

シーズ発掘試験研究事業

硝酸塩を利用した持続性底質改良材の開発

清水康弘

目的

内湾の魚介類養殖場のような水深の浅い海域では、夏季の高水温時に底泥から大量の硫化水素が発生し、生息する養殖生物に対して甚大な被害を及ぼすことがある。

これまでの研究により、硝酸塩の1種である硝酸カルシウムには、底泥中の硫化水素の発生防止効果があること。そして硝酸態窒素の供給が途絶えると、酸化層が再び還元的になることがわかった。本研究では、硫化水素の発生防止を目的とした硝酸カルシウムを有効成分とする底質改良材の開発を目指した。

1. 底質改良材の作製

方法

硝酸カルシウムは非常に水に溶けやすい物質であることから、開発する底質改良材は、長期に渡って溶解するように、難溶性の炭酸カルシウム、ステアリン酸等を混合、圧縮した円筒形の打錠成型物（直径3cm、高さ1.5cm）とした。溶出期間が長期化するような材料の混合比を求めめるため、混合比が異なる底質改良材(表1)を米山化学㈱に委託して製造し、溶出試験による評価を行った。

溶出試験は、円筒形の筒の中を濾過海水が均等に流れる実験装置を作製し、これに改良材1～改良材4（湿重量60.5～63.3g）をセットして、実験室内で7日間にわたって排水中の硝酸態窒素の溶出状況を調べた。溶出速度に大きく影響すると考えられる実験装置内の海水の流速は、0.5 cm/秒に設定した。この流速の設定について、実際の現場での間隙水の流速は、かなり遅いと考えられるが、本実験では底質改良材の性能を短期間で比較するために、海水の流速を実際の現場より速い速度とした。

なお排水中の硝酸態窒素濃度の測定は、各区から流出する排水をサンプリングして-30℃で凍結保存した後、自動栄養塩分析装置（BRAN+LUEBE 製、TRAACS2000）にて測定した。

表1. 底質改良材の混合比(%)

材料\改良材	1	2	3	4
硝酸カルシウム	30	30	30	40
炭酸カルシウム	48	50	45	41
ステアリン酸	21	19	24	18
ホホワイトカーボン	1	1	1	1
合計(%)	100	100	100	100

結果および考察

改良材から溶出した、排水中の硝酸態窒素濃度の推移（比較しやすい様に、湿重量100g当りに換算）を図1に示す。各改良材とも、実験開始後から4日目頃まで高い濃度（2.9～13.4μM）で推移し、以後は低い（1.9～4.0μM）濃度で推移していた。このことから、0.5 cm/秒の流速下においては、製造した改良材中の硝酸カルシウムは、4日間程度で多くの部分が溶出したと考えられた。

また、硝酸カルシウムの混合比が40%の改良材1～3は、50%の改良材4より初期の溶出速度が低く抑えられ、ステアリン酸の混合比を高くするほど、硝酸カルシウムの溶出速度を抑制させることが可能と推測された。

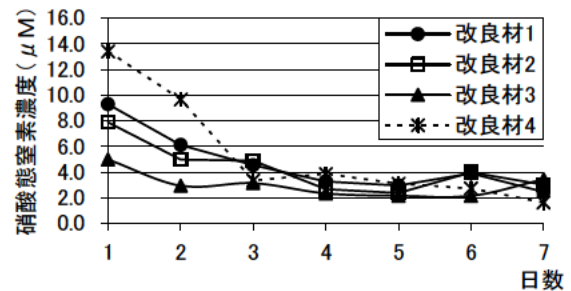


図1. 溶出試験における排水中の硝酸態窒素濃度の推移

2. 現場試験

方法

現場試験に使用する底質改良材は、前述の溶出試験で使用した、改良材4と改良材7を使用した。

試験場所は英虞湾内の底質悪化が進行している塩屋漁場（水深10～12m）を選定した（図1）。試験期間は平成21年12月9日から平成22年3月12日までの93日間とした。試験区の設定は対照区と硝酸カルシウム40%区（以下40%区）硝酸カルシウム50%区（以下50%区）の計3区で、面積は各区とも4m²（2×2m）、試験区の間隔はそれぞれ約10mとした。試験開始時に、40%区と50%区において潜水作業により、2種の改良材を底泥に2kg/m²の濃度で、泥深10cmの位置に手作業にて埋め込んだ。

改良材を散布した後の底質、水質の変化を調べるため、試験開始から42、76、93日目に調査を行った。調査は各

区において潜水作業により底泥コアを 20cm の泥厚で採取し、直上水の DIN, PO₄-P 濃度と、底泥表層部分 (0-3cm) の ORP (酸化還元電位) および AVS を測定した。直上水のサンプリングは、室内においてサイホンで抜き取った後、GF/F フィルター (Whatman 製, PURA DISK, 目合 0.7 μm) で濾過してから -30°C で凍結保存し、自動栄養塩分析装置 (BRAN+LUEBE 製, TRAACS2000) にて DIN, PO₄-P 濃度を測定した。ORP は ORP メーター (HORIBA, D-52) にて、AVS は検知管法にて測定した。

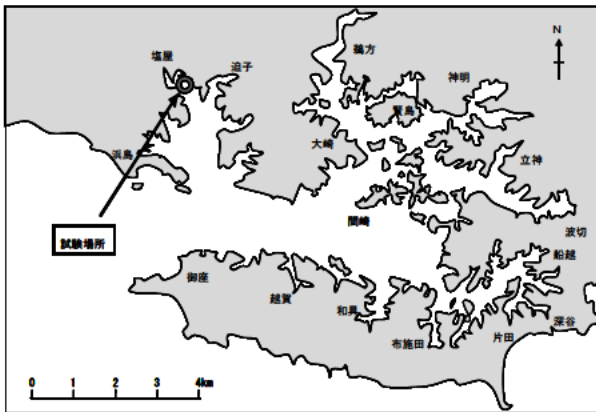


図2. 試験場所

結果と考察

各区の底質と水質の調査結果を図3に示す。底泥のORPは対照区で-68~+23mV, 40%区で-47~+83mV, 50%区で-66~+57mVの範囲で推移した。試験開始後42日目においては、改良材を散布した区で対照区より明らかな上昇が認められ、40%区の方が50%区より高い値で推移した。一方、AVSは対照区0.6~0.9 mgS/g-dry, 40%区0.2~1.1 mgS/g-dry, 50%区0.6~1.0mgS/g-dryの範囲で推移した。対照区では42日目に増加したのに対し、改良材を散布した区では、両区とも減少した。また42日目以降は40%区の方が50%区より低い値で推移した。

底泥直上水のNO₃-N濃度は、対照区0.1~1.7μM, 40%区0.0~6.5μM, 50%区0.0~1.6μMの範囲で推移した。40%区では、42日目に他の区より高い濃度を示した。間隙水中のNO₃-N濃度は、対照区0.1~2.0μM, 40%区0.5~36.4μM, 50%区0.2~2.5μMの範囲で推移し、直上水と同様、40%区では42日目に他の区より高い濃度を示した。

間隙水中のPO₄-P濃度は、対照区2.9~8.6 μM, 40%区0.7~1.3μM, 50%区1.5~3.0μMの濃度で推移した。改良材を散布した区では対照区より低い濃度で推移し、50%区よりも40%区の方で低かった。

以上の結果から、硝酸カルシウム錠剤を泥中に埋め込むことにより、底泥の酸化およびAVSの減少効果、そしてリンの溶出を抑制する等の優れた底質改良効果が認められることがわかった。さらに、硝酸カルシウム含有量が50%の改良材よりも、40%の方が高い改良効果が得られた。硝酸カルシウム濃度の低い方の効果が高かった理由として、42日目において、40%区の方で直上水、間隙水中の硝酸態窒素濃度が高かったことから、硝酸カルシウムの濃度の差を炭酸カルシウム、ステアリン酸で置き換えたことにより溶出速度が低下し、硝酸態窒素の供給期間が長期化したことで、より底質改良が進んだと考えられた。

今回の実験によって、それぞれの改良材の効果の持続期間は、50%区で42~76日間、40%区で76~96日間の間と推測された。底質改良効果の持続期間を延長させるには、周辺海域に与える窒素負荷を軽減するためにも、改良材におけるステアリン酸の混合比を高める等の工夫を行い、改良材の溶解速度をさらに遅くする必要があると考えられた。

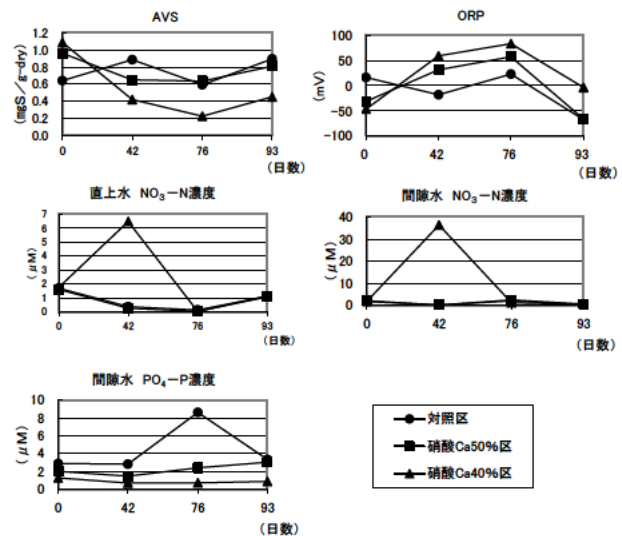


図3 底質 (ORP, AVS) および直上水と間隙水の硝酸態窒素濃度、間隙水のリン酸態リン濃度の推移