海浜公園池における地域未利用資源を 活用した底質改善による栄養塩制御

吾妻 咲季¹・村上 和仁²・五明 美智男³・天野 佳正⁴

¹学生会員 千葉工業大学大学院 工学研究科生命環境科学専攻 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
E-mail: s1373001KH@s.chibakoudai.jp

²正会員 千葉工業大学 工学部生命環境科学科 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
E-mail: kaz_murakami@sky.it-chiba.ac.jp

³フェロー 千葉工業大学 工学部生命環境科学科 (〒275-8588 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)
E-mail: michio.gomyo@it-chiba.ac.jp

⁴千葉大学大学院 工学研究科共生応用化学専攻 (〒263-8522 千葉県千葉市弥生町 1-33)
E-mail: amanoy@faculty.chiba-u.jp

千葉県九十九里海岸沿いに位置している蓮沼海浜公園ボート池において、過去にアオコが発生し、景観の悪化や悪臭問題が起きた。このアオコの優占種は藍藻類 *Anabaena spiroides* であり、空中窒素固定能という機能を有しているため、水中にリンさえあれば爆発的に増殖が可能である。本研究では、九十九里海岸に多く散乱している地域未利用資源である貝殻を用いて貝殻の成分である Ca とリンを吸着させ、富栄養化からの改善を目的として検討を行った。リンの抑制率において、30～40%の抑制効果がみられた。5～30g/m²・50～90g/m²散布系において抑制率に変化がみられなかった。COD 抑制率においては、貝殻を散布したことにより植物プランクトンの増殖が抑制されたため、散布量が多くなるにつれ高い値を示した。

Key Words: shell, phosphorus removal, regional unused resources, enclosed sea area, water quality improvement

1. はじめに

日本の湖沼は、河川・海域に比べて環境基準 (COD または BOD) の達成率が低く、富栄養化が進行した状態にある¹⁾。図-1 は河川・海域・湖沼の環境基準達成率の経年変化が示されている。平成 22 年度において、河川では 92.5%、海域では 78.3%と高い達成率であるが、湖沼は 53.2%と低い値を示している。この理由として湖沼が閉鎖的環境であり、栄養塩の供給が河川からの流入に加えて、底泥からの溶出が大きく寄与しているからである。富栄養化対策はいくつも提案・実施されているが、コストや維持管理などの問題があり進んでいないのが現状であり、例えば、千葉県は県下に手賀沼・印旛沼という全国的にも有名な富栄養化湖沼をかかえ、大規模な浚渫や導水事業などによる水環境の修復に取り組んできた。

湖沼の富栄養化対策として、物理的な方法には底泥処理 (浚渫・覆砂) や浄化用水の導入、流入水の流路変更などがあるが、維持管理やコストの問題が挙げられ、生物学的な方法としては魚類の除去があるが生態系の崩壊という問題が懸念されている。したがって、現在では維持管理やコストの低減、生態系の維持が両立できる浄化法が求められている。

図-1 環境基準達成率 (COD または BOD) の経年変化 (平成 22 年度 環境省より)

2. 蓮沼海浜公園の概要

千葉県山武市にある蓮沼海浜公園ボート池 (図-2) は、九十九里浜より 350m 内陸に位置した海浜/砂質地帯であり、池の表面積は約 10,000m²、水の容積は 7,400m³、水深は 0.74m の閉鎖性の強い汽水池である²⁾。

過去にレジャー施設として貸しボートを営業していたが、1990 年頃から水量調節を行っていたポンプの故障により夏季にアオコが発生し、景観の悪化や悪臭などの問題が生じ、現在は貸しボートを休業し

ている(図-3)。過去に天日干しや水抜きなどの改善工事を行ったが夏季にはアオコが発生している³⁾。蓮沼海浜公園池のアオコの優占種は、藍藻類 *Anabeana spiroides* (図-4)である。この *Anabeana spiroides* は空中窒素固定能を有しているため、水中にリンさえあれば増殖が可能である。

蓮沼海浜公園ボート池近くの九十九里海岸には多くの貝殻が散乱している。貝殻の成分である Ca には、以下の化学式(1)のようにリンを吸着する特性がある。

貝殻は産業廃棄物として毎年大量に破棄されており、これらの貝殻を使用することで、水質浄化および産業廃棄物の低減が可能になると考えられる。本研究では、九十九里海岸に多く散乱している地域未利用資源である貝殻(アカガイ *Anadara broughtonii*)の主成分である Ca に着目し、富栄養化の原因物質であるリンを貝殻との物理的吸着および貝殻から溶出した Ca^{2+} との化学結合により除去し、水質の富栄養化状態からの改善を目的とした。

図-2 蓮沼海浜公園ボート池

図-3 アオコ発生時の蓮沼海浜公園ボート池

図-4 *Anabeana spiroides*

3. 供試地域未利用資源

地域未利用資源としてアカガイ (*Anadara broughtonii*)を使用した。アカガイはフネガイ目フネガイ科に属する二枚貝の一種である。内湾の干潮帯や浅海の砂泥底に潜って生息しており、殻には42本前後の放射肋があり、エリスロクルオリンというヘモグロビンに似た成分が含まれているため血液が赤いのが特徴である。この貝殻を1-3mmの大きさに粉碎し(図-5)、栄養塩類の供給源である底泥表面に散布した。なお、この貝殻は隣接する九十九里海岸に多く散乱しており、白い外見から底泥に散布した際に光が反射して底泥表面が明るく見え、水の透明度が向上したように感じる効果も期待できる。

図-4 アカガイ
(*Anadara broughtonii*)

図-5 粉碎した貝殻

4. 実験方法

マイクロコズム試験における水量は300~1,000mlが一般的であるので⁴⁾、本研究では透明ガラス容器(高さ:14cm, 直径:7cm, 容量:470ml)(図-6)を使用した。現地より採取した底泥100gを容器の底に平坦になるように充填した上で環境水380mlを底泥を乱すことなく注ぎ、定温インキュベータにて培養した。培養条件は、温度25°C, 照度2,400Lux, 明暗周期(L/D=12/12hr), 静置培養, 培養期間は20日間とした。分析項目は、T-N, T-P, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, Chl.a, COD, pH, DO, IL(底泥), 硬度(Ca+Mg), 植物プランクトン相とした。硬度はキレート滴定(JIS K0102)により測定し、植物プランクトン相の観察は0, 5, 10, 15, 20日目に行った。培養系は0(非散布系), 5, 10, 20, 30, 50, 80, 90, 100g/m²散布系の9系とした。

図-6 透明ガラス容器

図-7 評価系としての
マイクロコズム

5. 結果および考察

(1) リンの吸着

リンの抑制率を図-8, 9 に示した. このグラフより散布量が多いほど抑制率の高い値を示し, 最高で T-P において 34.9%, $\text{PO}_4\text{-P}$ において 28.0% の抑制率となった. この結果より, 貝殻を散布したことにより貝殻の成分である Ca が前述の(1)式のようにリンを吸着した可能性が考えられる.

T-P において $5\sim 30\text{g/m}^2$ ・ $50\sim 90\text{g/m}^2$ 散布系の間で抑制率の値がほぼ一定であることが示された. この結果により, それぞれこの間の散布量であるならば, 抑制率に変化がないことがわかった.

散布量が多くなるに伴い, 抑制率は上がっているが, $80\text{g/m}^2\sim 100\text{g/m}^2$ 散布系においては抑制率が下がっている結果となった. この理由として散布量が多くなることにより散布したとき貝殻同士が重なりあってしまうため, 吸着する表面積が減少したためと考えられる.

貝殻 (CaCO_3) の水中 (25°C) における溶解度積を算出したところ以下の式(2)のようになった. これより, 底泥から溶出したリンと貝殻から溶出した Ca^{2+} の結合吸着量は非常に微量であるため, 本実験におけるリン濃度の減少は主に貝殻との物理的吸着によるものと考えられた.

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (3.6 \times 10^{-9})^2 \text{ (mol/L)} \quad (2)$$

(2) N/P 比

リービッヒの最少律によれば, 栄養塩の中でも最も不足する物質が制限因子となり植物プランクトンの増殖量を支配すると言われている. N, P の現存量と同時に, N/P 比の変化は植物プランクトンの分布や種組成に影響し, そして水圏生態系に影響を与えることも懸念されている. よって N/P 比は制限因子を判断したり, 生態系との関連を調べる上で重要とされている⁵⁾.

N/P 比の結果を図-10~13 に示した. すべての系で未処理系と比べて散布量が多くなるにつれて N/P 比は高い値となった. この結果より, 貝殻を散布したことにより Ca がリンを吸着し, N/P 比が高くなったと考えられ, P 過多から適正 N/P 比の方向へと変化した. しかし, すべての系で N/P 比が 2.0 以下という低い値であるため, 未だリン過多の富栄養化状態であることが示されている.

一般に, N/P 比は 10 程度が適正とされており, 千葉県下の全国的に有名な富栄養化湖沼である印旛沼・手賀沼においても, 夏季の N/P 比は 8.5 前後である⁵⁾. しかし, 例年蓮沼海浜公園ポート池における N/P 比は通常 2.5 以下というきわめてリン過多な状況にあり, さらにアオコの優占種である *Anabaena spiroides* は空中窒素固定能によりリンさえ存在すれば増殖可能なため, 蓮沼海浜公園ポート池においてリン過多な状況は深刻な問題となっている.

図-8 各系における T-P の抑制率

図-9 各系における $\text{PO}_4\text{-P}$ の抑制率

図-10 $5\text{g/m}^2 \cdot 50\text{g/m}^2$ における N/P 比

図-11 $10\text{g/m}^2 \cdot 100\text{g/m}^2$ における N/P 比

図-12 $20\text{g/m}^2 \cdot 80\text{g/m}^2$ における N/P 比

図-13 $30\text{g/m}^2 \cdot 90\text{g/m}^2$ における N/P 比

(3) 地域未利用資源と植物プランクトンの関係

植物プランクトンの経日変化を図-14~17に示した。すべての系において優占種は *Chlorella* sp.であった。グラフより、各散布系において、5日目もしくは10日目までは非散布系よりも個体数が少ないことが示された。この結果は、貝殻の成分であるCaが水中に溶出したことによりリンと結合し、リン濃度を低減させたため、植物プランクトンの増殖が抑制され個体数が減少したものと考えられる。本実験池において、東日本大震災の発生により津波が流入し、夏季における *Anabaena spiroides* を優占種とするアオコの増殖は抑制されているが、現在は震災前の水質に戻りつつあるため、再びアオコの発生が起こることが危惧されている。よって本研究において植物プランクトンの増殖が抑制されたように、貝殻散布によるリン抑制は *Anabaena spiroides* のような特殊な機能を有しているアオコ形成植物プランクトンの抑制に有効な手段となるものと考えられる。

図-14 5g/m²・50g/m²における植物プランクトン相

図-15 10g/m²・100g/m²における植物プランクトン相

図-16 20g/m²・80g/m²における植物プランクトン相

図-17 30g/m²・90g/m²における植物プランクトン相

(4) 硬度

硬度測定の結果を図-18~22に示した。各グラフにおいて散布量が多いほど硬度は高い値を示した。この結果より、貝殻を散布したことで貝殻の成分であるCa²⁺が水中に溶出したことが裏付けられた。水中において貝殻の成分であるCaCO₃は、水中に溶け込んでいるCO₂量が多いと溶出しやすくなる。本実験においては貝殻散布に伴う植物プランクトンの増殖抑制により光合成量が減少し、DO値が5.0mg/L程度の低い値となっている。これにより貧酸素の雰囲気となり水中にCa²⁺が溶出したものと考えられる。

図-18 5g/m²・50g/m²における硬度

図-19 10g/m²・100g/m²における硬度

図-20 20g/m²・80g/m²における硬度

図-21 30g/m²・90g/m²における硬度

(5) pH

図-22～25に各散布系におけるpHを示した。pHは8～9であり散布に伴う急激な変動はみられなかった。この結果は貝殻の有効利用における水質浄化実験⁹⁾、リン酸溶液(KH_2PO_4 100mg/Lに貝殻1g散布)のみでの実験においても同様であった。この理由として、 CaCO_3 が水中に溶解すると、以下の式(3)のようになる。

ここで、 Ca(OH)_2 は酸性、 H_2CO_3 はアルカリ性であるため、水質が中性になり、pHの急激な変動がみられなかったものと考えられる。これより、pHの低下は植物プランクトンの増殖を抑制する程度のものでなく、植物プランクトンの増殖抑制は散布した貝殻のリン吸着による栄養塩濃度減少によるものと考えられる。

図-22 5g/m²・50g/m²におけるpH

図-23 10g/m²・100g/m²におけるpH

図-24 20g/m²・80g/m²におけるpH

図-25 30g/m²・90g/m²におけるpH

(6) 散布量とCOD抑制率の関係

図-22に各散布系におけるCODの抑制率を示した。これより、散布量に比例してCOD抑制率が高くなる結果となった。これは、貝殻を散布したことによりCaが溶出し、栄養塩類であるPと結合して植物プランクトンの増殖が抑制され、水中の有機物量が減少したためにCOD抑制率が高くなったものと考えられる。

(7) 今後の展開

本研究では、焼成等を施さない未処置の地域未利用資源(貝殻)を用いたため、リンの吸着率が40%以下となっており、高い除去効率とは言えない状態である。今後、地域未利用資源である貝殻を焼成処理等により吸着除去効率を向上させ⁵⁻⁸⁾、それらを散布して底質改善を行うことの検討が必要である。また、従来より底質改善材としてMgOやCaOの散布に関するモデルエコシステム(図-23)での実験研究により、処理特性および効果について検討されており、長期的な抑制効果としてはCaO散布が有効であることが示されている^{10,11)}。これらの研究との比較を行うとともに、地域未利用資源(貝殻)の適正散布量の検討を行う必要がある。さらに、地域未利用資源である貝殻を富栄養化が進行したヘドロ状の底泥表面に散布することにより、ヨシ等の水生植物の植栽の際の基底を形成できる可能性¹¹⁾についても検討の余地があり、散布した貝殻にリンが吸着できていれば高栄養価の基底材となることが考えられる。富栄養化湖沼の環境修復の一手段としての人工湿地の造成やビオトープ化への足掛かりとして今後検討していく予定である。

図-26 各散布系におけるCODの抑制率

図-27 野外設置型モデルエコシステム

6. まとめ

本研究は、九十九里海岸に多く散乱している地域未利用資源である貝殻(アカガイ *Anadara broughtonii*)の主成分であるCaに着目し、富栄養化の原因物質であるリンを貝殻との物理的吸着および貝殻から溶出した Ca^{2+} との化学結合により除去し、水質の富栄養化状態からの改善を目的として検討したものである。得られた成果は以下のようにまとめられる。

- 1) 地域未利用資源である貝殻を散布することにより、貝殻との物理的吸着および貝殻から溶出した Ca^{2+} との化学結合により、富栄養化物質であるリンが抑制(T-P: 30~40%)された。
- 2) 貝殻の散布量について、5~30g/m²および50~90g/m²の範囲でそれぞれT-Pの抑制率に変化がみられなかった。
- 3) 貝殻散布に伴い、N/P比は適正N/P比の方向へと緩和されたが、すべての系においてN/P比2.0以下であり、リン過多の状態であった。
- 4) COD抑制率は、貝殻散布による栄養塩(特にリン)の吸着除去により植物プランクトン現存量が減少して水中の有機物が減少したことにより、散布量が多いほど高くなった。
- 5) 植物プランクトンの優占種はいずれの系においても*Chlorella* sp.であったが、貝殻散布に伴って栄養塩であるリン濃度が低減したため、散布量が多くなるに伴い個体数が減少した。

追記: 本研究の一部は、日本学術振興会平成24~26年度科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)(挑戦的萌芽研究)(課題番号24651029)「移入種生物がもたらす生態系影響評価のためのモデルエコシステムの汎用化に関する研究(代表:村上和仁)」として実施された。

謝辞: 本研究を遂行するにあたり、千葉県山武市地域整備センターの関係各位に多大なるご理解とご協力を賜った。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 環境省: 環境白書(平成24年度版)
<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h24/pdf.html>
- 2) 村上和仁、石井俊夫、瀧 和夫: 海浜公園池(汽水湖)における水の華と栄養塩負荷特性, 土木学会海洋開発論文集, 24巻, pp.633-638, 2008.
- 3) 村上和仁、石井俊夫、瀧 和夫: 強閉鎖性で浅い海浜公園池における底泥の天日干しによる水質の揺り戻し現象, 環境情報科学論文集, 23巻, pp.435-440, 2009.
- 4) Y.Amano, K.Taki, K.Murakami, T.Ishii, H.Matsushima: Sediment Remediation for Ecosystem in Eutrophicated Lakes, *The Scientific World*, Vol.2, pp.885-891, 2002.
- 5) 二宮勝幸, 柏木宣久, 安藤晴夫, 小倉久子: 植物プランクトンの増殖に伴うN/P比の変化に関する理論的考察および東京湾におけるN/P比の空間分布の季節別特徴, 横浜市環境科学研究所報第24号, pp.62-70, 2000
- 6) 高橋典子: 未利用資源を活用した生物膜法における水質浄化特性, 東邦大学特別問題研究報告書, 1996.
- 7) R.Yuangswad, D.Na-Ranong: Recycling Oyster Shell as Adsorbent for Phosphate Removal, *The 21st Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry*, November 10-11, 2011.
<http://chemserver.eng.psu.ac.th/tiche2011/TCHE/data/paper/international/sp/oral/sp008.pdf>
- 8) W.H.Park, C.Polprasert: Phosphorus Adsorption Characteristics of Oyster Shells and Alum Sludge and Their Application for Nutrient Control in Constructed Wetland System, *Issue 5 vol.43*, pp.511-517, 2008.
- 9) W.H.Park: Integrated Constructed Wetland System employing Alum Sludge and Oyster Shells as Filter Media for P removal, *Ecological Engineering*, Vol.35, pp.1275-1282, 2009.
- 10) 本田晴朗, 寺添 斉: 発電所付着生物の殻を用いた水質浄化—濾材および吸着材としての特徴—, 電力中央研究所報告 研究報告(03034), pp.1-9, 2004.
- 11) 村上和仁, 石井俊夫, 瀧 和夫, 松島 眸: 底泥処理における環境修復強度の生物多様性に及ぼす影響, 環境情報科学論文集, 21巻, pp.75-80, 2007.
- 12) 村上和仁, 石井俊夫, 瀧 和夫, 松島 眸: 底泥処理による湖沼内部生産の抑制効果, 環境情報科学論文集, 22巻, pp.487-492, 2008.
- 13) 中村伸夫: リサイクル材を活用した底質浄化処理技術について
<http://www.qsr.mlit.go.jp/n-shiryo/kenkyu/02/03.pdf>

NUTRIENT CONTROL BY THE SEDIMENT QUALITY IMPROVEMENT USING UNUSED REGIONAL RESOURCES IN THE SEASIDE PARK POND

Saki AGATSUMA, Kazuhito MURAKAMI, Michio GOMYO
and Yoshimasa AMANO

In Hasunuma Seaside Park Pond where is located on the seafront Kujyukurihama coastal line in Chiba, water bloom has occurred in the past, the deterioration of the landscape and odor problems occurred. Dominant species of this Aoko are Cyanophyceae *Anabeana spiroides*. It has a feature called nitrogen fixation air, the explosive growth can be as long as there is phosphorus in the water. In this study, the shell collected from sandy beach on Kujyukurihama coastal line was applied as regional unused resources for nutrients remove by phosphorus adsorption. In a restraint rate of phosphorus, 30-40% of suppressant effects were seen. In the COD restraint rate, an increase of the phytoplankton was controlled by having sprayed a shell. Therefore, it showed a high price as quantity of dispersion increased.