

下水汚泥コンポストの農地還元に関する検討（第1報）

一下水汚泥コンポストの重金属含有量と 土壤還元に伴う重金属の形態変化—

山田秀和・服部共生・木場寛典*

HIDEKAZU YAMADA, TOMOO HATTORI and HIRONORI KOBA

Studies on the land application of composted sewage sludges (Part 1) : Heavy metal contents and changes in their existing forms after land application.

要旨：下水汚泥を農地還元して有効利用する場合の基礎的問題を、京都府洛西浄化センターで製造した下水汚泥コンポストを用いて検討を行い以下の知見を得た。

- 1) 下水汚泥コンポストはカリウム、カルシウム、リン等の肥料成分を多量に含むが銅、亜鉛、鉛等の重金属類を高濃度に含有した。
- 2) 下水汚泥コンポスト中の成分は水及び塩酸に比較的可溶で、特に重金属の溶出は有機物の溶出とキレート結合を介して密接に関係していることが示唆された。
- 3) 下水汚泥コンポスト中の銅と亜鉛は主として有機結合態と炭酸塩態で存在した。
- 4) 下水汚泥コンポストを土壤と混和し畑状態で0～100日間放置し重金属の存在形態の変化を検討した。その結果、置換態と吸着態の割合が減少し炭酸塩態の割合のわずかに増加する傾向が見られた。しかし全体的には100日程度では重金属の存在形態に特に顕著な変化は認められなかった。

緒 言

近年、下水道の普及に伴って下水汚泥の生成量が激増し、この汚泥の処理・処分が問題化している。従来の海洋投棄や埋立による処分では処分地の確保が年々困難になるほか投棄した汚泥による二次公害の危険性がある。また資源の有効利用の観点から他の処理・処分方法が模索されている。

その一つに下水汚泥が窒素やリン(P)等の肥料成分を多量に含むことからこれを緑農地に還元

して有効利用しようとする試みに関心が寄せられている。例えば下水汚泥を取り扱いに便利なようにコンポスト化し特殊肥料として利用されている。

しかし、汚泥中には有効成分の外に有害重金属が多量に含まれている。そのため土壤への汚泥の無制限な連用は土壤に重金属の蓄積をもたらすと共に重金属の存在形態によっては作物への重金属の移行・濃縮、更には食物連鎖を介して人畜に危険をもたらす可能性がある。このため下水汚泥を農地へ投与する場合には重金属の含有量と共にそ

京都府立大学 農学部土壤学・植物栄養学研究室

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University,
Kyoto, Japan

*現在：大阪府枚方市第四中学校

昭和63年7月28日受理

の土壤中の形態・挙動を配慮した上で厳しい規制が必要と思われる。

こうしたことから京都府では昭和56年度に京都府公害対策技術者会議に、下水汚泥の処理・処分についての調査研究を行うための下水道部会を設置し5年間の調査研究を行ってきた。著者らもこの調査研究の一環として京都府洛西浄化センターで製造された下水汚泥コンポストを主な対象にこれを農地投与した場合の基礎的問題を検討した。それらの調査研究のうち本報では下水汚泥コンポスト中の重金属に関する結果を、次報で土壤へ混和した下水汚泥コンポストの分解に関する結果を報告する。

実験方法

1. 試料

本研究では、京都府桂川右岸流域下水道洛西浄化センターの下水汚泥コンポスト（No. 1：昭和56年度製造、No. 1'：昭和57年度製造）を中心に検討を行ったが、この他に2種類の下水汚泥コンポスト（No. 2：山形県天童市下水汚泥コンポスト、No. 3：茨城県日立市下水汚泥コンポスト）を比較のため供試した。

これらの下水汚泥コンポストは、いずれも高分子凝集剤を使用したいわゆる高分子汚泥（非石灰汚泥）である。なおNo. 2にはモミガラが、No. 3はオガクズがおのの添加されているが、添加量については不明である。

各試料は70~80°Cで乾燥したのち粉碎し、以下の分析に供試した。

土壤には京都府立大学圃場（京都市左京区下鴨）の沖積水田土壤の風乾土（2 mm以下）を使用した。土壤の二、三の理化学性を次に示す：pH (H₂O; 1:5) 5.7₈, pH (KCl; 1:5) 4.6₃, 炭素1.87%, 窒素0.17%, CEC 8.68me/100g, 交換性塩基 (Ca²⁺ 4.7, Mg²⁺ 0.81, K⁺ 0.18, Na⁺ 0.20me/100g), 器械組成（粗砂18.5, 細砂34.0, シルト21.6, 粘土25.8%）。

2. 実験・分析方法

1) 主要成分の全分析：試料を硝酸と過塩素酸で分解した後、分解液について金属成分（原子吸光法）、砒素（As：ジエチルジチオカルバミン酸銀法）、P（バナドモリブデン酸法）を定量した。また湿式分解残さを灰化し、残量を粗珪酸量 (SiO₂) として定量した。

2) 水及び0.1M 塩酸可溶性成分の分析：試料

4 g に抽出溶液20mlを加え室温（15°C）下で1時間振とうした後濾過し、濾液についてpH、電気伝導度（EC）、金属成分（原子吸光法）、有機物量（立川の液体試料中の有機物の迅速比色定量法）¹⁾を定量した。

3) 下水汚泥コンポスト中の重金属の形態別分析：Stoverら²⁾の方法に準じて、下水汚泥コンポスト中の銅（Cu）及び亜鉛（Zn）の存在形態を分析した。Stoverらの方法は、汚泥試料を1M硝酸カリウム、0.5M フッ化カリウム（pH 6.5）、0.1M ピロリン酸ナトリウム、0.1M エチレンジアミン四酢酸（pH 6.5）及び0.1M 硝酸で連続抽出し、各抽出溶液に可溶の重金属をそれぞれ置換態、吸着態、有機結合態、炭酸塩態、硫化物（硫酸塩）態の順に区分するものである。

4) 下水汚泥コンポストを土壤と混和した場合のコンポスト中の重金属の形態変化：土壤と下水汚泥コンポスト No. 1 を重量比で100:0, 95:5, 85:15, 50:50及び0:100に混合したのち、混合物20gずつを50mlビーカーに分取し、各ビーカーに8 g（供試土壤の最大容水量の約60%に相当）の純水を添加し全体の重量を測定したのち30°Cの暗所下に放置した。放置後2~3日毎にビーカーの重量を測定し、実験開始時との重量差に相当する純水を追加して実験期間中ほぼ一定の水分条件になるようにした。実験開始後0, 15, 30, 50及び100日後に試料を適宜取り出し3) の方法でCuとZnの形態を分析した。

1)~4)の分析結果を乾物当たりに換算して表示した。

結果と考察

1) 下水汚泥コンポストの重金属含量

下水汚泥コンポストの主要成分の分析結果を土壤の平均組成³⁾及び鎌田ら⁴⁾の結果と共に第1表に示した。鎌田らの結果は北海道内の汚泥（高分子汚泥7点）の平均値である。

いずれの下水汚泥コンポストの組成も土壤の元素組成と比較すると、カリウム（K）の含有量が低いものの、Pb, Cu, Zn, カドミウム（Cd）等の有害重金属含有量の高いことが確認される。

一般に下水汚泥は工業製品等とは異なり二次的な廃棄物に由来するために品質が安定しない。例えばコンポストの重金属含有量も下水が工業地帯であるか住宅地帯であるかといった下水道地域の差異によって異なる。また同じ地域でも季節的な

Table 1. Chemical compositions of composted sewage sludges

component	composted sewage sludge*				other results** reported by KAMADA ⁴⁾	soil (Bowen) ³⁾
	No. 1	No. 1'	No. 2	No. 3		
SiO ₂	(%)	23.0	24.3	12.7	15.4	32.7
P ₂ O ₅	(%)	4.75	4.49	1.88	2.01	3.69
Al	(%)	0.94	1.61	0.80	0.82	3.41
Fe	(%)	1.63	2.06	2.20	1.05	5.00
Ca	(%)	1.51	1.61	0.87	1.35	1.26
Mg	(%)	0.39	0.26	0.38	0.37	0.57
K	(%)	0.21	0.22	0.13	0.25	0.17
Cu	(ppm)	355	481	157	254	203
Mn	(ppm)	725	836	2620	723	1670
Zn	(ppm)	3240	2980	860	980	1140
Ni	(ppm)	38	286	9	37	39
Pb	(ppm)	116	80	22	73	57.6
Cd	(ppm)	3.3	3.8	1.4	2.5	1.6
As	(ppm)	6.0	—	11.5	3.4	18.8
Ignition loss	(%)	62.4	66.3	75.9	74.0	55.1

* No.1 and No.1' were obtained from the Rakusai waste-water treatment Center, Kyoto Prefecture. No.1 and No.1' were produced on 1981 and 1982, respectively. No.2 was obtained from Tendo city, Yamagata Prefecture and No.3 from Hitachi city, Ibaragi Prefecture. ** Average values analyzed on seven sewage sludges with added polymer of polyacrylamide etc. collected from waste-water treatment stations in Hokkaido.

変動に基づく品質の変動が認められる。

こうした点を考え併せて、No. 1 の重金属濃度を、他の高分子汚泥の結果と比較すると、Zn, Cu 及び鉛 (Pb) が若干高濃度を示す傾向がみられるが、他の成分については大きな差異はみられないと言える。また第1表に併記した昭和57年製造の No. 1' の結果と比較すると、主要成分では Ni 濃度が約 7 倍の変動を示すものの、他の成分には特に大きな変化はみられない。即ち洛西浄化センターの下水汚泥コンポストは、比較的平均的な品質を示し、組成の比較的安定したコンポストと見なすことができる。

下水汚泥コンポストを肥料取締法に基づく特殊肥料として利用する場合には品質規定を受ける。有害重金属の含有量については乾物当り As 50mg/kg 以下, Cd 5 mg/kg 以下, 水銀 (Hg) 2 mg/kg 以下の規制値が設定されている。第1表に示すように As と Cd の含有量はいずれもこの規制値以下の値であり、また柳瀬ら⁵⁾によればこのコンポストの Hg 含有量も基準値以下の 1.22 ± 0.12mg/kg 乾物である。従ってこの下水汚泥コンポストを特殊肥料として農地に還元するのに問題

はみられない。しかし、上述の規制金属以外にも多量の重金属を含むことから緒言でも指摘したように農地への還元には慎重な配慮が必要であろう。

なお下水汚泥等のような資材を農地へ投与する場合の基準として、環境庁水質保全局長通知（昭和59年11月）の“農用地における土壤中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について”がある。この基準では、Zn を取り上げその管理基準値を 120mg/kg 乾土としている。この基準に基づいて例えば No. 1' の下水汚泥コンポスト（水分量 31.7%）を BOWEN が示すような平均的な土壤に一度に投入したとき、基準値に達する量を求めてみると土壤の乾燥重量の約 3.5% に相当する量を投与した場合になる。

また「汚泥の農用地等還元問題研究会」の定めた“汚泥の農用地等への還元に係わる指針（ガイドライン）”⁶⁾では、Zn 以外に環境影響の可能性の高い Cu についても規制を設け表土中での許容限度量を暫定的に 80mg/kg 乾土としている。このガイドラインに基づいて Zn と同様の条件の計算を行うと、Cu では土壤の乾燥重量の約 19% に相当するコンポストを投与した場合に許容限度量に

Table 2. Water and 0.1M HCl soluble components in composted sewage sludges

		Water soluble				0.1M HCl soluble			
		No. 1	No. 1'	No. 2	No. 3	No. 1	No. 1'	No. 2	No. 3
Al	(ppm)	tr.	—	tr.	tr.	tr.	—	490	130
Fe	(ppm)	66.7	33.7	25.7	2.1	47.5	16.6	1100	20.8
Ca	(ppm)	360	1530	2510	420	4030	4960	4540	7840
Mg	(ppm)	139	340	1100	191	1020	1120	1100	2030
K	(ppm)	430	600	390	670	600	730	570	1550
Cu	(ppm)	21.3	22.9	0.5	tr.	12.7	14.1	9.1	0.5
Mn	(ppm)	4.8	10.3	1610	9	120	165	2120	380
Zn	(ppm)	390	38.7	260	2.8	300	255	640	300
Ni	(ppm)	3.2	—	tr.	tr.	2.7	—	2.6	tr.
pH		6.96	6.53	3.60	5.22	4.81	4.31	1.48	2.78
EC (mS/cm)		6.65	10.4	5.55	3.37				
soluble organic Carbon (mg C/g)		25.4	8.6	2.30	2.97				

達することになる。

2) 下水汚泥コンポストの可溶性成分

有害重金属を高濃度に含有する下水汚泥コンポストを農地へ投与した場合、雨水等によってこれらの成分が溶出し、河川や土壤等の自然環境に影響を及ぼすことが懸念される。この点を検討するために下水汚泥コンポストの水及び0.1M 塩酸可溶性成分を分析し、その結果を第2表に示した。

水溶性成分についてみると、Ca, K, マグネシウム (Mg) 等の塩基性成分の溶解量は各下水汚泥コンポストともかなり高値を示している。しかし Cu, Zn, マンガン (Mn), Fe 等の重金属成分の溶出は No. 1, No. 1' 及び No. 2 ではみられるが、No. 3 からの溶出は非常に少ない。

一般に Cu, Zn, Fe 等の重金属成分の溶解度は、中性以上の pH 域では水酸化物や炭酸塩等を形成するために低く、pH の低下と共に増大する。このため水抽出系の pH が高値を示す No. 3 で重金属成分の溶解量が低く、逆に抽出系の pH が低い No. 2 で Zn, Mn 等の溶解量が高値を示すようになったものと考えられる。しかし No. 1 及び No. 1' は、水抽出系の pH が 6.96, 6.53 と No. 3 よりも高値を示すにもかかわらず、Cu, Zn 等の溶解量が多く、上述の一般的傾向とは対照的な挙動を示している。Cu, Zn, Fe 等の成分がいずれも有機物との錯形成能の強い元素であること、第2表に示したように No. 1 及び No. 1' の水溶性有機物量が著しく多いことを考え合わせると、No. 1, No. 1' で水溶性 Cu, Zn 等が高値を示すのは、同

時に可溶化する多量の有機物と密接に関連しているものと推察される。

土壤や底質中の腐植物質は、錯形成能を持ち重金属元素とキレートを形成することがよく知られている^{7), 8)}。No. 1 の可溶性有機物も土壤等の腐植物質と同様に重金属イオンとキレートを形成し、汚泥からの重金属の溶出を促進すると共に、溶出した重金属の難溶化を妨げているものと考えられる。

なお Mn の溶出挙動は Ca や Mg と類似している。これは Mn の有機物との反応性が Cu や Zn に比べて弱い⁹⁾ためと考えられる。

供試した下水汚泥コンポストの水抽出液は、いずれも溶存有機物に起因する黒～黒褐色を呈し、この溶液の紫外・可視吸収スペクトルは長波長から短波長域に向かって特異な吸収ピークを示すことなく単調に増大し、土壤腐植溶液のそれによく類似した。

塩酸可溶性成分量についてみると、抽出系の pH が水抽出の場合に比べ低下するため、水抽出に比べ成分溶出量が増加している場合が多い。しかし塩酸可溶性成分の場合にも、No. 1 及び No. 1' は特異的で、有機物との錯形成能の強い Fe, Cu, Ni 等の溶出量は、抽出系の pH が水抽出系よりも低くなる塩酸抽出系でも減少している。これは、抽出系の酸性化のため有機成分の溶出量が減少するとともに、有機物の錯形成能が低下するため、有機物とキレート形成して溶出する金属イオン量が減少したことが原因と考えられる。

Table 3. Distribution of copper and zinc in the composted sewage sludges

		Concentration in ppm				
		Exchanged	Adsorbed	Organically bonded	Carbonate	Sulfide
No.1	Cu	35.0	24.9	43.2	82.1	11.9
	Zn	117.0	72.5	2400	246	62.3
No.2	Cu	4.4	10.3	60.9	45.2	1.5
	Zn	596	11.7	147	18.7	10.2
No.3	Cu	2.8	3.9	31.4	44.5	4.0
	Zn	21.8	21.2	788	75.1	26.1

以上のように下水汚泥コンポスト中の可溶性有機物が、コンポスト中の重金属成分の溶出にキレート形成反応を介して密接に関連していることが示唆される。

なお、第2表で No.1 と No.1' を比較すると、昭和57年度製造の No.1' で水溶性の Ca, K, Mg 等の塩基成分や EC が増大を、また有機物量や Fe, Zn 等が減少を示している。特に No.1' の可溶性有機物は昭和56年度製造の No.1 の約 3 分の 1 である。これは、洛西浄化センターでは昭和57年度当初よりカチオン系高分子凝集剤を従来使用していた西ドイツ製品から国産品に変更しており、凝集剤の性能の差異が反映したものと思われる。水溶性の Fe, Zn の減少も、可溶性有機物が減少したため有機結合態の形で溶出する Fe, Zn が減少したためと考えられる。

3) 下水汚泥コンポスト中の重金属の存在形態

Stover らの方法に従って求めた下水汚泥コンポスト中の Cu, Zn の形態分析の結果を第3表に示した。

下水汚泥コンポスト中の Cu は、試料によって若干の違いはあるが主に有機結合態と炭酸塩態の形態で存在し、他の置換態、吸着態、硫化物態の Cu は少ない。この結果は鎌田ら⁴⁾の下水汚泥（未コンポスト化）の分析結果と比較的よく一致しており、コンポスト化によって重金属の形態に大きな変化が生じないのかも知れない。

なお No.1 では置換態 Cu 量が多いが、このコンポストの水抽出系の pH が 6.9₆ であることから考えると Cu が置換態（イオン）として存在することは考えにくい。1 M 硝酸カリウム中へ有機結合態の Cu が溶出しこれが見かけ上置換態 Cu として測定されることになったものと考えられる。

Zn の存在形態も試料によって若干の相違はあ

るが有機結合態が支配的で約 80% を占めており、次いで炭酸塩態が多い。しかし No.2 コンポストの場合には、置換態が最も多く約 70% を占めている。これは、抽出時に汚泥試料から溶出する酸性物質によって抽出系が酸性化するため、他の形態の Zn が同時に溶出し、置換態として加わったためと考えられる。

なお、各形態別含量の合計の全量に対する割合（抽出率）は、Zn では 89~95%，平均 91.9% であるが、Cu では 34~78%，平均 55.8% で低値を示している。Cu で低値を示す理由については明らかではないが、各形態の抽出操作を Stover らの原報より短時間にしたことが原因の一つと思われる。

4) 下水汚泥コンポストを土壤と混和した場合の汚泥中重金属の形態変化

分析結果を第4表に示した。

各形態の重金属の存在割合にわずかな経時変化のみられる場合もある。しかし、試料を連続的に溶液で抽出する分析手法のため結果にかなり大きなばらつきを伴うほか、試料の均一性にも問題があり重金属の経時変化の傾向を判断するのは困難である。さらに土壤の混合割合が高いとその希釈効果のため下水汚泥コンポスト中の重金属の存在形態の変化が認めにくい。

しかし、下水汚泥コンポストの添加割合が 15% あるいは 50% の区では Cu, Zn 共に概ねインキュベート時間の経過と共に炭酸塩態が増加し、吸着態あるいは置換態の減少する傾向がうかがえる。次報で報告するように下水汚泥コンポストを土壤に混和して適当な水分条件下に置くと多量の二酸化炭素の発生が認められる。この場合も土壤一下水汚泥コンポスト系の二酸化炭素分圧が高まり置換態あるいは吸着態の Cu, Zn が炭酸塩態に移行

Table 4. Distribution of copper and zinc in soils amended with the composted sewage sludge

Soil : compost	day	pH	EC (mS/cm)	Cu (ppm)*					Zn (ppm)*				
				A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
100 : 0	0			1.0	1.5	24.5	9.7	2.0	10.7	0	14.3	6.1	7.7
	30			0.2	1.5	33.5	11.7	3.6	11.2	0.5	20.9	6.6	10.7
	100			0.5	3.1	23.5	6.1	3.6	10.7	0	12.2	6.1	6.6
95 : 5	0	5.9	0.78	2.6	3.1	27.3	10.3	4.6	23.2	2.6	92.6	6.7	7.7
	15	6.4	0.44	1.0	4.6	29.3	7.7	5.1	12.9	2.6	116	18.0	18.0
	30	6.7	0.75	0.5	4.9	26.8	12.6	4.6	7.7	2.1	134	18.5	15.4
	50	5.5	1.01	0.5	3.6	28.3	10.8	5.1	7.7	2.1	134	13.4	10.3
85 : 15	0	5.9	1.10	8.2	7.7	35.7	21.9	5.6	36.7	7.7	448	23.0	20.4
	15	6.1	1.00	5.1	10.2	54.6	10.2	7.1	20.4	5.1	393	45.9	14.8
	30	6.4	1.27	3.6	8.7	32.2	18.9	7.1	10.2	12.8	357	42.3	30.6
	50	6.6	1.28	5.6	10.2	31.6	18.4	3.1	10.2	12.8	334	51.5	20.4
	100	5.8	1.31	6.6	14.3	46.4	8.2	6.1	33.2	7.7	380	48.5	28.1
50 : 50	0	7.2	2.73	19.8	40.7	45.3	12.4	15.8	62.2	42.4	1100	59.4	43.6
	15	7.3	2.97	22.6	19.2	45.3	32.8	11.9	80.9	45.3	994	181	81.5
	30	7.8	2.94	19.2	19.8	43.6	41.3	15.8	49.8	45.8	1050	216	112
	50	7.4	2.69	19.2	19.8	45.8	43.6	13.0	37.3	40.7	1060	208	93.3
0 : 100	0	7.9	5.30	46.1	63.7	67.6	49.9	27.8	111	97.8	2480	243	83.3
	15	7.3	5.63	42.3	39.1	74.4	80.8	17.7	153	101	2370	376	142
	50	7.9	4.90	39.7	32.8	73.9	89.6	24.0	125	102	2320	397	146

* A ~ E indicate chemical forms of heavy metals, analyzed by the sequential extraction technique developed by Stover et al. (A : exchanged, B : adsorbed, C : organically bonded, D : carbonate, E : sulfide)

したためと推定される。

以上のようなわずかな変化は認められるが、全体的には変化に一定の傾向は認め難く、また変化量も小さく、実験誤差を考慮すると下水汚泥コンポスト中重金属の形態に特に著しい変化は認めにくい。すなわち下水汚泥コンポストを土壤へ投与した場合、50~100日間程度では重金属の存在形態に殆ど変化は生じないと見える。おそらくコンポスト化の過程で重金属の存在形態が安定化するためと思われる。

引 用 文 献

- 立川 涼(1966)：土壤および液体試料中の有機物の迅速定量法ならびに糖類に関する二、三の定量法、土肥誌、37, 28~33
- STOVER, R.S., SOMMERS, L.E. and SILVIERA, J. (1976) : Evaluation of metals in waste water sludge. Water Pollut. Control, 48, 2165~2175
- BOWEN H.J.W. (1966) : Trace Element in Biochemistry, Academic Press
- 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
- 柳瀬杉夫・小松正幹・由里 清(1982)：下水汚泥の最終処分形態別の環境影響に関する調査(中間報告Ⅰ), 昭和56年度京都府公害対策技術者会議調査研究報告書, p.102-105
- 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”
- 山田秀和・米林甲陽・服部共生・森田修二(1975)：ゲル濾過法によるフルボ酸の分画とそのキレート能について、京都府立大学学術報告・農学, 第27号, 103~109
- 山田秀和・宮田佳久・服部共生(1987)：土壤腐植の金属錯化容量に関する研究(第1~3報), 土肥誌, 58, 199~204, 58, 205~208, 58, 293~296

Summary

Heavy metal contents and their forms in the composted sewage sludge (compost) obtained from the Rakusai waste-water treatment center, Kyoto Prefecture, were analyzed in order to study the land application of the sewage sludge. The results obtained were as follows : 1) The compost contained both nutrient elements for plant (such as K, Ca, P) and toxic elements (such as Pb, Cu, As) in high concentrations. 2) Solubility of heavy metal in the compost was closely related to the amount of organic matter dissolved from the compost :

the heavy metal solubility was estimated to be controlled with the chelation between the metal and the organic matter. 3) The dominant forms of copper and zinc in the compost were organically-bonded and carbonate forms. 4) The compost was mixed with soils and the mixture was incubated for 100 days to determine the change in the forms of the heavy metals of the compost. The metals in the compost were so stable that the change in the forms of the metals were not clearly recognized.