

(S4-20) 有機性廃棄物由来の堆肥による鉛汚染土壌の不溶化と生態系修復

○北原亘^{1,2}・八木良介¹・加藤雅彦¹・佐藤健¹¹岐阜大学工学部・²現在、株式会社アイ・エス・ソリューション

1. はじめに

汚染土壌中からの重金属拡散により公共用水域の汚染、また、重金属の毒性により植生の荒廃、土壌微生物の活性低下¹⁾、すなわち生態系の荒廃が懸念されている。不溶化とは、土壌中へ資材を添加することで重金属の溶出を抑制し、人への重金属摂取を防ぐ対策法である。現在の重金属汚染対策の主流である掘削除去に比べ低コストかつ低環境負荷で実施可能である。不溶化処理には汚染土壌をセメント等で物理的に固化させ重金属の溶出を防ぐ方法と、土壌中の重金属を溶解性の低い形態へ化学的に変化させる方法に大別される。前者は、固化により強度が増すため不溶化処理後の土木材料として有用であるが、土壌環境が著しく変化する。土木材料等として活用せず現場で埋め戻し、管理する場合は、不溶化後、汚染前と同等な土壌環境へ改善する必要がある。化学的な不溶化は、物理的な土壌環境を大きく変化させず、難溶性重金属の生成により植生や微生物への毒性低下も期待できる。特に、鉛の不溶化にはリン資材を使用し、土壌中で溶解度の極めて低い緑鉛鉱[Pb₅(PO₄)₃OH]の生成が効果的と考えられている²⁾。

リン資材としては肥料として利用されるリン鉱石などがあるが、国内において排出されている有機性廃棄物にもリンが多く含まれており、代表例として家畜ふん尿、下水汚泥などが挙げられる。有機性廃棄物に含まれるリンの他にも有機物が重金属を吸着できることが知られており³⁾、有機性廃棄物の有効利用として鉛不溶化に用いることができる。さらに、有機性廃棄物を堆肥化、すなわち肥料とすることにより、鉛汚染により荒廃した植生の回復、生物の栄養源である有機物により土壌微生物の活性化が期待される。

本研究では、堆肥を添加することによる鉛汚染土壌の不溶化と生態系修復効果を検証し、不溶化と生態系修復を同時に行うことができる堆肥の化学性を考察した。

2. 鉛汚染土壌中の不溶化と生態系修復

鉛汚染土壌に堆肥を添加したときの鉛溶出量、鉛化学形態と微生物の酵素活性の変化、植物生育量より堆肥による鉛の不溶化効果と生態系修復効果を検証した。

2.1 材料と方法

岐阜県内の射撃場より採取した鉛汚染土壌を風乾後、粒径 2mm 以下にふるい、供試した (以下、原土)。

供試堆肥は、市販の堆肥である牛ふん堆肥と豚ふん堆肥の 2 種類を用い、以後、堆肥 A、堆肥 B とした。

原土 10.00g を 100ml ポリビンに量りとり、堆肥 A、堆肥 B を 1.00g 加えた。また、堆肥を加えない処理区も用意した (以下、ブランク)。原土の最大容水量の 60% となるように超純水をポリビンに添加し、十分に混合、25°C で培養した。培養開始 0 日、7 日、30 日、90 日、184 日 (約 6 ヶ月) にポリビンを取り出し、凍結乾燥後、鉛溶出量、鉛化学形態分析に供した。また、培養開始 184 日目の試料に対して微生物の酵素活性分析を行った。

植物生育試験は、以下の通り行った。原土 300g と堆肥 A、堆肥 B 9.00g をよく混合した後、7.5cm×7.5cm×9.5cm のアクリルポットに入れた。また、堆肥を添加しない処理区も用意した。土の最大容水量の 60% となるように超純水を添加し、2 週間養生した。その後、鉛汚染土壌において生長阻害が知られている⁴⁾、ヘアリーベッチ (*Vicia villosa* Roth) の種子をポット当たり 5 個播種し、最終的に 2 本に間引いた。温度 20°C の室内で 14 時間の日照条件で生育させた。水分補給は、3 日に 1 回、蒸留水で行った。

Lead immobilization and remediation of ecosystem by organic waste composts in lead contaminated soil

Wataru Kitahara^{1,2}, Ryosuke Yagi¹, Masahiko Katoh¹ and Takeshi Sato¹ (¹Gifu University, ²In Situ solutions co., Ltd)

連絡先: 〒101-0041 東京都千代田区千田須田町 2-5-2 須田町佐志田ビル 9F (株) アイ・エス・ソリューション

TEL 03-5297-7288 FAX 03-5297-0242

2.2 分析方法・項目

(1) 鉛溶出量

環境省告示第 18 号を参考にし、鉛溶出量を評価した。試料 2.00g を 50ml コニカルチューブに秤量し、超純水 20ml を加えて 24 時間水平振とうした。振とう後、5000rpm で 5 分間遠心分離し、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過した。ろ液の鉛濃度を ICP-AES (ULTIMA2、HORIBA) にて測定し、鉛溶出量とした。また、ろ液の有機炭素量を全有機炭素計 (TOC-V_{CSH}、SHIMADZU) にて測定し、水溶性有機炭素量とした。

US-EPA にて定められている TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) による溶出量を評価した。TCLP は、土壌、有機・無機態の廃棄物、液状物・固形体からの有害物の移動性を評価する指標である。試料 2.00g を 50ml コニカルチューブに秤量し、0.1M 酢酸 (pH2.88) 40ml を加え、24 時間水平振とうした。振とう後、5000rpm で 5 分間遠心分離し、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過した。ろ液の鉛濃度を ICP-AES にて測定し、TCLP-Pb とした。

(2) 逐次抽出法による土壌中の鉛の化学形態分析

逐次抽出法は、Tessier ら⁵⁾による方法を用い、土壌中の鉛の化学形態を以下の表 1 のように分別した。なお、培養開始 184 日後の試料に対して分析を実施した。

(3) 酵素活性

土壌中の微生物が一般的に分泌するとされている有機物の分解酵素の活性を測定することで、土壌微生物の活性を評価した。本研究では、3 種類の酵素に対して活性を評価し、以下の表 2 に示した。なお、培養開始 184 日後の試料に対して実験を実施した。

表 1 逐次抽出法により分別した形態

形態	抽出液	溶解性
交換態	塩化マグネシウム (pH7)	高い
炭酸塩態	酢酸ナトリウム (pH5)	↑
Fe-Mn 酸化物吸着態	塩化ヒドロキソアンモニウム	
有機物複合態	H ₂ O ₂ , 酢酸アンモニウム	↓
残渣態	濃硝酸, 濃塩酸	低い

表 2 実施した酵素活性分析の種類と内容

酵素	内容
デヒドロゲナーゼ	・有機物の生物的酸化分解を触媒する酵素 ・基質として添加したグルコースがトリフェニルホルマゼンに変化した量を定量
ウレアーゼ	・尿素を加水分解を触媒し、アンモニアと二酸化炭素を生成する酵素 ・添加した尿素から生成されたアンモニア量を定量
酸性ホスファターゼ	・ポリリン酸や有機リン酸を加水分解する酵素 ・添加した p-ニトロフェノールリン酸塩が分解され、生成した p-ニトロフェノールを定量

(4) 植物生育

発芽 2 ヶ月後に植物の地上部を切り取り、生重量を測定した。その後、70°C で 8 時間乾燥し、マイクロウェーブ発生装置により酸-加熱分解し、ICP-AES にて鉛濃度を測定し、植物体地上部分に吸収された鉛量を測定した。

2.3 結果

(1) 供試土壌、供試堆肥

原土の pH(H₂O)、鉛溶出量、水溶性有機炭素量、TCLP-Pb、鉛含有量、全鉛量を表 3 に示した。原土は、中性で、鉛溶出量が 3.5mg L⁻¹ であり、環境基準値: 0.01 mg L⁻¹ の 350 倍だった。TCLP-Pb も 86 mg L⁻¹ であり、US-EPA の定める鉛の基準値⁶⁾: 5 mg L⁻¹ の 17 倍だった。また、土壌中の鉛含有量は、2337 mg kg⁻¹ で含有量調査の環境基準値: 150 mg kg⁻¹ の約 16 倍、全鉛量も 4399 mg kg⁻¹、であり、原土は、鉛で高濃度に汚染された土壌であることが示された。

供試堆肥は、堆肥 A、堆肥 B とともに中性だった。本研究においては、堆肥 A: 牛ふん堆肥、堆肥 B: 豚ふん堆肥を用い、一般的に牛ふん堆肥は、水溶性有機炭素量、リン量が少なく、豚ふん堆肥は、水溶性有機炭素量、リン量が多い堆肥である。そのため、堆肥 A は、堆肥 B と比較すると水溶性有機炭素量、全リン量も少ない堆肥であった。

表 3 供試土壌の化学性

pH (H ₂ O)	水抽出		TCLP-Pb	1M塩酸抽出	全鉛量
	水溶性鉛量	水溶性有機炭素量 (mg L ⁻¹)		鉛含有量 (mg kg 乾土 ⁻¹)	
7.3	3.5	14	86	2337	4399

表 4 供試堆肥の化学性

	pH(H ₂ O)	水溶性有機炭素量 (mg L ⁻¹)	全リン量 (g kg 乾物 ⁻¹)
堆肥A	6.9	680	7.4
堆肥B	8.0	6,297	39

(2) 鉛溶出量

鉛溶出量の推移を図 1 に示した。堆肥 A は、培養が進むに従い鉛溶出量が減少傾向にあったが、ブランクと大差なかった。堆肥 B は、90 日後に鉛溶出量が増加したが、その後減少し、ブランクと変わらない量になった。

水溶性有機炭素量の推移を図 2 に示した。堆肥 A は、90 mg L⁻¹ から 37 mg L⁻¹ の範囲で推移し、ブランク (10 mg L⁻¹ から 25 mg L⁻¹) の 1.5 倍から 9 倍だった。一方で堆肥 B は、0 日目の水溶性有機炭素量が 872 mg L⁻¹ とブランクの約 60 倍だったが、184 日後には 375 mg L⁻¹ に減少し、約半量になった。

TCLP-Pb の推移を図 3 に示した。原土は、約 100 mg L⁻¹ で推移したが、いずれの堆肥も減少傾向にあり、約 20 mg L⁻¹ から約 5 mg L⁻¹ に推移し、鉛の基準値 (5 mg L⁻¹) と同水準まで低下した。

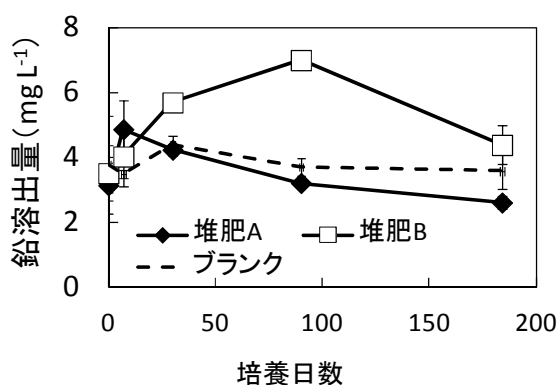


図 1 鉛溶出量の推移

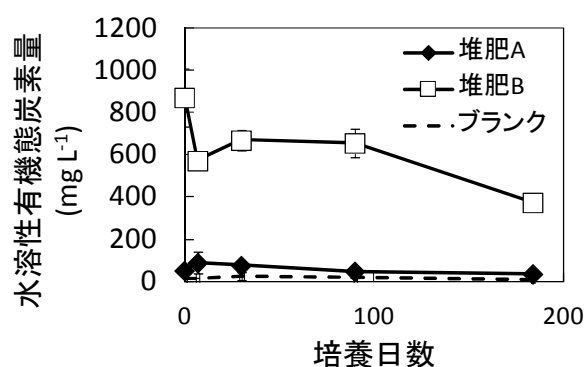


図 2 水溶性有機炭素量の推移

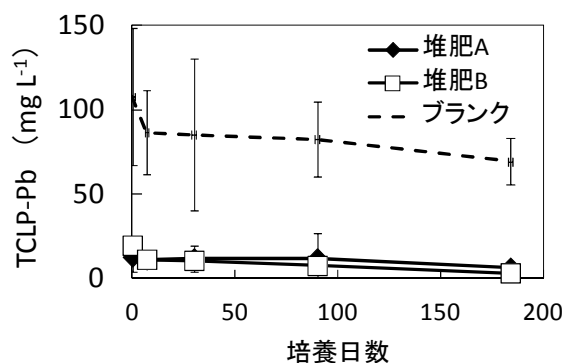


図 3 TCLP-Pb の推移

(3) 鉛の化学形態分析

培養開始 184 日後の試料に対して逐次抽出法による鉛の化学形態分析を実施し、結果を図 4 に示した。ブランクは、比較的溶解性の高い形態である交換態割合と炭酸塩態割合の和が 60%であり、有機物複合態割合、残渣態割合がそれぞれ 9%、6%だった。いずれの堆肥を添加した場合も交換態割合が 1%以下となり、炭酸塩態割合が減少、残渣態割合が増加した。堆肥 A は、炭酸塩態割合が 31%に減少し、有機物複合態割合が 20%、残渣態割合が 17%に増加した。堆肥 B は、さらに残渣態鉛の増加量が多く、残渣態割合が 49%になり、炭酸塩態は 17%となった。

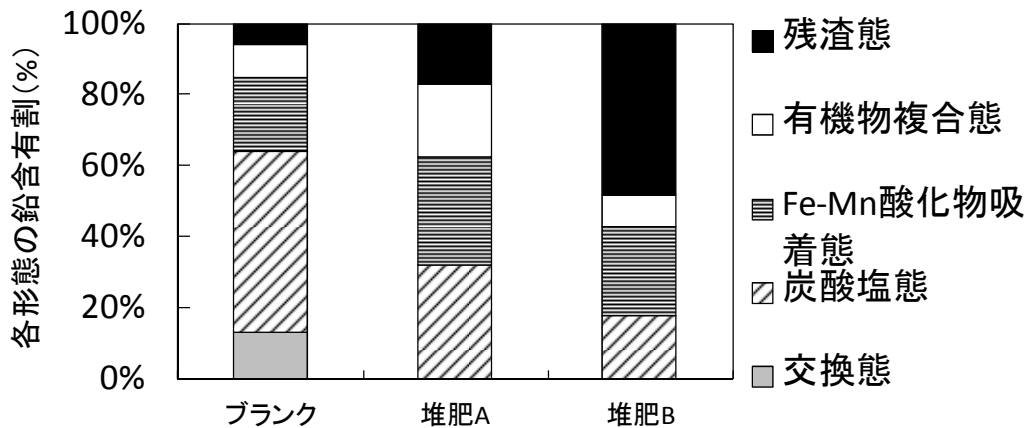


図 4 鉛の化学形態分析

(4) 酵素活性

デヒドロゲナーゼ活性、ウレアーゼ活性、酸性ホスファターゼ活性をそれぞれ図 5、図 6、図 7 に示した。堆肥 A、堆肥 B とも、いずれの酵素の活性もブランクよりも高くなる結果を示した。特に堆肥 B は、どの酵素の活性も堆肥 A より高い傾向を示した。

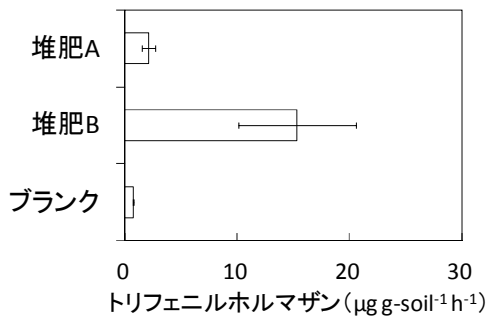


図 5 デヒドロゲナーゼ活性

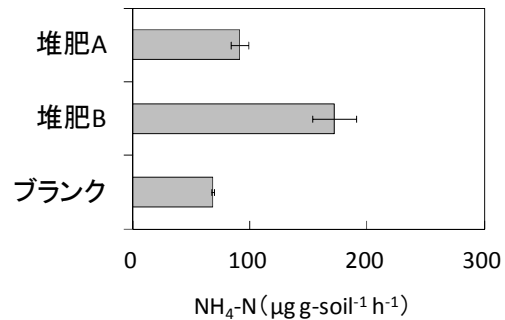


図 6 ウレアーゼ活性

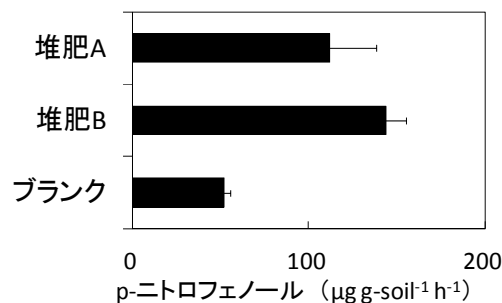


図 7 酸性ホスファターゼ活性

(5) 植物生育

栽培開始2ヶ月後における地上部のヘアリーベッチの生重量と鉛吸収量をそれぞれ図8、図9に示した。いずれの堆肥も生重量は、blank (0.4g) よりも多くなり、堆肥A : 2.2g、堆肥B : 5.0gだった。また、体内への吸収量は、堆肥A : 130 mg kg⁻¹、堆肥B : 16 mg kg⁻¹となり、blankの636 mg kg⁻¹よりも著しく低かった。堆肥Bは、堆肥Aと比較して、生重量が多く、植物体内への鉛吸収量を抑制する結果となった。

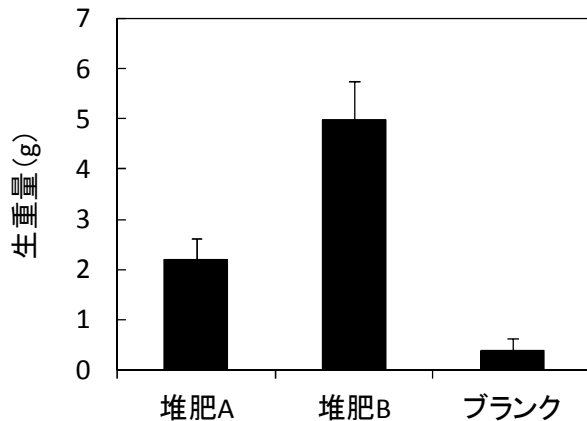


図8 栽培2ヶ月後の植物体地上部の生重量

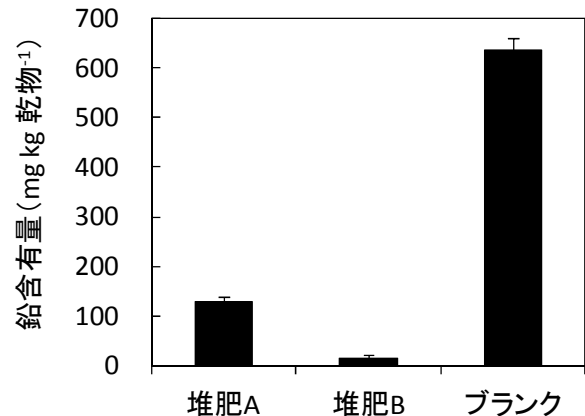


図9 栽培2ヶ月後の植物体地上部への鉛吸収量

2.4 考察

(1) 鉛の不溶化効果

逐次抽出法による鉛の化学形態分析では、全リン量(表4)の多い堆肥Bの方が残渣態鉛の占める割合が多かった(図4)。リンは、鉛と反応して緑鉛鉱[Pb₃(PO₄)₃OH]と呼ばれる極めて溶解性の低い化合物を形成するため²⁾、リン量の多い堆肥Bにおいて緑鉛鉱が多く生成され、残渣態割合が多かったと考えられた。緑鉛鉱の溶解度積log K_{sp}は、-25.05²⁾と炭酸鉛(log K_{sp}=-13.48⁷⁾と比べ極めて低いため、堆肥中のリンとの反応により、土壌の交換態鉛や炭酸塩態鉛などの比較的溶解性の高い形態の鉛が緑鉛鉱と考えられる残渣態へ形態変化したと考えられた。堆肥A、堆肥Bの交換態割合は、どちらも1%以下に抑制されているため、堆肥A、堆肥BのTCLP-Pbがblankと比べて顕著に低く、最終的にどちらも約5 mg L⁻¹に抑制されたと考えられた。

堆肥の添加により、土壌中の鉛の溶解性が低下し、TCLP-Pbも抑制されたが、鉛溶出量は、blankと大差ない、またはblankを上回った(図1)。土壌中の重金属は、溶液中で溶存有機物と錯体を形成することが知られており⁸⁾、鉄酸化物などの表面に吸着している水に不溶な形態の鉛を土壌から解離させることで重金属の溶出を促す⁹⁾¹⁰⁾。特に堆肥Bは、含まれる水溶性有機炭素量が多いため(表2)、土壌に添加した際も水溶性有機炭素量が多くなり(図2)、鉛溶出量も増加したと考えられた。しかし、微生物による水溶性の有機物の分解により¹¹⁾、水溶性有機炭素量が減少したことで(図2)、鉛溶出量も減少したと考えられた。一方で堆肥Aは、含まれる水溶性有機炭素量が少ないため(表2)、鉛溶出量もblankを上回らなかったと考えられたが、含まれるリン量も少ないため鉛溶出量がblankを大きく下回らなかったと考えられた。

堆肥の添加によりTCLP-Pb、すなわち移動性のある鉛を抑制することはできるが、鉛溶出量の減少のためには、水溶性有機炭素、すなわち水溶性の有機物量が少なく、リンがより多く含まれている堆肥が不溶化資材に適していると考えられた。

(2) 生態系修復効果

いずれの堆肥を添加した場合も一般的な土壌酵素の活性が高まっており(図5、図6、図7)、微生物の栄養源である有機物の供給による土壌微生物の活性化と堆肥由来の微生物の供給による微生物数の増加が原因と考えられた。さらに、堆肥Aよりも堆肥Bの方で酵素活性が高い傾向にあった。これは、微生物に利用されやすいと考えられる水溶性の有機物が多く含まれていることが原因と推察された。

堆肥の添加により、鉛への耐性がないヘアリーベッチの生育量(生重量)が増加し(図8)、植物体内への鉛吸収量が抑制された(図9)。土壌中の鉛が不溶化され、植物への鉛吸収量が減少したため、鉛に耐性のないヘアリーベッチの生育が進んだと考えられた。堆肥Aと比較し堆肥Bの方が生育量は多く、鉛吸収量は少なかった。不溶化量(残渣態割合)、肥料成分(リンなど)が多い堆肥ほど、植物生育量が多くなると推察された。

いずれの堆肥を添加した場合も生態系修復効果は確認された。不溶化効果が高く、肥料成分の多い堆肥ほど植物生育量が多く、生態系修復効果も高いと推察された。

3. 不溶化資材に適した堆肥の化学性

鉛汚染土壌の不溶化と生態系修復を同時に行うことができる不溶化資材の化学性として、以下の堆肥が考えられた。すなわち、水溶性の有機物量が少なく、リンがより多く含まれており、リン以外のカリウムや窒素などの肥料成分の多い堆肥が不溶化資材に適していると考えられた。

4. まとめ

本研究では、堆肥を添加することによる鉛汚染土壌の不溶化と生態系修復効果を検証し、不溶化と生態系修復を同時に行うことができる堆肥の化学性を考察した。

含まれるリンの量が多い堆肥ほど、土壌中の鉛化学形態は溶解性の低い形態へ変化し、土壌中で移動性のある鉛量 (TCLP) は抑制されることが明らかとなった。水溶性の鉛である鉛溶出量を低減させる場合は、水溶性の有機物量が少ない堆肥を用いる必要が示された。このことから、鉛の不溶化を促す資材の化学性として、リン量が多く、水溶性有機物の少ない堆肥が適していると考えられた。

堆肥の添加により、有機物 (微生物の栄養原) が増加し、土壌微生物の活性化と堆肥由来の微生物が供給され、酵素活性が高まることが考えられた。土壌中の鉛が不溶化され、植物への鉛吸収量が減少したため、鉛に耐性のないヘアリーベッチの生育が進んだと考えられた。また、不溶化量 (残渣態割合)、肥料成分 (リンなど) が多い堆肥ほど、植物生育量が多くなると推察された。

以上より、鉛汚染土壌の不溶化と生態系修復を同時に行うことができる不溶化資材の化学性として、水溶性の有機物量が少なく、リンが多く含有され、リン以外のカリウムや窒素などの肥料成分の量も多い堆肥が考えられた。

5. 参考文献等

- 1) Qu, J., Ren, G., Chen, B., Fan, J. and Yong, E. (2011): Effects of lead and zinc mining contamination on bacterial community diversity and enzyme activities of vicinal cropland, *Environ. Monit. Assess*, Vol.182, pp.59-606.
- 2) Miretzky, P. and Cirelli, F., A. (2007): Phosphates for Pb immobilization in soils: a review, *Environmental Chemistry Letters*, Vol.6, No.3, pp.121-133.
- 3) Saeki, K. (2004): Adsorption of Fe^{2+} and Mn^{2+} on silica, gibbsite and humic acids, *Soil Science*, Vol. 169, No. 12, pp.832-840.
- 4) 松古浩樹, 本田宗央, 武藤淳司, 田村英生, 小島淳一, 佐藤健 (2007): 現地実証試験における植物による鉛汚染土壌の浄化と拡散防止効果, *土木工学論文集 G*, Vol.63, No.1, pp.51-57.
- 5) Tessier, A., Campbell, C., G. P. and Bisson, M. (1979) : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal, *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp.884-850.
- 6) NECO (2009) : Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) ANALYSIS, https://www.neco.navy.mil/upload/M67400/M6740010R00010002US_&_JPN_HW_Test_Methods.pdf
- 7) 田中穰 (1954) : 実験化学便覧 -新版-, 共立出版株式会社, pp.312-313.
- 8) Wu, Z., Gu, Z., Wang, X., Evans, L. and Guo, H. (2003): Effect of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid, *Environmental Pollution*, Vol. 121, pp.469-475.
- 9) Bauer, M. and Blodau, C. (2006) : Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxide, soils and sediments, *Science of the Total Environment*, Vol.354, pp.179-190.
- 10) Wang, S., Catherine, N., Mulligan, N., (2009) : Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid, *Chemosphere*, Vol.74, pp.274-279.
- 11) Pare, T., Diné, H., Schnitzer, M. and Dumontet, S. (1998) : Transformation of carbon and nitrogen during composting of animal manure and shredded paper, *Soil Fertil Soils*, Vol. 26, pp.173-178.