

広島大学 学生会員 ○阿部 真己, 金キョンヘ, 今川 昌孝
広島大学 正会員 駒井 克昭, 日比野忠史

1. はじめに

広島湾では、湾内への栄養塩類の流入に加え、海浜・干潟・藻場等の消失による水質浄化機能の低下があり、有機泥が海底に過剰に堆積した状態にある。広島湾はカキの名産地として知られているが、養殖によって発生する大量のカキ殻の有効利用が望まれている。カキ殻は、礫間接触材料・覆砂材料としての利用や着生生物による水質改善効果など、様々な視点からその水環境改善効果が期待されている。本研究では、カキ殻を覆砂材料として用いた場合の圧密効果と、栄養塩類の溶出抑制能力に着目し、底質改善への利用の有効性について室内実験より検討を行った。

2. 広島湾に堆積する有機泥の状況と実験に用いた底泥

広島湾奥域に輸送、あるいは一次生産された有機物は土粒子と凝集し、有機泥として海底に大量に堆積している。有機泥は含水比 300%以上で堆積し、浮泥層を形成している。浮泥層は有機泥間の付着力が弱いいため小さな擾乱により巻き上げられる。巻き上がった浮泥は海中の酸素を消費し貧酸素水塊を形成するなど、水環境に大きな影響を与えていると考えられている。広島湾奥に位置する海田湾においても、表層含水比 500%程度の高含水状態の浮泥層が確認されている。圧密実験、溶出実験は 2008 年 12 月に図 1 に示す海田湾 (St.1) で不攪乱採取された底泥、および沈降物を用いて行われた。

3. 覆砂材料としてのカキ殻の利用について

カキ殻を含むリサイクル材料を覆砂材として用いた場合の圧密効果を検討するため、圧密実験を行った。実験では、2008 年 12 月 4 日および 12 月 19 日に海田湾より不攪乱採取された底質カラム (図 2, Φ20cm と Φ10cm) に直接リサイクル材料を散布し、その鉛直ひずみと含水比の鉛直分布の測定を行った。比較材料として、実験に使用した覆砂材は、石炭灰造粒物、天然砂である。それらの緒言は表 1 に示されている。図 3(a) に覆砂による単位面積当たりの鉛直荷重と鉛直ひずみの関係を示した。底質カラムは表層から深さ 2cm 程度が含水比 400%を超える浮泥層であるため、浮泥が覆砂材の隙間に沿って変形するため、覆砂材と底質との接触面積に浮泥層の鉛直ひずみが依存する様子が見られる。単位荷重あたりの鉛直ひずみと粒径の関係を整理すると、図 3(b)の右図に示されるように、浮泥層の圧密は粒径が小さいほど鉛直ひずみが大きくなる傾向にある。カキ殻に関しては 1cm 程度の比較的大きな粒径であるにもかかわらず、砂と同程度の圧密効果を示している。この原因として、物理的な圧縮力の他に、化学的な作用により底泥の含水比が低減したためであると考えられる。カキ殻覆砂状況下では、カキ殻から Ca^{2+} が溶出し、底泥粒子の Na^+ と陽イオン交換することにより、土粒子が凝集することが考えられる。ただし、泥の保水性は土粒子の他にも腐食酸や酸化物の影響が複雑に絡み合っているため、より詳細な検討が必要である。土粒子の陽イオン交換を利用した化学的土壌保全技術は、古くからフライアッシュなどに用いられてきたが、石

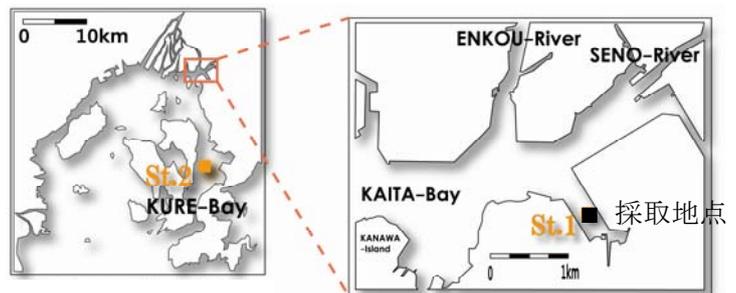


図 1 広島湾の地形図 広島湾と海田湾 (St.1) での試料採取地点



図 2 圧密実験用カラム

炭灰造粒物であるHiビーズに比べ、大きな効果を得たことは興味深い。

4. カキ殻覆砂による栄養塩類溶出抑制効果について

覆砂材による底泥からの栄養塩類の溶出に及ぼす効果を明らかにするために溶出実験を行った。

表2に実験条件が示されている。実験では底泥が巻き上がった状況を再現するためにフラスコに攪拌を与える場合と攪拌を与えない場合の2パターンが実施された。実験に使用した泥サンプルは9月29日～10月14日と12月4日～19日の期間に海底(St.1)に設置されたセジメントトラップに捕集された沈降物、同地点で採取された海水が使用された。フラスコに海水を300ml、沈降物を乾燥重量で3g用いた。間隙水は泥サンプルを3400rpmで30分間遠心分離し抽出されたのち0.2μmのガラス繊維ろ紙でろ過された水溶液に含まれるアンモニア態窒素、リン酸態リン、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素が分析された。

図4には、pH、DO、アンモニア態窒素、溶存態無機窒素(アンモニア態窒素+亜硝酸態窒素+硝酸態窒素)、リン酸態リンの間隙水中濃度の経時変動が示されている。初期値は間隙水中の栄養塩濃度が懸濁水中に拡散したと仮定して算出された値である。測定値は海水中に含まれる栄養塩濃度を差し引いた値を用いている。

1) 攪拌の効果

実験では通気可能な栓が使用されており、攪拌によって液中に酸素が溶け込むため、懸濁液は溶存酸素を維持することができる。

攪拌なしの場合、実験開始から6時間後までに急激なDO消費を伴いながらDIN濃度が大きく上昇している。6時間後のDIN濃度の増減は小さいが、DO濃度とDIN濃度には負の相関があり、DINの溶出量はDOの消費量に依存することが考えられる。

攪拌を加えた場合、実験開始24時間までDOの高い環境下にも関わらずDIN濃度の増大が起こっている。この時、PO₄-P濃度もDIN濃度の増加に伴い24時間まで上昇している。これは、有機物の分解によりDIN、DIPが増加したためと考えられる。24時間後からの、NH₄-N濃度の安定・低下はNO₂-N、NO₃-N濃度が上昇しているためであり、攪拌することで硝化反応が促進されていることがわかる。24時間以降のPO₄-P濃度の減少はpHが減少していることから、OHとPO₄-Pが反応し、土粒子への吸着が起こっていたと考えられる。

表1 覆砂材料の緒言

試料名	形状, 粒径
かき殻	四角, 15mm×10mm
かき殻灰	粉末状
Hi-ビーズ	粒状, 粒径2~40mm
天然砂	粒状, 中央粒径0.7mm

表2 実験条件と分析項目

実験期間	120時間(5日間)
採水頻度	6, 12, 24, 48, 96, 120(時間)
水温条件	20°C
照度条件	暗条件
濃度	10g/l(乾燥重量ベース)
攪拌強度	220rpm
泥の性状	IL:16.53%, C/N比:11.33

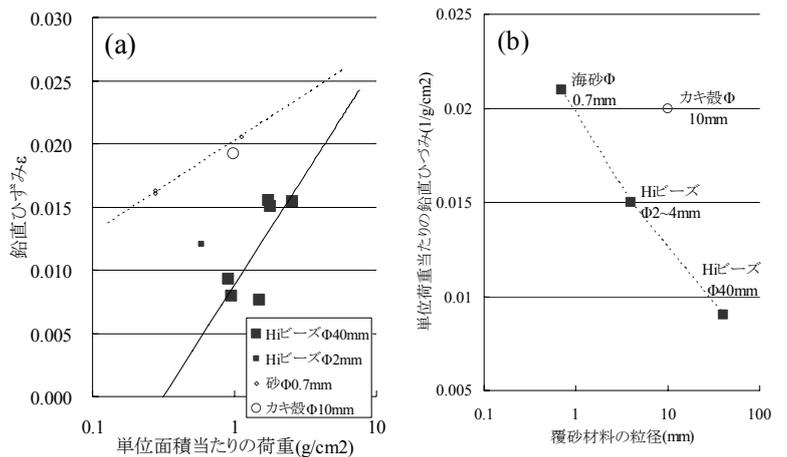
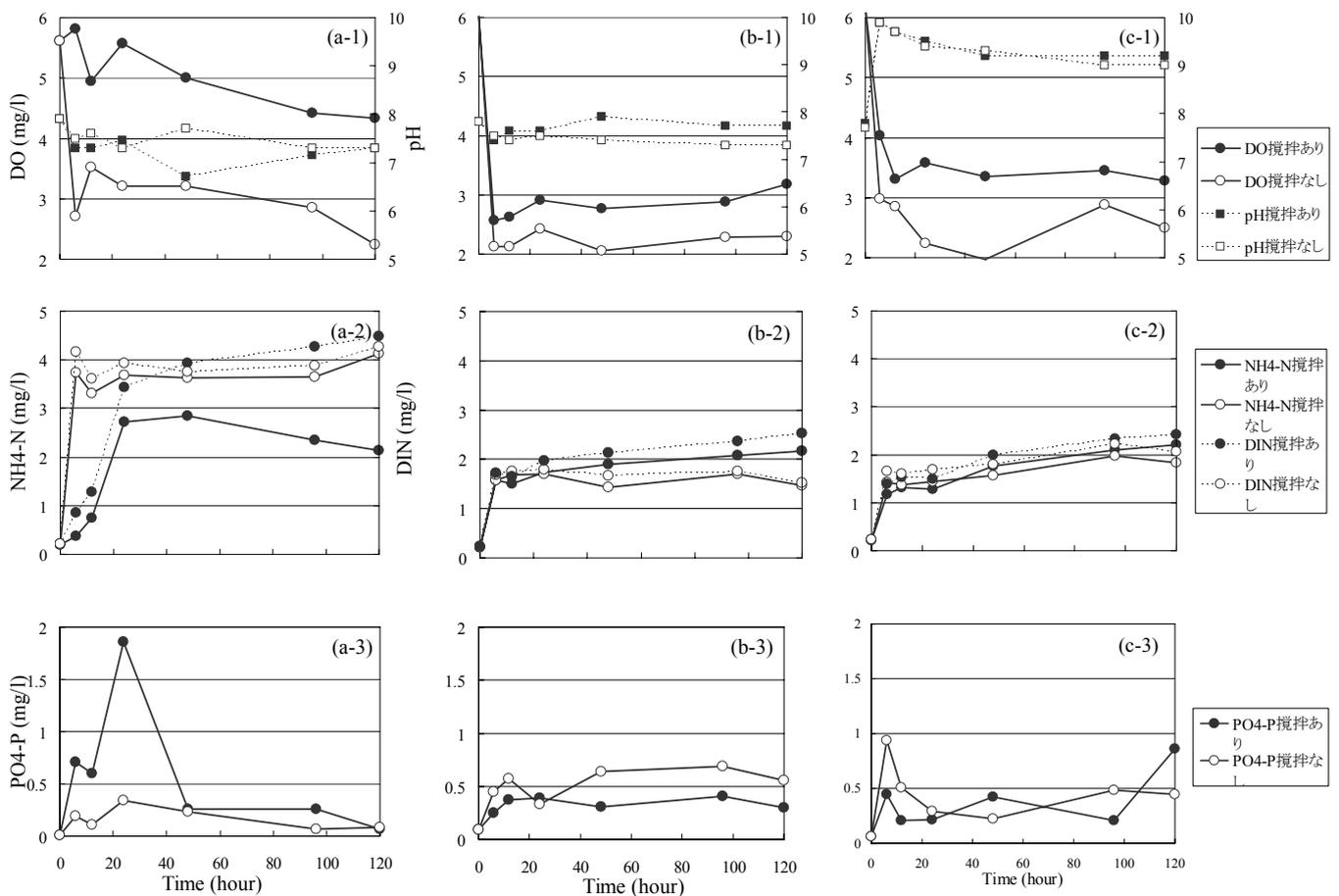


図3 (a) 荷重とひずみ, (b) ひずみと粒径の関係



(a) : 有機泥のみの場合 (b) : カキ殻混入 (焼却処理なし) (c) : カキ殻灰混入 (焼却処理)

図 4 栄養塩分析結果

24 時間までの DIN 濃度は攪拌なしの DIN 濃度よりも小さく、窒素の分解速度も小さくなっているのは、攪拌なしの場合の変化が、有機物の無機化ではなく、土粒子からの脱着に伴う濃度変動が大きいためと考えられる。

2) かき殻の混合効果

カキ殻の混入によって攪拌効果が小さくなっていることがわかる。pHは有機泥のみの場合と比べて大きくなる傾向にあり、DOは6時間後から3mg/l程度となり攪拌条件下においても大きく減少した。ただし、NH₄-N濃度はカキ殻の混合により小さくなるが、NO₂-N、NO₃-N濃度に対するNH₄-N濃度は顕著に大きくなっている。PO₄-P濃度はカキ殻の混入によって初期の溶出（攪拌時）はなくなるが、溶出量は多くなる傾向にある。

攪拌なしの結果では、pHは7.5付近の値を示しているが、PO₄-P濃度はpHおよびDOと負の相関がみられ、DOの消費に伴ったPO₄-Pの土粒子への吸脱着が起こっていることが考えられる。

3) かき殻灰の混合効果

カキ殻の主成分である炭酸カルシウム (CaCO₃) は700℃以上で燃焼することで酸化カルシウム (CaO) が生成される。酸化カルシウムは水に溶けることで水酸化カルシウム水溶液となりアルカリ性を示すことからpHが上昇する要因となる。カキ殻灰を混合した場合、攪拌の有無に関わらずpHが10程度にまで上昇している。田中ら^{*)}はpHの上昇によって土粒子へのPO₄-Pの吸着量が減少し、溶脱量が増加することを実験的に明らかにしている。

PO₄-P濃度は実験初期にpHの上昇とDOの減少に伴って上昇しており、酸素の消費と泥粒子からリン酸態リンの溶脱には何らかの関係があることがわかる。

DO濃度が3~4mg/l程度で維持されている時には、NH₄-N濃度は最大で2mg/lまで上昇し、有機泥のみのケースの溶出量の1/2程度であった。NO₂-N、NO₃-NのDINに占める割合は10%程度であり、十分な酸素量があるにも関わらず、硝化反応は起こっていない。有機泥のみのケースではDOが4mg/l程度であるとNO₂-N、NO₃-NはDIN濃度の50%を占めていることを考えると、カキ殻灰の化学的効果によってDINの溶出や硝化を抑制する効果があることが予想される。

4) カキ殻、カキ殻灰の最適混入量について

図5にカキ殻混入量と、栄養塩の120時間全体の平均の溶出量の減少量の関係を示した。アンモニア態窒素濃度は、カキ殻・カキ殻灰ともに混合量が少ないほど溶出量が抑制されていることから、栄養塩の溶出の抑制には最適な混入量のピークが存在することが考えられる。リンの溶出量についても、増減量は小さいが、カキ殻の混入量に対してピークを有することが考えられる。

5. おわりに

カキ殻の覆砂により、その圧密効果について物理的効果の他に化学的効果の影響が大きい可能性が指摘された。これはCa²⁺の溶出に伴う土粒子の陽イオン交換による凝集促進の影響が大きいと考えられたが、同じくCa²⁺の溶出により化学的土壌保全効果を期待できる石炭灰造粒物（Hiビーズ）に比べ圧密効果が大きかったことは大きな利点である。

溶出実験により、底泥からのDINの溶出量はDOの消費量に依存すること、また攪拌することで硝化反応が促進されることが明らかとなった。これらの結果より、底泥が巻き上がった場合に、底泥に含まれる有機物の分解によって生成される栄養塩が海中に放出され、懸濁水中のDIN濃度が増加することが予測される。PO₄-P濃度は、高いDO環境下で溶出し、PO₄-Pの土粒子への吸着はpHとDOの消費に何らかの関係があることが明らかとなった。

カキ殻、カキ殻灰を混入した溶出実験により、DINの溶出や硝化を抑制する化学的効果が確認された。しかし、その詳細なメカニズムの解明にまではいたっておらず、今後の研究課題である。また、PO₄-P濃度は実験初期にpHの上昇とDOの減少に伴って上昇しており、DOの消費に伴ったPO₄-Pの吸脱着が起こっていることが考えられる。一般的にカキ殻はリンの吸着に優れていることが知られており、カキ殻へのリンの吸着効果の解明も今後の課題である。

謝辞

本研究は広島大学 H20 地域貢献研究「カキ殻を利用した底質改善に関する研究」（代表 山本民治）によって行われた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

田中勝久 (1994) : 沿岸・河口域のリン循環過程に及ぼす土壌物質の影響, 南西海区推算研究所報告研究報告, No.28, pp73-119.

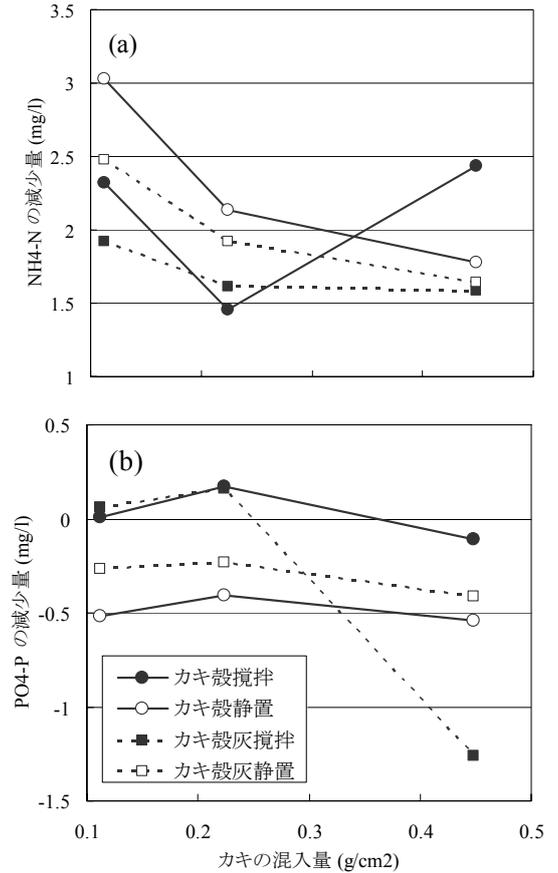


図5 カキ殻の混入量と栄養塩溶出量