

貝殻を用いた農業排水による四万十川濁水の改善

1年1組 小松 凌大 1年2組 薬師寺晃久 中井 千聖

1年3組 薬師神杏美 村田 萌桃 1年4組 水野 陽向

指導者 高橋 寛

1 研究の背景

宇和島市三間町は「寒暖差が激しい気候と、粘土質の多い土壌に恵まれている」^[1]ことから、米どころとして有名である。地域のブランド米である「三間米」を作る水田の水は、代掻きなどで粒の細かい泥（粘土鉱物）が巻き上がり、濁った状態となる。その濁水は農業排水として三間川を通じて本流である清流四万十川まで流れ、清流としての景観を損ねることが近年問題視されている（**図1**）^[2]。愛媛県や宇和島市など四万十川流域の周辺自治体や四万十環境財団は、その対策として滋賀県の事例^[3]を参考にしながら、浅水代掻きを実施したりセッコウ資材を水田に散布したりする^[4]ことで、濁水を低減するための実証試験を進めている。



図1 三間川と広見川の合流地点

引用元：清流通信四万十川物語^[2]

また宇和島東高校では、水産業で有名な宇和島ならではの廃棄物であるさまざまな種類の貝殻の活用に向けた研究を行ってきた^[5]。濁水対策として散布されるセッコウ資材の成分は硫酸カルシウム(CaSO₄)であり、カルシウムイオンを多く含むという点で貝殻と類似点がある。そこで私たちは、この四万十川の濁水問題の解決に貝殻を活用できるのではないかと考え、研究を行うことにした。

県や市・滋賀県の事例では、炭酸カルシウムをはじめとしたさまざまなカルシウム資材を比較検討しており、その中でもセッコウが有効であるとされている。しかし、酢酸カルシウムやクエン酸カルシウムを資材として用いた事例は報告されていなかった。本研究では、貝殻を酢酸やクエン酸と反応させて得られた資材を濁水対策に活用できないかと考えた。

2 仮説

貝殻と酢酸、クエン酸を反応して得られた酢酸カルシウム・クエン酸カルシウムが三間町の農業排水による四万十川の濁水対策として、凝析効果を示す。

3 研究の方法

(1) 資材の調整

実験には、真珠養殖の過程で廃棄されるアコヤ貝を用いた。まず、アコヤ貝を粉砕した。貝殻には炭酸カルシウムとタンパク質であるコンキオリンが含まれるため、タンパク質の影響をできるだけ排除することを考え、電気炉を用いて900℃で2時間焼成した。得られた酸化カルシウムに対して、氷酢酸（純正化学）およびクエン酸（太陽製薬）をそれぞれ量論比となる割合で混合し、貝殻由来の酢酸カルシウムとクエン酸カルシウムを得た。

また、比較試料として販売されている薬品の硫酸カルシウム（林純薬工業）、酢酸カルシウム（ナカライテスク）を使用した。

(2) 濁水の沈降実験

沈降実験には、自治体が濁水低減の実証試験を行っている地域である三間町迫目の土壌を用いた。この土壌22.5gに加えて、以下の表1のように資材を0.3gずつ500mLのペットボトルに投入した。この割合は滋賀県の事例を参考にしたもので、代掻き時の水深を10cmとしたとき、水田10a当たり100kgを散布する量である。

表1 濁水の沈降実験に利用した資材

番号	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7
略称	水のみ	貝+クエン酸	貝+酢酸	セッコウ	酢酸Ca	焼成貝殻	粉砕貝殻
詳細	資材添加なし	クエン酸Ca (貝殻由来)	酢酸Ca (貝殻由来)	硫酸カルシウム(試薬)	酢酸カルシウム(試薬)	焼成した貝殻	粉砕した貝殻

続いて各ペットボトルに純水を300mL投入し、1分間激しく振とうした後静置した。静置したペットボトルについて、濁水の様子を目視で経過観察した。また、静置してから24時

間経過した後の上澄み液について、吸光光度計（島津、UV-mini1240）を用いて吸光度を評価することで濁水の程度を数値化した。ただし、装置の都合上すべての波長における吸光度を評価できなかったため、光の三原色である赤(700nm)、緑(546nm)、青(436nm)における吸光度で比較した。

4 結果と考察

図2は沈降実験における静置から24時間後の写真である。24時間静置後の状態を比較すると、試料1（水のみ）は茶色に濁った状態が続いていた。ブランクと同様に濁った状態だったのは、試料2のクエン酸カルシウム（貝殻由来）と試料7の粉碎した貝殻である。試料3～6については、いずれもペットボトルの反対側が透けて見えるほど濁度が抑えられていた。以上のように、目視でも明らかに濁水を低減する効果の有無を確認できた。参考までに、沈降実験開始後10分ほどで沈降状態に差があることが見てとれた。

続いて、吸光光度計による吸光度の比較を行った。図3は、純水の透過した光の量に対する赤色（700nm）における各サンプルの透過率を100%から引くことで求めた吸光度をグラフにしたもので、値が高いほど濁度が高いことを表す。目視で効果のあった試料3～6については、赤だけでなく緑・青の波長についても試料1（水のみ）に対して濁度を抑えることができていた。また、試料3と試料5の酢酸カルシウム（貝殻由来、試薬）はどちらも、既存資材であるセッコウよりもやや吸光度が低く抑えられていることから、凝析効果が大きい可能性がある。

以上のように、仮説の通り貝殻を利用した酢酸カルシウムに既存資材であるセッコウと同等以上の濁水低減効果があることが明らかになった。しかし、同様に効果があると仮説を立てていたクエン酸カルシウムは凝析効果があまり見られなかった。クエン酸はその構造にカルボキシ基を3つ含むことから、水中でカルシウムイオンに対するキレート効果（挟み込むような形）を示す。このキレート効果によりカルシウムイオンがクエン酸に捕捉されてしまい、コロイドを凝析させにくくなっていると考察した。

5 まとめと今後の課題

貝殻と酢酸を用いて合成した酢酸カルシウムが、既存資材であるセッコウと同等以上の粘土鉱物によるコロイドを凝析させる効果を持ち、三間町の水田における地域課題である濁水を低減させることができると明らかになった。しかし、貝殻とクエン酸から合成したクエン酸カルシウムは、凝析効果を示さなかった。これは、凝析を起こすカルシウムイオンがクエン酸イオンのキレート作用により捕捉されてしまい、効果を発揮できなかったためと考えられる。

今後の課題は二つある。一つは、本実験ではタンパク質の影響を排除するため焼成した貝殻を用いていたが、実用性を考えると貝殻を焼成せず利用する必要がある。従って、貝殻と酢酸を直接反応させた資材を用いても同様の効果があることを検証する必要がある。

課題の二つ目は、酢酸カルシウムが稲の成長にどのような影響を与えるかを調べることである。既存資材であるセッコウは稲の収量にさほど影響を与えないことが分かっているため、酢酸カルシウムの効果を評価する必要がある。以上の二点を解消し、既存のセッコウ資材の代替品として提案したい。

参考文献

- [1] ふるさとうわじま newsletter★vol.24、宇和島市、令和2年11月26日
- [2] 清流通信四万十川物語 Vol.285、公益財団法人四万十川財団、2020年7月27日
- [3] 横田仁子、大森誉紀、「土壌診断に基づいた土壌改良材の施用による田面水の清水化と水稻の収量性」、愛媛県農林水産研究所企画環境部・農業研究部研究報告(2011)、3号、p1-6
- [4] 赤江剛夫、セッコウによる代かき濁水浄化、*Inorganic Materials*, Vol.1, No.252 (1994)
- [5] 石山春菜、二宮紗弥、東野乃、「カキ殻粉末を用いた水質浄化—赤潮の未然防止に向けて—」、平成28年度愛媛県立宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集

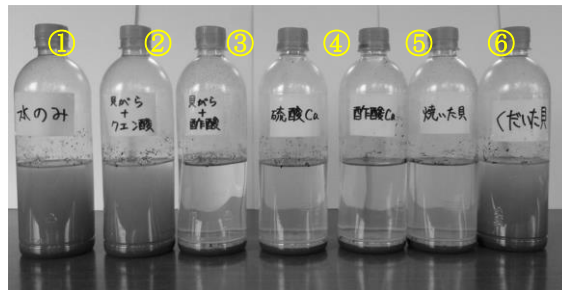


図2 濁水の沈降実験 24時間静置後

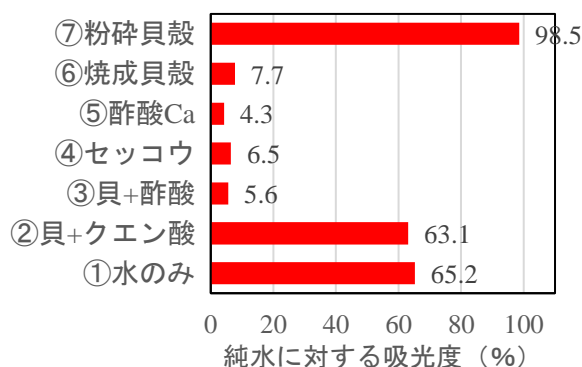


図3 赤色(700nm)における吸光度