

# もみ殻を原料とした選択的リン回収材の開発と風土に根ざした利活用

秋田県健康環境センター 環境保全部環境保全班

成田 修司

## 1. はじめに

本県において富栄養化が問題（図1）となっている八郎湖では、その北側に位置する堤防沿いの干拓地（以降、リン湧出地帯：図2）からPO4-Pで約2 mg/Lのリンを含む地下水が湧出し、同湖への負荷量は約30トン/年とも見積もられ、大きな負荷を与えていることが、片野らによって報告された<sup>1)</sup>。さらに、その地下水の特徴は、大部分が生体の利用しやすい形態であるリン酸イオンであることも報告されている。つまり、夏場に八郎湖で発生するアオコ等の栄養源の可能性が考えられる。秋田県健康環境センターでは、同湖の富栄養化（図1）対策として、このリンを除去・回収するための技術開発を行った。そこで着目した素材は、「もみ殻」である（図3）。「もみ殻」は使い道がなくなると焼却処分される、いわゆる稲藁・粃殻焼きが大气汚染の原因として条例でも規制され、長年の懸案事項である（図4）。この焼却時に発生する物質の中にぜんそく等のアレルギーを引き起こすホルムアルデヒドや針状物質などが含まれていることが、近年の研究で明らかとなった<sup>2-3)</sup>（図5）。これらの報告を受け、地域住民の健康を守る上でもみ殻・稲藁を適正処理する必要性が高まっている。当センターでは、「もみ殻」を適正処理する過程でリンを除去・回収するという付加価値をつけ、水質浄化という新たな活用法を提案する。また、リンを除去・回収した後の「もみ殻」は農業への活用も視野に入れている。つまり、世界的に枯渇が危惧されているリン資源について、県内に内在するリンを有効に利用しようという試みも含まれている。

本研究会では、湧出するリンを除去・回収する水質浄化材（以降：リン回収材）の開発を通して、地域循環型の素材がもたらす富栄



図1



図2



図3

養化対策や肥料としての利活用などといった体系的な技術について紹介する(図6)。また、当センターで開発したリン回収材が他県で利用される状況についても報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 籾殻とカルシウムの複合化によるリン回収材の合成(図7)

籾殻にリン回収能を付与するために、本研究ではリンと親和性が高く環境中に豊富に存在しているカルシウムとの複合化を試みた。籾殻とカルシウムを複合化させるために、以下の2つの方法を用い、検討を行った。一つめは、所定量の水酸化カルシウムをイオン交換水に分散し、得られた懸濁液に籾殻を含浸する方法である。籾殻と水酸化カルシウムを所定の重量比になるように計量した後、イオン交換水が数十 ml 入ったビーカーに、計量済みの水酸化カルシウムを入れ攪拌した。得られた水酸化カルシウムの懸濁液を、乳鉢中で籾殻に乳棒で圧力をかけながら混合することによって、籾殻内部に懸濁液を所定時間しみこませた。このとき、籾殻を粉砕しないように注意し、所定時間含浸した。二つめは、籾殻と水酸化カルシウムを所定の重量比になるように計量した後、量り取った水酸化カルシウムをイオン交換水 30 ml の入ったビーカーに入れ攪拌する。この懸濁液に酸を添加し、溶液が透明になるように調整した。この時の pH は 2~4 である。この溶液に水酸化ナトリウムを添加し、pH を 6~7 に調整した。このようにして得られたカルシウム溶液を、乳鉢中で籾殻に乳棒で圧力をかけながら混合し(籾殻を粉砕しないように注意する)、溶液を籾殻内部に約 1~3 時間含浸させた。上記の2つの方法により得られたカルシウム含浸試料をフタ付きのるつぼに入れ、所定の温度で 60 分間加熱した後、室温まで冷却して得られた回収材を前者は、ME Ca(OH)<sub>2</sub>/籾殻の重量比[炭化温度](表記例 ME1/10[650])、後者は MN Ca(OH)<sub>2</sub>/籾殻の重量比[炭化温度]と表記する(表記例 MN1/10[650])(図8)。なお、比較のためにカルシウムを担持してい

ない試料についても検討を行った。



図4



図5

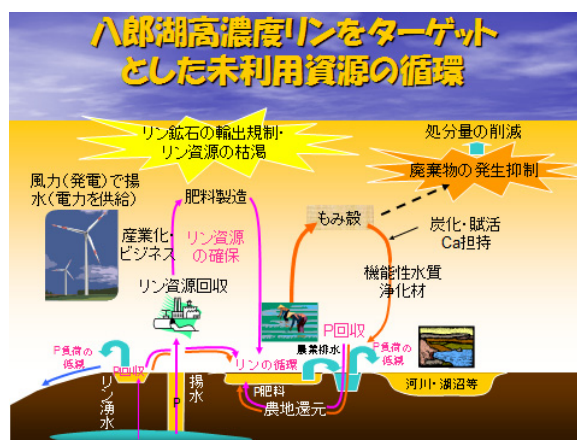


図6

## 2.2 リン回収実験

リン回収実験は、 $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 50 \text{ mg/l}$  のリン酸二水素カリウム（関東化学株式会社製，試薬特級）溶液 500 ml に合成した回収材を 0.5 g 投入し，回分式で行った。所定時間後にサンプリングをおこない，得られた試料溶液中のリン酸イオン濃度を，モリブデン青吸光光度法により，分光光度計（HITACHI U-2000）を用いて定量した。

## 2.3 リン酸イオンの選択的回収

塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオンが共存している溶液から，合成した回収材を用いてリン酸イオンの選択的回収挙動を調べた。その方法を以下に示す。

リン酸二水素カリウム(関東化学株式会社製，試薬特級)，塩化ナトリウム(ナカライテスク株式会社製，試薬特級)，硝酸ナトリウム(ナカライテスク株式会社製，試薬特級)，硫酸ナトリウム(無水)(和光純薬工業株式会社製，試薬特級)を所定量秤量し，ミリ Q 水に溶解させた後，それぞれのアニオン濃度が 50 mg/l の濃度になるように調整した。この共存アニオン溶液 500 ml に，合成した回収材 0.5 g を投入し，マグネティックスターラーを用いて攪拌した。所定時間ごとに溶液を 1 ml 採取し，ミリ Q 水で 10 倍希釈することにより，全量を 10 ml とした。得られた分析試料をイオンクロマトグラフィー(日本ダイオネクス株式会社製，イオンクロマトグラフ DX-120)及び分光光度計を用い定量した。

## 2.4 リン回収後の回収材中のリン溶出実験

本研究で製造した回収材がリンを回収した後，肥料としての利用可能性を調べるために，クエン酸可溶性リン酸(ク溶性リン)を定量した。

ク溶性試験を行った回収材は，300 mg/l のリン酸イオン溶液 3L から，本研究で製造した MN1/10[650]を 3 g を投入し，70 時間リン回収試験を行ったものをろ過，風乾したものを使用した。溶出試験及び溶出したリンの定量は，第二改訂 詳解肥料分析法(越野 正義



図7  
特許第 4840846 号  
「リン回収材及びその製造方法並びにリン回収材を用いた肥料」の一部

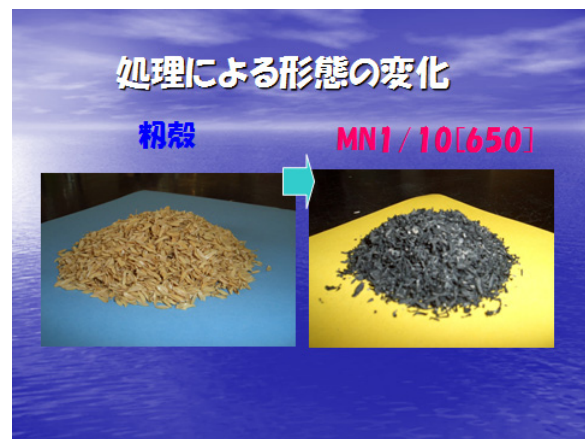


図8

編著，株式会社養賢堂)ク溶性リンの溶出方法に従い溶出をおこない，溶出した試料のリン酸イオン濃度を上記 2.2 のリン酸イオンの測定方法に従い，分光光度計を用いて定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 合成した回収材のリン回収挙動

未処理の籾殻及び 650°C で 60 分間炭化処理を行った試料(以降 MC[650]と記載する。)を用い，リン回収試験を行った結果を図 9 に示す。リン酸イオンはどちらの試料を用いても回収することはできなかった。これらの試料の比表面積は，籾殻では 2.3 m<sup>2</sup>/g であったものが，炭化処理した試料 MC[650]では約 100

倍の 211 m<sup>2</sup>/g に増加していた。しかしながら、この比表面積の増加がリン回収の能力に直接結び付くものではなかった。

ME1/10[650]と MN1/10[650]を用いた、リン回収試験結果を図 10 に示す。それぞれの回収材が時間経過に伴ってリンを回収し、回収時間 2 時間までは、ほぼ同様の回収挙動を示していた。ME1/10[650]は回収時間 3~6 時間においても、ほぼ直線的にリン酸イオン濃度が減少しているのに対し、MN1/10[650]では緩やかな減少曲線を描いていた。ME1/10[650]は 6 時間で吸着飽和に達したと考えられたが、22 時間後のリン酸イオン濃度は上昇していた。つまり、一度回収されたリンが脱着したと理解できる。一方、MN1/10[650]では、6 時間以降もリンを回収し続け、約 24 時間後には、初濃度の 70~80%回収していた。また、そのときの回収量は、ME1/10[650]と比較して約 2 倍であった。さらに、ME1/10[650]でみられたリンの脱着も MN1/10[650]の場合にはみられず、回収安定性も向上していた。

### 3.3 リン酸イオンの選択的回収挙動

リン酸イオン及び種々の共存アニオン(濃度: 約 50 mg/l)を含む溶液中の、MN1/10[650]を用いたリン酸イオンの選択的回収試験の結果を図 11 に示す。共存アニオンである Cl<sup>-</sup>が約 5 mg/l 増加していたが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>については、回収前後における濃度変化がほとんどなかった。一方、リン酸イオンについては、回収時間 24 時間で、初期濃度の約 85 %を回収していたことから、リン酸イオンのみを選択的に回収可能であることが理解できる。

### 3.4 リン回収後の回収材中のリン溶出試験結果

MN1/10[650]を用いたリン回収試験及びリン溶出試験の結果図 12 に示す。MN1/10[650]は回収材投入から 70 時間で、回収材 1g 当たり 75 mg のリン酸イオンを回収していた。この試料 1g をクエン酸溶液 250 ml で溶出したところ、回収したリン酸イオンを全量溶出していたことから、本研究で製造した回収材のリン回収後における

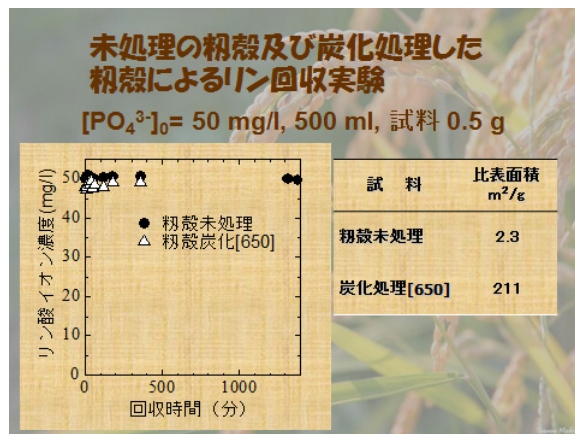


図 9

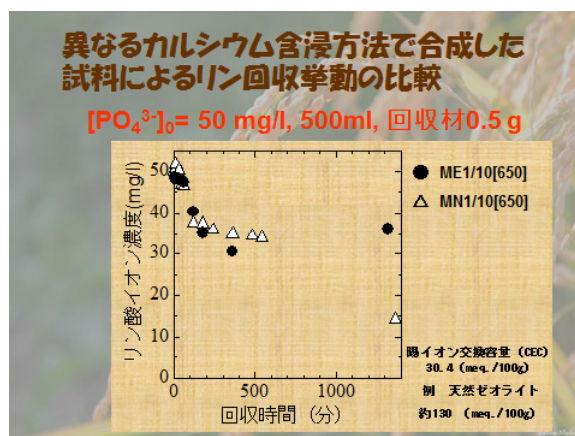


図 10

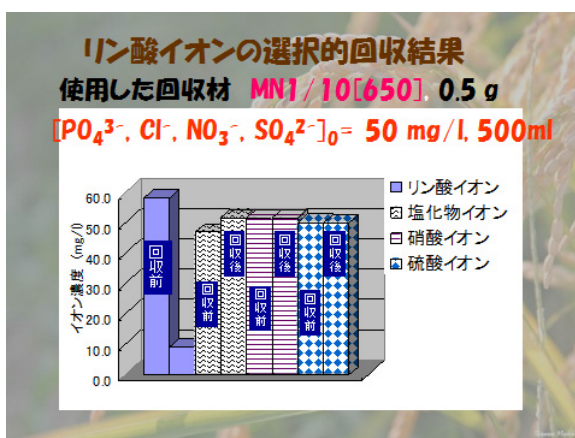


図 11

リン酸肥料としての可能性も確認することができた。

### 3.5 フィールド試験結果

当センターでは、次に示す2つのフィールド試験を行った。一つは過去の調査研究で特定している<sup>1)</sup>、前述のリン湧出地帯において、リン地下水が染み出す水路から湧出するリンを除去・回収するための試験を行った結果を3.5.1に示す。もう一つは、リンを吸着した後のもみ殻をブロッコリー栽培に用いて、市販の化学肥料と比較した肥効試験結果について3.5.2示す。



図12

#### 3.5.1 リン湧出水中のリン除去・回収試験

試験は、同水路で実施する予定であったが、秋田県内で絶滅したと考えられていた「イトクズモ」の生息が確認されたことから、その生息環境を保護するため、図13に示したリン除去・回収装置を設置し、同水路の水を引き込むことにより実施した。

図13の回収装置に前述したリン回収材MN1/10[650]を400L充填し、同水路の水を1～10 L/minの速度で導入し、試験を行った。その結果を図14に示す。リン湧出水のリン濃度はPO<sub>4</sub>-P mg/Lで約1.8 mg/Lであるが、浄化後の濃度は約0.5 mg/Lと約1/4の濃度に減少した。また、水質汚濁の指標であるCOD（化学的酸素要求量）についても同時に調査したところ、湧出水では約5 mg/Lであったが、4 mg/L程度まで減少していたことから、20%ほどの除去が確認された。つまり、この回収装置はリンの除去・回収のみの削減を狙ったものであったが、副次的な効果としてCODも削減できることが明らかとなった。



図13

#### 3.5.2 リン吸着もみ殻の肥効試験

リン吸着後のもみ殻炭を用いた、ブロッコリー栽培における肥効試験は次のように行った。

土壌は花崗岩が風化したマサ土とピートモス、バーキュライトを8:1:1の比で混合したものを用いた。比較に用いた化成肥料は、窒素、リン、カリが各8%含有している8-8-8を使用した。栽培はワグネルポット1/2000(15L)を使用し、化成肥料8-8-8を7.5 g/pot施肥した。リン吸着後の

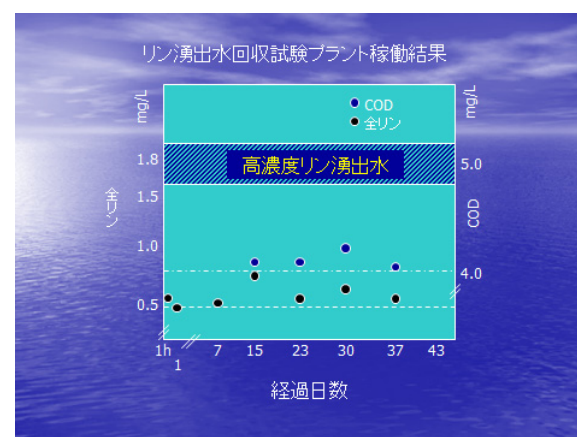


図14

もみ殻を用いた試験条件は、次の通りである。リン吸着後のもみ殻 1g あたり、リンが 20 mg 含まれるものを 30g (P 施肥量 0.6g), 硫安 2.1g (窒素 21%), 塩化カリウム 1.0g (カリウム 60%) を上記土壌に混合した。このような条件で栽培した結果を図 15 に示す。この結果は栽培開始 2 週間後のものである。図 15 に見られるように、葉の大きさに著しい違いが見られ、化成肥料と比べ、リン吸着後のもみ殻を施肥したものの生育が良いことがわかった。さらに、化成肥料を用いて栽培したものは、初期の葉が紫色に変化していることが明らかとなった。これは、栄養素の欠乏によるものと考えられる。



図 15

### 3.6 本県で開発した技術の活用事例

上記のように、もみ殻を原料とし、リンを除去回収する素材を活用しようという試みが、長崎県で始まっている。長崎県では、2008 年に「第 2 期諫早湾干拓調整池水辺環境の保全と創造のための行動計画」を策定し、現在、その計画に基づいて、各種施策を実施している。しかしながら、同調整池の水質は水質保全目標である COD:5 mg/L, T-N:1 mg/L, T-P:0.1 mg/L を超過し、その水質動向の把握とさらなる水質保全に向けた取り組み、並びに自然干陸地等の利活用の推進が重要な課題となっている。2008 年からは諫早湾干拓事業でつくられた干拓地での営農が始まり、中央干拓地 (556ha) の排水が集まる遊水池の排水が調整池へ大きな負担をかけている結果が示されている。現在、遊水池では九州農政局が使用済みの浄水発生土を用いて、リンの吸着試験を実施している。しかしながら、リン吸着後の浄水場発生土は、再利用の方法が確立されなければ、産業廃棄物として処理しなければならない。この課題に対し、当センターで開発した「もみ殻を原料としたリン回収材」に白羽の矢がたった。上述したように、当センターで開発したリン回収材はリンを除去・回収した後に農業への利用が考えられ、循環利用としての可能性を有している。図 16 は九州農政局及び長崎県の職員が、現在、当センターで実施しているリン除去回収装置を視察した時に秋田魁新聞から取材を受けた記事である。



図 16

現在、長崎県では実験室レベルでの試験を重ね、実際の排水に対しても有効である旨の報告を受けている。平成 24 年 3 月末には実証試験用の水路が完成し、秋田県の業者が製造した「もみ殻を原料としたリン回収材」が同水路に充填され、4 月から試験が始まる予定である。

#### 参考文献

- 1) 片野ら, 秋田県環境技術センター年報, 18, 104-109, 1990.
- 2) Katsumi Trigo et al. Pediatrics International, 42, 143-150, 2000.
- 3) Hiroyuki Kayaba et al, Tohoku J. Exp. Med., 204, 27-36, 2004.