

河川水中の植物プランクトンを制御する 新素材の開発とその制御のメカニズム

1. はじめに
2. 実験河川および湖沼の植物プランクトンの現況と生産制限因子
3. 供試火山灰の理化学性
4. バッチ法による火山灰のリン吸着量
5. リン吸着等温線
6. リン吸着に及ぼすpHの影響
7. カラム法による火山灰造粒物のリン除去
8. 火山灰造粒物によるカラム実験
9. 活性AI添加による火山灰造粒物のリン除去性能の強化
10. リン吸着火山灰粒によるケナフの生育
11. 河川水を使用した火山灰への全リンおよび全窒素の吸着実験
12. 総括および結論

参考文献

山口大学 農学部 進藤晴夫
宇部短期大学 環境衛生学科 白井恵次
宇部短期大学 環境衛生学科 岸野拓男

1. はじめに

リン、窒素などの栄養塩による河川の汚濁や湖沼水の富栄養化現象が社会問題となって久しい。しかしながら、その改善は遅々として進んでいない。その理由は、河川や湖沼水中のリンや窒素などの栄養塩の除去が現在の技術では困難であることに他ならない。

家庭や工場排水などから河川へのこれら栄養塩の点源負荷対策は、家庭浄化槽の普及、流域下水道の完備などで対応してはいるが未だ不十分である。田畠、森林などからの面源負荷の削減は、広範囲な対策ゆえに非常に困難であることは明白である。わずかに期待できるのは、河岸のアメニティ構想などと相まって、河岸そのものや緩衝地帯に葦などの水生植物を植え込み、それによる自浄作用の促進や湖沼の水温成層破壊などがあげられる。しかし、既に河岸整備が行われている都市河川のコンクリートを崩壊させ自然の河岸に水生生物を植え込んでしまうなど、明らかに経済的にマイナスな工事が行われている場合なども見受けられる。

河岸を破壊せずに、河川水からリンや窒素を回収することのできる素材を開発し、それを河岸に設置しこれらの富栄養化現象誘発物質を除去することも重要な課題と考えられる。素材としては活性炭やセラミックスなどを用いることは可能であるが、経費の面からも推奨しにくい。一方、火山灰は、長崎県雲仙普賢岳あるいは鹿児島県桜島にみられるように無用な長物であり、その廃棄処置に苦慮しているものである。

火山灰の化学的特徴としては、わが国に広く分布している火山灰土壤の化学性からみて、高い陰イオン交換能力を持つこと、活性のAIやFeが存在するためリン酸の吸収力が強いことが想定される。さらに、火山灰は多孔質で水と空気の透通がよく、水の保持力も強く、植物の根の生育に好ましい物理的特徴を持っていることも考えられる。

本研究の目的は、上記のような理化学的特徴を持つと考えられる火山灰を用いて、河川や湖沼水のリンや窒素などに対する自浄作用の促進剤として有効利用することにある。すなわち、火山灰を粒状に加工するためのバインダーの検索、至適な粒径の調整など加工技術の開発、河川水中のリンおよび窒素の吸着剤となすための技術的方法の開発、河川水中に敷設することで植物プランクトンの増殖を抑制することの可能性を検討することにある。さらに、火山灰の持つ理化学的特徴を利用して、ケナフなどの栄養塩や有機物を効率よく摂取する植物の成長促進の可能性を検討し、河川や湖沼水の自浄作用の促進に貢献することである。

2. 実験河川および湖沼の植物プランクトンの現況と生産制限因子

日本の河川の特徴として、洪水防止、農業および工業用水あるいは上水源を確保するために、その中流域にダムを建設して治水が行われる。その結果、本来ならば流水域の河川が止水域の湖沼のごとく止水域化し、富栄養化現象が生じる。これまでに、北半球の多くの湖沼水質の研究結果から、湖沼の窒素およびリンなどの栄養塩が植物プランクトン異常増殖の主な原因物質であり、湖外からの負荷が重要であることがすでに報告されている（OECD 1982）。したがって、河川水質の浄化対策を検討するためには、流水域、止水域双方の植物プランクトンの増殖の実状を把握する事も必要であろう。

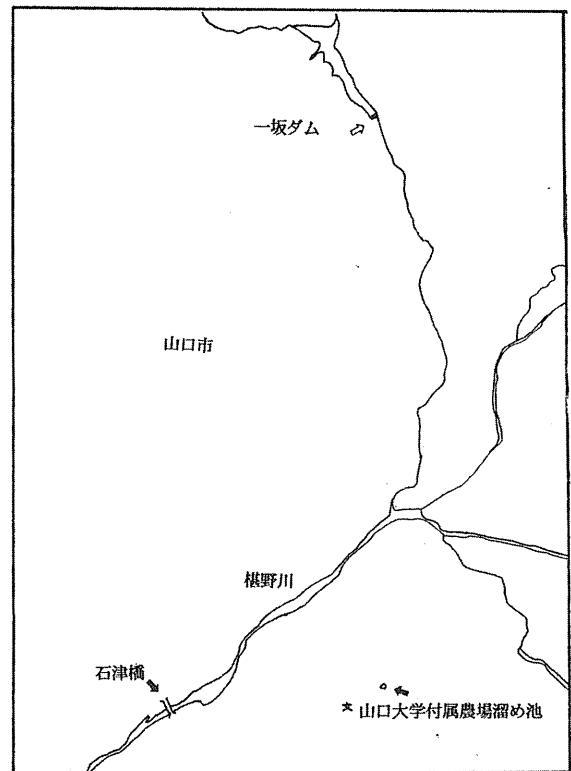
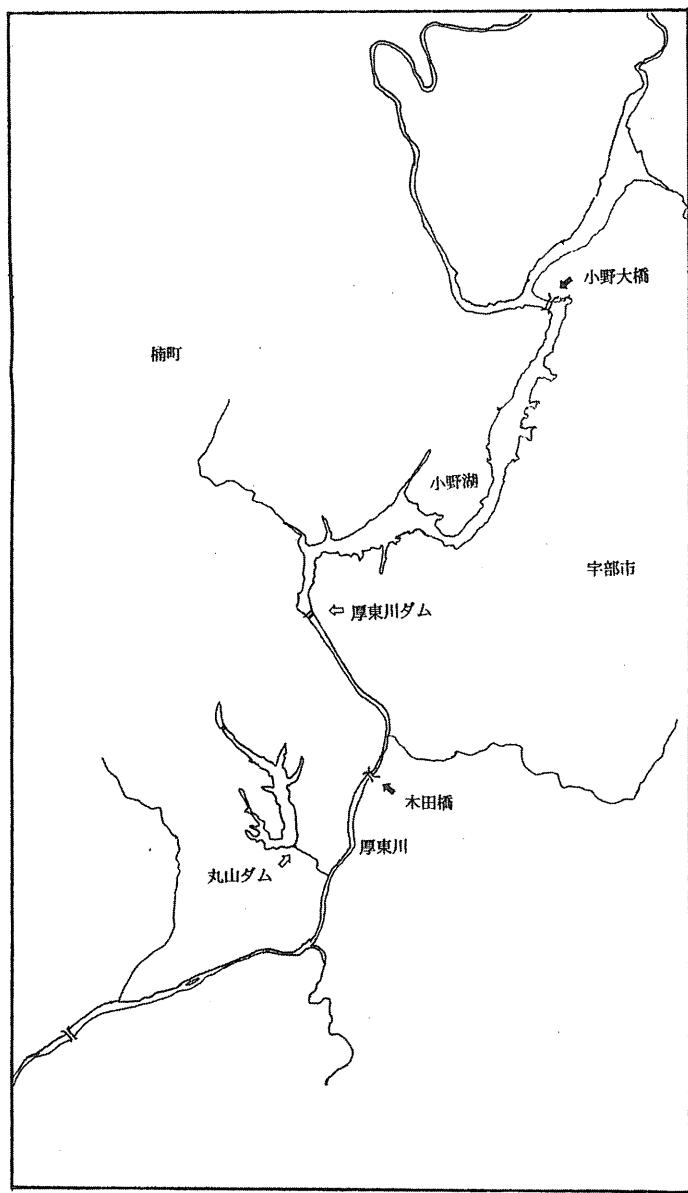
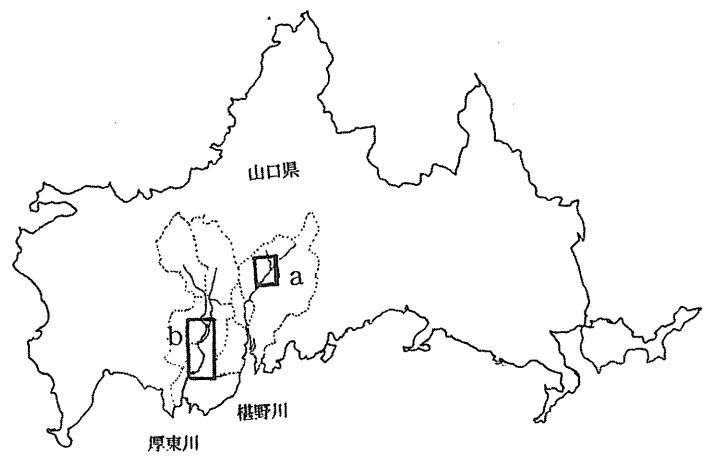
一般に植物プランクトンは、貧栄養湖では珪藻が優占となり、中栄養湖では黄色鞭毛藻と珪藻が優占する。さらに汚濁が進み、富栄養湖になると、緑藻や藍藻が主体となる（杉浦 1995）。特に、全リン（T-P）濃度が高い水域においては、藍藻類が優占になることが知られている（Smith 1990）。また、流水域である河川の植物プランクトンはその流れのため藻類の固定性がなく、藻類を河川由来のものと判断できないが珪藻が優占している。

このような考えのもとに、本研究ではまず、流水域および止水域における水質と栄養塩類を測定し、更に植物プランクトンの増殖因子の判定をAGP試験法で行った。

2.1 栄養塩濃度および植物プランクトンからみた湖沼と河川の水質評価

流水域には山口県中央部の2級河川である櫛野川および厚東川（中流部にダム湖である小野湖を有する）を対象とし、止水域として小野湖および山口大学付属農場溜め池を対象とした（図1）。まず水質分析を行い、次にこれらの水域の植物プランクトンの同定を行うとともに、それらの季節消長と富栄養化状態の評価を行った。さらに試料中の総核酸濃度を測定し、総核酸量と植物プランクトン量の関係について調べた。また植物プランクトンの増殖の制限因子を知るために試料に対してN、Pの添加実験（AGP法）を実施した。

なお、小野湖は、総貯水容量が23,788,000m³のダム湖で、水道用水、工業用水、灌漑用水など地域社会の中で重要な水源として利用されている。この湖沼の性質としてN/P比の結果から、植物プランクトンの制限因子はPを主体とすることが推定されている。また、T-NおよびT-Pの濃度から、小野湖が富栄養化した湖沼であることも示唆されている（臼井 1994）。



b

図1 採水地点の位置

2.2 水質分析結果（5～11月採水結果）

水質分析項目と分析方法は以下に示した。

水温：ペッテンコーヘル水温計、気温：アルコール温度計、pH：ガラス電極pH計（HORIBA HM-5S型pHメーター）、TOC（全有機炭素、島津社製TOC 5000型）、T-N（全窒素）：JISK 0102に従い、紫外線吸光光度法で測定した。T-P（全リン）：JISK 0102に従い、硝酸—過塩素酸分解法で測定した。

表1に各採水地点での水温の変化を示した。水温は湖沼、溜め池および河川水とも温帯域の通常の値を示した。pHの測定結果は、小野湖は、pH 8.4～9.3、山口大学溜め池は、pH 7.3～8.7であり、これらの高いpHは、6月から8月にかけて富栄養化した湖沼の特徴である植物プランクトンの増殖に伴う炭酸同化作用によるものと考えられる。また、調査期間を通して小野湖のpHが8.4以上の高い値を示すのは、集水域に秋吉台カルスト台地があることによる。河川水のpHは、厚東川では、pH 7.9～8.4、櫛野川では、pH 7.7～8.0の範囲で推移した。

表1 各採水地点における水温の変化

日付	採水地点			
	小野湖	厚東川	櫛野川	山口大学溜め池
5月23日	24.2	17.6	22.0	24.5
6月6日	23.5	19.5	20.2	23.2
6月17日	24.0	20.2	21.3	25.8
7月8日	30.0	24.2	27.0	31.0
8月1日	29.4	28.7	27.0	29.9
8月24日	29.5	28.0	26.4	29.4
10月5日	25.5	24.9	23.1	24.6
11月3日	19.5	19.5	18.0	18.2
(°C)				

TOCの分析結果は、小野湖では1.3～2.4 mgL⁻¹、山口大学溜め池は、2.3～6.0 mgL⁻¹であり、山口大学溜め池が富栄養化状態が進んでいることがうかがえる。河川水では、厚東川が、0.9～2.4 mgL⁻¹、櫛野川が、0.9～2.4 mgL⁻¹であり、有機物による汚染が進んでいるとはいえない。

T-Nの分析結果は、小野湖で0.4～0.8 mgL⁻¹、山口大学溜め池では0.4～1.4 mgL⁻¹であり、厚東川では0.5～1.5 mgL⁻¹、櫛野川では0.6～1.2 mgL⁻¹であった。これらの値はいずれの水系においても、中栄養から富栄養状態（坂本 1966）にあることを示した。

T-Pの分析結果は、小野湖では19～53 μgL⁻¹、山口大学溜め池は18～72 μgL⁻¹、厚東川は18～40 μgL⁻¹、櫛野川は21～54 μgL⁻¹であった。T-Pが10 μgL⁻¹よりも高い値を示す場合は、富栄養状態を示すと報告されている（Vollenweider 1971）ことからも調査水域が湖沼、河川水とも栄養価が高いと判断される。

植物プランクトン細胞組織のT-NとT-Pの割合（N/P）が10以下の場合N制限となり、17から20以上になるとP制限になる（OECD 1982、坂本 1987）。各採水地点におけるN/P比を表2に示した。調査期間においては、小野湖の場合、N/P比は23～30でありP制限と判断される。山口大学溜め池では春から夏のN/P比は23～39でP制限を示し、夏から冬にかけては8～12となり、N制限に移行するものと考え

られた。河川においては調査全期間とも、厚東川はN/P比23～65のP制限、櫛野川も20～28のP制限であるものと考えられた。また、厚東川の場合、藍藻類の発生が低くなると言われているN/P比が29以上を占める（Smith 1990）ことが多かった。

表2 各採水地点におけるT-N/T-Pの変化

日付	採水地点			
	小野湖	厚東川	櫛野川	山口大学溜め池
5月23日	14.47	33.87	25.530	38.39
6月6日	29.95	65.17	26.470	32.48
6月17日	15.53	33.10	23.100	22.87
7月8日	24.13	44.11	21.950	38.57
8月1日	28.45	40.57	26.730	23.34
8月24日	11.75	24.20	27.640	12.17
10月5日	11.46	22.76	11.660	8.39
11月3日	22.61	42.86	19.560	11.84

2.3 植物プランクトンの同定

試料調整：試料5Lに対して3%の濃度になるようにホルマリン150mLを加えて24h静置した。その後、上澄みをサイフォンで除去し、固定濃縮した。プランクトンの同定：試料をプランクトン同定の専門機関である（株）リマキナに委託して同定を行った。

図2に示すように、植物プランクトン総細胞密度は、小野湖と山口大学溜め池はほとんどの試料で $2000 \text{ cells} \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ 以上と高かった。厚東川と櫛野川では全ての試料で $500 \text{ cells} \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ 以下の低い密度であった。小野湖と山口大学溜め池で得られた植物プランクトン密度は、一般の湖沼と比べて高い値であり、これらの水域が富栄養環境にあることが示唆される。8月の小野湖で $300 \text{ cells} \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ 未満と極端に低い植物プランクトン密度が得られた。これは降雨による大量の河川水流入による希釈、加えて湖水中の植物プランクトンの流出によるものと推測される。一方、厚東川と櫛野川で見られた低い植物プランクトン密度は、環境が急変する河川水中では植物プランクトンが繁殖しにくいことによるもので、水中の栄養環境には無関係と思われる。

図3に示すように、藍藻類は止水域の小野湖と山口大学溜め池において高密度で出現した。特に8月24日10月5日の山口大学溜め池で $1000 \text{ cells} \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ 以上であった。この時の優占種はそれぞれ *Lyngbya sp.* と *Aphanocapsaelachista* であった。これらの高密度出現は「水の華」状態に相当し、両水域が富栄養状態にあることを示している。

図4に示すように、珪藻類は流水、止水域両方のどちらにも出現した。特に10月と11月の小野湖と山口大学溜め池において多量に出現した。このうち特に細胞密度が高い10月と11月の山口大学で *Auracoseiraganulata* が優占した。11月の小野湖では *Cyclotella sp.* と *Aphanocapsa elachista* が優占した。厚東川や櫛野川で珪藻類が多量に出現したのは、河川河床の付着藻類として繁殖した珪藻類がはがれて流下したものと推測される。

図5に示すように、渦鞭毛藻類は藍藻類と同様に止水域の小野湖でいく分高密度に出現したが、山口大

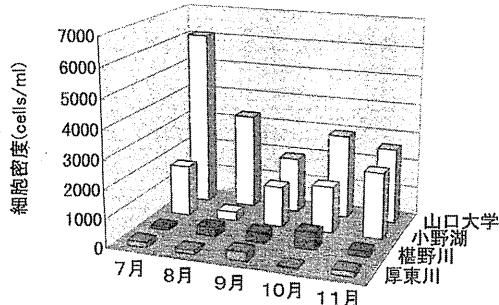


図2 総細胞密度

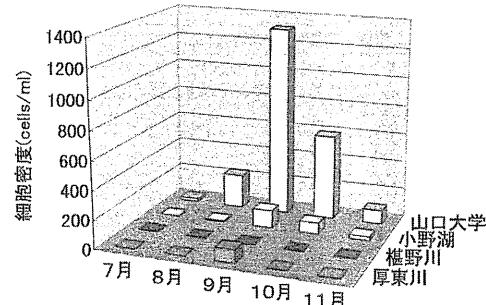


図3 藍藻類

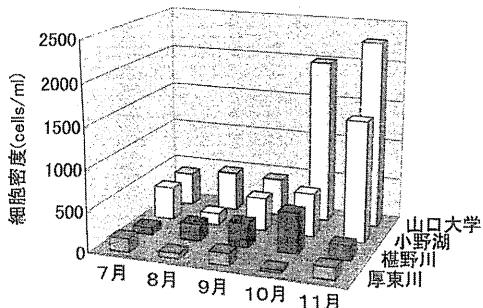


図4 珪藻類

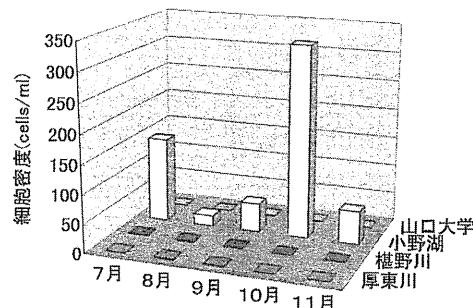


図5 涡鞭毛藻類

学溜め池での出現密度は低かった。小野湖における優占種は、*Peridinium Sp.*であった。中腐水性から貧腐水性の水質指標種が2種類出現したが、それらの密度と出現頻度は高くなかった。

図6に示すように、ユーグレナ藻類は、藍藻類と渦鞭毛藻類と同様に止水域の小野湖および山口大学溜め池で多量に出現し、特に*Trache lomonas app.*が優占して8月を中心に出現した。山口大学溜め池に多量に出現した*Trschelomonas volocina*.は汚濁の進行した狭い湖沼に出現する生物だと言われている。

図7に示すように、緑藻類は藍藻類と渦鞭毛藻類およびユーグレナ藻類と同様に止水域の小野湖および山口大学溜め池で多量に出現し、特に7月の山口大学溜め池では $6000 \text{ cells} \times 10^3 \text{ L}^{-1}$ と非常に高く、そのほとんどが*Closteriopsis longissima*.によって占められていた。7月の小野湖と8月1日の山口大学溜め池ではそれぞれ*Pandorina morum*.とジクチオスフェリウス科の生物 (*Dictyosphaeriaceae*) が優占した。*Pandorina morum*.は*Eudorina elegans*.および渦鞭毛藻の*Ceratium hirundinella*.と共に存した場合、 β -中腐水性を指標すると言われており、11月の小野湖ではこれら3種が共存していることで、小野湖の水質は β -中腐水性と評価される。また、浮遊性で貧栄養性の*Sphaerocystis*.が厚東川と榎野川に出現し、小野湖と山口大学溜め池に出現しなかったことから厚東川と榎野川の上流には貧腐水性の池沼が存在するが、小野湖と山口大学溜め池は貧腐水性ではないことが推察される。

図8に種多様度を示した。種多様度は、以下に示した多様度指数の式を用いて示した。

$$H' = - \sum_{i=1}^S P_i \log_2 P_i$$

ここで、Sはサンプルの総種数、Piはi番目の種に含まれる個体数の全体における割合である。

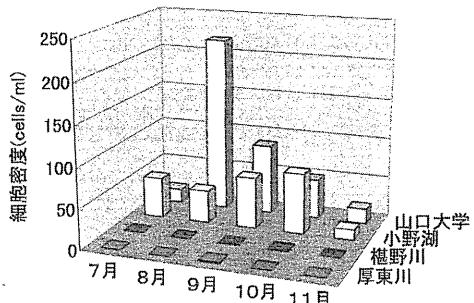


図6 ユーグレナ藻類

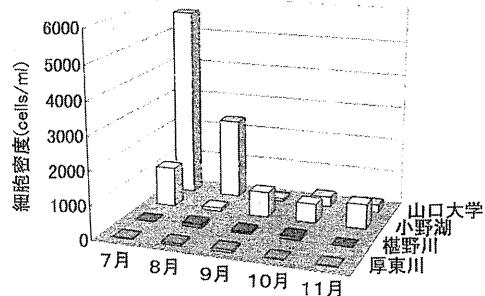


図7 緑藻類

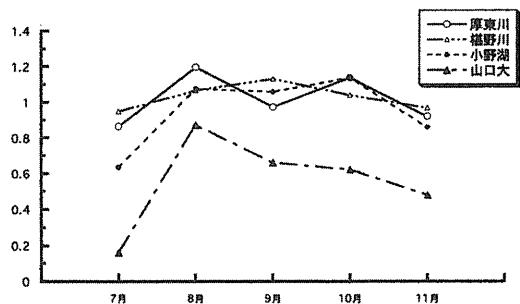


図8 種多様度の変化

多様度指数 (H') は、山口大学溜め池で比較的低く（最低値 0.16、最高値 0.87）7月～11月の小野湖、厚東川、榎野川ではほぼ同傾向で高い（最低値 0.63、最高値 1.20）。一般に多様度指数は、富栄養化や水質汚濁の指標になると言われており、山口大学溜め池で汚濁の影響が強いとみなすことができる。また、時期的には4調査点ともに7月に低く、一方8月、9月、10月および11月に高い傾向が得られた。これは7月の採水時、降雨によって負荷を受けたためと考えられる。

表3に示したように、アオコを形成する好腐水性の*Microcystis aeruginosa*.が9月の山口大学溜め池に大量に出現した。また、真腐水性で水道のかび臭の原因として知られる*Phordiniumtenue*.が6月17日から9月の厚東川と7月から11月3日の調査期間を通して小野湖に出現した。以上の結果から、小野湖と山口

表3 植物プランクトン優占種の季節消長

採水地	6月17日 種名	8月24日 種名	
		綱	綱
厚東川	Cyclotella spp. (珪藻) Stephanodiscus sp. (珪藻)	珪藻 Aulacoseira granulata (珪藻) Cyclotella spp. (珪藻)	珪藻 Phormidium tenue* (藍藻) Synedra acus (珪藻)
榎野川	Fragilaria sp.(Cf.construens) (珪藻) Melosira varians (珪藻)	珪藻 Pandorina morum (緑藻) Nitzchia spp. (珪藻)	珪藻 Melosira varians (珪藻) Fragilaria sp.(Cf.construens) (珪藻)
小野湖	Pandorina morum (緑藻) Cyclotella spp. (珪藻)	緑藻 Cyclotella spp. (珪藻) Aulacoseira granulata (珪藻)	緑藻 Pediastrum simplex (緑藻) Synedra acus (珪藻)
山口大学	Closteriopsis longissima (緑藻)	緑藻 Dictyosphaeriaceae (緑藻)	緑藻 Lyngbya sp.* (藍藻)
農場溜め池	Aulacoseira granulata (珪藻)	緑藻 Westella botryoides (緑藻)	Aulacoseira granulata (珪藻)

10月5日 種名	11月3日 種名	
	綱	綱
Navicula spp. (珪藻)	珪藻 Aulacoseira distans (珪藻)	珪藻
Cyclotella spp. (珪藻)	Aulacoseira granulata (珪藻)	
Fragilaria sp.(Cf.construens) (珪藻)	Navicula spp. (珪藻)	珪藻
Melosira varians (珪藻)	Melosira varians (珪藻)	
Peridinium sp.(Cf.cunningtonii) (渦鞭毛藻)	Cyclotella spp. (珪藻)	珪藻
Cyclotella spp. (珪藻)	Aulacoseira granulata (珪藻)	
Aulacoseira granulata (珪藻)	Aulacoseira granulata (珪藻)	珪藻
Aphanocapsa elachista* (藍藻)	Aulacoseira distans (珪藻)	

*は糸状体数または群体数を示す

占有率（%）は個体数/全体の総数×100で求めた。

大学溜め池は水質汚濁が顕著であるといえる。また、厚東川での*P. tenue*の出現は本水域が高度に汚濁していることを示している。黃金色藻類は11月小野湖に出現したが個体数は少なかった。

以上に記述した植物プランクトン密度、水質指標種および種多様度を総合して、4採水地点での水質を判定する。小野湖では、植物プランクトン密度が高い水準にあり、藍藻が目立って出現せず、緑藻と珪藻が優占し、種多様度もやや高い傾向にあったことから、富栄養性珪藻プランクトン群集と富栄養性緑藻プランクトン群集が優占する β -中腐水性の汚濁階級に属するが、その富栄養状態は山口大学溜め池よりも低いと判断された。山口大学溜め池の場合、富栄養化が進み、植物プランクトン密度が最も高く、その優占種は夏季は緑藻、秋季から冬季にかけて藍藻から珪藻へと遷移した。この期間種多様度が最も低かったことから、富栄養性緑色プランクトン群集から藍藻プランクトン群集が優占する β -中腐水性ないし α -中腐水性の汚濁階級と評価された。一方、厚東川は藍藻や珪藻の出現傾向が小野湖と類似し、種多様度は小野湖よりも比較的高い値を保持していたが、変動傾向が類似しているので、上流の小野湖の流下プランクトンの影響を強く受けたものと考えられる。藍藻とユーグレナ藻が比較的多く出現したことからみて、櫛野川よりも汚濁階級は上位にある中腐水性であると評価された。

櫛野川は中腐水性の付着藻類が優占していたが、上流からの流下プランクトンであるので、採集地点の水質評価は困難である。

2.4 AGP試験による植物プランクトンの増殖に対する制限栄養塩の推定

湖沼および河川において、NとPが植物プランクトンの増殖に対して大きな影響力を持つことは周知の事実である(OECD 1982)。また、T-P濃度が高い水域において、藍藻類が優占種となり、水の華が起こりやすいうことも知られている(Smith 1990)。これまでの多くのAGP試験では、単離した藻類を用い、対象水域における栄養塩添加による制限栄養塩の推定が行われてきた(矢木ら 1984)。しかし、特定の植物プランクトンの接種は、対象水域に存在する種が用いられているとは限らないため、必ずしも対象水域における制限栄養塩を反映しているとはみなされないという問題点がある。選択した種の代表性の問題を解決するために、現場の植物プランクトンを用いた制限栄養塩の推定方法(須藤ら 1981)の研究が行われ、すでに知見が得られている(李ら 1996)。ここでは、2種類の湖沼水および2種類の河川水を供試し、これらの試料中の植物プランクトンの増殖に及ぼすNとPの影響に関して知見を得ることにより、制限栄養塩を推定した。

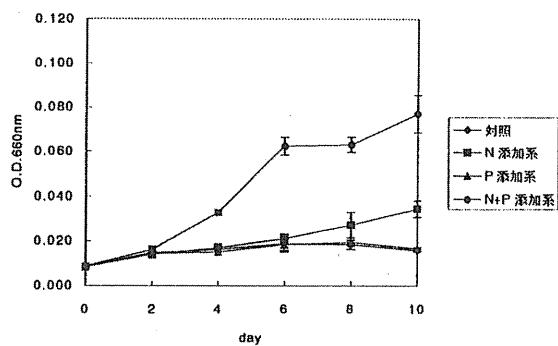
2.5 AGP試験の方法

AGP試験の方法は、全て須藤ら（1981）の方法に従った。以下にその概略を示した。

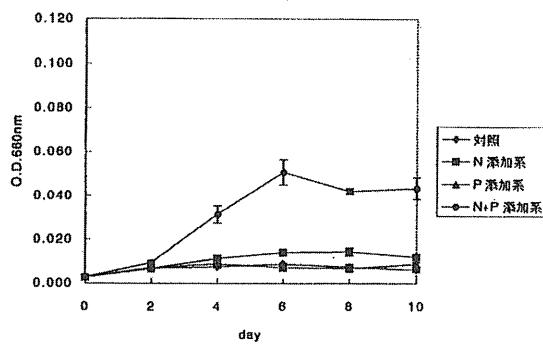
培養条件：温度 25 ℃、照明 2000 lx、12 時間明、12 時間暗、1 日 1 回試験管ミキサーを用いてよく攪拌し静置培養を行った。添加栄養塩溶液の調製：N添加系はNaNO₃ 0.121 gをはかりとり、少量のイオン交換水に溶解した後、100 mLにメスアップした。P添加系はK₂HPO₄ 0.562 gをはかりとり、イオン交換水に溶解して 100 mLにメスアップし、これから 1 mL分取してさらに 100 mLにメスアップした。N+P 添加系はNaNO₃ 0.121 gを少量のイオン交換水に溶解したものに、K₂HPO₄ 0.562 gをイオン交換水に溶解して 100 mLにメスアップした溶液を 1 mL分取して加えて、100 mLにメスアップした。これらをオートクレーブで滅菌して実験に供した。栄養塩の添加実験は、上記の方法を用いて調製した添加栄養塩溶液を、試料 100 mLに対して 1 mL添加し、N添加系（NaNO₃添加後：2.0 mgNL⁻¹）、P添加系（K₂HPO₄添加後：0.1 mgPL⁻¹）、N+P添加系（NaNO₃+K₂HPO₄添加後：2.0 mgNL⁻¹+0.1 mgPL⁻¹）、対照である無添加の系の 4 つの系で実験を行った。培養方法は、栄養塩を添加して調製した試料を 20 mLずつ 70 mL容試験管に分注し、シリコン栓をした。分注操作はクリーンベンチ内で行った。毎日 1 回試験管ミキサーを用いて懸濁物をよく攪拌し、静置培養した。植物プランクトンの増殖量は、濁度によって測定を行い、2 日に一度分光光度計（JASCO Ubest-50 UV/VIS Spectro Photometer）を使用し、1 cm石英セルを用いて、波長 660 nmにおける吸光度を測定した。また、同時に pH もガラス電極 pH メーター（HORIBA pHMETER F-13）を用いて測定した。培養期間は 10 日間とし、実験は 3 連で行った。

2.6 AGP試験の結果と考察

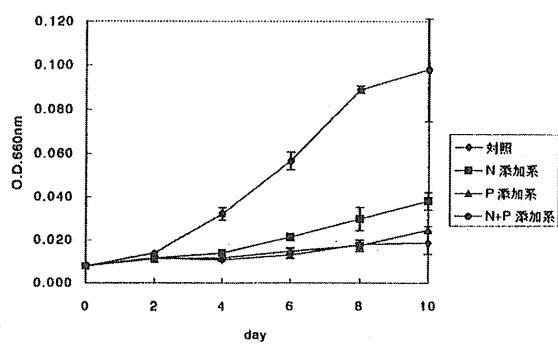
図 9 に示したように小野湖では、春季（5月 23 日および 6 月 6 日）の試料において、培養開始時に比べて、対照系の最大増殖量は 2.1 ~ 2.4 倍、N添加系の最大増殖量は 4.3 ~ 4.8 倍、P添加系の最大増殖量は 2.4 ~ 3.1 倍、N+P添加系の最大増殖量は 8.6 ~ 12.3 倍であった。春季の終わりから初夏（6 月 17 日および 7 月 8 日）の試料の場合、対照系は 1.3 ~ 1.4 倍、N添加系において 2.0 ~ 2.7 倍、P添加系において 1.8 ~ 2.1 倍、N+P添加系において 6.5 ~ 6.8 倍であった。盛夏（8 月 1 日および 8 月 24 日）の試料の場合、対照系において 1.9 ~ 3.0 倍であった。また、N添加系において 4.7 ~ 5.6 倍、P添加系において 2.4 ~ 3.0 倍、N+Pにおいて 2.4 ~ 17 倍であった。秋季（10 月 5 日）の試料の場合は、対照系は 1.6 倍、N添加系においては 3.0 倍、P添加系においては 1.6 倍、N+P添加系においては 6.0 倍であった。初冬（11 月 3 日）の試料の場合、対照系は 2.2 倍、N添加系においては 2.3 倍、P添加系においては 4.3 倍、N+P添加系においては 9.1 倍であった。このように小野湖では、NとPをそれぞれ単一に添加したとき、増殖に対する影響の差は明確にあらわれなかつたが、一般にややNに制限を受ける傾向が見られた。ただし、11 月 8 日においてのみは、Pが制限栄養塩となった。



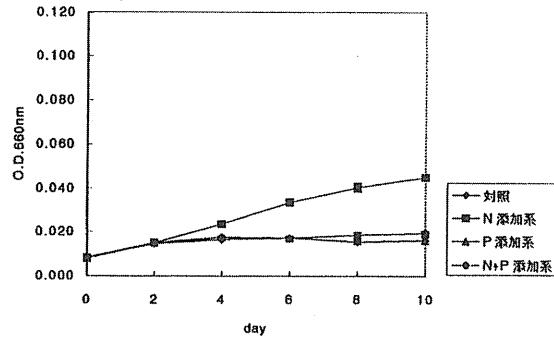
小野湖試水（5月23日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



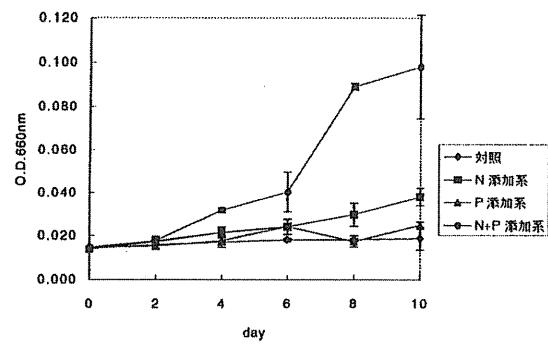
小野湖試水（8月1日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



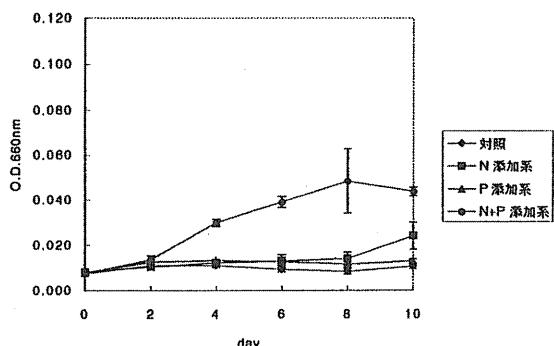
小野湖試水（6月6日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



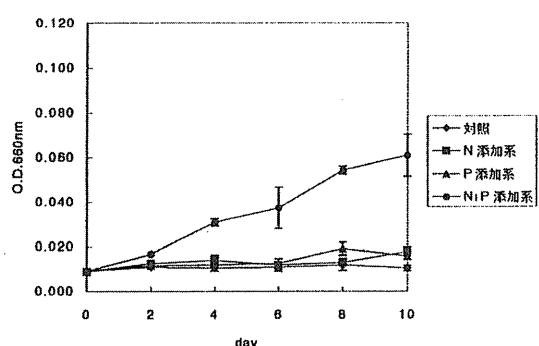
小野湖試水（8月24日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



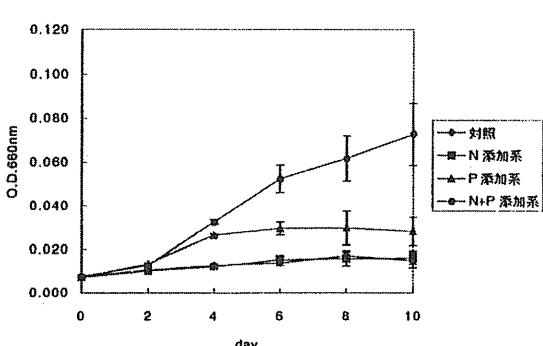
小野湖試水（6月17日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



小野湖試水（10月5日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



小野湖試水（7月8日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

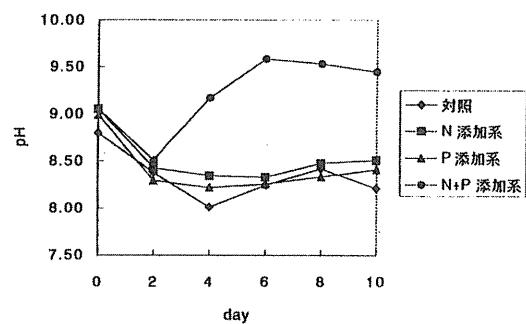


小野湖試水（11月3日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

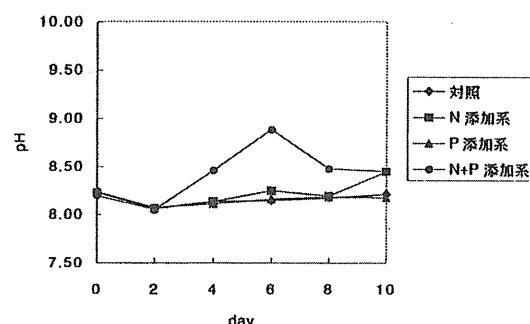
図9 小野湖水における植物プランクトン増殖におよぼす栄養塩添加の影響

図10に示した小野湖試水のpHについてみると、増殖曲線とpHの変化の曲線の形はやや類似していたが、2つの河川水のデータほど明確な一致はみられなかった。

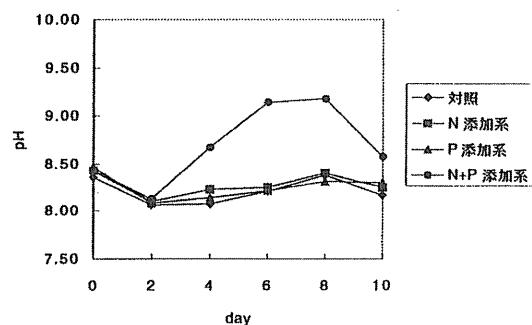
一方、図11に示したように、山口大学溜め池では、春季の試料において、対照系の最大増殖量は1.4～1.9倍、N添加系の最大増殖量は1.8～2.3倍、P添加系の最大増殖量は1.4～1.9倍、N+P添加系の最大増殖量は2.4～2.7倍であった。初夏の試料の場合、対照系は1.7～1.9倍、N添加系において1.8～2.3倍、P添加系において1.7～3.2倍、N+P添加系において1.9～2.7倍であった。盛夏の試料の場合、対照系とP添加系については増殖が認められなかつたが、N添加系において1.3～2.9倍、N+Pにおいて2.7～3.3倍であった。秋季の試料の場合、対照系は1.2倍、N添加系において2.0倍、P添加系において1.4倍、N+P添加系において3.7倍であった。初冬の試料の場合、対照系は1.3倍、N添加系において2.3倍、P添加系において1.3倍、N+P添加系において7.3倍であった。この水系の特徴として全体的に増殖量が少なかつたことが上げられる。これは、水中に存在する植物プランクトン密度が潜在的に高かつたために、添加した栄養塩が欠乏したか、もしくは、添加した栄養塩以外の要因に制限を受けたと推測した。盛夏は対照系およびP添加系において全く増殖が認められなかつた。また、秋季から初冬にかけて、N+P添加系において次第に増殖量が増えてきた。このように、山口大学においては一般にNが制限栄養塩となっていることが推測された。図12に示した山口大学のpHについてみると、この水系においても他の水系と同様に、増殖曲線とpHの変化の曲線が非常に類似していた。



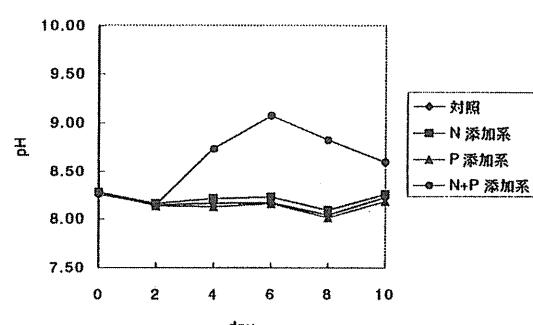
小野湖試水（5月23日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



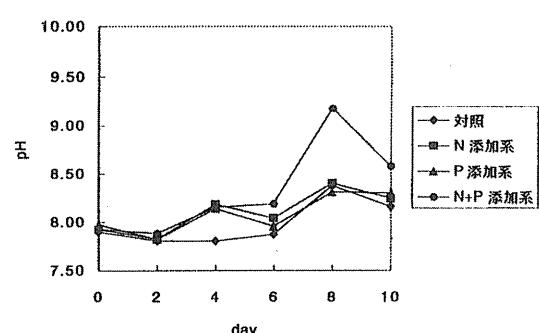
小野湖試水（8月1日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



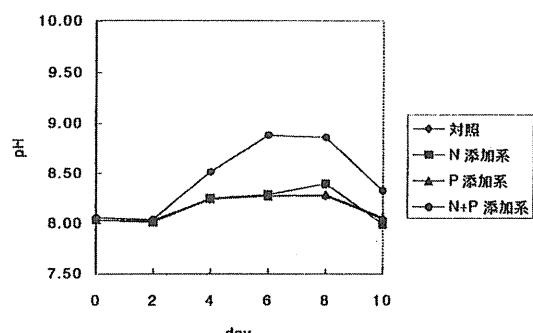
小野湖試水（6月6日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



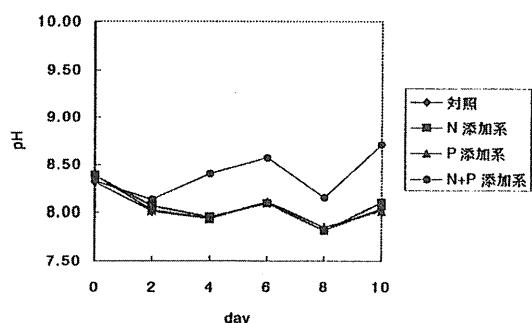
小野湖試水（8月24日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



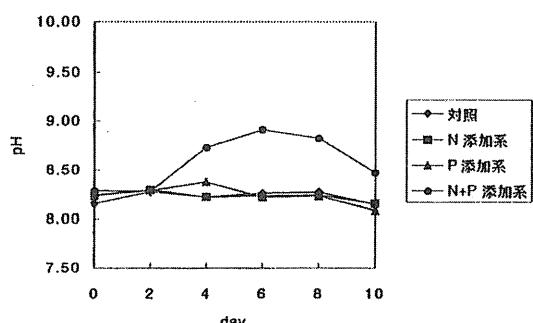
小野湖試水（6月17日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



小野湖試水（10月5日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

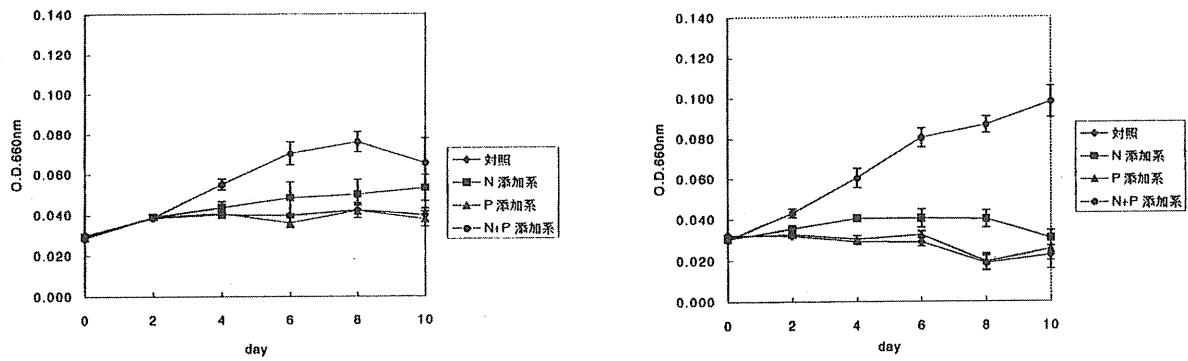


小野湖試水（7月8日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

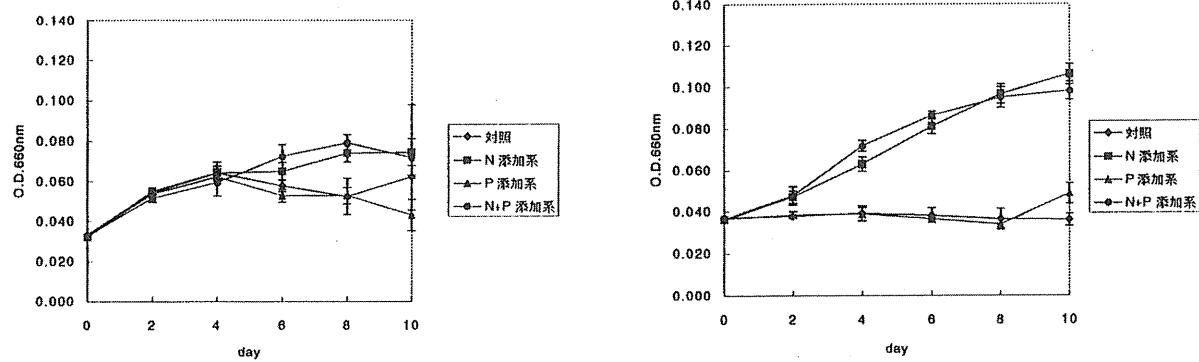


小野湖試水（11月3日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

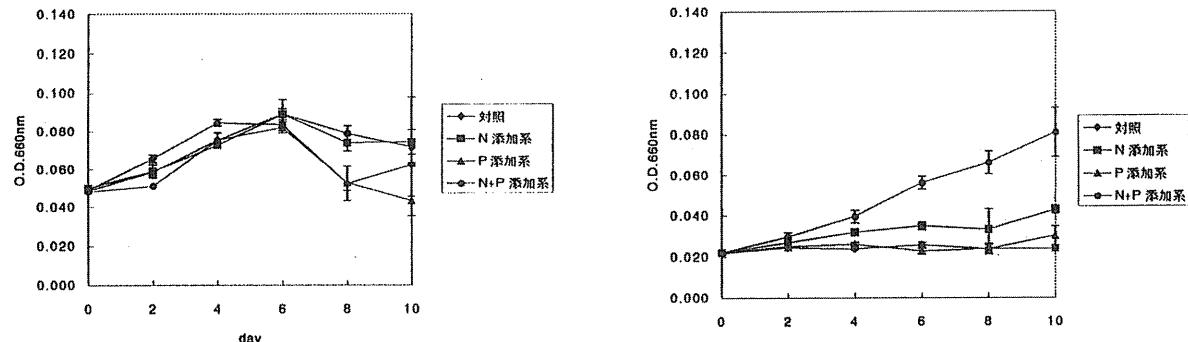
図 10 小野湖水における植物プランクトン増殖におよぼすpHの影響



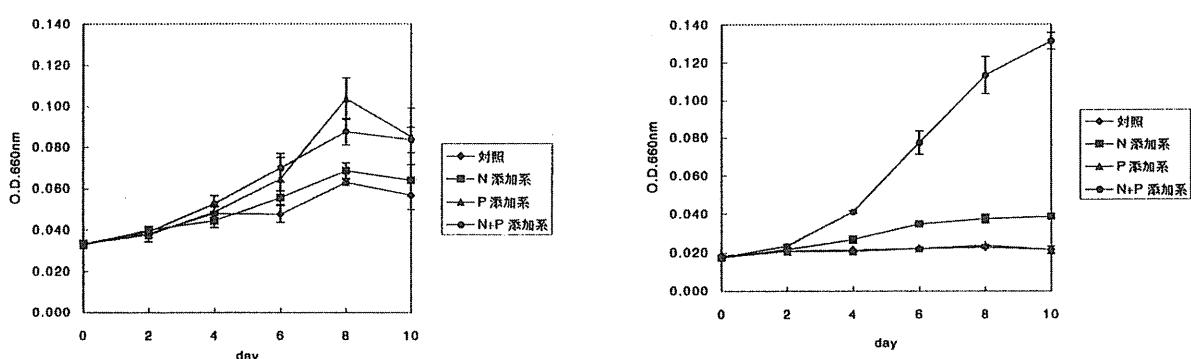
山口大学農場溜め池試水（5月23日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響 山口大学農場溜め池試水（8月1日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



山口大学農場溜め池試水（6月6日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響 山口大学農場溜め池試水（8月24日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

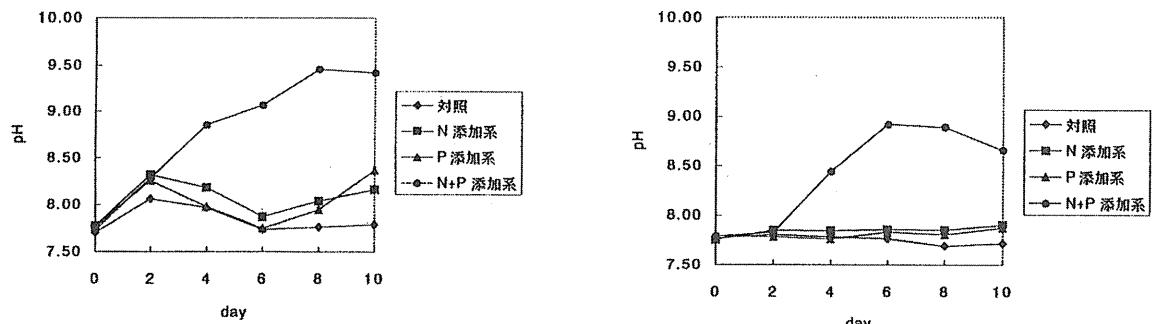


山口大学農場溜め池試水（6月17日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響 山口大学農場溜め池試水（10月5日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

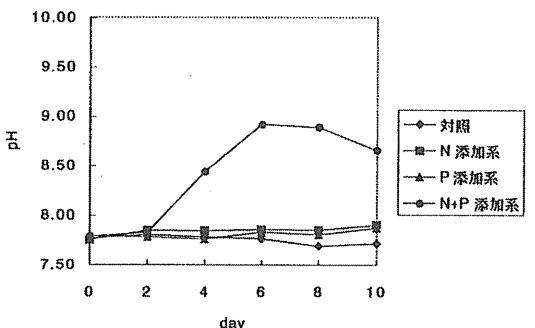


山口大学農場溜め池試水（7月8日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響 山口大学農場溜め池試水（11月3日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

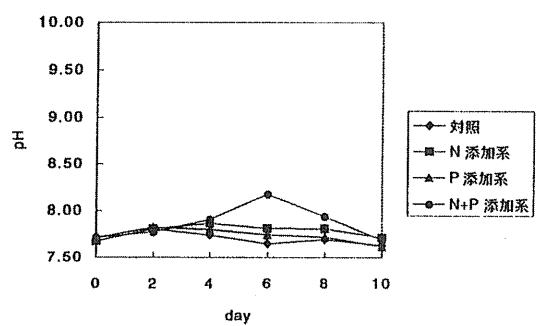
図 11 山口大学溜め池水における植物プランクトン増殖におよぼす栄養塩添加の影響



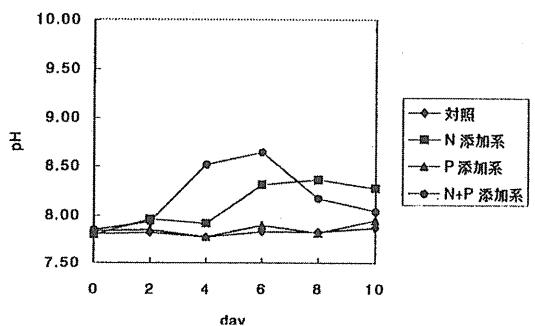
山口大学農場溜め池試水（5月23日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



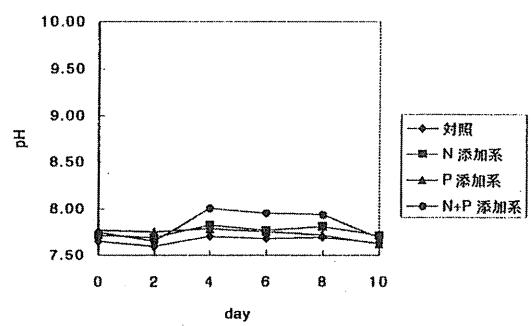
山口大学農場溜め池試水（8月1日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



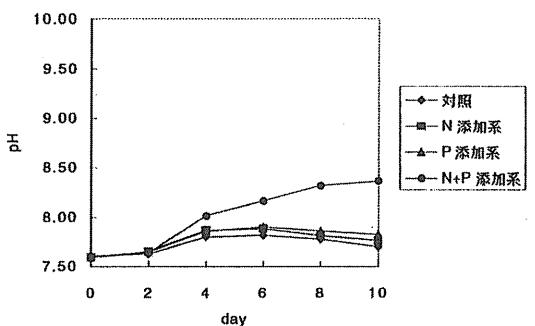
山口大学農場溜め池試水（6月6日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



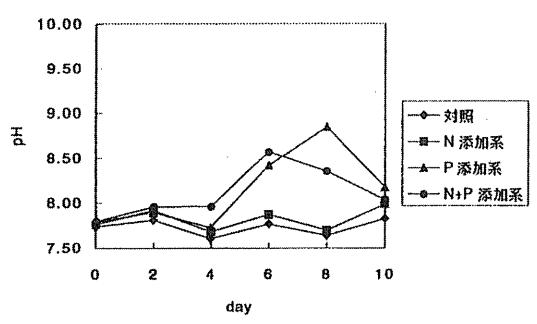
山口大学農場溜め池試水（8月24日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



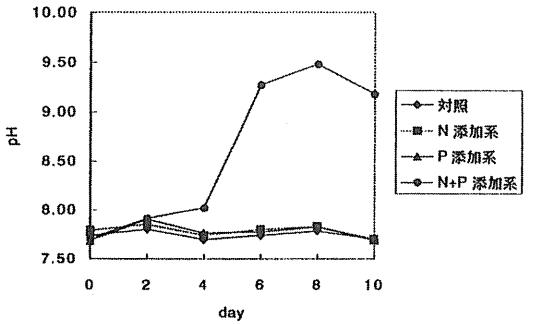
山口大学農場溜め池試水（6月17日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



山口大学農場溜め池試水（10月5日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



山口大学農場溜め池試水（7月8日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

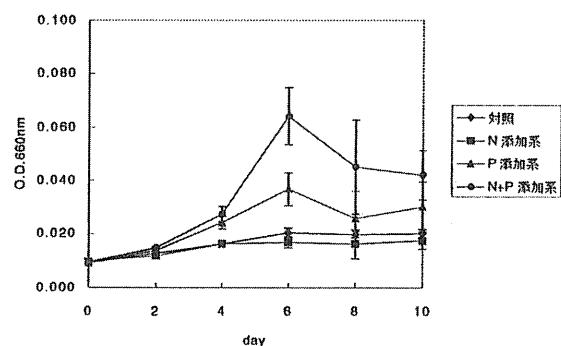


山口大学農場溜め池試水（11月3日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

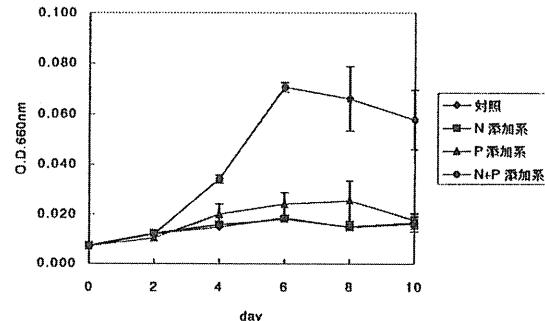
図12 山口大学溜め池水における植物プランクトン増殖におよぼすpHの影響

図13に示したように、厚東川の春季の試料の場合、最大増殖量は、対照系およびN添加系では、培養0日目の値の1.9～3.0倍となった。一方、P添加系では4.1～4.5倍、N+P添加系の場合は6.3～7.1倍の値が示された。春季の終わりから初夏にかけて、対照系およびN添加系では1.4～1.7倍、P添加系では約2.5倍、N+P添加系では2.9～4倍であった。盛夏についてみると、対照系で2.7～3.4倍、N添加系では2.6～6.0倍、P添加系では3.6～4.4倍、N+P添加系の場合は10～20倍となった。秋季になると、対照系は2.0倍、N添加系は1.4倍、P添加系は4.2倍、N+P添加系においては5.5倍であった。初冬になると、対照系およびN添加系がそれぞれ2.8倍と2.6倍、Pが11倍、N+Pが12倍であった。これらの結果によれば、盛夏と初冬において、他の季節に比べて栄養塩の添加に対する強い応答が認められた。しかしながら、その応答の程度は異なっており、盛夏はN添加とP添加の両方についてやや応答が認められ、N+P添加系における影響が最も強く示された。これに対して、初冬では、N添加系の最大増殖量は対照系とほとんどかわらず、P添加系とN+P添加系における最大増殖量が似ていた。このことは、盛夏には、NとPが共に制限栄養塩となっているが、初冬においてはPが制限栄養塩になっていることを示している。また、図14に示した厚東川のpHの変化は、春季から秋季の間いずれにおいても増殖曲線と非常によく似た曲線を描いた。すなわち、pHの変化曲線は、一般に培養期間が長くなるにつれて右上がりの曲線を描いた。これは、培養が進むと植物プランクトンの炭酸同化作用のために、培養液中のpHが高くなつたと考えられる。次に、図15に示した櫛野川の場合、春季において対照系の最大増殖量は9.0～18.5倍、N添加系においては8.5～26倍、P添加系においては12～23倍、N+P添加系においては、20～47.5倍であった。春季の終わりから初夏にかけて、対照系が7.2～7.3倍、N添加系において5.0～6.8倍、P添加系では6.3～9.4倍、N+P添加系においては15倍であった。盛夏、対照系は3.5～6.0倍、N添加系において4.3～5.3倍、P添加系において5.0～7.3倍、N+P添加系においては9.7～8.6倍であった。秋季では、対照系は4.6倍、N添加系は4.0倍、P添加系は5.5倍、N+P添加系において8.3倍であった。初冬、対照系が11倍、N添加系において7.0倍、P添加系において18倍、N+P添加系においては22倍であった。これらの結果より、特に春季における増殖量が対照系も含めて多いことが明らかとなつた。対照系における増殖量が高かった原因として、試験期間を通して河川水中のPO₄-P濃度が高く、潜在的に利用可能な形態の栄養塩を保持していたことが考えられた。また、春季の終わりから初夏以降、N添加系においては対照系よりもやや増殖量が低かった。その後、初冬に近付いてゆくにつれて、Pにより制限を受けるようになった。pHの変化は、ほぼ増殖曲線と似たような曲線を描いた。しかし、図16に示したように櫛野川のpHが9.5以上になると曲線の傾きがやや緩やかになる傾向があった。

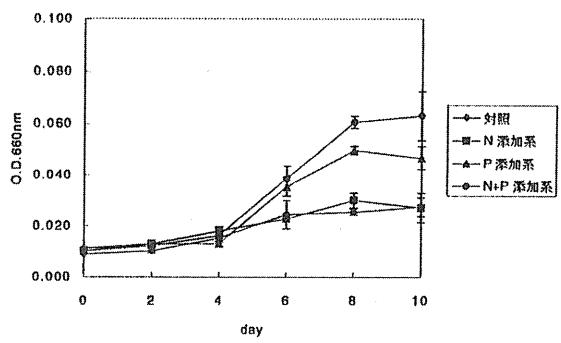
以上に述べたNとPを添加したAGP試験の結果から制限栄養塩を推定すると、小野湖では、初冬においては、Pが制限栄養塩となつたが、その他の季節では一般にPに比べてNによって制限を受ける傾向が見られた。山口大学溜め池では、7月8日のみPが制限栄養塩となつたが、一般に、Nが制限栄養塩となつたことが推測された。厚東川は、盛夏においてNとPが共に制限栄養塩となつたが、初冬はPが制限栄養塩になつたことを示した。櫛野川の場合、春季はNとPのどちらにも制限を受けておらず、初夏以降、Pにより制限を受けるようになった。



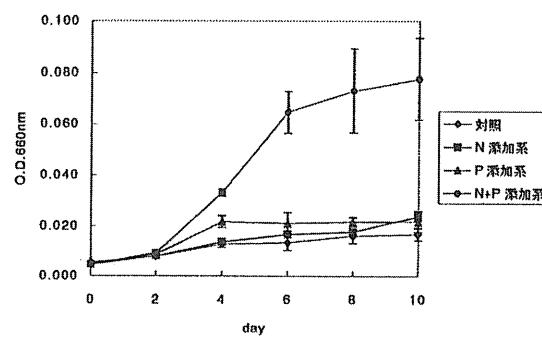
厚東川試水（5月23日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



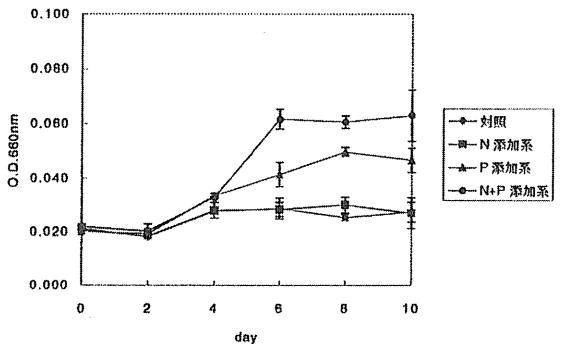
厚東川試水（6月1日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



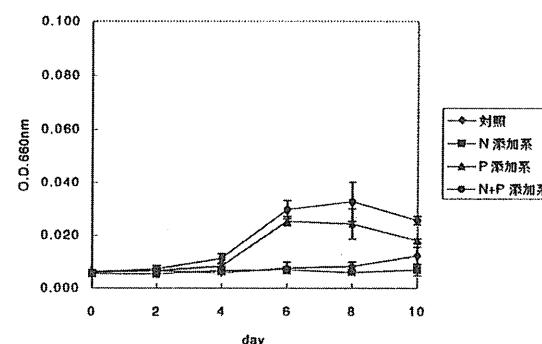
厚東川試水（6月6日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



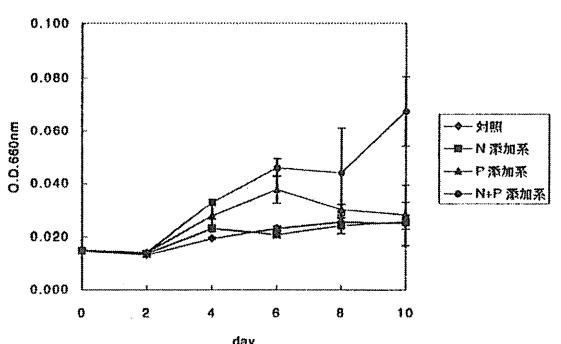
厚東川試水（8月24日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



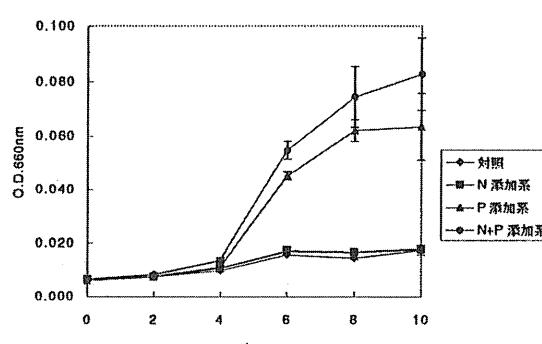
厚東川試水（6月17日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



厚東川試水（10月5日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

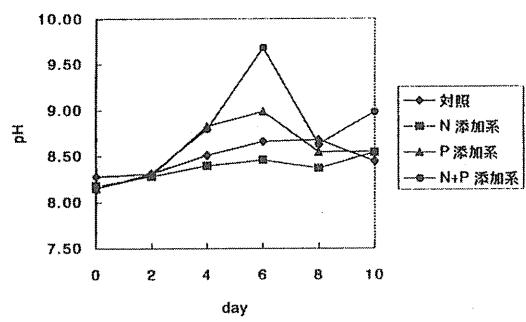


厚東川試水（7月8日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

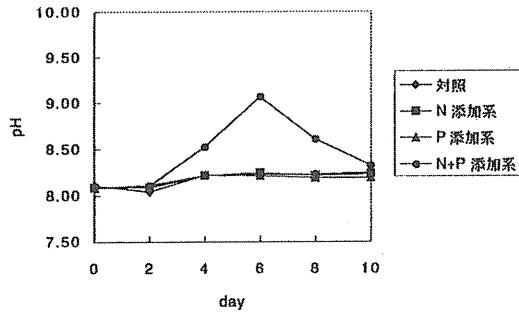


厚東川試水（11月3日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

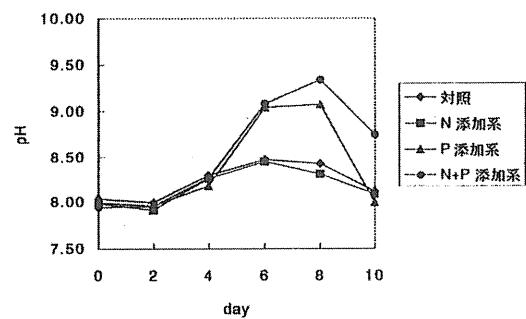
図 13 厚東川水における植物プランクトン増殖におよぼす栄養塩添加の影響



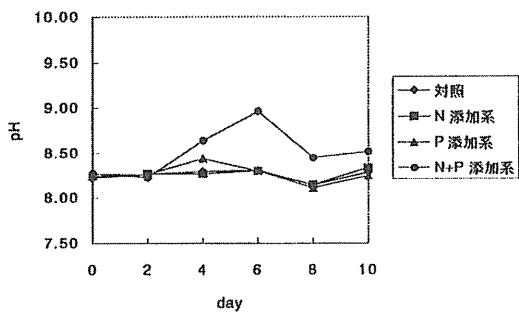
厚東川試水（5月23日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



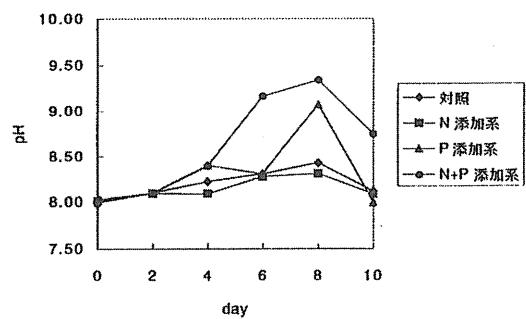
厚東川試水（8月1日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



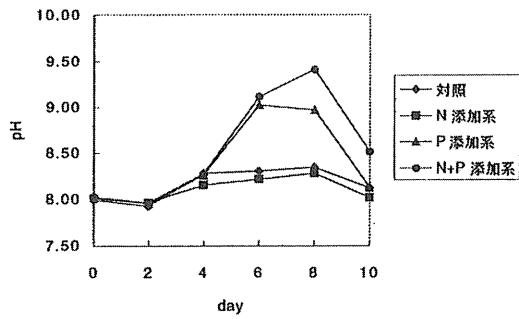
厚東川試水（6月6日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



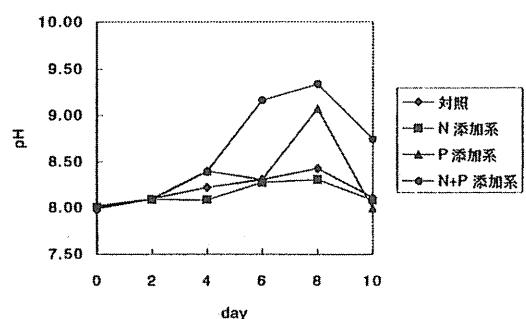
厚東川試水（8月24日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



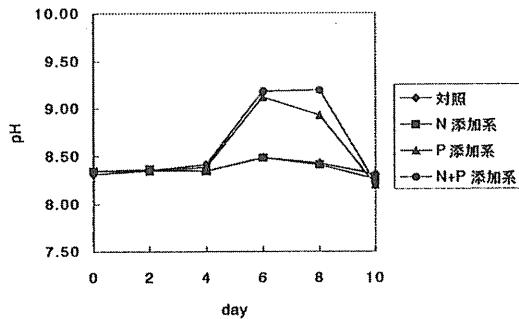
厚東川試水（6月17日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



厚東川試水（10月5日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

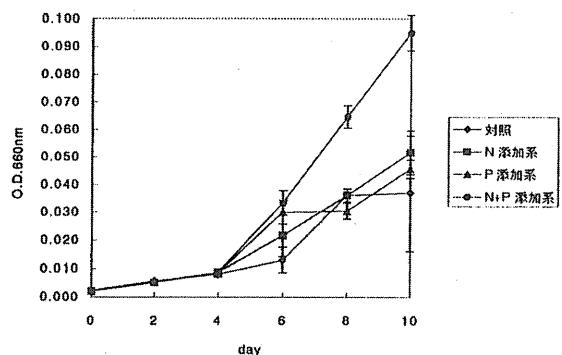


厚東川試水（7月8日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

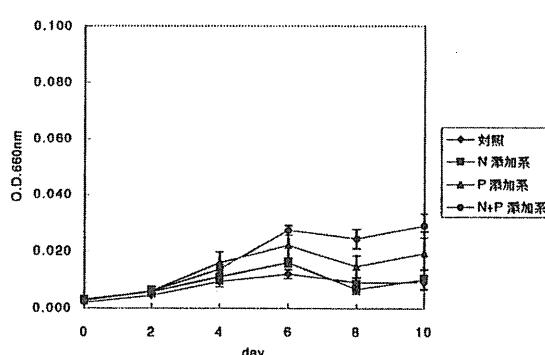


厚東川試水（11月3日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

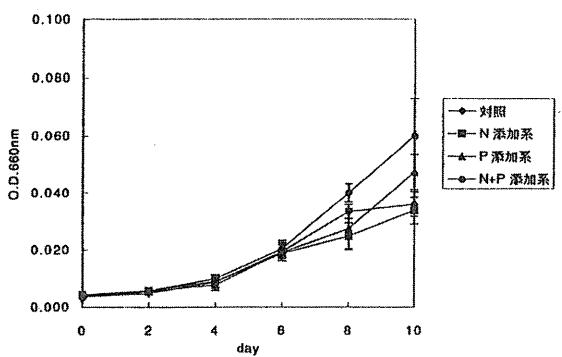
図14 厚東川水における植物プランクトン増殖によよすpHの影響



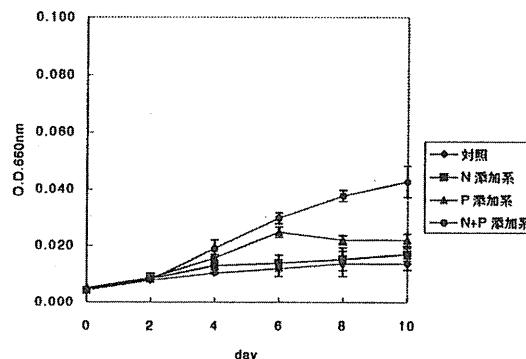
樅野川試水（5月23日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



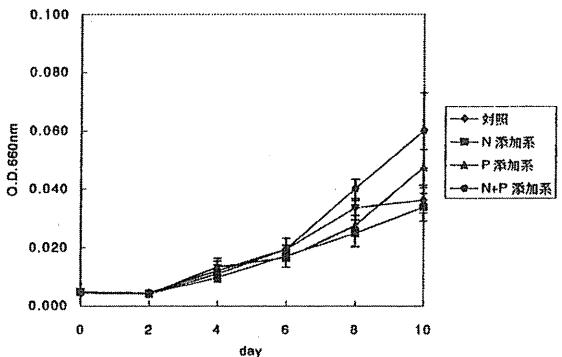
樅野川試水（8月1日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



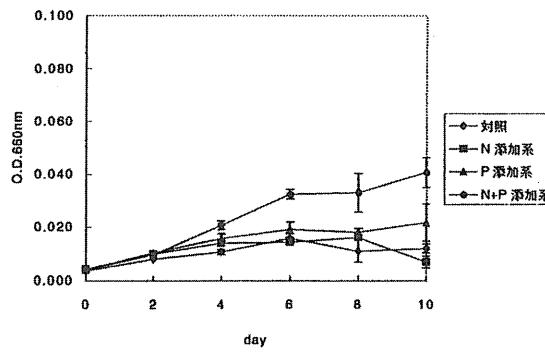
樅野川試水（8月6日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



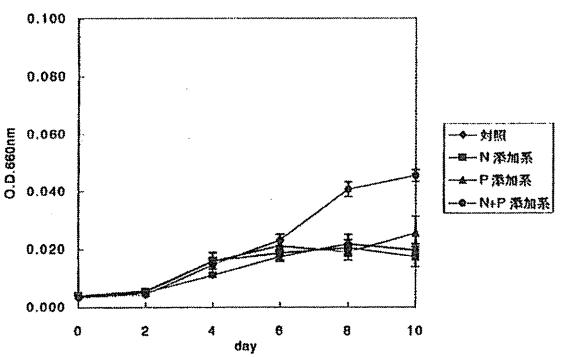
樅野川試水（8月24日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



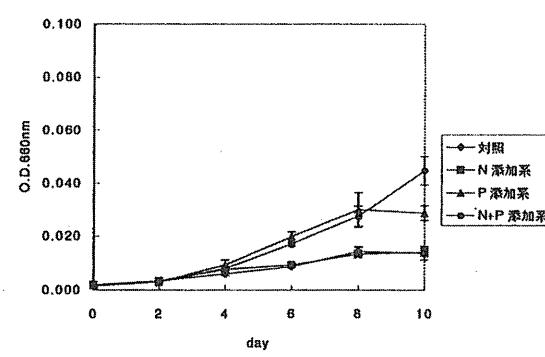
樅野川試水（8月17日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響



樅野川試水（10月5日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

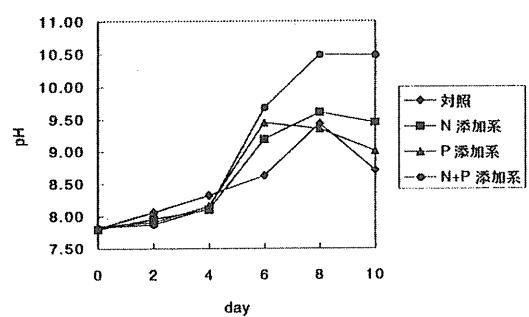


樅野川試水（7月8日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

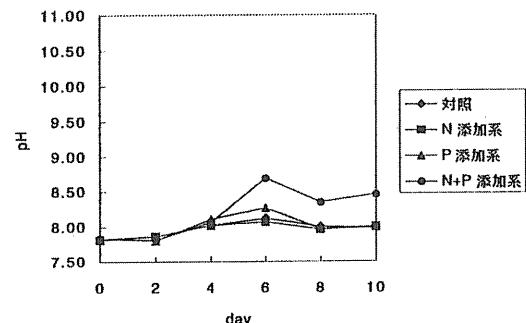


樅野川試水（11月3日採水）における植物プランクトンの増殖に及ぼす栄養塩添加の影響

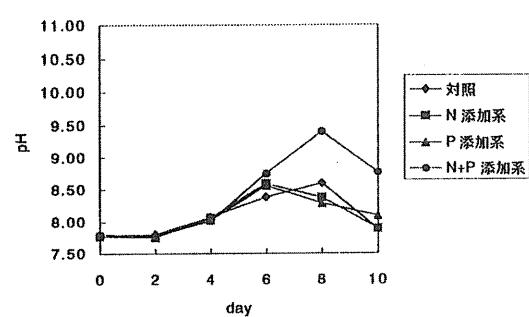
図 15 樅野川水における植物プランクトン増殖におよぼす栄養塩添加の影響



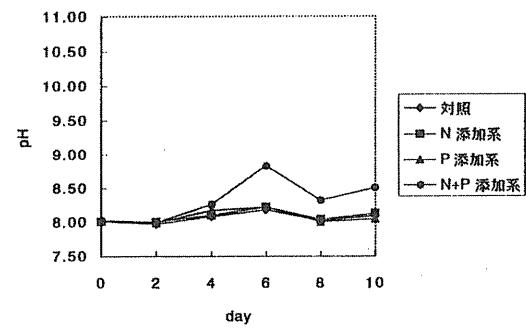
椹野川試水（5月23日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



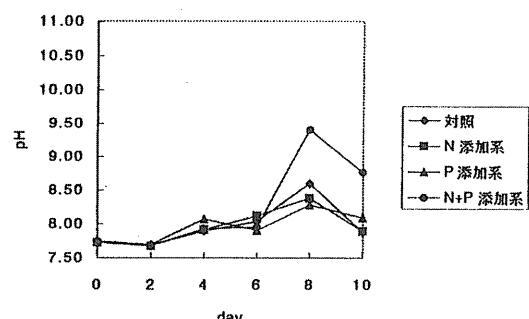
椹野川試水（8月1日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



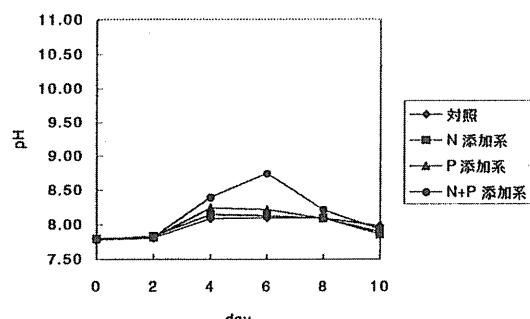
椹野川試水（6月6日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



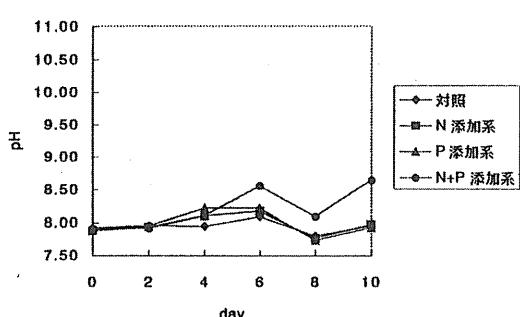
椹野川試水（8月24日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



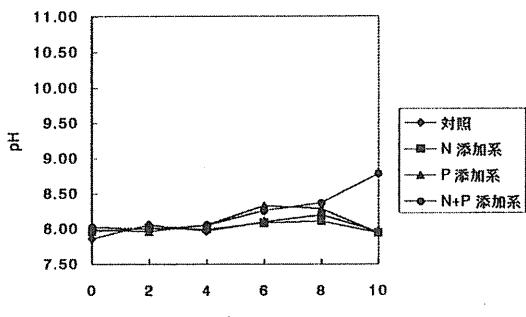
椹野川試水（6月17日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



椹野川試水（10月5日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



椹野川試水（7月8日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響



椹野川試水（11月3日採水）におけるpHの変化に及ぼす栄養塩添加の影響

図 16 榛野川水における植物プランクトン増殖によよばすpHの影響

3. 供試火山灰の理化学性

3.1 供試火山灰および実験方法

火山灰：長崎県雲仙普賢岳および桜島の噴火により堆積した降下火山灰を採取し、風乾後、2 mmのふるいを通して供試した。以下測定方法を記述する。

走査顕微鏡による表面観察：試料を湿式篩別により53 – 105 μm の粒子に分別し、これを試料台にのせ金蒸着した後、JEOL JSM-6100走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。水分含量：乾熱法（土壤標準分析・測定法 1986）により測定した。pH (H_2O)：風乾試料20 gを用い、50 mLの純水を加えたのち、30分間攪拌した。しばらく静置し、粒子を沈降させてから軽くかきませ、ガラス電極pHメーターで、pHを測定した。pH (KCl)：pH (H_2O) 測定後、1 mol L^{-1} となるようにKClを加え、30分間攪拌後、上述と同様に測定した。表面積：吸着量の測定はJacksonの方法（土壤物理性測定法：1975）を用いた。すなわち恒量を測定した秤量管（110 °C）に供試火山灰を20 g秤りとり、110 °Cで乾燥して乾燥重量を測定した（秤量は0.1 mgまで測定する）。その後、2 %グリセロール水溶液5 mLを入れ、試料全体に浸透させて、一夜放置した。大型のアルミ容器に秤量管を入れ、1 cm間隔、2 mmの穴をあけたアルミホイルで容器にふたをし、110 °Cの乾燥器に入れた（乾燥器にはシャーレに試薬グリセロールを若干入れてからアルミホイルで密閉し、適当に穴をあけたものを入れておく）。翌日から朝夕秤量をくり返し、恒量に至った後、アルミホイルのカバーをのけて、さらに一夜乾燥し、秤量した。この間の減量が3 %以内ならば先の恒量値を採用し、もし3 %以上であれば、さらに48 h、カバーをとって乾燥させ、秤量し、この時の値に1.03を乗じたものを採用する。同時にプランクを測定し、これを差し引いて吸着量（ $a \text{ mgg}^{-1}$ ）を求めた。600 °Cの電気炉（yamato MODEL FA-21）で6 hr加熱した試料についても同様に吸着量（ $b \text{ mgg}^{-1}$ ）を求めた。表面積の換算はKinterとDiamondの方法（土壤物理性測定法：1975）を用い、次式により換算した。

$$\text{外表面積} = b \times 1.765 \text{ m}^2\text{g}^{-1}, \text{全表面積} = (a \times 3.53) - (b \times 1.765) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

有機態炭素：チューリン法で定量した。リン酸吸収係数：リン酸アンモニウム液法で測定した。粒径分析：風乾試料5 gを用いピペット法で分析した。これらの分析はいずれも土壤標準分析・測定法（1986）に準じて行った。AlとFeの全量分析：フッ化水素による分解（青峰、1975）。テフロンビーカーに火山灰0.500 gをとり、硫酸（1 : 1）1 mL、フッ化水素約5 mLを添加し、加熱した。白煙が生ずるまで加熱し、冷却後、内壁を洗いながらフッ化水素約5 mLを再び添加した。最初と同様に加熱を行い、フッ化水素を完全に追い出してから温水約20 mL、硫酸（1 : 1）5 mLを添加して、100 °Cで分解した。分解液は100 mLメスフラスコに入れ、標線まで純水を加えた（試料溶液）。この試料溶液5 mLを250 mLメスフラスコにとり、そこにHCl（1 : 4）5 mLを入れて、標線まで水を加えた（希釀溶液）。AlとFeの定量はFerron法によった（Davenport、1975）。10 %酢酸アンモニウム：100 g酢酸アンモニウムを純水で1 Lとした。0.2 %Ferron：Ferron 1 gを秤量し、500 mLの純水に溶かし、No. 6 の濾紙で濾過した後、濾液

を500mLとした。比色定量：25mLメスフラスコに上記の希釀溶液を入れ、塩酸（1：19）2mL、硝酸（1：19）2mL、20%酢酸アンモニウム5mL、Ferron溶液2mLを加えた後、純水を標線まで加えた。30分以上放置し、まず370nmでAl標準液、Fe標準液、試料溶液の吸光度を分光光度計（HITACHIU-1000）で測定し、次いで600nmでFe標準液、希釀溶液を測定した。なお、定量結果は、それぞれ酸化物（Al₂O₃およびFe₂O₃）で示した。

FeおよびAl酸化物の定量：試料中のAlおよびFe酸化物について、2種類の方法を用いて定量した。DCBによる抽出（Wada；1986）は、0.3M クエン酸ナトリウム：クエン酸ナトリウム 88.23gを純水に溶かし、1L容メスフラスコに入れ、標線まで純水を加えた。IM炭酸水素ナトリウム：炭酸水素ナトリウム 84.01gを秤り取り、純水で1Lとした。100mL容ビーカーに試料1gを入れ、クエン酸ナトリウム40mL、炭酸水素ナトリウム5mLを加え、ガラス棒でよく混合し、温度計を入れた。60～75℃に加温してからハイドロサルファイトナトリウム1gを加え、よく混合してから80℃を15分間保った。放冷後、ふた付き遠心管に懸濁物を移し、遠心機（HITACHI himacCR 20B2）で7000rpm、5分間、20℃で遠心した。上澄みは100mL容メスフラスコに入れ、残渣には10%塩化ナトリウム20mLを先程使ったビーカーを洗浄しながら加えて、同様に遠心し、メスフラスコに移した。この操作を合計3回行った後、メスフラスコに標線まで純水を加えた。この溶液は下記に示した有機物の分解操作を行った後、AlおよびFeの定量を行った。Oxalateによる抽出はWada（1986）の方法によった。すなわち、シュウ酸二水和物12.61g、シュウ酸アンモニウム一水和物24.84gを純水に溶かし、メスフラスコに入れ1Lとした（Tamm's試薬）。50mL容ふた付き遠心管に試料1gとこのTamm's試薬40mLを入れ、30分、30℃に保った。放冷後、ふた付き遠心管に懸濁物を移し、遠心機（HITACHI himac CR 20B2）で、7000rpm、5分間、20℃で遠心した。その後、DCBと同様の操作を行った。この溶液も同様に有機物の分解操作を行った後、Fe、Alの定量を行った。有機物の分解は100mL容ビーカーに抽出液を適量取り、ドラフト内で約200℃に加熱した。溶液を蒸発させゲル状になったら、放冷し、過塩素酸-硝酸-硫酸（20：5：1）10mLを添加して、時計皿をしてから180℃で3h加熱した。時計皿を外して再び200℃で加温した後、乾燥させ、残渣が黄色を帯びていたら過塩素酸を2mL加え、200℃で再び加熱した。この操作は白色残渣得られるまで行い、得られたら、温水で残渣を溶かし、100mL容メスフラスコに入れて標線まで純水を加えた。

3.2 結果および考察

供試火山灰の理化学性を表4に示した。水素イオン濃度についてみると、桜島と普賢岳でpH（H₂O）の場合それぞれ5.2と6.1、一方、pH（KCl）の場合それぞれ4.7と5.0となり、両火山灰とも弱酸性を示した。外表面積は桜島と普賢岳で、それぞれ1150と1190 m²kg⁻¹となり、両火山灰でほとんど差はみられなかった。SEMによる観察結果（図17）によれば、桜島と普賢岳火山灰の場合、両者とも複数の孔隙がみられたが、粒子表面に対する孔隙の分布はそれほど多くはなく、形態的にも両試料間で顕著な差は

みられなかった。粒径分析によると、桜島では粗砂画分が多く（82 %）、普賢岳は細砂画分が多い（66 %）という結果が示された。物理化学反応において重要な役割を果たすと考えられている粘土画分は両火山灰とも約2 %と微量であった。火山灰中の有機態炭素を定量した結果によれば、火山灰によるリンの吸着反応において、リンと競合すると考えられる有機物は、桜島と普賢岳とともにごく微量含有されているにすぎなかった。火山灰中の主要な無機成分であり、しかも火山灰によるリンの吸着に関与すると考えられるFeとAlについて、それらの全量分析を行うとともに、FeとAlの酸化物をDCB抽出法ならびにOxalate抽出法で定量した。今回用いたDCB抽出、別名脱鉄処理は、比較的粗粒の結晶質鉄鉱物を除く遊離酸化物とアロフェンなどの一部を溶解する方法とされ、Oxalate抽出、すなわち脱アロフェン処理は、アロフェン・イモゴライト・腐植と結合したAl（Fe）イオンおよび非晶質和水酸化鉄鉱物をほぼ選択的に溶出する方法とされている（土壤の事典：1995）。

表4 供試火山灰の理化学性

供試火山灰	水分含量	有機態炭素	pH		粒径分析			
					粗砂	細砂	シルト	粘土
			%	g kg^{-1}				
桜島火山灰	0.16	0.03	5.20	4.70	82.2	14.1	1.70	2.0
普賢岳火山灰	0.16	0.01	6.12	5.03	16.3	65.6	16.0	2.2
外表面積			フッ化水素分解		DCB抽出		Oxalate抽出	
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$			g kg^{-1}					
1150	1195	255	137	0.97	1.38	1.67	1.99	
1190	1143	275	87.7	1.10	0.74	0.82	N.D.	

全量分析の結果をみると、桜島ではAl₂O₃として255 gkg⁻¹、Fe₂O₃として137 gkg⁻¹含有されていた。一方、普賢岳ではAl₂O₃が275 gkg⁻¹、Fe₂O₃は88.0 gkg⁻¹であった。両火山灰の間でAl含量には顕著な相違は見られなかつたが、Fe含有量は桜島の方が普賢岳よりもきわめて高い値を示した。一方、DCB抽出法の結果についてみると、桜島ではAl₂O₃として1.0 gkg⁻¹、Fe₂O₃として1.4 gkg⁻¹、普賢岳ではAl₂O₃として1.1 gkg⁻¹、Fe₂O₃として0.7 gkg⁻¹の値が示された。Alの場合は、両火山灰の間でほとんど差はみられなかつたが、Feの場合は桜島の方が普賢岳よりも多量に抽出された。またOxalate抽出法の結果をみると、桜島ではAl₂O₃として1.7 gkg⁻¹、Fe₂O₃として2.0 gkg⁻¹、普賢岳ではAl₂O₃として0.8 gkg⁻¹の値が示されたが、Fe₂O₃はごく微量であった。Oxalate抽出法の場合には、FeとAlのどちらも桜島の方が普賢岳よりも多量に抽出された。

なお、既往の文献（火山の事典：1995）によれば、桜島と普賢岳両者の火山噴出物の主要な鉱物は安

山岩に由来したものと報告されている。したがって (SiO_2 含有率が桜島、普賢岳でそれぞれ 54～67、57～67 %)、今回供試した火山灰は安山岩質の可能性が高いことを付言しておく。

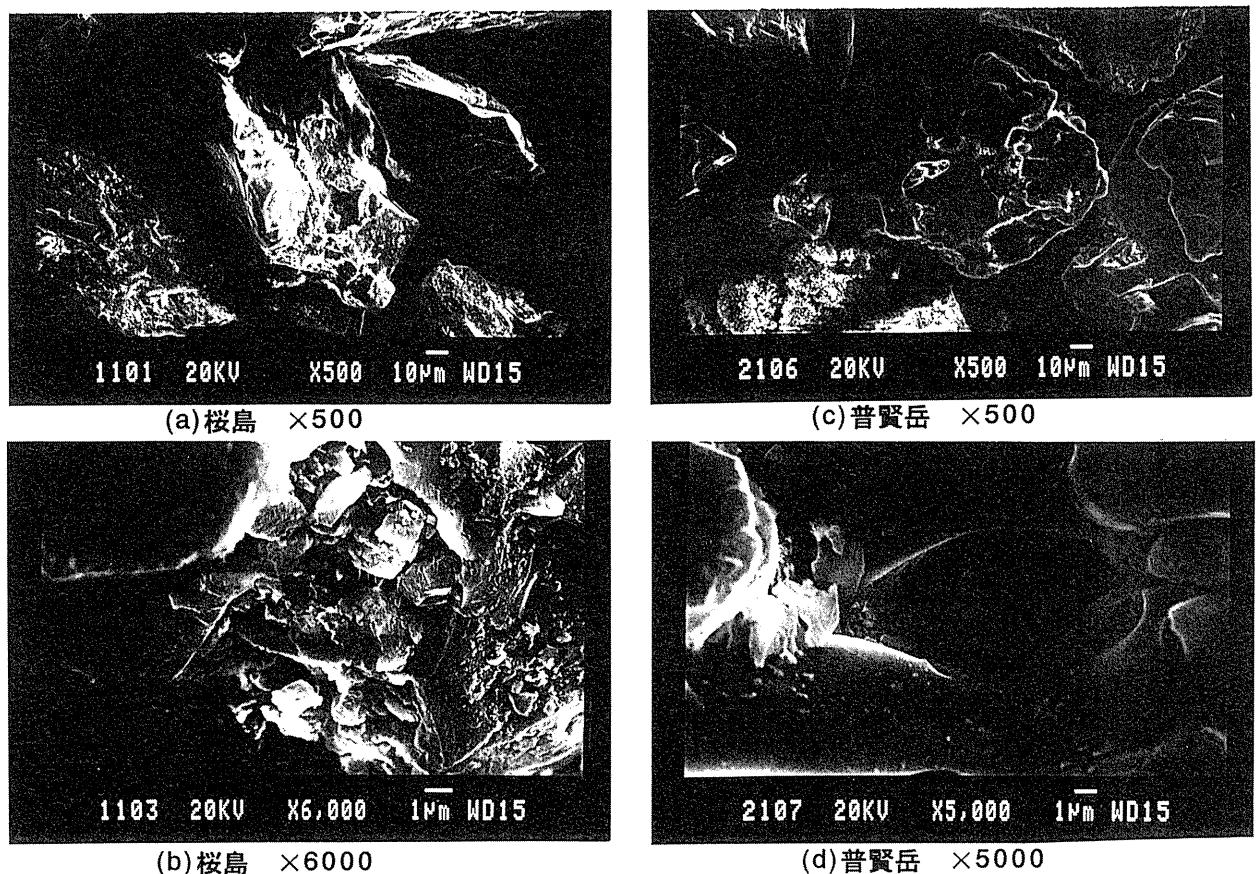


図 17 走査電子顕微鏡 (SEM) による火山灰の観察結果

4. バッチ法による火山灰のリン吸着量

湖沼・河川において火山灰をリン吸着資材として有効に利用する為には、火山灰のリン吸着能を適確に把握する必要がある。そこでここでは、簡易的に火山灰のリン吸着能を調べることとした。すなわち、バッチ法を適用して、リン吸着における反応時間、添加したリン濃度および反応系のpHの影響を比較検討した。

4.1 実験方法

勝俣ら (1989) の方法に準じて、バッチ法を行ない、リン吸着に及ぼす反応時間と吸着剤の重量変化による影響について測定した。50 mL容共栓付き試験管に適量の火山灰試料をいれ、 $100 \mu\text{mol m}^{-3}$ 硝酸ナトリウム 20 mL、 $10 \mu\text{mol m}^{-3}$ リン酸二水素カリウム溶液 10 mLを加えた。その後、25 °Cで1ないし128 時間振とうして反応させた後、 $0.2 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行なった。試料

を入れないもの（BL）についても、同様に試験を行った。吸引濾過後の濾液について、リンの定量分析を行ない、吸着量は、次式で求めた。

$$\text{吸着量} (\mu\text{molP}) = \text{所定の反応時間後におけるBLのリン量} (\mu\text{molP}) - \text{所定の反応時間後における火山灰添加溶液中のリン量} (\mu\text{molP})$$

リンの定量分析は、Murphyらの方法（1962）に準じて次のように行った。リン酸標準液：110 ℃で5時間加熱後、デシケーター中で放冷したリン酸二水素カリウム0.1757gを秤取し、純水に溶かして1Lとした。このリン酸溶液の濃度は40 mgPL⁻¹であり、必要に応じて希釈して用いた。2.5 molL⁻¹硫酸：500mL容ビーカーに純水430mLを入れ、水で冷却しながら濃硫酸70mLを徐々に加えた。モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム20gを純水に溶かし、500mLとした。0.1 molL⁻¹ L (+) -アスコルビン酸溶液：L (+) -アスコルビン酸1.32gを純水75mLに溶かした。酒石酸アンチモニルカリウム溶液：酒石酸アンチモニルカリウム0.2743gを純水で溶解し100mLとした。発色試薬：2.5 molL⁻¹硫酸125mL、モリブデン酸アンモニウム溶液37.5mL、0.1 μ molL⁻¹ L (+) -アスコルビン酸75mL、酒石酸アンチモニルカリウム溶液12.5mLをこの順に加えて混合した。

検液（原液およびその希釈液）の適量（1～20mL）を50mL容メスフラスコに取り、全液量が約40mLとなるように純水を加えた。次いで、発色試薬8mLを加え、さらに純水で50mLとした。液温を20～40 ℃に保ち、20分放置後、日本分光Ubest-50型分光光度計を用い、波長882 nmで吸光度を測定した。

4.2 結果と考察

桜島と普賢岳両火山灰のリン吸着量に及ぼす反応時間と火山灰添加量の影響について調べた。桜島火山灰を1g用いた場合のリン吸着量は、20 μ molP添加条件下の場合（図18）、64時間で3.15 μ molP（吸着率16%）、128時間で4.43 μ molP（22%）となった。また、2gの場合は、64時間で7.02 μ molP（35%）、128時間で9.38 μ molP（47%）、3gでは64時間で10.94 μ molP（52%）、128時間で13.47 μ molP（67%）であった。一方、普賢岳火山灰を1g用いた場合のリン吸着量は、1μ molP添加条件下の場合（図19）、64時間で0.38 μ molP（吸着率38%）、128時間で0.52 μ molP（52%）となった。また、2gでは64時間で0.65 μ molP（65%）、128時間で0.76 μ molP（76%）、さらに3gでは64時間で0.77 μ molP（77%）、128時間で0.87 μ molP（87%）であった。桜島と普賢岳火山灰の間でリン吸着能に大きい差が見出されたので、リン濃度の異なる溶液を用いて反応させたが、両火山灰とも、反応初期にリンは速やかに吸着され、それ以降、時間の経過とともに緩慢に吸着された。この現象を示した原因の一つとして、今回供試した火山灰は降下直後に採取されたものではないため、自然環境中に放置された期間中に微生物が増殖し、吸着実験に影響を与えていたのではないかと考えられた。つまり、火山灰によるリンの吸着ではなく、供試火山灰中の微生物が菌体成分としてリンを取り込んでいるのではないかと思われた。そこで供試火山灰に120 ℃、20分の蒸気滅菌処理を行い、未処理の場合とリン吸着量を比較したが、これらの系の間で相違はみられなかった（吉富：1998）。したがって、本実験条件下に

におけるリン吸着は、非生物的に進行したものといえる。ところで、既往の文献（Donald：1995）によると、火山灰のように複数の孔を有するものと物質が反応する場合、孔の外に露出している反応サイトは物質との反応が速やかに起こるが、孔の中に存在する反応サイトでは、物質が拡散・移動してから反応するために、孔の外に存在するサイトよりも反応に時間を必要とするとしている。また、勝俣ら（1989）によると、複数の孔をもつスコリアのリン吸着実験においても、速やかなリン吸着の後、緩慢な吸着が進行したと報告されている。したがって、本実験で観察された緩慢なリン吸着の原因の一つとして、火山灰に存在する複数の孔に影響されたことが推定される。

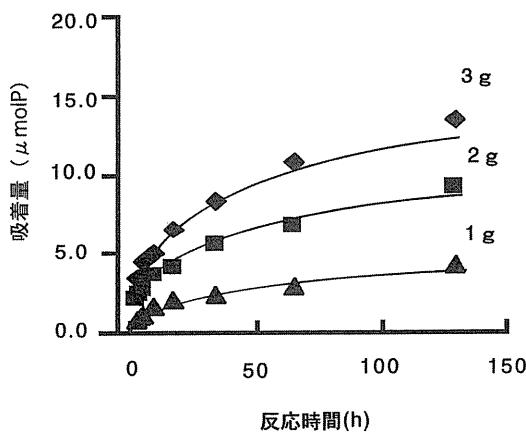


図18 リン吸着量の経時変化に及ぼす
桜島火山灰添加量の影響 (20 μ molP添加)

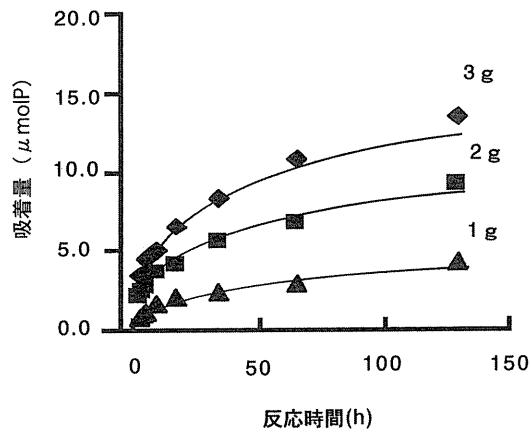


図19 リン吸着量の経時変化に及ぼす
普賢岳火山灰添加量の影響 (1 μ molP添加)

5. リン吸着等温線

5.1 リン吸着実験

50 mL容共線付き試験管に火山灰 1.00 gを入れ、 $100 \mu\text{molL}^{-1}$ 硝酸ナトリウム 20 mLを添加した後、桜島の場合は $0.2 \sim 2 \mu\text{molL}^{-1}$ 、普賢岳では $0.05 \sim 0.3 \mu\text{molL}^{-1}$ のリン酸二水素カリウム溶液 10 mLを加えた。これらの反応系を 25 ℃で 32 時間往復振盪し、前節と同様な操作を行い、リン吸着量を求めた。得られた結果より、両火山灰によるリン吸着等温線を作成するとともに、既往の吸着等温式への適合性を検討した。

5.2 結果と考察

桜島と普賢岳の平衡時における火山灰のリン吸着量と反応系のリン濃度は表 5 に、リン吸着等温線は図 20 と 21 に示した。この結果に基づいて、横軸に平衡濃度の逆数、縦軸に吸着量をとり、吸着式を桜島と普賢岳で作図すると、図 22 と 23 に示したとおりである。両火山灰において直線関係が成立し（桜島： $R^2 = 0.813$ 、普賢岳： $R^2 = 0.998$ ）、本実験条件下におけるリンの吸着は、ラングミュア式 ($W = a \cdot W_s \cdot \frac{C}{C + K}$) によって良好に説明される。

$C / (1 + C)$ W : 吸着量、a : 吸着平衡定数、Ws : 最大吸着量、C : 平衡濃度)に当てはまることが明示された。そこでこの式から最大吸着量を求ると、桜島と普賢岳でそれぞれ $2.26 \mu\text{molPg}^{-1}$ ($70.0 \mu\text{gPg}^{-1}$) と $0.59 \mu\text{molPg}^{-1}$ ($18.3 \mu\text{gPg}^{-1}$) の値が示され、桜島の方が普賢岳に比べて約4倍の吸着能を有することが推定された。なお、横軸に平衡濃度の逆数、縦軸に吸着量をとて、他の吸着式であるフロイントリッヒ式への適合性も調べたが、前記のラングミュア式に比べて、回帰直線の結果は不適合であった(桜島: $R^2 = 0.795$ 、普賢岳: $R^2 = 0.966$: 図24と25)。桜島と普賢岳の吸着等温線の形状(図20と21)をGilesら(1970)の方法によって検討したところ、桜島は火山灰とリンの親和性が非常に高いH-type(High affinity type)に、また、普賢岳は普通にみられるL-type(Langmuir type)に分類された。これらの結果により、本実験条件下におけるリンと火山灰の反応は単分子吸着に起因していることが明かとなった。

表5 平衡時における火山灰のリン吸着量と反応系のリン濃度

平衡濃度 $\mu\text{molP mL}^{-1}$	吸着量 μmolP	平衡濃度 $\mu\text{molP mL}^{-1}$	吸着量 μmolP	桜島		普賢岳	
				桜島	普賢岳	桜島	普賢岳
0.01	1.62 (0.08)	0.01	0.16 (0.01)				
0.02	1.92 (0.04)	0.04	0.32 (0.01)				
0.03	1.91 (0.02)	0.05	0.39 (0.01)				
0.10	1.92 (0.09)	0.09	0.41 (0.01)				
0.18	2.37 (0.08)						
0.26	2.26 (0.05)						
0.42	2.31 (0.11)						
0.60	2.26 (0.09)						

() 内は標準偏差

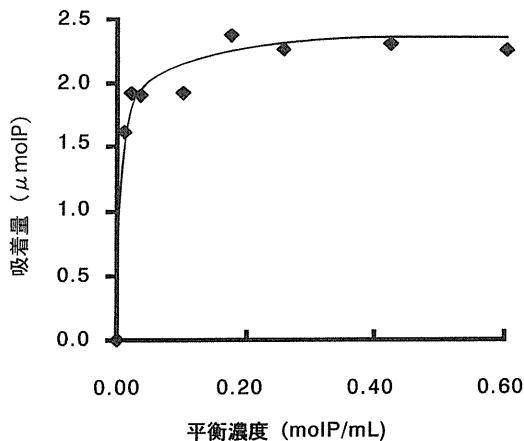


図20 桜島火山灰のリン吸着等温線

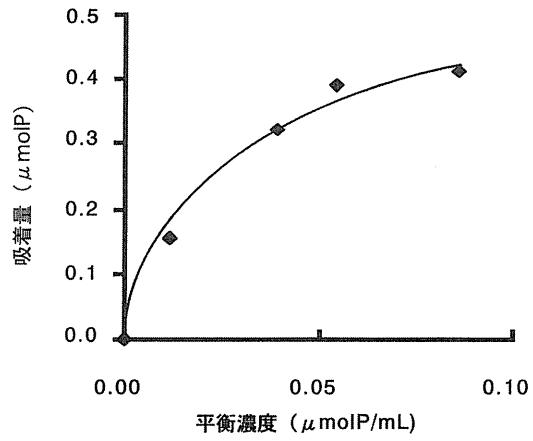


図21 普賢岳火山灰のリン吸着等温線

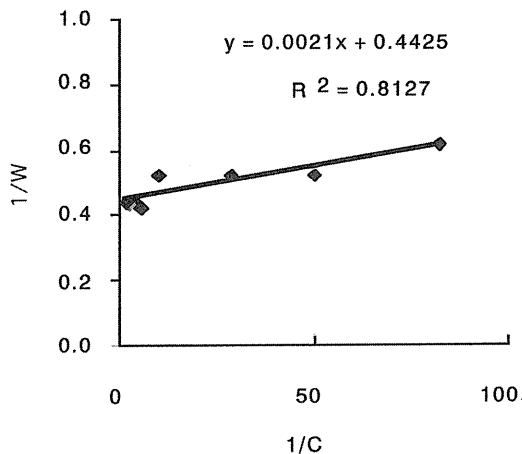


図 22 桜島火山灰のリン吸着に対する
ラングミュア式への適合性
C ; 平衡濃度 ($\mu\text{molP/mL}$)、
W ; 火山灰 1 g当たりの吸着量 ($\mu\text{molP/g}$)

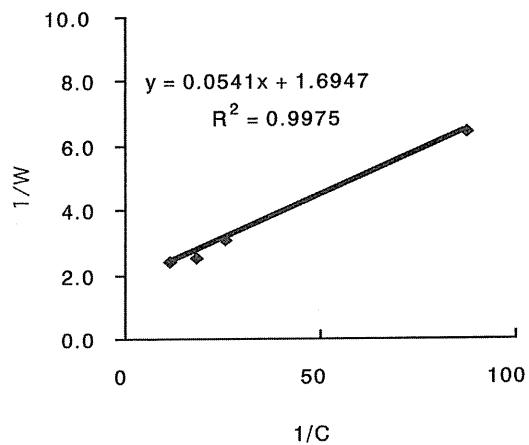


図 23 普賢岳火山灰のリン吸着に対する
ラングミュア式への適合性
C ; 平衡濃度 ($\mu\text{molP/mL}$)、
W ; 火山灰 1 g当たりの吸着量 ($\mu\text{molP/g}$)

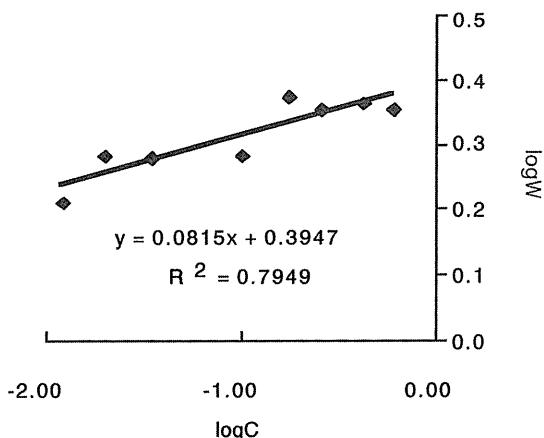


図 24 桜島火山灰のリン吸着に対する
フロイントリッヒ式への適合性
C ; 平衡濃度 ($\mu\text{molP/mL}$)、
W ; 火山灰 1 g当たりの吸着量 ($\mu\text{molP/g}$)

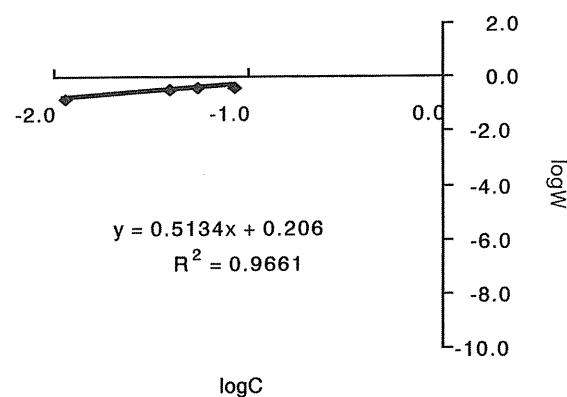


図 25 普賢岳火山灰のリン吸着に対する
フロイントリッヒ式への適合性
C ; 平衡濃度 ($\mu\text{molP/mL}$)、
W ; 火山灰 1 g当たりの吸着量 ($\mu\text{molP/g}$)

6. リン吸着に及ぼすpHの影響

6.1 リンの吸着実験

50 mL容共線付き試験管に火山灰 1.00 gを入れ、 $100 \mu\text{molL}^{-1}$ 硝酸ナトリウム 20 mLを添加した後、桜島の場合は $0.5 \mu\text{molL}^{-1}$ 、普賢岳では $0.05 \mu\text{molL}^{-1}$ のリン酸二水素カリウム溶液 10 mLを加えた。その後、約 0.05 N~0.5 N 水酸化ナトリウムまたは硝酸 (1 : 1000、1 : 100) をマイクロピペットで 20 μL ずつ添加していき、添加直後のpHが 4~9 になるよう操作した。これらの反応系を 25 °C で 32 時

間往復振盪し、リン吸着量を求めた。pHは添加直後（初期）と、32時間振盪後（平衡）の懸濁液について測定した。

6.2 結果と考察

桜島と普賢岳火山灰において、反応の初期pH、反応平衡時間後のpHとリン吸着量の関係について得られた結果をそれぞれ表6、7に示した。また、初期pHに影響されたリン吸着量の変化について図26と27に示した。pHとリン吸着量の関係を初期pHが4ないし9、（平衡pHは5ないし8）の範囲でみると、桜島はpH4付近で $3.07\text{ }\mu\text{molP}$ （吸着率61%）、一方、普賢岳はpH4付近で $0.19\text{ }\mu\text{molP}$ （38%）と高い吸着量を示したが、pHの上昇とともに吸着量は減少していく、pH9.0付近で桜島では $0.86\text{ }\mu\text{molP}$ （16%）、pH8.2付近で普賢岳では $0.13\text{ }\mu\text{molP}$ （26%）と低い値が示された。また、平衡時のpHとリン吸着量との関係をみると、これらの間には、初期pHと同様の傾向がみられた（図28、29）。リン吸着に関するFeとAlの正荷電量は系のpHによって影響される。従って、得られた結果は、リン吸着に関するFeとAlの正荷電量が酸性側で多く、アルカリ側で小さくなることに起因すると推察された。

表6 桜島火山灰のリン吸着量に及ぼすpHの影響 表7 普賢岳火山灰のリン吸着量に及ぼすpHの影響

pH		吸着量				吸着量	
		μmolP				μmolP	
初期	平衡	桜島火山灰		初期	平衡	普賢岳火山灰	
9.0	6.9	0.86	(0.06)	9.5	8.0	N.D.	
8.1	7.6	1.16	(0.04)	8.2	7.1	0.04 (0.01)	
7.0	6.8	1.48	(0.02)	8.2	7.0	0.13 (0.02)	
6.4	6.2	1.65	(0.12)	7.2	6.6	0.14 (0.02)	
6.0	6.1	2.11	(0.07)	6.5	6.3	0.16 (0.01)	
5.2	6.1	2.24	(0.07)	5.6	6.1	0.18 (0.01)	
5.1	5.8	2.22	(0.04)	5.4	5.8	0.18 (0.01)	
4.1	4.8	3.07	(0.00)	4.2	5.0	0.19 (0.01)	

（ ）内は標準偏差

（ ）内は標準偏差

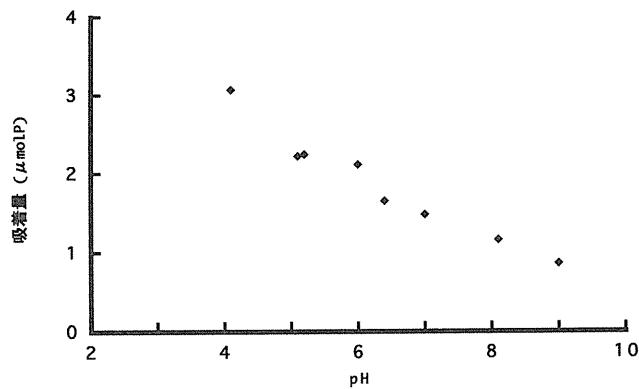


図 26 桜島火山灰のリン吸着量におよぼす初期pHの影響

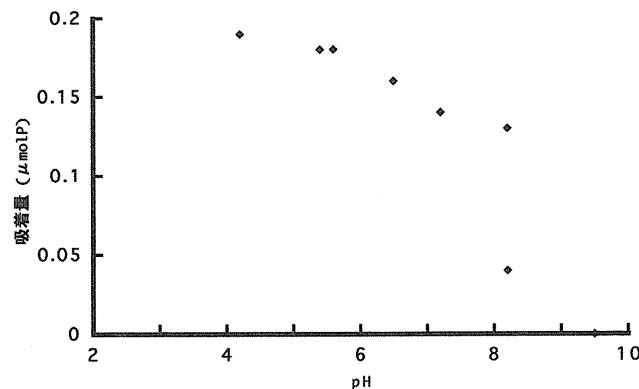


図 27 普賢岳火山灰のリン吸着量におよぼす初期pHの影響

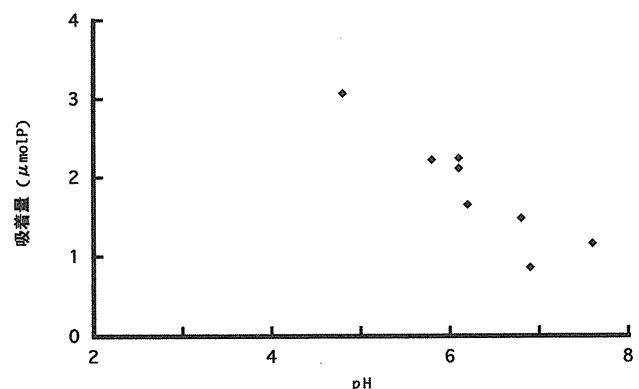


図 28 桜島火山灰のリン吸着量におよぼす平衡pHの影響

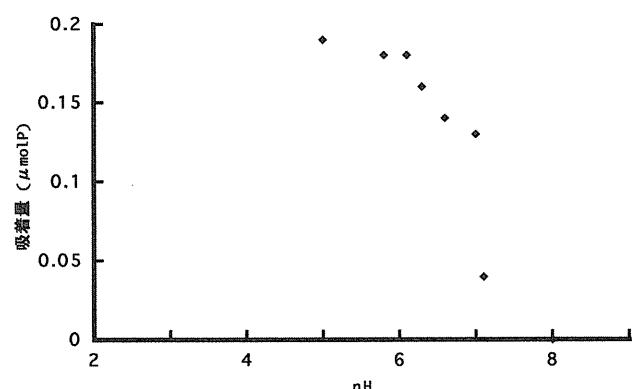


図 29 普賢岳火山灰のリン吸着量におよぼす平衡pHの影響

7. カラム法による火山灰造粒物のリン除去

これまでバッチ法を用いて火山灰のリン吸着能に関して基礎的知見を得た。湖沼・河川において火山灰を吸着資材として実際に活用する方法の一つとしては火山灰の造粒物を利用することが考えられる。そこで、ここでは、粒径の異なった火山灰造粒物を作製し、それらの造粒物を供試して、カラム法によるリンの吸着・除去実験を行った。

7.1 火山灰造粒物の粒径に関する検討

普賢岳火山灰 100 g に 10 % ポリビニルアルコール（クラレ（株）クラレポバールR-1130）水溶液を 27 mL の割合で加えて乳鉢中でよくねり合わせペースト状にした後、直径を約 1.5 (大粒)、1 (中粒)、0.5 (小粒) cm の 3 種類の粒に調製した。この粒を 10 日間室内に放置して風乾させた後、さらに 130 °C で 30 分間乾燥した。粒の平均体積および平均直径は次のようにして測定した。すなわち、大粒、中粒および小粒をそれぞれ 660 個、3,500 個および 10,000 個とり、これらの重量を測定した後、水中に 2 日間浸漬して、十分に水を含ませた。その後、粒の表面についている水をティッシュペーパーで除去し、湿重量を測定した後、メスシリンダー中に移し入れ、水を加えて全量を 3000 mL とした。加えた水の量と粒子数から粒の平均体積および平均直径を算出した。その結果は表 8 に示した。

表 8 火山灰造粒物 1 個の粒経、乾燥重量、湿重量および体積

粒	粒径 cm	乾燥重量 g	湿重量 g	体積 cm ³
小粒	0.594	0.150	0.195	0.110
中粒	0.912	0.554	0.697	0.396
大粒	1.570	2.810	3.470	2.030

7.2 カラムの作成

内径 5 cm、長さ 110 cm のガラス製円筒カラムに、上記の火山灰造粒物をそれぞれ高さ 100 cm まで充填した。これらの火山灰造粒物の充填容量は 1960 mL であった。充填した火山灰造粒物の個数と空隙容量および空隙率を示した。空隙容量はカラム底部より水を高さ 100 cm まで導入し、その水量を測定することにより求めた。それらの結果は表 9 に示した。

0.1 μ mol PmL⁻¹ リン酸二水素カリウム水溶液（リンとして 3.10 mg L⁻¹、pH 5.20）を調整し、これを原水とした。この原水を上述したそれぞれのカラムの底部より定量ポンプを用いて通水した。毎日 1 回、流量、水量および流出水の pH とリン酸の定量を行った。リンの定量は、前述した Murphy らの方法によった。

表9 カラムに充填した火山灰造粒物の個数、総乾燥重量、空隙容量および空隙率

カラム	個数	総乾燥重量 g	空隙容量 mL	空隙率
				%
小粒	11200	1680	720	36.7
中粒	2900	1607	800	40.8
大粒	513	1442	940	48.0

7.3 結果と考察

それぞれのカラムにおける流量、滞留時間、水量、pH、リン濃度の日変化は表10a、表10bおよび表10cに、リン除去率については図30に示した。

小粒、中粒、大粒カラムにおけるリン除去率をみると、いずれの造粒物においても日数の経過とともにあってリン除去率は減少した。小粒カラムでは処理日数4日間までの除去率は、ほぼ100%であるが、それ以降、時間の経過とともに減少し、15日目で42%となった。また、中粒カラムと大粒カラムの場合、1日目の除去率は中粒で84%、大粒で59%であったが、それ以降はほぼ一定となり15日目でそれぞれ31%、26%に変化した。火山灰造粒物の除去効率は小粒>中粒>大粒となり、粒が小さいほど除去効率がよくなることを示した。また、火山灰造粒物の単位重量あたりのリン除去量をみると（図31）、1日目、2日目的小粒、中粒カラムの除去率が逆転している以外は、先程の結果と同じ小粒>中粒>大粒の順で除去効率が高かった。

以上の結果と使用の際の目詰まりなどを考慮して、以後の実験では、中粒、すなわち粒子直径約1cmの造粒物を選択した。

表10a カラム1（小粒）における流量、滞留時間、水温、pH、リン酸濃度の日変化

処理日数	流量 mL day ⁻¹	滞留時間 h	水温 ℃	pH	リン酸濃度 mg P L ⁻¹
1	1050	16.4	14.3	6.20	0.035
2	1090	15.9	11.5	6.35	0.017
3	1220	14.2	10.2	6.40	0.030
4	1230	14.0	10.5	6.46	0.109
5	1280	13.5	12.7	6.51	0.350
6	1260	13.7	13.6	6.57	0.630
7	1170	14.8	14.1	6.50	0.795
8	1140	15.2	14.2	6.33	1.015
9	1200	14.4	13.0	6.34	1.140
10	1190	14.5	14.0	6.42	1.270
11	1180	14.6	13.8	6.48	1.310
12	1200	14.4	14.2	6.46	1.140
13	1180	14.6	14.3	6.39	1.610
14	1200	14.4	14.5	6.28	1.700
15	1200	14.4	14.5	6.33	1.800

表10b カラム2（中粒）における流量、滞留時間、水温、pH、リン酸濃度の日変化

処理日数	流量 mL day ⁻¹	滞留時間 h	水温 °C	pH	リン酸濃度
					mg P L ⁻¹
1	1470	13.1	14.3	6.15	0.484
2	1560	12.3	11.5	6.42	0.818
3	1540	12.5	10.2	6.35	1.000
4	1530	12.5	10.5	6.40	1.140
5	1510	12.7	12.7	6.43	1.380
6	1520	12.6	13.6	6.38	1.680
7	1430	13.4	14.1	6.36	1.690
8	1400	13.7	14.2	6.25	1.790
9	1440	13.3	13.0	6.23	1.790
10	1430	13.4	14.0	6.37	1.860
11	1420	13.5	13.8	6.45	1.900
12	1410	13.6	14.2	6.35	1.900
13	1420	13.5	14.3	6.25	2.040
14	1430	13.4	14.5	6.19	2.040
15	1440	13.3	14.5	6.24	2.140

表10c カラム3（大粒）における流量、滞留時間、水温、pH、リン酸濃度の日変化

処理日数	流量 mL day ⁻¹	滞留時間 h	水温 °C	pH	リン酸濃度
					mg P L ⁻¹
1	1290	17.5	14.3	6.12	1.26
2	1350	16.7	11.5	6.38	1.52
3	1320	17.1	10.2	6.40	1.63
4	1350	16.7	10.5	6.24	1.76
5	1370	16.5	12.7	6.27	1.75
6	1360	16.6	13.6	6.30	2.05
7	1190	19.0	14.1	6.27	2.09
8	1170	19.3	14.2	6.07	2.12
9	1210	18.6	13.0	6.15	2.08
10	1190	18.9	14.0	6.26	2.11
11	1180	19.1	13.8	6.32	2.15
12	1200	18.8	14.2	6.24	2.14
13	1190	19.0	14.3	6.14	2.16
14	1200	18.8	14.5	6.09	2.21
15	1210	18.6	14.5	6.12	2.29

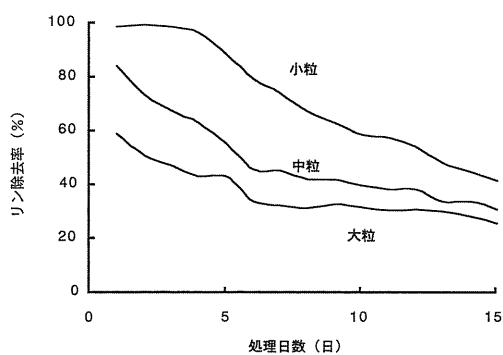


図30 火山灰造粒物を用いたカラムにおけるリン除去率

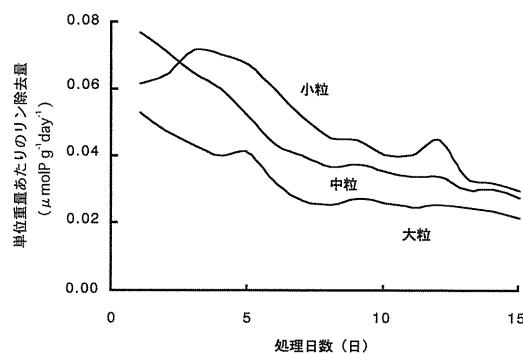


図31 火山灰造粒物単位乾燥重量あたりのリン除去量

8. 火山灰造粒物によるカラム実験

8.1 カラム法によるリンの除去実験

ここでは、普賢岳と桜島の両火山灰を用いて造粒物（直径約1cm）を作成しリンの除去能を比較した。

8.2 結果と考察

桜島と普賢岳の火山灰造粒物を用いたカラム実験の結果は図32に示した。桜島の場合、添加したリンの除去率は5日目まで約90%であったが、その後、20日目まで急激に減少して、20%となった。しかし、20日目以降もリンを除去し、100日を経過しても14%の除去率が得られた。一方、普賢岳を用いたカラムでは初期に除去率が急激に減少し、20日目でリン除去率が20%と落ち込んだが、その後は桜島と同様に緩やかにリンを除去し、100日を経過しても13%のリン除去が可能であった。このことは、バッチ法によって得られた結果、つまり初期の速やかなリン吸着以降、緩慢にリンの吸着が起こったことも一致し、火山灰に存在する孔隙によるものと考えられた。

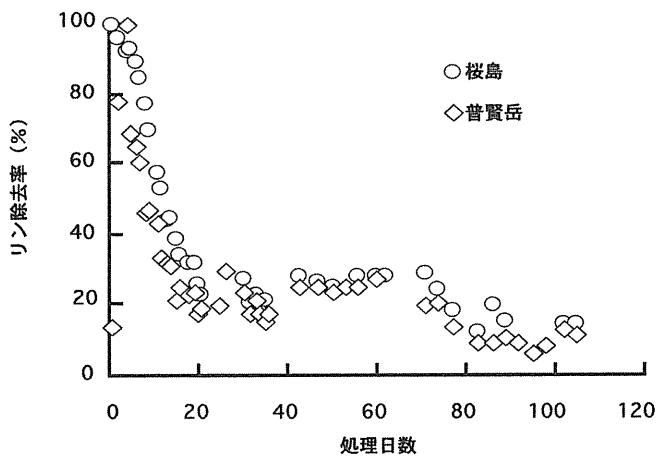


図32 火山灰造粒物によるリン除去率

今回のカラム実験では直径約1cmの粒を使用してたので、直径1cmの火山灰造粒物を用いた場合の平均的なカラムの条件を当てはめ、カラム中の造粒物の総乾燥重量は1600g、流量は 1.5 Lday^{-1} であるとした。その結果、通水を100日間行った場合、桜島1kg当たりではリンを65mgP、普賢岳1kg当たりでは46mgP除去したこととなり、リンの除去能力は桜島の方が普賢岳よりも高かった。

以上の結果より、火山灰造粒物における長期間のリン除去が可能であると考えた。しかしながら、同じ重量でさらに効率的にリンの除去が行えれば、経済的にも有利である。そのために、火山灰にリン吸着能の高い活性アルミナを添加することによって火山灰造粒物のリン吸着性能を強化することとし、次節で本節と同様なカラムによるリンの吸着・除去実験を行った。

9. 活性AI添加による火山灰造粒物のリン除去性能の強化

9.1 添加活性AI量の検討

火山灰造粒物のリン除去性能を向上させるために、普賢岳火山灰に活性AIを補助剤として2～10%加え、カラム法を用いてリン除去実験を行った。補助剤として加える活性AIは和光の特級試薬を用い、その簡易的なリン吸着能は先のバッチ法によって測定しておいた。その結果は図33に示した。また、活性AIとともに補助剤として候補にあがった酸化Fe（和光特級試薬）についても、バッチ法による実験を行ったので、付け加えておく（図34）。

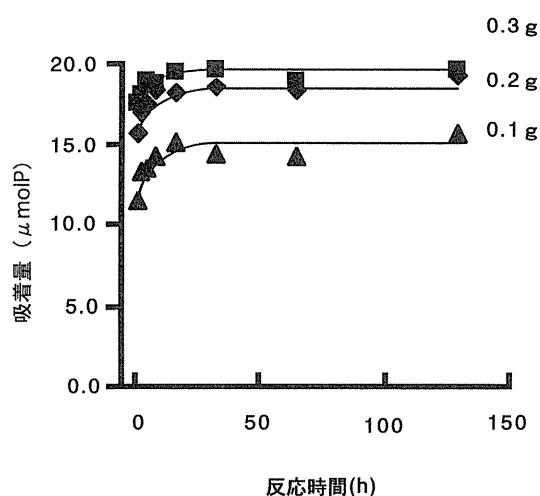


図33 リン吸着量の経時変化に及ぼす活性AIの影響 (20 μ molP添加)

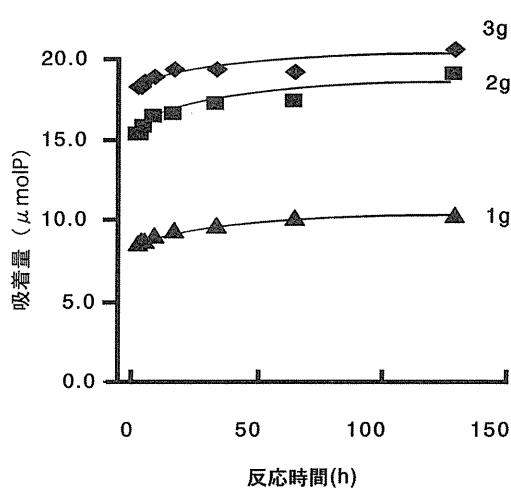


図34 リン吸着量の経時変化に及ぼす酸化Feの影響 (20 μ molP添加)

9.2 結果と考察

まず、火山灰造粒物に添加した活性AIと酸化Feのリン吸着能について簡単に述べる。図33に示したように、活性AIを0.1、0.2 gおよび0.3 g添加系において、いずれも1ないし4時間でリン吸着量が平衡に達した。また、吸着等温線はフロイントリッヒ式によく適合し（図35： $R^2 = 0.997$ ）、本実験条件下では最大 $654 \mu \text{molPg}^{-1}$ を吸着した。これは桜島火山灰の最大吸着量 $0.59 \mu \text{molPg}^{-1}$ の約1000倍である。酸化Feの場合、活性AIと同様の実験条件下で（20 μ molP）、反応時間の影響をみると、活性AIと同様に、1ないし4時間で吸着はほぼ平衡に達した。しかし、反応時間8時間の場合で活性剤と比較すると、活性AIが0.1 gで $13.88 \mu \text{molP}$ 吸着するのに対し、酸化Feは1 gで $9.22 \mu \text{molP}$ と、活性AIの方がはるかに効率よくリンを除去した。

上述した活性AIを2、5、10%と3段階の割合になるように火山灰に添加した。このように作製した普賢岳造粒物を用いて、カラム実験を行ない、その結果を無添加の場合と比較した（図36）。活性AIを2%

添加した造粒物の場合、ほぼ30日まで90%のリン除去率を示したが、その後、徐々に除去率は減少した。しかしながら、100日経過しても30%のリンを除去することができた。5%の造粒物の場合、55日までは90%以上を除去することができ、100日経過した後でも60%の除去率を示した。10%添加の場合は、ほぼ100日まで90%のリンを除去することができた。これらのリン除去率は、活性AI無添加の造粒物に比べて極めて高い値であった。以上に得られた結果と経済性を考慮に入れて、以下の実験では、活性AIを火山灰に10%添加した造粒物を採用することとした。

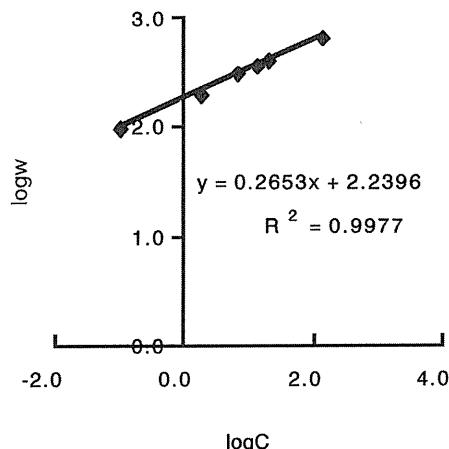


図35 活性AIのリン吸着に対するフロイントドリッヒ式への適合性
C ; 平衡濃度 ($\mu\text{ molP/mL}$)、W ; 活性アルミニナ1g当たりの吸着量 ($\mu\text{ molP/g}$)

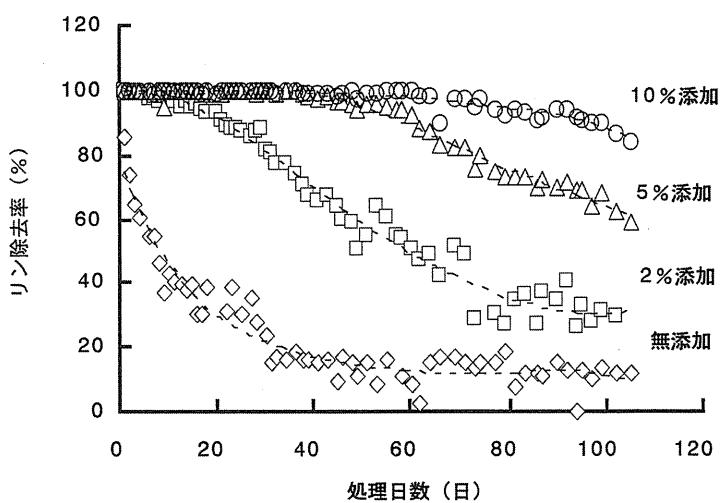


図36 活性AI添加火山灰造粒物によるリン除去率

9.3 活性AI添加後のリンの吸着能

リン溶液としては、天然水中に含まれる混雑物質を考慮にいれることとし、天然水中のリン濃度が $0.1 \mu\text{ molPL}^{-1}$ となるようリン酸二水素カリウムを補添した。

先の実験結果を考慮して、桜島と普賢岳火山灰にそれぞれ10%の活性AIを添加、造粒し（直径約1cm）、カラム実験を行った。

9.4 結果と考察

桜島と普賢岳火山灰にそれぞれ 10 %相当の活性AIを添加、造粒して、リン除去実験を行なった。この結果を先に述べた活性AI無添加系の桜島、普賢岳火山灰造粒物によるリン除去率とそれぞれ比較した。図37と図38に示したように、活性AIを添加した桜島、普賢岳両火山灰造粒物の場合は、100日経過後もほぼ100 %のリン除去率が示されたが、火山灰のみの造粒物の場合、100日経過後でも10数%の除去率しか示されなかった。今回のカラム実験の場合は、直径約1cmの粒を使用したので、直径1cmの火山灰造粒物を用いた時の平均的な条件を当てはめ、カラム中の造粒物の総乾燥重量は1600g、流量は1.5Lday⁻¹であるとしてリン除去能を計算した。この結果、通水を100日間行った場合、活性AIを添加した桜島の火山灰造粒物では1kg当たりリンを289mg、同じく活性AIを添加した普賢岳の火山灰造粒物では1kg当たり285mg除去したことが示された。これらの値は活性AIを添加しなかった火山灰造粒物で得られた結果よりも、桜島で約4倍、普賢岳で約6倍高い値であった。

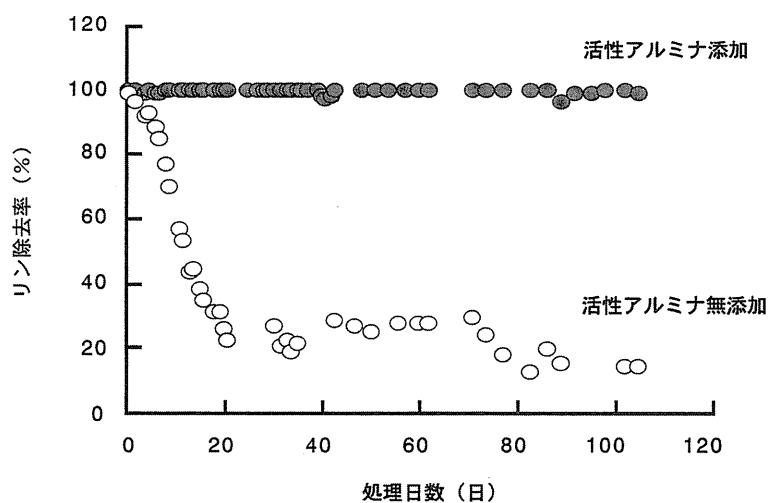


図37 活性アルミナ添加および無添加桜島火山灰造粒物によるリン除去率

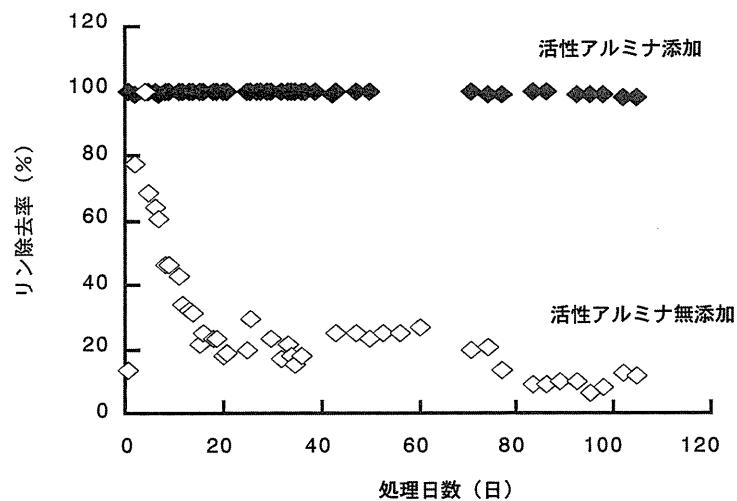


図38 活性アルミナ添加および無添加普賢岳火山灰造粒物によるリン除去率

10. リン吸着火山灰粒によるケナフの生育

河川に敷設し、河川水中のリンを吸着した後の火山灰造粒物上にケナフなどの植物が生育することができるかどうかを知ることは、リン吸着後の火山灰の有効再利用につながるものと考えられる。ところで、ケナフはアオイ科の植物で、東南アジア、中国、アフリカ、カリブ海沿岸およびアメリカ南部で栽培されており、炭酸ガス、窒素やリンを吸収する能力が優れている。たとえば、台所の排水程度であれば約100本のケナフで浄化可能であり、コンクリート水路中でケナフの成長が確認されている（三宅ら 1995）。そこで、先のカラム実験で130日間リンのみを吸着させた火山灰造粒物を用いて、ケナフの生育実験を試み、ケナフの成長が可能かどうか2週間という短期間ではあるが検討した。6月中旬にバイオフォトチャンバーにて発芽させ、15cm程度に生育した苗を火山灰粒上に置き6月末まで観察した。その結果、火山灰造粒物（粒径1.0cm）上で正常に生育した（写真1）。また、火山灰造粒物を粉碎したものと粒径1.5cmの火山灰造粒物および園芸用の腐葉土との比較を行った。その結果、火山灰造粒物を粉碎したものは、園芸用の腐葉土と大差ない生育を示した（写真2）。その後、火山灰造粒物上で成長させたケナフを自宅に持ち帰り、それぞれのケナフを通常の畑上に植え替えて生育させたが、問題なく開花した（写真3）。

以上の結果は、リンのみを吸着させた火山灰粒あるいは火山灰粉碎物上でもケナフの生育は可能であることを示すもので、水質浄化に用いた火山灰造粒物は、その後の有効利用が期待できることが示唆された。

11. 火山灰造粒物による河川水中のリンおよび窒素の吸着実験

11.1 リンおよび窒素の吸着実験方法

これまでの実験では、無機態リン溶液をカラムに通水し、リンの吸着実験を行って、火山灰造粒物への無機リンの吸着能力を評価してきた。しかしながら、実際の河川水や湖沼水には有機態リンのほかに、リンと同様に富栄養化現象を誘発する窒素化合物も含まれている。実際の河川水に火山灰造粒物を適用するには、無機態リンに加えて有機態リンや窒素化合物を含めた除去能力をあらかじめ見ておくことが必要であると想定し、この種の実験を開始することとした。

本実験に用いた火山灰造粒物（粒径：1cm）は、活性アルミナ0%含有普賢岳、活性アルミナ10%含有普賢岳、活性アルミナ0%含有桜島および活性アルミナ10%含有桜島の4種類である（以下、それぞれ普0%、普10%、桜0%、桜10%と省略する）。また、1L中の火山灰造粒物粒数を数え、純水に浸して、一晩以上置き表面の水分をふき取った後、湿重量と空隙を測定した。カラム1本分の体積は2022.4cm³（ $2.5 \times 2.5 \times 3.14 \times 103$ ）とした。

河川水は、小野湖のダム下流2kmの厚東川で直接採取したものを使用した。全リンの測定は、JISK0102法に従った。すなわち、ペルオキソ二硫酸カリウム溶液：ペルオキソ二硫酸カリウム4gを水に溶かし、

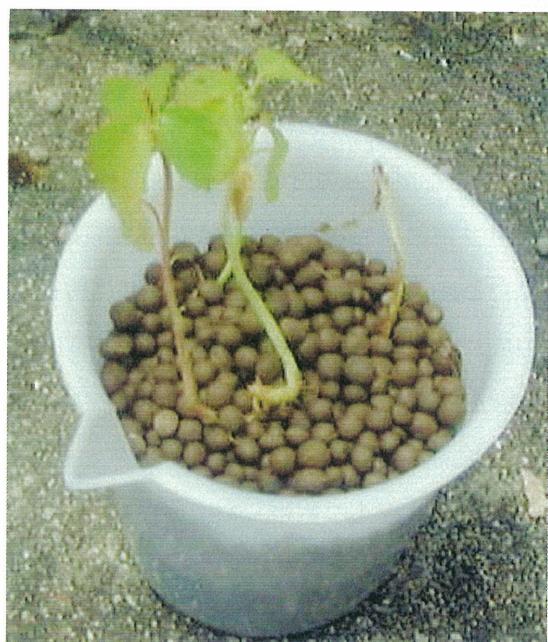


写真1 火山灰造粒物（粒径1.0cm）
上で生育したケナフ



写真3 畑土に移植後開花したケナフ



写真2 粉碎した火山灰造粒物（a）、粒径1.5cm上（b）および腐葉土（c）との比較

100 mLとした。モリブデン酸アンモニウム溶液：純水約300 mLにモリブデン酸アンモニウム四水和物を6 g加えよく溶かし、タルトラトアンチモン（三）酸カリウム0.24 gを加えた。硫酸（2:1）120 mLをこれらに加え、水を加えて500 mLとした。L-アスコルビン酸溶液：L-アスコルビン酸7.2 gを水に溶かして100 mLとした。リン標準液：リン酸二水素カリウム（105～110 ℃で3時間乾燥後、放冷）0.2197 gを水に加えて1 Lにした（リン標準原液：0.05 mgmL⁻¹）。これを水で10倍に希釈し（リン標準液1:0.005 mgmL⁻¹）、さらにこれを水で10倍に希釈した（リン標準液2:0.0005 mgmL⁻¹）。

試料を25 mL、アンプル管に採り、これにペルオキソ二硫酸カリウム溶液を5 mL加え、密栓する。オートクレーブ（トミー精工株式会社製:S-90-N）に入れ、120 ℃に達してから30分間加熱分解する。オートクレーブからアンプルを取り出し、放冷後開封し、上澄み液25 mLを共栓付試験管へ移した。発色試薬（モリブデン酸アンモニウム溶液とL-アスコルビン酸溶液を容量比5:1の割合で混合したもの）を2 mL加え、よく振り混ぜ、20～40 ℃で15分間放置し、分光光度計で波長880 nmにおける吸光度を測定した。空試験として、純水25 mLをアンプル管に採り、同様に操作した。

全窒素の測定は、水酸化ナトリウム・ペルオキソ二硫酸カリウム溶液：水500 mLに水酸化ナトリウム20 gを溶かした後、ペルオキソ二硫酸カリウム15 gを溶かした。窒素標準原液：硝酸カリウム（あらかじめ105～110 ℃で約3時間乾燥し、放冷したもの）0.722 gを水に溶かして1 Lとした（この溶液1 mLは窒素0.1 mgを含む）。窒素標準液：窒素標準原液を水で25倍に希釈した（この溶液1 mLは窒素0.004 mgを含む。使用時に調製した）。

試料25 mLをアンプル管に採り、このアンプル管に水酸化ナトリウム・ペルオキソ二硫酸カリウム溶液5 mLを加えて密栓した後、混合する。このアンプル管をオートクレーブに入れて加熱し、約120 ℃に達してから30分間加熱分解した。アンプル管をオートクレーブから取り出し、放冷後、上澄み液25 mLを共栓付試験管に採った。これにpH調整液を5 mL加えて、pHを2～3に調整後、分光光度計で波長220 nmにおける吸光度を測定した。空試験として、水25 mLをアンプル管に採り、同様に操作した。

11.2 結果および考察

リン吸着実験結果は、普0%を図39、普10%を図40、桜0%を図41、桜10%を図42に示した。普0%では初期に吸着率84%だったが、20日目前までで20%に低下し、その後75日目までは10%程度であった。しかしながら、75日目を過ぎると低下し、105日目には吸着率5%になった。また桜0%は初期に吸着率99%だったが、20日目までで20%に低下し、その後90日目までは10%程度であった。90日目を過ぎると低下し、105日目には、吸着率5%になった。このように普0%と桜0%では、ほぼ同じ様な吸着率の低下が見られた。

普10%は初め、吸着率100%で、その後もほとんど変化はなく、98～100%の値を示した。100日目頃から少し低下が見られるものの、105日目を過ぎても吸着率97%であった。また、桜10%は初め、吸着率99%で、その後も99～100%の値を示した。100日目を過ぎても、吸着率98%で、普10%と

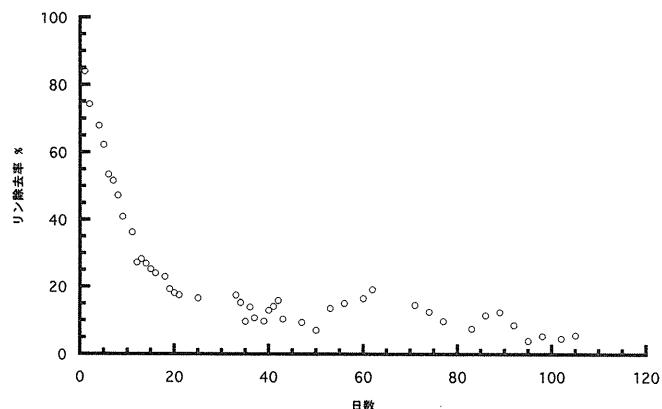


図 39 活性AI無添加普賢岳火山灰造粒物による全リン除去率の変化

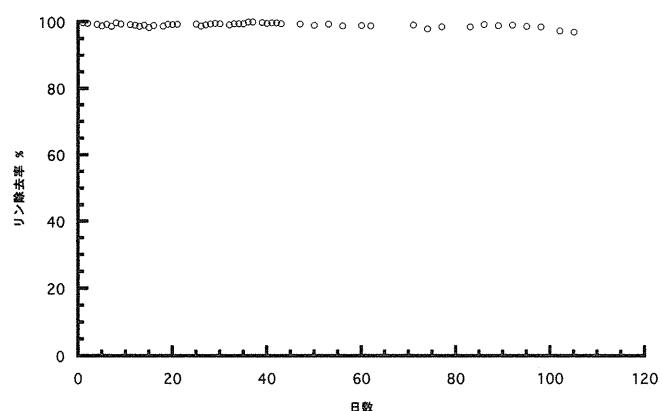


図 40 活性AI 10 % 添加普賢岳火山灰造粒物による全リン除去率の変化

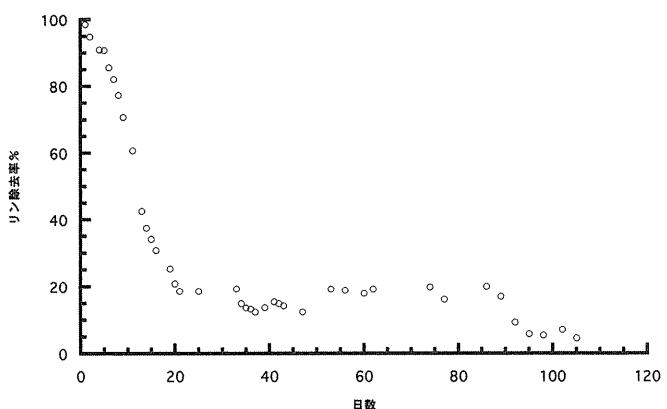


図 41 活性AI無添加桜島火山灰造粒物による全リン除去率の変化

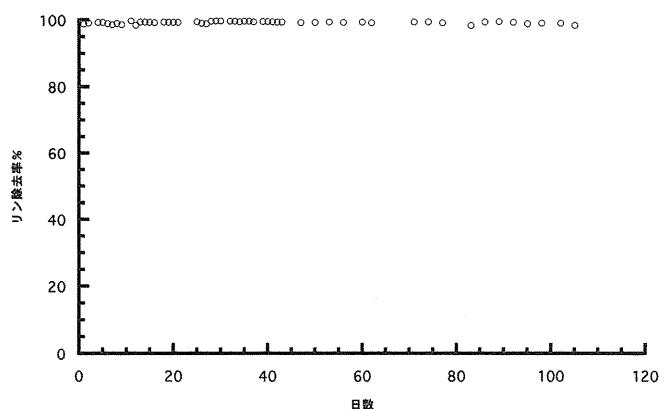


図 42 活性AI 10 % 添加桜島火山灰造粒物による全リン除去率の変化

同様な傾向が示された。前述したように普 10 %と桜 10 %では、105 日目になっても極めて高い吸着率が示された。

窒素吸着実験の結果は、普 0 %を図 43、普 10 %を図 44、桜 0 %を図 45、桜 10 %を図 46 に示した。普 0 %を見ると、40 日目まで徐々に吸着率が 90 %近くに上がり、95 日目になって徐々に吸着率が下がった。40 日目以降は、70 %以上の吸着率を示した。普 10 %は、40 日目まで吸着率が 90 %以上に上がり、62 日目には、約 50 %に吸着率が低下した。その後、多少の変動はあるものの、50 %以上の吸着率が見られた。このような普 0 %と普 10 %では、40 日目以降の吸着率は異なるが、普 0 %の方が高い吸着率を維持しており、普賢岳の活性アルミナを添加していない方が、高い吸着率を示した。

桜 0 %では、42 日目までに吸着率が 90 %近くに達したが、100 日目を経過する頃には、40 %近くに低下した。桜 10 %の場合、21 日目で吸着率が 90 %以上になり、この傾向は42 日目まで続いた。その後、70 %近くまで低下し、多少の変動はあるが、70 %以上の吸着率を示した。これらの結果を比較すると、桜 10 %の方が、短い日数で高い吸着率を示すことがわかる。また活性アルミナを含有している方が、吸着率が高くなつた。

これらの結果は、リンおよび窒素は共に全ての火山灰造粒物に吸着されることが明白になった。

以上に得られた実験結果をもとに、本研究の火山灰造粒物を河川に敷設した場合にどの程度のリンおよび窒素の除去効果があるのか山口県の主要河川で流量、全リンおよび全窒素濃度が測定されているデータ(脇坂ら、1982)を用いて試算してみた。

全リンの場合は、コイ、フナが生息できる水質である、IV類型（全リン濃度 $0.03 \text{ mgL}^{-1} \sim 0.05 \text{ mgL}^{-1}$ ）までリンを除去するのに、小野湖流入水（宇部市）では最低限 8400 t、櫛野川（山口市）では 5300 t 必要であったが、流量が 300 ないし 400 倍少ない植松川（山口市）では 20 t の火山灰造粒物で除去できた。また、III類型（ $0.01 \text{ mgL}^{-1} \sim 0.03 \text{ mgL}^{-1}$ ）までリンを除去するのに、小野湖（宇部市）では 800 t、櫛野川では最低限 7800 t 必要であったが、植松川では 30 t、今津川（山口市）では 1 t の火山灰造粒物で除去できた。以上のように、必要な火山灰造粒物は流量によって大きく変化した。したがって、本研究で作成した活性AI添加の火山灰造粒物の量は、小野湖や櫛野川のような貯水量または流量の大きい湖沼や河川ではなく、植松川や今津川のように流量が少なく、小規模な湖沼・河川において効率的に利用できるものと考えられた。

全窒素の場合は、少流量五反田川（流量： $3300 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 、全窒素： 0.852 mgL^{-1} 、V類型）を、IV類型（全窒素濃度 $0.6 \text{ mgL}^{-1} \sim 1 \text{ mgL}^{-1}$ ）にするには、普 10 %で 1085.9 t、桜 10 %で 864.8 t 必要となる。大流量の佐波川（流量： $693400 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 、全窒素： 0.425 mgL^{-1} 、IV類型）をIII類型（ $0.4 \text{ mgL}^{-1} \sim 0.6 \text{ mgL}^{-1}$ ）にするには、普 10 %で 22600 t、桜 10 %で 19200 t 必要となる。五反田川では、普 10 %が 281.2 t、桜 10 %が 2924 t あれば全窒素が除去できる。佐波川では、普 10 %が 38500 t、桜 10 %が 306000 t で全窒素が除去できる計算となった。

この結果から明らかなように、全窒素を除去するには全リンに比べて 3 から 10 倍ほど多量の火山灰造粒物が必要であり、実際上の使用は困難である。しかしながら、AGP 試験の結果にもとづくと、植物プラ

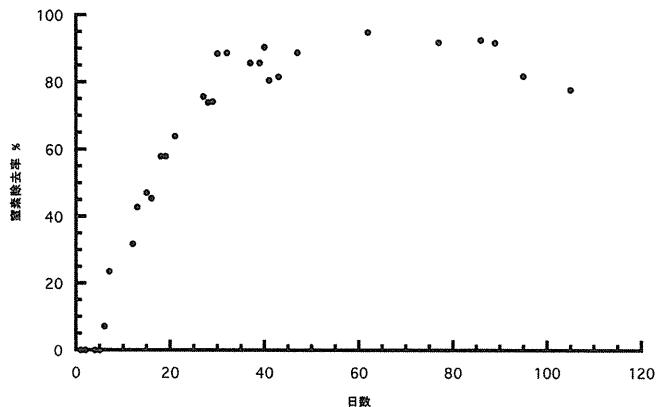


図 43 活性AI無添加普賢岳火山灰造粒物による全窒素除去率の変化

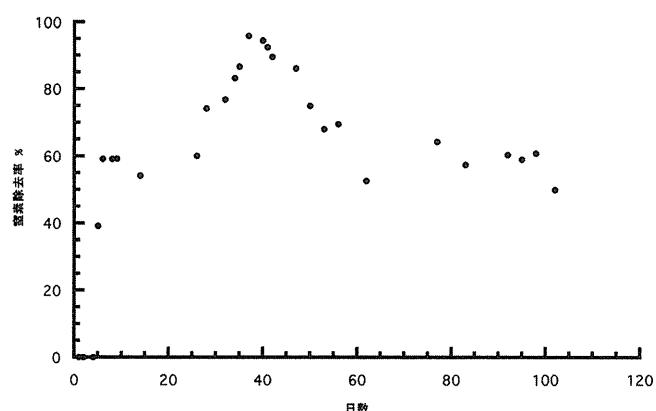


図 44 活性AI10%添加普賢岳火山灰造粒物による全窒素除去率の変化

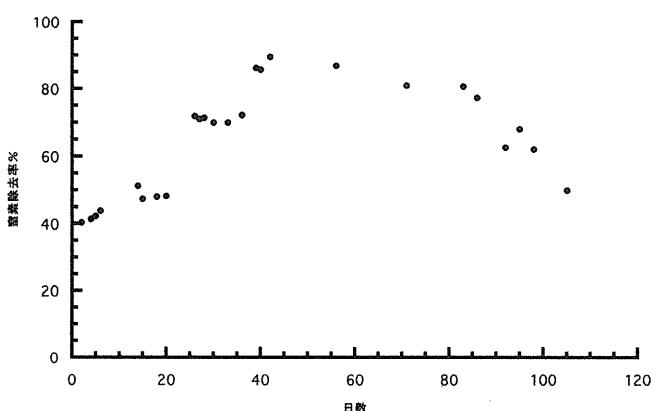


図 45 活性AI無添加桜島火山灰造粒物による全窒素除去率の変化

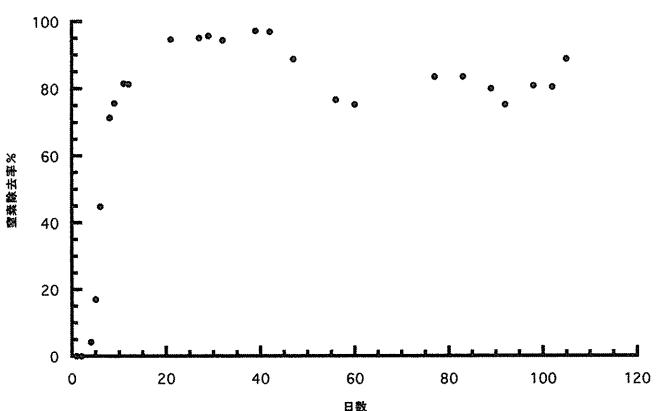


図 46 活性AI10%添加桜島火山灰造粒物による全窒素除去率の変化

ンクトンの増殖にはリン制限であることが多いことから全リンを効率良く除去することが必要で、火山灰造粒物の使用は少流量の都市河川では十分に効果が期待できると結論される。

12. 総括および結論

本研究は、湖沼および河川の富栄養化に関与しているリンを効率よく除去するために、わが国に広く分布している降下火山灰が吸着資材として活用できるかどうか、検討することを目的としたものである。

12.1 供試火山灰の理化学性

桜島と普賢岳両火山灰の理化学性を比較した。その結果、両火山灰とも弱酸性を示すこと、粒径分析においては、桜島で粗砂、一方、普賢岳で細砂を主体とすること、両火山灰で粘土は微量であることが明らかとなった。また、火山灰中のAlとFeの全量、DCBおよびOxalate抽出による遊離のAlとFe酸化物の量についてみると、一般に桜島の方が、普賢岳に比べて高い値を示した。

12.2 バッチ法による火山灰のリン吸着能

バッチ法を用い、火山灰のリン吸着量に及ぼす反応時間、添加リン濃度、反応系のpHの影響について検討した。リンは、反応初期において速やかに吸着されるが、それ以降、緩慢に吸着された。両供試火山灰のリン吸着等温線はラングミュア式に適合したので、この式から最大吸着量を計算すると、桜島火山灰（ $2.26 \mu\text{molPg}^{-1}$ ）の方が、普賢岳火山灰（ $0.59 \mu\text{molPg}^{-1}$ ）よりも4倍程高い値を示した。このリン吸着能力の相違は、火山灰中の活性なAlとFeの含量の違いによるものと推測した。反応系のpHの上昇に伴って、リン吸着量は減少した。この現象は、AlとFeの正荷電量が減少することに起因するものと推測した。また、火山灰によるリンの吸着速度は、火山灰中に存在する複数の孔隙によって、影響をうけると考えられ、この現象は、長期間、火山灰造粒物によって水系からリンを除去するのに有利であると推察された。

12.3 カラム法を用いた火山灰造粒物によるリン除去実験

桜島と普賢岳の火山灰造粒物を用いて、カラム法によりリン除去の実験を行った。火山灰造粒物のリン除去率は、実験開始後数日間で急激に減少したが、それ以降も緩慢にリンを除去し、100日経過後も10%以上の除去率が示された。次に火山灰造粒物のリン除去能力を強化するため、普賢岳火山灰に活性Alを2、5あるいは10%の割合で混合して造粒物を作り、これらのリン除去能力を調べた。活性Alを2%添加した造粒物の場合、100日経過後、30%のリンを除去することができ、5%の造粒物の場合、100日経過した後でも60%の除去率を示した。また、10%添加の場合、ほぼ100日まで90%以上のリンを除

去することができた。この結果より、活性AIを10%混合して火山灰造粒物を作成することとし、天然水に既知量のリンを加えてカラム実験を行ったところ、桜島および普賢岳火山灰造粒物とともに、100日経過後も100%のリン除去率を示した。

12.4 リン吸着火山灰造粒物を用いた場合におけるケナフの生育

河川水中のリンを吸着した火山灰粒上にアオイ科の植物で、炭酸ガス、窒素やリンを吸收する能力が優れているケナフが生育することができるかどうかを知ることは、その火山灰粒の処理および有効再利用につながる。そこで、130日間リンのみを吸着させた火山灰粒を用いて、ケナフの生育実験を試みた。その結果、火山灰粒（粒径1.0cm）上で正常に生育した。このことから河川に埋設した火山灰造粒物に直接ケナフを植え付けることによってリンを効率良く回収できる可能性があることが示唆された。

12.5 火山灰造粒物による河川水中のリンおよび窒素の除去

前述した活性AI添加火山灰造粒物を、実際の湖沼・河川へ適用することを想定し、リン除去量を計算した。IV類型（全リン 0.03 mgL^{-1} ～ 0.05 mgL^{-1} ）まで全リンを除去するのに、小野湖流入水（宇部市）では最低限8400t、櫛野川（山口市）では5300t必要であったが、流量が300ないし400倍少ない植松川（山口市）では20tの火山灰造粒物で除去できた。また、III類型（ 0.01 mgL^{-1} ～ 0.03 mgL^{-1} ）まで全リンを除去するのに、小野湖（宇部市）では800t、櫛野川では最低限7800t必要であったが、植松川では30t、今津川（山口市）では1tの火山灰造粒物で除去できた。得られた結果に基づけば、植松川、今津川（流量 $1200\text{ m}^3\text{ day}^{-1}$ ）のような流量が少ない河川、または貯水量のきわめて少ない湖沼、溜池などに、本実験条件下で作成した火山灰造粒物を用いると、効率的にリンを除去することができ、水質悪化の防止、水質の改善が行えるものと判断される。しかしながら、小野湖、櫛野川のような、貯水量または流量の大きな湖沼・河川では、リン負荷量が高いため、実現性の乏しい500t以上の活性AI添加火山灰造粒物を用いなければ、水質を改善する効果は得られないと推定される。

一方、河川水中の全窒素も全リンと同様に火山灰造粒物に吸着されることが明らかになった。しかしながら、少流量の河川の場合でも全窒素を除去するには全リンに比べて3から10倍ほど多量の火山灰造粒物が必要であった。したがって、本研究の火山灰造粒物では実際の河川における全窒素除去に対しては効果が低いものとみなされる。

参考文献

- 青峰重範, 原田登五郎 (1975) : 土壤肥料学実験ノート, p109, 養賢堂, 東京
- Davenport, W.H.JR (1949) : Determination of Aluminium in Presence of Iron, Analytical Chemistry, 21, pp.710-711
- 土壤物理性測定法委員会編 (1975) : 土壤物理性測定法, p.505, 養賢堂, 東京
- 土壤標準分析法測定法委員会編 (1986) : 土壤標準分析測定法, p.354, 博友社, 東京
- Wada Koji (1986) : AndoSoil on Japan, p.120, Kyusyu Univer Press. Fukuoka
- 土壤の事典, 久馬一剛, 佐久間敏雄, 庄子貞夫, 鈴木皓, 服部勉, 三土正則, 和田光史編, (1993), 朝倉書店, 東京
- Donald, L (1996) : Environmental soil chemistry, p.267, Academic Press, SanDiego
- Giles, C.H. (1970) : Interpretation and use of sorption isotherms in Sorption and transport processes in soils. Society of Chemical Industry London, Monograph, 37, pp.14-32
- JISK0102 (1995) : JISハンドブック環境測定, pp1086-1088, pp.1093-1099
- 勝俣宏行, 岡崎正規 (1989) : スコリアおよび浮石によるリン酸吸着と汚水処理, 水質汚濁研究, 125, pp.358-365
- Kolkwits, R. and Marsson. M (1908) : Ocologie der pflanzlichen Saproben, Ber.Dt. Bot. Ces., Vol. 26A, 505-519
- Kolkwits, R. and Marsson. M (1909) : Ocologie der tierischen Saproben, Internat. Rev. Hydrobiol., Vol. 2, pp.126-152
- Kolkwits, R. (1950) : Ocologie der Saproben, Schr. R. Ver. Wasser-, Boden und Lufthygiene, Vo1. 4, pp.1-64
- Liebmann, H. (1951) : Handbuch der Frischwasser und Abwasser Biologie, BdI, 2Auflag., pp.588
- Liebmann, H. (1962) : Handbuch der Frischwasser und Abwasser Biolodie. Bd, lR Oldenbourg Munchen.
- 三宅直生, 西崎日佐夫, 青山勲 (1995) : 第29回日本水環境学会年会講演要旨集P277.
- 日本水産資源保護協会編 (1980) : 水質汚濁調査指針第六章生物相調査法 恒星社厚生閣, pp.273-376.
- OECD (1982) : Eutrophication of waters-monitoring, assesment and control,OECD, p154
- 李英植, 向井徹雄, 瀧本和人, 岡田光正 (1996) : 現場の植物プランクトンを用いたAGP試験による制限栄養塩推定方法の検討, 水環境学会誌, Vo.119, No.5, pp.373-380
- 坂本充1987 : 湖沼の富栄養化と植物プランクトンの異常増殖, (門田元編, 淡水赤潮) pp.129-137
- Smith. V.H. (1990) : Nitrogen, phosphorus, And nitrogen fixation in lacustrine and estuarine ecosystems, Limnol. Oceanogr., Vo.35, pp.1232-1237
- 杉浦則夫 (1995) : 霞ヶ浦におけるアオコの発生と対策, 水環境学会誌, Vo.117, No. 9, pp.540-545
- 臼井恵次 (1995) : 石灰岩台地を集水域に持つダム湖の環境特性とリンの動態に関する研究, pp.6, pp.26, 鳥取大学大学院連合農学研究科博士論文
- Verlag R. Oldenbourg, Munchen (1962)

Volenweider, R, A (1971) : scientific Fundamentals of the Eutrophication of Lakes Following Waters, with Particular Reference to Phosphorous and Nitrogen as Eutrophication OECD Technical Report DAS/CSI/68.27.

Wada Koji (1986) : AndoSoil on Japan, p.120, Kyusyu Univer Press. Fukuoka

Davenport, W.H.JR (1949) : Determination of Aluminium in Presence of Iron, Analytical Chemistry, 21, pp.710-711

脇坂宣尚・岸野拓男ら (1982) : 周防灘西部沿岸域に流入する河川の汚濁負荷量に関する研究, 宇部短期大学研究報告, 3, pp.1-10

渡辺仁治, 浅井一視, 伯耆晶子 (1986) : 付着珪藻群集に基づく有機汚濁指数DALpoとその生態学的意義, 人間文化研究科年報1, pp.77-95

渡辺仁治, 浅井一視, 伯耆晶子, (1997) : 珪藻群集に基づく有機汚濁指数DALpoによる淀川水系の汚濁機構への考察, 用水と廃水, Vo.139, No. 5, pp.385-391

矢木修身, 萩原富司, 高村義親, 須藤隆一 (1987) : 霞ヶ浦における藻類増殖の制限物質, 水質汚濁研究, Vol.10, No.2, pp.115-122

矢木修身, 大久保紀男, 富岡典子, 岡田光正 (1989) : 牛久沼における藻類増殖の制限物質, 陸水学雑誌, Vol.50, No.2, pp.139-148

吉富知佳 (1998) : 水質浄化における火山灰の有効利用 (I) p47, 山口大学大学院農学研究科修士論文