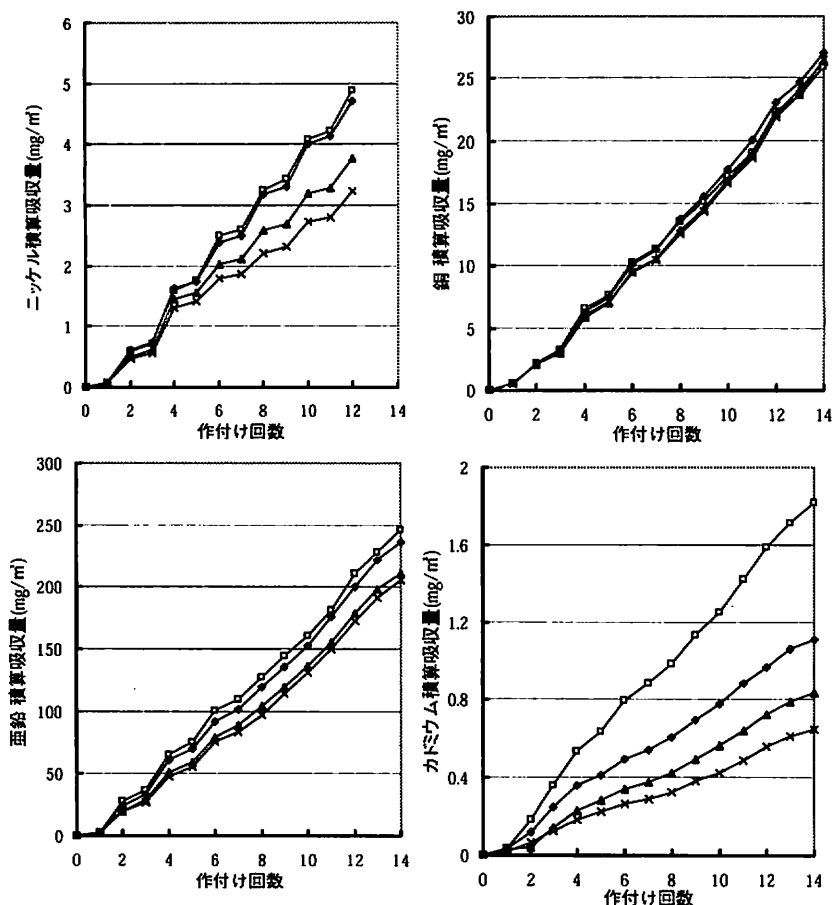
第7表 ホウレンソウおよびキャベツの乾物収量

(7カ年の各処理区平均値)

区	1回あたり汚泥施用量 kg/m ²	g/m ²		
		ホウレンソウ	キャベツ地上部全体	キャベツ結球部
対照区	0	98	681	387
少量区	0.5	107	715	407
中量区	1.0	104	732	414
多量区	2.0	101	754	425
LSD 5%		5.32	19.2	12.6

第8表 ホウレンソウ(11作目)およびキャベツ(12作目)の重金属濃度

区	1 回あたり汚泥施用量 kg/m ²	ホウレンソウ					キャベツ				
		マンガン	ニッケル	銅	亜鉛	カドミウム	マンガン	ニッケル	銅	亜鉛	カドミウム
対照区	0	76.4	1.11	15.5	165	1.36	38.6	0.71	3.53	31.8	0.18
少量区	0.5	34.7	0.87	15.5	153	0.72	17.4	0.60	3.15	25.3	0.09
中量区	1.0	21.0	0.60	16.6	147	0.62	15.9	0.49	3.15	23.0	0.08
多量区	2.0	16.9	0.59	16.5	155	0.53	14.7	0.44	3.31	23.1	0.07
LSD 5%		14.9	0.41	ns	11	0.16	4.7	0.16	ns	5.7	0.02



第4図 汚泥連用土壌で栽培したホウレンソウおよびキャベツによる重金属積算吸収量

—□— 無施用 —●— 少量区 —▲— 中量区 —×— 多量区

(5) 汚泥連用後の作土に蓄積した重金属の形態

供試土壌(試験前)および汚泥を14回連用後の作土層(0-15cm)における存在形態別重金属濃度を第5図に示した。

ア ニッケルの形態

前述のように土壌中のニッケル濃度は、

過塩素酸分解による総量が汚泥施用によりわずかに上昇していたが、土壌中のニッケルを形態別に見ると、Fe-Mn 酸化物態および炭酸塩態の濃度が、汚泥施用量の増加に伴い上昇した。また鉍物態のニッケル濃度が、汚泥多量区において上昇していた。交換態のニッケル濃度は検出限界以下の低濃

度であった。

イ 銅の形態

銅は炭酸塩態，Fe-Mn 酸化物態，および有機結合態の濃度が汚泥施用量の多い区で高まった。他の金属とは異なり，交換態の銅濃度もわずかに上昇した。

ウ 亜鉛の形態

Fe-Mn 酸化物態および炭酸塩態の亜鉛濃度が，汚泥施用量の増加に伴い明らかに上昇した。有機結合態の亜鉛濃度も汚泥多量区においてわずかに上昇した。交換態の亜鉛濃度は汚泥の施用により逆に減少した。汚泥施用前は鉍物態の亜鉛がこの土壌における亜鉛の主要な存在形態であったが，汚泥を通算 28 kg/m² 施用することにより Fe-Mn 酸化物態の濃度が鉍物態の濃度を上回り，最も存在割合の高い形態となった。また汚泥無施用区においても，Fe-Mn 酸化物態および炭酸塩態の亜鉛濃度が，14 回作付け後には，試験前に比べて上昇していた。

エ カドミウムの形態

カドミウムは汚泥施用量が多い区ほど，炭酸塩態，Fe-Mn 酸化物態の濃度が上昇し，交換態の濃度は逆に減少した。Fe-Mn 酸化物態のカドミウム濃度は汚泥無施用区でも試験前に比べ上昇した。有機結合態のカドミウム濃度は，汚泥施用区と無施用区との間にほとんど差異がなかった。鉍物態のカドミウム濃度はいずれの区においても検出限界以下の低濃度であった。

(6) 汚泥連用により土壌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

第 6 図に 1 作あたり汚泥 2 kg/m² を，14 作連用することにより作土層に持ち込まれた重金属の，1 作目から 14 作目までの積算負荷量の理論値と土壌への蓄積量実測値を形態別に示した。ここで汚泥により作土層へ持ち込まれた重金属の積算負荷量の理論値は，1 作目から 14 作目までに供試し

た汚泥中の形態別重金属含有量 (mg/kg) に，汚泥施用量 2 kg/m² を乗じて，汚泥を毎作 2 kg/m² 施用したときに 1 m² の作土層に投入された重金属の形態別重量 (mg/m²) を求め，それを 1 m² あたりの作土の重量すなわち，作土深 (0.15 m) × 面積 (1 m²) × 仮比重 (1.04) = 156 kg/m² で除して，単位を mg/kg として表した。ただし土壌の仮比重 (=1.04) および作土の厚さ (=0.15 m) は，汚泥の連用開始時から終了時まで常に一定で，かつ汚泥により土壌に持ち込まれた重金属が，すべて作土層にとどまったと仮定して積算した。また作土に蓄積した重金属の形態別積算量の実測値は，試験前の供試土壌における各形態の濃度を基準 (0 mg/kg) としたときの，各年次における濃度をもって示した。

ア ニッケル

第 6 図によれば，汚泥由来のニッケルは炭酸塩態として最も多く土壌に持ち込まれた。次いで Fe-Mn 酸化物態，交換態，鉍物態および有機態の順で負荷された。これに対して土壌中に実際に蓄積したニッケルの形態は，連用当初は Fe-Mn 酸化物態が主であり，特に汚泥連用回数 8 回目までの同形態の増加量が多かった。しかしそれ以降は，この形態の濃度上昇は頭打ちとなった。汚泥からの持ち込み量が最も多かった炭酸塩態のニッケルは，汚泥施用回数 4 回目までは，土壌中への蓄積が見られたが，それ以降の蓄積は横這いとなった。これらに代わって 8 作目以降からは，鉍物態のニッケルの蓄積が見られた。

イ 銅

銅は主に交換態および有機態として汚泥から土壌に持ち込まれた。しかし土壌に蓄積した形態は全期間を通じ Fe-Mn 酸化物態が主であった。汚泥連用回数 8 回目以降は有機態の濃度も上昇した。汚泥からの持ち込み量が最も多かった交換態の銅の蓄積は僅かであった。炭酸塩態の銅も土壌中で増

加したが、汚泥による持ち込み量に比べるとその増加量は少なかった。

ウ 亜鉛

亜鉛は主に炭酸塩態として、次いで Fe-Mn 酸化物態、交換態として汚泥から土壌に持ち込まれたが、土壌中で実際に増加した形態は、ニッケルや銅の場合と同様に Fe-Mn 酸化物態が主であった。汚泥連用回数 8 回目までの、この形態の土壌中への蓄積量は、汚泥による持ち込み量を上回っていた。しかし他の金属の場合と同様に、汚泥連用回数 8 回目以降の Fe-Mn 酸化物態の蓄積量は、それ以前に比べ頭打ちとなった。炭酸塩態亜鉛の蓄積量は、Fe-Mn 酸化物態に次いで多かったが、汚泥による持ち込み量に比べると少なく、かつ汚泥連用回数 8 回目以降、これも他の金属と同様に増加程度が頭打ちとなった。交換態としての亜鉛の持ち込みも見られたが、土壌の交換態亜鉛濃度は汚泥の施用により試験前の濃度よりも逆に減少した。

エ カドミウム

カドミウムは汚泥中の存在形態が炭酸塩態のみであるため、全量が炭酸塩態として土壌に持ち込まれた。かつ全期間を通じて、汚泥中の濃度に大きな変動がなかったため、土壌への累積負荷量はほぼ直線となった。しかし実際に土壌中で濃度が増加した形態を見ると、汚泥連用開始当初は炭酸塩態としての蓄積が著しいが、汚泥施用回数が増すにつれて、この形態の重金属の蓄積が漸減し、8 作目以降はこの形態の蓄積は見られなくなった。一方 Fe-Mn 酸化物態のカドミウムは全期間を通じて蓄積が見られた。この形態は汚泥から直接負荷されてはいないので、汚泥により土壌に持ち込まれたカドミウムは、土壌中で炭酸塩態から Fe-Mn 酸化物態に形態変化して蓄積していると思われる。土壌の交換態カドミウムは、汚泥施用開始と同時に濃度が低下し、その

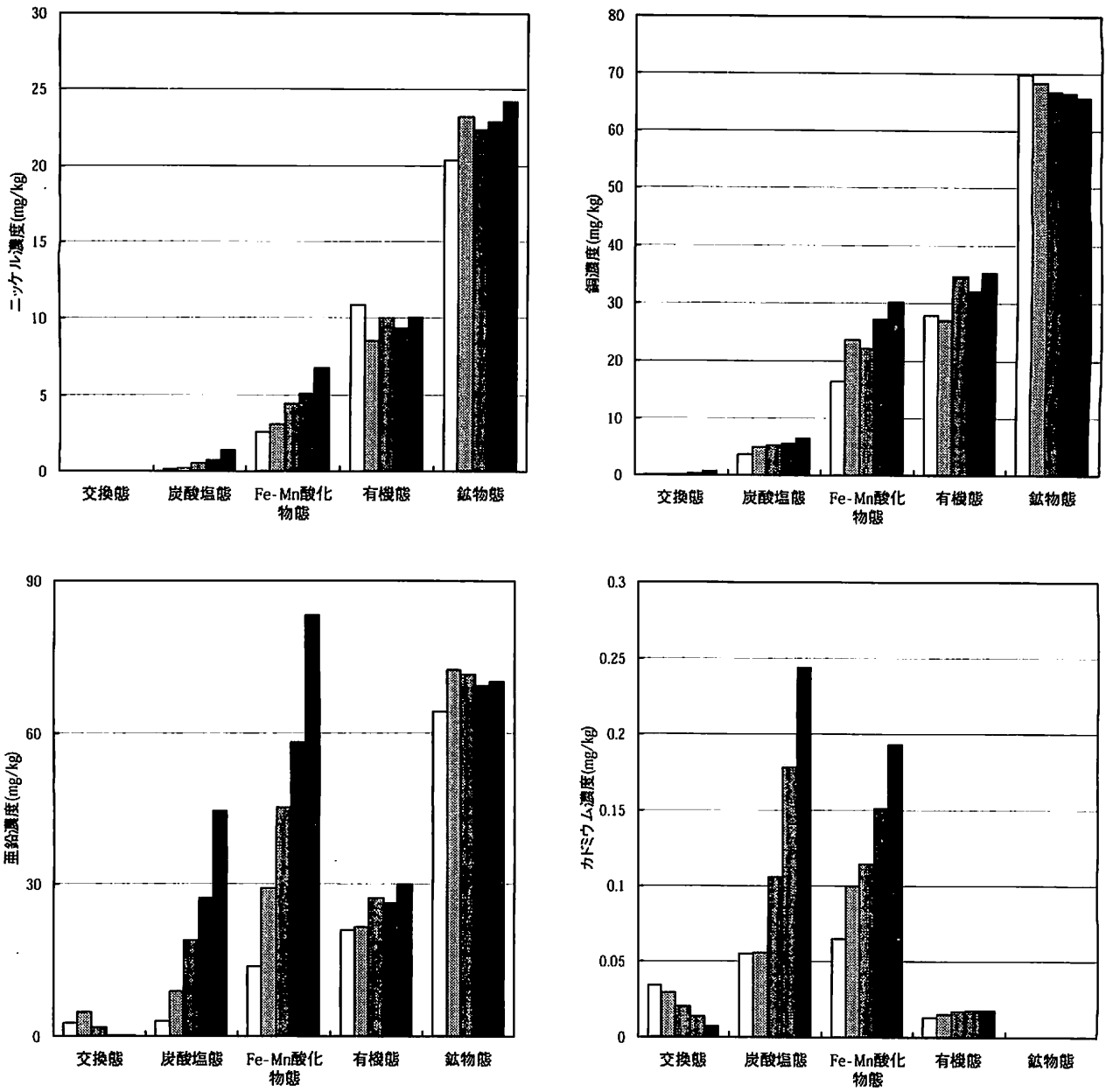
後は一定レベルを保った。有機結合態のカドミウム濃度は全期間増減が見られなかった。

4. 考察

(1) 汚泥中の重金属の形態

本報に供試した汚泥中の重金属の形態を既報と比較すると、本報と同様の石灰と塩化第二鉄または水酸化アルミニウムを凝集剤とする汚泥を供試し、本報と同じ Tessier ら (1979) の方法を用いて分析した Elliot ら (1990) の結果に比べると、本報の汚泥における結果は、どの重金属も交換態や炭酸塩態としての存在割合が高く、難溶性の形態、とくに鉱物態としての存在割合が低かった。石灰系汚泥を、本報とは異なる Stover ら (1976) の方法を用いて分析した、鎌田ら (1981) や山口ら (1986) の結果では、分析法に違いはあるものの、本報の汚泥と同様に、難溶性の形態の存在割合は低かった。

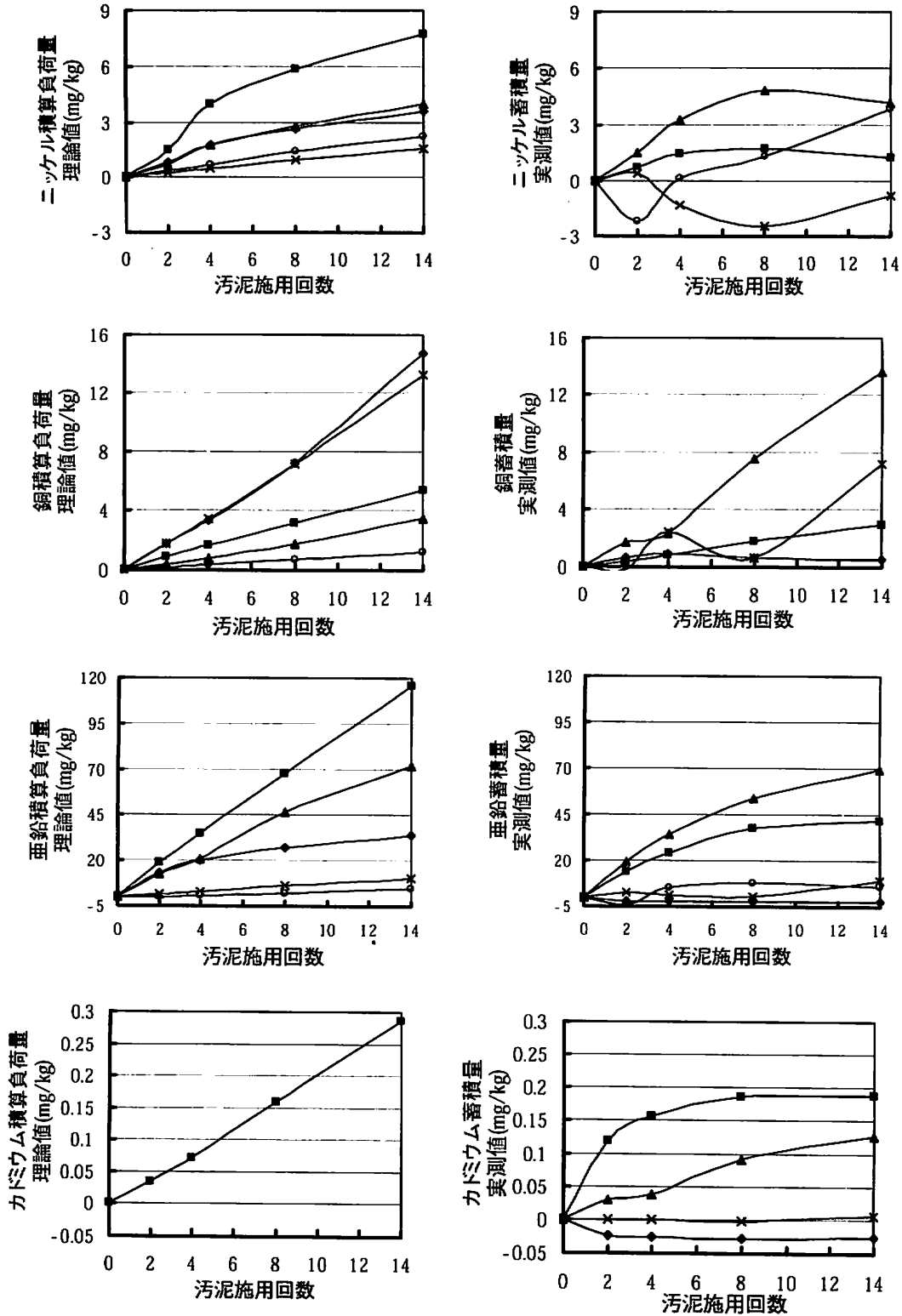
汚泥中の重金属の存在形態に影響する要因として、流入水の水質、処理場の運転条件、発生した汚泥の消化またはコンポスト化の程度などが考えられる。まず流入水の影響を考えると、下水処理場には生活排水のみが流入する分流式と、側溝に集水された雨水や河川水が混入する合流式の 2 つの処理方式がある。合流式下水処理場産の汚泥には、土壌の粒子が混入するので、難溶性の Fe-Mn 酸化物態や鉱物態の重金属の存在割合が高くなると考えられる。本報および鎌田ら (1981)、山口ら (1986) の供試汚泥は、生活排水のみを処理した分流式下水処理場産の汚泥である。このために難溶性の形態の重金属の存在割合が低かったと思われる。これに対して Elliot ら (1990) の供試汚泥は河川水を浄水処理した汚泥であるため、難溶性の形態の存在割合が高かったと考えられる。



第5図 石灰系下水汚泥を14回連用後の作土(0-15cm)の形態別重金属濃度

積算汚泥施用量

□ 試験前 ▨ 0 kg/m² ▩ 7 kg/m² ■ 14 kg/m² ■ 28 kg/m²



第6図 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理論値と実測値の比較
 (1回あたり汚泥施用量2kg/m²)

◆ 交換態 ■ 炭酸塩態 ▲ Fe-Mn 態 ✕ 有機態 ○ 鉍物態

また、鎌田ら(1981)によれば生汚泥は嫌気的な消化が進むと、交換態のニッケル、銅、亜鉛の割合が減少し、代わって炭酸塩態の各金属の割合が増加する。また渡辺(1986)によれば、好気的なコンポスト化は有機態の割合を減少させ、交換態の割合を増加させると述べている。すなわち汚泥の重金属は嫌気的な条件では溶解性が低下する方向に、好気的な条件ではその逆の方向に形態変化する。本報の供試汚泥は、ばっ気槽から引き抜かれた余剰汚泥を凝集沈殿後、ただちにフィルタープレスで脱水したものである。それを1週間ほど野積みにして試験に供している。好気的な発酵は進んでも、嫌気的な条件には遭遇していない。このことも、供試汚泥の重金属の存在形態が比較的可溶性の高いものであったことの一因と思われる。

(2) 土壌の化学性および重金属濃度の変化

石灰系汚泥の連用は土壌の化学性の中でもとくに pH に及ぼす影響が著しかった。汚泥連用開始当初の作土層の pH 上昇は急峻で、かつ1回あたりの汚泥施用量が多い区ほど高い pH に到達した。ところが汚泥施用回数4回目以降は、いずれの区でも pH 上昇が頭打ちとなり、そのとき到達している pH は、1回あたりの汚泥施用量の違いにより異なるものの、いずれの区でも一定のレベルにとどまった。既報(日本土壤肥料学会 1989)における他県の事例もこれと同様であり、石灰系汚泥を連用した場合、その施用量を問わず、一定の施用回数を経過すると、そのときに到達している pH 以上には上昇し難くなる傾向があった。

重金属類ではとくに亜鉛およびカドミウムの作土層における濃度が、汚泥の連用により上昇した。汚泥により土壌に持ち込まれたこれらの重金属は、一部は次層にまで及んだが、多くは作土層にとどまった。汚泥を施用した区ではその施用量に関わりな

く、土壌の亜鉛濃度が環境庁の管理基準である 120 mg/kg を越えた。次層においても亜鉛濃度は上昇したが、その程度は作土における濃度上昇に比べると、かなり少なかった。

汚泥無施用区においても土壌の銅、亜鉛およびカドミウム濃度が、キャベツおよびハウレンソウの合計14回にわたる作付けの後には、試験前の供試土壌のレベルに比べて上昇し、またこれらの濃度上昇は次層にまで及んでいた。とくに無施用区の次層における銅およびカドミウムの濃度は、汚泥区の次層よりもむしろ高くなっていた。ほ場での汚泥連用試験において、Gotoら(1997)および Berti・Jacobs(1998)はいずれも、汚泥施用区に隣接した無施用区における重金属濃度の水平分布を調査し、区の境界付近の濃度が高く、中央付近が最も低くなることから、汚泥由来の重金属が耕耘やうね立てによって、隣接する汚泥施用区から無施用区に、土壌と共に水平に移動すると報告している。Yingming・Corey(1993)も汚泥連用ほ場の重金属は、垂直方向よりもむしろ水平方向に容易に移動すると報告している。本章で無施用区の重金属濃度が試験開始前に比べて高まったのも、作物の作付けの際の耕耘や土寄せ等の肥培管理作業により、重金属を含む土壌が汚泥施用区から隣接する無施用区へと移動したことが主因と思われる。汚泥施用区から無施用区へ水平方向に移動した重金属は、無施用区では汚泥施用区よりも pH が低いため、重金属が移動し易く、さらに次層にまで移動したものである。

(3) 作物への影響

汚泥多量区の11作目以降のハウレンソウに、葉脈間の黄化症状(写真1)が発生した。この黄化は比較的若い葉から発生が始まり、やがて全身に広がったこと、葉脈間が鈍く黄化したことなどの症状の特徴か

ら、マンガン欠乏によると診断した。第 8 表に示す汚泥多量区のホウレンソウのマンガン濃度は、ホウレンソウが欠乏症状を示すとされるレベル(高橋 1980)に近く、作物のマンガン濃度からもマンガン欠乏が黄化の原因と推定した。



写真1 汚泥連用区ホウレンソウに発生した黄化症

(上段:無施用, 下段:汚泥 20Mg/ha × 11 回施用)

石灰系汚泥の連用により、土壌 pH が上昇して可給態マンガン濃度が低下したこと(堀口 1984)が、欠乏症発生の原因と考えられた。マンガンの他には、ニッケル、亜鉛、およびカドミウムの濃度も汚泥多量区のホウレンソウおよびキャベツで低下した。これも土壌 pH 上昇が原因である。

石灰系汚泥の連用による土壌 pH の上昇は、上述の様な必須元素欠乏症発生の原因となる他に、高 pH、高石灰の土壌条件そのものが、直接作物に影響を及ぼす。この

場合 pH 上昇や過剰な石灰に対する作物の反応は、作物の種類により異なる。杉山(1966)によれば、ホウレンソウは pH6.91、石灰飽和度 125 %を越えると収量低下が起こる。これに対してキャベツは pH7.63、石灰飽和度 200 %になるまで増収を続けると報告されている。本報においても、ホウレンソウの乾物収量は、汚泥を少量施用した区において無施用区よりも増加したが、汚泥施用量が多くなると無施用区との収量差が見られなくなった。これに対してキャベツの乾物収量は、汚泥施用量が多い区ほど増加した。石灰系汚泥の施用は窒素やリン酸を中心とする土壌の肥沃度を高め、キャベツのように汚泥施用量が多いほど増収する作物もあるが、同時に土壌 pH も極度に上昇するため、汚泥施用量が必要以上に多いと、ホウレンソウのように必須元素の欠乏症や収量の低下が起こる作物もある。石灰系汚泥の連用は土壌 pH の面から作物に与える影響が大きく、重金属のみならず pH に関しても、正常な作物栽培のための基準設定が必要であることが明らかになった。

(4) 土壌に蓄積する重金属の形態と可給性および移動性

有機物や粘土鉱物により成り立っている自然土壌は、種々のメカニズムにより重金属を吸着固定する性質を持っている(飯村 1979, Evans 1989)。飯村(1979)は土壌が重金属を吸着固定するメカニズムとして、次の 4 種の反応を挙げている。①粘土および有機物表面におけるイオン交換反応、②粘土鉱物、とくに鉄やアルミニウム、マンガンなどの加水酸化物への吸着、共沈、吸蔵(鉄等の加水酸化物の内部に重金属が沈殿固定された状態を、飯村は“吸蔵(Occlusion)”と呼び、表面への吸着と区別した)、③有機物(水溶性除く)との錯体形成、④難溶性化合物の生成(主に CO_3^{2-} , S^{2-} , OH^- との

結合)。これらのうち、①は静電引力による吸着であり、他の陽イオンによって交換可能な、結合力の弱い吸着であるのに対して、②から④の吸着は共有結合や配位結合などの化学結合による強固な吸着である。また、①から④の吸着反応にはいずれも pH 依存性があり、土壌 pH が高いほど重金属は②から④のメカニズムにより、より強固に土壌に吸着される。一方で土壌溶液中の重金属イオンや、土壌に静電的に交換吸着された①の重金属イオンは、pH 上昇に伴い②から④のより強固な結合に移行するため、土壌 pH の上昇に伴い①の濃度は低下する。石灰系汚泥の連用後は土壌 pH が上昇する(第 6 表)ため、石灰系汚泥連用後に土壌に蓄積した重金属の形態は、重金属の種類を問わず、Fe-Mn 酸化物態、および炭酸塩態が主であった(第 5 図)。これらの形態は作物への可給性や下層土への移動性が少なく、汚泥により持ち込まれた重金属は主に作土層にとどまり、第 6 表に示したように作土層の重金属濃度、特に亜鉛やカドミウムの濃度が次層に比べて著しく高まったものと思われる。一方で作物吸収と関連の深い交換態の重金属濃度は、銅を除いて汚泥施用量の増加に伴い逆に減少したため、作土層中の重金属の総量は増加したにもかかわらず、作物による重金属吸収量や作物中の重金属濃度は、第 4 図および第 8 表に示したように、銅以外の元素で逆に減少したものと思われる。なおこの試験では交換態のニッケル濃度が検出限界以下の低濃度であったが、作物のニッケル吸収量が亜鉛やカドミウムの場合と同様に、汚泥の施用により低下していることから、おそらく土壌の交換態のニッケル濃度も、汚泥施用により減少しているものと思われる。

土壌の銅濃度だけは、汚泥多量区において交換態の濃度増加が第 5 図で見られた。また作物による銅吸収も他の元素と異なり

汚泥区で低下しなかった。この理由として銅の有機物との親和性の高さを挙げることができる。すなわち汚泥由来の有機物と銅とが安定した有機錯体を形成し、それが有機物の分解に伴い可溶化し、交換態銅(実際には水溶性錯体)として抽出される銅濃度が、汚泥多量区で増加したと考えられる。第 5 表でも供試汚泥中の銅は有機態として存在している割合が他の重金属より多かった。一般に重金属と有機配位子との結合の安定性は、配位子の種類を問わず Irving-Williams の序列 (Irving・Williams 1948) に従い、調査した 4 元素の中では $Cu > Ni > Zn > Cd$ の順である。銅は重金属の中でも有機物との親和性が最も高い元素として知られている (Adriano 2001)。銅は汚泥固形物を構成する有機物に強く吸着されるであろう。しかし有機物と銅とはその結合自体は安定でも、有機物が分解される過程で、低分子の水溶性有機物となれば、有機錯体として銅が可溶化する。これに加えて汚泥中での銅は、交換態としての存在割合も他の元素に比べて多かった(第 5 表)。この銅も実際には汚泥の pH から考えて、交換態または水溶性の銅イオンではなく、可溶性有機錯体として存在したと考えられる。この銅が汚泥施用土壌でそのまま作土に残存し、交換態銅として抽出されたことも考えられる。

(5) 重金属の形態別積算量の理論値と実測値

汚泥から土壌に持ち込まれる重金属の形態は、ニッケル、亜鉛およびカドミウムでは炭酸塩態が、銅では交換態および有機態が主であったが、土壌中に実際に蓄積する形態を見ると、いずれの元素においても交換態、炭酸塩態、有機態としての土壌への蓄積量の実測値は、汚泥から土壌に持ち込まれた理論値よりも少なく、一方で Fe-Mn 酸化物態の実測値は、亜鉛の汚泥施用 14

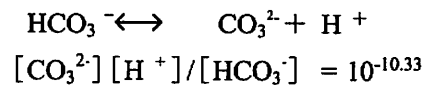
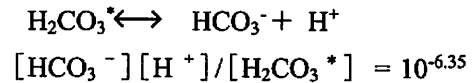
回目における値が理論値とほぼ同じであった他は、どの元素も理論値より常に多かった。すなわちどの重金属もその形態が、Fe-Mn 酸化物態に比較的速やかに形態変化して蓄積することが明らかになった。汚泥施用回数を重ね、土壌 pH が高まった条件では、汚泥由来の交換態重金属は、pH の高い土壌に強く吸着されて、容易には交換溶出されなくなり、交換態としての土壌中の重金属濃度の上昇が見られなくなったのであろう。また汚泥由来の有機態重金属は、重金属を吸着している有機物が土壌中で分解されれば吸着基を失い、有機態として蓄積する土壌中の重金属濃度の上昇も見られなくなったのであろう。これに対して汚泥由来の炭酸塩態と Fe-Mn 酸化物態重金属は、pH の高い土壌中では、共に安定的に存在可能と思われる。しかし、本実験の結果では汚泥から土壌に持ち込まれた重金属は、主に Fe-Mn 酸化物態に変化して土壌に蓄積した。すなわち汚泥由来の炭酸塩態重金属も、交換態および有機態と同様に、土壌中では安定的に存在し得なかったことになる。

ここで汚泥施用による土壌への影響が最も著しかった亜鉛について、汚泥中の亜鉛の主要な存在形態である炭酸塩態亜鉛の溶解度と、pH の関係を考えてみる。汚泥中の炭酸塩態亜鉛の実際の化学種が、すべて炭酸亜鉛 (ZnCO_3) であると仮定すると、この炭酸亜鉛の汚泥中または汚泥施用土壌中の溶解度は、汚泥または汚泥施用土壌の気相の二酸化炭素分圧 (PCO_2) と水相の pH により規定される (Novozamsky · Beek 1980)。この場合の亜鉛イオン濃度と pH および二酸化炭素分圧との関係式は次のように導くことができる。

二酸化炭素は水に溶解すると、 CO_2 または水和して H_2CO_3^* の形で存在するが、その合計濃度を $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ で表すと

$$-\log[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 1.46 - \log\text{PCO}_2 \quad (1)$$

の関係がある。 H_2CO_3^* は次の 2 段階の解離反応により解離し



この解離定数を用いて次の (2) および (3) の式が得られる。

$$\log[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} + \log\text{PCO}_2 - 7.81 \quad (2)$$

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = 2\text{pH} + \log\text{PCO}_2 - 18.14 \quad (3)$$

次に炭酸亜鉛の溶解度積として次の値を用い

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10.78} \quad (4)$$

(4) に (3) 式を代入して $[\text{Zn}^{2+}]$ について解くと

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = -2\text{pH} - \log\text{PCO}_2 + 7.36 \quad (5)$$

という式が得られる。ここで汚泥および土壌の気相の二酸化炭素分圧が、大気中と同じ 0.3 hPa ($= 0.3 \times 10^{-3}\text{atm}$) であると仮定すると

$$\log\text{PCO}_2 = \log(0.3 \times 10^{-3}) = -3.52$$

なので、(5) 式が

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = -2\text{pH} + 10.88 \quad (6)$$

となり、亜鉛の溶解度 $[Zn^{2+}]$ と pH と間の、簡単な関係式が得られる。ただしこれは、純粋な $ZnCO_3-CO_2-H_2O$ 系における関係式である。

亜鉛の原子量は $Zn = 65$ で、供試汚泥の炭酸塩態亜鉛濃度は 647 mg/kg なので、この汚泥乾物 1 kg は約 0.01 mol の炭酸塩態亜鉛を含有することになる。供試汚泥の $pH = 10.4$ を (6) 式に代入すると $[Zn^{2+}] = 10^{-10}$ 程度であり、汚泥中の炭酸塩態亜鉛がすべて炭酸亜鉛だと仮定すると、 0.01 mol の炭酸亜鉛は、汚泥中 (水分 64%) では殆ど溶解せず、炭酸亜鉛のまま安定的に存在すると考えられる。ここで、この汚泥を汚泥多量区の 1 回あたりの汚泥施用量である 2 kg/m^2 施用した場合を考えると、 1 m^2 あたりの作土 15 cm までの水分含量を仮に 50 リットル とすると、土壤の水分に対する汚泥由来炭酸亜鉛の濃度は

$$0.02 \text{ mol}/50 \text{ l} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

となる。これだけの濃度の亜鉛が溶解する pH を求めると、(6) 式から

$$pH = |10.88 - \log(4 \times 10^{-4})| \div 2 = 7.14$$

土壤の pH が 7.14 までは、汚泥多量区における汚泥由来の炭酸亜鉛は、すべて土壤中の水分に溶解可能である。これが土壤 pH8 になると (6) 式から

$$[Zn^{2+}] = 0.76 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

となり、炭酸亜鉛の溶解度は汚泥多量区における 1 回あたり投入量 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の 0.2% 程度に一挙に低下する。このように土壤 pH7 程度までは、汚泥により土壤に持ち込まれた炭酸亜鉛は、土壤中では不安定であり、一旦は溶解する。ただし亜鉛が炭酸塩から解放されても、土壤には亜鉛を吸着する他の吸着基が存在し、土壤による亜鉛の特異吸着が起こるため、亜鉛は土壤に直ちに再吸着される。この場合、汚泥施用土壤中では炭酸塩態亜鉛として定量される亜鉛の実際

の形態は、特異吸着態が主となる。この吸着態亜鉛が、後述する吸着から吸蔵への過程を経て、土壤に Fe-Mn 酸化物吸蔵態として蓄積したと考えられる。これが土壤 pH8 まで上昇すると、上記の計算では汚泥由来の炭酸亜鉛は炭酸亜鉛のままに土壤に残留することが予想される。しかし本報の結果は、pH が 8 まで達した汚泥施用 8 回目以降に、炭酸塩態亜鉛濃度はむしろ増加が見られなくなった。同時に、Fe-Mn 酸化物態亜鉛濃度の上昇も停滞した。第 6 図では炭酸塩態亜鉛の実測値は理論値よりも常に低かった。汚泥由来の炭酸塩態亜鉛は、土壤中では安定的に存在し得なかったことになる。汚泥由来の炭酸塩態亜鉛は、炭酸塩から一旦解放され、土壤に再び特異吸着され、Fe-Mn 酸化物に吸蔵されるという、吸着-吸蔵の経過をたどるほうが、亜鉛が土壤に滞留しやすく、炭酸塩のままに存在するほうが、亜鉛は土壤に滞留しにくくなるという結果が示された。

Evans (1989) によると、重金属が土壤に吸着固定化される過程は大きく 2 段階に分かれ、土壤に持ち込まれた重金属は、第一段階として粘土鉱物や有機物表面への吸着が直ちに起こり、次いで第二段階として、沈殿反応により粘土鉱物内部に重金属が固定され、重金属を含有する新たな二次鉱物が生成されるとしている。山本 (1984) はアロフェンに銅または亜鉛を吸着させた後、常温常圧で約 200 日間培養すると、これらの重金属は直ちに土壤に吸着されるが、時間の経過とともに pH4.5 塩化バリウム溶液 (吸着態重金属の抽出剤) や、ジエチレントリアミン 5 酢酸溶液 (キレート剤) では抽出されない重金属の割合が増加することを観察した。このことから、これらの重金属はアロフェン表面に直ちに吸着された状態から、時間の経過とともに粘土鉱物の構造中に取り込まれ、容易には抽出されない形態

へと変化すると述べている。Bruemmer ら (1988) は、ゲータイト (FeOOH) によるニッケル、亜鉛、カドミウムの吸着強度は、温度上昇と時間の経過 (42 日間) により増大し、またその増大の程度はイオン半径の小さい $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd}$ の順であることから、重金属は①ゲータイト表面に吸着され、②表面から内部へ向かって固相内を拡散し、③ゲータイト内部に固定されると述べている。また McBride (1980) はカルサイト (CaCO_3) によるカドミウム固定において、Cd はカルサイト表面に一旦速やかに吸着された後、イオン半径の近似した Ca と徐々に置換し、 CdCO_3 の沈殿を生成すると述べている。これらの報告は、粘土鉱物表面に吸着された状態の重金属は、時間の経過と共に構造内部に固定され、より安定した形態の重金属に変化する傾向があることを示している。

本報に供試した石灰系汚泥は、脱水工程において乾物の 6% に相当する塩化第二鉄が投入されている。汚泥の $\text{pH} (=10.4)$ から考えると、鉄のほとんどは水酸化第二鉄の形で汚泥固形物中に残存する。この鉄も汚泥施用土壌における重金属の形態変化に重要な影響を及ぼしたと思われる。Bell ら (1991) は、汚泥または塩化カドミウムを 2 年間施用し、同程度に Cd 汚染された土壌の 8 年後における重金属の形態を調べ、汚泥区は塩化カドミウム区よりも、鉄酸化物態カドミウム濃度が高く、汚泥に含まれる鉄がカドミウムを固定すると述べている。Tessier ら (1979) は鉄酸化物を重金属の "Scavenger" と表現し、重金属をただちに吸着し、やがては吸蔵する物質としての鉄の重要性を指摘している。本報の結果では、Fe-Mn 酸化物態は、どの元素についても、土壌への蓄積量の実測値が理論値を上回った唯一の形態である。交換態および炭酸塩態として汚泥から土壌に持ち込まれた重金属が、上述の吸着から吸蔵への移行過程を

経て、汚泥施用土壌中で鉄酸化物の内部に固定されたと考えられる。汚泥により持ち込まれた重金属が他形態、とくに交換態および炭酸塩態から Fe-Mn 酸化物態に比較的速やかに形態変化して蓄積する様相が伺えた。なお本報に用いた重金属の形態別分析法では、Fe-Mn 酸化物に「吸蔵」された重金属が第三フラクション (Fe-Mn 酸化物態) に抽出され、酸化物表面に「吸着」された重金属は、第二フラクション (炭酸塩態) に抽出される (Tessier ら 1979)。

元素の種類別に見ると、ニッケルについては炭酸塩態が汚泥から負荷された主要な形態であったが、土壌の炭酸塩態の増加は負荷量に満たず、汚泥施用 8 回目までは Fe-Mn 酸化物態が負荷量を上回る増加量を示した。炭酸塩態のニッケルが Fe-Mn 酸化物態に形態変化したと考えられる。8 回目以降は汚泥による負荷量を上回る鉱物態の増加も見られた。Fe-Mn 酸化物態は土壌中でのニッケルの主要な蓄積形態ではあるが、さらに抽出されにくい安定した形態である鉱物態にも、ニッケルがある程度移行したと考えることができる。

銅は 8 回目以降有機態の蓄積が見られたが、その蓄積量は汚泥による負荷量の半分程度であった。分析操作上は第四フラクションの有機態重金属は、Fe-Mn 酸化物態の次のステップで抽出される形態であり、抽出試薬に対する化学的な安定性は、Fe-Mn 酸化物態よりも有機態のほうが優る。有機物の表面に吸着された重金属は、第二フラクションまたは第三フラクションですでに抽出されており、第四フラクションで抽出される有機態重金属は、有機物内部に取り込まれた、より安定した形態の有機態重金属と考えられる。しかし有機物は土壌中で微生物による分解作用を受ける。その過程で重金属が有機物の表面に現れたり、可溶性錯体として溶出し、安定性が失われる可

能性は大きい。第6図で有機態の土壌への蓄積が見られた元素は銅のみであるが、その蓄積量は汚泥による有機態銅負荷量の半分程度であった。有機物の分解過程で錯体として溶出した銅は、下層に溶脱したか、他の形態として再吸着されたかいずれかの行方をとっていると考えられる。有機錯体がどの程度の速度で溶脱するのか、あるいは土壌固相に再吸着されるのか、本試験のデータのみからでは判然とせず、今後解明を要する問題である。しかし銅においてもFe-Mn酸化物態が汚泥施用後の土壌中の主要な蓄積形態であり、汚泥からの同形態の直接の負荷量は僅かなので、主に交換態もしくは有機態から形態変化したことになる。溶出した有機錯体もある程度は土壌固相に再吸着され、主にFe-Mn酸化物態に変化して存在したと考えるのが妥当である。

亜鉛はFe-Mn酸化物態が土壌に蓄積した主要な形態ではあるが、同形態の実測値が理論値を上回ったのは汚泥施用8回目までであり、14回目には実測値が理論値と一致した。亜鉛は他の形態からFe-Mn酸化物態に形態変化して蓄積する度合いが、他の元素よりも少なかった。汚泥から負荷された亜鉛の主要な形態は炭酸塩態であったが、汚泥施用14回目における炭酸塩態としての蓄積量は、同形態の負荷量の3分の1程度であった。炭酸塩態亜鉛は土壌中で、前述の吸着から吸蔵の過程を経て、Fe-Mn酸化物態亜鉛に変化すると思われるが、本試験の結果では、Fe-Mn酸化物態の蓄積量の増加は、炭酸塩態の蓄積量の減少には満たなかった。炭酸塩態亜鉛が、何らかの形で系外に流出したことになる。

カドミウムは濃度が薄いため実験誤差、とくに原子吸光分析における誤差が影響したと思われる。汚泥施用8回目までの負荷量と蓄積量のバランスが悪かった。しかし傾向としては、汚泥中の唯一の形態である炭

酸塩態として負荷されたカドミウムが、土壌中ではFe-Mn酸化物態に変化して蓄積する様相が伺えた。

(6) 重金属濃度上昇のプラトー現象

7カ年の試験に供した汚泥の形態別重金属濃度には大きな変動がなかったため、土壌への持ち込み量の理論値は、ほぼ直線的に増加していたにもかかわらず、土壌に実際に蓄積する重金属は、主要な形態である炭酸塩態およびFe-Mn酸化物態の増加量が、4～8作目以降からは頭打ちとなることが明らかになった。

これまでの汚泥連用試験においても、土壌に蓄積する重金属類は施用した汚泥や土壌の種類を問わず、連用を開始した当初の濃度上昇に比べて、数年目以降の上昇傾向が頭打ちになり、やがて一定レベルに収れんすることが報告されている(日本土壌肥料学会 1989,1994)。これらの中で、高分子系汚泥を連用した場合に見られるプラトー現象は、汚泥の連用により土壌に持ち込まれた有機物中の窒素の無機化と、硝酸化成による土壌pHの低下により、重金属が可溶化し下層への溶脱が促進されるためと説明できるが(日本土壌肥料学会 1989)、石灰系汚泥を連用した場合は土壌pHがアルカリ性化し、土壌の重金属吸着力は高まり、また通常は多くの重金属類が水酸化物として沈殿するpH領域となるため(暮目 1985)、重金属イオン(M^{2+})としての溶脱はきわめて起こりにくくなる。このような場合に生じるプラトー現象に、上記の説明を直接あてはめることはできない。

本報において土壌の重金属濃度の上昇が頭打ちとなった第一の理由として、同じ2価の陽イオンであるカルシウムと重金属との競合が挙げられる。石灰を多量に含む汚泥の連用によって、汚泥を施用し続けてもpHの上昇が停止した状態では、土壌のCEC

を上回る過剰なカルシウムが存在し、重金属の土壌への吸着が妨げられ、重金属濃度の上昇程度が頭打ちになることが考えられる。重金属の土壌への吸着や沈殿が、カルシウムにより阻害される実験例はこれまでも報告されている。Christensen (1984) は砂壤土を用いたカドミウムの吸着実験で、バルク溶液へ 1 ~ 10 mmol の Ca^{2+} を混在させることにより、カドミウムの吸着量が 3 分の 1 に減じたと報告している。Cowan ら (1991) はカルシウムを含む 4 種のアルカリ土類金属 (Ca, Mg, Sr, Ba) の中で、カルシウムのみが鉄酸化物への亜鉛吸着を妨害したと述べている。Zasoki・Bureau (1988) はマンガン酸化物の特異吸着部位へのカドミウムおよび亜鉛の吸着が、カルシウムにより妨害されたと述べている。また山本 (1984) はアロフェンへの銅および亜鉛の吸着が、10 ~ 100 mmol のナトリウムまたはカルシウムの存在により減少し、とくにカルシウムの存在で亜鉛の吸着が減少することを報告している。このように重金属を特異吸着すると考えられている粘土鉱物においても、カルシウムの存在で重金属の吸着が妨害される。元素の種類別にカルシウムとの競合の程度を比較すると、銅はカルシウムを基準とした土壌への選択吸着性が最も高い元素である (和田 1981)。換言すればカルシウムとの吸着に対する競合を受けにくい元素である。第 4 図において、銅は他の元素に比べてプラトー化の程度が弱かった。これは他の元素に比べ銅はカルシウムとの競合を受けにくかったためと考えた。

ニッケル、亜鉛およびカドミウムでは、Fe-Mn 酸化物態と呼称した塩酸ヒドロキシルアミン可溶性分画、および炭酸塩態と呼称した pH5 酢酸アンモニウム可溶性分画の双方がプラトー化した。このうち過剰なカルシウムが直接影響を及ぼしたのは吸着態

を含む炭酸塩態重金属の濃度上昇に対してであろう。Fe-Mn 酸化物態の重金属は酸化物内部に吸蔵されており、吸着に対して競合するカルシウムの影響は間接的である。しかし重金属が酸化物内部に吸蔵されるためには、まず予め酸化物表面に吸着される必要がある、この意味では Fe-Mn 酸化物態としての重金属の沈殿にもカルシウムは影響を及ぼしている。

石灰系汚泥施用土壌で重金属濃度がプラトー化した第二の理由として、可溶性有機錯体としての重金属の溶脱が考えられる。汚泥連用により土壌に加わる有機物量が多く、かつ土壌 pH が高い条件では、土壌に加えられた重金属がアルカリ条件で可溶性となる有機物と複合体を形成して溶脱する可能性がある。重金属と有機物とは安定した錯体を形成する。このため、有機物を施用した土壌の重金属の可溶性が、有機物の可溶性や分解性の難易に係っている例がこれまでも報告されている。土壌中における分解しにくい不溶性の有機物の存在は、重金属を安定な移動しにくい形態に変える (Shuman 1999)。逆に水溶性の有機物の存在 (Bloomfield ら 1976, Holm ら 1996) や、時間の経過による有機物の分解 (Hooda・Alloway 1994, Almas ら 1999) は、土壌中の重金属を水溶性の形態に変化させる。石灰系汚泥施用土壌においても、重金属の移動性に有機物が重要な役割を担っていると考えられる。Brown ら (1997) は、いずれも石灰処理した生汚泥、消化汚泥および汚泥コンポストを多量に施用した高 pH の条件では、易分解性の生汚泥施用区において、下層土の重金属濃度が最も上昇することから、汚泥中の有機物の分解性の難易が、重金属の溶脱に関係していると指摘している。Sposito ら (1976) は下水汚泥と土壌との混合物から抽出したフルボ酸が、銅、鉄および亜鉛と安定な複合体を形成すると述べている。ま

た Tan ら (1971) は、下水汚泥から抽出したフルボ酸は、より低分子のものが、より高い pH 条件で亜鉛との安定した複合体を形成するとしている。これらの例はいずれも、アルカリ条件での重金属の可溶化と下層土への移動に対する、汚泥由来の低分子有機物の重要性を示唆する。

第 6 図で炭酸塩態や Fe-Mn 酸化物態のニッケルおよび亜鉛、ならびに炭酸塩態のカドミウム濃度の増加量の実測値は、4 作目以降から頭打ちとなり始めており、これは第 2 図に示した土壌 pH の経時変化と類似している。このことから、これらの形態の濃度上昇が頭打ちになった理由として、pH 上昇の停滞を挙げることも出来る。これまでも述べたように、重金属は土壌 pH が高いほど土壌との親和性が高まる。しかし本報では、第 2 図において汚泥多量区の土壌 pH は停滞したとはいえ 8 付近にまで上昇しており、これは汚泥により負荷された重金属を、土壌が保持するには十分な pH であろう。pH 上昇の停滞だけで重金属濃度上昇の停滞を説明することはできないと考えた。pH6 ~ 7 程度の神奈川県内の農耕地土壌の中には、本報の汚泥多量連用区における濃度の数倍程度の重金属濃度を示す土壌も存在する (岡本ら 1989)。本試験の供試土壌も、重金属を更に吸着できる筈である。アロフェンおよびゲータイトによる銅および亜鉛吸着に及ぼす pH 上昇の影響を調べた山本 (1984) のデータでは、バルク溶液の pH が 6.0 および 6.5 の時に、これらの粘土鉱物は銅および亜鉛を 2500 mg/kg 吸着した。これは本報の汚泥多量区土壌の重金属濃度の 10 倍以上である。様々な重金属吸着能を示す粘土鉱物や有機物の混合体である土壌は、本来高濃度の重金属を保持し得る。土壌 pH が十分に高い石灰系汚泥連用土壌は、上述のような可溶性有機物の存在に伴う、特有のメカニズムによるプラ

トー現象が発現していると考えらるべきである。

また本報の結果では、汚泥施用後の土壌中の炭酸塩態および Fe-Mn 酸化物態亜鉛濃度の上昇は、pH が低い汚泥連用 4 回目までが大きく、pH が 8 まで上昇し、溶解度積から考えて炭酸亜鉛が安定する、連用 8 回目以降に停滞した。このことは汚泥由来の炭酸塩態亜鉛は、炭酸塩から解放され、土壌中で吸着-吸蔵の経過をたどるほうが、土壌に滞留しやすく、pH が高く炭酸塩のまま存在するほうが、土壌に滞留しにくくなるということを示している。汚泥由来の炭酸塩態亜鉛が、土壌中で炭酸塩のまま流亡している可能性も示唆される。ここで考えられるのは、土壌 pH が高いことによりコロイドの分散性が高まることによる、炭酸塩態亜鉛のコロイド状態での移動である。供試土壌のような砂壤土質の灰色低地土で、コロイドの移動性がどの程度なのか、データに基づいてはおらず、この場合はあくまでも推定であるが、このような形態の重金属の移動は、これまでに報告例がない。重金属塩類のコロイド状態での移動性について、基礎的なデータを今後の研究により集積させる必要がある。

なお第 3 図において、過塩素酸分解による土壌のニッケル濃度が、汚泥連用 10 作目以降に、停滞どころかむしろ減少した。その理由として、前述のようにニッケルが有機錯体として溶脱することに加え、過塩素酸分解法では抽出し得ない、フッ酸分解でのみ抽出し得る、極めて安定した形態に、時間の経過と共に移行したことが考えられる。過塩素酸分解法は総重金属濃度を測定するための、環境省告示の公定法ではあるが、ケイ酸塩の結晶格子の内部に取り込まれた重金属までは抽出されない (渋谷 1978)。一方、本報の第 5 フラクション・鉱物態の分析で用いたフッ酸分解法では、

ケイ素が 4 フッ化ケイ素として揮散され、ケイ酸塩が破壊されるため、結晶格子内部に取り込まれた重金属まで抽出される(山崎 1986)。第 6 図において、ニッケルは汚泥連用 8 回目以降に鉍物態の濃度増加が観察されている。第 3 図の過塩素酸分解総ニッケル濃度の減少と、収支は合わないものの時期的にはほぼ呼応する。このような、過塩素酸分解では抽出されない、極めて安定した形態に時間の経過と共に移行したことが、第 3 図における 10 作目以降のニッケル濃度低下の一因と考えた。

以上のように、石灰系汚泥の連用回数が増加すると、有機物の蓄積とその分解により、過剰な石灰と吸着基を競合した重金属の、低分子有機物複合体としての下層への移動が促進されることで、石灰系汚泥連用土壤に特有のメカニズムのプラトー現象が発現すると考えた。また炭酸塩態亜鉛の直接的な流亡の可能性も考えられた。そのような機構で溶出した重金属がどの程度の深さまで到達するのか、また溶脱・流亡する重金属の正確な化学種の同定については、今後さらに検討を要する課題である。第 6 表に示したように、汚泥多量施用区の次層における各種重金属の濃度上昇は少ない。また、作物による重金属の吸収量も少ないことから、作土層(0-15 cm)に保持しきれなくなった重金属は次層(15-30 cm)を通過して、さらにキャベツやホウレンソウの根群が到達する 50-100 cm の層(岩間 1986, 香川 1991)をも速やかに通過して、深層へと溶脱している可能性もある。アルカリ条件で可溶性となる重金属の化学種は、移動性の非常に高い形態であるかもしれない。石灰系下水汚泥を多量に連用することにより、作土層の重金属濃度の上昇がプラトー化した場合に、汚泥由来の重金属は深層の土壤や、ひいては地下水をも汚染する可能性があることを意味する。

このように石灰系下水汚泥の施用により、土壤に持ち込まれた重金属は、多くは作土層に留まるものの、汚泥の多量連用を続けることにより、その主要な蓄積形態である炭酸塩態や Fe-Mn 酸化物態として作土層に滞留可能な量が、土壤の pH 上昇の停滞に連動しながら停滞して、重金属濃度の上昇程度が頭打ちとなる、いわゆるプラトー現象が生じることが明らかになった。そして作土層に保持されなくなった重金属の一部は、下層へと移動する可能性が示唆された。しかし、アルカリ条件で溶脱・流亡する重金属の、土壤溶液中での存在形態や到達する深度について、今後さらに詳細に検討する必要がある。この場合、汚泥由来の可溶性有機物が、土壤中の重金属の移動性に重要な役割を担っている可能性が本章において示唆された。しかし本章では、土壤中の可溶性有機錯体に関するデータまでは示されていない。今後の汚泥農業利用研究において、汚泥連用土壤における可溶性有機錯体の存在量とその移動性については、さらに詳細な検討を行う必要がある。高速液体クロマトグラフィーと、ICP 質量分析装置を組み合わせた、重金属の高感度ハイブリッド分析技術の近年における急速な進歩は、この分野の研究の発展に、今後大きく寄与すると思われる。

第3章 石灰系下水汚泥連用中止後の土壌 pH 低下に伴う重金属類の存在形態、移動性および可給性の変化

1. はじめに

前章で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主要な存在形態が、重金属の種類を問わず Fe-Mn 酸化物吸蔵態および炭酸塩態であり、移動性や可給性の大きい交換態の重金属濃度は逆に減少することを明らかにした。このため石灰系汚泥の施用により、主に作土層の重金属濃度が上昇した。施用回数の増加に伴い作土の濃度増加は減衰し、一部は下層土への移行も考えられたが、重金属の多くは作土層に滞留した。また作物への吸収移行性も高くないことを述べた。

汚泥連用土壌の重金属の可給性や移動性に、土壌 pH が重要な役割を果たすことは、従来から数多く報告されている。Heckman ら(1987)は嫌気消化汚泥を 100 Mg/ha 施用して 9 年経過した、pH 6.4 および 5.8 のほ場でダイズを栽培し、茎の亜鉛およびカドミウム濃度を測定したところ、pH 6.4 では亜鉛 59 mg/kg、カドミウム 1.75 mg/kg であったが、pH 5.8 では 84 mg/kg および 2.54 mg/kg に上昇したと報告している。Smith (1994)は下水汚泥を 80 年以上連用し、その後 12 年間汚泥施用を中止した土壌を供試し、その土壌に石灰を種々の割合で処理して、pH 4.2 から 7.0 までの土壌を準備し、ライ麦を栽培したところ、茎葉中のニッケル、亜鉛および銅濃度と土壌 pH は直線回帰を示し、pH 上昇に伴い作物の重金属濃度が低下し、また亜鉛およびニッケルに比べて銅は、回帰直線の傾きが小さい、すなわち pH の影響を受けにくかったと報告している。Krebs ら(1998)は嫌気消化汚泥を 9

年間連用し、その後 7 年間汚泥施用を中止したほ場に、石灰を 3000 kg/ha 施用し pH を上昇させたところ、土壌の交換態亜鉛およびカドミウム濃度は、無処理に比べて 10 分の 1 程度に低下したと報告している。これらの報告はいずれも、下水汚泥連用土壌における重金属の可給性や可溶性に、土壌 pH が重要な役割を果たしていることを示している。本論文の前章においても、供試した汚泥に大量に含まれていた石灰の影響により、土壌 pH が上昇し、同時に重金属の可給性や移動性が低下したことを報告した。

現在、我が国では高分子系凝集剤を利用する下水処理場が主流となりつつある。これは脱水時に石灰を SS の 15 % 程度添加する石灰系汚泥が、固形物減容化の点から非効率のためである。本論文の汚泥連用試験を開始した 1980 年代初期までは、全国で約半数の下水処理場が石灰系であったが、現在は 2 割以下である(日本下水道協会調べ)。しかし、汚泥の緑農地利用を考えると、重金属の可給性や移動性の低さから、石灰系下水汚泥の利用価値は大きい。重金属に対する安全性への配慮から、海外ではコンポスト化の過程で石灰を添加した、Alkaline-Stabilized Bio-solid も商品化され普及している(Logan・Burnham 1995, Logan ら 1996, Luo ら 1997)。重金属の可給性や移動性が高分子系に比べて低い(農林水産技術会議事務局 1989, 日本土壌肥料学会 1989)ことから、農用地には石灰系汚泥の利用を進めるべきである。しかし、降水量が多く自然条件下で土壌 pH が酸性に傾きやすいわが国においては、石灰系汚泥といえども重金属に対する安全性とその限界について、あらかじめ十分検討する必要がある。すなわち汚泥の施用を中止し、かつその後の施肥の影響等により土壌 pH が低下した場合に、土壌に蓄積した汚泥由来の重

金属類は、その土壌中での移動性や作物への可給性に变化を来す可能性がある。そこで本章では、石灰系汚泥を連用し重金属濃度と共に pH も上昇した、前章の汚泥連用試験ほ場の表層土壌を無底土管に充填し、窒素肥料として生理的酸性肥料である硫酸アンモニウムを施用し、前章と同じホウレンソウおよびキャベツを4カ年、8作に渡り栽培した。これにより汚泥の施用を中止し、かつ施肥の影響により土壌 pH が低下したときの重金属類の土壌中での存在形態の変化と、それに伴う重金属の下層への移動性および作物への可給性の変化について検討した。前述のように、汚泥連用土壌中の重金属の行動に及ぼす、土壌 pH の重要性を示す研究例は数多くあるが、汚泥連用土壌を用いて土壌 pH の変化に伴う重金属の存在形態の変化を調べた研究例はこれまでにない。本章では、得られた結果を基に、汚泥施用土壌の重金属の存在形態と可給性、移動性を考慮した、適切な汚泥施用量と土壌 pH の範囲を明らかにした。

なおこの試験の1作目から5作目までは、旧環境庁による再利用資源土壌還元影響調査事業の一環として、同庁の委託研究費により神奈川農総研において著者が実施した試験であり、その間の作物の生育や土壌および作物の重金属濃度に関するデータは、すでに事業報告として公表されている(日本土壌肥料学会 1989)。本章は重金属の形態変化と土壌中での移動性および作物への可給性の変化についてさらに検討を加えるため、著者が本県単独予算により8作目まで継続して試験を実施した結果を報告するものである。

2. 材料および方法

供試土壌は、前章の灰色低地土に石灰系下水汚泥を、1作当たり乾物換算で 0 kg/m^2 (無施用区)、 0.5 kg/m^2 (少量区)、 1.0 kg/m^2 (中

量区)、 2.0 kg/m^2 (多量区) 毎、7カ年で14回施用されている汚泥連用試験ほ場から、概ね 15 cm までの作土層を中型トラクターのフロントローダーにて剥ぎ取り、十分に攪拌した後、半年間静置したものを用いた。土壌の通算汚泥負荷量はそれぞれ 0 kg/m^2 、 7 kg/m^2 、 14 kg/m^2 、 28 kg/m^2 である。これらの土壌を、予めほ場に埋設した内径 45 cm 深さ 60 cm の素焼き製無底土管に均一に充填した(写真 2-4 および第7図)。土管に充填直後の供試土壌の代表的な化学性を第9表に示した。

汚泥連用土壌の pH 低下に伴う重金属の行動を解明するため、生理的酸性肥料である硫酸アンモニウムを、汚泥施用来歴の異なる土管内の土壌に対し、土管あたり N として毎作 15 g 作土層 ($0\text{-}15 \text{ cm}$) に混和し、春作にホウレンソウ、秋作にキャベツを4年間、延べ8回作付けした。また、対照区として硫酸アンモニウムよりも土壌 pH の低下程度が少ないと考えられる尿素を用い同様の栽培を行った。ホウレンソウは土管あたり50粒の催芽種子を播種し、播種後の株数の調整はとくに行わなかった。キャベツは播種後概ね25日経過した3~4葉展開苗を、土管あたり2株定植した。いずれの区もリン酸およびカリウムは、リン酸2水素カルシウム、および塩化カリウムを用いて、 P_2O_5 および K_2O として土管あたり 10 g 施用した。3要素の施用量を ha あたりに換算すると窒素、リン酸、カリはそれぞれ 940 、 620 、 620 kg/ha となる。6作目以降に硫安区では土壌 pH の低下が著しく、ホウレンソウの栽培に支障を来したため、また尿素区においても、とくに汚泥施用量の少ない区で pH が低下したため、7作目および8作目の作付け前に、硫安区は pH 5.3 を、尿素区は pH 6.8 を目標に、第10表に示した量の炭酸カルシウムを作土に混和した。この場合の炭酸カルシウムの施用量は

5 作目までの各試験区の石灰含量と pH との関係から算出した。試験は 1 区 3 連制で実施した。



写真2 土管の埋設



写真3 土壌の充填



写真4 キャベツの栽培

土管配置の平面図を第 8 図に示した。

各作物の作付け後に作物体および土壌中の重金属濃度を測定した。作物は刈り取った地上部を 105 °C で乾燥後粉碎したものを分析に供した。土壌は 0-15 cm までの表層と 15-30 cm までの次層の 2 層位に分けて採

取した。重金属等の分析方法は 2 章と同様に行った。また土壌 pH が変化したときの重金属の形態の変化を把握するため、4 作目のキャベツ栽培終了後の土壌について、2 章と同様の方法により、形態別の重金属濃度を測定した。

3. 結果

(1) 土壌 pH の変化と重金属存在形態の変化

汚泥連用土壌を土管に充填し、汚泥の施用を中止し、硫酸アンモニウムおよび尿素を施用しながらハウレンソウおよびキャベツを栽培した結果、表層土壌の pH は第 9 図に示す様に、硫安施用区では尿素施用区に比べ速やかに低下した。尿素施用区でも pH は低下したが、その低下の程度は硫安区に比べて緩慢で、かつ硫安区、尿素区とも汚泥施用量の多い土壌ほど pH の低下が少なかった。作付前および 4 作後の土管内の表層土壌の重金属の形態変化を第 10 図に示した。汚泥を 7 カ年間 14 回連用した土壌を土管に充填した後の、作付け前の土壌中の重金属の形態は、前章で述べたと同様に、汚泥施用量の増加とともに、いずれの重金属も炭酸塩態および鉄・マンガン酸化物吸蔵態の濃度が増加していた。その後、汚泥の施用を中止し、硫酸アンモニウムを施用して作物を栽培したところ、交換態の重金属濃度が、作付け前に比べて高まり、炭酸塩態の濃度が銅を除く元素で低下した。亜鉛は硫安施用区において、鉄・マンガン酸化物吸蔵態の濃度も低下した。尿素を施用した場合も、交換態の重金属濃度は作付け前よりも高まっていたが、硫安施用区に比べると増加量は少なく、かつ汚泥施用量が多い土壌ほど、交換態への形態変化量が少なかった。

(2) 表層および次層の重金属濃度の変化

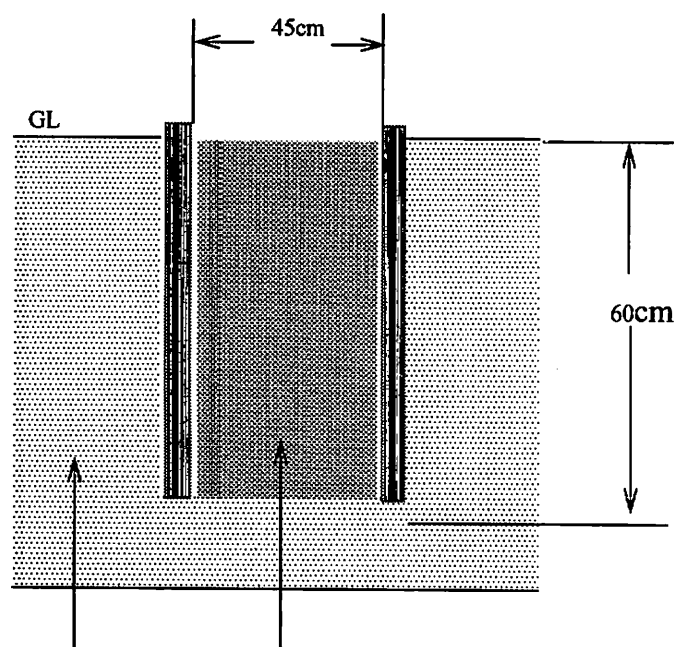
第 11 図に土管土壌の表層 (0-15 cm) およ

び次層(15-30 cm)における過塩素酸分解による総重金属濃度の、作付け前から8作後までの経時変化を示した。また第11表に同図データのLSD5%値を示した。尿素施用区ではどの重金属も表層と次層の間に、濃度差が見られなかった。これに対して、硫安施用区では銅を除く各重金属とも、表層よりも次層における濃度が高い傾向が見られた。

重金属の種類別の経時変化を見ると、ニッケルは6作目以前には、尿素施用、硫安施用のいずれの区においても、表層と次層の間の濃度差はほとんど見られなかった。変化が認められるようになったのは、硫安を施用した6作目以降であった。汚泥中量

および多量施用区で、表層よりも次層における濃度が高まった。しかし、汚泥少量および無施用土壌では、硫安施用によりpHの低下程度は大きかったにもかかわらず、表層と次層の濃度差は認められなかった。尿素施用区は6作目以降も変化がなかった。

亜鉛は硫安の施用によって、汚泥少量区では4作後から、中量区では6作後から、また多量区では8作後から、それぞれ次層の濃度が表層の濃度よりも高まった。一方、尿素施用区ではいずれの土壌においても、表層と次層の濃度差は見られなかった。カドミウムは分析値にやや変動があるものの、亜鉛とほぼ同様の傾向で推移した。



火山灰土壌(汚泥無施用) 汚泥連用土壌

第7図 試験ほ場への土管の埋設及び汚泥連用土壌充填法の模式図

第9表 土管に充填直後の汚泥連用土壌の化学性

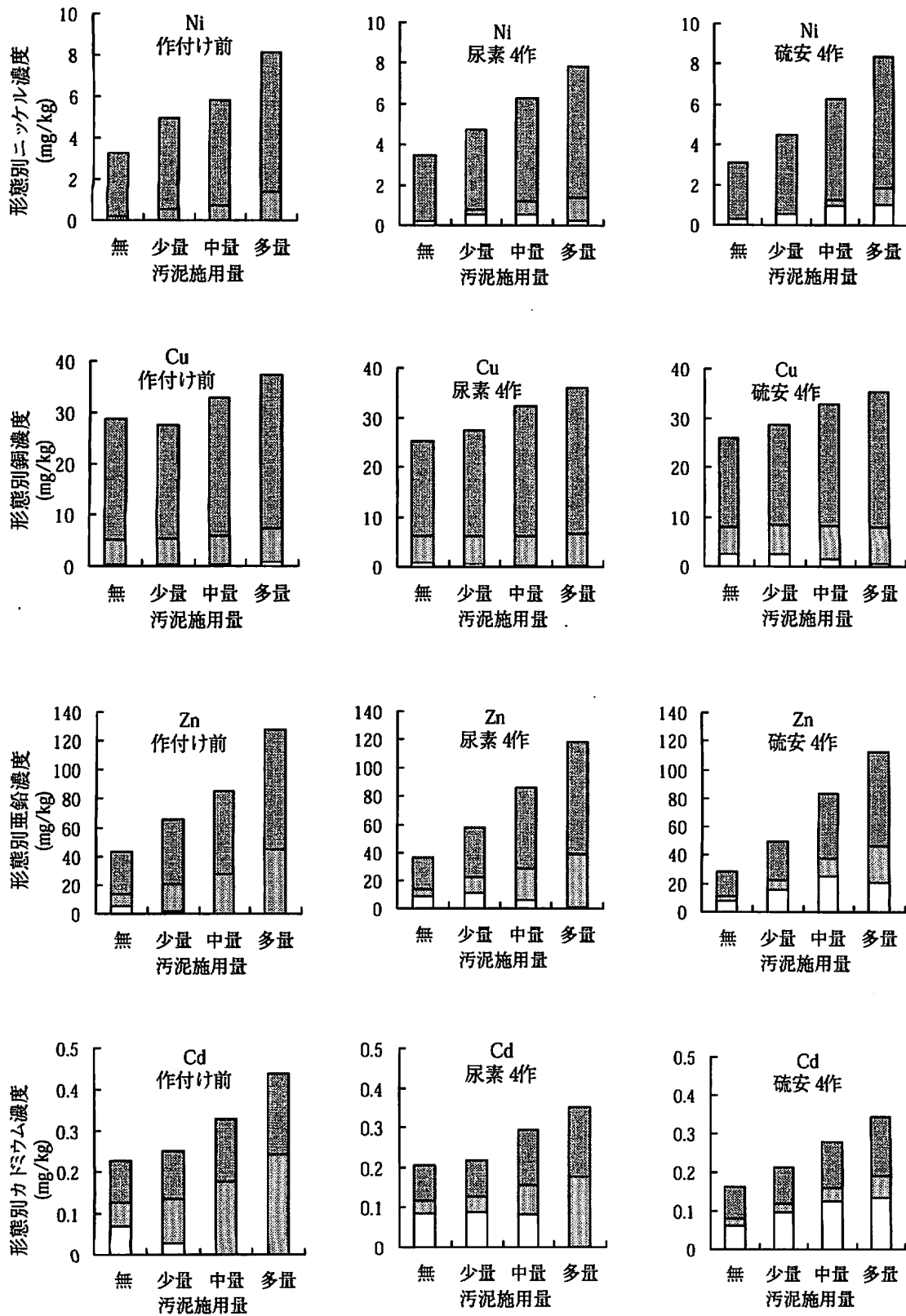
(重金属類の濃度は硝酸・過塩素酸分解による総量)

土 壌	通算汚泥施用量(乾物) (kg/m ²)	p H	交換性石灰 有効態リン酸		ニッケル	銅	亜鉛	カドミウム
			(mg/100g)					
汚泥無施用	0	6.3	326	64.6	29.8	80.6	92.2	0.31
汚泥少量	7	7.0	498	86.4	31.9	88.4	117.8	0.33
汚泥中量	14	7.3	611	107.2	32.9	94.6	136.2	0.36
汚泥多量	28	7.6	965	101.3	34.8	95.1	162.0	0.38

第10表 7作目及び8作目作付け前の炭酸カルシウム施用量

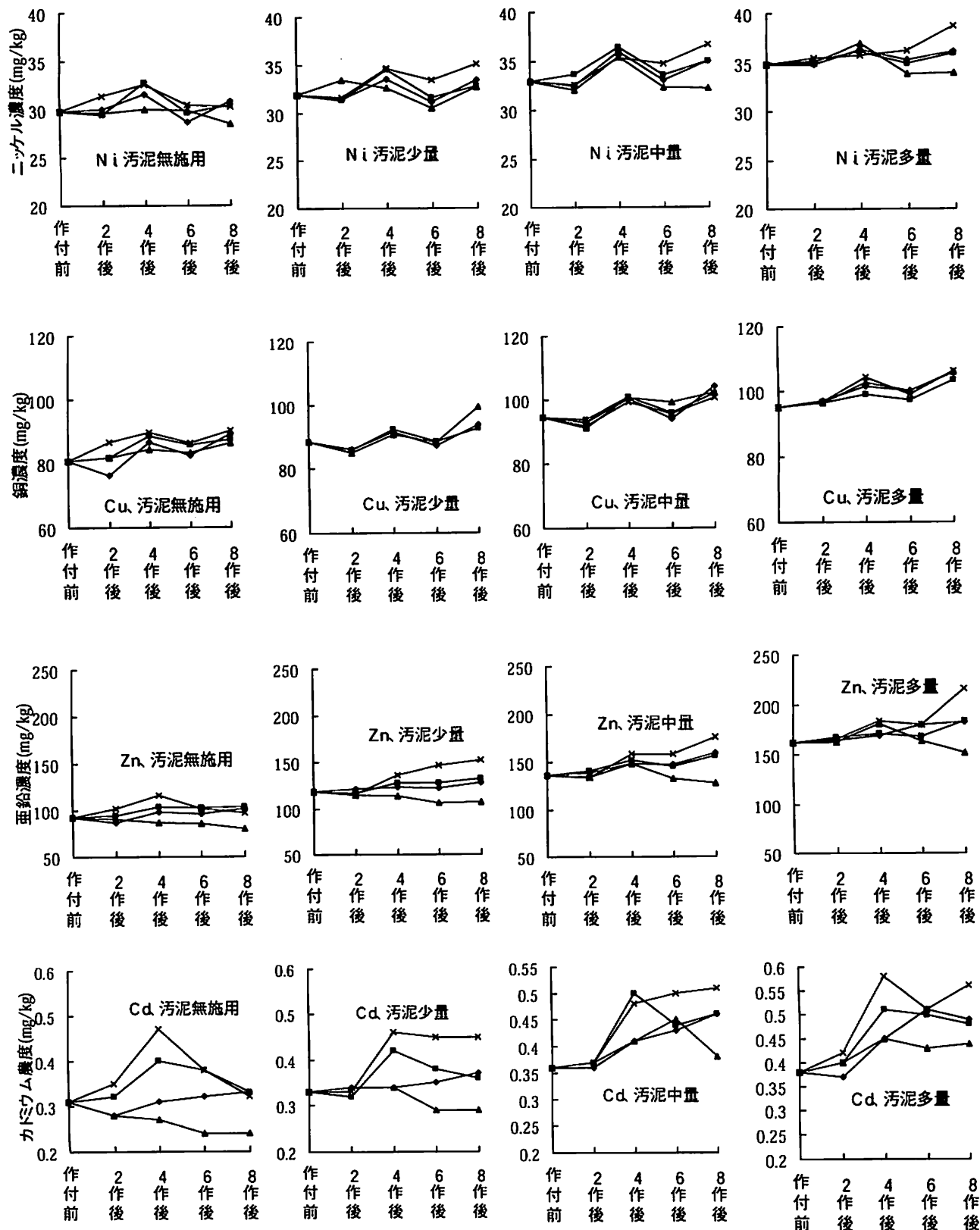
(土管あたり g, 括弧内は作土 1kg あたり g)

土 壌	施肥	7 作目前	8 作目前
汚泥無施用	尿素	120 (5.03)	10 (0.42)
〃	硫安	20 (0.84)	0
汚泥少量	尿素	90 (3.77)	10 (0.42)
〃	硫安	10 (0.42)	0
汚泥中量	尿素	50 (2.10)	10 (0.42)
〃	硫安	5 (0.21)	0
汚泥多量	尿素	20 (0.84)	10 (0.42)
〃	硫安	0	0



第10図 汚泥連用中止後4作目の土管内表層土壌の重金属の形態

□ 交換態 ▨ 炭酸塩態 ▩ Fe-Mn酸化物態



第11図 土管内土壌の層別重金属濃度の変化

● 尿素区表層 ■ 尿素区次層 ▲ 硫安区表層 × 硫安区次層

第11表 第11図のデータのLSD5%値

元素	汚泥施用量	4作後	6作後	8作後
Ni	無施用	ns	ns	ns
	少量区	ns	1.01	ns
	中量区	ns	ns	2.02
	多量区	ns	ns	1.05
Zn	無施用	10.3	7.6	16.0
	少量区	10.2	9.1	12.7
	中量区	ns	9.0	8.9
	多量区	ns	ns	21.6
Cd	無施用	0.026	0.096	0.060
	少量区	0.069	0.029	0.030
	中量区	0.037	ns	0.063
	多量区	0.099	ns	0.067

ns：毎作後の尿素区表層，同次層，硫安区表層，同次層の4土壤間の濃度差に，分散分析による有意性なし

(3) 作物の重金属吸収量の変化

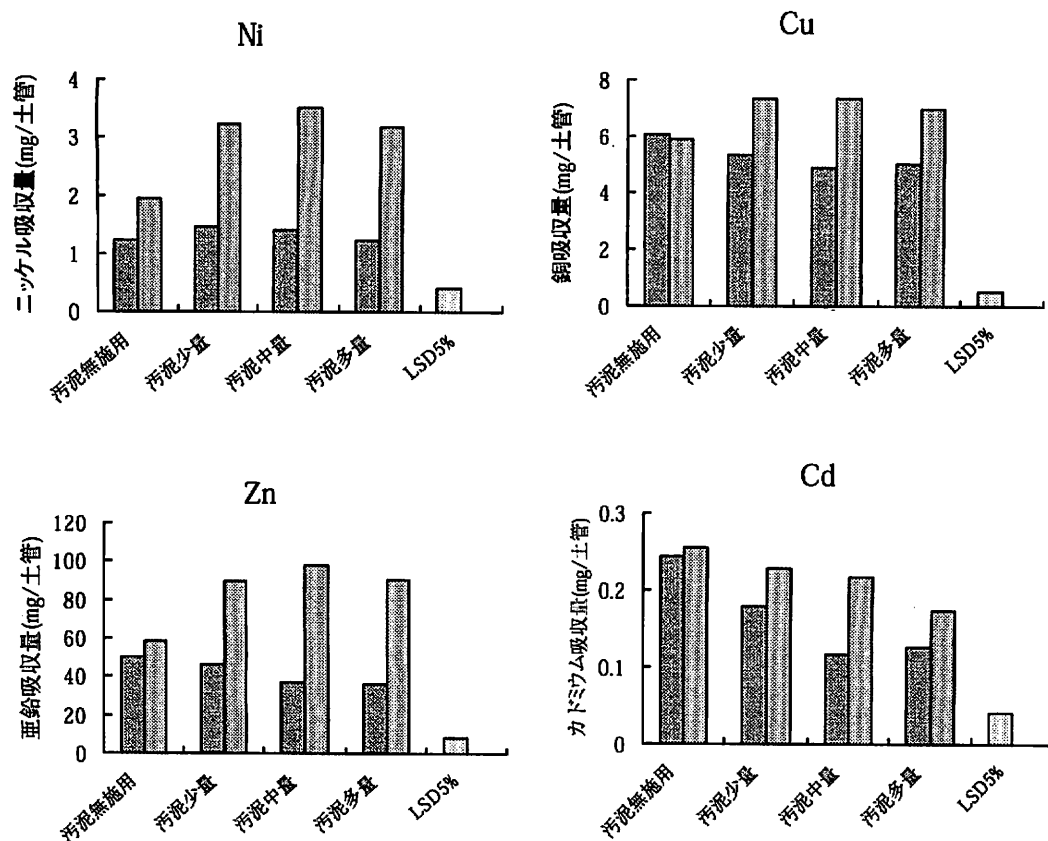
第12図に1作目ホウレンソウから8作目キャベツまでの作物による，重金属の積算吸収量を示した。硫安区と尿素区を比較すると，いずれの重金属も硫安施用区が尿素施用区に比べて吸収量が多かった。とくにニッケルと亜鉛で，施肥の違いによる吸収量の差が大きかった。

汚泥施用量別に比較すると，尿素施用区ではニッケルを除く各重金属で，汚泥無施用土壤区における吸収量が最も多く，汚泥多量区が最も少なかった。この傾向は前章のほ場における石灰系下水汚泥連用試験の，作物の重金属吸収量の傾向と一致した。一方，硫安施用区における重金属の吸収量を，汚泥施用量別に比較すると，カドミウム以外の重金属の吸収量が，汚泥無施用土壤区に比べて，汚泥施用土壤区，とくに中量施用土壤区において多かった。硫安区におけるカドミウム吸収量は汚泥無施用区が最も多く，汚泥多量区が最も少なかった。

4. 考察

(1) 土壌 pH 低下に伴う重金属の形態変化

石灰系汚泥連用土壤で汚泥の施用を中止し，硫安を施用しながら作物を栽培すると土壌 pH が低下し，それに伴い汚泥連用土壤の重金属は炭酸塩態の濃度が低下し，代わって交換態の濃度が上昇した。亜鉛ではさらに Fe-Mn 酸化物態の濃度低下も認められた。すなわち pH 低下によって，土壤中に蓄積した重金属が炭酸塩態および Fe-Mn 酸化物態から，交換態へと形態変化することが明らかになった。本試験において交換態への形態変化が起こる pH を見るため，第9図で4作後の尿素施用区における表層土壤の pH の変化に注目すると，汚泥多量区の pH は作付前よりは低下したものの 7.2 にとどまっていた。このとき第10図においてニッケルがわずかに交換態に形態変化していたが，他の重金属については交換態の濃度増加は見られなかった。これに対して pH が 6.2 まで低下した尿素施用区の汚泥中量区および 5.9 まで低下した汚泥少量区において，交換態のニッケル，亜鉛およびカドミウムの濃度が，作付け前の土壤に比べて増加していた。これらのことから土壌の pH が 7.2 から 6.2 の間，すなわち通常に作物を栽培する pH の範囲で，石灰系汚泥由来のニッケル，亜鉛およびカドミウムが，土壤中では炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物態から可溶性の高い交換態へと形態変化するものと思われた。また尿素区に比べて pH 低下の度合いが大きい硫安区では，交換態の重金属濃度がさらに増加していた。本報で炭酸塩態と呼称している形態には，重金属炭酸塩の他に鉄酸化物等の粘土鉱物表面への吸着態重金属も抽出される。どちらの形態も，その溶解度は pH に高く依存している。2価の重金属塩の溶解度は，1ユニットの pH の低下で 100 倍になる (Evans 1989) と計算されている。山本(1984)によ



第12図 1作目から8作目までの作物による重金属の積算吸収量(土管あたりmg)

■ 尿素施用 □ 硫安施用

るアロフェンおよびゲータイトの亜鉛吸着実験によれば、pH 6.0 以上では、pH が上昇してもこれらの粘土鉱物による亜鉛吸着量はほぼ一定でかつ安定している。吸着量の pH 依存性は、pH 4.5 ~ 6.0 の範囲で著しく、pH 4.5 ~ 6.0 の範囲では pH の低下に伴い急激に吸着量を減じ、pH 4.5 以下ではほとんど亜鉛を吸着しなかった。本報では亜鉛の炭酸塩態(吸着態)から交換態(水溶態)への形態変化、すなわち可溶化が、pH 6.0 以上でも起こっていると考えられ、汚泥施用土壌では、より高い土壌 pH の範囲でも、pH の低下に伴い重金属が可溶化することが示された。Holm ら(1996)は CdCO_3 の溶解度が土壌の懸濁液中では純水中の 10 倍になることから、石灰質土壌のカドミウムの可溶性を、 CO_3^{2-} のみではなく、土壌の可

溶性有機物もコントロールしていると述べている。本報においても、汚泥の分解産物が重金属の可溶性に関与している可能性がある。

銅は pH が 5.0 まで低下した処理区(硫安×汚泥無・少・中)で初めて交換態の濃度増加が認められ、他の 3 元素よりも形態変化(可溶化)が起こる pH が低かった。粘土鉱物による重金属吸着の pH 依存性は、重金属の加水分解イオン、 $\text{M}(\text{OH})^+$ (M は 2 価の重金属)生成の pH 依存性で説明されている(山本 1984)。すなわち、重金属の粘土表面への吸着に、水和イオン $\text{M}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ に比べ、加水分解イオン、 MOH^+ のほうが 1 価のイオンであるため静電的には不利であるが、水和エネルギーによる障壁がなく、中心元素の重金属がより粘土表面に接近で

きるため、吸着に対してむしろ有利である。加水分解イオンが存在しない低い pH 域では、重金属が粘土表面から離脱しやすくなると言われている。ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムの中では、銅が他の 3 元素に比べ加水分解性が高く、より低い pH でも加水分解イオンが存在するため(山本の計算では亜鉛が pH 4.65 に対して銅が pH 4.15 から)低 pH でも吸着力が強く、銅は吸着態(炭酸塩態)から交換態への形態変化が、pH が低下しても起こりにくかったものと考えられる。

(2) 重金属の形態変化に伴う下層への移動性、作物への可給性の変化

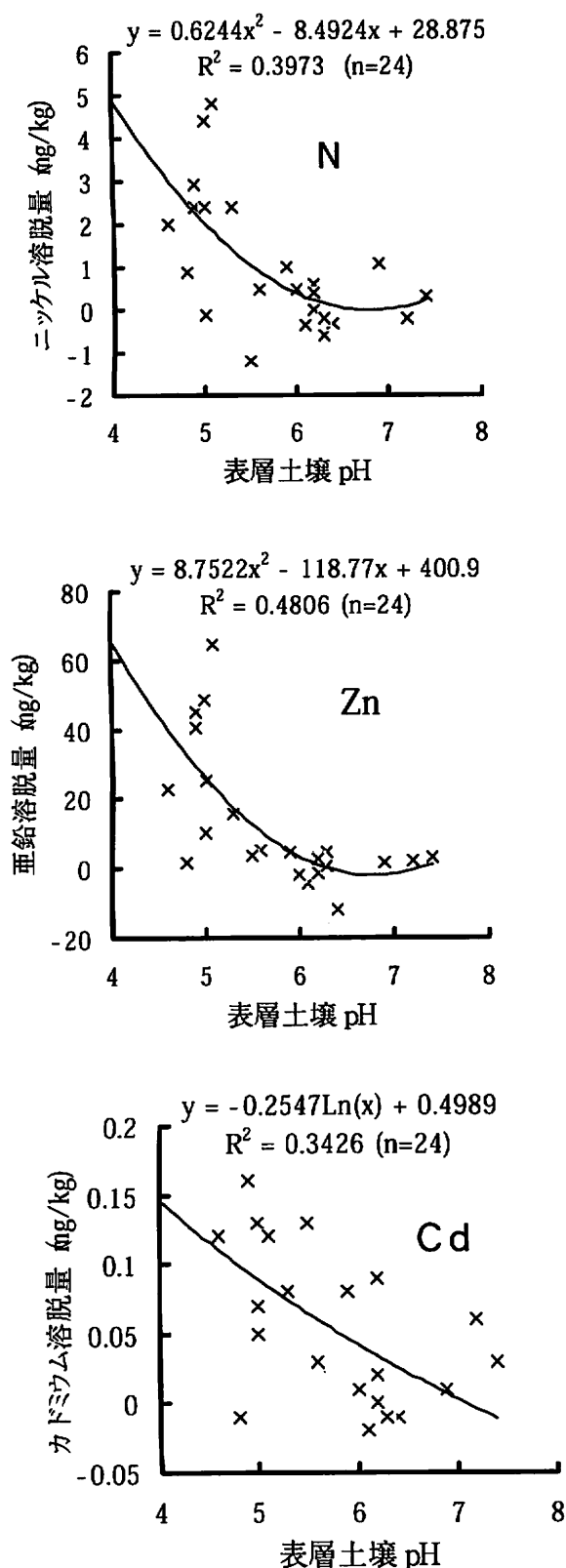
第 11 図で層位別の重金属濃度を見ると、尿素施用区ではどの重金属も表層と次層の間に濃度差が見られなかった。これに対して、硫安施用区では銅を除く各重金属とも、表層よりも次層における濃度が高い傾向が見られ、それら重金属が表層から次層へ移動したものと考えられた。試験開始前の土管土壌は表層と次層の重金属濃度は等しいので、試験開始後に表層から溶脱した重金属が全て次層に留まったと仮定すると、重金属の溶脱量は表層と次層の濃度差の 2 分の 1 で表せる。第 13 図に 2 作後から 8 作後までの全処理区について、上記により算出した重金属溶脱量と表層土壌の pH を、縦軸と横軸にそれぞれプロットした。また図中に回帰曲線を併記し、これらの重金属の溶脱量がプラスに転じる pH を求めた。この場合ニッケルおよび亜鉛の回帰曲線には二次関数回帰、カドミウムには対数関数回帰で決定係数が大きく、他の関数よりも当てはまりがよかった。これは第 13 図に示した pH の範囲において、ニッケルおよび亜鉛は pH の低下とともに溶脱量が急峻に増加したが、カドミウムはそれが緩慢であったためであろう。これらの重金属の溶脱量がプラスに転じる pH は、ニッケルお

よび亜鉛は 6.4 および 6.3 である。pH がこれ以下に低下したときに溶脱を開始する。カドミウムはこれよりもやや高い pH 7.0 で溶脱を開始することが明らかになった。これらの 3 元素は先述のとおり pH 7.2 から 6.2 の範囲で、一部が炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物態から交換態へ形態変化する。交換態に形態変化した重金属が、降雨による浸透水の下層への移動に伴い、次層へ移動したものと考えた。

またこのような pH 変化に伴う重金属の交換態への形態変化により、作物への可給性も高まり、第 12 図に示したように硫安区のハウレンソウおよびキャベツの重金属吸収量は尿素区よりも多くなった。

このように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形態は、可給性や移動性の少ない炭酸塩態や鉄・マンガノ酸化物吸蔵態などが主体であるものの、汚泥施用を中止し、生理的酸性肥料の施用等により土壌 pH が低下すると、土壌に蓄積した重金属が可給性や移動性のより大きな水溶態・交換態に変化し、下層への移動性や作物への吸収移行性が促進されることが明らかになった。

Chlopecka ら(1996)は精錬所近傍の重金属汚染土壌を供試し、本報と同様の方法により土壌の重金属の形態別分析を行い、土壌の種類を問わず pH(KCl) 5.6 以下の土壌は交換態の亜鉛およびカドミウムの割合が高く、pH 5.6 以上の土壌では炭酸塩態の割合が高まると報告している。汚泥連用土壌を用いて土壌 pH の変化に伴う重金属の形態変化を調べた例はこれまでない。これまでは汚泥連用ほ場より採取したサンプル土壌を用いた室内実験、または汚泥と土壌の混合物を用いた室内実験で、抽出液の pH と土壌からの重金属溶出率との関係が検討されているにすぎない。服部(1998)は、汚泥を混合した土壌で亜鉛および銅が可溶化す



第13図 汚泥連用土壌のpHと重金属溶脱量
 重金属溶脱量 = $1/2 \times (\text{次層の重金属濃度} - \text{表層の重金属濃度})$
 (過塩素酸分解による濃度)

る抽出液の $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ は、汚泥や土壌の種類を問わずそれぞれ 5.5 および 4.0 付近であると報告している。また白井ら(1995)は抽出液の $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ が 5.6 以下になると、石灰系汚泥連用土壌から亜鉛が溶出すると報告している。本章では土壌 pH が低下するに伴い、亜鉛およびカドミウムの交換態への形態変化が比較的速やかに進行し、その結果として土壌 pH 6.3 以下で亜鉛の、7.0 以下でカドミウムの下層への溶出が開始した。これまでの室内実験の結果において重金属が可溶化する抽出液 pH よりも、本章の結果において重金属が下層へ移動を開始する土壌 pH のほうが高かった。無機酸を用いて 1 時間程度振とう抽出する室内実験と、作物栽培の結果として土壌 pH が低下した本章とでは、低 pH 条件への暴露時間や降雨の影響等条件が全く異なるため単純には比較出来ない。しかし、いずれにせよ汚泥施用ほ場における土壌 pH 管理の重要性を、これまで以上に示す結果が得られた。

(3) 作物収量および重金属の存在形態を考慮した汚泥施用量および土壌 pH

前章の灰色低地土でキャベツおよびホウレンソウに対して石灰系汚泥を 14 回連用した試験結果の他に、黒ボク土でニンジンおよびレタスに対し石灰系汚泥を 10 回連用した試験結果(日本土壤肥料学会 1994)、また黒ボク土でサツマイモおよびキャベツに対し石灰系汚泥コンポストを 10 回連用した試験結果(農林水産技術会議事務局 1989)によれば、土壌や作物の種類により差異はあるものの、いずれの試験結果も石灰系汚泥の施用量は毎作 ha あたり 5 Mg、年間 10 Mg 程度までで無施用区よりも増収効果が見られた。それ以上の施用量では全窒素や有効態リン酸を主体とする土壌の肥沃度は増すが、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、作物の種類によって収量が逆に減少する場

合が見られた。畑作物に対する他の多くの石灰系汚泥連用試験の結果も総合すると、作物の収量性から見た石灰系汚泥の施用限界は、haあたり年間10 Mg程度と結論付けられる。

前章で土壌の亜鉛濃度は石灰系汚泥の施用量を問わず、環境庁による管理基準である120 mg/kgを越えた。しかし土壌pHが上昇するため、重金属の可給性や移動性は低く、主に作土層の重金属濃度が上昇し、施用回数の増加に伴い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高くはなかった。ところが本章で明らかになったように汚泥の施用を中止し、酸性肥料を施用すると容易に土壌pHは低下し、重金属が形態変化し汚泥由来重金属の可給性が高まり、また下層土への移動性も増し、作物や下層土壌ひいては地下水の重金属汚染を引き起こす可能性が示された。とくに重金属類の中でも汚泥による土壌への蓄積が顕著な、亜鉛の下層土への移動が、土壌pH 6.3以下に低下することにより促進された。これらのことから、石灰系下水汚泥を農業利用する場合、その施用量は作物の収量性からhaあたり年間10 Mg程度に、かつ土壌pHは亜鉛等の重金属の溶脱を防ぐために、6.3以下にならないように管理すべきであることが、本研究の結果から明らかになった。

第4章 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態

1. はじめに

下水汚泥等の再生有機質資材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、環境庁は昭和59年11月に土壌の亜鉛濃度の上限を、硝酸・過塩素酸分解による総量で120 mg/kgとする土壌管理基準を通達した。汚泥施用が土壌の重金属に及ぼす影響を考えた場合、土壌にはバックグラウンドとしての重金属がすでに存在するので、汚泥施用土壌の総重金属濃度は、汚泥による持ち込み量とバックグラウンド量のトータルとして測定される。したがって重金属の自然賦存量を予め把握しておかなければ、汚泥による影響を純粋に評価することができない。亜鉛濃度を120 mg/kgとする基準値設定にあたっては、土壌の重金属濃度の許容限度を、人為的な汚染が見られない農地における、亜鉛の自然賦存量の変動の範囲内にするとの考えに基づいて、人為的な汚染がないと思われる全国567地点の亜鉛濃度の相対累積度数分布の95%値から算出した(汚泥の農地等還元問題研究会1983)。この基準は、汚泥施用土壌の重金属の総量規制として重要である。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の蓄積は、当時必ずしも十分とは言えず、全国567地点の亜鉛濃度に地域や土壌の種類による大きな違いは無いものと考えられていた(別所1985)。基準値が設定された後、いくつかの公立農試等で重金属類の自然賦存量に関する調査が行われ、土壌の種類や地域によって、亜鉛濃度に差異があることが徐々に明らかになってきた(岡本ら1989, 海老原ら1991, 在原ら1992, 乙部ら1995, Okamotoら1997)。現状のような、全国一律に過塩素

酸分解総亜鉛濃度で基準値を設定し、汚泥等の再生有機質資材の施用量を規制することには限界がある。地域の実態に沿った基準の改訂が望まれる。

そこで筆者は、下水汚泥施用土壌の重金属濃度を管理する新たな基準策定の基礎に資するため、神奈川県内 562 地点の農耕地土壌の亜鉛濃度について、土壌の種類や地目および地域による変動の他、一部の畑地土壌における経年変化を調査した。本県内農耕地の重金属濃度の実態に関しては、土壌汚染防止法で定められた 0.1 規定塩酸抽出法による、土壌の重金属濃度および作物中の重金属濃度についての、前野ら(1977)による報告が既にある。本章では、以前に前野らの調査に供試した土壌の保存サンプル、およびその後新たに採取したサンプルについて、過塩素酸分解による総亜鉛濃度等について再度分析を行った。得られた結果から、現行の土壌管理基準見直しの可否について考察を行った。また石灰系下水汚泥施用土壌の重金属濃度を監視するための、過塩素酸分解による総量分析に代わる土壌の分析法について考察した。

2. 材料および方法

(1) 土壌群別地目別亜鉛濃度

供試土壌は、1971 年から 1975 年にかけて県内の水田、畑地、樹園地の各地目から、ほぼ 60 ha に 1 カ所の割合で選定した 562 地点のほ場の表層(0-15 cm)土壌である。各地目から土壌を採取した後、その土壌採取地点を地力保全土壌調査法による基本土壌分類図上にプロットし、その土壌群を割り出した。点数が多かった黒ボク土壌群は、土壌統群にまで細分した。地目別、土壌群別調査地点数を第 12 表に示した。土壌の亜鉛およびその他の重金属濃度は、2 mm 目の篩を通過した風乾細土について、硝酸・過塩素酸分解法(渋谷 1978)および 1 規定

pH 7 酢酸アンモニウム抽出法(岡本 1992)により抽出し、原子吸光度法により定量した。以下それぞれの抽出法による亜鉛濃度を、総亜鉛および交換性亜鉛と呼称する(他の金属も同様)。総カドミウムの定量には DDTC-MIBK 抽出処理を行った。土壌を採取したほ場からは、そこに立毛する作物も併せて採取し、土壌の亜鉛濃度が作物の亜鉛濃度に及ぼす影響も調査した。作物の亜鉛濃度は、105 °C で乾燥後粉碎した可食部について、硝酸・過塩素酸分解、原子吸光度法(農水省農蚕園芸局農産課 1980)により分析した。

(2) 畑地土壌の亜鉛の存在形態

第 13 表に示した総亜鉛濃度を異にする 3 地点の黒ボク土壌について、亜鉛濃度を存在形態別に定量した。分析法は、第 2 章の試験方法の項に記載したと同様に、Tessier(1979)らの逐次抽出法を一部改変し、土壌の亜鉛を I ~ V の 5 形態に分別した。

(3) 同一ほ場における亜鉛濃度の経年変化

前野らによる 1973 年の採土地点と同一地点から、1996 年に新たに採土し、総亜鉛濃度の経時変化を調査した。調査地点には、神奈川県の代表的な畑作地帯である三浦半島内から、当該期間の作付け履歴や、ほ場の管理方法が明確で、かつ、客土等の土層の人工改変が行われていない 12 地点のほ場を選定した。当該期間の作付けは、夏作にスイカ、秋冬作にはダイコンおよびキャベツ、合計年 3 作の重量野菜を輪作する、高度に集約的な栽培をほぼ毎年行っていた。その間の施肥量は、窒素成分で 10 a あたり年間約 55 kg、堆肥の施用量は 10 a あたり年間約 2500 kg 程度であった。当地で使用されてきた主な化学肥料は、燐加安、燐硝安加里、NK 化成および CDU、堆肥は主におがくず混合牛ふん堆肥であった。

第12表 地目別・土壌群別調査地点数

土壌群	土壌統群	畑地	樹園地	水田	計	比率(%)
黒ボク土		223点	85点		308点	54.8%
	厚層多腐植質黒ボク土	103	6		109	
	厚層腐植質黒ボク土	55	14		69	
	表層多腐植質黒ボク土	6	9		15	
	表層腐植質黒ボク土	20	7		27	
	淡色黒ボク土	39	49		88	
多湿黒ボク土				7点	7	1.2
黒ボクグライ土				15	15	2.7
褐色森林土		16	5		21	3.8
褐色低地土		13	3	17	33	5.9
灰色低地土		22	4	53	79	14.1
グライ土				87	87	15.4
黒泥土				12	12	2.1
合計		274	97	191	562	100

第13表 亜鉛の形態別分析に供試した土壌の主な性状

採取地	地目	土壌統群	過塩素酸分解重金属(mg/kg)				CEC (cmol(+)/kg)	全炭素 (g/100g)
			Ni	Cu	Zn	Cd		
三浦市	畑地	厚層多腐植質黒ボク土	32.3	139	123	0.97	47	10.7
相模原市	畑地	厚層多腐植質黒ボク土	36.0	149	95.5	0.46	39	9.3
秦野市	畑地	淡色黒ボク土	40.4	121	78.7	0.28	26	1.9

3. 結果

(1) 地目別土壌群別亜鉛濃度

神奈川県内農耕地土壌の地目別総亜鉛濃度、およびその他の重金属濃度の平均値(算術平均)、平均値の95%信頼区間、最小値、最大値および分散分析による有意性を第14表に示した。神奈川県内農耕地の地目別総亜鉛濃度の平均値は、畑地 98.4、樹園地 171、水田 123(いずれも mg/kg)で、樹園地における亜鉛濃度が最も高かった。その他の重金属の地目間の違いを見ると、銅および鉛濃度が亜鉛と同様に樹園地において高かった。一方、カドミウムは水田にお

ける濃度が高かった。ニッケルは地目間の差異はなかった。

畑地および水田における土壌群別(黒ボク土壌は土壌統群別)総亜鉛濃度を第14図に示した。畑地土壌の総亜鉛濃度は、表層腐植質黒ボク土、表層多腐植質黒ボク土および厚層多腐植質黒ボク土において高い値を示し、淡色黒ボク土で低い値を示した。淡色黒ボク土の平均値の95%信頼区間は、表層腐植質黒ボク土および厚層多腐植質黒ボク土のそれと交差しない程度に低濃度であった。水田土壌では、黒ボクグライ土および多湿黒ボク土において総亜鉛濃度が高

い値を示したが、平均値の高い土壌は地点間のデータの変動が大きく、平均値の 95% 信頼区間が他の土壌のそれと交差した。また、褐色低地土および灰色低地土における総亜鉛濃度を、水田と畑地とで比較すると、水田における濃度が畑地よりも高かった。

(2) 総亜鉛濃度が 120 mg/kg を超えた地点の分布

第 15 図および 16 図に畑地および水田土壌において、総亜鉛濃度が環境省土壤管理基準の 120 mg/kg を上回った高亜鉛濃度地点の、神奈川県内における分布状況を示した。畑地土壌では、調査した 274 地点のうちの 46 地点で 120 mg/kg を上回った。またそれらの高濃度地点は県東部に偏在していた。水田土壌では、調査した 191 地点のう

ちの 82 地点で 120 mg/kg を上回った。また、それらの地点は畑地土壌の場合と異なり、水田のない山間部および都市部を除けば、県全域に分散して存在していた。

(3) 亜鉛濃度と CEC および他の重金属濃度との相関

総亜鉛および交換性亜鉛濃度と、畑地土壌の CEC との相関を第 17 図に示した。畑地土壌の総亜鉛濃度は CEC と正の相関が見られた。交換性亜鉛濃度は CEC との間に弱い負の相関が見られた。

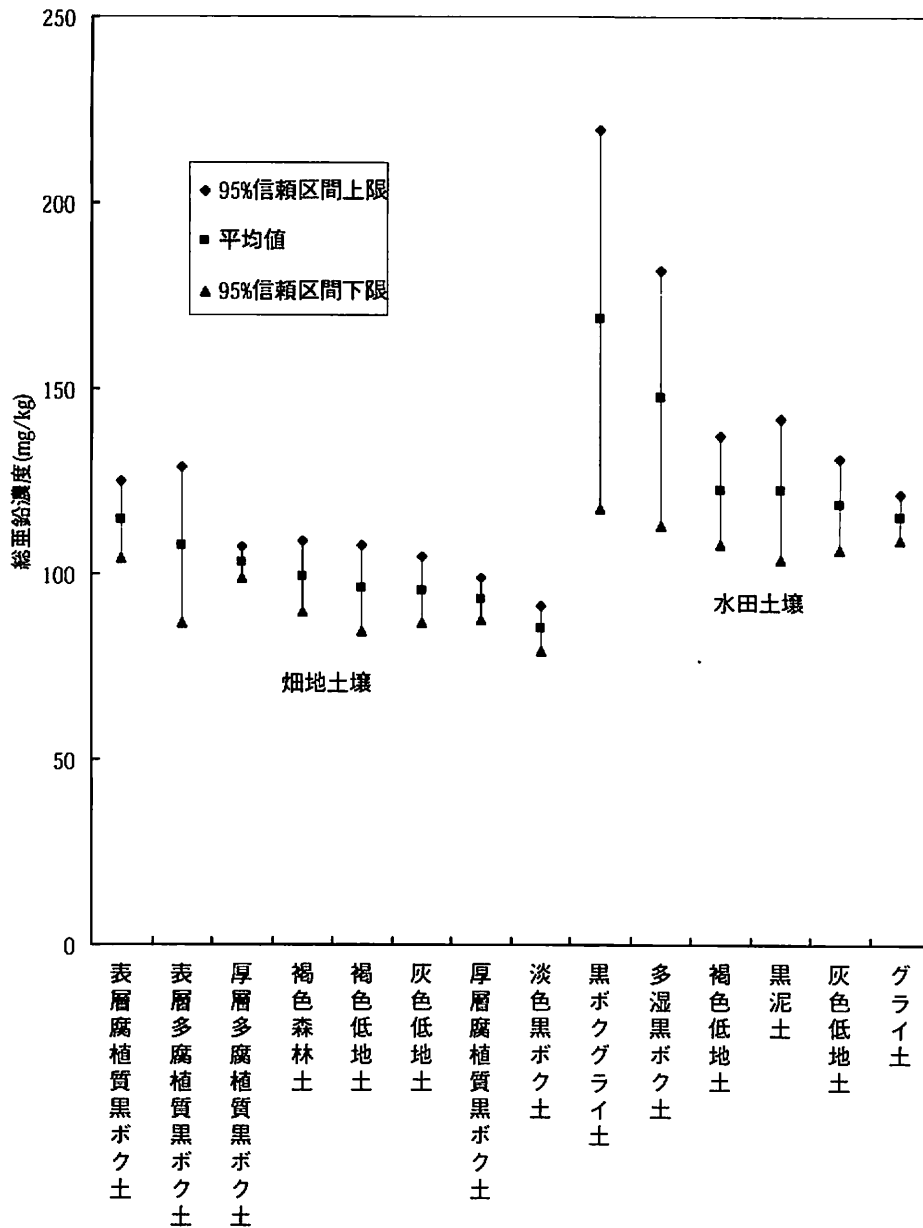
総亜鉛濃度と他の重金属濃度との相関を見ると、亜鉛濃度はニッケル、銅、カドミウムおよび鉛濃度と正の相関を示した(第 18 図)。

第14表 神奈川県内農耕地土壌の地目別重金属濃度(mg/kg)

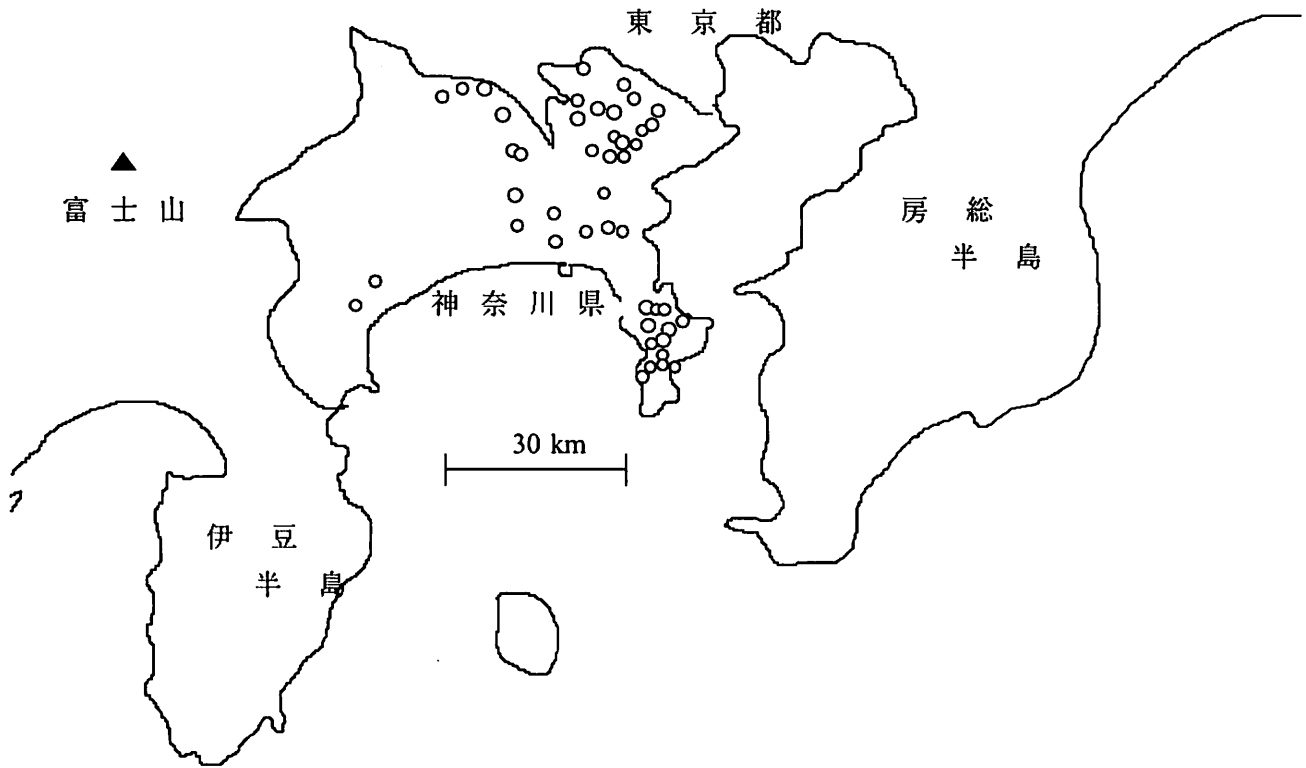
上段：算術平均 中段：平均値の 95%信頼区間 下段：最小値～最大値

元素	畑地 (n=274)	樹園地 (n=97)	水田 (n=191)	有意性 (地目間)	全土壌 (n=562)
Zn	98.4	171	123	**	119
	95.7 ~ 101	156 ~ 187	116 ~ 129		115 ~ 123
	46.5 ~ 188	72.3 ~ 449	61.3 ~ 454		46.5 ~ 454
Ni	34.9	37.9	37.5	NS	36.3
	33.9 ~ 35.9	35.8 ~ 39.9	31.4 ~ 43.7		34.1 ~ 38.5
	16.1 ~ 61.5	10.9 ~ 364	1.5 ~ 97.1		1.5 ~ 364
Cu	126	176	107	**	128
	122 ~ 131	165 ~ 187	100 ~ 114		124 ~ 132
	33.0 ~ 233	70.0 ~ 345	18.9 ~ 686		18.9 ~ 686
Cd	0.43	0.53	0.75	**	0.59
	0.40 ~ 0.45	0.48 ~ 0.59	0.62 ~ 0.88		0.54 ~ 0.64
	0.14 ~ 1.46	0.07 ~ 1.39	0.15 ~ 7.51		0.07 ~ 7.51
Pb	16.0	34.0	16.5	**	19.8
	15.0 ~ 17.1	26.5 ~ 46.8	15.0 ~ 18.1		17.8 ~ 21.8
	4.1 ~ 82.0	14.4 ~ 66.2	11.1 ~ 582		4.1 ~ 582

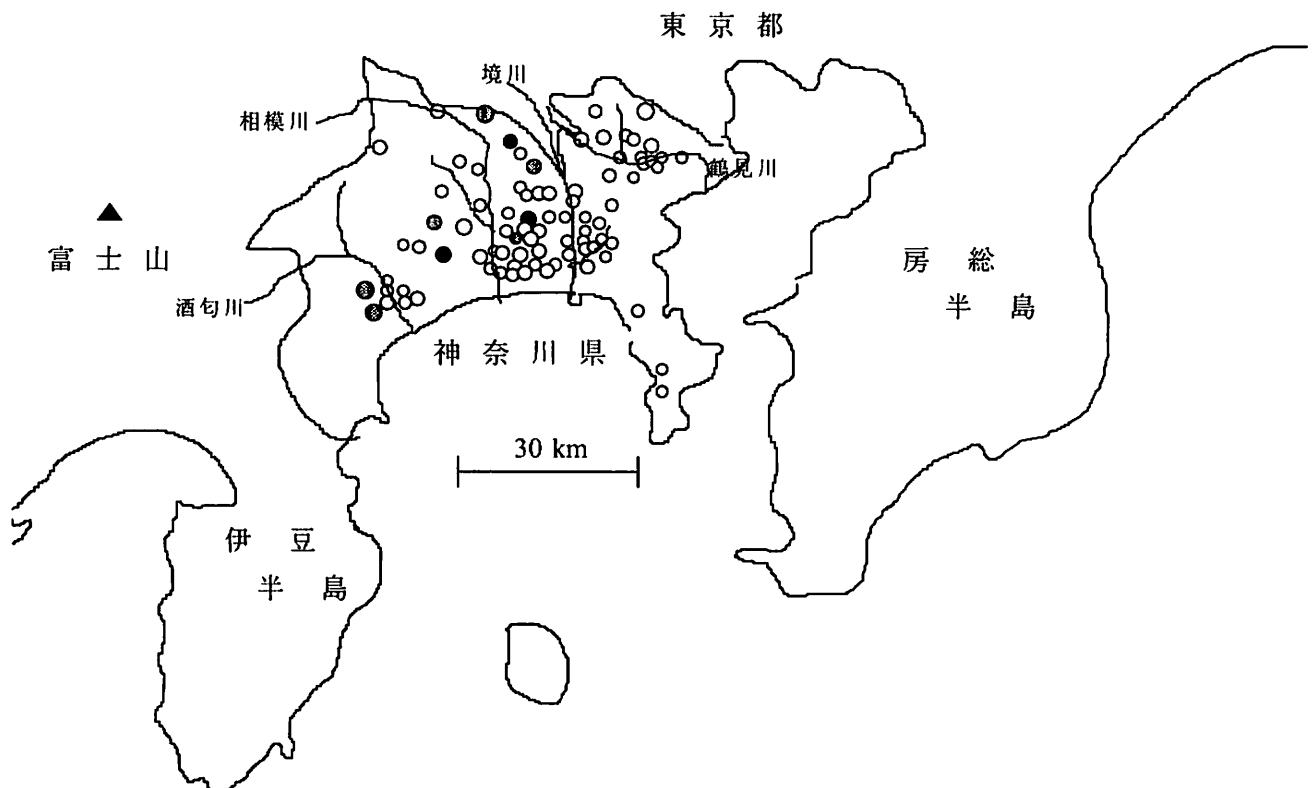
有意性：分散分析による地目間の平均値の違いの有意性，**1%危険率有意



第14図 神奈川県内の畑地および水田土壌の土壌群別総亜鉛濃度
(調査地点数は第12表参照)

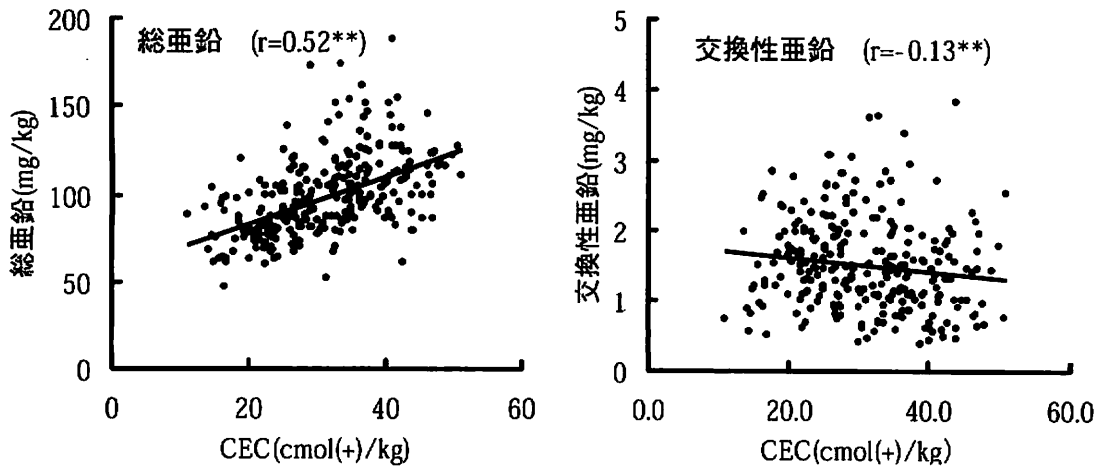


第15図 畑地土壌の亜鉛濃度が120 mg/kgを越えた地点(全46地点)

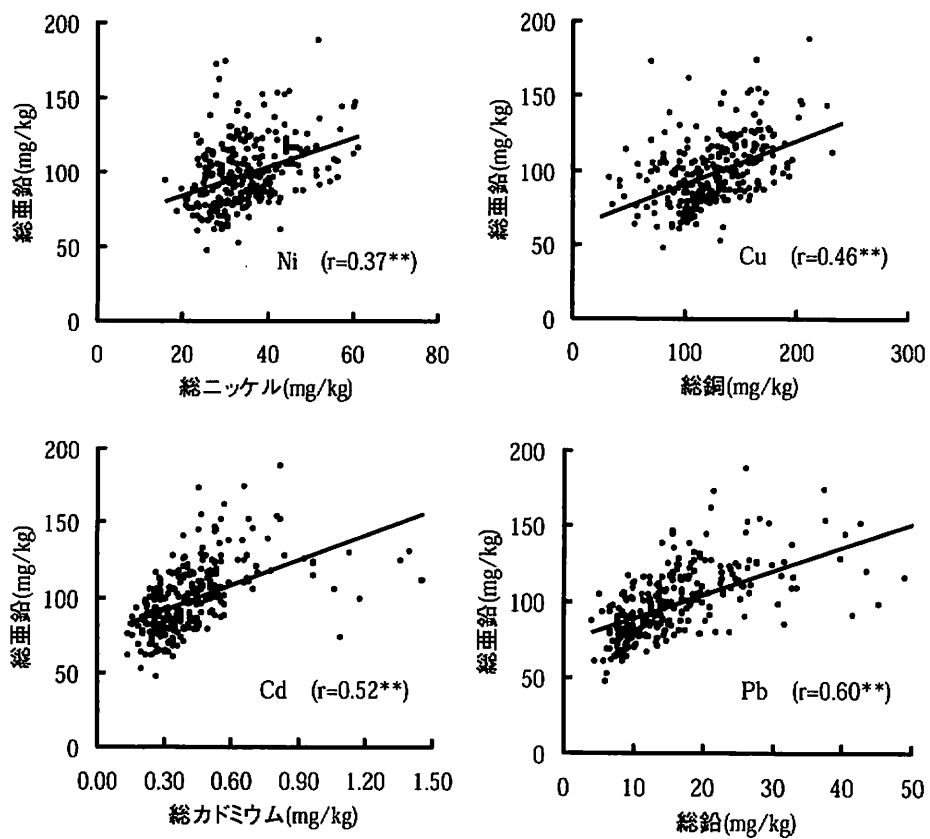


第16図 水田土壌の亜鉛濃度が120 mg/kgを越えた地点の分布

○ 120 - 200 mg/kg (73 地点) ● 201 - 300 mg/kg (6 地点) ● 301 < mg/kg (3 地点)



第17図 畑地土壌(樹園地除く)のCECと総亜鉛または交換性亜鉛濃度との相関
(n=274 **1%危険率有意)



第18図 畑地土壌(樹園地除く)の過塩素酸分解総亜鉛濃度と他の重金属濃度との相関
(n=274 **1%危険率有意)

(4) 作物の亜鉛濃度と土壌の亜鉛濃度との相関

県内の代表的な畑作物について、作物の亜鉛濃度と土壌の総亜鉛濃度との相関を見ると(第15表)、土壌の総亜鉛濃度は、サツマイモの亜鉛濃度とは正の、ダイコンとは負の相関を示した。その他の作物の亜鉛濃度は、土壌の亜鉛濃度とは無相関であった。

第15表 神奈川県産主要作物の亜鉛濃度と栽培土壌の総亜鉛との相関係数

作物名	(n)	相関係数
ダイコン	(35)	-0.421*
キャベツ	(24)	0.118
スイカ	(28)	0.048
ハクサイ	(27)	0.106
パレイシヨ	(19)	0.044
サツマイモ	(19)	0.485*
ラッカセイ	(15)	-0.451

*5%危険率有意

(5) 畑地土壌の亜鉛の存在形態

総亜鉛濃度を異にする黒ボク土壌3点について、存在形態別の亜鉛濃度を測定したところ、総亜鉛濃度の高い三浦土壌においては、Fe-Mn 酸化物態の存在割合が高かった。総亜鉛濃度が低い秦野土壌では、鉱物態の存在割合が高かった。交換態の存在割合はいずれの土壌においてもわずかであったが、3土壌間でそれらの濃度を比較すると、総亜鉛濃度の少ない秦野土壌において高かった。炭酸塩態亜鉛の、3土壌間の濃度の差異はわずかであった(第16表)。

(6) 畑地土壌の総亜鉛濃度の経年変化

三浦半島地区の12地点の同一ほ場から、1973年および1996年に採取した畑地土壌の、総亜鉛濃度およびその他の重金属濃度を対比し第17表に示した。畑地土壌の総亜鉛濃度の平均値は、1973年と1996年とで変化が見られなかった。その他の元素では、ホウ素、マンガン、鉄、カドミウムおよびニッケル濃度には変化が認められず、銅、モリブデンおよびチタン濃度が、23年間で増加した。

第16表 総亜鉛濃度を異にする3土壌の存在形態別亜鉛濃度

	三浦土壌		相模原土壌		秦野土壌	
	a	b	a	b	a	b
交換態	0.7(0.5%)	1.1(1%)	1.7(2%)
炭酸塩態	12.1(9)	11.0(10)	10.5(13)
Fe-Mn 酸化物態	54.7(41)	43.2(38)	24.6(25)
有機態	26.7(20)	22.0(19)	17.5(18)
鉱物態	38.4(29)	36.4(32)	42.2(44)
合計	133.6(100)	113.9(100)	96.5(100)

a: 濃度 (mg/kg) b: 構成比 (%)

第17表 畑地土壌の亜鉛およびその他の元素濃度の経年変化(mg/kg 鉄のみ%)

	Zn				B	Mn	Fe	Cu	Mo	Cd	Pb	Ti	Ni
	平均	最大	最小	標準偏差									
1973 土壌	134	194	99.2	25.3	15.8	1338	7.02	146	0.20	0.71	33.5	895	38
1996 土壌	134	184	101	23.7	15.1	1384	7.41	163	0.35	0.73	28.9	1669	41
有意性	ns	—	—	—	ns	ns	ns	*	*	ns	ns	*	ns

有意性：1973年および1996年採土12ほ場の平均値の差のt検定による有意性(*5%危険率有意)

4. 考察

農耕地土壌の重金属濃度は、母材となる岩石や火山噴出物の重金属濃度の影響を受けるとともに、様々な人為的な要因によって変動する。人為的要因のうち最も影響が顕著なものは、鋳工業活動によるものである(Hirata 1981)。また重金属を含む農薬の散布(日向 1981, Leppら 1984)によっても農耕地の重金属濃度は高まる。とくに、農薬に由来する汚染は鋳山の影響に匹敵し、ブドウ園では、年間10 mg/kg(日向 1981)、コーヒー園では、同5 mg/kg(Leppら 1984)の銅が蓄積したという報告がある。本報においても、地目別に亜鉛およびその他の重金属濃度を比較して、樹園地土壌における亜鉛、銅および鉛濃度が、他の地目よりも高かった。本県の多くの樹園地では1940頃より、ボルドー液や石灰硫黄合剤への、硫酸亜鉛および砒酸鉛の加用が行われ(神奈川県農事試験場 1944)、1970年頃までの約30年間に渡り使用されてきた。硫酸亜鉛を加用した石灰硫黄合剤からは、防除1回あたりに約8 kg/haの亜鉛が投入された。このような農薬の散布により、樹園地の亜鉛濃度は高まった。

これに対して、畑地土壌の亜鉛濃度は、人為的な影響が他の地目に比べて少ないと思われた。畑地土壌の総亜鉛濃度の最大値は188 mg/kgであり、他の地目の最大値に比べれば低かった。また、同一ほ場におけ

る亜鉛濃度の経年変化を比較すると(第17表)、高度に集約的な露地野菜栽培を行っても、総亜鉛濃度は23年間変化せず、畑地土壌の亜鉛濃度は、ほぼ自然の状態を長く維持することが明らかになった。ところが、第14表に示した神奈川県内畑地土壌の、過塩素酸分解による総亜鉛濃度の平均値は、旧環境庁が調査した全国平均(汚泥の農地等還元問題研究会 1983)に比べ約1.6倍の高濃度であった。この理由として、神奈川県が亜鉛濃度の高い火山灰を母材とする土壌に広く覆われていることが挙げられる。日本全国の主要な火山灰の亜鉛濃度を比較したデータ(Kobayashi・shoji 1976)によれば、富士山を噴出源とする火山灰の亜鉛濃度は最も高い。神奈川県は富士山を主な噴出源とする火山灰を母材とする土壌に広く覆われ、神奈川県農業総合研究所(1978)によれば、県内全耕地の60%、畑地に限れば90%(いずれも面積比で)が黒ボク土壌群に属する。このことが県内の畑地土壌の亜鉛濃度の平均値が、全国平均よりも高かった理由と思われる。黒ボク土壌の亜鉛濃度を、更に土壌統群別に細分して比較すると、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。また、地域別に比較すると、畑地土壌の総亜鉛濃度が120 mg/kgを越えた高亜鉛濃度地点の分布点が、県東部の多摩丘陵、三浦半島、高座台地地域に偏在していた。これらの高

濃度地点の分布は、細粒質で腐植含量が多く、また、CEC の高い火山灰土壌の分布点（神奈川県農総研 1978）と一致した。CEC の高い土壌は総亜鉛濃度が高く、第 17 図に示すように総亜鉛濃度と CEC との間には正の相関が見られた。しかし総亜鉛濃度の高い土壌が、その亜鉛を植物への可給性が高い交換性亜鉛として保持している訳ではない。むしろ第 17 図に併せて示す様に、CEC の高い土壌では交換性亜鉛濃度は低くなる傾向すら見られた。形態別分析（第 16 表）の結果からは、総亜鉛濃度の高い黒ボク土壌では、Fe-Mn 酸化物吸蔵態として存在する亜鉛の濃度が高かった。Davis-Carter・Shuman（1993）は、風化の進んだカオリナイト質の土壌では、より細粒質な土壌の鉄酸化物中に亜鉛を集積すると報告している。火山灰土壌においても、風化過程で主に細粒質の Fe-Mn 酸化物中に亜鉛を集積すると思われ、噴出源から距離が遠い神奈川県東部の、より細粒質な Fe-Mn 酸化物を多く含む土壌において、亜鉛濃度が更に高まっているものと推察した。ただし、Fe-Mn 酸化物として土壌に集積された亜鉛の、植物への可給性は低いと思われ、土壌の総亜鉛濃度と主要な作物の亜鉛濃度との間には、サツマイモを除いて明確な関連性は見られなかった（第 15 表）。ダイコンのように負の相関を示すものもあった。第 17 図および第 16 表に示すように、総亜鉛濃度の高い土壌では、作物吸収と関連の深い交換性亜鉛濃度がむしろ低いため、作物の亜鉛濃度と土壌の総亜鉛濃度とが、無相関または負の相関を示したのであろう。土壌の総亜鉛濃度が自然の変動の範囲内にある場合には、作物の亜鉛濃度は土壌中の総亜鉛濃度以外の他の要因による影響を、より強く受けて推移するものと思われた。このような場合には、たとえ土壌の亜鉛濃度の基準値を現在よりも高めに設定したとして

も、自然の変動の範囲内での改訂であるならば、栽培作物の安全性には問題がない。ただしサツマイモのように、作物の種類によっては、作物の亜鉛濃度と土壌の総亜鉛濃度との間に正の相関を示すこともある。これは作物の種類によって根による重金属吸収能に違いがあり、Fe-Mn 酸化物態等の、より可給性の低い形態の重金属を吸収可能な根を持つ作物では、土壌の総亜鉛濃度の上昇が、作物の亜鉛濃度の上昇に直接結び付くからであろう。このような場合には、亜鉛濃度の基準設定に関して栽培作物の種類についての配慮が必要になる。またその前提として、作物の種類毎の重金属吸収能についてのデータの集積が必要になる。今後の研究対応が待たれる。

水田土壌の総亜鉛濃度の平均値は、畑地土壌よりも高かった。また、灰色低地土および褐色低地土の亜鉛濃度を、土地利用別に比較すると、水田として利用されたこれらの土壌の総亜鉛濃度は、畑地利用された土壌の濃度よりも高かった。さらに、水田土壌で総亜鉛濃度が 120 mg/kg を越えた地点の分布を見ると、高濃度地点が県内全域の水田地帯、すなわち鶴見川、境川、相模川、酒匂川の各流域に分布する水田地帯に分散していた。これは高濃度地点の分布が県東部に偏在した畑地土壌における結果とは異なった。これらのことから水田土壌では、亜鉛濃度が母材の影響とともに灌漑水の影響を受け、灌漑水由来の亜鉛を吸着しているものと思われた。

以上のように農地の亜鉛濃度は、母材の影響とともに、水田土壌では灌漑水の影響を、樹園地土壌では農薬散布の影響を受けていると思われた。これに対して、畑地土壌の総亜鉛濃度は、高度に集約的な露地野菜栽培を長期間続けても変化が認められなかったことなどから、人為的な影響は上記 2 地目に比べ少ないことが明らかになっ

た。しかし、神奈川県内の農耕地は、畑地土壤のように人為的な影響が少ないと思われる土壤においても、すでに環境省の基準である 120 mg/kg を越える土壤が多く、これは母材の特性によるものと推定した。亜鉛濃度の高い土壤は Fe-Mn 酸化物態として保持している亜鉛濃度が高く、これは直接には作物に吸収されない形態であるため、作物の亜鉛濃度と土壤の総亜鉛濃度との相関は、サツマイモ以外の多くの作物では認められなかった。これらのことから、過塩素酸分解による総量で設定されている現行の環境省による土壤管理基準は、その基準値を地域の自然賦存量の違い等を考慮し弾力的に設定しても問題ないと思われた。各地域毎の基準設定のためには、今後他県においても細密な調査が行われることを期待したい。

一方で、過塩素酸分解法ではなく、汚泥の施用により土壤に特異的に増加する重金属の形態を考慮した、新たな分析方法による基準の設定についても検討を要する。第 2 章で明らかのように、汚泥の施用により土壤に蓄積する亜鉛の形態は、Fe-Mn 酸化物態、次いで炭酸塩態である。これらの中で Fe-Mn 酸化物態は、第 16 表に示したように土壤による存在量の差異が大きく、また分析方法も煩雑である。一方、pH 5 酢安可溶性の、炭酸塩態亜鉛濃度は、分析が容易でかつ第 16 表に示したように土壤による天然存在量の差異が少ない上、同じく炭酸塩態(吸着態)の亜鉛を抽出していると考えられる 0.1 規定塩酸抽出法(土壤汚染防止法で定められた公定法)で見られるような、土壤 pH による抽出率への影響(伊藤忠 1976)が、酢安の緩衝作用のため少ない。また 3 章で述べたように土壤 pH 低下によって容易に水溶態・交換態に形態変化し、作物や土壤に与える影響の大きい形態でもある。このように同法は、汚泥施用土

壤の重金属濃度をモニタリングする方法として、幾つかの優れた点がある。これらのことから過塩素酸分解による総量規制の基準値見直しと同時に、1 規定・pH5 酢酸アンモニウム抽出法による基準値をどのように設定するかについて検討を要する。

第 5 章 バクテリアリーチング法による下水汚泥からの重金属除去

1. はじめに

現在の標準活性汚泥法による汚水の浄化処理においては、莫大な量の流入下水に由来する希薄な濃度の重金属を、汚水処理に伴い発生する余剰汚泥の中に高度に生物濃縮している。このような汚泥を、農業利用することにより農地に持ち込まれた重金属は、前章までで述べたように土壌 pH 等の影響を受けながら、植物吸収や下層への移動が行われる。重金属を含む汚泥をそのまま農業利用すれば、食品や地下水を汚染する懸念がある。下水汚泥を恒久的に農業利用していくためには、重金属含量を現在のレベルよりも低下させ、農業利用がより容易に行える性状の資材に改めることが不可欠である。

汚泥の重金属濃度を低下させるためには、まず汚水の発生源で重金属の軽減対策を講じることが重要である。しかし、流入下水の大半を占める生活系の排水においては、動植物の必須元素である亜鉛や銅の混入は避けられない。森ら(1988)は家庭排水中の亜鉛の 20 ~ 60 % が、家庭で消費された食品に由来していると述べている。我々の食品は、大半が農地から生産された物であり、物質の循環系から考えれば、農地から生産された物は農地に還元するのが妥当である。しかし活性汚泥は、これまで述べたように重金属を高度に濃縮しており、また食料自給率が低い日本で消費された食品は海外産の物が多いので、汚泥を農地にそのまま施用すれば、わが国の農地に過剰な重金属が負荷されるのは自明のことである。

活性汚泥への重金属の濃縮率には、処理

水の水質の他に汚泥滞留時間 (SRT: Sludge Retention Time) が関係しているといわれている(森ら 1988)。汚泥の農業利用を考えた場合、活性汚泥に窒素やリンをより多く吸収させる一方、重金属を少なく濃縮させるような SRT 条件で、下水処理場を稼働させるよう関係機関に先ず働きかける必要がある。そしてさらに完全を期すならば、下水汚泥から積極的に重金属を除去するための技術開発が必要である。

下水汚泥から重金属を除去する試みは、過去に化学的処理 (Jenkins ら 1981, Hayes ら 1989) や微生物的処理 (Wong · Henly 1983 · 1984, 中山 1985, 橋本ら 1987, Tyagi · Couillard 1987) が検討されている。これらのうち、化学的処理は大量の酸とそれを中和するためのアルカリを汚泥中に投入する必要がある。これに対して、微生物的処理による重金属除去の場合は、新たな資材の投入量は化学的処理に比べれば少ない。本章では、微生物的処理法のうち中山(1985)により提案されたバクテリアリーチング法に一部改良を加え、嫌気消化汚泥からの重金属除去を試みた。

2. バクテリアリーチングによる重金属溶出の機構と本章の実験目的

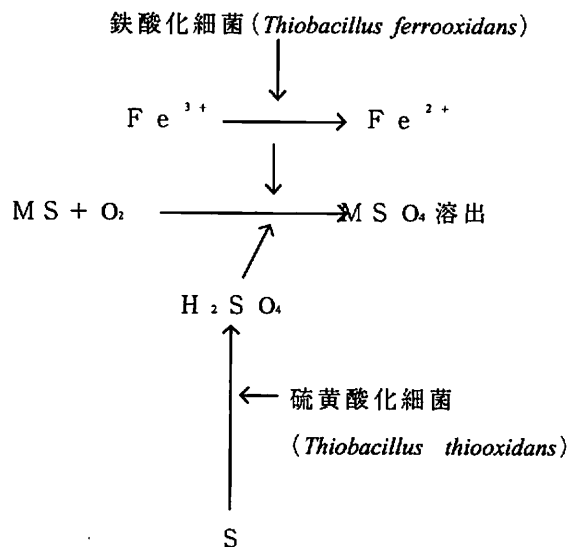
バクテリアリーチングは、貧鉄から銅や亜鉛等の金属を溶出し回収する手法として、鉱業の分野で古くから実用化されている技術である(伊藤一郎 1976)。ここで主役となる微生物は、硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) と鉄酸化細菌 (*T. ferrooxidans*) である。その重金属溶出メカニズムは、鉄酸化細菌により生成される 3 価鉄の酸化力により金属硫化物が酸化され、硫酸塩に変化する間接作用と、硫黄酸化細菌が金属硫化物を直接酸化する直接作用が考えられている。このとき硫黄が存在すると、硫黄酸化細菌が硫黄を酸化して生

成する硫酸により pH が低下し、酸性領域で可溶性の金属硫酸塩が溶出する(第 19 図)。鉱業の分野では、ここで金属硫酸塩が溶解した液に鉄屑を投入し、イオン化傾向の差を利用して銅や亜鉛を単体として取り出している。中山(1985)によれば、嫌気消化汚泥中の重金属は硫化物が主要な存在形態であると思われることから、バクテリアリーチングの対象には好都合で、嫌気消化汚泥に硫酸化細菌、鉄酸化細菌および硫黄を添加し、好氣的に振とう培養すると、重金属の主要な存在形態が硫化物から硫酸塩に変化し、かつ硫酸が生成されることにより汚泥 pH が 2 以下に低下し、亜鉛や銅が 95%程度除去され、その効果は硫酸による化学的溶出よりも優る。また嫌気消化汚泥には野生のチオバチルスが生存するため、菌を接種しなくとも硫黄を添加するだけで汚泥 pH は低下し、重金属が除去されると報告されている。未消化汚泥からも同様に、硫酸化細菌、鉄酸化細菌および硫黄を添加し培養することで、重金属除去が可能であることが橋本(1987)らにより報告されている。しかしこの場合は単なる pH の低下による汚泥固形物からの重金属の溶出と思われ、酸による化学的な溶出と大差ない。いずれの場合も、硫黄を添加すると硫酸化細菌により硫酸が生成され、pH が 1 ~ 2 付近まで低下する。このような低 pH 汚泥を農地に施用するには問題がある。そこで本章では強酸性にならない条件でのバクテリアリーチング法について検討した。そのためには、硫酸の材料となる硫黄の汚泥への添加量を少なくするか、あるいは当初から硫黄は添加せず、汚泥の pH をあらかじめ菌の生育に適した 4 付近に調整してから培養を開始する方法が考えられる。本報では希硫酸を用いて pH を 4 に調整した嫌気消化汚泥からの、バクテリアリーチングによる重金属除去率を、硫黄を添

加した場合と比較した。

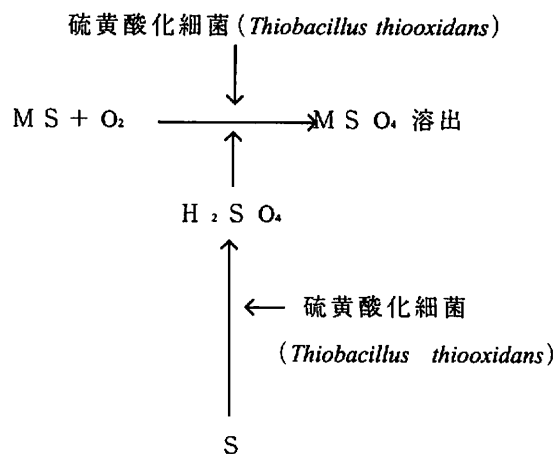
I 間接作用

酸化的な環境中で重金属硫化物(MS)が化学的に酸化され硫酸塩(MSO₄)になる



II 直接作用

バクテリアが重金属硫化物を直接酸化し、硫酸塩に変える



第19図 バクテリアリーチングによる重金属の溶出機構

3. 材料および方法

(1) 供試菌株

硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) および鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) は、岩手県松尾鉱山より分離したものを山梨大学工学部環境整備工学科中山大樹教授より分譲いただいた。これらの菌株を、第18表に示す処方 of 無機培地を用い、25℃で硫黄酸化細菌は14日間、鉄酸化細菌は4日間培養後、汚泥に接種した。

第18表 培地の処方

試薬	重量
硫酸アンモニウム	3 g
塩化カリウム	0.1 g
硫酸マグネシウム	0.5 g
硫酸2カリウム	0.5 g
無水硝酸カルシウム	0.01 g
蒸留水	1000ml

硫黄酸化細菌用には硫黄華2%，鉄酸化細菌用には硫酸第一鉄10%を添加

(2) 供試汚泥

供試した嫌気消化汚泥は、Y市N下水処理場の消化槽で30日間嫌気消化後、汚泥濃縮槽で自然沈降した凝集剤添加前の濃縮汚泥である。その性状を第19表および20に示した。

(3) 汚泥への菌の接種と培養条件

嫌気消化汚泥900mlに対して、硫黄酸化細菌および鉄酸化細菌は、上記の培養液を各50ml接種し、一方には硫黄を0.4%添加し、他方には希硫酸を用いてpHを4に調整した。これらの汚泥を300ml容三角フラスコに100ml分注し、25℃で0～17日間ロータリー振とう培養した。1処理には7本の三角フラスコを用意し、培養を開始してから0,2,4,6,8,10,17日後に、各処理区から三角フラスコを1本サンプリングした。

(4) 重金属の分析と結果の表示

サンプリングした汚泥は、12000rpmで20分間遠心し固液分離を行い、沈殿部から得られた汚泥の固形物を硝酸・過塩素酸で湿式灰化した。重金属の定量は原子吸光法で行った。結果は次に示す固形物からの重金属除去率(%)で表示した。

重金属除去率=(培養前重金属濃度-培養後重金属濃度)/培養前重金属濃度×100

第19表 供試汚泥の性状

水分	乾物率	pH	物理性
1.1%	3.9%	7.9	やや流動性の あるタール状

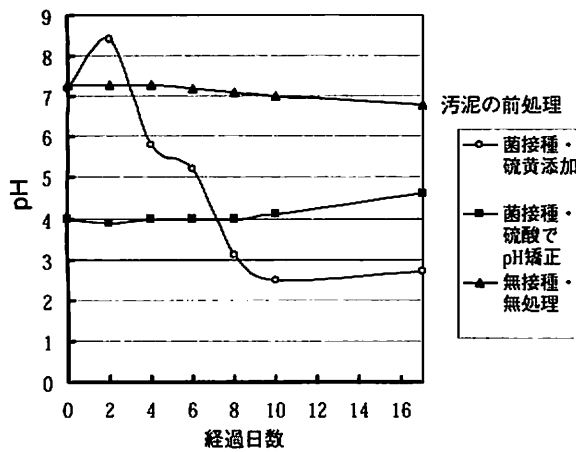
第20表 供試汚泥重金属濃度と固相への分配率

	Ni	Cu	Zn	Cd
固形物中濃度(mg/kg)	38.3	339	649	2.44
液相中の濃度(mg/l)	0.04	0.07	0.2	-
全体(mg/l)	1.54	13.4	25.6	0.1
固相への分配率(%)	97.4	99.5	99.2	100

4. 結果

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、pHは徐々に低下し、培養10日後にpH2.5となった(第20図)。汚泥からの重金属の除去率は、pHが4以下となる8日後から急増し、培養10日後に除去率が最大となった。そのときニッケルおよび銅は40%、亜鉛は80%、カドミウムは70%程度、汚泥固形物から除去された。これに対して硫黄を添加しないで、pH4に調整した汚泥に菌を接種し培養したときの重金属除去率は、培養8日後に最大となり、ニッケルが35%、亜鉛およびカドミウムが50%程度除去された。しかし銅は殆ど除去されなかった(第21図)。このように硫黄を添加しな

い場合の重金属の除去率は添加した場合に比べて劣った。

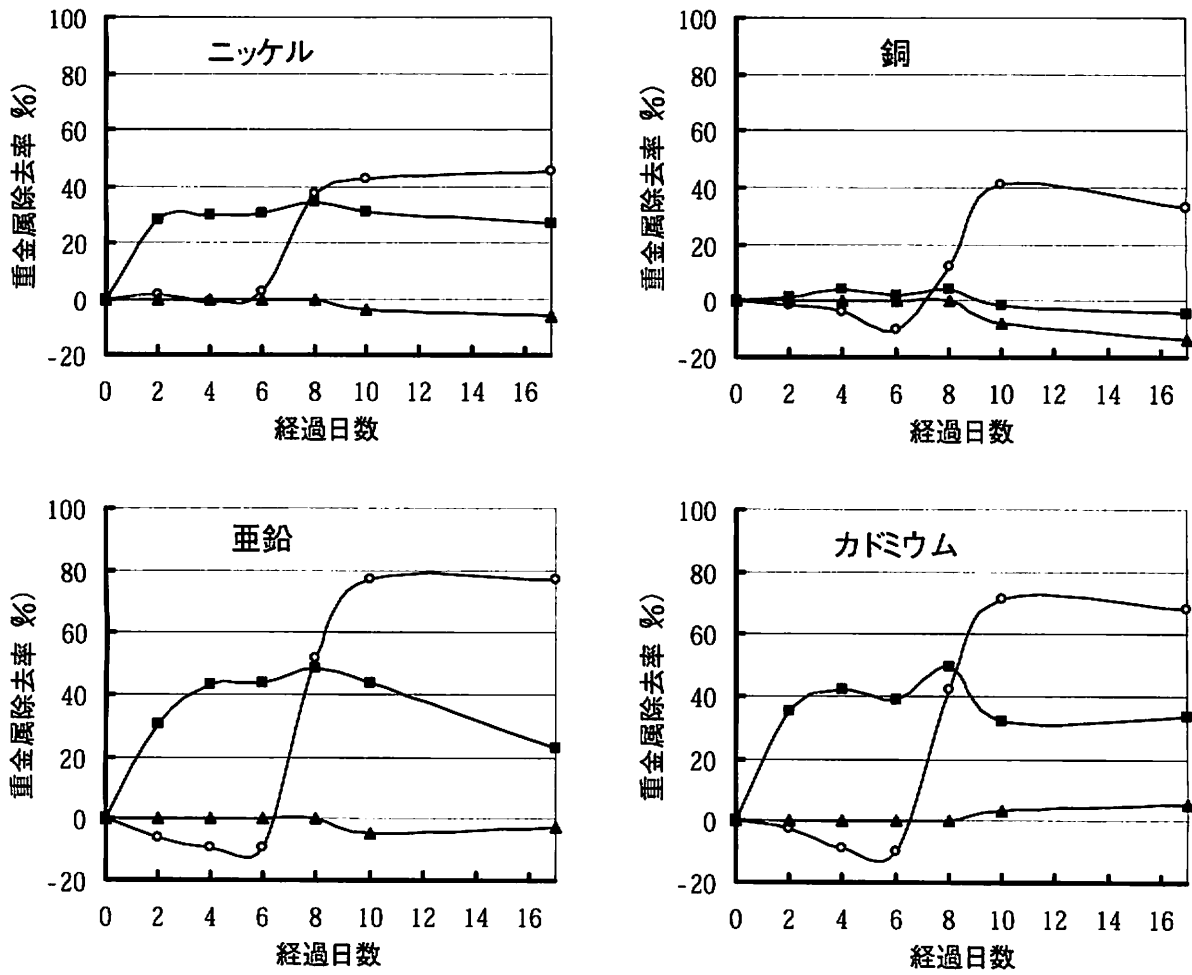


第20図 鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌を接種した汚泥のpH変化

5. 考察

Wong・Henly (1983・1984)は、硫酸で嫌気消化汚泥のpHを4に調整後、鉄酸化細菌のみを接種しばっ気することにより、亜鉛が86%、銅が66%除去されたと報告している。また、Tyagi・Couillard (1987)は、同じく硫酸で嫌気消化汚泥のpHを4に調整後、硫黄酸化細菌および鉄酸化細菌を混合接種すると、亜鉛が96%、銅が75%除去され、化学処理に比べて酸や、中和のためのアルカリの添加量を節約することができたと述べている。第21表にこれら類似の方法を用いて行った実験における、培養条件および培養前後の重金属濃度の変化を示した。前述のように本章の硫酸添加区における重金属除去率は、ほぼ同様の方法を用いて行ったWong・HenlyやTyagi・Couillardの実験結果に比べて重金属の除去率が低い。これは、Wong・HenlyやTyagi・Couillardが供試した汚泥と本章で供試した汚泥とでは重金属濃度が大きく異なり、彼らが用いた汚泥には、硫黄細菌や鉄細菌の基質となる重金属硫化物が豊富に存在したためと思わ

れる。彼らの実験では硫黄を添加しなくとも培養後にpHは低下したが、筆者の実験では硫黄を添加しないとpHは低下しなかった。また、Wong・HenlyやTyagi・Couillardの実験では供試汚泥の重金属濃度が高いため、見かけの重金属除去率は高いが、培養後の汚泥の重金属濃度は必ずしも低くない。これらの汚泥に比べて重金属濃度が低い本章の実験に供試したような汚泥で、重金属除去率を向上させるためには、中山の方法や本章の硫黄添加区のように、硫黄を添加してpH低下を図る必要がある。しかしこのようにして生産された強酸性汚泥は、その後の農業利用が困難となる。これに対して本章における硫酸添加区の結果は、亜鉛やカドミウムの除去率が50%程度であったが、強酸性条件を与えなくても、汚泥から重金属がある程度は除去可能であることが確認された。なお本報では微生物が関与しない化学的な溶出も考えられる。しかし嫌気消化汚泥の重金属は多くは硫化物として沈殿しており、pH4では溶解度積と汚泥中の濃度から考えて金属硫化物は化学的に溶出しない(中山1985)と考えられている。化学作用だけでは汚泥からの重金属の溶出は不十分である。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の方法として、本章のような微酸性条件でのバクテリアリーチング法は今後更なる検討を行うべきと思われる。



第21図 鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌による汚泥からの重金属除去

重金属除去率 = (培養前重金属濃度 - 培養後重金属濃度) / 培養前重金属濃度 × 100

○—菌接種 硫黄添加 ■—菌接種 硫酸でpH矯正 ▲—無接種 無処理

第21表 バクテリアリーチングによる下水汚泥からの重金属除去法の比較
 (いずれの実験も供試汚泥はスラリー状の嫌気消化汚泥)

方法	接種した菌	添加物	培養条件 (日数)	重金属濃度*の変化		pH変化 培養前→培養後
				培養前	培養後 (除去率%)	
本論文	鉄酸化菌	硫黄華	25℃ 振とう培養 (10日)	Cu:331	→ 183 (41%)	7.2 → 2.5
				Zn:715	→ 162 (77)	
	硫黄酸化菌	硫酸	25℃ 振とう培養 (8日)	Cd:2.38	→ 0.68 (71)	4.0 → 4.0
				Cu:348	→ 333 (4.3)	
				Zn:785	→ 403 (49)	
				Cd:2.65	→ 1.34 (49)	
中山 (1985)	鉄酸化菌	硫黄華	28℃ 振とう培養 (24日)	Cu:490	→ 25 (95)	5.2 → 0.6
				Zn:1562	→ 75 (95)	
	硫黄酸化菌		Cd: -	→ - (-)		
Wongら (1983)	鉄酸化菌	硫酸	20-25℃ ばっ気 (10日)	Cu:1835	→ 615 (66)	4.0 → 3.0
				Zn:10060	→ 1370 (86)	
				Cd:130	→ 20 (85)	
Tyagiら (1987)	鉄酸化菌	硫酸	24℃ ばっ気 (12日)	Cu:2300	→ 575 (75)	4.0 → 3.0
				Zn:640	→ 25 (96)	
	硫黄酸化菌		Cd:10	→ 4.5 (55)		

*汚泥固形物(乾物)中の重金属濃度(mg/kg)

第 6 章 総合考察

全国の下水处理場で 1 年間に発生する 170 万 t 余りの下水汚泥のうち、リサイクル利用された割合は約 40 % 程度であると推定されている。リサイクル利用の中でも、汚泥の焼却灰を建設資材として利用するケースが近年は増加している。現状では重金属の問題が隘路となり、下水汚泥の農業利用は横這い状態である。しかし、下水汚泥は有機物のまま農地に還元することが、資源リサイクルの視点やエネルギー効率から考えても、最も優れた再利用の方法といえる。そのためには、重金属等の有害成分の土壌への蓄積性および作物への吸収移行性に関してあらかじめ十分に検討し、汚泥および汚泥施用土壌の重金属の総量と共に、土壌に蓄積した重金属の存在形態や挙動をも考慮した、下水汚泥の施用基準を設定する必要がある。また作物の生育や重金属の可給性および移動性を制御するためには、土壌 pH の管理が最も重要である。7 カ年に亘る畑地ほ場への汚泥連用試験およびそれに引き続き 4 年間実施した土壌酸性化影響試験、ならびに神奈川県内 562 地点の農地の重金属濃度に関する実態調査の結果から、石灰系下水汚泥を農業利用する上での安全管理について次のように考察した。

1. 土壌 pH の影響

石灰系汚泥の連用は、土壌の化学性の中でもとくに pH に及ぼす影響が著しかった。汚泥の多量施用による土壌 pH 上昇は、土壌に蓄積した重金属の作物による吸収を減少させたが、同時に有用な微量元素の吸収をも妨げた。汚泥を毎作 ha あたり 20 Mg、年間 40 Mg 施用した区で、11 作目以降のホウレンソウに、マンガン欠乏症類似の葉脈間の黄化症状が発生した。このため、ホ

ウレンソウの収量は汚泥施用量が毎作 ha あたり 5 Mg、年間 10 Mg までは無施用区よりも増収したが、それ以上の施用量では、全窒素や有効態リン酸を主体とする土壌の肥沃度は増すにもかかわらず、逆に減少した。このように石灰系汚泥は、土壌 pH の面から作物生育に与える影響が大きく、正常な作物栽培のための限界施用量は毎作 ha あたり 5 Mg、年間 10 Mg までである。

2. 土壌に蓄積する重金属の存在形態と挙動

土壌に蓄積した重金属の挙動を、重金属の形態変化から見ると、汚泥中の重金属の存在形態は、ニッケル、亜鉛およびカドミウムでは炭酸塩態、銅では交換態および有機態が主であった。ところが土壌中に実際に蓄積する形態は、上記の形態の他に、どの重金属も Fe-Mn 酸化物態に比較的速やかに形態変化して蓄積することが明らかになった。汚泥により負荷された重金属は、土壌中でより安定な形態に、比較的速やかに移行しながら蓄積しているものと思われた。また、汚泥からの重金属の持ち込み量は常に一定であったが、土壌に実際に蓄積した重金属は、主要な蓄積形態である炭酸塩態や、Fe-Mn 酸化物態濃度の増加量が、4 作目以降から頭打ちとなる、いわゆるプラトー現象が見られた。石灰系汚泥の連用により土壌 pH が高まると、アルカリ条件で可溶性の、例えば低分子のフルボ酸等の有機物と、重金属が複合体を形成して下層へ溶脱し、石灰系汚泥連用土壌における、重金属濃度のプラトー化現象が発現すると思われた。

3. 土壌 pH の変化に伴う重金属の可給性と移動性の変化

上記のように高 pH 条件でも、重金属の一部は下層へ溶脱すると思われたが多くの

表層土壤にとどまり、汚泥施用により主に作土層の重金属濃度が上昇した。しかし、これらの重金属の作物への吸収移行性は低かった。石灰系汚泥の施用は表層土壤の重金属濃度を上昇させるが、同時に進行する pH の上昇により、重金属の可給性や移動性は低かった。このことは石灰系汚泥の農業利用上の有利点である。しかし、降水量が多く自然条件下で土壤 pH が酸性に傾きやすい我が国に於いては、汚泥の施用を中止し、かつその後の施肥の影響等により土壤 pH が低下した場合に、土壤に蓄積した汚泥由来の重金属類は、土壤中での移動性や作物への可給性に变化を来すことが明らかになった。すなわち汚泥の施用を中止し、生理的酸性肥料を施用しながら作物を栽培することにより土壤の pH が低下すると、汚泥連用土壤に炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物態として蓄積していた重金属が、可給性や移動性のより大きな水溶態・交換態に容易に形態変化し、下層への移動性や作物への吸収移行性が促進された。実験では、汚泥連用土壤のニッケル、亜鉛およびカドミウムの、炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物態から交換態への形態変化が、pH 7.2 から 6.2 に低下したときに起こった。また土壤 pH が 6.4 および 6.3 以下に低下したとき、ニッケルおよび亜鉛が下層土への溶脱を開始した。これらのことから、汚泥施用土壤の pH は、6.3 を下回らないように管理すべきであることが明らかになった。

4. 汚泥施用後の土壤の重金属濃度の管理法

亜鉛濃度の上限を 120 mg/kg と定めた現在の環境省による管理基準は、全国の亜鉛濃度の自然賦存量の累積度数分布 95%値から算出されたものである。汚泥施用による影響が最も顕著な、亜鉛濃度で土壤を管理することは合理的であるが、汚泥施用後の

土壤の重金属濃度の規制のありかたを考えると、全国一律に過塩素酸分解総亜鉛濃度だけで基準値を設定することには限界があると思われた。また、過塩素酸分解に代わる簡易な分析法による基準設定も検討する必要がある。神奈川県内の土壤は総亜鉛濃度の平均値がすでに環境庁基準に近い値であった。しかし、県内 562 地点の亜鉛濃度の分析結果から、樹園地を除く畑地土壤の亜鉛濃度は、ほぼ自然の状態を維持しているものと思われ、神奈川県内の農耕地土壤の亜鉛濃度が高いのは、母材の特性によるものであることが判明した。総量規制を行うのならば、環境省による土壤管理基準は地域の実態に合わせて見直し、新たな基準値の設定が必要である。一方で、汚泥施用土壤中での蓄積形態までも考慮した、土壤の重金属濃度を管理する新たな基準の設定も検討するべきである。また仮に基準値が設定されたときに、現地土壤の分析を実際に担当するのは農協や普及センターの土壤診断室であることを考えれば、分析労力および必要とする設備等も考慮した実施可能な分析方法であることが望ましい。石灰系下水汚泥の施用により土壤に蓄積する亜鉛の形態は、Fe-Mn 酸化物吸蔵態、次いで炭酸塩態が主であった。このうち Fe-Mn 酸化物吸蔵態は、土壤によるバックグラウンド濃度の差異が大きい形態であった。また分析には高温のウオーターバスと、それを使用する労力が必要である。一方、1 規定・pH5 酢酸アンモニウムを用い室温で振とう抽出するのみの炭酸塩態(吸着態)亜鉛は、現行の農協や普及センターの土壤診断室の設備や労力でも実施可能で、また 0.1 規定塩酸抽出法に見られるような、土壤 pH による抽出率への影響が酢酸アンモニウムの緩衝力のため少ないなどの利点がある。そしてなによりも 3 章で述べたように、汚泥施用土壤の pH 低下によって容易に水溶態

・交換態に形態変化し、作物や土壤に与える影響の大きい形態でもある。これらのことから石灰系下水汚泥連用土壤の重金属濃度は、pH5 酢酸アンモニウム可溶性亜鉛濃度により管理することが合理的といえる。ただし同法による亜鉛濃度の具体的な基準値をどのように設定するかは今後の検討課題となる。当面は、この形態の亜鉛濃度が汚泥施用前の土壤に比べ極端に上昇しないように、汚泥施用量を規制すべきである。例えば、第2章で汚泥を年間 ha あたり 10 Mg 施用した少量区土壤は、過塩素酸分解亜鉛濃度が7年間で試験前の約2倍の143 mg/kg まで上昇し、環境省の土壤管理基準をも上回った。このとき炭酸塩態亜鉛濃度は試験前の約5倍の20 mg/kg に上昇していた。しかしハウレンソウおよびキャベツに亜鉛過剰による障害は見られなかった。このことから汚泥施用に伴う同形態の亜鉛濃度の上昇は、この程度に抑えるべきであろうと思われる。技術的に困難な点もあろうが、将来的には栽培した作物の食品としての安全性等も考慮に入れた、具体的な亜鉛濃度の基準値を設定していく必要がある。

5. 石灰系下水汚泥の農業利用上の留意点と今後の課題

以上の結果を総合すると、石灰系下水汚泥の農業利用上の留意点は次のように要約される。①汚泥の年間施用量は作物の収量性や重金属による環境影響を考慮し、ha あたり 10 Mg 程度に止める。②土壤 pH は 6.3 以下にならないように管理する。③土壤の重金属濃度を、1 規定・pH5 酢酸アンモニウム可溶性の亜鉛濃度で監視する。

さらに、汚泥を恒久的に農業利用していくためには、重金属含量を現在のレベルよりも低下させ、農業利用がより容易に行える性状の資材に改めることが不可欠である。現在の下水処理システムに組み込み可

能な、生物的処理による汚泥からの重金属除去法について、更なる検討が必要である。下水汚泥を単に下水処理により発生する副産物としてではなく、農業利用が可能な目的物として利用できるように、システム全体を改良していくことが今後の課題である。

第7章 要約

下水処理場で排出される余剰汚泥を脱水した下水汚泥は、有機物とともに窒素やリン等の有効成分を含有し、農業利用可能な有機質資材である。一方で、亜鉛やカドミウム等の重金属濃度が、他の有機物に比べ高いことが知られている。このため肥料取締法による普通肥料の基準値および環境省による土壤管理基準により、利用規制を受けている。しかしそれら現行の規制は、いずれも重金属の量的な規制であり、重金属の質、すなわち土壤中での可給性や移動性、およびそれらを規定する存在形態までを考慮した、質的な規制ではない。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。

これまで汚泥施用土壤の重金属の存在形態について、ほ場規模で汚泥を長期連用しながら調査した研究例は少ない。また、重金属の可給性や移動性には土壤 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、土壤に蓄積した重金属の行動を規定する存在形態の、土壤 pH 変化に伴う再配分について、これまで研究はされてない。

本研究では、7年間のほ場での汚泥連用試験と、そこから得られた連用土壤を用いた4年間の pH 変化影響試験を行った。石灰系汚泥の畑地への長期連用により土壤に持ち込まれた重金属の蓄積形態、およびその経時変化と、土壤 pH が汚泥の長期連用とその後の連用中止により上下した場合の、重金属の形態変化および植物への可給性、下層土への移動性について検討した。

また、下水汚泥施用土壤の重金属濃度を管理する新たな基準策定の基礎として、神奈川県内 562 地点の農耕地土壤の亜鉛濃度

の事態を調査し土壤の種類や地目および地域による変動ならびに一部の畑地土壤における経年変化について解析した。

さらに、微生物を利用した汚泥からの重金属除去法について、基礎的な検討を行った。これらのデータを基に、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壤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/m²(乾物換算)を、試験ほ場(灰色低地土・CoSL)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、石灰系汚泥の長期連用が土壤および作物に及ぼす影響を調査した。また、汚泥および汚泥連用土壤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、汚泥および汚泥連用土壤中の重金属の蓄積形態を調査した。さらに、汚泥連用に伴う土壤中の重金属蓄積形態の経時変化を調査した。これにより土壤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、石灰系汚泥連用土壤に独特の理由について考察した。

(1)石灰系下水汚泥の連用により、土壤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。土壤の亜鉛濃度は汚泥の施用量を問わず、環境省による土壤管理基準である 120 mg/kg を越えた。それらの重金属は主に作土層に留まり、汚泥を 2.0 kg/m²、14回連用すると、作土層(0-15 cm)の亜鉛およびカドミウム濃度は、次層(15-30 cm)の2倍以上の高濃度となった。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、全窒素や有効態リン酸を主体とする土壌の肥沃度は増すが、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) 14 回の連用試験に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、測定対象とした 4 元素に共通の、汚泥施用土壌における重金属蓄積形態であった。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が低下したと思われた。

(5) 汚泥施用に伴う、Fe-Mn 酸化物態の亜鉛およびニッケル、なら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 Fe-Mn 酸化物態、次いで炭酸塩態として蓄積するため、その可給性や移動性は低く、施用回数の増加に伴い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、かつ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、移動性や作物への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。これにより土壌 pH が低下した場合の、土壌に蓄積した重金属類の形態変化と、下層土への移動性および作物への可給性の変化について検討した。

(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、土壌に炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物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、炭酸塩態または Fe-Mn 酸化物態から交換態への形態変化は、土壌 pH(H₂O) 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) これらの結果を総合し、石灰系下水汚泥の農業利用は必要最小限とし、その年間施用量は作物の収量性や重金属による環境影響を考慮し、ha あたり 10 Mg 程度に止

め、かつ土壌 pH は 6.3 以下にならないように管理する必要があると結論した。

3. 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態

下水汚泥等の再生有機質資材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(過塩素酸分解)とする土壌管理基準を通告した。しかし基準値設定の基礎となる重金属の自然賦存量についての知見の蓄積は必ずしも十分とは言えず、全国の亜鉛濃度に地域や土壌の種類による大きな違いは無いものと考えられていた。その後いくつかの調査から、土壌の種類や地域による差異が徐々に明らかになった。全国一律の基準値設定には議論が分かれるところである。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、土壌の種類や地目および地域による変動なら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。汚泥施用土壌における新たな基準値設定のための考察を行った。

(1) 樹園地土壌の亜鉛濃度は水田および畑地土壌に比べて高かった。これは農薬散布による影響と思われた。

(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。水田土壌の亜鉛濃度は火山灰を母材とする黒ボクグライ土および多湿黒ボク土において高かった。灰色低地土および褐色低地土の亜鉛濃度を、土地利用(水田または畑地利用)別に比較すると、水田利用された土壌の亜鉛濃度は畑地利用された土壌よりも高かった。

(3) 総亜鉛濃度が環境省基準の 120 mg/kg を越えた地点の、神奈川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。一方、水田土壌では高濃度地点が県内全体に分布していた。

(4) 人為的な汚染の影響の見られない畑地土壌において、総亜鉛濃度の高い黒ボク土壌では、Fe-Mn 酸化物吸蔵態として存在する亜鉛の濃度が高かった。植物吸収に直接関係のある交換態、および交換態に変化する可能性の高い炭酸塩態(吸着態)亜鉛は、総亜鉛濃度とは関連がなく、土壌の種類による差が少なかった。

(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) キャベツ、スイカ、ハクサイ、バレイショ、サツマイモ、ラッカセイの亜鉛濃度は、土壌の総濃度と無相関であった。一方、サツマイモは正の、ダイコンは負の相関を示した。

(7) 同一ほ場における亜鉛濃度の経年変化を比較すると、集約的な露地野菜栽培を続けても、亜鉛濃度は 23 年間変化しなかった。

(8) これらのことから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、ほぼ自然の状態を示していると思われた。しかしながら、神奈川県内の農耕地土壌は人為的な影響の少ない畑地土壌においても、すでに環境省の基準である 120 mg/kg を越える土壌が多く、これは母材の特性によるものと考察した。

(9) これらのことから再生有機質資材の施用を規制する場合には、新たな基準の設定が必要であると思われた。前章までで、石灰系下水汚泥の施用により土壌に蓄積する亜鉛の形態は、Fe-Mn 酸化物態、次いで

炭酸塩態であった。汚泥施用土壌のモニタリングを考えた場合、Fe-Mn 酸化物態は、天然存在量の土壌による差異が大きく、また分析に労力が必要である。一方、pH5・1 規定酢安可溶性である炭酸塩態(吸着態)の亜鉛は、分析が容易で土壌の種類による差異も少なく、また 0.1N 塩酸抽出法に見られるような、土壌 pH による抽出率への影響が少ない等の利点がある。これらのことから、石灰系下水汚泥連用土壌の重金属濃度は、炭酸塩態の亜鉛濃度により管理すべきであると思われた。

4. バクテリアリーチングによる汚泥からの重金属除去

下水汚泥を恒久的に農業利用していくためには、重金属含量を現在のレベルよりも低下させ、農業利用がより容易に行える性状の資材に改めることが不可欠である。そこで鉱業の分野で貧鉄から亜鉛および銅を取り出す手法として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

一連の試験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作物の収量性や重金属による環境影響を考慮し、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、1 規定・pH5 酢酸アンモニウム可溶性亜鉛濃度で監視する。

さらに、汚泥を恒久的に農業利用していくためには、重金属含量を現在のレベルよりも低下させ、農業利用がより容易に行える性状の資材に改めることが不可欠である。現在の下水処理システムに組み込み可能な、生物的処理による汚泥からの重金属除去法について更に検討する必要がある。下水汚泥が単に下水処理で発生する副産物ではなく、農業利用が可能な目的物となるように、システム全体を改良していくことが今後の課題である。

謝辞

本論文のとりまとめに際し、東京大学大学院農学生命科学研究科 妹尾啓史 教授ならびに松本聰元教授に御指導、御助言をいただきました。東京大学大学院農学生命科学研究科 西山雅也 助教授に、詳細な御校閲ならびに貴重な御助言をいただきました。また、東京農業大学 増島博 博士、(財)農業技術協会 伊達昇博士、(財)日本土壤協会 古畑哲 博士に、御校閲ならびに御助言をいただきました。

(独)農業環境技術研究所 牧野知之 博士には、第2章および3章の、重金属の形態変化に関する記述内容について、詳細に御検討いただき、貴重な御助言をいただきました。元農水省農業環境技術研究所 後藤重義 博士には、本論文の根幹的な実験手法である重金属の形態別分析法について御指導を頂きました。山梨大学工学部環境整備工学科 中山大樹 教授(故人)には、バクテリアリーチングによる汚泥からの重金属除去法について御指導をいただきました。カナダ University of Guelph, Department of Plant Agriculture, Calvin Chong 博士には、英文校閲ならびに北米における都市廃棄物の農業利用に関する情報や文献の収集に、御指導ならびに御協力をいただきました。

本論文は筆者が神奈川県農業総合研究所旧公害調査科(現称:農業環境部)在職当時に行った下水汚泥の農業利用に関する一連の研究(岡本保ら 1989, Okamoto ら 1990, Okamoto ら 1997, 岡本保 2000, 岡本保 2001a, 岡本保 2001b, 岡本保ら 2002)をとりまとめたものです。本研究の遂行にあたり元公害調査科長 松崎敏英 博士には、研究の端緒からとりまとめに至るまで、終始暖かい御指導、御助言を頂きました。また歴代の公害調査科長、和地清 氏、広部誠

氏ならびに坂本堅五 氏には、研究の遂行に特段の御配慮をいただきました。とくに本論文第2章および第3章の汚泥連用試験は、和地清氏により開始されたものであり、筆者は貴重な汚泥連用土壌を同氏より引き継ぎました。

元公害調査科専門研究員 矢吹駿一 氏には、広範囲に亘る農学研究の基礎について御指導をいただきました。同、原健次 氏(故人)には分析化学の基礎について御指導をいただきました。元公害調査科技能技師 山本文子 氏、西沢孝次 氏には、卓抜した作物の栽培技術によりほ場試験遂行に御協力をいただきました。同、日々雇用職員 木川美代子 氏、市原祥子 氏、岩本米子 氏、三留美智子 氏には、ほ場から実験室に至るまでのすべての業務において、献身的な御援助をいただきました。歴代の神奈川県農業総合研究所長および三浦試験場長には、本論文の執筆に特段の御配意をいただきました。三浦試験場職員の皆様には、本論文の執筆について御理解と御協力をいただきました。

筆者は以上の方々に深く感謝の意を表します。

Summary

Studies on the Agricultural Use of Limed-Sewage Sludge Changes in Forms and Behavior of Some Heavy Metals as affected by Soil pH with Long-term Application of the Sludge

Sewage sludge contains not only nutrient elements but also toxic elements like heavy metals, and causes heavy metal accumulation in soil after long-term application to agricultural land. To establish the guidelines of sewage sludge application to agricultural land in terms of heavy metal content, forms and behavior in soil, the mobility and availability of heavy metals were analyzed by observing the chemical forms of heavy metals in soil depending on the pH changed with long-term application of sewage sludge. In this study, sequential extraction procedure was performed to fractionate the soil heavy metals, Ni, Cu, Zn and Cd into five fractions:

Fraction 1. Exchangeable (1 M NH₄Cl extractable)

Fraction 2. Carbonates (1 M pH5 NH₄OAc extractable)

Fraction 3. Fe-Mn Oxides (0.04 M NH₂OH-HCl extractable)

Fraction 4. Organically bounded (30% H₂O₂ digestable)

Fraction 5. Residual (HF-HClO₄ digestable)

During a 7-year period, plots of upland field (Grey Lowland Soil, CoSL, initial pH: 6.3) were treated with various rates (0, 0.5, 1.0 and 2.0 kg/m²) of dewatered sewage sludge, twice each year, spring and autumn just before planting of spinach and cabbage, respectively (a total of 14 applications). The sludge was conditioned using calcium hydroxide as a coagulant aid. Once each year after the cabbage crop, soil samples were analyzed to determine the chemical forms and contents of the heavy metals.

1) Carbonates of Ni, Zn and Cd, and exchangeable Cu were the predominant forms of these heavy metals analyzed in the sludge before application.

2) Sludge application resulted in pronounced increases in contents of perchloric acid digestible Zn and Cd and slight increases in Ni and Cu, as analyzed in the top soil (0-15 cm), where most of the heavy metals carried by the sludge were found. In plots with the highest rate of sludge, the Zn content in top soil increased from 76.5 mg/kg before application to 208 mg/kg after the 14th application. The Cd content increased from 0.24 mg/kg to 0.47 mg/kg. At this time Zn and Cd contents in top soil were approximately two times higher than those in the subsoil (15-30 cm). In contrast, total Zn and Cd taken up by the crops during the experimental period decreased from 250 and 1.8 mg/m² in the control plot to 200 and 0.6 mg/m² with the highest rate of sludge, respectively.

3) The Fe-Mn oxides of Ni, Zn and Cu, and carbonates of Cd were the most abundantly increased forms of these heavy metals in the soil due to the sludge applications. In contrast, contents of exchangeable Zn and Cd decreased by sludge application, thereby concomitantly restricting the mobility and plant availability of the metals.

4) The increase rate of Fe-Mn oxides fraction of Zn and Ni, and carbonate fraction of Cd started to plateau after the 4th application when soil pH also plateaued. This phenomenon suggests that an excessive amount of calcium over cation exchange capacity of soil might be a factor suppressing sorption of heavy metals to soil as those forms, and the heavy metals were leached from the topsoil to the subsoil as soluble organic ligands.

Changes in form, mobility and availability of the heavy metals (Ni, Cu, Zn and Cd) were observed after soil amendment with limed sewage sludge was terminated. Soil plots which had received annual rates of 0, 1, 2

and 4 kg/m² of sewage sludge between 1979 and 1985 (total of 0, 7, 14 and 28 kg/m² sludge for 7 years) were then planted annually with spinach (spring) and cabbage (autumn) between 1986 and 1989 (total of 8 crops). The acid fertilizer, ammonium sulfate, was incorporated into the soils at the rate of 94 g/m² before the start of each crop.

1) During the years of sludge applications, increasing soil pH, due to the large amount of calcium hydroxide present in the sludge, decreased the mobility and plant availability of the heavy metals. The chemical forms of these metals were present mostly in the carbonate and Fe-Mn oxides fractions.

2) During the years of ammonium sulfate applications, the pH in the soil plots decreased and the metals changed to easily exchangeable forms, hereby accelerating their mobilization and plant uptake.

3) On the basis of these results, it appears that the optimum amount of sewage sludge application should be less than 1 kg/m² a year. This rate is similar to that used for organic matter application in Japan, and should maintain soil pH in the range 6.3 to 6.8.

The background level of zinc was determined in the farm soils across Kanagawa prefecture to assist in developing regional regulations for governing the recycling of sewage sludge. Zinc was extracted by the perchloric acid digestion method for total content. Zinc was also fractionated into five forms mentioned above for chemical speciation. The contents were categorized according to farm-land use (orchard, paddy field, and upland field), soil taxonomy, and by locations with total zinc content above 120 mg/kg, the national upper limit allowed in sewage sludge amended soil.

1) Within land use categories, the mean zinc contents were 171, 123, and 98 mg/kg for orchard, paddy field, and upland field soils, respectively. The higher zinc levels in orchard and paddy soils were due primarily to successive applications of zinc-containing agro-chemicals and to repeated use of zinc-containing irrigation water, respectively.

2) In upland field soils, characterized by the presence of High-humic Andosol, Humic Andosol and Light-colored Andosol groups, (a) the High-humic Andosol contained more zinc (114 mg/kg) than the Light-colored Andosol (86 mg/kg); (b) the zinc content was positively correlated with the cation exchange capacity (CEC, $r=0.52^{**}$, $n=274$); and (c) among the five fractions, the content of exchangeable zinc was the least (less than 2% of total zinc) while that of the Fe-Mn oxides tended to be the highest (40% of total zinc). The Fe-Mn oxide form of zinc also increased in content with increasing total zinc content, and thus was the predominant form of zinc in soils with high total zinc content. Upland soils containing more than 120 mg/kg of zinc were found mainly in the eastern part of Kanagawa where high CEC, fine-textured, volcanic ash soils were presented. It is noteworthy that despite successive vegetable crop cultivation in upland soils (70 times during the past 23 years), the zinc content has remained virtually unchanged.

3) In paddy field soils, characterized by the presence of Wet Andosol, Gleyed Andosol, Gray Lowland soil, Brown Lowland soil and Muck soil groups, the Gleyed and Wet Andosol groups contained more zinc (169 and 147 mg/kg) than other groups of paddy soils (120 mg/kg in average). Paddy soils with total zinc content more than 120 mg/kg were found all across the prefecture.

4) The results of this investigation showed that (a) prolonged agricultural use in upland soils has had little or no effect on the soils' zinc content; and (b) upland soils in Kanagawa prefecture with zinc content higher than the upper threshold standard limit for Japan is due primarily to the characteristics of the natural parent material, which consists mainly of volcanic ash from Mt. Fuji. The results indicate a need to revise our regulation concerning soil zinc content in Kanagawa. Such new regulation will allow us to use and manage our existing agricultural soils more effectively.

To use sewage sludge as a soil amendment for long time, we attempted heavy metal removal from sewage sludge using bacterial leaching method. Sulfur-oxidizing bacteria (*Thiobacillus thiooxidans*) and iron-oxidizing bacteria (*T. ferrooxidans*) were inoculated into anaerobically digested sewage sludge with 0.4% of sulfur powder as a substrate or sulfuric acid as a pH adjuster (initial pH was pH4).

1) After 10-day aeration of anaerobically digested sewage sludge inoculated sulfur-oxidizing bacteria and iron-oxidizing bacteria with sulfur powder, Ni, Cu, Zn and Cd were removed 40, 40, 80 and 70 % from the sludge respectively. Final pH of the sludge was pH2.

2) After 10-day aeration of anaerobically digested sewage sludge inoculated sulfur-oxidizing bacteria and iron-oxidizing bacteria with sulfuric acid. Ni, Cu, Zn and Cd were removed 35, 0, 50 and 50 % from the sludge respectively. Final pH of the sludge was pH4. More study about this technology is necessary for long term application of sewage sludge as a soil amendment, because of the potential efficiency and feasibility of the bacterial leaching method to remove heavy metals from sludge.

引用文献

- Adriano D. C. 2001. Municipal sewage sludge ; in Trace elements in terrestrial environments, 2nd ed. p663 - 665, Springle, New York
- Almas A., Singh B. R., and Salbu B. 1999. Mobility of Cadmium-109 and Zinc-65 in soil influenced by equilibration time temperature and organic matter, *J. Environ. Qual.*, **28**, 1742 - 1750
- 在原克之, 八槇 敦, 渡辺春朗 1992. 千葉県 of 農耕地土壌における全亜鉛含量の実態, 千葉農試研報, **33**, 123-132
- Bell P. F., James B. R., and Chaney R. L., 1991. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils, *J. Environ. Qual.*, **20**, 481 - 486
- Berti W. R., and Jacobs L.W. 1998. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications, *J. Environ. Qual.*, **27**, 1280 - 1286
- Bloomfield C., Kelso W. I., and Pruden G 1976. Reactions between metals and humified organic matter, *J. Soil Sci.*, **27**, 16 - 31
- Brown S., Chaney R., and Angle J. S. 1997. Subsurface Liming and Metal Movement in Soils Amended with Lime-Stabilized Biosolids, *J. Environ. Qual.*, **26**, 724 - 732
- Bruemmer G. W., Gerth j., and Tiller G. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite, I. Adsorption and diffusion of metals, *J. Soil Sci.* **39**, 37 - 52
- Christensen T. H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium, *Water Air and Soil Pollution*, **21**, 105 - 114
- 別所智博 1985. 農業地等における重金属自然賦存量調査について, 再生と利用, **29**, 39-47
- Chang A. C., Page A.L., Warneke J. E., and Grgurevic E. 1984. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application, *J. Environ. Qual.*, **3**, 33 -38
- Chaney R. L. 1988. Effective utilization of sewage sludge on cropland in the United States and toxicological considerations for land application, Proceedings of second international symposium on land application of sewage sludge, 77-105, Association for utilization of sewage sludge, Tokyo
- Chlopecka A., Bacon J. R., Wilson M. J., and Kay J 1996. Forms of Cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland, *J. Environ. Qual.*, **25**, 69-79
- Cowan C. E., Zachara J. M., and Resch C. T., 1991. Cadmium sorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 437-446
- Davis-Carter J. G., and Shuman L. M. 1993. Influence of texture and pH of kaolinitic soils on zinc fractions and uptake by peanuts, *Soil Science*, **155**, 376-384
- 海老原武久, 山田正幸, 斉藤恵亮, 本間素子 1991. 農用地における重金属の賦存量, 群馬農業研究 A, **8**, 53-62
- Elliot H. A., Dempsey B. A., and Maille P. J. 1990. Content and Fractionation of Heavy Metals in Water Treatment Sludge, *J. Environ. Qual.*, **19**, 330 - 334
- Evans L. J., 1989. Chemistry of metal retention by soils, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1046 - 1056
- 後藤重義 1987. 土壌中における重金属の活性制御, 再生と利用, **36**, 18-25
- Goto S., Chino M., Yamagishi J., and Kumazawa K. 1997. Effective of long-term applications of sewage sludge on Zn and Cu retention in sludge-treated soil ; in Plant Nutrition - for sustainable food production and environment, ed. Ando T., et-al., p. 603 - 604, Kluwer Academic Publishers, Printed in Japan
- 服部浩之 1998. 汚泥施用土壌からの重金属溶出の潜在的な危険性, 土肥誌, **69**, 135-143
- Hayes T. H., Jewell W. L., and Karbic R. L. 1980. Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment, Proceedings of Industrial waste conference 13th, 529-543
- Heckman J. R., Angle J. S., and Chaney R. L. 1987. Residual effect of sewage sludge on soybean : I. Accumulation of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, **16**, 113-117
- Hirata H. 1981. Annaka: Land polluted mainly by fumes and dust from zinc smelter : in Heavy metal pollution in soils of Japan: ed. Kitagishi K. and Yamane I., p.149-163, Japan scientific societies press, Tokyo
- Holm P. E., Anderson B. B. H., and Christensen T. H., 1996. Cadmium solubility in aerobic soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 775 - 780

- Hooda P. S., and Alloway B. J., 1994. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils : Effect of sludge application and ageing of sludged soils, *Water Air and Soil Pollution*, **74**, 235 - 250
- 橋本奨, 藤田正憲, 尾崎直純 1987. 硫黄酸化細菌による重金属含有汚泥のリーチング処理に関する研究, *水処理技術*, **28**, 285-300
- 日向 進 1981. 山梨県勝沼地方におけるブドウ園土壌の蓄積銅の実態について, *土肥誌*, **52**, 347-355
- 菫目清一郎 1985. 重量分析Ⅱ, *ぶんせき*, **12**, 840 - 846
- 平井義孝 1988. 農作物に対する下水汚泥の施用基準と重金属のガイドライン, 第2回下水汚泥の緑農地利用に関する国際シンポジウム講演集, 128-144
- 堀口毅 1984. 野菜のマンガン栄養, 作物の栄養診断—理論と応用, 143-174, 博友社, 東京
- 飯村康二 1979. 土壌汚染の機構と解析, 161-195, 産業図書, 東京
- Irving H., and Williams R. J. P., 1948. Order of stability of metal complexes, *Nature*, **4123**, 746-747
- 伊藤一郎 1976. バクテリアリーチング, 1-122, 講談社, 東京
- 伊藤 忠 1976. 土壌中の重金属類の酸溶出について, *近畿中国農研*, **52**, 9-12
- 岩間誠造 1986. 農業技術体系・野菜編7・キャベツ・基礎編, 6-8, 農山漁村文化協会, 東京
- Jenkins R., Scheybeler B. J., Smith M. L., Baird R., Lo M. P., and Haug R. T. 1981. Metals removal and recovery from municipal sewage, *Journal of WPCF*, **53**, 23-32
- 香川彰 1991. 農業技術体系・野菜編7・ハウレンソウ・基礎編, 15-16, 農山漁村文化協会, 東京
- Kobayashi S., and Shoji S. 1976. Distribution of copper and zinc in volcanic ashes, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **22**, 401-408
- Krebs R., Gupta S. K., Furrer G. and Schulin R. 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils, *J. Environ. Qual.*, **27**, 18-23
- 鎌田賢一, 南松雄 1981. 下水汚泥中の重金属の形態, *土肥誌*, **52**, 385 - 391
- 神奈川県農業総合研究所 1978. 神奈川県における農耕地土壌の実態と対策, 地力保全基本調査総合成績書, 37-317
- 神奈川県農事試験場 1944. 農事試験成績, **76**, 215-216
- 川崎 晃, 山田正幸, 深田久成, 新井重光 1996. 下水汚泥施用に伴う土壌中重金属濃度の予測法, *土肥誌*, **67**, 168 - 173
- 小林正伸 1986. 土壌病害に及ぼす醗酵処理汚泥施用の影響, 神奈川県試験研究連絡協議会下水汚泥プロジェクトチーム報告書, 46-49
- 小林茂久平 1970. 土壌養分分析法, 333-351, 土壌養分測定法委員会編, 養賢堂, 東京
- 小田部廣男 1982. 世界のリン資源とわが国の農業, 農業および園芸, **57**, 126-132
- 栗原 淳 1991. 有機性汚泥の緑農地利用, 112-136, 有機性汚泥の緑農地利用委員会編, 博友社, 東京
- Lake D. L., Kirk P. W. W., and Lester J. N. 1984. Fractionation, Characterization, and Speciation of Heavy Metals in Sewage Sludge and Sludge-Amended Soils, *J. Environ. Qual.*, **13**, 175 - 183
- Lepp M. W., Dicinson N. M., and Ormand K. L. 1984. Distribution of fungicide-derived copper in soils, litter and vegetation of different aged stands of coffee in Kenya, *Plant and Soil*, **77**, 263-270
- Logan T. J. and Burnham J. C., 1995. The alkaline stabilization with accelerated drying process (N-Viro): An advanced technology to convert sewage sludge into a soil product ; in Agricultural utilization of urban and industrial by-products, ed. D. L. Karlen, p. 209-223, Am. Soc. Agron. Spec. Pub. no. 58, Madison U.S.A.
- Logan T. J., Goins L. E. and Lindsay B. J., 1997. Field assessment of trace element uptake by six vegetables from N-Viro Soil, *Water Environ. Res.*, **69**, 28-33
- Luo Y. M. and Christie P., 1997. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludge, *J. Environ. Qual.*, **27**, 335-342
- 前野道雄, 和地 清, 岩村紅美子, 渋谷修造 1977. 農耕地における土壌農作物の重金属含量, 神奈川農総研報, **117**, 11-21
- 牧野知之, 高橋義明, 櫻井泰弘 1997. 風乾処理が土壌のマンガン, コバルト, 亜鉛, 銅の存在状態に及ぼす影響, *土肥誌*, **68**, 409-416

- 丸山範明, 長山 功 1986. 脱水汚泥の連続堆肥化過程における成分変化, 神奈川県試験研究連絡協議会下水汚泥プロジェクトチーム報告書, 27-30
- 松崎敏英 1975. 汚泥の農業利用に関する研究, 神奈川県農業総合研究所研究報告, 155, 1-15
- 松崎敏英, 和地 清 1982. わが国における下水汚泥の農地還元, 下水汚泥の緑農地利用国際シンポジウム会議録, 26-42
- McBride M. B., 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 26 - 28
- McLaren R. G., and Crawford D. V., 1973. Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils, *J. Soil Sci.*, 24, 172-181
- 三品文雄 1999. 汚泥リサイクルの現状と商品化の課題－日本下水道事業団の取り組み事例－, 再生と利用, 83, 20-31
- 水谷潤太郎 1997. 絵筆素・絵リンの物質循環図, 土木学会論文集, 566/Ⅶ-3, 103-108
- 森 忠洋, 森 山清 1988. 重金属と生物, p213 - 243, 博友社, 東京
- 中山大樹 1985. 下水汚泥からの重金属除去法に関する研究, 再生と利用, 8, 6-11
- 日本土壤肥料学会 1979. 下水汚泥－リサイクルのために－, p.1-214, 博友社, 東京
- 日本土壤肥料学会 1988. 再利用資源土壌還元影響調査に係る総合解析調査－資材調査結果の解析－
- 日本土壤肥料学会 1989. 再利用資源土壌還元影響調査に係る総合解析調査－現地調査結果の解析－
- 日本土壤肥料学会 1994. 平成5年度再利用資源土壌還元影響調査に係る総合解析調査－試験圃場調査結果の解析
- 農林水産省農蚕園芸局農産課 1980. 土壌県境基礎調査における土壌, 水質および作物体分析法, p. 1-202, 土壌保全事業全国協議会, 東京
- 農林水産技術会議事務局 1989. 有機性汚泥の環境保全的評価及び農林業への利用に関する研究, p. 1-152, 農林水産技術会議事務局, 東京
- Novozamsky I., and Beek J. 1980. 土壌の化学, p. 107-138, Bolt G. H. 編著, 岩田進午ら訳, 学会出版センター, 東京
- 汚泥の農用地等還元問題研究会 1983. 汚泥の農用地等への還元問題について, 1-33
- 岡本 保, 和地 清, 松崎敏英, 矢吹俊一 1986. 醗酵処理汚泥の利用が農作物による重金属及び有機有害成分の吸収に及ぼす影響, 神奈川県試験研究連絡協議会下水汚泥プロジェクトチーム報告書, 40-45
- 岡本 保, 和地 清, 松崎敏英, 矢吹俊一 1989. 神奈川県における農耕地土壌の重金属類自然賦存量調査, 神奈川農総研報, 131, 23-30
- Okamoto T., Hirobe M., Wachi K., and Matsuzaki T. 1990. Changes in Form, Mobility and Availability of some Heavy Metals in a Soil with Long-term Application of Sewage sludge, Transaction of 14th International Congress on Soil Science vol IV, 216 - 221
- 岡本 保 1992. 神奈川県における農耕地土壌の重金属類自然賦存量調査－酢酸アンモニウム (1 規定 pH7) 抽出による畑地土壌の土壌群別亜鉛濃度, 土肥要旨集, 38, 318
- Okamoto T., Kamiyama K., and Wach K. 1997. Background levels of heavy metals in Kanagawa prefecture farm soils impacted by volcanic ash from Mt. Fuji; in Plant Nutrition - for sustainable food production and environment, ed. Ando T., et-al., p. 553 - 554, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- 岡本 保 2000. 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, 土肥誌, 71, 231-242
- 岡本 保 2001. 石灰系下水汚泥連用中止後の土壌 pH 低下に伴う重金属類の存在形態, 移動性および可給性の変化, 土肥誌, 72, 1-8
- 岡本 保 2001. 三浦半島畑地土壌の微量元素濃度の時系列的変化と ICP 質量分析法による分析値の原子吸光法との比較, 神奈川農総研報, 141, 23-30
- 岡本 保, 和地 清, 松崎敏英 2002: 神奈川県内農耕地土壌の亜鉛濃度の実態, 土肥誌, 73, 175-179
- 乙部裕一 1995. 北海道農耕地の土壌中亜鉛濃度の実態: 北農, 62, 73-80
- 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博 1994. 土壌中重金属の形態別分別法の検討, 土肥誌, 65, 645-653

- 坂本英介, 望月正之, 山田 裕, 岡本 保, 林英明, 成松次郎, 山田良雄 1986. 普通作物と園芸作物に対する醗酵処理汚泥の施用効果, 神奈川県試験研究連絡協議会下水汚泥プロジェクトチーム報告書, 50-57
- 渋谷政夫 1978. 重金属測定法, p.1-349, 博友社, 東京
- 白井一則, 今川正弘, 井上恒久 1995. 下水汚泥コンポスト連用鉍質土壤畑における重金属の挙動, 愛知農総試研報, 27, 213-219
- Shuman L.M., 1999. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils, *J. Environ. Qual.*, 28, 1442 - 1447
- Smith S. R. 1994. Effect of soil pH on Availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass, *Environ. Pollut.*, 85, 321-327
- Sposito G., Kenneth M., Holtzcla W. and Baham J. 1976. Analytical properties of the soluble, metal-complexing fractions in sludge-soil mixture: II. Comparative structural chemistry of fulvic acid, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 691 - 697
- Sposito G., Lunda L. J., and Chang A. C. 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 260 - 264
- Stover R. C., Sommers L. E., and Silveira D. J. 1976. Evaluation of metals in waste water sludge, *Journal of WPCF*, 48, 2165 - 2175
- 杉山直儀 1966. 蔬菜総論, 162-163, 養賢堂, 東京
- 高橋英一 1980. 作物の要素欠乏過剰症, p.35 - 43, 農山漁村文化協会, 東京
- 田村幸美, 山本洋司, 朴光来, 熊沢喜久雄 2000. 多摩川流域における湧水中の硝酸態窒素濃度と $\delta^{15}N$ 値, 土肥誌, 71, 488-493
- Tadesse W., Shuford J. W., and Taylor R. W., 1991. Comparative availability to wheat of metals from sewage sludge and inorganic salts, *Water Air and Soil Pollution*, 55, 397 - 408
- Tan K. H., King L. D. and Morris H. D. 1971. Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 748 - 752
- Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51, 844 - 851,
- Tyagi R. D. and Couillard D. 1987. Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge, *Process biochemistry*, Augst 1987, 114-117
- Viets Jr. F. G. 1962. Chemistry and availability of micronutrients in soils, *Agric. Food Chem.* 10, 174-178
- 和田光史 1981. 土壤の吸着現象, p35 - 43, 博友社, 東京
- 渡辺光昭 1986. 有機性廃棄物のコンポスト化過程における重金属の活性変動, 再生と利用, 34, 35 - 41
- Wong L. and Henly J. G. 1983. Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge, *Water Poll. Res. J. Canada*, 18, 151-162
- Wong L. and Henly J. G. 1984. Decontaminating biological sludge for agricultural use, *Wat. Sci. Tech.*, 17, 575-586
- 山口武則, 藤井國博, 麻生末雄 1986. 石灰凝集生活排水汚泥中の Mn, Zn, Cu の形態, 国立公害研究所研究報告, 94, 1 - 9
- 山崎慎一 1986. 土壤標準分析・測定法, 165-177, 土壤標準分析・測定法委員会編, 博友社, 東京
- 山田 裕, 松崎敏英 1986. 脱水汚泥と醗酵処理汚泥の肥効解析, 神奈川県試験研究連絡協議会下水汚泥プロジェクトチーム報告書, 31-39
- 山本克己 1984. 土壤中の重金属の動態に関する粘土化学的研究, 農技研報 B, 36, 171 - 232
- Yingming L, and Corey R. B., 1993. Redistribution of sludge born cadmium, copper and zinc in a cultivated plot, *J. Environ. Qual.*, 22, 1 - 8
- Zasoski R. J., and Burau R.G., 1988. Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide, *Soil Sci. Soc. Am. J*

