

貝殻などによる底泥からの栄養塩類の抑制に関する基礎的研究

Basic examination on suppression of nutrients liberation from sediment by using adsorption

合屋重信¹

吉本国春²

谷元佳代彦³

Shigenobu Goya

Kuniharu Yoshimoto

Kayohiko Tanimoto

ABSTRACT: In order to prevent eutrophication of lakes, the basic examination on suppression of ammonia and phosphorus liberation from sediment by using adsorption was carried out. Sediment was covered by adsorption in which the procurement was easy, and silica-black and rutile-sand recognized suppression of phosphorus liberation as a result of the experiment for 3 weeks. However, though there was the phosphorus adsorption ability in oyster shell, suppression of phosphorus liberation could not be accepted. And there was suppression of ammonia liberation in silica-black and rutile-sand. We intend the examination on economical efficiency, effects to environment, and availability period, moreover the experiment throughout a long term which consider the condition of lake such as ORP and pH.

KEYWORDS: Eutrophication, Liberation Suppression, Nutrient, Sediment, Adsorption

1 はじめに

閉鎖性水域の富栄養化防止対策の一環として、窒素とリンに関する厳しい排水規制が行われている。一部の湖沼では、底泥の浚渫も行われているが、浚渫汚泥の処分先の確保に苦慮している。さらに使用禁止の措置がとられている農薬などが分解せず、底泥中に高濃度で蓄積残留しているケースの浚渫法と浚渫汚泥の処分先の問題など、底泥の浚渫には解決しなければならない多くの課題が残されている。

海域の赤潮防止対策として、粗く粉碎したカキ殻で底泥（海底）を被覆することが検討されている¹⁾。この工法は、新たな沈降物によってカキ殻が数年で被覆されたり、カキ殻が波浪によって散逸・埋没するなどの問題点が指摘されている。底泥を砂や粘性土で被覆し、栄養塩類の溶出を抑制（封じ込め）しようとする工法も提案されているが、良質の砂や粘性土を大量（数十cm厚）に適用しなければならず、これらの資材の入手は現在至って困難である²⁾。この他に生石灰³⁾や鉄鋼スラグ⁴⁾などの被覆材を用いる研究事例があり、少ない被覆材で十分な効果が得られるとしている。天然ゼオライトにはリン除去能を有するものはほとんど見られないが、石炭灰を転化した人工ゼオライトによって、千葉県手賀沼の底泥・沼水を用い、海域の底質への適用も視野に入れた研究が行われている⁵⁾が、pHの上昇といった問題点が認められる。

本報告は、手賀沼などの湖沼の富栄養化防止対策を念頭において、入手が比較的容易かつ経済的な浄化剤によって底泥を被覆し、アンモニアとリンの溶出抑制についての基礎的かつ実験的な検討を行い、いくつかの知見が得られたものである。

¹ 東洋大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Toyo University

² 東洋大学工学部環境建設学科

Department of Environmental and Construction, Faculty of Engineering,
Toyo University

³ (株) 環境美研

Incorporated Company KANKYUBIKEN

2 アンモニアとリンの吸着に関する基礎的実験

2.1 吸着実験

(1) 浄化剤の種類

貝殻は年間約60万トン発生し、その処理に困っていることから、養豚場排水のリン除去への適用性の研究などが進められている⁶⁾。また、リンの吸着剤としては、吸着効果を向上させるためにゲーサイトに二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化アルミ、ゼオライトなどと混合したものが開発されている⁷⁾。

以上のようなことから、次の3種類の資材を微粉末状にして、浄化剤としての適用実験を行うこととした。表-1に浄化剤の各成分を示す。

①カキ殻 : カルシウムが主成分である。

②シリカブラック : 数%の炭素を含む黒色物の通称で、北海道などに産する。一般に粉状・塊状をていして脂感を有し、二酸化ケイ素を主成分として二酸化アルミを数%含有する⁸⁾。

③ルチールサンド : チタン鉱石

(2) アンモニアとリン

3種類の浄化剤のアンモニア(リン)の吸着能力の把握は、陽イオン交換容量⁹⁾の分析法に準じて行った。得られた値は、置換されるアンモニア(リン)量となる。

実験操作は次のとおりである。

- ①酢酸アンモニウム溶液(リン酸アンモニウム溶液)を所定のアンモニウム濃度(リン酸濃度)に調整した。
- ②この溶液を塩酸もしくは水酸化ナトリウムを用いてpHを7に調整した。
- ③②の水溶液に試料(浄化剤) 5 gを添加した。
- ④常温、150rpmで24時間振とうした。このとき容器(100 mL容)は完全に密閉出来るものを使用した。
- ⑤振とう後、0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過し濾液を分析に供した。

(3) 分析法

アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)は上水試験方法のインドフェノール青吸光光度法、リン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$ 、以下「リン」と略)は下水試験方法のモリブデン青吸光光度法を用いて分析を行った。

2.2 結果と考察

アンモニア($\text{NH}_4\text{-N}$)の吸着に関する表-2によると、カキ殻では振とう前のアンモニア態窒素が0から5.0 mg/ℓ のケースまで、振とう後のアンモニア態窒素が増加していることから、カキ殻からのアンモニア態窒素の溶出が認められる。同じく振とう前のアンモニア態窒素が10と50 mg/ℓ のケースでは、アンモニア態窒素の吸着効果も認められる。アンモニア態窒素濃度の増加は、カキ殻に含まれているコンキオリンと呼ばれるタンパク質によるものである。シリカブラックとルチールサンドでは、振とう前のアンモニア態窒素が0と1.0 mg/ℓ のケースでは、振とう後のアンモニア態窒素が増加しており、同物質からの溶出が認められる。しかし、振とう前のアンモニア態窒素が5.0 mg/ℓ をこえたケースでは、振とう後のアンモニア態窒素が減少しており、わずかな吸着効果が認められる。

つぎにリン($\text{PO}_4\text{-P}$)の吸着に関する表-2によると、振とう前のリン濃度が0のカキ殻を除いて、リンの吸着効果が認められる。シリカブラックとルチールサンドでは、すべてのケースにおいてリンの吸着能が

表-1 浄化剤の成分

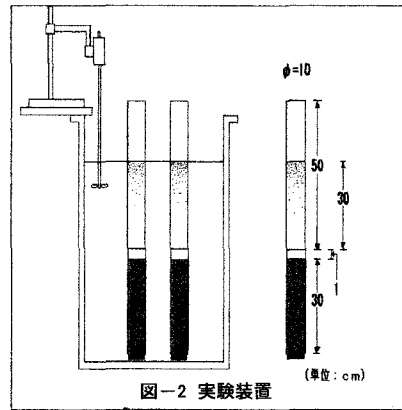
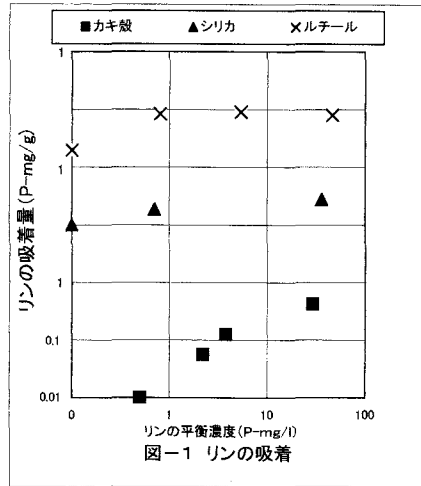
(単位: %)			
成分	カキ殻	シリカブラック	ルチールサンド
SiO_2	0.46	81.35	0.82
Al_2O_3	0.32	6.35	0.71
Fe_2O_3	-	0.53	4.00
TiO_2	-	1.18	92.80
CaO	54.88	0.02	-
MgO	-	0.45	-
K_2O	0.03	1.65	-
Na_2O	0.63	0.03	-
lg Loss	43.68	-	-
C	-	5.03	-

表-2 アンモニアとリンの吸着

(単位:mg/l)					
浄化剤	振とう前濃度				
	0	1.0	5.0	10	50
(アンモニア態窒素)					
	振とう後濃度				
カキ殻	5.5	5.4	6.8	9.2	36
シリカブラック	1.0	1.3	3.1	6.1	33
ルチールサンド	0.7	1.1	3.6	6.9	35
(リン)					
	振とう後濃度				
カキ殻	0.4	0.5	2.2	3.8	29
シリカブラック	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	36
ルチールサンド	<0.1	<0.1	0.8	5.4	46

認められるが、とくにシリカブラックの場合、振とう前のリン濃度が5.0 mg/ℓまでのケースにおいて、振とう後のリン濃度が検出限界以下(<0.1 mg/ℓ)、振とう前のリン濃度が10mg/ℓのケースでも0.7mg/ℓまで大幅に減少しており、リンの吸着能のきわめて大きいことが認められる。またルチールサンドも、リンの吸着能はシリカブラックと比較すると幾分劣るものの、大きな吸着能を示している。

アンモニア態窒素の吸着能はおおむね小さいものと判断され、リンの吸着能のみを評価することとした。リンの吸着等温線を図-1に示す。図-1によると、カキ殻では、平衡リン濃度の増加につれてカキ殻の単位重量当りの吸着量(カキ殻1gに対するリンの吸着量mg)は直線的に増加していることが認められる。シリカブラックでは、平衡リン濃度の増加につれて単位重量当たりの吸着量は飽和に近づいているように認められる。ルチールサンドは、平衡リン濃度が増加しても単位重量当たりの吸着量は一定を示している。とくにシリカブラックでは、平衡リン濃度=0.7 mg/ℓの場合、シリカブラック1gに対して0.19mgのリンの吸着、平衡リン濃度=0の場合でも0.10mgのリンの吸着がある。これらを石炭灰を転化した人工ゼオライト⁵⁾と比較すると、リンの平衡濃度が1 mg程度の場合、人工ゼオライトと同等以上の吸着能が認められる。



3 現地の底泥・沼水を用いた実験操作と水質分析

3.1 底泥のコアサンプルの採取

未攪乱状態の底泥を採取するため、内径10cm、長さ30cmの塩ビ製のパイプを手賀沼の湖岸に近い水深1から2mほどの底泥中に押し込み、パイプの周囲の底泥を静かに排除し、パイプの上下端にゴム栓をして水中から引き上げた。同地点で表層水を採水し、実験開始までクーラボックスで保存した。

3.2 実験装置と実験操作¹⁰⁾

未攪乱の底泥試料5本を用意し、ブランク(2本)と3種の浄化剤(3本)に適用した。実験期間は3週間、実験開始後、おおむね1週間ごとに採水を行い分析を行った。以上の実験装置を図-2に、また実験操作を次に示す。

- ①試料水は窒素でパージして溶存酸素濃度をゼロとした。
- ②底泥の入ったパイプの上蓋のゴム栓を取り外し、浄化剤で底泥を厚さ1cmに被覆し、同じ内径の長さ50cmのアクリル樹脂製の透明なパイプを上部に繋ぎ合わせた(以下全体を「コアパイプ」と呼ぶ)。
- なお、浄化剤の被覆厚は、実際面での施工性などを考慮して最低の厚さの1cmとした。1cmに被覆したカキ殻、シリカブラック、ルチールサンドの重量は、80g、120g、60gである。
- ③試料水への気相中の酸素の溶解を防止するため、試料水の水面をラップで覆った。
- ④その後、遮断した暗室に実験装置を設置した。
- ⑤分析のための採水は、注射器を浄化剤近くから水面まで一定の速度でゆっくり引き上げながら吸引した。

3.3 水質分析

水質分析に供する試料は、ガラス繊維フィルターで直ちに濾過し濾液を分析に供した。アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$)、リン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) の分析は、セントラル科学 (株) 製の全リン・全窒素計を用いて行った¹¹⁾。水素イオン指数はガラス電極法、酸化還元電位は白金電極法によって分析を行った。

4 実験結果と考察

4.1 溶出速度算出法

各採水時間内において、1日当たりの溶出速度を求め、3週間の平均値を「溶出速度」として採用した。

なお、溶出速度が「負」値の場合は、底泥からのアンモニアやリンの溶出が浄化剤により抑制されただけでなく、上部の試料水の水質浄化も意味している。

4.2 実験結果

7月と8月に1回 (計2回) の採泥・採水を行い実験に供した。実験期間中の試料水の水温は25℃に保持した。

(1) アンモニア

1) アンモニア態窒素濃度

8月に行ったケース2のアンモニア態窒素濃度の経時変化を図-3に示す。図-3によると、カキ殻のアンモニア態窒素がブランク値よりも継続して大きな値を示した。しかし、3週目に幾分低下したが、その理由は不明である。シリカブラックは、ブランク値よりは低いが、ほぼ同程度の値であった。ルチールサンドは、実験開始1週目にブランク値より高い値であったが、それ以後は大きく低下してアンモニアの溶出抑制効果が認められる。

2) アンモニア態窒素の溶出速度

図-3のアンモニア態窒素濃度の経時的な変化からアンモニア態窒素の溶出速度を求めるとともに、7月に行ったケース1と8月に行ったケース2を併せて図-4に示す。図-4によると、カキ殻は、ケース1、ケース2ともにブランク値より大きな溶出速度を示している。一方、シリカブラックとルチールサンドの溶出速度は、いずれのケースにおいてもブランク値より小さい。

(2) リン

1) リン濃度

ケース2のリン濃度の経時変化を図-5に示す。図-5によると、カキ殻の場合は、実験開始1週目を除いてブランク値より高い濃度を示している。シリカブラックとルチ

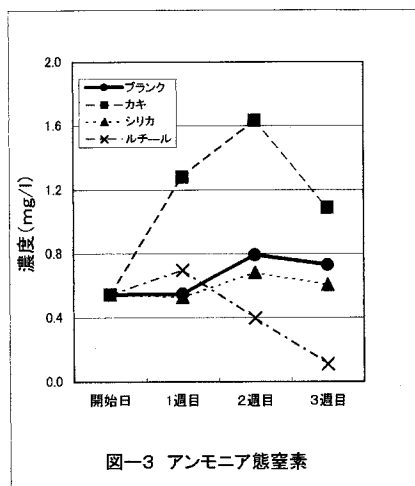


図-3 アンモニア態窒素

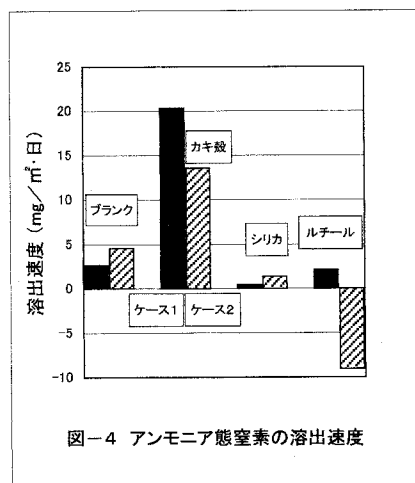


図-4 アンモニア態窒素の溶出速度

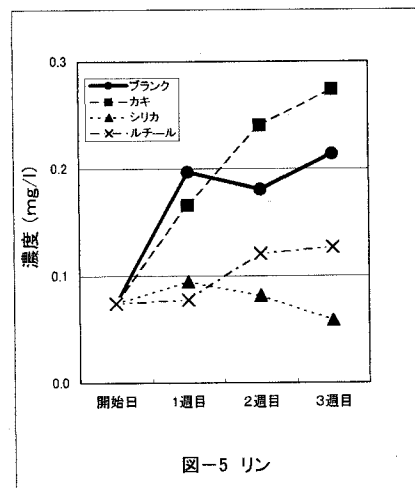


図-5 リン

ールサンドはブランク値よりも継続して低く、とくにシリカブラックは、実験開始日より低い値となっている。

2) リンの溶出速度

図-5のリン濃度の経時的な変化からリンの溶出速度を求めるとともに、ケース1とケース2を併せて図-6に示す。図-6によると、カキ殻では、ケース1、2ともにブランク値より大きな溶出速度を示している。一方、シリカブラックとルチールサンドの溶出速度は、いずれのケースにおいてもブランク値より小さく、とくにルチールサンドの溶出速度の小さいことが分かる。しかし、シリカブラックでは、ケース1と2の差が大きすぎる。

(3) 酸化還元電位

ケース2の酸化還元電位の経時変化を図-7に示す。図-7によると、ブランクの2週目の酸化還元電位がわずかに上昇しているのが認められるが、3浄化剤ともに、実験開始日の約400mVから徐々に低下して、3週間後には約350mV程度にまで低下しているが、水質的には異常が認められる程度ではない。

4.3 考察

(1) アンモニア

カキ殻では、アンモニアの溶出抑制効果が認められないが、この主な理由としては、カキ殻に含まれているコンキオリンと呼ばれるタンパク質によるものである。

シリカブラックとルチールサンドにアンモニアの溶出抑制効果が認められる。しかし、吸着能を表している表-2によると、振とう前のアンモニア濃度が1mg/ℓ以下の場合には吸着能は認められないが、平衡濃度が3mg/ℓ以上では吸着能が認められる。したがって、溶出抑制実験に関する吸着能の評価については、今後の研究が必要である。さらに、ルチールサンドの溶出速度が、ケース2では負値を示すなど、ケース1と2のバラツキが大きく、こうした原因についても今後の研究が必要である。

(2) リン

カキ殻の溶出抑制効果は認められない。しかし、表-2によると、振とう前のリン濃度が0mg/ℓを除いて、カキ殻には吸着能が認められる。この相反している理由は不明であり、今後の研究が必要である。

一方、シリカブラックとルチールサンドには、アンモニアの場合と同様に、リンの溶出抑制効果が認められ、表-2の結果とも一致している。しかし、シリカブラックの溶出速度が、ケース2では負値を示すなど、ケース1と2のバラツキが大きく、こうした原因については今後の研究が必要である。

5 まとめ

千葉県手賀沼の底泥と沼水を用いて、アンモニア態窒素とリンの溶出抑制を目的とし、カキ殻、シリカブラック、ルチールサンドで底泥を1cmの厚さに被覆し、基礎的かつ実験的な研究を行い、次の結果が得られた。

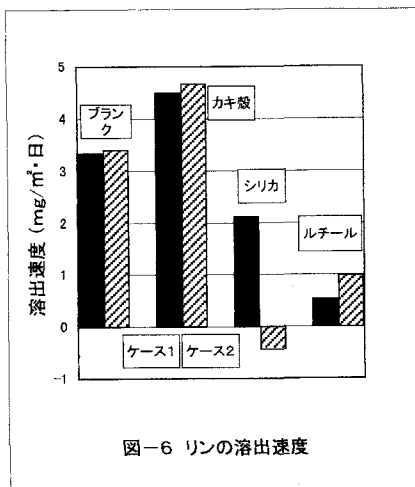


図-6 リンの溶出速度

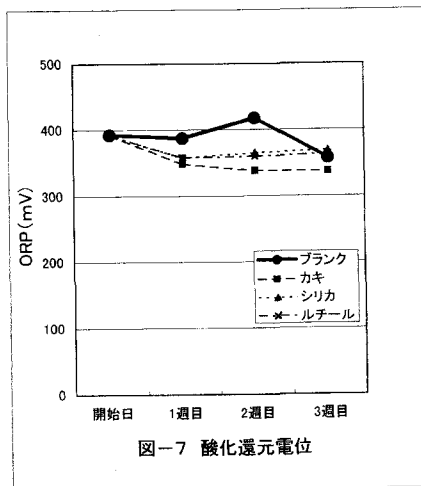


図-7 酸化還元電位

(1) リン

シリカブラック、ルチールサンドにリンの溶出抑制効果が認められた。カキ殻では、吸着能の実験結果によると、リンの吸着能が認められるものの、溶出抑制実験結果では、その効果は認められなかった。

(2) アンモニア態窒素

シリカブラック、ルチールサンドにアンモニア態窒素の溶出抑制効果が認められた。カキ殻のアンモニア態窒素の溶出抑制効果が認められないのは、主としてカキ殻に含まれているコンキオリンと呼ばれるタンパク質の溶出によるものと考えられる。

(3) 今後の課題

今後は抑制機構の理論的な解明を図るとともに、より効果的な溶出抑制剤の探求と、現地湖沼の条件を十分に反映させた数ヶ月から1ヶ年程度の長期にわたる実験を行う予定である。また、経済性、環境への影響、効果の持続性などに関して検討を加えていく予定である。

－参 考 文 献－

- 1) 広島県水産試験場編：昭和56年度－赤潮対策技術開発試験報告書－(4. カキ殻による底質改良試験)、p. 1～36 (1983年3月)
- 2) 堀江毅、井上聡史、村上和男、細川恭史：三河湾での覆砂による底質浄化の環境に及ぼす効果の現地実験、土木学会論文集、No. 533/Ⅱ-34、p. 225～235 (1996. 2)
- 3) 西村昭史、関政夫：養殖漁場改良における石灰の作用、日本水産学会誌、49、p. 353～358 (1983)
- 4) Yamada, H., Kayama, M., Saito, K. and Hara, M.: Suppression of phosphate liberation from sediment by using iron slag, Wat. Res., 21(3), p. 325～333 (1987)
- 5) (財)電力中央研究所：電力中央研究所報告、(石炭灰を転化した人工ゼオライトによる底質浄化の基礎的検討)、U98073 (1999. 10)
- 6) Takeuchi, M. and Komada, M.: Phosphorus Removal from Hoggery Sewage Using Natural Calcium Carbonate, JARQ 32, p. 23～30 (1998)
- 7) 公開特許公報：特開平8-24634、リン吸着剤
- 8) 佐藤壽一、河野純一、小野修司：北海道上の国町のシリカブラック、浦島幸世教授退官記念論集－地球のめぐみ、浦島幸世教授退官記念会、p. 255～262 (1990. 3)
- 9) 日本土壌肥料学会監修：土壌環境分析法、博友社、p. 208～211 (1997)
- 10) (社)日本水質汚濁研究協会編：湖沼環境調査指針、公害対策技術同友会、p. 1～15、p. 115～130、p. 153～166 (1982)
- 11) (社)日本環境技術協会：水質分析方法検討試験－窒素及びリンに係る水質自動測定装置性能調査、p. 51～52、p. 87～88 (1996. 3)