

N-7 硝酸カルシウム錠剤による底質改善技術

日本ミクニヤ株式会社 岩井克巳

同上 橘田隆史

同上 ○石田貴子

京都大学大学院農学研究科 吉永郁生

米山化学工業株式会社 平沢浩宣

1. はじめに

閉鎖性水域における底質の悪化は、内部負荷の増大や、硫化物など有害物質の供給、生物・化学的な酸素消費の促進などを引き起こし、水質汚濁を促進させる。また底質環境は、一旦悪化すると汚濁を維持するメカニズムが働き、長期にわたって水質に悪影響を及ぼし続ける。さらに、底質汚濁が極度に進むと底層に硫化物が蓄積されることにより青潮を発生させ、深刻な被害をもたらすこともある。このため、水質保全の対策を講じる上で、底質の改善は重要な課題であり、これまで様々な方法が考案・実施されてきた。

現在では、浚渫や覆砂などの土木的手法が広く実施されているが、コストに見合う効果が得られていないと指摘されることも多い。また、浚渫土の処分地確保や覆砂材となる良質な土砂の確保が困難になりつつあり、新たな底質改善技術の開発が求められているところである。

この様な背景により、著者らは硝酸カルシウム錠剤による底質改善技術の研究を進めてきた。本技術は、汚濁した底質に硝酸カルシウムの錠剤を投入するだけで、汚濁底泥の酸化・改善を促すものであり、施工が容易で高い効果が期待できる。本来、液状の硝酸カルシウムを注入する手法として開発されたものであり、1996年に島根県の中海で現地実証実験を行ったが、効果持続性が1年程度と短いことや、底質への液体注入が困難であること、アンモニア態窒素の増加が著しいことなど多くの課題が挙げられた（西村ほか 1998）。これらを解決するため、本研究では、硝酸カルシウムの錠剤を開発し、効果の持続性と施工性の向上を図ることに成功した。

本報では、この硝酸カルシウム錠剤を用いた底質改善技術の有効性を検討するため行った現地実証実験の結果について報告する。

2. 硝酸カルシウム錠剤による底質改善技術の概要

今回使用した錠剤は、硝酸カルシウムの他、炭酸カルシウムやホホワイトカーボンを混ぜ固形化した、直径3cm、重さ約20gのタブレット型の錠剤（図1参照）である。硝酸カルシウムを錠剤化することにより、液体注入に比べて施工性が向上するほか、錠剤から長期にわたって有効成分が溶け出すため、効果の持続性が期待できる。

本技術の主な効果は、硝酸塩の供給により酸化還元電位 (ORP) を上昇させ、黒色ヘドロの原因となっている硫化鉄を解離させて酸化鉄イオンとし、リン酸と結合させて不溶化させることにある。同時に、有毒な硫化水素の酸化も行うため、青潮発生抑制効果や化学的な酸素消費速度の緩和、および、硫化水素臭の脱臭作用も発揮する。一方、カルシウムイオンもまた、イオウやリン酸と結合して不溶性の塩を形成することでそれらの水域への溶出を抑制する働きを持つ。さらに、生物的な作用も重要な役割を担っており、添加した硝酸塩は現場に生息する脱窒菌の活性を向上し、有機物分解を促進させ、添加した硝酸塩を窒素ガスとして系外排出させる。この様に、本技術は現位置における生物化学的な酸化過程を操作するという意味で、バイオレメディエーションの一種に含められる。

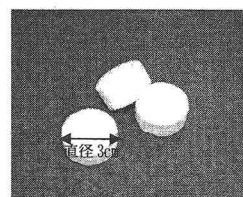


図1 硝酸カルシウム錠剤

3. 実験方法

3.1 実験場所

2004年1月から、図2に示す大阪湾湾奥部の堺泉北港北泊地内（水深約15m）において現地実証実験を行った。実験場所は、大和川河口域に位置する汽水域で、河川からの流入負荷が大きく、閉鎖的な地形であることから、海域環境の悪化が著しく進行している。

この実験場所において、事前調査として、底質の性状およびORP（酸化還元電位）の測定を行った。その結果、全体的に還元雰囲気強く（ORP: -200mV 前後）、強い硫化水素臭を放つ黒色のヘドロ状であり、底質は著しく汚濁していることが明らかになった（図2参照）。

3.2 硝酸カルシウム錠剤添加方法

事前調査において、実験実施場所の海底面付近に約30cm幅の高濃度懸濁層が、その下に約70cm幅のヘドロ堆積層の存在が確認され、水底境界が不明確な環境であることが明らかになった。また、底質表面から約70cm深まで粥状の軟かな層であることから、底質表面に添加した硝酸カルシウム錠剤は、自重である程度沈み込むと予想された（図3参照）。そこで本実験では、2m四方の区画を海底に設置し、区画内の底質表面にダイバーが直接、硝酸カルシウム錠剤を散布する方法により、錠剤の添加を行った。

3.3 硝酸カルシウム錠剤添加濃度

まず、海底に設置した2m四方の区画全体に、8kg（1m四方につき2kgの硝酸カルシウム錠剤・Nに換算すると340mg/L 湿泥）の硝酸カルシウム錠剤を添加した。最初の添加から2週間後、錠剤の沈み込みが予想より大きく、添加量の不足が考えられたため、1m四方につき2kgの硝酸カルシウム錠剤を追加添加した。

なお、添加後の観察から、底質表面に散布した硝酸カルシウム錠剤は図3に示すよう、外部に流出することなく、自重により約15～35cm深まで沈み込んでいた。

3.3 モニタリング方法

硝酸カルシウム錠剤添加2週間後、6週間後、17週間後の計3回、ダイバーによる直接採泥（柱状採泥）を行い、硝酸カルシウム錠剤添加区（以下、添加区と記す）および比較区において、底質の性状変化の観察や、底質のORP測定、間隙水中の栄養塩濃度など（リン酸態リン、硫化物イオン、アンモニア態窒素、TOC、全窒素）の室内分析を行った。

4. 結果

4.1 泥の性状・ORP

添加17週間後に、添加区および比較区で採取した底質について図4に示す。比較区は実験開始前と変わらず、黒色の泥であったが、添加区では、部分的ではあるが、黒色から茶褐色への泥色の変化が認められた。臭気に関しては、比較区では強い硫化水素臭を感じたが、添加区では硫化水素臭はほぼ完全に消失していた。また、添加区では採取した底質に多く

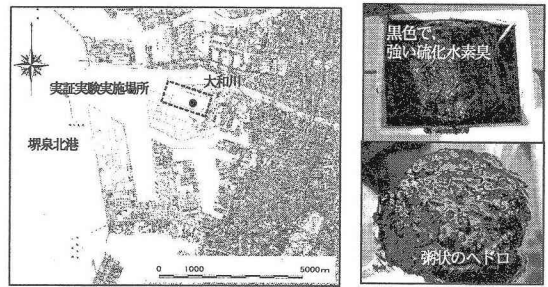


図2 実験実施場所および海底泥の状況（実験前）

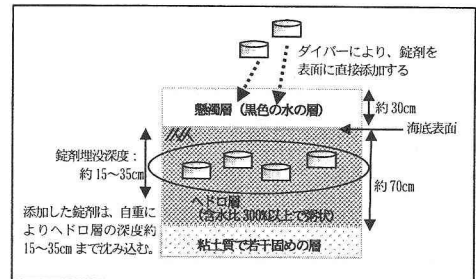


図3 硝酸カルシウム錠剤添加状況

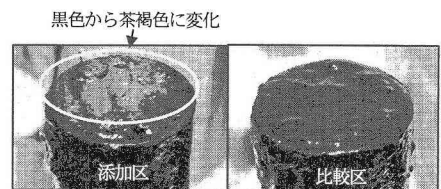


図4 泥の性状（添加17週間後）

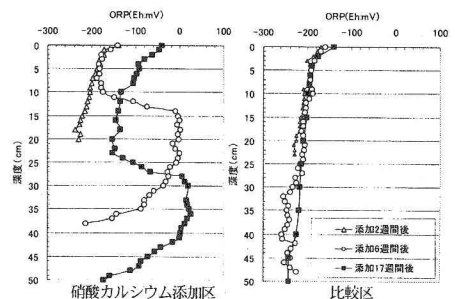


図5 底質のORP 鉛直プロファイル変化

の気泡が混入しており、同様の現象が比較区では確認されなかったことから、脱窒由来の気泡である可能性が考えられた。次に、添加区および比較区における底質の ORP 鉛直プロファイル変化を図 5 に示す。比較区における底質の ORP 鉛直プロファイルは、モニタリング期間を通してほとんど変化が見られず、全体的に -200mV 前後と、強い還元雰囲気であった。一方、添加区において、添加 2 週間後は比較区とほとんど差が無く -200mV 前後であったが、添加 6 週間後および 17 週間後には、ORP 値が著しく上昇していた。添加 6 週間後では 15~25cm 深付近、添加 17 週間後には 30~45cm 深付近の ORP 値が 0mV 前後まで上昇しており、著しい酸化改善効果が認められた。また、酸化改善効果の範囲が、時間とともに深部に及ぶ傾向が見られた。これは、錠剤が時間とともに深部に沈み込んだためと考えられる。添加 17 週間後も、酸化改善効果は良好に持続しており、今後継続的にモニタリングを行う予定である。

4.2 間隙水中の栄養塩濃度など

間隙水中の各分析項目の経時変化を図 6 に示す。添加区では比較区と比べて、添加 6 週間後にリン酸態リンが約 90%、硫化物イオンが約 70%減少していた。

このことから、硝酸カルシウム錠剤の添加により、十分なリン酸態リンや硫化物イオンの固定効果が発揮されることが明らかになった。

TOC に関しても添加区では、約 85%減少しており、有機物分解が促進されたと考えられる。添加区の底質に多くの気泡が混入していたことから、添加区において脱窒作用が促進された可能性が考えられる。今後、脱窒活性や脱窒菌数の計数などを行い、より詳細に検討する必要がある。

また、1996~1998 年に地中海で行った実証実験において、アンモニア態窒素の増加が課題となっていたが、本実験ではアンモニア態窒素は増加せず、逆に減少していた。さらに、全窒素の増加も確認されなかったことから、添加した硝酸イオンのほとんどが系外排出されたと考えられた。

5. まとめと今後の課題

本実験の結果から、硝酸カルシウム錠剤添加により、間隙水中のリン酸態リン、硫化物および TOC が著しく減少する効果が認められ、底質の酸化改善効果も確認された。液体注入実験で課題となっていた、全窒素およびアンモニア態窒素の増加は、今回の実験では確認されなかった。

但し、硝酸カルシウム錠剤の必要添加量が当初予定していた量に比べて多く、底質と硝酸カルシウム錠剤の添加量との関係をさらに詳細に確認する必要がある。また、改善効果の持続性について、長期的なモニタリングを行う必要もある。

今後の技術的課題としては、大規模施工に際しての錠剤添加装置等の開発が挙げられる。また、本技術は従来の浚渫や覆砂など土木的手法に完全にとって替わるものではなく、従来の手法では効果が期待されない場合や施工困難なケースにおいて、選択肢の一つとして検討されるべきものである。特に、今回実証実験を行った大阪湾北泊地のように、黒色のヘドロが多く堆積している航路内や浚渫跡窪地、港湾内など底質中に障害物が多いケースなどに有効と思われる。あらゆる手法に共通のことであるが、単独の手法で恒久的な効果を発揮することは困難であり、底質の改善効果および持続性を向上させるためにも、今後、本技術と他の技術と組み合わせて効果検証を行うことが求められる。

参考文献

西村明、清水信夫、岩井克巳、橘田隆史、渡辺則幸：硝酸カルシウムを用いた中海窪地堆積泥の底質改善について『第 4 回底質環境評価国際シンポジウム』（1998）

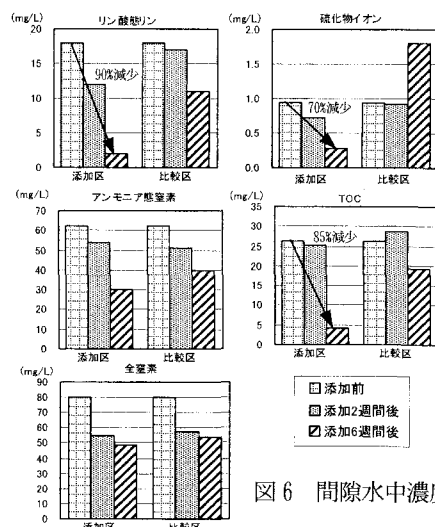


図 6 間隙水中濃度