

B-9 鉄供給による海藻群落再生技術における製鋼スラグと腐植様物質の相互影響評価

○山本 光夫^{1*}・木之下 彩子¹・劉 丹²

¹東京大学教養学部（〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1）

²有明工業高等専門学校物質工学科（〒836-8585 福岡県大牟田市東萩尾町150）

* E-mail: mitsuo@eco.c.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

日本や世界各地の浅海域において、大型の海藻群落は衰退・消失する「磯焼け」¹⁾の現象が生じている。磯焼けは、漁獲高の減少による漁業への深刻な影響だけに留まらず、沿岸海洋環境における生物多様性への影響の面でも問題であり、その解決は重要な課題となっている。磯焼けの原因としては、海水温の上昇、ウニなどの藻食動物による食害、鉄や栄養塩の不足など様々な要因が挙げられているが、その中で最近注目されているものに鉄の不足がある。

沿岸海域における溶存鉄の主な起源として、森・川・海のつながりにより陸域から供給される鉄がある。鉄はイオンの状態では主に2価(Fe(II))と3価(Fe(III))が存在するが、海水中ではFe(II)からFe(III)への酸化が容易に進行し、Fe(OH)₃などとなって沈殿が生じやすい。一方で腐植物質などの溶存有機物と錯形成することによって、溶存態として存在することが可能である。陸域からの鉄は、有機態鉄として次のように供給されていると考えられている。それは、森林土壌中に含まれる腐植物質が、同じく土壌等に含まれる鉄と錯形成し、河川へと流れ込み、そして海へと鉄錯体が運ばれる仕組みである。海藻にとって鉄は必須元素であり、この溶存鉄を吸収することによって海藻は成長すると考えられる。ところが、護岸工事やダム建設など人為的な原因で森・川・海のつながりが遮断されることにより、陸域から海域への鉄供給量が減少し、海藻群落の衰退が生じていると考えられている。

この鉄不足に対して、鉄鋼スラグと腐植様物質（堆肥）による藻場再生技術の研究開発が行われてきた^{2),3)}。この技術は、製鉄過程の副産物である転炉系製鋼スラグと未利用バイオマス資源である間伐材などの木質系チップを嫌気性発酵させた堆肥（人工腐植物質）を混合したユニットを海域に設置することで、鉄と腐植物質の錯体

を形成・溶出させて海藻群落の再生を促すものである。実際に、2004年10月より北海道日本海側にて実証実験を実施し、翌年には海藻群落の再生を確認し、更に効果継続性も確認されている³⁾。

この藻場再生技術の現象理解等を目的として、人工腐植物質と鉄の錯形成能評価⁴⁾など基礎研究が行われてきたが、更なる効果促進に向けては製鋼スラグと腐植物質の相互作用・影響について評価を行う必要がある。本研究では、鉄溶出挙動の観点から製鋼スラグと腐植様物質の相互影響について、溶出実験を基に検討することを目的とする。

2. 実験方法

上記の目的を達成するために、本研究においては、実際の海水を用いて長期的な鉄溶出実験を実施した。そして、実海域で用いられる製鋼スラグと腐植物質を混合したユニット（鉄分供給ユニット）から海水への鉄溶出特性と溶出の持続性に関して、製鋼スラグと腐植物質の相互作用の観点から明らかにすることとした。そのために、以下の3種類の試料を用いて溶出実験を行った。

- ① 製鋼スラグのみ
- ② 人工腐植物質のみ
- ③ 製鋼スラグ+人工腐植物質（体積比1:1）

ここでは、実証実験で用いられている鉄分供給ユニット中の製鋼スラグと腐植物質の混合比が体積比1:1であることから、特に③の溶出特性を評価するものとし、混合効果を確認するため比較として①、②の試料を用意した。用いた人工腐植物質は、実証実験で用いられたものと同じものである。

溶出実験は、以下の2つの方法で行った。一つ目の方法では、市販の小型水槽（透明）に実海水11L入れ、そこに①～③の試料をそれぞれ別個に設置をした。また比較対象としてブランク水槽も用意した。各水槽に設置す

る試料の分量については、製鋼スラグ40gを基準体積 (V) とし、人工腐植物質はスラグ量と同体積 (V) とした。海水には、有明海 (福岡県側) 沿岸、長崎県大村湾東部沿岸、長崎県対馬市東部沿岸の3箇所のものを用いた。有明海以外の大村湾と対馬東部は海藻群落衰退海域である。この実験の特徴はバッチ式で行うことであり、海水腐敗防止のために常時バブリングを行った。サンプリングは10日ごとに行い、全鉄 (溶存鉄) 濃度を分光光度法を用いて分析した。

もう一つの方法では、ポリ容器に海水を100mL入れ、同じく①~③の条件で試料を上記実験と同じ固液比になるようにしてそれぞれ設置した。ただし、製鋼スラグの量を0.37gを基準体積 (V) としているが、ここでは③の試料については、製鋼スラグをV/2、腐植物質をV/2として、全体積が①、②と同じになるようにした。海水は3日ごとに交換し、分析は同じく分光光度法により行った。

3. 結果と考察

Fig.1は、有明海の海水を用いて行った、試料①~③とブランクの4条件における50日間の全鉄濃度の変化である。実験初期海水鉄濃度は、81.6 $\mu\text{g/L}$ という値を示した。Fig.1では示されていないが、この時に別途採水・分析した大村湾と対馬の海水の溶存鉄濃度が、それぞれ10.7 $\mu\text{g/L}$ と10.3 $\mu\text{g/L}$ であった。これらと比較すると、海藻群落衰退海域よりも鉄濃度が高いことが示された。

Fig.1では全ての海水において最初の10日間で鉄濃度が減少していることがわかる。これは本実験がバッチ式で行われていることに関係していると考えられる。水槽内の鉄の挙動としては、「試料からの鉄溶出」と「溶存鉄の酸化・沈殿」の両者が起こっているものと考えられる。

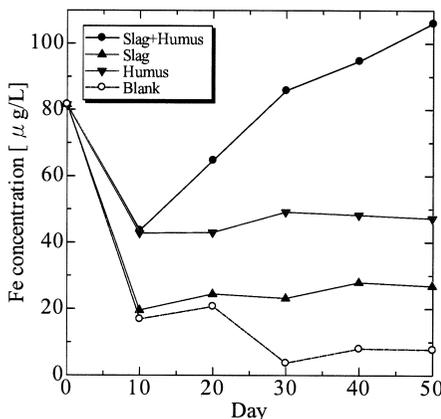


Fig.1 Characteristics of Fe elution from three samples, slag, humus materials (Humus), and the mixture of slag and humus in the case of batch type test.

最初の10日間は、初期海水鉄濃度が高かったことから、「鉄溶出速度<鉄酸化速度」であったと考えられ、そのために水槽中の鉄濃度が全ての条件で減少したものと考えられる。10日目以降については、③の試料が最も鉄濃度が高く、さらに濃度が次第に上昇していることがわかる。一方で、①と②については濃度が一定となっている。またブランクについては、鉄濃度が更に減少して、10 $\mu\text{g/L}$ 以下で安定していることがわかる。このことから、①~③の全ての試料で鉄が溶出されていること、そして鉄に腐植物質を混合することで鉄溶出量・速度が増加することが示された。①、②については、「鉄溶出速度=鉄酸化速度」の状態であり、③については「鉄溶出速度>鉄酸化速度」の状態であると考えられる。一方で、転炉系製鋼スラグ中に含まれる鉄量は、2価鉄 (FeO) だけでも一般的に15~20wt%程度、人工腐植物質の全鉄含有量は測定により2.55wt%であることがわかっている。しかし①と②を比較すると、②の腐植物質のみの場合の方が溶出速度が大きいことがわかり、鉄含有量とは相関性が取れていない。この現象は、スラグと腐植物質の表面積や密度、構造の違いにより生じていると考えられる。

Fig.1の結果から、製鋼スラグと人工腐植物質の混合は、スラグ単体の場合よりも溶出速度の面で有利であることが示された。製鋼スラグと腐植物質の相互影響をより定量的に確認するためには、鉄溶出速度を求めた上で、溶出の持続性について検討する必要があると考えられる。しかしFig.1より鉄溶出速度を求めた場合、鉄酸化速度を含んだ (差し引いた) 値になってしまう。したがって、鉄酸化速度の影響が少ない条件で実験を行った結果から求める必要がある。そのために海水を定期的に交換する実験を行った結果が、Fig.2である。

Fig.2では、藻場再生実証試験現場の条件により近づけるために、大村湾の海水を用いることとし、90日間にわたって溶出実験を行った。ブランク以外のすべての試料

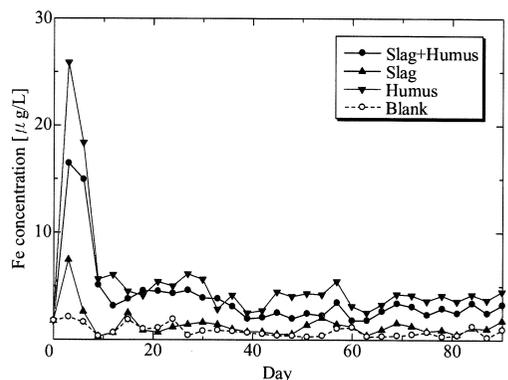


Fig.2 Characteristics of Fe elution from three samples, slag, humus, and the mixture of slag and humus in the case of seawater exchange test every per three days.

で実験開始直後に鉄濃度が急上昇し、その後は濃度が低下して安定することが示されている。ただ鉄濃度（鉄溶出速度）については、実験期間を通じて、②人工腐植物質のみ > ③製鋼スラグ+人工腐植物質 > ①製鋼スラグの順番となることが示された。これはFig.1の結果とは矛盾しているように見えるが、Fig.1では③の条件の時は①と②と比べて体積量が2倍となっている。したがって、単位重量あるいは単位体積あたりの鉄溶出量に換算すると、必ずしも③が最も溶出量が多いとは言えない。本実験より、人工腐植物質単体の方が製鋼スラグと人工腐植物質を混合した場合と比較して、鉄溶出速度が大きいことが示された。しかしながら、人工腐植物質は鉄溶出速度は大きいものの、鉄含有量は2.55wt%と製鋼スラグと比較して少ないため、鉄溶出の長期継続性を期待することは難しいと考えられる。

これを踏まえて、Fig.2で鉄溶出速度（鉄濃度）が一定となっている30日目の分析結果をもとに、鉄溶出速度（1日あたりの鉄溶出量）と鉄溶出持続性（寿命）を求めたのがTable 1である。ここでは、単位重量あたりの鉄溶出速度（ $\mu\text{g-Fe} / \text{g-sample} / \text{day}$ ）としている。また寿命については、今回の試験条件（固液比等）で行った場合について計算をしている。

Table 1 Fe elution rate from three samples

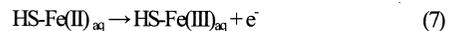
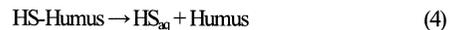
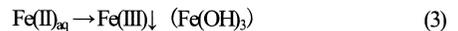
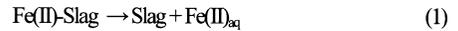
	Slag	Humus	Slag+Humus
Reaction rate [$\mu\text{g-Fe/g-sample/day}$]	4.5	225.9	29.8
Life time of Fe elution [year]	109.1	0.6	13.6

まず溶出速度に関しては、製鋼スラグと人工腐植物質を混合した場合には、スラグだけの場合と比較して約5倍の鉄溶出速度が得られることが示された。一方で、人工腐植物質だけの場合には、混合した場合よりも溶出速度が大きく、スラグだけの場合よりも約50倍も溶出速度が大きくなることが示された。一方で鉄溶出寿命についてみると、試料に含まれる全鉄量のうち10%が溶出すると仮定した場合、人工腐植物質だけの条件では0.6年程度しか鉄溶出が持続しないことが示された。一方で製鋼スラグの場合には二価鉄量だけで考えても100年以上鉄溶出が継続する結果となり、製鋼スラグ+人工腐植物質の場合には、13.6年となり人工腐植物質だけの場合よりも20倍以上も寿命が長くなることが確認された。

以上のことから、製鋼スラグと人工腐植物質の混合は、スラグ単体よりも鉄溶出速度が増加し、人工腐植物質単体の場合よりも鉄溶出寿命が延びることが示唆され、鉄溶出速度と寿命の観点で相互影響があることが示された。一方で既往の研究結果⁹⁾より、人工腐植物質から抽出さ

れたフルボ酸、フミン酸は実際に鉄と錯体形成がなされ、酸性官能基や鉄と結合する配位子の存在が、鉄との錯形成能に関係することが示されている。このことから、腐植様物質の違いによってTable 1で示した鉄溶出速度が更に大きくなる可能性も考えられる。

以上の結果を踏まえて、鉄分供給ユニットからの鉄溶出過程は以下のように進行するものと推察される。



※HSは腐植物質 (Humic Substance) を表す

腐植物質が存在しない場合には、反応(1)~(3)のみが生じるが、Fe(III)の平衡鉄濃度が小さいために、溶出速度が大きくなるものと考えられる。一方で腐植物質が存在する場合には、反応(5)、(6)によって溶存態の鉄濃度が上昇するものと考えられる。したがって、腐植物質の存在によって鉄溶出速度が増加するものと推測される。

4. 結言

本研究では、鉄供給による海藻群落再生技術における製鋼スラグと腐植様物質の相互作用・影響について、鉄溶出特性の観点から評価を行った。実際の海水を用いた溶出実験を行った結果、製鋼スラグと人工腐植物質を混合させた場合、製鋼スラグだけの時と比較して、鉄溶出速度が増加することが示された。一方で、腐植物質だけの場合には最も鉄溶出速度が大きいことが示されたが、鉄溶出の継続性の観点で、製鋼スラグと人工腐植物質を混合した場合の方が優れていることが確認された。本研究により、製鋼スラグと人工腐植物質の相互作用により、鉄分供給ユニットは鉄溶出速度と寿命の観点で海藻群落再生への寄与が大きいことが示唆された。

参考文献

- 1) 藤田大介「磯焼け」、堀輝三・大野正夫・堀口健雄編『21世紀初頭の藻学の現況』日本藻類学会, 山形, 102 (2002) .
- 2) 山本光夫ら「スラグと腐植物質による磯焼け回復技術に関する研究」日本エネルギー学会誌, 85 (2006), 971-978.
- 3) M. Yamamoto et al., "Application of Iron Humates to Barren Ground in a Coastal Area for Restoring Seaweed Beds", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 43 (2010) 627-634.
- 4) M. Yamamoto et al., "Evaluation of iron(II) binding abilities of humic substances from a compost sample", *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 4456-4460.