

# 貝殻を活用したリン除去における焼成処理の検討

## Effect of Burning Treatment of Shells as Sediment Remediation Material for Phosphorus Removal

●  
吾妻 咲季  
生命環境科学専攻 修士課程1年  
村上 和仁  
生命環境科学科 教授  
五明美智男  
生命環境科学科 教授  
天野 佳正  
千葉大学大学院工学研究科 助教

●  
Saki AGATSUMA  
Master course of Life and Environmental Sciences, Graduate student  
Kazuhito MURAKAMI  
Dept. of Life and Environmental Sciences, Professor  
Michio GOMYO  
Dept. of Life and Environmental Sciences, Professor  
Yoshimasa AMANO  
Dept. of Applied Chemistry and Biotechnology Engineering,  
Chiba University, Assistant Research Associate

●  
2013年9月20日受付

●  
Received : 20 September 2013

Waterbloom occurs in the summer at the Hasunuma Seaside Park pond located along the Kujukurihama coast in Chiba. The dominant species of this waterbloom are mainly Cyanobacteria; *Anabaena spiroides* and *Anabaena affinis*. These have the ability of "air nitrogen fixation" and therefore, even if there is phosphorus in the water, they can increase explosively. The objective of this study was to remove phosphorus by using the shells of regional unused resources as eutrophication countermeasure in the Hasunuma Seaside Park pond, and it aimed to investigate the influence of the burning treatment.

Results showed that, ability for adsorption of phosphorus became higher than non-burning by to burn with regional unused resources. At phytoplankton, phosphorus that contained nutrient salt was adsorbed by the sprinkled shells. This indicates that the phytoplankton population was controlled on its increase more by burning treatment than by non-burning.

キーワード : Regional unused resources, Phosphorus removal, Water quality, Burning treatment

### 1. はじめに

日本の湖沼における環境達成率 (COD または BOD) は、河川・海域に比べて低く、富栄養化が進行している状態である<sup>1)</sup>。図-1 は河川・海域・湖沼の環境基準達成率の経年変化を示している。平成 23 年度までの環境基準達成率において、河川では 93.0 %、海域では 88.2 % と高い値を示しているが、湖沼は 53.7 % と低い値を示している。この理由として、湖沼が閉鎖的環境下であることと、栄養塩の流入経路が河川からであることなどが挙げられる<sup>1)</sup>。

湖沼における富栄養化対策としてはすでにいくつかの方法が実施されている。物理学的対策に底泥処理(浚渫・覆砂)や浄水用水の導入、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ている。生物学的方法に魚類の除去等によるいわゆるバイオマニピュレーションが挙げられるが、生態系の崩壊という問題が懸念されている。これらの問題により富栄養化対策は効果を上げていないの

が現状である。また、千葉県には手賀沼・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いるが、夏季にはアオコが発生するなど、水中の栄養塩類濃度は高い値で推移し、富栄養化の改善は十分な成果を上げるには至っていない。

本研究では、海岸に多く散乱している地域未利用資源である貝殻の成分であるカルシウムに着目し、カルシウムとリンの化学反応によってリンを除去し、さらに吸着材としての貝殻の焼成処理の影響について比較検討することを目的とした。

### 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)は九十九里海岸沿いに位置しており、池の表面積:約 10,000m<sup>2</sup>、容積:7,400m<sup>3</sup>、水深:0.74m であり、流入経

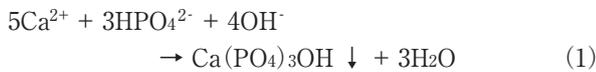
路は降雨と地下水（海水）の強閉鎖的汽水湖である<sup>2)</sup>。

1979年の開園以降、レジャー施設として貸しボートを営業していたが、1990年頃から池の水量の調節をしていたポンプの故障により、池内の循環が止まり夏季にアオコが発生するようになり、悪臭や景観の悪化などの問題から、現在は貸しボートを休業している。過去に天日干しや一部底泥の掘削などの富栄養化対策を実施していたが、現在も夏季にはアオコが発生している（図-3）<sup>3)</sup>。このボート池のアオコの優占種は藍藻類 *Anabaena* 属である。*Anabaena* 属は空中窒素固定能という特殊な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<sup>4)</sup>。

### 3. 供試地域の未利用資源

本研究では、地域未利用資源としてアカガイ (*Anadara broughtonii*) を使用した（図-4）。この貝殻を1-3 mm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、この貝殻は蓮沼海浜公園に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。

貝殻の主成分であるカルシウムには吸着材表面や溶出したカルシウムイオンとの化学反応において、以下の式(1)、(2)のように難溶性リン酸カルシウムを生成しているものと推測される。



貝殻は産業廃棄物として毎年大量に廃棄されており、この貝殻を有効活用することで水質浄化・廃棄物の低減が可能であると考えられる。また、従来の研究より、焼成処理を施した貝殻におけるリンの吸着能力の向上されることが証明されている<sup>6)</sup>。

### 4. 実験方法

マイクロコズム試験における水量は300～1,000 mLが一般的であるので<sup>7)</sup>、本研究では透明ガラス容器（高さ：14 cm、直径：7 cm、容量：470 ml）を使用した。現地より採取した底泥100 gを容器の底に平坦になるように充填した上で環境水380 ml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（図-6）。培養条件は、温度25℃、照度2,400 lx、明暗周期（Light / Dark = 12 / 12 hr）、静置培養、培養期間は20日間とした。分析項目は、T-N、T-P、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、Chl.a、COD、pH、DO、IL（底泥）、硬度（Ca+Mg）、植物プランクトン個体数とした。硬度はキレート滴定（JIS K0102）により測定し、植物プランクトン個体数の観察は0、5、10日目に行った。

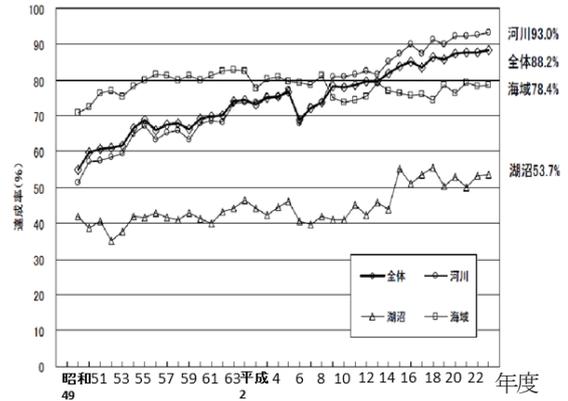


図-1 環境基準達成率（CODまたはBOD）の経年変化（平成25年度版環境白書<sup>1)</sup>より）



図-2 蓮沼海浜公園ボート池（平常時）



図-3 アオコ発生時の蓮沼海浜公園ボート池

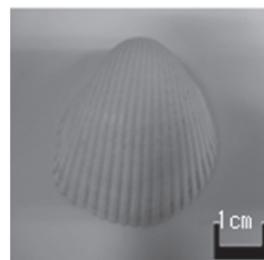


図-4 アカガイ (*Anadara broughtonii*)

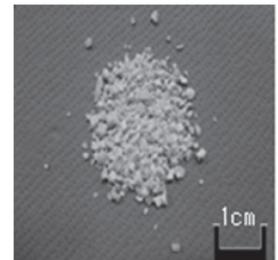


図-5 粉碎した貝殻

培養系は未処理系および 10, 20, 50, 100 g/m<sup>2</sup> 散布系の 5 系とした。本実験では、窒素, Chl.a, COD, IL において有意な抑制効果がみられなかったため、顕著な抑制効果がみられたリン, 植物プランクトン個体数, pH の結果について述べる。

また、焼成の最適条件を検討するため、リン酸溶液 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 100 mg/l に対して、焼成温度 600, 700, 800 °C でそれぞれ 30 min, 60 min, 120 min の焼成処理を施した貝殻を 1 g ずつ散布し、スターラーにて 60 min 攪拌した後、リン濃度を測定し、各焼成条件と未処理系との比較を行った。

## 5. 結果および考察

### 5.1 焼成条件の検討

図-7, 8 に各焼成条件におけるリンの吸着除去率 (抑制率) を示した。抑制率は以下の式 (3) にて算出した。

$$\text{抑制率 (\%)} = \frac{(\text{未処理系の現存量}) - (\text{各所理系の現存量})}{(\text{未処理系の現存量})} \times 100 \quad (3)$$

これらより、焼成時間と焼成温度におけるリンの抑制率は、T-P は 800 °C (96.9 %)、PO<sub>4</sub>-P は 700 °C (96.8 %) で焼成した系が最も高い抑制率を示した。しかし、800 °C で焼成した散布材は散布時もしくは攪拌時において、粉々になってしまい、本実験における吸着材としては不向きであることが示された。また、PO<sub>4</sub>-P の抑制率は 800 °C で焼成した系では 700 °C より抑制率が低いことが示された。これは、800 °C で焼成した吸着材はピンセットで軽く掴んだだけで粉々に割れてしまうくらい脆くなっており、マイクロコズムに散布すると粉末状に水中全体に拡散してしまい、この結果、水中全体にリン酸とカルシウムが結合した粒子性無機態リンが、粒状の 700 °C で焼成した散布材と比較して多く拡散してしまい、PO<sub>4</sub>-P の抑制率が低くなったものと考えられる。

### 5.2 リンの吸着除去

リンの抑制率を図-9, 10 に示した。これらのグラフより散布量が多いほど、焼成処理を施した系ほど抑制率は高い値を示した。貝殻を散布することにより、貝殻の主成分であるカルシウムとリンが (1), (2) 式のように化学反応したものと推察される。また、10 g/m<sup>2</sup> の焼成と 20 g/m<sup>2</sup> の未焼成、50 g/m<sup>2</sup> の焼成と 100 g/m<sup>2</sup> の未焼成の抑制率がほぼ同等であることが示された。このことより、焼成処理を施すことによって、未焼成の 1/2 量でほぼ同等の抑制効果が得られることがわかった。抑制率の最大値を示した 100 g/m<sup>2</sup> 散布系では、T-P では未焼成:37 %, 焼成:44 %, PO<sub>4</sub>-P では未焼成:27 %, 焼成:38 % であった。これらより、焼成処理を施すと未焼成に比べて、T-P の最大値においては 1.2 倍、PO<sub>4</sub>-P の最大値においては 1.4 倍の抑制



図-6 評価系としてのマイクロコズム

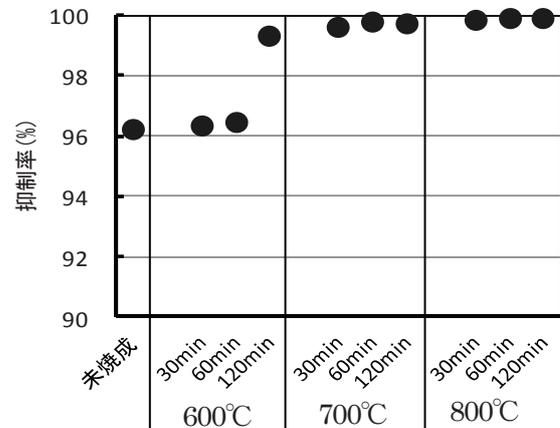


図-7 各焼成温度・時間における T-P の吸着率

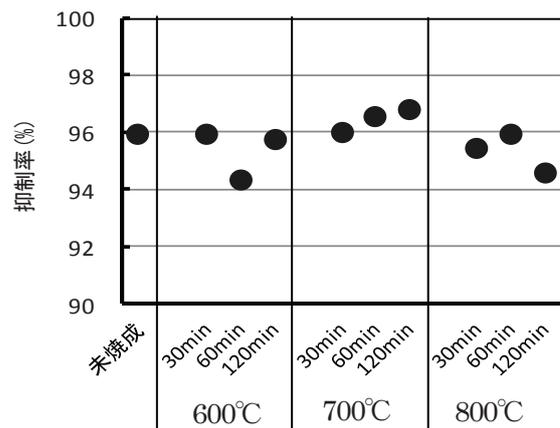


図-8 各焼成温度・時間における PO<sub>4</sub>-P の吸着率

率の上昇が認められた。貝殻の未焼成と焼成処理後の重量を測定すると、平均で0.17 g減少しており（図-11）、これより焼成処理したことにより間隙率が増加し、リン吸着面積が未焼成より大きくなり、焼成処理を施した貝殻における抑制率が高くなったものと考えられる。また、攪拌下における未焼成（CaCO<sub>3</sub>）と焼成（CaO）の溶解度はそれぞれ未焼成（CaCO<sub>3</sub>）：0.015 g/l、焼成（CaO）：1.4 g/lである<sup>8)</sup>。これらが大きく寄与しているため未焼成（CaCO<sub>3</sub>）と焼成（CaO）の間でリン吸着に差がみられたものと考えられた。

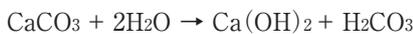
本実験では、散布量 10 g/m<sup>2</sup> から 100 g/m<sup>2</sup> に 10 倍に増加した場合、T-P、PO<sub>4</sub>-P いずれの吸着率も未焼成では約 10 倍になったが、焼成では約 2 倍にとどまった。これは、10 g/m<sup>2</sup> 散布時点で焼成はすでに高い抑制率を示していることと、焼成（CaO）においては、少量の吸着材で表面においてカルシウムとリンの強い化学反応による高い吸着能力がある一方、未焼成（CaCO<sub>3</sub>）は、散布量に比例した吸着能力があるものと考えられた。

### 5.3 pH

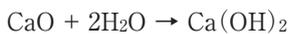
各系における pH を図-12, 13 に示した。

これらのグラフより、未焼成系（CaCO<sub>3</sub>）では、未処理系とほぼ同等の pH であるが、焼成系（CaO）においては 11 ~ 12 と高いアルカリ性を示した。水中に吸着材を散布すると、以下の化学式が成り立つ。

未焼成系：



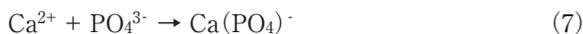
焼成系：



ここで、Ca(OH)<sub>2</sub> はアルカリ性、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は酸性であることから、未焼成では中和反応により pH7 ~ 8 と中性付近に、焼成では pH 11 ~ 12 とアルカリ性に傾いたものと考えられた。

pH の上昇に伴い、リン酸基は H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> に平衡的に変化する。

この pH の変化によるカルシウムとリンの吸着を以下の (4) ~ (7) 式に示す。



上記の式より、本研究では未焼成におけるカルシウムとリンの吸着は (5) と (6) 式が、焼成においては (6) と (7) 式が成立しているものと考えられた。

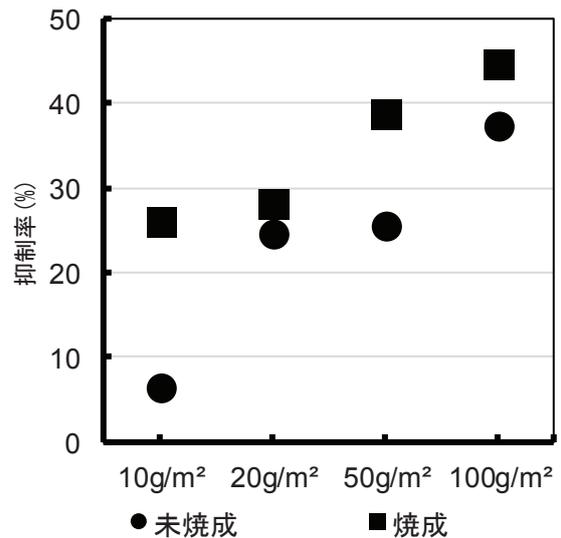


図-9 各散布量における T-P の抑制率

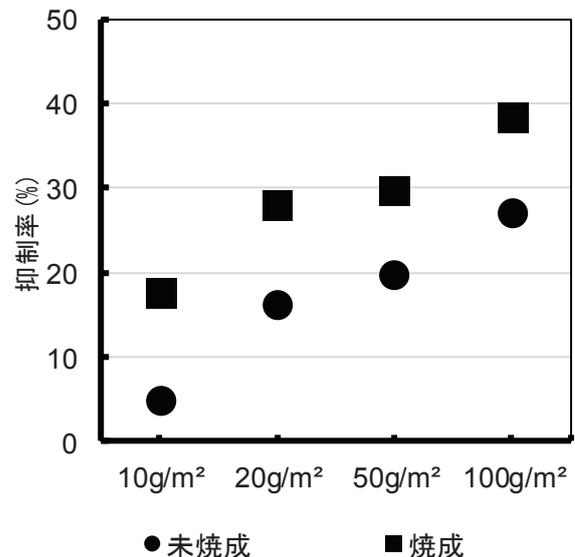


図-10 各散布量における PO<sub>4</sub>-P の抑制率

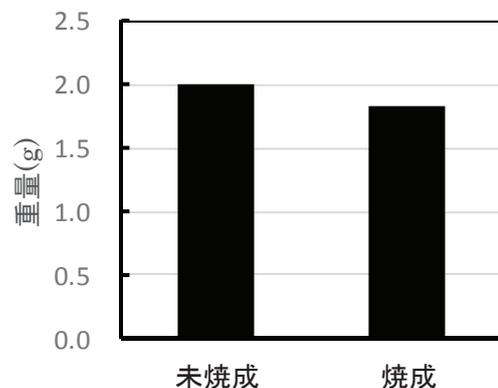


図-11 未焼成、焼成における貝殻の重量比較

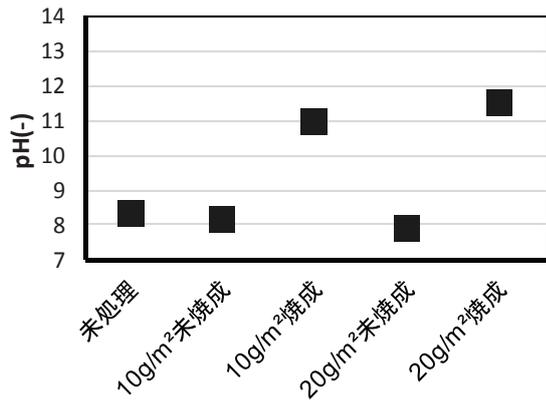


図-12 10g/m<sup>2</sup> · 20g/m<sup>2</sup> 散布系における pH の比較

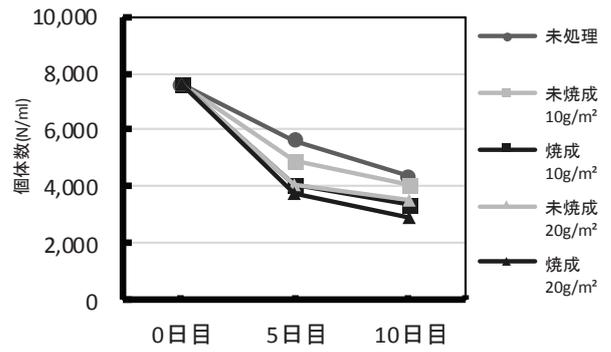


図-14 10g/m<sup>2</sup> · 20g/m<sup>2</sup> 散布系における植物プランクトン個体数の変遷

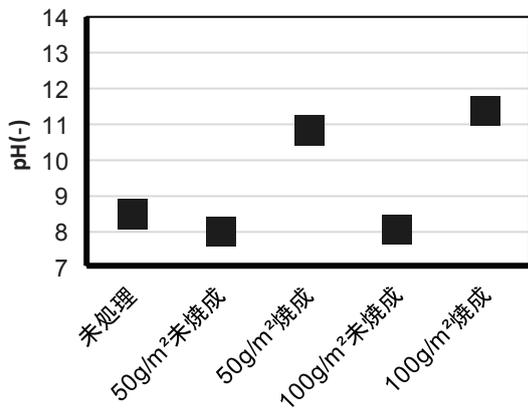


図-13 50g/m<sup>2</sup> · 100g/m<sup>2</sup> 散布系における pH の比較

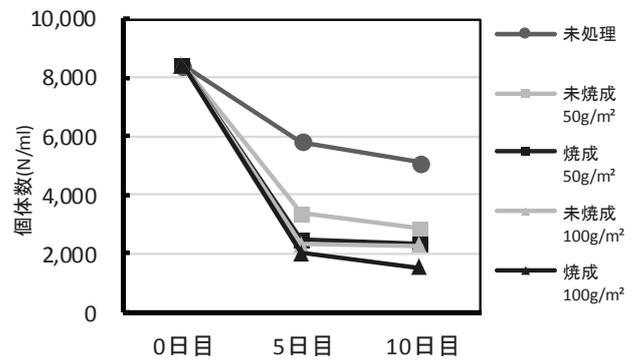


図-15 50g/m<sup>2</sup> · 100g/m<sup>2</sup> 散布系における植物プランクトン個体数の変遷

#### 5.4 植物プランクトン

各系における植物プランクトン個体数の変遷を図-14, 15に示した。優占種は、5日目まで *Anabaena spiroides* (図-16) および *Anabaena affinis* (藍藻類) (図-17)、10日目で *Chlorella* sp. (緑藻類) (図-18) であった。

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。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、さらに物質循環・エネルギーフロー・生物間相互作用といった水圏生態系の構

造・機能に影響を与えることも懸念されている<sup>9)</sup>。本研究でみられた *Anabaena* 属 (藍藻類) から *Chlorella* 属 (緑藻類) への種の遷移は、貝殻の成分であるカルシウムが水中に溶出したことによりリンと結合してリン濃度が低減すると同時に、N/P比が変化して窒素過多の状況になり、藍藻類の増殖に適さない環境条件になったことによるものと考えられる。同時に、栄養塩類濃度の減少により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。

このように、貝殻散布はリン濃度減少により N/P 比を

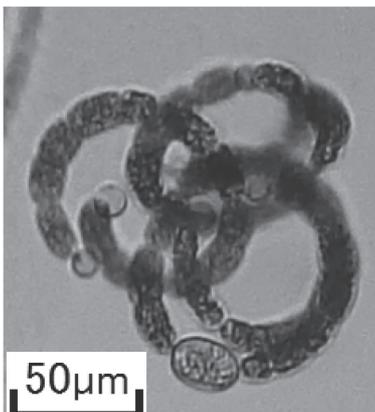


図-16 *Anabaena spiroides*

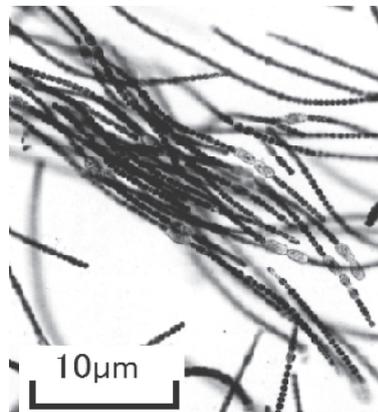


図-17 *Anabaena affinis*  
(日本アオコ大図鑑参照<sup>9)</sup>)

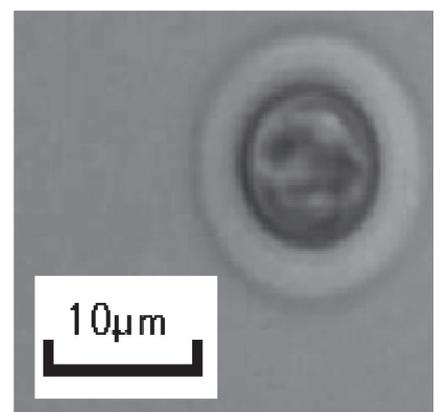


図-18 *Chlorella* sp.

変化させるため、*Anabaena spiroides* や *Anabaena affinis* などの中空窒素固定能という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可能性があることが示された。

## 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に着目し、未焼成と焼成処理を施した貝殻による栄養塩の吸着除去効果を比較検討することを目的とした。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に焼成処理を施すことで、富栄養化原因物質であるリンが未焼成よりも最大値において T-P : 1.2 倍、PO<sub>4</sub>-P : 1.4 倍の抑制効果がみられた。
- 2) 焼成処理を施すことにより、未焼成に比べて 1/2 の散布量で同等のリンの抑制効果が得られた。
- 3) pH は、散布材に焼成処理を施すことにより高い値を示した。
- 4) 貝殻散布に伴い、栄養塩であるリンが吸着されたことにより、散布量が多いほど、さらに焼成処理を施すほど植物プランクトン個体数の増殖が抑制された。優占種は中空窒素固定能を有するアオコ形成藍藻類から、N/P 比の変化により、藍藻類から緑藻類への遷移が誘導された。

## 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）」の一環として実施された

## 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。また、化学反応式について、生命環境科学科 尾上薫教授に有益なる御助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

## 本研究に関する論文発表

- 1) 村上和仁, 吾妻咲季, 中村明彦: 津波による海浜公園池における生態系構造の変化, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.69, No.2 (印刷中)
- 2) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 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, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 69, No. 2, pp. I\_533 - I\_538 (2013. 9.)
- 3) K.Murakami, M.Gomyo, S.Agatsuma, Y.Amano, A.Inoue-Kohama: Environmental Condition Index for Estimation on Eutrophic State of Enclosed Aquifer Ecosystem, *International Journal of GEOMATE*, Vol.5, No2 (Sl.No.10), pp.706-711 (2013.12.)

## 本研究に関する学会発表

- 1) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 中村明彦: 地域未利用資源を活用した海浜公園池の底質改善効果, 日本水処理生物学会 第 49 回大会 東京 (2012.11)
- 2) S.Agatsuma, K.Murakami, M.Gomyo, Y.Amano: Nutrients Elution Control from Eutrophicated Sediment using Shell as Regional Unused Resources, *4th IWA Asia-Pacific Young Water Professionals Conference (APYWP2012)*, Tokyo (Japan) (2012.12.)
- 3) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 海浜公園池 (汽水湖) の水質浄化 (4) 地域未利用資源を活用した水質改善, 第 40 回土木学会関東支部技術研究発表会 宇都宮 (2013.3)
- 4) S.Agatsuma, K.Murakami, M.Gomyo, Y.Amano: Water Quality Purification in the Seaside Park Pond using Shell Fragment as Regional Unused Resources, *Water and Environmental Technology Conference 2013 (WET2013)*, Tokyo (Japan) (2013.6.)
- 5) 村上和仁, 吾妻咲季, 中村明彦: 津波による海浜公園池における生態系構造の変化, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 69, No. 2, pp. I\_19-I\_24 (2013. 9.)
- 6) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 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, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 69, No. 2, pp. I\_533 - I\_538 (2013. 9.)
- 7) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 地域未利用資源を活用した富栄養化湖沼における水質浄化, 第 68 回土木学会年次学術講演会 習志野 (2013.9)
- 8) S.Agatsuma, K.Murakami, M.Gomyo, Y.Amano: Shell Fragment Application as Regional Unused Resources for Nutrients Elution Control from Eutrophicated Sediment, *5th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition*, Deajeon (Korea) (2013.9)
- 9) 吾妻咲季, 高橋賢伍, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 野外設置型モデルエコシステムによる富栄養化湖沼における底泥処理の有効性と持続性の検討, 日本水道協会平成 25 年度全国会議 (第 64 回全国水道研究発表会), 郡山 (2013.10)
- 10) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 貝殻を活用した水質浄化における焼成処理効果の比較検討, 日本水処理生物学会 第 50 回大会 神戸 (2013.11)
- 11) K.Murakami, M.Gomyo, S.Agatsuma, Y.Amano: Environmental Condition Index for Estimation on Eutrophic State of Enclosed Aquifer Ecosystem, *3rd International Conference on Geotechnique, Construction Materials & Environment (GeoMat2013)*, Nagoya (Japan) (2013.11.)
- 12) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 栄養塩抑制における地域未利用資源としての貝殻 (CaCO<sub>3</sub>) と底泥改善材 (CaO) 散布の比較検討, 第 50 回環境工学研究フォーラム 札幌 (2013.11)
- 13) 村上和仁, 吾妻咲季, 五明美智男, 天野佳正: 水質・底質・生物の有機物量総量からみた水圏環境の評価手法, 第 50 回環境工学研究フォーラム, 札幌 (2013.11.)
- 14) 吾妻咲季, 村上和仁, 五明美智男, 天野佳正: 富栄養化湖沼における各種底泥処理効果の野外設置型モデルエコシステムによる比較検討, 第 10 回環境情報科学ポスターセッション, 東京 (2013.12.)

## 参考文献

- 1) 環境省：環境白書（平成 25 年度版）p.225  
<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) 村上和仁, 石井俊夫, 瀧 和夫, 松島 眸：海浜公園池における水の華発生機構と環境要因, 土木学会海洋開発論文集, 23 巻, pp. 627-632, 2007
- 5) 杉本行弘, 村牧義之, 別森敬一：石炭灰の水質浄化への研究—リン吸着と吸着材量の再利用—, 北陸電力株式会社技術開発研究所研究開発年報, 43 号, pp.93-97, 2009
- 6) 本田晴朗, 寺添 齊：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—, 電力中央研究所研究報告書 U03034, 2004
- 7) 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
- 8) 現代農業, Vol.6, p.85, 2008
- 9) 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
- 10) 渡邊真之 著：日本アオコ大図鑑, 誠文堂新光社, 2007, 160pp.

