

## 松葉およびホテイアオイの炭化物を用いたクリーク水の浄化

宮村 美保\*・原口 智和\*\*・加藤 治\*\*・田中 明\*\*\*

( \*現在 佐賀県有明水産振興センター, \*\*水環境工学研究室, \*\*\*海浜台地生物環境研究センター )

平成19年9月28日 受理

### Purification of Creek Water by Using Carbonized Pine-needle and Water Hyacinth

Miho MIYAMURA\*, Tomokazu HARAGUCHI\*\*, Osamu KATO\*\*, Akira TANAKA\*\*\*

(\*Saga Prefectural Ariake Fisheries and Development Center, \*\*Laboratory of Water Environmental Engineering,

\*\*\*Coastal Bioenvironment Center)

Received September 28, 2007

### Summary

Water environment of creek has been conspicuously deteriorated in Saga, Japan. Disposal of accumulated pine-needle in pinewood and water hyacinth overgrowing in creek is necessary. In this study, application of carbonized these plants to purification of creek water was examined to solve these problems at a time. It was clarified that both carbonized matters from which dissolvable constituent was reduced were effective to remove phosphorous.

**Key words:** water purification, carbonized pine-needle, carbonized water hyacinth

### 緒 言

有明海北岸の佐賀県鹿島市から佐賀県鳥栖市に広がる佐賀平野は、面積が約700km<sup>2</sup>であり、古くより水田稲作が行われている。佐賀平野を含む佐賀県の総耕地面積56,000haの約8割が田であり、約30,000haで水稻が栽培されている<sup>1)</sup>。佐賀平野は、六角川を境に東側の佐賀平野(狭義)と南西側の白石平野に分けられる。白石平野の大部分を占める白石町は、耕地面積が約6,000haあり、作付面積の広い作物には、夏期的水稻(作付面積3,640ha)と大豆(同1,070ha)、冬期の麦類(同2,460ha)とタマネギ(同1,700ha)がある<sup>2)</sup>。

佐賀平野を含む有明海沿岸農業地帯では、施肥量の増加や生活系負荷の増大により、農業地帯からクリークに排出される水質負荷が増加している。そして、クリーク水の反復利用や水域の滞留性のため有機性汚濁や富栄養化が顕在化し、負荷の蓄積による水質悪化が問題となっている。原田ら<sup>3)</sup>が佐賀平野全体のクリーク末端樋門で行った水質調査によると、白石地区では8月~10月の硝酸態窒素やリン酸態リン濃度が他の地点に比べ非常に高い。また、大串ら<sup>4)</sup>は白石地区におけるタマネギ栽培の拡大がクリーク水への窒素負荷量増加の一因として挙げている。農業が主産業であるこの地域において、高度な生産性を維持しつつ、クリークの水質環境を保全するには、農業地帯からの排出負荷を削減すると同時に蓄積された水質負荷を水域から

取り除くことが重要な課題である。

河川や水路における水質浄化では、処理装置あるいは炭などの簡単な浄化材を水路に設置し、そこに水を通して物理的な吸着・濾過や生物的な分解によって負荷を除去することが一般的である。しかしクリーク、とりわけ汚染が深刻な末端部分では、流れがほとんど無いため、自然の流れを利用して浄化資材に水を通す方法は適当ではない。このような場合、水をポンプアップして資材に通すほうが浄化効率は高くなると考えられる。

近年、農林水産廃棄物を用いた水質の浄化が多く試みられている<sup>5)6)7)</sup>。木材などの炭化物は、それ自身の吸着・濾過機能に加え、微生物の担体としても優れていることから、水質浄化に広く利用されている<sup>8)9)10)</sup>。

ところで、佐賀県唐津市には日本三大松原の一つである虹の松原がある。虹の松原は、幅400～700m、長さ約4km、総面積約240haにわたる100万本のクロマツを中心とした松林であり、江戸時代初期に新田開発などのための防風、防砂、防潮林として植林をしたのが始まりと言われている。しかし現在、堆積松葉が問題になっている。昭和30年代までは、地域住民によって松葉が燃料として利用され一定量以上堆積することはなかったが、エネルギー源が変わり、除去されない堆積松葉が松原内の環境を悪くしている。また、松葉はC/N比0.5～0.6と炭素成分が多く、堆肥になるのが遅い上に、松葉で作った堆肥は酸性であるため注意して用いなければならないので、一般的な堆肥として使うのには不向きである。しかし、堆積松葉を燃料として用いなくなった今、松原を保全するためにも堆積松葉の有効利用法を見つけることが必要である。

ホテイアオイは、元々観賞用の外来種で繁殖力が強い多年生の植物である。強い繁殖力から水辺環境の生態系を壊すことが懸念されているが、その繁殖力を水質浄化（栄養塩の吸収）に利用することも検討されている。野生化したホテイアオイが流速の小さい水路や池、水田などを覆いつくし、取水妨害などの農作業への影響を与えたり、冬季に枯れて腐敗したホテイアオイが逆に水質を悪化させたり、海に流出して海苔養殖に被害をもたらしている。近年ではホテイアオイが繁殖する春から夏にかけての早い時期に除去に取り組み、ホテイアオイによる農業への影響を防いでいる。除去方法としては、草魚を放流したり、ある程度大きくなったものをすくい上げたりしている。しかし、除去されたホテイアオイは焼却処分され、有効な活用法は見つかっていない。まだ、試験的な段階であるが、肥料や飼料、紙への利用、メタン発酵などと多方面から活用法を模索している。

本研究では、松葉とホテイアオイの炭化物の水質浄化への利用を検討するため、それら炭化物の溶解性成分溶出特性および水質負荷吸着除去特性を調べた。

### 白石地区のクリークの水質

水質環境の悪化が顕著な白石地区の現状を知るために、同地区内にある佐賀県農業試験研究センター白石分場北側のクリークにおいて、平成18年8月から翌年1月にかけて水質の変化を調査した。測定時刻は、9月19日（13時）と10月31日（15時）以外は、16時から18時の時間帯である。

図1に調査時の水温、気温および日射量を示す。水温、気温については、夏季から冬季に移る季節変化に

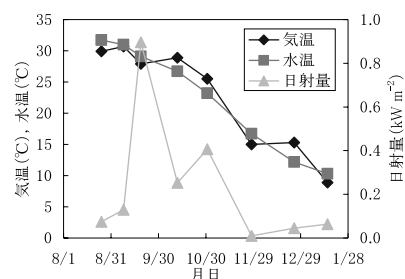


図1 水質調査時の気温、水温、日射量

伴って低下していった。また、日射量は、9月19日と10月31日を除き測定を夕刻に行ったため、 $0.25\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}$ 以下と小さい。酸化還元電位(ORP)、電気伝導度(EC)、pHの変化を図2に示す。pHの観測値の平均値は8.7であり、農業(水稻)用水基準(6.0~7.5)より大変大きな値となっている。また、ORPとECは期間を通して上昇する傾向があり、pHはORPが大きいき(9月19日、11月28日)に小さくなる傾向がある。

図3に全窒素(T-N)、全リン(T-P)の濃度の変化を示す。T-Nは9月19日と11月28日が前後の測定日よりも大きくなっている。11月28日のT-Nの上昇は、調査地点に隣接するハス田から排出される、レンコン収穫時の泥攪拌による負荷の影響によるものと考えられる。また、無機態窒素成分で見てみると、両日とも硝酸態窒素濃度は前の観測に比べ高くなっているが、亜硝酸態窒素とアンモニア態窒素の濃度は前の観測値と大きな差はない。一方、リンについては、8月から11月にかけては濃度が低下し、その後上昇する傾向が見られる。その濃度は $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上と非常に高い。

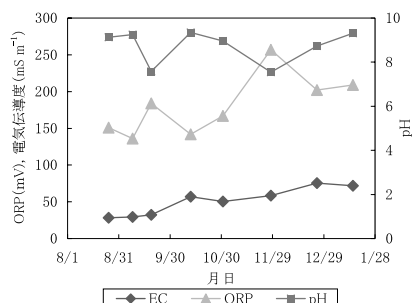


図2 酸化還元電位(ORP)、電気伝導度(EC)、pHの変化

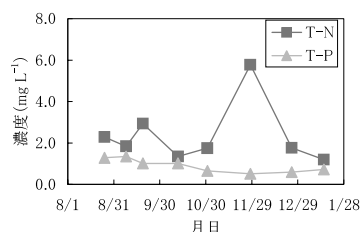


図3 全窒素(T-N)、全リン(T-P)の濃度の変化

## 実験方法

### 1 炭化物の比表面積と構成元素

炭材には堆積松葉および枯れる前のホテイアオイ(数日間風乾したもの)を用いた。電気炉(光洋サーモシステム社製、KBF794N)を使って、各炭材を400、600、900の3段階の炭化温度で約30分間炭化した。このようにして作成した計6種類の炭化物の比表面積と分子構成の分析を行った。比表面積の分析は佐賀県工業センターにて実施し、比表面積の算定はBET法で行った。また、CHNコーダ(ジェイ・サイエンス・ラボ社製、JM10)で炭化物の炭素、水素、窒素の含有率を調べた。

炭化物の比表面積および構成元素比を表1に示す。比表面積については松葉炭の方がホテイアオイ炭より大きく、どちらも炭化温度の上昇に伴い増大した。炭化物を構成する炭素・水素・窒素の比率は、松葉炭では炭化温度600と900では差がほとんどなく、また、ホテイアオイ炭では炭化温度による差は小さかった。

表1 比表面積と構成元素比

材 料	炭化温度 ( )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	構成元素比			
			H	C	N	その他
松 葉	400	0.9	0.03	0.51	0.03	0.42
	600	171.5	0.03	0.70	0.04	0.23
	900	183.8	0.02	0.68	0.02	0.27
ホテイアオイ	400	5.7	0.03	0.50	0.05	0.43
	600	10.3	0.02	0.48	0.04	0.47
	900	75.7	0.02	0.51	0.04	0.43

これらの炭化物について、以下の成分溶出実験および水質負荷吸着実験を行った。

## 2 成分溶出実験

蒸留水300mlを入れたガラスビーカーに炭化物2gを加え軽く攪拌し、30℃の恒温器に静置した。そして、24時間後に液体(試料水)と固体(炭化物)に分離し、試料水のEC、pH、および硝酸態窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、亜硝酸態窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ )、アンモニア態窒素( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、T-N、リン酸態リン( $\text{PO}_4\text{-P}$ )、T-Pの濃度を測定した。また、イオンクロマトグラフィにより陽イオン( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )の濃度を測定した。その後、取り分けた炭化物を300mlの蒸留水に入れ、再び24時間静置し採水した。これを4回繰り返した。

## 3 水質負荷吸着実験

炭化物の比表面積が大きいほど吸着能力も大きくなることが知られている。また、後に述べるとおり、成分溶出に関する実験より、松葉炭とホテイアオイ炭ともに、炭化温度900℃のものが溶解性成分の溶出が小さいことが明らかとなった。そこで、比表面積が大きく、かつ成分溶出の小さい炭化温度900℃のものを用いて水質負荷吸着実験を行った。なお、この実験に先立ち、溶解性成分の溶出をできるだけ小さくするため、蒸留水に24時間浸漬し入れ替える処理を4回施した炭化物を準備した。

炭化物の吸着特性を調べる水質負荷物質として、対象地区のクリーク水に多く含まれる $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ を選んだ。そこで、試料水として、 $\text{NO}_3\text{-N}$ については硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ )を、 $\text{PO}_4\text{-P}$ についてはリン酸カリウム( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )を蒸留水に溶解させた水溶液を用いた。試料水の濃度は、クリークの現地調査よりそれらの水溶液の最高濃度を $1.5\text{mgL}^{-1}$ とし、それに $1.0\text{mgL}^{-1}$ 、 $0.5\text{mgL}^{-1}$ 、 $0.1\text{mgL}^{-1}$ を加えた計4段階に設定した。これら試料水300mlに対し、調整済みの(溶解性成分をできるだけ取り除いた)炭化物2gを加え軽く攪拌した。それを30℃(研究対象クリークでアオコ発生が確認されたときの水温)に設定した恒温器の中に静置し、24時間後に試料水のEC、pH、および $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-N、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、T-P濃度を測定した。

また、実際のクリーク水に対する浄化能(栄養塩等の吸着除去)を検討するため、白石地区のクリークより採取したクリーク水300mlに炭化物を加えた後、30℃に設定した恒温器に入れ、24時間の変化を調べた。加える炭化物の量による効果の違いを調べるため、300mlのクリーク水に対して加える炭化物を2gと4gの2段階に設定した。

## 結果および考察

### 1 溶解性物質の溶出

炭化物から試料水に溶解した成分のうち一部は炭化物に吸着されると考えられる。ここでは、試料水の濃度変化から求まる見掛けの溶出量(=実際に溶解した量-炭化物への吸着量)を単に溶出量と呼ぶ。

図4に溶出実験における蒸留水入れ替え毎のECとpHを示す。ECに関しては、ホテイアオイ炭の方が松葉炭よりも10倍ほど高く、炭化温度が上がるにつれてECも高くなる傾向が見られた。また、どの炭化物においても1回目での値が高く、2回目以降はその半分以下である。一般に水溶液の電気伝導度は、その中に溶けている電解質の量に大きく左右される(ほぼ比例関係である)ことが知られており、この実験から、炭化物中の溶解性成分のほとんどが1回目の浸漬の間に溶出したことがうかがえる。また、pHの変化がECの変化とよく似ていること

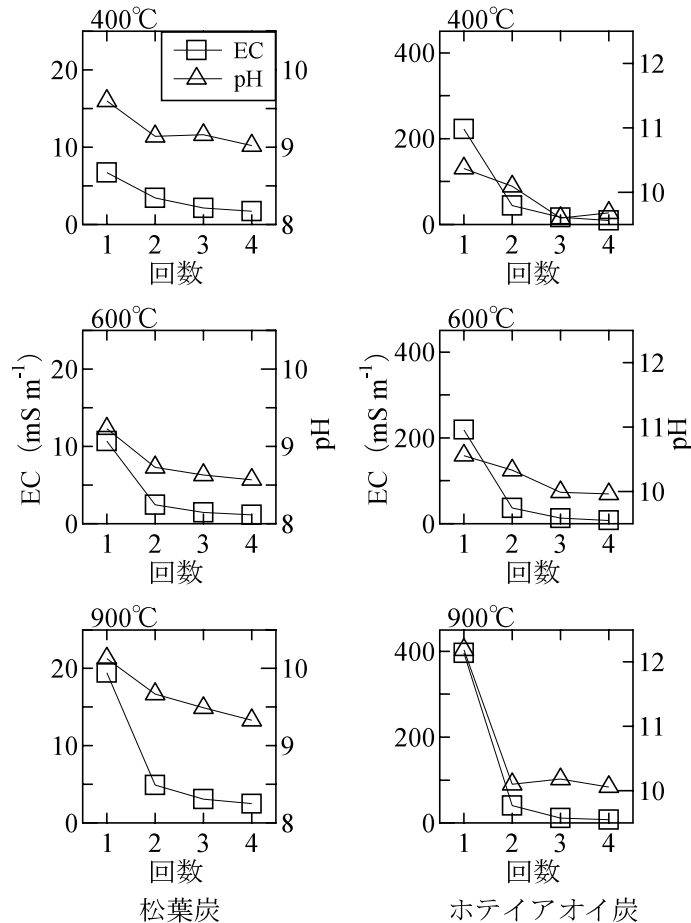


図4 溶出実験における電気伝導度 (EC) と pH の変化

表2 溶解性成分の溶出量

材 料	炭化温度 ( )	溶出量 (mg / g)					
		無機態 - N	PO <sub>4</sub> -P	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
松 葉	400	0.012	0.040	1.41	1.11	0.11	0.45
	600	0.024	0.041	1.49	1.76	0.03	0.26
	900	0.004	0.023	1.78	3.14	0.05	1.31
ホテイアオイ	400	0.117	0.658	6.26	76.80	2.50	1.25
	600	0.181	0.484	8.60	56.92	1.33	0.80
	900	0.051	0.015	5.62	87.84	0.59	5.10

から、炭化物を加えたときの水の pH の変化は、炭化物から溶出した成分の作用によるものと推察できるが、今回はその成分を特定することができなかった。

表2に炭化物1gあたりの総溶出量(4回の総量)を示す。無機態窒素(無機態-N)成分についてみると、松葉炭からの溶出量はホテイアオイ炭の10分の1程度と小さく、炭化温度900のものからは溶出がほとんど見られなかった。なお、松葉炭もホテイアオイ炭も、無機態窒素成分のほとんどはアンモニア態であった。PO<sub>4</sub>-P成分に関しては、松葉炭がホテイアオイ炭より少なく、どちらの炭化物とも炭化温度の上昇に伴い溶出量が減少した。

陽イオンについては、両炭化物ともK<sup>+</sup>の溶出量が多く、どの項目においても松葉炭よりホテイアオイ炭のほうが溶出量は多かった。

## 2 吸着特性

図5に吸着実験における、溶出処理した炭化物1gあたりの窒素(KNO<sub>3</sub>水溶液実験)およびリン(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液)の吸着量を示す。図の横軸は、24時間浸漬後の試料水の濃度である。ここでの吸着量は、炭化物への吸着と炭化物からの溶出との差し引き(見かけの吸着量)を表す。KNO<sub>3</sub>水溶液を用いた実験では、松葉炭で吸着量が大きく、水溶液の濃度に比例して吸着量も増加した。ホテイアオイ炭からは溶出処理後も窒素成分の溶出が吸着よりも卓越し、見かけの吸着量はマイナスであった。KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液を用いた実験では、松葉炭、ホテイアオイ炭ともに吸着が見られたが、ホテイアオイ炭の方が吸着量は大きかった。しかし、水溶液の濃度が低いときは吸着量より溶出量が多く、ある一定以上の濃度で浄化機能が発揮できることがわかった。

## 3 水質浄化能力

クリーク水には様々な形態の窒素成分が含まれており、実験期間中に形態の変化が起こることが十分考えられる。そこで、T-NおよびT-Pの濃度変化によって炭化物の水質浄化能力を検討する。クリーク水に炭化物(溶出処理後)を添加したときのT-NおよびT-P濃度の変化を図6に示す。ホテイアオイ炭の4g添加のものでは、T-Nは原水よりも濃度が大きくなっているが、これは、溶出処理を施した後もさらに炭化物から溶出が継続し、窒素成分の溶出量が吸着量を上回ったためと思われる。T-Nに関しては、どちらの炭化物においても大きな除去効果は見られなかった。一方、T-Pについては、クリーク水中のリン成分のほとんどはリン酸態であり、吸着特性で示

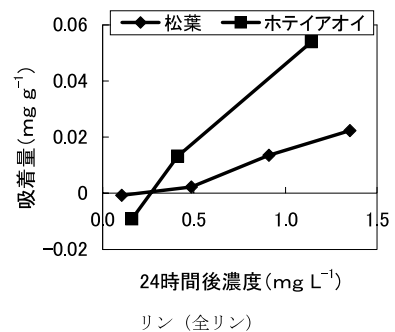
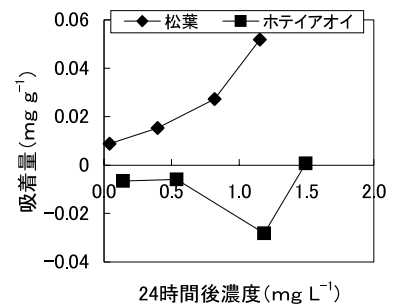


図5 炭化物(溶出処理後)の吸着能

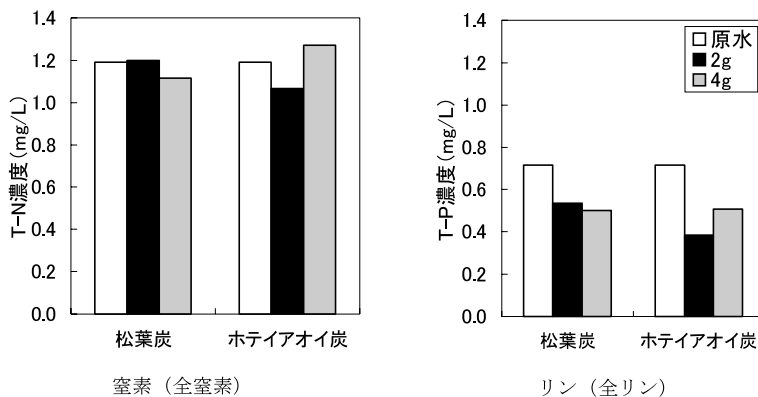


図6 炭化物(溶出後)によるクリーク水の浄化

した炭化物の吸着特性のとおり、ホテイアオイ炭のほうが除去効果が高かった。

## 結 言

堆積松葉とホテイアオイの炭化物のクリーク水浄化へ利用可能か検討するため、炭材と炭化温度（400，600，900）の異なる6種類の炭化物について、溶解性成分溶出特性および水質負荷吸着除去特性を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- ・松葉炭とホテイアオイ炭のどちらも、炭化温度が高くなるにつれて全体的な溶解性成分の溶出（電気伝導度の上昇）は大きくなるが、窒素成分とリン成分については逆に炭化温度の上昇に伴い溶出量は小さくなる。
- ・溶出処理を施した炭化物（炭化温度900）については、松葉炭では硝酸態窒素とリン酸態リンに吸着除去効果を示し、ホテイアオイ炭では成分溶出の影響で窒素除去効果は示さないが、リン成分については松葉炭よりも高い除去効果を示した。
- ・実際のクリーク水に対しては、松葉炭、ホテイアオイ炭ともに、リン成分に対して高い浄化能力を示した。

今後、現場への適用に際し、浄化装置の開発と通水方法について検討が必要である。

## 摘 要

近年、佐賀平野ではクリークの水質環境の悪化が顕著になっている。また、佐賀県内では松原の堆積松葉や水路に繁茂するホテイアオイの処理が問題となっている。本研究では、これらの課題を同時に解決する方法として、これらの植物を炭化物にし、それをクリーク水の浄化に利用することについて検討した。実験の結果、松葉炭、ホテイアオイ炭ともに、溶解性成分の溶出を施した場合、リン成分に対して高い浄化能力を示すことが明らかとなった。

## 参 考 文 献

1. 農林水産省統計部（2006）. 平成17年耕地及び作付面積統計．農林統計協会．
2. 農林水産省（2007）. 「市町村の姿」- 佐賀県白石町．<http://www.tdb.maff.go.jp/machimura/map2/41/425/agriculture.html>（2007.9.21アクセス）
3. 原田浩幸，山本浩一，井上勝利（2007）. 佐賀地域クリーク末端における底泥直上水浄化と栄養塩溶出抑制に関する基礎的研究．佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集 3，9-13．
4. 大串和紀，姫野靖彦，柚山義人，中野芳輔（2006）. 白石平野クリーク水質変化要因の解析．農土論集 74(4)，187-195．
5. 佐々木長市，江成敬二郎，小関 恭，伊藤豊彰，中山正与（1999）. 産業廃棄物としてのカキ殻を用いた水質浄化試験．農土論集 67(2)，233-241．
6. 山岡 賢，凌 祥之（2004）. 木炭による畑地灌漑用水の浄化．農業および園芸 79(1)，10-16．
7. 岡本裕行，芝田隼次，村山憲弘，山本秀樹，塚元祐二，飯塚梨加，常田 聡（2005）. ピール粕形成炭による観賞魚用水槽の水質浄化．環境資源工学 52，25-31．
8. 福地哲郎，山内博利，高橋克嘉，小玉義和，神力はるな（2000）. 生物竹炭による水質浄化に関する研究．宮崎県工業技術センター研究報告 45，11-13．
9. 宇都宮高栄，坊 栄二，松永浩美（2003）. 天然素材を用いる河川水質浄化の研究（Ⅰ）木炭材の性能比較試験結果．福井県衛生環境研7年報 2，107-110．
10. 林 晴美，関 真恵，池田穂高，伊藤健一，藤崎健一郎，勝野武彦（2003）. 塩化鉄処理木炭および植物による水質浄化技術に関する基礎的研究．日緑工誌 29(1)，215-218．