

## 学位論文要旨

題目 石炭灰造粒物の化学特性が底質改善に及ぼす効果に関する研究

(Study on effects of chemical characteristics of granulated coal ash on sediment restoration)

氏名 森本優希

石炭灰造粒物は環境修復材として使用されており、有機汚濁が進行し還元化が進行した場において散布し覆砂することにより、底質中の酸化還元電位 (ORP) の上昇、硫化物イオンの抑制や栄養塩濃度の低下等の効果が確認されている。さらに福山港内港では石炭灰造粒物の散布後、大型生物の生息が確認されている。石炭灰造粒物の構造は多くの微細空孔をもち大きな表面積を持つ。また、化学特性として非晶質構造を有しており、Si, Ca などのイオンを溶出する特性を持つ。これらの特性が改善効果を及ぼしていることが予測されるがその効果については不明である。さらに石炭灰造粒物の散布により改善された底質での生態系の出現に伴う生物種の回復や、藻類との関係についての既往の研究は確認されていない。よって石炭灰造粒物の環境修復材として効果を明確化するには、以上の不明事項に対する検証が必要であると言える。本論文では室内実験及び実環境中に石炭灰造粒物が施工された場での調査を経て効果の検証を行った。

本論文は7章から構成されている。第1章では石炭灰造粒物の環境改善効果について既往の研究をレビューし取りまとめ、研究課題を明確化して研究手法を示した。

第2章では石炭灰造粒物が海水や還元状態による高濃度、多種のイオンが存在する状態を想定し溶出実験から石炭灰造粒物の溶出特性を示した。その結果、石炭灰造粒物はイオンの影響を受け Ca 溶出量が増加することが明らかとなった。その機構として石炭灰造粒物に含まれる C-S-H による陽イオン置換によることが示された。また C-S-H はイオン種によって置換量が異なることが明らかとなった。さらにイオン置換が発生するイオン濃度として  $\text{Na}^+$  では 1000mg/L 以上存在することによって Ca 溶出量が増加することが明らかとなった。一方で石炭灰造粒物に含有される Ca 化合物から算出した pH よりも低い pH が観測されたことから炭酸イオンの影響が示唆される結果が得られた。

第3章では栄養塩 (アンモニウムイオン, リン酸イオン) の固定効果について石炭灰造粒物や石炭灰造粒物の溶出液を用いて石炭灰造粒物による栄養塩の固定化機構について示した。実験は単一の溶媒を使用し固定化の検討を行った。その結果、石炭灰造粒物はリン酸溶液中に曝すと溶液中のリン酸濃度を減少が確認された。石炭灰造粒物の溶出液を用いた実験では pH10 以上からリン酸が固定化され、固定化物を溶解し測定した実験ではリンと Ca が検出されたことからリン酸カルシウム化合物の生成が示された。また実環境中で使用された石炭灰造粒物と未使用のもののリン含有量を比較した結果、差異が見られず、周辺泥が対象区よりも高いリン含有量を示したことから周辺にリン酸カルシウム化合物として不溶化することが示される結果が得られた。アンモニウムイオンの固定効果として pH 上昇による揮発とシラノール基による極性による吸着を予測し実験した結果、石炭灰造粒物とアンモニウムイオン溶液を混合し pH を変動させた実験では濃度の減少が確認されず、石炭灰造粒物を燃焼することによってシラノール基を脱水し吸着実験を行った結果、アンモニウムイオンの減少が確認されなかったことから、シラノール基によるアンモニアの吸着であることが示された。

第4章では京橋川河岸において石炭灰造粒物干潟において藻類の繁茂が確認されている。石炭灰造粒物はミネラル (シリカ) を溶出する特性を持つことから現地調査と溶出実験から石炭灰造粒物が藻類に与える影響について論じた。シリカは様々イオン形態を持ち珪藻が利用できる形態は 1, 2 量体とされているが、石炭灰造

粒物から溶出するシリカ FAB-MS を用いて分析したところ 2 量体の形を持ち珪藻に利用可能な形態であることが明らかとなった。干潟内のシリカ濃度を経時的に測定した結果、干潟直上と濃度差が確認されシリカが供給されていることが明らかとなった。さらに石炭灰造粒物干潟でコアサンプリングを行い表層、中層、下層中の溶存態シリカ、生物態シリカ、クロロフィル-a 量を分析測定した結果、上層ではシリカの消費が示唆される結果が得られた。

第 5 章では京橋川河岸では石炭灰造粒物干潟が施工されて 3 年が経過しており初期の調査で確認された効果の経時的な調査を通じて堆積した有機泥の特性の評価を経時的に調査し行った。その結果、有機泥の評価方法として強熱減量試験を用いることによって構造水量 (IL<sub>600</sub>-IL<sub>400</sub>) と細粒度粒子との関係性が確認できたことから IL<sub>600</sub>-IL<sub>400</sub> が細粒土粒子の含有量を表わす指標として使用できることが示された。①有機物の減量、②油脂分を含む不安定有機物の減量、③含水比の減少が施工後の 3 年間を通して継続的に現れており、5cm 厚規模で堆積した有機泥に対しても造粒物層の効果が発現し 2 年後には災害前と同様の泥厚となり初期に発現した効果の持続性を示していることが明らかとなった。

第 6 章では下水の流入によって有機汚濁、還元化が進行した閉鎖性水域において石炭灰造粒物で満たした籠及び対象試験体として礫と現地海底泥（原泥）を設置し経時的な調査を行い籠内の生物種数、生息数及び溶存酸素量、酸化還元電位の周辺環境から生物生息環境に論じ、周辺環境及び生物種の変遷から生物の発生について論じた。その結果、設置した籠周辺環境は赤潮の発生や低酸素状態の状態であった。実験では生息数において石炭灰造粒物層は礫同様の傾向を示しているが、発生した生物種は石炭灰造粒物において多数発生したことが明らかとなった。その機構として石炭灰造粒物籠及び礫籠においては原泥と比較し高い ORP を示していることから発生した高い生物種数の要因の一つであることが示された。籠内の DO と藻類細胞数との間、環形動物と DO 間に相関が確認されたことから、植物の発生→DO の増加→底生動物の生息に関連があり、植物が底生動物の生息環境を作る機構が形成されることにより動物の生息に繋がることを説明できる結果が得られた。さらに *Xenostrobus Secures* は珪藻綱の増殖後に増加する傾向があることから初期の生態系の発生が示唆される結果が得られた。

第 7 章では本研究で得られた研究成果を総括し、今後の研究課題を取りまとめた。