

製鋼スラグ等の海域施肥試験における海域 Fe 濃度分布に関する 検討 転炉系製鋼スラグ等を用いた藻場造成技術開発 (2)

加藤 敏朗	新日本製鐵(株)	技術開発本部	先端技術研究所
相本 道宏	新日本製鐵(株)	技術開発本部	先端技術研究所
三木 理	新日本製鐵(株)	技術開発本部	先端技術研究所
中川 雅夫	新日本製鐵(株)	スラグ・セメント事業推進部	

Analysis of Iron Concentration in the Fe-fertilizing Experimental Sea Area Development for Recovery from Barren Ground Using Steelmaking-slag et al. -2

KATO, Toshiaki	Nippon Steel Corporation
AIMOTO, Michihiro	Nippon Steel Corporation
MIKI, Osamu	Nippon Steel Corporation
NAKAGAWA, Masao	Nippon Steel Corporation

Abstract

Actual field experiments on recovering from barren ground, called "ISOYAKE", were carried out. Fertilizer bags filled with steelmaking-slag and humus soil were laid underground in the shoreline. In this study, the horizontal profiles of Fe concentration, electro conductivity (EC), pH and other water quality parameters in the experimental sea area were surveyed in June 2008. The Fe concentration was the highest near the buried fertilizer and was decreased to the offshore. Although the concentrations of silica, magnesium, calcium were correlated to EC value, Fe concentration was not. This result suggests that dissolved ferrous ion was contiguously supplied from our fertilizer bags, not through river, to the seawater and promoted seaweed growth.

1 緒言

わが国の沿岸域とりわけ北海道日本海側沿岸域において、コンブやホンダワラ等の有用海藻類が生育できない、さらに、水底の岩や岩盤が石灰藻で覆われ海藻類の生着が妨げられ、かつての繁々しい藻場への回復が一段と厳しい状況となっている。この現象は、“磯焼け”¹⁾とよばれ、水産物としての海藻類の生産量減にとどまらず、漁獲高の減少といった深刻な問題をもたらしている。この磯焼け現象の原因は、それぞれの地域における地形や生物を含めた海洋環境などにより異なることが想定されるが、主なものとして、海水温の上昇やそれに伴う海流の変化、ウニや魚介類による食害などの複合的な要因にて発生するといわれ、水産資源確保のために様々な対策が考案され、藻場造成に関する数々の実証実験が進められてきた^{2,3,4)}。

一方、海域の栄養成分の変化、具体的には藻類の成熟や成長にとって必須な栄養塩である鉄⁵⁾の存在濃度の低下が磯焼けの発生や進行の別の要因として報告が提案され^{6,7)}、鉄分供給による藻場造成のアプローチも試みられている^{8,9)}。海域に鉄分を供給する際、二価鉄は海水中の溶存酸素の影響で速やかに三価鉄に酸化され、不溶性の水酸化物沈殿となる¹⁰⁾ため生物利用性が著しく下がると考えられ、溶存二価鉄として安定供給することが課題である。

著者らは、溶存二価鉄の安定供給の視点に立ち、元来、腐植土中に存在して河川等を介して海域に供給される「二価鉄が錯体化された腐植酸(フルボ酸)鉄」に着目し、腐植土と鉄源とを混合した施肥材を考案し、検討を進めてきた。鉄鋼

製造時に発生する副産物の中で二価鉄(FeO)を高濃度で含む転炉系製鋼スラグを鉄源として活用し、廃木材チップを発酵させた人工腐植土と混合した藻場造成材料(以下、施肥ユニットと呼ぶ)から、海域へ安定的な鉄分を供給し、磯焼け海域でコンブ林を造成する効果について、実海域実験を実施してきた^{11,12)}。

磯焼けが進行した実海域の汀線部に埋設する施肥実験を、北海道増毛町において平成16年秋より実施し、施肥部を中心に広い範囲で藻場の再生、拡大を確認してきた¹³⁾。

しかし、実海域における鉄濃度を正確に測定することが困難であり、これまでの検討では施肥と実験海域における鉄濃度との関係を明確にできていなかった¹²⁾。その後の水槽実験によって前記施肥ユニットから溶出する施肥成分の効果を検証することができた¹⁴⁾が、実海域における鉄濃度については藻場再生を説明するデータが得られていない現状にあった。

そこで本研究では、実験海域における分析試料採集方法や鉄濃度の測定方法を検討し、実験海域の水質調査を実施して、施肥の効果について考察した。なお、海水中の二価鉄の安定性に関する知見が少なく、また、海水試料採取から分析までの保存中の変化が予測できないため、本研究においては全鉄濃度として測定した。

2 実験概要

2.1 実験方法

(1) 実海域施肥実験^{12,13)}

実海域施肥実験は、北海道増毛町舎熊海岸で実施した。詳

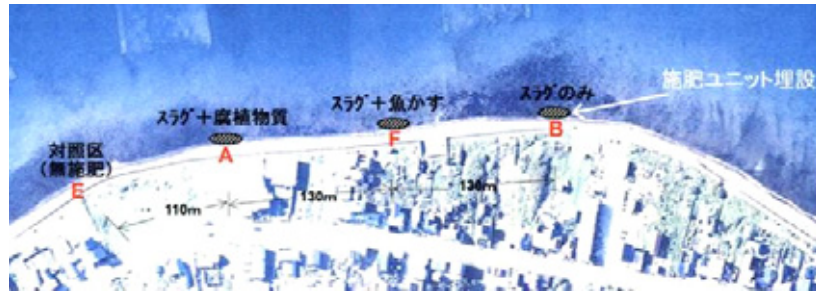


Fig.1 Map of the experimental site in the coast of Japan Sea in Hokkaido. The positions of each alphabet indicate the place where fertilizing units were buried.

細は前報¹³⁾に記したが、概略は以下の通りである。Fig.1 に示した海岸の汀線部の 110~130m の間隔で隔てた 4 地点に試験区 (A、B、F) と対照区 (E) を設置し、各試験区にはそれぞれ効果検証すべき施肥ユニットを埋設した。

埋設した施肥ユニットは、廃木材チップより製造した人工腐植土と転炉系製鋼スラグとを重量比で 1:1 に混合し、ヤシガラ製の袋に 1 袋当たり約 200kg ずつ充填し、1 試験区当たり 39 袋 (3×13) を用いた。比較系として、人工腐植土の代わりに発酵魚かすを充填した施肥ユニットや製鋼スラグのみを充填した施肥ユニットを準備した。

試験区 A は人工腐植土と転炉系製鋼スラグからなる施肥ユニット、試験区 B には転炉系製鋼スラグのみを充填した施肥ユニットを、試験区 F は発酵魚かすと転炉系製鋼スラグからなる施肥ユニットを、それぞれ幅 1m、長さ 26m、深さ 0.8m の側溝を掘って、平成 16 年に埋設した。埋設後、約 3 年を経過した平成 19 年 6 月に試験海域の水質調査を実施した。なお、埋設後 2 カ年を経過した平成 18 年 9 月に施肥ユニットの内容物を一部採取し、成分分析を実施した。水質調査当時、実験海域全般にわたって海藻類の繁茂が広がっている藻場が再生しつつある状況にあった。

(2) 海水採取および水質調査

4 地点の試験区および対照区の汀線部からそれぞれ沖に向けて 3m、5m、10m、25m、50m の箇所 (延 20 箇所) の水深 50~100cm の範囲で海水を清澄なポリ瓶に採取した。採取した海水試料を冷蔵便で輸送し、速やかに分析に供した。水質項目は、pH、電気伝導度 (EC)、全窒素 (T-N)、全りん (T-P)、イオン状シリカ (D-Si)、Ca、Mg、Fe を測定した。pH はガラス電極法 [JIS K0102.12.1]、EC は電気伝導度計 [JIS K0102.13]、T-N は紫外吸光度法 [JIS K0102.45.2]、T-P はペルオキシニ硫酸カリウム法 [JIS K0102.46.3.1]、D-Si はモリブデン青吸光度法 [JIS K0101.44.1.2]、Ca および Mg は ICP 発光分析法 [JIS K0102.50.3, 51.3] にて測定した。Fe は前処理なしでフレーム原子吸光法にて測定した既報¹²⁾とは異なる方法を採用した。すなわち、海水試料中の Fe 等をキレート型固相充填カラム (日立ハイテクノロジーズ製ノビアス) にて用いて分離濃縮したのち、誘導結合プラズマ - 質量分析法 (ICP-MS 法; エスアイアイ・ナノテクノロジー製モデル SPQ-9500) にて測定した。

2.2 実験結果および考察

(1) 水質分析結果概況

採取した全 20 地点の水質分析データを集計した結果を Table 1 に示した。

pH は平均 8.27 ± 0.08 であり最小と最大の変動幅は必ずしも高くなかった。EC は平均で 44.2 ± 2.8 mS/cm であるが、調べた範囲では最小 39.0 から最大 48.5 のレンジが観察され、

試験海域における河川水や湧水等の淡水流入の影響が示唆された。T-N、T-P は水産用水基準における水産 1 種 (T-N < 0.3、T-P < 0.03) のレベルにあり、平均値の N/P 比は 8.1 であった。D-Si については平均で 0.70 mg/L であったが、最小値と最大値で約 5 倍の開きがあったことから淡水流入の影響が推定された。

一方、Fe は平均で 5.9 μ g/L であったが、最小値と最大値で 10 倍以上の開きがあり、淡水流入の影響だけでは説明できない濃度分布があることが推定され、すなわち、施肥ユニットからの鉄分溶出の効果が観測されている可能性があるとして推定した。

Table 1 The summary of measurement results.

		Average \pm s.d. (min ~ max)		
pH	(-)	8.27 \pm 0.08	(8.14 ~ 8.39)	
EC	(ms/cm)	44.2 \pm 2.8	(39.0 ~ 48.5)	
T-N	(mg/L)	0.13 \pm 0.02	(0.10 ~ 0.18)	
T-P	(mg/L)	0.016 \pm 0.009	(<0.01 ~ 0.04)	
D-Si	(mg/L)	0.70 \pm 0.28	(0.27 ~ 1.24)	
Ca	(mg/L)	445 \pm 37	(379 ~ 505)	
Mg	(mg/L)	1,380 \pm 117	(1,157 ~ 1,558)	
Fe	(μ g/L)	5.9 \pm 4.5	(<1 ~ 18.1)	

(2) 水質分析項目の水平分布

調査を行った水質項目について採水地点を考慮した水平分布を作成した。結果を Fig.2 に示した。本図は施肥ユニットを埋設した汀線を下端とし、上方向に沖合を配置した図として表示している。

Fe (Fig.2(a)) は腐植土と製鋼スラグからなる施肥ユニットを埋設した試験区 A 近傍を濃度 18.1 μ g/L でピークとする濃度分布が観察され施肥ユニットから供給されていることを強く示唆する結果である推定した。さらに、製鋼スラグのみからなる施肥ユニットを埋設した試験区 B 近傍においても 10 μ g/L をピークとし、沖合に向かって濃度勾配が観察され、施肥ユニットからの Fe 溶出が示唆された。対照区 E から沖合に向けたラインに 5~10 μ g/L 程度のやや高め濃度域が観察され、実験海域 (対照区 E) から約 1km の距離にある海岸線に著別川の河口があり、その影響が若干程度観察されている可能性が推定されるが、調査を実施した時期における実験海域の Fe 濃度は施肥ユニットからの鉄供給が主要因である考察した。

魚かすと製鋼スラグからなる施肥ユニットを埋設した試験区 F においては他の試験区と異なり Fe 濃度の低いエリアが観察された。この理由については不明である。海水中の成分濃度は、供給と消費の結果を見ていると考えられ、試験区 F から沖合にかけても海藻類の繁茂が観測されていることから、施肥ユニットからの供給に比べて消費が卓越したため、見か

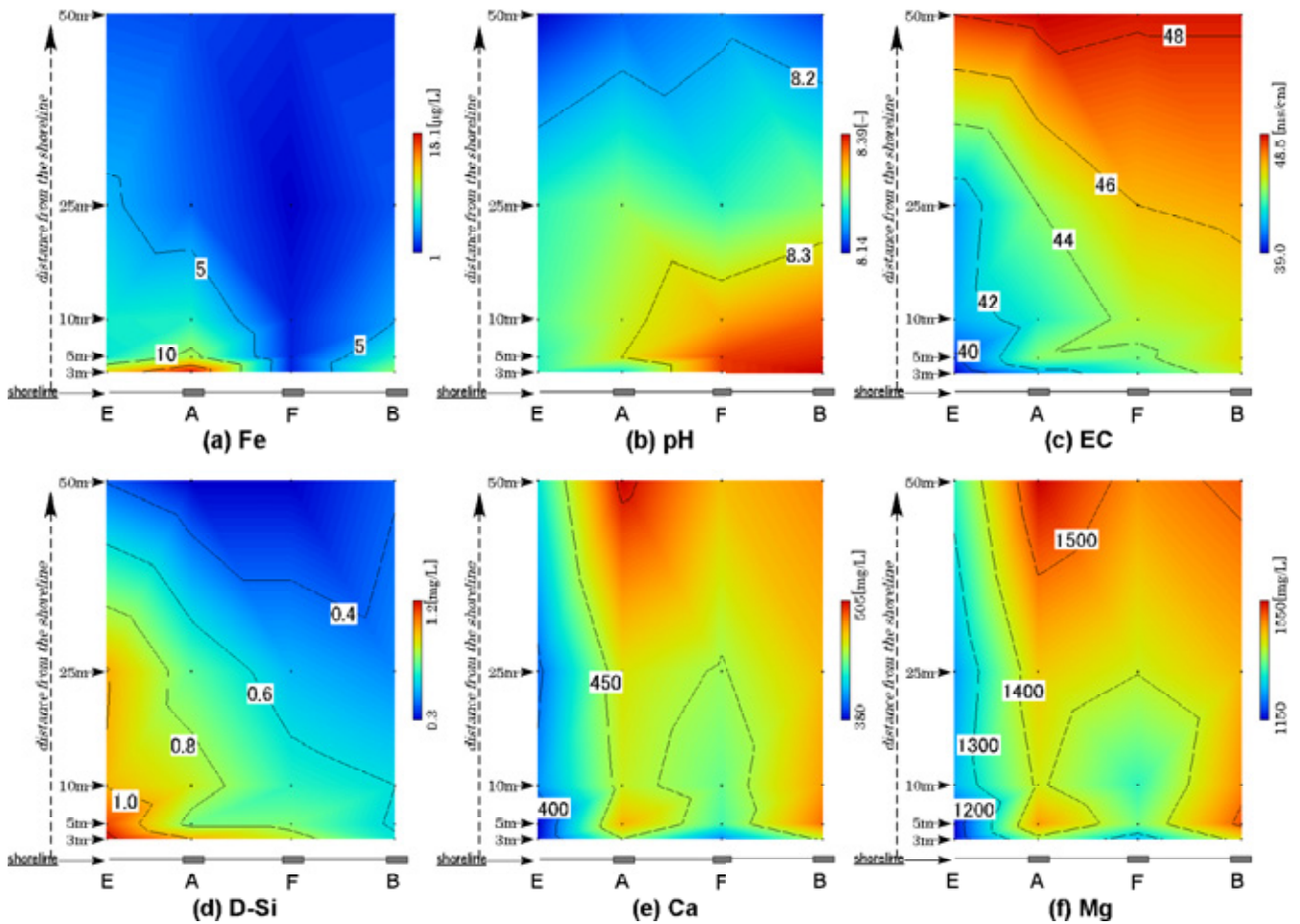


Fig.2 Contour maps of several water quality parameters.

け上の Fe 濃度が低下している可能性も想定される。

pH (Fig.2(b))は汀線から沖合に向けて低下傾向にあった。試験区 B でやや高く、試験区 A でやや低い傾向がみられた。

一方、EC (Fig.2(c)) および D-Si (Fig.2(d)) は図中左下から右手方向に勾配がある類似の濃度分布であり、前述の河川水流入の影響が推定された。

また、海水起因の成分であると推定された Ca (Fig.2(e)) と Mg (Fig.2(f)) は、対照区 E から沖合に向けたラインと試験区 F から沖合に向かうラインとで低濃度域が観察され、前者は河川水流入の影響と推定されるが、後者の理由は不明である。

(3) 水質分析項目間の相関性

窒素、りん、ケイ素などの栄養塩類は冬季にあつては深海流による深層からの供給があると考えられるが、融雪の時期や水温が高まる季節においては河川水や湧水などの淡水からの供給がなされることが想定される。また、沿岸海域への鉄分の供給源として河川や湧水の効果は高いと推定され、本研究の実験海域においても観察された鉄分の分布の理由を考察するために水質項目間の相関性を調べた。結果を Fig.2 に示した。なお、T-N、T-P について分析値が検出下限近傍であったことから相関解析を割愛した。

pH と EC とは弱い負の相関がみられた (Fig.3(a)) が、淡水流入の影響であるか否かは不明である。EC と D-Si とは相関係数 0.99 で明確な負の相関関係が認められ (Fig.3(b)) λ D-Si は淡水起因である可能性が推定された。Ca と Mg はそれぞれ

EC と正の相関関係がみられ (Fig.3(c),(d))、さらに Ca と Mg の間についても相関係数 0.99 で明確な相関関係が認められた (Fig.3(e)) ことから、Ca と Mg は海水起因であると推定した。

これに対して Fe (定量下限: $1 \mu\text{g/L}$) は EC と負の相関がみられた (Fig.2(f)) が、相関係数は 0.59 ($R = R^2 = 0.349$) 程度であり、淡水流入の影響のみでは試験海域の Fe 濃度の傾向を説明できないと推定され、施肥ユニットからの供給である可能性が強く推定された。

(4) 施肥ユニットからの鉄分溶出量に関する考察

試験区 A には、人工腐植土と転炉系製鋼スラグとを重量比で 1 : 1 に混合した施肥材料を 200kg ずつ充填した施肥ユニットを 39 袋埋設した。したがって、埋設した転炉系製鋼スラグの重量は 4,000kg (39 袋 @ 100kg) となる。用いた製鋼スラグは、FeO と Fe_2O_3 をそれぞれ 21.9%、4.32% 含有している¹²⁾ とすると Fe として約 20% を含んでいることになる。これらより埋設した施肥材料中の Fe 含有量は 800kg であり、そのうちの 1% が溶出した場合¹¹⁾、約 80 万 m^3 の海水中の Fe 濃度を $10 \mu\text{g/L}$ 高めることができると推算される。

また、試験区 A に用いたものと同様の人工腐植土と転炉系製鋼スラグからなる施肥材料、および、平成 16 年 10 月から平成 18 年 9 月までの 2 年間埋設していた使用済み施肥材料について環境庁告示 46 号の溶出試験を実施したところ、それぞれ 0.75mg/L (7.5mg-Fe/kg)、 0.39mg/L (3.9mg-Fe/kg) であり、設置後 2 年を経過しても初期の半分程度で十分な鉄供

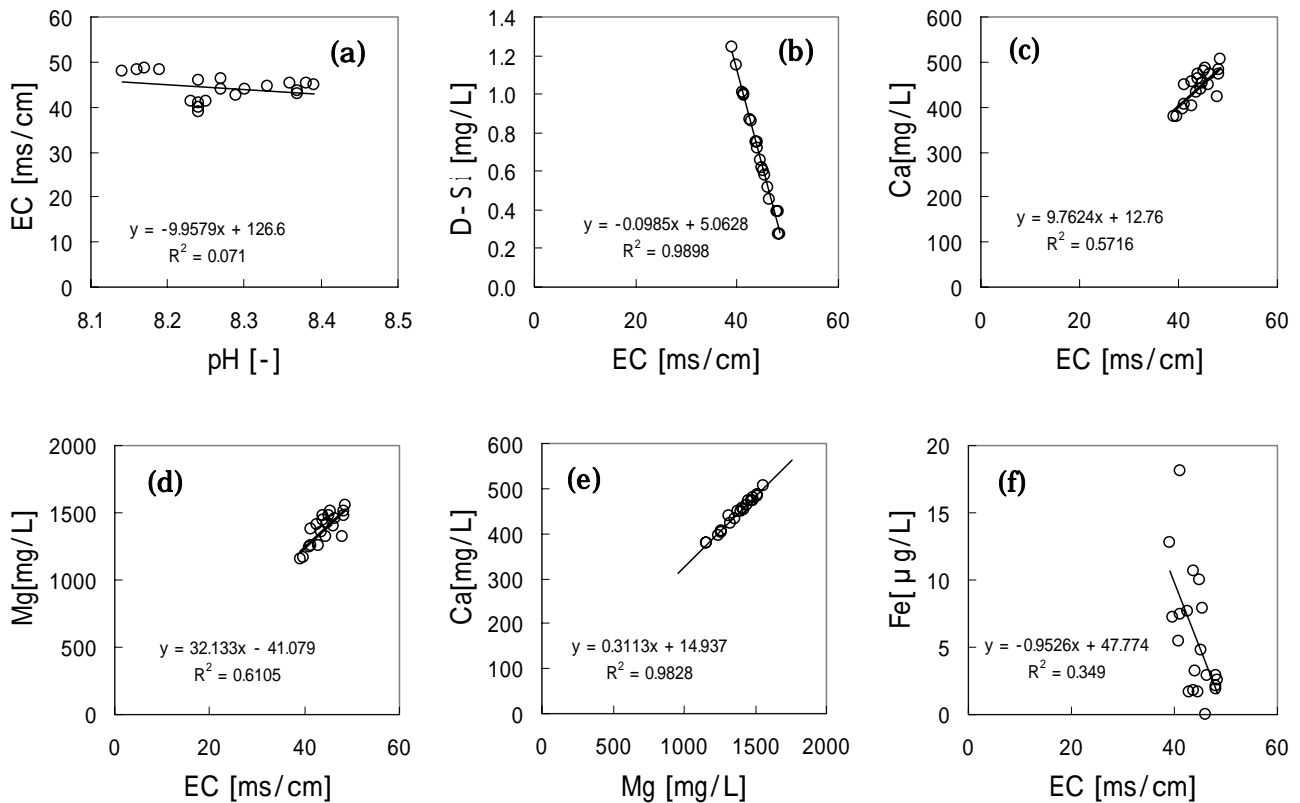


Fig.3 Relationship with several water quality parameters.

給能を保持していた。本数値が 24 時間溶出量であると仮定すると、試験区 A では、 $3.9\text{mg-Fe/kg} \times 200\text{kg} \times 39$ 袋 30g-Fe となり、 $3,000\text{m}^3$ の海水中の Fe 濃度を $10\ \mu\text{g/L}$ 高めることができる と推算され、平均水深 1.5m (本研究の実験海域) では $2,000\text{m}^2$ (例えば $40\text{m} \times 50\text{m}$) が影響範囲と推算される。さらに、1 年では $30\text{g-Fe} \times 365$ 日 11kg-Fe となり、1 年で施肥ユニット中の 1% 強の鉄分が溶出する計算になる。

現在、施肥材料からの Fe 溶出に関する定量的な評価検討を鋭意実施中であり、Fe の溶出速度、溶出濃度、溶出ポテンシャルについて実用的な視点でのデータを収集中である。

3 結論

磯焼けが進行した沿岸部の藻場再生を目的として、廃木材チップを発酵させた腐植物質、鉄分を含んだ製鋼スラグなどからなる施肥ユニットを汀線部に埋設する実験を実施し、藻場の再生とそのエリアが年々拡大していることを確認してきた。そのメカニズムを考察するべく、実験海域の水質分布を調査した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 実験海域は電気伝導度の分布から淡水流入の影響が観察された海域であった。
- 2) しかしながら、Si、Ca、Mg と異なり、Fe は電気伝導度との明確な相関性がみられず、淡水起因でないことが推定された。
- 3) さらに、実験海域の Fe 濃度は、施肥ユニット設置地点近傍で高く ($15 \sim 20\ \mu\text{g/L}$) 沖合に向かうにつれて希薄 ($1 \sim 2\ \mu\text{g/L}$) になる分布が観察された。
- 4) これらのことから、施肥ユニットより溶出した鉄分が広い範囲に拡散していることが強く示唆され、海藻類の増殖へ寄与している可能性を推定した。

参考文献

- [1] Fujita, D., Barren Ground, *In* Current State of Phycology in the 21st Century, Hori, T., Ohno, M., Horiguchi, T., Eds., (The Japanese Society of Phycology, Yamagata), p.102(2002)
- [2] Harrold, C., Reed, D. C., *Ecology*, 66(4), pp.1160-1169 (1985)
- [3] Kuwahara, H., Kawai, T., Kaneda, T., *Fisheries Engineering*, 38(2), p.159(2001)
- [4] Horie, H., Kikuchi, S., Abe, T., Shimizu, M., Ogawa, N., Azuma, T., *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, 17(3), p.1(2003)
- [5] Motumura, T., Sakai, Y., *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 47, p.1535(1981)
- [6] Matsunaga, K., Kawaguchi, T. Suzuki, Y, Nigi, G., *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 241, p193(1999)
- [7] Suzuki, K., Kuma, K., Kudo, I., Matsunaga, K., *Phycologia*, 34, p201(1995)
- [8] Matsunaga, K., Suzuki, Y., Kuma, K., Kudo, I., *J. Appl. Phycol.*, 6, p397(1994)
- [9] Matsuoto, K., Yamamoto, M., Sadakata, M., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39, p229(2006)
- [10] Rose, A. L., Waite, T. D., *Environ. Sci. Technol.*, 36, p.433(2002)
- [11] 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, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 85, p.971(2006)
- [12] 土木学会編木曾英滋, 長谷部廣行, 渋谷正信, 堀家茂一, 定方正毅, 「豊かな沿岸を造る生態系コンクリート 磯焼けを防ぎ藻場を造る」(土木学会、東京): 木曾英滋, 長谷部廣行, 渋谷正信, 堀家茂一, 定方正毅, p.182(2006)
- [13] 木曾英滋, 堤直人, 中川雅夫, 渋谷正信, 第 20 回海洋工学シンポジウム
- [14] 堤直人, 加藤敏朗, 本村泰三, 中川雅夫, 第 20 回海洋工学シンポジウム