

建設廃材による湖沼底泥からのリンの 溶出抑制上の問題点に関する研究

大澤真吾¹ 中澤邦顕² 吉本国春³ 石川邦男⁴ 撞井静雄⁵

¹経塚工業(株) (〒170-0013 東京都豊島区東池袋4-21-9)

²松井建設(株) (〒104-0033 東京都中央区新川1-17-22)

³正会員 工博 東洋大学教授 工学部環境建設学科 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100)

⁴正会員 (株) 建設技研インターナショナル (〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町4-2第23中央ビル)

⁵鶴見コンクリート(株) (〒230-0051 横浜市鶴見区中央3-10-44)

軽量コンクリート廃材をリンの吸着材として底泥を被覆することによって、底泥からのリンの溶出を抑制できることが、著者らのこれまでの研究により分かってきた。しかし、泥が吸着材の上に新たに沈降して吸着材を被覆した場合、リンの溶出抑制能力に及ぼす影響は不明である。実験の結果、吸着材の上に泥が堆積することによって、吸着材の上の泥中のpHを高めることから、一時的だが底泥からのリンの溶出を促進してしまうことが分かった。しかし、吸着材の上に堆積した泥からのリンの溶出量には限界が認められることから、しばらくすると上層水のリン濃度の低下が顕著に表れ、吸着材によるリンの吸着効果が確認された。

Key Words : *eutrophication, construction-waste, nutrient, autoclaved-light-weight-concrete, adsorption*

1. はじめに

湖沼や閉鎖性海域の富栄養化防止対策を目的として、リンと窒素に関する排水規制が行われている。これらの一環として底泥中のリン酸態リン（以下「リン」と呼ぶ）やアンモニア態窒素（以下「アンモニア」と呼ぶ）の水中への溶出を抑制するために、一部の湖沼では底泥の浚渫が行われている。しかし、浚渫汚泥の処分先の確保や底泥中に蓄積残留している様々な化学物質の対策といった、底泥の浚渫には課題が多く認められる。

一方、閉鎖性海域においても、底泥を砂や粘性土で被覆して、リンの溶出を封じ込めようとする工法が提案されている。しかし、厚さ数十cmの良質の砂や粘性土の入手は到って困難である¹⁾。この他に生石灰²⁾、カキ殻³⁾、鉄鋼スラグ⁴⁾などの被覆材を用いる研究事例があり、少ない被覆材で効果が得られるとしている。

著者らのこれまでの研究^{5), 6)}によると、軽量コンクリート廃材をリンの吸着材として底泥を被覆することで、底泥からのリンの溶出を抑制できることがわかってきた。しかし、新たに泥が沈降・堆積し

て吸着材を被覆した場合、吸着材のリン吸着能力、新たに堆積した底泥への吸着材の影響、こうしたリンの溶出抑制能力への影響は現段階では不明である。本研究はこれらの現象を明らかにすることを目的として行い、いくつかの知見が得られたことから報告するものである。

2. 実験操作と水質分析法

(1) 吸着材の種類

建設現場で発生している産業廃棄物である軽量コンクリート屑を5mm程度の粒度に調整した資材をリンの吸着材として使用した。

なお、本報告で用いた軽量コンクリートは、珪砂と石灰石をオートクレープで反応させた珪酸カルシウムを主体とし、アルミ粉末を約0.5%加えて発泡させたものである。

ここで、軽量コンクリートによるリン除去メカニズムは晶析反応であるとされており、脱リン処理後の軽量コンクリートの空隙部ではヒドロキシアパタイト($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)の生成が観察されている^{7), 8)}。

9) . 本報告の軽量コンクリートによるリン除去メカニズムも同様に晶析反応と考えられるが、ここでは吸着反応（略称）と呼ぶ。

(2) 実験操作

吸着材の基礎的なリン吸着能についてはこれまでの実験によってすでに把握している^{5)・6)}。本報告においては、一度吸着したリンがpHの違いによってどの程度吐き出されるか、また底泥上の資料水のpHの違いによる底泥からのリン溶出の差異の把握のための「基礎実験」を行った。さらに、実際の湖沼での適用を念頭に置いた「溶出抑制実験」を行った。

a) 基礎実験 (1)

一度吸着したリンが底泥上の試料水のpHの違いによって、どの程度吐き出されるかを把握する基礎実験を行った。実験操作は次のとおりである。

・吸着

- ① 試験容器は300cc容の三角フラスコを用いた。
- ② 蒸留水を窒素でパージして溶存酸素濃度をゼロにした。リン酸二水素カリウム試薬を使用して100 mg/l のリン濃度に設定した。
- ③ この水溶液を試験容器に満ちし、資材2 g を添加、蓋をした。
- ④ 暗室で25℃に保ち、スターラで攪拌した。
- ⑤ 24時間後、採水した試料水をガラス繊維フィルターで濾過し、濾液のリンとpHの測定を行った。また、吸着材を三角フラスコから取り出した。

・吐き出し

溶存酸素濃度がゼロの蒸留水のpHを硫酸もしくは水酸化ナトリウムによって1, 3, 10に設定、試験容器に満ちし、先に取り出した吸着材を添加、蓋をした。その他の実験条件などは上記と同じである。

以上の吸着実験と吐き出し実験をそれぞれ2回繰り返した。

b) 基礎実験 (2)

底泥上の試料水のpHの違いによる底泥からのリン溶出の差異を把握するための基礎実験を行った。実験操作は次のとおりである。

- ① 試験容器は300cc容の三角フラスコを用いた。
- ② 試験容器に底泥を100g入れた。
- ③ 溶存酸素濃度がゼロの蒸留水のpHを硫酸もしくは水酸化ナトリウムによって2, 5, 10に設定、試験容器に満ちし蓋をした。

その他の実験条件は、実験期間が5日間という以外は上記とおおむね同じである。

c) 溶出抑制実験

下水道未整備区域からの雑排水が集まる小さな

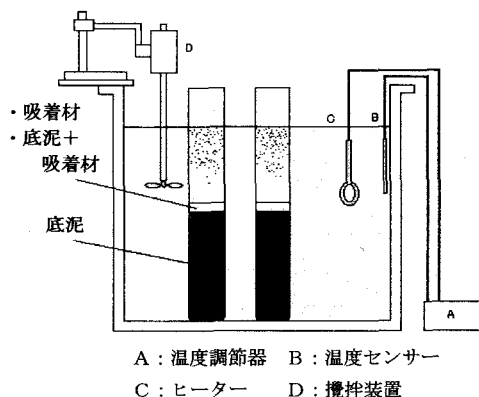


図-1 実験装置図の概要

水路、しかも黒褐色のヘドロが堆積している箇所、底のない容器を底泥中に差し込み、その中の水を静かに排水し採泥を行った。採取した底泥はビニール袋に入れて実験室に持ち帰った。また、同箇所でも試料水の採水を行った。

実験期間はおおむね2箇月間、当初の1週間は毎日、その後は7日ごとに採水し水質分析を行った。

実験装置の概要を図-1に示す。また、実験操作は次のとおりである。

- 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。この理由は、水域の底層水が嫌気性になると、底泥からのリンの溶出速度が好気性条件下での数倍以上に達するからである。
- ② 内径10cm、長さ30cmの塩ビ製パイプの下部にゴム栓をし、この中に底泥を入れた。底泥のみのブランク（2ケース）、底泥上部を吸着材で厚さ2cmと4cmに被覆（2ケース）、さらに厚さ2cmと4cmの吸着材上に底泥を厚さ1cmに被覆（2ケース）、計6ケースである。
- ③ 内径が同じ、長さ50cmのアクリル樹脂製の透明なパイプを塩ビ製のパイプの上部に繋ぎ合わせた（以下「コアパイプ」と呼ぶ）。
- ④ 試料水中で資材が舞い上がらないよう、また空気中の酸素が試料水中へ溶解しないように注意して、試料水を30cmの深さまで注ぎ込んだ。水面の高さは6ケースとも同じ高さとなるように、底泥の厚さで調整した。その後、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。
- ⑤ 水温を一定に保持できる水槽にコアパイプを設置した。光を遮断した暗室に水槽全体を設置し、水槽はスターラで攪拌した。

- ⑥ 水質分析のための採水は、ラップを取りはずし、平均的な水質の試料水を採水するため、注射器を底泥や吸着材の近くから水面付近まで一定の速度で引き上げながら試料水を採取（吸引）した。
- ⑦ 試料水をガラス繊維フィルターで濾過し、その濾液のリンとpHの水質分析を行った。

(3) 水質分析法

リンの分析は、セントラル科学（株）製の全リン・全窒素計を用いて行った。また水素イオン濃度（pH）はガラス電極法、溶存酸素濃度（DO）は隔膜電極法によって行った。

3. 実験結果と考察

(1) 基礎実験 (1)

a) pHの変化

24時間後のpH値の変化を表-1に示す。RUN1の第1回目の吸着実験において、すべてのケースでpHは5.1から9.3に上昇している。

RUN2の第2回目の吐き出し実験において、pHはケース1では1.0から6.8に、ケース2では3.0から9.0に上昇していた。しかし、ケース3では10.0から9.5にわずかに低下している。

RUN3の第3回目の吸着実験において、pHはケース1において4.9から7.2へ上昇しているが、RUN1と比較すると上昇幅は小さい。ケース2とケース3はRUN1とほぼ同じ値まで上昇している。

RUN4の第4回目の吐き出し実験において、pHはケース1では1.0から1.3にわずかながら上昇している。またケース2では3.0から7.0に、RUN1からRUN3までと比較すると上昇幅はかなり小さい。

以上の実験結果から、実験開始時のpHが10.0を除いて、吸着材は試料水のpHを上昇させることが分かった。

b) リン濃度の変化

24時間後のリン濃度の変化を同じく表-1に示す。リンの濃度変化をみると、RUN3の第3回目の吸着実験におけるケース1以外のリン吸着は良好な結果を示している。RUN2の吐き出し実験の結果によると、ケース1とケース2の吐き出しはすくないが、ケース3では39.8 mg/ℓ と相当に吐き出している。RUN4の吐き出し実験の結果においても、ケース1とケース2では吐き出しは少ないが、ケース3では57.4 mg/ℓ と相当に吐き出している。

表-1 リン吸着能

(pH)

種別	内容	RUN 1 吸着	RUN 2 吐出	RUN 3 吸着	RUN 4 吐出
ケース 1	開始	5.1	1.0	4.9	1.0
	終了	9.3	6.8	7.2	1.3
ケース 2	開始	5.1	3.0	4.9	3.0
	終了	9.3	9.0	9.3	7.0
ケース 3	開始	5.1	10.0	4.9	10.0
	終了	9.3	9.5	9.4	9.6

(リン)

(単位：mg/ℓ)

種別	内容	RUN 1 吸着	RUN 2 吐出	RUN 3 吸着	RUN 4 吐出
ケース 1	開始	116	0.0	109.0	0.0
	終了	6.5	4.6	39.8	10.3
ケース 2	開始	116.0	0.0	109.0	0.0
	終了	9.1	0.0	13.0	13.7
ケース 3	開始	116.0	0.0	109.0	0.0
	終了	7.2	39.8	9.1	57.4

表-2 試料水のpHの差によるリン溶出の違い

種別	区 分	開 始	終 了
ケース 1	pH	2.0	6.7
	リン (mg/ℓ)	0.0	3.1
ケース 2	pH	5.0	7.2
	リン (mg/ℓ)	0.0	1.3
ケース 3	pH	10.0	7.2
	リン (mg/ℓ)	0.0	2.5

以上の実験結果から、pHが低いとリンの吸着量は少ないが、pHが高いと吐き出し量の多いことが分かった。

(2) 基礎実験 (2)

5日間におけるリン濃度とpHの変化を表-2に示す。当初のpHの値が2, 5, 10と大きな差異があるにも関わらず、5日後のpHの値は、6.7, 7.2, 7.2と、いずれのケースにおいてもほぼ中性付近の値を示している。

一方、5日後のリン濃度については、当初のpHの値が2, 5, 10のとき、それぞれ3.1, 1.3, 2.5 mg/ℓ と、当初のpHの値が2の酸性のときが最も多くリンを溶出している。次にpHの値が10のアルカリ性のときである。当初のpHの値が5と、中性に近いpH

のときのリン濃度は1.3 mg/ℓ と、3 ケースの中で最も低いリン濃度であった。

以上の実験結果から、試料水のpHが酸性もしくはアルカリ性の時、中性付近のpHの場合と比較して、リンの溶出の多いことが分かった。

(3) 溶出抑制実験

a) リン濃度の経日変化

46日間のリン濃度の経日変化を図-2に示す。ブランク1、2のケースでは、実験開始から17日までには、わずかなリン濃度の変化しか認められない。この理由としては、採泥から実験開始に至るまでの一連の作業において、底泥は乱され大気とも接触したことから、嫌気状態から一時的には好気状態になったことが主な原因ではないかと推察される。17日目あたりからはっきりとしたリン濃度の上昇が認められ、その後は実験終了の46日にはリン濃度が0.86と0.68 mg/ℓ という値を示した。

吸着材3、4のケースでは、実験開始から10日目までは、わずかなリン濃度の変化しか認められないものの、その後は低下に転じて、実験終了の46日にはリン濃度は0.1 mg/ℓ という値を示した。

吸着材の上に底泥が堆積している5、6のケースでは、実験開始から10日のリン濃度は2.4 mg/ℓ、また実験開始から24日のリン濃度は1.9 mg/ℓ と著しい増加傾向を示している。この理由として、吸着材によって吸着材の上の泥のpHが上昇し、泥からのリンの溶出速度が上昇したことが挙げられる。これについては先の基礎実験(2)で確認されている。しかし、その後はいずれのケースも減少傾向に転じて、実験終了日の46日のリン濃度は0.3mg/ℓ という値を示した。

b) pHの経日変化

ブランク1、2のケースのpHは、実験開始時の8.0から1日経過すると7.2と7.1にまで低下していた。その後は、図-3に示すように10日目まではわずかに上昇、17日には低下して7.3、24日目を超えると上昇に転じ31日でピークの8.2と8.1という値を示した。その後は減少に転じて実験最終日の46日には6.9と6.7という値を示した。

吸着材3、4のケースのpHは、実験開始時の8.0から1日経過すると7.6と7.8にまで低下していた。その後は、図-3に示すように10日目まではわずかに上昇、17日には低下して7.5、24日目を超えると上昇に転じ31日でピークの8.3と8.2という値を示した。その後は減少に転じて実験最終日の46日には6.9と7.1という値を示した。

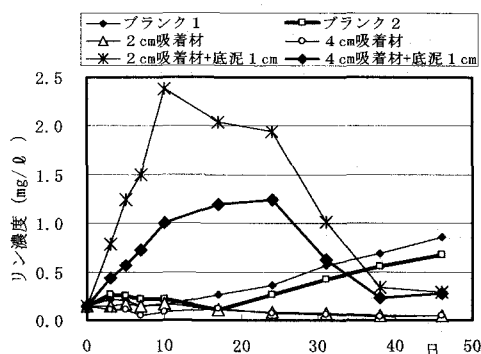


図-2 リン濃度の経日変化

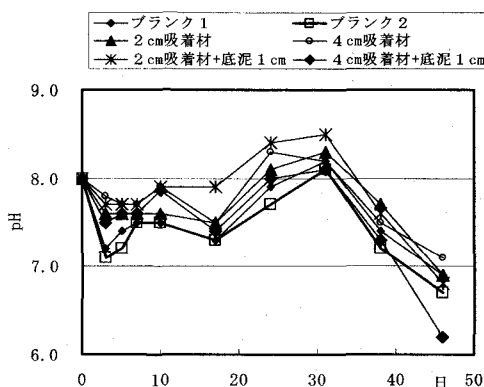


図-3 pHの経日変化

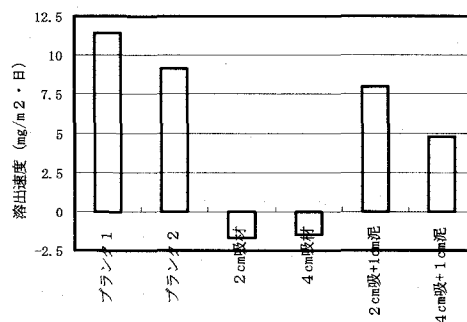


図-4 リン溶出速度

吸着材の上に底泥が堆積している5、6のケースのpHは、実験開始時の8.0から1日経過すると7.7と7.5にまで低下していた。その後は、図-3に示す

ように10日までにはわずかに上昇、17日には低下して7.9と7.4、24日目を超えると上昇に転じ31日でピークの8.5と8.1という値を示した。その後は減少に転じて実験最終日の46日には6.8と6.2という値を示した。

以上のように各ケースともpHの経日変化の傾向は大変に類似している。なお、実験開始から31日目にピーク値を示している理由については現段階では不明である。

c) リン溶出速度

底泥から46日間に溶出したリンの総量を底泥1 m^2 、1日あたり ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) で算出する。算出の結果を図-4に示す。図-4によると、ブランク1、2のケースのリン溶出速度は11.4と9.1 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、平均して10.3 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ である。吸着材3、4のケースのリン溶出速度は図-4に示すように-1.7と-1.5 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、平均して-1.6 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ というマイナス値を示しており、リン溶出の抑制効果がきわめて良好なことを表している。また吸着材の上に底泥が堆積している5、6のケースのリン溶出速度は7.8と4.8 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、平均して6.3 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であり、ブランクのリン溶出速度と比較して小さな値を示している。

なお、吸着材3、4のケースで溶出速度がマイナス値を示しているのは、吸着材の被覆厚さに関わらずに十分なリン溶出抑制効果が認められることから、試料水中に含まれているリンも吸着していることを意味している。

4. まとめ

主として湖沼底泥からのリンの溶出抑制を目的として、建設廃材である軽量コンクリートを用いた基礎実験と実際の適用を念頭に置いた溶出抑制実験を行った結果、次のことが分かった。

- ① 吸着材の上に泥が堆積することによって、吸着材によって堆積した泥中のpHが高められることから、一時的だが泥からのリンの溶出を促進することが分かった。
- ② しかし、吸着材上に堆積した泥のリン溶出量には限界が認められることから、しばらくすると上層水のリン濃度の低下が顕著に表れた。これ

は吸着材によるリンの吸着効果によるものである。リンの溶出速度はブランクで10.3 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、本吸着材使用の場合はいずれもマイナスの溶出速度であったことから、本吸着材を利用した底泥からのリン溶出抑制には十分な効果が認められる。

今後はリンの溶出速度がさらに大きな底泥を対象として、長期間に及ぶ実証実験を行う予定である。

参考文献

- 1) 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年
- 2) 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年
- 3) 広島県水産試験場編: 昭和56年度一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
- 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) 合谷重信, 山口和彦, 吉本国春, 石川邦男, 撞井静雄: 湖沼などの富栄養化防止のための建設廃材による栄養塩類の削減に関する研究, 第30回環境システム研究論文発表会講演集, 土木学会, p.15-20, 2002年
- 6) 合屋重信, 吉本国春, 石川邦男, 撞井静雄: 建設廃材による湖沼底泥からのリンの溶出抑制に関する基礎的研究”, 第31回環境システム研究論文発表会講演集, 土木学会, p.207-p.212, 2003年
- 7) 今田和明, 荒木宏之, 古賀憲一, 赤嶺和浩, 塚本裕二: ALCのリン除去に関する基礎的研究(II), 土木学会第49回年次学術講演会, 1994年
- 8) 小島利広, 坂本知彦, 森山克巳: 珪酸カルシウム水和物によるリン除去, 土木学会第52回年次学術講演会, 1997年
- 9) (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年

RESEARCH ON PROBLEMS IN SUPPRESSION OF PHOSPHORUS LIBERATION
FROM SEDIMENT OF LAKES AND MARSHES
BY USING CONSTRUCTION WASTE

Shingo OOSAWA, Kuniaki NAKAZAWA, Kuniharu YOSHIMOTO,
Kunio ISHIKAWA and Shizuo TUKUI

It has been understood by current research of authors that we are able to control suppression of phosphorus liberation from the sedimentation by means of covering the sedimentation with the construction waste (Autoclaved-light-weight-concrete waste). However, when the adsorption material is covered with newly piled up mud, the decrease in the suppression effect is unclear. It has been understood that the phosphorus liberation from the sedimentation is temporarily promoted because the pH of the mud rises with the adsorption material. The concentration of phosphorus in water decreased clearly after a while because there is a limit in the amount of the liberation of the phosphorus of the mud which piled up. It was confirmed not to affect the effectiveness of the adsorption material.