都市下水二次処理水のリン除去に使用した 火山灰土型リン吸着材からのリン回収及び回収リンの肥効

江 耀 宗* 柳 田 友 隆* 三 谷 知 世**

Collection of Phosphate and Its Fertilizer Response from Volcanic Ash Soil Type Phosphorus Adsorbent Used in Secondary Effluent

Yaozong JIANG*, Tomotaka YANAGITA* and Tomoyo MITANI **

* Createrra Incorporation, 6-39-18 Matsubara, Setagaya-ku, Tokyo 156-0043, Japan

** Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology, 1220-2 Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan

Abstract

We examine the collection method for phosphate from volcanic ash soil type phosphorus adsorbent used in secondary effluent. The phosphorus in volcanic ash soil type phosphorus adsorbent is desorbed by 68.9% using $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at a space treatment speed (SV) of 2.5 for 6 h. Phosphorus in the extraction solution can be completely collected by adjusting the pH of the H_2SO_4 solution to 4.8~8.7. The major components of the collected phosphorus extract are sodium, aluminum, iron and phosphorus. The total phosphate amount in the collected phosphorus extract is approximately $43.0 \text{ gP} \cdot \text{kg}^{-1}$, which is equal to that of a phosphate rock. The citrate-soluble phosphorus in the collected phosphorus extract is estimated to be 80% of the total amount of collected phosphate. Moreover, when the collected phosphorus extract is applied to the subsoil of andosol to grow *Brassica campestris* cv. Komatsu, its effect is identical to that of superphosphate application. As for the level of application of the collected phosphorus extract, it is found that 6% is suitable. It is proved that the collected phosphorus extract is very promising for soil reduction and reuse.

Key words: collected phosphorus extract, fertilizer response, phosphorus collection, secondary effluent, used volcanic ash soil type phosphate adsorbent

1. はじめに

リンは農業生産における不可欠の肥料であり、日本はリン原料であるリン鉱石をほとんど全量海外から輸入し、日本肥料アンモニア協会¹⁾の統計によると、平成14年度リン酸肥料として使用するリン鉱石量は35.0万トンで、これは約4.5万トンのリンに相当する。しかしながら、リン鉱石の埋蔵量と生産量の関係からみると、今後約40~50年で世界的に枯渇すると言われている^{2,3)}。そのため、リン資源の確保は、将来の重要な課題になると考えられる。

平成14年度末の下水道統計では、その普及率は65%を超えており、1992年度の総人口を12,714万、1人1日当たり用水量を 0.3 m^3 と仮定すると、日本全国で年間約90.2億 m^3 の都市下水二次処理水を放流していることになる。合流式下水処理場の二次処理水（放流水）のリン濃度⁴⁾を $1.5 \text{ mgP} \cdot \text{l}^{-1}$ と仮定すると、約1.4万トンのリンに相当する量が河川に放

流されたことになる。このように、下水道に集まるリンの総量は貴重なリン資源である。

今後下水道の普及率の向上によって、下水処理におけるリンの回収がリン資源の確保の面から大きな役割を果たすものと考えられる。

一方、都市下水二次処理水は重金属元素をほとんど含有していないことから、都市下水二次処理水から回収したリンの再資源化は十分可能となると考えられる。

このような背景から、都市下水二次処理水のリン削減・リン回収技術^{5~8)}及び下水汚泥からのリン回収技術^{9,10)}の開発が進められている。しかしながら、使用済吸着材と回収リンの再利用に多くの課題が残され、実用化研究が待たれている。

筆者らは土壌に還元できる循環型リン吸着材を開発するために、火山灰土壌を主原料とし、硫酸第一鉄の混合・加熱処理によって高性能火山灰土型リン吸着材を創出し

* ㈱クレアテラ 〒156-0043 東京都世田谷区松原6-39-18

** 国立東京工業高等専門学校 〒193-0997 東京都八王子市桐田町1220-2

た^{11,12)}。一連の研究で本吸着材の物理性、化学性、リン吸着特性、リン吸着に対する影響因子、環境水中のリン除去能力などを明らかにした^{4,13~15)}。室内のカラム実験¹⁶⁾で、 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の硫酸溶液を用いて、空間処理速度SV2.5、通水6時間で、使用済リン吸着材から84.5%のリンを脱着でき、繰り返し使用できることが明らかになった。また、使用済リン吸着材を黒ボク土に施用することによって小松菜の生育を促進し、過リン酸石灰の施用よりも高い効果が認められた。さらに、実都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰土型リン吸着材も土壌改良材やリン酸肥料として再利用できること¹⁷⁾を検証した。このことから、使用済リン吸着材は農業生産への再利用が有望であると考えられる。一方、硫酸溶液で使用済火山灰土型リン吸着材中のリンを抽出し、硫酸抽出液中のリンを回収することもできる。しかし、回収したリン（以下回収リン）を再利用できるかどうかはまだ明らかにされていない。

そこで、本研究では都市下水二次処理水のリン除去に使用した火山灰土型リン吸着材を用いて、硫酸溶液で抽出し、硫酸抽出液中のリンの回収方法を検討した。また、硫酸抽出液から回収したリンの性質と溶解性を調べ、リン酸肥料としての適性を検討した。さらに、回収リンを黒ボク土に施用し、小松菜の生育に対する影響を調べ、リン酸肥料としての効果について検討した。

2. 供試試料と実験方法

2.1 都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰土型リン吸着材からのリン抽出実験

前報¹⁷⁾に報告したように、東京都K市下水処理場に設置しているリン吸着材300lを充填した直径0.7m、高さ1.2mのFRP製密閉式全自動リン吸着除去装置を240日間運転した後の使用済リン吸着材を供試した。使用済リン吸着材の全リン含量は $13.8\text{gP}\cdot\text{kg}^{-1}$ であった。この装置を用いて、空間通水速度SV2.5で $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 硫酸を下部から上部へ6時間通水し、その後500lの水を通水し、計5,000lの硫酸抽出液を得た。各抽出時間帯ごとの溶液中のリン、アルミニウム、鉄濃度を定量した。抽出液中の全リン濃度からリン抽出量を求め、使用済リン吸着材に含まれていた全リンに対する割合をリン脱着率とした。

2.2 硫酸抽出液からのリン回収方法の検討

$0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 硫酸抽出液を一定量取り、1l当たり0.4 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ の水酸化ナトリウム溶液5ml~100mlを添加し、溶液のpH、リン濃度を定量し、最適なリン回収方法を検討した。

2.3 供試回収リンの調製と成分の検討

2.1の方法で得られた硫酸抽出液のpHを、0.4 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ の水酸化ナトリウム溶液で5.0に調整し、沈殿物を得た。この沈殿物を分離し、風乾させた。その風乾物を回収リンとした。回収リンのリン酸肥料としての適性を検討するために、その主成分を調べた。また、回収リンの結晶形態を明らかにするために、X線回折装置（マックサイエンス社製MXP18VAHF）を用いて粉末X線回折強度を測定した。なお、測定条件は、X線管球の管電圧出力40KV、管電流出力300mA、Cu-K α 線使用、 $2\theta=5\sim90^\circ$ 、スキャン幅 0.02° 、走査速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ である。

2.4 回収リンの溶解性の検討

リンの溶解性はリン肥効を左右している。ここで回収リン中の水溶性リン、可溶性リン（クエン酸塩液可溶性）、

ク溶性リン（クエン酸可溶性）を調べ、リン酸肥料としての適性を検討した。

2.5 回収リンが小松菜の生育に及ぼす影響

回収リンのリン肥効を明確にするため、リン酸欠乏の黒ボク土（千葉県八街市）を選定した。黒ボク土1.6kgに回収リンを5水準（重量比3%、6%、9%、12%、15%）で施用し、対照として農家が通常使用している過リン酸石灰及びリン無施用の処理区を設けた。各処理区の肥料使用量は窒素肥料として硝酸アンモニウムを $12.3\text{kgN}\cdot10\text{a}^{-1}$ 、カリ肥料として硫酸カリウムを $15.7\text{kgK}\cdot10\text{a}^{-1}$ 、また回収リン無施用の場合には過リン酸石灰を $6.0\text{kgP}_2\text{O}_5\cdot10\text{a}^{-1}$ 与えた。回収リン3%、6%、9%、12%、15%施用区はそれぞれ2.4、4.8、7.2、9.6、12 $\text{t}\cdot10\text{a}^{-1}$ であった。

各処理区の土壌を、1/5000aワグネットポットに充填し、ガラス室で小松菜（*Brassica campestris* cv.komatsuna、品種晩生コマツナ）の栽培試験を行った。2002年9月2日に小松菜をポット当たり3株に、1株当たり5粒を播種し、播種10日後（9月12日）に1株当たり1個体に間引き、2002年10月31日に収穫した。全栽培期間（59日間）の水分管理と生育調査を行った。実験はいずれも3連で行った。栽培終了後小松菜を採取、水洗、60℃で通風乾燥し、地上部と地下部の乾物重を測定し、回収リンのリン肥効を検討した。

2.6 分析方法

供試土壌、回収リンの成分分析は土壌標準分析・測定法¹⁸⁾に準じて行った。リン濃度の分析はモリブデンブルー（アスコルビン酸）吸光光度法¹⁸⁾により定量した。回収リンの溶解性は肥料分析法¹⁹⁾によって行った。

3. 結果および考察

3.1 都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰土型リン吸着材からのリン抽出

2.1の方法で得た、硫酸抽出液中のリン、アルミニウム、鉄濃度をTable 1に示す。硫酸抽出液量の増加に伴い抽出液中のリン、アルミニウム、鉄濃度が低下した。これは、先ず粒状使用済リン吸着材の外表面に含まれているそれらの元素が硫酸溶液によって溶出され、その後、一部の硫酸溶液が粒子内の細孔へ移動し、それらの元素が徐々に溶出されたため、抽出液の濃度が低下したと考えた。全抽出液中のリン含有量は使用済リン吸着材の68.9%を占めた。この結果は、室内カラム法での84.5%¹⁶⁾という脱着率に比べて低くなった。これは、装置内の使用済リン吸着材は水路に出ていたため、脱着率が低くなったと考えられる。今後リン抽出率の高い抽出方法を検討する必要がある。

3.2 硫酸抽出液からのリン回収

硫酸抽出液に水酸化ナトリウム溶液を添加し、リンの回収効果を評価した。Fig.1に示したように、水酸化ナトリウムの添加量の増加に伴いpHが上昇し、硫酸抽出液中のリン濃度の減少とともに、リン回収率が増加した。pH4.8~8.7の範囲ではリン回収率が100%に達した。これは、硫酸抽

Table 1 P, Al, Fe concentration of the H_2SO_4 desorption solution in pilot plant experiment ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Solution(l)	P	Al	Fe
0~1500	790	2770	1790
1500~3000	534	1940	1700
3000~4500	372	1270	1520
4500~5000	43.2	144	153

Fig.1 Change of pH, phosphate concentration of the desorption solution by adding NaOH.

Table 2 Physical and chemical properties of the collection phosphate.

pH(H ₂ O)	4.8
Electric conductivity(S·m ⁻¹)	1.19
Total nitrogen(gN·kg ⁻¹)	0.43
Total phosphate(gP·kg ⁻¹)	43.0
Total K(g·kg ⁻¹)	0.89
Total Na(g·kg ⁻¹)	45.1
Total Ca(g·kg ⁻¹)	0.01
Total Mg(g·kg ⁻¹)	0.22
Total Al(g·kg ⁻¹)	268.1
Total Fe(g·kg ⁻¹)	170.6

Fig.2 X-ray of the collection phosphate

Table 3 Solubility of phosphate in the collection phosphate.

	Total	Water-soluble	Citrate-soluble	Citric acid-soluble
Amount(mgP·kg ⁻¹)	43000	166	34500	2420
Percentage(%)		0.4	80.2	5.6

出液中にAl³⁺, Fe³⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻イオンが大量に含まれ、水酸化ナトリウムの添加によってAl-OH, Fe-OHが生成し、さらに溶液中のH⁺を取り込んで生ずるAl-OH₂⁺, Fe-OH₂⁺基を生じ、これらの正電荷に水溶液中のH₂PO₄⁻, HPO₄²⁻が交換性イオンとして吸着され(Al-OH + H₂PO₄⁻ = Al-H₂PO₄ + H₂O), また、配位したOH⁻イオンを直接交換して吸着された(Al-OH₂ + H₂PO₄⁻ = Al-H₂PO₄ + H₂O) ためと考えられる²¹⁾。

一方、pH10.6以上になると、硫酸抽出液中のリン濃度が徐々に増加し、リン回収率は急激に低下した。これは、水酸化ナトリウムの添加によってOH⁻イオンが顕著に増加し、水酸化物イオンによって水酸基からプロトンが奪われ、Al-O⁻やFe-O⁻が生成したため、リン酸の結合が防げられたものと考えられる²⁰⁾。

以上のことから、硫酸抽出液をpH4.8~8.7に調整すれば、リンを100%回収できることがわかった。

3.3 回収リンの成分

回収リンの成分の解明は、リン酸肥料として利用する上で有益である。2.3の方法で得られた回収リンの成分をTable 2に示す。回収リンは粉状で、pHは酸性、電気伝導度は1.19S·m⁻¹と高かった。全窒素・カリウム・カルシウム・マグネシウム含量はすべて1.0g·kg⁻¹以下と極めて少なく、全ナトリウム含量は45.1g·kg⁻¹と著しく多かった。これは硫酸抽出液に水酸化ナトリウム溶液を加えたため、回収リン中にナトリウムが大量に含まれるようになったと考えられる。

また、全アルミニウム、鉄含量はそれぞれ268.1, 170.6g·kg⁻¹と多かった。これは、リン吸着材に含まれている大量のアルミニウム、鉄元素が硫酸溶液によって抽出されたためと考えた。このことから、本回収リンは主にアルミニウム・鉄イオンと結合した形態であることを示している。

全リン含量は43.0gP·kg⁻¹と多かった。リン鉱石のリン含量(P₂O₅)は15~25%²¹⁾であるため、本回収リンは高品位のリン鉱石に匹敵している。

回収リンのリン結晶形態を明らかにするために、粉末X線回折を行った。Fig.2に示すように、本回収リンは硫酸ナトリウムの回折ピークと完全に一致した。これは、硫酸抽出液に水酸化ナトリウムを加えた時に生じた硫酸ナトリウムによるものである。また、結晶型リン酸アルミニウム・鉄と水酸化アルミニウム・鉄のX線回折と比べると、同一のピークは存在しない。このことは、回収リンは結晶質ではなく、水酸化アルミニウム・鉄を核としてリン酸イオンが吸着した非晶質であることを示している。

以上のことから、都市下水二次処理水からリンを吸着した火山灰土型リン吸着材のリン形態は非晶質のリン酸アルミニウム、リン酸鉄であり、植物が利用できる可能性があることを示唆している。

3.4 回収リンの溶解性

リン酸肥料中のリン酸の溶解性の難易は、植物によるリン酸吸収の難易に直接関係するので重要である。水溶性リン酸肥料は含有リン酸の大部分が水溶性で、植物に速効を現すもので、過リン酸石灰はこれに属する。可溶性リン酸肥料(クエン酸塩液可溶性)及びク溶性リン酸肥料(クエン酸可溶性)は含有リン酸の大部分が水溶性ではないが、可溶性、またはク溶性で、植物に対して緩やかに肥効を現すもので、熔成リン肥、焼成リン肥はこれに属する。酸不溶性リン酸肥料は含有リン酸の大部分が水溶性でも可溶性、またはク溶性でもないもので、植物に対して肥効を示さないか、長期間にわたってみると多少肥効を現すもので、リン鉱石粉末はこれに属する²¹⁾。本回収リンの溶解性をTable 3に示す。回収リンの水溶性リン、可溶性リン、ク溶性リン含量はそれぞれ166, 34,500, 2,420mgP·kg⁻¹であった。全リンに対してそれぞれ0.4%, 80.2%, 5.6%を占めた。溶解性からみると、本回収リンは可溶性及びク溶性リン酸肥料に属している。

本回収リンのリン含量は高く、かつ可溶性リン酸が高いため、リン鉱石よりも優れていることを示している。また肥料取締法からみても本回収リンはリン酸肥料として適していることがわかる。

3.5 回収リンの施用が小松菜の生育に及ぼす影響

回収リンのリン酸肥料としての効果を評価するために、回収リンを黒ボク土の下層土に施用し、小松菜の植栽試験を行った。供試植栽土壌の理化学性をTable 4に示す。リン

Table 4 Physical and chemical properties of soil used in the experiment

pH(H ₂ O)	6.17
Electric conductivity(dS · m ⁻¹)	0.12
Cation exchange capacity(mmol(+) · kg ⁻¹)	167
Total carbon(g · kg ⁻¹)	25.3
Total nitrogen(g · kg ⁻¹)	2.09
Total phosphate(g · kg ⁻¹)	0.78
Phosphate absorption coefficient(g P ₂ O ₅ · kg ⁻¹)	43.4
Coarse sand(%)	3.5
Fine sand(%)	49.3
Silt(%)	33.4
Clay(%)	13.8
Texture	L

Fig.3 Effect on leaf blade length of the *Brassica campestris* cv.komatsuna by the application of the collection phosphate. **Fig.4** Effect on growth of komatsuna by the application of the collection phosphate (59days). **Fig.5** Effect on top dry weight of *Brassica campestris* cv. komatsuna by the application of the collection phosphate. Bars denote means S.D(n=3), Bars having different letters(a,b,c) are significant different at $p < 0.05$ according to Fisher's PLSD.

酸吸収係数は高く、リン欠乏土壌であることがわかる。

小松菜の葉長の経時的変化をFig.3に示す。リン無施用区の小松菜の葉長は、栽培期間の経過に伴いほとんど生長しなかった。これは、本供試土壌は有効態リン酸が著しく欠乏しているため、小松菜体内の核酸やタンパク質の合成能力が低下し、細胞分裂も衰えており、その結果、生育が抑

Table 5 Amount of Phosphate application in the experiment (kgP · 10a⁻¹)

	Water-soluble	Citrate-soluble
NK+P	2.6	3.1
NK+PCP3%	0.4	82.8
NK+PCP6%	0.8	165.5
NK+PCP9%	1.2	248.3
NK+PCP12%	1.7	331.1
NK+PCP15%	2.1	413.8

制されたものと考えられる。

一方、回収リンの施用区と過リン酸石灰施用区とも栽培時間の経過に伴い、小松菜の葉は顕著に成長した。小松菜の葉長は過リン酸石灰施用区(NK+P区) > 回収リン6%施用区(NK+PCP6%区) > 同9%施用区(NK+PCP9%区), 同12%施用区(NK+PCP12%区) > 同3%施用区(NK+PCP3%区) > 同15%施用区(NK+PCP15%区) > リン無施用区(NK区)の順で短くなった。この結果はFig.4の収穫時の小松菜の生育状況とよく対応している。

小松菜の地上部重量をFig.5に示す。過リン酸石灰施用区と各回収リン施用区の小松菜の地上部重量は無施用区よりも顕著に増加した。回収リン施用区の小松菜の地上部重量は施用量の増加に伴い増加し、NK+PCP9%区が最も多く、その後施用量の増加によって低下した。過リン酸石灰施用区に比べて、NK+PCP6%, 9%, 12%区ではやや多かったが、有意な差は認められなかった。NK+PCP3%, 15%区では少なく、有意な差が認められた。このことから、NK+PCP6%区の施用量が適当であることがわかった。

NK+PCP3%区での小松菜の地上部重量が過リン酸石灰施用区と比べて半減している。この原因は回収リンの溶解性から説明できる。Table 5に示したように、過リン酸石灰施用区の水溶性リン含量は2.6kg · 10a⁻¹であるのに対し、NK+PCP3%区では0.4kg · 10a⁻¹と極めて少なかった。小松菜根の分泌物により回収リン中の可溶性リンが水溶化した量を加えても、リン欠乏であったため、小松菜の生育が良くなかった。また、NK+PCP3%区の可溶性リン含量は過リン酸石灰施用区に比べ27倍に達しているにもかかわらず、小松菜が十分に利用できなかった。これは、本回収リンが主にリン酸アルミニウム・鉄であるため、小松菜の根から分泌された無機酸や有機酸により回収リン中の可溶性リンのわずか一部分のみが水溶化されたものと考えられる。

一方、NK+PCP6%~12%の場合、水溶性リン含量は2~4倍に増加し、過リン酸石灰施用区よりも少ないが、回収リン中の可溶性リンからの水溶化したリン量を加わったため、小松菜の生育は過リン酸石灰施用区と同等の効果が表れた。また、回収リンの施用量が15%になると、小松菜の収量が低下したことは、回収リン中に大量のナトリウムが含まれているため、塩類障害が起きている可能性が高いと考えられる。

このことから、小松菜は回収リンのうちの可溶性リンを大部分利用できないことがわかった。今後回収リンを植物利用できる方法を検討する必要がある。

また、回収リンの施用による小松菜の地下部重量の変化(Fig.6)は地上部重量と同様な傾向を示した。回収リン施用区の小松菜の地下部重量は施用量の増加により増加し、NK+PCP9%区が最も多く、その後施用量の増加に伴い低下した。過リン酸石灰施用区に比較して、NK+PCP6%, 9%区は同程度で、有意な差は認められなかったが、NK+PCP3%,

Fig.6 Effect on root dry weight of *Brassica campestris* cv. komatsuna by the application of the collection phosphate. Bars denote means S.D(n=3), Bars having different letters(a,b,c,d) are significant different at $p<0.05$ according to Fisher's PLSD.

12%, 15%区では少なく、有意な差が認められた。

都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰型リン吸着材から回収したリンを黒ボク土に6%施用すれば、小松菜は過リン酸石灰施用と同等の収量を示すことが分かった。

以上の結果から、都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰土型リン吸着材からの回収リンの肥効は過リン酸石灰と比べても遜色ないことが認められた。このことから、回収リンをリン酸肥料として使用することが可能で、農業生産への再利用が有望であることが示唆された。なお、利用されていないリンは土壌に保存され、来季も利用できると考えられることから、今後回収リンのリン酸肥料としての残効を検討する予定である。また、回収リン中のナトリウム含量が多いので、塩類障害が起こる可能性が考えられる。今後硫酸抽出液からのリンを回収するときに、pH調整剤である水酸化ナトリウムを水酸化カルシウムに変え、回収リンの性質と肥効を検討する予定である。

4. ま と め

都市下水二次処理水中のリンを吸着した火山灰土型吸着材からのリンを硫酸溶液で抽出し、硫酸抽出液中のリン回収方法及び回収リンの性質と溶解性を調べ、リン酸肥料としての適性を検討した。さらに、回収リンを黒ボク土に施用し、小松菜の生育に対する影響を調べ、リン酸肥効を検討した。得られた結果は次の通りである。

1) 0.5mol・l⁻¹硫酸溶液、空間処理速度SV2.5で、6時間抽出した結果、使用済リン吸着材中のリンの68.9%を脱着できた。

2) 硫酸抽出液をpH4.8~8.7に調整することで、抽出液中のリンを100%回収できた。

3) 回収リンの主成分はナトリウム、アルミニウム、鉄、リンであった。全リン含量は43.0gP・kg⁻¹と多く、高品位のリン鉱石に匹敵している。

4) 回収リンの可溶性リンは全リンの80%を占めた。

5) 回収リンを黒ボク土に施用して小松菜を栽培したところ過リン酸石灰の施用と同等の促進効果があった。回収リンの施用量は6%が適当であることがわかった。このことから、回収リンの土壌への還元、再資源化が有望である

ことが示された。

謝 辞

本研究の一部は中小企業総合事業団の平成12, 13年度課題対応新技術研究開発事業及び関東経済産業局の平成14年度補正創造技術研究開発による成果であることを付記し、関係各位に深謝いたします。

(原稿受付 2005年10月6日)

(原稿受理 2006年9月13日)

参 考 文 献

- 1) http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/housha/symposium/03102402/004.pdf.
- 2) 小田部廣男(1987)リン資源の現在と未来, *Gypsum & Lime*, 210, 307-316.
- 3) 荒井康夫(1998)廃棄物リサイクルと環境浄化を考える, 無頼マテリアル・セッコウ・石灰・セメント・地球環境の化学, 5, 1-2.
- 4) 三谷知世, 白石協子, 野々山弥, 黒江誠子, 柳田友隆, 江耀宗(2003)焼成火山灰土壌を用いた下水二次処理水からのリン酸の除去に関する長期的実証研究, *水環境学会誌*, 26(6), 393~396.
- 5) 小林悦郎, 植松喜稔, 須貝稔, 樋口美起雄(1981)酸化チタン(IV)一水和物と活性炭との複合体によるリン酸イオンの吸着, *日本化学会誌*, 8, 1319-1325.
- 6) 小林悦郎, 植松喜稔, 名川吉信, 須貝稔(1982)酸化ジルコニウム(IV)一水和物—活性炭複合体の合成とリン酸イオンの吸着能, *日本化学会誌*, 8, 1412-1418.
- 7) 吉本宏, 景世兵, 山口達明(1995)アセチル化鉄キトサン錯体によるリン酸塩の吸着, *日本化学会誌*, 12, 1026-1027.
- 8) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木喬(1999)リン酸イオン高選択性無機層状イオン交換体を用いた排水からのリン除去, *日本水環境学会誌*, 22(11), 875-881.
- 9) 山本浩, 中原啓介, 南條行雄, 田部井清吉, 桑山通郎(2001)下水汚泥焼却灰の還元溶融によるリン回収プロセス, 再生と利用, 24(91), 70-75.
- 10) 高橋泰弘(2004)下水汚泥焼却灰からのリンとアルミニウムの資源回収, *水環境学会誌*, 27(3), 181-187.
- 11) 江耀宗, 柳田友隆, 和田秀徳, 三谷知世(2004)加熱土壌のリン除去特性, *水環境学会誌*, 27(2), 103~108.
- 12) 江耀宗, 柳田友隆, 和田秀徳, 三谷知世(2004)硫酸第一鉄混合・加熱処理土壌のリン除去特性, *水環境学会誌*, 27(9), 605-609.
- 13) 三谷知世, 古山将樹, 柳田友隆, 江耀宗(2003)リン酸イオンを吸着した焼成火山灰土壌の酸及びアルカリによる再生, *化学工学論文集*, 29(1), 147-149.
- 14) 江耀宗, 柳田友隆, 三谷知世(2005)カラム実験を用いた硫酸第一鉄混合・加熱火山灰土壌の水中のリン除去, *水環境学会誌*, 28(5), 327-332.
- 15) 三谷知世, 市村綾香, 下村耕平, 小池奈緒子, 大城英俊, 柳田友隆, 江耀宗(2000)焼成火山灰土壌によるリン酸イオンの除去, *化学工学論文集*, 26(6), 877-881.
- 16) 江耀宗, 柳田友隆, 三谷知世, 野々山弥(2005)リン酸イオンを吸着した硫酸第一鉄混合・加熱火山灰土壌のリン再生及び使用済リン吸着材の再利用, *水環境学会誌*, 28(5), 327-332.
- 17) 江耀宗, 柳田友隆, 三谷知世(2005)都市下水二次処理水からリンを吸着した火山灰土型リン吸着材の性質及びそのリン肥効, *水環境学会誌*, 29(4), 215-220.
- 18) 土壌標準分析・測定法委員会編(1986)土壌標準分析・測定法, pp.10-13, pp.54-58, pp.127-129, 博友社.
- 19) 農林水産省農業環境技術研究所(1992)肥料分析法, 財団法人日本肥糧検定協会, pp.28-36.
- 20) 船引真吾(1974)土壌学講義, pp.96-118, 養賢堂.
- 21) 安藤奨, 小田部廣男(1976)肥料の必要量, 植物栄養・土壌肥料・大事典, pp.1122-1134, 養賢堂.