

土壌による二酸化炭素の固定と浄化の可能性

縄谷奈緒子*・田崎和江*

Naoko NAWATANI* and Kazue TAZAKI* : The possibility of clarification and fixation of carbon dioxide using soils

ABSTRACT : The possibility of clarification and fixation of carbon dioxide associated with internal alteration of soils were studied. Ten kinds of materials of soil and mineral were used in this experiment. Materials were set up in a bag with carbon dioxide from dry ice, and then closed it for 1, 3, and 5 days. The quantitative carbon contents in the materials were analyzed by NCS elemental analyzer, before and after the experiments.

The result shows that the leaf mold and slaked lime were fitted for the fixation of carbon dioxide 9.1 wt%, and 8.7 wt%, respectively. The fixation of carbon dioxide did not depend on the water content, pH, and grain size of these materials.

FT-IR analysis indicated that the chemical bonds have changed after treatments. In the case of slaked lime, transmittance of OH group decrease after calcite formation [$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$]. In the case of leaf mold, carbon would combine with sulfur or methyl group, and that methyl group would also combine with phosphorus.

Key words : Carbon dioxide, Clarification, Fixation, Soils.

はじめに

近年、大気中の二酸化炭素濃度は増加の一途をたどっており、西暦2050年にはその濃度は500 ppm に届くと予測されている(西村ほか 1994)。ハワイのマウナロアで行われてきた測定で、大気中の二酸化炭素濃度は1958年の315ppm から現在355ppm に増加していることが明らかになった(Keeling 1993)。またそれ以前の二酸化炭素濃度については、南極の氷河に閉じ込められている空気の分析から明らかにされており、西暦1800年頃にはその濃度は280ppm であったと見積もられている(Neftel *et al.* 1985)。

1800年以来現在に至る大気中の二酸化炭素濃度の増加は産業革命以降の人間活動が原因であり、直接には石炭・石油・天然ガスなどの化石燃料の燃焼がかなりの部分を負っている(西村・川端ほか 1994)。また、森林伐採や山火事などによるシベリアタイガの破壊も、大気中の二酸化炭素濃度を増加させる要因の一つである(福田・高橋 1999)。

この二酸化炭素濃度の上昇傾向を緩和させるために、我々は大気中への二酸化炭素排出量削減に加えて、新たな二酸化炭素のリザーバーを必要としている。また、大気中に放出される二酸化炭素の量が膨大であることを考えると、自然界の二酸化炭素固定化メカニズムに着目して

* 〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学理学部地球学教室 Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

無理のない固定技術を構成することは必然的であり、自然環境を保護すると同時に、生物の活動を促進することによってエネルギーや資源を浪費せずに二酸化炭素を固定することが望ましい（野崎 1999）。

現在、汚染大気の浄化システムとして、土壌を用いたものが実用化されている（金子・石川 1997）。これは主にトンネルや地下駐車場において、自動車の排気ガス中に含まれる大気汚染物質を除去することを目的としている。地下駐車場においてその効果はNO, NO₂, SO₂, COのいずれについても9割以上という高い除去率を示しているが、二酸化炭素についての報告はない（金子・石川 1997）。しかしながら種々の土壌を用いた浄化システムを温室効果ガスである二酸化炭素に応用できる可能性も十分にあると考え、その固定能力の有無および土壌内部の変化を調べることを目的とし、実験を行った。

試料説明

本実験には、土壌や鉱物の10種類の試料を用い、いずれも室内乾燥させた状態で実験を行った。また、試料の比表面積による実験結果の違いが予測されるため、粗粒なものや団粒構造を持つものについては乳鉢ですりつぶして粉末にしたものも加え、計17種で実験を行った。

<地元で採取できるもの>

- ・大桑層の土壌（金沢市周辺に一般に認められる砂岩層）
- ・安山岩の風化土壌（金沢市内にある戸室火山起源のもの）
- ・海の砂（石川県内灘海岸より採取）

<園芸用として市販されているもの>

- ・腐葉土（黒色で葉や枝の形が残っており、全体に湿っている）
- ・ピートモス（主に寒冷地の水苔などから成っている）
- ・鹿沼土（赤城火山由来の黄色降下軽石層）
- ・パーライト（水はけをよくするために使用される）

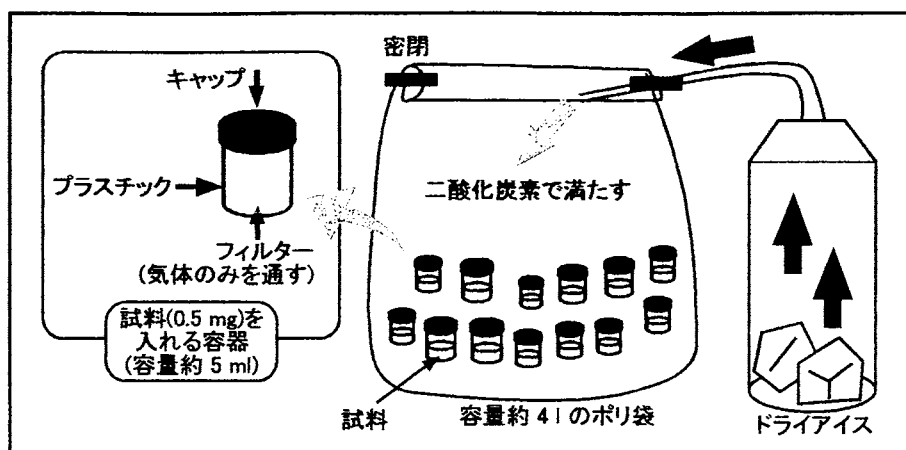
<その他>

- ・クニピアF（クニミネ工業(株)製）
- ・親水性合成スメクタイト（コープケミカル(株)製）
- ・消石灰（Ca(OH)₂）

実験方法

二酸化炭素の吸着実験の概略をFig. 1に示す。それぞれの試料500mgを、容量約5mlの円筒形プラスチック容器に設置した。この容器の底面はフィルターで、気体のみが通過できるようになっている。これらを容量約4lのポリ袋に同時に入れ、この袋の中をドライアイスから得た二酸化炭素で満たした。密閉した状態で1日間、3日間、5日間放置した試料中の炭素量をNCSコーダー（アムコNA2500）を用いて定量分析し、実験前のものと比較した。

また、それぞれの試料について含水率とpHも測定した。含水率は実験終了直後と、110℃で約3時間乾燥させた後の重量変化から求めた。pHを求める際には試料10gに対し蒸留水25

Fig. 1. Schematic method of CO₂ fixation experiment.

mlを加えた。30分間に4回よく攪拌した後約1時間放置し、pHメーター（堀場製作所カスターニー ACT および LAB pHメーター）を用いてその上澄み液を測定した。

さらに、この実験で試料中の炭素量が明らかに増加したと判断されるものについては、フーリエ変換型赤外分光光度計（日本分光 FT-IR-610V）を用いてその化学結合の変化を分析した。

実験結果

高濃度の二酸化炭素に触れさせておいた試料中の炭素量変化とそれぞれの含水率、pHをTable 1に示す。

Table 1. The results of the quantitative analyses of carbon contents in materials with water contents and pH

実験に用いた試料の種類 (pH)	試料中の炭素量, ()内は含水率(wt%).			
	実験前	1日間放置	3日間放置	5日間放置
海の砂 (6.14) 粉末	0.01	0.03(1.48) 0.04(1.84)	0.02(2.20) 0.04(2.25)	0.04(1.35) 0.03(1.27)
大桑層の土壌 (6.20) 粉末	0.23	0.24(4.05) 0.25(4.51)	0.23(5.77) 0.25(5.02)	0.22(3.38) 0.26(3.39)
安山岩の風化土壌 (5.82) 粉末	0.40	0.44(8.14) 0.42(6.86)	0.42(10.48) 0.42(7.29)	0.43(6.64) 0.42(5.46)
腐葉土 (6.75) 粉末	33.33	42.47(18.68) 32.61(18.83)	42.93(22.52) 32.29(25.54)	42.47(13.63) 32.80(14.74)
ビートモス (3.80) 粉末	44.25	45.49(13.43) 45.30(13.11)	46.00(19.36) 47.28(19.14)	45.39(13.47) 46.50(12.80)
鹿沼土 (5.70) 粉末	0.12	0.17(22.49) 0.13(22.30)	0.13(27.31) 0.11(25.18)	0.12(15.16) 0.12(16.67)
パーライト (7.82) 粉末	nd	0.03(2.39) 0.03(2.34)	0.01(3.78) 0.01(4.13)	0.03(2.38) 0.02(2.58)
ケニビア F(8.79)	0.50	0.56(8.90)	0.54(11.20)	0.56(8.11)
合成スメクタイト(10.36)	0.63	0.75(15.52)	0.72(19.15)	0.72(12.86)
消石灰(13.24)	0.84	7.82(2.91)	9.13(3.22)	9.57(2.11)

<二酸化炭素の吸着実験>

実験前から5日間放置するまでの試料中の炭素量変化をグラフに表したものをFig.2に示す。この実験に用いた10種類の試料の中で、元来含んでいる炭素量が最も多かったものはPEAT Mossで44.25wt%，次に腐葉土で33.33wt%，続いて鹿沼土が5.70wt%であり、これらの3種以外のものはすべて1wt%未満であった。また、パーライトについては分析機器の検出限界以下であった。また、実験前後で試料中の炭素増加量が最も大きかったものは腐葉土で、実験前と5日間放置したものを比較すると約9.1wt%増加していた。これに対し、腐葉土を粉末にしたものについてはいずれの放置期間においても32wt%台と、炭素量の増加は全くみられなかった。次に消石灰が約8.7wt%，PEAT Mossの粉末が約2.3wt%，PEAT Mossが約1.1wt%の増加を示した。これら以外の試料については炭素の増加量はいずれも0.1wt%未満にとどまった。

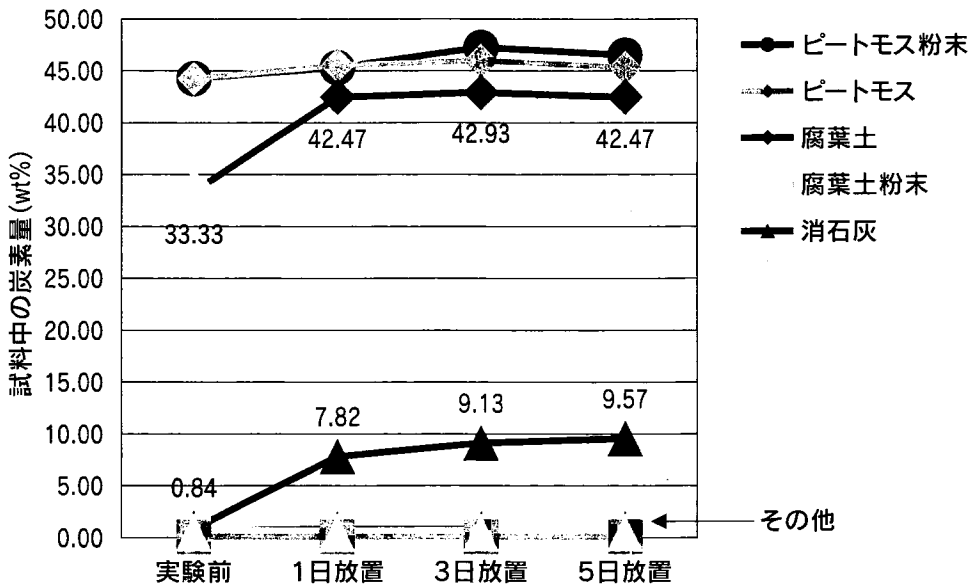


Fig. 2. The carbon contents in the materials after agings.

<含水率>

いずれの試料についても1日間、3日間、5日間放置したものではそれぞれ含水率が異なり、全ての試料において3日間放置したものの含水率が高い値を示していた。粉末にしたものも加えた17種類の試料のうち、含水率が最も高かったものは鹿沼土で15~27wt%，次に腐葉土で13~25wt%，PEAT Mossと親水性合成スメクタイトが12~19wt%であった。また、海の砂や消石灰の含水率が最も低く、いずれも3wt%以下であった。

さらに、これらを二酸化炭素の吸着実験の結果と合わせてグラフにしたものをFig.3に示す。横軸に試料中の炭素の増加量、つまり5日間放置したものと実験前のものとの差をwt%でとり、縦軸に5日間放置後の試料中の含水率をwt%で示した。試料中の含水率は0wt%から14wt%の間に広く分布しているが、炭素の増加量に関しては1wt%未満のものがほとんどである。従って、炭素の吸着量は試料の含水率とは相関がないことを示している。

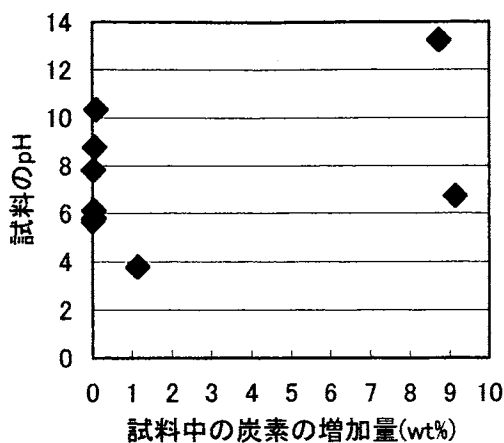


Fig. 3. The carbon contents vs water contents in the materials showing no relation between them.

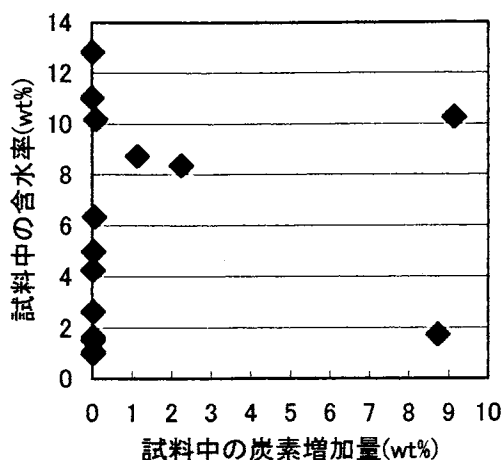


Fig. 4. The carbon contents vs pH in the materials showing no relation between them.

<pH>

試料の pH について、7 以上のアルカリ性を示したもののうち消石灰が最も高く 13.24、次に親水性合成スメクタイトが 10.36、クニピア F が 8.79、そしてパーライトが 7.82 であった。これら以外のものは 7 以下の酸性を示し、中でも最も低かったものはピートモスで 3.80 であった。これら以外の鹿沼土、安山岩の風化土壌、海の砂、大桑層の土壌、腐葉土はいずれも 5 後半から 6 前後と、弱酸性から中性に近い値を示した。

また、これらを二酸化炭素の吸着実験の結果と合わせてグラフにしたものを Fig. 4 に示す。Fig. 3 同様、横軸に炭素の増加量 (wt%)、縦軸に pH をとった。このグラフについても、pH は 2 から 14 の間に散在しているが、炭素の吸着量とは相関がなく、依存していないことが明らかである。

<実験前後での試料中の変化>

これまでの実験結果から、二酸化炭素の吸着には消石灰と腐葉土が効果的であることが明らかになった。この 2 つについて、実験前後における試料内部の変化として、それぞれの化学結合をフーリエ変換型赤外分光光度計を用いて分析した結果を以下に示す。

《消石灰について》

実験前および 5 日間放置した消石灰についてフーリエ変換型赤外分光光度計で分析を行った結果を Fig. 5 に示す。縦軸に透過率を % で、横軸に Wavenumber を cm^{-1} で示した。1 番上が実験前、上から 2 番目が 5 日間放置した実験後のものである。実験前後では 3643cm^{-1} の鋭いピーク (①) が減少し、逆に 1420cm^{-1} 付近に少し幅を持ったブロードなピーク (②)、 875cm^{-1} (③) と 714cm^{-1} (④) に鋭いピークが新たに顕著にみとめられるようになった。これらについて解析を行った結果、①のピークは OH 基を示しており、②、③、④のピークはその下に標準試料として示したカルサイトのピークと一致するため、 CaCO_3 を表していると考えられる。なお、カルサイトの標準試料には、片山化学工業の炭酸カルシウム (特級) を用いた。

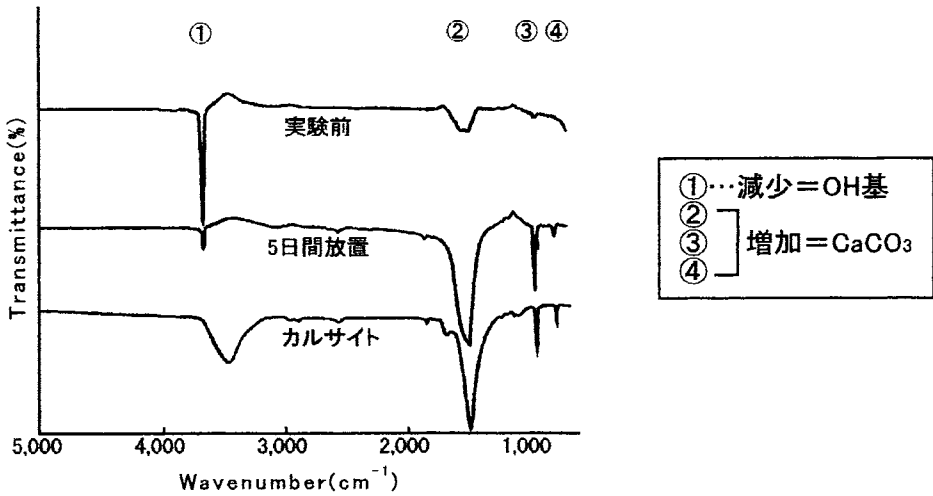


Fig. 5. The results of the FT-IR analyses of slaked lime and standard calcite, showing the decrease of OH peak in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the increase of CaCO_3 peaks after 5 days aging.

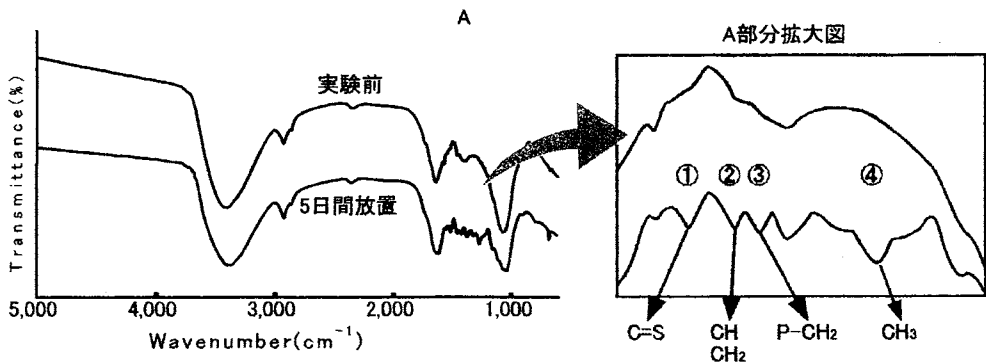


Fig. 6. The results of the FT-IR analyses of leaf mold. The peaks of C=S, CH or CH_2 , P- CH_2 , and CH_3 occurred after the treatment for 5 days.

《腐葉土について》

腐葉土についてフーリエ変換型赤外分光光度計で分析を行った結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 と同様に、縦軸に透過率を%で、横軸に Wavenumber を cm^{-1} で示した。A 部分に大きな変化がみられ、その部分を拡大すると新しく4つのピークが顕著に見られる。1508 cm^{-1} に新たにあらわれたピーク(①)はCとSの二重結合、1457 cm^{-1} (②)と1317 cm^{-1} のピーク(④)はそれぞれCHもしくは CH_2 、および CH_3 のメチル基、1420 cm^{-1} のピーク(③)はPとメチル基(CH_2)との単結合を示している可能性が強い。

考 察

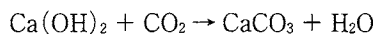
以上の実験結果から、二酸化炭素の吸着には消石灰と腐葉土が適していることが明らかになった。また、その吸着量は Fig. 3 および Fig. 4 からわかるように、試料の含水率、pH とは

相関がなく、それらに依存しないことも確認された。さらに、粉末にした試料を用いて行った実験結果から、炭素の吸着量はその粒度、比表面積にも依存しないことが明らかになった。また、含水率については1日間、5日間放置したものに比べて、3日間放置したものがいずれの試料においても高い値を示したが、これは実験を開始した日の湿度の差から生じたものと考えられる。

フーリエ変換型赤外分光光度計の分析結果から、消石灰、腐葉土のいずれについても二酸化炭素は単なる吸着ではなく、その分子中に取り込まれ、固定されていることが明らかになった。この消石灰と腐葉土についてそれぞれ考察を行ったので以下に示す。

<消石灰について>

消石灰を高濃度の二酸化炭素に触れさせておくことによって、①のピーク、つまりOH基が減少したが、通常H₂OのOHの場合は、幅広いブロードなピークとして検出される。標準試料のカルサイトや、腐葉土の分析結果にみとめられる3400cm⁻¹付近のピークがそれにあたる。これに対し①のピークは非常に鋭いことから、H₂Oではなく消石灰、つまりCa(OH)₂のOH基を示していると考えられる。また、フーリエ変換型赤外分光光度計を用いた分析では、事前に試料を乾燥させているためスペクトルとしてはみとめられないが、実験後の消石灰は見た目にも明らかなほど水分量が増加していた。この変化を以下の化学式で表すことが出来る。



また、Fig.2のグラフから、消石灰における二酸化炭素の固定量はその重量の約9%が限界量であると予測される。このうち7%程度は24時間以内に行われており、速い反応として評価できる。

<腐葉土について>

実験前の腐葉土のフーリエ変換型赤外分光光度計による分析結果からは、硫黄やリンを含む結合を示すピークは認められなかった。しかしながら腐葉土を高濃度の二酸化炭素に触れさせておくことによってC=S結合、CHもしくはCH₂結合、CH₃結合、CH₃-P結合に対応するピークが認められ、新しい結合が形成されたことを示唆する結果が得られた。

また、成分が変化していないにもかかわらず、腐葉土の粉末では二酸化炭素をまったく固定しなかった。一般に細粒、つまりその比表面積が大きいほど反応は進みやすいと考えられるが、今回の実験ではまったく逆の結果を示した。陽(1997)によると、土壌中の二酸化炭素の拡散に影響する最も重要な要因は有効孔隙であり、また拡散速度は孔隙の大きさではなくその全量により決定され、自由孔隙の2乗に比例するという。腐葉土とそれを粉末にしたものとは、同じ重量でも体積は倍近くの差があり、今回のような実験結果に至ったのはこの有効孔隙の差が大いに関係していると考えられる。

<自然界への応用を考える>

この消石灰、腐葉土による二酸化炭素の固定は、それぞれ無機的固定、有機的固定と言い換えることができる。従来、無機的固定については多くの研究が行われているが、有機的固定については、詳しい研究がされてこなかった。本研究結果から、地下駐車場などの閉鎖系において、無機的および有機的な二酸化炭素固定の系を組み合わせることにより、より効果的な二酸

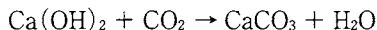
化炭素固定能力の可能性があることを明らかにした。

また、大桑層の土壌や海の砂、親水性合成スメクタイトなど、砂や粘土では二酸化炭素を固定することができず、腐葉土において効果的であるという結果が得られたことから、地球上における豊かな土壌の重要性も考えられる。森林伐採が進むにつれ、植物の炭酸同化作用による炭素固定量が減少することはよく知られているが、それに伴う土砂流出によっても二酸化炭素の固定量が減少している可能性がある。さらに、地球温暖化に伴う砂漠化についても同様のことが指摘され、ここに一種の悪循環がみられる。近年、植林の重要性が十分に認識されるようになってきたが、本研究結果はそれだけではなく、植林をはじめとして豊かな土壌を育てることも重要であるということを示唆している。

ま と め

以上の結果を下記にまとめる。

- (1) 消石灰と腐葉土はともに高い二酸化炭素の固定能力を示した。
- (2) 二酸化炭素の固定量は試料の比表面積，含水率，pH には依存しない。
- (3) 消石灰については，次式の反応が起こったと考えられる。



- (4) 消石灰における二酸化炭素の固定量は，その重量の約9%が限界量であると予測される。
- (5) 腐葉土においては炭素が硫黄と結合，メチル基を生成，またそのメチル基とリンの結合が示唆された。

謝 辞

本研究で用いた実験，分析機器を使用する際に多くの方々にご協力頂いた。島根大学総合理工学部地球資源環境学科地球物質システム学講座の三瓶良和助教授には，サンプルの扱い方など，基本的な CHNS コーダーの使用法をご指導頂いた。フーリエ変換型赤外分光光度計分析は，金沢大学理学部地球学科奥野正幸教授にご協力頂いた。金沢大学理学部地球学科の田中義太郎氏と金沢大学大学院自然科学研究科の横山精士氏には，実験に供した試料の採取の際，ご協力頂いた。ここに，心よりお礼申し上げる。

文 献

- 福田正己，高橋邦秀．1999．シベリアタイガの破壊が何をもたらすか．科学 69：568-571．
- 金子和之，石川洋二．1997．土の環境圏．pp.494-503．東京出版．
- Keeling, C. D. 1993. Global observation of atmospheric CO₂. In Heimann, M. (ed.): The Global Carbon Cycle. pp. 1-29. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- 陽 捷行．1997．土の環境圏．pp.248-249．東京出版．
- Neftel, A. Moor, E., Oeschger, H. and Stauffer, B. 1985. Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. Nature 315: 45-47.
- 西村 昭，川幡穂高，中尾征三．1994．地球環境と炭素循環—地質学は地球温暖化問題に貢献できるか—．地質学雑誌 10: 409-416．
- 野崎 健．1999．サンゴ礁に CO₂ を吸収させる？ 科学 54: 38-41．