

8 建築廃材のたい肥化における有害成分等の推移

白井裕治¹, 杉村靖², 高橋雄一³, 大木純⁴, 相澤真理子²,
福地幸夫¹, 阿部文浩¹, 添田英雄¹, 引地典雄⁵

キーワード 建築廃材, たい肥, 窒素全量, 炭素全量, 灰分, 有害元素, 殺虫剤

1. はじめに

耕作によって減少する土壌有機物をたい肥等などの有機物資材によって補給することは耕地土壌の肥沃度を維持するために必要である。有機物資材には易分解性有機物, 生物育成を阻害する物質, 雑草種子, 有害微生物等が含まれているため, これらを分解又は死滅させるためにたい積発酵が行われている^{1, 2)}。近年, たい肥等有機物の施用を基本とする土づくりへの関心が高まる中, たい肥の生産量は増加傾向を示し, 2007年では約550万トンに達している³⁾。また, 平成12年に「建設工事にかかる資材の再資源化等に関する法律(建設リサイクル法)」⁴⁾が公布され, 木質ボード等の建築廃材等がたい肥等の原料としてリサイクルするように取組が行われている。

一方, 肥料の安全な施用に関する関心も高まり, たい肥の生産工程における農薬, 抗菌性物質, 微生物等の挙動に関する報告が行われている^{2, 5, 6)}。これらの建築廃材中には殺虫剤等の使用履歴があるものもあり, 重金属, 殺虫剤等のたい肥への移行が懸念される。よって, たい肥を生産している事業場の協力を得て, 建築廃材の木材チップ及びその他原料を混合し, 8ヶ月間たい積発酵させ, その期間中におけるこれらの成分の推移を調査することとした。

しかしながら, 数十トンというたい積場から代表するサンプルをサンプリングすることは容易ではない。このため, 筆者らは JIS K 0060:1992⁷⁾を参考にサンプリングを行った。このサンプルを乾燥・粉砕して分析用試料を調製し, 窒素全量, 炭素全量, カドミウム, 鉛, ひ素, 有機塩素系殺虫剤, ピレスロイド系殺虫剤についてたい積時間の経過の変化を追跡調査したので, その概要を報告する。

2. 試験材料及びサンプリング方法

1) たい積発酵工程

建築廃材由来の粉砕された木材チップ, 稲わら, 米ぬか, 発酵菌等の原材料を混合し, 水分調整を行った後, 腐熟用のビニールハウス内で発酵させた。1週間に1回程度外に取り出してロータリー式攪拌機で攪拌し, 再び元のハウスに戻してたい積した。なお, ハウスの底にダクトを設置しエアレーションして

¹ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)仙台センター

³ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)神戸センター

⁴ (独)農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現)消費安全情報部

⁵ (独)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・安全局農産安全管理課

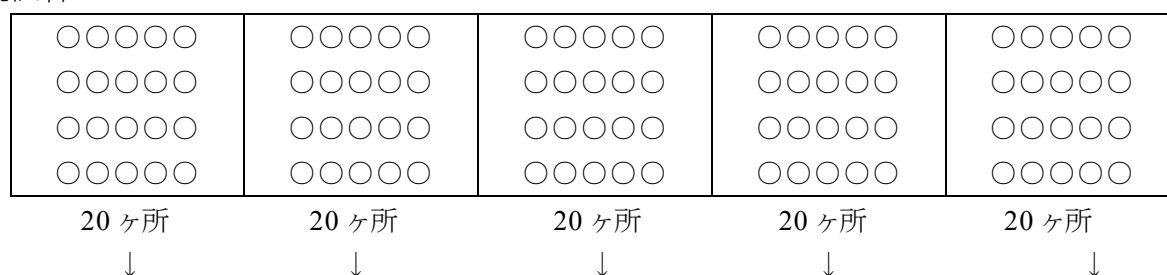
適切な温度管理 (50~70 °C程度) を行い, 過度の発酵温度とならないように調整した.

2) サンプリング間隔及びサンプリング手順

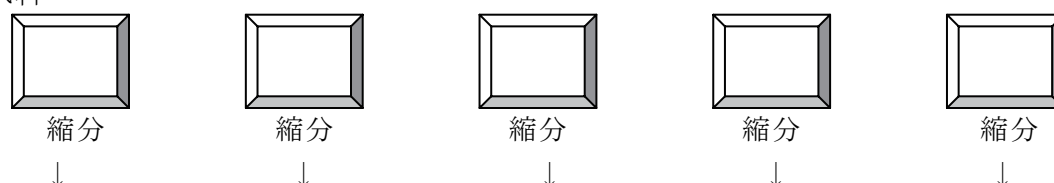
原材料を混合した直後, 発酵開始 2 ヶ月, 4 ヶ月, 6 ヶ月, 8 ヶ月後に次の手順でサンプリングした (図 1).

長さ 50 m のレーン状にしたたい積品約 50 トンを 5 分割してそれぞれ 10 m の区分を親試料とした. 各親試料の 20 箇所から抜き取り, ビニールシート上を広げて混合し, 大口試料とした. 各大口試料を円すい四分法で 3 回縮分し, それぞれ試験品 (2 kg 程度) としてビニール袋に入れた⁷⁾.

○親試料



○大口試料



○試験品

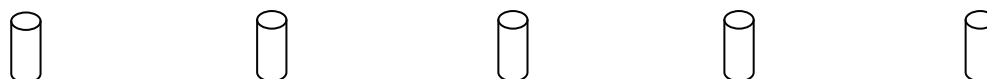


図 1 サンプリング方法の概要

3) 分析用試料の調製

試験品を 40°C, 70 時間で予備乾燥し, 乾燥減量を測定した. 予備乾燥した試験品を裁断機で粗砕した後, 超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕し, 混合して分析用試料とした⁸⁾. なお, 分析用試料はサンプル瓶に入れ, 常温で保管した.

3. 試験方法

1) 測定装置

- (1) 加熱乾燥式水分計: METTLER TOLEDO 製 HG63 ハロゲン水分計
- (2) 燃焼法全窒素炭素測定装置: 住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-220F
- (3) 原子吸光分析装置: 島津製作所製 AA-6800
水素化物発生装置: 島津製作所製 HVG-1
- (4) ゲル浸透クロマトグラフ (GPC): 島津製作所製 LC-20AT GPC システム

- (5) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS): 島津製作所製 GC-2010/GCMS-QP2010Plus
 (6) 電子捕獲型検出器/窒素りん検出器付きガスクロマトグラフ (GC-ECD/NPD): Agilent 製 6890A
 (7) 水銀用原子吸光分析装置: 日本インスツルメンツ製 RA-3

2) 試験操作

(1) 水分

加熱乾燥式水分計を用いて分析用試料中の水分を測定^{8, 9)}し(図 2), (1)式によって各分析用試料の乾物換算係数を算出した⁸⁾.

$$\text{換算係数(乾物)} = A/B \quad \dots\dots (1)$$

A: 採取した分析試料の質量 (g)

B: 乾燥後の分析試料の質量 (g)

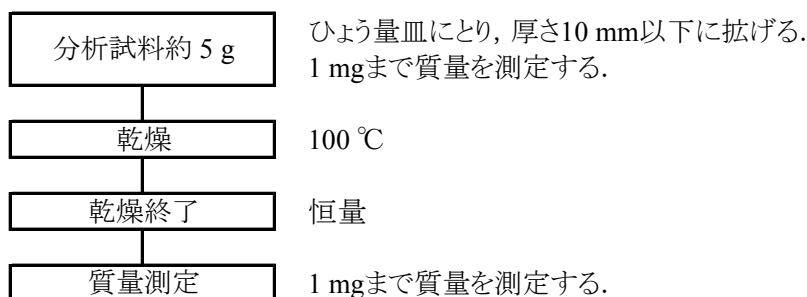


図2 水分計を用いた加熱乾燥法による汚泥肥料中の水分試験法フローシート

(2) 炭素窒素比

燃焼法全窒素炭素測定装置を用いて分析用試料中の窒素全量^{8, 10)}及び炭素全量¹¹⁾を測定した(図 3). なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の炭素全量及び窒素全量の含有量を算出した. また, 得られた測定値から炭素窒素比(炭素全量/窒素全量)を算出した.

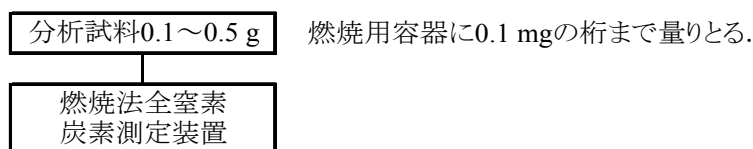


図3 燃焼法による窒素全量及び炭素全量試験法フローシート

(3) 灰分

肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中の灰分を測定した(図 4). なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の灰分の含有量を算出した.

(4) カドミウム及び鉛

肥料分析法¹²⁾によって試料溶液を調製し(図 5), 肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中のカドミウム及び鉛を測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中のカドミウム及び鉛の含有量を算出した. カドミウムの定量下限は 0.1 mg/kg とし, 鉛の定量下限は 1 mg/kg とした.

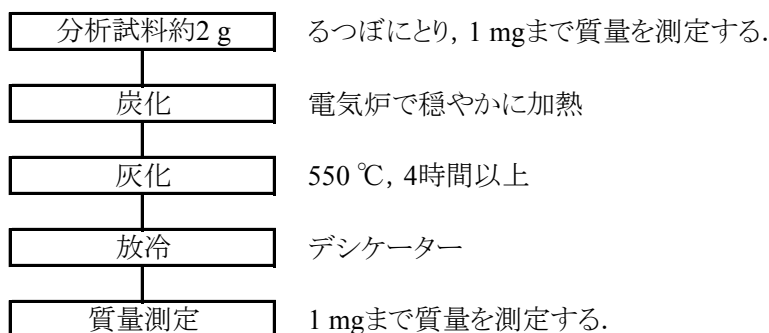


図4 肥料中の灰分試験法フローシート

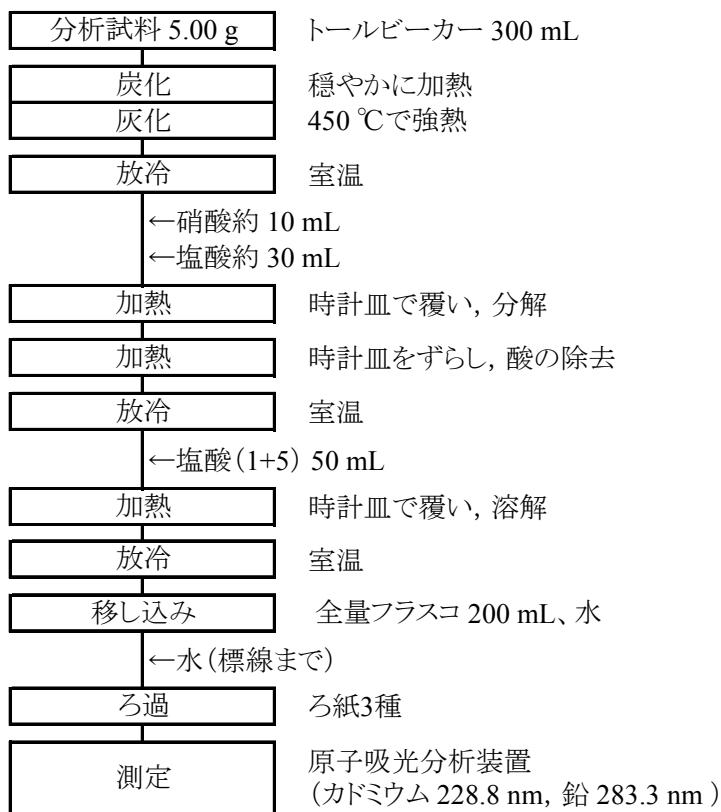


図5 カドミウム及び鉛試験法フローシート

(4) ひ素

肥料分析法¹²⁾によって試料溶液を調製し(図 6), 肥料等試験法⁸⁾によって各分析用試料中のひ素を測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の重金属の含有量を算出した. ひ素の定量下限は, 0.1 mg/kg とした.

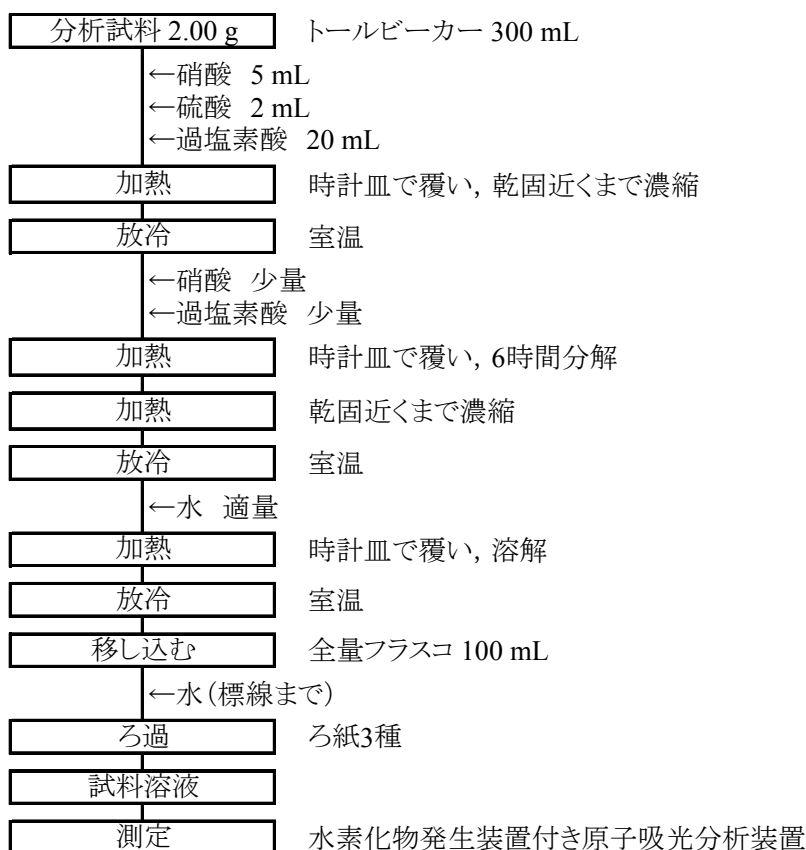


図6 ひ素試験法フローシート

(5) 有機塩素系殺虫剤

飼料分析基準^{13, 14)}を参考にし, 図7及び表1により試料溶液を調製し, 電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(GC-ECD)を用いて表2-1の条件で測定した. また, 検出された成分についてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて表2-2及び表2-3の条件で確認した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中の有機塩素系殺虫剤の含有量を算出した. また, 各定量下限は 1 µg/kg とした.

表1 ゲル浸透クロマトグラフ条件

ガードカラム	Shodex EV-G (内径 20 mm, 長さ 100 mm)
カラム	Shodex EV-2000 (内径 20 mm, 長さ 300 mm)
移動相	シクロヘキサン-アセトン(4+1)
流速	5 mL/min
試料導入力	5 mL
分取画分	(有機塩素系殺虫剤) 70~120 mL (ピレスロイド系殺虫剤) 60~85 mL

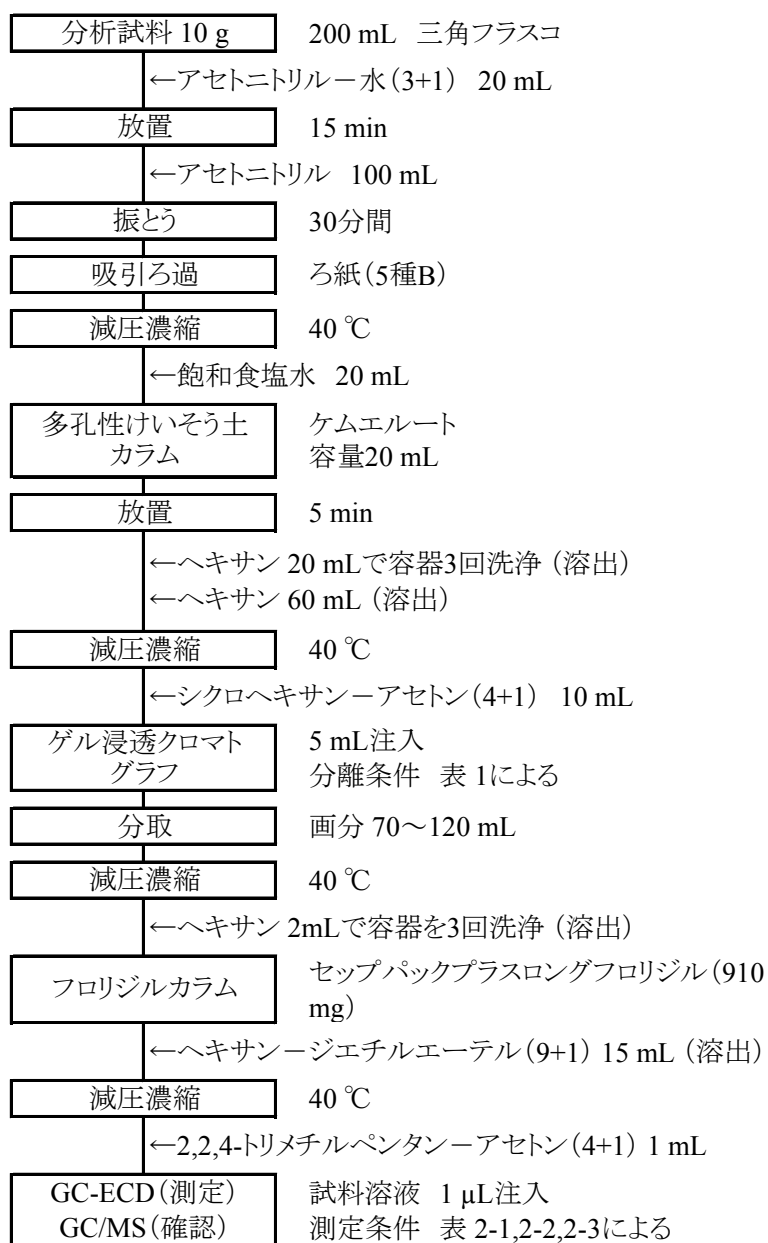


図7 有機塩素系殺虫剤測定法フローシート

表2-1 GC-ECD条件(有機塩素系殺虫剤)

カラム	DB-1701 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm)
昇温条件	60 °C (2 min) - 20 °C/min - 180 °C - 2 °C/min - 260 °C - 5 °C /min - 275 °C (1 min)
試料導入方法	スプリットレス(1 min)
試料導入部温度	250 °C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
検出器	電子捕獲型検出器(ECD)
検出器温度	280 °C
メイクアップガス	窒素 40 mL/min

表2-2 GC/MS条件(有機塩素系殺虫剤)

(GC部)	
カラム	Rtx-1701 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
昇温条件	60 $^{\circ}$ C (2 min) $-$ 20 $^{\circ}$ C/min $-$ 180 $^{\circ}$ C $-$ 2 $^{\circ}$ C/min $-$ 260 $^{\circ}$ C $-$ 5 $^{\circ}$ C/min $-$ 275 $^{\circ}$ C (1 min)
試料導入方法	スプリットレス(1 min)
試料導入部温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
インターフェース温度	280 $^{\circ}$ C
(MS部)	
イオン化モード	負化学イオン化法(NCI)
イオン化電圧	35 V
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C
イオン検出方式	選択イオン検出法(SIM)

表2-3 GC/MSの測定イオン

測定成分名	測定イオン	確認イオン
HCB	284	286
α -HCH	71	255
β -HCH	71	255
γ -HCH	71	255
δ -HCH	71	255
p,p'-DDE	35	37
p,p'-DDD	35	37
p,p'-DDT	35	71
o,p'-DDE	35	37
o,p'-DDD	35	37
o,p'-DDT	35	37
ヘプタクロル	35	300
<i>cis</i> -ヘプタクロルエポキシド	35	37
<i>trans</i> -ヘプタクロルエポキシド	35	37
<i>cis</i> -クロルデン	35	300
<i>trans</i> -クロルデン	35	300
オキシクロルデン	35	315
<i>cis</i> -ノナクロル	35	334
<i>trans</i> -ノナクロル	35	334
アルドリン	35	37
ディルドリン	35	37
エンドリン	35	37

(6) ピレスロイド系殺虫剤

飼料分析基準^{13, 15)}を参考にし, 図 8 及び表 1 により試料溶液を調製し, ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて表 3-1 及び表 3-2 の条件で測定した. なお, (1)で得られた乾物換算係数を乗じて乾物中のピレスロイド系殺虫剤の含有量を算出した. また, 各定量下限は 5 μ g/kg とした.

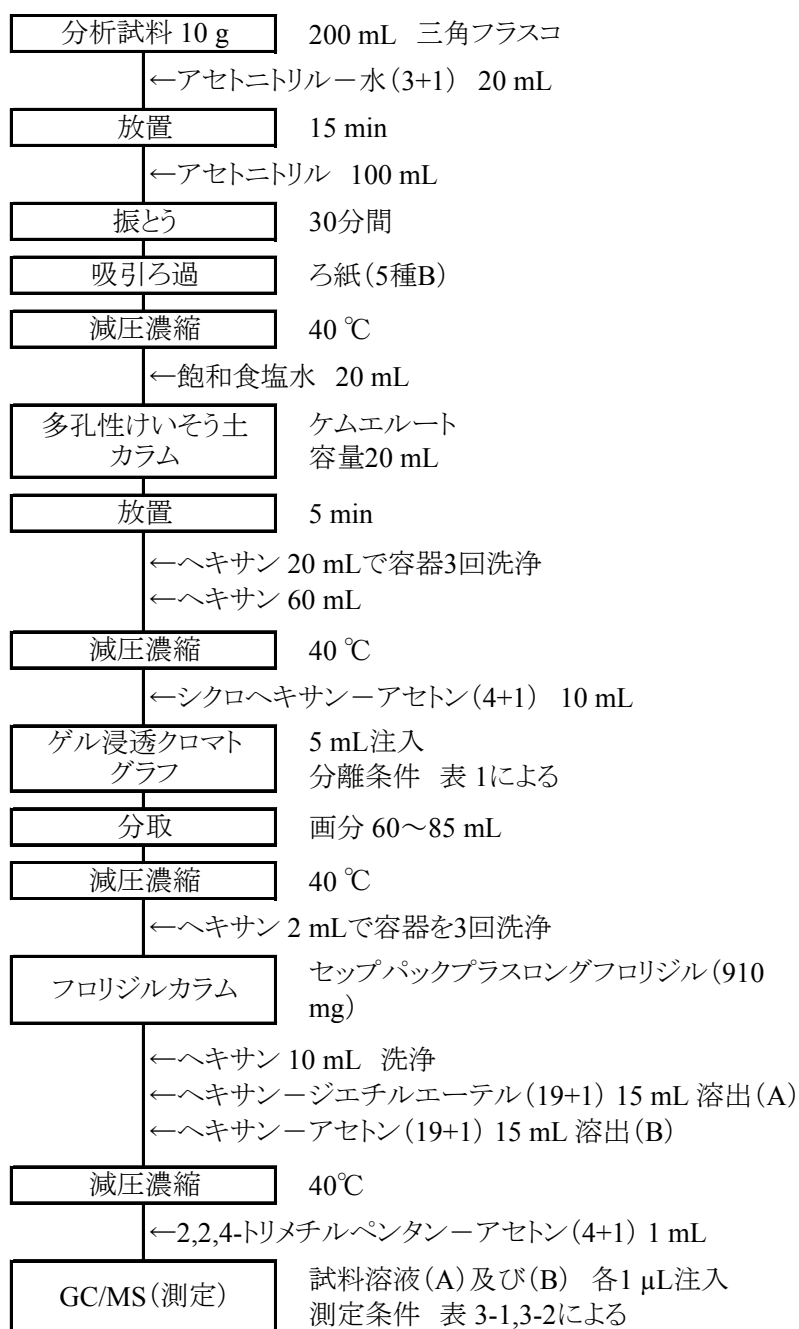


図8 ピレスロイド系殺虫剤測定法フローシート

表3-1 GC/MS条件(ピレスロイド系殺虫剤)

(GC部)	
カラム	Rtx-200 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
昇温条件	80 $^{\circ}$ C (1 min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C - 2 $^{\circ}$ C/min - 290 $^{\circ}$ C (10 min)
試料導入方法	スプリットレス (1 min)
試料導入部温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 1.5 mL/min
インターフェース温度	280 $^{\circ}$ C

(MS部)	
イオン化モード	負化学イオン化法 (NCI)
イオン化電圧	70 V
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C
イオン検出方式	選択イオン検出法 (SIM)

表3-2 GC/MSの測定イオン

測定成分名	測定イオン	参照イオン
(A)		
テフルトリン	241	243
ビフェントリン	205	386
フェンプロパトリン	141	142
<i>cis, trans</i> -ペルメトリン	207	209
シハロトリン	205	241
シペルメトリン	207	209
シフルトリン	207	209
フルシトリネート	243	199
フェンバレレート	211	213
デルタメトリン	79	81
フルバリネート	294	296

(B)		
アレスリン	164	165

4. 結果

1) たい積期間中の窒素、炭素及び灰分の推移

たい積期間における炭素窒素比及び水分の推移を図 9 に示した。炭素窒素比は、たい積期間において低下傾向を示し、混合直後では 75 であったが、8 ヶ月後には 38 と約 1/2 倍となった。なお、製造工程で水分を補給していることから、各試料中の水分含有量は 56~67 %と一定ではなかった。このことから、たい積期間における各成分について乾物換算値で示すこととし、窒素全量、炭素全量及び灰分の変化を図 10 に示した。窒素全量は、混合直後では 0.55 %であったが、8 ヶ月後には 0.94 %と約 1.7 倍と徐々に増加傾向を示した。炭素全量は、混合直後から 4 ヶ月までは 41~42 %であり、6 及び 8 ヶ月間には 38 及び 35 %と若干低下したが、全たい積期間にわたりほぼ一定の測定値を示した。灰分は、混合直後では 20 %であったが、8 ヶ月後には 33 %と約 1.6 倍と徐々に増加傾向を示した。また、水分、窒素全量、炭素全量及び灰分の相対標準偏差は、全たい積期間にわたり 0.3~1.7 %, 0.01~3.0 %, 0.8~2.0 %及び 2.4~7.1 %と小さい値を示した。

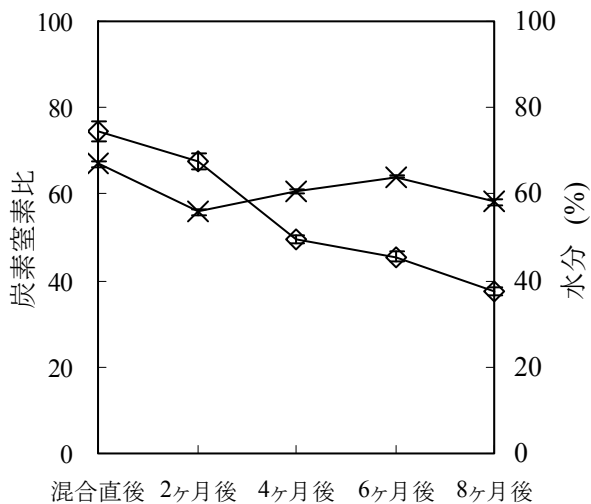


図9 たい積期間における炭素窒素比及び水分の推移
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— 炭素窒素比(左軸) —×— 水分(右軸)

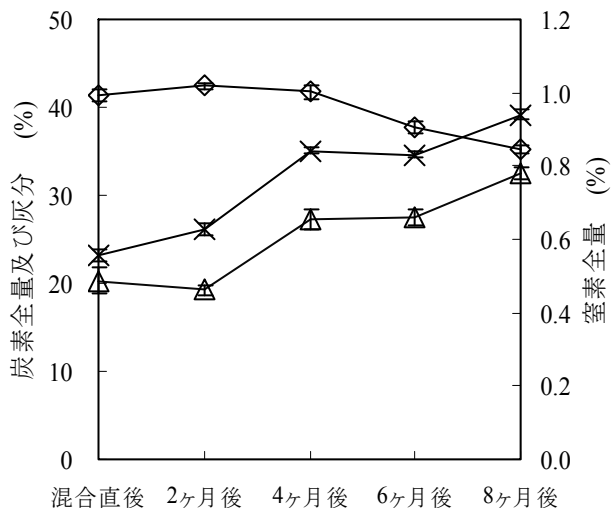


図10 たい積期間における炭素全量、窒素全量及び灰分の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— 炭素全量(左軸) —△— 灰分(左軸)
—×— 窒素全量(右軸)

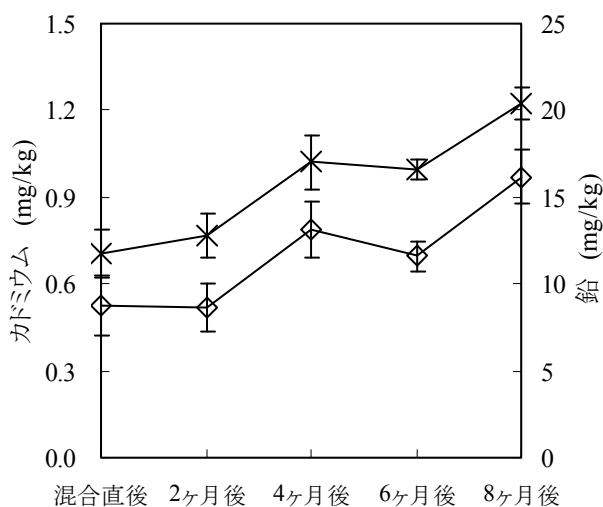


図11 たい積期間におけるカドミウム及び鉛の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— カドミウム(左軸) —×— 鉛(右軸)

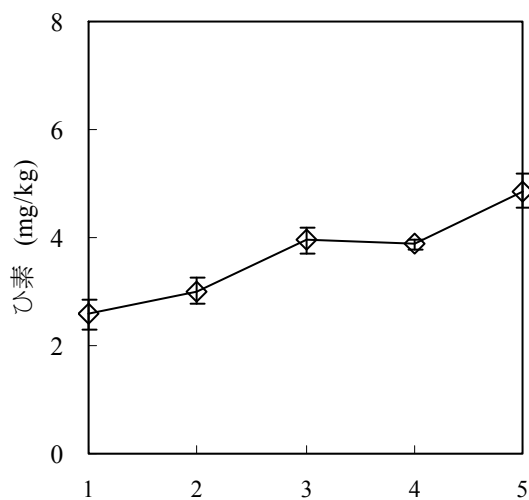


図12 たい積期間におけるひ素の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇— ひ素

2) たい積期間中の有害元素の推移

たい積期間におけるカドミウム、鉛及びひ素の推移を図 11 及び 12 に示した。カドミウム、鉛及びひ素は、混合直後では 0.52、12 及び 2.5 mg/kg であったが、8ヶ月後には 0.97、20 及び 4.9 mg/kg と約 1.8、1.7 及び 1.8 倍とたい積期間の経過とともに増加する傾向を示した。また、これらの重金属等の相対標準偏差は、混合直後では 18.9、11.1 及び 10.3 %であったが、8ヶ月後には 9.6、4.4 及び 6.6 %と若干小さ

くなった。

なお、混合直後における分析試料中の水銀を測定^{8, 12)}したところ、検出下限(0.01 mg/kg)未満であった。よって、たい積発酵期間における水銀の追跡調査は実施しなかった。

3) たい積期間中の殺虫剤成分の推移

(1) 混入している農薬成分の検出

飼料中の農薬の一斉分析法^{13, 16, 17)}を適用して、混合直後の分析用試料中の農薬成分のスクリーニングを実施した。電子衝撃イオン化法(EI)によるGC/MSのクロマトグラフにおいて、有機塩素系殺虫剤、ピレスロイド系殺虫剤、有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬のピークが検出された。

しかしながら、たい肥には飼料に用いられない木質等のマトリックスが含まれている。よって、飼料分析法においては影響されると考えられる偽陽性のピークの成分を追跡調査から除くため、選択性の高い異なる測定方法でピークの検出された成分を再度確認する必要がある。そのため、負化学イオン化法(NCI)によるGC/MSを用いて、有機塩素系殺虫剤は表 2-2 及び表 2-3 の条件で、また、ピレスロイド系殺虫剤は表 3-1 及び表 3-2 の条件で確認試験を実施した。また、GC-NPDを用いて有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬で確認試験を実施した。その結果、表 4 の有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤のピークは検出されたが、有機りん系殺虫剤及び含窒素系農薬のピークは検出されなかった。

このことから、有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤の一斉分析法を用いて、確認された殺虫剤のたい積発酵期間中の含有量の推移の試験を実施することとした。

(2) たい積期間中の有機塩素系殺虫剤の推移

たい積発酵期間における DDT 類含量、HCH(旧名 BHC)類含量、ヘプタクロル類含量、ドリノ類含量及びクロルデン類含量の推移を図 13 に示した。また、それらの成分別の推移を図 14~17 に示した。

DDT 類の含量は、全たい積期間にわたり 27~32 µg/kg とほぼ一定の値を示した。しかし、検出された異性体の測定値は、次のとおりそれぞれ異なった推移を示していた。p,p'-DDT は、混合直後では 11 µg/kg であったが、8ヶ月後には 3 µg/kg と徐々に低くなる傾向を示した。p,p'-DDE は、混合直後では 14 mg/kg であったが、8ヶ月後には 22 µg/kg と徐々に高くなる傾向を示した。p,p'-DDD は、全たい積期間にわたり 6~8 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、p,p'-DDT が DDT 類含量に占める割合は 35 %であったが、たい積期間中その割合が小さくなり、8ヶ月後には 11 %となった。p,p'-DDE のその割合は 45 %であったが、たい積期間中その割合が大きくなり、8ヶ月後には 71 %となった。p,p'-DDD のその割合は 20 %であったが、2~6ヶ月後では 25~28 %と大きくなってほぼ一定の値を示し、8ヶ月後には 18 %と小さくなった。なお、異性体の o,p'-DDE、o,p'-DDD 及び o,p'-DDT は検出されたが、定量下限未満であった。

HCH 類含量は、混合直後では 43 µg/kg であったが、2~6ヶ月後では 50~51 µg/kg と高くなってほぼ一定の値を示し、8ヶ月後では 43 µg/kg と低くなった。検出された異性体の β-HCH は、混合直後では 30 µg/kg であったが、2ヶ月後に高くなる傾向を示し、その後は 41~42 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、α-HCH、γ-HCH 及び δ-HCH は、混合直後では 35、31 及び 24 µg/kg であったが、たい積期間徐々に低くなる傾向を示し、8ヶ月後にはほぼ定量下限に近い値となった。また、β-HCH が HCH 類含量に占める割合は 70 %であったが、たい積期間中その割合が大きくなり、8ヶ月後に 96 %となった。

ヘプタクロル類については、混合直後の分析試料からヘプタクロルのみが 8 µg/kg 検出された。その測定値は、徐々に低くなる傾向を示し、6ヶ月後には定量下限未満となった。

ドリノ類については、混合直後の分析試料からディルドリンのみが 11 µg/kg 検出された。全たい積期

間にわたり 8~11 µg/kg とほぼ一定の値を示した。

クロルデン類含量は、混合直後では 93 µg/kg であったが、たい積期間中徐々に高くなる傾向を示し、8ヶ月後には 120 µg/kg と約 1.3 倍となった。また、検出された異性体の *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *trans*-ノナクロルの測定値は、混合直後では 35, 31 及び 24 µg/kg であったが、たい積期間の経過とともに徐々に高くなる傾向を示し、8ヶ月後には 41, 39 及び 30 µg/kg と 1.2, 1.4 及び 1.4 倍になった。*cis*-ノナクロルは、全たい積期間にわたり 9~11 µg/kg とほぼ一定の測定値を示した。また、*cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *cis*-及び *trans*-ノナクロルがクロルデン類含量に占める割合は、全たい積期間にわたり 34~36, 30~32, 24~25 及び 8~10 % とほぼ一定の値を示した。

また、8ヶ月後に 10 µg/kg 以上検出された有機塩素系殺虫剤は p,p'-DDE, β-HCH, *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *cis*-及び *trans*-ノナクロルの 6 成分であり、それらの相対標準偏差は、混合直後では 10.0~13.5 % であったが、8ヶ月後には 4.5~6.2 % と小さくなった。

表4 有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤の確認状況

系統	類別	測定成分名	確認		
有機塩素系 殺虫剤	HCH類	HCB	定量下限未満		
		α-HCH	確認		
		β-HCH	確認		
		γ-HCH	確認		
		δ-HCH	確認		
		DDT類	p,p'-DDE	確認	
			p,p'-DDD	確認	
			p,p'-DDT	確認	
			o,p'-DDE	定量下限未満	
			o,p'-DDD	定量下限未満	
		クロルデン類	o,p'-DDT	定量下限未満	
			<i>cis</i> -クロルデン	確認	
			<i>trans</i> -クロルデン	確認	
	オキシクロルデン		不検出		
	ヘプタクロル類	<i>cis</i> -ノナクロル	確認		
		<i>trans</i> -ノナクロル	確認		
		ヘプタクロル	確認		
	ドリソロイド系 殺虫剤	ヘプタクロル類	<i>cis</i> -ヘプタクロルエポキシド	不検出	
			<i>trans</i> -ヘプタクロルエポキシド	不検出	
		ドリソロイド系	ドリソロイド類	アルドリソ	不検出
			ディルドリソ	確認	
エンドリソ			不検出		
テフルトリソ			定量下限未満		
ビフェントリソ			不検出		
フェンプロパトリソ			不検出		
<i>cis</i> , <i>trans</i> -ペルメトリソ			確認		
シハロトリソ			不検出		
シペルメトリソ	定量下限未満				
シフルトリソ	不検出				
フルソトリネート	不検出				
フェンバレレート	確認				
デルタメトリソ	不検出				
フルバリネート	不検出				
アレソリソ	不検出				

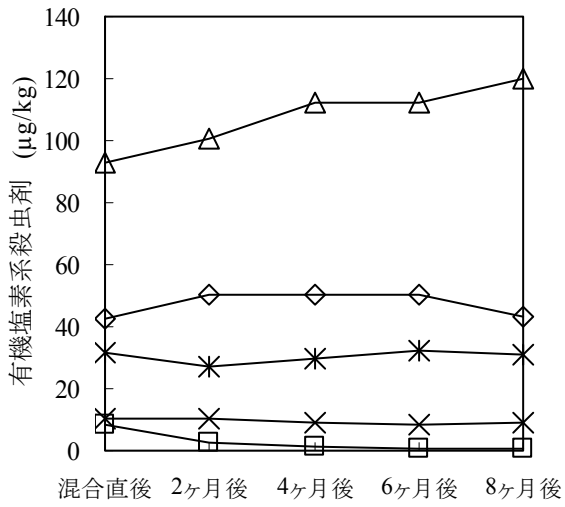


図13 たい積期間における有機塩素系殺虫剤のグループ総量の推移 (乾物換算値)

—◇— 総HCH —□— ヘプタクロル類
 —△— 総クロルデン —×— ドリン類
 —*— 総DDT

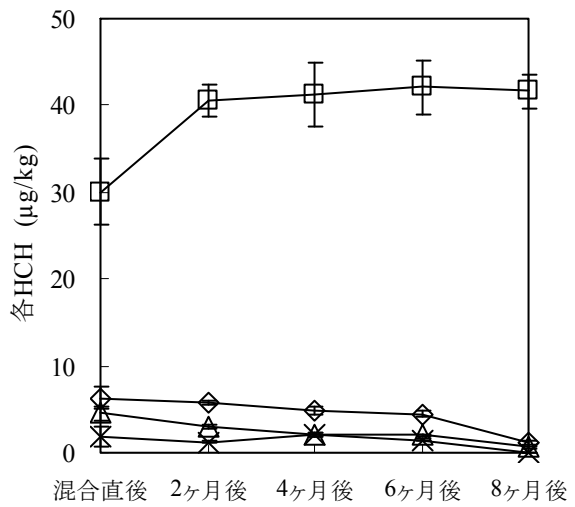


図14 たい積期間における各HCHの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

—◇— α-HCH —□— β-HCH
 —△— γ-HCH —×— δ-HCH

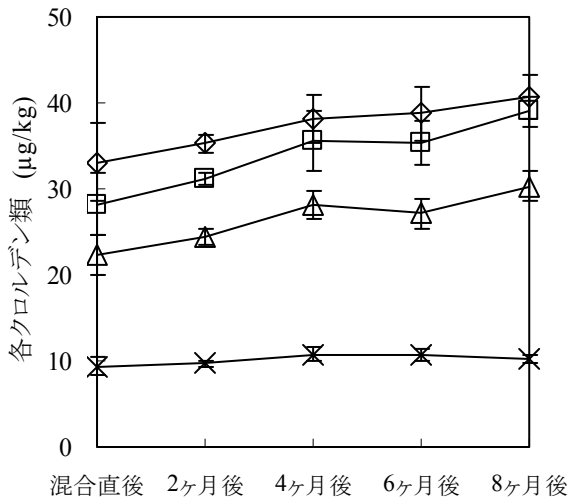


図15 たい積期間における各クロルデンの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

—◇— trans-クロルデン —□— cis-クロルデン
 —△— trans-ノナクロール —×— cis-ノナクロール

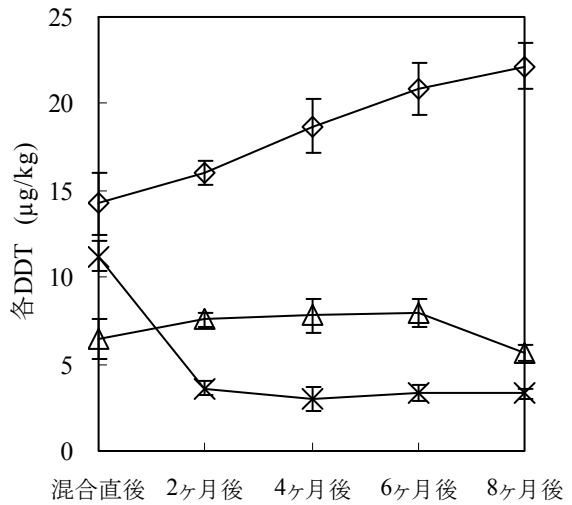


図16 たい積期間における各DDTの推移 (乾物換算値)

エラーバーは標準偏差を示す

—◇— p,p'-DDE —△— p,p'-DDD —×— p,p'-DDT

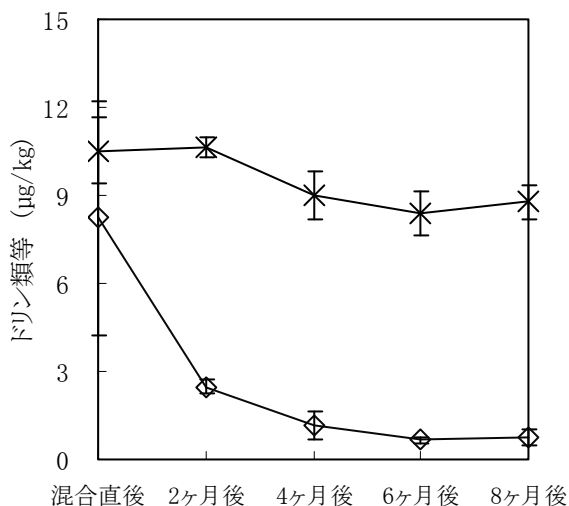


図17 たい積期間におけるヘプタクロル及び
ディルドリンの推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇—ヘプタクロル —×—ディルドリン

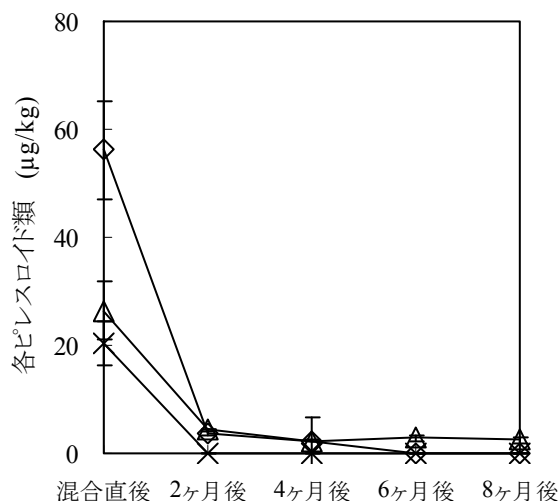


図18 たい積期間におけるピレスロイド系
殺虫剤の推移 (乾物換算値)
エラーバーは標準偏差を示す

—◇—cis-ペルメトリン —×—trans-ペルメトリン
—△—フェンバレレート

(4) たい積期間中のピレスロイド系殺虫剤の推移

たい積期間におけるピレスロイド系殺虫剤の推移を図 18 に示した。ピレスロイド系殺虫剤は混合直後の分析試料から *cis*-ペルメトリンが 56 μg/kg, *trans*-ペルメトリンが 20 μg/kg 及びフェンバレレートが 24 μg/kg 検出されたが、2 ヶ月後にはいずれも定量下限未満となった。

4. 考 察

1) たい積期間中の窒素全量, 炭素全量, 灰分及び有害元素の推移

たい肥原料の有機物の大部分はたん白質, 炭水化物及びリグニンで構成されており, 特に木材及び稲わら中の炭水化物のセルロース及びヘミセルロースは 70~80 % 占めている。その有機物は, 微生物の代謝作用により, 炭酸ガスと水まで分解されたり, 微生物の体内で複雑な化合物になったりする。そして, 窒素は微生物の菌体又は遺体として, 炭素は菌体又は腐植としてたい肥中に存在するようになる¹⁸⁾。今回の試験では, たい積期間における炭素窒素比が低下傾向を示していることから, たい積期間中に微生物の代謝作用により腐熟が進んだことがうかがえた。窒素全量の推移を微生物の代謝により固定され濃縮するパターンとし, 炭素全量の推移を微生物の代謝により揮散等により減少するパターンとし, 灰分の推移を微生物による代謝の影響が小さいパターンとして重金属, 殺虫剤等の推移を考察することとした。なお, 混合直後から 4 ヶ月後までの炭素全量の含有率はセルロース及びヘミセルロースの炭素率 (44~45 %) に近似していることから, たい肥全体の組成はそれらが主体と推測されるが, 6, 8 ヶ月後とその含有率は低下したことから, その組成は変化してきたと考えられた。

混合直後のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム及びヒ素は, いずれも灰分の推移と傾向が酷似していた。このことから, これらの元素はたい積発酵中に流亡していないことが示唆された。

2) たい積期間中の有機塩素系殺虫剤の推移

有機塩素系殺虫剤は DDT, HCH 及びシクロジエン化合物(ドリノ類, クロルデン類, ヘプタクロル類)があり, 殺虫力及び残効力が強く, 広い殺虫スペクトルを有し, 安価であることから多量に使用されてきた。しかしながら, 残量性が強く食物や環境を汚染することから, 国際的に規制されるようになり, 日本においても作物残留性農薬, 土壌残留性農薬及び水質汚濁性農薬に指定され, 販売の禁止及び制限が設けられた。今回の試験では多種類の有機塩素系殺虫剤成分が検出されたことから, たい肥の製造に使用した建築廃材は, 規制される以前に殺虫剤の使用履歴が異なる廃材を回収したものが混合されたものと考えられた。

DDT 剤の有効成分である p,p' -DDT は, 微生物の代謝により p,p' -DDE 又は p,p' -DDD を経由して脱塩素化される。好気性条件下では p,p' -DDE の代謝経路で分解が進むが, 嫌気性条件下では p,p' -DDD への代謝が優先されることが知られている¹⁹⁾。今回の試験では, たい積発酵工程でエアレーションによる好気性条件下であることから, p,p' -DDT は p,p' -DDE に変化して蓄積される傾向があり, それらの理論と一致した。

HCH 剤の有効成分である γ -HCH(リンデン)は異性体化し, それらの代謝速度は好気性条件下では比較的安定であり, それらの分解速度に大差がないことが知られている¹⁹⁾。今回の試験では, HCH 類の含量は, たい積 2 ヶ月後に 1.2 倍に濃縮し, 窒素全量の濃縮率(1.2)と一致し, その後は炭素全量と似た推移を示した。HCH 含量中の 70 %を占める β -HCH はたい積 2 ヶ月後に 1.4 倍に濃縮し, その後濃縮率は変わらなかった。なお, α -HCH, γ -HCH 及び δ -HCH はたい積期間にわたり減少傾向を示していることから, たい積 2 ヶ月後までは主に β -HCH へ異性体化が起こり, その後は緩やかに脱塩酸等の分解経路で分解したと考えられた。

シクロジエン化合物のヘプタクロル及びアルドリノは, その分解過程で二重結合がエポキシ化(酸化)してヘプタクロルエポキシド及びディルドリンが生成することが知られている。また, エポキシド体は, その後微生物の代謝で酸化又は加水反応による分解がなされることが知られている。ヘプタクロルは, 今回の試験の好気性条件下では減少する傾向を示しており, *cis*-及び *trans*-ヘプタクロルエポキシドは検出されなかったことから, 速やかにその後の分解過程に移行してエポキシ体が蓄積しなかったものと考えられた。ディルドリンは, 安定しており, アルドリノへの逆過程, エンドリンへの構造異性体化が知られている¹⁹⁾が, アルドリノ及びエンドリンは検出されなかった。また, ディルドリンは, 炭素全量の推移と似た推移であった。オキシクロルデンはヘプタクロルエポキシド及びディルドリンと同様にエポキシド体であるが, その前駆物質であるクロルデン類はエポキシ化する部分が重結合でないため, ヘプタクロル及びアルドリノ程この代謝経路は容易に進まない。今回の試験においても, *cis*-ノナクロルが有機炭素の推移と似た推移であり, *cis*-及び *trans*-クロルデン並びに *trans*-ノナクロルは若干濃縮率は小さかったものの窒素全量と似た推移を示しており, 容易にエポキシ化の代謝経路に進んでいないことがうかがえた。

3) たい積期間中のピレスロイド系殺虫剤の推移

ピレスロイド殺虫剤は, ピレトリン及びその類縁化合物であり, 殺虫力が強く, 極めて即効性であるが, 人畜への毒性は有機塩素系より極めて小さい。今回の試験ではペルメトリン及びフェンバレートが確認されたが, いずれもシロアリ駆虫剤としての効果がある。ピレスロイド系農薬はエステル結合の開裂, ジフェニルエーテルの切断等により分解するが, この分解過程は嫌気性条件下より好気性条件下で進むことが知られている¹⁹⁾。本試験においても 2 ヶ月間たい積発酵することにより, 検出された全てのピレスロイド系殺虫剤は定量下限未満となった。

4) サンプルング方法並びに窒素全量、炭素全量及び有害成分の分布

肥料分析法に記載されているサンプルング方法は、JIS M 8100:1992²⁰⁾を参考に記述されている。インクリメントスコップを用いて親試料から一次試料を抜き取り、インクリメントスコップ又はリフラーを用いて縮分することが推奨されている。しかしながら、10～20 cmの長さの稲わらが混合されたたい肥ではこれらの器具で抜き取り及び縮分することは不可能であったため、JIS K 0060:1992⁷⁾を参考に抜き取り、円すい四分法により縮分を行った。このサンプルング方法の妥当性及び各成分の分布を確認するため、混合直後及びたい積8ヶ月後のたい積品を5分割しての区分の試験品の試験成績の相対標準偏差を比較した。その結果は、窒素全量及び炭素全量の相対標準偏差は、いずれも既報の燃焼法の妥当性確認のために実施した試験の繰返し標準偏差とほぼ同等であった。また、たい積8ヶ月後の有害元素及び殺虫剤成分の相対標準偏差はそれぞれの試験法の妥当性確認のために実施した試験の繰返し標準偏差と近似していた。しかしながら、混合直後のそれらの標準偏差はいずれも先の繰返し標準偏差より大きな値を示していた。このことから、この生産工程では微量の有害成分においてもたい積8ヶ月間でほぼ均一になることが推測される。しかしながら、混合直後のたい積品の有害成分は各区分の分析試料間の測定値のばらつきが大きいことから、代表する試験品を得るためには今回のサンプルング方法を実施し、更に5試験品を混合する必要がある。また、原料の木材チップも有害成分は局在化していることが予測されるので、代表サンプルを得るには混合直後のたい積品と同様な注意が必要と考えられる。

5. まとめ

建築廃材、稲わら等のたい肥の原料を混合し、8ヶ月間たい積期間中における重金属、殺虫剤等の挙動を調査したところ、(1)～(5)の結果が得られた。

(1) 炭素窒素比は一定の割合で低下しており、腐熟が進んでいることがうかがえた。

(2) カドミウム、鉛及びヒ素は窒素全量の推移と酷似しており、たい積発酵による流亡は認められなかった。

(3) 混合直後の分析用試料からシロアリ駆除の効能を有する有機塩素系殺虫剤及びピレスロイド系殺虫剤が確認された。

(4) 有機塩素系殺虫剤はHCH類及びクロルデン類は若干濃縮する傾向を示したが、窒素全量の濃縮率より下回っていることから、一部分解していることがうかがえた。DDT類含量は一定の濃度で推移し、ヘプタクロル類及びドリル類は減少する傾向であった。また、HCH類は β -HCHへの異性体化が起こり、 p,p' -DDTは p,p' -DDEに変化して蓄積される傾向が認められた。

(5) ピレスロイド系殺虫剤は混合直後の分析試料から*cis*-、*trans*-ペルメトリン及びフェンバレレートが検出されたが、2ヶ月間たい積することにより、ほとんど消失した。

これらの結果から、たい肥の原料として建築廃材中の難分解性の有機塩素系殺虫剤の残留の有無及び有害元素の含有量を把握することは、たい肥の品質を保全する上で重要と考えられた。

文 献

- 1) 尾和尚人, 木村真人, 越野正義, 三枝正彦, 但野利秋, 長谷川 功, 吉羽雅昭: 肥料の事典, p.164~168, p.173~180, 朝倉書店, 東京 (2006)

- 2) 染谷 孝, 井上興一:堆肥施用と病原菌汚染, 農業技術体系 土壤肥料編, 追録第 14 号, 第 7-① 卷, 資材 64 の 84~99, 農山漁村文化協会, 東京 (2003)
- 3) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課:ポケット肥料要覧-2008-, p.7~9, 農林統計協会, 東京 (2005)
- 4) 建設工事にかかる資材の再資源化等に関する法律(建設リサイクル法):平成 12 年 5 月 31 日法律 第 104 号 (2000)
- 5) 新里高志, 塩田直也, 坪谷拓土, 堀 富之, 浅田隆史, 及川紀久雄, 川田邦明:堆肥化に伴う農薬濃度の変動, 第 14 回環境化学討論会要旨集, P175, 666~667 (2005)
- 6) 中田晴彦, 岡本まゆみ, 久保田領志, 西村哲治:養豚場し尿処理施設とその周辺環境におけるテトラサイクリン類の残留性, 第 17 回環境化学討論会要旨集, 2B01, 182~183 (2008)
- 7) JIS K 0060, 産業廃棄物のサンプリング方法 (1992)
- 8) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2009)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 9) 内山 丈, 酒瀬川智代:汚泥肥料中の水分測定 -加熱乾燥式水分計の適用-, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 10) 相澤真理子, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄:燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 -燃焼法全窒素測定装置の適用-, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)
- 11) 相澤真理子, 白井裕治, 杉村靖, 高橋雄一, 大木純, 福地幸夫, 引地典雄:汚泥肥料の予備乾燥方法の評価, 肥料研究報告, **1**, 122~128 (2008)
- 12) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 13) 農林水産省畜産局長通知:飼料分析基準を定める件, 平成 7 年 11 月 15 日, 畜 B 第 1660 号 (1995)
- 14) 白井裕治, 風間鈴子:キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーによる飼料中の 32 種類の有機塩素系農薬の系統的定量, 飼料研究報告, **22**, 48~76 (1997)
- 15) 白井裕治, 関口好浩, 舟津正人:キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーによる飼料中の 13 種類のピレスロイド系農薬の系統的定量, 飼料研究報告, **23**, 73~99, (1998)
- 16) 野崎友春, 堀米明日香, 渡部千会:ガスクロマトグラフ質量分析計による飼料中の農薬の一斉定量法, 飼料研究報告, **31**, 39~64 (2006)
- 17) 野崎友春:共通試料による飼料中の農薬の一斉分析法の共同試験, 飼料研究報告, **32**, 108~139 (2007)
- 18) 農文協:肥料・土づくり資材大事典, p.679~694, 農山漁村文化協会, 東京 (2007)
- 19) 山本 出, 深見順一:農薬-デザインと開発指針, p.539~552, ソフトサイエンス, 東京 (1979)
- 20) JIS M 8100, 粉塊混合物-サンプリング方法法則 (1992)

The Behavior of Harmful Elements and Pesticides in Manure containing Construction Waste during Compost Production Process

Yuji SHIRAI¹, Yasushi SUGIMURA², Yuichi TAKAHASHI³, Jun OKI⁴, Mariko AIZAWA²,
Yukio FUKUCHI¹, Fumihiro ABE¹, Hideo SOETA¹ and Norio HIKICHI⁵

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Sendai Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

⁴ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Affairs Information Department

⁵ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau,
Plant Product Safety Division

Estimating the behavior of harmful elements and pesticides in manure is important for the conservation of quality of manure. In this study, the harmful elements and pesticides, which were detected from the mixed materials, were determined in terms of their contents during compost production process (eight months) in manure. Sampling from the mixture was conducted according to JIS K 0060:1992 every two months. Moisture, total nitrogen and total carbon were determined by automatic analyzer. The harmful elements were determined by atomic absorption spectrometer. The pesticides were determined by gas chromatograph/mass spectrometer. Each plot was subjected to the measurement of the elements or pesticides in dry mater in five replicate. The concentration of total nitrogen increased, and the concentration of total carbon remained constant through the compost production process. The concentration changes of organochlorine pesticides without chiordans and dieldrins agreed with the ones of total carbon. Those of the harmful elements and chiordans agreed with the ones of total nitrogen. The pirethoid pesticides and dieldrin decreased throughout the compost production process.

Key words construction waste, manure, total nitrogen, total carbon, ash, harmful element, pesticide
(Research Report of Fertilizer, **2**, 70~87, 2009)