

## 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6月7日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2012

課題番号：20380179

研究課題名（和文） 地域の有機性資源と鉄バクテリアを用いたリン資源の循環利用システム

研究課題名（英文） Recycling system of phosphorus resources using iron-oxidizing bacteria and woody biomass

研究代表者

武田 育郎（TAKEDA IKUO）

島根大学・生物資源科学部・教授

研究者番号：60227022

研究成果の概要（和文）：自然水域の底質とともに存在する鉄バクテリア集積物は、リン吸着能を持つ鉄化合物を多く含むので、リン資源の循環利用に重要な役割を果たすことができる。しかしながら自然水域の鉄バクテリア集積物は、容易に水流によって流されてしまう事、また、嫌気性の泥を含む底質からの収集が困難である事などから、有効な利用が行われていない。本研究では、鉄バクテリア集積物を収集する担体を水中に浸漬させ、鉄バクテリア集積物をリン酸肥料又はリン吸着材として利用できる形態で効率的に収集する方法の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：The biogenic iron oxides produced by iron oxidizing bacteria in the sediments of natural water bodies contains a large amount of iron-oxidized compounds that can adsorb phosphorus content. Therefore, this accumulation can play a significant role in the recycling of phosphorus resources. However, this sediment of phosphorus-rich accumulation cannot be efficiently utilized because it can be easily flushed by flowing water and because it is difficult to collect the accumulation from the sediments that usually contain anaerobic and malodorous mud. In this study, an effective method has been developed, in which a wood material carrier collecting the iron oxides can directly be used as phosphorus fertilizer and/or a phosphorus adsorption.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：鉄バクテリア，木質バイオマス，資源循環，水質環境，地下水，リン酸肥沃度

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 地下水や浸透水の流入が多い河川，水路，沼沢などの自然水域の底部では，しばしば底質とともに赤褐色，黄褐色又は茶褐色を呈する浮泥状又は膜状の柔らかな塊がみられるが，これらの多くは鉄バクテリアの作用によって集積した鉄バクテリア集積物であ

る。なお，ここでは鉄バクテリア集積物とは，鉄バクテリアが集積した不溶性の第二鉄化合物と，これに混入することもある自然酸化によって生成した不溶性の第二鉄化合物を含む集積物を意味するものとする。

(2) 一方，わが国がその使用量のほぼ全量を輸入に依存しているリンは，今後数十年で

リン鉱石の枯渇が懸念されるため、リン鉱石産出国においては重要な貿易戦略物資となっている。また、リンは窒素や炭素などと異なり、水域と陸域との間でほとんど循環しない。このため、リンを水中から回収し、リン使用の約8割を占める肥料用途に資源化する技術の開発が重要な課題となっている。これに関しては、河川の底部に堆積する鉄バクテリア集積物には、リン吸着能を持つ鉄化合物とそれに吸着したリンが多く存在しているので、鉄バクテリア集積物が、水中からのリンの回収や資源化に重要な役割を果たしうることが報告されている。しかしながら、鉄バクテリアを利用する技術としては、浄水場や鉱山湧水における除鉄やバクテリアリーチングによる銅の浸出などが知られているが、自然水域における鉄バクテリア集積物を、リンと関連づけて利用する事は行われていない。その理由として、鉄バクテリア集積物が浮遊性に富んでいるので、雨天時には拡散して褐色の濁り水となり、多くの場所では忌避されている事、また、鉄バクテリア集積物の堆積する表層数 cm より下部の底質はしばしば悪臭を放つ嫌氣的なヘドロであるため、鉄バクテリア集積物のみを水中から効率的に回収することが困難である事が挙げられる。また、鉄バクテリア集積物は高含水物質であるため、乾燥に時間と手間がかかる事も理由として挙げられる。

## 2. 研究の目的

(1) このようなことから本研究では、自然水域において、鉄バクテリア集積物を収集する担体を水中に浸漬させ、鉄バクテリア集積物をリン酸肥料又はリン吸着材として利用できる形態で効率的に回収する方法を開発し、効率的に進行させる環境条件の定量化をはかった。

(2) また、これまでの試験では、実施規模がきわめて小さく、その結果回収されるリンの物質もわずかであるため、実際の水域における水質改善や汚濁負荷量の削減に対する効果が不明であることから、いくつかの前提条件の下で農地を主体とする面源（ノンポイント汚染源）から流出する汚濁負荷量の削減効果を定量評価した。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究で用いた有機物質を含む担体は、自然水域における浸漬期間中の腐食・分解による水質汚濁の影響が無視できるものが好ましいが、試行錯誤の後、針葉樹の木質材料に着目した。木材は基本的には細胞壁のみで構成されているため、樹種によらず構成要素の99.5%以上が炭素、水素、酸素であり、窒素は0~0.5%、リンをはじめカルシウムやマグネシウムなどの元素の含有量はきわめて

微量とされている。そして、針葉樹の木質組織には、腐朽菌に対する分解抵抗性が大きいリグニンを多く含み、また、中空の細長いパイプ状細胞である仮道管が木質組織全体の約97%を占めるため、細かく破碎すると大きな比表面積が期待できるという利点がある。このようなことから、本研究では、ヒノキ間伐材の心材を自然乾燥の後、0.2~2mmに破碎して作製した木質担体を用いた。なお、心材を用いた理由は、防食物質であるフラボノイドを多く含むことにある。

(2) 木質担体は、袋状の不織布に入れて封をし、浸漬試験を行った。すなわち、鉄バクテリアの堆積が年間を通じて観察され、底部が赤褐色になった島根県東部の水田地域のA川において浸漬させ、一定期間の経過後、回収した。そして、担体に担持された鉄を、酸可溶性の鉄としてフェナントロリン法で定量し、また、リンを植物に利用可能な画分としてBray No2法で定量した。なお、木質担体を腐食させる腐朽菌の活動には空気が必要であるので、木質担体が常に水中に存在するように浸漬させた。また、鉄バクテリアの中性付近での生育条件は酸化還元電位=0~500mV程度であるので、担体を入れた容器が底質中に埋没しないようにした。

(3) 木質担体に吸着したリンが植物に吸収可能かどうかを確かめるため、結果が早期に判別できるものとして、コマツナの栽培試験を行った。すなわち、回収した後乾燥させた木質担体を、縦2cm、横2cm、深さ2cmの容器に充填し、コマツナの種子を蒔いて成長量を測定した。試験では、浸漬前の木質担体のみを充填したもの、浸漬の後回収した木質担体と浸漬前の木質担体を1:1で混合して充填したもの、浸漬の後回収した木質担体のみを充填したものの3種類を用意し、コマツナの地上部と地下部の長さを計測し、比較した。そして、浸漬前の木質担体には窒素（水溶性アンモニアにより定量）、リンが検出されなかったため、浸漬前の木質担体のみを充填した場合のコマツナの成長量は、養分転換期以前に利用される種子に含まれる貯蔵養分および水と光合成に由来するものであり、これとの差が、回収した木質担体の肥料効果の発現であると考えた。なお、試験期間は一部の容器でコマツナの根が充満したため、30日である。また、試験は室温で行い、日射量の制御などは行わなかった。

(4) 木質担体を浸漬させた河川のリン濃度は必ずしも高くなく、また、回収後の担体には十分なリン吸着能があることが予想されたため、高リン酸溶液を用いて吸着試験を行った。自然水域から回収の後、乾燥させた木質担体0.1gを、リン酸濃度=2mg/Lの溶液50mLに添加し、実験室において常温で静置させ、溶液のリン濃度の推移を測定した。また、

対照サンプルとして、リン酸溶液に浸漬前の担体を添加したものとリン酸溶液のみのもを用いし、リン濃度の推移を測定した。

(5) 酸化鉄化合物は一般にヒ素などの重金属を吸着する性質があるため、自然水域から回収した木質担体について、構成元素含有量の定量分析をエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SHIMADZU・EDX-720) を用いて行った。ここでは、サンプルを、ポリプロピレンフィルムを張った容器に充填し、管電圧 50kV、管電流 1mA にして真空条件下において測定した。

#### 4. 研究成果

(1) 自然水域から回収した不織布の中には、黄白色の木質担体の茶褐色への変色が確認され、また、顕微鏡による観察の結果、赤褐色の鉄バクテリア集積物が木質担体に担持していることを確認した。また、その形状から *Leptothrix ochracea* および *Siderocapusa* sp. と考えられる鉄バクテリアを確認した (図 1)。

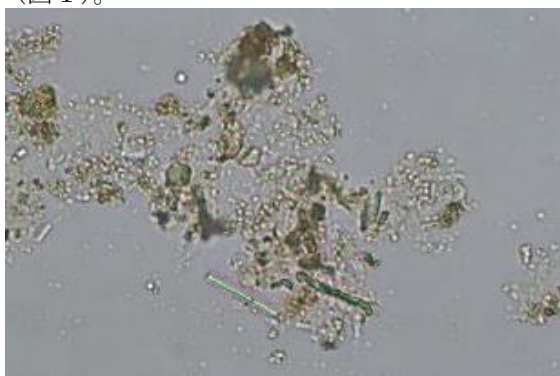


図 1 *Siderocapusa* sp.

(2) 木質担体の河川での浸漬期間と木質担体に担持した鉄の関係 (図 2) についてみると、浸漬期間が 10 日で 8mg/g 程度、20 日で 12mg/g 程度、30 日で 14mg/g 程度の鉄の担持が確認され、鉄の担持速度は浸漬期間が 20 日以降はやや低下した。ここで浸漬期間が 0 日のプロットは浸漬前の木質担体を意味しており、鉄は検出されなかった。また、木質担体の河川での浸漬期間と木質担体に吸着したリンの関係 (図 3) では、浸漬期間が 10 日で 0.08mg/g 程度、20 日で 0.11mg/g 程度、30 日で 0.13mg/g 程度のリンの吸着が確認された。ここでも浸漬期間が 0 日のプロットは同様に浸漬前の木質担体を意味しており、リンは検出されなかった。ここで、農地土壌のリン酸肥沃度の指標である Bray No2 リン酸の通常の見方 (mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g) によれば、浸漬期間 20 日のリン吸着量は約 25mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g となった。これを既往の研究と比較すると、寒地水田では 25mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g が通常の見方に必要な Bray No2 リン酸であり、

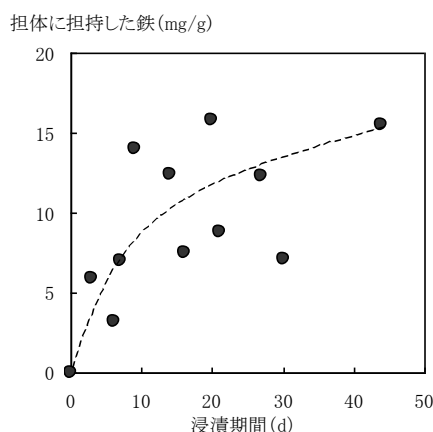


図 2 浸漬期間と鉄担持量

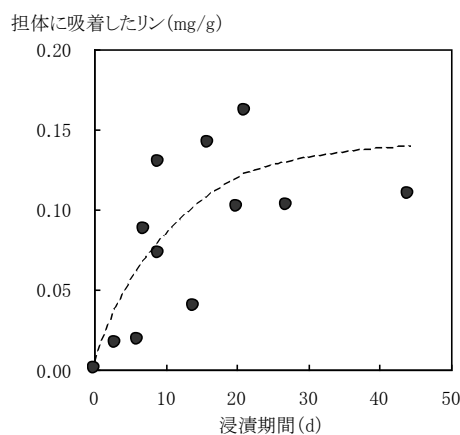


図 3 浸漬期間とリン吸着量

また、暖地水田では 20 mgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g 以上が「高リン酸区」に分類されることから、回収した木質担体はリン酸肥沃度に十分富んでいると言えた。

(3) コマツナ発芽試験については、地上部の長さの平均値は、浸漬前担体=1.58cm、浸漬担体 50%=1.78cm、浸漬担体 100%=1.82cm であり、浸漬担体が多いものほど地上部の長さは長くなった。ただし、統計的な有意差は確認できなかった。一方地下部の長さでは、浸漬前担体=1.19cm、浸漬担体 50%=2.38cm、浸漬担体 100%=3.63cm であり、浸漬担体が多いものほど地下部の長さは長くなった。ここで、浸漬前担体と浸漬担体 100%の間では 1%水準の統計的な有意差が認められた。これらのことから、回収した木質担体は、リン酸肥料として土壌のリン酸肥沃度改善のために利用可能であると考えられた。

(4) リン吸着試験における溶液のリン濃度の推移では、担体 1 (担体に担持した鉄量 = 15.5mg/g、担体に吸着したリン量 = 0.110mg/g) および担体 2 (担体に担持した鉄量 = 12.3mg/g、担体に吸着したリン量 = 0.040mg/g) において、19 日後にはリン濃度は半減したが、対照サンプル (リン酸溶液に

浸漬前の担体を添加したもの、リン酸溶液のみのもの)では、リン濃度はほぼ一定であった。したがって、回収した木質担体は、リン吸着能を持つと考えられるが、その十分な発現には20日程度が必要であった。ただし、これは静置条件における吸着特性であるが、攪拌条件においては、これよりも早く、約48時間後に濃度が1/10程度になることがわかった(図4)。

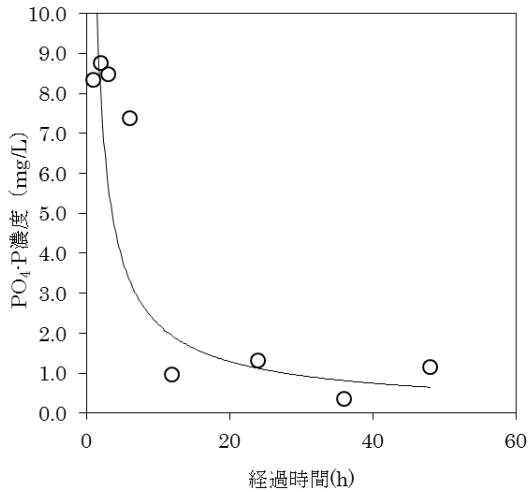


図4 吸着実験の結果

(5) 木質担体と鉄バクテリアによるリン回収の面源汚濁の流出削減については、当該地区の化学肥料の施用と同等の労力が投入可能であるとする前提条件で評価した。その結果、本方法による年間のリン負荷削減量は0.21kg/haと推定され、これは湖沼水質保全特別措置法で指定された湖沼に係る水質保全計画に用いられている水田のリンの原単位(1.13kg/ha)の約19%に相当していた。なお、ここで想定した木質担体にかかる実際の労力については、週に1回14.4kgの木質担体を浸漬させ、浸漬期間が4週間になったものから順に回収することとし、この量は通常の肥料袋(30kg)の約半分であり、木質担体の浸漬と回収に係る労力としては、無理のない現実的なものであると考えられた。

(6) 肥料や農地土壌で問題となる重金属(ヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム、鉛、亜鉛)の含有量については、ほとんどのサンプルで検出されなかったが(一例として図5)、一部のサンプルでは鉛(55サンプル中2サンプル)と亜鉛(55サンプル中1サンプル)の検出があった。しかし、検出された最高値は、鉛5.3mg/kg、亜鉛4.0mg/kgであり、それぞれの規制値100mg/kg(肥料取締法)、120mg/kg(農用地における土壌中の重金属の蓄積防止に係る管理基準)と比較すると、きわめてわずかであった。これは、木質担体を浸漬させた水路が農村地域の水田排水路で、近隣に工場や事業場がなかったこ

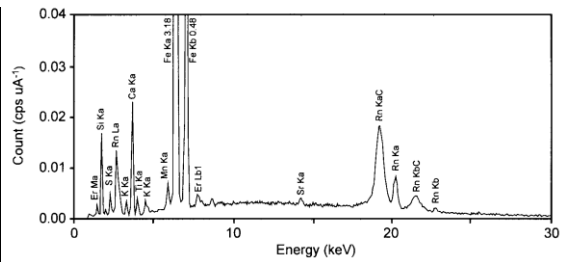


図5 浸漬担体の蛍光X線分析結果の一例

とが理由として考えられた。

(7) リンの資源循環について考えると、陸域のリンは水域に移行するとその逆の経路がほとんどないため、リンは極めて循環に乏しい元素であるとされている。これに対して本法では、水中のPO<sub>4</sub>-P濃度の平均は0.039mg/Lであり、回収された木質担体の可給態リンの平均は0.28g/kgであるので、これらをppmに換算すると、前者は0.039ppm、後者は280ppmであるので、約7,200倍のリン濃縮が行われたことがわかった。そして回収した木質担体は、そのままの形態で農地に散布できるので、本方法は、使用地点の近くにおいて、リンの乱雑さを減少させる移行過程を与えるものであることがわかった。

(8) 木質担体の改良・改善については、木材の心材部を熱処理することによる木材水抽出液のpHの変化に着目し、飽水状態の木材を120℃以上の温度で熱処理することで、pHが減少することが明らかとなった。また、表面に溝加工を施し、コントロール材と吸放湿能を比較することにより、経時的な吸放湿量の変動が重要な因子となる事や、人工乾燥処理を施した場合、心材部のL値が乾燥処理温度の上昇とともに上昇することなどがわかった。さらに、本システムの浸漬条件の設定条件を規定するための水文条件を勘案するための方策として、降水現象を確率的に見た場合の確率論的な変動を考察した。その結果、日降水量、2日降水量、日流量の年最大値の確率量は、近年は増加傾向にあることが推定されたため、数十年以上に一度の降水や洪水イベント時に流域から河川へ流入するリンフラックスは、経年的に増加している可能性が示唆された。

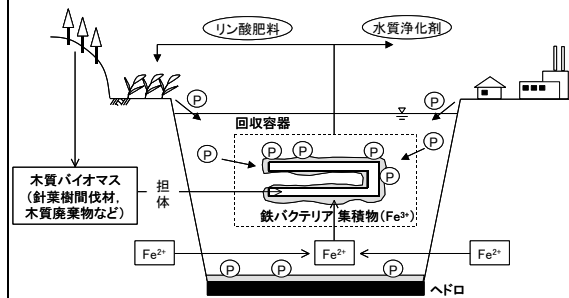


図6 鉄バクテリアと木質担体を用いたリン回収システム

(9) 本方法の今後の可能性については、以下のように考察した(図6)。鉄は土壌を構成する金属の中で3番目に多い元素であり、鉄バクテリアも生育に好適な条件(弱酸性でわずかな酸素欠乏)が整えば世界中で観察される、ありふれた微生物である。したがって本方法によるリンの回収は、もともと鉄バクテリアが多く生息する水域に限定されるものではなく、多くの場所での適用が可能であると考えられる。実際には、水路や河川よりも、こうした水を浅い遊水地のような、ある一定の面積が確保できる場所に導くことができれば、より効率的なリンの回収につながると考えられる。さらに鉄は生物にとって必須の元素であり、例えば水稻栽培では、土壌中の遊離酸化鉄の含有量が多いほど収量も増加することや、鉄分の多い海域はしばしば良好な漁場となることなどから、木質担体が収集した酸化鉄の効用についても検討する必要がある。

#### 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 28 件)

- ① Somura, H., Takeda, I., Arnold, J.G. Mori, Y., Jeong, J., Kannan, N. and Hoffman, D. (2012) Impact of suspended sediment and nutrient loading from land uses against water quality in the Hii River basin, Japan, *Journal of Hydrology*, 査読有, 450-451, 25-35 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.05.032>)
- ② 佐藤裕和, 武田育郎, 宗村広昭 (2012) 斐伊川流域における確率水文量の経年変化, *土木学会論文集B1 (水工学)*, 査読有, 68(4), 1387-1392
- ③ 武田育郎, 宗村広昭, 佐藤裕和 (2011) 鉄バクテリアと木質バイオマスによる面源のリン負荷削減と循環利用, *用水と廃水*, 査読有, 53(12), 961-967
- ④ 牛山佳祐, 西野吉彦, 服部芳明 (2011) 表面溝加工によるスギ板材の吸放湿性の改善, *森林バイオマス利用学会誌*, 査読有, 6(1), 3-8
- ⑤ Takeda, I., Somura, H. and Mori, Y. (2010) Recovery of phosphorus from natural water bodies using iron-oxidizing bacteria and woody biomass. *Ecological Engineering*, 査読有, 36(8), 1064-1069 (doi:10.1016/j.ecoleng.2010.04.01)
- ⑥ 森澤太平, 森也寸志, 井出淳一郎, 宗村広昭, 武田育郎, 井上光弘 (2010) 降雨強度と雨水の水質が土壌浸透流出水の水質へ及ぼす影響, *土壌の物理性*, 査読有, 114, 3-10
- ⑦ Takeda, I., Fukushima, A. and Somura, H. (2009) Long-term trends in water quality in an under-populated watershed and influence of precipitation. *Journal of Water and Environment Technology*, 査読有, 7, 293-306
- ⑧ 武田育郎・福島 晟・宗村広昭 (2009) 間伐遅れの針葉樹人工林における水文流出の特徴とその長期変動, *農業農村工学会論文集*, 査読有, 263, 41-48
- ⑨ 戸田政仁, 武田育郎, 宗村広昭, 井手淳一郎 (2009) 間伐遅れの針葉樹人工林における水文特性とタンクモデル定数との関係, *応用水文*, 査読有, 21:1-9
- ⑩ Somura, H., Takeda, I., and Mori Y. (2009) Influence of puddling procedures on the quality of rice paddy drainage water, *Agricultural Water Management*, 査読有, 96, 1052-1058
- ⑪ Somura, H., Arnold, J., Hoffman, D., Takeda, I., Mori, Y. and Luzio, M. D. (2009) Impact of climate change on the Hii River basin and salinity in Lake Shinji: a case study using the SWAT model and a regression curve, *Hydrological Processes*, 査読有, 23, 1887-1900
- ⑫ Somura, H., Takeda, I., Mori, Y. (2009) Sensitivity analyses of hydrologic and suspended sediment discharge in the Abashiri River basin, Hokkaido region, Japan. *International Agricultural Engineering Journal*, 査読有, 18, 27-39.
- ⑬ 上原章史, 米山洋久, 服部芳明, 西野吉彦 (2009) スギ中目丸太内のヤング係数の分布, *森林バイオマス利用学会誌*, 査読有, 4(2), 55-60
- ⑭ 森也寸志, 宗村広昭, 武田育郎 (2008) 土壌浸透水採取による山林斜面における面源負荷の形成過程の解明, *環境技術*, 査読無, 37(11), 1-6
- ⑮ 武田育郎 (2008) 木質バイオマスと鉄バクテリアを用いた自然水域におけるリンの再資源化の試み, *農業農村工学会資源循環研究部会論文集*, 査読有, 4, 119-130
- ⑯ 武田育郎, 宗村広昭 (2008) 間伐材と鉄バクテリアを用いた自然水域からのリンの回収とその農業利用, *環境技術*, 査読有, 37(5), 347-351.
- ⑰ Ohta, H., Maruyama, M., Tanabe, Y.,

Hara, T., Nishino, Y., Tsujino, Y., Morita, E., Kobayashi, S. and Shido, O. (2008) Effects of redecoration of a hospital isolation room with natural materials on stress levels of denizens in cold season, International Journal of Biometeorology, 査読有, 52(2), 331-340

[学会発表] (計 48 件)

- ① 榎原さゆり, 武田育郎, 宗村広昭, 佐藤裕和, 鉄バクテリアのリン回収に及ぼす酢酸の影響と攪拌条件での吸着速度, 農業農村工学会大会講演会, 2012 年 9 月 19 日, 北海道大学 (札幌市)
- ② 山根達弘, 武田育郎, 宗村広昭, 佐藤裕和, 木質バイオマスと鉄バクテリアによるリン負荷削減と高波動炭の役割, 農業農村工学会大会講演会, 2011 年 9 月 8 日, 九州大学 (福岡市)
- ③ 牛山佳祐, 西野吉彦, 服部芳明, 表面溝加工によるスギ板材の吸放湿性の改善, 日本木材学会九州支部大会, 2011 年 8 月 27 日, 鹿児島大学 (鹿児島市)
- ④ 武田育郎, 鉄バクテリアによる自然水域からのリンの回収, 「リン」の濃縮と回収に関するバイオとケミカルのコラボレーション, 2011 年 7 月 2 日, 早稲田大学 (東京都)
- ⑤ 武田育郎, 宗村広昭, 鉄バクテリアと木質担体によるリン負荷削減と回収リンの農業利用, 日本水環境学会年会, 2011 年 3 月 17 日, 北海道大学 (札幌市)
- ⑥ 森澤太平・森也寸志・井手淳一郎・宗村広昭・武田育郎・井上光弘, 降雨条件が土壤浸透水質へ及ぼす影響, 土壤物理学大会, 2009 年 10 月 23 日, 日本大学 (東京都)
- ⑦ 武田育郎, 高田竜ノ介, 宗村広昭, 木質バイオマスと鉄バクテリアを用いた水域からのリン資源の回収 (2) 鉄バクテリア集積物の化学組成とリン吸着特性, 農業農村工学会大会講演会, 2009 年 8 月 6 日, 筑波大学 (つくば市)
- ⑧ 高田竜ノ介, 武田育郎, 宗村広昭, 木質バイオマスと鉄バクテリアを用いた水域からのリン資源の回収 (1) 水田流域における鉄の収支とリンの回収量, 農業農村工学会大会講演会, 2009 年 8 月 5 日, 筑波大学 (つくば市)

[図書] (計 3 件)

- ① Takeda, I. (2012) Phosphorus purification in a paddy field watershed and a new method for

phosphorus recovery from natural water bodies (In Justin A. Daniels ed., Paddy Fields and Soils: Advances in Environmental Research. Volume 7), pp. 145-171, Nova Science Publishers, New York., ISBN=978-1617287749

- ② Takeda, I. (2011) Recycling of phosphorus resources in agricultural areas using woody biomass and biogenic iron oxides (In Darko Matovic ed., Biomass - Detection, Production and Usage), pp. 425-440, InTech Publisher, Vienna, ISBN=978-9533074924
- ③ 武田育郎 (2010) よくわかる水環境と水質, オーム社, 東京, 244p. ISBN=978-4274209062

[その他]

ホームページ等

<http://zoukou.life.shimane-u.ac.jp/~takeda/IOB.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 育郎 (TAKEDA IKUO)  
島根大学・生物資源科学部・教授  
研究者番号: 60227022

### (2) 研究分担者

西野 吉彦 (NISHINO YOSHIHIKO)  
鹿児島大学・農学部・教授  
研究者番号: 50218179  
深田 耕太郎 (FUKADA KOUTARO)  
島根大学・生物資源科学部・助教  
研究者番号: 40633178 (H24 追加)  
佐藤 裕和 (SATO HIROKAZU)  
島根大学・生物資源科学部・助教  
研究者番号: 90609364 (H23 追加) (H24 削除)  
宗村 広昭 (SOMURA Hiroaki)  
島根大学・生物資源科学部・准教授  
研究者番号: 90403443 (H22 研究分担者削除)  
森 也寸志 (MORI Yasushi)  
岡山大学・環境理工学部・准教授  
研究者番号: 80252899 (H23 削除)