

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：13071

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710089

研究課題名(和文) 重金属汚染土の原位置環境修復に向けた有機性廃棄物による不溶化機構の解明

研究課題名(英文) Pb immobilization using organic waste materials in facilitation of in-situ soil remediation.

研究代表者

加藤 雅彦 (KATO MASAHIKO)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：00578312

研究成果の概要(和文): 有機性廃棄物(家畜ふん堆肥)を利用した鉛不溶化と土壤生態系の回復を同時に満たすことができる鉛汚染土修復技術の確立するため、鉛-有機物-リンの複合系における鉛不溶化機構の解明を試みた。加えて、鉛不溶化物の形成後の形態をモニタリングすることも行った。無機物(リン)を多く含む堆肥ほど、逐次抽出法による残渣態鉛が増加し、有機物複合態鉛は原土と同程度であった。したがって、鉛-有機物-リン複合系における鉛の不溶化は、有機物の存在に大きな影響を受けず、鉛-リン不溶化物を形成することが示唆された。デヒドロゲナーゼ活性は、堆肥に有機物が多く含まれることで原土よりも高くなった。また堆肥によって不溶化された鉛の99%以上が土壤中で安定的に存在したことが推察された。本研究の成果より、無機物にリンを多く含み腐熟の進んだ有機物で構成される有機性廃棄物は、鉛不溶化と同時に生態系の回復も可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文): The purpose of the present study was to elucidate lead (Pb) immobilization mechanisms in Pb-Organic matter (OM)-Phosphorus (P) composite system in soil in order to establish in-situ soil remediation technique which can satisfy both Pb immobilization and rehabilitation of soil organisms using organic waste materials (animal manure compost). Also, it was to monitor once immobilized Pb in soil. The ratios of residual fraction after sequential extraction were significantly enhanced in soil amended with the compost having high P content, and organic matter fraction were the same level as compared with those in control soil. This result suggested that Pb would be immobilized even in Pb-OM-P composite system in soil not depending on existing organic matter. The dehydrogenase activity was higher in soil amended with compost having high OM content than in control soil. Over 99% of Pb once immobilized by animal manure compost would exist stably in soil. This study suggests that the animal manure compost having high inorganic matter, particularly P, and high maturity has a potential to satisfy Pb immobilization and rehabilitation in soil.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：環境地盤工学，土壌学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：有機性廃棄物，家畜ふん堆肥，環境修復，不溶化，生態系回復，重金属，不溶態安定性，原位置拡散防止

## 1. 研究開始当初の背景

国内の重金属汚染件数の半数以上を占め

る鉛汚染土には、掘削除去などの物理化学的処理が行われている。しかし、安全性・

経済性を考慮し、物理化学的処理に替わる原位置での汚染拡散防止技術が求められている。汚染拡散防止には、鉛を不溶化させることが効果的と考えられる。

鉛不溶化とは、鉛を溶解性の低い形態へ変化させることである。鉛は、有機物(炭素)、リンと反応し、不溶化物を形成することが知られている。そこで、有機物、リンを多く含む低コスト資材として、有機性廃棄物の鉛不溶化効果に着眼した。

有機性廃棄物は、植物や土壤微生物への養分供給能を有し、土壤の物理的性質の改善もあるため、土壤微生物活性の向上による土壤生態系の回復も期待される。本研究では、有機性廃棄物を利用した鉛不溶化と土壤生態系の回復を同時に確立する鉛汚染土修復技術の確立を目指す。

## 2. 研究の目的

有機性廃棄物を利用した汚染土修復技術の確立には、鉛-有機物-リンの複合系における鉛不溶化機構の解明が必要である。土中の鉛-有機物による不溶化は、有機物添加により鉛毒性が低下することが知られているが、その不溶化機構は不明である。特に、有機物は、土中で微生物作用を受け、変質していくが、変質過程と鉛の不溶化との関連は未知である。

一方、溶液中での鉛-リン不溶化機構の解明は進んでいるが、土中ではリン単体で存在することはなく、鉛の不溶化には有機物との複合系として考える必要がある。したがって、本研究では、鉛-有機物-リンの複合系における鉛不溶化機構の解明を試みた。加えて、鉛不溶化物の形成後の形態をモニタリングすることも行った。なお本研究では、有機性廃棄物として、国内で発生量の多い家畜ふん堆肥(以下、堆肥)を用いた。

## 3. 研究の方法

### (1) 家畜ふん堆肥による鉛不溶化

堆肥を無機物と有機物に分画、各画分の溶液中での鉛不溶化量と各画分の化学性を比較検討し、鉛不溶化メカニズムを考察した。また堆肥現物と各画分への鉛不溶化量を比較し、堆肥の無機物と有機物への鉛収着の寄与を検討した。

市販の4種類の堆肥(以下、それぞれ堆肥A、堆肥B、堆肥C、堆肥Dと記す)を風乾したものを堆肥現物とした。堆肥現物の燃焼(600℃, 2hr)残渣物、1M HCl抽出残渣物をそれぞれ無機物画分、有機物画分とし、それぞれ残渣物の重量を測定し、堆肥現物に対する重量割合を求めた。これら試料を用いて一定pHにおける鉛収着実験を行い、鉛不溶化

量を評価した。また無機物画分の鉛不溶化後の試料についてX線回折装置による結晶成分の同定を行った。

### (2) 鉛-有機物-リン複合系における鉛不溶化機構と不溶化強度の解明

前項の実験において、特に鉛不溶化量が多かった無機物画分と有機物画分を供試した。具体的には、無機物画分はリンを多く含む堆肥を、有機物画分は土中で分解性の低い有機物を含む堆肥を選択した。無機物画分と有機物画分の混合率を100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100と段階的に変化させた疑似堆肥作製し、汚染土に10%w/wで添加し、180日間培養した。定期的に土壌を取り出し、鉛の溶出量、化学形態、二酸化炭素発生量、土壤微生物活性量を測定した。

### (3) 環境要因に対する鉛不溶化物の土中安定性機構の解明

不溶化された鉛の土壤環境条件(植物根の生理作用、土壤pH、土壤水分)に対する安定性を明らかにすることを試みた。前項と同様の無機物画分、有機物画分を用い、それぞれの画分に溶液中で鉛を吸着、不溶化させた。鉛を吸着させた無機物画分、有機物画分を100:0, 50:50, 25:75となるように混合し、模擬鉛吸着堆肥を作製した。作製した模擬堆肥を未汚染土へ10%w/wで添加し、培養試験を行った。土壤環境条件として、ア. 植栽の有無、イ. 水分飽和度(10, 50, 100%)、ウ. 土壤pH(5.0, 7.0, 8.5)を設けた。培養終了後の土壌を用い、交換態鉛量を求め、模擬堆肥から溶出した鉛割合を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 家畜ふん堆肥による鉛不溶化

堆肥現物に対する無機物画分の重量割合は15~30%であり、有機物画分のおよそ半分であった。両画分の重量割合の和は86~99%であり、堆肥現物の塩酸可溶性炭素量が多い

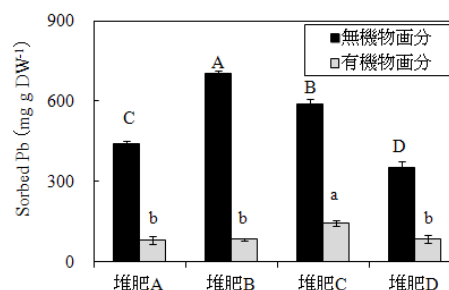


図1 堆肥から抽出した各画分への鉛不溶化量 (pH5) バーは、標準誤差を示す。

ほど、低い傾向であった。このことから本研究で回収できなかった堆肥画分の大部分は、塩酸に可溶性易分解性の有機物であると思われる。無機物画分への鉛不溶化量は 352 ~ 705 mg/g 乾物であり、有機物画分と比べ堆肥種による違いが顕著であった。無機物画分への鉛不溶化量は、無機物画分中の全リン量が多いほど多くなる傾向であり(図 1)、また X 線回折結果から鉛のリン酸塩が同定された。また有機物画分への鉛不溶化は、有機物画分中のフミン酸炭素量が多いほど多くなる傾向であった(図 1)。各画分の鉛不溶化量を比較すると、いずれの堆肥も無機物画分が多く、堆肥中の無機物の方が効果的に鉛を不溶化できることが明らかとなった。

各画分の鉛不溶化量と重量割合から堆肥現物への鉛不溶化量に対する各画分の寄与を求めた(図 2)。無機物画分への鉛不溶化量は、堆肥現物に対し 37 ~ 60%に相当し、無機物画分の重量割合と比べて大きかった。このことから堆肥中の無機物は、その存在比に対し効果的に鉛の溶解性を低下させると考えられた。一方、有機物画分の鉛収着量は、堆肥現物に対し 19 ~ 43%であり、その存在比に比べ鉛収着の寄与は低かった。不明分は全体の 16 ~ 39%に相当し、有機物画分の寄与率よりも大きかった。不明分は、塩酸で溶出するような易分解性有機物への鉛収着に相当するものと推察される。堆肥の土壌施用を考えた場合、易分解性有機物に収着した鉛は、堆肥施用後、有機物分解に伴い、再度溶出することが危惧される。したがって、土壌への堆肥施用を考えた場合、堆肥中の易分解性有機物が少ない、すなわち腐熟の進んだ堆肥の施用が望ましいと考えられた。

## (2) 鉛-有機物-リン複合系における鉛不溶化機構と不溶化強度の解明

無機物画分を 25%以上含む疑似堆肥添加

区では、逐次抽出法による残渣態鉛が疑似堆肥未添加よりも多かった(図 3)。無機物中リンと鉛との反応による鉛リン酸塩の生成が推察された。また、有機物画分 100%の模擬堆肥添加区では、有機物複合態鉛の割合が模擬堆肥未添加よりも高かったが、その他の模擬堆肥添加区では、模擬堆肥未添加と同程度であった。無機物添加によって残渣態鉛への形態変化が卓越し、有機物の添加による有機物複合態鉛の形成が抑制されたと考えられた。したがって、鉛-有機物-リン複合系における鉛の不溶化は、有機物の存在に大きな影響を受けず、鉛-リン不溶化物を形成することが示唆された。研究期間内において非破壊法による鉛形態の解析まで至らなかった。今後得られたサンプルを用いて調査を行ってきたい。

二酸化炭素発生量とウレアーゼ活性、サッカラーゼ活性は、いずれの疑似堆肥においても疑似堆肥未添加よりも高かった。しかし、デヒドロゲナーゼ活性は、有機物画分を 75%以上含む疑似堆肥で疑似堆肥未添加よりも上回った(図 4)。これらのことから、土壌生態系も修復できる不溶化資材としては、無機資材のみでは不十分であり、無機物と有機物の両方を含む堆肥等の有機性廃棄物が効果的と推察された。

## (3) 環境要因に対する鉛不溶化物の土中安定性機構の解明

水分飽和度においては、飽和度の違いによる鉛溶出率の違いはみられず、有機物を多く含む模擬堆肥ほど溶出率が高くなる傾向であった。一方、土壌pH、植栽条件では、無機物のみの模擬堆肥では環境条件による鉛溶出率に違いはなかったが、有機物を含むことで、植栽有、低土壌pH条件で鉛溶出率は、高くなる傾向であった。しかしながら、いずれの土壌環境条件、模擬堆肥においても鉛溶出率は、

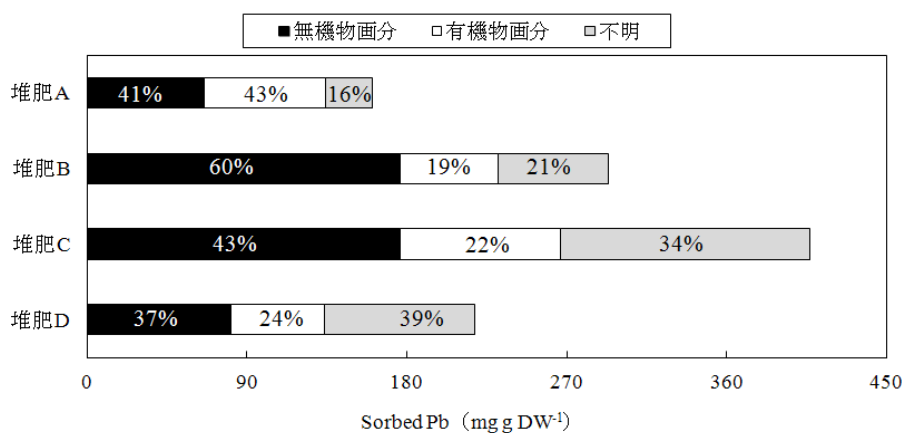


図 2 堆肥への鉛不溶化に対する各画分の寄与

図中の数字は、堆肥への鉛不溶化量に対する各画分の寄与率を示す。

1%未満であり、模擬堆肥によって不溶化され

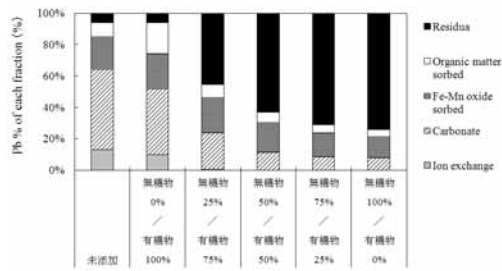


図3 培養180日目における逐次抽出法による鉛の化学形態

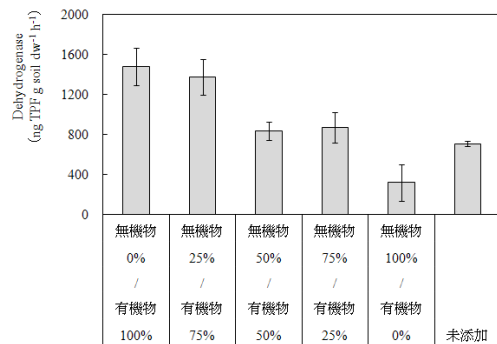


図4 培養180日目における土壤中のデヒドロゲナーゼ活性

た鉛の99%以上が土壤中で安定的に存在したことが推察された。

本研究の成果より、無機物にリンを多く含む腐熟の進んだ有機物で構成される有機性廃棄物は、鉛不溶化と同時に生態系の回復も可能であることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Katoh M., Masaki S., Sato T.: Single-step extraction to determine soluble lead levels in soil, International Journal of Geotechnique, Construction Materials and Environment, 3, 375-380, 2012. 査読有

加藤雅彦, 後藤真悟, 佐藤 健: アパタイトのリン溶解量に基づいた鉛吸着量の予測, 土木学会論文集 G(環境), 68, 435-442, 2012. 査読有

Katoh M., Kitahara W., Sato T.: Lead remediation through sorption by

inorganic and organic fractions in animal manure composts, Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference of East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies, 183-184, 2011. 査読有

[学会発表](計7件)

Katoh M., Sato T.: Bioavailable Pb reduction in contaminated soil amended with animal manure composts, 4<sup>th</sup> International Congress of the European Confederation of Soil Science Societies, 2012, 7, 2-6, Bari, Italy.

加藤雅彦, 北原 亘, 佐藤 健: 家畜ふん堆肥への鉛吸着特性と堆肥の化学性, 第23回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2012, 10, 22-24, 仙台.

北原 亘, 八木良祐, 加藤雅彦, 佐藤 健: 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, 第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2012, 6, 14-15, さいたま.

北原 亘, 八木良祐, 加藤雅彦, 佐藤 健: 家畜ふん堆肥による土壌中で不溶化された鉛の安定性, 平成23年度土木学会中部支部研究発表会, 2012, 3, 8, 長野市.

北原 亘, 加藤雅彦, 佐藤 健: 鉛汚染土壌の環境修復に最適な家畜ふん堆肥の化学性, 日本土壌肥料学会中部支部, 2011, 11, 10, 金沢市.

八木良祐, 北原 亘, 加藤雅彦, 佐藤 健: 家畜ふん堆肥を施用した鉛汚染土壌における可給態鉛の低減, 日本土壌肥料学会中部支部, 2011, 11, 10, 金沢市.

北原 亘, 加藤雅彦, 佐藤 健: 重金属汚染土壌の環境修復に向けた家畜ふん堆肥による鉛吸着メカニズムの解明-水溶性画分, 非水溶性画分の無機物・有機物画分へ吸着する鉛に関する考察-, 日本土壌肥料学会, 2011, 8, 8-10, つくば市.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 雅彦 (MASAHIKO KATOH)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 00578312