

## 8 汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移(第2報)

藤田 卓<sup>1</sup>, 竹葉佳己<sup>2</sup>, 井塚進次郎<sup>3</sup>, 阿部文浩<sup>4</sup>

キーワード 汚泥肥料, 土壌, カドミウム, インキュベーション, ICP 質量分析計

### 1. はじめに

汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会の報告書<sup>1)</sup>に調査研究課題として「汚泥肥料中の重金属の含有量と溶出量の関係データ」が掲げられている。この一環として、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では、土壌に施用された汚泥肥料由来のカドミウムの溶出形態の推移を調査している。

第1報<sup>2)</sup>では、供試肥料として2種類の汚泥肥料及び供試土壌として有機物を20%程度含有する黒ボク土を使用して約1年間インキュベーション試験を行い、土壌中のカドミウムの溶出形態を経時的に測定した。しかしながら、カドミウムの抽出方法は肥料分析法を基にした肥料の溶出形態測定であり、既存の土壌に関する調査研究との比較が困難であった。また、インキュベーション試験に用いた黒ボク土は腐植が多いため汚泥肥料由来のカドミウムが土壌に取り込まれてしまうので、カドミウムの溶出形態が変化する条件を特定しにくいと考えられた。

そこで、本報では腐植含有量の少ない灰色低地土に前報で用いた2種類の汚泥肥料を添加しインキュベーション試験を実施した。抽出溶媒として第1報の0.1 mol/Lピロリン酸カリウム溶液<sup>3)</sup>に加え、0.1 mol/L塩酸及び1 mol/L酢酸アンモニウム溶液(pH 4.8又は7.0)を用いた。0.1 mol/L塩酸によって抽出されるカドミウムは土壌の特性あるいは植物による吸収や生育に関連している<sup>4)</sup>。簡便・迅速に抽出できることから、農用地の土壌の汚染防止等に関する法令<sup>5)</sup>で定める土壌カドミウムの抽出溶媒に採用されており、多くの調査研究で用いられている<sup>6~10)</sup>。1 mol/L酢酸アンモニウム溶液はpH 7.0では交換性陽イオン<sup>11)</sup>の測定に用いられており、土壌中で容易にイオン交換を受け溶出するカドミウムが抽出されると考えられた。これに加え、pH 4.8では硝酸化成や根酸の分泌等に起因する土壌pHの低下により溶出するカドミウムも抽出されると考えられた。なお、試験の実施に先立ち、供試土壌の各抽出溶液にカドミウム標準液を添加して、ICP/MSでカドミウム量を測定した結果、良好な回収率が得られた。次に、汚泥肥料を添加した直後の土壌から各抽出溶媒で抽出した溶液のカドミウム量を測定した結果、汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは肥料単独から抽出した時と比較して、灰化-王水抽出カドミウム(カドミウム全量)に対する割合が高くなったが、いずれの抽出溶液についても良好な併行精度が得られた。

### 2. 材料及び方法

#### 1) 供試肥料及び土壌

##### (1) 供試肥料

し尿汚泥肥料 (カドミウム全量 4.6 mg/kg 風乾物)

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター (現) 福岡センター

<sup>3</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部  
(現) 農林水産省消費・安全局

<sup>4</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

焼成汚泥肥料 (カドミウム全量 3.5 mg/kg 風乾物)

試験には、あらかじめ風乾した後、超遠心粉砕機で目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するまで粉砕したものをを用いた。

## (2) 供試土壌

供試土壌の理化学性は表 1 のとおり。試験には、目開き 2 mm のふるいを通したものをを用いた。

表1 供試土壌の理化学性

土壌の種類	灰色低地土
土性	LS(壤質砂土)
水分(%)	1.04
最大容水量(mL/100 g 乾土)	42
pH(土:H <sub>2</sub> O=1:5) <sup>12)</sup>	7.1
電気伝導度(mS/cm)	0.02
有機物(%乾土)	2.80
カドミウム全量(mg/kg 乾土)	0.14

## 2) 使用した機器, 器具及び試薬等

### (1) 機器

超遠心粉砕機(Retsch ZM 100), インキュベーター(三洋電機 MIR-252), 高純水製造装置(Millipore Elix UV 5), 垂直振とう器(ヤマト科学 SA400), ホットプレート(アズワン THI-1000), 遠心分離機(日立工機 himac SCT 5BA), ヒートブロック型加熱分解装置(ジーエルサイエンス Digi PREP Jr.), ICP/MS (Varian, Inc. 820MS), pH メータ(堀場製作所 F-54), 加熱乾燥式水分計(エー・アンド・デイ MS-70)

### (2) 器具

P.P.製全量フラスコ 100 mL(ナルゲン), P.P.製ねじ口試験管 100 mL, 50 mL 及び P.P.製時計皿(以上, ジーエルサイエンス), P.P.製ロート, PTFE 製ビーカー100 mL, PTFE 製時計皿及び P.P.製ねじ口遠沈管 50 mL(以上, アズワン)(器具は 1 mol/L 程度の硝酸溶液に 2~3 日以上浸漬した後, 水道水, 高純水の順に洗浄して使用した。)

### (3) 試薬等

ICP 汎用混合液(SPEX XSTC-760A), 高純度硝酸(多摩化学工業 TAMAPURE-AA-100), ロジウム標準液(和光純薬工業製 原子吸光分析用 1,000 mg/L), 塩酸(36%), 硝酸(61%)及びアンモニア水(25%)(以上, 和光純薬工業 有害金属測定用), ピロリン酸カリウム(関東化学 特級), 酢酸アンモニウム(和光純薬工業 特級), 酢酸(和光純薬工業 精密分析用), 定量ろ紙(ADVANTEC No.5B)

## 3) 試験方法

### (1) インキュベーション試験

#### ① 試験区

ア. し尿汚泥肥料添加区

イ. 焼成汚泥肥料添加区

## ② 培養日数

0日, 7日, 14日, 33日, 60日, 89日, 119日, 154日, 182日, 364日

## ③ 試験方法

乾土として50 gの土壌と供試肥料2.5 gを良く混合した後ビーカー100 mLに入れ, 土壌の最大容水量の60 %になるよう水(本試験に使用した水は全て比抵抗値3 MΩ・cm以上の高純水)を加えた. 土壌の乾燥を防ぐためビーカーの上部をアルミ箔で覆い30 °Cに調整したインキュベーターに入れた. 無添加区も同様に処理した(図1). 併行試験数は, 各試験区について, 培養日数毎に3連とした. また, 試験期間中に土壌が乾燥することがないように, 2週間毎にビーカーの重量を量り, 不足する水分を補充した.

設定した培養日数になったら, ビーカーをインキュベーターから取り出し, 土壌をビニール袋に移し袋内で良く混合した. この土壌をカドミウムの定量に供する試料とした. また, 加熱乾燥式水分計により, 試料中の水分の測定も併せて実施した.

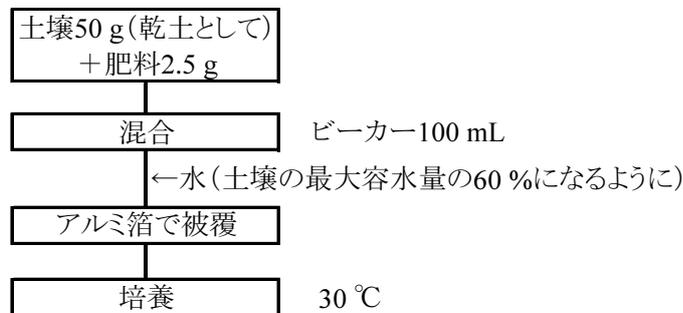


図1 インキュベーション試験の手順

## (2) ICP/MS によるカドミウムの定量

3) (1)で処理した土壌について, 以下の方法により0.1 mol/L 塩酸, 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム及び1 mol/L 酢酸アンモニウム(pH 4.8 又は 7.0)可溶性カドミウムを定量した.

## ① 内標準液の調製

ロジウムの標準液(1,000 mg/L)2 mLをP.P.製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 高純度硝酸4 mLを加え, 水で定容した. その5 mLをP.P.製全量フラスコ100 mLにとり, 水約20 mL, 高純度硝酸1 mLを加え, 水で定容し, 内標準液(1,000 µg/L)とした(図2).

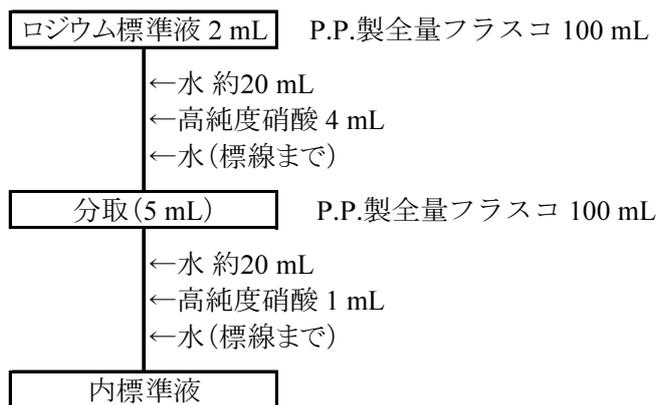


図2 内標準液の調製手順

## ② 抽出溶媒の調製

- (i) 0.1 mol/L 塩酸: 塩酸 8.5 mL を水 900 mL に加え, さらに水で 1,000 mL とした.
- (ii) 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液: ピロリン酸カリウム 33.03 g を水に溶かし, 1,000 mL とした.
- (iii) 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.8): 酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸を加えて pH 4.8 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.
- (iv) 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0): 酢酸アンモニウム 77.08 g を水 900 mL に溶かし, 酢酸又はアンモニア水を加えて pH 7.0 に調整し, 水を加えて 1,000 mL とした.

## ③ カドミウム標準液の調製

ICP 汎用混合液(カドミウム濃度 1 mg/L) 0, 50, 500, 2,500  $\mu$ L を各可溶性カドミウム毎に P.P.製全量フラスコ 100 mL にとり, 水約 20 mL 及び内標準液 1 mL を加えた. 次に塩酸可溶性カドミウム測定用には高純度硝酸 10 mL, その他の可溶性カドミウム測定用には高純度硝酸 2 mL を加えた. さらに酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム測定用には抽出溶媒 10 mL, ピロリン酸カリウム及び酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム測定用には抽出溶媒 50 mL を加えた. これらを水で定容して, 各可溶性カドミウムの標準液 (0, 0.5, 5, 25  $\mu$ g/L) とした (図 3).

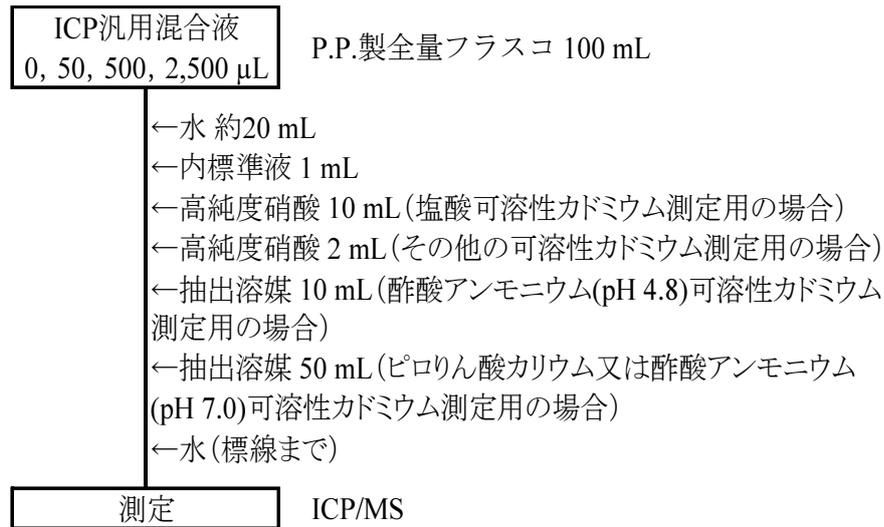


図3 カドミウム標準液の調製手順

③ 抽出方法

(i) 0.1 mol/L 塩酸可溶性カドミウム

試料 10 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり、0.1 mol/L 塩酸 50 mL を加えた。300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後、P.P.製ろトを用いてろ紙 5 種 B でろ過した。ろ液 25 mL を PTFE 製ビーカー 100 mL にとり、硝酸 10 mL を加え、PTFE 製時計皿で覆って、ホットプレート上で 10～15 mL 程度になるまで加熱した。放冷後、P.P.製ねじ口試験管 100 mL に移し込み、内標準液 1 mL を加え、水で定容し、試料溶液とした(図 4)。また、(i)～(iv)において、試料を含まない抽出溶媒のみの空試験溶液の調製も同時に行った。

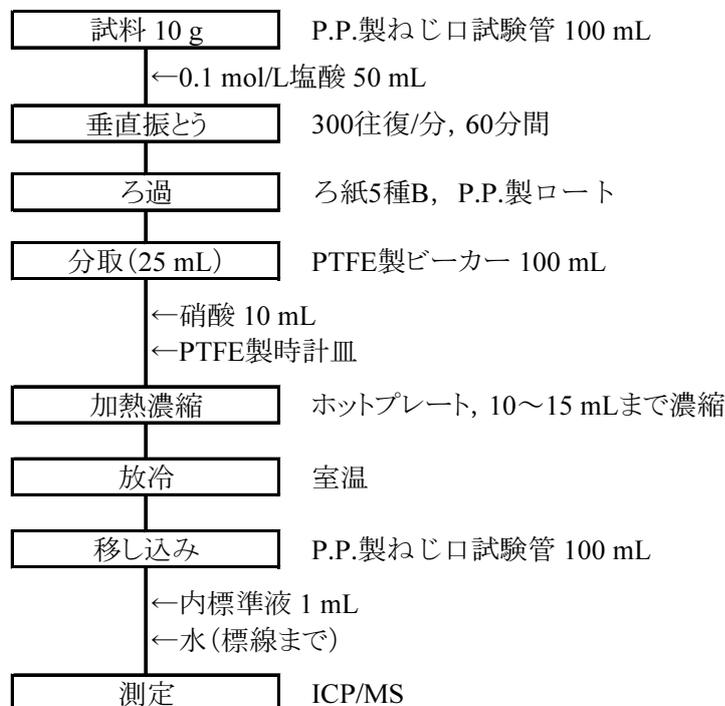


図4 0.1 mol/L塩酸可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製手順

## (ii) 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

試料 1 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 0.1 mol/L ピロリン酸カリウム溶液 50 mL を加えた. 300 往復/分で 24 時間垂直振とうした後, P.P.製ねじ口遠沈管 50 mL に内容物を移し替えた. 3,000rpm で 5 分間遠心分離し, その上澄み液 25 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとった. 硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 1 時間加熱した. 放冷後, 内標準液 500  $\mu$ L を加え, 水で 50 mL に定容した. ピロリン酸カリウム溶液に溶解していた有機物が酸・加熱処理されて生じた懸濁物を除去するため P.P.製ロートをを用いてろ紙 5 種 B でろ過し, 試料溶液とした(図 5).

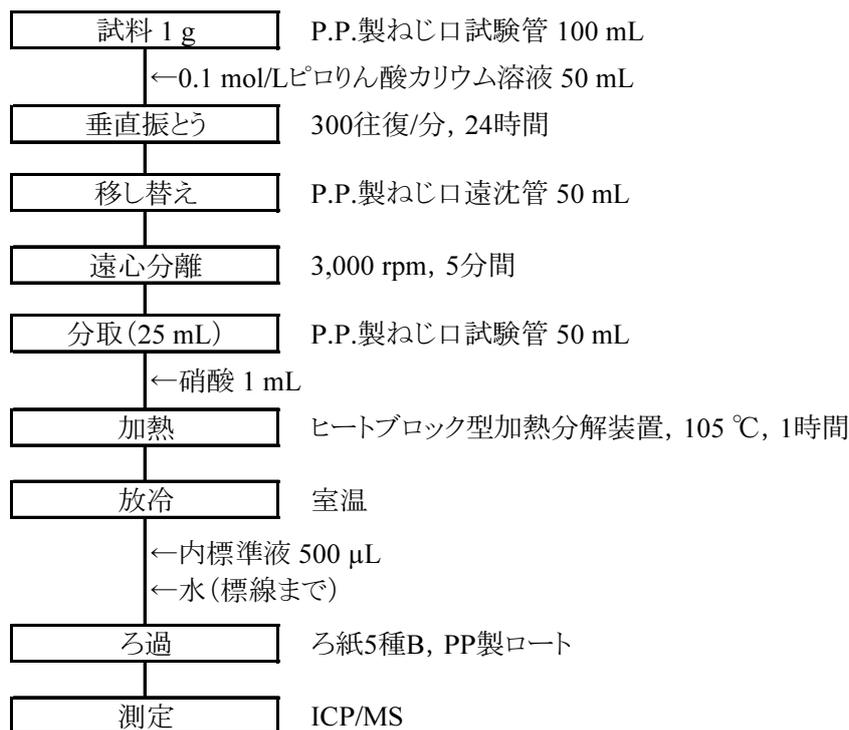


図5 0.1 mol/Lピロリン酸カリウム可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製手順

## (iii) 1 mol/L 酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム

試料 5 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.8) 50 mL を加えた. 300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後, P.P.製ロートをを用いてろ紙 5 種 B でろ過した. ろ液 5 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとり, 水約 20 mL 及び硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 30 分間加熱した. 放冷後, 内標準液 500  $\mu$ L を加え, 水で 50 mL に定容し, 試料溶液とした(図 6).

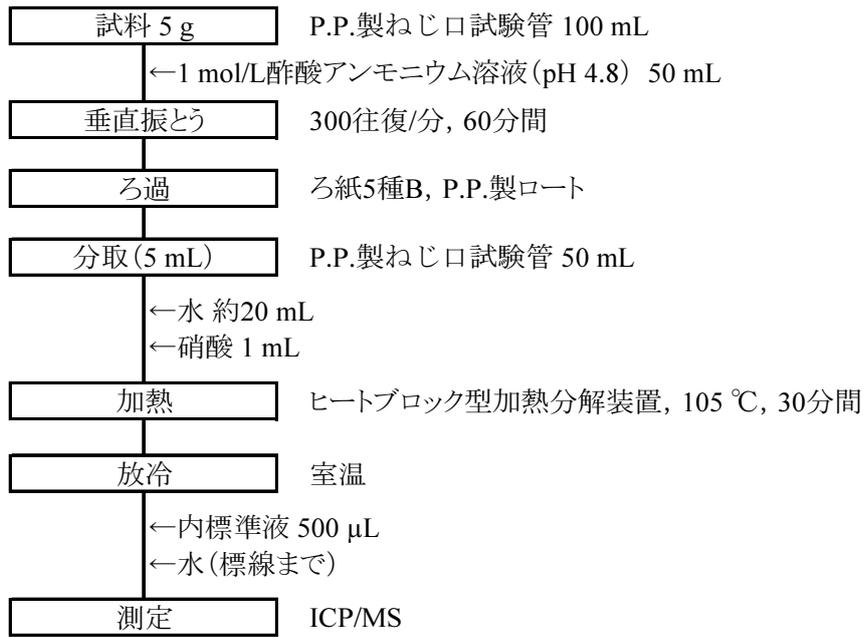


図6 1 mol/L酢酸アンモニウム (pH 4.8) 可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製

(iv) 1 mol/L 酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム

試料 5 g を P.P.製ねじ口試験管 100 mL にとり, 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) 50 mL を加えた. 300 往復/分で 60 分間垂直振とうした後, P.P.製ロートを用いてろ紙 5 種 B でろ過した. ろ液 25 mL を P.P.製ねじ口試験管 50 mL にとり, 硝酸 1 mL を加え, P.P.製時計皿で覆って, ヒートブロック型加熱分解装置で 105 °C, 30 分間加熱した. 放冷後, 内標準液 500 µL を加え, 水で 50 mL に定容し, 試料溶液とした(図 7).

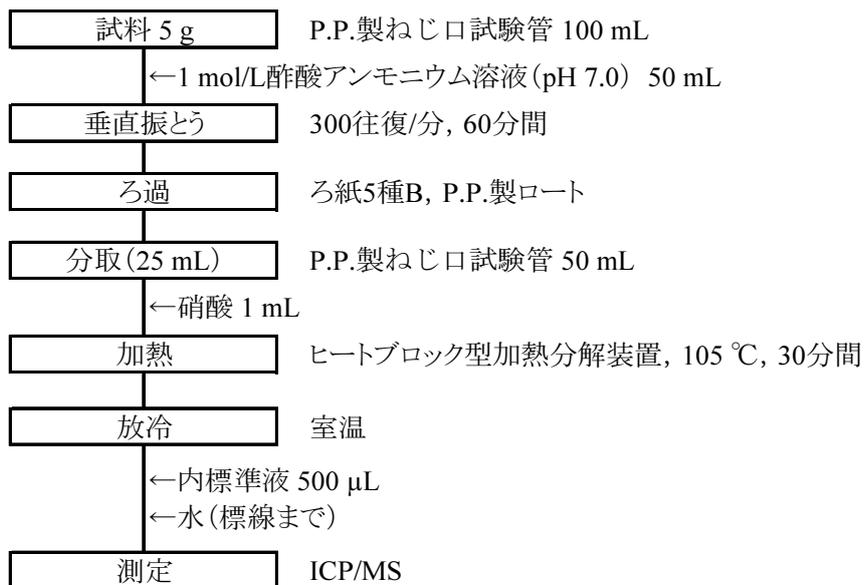


図7 1 mol/L酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウム測定用試料溶液の調製

#### ④ ICP/MS による定量

③で調製した試料溶液について、ロジウムを内標準元素として、カドミウムを ICP/MS により測定した。

ICP/MS の測定条件は以下のとおりとした。

##### 820MS の測定条件

パワー	: 1.30 kW
プラズマ・フロー	: 15.50 L/min.
補助流量	: 1.55 L/min.
シースガスの流れ	: 0.20 L/min.
ネブライザフロー	: 0.95 L/min.
サンプリングデプス	: 6.00 mm
ポンプ回転数	: 5 rpm
スプレーチャンバー温度	: 3.00 °C
スキャン時間	: 122 msec.

得られた測定値について土壌水分を補正して、乾土中のカドミウム量(mg/kg 乾土)に換算した。

### 3. 結果

汚泥肥料添加区から無添加区のカドミウム量を差し引いた値を汚泥肥料由来のカドミウム量とし、抽出溶媒毎の推移を供試汚泥肥料別に図 8 及び図 9 に示した。なお、培養期間中の無添加区における塩酸可溶性カドミウムは 0.065~0.069 mg/kg 乾土、酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性は 0.034~0.046 mg/kg 乾土、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性は 0.007~0.015 mg/kg 乾土とほぼ一定であったが、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは 0.019~0.059 mg/kg 乾土の範囲で変動した。

#### 1) 塩酸可溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来の塩酸可溶性カドミウムは 0.21~0.22 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.13~0.14 mg/kg 乾土であり、ほぼ一定であった。

#### 2) ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

培養期間中、し尿汚泥肥料由来のピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは 0.18~0.20 mg/kg 乾土、焼成汚泥肥料由来は 0.04~0.08 mg/kg 乾土の範囲で変動した。両汚泥肥料ともに添加後わずかに増加するが 60 日目頃より減少し、その後 180 日目頃にかけて徐々に増加した後再び減少するような変動が認められた。この傾向は焼成汚泥肥料で顕著であった。

#### 3) 酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウム

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは 0 日目の 0.13 mg/kg 乾土から 14 日目に 0.16 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少して、89 日目で 0.12 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料由来についても同様の傾向がみられるものの、0.02~0.03 mg/kg 乾土の範囲にあり、その変化は僅かであった。

4) 酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムは0日目の0.03 mg/kg 乾土から33日目に0.07 mg/kg 乾土まで増加した。その後徐々に減少して、89日目で0.05 mg/kg 乾土になった後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料由来についても同様の傾向がみられるものの、0.01~0.02 mg/kg 乾土の範囲にあり、その変化は僅かであった。両汚泥肥料ともに酢酸アンモニウム(pH 4.8)の変動と同様な傾向を示した。

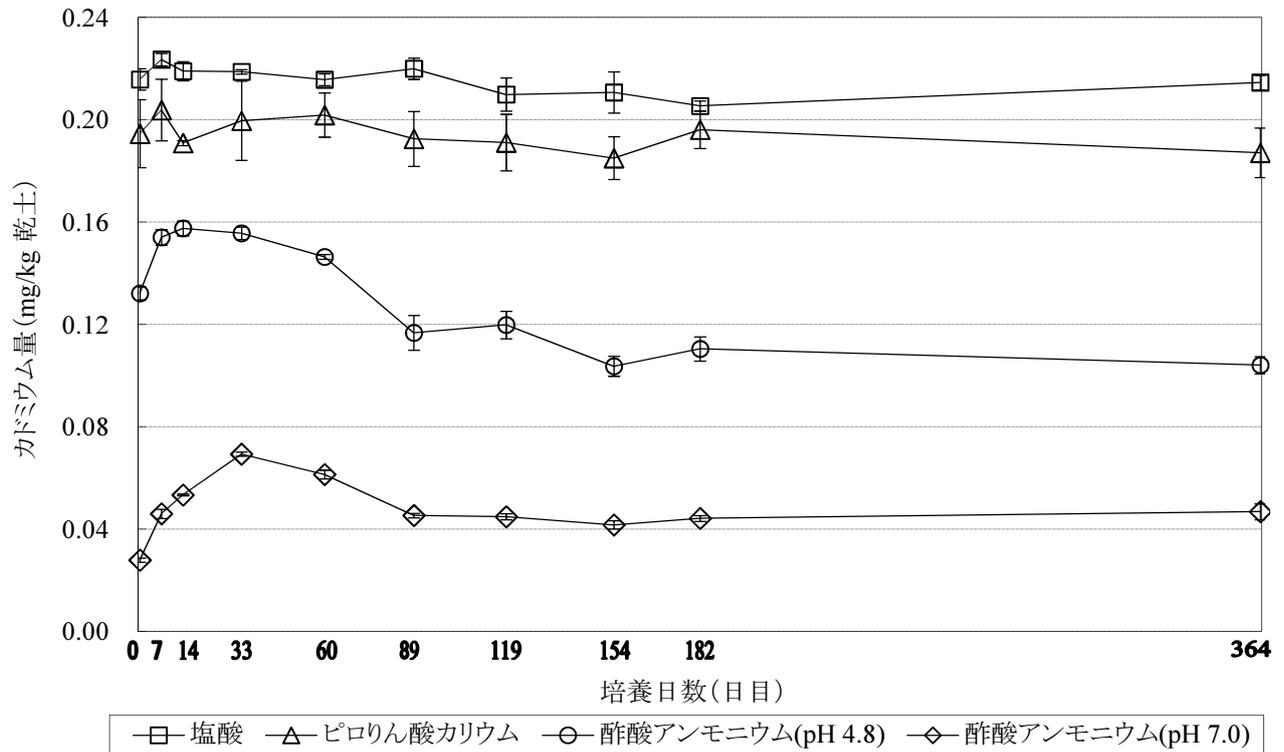


図8 し尿汚泥肥料由来カドミウムの抽出溶媒毎の推移

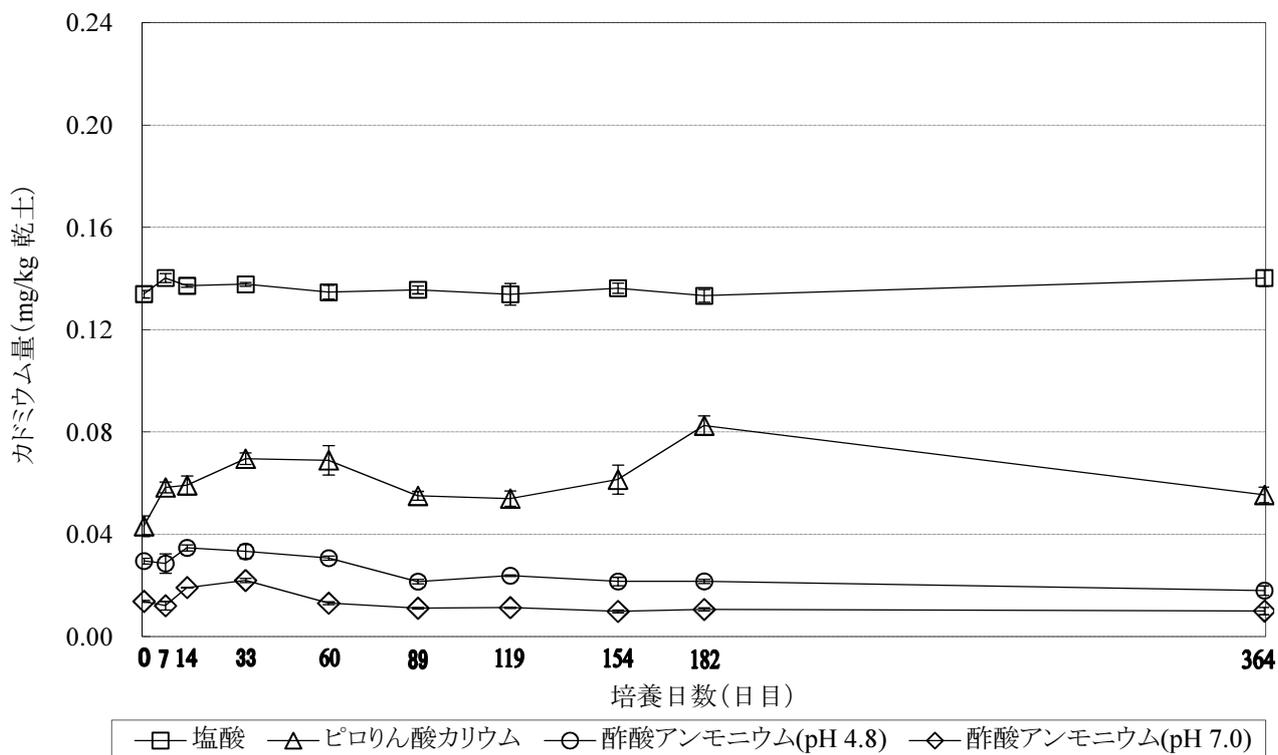


図9 焼成汚泥肥料由来カドミウムの抽出溶媒毎の推移

#### 4. 考察

##### 1) 塩酸可溶性カドミウム

井塚ら<sup>13)</sup>は、有機物の少ない壤質砂土の灰色低地土を使用して汚泥肥料添加直後の塩酸可溶性カドミウムを測定した結果、汚泥肥料単独から抽出した場合とカドミウム全量に対する割合がほぼ同じであったことから、施肥に伴う溶出量の変化はなかったとしている。本研究でも、同じ灰色低地土と汚泥肥料を使用してインキュベーション試験を実施した。その結果、培養期間を通じて、両汚泥肥料由来とも塩酸可溶性カドミウムはほとんど変化がなかったことから土壌への吸着固定による不溶化或いは汚泥肥料の分解による可溶化は小さいものと考えた。従って土壌1種類、肥料2種類の結果のみであるが、肥料単独から抽出した塩酸可溶性カドミウム量により、施肥後の同カドミウムの評価も可能と推察される。

##### 2) 酢酸アンモニウム可溶性カドミウム

本研究で使用した灰色低地土は前報<sup>2)</sup>の黒ボク土と異なり吸着や緩衝能力が低いため、カドミウムの溶出形態の推移は汚泥肥料の施肥・分解に起因する土壌 pH の変化と関連することが考えられた。各試験区の土壌 pH (土:H<sub>2</sub>O=1:5)<sup>12)</sup>の変化を図10に示した。し尿汚泥肥料添加区では0日目の7.6から33日目の5.6まで急に低下した後、ほぼ一定になった。焼成汚泥肥料添加区では0日目の7.0から7日目に7.5と上昇した後急に低下し、33日目の5.8以降ほぼ一定になった。

し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム (pH 7.0) 可溶性カドミウムは土壌 pH が最も低くなった33日目にピークを向かえた後、土壌への再吸着により徐々に減少し、89日目以降平衡状態になったと考えられる。酢酸

アンモニウム(pH 7.0)で抽出される形態のカドミウムは容易に植物に吸収されると考えられるので、添加後 89 日目までの間は植物体内に取り込まれる危険性がより高くなると推察される。

酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムには pH 7.0 で抽出されたカドミウムが含まれていると考えられる<sup>13)</sup>。溶出形態の推移を考察するため、酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを差し引いた値(以下、「弱酸性可溶カドミウム」という)の推移を図 11 に示した。し尿汚泥肥料由来の弱酸性可溶カドミウムは 0 日目の 0.10 mg/kg 乾土から 154 日目の 0.06 g/kg 乾土まで漸減し続けた後、ほぼ一定になった。これは、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが増加する 33 日目までは弱酸性可溶カドミウムがおもに pH 7.0 で可溶性カドミウムに変化したため減少し、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが減少に転じる 33 日目以降はおもに土壌への吸着のため減少した後、平衡状態になったことによると推察される。

一般に焼成汚泥肥料は、焼成工程における有機物や水分の消失によって濃縮されるのでカドミウム全量は他の汚泥肥料よりも高い傾向にある<sup>1)</sup>。一方、早川らは焼成による難溶化に起因して植物に吸収される重金属量は低減されると指摘している<sup>14)</sup>。本研究においては、焼成汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム及び酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは 60 日目頃まで若干増加するが、し尿汚泥肥料に比べると極く少量である。また、60 日目以降はほとんど変化がないことから焼成汚泥肥料の分解はほとんどないと思われる。従って、カドミウムは焼成することによって難溶化し、一方、培養中も土壌 pH の変化や土壌への吸着等による溶出形態の変化はほとんどなかったと考えられる。少なくともカドミウム全量が同程度であるならば、焼成汚泥肥料の方が他の汚泥肥料より植物への移行割合は低いと考えられる。

両汚泥肥料ともに土壌添加 33 日目で土壌 pH が 5.7 前後まで低下していることから、汚泥肥料が分解していることが考えられる。その時、し尿汚泥肥料の場合にはカドミウムも可溶化したが、焼成汚泥肥料の場合にはカドミウムの可溶化がほとんど認められないことから、両汚泥肥料中のカドミウムの存在形態に大きな相違のあることが明らかになった。

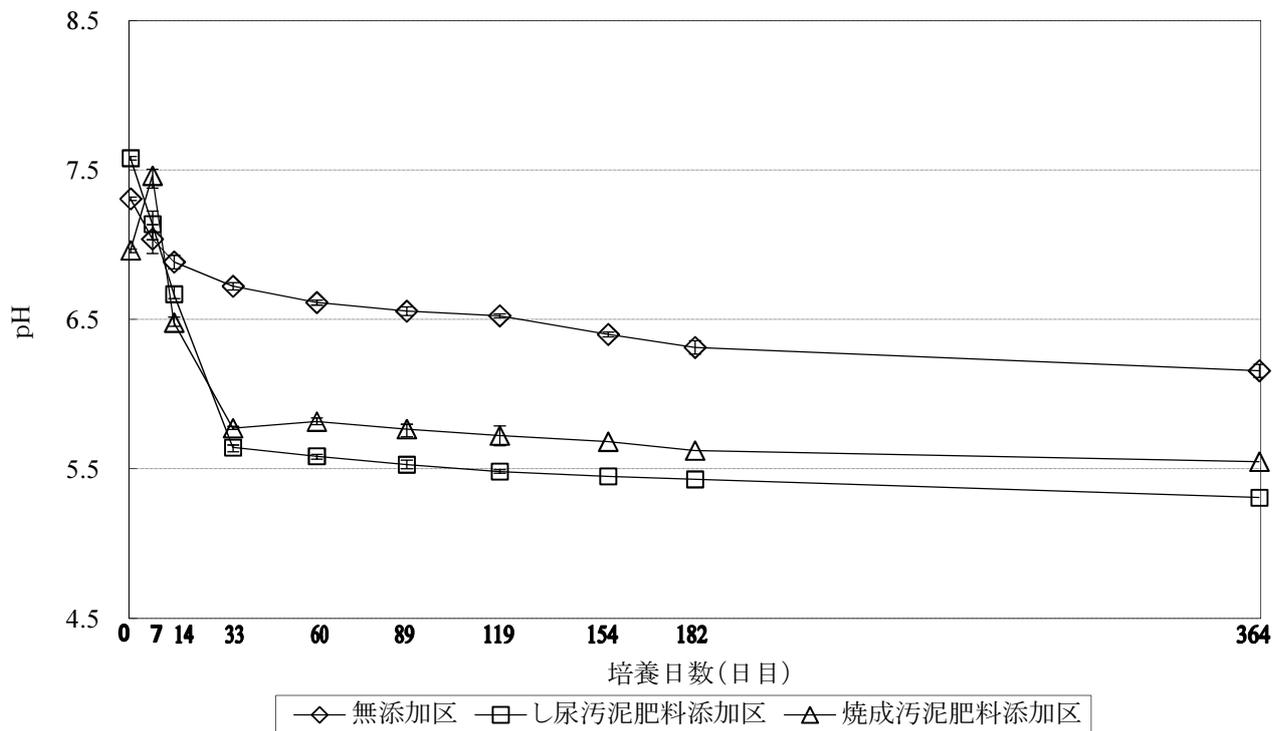


図10 土壌pH(土:H<sub>2</sub>O=1:5)の変化

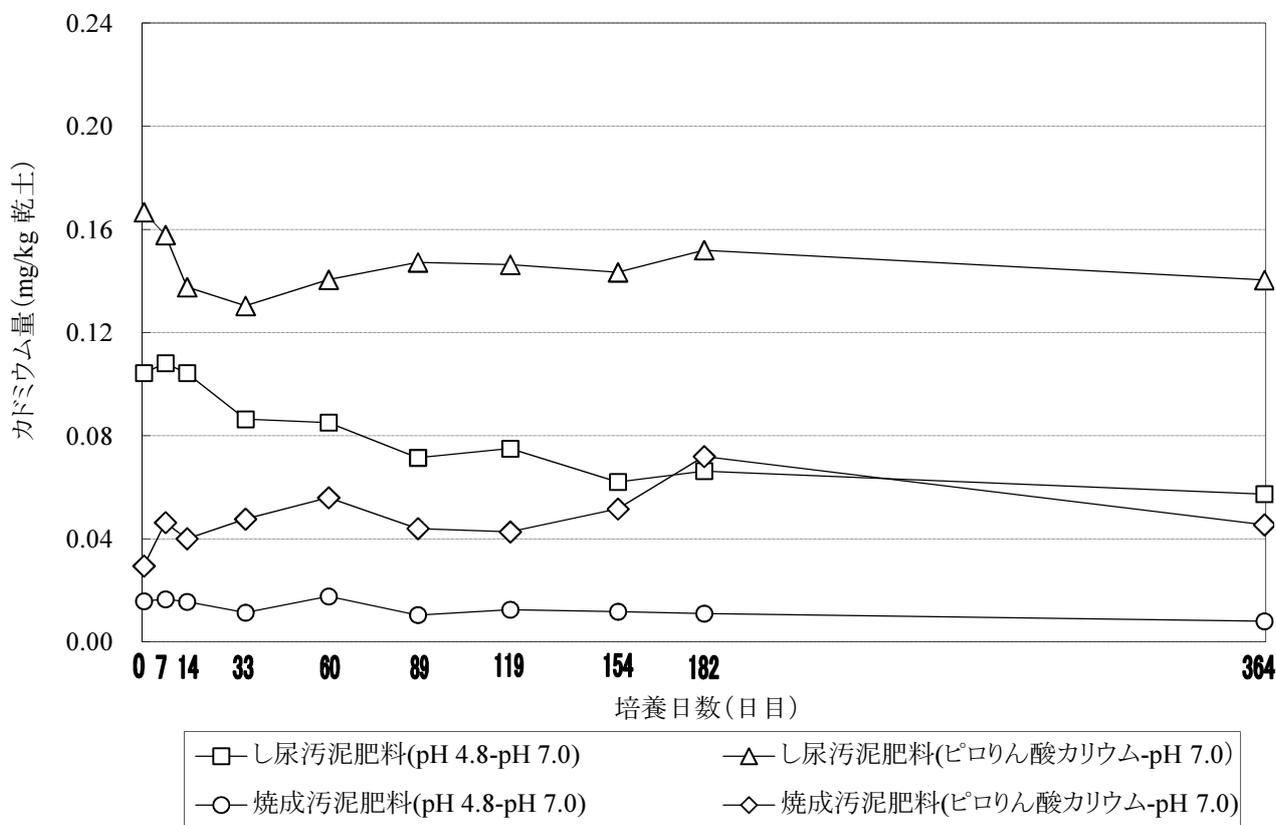


図11 汚泥肥料由来カドミウムの溶出形態の推移

### 3) ピロリン酸カリウム可溶性カドミウム

MCLAREN らの方法では、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムは交換態、無機結合態(Fe, Al 酸化物との配位結合)及び有機結合態カドミウムの和と考えている<sup>3)</sup>。前報<sup>2)</sup>の供試土壌である黒ボク土は有機物を 20 %程度含有していたので、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムを有機結合態の指標として用いた。一方、井塚ら<sup>13)</sup>の有機物が少ない灰色低地土を使用した抽出法の検討では、肥料添加直後にピロリン酸カリウム溶液で抽出されるカドミウムのカドミウム全量に対する割合は、肥料単独から抽出した時のそれより 20 %程度高くなったが、有機物の少ない灰色低地土では肥料添加に伴う有機結合態の増加はあまりないはずなので、交換態あるいは無機結合態カドミウムの増加が主な原因と考えられると報告している。これらのことより、同じ灰色低地土を使用した本研究でも、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムを有機結合態のみの指標としては活用し難いと考えられる。

ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを差し引いた値を図 11 に示した。この値は、土壌中でイオン交換を受けて容易に溶出せず、無機又は有機結合態として存在するカドミウムの量を反映すると考えられる。し尿汚泥肥料由来では 0 日目の 0.17 mg/kg 乾土から 33 日目に 0.13 mg/kg 乾土まで減少した後若干増加して 0.14~0.15 mg/kg 乾土で一定になった。無機と有機結合態カドミウムの和は汚泥肥料添加直後最大であったが、分解により酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムが増加して徐々に減少して 33 日目に最小となり、その後土壌への吸着で若干増加してから平衡状態になったと推察される。焼成汚泥肥料は、し尿汚泥肥料に比べてピロリン酸カリウム可溶性カドミウム、酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウム共に明らかに少ないことから、無機又は有機結合態カドミウムもし尿汚泥肥料より少ないと考えられた。また、培養期間における変動は、培養初期に若干増加する傾向が認められたが、全体的には小さく、し尿汚泥肥料に比べて土壌中での形態変化が起こりにくいことが推察された。

塩酸可溶性カドミウムは、両汚泥肥料由来とも培養期間中ほぼ一定であり、また他の 3 種類の溶媒によって抽出されるカドミウムを内包していると推察される。従って、塩酸可溶性カドミウムに占める他の溶出形態の割合は、後者のカドミウムへの移行割合を示すと考えられる。塩酸可溶性カドミウムに占めるピロリン酸カリウム可溶性カドミウムの割合は、し尿汚泥肥料由来では培養期間を通して 90 %程度と大半を占めたのに対して、焼成汚泥肥料由来では培養日数によってバラツキがあるものの平均 45 %程度と低く推移した。焼成汚泥肥料は元々有機結合態カドミウムをほとんど含まないことに加え、灰色低地土は有機物が少ないため培養期間中も有機結合態カドミウムへの移行があまりなかったを示す証左と考えられる。また、ピロリン酸カリウム可溶性カドミウムとこのカドミウムから酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムを減じたカドミウム量とがし尿汚泥肥料で多く、焼成汚泥肥料で少ないことから、し尿汚泥肥料中には有機結合態カドミウムの量が焼成汚泥肥料より多く、そのことが土壌中でのカドミウムの可溶化に影響していることが示唆された。

## 5. まとめ

有機物の少ない壤質砂土の灰色低地土に 2 種類の汚泥肥料をそれぞれ添加して約 1 年間インキュベーション試験を行った。培養後の土壌から 4 種類の溶媒を用いてカドミウムを抽出して ICP/MS で測定し、汚泥肥料由来カドミウムの溶出形態の推移を調査したところ、以下の知見が得られた。

(1) 塩酸可溶性カドミウムは、両汚泥肥料由来とも培養期間中ほぼ一定であり、肥料単独から抽出した場合とカドミウム全量に対する割合は同じであった。

(2) し尿汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性カドミウムは、一度増加してから徐々に減少して一定になる傾向があった。また、弱酸性可溶カドミウムは漸減し続けた後一定になり、無機と有機結合態

カドミウムの和は減少した後若干増加して一定になったと推察される。施肥前半は土壌 pH の低下に伴ってカドミウムが一度可溶化し、中盤以降は土壌へのカドミウムの吸着等により難溶化して収束していく傾向を示したと考えられる。また、し尿汚泥肥料中には有機結合態カドミウムが焼成汚泥肥料より多く、カドミウムの可溶化の要因と考えられる。

(3) 焼成汚泥肥料由来の酢酸アンモニウム(pH 7.0)可溶性及び酢酸アンモニウム(pH 4.8)可溶性カドミウムは培養期間中若干の変化はあるものの、ほぼ一定量で推移した。また、塩酸可溶性カドミウムに占めるピロリン酸カリウム可溶性カドミウムの割合はし尿汚泥肥料由来に比べて低く、焼成汚泥肥料自体に有機結合態カドミウムがほとんど含まれていないことに加え、培養期間中も有機結合態カドミウムへの移行があまりなかったと推察される。カドミウムは焼成工程によって無機、難溶化して、培養中土壌 pH の変化や土壌への吸着等による溶出形態の変化はほとんどなかったと考えられる。

## 文 献

- 1) 農林水産省消費安全局:汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会 報告書, (2009)  
<[http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_hiryo/odei\\_hiryo/pdf/honnbun.pdf](http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/odei_hiryo/pdf/honnbun.pdf)>
- 2) 藤田 卓, 井上智江, 松崎 学:汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移, 肥料研究報告, 2, 58~69 (2009)
- 3) 定本裕明, 飯村康二, 本名俊正, 山本定博:土壌中重金属の形態分別法の検討, 日本土壌肥料学雑誌, 65(6), 645~653 (1994)
- 4) 竹内 誠:土壌標準分析・測定法, p.196~202, 博友社, 東京 (1986)
- 5) 農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令, 昭和 46 年 6 月 24 日, 農林省令第 47 号, 改正:平成 22 年 6 月 16 日環境省令第 11 号 (2010)
- 6) 伊藤純雄, 近藤始彦, 高橋 茂:畑作後の年数がダイズ子実のカドミウム濃度に及ぼす影響, 関東東海北陸農業研究成果情報, 2002(3), 236~237 (2003)
- 7) 砂川 匡, 袖垣一也, 安田雅晴, 沢野定憲:ハウレンソウのカドミウム吸収特性の解明と含有予測技術の開発, 岐阜県農業技術センター研究報告, 8, 26~33 (2008)
- 8) 栗原宏幸, 渡辺美生, 早川孝彦:カドミウム含有水田転換畑におけるケナフ(*Hibiscus cannadinus*)を用いたファイトレメディエーションの試み, 日本土壌肥料学雑誌, 76(1), 27~34 (2005)
- 9) 独立行政法人農業環境技術研究所:平成 21 年 8 月 21 日プレスリリース「カドミウム高吸収イネ品種によるカドミウム汚染水田の浄化技術(ファイトレメディエーション)を開発—新たな低コスト土壌浄化対策技術として期待—」, (2009)  
<<http://www.niaes.affrc.go.jp/techdoc/press/090821/press090821.html>>
- 10) 八槇 敦:各種抽出法による土壌のカドミウム含量と野菜のカドミウム吸収との関係, 日本土壌肥料学会講演要旨集, 55, 283 (2009)
- 11) 鎌田春海:土壌標準分析・測定法, p.155~160, 博友社, 東京 (1986)
- 12) 西 貞夫監修:新編 野菜園芸ハンドブック, p.193~194, 養賢堂, 東京 (2001)
- 13) 井塚進次郎, 及川裕美, 白井裕治, 阿部文浩, 藤田 卓:汚泥肥料施用土壌におけるカドミウムの溶出形態の推移 —抽出法の検討—, 肥料研究報告, 3, 60~72 (2010)
- 14) 早川 修, 渡辺紀元:下水汚泥の脱水ケーキと焼却灰における肥料的効果および重金属吸収の比較, 日本土壌肥料学雑誌, 61(2), 134~141 (1990)

## Transition of Soluble Forms of Cadmium Derived from Sludge Fertilizer Applied Soil (The Second Report)

Taku FUJITA<sup>1</sup>, Yoshimi TAKEBA<sup>2</sup>, Shinjiro IZUKA<sup>3</sup> and Fumihiro ABE<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Fukuoka Regional Center

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department  
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau

<sup>4</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

In order to prove the relation of content and eluted quantity of heavy metal in sludge fertilizer, transition of the soluble forms of cadmium (Cd) derived from sludge fertilizer in incubated soil was investigated. The few organic matters loamy sand added human wastes fertilizers or calcined sludge fertilizer was incubated for one year. The Cd was extracted from incubated soil with the appropriate eluants and the content was measured by an inductively coupled plasma mass spectrometer. (1) Throughout the incubation period, the elution quantity of hydrochloric acid-soluble Cd derived from the both sludge fertilizers changed little. The rate of this elution quantity to the total Cd contents which was extracted from the examination soils was the same as that which was extracted from own sludge fertilizers. (2) *The neutral-solubility* Cd (pH 7.0 ammonium acetate solution-soluble Cd contents) derived human wastes sludge fertilizer increased at an early stage of the incubation period, and decreased gradually and stabilized at a later stage. It is assumed that *the slightly acidic-solubility* Cd (pH 4.8 ammonium acetate buffer-soluble Cd content expect pH 7.0 ammonium acetate solution-insoluble content) continued to decrease gradually and stabilized at a later stage, and the total contents of inorganic matter bound and organic matter bound decreased once, but increased a little and stabilized at a later stage. It is regarded the Cd derived human wastes sludge fertilizer showed a tendency to be soluble partially by changes of the soil pH at an early stage of the incubation, and to be soluble difficulty by adsorption in soil and stabilize at a later stage. It is regarded as a cause of the solubilized Cd that there was more organic matter bound Cd in human wastes sludge fertilizer. (3) Throughout the incubation period, derived calcined sludge fertilizer, both *the neutral-solubility* Cd and the pH 4.8 ammonium acetate buffer-soluble Cd were maintained approximately constant elution quantity. The rate of pyrophosphate-soluble Cd to hydrochloric acid-soluble Cd derived calcined sludge fertilizer was lower than that derived human wastes sludge fertilizer, it is assumed that the organic matter bound Cd was hardly included in the calcined sludge fertilizer, and did not increase very much throughout the incubation period. It is regarded the Cd became inorganic and was soluble difficulty by the calcinations process, and the soluble forms changed little by change of the soil pH, adsorption in soil, etc. throughout the incubation period.

*Key words* sludge fertilizer, soil, cadmium, incubation, inductively coupled plasma mass spectrometer

(Research Report of Fertilizer, 4, 58~73, 2011)