



日本海肥料株式会社・富山大学

報告資料

2025/6/17

富山大学・環境化学計測1研究室
倉光英樹 佐澤和人 山崎裕亮 當眞新大

本日の流れ

1. SEM画像・EDS分析

貝化石白と貝化石黄の微細構造と元素組成を比較。

2. 蛍光X線分析

元素組成を測定

4. 溶出実験

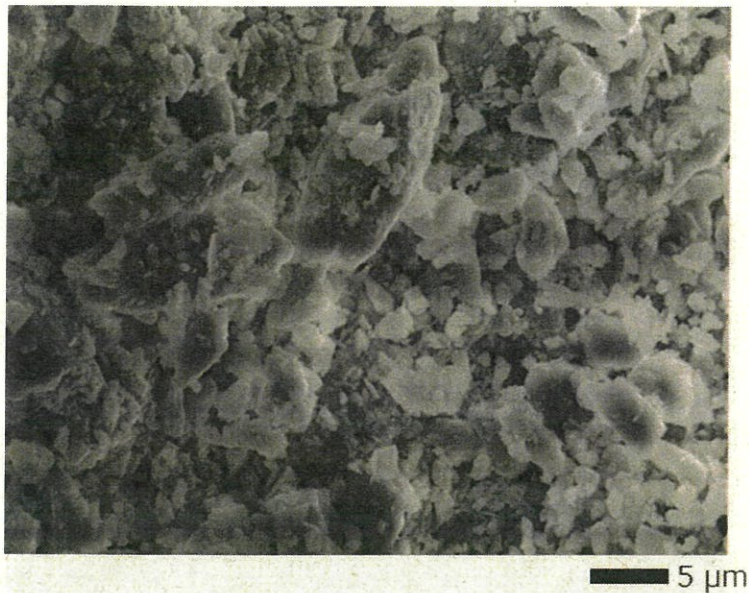
TOC（全有機炭素）測定により、溶出特性を比較。

3DEEM（三次元蛍光マップ）、比色分析法による SiO_2 測定で溶出液中の有機物質の性質を把握。

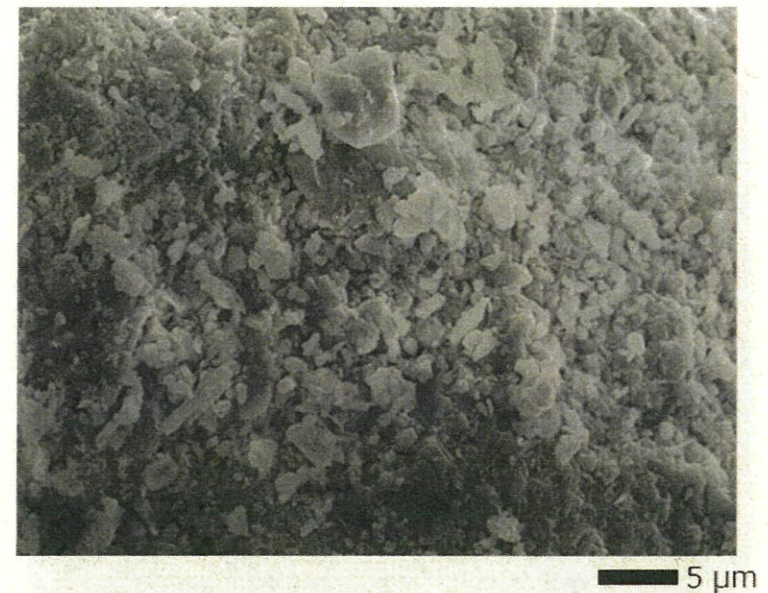
5. 今後の予定

測定装置：JCM-700、JEOL
金スパッタ0.5min

Shell (white)



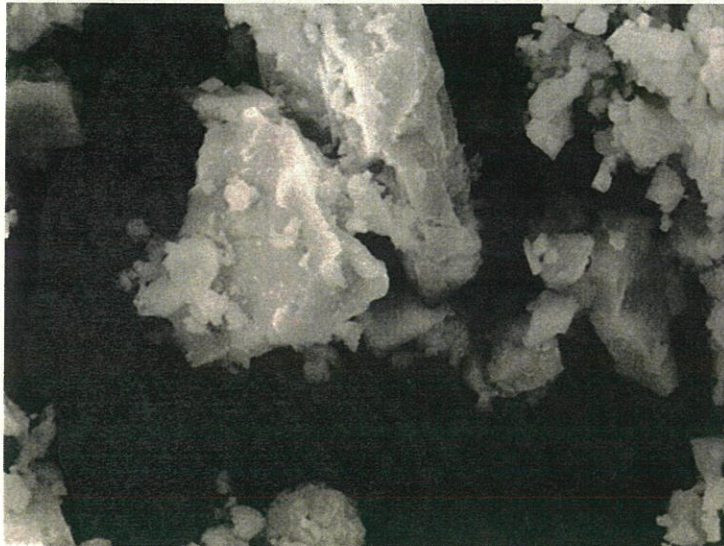
shell (yellow)



・白色・黄色い貝化石ともに、凹凸の多い表面構造が確認された
この構造から、多孔質であると考えられる。

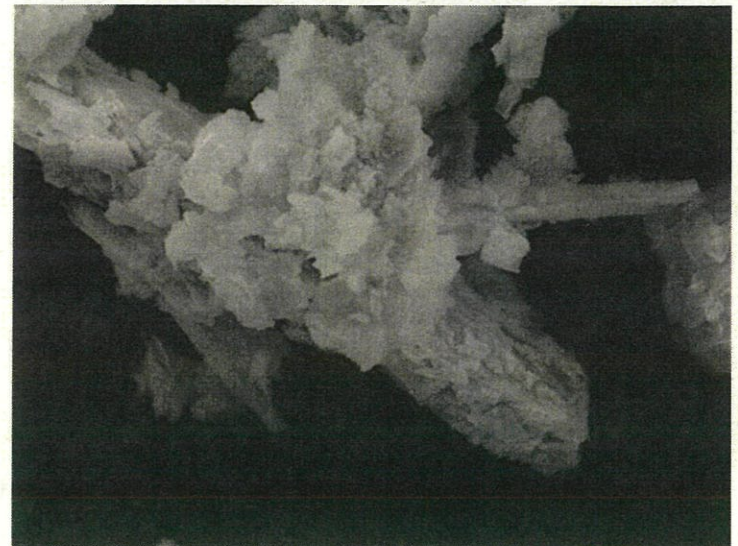
SEM

Magnesium lime



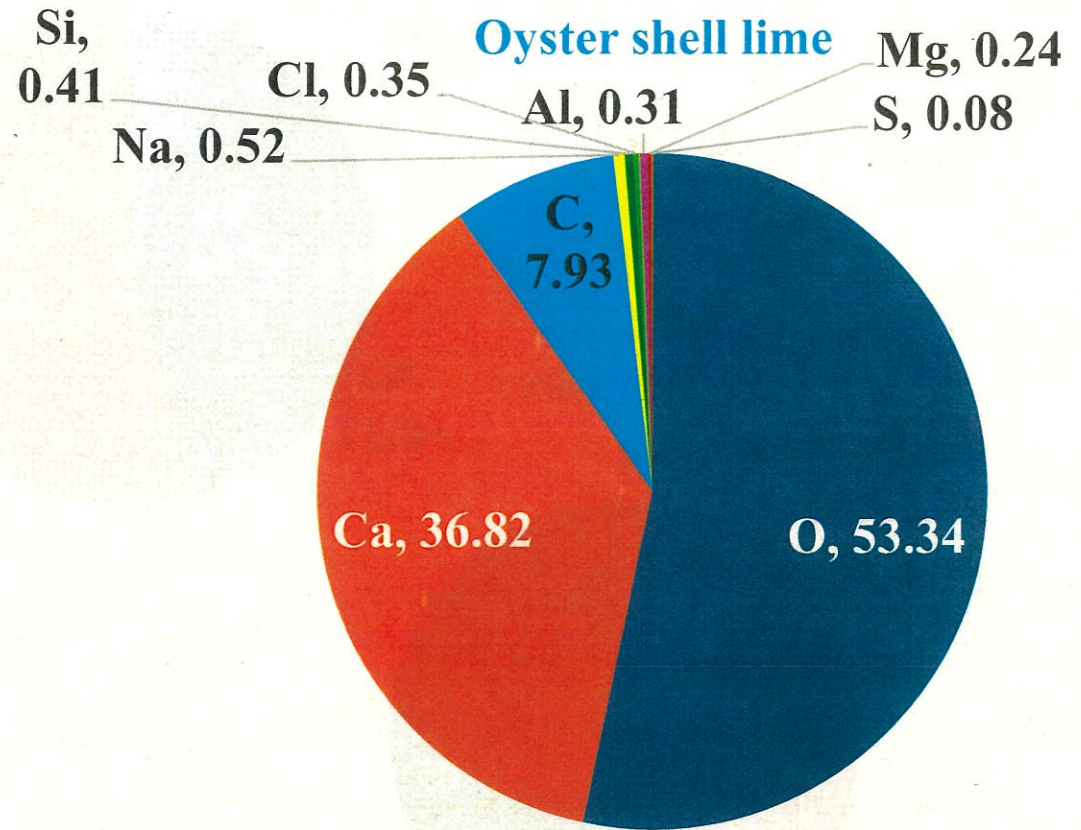
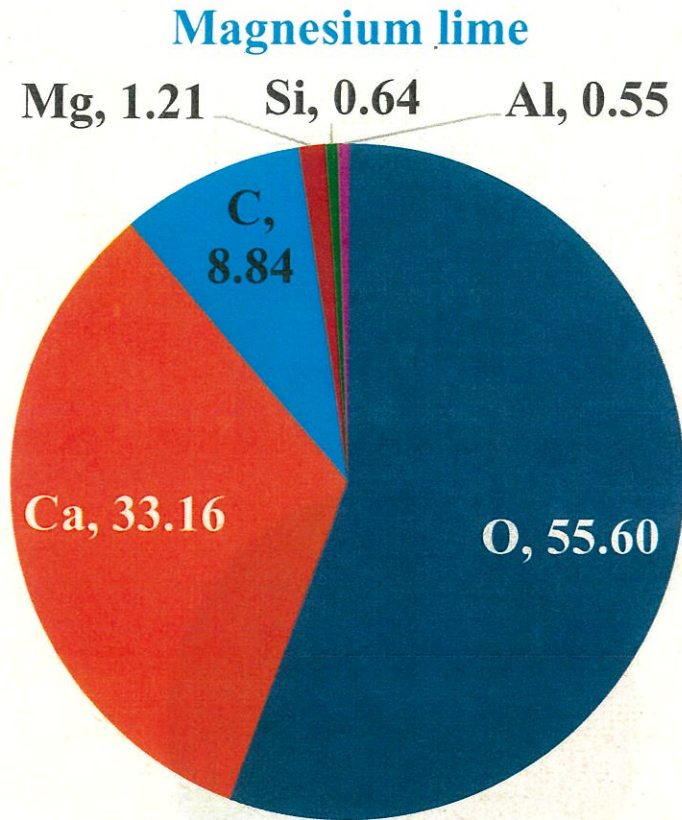
5 μ m

Oyster shell lime



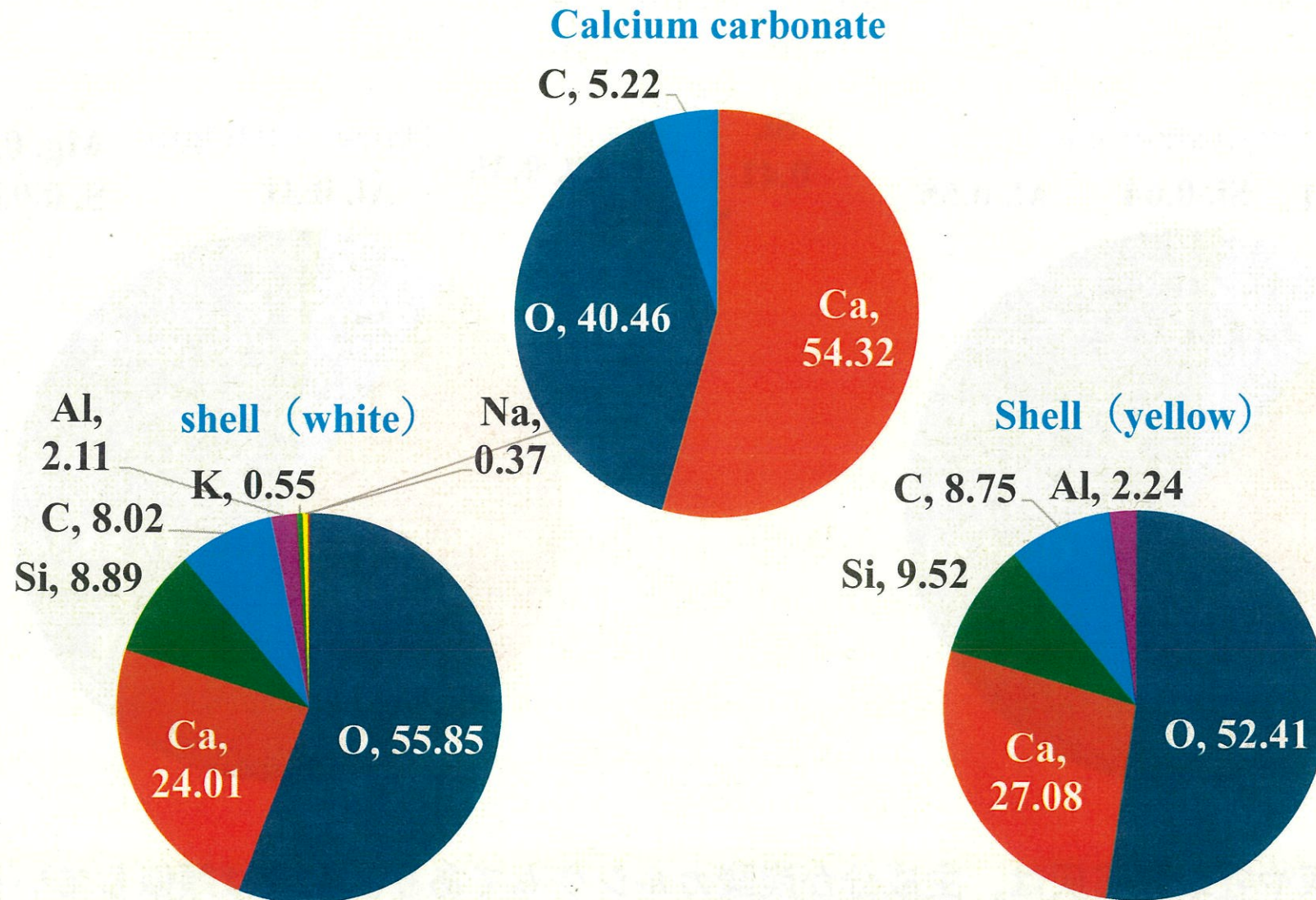
5 μ m

EDS解析 元素分析



・ 苦土石灰や牡蠣殻石灰は、主成分が炭酸カルシウムであり、組成は類似している。しかし、分析の結果、微量ながら他の成分も含まれていることが確認された（例：Mg、Na、Siなど）

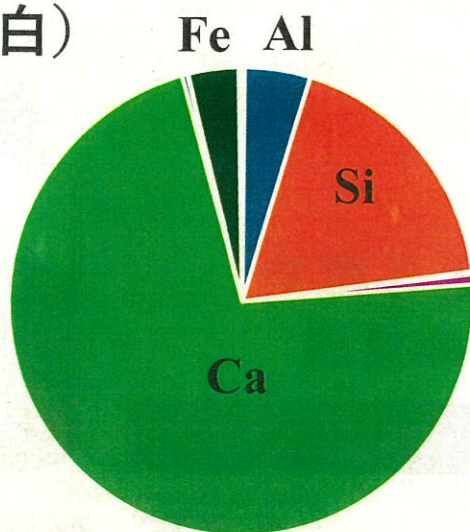
EDS解析 元素分析



- ・ 貝化石には、炭酸カルシウムには含まれないSiやAlが含まれている
- ・ 貝化石（白）からは、微量のK、Na、Mgも検出された

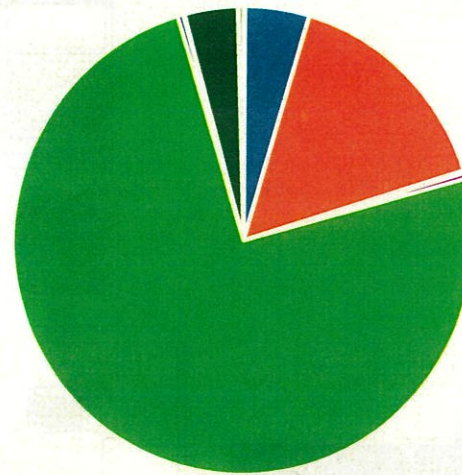
蛍光X線分析結果

貝化石（白）



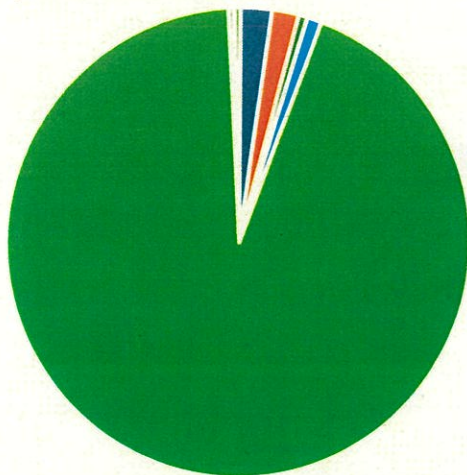
検出元素数：18

貝化石（黄）



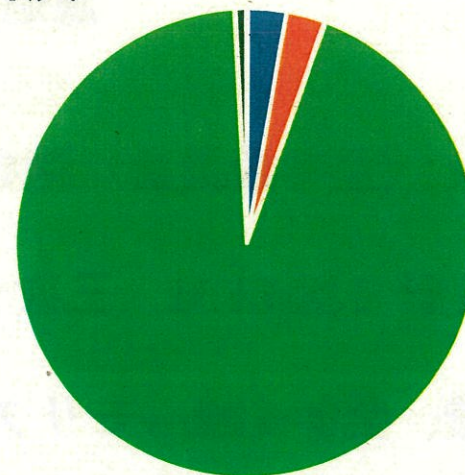
検出元素数：17

カキガラ石灰



検出元素数：14

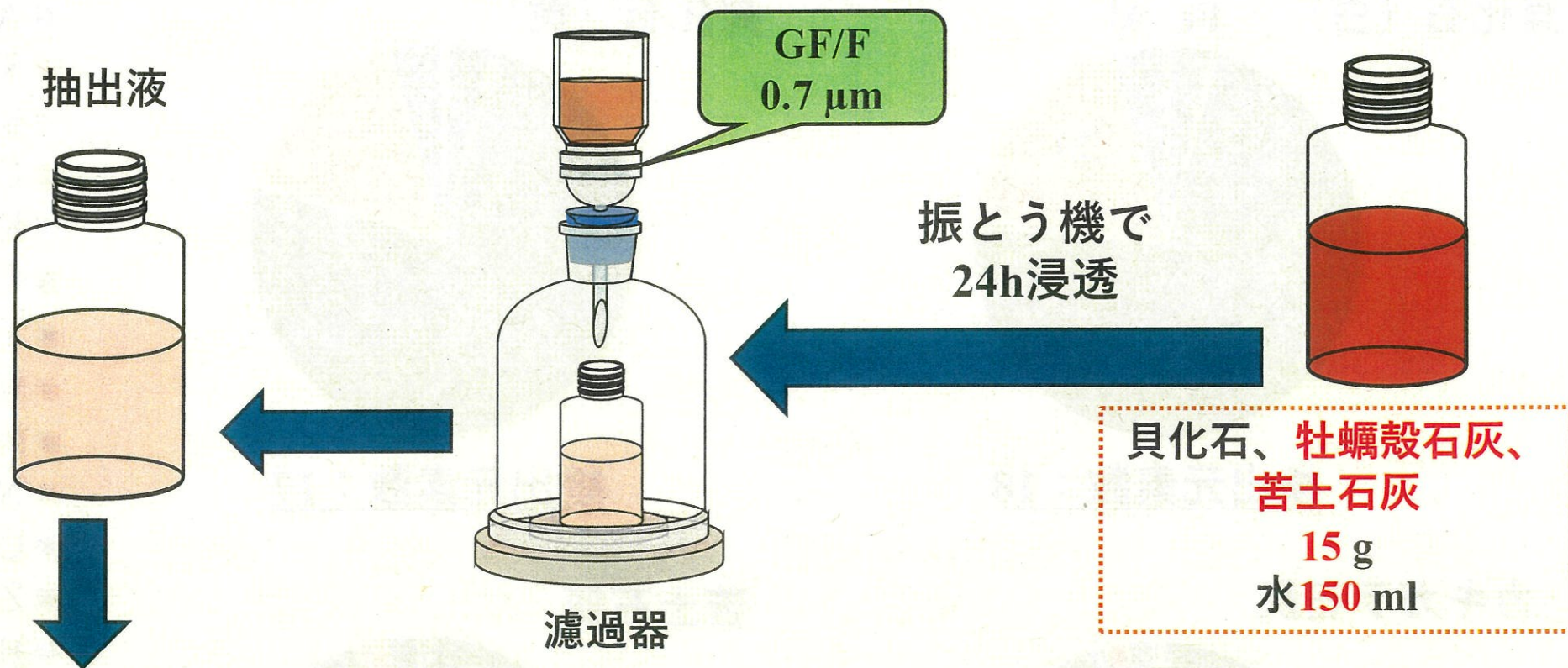
苦土石灰



検出元素数：15

- Al
- Si
- S
- Cl
- K
- Ca
- Ti
- Mn
- Fe
- Ni
- Cu
- Zn
- Br
- Rb
- Sr
- Y
- Zr
- Ag
- Cd
- Ba
- Ga

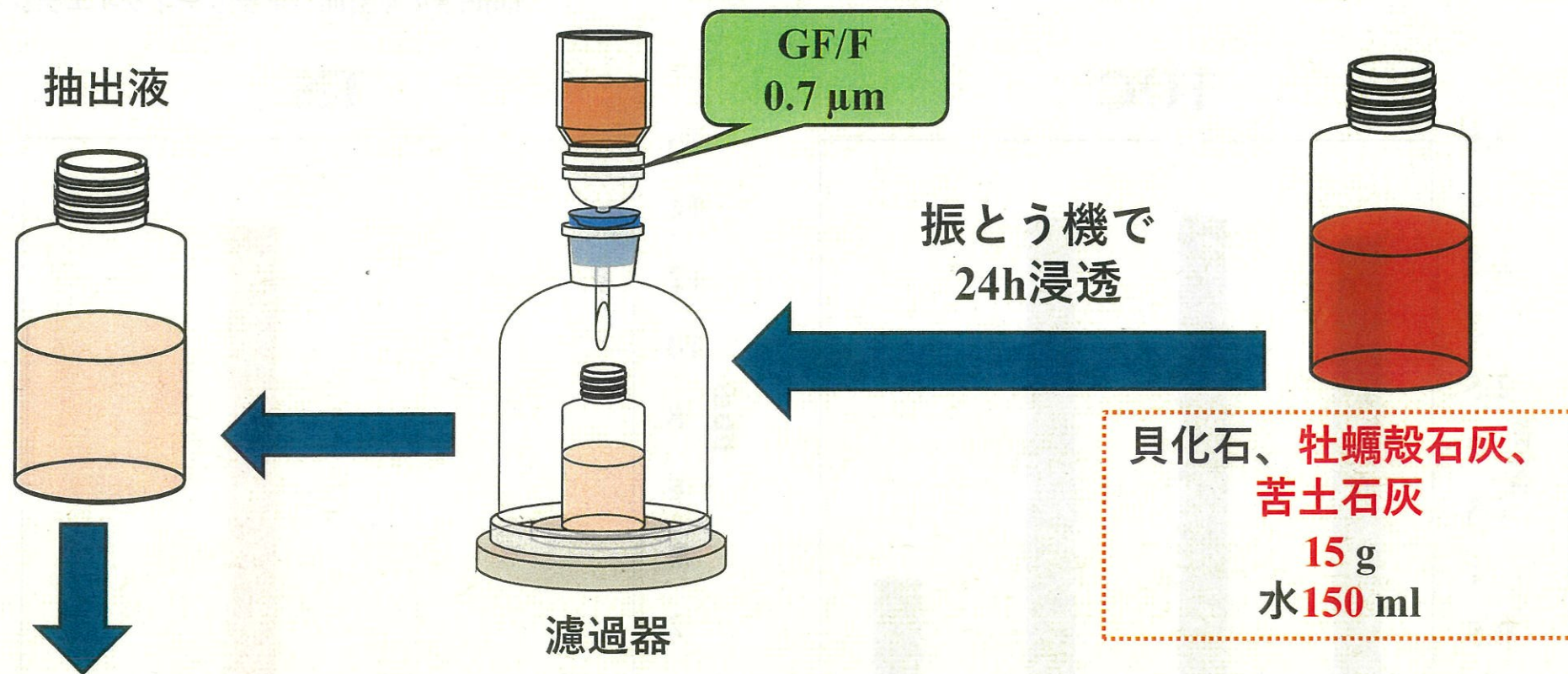
溶出試験



測定項目

- ・ TOC計でTOC（全有機炭素）測定。溶出特性を比較。
- ・ 分光蛍光光度計で3DEEM（三次元励起蛍光スペクトル）
- ・ オルトケイ酸、全ケイ酸→モリブデンイエロー法
- ・ イオン選択電極でカルシウム、カリウムイオン濃度を測定

溶出試験

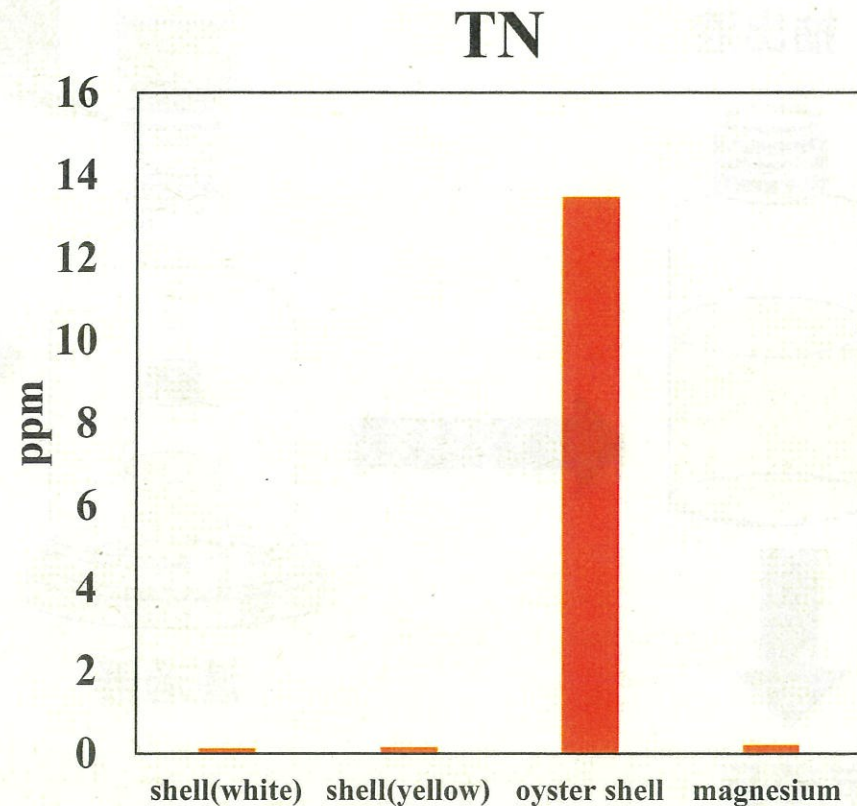
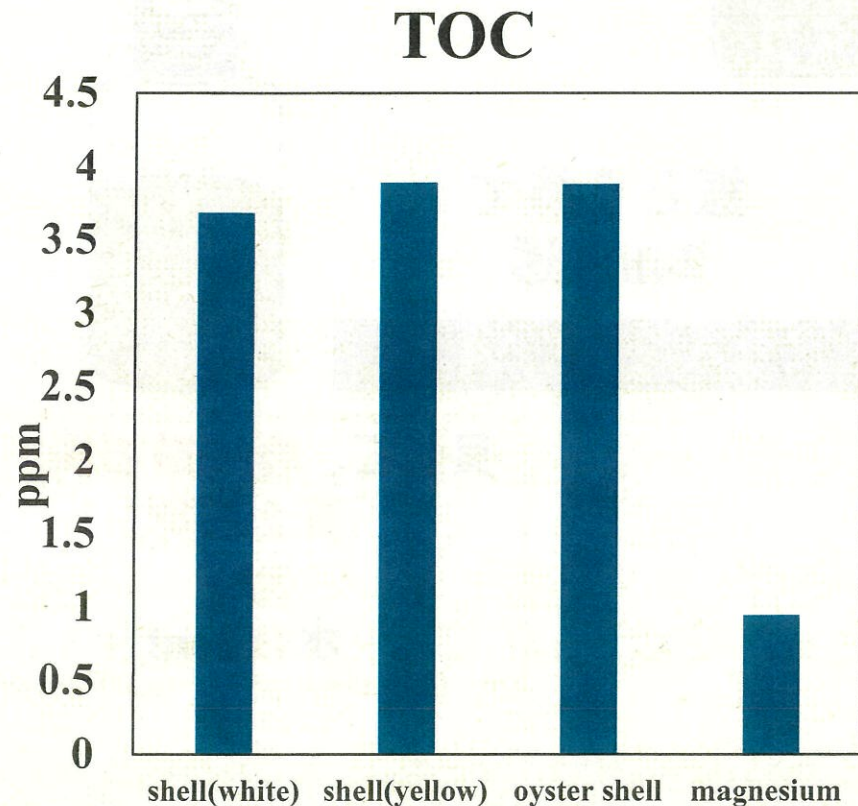


測定項目

- ・ TOC計でTOC（全有機炭素）、TNの測定。溶出特性を比較。
- ・ 分光蛍光光度計で3DEEM（三次元励起蛍光スペクトル）
- ・ オルトケイ酸、全ケイ酸→モリブデンイエロー法
- ・ イオン選択電極でカルシウム、カリウムイオン濃度を測定

TOC・TN測定結果

multi N/C® 3100 アナリティクイエナジャパン

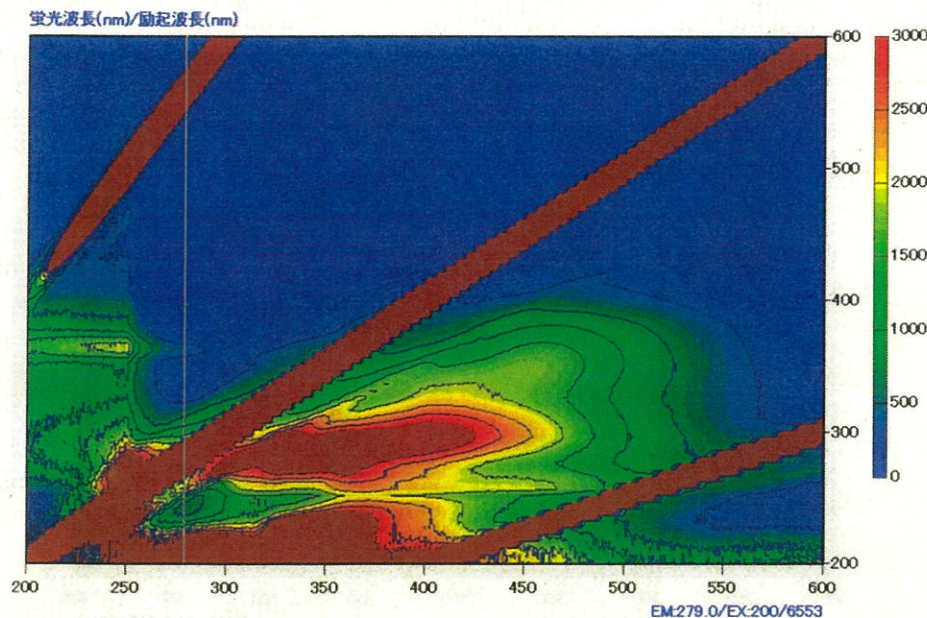


化石（白・黄）および牡蠣殻石灰から約4 ppmの炭素が検出されたが、含有量は低く、有機物供給源としての効果は限定的である。TN分析では、牡蠣殻石灰から約13 ppmの窒素が検出され、窒素供給源としての有効性が示唆された。

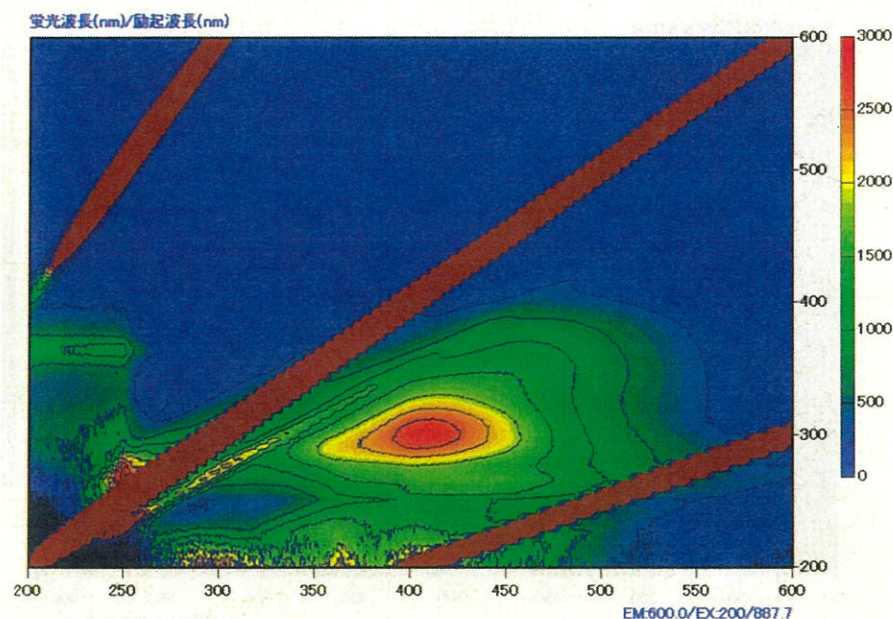
3DEEM

測定装置：RF-6000、島津
測定範囲：200 nm~600 nm

Shell (white)



Shell (yellow)



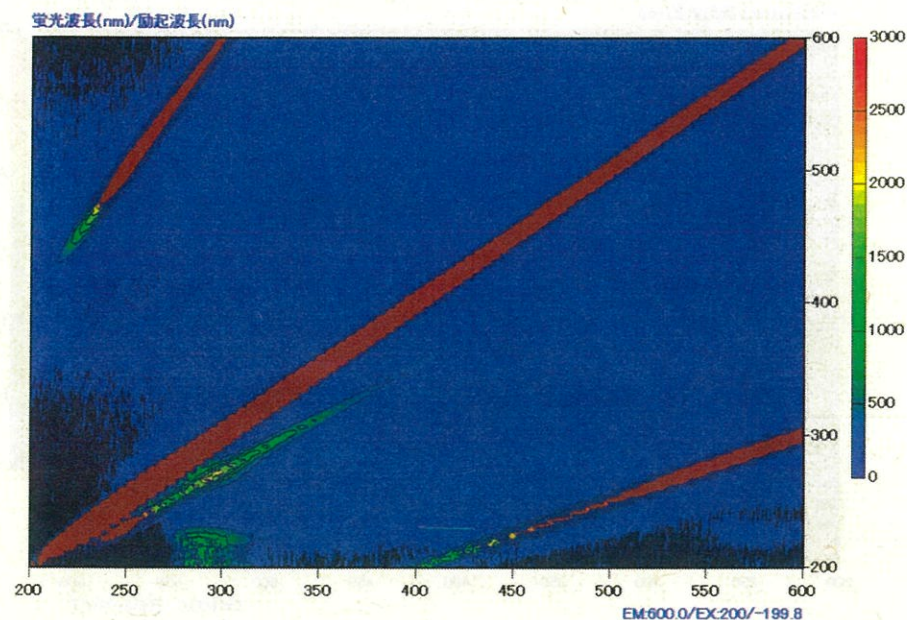
- ・ 330/ 420 nm → フルボ酸や微生物由来の腐植物質など
- ・ 220/340や280/360あたりのピークは、どちらもタンパク質系（特にトリプトファン）が検出。
- ・ 貝化石（白）の方が、貝化石（黄）よりピーク強度が高く、有機物質が多く含まれている可能性。

3DEEM

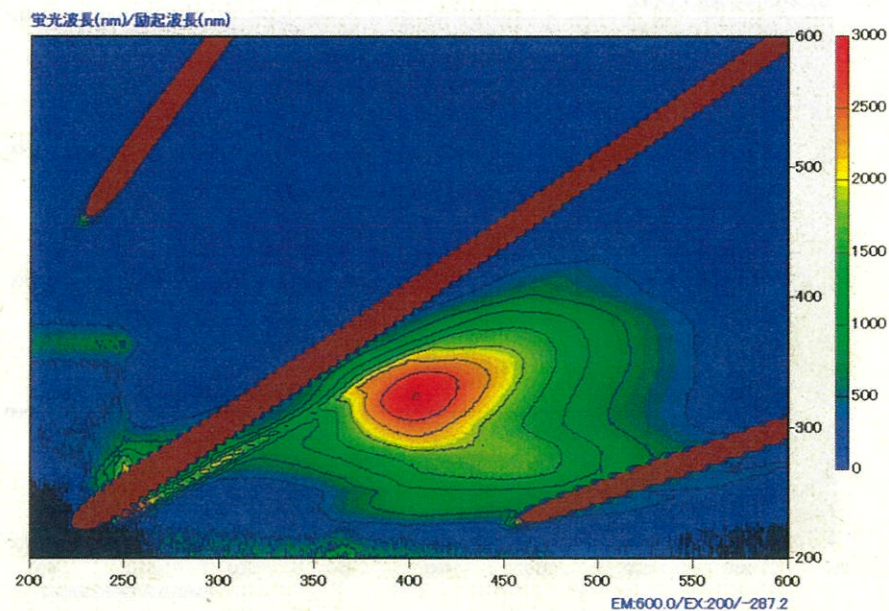
測定装置：RF-6000、島津

測定範囲：200 nm~600 nm

Magnesium lime

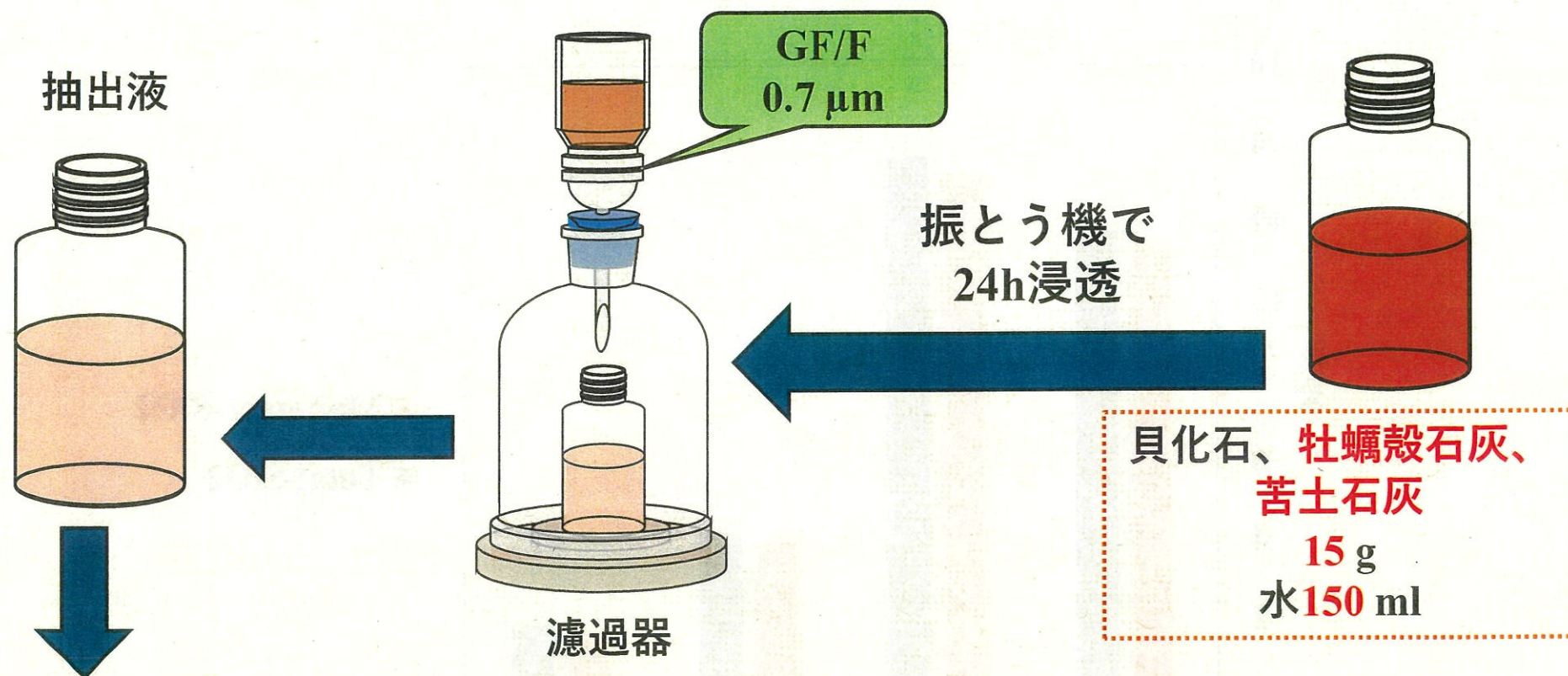


Oyster shell lime



・ 330–360 / 400–450 nm → フルボ酸や微生物由来の腐植物質など

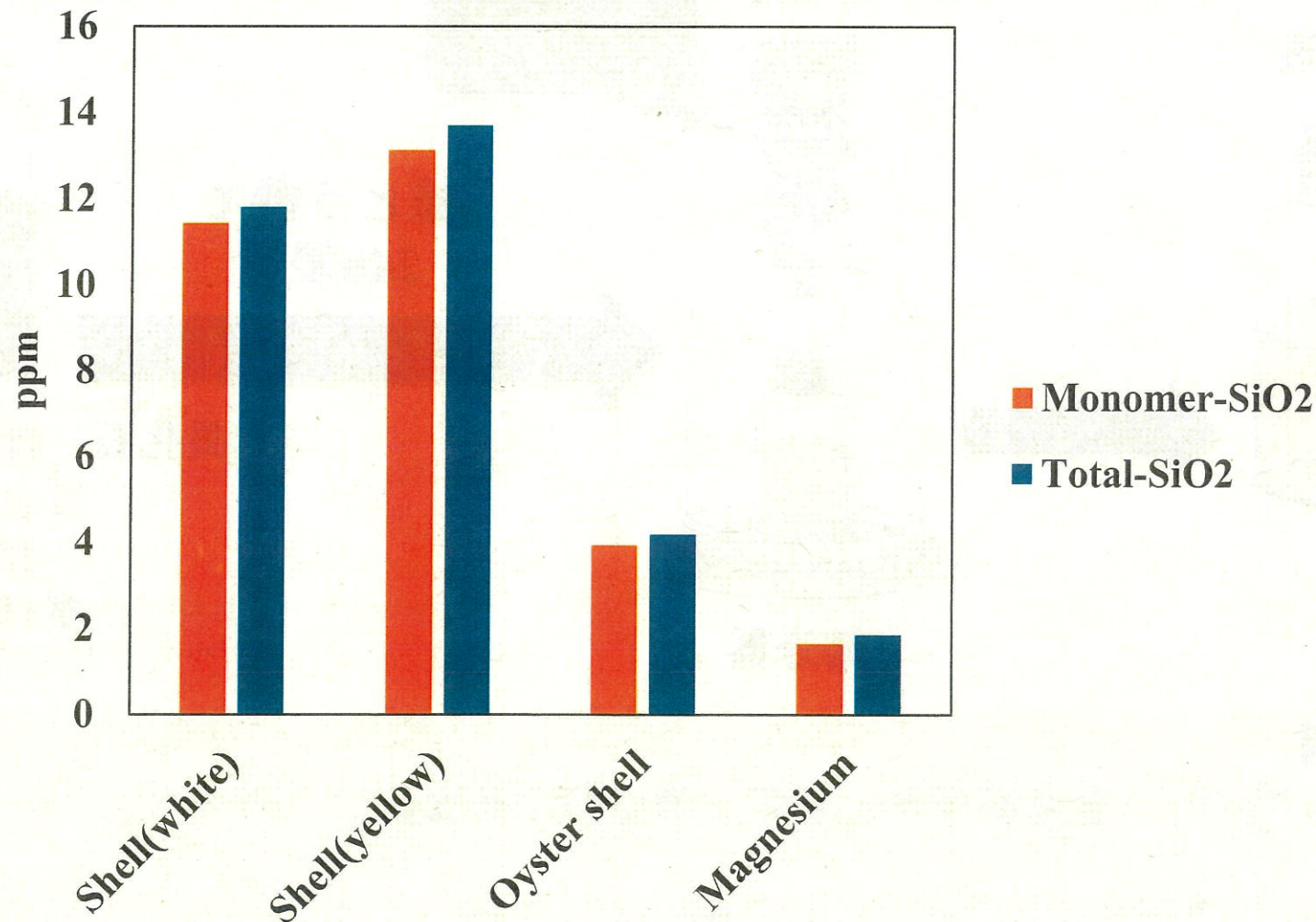
溶出試験



測定項目

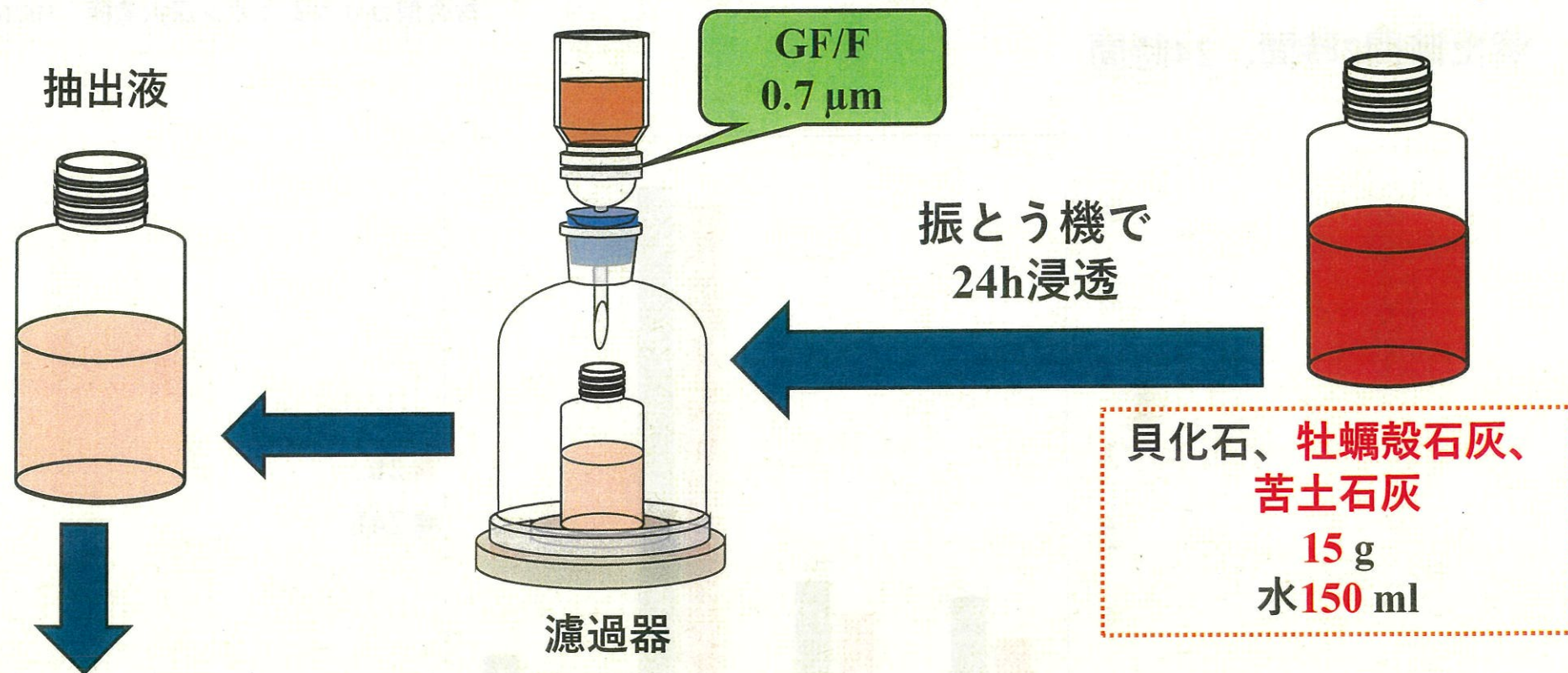
- ・ TOC計でTOC（全有機炭素）測定。溶出特性を比較。
- ・ 分光蛍光光度計で3DEEM（三次元励起蛍光スペクトル）
- ・ オルトケイ酸、全ケイ酸→モリブデンイエロー法
- ・ イオン選択電極でカルシウム、カリウムイオン濃度を測定

比色分析法によるSiO₂測定



貝化石は、牡蠣殻石灰や苦土石灰などの他の炭酸カルシウム肥料に比べて、シリカ（ケイ酸）含有量が3倍以上と高く、その点で優位性を示すことができた。

溶出試験



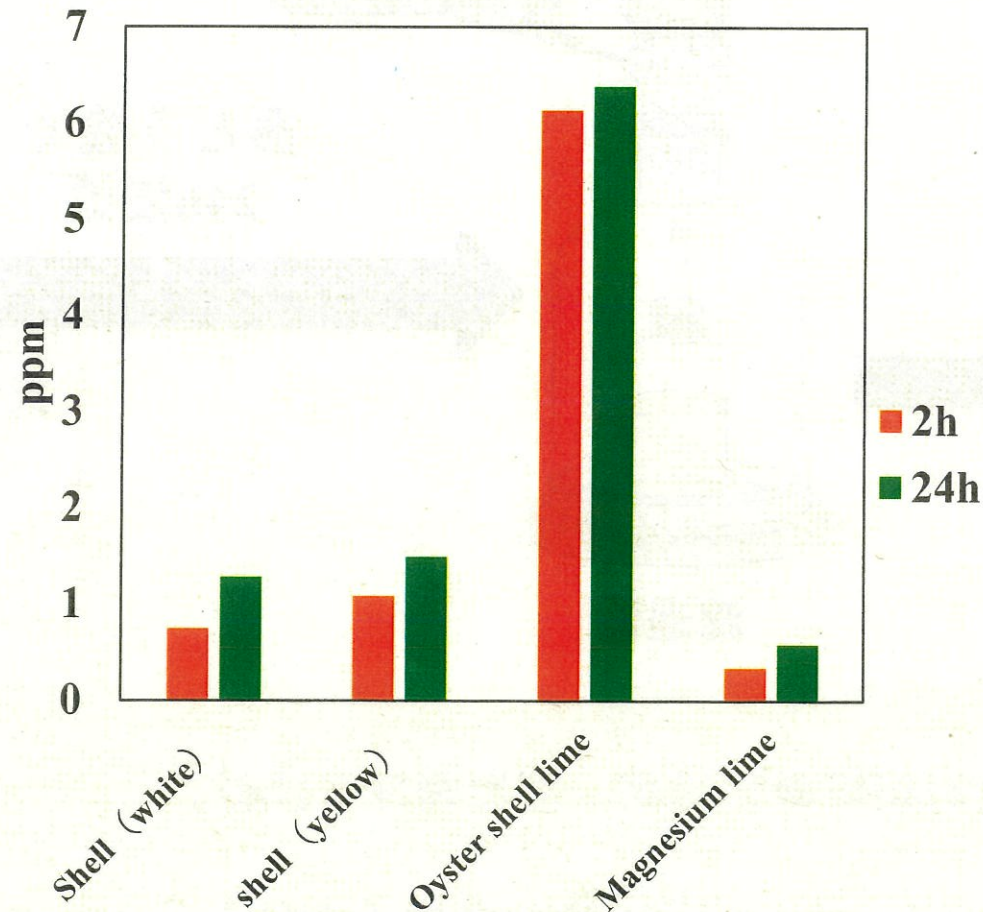
測定項目

- ・ TOC計でTOC（全有機炭素）測定。溶出特性を比較。
- ・ 分光蛍光光度計で3DEEM（三次元励起蛍光スペクトル）
- ・ オルトケイ酸、全ケイ酸→モリブデンイエロー法
- ・ イオン選択電極でカルシウム、カリウムイオン濃度を測定

K⁺イオン選択電極

複合型カリウムイオン選択電極 HORIBA

溶出時間2時間、24時間



K濃度は、全てのサンプルにおいて溶出2時間後よりも24時間後の方が高い濃度を示した。

まとめ

◆ 貝化石の多孔質性

SEMの結果から貝化石は多孔質である。

◆ 貝化石の有機物質の存在

TOC、3DEEMの結果から、貝化石には有機物質が含まれていることが確認された。特に、採掘年代が新しいとされる貝化石（白）では、有機物質がより多く残存している可能性が示唆された。

◆ 他の炭酸カルシウム肥料との優位性

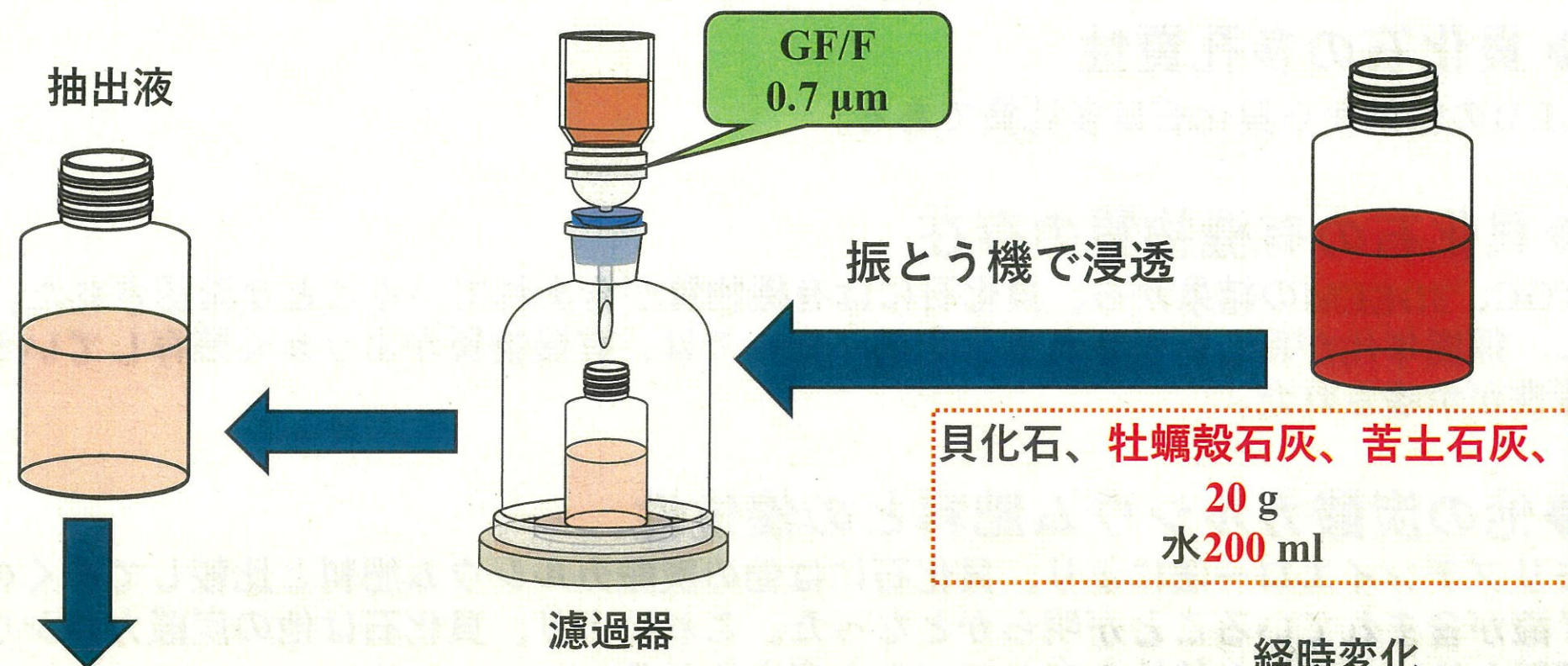
モリブデンイエロー法により、貝化石には他の炭酸カルシウム肥料と比較して多くのケイ酸が含まれていることが明らかとなった。これにより、貝化石は他の炭酸カルシウム肥料と比べて優れた特性を有していると考えられる。

今後の予定

□ 溶出の経時変化

経時変化の確認を行うため溶出試験を再実施する。

溶出試験の再実施



貝化石、牡蠣殻石灰、苦土石灰、
20 g
水200 ml

経時変化
振とう時間

1 h、2 h、6 h、24 h、48 h、4日、1週間、3週間

測定項目

- ・ pH、EC（電気伝導度）、カルシウム、カリウム電極でそれぞれを測定
- ・ TOC計でTOC（全有機炭素）測定。溶出特性を比較。
- ・ 分光蛍光光度計で3DEEM（三次元励起蛍光スペクトル）
- ・ オルトケイ酸、全ケイ酸→酒石酸を加えてモリブデンブルー法