

竹炭による池の水中の有機物と窒素の除去

張野 宏也^{*1}、橋本 優子^{*2}、綾部小百合^{*2}、杉原香奈子^{*2}
八束 絵美^{*3}、山尾 千晶^{*4}

Removal of Organic Matter and Nitrogen in Pond Water by Bamboo Charcoal

HARINO Hiroya^{*1}, HASHIMOTO Yuko^{*2}, AYABE Sayuri^{*2}, SUGIHARA Kanako^{*2}
YATSUZUKA Emi^{*3}, YAMAOKI Chiaki^{*4}

*1神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 嘱託教学職員

*4神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 元嘱託教学職員

連絡先：張野宏也 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

池の水質を管理する規制がないため、水中の有機物、窒素およびリンの濃度が増加し、アオコ等の発生率が高くなっている。本研究では、竹炭を利用して水質の改善を試みた。はじめに、実験室で、水槽中に竹炭を入れて溜め水を循環させると、有機物と窒素濃度が減少した。しかし、竹炭に含まれるリンの溶出がみとめられた。フィールド試験として、京都府にある関西文化学術研究都市記念公園内にある永谷池に竹炭40kgをいれて、水質の変化を検討した。投入の1か月後、有機物の濃度が減少したが、窒素やリンの濃度に変化がみとめられなかった。このように、竹炭は有機物に対して有効な浄化材であることがわかった。

キーワード：竹炭、水質浄化、池、有機物質、窒素

Summary

The application of bamboo charcoal as a water treatment material for organic matter and inorganic nitrogen was investigated. Although the organic matter and inorganic nitrogen in water samples were removed, the phosphorous eluted from bamboo charcoal in laboratory experiment. As a field experiment, the removal of the organic matter by bamboo charcoal was researched in Nagatani pond, Kyoto Prefecture. The concentrations of organic matter were decreased and the concentrations of total nitrogen and total phosphorous were unique in this study period. It was found that bamboo charcoal was an important item for removal of organic matters in water samples.

Keywords: Bamboo charcoal, Water treatment, Pond, Organic matter, Nitrogen

1. 研究の背景と目的

池は我が国のいたるところに存在し、そのうち水田等の農業用水を確保するために作られた人工池が大半を占める。ここで述べる池とは、英国と同様本体の面積が $1\text{ m}^2\sim 2\text{ ha}$ のものを言う¹⁾。池を作る本来の目的は、冬季や梅雨時に水を蓄えておき、渇水時などでも安定に水を供給することで農作物に対して安定して水を供給するためである。最近では、池に噴水やカヌー等の体験をすることができるような娯楽施設が建設され、住宅地等の公園にある池は、多くの釣り人が集まることから、水と親しみ、住民の憩いの場として利用されている。

このように、我々の生活と密接に結びついている池であるが、池の水質の悪化により地域住民に不快感を与えている例も少なくない。日本全国にあるいくつかの池では水質のモニタリング調査が実施されている。愛媛県下の旧北条市域にある250の池のうち43池の全窒素濃度は $0.32\text{--}11.90\text{ mg/L}$ で平均は 1.89 mg/L 、全りん濃度は $0.013\text{--}0.646\text{ mg/L}$ で平均は 0.099 mg/L であった²⁾。灌漑用の水の確保のために作られている讃岐平野に位置する新川、春日川の河口堰によって形成された貯水池では全窒素濃度が最大で 7.35 mg/L 、全りん濃度が 0.505 mg/L になることが報告されている³⁾。京都市の深泥池では全窒素濃度は $0.147\text{--}2.367\text{ mg/L}$ で平均は 0.863 mg/L 、全りん濃度は $0.001\text{--}1.903\text{ mg/L}$ で平均は 0.152 mg/L であった⁴⁾。同市沢の池の表層水では全窒素の平均が 0.27 mg/L 、全りんが 0.01 mg/L であった⁵⁾。埼玉県国営武蔵丘陵森林公園に位置する山田大沼上沼では全窒素が $1.52\text{--}12.19\text{ mg/L}$ 、全りんが $0.02\text{--}0.86\text{ mg/L}$ 、CODが $5.23\text{--}23.54\text{ mg/L}$ であった⁶⁾。茨城県の菅生沼およびその流入河川では全窒素が $0.9\text{--}8.7\text{ mg/L}$ 、全りんが $0.1\text{--}3.9\text{ mg/L}$ 、CODが $4.3\text{--}12.4\text{ mg/L}$ であった⁷⁾。また、尾瀬沼の湖水のCODは $3.2\text{--}8.78\text{ mg/L}$ であった⁸⁾。これらの値を環境省が示す水質汚濁に係わる環境基準の記載されている湖沼の水を水産3級に利用するための基準値である“全窒素が 1 mg/L 以下、全りんが 0.1 mg/L 以下およびCODが 5 mg/L 以下”と比較すると、報告されている全窒素、全りんおよびCOD濃度は基準値の上限近傍の値または超えていることがわかる。また、水中の窒素やリンの濃度が増加するとアオコ等の発生率が高くなり、悪臭や池に棲む水棲生物へ悪影響が及ぼすことが報告されている⁹⁾。

我々の身近にある池は、環境省が制定している水質汚濁に係わる環境基準は“天然湖沼及び貯水量が $1\times 10^7\text{ m}^3$ 以上であり、かつ水の滞留時間が4日以上である人工湖に適用するもの”であり、ほとんどの池はこの基準に該当しないため、法的には野放しにされているのが現状である。しかし、池は我々の生活と密着に関係しており、周辺住民が快適な環境で生活するために、池の水質を改善することが求められている。「環境と開発に関する世界委員会」が1987年に公表した報告書「Our Common Future」の中心的な考え方である“持続可能な開発”という概念に基づき、水質の改善にバイオマスの利用が注目されている¹⁰⁾。浄化剤として炭についての研究もその1例である¹¹⁻¹²⁾。炭は原材料よりも約3分の1に縮小された各種孔の集合体であり¹³⁻¹⁴⁾、多くの細孔の大きさの異なりによりさまざまな物質が吸着することがわかり、昔から

水中の汚濁物質の吸着材として利用されてきた¹⁵⁻¹⁹⁾。吸着材として使用されている炭は、活性炭をはじめ木炭、備長炭などさまざまあるが、特に最近竹炭が注目されてきた。竹はアジア温帯や熱帯湿潤地域に分布し、成長が3-5年と早いため、昔から様々な用途で使用されてきたが、現在では国内の竹材需要は減少し¹⁹⁾、管理されていない放置竹林が増加している²⁰⁻²²⁾。竹資材の有効的な活用法として水質浄化材としての利用が報告されはじめた²³⁻²⁵⁾。

本研究では、池の水質を改善するために竹炭の利用を考えた。はじめに、竹炭による有機物質、窒素およびリンに対する吸着能を実験室レベルで確認後、実際に池に竹炭を投入することで、浄化能力を検証した。

2. 実験

2.1 浄化試験

2.1.1 実験室内での竹炭の吸着試験

10Lの水槽に、神戸女学院大学理学館屋上に置かれている容器にたまっている溜め水を7L採取し、それに70gまたは140gの竹炭を入れ、水を循環した(図1)。この溜め水中の水質を測定するとCODが35mg/L、全窒素は3.0mg/L、全リンが0.53mg/Lであった。0、2、5、7、9および12日目にCOD測定用として100mL、全窒素または全リン用として各々50mLをそれぞれ採水し、COD、全窒素および全リン濃度を測定した。

2.1.2 池をモデルにした竹炭による浄化

本浄化試験のフィールドをして用いた永谷池は、京都南西部の関西文化学術研究都市記念公園内の水景園内に位置する約2.2haで水深3-4mの池である。公園内の池になる以前は、農業用ため池として使用されていた。2012年6月16日に、この池のSt.1とSt.5の2か所の溝に、竹炭20kgを入れた網かご(25cm×25cm×45cm)を2かご設置し、採水地点を7か所設けて水質の変化を調査した(図2)。竹炭を入れた網かごを設置した溝は水が下部から上部に上昇する地点である。St.1では、粒径2ミリの竹炭の下部から入った水が竹炭を通り上部を経て、St.2に流れて行く。St.5では粒径5ミリの竹炭を設置し、下部から入った水が竹炭を通り上部を経て、St.3に流れて行く。それらがSt.4で合流し、そこで水はポンプにより再度St.1とSt.5

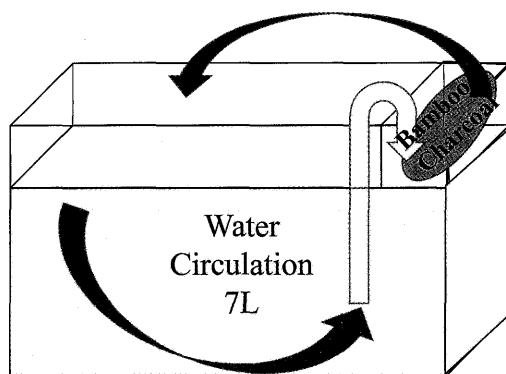


図1 水槽を用いた溜め水の浄化試験

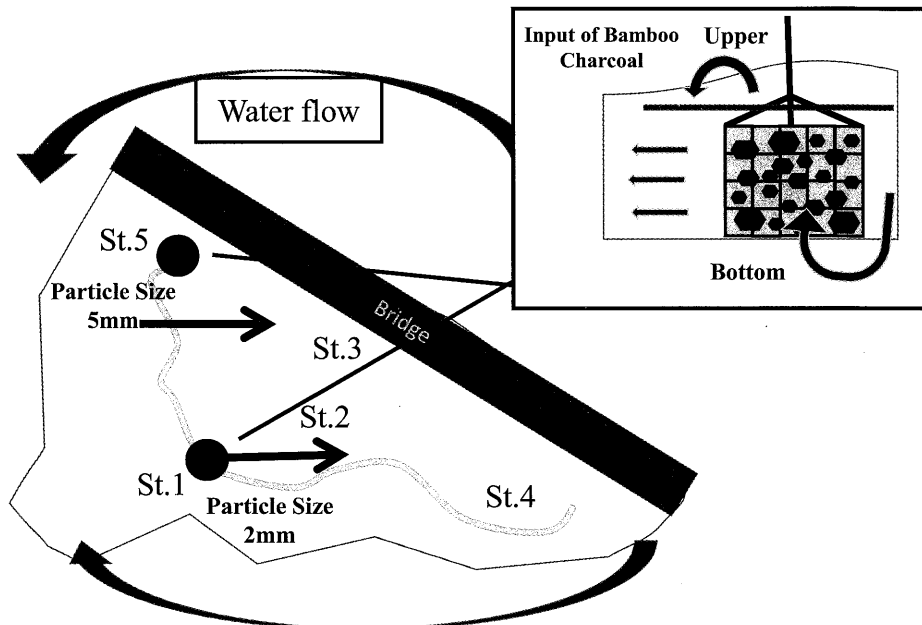


図2 永谷池の採水地点

に戻される。2012年5月19日から12月17日まで約7か月間、約1月毎に計9回採水を行い、水質の変化をみた。

2.2 化学分析

2.2.1 試薬

有機物、全窒素および全リンの測定に使用した試薬は特級グレード以上を使用した。

2.2.2 CODの測定方法

メスシリンダーを用いて試水100mLをコニカルビーカーに入れた。駒込ピペットを用いて、コニカルビーカーに硫酸(1+2) 5 mL、0.1ml/L 硝酸銀溶液 1 mLを添加した。さらに1/40N 過マンガンカリウム溶液10mLを添加するやいなや、ウォーターバスで正確に30分間煮沸した。煮沸後、直ちにウォーターバスからビーカーを引き上げ、1/40N しょう酸ナトリウム溶液 10mLを各々正確に添加した。攪拌しながら1/40N 過マンガン酸カリウム溶液を試水の色がわずかに微紅色になるまで加えた。滴定量を式(1)に代入し、過マンガン酸カリウム消費量(mg/L)を求めた。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費量 (KMnO}_4\text{mg/L)} = (a-b) \times (1000/c) \times 0.2 \text{-----(1)}$$

a : 滴定に要した過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

b : ブランクの滴定に要した1/40N 過マンガン酸カリウム溶液 (mL)

c : 試水の量 (mL)、本実験では100mL

2.2.3 全窒素

遠沈管に試料50mL、ブランクとして蒸留水50mLを採取した。それに水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を10mL入れ混合後、オートクレープで120℃、30分間加熱分解した。上澄み液25mLを30mL共栓試験管に分取し、塩酸(1+16) 5 mLを加え混合し、測定用試料とした。検量線は、0.005mgN/mLの硝酸性窒素標準液 2、4、6、8および10mLを30mL共栓試験管に採取し、蒸留水を加え25mLにし、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0mgN/mLの検量線用試料を作成した。それに塩酸(1+500) 5 mLを加え波長220nmの吸光度を測定した。その測定値から式(2)を用いて、全窒素濃度を測定した。

$$N(\text{mgN/L}) = a \times 60/25 \times 1000/50 \text{-----}(2)$$

a : 検量線から求めた濃度 (mgN/L)

2.2.4 全リン

遠沈管に試料50mL採取し、ブランクとして蒸留水50mLを採取した。それにペルオキシ二硫酸カリウム溶液を10mL入れ混合後、オートクレープで120℃、30分間加熱分解した。上澄み液25mLを30mL共栓試験管に分取した。検量線は0.005mgP/mLリン標準液 2、4、6、8および10mLを30mL共栓試験管に採取し、蒸留水を加え25mLにし、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0mgN/mLの検量線試料を作成した。検量線用および測定用試料は発色試薬としてアスコルビン酸とモリブデン酸の混合溶液 2 mLを加えた後、室温で15分間放置後、波長880nmの吸光度を測定した。その測定値から式(3)を用いて、全リン濃度を測定した。

$$P(\text{mgP/L}) = a \times 60/25 \times 1000/50 \text{-----}(3)$$

a : 検量線から求めた濃度 (mgP/L)

3. 結果・考察

3.1 実験室内での竹炭の吸着試験

12日間の水中のCOD濃度の推移をみると、9日目までは炭の有無にかかわらず、ほとんど濃度に違いは認められなかった。その後炭140gを添加した水槽のみ減少し、初期値が35mg/Lであったが、12日後には19mg/Lと約1/2に減少した(図3a)。

全窒素については、初期値が3.0mg/Lであったが、12日後には炭の量が70gの時は7.6mg/Lと炭を添加していない水槽に比べ高い値となったが、140gの時は2.0mg/Lと若干減少した(図3b)。竹炭はさまざまなものを吸着するため、窒素化合物を試験前に吸着している可能性がある。つまり、70gを添加した炭中には窒素化合物がすでに吸着しており、それが水の浄化試験期間にゆっくりと溶出してきたのかもしれない。

一方この試水には0.53mg/Lのリン酸態リンは含まれていたが、竹炭を入れるとさらに濃度が高くなり、12日後では70gで3.4mg/L、140gの時は5.4mg/Lとなった(図3c)。竹にはリンが含まれている。炭を製造する際の燃焼温度が低ければリンは炭中に残っている場合がある。本研究に用いた炭の燃焼温度は600℃と比較的低い温度であったため、リン化合物が炭に

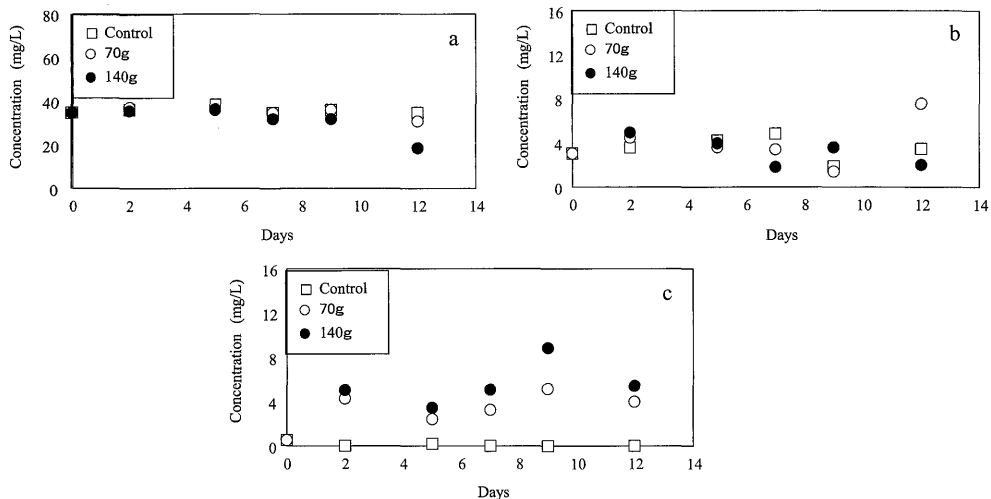


図3 竹炭を加えた後の溜め水のCOD、全窒素および全リンの濃度の変化

a: COD、b: 全窒素、c: 全リン

残っており、それが水中に溶出し炭を加えていない検体よりも高い値になったものと推察できる。

3.2 池をモデルにした竹炭による浄化

永谷池の5か所に採水地点を設けて、池の水質を調査した。炭を投入する以前の5～6月の水中のCOD濃度を見ると、St.1では0.3-1.0mg/L、St.2では0.5-2.8mg/L、St.3では0.2-1.3mg/L、St.4では0.5-1.4mg/L、St.5では1.0-1.8mg/Lであった(図4)。茨城県の菅生沼のCODが4.3-12.4mg/L、また、尾瀬沼の湖水のCODは3.2-8.78mg/Lであった⁶⁻⁷⁾。他の池の結果と比較すると、有機物に関しては低いことがわかった。また、池の表層水中の有機物の分布をみると、ほぼ均一であることがわかる。

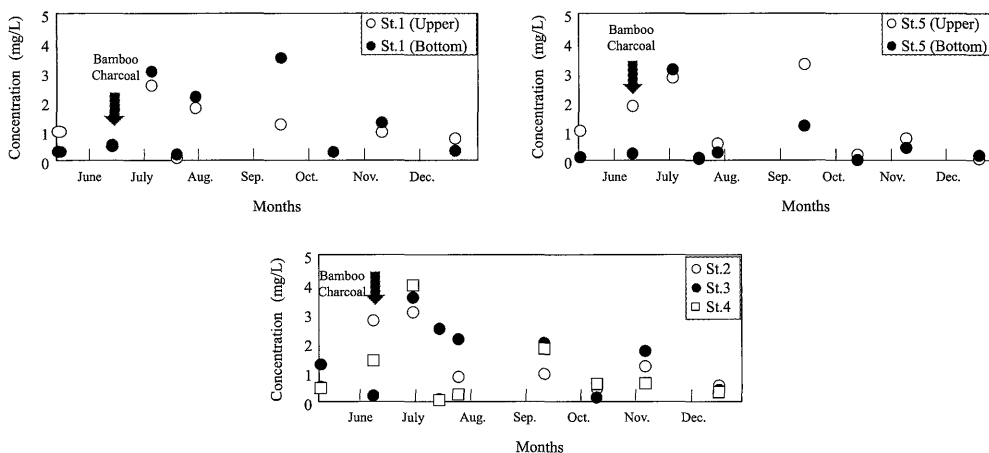


図4 永谷池におけるCODの濃度の変化

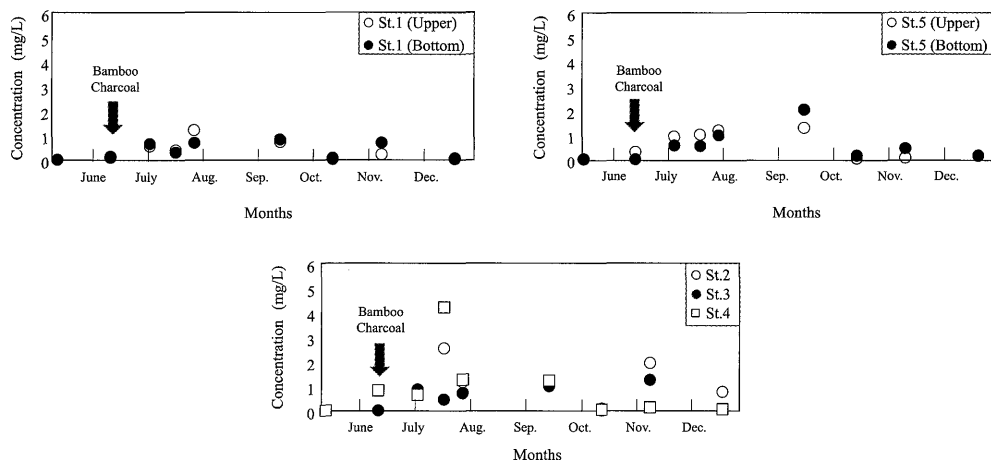


図5 永谷池における全窒素の濃度の変化

炭を投入する前の永谷池の全窒素濃度を見ると、St. 1では0.09-0.13mg/L、St. 2では<0.24mg/L、St. 3では<0.24mg/L、St. 4では<0.24-0.82mg/L、St. 5では<0.24-0.3mg/Lであった(図5)。全国に散在している池の窒素濃度をみると、愛媛県下の旧北条市域にある43池の全窒素濃度は0.32-11.90mg/L、讃岐平野に位置する新川、春日川の河口堰によって形成された貯水池では全窒素濃度が最大で7.35mg/L、京都市の深泥池では0.147-2.367mg/Lで平均は0.863mg/L、同市沢の池では平均が0.27mg/L、国営武蔵丘陵森林公園に位置する山田大沼上沼では全窒素が1.52-12.2mg/L、茨城県の菅生沼およびその流入河川では全窒素が0.9-8.7mg/Lであった²⁻⁷⁾。これらの値と比較すると、永谷池の全窒素濃度は低いことがわかる。また、池の採水箇所5地点における全窒素濃度の地点間分布をみると、最終的に水が集まるSt. 4で濃度が若干高くなっている傾向がみとめられた。永谷池の水中にはコイをはじめとする多くの水生生物が生存している。これらの餌や排せつ物からアンモニア性窒素等が溶出し、水の集まるSt. 4で全窒素濃度を高くしていることが推察される。

全リン濃度は、St. 1では0.17-0.40mg/L、St. 2では0.12-0.41mg/L、St. 3では0.19-0.23mg/L、St. 4では0.17-0.32mg/L、St. 5では0.13-0.43mg/Lであった(図6)。愛媛県、香川県、京都市、埼玉県、茨城県にある池の全リン濃度をみると0.001-3.9mg/Lであった²⁻⁷⁾。これらの結果と比較すると、永谷池の全リン濃度は低いと思われる。また、池の全リン濃度の水平分布をみると、地点間における顕著な差は認められなかった。

2012年6月16日の採水後に、網かごに入れた竹炭をSt. 1とSt. 5の溝の2か所に投入した。その後の7月7日の調査では、有機物の量がいずれの地点も増加した(図4)。特に、St. 1とSt. 5において下部と比較した上部の方が若干有機物の濃度が高い傾向がみとめられた。つまり、竹炭自身が網かごから抜け出て、これが有機物濃度の上昇に起因していることが推察される。しかし、その後は有機物濃度は減少し、St. 1とSt. 5ではCOD値が検出限界に近い値となった。また、竹炭を投入した地点から離れたSt. 2-4においてもCODの濃度が減少しており、2か所に炭を投入により、池全体的に有機物濃度が減少した。その後、いずれの地点も顕

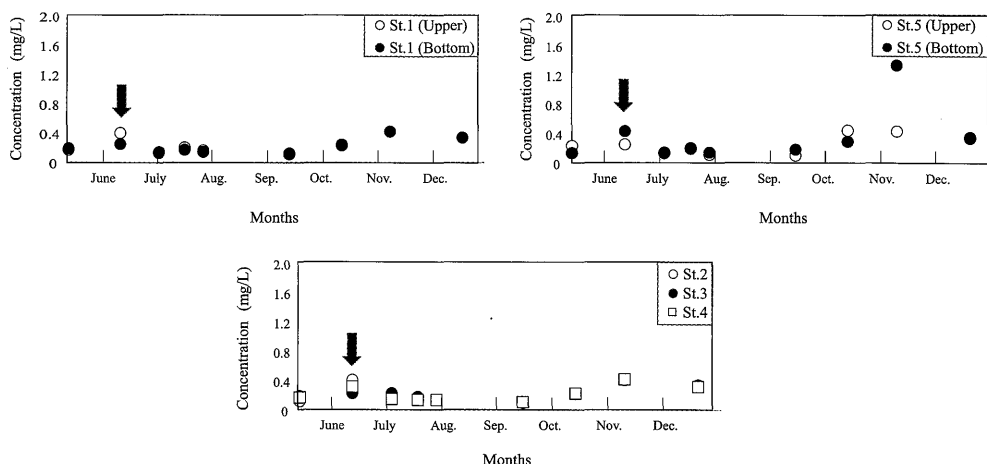


図6 永谷池における全リンの濃度の変化

著な有機物濃度の上昇は認められなかった。このように、竹炭の投入は池全体の有機物濃度の減少に寄与していることが伺える。また、St. 1は粒径2 mm、St. 5は粒径5 mmの竹炭を利用したが、ともに有機物の減少傾向に違いが認められなかった。

竹炭投入後の全窒素の濃度の変動を図5に示す。全窒素は有機物量と異なり、竹炭による効果は認められず、夏場に全窒素濃度が増加し、冬場に向かい濃度が減少する傾向がみられた。全リンの濃度変化をみると、実験室レベルの検討では、竹炭からリンが溶出することで水中の濃度が上昇したが、フィールドでは竹炭からのリンの溶出による水中濃度の上昇は認められなかった(図3c、図6)。

4. 結論

実験室レベルで竹炭による水中の有機物、窒素およびリンの除去を試みた。有機物、窒素は減少する傾向が認められ、特に有機物は顕著であった。一方水中の全リン濃度をみると、2日後に竹炭に含まれるリンが溶出し、水中の全リン濃度が増加した。竹炭を池に投入することで、池の有機物、窒素およびリンの濃度の変化をみた。竹炭の投入後一時期は有機物濃度が高くなったが、その後減少しそのシーズンの間、顕著な有機物濃度の上昇はなかった。一方、窒素およびリンに関しては竹炭の効果はみとめられなかった。さらに竹炭の投入量や交換頻度等を検討すれば、有機物の濃度を減少させるための有望な吸着材となると考えられる。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、竹炭を提供していただいたNPO法人京都発・竹・流域環境ネットの永田寛治氏と吉田博次氏に感謝の意を表す。さらに、この浄化の研究を行う際のフィールドとして永谷池を提供していただいた関西文化学術研究都市けいはんな記念公園の山口隆史所長と公園いきもの担当の伊田真弓氏に感謝申し上げる。

参考文献

- 1) J. Biggs, P. Williams, M., Whitfield, P. Nicolet and A. Weatherby 15 years of pond assessment in Britain: results and lessons learned from the work of Pond Conservation. *Aquatic Conservation, Marine and Freshwater Ecosystems*, 15, 693-714 (2005)
- 2) 香川尚徳、四方政樹、木田真由美、下田路子、柑橘園地域のため池において水草の豊かさに及ぼす水質の影響、*陸水学雑誌*、69、1-23 (2008)
- 3) 山田佳裕、三戸勇吾、効率的な灌漑が行われている流域における河口堰貯水域の窒素・リン濃度とその変動、*陸水学雑誌*、72、57-64 (2011)
- 4) 高村典子、竹門康弘、深泥池の水質分布に及ぼす流域からの人為的影響について、*陸水学雑誌*、66、107-116 (2005)
- 5) 吉川俊一、田崎和子、奥田昭二、中川和子、吉田宏三、三原啓子、沢ノ池(京都市)のpH、アルカリ度、各種イオン類の11年間の変動傾向について、*陸水学雑誌*、65、99-108 (2004)
- 6) 中村雅子、矢部徹、石井裕一、木戸健一郎、相崎守弘、湖畔林にカワウコロニーが存在する小規模池沼の極端な富栄養化、*陸水学雑誌*、71、19-26 (2010)
- 7) 村松谷一、大城恵理、千葉仁、富栄養化が進み菅生沼河川水の地下浸透に伴う水質組成の変化とその要因、*陸水学雑誌*、71、1-10 (2010)
- 8) 影山志保、角野猛、諸岡信久、尾瀬沼の水質に及ぼす人為汚染の影響、*陸水学雑誌*、65、93-98 (2004)
- 9) 朴虎東、横山淳史、沖野外輝夫、諏訪湖におけるアオコ毒素 microcystin の動態、*陸水学雑誌*、62、229-248 (2001)
- 10) 長谷川有紀、八東絵美、張野宏也、ファイトレメディエーションによる水質浄化、*神戸女学院大学論集*、60(2)、20-30 (2013)
- 11) 炭やきの会環境を守る炭と木酢液、*社団法人炭の光協会*、25 (1998)
- 12) 張野宏也、八東絵美、炭を用いた水質浄化、*神戸女学院大学論集*、59(2) 35-46 (2012)
- 13) 安倍郁夫、多孔質炭素の製造法と評価法、炭の製造と利用技術 多孔質炭素の拡がる用途、NTS、3-13 (2009)
- 14) Harry Marsh and Francisco Rodriguez-Reinoso 活性炭ハンドブック 構造制御とキャラクターゼーション、林昌彦、川下由加訳、丸善株式会社、3-5、平成23年1月31日
- 15) 安倍郁夫、岩崎崎、福原知子、中西俊介、川崎直人、中村武夫、棚田成紀 ノニルフェノールおよびビスフェノール A の活性炭吸着特性。炭素、184、234-235 (1998)
- 16) S. Babel and T. Kurniawan Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 54, 951-967 (2004)
- 17) M. J. Iqbal and M. N. Ashiq Adsorption of dyes from aqueous solution on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B139*, 57-66 (2001)
- 18) 山中慎也、町田基、相川正美、立本英機、活性炭の細孔構造と粒径が鉛イオンおよびニトロベンゼン吸着の律束段階に及ぼす影響。炭素、231、18-20 (2008)
- 19) 福原知子、生物活性炭の高度水処理への利用、炭の製造と利用技術 多孔質炭素の拡がる用途、NTS、39-46 (2009)
- 20) 林野庁 竹関係係資料 <http://www.rinya.maff.go.jp/j/tokuyou/tokusan/megurujoukyou/pdf/4take.pdf> (2011)
- 21) 鳥居厚志、井鷲裕司、京都府南部地域における竹林の分布拡大、*日本生理学会誌*47、31-41 (1997)
- 22) 鳥居厚志、周辺二次林に侵入拡大する存在としての竹林、*日本緑化工学会誌*、28、412-416 (2003)
- 23) 張野宏也、八東絵美、炭を用いた水質浄化、*神戸女学院大学論集*、59、36-46 (2012)
- 24) 八東絵美、山尾千晶、永田寛治、張野宏也 竹炭を用いた生活排水の浄化、平成23年度水環境学会講演要旨集、591 (2012)
- 25) 張野宏也、末松加奈子、八東絵美、竹炭による有機リン化合物類、フタル酸エステル類および多環芳香族炭化水素類の除去、*神戸女学院大学論集*、61、1-11 (2014)

(原稿受理日 2015年2月19日)