

カルシウム系鉱物析出に適した溶液の組成に関する基礎的研究

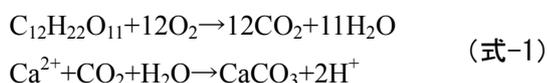
長野工業高等専門学校 学生会員 ○木賀田 賢太
 長野工業高等専門学校 正会員 畠 俊郎

1. はじめに

近年、農業用地における施肥や、工業用地における有害化学物質の漏洩等による土壌・地下水汚染が顕著化・深刻化しており、周辺住民の健康や生態系へ悪影響を及ぼす危険性が少なくない。本研究では自然界に生息する微生物の代謝活動を利用し、地盤内にカルシウム系鉱物を析出させ、低コスト・低環境負荷で汚染物質の地盤内拡散を抑制する技術について基礎的検討を行った。本報告ではカルシウム系鉱物の生成に適した溶液組成の検証を目的とした炭酸カルシウム析出試験を実施し、その試験結果について報告する。

2. 試験概要

スクロース（有機栄養源）および塩化カルシウム二水和物（カルシウム源）、微生物機能によりカルシウム系鉱物を生成するメカニズムについて式-1に示す。



試験水は農業用水が流入するため池水を採取・ろ過した後、各ケース表-1に示す添加濃度で試薬を添加した。Case1は既往の知見より有効性が明らかとなっている組成であり、基準試験ケースとした。Case2は試薬の添加濃度を低化させた場合の有効性を検証するため、有機栄養源、カルシウム源の添加濃度を0.01mol/Lとして溶液を組成した。Case3ではすべての試薬の添加濃度を0.01mol/Lとして溶液を組成した。Case4はpHバッファ一無添加の場合における有効性の検証を目的とし、pHバッファを添加しない組成とした。

組成後のサンプルはそれぞれ100mLずつバイアル瓶に分注し、ブチルゴム栓で密栓した。その後37°C、100rpmの条件下で12日間振とう培養を行った。サンプリングは初日および6、12日後に行い、3°Cで冷蔵保管した。培養終了後、一般細菌計数用に1.5mL採取し、残りの培養液は孔径0.45μmメンブレンフィルターで吸引ろ過し、105°Cで24時間炉乾燥させた後、蒸発残留物重量測定およびX線回折による析出物の同定に用いた。また、ろ液はpH測定およびカルシウムイオン濃度の測定に用いた。なお、X線回折条件はX線：Cu/30kV/15mA、スキャン速度4°/min、スキャン範囲4~60°とした。回折サンプルの固定方法はガラスプレートにろ過後のメンブレンフィルターを添付する方法を用いた¹⁾。

分析を行った項目およびその分析理由、分析方法（装置）について表-2に示す。

表-1 試験ケース一覧 (mol/L)

	Case1	Case2	Case3	Case4
試験溶液量	100mL	100mL	100mL	100mL
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.1	0.01	0.01	0.01
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1	0.01	0.01	0.01
H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃	0.1	0.1	0.01	—
pH	8.0	8.0	8.0	7.6

表-2 分析項目一覧

分析項目	分析目的	分析方法(装置)
蒸発残留物重量	析出物評価	坂本の分析方法 ¹⁾
pH	試験溶液評価	pHメータ(HM-20P)
一般細菌数	微生物活性化評価	下水試験法(1974)
カルシウムイオン濃度	結晶化評価	原子吸光度計(Z-2300)
X線回折	析出物同定	Miniflex(理学製)

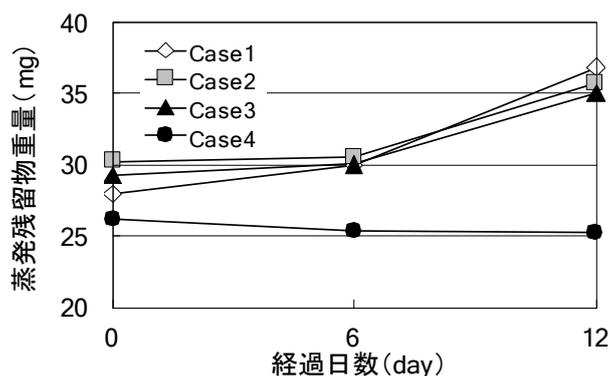


図-1 蒸発残留物重量の推移

キーワード 土壌・地下水汚染、微生物機能、カルシウム系鉱物

連絡先〒381-8550 長野県長野市徳間 716 長野工業高等専門学校 環境都市工学科 TEL 026-295-7096

3. 試験結果および考察

蒸発残留物重量の推移を図-1に示す。Case4については試験期間を通じ、蒸発残留物重量の変化は見られないが、他の試験ケースでは日数の経過に伴い増加傾向を示すことが確認された。このことから、Case1, 2, 3については何らかの析出物が生成したと推察される。

pHの推移を図-2に示す。全ケースにおいてpHの低下が確認された。pHバッファの添加濃度を0.1mol/LとしたCase1,2については顕著な低下は見られず、添加濃度0.01mol/LのCase3および無添加のCase4はpH=7.0を下回り、pHの顕著な低下が確認された。

一般細菌数の推移を図-3に示す。Case1は、ほぼ一定の菌数を維持したのに対し、Case2,3については増加傾向を示した。しかしながら、Case4については減少傾向を示し、6日目以降は不検出となった。よって、pHバッファを添加し中性域を維持することにより、微生物の活性化を高める効果を確認することができた。

カルシウムイオン残存率を図-4に示す。Case3については、カルシウムイオンは1%しか消費されず、残存率はほぼ100%のまま推移することが確認された。他の試験ケースについては減少傾向を示し、カルシウムイオンが減少していることが確認された。ここで、Case4に関しては、一般細菌数が減少傾向を示しているにもかかわらず、カルシウムイオン残存率は低下傾向を示している。これは、一般細菌計数用に用いた標準寒天培地では検出できない微生物群集構造に変化したためと推察される。詳細については今後明らかにしたい。また、6日目以降、残存率が増加している。これは析出したカルシウム系鉱物がpHの低下により再び溶解したためと推察される。

以上の分析結果を踏まえ、カルシウム系鉱物の析出が予想されるCase2について、析出物の同定を目的とし、X線回折を行った。図-5にX線回折結果を示す。結晶物は炭酸カルシウム（カルサイト）であることが確認された。

4. まとめ

カルシウム系鉱物の析出に適している溶液の組成としては、有機栄養源およびカルシウム源：0.01mol/L、トリスバッファ：0.1mol/Lの濃度であることが明らかとなった。今後はこの組成で溶液を作製し定水位透水試験を実施することにより、カルシウム系鉱物の析出と透水性の低下の関連性について検証を行う必要がある。

(参考文献)1)坂本朝子：カルシウム系鉱物析出促進に適した糖類の選択に関する検討，長野高専卒業論文，2007

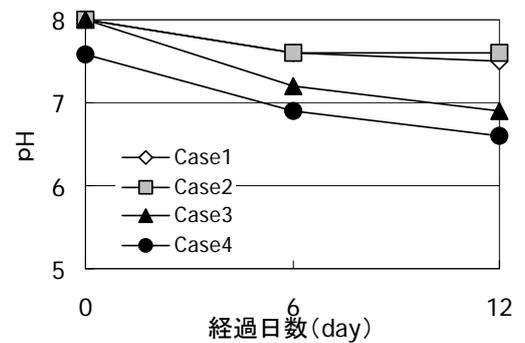


図-2 pHの推移

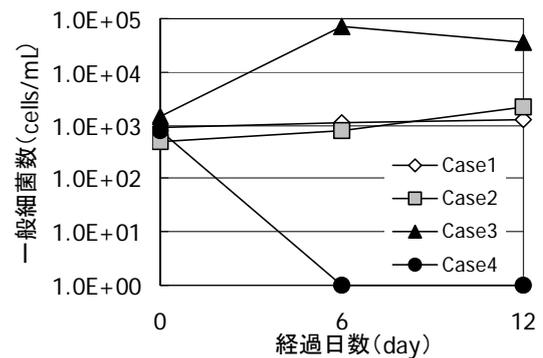


図-3 一般細菌数の推移

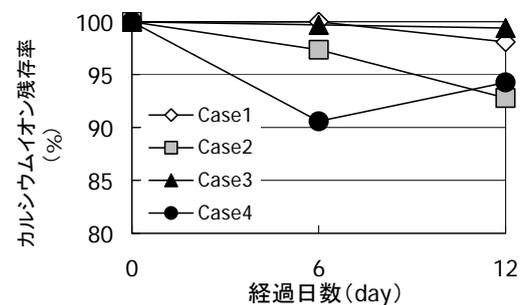


図-4 カルシウムイオン残存率

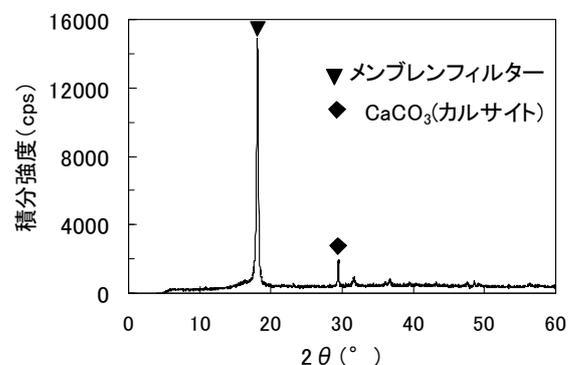


図-5 X線回折結果 (Case2)