

25. 有機物反応を利用した ビーチロック形成の促進技術研究

北島 洋二^{1*}・山木 克則¹・山本 将史²・茅根 創²

¹鹿島建設株式会社 技術研究所 地球環境・バイオGr. (〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1)

²東京大学大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻 (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

* E-mail: kitajima-yoji@kajima.com

ビーチロックの固化メカニズムとして、これまで無機的な作用や特定のバクテリアの活動が示唆されてきたが、本研究では有機物の分解に伴ってビーチロックの形成が促されることに着目した。有孔虫遺骸(星砂)をカラムに充填し、稲垣ら¹⁾の培地調製方法に従い改変した海洋性微生物培地に浸漬したところ、1ヶ月ほどでpHとアルカリ度の急変動とともに固化し、硬度2.5 N/mm²程度の固化体を得た。さらに、有孔虫遺骸のみを蒸留水に浸漬した場合に、遺骸内の有機物に由来する酢酸などを検出し、非常に弱い固化体を得られた。有機酸分解反応による固化への寄与が示唆されたことから、有機物を生み出す多様で豊かな生態系の保全・創出技術もまた、ビーチロックの形成を促進し州島安定に関わってくるものと期待される。

Key Words : beachrock, organic reaction, CaCO₃, seawater, organic acid

1. はじめに

(1) 背景

近年の地球温暖化の進行は、ツバルやモルジブといった多くの環礁国家の存続を厳しい環境に追い込みつつあるが、その対策には周辺環境や生態系に十分配慮するとともに、州島形成促進が図られるような自然再生技術の適用が望まれる。また、近年では“星砂の浜”維持のための有孔虫の大量飼育検討も試みられ始めており、その堆積物の安定化に有効な技術が求められている²⁾。

一方、ビーチロックは、環礁州島などの潮間帯において、サンゴや有孔虫の遺骸などが自然に固化形成した岩石であるが、通常、地質年代的時間が必要な堆積岩形成の中で、例外的に極端に短い期間でも固化していることが報告されている³⁾。ビーチロックのような固化メカニズムとして、これまで無機的な作用や特定のバクテリアの活動などが報告されてきた^{3,5)}が、まだ未解明な点が多く残されている。

(2) 目的

本研究では、有孔虫遺骸と、有機物分解による固化反応を組合せることで、ビーチロック形成を模擬した実験を実施し、自然な固化過程のモデル検証と固化反応促進

の可能性を検討した。

2. 実験方法

(1) 合成培地による海水中での固化実験

表-1に稲垣ら¹⁾の基本培地と、2つの改変培地の成分を比較した。基本培地は蒸留水を使って肉エキスを含む栄養培地 Nutrient Broth (Difco社製) 3 gを調製しているが、2つの改変培地では、この蒸留水を海水に換え、一方はさらにNutrient Brothの代わりに海洋性微生物培地Marine Broth 2216 (Difco社製) 3 gを標準の栄養源として同様の改変操作を行った。海水と栄養源以外の尿素やCaCl₂などの成分は、基本培地の調製濃度に従った。海水は、神奈川県三浦郡葉山町の鹿島建設(株)技術研究所葉山水域環境実験場にて相模湾より取水し、非滅菌にて用いた。

一辺が4.3 cmの正方形を底面として、側面を高さ12 cmの不織布とした角筒状のカラムに、市販の乾燥星砂粒(有孔虫遺骸)を高さ6.5 cm (120cm³) 充填し、不織布カラムごと培地に浸漬した(写真-1)。カラムの底面はメッシュとして透水性を確保した。また、カラム上部は開放して、同様に培地が浸透するようにした。浸漬水は1日1回の頻度で全量を入れ換え、排出した浸漬水中の菌数を計測した。浸漬水には、多量に無機微粒子が混入

するため、4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) にて生菌のみを蛍光染色し、顕微鏡下で直接カウントして総菌数とした。さらに、pH、全アルカリ度 (A_T) を計測し、全溶存無機炭素 (C_T)、 CO_3^{2-} を測定した^{6,7)}。

固化した充填物は、山中式土壌硬度計にて硬度計測を行った。また、EDX分析装置 (INCA Energy:OXFORD社製) 付き走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製) にて星砂粒の形態観察とX線元素マッピング分析を行った⁸⁾。

表-1 基本培地¹⁾と改変調製した培地との組成比較。

成分	基本培地 (稲垣ら ¹⁾)	改変 Nutrient Broth	改変 Marine Broth
水	蒸留水 1 L	海水 1 L	海水 1 L
栄養源*	Nutrient Broth 3 g	Nutrient Broth 3 g	Marine Broth 3 g
尿素	30.03 g	30.03 g	30.03 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	73.5 g	73.5 g	73.5 g
NH ₄ Cl	10.0 g	10.0 g	10.0 g
NaHCO ₃	2.12 g	2.12 g	2.12 g
*:栄養源 3 g の詳細内訳	肉エキス 1.2 g ペプトン 1.2 g NaCl 0.6 g	肉エキス 1.2 g ペプトン 1.2 g NaCl 0.6 g	酵母エキス 0.08 g ペプトン 0.4 g NaCl等塩類 1.8 g

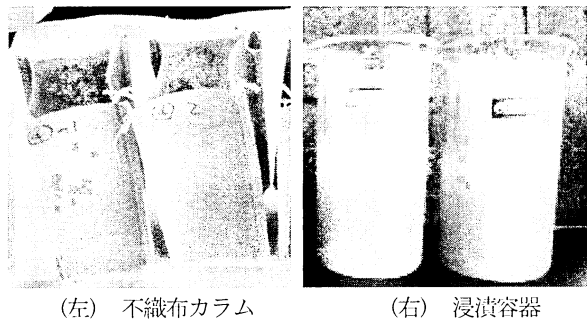


写真-1 星砂粒を充填した不織布カラムの浸漬状況

(2) 生物由来の有機物を用いた固化実験

有孔虫遺骸を蒸留水に浸漬した場合の固化実験を実施した。直径2.7cmのプラスチック円形カラムに、星砂粒を高さ7 cm (40 cm³) 充填し、さらに、有孔虫遺骸の成分がより反応しやすいように振動ミルにて微粉末化し少量の液体に懸濁したものを、表-2に示す3条件で、充填物の上部に添加した。すなわち、実験ケースNo. ①として、有孔虫微粉末は水25 mLに懸濁して一度にカラムに添加し4週間静置。ケースNo. ②として、酢酸1000ppm水溶液25 mLにて微粉末を懸濁して同様に一度に添加して4週間静置。また、ケースNo. ③として、微粉末懸濁濃度をさらに蒸留水で1/15程度に希釈し、1/15量を約2日に1回の頻度で4週間添加 (合計15回) した。

表-2 星砂粒充填カラムへの有孔虫遺骸微粉末の添加方法。

ケース	No.①	No.②	No.③
添加方法	15 g 微粉末を 25 ml水に 懸濁し 1回で添加	15 g 微粉末を <u>1000 ppm酢酸</u> 25 mlに懸濁し 1回で添加	<u>1 g</u> 微粉末を 25 ml水に懸濁し 約1回/2日で <u>15回</u> 添加

3. 結果と考察

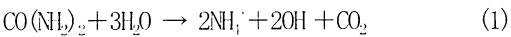
(1) 合成培地による海水中での固化実験

図-1に培地の違いによる充填物の硬度と浸漬水水質の経時変化を示す。図-1(1)は充填物の硬度と浸漬水中の総菌数濃度の経時変改、図-1(2)は充填物の硬度とpHの経時変化、図-1(3)、および、図-1(4)は、それぞれ改変 Nutrient Broth、改変 Marine Brothにおける A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} の経時変化である。図-1(1)には、改変 Nutrient Brothと改変 Marine Brothとともに、基本培地における硬度変化も示す、図に示すとおり、どの培地も1ヶ月未満で、星砂粒の固化が顕著となった。しかし、基本培地 (蒸留水で調製) の場合に比べ、海水を用いて調製した改変 Nutrient Brothと改変 Marine Brothともに、固化発現までの経過期間が長くなり、硬度も2.5 N/mm²程度と基本培地で得られた硬度の1/20以下の低い値であった。さらに、同様に海水を用いて調製した改変 Nutrient Brothと改変 Marine Brothを比べると、標準の栄養源以外の組成は同一であるにもかかわらず、固化発現までの経過期間が、改変 Nutrient Brothが約12~15日、改変 Marine Brothが約27~30日と、大きく異なった。しかし、固化の発現前後において、両培地とも浸漬水中の総菌数に目立った増減は無かった。したがって、固化発現現象との相関は、今回計測した浸漬水中の全浮遊菌数ではなく、固化界面付近の付着菌数、あるいは、単純な菌数計測ではなく、微生物の特定の酵素活性の計測などが重要と考えられる。

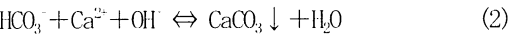
改変培地を用いた系においては、稲垣ら¹⁾の調製濃度と同じく、大量の尿素とCaCl₂がそれぞれ0.5mol/Lずつ加えられており、式(1)の尿素分解反応と式(2)のCaCO₃析出反応が固化発現の基本機構だと考えられている¹⁾。

【Ca析出過程：アルカリ化】

(尿素分解)



(炭酸カルシウム析出)



しかし、表-1の栄養源の詳細内訳を見ると、酵母・肉エキスやペプトンといった有機物成分が、固化発現が遅れた改変 Marine Brothでは1/5ほどしか含まれていなか

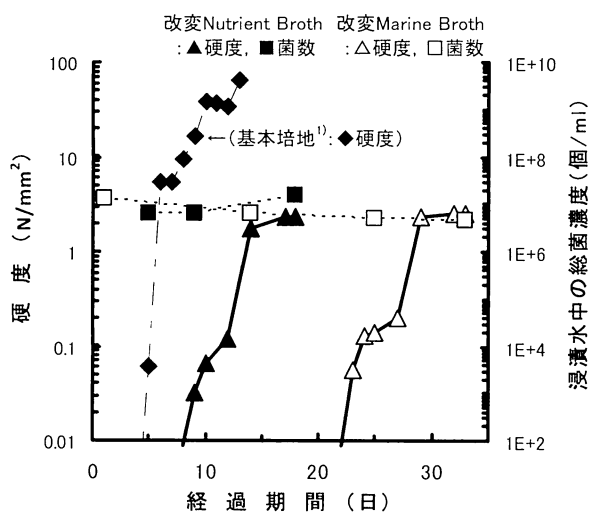
ったことから、式(1)と式(2)の固化が発現する以前の段階で、こうした栄養源となる有機物もまた固化発現の促進/遅延に重要な因子である可能性がある。

pHの経時変化は(図-1(2))、総菌数の経時変化(図-1(1))とは異なり、改変 Nutrient Brothと改変 Marine Brothともに、それぞれの系において充填物が固化する1週間ほど前からアルカリ側に上昇を始めていた。改変 Nutrient Broth(図-1(3))、改変 Marine Broth(図-1(4))とも、 A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} 濃度の経時変化において、pHの上昇と同時期の A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} 濃度上昇が認められた。こうした変化は、 $CaCO_3$ 析出の前段となる式(1)の尿素分解反応によって生じる炭酸イオンと水酸化物イオンの増加に合致する。さらに、その後、改変 Nutrient Brothと改変 Marine Brothは、それぞれ異なった経過日数後に充填物の硬度が急上昇して固化が発現するが、この時期に、

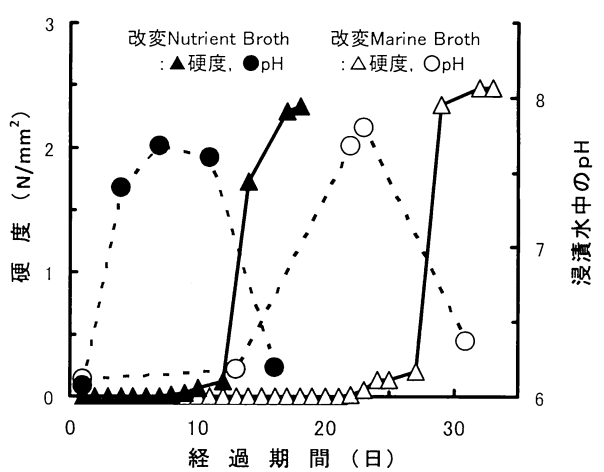
今度は逆にpH、 A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} の急低下が観察された(図-1(2)~(4))。式(1)に続く式(2)では、 $CaCO_3$ 析出の方向に平衡が傾くことにより、今度は炭酸イオンと水酸化物イオンを消費することになるため、固化の発現と同時期に、急速にpHとアルカリ度が下がったものと考えられる。ただし、海水は淡水に比べて緩衝能が高く、式(2)の平衡が $CaCO_3$ 析出の方向に傾くことを抑えてしまうため、蒸留水を用いて調製された基本培地に比べて、海水から調製された2つの改変培地では同程度の低い硬度にしかならなかった可能性が示唆される。

(2) 生物由来の有機物を用いた固化実験

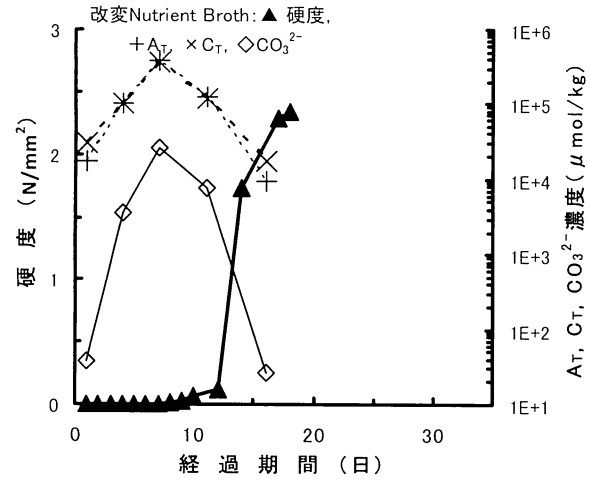
有機物が有孔虫遺骸自身の中にもある程度残存していると考えられることから、有孔虫遺骸(星砂)単独で、培地成分を含まない系による固化を試みた結果を表-3に



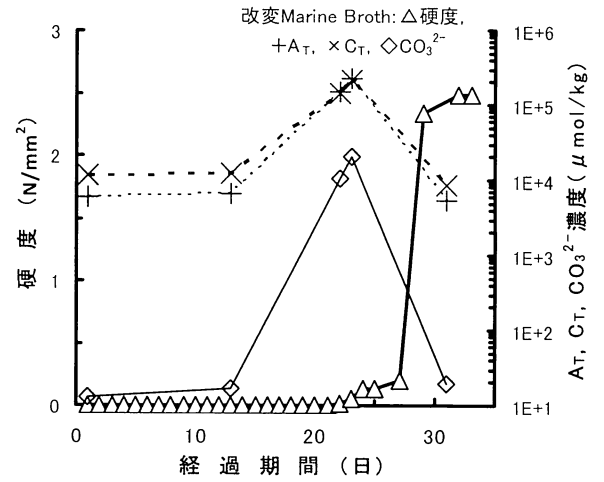
(1) 充填物の硬度と浸漬水中の菌濃度の時間変化



(2) 充填物の硬度と浸漬水中のpHの時間変化



(3) 改変 Nutrient Brothでの A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} 濃度の時間変化

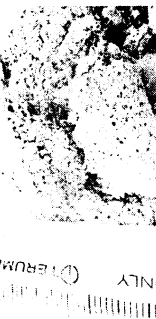


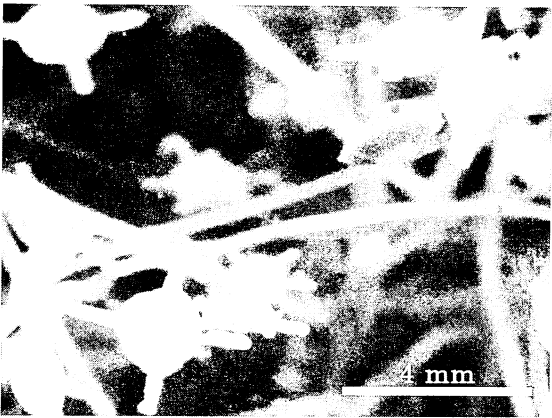
(4) 改変 Marine Brothでの A_T 、 C_T 、 CO_3^{2-} 濃度の時間変化

図-1 培地の違いによる充填物の硬度と浸漬水水質の時間変化

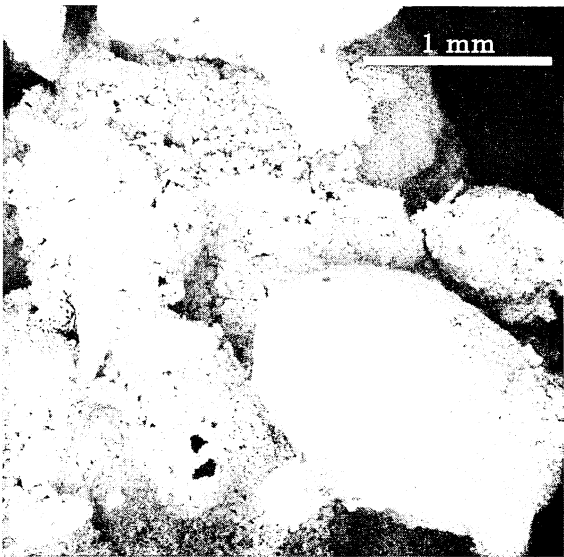
まとめる．表に示されているとおり，No. ①とNo. ②のケースでは，非常に弱いものの，充填物の固化作用が認められた．浸漬水を分析したところ，No. ①では，1000ppm以上の酢酸とその他の有機酸が検出された．強熱減量測定の結果，有孔虫遺骸自体の有機物含有量は乾燥重量の12.8%にもなっており，こうした有機物が浸漬水中で腐敗して溶出したものがこれらの低分子量有機酸として検出されたものと考えられた．ケースNo. ②では，この有機酸の消長を確認するために，酢酸1000ppmを添加して実験を行ったが，実験後の浸漬水では酢酸は投入量より大幅に減少していた．このことから，カラム内では，有孔虫由来の有機物が分解することによる酢酸などの有機酸の発生と，生じた有機酸がさらに分解消失する反応が続いて起こっていることが示唆された．さらに，ケースNo. ③では，投入された有機物総量はケースNo. ①と同じだが，充填物は固化せずに崩壊した（表-3）．このとき浸漬水中に全く有機酸が検出されなかったことから，一回の有機物添加量が1/15であり有機酸の生成量が少ないと予想されること，また，何度も浸漬水を換水したことで，好氣的な有機酸の分解が促進され，さらに換水とともに溶存ガス成分としてCO₂が系から除去された結果，炭酸カルシウムの溶脱と再析出反応が卓越しなかったものと推定される．このことから，例えば，降雨や波浪などにより，有機物が希釈され，あるいは，雰囲気上好気化してCO₂が抜けてしまう状況であれば，有孔虫の遺骸などがビーチロックとして固化するに至らず，星砂の浜になってしまうと考えられる⁹⁾．

表-3 星砂粒充填カラムへ有孔虫遺骸微粉末を添加した結果.

4週間後の浸漬水分析結果			
ケース	No.①	No.②	No.③
酢酸	1058 ppm	106 ppm	N.D.
プロピオン酸	145 ppm	40 ppm	N.D.
i-酪酸	80 ppm	42 ppm	N.D.
酪酸	83 ppm	2 ppm	N.D.
i-吉草酸	171 ppm	52 ppm	N.D.
吉草酸	26 ppm	N.D.	N.D.
固 化 観 察 結 果	 弱く固化	 弱く固化	 崩壊



(上) 有孔虫 生存状態



(中) 有孔虫遺骸のみでの固化



(下) 改変 Marine Brothでの固化

写真-2 有孔虫の形態観察

さらに、固化した星砂粒の接着状況を顕微鏡観察した。写真-2(上)は、生存状態の有孔虫の光学顕微鏡写真である。写真-2(中)および写真-2(下)は、それぞれ、有孔虫のみ（星砂粒＋有孔虫微粉末添加）による固化体と、改変 Marine Broth による固化体の電子顕微鏡映像である。弱い固化しか発現しなかった有孔虫遺骸のみの固化体では、生体と同様の殻表面の規則的な構造（写真-2(上)）が観察できるほど接着物質の量が少なかった（写真-2(中)）。しかし、写真-2(下)の改変 Marine Broth の場合と同様の接着物質が徐々に星砂粒の間隙を覆いつつある状況も観察できる。これはX線元素マッピング分析から同様の傾向が観察された。したがって、有孔虫自身が持っていた有機物以外にも、他の有機性海浜漂着物のように、その場所で容易に入手可能なものから有機物を続けて供給できれば、有機酸生成、カルシウム溶脱、有機酸分解、カルシウムによる固化（接着）の一連の反応をより促進できる可能性が示唆される。

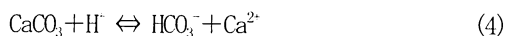
このような有機酸の生成・分解反応は、有機性廃棄物の生物処理システムで通常利用されている微生物反応であるが、この反応を炭酸カルシウムの溶脱と再析出に組合せたものが式(3)～(7)である。

【Ca溶脱過程：酸性化】

（有機酸生成（解糖系→酢酸を例として））

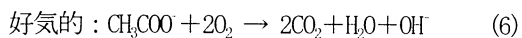
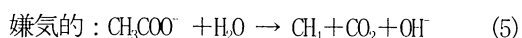


（酸によるCa溶脱）

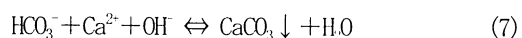


【Ca析出過程：アルカリ化】

（酢酸の生分解）



（炭酸カルシウム析出）



このように有機酸によるカルシウムの溶脱と、その後の有機酸を含む多様な有機物の分解が、 $CaCO_3$ 再結晶化による無機細粒分の固化をもたらしているものと考えられる^{9,10)}。

4. おわりに

以上の検討から、環礁州島の形成や保全には、ビーチロックの材料となる有孔虫の増殖⁹⁾やサンゴ群集の再生¹¹⁾が重要な課題の一つである。と同時に、さらに幅広い有機物の供給源として、より多様で豊かな海洋生態系の保全・創出技術もまた、ビーチロックの形成を促進し、

ひいては州島の安定に寄与するものと期待される。

謝辞：鹿島建設技術研究所建築生産Gr. 全振煥主任研究員にSEM-X線元素マッピング解析を、地球環境・バイオGr. 石川秀主任研究員に菌数計測をご指導いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 稲垣由紀子, 塚本将康, 森啓年, 中島進, 佐々木哲也, 川崎了：微生物代謝による液状化対策に関する動的遠心模型実験, 地盤工学ジャーナル, Vol. 6, No. 2, pp. 157-167, 2011.
- 2) 茅根創：海面上昇に対するツバル国の生体工学的維持, 地球規模課題対応国際化学技術協力（環境エネルギー研究分野「気候変動の適応又は緩和に資する研究」領域）H23 年度実施報告書, 2011.
- 3) 川上純, 谷卓也, 小川豊和, 柳澤修：室内ビーチロック生成試験, 第57回土木学会年次講演会講演概要集, II-018, pp. 35-36, 2002.
- 4) 壇上堯, 川崎了, 畠俊郎：ビーチロックの物性・力学特性, 第41回岩盤力学に関するシンポジウム講演集, pp. 89-94, 2011.
- 5) McQuarrie P.: Strategic Atolls -Tuvalu and the Second World War, pp. 40-41, MBC University of Canterbury & IPS University of the South Pacific, 1994.
- 6) Yamamoto S., Kayanne H., Terai M., Watanabe A., Kato K., Negishi A. and Nozaki K.: Threshold of carbonate saturation state determined by CO_2 control experiment, Biogeoscience, Vol. 9, pp. 1441-1450, 2012.
- 7) Dickson A. G., Afghan J. D. and Anderson G.C.: Reference materials for oceanic CO_2 analysis: a method for the certification of total alkalinity, Mar. Chem., Vol. 80, pp. 185-197, 2003.
- 8) 全振煥, 百瀬晴基, 関田徹志：人工軽量骨材をスマート材料化した自己修復コンクリートの開発, セメント系材料の自己治癒に関するシンポジウム委員会報告書・論文集, pp. 173-178, 2011.
- 9) 北島洋二, 越川義功, 福井久智, 飯塚淳, 久慈祐介, 山崎章弘, 柳沢幸雄：貝殻などを含む有機性廃棄物処理の基礎研究と実用化に向けての検討, 鹿島技研年報, No. 58, pp. 127-132, 2010.
- 10) Iizuka A., Kuzi Y., Kitajima Y., Kumagai K., Yamasaki A. and Yanagisawa Y.: Recycling of shellfish wastes with a combined process of carbonate production and methane fermentation, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 42, Supplement 1, pp. s43-s49, 2009.
- 11) 山本克則：網状人工基盤を用いたサンゴ群集再生技術, 鹿島技研年報, No. 58, pp. 117-120, 2010.