

多摩川流域中の窒素・リンの定点分析と植物肥料としての  
有効利用技術の開発

2022年

渡邊 雄二郎

## 目次

1. 目的	1
2. 多摩川水の分析	2
2.1 採水地点	2
2.2 多摩川水の分析方法	4
2.3 結果及び考察	4
3. 多摩川中の窒素とりんの回収	11
3.1 回収材: 天然ゼオライトについて	11
3.2 回収材: 層状複水酸化物について	12
3.3 アンモニウムイオン、りん酸イオン及び硝酸イオンの回収実験	13
3.4 結果及び考察	13
4. 天然ゼオライト/層状複水酸化物培地を用いた植物生育	17
4.1 実験方法	17
4.2 結果及び考察	18
5. まとめ	21
6. 参考文献	22

## 1. 目的

閉鎖性水域である湖沼等の富栄養化は栄養塩類の窒素とりんが原因で、現在それらの環境基準値達成率は 50%程度と、いまだに低い水準で推移している。窒素とりんは主に生活排水や肥料過剰施肥などにより河川中に流入し、閉鎖性水域に蓄積し富栄養化を引き起こす。そのため、河川中での窒素・りんの挙動を把握すると共に、回収して有効利用する技術が求められる。また開放系である河川は、閉鎖性水域と比較して滞留時間が短く、流量や流速の変動が大きいいため、的確に原因を把握するためには継続的な分析調査が必要とされる。

既往の研究（木村 園子ドロテア 2007 東急財団研究助成成果報告<sup>1)</sup>）において、多摩川流域の窒素濃度は、下流に行くに従い増加することを明らかにしている(2003 年度データ)。また多摩川流域の土地利用が河川水中の硝酸態窒素濃度( $\text{NO}_3\text{-N}$ )に及ぼす影響を調べ、 $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は宅地面積の割合が多いと高く、森林や水田の割合が多いと低くなることを明らかにしている。

この研究を踏まえて、2020 年度時点での多摩川流域での窒素濃度 ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) を明らかにすると共に、りん濃度も明らかにし、環境基準値と比較検討する研究は、多摩川水の汚染状況を把握する上で重要である。また自然浄化（森林や水田での窒素除去）を人工的に模擬して窒素・りんを効率除去し、植物に利用する研究は窒素・りん循環の観点からも興味深い。

著者らはこれまでにラムサール条約登録湿地である石川県加賀市片野鴨池の環境保全を目的に、窒素・りんの定点観測を 2015 年度まで 10 年間継続して実施し、それらの挙動を明らかにしてきた。また、窒素・りんの有効利用技術として、窒素(アンモニウムイオン)を回収可能なゼオライトと晶析脱りん法でりんの回収に用いられている水酸アパタイトを組み合わせた植物培地を作製し、土を使用しない水供給のみでの葉物野菜の栽培に成功している<sup>2-4)</sup>。

本研究では多摩川の窒素・りんの全流域定点調査を行い、環境基準値より高い地点と窒素・りんの化学形態を的確に把握し、汚染原因を究明すると共に、窒素・りんの高い地点の多摩川水を用いた各種吸着材（ゼオライト、層状複水酸化物）による回収試験及び、ゼオライト複合体培地を用いた葉物野菜の栽培を行い、植物生育状況と窒素とりんの除去能を評価した。

## 2 多摩川水の分析

### 2.1 採水地点

採水地点を図1及び図2に、写真を図3に示す。採水地点は過去の調査結果を踏まえて、多摩川上流から下流までの8地点(1:河辺下グラウンド,2:明神下公園,3:河川敷公園,4:是政橋,5:多摩川緑地公園,6:五本松公園,7:バーベキュー広場,8:矢口の渡し跡)とした(2020年度は地点4の調査はしていない)。また、地点4及び地点5はさらに詳細な調査を行うため、地点4では3箇所(上流側から順に4\_1,4\_2,4\_3)、地点5では4箇所(上流側から順に5\_1(支流),5\_2,5\_3,5\_4)で採水を行った。採水は月に1回行った(新型コロナウイルスの影響により調査は2020年6月から実施した)。ただし、地点4については、河川周辺工事の影響により2021年5月から10月までの調査とした。

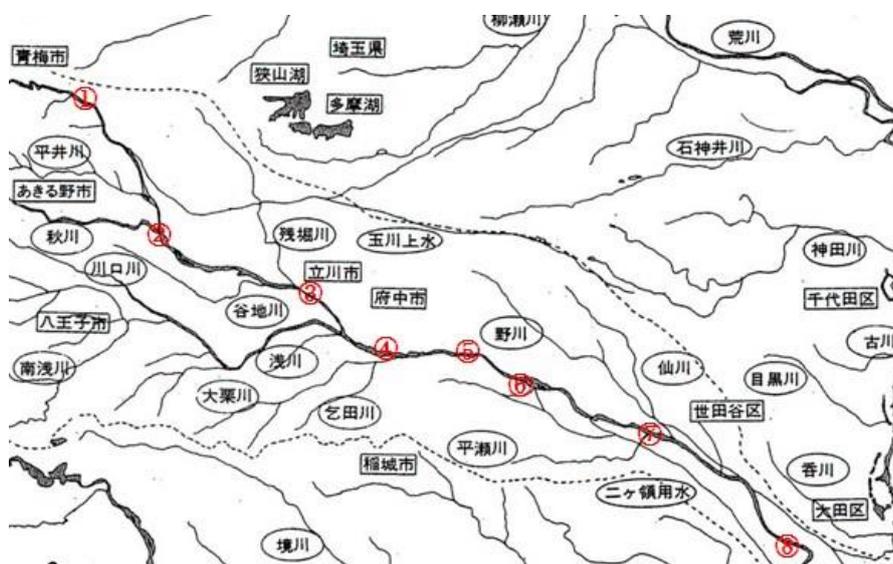


図1 採水地点



図2 地点4及び地点5の採水地点 (googleマップに採水地点を記載)



地点 1



地点 2



地点 3



地点 4



地点 5



地点 6



地点 7



地点 8

図 3 採水地点の写真

## 2.2 多摩川水の分析方法

pHと水温は、各採水地点でpHメーター（HORIBA製D-71）を用いて測定した。その他の分析は、ポリエチレン容器を採水する河川水で共洗い後、満水にして研究室に持ち帰って実施した。なお、深さ方向の分析には、ハイロート採水器を用いた。

アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )とリン酸イオンの濃度は紫外可視分光光度計（SHIMADZU製UV-1900i）を用いて、インドフェノールブルー法とモリブデンブルー法でそれぞれ定量した。亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )及び塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の濃度は、イオンクロマトグラフ（TOSOH製IC-8100）を用いて定量した。カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )、マグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )、ナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン( $\text{K}^+$ )及び鉄イオン( $\text{Fe}^{3+}$ )の濃度は、マルチタイプICP発光分光分析装置（SHIMADZU製ICPE-9800）を用いて定量した。

## 2.3 結果及び考察

図4に地点5における各月の水温を示す。季節による水温の変動が見られた。また各地点においても同様な傾向が見られた。図5に2021年8月における各地点の水温を示す。地点1から地点3に流下するにつれて次第に水温が高くなっていく様子がわかった。地点3より下流部の水温はほぼ安定していた。他の月においても同様な傾向が見られた。上流部では渓谷になっているために日照条件は多少悪く水温が低くなったこと、地点3以降において水温の高い処理排水の河川流入があったことなどの影響が考えられる。

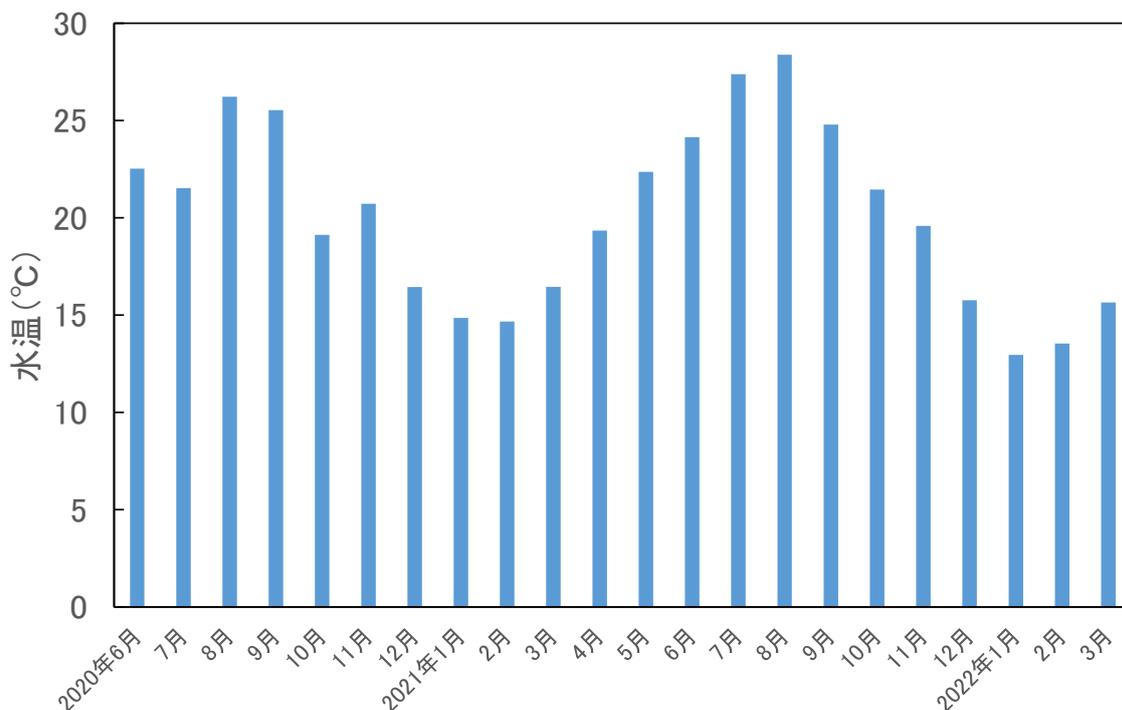


図4 地点5(多摩川緑地公園)における各月の水温

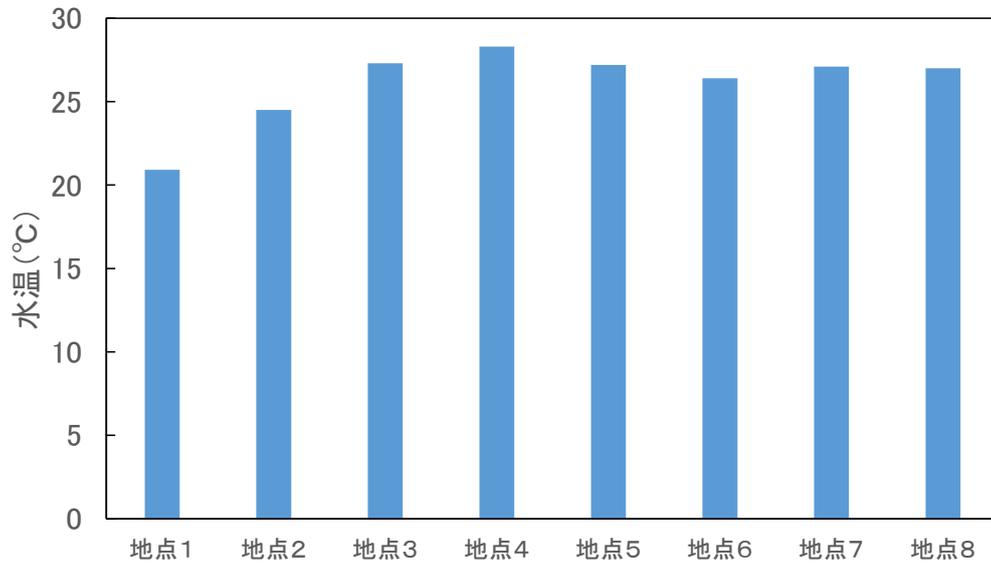


図 5 2021 年 8 月における各地点の水温

図 6 に地点 5 における各月の pH を示す。季節による pH の変動は見られず、標準的な河川の pH である pH6~8 付近を示し、また、アルカリ側を示す月が多かった。なお、他の地点についても同様な傾向を示した。図 7 に 2021 年 8 月における各地点の pH を示す。地点ごとの大きな差や傾向は見られなかった。

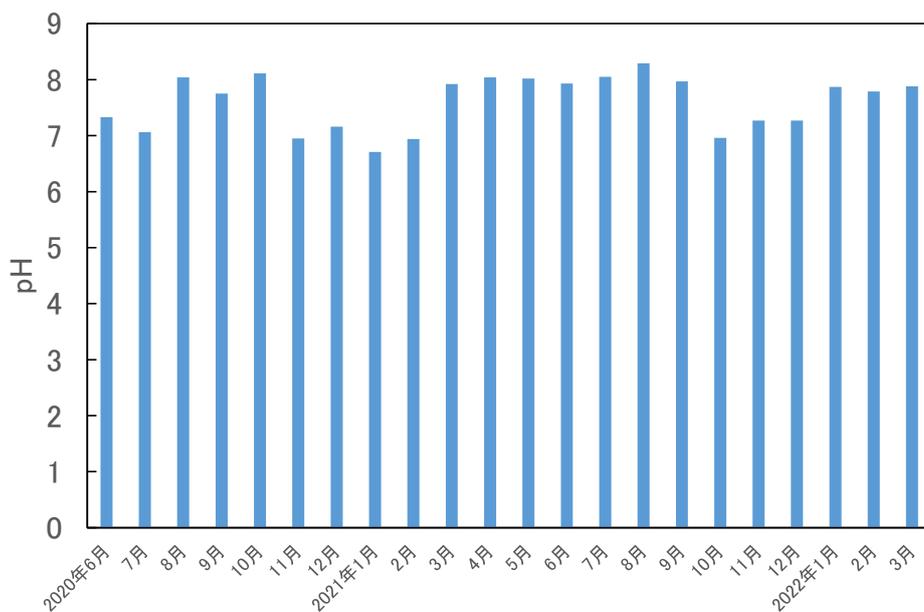


図 6 地点 5 (多摩川緑地公園)における各月の pH

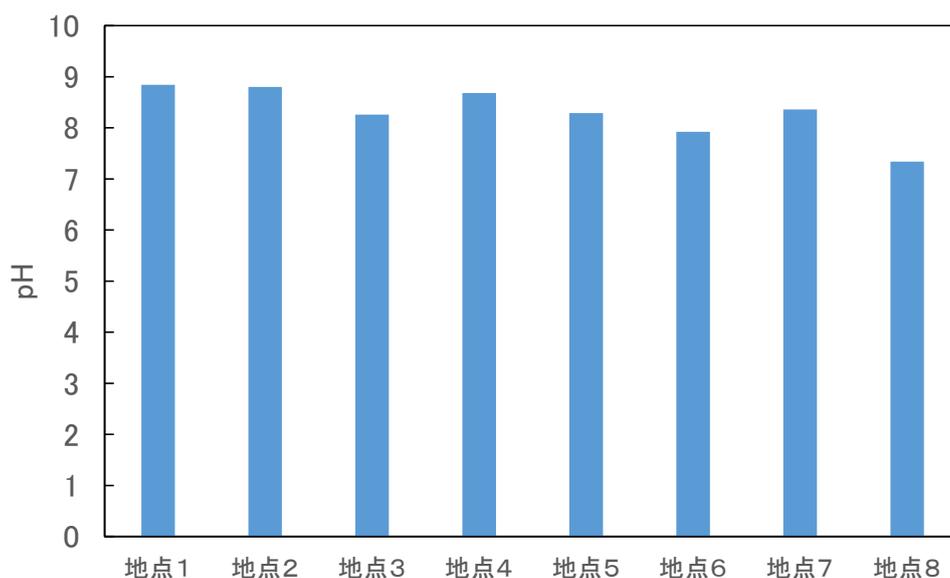


図7 2021年8月における各地点のpH

図8に地点5(多摩川緑地公園)における各月の硝酸イオン濃度を示す。バラツキはあるが、水温が上昇し生物活動が活発になる夏から秋(7月~9月)にかけて減少し、冬から春(11月~5月)に濃度が高い傾向が見られた。一般排水基準(窒素含有量: 120 mg/L(日平均 60 mg/L))は大きく下回るが、29 mg/L(NO<sub>3</sub>-N: 6.5 mg/L 2021年5月)を超える月もあった。

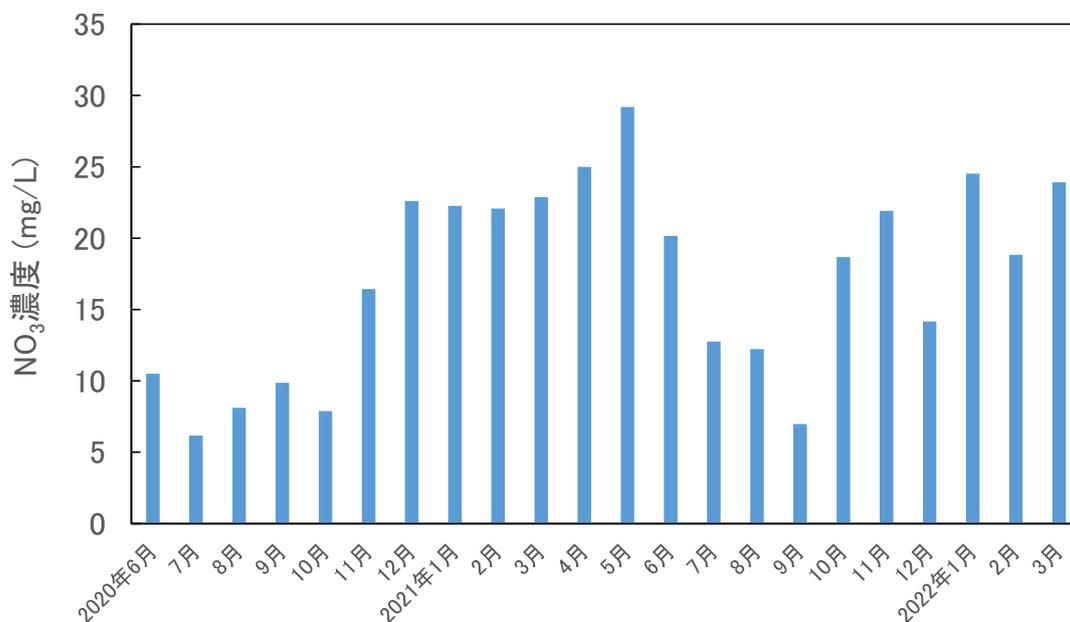


図8 地点5(多摩川緑地公園)における各月の硝酸イオン濃度

図9に地点5(多摩川緑地公園)における各月のりん酸イオン濃度を示す。バラツキはあるが、硝酸イオン同様に水温が上昇し生物活動が活発になる夏から秋(7月~9月)にかけて減少し、冬から春(11月~6月)に濃度が高い傾向が見られた。一般排水基準(りん含有量: 16 mg/L(日平均 8 mg/L))を大きく下回るが、3.1 mg/L(PO<sub>4</sub>-P: 1.0 mg/L 4月)を超える月もあった。

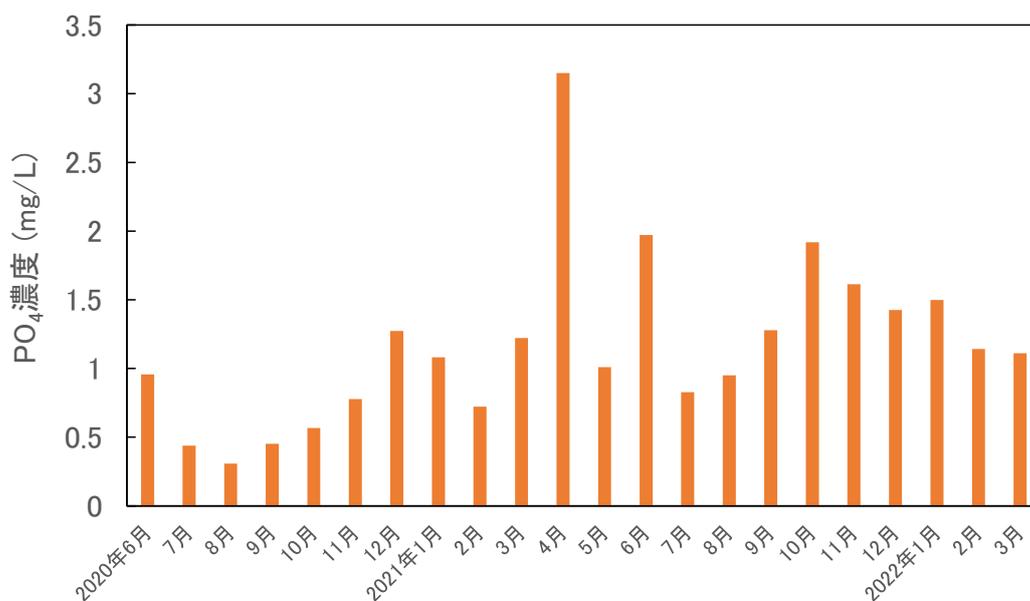


図9 地点5(多摩川緑地公園)における各月のりん酸イオン濃度

図10に地点8(矢口の渡し跡)における各月(採水後1日以内に測定した2021年4月~2022年3月のデータを使用)のアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)濃度を示す。

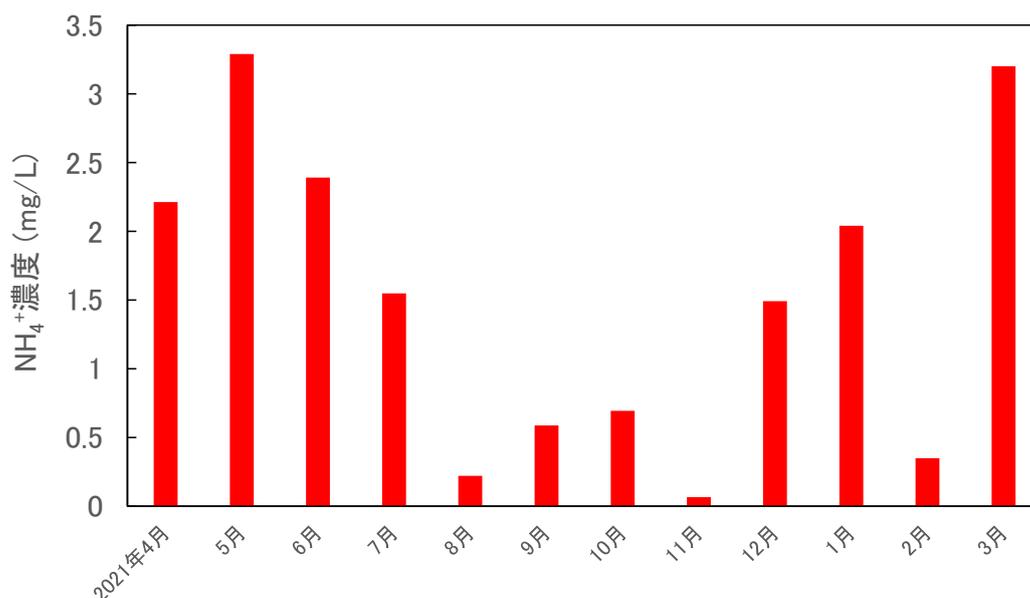


図10 地点8(矢口渡し跡)における各月のアンモニウムイオン濃度

バラツキはあるが、硝酸イオンやりん酸イオンと同様に水温が上昇し生物活動が活発になる夏から秋（8月～11月）にかけて減少し、冬から春（12月～6月）に濃度が高い傾向が見られた。一般排水基準(窒素含有量: 120 mg/L (日平均 60 mg/L))は大きく下回るが、3.2 mg/L (NH<sub>4</sub>-N: 2.5 mg/L 5月) を超える月もあった。

図 11 に各採水地点の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度平均値(2021年4月～12月の平均値)を示す。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は地点 3 から大幅に増加し、地点 5 において最大値を示した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>も地点 3 から増加傾向にあり、最下流の地点 8 で急激な濃度上昇が見られた。

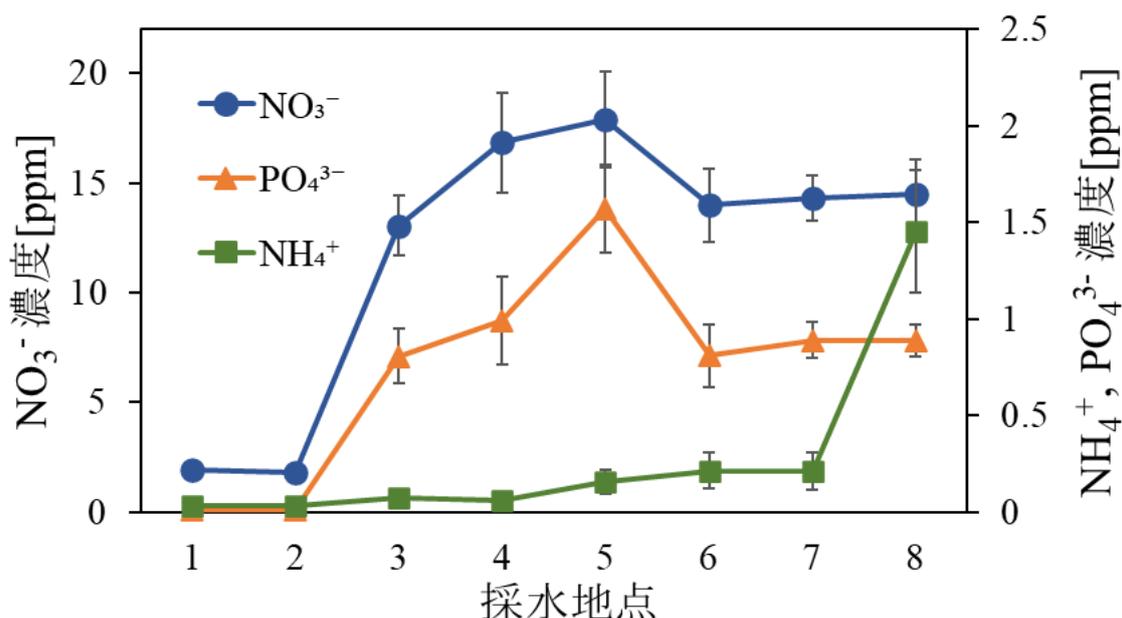


図 11 各採水地点の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度平均値(2021年4月～12月の平均値)  
(エラーバーは標準誤差を示す)

地点 3 から市街地に入り、地点 2 と 3 の間と地点 5 の上流には、下水処理場があり、そこからの放流があるため、排水基準を大きく下回るが PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が若干高くなったと考えられる。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は自然水中ではしだいに亜硝酸態窒素や硝酸態窒素に変化するため、地点 8 の近くに汚染源があることを示唆している。特定は難しいが、周辺が東京湾入口の市街地であること（生活系排水由来）、地点 7 と地点 8 の間には降雨時に開かれる水門が多くあることなどによる汚染の影響が考えられる。

硝酸イオンとりん酸イオンの濃度が高い地点において、より詳細に評価するため地点 4 と地点 5 の周辺について複数の地点の分析を行った（地点は図 2 参照）。図 12 に地点 4 周辺の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度(2021年4月から10月の平均値)を示す。いずれのイオンにおいても、上流の 4\_1 から下流の 4\_3 の濃度の変化はほとんど見られなかった。平均値をとっているため、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の 4\_1 は他地点と比べ濃度が高くなったが、5月の

値だけが高く、その影響が大きい。

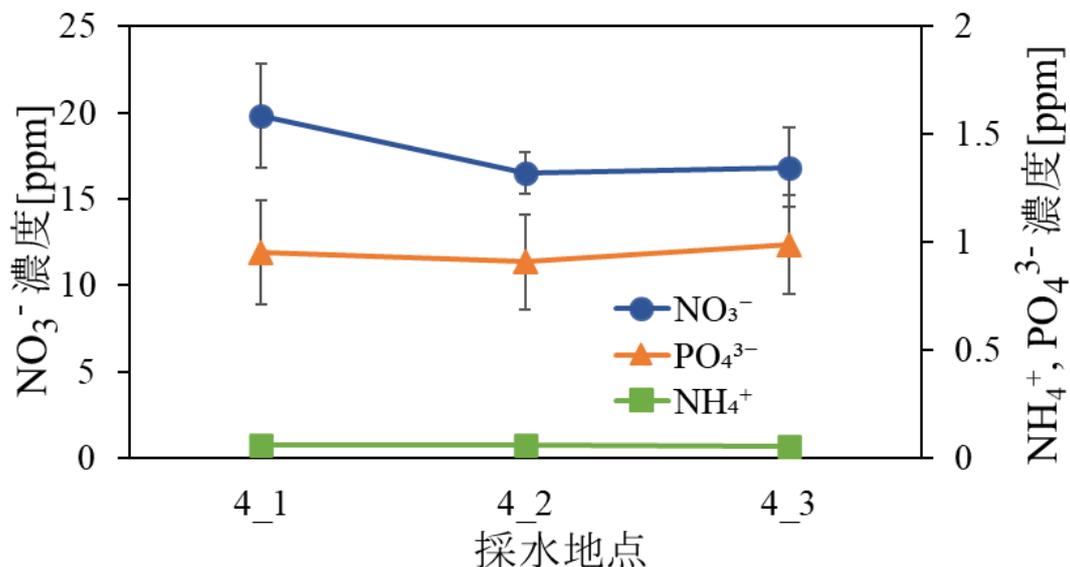


図 12 地点 4 の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度  
(エラーバーは標準誤差を示す)

図 13 に地点 5 周辺の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度(2021 年 4 月から 12 月の平均値)を示す。上流の下水処理場に近い 5\_1 と 5\_2 で若干高い傾向が見られ、下水処理場由来の放流水の影響が見られるが、本流の地点 4(4\_3)においても同程度の濃度(図 12)であり、大きな影響はないと考えられる。

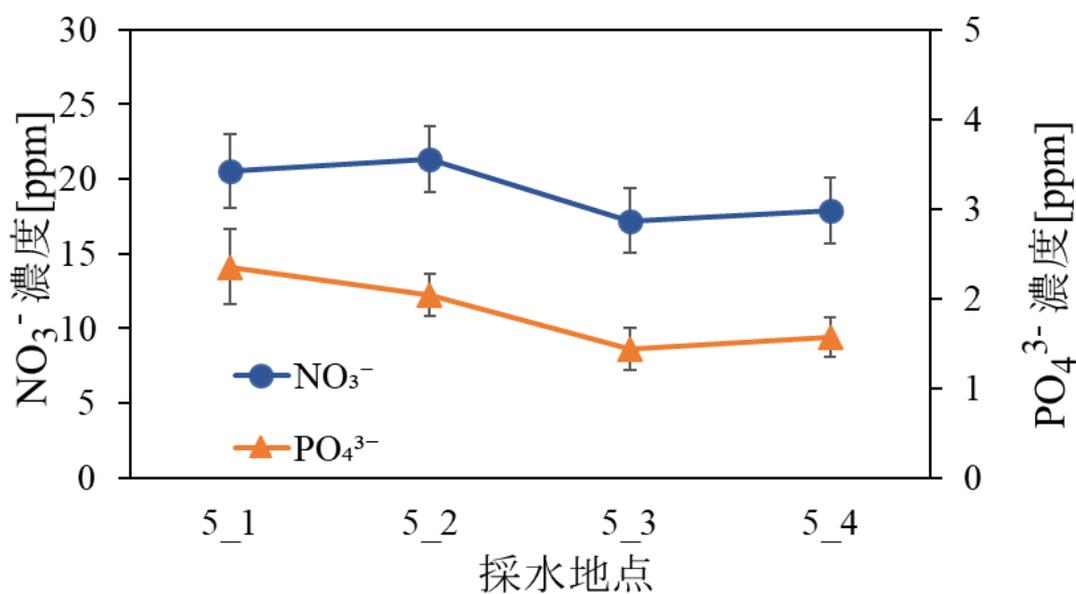


図 13 地点 5 の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度  
(エラーバーは標準誤差を示す)

過去(2019年度)の水質調査(美しい多摩川フォーラム, 多摩川一斉水質調査 <http://www.tama-river.jp/main/kannkyou/suishitsucyouusa/index-suishitsu.html><sup>5)</sup>)においても下水処理場付近では硝酸イオンやりん酸イオンの濃度が高いことが明らかになっており、2020年~2021年においても大きな変動はなかったと考えられる。

図14に各地点における硝酸イオン、りん酸イオン、アンモニウムイオンを除く主要な陽イオンと陰イオン濃度総量(NO<sub>2</sub>、Cl、SO<sub>4</sub>、Na、K、Ca、Mg、Fe)(2021年4月から12月の平均値)を示す。地点3から総イオン量が高くなり、特にNa、Cl、SO<sub>4</sub>の濃度が高くなった。硝酸イオン、りん酸イオン量の増加傾向とよく一致する。また、地点8ではこれらのイオン濃度はさらに増加し、海水の影響とアンモニウムイオン増加の要因と同様な影響が考えられる。

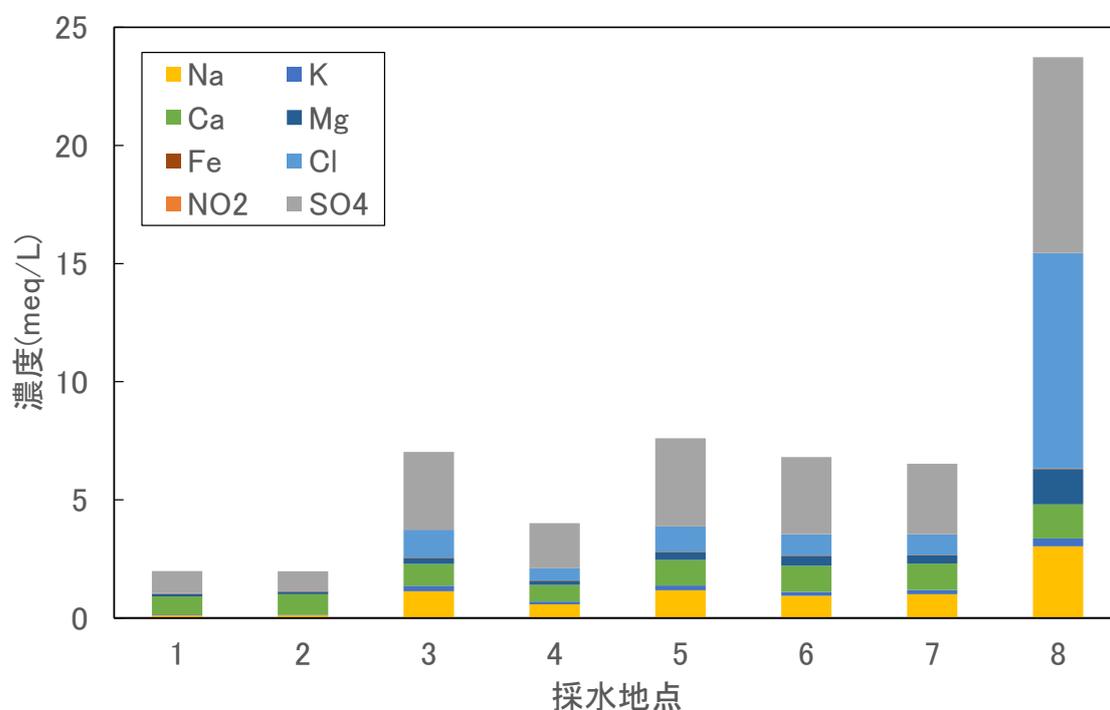


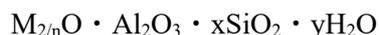
図14 各地点の陽イオン、陰イオン濃度の総量  
(2021年4月から12月の平均値)

以上より、多摩川の窒素とりんを中心とした水質調査を2年間実施し、窒素・りん濃度が高い地点(窒素に関してはアンモニウムイオンと硝酸イオンの化学形態別に分析)を把握すると共に、他のイオンとの関係も明らかにした。汚染原因もある程度特定できた。これを踏まえて、硝酸イオンとりん酸イオンに関しては地点5の多摩川水を用いて、アンモニウムイオンに関しては地点8の多摩川水を用いて、吸着材を用いた回収実験と植物生育試験を行った。

### 3. 多摩川中の窒素とりんの回収

#### 3.1 回収材：天然ゼオライトについて

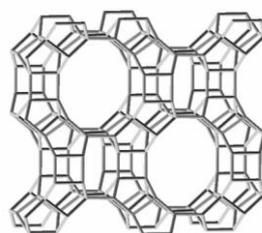
ゼオライトはマイクロポア(～2 nm)を持つ多孔質吸着材として知られている。結晶性の含水アルミノケイ酸塩と狭義に定義され、以下に示す一般式で表される。



(n は陽イオン M の価数、x は 2 以上の数、y は 0 以上の数)

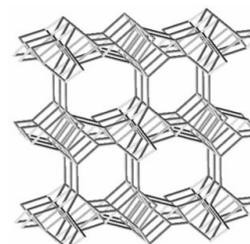
骨格は  $TO_4$  四面体(T=Si, Al)が頂点の O 原子を共有した三次元ネットワークで形成され、細孔内に構造を壊さずに脱着が可能なゼオライト水と  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ などの交換可能な陽イオンが存在する。ゼオライトの種類は、天然鉱物(天然ゼオライト)として 40 種類以上、合成ゼオライトとして 150 種類以上が知られている<sup>6,7)</sup>。図 15 に本研究で用いた天然ゼオライト種であるモルデナイト(a)とクリノプチロライト(b)の骨格構造、化学組成式、最大孔径及び理論陽イオン交換容量(CEC)を示す。両ゼオライトとも性質が似ており、トンネル状構造を有し、Si/Al モル比が 5 と大きい。理論陽イオン交換容量(CEC)は 2.6 meq/g であり、細孔径は多種天然ゼオライトと比較して大きく、

アンモニウムイオンなどの有害イオンを陽イオン交換により除去できる。火山大国である日本には高純度の天然ゼオライトが豊富に存在し、比較的 low コストで入手が可能である。本研究では、回収材として宮城県愛子産天然モルデナイトと山形県板谷産天然クリノプチロライトを用いた。



(a) モルデナイト

化学組成式:  
 $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$   
最大孔径: 0.67 × 0.70 nm  
CEC: 2.6 meq/g



(b) クリノプチロライト

化学組成式:  
 $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$   
最大孔径: 0.44 × 0.72 nm  
CEC: 2.6 meq/g

図 15 モルデナイトとクリノプチロライトの骨格構造、化学組成式、最大孔径及び理論 CEC

### 3.2 回収材：層状複水酸化物について

層状複水酸化物(LDH)は天然での産出は限られた鉱物であるが、工業的に合成が容易である。図 16 に LDH の構造を示す。

構造はブルーサイト構造  $Mg(OH)_2$  に類似のプラスに荷電した基本層  $[M^{2+}_x M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  と、マイナスに荷電した中間層  $[(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$  とから構成されている。この中間層の  $A^n$  には様々な陰イオンが交換可能である。ここで、 $M^{2+}$  は  $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  などの二価金属イオン、 $M^{3+}$  は  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$  などの三価金属イオン、 $A^n$  は  $OH^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $[Fe(Fe(Cn)_6)]^{3-}$  などの陰イオン、 $X$  は 0.2~0.33 の範囲である。

層間の陰イオンは同じ価数の場合、イオン半径が小さいほど高い選択性を示す。また、電荷密度が大きい方が選択性は高くなる。同じ大きさの陰イオンの場合、多価の陰イオンの方が高い選択性を示す。順列は、 $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$  である<sup>8)</sup>。

本研究では、市販の  $CO_3$  型 Mg-Al 系 LDH を用いて実験を行った。

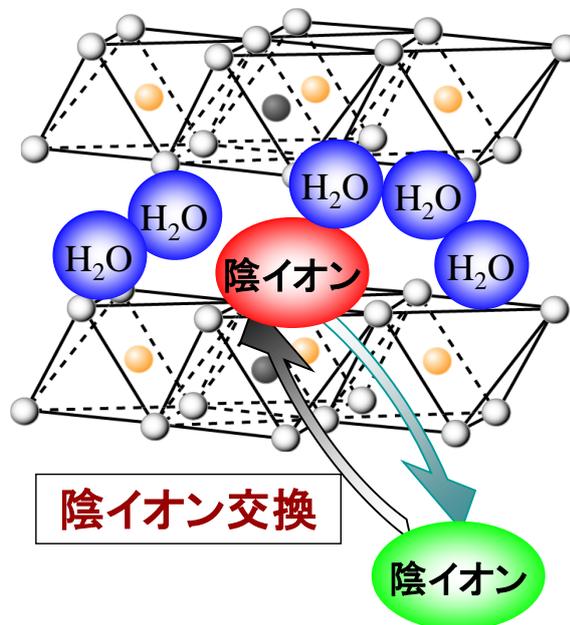


図 16 層状複水酸化物(LDH)の構造

### 3.3 アンモニウムイオン、りん酸イオン及び硝酸イオンの回収実験

試料溶液として、汚染度の高い地点 5 と地点 8 の多摩川水を用いた。遠沈管中に各溶液 20 mL と、天然モルデナイト(以下 MOR)、CO<sub>3</sub>型 Mg-Al LDH または MOR+CO<sub>3</sub>-Mg-Al LDH(同量混合物) 0.3 g を入れ、回転攪拌器を用いて 1~24 時間、75 rpm で反応させた。反応後、0.45 μm のメンブレンフィルターで固液分離し、液相中のアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)とりん酸イオンの濃度は紫外可視分光光度計 (SHIMADZU 製 UV-1900i) を用いて、インドフェノールブルー法とモリブデンブルー法でそれぞれ定量した。硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)濃度は、イオンクロマトグラフ (TOSOH 製 IC-8100) を用いて定量した。

### 3.4 結果及び考察

図 17 と図 18 に、各回収材を用いた地点 5 の多摩川水(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>初期濃度 0.12 mg/L)と地点 8 の多摩川水(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>初期濃度 1.55 mg/L)の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率をそれぞれ示す。地点 5 の多摩川水では MOR で約 60%、MOR+CO<sub>3</sub>-LDH で約 50%の吸着を示し、CO<sub>3</sub>-LDH ではばらつきはあるが、ほとんど吸着を示さなかった。地点 8 の多摩川水では MOR で約 80%、MOR+CO<sub>3</sub>-LDH で約 70%の吸着を示し、CO<sub>3</sub>-LDH では、24 時間を除きほとんど吸着しなかった (24 時間に関しては今後再現性の検討が必要である)。いずれの多摩川水においても、吸着速度は速く、ほぼ同様な傾向を示した。地点 5 の多摩川水の方が若干低い吸着率を示した原因は、地点 5 の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が低濃度であり、他のイオンの妨害をより受けたためと考えられる。また、いずれも 100%の吸着を示さないのは、河川水中に含まれる共存イオンの影響と考えられる。

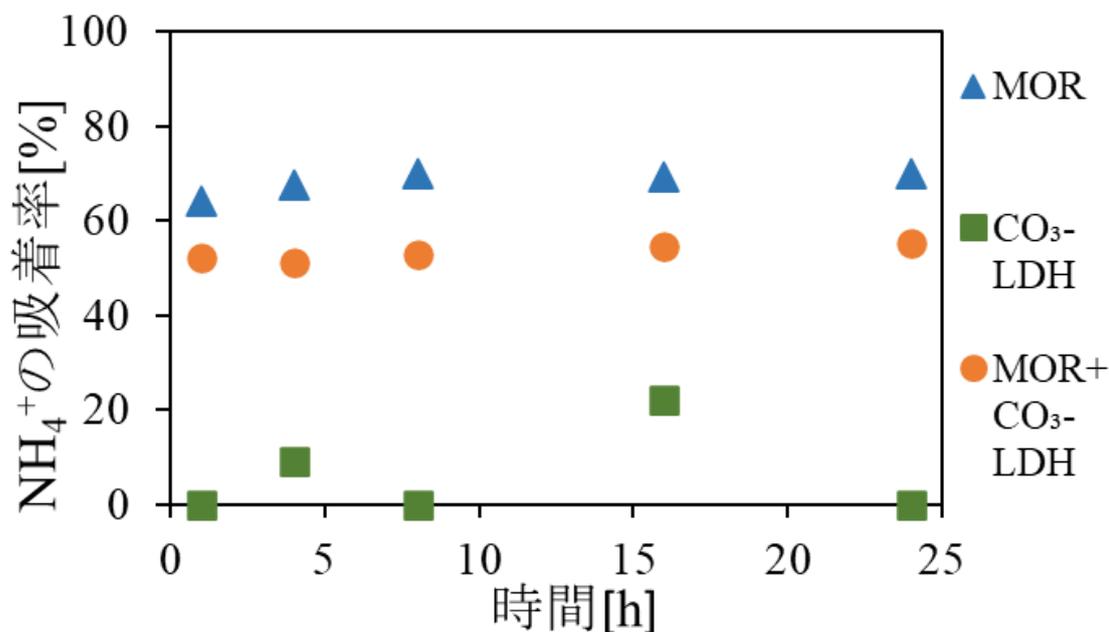


図 17 各回収材を用いた地点 5 の多摩川水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率  
(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>初期濃度 0.12 mg/L)

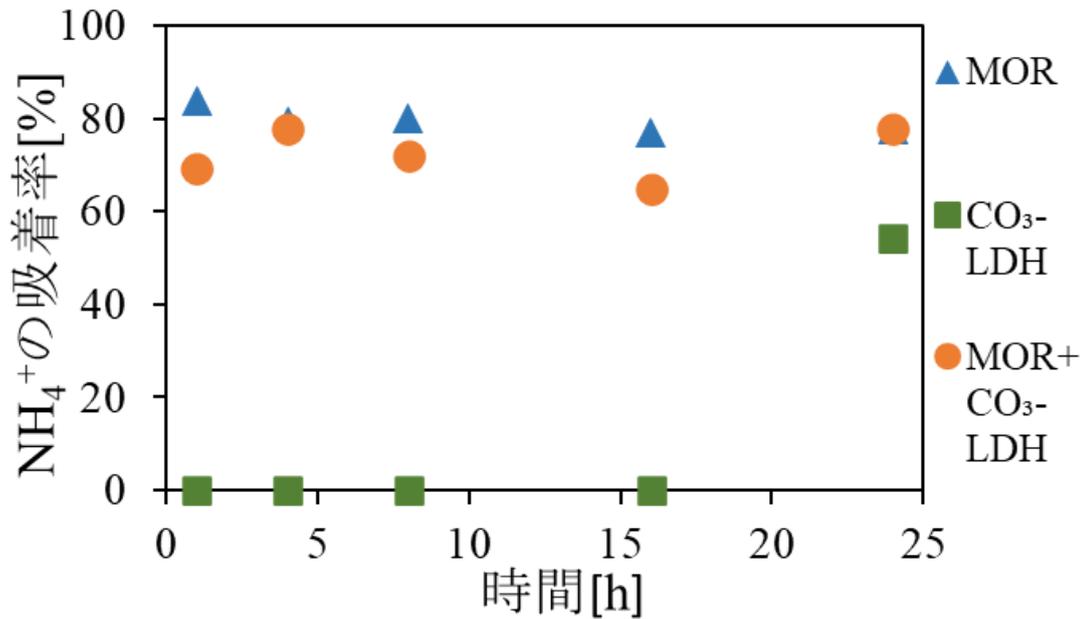


図 18 各回収材を用いた地点 8 の多摩川水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率  
(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>初期濃度 1.55 mg/L)

実際、地点 5 と同濃度の塩化アンモニウム水溶液(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>初期濃度 0.12 mg/L)での MOR による NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着試験を行ったところ、89.9%と高い吸着率を示したことから共存イオンの影響が示唆された。このように天然モルデナイト(MOR)により多摩川水中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を一定量回収できることが明らかになった。

図 19 と図 20 に各回収材を用いた地点 5 の多摩川水(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>初期濃度 0.83 mg/L)と地点 8 の多摩川水(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>初期濃度 0.68 mg/L)の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>吸着率をそれぞれ示す。

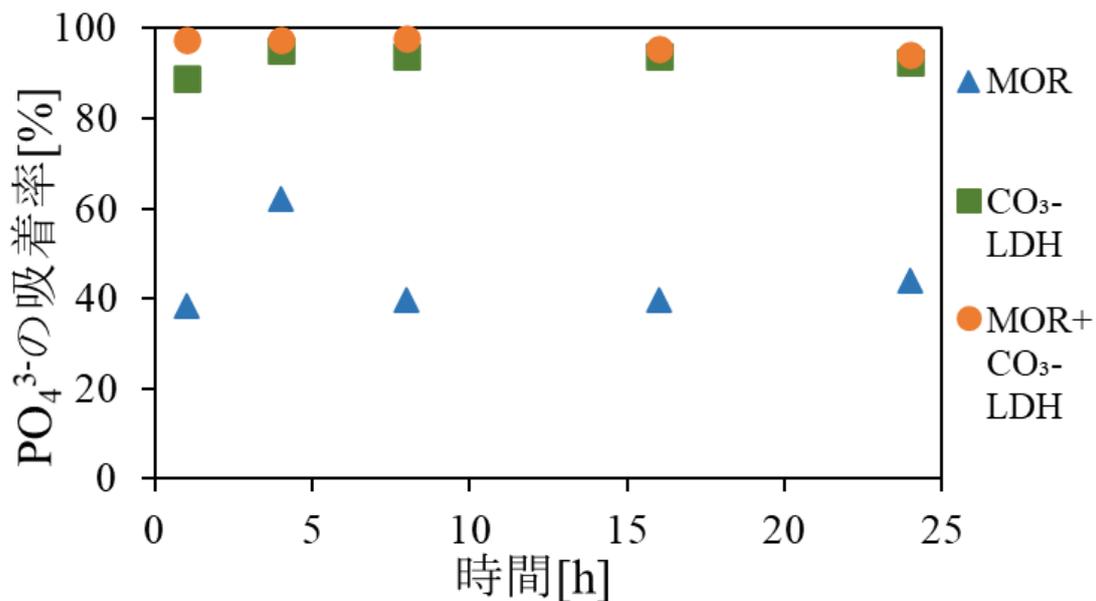


図 19 各回収材を用いた地点 5 の多摩川水の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>吸着率  
(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>初期濃度 0.83 mg/L)

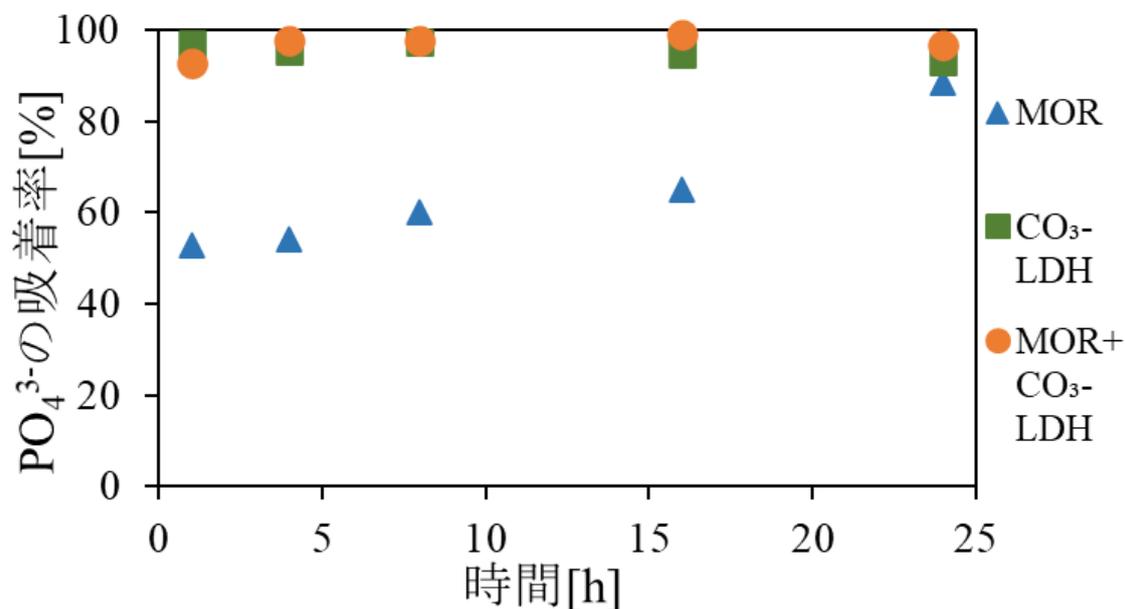


図 20 各回収材を用いた地点 8 の多摩川水の  $\text{PO}_4^{3-}$  吸着率  
( $\text{PO}_4^{3-}$  初期濃度 0.68 mg/L)

地点 5 の多摩川水では  $\text{CO}_3\text{-LDH}$  と  $\text{MOR}+\text{CO}_3\text{-LDH}$  で 90%以上の吸着率を示し、 $\text{MOR}$  で約 40%の吸着率を示した。 $\text{LDH}$  回収材に関しては短時間で吸着平衡に達しており、 $\text{MOR}$  では徐々に吸着率が増加し、地点 8 の 24 時間吸着では  $\text{LDH}$  に近い吸着率を示した。 $\text{LDH}$  の層間に選択性の高い  $\text{CO}_3^{2-}$  が存在しているにもかかわらず、りん酸イオンの選択性も高いため、十分に吸着したと考えられる。またイオン交換による吸着のため、反応速度も速かったと考えられる。さらに  $\text{MOR}$  中には  $\text{Ca}$  が含有されているため、りん酸と  $\text{Ca}$  が反応し溶液安定性の高い水酸アパタイトを形成し、徐々にりん酸イオン濃度が低下したと考えられる。このように  $\text{LDH}$  を用いることにより多摩川水中の多くのりん酸イオンを回収できることが明らかになった。

図 21 に各回収材を用いた地点 5 及び地点 8 の多摩川水の  $\text{NO}_3^-$  吸着率を示す。いずれの回収材を用いても硝酸イオンは回収できなかった。 $\text{LDH}$  は陰イオン交換能を有し、 $\text{NO}_3^-$  の回収も可能であるが、 $\text{LDH}$  の一般的な陰イオン選択性の序列は、 $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^-$  であり、 $\text{CO}_3$  型の  $\text{LDH}$  であったことや河川中の  $\text{PO}_4^{3-}$  を優先的に吸着したため、 $\text{NO}_3^-$  がほとんど回収できなかったと考えられる。

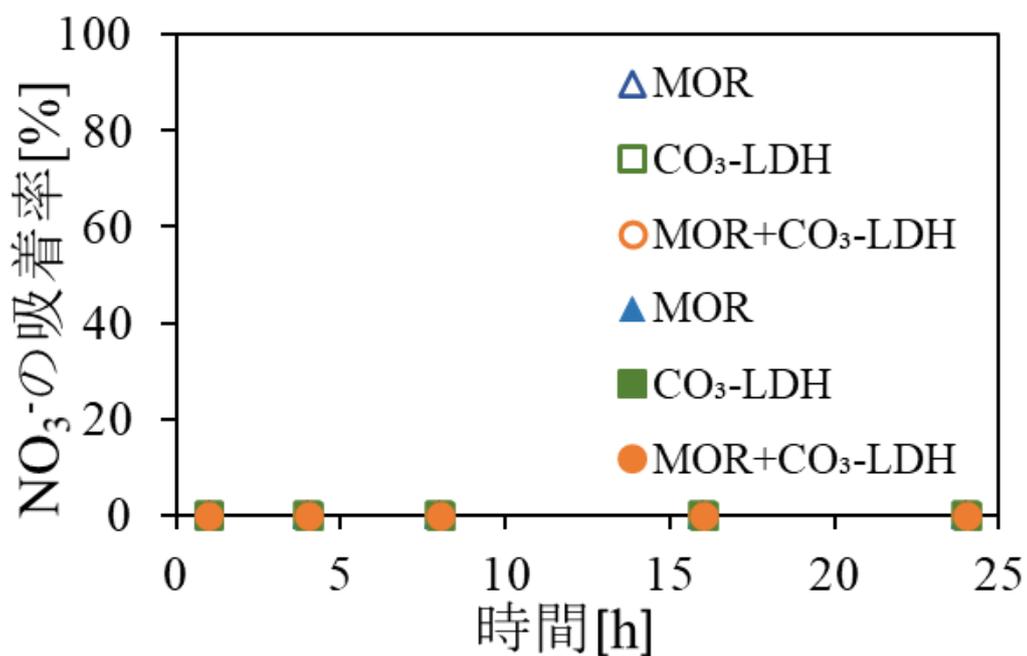


図 21 各回収材を用いた地点 5 及び地点 8 の多摩川水の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着率  
(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>初期濃度 地点 5: 12.8 mg/L, 地点 8: 12.5 mg/L)

地点 5 : △, □, ○ 地点 8 : ▲, ■, ●

以上より、天然ゼオライトと層状複水酸化物を用いることで窒素とりんを回収できることが明らかになった（硝酸イオンに対しては今後の検討が必要）。

上記材料を用いることにより、河川水中の窒素とりんを回収すると共に植物培地（生育）に使用できると考えられる。

#### 4. 天然ゼオライト/層状複水酸化物培地を用いた植物生育

##### 4.1 実験方法

本研究の植物生育には、生育しやすい小松菜を用いた。小松菜の種をロックウールに入れ、水道水を浸した後に、アルミホイルで覆い暗室状態として室温で2日静置した。発芽を確認した後に、水道水を培養液（製品名：ハイポニカ）に入れ替えて、約1週間LED照射下で生育させた。図22に小松菜生育方法の略図を示す。培地は回収実験の結果を踏まえて、ベース支持培地としてCa型CLI 3 kg、LDH担持NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型天然ゼオライト（クリノプチロライトCLI）、LDHそれぞれ300 gを、下から順に敷き、その上に育苗した小松菜の苗を定植した。なお、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型天然ゼオライトを用いたのは、初期の苗への肥料成分の供給が必要なためである。また、多摩川からの窒素・リンの供給を想定しているため、生育時に供給する水は、地点5の多摩川水とした。自動散水機により各苗へ50 mL/日（計600 mL）多摩川水を供給した。また肥料の供給量が少ないことを予想して地点5において上記試料を3時間浸漬させたものも用いた。供給した河川水は定期的に排水し、その排水は0.45 μmのメンブレンフィルターで固液分離した。液相中のアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)とリン酸イオンの濃度は紫外可視分光光度計を用いて、インドフェノールブルー法とモリブデンブルー法でそれぞれ定量した。硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)濃度は、イオンクロマトグラフを用いて定量した。また、電気伝導度計を用いてEC値を測定した。

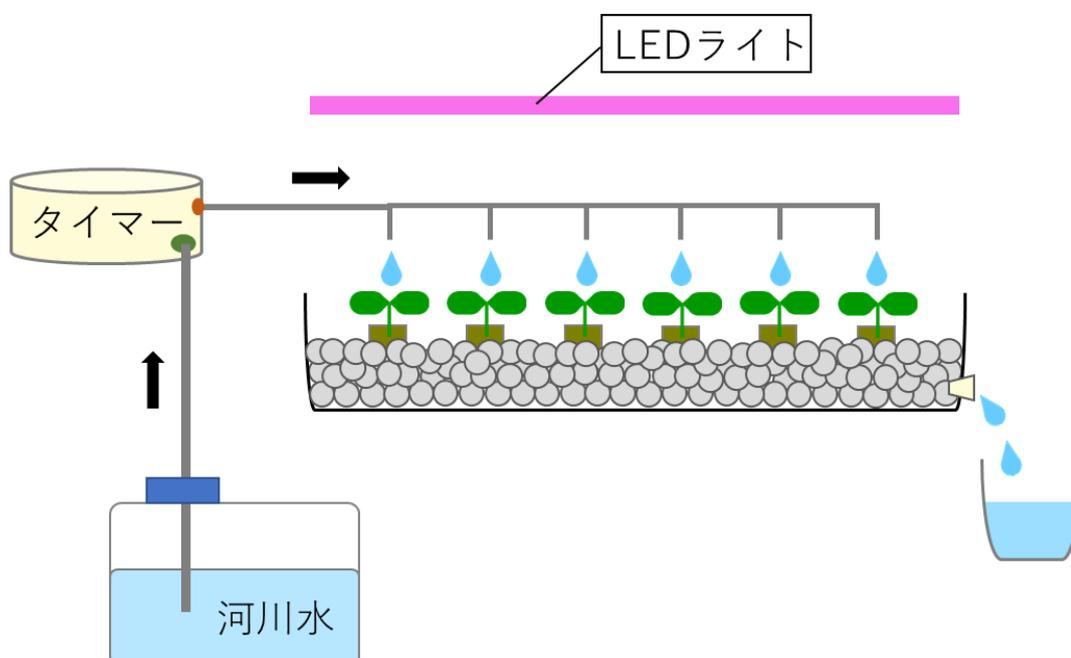


図22 小松菜生育方法の略図

## 4.2 結果及び考察

図 23 に多摩川浸漬前後の培地を用いた小松菜の生育日数と成長過程を示す。初期に生育不良を起こし、市販の小松菜と比較して大幅に生育状況が悪いが、多摩川水に 3 時間浸漬してから用いた培地の方が生育が良好で収穫量も多い結果となった。

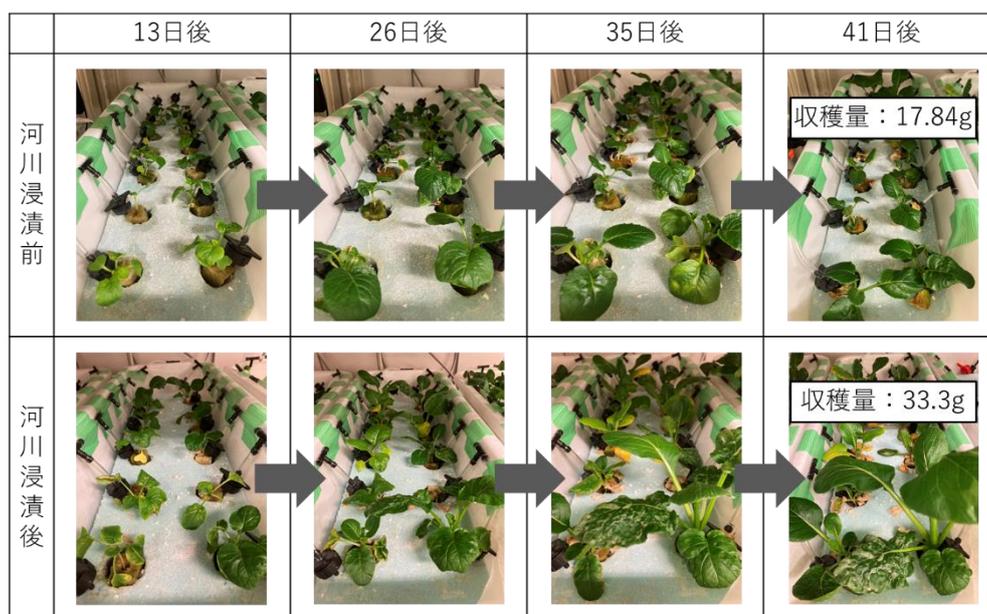


図 23 小松菜の生育日数と成長過程

図 24 に小松菜の生育日数と  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、EC 値の分析結果を示す。河川水中の  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  濃度は図中に点線で示した。生育開始から 10 日前後は濃度のばらつきが見られたが、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  に関しては育苗時に用いた培養液の影響であると考えられる。その後、多摩川水中より、いずれのイオンも濃度が低下しており、培地として用いた天然ゼオライトによる  $\text{NH}_4^+$  吸着と LDH による  $\text{PO}_4^{3-}$  及び  $\text{NO}_3^-$  吸着が起きたと考えられる。若干ではあるが 10 日以降いずれのイオンも多摩川水浸漬後の方が高い濃度を示す傾向があり、 $\text{NO}_3^-$  濃度は 20 日以降に増加傾向が見られた。多摩川水中に 3 時間浸漬させることにより、各イオンを含有したためと考えられる。EC は天然ゼオライト中からの Ca の溶出などの影響により 10 日まで 3 以上と高く、初期の生育障害の原因になったと考えられる。初期溶液の EC の調整が必要である。また、3 時間の浸漬のみでは、肥料成分を十分に含有できず、生育不良を引き起こしたと考えられる。

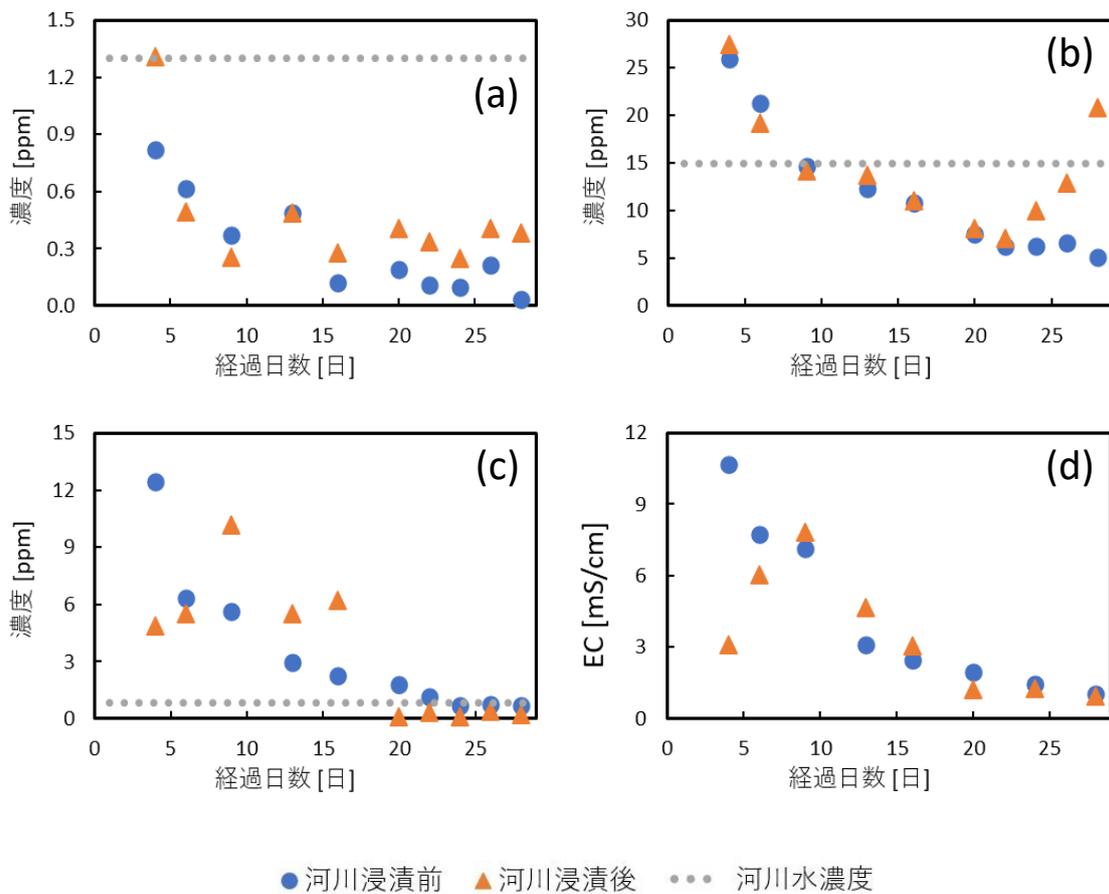


図 24 小松菜の生育日数と排水の分析結果  
(a)PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、(b)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(c)NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、(d)EC 値

追加実験として、河川水中に浸して、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とリン酸イオンを多く含有した培地を想定した小松菜栽培実験を行った。実験は図 22 と同様な方法で行い、培地として LDH と天然ゼオライトの複合体 500 g を 0.5 M リン酸アンモニウム水溶液 500 mL 中に入れ、80°C の恒温槽で 24 時間接触させた NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、リン酸イオン含有複合体を用いた。

生育時に供給する水は、硝酸イオン濃度が高い地点 5 の多摩川水とし、硝酸イオンを安定的に供給して行った。図 25 に本条件で生育した 31 日後の小松菜の写真を示す。生育も良好であり葉・茎の長さは 20 cm 以上となり、可食可能な小松菜を生育できることが明らかになった。

以上の結果より、窒素・りん濃度の高い多摩川水を多く通水させて、培地にトラップさせて植物を生育することにより、窒素とりんを回収すると共に、植物肥料として有効利用できると思われる。



図 25 小松菜の写真

## 5. まとめ

本研究では多摩川流域中の窒素・りん的全流域定点調査を行い、環境基準値より高い地点と窒素・りんの化学形態を的確に把握し、汚染原因を究明すると共に、窒素・りんの高い地点の多摩川水を用いた各種回収材（ゼオライト、層状複水酸化物）による回収試験及び、ゼオライト複合体培地を用いた葉物野菜の栽培を行い、植物生育状況と窒素とりんの除去能を評価した。

以下に本研究で得られた主な結果を記す。

(1) 排水基準値以下であり問題はないが、下水処理場近傍の河川水で硝酸イオンとりん酸イオン濃度が高く（硝酸イオン濃度最大 29 mg/L (NO<sub>3</sub>-N: 6.5 mg/L 2021 年 5 月)、りん酸イオン濃度最大 3.1 mg/L (PO<sub>4</sub>-P: 1.0 mg/L 2021 年 4 月))、東京湾に近い市街地周辺の多摩川水でアンモニウムイオン濃度が高い傾向が見られた(アンモニウムイオン濃度最大 3.2 mg/L (NH<sub>4</sub>-N: 2.5 mg/L 2021 年 5 月))。

(2) 多摩川水中のりん酸イオンは層状複水酸化物を用いて 90%以上回収でき、アンモニウムイオンは天然ゼオライト を用いて 60%以上回収できる（硝酸イオンに関しては今後の検討が必要。）

(3) 天然ゼオライトと層状複水酸化物からなる培地を用いて、多摩川水中の窒素とりんを除去すると共に植物（小松菜）を生育可能である。

本研究により、窒素とりんが多い地点の多摩川水と天然ゼオライト及び層状複水酸化物培地を用いた植物生育が可能ながわかり、多摩川水中の窒素とりんの有効利用技術として期待できる。

### <今後に向けての課題>

多摩川水のみでの植物生育は、生育不良を起こし課題が残った。EC の制御および多摩川水の供給量を増やし再検討が必要である。今後は多摩川周辺の農地等フィールドでの検証を検討していきたい。

## 6. 参考文献

- 1) 木村 園子ドロシア, “多摩川流域における窒素循環の把握および地目連鎖による浄化能の解析” 東急財団研究助成成果報告書(2007).
- 2) 渡邊雄二郎 “ゼオライト複合体培地及びシートを使った葉物野菜の栽培技術” バイオインダストリー, 38[9], 18-26 (2021).
- 3) 渡邊雄二郎 “天然ゼオライト複合体を用いた水浄化と低環境負荷型農業システム”, クリーンテクノロジー, 27[10], 33-37 (2017).
- 4) 渡邊雄二郎 “ゼオライト／アパタイト複合体を用いた葉物野菜生育培地の開発”, ケミカルエンジニアリング, 61, 16-22 (2016).
- 5)美しい多摩川フォーラム, 多摩川一斉水質調査  
<http://www.tama-river.jp/main/kannkyou/suishitsucyoua/index-suishitsu.html>
- 6) 富永博夫 “ゼオライトの科学と応用” 講談社サイエンティフィック (1987).
- 7) 守吉佑介, 門間英毅 “無機材料必須 300” 三共出版 (2008).
- 8) 成田榮一 “陰イオン固定化材としての層状複水酸化物の化学”, 表面技術, 44 [9] 16 (1993).

多摩川流域中の窒素・りんの定点分析と植物肥料としての有効利用技術の開発

(研究助成・学術研究 VOL. 5 1- NO. 3 7 1)

著 者 渡邊 雄二郎

法政大学 生命科学部環境応用化学科・教授 (採択当時)

発行日 2022年10月

発行者 公益財団法人 東急財団

〒 150-8511

東京都渋谷区南平台町5番6号

TEL (03) 3477-6301

<http://foundation.tokyu.co.jp>