

下水污泥焼却灰から作製したリン肥料を用いた肥効性、安全性の実規模での検討

廃棄物・有害物管理工学研究室
指導教員；小松俊哉 姫野修司
05580985 大嶺 誠

1. 背景及び目的

下水污泥焼却灰に高含有しているリン（以下：P）を肥料化する技術について、プランターやポットでの検証は行われているが、実際に使用する畑の試験は行われていない。そこで、本研究室ではこの肥料（以下：スラグ肥料）を耕作した畑において、スラグ肥料を施肥した土壤でも全国農業協同組合（以下：全農）の出荷基準に相当する農作物を栽培すると共に、スラグ肥料の肥効成分や重金属類などの安全性を実証し、最終的にスラグの有効利用促進に貢献することを目的とする。

2. 実験及び方法

2-1 畑の作付け

場所は長岡市栃尾にある、畑として使用歴のない1000m²を選定した。スラグ肥料の効果を明確にするため、土壤（施肥）条件を5つ選定した。また農作物は可食部が根となる大根、実のなるとうもろこしに着目し、この2種類を選定した。昨年度（以下：RUN1）、今年度（以下：RUN2）の畑の作付けの概略を図1、図2に示す。

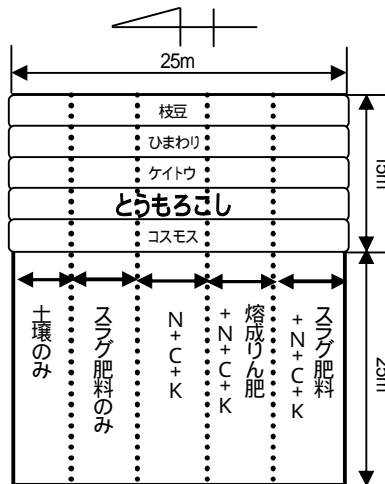


図1 RUN1の作付け

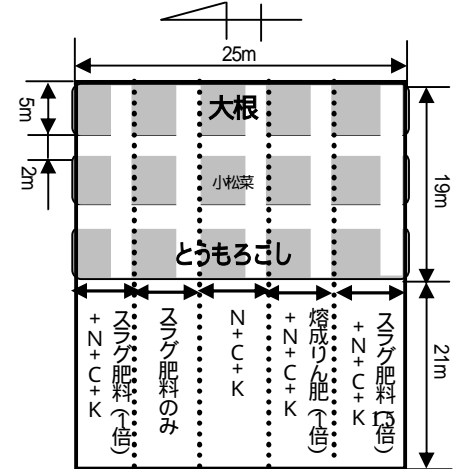


図2 RUN2の作付け

2-2 収穫物の分析

収穫した大根は可食部・表皮・葉、とうもろこしは可食部・芯・皮・茎・葉・根の各部位に分別し、それぞれ検体数4~6本を混合したものを一つの試料として、硝酸-過塩素酸分解法で分解し、各農作物の部位ごとの含有量を求めた。

3. 結果及び考察

3-1 使用しているリン肥料の肥効性、安全性の確認

本研究ではスラグ肥料と市販リン肥料である熔成リン肥を用いた。その重金属、主要素の含有量およびク溶性量ならびにク溶性での溶出率（以下：ク溶率）を図3に示す。

重金属の含有量（ク溶率）はスラグ肥料がCd：N.D.、T-Cr：355mg/kg（26%）、Pb：N.D.、Ni：226mg/kg（43%）であったが、熔成リン肥はCd：28mg/kg（69%）、T-Cr：692mg/kg（70%）、Pb：N.D.、Ni：834mg/kg（27%）であり、スラグ肥料のほうがより安全であった。これは熔成リン肥はリン鉱石から作製しているため、肥料中の重金属の形態が不安定であり、CaやMgなどがH⁺とのイオン交換により骨格が崩壊するときにイオン化状態の重金属が同時に溶出してしまうと考えられる¹⁾。

また、スラグ肥料および熔成リン肥はそれぞれ肥料取締法により重金属含有量の基準値が規定されている。スラグ肥料は熔成污泥灰複合肥料としてP₂O₅とK₂Oの含有率1%あたり換算含有量となっており、熔成リン肥はク溶性P₂O₅の含有率1%あたりの換算含有量となっている。それぞれを換算し、肥料取締法に規定されている元素と比較すると、スラグ肥料はCd：検出下限値（0.004mg/kg）以下でN.D.、T-Cr：10.2mg/kg、Pb：N.D.（0.04mg/kg以下）、Ni：6.5mg/kgとなり、それぞれの基準値Cd：0.75mg/kg、T-Cr：500mg/kg、Pb：30mg/kg、Ni：50mg/kgを十分に満たしていた。熔成リン肥はCd：1.3mg/kgとなり、基準値Cd：1.5mg/kgを満たしていた。これにより、それぞれのリン肥料の安全性が確認された。

スラグ肥料は肥料取締法の熔成污泥灰複合肥料の公定規格でク溶性P₂O₅：12wt%以上、ク溶性K₂O：1wt%以上、アルカリ分（CaO+MgO）：40wt%以上を保証されており、使用したスラグ肥料はク溶性P₂O₅：19wt%、

ク溶性 K_2O : 2wt%、アルカリ分 (CaO + MgO) : 43wt%であり、十分に規格を満たしていた。

熔成リン肥は肥料取締法の熔成リン肥の公定規格でク溶性 P_2O_5 : 17wt%以上、アルカリ分 (CaO + MgO) : 40wt%以上、ク溶性 MgO : 12wt%以上を保証されており、今回使用した熔成リン肥はク溶性 P_2O_5 : 21wt%、アルカリ分 (CaO + MgO) : 46wt%、ク溶性 MgO : 13wt%であり、十分に規格を満たしていた。

3-2 スラグ肥料が植物体に及ぼす影響

全土壌で栽培・収穫した各農作物の植物体分析を行った。一例として RUN2 で土壌 (施肥) 条件 : スラグ肥料 (1 倍) +N+C+K で栽培した大根、とうもろこしの植物体分析肥効成分、重金属結果および施肥後 (収穫前) の土壌、スラグ肥料の含有量を図 4 に示す。

重金属の中でも特に問題視されている

Pb、Cd は植物体のどの部位にもほとんど含有していなかった。Cr、Ni は全部位に含有しており、特に Cr は葉、Ni は根に比較的多く含有していた。この重金属は Pb、Cd では土壌中の含有量と比較しても植物体の含有量が少なく、大根の Pb では全部位の含有量が土壌中の含有量の 1/14、Cd では 1.6 倍であり、とうもろこしは Pb が 1/2、Cd が 1/3 程度であった。大根の Cd だけが土壌よりも多く含有していたことから、Pb、Cd も植物体によって吸収率が異なるが、基本的には植物体には吸収されにくいことが分かった。しかし Cr、Ni に関しては土壌中よりも植物体のほうが含有量は多く、大根では T-Cr が 1.8 倍、Ni が 5.7 倍であり、とうもろこしでは T-Cr が 6.4 倍、Ni が 5.0 倍であった。これは Cr、Ni が Pb や Cd に比べて比較的色々な物質間を移動しやすいためだと考えられる。また、食品の観点から人体への安全性として農作物中の可食部の重金属含有量は食品衛生法での許容上限量 (Pb : 2.0mg/100g、Cd : 1.0mg/100g、T-Cr : 10 ~ 20mg/100g、Ni : -) がある。本研究では全ての部位にこの基準値と比較を行った。その結果、大根では Pb が可食部で許容上限量の 1/346、表皮では 1/237、葉では 1/125 であり、Cd が可食部で 1/203、表皮では 1/88、根でも 1/73、T-Cr が可食部で 1/117、表皮で 1/119、葉で 1/122 となり、大根への安全性が確認できた。同様にとうもろこしも Pb がどの部位でも許容上限量の 1/5 以下であり、Cd もどの部位でも 1/25 以下となり、T-Cr でも 1/33 ~ 1/74 となった。スラグ肥料を施肥した土壌で栽培した農作物でも安全性が確認できた。

重金属の溶出はアルカリイオンの溶出に伴うガラス表面の崩壊によるのか、ガラス表面上の重金属イオンの拡散によるものか不明である。そのスラグ肥料における重金属類溶出機構の模擬図を図 5 に示す。

しかし、Cr や Ni に関しては高密度金属であるため溶融処理時にメタル化され、その際に大部分がスラグ肥料中から除外されているが、スラグ肥料中に残存した Cr、Ni の形態も未確定であり、残存量が他の重金属より多く、ク溶性での溶出率も 20 ~ 30%程度であるため、今後は Cr や Ni の溶出解析を行う必要がある。また、各土壌別での各部位の重金属含有量の傾向を比較したところ、一致しない元素があった。本来ならば濃度の差はあるものの、同品種を使用しているのおおよそ同様の傾向がみられるはずである。この原因としては元の土壌中に含有していた重金属量が考えられる。土壌中の金属濃度が高いほうが植物中の蓄積も伴って高くなることが観測されており²⁾、本研究で使用した土壌では重金属含有量の差が大きいところでは 0.2mg/100g 程度あったことから、この濃度差が植物体中にも影響を及ぼしたと示唆される。また実験方法も考えられる。本研究では植物体分析をする際に、4 ~ 6 本くらいを混合して試料としているため、特異的に多く含有していたものを混合した可能性がある。収穫する際にも全農出荷基準を満たす農作物を収穫するため、十分に生育した農作物から収穫した結果、収穫時期の異なる農作物を混合した可能性も否定できない。収穫

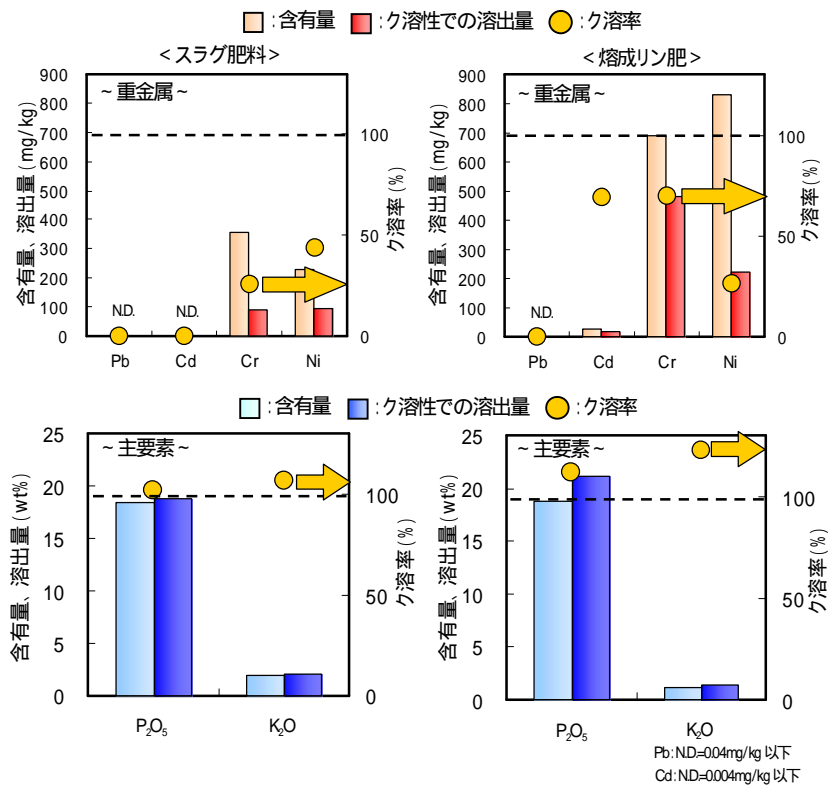


図3 スラグ肥料および熔成リン肥の重金属、主要素成分量

Pb: ND=0.04mg/kg 以下
Cd: ND=0.004mg/kg 以下

時期が異なる農作物だと、移行している物質が終着する部位が異なってしまうことが考えられる。

従って、今後は収穫時期を統一し、植物体分析に使用する試料として1本で分析し、それを複数回行うことが解析するためには必要だと考えられる。

Pは全体的に含有していたが、特に葉などの代謝の盛んな組織に集積することが確認できた。また、主要素、アルカリ分といった主要必須元素は全ての土壤の含有量より大根、とうもろこしといった植物体のほうが多く含有していた。Pは大根では土壤の6.1~12.4倍、とうもろこしでは5.7~10.3倍の含有量が植物体に含有していたが、リン肥料を施肥していないN+C+Kの土壤では大根、とうもろこしとも12.4倍、10.3倍であり、リン肥料を施肥した土壤より含有量が増加していた。このことから土壤中のP含有量が少ないほど植物体中で濃縮し、必要量を確保しており、土壤中のP含有量が多ければ濃縮率を低減させ、各植物体のP含有量を一定にすると考えられる。あるいは土壤中のFe₂O₃やAl₂O₃は利用可能な有効態リン酸を減少させる傾向があるという報告³⁾があるため、スラグ肥料から溶出した有効態リン酸量も減少し、リン酸吸収係数が高くなり、Pが利回りしにくくなったことも考えられる。

Kやアルカリ分は含有量を土壤(施肥)条件ごとに変化させていないことからPのような事象は確認できなかった。

3-3 各土壤(施肥)条件での各農作物中の重金属含有量の比較

土壤別による両農作物の重金属の全部位合計含有量と可食部含有量を図6に示す。

全部位合計含有量ではとうもろこしのほうが多いが、可食部含有量では大根のほうが多かった。これはとうもろこしのほうが様々な部位を形成しているため、合計量は大根に比べて多く含有したが、その分一箇所の部位の含有量が少量になったと考えられる。あるいは重金属類を根から吸収したが、植物体を移行しづらいことから、重金属類が根に集積した可能性も考えられる。また、どの土壤も可食部含有量と全部位合計含有量の土壤別の傾向が大根、とうもろこしとも多少似ていることから、何らかの相関関係があると考えられる。

□:可食部 ■:表皮 ●:葉 ▨:土壤(スラグ肥料1倍+N+C+K) ▩:スラグ肥料

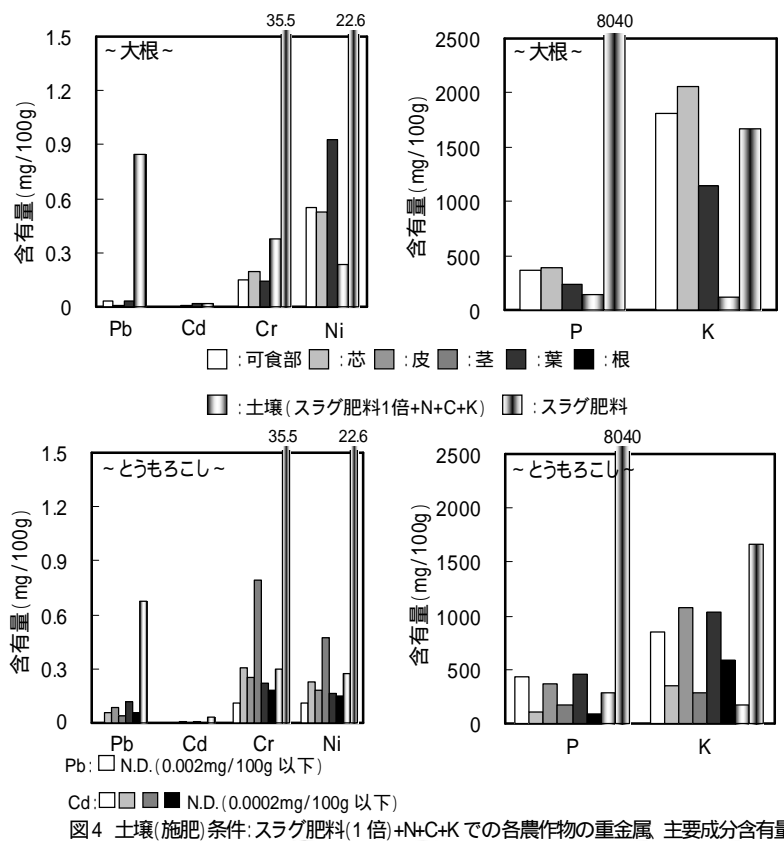


図4 土壤(施肥)条件:スラグ肥料(1倍)+N+C+Kでの各農作物の重金属、主要成分含有量

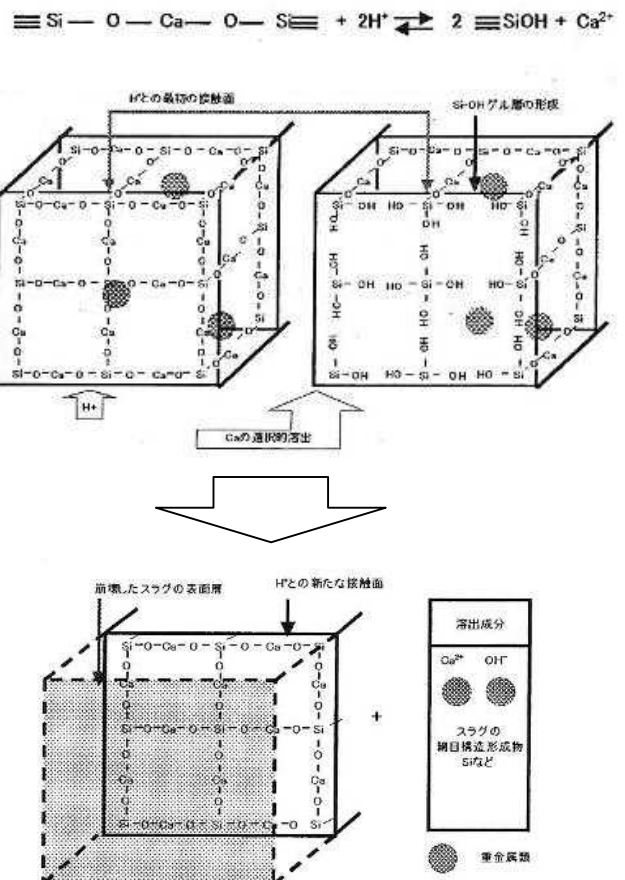


図5 スラグ肥料における重金属の溶出機構⁴⁾

しかし、両農作物中の重金属含有量は土壤に施肥した肥料による相関がなかったため、農作物中の重金属含有量の差は土壤（施肥）条件による差ではなく、元来その土壤に含有していた重金属量によるものだと示唆された。また、両農作物の全部位合計含有量、可食部含有量ともに食品衛生法許容上限値（Pb：2.0mg/100g、Cd：1.0mg/100g、T-Cr：10～20mg/100g）以下であったため、どの土壤でも安全性が確認され、スラグ肥料や熔成リン肥中の重金属の影響はみられなかった。

3-4 各土壤(施肥)条件での各農作物中の肥効成分含有量の比較

両農作物の全部位を合計した含有量を各土壤（施肥）条件で平均した結果を図7に示す。

主要素であるPは各土壤であまり変動せず、大根は約1000mg/100g、とうもろこしは約1700mg/100gであった。このことから各農作物によって含有量の上限が決まっており、土壤中の含有量によって、吸収率や濃縮率を変化させ必要量を確保することが分かった。またPは一般的に実がなる農作物に多く要求されるとされているが、大根の含有量より実のなるとうもろこしのほうが1.7倍程度多く含有していた。これはPは代謝が盛んな部位で必要とされる性質を持っているため、分裂・増殖を繰り返される実などで多く必要となり、他の植物よりPが多くなると考えられる。一方でKは変動が大きかった。これはKがCaなどといった陽イオンと競り合うことから、各農作物や固体で吸収量が変動し、植物体の品種や同植物体でも個体差によって含有量が異なってくると考えられる。

3-5 スラグ肥料から植物体への移行

スラグ肥料から植物体への肥効成分、重金属類の一連の移行段階の模擬図を図8に示す。スラグ肥料は根酸で溶けるとされるク溶性での溶出量（以下：ク溶率）が100%に近かったことから肥効成分はイオン化になり易く、重金属類は溶融処理によってスラグ肥料中に含有しているものも大体がイオン以外の形態（例：酸化物）で存在しているため、ク溶率が低く土壤中にイオン形態で溶出しにくい。溶出したイオンは土壤中の水分と吸着し、その状態で植

□：スラグ肥料(1倍)+N+C+K ■：スラグ肥料のみ ▨：N+C+K
 ●：熔成リン肥+N+C+K ◻：スラグ肥料(1.5倍)+N+C+K

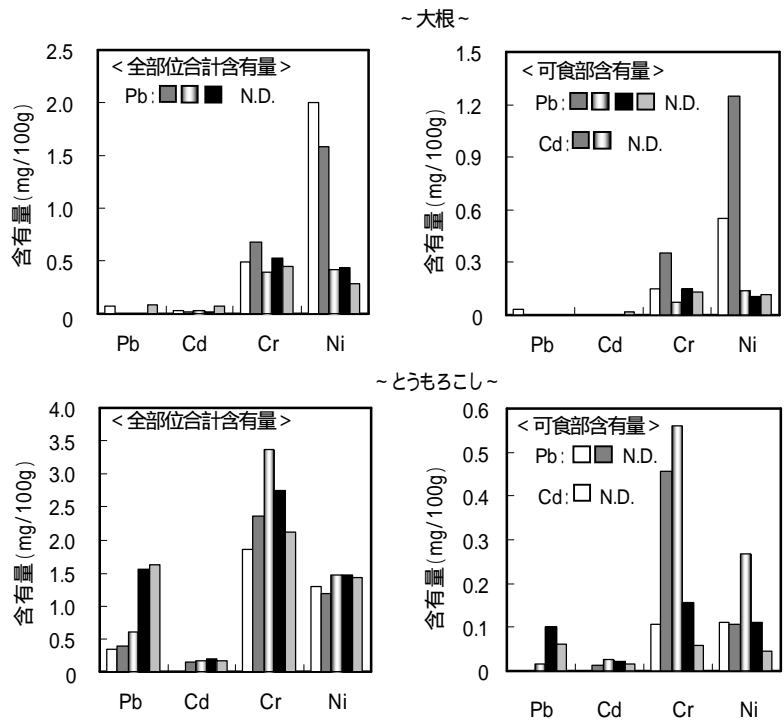


図6 土壤別での各農作物の重金属含有量

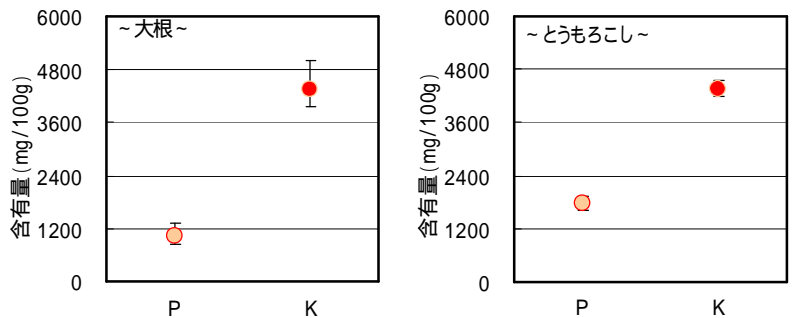


図7 土壤別での各農作物の主要素の全部位合計含有量の平均

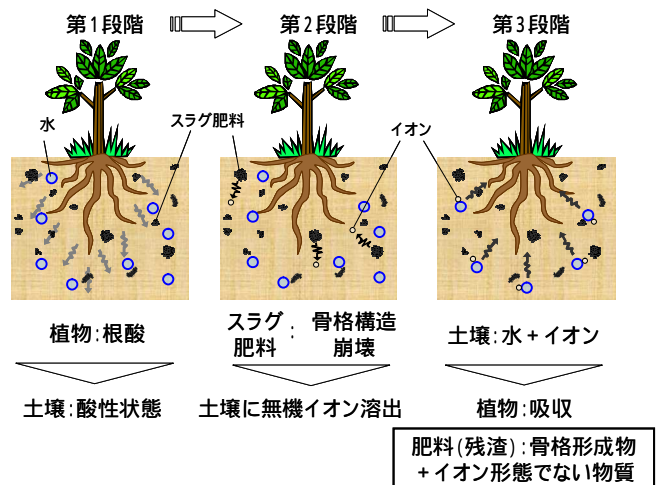


図8 肥料から植物体への移行段階

物体へと取り込まれることが示唆された。

3-6 リン肥料が実土壌へ及ぼす重金属の蓄積性の把握

各農作物の施肥後（収穫前）および収穫前のスラグ肥料(1倍)+N+C+Kの土壤重金属含有量、重金属溶出量を図9に示す。両農作物の各土壌とも溶出量基準値（Cd：0.01mg/L、Cr6+：0.05mg/L、Pb：0.01mg/L）含有量基準（Cd：150mg/kg、Cr6+：250mg/kg、Pb：150mg/kg）を大幅に下回っており、リン肥料を施肥しても土壌への安全性が確認できた。

Cdは収穫前より収穫後のほうが含有量、溶出量共に多かった。Cdは植物体に吸収されにくいいため、ファイトレメディエーション効果が得られなかったことが考えられる。Crは含有量では減少しており、溶出量では増加していた。これはCrがリン肥料からの溶出が他の重金属より比較的あり、土壌中に吸着されず、土壌の表面に付着している状態が考えられる。Pbはほぼ収穫前より収穫後の含有量、溶出量が減少あるいは一定であった。これはPbがリン肥料中にほとんど含有しておらず、土壌中への溶出はほとんどないと考えられ、さらに少量でも植物体に吸収されるため、含有量が減少あるいはほぼ一定であったと考えられる。

また、本研究ではスラグ肥料を100m²あたり14.7kg使用したが、この使用量を毎年施肥すると仮定した場合の各重金属の基準値を超えるまでの年数を以下の計算式を用いて計算した。

$$\text{使用年数} = \frac{(\text{土壌含有量基準値} - \text{収穫後含有量})}{(\text{収穫後含有量} - \text{収穫前含有量}) / \text{収穫前含有量}} \div \text{ク溶率}$$

より安全性にとるため、土壌（施肥）条件の中でもより蓄積率が高い土壌（施肥）条件で計算した。とうもろこしのCrが一番蓄積していたがそれでも算出した結果、886年であった。従って最低でも886年以上はスラグ肥料を施肥し続けられることができる結果となった。

3-7 全農出荷基準との適合

大根、RUN1のとうもろこし、RUN2のとうもろこしの測定結果及び収穫率をそれぞれ表1、表2、表3に示す。

大根の収穫率は44～68%であり、平均としては52%しか収穫できなかった。しかし、収穫した全体の77%が全農基準の等級を満たしており、平均等級もほとんどの土壌でM以上であった。

RUN1のとうもろこしの収穫率は41～60%であり、平均としては52%であった。収穫したうち全農出荷基準との適合したものは66%であった。

RUN2のとうもろこしの収穫率は33～60%であり、平均で47%であった。全農出荷基準に適合したものは収穫したうちの77%であったが、どの土壌条件でも400gを超える実の重量はなく、平均等級はSであった。

成長の差は各土壌間でみられたが、どの農作物にも土壌による相関関係は見られなかった。また、収穫率が向上しなかった原因として、天候の影響による栽培時期のずれや管理の未徹底が考えられる。今年度は6～7月下旬まで長期的に雨が降り続いたため、地温が上がらず、その結果、発芽しなかったものや発芽しても軟弱徒長になってしまい、途中で枯れてしまったと考えられる。しかし、昨年度と今年度のとうもろこしの収穫率は5%程度しか変わらなかったことから、天候より人為的な管理状況のほうが大きな要因として考えられる。例として、畝をたてる場合も人間では表面が平面にならず、起伏ができてしまうため、発芽率にも影響することなどが挙げられる。

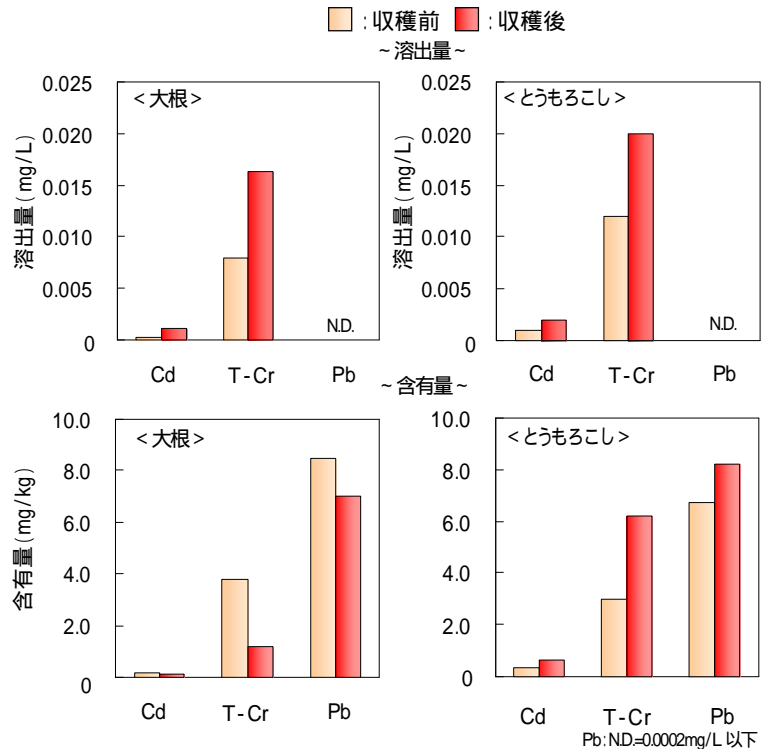


図9 重金属の土壌への蓄積性の影響

4. 結論

使用したスラグ肥料、熔成リン肥の肥効性、安全性ともに肥料取締法基準を満たしていた。

両農作物の可食部で可食部の重金属含有量は食品衛生法許容上限値以下であり、安全性が確認された。

重金属類でも Pb、Cd は農作物より土壤中のほうが高含有しており、Cr、Ni は農作物のほうが高含有していたことから、Pb、Cd より Cr、Ni のほうが物質間を移動しやすく、農作物に取り込まれやすいことが考えられた。

両作物中の主要素 (P、K) は土壤含有量より多く含有していたことから、植物体は肥効成分を優先的に吸収し、さらに濃縮していることが示唆された。

どの土壤条件でも栽培した各農作物の重金属は食品衛生法許容上限値以下であったが、肥料を施肥した土壤に相関はなかった。

肥効成分は P は各農作物に必要な量を確保するため、吸収率、濃縮率を変化させるため、どの

土壤でもほぼ一定となり、K は他の陽イオンと競り合うため、個体差でも変動することが考えられた。スラグ肥料から植物体への一連の移行段階が示唆された。

スラグ肥料から土壤への重金属の蓄積性は極微量であり、長期にわたり施肥可能であることが示唆された。全農出荷基準と収穫物を適合した結果、大根は収穫率 52%のうち適合率は 77%で平均等級は M 以上、RUN1 のとうもろこしは収穫率 52%のうち適合率が 66%で平均等級は S、RUN2 のとうもろこしは収穫率 47%のうち適合率は 77%であった。

以上のことからスラグ肥料は実環境で適用可能であることが示唆された。

5. 参考文献

- 1) 国立環境研究所:スラグ等再生利用促進調査(2001)
- 2) N.Grytsyuk, G.Arapis, L.perepelyatnikova, T.Ivanova, V.Vynograds'ka: Heavy metals effects on forage crops yields and estimation of elements accumulation in plants as affected by soil, Science of the Total Environment 354, pp228 ~ 229(2006)
- 3) K.Kpombekou-A, M.A.Tabatabai: Effects of low-molecutar weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soil, Agriculture, Ecosystems and Environment 100, p281(2003)
- 4) 海川敦:焼却灰溶融スラグにおける金属類溶出機構に関する研究,長岡技術科学大学修士論文, pp140 ~ 143(2001)

表1 大根の全農出荷基準との適合

等級	収穫率 %	規格外 (~ 599g)	S 600 ~	M 800 ~	L 1000 ~	2L 1200 ~	平均等級 (平均重量:g)
スラグ肥料(1倍) + N+C+K	56	9	8	6	12	10	M(920)
スラグ肥料のみ	48	7	4	5	18	4	M(893)
N+C+K	46	5	4	10	16	2	M(900)
熔成リン肥 + N+C+K	68	26	8	8	10	2	S(684)
スラグ肥料(1.5倍) + N+C+K	44	3	4	4	18	7	L(1047)

表2 RUN1 のとうもろこしの全農出荷基準との適合

等級	収穫率 %	規格外 (~ 249g)	S 250 ~	M 300 ~	L 350 ~	2L 400 ~	3L 450 ~	平均等級 (平均重量:g)
土壌のみ	57	12	10	12	9	0	0	S(286)
スラグ肥料のみ	56	8	9	17	8	0	0	M(306)
N+C+K	41	14	8	7	2	0	0	S(265)
熔成リン肥 + N+C+K	43	15	12	3	2	0	0	S(256)
スラグ肥料 + N+C+K	60	16	14	12	3	0	0	S(266)

表3 RUN2 のとうもろこしの全農出荷基準との適合

等級	収穫率 %	規格外 (~ 249g)	S 250 ~	M 300 ~	L 350 ~	2L 400 ~	3L 450 ~	平均等級 (平均重量:g)
スラグ肥料(1倍) + N+C+K	33	3	11	8	1	0	0	S(285)
スラグ肥料のみ	60	7	17	21	0	0	0	S(287)
N+C+K	56	10	11	12	8	0	0	S(296)
熔成リン肥 + N+C+K	40	10	5	12	3	0	0	S(278)
スラグ肥料(1.5倍) + N+C+K	44	7	8	14	4	0	0	S(295)