

板状木節粘土によるリン除去とカルシウム放出

近藤 雅秋*

三重大学生物資源学部¹

Adsorption of Phosphorus and Release of Calcium using Kibushi Clay

Masaaki KONDO*

Faculty of Bioresources, Mie University, 1515 Kamihama, Tsu, Mie 514-8507, Japan

Abstract

This paper describes a study of the adsorption of phosphorus and the release of calcium using tabular samples made of Kibushi clay. In the phosphorus experiments, conducted under sterile conditions, the samples were subject to phosphorus solutions. Concentrations of phosphorus solution were between 0.081 mmol/L and 3.2 mmol/L, and the pH values were 4 and 11. In the calcium experiments, the calcium-retained samples were subject to the calcium solutions under the constant pH conditions. Concentrations of the calcium solution were 0 mmol/L and 2.5 mmol/L, and the pH values for these solutions were 4, 8, and 11.

The results are as follows; phosphorus adsorption was attributed to both pH and phosphorus concentration. The amount of phosphorus adsorption tends to be large at a low pH or at high phosphorus concentrations. The release of calcium from the samples was attributed to both pH and calcium concentration, and the amount of released calcium tends to be large at a low pH or at low calcium concentrations.

Key Words: Kibushi clay, phosphorus, calcium, adsorption, release

1. はじめに

湖沼などの淡水域だけでなく沿岸海域でも富栄養化は広く問題視される。富栄養化は工場、家庭、農地からなどの排水に含まれるリンや窒素に起因する。このうちリン除去法には、物理的、化学的、および生物学的手法が考案されてきた。これらの手法では専用の処理施設を設ける場合が多い。リン除去を農学的観点からみると、粘土・土壌によるリン固定でもあり研究されてきた。

粘土・土壌によるリン除去を意図した研究例として、丸山ら¹⁾は酸処理粘土を検討した。逸見ら²⁾は火山灰土壌と風化浮石の粘土を検討した。これらの粘土はいずれ粉

末だった。一方、東海地方を主産地とする木節粘土そのものについて、窯業的視点に基づく研究例が見られた。例えば、堀尾らによる陶磁器の着色品質に関係する鉄成分の溶出に関する研究³⁾や分散性・粘性などの作業性に関係する化学成分の研究⁴⁾などである。このように粘土のリン除去特性は分かっているものの、木節粘土のリン除去について量的に研究した例は少ない。

本論では、木節粘土のリン除去とカルシウム放出を実験的に検討し、除去や放出の量を把握する。粘土によるリン除去例では粉末粘土が使用された。水域で粘土粉末を散布すれば、水域が懸濁状態となり2次的な水質汚濁を生じるだろう。そこで、懸濁抑制や取り扱いやすさや

2003年12月29日受理

¹ 〒514-8507 三重県津市上浜町1515

* For correspondence (e-mail: kondo-m@bio.mie-u.ac.jp)

を考慮して粘土の板状試料を作製した。実験では、滅菌操作や pH 制御を工夫した。なお、カルシウムはリン除去に寄与できる成分なので、カルシウム放出性も検討した。

2. 板状粘土試料および溶液

2.1 板状粘土試料

試料材料には、岐阜県山岡産木節粘土を使用した。水中で粒子を自然沈降させて分級させる水簸（すいひ）によって、粒径はほぼ均一である。ここで、使用した試料材料は本来工業材料であるため、試料材料には木節粘土以外の粘土も含まれる。試料材料の水簸前後を Fig.1 (a) と (b) に示す。試料材料は水簸後乾燥され粉碎される。試料材料の主要な化学組成を Table 1 に示す。同表から試料材料のリン成分やカルシウム成分は微量だった。

実験に用いた粘土試料は、一辺が 50mm の正方形で

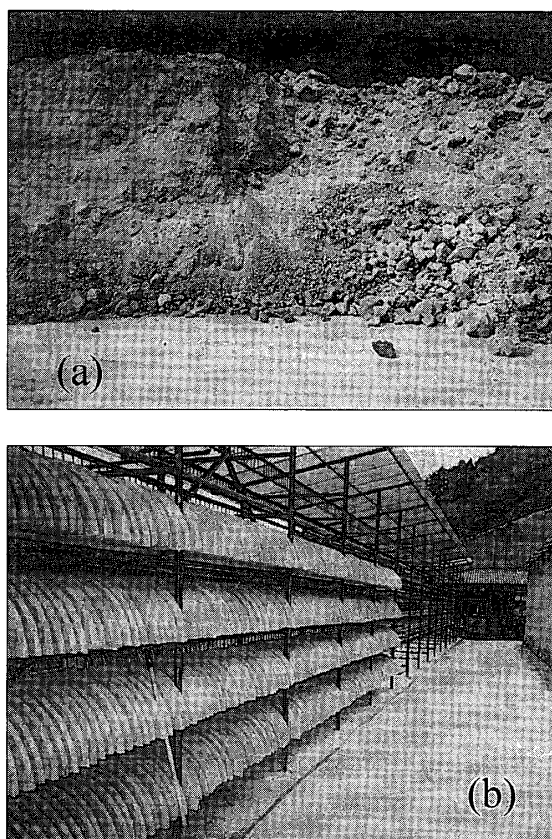


Fig.1 木節粘土

(a)水簸前, (b)水簸後

Kibushi clay

(a)before elutriation, (b)after elutriation

Table 1 木節粘土の主要化学組成
Chemical composition of Kibushi clay

化学成分	割合 (wt%)
Al ₂ O ₃	29
CaO	0.14
FeO	0
Fe ₂ O ₃	1.7
MgO	0.29
SiO ₂	56

厚さ 5mm の板状とした。粘土材料を板状に圧縮成形し自然乾燥後、900℃で焼成して作製した。試料連結のために四隅に直径 3mm 穴を設けた。

粘土試料の物理的性質として、吸水量と乾燥重量を調べた。蒸留水に 24 時間浸した試料表面の水分を軽くふき取って湿潤試料とし、110℃で 24 時間乾燥させて乾燥試料とした。吸水量は 4.6g、乾燥重量は 20g だった。

2.2 溶液

リン溶液には、リン酸イオンの標準溶液として使用される特級試薬リン酸二水素カリウム (KH₂PO₄) を用いた。

また、カルシウム溶液には特級試薬塩化カルシウム (CaCl₂) を使用した。CaCl₂には吸湿性があるので、粉末試薬から所定濃度の溶液を直接的に作りにくい。そこで、あらかじめ用意した高濃度カルシウム溶液を希釈して作製した。

3. 円筒容器, 滅菌操作, およびpH制御

3.1 円筒容器

実験では、Fig.2 に示す透明ガラス製円筒容器を用いた。容器のサイズは、内径 65mm で高さ 400mm である。

3.2 滅菌操作

微生物によるリン減少の影響を避けるために、あらかじめ実験の器具や試料を滅菌処理した³⁾。粘土試料や溶液・蒸留水には、高圧蒸気滅菌器を用いて 121℃で 30 分間だけ滅菌した。円筒容器には高温液を満たして滅菌

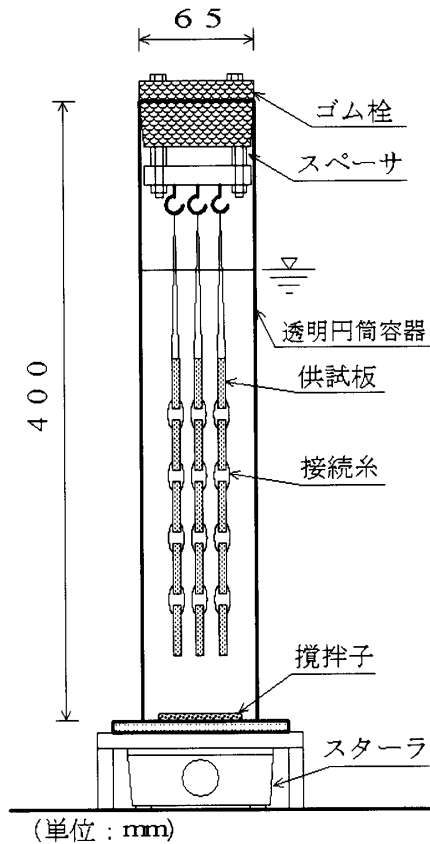


Fig. 2 円筒容器の概略図
View of cylindrical vessel

した。ゴム栓と撹拌子には、70%エタノールに浸漬後乾燥させて滅菌した。サンプリング用のメスピペットには、180℃で1時間の乾熱滅菌を行った。高温で滅菌処理される試料等は、室温まで冷却させて使用した。

滅菌処理後、1Lの溶液・蒸留水が入った円筒容器に、連結させた粘土試料7枚(140g)をゴム栓下端から吊るして設置した。容器内濃度を均一化させるために容器下部においてスターラで撹拌した。室温を管理することで水温を20℃に保った。実験中は、無菌状態を保ち蒸発を防ぐために、ゴム栓とパラフィルムで容器口を密封した。さらに、光を遮断して暗室状態とした。実験時間は24時間とした。

24時間で実験を終了した後、標準寒天培地を用いて一般細菌試験を行った。終了後の溶液0.1mLを培地に塗布し、室温で24時間経過させた。微生物による集落の形成は観察されず、無菌下で実験が行われたことを確認した。

3. 3 pH制御

常時、手動にてpHを精確に一定制御することは困難である。そこで、pH自動制御装置を使用した⁶⁾。Fig. 3に制御装置の機器構成を示す。制御対象液の容器は円筒容器に相当する。pH測定法はガラス電極法とした。

装置のハードウェアは、測定部、演算部、および注入部に大別される。測定部では、シリアル通信機能付きpH計で測定されたpHが、演算部の電算機に送られる。演算部の電算機では、シリアルインターフェースを介して2秒毎にデータを取り込む。制御プログラムで、pHの安定および注入を判断する。注入操作時には、演算部から注入部に注入操作命令を出し、拡張スロットに設置したリレーボードを介して大容量リレーと接続したローラ式注入ポンプの駆動をオンオフさせて、注入を管理する。

pHを制御するための制御プログラムは、pHの安定および注入を判断するメインフローのほかに、注入量および注入流量の計算ルーチンで構成する。

注入液には1価の酸やアルカリを使用した。pHの上昇調節には水酸化ナトリウム溶液、下降調節には塩酸溶液を使用した。

4. 実験方法

4. 1 溶出試験

4. 1. 1 溶出液

粘土試料から溶出する化学成分を把握するため、溶出試験を行った。蒸留水1Lに粘土試料を浸漬させて溶出液とした。後述のリン吸着やカルシウム放出の実験条件を考慮して、溶出液のpHは4と11とした。

4. 1. 2 濃度測定方法

溶出液の濃度測定は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法とした。ICP発光分光分析装置は、定性分析が容易で、多元素の同時定量が可能である。そこで、あらかじめ定性分析を行った後に定量分析を行った。定性分析では、一部の非金属元素を除くすべての元素について測定し、主要な溶出元素を特定した。続く定量分析では、6種類の特定元素について測定し、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、マンガン(Mn)、および鉄(Fe)を定量した。各元素における検量線の直線性は良好なので、一次回帰式を作製し、得られた強度値から溶出成分濃度を求めた。

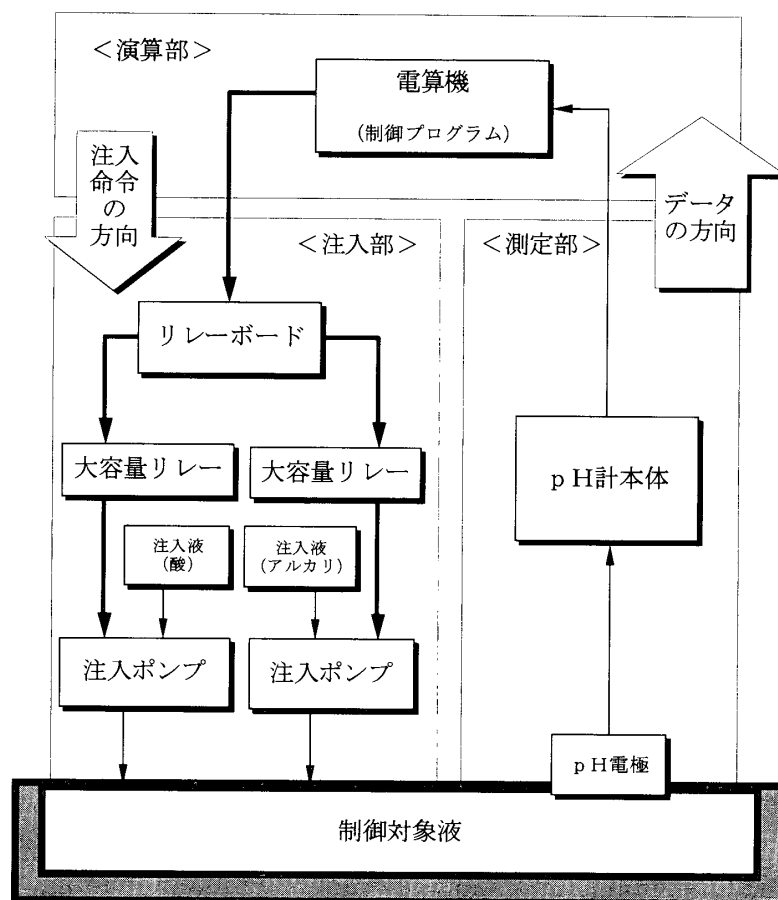


Fig. 3 pH 制御装置の概略

Schematic diagram of pH control system

4. 2 リン吸着実験

粘土試料によるリン減少特性を量的に把握するために、リン濃度と pH の別に浸漬実験を行った。

実験では、0.081mmol/L～3.2mmol/L の初期リン濃度 C_0 (P) の異なるリン溶液 1L を容器に設置後、pH を 4 または 11 に調整して粘土試料を浸漬し、リン濃度を測定した。リン減少には粘土試料等の微生物の影響も考えられるため、無菌条件下で行った。リン濃度はアスコルビン酸法で定量された。

4. 3 カルシウム放出実験

粘土鉱物には交換性陽イオンであるカルシウムを保持・放出する陽イオン交換性があり、保持・放出は粘土周囲溶液のイオン濃度や pH に規定される⁷⁾。そこで、溶液変化による粘土への影響を量的に把握する。カルシウム放出実験では、カルシウムを保持させた粘土試料を作製

し、溶液変化を想定した別溶液に再度浸漬させた。無菌性は、カルシウム保持試料の作製時まで保たれるが、放出実験では pH 制御のため容器口を開放したので保たれない。カルシウム濃度は Calmagite 比色法で定量された。

まず、カルシウム保持試料は、高 pH で高濃度カルシウム溶液に浸漬させた粘土試料表面の水分を除去して作製した。ここで、保持試料を作製する溶液条件として、24 時間後のカルシウム濃度と pH が 2.5mmol/L と 11 とした。また、試料の水分を除去する際には、試料表面を吸収紙で拭き取った。

カルシウム放出実験では、所定の溶液に保持試料を浸漬させ、カルシウム濃度を測定した。浸漬させる溶液は、初期カルシウム濃度 C_0 (Ca) が 0mmol/L および 2.5mmol/L の 2 種類、pH が 4, 8, および 11 の 3 種類で、計 6 種類の組み合わせとした。 C_0 (Ca) が 0mmol/L は蒸留水とし、 C_0 (Ca) が 2.5mmol/L は保持試料の作

製終了からそのまま移行した。保持試料は高アルカリ性に浸漬されていたため、再浸漬された溶液では pH が変動する。pH を一定に保つために 3.3 節の pH 自動制御装置を使用した。

5. 実験結果および考察

5. 1 溶出特性

Fig. 4 に粘土試料からの溶出成分濃度を示す。Si の溶出は顕著であるものの、Ca といった Si 以外の溶出は 10^{-4} mmol/L レベルというように微小だった。

5. 2 リン吸着の特性

Fig. 5 にリン濃度の経時変化を示す。pH4 を黒印、pH11 を白印で表す。無菌条件下でリン減少が認められたので、粘土試料によるリン減少に生物学的な寄与は無い。さらに、5.1 節からリン減少に関与する陽イオンの溶出成分は微小なので、溶出成分以外の要因がリン減少に寄与し、主に粘土がリン吸着に寄与したと考えられる。

5. 2. 1 リン吸着と pH との関係

Fig. 5 (f) にリン減少度の経時変化を示す。リン濃度を初期濃度で除し、リン減少の程度を表す。C₀(P)にかかわらず、黒印で示す pH4 は白印で示す pH11 の場合よりも減少率 R が大きい。このように、酸性ではリンを吸着しやすいのに対して、アルカリ性ではリンを吸

着しにくい傾向がみられ、粘土試料のリン吸着には pH 依存性が認められた。

ここでリン酸イオンは、酸性条件下において Cl⁻ や NO₃⁻ などの陰イオンと同様に陰イオン交換基に保持されて、破壊原子価を構成する Al や Fe 原子の配合子として結合する⁷⁾。よって、溶液が酸性であるほど陰イオン交換容量が大きくなり、粘土鉱物によるリン吸着は有利になる。逆に溶液がアルカリ性であれば、リンは吸着されにくい。このように粘土試料によるリン吸着は pH に依存したと考えられる。

5. 2. 2 リン吸着とリン濃度との関係

Table 2 に 24 時間後におけるリン吸着量を pH と初期リン濃度の別に示す。いずれの pH においても、リン濃度が増加すると吸着量が増加することから、粘土試料によるリン吸着にリン濃度依存性も認められた。特に pH4 では、平衡濃度 B とリン吸着量 A との関係式が、 $A = 0.0017 \times B^{0.94}$ で表せ、相関係数が 1 だった。B と A との関係に Freundlich 式が強い相関で成立した。ここで、B は 24 時間後のリン濃度とした。

酸性ではリン濃度が高いとき吸着量が多い。アルカリ性でも同様な傾向を示し、リン濃度が小では吸着が認められなかったものの、濃度が増加すると吸着量が増加した。リン吸着に関与する要因が酸性によって生じる正電荷以外にもあることがうかがえ、Al や Fe 原子とリン酸イオンとの結合が正電荷の有無にかかわらず生じる

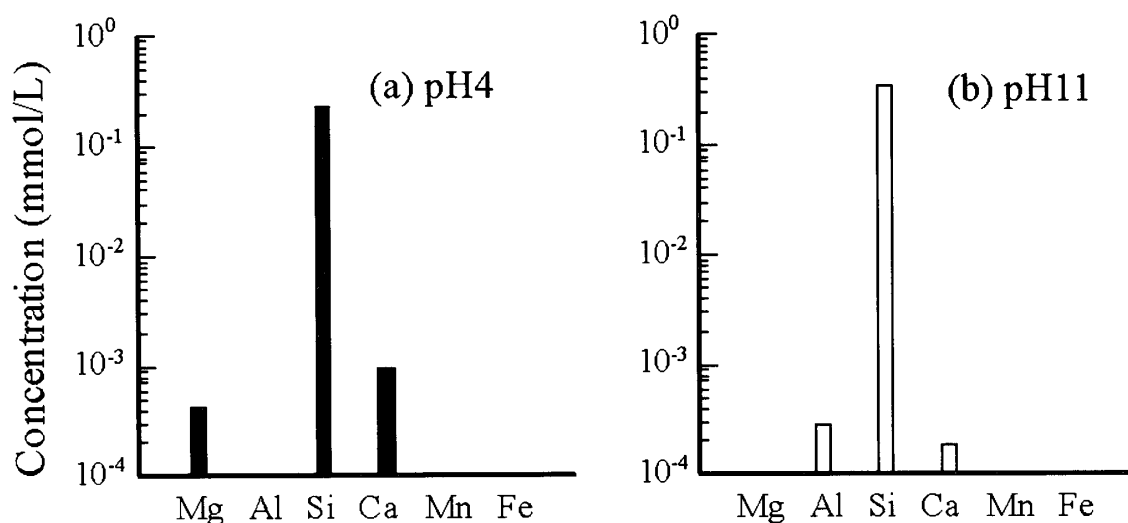


Fig. 4 pH 別の溶出成分濃度

Concentration of the dissolved component from sample in distilled water (a)pH4, (b)pH11

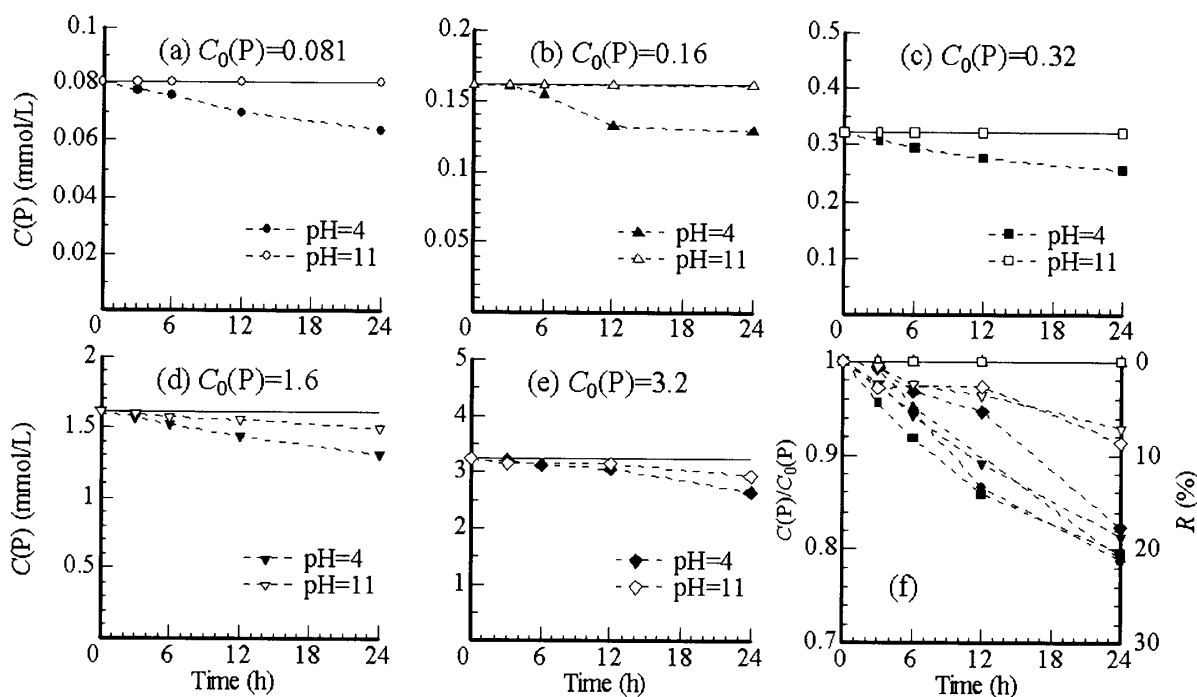


Fig. 5 リン濃度とその標準化濃度の変化

Changes of phosphorus concentration and its normalized concentration with time

Table 2 リン吸着量
Amount of phosphorus adsorption

$C_0(P)$ (mmol/L)	pH4		pH11	
	R_{24} (%)	吸着量 (mmol/g)	R_{24} (%)	吸着量 (mmol/g)
0.081	21	1.2×10^{-4}	0	0
0.16	21	2.4×10^{-4}	0	0
0.32	20	4.6×10^{-4}	0	0
1.6	19	22×10^{-4}	7.1	8.1×10^{-4}
3.2	18	41×10^{-4}	8.6	20×10^{-4}

 R_{24} は24時間後の減少率特性をあわせもつためとされる⁷⁾。

5. 2. 3 リン吸着量

粘土試料によるリン吸着は、pHとリン濃度の影響を受けた。具体的には、pHが小的时候リン吸着は大となり、pHが大のときリン吸着は小となる傾向を示した。また、初期リン濃度が大のときリン吸着は大となり、初期リン濃度が小のときリン吸着は小となる傾向を確認できた。

よって、リン吸着が最大となる条件は、pHが小で初期リン濃度が大の場合で、本実験ではpH4で初期リン

濃度3.2mmol/Lとなり、粘土試料1gあたりのリン吸着量は 41×10^{-4} mmolだった。また、リン吸着が最小となる条件は、pHが大で初期リン濃度が小の場合で、本実験ではpH11で初期リン濃度0.32mmol/L以下のときとなり、リン吸着量は0mmolだった。

他の粘土と吸着量を比較した結果、粘土試料は火山灰土の1/100というように、比較的小さかった。例えば、Langmuir型の火山灰土の飽和吸着量は、 $2,470 \times 10^{-4} \sim 8,430 \times 10^{-4}$ mmol/gだった²⁾。同じくLangmuir型の吸着を示した青葉山ロームの飽和吸着量は 490×10^{-4} mmol/gだった⁸⁾。Freundlich型の酸処理粘土の最大吸着量は、 $3,230 \times 10^{-4}$ mmol/gだった¹⁾。

5. 3 カルシウム放出の特性

5. 3. 1 カルシウム放出の傾向

Fig. 6にカルシウム濃度 $C(Ca)$ の変化を示す。pH4を丸印、pH8を三角印、pH11を四角印で表し、 $C_0(Ca)$ が0mmol/Lを白印、 $C_0(Ca)$ が2.5mmol/Lを黒印で表す。 $C_0(Ca)$ が0mmol/Lや2.5mmol/Lのいずれの場合も、pHが小ほど $C(Ca)$ の変化が大で、pHが大ほど $C(Ca)$ の変化が小だった。

Table 3 に 24 時間後のカルシウム放出量を整理した。カルシウム放出量と pH との関係は、 C_0 (Ca) が 0 と 2.5mmol/L のそれぞれで、pH11 よりも pH4 の放出が大だった。また、カルシウム放出量と C_0 (Ca) との関係は、pH4~11 において、 C_0 (Ca) =2.5mmol/L よりも C_0 (Ca) =0mmol/L の放出が大だった。このように pH が小のときカルシウム放出が大、pH が大のとき放出が小だった。また、 C_0 (Ca) が小のとき放出が大、 C_0 (Ca) が大のとき放出が小という傾向を示した。

5. 3. 2 カルシウム放出の機構

粘土試料におけるカルシウムの保持・放出には、陽イオン交換基と間隙水が関与し、保持・放出の条件は陽イオン交換則と拡散則に規定され、pH やカルシウム濃度が影響すると考えられる。なお、5.1 節から粘土そのものからのカルシウム溶出は微量のため、影響は小であり、濃度増加には保持されたカルシウムだけが寄与した。

まず、陽イオン交換基によるカルシウムの保持・放出

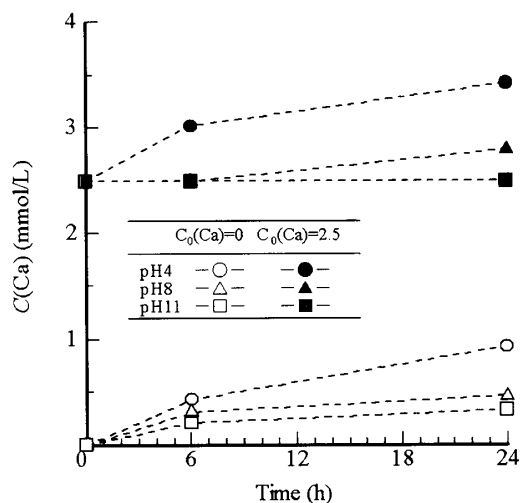
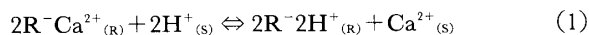


Fig. 6 放出実験でのカルシウム濃度の変化
Changes of calcium concentration with time

Table 3 カルシウム放出量

C_0 (Ca) (mmol/L)	Amount of calcium released from clay カルシウム放出量 (mmol/g)		
	pH4	pH8	pH11
0	6.7×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}
2.5	6.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	0

は、陽イオン交換則に規定される。よって、次式 (1) の陽イオン交換反応式に従う。ここで、 R^- は陽イオン交換基、 $Ca^{2+}_{(R)}$ と $H^+_{(R)}$ は交換基に保持されている交換性陽イオン、 $H^+_{(s)}$ と $Ca^{2+}_{(s)}$ は溶液中の陽イオンを示す。



式 (1) から、溶液が酸性 (pH が小) となると平衡は右方向に進み、アルカリ性 (pH が大) では左方向に進む。また、溶液中のカルシウム濃度が小さくなると平衡は右方向に進み、カルシウム濃度が大きくなると左方向に進む。よって、溶液の pH またはカルシウム濃度が小となると、カルシウムを放出する。また、溶液の pH またはカルシウム濃度が大となると、カルシウムを放出しにくい。

次に、間隙水によるカルシウムの保持・放出は、拡散則に規定される。粘土試料は多孔質性であり、間隙水として吸水する。間隙水による保持・放出は、溶液と間隙水との濃度勾配に従うと考えられる。よって、間隙水よりも溶液の濃度が小さくなると、カルシウムを放出する。また、間隙水よりも溶液の濃度が大きくなると、カルシウムを放出しにくい。

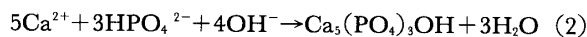
これらから陽イオン交換基と間隙水によるカルシウムの保持・放出を整理すると、溶液の pH やカルシウム濃度が小となると、カルシウムを放出する。また、溶液の pH やカルシウム濃度が大となると、カルシウムを放出しにくい。

5. 3. 3 カルシウム放出によるリン除去量

粘土試料によるカルシウム放出は、pH とカルシウム濃度の影響を受けた。pH が小のときカルシウム放出は大となり、pH が大のとき放出は小となる傾向を示した。また、カルシウム濃度が小のとき放出は大となり、カルシウム濃度が大のとき放出は小となる傾向を確認できた。

よって、カルシウム放出が最大となる条件は、pH が小でカルシウム濃度が小の場合で、本実験では pH4 でカルシウム濃度 0mmol/L のときとなり、粘土試料 1g あたりのカルシウム放出量は 6.7×10^{-3} mmol だった。また、カルシウム放出が最小となる条件は、pH が大でカルシウム濃度が大の場合で、本実験では pH11 でカルシウム濃度 2.5mmol/L の時で、カルシウム放出量は 0mmol だった。

カルシウムを用いてリンを除去する場合、それらの関係は式(2)で説明される。このとき、pHが大ほど除去効率が良いとされる。そこで、本実験のpH11でのカルシウム放出量(2.4×10^{-3} mmol/g)を用いると、リン除去量は 14×10^{-4} mmol/g ($=2.4 \times 10^{-3} \times 3/5$)と見積もられる。このリン除去量は粘土試料によるリン吸着量(41×10^{-4} mmol/g)の1/3というように小さかった。



6. おわりに

木節粘土の板状試料を作製し、リン吸着およびカルシウム放出の化学特性を検討した。リン実験では、リン濃度やpH別のリン酸二水素カリウム水溶液に試料を浸漬し、無菌条件下で実験した。カルシウム実験では、カルシウム保持試料を作製したあとで、カルシウム放出を検討した。まずカルシウム保持試料は、高濃度で高pHのカルシウム溶液に粘土試料を浸漬して作製された。その後のカルシウム放出実験では、カルシウム保持試料をカルシウム濃度とpHの異なる溶液に移し替えて、pH一定下で実施した。その結果、粘土試料によるリン吸着やカルシウム放出は、pHと濃度に規定された。

まずリン吸着は、pHとリン濃度の影響を受けた。pHが小的时候リン吸着は大となり、pHが大のときリン吸着は小となる傾向を示した。また、初期リン濃度が大のときリン吸着は大となり、初期リン濃度が小のときリン吸着は小となる傾向を示した。本実験での最大リン吸着量は、pH4で初期リン濃度3.2 mmol/Lのときの 41×10^{-4} mmol/gだった。これは高いリン吸着を示す火山灰土と比較して1/100と小さかった。また最小リン吸着は、pH11で初期リン濃度0.32 mmol/L以下のときの0 mmolだった。

次に、カルシウム放出も、pHとカルシウム濃度の影響を受けた。pHが小的时候カルシウム放出は大となり、pHが大のとき放出は小となる傾向を示した。また、カルシウム濃度が小のとき放出は大となり、カルシウム濃度が大のとき放出は小となる傾向を示した。本実験での最大カルシウム放出量は、pH4でカルシウム濃度0 mmol/Lのときの 6.7×10^{-3} mmol/gだった。カルシウムによるリン除去には強アルカリ性が望ましく、pH11

でのカルシウム放出量 2.4×10^{-3} mmol/Lは 14×10^{-4} mmol/gのリン除去に相当する。なお、この除去量は前述の最大リン吸着量よりも小さい。

木節粘土で作製した板状試料はリン吸着が比較的小さく、カルシウム放出によるリン除去も小さい。このためリン除去材としては効果が薄い。しかし、リン除去能が小さいことを活用し、他のリン除去材の特性を検討する際にバインダーとして使用するには好都合である。

謝 辞

本研究では、三重大学生物資源学部卒業生山北雄司君、ミノセラミックス商事株式会社、および三重県科学技術振興センター工業研究部窯業研究室のご協力を得ました。記して謝意を表す。

参考文献

- 丸山俊朗, 山田僚一, 薄井耕一, 吉田多摩夫 (1988) : 酸処理粘土による海水中のリン酸除去, 日本水産学会誌, 54 (5), 801-809.
- 逸見彰男, 中井 信, 楠香谷隆規, 吉永長則 (1982) : 火山灰土壌および風化浮石の粘土によるリンの吸着除去, 愛媛大学農学部紀要, 27 (1), 17-24.
- 堀尾正和, 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治, 水田博之, 柴田正三 (1985) : 水ひ粘土の鉱酸脱鉄処理に伴うアルカリ及びアルカリ土類元素の溶出挙動, 名古屋工業技術試験所報告, 34 (7), 197-202.
- 堀尾正和, 前田武久, 芝崎靖雄, 柴田正三, 中川定信, 平井敬祐 (1985) : 瀬戸陶土層中の麦土, 大学粘土, 蛙目粘土の化学組成と溶出イオン, 名古屋工業技術試験所報告, 34 (11・12), 388-394.
- 東京大学医科学研究所学友会 (1976) : 細菌学実習提要, 丸善, 23-31.
- 近藤雅秋 (2002) : pH自動制御システムの構築と調節時間, 農業土木学会論文集, 218, 155-162.
- 久馬一剛, 庄子貞雄, 鋤塚昭三, 服部 勉, 和田光史, 加藤芳郎, 和田秀徳, 大羽 裕, 岡島秀夫, 高井康雄 (1988) : 新土壌学, 朝倉書店, 73-96.
- 大久保俊治, 松本順一郎 (1981) : 土への栄養塩類の吸着特性, 工業用水, 275, 16-22.