

水産系副産物（貝殻）の覆砂代替材としての有効活用に関する実験的研究

EXPERIMENTAL STUDY ON EFFECTIVE USE OF SECONDARY PRODUCTS IN FISHERY (SHELLS) AS ALTERNATIVE TO SAND CAPPING

泉田典彦¹・中泉昌光²・三上信雄³・米山正樹³・若松純子¹・菊池有¹
Norihiko IZUMIDA, Masamitsu NAKAIZUMI, Nobuo MIKAMI, Masaki YONEYAMA,
Junko WAKAMATU and Tamotu KIKUCHI

¹ (財) 漁港漁場漁村技術研究所 (〒101-0047 東京都千代田区内神田1-14-10)

² 正会員 (財) 漁港漁場漁村技術研究所 (〒101-0047 東京都千代田区内神田1-14-10)

³ 水産庁漁港漁場整備部整備課 (〒101-0047 東京都千代田区霞ヶ関1-2-1)

Appropriate treatment of shells, mainly scallops and oysters, about 500 thousand tons of which are produced annually in Japan, is a challenging subject in high productive areas.

On the other hand, to prevent from nutrient being released from sediment, which can often cause environmental problems in estuary or complicated coastal area, sand capping is usually done. However it is getting difficult to obtain sand because of exhaustion by over-extraction of it.

In this study, we developed a technology to advance a recycle-based society by effective use of shells, which are composed of CaCO₃, a physically and chemically steady combination.

Key Words : sand capping, shell, recycle-based society, improvement of sediment quality

1. はじめに

ホタテガイやカキ等の貝類は、生産地でむき身加工されることが多く、その際、貝殻が副産物として大量に発生しており、その発生量は年間約50万トン以上と推定され、生産地における深刻な廃棄物問題となっている。一方、地形の複雑な沿岸域や閉鎖性水域では、汚濁負荷の流入に伴い海底に有機物が堆積しやすく、これに起因して赤潮や貧酸素水塊が発生するなど、水産生物の生息環境への悪影響が懸念されている。特に海水温が上昇する夏季を中心に底泥からの栄養塩類の溶出が問題を引き起こすことが多く、このような状況の対処法の一つとして、砂で底泥を覆い栄養塩類の溶出を抑制する覆砂が実施されている。しかし、近年、海域や河川において海砂、川砂を過剰に採取したことによる砂の枯渇、環境影響が表面化し、採取規制への取り組みが始められ、砂資源の入手、利用が困難化しつつある。

このため本研究では、水産系副産物の有効活用による循環型社会の構築を推進するため、主成分が炭酸カルシウムで化学的、物理的に比較的安定な貝殻の性質に着目し、ホタテ貝殻を覆砂材として活用し

た場合の水質改善効果を室内試験および現地試験から明らかにし、その有効活用のための技術開発を図ることを目的とする。

2. 試験概要

(1) 試験の着眼点

底泥から溶出した栄養塩類は、覆砂層の存在によって水中への拡散による移動を阻まれる。覆砂による栄養塩類の溶出抑制は、栄養塩類の拡散による移動の速度が減少することで説明される。ここで、栄養塩類の拡散による移動の速度を、単位時間あたりに栄養塩類が拡散する距離 (m²/h など) で表したものを有効拡散係数Deと表現する。

栄養塩類の拡散による移動は、その栄養塩類が移動する環境、すなわち、覆砂材の粒径とその分布により形成される空隙率、迷宮度 (栄養塩類の通り道の曲がりくねり) により影響を受ける。さらに、覆砂材の粒度及びその分布によって生じる空隙率ε、迷宮度の差は、有効拡散係数Deに現れることから、覆砂材の違いによる溶出抑制効果を室内試験から求め、覆砂材の空隙率εと有効拡散係数Deの関係を把

握した。また、現地調査では、室内試験での結果を踏まえ、砂による覆砂の効果と貝殻による覆砂の効果について比較し、有効拡散係数Deの差が示す覆砂層と直上水の栄養塩類の濃度差や各層における栄養塩類の濃度分布等、覆砂材における溶出低減効果について実海域での検証を行った。

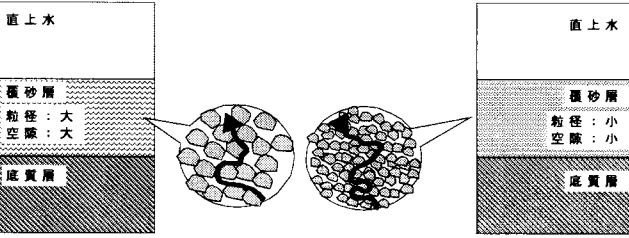


図-1 覆砂による溶出抑制効果の概念図

(2) 覆砂材（加工貝殻）の概要

a) 貝殻利用に当たっての課題

覆砂材としての貝殻の利用においては、①貝殻の表面・内部にある有機物を効率的に除去すること、②高温で加熱処理された貝殻は酸化カルシウム含有量が増加するため、水中に投入したとき加熱温度が高いほど急激にpHを上昇させること、③貝殻の粒度調整、の3つの課題があるが、これらに対しては、アコヤガイを約550℃の熱風で加熱処理を行うことにより、有機物の除去、pH上昇の抑制、粉碎の容易性の問題を解決しており¹⁾、実験に用いたホタテ貝殻にあたっても同様の処理を行った。

b) ホタテ貝殻の加工方法

貝殻覆砂材の原料としたホタテ貝殻は、青森県内で平成15年6月頃に水揚げされ、加工場にてボイル、むき身加工された際に生じたものをを用いた。貝殻覆砂材の製作は図-2に示すフローで、貝殻の破碎、加熱ならびに粒度調整を行った。なお、表-1に使用する覆砂材の粒度分析結果を示す。

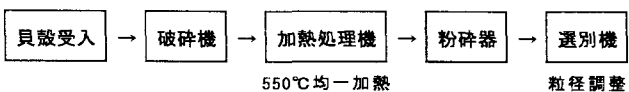


図-2 貝殻の破碎、加熱システムフロー

表-1 使用する覆砂材の粒度分析結果

	1～2mm	～2mm	2～10mm	10～20mm	～20mm	砂
最大粒径(mm)	—	2	—	20	20	1.4
中央粒径(mm)	—	0.3	—	11.9	3.1	1.1
空隙率(%)	48.4	39.4	52.9	60.2	36.5	34.2

c) ホタテ貝殻の加熱による成分変化

栄養塩類の含有量と貝殻からの栄養塩類の溶出について試験を行った。試験方法は、未処理原貝と加熱した貝殻とを対象に、人工海水5Lに対し検体量500gを用いての30日間の溶出試験（水温20℃に設定）を実施した。

試験結果によると、pHは図-3に示すとおり溶出試

験開始後7日～15日で7.7～7.8とほぼ一定になっており、平衡の状態にあると推定される。

T-Nの溶出濃度についても、図-4に示すとおり溶出試験開始後7日～15日でほぼ一定濃度となり、溶解平衡の状態にあると推定される。また、加熱貝殻では未加熱貝殻に比べ溶出量は2桁近く減少していた。

次に、表-2に示す原貝中の含有量と表-3に示す30日目の溶出量を貝殻質量換算した値を比較すると、T-Nにおいて加熱貝殻では含有量の1.2～2.2%、未加熱貝殻では含有量の13.7～23.7%程度溶出している。このことから貝殻から海水へ溶出する割合は小さく、また貝殻の加熱処理を行うことによりその溶出割合は、さらに小さくなると推定される。

一方、T-Pの溶出は表-2に見られるように加熱、未加熱による変化はなかった。

表-2 加熱・非加熱貝殻の栄養塩類含有量

項目	T-N(mg/g)	T-P(mg/g)	水分(%)
未加熱貝殻(原貝)	0.84	0.45	0.3
加熱後貝殻(荒破碎+加熱処理)	0.13	0.46	0.1未満
未加熱・粒度区分後(20mm以下)	0.89	0.41	0.8
加熱・粒度区分後(20mm以下)	0.26	0.37	0.1未満
未加熱・粒度区分後(2mm以下)	1.9	0.44	0.8
加熱・粒度区分後(2mm以下)	0.36	0.49	0.1未満

表-3 貝殻重量当たりのT-N溶出量

	1日目	7日目	15日目	30日目
未加熱・粒度区分後(20mm以下)	0.13	0.18	0.19	0.22
加熱・粒度区分後(20mm以下)	0.003	0.004	0.001	0.003
未加熱・粒度区分後(2mm以下)	0.21	0.3	0.3	0.26
加熱・粒度区分後(2mm以下)	0.019	0.005	0.011	0.008

単位 mg/g

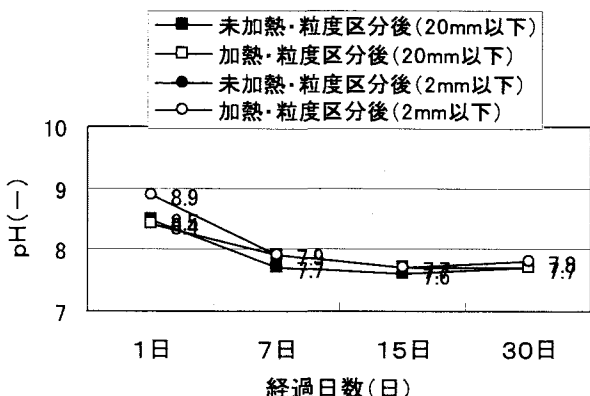


図-3 溶出試験結果 (pH)

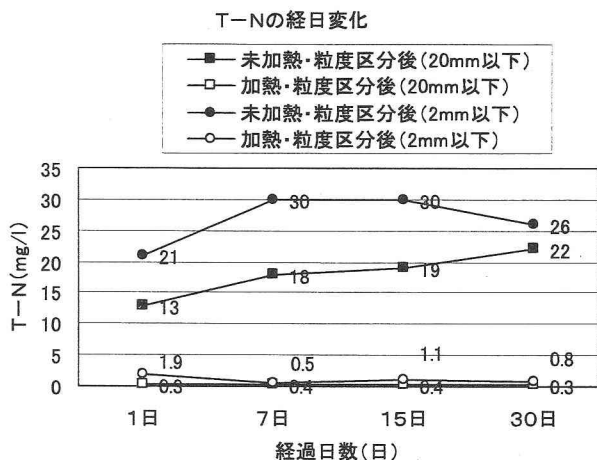


図-4 溶出試験結果 (T-N)

(3) 室内試験

覆砂による底質からの栄養塩類の溶出抑制について、粒径を調整した貝殻及び砂を用いてパイプ内に覆砂材を詰め、その空隙に栄養塩類を添加し（図-5）、貝殻及び砂層内の有効拡散係数（ $\text{NH}_4\text{-N}$ を対象）を求めた。試験は、空隙に $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶液を投入し、その上部を蒸留水で満たし、蒸留水に溶出する $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を計測した。なお、試験条件は、表-4に示すとおりである。

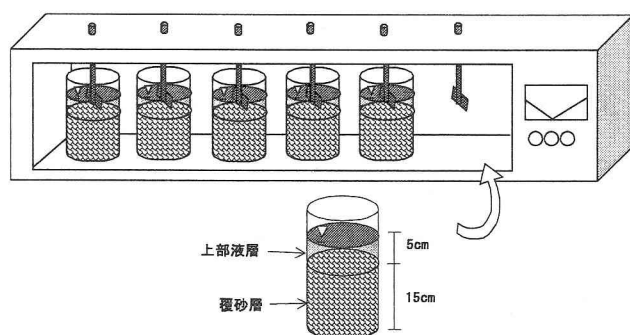


図-5 試験容器及びジャーテストイメージ図

表-4 試験条件

試験条件	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
使用覆砂材	貝殻（粒径：mm）					砂
	1～2	～2	2～10	10～ 20	～20	
使用溶質	塩化アンモニウム（NH ₄ -Nとして5,000mg/lに調整）					
上部液層	蒸留水					
攪拌条件及 び攪拌速度	攪拌条件：静置55分、攪拌5分、 攪拌速度：10rpm					
採取条件	水質の採取：6回（0日目、1日目、2日目、 3日目、7日目、17日目）					
測定項目	NH ₄ -N、水温、pH					

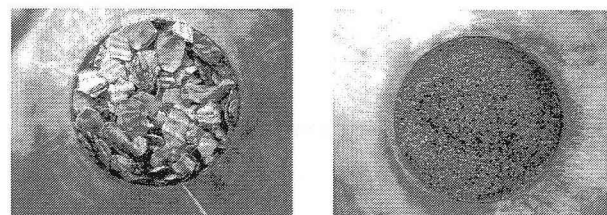


写真-1 使用した貝殻

(4) 現地試験

青森県野辺地漁港内（図-6）において、表-5の仕様による現地試験を行った。現地試験では粒径を調整した貝殻覆砂材と砂を使用した。調査地点の海底面に幅奥行き1.0m程度の型枠を設置し、型枠の内側に覆砂用貝殻もしくは砂を厚さ0.3mに敷設した（図-7）。また、上記の試験区の設置にあわせて、図-8に示す採水装置（ピーパー）を設置した。なお、水質、底質の分析項目は、表-6、7に示すとおりである。

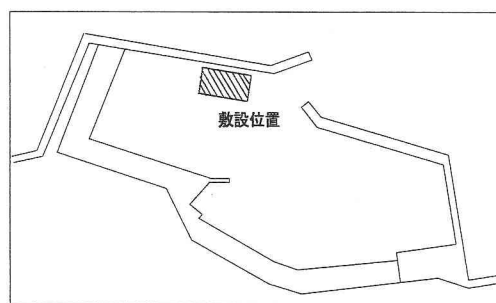


図-6 調査位置図

表-5 調査区の設定

	対照区	覆砂区			
敷設覆砂材	なし	貝殻	貝殻	貝殻	砂
		(粒径: ~ 2mm)	(粒径: 10 ~20mm)	(粒径: ~ 20mm)	
覆砂層厚さ	—	約30cm			
調査区大きさ	1.0m ² (1.0m×1.0m)				
調査区設置数	1区	各2区			

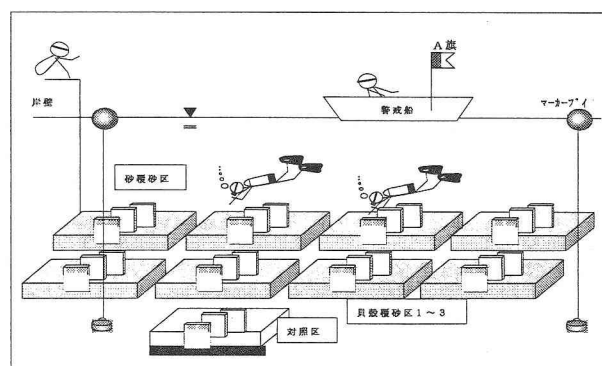


図-7 設置区状況

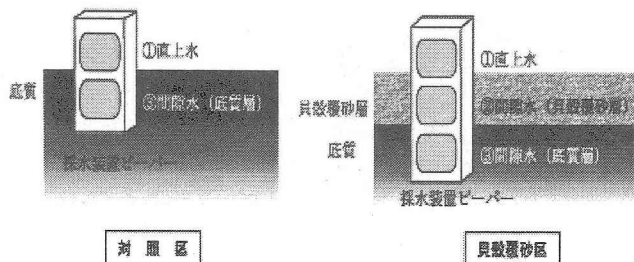


図-8 間隙水採水装置（ピーパー）による採水

表-6 水質サンプリング・分析

検体数/回	1検体/回
サンプリング回数	夏季2回（8月、9月）
分析項目	アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、リン酸態リン、pH、DO
備考	ピーパー3個よりコンボジットし1検体とする

表-7 底質サンプリング・分析

検体数/回・地点	3検体/回・地点（底質表層、10cm深、20cm深）
サンプリング回数	夏季1回（8月に実施）
分析項目	COD、強熱減量、元素分析、ケルダール態窒素

3. 試験結果及び考察

(1) 室内試験結果

a) $\text{NH}_4\text{-N}$ の経時変化

図-9に $\text{NH}_4\text{-N}$ の経時変化を示す。全てのケースにおいて、時間の経過とともに $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出が確認され、17日後の溶出量をみると、覆砂材の空隙率が大きいほど溶出量が多い傾向であった。また、砂においては、貝殻覆砂材と同様時間の経過とともに $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出が確認され、貝殻粒径2～10mmと同程度の溶出量であり、貝殻粒径～2mm、～20mmよりも高い溶出量であった。

これは、覆砂により栄養塩類の溶出抑制が行われ、上部液層にその効果が表れたものと推察される。

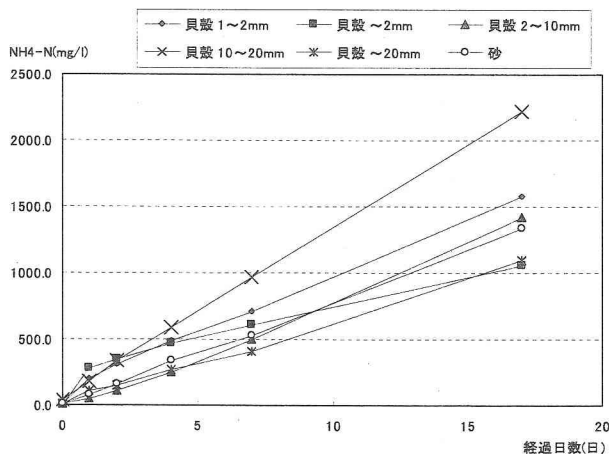


図-9 $\text{NH}_4\text{-N}$ の経時変化

b) 有効拡散係数 De

有効拡散係数 De は、初期条件(3.2)(3.3)、および境界条件(3.4)、(3.5)を考慮して、物質収支式(3.1)式を解き、覆砂層内の有効拡散係数 De をパラメータとして、上部液層内部の注目成分($\text{NH}_4\text{-N}$)の濃度 C を時間 t の関数として求め、室内試験の試験結果に近似させることにより、覆砂層における $\text{NH}_4\text{-N}$ の有効拡散係数 De を推定した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = De \frac{\partial^2 C}{\partial L^2} \quad \dots (3.1)$$

$$t = 0 \quad L < 0 \quad ; C = C_i \quad \dots (3.2)$$

$$L \geq L_e \quad ; C = 0 \quad \dots (3.3)$$

$$t > 0 \quad L = 0 \quad ; \frac{\partial C}{\partial L} = 0 \quad \dots (3.4)$$

$$L = L_e \quad ;$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{A}{V}\right) \times De \left(\frac{\partial C}{\partial L}\right)_{L=L_e} \quad \dots (3.5)$$

A ; 拡散移動断面積 [m^2]

C_e ; 上部液層内の

注目溶質の濃度 [g/m^3]

C_i ; 貝殻層の注目溶質

初期濃度 [g/m^3]

De ; 貝殻層内の注目溶質

の有効拡散係数 [m^2/h]

L ; 貝殻層下部から

の距離 [m]

L_e ; 貝殻層の厚み [m]

t ; 試験の開始からの時間 [h]

V ; 上部液相体積 [m^3]

ε ; 貝殻層の空隙率 [%]

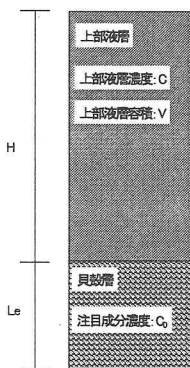


図-10 拡散モデルのパラメーター

各覆砂材の有効拡散係数は、仮定した有効拡散係数より求められた $\text{NH}_4\text{-N}$ と試験結果の $\text{NH}_4\text{-N}$ との対応より De/ε （ ε ：空隙率）を求めて算出した。図-11に試験結果と対応する De/ε を示す。仮定した De/ε と試験結果との対応より求められた各ケースの有効拡散係数を表-8に示す。また、迷宮度(X)は次の関係式より算出した。

$$De = Dm \times \varepsilon / X \quad \dots (3-6)$$

De : 有効拡散係数 (m^2/h)

Dm : 希薄溶液中の分子拡散係数 (m^2/h)、
 6.0×10^{-6}

ε : 空隙率 (%)

ここで、迷宮度とは覆砂層内における曲がりくねりの度合いと物質の拡散を抑制するブロック効果などが挙げられ、迷宮度が大きいほど物質の拡散の抑制が高くなる。

試験を行った覆砂材の有効拡散係数 De は、貝殻覆砂材では $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{h})$ であり、砂では、

2.4×10^{-7} (m²/h) であった。砂と貝殻の有効拡散係数を比較した場合、貝殻粒径2mm以下または20mm以下と同程度であった。

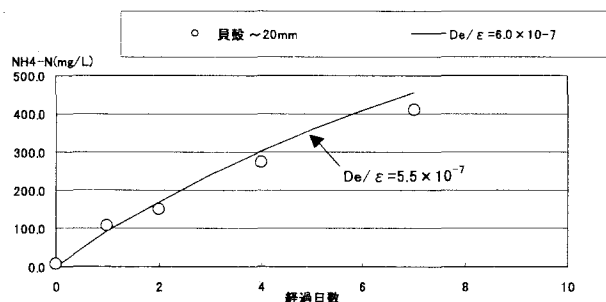


図-11 試験結果と De/ϵ の関係（粒径～20mm）

表-8 覆砂材別有効拡散係数 De

使用覆砂材	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	備考
	貝殻	貝殻	貝殻	貝殻	貝殻	砂	
	1～2mm	～2mm	2～10mm	10～20mm	～20mm		
有効拡散係数 : $De(m^2/h)$	5.8×10^{-7}	2.0×10^{-7}	3.2×10^{-7}	1.1×10^{-6}	2.2×10^{-7}	2.4×10^{-7}	分子拡散 係数 Dm : 6.0×10^{-6}
空隙率: $\epsilon(\%)$	48.4	39.4	52.9	60.2	36.5	34.2	
迷宮度: $X(-)$	5.0	12.0	10.0	3.3	10.0	8.6	

次に、実測された有効拡散係数 De と空隙率 ϵ の関係について図-12に示す。これと式(3.6)より、実測データを原点と結んだ直線の勾配 De/ϵ の値が迷宮度の逆数 $1/X$ に比例することがわかる。さらに、本試験で算出された迷宮度の値（表-8）が、試料により2つのグループに分けられる。

すなわち、貝殻覆砂材の最大粒径と最小粒径の比率が小さい覆砂材（貝殻粒径1～2mm、10～20mm）では、迷宮度が小さくなっている。逆に最大粒径と最小粒径の比率が大きい覆砂材（貝殻粒径～2mm、2～10mm）では、迷宮度が大きくなっている。これは、形状が不揃いであり、大きな粒径の隙間に小さな粒径が入り込むことにより曲がりくねりの度合いが大きくなり、また物質の拡散を抑制する効果が大きくなったためと考えられる。

このことから、覆砂による拡散抑制効果を大きくするには、覆砂材の空隙率を小さくし、かつ迷宮度を大きくするために、粒度分布幅の大きい（粉末状のものを混合した）破砕物を使用することが望ましいと推定される。

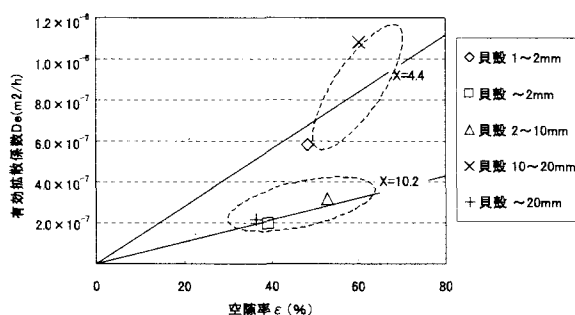


図-12 有効拡散係数と空隙率の関係

(2) 現地試験結果

a) 現地概況

① 水温、D0

水温は、覆砂材敷設時では約16℃であり、水深の深さ方向の温度変化はなかった。また、敷設40日経過及び75日経過では、約21℃で覆砂材敷設時と同様、水深の深さ方向の温度変化はなかった。

D0は、調査区設置時は7～8mg/lと鉛直方向にほぼ一定であったが、敷設40日経過では水深が深くなるに従い減少し、2mg/lまで低下した。敷設75日経過では7mg/lと鉛直方向にほぼ一定であった。

② 底質

底質は貝殻を敷設していない3カ所からコアサンプリングにより採取し、底質表層、10cm深、20cm深に分け、層毎にコンポジットして分析に供した。

CODsedは、底質表層では35mg/g、10cm深では37mg/g、20cm深では29mg/gであり、深さ位置に関係なくほぼ同じ値であった。これは、海域の栄養階級区分でみると、富栄養域もしくは過栄養域に相当する底泥である。

b) 水質分析結果

NH_4-N は、図-13に示すとおり、敷設40日後、敷設75日後のいずれにおいても、底泥層間隙水で最も高く、次いで覆砂層間隙水、直上水の順に濃度が減少していた。底泥層・覆砂層間隙水は、対照区の間隙水よりも濃度が大きかった。

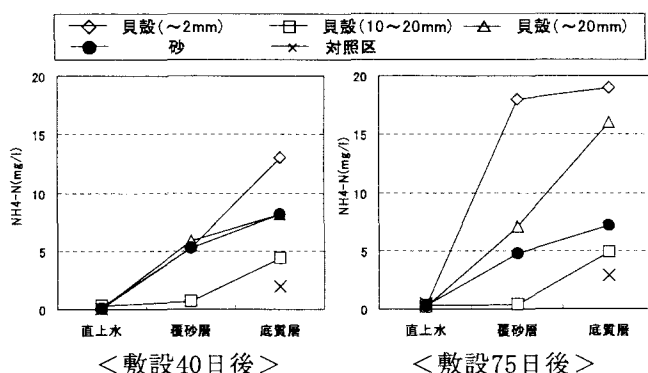


図-13 NH_4-N の鉛直分布

c) 覆砂材の種類と NH_4-N の溶出速度

底質上に覆砂を行った場合、栄養塩の上部水中への拡散が抑制される結果、底質中に栄養塩が蓄積され、その間隙水中の濃度が上昇する。覆砂区の底質中の栄養塩濃度をみると、対照区での値に比べ、 PO_4-P ではさほどの違いが見られないが、 NH_4-N では、両者に大きな差があり、覆砂材の種類による差があるが、覆砂実施後の経過時間とともに、底質中の蓄積の増加が見られる。これより、 NH_4-N を指標として、覆砂によるその溶出抑制の顕著な効果を見ることができる。

今、覆砂区において、底質からの NH_4-N の覆砂層内の拡散が定常状態に達していると仮定できるとすると、覆砂層内の NH_4-N の濃度は直線的に変化する（図-13）。この場合の単位時間当たり、単位面積

の覆砂層を通してのNH₄-Nの拡散速度Rn (kg/m²/h) の値は、式(3-7)で表せることができ、各ケースの拡散速度Rnは表-11に示すとおりである。

$$Rn=De (Ne-No) /L \qquad \cdots (3-7)$$

ここで、

De ; 覆砂層内NH₄-Nの有効拡散係数、m²/h

Ne、No ; 底質中、直上水中NH₄-Nの濃度、kg/m³

L ; 覆砂層の厚み、m

表-9 NH₄-Nの拡散速度Rn

	第1回	第2回
貝殻 (～2mm)	8.51×10 ⁻⁶	1.25×10 ⁻⁵
貝殻 (10～20mm)	1.52×10 ⁻⁵	1.71×10 ⁻⁵
貝殻 (～20mm)	5.93×10 ⁻⁶	1.16×10 ⁻⁵
砂	6.46×10 ⁻⁶	5.54×10 ⁻⁶

(kg/m²/h)

覆砂層の下部底質からのNH₄-Nの拡散速度Rnは、上記の(3-7)式に見られるように、覆砂層内のNH₄-Nの有効拡散係数Deの値に比例する。覆砂材の種類が異なっても、その下部底質内のNH₄-Nの生成速度の値が変わらないとすると、NH₄-N生成速度が覆砂層を通してその拡散速度と等しいとした定常状態において、(3-7)式から次式の関係が得られる。

$$\Delta N = Ne - No \propto 1/De \qquad \cdots (3-8)$$

表-9の各覆砂区のデータから、(3-8)式の関係プロットしたものを図-14に示す。これによると定性的には、(3-8)式の関係が満たされており、その傾向が現地試験においても確認された。このことから1/Deが大きいほどΔN が大きい、つまり覆砂による栄養塩類の溶出抑制効果が大きいことが言える。また、貝殻覆砂層内(～2mm、～20mm)のNH₄-Nの拡散速度は、室内試験結果と同様、砂の覆砂層内のNH₄-Nの拡散速度と比べ、同程度となっている。このことから使用した貝殻覆砂材(～2mm、～20mm)は、砂と同程度の栄養塩類の溶出防止効果が得られていることが判断された。

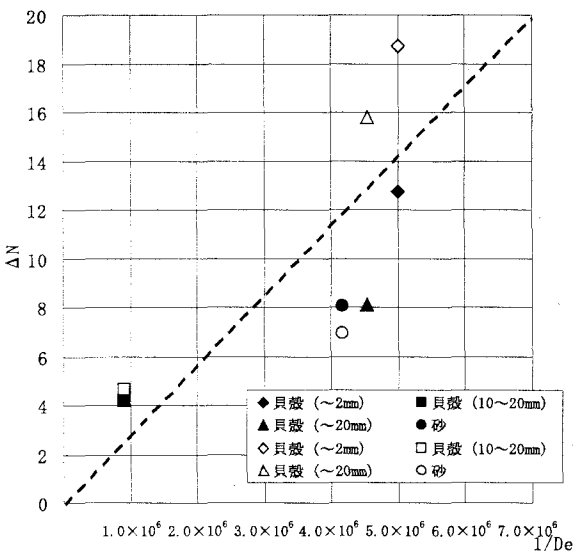


図-14 ΔN(底質間隙水と直上水の差)と1/Deの相関

4. まとめ

覆砂材の種類(粒径)の違いによる覆砂効果の差が室内試験、現地試験を通じて確認され、砂と貝殻(粒径：～2mm、～20mm)は同程度の覆砂効果であった。またその効果は、有効拡散係数 De によって定量的な評価が可能であると考ええる。

今後の課題としては、所要の効果を踏まえた覆砂層の厚さや波浪に対する安定性の検討等を行い、現地に適した工法を確立していく必要があると考えている。

参考文献

- 1)平成13年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業成果報告書 平成14年3月 環境事業団 p33