

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：32658  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22780223  
 研究課題名（和文） 農耕地を対象としたクリンカアッシュによるハイブリッド型水質浄化システムの構築  
 研究課題名（英文） Constructing of Hybrid Water Purification System using Clinker Ash in Cultivated Area  
 研究代表者  
 岡澤 宏（OKAZAWA HIROMU）  
 東京農業大学・地域環境科学部・准教授  
 研究者番号：30385504

## 研究成果の概要（和文）：

2001年に改正リサイクル法が制定され、石炭火力発電所から発生する石炭灰の一種であるクリンカアッシュにも適用された。クリンカアッシュは多孔質な物質であるため、水質浄化材としての利用が期待されているが、窒素に関する報告は極めて少ない。本研究では水田から流出する窒素の抑制を目的とし、カラム試験によりクリンカアッシュの窒素除去効果を検討した。カラム試験の結果、実験初期にクリンカアッシュの窒素吸着能が高く、経過日数とともに効果が減少していくことが明らかとなった。また、クリンカアッシュの粒径が小さいほど、窒素吸着量は大きくなることが明らかになった。

## 研究成果の概要（英文）：

*The Revised Recycling Law of Japan came into effect in 2001, and clinker ash, which is coal ash from coal-fired power plants, was specified as an item that should be recycled. The high porosity of clinker ash makes it a promising substance for cleaning contaminated water; however, few reports have addressed its ability to denitrify water. To curb nitrogen (N) discharge from paddy fields to the hydrosphere, this study examined N removal by clinker ash in laboratory experiments using columns. As the results of four column experiments, it was found that all four columns were highly effective at N adsorption at the early stage of experiment and that such effectiveness dropped as days passed. Furthermore the greater was the ratio of small particles of clinker ash, the greater was the N adsorption ability.*

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

## 研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学，農業農村工学・農村計画学

キーワード：水質汚濁・水環境

## 1. 研究開始当初の背景

2001年に「資源の有効な利用の促進に関する法律（通称、改正リサイクル法）」が施行され、石炭火力発電所から排出される石炭灰の一種であるクリンカアッシュにも適用された。現在、クリンカアッシュは凍上抑制材

や路盤材など、主に建設分野で利用されているものの、未だに年間32万tの石炭灰が未利用であり、利用先の拡大が求められている。農業分野においても、クリンカアッシュはすでに暗渠疎水材として試験的に利用が進められているが、多孔質材料であることから、

単に暗渠疎水材としての機能だけでなく、水質浄化を目的としたフィルター材としての利用も期待できる。

従来からクリンカアッシュを利用した水質浄化に関する評価は行われており、浮遊物質 (SS)、濁度、生物化学的酸素要求量 (BOD)、化学的酸素要求量 (COD)、大腸菌群数について効果があることが示されている。しかし、窒素に関する報告は本研究課題において他にない。

## 2. 研究の目的

日本の農業は水田と畑作に大別される。水田は水質浄化の役割を果たす浄化型と、汚濁負荷を流出する汚濁型があるが、汚濁型水田から流出する窒素負荷を軽減することが必要とされている。また、畑地を対象とした研究として、畑作主体流域では流域内の畑地面積率は河川の窒素濃度と正の相関があることが知られている。つまり、農地を拡大することで河川へ流れ出る窒素量が多くなることを示しており、早急な対策が必要とされている。本研究ではこの様な窒素汚濁が進行している北海道の農業地帯を対象に、クリンカアッシュによる水質浄化システムの構築を念頭に置いている。そのため、本課題では北海道の農業地域における河川水質調査を通じて河川窒素汚濁の現況を把握するとともに、土地利用からみた窒素汚濁対策を検討した。そして、北海道におけるクリンカアッシュを用いた水質浄化システムの必要性を導き出した。

また、本研究ではクリンカアッシュが水質浄化を有する暗渠疎水材としての適用を想定し、粒度を調整することで透水性が異なる疎水材を作製し、室内においてカラム実験を行った。そして、クリンカアッシュの透水性を粒度組成によって評価し、窒素吸着能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本課題では2つの研究手法を用いた。

### (1) 北海道を対象とした土地利用と河川窒素汚濁の現況把握

調査は北海道西部虻田郡の畑作酪農流域において実施した。貫別川、尻別川水系の17地点を対象に、2011年6月、8月、10月に採水し、窒素濃度を測定した。水質調査は降雨の影響のない平水時に行い、窒素項目は全窒素 (T-N) を対象とした。水質データは3回の算術平均値を用いた。

### (2) クリンカアッシュの窒素浄化測定手法

本実験ではアングル材に図1のようなカラム試験装置をつり下げて、クリンカアッシュの窒素吸着能を評価した。流入水には水田における肥料由来の窒素を想定し、10 mg/L のアンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N) 溶液をアクリル

製のカラム (内径: 44 mm, 全長: 350 mm) に滴下した。なお、高濃度の窒素溶液を用いることでクリンカアッシュによる窒素除去効果が表れやすいと考え、10 mg/L に設定した。なお、NH<sub>4</sub>-N 溶液は、塩化アンモニウムを脱イオン水に溶かして精製した。点滴セットにより、1日あたり 207±17 mL の流入水を124日間供給した。排水チューブの途中をカラム上部の試料の表面の高さまで持ち上げて固定することで、試料内部を湛水状態にした。カラム内には、粒度が異なる4種類のクリンカアッシュ (表1) を粗詰めで充填し、実験用のカラムを作成した (Sample 1~4)。また、各試料につき3反復の実験を行い、12本のカラムを用いて実験をした。カラム実験は室内において照度 842±189 lux, 室温 24.2±1.2°C, 湿度 64.6±8.8% の条件下で行った。カラムからの流出水について、実験開始から20日目までの期間は毎日、21日から40日目は1日おき、41日から70日目は2日おき、71日から124日目は3日おきに流出水を採取した。流出水は、速やかに水質分析に供し、pH、電気伝導度 (EC)、並びに JIS K0101 に準拠して全窒素 (T-N)、硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N)、亜硝酸態窒素 (NO<sub>2</sub>-N)、アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub>-N) を分光光度計 (U-1800, 日立ハイテクノロジー) により測定した。なお、本報告では窒素成分のみに焦点を当てて検討した。

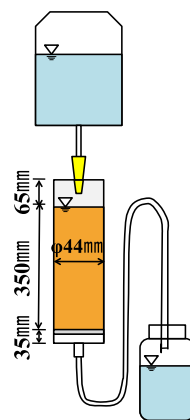


図1 カラム試験の概要

表1 試料の性質

試料	最大粒径 $D_{max}$ (mm)	粒径の イメージ	透水係数 $k$ (cm/s)	全窒素量 (! $10^{-3}$ kg/kg)	
Sample 1	2.00	細	$1.09! 10^{-2}$	0.0	
Sample 2	2.00	↑	$2.33! 10^{-2}$	0.0	
Sample 3	4.75		$1.45! 10^{-1}$	0.0	
Sample 4	9.50		粗	$5.43! 10^{-1}$	0.0

実験開始前と終了後に、Sample 1~4 に含有する全窒素量を元素分析計 (SUMIGRAPH

NCH-22F) によって求めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 土地利用と河川窒素汚濁の関係

北海道西部虻田郡の畑作酪農流域における河川の T-N 濃度と畑草地率との関係を図 2 に示す。両者の間には 1% 有意の正の相関関係がみられ、流域内の畑草地面積の増大が河川窒素濃度の上昇を招いていることが改めて確認された。そして、河川窒素濃度を低下させるには畑草地面積の減少が有効と考えられる。しかし、生産性の維持を考えると農地の減少は難しく、また土地利用の改変は事実上困難である。そこで、排水改良のために広く施行されている暗渠排水に着目をして、疎水材にクリンカアッシュを使用することで、畑地から河川に流出する前に窒素流出の軽減が図れると考え、クリンカアッシュを暗渠疎水材に活用した窒素浄化システムの構築について検討した。

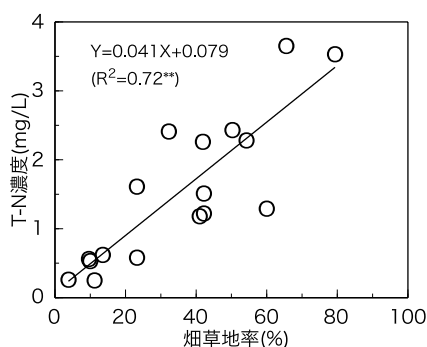


図 2 T-N 濃度と畑草地率の関係

##### (2) 経過日数と全窒素濃度の関係

各試料からの流出水に含まれる全窒素濃度  $C_{out}$  の経時変化を図 3 に示す。

流入水の全窒素濃度 ( $C_{in}$ : 10 mg/L  $NH_4-N$ ) に対して、流出水的全窒素濃度は、実験開始直後に最小値を示し、3 反復の平均値と標準偏差は Sample 1 が  $2.52 \pm 0.41$  mg/L (1 日目)、Sample 2 が  $3.01 \pm 0.30$  mg/L (1 日目)、Sample 3 が  $2.87 \pm 0.53$  mg/L (2 日目)、Sample 4 が  $2.98 \pm 0.99$  mg/L (2 日目) であった。その後、濃度は時間経過とともに高くなり、30 日を過ぎると濃度の上昇傾向は緩やかに変化した。また、流出水的全窒素濃度に占める  $NH_4-N$  の割合は 70% であり、次いで有機態窒素と硝酸態窒素の割合が高かった。

##### (3) 窒素除去速度による評価

水質浄化の評価をする上で、汚濁成分の除去量や、その傾向を評価するために、単位面積・単位時間あたりに汚濁成分を除去した量を示す窒素除去速度という概念があり、これを用いた評価をしている例も多い。

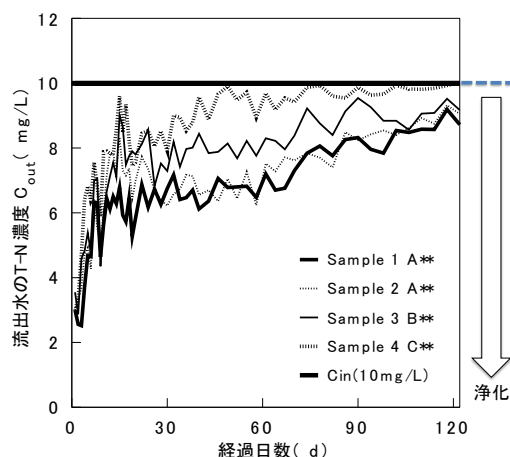


図 3 経過日数と窒素濃度との関係

本試験は小規模な室内実験であるため、式 (2) に示すように、単位質量・単位日数あたりの窒素除去量を窒素除去速度と定義し、本試験における窒素除去の傾向を検討する。

$$V_{SP} = \frac{L_{in} - L_{out}}{m_s \cdot \Delta d} \quad (2)$$

ここで、 $V_{SP}$  は全窒素の除去速度 ( $\mu g/(g \cdot d)$ )、 $m_s$  は試料の乾燥質量 (g)、 $\Delta d$  は採水期間 (d)、 $L_{in}$  は流入窒素量 ( $\mu g$ )、 $L_{out}$  は流出窒素量 ( $\mu g$ ) である。

図 4 に積算流量と除去速度との関係を示す。なお、前述の通り、これらの値は反復実験の平均値である。積算流量の増加とともに、除去速度も低下する傾向が見られた。また、積算流量の増加に対して、粒径が細かい、すなわち透水性が低い Sample 1 が最も高い除去速度を示し、Sample 4 のように粒度が大きくなる、すなわち透水性が高くなるにつれて除去速度も低下する傾向がみられた。

##### (4) 窒素収支による評価

各試料の全窒素量の収支を求め、窒素除去の要因について検討した。本試験における窒素収支式を式 (3) に示す。

$$L_{out} = L_{in} - SP = L_{in} - (P_{ads.} + P_{etc.}) \quad (3)$$

ただし、 $L_{in}$  はカラムへの全窒素の流入量 (mg)、 $L_{out}$  は流出量 (mg)、 $SP$  はカラム内の全窒素の除去量 (mg)、 $P_{ads.}$  はクリンカアッシュによる全窒素の吸着量 (mg)、 $P_{etc.}$  はその他の要因で生じた全窒素の除去量 (mg) と定義した。

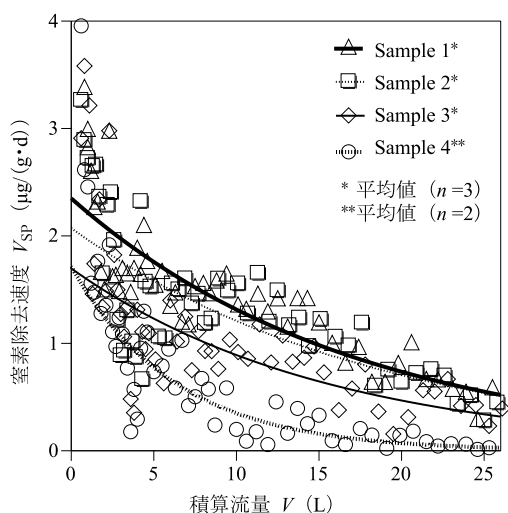


図4 積算流量と窒素除去速度の関係

表2に実験期間中(124日間)の各試料の窒素収支を示す。除去量SPはいずれの試料においても正の値を示したことから、クリンカアッシュによる窒素除去機能が認められた。また、SPは72 mg(Sample 1), 65 mg(Sample 2), 49 mg(Sample 3), 23 mg(Sample 4)であり、粒径が細かい試料、つまり透水性が低い試料ほど窒素除去量大きい値を示した。次に窒素除去量SPの内訳を見ると、試料による窒素吸着量 $P_{ads}$ が85%(Sample 1), 92%(Sample 2), 86%(Sample 3), 78%(Sample 4)を示し、いずれの試料においても、80%程度が試料による吸着であることが確認された。

石炭灰フライアッシュから合成したゼオライトによる窒素吸着試験を行った報告でも、アンモニウムイオンが石炭灰由来の材料に吸着されることで水質浄化が発生することが示されているため、クリンカアッシュについてもアンモニア態窒素の吸着が窒素除去効果に大きく寄与していると考えられる。

表2 カラム内の窒素収支

試料	粒径のイメージ	流入量 $L_{in}$	流出量 $L_{out}$	除去量 SP	除去量の内訳		
					吸着 $P_{ads}$	その他 $P_{etc}$	
Sample 1	細	251	179	72	61 (0.85)	11 (0.15)	
Sample 2	↑	254	189	65	60 (0.92)	5 (0.08)	
Sample 3		257	208	49	42 (0.86)	7 (0.14)	
Sample 4		粗	249	226	23	18 (0.78)	5 (0.22)

単位はmg, ( )はSPに対する比率

本研究では水田から水圏へ流出する窒素の抑制を目的とし、室内でアンモニア態窒素溶液をクリンカアッシュに通水させるカラム試験により、クリンカアッシュの窒素除去効果を検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

① 流出水に含まれる全窒素の70%がアンモニア態窒素であり、次いで有機態窒素と硝酸態窒素の割合が高かった。

② クリンカアッシュには窒素を取り除く効果がみられ、その主要因はクリンカアッシュによる窒素吸着であることが明らかになった。

③ カラム試験の結果から、本実験の条件下では通水初期に高い窒素吸着効果がみられるが、3ヶ月間でその効果は徐々になくなることが明らかとなった。

以上のことから、クリンカアッシュによる窒素浄化は短期間であるが効果があることが明らかになった。一方、クリンカアッシュによる窒素浄化は吸着作用によるところが大きい。今後は、クリンカアッシュに吸着した窒素成分を再度効果的に利用できる方法を模索していく予定である。

### 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4件)

- ① 山本仁, 岡澤 宏, 竹内 康, 村上由貴, クリンカアッシュの粒径組成が窒素吸着効果に及ぼす影響, 農業農村工学会論文集, 査読有, 285, 2013, 印刷中
- ② H. Okazawa, T. Yamamoto, T. Inoue, T. Nagasawa, Water Quality Improvement by Natural Meandering River Surrounded by Woods in Agricultural Watersheds, International Journal of Environmental and Rural Development 3-1, 2012, 137-143 査読有
- ③ H. Yamamoto, H. Okazawa, Y. Takeuchi, Y. Murakami, Fundamental Study on Nitrogen Removal from Paddy Drainage Using Clinker Ash, International Journal of Environmental and Rural Development 2-1, 2011, 54-58 査読有
- ④ H. OKAZAWA, T. Muneoka, Y. Kudo, Y. Takeuchi, Effect of Land Use Agglomeration on Nitrogen Concentrations in River Water in the Tokachi River, International Journal of Environmental and Rural Development 2-1, 2011, 37-42 査読有

[学会発表] (計4件)

- ① H. Okazawa, T. Yamamoto, T. Inoue, T. Nagasawa, Water Quality Preservation Effect of Riparian Forests in Watersheds with Dairy Farming Areas in Eastern Hokkaido, The 4th International Conference on Environmental and Rural Development, 2013. 1. 19-20, Shiem Reap in Cambodia
- ② H. Okazawa, T. Yamamoto, T. Inoue, T. Nagasawa, Water Quality Improvement by

Natural Meandering River Surrounded by Woods in Agricultural Watersheds, The 3rd International Conference on Environmental and Rural Development, 2012.1.21-22, Khon Kaen in Thailand

③ H. Okazawa, Y. Kudo, T. Muneoka, Y. Takeuchi, Effect of Land Use Agglomeration on Nitrogen Concentrations in River Water in the Tokachi River, The 2nd International Conference on Environmental and Rural Development, 2011.1.8-9, Phnom Penh in Cambodia

④ H. Yamamoto, H. Okazawa, Y. Takeuchi, Y. Murakami, Fundamental Study on Nitrogen Removal from Paddy Drainage Using Clinker Ash, The 2nd International Conference on Environmental and Rural Development, 2011.1.8-9, Phnom Penh in Cambodia

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡澤 宏 (OKAZAWA HIROMU)

東京農業大学・地域環境科学部・准教授

研究者番号：30385504