

博士論文

石炭灰造粒物および高炉水砕スラグを用いた
閉鎖性水域の有機質底泥の改善に関する研究

平成 21 年 3 月

広島大学大学院生物圏科学研究科

環境循環系制御学専攻

浅岡 聡

目次

1 章 緒論	1
1-1 閉鎖性水域の現状	
1-2 従来の底質改善手法の問題点と本研究の目的	
1-3 スラグについて	
1-4 石炭灰について	
1-5 本研究の着想点	
1-6 本論文の構成	
1 章の参考文献	
2 章 供試材料のキャラクタリゼーションと安全性試験	8
2-1 はじめに	
2-2 実験方法	
2-2-1 供試材料のキャラクタリゼーション	
2-2-2 環境規制元素の溶出試験	
2-3 結果	
2-3-1 高炉水砕スラグのキャラクタリゼーション	
2-3-2 石炭灰造粒物のキャラクタリゼーション	
2-3-3 環境規制元素の溶出試験	
2-4 考察	
2-5 2章のまとめ	
2 章の参考文献	
3 章 水槽による擬似現場実験	15
3-1 はじめに	
3-2 方法	
3-2-1 1回目のコンテナ試験 (大河入り江底泥)	
3-2-2 2回目のコンテナ試験 (大洲入り江底泥)	
3-2-3 3回目のコンテナ試験 (呉港底泥)	
3-3 結果	
3-3-1 1回目のコンテナ試験 (大河入り江底泥)	
3-3-2 2回目のコンテナ試験 (大洲入り江底泥)	
3-3-3 3回目のコンテナ試験 (呉港底泥)	
3-4 考察	

3-4-1 直上水の pH および底泥の pH

3-4-2 直上水および間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$

3-4-3 直上水および間隙水の PO_4^{3-}

3-4-4 間隙水の硫化物イオン

3-4-5 底泥の ORP

3-4-6 底泥の TOC, TN, TP

3-5 3章のまとめ

3章の参考文献

4章 室内実験による吸着メカニズムの解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・31

4-1 はじめに

4-2 実験方法

4-2-1 石炭灰造粒物による海水中の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度の低減試験

4-2-2 石炭灰造粒物の X 線吸収微細構造(XAFS)分析

4-2-3 石炭灰造粒物の PO_4^{3-} 吸着速度試験

4-2-4 石炭灰造粒物の PO_4^{3-} 吸着等温線

4-3 結果と考察

4-3-1 石炭灰造粒物による海水中の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度の低減試験

4-3-2 $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着後の石炭灰造粒物の X 線吸収微細構造(XAFS)分析

4-3-3 石炭灰造粒物への PO_4^{3-} 吸着速度

4-4 4章のまとめ

4章の参考文献

5章 擬似現場試験の $\text{H}_2\text{S-S}$ および PO_4^{3-} に関する数値モデル解析・・・・・・・・・・39

5-1 はじめに

5-2 解析方法

5-2-1 $\text{H}_2\text{S-S}$ モデル

5-2-2 $\text{H}_2\text{S-S}$ モデルの定式化

5-2-3 PO_4^{3-} モデル

5-2-4 PO_4^{3-} モデルの定式化

5-3 結果と考察

5-3-1 大河入り江底泥の $\text{H}_2\text{S-S}$ のシミュレーション

5-3-2 大洲入り江底泥の $\text{H}_2\text{S-S}$ のシミュレーション

5-3-3 底泥の PO_4^{3-} 生成速度

5-3-4 大河入り江底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

5-3-5 大洲入り江底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

5-3-6 吳港底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

5-3-7 現場施用に向けての試算

5-4 5章のまとめ

5章の参考文献

6章 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 52

6章の参考文献

要旨・・ 55

Abstract・・ 58

図表

1章の図・・ 61

2章の表・・ 62

2章の写真・・ 65

2章の図・・ 66

3章の図および写真・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 67

(1) 1回目のコンテナ試験 (大河入り江底泥)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69

(2) 2回目のコンテナ試験 (大洲入り江底泥)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79

(3) 3回目のコンテナ試験 (吳港底泥)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 89

(4) 3章の考察・・ 98

4章の表・・ 101

4章の図・・ 102

5章の表・・ 110

5章の図・・ 112

謝辞・・ 131

1 章

緒論

1-1 閉鎖性水域の現状

日本では高度経済成長期の急激な産業活動の増大や人口増加に伴い、工場排水、家庭排水、農業・畜産排水など陸域からの栄養塩の流入負荷が増大した。特に、海水交換の悪い閉鎖性海域においては、赤潮、青潮、悪臭、貧酸素水塊の頻発、ヘドロの堆積によって漁業生産が低下したり、水質・景観が悪化したりして、人々が浜辺を敬遠するなど深刻な社会問題となった。

政府は、人口、産業等が集中し、汚濁が著しい閉鎖性海域（東京湾、伊勢湾及び瀬戸内海）の水質改善を図るため、総量規制制度を策定した。対象となる項目は、第1次総量規制より化学的酸素要求量(COD)、第5次総量規制から全リン、全窒素が追加され現在に至っている。

瀬戸内海においても 1973 年に瀬戸内海環境保全臨時措置法、1979 年に瀬戸内海環境保全特別措置法が施行され、産業系の排水に係る COD 汚濁負荷の削減目標が定められた。リンについては 1980 年度以降、窒素について 1996 年度以降に削減指導を実施し、第5次水質総量規制において、従来の COD に加えて新たにリンと窒素が総量規制の対象項目として追加された。これらの施策によって、瀬戸内海への COD, TN, TP の発生負荷量は 1979 年度にそれぞれ、1010, 710.8, 66.0 t d⁻¹であったが、2004 年度には 1/2 程度まで（それぞれ 560, 376, 30.6 t d⁻¹）減少した（せとうちネット：2008）。また、瀬戸内海の赤潮発生件数は 1976 年度の 299 件のピーク時と比べると 2005 年度には 115 件に減少した。このように富栄養化対策によって赤潮対策には一定の成果をもたらした。しかしながら、陸域からの栄養塩の流入負荷削減が精力的に行なわれてきたにも関わらず、2005 年度の瀬戸内海の TN, TP 濃度はそれぞれ、0.25, 0.026 mg L⁻¹であり、1972 年度のそれらの 0.28, 0.023 mg L⁻¹に対して横ばいである。また、瀬戸内海の赤潮発生件数も 1988 年度以降 100 件前後で推移し減少していない（せとうちネット：2008）。

このように、水質が改善されない原因の一つとして、海底へ堆積した有機物の分解による水柱への栄養塩の回帰が挙げられる。堆積した有機物の分解によって、溶存酸素が消費されて還元的になることで、アンモニア、リン、鉄、マンガンなどの溶出が促進されるとともに、硫酸還元によって、生物に有毒な硫化水素が発生する。例えば、広島湾の成層期におけるリン、窒素の底泥からの溶出量はそれぞれ、陸域負荷量に対して 50 および 40 %（山本：2008）にもなる。したがって、水質を改善するためには、陸からの負荷の削減のみならず底質の改善も必要である。特に、閉鎖性水域の湾奥部に位置する入り江などの閉鎖性小海域は、閉鎖性水域に比べて湾奥部に位置するが故、海水交換

が一段と悪いことが多く、系内の物質の滞留時間が長い。また、湾奥部の周囲は都市が発達している地域が多く、都市域からの流入負荷も非常に大きい。そのため、閉鎖性小海域の底泥には過剰な負荷がかかっており、湾奥部の入り江の環境悪化は、その下流の閉鎖性水域に影響を与える。したがって、過剰な負荷がかかっている湾奥部の入り江の底泥の改善は重要な課題である。本論文は閉鎖性小海域の底泥の改善を目指している。

1-2 従来の底質改善手法の問題点と本研究の目的

従来の底質改善技術として、耕運、ばっ気、浚渫、覆砂などが実施されてきたが、これらは汚濁物質の拡散、汚泥処理、コストが高い等の問題を抱えている。例えば、中国経済産業局の試算によると、広島湾北部海域 1 km² を深度 1 m で浚渫する費用は、57 億円、同じく厚さ 0.5 m 覆砂する費用は 30 億円である（中国経済産業局：2008）。また、浚渫については海砂採取地における、海岸侵食、地盤沈下、藻場の喪失、生物への影響、流れの変化、窪地の出現による貧酸素化などの環境破壊が懸念されている（井内：2008）。さらに瀬戸内海においては 2006 年 3 月をもって海砂採取は終了し、覆砂を実施する場合には今後、新たな海砂代替材の開発が望まれている。

底質を物理化学的作用によって改善を図る底質改善材として水酸化マグネシウム（西野ら：2002, 2003）、石灰（岩井ら：1988, 1989, 1990）や鉄鋼スラグ（伊藤ら：1996, 1997, 沼田ら：1999, 宮田：2000, 沼田ら：2000, 2002, 大石ら：2003）の施用が報告されている。これらは、酸性化した底泥を中和し、好気性細菌を活性化させ底泥の分解を図るとともに、底泥の pH 上昇により硫酸還元菌の増殖を抑制し、硫化水素の発生を低減させる効果があると言われている。その他には、硫化物の吸着、底泥の空隙率の向上を目的とした石炭灰の施用（斉藤ら：2006）、天然砂を覆砂した際の底質改善効果の評価（村上ら：1998）などが報告されている。しかし、これらの報告は室内実験と現場実験が個別に行われていたり、評価項目が少なく、底質改善のメカニズムの十分な解明には至っていない。また、環境への負の影響の懸念から重金属や環境規制元素の溶出についても調査され、スラグから海水や水中への重金属の溶出は認められないとの報告がある（立菌ら：1990, 中田：2003）。一方で、1 M 塩酸抽出では、土壌に比べて、陽イオンの抽出率が高いことや（貴田ら：2005）、pH 上昇による底泥からのアンモニア態窒素の溶出（伊藤ら：1997）などが報告されており、生態系への影響を評価するためには更なるデータの蓄積が必要である。

わが国の産業廃棄物の発生量は約 4 億トンで推移し（環境省：2008）、廃棄物処理場の残余年数は少なくなってきたが、新たに廃棄物処理場を建設することに対する世論の反発は避けられない。このような情勢において、政府は大量生産・大量消費・大量廃棄型の社会から、生産から廃棄に至るまで物質の効率的な利用やリサイクルを促進し、循環型社会を形成することを目指す循環型社会形成推進基本法を 2000 年に制定した。循環型社会形成推進基本法では、「循環型社会」を①廃棄物等の発生抑制、②循環資源

の循環的な利用，③適正な処分が確保されることによって，天然資源の消費を抑制し環境への負荷ができる限り低減される社会，と定義している。また，法の対象となる，これまで「廃棄物」と呼ばれていたもののうち有用なものを「循環資源」と位置づけ，その循環的な利用を促進することを謳っている（環境省：2000）。

鉄鋼業から生じる鉄鋼スラグ，火力発電から生じる石炭灰は産業活動に伴う副産物であり，これらはケイ素，鉄，カルシウムを含有しており，適切に利用すれば「循環資源」である。本研究では，有機質含量の高い底泥（いわゆる“ヘドロ”）中の PO_4^{3-} および H_2S を吸着して，これらの海水中への回帰を抑制したり，酸性化した底泥を中和したりする機能を科学的に検証し，これらの特性を生かした底質改善材を開発する。このことは海域の底質改善を図ると同時に，上述の循環型社会形成推進法に合致するものである。

1-3 スラグについて

鉄鋼スラグは鉄を製造する際に生じる副産物で，高炉スラグと製鋼スラグに分けられる。高炉スラグは溶鉱炉でコークス，石灰石を用いて鉄鉱石から銑鉄を得るときに発生するものである（Fig. 1-1）。銑鉄を 1 t 得るために 290 kg の高炉スラグが生じる（鉄鋼スラグ協会：2008）。高炉スラグは大気中で時間をかけて自然冷却した徐冷スラグと，圧力水で急冷した水砕スラグに分けられる。徐冷スラグおよび水砕スラグの化学組成は同一であり，主成分は，一例として， CaO : 41.7 %， SiO_2 : 33.8 %， Fe_2O_3 : 0.4 %， MgO : 7.4 %， Al_2O_3 : 13.4 %， S : 0.8 %， MnO : 0.3 % である。しかし，物理化学的性質は異なり，時間をかけて自然冷却した徐冷スラグは結晶質で天然石と同じような性質を持ち，道路用基盤材，コンクリート用粗骨材等に利用されている。急冷した水砕スラグは結晶が発達せずアモルファス状であり水和反応を示し硬化する。そのため，高炉セメントやコンクリート混和材として利用されている（鉄鋼スラグ協会：2008）。

製鋼スラグは鋼を得るときに発生し転炉スラグと電気炉スラグに分けられる。ミルスケール（冶金），鉄鉱石，生石灰，銑鉄などから転炉にて鋼を得る時に発生したものを転炉スラグと言う。また，スクラップ，生石灰，合金鉄などから電気炉にて鋼を得る時に得られるものを電気炉スラグという。鋼 1 t を得るために 110 kg の製鋼スラグが生じる（鉄鋼スラグ協会：2008）。製鋼スラグの主成分の一例として， CaO : 41.47 %， SiO_2 : 23.54 %， Total-Fe : 15.06 %， MgO : 6.2 %， MnO : 3.74 %， P_2O_5 : 2.33 %， Al_2O_3 : 1.62 %， TiO_2 : 1.04 %， Cr_2O_3 : 0.62 %， S : 0.05 % が報告されている（山本ら：2003）。また，鋼の純度を高めるために，炭素，ケイ素，リンを回収したスラグをそれぞれ脱炭スラグ，脱ケイスラグ，脱リンスラグと言い，これらはそれぞれ炭素，ケイ素，リンの含有量が高くなっている。

2005 年度の鉄鋼スラグの生成量は，徐冷スラグ，急冷スラグ，転炉スラグ，電気炉スラグそれぞれ 493 万 t，1980 万 t，993 万 t，349 万 t である。ここ 30 年間の傾向と

して、1975年度には除冷スラグ、急冷スラグがそれぞれ2550万t、187万tであったので、最近では除冷スラグが減少し、急冷スラグが増加している（鐵鋼スラグ協会：2008）。

本実験では閉鎖性水域の底泥からのリンの回帰を抑制する目的のため、リンを吸着する知見が報告されている高炉水砕スラグ（Oguz: 2004）を用いた。

1-4 石炭灰について

電力事業や一般産業から産生される石炭灰の発生量は1994年度で653万トン、1999年度で760万トン、2005年度では1115万トンと増加傾向にある（財団法人石炭エネルギーセンター：2005）。また、電源開発として2013年度には電源構成比の16%を石炭火力発電でまかなう計画となっており（環境技術協会：2005）、今後も石炭火力発電所の新・増設が続き、石炭灰の排出量の増加が見込まれている（財団法人石炭エネルギーセンター：2005）。石炭灰の有効利用状況を見てみると71%がセメント、コンクリート分野に用いられている（社団法人 土木学会、エネルギー土木委員会：2003）。しかし、セメントの生産量は、1994~1997年度においては9500万トン~1億トンであったが、1998年度以降は減少傾向を示し、2001年度にはおよそ8000万トンに減少した（社団法人 土木学会、エネルギー土木委員会：2003）。このように石炭灰の排出量の増加が予想されるにもかかわらず、再資源化先のセメントの生産量は低下傾向にある。また、今後、大規模な灰捨場の確保が困難となることから、循環型社会形成および資源の効率的な活用のために石炭灰の新たな有効利用方法を提案する必要がある。

石炭火力発電における石炭の燃焼残渣（灰分）である石炭灰は生成箇所によって次のように分類される。微粉炭燃焼ボイラの炉底に落下して急冷された塊状の石炭灰を「クリンカアッシュ」と言う。クリンカアッシュは化学的に安定で細礫と粗砂に近い粒度組成を示し、主成分は SiO_2 ; 63%, Al_2O_3 ; 17%, Fe_2O_3 ; 13%, CaO ; 3%である（環境技術協会：2005）。また、微粉炭燃焼ボイラの燃焼ガスが節炭器・空気余熱器・集塵機などを通過する際に落下した石炭灰を「フライアッシュ」と言う。フライアッシュは微細な球状粒子で、主成分は SiO_2 ; 60%, Al_2O_3 ; 20%, Fe_2O_3 ; 4%, CaO ; 8%である。セメントの水和反応で生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とポゾラン反応を示し $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （ケイ酸カルシウム水和物; CSH), $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （アルミン酸カルシウム水和物), $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ （エトリンガイト）などを生成し硬化する。

石炭灰の生成割合はクリンカアッシュが5~15%、フライアッシュが85~95%である（株式会社エネルギー・エコ・マテリア：2005）。石炭灰の化学組成は原料炭種の違いにより多少の差異が見られるが、主な化学組成は SiO_2 , Al_2O_3 が全体の70~80%を占め、その他の成分は Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O などの酸化物である（環境技術協会:2005）。

本研究で供試した石炭灰は微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所から産生するフライア

ッシュに高炉セメントを 10~15 % 添加して粒径 5 mm および 10 mm に造粒した石炭灰造粒物（商品名； Hi ビーズ（小野田製）：株式会社エネルギー・エコ・マテリア製）である。

1-5 本研究の着想点

従来の底質改善技術と本研究の最終目標の違いを腎臓透析に喩えてみる。腎臓透析とは腎臓の機能の低下や消失を透析によって補完し、血液の浄化を図る方法である。つまり、腎臓そのものの機能を腎臓透析は回復できない対処療法であるため、老廃物は再び血液中に蓄積し、これらを再び除去・排泄するためには定期的な透析が必要となる。願わくは患者に負担となる腎臓透析を頻繁に行うのではなく、腎臓そのものの機能を回復させ腎臓透析の頻度を減らすことができると良い。

従来の底質改善技術や水環境政策も腎臓透析に似たような路線を歩んできたように思える。つまり、工学的にポイントソースからの汚水・排水の負荷量削減や土木的に覆砂を行っても、自然水域の底質の自浄作用が回復するわけではないので結局は定期的な浚渫が必要になる。もし、生物の生息できないような要因（硫化水素の発生や貧酸素化など）を物理化学的に抑制すれば生物の生息が戻り、分断されていた食物連鎖が繋がって正常な物質循環が回復できる可能性がある。物質循環が回復すれば栄養塩や有機物が底質から系外に搬出されるので底質の栄養塩や有機物が減少し、浚渫の頻度が減少するはずである。具体的には Fig. 1-2 の概念図に示すとおりである。本研究の対象は生物が生息できないような劣悪な環境の底泥（貧酸素、強還元的、硫化水素やアンモニアが高濃度に発生など）を想定している。このような劣悪な底泥に石炭灰造粒物や高炉水砕スラグを施用し、これらに含まれる鉄、カルシウムによって、生物に有毒な硫化物イオンや間隙水中のリンを吸着させ、栄養塩のバランスを制御する。溶出したカルシウム塩の加水分解によって硝化、有機物の分解による有機酸の生成等によって酸性化した底泥を中和する。このような、物理化学的な底質環境の改善を起爆剤として、一次生産者である微細藻の棲みやすい環境を創出する。微細藻が増殖できる環境が整えば、嫌氣的な底質に対して光合成による酸素の供給が可能となるとともに、環境悪化によって分断された食物連鎖をつなげ、生物活動を活性化できる。ひいては漁業生産が増大し、漁獲による栄養塩や有機物の系外搬出が成り立つ。これらによる循環が成立すれば永続的な底質改善につながるはずである。本研究は、自然水域の底質環境の自浄作用そのものを回復・強化することを目的とした点で独創性がある。

1-6 本論文の構成

本論文の構成は第 1 章の緒論に続き、第 2 章では高炉水砕スラグおよび石炭灰造粒物のキャラクターゼーションを行い物理化学的な諸性質を明らかにする。また、環境規制元素の溶出試験を行い、海域へ施用した場合の安全性を確認する。第 3 章では、水槽を

用いて、条件が統制できる室内実験と気象などの影響によって条件が変動する現場観測の中間に位置する擬似現場試験を行い、高炉水砕スラグおよび石炭灰造粒物を底泥に施用した際に起こる底泥の物理化学的变化をモニタリングする。第4章では、石炭灰造粒物における PO_4^{3-} および H_2S の吸着試験を行い、それらの吸着速度および吸着メカニズムを明らかにし、擬似現場試験で得られた底質改善の機構を検証する。第5章では、第3章の擬似現場試験および第4章の室内実験によって得られた、実験結果に対し、数値シミュレーションモデルを作成して結果を再現し、底質改善のメカニズムを定量的に解明する。さらに、感度解析を行うことで、底質改善の効果予測およびリサイクル材の最適な施用法を提唱し、現場に施用したときの試算を行なう。第6章では本研究を総括する。

[1章の参考文献]

- 中国経済産業局(2008)平成18年度産業公害防止対策調査「閉鎖性水域の海域別調査(瀬戸内海)」～最適な費用対効果の水環境改善対策の組合せ調査～, pp. 123-124., 中国経済産業局資源エネルギー環境部, 広島.
- 伊藤一明・西嶋 歩・正藤英司・岡田光正(1996)鉄鋼スラグ散布による沿岸海域でのリン除去の基礎的研究: 室内実験と長期現場実験, 水環境学会誌, 19, 501-507.
- 伊藤一明・西嶋 歩・正藤英司・岡田光正(1997)鉄鋼スラグ散布による沿岸海域底泥からの硫化物の溶出抑制とアンモニア性窒素の溶出の検討, 水環境学会誌, 20, 670-673.
- 井内美郎(2008)海砂問題, 柳 哲雄編, 瀬戸内海の海底環境, pp.89-94, 恒星社厚生閣, 東京.
- 岩井重久・内田千尋(1988)石灰による底質改善の現状と将来性(1), 環境技術, 17, 36-39.
- 岩井重久・内田千尋(1989)石灰による底質改善の現状と将来性(2), 環境技術, 18, 390-395.
- 岩井重久・内田千尋(1990)石灰による底質改善の現状と将来性(3), 環境技術, 19, 522-528.
- 株式会社エネルギー・エコ・マテリア(2005)Effective Use of Coal Ash, pp.5-10., 株式会社エネルギー・エコ・マテリア, 広島.
- 環境技術協会・日本フライアッシュ協会(2005)石炭灰ハンドブック pp. I-1-I-28., 環境技術協会・日本フライアッシュ協会, 東京.
- 環境省(2000)循環型社会形成推進基本法の概要, <http://www.env.go.jp/recycle/gaiyo.html> (最終アクセス日: 2008, 12, 3)
- 環境省(2008)産業廃棄物の排出及び処理状況等について, <http://www.env.go.jp/recycle/waste/sangyo.html> (最終アクセス日: 2008, 12, 3)
- 貴田晶子・内智田奈津代・酒井真一(2005)溶融スラグおよび土壌中に含まれる金属類の塩酸抽出量, 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 2005, 654-656.
- 宮田康人・沼田哲始・豊田恵聖・佐藤義夫・小田 静・岡本 隆(2000)高炉水砕スラグの底質改善効果, 海洋開発論文集, 16, 345-350.
- 村上和男・細川恭史・高野誠紀(1998)三河湾の覆砂による底質改善効果に関する追跡調査, 沿岸海洋研究,

36, 83-89.

中田 等・山内 学・森西義章・増田 薫(2003)製鋼スラグ添加による栄養塩、金属元素およびフッ素の海中への溶出挙動, 鉄と鋼, 89, 393-400.

沼田哲始・宮田康人・豊田恵聖・佐藤義夫・小田 静(1999)製鋼スラグの底質改善への適用性 (第1報), 日本海水学会誌, 53, 283-294.

沼田哲始・宮田康人・豊田恵聖・佐藤義夫・小田 静(2000)製鋼スラグの底質改善への適用性, NKK 技報, 169, 24-28.

沼田哲始・宮田康人・藪田和哉・高橋達人・豊田恵聖・佐藤義夫(2002)鉄鋼スラグによる沿岸環境改善技術, NKK 技報, 177, 47-51.

西野伸幸・沖永淳一(2002)水酸化マグネシウム粒状剤散布による閉鎖性水域の底質改善・環境修復技術, 資源環境対策, 38, 1129-1136.

西野伸幸・河内敏昭(2003)水酸化マグネシウム散布による底質・水質の改善技術, 用水と廃水, 45, 1085-1091.

Oguz, E.(2004)Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, *J. Hazard. Mater.*, 114, 131-137.

大石京子・楠田哲也(2003)転炉スラグを散布した底泥における硝酸塩の生物学的・化学的還元, 水環境学会誌, 26, 111-116.

斉藤 直・樋野和俊(2006)石炭灰を利用した地盤改良工法の適用事例, 基礎工, 2006, 42-45.

せとうちネット(2008) <http://www.seto.or.jp/seto/index.htm> (最終アクセス日: 2008, 12, 3)

財団法人石炭エネルギーセンター, 石炭灰発生量 (2005) http://www.jcoal.or.jp/coalash/pdf/CoalAsh_H17productiondata.pdf (最終アクセス日: 2008, 5, 29)

社団法人 土木学会, エネルギー土木委員会, 新技術・エネルギー小委員会, 石炭灰有効利用分科会(2003) 石炭灰有効利用技術について—循環型社会を目指して—報告書, pp. 28-36., 社団法人 土木学会, 東京.

立藪邦人・乾 馨・丸吉秀次, 曾山照明(1990)高温熔融スラグからの重金属類の溶出動向調査, 東京都清掃研究所研究報告, 1990, 83-91.

鉄鋼スラグ協会(2008)鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用 平成 20 年度版, pp.1-4, 鉄鋼スラグ協会, 東京.

山本民次・鈴木雅巳・呉 碩津・松田 治(2003)製鋼スラグからのりん, 珪素の溶出とそれらが植物プランクトン自然群集の増殖に及ぼす影響, 鉄と鋼, 89, 482-488.

山本民次(2008)瀬戸内海底泥からのリン・窒素の溶出, 柳 哲雄編, 瀬戸内海の実地環境, p.72, 恒星社厚生閣, 東京.

2 章

供試材料のキャラクタリゼーション と安全性試験

2-1 はじめに

循環型社会形成推進基本法は廃棄物等のうち有用なものを「循環資源」と位置づけている。「循環資源」と認定されるためには環境規制元素の含有量や溶出試験基準を満たし、素性がわかったものである必要がある。「循環資源」という名のもとに安全性の基準を満たさない廃棄物が商品として市場に出回り、地球環境を悪化させることはあってはならない。また、供試材料と底泥、海水との相互作用を把握、あるいは予測し底質改善効果を検証するためにも、供試材料のキャラクタリゼーションは不可欠である。この章では、供試材料のキャラクタリゼーションを行うことで、供試材料の特性に基づいた底質改善材としての評価を行なった。さらには、環境基準に基づいた安全性試験を行い安全性の確認を行なった。

2-2 実験方法

2-2-1 供試材料のキャラクタリゼーション

研究には、高炉水砕スラグおよび石炭灰造粒物を用いた。高炉水砕スラグ (JFE 製)、石炭灰は微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所から産生するフライアッシュに高炉セメントを 10~15 % 添加し粒径 5 mm および 10 mm に造粒した小野田製の Hi ビーズ (株式会社エネルギア・エコ・マテリア製) である。

蛍光 X 線による組成分析、炭素・窒素含有量の定量および X 線回折による構造解析、走査型電子顕微鏡観察はメノウ乳鉢で粉砕した粉体試料を供試した。

組成分析はガラスビードを作製し蛍光 X 線法で行った。検量線には地質調査総合センター標準岩石試料 (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JR-1, JR-2, JP-1, LF-1, JCh-1) を用いて同様にガラスビード作製 (Fukukawa et al., 2004) を行い、波長分散型蛍光 X 線装置 (ZSX-101e; 理学電機工業) で行った。また、石炭灰造粒物の全炭素 (TC), 無機炭酸 (IC), 窒素を CHN コーダー (MT-5; Yanaco) で測定した。IC は塩酸処理 (Yamamuro et al.: 1995) にて追い出された炭素量とした。X 線回折による結晶構造解析は X 線回折装置 (Rigaku-RINT2500V; 理学電機工業) で $\text{CuK}\alpha_1$ 線にて X 線強度 40 kV, 150 mA で行った。回折ピークの解析は機器付属の

JCPDS カードデータベースで行った。走査型電子顕微鏡観察はイオンスパッタリング法による金のコーティング処理を行い、走査型電子顕微鏡(ABT-150F; TOPCON)にて加速電圧 13 kV で撮影した。比表面積の測定は比表面積測定装置(ASAP2000; Micromeritics)にて窒素ガス吸着による BET(Brunauer, Emmett, Teller)法で行った。乾燥重量, 強熱減量(LOI: Loss on Ignition), 陽イオン交換容量(CEC: Cation Exchange Capacity), 交換性陽イオン, 塩基飽和度, pH(H₂O), 電気伝導率 (1 : 5 水浸出法), リン酸吸収係数 (PAC: Phosphate Adsorption Coefficient) は土壤標準分析法 (土壤標準分析測定法委員会 : 2003) に従って行った。ただし, 試料は供試材料そのものの性質を評価するために粉碎や篩分けを行わずそのまま供試した。

2-2-2 環境規制元素の溶出試験

本報では石炭灰造粒物を海域に施用することを想定しているため, 土壤の汚染に係る環境省告示 46 号法 (環境省 : 2008) を適宜修正して行った。すなわち, ガラス繊維ろ紙 (GF/C; Whatman) にて濾過した清澄な愛媛県沖表層海水(pH7.7)を 2 L 容ポリカーボネート製三角フラスコに 1 L 入れ, 供試材料を 100 g L⁻¹ となるように添加し, 室温 20°C にてマグネティックスターラーにて 100 rpm の速度で 6 時間攪拌した。ただし, F (フッ素), B (ホウ素) については海水中にそれぞれ, 70 μM, 0.43 mM (一色 : 2005) 含まれているため, 超純水で溶出試験を行った。攪拌後, 孔径 0.45 μm のメンブランフィルター付き漏斗 (145-0045; NALGENE) でろ過し, ろ液を以下の分析に供した。Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn については固相抽出カートリッジ (InertSep ME-1; GL Science) で脱塩および重金属類を 100 倍濃縮し (Oshima et al. : 2000), ICP-AES(OPTIMA3000; パーキンエルマー)で定量した。その他の元素については工業用水試験方法(JIS K0101)に基づいて定量した(並木 : 1999)。

2-3 結果

2-3-1 高炉水砕スラグのキャラクタリゼーション

高炉水砕スラグの組成を Table 2-1 に示す。高炉水砕スラグの主組成はカルシウム, ケイ素, アルミニウムであった。また, 高炉水砕スラグの有機炭素含量は 200 mg kg⁻¹, 有機窒素は検出限界以下(<0.02 %)であった。

高炉水砕スラグの X 線回折図形を Fig. 2-1 に示す。粒径 3 mm 以上では Ca₂Al₂SiO₇ (Gehlenite), Ca₂MgSi₂O₇ (Akermanite), κ-Al₂O₃ のピークが顕著に見られたが, 粒径が小さくなるにつれて X 線回折のピークはブロードになる傾向を示した。粒径 1-3 mm 画分は, Ca₂Al₂SiO₇ (Gehlenite), Ca₂MgSi₂O₇ (Akermanite), κ-Al₂O₃ のピークは微弱となった。1 mm 以下の画分では, ほとんどの粒子が非晶質であると言える。高炉水砕スラグの SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を Photo. 2-1a, 2-1b に示す。Photo. 2-1a に示す粒径の大きい画分は規則正しい頑強な結晶が成長している粒子が多い。これに対

して、Photo. 2-1b に示す粒径が小さい画分は不定形のアモルファスのような粒子が多い。以上より、高炉水砕スラグは、カルシウム、ケイ素、アルミニウムなどを主成分とする非晶質鉱物の中に $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite), $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Akermanite), $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ への結晶化の途上にある粒子が共存しているものと言える。

高炉水砕スラグの物理化学的性質を Table 2-2 に示す。特徴的な性質として含水率、強熱減量はそれぞれ、0.01, 0.12 % であり、非常に小さかった。比表面積、電気伝導率 (1:5 水浸出法)、CEC、交換性陽イオン、PAC はそれぞれ、 $0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 0.1 mS cm^{-1} , $0.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $0.1\sim 0.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $1414 \text{ mg-P}_2\text{O}_5 \text{ 100 g-dw}^{-1}$ であった。

2-3-2 石炭灰造粒物のキャラクタリゼーション

石炭灰造粒物の組成を Table 2-3 に示す。石炭灰造粒物の主組成はケイ酸アルミニウムであった。また、有機炭素、有機窒素はそれぞれ、 $27.4, 0.2 \text{ g kg}^{-1}$ であった。

石炭灰造粒物の X 線回折図形を Fig. 2-2 に示す。Table 2-3 の組成分析および Fig. 2-2 の X 線回折ピークより、石炭灰の主たる鉱物組成は SiO_2 (Quartz), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite) であった。

石炭灰造粒物の SEM 写真を Photo. 2-2a, 2-2b に示す。Photo. 2-2a は低倍率撮影で、球状粒子がフライアッシュであり、角ばった粒子はフライアッシュがセメントによって被覆されたものが観察された。Photo. 2-2b は石炭灰造粒物の高倍率撮影であり、表面は多孔質であった。

石炭灰造粒物の物理化学的性質を Table 2-4 に示す。特徴的な性質として LOI, 比表面積、交換性カルシウム、PAC がそれぞれ、 38.2% , $18.6\sim 21.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $34.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $2260 \text{ mg-P}_2\text{O}_5 \text{ 100 g-dw}^{-1}$ と高かった。

2-3-3 環境規制元素の溶出試験

高炉水砕スラグからの環境規制元素の溶出試験結果を Table 2-5 に示す。測定を行なった元素全てにおいて溶出基準を満たした。

石炭灰造粒物からの環境規制元素の溶出試験結果を Table 2-6 に示す。測定を行なった元素全てにおいて溶出基準を満たした。

なお、Co, Cu, Ni, Zn について溶出基準は設定されていない。

2-4 考察

高炉水砕スラグや石炭灰造粒物は Table 2-1, 2-3 の組成分析結果からほとんどが無機物質から構成されており、有機炭素や有機窒素が少ない。したがって、有機物含量の高い底泥に、これらを混合し相対的に有機物含量を低下させ底質環境の改善を図ることを想定すると、有機物負荷、窒素負荷をほとんど海域に与えない利点がある。石炭灰造粒物には有機炭素が 27.4 g kg^{-1} 含まれている。微粉炭燃焼式の火力発電所のボイラ内の温

度は 1400~1500°C であり (白井: 2002), 石炭燃焼時の多環芳香族炭化水素(PAH)の生成濃度は 800°C で最大となる (Yan et al.: 2004). したがって, PAH の生成が低く抑えられる条件でボイラ内で石炭が燃焼していることから石炭灰造粒物中の PAH の濃度は低いと考えられる.

地球化学図より日本の岩石の主要な重金属含有量の平均値は MnO, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni それぞれ, 1260, 118, 23.1, 65.2, 30.6, 25.1 mg kg⁻¹ (質量濃度に換算) である (産業技術総合研究所地質調査総合センター: 2008). 高炉水砕スラグの重金属含有量は Mn については日本の岩石の平均値に比べて 2 倍であったが, それ以外は日本の岩石に比べて低かった. 石炭灰造粒物の重金属含有量については Cu を除いて日本の岩石の平均値に比べて低かった. また, Pb, Ni は日本の岩石の平均値とほぼ同等であった.

Cd, Pb, Cr⁶⁺, As, T-Hg (総水銀), Se の土壌含有量基準値は, それぞれ 150, 150, 250, 150, 15, 150 mg kg⁻¹ である (環境省: 2002). 高炉水砕スラグ, 石炭灰造粒物共に土壌含有量基準を満たした (Table 2-1, 2-3). ただし, As, Cd, Hg, Se については本実験で採用した組成分析法で検出できないため, これらについては環境規制元素の溶出試験の結果より (Table 2-5, 2-6), 高炉水砕スラグや石炭灰造粒物からの As, Cd, Hg, Se の溶出は溶出基準値以下であった (環境省: 2008).

底泥の重金属の参考値としては, 広島市環境白書によると, 2006 年度の広島湾 (金輪島西岸) の底泥の Cd, Pb, As, T-Hg, Alk-Hg (アルキル水銀), Cu, Cr はそれぞれ, 0.10, 10, 3.3, 0.19, ND, 18, 18 mg kg⁻¹ である (広島市: 2007). また, 2006 年度の向洋入り江 (広島市) の底泥では Cd, Pb, As, T-Hg, Alk-Hg, Cu, Cr はそれぞれ, 0.67, 35, 22, 0.33, ND, 88, 76 mg kg⁻¹ である (広島市: 2007).

高炉水砕スラグについては, 粒径 3 mm 以上の画分は Ca₂Al₂SiO₇ (Gehlenite), Ca₂MgSi₂O₇ (Akermanite), κ-Al₂O₃ などの結晶が成長しており, 3 mm 以下の画分は結晶成長の途上で冷却によって成長が停止しており, 規則正しい結晶構造を取らないアモルファスであった (Fig. 2-1). これに対して, 石炭灰造粒物は粒径が 5 mm, 10 mm に関わらずケイ酸アルミニウム系および石英の結晶構造を示した (Fig. 2-2). この違いは製造工程の違いによると考えられる. 即ち, 高炉水砕スラグの 3 mm 以上の画分は, 水冷時にスラグヤードの中心部に位置していた粒子で冷却に時間を要したため結晶が成長したと考えられる. これに対し, 3 mm 以下の画分はスラグヤードの表面付近に位置していた粒子であり, 急冷されたためアモルファス状態で結晶が発達せず, 脆くて粉碎されやすいと考えられる. 一方, 石炭灰造粒物は, 微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所から産生するフライアッシュに高炉セメントを 10~15 % 添加し粒径 5 mm および 10 mm に造粒したものであり, 原料や製造工程が同一であるため, 結晶相は粒径に関わらず同じであると考えられる.

高炉水砕スラグの比表面積は 0.2 m² g⁻¹ であり, 文献値の高炉スラグの <0.1~0.90 m² g⁻¹ の範囲に収まっていた (Dimitrova et al.: 2000, Kostura et al. 2005, Jing et al.:

2008) . 石炭灰造粒物の比表面積は、 $18.6\sim 21.1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。原料のフライアッシュの $2.1\sim 7.57\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ に比べて大きかった (Pengthamkeerati et al.: 2008, Wang et al.: 2008, Jing et al.: 2008) . 石炭灰造粒物を製造する際にセメントとフライアッシュを混合する工程においてポズラン反応が起こり、粒子構造が細密化し (山本ら: 2007) , 表面積が増大したと考えられる。同じように造粒石粉もセメント造粒の際のポズラン反応によって細密化すると考えられるが比表面積は $5.9\sim 11\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ にとどまっている (浅岡ら: 2008) . このように、石炭灰造粒物は原料のフライアッシュや高炉水砕スラグ、造粒石粉に比べて比表面積が大きいので、物質の吸着や溶出などの石炭灰造粒物の界面での物質のやり取りに有利と言える。

陽イオン交換能については、土壤各種の交換性の Ca, Mg, K, Na はそれぞれ、 $0.3\sim 10.3$, $0.1\sim 2.2$, $0.1\sim 2.3$, $0.1\sim 2.4\text{ cmol}_e\text{ kg}^{-1}$ であることから (和田: 1997) , これらと比較して、高炉水砕スラグは交換性陽イオンの量および CEC が小さく、ほとんどイオン交換反応は期待できないことが示された。石炭灰造粒物は、交換性カルシウムが $34.1\text{ cmol}_e\text{ kg}^{-1}$ であり、土壤の交換性カルシウム (和田: 1997) の $0.3\sim 10.3\text{ cmol}_e\text{ kg}^{-1}$ と比較して多いことが特徴的である。また、塩基飽和度を計算すると 116 % であった。交換性カルシウムの方が CEC よりも数値が高くなっており、石炭灰造粒物の表面に付着しているセメント由来のカルシウムも交換性カルシウムとして定量されたためと考えられる。Table 2-3 より石炭灰造粒物には Ca 濃度換算で $39.6\text{ g}\cdot\text{Ca}\text{ kg}^{-1}$ が含まれており、そのうち、Table 2-4 より $13.7\text{ g}\text{ kg}^{-1}$ が交換性カルシウムである。したがって、石炭灰造粒物が含有するカルシウムの 34.6 % が溶出する可能性があることが示唆された。また、石炭灰造粒物の pH(H₂O) は 10.2 であり、石炭灰造粒物のカルシウム塩の加水分解による pH 上昇と考えられる。したがって、硝化や有機物の分解過程で生じる有機酸などによって酸性化した底泥の pH を中和するのに有効である。一方、高炉水砕スラグにもカルシウムが Ca 濃度換算で $314\text{ g}\cdot\text{Ca}\text{ kg}^{-1}$ と石炭灰造粒物の 10 倍多く含んでいる (Table 2-1) . しかし、高炉水砕スラグのカルシウムは、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite), $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Akermanite) などの形態で、交換性カルシウムの量は $0.6\text{ cmol}_e\text{ kg}^{-1}$ と少なく、底泥の中和は期待できない (Fig. 2-1, Table 2-2) .

PAC はリンの固定力 (吸着力) の強さを示すものであり (土壤標準分析測定法委員会: 2003) , $1500\text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 100\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ 以上の土壤を黒ボク土と言い (三枝ら: 1992) , 主として火山性の土壤でありリンの固定力が強い。高炉水砕スラグや石炭灰造粒物は土壤ではないが、これらは天然に存在する鉱物から成っており、リンの固定力の比較のための知見も多いことから、PAC で評価した。高炉水砕スラグ、石炭灰造粒物の PAC はそれぞれ、 1414 , $2260\text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 100\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ であった。八郎潟干拓地土壤 (高橋ら: 1997) , 火山灰 (柳田ら: 1994) の PAC はそれぞれ、 $737\sim 2118$, $2590\sim 3620\text{ mg}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 100\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ である。したがって、高炉水砕スラグはリンの固定力は強いものの土壤と同じ程度、石炭灰造粒物は黒ボク土や火山灰に匹敵するほどリンの固定力は強いと言える。したがっ

て、間隙水中のリンの海水中への回帰を抑制するためには、高炉水砕スラグより石炭灰造粒物のほうが適していると言える。

2-5 2章のまとめ

高炉水砕スラグはカルシウム、ケイ素、アルミニウムなどを主成分とする非晶質鉱物の中に $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite), $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Akermanite), $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ への結晶化の途上にある粒子が共存していた。環境規制元素の溶出量は溶出基準を満たした。比表面積および陽イオン交換能が小さく、リンの固定力は土壌と同等であった。以上より界面の反応性は乏しいが、有機物含量の高い底泥に、高炉水砕スラグを混合し相対的に有機物含量を低下させ底質環境の改善を図ることを想定すると、有機物負荷、窒素負荷をほとんど海域に与えることなく底質環境を改善できると考えられた。

石炭灰造粒物は SiO_2 (Quartz), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite)が主たる結晶組成であった。環境規制元素の溶出量は溶出基準を満たした。造粒工程におけるフライアッシュとセメントとのポゾラン反応によって粒子構造が細密化して表面積が増大し、物質の吸着や溶出などの石炭灰造粒物の界面における物質のやり取りに有利と言える。石炭灰造粒物のカルシウム塩の加水分解によって、酸性化した底泥の pH を中和するのに有効である。黒ボク土や火山灰に匹敵するほどリンの固定力は強く、間隙水中のリンの海水中への回帰の抑制が期待できる。

[2章の参考文献]

- 浅岡 聡・山本民次・山本杏子(2008)造粒石粉を用いた沿岸底質環境改善材開発のための基礎的研究 — 栄養塩溶出試験および *Skeletonema costatum* の増殖試験 —, 水環境学会誌, 31, 93-99.
- Dimitrova S. V., Mehanjiev D. R. (2000) Interaction of Blast-Furnace Slag with Heavy Metal Ions in Water Solutions, *Wat. Res.*, 34, 1957-1961.
- 土壤標準分析測定法委員会(2003)土壤標準分析・測定法, pp. 70-160, 博友社, 東京.
- Fukukawa M., Takahashi Y., Hayasaka Y., Sakai Y., Shimizu H. (2004) Geochemical study of ODP Leg 191 Site 1179 Sediments: Direct observation of Mn and Ce Oxidation states, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 191, 1-24.
- 広島市(2007)平成 19 年度版 広島市の環境 (環境白書), p.158, 広島市環境局 環境政策課 環境政策係, 広島.
- 一色健司(2005)海水の化学, 海と湖の化学, pp.14-15, 京都大学学術出版会, 京都.
- Jing Z., Jin F., Hashida T., Yamasaki N., Ishida E. H. (2008) Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag, *Cement Conc. Res.*, 38, 976-982.
- 環境省(2002)特定有害物質及び指定区域の指定基準, http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=4213&hou_id=3845 (最終アクセス日: 2008, 12, 3)
- 環境省(2008)土壤の汚染に係る環境基準について, <http://www.env.go.jp/kijun/dojou.html> (最終アクセス日:

2008, 12, 3)

- Kostura B., Kulveitová H., Leško J. (2005) Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions, *Wat. Res.*, **39**, 1795-1802.
- 並木 博(1999)詳解 工場排水試験方法—JIS K 0102:1998 解説, 507 pp., 日本規格協会, 東京.
- Oshima M., Lee K. H., Gao Y., Motomizu S. (2000) Mini-Scale Solid-Phase Collection and Concentration of Ultra-Trace Elements in Natural Waters for the Simultaneous Multielement Determination by Air-Flow Injection/ICP-Mass Spectrometry, *Chem. Lett.*, **2000**, 1338-1339.
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengsoarn P. (2008) Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, **87**, 2469-2476.
- 三枝正彦・松山信彦・阿部篤郎(1992)開拓地土壌概要に基づく交換酸度 y_1 によるわが国黒ボク土の類型区分, 日本土壌肥科学雑誌, **63**, 646-651.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 環境と汚染, 日本の地球化学図, <http://riodb.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm> (最終アクセス日: 2008, 12, 4)
- 白井裕三(2002)石炭を利用した各種発電方式, 財団法人電力中央研究所, 微粉炭火力発電所の高度化—環境性の向上と発電コストの低減—, 電中研レビュー, **46**, p.17.
- 高橋 正・南條正巳・佐藤 敦(1997)八郎潟干拓地土壌のリン酸吸収係数に関する諸要因とその土壌集積無機リン, 可給態リンとの関係, 日本土壌肥科学雑誌, **68**, 167-170.
- Wang J, Wang T., Burken J. G., Chusuei C. C., Ban H., Ladwig K., Huang C. P. (2008) Adsorption of arsenic(V) onto fly ash: A speciation-based approach, *Chemosphere*, **72**, 381-388.
- 和田信一郎(1997)土壌の化学性, 久馬一剛, 最新土壌学, p. 79, 朝倉書店, 東京.
- Yamamuro M., Kayanne H. (1995) Rapid direct determination of organic carbon and nitrogen in carbonate-bearing sediments with a Yanaco MT-5 CHN analyzer, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 1001-1005.
- Yan J., You X., Li X. Ni M., Yin X., Cen K.(2004)Performance of PAHs emission from bituminous coal combustion, *JZUS*, **12**, 1554-1564.
- 山本武志・金津 努(2007)フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織細密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, **63**, 52-65.
- 柳田友隆・江 耀宗(1994)火山灰土壌のリン酸吸収係数におよぼす焼成温度および添加物の影響, 日本土壌肥科学雑誌, **65**, 171-174.

3 章

水槽による擬似現場実験

3-1 はじめに

底質改善に関する既往の研究では室内実験と現場実験とが個別に行われている報告が多く、且つ評価項目が限定されているため、底質改善効果のメカニズムに関して十分な解明には至っていない。したがって、成功・失敗事例を十分に検証できない場合が多い。一方、本研究では系内の環境をコントロールできる室内実験によってリサイクル材の物性および重金属、栄養塩の吸脱着など基礎的なパラメーターを取得し底質改善材としての評価を行っている。本章で行う水槽を用いた擬似現場実験は、条件が統制できる室内実験と気象などの影響によって条件が変動する現場観測の中間に位置する。したがって、本研究では実際に現場の底泥に対してリサイクル材を適用した際に起こるであろう底質の物質循環プロセスの変化を考察することが可能になると思われる。室内実験と擬似現場実験による一連の検証によって、実際の現場で利用可能な最適なりサイクル材の施用法を提案する。

3-2 方法

3-2-1 1回目のコンテナ試験

2007年6月14日に大河入り江（広島市南区）の漁業管理組合事務所前(Fig. 3-1a)の底泥を吸引車で採取し、採取後、直ちに広島市水産振興センター（広島市西区）へ搬送した。目開き1.8 cmのゴルフネットで底泥中の小枝やゴミ等の夾雑物を除去後、17時間かけて底泥を沈降分離させた。得られた底泥を柄杓にて均質になるように緩く攪拌後、容量100 L(ϕ : 550(上部 ϕ : 655 mm), h: 420 mm)の黒色のポリエチレン製円形遮光水槽に50 Lずつ分注した。また、円形水槽の周囲に温度調節用角型FRP水槽（底の内径820×1720×h: 670 mm）を外設し、砂ろ過海水を循環させ、ウォーターバスとし、円形水槽の急激な水温変化を抑制して現場の状況に近づけた (Photo. 3-1, Fig. 3-2)。

試験は、底泥50 L(60 kg)に対して13 L(19 kg)の高炉水砕スラグ(重量比濃度: 32 w/w%)、あるいは13 L(13 kg)の粒径5 mmの石炭灰造粒物(22 w/w%)を混合した処理区を設定し、比較のため底泥50 L(60 kg)のみで供試材料を添加しない対照区も設けて行った。それぞれ3連で試験を行った。

円形水槽には、底泥が巻き上がらないように塩化ビニル製のチューブにローラークランプを取り付けた海水注水管を底泥表層に対して、注水方向が横になるように浸漬して (Photo. 3-2)、円形遮光水槽内が広島湾北部の海水交換率の平均値(小川: 2002)であ

る 0.7 d⁻¹となるよう砂ろ過海水を常時供給し循環させた。流量は単位時間あたりの円形水槽からオーバーフローする海水をメスシリンダーで測定し適宜調整した。試験は 2007 年 6 月 14 日から 7 月 9 日(ただし、底泥の TOC, TP, TN 用のサンプルは 7 月 17 日に採取)まで行なった。

(1) 測定項目および測定法

a. 海水

水温、電気伝導度、塩分、濁度、pH は複合電極 (水質チェッカー U-10 ; HORIBA) で底泥から直上およそ 15 cm の直上水を測定した。

溶存酸素は直上およそ 15 cm の海水をフラン瓶にサイホンの原理により採取し、直ちに酸素固定を行い、現地でウインクラー・アジ化ナトリウム変法にて滴定した (那須ら : 1994)。

底泥直上 15 cm からディスポンジリングで海水 20 mL 採取し、孔径 0.45 μm の親水性 PVDF シリンジフィルター (MILLEX-HV; Millipore) でろ過し、試水を採取した。試水は冷暗を保って 3 時間以内に研究室に搬送し -20°C で凍結保存し、後の溶存態の栄養塩分析 (NH₄-N, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SiO₂-Si) に供した。これら栄養塩類の分析はオートアナライザー (SWATT; BLTEC) を用いて、それぞれ加熱気化インドフェノールブルー吸光光度法、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、Cd-Cu 還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、モリブデンブルー吸光光度法、モリブデンブルー吸光光度法にて定量した。

b. 底泥

底泥の採取は次の通り行なった。供試した底泥は浮泥状で、コアサンプラーを適用できなかったため、円形シール容器 (φ; 77 mm, h; 47 mm) を空気が入らないようにゆっくりと水中に沈め底泥に差し込んだ後、蓋を横から慎重に挿入して密閉し、表層から 47 mm の底泥を採取した。

底泥の pH および ORP (酸化還元電位) は採泥後、直ちに土壤用 pH 計 (PRN-41; FUJIWARA), ORP 計 (RM-12P; TOA DK) にてそれぞれ測定した。

水分含量は、湿泥 5 g 前後を秤量し、110°C で 12 時間乾燥させたときの減量から算出した。更に 700 °C で 5 時間強熱し強熱減量 (LOI: Loss on Ignition) を求めた。

底泥の TN (全窒素), TOC (全有機炭素) は、薬さじで高炉水砕スラグあるいは石炭灰造粒物を取り除いた湿泥を 60°C で 12 時間乾燥させた試料をメノウ乳鉢で粉碎し塩酸処理 (Yamamuro et al.: 1995) によって無機炭酸を除去し、再度 60°C で乾燥させた試料を元素分析装置 (CHNS/O 2400II ; パーキンエルマー) で測定した。

底泥の TP (全リン) は、薬さじで高炉水砕スラグあるいは石炭灰造粒物を取り除いた湿泥を 60°C で 12 時間乾燥させた試料をメノウ乳鉢で粉碎し、過塩素酸-硝酸分解法で

湿式分解後、モリブデンブルー法で定量した（環境省：2001）。

c. 間隙水

底泥を 22°C で 3500 rpm, 10 分間遠心して間隙水を得た。

間隙水中の硫化物 ($\text{H}_2\text{S-S}$) は未ろ過の間隙水試料 5 mL に溶存硫化物測定用検知管（北川式ガス検知管 200SB；光明理化学工業）を浸漬して測定した。

間隙水中の栄養塩 ($\text{NH}_4\text{-N}$, NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{SiO}_2\text{-Si}$) は、間隙水を孔径 0.45 μm の親水性 PVDF シリンジフィルター (MILLEX-HV; Millipore) でろ過後、オートアナライザー (SWATT; BLTEC) で定量した。

3-2-2 2 回目のコンテナナ試験

2007 年 7 月 23 日大洲入り江（広島市南区）(Fig. 3-1b)において底泥をショベルで採取し、直ちに広島市水産振興センター（広島市西区）へ搬送した。底泥を黒色のポリエチレン製円形遮光水槽に 50 L ずつ均質になるように攪拌しながら分注した。その後、8 月 27 日までの 35 日間、円形遮光水槽には海水交換率およそ 2.1 d^{-1} で砂ろ過海水を注水し底泥を安定化させた。また、直射日光を遮るため、遮光率 50 % の農業用ネットを 2 枚重ねて水槽に被せ浅海域の到達光量に調節した（遮光率実測値；93 %，海面の光強度；50~130 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）。

試験は、50L (60 kg) の底泥に対して 50 L (50 kg) の石炭灰造粒物(粒径 5 mm)を混合した処理区 (83 w/w%) および底泥 50 L (60 kg) のみの対照区とし、それぞれ 3 連で行った。石炭灰造粒物を底泥に混合後、ろ過海水の交換率を約 0.7 d^{-1} （広島湾北部の平均海水交換率）に低下させて試験を開始した。試験は 2007 年 8 月 27 日から 10 月 10 日まで行なった。

実験装置、サンプリング方法、分析項目、分析法は 1 回目と同様である。

3-2-3 3 回目のコンテナナ試験

2007 年 11 月 5 日に呉港(Fig. 3-1c)において広島大学生物生産学部付属新豊潮丸の SM 採泥器で底泥を採取し、直ちに広島市水産振興センター（広島市西区）へ搬送した。黒色のポリエチレン製円形遮光水槽に底泥を 25 L ずつ均質になるように攪拌しながら分注した。円形遮光水槽には、砂ろ過海水を交換率約 0.7 day^{-1} で底泥が落ち着くまでの 36 日間注水した。直射日光を遮るため、遮光率 50 % の農業用ネットを 1 枚重ねて水槽に被せ浅海域の到達光量に調節した。（遮光率実測値；85 %，海面の光強度；50~130 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）。

2007 年 12 月 11 日に下記の通り、底泥の湿重量に対して石炭灰造粒物（粒径 5 mm）を 3 段階の重量比で混合し、対照区も含めて 4 試験区、それぞれ 3 連で試験した。2008 年 1 月 16 日まで試験を行った。

1) 対照区：底泥 25 L (29 kg)のみ。

2) 石炭灰造粒物 10 w/w%混合区：底泥 25L (29 kg)+石炭灰造粒物 2.9 L (2.9 kg)。

3) 石炭灰造粒物 15 w/w%混合区：底泥 25L (29 kg)+石炭灰造粒物 4.4 L (4.4 kg)。

4) 石炭灰造粒物 30 w/w%混合区：底泥 25L (29 kg)+石炭灰造粒物 8.7 L (8.7 kg)。

実験装置，サンプリング方法は1, 2回目と同様である。分析項目は1, 2回目の項目に加えて，Chl *a* 濃度を測定した。Chl *a* 濃度は，蛍光強度をクロロフィルセンサー (CHL-30; 笠原理化工業)を用いて測定し，アセトン抽出吸光度法 (日本海洋学会：1970) で蛍光強度と Chl *a* の濃度の関係をキャリブレーションして算出した。また，DO の測定を蛍光式溶存酸素計 (HQ40d; HACH)に変更した以外は測定方法は1, 2回目と同様である。

3-3 結果

3-3-1 1回目のコンテナ試験

(1) 直上水の経日変化

海水交換率が 0.7 d^{-1} であるので，直上水の水質は供給海水の影響を大きく受けている。よって，対照区と高炉水砕スラグあるいは石炭灰造粒物を混合した区の比較のみで議論する。試験期間中の水温は $20.8\sim 25.5^{\circ}\text{C}$ であった (Fig. 3-3)。塩分は $2.89\sim 3.07\%$ の範囲で変動した (Fig. 3-4)。

直上水の pH は対象区との間で統計的な有意差は認められなかったが，18 日目以降で対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の pH が高い傾向を示した (Fig. 3-5)。

直上水の DO は対象区との間で統計的な有意差は認められなかったが，18 日目以降で対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の DO が高い傾向を示した (Fig. 3-6)。

直上水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経日変化を Fig. 3-7 に示す。期間を通して，対照区に比べて高炉水砕スラグ混合区および石炭灰造粒物混合区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高い傾向を示した。特に，18 日目で統計的に有意 ($p < 0.05$) に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区が，また 24 日目で統計的に有意 ($p < 0.05$) に対照区に比べて高炉水砕スラグ混合区で $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高かった。

直上水の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度は対象区との間で統計的な有意差は認められなかったが，3 日目以降で対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度が高い傾向を示した (Fig. 3-8)。

直上水の PO_4^{3-} 濃度は 18 日目までは対照区との間で統計的な有意差は認められなかったが，24 日目で対照区に比べて高炉水砕スラグ混合区および石炭灰造粒物混合区で統計的に有意 ($p < 0.05$) に PO_4^{3-} 濃度が低かった (Fig. 3-9)。

直上水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は期間を通して，10 日以降で対照区に比べて石炭灰造粒物混

合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が高い傾向を示した(Fig. 3-10). 特に, 10, 18 日目で統計的に有意 ($p<0.05$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が高かった.

(2) 間隙水の経日変化

間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は 18 日以降, 对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高くなる傾向を示した (Fig. 3-11). 特に, 18 日目で統計的に有意 ($P<0.05$)に对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区で $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高かった.

間隙水の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度は 3 日目で对照区に比べて統計的に有意に高炉水砕スラグ混合区 ($p<0.05$)と石炭灰造粒物混合区 ($p<0.01$)において $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度が高くなったのを除いて对照区との間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-12).

間隙水の PO_4^{3-} 濃度の経日変化は期間を通して, 对照区に比べて, 石炭灰造粒物混合区で PO_4^{3-} 濃度が低かった(Fig. 3-13). 特に, 3, 10 日目で統計的に有意 ($p<0.01$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区で PO_4^{3-} 濃度が低くなった. 高炉水砕スラグ混合区の PO_4^{3-} 濃度は 10 日目までは对照区と有意差は認められなかったが, 18 日目で有意 ($p<0.05$)に低下し, 24 日目で有意 ($p<0.01$)に高かった.

間隙水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は期間を通して, 18 日目までは对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が低い傾向を示した(Fig. 3-14). 特に, 3, 18 日目で統計的に有意 ($p<0.01$, $p<0.05$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が低かった. 高炉水砕スラグ混合区では 18 日目までは对照区と有意差は認められなかったが, 24 日目で有意 ($p<0.01$)に $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が高かった.

間隙水の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度は 10 日目以降, 对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度が低い傾向を示した(Fig. 3-15). 特に, 10, 18 日目で統計的に有意 ($p<0.01$, $p<0.05$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度が低かった. 一方, 高炉水砕スラグ混合区では对照区との有意差は認められなかった.

(3) 底泥の経日変化

底泥の pH は, 試験期間を通して, 石炭灰造粒物混合区の pH が高い傾向を示した(Fig. 3-16). 特に, 3, 18 日目で統計的に有意 ($p<0.01$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区で pH が高かった. 高炉水砕スラグ混合区では, 18 日目で統計的に有意 ($p<0.05$)に对照区に比べて pH が高かったのを除き, 对照区と統計的な有意差は認められなかった.

底泥の ORP は期間を通して石炭灰造粒物混合区の ORP が低い傾向を示した(Fig. 3-17). 特に, 3~32 日目で統計的に有意 ($p<0.01\sim 0.05$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区で ORP が低かった. 高炉水砕スラグ混合区と对照区の間では統計的な有意差は認められなかった.

底泥の LOI は, 期間を通して, 对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区, 石炭灰造粒物混合区で LOI が低い傾向を示した(Fig. 3-18). 特に, 3, 24 日目で統計的に有意 ($p<0.01$,

p<0.05)に对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の LOI が低かった。石炭灰造粒物混合区では 3, 18 日目に統計的に有意(p<0.01)に对照区に比べて LOI が低かった。

底泥の TOC は期間を通して对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の TOC が低い傾向を示した(Fig. 3-19)。特に, 2, 32 日目で統計的に有意(p<0.05)に对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の TOC が低かった。石炭灰造粒物混合区では 3 日目に統計的に有意(p<0.05)に对照区に比べて TOC が低かったのを除き, 对照区と統計的な有意差は認められなかった。

底泥の TN は期間を通して对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区, 石炭灰造粒物混合区の TN が低い傾向を示した(Fig. 3-20)。特に 32 日目で統計的に有意(p<0.05)に对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の TN が低かった。

底泥の TP は石炭灰造粒物混合区で对照区と同様に増加したが(有意差無し), 高炉水砕スラグ混合区では上昇しなかった(Fig. 3-21)。特に 3, 32 日目で統計的に有意(p<0.01)に对照区に比べて高炉水砕スラグ混合区の TP が低かった。

3-3-2 2 回目のコンテナ試験

(1) 直上水の経日変化

海水交換率が 0.7 d^{-1} であるので, 直上水の水質は供給海水の影響を大きく受けている。よって, 对照区と石炭灰造粒物を混合した区の比較のみで議論する。試験期間中水温は, $23.6\sim 29.4^\circ\text{C}$ の範囲で(Fig. 3-22), 塩分は $2.85\sim 3.12\%$ の範囲で変動した(Fig. 3-23)。

直上水の pH は期間を通して, 对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の pH が高い傾向を示した。25 日目を除き統計的に有意(p<0.01~0.05)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の pH が高かった(Fig. 3-24)。

直上水の DO は对照区との間で統計的な有意差は認められなかったが, 25 日目以降で对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の DO の消費が抑制される傾向を示した(Fig. 3-25)。

直上水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-26)。

直上水の NO_3+NO_2 濃度は期間を通して, 对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の NO_3+NO_2 濃度が高い傾向を示した(Fig. 3-27)。特に, 25 日目で統計的に有意(p<0.05)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の NO_3+NO_2 濃度が高かった。

直上水の PO_4^{3-} 濃度の経日変化を Fig. 3-28 に示す。期間を通して对照区に比べて石炭灰造粒物混合区の PO_4^{3-} 濃度が低い傾向を示した。特に, 35 日目で統計的に有意(p<0.05)であった。

直上水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-29)。

(2) 間隙水の経日変化

間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-30).

間隙水の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度は、石炭灰造粒物混合直後は対照区に比べて有意($p<0.05$)に石炭灰造粒物混合区の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度が高くなったが(Fig. 3-31), それ以後は、期間を通して対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度が低い傾向を示した. 特に, 25 日目で統計的に有意($p<0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度が低かった.

間隙水の PO_4^{3-} 濃度の経日変化を Fig. 3-32 に示す. 期間を通して, 対照区に比べて, 石炭灰造粒物混合区で PO_4^{3-} 濃度が低い傾向を示した. 45 日目を除き統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の PO_4^{3-} 濃度が低かった.

間隙水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は, 石炭灰造粒物混合直後は対照区に比べて有意($p<0.05$)に石炭灰造粒物混合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が低くなったが, 以後, 試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-33).

間隙水の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度の経日変化を Fig. 3-34 に示す. 期間を通して, 石炭灰造粒物混合区で $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度が低く抑えられた. 特に, 35, 45 日目で統計的に有意($p<0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度が低かった.

(3) 底泥の経日変化

底泥の pH は期間を通して石炭灰造粒物混合区で高い傾向を示した(Fig. 3-35). 特に, 石炭灰造粒物混合直後, 25, 45 日目で統計的に有意($p<0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区で pH が高かった. なお 35 日目は pH 電極破損のため測定値は 1 つのみでありエラーバーは示していない.

底泥の ORP は, 石炭灰造粒物混合直後を除き, 石炭灰造粒物混合区で低い傾向を示した(Fig. 3-36). 特に, 9, 35 日目で統計的に有意($p<0.01$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区で ORP が低かった.

底泥の LOI は期間を通して, 対照区に比べて石炭灰造粒物混合区で高い傾向を示した(Fig. 3-37).

底泥の TOC は期間を通して対照区に比べて石炭灰造粒物混合区で高い傾向を示した. 特に, 25 日目で統計的に有意($p<0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の TOC が高かった(Fig. 3-38).

底泥の TN は試験区の間で有意差は認められなかったが, 25 日目以降, 対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の TN が高い傾向を示した(Fig. 3-39).

底泥の TP は期間を通して, 対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の TP が高い傾向を示した. 特に 25 日目で統計的に有意($p<0.05$)に対照区に比べて石炭灰造粒物混合区の TP が高かった(Fig. 3-40).

3-3-3 3 回目のコンテナ試験

(1) 直上水の経日変化

海水交換率が 0.7 d^{-1} であるので、直上水の水質は供給海水の影響を大きく受けている。よって、対照区と石炭灰造粒物を混合した区の比較のみで議論する。試験期間中、水温は $11.7\sim 14.6^\circ\text{C}$ の範囲で(Fig. 3-41)、塩分は $3.19\sim 3.30\%$ の範囲で変動した(Fig. 3-42)。

直上水の pH は期間を通して、試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-43)。

直上水の DO は期間を通して、試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-44)。

直上水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は 28 日目で、 $10 \text{ w/w}\%$ 石炭灰造粒物混合区（以下、 $10 \text{ w/w}\%$ 区）と $15 \text{ w/w}\%$ 区との間および $30 \text{ w/w}\%$ 区との間で統計的な有意差($p<0.05$)が認められたのを除き、試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-45)。11, 28 日目で供給海水よりも石炭灰混合区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高い傾向を示した。

直上水の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度は 1 日目で、 $10 \text{ w/w}\%$ 区と $30 \text{ w/w}\%$ 区との間で統計的な有意差($p<0.05$)が認められたのを除き、試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-46)。11, 28 日目で供給海水よりも石炭灰混合区の NO_3 濃度が高い傾向を示した。

直上水の PO_4^{3-} 濃度は $15 \text{ w/w}\%$ 区、 $30 \text{ w/w}\%$ 区の PO_4^{3-} 濃度が 1 日目で対照区および $10 \text{ w/w}\%$ 区に比べて統計的に有意($p<0.01$)に高かった(Fig. 3-47)。11, 28 日目で供給海水よりも石炭灰混合区の PO_4^{3-} 濃度が高い傾向を示した。

直上水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は試験区の間で統計的な有意差は認められなかった(Fig. 3-48)。

(2) 間隙水の経日変化

間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経日変化を Fig. 3-49 に示す。11 日目で $15 \text{ w/w}\%$ 区、 $30 \text{ w/w}\%$ 区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が対照区に比べて統計的に有意($p<0.01$, $p<0.05$)に高かった。また、11, 28 日目では石炭灰混合比率が高いほうが統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高かった。また、37 日目では $10 \text{ w/w}\%$ 区、 $30 \text{ w/w}\%$ 区の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が対照区に比べて統計的に有意($p<0.05$, $p<0.01$)に高かった。

間隙水の $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 濃度は期間を通して検出限界以下であったため図示しなかった。

間隙水の PO_4^{3-} 濃度の経日変化を Fig. 3-50 に示す。期間を通して、対照区に比べて、 $30 \text{ w/w}\%$ 区で PO_4^{3-} 濃度が低い傾向を示した。特に、11 日目で $30 \text{ w/w}\%$ 区の PO_4^{3-} 濃度が対照区に比べて統計的に有意($p<0.05$)に低かった。

間隙水の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度は期間を通して石炭灰造粒物混合区の $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が低い傾向を示した(Fig. 3-51)。特に、11, 28 日目で $15 \text{ w/w}\%$ 区が、37 日目で $10 \text{ w/w}\%$ 区がそれぞれ対照区に比べて統計的に有意($p<0.05$)に $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 濃度が低かった。

間隙水の H_2S -S 濃度は期間を通して検出限界以下($<0.1 \text{ mg-S L}^{-1}$)であったため図示しなかった。

(3) 底泥の経日変化

底泥の pH の経日変化を Fig. 3-52 に示す。期間を通して石炭灰造粒物混合区の pH が高い傾向を示した。特に、11, 28, 37 日目で統計的に有意($p<0.01$)に对照区に比べて石炭灰造粒物混合区で pH が高かった。処理区の間では、11 日目で 10 w/w%区に比べて 30 w/w%区で統計的に有意($p<0.01$)に pH が高かった。28 日目では石炭灰造粒物の混合比率が高いほど統計的に有意($p<0.05$)に pH が高かった。37 日目では 15 w/w%区に比べて、10, 30 w/w%区で統計的に有意($p<0.01$)に pH が高かった。

底泥の ORP の経日変化を Fig. 3-53 に示す。概ね石炭灰造粒物混合区の ORP が低い傾向を示した。特に、1 日目、11 日目において、それぞれ 10 w/w%区、30 w/w%区が对照区に比べて統計的に有意($p<0.05$, $p<0.01$)に ORP が低かった。また、処理区の間では 11 日目で 30 w/w%区が他の試験区よりも ORP が有意($p<0.01$)に、28 日目では石炭灰造粒物の混合比率が高いほど ORP が有意($p<0.01\sim 0.05$)に低かった。37 日目では石炭灰造粒物混合区が对照区に比べて有意($p<0.01$)に ORP が低かった。

底泥の LOI は期間を通して石炭灰造粒物混合区が对照区に比べて統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に低かった(Fig. 3-54)。処理区の間では 11 日目では 10 w/w%区に比べて 30 w/w%区で LOI が統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に低かった。28 日目では石炭灰造粒物の混合比率が高いほど LOI が統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に低かった。

底泥の TOC は、11, 37 日目で石炭灰造粒物混合区が对照区に比べて統計的に有意($p<0.01\sim 0.05$)に低かった(Fig. 3-55)。処理区の間では 28 日目に 15 w/w%区と 30 w/w%区で、37 日目で 10 w/w%区と 30 w/w%区で統計的に有意差($p<0.05$)が認められた。

底泥の TN は、1 日目で 30 w/w%区で对照区に比べて統計的に有意($p<0.05$)に低かった(Fig. 3-56)。37 日目では 15, 30 w/w%区で对照区に比べて、それぞれ統計的に有意($p<0.05$, $p<0.01$)に低かった。また、30 w/w%区で 10 w/w%区に比べて統計的に有意($p<0.05$, $p<0.01$)に低かった。

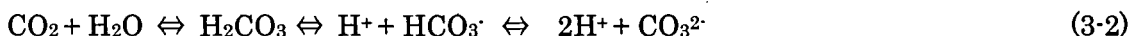
底泥の TP は、11 日目で 15 w/w%区で对照区に比べて統計的に有意($p<0.05$)に低かった(Fig. 3-57)。28 日目では石炭灰造粒物混合区全てにおいて对照区に比べて統計的に有意($p<0.05$)に高かったが、37 日目には状況は逆転した($p<0.01$)。

3-4 考察

3-4-1 直上水の pH および底泥の pH

1 回目～3 回目の試験いずれにおいても石炭灰造粒物混合区で底泥の pH が上昇した(Figs. 3-16, 3-35, 3-52)。pH の上昇の原因は石炭灰造粒物のカルシウム塩の加水分解である。第 2 章より石炭灰造粒物の交換性カルシウムは $34.1 \text{ cmol. kg}^{-1}$ である(Table

2-4). つまり, (3-1)式のように石炭灰造粒物からの交換性カルシウムの溶出, さらには加水分解によって直上水の pH が上昇したと考えられる. ただし, 海水中では(3-2)式のような炭酸平衡や, Ca^{2+} が過剰に溶出する場合, (3-3)式のように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出が起こり, pH 約 9.4 で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出が生じ pH の上昇は抑制される (三木ら: 2003). したがって, 石炭灰造粒物施用による直上水の pH 上昇は小さいと考えられる.



高炉水砕スラグ混合区では底泥の pH の上昇は認められなかった(Fig. 3-16). 高炉水砕スラグの交換性カルシウムは $0.6 \text{ cmolc kg}^{-1}$ であり(Table 2-2), Ca^{2+} の溶出は僅かであり, 底泥の中和は期待できないことが示された. 一方, 石炭灰造粒物混合区では底泥の pH の上昇が認められた. しかし, 底泥の pH を海水の pH の 8.2 程度に上昇させることを想定すると, 底泥の初期 pH やプロトン生成能, 緩衝能等が底泥によって異なっている. また, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度積は(3-4)式のとおりである (原口: 2005).



(3-4)式より, 石炭灰造粒物から溶出する Ca^{2+} の量を調整して OH^- の生成量を制御することは困難である. つまり, 理論的に石炭灰造粒物の施用量を計算することは難しい. したがって, Fig. 3-52 に示したように, 数段階の濃度段階を設定し最適な混合比率を決定するのが現実的であろう. 今回, 呉港の底泥(pH7.2)を海水の pH8.2 に上昇させるためには石炭灰造粒物を 15 w/w%施用することが最適であることが示された(Fig. 3-52).

3-4-2 直上水および間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$

直上水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は一時的には統計的な有意差が認められたが, 概ね供試材料を添加した影響は認められなかった. 一方, 試験 3 回目の間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は石炭灰造粒物の混合比率が高くなるに伴い上昇した. また, 底泥の pH も石炭灰造粒物の混合比率が高くなるに伴い上昇した.

底泥中の NH_4^+ は弱く交換性アンモニウムとして粘土鉱物に吸着している (Rosenfeld:1979). ところが, NH_3 の解離定数は $K_b=1.75 \times 10^{-5}$ である (原口: 2005). $\text{NH}_4\text{-N}$ のうち非解離の NH_3 の割合は(3-5)式のように計算される (Körner et al. :2001).

$$NH_3(\%) = \frac{100}{(1 + 10^{(pK_a - pH)})} \quad (3-5)$$

ここで pK_a はアンモニアの解離定数 ($pK_a = 14 - (\log K_b)$) で 9.2 である。これまでの実験結果より底泥の pH の最大値 8.9 を用いて非解離の $NH_4\text{-N}$ の割合を計算すると 33 % となる。したがって、底泥に静電的に吸着している NH_4^+ は石炭灰造粒物の混合による pH 上昇によって NH_3 の形態が増加する。したがって、静電的に底泥に吸着できなくなった NH_3 が間隙水中へ溶出したと考えられる。

NH_3 の形態は生物にとって有害であり、例えば甲殻類における NH_3 の LC_{50} は、100~100000 μM である (Basuyaux et al.: 1999)。すなわち、今回の測定方法による間隙水の $NH_4\text{-N}$ 濃度 (実際には $NH_4^+ + NH_3$ 濃度) が 300~300000 μM 以上の底泥に石炭灰造粒物を混合する場合には、石炭灰造粒物の混合比率を少なくするなど pH 上昇を抑えたり、 $NH_4\text{-N}$ 濃度自体を低下させるなどの配慮をしない限り生物の生息環境の回復は困難であると考えられる。

3-4-3 直上水および間隙水の PO_4^{3-}

石炭灰造粒物混合区ではいずれの試験においても間隙水中の PO_4^{3-} 濃度が低下した (Figs. 3-13, 3-32, 3-50)。一方、高炉水砕スラグ混合による間隙水中の PO_4^{3-} 濃度への影響は石炭灰造粒物混合区ほど顕著に認められなかった (Fig. 3-13)。また、高炉水砕スラグ混合区の底泥の pH は、高炉スラグ混合後は 6.9~7.1 で推移した (Fig. 3-16)。この pH 領域での高炉水砕スラグの ζ ポテンシャル (界面電位) は負である (Oguz: 2004, Xue et al.: 2008)。したがって、負電荷の PO_4^{3-} は高炉水砕スラグ界面に吸着し難い。さらに、 OH^- と PO_4^{3-} との間で吸着サイトが競合する (Oguz: 2005)。また、もうひとつのリンの吸着機構として鉄への吸着が考えられるが (湊ら: 2008)、底泥の ORP は -280~393 mV であり、鉄は 3 価よりも溶解度の高い 2 価に還元された形態で存在している。ちなみに、溶解度積は $Fe(OH)_3$ が $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$ に対して $Fe(OH)_2$ が $K_{sp} = 8 \times 10^{-16}$ である (原口: 2005)。したがって、二価の鉄としての溶解度が大きくなるため、水酸化鉄へのリンの吸着能は小さいと考えられる。以上から、高炉水砕スラグの場合は、間隙水中の PO_4^{3-} が吸着せず、間隙水中の PO_4^{3-} 濃度が低下しなかったと考えられる。

石炭灰造粒物では $pH(H_2O) = 10.2$ と塩基性であり、交換性カルシウムが 34.1 cmolc kg^{-1} と高炉水砕スラグの 0.6 cmolc kg^{-1} に比べて多い (Tables 2-2, 2-4)。したがって、石炭灰造粒物のカルシウムと間隙水中の PO_4^{3-} との間でリン酸カルシウムやヒドロキシアパタイト等の生成が考えられる (Yan et al.: 2007, Pengthamkeerati et al.: 2008)。つまり、石炭灰造粒物によるリンの吸着機構はリン酸カルシウム系化合物の生成によるものであり、底泥の還元状態に影響を受けず、また、石炭灰造粒物のカルシウム塩の加水分解により界面は塩基性になっているので、リン酸カルシウム系化合物生成に適した条

件である。したがって、間隙水中の PO_4^{3-} を低減させるためには、高炉水砕スラグに比べて、石炭灰造粒物のほうが優れている。

4章で述べるが、 PO_4^{3-} 吸着試験より $1.7 \mu\text{M}$ 以下では石炭灰造粒物は PO_4^{3-} 吸着能を示さない。故に、直上水の PO_4^{3-} がこの程度では石炭灰造粒物に吸着させて低減させることはできない。したがって、1, 3 回目の直上水の PO_4^{3-} 濃度が概ね対照区と有意差が認められなかったのはこのためである(Fig. 3-9, 3-47)。一方、2 回目の試験(大洲入り江底泥)では石炭灰造粒物混合区において対照区に比べて直上水の PO_4^{3-} 濃度が低くなる傾向を示した。このときの間隙水の PO_4^{3-} 濃度は $40 \mu\text{M}$ 前後と非常に高く、石炭灰造粒物を混合したことによって間隙水中の PO_4^{3-} が吸着されて濃度が $1.2 \sim 8.1 \mu\text{M}$ に低下した。その結果、直上水と間隙水の濃度勾配が小さくなり、底泥からの溶出フラックスも減少し、直上水の PO_4^{3-} 濃度が低くなったと考えられる。対照区および石炭灰造粒物混合区の濃度差の比は PO_4^{3-} の溶出フラックスの比に等しい。したがって、試験期間における石炭灰造粒物混合区の底泥から直上水への PO_4^{3-} 溶出フラックスの平均値は対照区の 54% に抑制された。

3-4-4 間隙水の硫化物イオン

4章で述べるが、大河入り江底泥、大洲入り江底泥の試験とも石炭灰造粒物を混合すると間隙水中の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の低下が認められた(Figs. 3-15, 3-34)。石炭灰造粒物への吸着、石炭灰造粒物の Fe との間でパイライト(FeS_2)の形成や Sulfur(S^0)への酸化が考えられる。

呉港底泥は試験期間が冬場であったため硫酸還元菌の活性が低下し、かつ硝化や有機物の分解も低水温のため遅く、溶存酸素が消費されず直上水の DO は飽和に保たれており(Fig. 3-44)、 $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の生成が期間を通して認められなかったと考えられる。

3-4-5 底泥の ORP

高炉水砕スラグ混合区の底泥の ORP は対照区と統計的な有意差は認められなかったが(Fig. 3-17)、石炭灰造粒物混合区では ORP が低下した(Figs. 3-17, 3-36, 3-53)。石炭灰造粒物の Cr, Fe, Mn, S の含有量は微量であることからこれらの酸化還元反応に対する寄与は小さいので、ORP の低下は pH 上昇によるものと考えられる。

底泥の pH 上昇による ORP の低下は次の(3-6)式に示すネルンストの式で計算される。

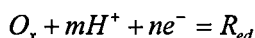
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(O_x)}{(R_{ed})} \quad (3-6)$$

ここで、R : 気体定数($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、T : 絶対温度(K)、n : 酸化還元反応にて授受される電子数、F : ファラデー定数 (96500 C)、 (O_x) : 特定の物質の酸化型活量、

(R_{ed}) : 特定の物質の還元型活量, である.

石炭灰造粒物を底泥に混合することによる pH 上昇の原因は石炭灰造粒物から溶出するカルシウム塩の加水分解である. pH の上昇による ORP の低下を(3-6)式によって計算する. ここで, 石炭灰造粒物から溶出するカルシウムは酸化還元反応に関与しない. また, 底泥中の Mn, Fe, S 等が酸化還元に影響を与えるが pH の上昇による ORP の低下を見積もるため, pH および泥温 (1 回目, 2 回目については水温で代用) のみ独立変数とした.

pH の変化によるプロトンと酸化型および還元型の物質との電子の授受を下記のように想定した.



ここで, プロトンのみの電子の授受を想定して $m=n=1$ とすると,



となる. (3-6)式を変形し(3-7)式を代入する.

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(R_{ed})}{(O_x)(H^+)}$$

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(R_{ed})}{(O_x)} - \frac{2.3RT}{F} \log(H^+)$$

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(R_{ed})}{(O_x)} - \frac{2.3RT}{F} \log(H^+)$$

ここで, 酸化型および還元型の等量関係が成立していると仮定すると

$$R_{ed} = O_x \quad \Rightarrow \quad \log \frac{(R_{ed})}{(O_x)} = 0$$

$$\therefore \quad E = E^0 - \frac{2.3RT}{F} \log(H^+)$$

$$E = E^0 - 0.198K \cdot pH$$

したがって, 対照区の ORP から石炭灰造粒物混合区の ORP を下記の(3-8)式のように見積もることができる.

$$E_{cal.} = E_{cont.} - 0.198K_{coal.} \cdot (pH_{coal.} - pH_{cont.}) \quad (3-8)$$

ここで、 $E_{cal.}$: 石炭灰造粒物区の底泥の ORP 推定値(mV), $E_{cont.}$: 対照区の底泥の ORP 実測値(mV), $K_{coal.}$: 石炭灰造粒物区の底泥の絶対温度(K), $pH_{coal.} - pH_{cont.}$: 石炭灰造粒物添加による pH 上昇である。

(3-8)式より 3 回のコンテナ試験の石炭灰造粒物混合区の ORP を推定した結果を Figs. 3-58~60 に示す。1 回目 (大河入り江底泥) では観測値と推定値が一致し、ORP の低下は pH の上昇によるものと考えられた(Fig. 3-58)。2 回目 (大洲入り江底泥), 3 回目 (呉港底泥) では概ね推定値よりも観測値のほうが高い傾向を示した(Figs. 3-59, 3-60)。これらは、pH の上昇による ORP の低下のみでは説明できず、試験期間中に底泥環境が酸化的方向 (ORP の上昇) に進んでいると考えられる。

3-4-6 底泥の TOC, TN, TP

2 回目の試験 (大洲入り江底泥) では対照区に比べて石炭灰造粒物混合区で底泥の TOC, TN, TP が増加した。また、3 回目の試験 (呉港底泥) においては各試験区とも底泥の TOC, TN, TP が変動した。これらの試験での直上水の容積は小さく、例えば 3 回目の試験 (呉港底泥) の直上水中のクロロフィル *a* 濃度は低いので(Fig. 3-61)、水中内で生産された植物プランクトン態有機物の沈降が底泥の TOC, TN, TP の変動に与える影響は小さい。したがって、底泥の TOC, TN, TP の変動の原因は、底泥表面における底生微細藻の増加や、底泥表層でのバクテリアや原生動物などのバイオマスの変動によるものであると推測される。例えば、3 回目の試験では、Photo. 3-3 に示すように、底泥表面において微細藻類の増殖による明瞭な着色が観察されている。

3-5 3 章のまとめ

本章の水槽を用いた擬似現場実験は、条件が統制できる室内実験と気象などの影響によって条件が変動する現場観測の中間に位置し、現場の底泥に対してリサイクル材を適用した際に起こるであろう底質の物質循環プロセスの変化を考察するには現場に近い状態である。

石炭灰造粒物から溶出するカルシウム塩の加水分解によって pH が低い底泥を中和することができる。現場に適用するに当たっては数段階の濃度段階を設定し、最適な混合比率を決定する必要がある。底泥の pH が上昇することで NH_3 の形態が増加し、 NH_3 が溶出するため間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が上昇したと考えられた。

石炭灰造粒物からはカルシウムが溶出し、界面は塩基性になるため、リン酸カルシウム系化合物生成に適した条件である。したがって、間隙水中の PO_4^{3-} を低減するためには、高炉水砕スラグに比べて、石炭灰造粒物のほうが優れている。

硫化物イオンの吸着メカニズムは 4 章で述べるがパイライト (FeS_2) の形成や

Sulfur(S⁰)への酸化が考えられる。

石炭灰造粒物を底泥に混合する際の ORP の低下の主たる要因は底泥の pH 上昇によるものと考えられるが、pH の上昇から計算されるほど ORP の低下は起こらなかった。これは試験期間中に生物の増加による酸化反応が起こっているからであると考えられた。生物の増殖はクロロフィル *a* の増加から藻類が増殖していることが明らかであったが、直上水の容積は小さいので底泥の TOC, TN, TP の変動は主として底泥表面における底生微細藻の増加や、底泥表層でのバクテリアや原生動物などのバイオマスの変動によるものであると推測される。

[3 章の参考文献]

- Basuyaux O., Mathieu M. (1999) Inorganic nitrogen and its effect on growth of the abalone *Haliotis tuberculata* Linnaeus and the sea urchin *Paracentrotus lividus* Lamarck, *Aquaculture*, **174**, 95-107.
- 原口紘丞(2005)クリスチャン分析化学 I 基礎編, 丸善, pp.446-447, 東京.
- 環境省(2001)底質調査法, 環境省水環境部水環境管理課, pp. 45-48, 東京.
- Körner S., Das S.K., Veenstra S., Vermaat J. E (2001) The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*, *Aqua. Botany*, **71**, 71-78.
- 三木貴博・桑田清輝・佐間田優輔・長坂徹也・日野光元(2003)海水中相安定図を用いたスラグ成分溶出挙動の解析, 鉄と鋼, **89**, 388-392.
- 湊 太郎・山崎正一・佐藤義夫・福江正治(2008)鉄被膜に覆われた鉄鋼スラグのリン吸着能力に対する pH と海水の影響, 沿岸域学会誌, **20**, 11-21.
- 那須義和・那須淑子(1994)有機汚濁に関連するもの, 日本分析化学会北海道支部編, 水の分析第 4 版, 東京化学同人, pp. 221-226, 東京.
- 日本海洋学会(1970)海洋観測指針, 日本海洋学会, pp.257-264, 東京.
- 小川 稔(2002)海水交換が赤潮形成に及ぼす影響に関する研究, 広島大学大学院生物圏科学研究科環境循環系制御学専攻修士論文, p.9.
- Oguz E. (2004) Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, *J. Hazard. Mater.*, **B114**, 131-137.
- Oguz E. (2005) Thermodynamic and kinetic investigations of PO₄³⁻ adsorption on blast furnace slag, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **281**, 62-67.
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengsook P. (2008) Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, **87**, 2469-2476.
- Rosenfeld J. K. (1979) Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 356-364.
- Xue Y., Hou H. Zhu S. (2009) Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 973-980.
- Yamamuro M., Kayanne H. (1995) Rapid direct determination of organic carbon and nitrogen in carbonate-bearing sediments with a Yanaco MT-5 CHN analyzer, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 1001-1005.

Yan J., Kirk W. D., Jia C. Q., Liu X.(2007) Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes,
J. Hazard. Mater., **148**, 395-401.

4章

室内実験による吸着メカニズム の解明

4-1 はじめに

3章のコンテナ試験の結果より石炭灰造粒物は間隙水中の PO_4^{3-} 、 $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ を低減することが明らかになった。この実験条件において、内部で起こっている現象の解明手法として最適な手法の1つは数値シミュレーションである。また、コンテナ実験はろ過海水をフロースルーさせて行ったので、現場の状況に近い条件設定である。しかしながら、このような中規模実験を何度も行うことは労力の点で限りがある。そこで、数値シミュレーションを行い、コンテナ試験の結果を再現し、感度解析などを行うことで、多様な現場の海況を想定した底質改善効果の予測、および供試材料の最適な施用法を検討することが可能である。そのためには、供試材料からの栄養塩の溶出や吸着といった個々のプロセスについては、フラスコ規模の実験を行い、パラメーターを取得しておく必要がある。

すでに、海水に対して石炭灰造粒物を投入すると、石炭灰造粒物から海水中へ栄養塩の溶出が起こることが分かっており、その溶出量は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{+NO}_2$ 、 PO_4^{3-} それぞれ、 $0\sim 0.2$ 、 $0\sim 0.2$ 、 $0.005\sim 0.4\ \mu\text{mol g}^{-1}$ である(山本:2009)。したがって、石炭灰造粒物からの栄養塩の溶出量は現場底泥間隙水中の栄養塩濃度に比べて顕著に低いので、本章では溶出試験よりむしろ栄養塩の吸着能について実験的に評価することを目的とする。すなわち、室内実験により、石炭灰造粒物における PO_4^{3-} および $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の吸着試験を行い、それらの吸着速度および吸着メカニズムを明らかにする。

4-2 実験方法

4-2-1 石炭灰造粒物による海水中の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ 濃度の低減試験

ガラス繊維ろ紙 (GF/C; Whatman) にて濾過した呉港表層海水(3.3%)を窒素ガスでパージし、 DO が $2\ \text{mg L}^{-1}$ 以下とした後、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を $8, 80\ \text{mg-S L}^{-1}$ となるように添加し 0.1N-HCl にて $\text{pH}=8.2\pm 0.1$ に調整した。この海水 $50\ \text{mL}$ を $100\ \text{mL}$ のフランビンに穏やかに移し入れ、石炭灰造粒物を $0.2\ \text{g}$ (pH の上昇が 8.6 程度で収まる量) 添加し、フランビン内の気相を窒素ガスで置換し、密栓した。 25°C 、 $100\ \text{rpm}$ で穏やかに振とうし、硫化物イオン濃度を経時的に溶存硫化物用検知管 (北川式ガス検知管 200SA, 200SB; 光明理化学工業) で測定した。また、石炭灰造粒物を添加しない対照

区を設けて同様に試験を行った。

飽和量を明らかにするため、200 mg-S L⁻¹について同様に試験を行い、濃度が検出限界以下となったら、新たに調製した 200 mg-S L⁻¹溶液を入れ替えて、飽和に達するまで何度も繰り返し試験を行った。

4-2-2 石炭灰造粒物の X 線吸収微細構造(XAFS)分析

超純水を窒素ガスでパージし、DO が 2 mg L⁻¹以下とした後、Na₂S·9H₂O を 500 mg-S L⁻¹となるように添加し、1N-HCl にて pH=8.2±0.1 に調整した。その後、50 mL を 100 mL のフランビンに穏やかに移し入れ、石炭灰造粒物を 0.2 g (pH の上昇が 8.6 程度で収まる量) 添加し、フランビン内の気相を窒素ガスで置換し、密栓した。25°C、100 rpm で穏やかに振とうし 2 日間風乾し供試した。

硫黄の形態分析は広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)の BL11 に設置された XAFS 測定装置を用いて測定を行なった。偏向磁石からの放射光を Si(111) 2 結晶分光結晶で分光し、He 置換された試料室に設置された試料について XAFS 測定を行なった。試料は中空 (φ: 15 mm) の銅板中央に両面テープ (ナイスタック NW-K15;ニチバン) で固定した。試料からの転換電子を測定するために、試料表面から 8 mm の位置にポリカーボネート膜に Cu を 100 nm 蒸着した電極が設置し、50 V の電圧を印加した。試料表面に対して 20° の角度でビームを照射し、試料からの蛍光 X 線収量と Auger 電子に起因する転換電子収量を同時に測定した(Hayakawa et al.: 2007)。なお、硫酸銅・五水和物 (CuSO₄·5H₂O : 片山化学) 試料について転換電子収量法で得られたスペクトルのメインピークが 2.4816eV となるようにエネルギーを校正した (Backnaes et al. : 2008)。また、標準試料として、硫化チタンVI(TiS₃; Alfa Aesar), 硫化アルミニウム(Al₂S₃; ALDRICH), 硫化珪素IV(SiS₂; Alfa Aesar), 硫化鉄(FeS; 和光純薬), 硫化ストロンチウム(SrS; 和光純薬), 硫化カルシウム(CaS; ALDRICH), 硫黄(片山化学)を同様に測定した。

4-2-3 石炭灰造粒物の PO₄³⁻吸着速度試験

好気条件下の試験ではガラス繊維ろ紙 (GF/C; Whatman) にて濾過した愛媛県沖表層海水(塩分濃度 : 3.3 %)に Tris-HCl 緩衝液を 30 mM となるよう添加し、pH=8.2±0.1 に調整した。その後、KH₂PO₄をそれぞれ、10, 50, 100 μM となるように添加した。その後、ガス交換可能なベントフィルターキャップ付きのポリカーボネート製三角フラスコ (45-430; NALGENE)に海水を入れ、石炭灰造粒物 (粒径 : 5 mm) を 10 g L⁻¹の濃度になるように添加し、22°Cにてマグネティックスターラーで 100 rpm の速度で攪拌した。石炭灰造粒物を添加しない対照区を設け同様に試験を行い、石炭灰造粒物添加以外の要因 (供試した海水中の Mg, Ca 等との塩形成による析出や生物活動による消費) による PO₄³⁻濃度減少を補正した。

貧酸素条件下の試験ではガラス繊維ろ紙 (GF/C; Whatman) にて濾過した愛媛県沖表層海水(塩分濃度: 3.3 %)に Tris-HCl 緩衝液を 30 mM となるよう添加し, pH=8.2 ±0.1 に調整した. その後, KH₂PO₄ をそれぞれ 50, 100 μM となるように添加した. フランビンに海水を入れ, 窒素ガスでパージし, DO を 2 mg L⁻¹ 以下とした後, 石炭灰造粒物 (粒径: 5 mm) を 10 g L⁻¹ の濃度になるように添加した. その後, 気相を窒素ガスで置換し密栓し, 22°C にてマグネティックスターラーで 100 rpm の速度で撹拌した. 石炭灰造粒物を添加しない対照区を設け同様に試験を行い, 石炭灰造粒物添加以外の要因 (供試した海水中の Mg, Ca との塩形成や生物活動による消費) による PO₄³⁻ 濃度減少を補正した.

好気条件および貧酸素条件とも試験は 28 日間行い, 定期的に採水し, 孔径 0.45 μm の PVDF フィルターで濾過後, 濾液中の PO₄³⁻ をオートアナライザー (SWATT; BLTEC) で定量した.

初期濃度 100 μM で PO₄³⁻ の吸着速度試験を終えた石炭灰造粒物を 60°C で 1 日間乾燥機で乾燥させ, メノウ乳鉢で粉碎し, 34 kV, 14 mA にて X 線回折装置 (RINT-1100K; 理学電機) で結晶構造を解析した.

4-2-4 石炭灰造粒物の PO₄³⁻ 吸着等温線

ガラス繊維ろ紙 (GF/C; Whatman) にて濾過した愛媛県沖表層海水(塩分濃度: 3.3 %)に Tris-HCl 緩衝液を 30 mM となるよう添加し, pH=8.2 ±0.1 に調整した. その後, KH₂PO₄ をそれぞれ 10, 20, 50, 70, 100, 150, 200, 300 μM となるように添加した. 三角フラスコに海水を入れ石炭灰造粒物 (粒径: 5 mm) を 10 g L⁻¹ の濃度になるように添加し, ガス交換可能なシリコン栓で蓋をした. その後, 22°C にてマグネティックスターラーで 100 rpm の速度で吸着平衡に達するまで (14-21 日間) 撹拌した. その後, 孔径 0.45 μm の PVDF フィルターで濾過後, 濾液中の PO₄³⁻ をオートアナライザー (SWATT; BLTEC) で定量した.

4-3 結果と考察

4-3-1 石炭灰造粒物による海水中的 H₂S-S 濃度の低減試験

石炭灰造粒物による H₂S-S の吸着試験(初濃度, 8, 80, 200 mg-S L⁻¹)における H₂S-S 濃度の経時変化を Figs. 4-1~4-3 に示す. いずれも(4-1)式の通り, H₂S-S 濃度の減少は 1 次関数で表現できた. 濃度の減少は一般的な 1 次反応速度式では表現できなかった. 後述するが, H₂S-S の減少速度は複数の反応が関与しているためと考えられる.

$$C_i = kt + C_i \quad (4-1)$$

C_t : 任意時間 t における $\text{H}_2\text{S-S}$ の濃度 (mg-S L^{-1}), C_i 初濃度 (mg-S L^{-1}), k : 反応速度 (減少速度) 定数 ($\text{mg-S L}^{-1} \text{h}^{-1}$), t : 時間 (h)

初期濃度が 8 mg-S L^{-1} のとき: $C_t = -0.18t + 7.6$

初期濃度が 80 mg-S L^{-1} のとき: $C_t = -0.78t + 67.4$

初期濃度が 200 mg-S L^{-1} のとき: $C_t = -1.3t + 216$

また、初濃度が 200 mg-S L^{-1} で飽和吸着量まで試験を行ったときの $\text{H}_2\text{S-S}$ の濃度の減少を Fig. 4-4 に示す。対照区と石炭灰造粒区の濃度差が統計的に有意差が認められなくなった点を飽和とすると、 108 mg-S g^{-1} であった。水中の $\text{H}_2\text{S-S}$ の飽和吸着量の知見がないので H_2S ガスの飽和吸着量と比較すると、活性炭で $2.3\sim 71 \text{ mg-S g}^{-1}$ 、ゼオライト系のモンモリロナイトで $0.53\sim 12.0 \text{ mg-S g}^{-1}$ 、触媒 (酸化) 機能を有した活性炭で $14\sim 1530 \text{ mg-S g}^{-1}$ である (Guo et al.:2007, Nguyen-Thanh et al.:2005, Xiao et al.:2008, Bashkova et al.:2007)。したがって、石炭灰造粒物は $\text{H}_2\text{S-S}$ の飽和量は通常の活性炭に匹敵すると言える。

4-3-2 $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着後の石炭灰造粒物の X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析

$\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着前では 2.4816 keV に石炭灰造粒物由来の +6 価の硫黄の吸収スペクトル (Matsumoto et al.: 2006) が認められた (Fig. 4-5)。 $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着後は、 $2.472, 2.477 \text{ keV}$ 付近に新たなピークが認められた (Fig. 4-5)。 2.472 keV 付近には硫化物、硫黄、二硫化物などがピークを持つことが知られているが、石炭灰造粒物の組成から考えて候補と考えられる硫化物の試薬の XAFS スペクトルを Fig. 4-6~4-8 に示す。 2.472 keV 付近に吸収が見られるのは、Fig. 4-6 の TiS_3 、Fig. 4-7 の Sulfur (S^0)、Fig. 4-8 の Al_2S_3 である。 Al_2S_3 は 2.475 keV 付近にも吸収スペクトルが認められるが、Fig. 4-5 の $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着後の石炭灰造粒物には顕著なピークは認められないことから、 Al_2S_3 が形成されている可能性は低い。 $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着後の Ti の K 殻の吸収端のスペクトルを Fig. 4-9 に示す。 $\text{H}_2\text{S-S}$ 吸着前後で Ti の K 殻の吸収端のスペクトルは変化しておらずかつ、吸収端が TiS_3 の試薬のように高エネルギー側へシフトしていない。したがって、 TiS_3 の生成の可能性は低く Ti 自身は変化していないと考えられる。 $2.4695\sim 2.470 \text{ keV}$ の吸収は遷移金属のモノ硫化物、 2.471 keV はパイライト系の二硫化物 (FeS_2)、 2.472 keV は硫黄の K 殻の吸収端を示す (Fleet et al.:2005)。Fig. 4-5 より $2.4695\sim 2.470 \text{ keV}$ 付近の吸収は弱いことから、遷移金属のモノ硫化物の可能性は低い。また、 FeS_2 の吸収スペクトルは $2.472, 2.481 \text{ keV}$ 付近である (Backnaes et al.:2008)。したがって、パイライト (FeS_2) が形成されていると考えられる。しかし、石炭灰造粒物の Fe の含有量は Table 2-3 よりモル濃度

に換算すると 0.28 mmol g⁻¹である。これらが全てパイライト(FeS₂)に変化したときのパイライト態硫黄の生成量の最大値は 0.56 mmol g⁻¹(18 mg-S g⁻¹)である。実際には、108 mg-S g⁻¹が飽和量であるのでパイライトの形成以外によって H₂S-S の濃度が減少していることになる。H₂S-S 吸着後の石炭灰造粒物と Sulfur (S⁰)の 2.472, 2.475 keV の S 吸収端のスペクトルはほぼ一致し、石炭灰造粒物表面で Sulfur(S⁰)の生成が考えられる(Fig. 4-10)。石炭灰造粒物はケイ酸アルミニウム系の結晶構造(Table 2-3, Fig. 2-2)をしておりゼオライトの硫化水素の吸着および酸化反応における触媒作用(Karge et al.: 1977)や、石炭灰造粒物には鉄が 22.5 g kg⁻¹含まれていることから、鉄による硫化物の酸化の促進(Nanba et al.:2001)が可能性として考えられる。したがって、触媒反応によって Fig. 4-4 に示したように、対照区よりも石炭灰造粒物区で H₂S-S の減少速度が加速されたと考えられる。

以上より、石炭灰造粒物による H₂S-S の濃度の低下はパイライトの形成や石炭灰造粒物に吸着した後、触媒作用による酸化など複数の反応が関与していると推定された。

4-3-3 石炭灰造粒物への PO₄³⁻吸着速度

石炭灰造粒物による PO₄³⁻の吸着試験における PO₄³⁻濃度の経時変化を Fig.4-11 に示す。初期濃度が 10 μM ではほとんど濃度が減少しなかった。一方、初期濃度が 50, 100 μM ではそれぞれ 336, 504 時間で平衡濃度(24, 44~46 μM)に達した。

Fig. 4-11 から吸着が認められた初期濃度 50, 100 μM の PO₄³⁻減少速度について、反応時間 t (h)における石炭灰造粒物 1 g あたりの PO₄³⁻の吸着速度を(4-2~4-4)式の吸着速度式でフィッティングした(Onganer et al. :1998, Ho et al. : 1999, Chang et al. 2004)。

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \dots \text{擬 1 次反応速度式} \quad (4-2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \dots \text{擬 2 次反応速度式} \quad (4-3)$$

$$Q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} \quad \dots \text{粒子内拡散反応速度式} \quad (4-4)$$

K_1 : 擬 1 次反応速度定数(h⁻¹), K_2 : 擬 2 次反応速度定数(g・μmol⁻¹・h⁻¹), K_d : 粒子内拡散反応速度定数(μmol・h^{-1/2}), Q_e : 平衡吸着量(μmol g⁻¹), Q_t : 反応時間 t における吸着量(μmol g⁻¹), t: 反応時間(h)

(4-1 ~4-3)式にフィッティングさせたところ、好気条件において初期濃度が 50 μM では、擬 1 次反応速度式、擬 2 次反応速度式、粒子拡散反応速度式についての相関係数はそれぞれ、0.958, 0.999, 0.920, 初期濃度が 100 μM では、それぞれ 0.945, 0.999, 0.922 であった。嫌気条件においては初期濃度が 50 μM では、それぞれ 0.963, 0.998, 0.888,

初期濃度が 100 μM ではそれぞれ, 0.972, 0.995, 0.934 であった. したがって, 石炭灰造粒物への PO_4^{3-} の吸着は擬 1 次反応速度式や粒子内拡散速度式には適合せず, 好気条件, 嫌気条件, 初期濃度に関わらず Fig. 4-12 に示すとおり擬 2 次反応速度式(4-3)式に適合した. 石炭灰造粒物界面への PO_4^{3-} の物理的吸着のみならず, 後述するがリン酸カルシウムの生成(化学的吸着)の 2 つの吸着プロセスによって吸着速度が決定していると考えられる. 好気条件において初期濃度 50 μM のときの擬 2 次反応速度定数, 平衡吸着量はそれぞれ, 2.8×10^{-2} ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), 2.5 ($\mu\text{mol g}^{-1}$), 嫌気条件ではそれぞれ, 1.9×10^{-2} ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), 2.7 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)であった. 初濃度 100 μM のときのそれらは好気条件ではそれぞれ 1.3×10^{-2} ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), 5.4 ($\mu\text{mol g}^{-1}$), 嫌気条件ではそれぞれ 6.2×10^{-3} ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$), 6.2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)であった.

(4-3)式より Q_t : 反応時間 t における吸着量は(4-5)式の関数で表現された(Fig. 4-13). また, 吸着の初速度(v_0)は(4-6)式で表現される.

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (4-5)$$

$$v_0 = k_2 Q_e^2 \quad (4-6)$$

(4-6)式より, 好気条件において初期濃度が 50, 100 μM のときの PO_4^{3-} の吸着の初速度はそれぞれ 0.17, 0.36 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった. また, 嫌気条件ではそれぞれ 0.14, 0.24 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった. これらの結果を Table 4-1 にまとめた. 好気条件に比べて嫌気条件のほうが吸着の初速度が低下するが, 平衡吸着量は嫌気条件のほうが大きかった. 一般に鉄に吸着されたリンは還元状態になると鉄が 2 価に還元され 2 価鉄の溶解度は 3 価に比べて大きい (例えば, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積 $K_{sp}=4 \times 10^{-38}$ に対して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の $K_{sp}=8 \times 10^{-16}$ である; 原口:2005) ので, 鉄の溶解と共に海水中へと回帰する. そのため鉄系の吸着剤は還元性の強い底泥中の間隙水中のリンの吸着には不向きである. 鉱物系素材では, pH が 7 以下の場合には, リン酸アルミニウム塩やリン酸鉄塩として沈殿し, pH7 以上ではリン酸カルシウム塩として沈殿する(Maclaren et al. :1990). PO_4^{3-} 吸着前と PO_4^{3-} 吸着後の石炭灰造粒物の X 線回折図形を比較すると, PO_4^{3-} 吸着後では新たに Calcium Phosphate(JCPDS:21-839) のピークが 6.07, 4.40, 4.17, 3.82 \AA に認められた (Fig. 4-14). また, Tables 2-3, 2-4 より石炭灰造粒物のカルシウム含量は 55.4 g-CaO kg^{-1} であり, そのうち交換性カルシウムは 34.1 cmole kg^{-1} , $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})=10.2$ である. したがって, 石炭灰造粒物のカルシウムと PO_4^{3-} との間でリン酸カルシウム塩が生成された (Yan et al.:2007, Pengthamkeerati et al.:2008). その結果, 嫌気条件下においても PO_4^{3-} が溶出せずに吸着 (析出) されたと考えられる. したがって, 石炭灰造粒物は一般的に還元条件である底泥間隙水中の PO_4^{3-} の吸着に適していると考えられる.

石炭灰造粒物の吸着等温線は, 平衡濃度が 1.7 μM までは吸着能は認められず, 以降,

PO₄³⁻の濃度が上昇するにつれて吸着量が増加する傾向を示した(Fig. 4-15)。つまり、Langmuir 型、Freundlich 型、Henry 型の一般的な吸着等温線(浅岡ら:2006)に適合せず、PO₄³⁻は吸着というよりも、石炭灰造粒物界面にリン酸カルシウム塩として析出すると考えられる。また、石炭灰造粒物から NH₄-N が溶出し、pH 上昇によって Mg²⁺ が沈殿することから、リン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)やリン酸マグネシウム塩の析出も考えられる(浅岡ら:2008)。また、Fig. 4-15 の吸着等温線から、低濃度領域においては吸着能が小さいので、直上水の PO₄³⁻の吸着には適さないことも明らかになった。

石炭灰造粒物の PO₄³⁻の吸着量はフライアッシュ(石炭灰)の 29~950 μmol g⁻¹、製鋼スラグの 170 μmol g⁻¹、高炉スラグの 100~610 μmol g⁻¹、ケイ酸アルミニウム系鉱物の 530 μmol g⁻¹には及ばなかったが、ボトムアッシュ(石炭灰)の 2.6~25 μmol g⁻¹とほぼ同じ程度であった(Yan et al.:2007, Xiong et al.:2008, Kostura et al.:2005, 浅岡ら:2006)。

4-4 4章のまとめ

石炭灰造粒物の H₂S-S の吸着機構はパイライトの生成、Sulfur(S⁰)への酸化の促進など複数の反応が関与するため、濃度の減少は一般的な 1 次反応速度式に適合せず、1 次関数で表現された。

石炭灰造粒物の PO₄³⁻の吸着機構は主としてリン酸カルシウム塩の生成であり、嫌気条件下においても PO₄³⁻が吸着することが確認された。低濃度領域においては吸着能が小さいので、直上水の PO₄³⁻の吸着には適さないことも明らかになった。石炭灰造粒物の PO₄³⁻の吸着量はボトムアッシュ(石炭灰)の 2.6~25 μmol g⁻¹とほぼ同じ程度であった。

[4章の参考文献]

- 浅岡 聡・川合 恵・青野 求(2006)ケイ酸アルミニウムへの食品工場排水中のアンモニア態窒素およびリン酸の吸着特性, 日本土壤肥料学雑誌, 77, 533-539.
- 浅岡 聡・山本民次・山本杏子(2008) 石炭灰造粒物を用いた沿岸底質環境改善材開発のための基礎的研究—栄養塩溶出試験および *Skeletonema costatum* の増殖試験—, 水環境学会誌, 31, 455-462.
- Backnaes L., Stelling J., Behrens H., Goettlicher J., Mangold S., Verheijen O., beerkens R. G. C. B., Deuberner J.(2008) Dissolution mechanisms of tetravalent sulphur in silicate metals: evidence from sulphur K edge XANES studies on glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 721-727.
- Bashkova S., Baker F. S., Wu X., Armstrong T. R., Schwartz V.(2007) Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen, *Carbon*, 45, 1354-1363.
- Chang M. Y., Juang R. S.(2004) Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of

- chitosan and activated clay, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **278**, 18-25.
- Fleet M. E., Harmer S. L., Liu X., Nesbitt H. W.(2005) Polarized X-ray absorption spectroscopy and XPS of TiS_3 : S K-and Ti L-edge XANES and S and Ti 2p XPS, *Surf. Sci.*, **584**, 133-145.
- Guo J., Luo Y., Lua A. C., Chi R., Chen Y., Bao X., Xiang S.(2007) Adsorption of hydrogen sulphide (H_2S) by activated carbons derived from oil-palm shell, *Carbon*, **45**, 330-336.
- 原口紘丞(2005)クリスチャン分析化学I基礎編, pp.446~447, 丸善, 東京.
- Ho Y. S., McKay G.(1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, **34**, 451-465.
- Hayakawa S., Hajima Y., Qiao S., Namatame H., Hirokawa T.(2008) Characterization of Calcium Carbonate Polymorphs with Ca K Edge X-ray Adsorption Fine Structure Spectroscopy, *Anal. Sci.*, **24**, 835-837.
- JCPDS(1980) Powder diffraction file, 21-839, p. 269, USA.
- Karge H. G. , János R.(1977) Hydrogen sulfide adsorption on faujasite-type zeolite with systematically varied Si-Al ratios, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **64**, 522-532.
- Kostura B., Kulveitová H., Leško J.(2005) Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions, *Wat. Res.*, **39**, 1795-1802.
- Maclaren R.G., Cameron K.C.(1990) Soil Science, Oxford University Press, USA. p. 294.
- Matsumoto S., Tanaka Y., Ishii H., Tanabe T., Kitajima Y., Kawai J.(2006) Sulfur chemical state analysis of diesel emissions of vehicles using X-ray absorption, *Spectrochim. Ac.*, **B61**, 991-994.
- Nanba K., Matsuo T., Nimura Y.(2001) Enhancement of sulfide auto-oxidation by metal ion in artificial seawater and a seawater which is a possible source of aoshio, *Fish. Sci.*, **67**, 14-20.
- Nguyen-Thanh D., Block K., Bandosz T. J. (2005) Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron, *Chemosphere*, **59**, 343-353.
- Onganer Y., Temur Ç.(1998) Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **205**, 241-244.
- Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Chularuengsookorn P.(2008) Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution, *Fuel*, **87**, 2469-2476.
- Xiao Y., Wang S., Wu D., Yuan Q.(2008) Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1193-1200.
- Xiong J., He Z., Mahmood Q., Liu D., Yang X., Islam E.(2008) Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation , *J. Hazard. Mater.*, **152** , 211-215.
- 山本杏子(2009)石炭灰造粒物による底質中栄養塩の溶出抑制効果及び微細藻増殖への影響, 広島大学大学院 生物圏科学研究科修士論文, 執筆中.
- Yan J., Kirk D. W., Jia C. Q., Liu X.(2007) Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes, *J. Hazard. Mater.*, **148**, 395-401.

5 章 擬似現場試験の H₂S-S および PO₄³⁻に関する数値モデル解析

5-1 はじめに

室内実験によってリサイクル材のキャラクタリゼーション、安全性試験、栄養塩の吸着試験を行い、底質改善のメカニズムを検証するにあたっての PO₄³⁻および H₂S-S の吸着速度定数を決定した。また、現場海域を模した擬似現場試験によって、石炭灰造粒物を底泥に混合すると間隙水中の PO₄³⁻、H₂S-S 濃度が低減されることが示された。

この章では、これらの実験結果に対し数値シミュレーションモデルを作成して結果を再現し、底質改善のメカニズムを解明することを目的とする。さらに、感度解析等を行うことで、底質改善の効果予測およびリサイクル素材の最適な施用法を提唱する。また、底質改善技術を実際の現場に大規模に適用する前に、小規模な範囲で本法を適用し、現場に負の影響が無いかを確認しておく必要がある。したがって、本章の数値モデル解析は、大規模に底質改善技術を適用する前段階としての環境アセスメントの立案や指針、効果の予測などにも有効である。

5-2 解析方法

5-2-1 H₂S-S モデル

数値計算には STELLA 9.0.3(isee systems)を用いた。H₂S-S モデルの概念図を Fig. 5-1 に示す。底泥中の硫黄 (まとめて便宜上 (Total Sulfur))が硫酸還元や硫黄化合物の分解などによって間隙水中に H₂S-S が生成する。間隙水の H₂S-S の一部は酸化されて S⁰、S₂O₃²⁻、S₄O₆²⁻、SO₄²⁻になる(伊藤：1996)。これらは擬似現場試験では分別定量できないので酸化された硫黄をまとめて便宜上 (ox. S)とする。石炭灰造粒物を混合した場合には、石炭灰造粒物への吸着、Sulfur およびパイライト(FeS₂)が生成する。ただし、石炭灰造粒物近傍の拡散二重層にある H₂S-S は容易に吸着されるが、石炭灰造粒物から遠いところにある H₂S-S は濃度勾配にしたがって間隙水中を物理的に拡散してから拡散二重層に到達して吸着後、Sulfur およびパイライト(FeS₂)が生成すると考えた。

5-2-2 H₂S-S モデルの定式化

モデルの計算図を Fig. 5-2 に示す。底泥中の硫黄濃度は実測値とした。また、底泥の H₂S-S 生成速度は対照区の実測値を(5-1)式で示す 1 次反応 (生成) 速度式によって反応

速度を決定した。

$$C_t = C_{eq}(1 - \exp^{-kt}) \quad (5-1)$$

C_t : 時間 t における濃度(mg L⁻¹)

C_{eq} : 平衡時の濃度(mg L⁻¹)

K : 一次反応 (生成) 速度定数(d⁻¹)

t : 時間(d)

H₂S-S の酸化速度は対照区の水槽で得られた観測値からパラメーターフィッティングさせた。

石炭灰造粒物近傍の拡散二重層にある H₂S-S は容易に吸着される。Table 2-4 より施用した 5 mm の石炭灰造粒物の比表面積は 21.1 m² g⁻¹ である。また、石炭灰造粒物の静電的な吸着力の及ぶ範囲はイオンの拡散二重層の厚さ 10 nm とした(中野:1991)。したがって、石炭灰造粒物 1 g に対して 2.1×10⁻⁷ m³ の体積の底泥の間隙水に含まれる H₂S-S は直接、吸着力がおよぶ範囲に存在していることとし、濃度減少速度は、室内実験で得られた、1.08 mg-S g⁻¹ d⁻¹(H₂S-S の初濃度が現場に近い 8 mg-S L⁻¹ のときの吸着速度試験の結果) とした。また、室内実験で求めた飽和量 108 mg g⁻¹ 以上は吸着しないよう制限を設けた。

石炭灰造粒物近傍は吸着、Sulfur, FeS₂ 生成により H₂S-S の濃度が低下する。そのため、石炭灰造粒物近傍とそれ以外の領域との間で濃度勾配が生じ、H₂S-S が分子拡散によって石炭灰造粒物近傍に移動し吸着後、Sulfur, FeS₂ が生成されるという拡散律速の過程を考慮した。拡散速度は(5-2)式のように算出した。

$$V_d = D \cdot \frac{(C_p - C_{coal}) \cdot S_{coal}}{\frac{L}{2}} \quad (5-2)$$

V_d : 分子拡散速度(mg d⁻¹)

D : 分子拡散係数(m² d⁻¹); Table 2-4 より pH(H₂O)=10.2 であり、石炭灰造粒物近傍は塩基性であり S²⁻ の分子拡散係数を使用した。

C_p : 間隙水中の濃度 (mg m⁻³)

C_{coal} : 石炭灰造粒物近傍の濃度 (mg m⁻³); 拡散速度 << 吸着速度より 0 とした。

S : 施用した石炭灰造粒物の比表面積(m²)

L : 拡散二重層を除いた石炭灰の粒子間距離(m)

なお、粒子間距離 L は底泥に対する石炭灰造粒物の混合比率によって変化する。例えば、底泥と石炭灰造粒物を 1 : 1 の容量比で混合した場合、石炭灰造粒物の周囲には等

容積の底泥が覆い体積は混合前の2倍になり、この立方体の中心に石炭灰造粒物が位置すると考えた。H₂S-Sは距離の近い石炭灰のほうへ拡散するとし、粒子間距離の1/2から石炭灰近傍の拡散二重層の厚さを引いたL/2と定義する距離を移動するとした(Fig. 5-3)。

また、間隙水中のSの生成量から、H₂S-Sの酸化の主たる反応は(5-3)式として、H₂S-S酸化に伴う酸素消費量を推定した。



本実験で使用したパラメーターをTable 5-1にまとめた。

5-2-3 PO₄³⁻モデル

数値計算にはSTELLA 9.0.3(isee systems)を用いた。PO₄³⁻モデルの概念図をFig. 5-4に示す。底泥中の有機態リン(Org-P)やリン酸鉄(Fe-P)など(便宜上これらをまとめてPhosphorus)の分解や溶解などによって間隙水中にリン酸(PO₄³⁻)が生成する。間隙水のPO₄³⁻の一部は、拡散、移流によって直上水へと溶出する。また、直上水は0.7 d⁻¹の交換率で系外から海水が供給され、系外へ流出する。石炭灰造粒物を混合した場合、石炭灰造粒物近傍の拡散二重層にあるPO₄³⁻は瞬時に(4章の吸着試験で得られた反応速度で)吸着される(Granulated coal ash-PO₄³⁻)。一方、石炭灰造粒物から遠いところにあるPO₄³⁻は濃度勾配にしたがって間隙水中を物理的に拡散してから拡散二重層に到達して吸着されると考えられる。

5-2-4 PO₄³⁻モデルの定式化

モデルの計算図をFig. 5-5に示す。底泥中のリン濃度は底泥の全リンの実測値を用いた。流入する供給海水のPO₄³⁻濃度は実測値を用いた。ただし、呉底泥の試験については観測毎に与えたが、大河入り江底泥、大洲入り江底泥の試験については初期と終了時しかデータが完備しておらず、初期と終了時の実測値を与えた。

間隙水中のPO₄³⁻と直上水のPO₄³⁻の拡散(溶出速度)は(5-4)式のように求めた。

$$V_d = D_p \cdot \frac{(C_p - C_o) \cdot S}{L} \quad (5-4)$$

V_d: 分子拡散速度(μmol d⁻¹)

D_p: PO₄³⁻の分子拡散係数(m² d⁻¹)

C_p: 間隙水中の濃度 (μmol m⁻³)

C_o: 直上水の濃度 (μmol m⁻³)

S: 底泥と直上水の界面の面積(m²)

L: 底泥と直上水それぞれの重心間の距離(m)

また、底泥の Eh が+200~-200 mV では鉄還元によって鉄吸着態リンの溶出が生じると言われている(栗原:1988). そこで Eh<-100 mV の場合に、拡散とは別に(5-5)式の経験式に基づいて移流として溶出する分を加えた.

$$A_{adv}=K_{adv} \cdot T \quad (5-5)$$

A_{adv} : 移流($\mu\text{mol kg-wet sed.}^{-1} \text{d}^{-1}$)

K_{adv} : 擬似現場試験によって経験的に得られた係数($\mu\text{mol kg-wet sed.}^{-1} \text{d}^{-2}$) 大河入り江底泥:0.085, 大洲入り江底泥:0.032

T: 時間(d)

底泥中では PO_4^{3-} も H_2S -S 同様のメカニズムで石炭灰造粒物近傍の拡散二重層にある PO_4^{3-} は容易に吸着され、石炭灰造粒物から遠いところにある PO_4^{3-} は濃度勾配にしたがって間隙水中を物理的に拡散してから拡散二重層に到達して吸着されると考えた.

吸着速度は (Table 4-1) の嫌気条件における PO_4^{3-} の吸着試験の結果より、吸着速度と濃度との間には Fig. 5-6 のような関係がある. したがって、吸着速度は(5-6)式に示す経験式を立て PO_4^{3-} 濃度に依存することとした.

$$R_{ads}=K_{ads}C_p \quad (5-6)$$

R_{ads} : 石炭灰造粒物の吸着速度($\mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$)

C_p : 間隙水の PO_4^{3-} 濃度($\mu\text{mol L}^{-1}$)

K_{ads} : 吸着試験によって経験的に得られた係数($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$):0.0025

数値計算では(5-6)式に施用量をかけるので(5-7)式を適用した.

$$V_{ads}=0.0025C_pK_{ads}W \quad (5-7)$$

V_{ads} : 吸着速度 ($\mu\text{mol d}^{-1}$)

C_p : 間隙水の PO_4^{3-} 濃度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

K_{ads} : 吸着試験によって経験的に得られた係数 ($\text{L g}^{-1} \text{d}^{-1}$):0.0025

W: 石炭灰造粒物の施用量 (g)

飽和吸着量と平衡濃度は前述したように Fig. 5-6 の関係がある. したがって、間隙水の PO_4^{3-} 濃度が高い大河入り江底泥と大洲入り江底泥の試験では初濃度が $50 \mu\text{M}$ におけ

る平衡吸着量の $2.7 \mu\text{mol g}^{-1}$ を飽和吸着量とし、間隙水の PO_4^{3-} 濃度が低い呉底泥の試験では、初濃度が $10 \mu\text{M}$ における平衡吸着量の $0.008 \mu\text{mol g}^{-1}$ を飽和吸着量とし、これ以上は吸着しないよう制限を設けた。また、Fig. 4-15 より石炭灰造粒物は PO_4^{3-} が $1.7 \mu\text{M}$ 以下のときは吸着能を示さないので、間隙水の濃度が $1.7 \mu\text{M}$ 以下のときは吸着速度はゼロとした。

石炭灰造粒物から遠いところにある PO_4^{3-} は濃度勾配による分子拡散によって石炭灰造粒物近傍に移動し吸着されることとし、拡散速度は(5-8)式のように算出した。

$$V_d = D_p \cdot \frac{(C_p - C_{coal}) \cdot S_{coal}}{\frac{L}{2}} \quad (5-8)$$

V_d : 分子拡散速度($\mu\text{mol g}^{-1} \text{d}^{-1}$)

D_p : PO_4^{3-} の分子拡散係数($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$)

C_p : 間隙水中の濃度 ($\mu\text{mol m}^{-3}$)

C_{coal} : 石炭灰造粒物近傍の濃度 ($\mu\text{mol m}^{-3}$) ;

Fig. 4-15 の吸着試験より PO_4^{3-} 濃度が $1700 \mu\text{mol m}^{-3}$ 以下では吸着能を示さないことから $1700 \mu\text{mol m}^{-3}$ とした。

S : 施用した石炭灰造粒物の比表面積(m^2)

L : 拡散二重層を除いた石炭灰の粒子間距離(m)

底泥の PO_4^{3-} 生成速度は対照区の直上水と間隙水の両者の濃度が実測濃度に合うようにパラメーターフィッティングさせた。本実験で使用したパラメーターを Table 5-2 にまとめた。

5-3 結果と考察

5-3-1 大河入り江底泥の $\text{H}_2\text{S-S}$ のシミュレーション

大河入り江の底泥を使用した擬似現場実験において、石炭灰造粒物混合区の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度の計算結果は実測値を再現できた(Fig. 5-7)。この結果をもとに、石炭灰造粒物の混合量を $0 \sim 50 \text{ kg}$ の範囲(重量比濃度で $0 \sim 83 \text{ w/w}\%$)で任意に変化させて計算を行ったところ、石炭灰造粒物の施用量が多いほど $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度は低下し、かつ平衡濃度に達する時間が速かった(Fig. 5-8)。石炭灰造粒物を 50 kg 混合 ($83 \text{ w/w}\%$) した場合には、実験期間を通して $\text{H}_2\text{S-S}$ が 0.24 mg-S L^{-1} まで低減されることが明らかとなった。

石炭灰造粒物の混合量が多いほど酸素消費が抑制された(Figs. 5-9, 5-10)。Fig. 3-6 の擬似現場試験の直上水の DO の実測値は 10 日目以降で対照区に比べて石炭灰造粒物

施用区は $7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ 程度に保たれているのに対して、対照区では DO が低下した。これらの結果から、石炭灰造粒物を混合することで $\text{H}_2\text{S-S}$ が吸着されるため、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に使われるはずだった直上水の DO 消費が抑えられ、そのぶん DO 濃度が高く保たれたと考えられる。数値シミュレーションにおいて、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費が 22 w/w%石炭灰造粒物混合区で対照区に比べて 23 %抑制された。第 3 章の擬似現場試験の DO 濃度の実測値 (3 つの平均値) は対照区、22 w/w%石炭灰造粒物混合区でそれぞれ 7.1 および 8.0 mg L^{-1} であり 22 w/w%石炭灰造粒物混合区で対照区に比べて 13 % DO が高く保たれた。したがって、数値計算と実測値の隔たりが小さいことから、大河入り江底泥では $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費の寄与が大きいと考えられる。

24 日間の試験における 1 日あたりのフローの平均値を Fig. 5-11 に示す。 $0.73 \text{ mg-S kg-wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ の硫黄が石炭灰造粒物に吸着されたことで、酸化される硫黄分が 2.6 から $1.9 \text{ mg-S kg-wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ に減少し、酸素消費が 23 %低減された。

5-3-2 大洲入り江底泥の $\text{H}_2\text{S-S}$ のシミュレーション

大洲入り江の底泥を使用した擬似現場実験において、石炭灰造粒物混合区の $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度の計算値は実測値を再現できた (Fig. 5-12)。石炭灰造粒物の混合量を $0\sim 50 \text{ kg}(0\sim 83 \text{ w/w}\%)$ の範囲で任意に変化させて計算を行ったところ、石炭灰造粒物の混合量が多いほど $\text{H}_2\text{S-S}$ 濃度は低下し、かつ平衡濃度に達する時間が速かった (Fig. 5-13)。石炭灰造粒物を 20 kg 混合 (33 w/w%) すると、期間を通して $\text{H}_2\text{S-S}$ が 0.05 mg-S L^{-1} まで低減され、30 kg 以上混合すると $\text{H}_2\text{S-S}$ を完全に吸着できることが明らかとなった。間隙水中の $\text{H}_2\text{S-S}$ の生成量から、 H_2S 酸化に伴う酸素消費量を推定したところ、石炭灰造粒物の混合量が多いほど酸素消費が抑制された (Figs. 5-14, 5-15)。 Fig. 3-25 の擬似現場試験の直上水の DO の実測値は、試験後半で対照区に比べて石炭灰造粒物混合区は $7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ 程度に保たれているのに対して、対照区では DO が低下した。数値シミュレーションにおいて、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費が 83 w/w%石炭灰造粒物混合区で対照区に比べて 100 %抑制された。第 3 章の擬似現場試験の溶存酸素濃度の実測値 (3 つの平均値) は対照区、83 w/w%石炭灰造粒物混合区でそれぞれ 5.6 および 6.3 mg L^{-1} であり 83 w/w%石炭灰造粒物混合区で対照区に比べて 13 % DO が高く保たれた。大河入り江底泥に比べて、数値計算と実測値の隔たりが大きいので、大洲入り江底泥では $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費の寄与は小さく、その他の有機物の分解や硝化に伴う寄与が大きいと推察される。例えば、大河入り江底泥の対照区の間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は試験開始時、試験終了時にそれぞれ $428, 325 \mu\text{M}$ であったのに対して (Fig. 3-11)、大洲入り江底泥の対照区では、試験開始時に $2780 \mu\text{M}$ であったが、試験終了時には $1050 \mu\text{M}$ へと大きく減少していた (Fig. 3-30)。

45 日間の試験における 1 日のフローの平均値を Fig. 5-16 に示す。生成した $\text{H}_2\text{S-S}$ が石炭灰造粒物に吸着された結果、硫化水素の酸化に伴う酸素消費が無くなった。

5-3-3 底泥の PO_4^{3-} 生成速度

嫌気条件下での底泥の分解による PO_4^{3-} の 20°C における生成速度の参考値は $0.3\sim 0.33 \text{ mmol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ である(Cermelj et al.:2001). 本実験では, 大河, 大洲, 呉底泥それぞれ, $1.1, 0.79, 3.7 \times 10^{-5} \text{ mmol m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ であつた. 呉底泥では冬季(12月~1月)の試験であつたため底泥の分解速度は非常に小さかつたが, 3箇所の泥についてパラメーターフィッティングによつて得られた分解による PO_4^{3-} の生成速度は妥当であると言える.

5-3-4 大河入り江底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

大河入り江の底泥を使用した擬似現場実験において, 石炭灰造粒物混合区の直上水の PO_4^{3-} 濃度の計算結果は概ね実測値を再現できた(Fig. 5-17). 間隙水の濃度は対照区で再現できたが, 石炭灰造粒物混合区では3日目以降で計算値は濃度が低下した(Fig. 5-18). この理由として, 大河入り江の底泥は浮泥であり, 石炭灰造粒物が水槽の底に沈んでしまい均質な混合状態にできなかつたため, 混合状態を仮定した計算結果との齟齬が生じたものと考えられる. つまり, 試験において採取した底泥上層は石炭灰造粒物が存在せず間隙水の濃度が低下しなかつたためと考えられる. 一方, $\text{H}_2\text{S-S}$ で期間を通して実測値を再現できたのは, $\text{H}_2\text{S-S}$ の石炭灰造粒物への吸着速度が $0.13 \text{ mmol g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ と PO_4^{3-} の吸着速度 $0.003 \text{ mmol g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ に比べて2ケタ速く, 石炭灰造粒物が沈降する前に $\text{H}_2\text{S-S}$ の多くが吸着されたためと考えられる.

5-3-5 大洲入り江底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

大洲入り江の底泥を使用した擬似現場実験において, 直上水および間隙水中の PO_4^{3-} 濃度は概ね実測値を再現できた(Figs. 5-19, 5-20). 石炭灰造粒物の混合量を $0\sim 50 \text{ kg}(0\sim 83 \text{ w/w}\%)$ の範囲で任意に変化させて計算を行ったところ, 直上水ではいずれの混合量についても濃度が低下したが, 試験の終期において混合量に関わらず同じ濃度となつた(Fig. 5-21). 間隙水の PO_4^{3-} 濃度は混合量が多いほど濃度は低下した(Fig. 5-22). 直上水で試験の終期において混合量に関わらず PO_4^{3-} 濃度が同じになった原因として, 期間の終期には混合量に関わらず間隙水中の濃度が低く保たれているので, 濃度勾配による直上水への溶出が抑制されたためと考えられる.

45日間の試験における1日のフローの平均値を Fig. 5-23 に示す. 石炭灰造粒物混合区では間隙水中の PO_4^{3-} が石炭灰造粒物に吸着された結果, 底泥から直上水への PO_4^{3-} の溶出が $0.75 \mu\text{mol kg-wet sed.}^{-1} \text{ d}^{-1}$ から $0.50 \mu\text{mol kg-wet sed.}^{-1} \text{ d}^{-1}$ へ抑制され, 石炭灰造粒物混合区の直上水の PO_4^{3-} 濃度が対照区の83%に低減された.

5-3-6 呉港底泥の PO_4^{3-} のシミュレーション

呉港の底泥を使用した擬似現場実験において、直上水および間隙水中の PO_4^{3-} 濃度は概ね実測値を再現できた(Figs. 5-24, 5-25). 石炭灰造粒物の混合量を 0~25 kg(0~83 w/w%)の範囲で任意に変化させて計算を行ったところ、直上水では混合量に関わらずほぼ同じ濃度になった. 直上水中の PO_4^{3-} 濃度は混合量に関わらず変化がなかったが (Fig. 5-26), 間隙水の PO_4^{3-} 濃度は混合量が多いほど濃度は低下した(Fig. 5-27). 37 日間の試験における 1 日のフローの平均値を Fig. 5-28 に示す. 石炭灰造粒物区では施用量が多くなるに従って、間隙水の PO_4^{3-} が石炭灰造粒物に吸着し、底泥から直上水への PO_4^{3-} の溶出が対照区に比べて、10, 15, 30 w/w%区それぞれ 73, 57, 32 %に抑制された.

5-3-7 現場施用に向けての試算

(1)大河入り江

(1-1) H_2S -S の試算

大河入り江では、石炭灰造粒物を 83 w/w%混合した場合には、実験期間を通して H_2S -S が 0.24 mg-S L^{-1} まで低減されることが明らかとなった(Fig. 5-8). 以下に、実験水槽で得られた結果をもとに、大河入り江の実規模にスケールアップした場合について試算する. 擬似現場試験での底泥の厚さ 17 cm がそのまま大河入り江全体の面積 0.047 km^2 における有機質泥の厚みと考えると、泥の体積は、

$$47,000 \text{ m}^2 \times 0.17 \text{ m} = 8,000 \text{ m}^3$$

となる. 石炭灰造粒物を等容混合する場合、必要な石炭灰造粒物は $8,000 \text{ m}^3 = 8,000 \text{ t}$ である. 石炭灰の 2006 年度の国内の発生量は 1,097 万 t である (社団法人石炭エネルギーセンター:2006). したがって、施用に必要な石炭灰の量は国内の総発生量の 0.07 % であり供給不足になることはない.

石炭灰造粒物の H_2S -S 飽和量は 108 mg-S g^{-1} であることから (Fig. 4-4), 硫化水素の最大吸着量は 860 t となる.

石炭灰造粒物を施用した底泥は全て均質とし、上層水柱からの一次生産等にともなう含硫有機物の沈降や分解は定常状態にあり泥中の H_2S -S 生成速度は実験での測定値と同様で一定と仮定し、底泥に石炭灰造粒物を等容混合した場合について、数値計算によって飽和吸着に達するまでの時間を見積もった. ただし、石炭灰造粒物混合後に沈降した堆積物の厚さは考慮していないので、その分過大評価の可能性がある. なお、Table 5-1 に示したパラメーターは変更していない. 本試算で用いた大河入り江における H_2S -S 生成速度は $90.6 \mu\text{mol kg-wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ であり、これは東京湾奥部底泥の硫酸還元速度の最大値 (8 月) $90 \mu\text{mol kg-wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (滝井ら:2001) とほぼ同等である. 計算の結果、吸着が飽和に達するのは施用から 123 年後となった.

次項の PO_4^{3-} の試算で述べるが、 PO_4^{3-} の飽和吸着までは 6 年 10 ヶ月であることから、

6年10ヶ月にわたる大河入り江の $\text{H}_2\text{S-S}$ のフローを Fig. 5-29 に示す。底泥中で生成される $\text{H}_2\text{S-S}$ がほぼ全て石炭灰造粒物へ吸着され、硫黄の酸化が79.1 Mg から1.61 Mgへと98%減少した。平成15年度から18年度までの大河入り江の白濁回数の年平均値は51回である(広島市:2006)。単純に硫黄の酸化が98%減少したとすると白濁回数は1年あたり1回に抑制され、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費が36 Mg から0.8 Mgに減少すると試算される。

(1-2) PO_4^{3-} の試算

PO_4^{3-} の吸着に関する試算については、大河入り江内へ流入する PO_4^{3-} の濃度を入り江のすぐ前面の浅海定線海洋観測点(St.19)の平均値0.66 μM (広島県水産試験場:2005)を与えた。また、直上水の水深を大河入り江の平均水深である4 mとした。さらに、長期にわたって間隙水中の PO_4^{3-} 濃度が60 μM 程度(コンテナ試験の定常状態の実測値)に、且つ直上水の PO_4^{3-} 濃度が実測値の概ね0.2~1.5 μM (鈴木:2008)の定常状態になるよう、24日目以降からは底泥から直上水への溶出における拡散係数を $8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とし、移流のプロセスはないものとした。また、石炭灰造粒物混合後に沈降した堆積物の厚さは考慮していないので、その分過大評価の可能性はある。これは、擬似現場試験において、石炭灰造粒物を底泥に混合した直後は底泥の人為的な攪乱があるため、 PO_4^{3-} の溶出が移流的センスで起こると考えたことで実験結果を良く再現した。現場に石炭灰造粒物を施用する場合も、工事を行うことにより擬似現場試験と同様の攪乱が当初23日間では起こり、その後は急激な溶出は抑制されて定常状態に向かうと考えたためである。本試算において得られた定常状態の PO_4^{3-} 溶出速度は202 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であり、広島湾の成層期のリンの溶出速度19~291 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (環境省:2003)の範囲内である。

前項より $\text{H}_2\text{S-S}$ の低減のためには、石炭灰造粒物を83 w/w%施用することが最適であることが明らかになった。 PO_4^{3-} の溶出抑制と $\text{H}_2\text{S-S}$ 低減を同時に実現することが重要であると考え、83 w/w%施用する場合で試算する。石炭灰造粒物を施用することにより、定常状態での PO_4^{3-} 濃度は間隙水では61.4 μM から1.9 μM へ低減され、直上水中では0.73 μM から0.66 μM へ低減される(Fig.5-30)。また、飽和吸着までは6年10ヶ月にわたり効果を持続できることが分かった。6年10ヶ月間での大河入り江内でのリンのフローを Fig.5-31 に示す。底泥中で生成されるリンがほぼ石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が24 kmol から0.64 kmolへ97%減少し、直上水の濃度および大河入り江の外(広島湾北部海域)への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ10%および8%減少すると試算された。

(1-3)施工費

広島湾北部50 km²を0.5 m厚で覆砂した場合の費用は1,500億円と見積もられてい

る(中国経済産業局：2008)。この見積もりに基づき、石炭灰造粒物を施用した場合について単純に数学的に試算する。

$$1500 \text{ 億円} \div 50 \text{ km}^2 = 30 \text{ 億円/km}^2 / 0.5 \text{ m 厚}$$
$$30 \text{ 億円/km}^2 / 0.5 \text{ m 厚} \times 0.17 \text{ m 厚} = 10 \text{ 億円}$$

大河入り江の面積は 0.047 km^2 であるので、4,700 万円である。

大河入り江の改善の試算結果の一覧を Table 5-3 にまとめた。以上より、石炭灰造粒物の供給量、効果の持続性、施工費用から判断して、小海域における有機質底泥の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ 、 PO_4^{3-} 抑制について現実的、且つ有効な方法であると言える。

(2) 大洲入り江

(2-1) $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の試算

$\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ については石炭灰造粒物を 50 w/w%以上施用すると完全に吸着できることが明らかとなった(Fig. 5-13)。 PO_4^{3-} についても 50 w/w%施用する施用から 1 日で新大洲橋の直上水(広島市：2007)の PO_4^{3-} 濃度の $9 \mu\text{M}$ 以下まで間隙水中の PO_4^{3-} が低減できる(Fig. 5-22)ことから 50 w/w%施用として以下に試算する。

大洲入り江の最奥部のポンプ場付近の入り江の面積 150 m^2 に対して、層厚 17 cm で石炭灰造粒物を混合する場合、石炭灰造粒物の量は

$$150 \text{ m}^2 \times 0.17 \text{ m} = 25.5 \text{ m}^3 = 26 \text{ t}$$

となる。石炭灰造粒物の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の飽和量は $108 \text{ mg}\cdot\text{S g}^{-1}$ を 26 t 施用するので、試算では硫化水素の飽和量は 2.8 t となる。大河入り江と同様に、石炭灰造粒物を施用した底泥は全て均質とし、上層水柱からの一次生産等にもなう含硫有機物の沈降や分解は定常状態にあり泥中の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ 生成速度は実験での測定値と同様で一定と仮定する。ただし、石炭灰造粒物混合後に沈降した堆積物の厚さは考慮していないので、その分過大評価の可能性がある。数値計算によって吸着が飽和に達するまでの時間を見積もると、施用から 1600 年後である。大洲入り江の底泥の全硫黄の濃度は擬似現場試験より 0.17% であり、大河入り江、呉港の 1.7、1.1% に比べて低い。そのため、底泥の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ 生成速度は $0.090 \text{ mg}\cdot\text{S kg}\cdot\text{wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ と低いので、石炭灰造粒物の吸着能が長期にわたって維持されると考えられる。

次項で述べるが PO_4^{3-} の飽和吸着までは 5 年 7 ヶ月であることから、5 年 7 ヶ月にわたる大河入り江の $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ のフローを Fig. 5-32 に示す。底泥中で生成される $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ がほぼ全て石炭灰造粒物へ吸着し、硫黄の酸化が抑制され酸化に伴う酸素消費が 2.8 kg 低

減されると試算された。

(2-2)PO₄³⁻の試算

大洲入り江の直上水はポンプ場からの下水放流水に大きく影響を受けており、系内へ流入する PO₄³⁻の濃度を付近の新大洲橋の直上水（広島市：2007）の PO₄³⁻濃度と同等の 9 μM とした。さらに、大河入り江と同様の理由で、長期にわたって間隙水中の PO₄³⁻濃度が 40 μM 程度（コンテナ試験の定常状態の実測値）になるよう、45 日目以降からは底泥から直上水への溶出における拡散係数を $1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とし、移流のプロセスはないものとした。また、石炭灰造粒物混合後に沈降した堆積物の厚さは考慮していないので、その分過大評価の可能性はある。本試算においての定常状態の PO₄³⁻溶出速度は $146 \text{ } \mu\text{mol m}^2 \text{ d}^{-1}$ であり、広島湾の成層期のリンの溶出速度 $19 \sim 291 \text{ } \mu\text{mol m}^2 \text{ d}^{-1}$ （環境省：2003）の範囲内であった。これ以外は Table 5-2 に示したパラメーターは変更していない。

前項より H₂S-S の低減のためには、石炭灰造粒物を 50 w/w% 施用することが最適であることが明らかになったので、50 w/w% 施用する場合で試算する。石炭灰造粒物を施用することにより、定常状態の PO₄³⁻濃度は間隙水では 40.8 μM から 3.1 μM へ低減され、直上水では 9.9 μM から 9.0 μM へ低減される (Fig.5-33)。また、飽和吸着まで 5 年 7 ヶ月効果を維持できることが明らかになった。5 年 7 ヶ月にわたる大河入り江のリンのフローを Fig.5-34 に示す。底泥中で生成されるリンのほぼ全量が石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 45 mol から 0.77 mol へと 98 % 減少し、直上水の濃度および、府中大川への PO₄³⁻の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 9 % および 10 % 減少すると試算された。

(2-3)施工費

施工は大型のダンプカー 3 台程度の量を混合するのみであり、浚渫船も入れないことから、費用は低く抑えられると考えられる。大洲入り江の改善の試算結果の一覧を Table 5-4 にまとめた。石炭灰造粒物の施用量、効果の持続性、施工費用から判断して、小海域の有機質底泥の H₂S-S および PO₄³⁻の抑制方法として現実的であると言える。

(3-1) 呉港

間隙水の PO₄³⁻濃度は施用量が多いほど低下した (Fig. 5-27)。また、底泥から直上水への PO₄³⁻の溶出が対照区に比べて、10, 15, 30 w/w% 区でそれぞれ 27, 43, 68 % に抑制された (Fig. 5-28)。

本試験では試験期間が冬季であったので PO₄³⁻生成速度は $3.7 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{mol kg-wet-sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ と低く、間隙水中の PO₄³⁻濃度は 2.7~5.3 μM であり、大河入り江や大洲入江に比べて 1 桁低い。石炭灰造粒物の PO₄³⁻の平衡吸着濃度 1.7 μM に近いので PO₄³⁻の大幅な低減

は見込めない。また、低温のため硫酸還元が進まず、 H_2S-S は検出限界以下であったことから、現場スケールでの施用は現実的でないため試算は行わなかった。

5-4 5章のまとめ

大河入り江では 83 w/w% 施用すると硫黄の酸化が 79.1 Mg から 1.61 Mg へと 98% 減少し、白濁回数は一年あたり 1 回に抑制され、 H_2S-S の酸化に伴う酸素消費が 36 Mg から 0.8 Mg に減少すると試算された。

PO_4^{3-} は 6 年 10 ヶ月にわたって底泥中で生成されるリンがほぼ石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 24 kmol から 0.64 kmol へ 97% 減少し、直上水の濃度および、大河入り江の外（広島湾北部海域）への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 10% および 8% 減少すると試算された。

大洲入り江では、50 w/w% 施用すると底泥中で生成される H_2S-S がほぼ全て石炭灰造粒物へ吸着し、硫黄の酸化が抑制され酸化に伴う酸素消費が 2.8 kg 低減されると試算された。

PO_4^{3-} は 5 年 7 ヶ月にわたって、底泥中で生成されるリンがほぼ石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 45 mol から 0.77 mol へ 98% 減少し、直上水の濃度および、府中大川への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 9% および 10% 減少すると試算された。

呉港では擬似現場試験が冬季であったため底泥の状態が良く、現場にスケールアップした試算は行なわなかったが、間隙水の PO_4^{3-} 濃度は施用量が多いほど低下し、底泥から直上水への PO_4^{3-} の溶出が対照区に比べて、10, 15, 30 w/w% 区でそれぞれ 27, 43, 68% に抑制された。

以上より、石炭灰造粒物の施用量、効果の持続性、施工費用から判断して、小海域の有機質底泥の H_2S-S および PO_4^{3-} の抑制方法として現実的であると言える。

[5章の参考文献]

Cermelj B., Ogrinc N., Faganeli J.(2001)anoxic mineralization of biogenic debris in near-shore marine sediment (Gulf of Trieste, northern Adriatic), *Sci. Total Environ.*, 266, 143-152.

中国経済産業局(2007)平成 18 年度産業公害防止対策調査「閉鎖性水域の海域別調査(瀬戸内海)」～最適な費用対効果の水環境改善対策の組合せ調査～, pp. 123-124., 中国経済産業局資源エネルギー環境部, 広島.

広島県水産試験場(2005)広島県水産試験場報告, pp.56-68, 広島県水産試験場, 広島.

広島市(2006)大河入り江白濁回数等まとめ, 広島市旭町ポンプ場放流暗渠地先水質改善調査業務仕様書, 広島.

広島市(2007)平成 18 年度版 広島市の環境(環境白書), p.157, 広島市環境局 環境政策課 環境政策係, 広島.

- 伊藤和男(1996)底質環境中の硫黄化合物の分析法と動態, 寒川喜三郎, 日色和夫編, 最新の底質分析と化学動態, p.114, 技報堂, 東京.
- 栗原 康(1988)底泥の微生物の物質代謝, 河口・沿岸域の生態学とエコテクノロジー, p. 35, 東海大学出版会, 東京.
- 中野政詩(1991)土の物質移動学, p.54-58, 東京大学出版会, 東京.
- 社 団 法 人 石 炭 エ ネ ル ギ ー セ ン タ ー (2006) 石 炭 灰 発 生 量 ,
http://www.jcoal.or.jp/coalash/pdf/CoalAsh_H18productiondata.pdf (最終アクセス日 : 2008, 12, 4)
- 鈴木雅巳(2008)底生微細藻と製鋼スラグを用いた閉鎖性小海域の環境改善に関する研究, 広島大学大学院生物圏科学研究科博士論文, Fig. 4-4.
- 滝井 進, 田中秀之, 相崎守弘(2001)東京湾奥部底泥における硫酸還元とメタン生成, 水環境学会誌, **24**, 35-41.
- 環境省環境管理局水環境部(2003)平成 14 年度燧灘, 備後灘, 安芸灘, 広島湾における底泥からの栄養塩溶出把握実態調査報告書, p.137.

6 章

総括

環境修復，環境保全が盛んに叫ばれているほど現場は進展がみられない．日本の現状は環境修復や環境保全がビジネスにつながる段階に至っていないからである．日本においては環境修復，環境保全についての概念やイメージが一人歩きし，「ECO（エコ）」のキャッチフレーズとともに環境対策というよりむしろ宣伝の効果のほうが大きいように感じる．環境修復，環境保全というと一般的にはクリーンで透き通った水や森林など清澄なイメージを想像あろうが，現実には静脈産業に市場原理を導入できる手法を模索し，資源を循環させる社会を形成する非常に泥臭い仕事である．綺麗ごとでは環境は救えない．環境修復や環境保全の技術開発より循環型社会を形成する，つまり社会の仕組みを変えることのほうが難しい課題である．

本論文では，我々が抱えている克服すべき以下の2つの課題を組み合わせ，循環型社会形成のための一案を提唱する．

- ①閉鎖性海域の水質が改善されない原因の一つとして，堆積した底泥からの栄養塩の回帰が挙げられ，これまでは浚渫や覆砂など対症療法的な手法が一般的であり，底質改善の根本的な解決策には至らず，永続的な底質改善技術の開発が望まれている．
- ②わが国の産業廃棄物の発生量は約4億トンで推移し，廃棄物処理場の残余年数は少なくなってきたおり，切迫した問題である．

実際の現場に底質改善技術を適用する場合，高度な技術を必要としたり，綿密に条件を制御しなければならない技術は，様々な現場の海況の変動にその都度対応を迫られるので挫折する可能性が高い．したがって，本論文では，製鉄行程の副産物である高炉水砕スラグそのものを底泥と混合する方法，および造粒行程は経るものの火力発電の副産物である石炭灰そのものを底泥に混合する単純な方法を試験し，石炭灰造粒物が有効であることを明らかにした．具体的には，石炭灰造粒物は PO_4^{3-} ， $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の吸着能を有し，特に $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{S}$ の低減効果に優れていることを明らかにした．また，現場の底泥に対する施用方法としては，石炭灰造粒物を混合するのみであり，且つ，特別な維持管理技術が必要としない点でコストは低く抑えることができる．

廃棄物のうち有用な材料が「循環資源」として認定されるためには，環境規制元素の含有量や溶出試験基準を満たし，素性がわかったものである必要がある．また，製品ロットによって組成が大きく変動するものでは取り扱いが困難となる．したがって，環境規制元素の含有量や溶出試験基準結果を示し，その変動範囲も明記しておく責務がある．

「循環資源」という名のもとに安全性の基準を満たさない廃棄物が商品として市場に回り、地球環境を悪化させることはあってはならない。本試験で使用した石炭灰造粒物はケイ酸アルミニウム系の鉱物であり、環境規制元素の含有量基準、溶出試験基準を満たし、組成比の変動幅(変動係数)は主要成分で 6.6~43 %、微量成分で 2.6~173 %の範囲であり(浅岡ら:2008)、変動範囲を考慮しても環境基準を満たす。誤解してはならないのは「本試験で使用した石炭灰造粒物は環境基準を満たす。」ということである。世界には様々な石炭灰が産生されるが、それらを有効利用する場合は、同様に安全性試験が必要である。

多様な現場の海況を想定した底質改善効果の予測および供試材料の最適な施用法を検討する有効な手法の1つは数値シミュレーションである。室内のフラスコ実験で供試材料の性質、吸着のメカニズムを明らかにするとともに数値シミュレーションに必要なパラメーターを取得した。また、ろ過海水をフロースルーさせて現場の状況に近い条件を与える擬似現場試験による水質・底質の変化のモニタリングを行なった。室内実験等で得られた多くのパラメーターをもとに作成した数値シミュレーションモデルは、擬似現場試験の結果を良好に再現した。これにより、現場に施用した際の予測と試算を行なうことが可能となった。小さなフラスコから現場へという一連の実験をリンクさせる挑戦であった。

室内実験からは、石炭灰造粒物の $\text{H}_2\text{S-S}$ の吸着機構がパイライトの生成、Sulfur(S^0)への酸化など複数の反応が関与していることが理解できた。また、 PO_4^{3-} の吸着機構は主としてリン酸カルシウム塩の生成であり、嫌気条件下においても PO_4^{3-} が吸着することが確認された。石炭灰造粒物は低濃度領域においては吸着能が小さいので、直上水の PO_4^{3-} の吸着には適さないことも明らかになった。

擬似現場試験および数値シミュレーションモデルから、実際に大河入り江に石炭灰造粒物を施用した場合の予測を行った。大河入り江では石炭灰造粒物を 83 w/w%施用すると硫黄の酸化が 79.1 Mg から 1.61 Mg へと 98 %減少し、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費が 36 Mg から 0.8 Mg に減少することが分かった。底泥中で生成されるリンのほぼ全量が石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 24 kmol から 0.64 kmol へ減少し、直上水の濃度および大河入り江の外(広島湾北部海域)への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 10 %および 8 %減少すると予想された。

一方、大洲入り江では、石炭灰造粒物を 50 w/w%施用すると底泥中で生成される $\text{H}_2\text{S-S}$ がほぼ全て石炭灰造粒物へ吸着し、硫黄の酸化が抑制され、酸化に伴う酸素消費が 2.8 kg 低減されるという計算となった。また、底泥中で生成されるリンのほぼ全量が石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 45 mol から 0.77 mol へ減少し、直上水の濃度および府中大川への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 9 %および 10 %減少すると予測された。

また、呉港では間隙水の PO_4^{3-} 濃度は施用量が多いほど低下し、底泥から直上水への

PO₄³⁻の溶出が対照区に比べて、10, 15, 30 w/w%区でそれぞれ73, 57, 32%に抑制されると予測された。

施工費の試算として、大河入り江の底質改善には4,700万円の費用がかかり、施用に必要な石炭灰の量は国内の総発生量の0.07%程度で供給体制は問題ないと考えられた。また、効果は6年10ヶ月持続する。したがって、石炭灰造粒物の施用量、効果の持続性、施工費用から判断して、閉鎖性小海域の有機質底泥のH₂S-SおよびPO₄³⁻の抑制方法として現実的であると結論された。今後の課題として石炭灰造粒物混合による底泥のpH上昇の影響、リンの吸着能の向上、温度などの海況の季節変動を取り込んだ数値モデルによる詳細な検討などが挙げられる。

底質改善効果の持続性は5~7年と試算された。今回のように、リサイクル材を用いた物理化学的手法によって生物がほとんど棲めない状況からそれらが棲める環境に改善することができると予想される。この期間何もしないのではなく、まずは底質そのものの状態を改善することが大切である。また、陸域からの栄養塩負荷の寄与が大きい海域では、流入負荷を減らして底質への負荷を削減する努力も必要である。底質環境が改善し、生物が棲めるようになれば、生物自体が持つ耕耘や食物連鎖を通じた物質の循環の促進が起こり、底質の浄化の速度は一気に加速すると考えられる。また、このような状況になれば、生物の力を活用した人為的浄化手法の適用も可能となるであろう。例えば、食物連鎖による物質循環をさらに加速する人為的浄化方法として、微細藻類の散布やアマモの移植等の方法も考えられる。本研究で提案した改善法は生物も棲めない強度の汚濁域に対して適用される物理化学的手法であり、これを第1段階として、生物の生息が可能な状況が造りだせた後は、第2段階として、生態系の食物連鎖による物質循環を回復させる生態工学的な底質改善手法にバトンが渡っていることを夢見ている。

[6章の参考文献]

浅岡 聡・山本民次・山本杏子(2008) 石炭灰造粒物を用いた沿岸底質環境改善材開発のための基礎的研究—栄養塩溶出試験および *Skeletonema costatum* の増殖試験—, 水環境学会誌, 31, 455-462.

要旨

瀬戸内海に対する発生負荷量は、TP に対する 1980 年度以降の削減指導、TN については 1996 年度以降の削減指導と、TP・TN 両方に対する 2000 年からの総量規制により、2004 年度までにそれぞれピーク時の 1/2 程度となり、赤潮の発生抑制には一定の効果をもたらした。しかし、ここ 30 年間の瀬戸内海（大阪湾を除く）の TP・TN 濃度は、それぞれ 0.023~0.026 mg L⁻¹、0.25~0.28 mg L⁻¹ で横ばいで推移している。この原因の一つは海底に堆積した有機質底泥の分解による直上水への栄養塩の回帰であると考えられている。

本研究の目的は従来、産業廃棄物扱いされ現在では有用リサイクル材とみなされるようになった鉄鋼スラグおよび石炭灰を海域の底質改善材として利用できるかどうか、その有用性を探ることである。本研究では、製鉄行程の副産物である鉄鋼スラグの中でもっとも多量に発生する高炉水砕スラグ、および石炭火力発電所から産生する石炭灰をセメントで造粒した石炭灰造粒物を対象として、これらのキャラクターゼーションおよび環境規制元素についての安全性試験を行った。その上で、有機質底泥に混合施用する実験を行うことで、有機質底泥からの PO₄³⁻ 回帰および間隙水中の H₂S-S の低減という観点での底質改善機能を評価した。ひいては、これらの副産物を適切に利用することで循環型社会形成に貢献することを目指している。

第 1 章の緒論に続き、第 2 章では、供試材料のキャラクターゼーションおよび環境規制元素の溶出試験を行い、安全性を確認した。高炉水砕スラグは、カルシウム、ケイ素、アルミニウムを主成分とした非晶質鉱物であった。一方、石炭灰造粒物は、ケイ素、炭酸、アルミニウム、カルシウムを主成分とし、結晶構造は石英、ケイ酸アルミニウム系鉱物であった。これらはいずれも環境規制元素の溶出試験において溶出基準を満たした。

第 3 章では、プラスチックコンテナを用いた擬似現場実験を行った。これはフラスコ規模の室内実験と実際の現場との中間に位置する規模であり、ろ過海水を掛け流すフロースルー実験系することで、現場の条件を模したものとした。

高炉水砕スラグについては間隙水中の PO₄³⁻ の低減効果は認められなかった。高炉水砕スラグへの PO₄³⁻ の吸着はリン酸鉄形成によるものと考えられ、底泥が還元的であり PO₄³⁻ が吸着されなかったと推察された。また、H₂S-S の低減も認められなかった。

石炭灰造粒物については、溶出するカルシウム塩の加水分解によって pH が低い底泥を中和することができたが、底泥の pH が上昇することで NH₄-N は NH₃ の形態が増加し、NH₃ が溶出するため間隙水中の NH₄-N 濃度が上昇した。石炭灰造粒物は間隙水中の PO₄³⁻ 濃度を低下させた。これは、第 2 章から明らかのように、石炭灰造粒物の界面がリン酸カルシウム系化合物生成に適した条件であるためであり、この点、高炉水砕スラグに比べて石炭灰造粒物のほうが優れていることが示された。

第 4 章では、PO₄³⁻ および H₂S-S 吸着のメカニズムを室内実験によって解明し、第 5

章で作成する数値シミュレーションに必要なパラメーターを取得した。石炭灰造粒物の $\text{H}_2\text{S-S}$ の吸着機構はパイライトの生成, Sulfur(S^0)への酸化の促進など複数の反応が関与することが明らかになった。

PO_4^{3-} の吸着実験では、 PO_4^{3-} は石炭灰造粒物にリン酸カルシウムを形成して吸着され、その速度は擬二次反応速度式で表現された。また、吸着等温線より平衡濃度が $1.7 \mu\text{M}$ 以上で吸着能を示した。 PO_4^{3-} は石炭灰造粒物にリン酸カルシウムを形成して吸着されるので、好気および嫌気条件に関わらず PO_4^{3-} を吸着できることから、間隙水中の PO_4^{3-} の低減に有効であることが明らかになった。

第5章では、室内実験および擬似現場試験で得られた結果から底泥に石炭灰造粒物を施用したときの物質循環を再現する数値シミュレーションモデルを作成し、擬似現場実験の再現および感度解析を行った。

大河入り江の底泥では、石炭灰造粒物を 50 kg ($83 \text{ w/w}\%$) 混合した場合には、実験期間を通して $\text{H}_2\text{S-S}$ が $0.24 \text{ mg}\cdot\text{S L}^{-1}$ まで低減されることが明らかとなった。

大洲入り江の底泥では石炭灰造粒物を 30 kg ($50 \text{ w/w}\%$) 以上混合することで $\text{H}_2\text{S-S}$ を完全に吸着できることが明らかとなった。間隙水中の PO_4^{3-} は石炭灰造粒物を 50 kg 混合 ($83 \text{ w/w}\%$) した場合、底泥から直上水への PO_4^{3-} の溶出が $0.75 \mu\text{mol kg}\cdot\text{wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ から $0.50 \mu\text{mol kg}\cdot\text{wet sed}^{-1} \text{ d}^{-1}$ へ抑制され、石炭灰造粒物混合区の直上水の PO_4^{3-} 濃度が対照区に比べて 83% に低減された。

呉港の底泥では、間隙水の PO_4^{3-} 濃度は石炭灰造粒物の施用量が多いほど濃度は低下し、底泥から直上水への PO_4^{3-} の溶出は、対照区に比べて $10, 15, 30 \text{ w/w}\%$ 混合区でそれぞれ $27, 43, 68\%$ に抑制された。

現場に対して石炭灰造粒物を施用した際の効果と費用について試算を行なったところ、大河入り江では底泥に対し $83 \text{ w/w}\%$ で 17 cm の厚さで混合した場合、硫黄の酸化が 79.1 Mg から 1.61 Mg へと 98% 減少し、 $\text{H}_2\text{S-S}$ の酸化に伴う酸素消費が 36 Mg から 0.8 Mg に減少することが分かった。また、海水中への PO_4^{3-} の回帰が 24 kmol から 0.64 kmol へ減少し、直上水の PO_4^{3-} の濃度および広島湾北部海域への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 10% および 8% 減少すると予測された。また、この効果は6年10ヶ月持続し、施工費は $4,700$ 万円と試算された。

大洲入り江では、石炭灰造粒物を底泥に対し $50 \text{ w/w}\%$ で 17 cm の厚さで混合した場合、底泥中で生成される $\text{H}_2\text{S-S}$ がほぼ全て石炭灰造粒物へ吸着し、硫黄の酸化が抑制され、酸化に伴う酸素消費が 2.8 kg 低減されるという計算となった。また、底泥中で生成される PO_4^{3-} のほぼ全量が石炭灰造粒物へ吸着され、海水中への回帰が 45 mol から 0.77 mol へ減少し、直上水の濃度および府中大川への PO_4^{3-} の流入負荷量が現在よりもそれぞれ 9% および 10% 減少すると予測された。効果は5年7ヶ月持続すると試算された。

以上を、第6章で総括し、本研究で提案した石炭灰造粒物の施用は、施用量、効果の

持続性，施工費用から判断して，汚濁の進行した閉鎖性小海域の有機質底泥の H_2S -S および PO_4^{3-} の抑制方法として改善効果が大きく，コストの点からも現実的であると結論された。

Abstract

A special law enacted 30 years ago to regulate phosphorus and nitrogen discharge into the Seto Inland Sea, Japan has been effective in reducing the number of red tides. TP and TN loadings to the Seto Inland Sea except for Osaka Bay were reduced by up to 50% of their pre-legislated peaks. However, the concentrations of TP and TN in the area have been constant during the last 30 years at 0.023-0.026 mg L⁻¹ and 0.25-0.28 mg L⁻¹, respectively, despite the enforced legislation. One of the reasons why the TP and TN concentrations in the area are constant even though the nutrient discharges have been decreasing since 1980 for TP and 1996 for TN, is due to the decomposition of organically-rich sediment and significant nutrient release from such sediments. The purposes of the present study are to characterize blast furnace slag which is a by-product of iron manufacturing and granulated coal ash from coal thermal electric power generation, and to evaluate if they can function to amend organically rich sediments, for example, by adsorbing PO₄³⁻ and H₂S.

Following Chapter 1 Introduction, Chapter 2 presented a physical and chemical characterization of blast furnace slag and granulated coal ash and examined the dissolution of environmentally regulated elements from these materials. The blast furnace slag used in this study has an amorphous structure composed mainly of Ca, Si and Al, while the granulated coal ash is a crystal of quartz and aluminum silicate in the main phase composed of SiO₂, CO₃, Al₂O₃ and CaO. Dissolution tests for environmentally regulated elements satisfied the Japanese environmental standard for soil pollution.

In Chapter 3, tank test was carried out to investigate the effects of these materials to amend organically-rich sediment by changing physico-chemical properties of the sediment. Blast furnace slag did not efficiently adsorb PO₄³⁻ and H₂S-S in the pore water. This is due to the following mechanism: PO₄³⁻ adsorption of blast furnace slag is a formation of ferric phosphate, which is ineffective under anaerobic condition. Addition of granulated coal ash increased sediment pH by hydrolyzation of calcium salts, and was considered to be effective in neutralizing acidified coastal sediments. An increase in NH₄-N concentration in the pore water was also observed by the addition of granulated coal ash due to an increase of sediment pH.

In Chapter 4, batch experiments were conducted to elucidate the mechanisms of PO₄³⁻ and H₂S-S adsorption onto granulated coal ash and to determine the

parameters to simulate remediation processes of the organically-rich sediments. PO_4^{3-} was adsorbed onto granulated coal ash forming calcium phosphate and was fitted to the pseudo-second order kinetic model. From an adsorption isotherm analysis revealing its ability of PO_4^{3-} adsorption above $1.7 \mu\text{M}$, granulated coal ash was effective in adsorbing PO_4^{3-} in the pore water both under aerobic and anaerobic conditions. H_2S -S was also adsorbed onto the granulated coal ash and formed FeS_2 (pyrite) or oxidized to sulfur up to 108 mg S g^{-1} maximum.

In Chapter 5, a numerical model was constructed to show phosphorus and H_2S -S cycles in the remediation processes of organically-rich sediment in the tank tests conducted in Chapter 3. Sensitivity analyses using the model revealed that application of 83 w/w% of granulated coal ash to the sediment of the Ohko Inlet located on the southern part of Hiroshima city decreased H_2S -S concentration in the pore water to 0.24 mg-S L^{-1} . In the case of the Ohzu Inlet sediment from east of Hiroshima city, applying 50 w/w% of granulated coal ash removed H_2S -S in the pore water completely and applying 83 w/w% decreased the release of PO_4^{3-} to the overlying water to $0.50 \mu\text{mol kg-wet sediment}^{-1} \text{ d}^{-1}$ from $0.75 \mu\text{mol kg-wet sediment}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Application of 10, 15, 30 w/w% granulated coal ash to the Kure Port sediment sampled from the southern part of Hiroshima Prefecture reduced PO_4^{3-} release to the overlying water by 27, 43 and 68%, respectively.

Costs and effects of applying granulated coal ash to sediment in shallow coastal seas were evaluated using the numerical model. Applying 83 w/w% of granulated coal ash with 17 cm thickness to the Ohko Inlet sediment would decrease the concentration of PO_4^{3-} in the pore water to $1.9 \mu\text{M}$ from $61.4 \mu\text{M}$ and reduces PO_4^{3-} release from the sediment by 97%. Simultaneously, H_2S in the pore water was estimated to be reduced to 0.24 mg S L^{-1} from 13.3 mg-S L^{-1} . From calculation on the basis of reduction of PO_4^{3-} concentration in the overlying water, PO_4^{3-} loading from the inlet to Hitoshima Bay was estimated to be reduced by 8.3 % in 6.8 y equivalent to the cost of 47 million Yen.

In the case of the Ohzu Inlet, applying 50 w/w% of granulated coal ash with 17 cm thickness would decrease PO_4^{3-} concentration in the pore water to $3.1 \mu\text{M}$ from $40.8 \mu\text{M}$ and will reduce PO_4^{3-} release by 98%. With a decrease of PO_4^{3-} concentration in the overlying water to $9.0 \mu\text{M}$ from $9.9 \mu\text{M}$, PO_4^{3-} loading to the Fuchu-ohkawa River was estimated to be reduced by 10 % in 5.6 y. H_2S -S in the pore water was also removed completely.

In Chapter 6, it was concluded that applying granulated coal ash is cost-effective for remediation of organically-rich sediment in shallow coastal seas judging from its

ability to adsorb H_2S and PO_4^{3-} and its concomitant flux reduction to the overlying water.

Key words: adsorption, enclosed water body, hydrogen sulfide, phosphate, sediment quality

1章の図

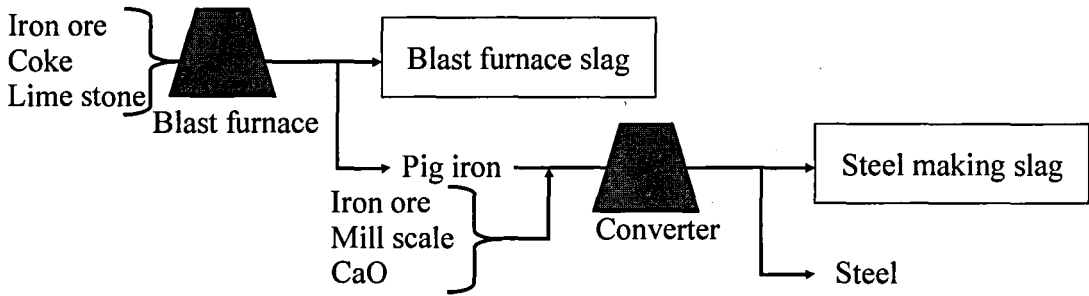


Fig. 1-1 Flow diagram of steel slag formation as a by-product of iron making

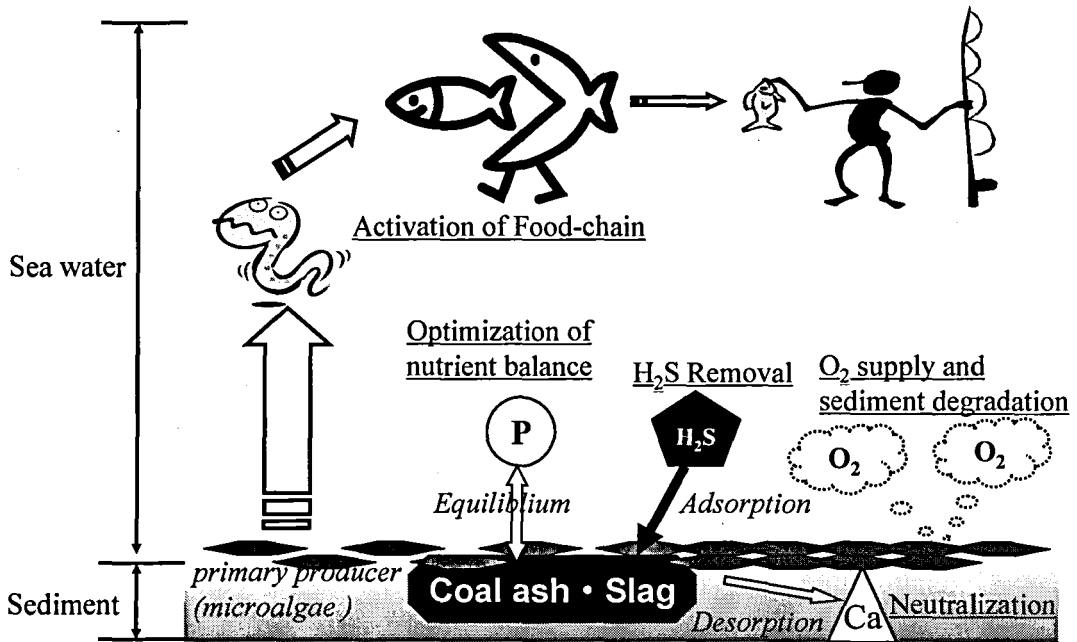


Fig. 1-2 Scheme of organically enriched sediment remediation using coal ash/blast furnace slag

2章の表

Table 2-1 Chemical composition of blast furnace slag used in the present study

Main elements (g kg ⁻¹ -dw)		Trace elements (mg kg ⁻¹ -dw)					
CaO	440	Ba	536	V	37.3	Hf	3.6
SiO ₂	324	Sr	422	Nb	27.2	Zn	3.5
Al ₂ O ₃	145	Zr	245	Sc	31.6	W	2.2
MgO	43.8	C	200	Th	22.6	Ga	0.5
TiO ₂	4.9	P ₂ O ₅	140	Rb	11.9	Pb	0.4
Fe ₂ O ₃	3.5	Ce	98.8	Cr	9.7		
K ₂ O	3.0	Y	78.6	U	8.8		
MnO	2.7	La	53.1	Yb	5.8		
Na ₂ O	1.9	Nd	42.5	Cu	3.6		

Table 2-2 Characteristics of the blast furnace slag used in the present study

Water content (%)	0.01
Loss on ignition (%)	0.12
Specific surface area (m ² g ⁻¹)	0.2(φ:1-3 mm)
pH(H ₂ O)	9.2
EC(1:5) (mS cm ⁻¹)	0.1
CEC ¹⁾ (cmol _c kg ⁻¹)	0.6
Exchangeable Ca ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.6
Exchangeable Mg ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.1
Exchangeable K ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.1
Exchangeable Na ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.2
Base saturation (%)	167
PAC ²⁾ (mg-P ₂ O ₅ 100g-dw ⁻¹)	1414

1) Cation Exchange Capacity, 2) Phosphate Adsorption Coefficient

Table 2-3 Chemical composition of granulated coal ash used in the present study

Main elements (g kg ⁻¹ -dw)		Trace elements (mg kg ⁻¹ -dw)			
SiO ₂	395	Ba	397	Rb	28.8
CO ₃	133	MnO	329	Co	28.6
Al ₂ O ₃	126	Zr	298	Cr	27.2
CaO	55.4	N	200	Ga	20.6
C	27.4	V	111	Nb	34.4
Fe ₂ O ₃	22.5	Zn	88.9	Sc	14.5
MgO	8.1	Ce	69.7	Th	12.7
K ₂ O	6.1	Cu	58.9	Hf	6.7
H	5.2	Y	52.6	W	5.2
TiO ₂	5.7	Nd	34.4	U	4.2
Na ₂ O	2.5	La	34.2	Yb	3.9
P ₂ O ₅	1.9	Pb	29.3	Cs	3.2
Sr	0.4	Ni	29.2		

Table 2-4 Characteristics of granulated coal ash used in the present study

Water content (%)	13.6
Loss on ignition (%)	38.2
Specific surface area(m ² g ⁻¹)	21.1(ϕ :5 mm)
	18.6(ϕ :10 mm)
pH(H ₂ O)	10.2
EC(1:5) (mS cm ⁻¹)	0.2
CEC ¹⁾ (cmol _c kg ⁻¹)	22.4
Exchangeable Ca ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	34.1
Exchangeable Mg ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.65
Exchangeable K ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	1.51
Exchangeable Na ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.82
Base saturation (%)	166
PAC ²⁾ (mg-P ₂ O ₅ 100g-dw ⁻¹)	2260

1) Cation Exchange Capacity, 2) Phosphate Adsorption Coefficient

Table 2-5 Environmentally regulated elements dissolving from blast furnace slag used in the present study

	Av ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD(n=3)	RSD (%)	Criteria($<\mu\text{g L}^{-1}$)
As	<5	-	-	10
B	13	12	92	1000
Cd	0.06	0.0098	16	10
CN	<100	-	-	ND
Co	<0.02	-	-	-
Cu	0.4	0.0298	7.3	-
Cr ⁶⁺	<20	-	-	50
F	170	58	34	800
Hg	0.001	0.00099	110	0.5
Ni	5.2	3.1	59	-
Pb	0.2	0.015	7.6	10
Se	<2	-	-	10
Zn	2.1	0.3	14	-

Table 2-6 Environmentally regulated elements dissolving from granulated coal ash use in the present study

	Av ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SD (n=3)	RSD (%)	Criteria($<\mu\text{g L}^{-1}$)
As	<5	-	-	10
B	117	5.7	4.9	1000
Cd	0.07	0.0027	3.9	10
CN	<100	-	-	ND
Co	0.11	0.0087	7.9	-
Cu	0.4	0.016	4	-
Cr ⁶⁺	<20	-	-	50
F	130	5.7	4.4	800
Hg	<0.001	-	-	0.5
Ni	12	1.3	10.8	-
Pb	<0.2	-	-	10
Se	<2	-	-	10
Zn	1.6	0.21	13.1	-

2章の写真

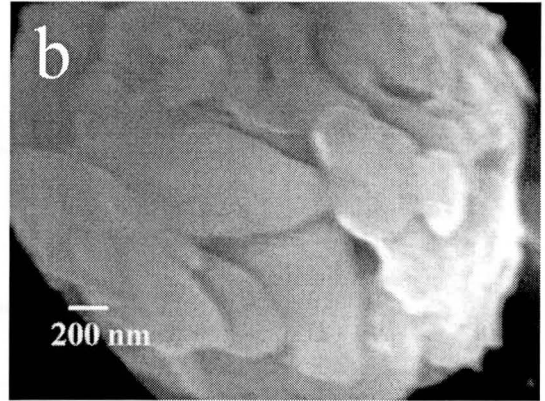
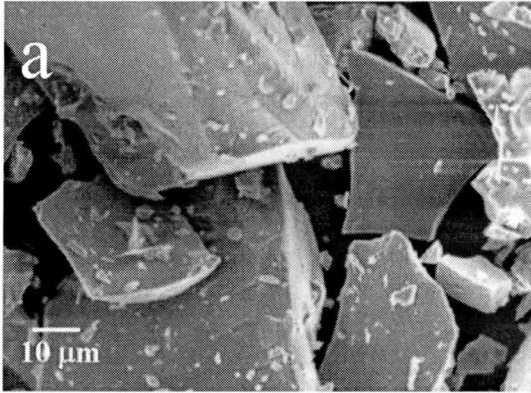


Photo. 2-1 SEM photos of blast furnace slag used in the present study

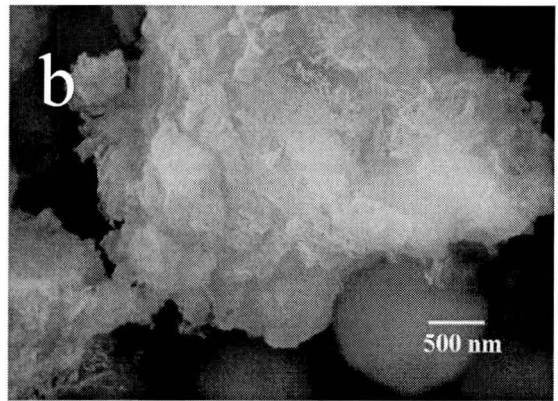
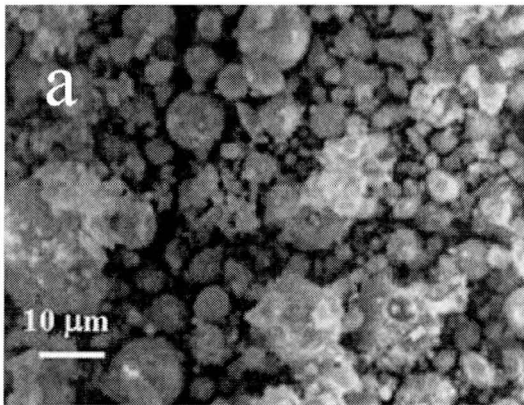
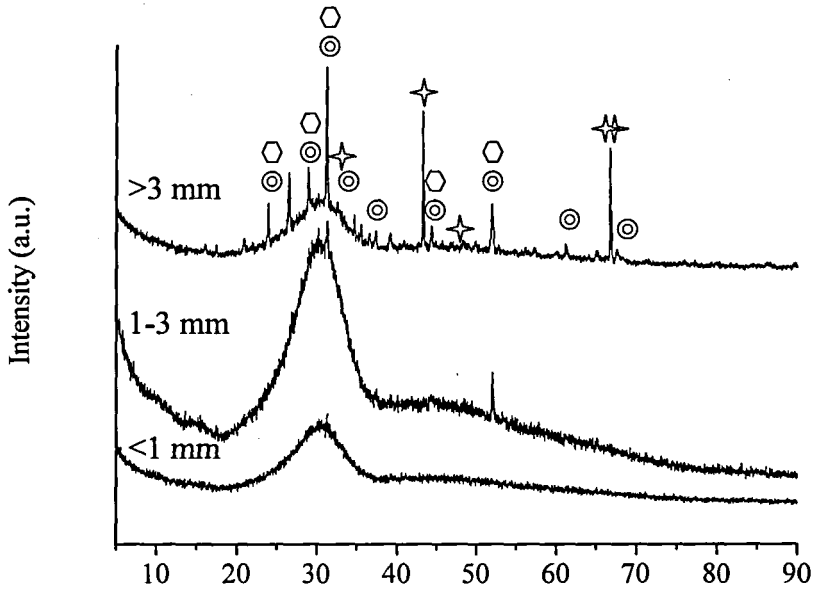


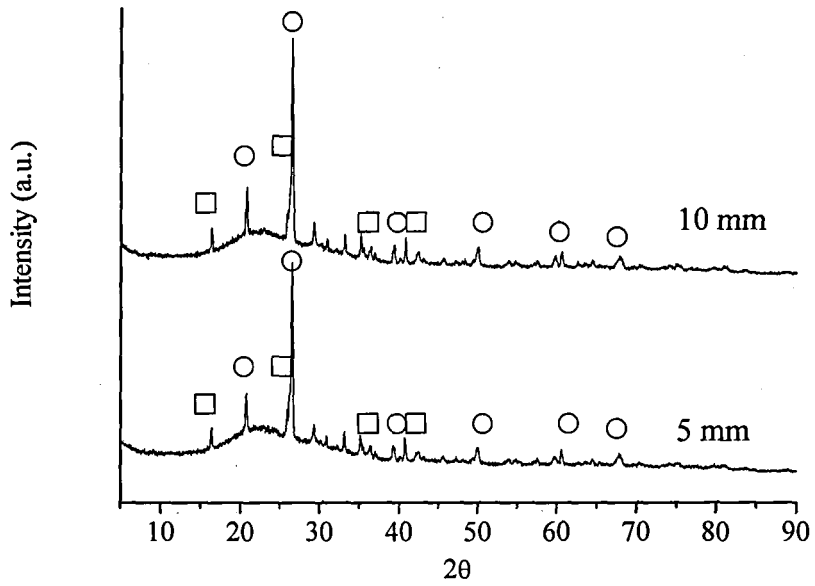
Photo. 2-2 SEM photos of granulated coal ash used in the present study

2章の図



\odot : $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite), \square : $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Akermanite)
 \star : $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 2-1 XRD patterns of blast furnace slag used in the present study



\circ : SiO_2 (Quartz), \square : $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (Mullite)

Fig. 2-2 XRD patterns of granulated coal ash used in the present study

3章の図

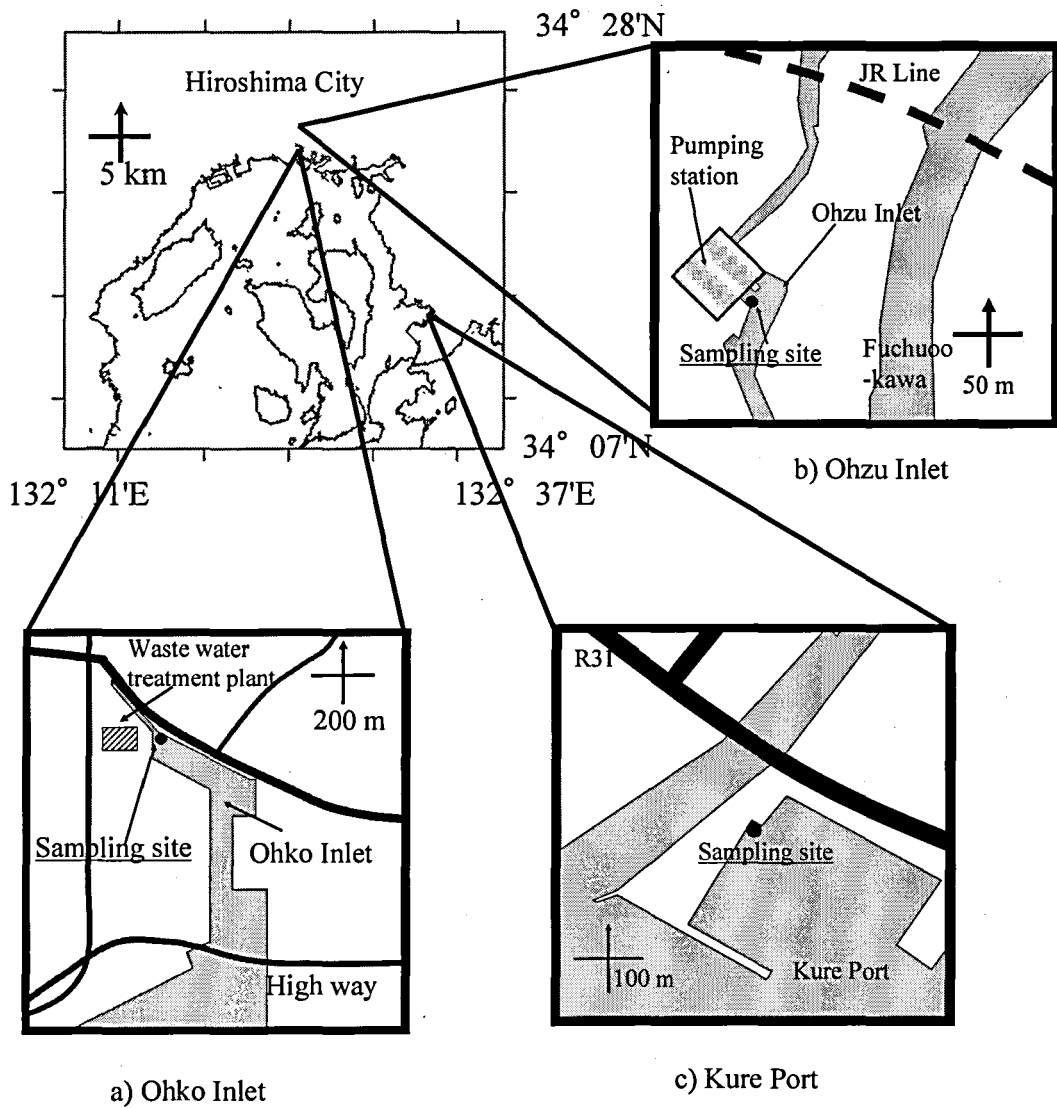


Fig. 3-1 Sampling sites of sediment used for tank test

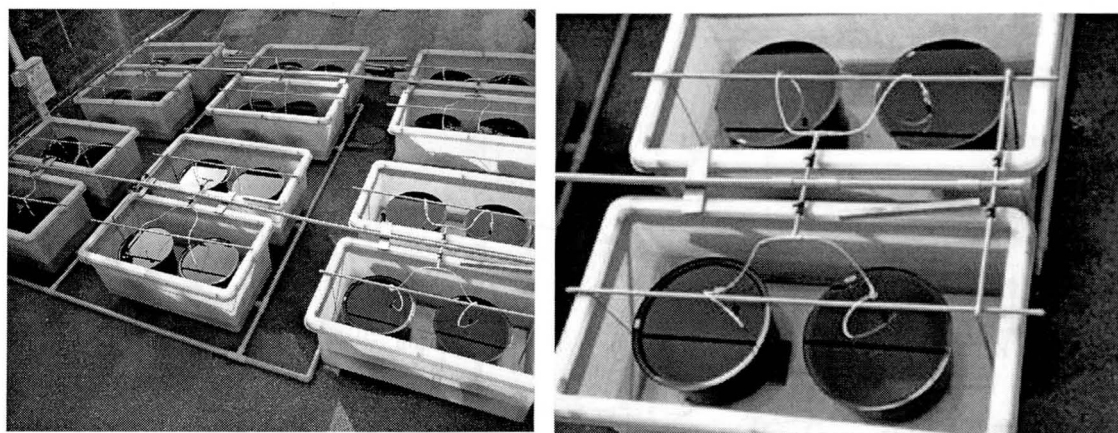


Photo. 3-1 Photos of experimental setting

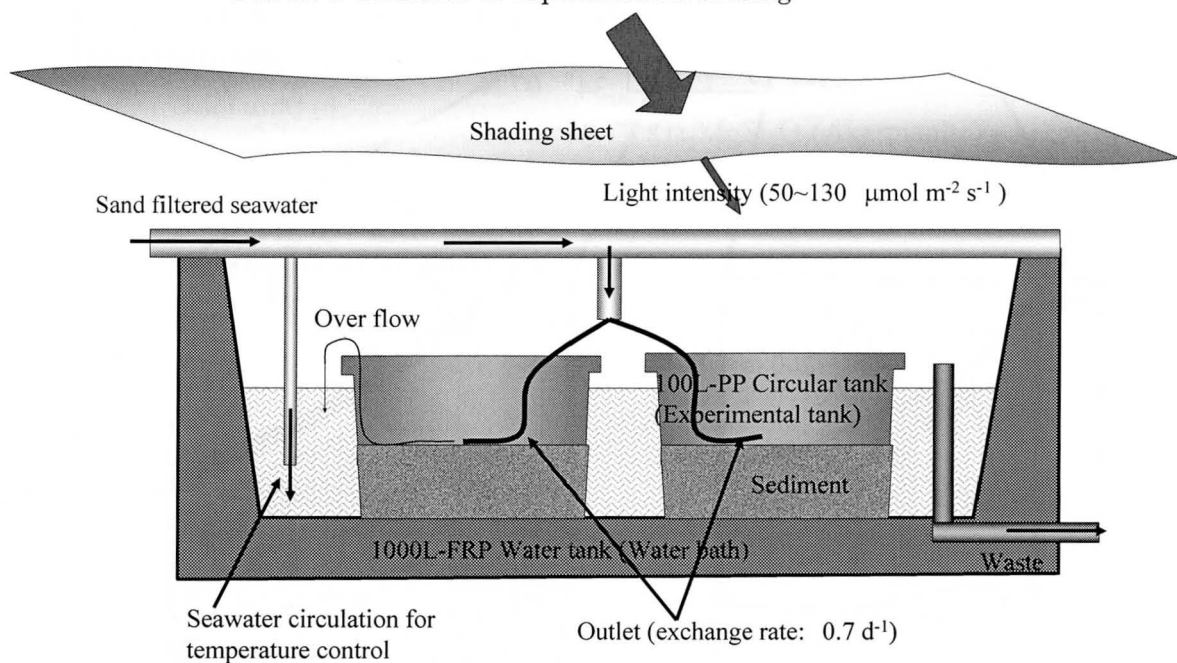


Fig. 3-2 Schematic drawing of the experimental setting



Photo. 3-2 Seawater supply tube placed on the sediment in the experimental tank

(1) 1回目のコンテナ試験 (大河入り江底泥)

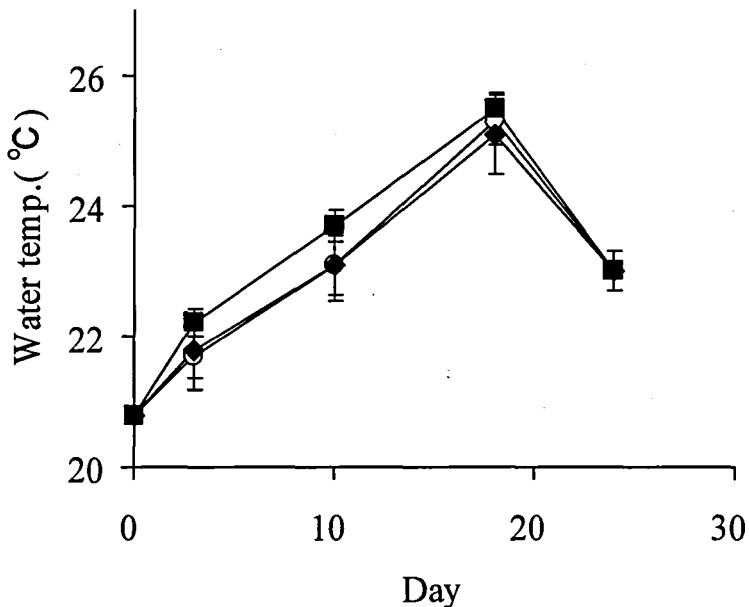


Fig. 3-3 The change in of overlying water temperature on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

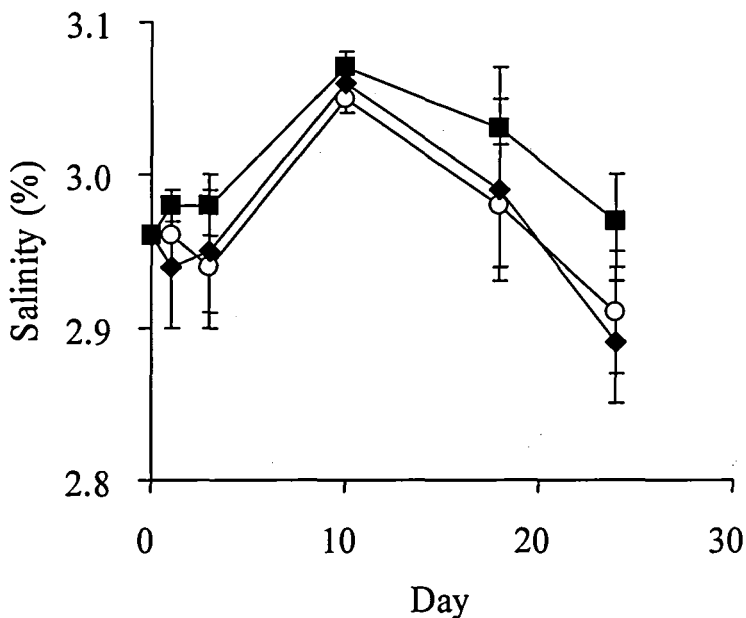


Fig. 3-4 The change in salinity of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

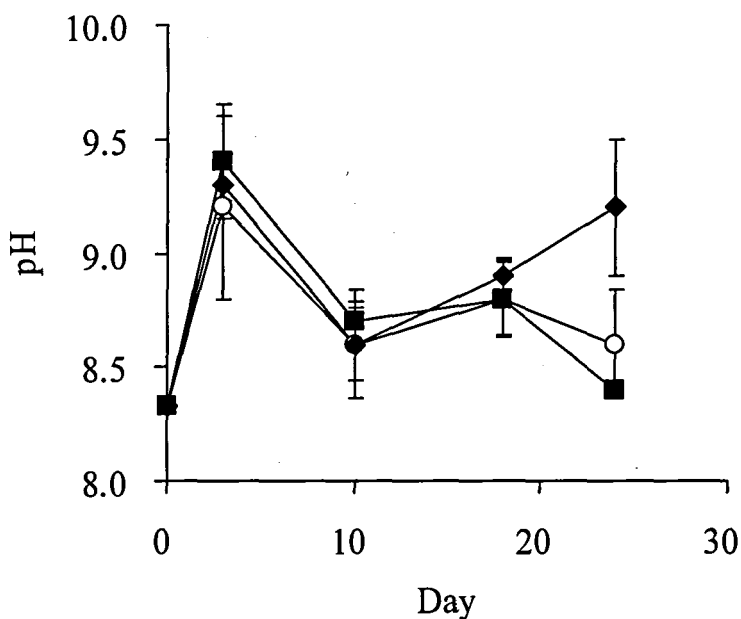


Fig. 3-5 The change in pH of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

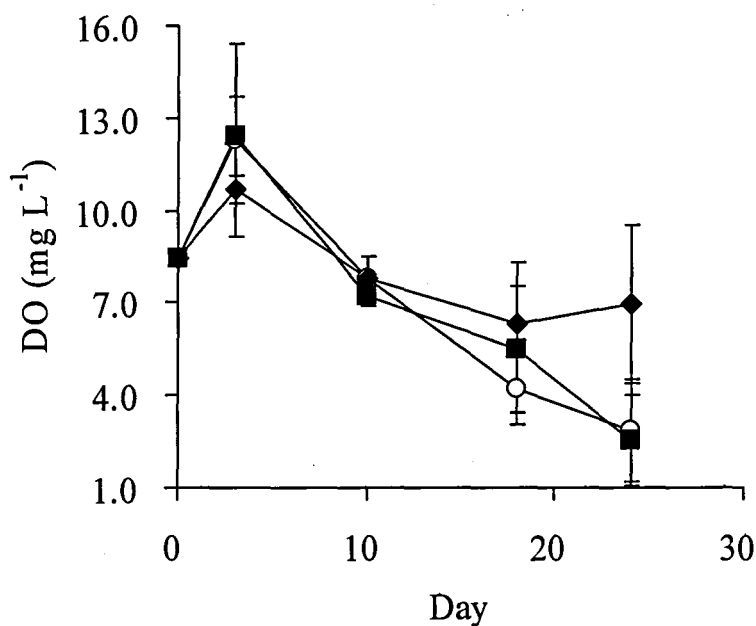


Fig. 3-6 The change in DO concentrations of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

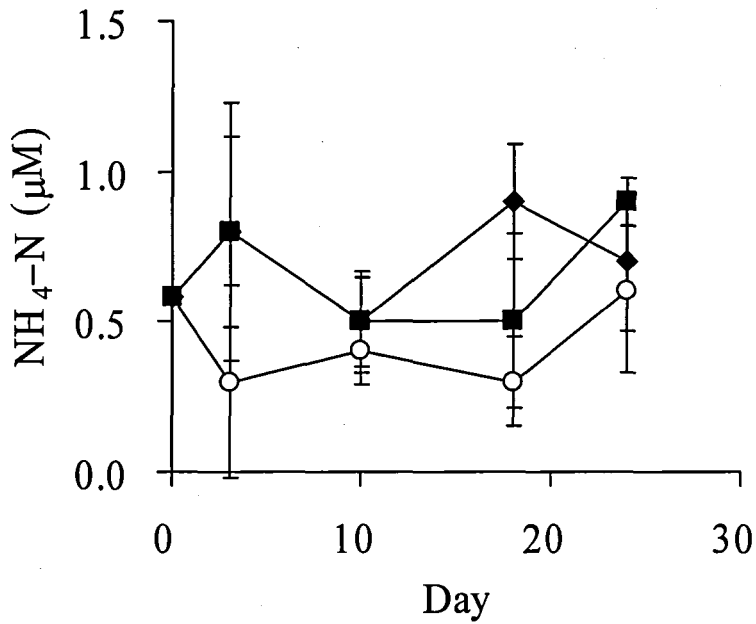


Fig. 3-7 The change in NH₄-N concentrations of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

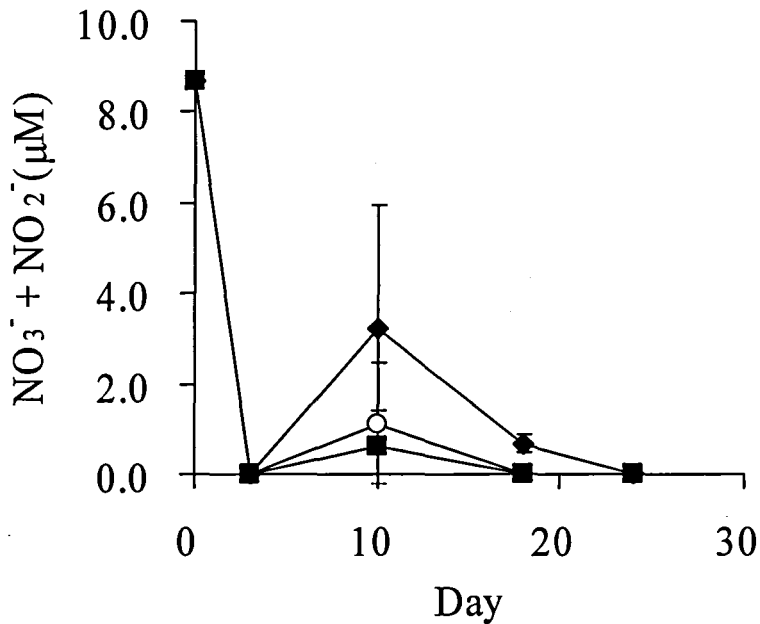


Fig. 3-8 The change in NO₃⁻ + NO₂⁻ concentrations of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

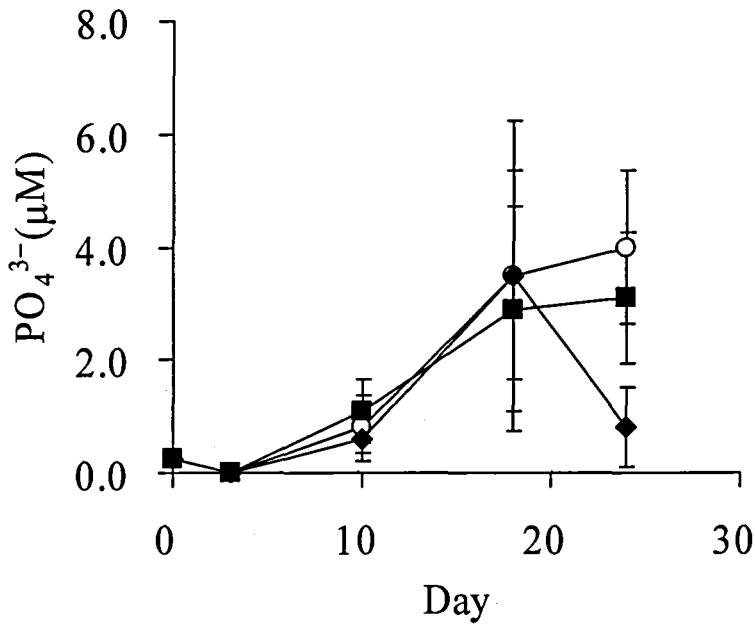


Fig. 3-9 The change in PO_4^{3-} concentrations of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

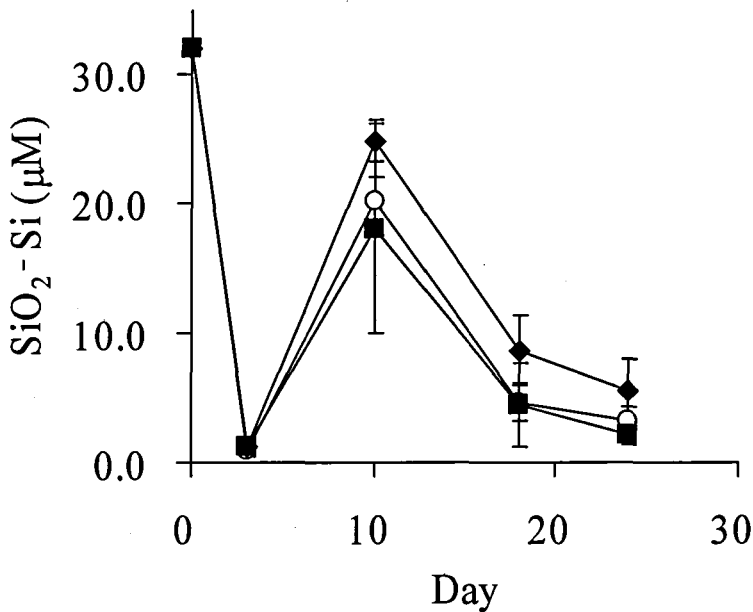


Fig. 3-10 The change in SiO_2-Si concentrations of overlying water on the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

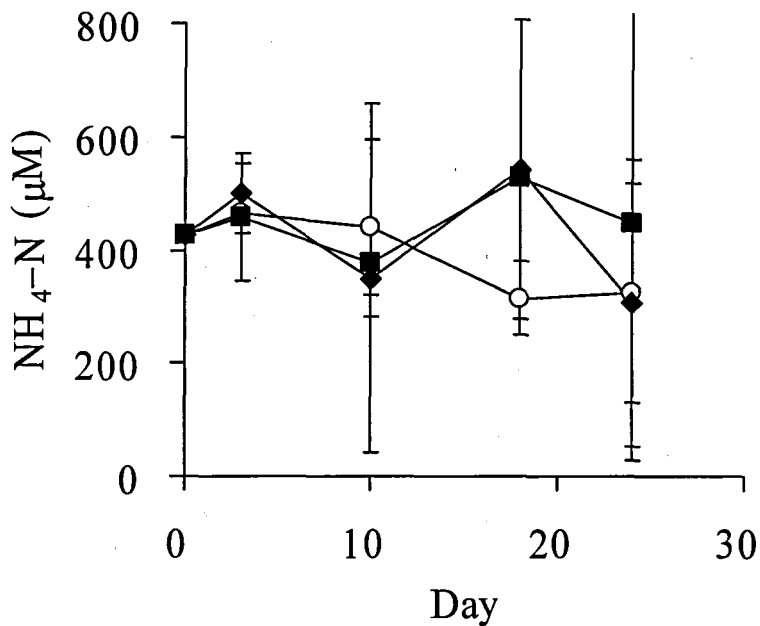


Fig. 3-11 The change in $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

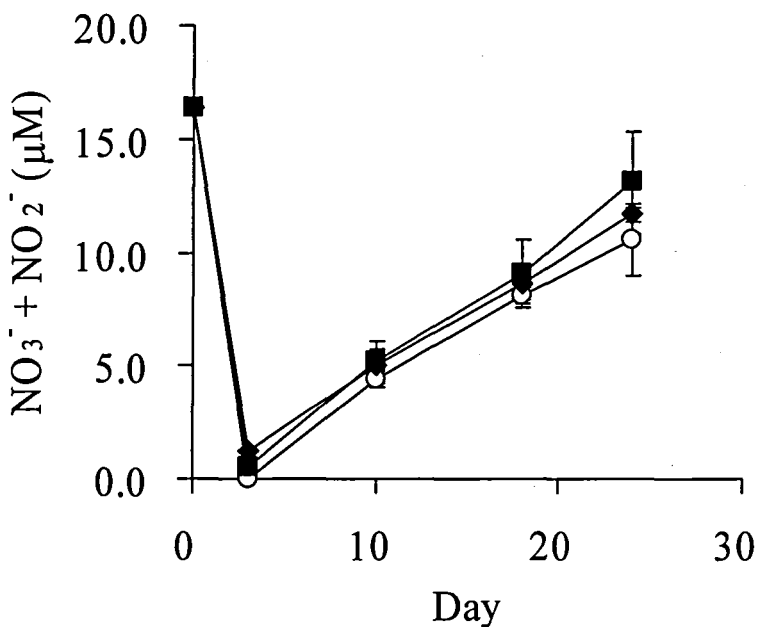


Fig. 3-12 The change in $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

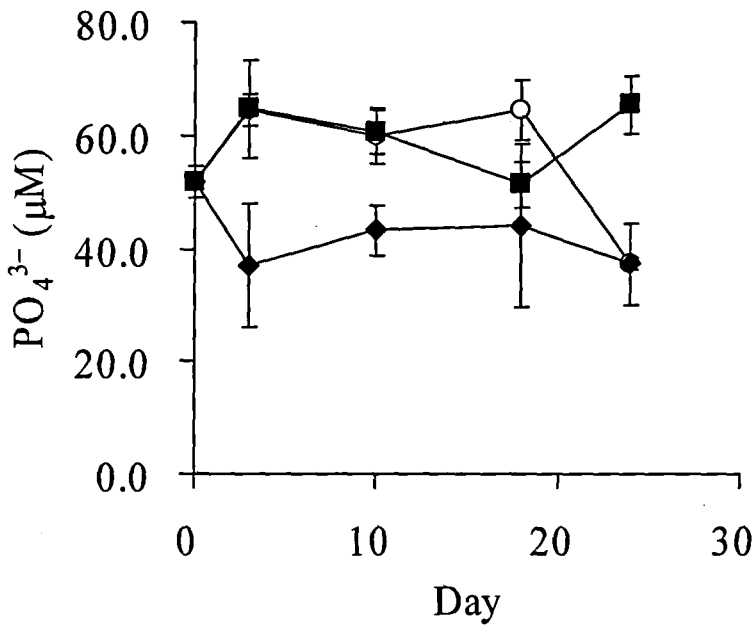


Fig. 3-13 The change in PO_4^{3-} concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

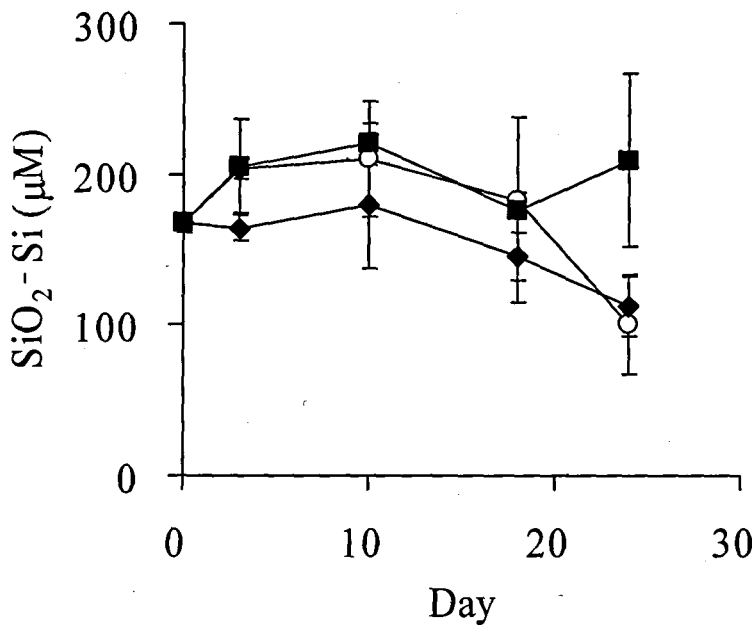


Fig. 3-14 The change in SiO_2-Si concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

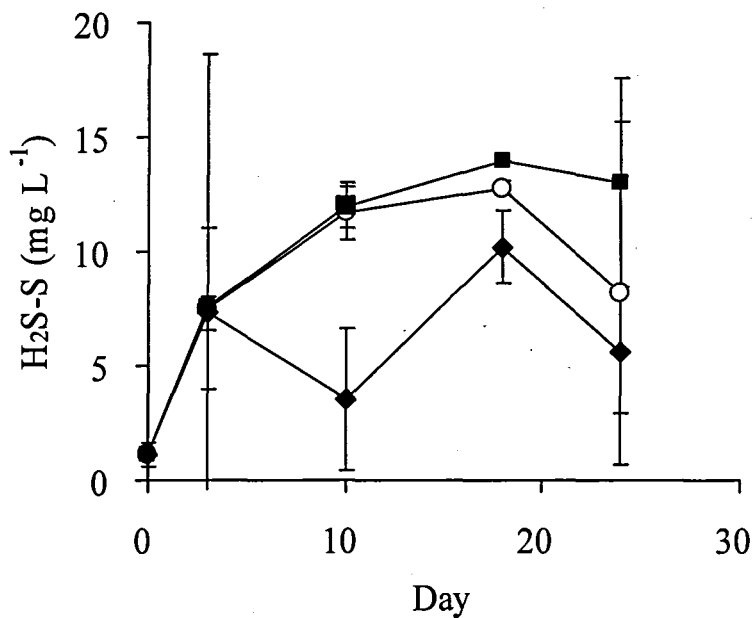


Fig. 3-15 The change in H₂S-S concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

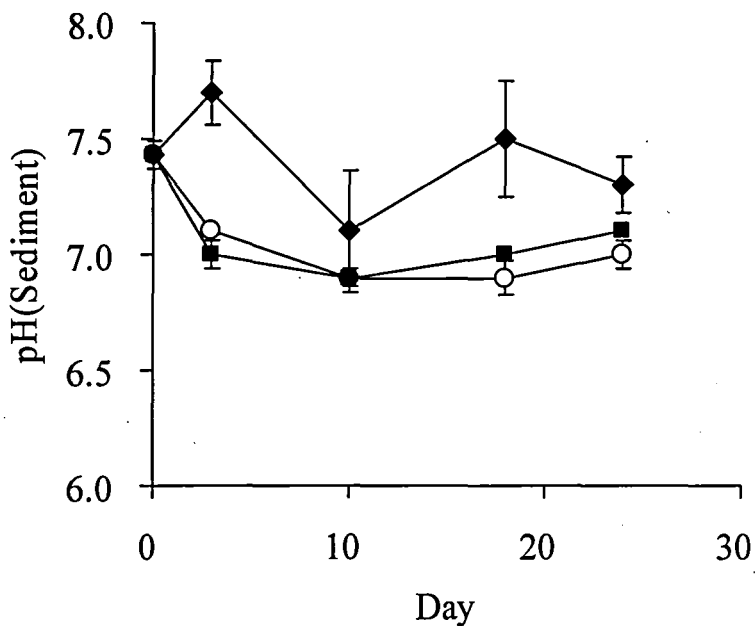


Fig. 3-16 The change in pH of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

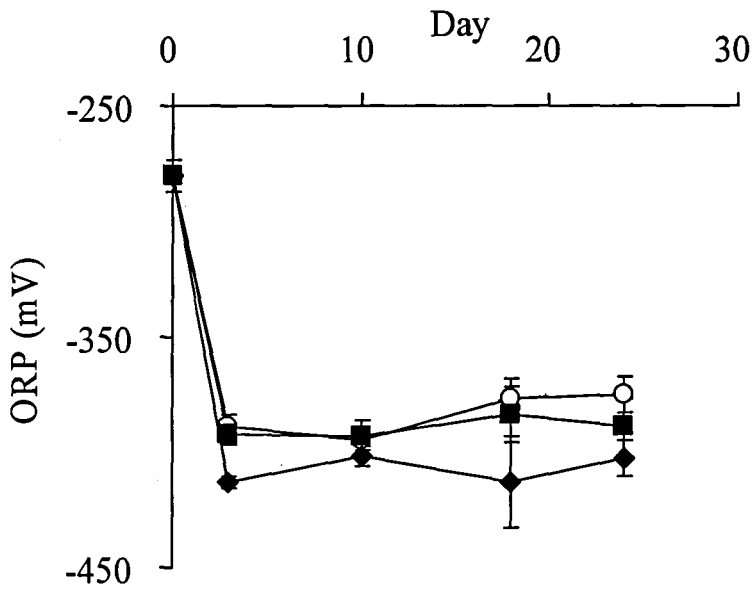


Fig. 3-17 The change in ORP of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

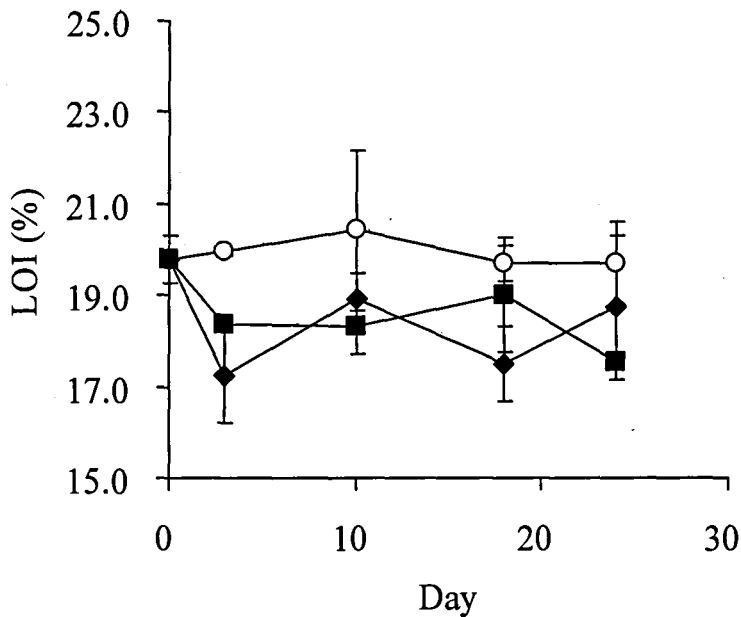


Fig. 3-18 The change in LOI of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

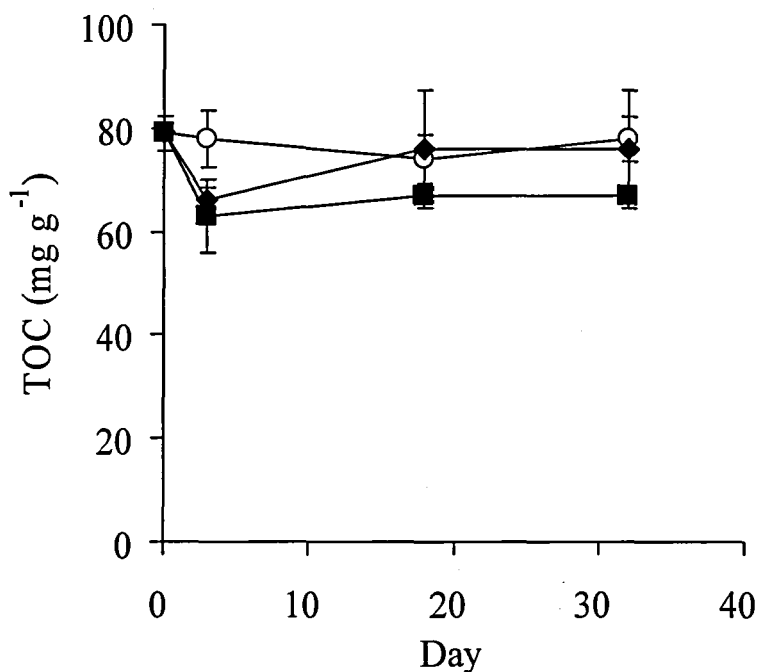


Fig. 3-19 The change in TOC concentrations of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

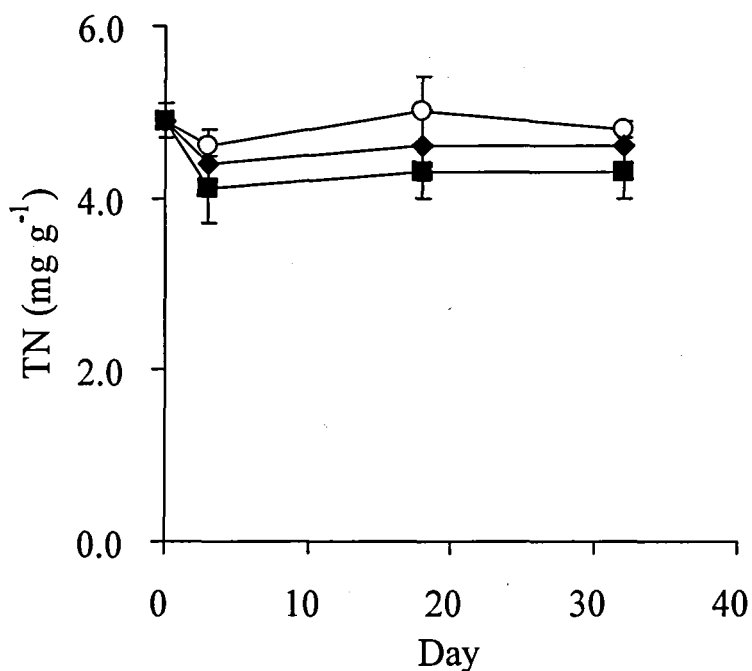


Fig. 3-20 The change in TN concentrations of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash

○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

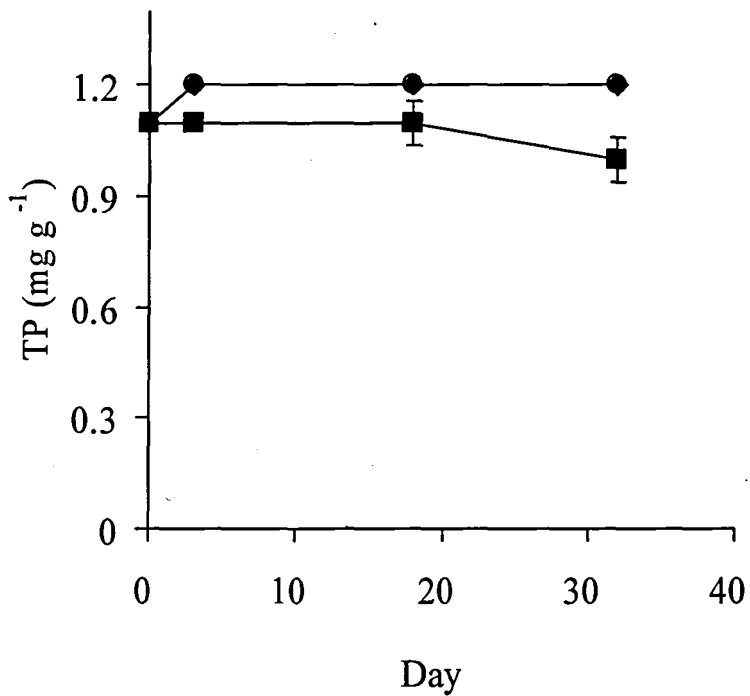


Fig. 3-21 Time change in TP concentrations of Ohko Inlet sediment used for tank test with time after the addition of blast furnace slag or granulated coal ash
 ○: Control, ■: Blast furnace slag(32 w/w%), ◆: Granulated coal ash(22 w/w%)

(2) 2回目のコンテナ試験(大洲入り江底泥)

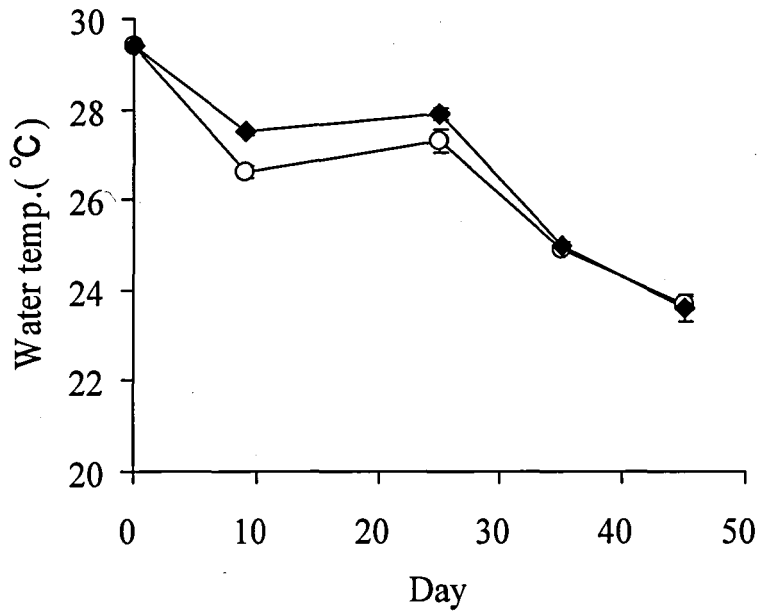


Fig. 3-22 The change in overlying water temperature on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

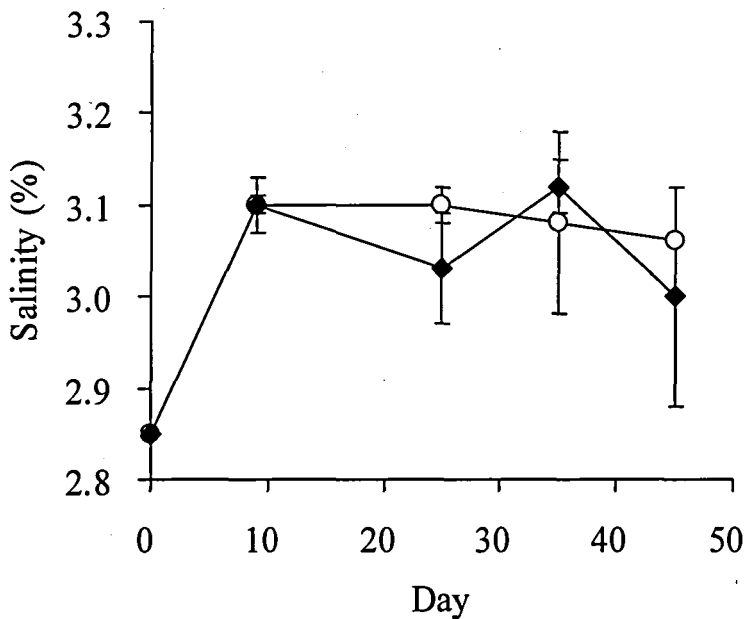


Fig. 3-23 The change in salinity of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

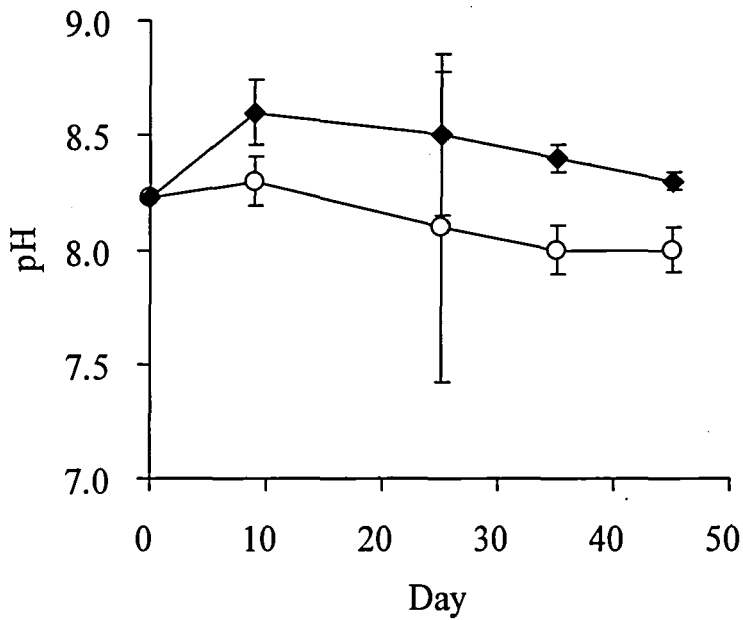


Fig. 3-24 The change in pH of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

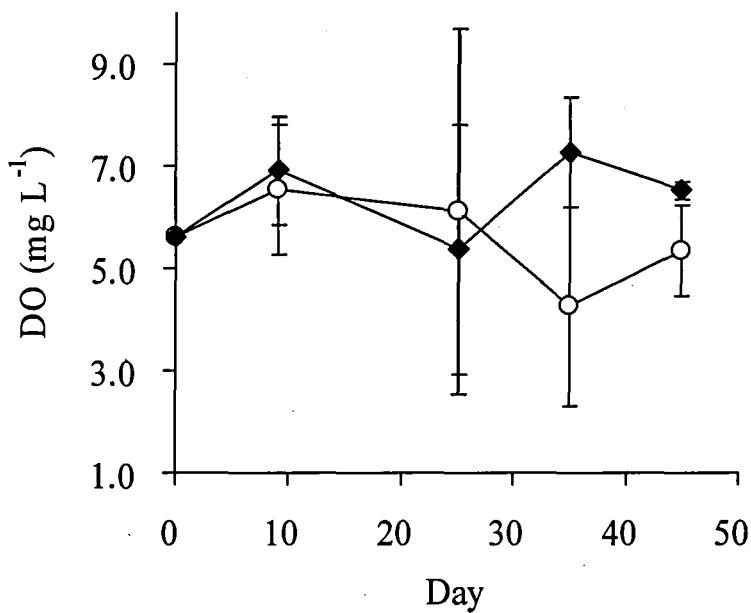


Fig. 3-25 The change in DO concentrations of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

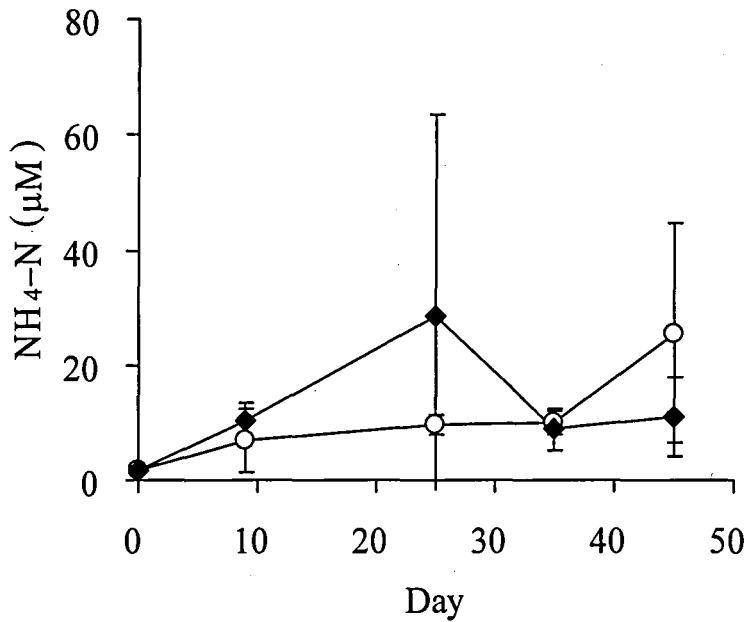


Fig. 3-26 The change in $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

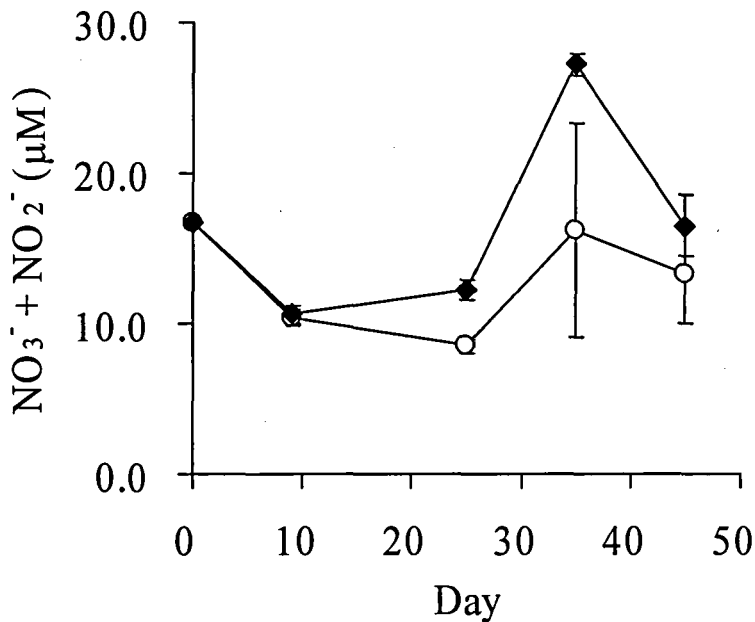


Fig. 3-27 The change in $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ concentrations of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

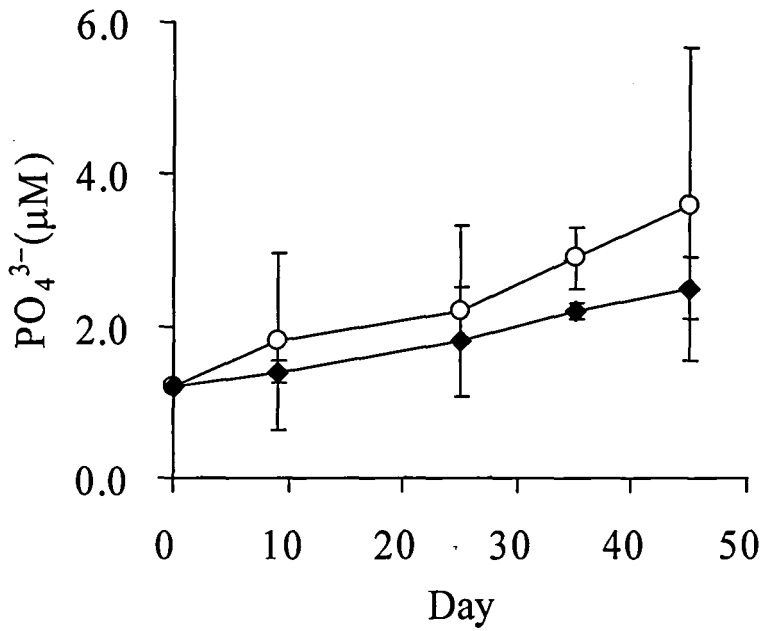


Fig. 3-28 The change in PO_4^{3-} concentrations of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

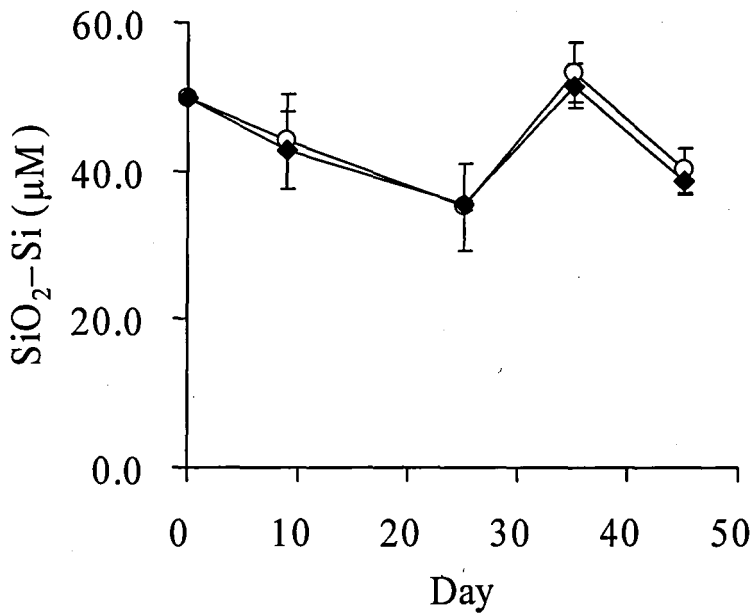


Fig. 3-29 The change in $\text{SiO}_2\text{-Si}$ concentrations of overlying water on the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

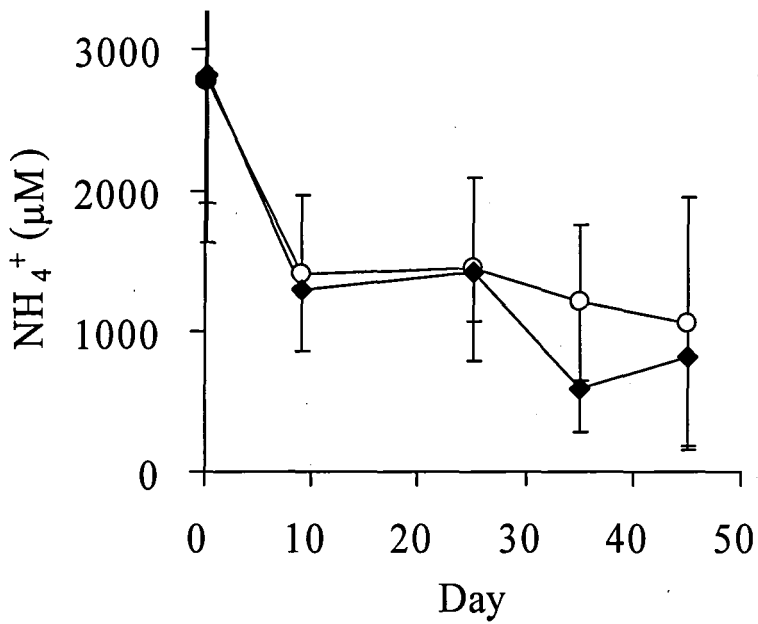


Fig. 3-30 The change in $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

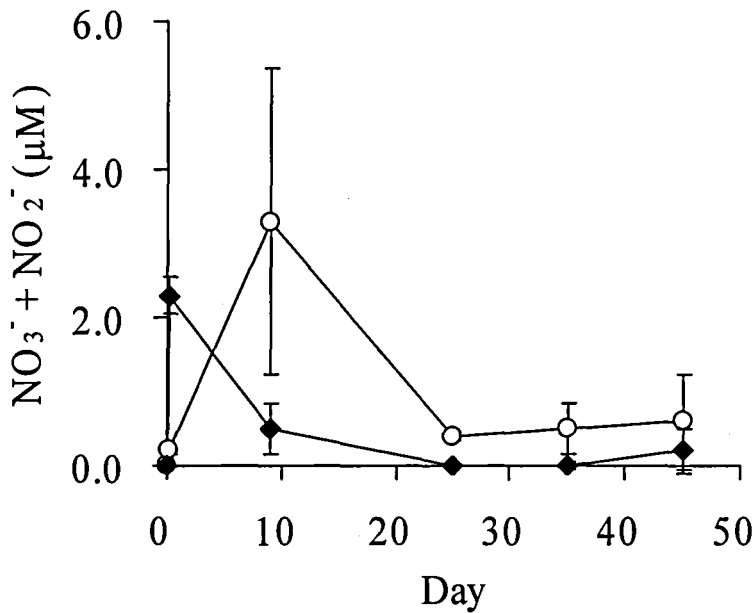


Fig. 3-31 The change in $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

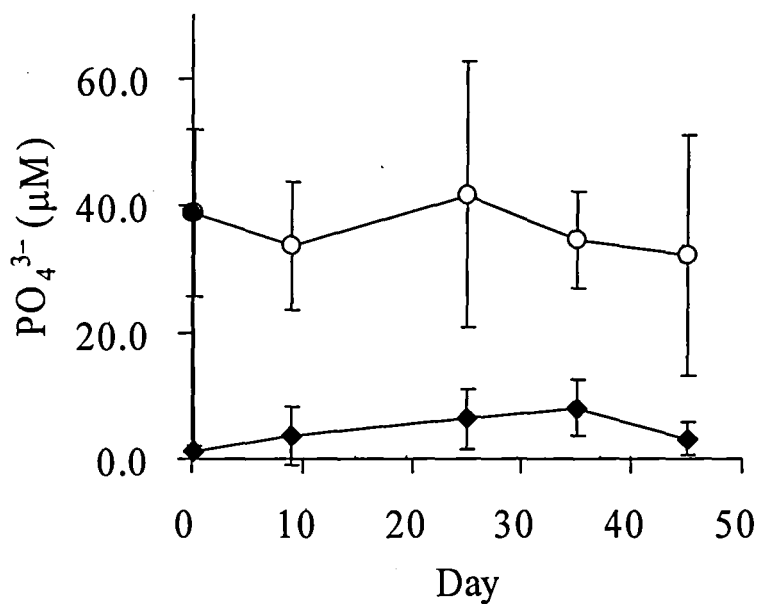


Fig. 3-32 The change in PO_4^{3-} concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

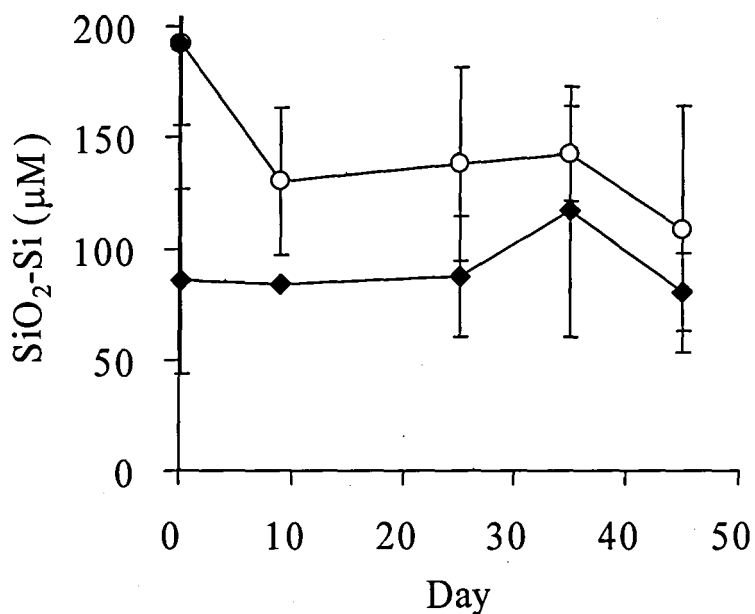


Fig. 3-33 The change in $\text{SiO}_2\text{-Si}$ concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

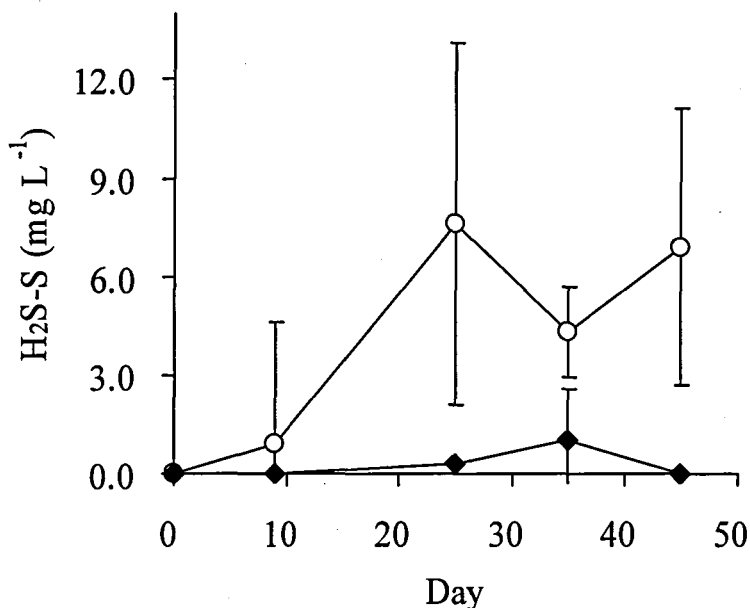


Fig. 3-34 The change in H₂S-S concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

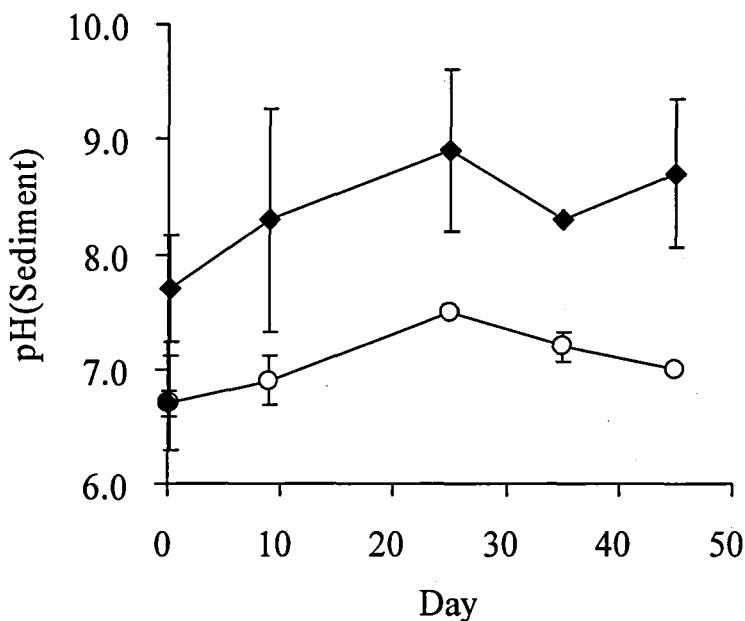


Fig. 3-35 The change in pH of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

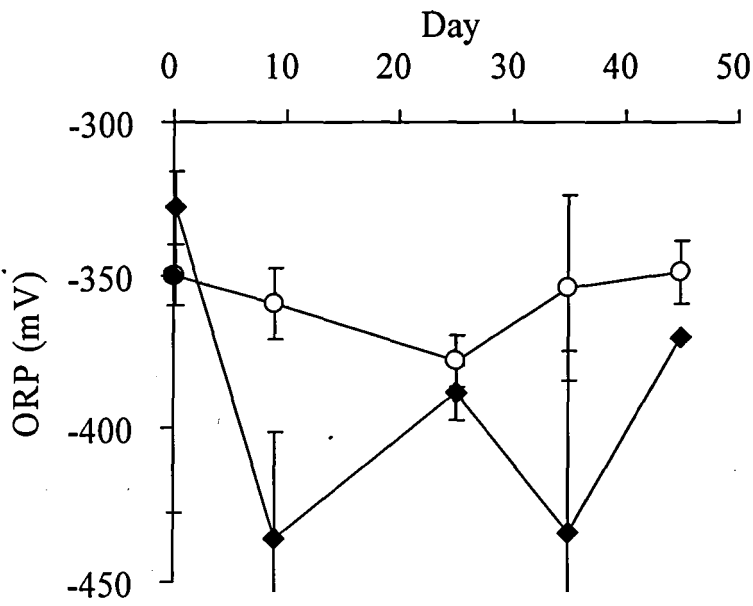


Fig. 3-36 The change in ORP of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

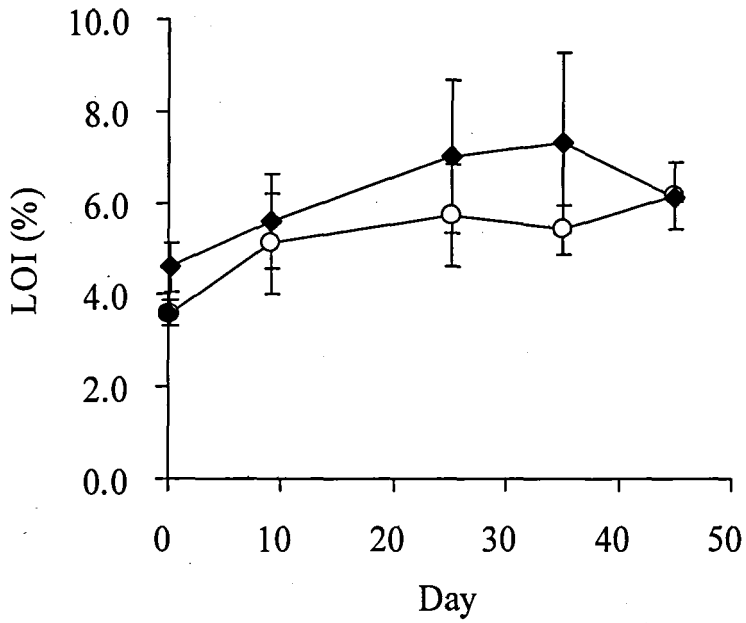


Fig. 3-37 The change in LOI of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

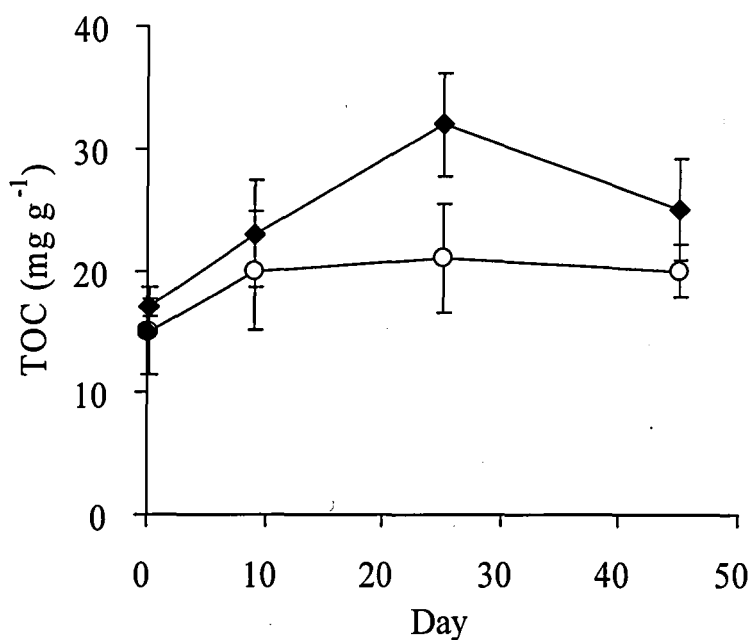


Fig. 3-38 The change in TOC concentrations of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

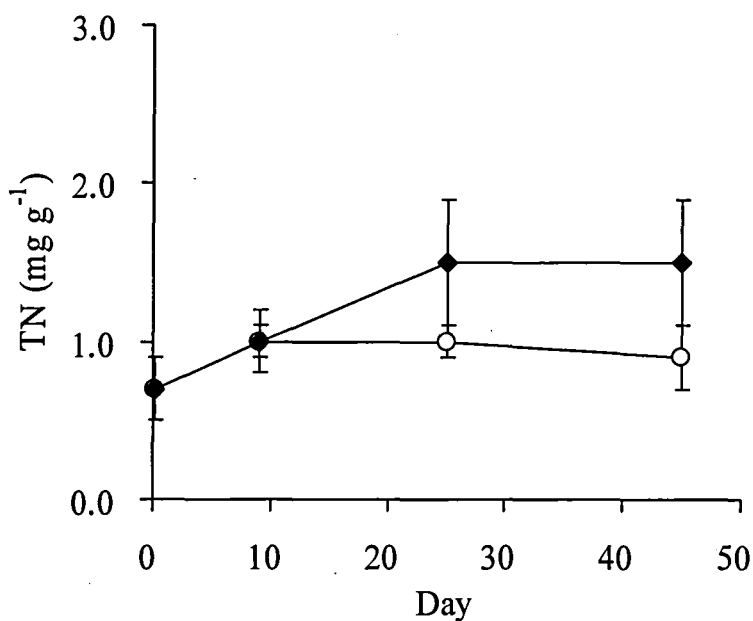


Fig. 3-39 The change in TN concentrations of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

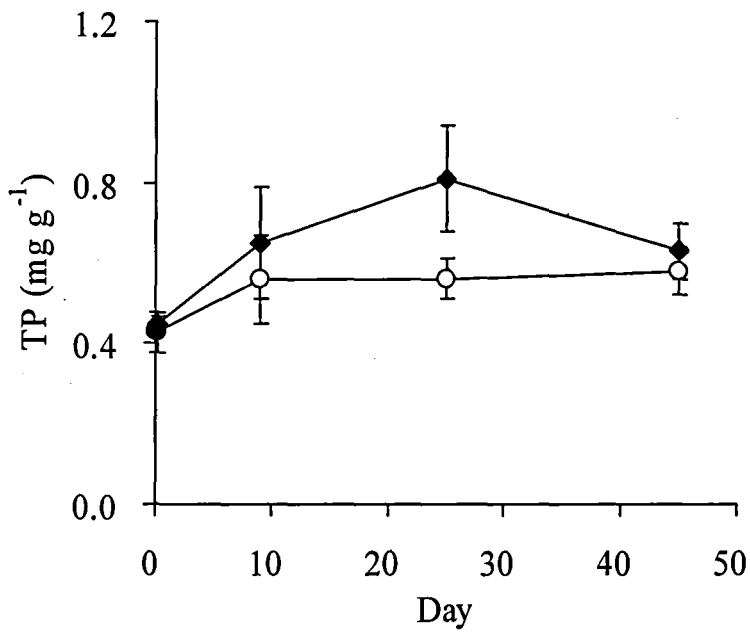


Fig. 3-40 Time change in TP concentrations of the Ohzu Inlet sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ◆: Granulated coal ash(83 w/w%)

(3) 3回目のコンテナ試験(呉港底泥)

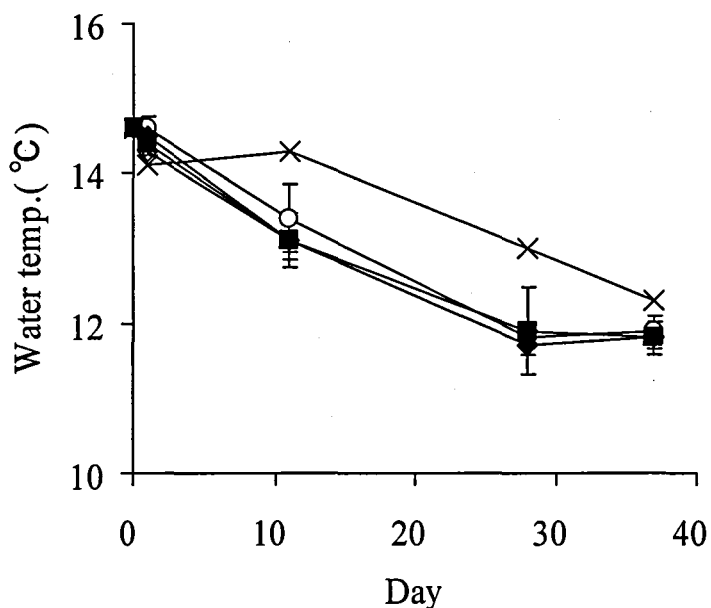


Fig. 3-41 The change in overlying water temperature on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

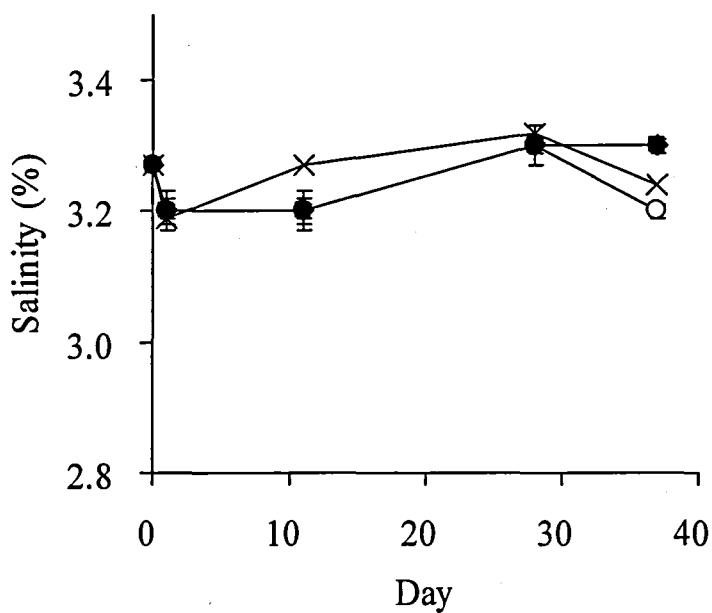


Fig. 3-42 The change in salinity of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

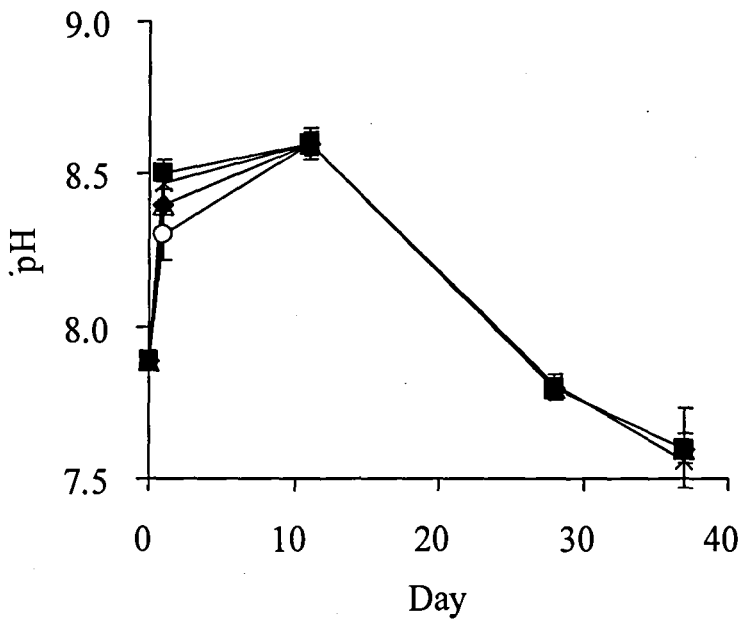


Fig. 3-43 The change in pH of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

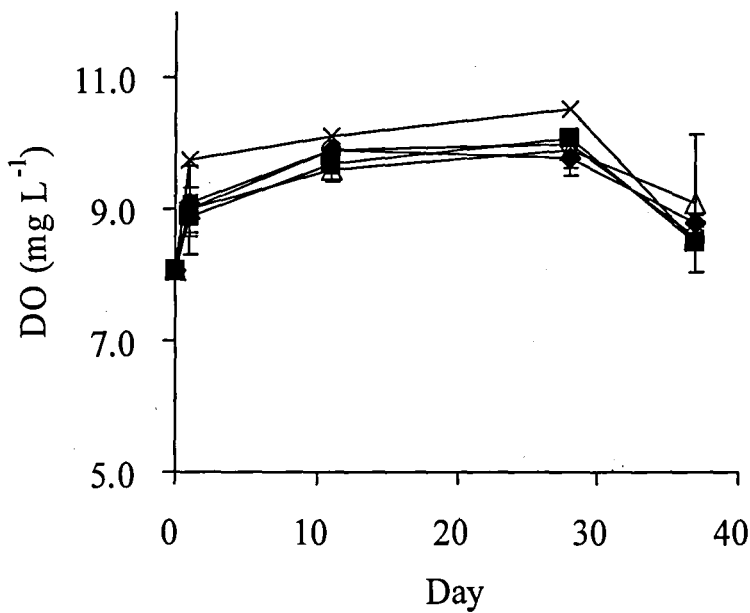


Fig. 3-44 The change in DO concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

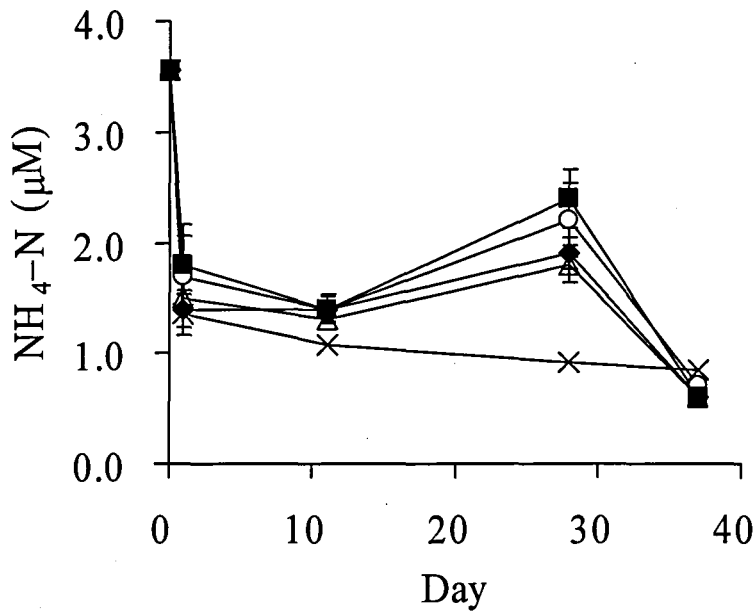


Fig. 3-45 The change in $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

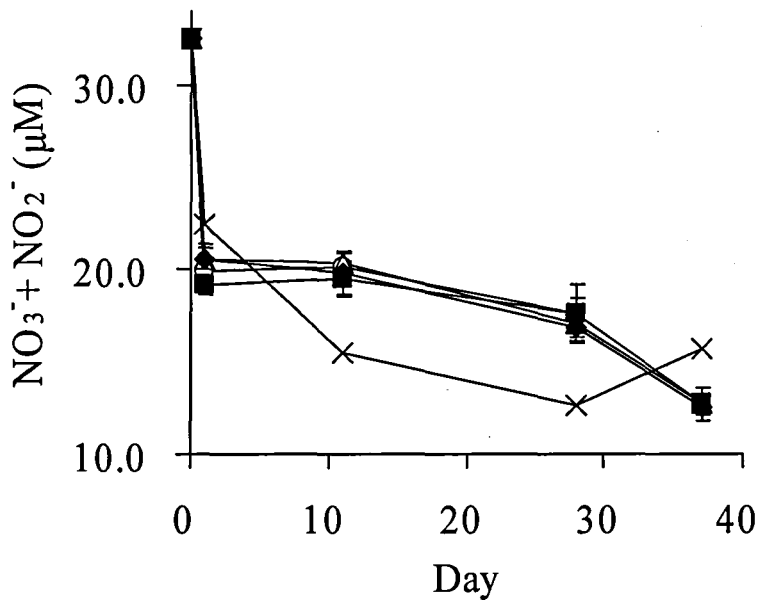


Fig. 3-46 The change in $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

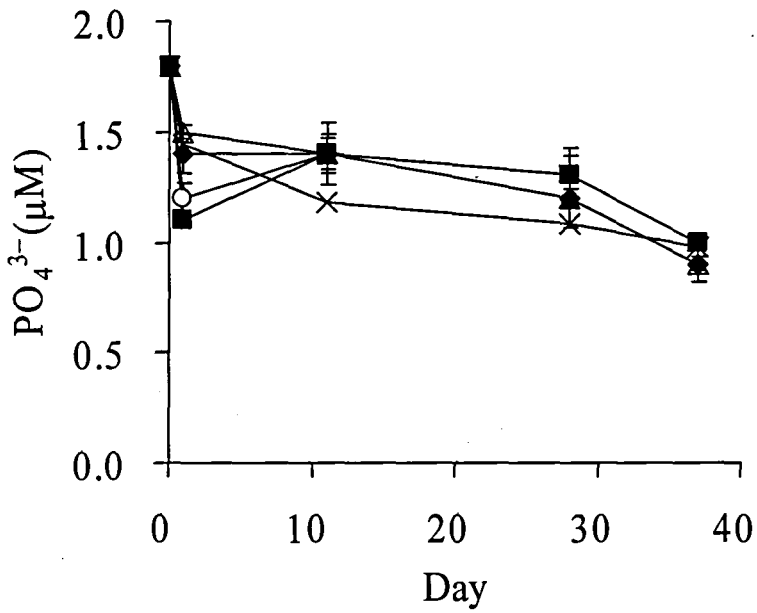


Fig. 3-47 The change in PO_4^{3-} concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

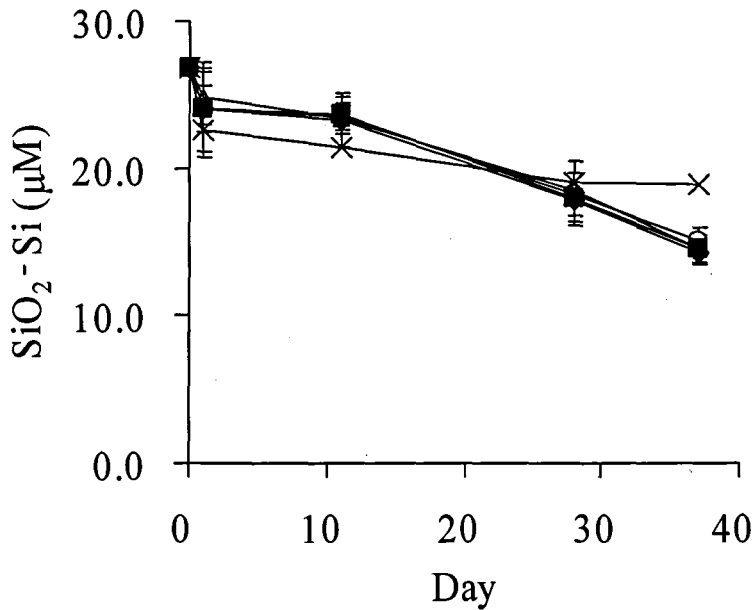


Fig. 3-48 The change in SiO_2-Si concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

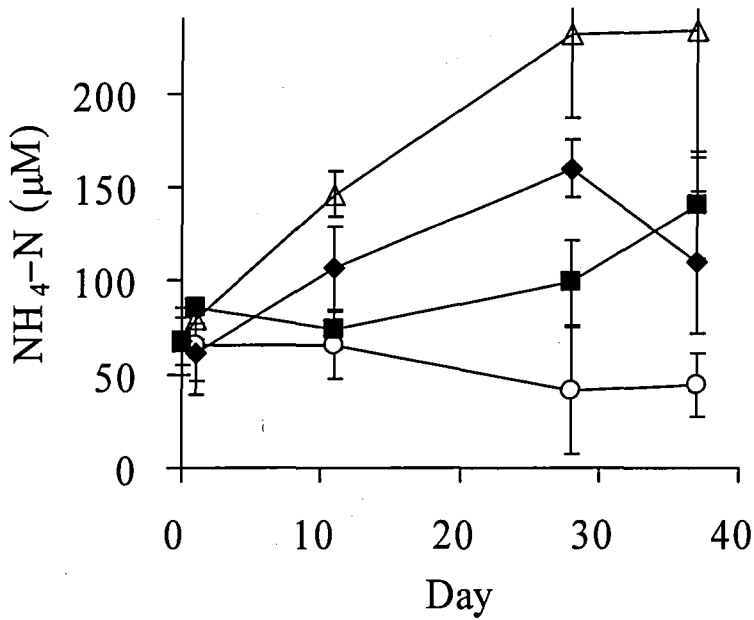


Fig. 3-49 The change in $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations of pore water in the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

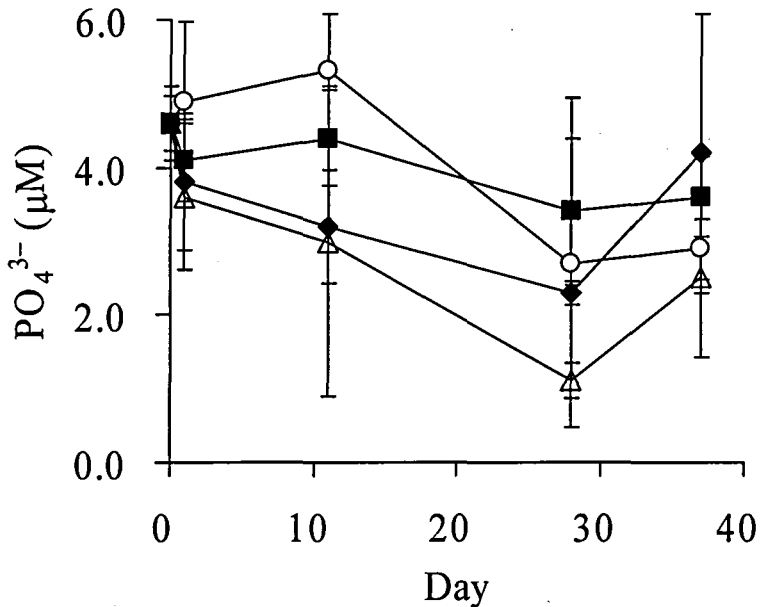


Fig. 3-50 The change in PO_4^{3-} concentrations of pore water in the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

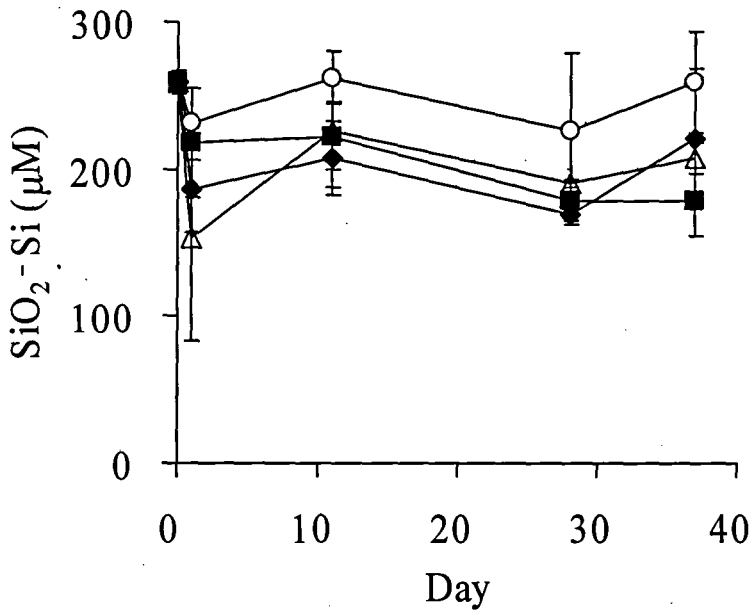


Fig. 3-51 The change in SiO₂-Si concentrations of pore water in the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

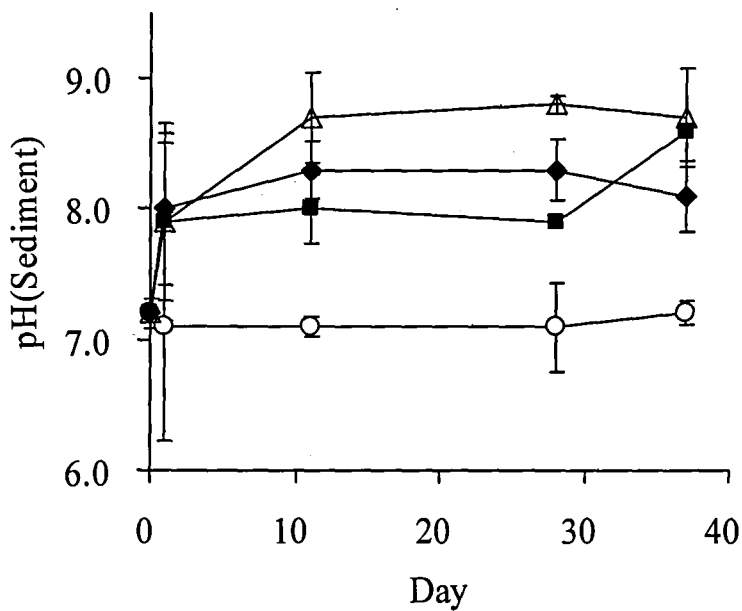


Fig. 3-52 The change in pH of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

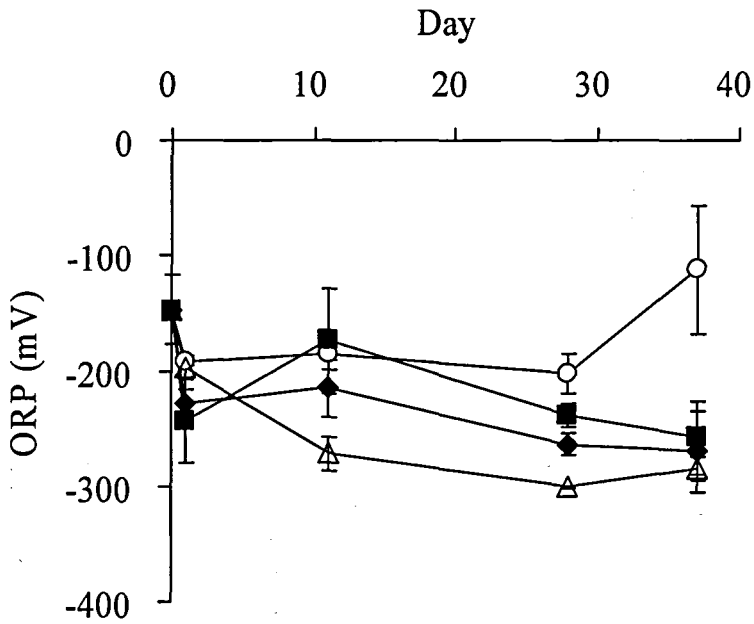


Fig. 3-53 The change in ORP of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

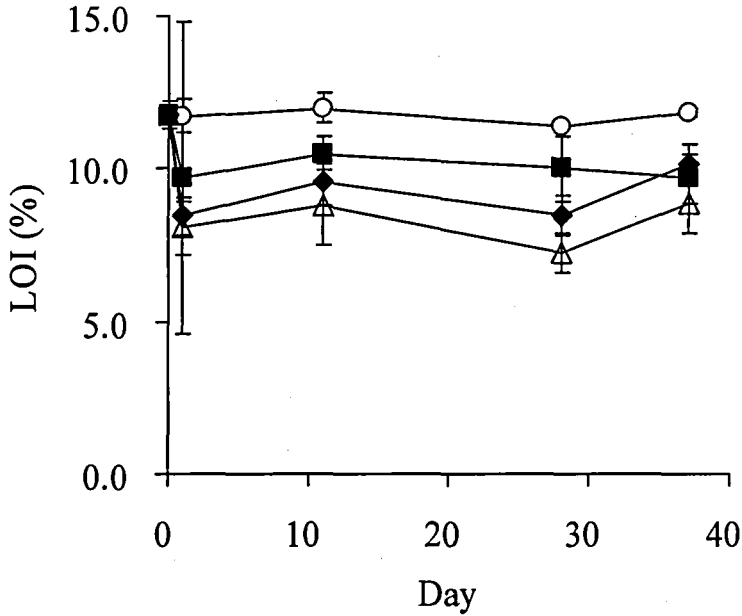


Fig. 3-54 The change in LOI of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

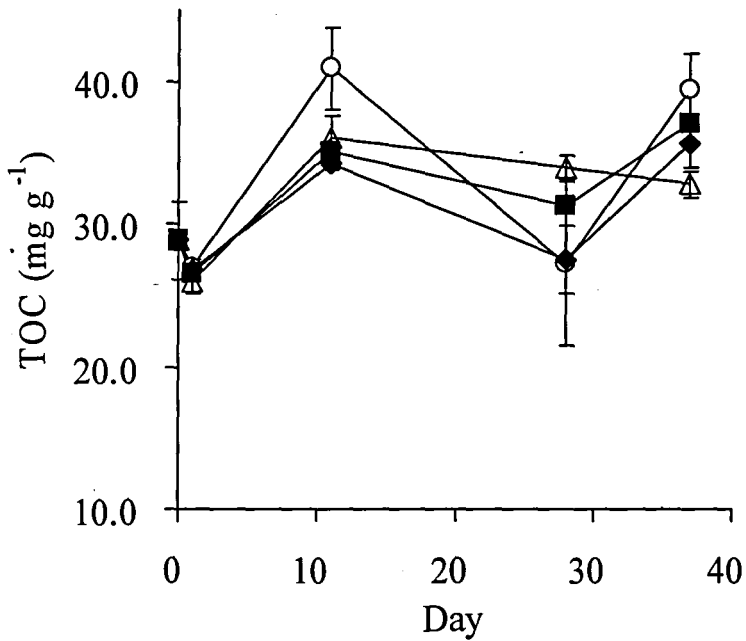


Fig. 3-55 The change in TOC concentrations of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

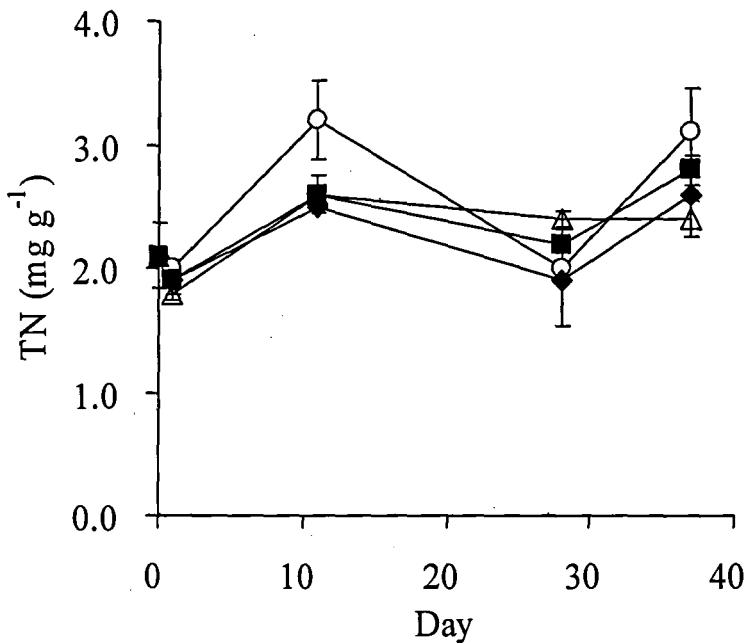


Fig. 3-56 The change in TN concentrations of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

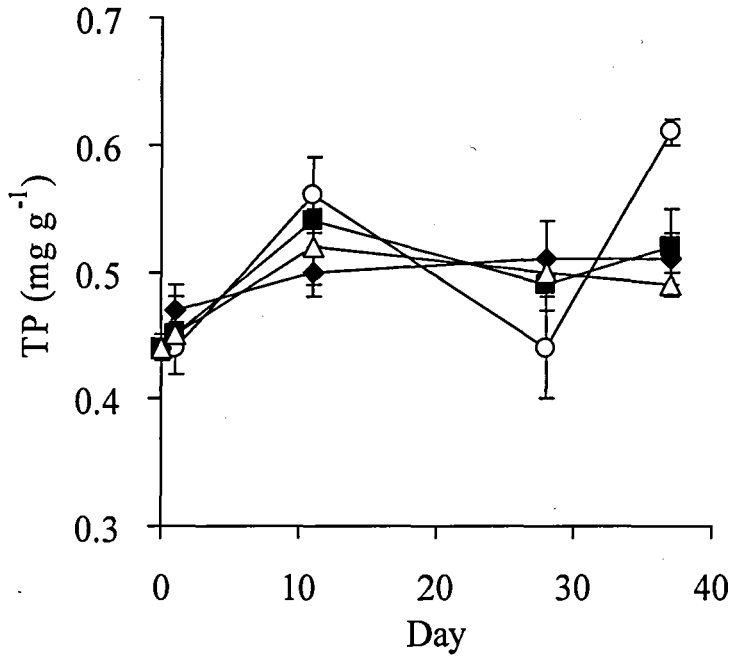


Fig. 3-57 The change in TP concentrations of the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash
 ○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%

(4) 3章の考察

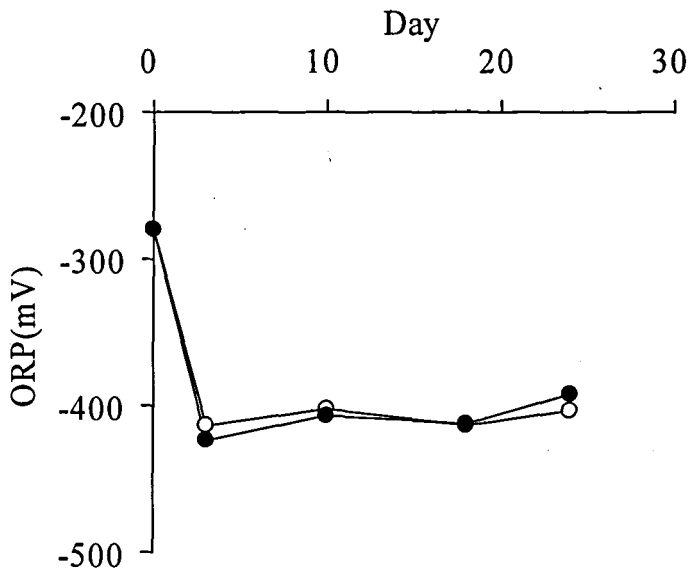


Fig. 3-58 The change over time of estimated ORP of the Ohko Inlet sediment mixed with granulated coal ash

○: Observed value, ●: Estimated value

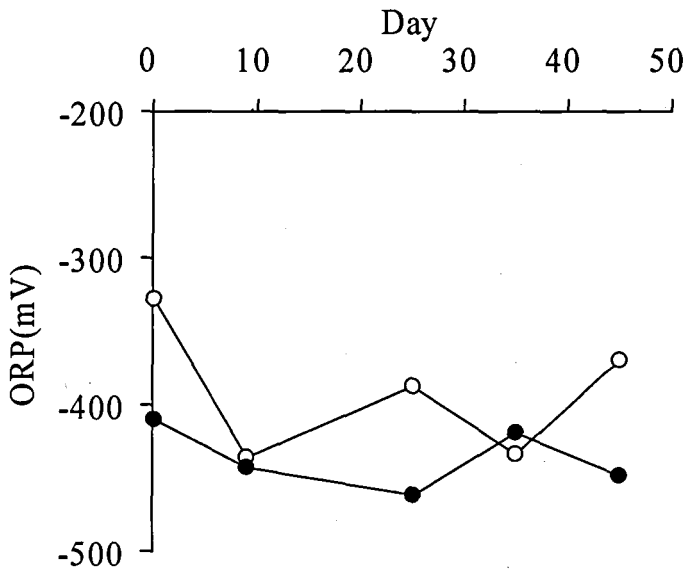


Fig. 3-59 The change over time of estimated ORP of the Ohzu Inlet sediment mixed with granulated coal ash

○: Observed value, ●: Estimated value

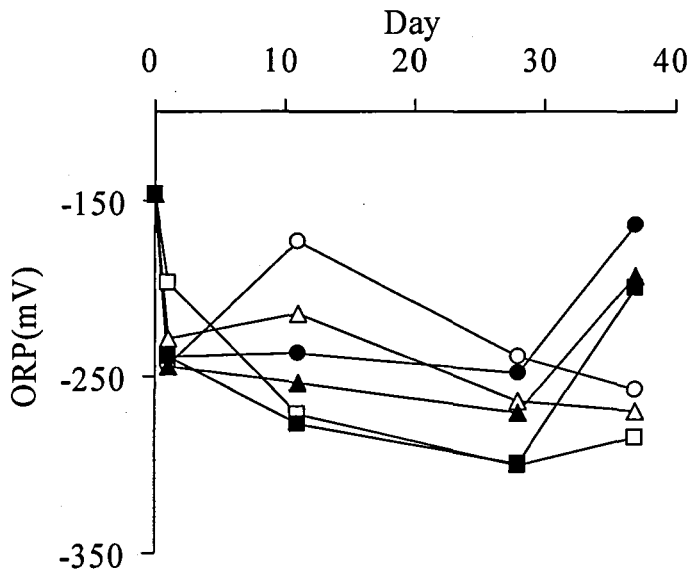


Fig. 3-60 The change over time of estimated ORP of the Kure Port sediment mixed with granulated coal ash

○: Observed value(10 w/w%) , ●: Estimated value(10 w/w%), △: Observed value(15 w/w%) , ▲: Estimated value(15 w/w%), □: Observed value(30 w/w%) , ■: Estimated value(30 w/w%)

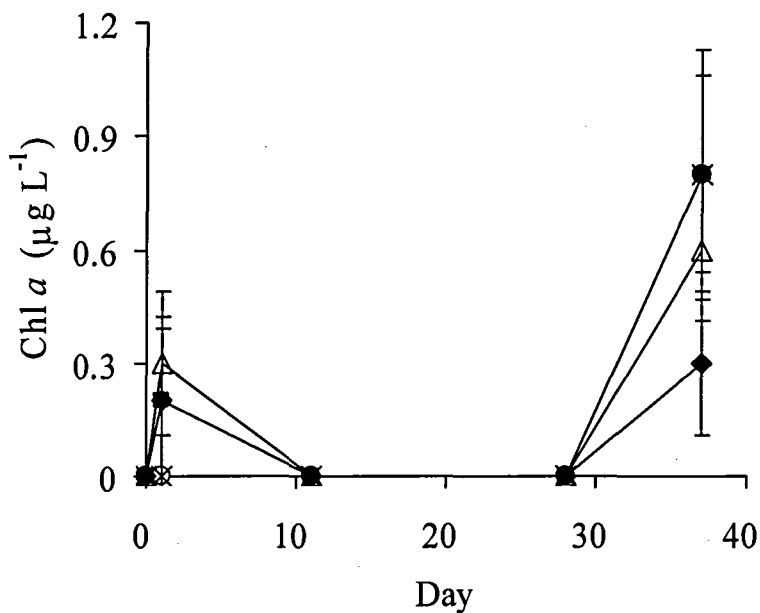


Fig. 3-61 The change in Chl *a* concentrations of overlying water on the Kure Port sediment used for tank test with time after the addition of granulated coal ash

○: Control, ■: 10 w/w%, ◆: 15 w/w%, △: 30 w/w%, ×: Loading seawater

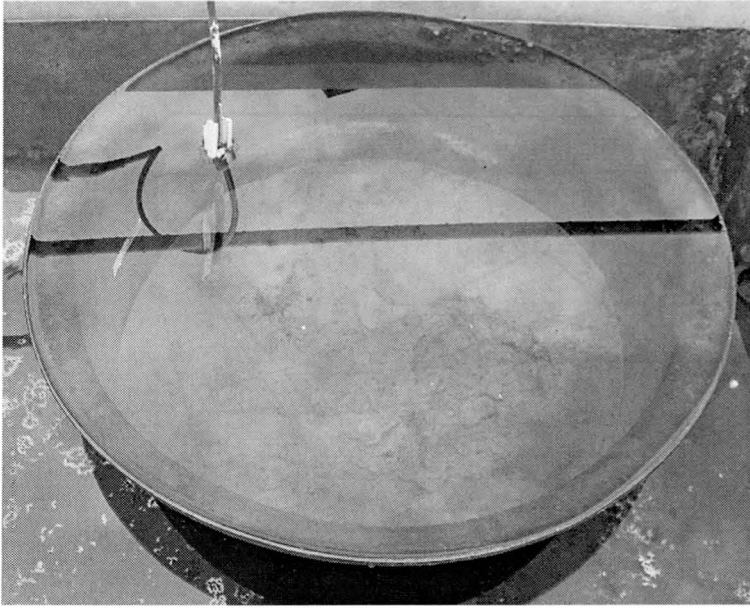


Photo. 3-3 Photo of benthic microalgae growing on the experimental sediment

4 章の表

Table 4-1 Parameters concerning PO_4^{3-} adsorption onto granulated coal ash obtained in the present study

Parameters	aerobic		anaerobic	
	50 μM	100 μM	50 μM	100 μM
Pseudo second order kinetic rate constant ($\text{g } \mu\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$)	2.8×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}	6.2×10^{-3}
Amount of PO_4^{3-} adsorbed at equilibrium ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	2.5	5.4	2.7	6.2
Initial rate ($\mu\text{mol g h}^{-1}$)	0.17	0.36	0.14	0.24

4章の図

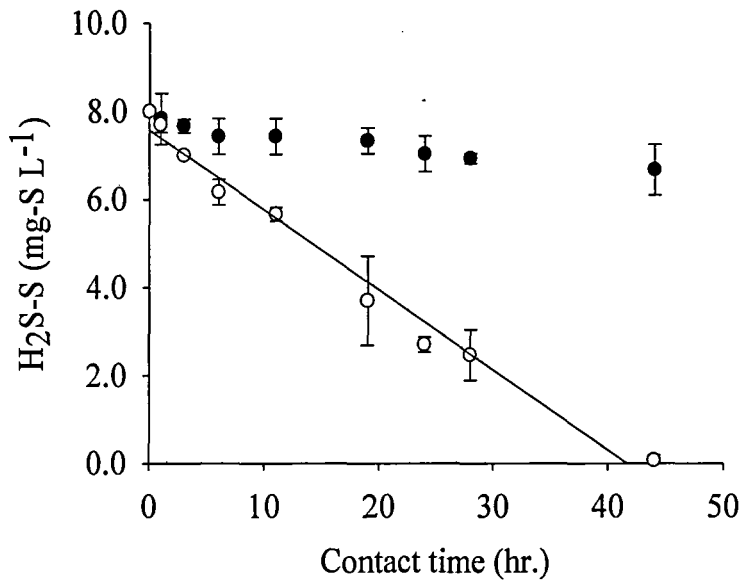


Fig. 4-1 The change over time of H₂S-S concentrations with granulated coal ash (○) and without granulated coal ash or control (●)

Granulated coal ash (0.2 g) was added to 50 mL N₂ purged seawater with an initial concentration of 8 mg-S L⁻¹ at pH 8.2 and agitated at 25°C.

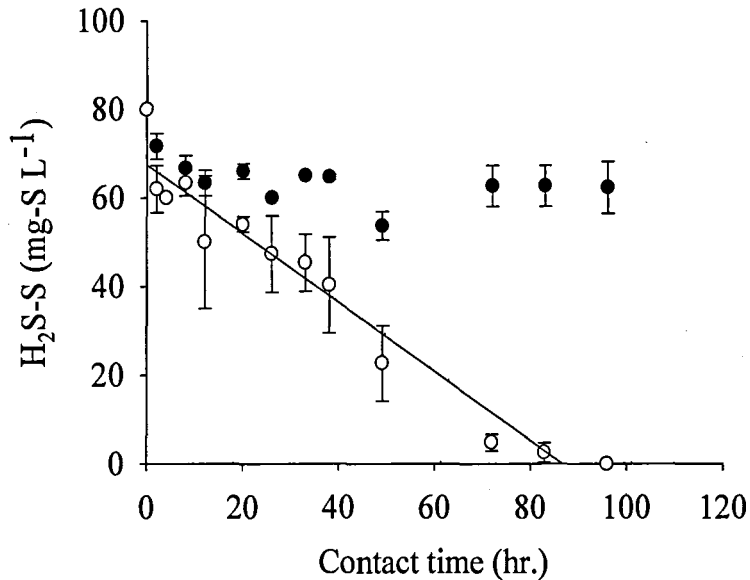


Fig. 4-2 The change over time of H₂S-S concentrations with granulated coal ash (○) and without granulated coal ash or control (●)

Granulated coal ash (0.2 g) was added to the 50 mL of N₂ purged seawater with an initial concentration of 80 mg-S L⁻¹ at pH 8.2 and agitated at 25°C.

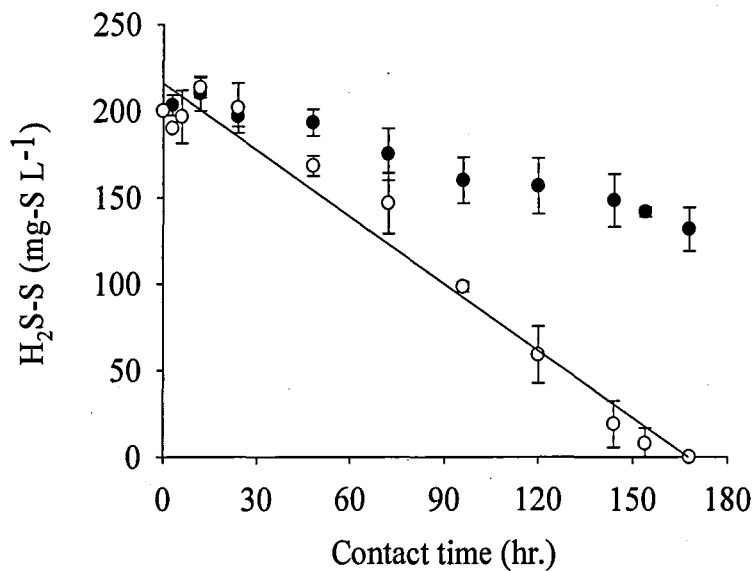


Fig. 4-3 The change over time of H₂S-S concentrations with granulated coal ash (○) and without granulated coal ash ; control (●)

Granulated coal ash of (0.2 g) was added to 50 mL N₂ purged seawater with initial concentration of 200 mg-S L⁻¹ at pH 8.2 and agitated at 25°C.

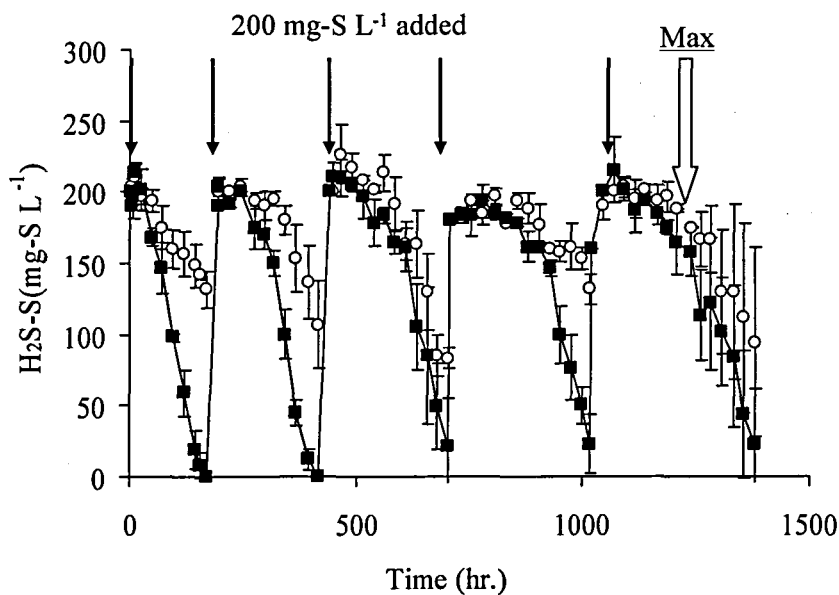


Fig. 4-4 The change over time of H₂S-S concentrations with multiple additions of H₂S; granulated coal ash (■) and without granulated coal ash or control (○).

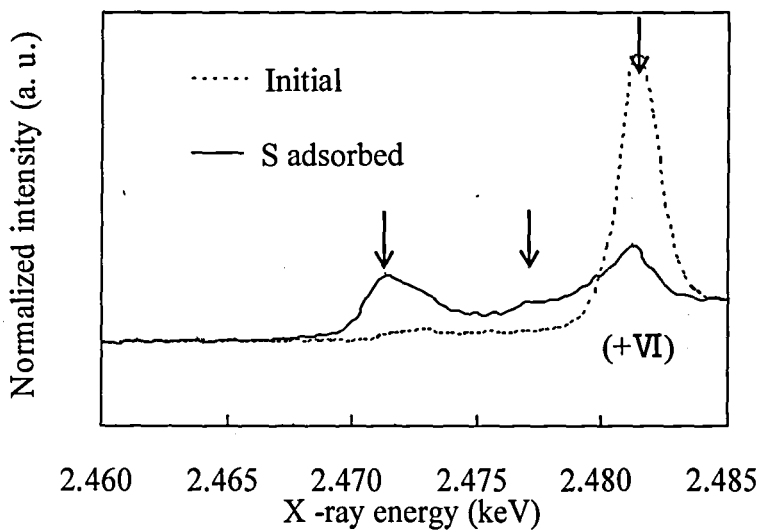


Fig. 4-5 S K-edge XAFS spectra with 100 mg-S g⁻¹ adsorbed and without S-adsorbed granulated coal ash determined by conversion electron yield method

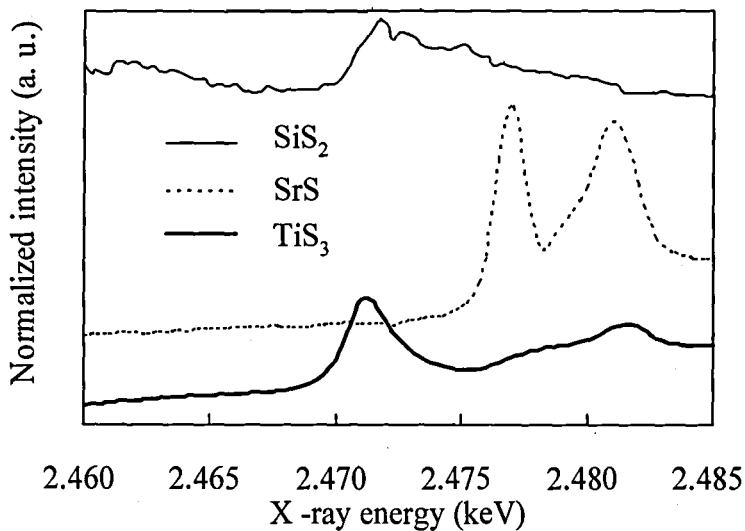


Fig. 4-6 S K-edge XAFS spectra of SiS₂, SrS and TiS₃ determined by conversion electron yield method

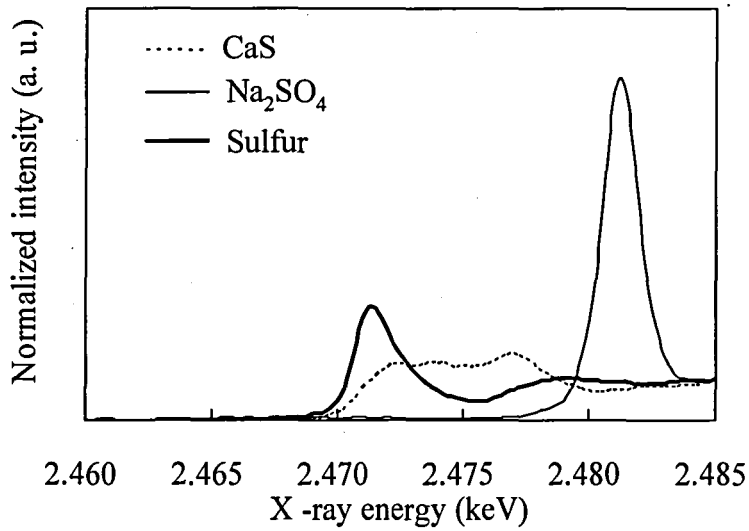


Fig. 4-7 S K-edge XAFS spectra of CaS, Na₂SO₄ and Sulfur determined by conversion electron yield method

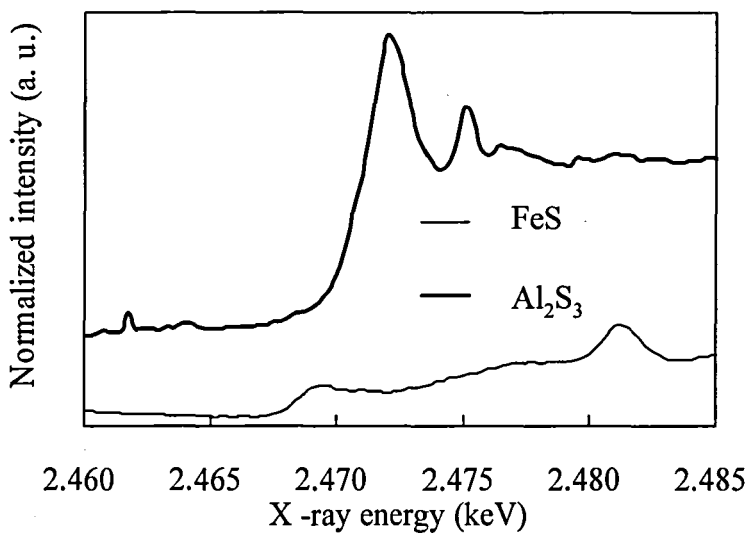


Fig. 4-8 S K-edge XAFS spectra of FeS and Al₂S₃ determined by conversion electron yield method

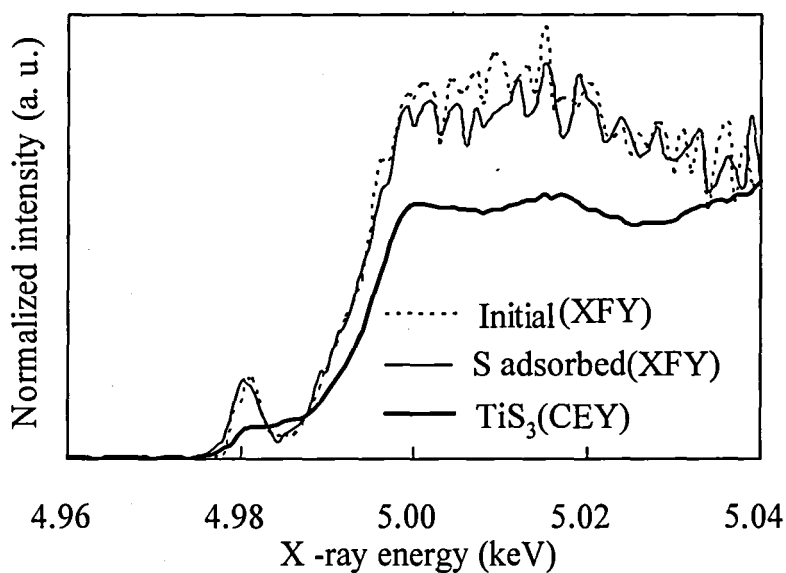


Fig. 4-9 Ti K-edge XAFS spectra with 50 mg-S g⁻¹ adsorbed and without S-adsorbed (Initial) granulated coal ash determined by X-ray fluorescence yield method, TiS₃ determined by conversion electron yield method

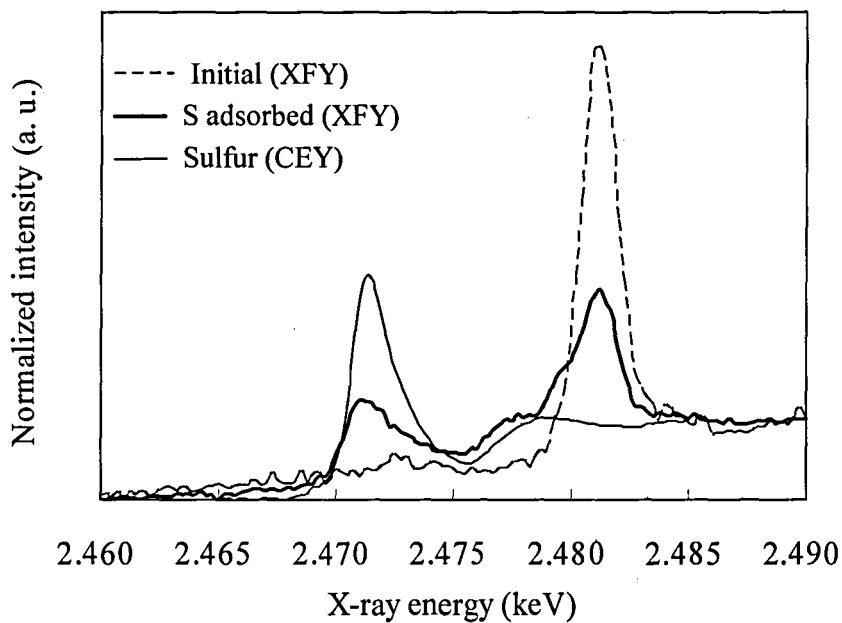


Fig. 4-10 XAFS spectra with 62.5 mg-S g⁻¹ adsorbed and without S-adsorbed (Initial) granulated coal ash determined by X-ray fluorescence yield method, sulfur with conversion electron yield method

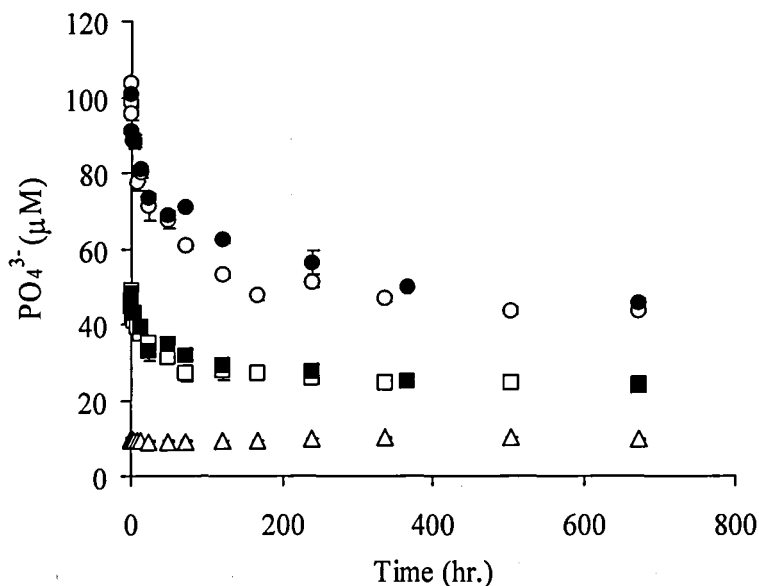


Fig. 4-11 The change over time of PO_4^{3-} concentrations with initial concentrations of 10 μM aerobic (Δ), 50 μM aerobic (\square), 100 μM aerobic (\circ), 50 μM anaerobic (\blacksquare) and 100 μM anaerobic (\bullet).

The 10 g L^{-1} of granulated coal ash was added to the seawater at pH 8.2 on the aerobic or anaerobic condition and stirred for 672 h at 25°C.

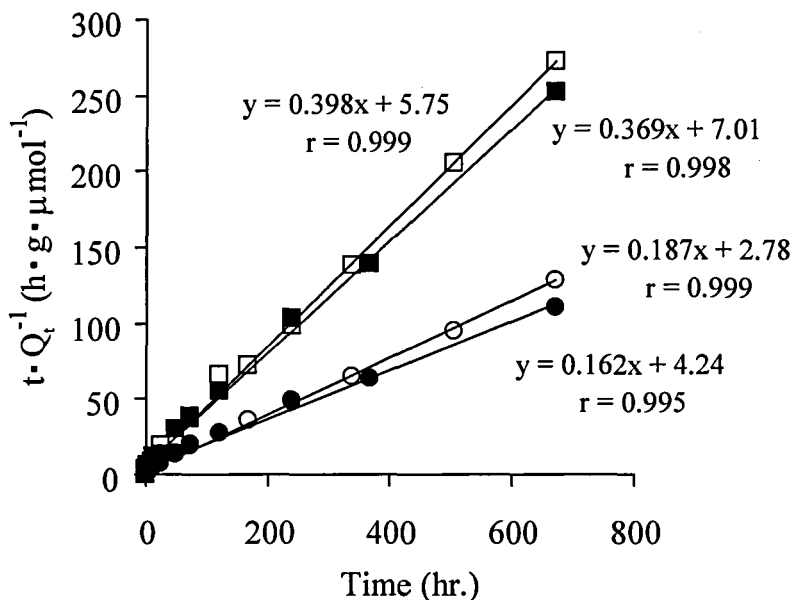


Fig. 4-12 Pseudo-second order kinetics for the PO_4^{3-} adsorption onto granulated coal ash shown in Fig. 4-11 with initial concentration: 50 μM aerobic (\square), anaerobic (\blacksquare), 100 μM aerobic (\circ) and anaerobic (\bullet)

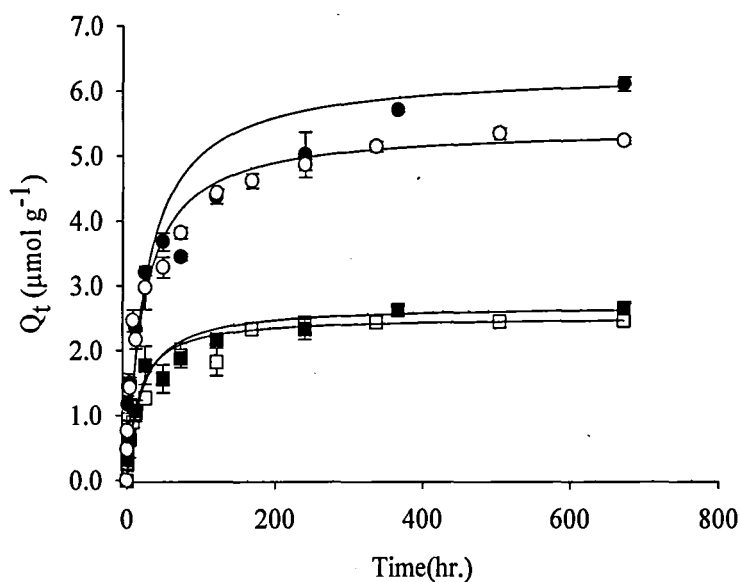


Fig. 4-13 Adsorption kinetics for PO_4^{3-} onto granulated coal ash shown Fig. 4-11 with initial concentration: 50 μM aerobic (\square), anaerobic (\blacksquare), 100 μM aerobic (\circ) and anaerobic (\bullet)

The 10 g L^{-1} of granulated coal ash was added to the seawater at pH 8.2 on the aerobic or anaerobic condition and stirred for 672 h at 25°C.

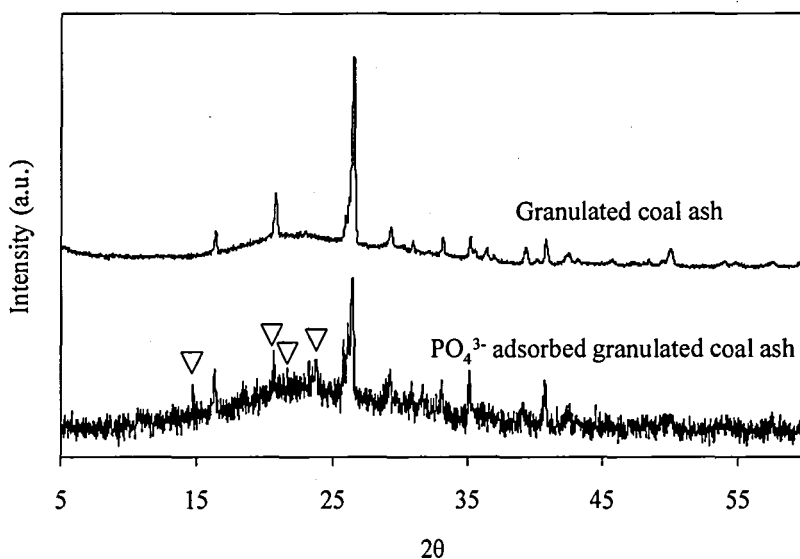


Fig. 4-14 XRD patterns of PO_4^{3-} adsorbed granulated coal ash.
 ∇ : Calcium Phosphate

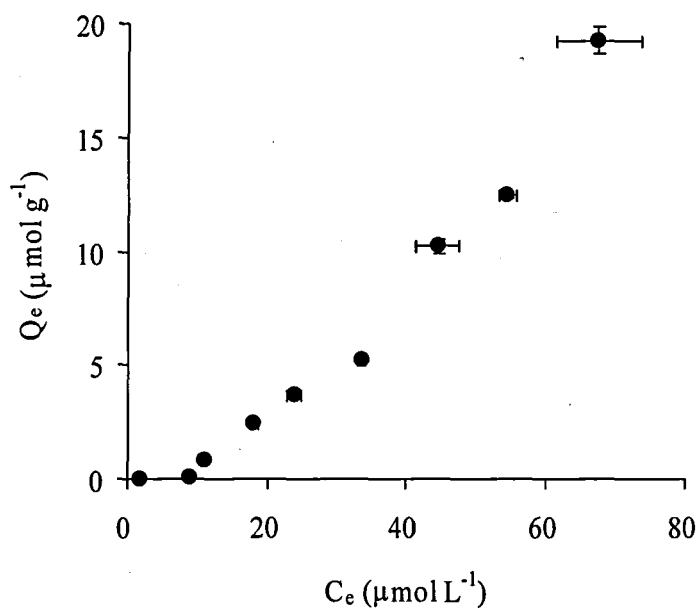


Fig. 4-15 Adsorption isotherm for PO_4^{3-} onto granulated coal ash.

5 章の表

Table 5-1 Parameters used for the H₂S-S budget model of the present study

Parameters	unit	values	reference
Initial rate of H ₂ S-S generation	(mg-S kg-wet sed. ⁻¹ d ⁻¹)	2.9 (Ohko inlet)	this study
		0.090 (Ohzu inlet)	this study
H ₂ S-S oxidation rate	(mg-S kg-wet sed. ⁻¹ d ⁻¹)	5.2 × 10 ⁻³ (Ohko inlet)	this study (parameter fitting to control)
		6.3 × 10 ⁻⁴ (Ohzu inlet)	this study (parameter fitting to control)
Molecular diffusion coefficient of S ²⁻ at 25 °C	(m ² s ⁻¹)	6.94 × 10 ⁻¹⁰	Li et al.: 1974
H ₂ S-S adsorption rate	(mg g ⁻¹ d ⁻¹)	4.3	this study
Thickness of double diffusion layer	(nm)	1.0 × 10 ⁻⁸	Nakano:1991
Specific surface area of granulated coal ash	(m ² g ⁻¹)	21.1	this study
Radius of granulated coal ash	(mm)	5	-

Table 5-2 Parameters used for the PO₄³⁻ budget model of the present study

Parameters	unit	values	reference
PO ₄ ³⁻ generation rate	(μmol kg-wet sed. ⁻¹ d ⁻¹)	0.91 (Ohko inlet)	this study (parameter fitting to control)
		0.66 (Ohzu inlet)	this study (parameter fitting to control)
		3.7 × 10 ⁻⁵ (Kure port)	this study (parameter fitting to control)
		0.085 (Ohko inlet)	this study (parameter fitting to control)
Advection constant	(μmol kg-wet sed. ⁻¹ d ⁻²)	0.032 (Ohzu inlet)	this study (parameter fitting to control)
		— (Kure port)	this study
Molecular diffusion coefficient of PO ₄ ³⁻ at 25 °C	(m ² s ⁻¹)	6.12 × 10 ⁻¹⁰	Li et al.: 1974
PO ₄ ³⁻ adsorption rate constant	(L g ⁻¹ d ⁻¹)	0.0025	this study
Maximum adsorption capacity	(μmol g ⁻¹)	2.5 (Ohko inlet)	this study
		2.5 (Ohzu inlet)	this study
		0.008 (Kure port)	this study
Thickness of double diffusion layer	(nm)	1.0 × 10 ⁻⁸	Nakano:1991
Specific surface area of granulated coal ash	(m ² g ⁻¹)	21.1	this study
Distance between sediment and overlying water	(m)	0.21	this study
Exchange rate of overlying water	(d ⁻¹)	0.7	this study
Radius of granulated coal ash	(mm)	5	-

Table 5-3 Estimated remediation effects of applying granulated coal ash to Ohko Inlet

	Without treatment	Application of Granulated coal ash
Application area (km ²)	0.047	0.047
Bed thickness (cm)	17	17
Application dosage (t)	-	8000
Mixing ratio (w/w%)	-	83
H ₂ S-S in pore water (mg-S L ⁻¹)	13.3	0.24
DO consumption by H ₂ S oxidation (Mg 6.8y ⁻¹)	36	0.8
PO ₄ ³⁻ in overlying water (μM)	0.73	0.66
PO ₄ ³⁻ in pore water (μM)	61.4	1.9
PO ₄ ³⁻ release from sediment (kmol 6.8y ⁻¹)	24	0.64
PO ₄ ³⁻ load to outside of the inlet (kmol 6.8y ⁻¹)	240	220
Availabe periods (y)	-	6.8

Table 5-4 Estimated remediation effects of applying granulated coal ash to Ohzu Inlet

	Without treatment	Application of Granulated coal ash
Application area (m ²)	150	150
Bed thickness (cm)	17	17
Application dosage (t)	-	26
Mixing ratio (w/w%)	-	50
H ₂ S-S in pore water (mg-S L ⁻¹)	8.3	0
DO consumption by H ₂ S oxidation (kg 5.6y ⁻¹)	2.8	0
PO ₄ ³⁻ in overlying water (μM)	9.9	9.0
PO ₄ ³⁻ in pore water (μM)	40.8	3.1
PO ₄ ³⁻ release from sediment (mol 5.6y ⁻¹)	45	0.77
PO ₄ ³⁻ load to outside of the inlet (mol 5.6y ⁻¹)	500	450
Availabe periods (y)	-	5.6

5章の図

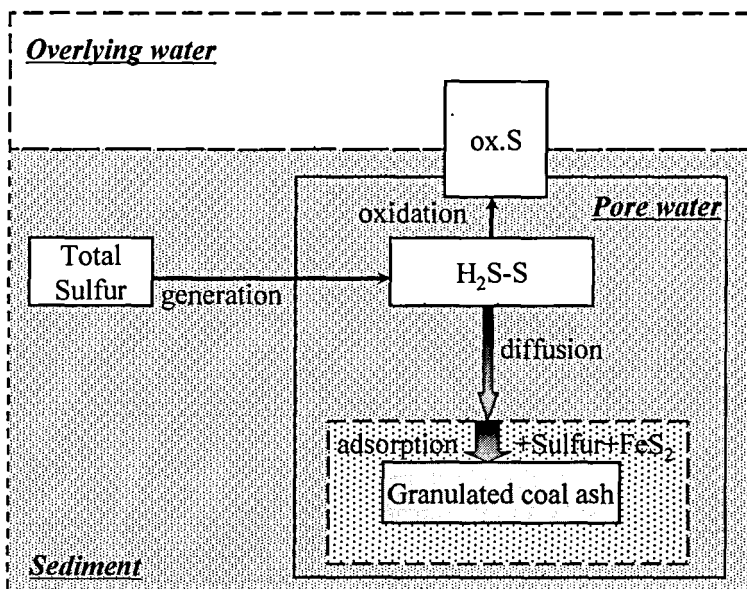


Fig. 5-1 Schematic diagram representing H_2S-S flow in the experimental tank

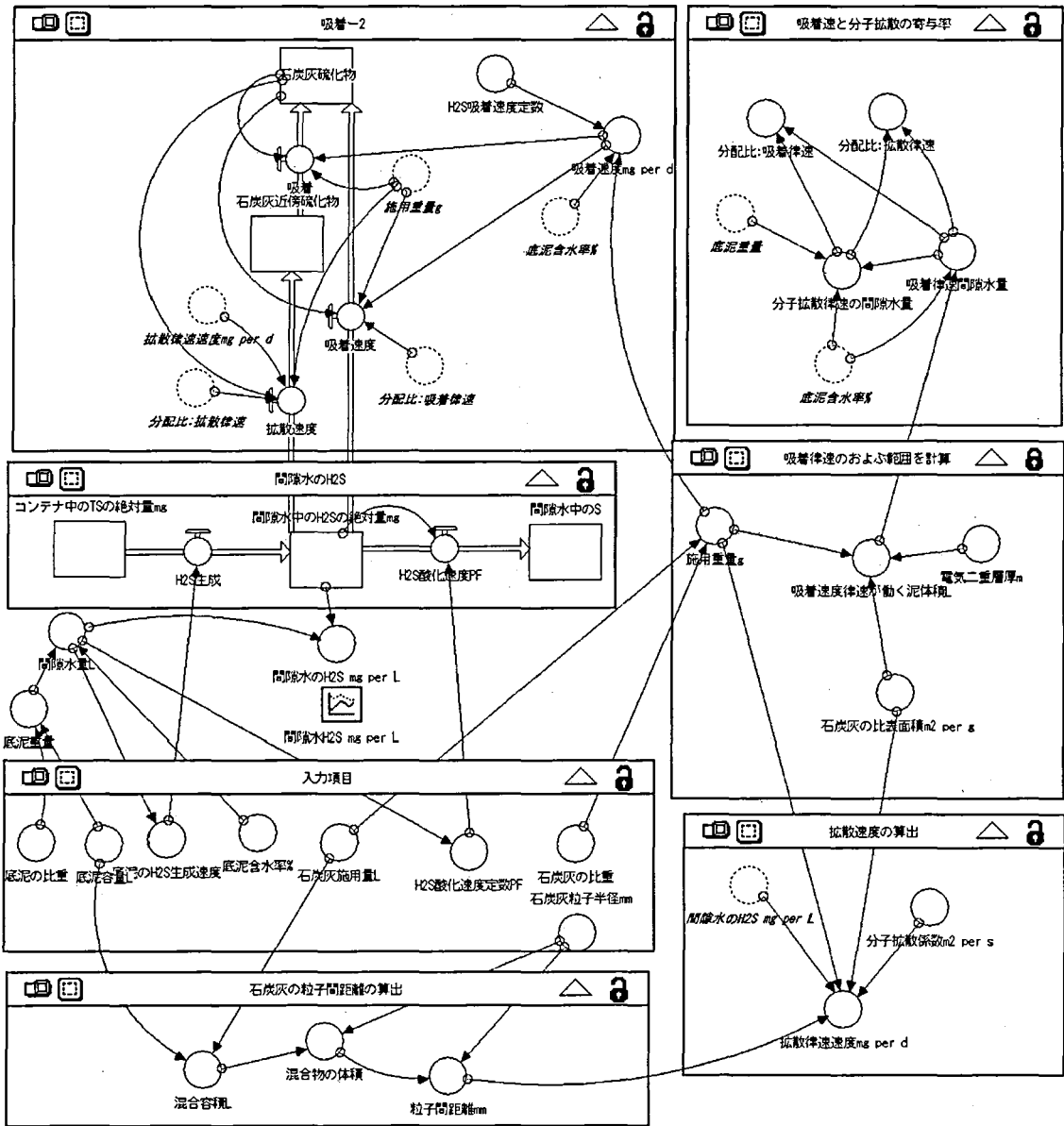


Fig. 5-2 Framework of the H₂S-S flow simulation model for the tank test

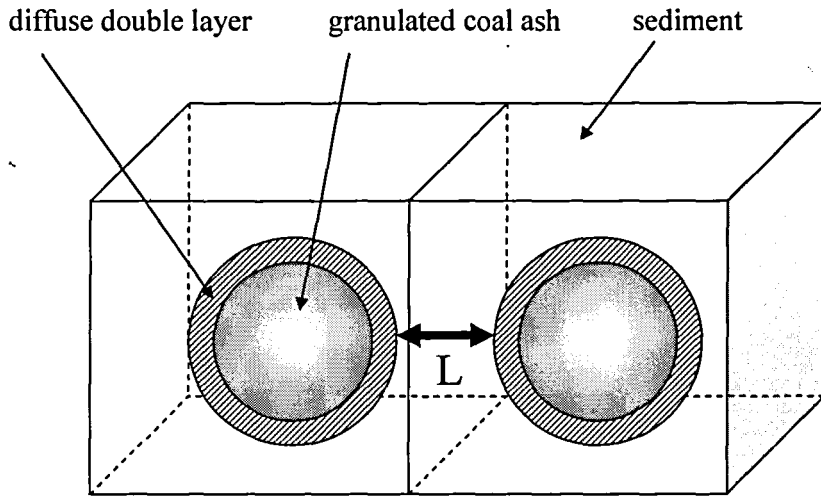


Fig. 5-3 Conceptual figure of particle distance and diffuse double layer

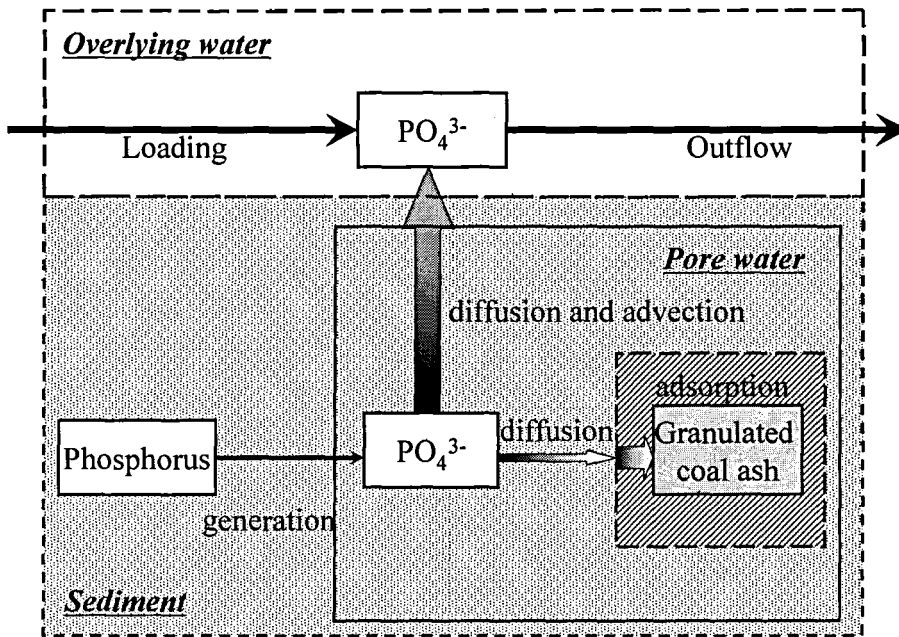


Fig. 5-4 Schematic diagram representing PO_4^{3-} flow in the experimental tank
Phosphorus: Org-P, Fe-P etc.

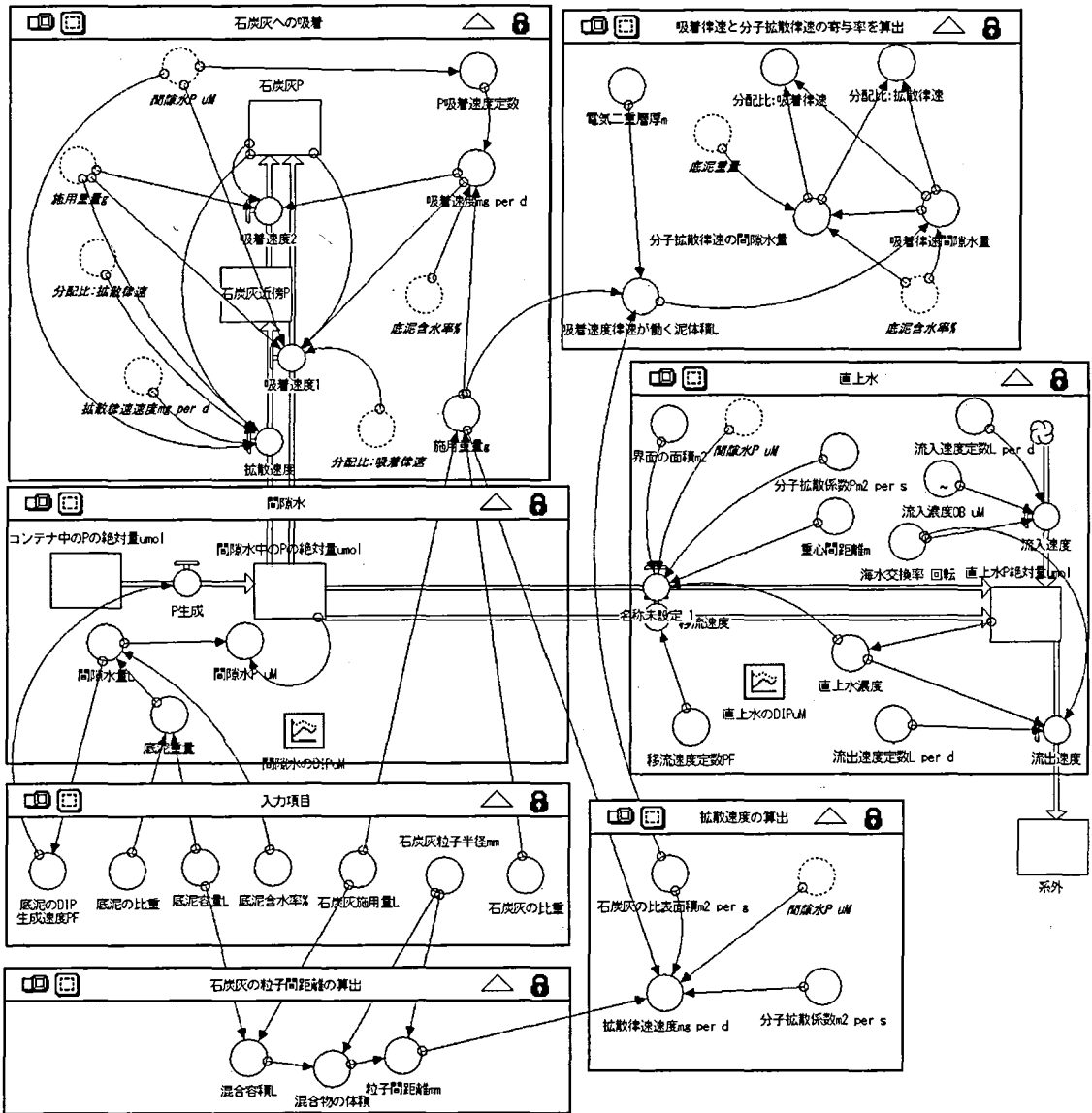


Fig. 5-5 Framework of the PO_4^{3-} flow simulation model for the tank test

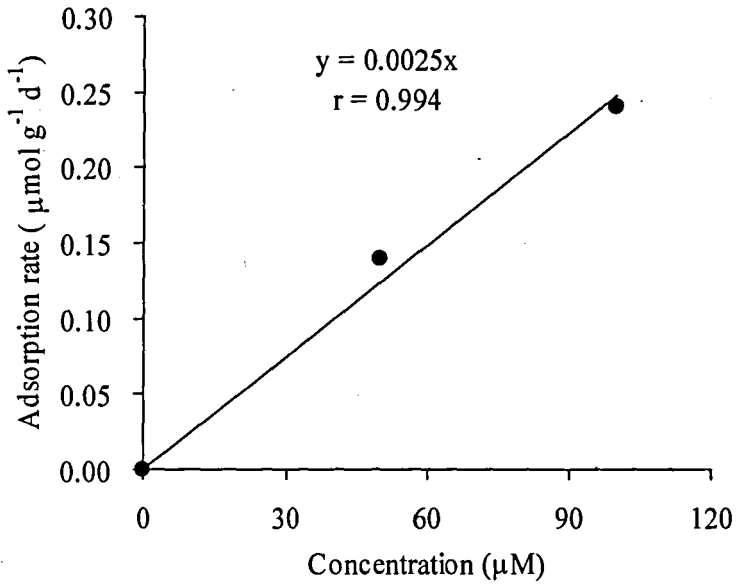


Fig. 5-6 Adsorption rate of PO_4^{3-} at each concentration

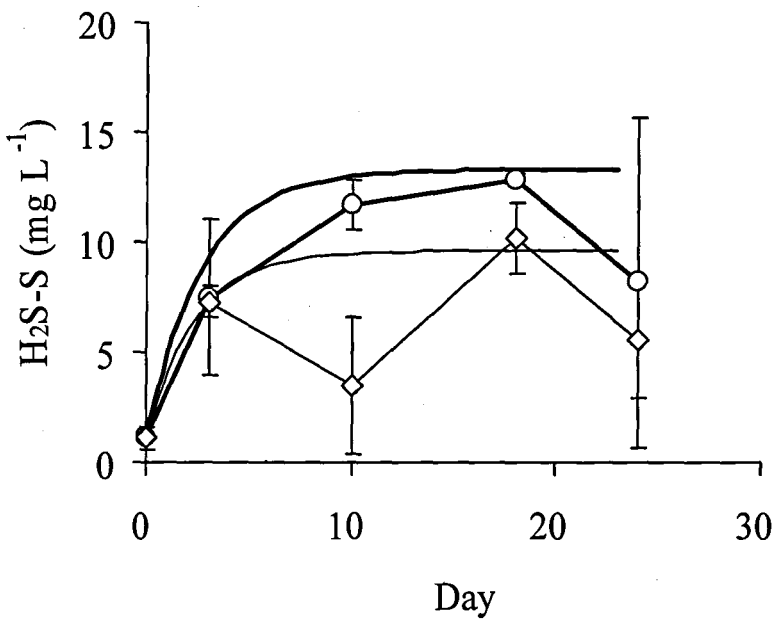


Fig. 5-7 The change over time of $\text{H}_2\text{S-S}$ concentrations of the Ohko Inlet sediment used for the tank test

○ : Control; Observed, ◇ : 13 kg(22 w/w%) coal; Observed,
 — : Control; Simulated, — : 13 kg(22 w/w%) coal; Simulated

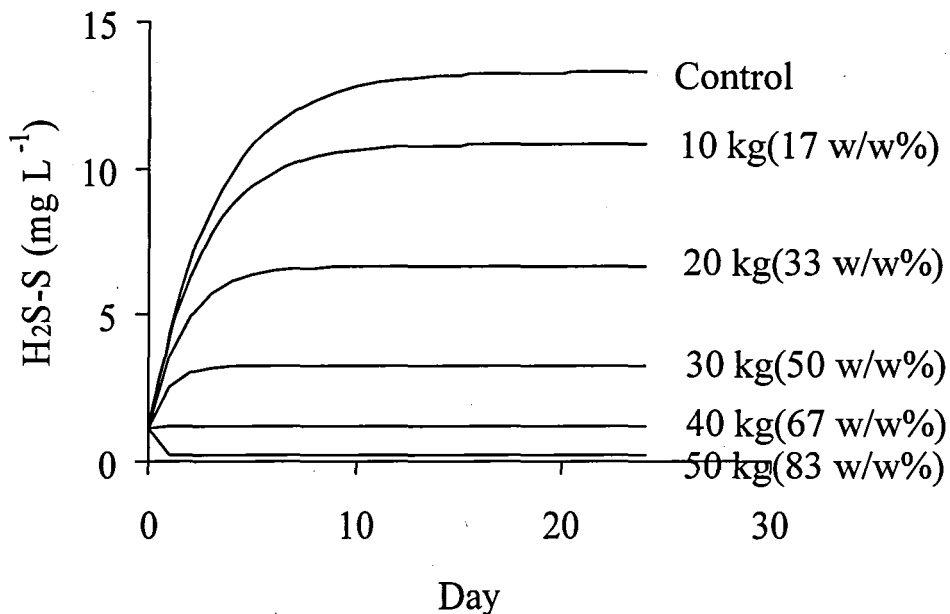


Fig. 5-8 Estimated change over time of H₂S-S concentrations of the Ohko Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

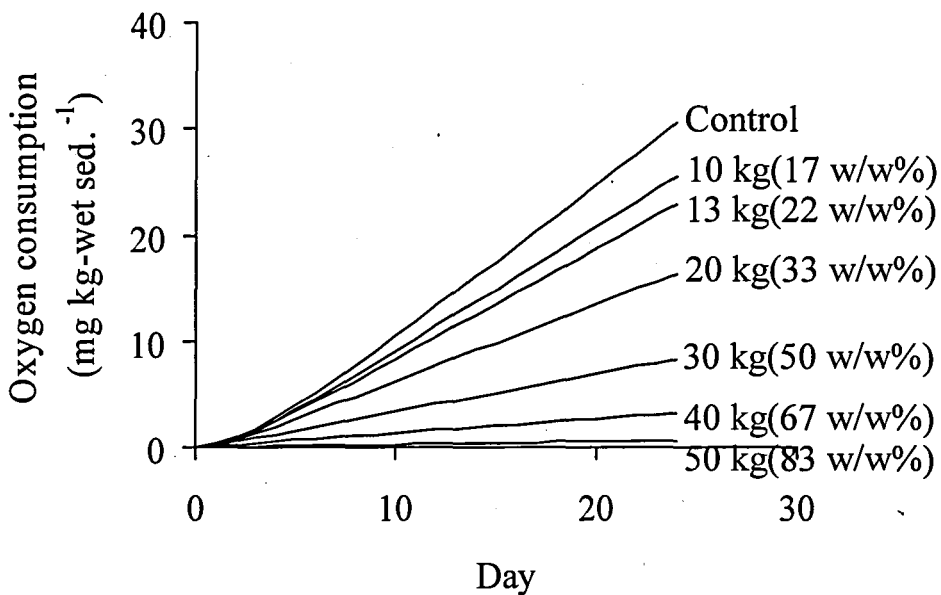


Fig. 5-9 Estimated cumulative amount of oxygen consumed for H₂S-S oxidation of the Ohko Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

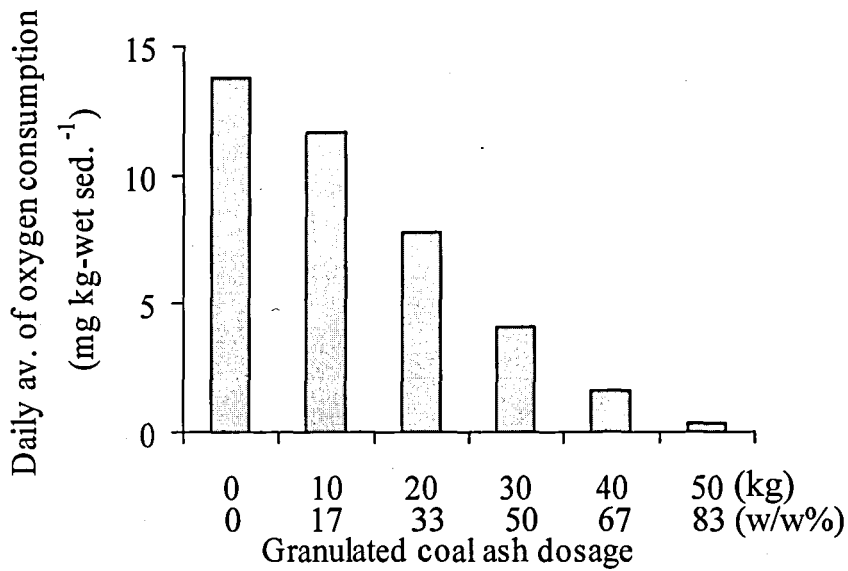


Fig. 5-10 Estimated average oxygen consumption for H₂S-S oxidation of the Ohko Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

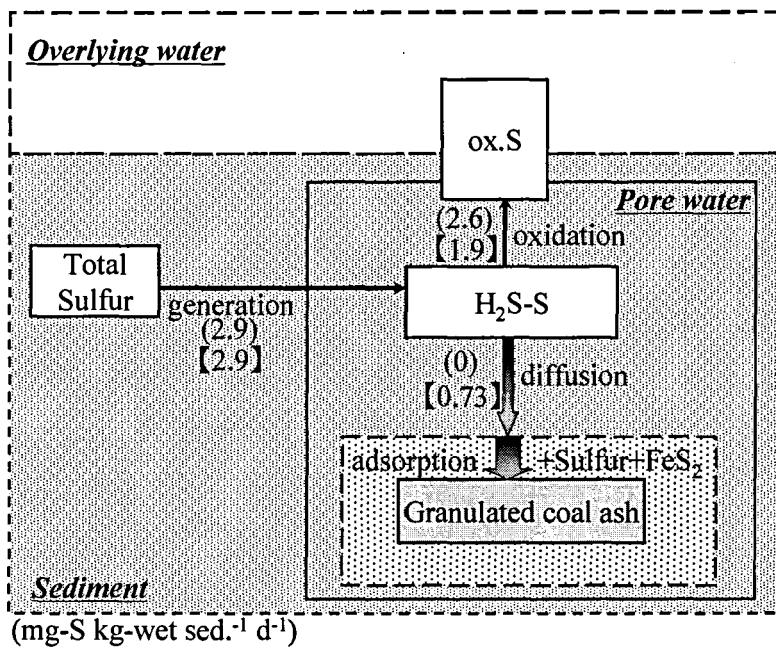


Fig. 5-11 Average sulfur flow in the experimental tank during 24 d experiment; Ohko Inlet sediment

(): control, [] : 13 kg (22 w/w%) granulated coal ash

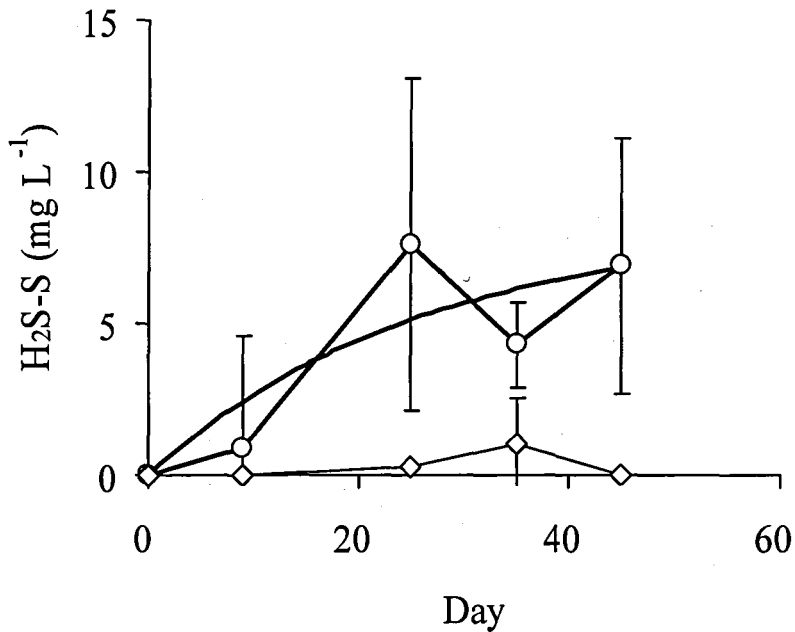


Fig. 5-12 The change over time of H₂S-S concentrations of the Ohzu Inlet sediment used for the tank test

○ :Control;Observed, ◇ :50 kg(83 w/w%)coal;Observed,
 — :Control;Simulated, — :50 kg(83 w/w%)coal;Simulated

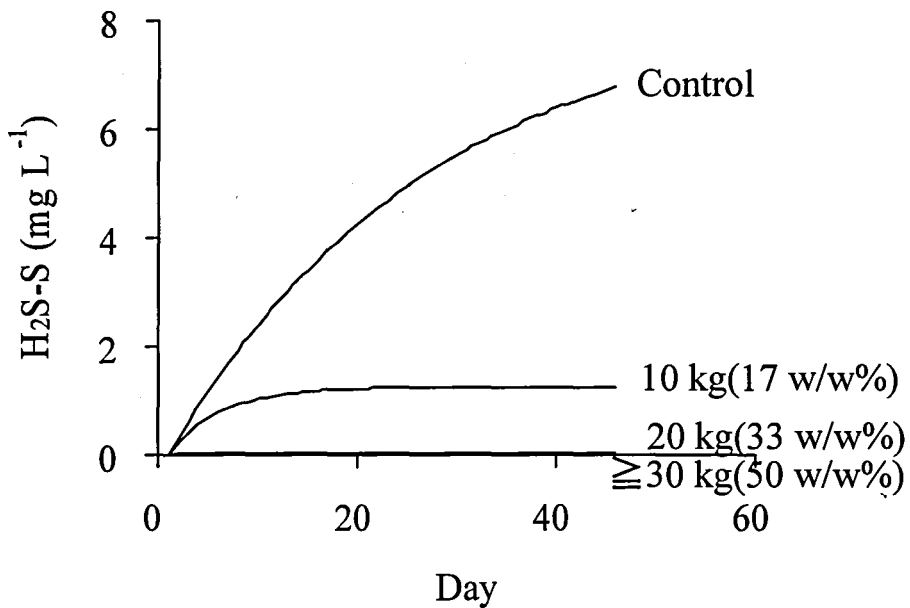


Fig. 5-13 Estimated change over time of H₂S-S concentrations of the Ohzu Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

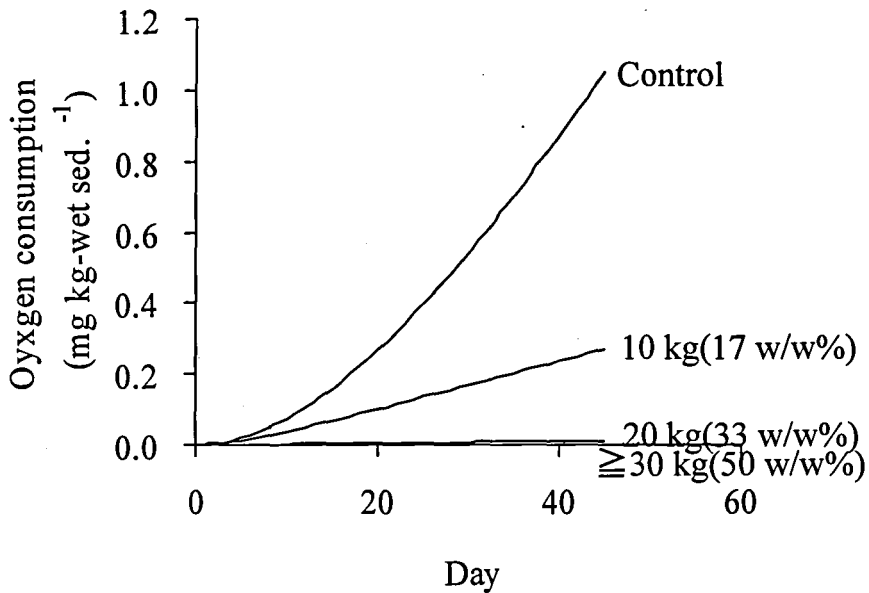


Fig. 5-14 Estimated cumulative amount of oxygen consumed for H₂S-S oxidation of the Ohzu Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

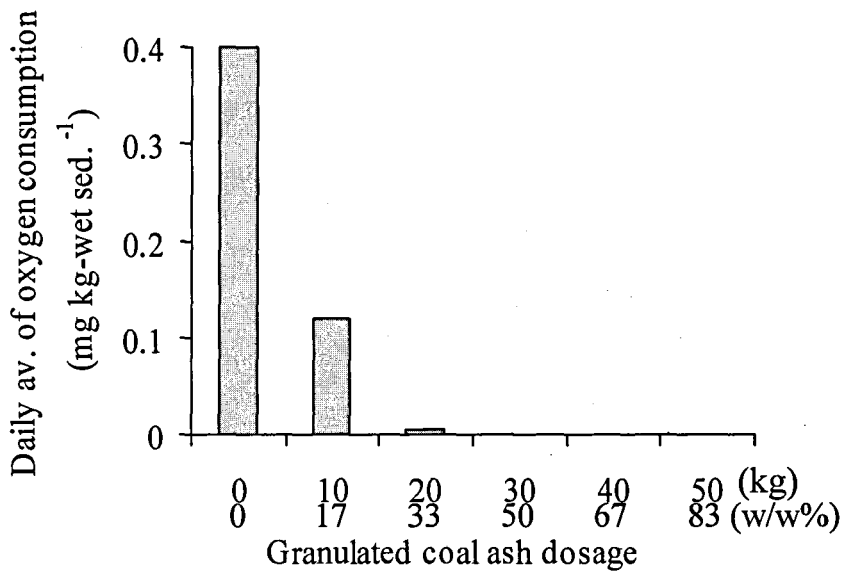


Fig. 5-15 Estimated average oxygen consumption for H₂S-S oxidation of the Ohzu Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

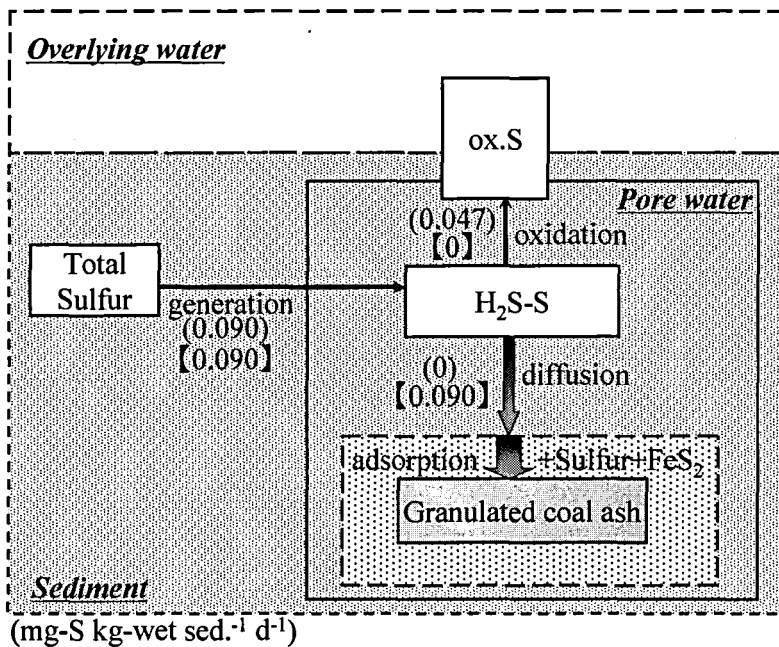


Fig. 5-16 Average sulfur flow in the experimental tank during 45 d experiment; Ohzu Inlet sediment
 (): control, [] : 50 kg(83 w/w%) granulated coal ash

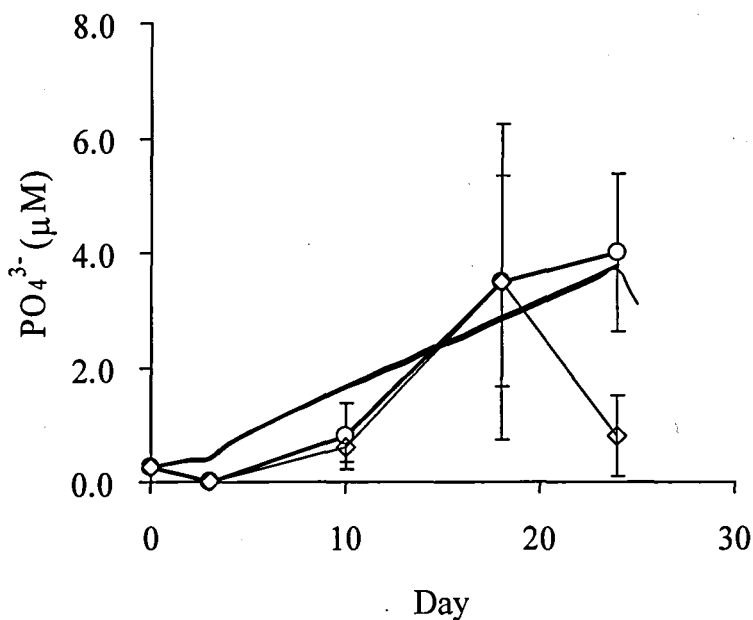


Fig. 5-17 The change over time of PO_4^{3-} concentrations in overlying water of the Ohko Inlet sediment used for the tank test

○—: Control; Observed, ◇—: 13 kg(22 w/w%) coal; Observed,
 —: Control; Simulated, —: 13 kg(22 w/w%) coal; Simulated

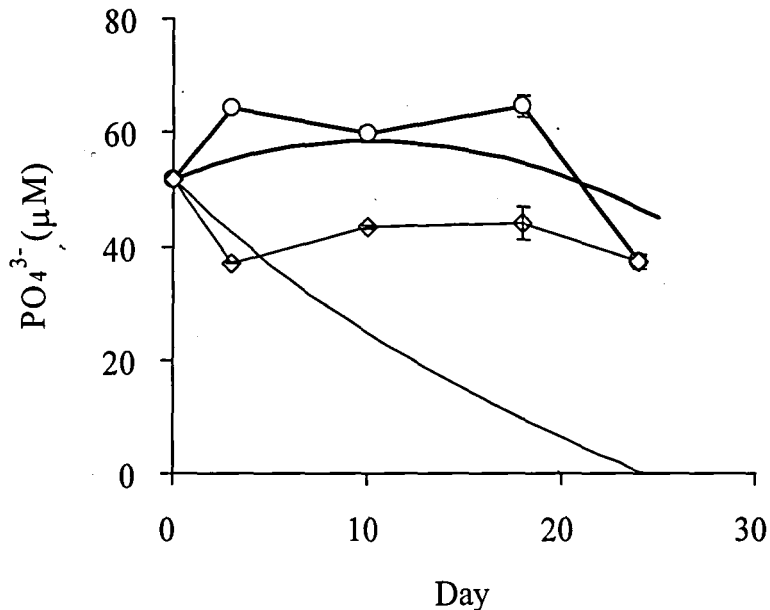


Fig. 5-18 The change over time of PO_4^{3-} concentrations of pore water in the Ohko Inlet sediment used for the tank test

○ :Control;Observed, ◇ :13 kg(22 w/w%)coal;Observed,
 — :Control;Simulated, — :13 kg(22 w/w%)coal;Simulated

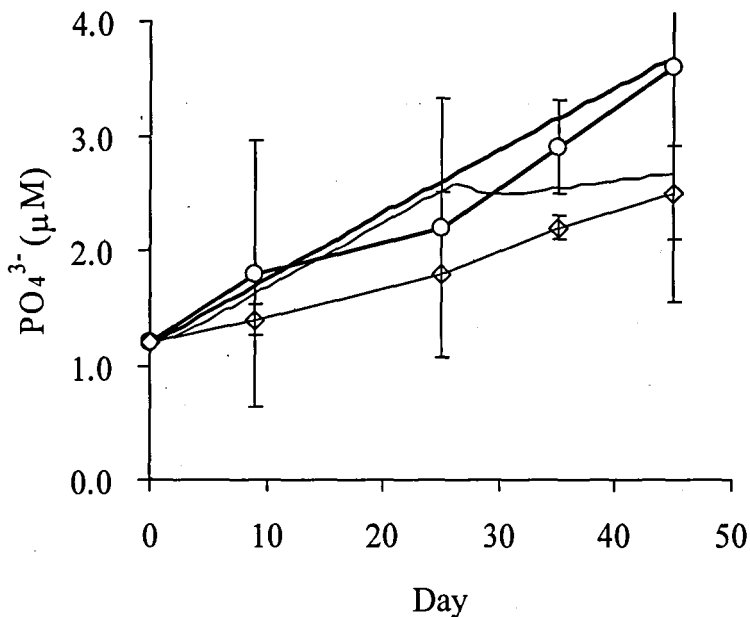


Fig. 5-19 The change over time of PO_4^{3-} concentrations in overlying water of the Ohzu Inlet sediment used for the tank test

○ :Control;Observed, ◇ :50 kg(83 w/w%)coal;Observed,
 — :Control;Simulated, — :50 kg(83 w/w%)coal;Simulated

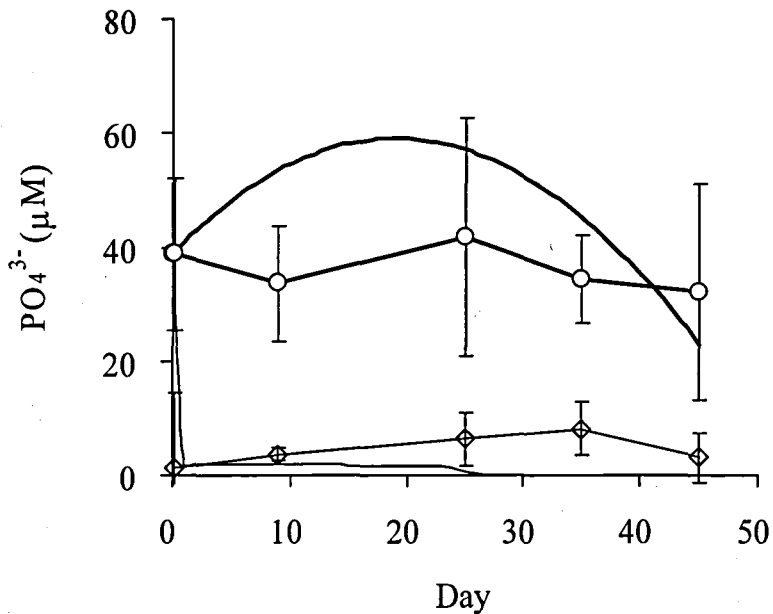


Fig. 5-20 The change over time of PO_4^{3-} concentrations of pore water in the Ohzu Inlet sediment used for the tank test

○:Control;Observed, ◇:50 kg(83 w/w%)coal;Observed,
 — :Control;Simulated, — :50 kg(83 w/w%)coal;Simulated

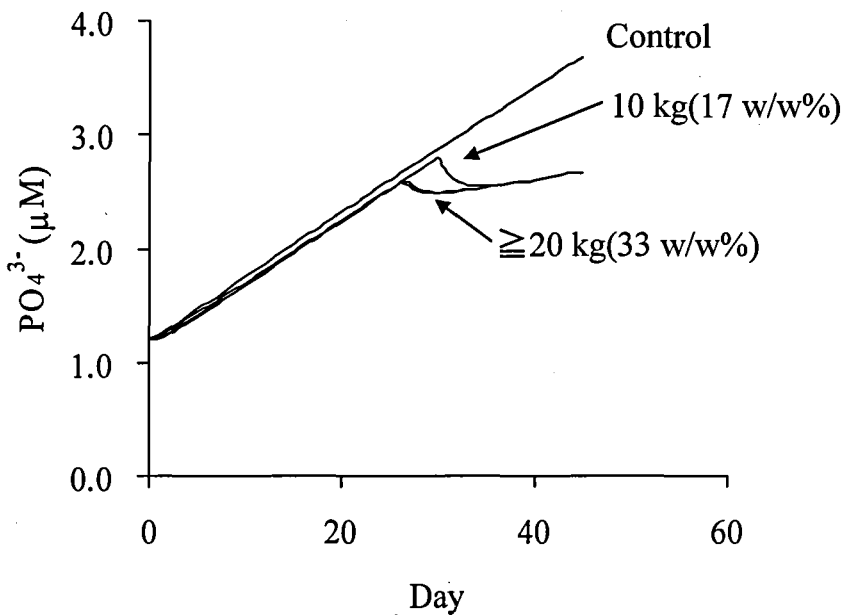


Fig. 5-21 Estimated change over time of PO_4^{3-} concentrations in the overlying water of the Ohko Inlet sediment at various dosages of granulated coal ash application

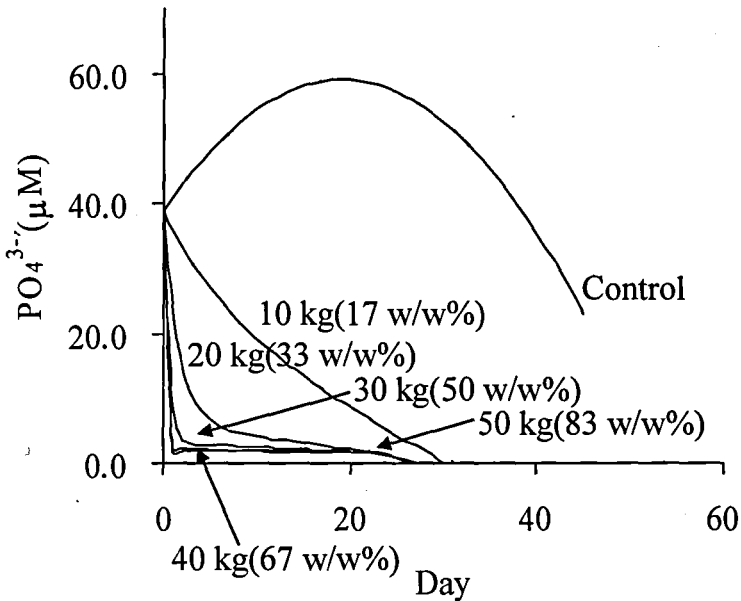


Fig. 5-22 Estimated change over time of PO_4^{3-} concentrations in the pore water of the Ohko Inlet sediment at various amount dosages of granulated coal ash application

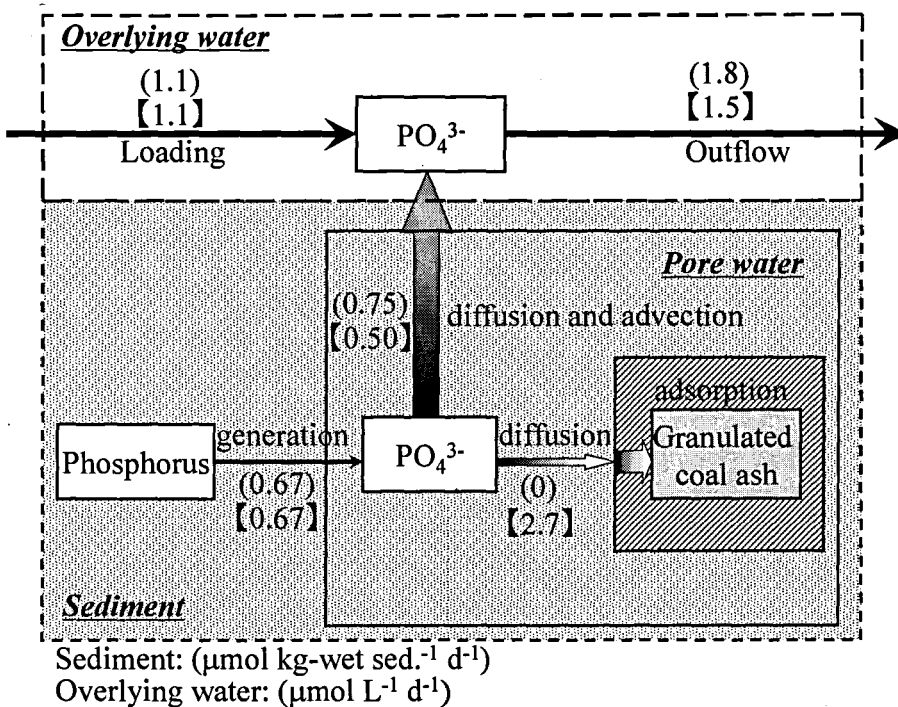


Fig. 5-23 Average phosphorus flow in the experimental tank during 45 d experiment; Ohzu Inlet sediment

(): control, [] : 50 kg(83 w/w%) granulated coal ash

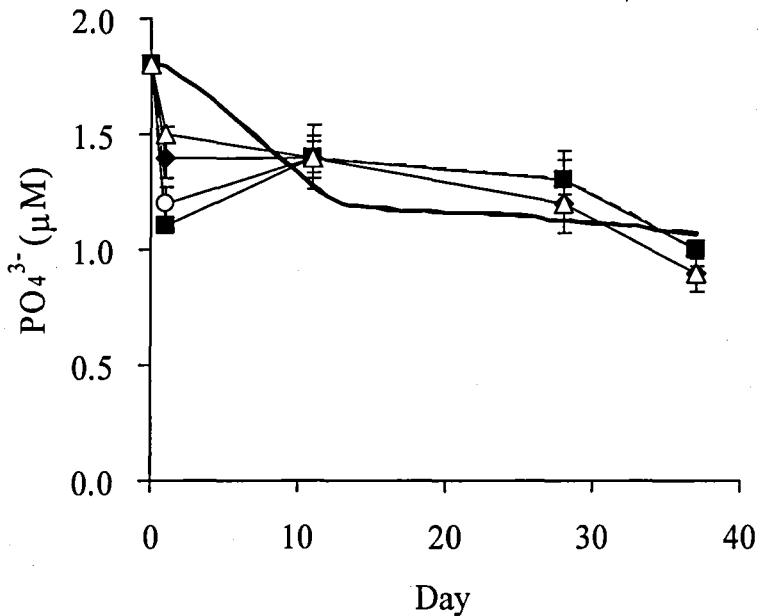


Fig. 5-24 The change over time of PO_4^{3-} concentrations in the overlying water of the Kure Port sediment used for the tank test

○: Control(Observed), ■: 10 w/w%(Observed), ◆: 15 w/w%(Observed), △: 30 w/w%(Observed); Simulated:—

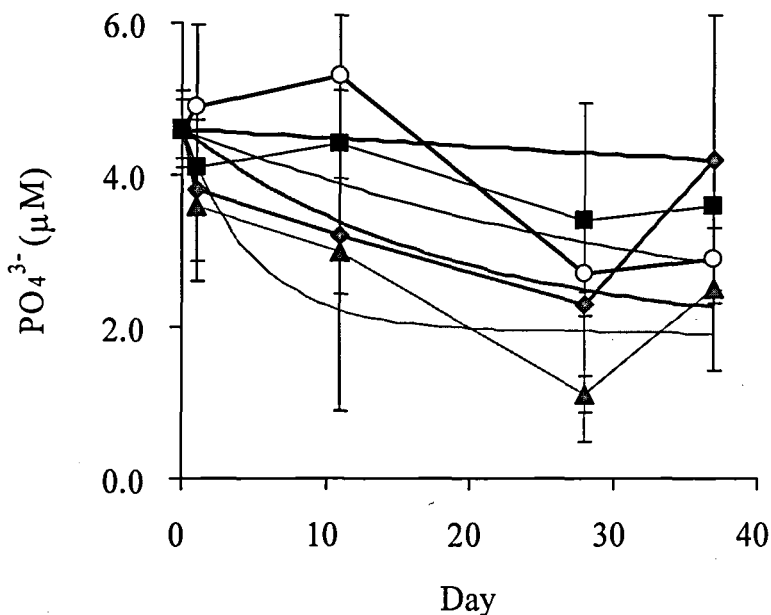


Fig. 5-25 The change over time of PO_4^{3-} concentrations in the pore water of the Kure Port sediment used for the tank test

○: Control(Observed), ■: 10 w/w%(Observed), ◆: 15 w/w%(Observed), ▲: 30 w/w%(Observed)

—: Control (Simulated), —: 10 w/w% (Simulated)

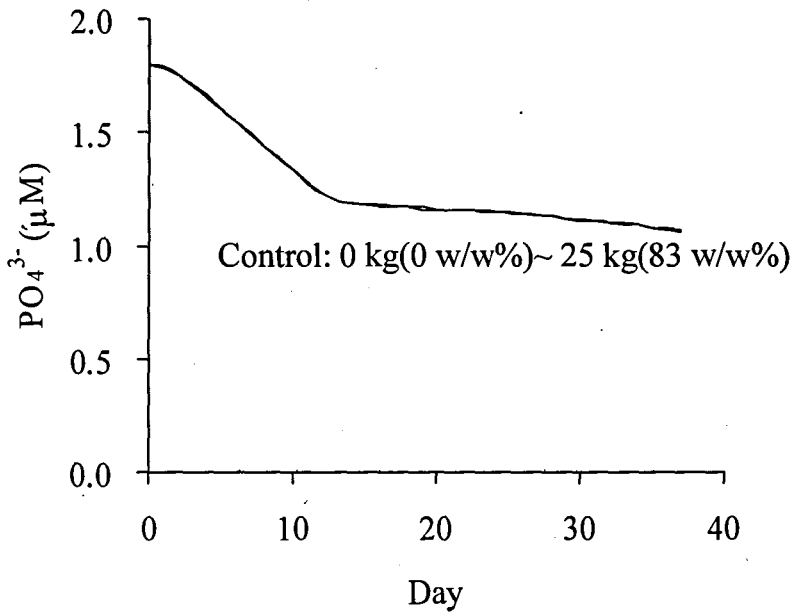


Fig. 5-26 Estimated change over time of PO_4^{3-} concentrations in the overlaying water of the Kure Port sediment at various dosages of granulated coal ash application

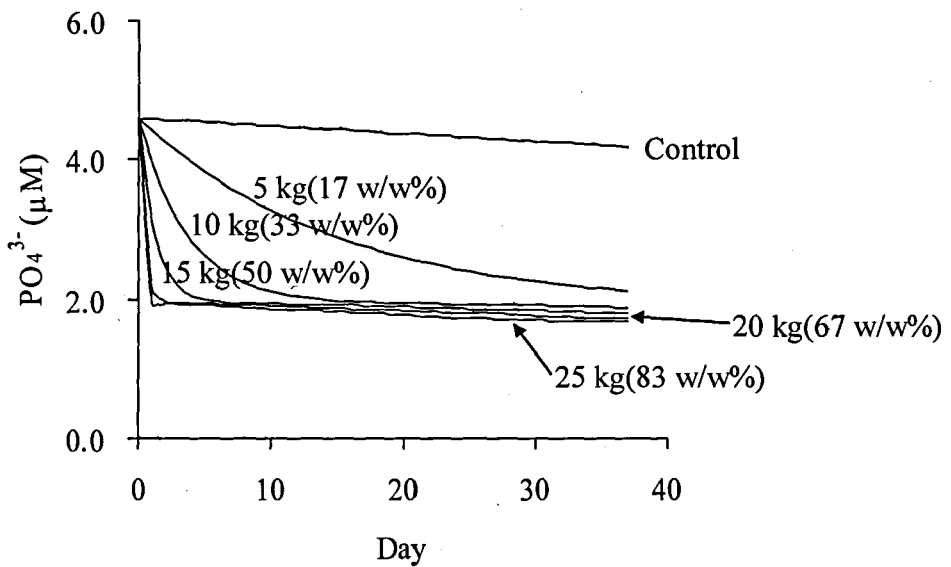


Fig. 5-27 Estimated change over time of PO_4^{3-} concentrations in the pore water of the Kure Port sediment at various dosages of granulated coal ash application

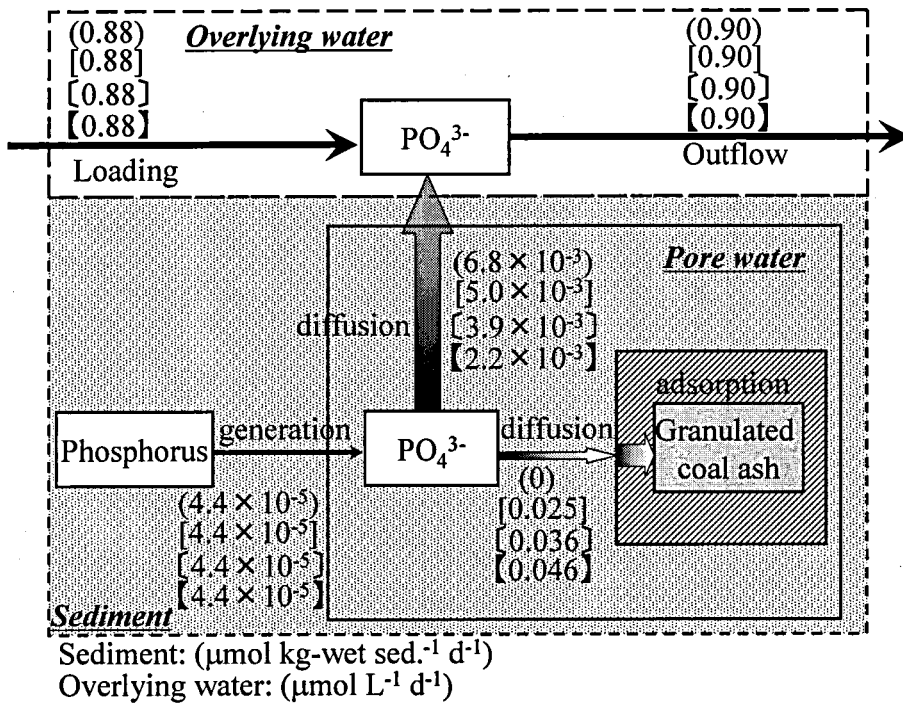


Fig. 5-28 Average phosphorus flow in the experimental tank during 37 d experiment; Kure Port sediment
 () : control, [] : 10 w/w%, [] : 15 w/w%, [] : 30 w/w%

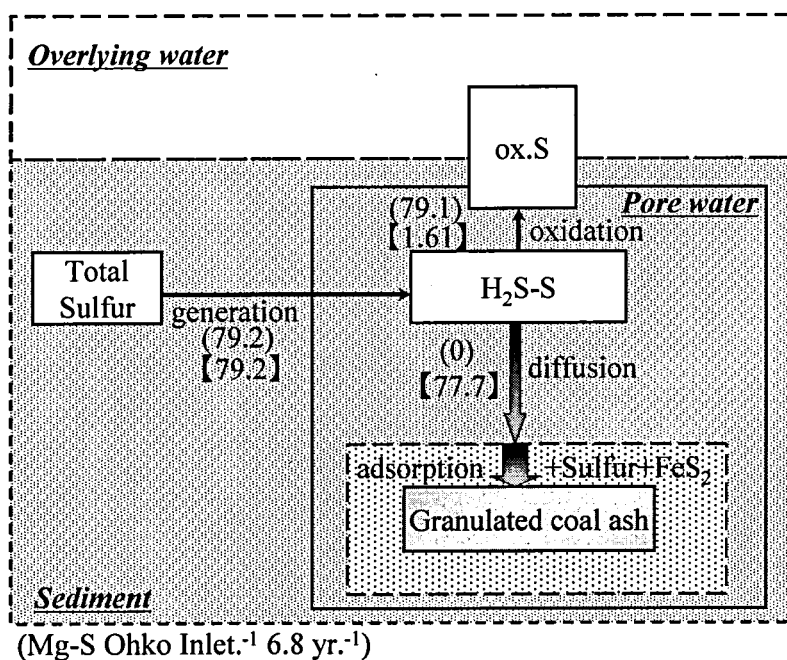


Fig. 5-29 Sulfur flow in the Ohko Inlet during 6.8 yr
 () : control, [] : 83 w/w% granulated coal ash

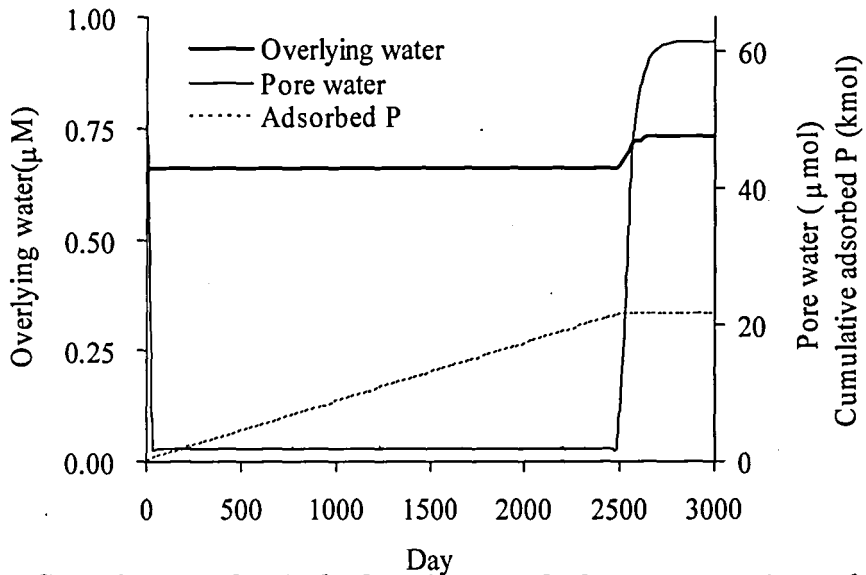
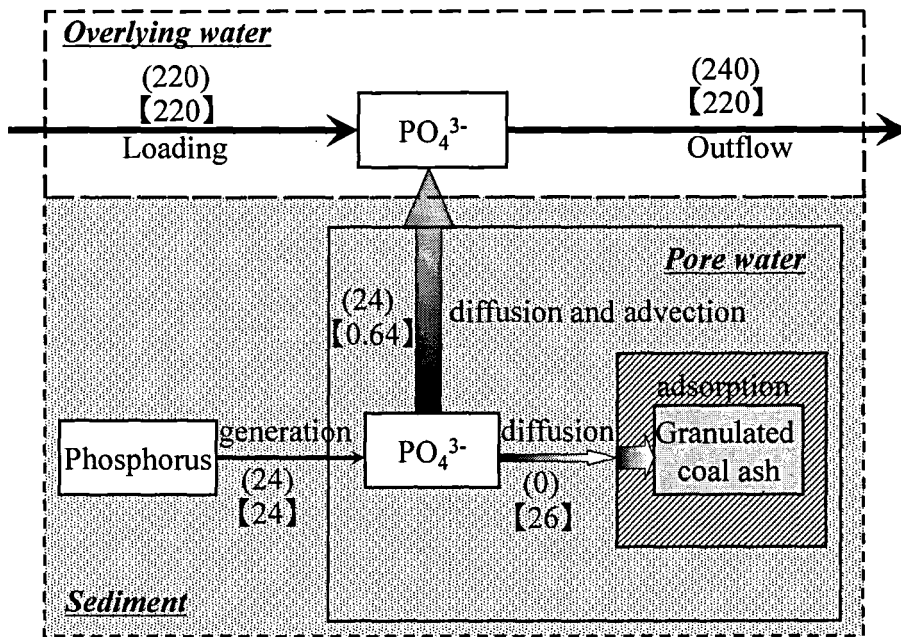


Fig. 5-30 Cumulative adsorbed phosphate and change over time of PO_4^{3-} concentration in the overlying water and pore water of the Ohko Inlet



(kmol Ohko Inlet⁻¹ 6.8 yr.⁻¹)

Fig. 5-31 Phosphorus flow in the Ohko Inlet during 6.8 yr
(): control, [] : 83 w/w% granulated coal ash

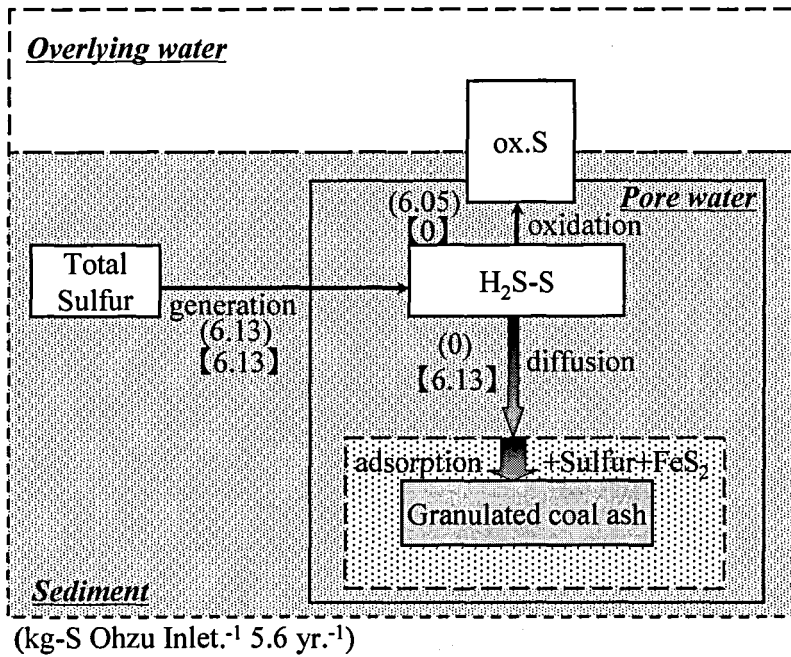


Fig. 5-32 Sulfur flow in the Ohzu Inlet during 5.6 yr
 (): control, [] : 50 w/w% granulated coal ash

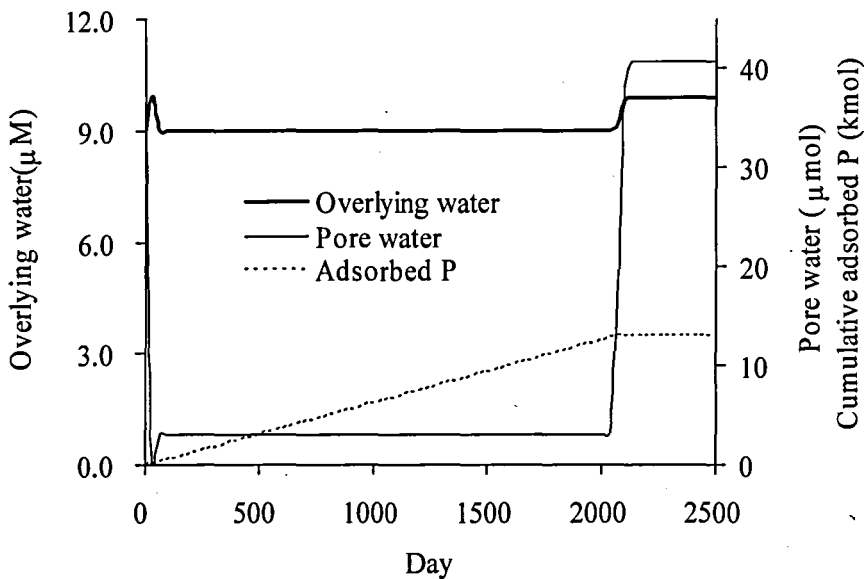


Fig. 5-33 Cumulative adsorbed phosphate and change over time of PO_4^{3-} concentration in the overlying water and pore water of the Ohzu Inlet

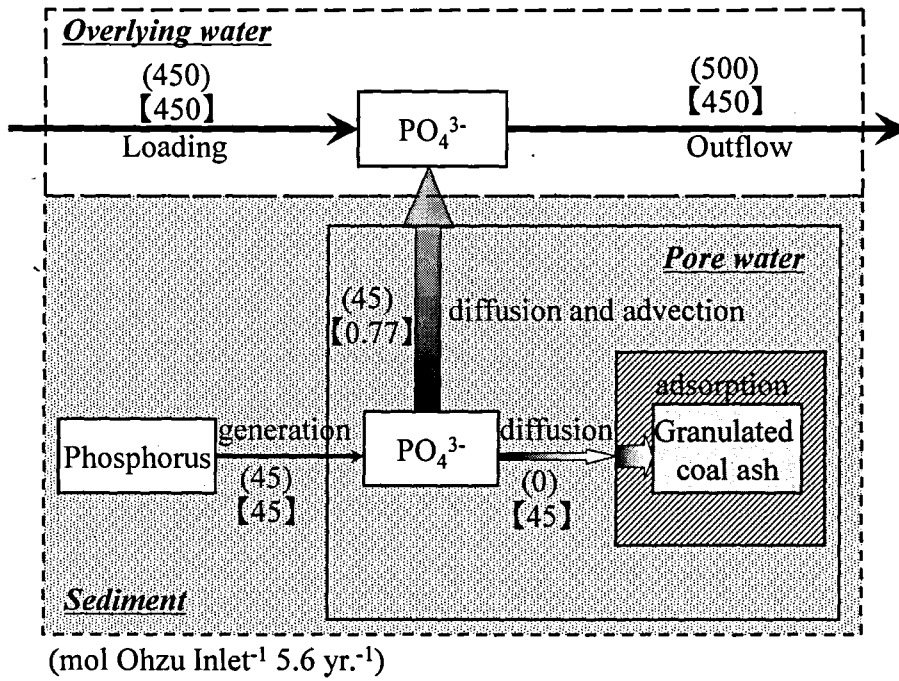


Fig. 5-34 Phosphorus flow in the Ohzu Inlet during 6.8 yr
 (): control, [] : 50 w/w% granulated coal ash

謝辞

研究の遂行において、終始懇切なご指導および校閲いただきました広島大学大学院生物圏科学研究科 教授 山本民次先生に深く謝意を表します。

他大学で修士研究の文献検索をしていると偶然、衝撃的なタイトルの論文: *The Seto Inland Sea-eutrophic or oligotrophic? (Mar. Poll. Bull., 47,37-42, 2003)* が目に飛び込んできました。この時、私は初めて山本先生を知りました。当時、私は衛生工学の研究室に所属し、廃水からの栄養塩除去に取り組んでいたため、瀬戸内海の一部では栄養塩のバランスが崩れ、漁業生産に影響が出ているという発想は斬新でした。

早速、研究室訪問に訪れると山本先生はサンダル、Tシャツ姿で「どうせ難しい論文を渡しても読まないだろうから・・・」と、私に著書や論文ではなく、雑誌の解説文や新聞記事を紹介し、バーベキューパーティーに直行という運びになりました。私は、「(山本先生に博士課程でお世話になっても)大丈夫か?」と迷いました。しかし、山本先生が博士研究の打ち合わせで、私がこれまで出会った先生の中で最も丁寧に添削をして下さり、赤ペンだらけの先生からのメールを受け取ったとき、私の迷いは払拭され、広島大学に進学することを決意しました。

進学当初は、私の専門の化学と生物圏科学研究科の雰囲気は相容れないと何度か感じたこともありました。しかし、環境学は複合領域であり分野間の横断的な理解が無ければ成立しないと信じて研究に取り組んできました。山本先生が専門分野の違う私を受け入れ、私の専門とする化学的視点で底質改善のメカニズムについて解明するアプローチを尊重して下さったこと、プラス、山本先生の専門とする水圏生態環境学および環境動態解析が融合し、お互いの強みを補い合うことができたからこそ、この博士論文が完成に至ったと思っています。研究方針について、しっかり議論できる関係を築けたことが、私の一番の財産だと感じています。私の選択は正しかったと確信しています。

本論文の審査および有益なご助言をいただきました広島大学大学院生物圏科学研究科教授 佐久川弘先生、准教授 竹田一彦先生、独立法人産業技術総合研究所中国センター教授 三島康史先生に厚く謝意を表します。佐久川弘先生、竹田一彦先生の研究室の皆様からは ICP の操作および論文の執筆について篤いご指導をいただきました。三島康史先生からは博士論文について詳細なコメントをいただきました。

水域循環制御論講座のセミナーで助言いただきました広島大学大学院生物圏科学研究科教授 井関和夫先生、准教授 橋本俊也先生に厚くお礼申し上げます。また、常に研究の相談および助言に快く対応していただきました研究支援員 原口浩一氏、個人的な相談をたくさん聞いていただいた田中 博氏に感謝いたします。

研究を遂行するにあたり、吉岡一郎氏はじめ中国電力株式会社事業支援部門新規事業推進担当の方々からは Hi ビーズの提供および有益な助言をいただきました。エネルギー総合研究所 川端豊喜氏、坪井知則氏からは Hi ビーズの X 線回折および蛍光 X 線測

定について、中電環境テクノス株式会社 藤井宏記氏からは Hi ビーズの比表面積の測定についてご便宜を図っていただきました。株式会社エネルギー・エコマテリア 田中等氏、樋野和俊氏からは Hi ビーズについての有益な助言を、池田陵志氏には擬似現場試験のセッティングをお手伝いいただきました。JFE スチール株式会社からは高炉水砕スラグを提供いただきました。

広島県立総合技術研究所農業技術センター 伊藤純樹氏には陽イオン交換容量の測定をしていただきました。広島大学理学研究科表層地球化学研究室 高橋嘉夫先生および研究室の皆様からは蛍光 X 線装置の操作についてご指導いただきました。広島大学工学研究科構造材料工学研究室 石田剛朗先生および研究室の皆様からは X 線回折装置および遊星ミルの使用についてご指導いただきました。広島大学工学研究科応用分析化学研究室 早川 慎二郎先生からは広島大学放射光実験施設において XAFS 測定について懇切丁寧に指導いただきました。広島大学自然科学研究支援開発センター研究支援員 毛利 豊氏からは元素分析装置の操作についてご指導いただきました。名城大学理工学部材料機能工学科ナノ材料研究室 岡崎次男先生からは走査型電子顕微鏡の操作についてご指導いただきました。広島大学生物圏科学研究科陸域循環制御論研究室 藤田耕之輔先生からはショベルの借用について、広島大学生物圏科学研究科研究室水族生態学研究室 斎藤英俊先生からはツナギの借用についてご便宜を図っていただきました。広島大学大学院生物圏科学研究科 Lawrence M. Liao 先生には英文を校閲いただきました。

広島市経済局農林水産部 戸田均史氏、石津敏之氏、森渉氏をはじめとする皆様には広島市農林水産振興センターの敷地利用および採泥について格別のご高配をいただきました。広島市農林水産振興センターの皆様からはセンターにおける擬似現場試験および配管工事についてご高配いただきました。ラボテック株式会社 山田 寛氏には採泥および擬似現場試験のセッティングについてお手伝いいただきました。株式会社環境公害センター 牛古 誠氏には環境規制元素の分析についてご便宜を図っていただきました。呉港での底泥の採取には広島大学生物生産学部豊潮丸の船員の皆様にお手伝いいただきました。ここに記して多くの皆様に深く謝意を表します。また、研究生活を共にし、常に支えていただいた先輩諸氏および後輩諸氏、擬似現場試験でお手伝いいただいた、笹田尚平氏、山下淳一氏、山本杏子氏、原田啓太氏、近藤俊祐氏に感謝いたします。

本研究の一部は財団法人日本科学協会笹川科学研究助成(19-703M)、平成 19 年度広島大学大学院生物圏科学研究科大学院生研究支援研究科長裁量経費、平成 20 年度広島大学放射光科学研究センター利用実験課題(08-A-34)のもとで行われたものであり、ここに感謝の意を表します。

最後に、長い学生生活を理解し、支えていただきました私の両親に感謝いたします。大学の先生になれるよう今後も努力いたします。

2009 年 初春の頃 浅岡 聡