

平成 30 年度博士論文

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 )

平成 31 年 3 月

広島大学大学院工学研究科

社会基盤環境工学専攻

森本 優希

	Page
第1章 序章	
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的と位置付け	2
1.2.1 産業系リサイクル材を用いた環境修復材	2
1.2.2 既往の研究	2
1.2.3 研究目的	7
1.3 研究手法	10
1.3.1 高濃度イオン状態に曝された石炭灰造粒物の Ca 溶出特性	10
1.3.2 石炭灰造粒物による栄養塩の固定機構の解明	11
1.3.3 石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響	12
1.3.4 京橋川河岸における石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性	12
1.3.5 有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生	13
1.4 論文の構成	13
第 1 章参考文献	16
第2章 高濃度のイオン状態に曝された石炭灰造粒物の Ca 溶出特性	
2.1 石炭灰造粒物の Ca 溶出特性 (概要)	19
2.2 石炭灰造粒物に含有される Ca 化合物	19
2.2.1 CaO 及び Ca(OH) <sub>2</sub>	19
2.2.2 CaCO <sub>3</sub>	20
2.2.3 CaSO <sub>4</sub> の推定	20
2.2.4 セメント水和物 (未反応も含む) の推定	20
2.3 異なる環境下に置かれた石炭灰造粒物の溶出特性の検討	21
2.3.1 溶出特性解明のための実験概要	23
2.4 高濃度にイオンが存在する条件における Ca 溶出 (石炭灰造粒物の溶出) 機構	26
2.4.1 汚水中における石炭灰造粒物の溶出 (溶媒イオン濃度効果)	26
2.4.2 OH <sup>-</sup> 消費による Ca 溶出の促進	27
2.4.3 C-S-H による溶出	28
2.4.4 陰イオンの効果	30
2.4.5 陽イオン種の効果	31
2.4.6 Ca 溶出に影響を与える他イオン	35
2.4.7 イオン濃度の効果	36
2.4.8 石炭灰造粒物の燃焼による溶出イオン濃度の変化	37
2.4.9 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> の溶出起源	38
2.4.10 Ca 化合物の溶解	39
2.5 本章のまとめ	40
第 2 章参考文献	42

第3章	石炭灰造粒物による栄養塩類の固定化機構の解明	
3.1	石炭灰造粒物による栄養塩の固定（概要）	43
3.2	リン酸固定化機構の解明	43
3.2.1	実証実験からの石炭灰造粒物によるリン酸減少効果	43
3.2.2	石炭灰造粒物によるリン酸固定化機構の検証	44
3.2.3	石炭灰造粒物によるリン酸固定化効果の検証実験	46
3.2.4	リン酸溶液の濃度を変えたリン酸固定実験	47
3.2.5	pHの変動によるリン酸吸着実験	49
3.2.6	不溶化物の検討	50
3.2.7	実環境を想定したリン酸固定化実験	54
3.2.8	石炭灰造粒物によるリン酸の固定化形態	56
3.2.9	実河岸干潟での石炭灰造粒物によるリン酸の固定	57
3.2.10	実験により得られた石炭灰造粒物のリン酸の固定以下機構の考察	59
3.3	アンモニウムイオンの固定化機構の解明	59
3.3.1	アンモニウムイオンの特性と石炭灰造粒物による固定機構の検討	59
3.3.2	アンモニウムイオン固定効果検証の実験設計	60
3.3.3	pH上昇によるアンモニウムイオンの変化	61
3.3.4	石炭灰造粒物本体への吸着	63
3.3.5	アンモニウムイオン濃度変化による吸着量の変化	65
3.3.6	燃焼後石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン吸着実験	66
3.3.7	実験より得られたアンモニウムイオンの固定化機構の考察	68
3.4	本章のまとめ	68
	第3章参考文献	69
第4章	石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響	
4.1	ヘドロが堆積した感潮域干潟への石炭灰造粒物の散布と藻類繁茂とミネラル	70
4.1.1	石炭灰造粒物からの溶出と藻類の繁茂	70
4.1.2	感潮域へのヘドロの堆積と灰分（ミネラル）	70
4.1.3	石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と循環	70
4.2	河川～海域での栄養塩分布	71
4.2.1	太田川～広島湾でのシリカ濃度	71
4.2.2	シリカの消費とシリカ、窒素、リンの溶存比	71
4.3	シリカの消費予測実験と石炭灰造粒物の溶出能力	73
4.3.1	京橋川石炭灰造粒物に繁茂する藻類の分布	73
4.3.2	河川感潮域（シリカ濃度の変化量大きい場）でのシリカ消費	74
4.3.3	石炭灰造粒物の散布層シリカの消費予測	77
4.3.4	採取試料のイオン、栄養塩の分析	78
4.4	シリカの供給と消費の推定	78

4.4.1	石炭灰造粒物層内での栄養塩濃度の収支	78
4.4.2	石炭灰造粒物層周辺でのシリカ供給と消費	81
4.4.3	石炭灰造粒物からのミネラルの供給	81
4.5	本章のまとめ	83
第4章参考文献		84
第5章 京橋川河岸における石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性		
5.1	京橋川河岸に堆積する有機泥	85
5.2	石炭灰造粒物の効果とその評価法	86
5.2.1	有機泥の採取と分析方法	86
5.2.2	有機泥を構成する物質の燃焼温度による特定	86
5.2.3	初期に発現した石炭灰造粒物の効果とその持続性	88
5.3	施工区と未施工区堆積泥の特性比較	90
5.3.1	流出有機泥の堆積状態と堆積後の性状変化	90
5.3.2	粒度組成と構造水量	92
5.3.3	堆積泥の酸化還元状態	93
5.3.4	硫化物，油脂類の含有特性	95
5.4	本章のまとめ	96
第5章参考文献		97
第6章 有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生		
6.1	福山港内港での環境改善実験	98
6.1.1	福山港内港の状態	98
6.1.2	実験概要	99
6.1.2	観察と分析	102
6.2	現地実験の結果と実験の代表制	102
6.2.1	籠内の底生生物生息の季節変化	103
6.2.2	底生生物の生息環境へ与える酸化還元電位の影響	107
6.2.3	底生生物環境の改善に及ぼす石炭灰造粒物の影響	108
6.3	生物の発生と発生種の遷移	109
6.3.1	底生藻類のつくる動物生息環境	109
6.3.2	発生初期に優先する微細藻類（珪藻と藍藻）の変遷	110
6.3.3	底生藻類の種、細胞数の栄養塩への依存性	113
6.3.4	植物の遷移と底生動物の生息	113
6.4	本章のまとめ	117
第6章参考文献		118



第7章	結論	
7.1	研究の目的と手法	120
7.2	高濃度のイオン状態に曝された石炭灰造粒物の Ca 溶出特性に関する研究成果	120
7.3	石炭灰造粒物による栄養塩類の固定化機構の解明に関する研究成果	125
7.4	石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響に関する研究成果	131
7.5	石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性に関する研究成果	134
7.6	有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生に関する研究成果	136
7.7	本研究の成果	144
7.8	今後の課題	145
	謝辞	146

## 第1章 序論

### 1.1 研究の背景

わが国では高度経済成長以降、経済の発展に伴い多くの有機物や栄養塩類、重金属の排出し自然環境を汚染させて来た。現在では水質汚濁防止法(水濁法)の制定等の法整備や技術の発展によって自然環境に負荷は減少している。水濁法の規制は特定工場に対し規制基準が求められている他、生活排水からの汚濁についても対策が求められている<sup>1)</sup>。環境省によると広域的な閉鎖性水域であり水質総量削減の対象となっている東京湾、伊勢湾、瀬戸内海では環境基準の達成度(平成28年度)として化学的酸素要求量(COD)では各東京湾63.2%、伊勢湾62.5%、瀬戸内海74.4%と低い値を示しているが、全窒素、全リンの達成度は東京湾100%、伊勢湾85.7%、瀬戸内海で98.3%であることが報告されている<sup>1)</sup>。

環境負荷が低減する一方で内湾などの閉鎖性水域では有機物蓄積による底質環境が著しく悪化し無生物状態となった場所がある。福山港内港では上流に合流式下水処理施設が存在し、降雨量が増加するとオーバーフローによって未処理の下水を放流する。放流された有機物は河口や内湾などの閉鎖性水域に蓄積され多量の有機物の堆積が認められている<sup>2)</sup>。また感潮域である広島市内派川の京橋川においても多量の有機物の堆積が確認されている<sup>3)</sup>。堆積した有機物は微生物の働きにより分解されるが、供給される有機物や栄養塩類量が供給過多の状態であると、微生物の働きがより活発となり有機物の分解から溶存酸素を消費し底質環境は無酸素状態となる<sup>4)</sup>。無酸素状態では嫌気性分解となり底質中には還元物質、特に硫化水素を蓄積する。蓄積した還元物質の水中拡散は溶存酸素(DO)消費を引き起こし<sup>5)6)7)</sup>、生物の生息環境を悪化させる。また硫化水素の発生は生物だけでなく景観や悪臭等、生活環境に対する問題も引き起こす。広島県では広島湾再生推進会議(2007)<sup>8)</sup>、続く広島湾再生行動計画(2017)<sup>8)</sup>等、閉鎖性水域による水環境の改善、生物生息環境の保全・再生を目的とした干潟場の造成や底質環境の改善に向けた取り組みが行われている。

水質、底質環境の改善の手法としてリサイクル材を用いた提案が行われている。主な材料として鉄鋼スラグ、牡蠣殻、石炭灰造粒物が用いられている。これらのリサイクル材は燃焼による化合物の酸化によって、水と反応し水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)の溶出によるpHの上昇機能を有している。この機能により環境修復に効果を現すとされている。このうち石炭灰造粒物は火力発電所から石炭の燃焼により生じた灰を少量のセメントで、造粒固化し製造されたものである<sup>9)</sup>。石炭灰造粒物を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リン酸濃度の低下が確認されている<sup>10)</sup>。さらに福山港内港では石炭灰造粒物を散布後は、大型生物の生息が見られるようになっている。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<sup>9)</sup>。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<sup>10)</sup>。一方で石炭灰造粒物の溶出特性や化学的特性による栄養塩類減少効果について不明である。また藻類繁茂に与える石炭灰造粒物の効果においても明らかになっていない。さらに石炭灰造粒物が生物種、生息数の回復に及ぼす影響や発生した藻類との関係について確認されていない。よって石炭灰造粒物を環境修復材として効果を明らかとするためにはこれらの不明事項におよぼす効果の解明が必要であると言える。

## 1.2 研究の目的と位置づけ

### 1.2.1 産業系リサイクル材を用いた環境修復材

燃焼によって得られた副産物を用いた環境改善材の主な材料として鉄鋼スラグ、牡蠣殻、石炭灰造粒物が使用されている。本項では石炭灰造粒物を除く環境改善技術について概説する。

#### (1) 鉄鋼スラグ

宮田ら(2000)<sup>12)</sup>は高炉徐冷スラグを海底に覆砂し、その効果について、pHの上昇による硫酸還元菌の活動を抑制することによる硫化水素の減少、硫化水素の減少に伴うCOD、DOの増加、底生生物発生及び増殖が確認されている。

山本らは(2006)<sup>12)</sup>(2014)<sup>13)</sup>は磯焼けした海岸において腐植鉄を供給と腐植鉄生成機構を明らかとし、腐植鉄の供給による磯焼けの回復を確認している。また矢野ら(2015)<sup>14)</sup>は潮間帯を模した干潟シミュレーターを用いて炭酸化スラグによる人工干潟を作成し底生生物を植種し生物基盤として機能しうることを報告している。また日比野ら(2016)<sup>15)</sup>は還元化が進んだ閉鎖性水域においてスラグと堆積した泥を混合し籠に詰め港内に浮体方式で設置し対し結果、有機物、硫化物、油脂の減少及びリン酸の固定、DO消費の抑制を報告している。

伊藤ら(1996)<sup>16)</sup>鉄鋼スラグによるリンの固定化機構を明らかとしており固定化したリンの約8割は海水への再溶出はないことを報告している。

#### (2) カキ殻

焼成したカキ殻を用いた各種実験により底質改善効果が確認されている。カキ殻は飼料、肥料として販売されており海生生物から得られてものであるため安全性に問題を生じないことが考えられている。

阿部ら(2004)<sup>17)</sup>は焼成したカキ殻を使用したリン酸吸着材を用いてリン酸吸着実験を行った結果、水酸アパタイトの生成によるリンの除去を報告している。西岡ら(2011)<sup>18)</sup>はカキ殻の燃焼温度の変化からのリン酸の固定効果について報告している。山本ら(2009)<sup>19)</sup>は有機物が堆積した底質の環境修復のためカキ殻を使用しており、硫化水素の減少及び硫化水素の減少に伴うDO、ORPの上昇を報告している。

### 1.2.2 既往の研究

#### (1) 太田川市内派川において浸透柱としての施工及び効果の検証

太田川市内派川で有機泥が堆積した河岸において石炭灰造粒物を使用した浸透柱を施工しその効果について研究が行われている。藤原ら(2007)<sup>20)</sup>は2005年に太田川空鞆橋付近において浸透柱を施工した結果について、河川水の循環によるDOの供給、還元状態の改善、栄養塩の減少、硫化物の減少、有機物の減少等が報告している。さらに藤原ら(2008)<sup>21)</sup>はその後の振とう中のモニタリング調査を行い、河川水の循環、還元状態の緩和、栄養塩、硫化物の減少が報告されている。また、富田ら(2005)<sup>22)</sup>は砂層の上に有機泥が堆積した河岸に浸透柱を設置した効果として、硫化物の減少、浸透柱周辺環境の改善や多

数の生物の確認が行われている。藤原ら（2013）<sup>23)</sup>においても還元状態の改善，栄養塩の減少が報告されている。

## (2) 覆砂材としての利用

島根県中海では石炭灰造粒物を散布しその効果について報告が行われている。福岡ら（2009）<sup>24)</sup>は石炭灰造粒物の海底散布により石炭灰造粒物表面での珪藻の増加や二枚貝の棲息基盤として優位性を示している。木戸ら（2014）<sup>25)</sup>では酸素消費物質の減少や栄養塩の減少を報告している。桑原ら（2016）<sup>26)</sup>の調査では硫化水素の減少が確認されている。

水質，底質汚濁が強く進行している海田湾において石炭灰造粒物を海底に覆砂しその効果について研究が行われている。井上ら（2011）<sup>27)</sup>は初期の覆砂の効果として，栄養塩，硫化物の減少生物種の回復を報告している。日比野ら（2011）<sup>28)</sup>は石炭灰造粒物を覆砂することで泥温が低く保たれることを明らかとしている。中下ら（2012）<sup>29)</sup>は海田湾において季節を通じた石炭灰造粒物層内の濁質について報告しており，その特性を明らかとしている。海田湾では樋野ら（2012）<sup>30)</sup>により継続的な調査が行われており，1年半後においても栄養塩，硫化物の減少の報告されている。さらに玉井ら（2013）<sup>8)</sup>によって2年半にわたる調査基結果が報告されており，硫化物，栄養塩の減少，生物種の回復が，中長期間にわたってなされていることが明らかにされている。また玉井ら（2012）<sup>31)</sup>は山口県馬島においても覆砂実験を行っており，1年を通じた継続定期的な栄養塩の減少が確認されている。中原ら（2012）<sup>32)</sup>は馬島沖について生物調査を行っており生物個体数上昇の確認が報告されている。福井ら（2012）<sup>33)</sup>は韓国の竜院湾において石炭灰造粒物の設置を行っており，濁質の減少について報告されている。樋野ら（2011）<sup>34)</sup>は百貫港において石炭灰造粒物を適応した例では出現生物の優占種としてアサリが確認されている。

## (3) 生物基盤としての利用

石炭灰造粒物を生物回復のための生物基盤としての利用研究が行われている。生物基盤として使用するには底生性生物に対する安全性を確保する必要がある。齋藤ら（2011）<sup>35)</sup>は底生生物に対する石炭灰造粒物の安全性について報告しており，重金属等の生物濃縮は認められないことを報告している。

越川ら（2012）<sup>36)</sup>は宇品港においてアマモの生育基盤として石炭灰造粒物を使用している。その結果，石炭灰造粒物基盤へのアマモの活着が確認されている。さらに越川ら（2013）<sup>37)</sup>には石炭灰造粒物基盤でのアマモ場の出現，造粒物層内でのアマモの地下茎発達を確認している。

石炭灰造粒物基盤をアサリの生息基盤として利用する研究も報告されている。アサリの基盤には餌となる植物プランクトンが必要であるが，中下ら（2015）<sup>38)</sup>は広島県吉島において石炭灰造粒物層内の濁質を調査しており，継続的な地下水の流動と河川水と同等のクロロフィル a の確認がされている。樋野ら（2012）<sup>39)</sup>は広島県尾道市においてアサリの生育基盤としての適応実験を行っている。その結果，自然基盤と比較し差が確認されず，高温期は温度上昇を抑制できることが確認されている。藤原ら（2013）<sup>40)</sup>は太田川市内派川においてアサリの育成場を構築しており，アサリ生息の確認を報告している。

還元化の進んだ場において石炭灰造粒物を散布することによって底生藻類が確認されている。正田ら（2015）<sup>41)</sup>は有機汚泥によって強く還元化した福山港内港において石炭灰造粒物を散布しておりその結果，底生藻類の確認を報告している。中本ら（2015）<sup>2)</sup>は太田川市内派川において造成された石炭灰造粒物干潟では珪藻類が卓越して発生しており，多様な生物種についても報告を行っている。また中本ら

(2015)<sup>42)</sup>は石炭灰造粒物干潟中の関田灰造粒物表面では油分解菌によるバイオフィルムの形成を報告しており、二枚貝の行動選好性についても明らかとしている。

#### (4) 長期間散布された石炭灰造粒物の特性変化

中本ら(2016)<sup>43)</sup>は10年以上覆砂された石炭灰造粒物について検証をおこなっており、含有されるCaの減少や溶出特性について報告を行っている。

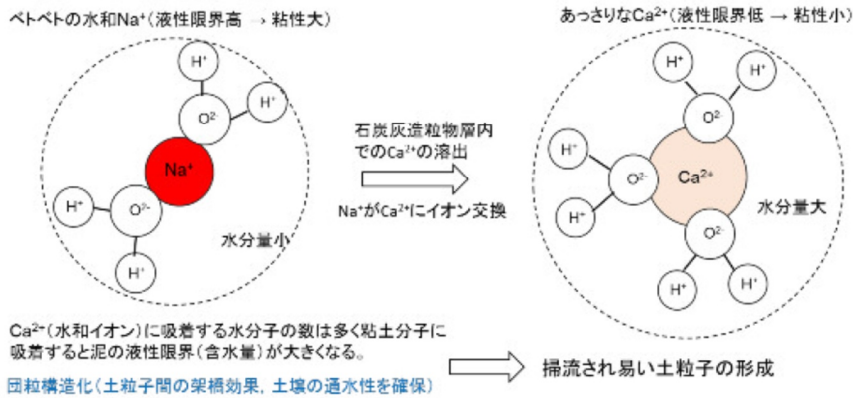
#### (5) 石炭灰造粒物散布による効果の検証

石炭灰造粒物により実環境中では栄養塩、硫化水素の濃度減少、生物種の増加が報告されている。その機構の解明を行うために浅岡ら(2009)<sup>44)</sup>は海水を用いた模擬実験を行っており、その結果、リン酸の抑制はリン酸カルシウムによるものであると報告している。また浅岡ら(2014)<sup>45)</sup>は硫化物の減少についてXAFSを用いてMnの作用であることを明らかとしている。

以上の石炭灰造粒物による環境改善効果が国土交通省中国整備局(2013)<sup>46)</sup>や広島県土木建築局河川課(2017)<sup>47)</sup>によってまとめられている(図-1)。

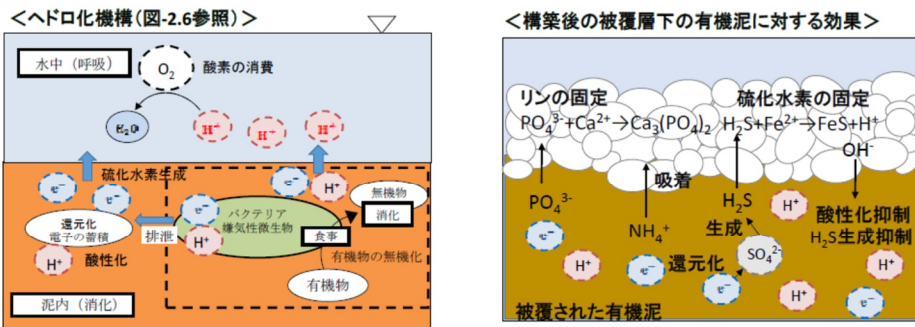
①沈降泥の堆積抑制

【効果】：有機泥の粘性を低下させ、掃流されやすい泥に性状を変化させる。  
 【プロセス】：石炭灰造粒層の間隙内および表層で、液性限界を低くするとともに、有機物中の油分の分解・けん化や粒子の団粒構造化を起こして泥の粘性を小さくする。



②被覆層下の有機泥の還元化抑制

【効果】：ヘドロ化(還元化)した地盤を石炭灰造粒物で被覆することにより、ヘドロ(被覆された有機泥)による悪影響(硫化水素、栄養塩等の発生)の低減効果が得られる。砂による被覆と異なり、ヘドロの還元的環境の緩和も期待できる。  
 【プロセス】：砂による被覆では被覆された泥への酸素の供給は起こらないが石炭灰造粒物層を通した河川水交換や干涸時の酸素供給が起こり、還元的環境が緩和される。硫化水素、栄養塩濃度の低減については石炭灰造粒物が持つ物理的・化学的特性による吸着や酸化による除去効果が大きい。



③被覆された堆積泥の減量

【効果】：被覆層下にある有機泥においても、有機物の性状変化(被覆層下の有機泥の還元化抑制)が生じて、層下堆積泥の減量が促進する。  
 【プロセス】：被覆層下に堆積するヘドロ(被覆された有機泥)は石炭灰造粒物に覆われることになるが、被覆層内が干出し、冠水後も空気が被覆層内に保持されるため、層下堆積泥表面への酸素供給の機会は被覆層が無い場合よりも多くなる。さらに、石炭灰造粒物からのミネラル供給により、有機泥の性状変化が起こり、細粒分の掃流が促進される。

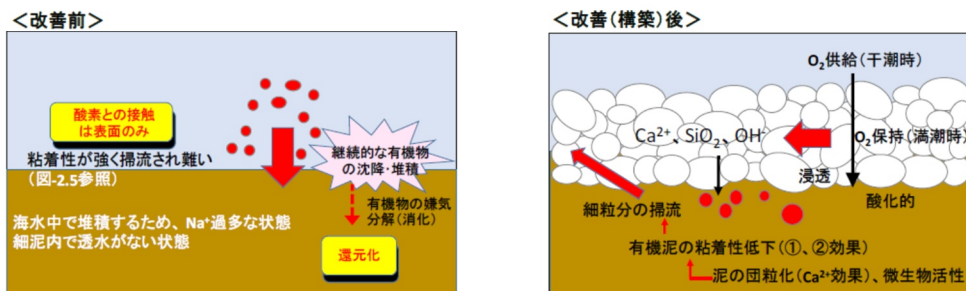
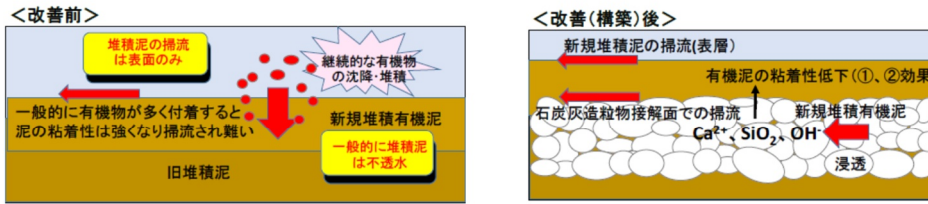


図-1 石炭灰造粒物による環境改善効果 1<sup>47)</sup>



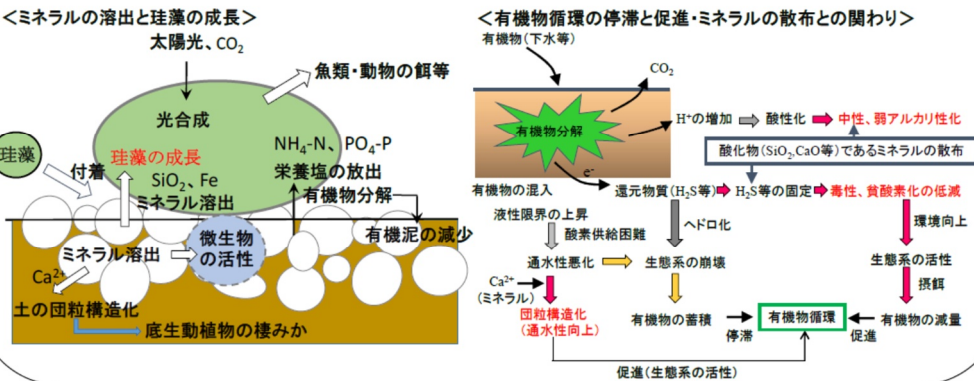
#### ④石炭灰造粒物層上に堆積した泥の掃流効果

【効果】：石炭灰造粒物層上に新たに堆積する有機泥(新規堆積有機泥)にも、石炭灰造粒物層下に堆積した有機泥と同様に有機物の性状を変化させ(③効果)、新規堆積有機泥の掃流を促進させる。  
 【プロセス】：新規堆積有機泥は石炭灰造粒物層内～上部に堆積することになるが、干満に伴って被覆層内に浸透が生じるため、新規堆積有機泥の表面のみならず下部からも掃流される。この時、石炭灰造粒物層から溶出したミネラルを含む浸透水が、堆積有機泥の粘着力を低下させている。



#### ⑤底生生物への効果(生態系の活性)

【効果】：珪藻が石炭灰造粒物表面に付着し、層状にアオノリ等が繁茂する(図-2.9参照)。底生藻類は石炭灰造粒物層上に薄く堆積した泥上に多く繁茂する。底生藻類は魚類の餌等としても活用される。  
 【プロセス】：石炭灰造粒物から溶出する $SiO_2$ が珪藻の増殖を助ける。石炭灰造粒物層で $SiO_2$ 濃度が高くなった間隙水が上層に薄く堆積した泥内に浸透し藻類の繁茂率の高い場を形成している。藻類の繁茂は栄養塩の吸収、酸素の生成、動物の餌等になり生態系の向上に結びついている。



#### 想定される便益

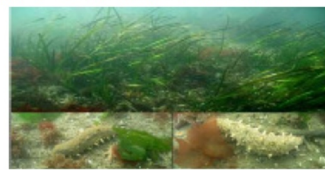
##### ⑥親水性の向上

- a 散歩、レクリエーションなどの場  
 ・河岸の環境改善により水辺に人々が戻ってくる。  
 b 都市河川は憩いの場  
 ・水辺は本来人々が好む場所である。



##### ⑦生物生息環境の改善

- a 藻類の繁茂  
 ・生物の存在はレクリエーション性が向上するなどの親水性の向上にも寄与する。  
 b 水産資源の増加  
 ・底生生物による水質浄化能力は高く富栄養化が抑制されることで、生態系がより改善される。



##### ⑧河川干涸の底質改善

- a 景観の改善、悪臭の抑制  
 ・干潮時に水辺からの都市の眺め、底生藻類が繁茂する等の景観が楽しめる。  
 ・悪臭のもととなる硫化水素等の発生が抑制されることで、ヘドロの臭気が低減される。  
 b 観光材料としての利用  
 ・暑い夏に涼感がある水辺、舟運との連携、花見等での活用が望まれる。



図-2 石炭灰造粒物による環境改善効果 2<sup>47)</sup>

### 1.2.3 研究目的

鉄鋼スラグ，焼成したカキ殻においては環境修復に対する効果を化学的手法によって効果に至る機構が明らかとされている．一方で石炭灰造粒物の既往の研究において，材料特性，物理特性の検討や実環境に対する効果の検証が多くを占めている．既往の研究から判明した石炭灰造粒物が環境改善に及ぼす効果と効果に及ぼす化学機構の予測を図-3 にまとめる．過度な有機物，栄養塩の流入は有機物の堆積，分解によって，DO の消費による貧酸素化，還元物質の増加によって底質環境は悪化する（図-3(a)）．底質環境の悪化は硫化物による悪臭の発生やヘドロの堆積による景観の悪化等の生活環境を悪化させる．石炭灰造粒物を施工することで，土粒子のイオン置換による性状変化によって堆積泥の掃流，栄養塩の抑制，消費 DO の抑制，還元物質の抑制が確認され．藻類の繁茂，生物の生息等の効果（図-3(b)）が報告されている．以上の効果により景観の回復，悪臭の低減により生活環境の改善がなされている．しかしながら図に示した石炭灰造粒物の特性が及ぼす効果については硫化水素に対する Mn の固定においてのみ明らかとなっている．他の環境改善に及ぼす効果として石炭灰造粒物からの溶出イオンによる栄養塩の固定や堆積した有機物の組成変化，藻類への供給が予測されており，生物生息に対する機構として大きな間隙，高い透水性による間隙水の置換や硫化水素の抑制が予測されている．

本研究の目的は以上に示した予測されている効果に対し図-3(c)に示す石炭灰造粒物が Ca の溶出特性，Ca，OH による栄養塩の固定，Si 溶出による藻類の繁茂．施工による有機物の性状変化，生物生息に及ぼす影響を明らかとすることで石炭灰造粒物の環境修復材としての効果を明確化することを目指す．

#### (1) 石炭灰造粒物の溶出特性

石炭灰造粒物は石炭灰（Fly Ash:FA）と少量のセメントを原料として造粒されている．構造として多くの細孔を有することによる大きな比表面積と 50%以上が非晶質構造である特性を持つ<sup>30)</sup>．特性により，石炭灰造粒物はカルシウムやケイ酸イオン（シリカ）を溶出することが明らかとなっている<sup>10)</sup>．一方で石炭灰造粒物の溶出試験は純水中で行われているが実証実験においては海水域や海水の影響を受ける場においては高濃度且つ多種のイオンが存在しているため，純水条件とは異なることが予測される．特にカルシウムイオンにおいてはリン酸イオンと反応し不溶化していることが考えられている．異なる環境下に置かれた石炭灰造粒物の Ca 溶出機構について解明を目指す．

#### (2) 栄養塩の固定化機構の解明

石炭灰造粒物を散布した実証実験の結果において，富栄養化を引き起こすリン酸イオン，アンモニウムイオンの低減や還元化した中で発生する硫化物イオンの固定効果が明らかとなっている<sup>2)</sup>．これらの効果は現地堆積泥を用いた実験や現地観測から明らかとなっているが，その化学機構については不明である．実環境中では様々なイオンが存在することで，現象の特定が困難である．本論文では実験の単純化を行い栄養塩の固定化効果について解明を目指す．

#### (3) 溶出イオン（ミネラル）が底生生物に与える影響

石炭灰造粒物が散布されている京橋川河岸では藻類の繁茂が見られている．石炭灰造粒物は FA に由来するミネラル(SiO<sub>2</sub>)を含有しており，また約 50%の非晶質構造を持っていることからシリカを溶出することが可能である．シリカは一次生産を担う珪藻の必須元素であることから，藻類を繁茂させることによ



て食物連鎖の初期の状態を再生できることが考えられる。シリカは通常、分子イオンのケイ酸イオンとして存在し様々なイオン種が存在する。この中で珪藻の利用できるイオン種は限られている。石炭灰造粒物からのミネラルの溶出が藻類にどのように影響を与えるか検討を行う。

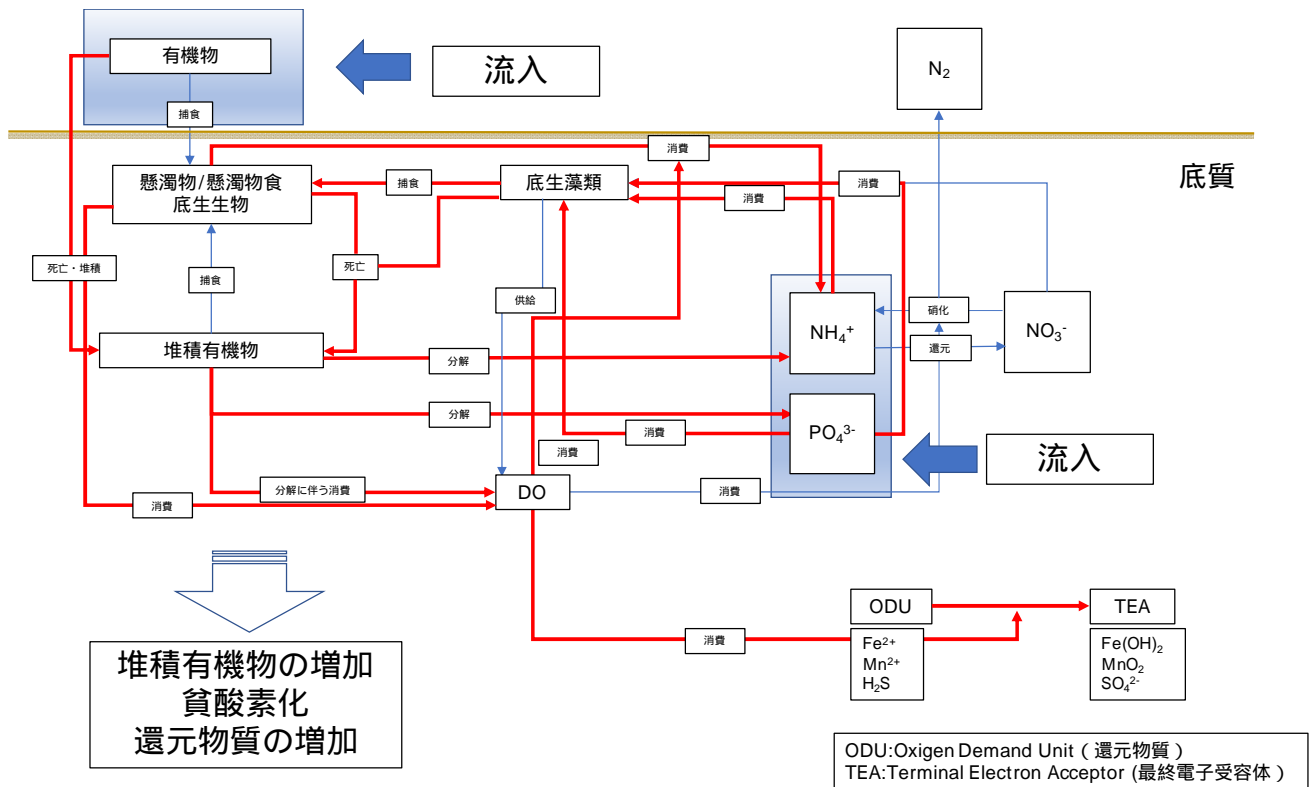
#### (4) 感潮域河岸に造成された石炭灰造粒物干潟における堆積泥に与える効果と持続性

石炭灰造粒物の溶出イオンが与える効果として周辺に堆積した有機泥の性状変化が報告されている。しかし長期間に及ぶ効果に対する報告は山口県馬島、広島湾内湾の海田湾の観測と海水域の物であり知見も少ない。本論文では感潮域である京橋川において造成された石炭灰造粒物干潟で3年間に渡る調査の結果から堆積泥の性状変化と効果の持続性の検討を行う。

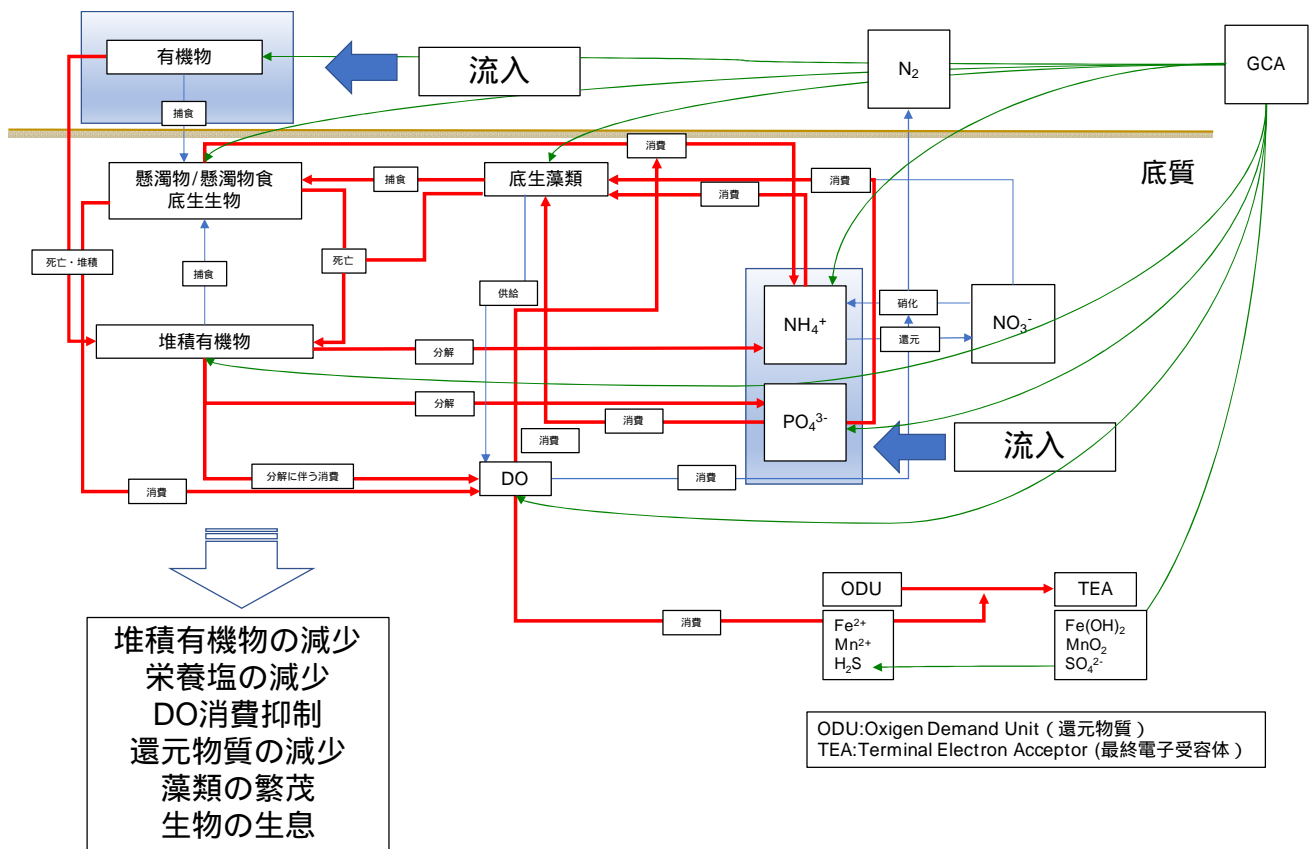
#### (5) 生物生息環境に与える効果

福山港内港は未処理下水の流入による無酸素状態、硫化水素の発生により生物が生息できない環境であった。福山港内港では石炭灰造粒物を散布後、大型生物の出現が確認されている。大型生物の出現は食物連鎖が存在し、生態系の回復していることが考えられる。よって福山港内港内に籠内に石炭灰造粒物で満たした基盤を作成し、対照試料として礫、原地盤（有機泥）を設置した。季節を通じ動植物種の変化を観測することで生物の発生とその変遷について検討を行う。

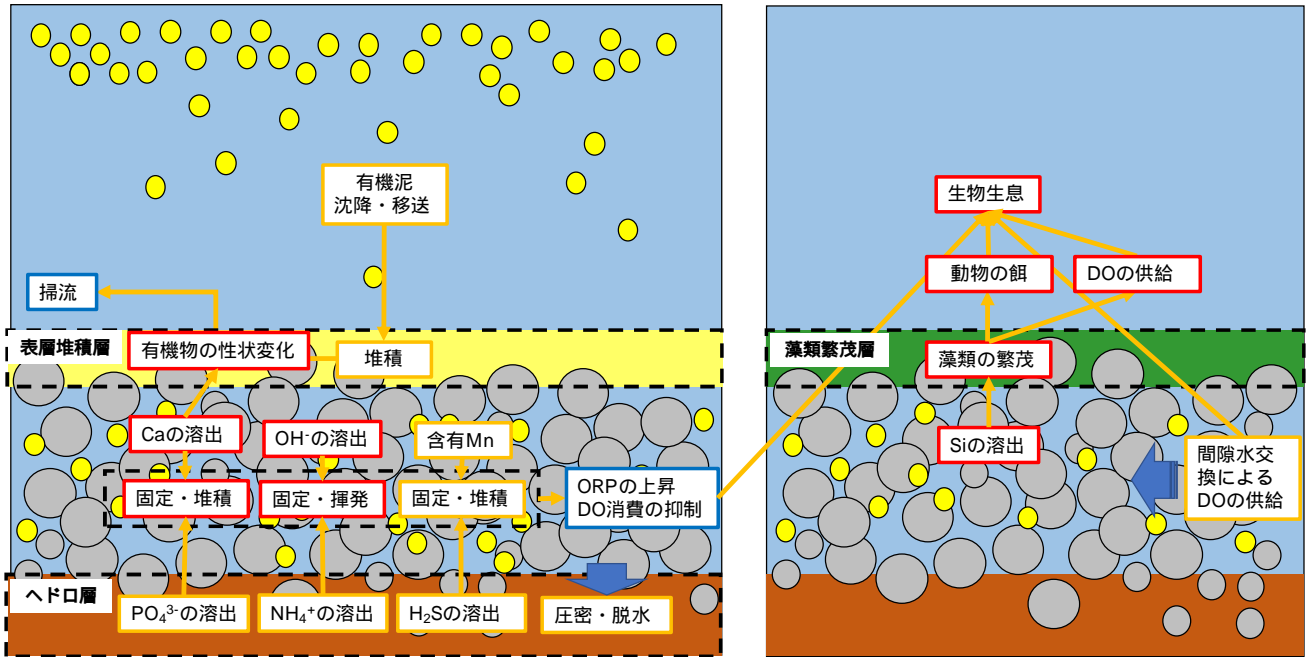
以上の研究結果を用いて石炭灰造粒物を散布することによって、環境改善に及ぼす効果を化学的効果、生物的效果の検証を行い明確化していく。



(a) 有機物，栄養塩の流入による底質環境の悪化



(b) 石炭灰造粒物が底質改善に及ぼす効果



(c) 石炭灰造粒物が及ぼす化学的効果の予測と検討事項 ( )

図-3 石炭灰造粒物が底質改善に及ぼす効果に対する検討事項

### 1.3 研究手法

#### 1.3.1 高濃度のイオン状態に曝された石炭灰造粒物の Ca 溶出特性

第 2 章において過度な有機物，栄養塩の流入による富栄養化に伴う有機物の分解は無酸素状態の形成や ORP の低下による硫化物イオン発生によって底生生物環境を悪化させる．石炭灰造粒物は海底や感潮域河岸に散布され，栄養塩類濃度の減少や硫化水素，悪臭の低減，堆積した泥の掃流性の等の効果が確認されている．その効果の一端として石炭灰造粒物からの Ca の溶出がある．Ca はリン酸との反応によるリン酸カルシウム化合物の生成によって不溶化固定されることが予測されており，土粒子のイオン置換による堆積泥の掃流が確認されている．石炭灰造粒物による Ca の溶出特性を検討するために純水による溶出試験によって検討されているが，石炭灰造粒物が散布されている場では海水や有機泥が存在する．このような場では高濃度で複雑なイオン状態が形成されるため異なる溶出特性を見出せることが考えられる．よって以下の点において溶出特性を検討する．

##### (1) 高濃度のイオン状態及び多様なイオン状態での溶出特性

海水や還元化した底質環境では海水や還元物質に含有される様々なイオンが存在する．高濃度，多種のイオンが存在する状態における溶出特性を有機汚濁が進み堆積した海底泥を用いて溶出試験を行い検討する．

##### (2) Ca 化合物に与えるイオンの影響

石炭灰造粒物中には FA に由来するカルシウム化合物やセメント水和物が含有されている。物質の溶出は溶解度に依存するが、周辺環境にイオンが存在することによる Ca 化合物の影響を検討する。

### (3)イオン種，イオン濃度が溶出に与える影響

周囲に存在するイオン種，イオン濃度が与える影響を異なる溶媒と濃度を变化させ溶出実験を用いて検討する。

### (4) 大気の影響

大気中の  $\text{CO}_2$  が水溶液に溶解することにより，Ca と反応し  $\text{CaCO}_3$  を形成する。 $\text{CaCO}_3$  の生成は pH の変動をもたらすことから炭酸イオンの測定から大気の影響を検討する。

## 1.3.2 石炭灰造粒物による栄養塩の固定化機構の解明

第 3 章では石炭灰造粒物による栄養塩の固定化機構の検証を行う。栄養塩の固定は Ca による  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の固定やアンモニアの本体への固定とされている。一方で固定化機構の検証が行われていない。3 章においてはリン酸溶液，アンモニウム溶液の単一溶媒を用いて固定化機構の明確化する。

### ○リン酸イオンの固定

#### (1) 石炭灰造粒物からのイオンの溶出とリン酸イオンの固定

石炭灰造粒物にリン酸溶液を溶媒とし振とう試験を行い，溶出イオンの経時変化からリン酸イオン固定化の挙動確認を行う。

#### (2) リン酸濃度変化による固定化

リン酸濃度を变化させた溶媒を用いて石炭灰造粒物を振とう実験し固定化能力を検討する。

#### (3) pH の変動による固定化と固定化物質の検証

リン酸カルシウム化合物の生成において pH が固定化に影響を及ぼす。石炭灰造粒物の溶出液とリン酸溶液を混合し pH を変動させ後，ろ過を行い各 pH におけるリン酸濃度の測定を行う。またろ過したろ紙を溶解し Ca 及び P の測定を行い  $\text{Ca}/\text{PO}_4$  比から固定化物の推定を行う。

#### (4) 実環境中におけるリン酸の固定

堆積泥を用いて実環境を想定したリン酸の固定化実験を行う。また石炭灰造粒物が散布された実環境中において周囲の堆積泥及び石炭灰造粒物のリン含有量から実環境中におけるリン酸固定の検証を行う。

### ○アンモニウムイオンの固定

#### (1) 溶出イオンによる影響

アンモニウムイオンの固定は石炭灰造粒物への吸着，溶出イオンによるいずれの影響によるか明らかとなっていない。溶出イオンの影響としてアンモニウムイオンはアルカリ状態でアンモニアの揮発が予想される。石炭灰造粒物の溶出液とアンモニウム溶液を混合し pH を変動させアンモニウムイオン濃度を

測定することで溶出イオンの影響の検証を行う。

## (2) 本体への固定

セメント水和物にはシラノール基が存在し極性を持つことが知られている。アンモニアは極性物質であるためシラノール基による吸着が予想される。アンモニウムイオン溶媒と石炭灰造粒物の混合実験、石炭灰造粒物を燃焼させシラノール基の脱水による濃度変動から検証を行う。

## (3) アンモニウムイオン濃度変動による固定化

溶媒中のアンモニウムイオン濃度を変動させ濃度変化による固定化への影響について検証を行う。

### 1.3.3 石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響

第4章では石炭灰造粒物の溶出イオンと藻類に及ぼす影響について検証を行う。石炭灰造粒物の特性として主原料の中で最も多いシリカの溶出がある。シリカは藻類である珪藻の必須元素である。感潮域である京橋川河岸に石炭灰造粒物を用いて造成された人工干潟では藻類の繁茂している状態が確認された。藻類の繁茂と溶出イオンの関係性の検証を行う。

#### (1) 溶出されるシリカのイオン形態

シリカは様々なイオン形態をもつ分子イオンである。藻類が利用できるシリカの形態は限られており、石炭灰造粒物から溶出されるシリカが利用可能形態であるか検証を行う。

#### (2) 石炭灰造粒物からのシリカの供給

石炭灰造粒物干潟内部、直上部、河川水のシリカ濃度、塩分の経時的な測定からシリカの溶出を明らかとする。

#### (3) 藻類によるシリカの消費

石炭灰造粒物干潟に堆積した泥中の生物態シリカ及び溶存態ケイ素、クロロフィル量から藻類との関係を明らかとする。

### 1.3.4 京橋川河岸における石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性

第5章では石炭灰造粒物干潟が造成されている京橋川河岸において、藻類の繁茂や有機泥の堆積が見られていない。施工3か月後の効果として見られた泥の掃流性の向上の特性が継続していることが予測される。5章では3年間を通じて得られた調査結果から有機泥の性状評価から効果の持続性及び新たに得られた知見から評価を行う。

#### (1) 造成初期に得られたの効果の検証

強熱減量試験、含水比、炭素量、油脂量の関係から初期に見られた効果の検証を行う。

#### (2) 有機泥の特性の評価

炭素組成比，不安定有機物の含有比，構造水量の相互関係から評価を行う。

### (3) 多量の有機泥堆積による掃流性の評価

2014年8月に発生した広島豪雨災害によって京橋川河岸では多量の泥の堆積が確認された。経時的な泥厚の測定から多量に堆積した泥の掃流性の評価を行った。

### (4) 石炭灰造粒物干潟の地盤構造

干潟内のORP及び経時的に測定したDOから堆積泥に与える影響，干潟内の地盤構造を明らかとする。

## 1.3.5 有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生

第6章では生物が死滅した閉鎖性水域である福山港内港において石炭灰造粒物を散布した結果，生物の出現が確認された。内港内に石炭灰造粒物で満たした籠と対照試料として礫及び現地泥を設置し季節を通じた調査から生物発生に対する効果を明らかとする。

### (1) 石炭灰造粒物基盤の生物生息環境

籠内に発生した生物種数と発生数を季節の変化から石炭灰造粒物の生物生息環境について検討を行う。

### (2) 籠試験の評価

籠試験内と内港内に造成された石炭灰造粒物干潟の生物種数，生息数とDO，ORPの調査から籠試験の代表性の検討を行う。

### (3) 籠内に発生した生物種と藻類の関係

籠内に発生した生物種と藻類の関係及び籠内のDO，ORPなどの環境との関係から藻類との関係を検討し，動物種，藻類種との関係から動物が生息に至る種の遷移について検討する。

## 1.4 論文の構成

本論文は図-4に示すように7章で構成する。本論文では石炭灰造粒物による環境改善効果に及ぼす化学的機構の解明を目的とした研究について論じた。化学機構について室内実験を行い化学的アプローチから研究を行うとともに，長期間のフィールド調査から蓄積されたデータを用いて周辺環境に与える影響を明らかとした。

第1章では研究の背景と目的を示し，本研究の手法と研究課題を示した。

第2章では異なる環境中に置かれた状態の石炭灰造粒物がどのような溶出特性を示すのか特定の溶媒下の溶出試験から論じ，イオン濃度，強度，イオン種の影響による溶出特性を明らかとした。

第3章では，石炭灰造粒物による栄養塩の固定化機構について室内実験から論じる，底質環境の改善には栄養塩類を抑制することが重要である。石炭灰造粒物を散布することによって栄養塩類(リン酸イオン，アンモニウムイオン)の低減が報告されている。本章では予想される固定効果を種々の実験を設計し

得られた結果から栄養塩の固定化機構において検証を行った。

第 4 章では、広島市内派川に施工されている石炭灰造粒物干潟では藻類の繁茂が見られており、石炭灰造粒物の特性としてケイ酸イオンを溶出する特性を持つ。石炭灰造粒物からの溶出イオンと藻類の繁茂の関係性について室内実験と現地調査の結果から検証を行った。

第 5 章では広島市内派川であるに散布された石炭灰造粒物上に堆積した有機泥の分析を行い対照区との比較し有機泥の性状変化について論じ。また 2016 年に発生した広島豪雨土砂災害によって堆積した土砂からの継時的変化についても論じた。

第 6 章では、有機泥の堆積が続き強く還元化したことによって生物が死滅した福山港内港において石炭灰造粒物を散布以降、生物の回帰が見られている。特に大型生物が確認されていることから生態系の回復がなされている。この内港において石炭灰造粒物を籠内に満たした基盤を設置し 1 年を通し発生する生物を調査することで、生物の遷移、生態系の回復について論じた。

第 7 章では、各章の内容をまとめ、本研究により得られた研究成果を総括し今後の課題を取りまとめた。

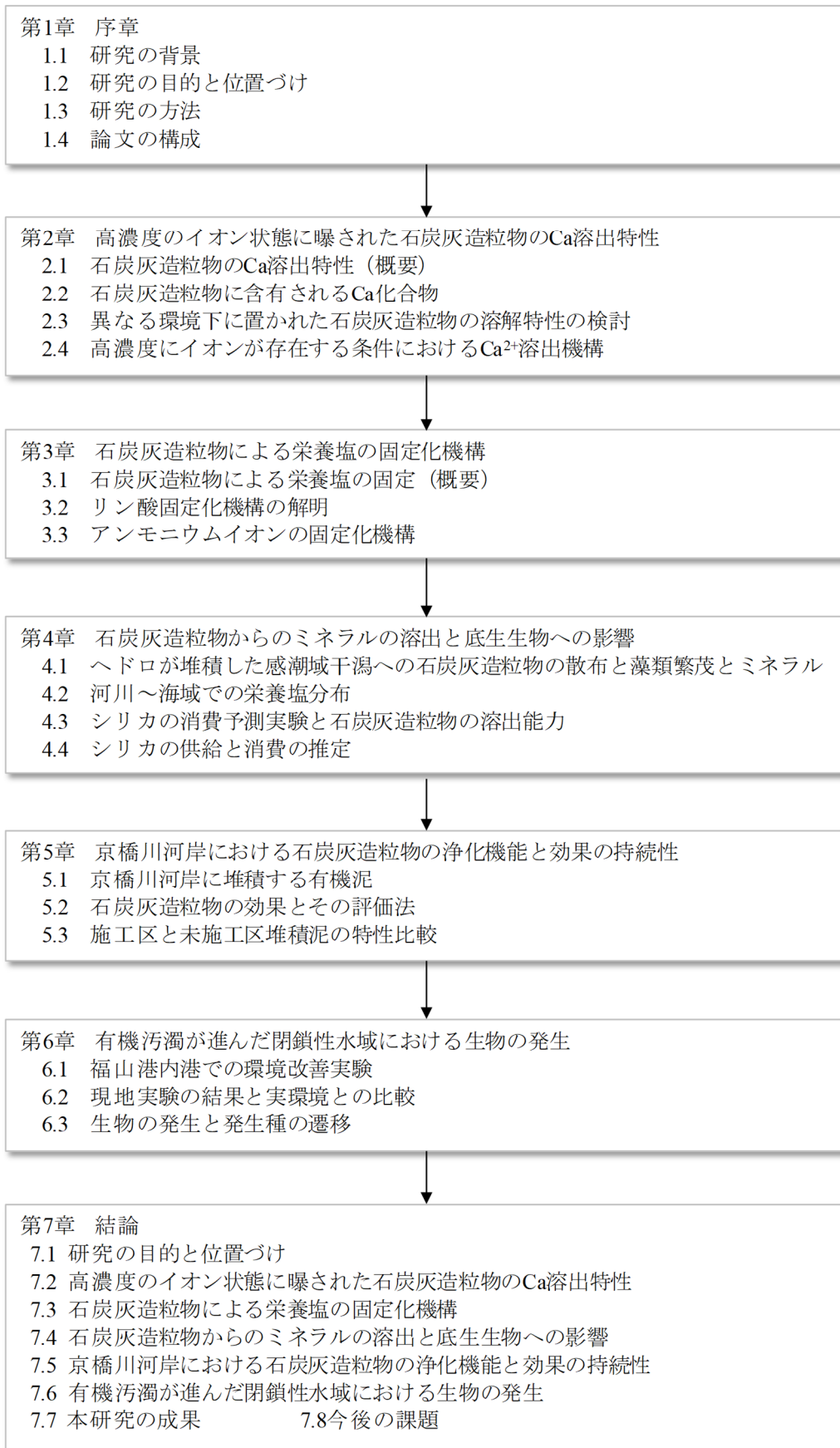


図-4 論文の構成



## 参考文献

- 1) 環境省, 平成 28 年度公共水域水質測定結果 <https://www.env.go.jp/water/suiiki/h28/h28-1r.pdf>
- 2) 中本 健二, 廣中 伸孝, 樋野 和俊, 日比野忠史, ヘドロ堆積干潟での石炭灰造粒物による大規模底質改善施工技術の開発, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_808-I\_813.
- 3) 濱田 泰広, 田辺 弘雄, 清水 直樹, 吉岡 一郎, 三戸 勇吾, 齊藤 直, 日比野忠史, スカムが発生する内港での底質環境の改善法の設計と施工, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1151-I\_1156.
- 4) 日比野忠史, 藤原 哲宏, 田多 一史, 中川 保夫, 廃棄物リサイクル品を用いた底質改善手法の検討, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2011, 67 巻, 2 号, p. I\_505-I\_510.
- 5) Aller RC (1980) Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island sound: I. Decomposition and nutrient element chemistry (S, N, P). *Adv Geophys* 22:237-350
- 6) Beg MU, Al-Muzaini S, Saeed T, Jacob PG, Beg KR, Al-Bahloul M, Al-Matrouk K, Al-Obaid T, Kurian A (2001) Chemical contamination and toxicity of sediments from a coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. *Arch Environ Con Tox* 41:289-297
- 7) 広島湾再生プロジェクト HP <http://www.cgr.mlit.go.jp/chiki/Hiroshimawan/about/meeting.html>
- 8) 玉井 和久, 小畑 健二, 芳倉 勝治, 日比野忠史, 首藤 啓, 山本 裕規, 三戸 勇吾, 石炭灰造粒物の海底被覆による中・長期的な海域環境改善効果, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2013, 69 巻, 2 号, p. I\_892-I\_897.
- 9) 中国電力株式会社, Hi ビースパンフレット
- 10) 森本 優希, 中本 健二, 中下 慎也, 日比野忠史, 堆積泥への灰分 (ミネラル) の供給と消費機構, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_658-I\_663.
- 11) 宮田 康人, 沼田 哲始, 豊田 恵聖, 佐藤 義夫, 小田 静, 岡本 隆, 高炉水砕スラグの底質改善効果, 海洋開発論文集, 2000, 16 巻, p. 345-350 .
- 12) 山本 光夫, 濱砂 信之, 福嶋 正巳, 沖田 伸介, 堀家 茂一, 木曾 英滋, 渋谷 正信, 定方 正毅, スラグと腐植物質による磯焼け回復技術に関する研究, 日本エネルギー学会誌, 2006, 85 巻, 12 号, p. 971-978
- 13) 山本 光夫, 福嶋 正巳, 劉 丹, 製鋼スラグを利用した藻場再生技術における腐植物質の鉄溶出への影響, 鉄と鋼, 2011, 97 巻, 3 号, p. 159-164
- 14) 矢野 ひとみ, 中井 智司, 奥田 哲士, 西嶋 涉, 炭酸化スラグと浚渫土を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価, 環境科学会誌, 2015, 28 巻, 6 号, p. 405-414
- 15) 日比野忠史, 金城 信隆, Touch NARONG, 鉄鋼スラグを用いた下水系土壌の有機物分解促進法の検討, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_946-I\_951
- 16) 伊藤 一明, 西嶋 涉, 正藤 英司, 岡田 光正, 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, 水環境学会誌, 1996, 19 巻, 6 号, p. 501-507
- 17) 阿部久雄, 無機材質の活用による閉鎖性水環境の窒素・リン除去技術の開発-リサイクル原料を用いたリン除去剤の開発-, 長崎県窯業技術センター平成 15 年度研究報告, 2014, No.51, P.5-10 .
- 18) 西岡 洋, 内田 琢也, 村松 康司, 矢澤 哲夫, 尼子 龍也, 環境負荷イオンの除去率を高めるカキ殻熱処理条件の最適化, 廃棄物資源循環学会論文誌, 2011, 22 巻, 4 号, p. 276-283
- 19) Satoshi Asaoka, Tamiji Yamamoto, Shunsuke Kondo, Shinjiro Hayakawa, Removal of hydrogen sulfide using

crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments , Bioresource Technology , Volume 100, Issue 18 , 2009 , p4127-4132,

- 20) 藤原 哲宏, 日比野忠史, 末國 光彦, 末次 弘道, 富田 智, 水野 雅光, 浸透柱による水循環の形成と底質改善効果の把握, 海洋開発論文集, 2007, 23 巻, p. 1135-1140.
- 21) 藤原 哲宏, 日比野忠史, 吉岡 一郎, 田多 一史, ヘドロが堆積する河岸での浸透柱の敷設による水循環の形成, 海洋開発論文集, 2008, 24 巻, p. 651-656.
- 22) 富田 智, 日比野忠史, 末國 光彦, 田多 一史, 水野 雅光, 石炭灰造粒物を用いた底質改善技術の検討, 海洋開発論文集, 2005, 21 巻, p. 743-748.
- 23) 藤原 哲宏, 日比野忠史, 吉岡 一郎, 田多 一史, 砂層河岸に堆積した有機泥の浄化技術の評価, 土木学会論文集 B1 ( 水工学 ), 2013, 69 巻, 4 号, p. I\_1405-I\_1410
- 24) 福間 晴美, 日比野忠史, 山本 民次, 齊藤 直, 石炭灰造粒物覆砂による環境修復効果 - 汽水域をフィールドとして -, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2009, 65 巻, 1 号, p. 1026-1030.
- 25) 木戸 健一郎, 齊藤 直, 魚谷 律人, 桑原 智之, 相崎 守弘, 中海浚渫地における N・P・S の溶出速度の見積もりと石炭灰造粒物を用いた覆砂の効果, 水環境学会誌, 2014, 37 巻, 3 号, p. 71-77.
- 26) 桑原 智之, 須崎 萌実, 樋野 和俊, 安野 孝生, 木戸 健一郎, 前野 真一, 石炭灰造粒物により全面覆砂をした中海浚渫地の栄養塩・硫化水素溶出速度の評価, 水環境学会誌, 2016, 39 巻, 4 号, p. 127-135.
- 27) 井上 省吾, 西野 博史, 木村 道夫, 日比野忠史, 首藤 啓, 石炭灰造粒物の海底被覆による海域環境の改善効果, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 2011, 67 巻, 2 号, p. I\_511-I\_516.
- 28) 日比野忠史, TOUCH NARONG, 今川 昌孝, 木村 道夫, 齊藤 直, 海底高間隙層内に形成される温度勾配と熱拡散係数の推定, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2011, 67 巻, 2 号, p. I\_856-I\_860.
- 29) 中下 慎也, 福井 勝吾, 岡村 宏信, 日比野忠史, 密度逆転に伴う濁質粒子の巻き上がりに関する研究, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1011-I\_1015.
- 30) 樋野 和俊, 宮國 幸介, 齊藤 直, 吉岡 一郎, 石炭灰造粒物による海域覆砂による底質改善効果の持続性, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1156-I\_1160.
- 31) 玉井 和久, 西野 博史, 出路 康夫, 日比野忠史, 首藤 啓, 西土井 誠, 石炭灰造粒物の海底被覆による底質環境の改善効果の持続性, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1145-I\_1150.
- 32) 中原 真哉, 平岡 喜代典, 山本 民次, 上嶋 英機, 石炭灰造粒物の覆砂による底質改善, 水環境学会誌, 2012, 35 巻, 10 号, p. 159-166.
- 33) 福井 勝吾, 李 寅鉄, 齋藤 直, 日比野忠史, 韓国竜院湾における底質改善法の設計, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1446-I\_1450.
- 34) 樋野 和俊, 増田 龍哉, 及川 隆仁, 中本 健二, 光田 和希, 滝川 清, 百貫港海域環境創造事業における石炭灰造粒物の適用効果, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_952-I\_957.
- 35) 齊藤 直, 山本 民次, 日比野忠史, 桑原 智之, 花岡 研一, 底生生物に対する石炭灰造粒物によるリサイクル材の安全性評価, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2011, 67 巻, 2 号, p. I\_1111-I\_1115,
- 36) 越川 義功, 日比野忠史, 吉岡 一郎, 出路 康夫, ヘドロが堆積した港湾における石炭灰造粒物を使ったアマモ生育基盤, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1262-I\_1267.
- 37) 越川 義功, 日比野忠史, 中下 慎也, 吉岡 一郎, 中本 健二, 山木 克則, 石炭灰造粒物を用いた生育

- 基盤におけるアマモ場の形成過程と維持機構, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2013, 69 巻, 2 号, p. I\_1072-I\_1077.
- 38) 中下 慎也, 中本 健二, 中澤 泉, 福嶋 正博, 日比野忠史, 石炭灰造粒物層内における地下水流動と濁質の輸送, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1089-I\_1094.
- 39) 樋野 和俊, 齊藤 直, 宮國 幸介, 柳楽 俊之, 吉岡 一郎, 石炭灰造粒物によるアサリ育成基盤の創造, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1067-I\_1072.
- 40) 藤原 哲宏, 中本 健二, 日比野忠史, 齊藤 直, 地下水が遮断された河口干潟でのアサリ育成場の構築, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2013, 69 巻, 2 号, p. I\_1024-I\_1029.
- 41) 正田 武, 卜部 憲登, 平田 正浩, 三戸 勇吾, 中本 健二, 日比野忠史, 過栄養な内港域における再生資源を用いた底質改善手法の提案, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_880-I\_885.
- 42) 中本 健二, 樋野 和俊, 及川 隆仁, 日比野忠史, 還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1459-I\_1464.
- 43) 中本 健二, 松尾 暢, 樋野 和俊, 日比野忠史, 海砂代替材に活用される石炭灰造粒物の長期的な物理化学特性評価, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_940-I\_945.
- 44) Satoshi Asaoka, Tamiji Yamamoto, Ichiro Yoshioka, Hitoshi Tanaka , Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash in seawater , J. Hazad. Mat.,2009 Vo.172, pp.1188-1192 .
- 45) Satoshi Asaoka, Hideo Okamura, Yusuke Akita, Katsuyoshi Nakano, Kenji Nakamoto, Kazutoshi Hino , Tadashi Saito, Shinjiro Hayakawa, Misaki Katayam, Yasuhiro Inada , Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash , Chemical Engineering Journal Vol.254, 15 October 2014, Pages 531-537 .
- 46) 石炭灰造粒物による底質改善手法の手引き , 国土交通省中国地方整備局広島港湾空港技術調査事務所, 2013
- 47) 石炭灰造粒物による環境改善手法の手引き感潮河川域編 , 広島県土木建築河川課, 2017

## 第2章 高濃度のイオン状態に曝された石炭灰造粒物の Ca 溶出特性

### 2.1 石炭灰造粒物の Ca 溶出特性 (概要)

石炭灰造粒物は石炭灰 (FA) と少量のセメントを混合して造粒したものである。FA の主成分は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の酸化物である。含有する酸化物は約  $1600^\circ\text{C}$  で燃焼され急激に冷却されることによって非晶質の構造を示し、造粒された石炭灰造粒物の約 50% は非晶質構造を持つことが明らかとなっている<sup>1)</sup>。また FA とセメントの水和反応はポズラン反応によってカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) 等の Ca 化合物を生成する。以上のような構造をもつ石炭灰造粒物は Si イオン、Ca イオン等のミネラル成分が溶出され易い特性を持つ<sup>2)</sup>。石炭灰造粒物は様々な形で Ca を含有し、溶解する能力を持つ。その効果として、 $\text{PO}_4^{3-}$  の固定<sup>3)</sup>、泥のイオン置換による掃流性の向上が確認されている<sup>4)</sup>。また Ca の溶出は  $\text{CO}_2$  と反応し  $\text{CaCO}_3$  を形成することによる  $\text{CO}_2$  の固定が予測される。

実環境中において石炭灰造粒物は感潮域干潟や海底など海水に由来する高濃度イオンが存在する環境下で使用されており、上述した効果を示している。さらに実環境では下水や底泥からのイオンの溶出が加わり複雑なイオン状態が形成される。本章では石炭灰造粒物に含有される Ca 化合物量と特定された高濃度のイオン種の溶媒中で石炭灰造粒物の Ca 溶出特性について検証を行った。

### 2.2 石炭灰造粒物に含有される Ca 化合物

石炭灰造粒物からの Ca の溶出には含有されている Ca 化合物の溶出特性に依存していることが予測される。石炭灰造粒物中の Ca 量として 13.6% (CaO) (9.72% (Ca)) が含まれる事が明らかとなっている<sup>5)</sup>。石炭灰造粒物はセメントによって水和固化反応によって造粒されているため、FA、セメントの水和反応は C-S-H などの Ca 化合物を生成する。また未反応の状態で存在している CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  などの存在が予想される。FA の水和反応が進行し水和物が生成する過程で、水和物の一部は大気中の  $\text{CO}_2$  と反応し難溶性の炭酸カルシウムが生成される。さらに原料となる FA は脱硫工程を経ていることがあり、Ca と  $\text{SO}_4^{2-}$  の反応による  $\text{CaSO}_4$  が存在している。様々な存在する Ca 化合物を種々の分析手法を用いて含有される Ca 化合物の推定を行った。

#### 2.2.1 CaO 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$

石炭灰造粒物は FA、セメントを主原料として製造されている。表-1 には石炭灰造粒物に用いられている FA 及び高炉セメント B 種の化学組成が示されている。これらに含有される CaO が水や Al 等と反応しセメント水和物を生成し水和固化する。水和固化反応せず残存している CaO 及び  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  からの Ca 溶出が予測される。石炭灰造粒物中に含まれる未反応の CaO 及び  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量を測定するため、エチレングリコール法<sup>7)</sup>を用いて抽出し ICP-AES (Thermo Fisher Scientific 製 iCAP7400DUO) を使用し分析を行った結果、以下の量が含まれる事が明らかとなった。

○CaO 及び  $\text{Ca}(\text{OH})_2$                       720mg(Ca)/kg (0.072%)

表-1 アルカリ材の化学特性<sup>6)</sup>

アルカリ剤	脱炭スラグ	フライアッシュ	高炉セメントB種
CaO(%)	42.2	1	55
SiO <sub>2</sub> (%)	12.4	63	24.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.3	27	8.9
MnO(%)	2.8	-	0.1

### 2.2.2 CaCO<sub>3</sub>

CaCO<sub>3</sub>の測定方法として炭酸バリウム逆滴定法<sup>8)</sup>がある。この分析手法は試料を酸溶液中で煮沸することで炭酸ガスを発生させフェノールフタレインを指示薬とした水酸化ナトリウム 塩化バリウム溶液中に炭酸バリウムとして吸収させる。指示薬の色が消えるまで標定した塩酸を滴下し消費された OH 量を定量することで炭酸ガスを測定する手法である。試料には粉碎した石炭灰造粒物を用いて CO<sub>2</sub> 濃度を測定し CaCO<sub>3</sub> 量に換算した。

○CaCO<sub>3</sub> 28802mg(Ca)/kg ( 2.8802% )

### 2.2.3 CaSO<sub>4</sub>の推定

石炭灰造粒物中には FA に由来する CaSO<sub>4</sub> を含有している。そのためセメント水和物として反応したエトリンガイトや反応に寄与していない CaSO<sub>4</sub> が含有される。石炭灰造粒物中には SO<sub>3</sub> として 1%の S が含有されていることが明らかとなっており<sup>5)</sup> これを CaSO<sub>4</sub> に換算した結果を以下に示す。

○CaSO<sub>4</sub> 4992mg(Ca)/kg ( 0.4992% )

### 2.2.4 セメント水和物量（未反応も含む）の推定

2.1.1 ~ 2.1.3 で測定した Ca 化合物の含量として 3.4514%(Ca)となる。残る 6.26%の Ca はセメントとの水和反応によってセメント水和物が生成されていると考えられる。

以上に含まれる Ca 化合物が石炭灰造粒物の溶出特性に影響を与えていることが考えられる。(図-1)

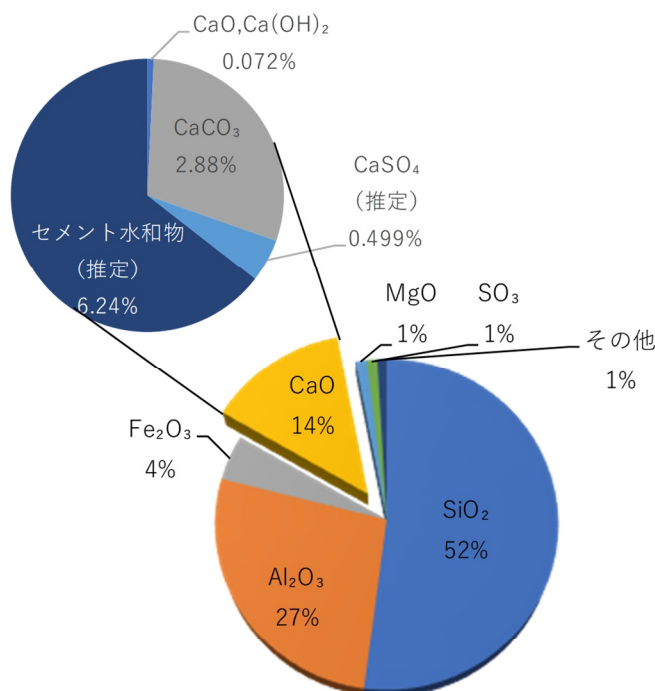


図-1 石炭灰造粒物に含まれる化合物<sup>5)</sup>

### 2.3 異なる環境下に置かれた石炭灰造粒物の溶出特性の検討

石炭灰造粒物には 2.1 に示した Ca 化合物が含まれていることが推定される。石炭灰造粒物の主原料である FA からの溶出は水元らの研究によって溶媒に依存することが明らかとなっている<sup>6)</sup>。石炭灰造粒物においても同様の効果が期待される。また石炭灰造粒物は少量のセメントで造粒硬化している。セメント水和物を含有する石炭灰造粒物と FA においては異なる溶出特性を示すことが予測される。溶出には周囲のイオン状態と Ca 溶出に伴う化学反応によって影響を受ける(図-2)。実環境中に散布された石炭灰造粒物においては海水に含まれる数%に及びイオンや底泥から溶出される様々なイオンにさらされている。このような状態に曝されて石炭灰造粒物の溶出特性について特定された条件下で実験を図-3 に示す方法で設計を行った。

実験に使用された石炭灰造粒物は溶媒に対する粒度の依存性を低減するために 2.36mm 以上, 4.76mm 以下に粒度調整を行った。実験は円筒形の容器(高さ: 11cm, 直径: 4.5cm)を使用し, 実験を除く全ての溶出実験では静置後, シリンジを用いて溶液全量取り出して試料とした。固液比により上澄み液高さは異なり, 1:10 では 6.1cm, 1:5 では 5.8cm, 1:1 では 1.5cm である。試料は孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過した後, イオン濃度が測定された。陽イオン測定には ICP-MS (Agilent Technologies 製 ICP-MS 7700x), ICP-AES (Thermo Fisher Scientific 製 iCAP7400DUO 及び iCAP6500DUO) 陰イオンの測定にはイオンクロマトグラフ (Thermo Scientific 製 ICS-1600) が用いられた。pH は pH 電極 (HORIBA 製 卓上 pH 計 F-54) により測定が行なわれた。

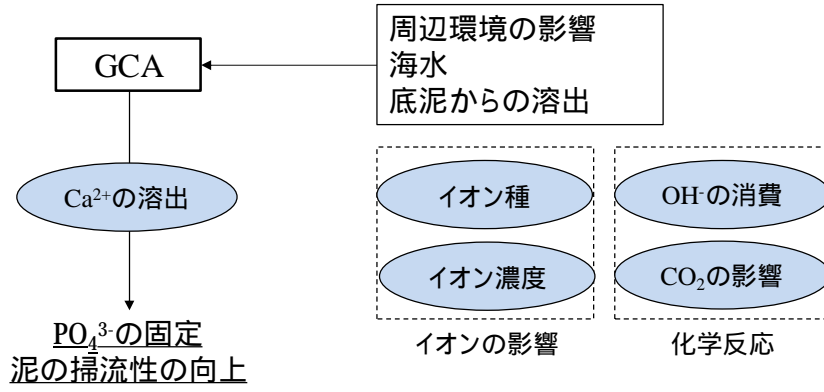


図-2 石炭灰造粒物による Ca 溶出に与える影響

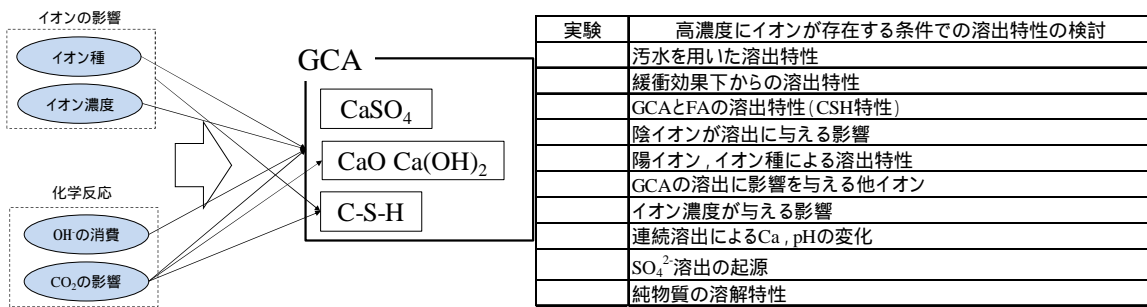


図-3 実験の設計

### 2.3.1 溶出特性解明のための実験概要

#### (1) 実験 1：汚水中での溶出（溶媒イオンの濃度効果）

（図-4）

下水汚泥が堆積する海底泥 1 に対し水道水 10 の割合で混合し 2 日間静置した上澄み水を汚水として用いた．調整した汚水の pH は約 8 を示していたことから使用した海底泥は海水の緩衝効果によって pH が一定に保たれていることが予想される．石炭灰造粒物と汚水は 1：10，1：5，1：1 の固液比に調整され，1 時間静置した後，全量を採取した．対照試料として溶媒に純水を使用し同様の条件で分析を行っている．

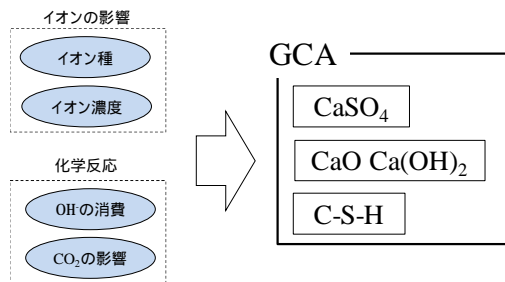
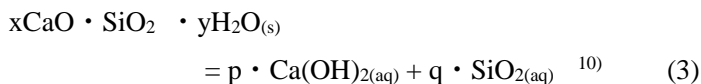
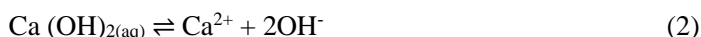


図-4 実験

#### (2) 実験 2：緩衝効果による OH消費からの Ca の溶出

（図-5）

石炭灰造粒物に含まれる CaO (1式) 及び C-S-H (2式) は水に溶解すると(3式)の平衡状態に至る．海水中では緩衝効果が働き炭酸イオンの H<sup>+</sup>の供給により<sup>9)</sup>水に変化することで pH を保つ (4)~(6式)．



緩衝効果の働く場では(2)，(3)式中の OH<sup>-</sup>が消費され反応が右辺に傾くことが考えられる．緩衝液は Ca に対するキレート効果や不溶化物を生成せず，任意の pH から緩衝効果を働かせられる THAM-塩酸緩衝液：トリスヒドロキシメチルアミノメタン-塩酸（トリス緩衝液，pH=8 に調整）を使用した．トリス緩衝液は以下の式により H<sup>+</sup>を供給する．



対照試料として，海水下での使用を想定し海水と同濃度に調整した塩水（30g(NaCl)/L）と海水と同様の pH に調整した純水（pH=8）を使用した．固液比は 1：10，1：5 に溶媒を調整した．溶出時間は 1h，24h に設定し，

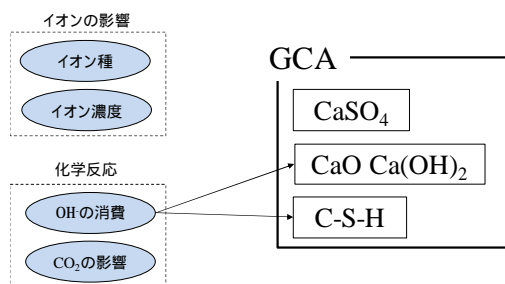


図-5 実験

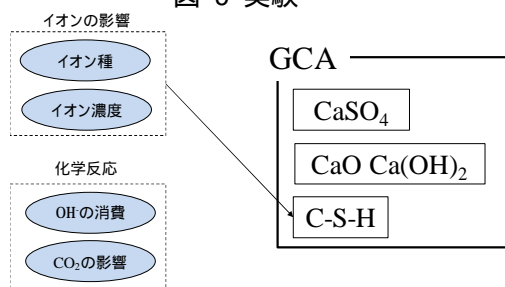


図-6 実験

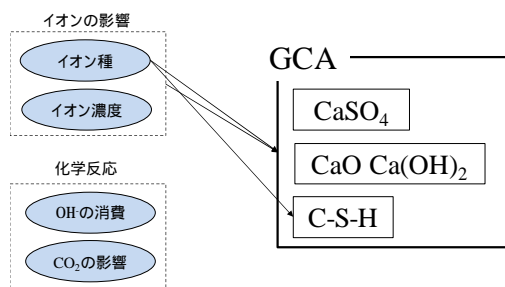


図-7 実験

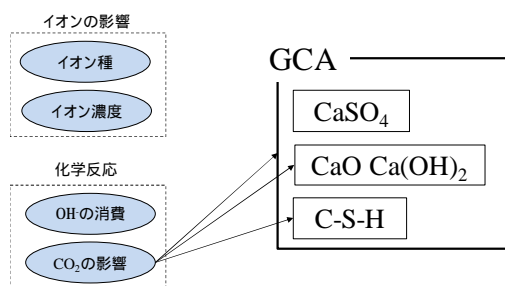


図-8 実験



各々2試験体を分析した。

(3) 実験3：FAと石炭灰造粒物の溶解差（C-S-H特性）

(図-6)

C-S-Hは(2)，(3)式によって溶解するとされている。さらに杉山の研究では、異なるNa濃度でC-S-Hを溶解させたときに、Na濃度の増加に伴ってCa濃度の増加傾向が同様に観察されること示しておりC-S-H中に存在するCaと置換されたとしている<sup>10)</sup>。FA，石炭灰造粒物でのCaの溶出結果を比較することでC-S-HがCaの溶出源となり得るかを検討した。NaCl溶媒に加えて海水に約15%含まれるMgによる効果を確認するため、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶媒も用いた。海水と同濃度となるよう調整したNaCl溶液(30g/L)， $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液(10.8g/L)を用いて固液比1：10として石炭灰造粒物とFAの溶出実験を行った。

またC-S-Hとエトリンガイトは100～300°Cの温度範囲で脱水し、示唆熱分析によって特定が可能であることをVedalakshmiらによって報告されている<sup>11)</sup>。よって石炭灰造粒物を燃焼することでC-S-Hを脱水させることでイオン交換を明らかにできることが考えられる。800で燃焼時の陽イオン濃度の変動とCa溶出量と対照試料として石炭灰(FA)を用いてC-S-Hの影響を検討した。また、石炭灰造粒物を未燃焼，200°C，350°Cで燃焼した石炭灰造粒物を用いて示差熱分析を行い、高濃度イオン域でのC-S-Hの溶出特性の検証するため30g/L(NaCl)溶液で溶出を行った。

(4) 実験4：陰イオンの影響(図-7)

実験3と同条件で溶出後，NaCl， $MgCl_2$ 溶液に含まれている塩化物イオンの濃度変化を測定した。測定は滴定法(n=2で測定)によって行った。

(5) 実験5：イオン種(NaCl， $MgCl_2$ ，KCl)の効果(図-7)

溶媒中のイオンは電荷を帯びており，電荷(電場)の相互作用によりCaの溶出に影響を与えることが予想される。溶液中のイオンの影響度を現す指標としてイオン強度がある。

NaCl溶液(30g/L)のイオン強度Iである0.51に調整した

NaCl， $MgCl_2$ ，KClの各々の溶液でのCa溶出量を比較するとともに，陽イオン量の変動量を測定した。

I=0.51に調整した時の溶媒の濃度はNaCl溶液：30g/L， $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液：13.55g/L，KCl溶液：

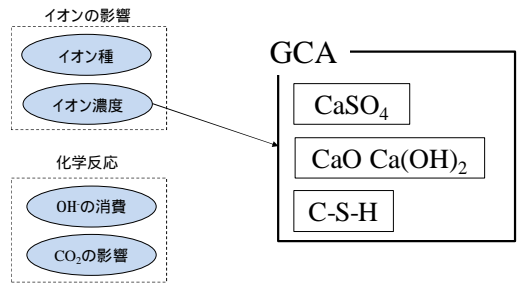


図-9 実験

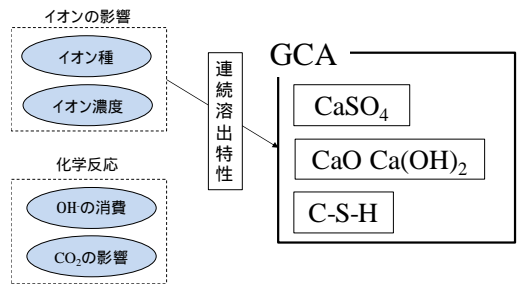


図-10 実験

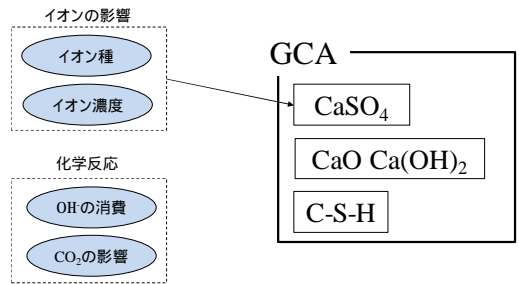


図-11 実験

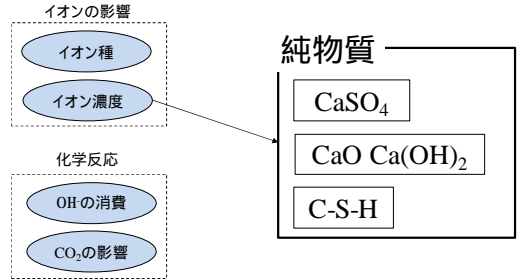


図-12 実験

表-2 実験

減少分	減少時の温度
AFtの結合水の脱離	75 ~ 100
AFmの結合水の脱離	150
C <sub>2</sub> AH <sub>6</sub> の結合水の脱離	225
CHの結合水の脱離	380 ~ 430
CaCO <sub>3</sub> のCO <sub>2</sub> 脱離	600 ~ 850

19g/Lであるこれらの溶液と石炭灰造粒物を，固液比 1：1，1：5，1：10 にして 1 時間静置した後に全量ろ過した後 Ca，Na，Mg，K，pH を測定した。

またイオン種によって C-S-H へのイオン交換に影響が異なることが考えられるため，C-S-H が脱水される 350 °C で燃焼し，CaCO<sub>3</sub> が脱水される 850 °C まで燃焼し Ca の溶出量，陽イオン濃度の変化を測定した。

#### (6) 実験 6：石炭灰造粒物の Ca 溶出に影響を与える他イオン影響 (図-8)

石炭灰造粒物による pH の上昇は CaO 及び Ca(OH)<sub>2</sub> が関与している。Ca(OH)<sub>2</sub> による pH の上昇は pH12.6(20°C)となるが，GCA による pH の上昇は 10 程度と Ca(OH)<sub>2</sub> と比較し低い。pH の低下させる要因として炭酸イオンの H<sup>+</sup>の供給による pH 低下及び CaCO<sub>3</sub> の生成が予想される ((4)，(6)，(8)式)。500μm 以下に粉碎した石炭灰造粒物を用いて固液比 1：1 に調整し連続的(10 分間隔)に pH を測定した。また，溶液中の無機炭素濃度の測定し炭酸濃度を推定した。さらに気中からの CO<sub>2</sub> の溶解が予測されるため，溶出液を濾過したものについて経時的な pH の変化を測定した。



#### (7) 実験 7：Na 濃度の効果 (図-9)

イオン濃度が上昇することにより周辺のイオン密度が高くなるため，溶媒のイオン濃度が Ca 溶出量への影響を可能性がある。Na 濃度を 0～30000mg/L 間で 7 段階に変化させた溶液を用いて固液比 1：10 として 1 時間静置後にシリンジを用いて全量ろ過した後の Ca を測定した。

#### (8) 実験 8：繰り返し加熱した石炭灰造粒物の溶解 (図-10)

図-13 に示す実験装置(固液比 1:1，1：10)を作成し，ポータブル pH 計 (HORIBA 製 D-72) を使用し石炭灰造粒物上層水と層内の pH の継時的な測定を行った。溶媒に 30g/L の NaCl を用いている試料の測定は，4 秒間隔で 1 時間測定した。溶出を繰り返すことで溶出特性の変化が予測されるため，溶出に使用した石炭灰造粒物は 110°C で加熱乾燥して繰り返し実験に用いた。加熱は 5 度繰り返し 6 度の pH 測定を行った。

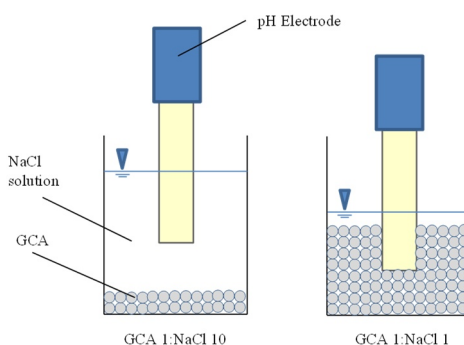


図-13 pH 連続測定実験の模式図

### (9) 実験 9 : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出起源 (図-11)

石炭灰造粒物に使用される FA は脱硫工程を経ているために石膏 (CaSO<sub>4</sub>) の存在が予想される。石膏は僅かに水への溶解度を示すため、石炭灰造粒物及び FA の溶出実験から Ca, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の測定を行った。

### (10) 実験 10 : カルシウム化合物の溶解 (図-12)

石炭灰造粒物には含有される CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> は(1)~(2), (8)~(9)式に示すように溶解反応が異なる。CaSO<sub>4</sub> は難溶解性であるが水に微量の溶解性を示す。異なる溶媒中で溶出させ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と Ca の挙動から溶出源の推定を行った。また, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O の純物質を溶出し Ca の溶出特性を比較した。石炭灰造粒物, FA, 各々の試薬特級品を 0.2 g 分取し純水と 30g/L の NaCl 溶液を混合後, 1 時間静置しその後, Ca を測定した。



## 2.4 高濃度にイオンが存在する条件における Ca 溶出 (石炭灰造粒物の溶出) 機構

各実験における結果を以下に示す。図中凡例である GCA は石炭灰造粒物を示しており, mmol/GCA-g は石炭灰造粒物の g 当たりの mmol 溶出量を示している。

### 2.4.1 汚水中における石炭灰造粒物溶出 (溶媒イオン濃度効果)

図-14 には汚水中での Ca の溶出量と pH の関係が示されている (汚水溶出条件は汚水中の Ca 濃度を差し引きしている)。汚水中では石炭灰造粒物からの Ca の溶出が促進されており, 溶液のイオン濃度が, Ca の溶出に寄与していることがわかる。汚水中では全ての固液比で Ca の溶出量が増えるとともに, pH が低くなっているの純水条件に比較して汚水条件で pH が低くなるのは, Ca の溶出に伴う水酸化物イオンが消費あるいは, 水素イオンが生産されているためである。

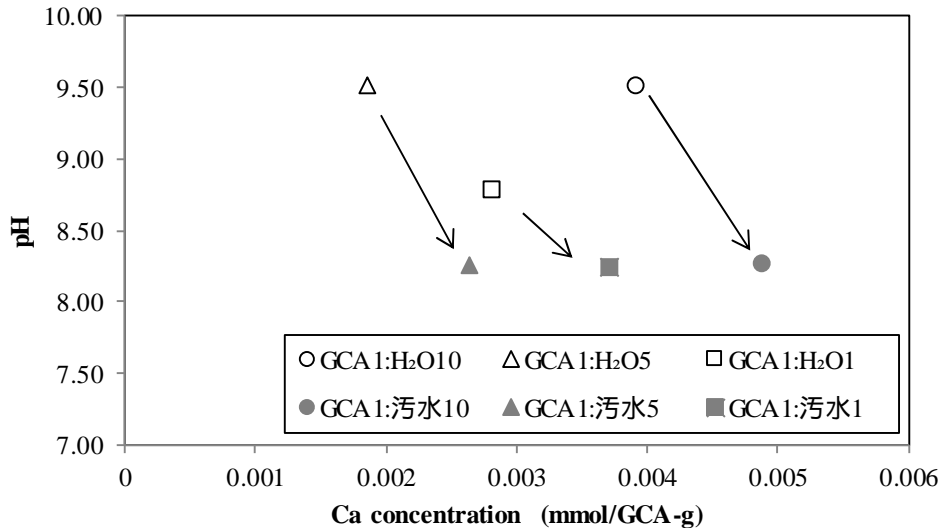


図-14 汚水中での Ca 溶出 (溶出時間 1h)

#### 2.4.2 OH消費による Ca 溶出の促進

図-15には緩衝液でのCa溶出量とpHの関係が、純水、NaCl溶液でのCa~pH関係とともに示されている。緩衝液のpHに変化がないことからトリス緩衝液条件では24時間後においても緩衝液の効果が持続していることがわかる。また純水条件ではCa濃度、pHは実験1と近い値を示しており、実験の再現性が確認できる。pH=8に調整した純水とNaCl溶液、トリス緩衝液の24時間静置した条件を比較すると、NaCl溶液でのCa溶出量はトリス緩衝液と純水での溶出量よりも多くなっている。緩衝液でのCa溶出量は水に比較して0.002mmol/GCA-g程度の増加(固液比1:10、1時間では減少)である。NaCl溶液に比較してCaの溶出量が少ないことから、OHの低下は緩衝効果として現れていないことがわかる。本実験ではCa以外の陽イオンがOHと反応してpHが低下しCaの溶出を増進することを期待したが、期待した反応は起こらないことが確認された。汚水内でのCaの溶出促進は実験1と2から考察すると、石炭灰造粒物の周囲のイオン濃度がCa溶出を支配すると考えられる。種々のイオンが含まれる溶液ではイオンの相互緩衝によってCaに関する反応は変化する。例えば、(2)式の反応ではpHを上昇、(4)~(5)式の反応ではpHを低下させる。pHに関わる反応ではCa、CO<sub>2</sub>、アルカリ度の増減によって平衡状態が崩れる。酸化物の溶解に伴ってpHが変化すると緩衝効果によって水のイオン積を一定( $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ )にする反応が起こる。

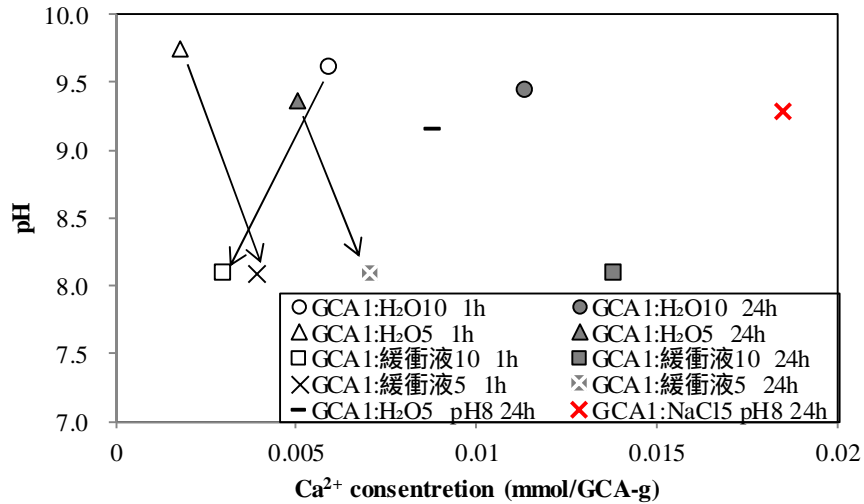


図-15 Ca 溶出に対する緩衝液の効果

### 2.4.3 C-S-H による溶出

図-16 に各溶媒中での石炭灰造粒物，FA からの Ca 溶出量が比較されている．FA は石炭灰造粒物に比較して Ca 溶出量が多く，純水，MgCl 溶液中では約 10 倍の溶出がある．これは FA が水和固化されて C-S-H が形成される時に CaO が利用されているためである．NaCl 溶液中での石炭灰造粒物からの Ca 溶出量は純水に比較して約 15 倍多く，FA での 1.9 倍を考えれば NaCl 溶液中での石炭灰造粒物からの Ca の増分は CaO の溶解による増加ではないことがわかる．C-S-H は Na や Mg と置換して Ca を溶出量が増加することが示されている<sup>11)</sup>．本実験においても NaCl 溶液中では石炭灰造粒物を構成する C-S-H からの Ca 溶出により Ca の溶出が促進されることが予想される．MgCl<sub>2</sub> 溶液においては純水条件に比較して約 2 倍の Ca の溶出（FA では 1.6 倍）があり，Mg の置換は Na の置換の 2/15 程度であるが MgCl<sub>2</sub> 溶液中での Ca 溶出量の増加は C-S-H での Mg<sup>2+</sup> と Ca の置換によると考えることができる．

図-17 において 800°C で燃焼した石炭灰造粒物の陽イオンの吸着と Ca の溶出量を示す．FA においては未燃焼，燃焼状態において陽イオンの減少がないことがわかる．一方で石炭灰造粒物においては未燃焼状態では陽イオンの減少が確認されるが，燃焼したものでは減少が見られていない．よって FA 含有されない C-S-H によるイオン置換であることが示唆される．燃焼状態での Ca 濃度の上昇は CaCO<sub>3</sub> が酸化され CaO となることで溶解度が上昇したことが考えられる．

図-18 には未燃焼，200 ，350 で燃焼した石炭灰造粒物（GCA）の燃焼特性を示す．100～300°C の温度範囲における重量の減少は、図中の凡例 GCA（未燃焼）では 2.06%、GCA<sub>200</sub> では 1.00%、GCA<sub>350</sub> では 0.21%であった．よって GCA<sub>350</sub> では 90%、GCA<sub>200</sub>～GCA<sub>350</sub> では 40%の C-S-H が燃焼されたことがわかる．燃焼した石炭灰造粒物を 30g/L の NaCl 溶液中に溶解した結果を図-19 に示す．GCA<sub>350</sub> では C-S-H が 90%脱水されていることから，GCA との Ca 濃度差は脱水に燃焼による効果であることがわかる．一方で GCA<sub>200</sub> では GCA<sub>350</sub> 以上に Ca 濃度が高いことから燃焼によって C-S-H の構造を変化させ Ca 溶出の増加することがわかる．

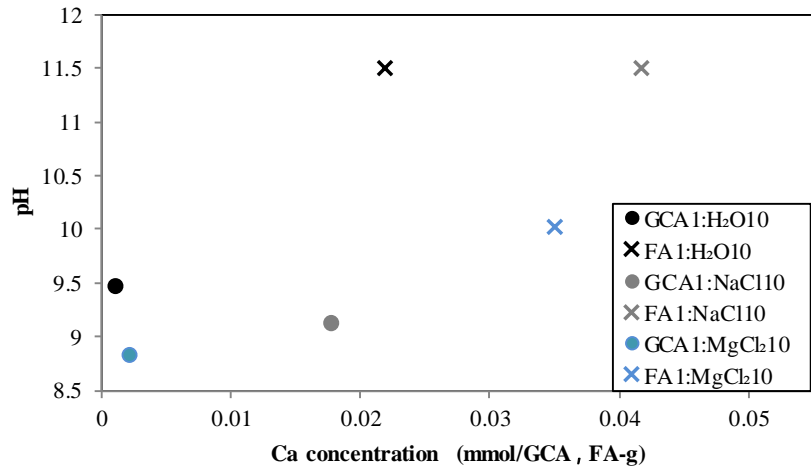


図-16 石炭灰造粒物, FA の各溶媒での Ca 溶出

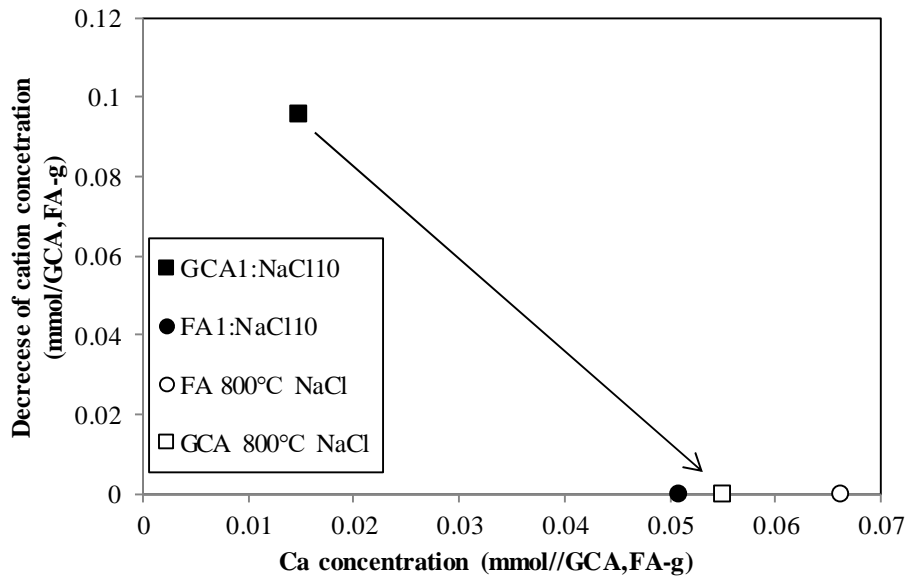


図-17 燃焼した石炭灰造粒物の陽イオン濃度の減少と Ca 溶出特性

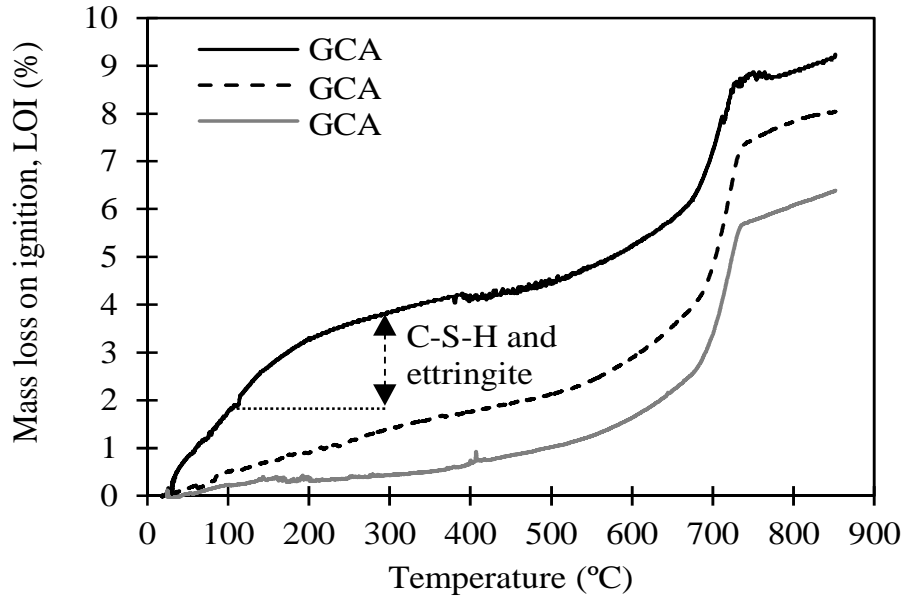


図-18 燃焼石炭灰造粒物の重量変化<sup>12)</sup>

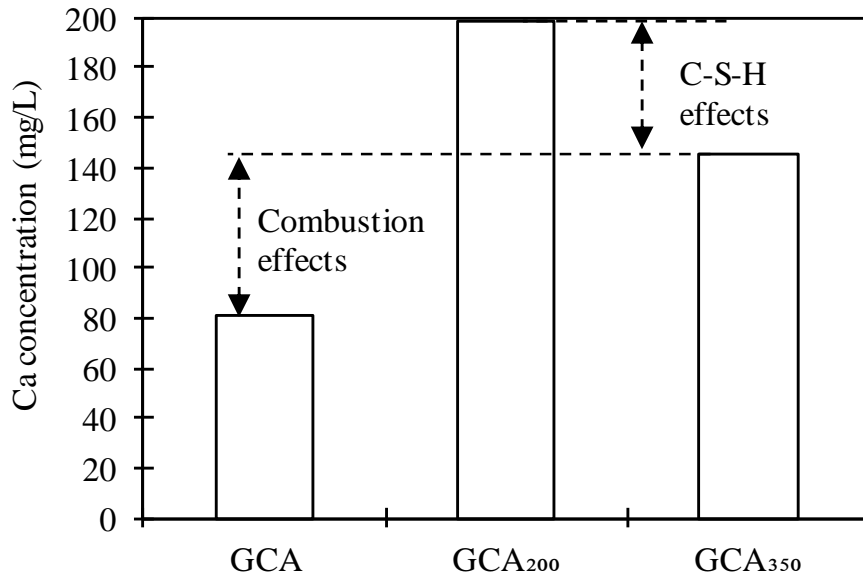


図-19 燃焼石炭灰造粒物の溶出特性<sup>12)</sup>

#### 2.4.4 陰イオンの効果

図-20 には実験 3 で測定された Ca 溶出の陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の変化が示されている。図中の  $\text{NaCl}$  ,  $\text{MgCl}_2$  は石炭灰造粒物投入前に各々の溶液に含まれていた塩化物イオン濃度,  $n1$  ,  $n2$  は測定回数 (順) を示している。FA, 石炭灰造粒物とも両溶媒内で残留した  $\text{Cl}^-$  に変化がないことから,  $\text{Cl}^-$  は Ca の溶出に参与していないことがわかる。

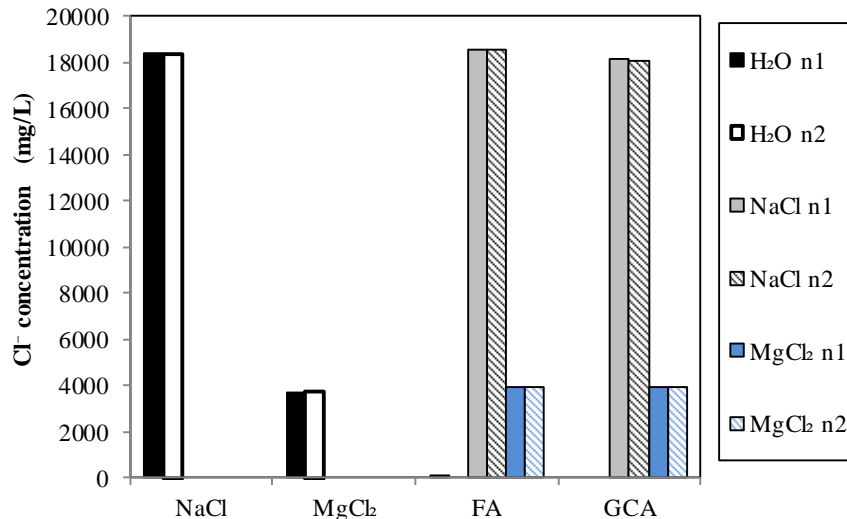


図-20 溶媒中の陰イオン量

#### 2.4.5 陽イオン種の効果

図-21には各溶媒中のイオン強度を等しい溶液中での(a)pHとCa溶出量の関係、(b)Ca溶出量に対する陽イオン(Na, Mg, Kの濃度和)の減少量の関係が比較されている。図-21(b)からFAのみ陽イオンの減少がないことがわかる。したがって、図-15においてNaCl, MgCl<sub>2</sub>溶液でのFAからのCaの溶出量の増加はC-S-Hの陽イオンの置換による増加でないことが理解できる。図-21(a)では各勾配のイオン強度、濃度に依存せずKCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>の順にCa溶出が高くなっている。また図-21(b)では溶媒及び固液比毎に陽イオン減少量異なることがわかる。陽イオン減少量の差は固液比によって溶媒との接触面積が異なるため石炭灰造粒物量が多くなるにつれ陽イオン減少量が増大するがCa溶出量は差が見られないため固液比によってCa置換量が異なることが考えられ、KCl溶液では顕著に表れていることがわかる。

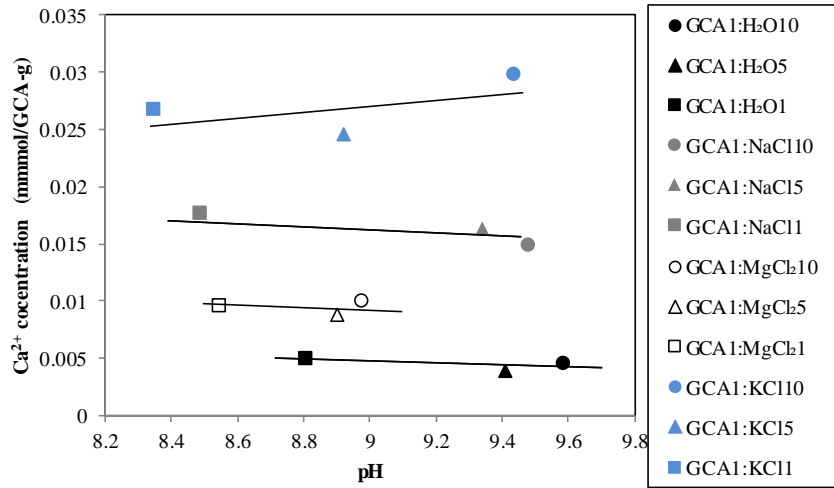
図-22(a)において燃焼石炭灰造粒物の溶媒ごとのCa溶出量とpHの関係が示されている。NaCl-KClの溶液間において350 (×, ×), 850 (◆, ◆)条件ともにCa溶出量差の減少が確認された。Ca溶出特性ではKCl-NaCl溶媒間においてCa溶出量が約1/10となっている。図-22(b)には溶媒濃度とCa溶出量の関係を示しているが、溶媒濃度に依存していないことがわかる。燃焼した石炭灰造粒物はC-S-Hが脱水されていることが図-18から確認されていることから、イオン種によってC-S-Hに与える影響が異なることが示されている。また純水と各溶媒では溶出量差が確認されることから周囲のイオン環境によってCaの影響を受けていることがわかる。しかし、C-S-Hによるイオン置換が失われているにも関わらず、Ca溶出量は図-21の未燃焼条件のNaCl溶液に近い値を示している。図-23には各溶媒間の陽イオンの減少量が各溶媒中の陽イオンを測定した結果を示している。図中ではMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液を除いて陽イオンの減少がみられていないことがわかる。図-17で示されたように燃焼石炭灰造粒物によるCa溶出量の増加はC-S-Hのイオン置換によらず燃焼によってCa化合物が変化し溶出されやすい構造となったことがわかる。一方でMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶媒においては異なる傾向を示している。850°C燃焼条件では大幅にCa溶出量が増大していることがわかる。その要因としてCaCO<sub>3</sub>等のCa化合物が酸化されCaOとなり、850°C-Mg(OH)<sub>2</sub>の生成(11式)によってOHが消費されることで(2)式が右辺へ傾けていることが示唆さ



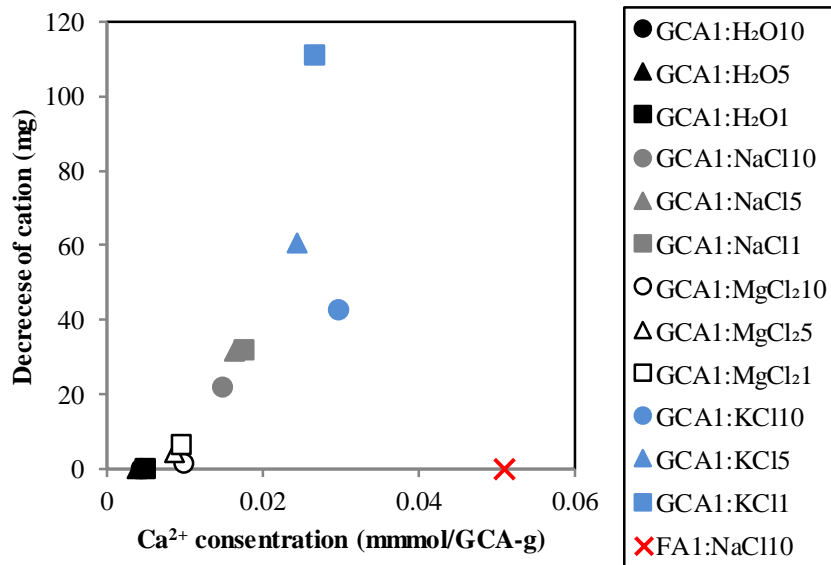
れる．さらに 850°C-MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 溶媒では Mg 濃度の減少とろ過の際に白い沈殿物が確認されていることから OH<sup>-</sup>の消費によって Ca の溶出が増加している公算が高い．



図-21(a)において固液比によって示される pH が異なり，石炭灰造粒物量が増加するに従って pH が低下する傾向にある．本実験では pH の上昇は Ca(OH)<sub>2</sub> の反応 (2式)，pH の低下は HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1式) の反応が主である．(2式)の反応では pH = 12.4 が Ca の飽和濃度であるが，CO<sub>2</sub> が混入できる条件では，pH = 8.3 に収束するまで (1)，(2式)の反応が進む (次節)．固液比 1 : 1 で pH の低下が大きいのは CO<sub>2</sub> の混入のし易さに関係すると考えられる．上澄み液が約 6cm ある固液比 1 : 10 と 1 : 5 条件では pH の低下量に比較して，上澄み水が 1.5cm の 1 : 1 条件では CO<sub>2</sub> が混入し易く pH の低下量が数倍大きくなると推定できる．

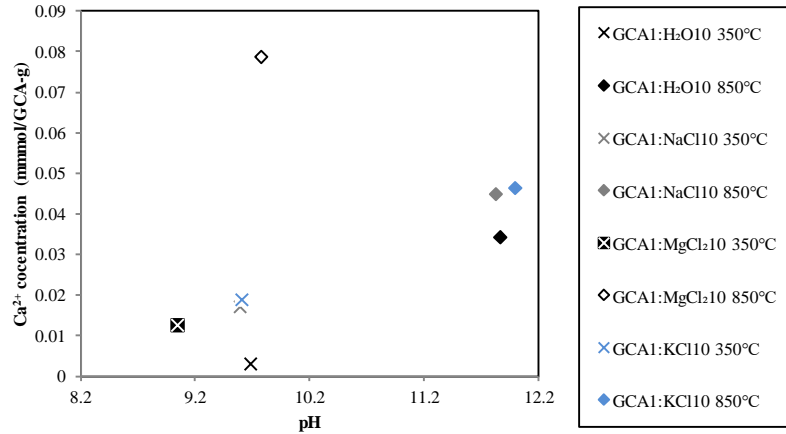


(a) Ca ~ pH 関係

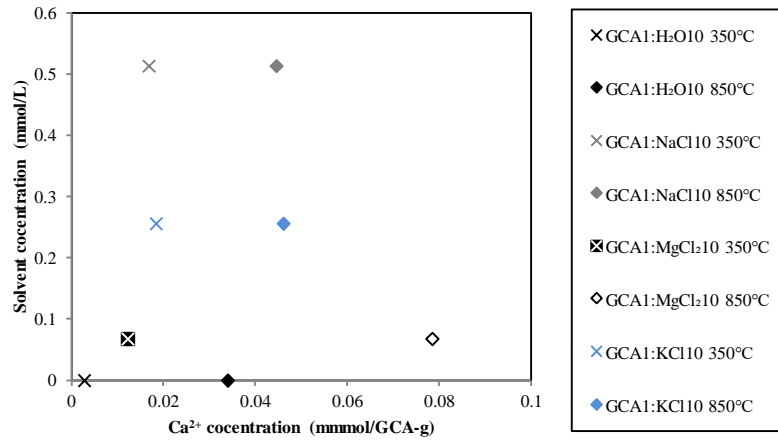


(b) Ca ~ 陽イオン減少量関係

図-21 異なる溶媒による石炭灰造粒物の溶出特性



(a) Ca 溶出量/pH



(b) 溶媒濃度/Ca 溶出量

図-22 燃焼した石炭灰造粒物の Ca 溶出特性

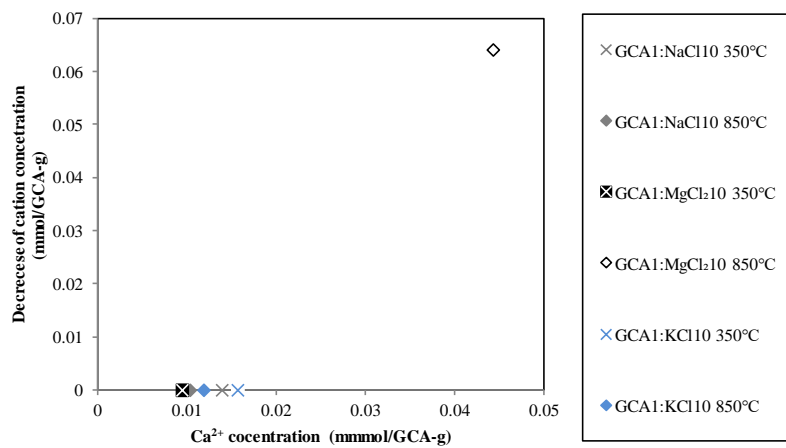


図-23 燃焼した石炭灰造粒物の陽イオン吸着特性

## 2.4.6 Ca 溶出に影響を与える他イオン

粉碎石炭灰造粒物の pH 連続測定結果を図-24 に示す。測定は反応性を高めるために容器の底に回転子を設置し攪拌して測定しており、測定は純水の混合前から開始し pH 上昇の挙動を確認した。pH は最大で pH10.3 を示した。粉碎石炭灰造粒物では図-24 より遊離した Ca は初期の溶出ですべて溶出することから、727.148 (Ca) /kg の CaO が与える pH 上昇能力を固液比 1 : 1 条件である石炭灰造粒物 50g、溶媒 50ml 条件に以下に示す。

1 : 1 条件

50g あたりの CaO 量	50.8639mg/50g
50ml 溶出した時の CaO の濃度	$2.5381 \times 10^{-2}$ mol/L
溶出した CaO からの OH-濃度	$5.0762 \times 10^{-2}$ mol/L
OH-濃度からの pH	pH12.74

計算の結果、pH12.74 を示す能力が確認されたが、実験では pH10.3 の上昇しか見られていない。よって pH の上昇においては(4) ,(6)式で示した炭酸イオンによる H<sup>+</sup>を供給し反応が進行している公算が高い。

溶出液中の炭酸イオンの影響を確認するために炭酸イオンの指標となる無機炭酸量を TOC 計 (島津製作所製 TOC-L) によって測定を行った。溶液中には  $5.314 \times 10^{-4}$ mol/L の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (6.697mg/L の無機炭素) が存在していることが明らかとなった。pH12.74 から pH10.3 に低下させる H<sup>+</sup>濃度は  $9.956 \times 10^{-5}$ mol/L であるため pH を低下させる十分な炭酸イオン濃度が含まれていることがわかる。

炭酸イオン源として気中からの CO<sub>2</sub> の溶け込みがある。溶液への炭酸イオンの溶け込みを確認するために、粉碎石炭灰造粒物を固液比 1 : 1 で 1 時間攪拌溶出後したる液を継時的に測定した結果を図-23 に示す。初期の pH は 9 程度であり図-23 と一致しないのは吸引ろ過によって空気と接触が大きくなったことで炭酸イオンの影響を受けたことが予測される。14 日目において pH6 程度安定したため 24 時間後の 15 日目に測定を終了した。Ca 溶出源がない状態では CO<sub>2</sub> の溶け込みにより CaCO<sub>3</sub> から Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> へ変化し CO<sub>2</sub> ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の平衡まで移動したことにより pH が低下したことが示唆される。

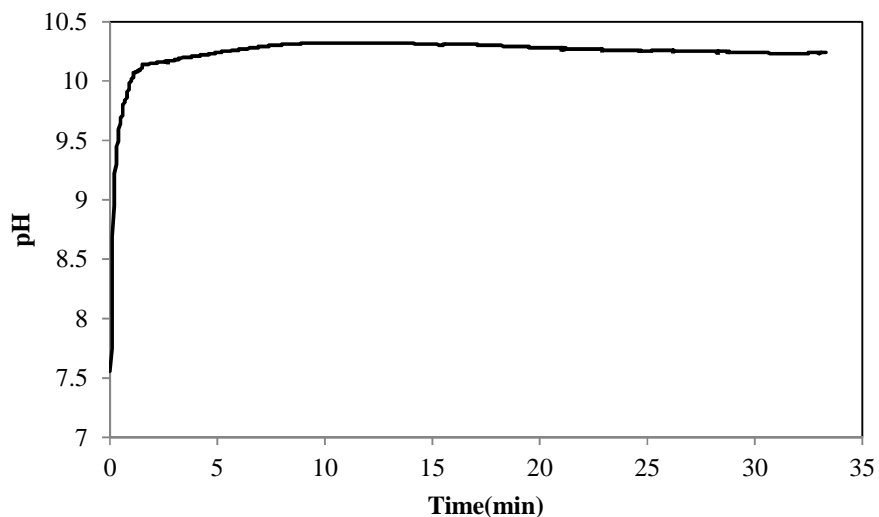


図-24 粉碎石炭灰造粒物の攪拌連続測定

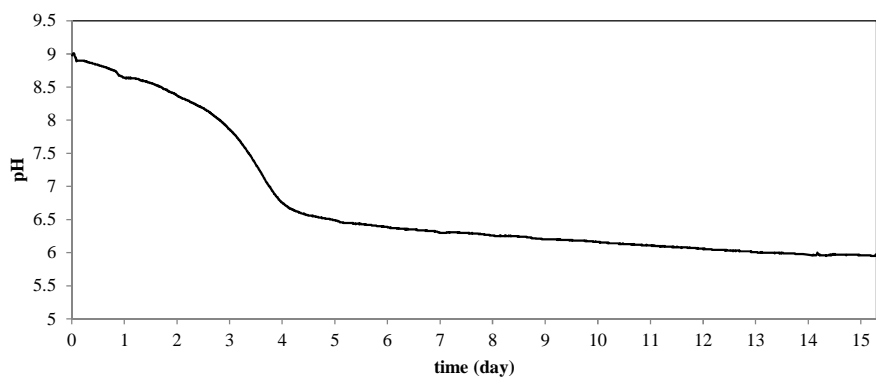


図-25 溶出液中の pH 連続測定

#### 2.4.7 イオン濃度の効果

図-26 には Na 濃度と Ca の溶出量の関係が示されている。図から C-S-H からの Ca 溶出が起こる Na 濃度であることがわかる。石炭灰造粒物からの Ca の溶出は 1000mg/L の Na 濃度で Ca の溶出勾配が変わっており、Ca 溶出機構が変化している。ちなみに、実験 3, 4 で設定した 30g/L の塩分濃度では C-S-H からの Ca 溶出が起こる Na 濃度である。

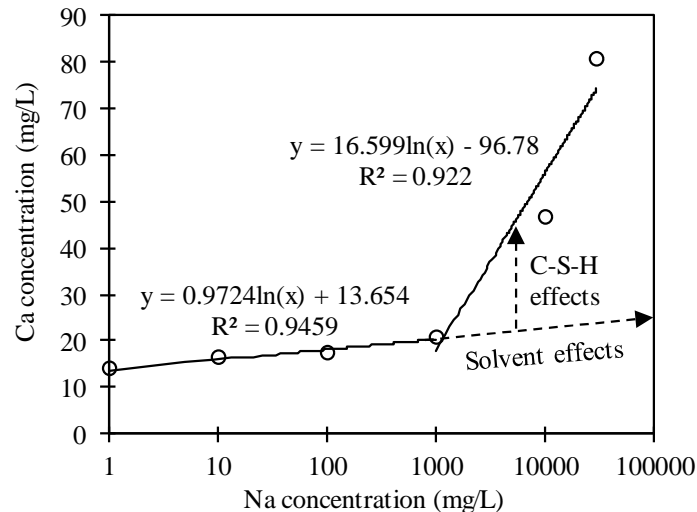


図-26 NaCl 変化量からの  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出量<sup>12)</sup>

#### 2.4.8 石炭灰造粒物の燃焼による溶出イオン濃度の変化

図-27 には石炭灰造粒物の加熱回数によって変化する Ca 濃度 ~ pH 関係が比較されている。凡例中( )内の数字は石炭灰造粒物の加熱回数，○は上層，○は石炭灰造粒物層内を表している。pH は溶媒投入後 1 時間後の値が示されている。

上層では加熱回数に依存して pH, Ca 濃度が減少する傾向にある。1 回目以降の溶出の傾向が異なることから 110°C の加熱により 2 度目の溶出では溶出特性が変化したことがわかる。加熱 6 回目には pH が 7 以下にまで低下している。これは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による初期の溶出が終わり OH 溶出が減少し 3.2.6 節から上層水では炭酸イオンの影響を受け pH が低下していることがわかる。層内では上層で生じた大きさでの pH 低下はないが, Ca 濃度は上層と同程度の低下があり, 各々の層で異なる pH, Ca 濃度の低下傾向が現れている。上層と石炭灰造粒物層内では加熱回数と同じ石炭灰造粒物を使用されていること, C-S-H は過熱によって変化しないと考えられること, pH の上昇は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解が主であることから, 上層, 層内での Ca の低下は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の減少し初期の溶出から C-S-H の溶出に移行していることが原因である確度が高い。ただし, 層内と層外では pH の変化に関して異なる反応があることが示唆される。

石炭灰造粒物層内では上層と比較し Ca 濃度が高くなることが予測されること, 2.4.6 節から pH を低下させるに十分な炭酸イオンが含まれていることから, 層内では機構として炭酸カルシウムと炭酸イオンからの  $\text{H}^+$  の供給が平衡となり一定の pH は一定を示すが, 上層では大気から  $\text{CO}_2$  が溶解し続けることによって層内からの Ca の供給が小さくなる。そのため, 層内では pH は 9 を越えず 8 以下にもならない。この結果は実験 4 (図-21(a)) と同様の結果を示しており, 石炭灰造粒物の溶解が pH を大きく変化させないことがわかる。上層においては  $\text{CO}_2$  の混入による pH = 6.8 程度まで減少が見られており, pH が上昇しない反応があることがわかる。図-23 においても pH6 程度まで pH の低下がみられており一致した結果が見られていることから,  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$  の平衡に移動し  $\text{CO}_2$  の溶解によって影響を受けていることが考えられる。以上の結果から予測される  $\text{CO}_2$  の影響は石炭灰造粒物からの Ca の溶出により  $\text{CaCO}_3$  が生成され, さらなる  $\text{CO}_2$  の溶け込みによって pH が低下することが考えられる。

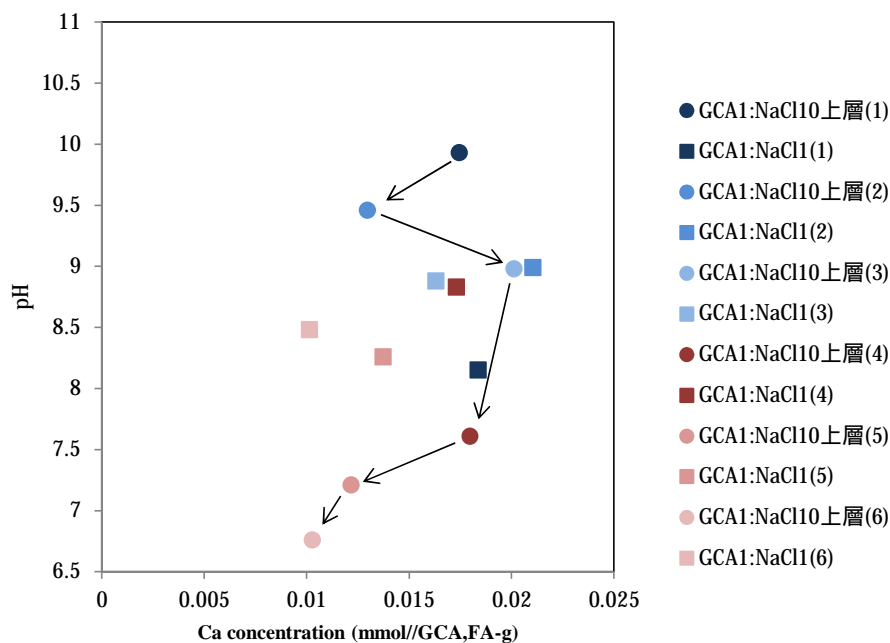


図-27 加熱回数に伴う pH 低下

#### 2.4.9 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出起源

図-28 には純水，塩水中で石炭灰造粒物，FA から溶出した Ca と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の関係が示されている．図中には SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ca = 1 勾配の直線が示されている．SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出は CaSO<sub>4</sub> を起源としており，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と Ca 濃度比は 1 : 1 で反応する．SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup> = 1 を基準とすれば Ca 軸の切片が CaSO<sub>4</sub> 以外から溶出した Ca になる．ただし，ここでは CaCO<sub>3</sub> の沈殿により減少する Ca は考慮していない．FA では CSH からの Ca の溶出がないことから，切片の Ca 溶出量は Ca(OH)<sub>2</sub> を溶出源とする．Ca(OH)<sub>2</sub> からの Ca 溶出は図-21 から純水では 0.008mmol/FA-g，NaCl 溶液では 0.012mmol/FA-g であることから NaCl によって CaO は 1.5 倍同様に CaSO<sub>4</sub> は 2.2 倍溶解することが見積もられる．石炭灰造粒物では Ca(OH)<sub>2</sub> から溶出する Ca は 0.001mmol/GCA-g のオーダーである．NaCl 溶液中では図-20～23 で示した C-S-H からの Ca の溶出（図-28 中の →○， → で増分約 0.01mmol/GCA-g）が加わる．純水，NaCl 溶液で Ca の溶出量は増加しているが SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出は 1:10 条件で僅かな上昇は見られるものの，1:1 条件では同様の値を示している．これは e 節で示された C-S-H によるイオン交換によって Ca 溶出量が増加したことがわかる．よって Ca の溶出量の増加には寄与していないことが示されている．

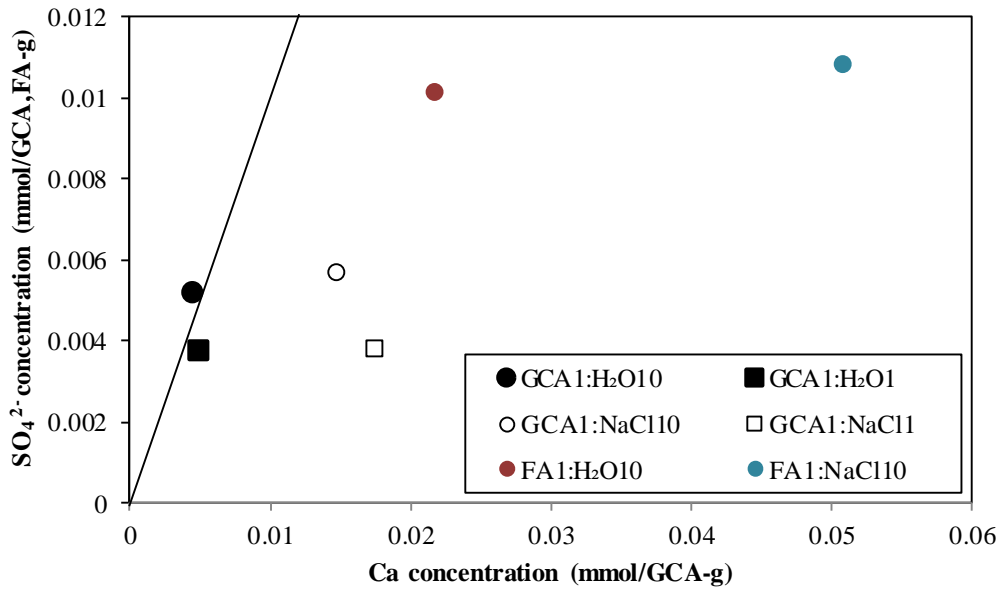


図-28 Ca と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出比による Ca 溶出起源の推定

#### 2.4.10 Ca 化合物の溶解

図-29 には純水と NaCl 溶液 (30g/L) 中での CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> の溶解度 (Ca<sup>2+</sup>の溶出量) が比較されている。CaSO<sub>4</sub> が純水と NaCl 溶液での Ca の溶出量の差が最も大きくなっている。CaSO<sub>4</sub> では H<sub>2</sub>O に対して NaCl は 2.3 倍の Ca 溶出がある。石炭灰造粒物, FA では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出があり, 図-16 では FA からの Ca の溶出は純水に比較して NaCl 溶液の 2 倍以上になっており, 図-29 中の CaSO<sub>4</sub> と同程度の増分になっている。これらの結果から FA での NaCl 溶液での Ca 濃度増加は主に CaSO<sub>4</sub> の溶解による増分であり, 図-21(a)において燃焼石炭灰造粒物の Ca 増加においても同様の効果であることがわかる。

図-28 と比較すると Ca の増加量が異なり純物質の溶解が顕著に増加しているのが確認できる。実験に使用した石炭灰造粒物において 2.2.3 から CaSO<sub>4</sub> は 49.92mg (Ca) (約 1.2mmol) が含まれており純物質の Ca 増加量と比較し溶出量が小さいことから純物質と受ける影響が異なることが考えられる。また Ca の溶解が NaCl 溶液において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増分がないことから, NaCl 溶液中で石炭灰造粒物は C-S-H から Ca を溶出させるが, CaSO<sub>4</sub> からの Ca の溶出を促進させないことが示唆される。



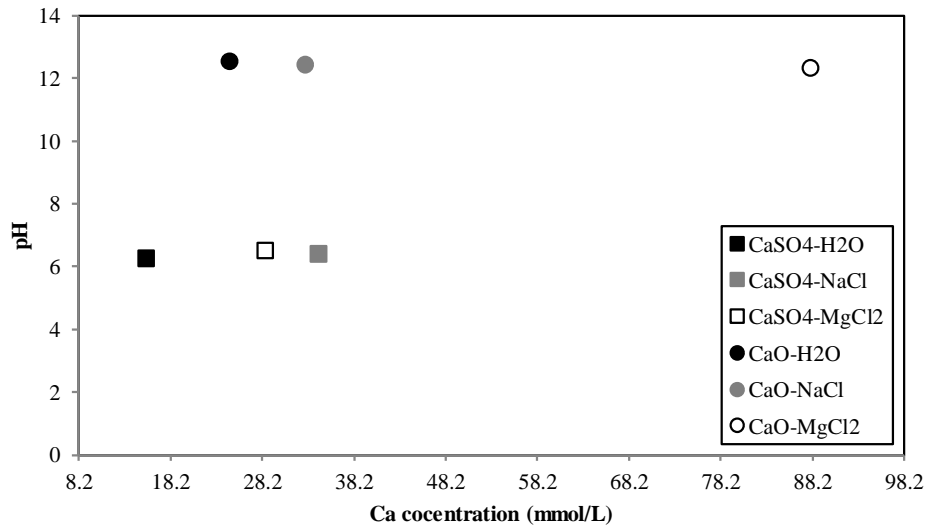


図-29 異なる溶媒による各試薬の溶解度差

## 2.5 2章のまとめ

石炭灰造粒物は周囲のイオン状態によってCaの溶出特性が変化することが明らかにされた。海水などイオンが高濃度に存在する場において石炭灰造粒物によるCaの溶出は溶出量を増大させる。設置環境による石炭灰造粒物の溶出特性について各溶出実験により得られた結果について以下に考察した結果をまとめる(図-30)。

- (1) 有機泥が堆積し海水が存在し高濃度にイオンが存在する場においてはCaの溶出を促進させる。
- (2) 周囲に高濃度のイオンが存在するとC-S-H中のCaと溶媒中の陽イオンが置換されることでCa溶出量が増加する。
- (3) C-S-Hのイオン置換はイオン種によって石炭灰造粒物に与える影響が異なりCa溶出量が変化する。
- (4) C-S-Hによるイオン置換は周囲のイオン濃度に影響されNaCl濃度では1000mg/L以上で顕著に表れる。
- (5) Ca化合物の溶解は炭酸イオンの影響を受けCaCO<sub>3</sub>の生成によって溶存Ca量及びpHは影響を受ける。
- (6) pH低下によって炭酸イオンとCaの反応からCaCO<sub>3</sub>が生産されている事が推定される結果が得られた。
- (7) 石炭灰造粒物に含有されるCaSO<sub>4</sub>は周辺イオンの影響を受けずCa溶出には寄与しない。

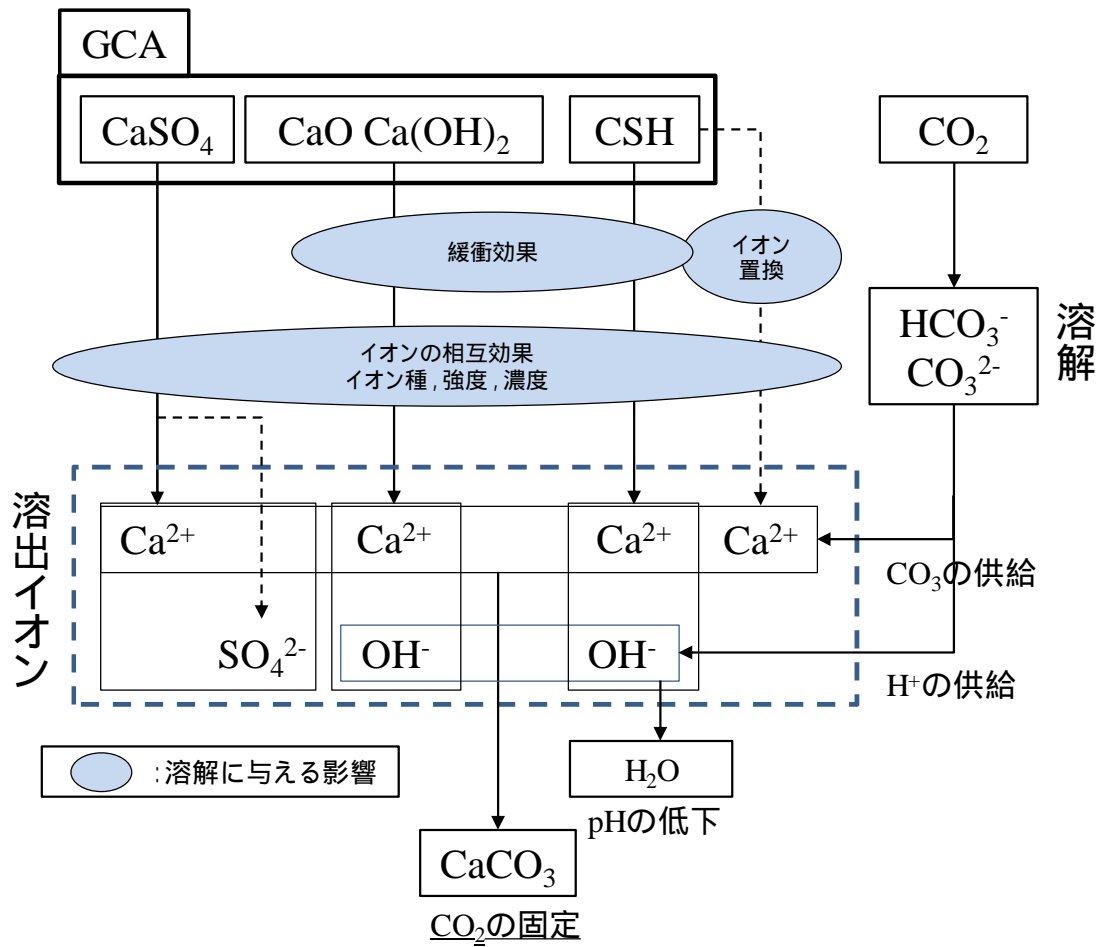


図-30 周辺イオンが与える石炭灰造粒物の溶出特性

## 参考文献

- 1) 中本 健二, 樋野 和俊, 及川 隆仁, 日比野 忠史, 還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1459-I\_1464
- 2) 森本優希, 中本健二, 中下信也, 日比野忠史: 堆積泥への灰分(ミネラル)の供給と種の遷移, 土木学会論文集 B3(海洋開発), vol.72, No.2, pp658-663, 2016
- 3) 森本優希, TOUCHNARONG, 日比野忠史: 石炭灰造粒物によるリン酸固定化機構の考察, 土木学会論文集 B3(海洋開発), vol.73, No.2, pp941-946, 2017
- 4) 日比野 忠史, 中本 健二, 廣中 伸孝, 樋野 和俊, アルカリ剤造粒物により浄化された河岸ヘドロの有機物特性評価, 土木学会論文集 B3(海洋開発), 2014, 70 巻, 2 号, p. I\_1110-I\_1115
- 5) 中本 健二, 井上 智子, 松尾 暢, 渡辺 健一, 樋野 和俊, 日比野 忠史, 石炭灰とセメント混合率を調整した海砂代替材の化学組成評価, 土木学会論文集 B3(海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_420-I\_425,
- 6) 水元 健太, 中本 健二, Touch NARONG, 日比野 忠史, 環境再生材の材料となるアルカリ剤の化学特性, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1477-I\_1482
- 7) 加藤 美佐, 波理 竜也, 齋藤 伸吾, 渋川 雅美, エチレングリコール抽出/ICP 発光分析法と熱重量分析法の併用による鉄鋼スラグ中のフリーCaO の定量, 鉄と鋼, 2014, 100 巻, 3 号, p. 340-34
- 8) JIS R 9010 日本工業標準調査会 1995
- 9) 肴倉 宏史, 仲川 直子, 前田 直也, 角田 康輔, 水谷 聡, 遠藤 和人, 宮脇 健太郎, 水酸化物イオンに対する海水による pH 緩衝メカニズムの考察, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, 2014, 25 巻, 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会, セッション ID D2-3, p. 399-400.
- 10) U.R. Berner, Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, Waste Management, Volume 12, Issues 2-3, 1992, P201-219.
- 11) Sugiyama, D. (2008). Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution, Cem. Concr. Res., 38, 1270-1275.
- 12) Vedalakshmi, R., Sundara Raj, A., Srinivasan, S., and Ganesh Babu, K. (2003). Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique, Thermochim. Acta., 407, 49-60.
- 13) Yuki Morimoto, Narong Touch, Manaka Okabe & Tadashi Hibino (2018): Dissolution characteristics of granulated coal ash in different saline water conditions, Chemical Engineering Communications.

## 第3章 石炭灰造粒物による栄養塩類の固定化機構の解明

### 3.1 石炭灰造粒物による栄養塩の固定（概要）

これまでに行われた石炭灰造粒物の実証実験ではリン酸イオン，アンモニウムイオンの減少と栄養塩類の減少が顕著に表れている．海田湾では3年間に渡り栄養塩の低減効果が見られており<sup>1)</sup>，山口県馬島沖では10年使用後においても継続的な栄養塩類の改善効果が確認されている<sup>2)</sup>．また石炭灰造粒物と海域底質を用いて海水をかけ流した実験では感激水中及びかけ流し化し海水のリン酸の低減が報告されている<sup>3)</sup>．以上のことから栄養塩類の固定は石炭灰造粒物が特性として持つ．栄養塩の固定化機構として2章で示した溶出イオンや石炭灰造粒物本体への吸着によることが考えられる．本章では栄養塩の固定化機構について特定された条件において実験を行い検証した．

### 3.2 リン酸固定化機構の解明

石炭灰造粒物が散布された場において，底泥からのリン酸溶出の抑制が確認されている．リン酸は生物にとって必須元素であり，エネルギーの生成に必要な貯蔵源である ATP（アデノシン三リン酸）の構成要素である．これら栄養塩の過剰な堆積は生物の生存においてリンは必須元素である．また，増殖時の細胞分裂における遺伝情報である DNA（デオキシリボ核酸）の構成要素となっている．リン酸が高濃度に存在する場では藻類や微生物がリン酸を利用して大量に増殖し，淡水ではアオコの発生や海域では赤潮の原因となる<sup>4)</sup>．底質からの栄養塩の溶出を防ぐことで貧酸素化，還元化の抑制となる．本節では石炭灰造粒物によるリン酸の抑制機構の検討を行った．

#### 3.2.1 実証実験からの石炭灰造粒物によるリン酸減少効果

海石炭灰造粒物は石炭を燃焼することで得られる石炭灰（フライアッシュ）を造粒したものである<sup>5)</sup>．フライアッシュの粒子や内部に多くの細孔を持ち，体積の約35%の水を保水できる構造を持っている．石炭灰造粒物は水和反応により造粒される石炭灰を原料とする石炭灰造粒物を構成する  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  は非晶質であるために溶解していくことで，イオンを溶出させる構造となっている<sup>6)</sup>．石炭灰造粒物から溶出したイオンが還元化した底質において還元物質の酸化・固定により還元性を抑制することが明らかにされている．溶出イオンの1つである Ca はリン酸と反応しリン酸カルシウム化合物やリン酸水素カルシウム（ヒドロキシアパタイト）化合物等を生成する((1)～(4)式)<sup>7)</sup>．



有機物が過剰に堆積し分解に伴う多量のリン酸が生産される場で Ca を供給されると(1)～(4)式の反応

が起こり、底質からのリン酸の溶出が抑制されると考えられる。

### 3.2.2 石炭灰造粒物によるリン酸固定化機構の検証

石炭灰造粒物のリン酸の抑制機構としてCaの溶出に伴う、リン酸カルシウム化合物の生成が推測される(図-1)。リン酸化合物生成には様々な条件が必要であることが予想される。2章においては石炭灰造粒物にはpHを上昇させる能力を持つことを明らかとしている。石炭灰造粒物に夜リン酸の固定効果を明らかとするために表-1に示す実験を設計した。

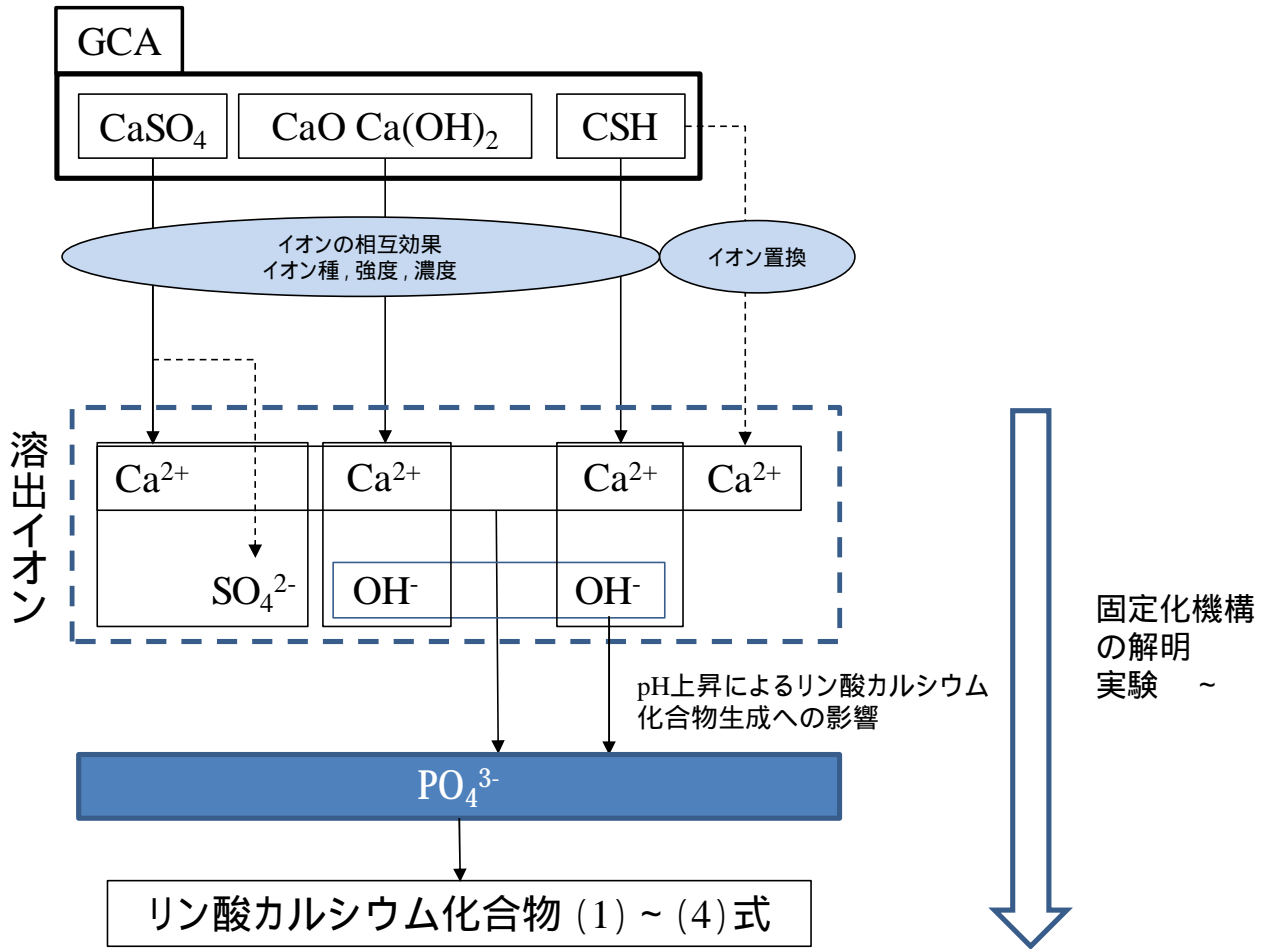


図-1 リン酸固定化機構

表-1 リン酸固定化機構検証実験の設計

実験	リン酸固定化機構の検討要件
	石炭灰造粒物によるリン酸固定化能力の検証
	リン酸濃度変化による固定化能力の検証
	石炭灰造粒物溶出液を用いたpH変動によるリン酸吸着実験
	不溶化物の検証
	実環境を想定したリン酸固定化実験
	固定化物の形態の検証
	実環境中におけるリン酸の固定

#### (1) 実験 : 石炭灰造粒物へのリン酸固定化実験

リン酸(リン酸二水素カリウム)溶液を用いて石炭灰造粒物によるリン酸の固定能力の検証を行った。リン酸溶液との接触を大きくするため振とうを行い1時間毎のリン酸濃度, Ca, Mg 濃度, pH の測定を行っている。また, Mg においてはリン酸マグネシウム化合物としてリン酸の固定化への関与がと考えられるため Ca と同時に測定し確認を行っている。

#### (2) 実験 : リン酸の濃度変化による石炭灰造粒物への固定の変化

リン酸濃度変化にさせることで,石炭灰造粒物による固定化能力が変化するのか検証実験を行った。実験はリン酸濃度を 0.1~10mg/L に変動させた溶液に石炭灰造粒物を添加し振とうした後,ろ過しリン酸濃度の減少量から固定能力を検証した。

#### (3) 実験 : 石炭灰造粒物溶出液を用いた pH 変動によるリン酸吸着実験

リン酸と Ca はカルシウム化合物を生成し不溶化する。カルシウム化合物の生成には pH の影響を受けることから石炭灰造粒物からの Ca の溶出及び pH の上昇がリン酸の固定に影響を与えている可能性が予測される。石炭灰造粒物を固液比 1:10 で6時間振とう後,孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過した溶出液を作成した。溶出液とリン酸溶液を 1:1 混合し段階的に pH の変動させた。溶液の混合後は1時間静置させ,再びメンブレンフィルターを用いてろ過した後のリン酸, Ca 濃度の測定を行った。

#### (4) 実験 : 不溶化物の検証

実験と同条件で石炭灰造粒物の溶出液とリン酸溶液の混合溶液の pH を調整しろ過を行った。ろ紙上にはリン酸カルシウム化合物が捕集されていることが予測されるため,ろ紙ごと溶解する Ca, P を測定した。得られた測定結果から不溶化物としてリン酸カルシウム化合物が生成されているのか検討を行った。

#### (5) 実験 : 実環境を想定したリン酸固定化実験

実環境を想定し内湾に堆積した有機泥を静置し,圧密によって得られた上澄み水と遠心分離によって間隙水を採取した。上澄み水と上層水を其々,石炭灰造粒物溶出液と混合し,リン酸濃度の減少量から実環境での固定化機構の検証を行った。

#### (6) 実験 : 固形化物の形態

実験で得られた結果から Ca/PO<sub>4</sub> 比を算出し,どのようなリン酸カルシウム化合物が生成されているのか検討を行う。

#### (7) 実験 : 実環境におけるリン酸の固定

広島市内派川の京橋川に散布されている石炭灰造粒物の周辺泥及び未散布区の対照泥を採取し,全リン酸濃度の測定を行った。また石炭灰造粒物を採取し未使用の石炭灰造粒物を比較することで石炭灰造粒物内部に固定化されるのか検証を行った。

## (8) 実験条件

以上の実験は粒度による影響を抑えるために粒度 2.36mm 以上, 4.76mm 以下に調整した。測定に用いた機材及び分析方法は, pH は卓上 pH 計 (Horiba, F-54) を用いて金属イオンの測定は ICP-MS (Agilent 7700x), リン酸の測定はモリブデン青吸光行動法を使用し測定されている。

### 3.2.3 石炭灰造粒物によるリン酸固定化効果の検証実験 (実験)

#### (1) 実験概要

石炭灰造粒物の固定効果を解明するためリン酸溶液に石炭灰造粒物を固液比 (質量比) 7:100で水没させ, 振とう時間が異なる6個の試験体を作成した。振とう終了後 (1時間ごと), 各試験体を 0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し, 溶液のpH, Ca, Mg, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>を測定した (図-2)。

攪拌は振とう幅4cm, 回数200回/minに設定した振とう機により行われている。実験では, リン酸溶液はリン酸二水素カリウムで調整し, 溶液のリン酸濃度は1mg/Lに調整したものをを用いた。

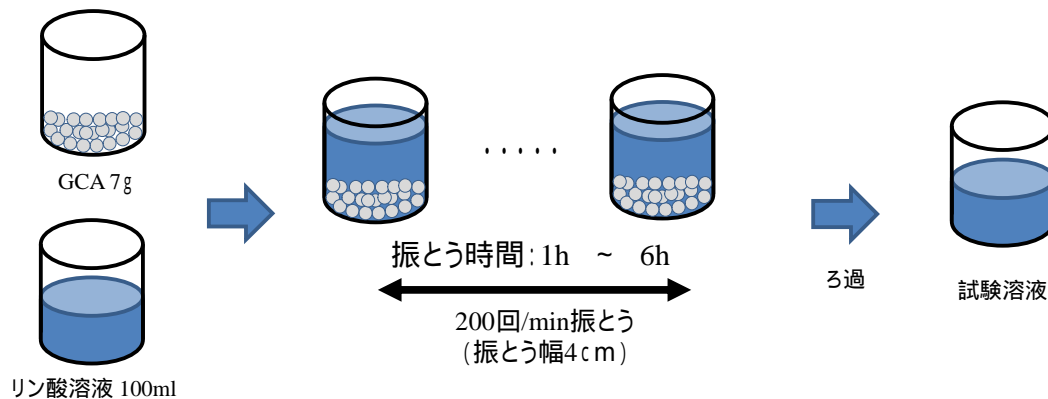


図-2 実験の模式図

#### (2) 実験結果

図-3 に 1 時間毎に測定された 6 個の試験体の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca, Mg, pH の経時的变化が示されている。図では Ca 濃度は Mg と同軸状に掲載するため値を 1/20 としている。また図中の 0 hour の位置には使用したリン酸溶液の状態を示している。Ca, Mg は定量下限以下 (0.1mg/L) であった。石炭灰造粒物からのリン酸の溶出を確認するため, 6 時間溶出後のリン酸濃度を図中 ( ) に示している。石炭灰造粒物のみの条件では純水と同程度の吸光光度を示しており, 検出下限 (0.05mg/L) 以下であったことから, 石炭灰造粒物はリン酸濃度には寄与していないことが確認された。試験体のリン酸濃度は時間の経過とともに濃度の減少が見られている。1 時間後では 30% 程度のリン酸濃度の減少であったが, 6 時間後には 80% のリン酸濃度の減少が確認された。また, リン酸の減少とともに pH の上昇, Ca, Mg 濃度の増加が見られた。pH の上昇は CaO, MgO 等の初期の溶解によるものである。この実験では石炭灰造粒物の溶解が継続しており, Ca や Mg 濃度の減少は見られないが, pH, Ca, Mg の増加とともにリン酸濃 30% 程度のリン酸濃度の減少であったが, 6 時間後には 80% のリン酸濃度の減少が確認された。またリン酸の減少とともに pH の上昇, Ca, Mg 濃度の増加が見られた。pH の上昇は CaO, MgO 等の初期の溶解によるものである。

この実験では石炭灰造粒物の溶解が継続しており，Ca や Mg 濃度の減少は見られないが，pH，Ca，Mg の増加とともにリン酸濃度が減少していることから，石炭灰造粒物の溶解に伴ってリン酸が固定化されていることがわかる．

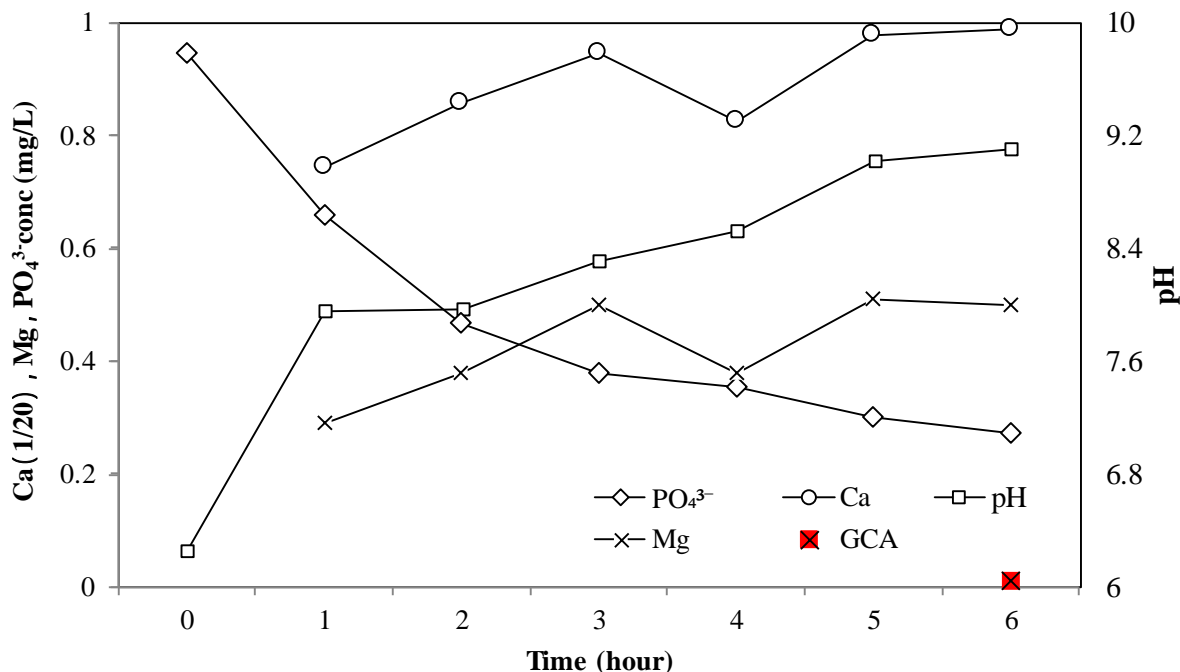


図-3 溶出時間毎の PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>，Ca，Mg，pH の継時変化<sup>8)</sup>

### 3.2.4 リン酸溶液の濃度を変えたリン酸固定実験（実験 ）

#### (1) 実験概要

実験(a)では pH の上昇とともにリン酸濃度が減少していく傾向が見られた．化学反応においては pH や溶媒の濃度等の影響を受けるため，リン酸の初期濃度がリン酸の減少量に影響を与えることが予想される．実験 (b) ではリン酸の初期濃度を変えた場合の石炭灰造粒物によるリン酸の固定を検証した．実験は石炭灰造粒物とリン酸濃度を 5 段階 (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0mg/L) に調整した溶液を固液比 7 : 100 で混合し，6 時間振とうした．振とう後は孔径 0.45μm のメンブレンフィルターでろ過後，pH，Ca，PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の測定を行った (図-4) ．



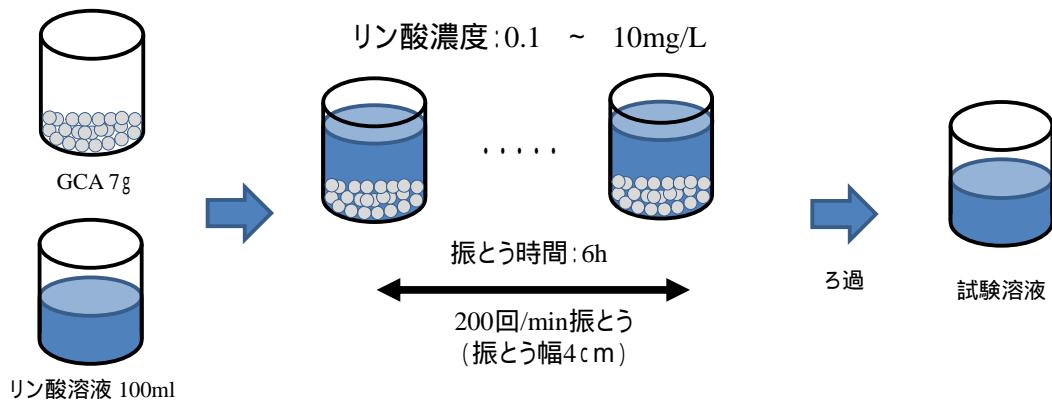


図-4 実験の模式図

## (2) 実験結果

図-5にはリン酸の初期濃度（実測値）に対するリンの固定量（減少量）を示している。図に示した初期濃度には実測値で示している。0.1mg/Lに調整したケースでは、リン酸濃度の減少は15%程度であったが、10mg/Lに調整したケースでは65%のリン酸の固定があった。よって、0.1mg/L程度の濃度域ではリン酸が固定され難い可能性がある。リン酸濃度の上昇とともに吸着量が増大する結果となった。この結果は高いリン酸濃度下でリン酸の固定量が多いことを示している。石炭灰造粒物のリン固定特性として、リン酸汚染の強い状況ではより多くのリン酸を吸着し、汚染が弱いところでは藻類の成長に必要なリン酸は阻害せず、藻類の成長を妨げない等の利点になると考えられる。

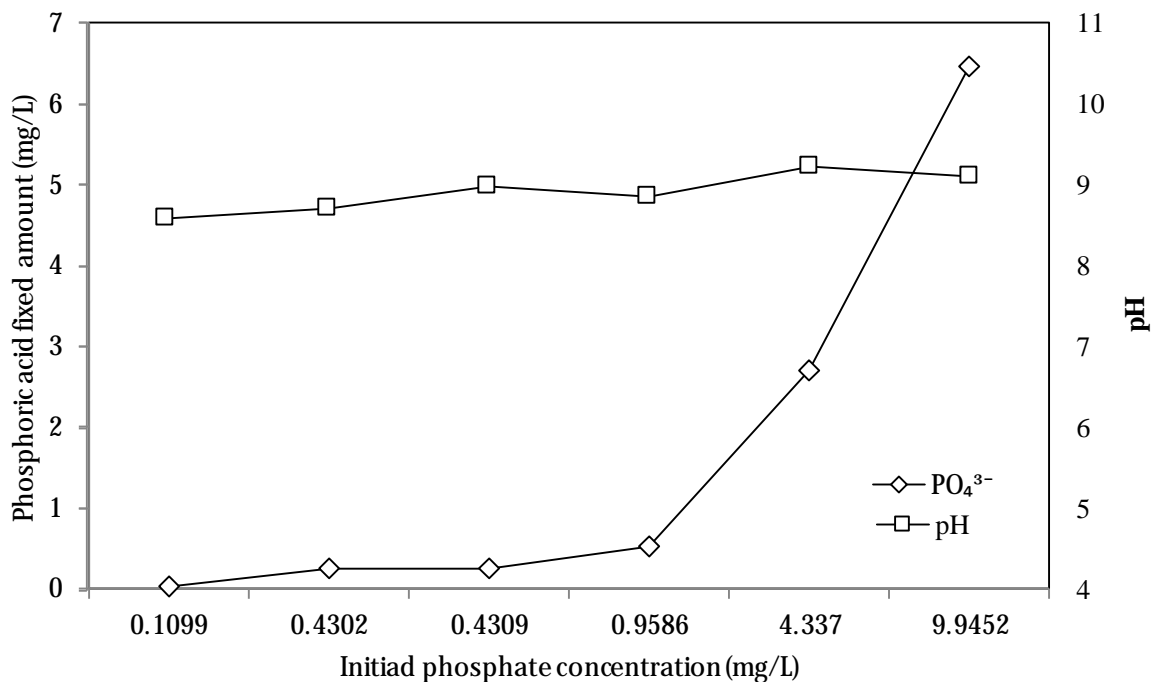


図-5 リン酸濃度変動による固定量の変化<sup>8)</sup>

### 3.2.5 pHの変動によるリン酸吸着実験（実験 ）

#### （1）実験概要

実験 ではリン酸の固定は pH と Ca, Mg 濃度に依存する傾向があること, 実験 ではリン酸濃度に依存することを明らかにした。

ハイドロキシアパタイトの生成反応は pH の影響を強く受ける。実験 では石炭灰造粒物からの溶出液を用いた。実験では石炭灰造粒物溶出液とリン酸溶液を体積比 1:1 で混合し各 pH に対するリン酸固定の影響を検討した。使用した石炭灰造粒物溶出液は固液比 1:10 で超純水に 6 時間溶出させ, 孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターを用いてろ過した。溶出液の pH は塩酸と水酸化ナトリウムにより pH を 1~13 に調整した。いずれの pH に対してもリン酸溶液濃度は 5mg/L になるように調整した。溶出液とリン酸溶液をそれぞれ 50ml 混合後, 1 時間静置し固定化物の影響を除くため, 孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過後, ICP-MS によって Ca, Mg の測定を行った(図-6)。

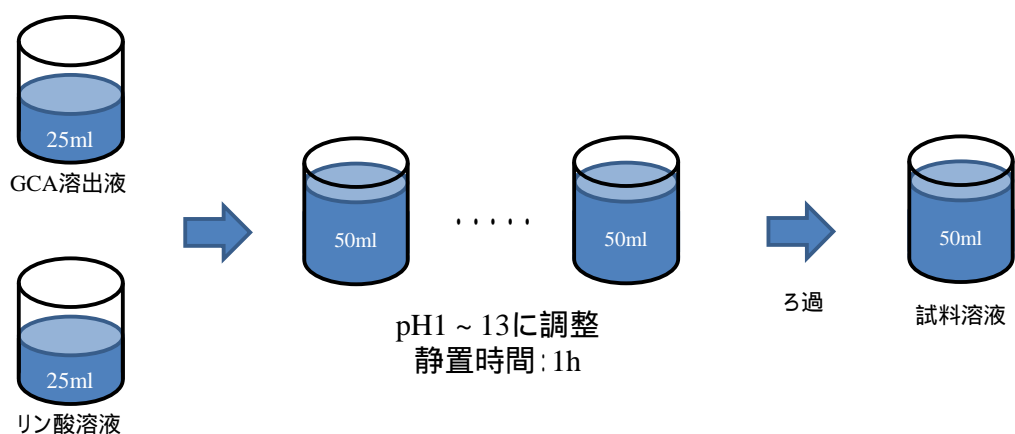


図-6 実験 の模式図

#### （2）実験結果

図-7 に各 pH での  $PO_4^{3-}$  と Ca, Mg の残留濃度を示した。リン酸濃度は pH が 10 までは変化が見られず, pH が 11 で急激に減少している。Ca, Mg も同様に pH が 11 以上で減少があり, リン酸と Ca と Mg が反応し不溶化し固定されたものと考えられる。本実験では, リン酸標準液のみを pH が 11 以上に上昇させてもリン酸濃度の減少がないことが確認された。

実験 ではリン酸の固定は pH が 11 以上の高アルカリ状態で固定化された。これに対し, 実験 , では pH が 8 程度からリン酸濃度の減少がある。これらの結果は石炭灰造粒物の表面や内部において形成される pH が 11 以上の状態の場がリンを固定することを示している。

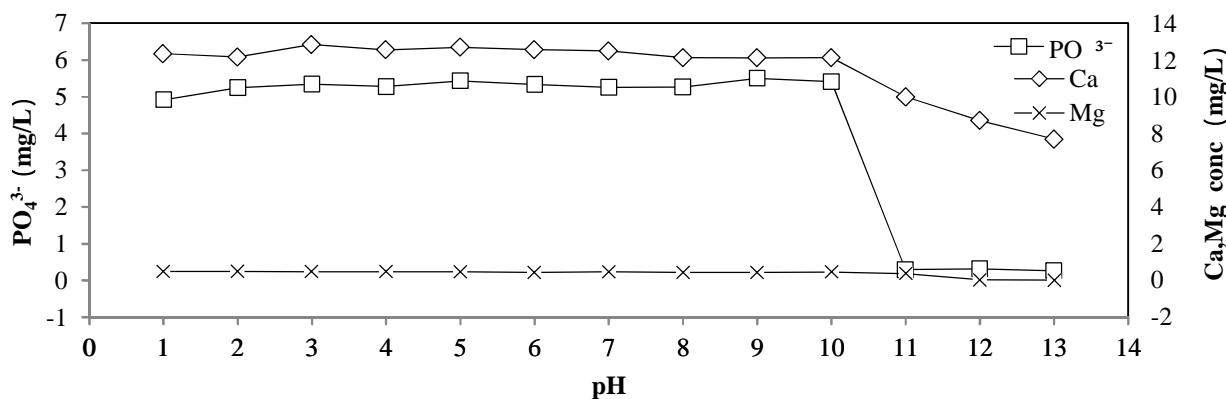


図-7 pH 変動によるリン酸濃度の変化<sup>8)</sup>

### 3.2.6 不溶化物の検討 (実験 )

#### (1) 実験概要

実験 では実験 において形成された不溶化物の特定を行った。リン酸溶液と純水、石炭灰造粒物溶出液を各 25ml 混合し実験 と同過程でろ紙により分離された不溶化物を再び溶解させて Ca, Mg の測定を行った (図-8)。詳細な実験条件は表-2 に示されている。実験は石炭灰造粒物溶出液とリン酸溶液を混合した後、pH12 に調整し、1 時間静置後、孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過後、メンブレンフィルターに逆王水を添加しマイクロウェーブ分解装置(アクタック製 MWS-3)により不溶化物を溶解した。また固体試料の分析は分析工程が煩雑となり誤差が予想されるため、測定回数を 2 回 (n=2) として信頼性を確保している。本実験ではろ紙ごと溶解させるため、メンブレンフィルターに含まれている Ca, Mg 量を考慮しろ紙のみを溶解し空試験条件 (Case 1) とした。

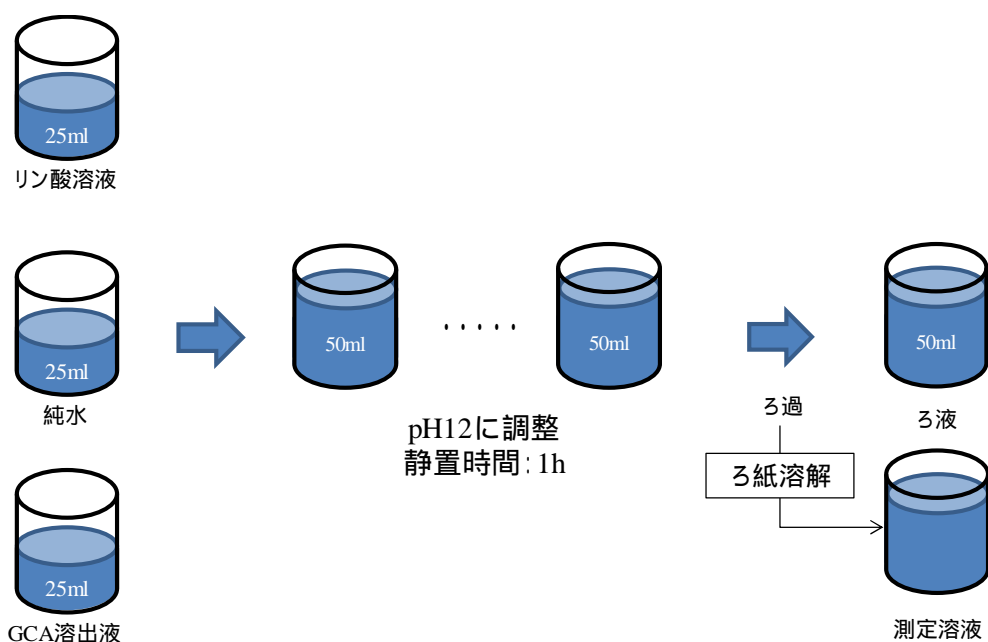


図-8 実験の模式図

表-2 実験(d)の実験条件<sup>8)</sup>

Case	リン酸濃度	混合溶液	備考
1	-	-	メンブレンフィルターののみ
2	5mg/L	H <sub>2</sub> O	-
3	100mg/L	H <sub>2</sub> O	-
4	0mg/L	GCA溶出液	-
5	5mg/L	GCA溶出液	-
6	100mg/L	GCA溶出液	-

表-3 実験( )に使用した石炭灰造粒物溶出液のCa, Mg<sup>8)</sup>

	Ca	Mg
GCA solution	31.38	1.38

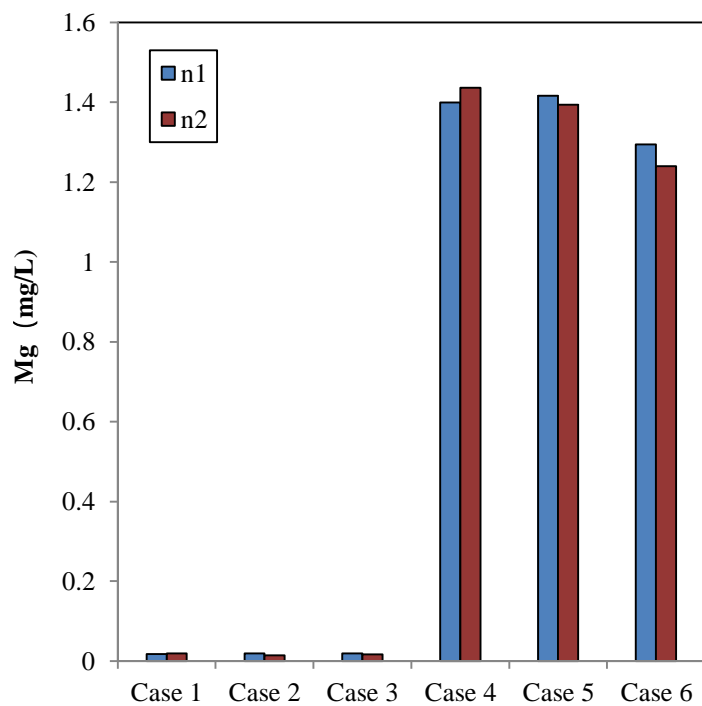
## (2) 実験結果

図-9には各ケースで不溶化物から溶解した(a)Caと(b)Mgが示されている。分析結果は不溶化物を溶解した溶液中に含まれるCa, Mg濃度(mg/L)を測定している。測定の検出下限値は0.1mg/Lであるが、Case 1ではCaが約0.1mg/L, Mgが約0.01mg/Lであり検出下限値以下であったことから測定に影響はない。さらに、Case 2, 3では混合したリン酸の純水混合に対する影響を測定したが、両条件もCa, Mg共に検出下限以下であったためpHを12に調整したリン酸溶液は単体で沈降を起こさないことを確認した。石炭灰造粒物溶出液のみを用いたCase 4ではMgのみ溶出しており、石炭灰造粒物から溶出したMg<sup>2+</sup>は

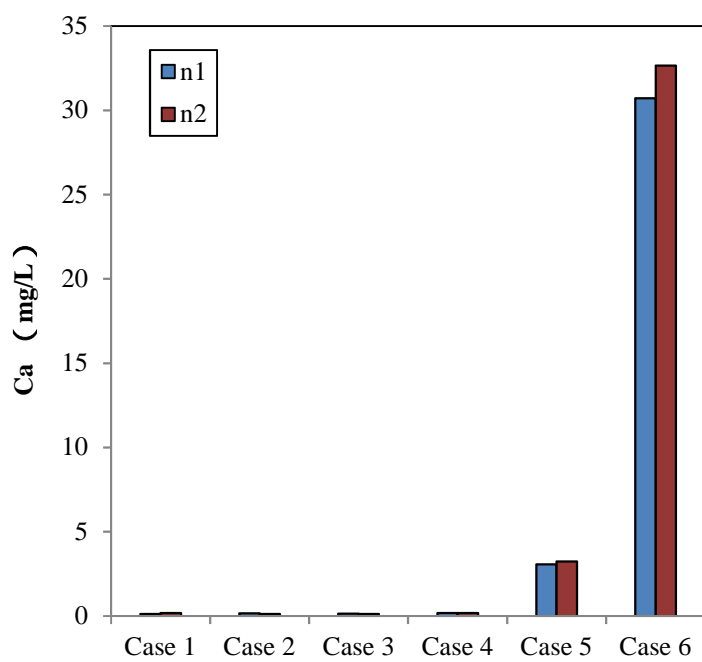
高 pH 下で水酸化物イオンと反応し水酸化マグネシウムとして固体となり沈殿したと考えられる (5式)。



リン酸溶液と石炭灰造粒物溶出液を混合した Case 5, 6 の条件では Ca, Mg 共に検出されている。表-2 に示した溶出液の Ca, Mg 濃度を図-9 中の Case 4 ~ 6 の結果を比較すると、石炭灰造粒物溶出液中の全 Mg が沈殿していること、リン酸濃度を 100mg/L の濃度に設定した条件 (Case 6) では Ca 濃度とフィルター上に残った固化物の Ca (31.38mg/L) 濃度から全 Ca が消費されていることがわかる。



(b) Mg 固化物



(a) Ca 固化物量

図-9 ろ紙上残渣の各成分<sup>8)</sup>

### 3.2.7 実環境を想定したリン酸固定化実験（実験）

#### (1) 実験概要

実環境では様々なイオンが存在し、還元状態では ORP はマイナスを示す複雑な状態にある。さらにハイドロキシアパタイトは中性付近によっても合成されるため、実環境においては室内実験とは異なったリン酸カルシウム化合物が形成される可能性がある。本節では実環境を想定し、海底に堆積し、還元化した有機泥を採取しその上澄み水と間隙水を使用しリン酸の固定化実験を行った。

使用した試料は採取した有機泥を採取容器の中で静置し圧密によって分離した上澄み水と、有機泥を遠心分離（3000rpm, 20min）によって分離した間隙水を石炭灰造粒物の溶出液と水を混合して実験を行った。石炭灰造粒物溶液は粒径 9.5 ~ 4.75mm に調整し、固液比 1:1 で 24 時間抽出したものを使用した。間隙水、上澄み水を石炭灰造粒物溶液と質量比 1:1 で各 25ml 混合し計 50ml とした後 24 時間静置しリン酸濃度の測定を行っている（Case 1, 2）。比較試料として間隙水、上澄み水を純水と 1:1 で混合して 24 時間放置した（Case 3, 4）と、間隙水（Case 5）上層水（Case 6）を準備した（表-4）。pH と ORP は混合直後と 24 時間後に測定を行っている。

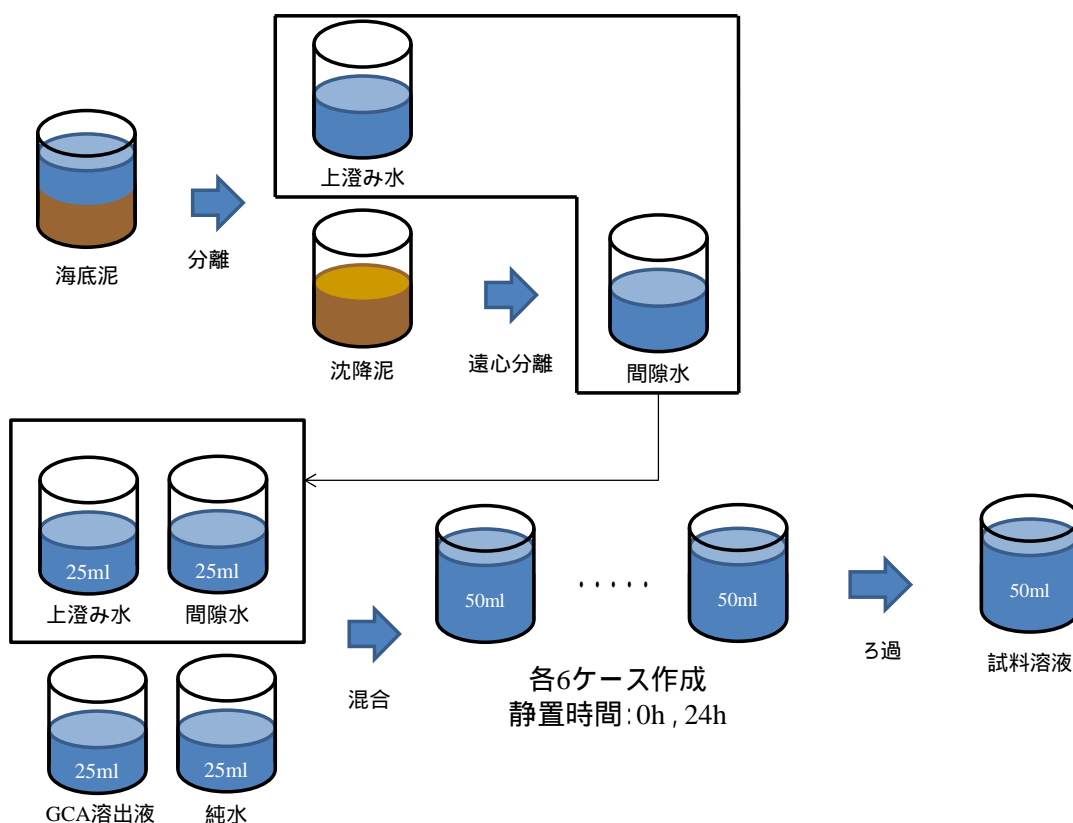


図-10 実験の模式図

表-4 実験条件<sup>8)</sup>

Case	GCA溶出液	間隙水	上層水	純水
1	25ml	25ml		
2	25ml		25ml	
3		25ml		25ml
4			25ml	25ml
control1		50ml		
control2			50ml	

(2) 実験結果

実験結果は図-11, 12 に示されている。ORP は間隙水を用いた Case 1, 3, 5 では負値、上澄み水を用いた Case 2, 4, 6 では正值を示しており、現地での条件を保持できている。混合後、24 時間後においても、pH は 6.6~7.7 の範囲での変化であり、中性付近の値をとっている。図-11 に示されるようにリン酸濃度は Case 1, 2 では溶液量に比例して Case 3, 4 の基準値より各々僅かに低い傾向にあり、実環境においては実験でのリン酸態リンとしての固定とは異なる形態でリン酸が中性付近でも固定される可能性がある。

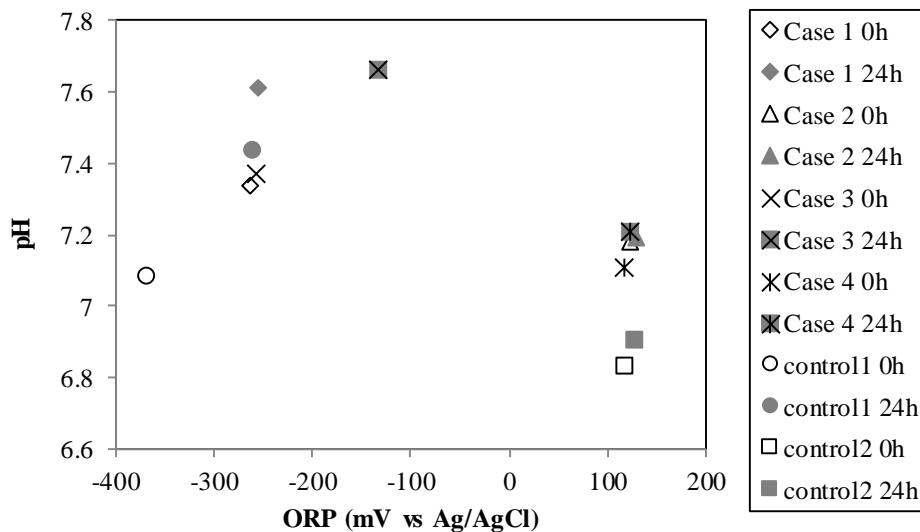


図-11 ORP/pH<sup>8)</sup>



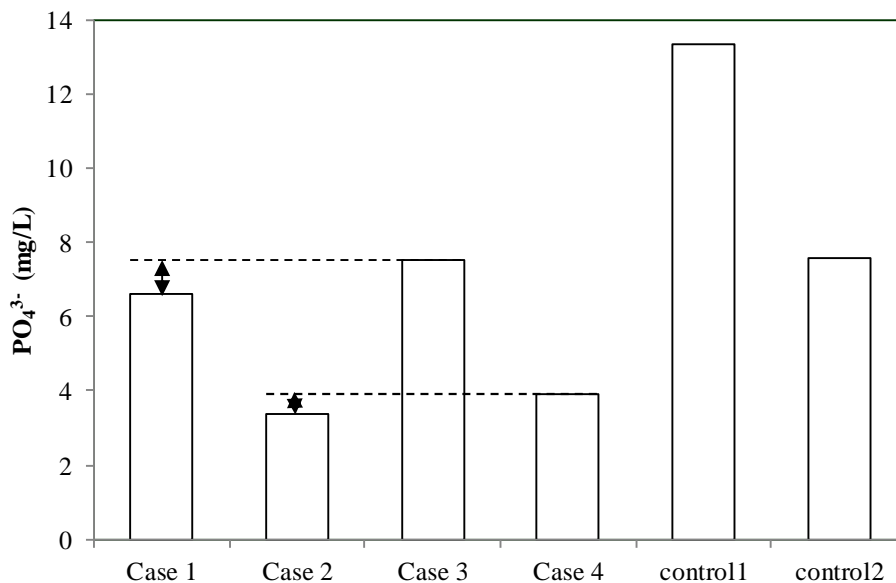


図-12 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>減少量<sup>8)</sup>

### 3.2.8 石炭灰造粒物によるリン酸の固定化形態（実験）

石炭灰造粒物がリン酸を主に固定できるのは pH が 10 以上の高 pH 状態が必要であるが、石炭灰造粒物の表面、または内部では高 pH 状態が形成されるため、溶液の pH が低い条件下でもリン酸の固定が行なわれ、リン酸濃度に依存した固定化であることが推定できた。リン酸の固定はリン酸と Ca が反応してリン酸カルシウム化合物が生成されたことである（実験(d)）。通常、リン酸カルシウムは Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> で表され、Ca/PO<sub>4</sub> モル比は 1.5 である。しかし実験(c)の結果のリン酸濃度が変動した pH が 11～13 の値とモル比が表-5 に示されている。この表は使用したリン酸溶液濃度から減少分を減算したモルで示したものである。pH が 11 の状態では Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の 1.5 のモル比に近い 1.44 となっているが、pH が上昇するにつれ Ca 比の高いリン酸カルシウム化合物が形成されていることがわかる。pH が 12 状態ではモル比が 2 を超えていることからリン酸四カルシウム (Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O：モル比 2.0) が形成されていることが予想される。実験の結果において Ca, Mg は PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> が安定し pH が 12 を越えた後も減少しているのは高 pH 状態においては Ca が多く結合したリン酸カルシウム化合物が生成されたためであると考えられる。実環境においても室内実験の結果と同様にリン酸の固定化が行われていると考えられる。現地ヘドロ場に石炭灰造粒物層が構築されることで、石炭灰造粒物層下の底質から溶出したリン酸は石炭灰造粒物層内で固定されていることが理解できる。

表-5 Ca/PO<sub>4</sub>比<sup>8)</sup>

pH	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mmol/L	Ca mmol/L	Ca/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
11	49.06	70.77	1.443
12	48.83	102.94	2.108
13	49.35	128.10	2.596

### 3.2.9 実河岸干潟での石炭灰造粒物 によるリン酸の固定（実験）

広島県は有機物が堆積しヘドロ化した京橋川河岸の約1km区間に層厚10～50cmで石炭灰造粒物層を構築し底質改善事業を実施し、その結果を手引きとして公開している<sup>5)</sup>。本章では底質改善事業での調査結果を用いた。分析に用いた試料は石炭灰造粒物層の任意の3地点（No.1-3）において表層から5cm深から10cm深の間で採取された。比較のため非施工（対象区）の表層5cm深から10cm深の間で採取している。採取した試料は2mmのフルイを通過させ、さらに試料内に含まれる目視で確認される異物は除かれた。全リンの含有量は底質調査方法によって試料を調整後、ICP-AES（PerkinElmer, Optim7300DV）によって測定された。また、No.1試験区で採取した石炭灰造粒物を粉碎し底質調査方法に準拠し溶解後、石炭灰造粒物に含まれるリン含有量を測定した。

図-12 には採取試料の全リン含有量の結果を示している。大規模土砂災害（広島豪雨災害 H26 8月）の影響を受けたH26.11 に採取された試料では、全リン、有機物含有量の急激な増加がある。流出した土砂は有機物が多く含まれており、流出泥が有機泥として堆積したことがわかる。全試料において全リンの含有量はH26.11 の結果を除いて石炭灰造粒物区において対照区のリン含有量が上回っている。

図-13には京橋川に散布された石炭灰造粒物と未使用の物が比較されている。両試料共にリンの含有量には変化が見られないため、固定化されたリンは石炭灰造粒物内部に蓄積されないことが明らかとなった。

リン酸固定化実験ではリン酸を含む河川水や泥中の間隙水が石炭灰造粒物層を通過すればリン酸が不溶化され、底泥に蓄積することが示された。実験 ～ の結果に基づけば石炭灰造粒物区における底泥の高いリンの含有量は溶存態のリン酸が不溶化し泥内に蓄積されていることを示している。また石炭灰造粒物層が構築された干潟では浸透性が高く、潮汐による干満はイオン強度の異なる河川水のみならず空気との接触を引き起こし、石炭灰造粒物からCaの溶出を促進させている。石炭灰造粒物から溶解したCa の定常的な供給は高pH状態場を形成し、リン酸の不溶化物を誘引していると考えられる。石炭灰造粒物層上には底生藻類（写真-1）が繁茂する実水域ではCa によるリン酸の固定のみならず、植物利用によるリン酸の消費がある。石炭灰造粒物層内では過度のリン酸は層内に貯留され、藻類の成長に必要なリン酸の供給を可能としている。底質環境の還元化（有機物の分解）により溶解する高濃度のリン酸を石炭灰造粒物によって不溶化し、藻類等の生物が必要とする低濃度のリン酸を効率的に供給することで藻類の繁茂しやすい環境を形成できている。

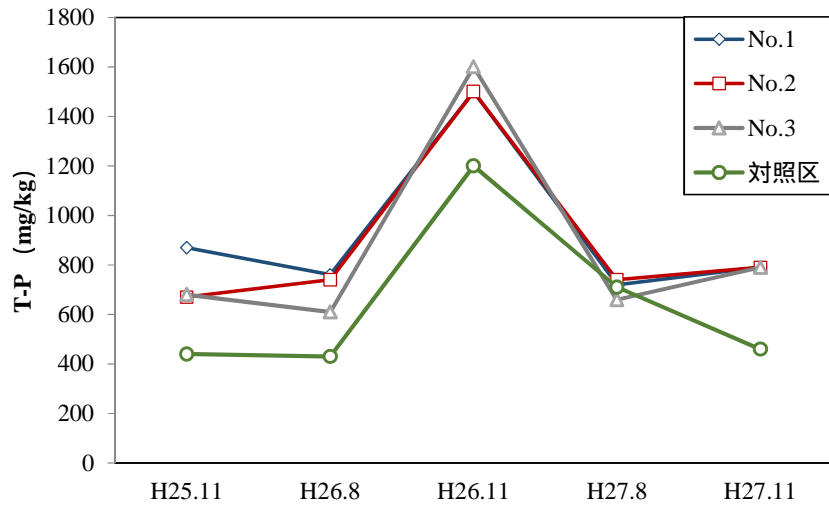


図-12 京橋川の石炭灰造粒物散布区，未散布区のリン含有量の継時的変化<sup>8)</sup>

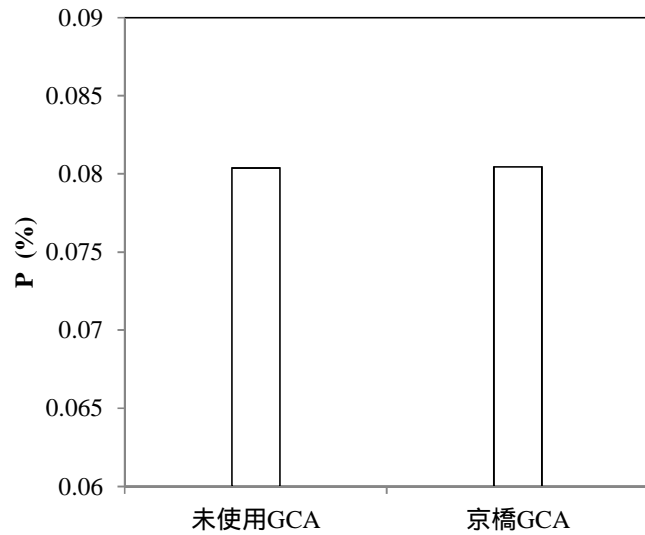


図-13 石炭灰造粒中のリン含有量



写真-1 石炭灰造粒物施工区に繁茂する藻類 (H27年8月No.3撮影)

### 3.2.10 実験により得られた石炭灰造粒物のリン酸の固定以下機構の考察

実験より Ca の溶出に伴いリン酸の固定が図られており、実験より pH10 を超える状態から発生することがわかる。一方で 0.1mg/L の濃度では吸着が低くなることが示されている。pH10 以上での固定化物では Ca と P が検出されたことからリン酸カルシウム化合物が生成されていることが考えられる。有機泥で汚濁された状態を想定した実験では pH は中性であったがわずかにリン酸濃度の減少が見られていることから、リン酸カルシウム化合物生成以外の反応により固定化されていることが考えられる。一方で実環境状態では対照区と比較し実験区では全リン含有量が高い傾向にあり、石炭灰造粒物の含有量試験から、固定化されたリンは石炭灰造粒物本体では無く周囲に堆積する結果が示された。

### 3.3 アンモニウムイオンの固定化機構の解明

実環境中に石炭灰造粒物を散布した実証実験の結果ではリン酸濃度の減少に伴いアンモニウムイオン濃度の減少が確認されている<sup>1)2)</sup>。有機泥の堆積する場では有機窒素化合物である蛋白質やアミノ酸が微生物に分解されることによってアンモニウムイオンが生成される<sup>10)</sup>。アンモニウムイオンに含まれる窒素はリンと同様に DNA 構造体に含有されており生物において必須元素である。アンモニウムイオンの過度の流入は生物の増殖を引き起こし、赤潮、有機物分解に伴う貧酸素化を引き起こす。

リン酸の固定機構においては石炭灰造粒物から溶出される Ca による化学的反応による固定効果を持つことが明らかとなった。アンモニウムイオンの固定効果においても石炭灰造粒物の化学的、物理的特性が効果を現していることが予想される。本節では石炭灰造粒物によるアンモニウムイオンの固定化効果について検討を行っている。

#### 3.3.1 アンモニウムイオンの特性と石炭灰造粒物による固定機構の検討

石炭灰造粒物によるアンモニウムイオンの固定化機構として 2 つの要因が予測される。

pH の上昇によるアンモニア (NH<sub>3</sub>) の揮発による減少  
GCA 本体への吸着による減少

石炭灰造粒物には CaO 及び Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解から pH を上昇させる能力を持つことを 2 章において示した。アンモニア (NH<sub>3</sub>) は水中では電離度が小さいためアンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) と OH<sup>-</sup> の平衡状態となり弱塩基性を示す。



石炭灰造粒物が NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を固定化機構として溶出イオンによる化学的固定、細孔による物理的固定が考えられる。石炭灰造粒物の特性として CaO の溶出による pH の上昇がある ((2) ~ (3) 式)。OH<sup>-</sup> が増加すると (1) 式は左辺に傾き NH<sub>3</sub> となり揮発する。よって NH<sub>3</sub> の揮発による NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度減少が予測される。



石炭灰造粒物は FA を水和固化することによって造粒されている。セメント水和物はシラノール基が含まれ極性を持つ。極性を持つシラノール基は同様に極性をもつ物質を引き寄せ吸着する。アンモニアは極性分子であるため、シラノール基への吸着し(1)式が左辺に傾くことによりアンモニウムイオン濃度が減少することが考えられる。

### 3.3.2 アンモニウムイオン固定効果検証の実験設計

実験は、図-15 に示す、pH 上昇によるアンモニウムイオンの減少、本体への吸着効果の 2 点を検証するために実験の設計を行った

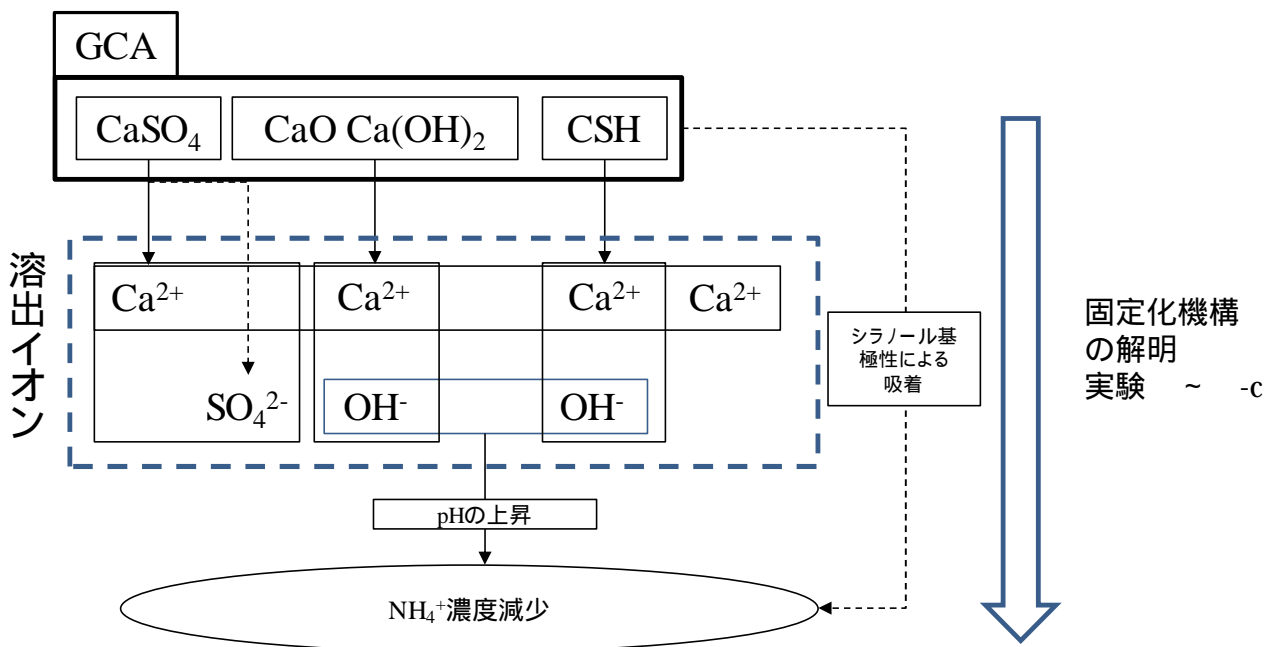


図-14  $\text{NH}_4^+$ 固定化機構の推定

表-6  $\text{NH}_4^+$ 固定化機構の検討事項

実験	アンモニウムイオン固定化機構の検討要件
	pH上昇による $\text{NH}_3$ 揮発の検証
	石炭灰造粒物本体への吸着実験
-a	石炭灰造粒物本体への吸着能力の検証
-b	アンモニウムイオン濃度変化による固定化能力の検証
-c	燃焼石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン固定化能力の検証

#### (1) 実験 1 : pH 上昇によるアンモニウムイオン濃度の減少

pH の上昇によるアンモニウムイオン濃度の減少を検証するため、石炭灰造粒物の溶出液を用いて実験

を行った。溶出液の使用は石炭灰造粒物本体の影響を除くためによる。実験は pH を中性から強塩基まで変動させ、アンモニウムイオン濃度の変化を測定した。

## (2) 実験 2：石炭灰造粒物本体によるアンモニア吸着の検証

石炭灰造粒物本体へのアンモニア吸着効果を検証するため以下の実験を設計した。

### (a) 石炭灰造粒物本体へのアンモニア吸着実験

石炭灰造粒物本体による吸着であれば層内中のアンモニウムイオン濃度は上澄み水と比較して希薄となることが予測される。よって石炭灰造粒物上層の水と層内水を分離し上澄み水と間隙水としてアンモニウムイオン濃度分布を確認した。

### (b) アンモニウムイオン濃度変化による固定化能力の検証

アンモニウムイオンの濃度変化に対す吸着能力を検討するため濃度が異なるアンモニウムイオン溶液に浸漬させ実験を行った。

### (c) 戦勝石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン固定化能力の検証

アンモニアの吸着機構としてシラノール基による吸着が予測される。シラノール基は燃焼によって脱水することから、燃焼した石炭灰造粒物を用いて吸着実験を行う。実験は燃焼温度を変化させアンモニウムイオン溶液に浸漬し、濃度変化を測定することで検証した。

## (3) 実験条件

実験に用いた石炭灰造粒物は粒度を 2.36mm 以上、4.76mm 以下に調整して使用している。アンモニウムイオン溶液は塩化アンモニウム(試薬特級)を用いて任意の濃度に溶解して使用した。アンモニウムイオンの分析方法はモリブデン青吸光光度法を使用し分光光度計(島津製作所製 UVmini-1240)によって測定を行った。

### 3.3.3 pH 上昇によるアンモニウムイオンの変化(実験)

OH<sup>-</sup>を発生させるため pH の上昇をさせる。石炭灰造粒物による pH の上昇は pH10 程度であるが、極表面では瞬間的に高 pH に上昇することが考えられる。アンモニウムイオンに対する石炭灰造粒物の pH 上昇の影響について検討を行った。

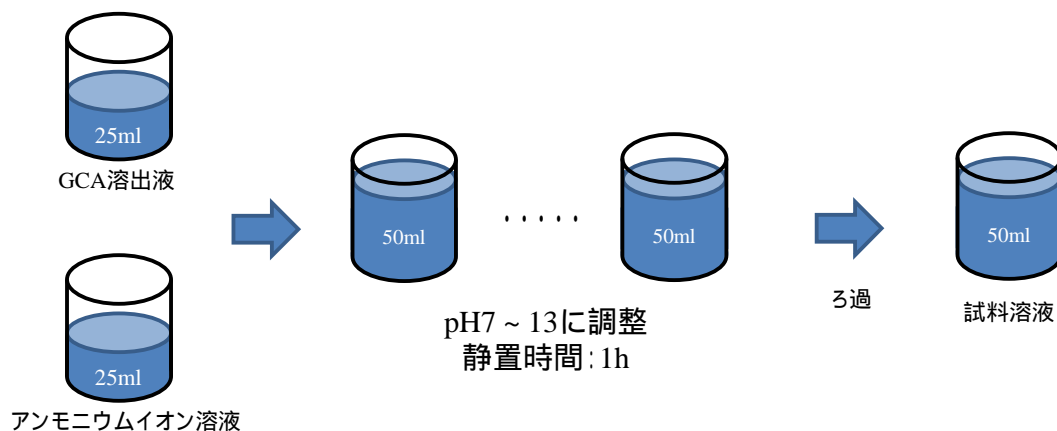
#### (1) 実験概要

実験は石炭灰造粒物の溶出液とアンモニウムイオン溶液を 1:1 で混合し pH を変動させ、アンモニウムイオン濃度の変化の測定を行った。

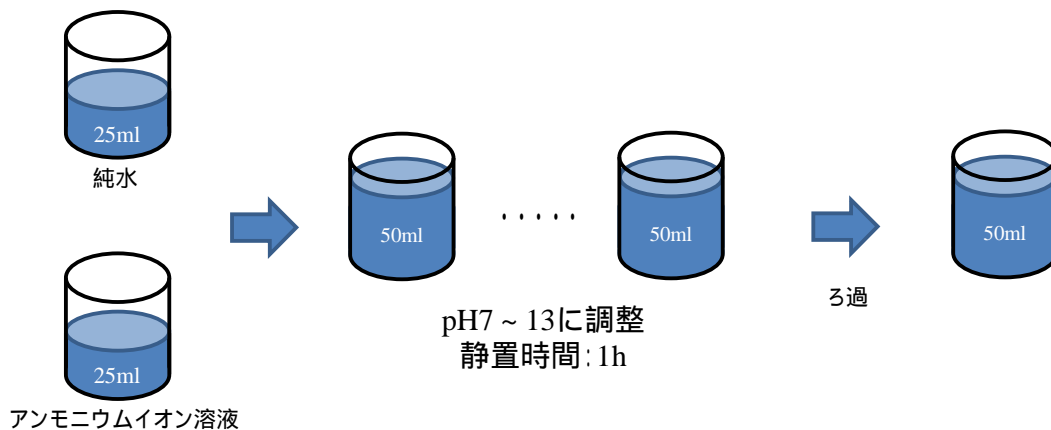
実験に用いた石炭灰造粒物の溶出液は粒度を 2.36mm 以上、4.76mm 以下に調整し、6 時間振とう溶出後、孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過を行ったものを使用した。アンモニウムイオン溶液は塩化アンモニウム(試薬特級)を用いて NH<sub>4</sub><sup>+</sup>溶解 60mg/L に調整している。ここでの混合後のアンモニウムイオン濃度は 30mg/L となる。pH の調整は溶液混合の後、NaOH 溶液と HCl 溶液を用いて pH を 7~13 まで調整を行っている。pH 調整後は 1 時間静置した後、沈殿物の生成を考慮し孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターを用いてろ過した。ろ液は発色操作を行い測定した。

対照試料として、純水と人工汚水を 1:1 で混合したものを同条件で実験を行っている。さらに、固体

石炭灰造粒物との反応を確認するために石炭灰造粒物と人工汚水（60mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L）を固液比 1：10 で混合し pH を未調整したものと pH13 にした条件で測定を行っている。



(a) 試験体の作成手順



(b) 対照試料の作成手順

図-15 実験の模式図

## (2) 実験結果

結果を図-1 に示す。石炭灰造粒物溶出液のシンボル( )と対照試料(×)がどの pH 域においても近似した値を示していることがわかる。本実験においてアンモニウムイオンは pH の上昇に及び溶出液中のイオンによって固定化されない結果が得られた。

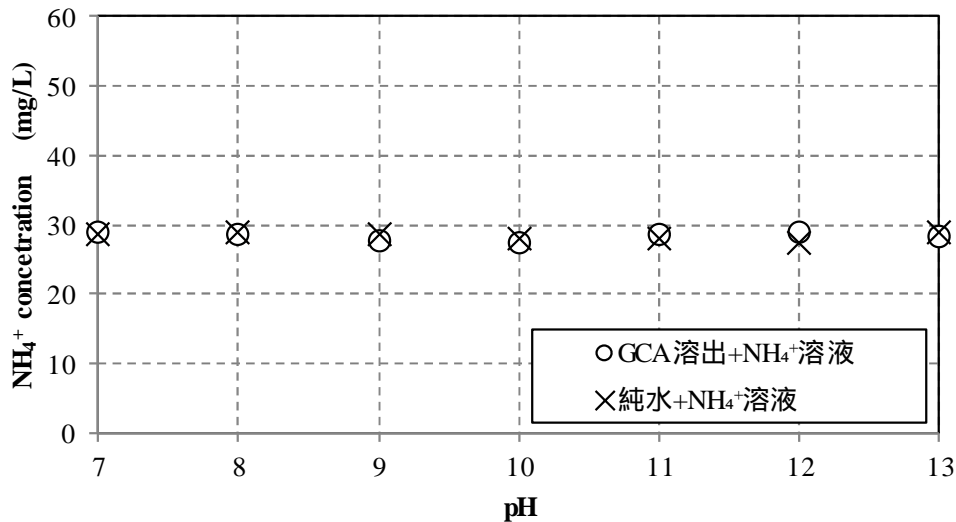


図-16 pH調整によるアンモニウムイオン濃度の変化

### 3.3.4 石炭灰造粒物本体への吸着（実験 -a）

実験 から石炭灰造粒物による pH の上昇及び溶出液との反応によって不溶化しないことが分かった．そのため石炭灰造粒物本体にアンモニウムイオンが吸着されていることが考えられる．そのため実験 -a においては石炭灰造粒物への吸着の確認を行った．

#### （1）実験概要

実験は石炭灰造粒物 50g に対しアンモニウムイオン溶液（30mg/L）を 100ml 添加し 1 時間静置したものを 2 試験体用意した．1 試験体は溶媒を全量シリンジで抜き取り，残る試験体は静置後，石炭灰造粒物が干出する位置まで上澄み水をシリンジで採取した．間隙水は上澄み水を採取した後，同様にシリンジで採取したアンモニウムイオンの測定を行った．



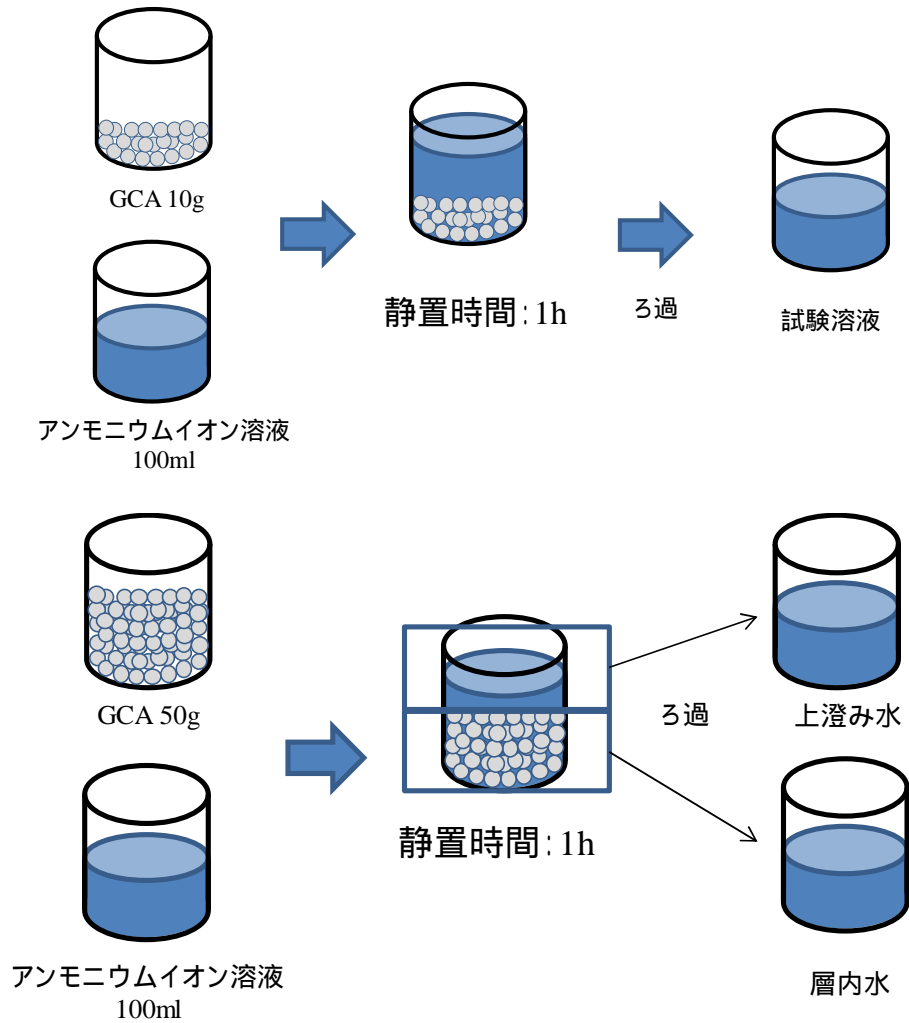
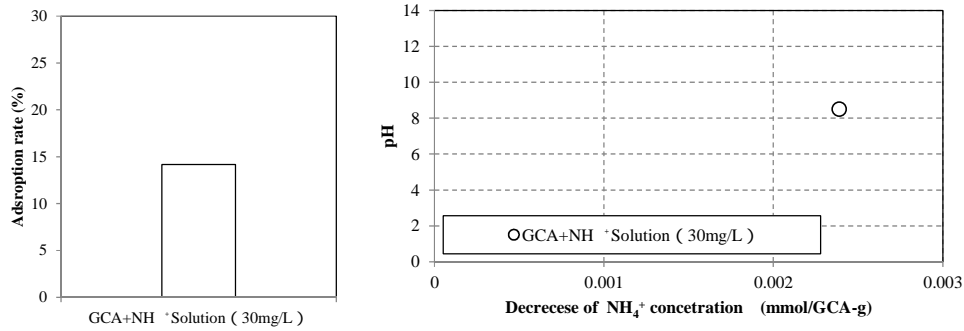


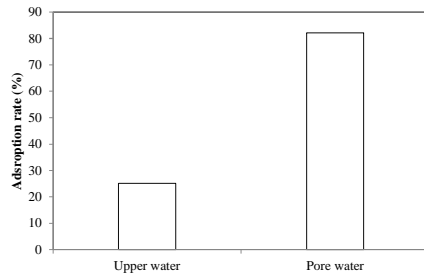
図-17 実験 -a の模式図

## (2) 実験結果

測定の結果を図-5 に示す．図-18(a)においては石炭灰造粒物をアンモニウムイオン溶液に浸漬させた条件では pH は 8 程度を示していたが実験 ではアンモニウムイオンの濃度減少が見られていなかったが，石炭灰造粒物が存在する条件では濃度の低下が確認された．図-5(b)では上澄み水，間隙水で吸着率に分布があり，層内において活発に吸着されていることがわかる．以上の結果から石炭灰造粒物によるアンモニウムイオンの固定は本体に吸着されていることが明らかとなった．



(a) 石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン濃度の吸着



(b) 上澄み水-間隙水中のアンモニウムイオンの除去率

図-18 実験 -a 結果

### 3.3.5 アンモニウムイオン濃度変化による吸着量の変化 (実験 -b)

#### (1) 実験概要

実験は0, 0.5, 1, 5, 10, 30mg/L に調整したものを固液比 1 : 10 にとした後, 1 時間静置後に孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過後, 露液の測定を行った (図-21).

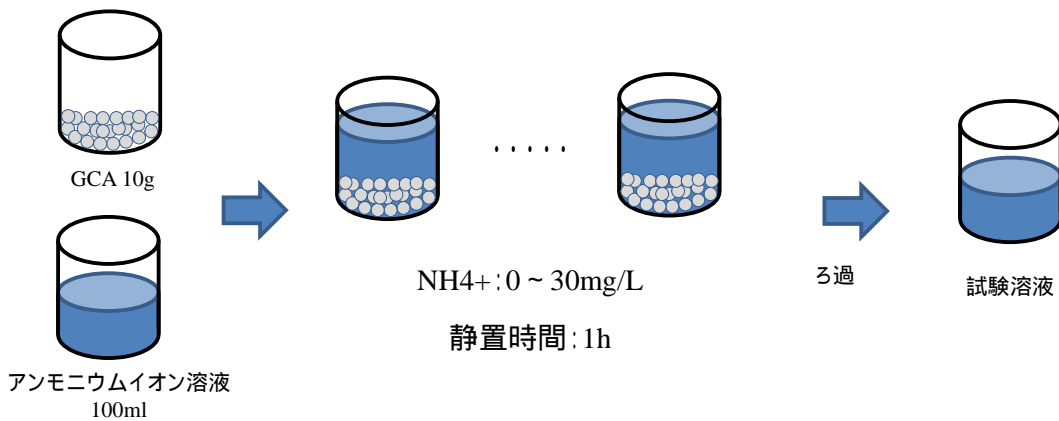


図-19 実験 -c の模式図

## (2) 実験結果

分析の結果を図-22 に示す．低濃度域ではアンモニアが石炭灰造粒物から溶出されたため吸着量はマイナスを示していることがわかる．石炭灰造粒物のアンモニウムイオンの吸着特性としてアンモニウムイオン濃度の上昇に従い吸着量も増加している．この結果から周囲のイオン濃度の増大に従い石炭灰造粒物によるアンモニウムイオンの吸着量が増加することがわかる．

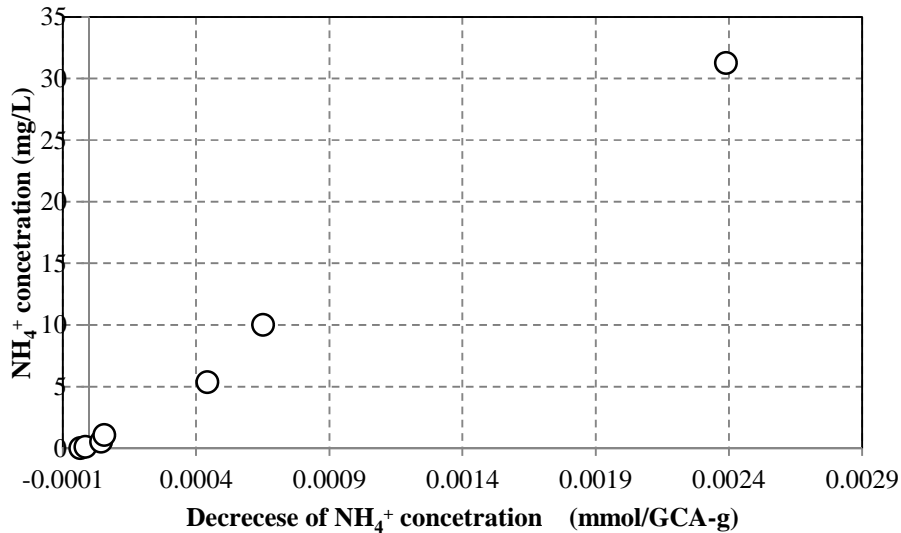


図-20 濃度変動による  $\text{NH}_4^+$  吸着量の差

### 3.3.6 燃焼後石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン吸着実験 (実験 -c)

実験 -b からアンモニウムイオンは石炭灰造粒物に吸着されていることが明らかとなった．その機構として，これまでの実験結果からシラノール基による吸着が予測される．C-S-H 等のセメント水和物の末端には Si-OH のシラノール基が存在することが知られている．アンモニアは三角錐構造を持つことから極性を有する．本節では C-S-H の極性によるアンモニアの吸着について検討を行った．

石炭灰造粒物中のセメント水和物の存在については 2 章において言及されている．C-S-H は 350 の燃焼によって脱水を起こし，シラノール基は 200 ~ 600 までに加熱によりシラノール基は減少を起こす<sup>11)</sup>．石炭灰造粒物を燃焼することでシラノール基の脱水しアンモニアの吸着能力を取り除くことができることが考えられる．そのため，石炭灰造粒物を燃焼することによってアンモニウムイオンの吸着能力が変化することが予測される．石炭灰造粒物の燃焼温度を変化させながらアンモニウムイオンの吸着量変化の検討を行った．

#### (1) 実験概要

石炭灰造粒物を未燃焼，200 ， 350 ， 600 ， 700 ， 850 で燃焼した．燃焼後は 30mg/L に調整したアンモニウム溶液に 1 時間浸漬し，静置した後に孔径 0.45 $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過しアンモニウムイオン濃度の測定を行っている．

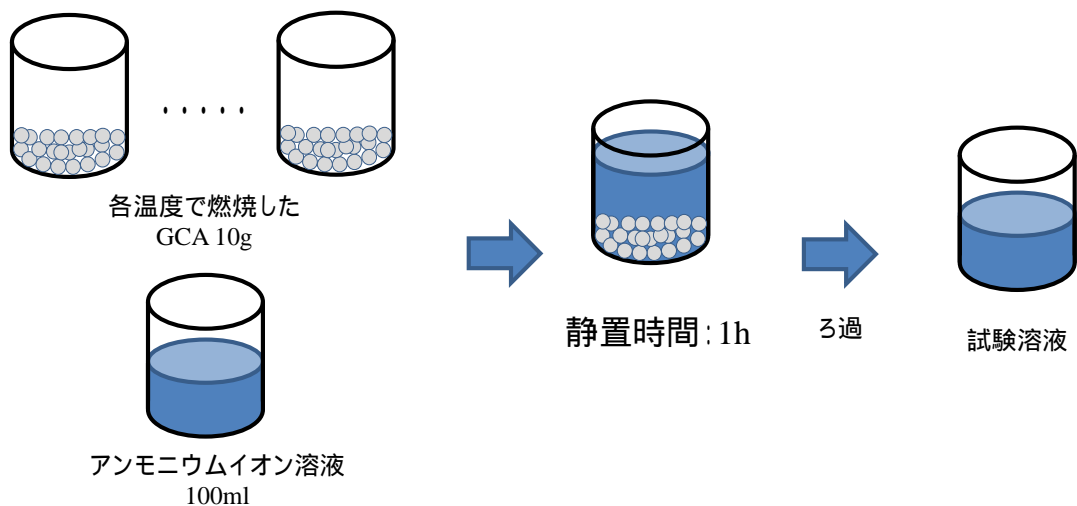


図-21 実験 2- c の模式図

## (2) 実験結果

実験結果を図-9 に示す．燃焼に温度毎に吸着率が減少していることがわかる．第 2 章の結果から 350 で C-S-H の脱水されることが明らかとなっている．図-23 では 350 において吸着量の減少が見られている．さらにシラノール基が脱水される 600 では約 80% の大きなアンモニウムイオン吸着能力の減少が確認される．しかし 600 においても未だアンモニウムイオン吸着が確認されている．700 燃焼条件において吸着が確認されなくなることから，シラノール基以外による吸着があることが考えられる．

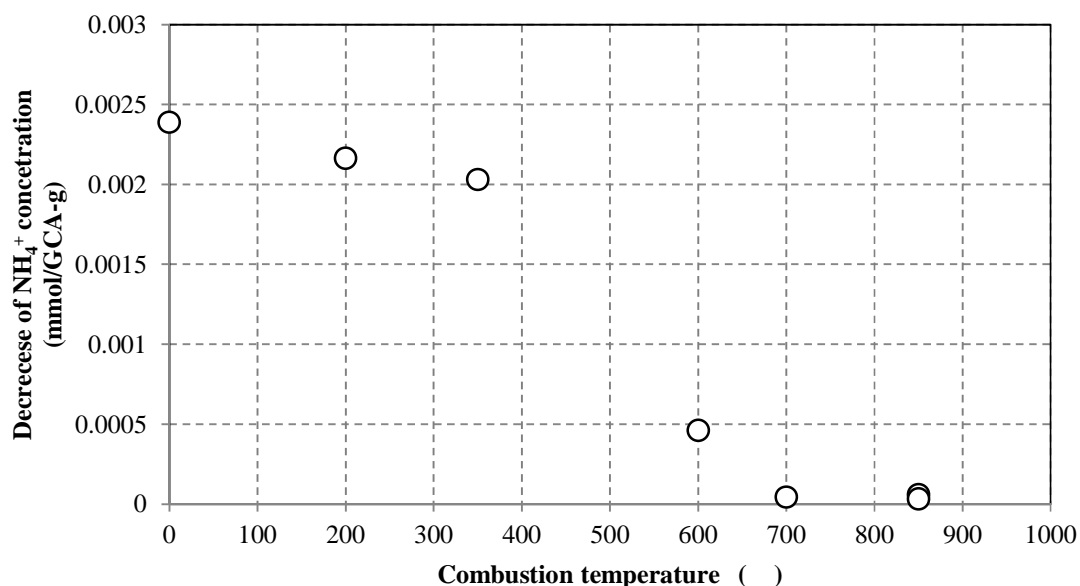


図-22 燃焼石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン吸着能力

### 3.3.7 実験より得られたアンモニウムイオンの固定化機構の考察

実験より石炭灰造粒物による固定はpH上昇能力によらないことが明らかとなった。実験では上層水と比較し層内で活発に固定化していることを明らかとした。さらに実験 - bからアンモニウムイオンが増加することによって固定化量が増大する。アンモニウムイオン濃度が増加することによって石炭灰造粒物との接触が多くなり吸着率が向上したことが考えられる。石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン減少機構として実験より燃焼した石炭灰造粒物ではアンモニウムイオンの固定化量が減少していることからシラノール基による極性による固定であることがわかる。

## 3.4 本章のまとめ

本章では石炭灰造粒物による栄養塩類の固定化機構について検討した。得られた結論は以下のとおりである

### (1) リン酸の固定機構

- 1) Caによるリン酸の固定効果はpHが10以上の高アルカリ状態で発生する。
- 2) 0.1mg/L程度の濃度域ではリン酸が固定され難いが、リン酸の固定には0.5mg/Lの濃度域を超えるリン酸が存在していることがリン酸固定化の条件となる。
- 3) Caによるリン酸の固定はpHが10以上に起こるが、石炭灰造粒物条件下ではpHが10以下においてもリン酸が固定される。石炭灰造粒物の表面、または内部では高pH状態が形成され、リン酸が固定されると推定された。
- 4) 実河岸干潟において石炭灰造粒物散布区では未散布区と比較して堆積泥中のリン（不溶化した）の含有量が高いことから石炭灰造粒物によるリン酸の固定が確認された。
- 5) 高濃度のリン酸は石炭灰造粒物によって不溶化され、藻類等の生物が必要とする低濃度のリン酸は効率的に供給することで藻類の繁茂しやすい環境を形成できている。

### (2) アンモニウムイオンの固定効果

- 1) アンモニウムイオンの固定はpH上昇によるアンモニアの揮発による濃度低下ではなく石炭灰造粒物本体に固定される。
- 2) アンモニウムイオンの吸着は濃度が増加するにつれ吸着量は増加する。
- 3) 燃焼した石炭灰造粒物は高温で燃焼するほどアンモニウムイオンの吸着量は減少する。
- 4) 3)からシラノール基の持つ極性によってアンモニウムイオンが吸着されている。
- 5) アンモニウムイオンの吸着はシラノール基以外の固定化効果が考えられる結果が得られた。

## 参考文献

- 1) 玉井和久, 小畑健二, 芳倉勝治, 日比野忠史, 山本裕規, 三戸勇吾: 石炭灰造粒物の海底被覆による中・長期的な海域環境改善効果, 土木学会論文集B3 (海洋開発), pp. 892-897, 2013.
- 2) 樋野 和俊, 宮國 幸介, 齋藤 直, 吉岡 一郎, 石炭灰造粒物による海域覆砂による底質改善効果の持続性, 土木学会論文集B2(海岸工学), 2012, 68 巻, 2 号, p. I\_1156-I\_1160,
- 3) Satoshi Asaoka, Tamiji Yamamoto, Ichiro Yoshioka, Hitoshi Tanaka, Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash in seawater, J. Hazad. Mat.,2009, Vo.172, pp.1188-1192
- 4) 鈴村 昌弘ほか 東京湾における堆積物 海水間のリンの挙動 海の研究 12, pp501~515, 2003.
- 5) 樋野和俊, 柳楽俊之, 福間晴美, 齋藤直: 石炭灰造粒物の環境改善効果に関わる基礎的性状, 土木学会第65 回年次学術講演会, -168, pp.335-6, 2010.
- 6) 中本 健二, 樋野 和俊, 及川 隆仁, 日比野 忠史, 還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価, 土木学会論文集B2(海岸工学), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1459-I\_1464
- 7) Y. Song, H. H. Hahn, and E. Hoffmann: The effects of ph and ca/p ratio on the precipitation of calcium phosphate, Dairy Science & Tech-nology, Volume 89, Issue 3, pp 301–316, 2009.
- 8) 森本優希, TOUCH NARONG, 日比野忠史: 石炭灰造粒物によるリン酸固定化機構の考察, 土木学会論文集B3 (海洋開発), vol.73, No.2, pp941-946, 2017
- 9) 広島県土木建築局河川課: 石炭灰造粒物による環境改善手法の手引き感潮河川域編, 2017.
- 10) 小池勲夫: 海底堆積物における有機窒素化合物の形態とその分解過程, Societe franco-japonaise d'oceanographie, La mer 24, pp. 104-110, 1986.
- 11) 谷田 部純, 北野 義則, 影山 俊文, シリカゲルを用いる大気中からのトリエチルアミン気体の固定, 土木学会論文集, 2004, 2004 巻, 769 号, p. 83-88

## 第4章 石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響

### 4.1 ヘドロが堆積した感潮域干潟への石炭灰造粒物の散布と藻類繁茂とミネラル

第2章では高濃度にイオンが存在する条件下でのCa溶出特性について検証を行った。第3章では栄養塩に対する石炭灰造粒物を与える影響について検証を行い低濃度の栄養塩は固定化しないことが明らかとなっている。第4章においては石炭灰造粒物によるミネラル(灰分)の溶出特性と生物(藻類)を与える影響について、実験と感潮域干潟に散布された石炭灰造粒物区の調査から論じる。

#### 4.1.1 石炭灰造粒物からの溶出と藻類の繁茂

石炭灰造粒物の特性として原料からイオンの溶出がある。石炭灰を主原料とする石炭灰造粒物の主成分は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 等の酸化物である。石炭灰造粒物の特性として非晶質であるがガラス( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系)を主体に $\text{SiO}_2$ が含有されており<sup>1)</sup>、ミネラルであるCa、Siイオンの溶出能力が高い。石炭灰造粒物が散布された京橋川河岸では藻類の繁茂が確認されており、石炭灰造粒物からのCa、Si等のミネラルが影響していることが考えられる。本章では藻類繁茂のメカニズムを明らかとするため、Siに注目し感潮域干潟でのSiの時間的变化や堆積泥中に含まれるSi及びククロフィル-aを分析し検討した。

#### 4.1.2 感潮域へのヘドロの堆積と灰分(ミネラル)

高度経済成長期を経て生活様式は大きく変化している。生活様式の変化は河川生態系に甚大な影響を与えている。人間活動に起因するヒートアイランド(異常降雨)や使用水量の増大は未処理で放流される下水量を増大させ、河岸のヘドロ化を進行させてきた。さらに、生活様式の変化は水循環のみならず物質循環をいびつに変化させており、生活の中から自然への物質循環バランスが大きく変化している。特に生物によって利用される無機質の元素である「ミネラルを自然に返す」機会はほとんどなくなっている。ミネラルは生活の中で生産された灰そのものであり、生産された灰は土壌改良の手段として田畑に散布される等、生活の中で無駄なく循環していた。河川へのミネラルの供給は鉱物の風化作用による溶解と生物の枯死によって行なわれるため、ミネラルの枯渇はないと言われているが、そこに介在する人間活動を中心としたミネラルの循環を検討した研究は見当たらない。

#### 4.1.3 石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と循環

ミネラルは鉱物からの溶出～運搬・堆積する循環の他、生物の生長(吸収)から枯死に至る循環の割合が高い。生物は燃焼されると灰分となり、酸化物( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等)として存在している。灰分が水と接触することにより酸化物から様々なイオン(ミネラル)を溶出する。同時に水酸基( $\text{OH}^-$ )が溶出するため、pHが増加して溶出環境を変化させる。生活の中で生産された灰と同様に石炭灰はミネラルを効率的に溶出し、生態系の再生に寄与すると考えられる。この石炭灰を造粒した石炭灰造粒物では硫化水素、貧酸素化の抑制、有機物の循環、地下水の流動性の向上などの効果は溶出したイオンの作用であり、その効果は間接的、直接的に生物活性を向上させる機能を有していることが様々な実証事業により明らかにされている<sup>2)</sup>。

本章ではヘドロ化が進んだ広島市内派川の京橋川河岸干潟に1km以上にわたって散布された石炭灰造

粒物層上の珪藻が繁茂する場においてシリカの供給と消費について考察した。分子構造の多くが非晶質である石炭灰から溶出するイオンは生物が容易に取り込める構造を持つと考えられ、地盤表面に溶出するイオンが植物(付着藻類)に消費されると仮定できれば、付着藻類の繁茂量とミネラルの溶出量には因果関係が見い出せると考えられる。さらに、溶出ミネラルに電子伝達体(Fe, Mn, S)が含まれる場合には強い還元状態の泥中においても底生生物の生息が確認されており<sup>3)</sup>、灰分からのイオンの溶出と生物の生息の関係が見い出される可能性がある。

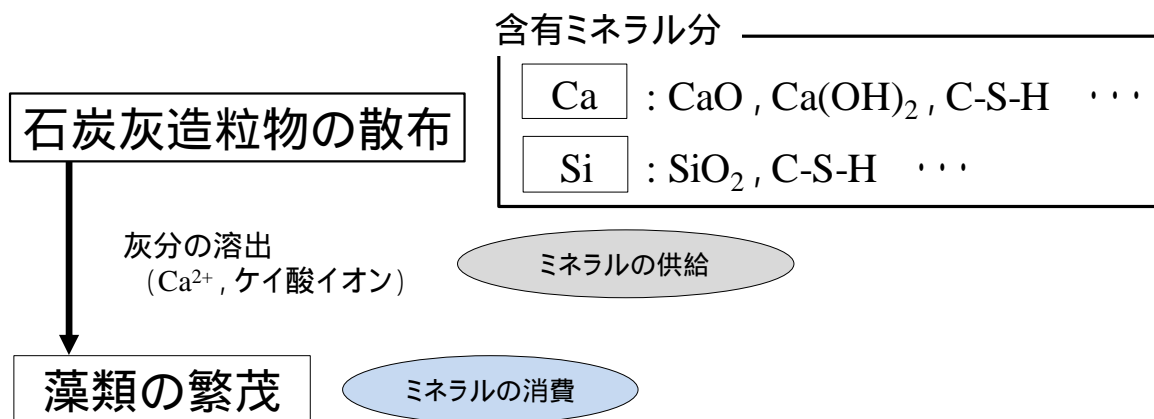


図-1 石炭灰造粒物によるミネラルの溶出が藻類に与える影響

## 4.2 河川～海域での栄養塩分布

### 4.2.1 太田川～広島湾でのシリカ濃度

シリカは鉱物の風化により河川に供給されることから火成岩からなる地盤では十分な量が河川に流出していると言われている。広島市衛研年報<sup>4)</sup>によれば2009年度に測定された太田川の河川水中のシリカ濃度は10~20mg/L、広島湾では0.8~7.3mg/Lで分布していた。小林は自著<sup>5)</sup>に全国での水質データをまとめており、1957~58年の太田川(デルタ扇頂上流約10km)でのシリカ濃度が11.6mg/L(6回の測定平均)であり、太田川でのシリカ濃度は全国平均濃度(20mg/L)の1/2程度であることを示している。広島市による近年の観測値<sup>4)</sup>と比較すれば太田川では約50年以前と比べてシリカ濃度の低下はみられない。また小林<sup>5)</sup>は琵琶湖に流入するシリカ濃度は河川で10.4mg/L、湖内で2.8mg/Lの測定結果があり、約75%のシリカの減少は生物摂取のみの消費では説明できない量であり、沈降等により水中濃度が変化する易い物質であることを予想している。

### 4.2.2 シリカの消費とシリカ、窒素、リンの溶存比

太田川河川事務所は2012年からT-N, T-PとともにSiO<sub>2</sub>の測定<sup>6)</sup>を行なっている。図-1には太田川市内派川の河口から約2km上流の派川3地点で月1回測定されているSiO<sub>2</sub>と月平均した非感潮域(矢口第一)での太田川流量(実棒)の経年変化が示されている。シリカ濃度は河川流量の変化に対応する傾向



があり、シリカの主な起源が上流（陸域）にあることが予想される。

原島の瀬戸内海(大阪湾～別府湾)でのフェリーによる観測<sup>7)</sup>ではDSi/DN(溶存態ケイ素/溶存態窒素)比は5程度(DSi濃度は河川の1/10オーダー)であるが、DSiとP、NはDSi/DN比を保って減少することから、シリカが主に珪藻の生産(ブルーム)により消費されるとしている。DSiは季節的な変動をしており、早春に珪藻ブルームが起これりN、Pと共に数十μg/Lまで減少し、夏期には河川からのシリカの供給により上昇(約0.3mg/L)すること、冬には分解した有機物からの栄養回帰でN、Pと共に上昇(約0.6~0.7mg/L)すること( )内は播磨灘での数値)を示している。図-3には図-2で示したSiO<sub>2</sub>とTN、TPの質量比を示している。3者間の相関は弱く、SiO<sub>2</sub>の消費に連動した栄養塩の減少量は推定できない。平均的なSiO<sub>2</sub>:TN:TP(モル比)は170:33:1程度であり、DSi/TNは広島湾<sup>7)</sup>、瀬戸内海<sup>6)</sup>と同程度の濃度で存在している。ただし、広島市内派川では栄養塩間の相関が弱いことから感潮域であっても海域のような栄養塩の枯渇に至るブルーム(優先的、加速的な栄養塩摂取)は起これり難いと考えられる。

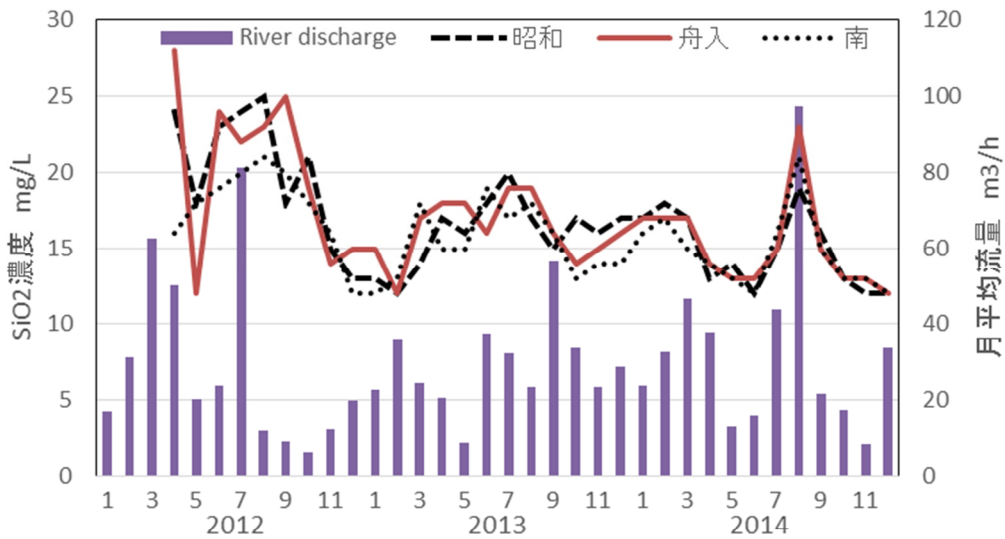


図-2 太田川市内派川でのシリカ濃度、河川流量の経年変化<sup>6)</sup>

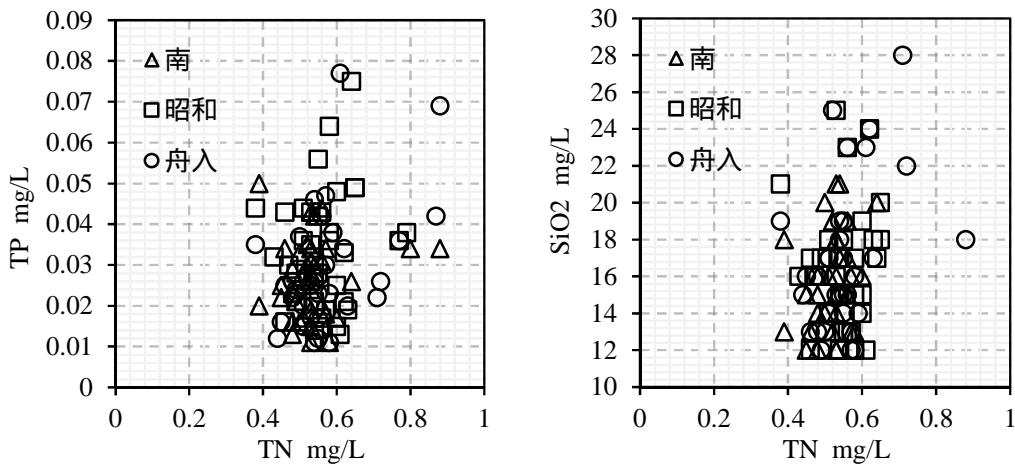


図-3 栄養塩(SiO<sub>2</sub>,TN,TP)<sup>6)</sup>の存在比<sup>8)</sup>

### 4.3 シリカの消費予測実験と石炭灰造粒物の溶出能力

#### 4.3.1 京橋川石炭灰造粒物に繁茂する藻類の分布

市内派川の京橋川では2013年に石炭灰造粒物を河岸の約1.5kmの区間に散布された<sup>7)</sup>。石炭灰造粒物散布区において多量の藻類の繁茂が見られ(写真-1)、造粒物表面には珪藻の付着が顕著である(図-4)。珪藻は水域において重要な一次生産者であり、食物連鎖の根底をなしている。珪藻は魚や貝などの水生生物に多く利用されていることが知られている<sup>9)</sup>。また珪藻は、河川、海域に棲息し水中に溶存したケイ素を消費して細胞分裂し成長・増殖していく。河川においても海域で見られるようなブルームに近い現象があるとすれば珪藻が繁茂する地点ではDSi濃度は他地点と比較して低濃度になると考えられる。

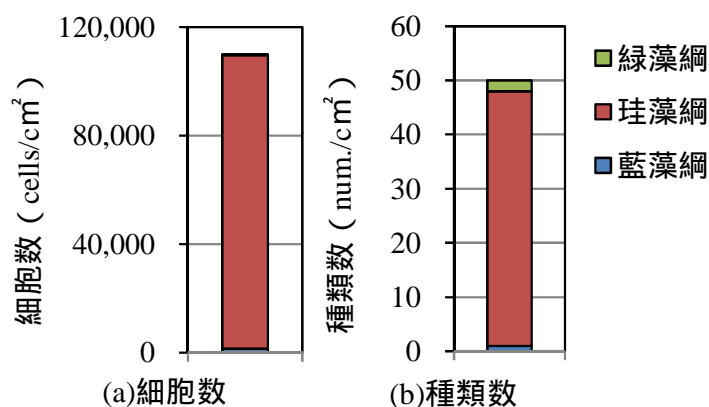


図-4 石炭灰造粒物表面に付着した藻類分布(京橋川)<sup>8)</sup>



(a) 未散布区<sup>8)</sup>

(b) 散布区 1<sup>8)</sup>



(c) 石炭灰造粒物表面

(d) 散布区 2

写真-1 石炭灰造粒物を散布，未散布状態の京橋川河岸

#### 4.3.2 河川感潮域（シリカ濃度の変化量が大きい場）でのシリカ消費

京橋川河岸では藻類（珪藻）は主に潮間帯の中央付近に繁茂している。ただし，主に海水が接触する干潟地盤上に繁茂する珪藻が摂取する栄養塩（特にシリカ）が地盤表面のどの位置（河川水，間隙水）から供給されるかについては明らかにできていない。平水時では，干潟上には高塩分の水塊（海水）のみが存在し，シリカ濃度の高い陸水と接触する機会は少ない。したがってシリカの珪藻への直接的な供給は地盤内でのシリカの溶出量，間隙水の流動に依存すると考えられる。本章ではシリカの溶出能力の高い石炭灰造粒物層内での栄養塩分布の変化，生物の再生量と栄養塩との関係を検討した。

##### (1) 干潟内でのシリカ消費の把握

石炭灰造粒物層（干潟）でのシリカの動きを把握するため実験 A，シリカ消費機構を把握するため実験 B を実施した（図-5）。

実験 A：珪藻が繁茂する直下にある石炭灰造粒物層内に潮汐の干満で流出入する間隙水内の  $\text{SiO}_2$  の変化を捉える方法

実験 B：干潟上に散布された石炭灰造粒物からの  $\text{SiO}_2$  溶出の影響を受ける有機泥間隙内と従来地盤の BSi/DSi（生物態ケイ素/溶存態ケイ素）比等を比較する方法。

散布されている石炭灰造粒物は石炭灰を重量比約 10%のセメントで固めた直径 5～40mm の造粒物である。水和固化した石炭灰からはミネラルである Ca, Si(OH)<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (SiO<sub>2</sub>) 等のイオンが継続的に溶出し、還元化した土壌を生物の棲息できる土壌に再生する機能を有する実水域でも実績のある材料である<sup>3)</sup>。<sup>10)</sup> 本章では Si を元素量として求める DSi, BSi イオン量として求める SiO<sub>2</sub> を分析した。

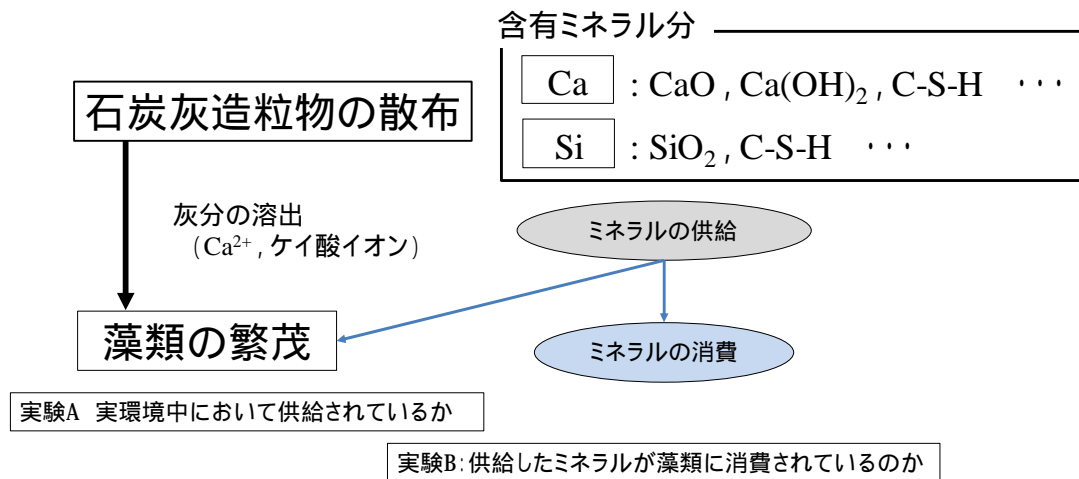


図-5 干潟内でのシリカ消費の把握実験

## (2) 石炭灰の組成と石炭灰造粒物の溶解特性

石炭灰には約 70%が SiO<sub>2</sub> の他、環境再生に効果のある Ca, Fe を溶出する CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共に約 5%含まれている。石炭が約 1600 の高温で燃焼され残された灰の主成分である SiO<sub>2</sub> は、ガラス相（非晶質）であるため SiO<sub>2</sub> が溶出されやすい。図-6 には固液比 2.5%とした時の石炭灰造粒物からの SiO<sub>2</sub> と Ca の溶出量が示されている。溶解 10 日毎に採水しその後、測定しており、測定後は溶媒（イオン交換水）を全て入れ替えている。300 日経過した時点で 5.5mg/g の SiO<sub>2</sub> と 19mg/g の Ca の溶出があり、1kg の石炭灰造粒物から 0.8mg/時の SiO<sub>2</sub> と 2.6mg/時の Ca の溶出が期待できる。

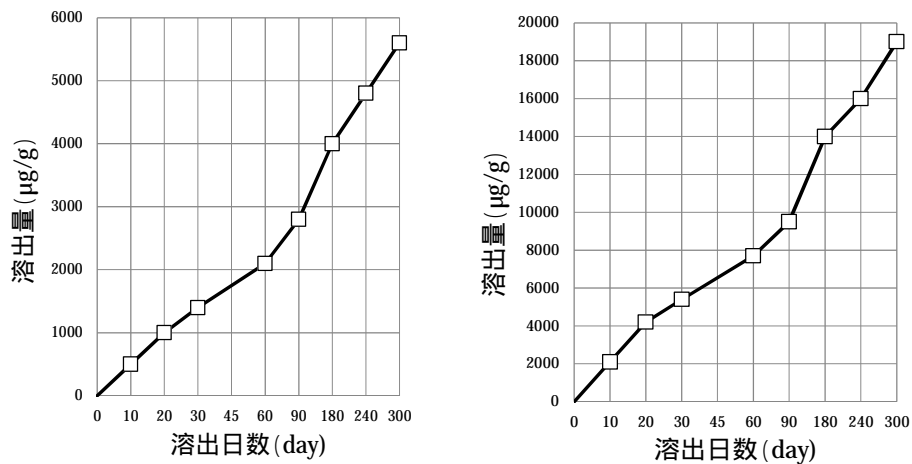


図-6 石炭灰造粒子からの SiO<sub>2</sub> と Ca の溶出能力<sup>8)</sup>

### (3) 石炭灰造粒子によるケイ酸イオンの化学形態

シリカは多数のイオン構造を持つことが知られている。高橋(田中)ら<sup>11)</sup>は FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry) による分析を行い、河川水に含まれるコロイド状シリカが 6psu 程度の海水が混ざることによってイオン状のシリカに変化すること、珪藻が利用できるケイ素の形態は 1 量体と 2 量体、直鎖の 4 量体であると報告している。これに倣って FAB-MS (JEOL 製 JMS-700) を使用し石炭灰造粒子からの溶出されるシリカのイオン形態の測定を行った。溶媒は海水中での溶出を想定し、3%NaCl 溶液とした。溶出条件は固液比 1 : 10, 200 回/min で 6 時間振とう後、0.45µm のろ紙でろ過し分析した。図-7 から石炭灰造粒子は m/z (質量電荷比) が 173 である 2 量体のマススペクトルが確認できことから石炭灰造粒子は珪藻が利用できるケイ酸イオンを石炭灰造粒子が溶出していることがわかる。



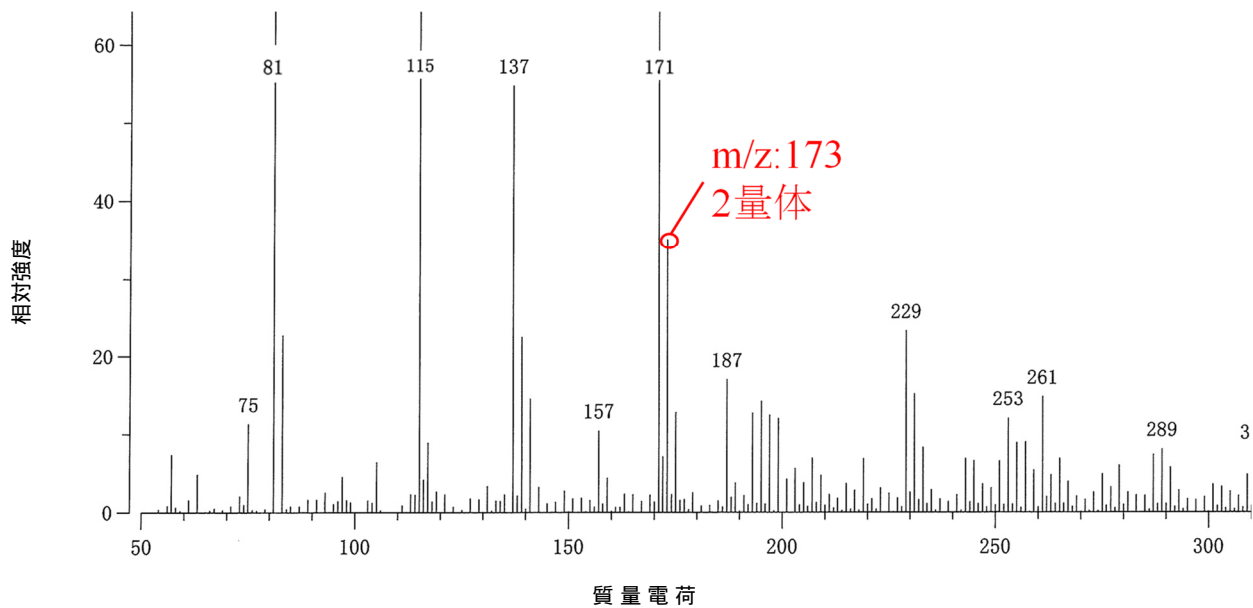


図-7 石炭灰造粒物溶出液の FAB-MS による測定結果<sup>8)</sup>

### 4.3.3 石炭灰造粒物の散布層シリカの消費予測

藻類の多くは石炭灰造粒物を散布した層上に 1cm 程度堆積した泥中から繁茂しているのに対し、造粒物が散布されていない場での繁茂量は微量である（写真-1）。このことは造粒物層上に底生藻類（珪藻）の繁茂に適した条件が作られていることを示している。泥上を流れる河川水の条件は造粒物層上と未施工の泥上で同じであることから、地盤から流出する間隙水の水質が珪藻の繁茂条件として考えられる。

#### (1) 実験 A 概要

石炭灰造粒物層が構築された干潟地盤では、干満に伴い造粒物からのイオン溶出とその消費、流出が繰り返されていると予想される。実験 A では京橋川の干潟堆積泥上に約 50cm 散布された造粒物層の 2 地点に、造粒物層と同程度の透水性を得るために側面に穴を開けた全長 50cm の塩ビパイプを埋設した。パイプ下層に約 10cm 造粒物を詰めた後パイプ内に約 20cm の空間ができるように、上層に約 20cm 厚の造粒物層を形成した。パイプ内にできた約 20cm の空間に浸入する間隙水（2ヶ所）、および河川水（2ヶ所）を採水した。採水は 2015 年 6 月 7 日の大潮期に午前 8 時から干出するまでの 6 時間を約 1 時間間隔で採水した。調査地点の横断面図と採水位置は図-8(a)に示してある。塩ビパイプは採水深さが造粒物層内の T.P.-0.23m ( ) と T.P.-0.58m ( × ) となる 2 地点に埋設した。造粒物層の直上水 T.P.-0.20m ( ), 常時水の流れる河川中央側の河川水 T.P.-1.43m ( ) を各々の高さで採水した。採水した試料は石炭灰造粒物層からのケイ素の供給を確認するため、SiO<sub>2</sub>、EC（塩分）の変化状態を確認した。

#### (2) 実験 B 概要

実験 A を行った造粒物層には構築後の約 2 年間に有機泥が流入・堆積している。造粒物層内の浸透性は高く、干出時に間隙水が造粒物層内に停滞しないことが確認されている。造粒物層上には底生藻類が分布を持って繁茂しており、シリカの溶出、消費との関係が予想される。本実験では海域で起こる珪藻ブル

ームを考慮しシリカは珪藻の生育に利用されることを仮定して、泥中に存在するシリカについて分析を行った。

シリカの消費は珪藻の繁茂の量に対応させた4地点(図-8)において造粒物層の鉛直方向に3ヶ所の計12点での有機泥の性状を比較することで珪藻の繁茂を考察した。珪藻繁茂の効果の評価として、EC(塩分)、Caイオン、溶存態ケイ素(DSi)、生物態ケイ素(BSi)、クロロフィルa(Chl-a)を分析した。有機泥の採取は鉛直方向においては上層として造粒物層表面から0~5cm、中層として造粒物層下5~10cm、下層として中層直下の10~15cmの3層を採取し試料とした。さらに造粒物層未施工区として表層泥(0~5cm)とセジメントトラップ捕捉泥を比較対象とした。

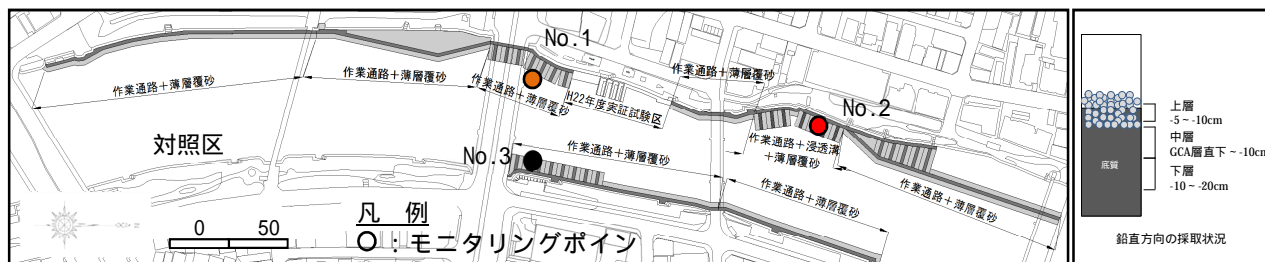


図-8 石炭灰造粒物散布区平面図および試料採取状況

#### 4.3.4 採取試料のイオン、栄養塩の分析

##### (1) 試料の調整

実験Aではエアストーンから採取した間隙水をそのまま試料として使用した。実験Bでは採取した有機泥から間隙水、湿試料、乾燥試料に調整した。調整は有機泥を遠心分離(3000rpm, 20min)し間隙水と湿試料に分離した後、分離した湿試料を50で恒量になるまで乾燥させた。

##### (2) 分析方法

実験A, Bでは溶存態に対して異なる分析方法が用いられた。実験Aでは採取直後の間隙水中のSiO<sub>2</sub>濃度を分光光度計(共立理化学製ラムダ-9000)を用いて測定を行った。分析されたSiO<sub>2</sub>はSi(OH)<sub>3</sub>Oを測定しているがSiO<sub>2</sub>として表している。実験BにおいてはICP-OESによる分析を行った。溶存シリカを表わすDSiの分析では間隙水を孔径0.45μmのろ紙でろ過し塩酸で調整後、ICP-OES(Perkin Elmer製Optima7300DV)で分析、珪藻に含有されるシリカを表わすBSiは前処理として乾燥試料1g分取し1%炭酸ナトリウム溶液40mlを添加後、85の恒温庫で2時間静置後0.45μmのろ紙でろ過、塩酸を添加し、ICP-OES(Thermo Fisher Scientific製iCAP6500Duo)で測定、Chl-aは湿試料をアセトンにより抽出を行った後、上澄み液を分光光度計(島津製UVmini1240)にて測定を行った。EC(塩分)は両実験で共通の電極による分析が行われた。

#### 4.4 シリカの供給と消費の推定

##### 4.4.1 石炭灰造粒物層内での栄養塩濃度の収支

### (1) 石炭灰造粒物からの溶出効果：実験 A

図-9には潮位変化に伴う、塩分、 $\text{SiO}_2$ の変化が示されている。図中で用いられる記号は図(a)の採水位置に対応している。河床最深部に近い地点( )では満潮から2時間後まででは20psuを越える河川水での $\text{SiO}_2$ は検出限界値以下であり(図(c))、海水(遡上水)からのシリカ供給は無かった。したがってシリカの供給は陸水、または造粒物の溶解によると考えられる。上げ潮による河川水の塩分上昇とともに造粒物層内( , x)では塩分の上昇に対し、 $\text{SiO}_2$ 濃度が低下しており、冠水時においても造粒物層内に海水が流入していること、地盤上(河川水)では、満潮1時間後には陸側の直上水( )から中央( )に向かって塩分が低下しており、陸側造粒物層内( )でも低塩分水が浸入してくるが、上げ潮時とは異なり河川水の造粒物層内への流入は制限されていることがわかる。

間隙水の動きは $\text{SiO}_2$ 濃度に顕著に現れており、造粒物層内と直上水では $\text{SiO}_2$ 濃度の変化が異なっている。満潮時(10時)の直上水( )では0.8mg/L、造粒物層内( , x)では1.1~1.9mg/Lの低濃度であるが、下げ潮に転じた1時間後には、造粒物層内( )から上昇が大きく、層内に遅れて直上( )でも6mg/L以上まで上昇している。下げ潮(10時~12時の低塩分化)に伴う $\text{SiO}_2$ 濃度の上昇速度は直上よりも塩分の高い層内での $\text{SiO}_2$ 濃度が高く、かつ直上水の $\text{SiO}_2$ 濃度( )が層内の $\text{SiO}_2$ 濃度( )を越えないことから、造粒物層が $\text{SiO}_2$ の供給源であると結論付けられる。

### (2) シリカの供給

図-10には2015年6月17日(大潮)と8月2日(大潮出水後)に測定された実験A地点における塩分と $\text{SiO}_2$ イオン濃度が造粒物層内( , ),直上( )と河川水( )に分けて示されている。ケイ酸イオンの陸域からの供給により河川水塩分と $\text{SiO}_2$ 濃度には相関関係があるが、造粒物層内および直上では河川水の塩分~ $\text{SiO}_2$ 関係に比較して $\text{SiO}_2$ 濃度が高い傾向にある。この関係は、図-6で述べたように造粒物層がシリカの供給源であるとともに造粒物層から直上(地盤表面)への供給があることを裏付けている。



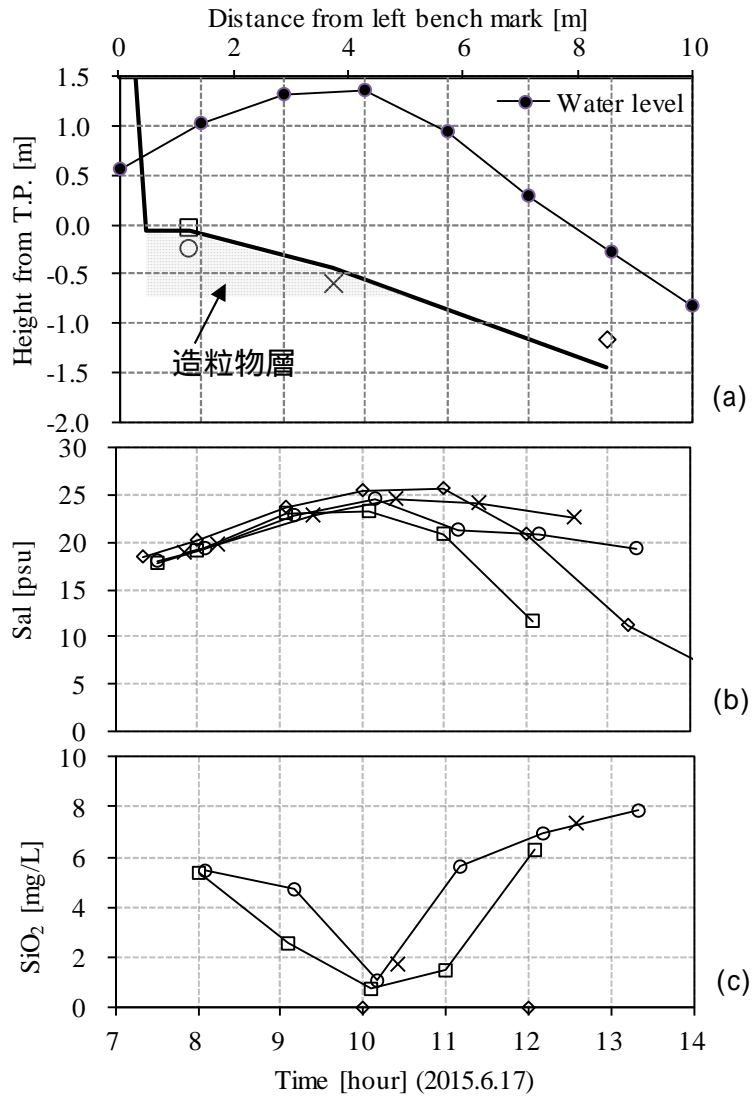


図-9 (a)実験 A 地点における干潟の横断面図と採水位置，調査日の潮位，(b)塩分，(c)シリカ濃度の経時変化(6月17日) ((a)中の ○、□、◇、× の測定点は(b)，(c)の記号と対応している)<sup>8)</sup>

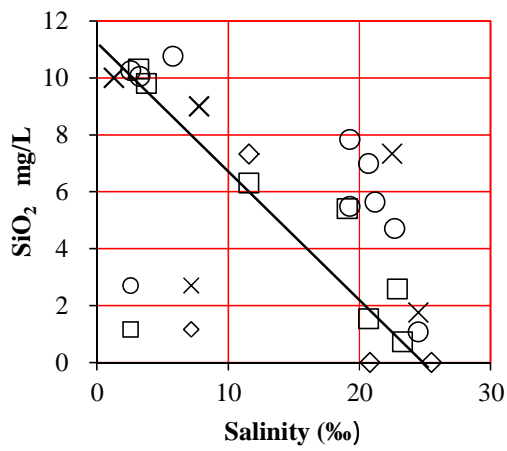


図-10 実験 A 地点における塩分とシリカ濃度の関係<sup>8)</sup>

#### 4.4.2 石炭灰造粒物層周辺でのシリカ供給と消費：実験 B

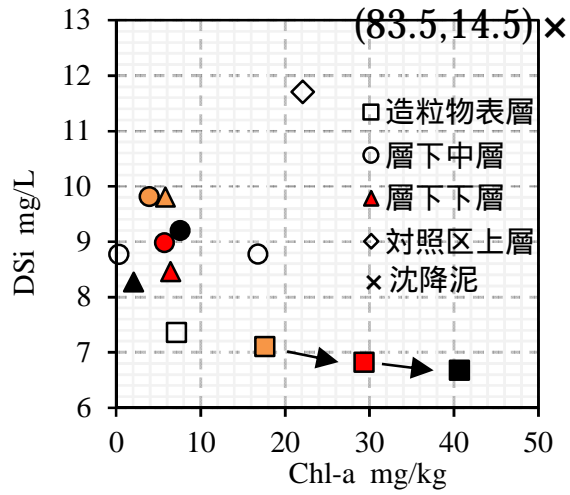
図-11 に(a)堆積泥間隙水中の DSi と泥粒子に付着した Chl-a, (b)間隙水中 DSi ~ 土粒子付着 BSi, (c) 間隙水の Ca 濃度 ~ EC の関係を示した。図には造粒物層表層 0~5cm( ), 造粒物層下では中層 5~15cm 深( )と下層 10~25cm 深( )の堆積有機泥, 対象泥( , x)に分けている。藻類の繁茂量は Chl-a 量が多くなるにつれて多くなっている。

図-11(a)では Chl-a は造粒物層に堆積した泥粒子に多く付着し,かつ珪藻の繁茂量に依存して濃度が高くなっている。造粒物層直下にある有機泥( )に含まれる Chl-a が多い(珪藻が繁茂する)場では,造粒物層から溶出したシリカが珪藻の育成に利用されていることを示唆するものである。一方,DSi と BSi の関係は上層と中層,下層堆積泥で異なっており,当初の予想通り珪藻の繁茂する上層では DSi が利用され,珪藻内(BSi)に蓄積される公算が高い。実験 A の結果では造粒物層がシリカの供給源となっており,2 量体の溶出が確認されていることから石炭灰から溶出されるシリカが珪藻に利用され DSi に対して BSi が多くなると考えられる。

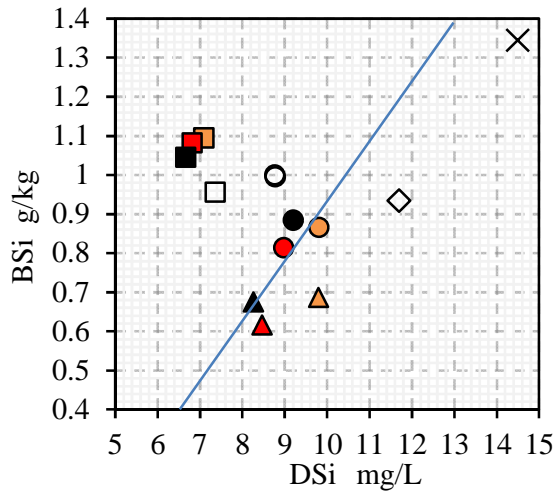
未散布地点表層泥( )で Chl-a, Si イオンが多い( )と傾向が異なる)のは,浮遊珪藻,陸起源の SiO<sub>2</sub> が多く含まれる沈降泥が沈降・堆積するためであるが,表層泥( )の BSi/DSi 比は沈降泥(x)と造粒物層下 10~15cm( )の値に近く(図-11(b)), Si イオンが利用され難いことが予想される。

#### 4.4.3 石炭灰造粒物からのミネラル供給

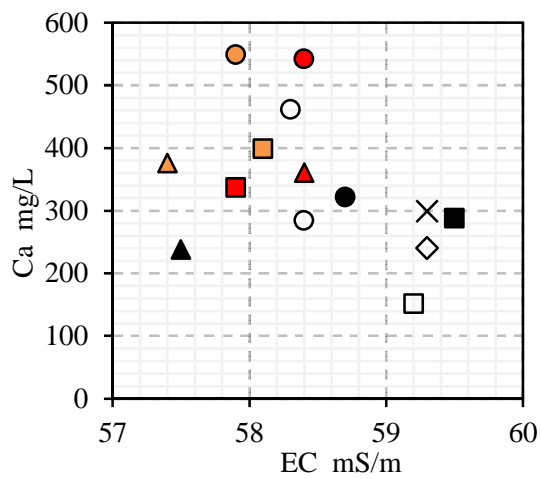
石炭灰造粒物は造粒物層周辺に SiO<sub>2</sub>, Ca 等のイオンを供給して還元化を抑制する等の底質環境を改善していることはこれまでの実証事業から明らかにされている<sup>7)</sup>。京橋川においても図-10(c)に示すように堆積泥においては通常,河川水に見られる EC ~ Ca 間の正の相関がなく, Ca が造粒物から溶出していることが推定される。すなわち,造粒物から溶出した SiO<sub>2</sub> のみならず Ca<sup>2+</sup>もミネラルは泥層間隙内に保持され動植物に利用され易い環境が形成されることが考えられる。さらに,造粒物周辺底泥での高い Ca 濃度は造粒物からの溶出イオンが底泥内に侵入することで細粒泥の団粒構造化が泥内での浸透を促進しシリカの地表面への流出,藻類の繁茂に寄与していることが理解できる。



(a) Chl-a ~ DSi



(b) DSi ~ BSi



(c) EC ~ Ca

図-11 石炭灰造粒物層周辺泥に含まれるシリカの特性<sup>8)</sup>

#### 4.5 4章のまとめ

アルカリ剤造粒物である石炭灰造粒物を散布して造成した造粒物層内での間隙水の水質変化と珪藻との関係について考察した。溶出実験による溶出量の測定、シリカ化学種の特異性、造粒物層内を流れる水質変化の経時的な測定（実験 A）および造粒物層周辺泥の間隙水水質、泥質の測定（実験 B）を行なった結果を以下にまとめる。

- (1) 海水と同濃度の塩水を用いた実験から石炭灰造粒物が珪藻の利用可能なケイ酸イオンを溶出することがわかった。
- (2) 造粒物層から溶出する  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Ca}$  が形成する間隙水の EC ~ 溶出イオン量関係は河川水（陸水+海水）の有する塩分（EC）~ 溶存量関係とは異なることから、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Ca}$  の増域により灰分（ミネラル）の消費機構の説明できることが示された。
- (3) 造粒物層内には冠水下での遡上海水の流入、下げ潮転流後の間隙水の停滞により、造粒物層内では  $\text{SiO}_2$  の濃度が上昇に転じる。間隙水が直上方向に流出し干潟地盤表層に  $\text{SiO}_2$  を供給している。
- (4) 石炭灰造粒物から溶出した  $\text{Ca}$  は造粒物層内に蓄積、 $\text{SiO}_2$  は表層に流出して珪藻に利用（表層に流出）される傾向にある。
- (5) 本実験から非晶質のガラス相から溶出した  $\text{SiO}_2$  は、珪藻を含めた栄養塩循環に寄与していることが示された。多種ある珪藻綱への取り込み条件、化学種の変化等、未解明な生態機構を解明することが必要であるが、珪藻の繁茂状態、シリカの供給源、供給源となる灰分の溶解特性等を明確にすることが藻類の生育機構を解明する手掛かりとなることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 中本 健二, 樋野 和俊, 及川 隆仁, 日比野 忠史, 還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1459-I\_1464
- 2) 国土交通省中国地方整備局広島技調: 石炭灰造粒物による底質改善手法の手引き, 2013.
- 3) 日比野忠史, 金城信隆, TOUCN NARONG, 福岡捷二: 還元化した下水系土壌での生態系の再生, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.71, No.2, 2015.
- 4) 環境科学部: 公共用水域における溶存ケイ酸調査(第2報), 広島市衛研年報 29, pp.126-127, 2010.
- 5) 小林 純: 水の健康診断, 岩波新書, 1971.
- 6) 国土交通省: 水文水質データベース (www1.river.go.jp)
- 7) 原島 省: シリカ欠損: ケイ素循環への人為影響と海洋生態系の変質, 地球環境, Vol.16, No.1, pp.61-70, 2011.
- 8) 森本 優希, 中本 健二, 中下 慎也, 日比野 忠史, 堆積泥への灰分(ミネラル)の供給と消費機構, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_658-I\_663
- 9) 河村 知彦, 海産付着珪藻の分類と生態, 付着生物研究, 1993-1994, 10 巻, 2 号, p. 7-25
- 10) 中本健二, 廣中伸孝, 樋野和俊, 日比野忠史: ヘドロ堆積干潟での石炭灰造粒物による大規模底質改善施工技術の開発, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 71, No. 2, 2015.
- 11) 高橋(田中)美穂: 化学種の組み換えの解析に基づいた河口域におけるシリカ溶存状態の解明, 河川整備助成事業報告書, 2008
- 12) 中下信也, 福井勝吾, 日比野忠史: 感潮河川における淡水分派比の推定, 土木学会論文集 B1(水工学), Vol.68, No.14 2012
- 13) 森本 優希, 林 利洋, 中本 健二, 日比野 忠史, 河岸ヘドロ上に散布された石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性, 土木学会論文集 B1 (水工学), 2017, 73 巻, 4 号, p. I\_1219-I\_1224 .

## 第5章 京橋川河岸における石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性

2章,3章において石炭灰造粒物の特性について論じてきた。本章では実環境中に施工された石炭灰造粒物干潟において浄化機能とその持続性について論じる。京橋川の河岸に堆積したヘドロの浄化と生態系の再生を目的とした石炭灰造粒物層による底質改善効果の実証が行なわれている。本章では京橋川河岸干潟に構築した石炭灰造粒物層に継続的に沈降・堆積する有機泥の浄化効果を明らかにした。

### 5.1 京橋川河岸に堆積する有機泥

広島駅南を流れる京橋川や猿猴川河岸には上げ潮により河口方向から浮遊有機物質が輸送されている。有機物は河岸に有機泥として1cm/年程度の速度で堆積するため、ヘドロ化（堆積有機泥の還元化）が進み、底質環境の悪化が顕著である。広島県が京橋川河岸での親水性の向上、底質浄化、生態系の再生を目的として行った河岸浄化事業では石炭灰造粒物を用いた透水層が構築されている。2011年3月に小規模（約50m区間）実験区を設置し、その評価<sup>1)</sup>を受け、2013年1～5月に約1kmに拡張した（図-1）。石炭灰造粒物は酸化物質（ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ 等）からなる石炭灰とセメントを材料として造粒されたアルカリ剤造粒物である。石炭灰造粒物がヘドロ上に散布されると酸化物質が溶解し溶出イオンの機能により地盤内の透水性が高まるため酸素の供給が容易となり底生生物の生息が加速される<sup>2)</sup>。文献<sup>3)</sup>では散布後3ヶ月となる2013年8月の調査結果に基づき改善効果の評価を行なっている。この結果では、造粒物から溶出する水和Caが土粒子表面に弱吸着水として吸着している水和イオン（海水と接する粒子では主に水和 $\text{Na}^+$ ）と交換して水分子層厚（含水比）を減少させること、弱吸着水厚の減少が土のコンシステンシー特性を変化（液性限界、塑性指数の低下）させ、土の団粒構造化を促すこと、堆積泥内の還元状態を抑制することが結論付けられた。

本章では石炭灰造粒物の散布後から、2015年11月までの約3年間に6回の調査を行っている。この3年間に起こった自然現象等を考慮しつつ、造粒物層によるヘドロ地盤の浄化特性を継続的に評価した。本論文では散布後3ヶ月に行った初期の調査結果を基に行った評価<sup>3)</sup>の妥当性を検討するとともに、3年間の造粒物層による効果の持続性について考察している。調査期間中の顕著な自然現象として2014年8月発生した京橋川上流で大規模な土砂流出（8.20広島豪雨災害）があった。この流出により2014年11月調査では造粒物層上への10cmを超える泥の堆積があったが、2015年8月の調査では泥の堆積が数cmまで減少している。

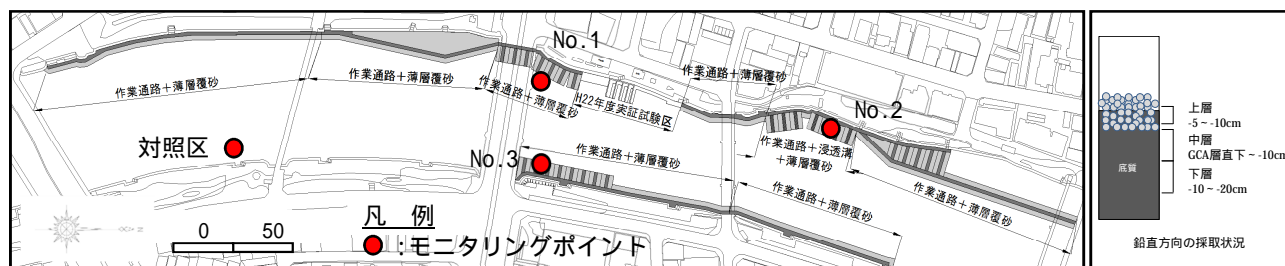


図-1 石炭灰造粒物散布区平面図および試料採取状況<sup>4)</sup>

## 5.2 石炭灰造粒物の効果とその評価法

### 5.2.1 有機泥の採取と分析方法

#### (1) アルカリ剤造粒物散布後の底泥採取

堆積有機泥は図-1 に示す京橋川河岸の4地点で採取された。試料採取は散布地点(施工区 No.1~3)と未施工区(対照区)で行なわれた。図-1 に示すように堆積泥の採取厚は基準面から上層では地盤表層から5cm, 中層, 下層では10cmを基準厚とした。中層では10cm深, 下層では20cm深を基準として採泥している。石炭灰造粒物は10cm~50cm厚で河岸に散布されており, 施工区上層では5cm厚で採取し造粒物を除いた。中層, 下層は造粒物層下端から10cm深を中層, 20cm深を下層の基準面として採取した。施工区では中層, 下層を区別せず, 両層とも図を煩雑にしないため施工区下層泥と表記している。比較泥として対照区泥(未施工区上層泥, 未施工区下層泥)とNo.1に設置したセジメントトラップで河岸に輸送された有機泥を捕捉した捕捉泥が分析されている。

#### (2) 有機泥の組成および油脂成分の分析

採取泥は遠心分離(3000rpm, 20分)により間隙水と脱水泥に分離した。n-ヘキサン抽出物質, 含水比, 粒度組成は脱水前の試料を分析した。フルイ分けでは水を使わず採取泥のみで行い, 異物は目視で取り除いた。シルトと粘土の区分は沈降分析によって行った。pH, ORPは採泥時に測定した。100℃で炉乾燥させた有機泥をCHN分析装置により含有元素量を測定した。CHN分析により測定されたCは全炭素(T-C)として表している。

#### (3) 有機泥の燃焼試験

燃焼試験では電気マッフル炉(Yamato科学機器社製, FO510)を用いて有機泥を100℃で乾燥(含水比測定)後, 200~600℃までに温度を変えて4時間燃焼し, 燃焼量に対する減少量(mg/g)を測定した。100℃の乾燥では揮発性有機物も減量するが, 本調査では100℃以下で揮発する有機物量は無視した。燃焼温度はIIの添え字として, 例えば400℃までの燃焼量はII<sub>400</sub>のように標記した。有機泥に含まれる物質は粘土鉱物(無機物), 有機物, 吸着水があるが, 各々の結合状態, 化学組成によって燃焼温度が異なる(図-2)。

### 5.2.2 有機泥を構成する物質の燃焼温度による特定

燃焼試験では有機物と水分の減量から減量物質を特定した。有機泥には無機の燃焼物質であるCaCO<sub>3</sub>が含まれるが600℃を越える燃焼温度が必要である。有機物は300℃程度までに燃焼する易燃性である蛋白質, 脂肪等の構造不安定な有機物, 300~400℃程度で燃焼する難燃性であるフミン質, フルボ酸等の腐植性有機物から構成されている<sup>6)</sup>。400℃でも燃焼困難な有機物にはリグニン等があるが, これらは枯木(木っ端)等に含まれている場合が多く, 本調査では2mm以上の枯木等の異物は取り除いて分析している。有機物の他に減量する物質には100℃までに蒸発する有機物保持水, 毛管水等の重力水(膨潤水), 陽イオンの水和水として泥粒子(負に帯電)に吸着する弱吸着水, 400℃以下では蒸発しない構造水(強吸着水)がある。含水比は重力水と弱吸着水に合わせた水分量である。その他, H<sub>2</sub>Oとして蒸発する物質

に水酸基(-OH)，水和水があり，多くは200～300 程度で離脱する． $IL_{300}$ には易燃性有機物の他に離脱水が含まれることがあるが，本解析では無視している．

図-2 に有機泥を燃焼する温度と燃焼物質を示した．本解析では100 の残留量を基準として不安定有機物量を  $IL_{300}$ ，全有機物量を  $IL_{400}$ ，構造水量は  $IL_{600}$  と  $IL_{400}$  との差として表している．文献<sup>5)</sup>において実用的な精度で燃焼温度による有機物を特定(不安定有機物と腐植性有機物の分離)できることを確認している．ただし，燃焼温度による物質の特定は有機泥の性状変化の指標であり，含有物質の完全な特定を行っているわけではない．有機泥のように様々な物質が混在すると，相互作用により燃焼温度が変化する等の特性がある<sup>7)</sup>．

図-3 に鉱物の持つ構造水量( $IL_{600}-IL_{400}$ )とフルイ分けにより測定された細粒有機泥(シルト+粘土粒子径)の重量比(%)との関係を示した．図中の実線は構造水を有する細粒土粒子の推定含有量，すなわち，有機物の影響が小さい場合の構造水～細粒分関係を示している．図-3 から  $IL_{600}-IL_{400}$  で推定される構造水量が細粒有機泥との関連があることが確認できる．構造水は粘土鉱物に強く吸着することから  $IL_{600}-IL_{400}$  が細粒土粒子の含有量を表わす指標として考えることができる．細粒有機泥には有機物，水分が含まれるため構造水量に対する細粒有機泥含有率のバラツキは有機物の付着状態を表わしており，細粒分が多い有機泥では有機物が付着した粒子が多いことがわかる．有機泥に対するフルイや比重による粒度組成の測定では，有機物の付着に伴う様々な精度の障害があり，燃焼量による細粒分の表示が可能になることは分析上極めて有要な特性である．

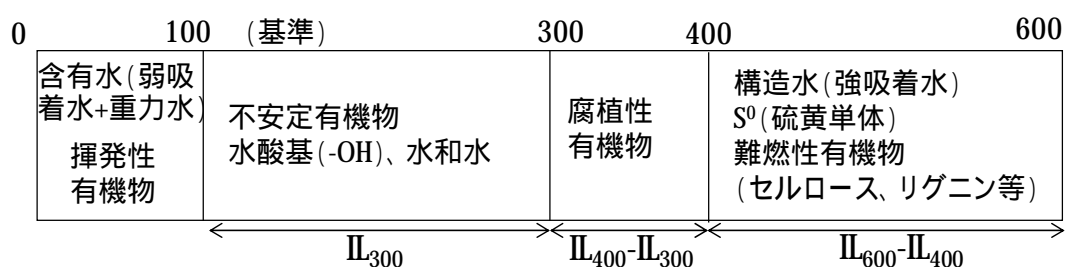


図-2 燃焼温度と燃焼物<sup>4)</sup>



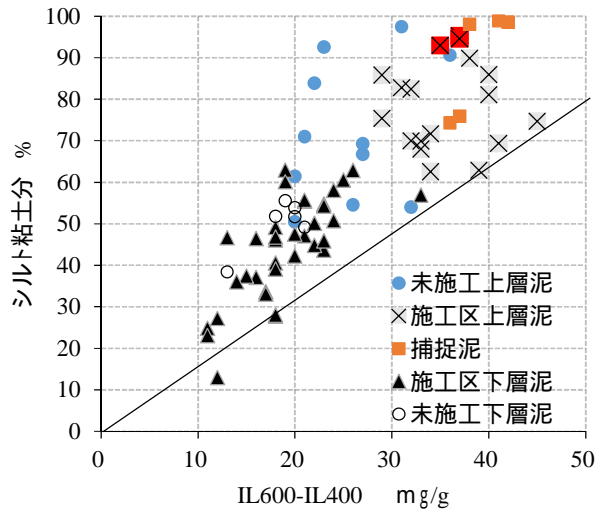
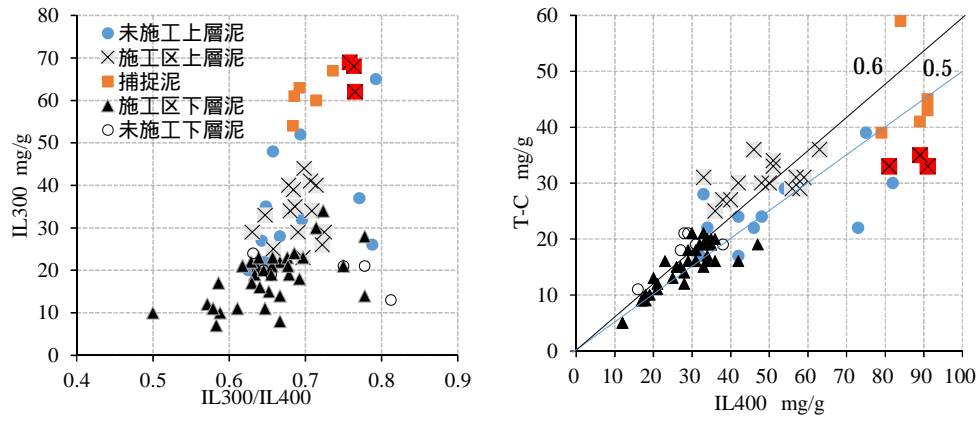


図-3 構造水と細粒分含有率 ( は土砂流出の3ヶ月後の調査結果,以下の図において凡例は共通)<sup>4)</sup>

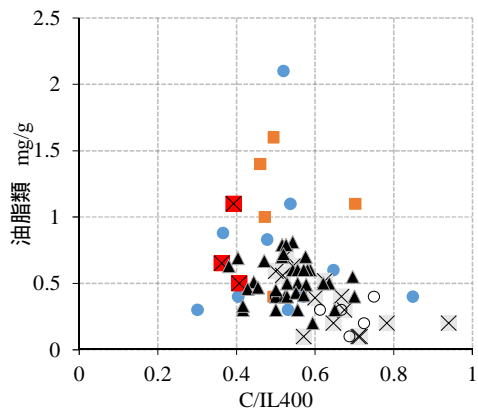
### 5.2.3 初期に発現した石炭灰造粒物の効果とその持続性

図-4には底泥に含まれる有機物の特性として,(a)不安定有機物含有比(IL300/IL400)~不安定有機物量(IL300),(b)全有機物量(IL400)~T-C(全炭素),(c)炭素組成比(C/IL400)~油脂類量(n-ヘキサン抽出物質),図-5には粘土鉱物への物質付着特性として,構造水量(IL600-IL400)に対する(a)有機物量(IL400),(b)油脂類,(c)含水比との関係が示されている。施工3ヶ月後の初期調査<sup>3)</sup>で得られた有機物の減量(図-4(b)),油脂分を含む不安定有機物の減量(図-4(a),(c)),含水比の減少(図-5(c))が施工後の3年間を通して継続的に現れている。図-5中の実線は未施工区上層泥の近似線を表している。通常時の流出では造粒物層上への泥の堆積は限定的であるが,2014年8月の土砂流出後には5cm厚規模での新たな有機泥の堆積が起こった。

砂流出後に大量に堆積した有機泥(■)の性状が捕捉泥(□)の性状と類似していることがわかる(図-4,5)。この堆積泥(■)が経時的に土砂流出以前の施工区堆積泥(x)の性状に変化していることから,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(性状変化,または掃流)していることが確認できた。これらの結果は,初期に発現した効果の持続性を示している。



(a) IL比 ( $IL_{300}/IL_{400}$ ) ~ 不安定有機物量 (b) 有機物量 ~ T-C



(c) 炭素組成比 ~ 油脂類

図-4 有機泥に含まれる有機物と微細粒子の特性<sup>4)</sup>

## 5.3 施工区と未施工区堆積泥の特性比較

### 5.3.1 流出有機泥の堆積状態と堆積後の性状変化

#### (1) 不安定有機物の種類と含有割合 (図-4)

有機物には生活排水等の他に珪藻等の付着性微細藻類が含まれる。不安定有機物含有量の多い有機泥は還元化し易いが、生きていた藻類は還元化を抑制する。図-4(a)ではIL比(=IL300/IL400)が0.5~0.8に分布しており、不安定有機物の含有率は捕捉泥、未施工区上層泥で多い傾向にある。IL比は0.7程度の施工区上層泥の値を有するが、絶対量を表わすIL300は少なくなる傾向にある。一方、全有機物(IL400)に含まれる全炭素量(C/IL比,図-4(b))は、Steutelら<sup>9)</sup>の示した堆積泥の0.58を中心に分布しているが、造粒物層上層で0.58よりも大きく、新堆積泥、捕捉泥では小さい傾向にある。造粒物層上には珪藻が多く繁茂しており<sup>8)</sup>、高いC/IL比はIL400に珪藻が含まれる割合が高いことが一因として考えられる。

図-6に造粒物層上に堆積した有機泥厚さの経時変化を示した。エラーバーは6地点の最小値を表している。土砂流出により堆積した有機泥の造粒物層上での堆積厚さは2年後には流出前に戻っており、造粒物層により堆積有機泥が掃流され易い性状に変化したと考えられる。捕捉泥、未施工区上層泥に代表される有機泥では、保水能力が高く不安定有機物の含有量が多い特性がある。これに対し流出後堆積した有機泥のIL比(IL<sub>300</sub>/IL<sub>400</sub>)の減少とC/IL比の増大が顕著であること、C/IL比が大きい施工区上層泥では油脂量が少ない傾向にある(図-4(c))ことから、造粒物層では不安定有機物の腐植化が促進されていることが推定される。ただし、油脂類に代表される高級脂肪酸はC/IL比の高い(75%程度)不安定有機物であるが、有機泥中の油脂類の含有率は1mg/gのオーダーであるためC/IL比に対する影響は小さい。

#### (2) 構造水(鉱物含有量)と有機物付着特性(図-5)

図-3で示したように粘土鉱物の表面に吸着する構造水量はシルト粘土(細粒分)の含有率と相関がある。有機物は粘土鉱物に付着していることから、鉱物固有の特性である構造水量と有機物含有量、含水量間の関係には付着する有機物の特性が現れると考えられる。図-5では上層泥と下層泥で構造水量(IL600-IL400)が異なる傾向、特に施工区においては明確な違いがある。未施工区の近似線(実線)を基準にすれば、施工区上層泥では有機物、油脂分、含水比とも未施工区上層泥に比較して含有量が低下していることがわかる。これらの低下は、造粒物層に細粒有機泥の減量作用(消化、または流出)があることを示唆するものである。

図-5(a)と(c)を比較すれば、有機物が水分を保持する割合が高いことが推定できる。施工区上層泥において構造水に対する含水量が小さいのは前節の考察と同様に、水分保持能力の高い不安定有機物の消費が進行しているためと判断される。施工区において下層泥は上層泥に比較して易燃性有機物含有率(IL比)が高く(図-4(a))、含水比が低い状態(図-5(c))にあることから、造粒物の散布により造粒物下では圧密により不安定有機物の消化が制限されていることが推定される。

#### (3) 水分保持能力(図-5(c))

構造水量に対する含水比は施工区泥と未施工区上層泥での差が顕著に現われるのは、造粒物層からのCa等の溶出イオン(水和数の違い)が水分の保持形態を変化させるためと予想される。粘土鉱物の構造水は含水比の1/10以下(下側破線)であり、有機泥に含有される水分の90%以上が弱吸着水と重力水で

あることがわかる。圧密状態にある施工区下層泥( )では重力水が脱水され、多くが弱吸着水として保持されている。構造水の10~20倍程度が弱吸着水(図中の破線間)であり、圧密されていない有機泥においてはそれを越える水分が重力水として有機物に保水されていると推定される。施工区においては圧密され難い上層泥と圧密された下層泥の含水量/構造水量比が同じ勾配範囲にあることから造粒物層では化学的に重力水が減少したことになる。重力水の減少は有機物の保水能力の低下と考えられることから、造粒物は土粒子の骨格を変える(団粒構造化)とともに有機物の性状を変化させていることが推定される。構造水~含水特性からも未施工区堆積泥や捕捉泥ではIL<sub>300</sub>の含有割合が高く、不安定有機物が水分を保持し易い粒子構造であることが説明できる。

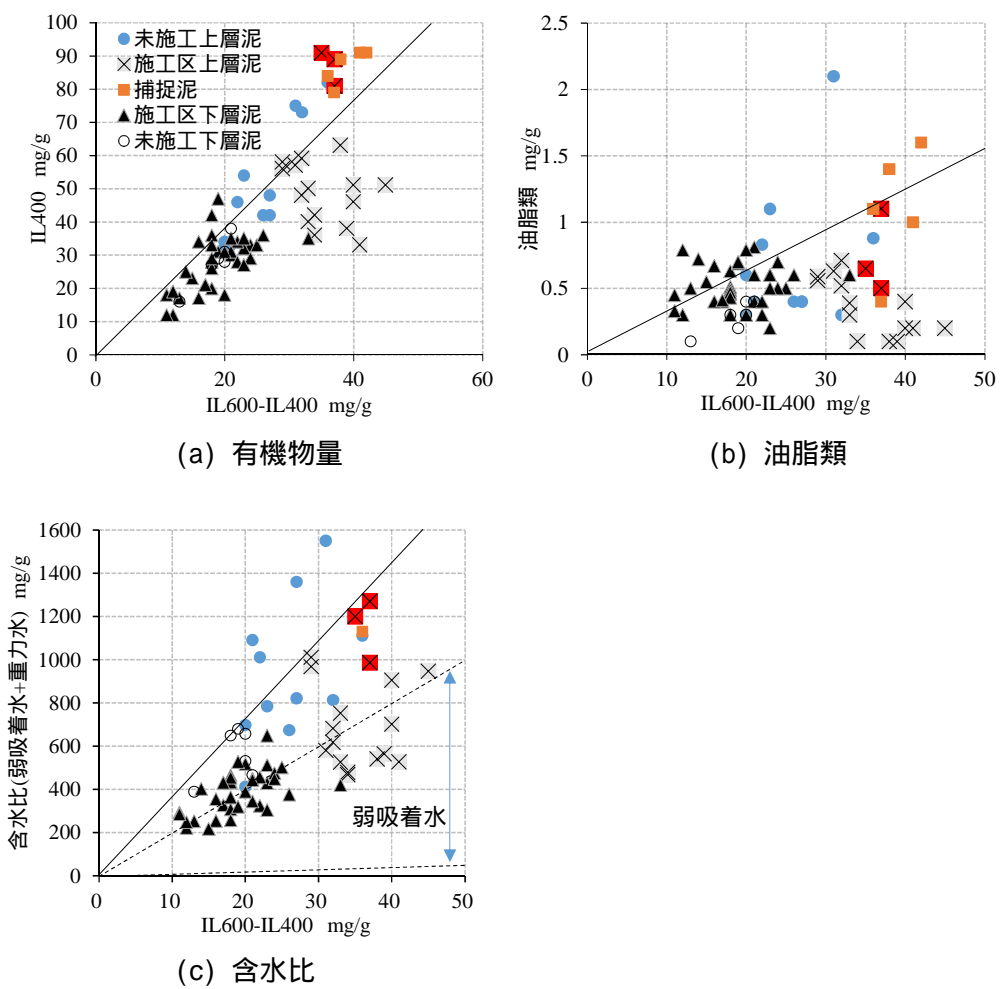


図-5 粘土鉱物 (構造水 ; IL<sub>600</sub>-IL<sub>400</sub>)への有機物付着特性(実直線は未施工上層泥の近似線) 4)

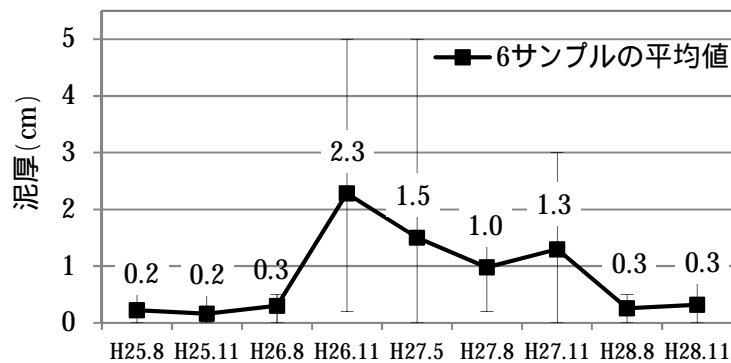
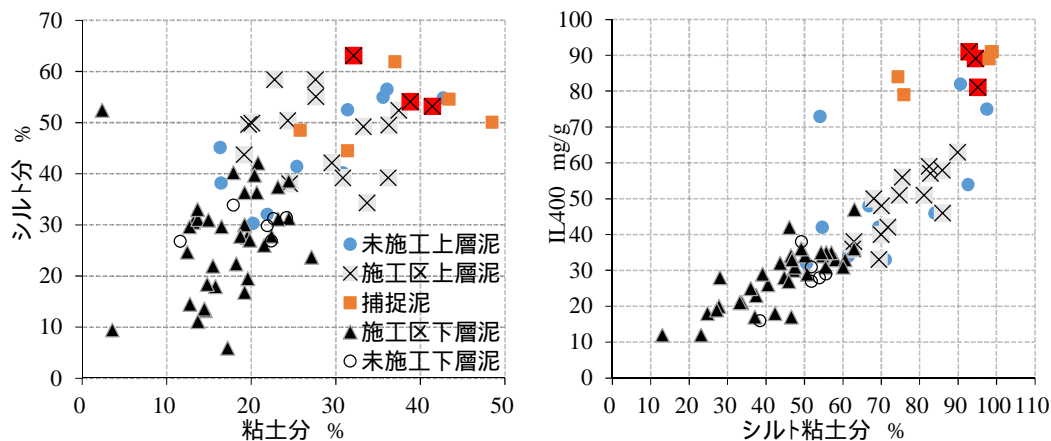


図-6 造粒物層上に堆積した有機泥厚さの経時変化<sup>4)</sup>

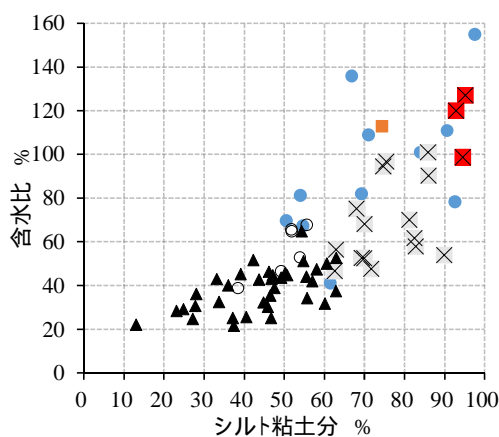
### 5.3.2 粒度組成と構造水量 (図-7)

有機泥の水分保持は微細土粒子とそれに付着する有機物が担っており、堆積泥の含水比は細粒分(粘土鉱物+有機物)の含有割合との間に相関が高い特性がある<sup>10)</sup>。図-7に(a)細粒分の粒度組成(粘土分～シルト分)、(b)細粒分～有機物量、(c)細粒分～含水比の関係が示されている。施工区上層泥では鉱物量に対して含水量が少ない特性がある(図-5(c))にも関わらず、シルト(粒径)含有率が高くなる傾向にある。構造水を持つ鉱物の粒径は粘土粒径として扱うことができ、鉱物の粒径が大きくなるのは、骨格構造が団粒構造化した状態にあることを示唆する。ただし、比重による粒度組成分析では有機物の付着量が多くなると粒子径が大きくなるが密度が小さくなり、粒径区分として粘土と測定されることがある<sup>11)</sup>ため、鉱物としての粘土の構成比が不明瞭になることに注意を要する。図(b)と(c)から有機物および水分(重力水)は新たに堆積した細粒分に付着している傾向が明確に現われている。捕捉泥では有機物の付着(保水能力)が堆積時間の長い有機泥に比べて2倍程度の付着があること、未施工区上層泥と流出泥は捕捉泥と同様の傾向にあることがわかる。これらの傾向を構造水量との関係(図-5(a)、(c))と比較すると、施工区上層泥に付着する有機物量の区分が図-5(a)で明瞭になっており、有機泥を沈降分析により粒径分けする場合には有機物の構造と土粒子への付着形態に差異が現われ難いことが理解できる。これは構造水量の鉱物を対象にした分析量であるのに対し、沈降分けされた細粒分は有機物を含めた分析量であるためである。



(a) 粘土分～シルト分

(b) 細粒分～IL400



(c) 細粒分～含水比

図-7 細粒分（シルト，粘土）の粒度組成と有機物，水分含有特性<sup>4)</sup>

### 5.3.3 堆積泥の酸化還元状態（図-8，図-9）

図-8 に採取泥の pH～ORP 関係を示した。図中の直線は酸化還元平衡線を表している。ORP が pH に依存するのは、例えば、Fe の ORP は(1)式によるためであり、この勾配を持った変化では堆積泥の酸化還元状態が変化したとは言えない。

$$\text{ORP}=1.352-0.177\text{pH} \quad (1)$$

6 回の調査を通して採取泥の pH～ORP 関係は  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  の平衡線よりも上側にプロットされており、対象干潟では Fe イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ ) を主体とした酸化還元反応（実線）が起こっていることがわかる。施工区堆積泥は下層においても酸化状態にある場合が多く、施工区での電子伝達性が高いことがわかる。嫌気状態にある泥内での電子伝達は Fe，Mn，N の他にも  $\text{NH}_4\text{-N}$  等によっても行われるが、泥内での電子供与体からの電子受容の多くは酸素を必要とする。施工区では下層堆積泥に対しても酸素の供給が行

われていることが予想される。

図-9 には No.2 において大潮期に測定された造粒物層内（10cm 深）と下端（40cm 深）での DO の経時変化が河川水位とともに示されている。pH ~ ORP 関係から予想された通り，造粒物層には上げ潮に伴った DO の供給があること，造粒物上層では小潮の一部を除いて干出するが，下層の干出は大潮最干潮時に一時的に起こることがわかる。干出しない下層においても満潮時に向かって DO の上昇がある，常時水没している有機泥に対しても酸素の供給があることがわかる。造粒物層下では表面下 50cm 深程度にあっても堆積泥に DO が供給される地盤構造が造粒物によって構築されていることを裏付けている<sup>3)</sup>。

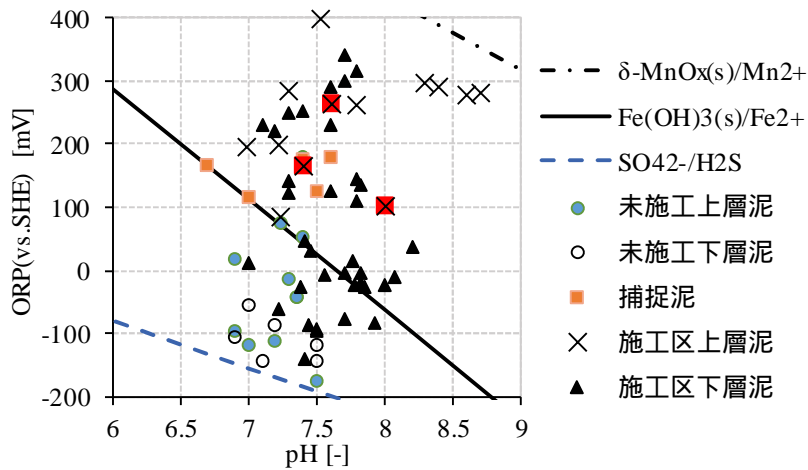


図-8 京橋泥の酸化還元状態（pH ~ ORP 関係）<sup>4)</sup>

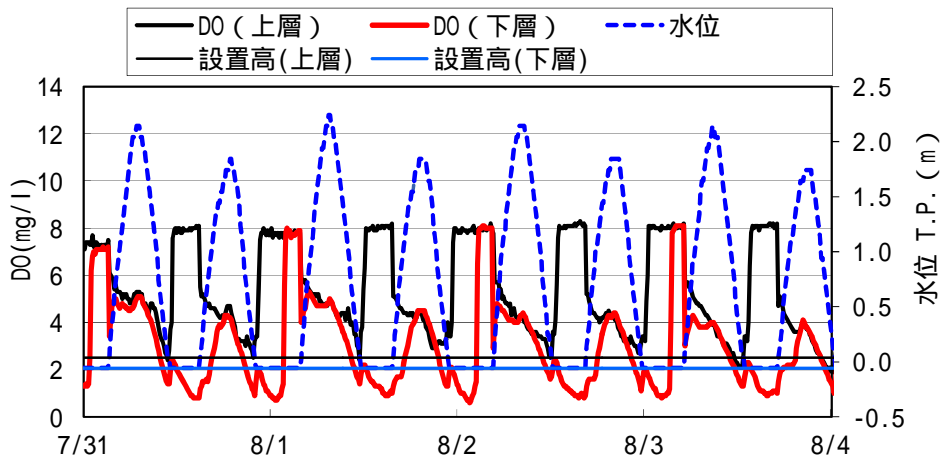


図-9 造粒物層内での DO の経時変化（2015 年，No.2 地点）<sup>4)</sup>

### 5.3.4 硫化物，油脂類の含有特性（図-10）

図-10 には(a)油脂類～硫化物，(b)pH～硫化物の関係が示されている．図に示される硫化物は粒子に含まれる固体（FeS）と水中に溶存態（ $\text{HS}^-$ ， $\text{S}^{2-}$ ，溶存  $\text{H}_2\text{S}$ ）として存在する-2 価の硫黄化合物である．図-8 に示したように対象干潟は Fe イオンが主体となる酸化還元反応が起こる場であり，硫化物の絶対量としては海域の 1/10 オーダーとなっている．硫化物は下水起源の有機物を材料として生成されると考えられるが，施工区で少なく，未施工区と捕捉泥で多い傾向が現われている．pH と硫化物との関係は採泥地点によって異なる場所にプロットされている．これは S の堆積が定常的に起こらないこと，石炭灰造粒物によって S が減量（主に FeS として吸着）すること等により全体量が変化していることに加え  $\text{HS}^-$  の酸化や FeS が低 pH（酸性）での溶解による  $\text{S}^0$ （硫黄単体）の生成がある等，S 化合物形態が環境に応じて変化するためと考えられる．

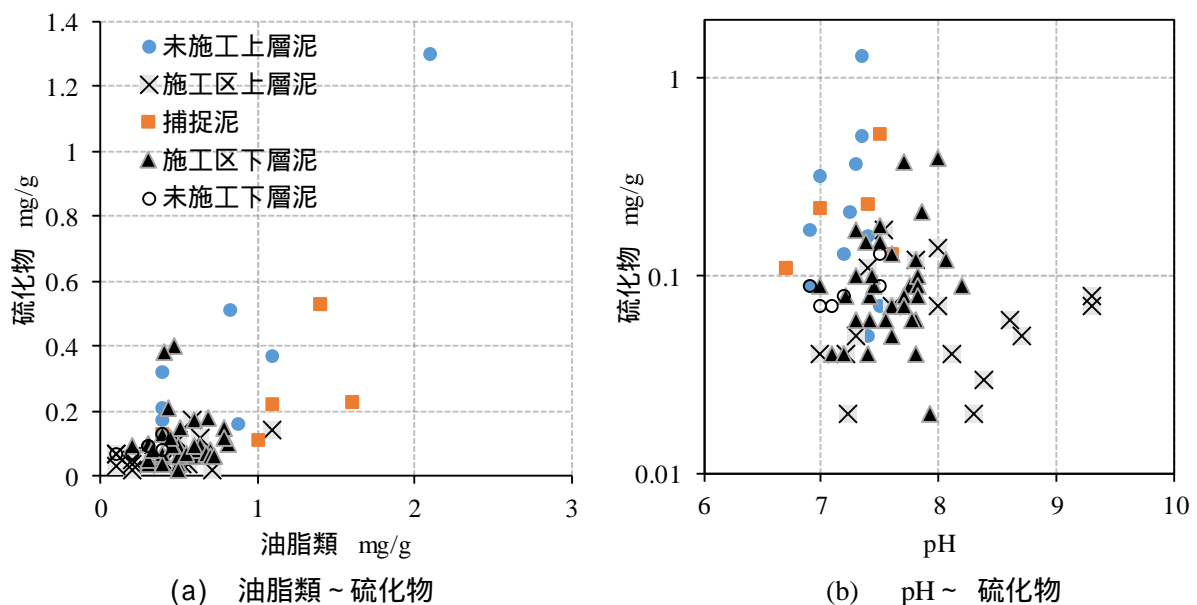


図-10 硫化物，油脂類の含有特性<sup>4)</sup>



## 5.4 本章のまとめ

アルカリ剤造粒物である石炭灰造粒物を散布して造成した造粒物層内での有機泥の性状変化の評価は散布初期に得られた結果<sup>3)</sup>とその持続性を裏付けるものであった。3年間に新しく行った調査・分析結果について考察した結果を以下にまとめる。

- (1) 有機泥の C/IL 比（炭素組成）、IL 比（不安定有機物含有比）、IL600-IL400（構造水量）等の相互関係の分析により実用的な精度で有機泥の特性を推定できる。
- (2) 京橋川上流からの大規模な土砂流出の影響を受けたものの 2 年以内に有機泥の堆積厚さは数 mm 程度まで減少した。さらに、堆積泥は土砂流出以前の造粒物層堆積泥の性状に戻ったことから、石炭灰造粒物の効果の持続性が明らかとなった。
- (3) 未施工上層泥における構造水の 20 倍を越える重力水は、水分を保持し易い有機物が付着しているためと推定される。この水分が土の粘着性を高めており、有機泥が河岸に堆積し易い状況を作っている。

## 参考文献

- 1) 中本健二, 廣中伸孝, 樋野和俊, 日比野忠史:ヘドロ堆積干潟での底質浄化能力を持つ作業場構築技術の開発, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.70, No.2, pp. 104-1109, 2014.
- 2) 玉井和久, 小畑健二, 芳倉勝治, 日比野忠史, 山本裕規, 三戸勇吾:石炭灰造粒物の海底被覆による中・長期的な海域環境改善効果, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), pp. 892-897, 2013.
- 3) 日比野忠史, 中本健二, 廣中伸孝, 樋野和俊:アルカリ剤造粒物により浄化された河岸ヘドロの有機物特性評価, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.70, No.2, pp. 1110-1115, 2014.
- 4) 森本 優希, 林 利洋, 中本 健二, 日比野 忠史, 河岸ヘドロ上に散布された石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性, 土木学会論文集 B1 (水工学), 2017, 73 巻, 4 号, p. I\_1219-I\_1224 .
- 5) Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J, Franco, E.M., Jager, A.D. and Rulkens, W.: Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter, Chemosphere, Vol.48, pp.919-931, 2002.
- 6) 乾式燃焼法に基づいた堆積泥の有機物形態を評価する手法:TOUCH NARONG, 金城信隆, 中下慎也, 日比野忠史, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 71, No. 2, pp. 1417-1422, 2015.
- 7) 福井勝吾, 中岡孝行, 中下慎也, 日比野忠史:有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥の性状に関する考察, 土木学会論文集 B1 (水工学), Vol.69, NO.4, pp. 417- 422, 2013.
- 8) 森本 優希, 中本 健二, 中下 慎也, 日比野 忠史, 堆積泥への灰分(ミネラル)の供給と消費機構, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_658-I\_663
- 9) Steutel, S., Neve, S. D., Singier, B. and Hofman, G.: Quantification of organic carbon in soils: A comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol. 38, pp. 2647-2657, 2007.
- 10) 西村尚哉, 駒井克昭, 今川昌孝, 日比野忠史:有機懸濁物質の形成に関する基礎研究 -有機物の付着特性-, 海岸工学論文集, 第 55 巻(2), pp.1056-1060, 2008.
- 11) 小枝豪志, 岡村宏信, TOUCH NARONG, 日比野忠史:様々なフロック構造を持つ有機泥の沈降特性, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 68, No. 2, pp.1016-1020.2012.
- 12) Satoshi Asaoka, Hideo Okamura, Yusuke Akita, Katsuyoshi Nakano, Kenji Nakamoto, Kazutoshi Hino , Tadashi Saito, Shinjiro Hayakawa, Misaki Katayam, Yasuhiro Inada , Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash , Chemical Engineering Journal Vol.254, 15 October 2014, Pages 531-537 .

## 第6章 有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生

### 6.1 福山港内港での環境改善実験

2章においては石炭灰造粒物の溶出特性を3章では栄養塩類に対する効果を論じた．4章では底生藻類に与える影響を論じ，効果の持続性について5章で論じている．有機汚濁された閉鎖性水域において石炭灰造粒物を設置し継続的に行われている調査の結果，石炭灰造粒物の散布直後から八ゼ等の魚類が回遊し，2年後にはフレリトゲアメフラシが生息した（写真-1）．フレリトゲアメフラシは海藻を餌としており，底生藻類が繁茂する等の大型動物が生息可能な食物連鎖の初期の構造が形成されたことを示している．本章では現地実験，調査を通じて，石炭灰造粒物が底生生物に与える影響について論じる．



(a) フレリトゲアメフラシ

(b) フレリトゲアメフラシの糸状の卵

写真-1 福山港内港内で確認されたフレリトゲアメフラシ

#### 6.1.1 福山港内港の状態

未処理の廃水を水域に排出することにより，底質の底生生物の環境が大きく低下する．大量の未処理家庭排水に曝されている広島県福山港福山内港で現地実験を行った．内港内の水質は夏期に著しく悪化し，海洋生物環境の悪化を招いている．石炭灰造粒物による港湾底部の底生生物環境の改善を検討した．実験では，石炭灰造粒物，礫，および内港内に堆積している海底泥層における間隙水質および底生生物の生物種数，生息数を経時的に調査している．

動植物が行う代謝では，有機物に蓄えられたエネルギーが消費され，電子と陽子が放出される．これらのプロセスでは，電子およびプロトンと反応するために酸素が必要とされる．したがって，酸素の不足は生物生息環境に影響を与える．福山内港は，大量の有機物を含む排水に曝される水域である．降水量が増加することによって毎年約64回の下水道のオーバーフローが発生し未処理の排水が港内に排出されている．その結果，海底には大量の有機物が堆積し，港内の底生生物環境の劣化の大きな原因となっている．堆積物中の有機物の分解は，堆積物中の低酸化還元電位（約-200 mV vs SHE，標準水素電極）の主要な原因である．この可能性では，有機物の嫌気性消化によって放出された大量の還元物質，特に硫化水素( $H_2S$ )が堆積物中に蓄積する．沈殿物から水中への還元物質の拡散は，水中のDO（溶存酸素）濃度および酸化

還元電位 (ORP) の枯渇を引き起こすことが報告されている<sup>1)2)3)</sup>。酸素は生物生息環境において最も重要な元素であるため、還元物質による酸素の消費は DO を低下させ生息環境の悪化を誘発する。以上のことから堆積物からの還元物質の拡散を抑制する方法が開発されている。

石炭灰造粒物の使用は、堆積物からの還元物質の拡散を低下させるという点で大きな関心を集めている。石炭灰造粒物は H<sub>2</sub>S および栄養塩を吸着することが実験的に実証されている<sup>4)5)6)</sup>。石炭灰造粒物は底質からの栄養塩と H<sub>2</sub>S の拡散を抑制するために底質を覆うために使われている<sup>7)</sup>。これらの物質の吸着と石炭灰造粒物から溶解した酸化剤の増加は、底質の底生生物の質を改善する上で重要な役割を果たすと考えられている。

石炭灰造粒物層および水面付近に浮遊した石炭灰造粒物籠に堆積した堆積物では、底生生物の量が増加するなど、底生生物の品質が改善されることが観察されている<sup>8)9)</sup>。さらに、山本らの報告<sup>8)</sup>においては、排水を直接流入しない水域であるカキ養殖場において、石炭灰造粒物を介した底生生物環境の改善に焦点を当てている。言い換えれば、家庭排水の直接流入による水域の底生生物環境の改善に及ぼす石炭灰造粒物の影響はまだ検討されてなく、低酸素水条件下の石炭灰造粒物層における底生生物環境の改善に関する研究は確認されていない。

本章では、2014年8月から2016年2月まで、福山内港（広島県福山市）で現地実験を行い、石炭灰造粒物が低酸素水環境下における底生生物環境の改善に及ぼす影響を検討した。実験は海底に設置した石炭灰造粒物、礫、および海底泥で満たした籠における底生生物の経時的に調査されている。さらに、石炭灰造粒物（石炭灰造粒物製の干潟）から作られた干潟の底生生物の調査されている。底生生物の生物種数、生息数の観察に加えて、籠および石炭灰造粒物を散布し作られた干潟の観察も同時に行われている。

## 6.1.2 実験概要

図-1(a)に示すように、福山内港 (N34°28'50", E133°23'2") で実験を行った。石炭灰造粒物、礫、および現地に堆積した海底泥（原泥）を4つの異なる籠（石炭灰造粒物籠を n=2 で設置）に入れた。各材料を籠の底から 0.25m の高さまで各材料を充填した。籠は壁面に穴を有し、幅 0.4m、長さ 0.64m、高さ 0.34m の寸法を有する。多孔質シートを籠内部の壁に付着させて、堆積物の流出を制御した。また籠は潮の低水位 (LWL) の 1m 上にある防護柵の上に置かれた (図-1(b))。これは、籠が潮の LWL で干出することを（空気に曝される）意味する。したがって、籠内の底生生物環境は、石炭灰造粒物干潟の潮間帯の底生生物環境を代表するものと推定される。

2014年8月から2016年2月までの4回の調査が行われた。ここで使用した石炭灰造粒物は、10~40mm の直径範囲にあり、中央計は約 20mm であり間隙率は 40%であった。礫と原泥は、底生生物の環境を改善する石炭灰造粒物の対照試料として用いられた。

2014年10月（籠実験開始2ヶ月）に石炭灰造粒物を散布後、石炭灰造粒物干潟 (N34°28'51", E133°23') の形成が確認された図-1(c)。石炭灰造粒物干潟における底生生物の調査を、籠実験のものと比較するために潮の LWL から 1m の地点で行った。

表-1 は、実験用籠と石炭灰造粒物干潟の現場観察の概要を示す。観測期間中、各籠および石炭灰造粒物干潟の間隙水も採取し分析を行った。

Gerwing ら<sup>11)</sup> は溶存酸素 (DO) 濃度と酸化還元電位 (ORP) の関係を調べ、これらのパラメータが海洋底生息地の環境を評価するのに有用であることを示唆した。よって本実験においても ORP および DO

濃度の測定を選択した。各籠の間隙水は、各材料に埋め込まれたエアストーンからシリンジを使用し採取された。間隙水の ORP は、pH/ORP メーター (TOADKK, HM-31P) を用いて採取後直ちに測定した。また、LWL から 0.5m に設置された Compact-DO および Compact-CT メーター (JFE Advantech) を使用して 10 分ごとに DO 濃度および潮位を測定した (図-1 (b))。

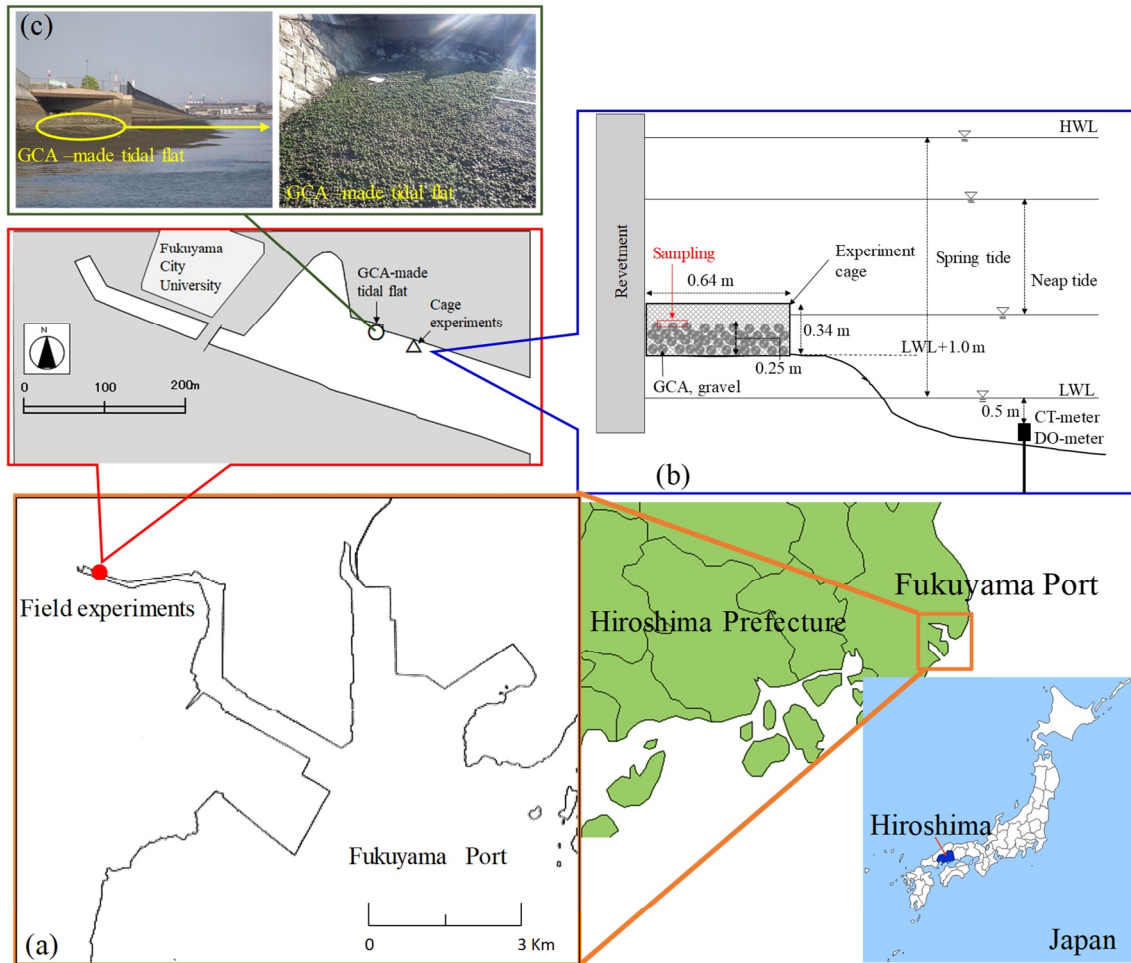


図-1 実験区と籠の設置概要<sup>10)</sup>

表-1 実験籠及び石炭灰造粒物干潟の調査概要<sup>10)</sup>

Date	Year	Case		2015												2016																			
		2014	2015	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
<b>Cage Experiment</b>																																			
Installation																																			
		Cases 1, 2 (GCA)		✓																															
		Case 3 (gravels)		✓																															
		Case 4 (sediment)																																	
Benthos observation																																			
		Pore water extraction		1-4			1-4			1-4			2-4			1																			
		Case No.																																	
GCA-made tidal flat																																			
		Construction		✓																															
		Benthos observation																																	
		Porewater extraction		✓																															

## 6.1.2 観察と分析

底生生物の調査は、表面積  $0.125\text{m}^2$  の抽出容器を用いて籠から表面試料の深さ  $100\text{mm}$  を採取した。収集したサンプルを  $1\text{mm}$  メッシュのネットバッグに入れ、その場において海水で洗浄した。バッグに残った残留物を  $10\%$ ホルマリンで固定している。採取した試料は光学顕微鏡を用いて底生生物の生物種と生息数が調査された。ここでは七都市首脳会議環境問題対策委員会の報告<sup>12)</sup>に基づいて底生生物の調査が行われている。

## 6.2 現地実験の結果と実験の代表制

図-2には福山内港の海底における夏期(2016年)のDO濃度と水深の時間変化を示している。8月にはDO濃度が  $10\text{mg/L}$  を超えていることから水域に赤潮が発生していることが示されている。これはGockeら赤潮の発生時に  $200\%$ までの  $\text{O}_2$  飽和値が観測されたこととよく一致していた<sup>13)</sup>。一方で、赤潮の発生期を除くとDO濃度は  $0.5\text{mg/L}$  以下に低下した状態となっている。

さらに、9月5日から低酸素水(DO濃度  $<2\text{mg/L}$ )が頻繁に観察されたことから水質が著しく悪化したと考えられる。潮の水位が高いにもかかわらず、低温水の生成が確認され、海底での水交換率が低いことが示されていた。よって海底地下水は低酸素になり、有機物の分解により海底堆積物が大幅に減少するため、底質の生物生息環境や水質が大きく低下する。中本らは、底生生物である環形動物と節足動物は、底質には生存できないと報告している<sup>14)15)</sup>。また、Touchらは同内港内において魚の死亡と青潮及びスカムの発生を観察している<sup>16)</sup>。

図-1(b)に示すように、実験用籠は、LWLから  $1\text{m}$  (籠の底面)から  $1.34\text{m}$  (籠の上部)に配置されている。図-2によれば、実験用籠は水面が  $1.84\text{m}$  以上の夏季にはほとんどが低酸素水中にあると仮定されている。そのため、調査によって低酸素条件下での底生生物環境の改善に対する石炭灰造粒物効果を明らかにすることができる。

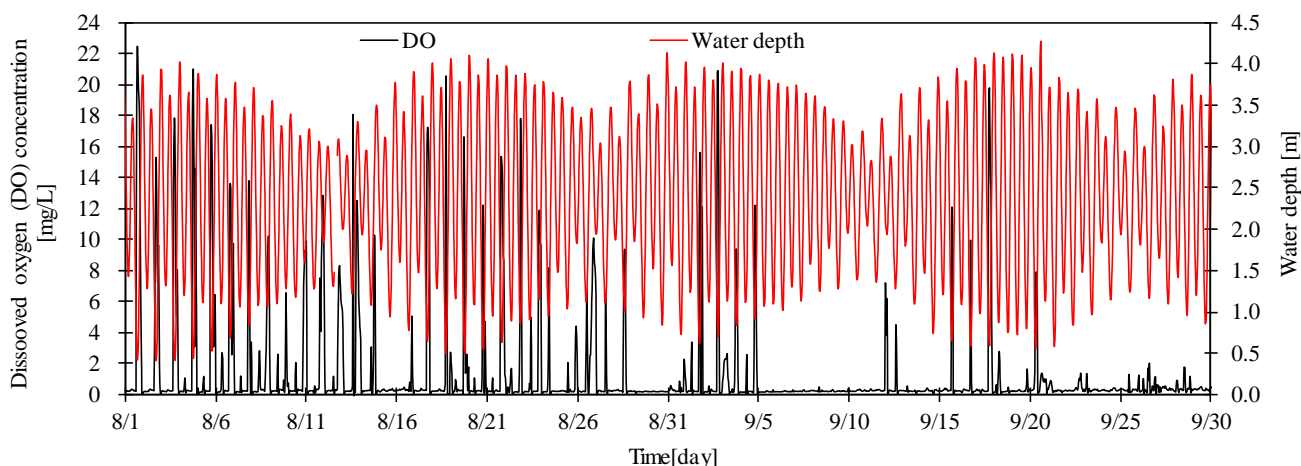


図-2 福山港内港海底のDO経時的变化(2016/8/1.~2018/9/30)<sup>10)</sup>



### 6.2.1 籠内の底生生物生息の季節変化

図-3 は、籠中に発生した底生生物の生物種数（図-3 (a)）と生息数（図-3 (b)）の季節変化を示す。各籠における底生生物の種と発生数には明らかな差異が確認された。石炭灰造粒物のケースにおいて発生した底生生物種、発生数ともに多く見出された（図-3 (a)）。さらに、底生生物の生物種数、生息数の季節変化も観察されている。発生した種は異なっているが、石炭灰造粒物と礫のケースにおいて生息数の季節変化の傾向は類似していた。発生量は 2014 年 12 月から 2015 年 6 月及び 2015 年 9 月から増加が見られているが、2015 年の 6 月から 9 月の夏季において減少している。

原泥籠における発生した底生生物発生数の季節的变化に注目すると、発生数は 12 月から 9 月にかけて減少し始めた。これは、堆積物中の底生生物の生息環境が季節変化によって石炭灰造粒物および礫に比べて制限されていることを示している。溶存酸素は呼吸に必要であるため、各材料層における水の交換は酸素供給に重要な役割を果たす。中下層は水位による大きな変化を報告し<sup>17)</sup>、中層らによって堆積物中の石炭灰造粒物層と比較して石炭灰造粒物層中のより高い DO 濃度を報告されている<sup>14) 15)</sup>。これらは、石炭灰造粒物層の水交換率が底質の水交換率よりも高いことを示唆している。したがって、堆積物中の間隙水のより低い交換率は、堆積物中の底生生物生息の制限に部分的に寄与している可能性がある。

夏期には、有機物質の大きな分解が起こり、籠内の間隙水がより低いレベル(より低い ORP)になる。低い ORP では、溶存酸素を消費する還元物質が細孔水に蓄積する。中岡らの研究では、より低い ORP を有する堆積物でより高い酸素消費が観察された<sup>17)</sup>。先に論じたように、実験籠は低酸素状態、すなわち溶存酸素が不十分であった。溶存酸素が供給されると、それらのうちのいくつかは、堆積物中に存在する還元物質によって消費されると考えられる。その結果、溶存酸素は底生生物の棲息には不十分である。これは、夏期の籠における底生生物の生息を制限する可能性がある。

図-4、表-2 は、各籠における底生生物種の詳細と生息数の季節的变化を示す。石炭灰造粒物条件においては他のケースと比較し、発生種、数が高かったことが示されている。特に *Xenostrobilus Secures* (表-2, No.5) は、実験開始後 3 カ月(2014 年 12 月)のすべての籠で観察されているが、*Xenostrobilus Secures* は、小濱らによると、低酸素状態においても生息できることが報告されている<sup>19)</sup>。さらに、石炭灰造粒物および礫籠では、No.2, 12, 13, 31, 35 (表-2) に現れた底生生物が原泥籠では観察されなかった。これは、石炭灰造粒物と礫が底生生物にとってより良い生息環境を形成できることを示唆している。これは山本らによる報告とも一致している<sup>8)</sup>。は、カキ養殖場の底質に石炭灰造粒物を散布した後の底質の棲息地における底生生物の改善を観察した。この結果は、下水排水に曝された水域でも底質堆積物に石炭灰造粒物が散在した後に、底生生物の棲息が改善されることを示唆している。

2015 年 6 月から 9 月にかけて、すべての籠で種の豊富さの大幅な減少が確認された。これは、石炭灰造粒物および礫籠でさえ、ほとんどの底生生物が夏季に生存できないことを示している。しかし、石炭灰造粒物籠の生息種数さは、礫および原泥籠のそれよりも依然として高かった。具体的には、石炭灰造粒物籠内で生存した底生生物の No.14, 24 および 27 である。低酸素水の形成は、底生生物の生物種数、生息数の低下に寄与すると考えられている。これは低酸素条件下では底生生物の生息が制限されるためである<sup>20) 21)</sup>。2015 年 9 月から 2016 年 2 月まで、底生生物の環境が回復した。興味深いことに、石炭灰造粒物および礫籠の種の豊富さは、礫籠のそれよりも高かった。礫籠で観察された底生生物に加えて、石炭灰造粒物籠に石炭灰造粒物と礫、*Neanthes Succinea*、*Serpulidae*、*Balanus Eburneus*(表-2, No.14, 24, および No.27) を石炭灰造粒物籠に比較した。これらの結果から、より良い底生生物生息環境を提供するために石炭灰造粒物



が礫より優れていることは明らかである。(次節で論じる)。

以上のことから、石炭灰造粒物と礫材は、堆積物と比較して底生生物にとってより良い生息環境を提供することができる。しかし、石炭灰造粒物の生物種数は礫よりも高かった。これは、底生生物が礫より石炭灰造粒物でより生息しやすい環境が形成されていることを示唆している。

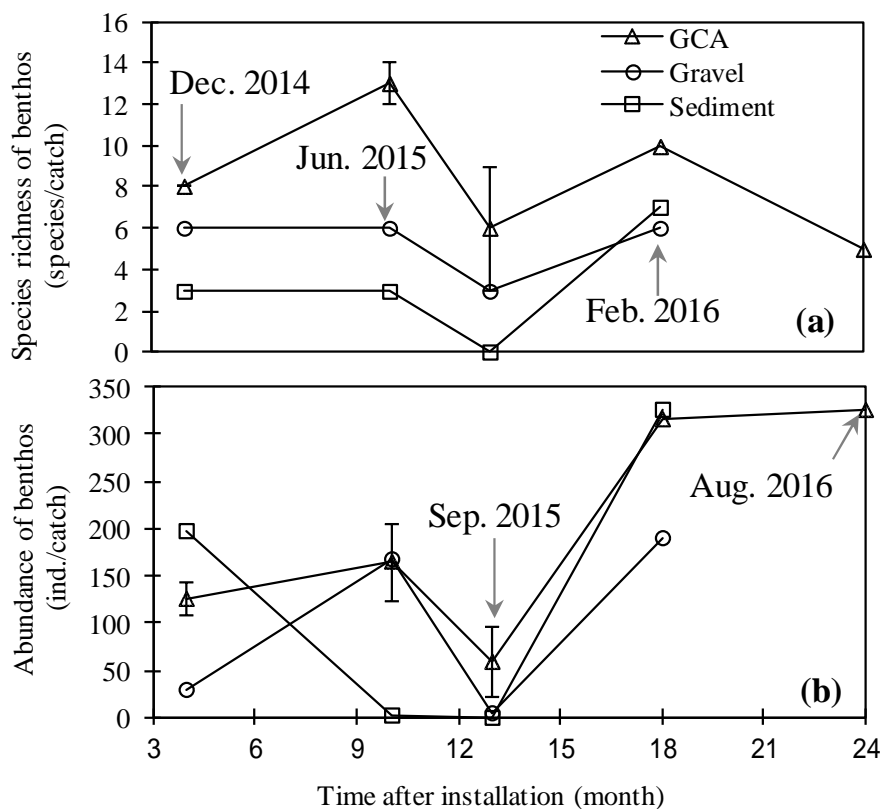


図-3 各籠試験体の生物数の経時的変化<sup>10)</sup>

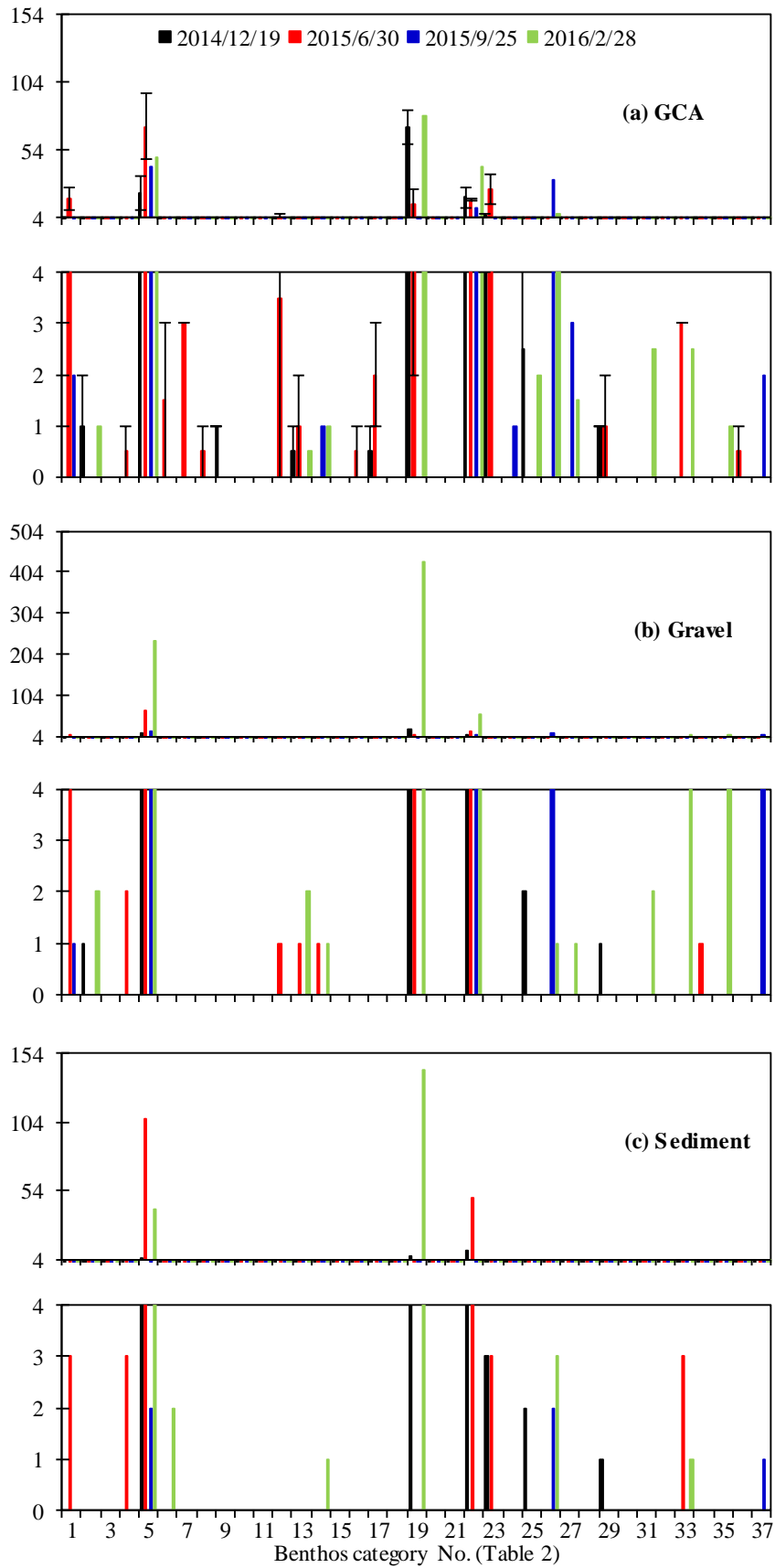


図-4 籠試験内の底生生物種と生息数の季節的变化（横軸の番号は表-2 に対応）<sup>10)</sup>

表-2 底生生物種<sup>10)</sup>

No.	Phylum	Class	Order	Family	Species
1	Cnidaria	Anthozoa	Actiniaria	Diadumenidae	<i>Haliplanella lineata</i>
2					Actiniaria
3	Mollusca	Gastropoda	Littorinimorpha	Stenothyridae	<i>Stenothyra edogawensis</i>
4		Bivalvia	Mytilida	Mytilidae	<i>Mytilus galloprovincialis</i>
5					<i>Xenostrobus securis</i>
6					<i>Musculista senhousia</i>
7					Mytilidae
8			Ostreida	Ostreidae	Ostreidae
9			Cardiida	Tellinidae	Tellinidae
10				Semelidae	<i>Theora fragilis</i>
11				Veneridae	<i>Petricola sp. cf. lithophaga</i>
12	Annelida	Polychaeta	Phyllodocida	Syllidae	<i>Typosyllis sp.</i>
13					Syllidae
14				Nereididae	<i>Neanthes succinea</i>
15					<i>Nereis sp.</i>
16					<i>Hediste sp.</i>
17				Nereididae	Nereididae
18				Pilargidae	Pilargidae
19			Spionida	Spionidae	<i>Pseudopolydora spp.</i>
20					<i>Prionospio sp.</i>
21					Spionidae
22			Capitellidae	Capitellidae	<i>Capitella sp.</i>
23			Sabellida	Serpulidae	<i>Ficopomatus enigmaticus</i>
24					Serpulidae
25		Oligochaeta			OLIGOCHAETA
26	Arthropoda	Hexanauplia	Sessilia	Balanidae	<i>Balanus amphitrite</i>
27					<i>Balanus eburneus</i>
28					<i>Balanus improvisus</i>
29					<i>Balanus sp.</i>
30				Balanidae	<i>Amphibalanus reticulatus</i>
31		Malacostraca	Amphipoda	Ampithoidae	<i>Ampithoe sp.</i>
32				Corophiidae	<i>Corophium acherusicum</i>
33					<i>Corophium sp.</i>
34			Decapoda	Pinnotheridae	Pinnotheridae
35		Collembola	Collembola		COLLEMBOLA
36			Diptera	Chironomidae	Chironomidae
37					DIPTERA

## 6.2.2 底生生物の生息環境へ与える酸化還元電位の影響

ここでは、各籠の生物種の差について論じる。底生生物は DO 濃度と強く関連していると報告されている<sup>22)</sup>。また、より低い DO 濃度は、底生生物の生息を制限する<sup>23)</sup>。堆積物が多く減少する (ORP が約 150mV 対 SHE の場合)、有機物および H<sub>2</sub>S のような大量の還元物質が有機物の嫌気性消化によって放出され、堆積物中に蓄積する。これらの還元物質の過剰に蓄積されることで、底生生物の生息環境に大きく影響を与える。例えば、H<sub>2</sub>S は、底生生物の死滅を引き起こす有毒成分である。さらに、酸素が堆積物に供給されると、酸素の一部が還元物質によって消費され、底質中の酸素が低下する。これらが DO と ORP が生物学的に棲息するのに影響を与える。

図-5 は、籠 (図-5 (a)) および石炭灰造粒物干潟の潮間帯 (図-5 (b)) における底生生物の生物種数と ORP の関係を示している。2016 年 8 月、石炭灰造粒物籠の間隙水の ORP は 300 mV であり、これは石炭灰造粒物干潟と同じオーダーであった (図-5 (b))。さらに、石炭灰造粒物籠における生物種数は、石炭灰造粒物干潟と同じオーダーであった (図-5 (b))。これにより、石炭灰造粒物籠で発生する現象が、石炭灰造粒物干潟で発生する現象を表すことができる。さらに、ORP と生物種数の間に正の相関が確認された。そこではより高い ORP に多くの生物種が現れた (図-5 (a))。これは、Nilsson らの報告と一致しており<sup>22)</sup>、堆積物がより少なくなったとき (ORP の減少) に種の数と量が減少することを示した。また、堆積物の酸素消費率は、堆積物がより少なくなったときに高くなることが観察された。

以上のことから、減少した堆積物中では有毒であり DO を消費し底生生物の生息の制限をもたらす還元物質が存在する。原泥籠の ORP (-159 ~ -136mV) と比較して、石炭灰造粒物および礫籠における ORP の大部分は少なくとも 100mV であった。これは、原泥籠と比較して石炭灰造粒物および礫籠におけるより高い生物種数の要因の 1 つである。

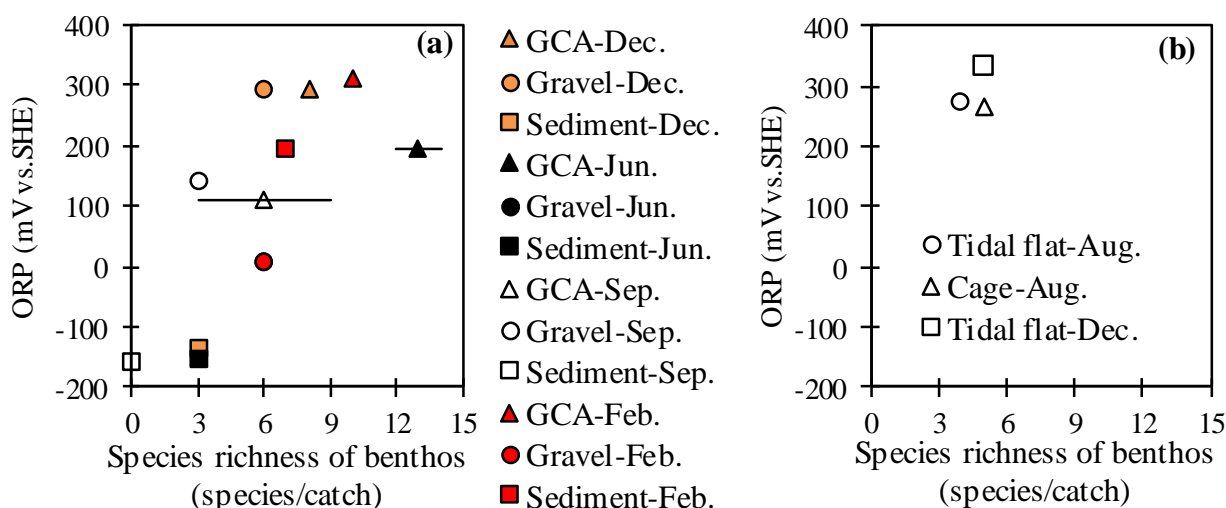


図-5 各籠試験体及び石炭灰造粒物干潟の生物種数と ORP の関係<sup>10)</sup>

### 6.2.3 底生生物環境の改善に及ぼす石炭灰造粒物の影響

図-6は、各籠試験体(a)と石炭灰造粒物干潟の潮間帯(b)におけるDO濃度とORPの関係を示している。図-2(b)から、石炭灰造粒物籠と石炭灰造粒物製の干潟におけるORPとDOの濃度はほぼ同じであった。6.2.2においても同様の傾向が見られており、石炭灰造粒物籠で起こる現象が、石炭灰造粒物干潟で起こる現象を表すことができることを示している。

石炭灰造粒物及び礫籠の間隙水のORPおよびDO濃度は、原泥籠よりも高かった(図-6(a))。12月から2月にかけて、石炭灰造粒物および礫籠におけるORPおよびDO濃度は、それぞれ少なくとも194mVおよび6mg/Lであった。しかし、原泥籠におけるORPおよびDO濃度は、それぞれ-136mVおよび1mg/L未満であった。先に述べたように、石炭灰造粒物層は高い水交換率を有する。したがって、より高いORPおよびDO濃度の原因は、石炭灰造粒物および礫のより大きな細孔容積に部分的に起因し、これは、材料層におけるより高い水交換速度をもたらす。Nilssonらの示唆と同様に、得られた結果においても、より高いORPは石炭灰造粒物と礫籠は原泥籠のものと比較して、(図-4)はより高い生物種数を示した。

石炭灰造粒物および礫籠におけるDO濃度は、6mg/Lから1mg/Lに減少した。これは、原泥籠と同じオーダー(1mg/L未満)であった。しかし、石炭灰造粒物および礫籠(少なくとも110mV)におけるORPは、原泥籠(~150mV)よりも高かった。よってより減少した(より低いORP)原泥はDO消費の割合が高かった。したがって、石炭灰造粒物および礫籠に供給されるDOの大部分は、石炭灰造粒物および礫籠における還元物質によるDOの使用率が低いため、底生生物に利用可能である。これは、同じレベルのDO濃度での原泥籠と比較して、石炭灰造粒物および礫籠におけるより高い種の豊富さに寄与し得る。

これらの結果から、有機物の嫌気性消化から放出される還元物質の除去は、底生生物環境の改善に重要な役割を果たすと考えられる。換言すれば、還元物質を除去することができる物質は、底生生息環境の改善に効果的である。前に概説したように、石炭灰造粒物は還元物質を除去に使用できる吸収剤であり、これは礫と比較して高いORPの状態に寄与する。その結果、石炭灰造粒物籠における間隙水のORPは、礫籠よりも高く、石炭灰造粒物籠における生物種数は、礫籠に比べて高かった。

2015年9月、石炭灰造粒物と礫籠のORPとDOの濃度は同じオーダーであった。興味深いことに、石炭灰造粒物籠における生物種数は、礫籠におけるものより高かった(図-4)。石炭灰造粒物の化学成分の溶解は、石炭灰造粒物籠の生物種数さを増加させる可能性がある。例えば、CaOの溶解はOH<sup>-</sup>を放出し、有機物の嫌氣的消化で生じる有機酸による酸性化を低下させる可能性がある。さらに、生物学的環境中のいくつかの有用なイオン、例えばシリカおよび鉄イオン<sup>14)</sup>も、溶解中に放出される。

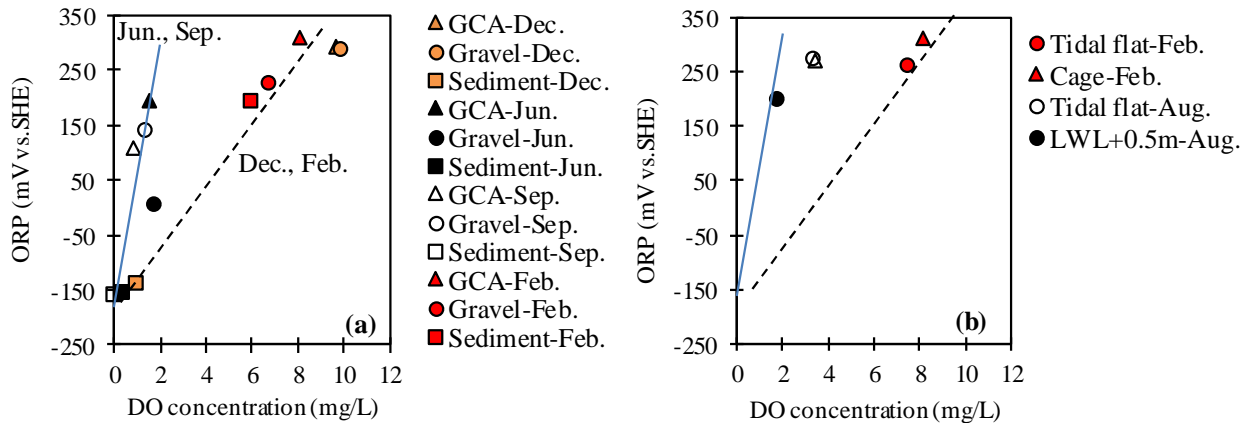


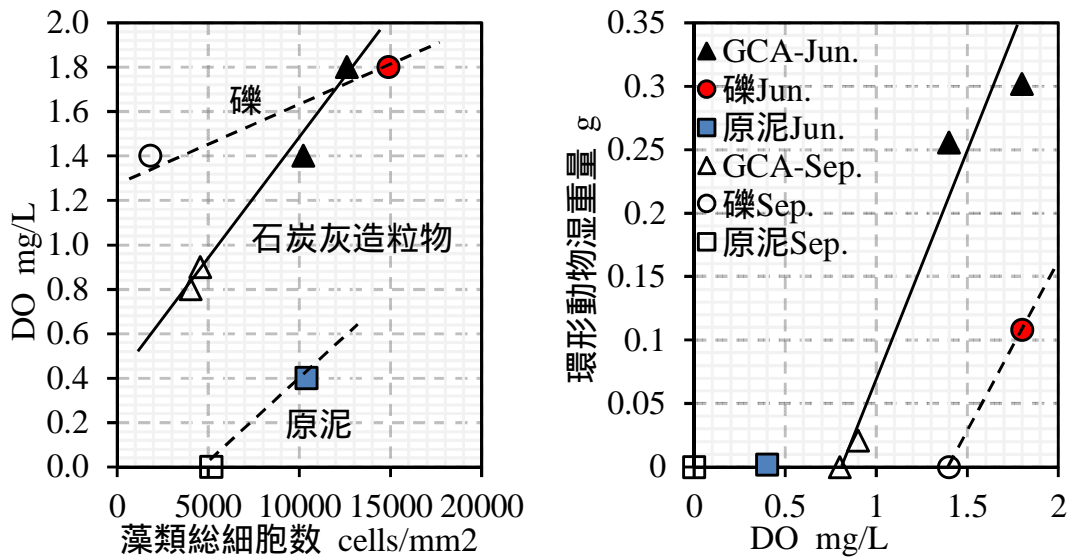
図-6 各籠試験体及び石炭灰造粒物干潟の DO と ORP の関係<sup>10)</sup>

### 6.3 生物の発生と発生種の遷移

6.2では底生生物の生息環境環境と生物種数，量から石炭灰造粒物の底生生物に及ぼす影響を論じてきた．本節では動物種発生までの生物種の遷移について論じる．

#### 6.3.1 底生藻類のつくる動物生息環境

魚類等の高等生物は植物プランクトン，藻類から生成される有機物，酸素を利用している．したがって高等動物の再生は藻類の生育状況の影響を受けると考えられる．図-7には(a)設置から8ヶ月を経た6月と9月に出現した藻類の総細胞数と間隙水DO，(b) 間隙水DOと泥内棲息動物（環形動物）との関係が示されている．各基盤で藻類の細胞数に対するDOの勾配は異なっているが，藻類の増加がDOの増加に寄与していると判断できる（図-7 (a)）．DO/細胞数比が異なるのは各基盤のDO消費能力，透水性が基盤材料の特性により変化するためであり，DOの増加は植物量のみ依存しないことによる．図-7 (b)から環形動物は各基盤においてDO必要量が異なるが，DOの増加に伴って生息量が増加する傾向にあることがわかる．石炭灰造粒物基盤で低いDO状態で環形動物が多く生息できるのは，石炭灰造粒物層では還元物質が灰成分により酸化されDOの消費が減少する土壌が形成されるためである<sup>25)</sup>．これらの結果により植物の増殖と動植物の生息数の関係では植物の発生 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．



(a) 藻類総細胞数と間隙水 (b) 間隙水 DO と泥内棲息生物 (環形動物)

図-7 動物への植物の寄与 (6月, 9月)<sup>24)</sup>

### 6.3.2 発生初期に優先する微細藻類 (珪藻と藍藻) の変遷

福山内港で発生した藻類の種の遷移を図-8に示す。優先する微細藻類は藍藻綱と珪藻綱であることがわかる。藍藻綱はOSCILLATORIALES (1)の単種であるが、珪藻綱では173種の出現がある。図-9には(a) 礫～石炭灰造粒物、(b) 礫～原泥での各基盤に出現した珪藻種の細胞数が比較されている。対数表示しているため出現のない種は1としている。珪藻種の細胞数も動物と同様に石炭灰造粒物、礫、原泥の順に多く出現しており、藻類の出現数も基盤の状態に影響を受けることがわかる。各調査期で卓越する種はどの基盤においても差がないことから、珪藻は広い場での水質に依存しており、対象海域で出現した珪藻種の内、各付着基盤に形成された生活環境に対応できた種が生き残ると考えられる。珪藻綱には種の遷移があり3期(全ての季節)を通じて卓越した種の出現はない。前節から生態系再生の初期にある本実験では水質等の生息条件の変化に依存して科の分類で出現する種が異なる場合が多くなっている。*Skeletonema costatum* s.l. (12)は赤潮を形成するタラシオシーラ科に属する浮遊性の植物プランクトンである。原泥において他の基盤に卓越して多く出現しているのは、内港で発生した赤潮(図-2)の一部が実験区に着定し還元性の強い原泥基盤上においても最も生息に適した生活環境が形成されていたと考えられる。

本実験で出現した珪藻綱以外の藻類においても1年間を通じて卓越して生存する種は少なく、原始的な単細胞の藻類では周辺環境の変化に応じて種が入れかわると考えられる。図-8(c)から全ての基盤においてOSCILLATORIALESは実験当初(設置後2ヶ月の12月)から6月まで珪藻綱よりも卓越して出現しているが、9月には個体数が激減している。また、石炭灰造粒物基盤のみで渦鞭毛藻、緑藻が9月にも出現していることから基盤毎に異なる地盤表面の環境が存在していると考えられる。4章から石炭灰造粒物から溶出するシリカ( $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ )は珪藻が利用できる化学種である<sup>26)</sup>ことが明らかとなっており、さらに、鉄、マンガン等のミネラルの溶出が他の藻類の出現も促進させる可能性がある。

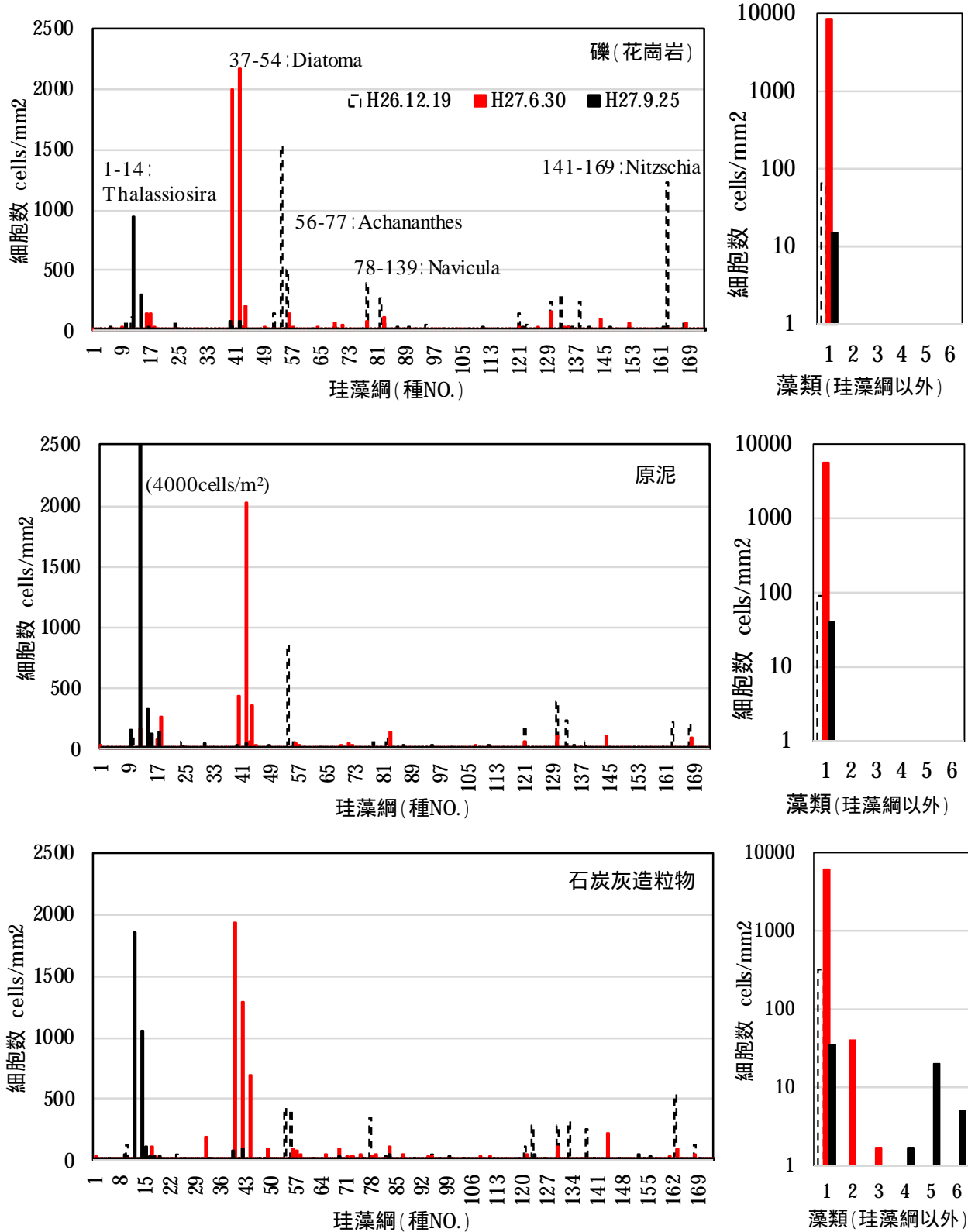


図-8 季節変化に伴う珪藻綱と藻類の種の遷移 (上段: 礫, 中段: 原泥, 下段: 石炭灰造粒物) <sup>26)</sup>



表-3 3季の調査で出現した底生藻類<sup>24)</sup>

(a) 珪藻綱 (No.は図-8 珪藻綱の種に対応, 最右列は最大出現数)

No.	Order	Family	Species	Number of occurrences
8	Centrales	Thalassiosira	<i>Cyclotella striata</i>	1
9			<i>Cyclotella sp. cf. atomus</i>	1
10			<i>Cyclotella spp.</i>	1
12			<i>Skeletonema costatum s.l.</i>	40
14			<i>Thalassiosira spp.</i>	12
15		Melosira	<i>Aulacoseira ambigua</i>	2
16			<i>Aulacoseira granulata</i>	1
17			<i>Melosira nummuloides</i>	7
18			<i>Melosira varians</i>	2
30		Chartoceros	<i>Chaetoceros curvisetus</i>	1
32			<i>Chaetoceros debile</i>	2
39	Pannales	Diatoma	<i>Fragilaria construens</i>	4
40			<i>Fragilaria construens v. binoides</i>	19
42			<i>Fragilaria pinnata</i>	21
43			<i>Fragilaria vaucheriae</i>	1
44			<i>Fragilaria spp.</i>	7
46			<i>Opephora sp.</i>	1
49			<i>Synedra tabulata group</i>	1
52			<i>Thalassionema nitzschioides</i>	1
54			<i>Diatomaceae</i>	15
56		Achnanthes	<i>Achnanthes brevipes</i>	9
57			<i>Achnanthes javanica</i>	1
65			<i>Achnanthes spp.</i>	1
71			<i>Planothidium delicatulum</i>	1
75			<i>Rhoicosphenia abbreviata</i>	1
78		Navicula	<i>Amphora angusta</i>	6
82			<i>Amphora sp. cf. borealis</i>	2
83			<i>Amphora sp. cf. coffaeiformis</i>	3
87			<i>Amphora spp.</i>	1
121			<i>Navicula gregaria s.l.</i>	3
123			<i>Navicula platyventris</i>	2
130			<i>Navicula spp.</i>	3
133			<i>Pleurosigma sp. cf. aestuari</i>	3
138			<i>Stauronella sp.</i>	3
144		Nitzschia	<i>Nitzschia amphibia</i>	2
163			<i>Nitzschia sigma s.l.</i>	12
168			<i>Nitzschia spp.</i>	3

(b) 珪藻綱以外の藻類 (No.は図-8 藻類の種に対応)<sup>24)</sup>

No.	Class	Order	Family	Species
1	Cyanophyceae	Oscillatoriales	-	OSCILLATORIALES
2	Dinophyceae	Prorocentrales	Prorocentraceae	<i>Prorocentrum dentatum</i>
3		Dinophysales	Dinophysaceae	<i>Oxyphysis oxytoxoides</i>
4		Peridiniales	Protoperidiniaceae	<i>Protoperidinium quinquecorne</i>
5	Chlorophyceae	Sphaeropleales	Scenedesmaceae	<i>Scenedesmus spp.</i>
6	Unknown			unidentified flagellates

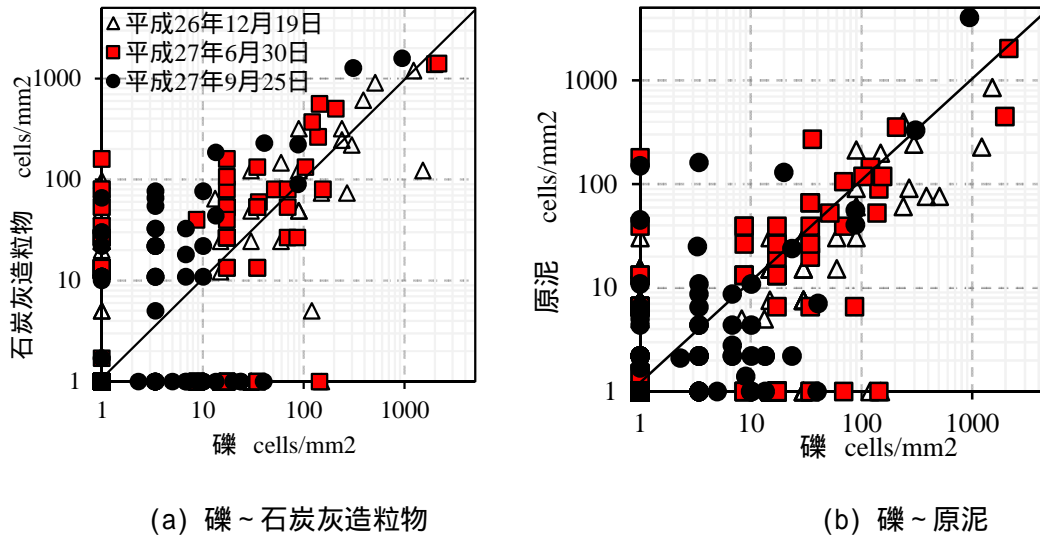


図-9 各基盤での珪藻綱細胞数 (図-2(b)) の比較 (1 は未出現)<sup>24)</sup>

### 6.3.3 底生藻類の種、細胞数の栄養塩への依存性

図-10には高温期(6月, 9月)の間隙水中の溶存NH<sub>4</sub>-NとTOCに対する(a) *Skeletonema costatum* s.l.を除いた珪藻綱, (b) *Skeletonema costatum* s.l., (c) OSCILLATORIALESの細胞数との関係が示されている。図-10と図-11に関する議論では*Skeletonema costatum* s.l.を除く珪藻綱を珪藻綱と表現する。スケレトネマと珪藻綱, コレモではNH<sub>4</sub>-NおよびTOCに対して生息の状況が異なっている。NH<sub>4</sub>-Nは生物に対する毒性が強く, 沿岸域の底生微細藻類(主に珪藻綱)では, 約7mg/L以上で増殖に阻害が出ることが報告されている<sup>4)</sup>。原泥ではNH<sub>4</sub>-N濃度が10mg/L以上であり, 原泥の珪藻綱の細胞数は少なくなっていた(図-9(a))。一方で, 原泥においても比較的高密度で出現した図-8(b)*Skeletonema costatum* s.l. (4), *Fragilaria pinnata* (42), 図-10(c) OSCILLATORIALES (1)のNH<sub>4</sub>-Nに対する耐性は強いと考えられる。特に*Skeletonema costatum* s.l.は高いNH<sub>4</sub>-N状態で生息できており, 高いアンモニア濃度は増殖に必要な栄養塩として利用されることが予想される。藻類の出現数が有機物量(TOC)に依存する必然性はないが, 栄養塩濃度は有機物の分解量に依存することから有機物量(栄養塩濃度)の高い状態は基盤の還元状態を示す指標となる。*Skeletonema costatum* s.l.は還元的な状態にある基盤環境下において生息できており, 増殖には高い栄養状態が優位に働くことを示唆している。珪藻綱, OSCILLATORIALESのTOCに対する細胞数は石炭灰造粒物, 礫, 原泥の各基盤で異なっており, 各基盤が形成する還元状態の緩和度に依存する傾向を示している。OSCILLATORIALESは礫基盤で多く, NH<sub>4</sub>-N, TOCの高い原泥においても出現しており, 有機性状が直接コレモの増減に寄与していないことがわかる。

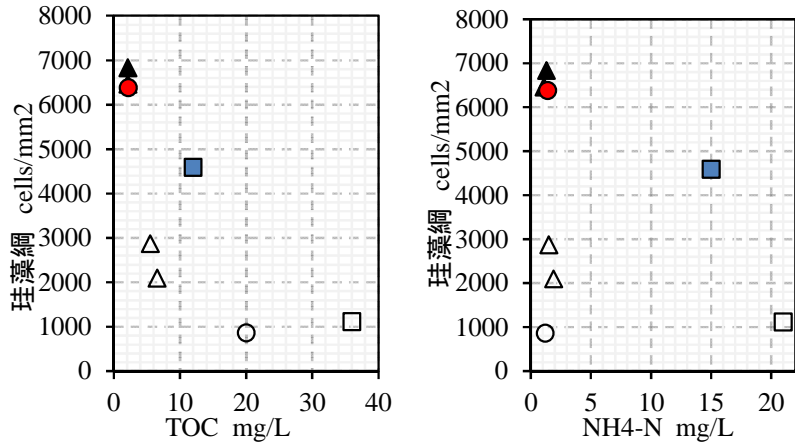
### 6.3.4 藻類の遷移と底生動物の生息

冬季~秋季の3調査期間での動物と植物の遷移を比較すると動物では3期を通じて出現する種が複数存在し, 各個体数が増減しているのに対し, 植物では3期を通して出現する種は少ないが植物の種を変化させて存在している。図-4, 5, 8, 9において石炭灰造粒物基盤では礫, 原泥に比較して底生動物の出現数が多く, 藻類の細胞数も多くなっている。石炭灰造粒物(酸化物)から溶出されるミネラルが植物の増殖

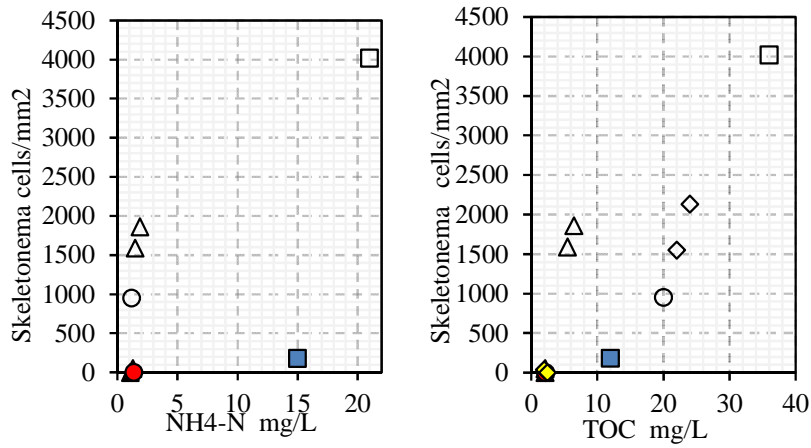
を促し、植物は泥上生息動物の生息環境を形成することはこれまでの調査<sup>1)</sup>からもわかっている。出現する動物の個体数が植物の種類数と相関があるのは、植物が泥上生息動物の生息を支えているためと考えられる。

図-11には植物、動物の種(綱)間の関係が示されている。ここでは出現数が最も多い*Xenostrobus Secures*とユレモ、泥内に棲む環形動物、*Skeletonema costatum* s.l.と3調査期を通して出現数が多い*Skeletonema costatum* s.l.を除く全種の珪藻綱を対象とした。先に述べてように*Xenostrobus Secures*は有機汚濁に強く対象海域では最も優先する動物である。*Skeletonema costatum* s.l.が出現した時期には*Xenostrobus Secures*、環形動物、OSCILLATORIALES、珪藻綱の出現は乏しく、*Skeletonema costatum* s.l.の発生条件は他の動植物の生息を阻害していることが予想される(図-11(a), (b), (c))。図-10で示したように*Skeletonema costatum* s.l.は栄養塩、有機物量に対して正の相関を持っており、過剰な有機物の堆積(富栄養状態)が*Skeletonema costatum* s.l.の出現を制限することはないが、富栄養状態、あるいは*Skeletonema costatum* s.l.の発生が*Skeletonema costatum* s.l.以外の動植物の発生を阻害する要因となると考えられる。過剰有機物の分解(富栄養化)は還元化に引き続く貧酸素状態を形成する要因であり、基盤面での植物量の低下はさらなる貧酸素化の促進に繋がると考えられる(図-7)。

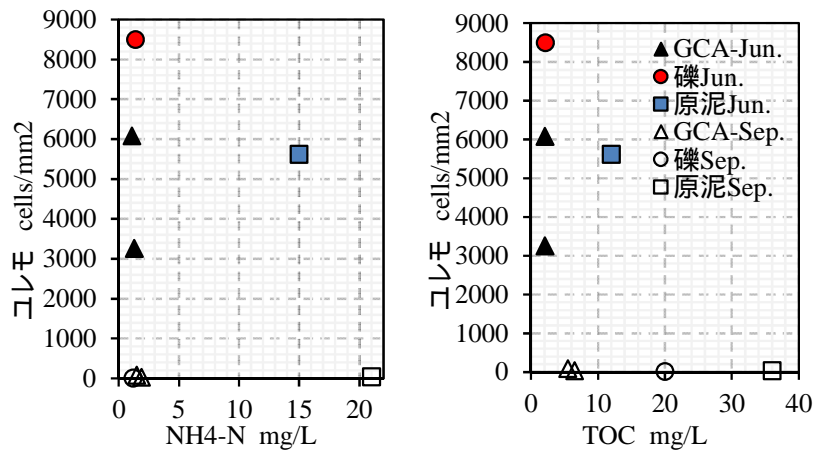
*Xenostrobus Secures*は珪藻綱の増殖後に増加する傾向がある(図-11(d))。一方、発生初期の12月、6月においては珪藻綱に対する環形動物の出現個体数は*Xenostrobus Secures*と逆の生息状態にあり、ユレモ、珪藻綱の発生により生息量が減少される傾向がある(図-11(e), (f))。ただし、原泥を除けば珪藻綱の増殖に伴った環形動物の増加が現れている。安定した生態系の発達のためには食物連鎖が定常的に起こる必要があり、動植物の発生当初では基盤内で流れが起こり易い間隙空間の大きい礫状の基盤が有利と考えられる。



(a) *Skeletonema costatum s.l*を除いた珪藻綱



(b) *Skeletonema costatum s.l*



(c) OSCILLATORIALES

図-10 NH<sub>4</sub>-N および TOC と藻類の細胞数の関係<sup>24)</sup>



## 6.4 本章のまとめ

福山港内港内で行った現地実験の結果から得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 石炭灰造粒物および礫籠の底生生物の生物種数，生息種は石炭灰造粒物および礫籠の水交換率が高いため，原泥籠よりも高かった。
- (2) 石炭灰造粒物は有機物の嫌気性消化から放出された還元体を吸着することができることから，礫籠と比較して石炭灰造粒物籠でより高いORP が得られた。
- (3) 同じ ORP および DO 濃度で，生物種数において石炭灰造粒物籠は礫籠に比べて高かった。これは，石炭灰造粒物の溶出イオンが底生生物の環境を改善する上で重要な役割を果たす可能性を示している。
- (4) 石炭灰造粒物は，未処理の下水にさらされた水域の低酸素水環境下での底生生物環境を改善するために使用できることが新たに判明した。
- (5) 石炭灰造粒物基盤では礫材の特性である間隙水の交換能に加えてミネラルの溶出が硫化水素等の毒性を緩和するとともに還元物質を固定して酸素の消費を迎える等，高温期においても動物の生息可能な場が維持されていると考えられる。
- (6) 各基盤間の動植物と DO 状態から植物の増殖と動植物の生息数の関係では植物の発生 DO の増加 底生動物の棲息に関連があり，植物が底生動物の棲息環境を作る機構が形成され，動物の生息に繋がっている。
- (7) 籠試験のような限られた空間における底生動植物の再生実験結果であっても有機物が堆積し還元化した実海域における再現実験として利用可能である可能性が高い。

## 参考文献

- 1) Aller RC (1980) Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island sound: I. Decomposition and nutrient element chemistry (S, N, P). *Adv Geophys* 22:237–350
- 2) Beg MU, Al-Muzaini S, Saeed T, Jacob PG, Beg KR, Al-Bahloul M, Al-Matrouk K, Al-Obaid T, Kurian A (2001) Chemical contamination and toxicity of sediments from a coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. *Arch Environ Con Tox* 41:289–297
- 3) Wright JJ, Konwar KM, Hallam SJ (2012) Microbial ecology of expanding oxygen minimum zones. *Nat Rev Microbiol* 10:381–394
- 4) Asaoka S, Yamamoto T, Yoshioka I, Tanaka H (2009) Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash. *J Hazard Mater* 172(1):92–98
- 5) Asaoka S, Hayakawa S, Kim KH, Takeda K, Katayama M, Yamamoto T (2012) Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. *J Colloid Interface Sci* 377(1):284–290
- 6) TOUCH NARONG, 金城 信隆, 日比野 忠史, 中本 健二, 堆積泥を燃料とする微生物燃料電池における石炭灰造粒物の有効利用, *土木学会論文集 B2(海岸工学)*, 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_1327-I\_1332
- 7) Kim KH, Hibino T, Yamamoto T, Hayakawa S, Mito Y, Nakamoto K, Lee IC (2014) Field experiments on remediation of coastal sediment using granulated coal ash. *Mar Pollut Bull* 83(1):132–137
- 8) Yamamoto T, Kim KH, Shirono K (2015) A pilot study on remediation of sediments enriched by oyster farming wastes using granulated coal ash. *Mar Pollut Bull* 90:54–59
- 9) 日比野 忠史, 金城 信隆, TOUCH NARONG, 福岡 捷二, 還元化した下水系土壌での生態系の再生, *土木学会論文集 B3 (海洋開発)*, 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_910-I\_915
- 10) Y. Morimoto, N. Touch, T. Miyatsu, and T Hibino (2018): Improvement in benthic habitat environment via granulated coal ash in a water body exposed to wastewater discharge, *International Journal of Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1007/s13762-018-1994-2
- 11) Gerwing TG, Cox K, Gerwing AMA, Carr-Harris CN, Dudas SE, Juanes F (2017) Depth to the apparent redox potential discontinuity (aRPD) as a parameter of interest in marine benthic habitat quality models. *Int J Sediment Res.* <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2017.09.001>
- 12) 七都県市首脳会議環境問題対策委員会水質改善対策専門部会, 東京湾における底生生物調査指針および底生生物等による底質評価方法, *全国公害研会誌*, 55 ~ 61
- 13) Gocke K, Cortés J, Villalobos C (1990) Effects of red tides on oxygen concentration and distribution in the Golfo de Nicoya, Costa Rica. *Rev Biol Trop* 38(2B):401–407
- 14) Nakamoto K, Hibino T, Hino K, Touch N (2015) Granulated coal ash used method for remediation of organic matter enriched coastal sediment. *Proc Eng* 116:326–333
- 15) 中本 健二, 廣中 伸孝, 樋野 和俊, 日比野 忠史, ヘドロ堆積干潟での石炭灰造粒物による大規模底質改善施工技術の開発, *土木学会論文集 B3 (海洋開発)*, 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_808-I\_813.
- 16) Touch N, Hibino T, Kinjo N, Morimoto Y (2018) Exploratory study on improving the benthic environment in sediment by sediment microbial fuel cells. *Int J Environ Sci Technol* 15:507–512
- 17) 中下 慎也, 中本 健二, 中澤 泉, 福嶋 正博, 日比野 忠史, 石炭灰造粒物層内における地下水流動と濁質の輸送, *土木学会論文集 B3 (海洋開発)*, 2015, 71 巻, 2 号, p. I\_1089-I\_1094

- 18) 中岡 孝行, TOUCH NARONG, 門田 勝吾, 日比野 忠史, 酸素消費速度を用いた沿岸堆積有機泥の性状分析手法の提案, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2014, 70 巻, 2 号, p. I\_1111-I\_1115
- 19) 小濱 剛, 門谷 茂, 梶原 葉子, 山田 真知子, ムラサキイガイおよびコウロエンカワヒバリガイの個体群動態と過栄養海域における環境との関係, 日本水産学会誌, 2001, 67 巻, 4 号, p. 664-671
- 20) Liansó RJ (1992) Effects of hypoxia on estuarine benthos: the lower Rappahannock River (Chesapeake Bay), a case study. *Estuar Coast Shelf Sci* 35:491–515
- 21) Keita Kodama, Jeong-Hoon Lee, Masaaki Oyama, Hiroaki Shiraiishi, Toshihiro Horiguchi( 2012 ), Disturbance of benthic macrofauna in relation to hypoxia and organic enrichment in a eutrophic coastal bay, *Marine Environmental Research*, Volume 76, 80-89,
- 22) Nilsson HC, Rosenberg R (1994) Hypoxic response of two marine benthic communities. *Mar Ecol Prog Ser* 115:209–217 ,
- 23) 中本 健二, 井上 智子, 松尾 暢, 渡辺 健一, 樋野 和俊, 日比野 忠史, 石炭灰とセメント混合率を調整した海砂代替材の化学組成評価, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_420-I\_425
- 24) 森本 優希, 三戸 勇吾, 中本 健二, 日比野 忠史, 堆積泥への底生藻類の発生と種の遷移, 土木学会論文集 B2(海岸工学), 2016, 72 巻, 2 号, p. I\_1345-I\_1350
- 25) 日比野忠史, 金城信隆, TOUCH NARONG, 福岡捷二: 還元化した下水系土壌での生態系の再生, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 特集号 ( Vol.71,No.2 ), pp.910-915 , 2015.
- 26) 日比野忠史, 中本健二, 廣中伸孝, 樋野和俊: アルカリ剤造粒物により浄化された河岸ヘド口の有機物特性評価, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 特集号 ( Vol.70,No.2 ), pp. 1110-1115 , 2014.
- 27) 森本優希, 中本健二, 中下慎也, 日比野忠史: 堆積泥への灰分 ( ミネラル ) の供給と消費機構, 土木学会論文集 B3 ( 海洋開発 ), 特集号 ( Vol.72,No.2 ), CD , 2016 .
- 28) Admiraal, W. : Tolerance of estuary benthic diatoms to concentrations of Ammonia, Nitrite, Nitrate Ion and Orthophosphate, Vol.43 , pp.307-315 , 1977.



## 第7章 結論

### 7.1 研究の目的と手法

#### (1) 研究の目的

本論文は石炭灰造粒物の化学特性が及ぼす底質改善効果および底質環境の改善に伴う生物生息効果の検証を研究目的とした。石炭灰造粒物は実証試験において感潮域河岸や内湾等に施工されており、その結果として硫化水素、リン酸、アンモニウムイオンの濃度低下が既往の研究より明らかとされている。このうち硫化水素の固定は化学的に検証されているが、リン酸、アンモニウムイオンの固定化効果においては明確化されていない。これらの効果は石炭灰造粒物からの溶出イオンによることが予測されている。しかしながら実環境中においては多種のイオンの存在があり溶出特性に影響を与えることが予想されるが、この点においては評価されていない。また石炭灰造粒物干潟が施工されている京橋川河岸では藻類の繁茂が観測されており石炭灰造粒物から溶出されるシリカが供給されていることが予測される。また同河岸では石炭灰造粒物は2014年から施工されているが、有機泥の堆積は認められていないことから環境改善効果が持続的に発現していることが推察される。有機汚濁が進んだ福山港内港において石炭灰造粒物を施工後生物の発生が観察されているが、どのようにして汚濁環境の中で生物が発生したのか、石炭灰造粒物によって生物生息環境改善されたのか評価されていない。

石炭灰造粒物は環境修復材として用いられているが、これらの不明事項について化学的手法を用いて明らかにすることで環境修復材としての効果を明確化し知見を蓄積することを本研究の目的とする。

#### (2) 研究手法

本論文では不明確事項を後述する手法を用いて底質改善に及ぼす効果について検討を行った。

石炭灰造粒物の環境改善効果として溶出イオンによることが予測されているが、石炭灰造粒物は汚濁が進行し海水が存在する場において施工されているため高濃度イオン状態且つ様々イオンが存在することが考えられることから、周囲に存在するイオンが石炭灰造粒物に与える影響について論じた。またリン酸、アンモニウムイオンの固定、吸着機構において室内実験を通じて得られた結果から論じた。石炭灰造粒物干潟上では藻類の繁茂が確認されているが、石炭灰造粒物が溶出するシリカが珪藻に利用可能な形態であるか明らかにするとともに、石炭灰造粒物干潟において潮汐によるシリカ濃度の変動からシリカの供給について明らかとし造粒物周辺に堆積した有機泥中の溶存態シリカ濃度、生物態シリカ濃度から珪藻にシリカ濃度について論じた。さらに同干潟上で経時的に有機泥の性質を調査し、燃焼特性から施工初期に現れた効果を論じた。石炭灰造粒物が施工された福山港内港では大型動物のフレイトゲアメフラシ及び卵が確認されている。大型生物の生息は生態系が発生していることが示されており、石炭灰造粒物による生息基盤としての効果と発生に至る初期の生態系の発生について論じた。

### 7.2 高濃度のイオン状態に曝された石炭灰造粒物のCa溶出特性に関する研究成果

第2章では海水域等，高濃度，多種のイオンが存在する環境における石炭灰造粒物のCa溶出特性を示すとともに石炭灰造粒物のCa化合物にイオンが及ぼす影響について論じた。

### (1) 有機泥が堆積し海水が存在する場でのCa溶出機構

石炭灰造粒物は汚濁が進行した海底や感潮域に散布されているため，海底泥を用いて作成した汚水中ではCa溶出量が促進される(図-1)溶出特性を示した。また海水中にはOH<sup>-</sup>を消費する緩衝効果からの溶出特性を示した。溶出促進機構としてOH<sup>-</sup>の消費によるCaの溶出促進を予測し緩衝液を用いて溶出実験を行ったがCa溶出の促進には寄与せず周囲のイオン状態が影響を与える(図-2)ことが示された。

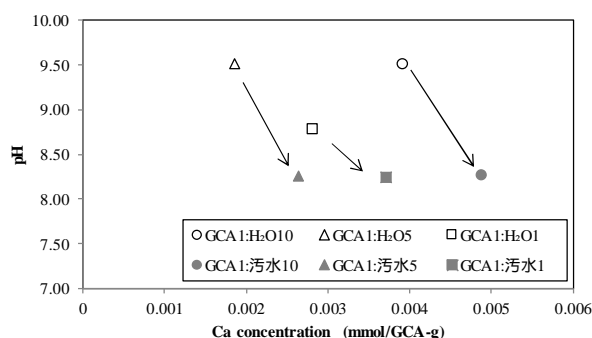


図-1 汚水中でのCa溶出(溶出時間1h)

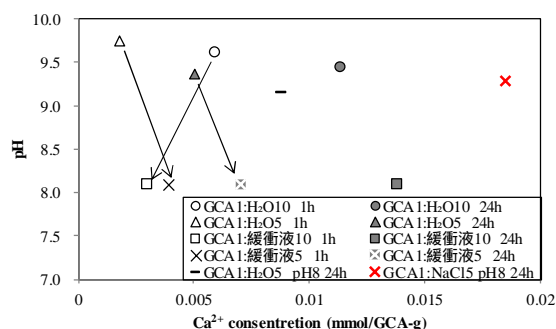


図-2 Ca溶出に対する緩衝液の効果

### (2) C-S-HによるCa溶出促進機構と特性

主原料である石炭灰(FA)と比較して石炭灰造粒物はイオン溶液中では増加しており(図-3)石炭灰造粒物に含有されるセメント水和物が影響を与えていることが示されている。C-S-Hは燃焼によって構造を変化することが報告されている。燃焼した石炭灰造粒物の溶出実験を通してCa溶出の促進機構を示した。800℃で燃焼した条件では陽イオンの減少が確認されていないことからイオン置換は発生していないことが示された。さらに各温度域で燃焼した石炭灰造粒物中ではC-S-Hの脱水が確認された(図-5)。さらに石炭灰造粒物に含まれるC-S-Hは燃焼によって溶出特性が変化し200℃で燃焼した石炭灰造粒物が最もCaを溶出する(図-6)ことが明らかとなった。

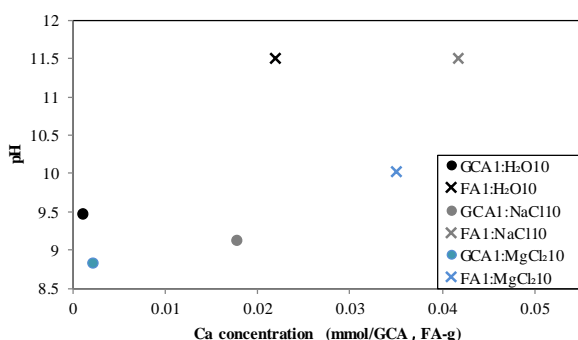


図-3 石炭灰造粒物, FA の各溶媒での Ca 溶出

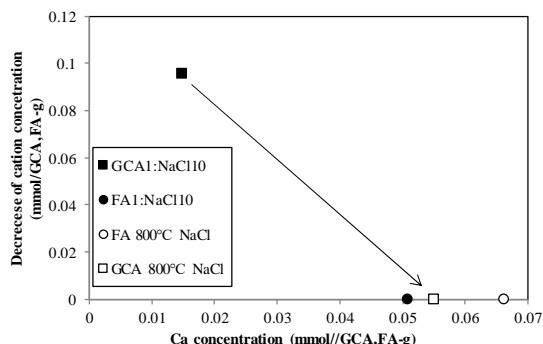


図-4 燃焼した石炭灰造粒物の陽イオン濃度の減少と Ca 溶出特性

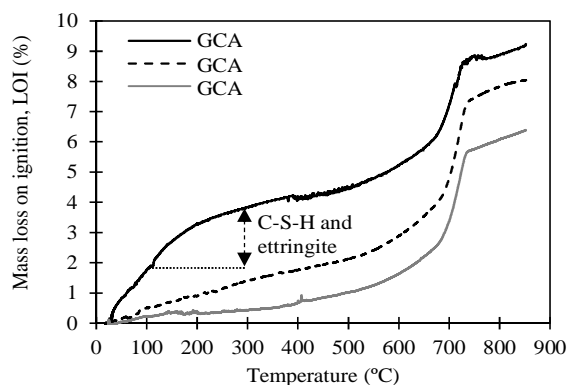


図-5 燃焼石炭灰造粒物の重量変化

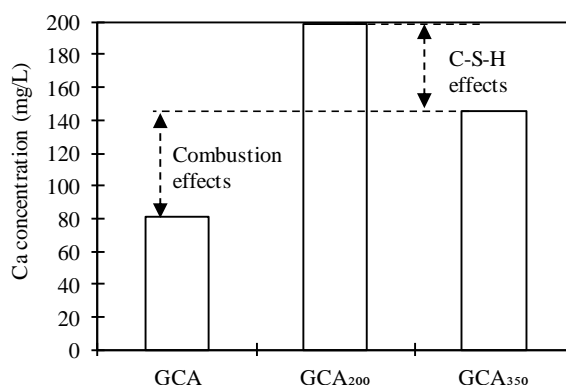


図-6 燃焼石炭灰造粒物の溶出特性

### (3) イオン種及びイオン濃度が Ca 溶出に与える影響

陰イオンの影響を確認するため、吸着実験を行った結果、陰イオン濃度変化が見られない(図-7)ことからCa溶出増加に陰イオンが影響を与えない示された。

陽イオンが与える影響の検証のため異なる溶媒中で溶出実験を行った。溶媒によってCaの溶出量が異なり(図-8)イオン種によってC-S-Hによるイオン置換が異なることが考察される。燃焼した石炭灰造粒物と異なる溶媒との溶出実験を行った。図-9には溶媒濃度とCa溶出量の関係を示しているが、NaCl-KClの溶液間において350 (×, ×), 850 (◆, ◆)条件ともにCa溶出量差の減少が確認された。Ca溶出特性ではKCl-NaCl溶媒間においてCa溶出差が約1/10となっていること、溶媒濃度に依存していないことが示された。燃焼した石炭灰造粒物はC-S-Hが脱水されていることが図-5から確認されており、イオン置換が発生していない(図-10)ことからイオン種によってC-S-Hのイオン置換に与える影響が異なることが考察される。

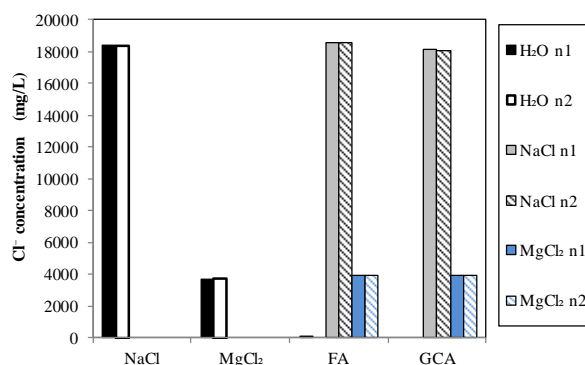
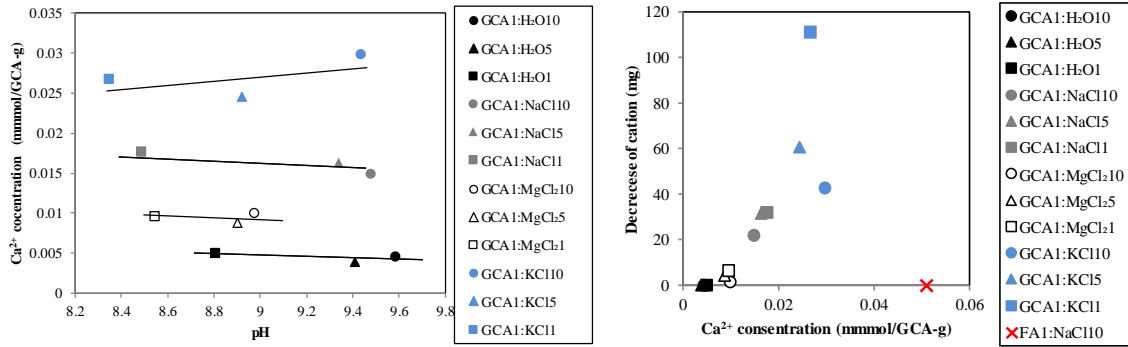


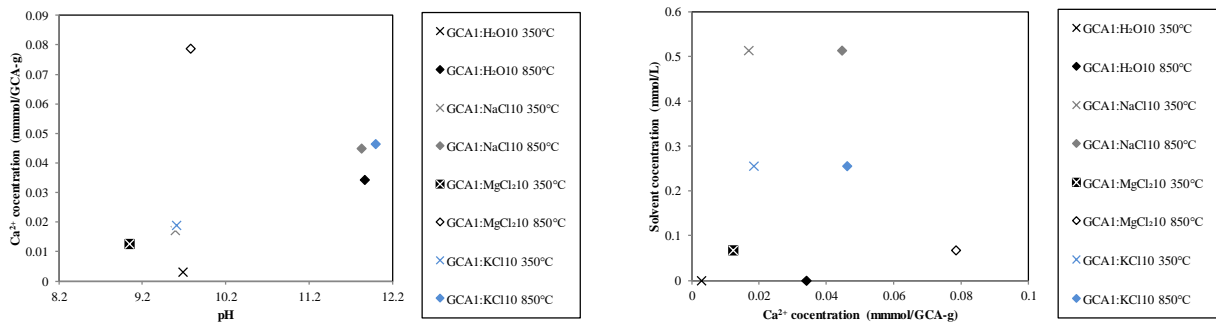
図-7 溶媒中の陰イオン量



(a) Ca ~ pH 関係

(b) Ca ~ 陽イオン減少量関係

図-8 異なる溶媒による石炭灰造粒物の溶出特性



(a) Ca 溶出量/pH

(b) 溶媒濃度/Ca 溶出量

図-9 燃焼した石炭灰造粒物の Ca 溶出特性

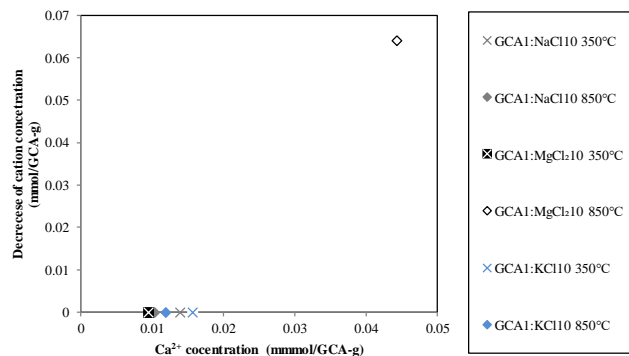


図-10 燃焼した石炭灰造粒物の陽イオン吸着特性

#### (4) Ca溶出に影響を与える他イオン

石炭灰造粒物を粉砕 攪拌溶出しpHの経時的变化を測定した結果、pH10程度までの確認された(図-11)。一方で石炭灰造粒物に含まれるCaO量からpHを換算するとpH12以上の上昇が可能である。溶出液中の炭酸イオン量を測定するとpH10まで低下させるのに十分な炭酸量が測定された。溶出液のみを経時的にpHを測定した結果、pH6程度まで減少し(図-11)CO<sub>2</sub>の溶け込みによってCO<sub>2</sub> ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の平衡ま

で達したことが考察され、CO<sub>2</sub>を固定していることが予測される。

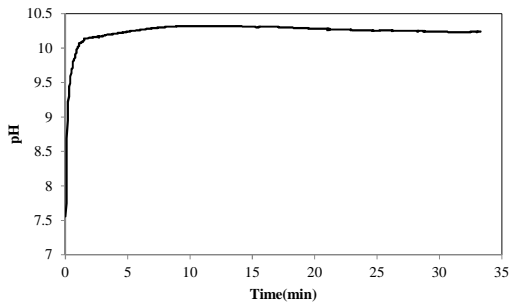


図-10 粉砕石炭灰造粒物の攪拌連続測定

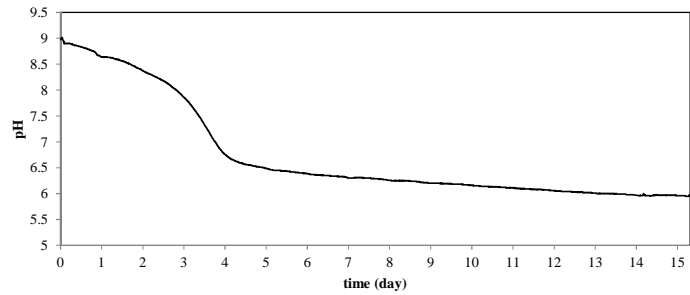


図-11 溶出液中のpH連続測定

### (5) イオン濃度が与える影響

イオン濃度が与えるCa溶出の影響を確認するためNa濃度を変動させCa濃度の測定を行った。1000mg/L以上からCa溶出濃度が増加しており、C-S-Hによるイオン交換についても同様の報告がされていることから石炭灰造粒物において、Na濃度として1000mg/L以上でC-S-Hのイオン置換が発生することが示された（図-12）。

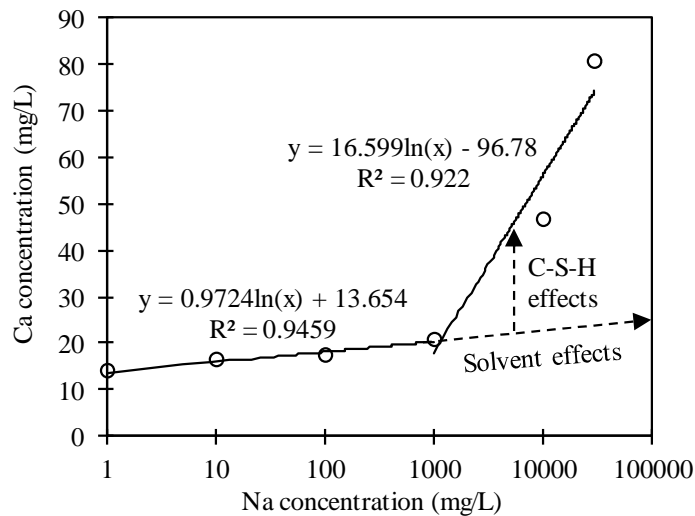


図-12 NaCl 変化量からの Ca の溶出量

### (6) 石炭灰造粒物の燃焼による溶出イオン濃度の変化

連続的な溶出を行いCaの溶出特性とpHの変化を1時間測定し110℃で乾燥し繰返し上層水と層内の溶出特性を確認した。層内のpHは一定に保たれているが、上層ではpHの低下とともにCaが減少している（図-13）。低下したpHは図-11と同様の値が測定されていることから上層水はCO<sub>2</sub>の影響をうけることが考察される。

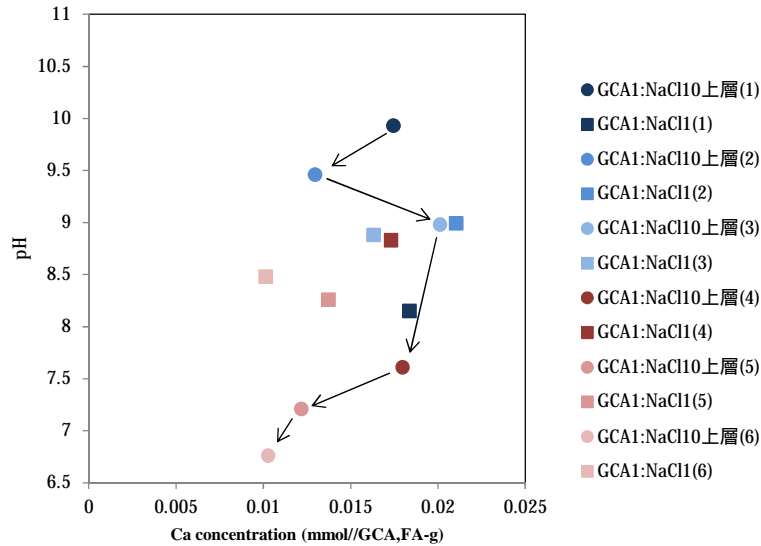


図-13 加熱回数に伴うpH低下

### (7) CaSO<sub>4</sub>の溶出とCa溶出促進の関係

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度からイオンの与えるCa溶出に与える影響を異なる溶媒を用いて溶出試験より確認を行った。異なる溶媒中において石炭灰造粒物中ではCa濃度のみが増加している（図-13）ことからCaSO<sub>4</sub>の溶出はCaの増加に寄与しないことが示された。一方で純物質を異なる溶媒に溶解するとCaSO<sub>4</sub>は石炭灰造粒物比較し顕著にCa量が増加していることがわかる。石炭灰造粒物はセメントによって硬化されていることから純物質とは異なる溶出特性を持つことが考察される。

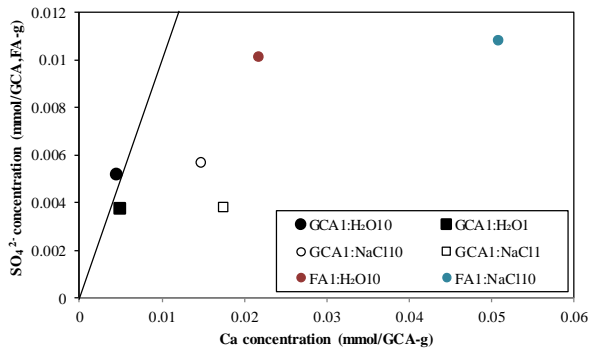


図-13 CaとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出比によるCa溶出起源の推定

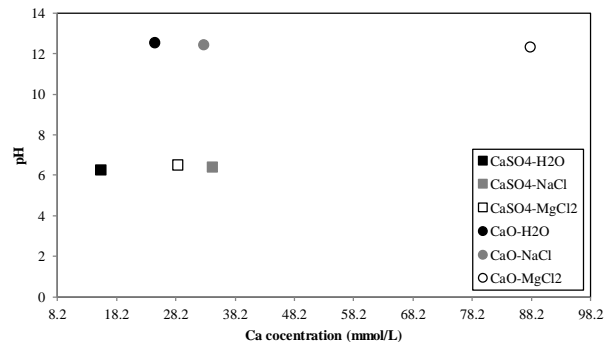


図-14 異なる溶媒による各試薬の溶解度差

### 7.3 石炭灰造粒物による栄養塩類の固定化機構の解明に関する研究成果

第3章では石炭灰造粒物の栄養塩の固定化機構について論じた。室内実験においてリン酸イオンにおいては固定化と固定化物やリン酸イオン濃度の変動、実環境に散布された石炭灰造粒物のリン含有量から固定化機構について、アンモニウムイオンの燃焼した石炭灰造粒物を用いて固定化機構を示した。

### (1) リン酸の固定化機構

石炭灰造粒物とリン酸溶液の固定化はリン酸カルシウム化合物の生成によることが予測されている。固定化実験（図-15）からリン酸を固定化する能力を示し、リン酸濃度として、0.1mg/L程度では吸着され難い特性（図-16）を持つことが示された。リン酸の固定は石炭灰造粒物の溶出液を用いた実験からpH10以上の条件で固定化される（図-17）。なお、溶出液を濾別し残差を溶解測定した結果、生じた固定化物はCa化合物であることが示された（図-18）。またpHによって生成されるリン酸カルシウム化合物が異なることが示された（表-1）。一方で実環境を想定した実験では石炭灰造粒物の溶出物と有機泥を用いた実験では（表-2に条件を示す、図-19）、pH7付近であったが僅かにリン酸濃度の減少が見られた（図-20）ことからpH7付近においてもリン酸が固定化されることが示唆された。実環境においては石炭灰造粒物が施工された地点の全リン含有量は高く（図-20）、現地の石炭灰造粒物含有量は未使用のものとの差異がない（図-21）ことからリン酸をカルシウム化合物として固定化することで周辺のリン含有量が高くなることが考察される。

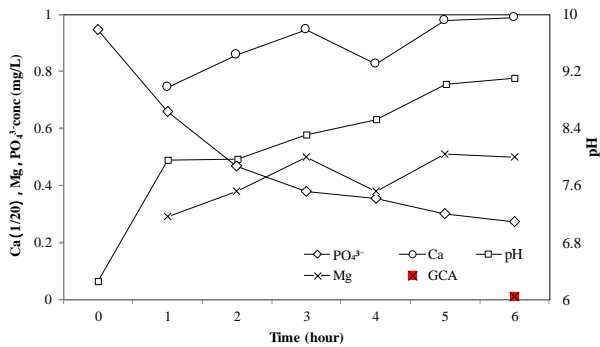


図-15 溶出時間毎のPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca, Mg, pHの継時変化

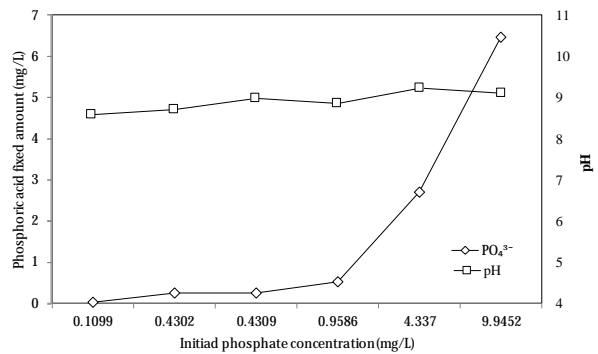


図-16 リン酸濃度変動による固定量の変化

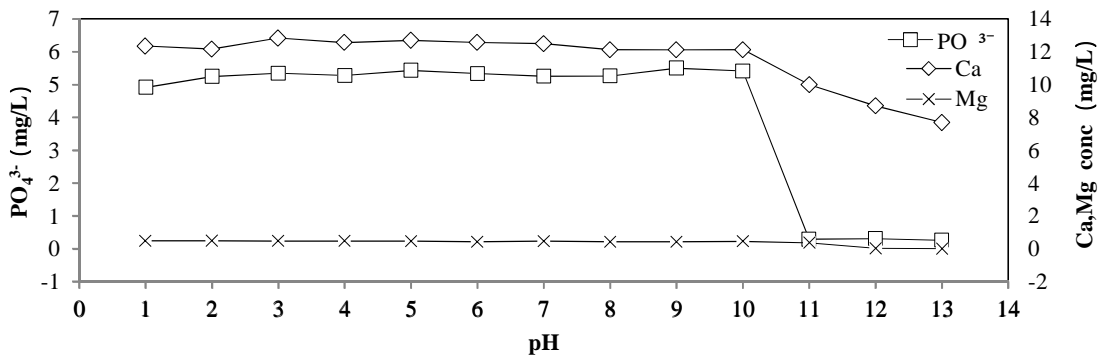


図-17 pH変動によるリン酸濃度の変化

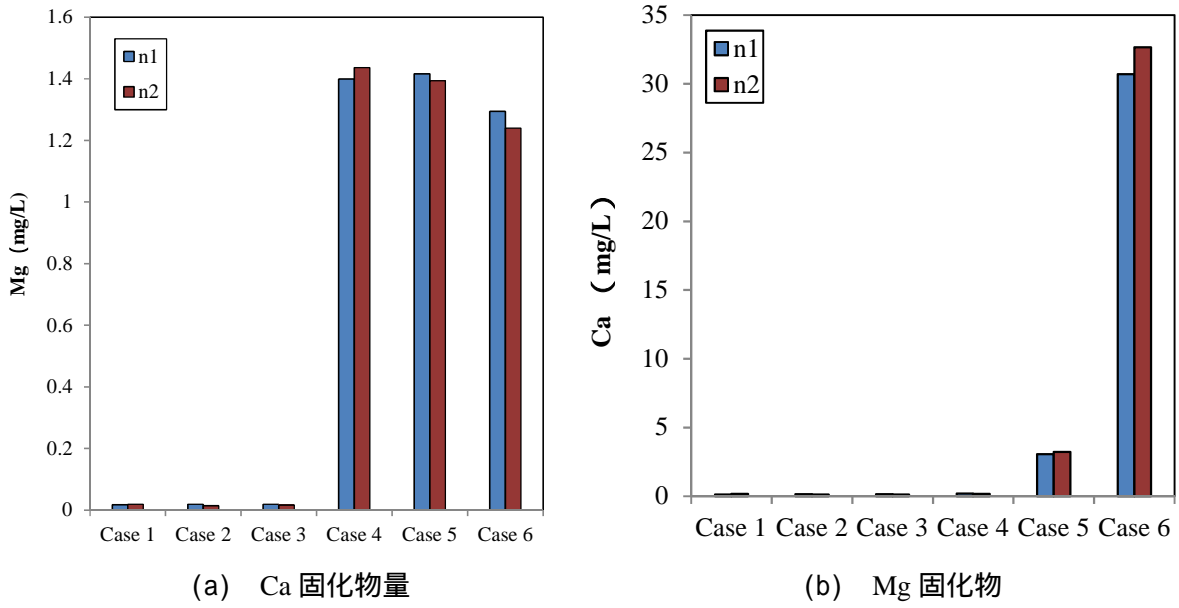


図-18 ろ紙上残渣の各成分

表-1 Ca/PO<sub>4</sub>比

pH	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mmol/L	Ca mmol/L	Ca/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
11	49.06	70.77	1.443
12	48.83	102.94	2.108
13	49.35	128.10	2.596

表-2 実験条件

Case	GCA溶出液	間隙水	上層水	純水
1	25ml	25ml		
2	25ml		25ml	
3		25ml		25ml
4			25ml	25ml
5		50ml		
6			50ml	



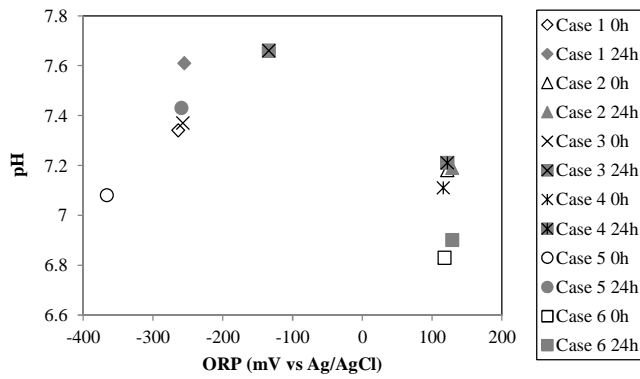


図-19 ORP/pH

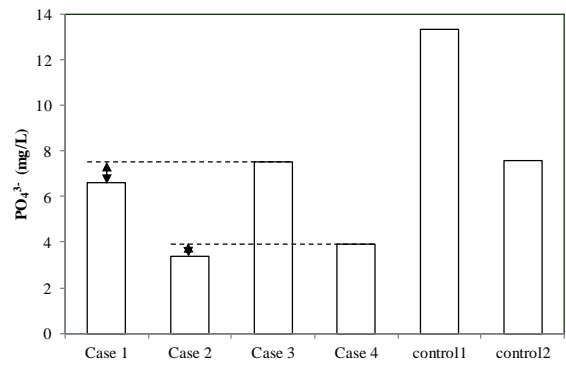


図-20 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>減少量

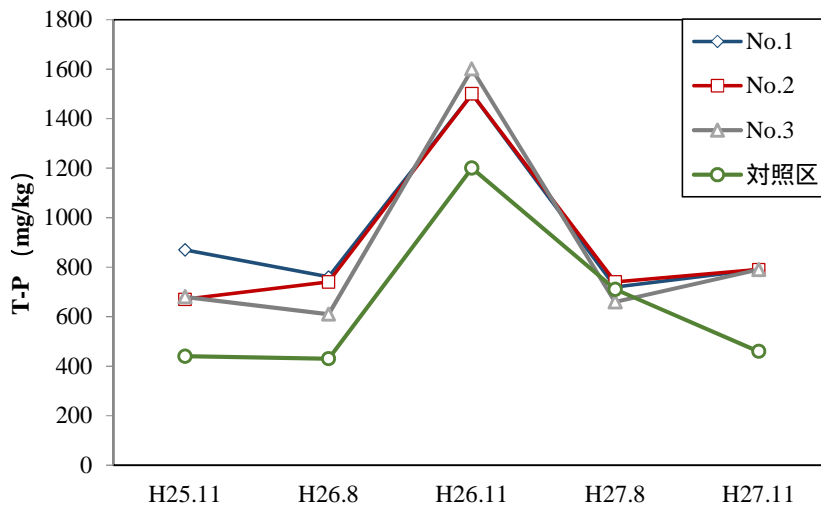


図-21 京橋川の石炭灰造粒物散布区，未散布区のリン含有量の継時的変化

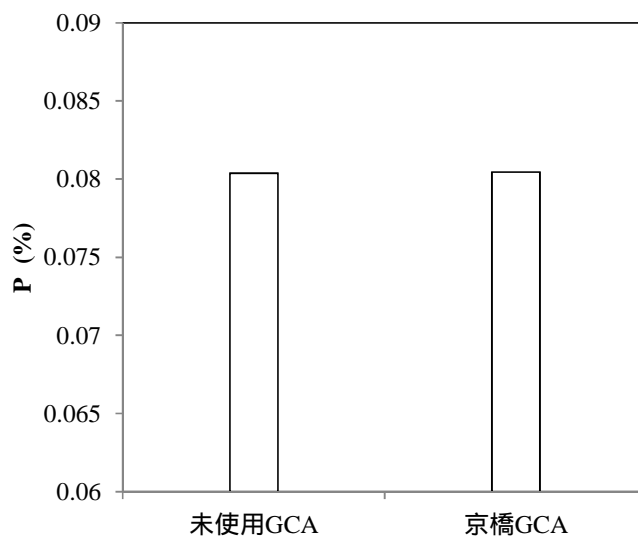


図-22 石炭灰造粒中のリン含有量

## (2) アンモニウムイオンの固定化機構

石炭灰造粒物によるアンモニウムイオンの固定はpH上昇によるアンモニアの揮発，シラノール基による極性による固定化が予測される．OH<sup>-</sup>によるpHの上昇からアンモニウムイオンからアンモニアとなり揮発することを予測したが，pHを上昇によるアンモニウムイオン濃度の変化が見られない（図-23）ことが示された．石炭灰造粒物をアンモニウムイオン溶媒中に浸漬すると溶媒中のアンモニウムイオン濃度が減少し石炭灰造粒物内部の溶媒の濃度減少が大きい（図-24）ことから石炭灰造粒物本体へ吸着特性を持つことが示された．吸着特性として周囲のアンモニウムイオン濃度が増加することによって吸着量が大きくなることが示された（図-25）．アンモニウムイオン固定化の機構として燃焼した石炭灰造粒物を用いた実験では温度の上昇とともに吸着量は減少しシラノール基が脱水される600 で約80%の吸着率の減少から（図-26）シラノール基による吸着が示された．一方で20%はその他の異なる機構によってアンモニウムイオンを固定化していることが示唆された．

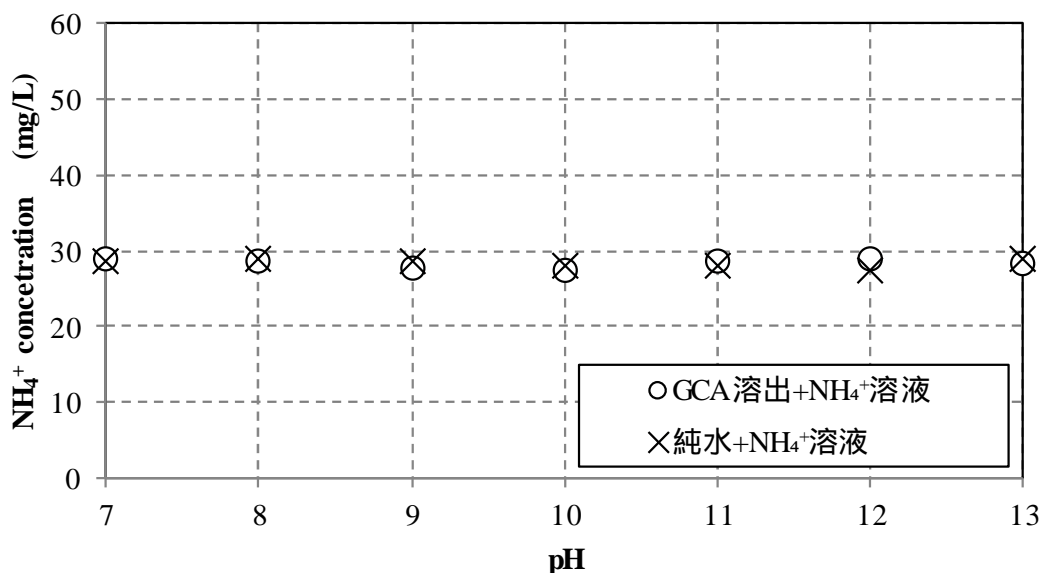
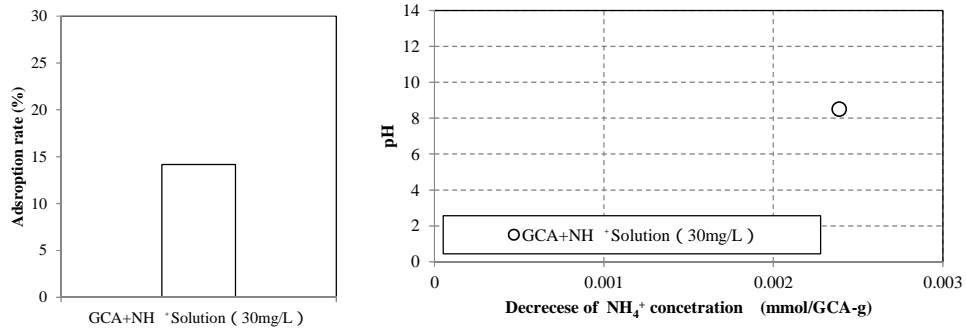
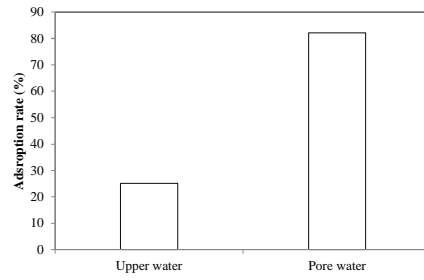


図-23 pH 調整によるアンモニウムイオン濃度の変化



(a) 石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン濃度の吸着



(b) 上澄み水-間隙水中のアンモニウムイオンの除去率

図-24 実験 -a 結果

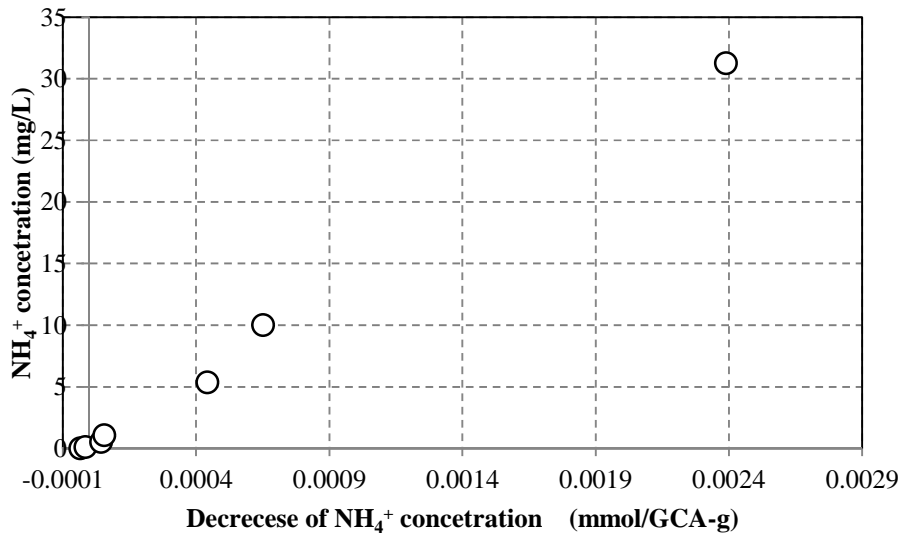


図-25 濃度変動による NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量の差

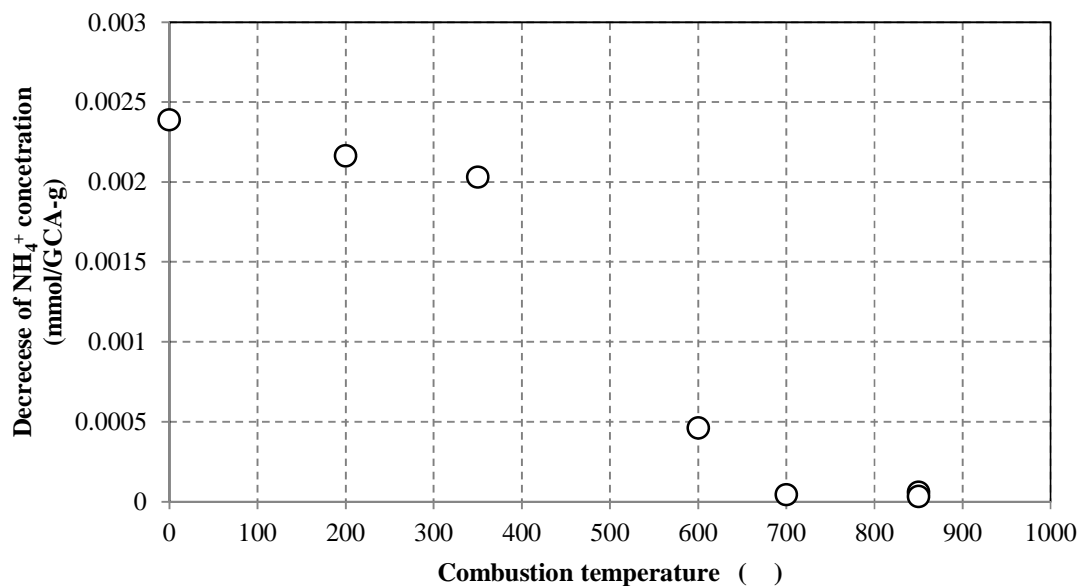


図-26 燃焼石炭灰造粒物によるアンモニウムイオン吸着能力

#### 7.4 石炭灰造粒物からのミネラルの溶出と底生生物への影響に関する研究成果

第4章では石炭灰造粒物から溶出されるミネラルが与える影響を室内実験と石炭灰造粒物干潟が施工された広島市内派川である競売氏側での現地観測の結果から論じた。

##### (1) 石炭灰造粒物から溶出されるケイ酸イオンのイオン種

シリカは分子状のイオン構造を示しており、様々なイオン形態が存在する。珪藻の利用できるイオン種を1量体、2量体に限られている。石炭灰造粒物が溶出されるイオン種をFAB-MSによって測定した結果、珪藻が利用可能である2量体を溶出する（図-27）ことが示された。

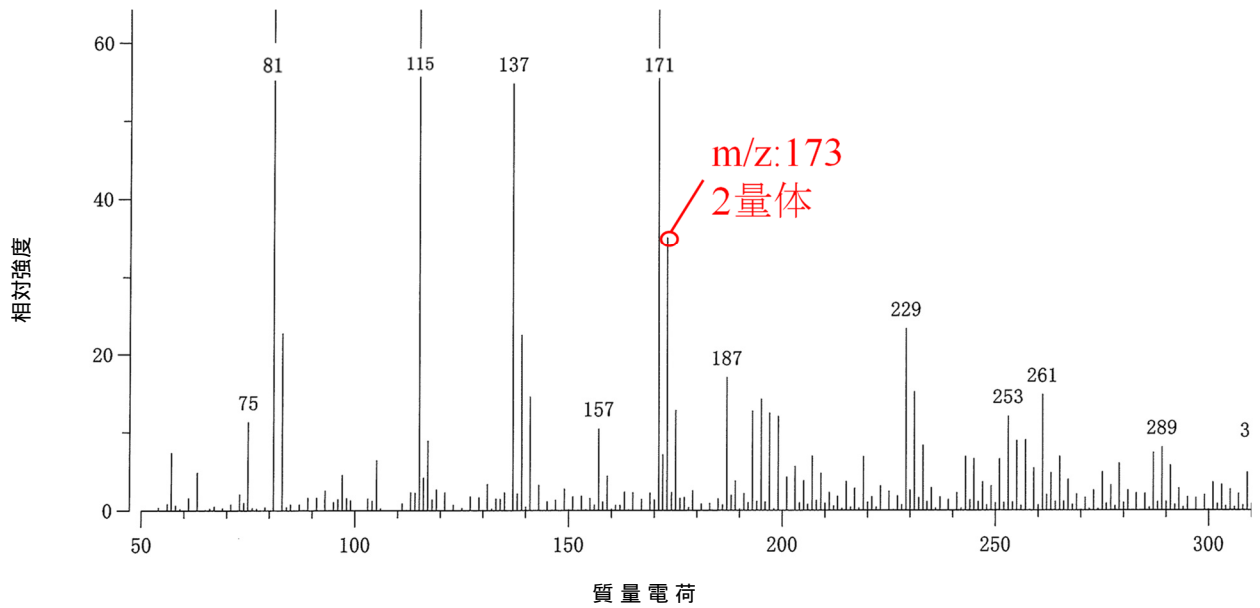


図-27 石炭灰造粒物溶出液の FAB-MS による測定結果

## (2) 石炭灰造粒物層からのシリカの供給

石炭灰造粒物干潟内に円筒形の塩ビパイプを設置し潮汐によって変化する $\text{SiO}_2$ 濃度の変動を確認した。潮汐によって $\text{SiO}_2$ 濃度が低い海水が侵入するが、造粒物層内は $\text{SiO}_2$ 濃度が高い状態で推移（図-28）しており、海水とシリカ間の相関から外れた位置にプロットされている（図-29）ことから石炭灰造粒物干潟内にシリカを供給している結果が示された。

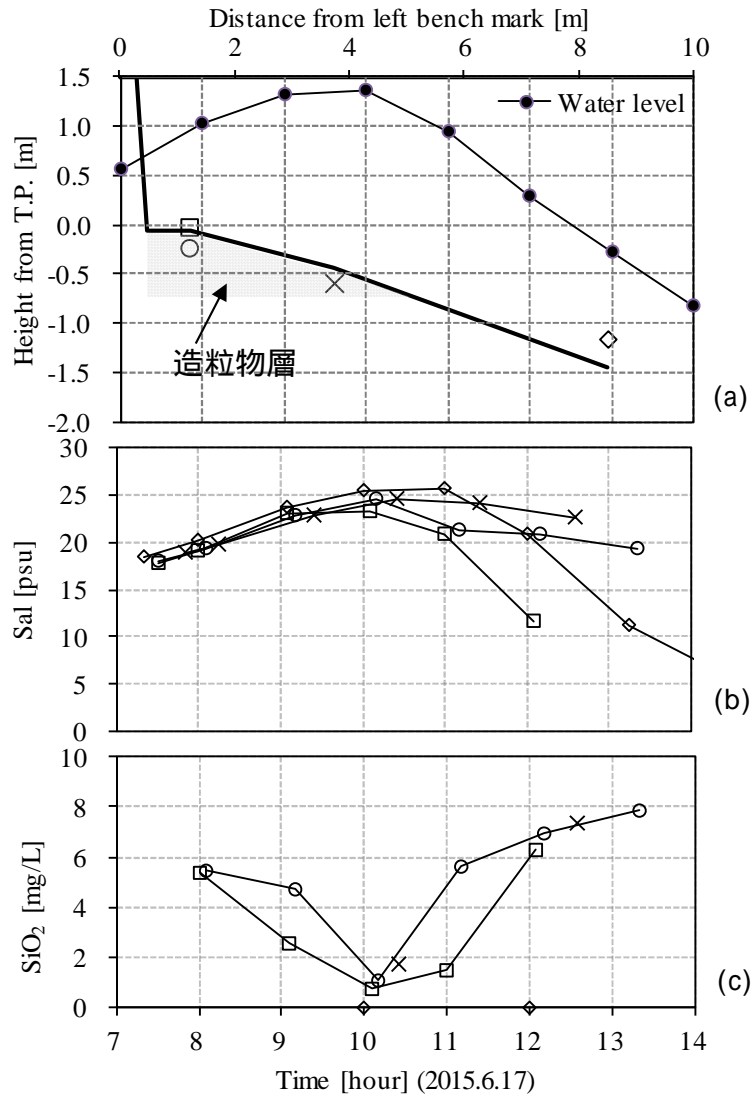


図-28 (a)実験 A 地点における干潟の横断面図と採水位置，調査日の潮位，(b)塩分，(c)シリカ濃度の経時変化(6月17日) ( (a)中の ○、□、◇、× の測定点は(b)，(c)の記号と対応している )

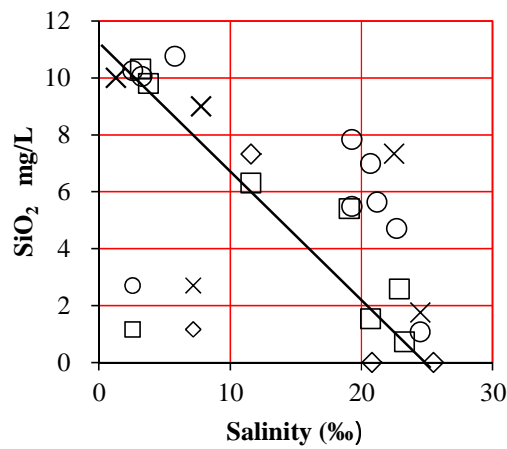


図-29 実験 A 地点における塩分とシリカ濃度の関係

(3) 石炭灰造粒物によるシリカの供給と藻類による消費

石炭灰造粒物干潟表層中の周辺泥では間隙水中のシリカ濃度は減少しておりクロロフィル-aの増加が確認され生物態ケイ素は増加の傾向があることから珪藻による溶存態ケイ素の消費が示唆される（図-30）結果が示された。

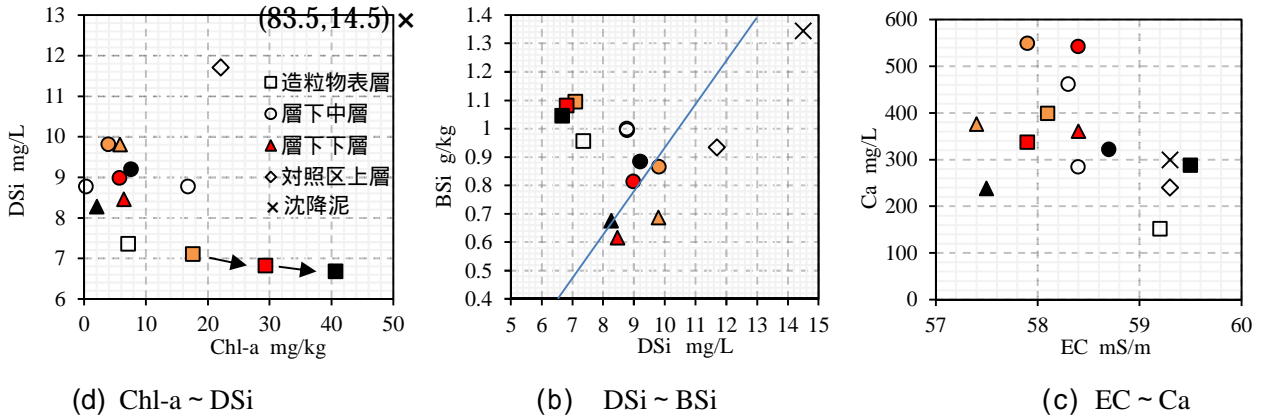


図-30 石炭灰造粒物層周辺泥に含まれるシリカの特徴

7.5 石炭灰造粒物の浄化機能と効果の持続性に関する研究成果

第5章では石炭灰造粒物の浄化効果について広島市内派川である京橋川に施工させた石炭灰造粒物干潟を3年間経時的に調査し、強熱減量試験を用いた有機泥の特性から効果の持続性を示した。

(1) 有機泥の評価方法

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る（図-31）ため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考えることができる。細粒有機泥には有機物、水分が含まれるため構造水量に対する細粒有機泥含有率のバラツキは有機物の付着状態を表わしており、細粒分が多い有機泥では有機物が付着した粒子が多いことが示された。

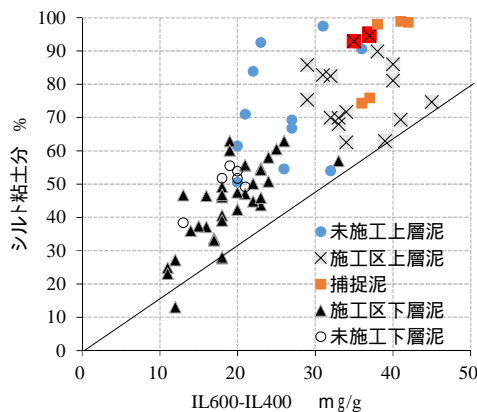
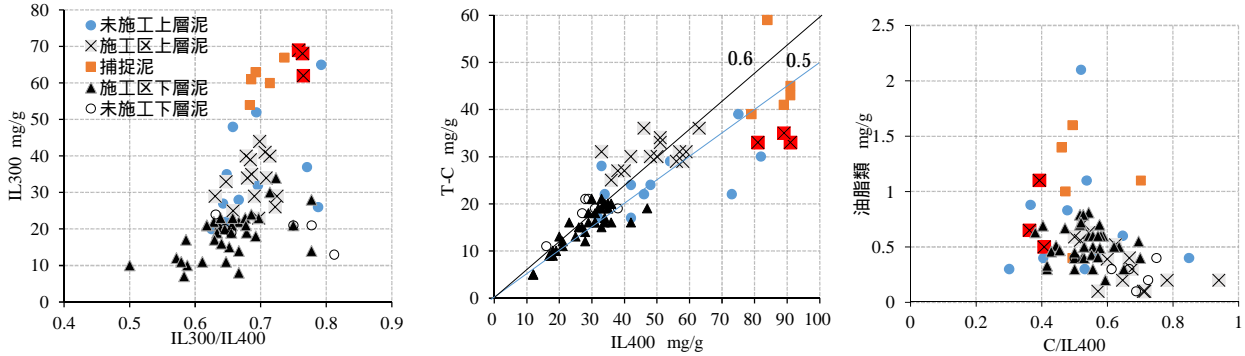


図-31 構造水と細粒分含有率（は土砂流出の3ヶ月後の調査結果、以下の図において凡例は共通）

## (2) 効果の持続性

有機物の減量（図-32(b)）、油脂分を含む不安定有機物の減量（図-33(a)、(c)）、含水比の減少（図-33(c)）が施工後の3年間を通して継続的に現れており、8月豪雨災害で大量に堆積した有機泥（ $\times$ ）の性状が捕捉泥（ $\square$ ）の性状と類似していることがわかる（図-32、33）。この堆積泥（ $\times$ ）が経時的に土砂流出以前の施工区堆積泥（ $\times$ ）の性状に変化していることから、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（性状変化、または掃流）していることが確認できた。実際に2年後には災害前と同様の泥厚となり（図-34）これらの結果は、初期に発現した効果の持続性を示している。

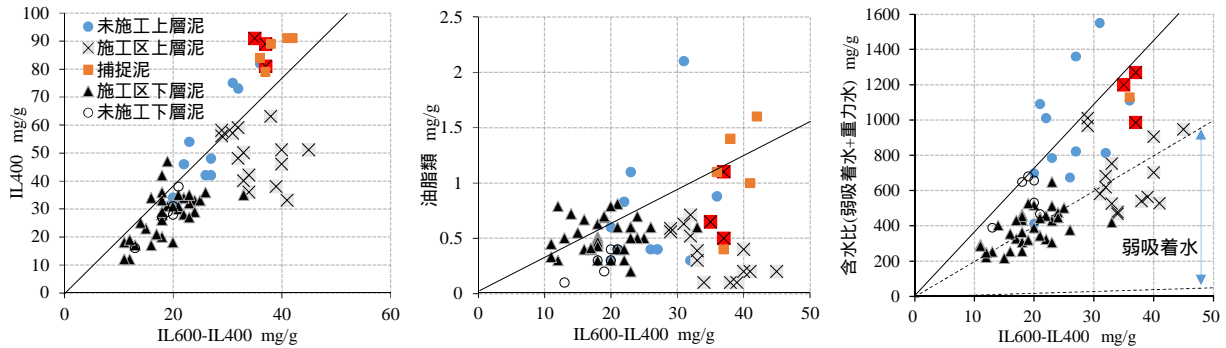


(a) IL比 ( $IL_{300}/IL_{400}$ ) ~ 不安定有機物量

(b) 有機物量 ~ T-C

(c) 炭素組成比 ~ 油脂類

図-32 有機泥に含まれる有機物と微細粒子の特性<sup>4)</sup>



(a) 有機物量

(b) 油脂類

(c) 含水比

図-33 粘土鉱物（構造水； $IL_{600}-IL_{400}$ ）への有機物付着特性(実直線は未施工上層泥の近似線)<sup>4)</sup>



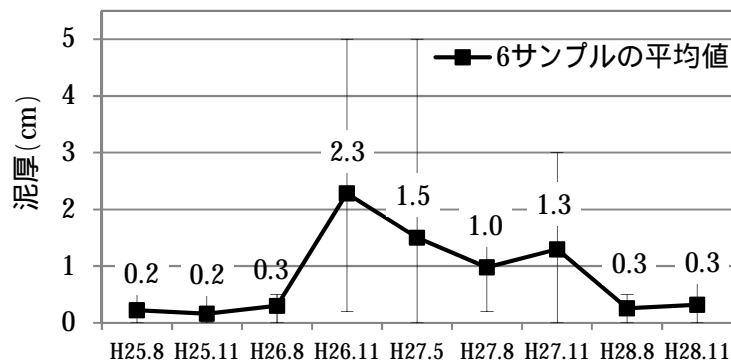


図-34 造粒物層上に堆積した有機泥厚さの経時変化

### (3) 石炭灰造粒物干潟に堆積した有機泥の酸化還元状態

調査を通して採取泥の pH ~ ORP 関係は  $SO_4^{2-}/H_2S$  の平衡線よりも上側にプロットされており、対象干潟では Fe イオン ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) を主体とした酸化還元反応 (実線) が発生している (図-35)。

大潮期に測定された造粒物層内 (10cm深) と下端 (40cm深) での DO の経時変化が河川水位とともに示されている。pH ~ ORP 関係から予想された通り、造粒物層には上げ潮に伴った DO の供給があること、造粒物上層では小潮の一部を除いて干出するが、下層の干出は大潮最干潮時に一時的に起こることがわかる。干出しない下層においても満潮時に向かって DO の上昇がある、常時水没している有機泥に対しても酸素の供給がある (図-36) ことから DO が供給される地盤構造が構築されていることが示された。

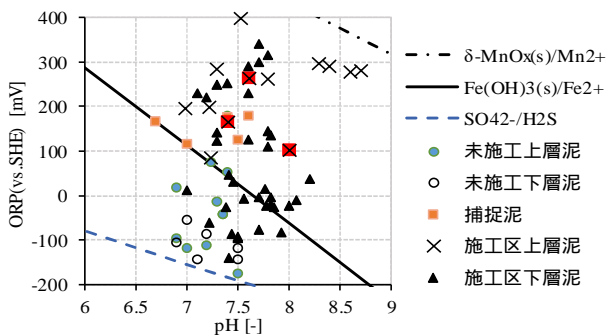


図-35 京橋泥の酸化還元状態 (pH ~ ORP 関係)

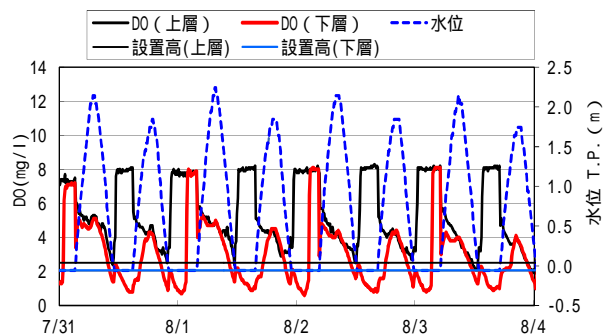


図-36 造粒物層内での DO の経時変化  
2015年, No.2地点)

## 7.6 有機汚濁が進んだ閉鎖性水域における生物の発生に関する研究成果

第7章では有機汚濁が進んだ福山港内港で石炭灰造粒物の散布によって見られた生物の出現を内港内に石炭灰造粒物で満たした籠を設置し、籠内を経時的に調査することで生物種の出現数、生息数と既往

の論文から論じ、藻類との関係から種の変遷（初期の生態系の発生）について論じた。

**(1) 石炭灰造粒物基盤による動物発生への優位性**

内港内に設置した石炭灰造粒物籠と対照試料の現地底海泥籠（原泥）、礫籠を経時的に調査を行った。夏場には設置した籠付近は低酸素状態である（図-37）ことが予想される。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示された（図-38, 39, 表-3）。

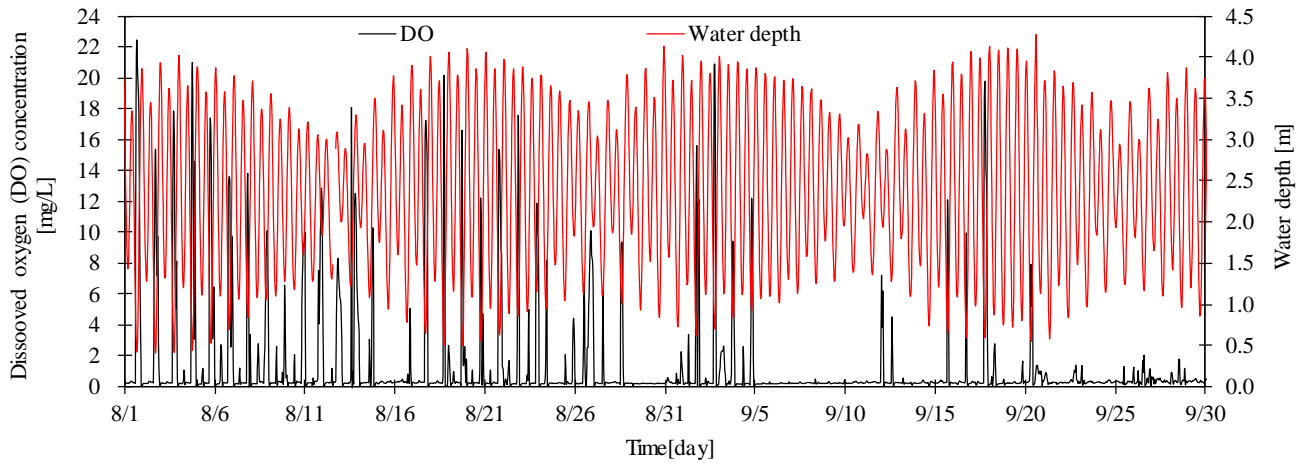


図-37 福山港内港海底のDO経時的変化（2016/8/1.～2018/9/30）

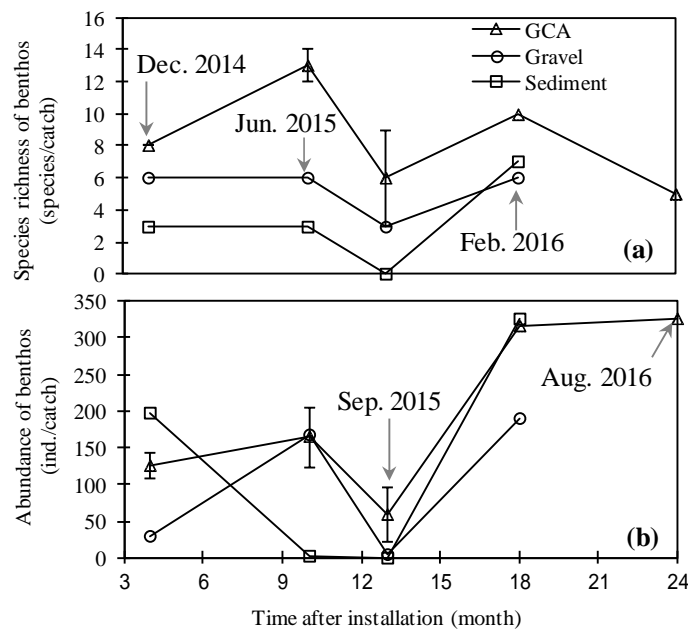


図-38 各籠試験体の生物数の経時的変化<sup>10)</sup>

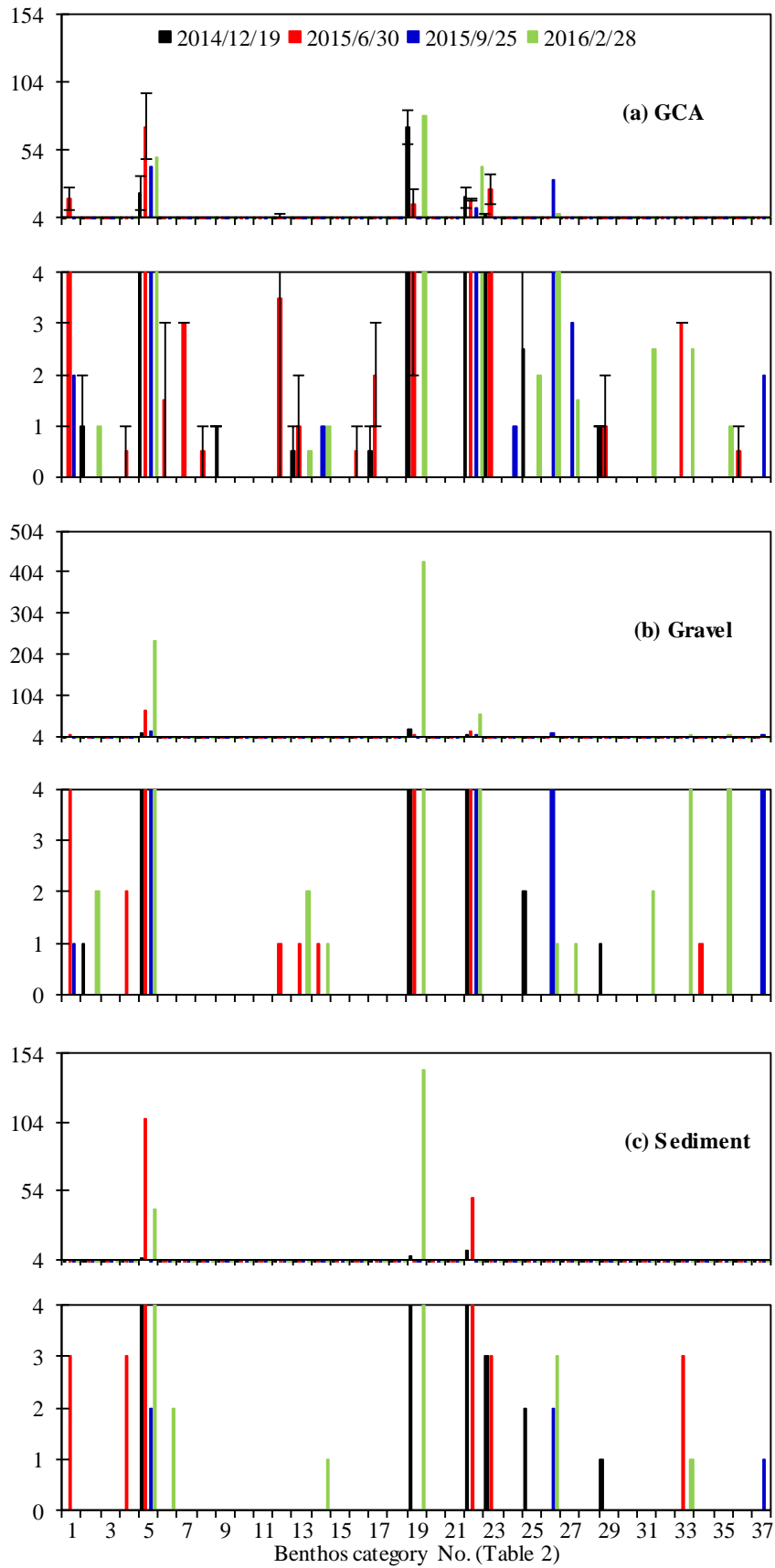


図-39 籠試験内の底生生物種と生息数の季節的变化（横軸の番号は表-2 に対応）

表-3 底生生物種

No.	Phylum	Class	Order	Family	Species
1	Cnidaria	Anthozoa	Actiniaria	Diadumenidae	<i>Haliplanella lineata</i>
2					Actiniaria
3	Mollusca	Gastropoda	Littorinimorpha	Stenothyridae	<i>Stenothyra edogawensis</i>
4		Bivalvia	Mytilida	Mytilidae	<i>Mytilus galloprovincialis</i>
5					<i>Xenostrobus securis</i>
6					<i>Musculista senhousia</i>
7					Mytilidae
8			Ostreida	Ostreidae	Ostreidae
9			Cardiida	Tellinidae	Tellinidae
10				Semelidae	<i>Theora fragilis</i>
11				Veneridae	<i>Petricola sp. cf. lithophaga</i>
12	Annelida	Polychaeta	Phyllodocida	Syllidae	<i>Typosyllis sp.</i>
13					Syllidae
14				Nereididae	<i>Neanthes succinea</i>
15					<i>Nereis sp.</i>
16					<i>Hediste sp.</i>
17				Nereididae	Nereididae
18				Pilargidae	Pilargidae
19			Spionida	Spionidae	<i>Pseudopolydora spp.</i>
20					<i>Prionospio sp.</i>
21					Spionidae
22			Capitellidae	Capitellidae	<i>Capitella sp.</i>
23			Sabellida	Serpulidae	<i>Ficopomatus enigmaticus</i>
24					Serpulidae
25		Oligochaeta			OLIGOCHAETA
26	Arthropoda	Hexanauplia	Sessilia	Balanidae	<i>Balanus amphitrite</i>
27					<i>Balanus eburneus</i>
28					<i>Balanus improvisus</i>
29					<i>Balanus sp.</i>
30				Balanidae	<i>Amphibalanus reticulatus</i>
31		Malacostraca	Amphipoda	Ampithoidae	<i>Ampithoe sp.</i>
32				Corophiidae	<i>Corophium acherusicum</i>
33					<i>Corophium sp.</i>
34			Decapoda	Pinnotheridae	Pinnotheridae
35		Collembola	Collembola		COLLEMBOLA
36			Diptera	Chironomidae	Chironomidae
37					DIPTERA

**(2) 籠試験の生物生息環境と実環境との比較**

ORPと発生した生物種数には相関が確認され、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（図-40）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。石炭灰造粒物と礫籠においてDOは減少するが高いORPが示されており（図-41）、両籠内において還元物質による酸素消費が抑えられ生物生息しやすい環境となったことが考察される。一方で石炭灰造粒物には溶出イオンによる環境改善効果が確認されており、これにより礫籠より高い生物種数が発生したことが推察される。

内港内に形成された石炭灰造粒物干潟と籠試験内の環境を比較すると同様の傾向が示されており、石炭灰造粒物籠で起こる現象が、石炭灰造粒物干潟で起こる現象を表すことができることを示された。

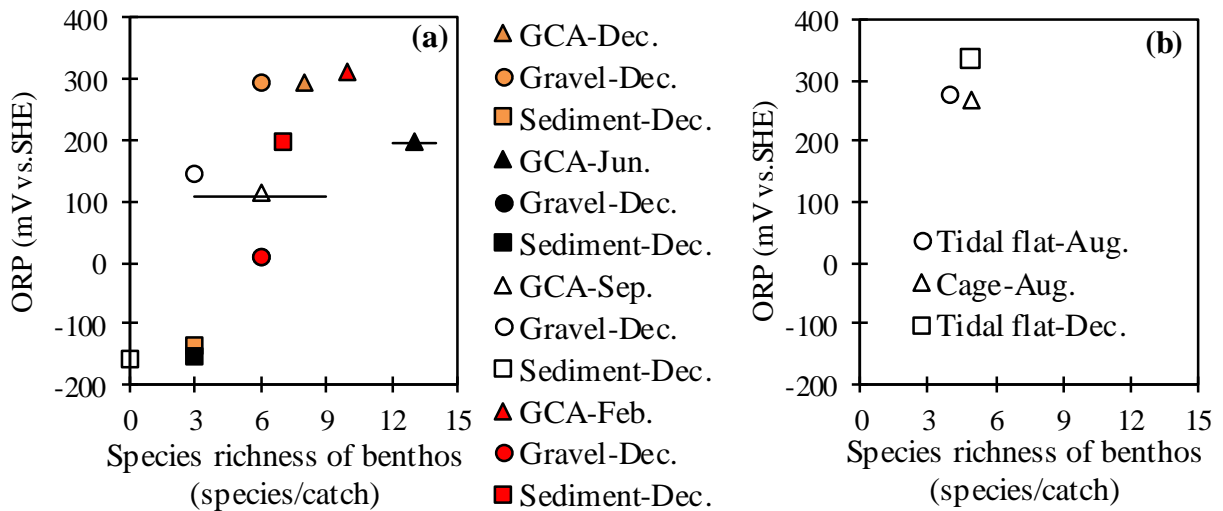


図-40 各籠試験体及び石炭灰造粒物干潟の生物種数と ORP の関係

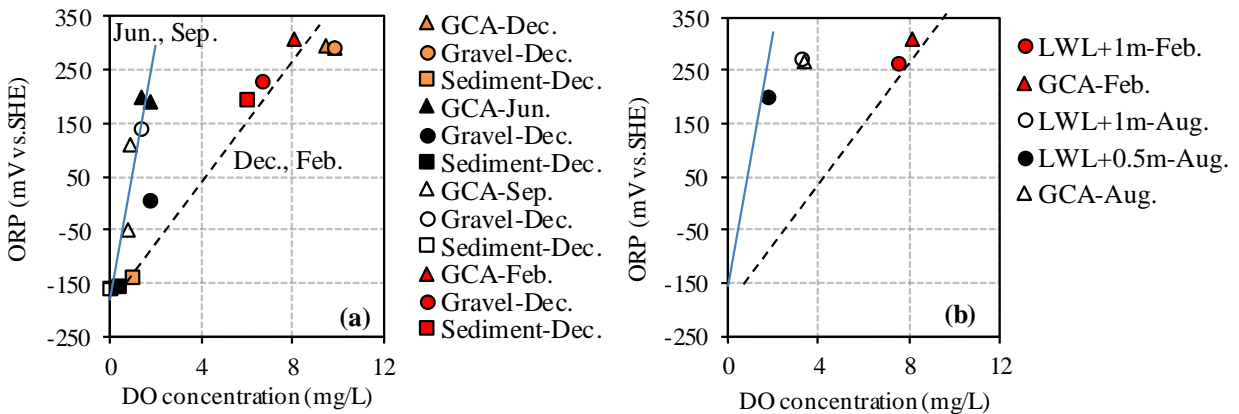


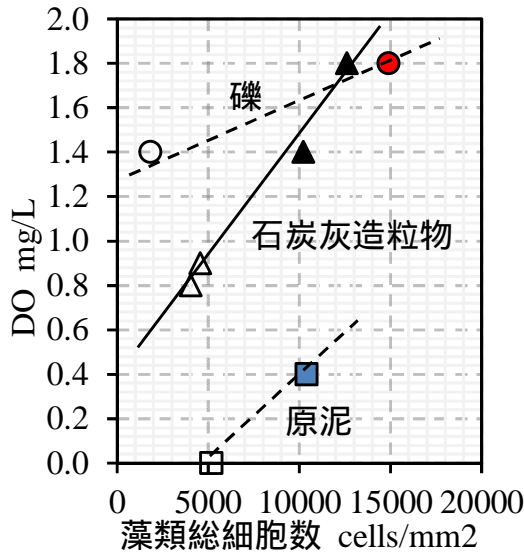
図-41 各籠試験体及び石炭灰造粒物干潟の DO と ORP の関係

**(3) 籠試験体内の藻類の変遷**

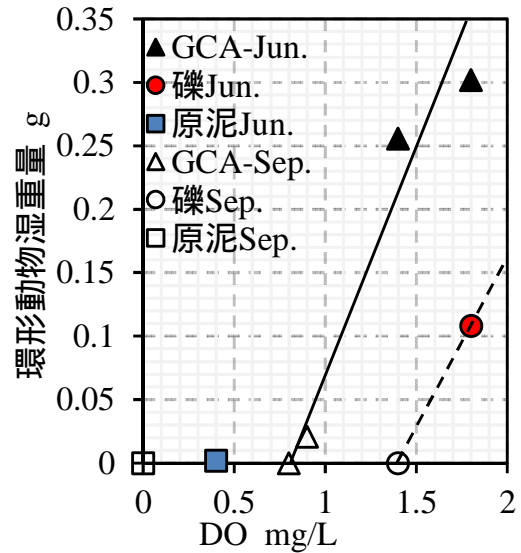
籠内のDOと藻類細胞数との間（図-42(a)）、環形動物とDO間に相関が確認される（図-42(b)）このため植物の発生 DOの増加 底生動物の生息に関連があり、植物が底生動物の生息環境を作る機構が形成

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。

各籠内出現した藻類は珪藻，藍藻類綱が優勢して出現しており，各基盤間で珪藻綱の細胞数が異なっている。石炭灰造粒物基盤で最も多い制帽数が確認された(図-43)。各調査期で卓越する珪藻種はどの基盤においても差がないことから，珪藻は広い場での水質に依存しており，対象海域で出現した珪藻種の内，各付着基盤に形成された生活環境に対応できた種が生き残ると考察される。

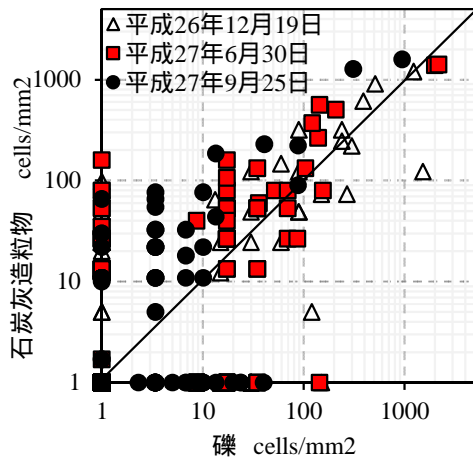


(a) 藻類総細胞数と間隙水

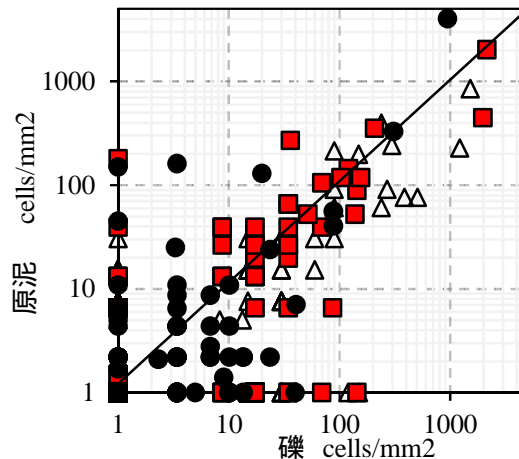


(b) 間隙水 DO と泥内棲息生物（環形動物）

図-42 動物への植物の寄与（6月，9月）



(a) 礫～石炭灰造粒物



(b) 礫～原泥

図-43 各基盤での珪藻綱細胞数の比較（1は未出現）

#### (4) 藻類の栄養塩への依存性

*Skeletonema costatum* s.l.は高い $\text{NH}_4\text{-N}$ の状態及び還元的な状態にある基盤環境下において増殖，生息できており，増殖には高い栄養状態が優位に働くことを示唆している。珪藻綱，OSCILLATORIALESのTOCに対する細胞数は石炭灰造粒物，礫，原泥の各基盤で異なっており，各基盤が形成する還元状態の

緩和度に依存する傾向を示している。OSCILLATORIALESは礫基盤で多く、NH<sub>4</sub>-N、TOCの高い原泥においても出現しており（図-44）、有機性状が直接コレモの増減に寄与していないことが示された。

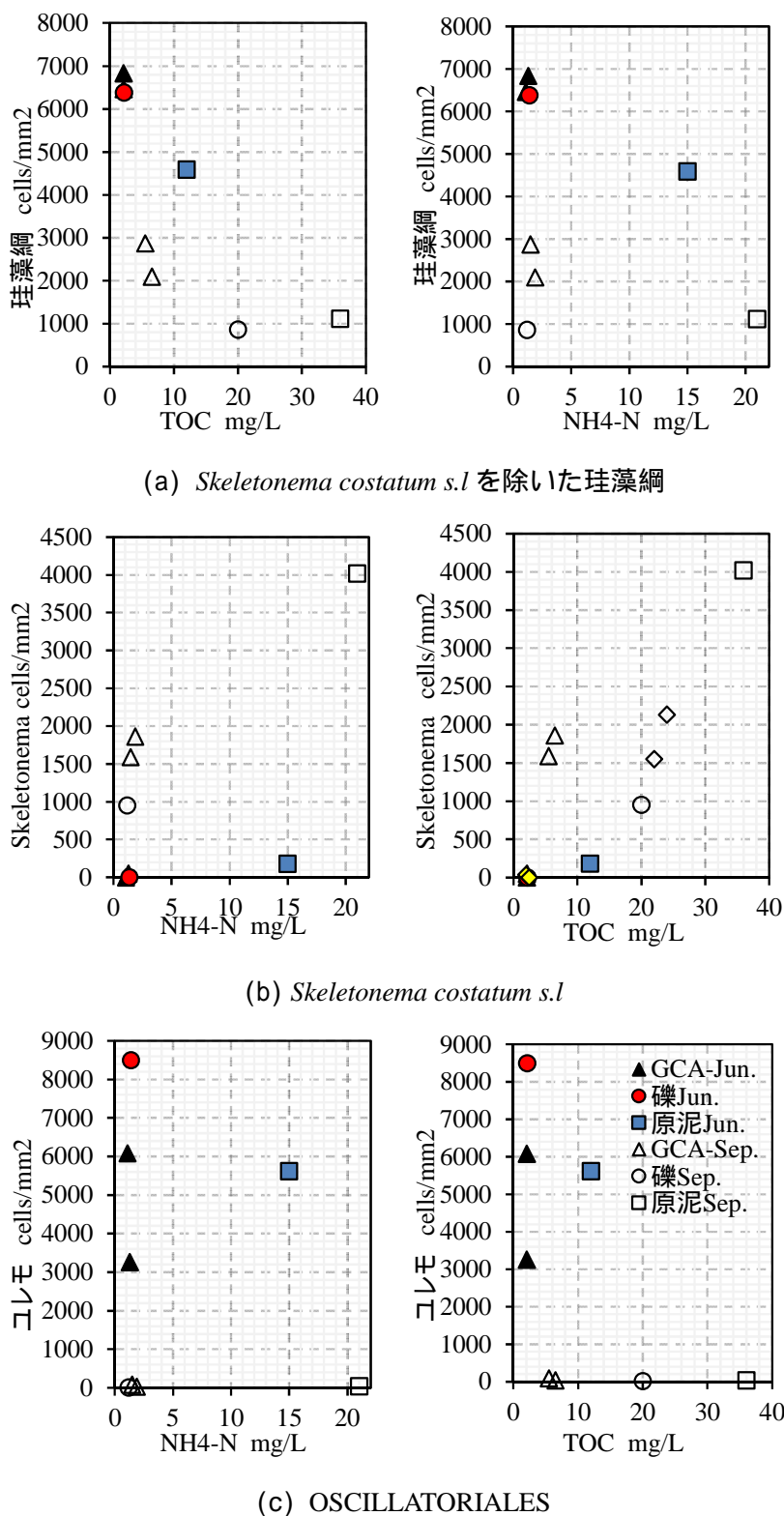


図-44 NH<sub>4</sub>-N および TOC と藻類の細胞数の関係



(5) 藻類変遷と底生動物の生息

調査で最も多く確認された *Xenostrobus Secures* と OSCILLATORIALES, 泥内に棲む環形動物, *Skeletonema costatum* s.l.と3調査期を通して出現数が多い *Skeletonema costatum* s.l.を除く全種の珪藻網の関係を示すと *Skeletonema costatum* s.l.が出現した時期には *Xenostrobus Secures*, 環形動物, OSCILLATORIALES, 珪藻網の出現は乏しく, *Skeletonema costatum* s.l.の発生条件は他の動植物の生息を阻害していることが考察される(図-45(a), (b), (c)). 図-44で示したように *Skeletonema costatum* s.l.は栄養塩, 有機物量に対して正の相関を持っており, 過剰な有機物の堆積(富栄養状態)が *Skeletonema costatum* s.l.の出現を制限することはないが, 富栄養状態, あるいは *Skeletonema costatum* s.l.の発生が *Skeletonema costatum* s.l.以外の動植物の発生を阻害する要因となる可能性が予測される. 過剰有機物の分解(富栄養化)は還元化に引き続く貧酸素状態を形成する要因であり, 基盤面での植物量の低下はさらなる貧酸素化の促進に繋がると考えられる(図-43). *Xenostrobus Secures* は珪藻網の増殖後に増加する傾向がある(図-45(d)). 一方, 発生初期の12月, 6月においては珪藻網に対する環形動物の出現個体数は *Xenostrobus Secures* と逆の生息状態にあり, ユレモ, 珪藻網の発生により生息量が減少される傾向がある(図-45(e), (f)). ただし, 原泥を除けば珪藻網の増殖に伴った環形動物の増加が現れている. 安定した生態系の発達のためには食物連鎖が定常的に起こる必要があり, 動植物の発生当初では基盤内で流れが起こりやすい間隙空間の大きい礫状の基盤が有利であることが考察される.

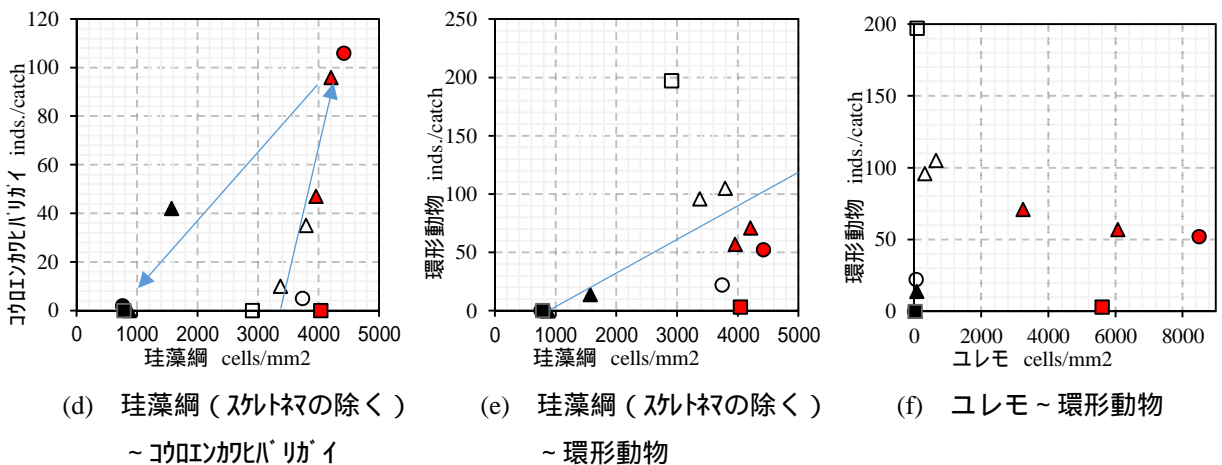
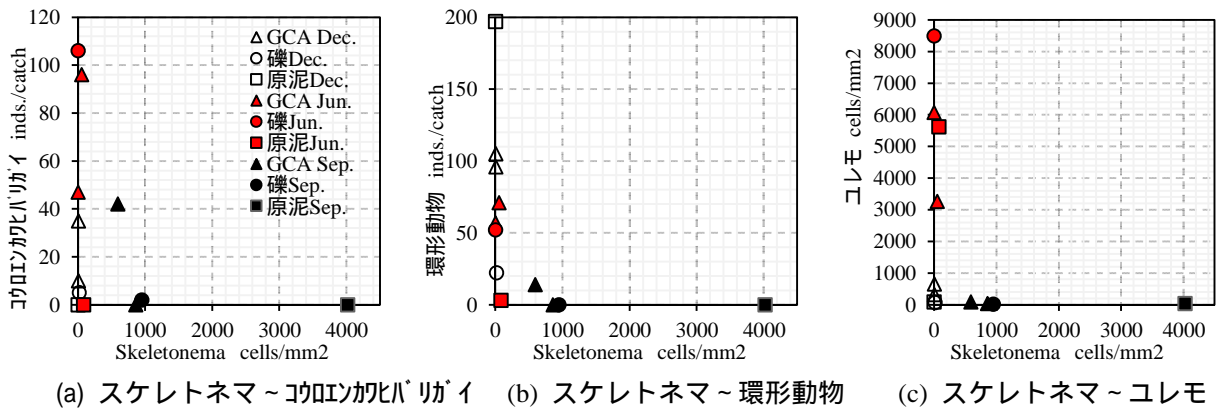


図-45 動植物間の相互関係



## 7.7 本研究の成果

本研究では石炭灰造粒物の化学特性が底質改善に及ぼす効果について論じてきた。得られた研究の成果を以下に取りまとめる。

第2章では石炭灰造粒物は海水や有機汚濁が進行した場で使用されていることから、石炭灰造粒物が高濃度のイオン状態に曝された場合の溶出特性について検討を行った。高いイオン濃度、異なるイオン種に曝した実験では、純水で溶出したCa濃度と比較し溶出量が増加することが明らかとなった。その要因として石炭灰造粒物に含有されるC-S-Hからのイオン置換である結果が示された。さらにC-S-Hにおいてイオン種によってイオン置換量が異なること、燃焼によって溶出特性が異なることを明らかとした。一方で含有されるCa化合物からの予測されるpHに対して予測値よりも低いpHを示す現象が確認された。その機構として大気からのCO<sub>2</sub>の溶け込みによる予想されるが検証は不十分である。

第3章では石炭灰造粒物を施工することによって栄養塩（リン酸、アンモニウムイオン）の減少が調査によって確認されている。その機構としてリン酸の固定効果はpH10以上でCaの溶出に伴うリン酸カルシウム化合物の形成であることが確認できた。また石炭灰造粒物周辺ではリン含有量の増加が確認された。アンモニウムイオンの固定機構として燃焼した石炭灰造粒物からのシラノール基の持つ極性によって固定化されていることが確認できた。よって石炭灰造粒物の周辺及び本体のリン、アンモニウムイオン量を測定することで固定化量が推定できる。

第4章では広島市内派川の京橋川に施工された石炭灰造粒物干潟上に藻類の繁茂する現象が確認されている。その機構として石炭灰造粒物から珪藻が利用可能なシリカの溶出が確認され、造粒物干潟内のシリカ濃度から供給が確認できた。また造粒物干潟の周辺泥のクロロフィル量と生物態、溶存態シリカからシリカの消費について示される結果が得られたことからシリカ、クロロフィル量から藻類の繁茂状況が推定できる。

第5章では京橋川河岸に施工された石炭灰造粒物干潟において効果の持続性について3年間の調査結果から、強熱減量試験を用いることによって有機泥の特性を評価できることがわかった。施工3か月後に見られた効果が3年間通じて確認され、豪雨災害によって堆積した泥も2年後には災害前の泥厚が確認されたことから効果の持続性が確認された。

第6章において有機汚濁によって生物が生息できなくなった閉鎖性水域において石炭灰造粒物の施工によって生物生息が確認された。生物生息環境に及ぼす効果を内港に籠内に石炭灰造粒物、礫、海底泥（原泥）を設置し調査した。石炭灰造粒物基盤では原泥と比較し生物種数、生息数が多く見られた。その機構として高いORPと石炭灰造粒物から溶出されるイオンの影響によることが示された。環形動物とDO間に相関が確認され、植物の発生 DOの増加 底生動物の生息に関連があること、石炭灰造粒物籠においては最も珪藻の細胞数が多く確認されたこと、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。また石炭灰造粒物干潟と籠内の環境を比較した結果、同様の傾向が示されており、石炭灰造粒物籠で起こる現象が、石炭灰造粒物干潟で起こる現象を表すことができることを示された。

本研究の結果から石炭灰造粒物による栄養塩の固定、藻類の繁茂の化学的機構が明らかとなり有機物の性状変化、効果の持続性、生物生息への効果が示されたと考える。

## 7.8 今後の課題

本研究の石炭灰造粒物の化学特性が及ぼす底質改善効果および底質環境の改善に伴う生物生息効果の検証を研究目的とした。本研究を通じて今後取り組んでいく必要のある課題について以下にまとめる。

第2章において石炭灰造粒物の溶出特性について検証した。石炭灰造粒物が含有する水和固化反応に寄与しないCaOの存在からpHを算出したが、算出した濃度との差異が確認された。大気中のCO<sub>2</sub>、炭酸イオンが溶出されたCaと反応しCaCO<sub>3</sub>となることを示唆される結果が得られた。すなわち石炭灰造粒物のCaの溶出はCO<sub>2</sub>を固定することができる可能性が予測される。発電所等の化石燃料の燃焼によるCO<sub>2</sub>の排出は全体の4割を占めるといわれているが、石炭灰造粒物からの溶出特性によるCO<sub>2</sub>の固定は発電所からのCO<sub>2</sub>の発生という環境負荷を減少させる可能性がある。よってCO<sub>2</sub>固定化機構及び固定量を検証することで新たな石炭灰造粒物の新たな効果を見いだせることが期待される。

第3章では含有物質、溶出特性から栄養塩の固定化機構の検証を行い、Caによるリン酸の固定、極性によるアンモニアの固定が明らかとなったが、実環境を模した実験では僅かな量であったが異なる機構によって吸着が示唆された。施工環境によって栄養塩の固定化機構が異なることが予測されるため様々な環境下において固定化特性を検討していくことが必要であると考えられる。

第4章では石炭灰造粒物が藻類繁茂に与える機構について検証を行い石炭灰造粒物から溶出されるシリカと珪藻の関係を示した。石炭灰造粒物周辺ではシリカの供給と消費が示される結果から珪藻に対する優位性が示唆される結果が得られた。珪藻類は一次生産を担う重要な藻類であるため、石炭灰造粒物による藻場を形成できる可能性が期待される。

第5章では石炭灰造粒物の効果の持続性について示した。施工3年後においても初期の効果を維持していること、有機泥の評価方法について示した。効果の持続性として3年後以降どのような効果を示すのか、あるいは周囲の環境や溶出によって特性の変化が予測されるためこれらの検証が課題であると考えられる。また、2～3章で示した石炭灰造粒物の特性、環境改善効果から有機汚濁が進んだ環境下以外のろ過材や藻場の創造など新たな使用方法が期待される。このような場では効果の持続性を明確化が課題となる。

第6章では有機汚濁が進み生態系が破壊された環境下において初期の動物の発生、生態系の発生について示してきた。ある程度、動植物が回復した中で石炭灰造粒物がどのような役割を担うのか明確化することで環境修復材として生物に与える効果のさらなる明確化が期待できる。

## 謝辞

本研究を進めるに際しては、多くの方々からのご指導、ご支援を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。

広島大学大学院工学研究科日比野忠史准教授には、入学前、入学後と4年半の期間、ご指導を賜り深甚な謝意を示します。研究活動において右も左もわからない中、研究者としての考え方、現象の捉え方など様々なことを学ぶことができました。また、毎週末のゼミにおいて、どんなに拙いゼミ資料においても指導して下さい感謝に堪えません。

入学のご縁は2014年の福山港内港の調査を通じて分析結果を報告に参った時から始まりました。分析を通じて石炭灰造粒物の研究に携わり、約1年間入学の準備を進めることとなり社会人ドクターコースに入学することとなりました。

3年半の学生生活では中下慎也助教授、東京農業大学のTouch NARONG助教授には毎週末のゼミで多大なる研究指導、助言をいただきました。岡野津奈江さんには多大なるご支援をいただき心から感謝いたします。また、毎週末だけでしたが海岸工学研究室の皆さんと研究に関する議論は研究活動を進めるにあたり良い刺激となりました。

本研究は、国土交通省中国地方整備局、広島県土木局、福山市経済環境局の支援を受けて行った調査結果を用いています。また中国電力(株)には石炭灰造粒物の提供及びの様々な方々より有用なご助言とご指導を頂きました。

このような研究機会を与えていただくとともに、ラボテック株式会社の吉川社長、生田部長、川尻次長、並びに同僚の皆様には感謝の意を表します。3年半の学生生活は今となれば短く感じますが、様々な人との出会い色々な経験ができ、とても充実した学生生活を過ごすことができました。

最後に本研究成果を用いて石炭灰造粒物の研究が更に進められことを期待して、本研究の締めくくりとします。

平成31(2019)年 森本優希