

土壌の凝集性および農薬吸着性に及ぼす牡蠣殻由来カルシウムの添加効果

福井工業高等専門学校専攻科 学生会員 ○藤山いづみ
 福井工業高等専門学校 正会員 奥村充司, 山田幹雄
 石川工業高等専門学校 正会員 佐野博昭
 福井工業高等専門学校 荒木俊幸, 坪川 茂

まえがき 湖沼の集水域に広がる農地からの土壌流亡が浮遊性物質濃度の増加原因となり、施肥された窒素・リンの流出が富栄養化の要因となる。また、農地に散布された農薬は土壌に吸着し徐々に流出するが、水溶性が高いものほど流出率は高まる。これら汚濁原因物質を効率よく制御する必要がある。プラントとして実用化が考えられる方法に既存の微生物処理法を改良し、有機物ならびに窒素・リンまでも除去できる高度廃水処理装置の開発がある。炭酸カルシウム材料として、牡蠣殻が粒状のまま用いられる場合もあるが、浄化接触担体としてカキ殻セラミックスを用いた研究でこれらの同時除去も可能であることが明らかとなっている。また、炭酸カルシウムが上水臭気を微生物によって処理する場合、それらの固定担体としてあるいは分解に伴う有機酸生成による pH の制御剤として利用しうることを述べてきた。以上の現況を踏まえて、これらの物理的・化学的・生物学的除去を念頭に置きながら、本研究では除去の対象として河川や湖沼の浮遊性物質の起源である土壌や粘土鉱物（ベントナイト）を取り上げる。牡蠣殻由来のカルシウムを添加することの効果について、試料の高速遠心分離性を指標として検討した。その結果、土壌の凝集性を高め流亡を押さえることと対象農薬を土壌中に吸着残留させ水系への流出を防ぐということは、自然環境水の pH 領域では困難であることが指摘でき、微生物による浄化能も考慮に入れることが必要であった。

試料の性質および試験方法 実験に用いた粒径 0.105mm 以下の粉体牡蠣殻炭酸カルシウム（以下牡蠣殻）、牡蠣殻焼成生石灰（以下生石灰）、牡蠣殻消石灰（以下消石灰）の X 線回折の結果を図-1 に示す。標準試料との比較で、牡蠣殻は大部分がカルサイトであることがわかった。また、焼成条件および消石灰への転換条件に関しては本稿では触れないが、X 線回折パターンからほぼ転換されていることがわかった。本実験では試料水のアルカリ化には消石灰を、カルシウムイオンの添加には塩酸溶解牡蠣殻試料を、pH 調整には牡蠣殻を用いた。凝集実験では初期に設定した pH 値が測定中変動する

幅を極力小さくするため、1/20M の HEPES 緩衝剤を用いた。pH は強酸性域（2.0 以下）、中性域（7.0）、アルカリ性域（9.0 以上）の 3 段階に分けた。凝集実験では市販のベントナイトおよび芦原丘陵地で採取した畑地土壌試料の濃度を 36g/L とした。表-1 に示すような条件で 1 時間攪拌後に直ちに試料を遠沈管に移し、遠心分離器に 2000rpm で 10 分間かけた。上澄み液を分光光度計を用いて波長 660nm の吸光度を測定することで、牡蠣殻添加効果およびカルシウムイオンの添加効果をみた。ベンチオカーブの吸着実験では土試料を同じく 36g/L とし、初期設定 pH を塩酸および消石灰、牡蠣殻を用いて所定の値に調整した。ベンチオカーブは和光純薬工業（株）製の構造式を図-2 に示す。試料は 5000mg/L の標準液を希釈し 10 mg/L となるように調整した。

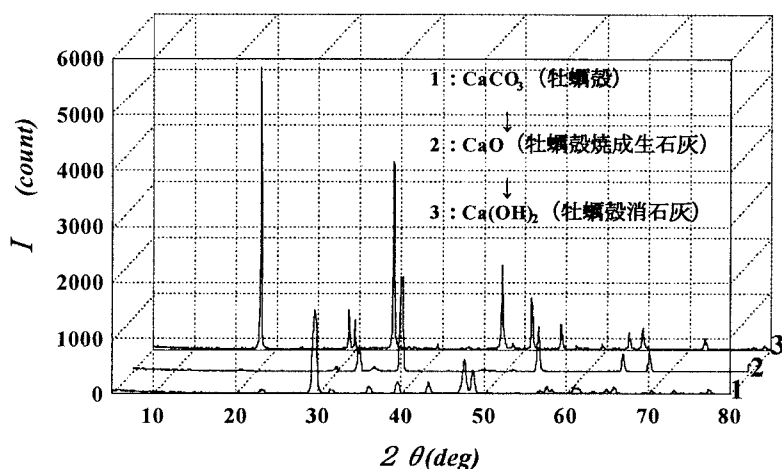


図-1 牡蠣殻および牡蠣殻焼成生石灰、牡蠣殻消石灰の X 線回折パターン

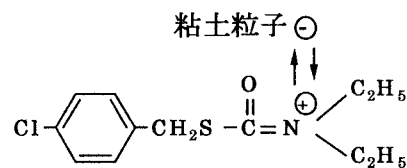


図-2 ベンチオカーブの構造式および土壌との相互作用の概念図

表-1 土試料の特性および実験条件

記号	土試料	有機物含有量 [%]	土試料量 [g/L]	牡蠣殻 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	牡蠣殻 CaCO_3 添加量 [mg/L]	牡蠣殻溶解 CaCl_2 添加量 [mol/L]
(A)	ベントナイト	0	36.0	初期 pH がアルカリ側の試料のみ添加	40~20000	0
(B)			36.0		0	0.0001~0.05
(C)	畑地土壌	7.8	36.0		40~20000	0
(D)			36.0		0	0.0001~0.05

凝集実験結果 実験結果を図-3に示す。まず(A)と(B)を比較し、初期 pH がそれぞれ 1.53, 1.37 と強酸性側の場合はカルシウム添加量に関係なくベントナイト沈降性は高い。しかし、初期 pH がそれぞれ 9.12, 9.27 とアルカリ性側の場合はカルシウムイオンとして添加した(B)において牡蠣殻試料と粘土試料の比が約 10^{-2} [g/g] 以上で沈降性が高まるのに対して、(A)では添加の効果は見られない。これは、牡蠣殻がこの pH では溶解しにくいことに起因する。畑地土壌を用いた(C)と(D)の結果の比較においても同様のことがいえる。また(A)および(C)の図から pH が中性付近では、牡蠣殻の添加量に応じて沈降性が高くなることが指摘できる。今回の実験で用いたベントナイトは、ゼータポテンシャルが0となる pH が 2.5 であること¹⁾ から低 pH での沈降性の向上を説明でき、牡蠣殻添加の効果は初期 pH が強い酸性側であっても中和反応によって中性付近まで上昇することである。なお、この際沈降性は維持されたままである。

農薬吸着実験結果 次にベンチオカーブのベントナイトおよび畑地土壌への吸着実験について述べる。図-4に結果を示す。ベントナイトへの吸着は pH に依存していることがわかる。しかし、畑地土壌では pH に関係なくほぼ一定である。日本土壌の多くは酸性土壌であり、散布されたベンチオカーブは粘土粒子には残留しやすいことがわかる。したがって有機物含有量の値が小さい水田土壌では pH に依存し、吸着性が酸性側で高くなることがわかる。そこで、水田土壌が農地から河川、湖沼へ流出した場合、pH の上昇に伴い可逆的吸着²⁾ しているベンチオカーブが河川水などに溶出していくことが考えられる。

あとがき 本研究は一般廃棄物としての牡蠣殻を用いて土壌の沈降性を高め、土壌流出を抑えることを目的としているが pH を指標とした農薬吸着による制御という点では問題があり、今後は牡蠣殻添加による農薬の生物分解性を検討する必要がある。

謝辞 本稿に示した実験は『能登地域未利用資源活用指導事業』の一環として行ったものであり、試料(牡蠣殻)をご提供

いただいた七尾西湾漁業協同組合ならびに石川県中島町役場、試料の分析にご協力をいただいた石川県工業試験場の関係各位、さらに実験に携わった福井高専環境都市工学科保全系学生各位に厚く御礼申しあげる。

参考文献 1) 安部喜也, 半谷高久訳:「一般水質化学(下)」, 共立出版, p441, (1974)

2) 日本土壌肥料学会編:「土壌の吸着現象-基礎と応用-」, 博友社, (1981)

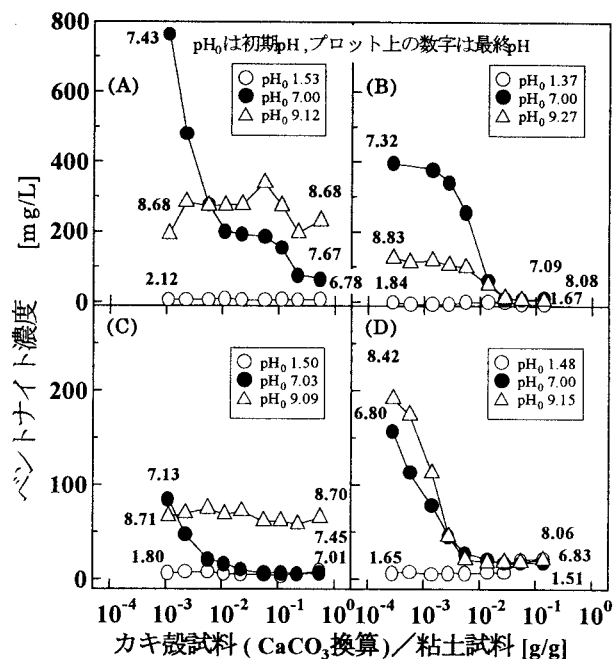


図-3 牡蠣殻由来のカルシウムを用いた凝集実験結果

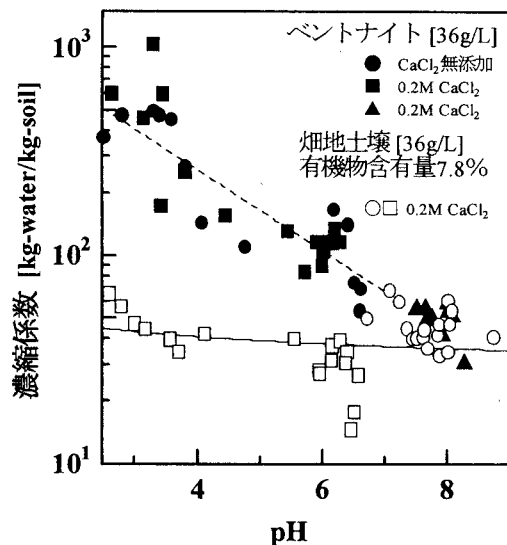


図-4 ベントナイトおよび土壌へのベンチオカーブの吸着実験