

鋳物廃砂－アパタイト系土壌微生物用複合資材の作製と評価

赤澤 敏之, 野村 隆文, 吉田 憲司, 稲野 浩行, 皿井 博美

Preparation and Characterization of Waste Casting Sand-Apatite Composite Materials for Soil Microorganisms

Toshiyuki AKAZAWA, Takafumi NOMURA, Kenji YOSHIDA
Hiroyuki INANO, Hiromi SARAI

抄 録

異なる3種の湿式合成法(アパタイトスラリーへの浸漬法(WS-HA1),アパタイトの溶解析出法(WS-HA2),硝酸処理したアパタイトと肥料成分の混合法(WS-HA3, WS-HA-F))により,牛骨を有効活用した鋳物廃砂－アパタイト複合体を作製し,それらの結晶相,微細構造と,土壌微生物の付着・保持特性及び各種植物の生育状況との関係を検討した。WS-HA3とWS-HA-Fは,鋳物廃砂由来の結晶性の良い石英相と牛骨由来の低結晶性水酸アパタイト相からなり,粒子径1~4mm,細孔径10~50 μ m,気孔率40%の粒状多孔質セラミックスであった。バラ根圏細菌の付着特性では,WS-HA3複合体の初期付着生菌数は約 10^6 cfu \cdot g $^{-1}$ であり,鋳物廃砂より100倍大きい値になった。Pseudomonas Putida菌の保持特性では,生菌数は,鋳物廃砂が42日後で急激に減少したのに対し,WS-HA3複合体は114日後でも約 10^8 cfu \cdot cm $^{-3}$ の一定値を示した。WS-HA3複合体は,土壌改良・肥料効果を有するCa $^{2+}$,P $^{5+}$,Mg $^{2+}$ 及びNO $_3^-$ が溶出可能な植物栽培用微生物資材であり,市販緩効性肥料7wt%を含有したWS-HA-F複合体は,各種植物の生育促進に優れた土壌微生物用資材であることが判明した。

キーワード: 鋳物廃砂,アパタイト,牛骨,複合体,多孔質セラミックス,土壌微生物,土壌改良効果,肥料効果,微生物用資材

Abstract

Waste casting sand-apatite composites were prepared utilizing cattle bone by the three different wet methods, such as impregnation into apatite slurry (WS-HA1), dissolution-precipitation of apatite (WS-HA2) and nitric acid-treatment for apatite and mixing with fertilizer (WS-HA3, WS-HA-F). Correlations among the crystalline phases and microstructures, the soil microorganisms-adhesion or-holding properties on the composites, and the growth characteristics of various plants, were investigated. The WS-HA3 and WS-HA-F composites which composed of good crystalline quartz phase originated from waste casting sand and low crystalline hydroxyapatite phase originated from cattle bone, were the porous ceramics with 1~4mm particle sizes, 10~50 μ m pore diameters and 40% porosity. The number of initially adhered living rose rhizobacteria on the WS-HA3 composite was about 10^6 cfu \cdot g $^{-1}$, whose value was 100 times larger than that on the waste casting sand granulated. The number of living Pseudomonas Putida on the WS-HA3 composite was almost constant 10^8 cfu \cdot cm $^{-3}$ for 114 days, whereas that on the waste casting sand significantly decreased in 42 days. The WS-HA3 composite would be one of the supported materials for microorganisms, which were efficient for the cultivation of plants, because of easy dissolution of Ca $^{2+}$, P $^{5+}$, Mg $^{2+}$ and NO $_3^-$ due to soil improvement effect and fertilizer response. The WS-HA-F composite including 7wt% commercial controlled release fertilizer was found to be a supported material for soil-microorganisms, which exhibited excellent growth promoting for various plants.

KEY-WORDS: Waste Casting Sand, Apatite, Cattle Bone, Composite, Porous Ceramics, Soil Microorganism, Soil Improvement Effect, Fertilizer Response, Supported Materials for Microorganisms

アイシン高丘株式会社 新規事業部 新規開発部 吉見 仁志, 服部 敏裕

New Product Development Department, New Business Division, Aishin Takaoka Co., Ltd., Hitoshi Yoshimi, Toshihiro HATTORI

事業名: 民間等共同研究

課題名: 土壌微生物を利用した環境保全・修復機能性材料の開発と応用技術に関する研究

1. はじめに

近年、化学物質の環境・安全問題対策の中で、化学物質の総合管理とグリーンケミストリーの重要性が認識され、道内でも地球環境を考慮した環境循環型社会の創成とリサイクル技術の確立が求められ、多種多様な水産・農業系廃棄物の有効活用と機能性開発が検討されている。

リン酸カルシウムの水酸アパタイト ($\text{HAp:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、優れた生体親和性・適合性とイオン交換特性を有する機能性セラミックスとして、生体硬組織代替材料や吸着剤等へ応用されている^{1)~5)}。また、HAp は、微生物や細菌の吸着特性を有することから、微生物固定担体、バイオリアクター、クロマトカラム用充填剤等のような農工業・医療分野へ広範囲に利用されている^{6)~14)}。しかしながら、試薬から合成した HAp は、原料と製造コストが高価であり製造プロセスも複雑であるため、多量なニーズに即応することが困難である。

道内畜産物の加工処理過程で多量に産出される牛骨 (42,000トン/年) は、生体アパタイトの一種であり、不純物イオンが比較的少ない、安価な地場資源である^{15)~18)}。著者等は、これまでバイオミメテック材料の一つとして、牛骨の有効活用と機能性開発に着目し、牛骨由来アパタイトやその複合材料を作製し、結晶相、微細構造、酸塩基性、微生物や生体高分子の吸着特性・クロマト分離特性等を検討してきた^{19)~24)}。牛骨の溶解析出により調製されたアパタイトは微量の Mg^{2+} 含有 Ca^{2+} 欠損型であり、熱処理温度に依存し粒子の比表面積や表面形態が敏感に変化するため、細孔構造のみならず、異種吸着サイトの比率や性質を容易に制御することができる^{25)~30)}。

一方、金属の鋳物工場で発生する鋳物廃砂 (72,000トン/年) を有効利用して、その集塵ダストを造粒及び焼成した多孔質セラミックス (ポーセライト) が開発され、土壤改良材へ応用されている³¹⁾。このポーセライトは多孔質で強度が比較的高いことから、都市近郊林の活性化、都市環境の改善を目標として、土壤にポーセライトを混合することにより、土壤の保水性や透水性の改善を図り、公園等の緑化資材やゴルフ場等のグリーン造成分野へ展開されている。

多孔質セラミックスにおいて、土壤微生物の活性を高め、植物の生育機能を向上させるためには、微生物の親和性・吸着特性に優れた HAp との複合化が有効である。ポーセライトと HAp の複合化により、土壤改良効果と肥料効果を持つ土壤微生物用資材の機能設計が実現し、施用が容易で植物の生育を促進する人工土壤やガーデニング用土壤改良材、生物機能環境浄化システムへの応用が可能になると考えられる。

本報では、異なる 3 種類の湿式合成法により、鋳物廃砂ーアパタイト複合体を作製し、その結晶相と微細構造を明らかにすると共に、土壤微生物の付着・保持特性、各種植物の生

育状況から、養分保持に優れた植物生育を促進する土壤微生物用複合資材への応用性を検討した。

2. 実験方法

2.1 湿式法による鋳物廃砂ーアパタイト複合体の合成

2.1.1 鋳物廃砂のアパタイトスラリー浸漬法

牛骨粉を 773~1373K で焼成、 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸に溶解した後、アンモニア水を添加、濾過、洗浄した。その濾液に蒸留水を加え、20wt% アパタイトスラリーを調製した。それに鋳物廃砂を浸漬し、393K で 24h 乾燥することにより、鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA1) を作製した。

2.1.2 鋳物廃砂のアパタイト溶解析出法

鋳物廃砂と牛骨粉 (10~20wt%) を混合、転動造粒し、乾燥、673~1073K で 4~10h 電気炉焼成、 $0.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸に 24h 浸漬した。それにアンモニア水を添加、pH 9~10、293K で 24h 熟成、蒸留水で洗浄、393K で 24h 乾燥することにより、鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA2) を作製した。

2.1.3 鋳物廃砂ーアパタイトの酸処理法

鋳物廃砂と牛骨粉 (10~50wt%) を混合、転動造粒し、乾燥、673~1073K で 1h ロータリキルン 2 段焼成、分級 (粒子径 1~4 mm)、 $0.1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸に 1h 浸漬した。それを室温で乾燥することにより、鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA3) を作製した。さらに、WS-HA3 に対して、肥料成分として窒素と K^+ を補給するため、表 1 の市販肥料 (4~10wt%) を混合することにより、鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) を作製した。なお、これら 4 種の肥料は、窒素と K^+ の溶出期間が長く、土壤改良効果と施用効果を有する粒子径 3 mm の条件を満たす緩効性肥料または化成肥料である。

表 1 市販肥料の種類と特徴

種類	商品名	特徴
緩効性肥料①	ハイコントロール 650-180 日タイプ	6ヶ月の肥効期間
緩効性肥料②	ハイコントロール 650-360 日タイプ	12ヶ月の肥効期間
化成肥料③	パーディー NK	ゴルフ場用
化成肥料④	パーディーグリーン	ゴルフ場用

2.2 鋳物廃砂ーアパタイト複合体の特性評価

得られた複合体について、X線回折 (XRD) による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面組織の観察、電子線微小部分分析 (EPMA) と蛍光 X 線分析 (FXR) による組成分析、アルキメデス法による気孔率の測定を行った。

また、各種資材の肥料成分の溶出試験では、各種資材 10g

を100cm³の蒸留水に入れ、200rpmで1h強振、濾過した後、その濾液について、プラズマ発光分光分析(ICP)によりCa²⁺、P⁵⁺、Mg²⁺及びK⁺濃度を、硝酸イオンメーターにより硝酸イオン濃度を測定した。

2.3 鋳物廃砂ーアパタイト複合体の土壤微生物培養試験

2.3.1 土壤微生物の付着特性

バラ根圏細菌を用いて、各種資材への土壤微生物の付着特性を評価した。すなわち、バラ栽培土壌からバラ根含有土壌300gを採取し、滅菌水2,700cm³を加えた後0.3h強振し、バラ根圏細菌原液を調製した。各種資材10gをバラ根圏細菌原液に18h浸漬することにより、各種資材(WS-HA3, ポーセライト, 市販濾過材(発泡コンクリート))へ土壤微生物を付着させた。各種資材を取り出し、余分な水分を湿布で除去後、滅菌水90cm³を加え0.3h強振することにより、各種資材から土壤微生物を遊離させ、1次希釈試料液を調製した。この希釈試料液10cm³を採取し、滅菌水90cm³を加え0.3h強振し、2次希釈試料液を調製した。同様に、この操作を繰り返して、8次希釈試料液を調製した。シャーレに一般細菌計測用の寒天培地を作製し、8次希釈試料液0.1cm³を均一に塗布した。301Kで1週間培養し、形成されたコロニー数を光学顕微鏡で計測した。1コロニーは1微生物由来と仮定し、希釈倍率から資材1g当たりの生菌数を算出した。

2.3.2 土壤微生物の保持特性

Pseudomonas Putida 菌を用いて、各種資材上の土壤微生物の保持特性を評価した。すなわち、*Pseudomonas Putida* 菌をKing's B培地(液体)(プロテオースペプトン20g, リン酸2水素カリウム1.5g, 硫酸マグネシウム1.5g, グリセリン10cm³, 蒸留水1000cm³)で培養し、*Pseudomonas Putida* 菌原液を調製した。両資材((WS-HA3, ポーセライト)100gを*Pseudomonas Putida* 菌原液に1h浸漬することにより、両資材へ土壤微生物を付着させた。両資材を取り出し、余分な水分を湿布で除去後、通気性の蓋をしたポリビン内室温で0~114日保存した。前節の2.3.1と同様にして、両資材から土壤微生物を遊離させ、8次希釈試料液を調製した。シャーレにKing's B培地(固体)(プロテオースペプトン20g, リン酸2水素カリウム1.5g, 硫酸マグネシウム1.5g, グリセリン10cm³, 寒天20g, 蒸留水1000cm³)を作製し、8次希釈試料液0.1cm³を均一に塗布した。301Kで1週間培養し、形成されたコロニー数を計測した。

2.4 各種植物の生育試験

2.4.1 シャーレ栽培による小松菜の生育試験

直径9cmのガラス製シャーレに各種資材を深さ約1cmに敷き、乾燥を防ぐため、その上に濾紙を2枚重ねて敷いた。この濾紙上に、小松菜を播種し、発芽の様子と2週間の生育

状況を観察評価した。

2.4.2 ポット栽培による小松菜の生育試験

培養土(赤玉土:ピートモス:腐葉土を7:1.5:1.5の体積比で混合)と表2の各種資材10vol%を混合、ポットへ充填し、小松菜を播種後、人工気象器内で4週間栽培した。その生育状況を観察し、乾燥重量を測定した。各種資材の混合量10vol%は、土壌改良効果として、保水性や透水性が良好な条件である。なお、牛骨粉混合量は、鋳物廃砂とアパタイトの造粒強度が高くなる条件として、0~30wt%を選択した。

表2 WS-HA3に対する市販肥料の混合量

記号	内容	記号	内容
A	WS-HA3 1kg+緩効性肥料① 40g	G	WS-HA3 1kg+化成肥料③ 40g
B	WS-HA3 1kg+緩効性肥料① 70g	H	WS-HA3 1kg+化成肥料③ 70g
C	WS-HA3 1kg+緩効性肥料① 100g	I	WS-HA3 1kg+化成肥料③ 100g
D	WS-HA3 1kg+緩効性肥料② 40g	J	WS-HA3 1kg+化成肥料④ 40g
E	WS-HA3 1kg+緩効性肥料② 70g	K	WS-HA3 1kg+化成肥料④ 70g
F	WS-HA3 1kg+緩効性肥料② 100g	L	WS-HA3 1kg+化成肥料④ 100g

2.4.3 ブランター植栽による花卉の生育試験

一般的に使用頻度が高い、65cm ブランター植栽において、A:培養土(赤玉土:ピートモス:腐葉土を7:1.5:1.5の体積比で混合)、B:培養土とWS-HA3 10vol%の混合物、C:培養土とWS-HA-F 10vol%の混合物、D:培養土と市販緩効性肥料①の混合物、E:培養土と市販緩効性または化成肥料②、③、④の混合物、F:培養土と市販緩効性肥料①、市販土壌改良材の混合物を充填し、ミリオンベル、サルビア、サフィニア苗を植え付け、3ヶ月間栽培後の生育状況を観察し、それらの乾燥重量を測定した。

これらのミリオンベル、サルビア及びサフィニアを4ヶ月間栽培後、地上部と根を取り除いて1ヶ月間放置し、パンジー、プリムラ及びアメリカンブルーを植え付け、3ヶ月間栽培後の生育状況を観察した。

2.4.4 ブランター植栽によるトマトの生育試験

野菜用大型プランター植栽において、A:培養土(赤玉土:ピートモス:腐葉土を7:1.5:1.5の体積比で混合)、B:培養土とWS-HA 10vol%の混合物、C:培養土とWS-HA-F 10vol%の混合物、D:培養土と市販緩効性肥料①、E:培養土と市販緩効性または化成肥料②、③、④(E1, E2, E3)、F:培養土と市販緩効性肥料①、市販土壌改良材の混合物を充填し、トマト苗を移植し、4ヶ月間栽培後の生育状況を観察し、それらの重量、収穫数、腐敗数及び糖度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 湿式法による鋳物廃砂-アパタイト複合体の性質

鋳物廃砂のアパタイトスラリー浸漬法と鋳物廃砂のアパタイト溶解析出による複合体は、XRDより、鋳物廃砂由来の結晶性の良い石英 (SiO_2) 相と牛骨由来の低結晶性 HA_p 相が同定された。

図1にSEMによる鋳物廃砂-アパタイト複合体(鋳物廃砂90wt%+牛骨粉10wt%混合組成)表面の微細構造を示す。a), b), c)はアパタイトの溶解析出法の場合、d), e), f)はアパタイトスラリーへの浸漬法の場合である。両法では、鋳物廃砂の10~50 μm の細孔と1~3 μm の白色凝集粒子が多数観察された。その組成はEPMAによりCa/Pモル比=1.65を示すことから、白色凝集粒子は牛骨由来 Ca^{2+} 欠損型 HA_p であり、アパタイト溶解析出法はスラリー法に比べ、 HA_p が鋳物廃砂の多孔質表面近傍に比較的均質に分布していることが分かった。

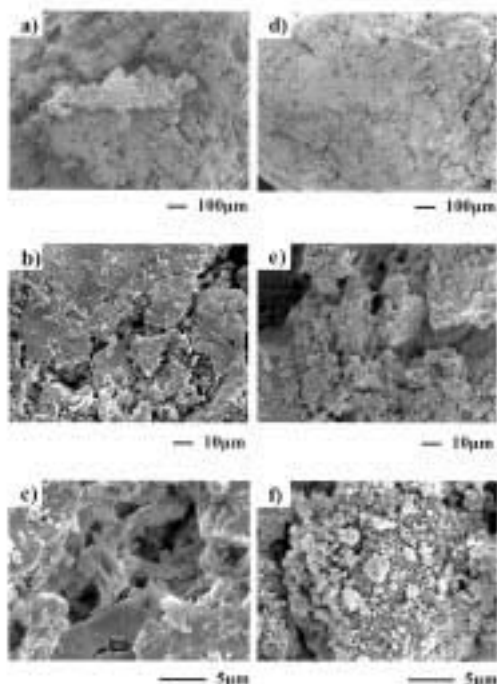


図1 鋳物廃砂-アパタイト複合体表面の微細構造(鋳物廃砂90wt%+牛骨粉10wt%混合組成, a), b), c): 溶解析出法(Ws-HA2), d), e), f): スラリー浸漬法(Ws-HA1))

図2に鋳物廃砂-アパタイトの酸処理法による鋳物廃砂-アパタイト複合体のXRDパターンを示す。a)は鋳物廃砂の乾燥粉末、b)は牛骨粉10wt%造粒混合物、c)はb)の1073Kで4h焼成物、d)はc)の $0.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸1h処理したWS-HA、e)は牛骨粉20wt%造粒混合、1073Kで0.5h焼成、 $2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸1h処理、肥料成分を保持したWS-HA-Fである。鋳物廃砂のa)では結晶性の良い SiO_2 相が、牛骨粉を添加したb)~e)では、

SiO_2 相と低結晶性 HA_p 相が同定された。

図3に鋳物廃砂の乾燥粉末と1073K、4h焼成粉末のXRDパターンを、図4に牛骨粉の乾燥粉末と1073K、4h焼成・硝酸処理粉末のXRDパターンを、それぞれ示す。1073K焼成によって SiO_2 相の結晶性はあまり変わらない(図3参照)に対して、1073K焼成・硝酸処理によって HA_p 相の結晶性が著しく良くなり(図4参照)、六方晶系 HA_p (格子定数 $a = 0.942 \text{nm}$, $c = 0.688 \text{nm}$)の(211), (112)及び(300)面の分離が認められた。

図2, 3, 4から、鋳物廃砂と牛骨粉の造粒混合物は、焼成により HA_p の結晶性がよくなり、硝酸処理により HA_p の

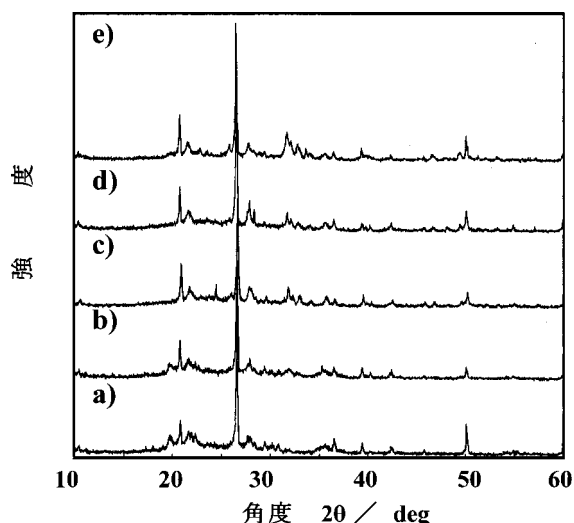


図2 鋳物廃砂-アパタイト複合体のX線回折パターン (a): 鋳物廃砂の乾燥粉末, b): 鋳物廃砂90wt%+牛骨粉10wt%造粒混合物, c): b)の1073K, 4h焼成物, d): c)の $0.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸1h処理したWS-HA, e): 鋳物廃砂80wt%+牛骨粉20wt%造粒混合・1073K, 0.5h焼成・ $2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸1h処理・肥料混合したWS-HA-F)

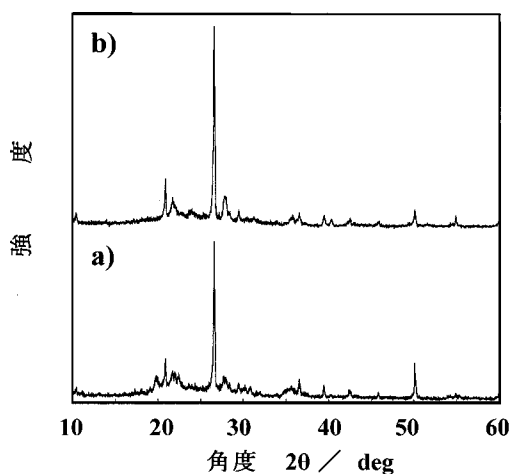


図3 鋳物廃砂のX線回折パターン (a)乾燥粉末, b)1073K, 4h焼成粉末)

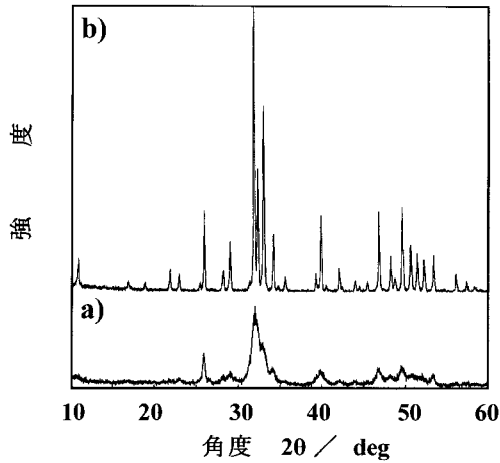


図4 牛骨粉のX線回折パターン
(a)乾燥粉末, b)1073K, 4h 焼成・ $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 硝酸1h 処理粉末)

溶解析出が起こり, SiO_2 相と HA_p 相が共存する複合体の WS-HA3や WS-HA-F になることが分かった。

表3にFXDによる牛骨粉20wt%混合組成における鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) の化学組成を示す。

表3 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) の化学組成

酸化物 / %	酸化物 / %
SiO_2 53.5	Fe_2O_3 5.3
CaO 14.1	MgO 2.2
Al_2O_3 13.1	Na_2O 1.7
P_2O_5 10.7	K_2O 1.0

WS-HA-F は, Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , P^{5+} を主成分として, 少量の Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ を含有していた。図5と6にSEMによるWS-HA-Fの断面と表面の微細構造をそれぞれ示す。複合体断面と表面の黒色領域と白色領域では細孔径10~50 μm の細孔が観察され, EPMAにより, 複合体表面に比べ断面の方が, Ca^{2+} と P^{5+} が比較的均質に分散していることが分かった。

図7にWS-HA-Fを土壌中に埋没し, 2ヶ月後の複合体表面の微細構造を示す。土壌由来の有機質・無機質の付着物が観察されるが, 複合体の粒径や細孔径の変化は認められないことから, 長期間にわたる土壌微生物用資材への有効性が確認された。

以上の結果から, 湿式合成法により, SiO_2 相と HA_p 相を有し, ポーセライトの微細構造を母体とした鋳物廃砂ーアパタイト複合体の作製が可能であり, これらの複合体は調製方法に依存してアパタイト粒子の分散状態と強度が変化した微細構造を有することが明らかになった。

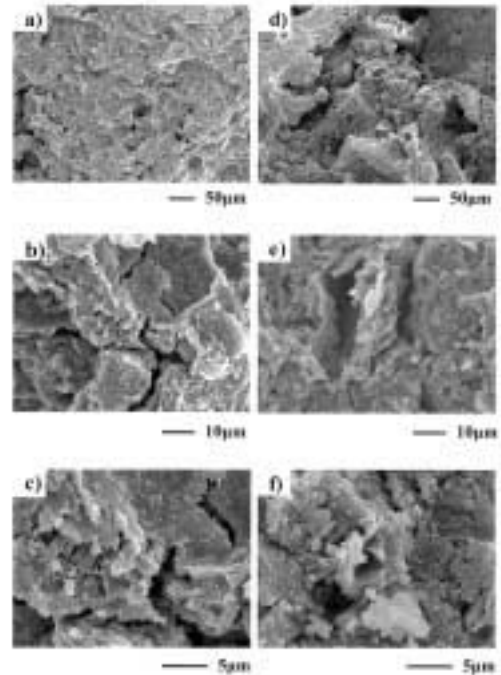


図5 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) 断面の微細構造 (鋳物廃砂80wt%+牛骨粉20wt%混合組成, a), b), c): 黒色領域, d), e), f): 白色領域)

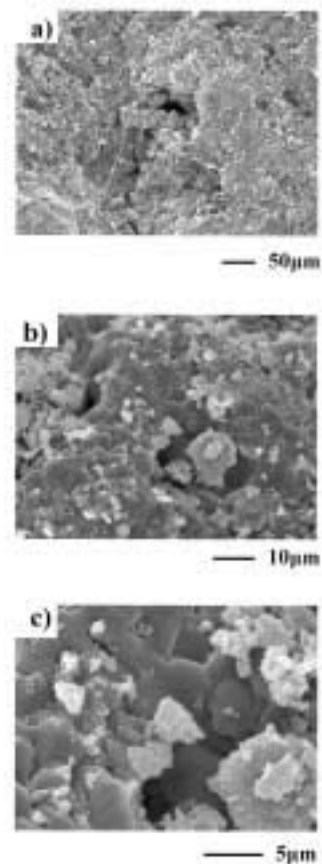


図6 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) 表面の微細構造 (鋳物廃砂80wt%+牛骨粉20wt%混合組成)

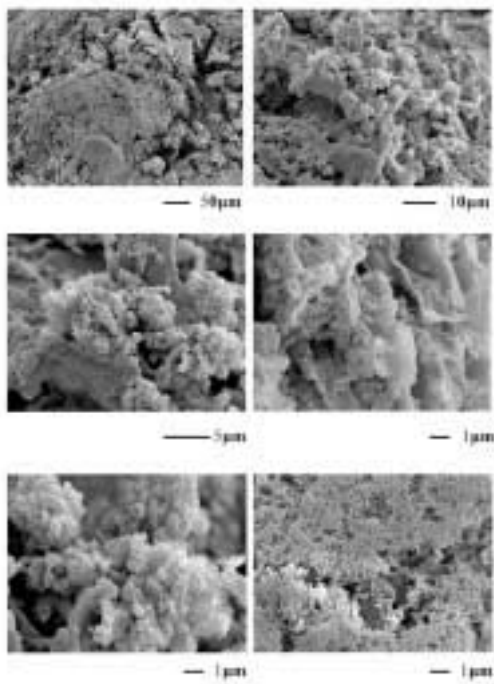


図7 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA-F) 表面の微細構造 (鋳物廃砂80wt%+牛骨粉20wt%混合組成)

3.2 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA3) の土壤微生物活性

微生物や細胞の親和性に優れた HAp との複合効果を調べるために、牛骨粉20wt%混合組成の WS-HA3, 対比試料としてポーセライト, 市販濾過材 (発泡コンクリート) に対する土壤微生物の初期付着生菌数を定量した。図8に各種資材へのバラ根圏細菌の初期付着生菌数を示す。鋳物廃砂ーアパタイト複合体の生菌数は約 $10^6 \text{cfu} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、ポーセライトや市販濾過材より100倍大きい値になった。

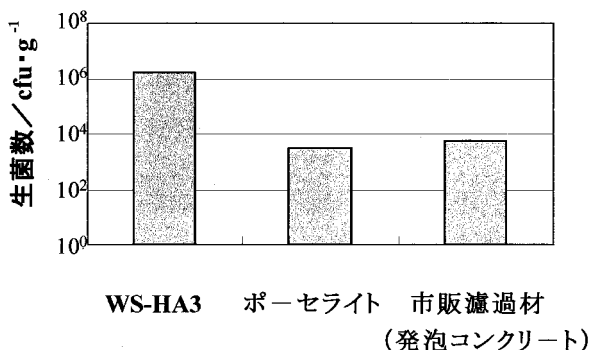


図8 各種資材におけるバラ根圏細菌の付着特性

図9に各種資材を用いて長期間培養試験した *Pseudomonas Putida* 菌の保持生菌数を示す。その生菌数は、ポーセライトが42日後で急激に減少したのに対し、鋳物廃砂ーアパタイト複合体では114日後でも約 $10^8 \text{cfu} \cdot \text{cm}^{-3}$ の一定値を示した。

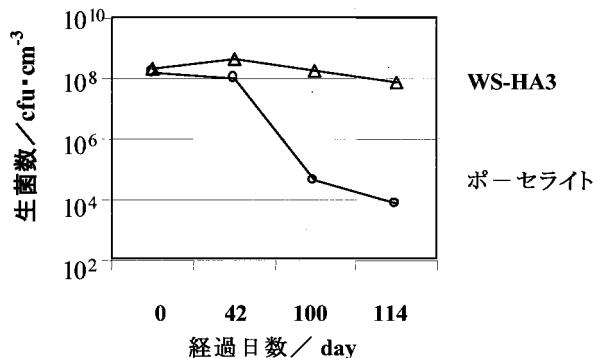


図9 各種資材における *Pseudomonas Putida* 菌の保持特性

以上の結果から、鋳物廃砂ーアパタイト複合体は、土壤微生物の付着特性・保持特性を増大させ、植物細胞の活性を高め、植物の根圏域を拡大させる機能を持つ材料であると推察される。

3.3 鋳物廃砂ーアパタイト複合体 (WS-HA3) における植物の生育特性

3.3.1 シャーレ栽培による小松菜の生育に及ぼす硝酸濃度の影響

図10にポーセライト, WS-HA3を $0.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸に1h浸漬した資材を用いて、シャーレ栽培による小松菜の生育状況を示す。ポーセライトを用いた場合に比べ、WS-HA3では、小松菜の生育は極めて良好であった。

鋳物廃砂ーアパタイト複合体において、アパタイトの Ca^{2+} , P^{5+} , 硝酸性窒素は植物の生育に有効な肥料成分であり、アパタイトの溶解析出量は硝酸濃度と処理時間に依存することから、牛骨粉の混合量, 硝酸の濃度と処理時間の最適化を行った。

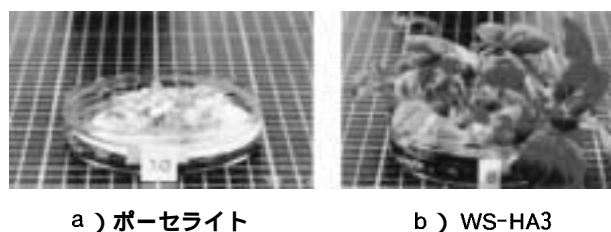


図10 各種資材を用いた小松菜の生育状況 (播種後2週間)

表4に WS-HA3 (牛骨粉20wt%混合組成) を $0.01 \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 硝酸へ1h浸漬した溶液のpHと播種後2週間の小松菜の生育状況を示す。各種植物には生育に適したpHが存在し、多くの植物が弱酸性領域pH5.5~6.5を好むため、硝酸濃度 $0.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ の時、WS-HA3の浸漬溶液はpH6となり小松菜の生育が良好になった。硝酸濃度 $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ の範囲では、浸漬溶液のpHは強酸性となり、小松菜の生育性が極端に低下した。これは、植物が根から養

分や水分を吸収する時、塩濃度が高い溶液では水分を吸収できなくなる現象（肥料やけ）に起因すると考えられる。

表4 小松菜の生育と硝酸濃度の関係

硝酸濃度 ×10 ³ /mol・cm ³	播種後2週間の 生育状況	pH
0.01	×	10
0.1	○	6
1.0	×	2
5.0	×	1

3.3.2 ポット栽培による小松菜とペチュニアの生育

WS-HA3（牛骨粉20wt%混合組成，0.1×10⁻³mol・cm⁻³硝酸1h処理）を培養土に10vol%混合し，小松菜を播種後4週間，ペチュニアを播種後6週間ポット栽培し，他社企業（M社製）の市販肥料とそれらの生育状況を比較した（図11と図12参照）。図11より，播種後4週間の小松菜では，植物体の乾燥重量はWS-HA3の方が培養土，ポーセライトより2～3倍大きく，市販肥料より多少大きな値になった。図12より，ペチュニアの花数は，培養土に比べてWS-HA3の方が播種後2週間から多くなる傾向を示した。

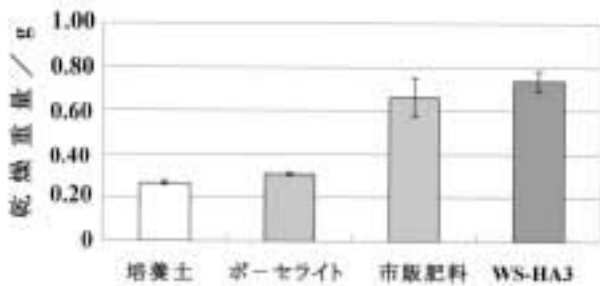


図11 各種資材を用いた小松菜の乾燥重量（播種後4週間）

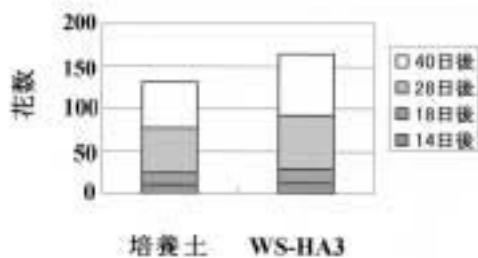


図12 各種資材を用いたペチュニアの花数

3.3.3 各種資材における肥料成分の溶出

WS-HA3（牛骨粉混合組成20%，0.1×10⁻³mol・cm⁻³硝酸1h処理）の小松菜やペチュニアの生育に及ぼす影響を調べるために，表5に各種資材が含有する肥料成分の溶出量を示す。WS-HA3は，ポーセライトと比較して，Ca²⁺，P⁵⁺，

Mg²⁺及びNO₃⁻が多く溶出されていることが分かる。Ca²⁺，P⁵⁺，Mg²⁺は市販肥料にも含まれる成分であり，小松菜の生育を促進させる重要因子である。また，WS-HA3はP⁵⁺を多く含有するにも拘わらず，その溶出量が非常に小さい値になった。これは，WS-HA3ではP⁵⁺の溶出速度が遅いため，P⁵⁺由来の肥料効果は長期間作用することを示唆している。したがって，WS-HA3の養分保持・溶出のメカニズムは，硝酸による焼成骨粉の溶解（アパタイトの溶解析出），鑄物廃砂の細孔内のイオン拡散，乾燥時の可溶性塩の析出，土壌水への溶出，植物体内への吸収の4過程に大別され，従来の市販資材と比較して，植物の生育に効果的に作用すると推察される³¹⁾。

表5 各種資材の肥料成分の化学分析値

	肥料成分の溶出量 / mg・kg ⁻¹				
	Ca ²⁺	P ⁵⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻
WS-HA3	1064	17	283	26	1867
ポーセライト	66	0	32	15	0
市販肥料 K社	14	2291	364	12231	0

3.4 肥料成分を混合した鑄物廃砂－アパタイト複合体（WS-HA-F）における植物の生育特性

3.4.1 ポット栽培による小松菜の生育

表2のWS-HA-F（WS-HA3+市販肥料）10vol%を土壌に混合し，各3ポットで小松菜を栽培し，その生育を評価した。図13と14にWS-HA3へ緩効性肥料と化成肥料を混合した場合の4週間栽培後の小松菜の生育状況を，図15に小松菜地上部の乾燥重量を，それぞれ示す。各3ポットの平均値を算出し，バー上のアルファベットは(ABC)(DEF)(GHI)(JKL)内で検定（Fisher's LSD）を行い，異なるアルファベットは5%で有意差があることを示す。

図13と14より，緩効性肥料の方が化成肥料より小松菜の生育は良好であり，図15より，配合資材としてBのWS-HA3 1kgにハイコントロール650-180日タイプを70g混合したWS-HA-Fが，小松菜乾燥重量は最大であることが分かった。

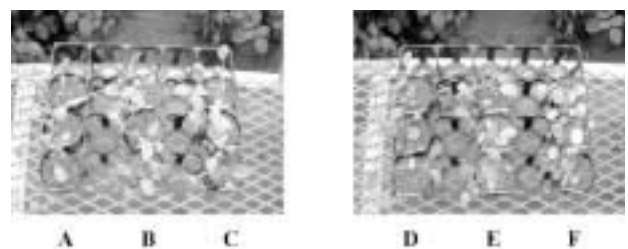


図13 WS-HA3+緩効性肥料を用いた4週間栽培後の小松菜の生育状況

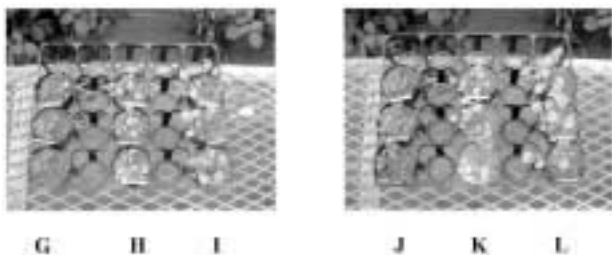


図14 WS-HA3+化成肥料を用いた4週間栽培後の小松菜の生育状況

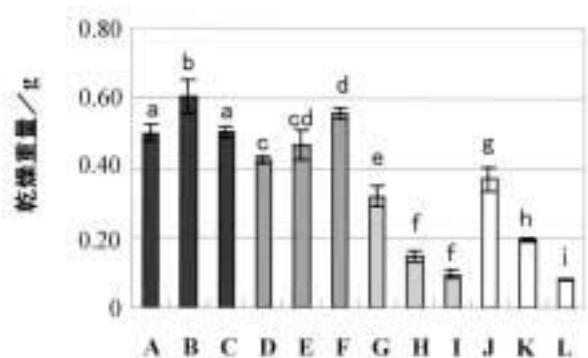


図15 4週間栽培後の小松菜地上部の乾燥重量

3.4.2 プランター植栽による花卉の生育

図16に各種資材10vol%を土壤に混合したプランターを用いた植栽試験で、3ヶ月間栽培後のミリオンベル,サルビア, サフィニアの生育状況を示す。ミリオンベルとサルビアの生育ではBの WS-HA3とCの WS-HA-F が他社の肥料より良好であり、特に、サルビアの乾燥重量はCの WS-HA-F が他社の肥料より顕著に大きな値になった。これは、サルビアが P^{5+} を多く必要とする植物であるため、牛骨粉の P^{5+} が窒素、 K^+ と共に効果的に吸収されたと考えられる。



図16 3ヶ月間栽培後のミリオンベル・サルビア・サフィニアの生育状況

P^{5+} は他成分に比べて土壤中での移動度が小さいため、 P^{5+} が土壤全体に分布することは困難であることが知られている。各種資材の肥料効果の緩効性を調べるために、これらの花卉を4ヶ月間栽培した後、パンジー、プリムラ及びアメ

リカンブルーを植え付け、各種資材を用いた長期的植栽試験を行った。図17に3ヶ月間栽培後のパンジー、プリムラ、アメリカンブルーの生育状況を示す。3種花卉の生育は、Cの WS-HA-F が他社肥料より良好であることが分かる。WS-HA-F は、多孔質セラミックスの土壤改良効果、アパタイトの溶解析出及びハイコントロールの窒素と K^+ の溶出により、 P^{5+} の施用量が少ない市販肥料と比較して、 P^{5+} が土壤へ比較的均一に分布し、植物根による P^{5+} の吸収を促進したと考えられる。

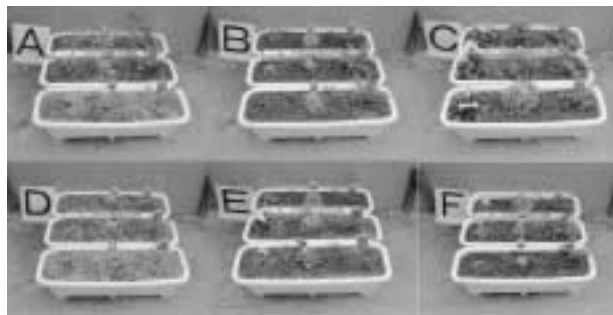


図17 3ヶ月間栽培後のパンジー・プリムラ・アメリカンブルーの生育状況

3.4.3 プランター植栽によるトマトの生育

各種資材10vol%を土壤に混合したプランターを用いたトマトの植栽試験を行い、4ヶ月栽培後のトマトの収穫数(果実数)、平均重量、腐敗数(異常果数)を図18に、トマトの糖度を図19に、それぞれ示す。図18より、トマトの平均重量(平均1果重)では、CはD、E1、Fとあまり変わらない

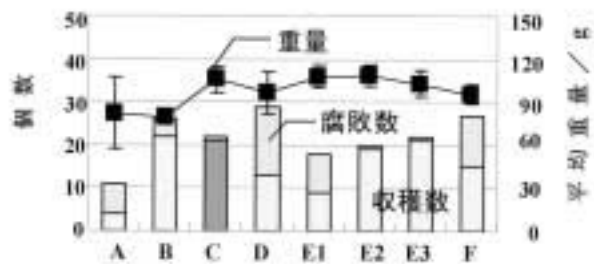


図18 4カ月間栽培後のトマトの生育

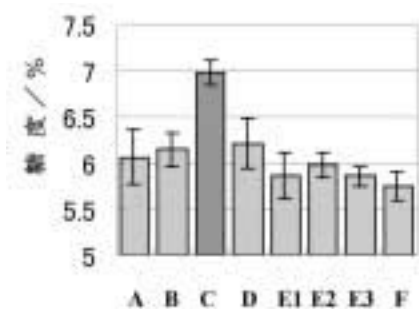


図19 4ヶ月栽培後の収穫されたトマトの糖度

のに対して、トマト収穫数ではCが最も多く、トマト腐敗数ではCが最も少ない値になった。図19より、トマトの糖度ではCがA, B, D, E1, E2, E3, Fより約1%高い値になった。牛骨粉のリン酸カルシウムや貝殻の炭酸カルシウムを果樹栽培に施すと、糖度が増加することから、WA-HA-Fの適用は果樹の糖度を増加させる作用があると推測される³¹⁾。

以上の結果から、WS-HA-Fの土壤改良効果は、多孔質セラミックスの通気性と透水性に起因するものであり、植物の根張りを強化し、根腐れを防止すると同時に、リン酸と Ca^{2+} を根から効果的に吸収し、窒素と K^+ を肥料速効成分として茎葉と根の伸長を促進すると推察される。また、WS-HA-Fの肥料効果は牛骨粉由来 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 P^{5+} 、硝酸由来窒素、市販緩効性肥料の窒素と K^+ に起因し、アパタイトと市販肥料との相乗効果が確認された。したがって、WS-HA-Fの各種植物の生育は他社の市販肥料と比較して著しい優位性がみられるため、養分保持に優れた植物生育の促進資材（花咲き小町）として、WS-HA-Fを大量に製造し、商品化（1kg袋詰め、4kg袋詰め）した（図20参照）。



図20 養分保持植物生育促進資材（商品名：花咲き小町）

今後、大量製造の花咲き小町は、土壤に適当量混合、被覆することにより、園芸・緑化用の土壤微生物活性化資材として、土壤改良・肥料効果を持つ養分保持微生物用資材及び住環境浄化材等への展開が期待される。

4.まとめ

湿式法により鋳物廃砂-アパタイト複合体を作製し、その土壤微生物の活性試験及び植物の生育試験を行った結果、下記のような結論が得られた。

1) 鋳物廃砂をアパタイトスラリーへ浸漬した複合体（WS-HA1）、鋳物廃砂と牛骨粉の造粒混合物にアパタイトを溶解析出させた複合体（WS-HA2）では、鋳物廃砂由

来の結晶性の良い SiO_2 相と牛骨由来の低結晶性HAp相が同定された。

- 2) 鋳物廃砂と牛骨粉を混合、転動造粒、乾燥、ロータリーキルン2段焼成、分級、硝酸処理、乾燥及び肥料成分を混合した複合体（WS-HA3、WS-HA-F）は、 SiO_2 相とHAp相を有し、粒子径1~4mm、細孔径10~50 μm 、気孔率40%の粒状多孔質セラミックスであった。
- 3) WS-HA-F複合体の土壤埋没試験では、複合体の顆粒径や細孔径の変化が認められなく、複合体の長期間にわたる土壤微生物用資材への有効性が確認された。
- 4) 各種資材のバラ根圏細菌の付着特性では、WS-HA3複合体の初期付着生菌数は約 $10^6 \text{cfu} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、ポーセライトや市販濾過材より100倍大きい値になった。
- 5) 各種資材の *Pseudomonas Putida* 菌の保持特性では、生菌数は、ポーセライトが42日後で急激に減少したのに対し、WS-HA3複合体では114日後でも約 $10^8 \text{cfu} \cdot \text{cm}^{-3}$ の一定値を示した。
- 6) 各種資材を培養土に10vol%混合したポット栽培試験では、播種後4週間の小松菜の乾燥重量は、WS-HA3が培養土単独やポーセライトより2~3倍大きく、播種後2週間のペチュニアの花数は、WS-HA3が培養土より多くなる傾向を示した。
- 7) 各種資材を培養土に10vol%混合したプランターを用いた花卉の植栽試験では、3ヶ月間栽培後のミリオンベル、サルビア、サフィニアの生育はWS-HA3とWS-HA-Fが良好であり、特に、サルビアの乾燥重量はWS-HA-Fが顕著に大きな値になった。
- 8) 各種資材を培養土に10vol%混合したプランター植栽の長期的試験では、3ヶ月間栽培後のパンジー、プリムラ、アメリカンブルーの生育はWS-HA-Fが最良であった。
- 9) 各種資材を培養土に10vol%混合したプランターを用いたトマトの植栽試験では、WS-HA-Fが4ヶ月間栽培後のトマトの収穫数は最大、腐敗数は最小、糖度は最高で約1%高い値になった。
- 10) WS-HA3複合体は、 Ca^{2+} 、 P^{5+} 、 Mg^{2+} 及び NO_3^- が溶出される土壤改良・肥料効果を有する養分保持植物栽培用微生物資材であること、市販緩効性肥料を7wt%を混合したWS-HA-F複合体は、各種植物の生育促進に優れた土壤微生物用資材であることが明らかになった。

引用文献

- 1) 門間英毅：触媒，27，pp237-243，(1985)
- 2) 金澤孝文・梅垣高士・門間英毅・山下仁大：石膏と石灰，No.210，pp261-273，(1987)
- 3) A. Tiselius・S. Hjerten・O. Levin: *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, pp132-155, (1956)
- 4) 太田一史・門間英毅・川崎力：無機マテリアル，6，

- pp224-230 ,(1999)
- 5) 小川哲朗・セラミックス：35 , pp40-42 ,(2000)
- 6) 奥山典生・小川哲朗・蛭原正臣：石膏と石灰 , 210 , pp323-331 ,(1987)
- 7) T. Kawasaki・K. Ikeda・S. Takahashi・Y. Kuboki: *Eur. J. Biochem.*, 155, pp249-257, (1986)
- 8) T. Kawasaki・W. Kobayashi・K. Ikeda・S. Takahashi・H. Monma: *Eur. J. Biochem.*, 157, pp291-295, (1986)
- 9) S. Tsuru・N. Shinomia・Y. Katsura・Y. Uwabe・M. Noritake・M. Rokutanda: *Bio-Medical Materials and Engineering*, 1, pp1-5, (1991)
- 10) T. Kandori・S. Sawai・Y. Yamamoto・H. Saito・T. Ishikawa: *Colloids and Surfaces*, 68, pp283-289, (1992)
- 11) 嶋林三郎：石膏と石灰 , 243 , pp33-41 ,(1993)
- 12) T. Kawasaki・M. Niikura・Y. Kobayashi: *J. Chromatogr.*, 515, pp91-123, (1990)
- 13) 川崎力 , Phosphorus Letter, No. 29, pp9-10, (1997)
- 14) F. Honda・H. Honda・M. Koishi・T. Matsuno: *J. Chromatogr. A*, 813, pp21-33, (1998)
- 15) 赤澤敏之・長野伸泰・勝世敬一：北海道立工業試験場報告 , No.290 , pp19-26 ,(1991)
- 16) 赤澤敏之・長野伸泰・勝世敬一：北海道立工業試験場報告 , No.291 , pp21-28 ,(1992)
- 17) 赤澤敏之・長野伸泰・勝世敬一：北海道立工業試験場報告 , No.292 , pp33-39 ,(1993)
- 18) 安江任・遠山岳史・荒井康夫：無機マテリアル , 3 , pp475-484 ,(1996)
- 19) 赤澤敏之・内田典昭・勝世敬一・富永一哉・浅野行蔵・吉川修司：平成 5 年度道立相互共同研究報告書 , pp1-24 ,(1994)
- 20) 赤澤敏之・内田典昭・勝世敬一：北海道立工業試験場報告：No.293 , pp25-31 ,(1994)
- 21) 赤澤敏之・内田典昭・勝世敬一・富永一哉・浅野行蔵・吉川修司：平成 6 年度道立相互共同研究報告書 , pp1-20 ,(1995)
- 22) 赤澤敏之・内田典昭・勝世敬一：北海道立工業試験場報告 , No.294 , pp25-31 ,(1995)
- 23) 赤澤敏之・内田典昭・勝世敬一・富永一哉・浅野行蔵・吉川修司：平成 7 年度道立相互共同研究報告書 , pp1-20 ,(1996)
- 24) T. Akazawa・K. Kodaira, M. Kobayashi, *Phosphorus Lett.*, No. 25, pp3-8, (1996)
- 25) T. Akazawa・M. Kobayashi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104, pp284-290, (1996)
- 26) 赤澤敏之・蓑島裕典・内山智幸・松嶋景一郎・野村隆文・吉田憲司・勝世敬一・小林正義：北海道立工業試験場報告 , No.297 , pp9-19 ,(1998)
- 27) T. Akazawa・M. Kobayashi・K. Kodaira: *Bulletin Chem. Soc. Japan*, 70, pp2323-2329, (1997)
- 28) T. Akazawa・M. Kobayashi・T. Kanno・K. Kodaira: *J. Mate. Sci.*, 33, pp1927-1931, (1998)
- 29) M. Yoshida・T. Akazawa・M. Kobayashi・H. Sugimura・T. Kanno・J. Horiuchi: *Phosphorus Res. Bulletin*, 10, pp359-363, (1999)
- 30) T. Akazawa・M. Kobayashi・M. Yoshida・K. Matsushima・H. Minoshima・H. Sugimura・T. Kanno・J. Horiuchi: *J. Chromatogr. A*, 862, pp217-220, (1999)
- 31) 赤澤敏之・野村隆文・吉田憲司・稲野浩行・皿井博美・吉見仁志・服部敏裕：平成13年度民間共同研究報告書 , pp1-24 ,(2002)