

都市河川と小規模池のリン除去対策への 焼成カキ殻付水上ドローンの活用

APPLICATION OF HYDROFOIL DRONE WITH OYSTER SHELL INTO A MEASURE FOR PHOSPHORUS REDUCTION IN AN URBAN RIVER AND SMALL POND

佐藤健志¹・大友絵尋²・二瓶泰雄³・小倉久子⁴

Takeshi SATO, Ehiro OOTOMO, Yasuo NIHEI and Hisako OGURA

¹学生員 学(工) 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻修士課程
(〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

²非会員 修(工) 元東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻修士課程(同上)

³正会員 博(工) 東京理科大学教授 理工学部土木工学科(同上)

⁴非会員 元千葉県環境研究センター(〒261-0012 千葉県美浜区磯辺1-21-7)

This study aims to show the validity of phosphorus reduction of oyster shell, which is installed at a moving hydrofoil drone, as countermeasures of eutrophication in rivers and ponds. For this, we conducted laboratory of oyster shell on phosphorus reduction and field tests in a small urban river and small pond. The results in laboratory experiments indicated that the oyster shell treated at 800 degree with size of 2 – 4.75 mm was a high function of phosphate removal. It is also found in the laboratory experiments that the moving-type oyster shell has a higher function of phosphorus reduction than fixed-type ones. The phosphorus reduction due to moving hydrofoil drone with oyster shell is evaluated based on the laboratory and field experiments, showing the high performance of the moving drone with oyster shell.

Key Words : phosphorus reduction, oyster shell, drone, unmanned aerial vehicle, urban river

1. 序論

湖沼では、自浄作用を超える過剰な外部流入負荷とその堆積・滞留、富栄養化による内部生産により、水質汚濁化が構造的に起こりやすい¹⁾。そのため、環境基準達成率としては、H27年度の河川のBODは95.8%である一方、湖沼のCODは58.7%と低く、かつ、湖沼の環境基準達成率は経年的に横ばい傾向である²⁾。この水質汚濁や富栄養化原因物質である窒素NやリンPの比を調べると、多くの湖沼ではN/P比が16を上回るというリン制限型となっている³⁾。そのため、汚濁負荷対策としては、リン負荷の削減が重要となる。流域からのリン負荷量の一例として、長年富栄養化が問題の印旛沼流域のリン排出負荷としては⁴⁾、浄化槽からの負荷量が合併・単独分を合わせて約30%と高く、次いで市街地面源負荷が24%と大きな割合を占めている。そのため、浄化槽由来及び市街地由来のリン除去対策の検討が特に必要となる。

リン除去対策としては、流域下水道の整備や高度処理型浄化槽の導入、河川・水路での浄化施設設置が挙げられるが⁵⁾、コスト面や維持管理の面で課題が残る。また、浄化槽対策として導入されている高度処理型浄化槽の多くは有機物と窒素の除去を主目的としているため、リン除去率は高くない。そのため、安価で簡易な水質浄化方法が必要とされる。

このような安価・簡易な水質浄化方法の一つとして、リン吸着能を有する材料を水中に投入してリン除去・回収を行う方法が挙げられる。この材料には、植生や活性炭⁶⁾、貝殻⁶⁾、様々な既製品⁷⁾があるが、中でも安価で、自然界に存する未活用資源と言える貝殻(カキ殻など)は有用である。貝殻のリン除去・水質浄化に関する研究として、佐々木ら⁸⁾は農業用水の水質浄化を模した実験を行い、カキ殻によりBODや大腸菌群数、全リン・全窒素の低下(浄化)が生じることを確認した。本田・寺添⁹⁾や西岡ら¹⁰⁾はカキ殻のリン除去能を向上させるために、カキ殻の焼成処理の重要性を明示した。しかしながら、実際の現地水域においてどの程度効果を発揮するか

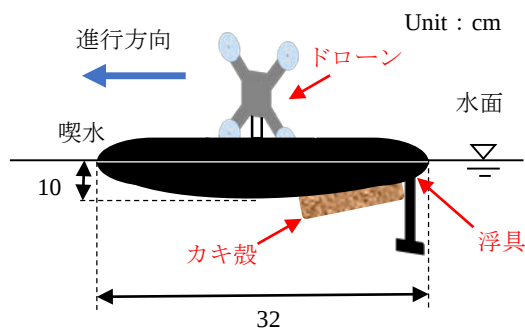


図-1 本手法で用いるカキ殻付水上ドローンの概略

については、これまで検討されておらず、その効果は不明である。また、リン吸着材は一般に水面もしくは水中に固定設置されることが多いが、ボート等移動するものに取り付けられれば、より多くのリン除去が可能と考えられるものの、そのような検討については皆無である。

本研究では、リン吸着材として焼成カキ殻に着目し、それを水上移動可能なドローンに装着、水上移動させる(図-1)、というリン除去対策法を提案することを試みる。本手法の基本的な有効性を検討するため、様々な条件下における室内試験と現地実証試験を行った。まず、室内実験では、焼成カキ殻のリン除去能の基本特性として、リン溶液濃度の影響や、焼成カキ殻を固定・移動した場合の影響を調べる。合わせて、焼成カキ殻と市販品リン吸着材の優劣も検討する。次に、現地実証試験では、都市河川や小規模池を対象とし、水上ドローン移動型によるリン除去性能試験を実施する。これらの結果に基づいて、焼成カキ殻のリン除去効果をモデル化し、室内実験や現地実証試験において得られたリン除去性能を比較・検討する。なお、本報では、水上ドローンではなくラジコンボートでも同等の機能を担保できるが、将来的な技術発展を見越して水上ドローンを採用する。

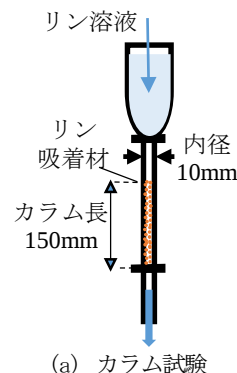
2. 研究方法

(1) 焼成カキ殻のリン除去能に関する室内試験

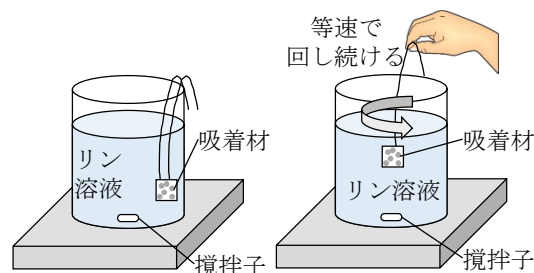
焼成カキ殻のリン吸着能を把握するために室内試験を行った。具体的には、①カキ殻を含む様々な吸着材のリン吸着能の比較(Case1)、②カキ殻サイズがリン吸着能に及ぼす影響(Case2)、③焼成カキ殻の最大リン吸着能評価(Case3)、④実現場に近い低濃度条件下における吸着能持続性の把握(Case4)、⑤リン吸着材の設置条件(固定もしくは移動)が与える影響(Case5)、という5点に着目する。そのため、Case1としてカラム試験、Case2-5としてバッチ試験をそれぞれ実施した。

a) カラム試験 (Case1)

図-2(a)に示すカラム試験を行った。ここでは、クロ



(a) カラム試験



(b) バッチ試験 (左: 固定型, 右: 移動型)

図-2 室内実験の概要

マト管(内径10mm、容量100mL)の中央部に高さ150mmにわたりリン吸着材を詰め、上部からリン溶液($\text{PO}_4\text{-P}$: 0.5mg/L)を通水した。ここでのリン吸着材としては、カキ殻(未焼成及び焼成(60分間600、700、800℃の温度条件とする)と竹炭、珪砂5号、粒状活性炭、市販リン吸着材(P-Catch、(株)クレアテラ製)とした。

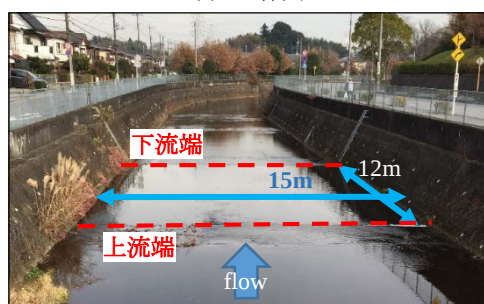
粒度調整された吸着材をクロマト管内に空気になるべく入らないように敷き詰めた。通水速度としては、全ての吸着材に関して0.17mL/s(=0.22cm/s)と統一した。通水中は一定流量とし、総通水量を500mLと固定した。実験時には、クロマト管下部からの流出水を50mLごとに分画して採水した。得られた試水はオートアナライザー(swAAt, BLTEC(株)製)を用いたモリブデンブルー法によって $\text{PO}_4\text{-P}$ を定量した。

b) バッチ試験 (Case2-Case5)

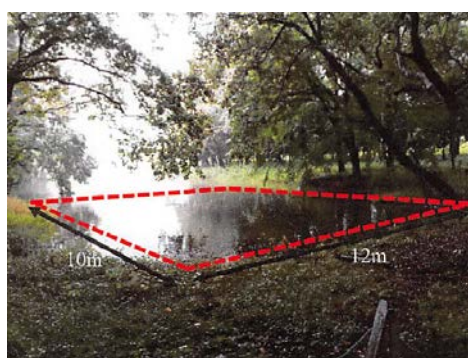
バッチ試験の概要を図-2(b)に示す。基本的には、ガラス容器内にリン溶液を入れ、そこに吸着材(カキ殻と市販品P-catch)を透水シートに包んだものをタコ糸で吊るしてリン溶液に浸し、スターラーを用いて撹拌した。Case2では、未焼成及び焼成温度800℃のカキ殻を粒径0.25mm、0.25-2.0mm、2.0-4.75mmに分級し、0.5mg/Lのリン濃度溶液につけた。これらを容量150mLのガラス容器を入れ、撹拌速度500rpmの条件で連続的に撹拌し、撹拌開始30分後に採水を行った。Case3では高濃度リン溶液($\text{PO}_4\text{-P}$ =500mg/L, 1L)、Case4では低濃度リン溶液($\text{PO}_4\text{-P}$ =0.05mg/L, 10L)をそれぞれ容器に入れた。そこに焼成カキ殻と比較用とした市販品リン吸着材(P-



(a) 全体図



(b) 都市河川 (江川)



(c) 小規模池 (ひょうたん池)

図-3 現地実証試験サイト

Catch) 1gをそれぞれ透水シートに包み、タコ糸で吊るしてリン溶液に浸し、スターラーを用いて攪拌速度500rpmの条件で攪拌した。その後、概ね一定の時間間隔で採水した。Case5では、図-2(b)に示すように、吸着材を固定及び、吸着材自体を概ね等速で連続的に回し続ける条件を設定し、リン吸着材の設置条件(固定・移動)の影響を検討した。リン濃度条件としては低濃度(0.2mgP/L, 容積5.0L, カキ殻100g)と高濃度(550mgP/L, 容積1.0L, カキ殻1g)を設定した。カキ殻を浸して10分間で減ったリン量を時間で除することで、リン吸着速度をそれぞれ算出した。得られた試水を5種C(JIS P 3801)のろ紙でろ過し、カラム試験と同様に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を定量した。

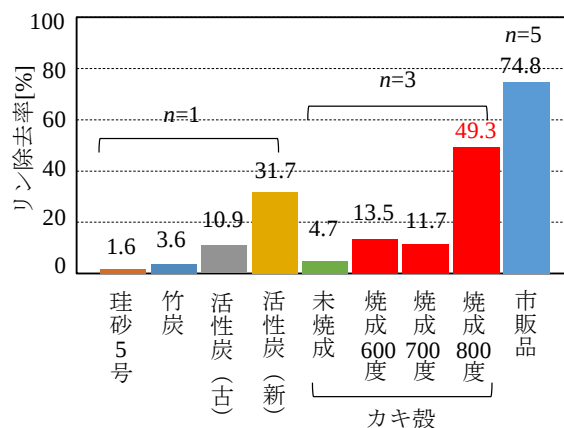


図-4 吸着材別の平均リン除去率 (カラム試験, Case1)

(2) 現地実証試験の概要

室内試験より、後述するように、カキ殻としては焼成800°C、2.0-4.75mmのリン吸着能が高く、操作性が良いことが判明した。以下で用いるカキ殻はこの処理をし、都市河川や小規模池における現地実証試験を行った。

a) 都市河川

都市河川としては、図-3(a), (b)に示す千葉県野田市の市街地区間を流れる江川を対象とする。江川は流域面積12km²、流路長7.5kmであり、三面コンクリート張りの小河川である。この江川は、最終的に利根川と江戸川を繋いでいる利根運河に注ぐ。観測サイトは同図中赤丸の地点であり、図-3(b)に示す川幅15m、流下方向距離12mの区間においてカキ殻付水上ドローンを一回の観測につき10分間周回させた(計10周)。観測日は2016年12月13日の平水時であり、上記観測区間の平均水深は20cm程度であった。水上ドローンとしてはHydrofoil Drone (parrot製)を用い、その底部に焼成カキ殻100gを付けており、喫水は約10cmである。採水は上流断面の1点及び下流断面の5点で行い、得られた採水サンプルの $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を分析した。合わせて、流速や水深の横断分布を計測し、流量や上・下流断面のリンフラックスを求め、本手法によるリン除去効果を算出した。

b) 小規模池

もう一つの観測サイトは、図-3(a)に示す小規模池(野田市・ひょうたん池、水表面積約2000m²)である。ここでも同じカキ殻付水上ドローンを30分間移動・周回させ、その前後において池内の一地点にて採水した。一回の観測でこの作業を3回繰り返した。この観測を2016/9/23, 24, 25の計三回実施した。

3. 室内試験結果と考察

(1) 材料別のリン吸着能の比較 (Case1)

カラム試験により得られた5種類の吸着材(カキ殻、市販品、活性炭、竹炭、珪砂5号)におけるリン吸着能

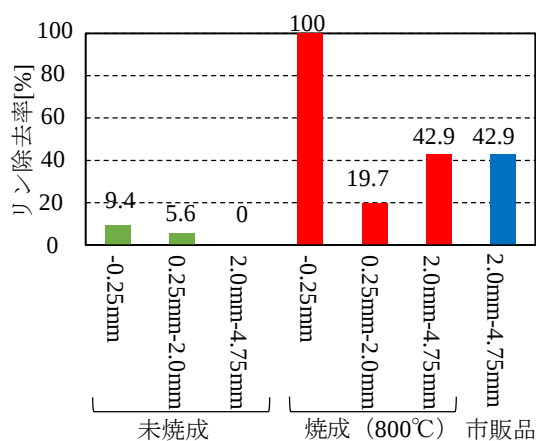


図-5 カキ殻の粒径別リン除去率（バッチ試験，Case2）

を比較した結果（Case1）を図-4に示す。図中の平均リン除去率とは、50mLごとに500mLまで10サンプル分画採水して得られた通水後のリン濃度の平均値と通水前のリン濃度（=0.5mg/L）の差を通水前の値で除したものである。また、活性炭に関しては、開封してから長期間経過している古いもの（同図中、「古」と記載）と、開封直後の新しいもの（同「新」）の2種類の結果を示す。カキ殻に関しては、未焼成のものと焼成処理（600，700，800℃）を施したものの結果を図示する。なお、各吸着材における実験ケース数 n は同一ではないことに留意されたい。これより、各吸着材の平均リン除去率は、珪砂<竹炭<活性炭、カキ殻<市販リン吸着材となっている。カキ殻に関しては、未焼成のもの（=4.8%）よりも、焼成処理（800℃）を施したカキ殻（=49.5%）の方がリン除去率は大幅に向上しており、既存の実験^{11）}と同じ結果となっている。これは焼成処理によりカキ殻の主成分（ CaCO_3 ）が CaO となり、水と反応して溶解する Ca^{2+} が HPO_4^{2-} と反応して、難水溶性の CaHPO_4 を生成するためである。これより、未活用資源としては、カキ殻の方が竹炭よりもリン除去率が高く、かつ、同じカキ殻でも未焼成よりも焼成（800℃）のものの方がリン除去率は高い。なお、試験的に900℃でもカキ殻を焼成したところ、カキ殻が非常に脆くなるため、リン吸着材としてのカキ殻の焼成温度の最適値は800℃であると考えられる。

(2) 焼成カキ殻の粒径別リン除去率（Case2）

カキ殻の粒度特性がリン吸着能に与える影響を調べるために、バッチ試験・Case2における未焼成・焼成（800℃）のカキ殻のサイズ別リン除去率を図-5に示す。リン除去率とは、カキ殻が浸されたリン溶液の実験前後の $\text{PO}_4\text{-P}$ の差を初期の $\text{PO}_4\text{-P}$ で除したものである。なお、カキ殻サイズを-0.25mm，0.25-2.0mm，2.0-4.75mmで行い、市販品（P-Catch）は粒径2.0-4.75mmのみ行った。その結果、粒径が0.25mm以下の吸着材のリン除去率が

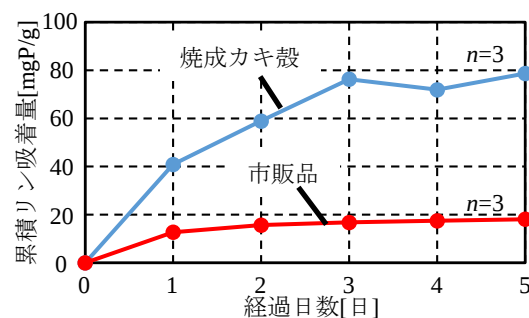


図-6 焼成カキ殻と市販品の最大リン吸着能の比較試験結果（Case3）

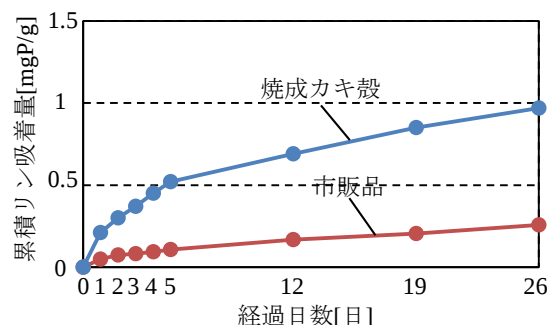


図-7 低濃度条件下におけるリン吸着能の持続性試験結果（Case4）

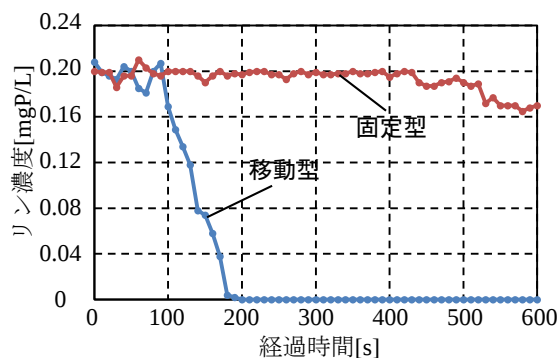
特に高い傾向にあることが分かる。また、粒径が2.0-4.75mmの焼成カキ殻は市販品と同等のリン除去能を発揮している。リン吸着材としては粒径0.25mm以下のカキ殻がよいが、細かすぎてカキ殻を包む透水シートから漏れてしまう。以上より、リン除去率が高く透水シートからの流出を抑制できる、粒径が2.0-4.75mmの焼成カキ殻を以下の実験や現地実証試験において用いる。

(3) 焼成カキ殻における最大リン吸着能（Case3）

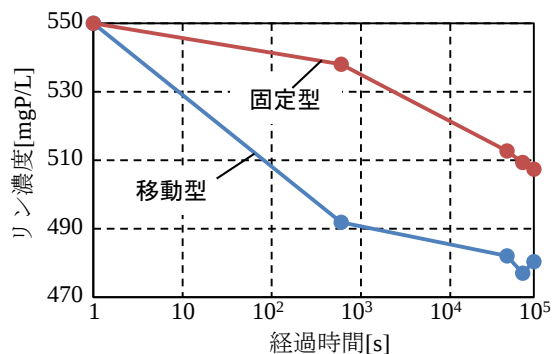
焼成カキ殻と市販品リン吸着材における最大リン吸着能を検討するために、高濃度のリン溶液（=500mg/L）のバッチ試験（Case3）におけるリン吸着量の経日変化を図-6に示す。両者ともに、3回実験を行った結果の平均値を示している。これより、両者共に3日目までは増加しているものの、それ以降は概ね一定となっており、3日目以降にリン吸着量の最大値に概ね達した。この時の最大リン吸着能は焼成カキ殻と市販品においてそれぞれ78.7，18.1mgP/gとなっており、カキ殻は市販品の約4倍の最大リン吸着能を有することが示唆された。

(4) 低濃度条件下のリン吸着能持続性（Case4）

実現場に近い低リン濃度条件下にて、焼成カキ殻および市販品におけるリン吸着能の持続性を評価するために、低濃度リン溶液（0.05mgP/L）を用いたCase4における両吸着材のリン吸着量の経日変化を図-7に示す。ここでは、Case4において実験を行った約1か月間の結果を表示して



(a) 低濃度（初期濃度：0.2mgP/L）



(b) 高濃度（初期濃度：550mgP/L）

図-8 設置条件の影響（Case5）

いる。これより、両吸着材ともに時間と共にリン吸着量を増やしているが、その増加量は焼成カキ殻の方が市販品よりも大きい。このように、実水域と同レベルの低リン濃度条件下においても、焼成カキ殻は市販品よりも適切なリン除去効果を発揮し、その効果を少なくとも1か月間継続し得ることが示された。

(5) 設置条件（固定・移動）の影響（Case5）

焼成カキ殻の設置条件がリン吸着能に与える影響を調べるために、Case5における実験結果を図-8に示す。ここでは、焼成カキ殻を固定した場合と移動させた場合について、低濃度・高濃度リン溶液におけるリン濃度の時間変化を図示している。これより、低濃度・高濃度リン溶液のどちらのケースにおいても移動型の方が固定型よりも大幅にリン濃度が減少している。このリン濃度の減少量を単位時間・単位リン質量あたりに換算した結果、移動型と固定型の比率は低濃度条件で20倍、高濃度条件で5倍となった。このように、どちらのリン濃度条件でも移動型のリン吸着速度の向上が確認されており、移動型リン除去法の有効性が示された。

4. 本手法のリン除去効果の現地実証試験結果

(1) 都市河川

前章にて、リン吸着材としての焼成カキ殻の有用性や、

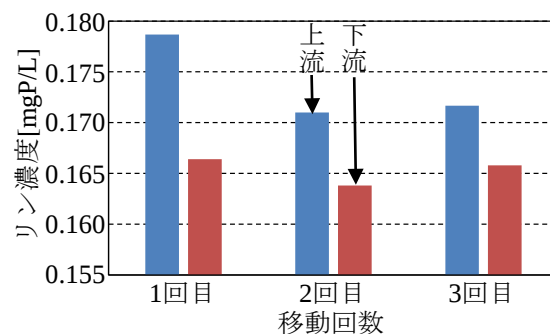


図-9 観測対象区間の上流・下流側におけるリン濃度の比較（都市河川・江川）

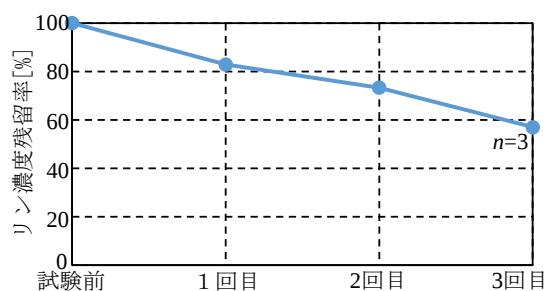


図-10 小規模池におけるリン除去効果

設置条件として移動型の方が固定型よりも有効であることが示された。このことを踏まえ、透水シートで覆った焼成カキ殻を装着した水上ドローンによるリン除去特性に関する現地実証試験結果として、都市河川・江川における観測結果を図-9に示す。ここでは、観測区間の上流側・下流側のリン濃度について、水上ドローンを移動した3回の観測毎に表示している。なお、下流側では5地点で計測された結果の平均値を採用している。これより、いずれの観測時でもリン濃度は上流側の方が下流側よりも高くなっていることが分かる。これらの濃度差は0.06～0.14mgP/Lであり、水上ドローン移動を行わないケース（=0.03mgP/L）よりも大きい。このように、都市河川において、焼成カキ殻付水上ドローンの移動によるリン除去が効果的に実施されていることが明らかとなった。

(2) 小規模池

同様に、小規模池におけるリン除去効果に関する結果を図-10に示す。ここでは、各観測日にて、各回の作業後のリン濃度を初期値で無次元化し、それを3日分のデータについて平均化したものをリン残留率として表示している。これより、作業回数と共にリン残留率は大きく減少している。これより、即効性の高い移動型カキ殻によるリン除去法が有効であることが示された。

5. リン除去効果のモデル化

室内実験や現地実証試験において得られたリン除去性

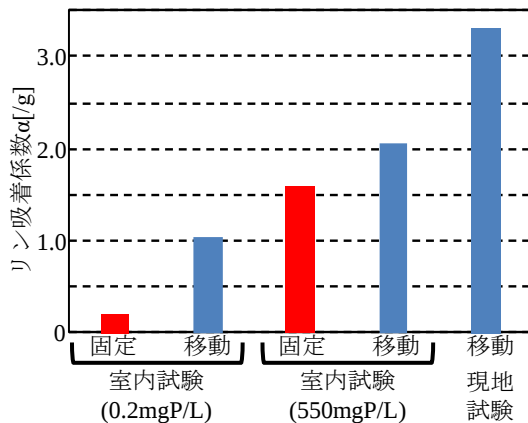


図-11 リン吸着係数 α に関する室内試験 (Case5) と現地実証試験 (都市河川) の比較

能を比較・検討するために、焼成カキ殻のリン除去効果をモデル化する。ここでは、焼成カキ殻全体による単位時間当たりのリン除去量 $F[\text{mgP/s}]$ が、単位時間あたりに焼成カキ殻を通過する水中のリン量に比例するとして、以下のように与える。

$$F = \alpha \times m \times AvP \quad (1)$$

ここで、 m は焼成カキ殻の質量 $[\text{g}]$ 、 A は投影面積（もしくは接触面積） $[\text{m}^2]$ 、 v はドローンの移動速度（正確にはドローンと水との相対速度） $[\text{m/s}]$ 、 P は水中のリン濃度 $[\text{g/m}^3]$ であり、 α は比例係数（ここでは、リン吸着係数と称す、 $[\text{1/g}]$ ）とし、各物質や設置状況によるリン吸着能を表すものとする。室内試験と現地実証試験においてそれぞれ算出されたリン吸着係数 α を図-11に示す。ここで、室内試験としてCase5の低・高濃度のリン溶液条件、現地実証試験として都市河川（江川）の結果をそれぞれ表示している。なお、小規模池における現地試験結果に関しては、操作が不慣れのためドローンの移動速度をうまく一定に制御できなかったため、ここでは除外している。これより、移動型におけるリン吸着係数 α は、固定型よりも大きくなっていることが分かる。これは、焼成カキ殻の一部である微粒子粉末が急速にリンと結合が進んだこと、また、カキ殻を包んだ透水シート内の通水性が増加したことで、リンとカキ殻が効率的に接触し、リン除去能が向上したためと考えられる。以上より、移動型リン除去法の一定の有効性が示された。また、室内・現地試験の方法やリン濃度条件は大きく異なっているが、移動型のリン吸着係数 α は室内・現地試験共に 10^0 のオーダーとなっている。これより、式(1)によるリン除去効果のモデル化の有用性の一端が示唆された。

6. 結論

本研究で得られた結論は以下の通りである。

- 1) カキ殻は焼成処理を施し、かつ適正な粒径（2.0-4.75mm）を選ぶことでリン除去能が大きく向上し、単位質量あたりの最大リン吸着量は 78.7mgP と市販品の約4倍の吸着能を持つことが明らかとなった。
- 2) 室内試験において、単位質量あたりの焼成カキ殻によるリン吸着速度を固定型と移動型で比較すると、移動型が固定型の 4.8～20.8 倍と大きく上回り、移動によるリン吸着速度向上が示された。
- 3) リン吸着能に関するモデル式に基づいて室内・現地実証試験結果を比較した結果、リン吸着係数が移動型により向上すること、室内・現地試験の結果がほぼ同等になることが確認され、移動型リン除去法の一定の有効性が示された。

水上ドローンによる移動型リン除去法の有効性検証を試みたが、現地試験は限られた条件下でしか行えていない。そのため、今後はより多くのケースで現地試験を行うことが求められる。

謝辞：本実験は、東京理科大学理工学部土木工学科水理研究室のメンバーにご協力頂いた。ここに記して深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) 土木学会水工学委員会環境水理部会：環境水理学，丸善，pp.205-214，2015.
- 2) 環境省：平成 27 年度公共用水域水質測定結果，pp.9-17，2016.
- 3) 佐川学，明瀬郁郎，野田直広：湖沼水質保全システム，富士時報，Vol. 74，No. 8，pp. 438-443，2001.
- 4) (財) 印旛沼環境基金：いんば沼のはなし，57p.，2012.
- 5) 本橋敬之助，立本英機：湖沼・河川・排水路の水質浄化，海文堂出版，pp. 1-128，1997.
- 6) 吾妻咲季，村上和仁，五明美智男，天野佳正：海浜公園池における地域未利用資源を活用した底質改善による栄養塩制御，土木学会論文集 B3，Vol. 69，No. 2，pp. I_533-I_538，2013.
- 7) 江耀宗，柳田智拓，和田秀徳，三谷知世：硫酸第一鉄混合・加熱土壌のリン除去特性，水環境学会誌，Vol. 27，No. 9，pp. 605-609，2004.
- 8) 佐々木長市，江成敬二郎，小関恭，伊藤豊彰，中山正与：産業廃棄物としてのカキ殻を用いた水質浄化試験，農業土木学会論文集，No. 200，pp. 69-77，1999.
- 9) 本田晴朗，寺添斉：発電所付着生物の殻を用いた水質浄化-濾材および吸着材としての特徴-，電力中央研究所，U03034，pp. 1-9，2004.
- 10) 西岡洋，内田琢也，村松康司，矢澤哲夫，尼子龍也：環境負荷イオンの除去率を高めるカキ殻熱処理条件の最適化，廃棄物資源循環学会論文誌，Vol. 22，No. 4，pp. 276-283，2011.

(2017. 4. 3受付)