

# 水の自然浄化における含鉄粘土鉱物の役割とその応用

## 花崗岩の風化した山砂を用いる家庭廃水の浄化

馬 場 明

### はじめに

一般家庭や工場などから、いったん流出した富栄養の汚水を浄化する技術は、物理的、化学的、生物学的に、あるいはこれらを組み合わせて高度化され、大規模な下水処理場において集約的に利用されている、しかしながら、下水道の未完成な市街地とその周辺には汚水の流れと停滞が各所に見られ、降雨時には集中的に流下して、湖などの汚濁を加速している<sup>1, 2)</sup>

工場での廃水処理については装置や機械の導入がなされているけれども、各家庭では高度の機械を備えても保守が困難であり、また設置の場所をもたない家庭も多い。家庭廃水より発生する硫化水素の悪臭になやまされながら、どうにもならないとあきらめている家庭も数多く、家の前を流れる黒い水の中に魚が死んでいるような悪環境さえ散見する。

著者はこのような家庭廃水による汚染の著しいところに、火崗岩の風化生成物で、珪砂に少量の粘土と酸化鉄をまじえた、いわゆる、マサ砂を撒布して、悪臭を消去するとともに、ヘドロを解消して生活環境を改善することができた。

その原理は一種の土壌浄化法であるが、自然に存在する含鉄粘土鉱物の水浄化作用についての実験例を見ないので、マサ砂の凝集沈殿剤としての作用、可溶反応性リンとの反応によるリンの不溶化と水中生物繁殖との関係などについて実験して、マサ砂が汚水の浄化に役立つことを確認するとともに、その他、二、三の知見を得た。

ちなみに、堀<sup>3)</sup>は琵琶湖におけるリンの化学的動態と関連して、1973年6月と7月の大雨により、大量の栄養塩類が琵琶湖に流入した際、同時に流入した粘土鉱物によってリン酸イオンは不溶化され、そのために、その年の停滞期末期まで貧栄養の状態が続いたと報告した。またDItri<sup>4)</sup>はリンを化学的に沈殿させ、堆積物中に埋めることを湖水浄化の一方法としてあげている。

著者はさらに、琵琶湖周辺の自然の一部を巨視的に観察し、過去の琵琶湖水を貧栄養状態に保った原因にはいろいろあるが、琵琶湖をとりまく山地の母岩の風化物は、生物による浄化作用と協調して重要な役割を果たしたと考えるに至った。そして、現在ならびに将来の琵琶湖の富栄養状態を改善することへの応用について提案した。

ただし、ここでは紙数の関係から実験の詳細ならびに考察を省いた。

## I 実験

### (1) マサ砂の性質と分析

マサ砂は滋賀県南部の陶土を産する信楽山地に分散分布し、花崗岩が風化後、細砂となって堆積したもので鉄を含むために褐色を示す。含まれる鉄の一部は長石の粒子内に“カプセル”化されているので、単純な鉄粉とちがって反応の持続性をもつ。

次に、滋賀農試、小林正幸氏のもとで得られたマサ砂の化学分析の結果をmg/kg単位で示すと次のようである。さらに、東レテクノK. K. の分析によって得られた水銀含量をも記す。

Cd : 0.22, Cu : 4.2, Zn : 76, Mn : 508, Fe : 34000, Hg : < 0.01

### (2) マサ砂の脱臭作用

下水より発生する腐卵様の悪臭の主成分は硫化水素である。マサ砂に含まれる酸化鉄は硫化水素と反応して水に不溶の硫化鉄を生じ、実際に、マサ砂を汚れた下水中に撒布すると、瞬時に悪臭が消える。この反応によってできた硫化鉄は、流路内において酸素を多く含む雨水に接触したり、激しく攪はんして空気中の酸素に触れさせると一部が加水分解して硫化水素を遊離するが、流路内で静かに沈殿しているときには、この反応はほとんどおこらなかった。

下水路にマサ砂を撒布して常時悪臭を防ぐためには、図1に示すようにし、マサ砂の色がほとんど消失したとき、この上に再び撒布する必要がある、この期間は、気温、水の汚染度と流量、日照量などによって異なるが、大体、2ないし3週間であった。

図1 側溝へのマサ砂の撒布状況



このように流路内にマサ砂を撒布し続けると、下層に黒色の硫化鉄が濃厚に堆積するので、これを取りあげるときには濃厚な石灰乳液を、流路内で、黒色がほとんど消えるまで加えることが望ましい。このとき、硫化鉄は、水に不溶、無臭、無害の硫酸カルシウムにかわり、鉄を遊離する。

### (3) マサ砂の凝集沈殿剤としての作用

黒い汚水の下にたまる、僅かに粘性をもったヘドロを上水とともに容器にとり、攪はんしながらマサ砂を加え、10分間放置して沈殿が生じないときには、マサ砂を追加して攪はんすると、ヘドロが凝集沈降して、微黄色、半透明の上澄液ができる。

淡い黒色の汚水に対して同様に処理すると、マサ砂を加えると同時に黒色がきえる。これはマサ砂の酸化作用によると考えられる。

さらに、1個のリングを磨砕したものに1個の全卵液と少量の水田土壌と水を混合して醗酵の後、腐敗が始まる頃まで放置した「人工ヘドロ」にマサ砂を加えたときにも凝集沈殿をおこした。

なお、マサ砂は水中の、運動性をもたないプランクトンと共沈する。

### (4) マサ砂を汚水に加えることによる魚の延命効果

琵琶湖岸で釣りあげたヤリタナゴ5尾を、黒色のヘドロ水1ℓにマサ砂を加えて黒い水色を消してから水道水1ℓを加えたところに放ち、空気を吹きこむことなく、横転して泳ぐようになった魚の数を経時的に記録した。対照ではマサ砂を加えず、同様に処理した。このときの水温25℃であった。結果を図2に示す、マサ砂を加えた方で魚の活力が長く保

たれたのは魚に有毒で、水を還元状態にする硫化水素が消去されたためであると考えられる。

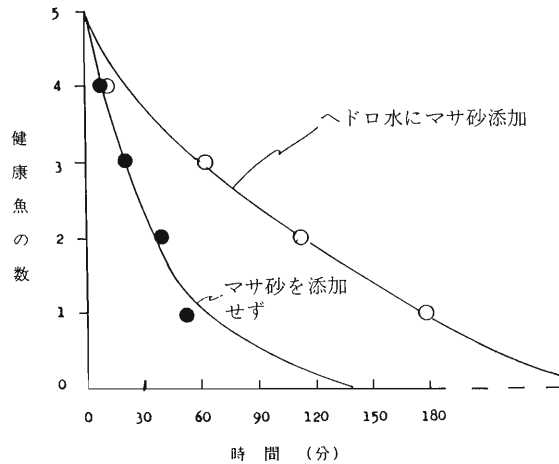


図2 汚水へのマサ砂添加によるヤリタナゴの延命効果

(5) 家庭廃水流出直後の流路へのマサ砂撒布

草津市内を流れる伯母川支流の集水域であるH地区とS地区ならびに別の水系に属するD地区の3点で試験したがその要点は次のようである。

1) 下水道が設置されていないとともに、一部の家庭に設けられた浄化槽も有効に働いていない。

2) U字形のコンクリート側溝を深夜のほかは、終日家庭廃水が流れ、各戸の門前から腐敗が始まって悪臭を放ち、これら汚水の集まる地点では食事のとき窓を閉め、2階まで臭気がただよった。ただし、D地区の溝にはコンクリート底がない。

3) H地区では、以前、毎月1回の掃除日には側溝に水道水をいっせいに流し、ヘドロを含む黒い汚水をデッキブラシで下流に押し流していた為に、これの集まる小川には深さ20~30cmの濃厚なヘドロが溜り、年1回、バケツリレーで運び出していたが、1か月後にはもとの状態にもどった。その後、この小川の西岸に宅地が造成されて、高さ1.5m余の直立したコンクリート壁が造られ、東岸にあった同様の壁にはさまれた幅1.5mの小川は半トンネル状となり、無風の日にヘドロのバケツリレーでもすれば、硫化水素中毒をおこしかねない状況にあった(図3A)。

4) このような悪臭とヘドロを解消するためにH地区では側溝の全部に図1に示したようにマサ砂を撒布した。これによって撒布地点の悪臭が消えるのはもちろん、ヘドロの凝集がおこってその容積が減少して大部分が砂に混合され、その上を流れる水はきわだって澄んだ。ただし、凝集したヘドロの塊の一部が水とともに流下するのが認められた。なお、マサ砂の浄化作用は2ないし3週間持続した。



図3A 小川の改善前



図3B 小川の改善後

そこで従来の掃除法を改めて、側溝にマサ砂をまくだけで、水道水を大量に流さない方法にきりかえた。この目的は下流の小川のみならず、琵琶湖への汚染物質の流下を減少することにあるのは言うまでもなく、側溝を一次浄化槽としたわけである。下流にたまる汚染の甚だしい砂は上記のように取り上げて空地に捨てた。この砂は乾くと酸化されて、もとの色にもどり、不潔感は全くなくなるが下水への再利用はしない。

上記H地区の、幅1.5、長さ40mの小川には年1回1tのマサ砂を撒布した（毎月に分けて撒布した方がよいが労力の都合でできなかった）。

このようなマサ砂の撒布によって上記小川にはタニシがあらわれ、増水時にはナマズやフナが泳ぐようになり、セリ的一种と思われる植物も繁るようになった。マサ砂撒布の数時間後の側溝にドジョウが現れて驚かされた。マサ砂処理によるこの小川の改善状況を図3Bに示す。

上記に用いたマサ砂の量は、年間、1人当たり50kgであった。

家庭排水路にマサ砂を撒布して流水が澄む原因は、家庭より排出される天然有機高分子を凝集沈殿せしめるとともに、洗濯排水ならびに空中よりの繊維屑などがマサ砂表面に付着してその流下量を減少することにある。著者が流路の一部に設けたしがらみには、マサ砂撒布以前には繊維屑が多量にからんで掃除に困ったが、撒布を水路全体に実施後はそ

の量が著しく減少した。

さらに汚濁物質とマサ砂が混合されるために、干天時に流路に蓄積された汚物が降雨のとき急に流下して下流、ひいては湖の汚染度を急激に上昇せしめるのをあるていど防止できた。

## (6) バッチ法によるマサ砂の水浄化作用試験

### 1) 方法

容量23ℓの金魚水槽6個を高さ50cmの木製台の上に水平になるよう設置し、この上に角材を列べ、波形の合成樹脂製の屋根板をかけて雨水を防ぎ、夏期にはよしずで覆って遮光し、水温が著しく上昇するのを避けた。また通風を良くするために水槽の間隔を25cmとった。水槽内にはステンレス製の物差しを立てて、水量の調整、特に蒸発減量の補正に用いた。

岡田ら<sup>5)</sup>の人工下水は最初100倍濃厚液を調製し、この150mlを5つの水槽に入れてから、精製水を加えてそれぞれ15ℓとした。用いた試薬はミクニ化学製のペプトン以外はすべて半井製のものを用いた。ただし、原報に用いた肉エキスは省略した。

それぞれの水槽についての処理法を次に示す。

A：人工下水のみ15ℓ

B：人工下水に1.2kgのマサ砂添加。図4参照

C：Bに同じ、ただし、空気吹込み

D：人工下水に0.3kgのマサ砂添加、その後マサ砂を2回追加。図4参照

E：Dに同じ、ただし、途中で底質もろとも攪はん、空気吹込み。図5参照

F：精製水15ℓにマサ砂1.2kg添加

上記最初の処理の翌日に各水槽のリンの濃度を測定したが、このときのAの濃度を初濃度としてB～Eに適用した。可溶性総リンの測定は東レテクノ株式会社にいらし、JIS k0101の公的規格によっておこなわれた。

実験開始5日後に、矢橋人工島対岸で採取した湖水1mlずつをすべての水槽内に接種し、10日後にはCaの終濃度3mg/ℓとなるようにCaCl<sub>2</sub>液を添加した。

### 2) 結果と考察

結果は図4と図5に示すごとくであって、マサ砂を人工下水に加えることによって水中の可溶反応性リンの濃度が低下することと、マサ砂から溶出するリン量が僅少であることが確かめられた。なお、反応開始3日後のマサ砂1kgに結合したリン量を計算したところ、BとCでは22mg、Dでは25mg、Eでは35mgであった。それ以後は生物へのとりこみ量があ

るのでここでは計算できない。

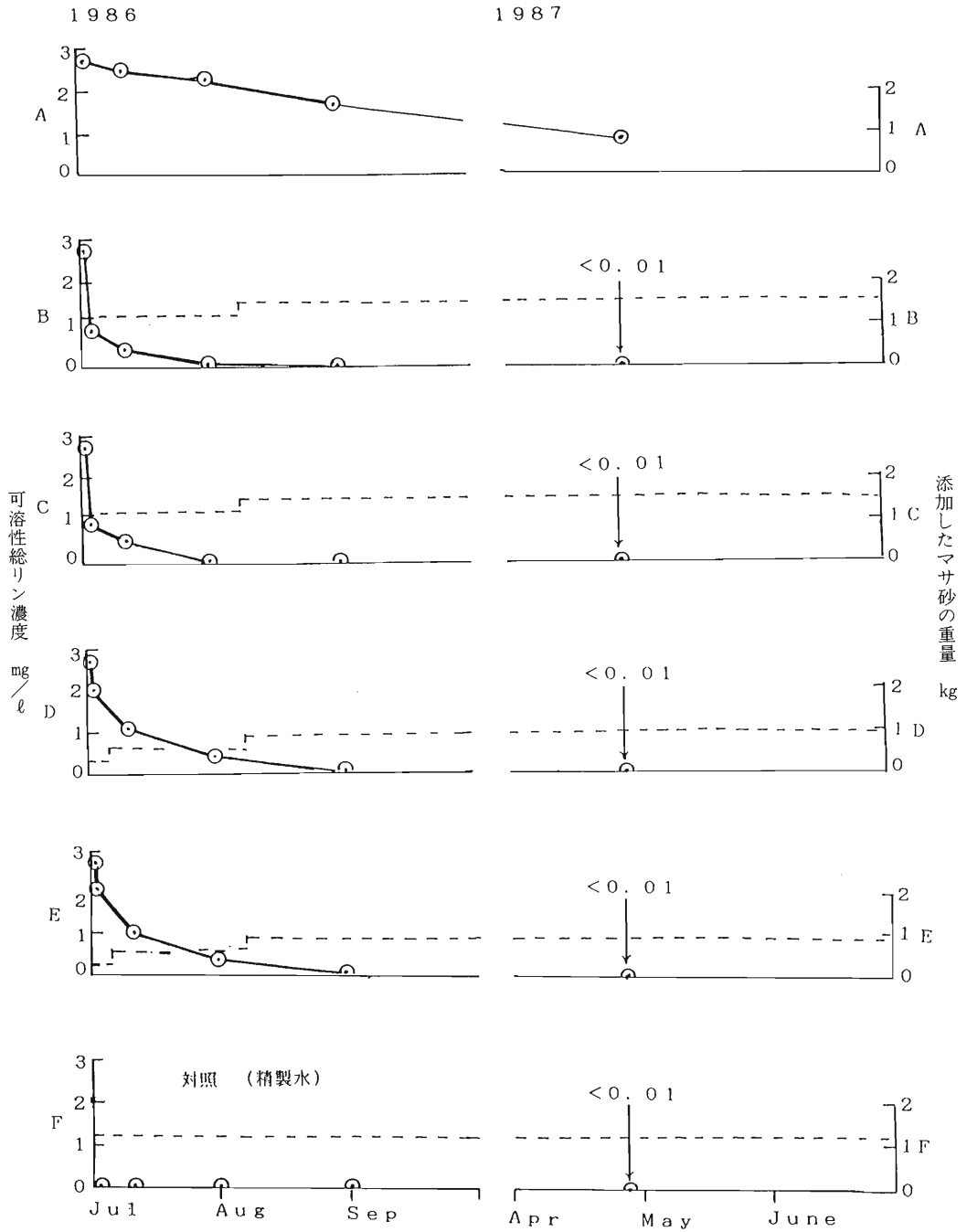


図4 人工下水15ℓへのマサ砂の添加量ならびに生物の繁殖による可溶性総リン濃度の減少  
 ○—○：可溶性総リン濃度， ---：マサ砂量

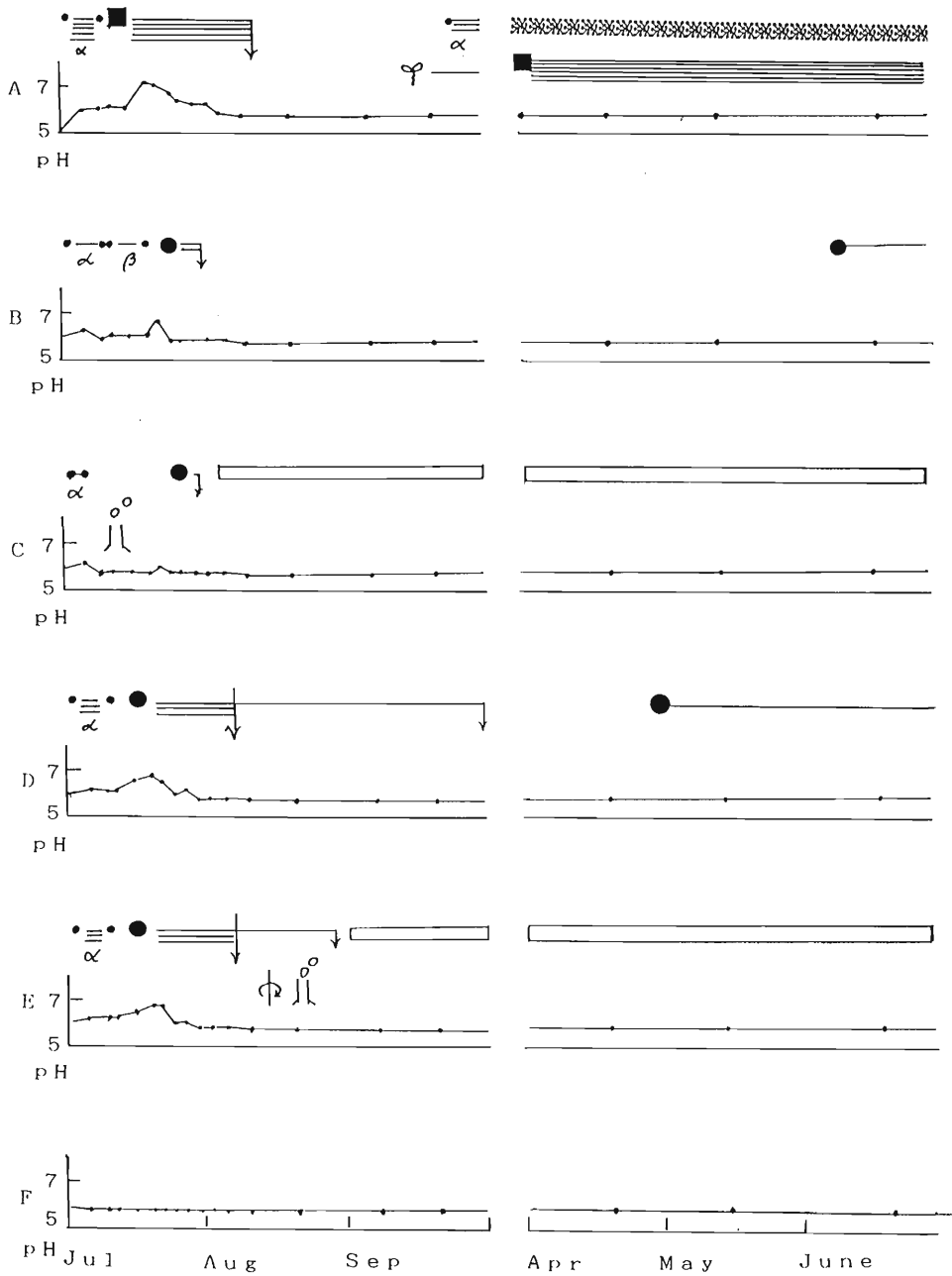


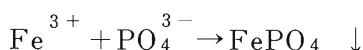
図5 水槽内の生物繁殖、pH、透明度の経時的变化

●—● : 細菌, ●—● : 鉄キレート細菌, ■— : 主として *Scenedesmus acuminatus*  
 , ●— : 主として *Chlamydomonas* sp. , ♪ : 浮草, ●—● : pH,  
 〰 : 空気吹込, ↓ : 沈殿, —↓ : 粘土鉱物による沈殿, ϕ : 底質攪はん,  
 □ : 水無色透明, 〰〰〰〰 : アオコ.



(7) 水酸化第二鉄を用いての鉄とリンの結合量についての実験

鉄とリンの反応が



のごとく理想的に進むならばFe/Pのモル比が1となる。水道機工株式会社のカatalogによると、同社の触媒ろ過法による脱リン装置では、硫酸第一鉄を用いてFe/Pモル比を2程度にして、浄化水のリン濃度を0.5mg/l以下にしている。

一方、生体中に存在する鉄貯蔵蛋白質は、蛋白質の殻が鉄のミセルよりなる心部をとり囲み、この鉄の核にはリンが結合状態で含まれている。この場合Fe/Pモル比は9とされている。<sup>6)</sup> すなわち、1gの鉄に対して60mgのリンが結合していることになる。

さて、上記(6)の実験では、マサ砂1kg当たり平均26mgのリンが初期反応において不溶化されたが、マサ砂に含まれる鉄1g当たりに換算すると0.76mgとなり、上記の値に比べて著しく小さいことがわかるとともに、リンの結合量を増大せしめ得る可能性が残ると考えられた。

そこで水酸化第二鉄、approx. FeO(OH)を用いて次の実験を行った。なお、念のためにカオリンのリン結合能の有無についてもしらべた。まず、その方法を示すと

A：リン酸二水素カリウムの1モル溶液150mlを容器にとり、精製水を加えて1lとする。

B：カオリン5gに上記Aと同様の液を加える。

C：10gの水酸化第二鉄に精製水を加えて1lとなし、この懸濁液100mlをとってこれに上記Aと同じリン酸液150mlを加え、精製水を加えて1lとする。

D：精製水900mlに水酸化第二鉄10gを加え、さらに1gのヒドロサルファイトナトリウムを加えて攪はん後、精製水を加えて1lとしてから密栓、一夜放置して鉄を還元、この液100mlに上記と同じリン酸液150mlを加え、さらに精製水を加えて1lとしてから、開放状態で5日間空気酸化をおこなう。

E：Dと同様に鉄を還元後、7日間開放状態にして鉄を再酸化した懸濁液100mlをとり、これに上記と同じリン酸液150mlを加えて1lとしてから開放状態で5日間放置。

なお、pHは5~5.5であって各区の間に大きな差を認めなかった。

上記の上澄液について測定したリン濃度と、鉄1gに結合したリン量を表1に示す。

すなわち、水酸化第二鉄そのままの場合のリン結合量が、マサ砂に含まれる鉄の約二倍に相当するのに対して、還元状態とした鉄にリンを加えてから酸化した場合には、マサ砂

のときの約10倍量のリンと結合した。

表1 鉄の状態とリン結合量

区分	可溶総リン濃度 mg/ℓ	鉄に対するリン結合量 mg/g
A	5.8	—
B	5.6	—
C	4.9	1.43
D	0.97	7.66
E	4.20	2.54

室温、日光照射

(8) 底泥からのリン溶出に対するマサ砂のマスク効果

著者は上記の汚染水路浄化の際、深さ30～50cmのヘドロの中へ、バケツに一杯量のマサ砂を集中的に投入、埋没し、半年後にその部分を攪はんしたところ、黒色のヘドロの中から黄色のマサ砂が現れ、ヘドロから硫化水素を発生しその上を常時汚水が流れているにもかかわらず、マサ砂の大部分が変化していないことが観察された。この現象から、マサ砂団塊のヘドロに接する部分で硫化水素が鉄と反応して内部への侵入を防いだものと推察された。

そこで、ヘドロの上面をマサ砂で被覆するとき、底泥からの汚染物質の拡散量を減少し得るかどうかを知るために次の実験を行った。

主として家庭廃水によってできた、黒色の、硫化水素臭を発するヘドロをバケツにとり、上液とともに攪はんしてできるだけ均質化してから1ℓのビーカーにはぼ一定量を取り、一夜放置してから上液を捨て、各ビーカー内のヘドロを300gに調節した。

次に予め秤量したマサ砂その他のそれぞれを精製水に懸濁して静かにヘドロ上に注加してから精製水を加えて全容を1ℓとした。実験の諸条件を図6の下欄に示す。

結果は図6の如くで、マサ砂が、ヘドロに含まれるリンの水中への拡散を防ぐことがわかった。この効果をマスク効果と呼ぶこととする。

水酸化第二鉄はヘドロに還元されて溶け、ヘドロの部分的な露出をおこしたので、その効果がマサ砂より劣った。なお、カオリンを用いた上液のリン濃度が異常に高い原因については不明である。

## II 粘土鉱物による琵琶湖水の自然浄化についての巨視的観察と推論

紙数の関係で観察結果を詳細に記し得ないが要約すると次のようである。

古琵琶湖が発生して以来今日に至るまで、集水域から流入する土砂は、上記のような水浄化の役割のほか(1)生物遺体を埋没して水系から隔離すると共に(2)湖岸に砂浜を形成して水の浄化に役立った。また(3)土砂中の鉄が還元溶脱されて下方に移動し、酸化層に遭遇したとき強固な酸化鉄盤を形成して良質の地下水の保持に役立ちつつあること(4)集水域の都市化と山地よりの粘土鉱物の流出量の減少により、水の自然浄化作用の減衰がおこりつつあることが観察あるいは推察された。

上記の如く、古代より琵琶湖の水質ならびに貯水量にかかわってきた粘土鉱物を含む土砂が、年平均としてどのくらい琵琶湖に流入したかを知り、現在の流入量と比較し得るならば、琵琶湖水の汚染と関係しての、一つのパラメーターを得ることになる。

琵琶湖での底質の堆積速度は、滋賀県立衛生環境センター発行の「琵琶湖の水利、水質」によると約1mm/年(0.8mm/1,430±95年)とされ、また、北湖南部での過去20年間の平均堆積速度は1.2~1.6mm/年であり、北湖底の過去50万年間の堆積速度が0.5mm/年であることが吉良<sup>7)</sup>によって紹介されている。

いま、最初に記した値を用いて計算を試みると、琵琶湖の水位1mmを減少させる水量は、滋賀県発行の「琵琶湖総合開発」によると70万tであることから、1年間に1mmの厚さに堆積する土砂の重量は、その比重を2(地殻の比重は2.7)とすると約140万tとなる。

さて、上記実験の結果、1kgのマサ砂が平均26mgのリンを初期反応において不溶化したことから、140万tのマサ砂が不溶化し得るリン量は36tとなる。

本実験に用いたマサ砂の鉄含量は3.4%であった。一方、琵琶湖に流入した土砂の平均鉄含量は不明であるが、地殻の平均鉄含量が4.7%とされているので、上記の計算に著しい誤りはないと考える。

なお、上記の実験結果は、水酸化鉄を還元してから、無機リン酸塩の共存下に自然酸化させると、水酸化鉄そのままの状態に比べて約5倍量のリンを不溶化し得ることを示した。この結果より、上記140万tの土砂は180tのリンを不溶化し得る可能性をもつと推測される。

なお、琵琶湖底は現在なお、年間平均1mmくらい沈下しているので上記程度の土砂流入があっても貯水量を減少させることがないのは天与の幸である。

### III 要約

以上の実験と観察によって次のことが確認または推察された。

- (1) マサ砂は極めて貧栄養の含鉄粘土鉱物である。
- (2) マサ砂は腐敗途中の有機高分子を含むヘドロを凝集沈殿せしめ、水中に生育する光合成藻類に付着して共沈せしめる。ただし、運動性をもつものには効果がない。
- (3) マサ砂に含まれる鉄は硫化水素と反応して硫化鉄を生ずるので、下水の脱臭に用いて有効であり、その効果は数週間持続される。
- (4) マサ砂を家庭排水口近くに撒布することによって廃水に含まれる高分子の汚染物質の流量を減少させることができる。そして、砂と共に有効に水系外に除去することができる。
- (5) マサ砂に含まれる酸化鉄は可溶反応性のリンと反応して不溶化させる。なお、酸化鉄を一旦還元してリンの共存下に再酸化するとき、より多くのリンと結合させることができる。
- (6) 人工下水を満たした水槽内にマサ砂を添加した実験では、マサ砂の量に応じ可溶性のリン量が減少し、光合成藻類の発生量も抑制された。この実験において、空気を吹込むと水中の鉄が酸化されて赤褐色になるとともに、光合成藻類の発生量も減少することが明確に観察された。また、攪はんによって水中に懸濁する粘土粒子や酸化鉄の沈殿の会合が促進され、水の透明度が著しく改善されることが認められた。
- (7) 沈殿したヘドロをマサ砂で被覆するとヘドロからのリンその他の汚染物質の水中への拡散を有効に抑制することができる。この作用は、マサ砂中の粘土と鉄の共同作用によると考えられる。著者はこれをマスク効果と呼ぶこととする。
- (8) 上記の巨視的観察の結果、最近まで琵琶湖水が貧栄養状態に保たれると共に水量が維持された原因は、生物作用による浄化と森林の被覆による土砂流出量の調節、琵琶湖底の沈下にあると考えられていたが、これらに加えて山地よりの、含鉄粘土鉱物を含む土砂の流出が汚染源物質を湖底ならびに集水域に埋没して水系から永久に隔離した役割を評価しなければならないことを知った。

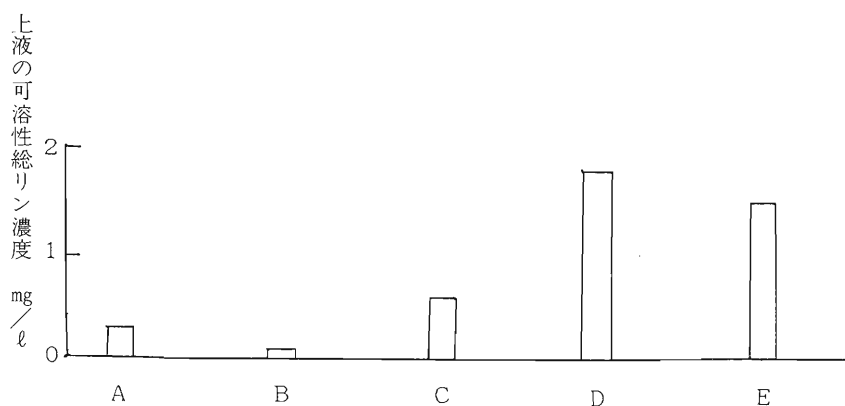


図6 ヘドロよりのリンの拡散に対するマサ砂のマスク効果

	A	B	C	D	E
ヘドロ	300 g	300 g	300 g	300 g	300 g
マサ砂	100 g	200 g	—	—	—
水酸化鉄	—	—	7 g	—	—
カオリン	—	—	—	50 g	—
pH	6.0	6.0	6.0	5.8	6.2

12～30度Cの温室に9日間放置後、上液についてリン定量

#### IV 結論

以上の実験結果と観察から、マサ砂あるいはこれに類する含鉄粘土鉱物を現在の琵琶湖水系特に有機汚染の甚しい家庭廃水路などに人工的制御のもとに補給し、一方、渚の砂浜化への改善、拡大と湖岸の汚染水域への空気吹込によって、地域の住環境を改善し得るとともに琵琶湖水の浄化が比較的簡易かつ着実に実現し得ることを確信して、この方法を提案する。

ただし、公共下水道に代替し得るものではなくて、その機能を補うものである。そしてもし、下水道完備後に実施するならば、往昔の貧栄養の琵琶湖水の再現にも近づき得ること、その反対に、琵琶湖水が極度の過栄養状態に追込まれたときにも、一つの対処法となり得ることを付記する。

## 謝 辞

本研究を進めるに当たり、御鞭撻を賜った滋賀県立琵琶湖研究所長吉良竜天博士、マサ砂分析の労をとられた滋賀県立農業試験場専門員 小林正幸氏、いろいろな御支援をいただいた草津市役所の各位、水路での実験に協力された東草津町内会の皆様、リンの分析を依頼して御協力をいただいた東レテクノ株式会社の後藤実氏に、厚く御礼申し上げる。

本実験の遂行に当たってTaKaRaハーモニストファンドより助成金を戴いた。ここに深謝する。

## 文 献

- (1) 盛岡 通：'84世界湖沼環境会議、19、(1984) 大津
- (2) 北沢 倫世、国松 孝男：滋賀県立短期大学環境科学研究所 第6回研究発表会講演要旨集、14、(1985)
- (3) 堀 太郎、'84、世界湖沼環境会議、14、(1984) 大津
- (4) F.M. デイトリ：'84世界湖沼環境会議、18、(1984) 大津
- (5) 岡田 光正、須藤 隆一、江島 玄泰、稲森 悠平：用水と廃水、26、595 (1984)
- (6) R. R. Crichton：Structure and bonding, 17, 79 (1973) Springer-Ferlag, New York
- (7) 吉良竜夫：門司正三、高井康雄編 陸水と人間活動、278 (1985) 東京大学出版会