

鉄鋼スラグの藻場造成利用における海水中極微量 Fe の分析

相本道宏*

1 はじめに

近年の日本の一部の近海において、海岸および海底に生息する海藻類等の海洋生物の生育力が低下する現象が散見される。海藻の極端な減少により、海藻を餌とする生物の減少が生態系全体に波及した状態であり「磯焼け」と呼ばれる¹⁾。コンブなどの有用藻類の採取量の減少だけでなく、藻場は魚介類の餌として、あるいは産卵場所や棲家として重要であるため、漁業資源保護の観点からも深刻な問題である。

磯焼けの原因としては、食植性の魚類やウニなどによる食害や無節サンゴモの優占化、海水温の上昇や海流の変化、漂砂による汚れや傷、および日射量の減少による光合成阻害などが想定されている。加えて、陸域からの過剰な栄養塩供給や、逆に貧栄養化現象に起因する広範囲の海域の環境の変化も可能性として考えられる。このような状況を改善するため、様々な再生対策が検討されている²⁻⁴⁾。

貧栄養化現象のうち、Fe⁵⁾の溶存濃度の低下が磯焼けの発生や進行の要因の一つとして報告が提案されており^{6,7)}、Fe供給による藻場造成が試みられている^{8,9)}。しかしFeは、藻類の成熟や成長にとって必須な栄養塩であると考えられるにも関わらず、海水中の溶存酸素の影響ですぐに酸化され、水酸化物として沈澱する。そのため、藻類が利用することが困難になることから¹⁰⁾、Feを安定溶存状態にすることが必要だと考えられる。

2 鉄鋼スラグ施肥試験の概要

我々のグループは、Feの供給源として、製鉄副産物であり、Feを10~20wt%程度含有する鉄鋼スラグと、Feと錯体を形成させるための腐植酸源としての発酵木材チップを混合し、鉄鋼スラグから供給されたFeが安定して海水中に溶存できる施肥材を考案した¹¹⁾。

北海道増毛町舎熊海岸で、施肥材を磯焼けが進行した海域の汀線部に施肥材を埋設する実験を2004年に開始した。海岸の汀線部に試験区(A, B)と対照区(C)を設置し、試験区には施肥材を埋設した。(A)には鉄鋼スラグと廃材から製造した発酵木材チップを重量比1:1で混合し、ヤシガラ袋に1袋当たり約200kgずつ充填した施肥材、(B)には鉄鋼スラグのみを同様の袋に200kgを充填した施肥材を適用した。それぞれの試験区に側溝を掘り、1試験区当たり39袋を2004年10月に埋設し、磯焼け海域における藻場の造成効果を検討してきた^{11,12)}。その結果、施肥部を中心に広範囲での藻場の再生、拡大を継続的に確認してきた^{13,14)}。試験海域の概略を図1に示す。

しかし、海水中の溶存態Fe濃度は極微量であり、分析することが困難であったため、施肥と試験海域における溶存態Fe濃度との関係を明確にできていなかった¹²⁾。そこで本研究では、試験海域における分析試料採取方法や溶存態Fe濃度の測定方法を検討し、試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。

*新日本製鐵(株)先端技術研究所

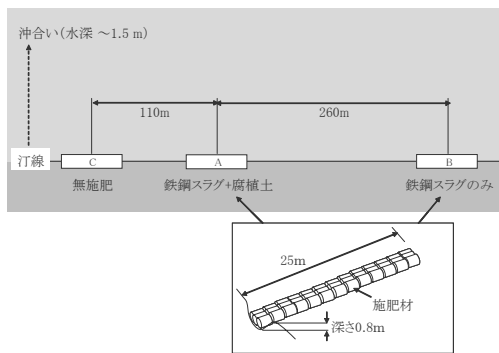


図1 施肥方法と施肥箇所

埋設後、約3年が経過した2007年6月に試験海域の水質調査を実施した。水質調査当時は、(A) 近傍を中心に、試験海域全域で海藻類が繁茂し、藻場が再生しつつある状況であった¹⁴⁾。

3 海水試料の採取および分析方法

海水試料は、(A)、(B)、(E) および (A) と (B) の中間地点の計4か所の汀線部から、沖に向け3m、5m、10m、25m、50mの箇所(のべ20箇所)で採取した。各箇所の水深50~100cmの範囲で、測定対象物質の汚染がないことを確認している容器を海中で開封して採水し、海中で密栓した。試料は冷暗状態で分析室に輸送し、速やかに分析に供した。

水質パラメータとしては、pH、電気伝導度

(EC)、全窒素 (T-N)、全リン (T-P)、溶存態シリカ (D-Si)、Ca、Mg、Feを測定した。溶存態 Fe 以外は、JIS K 0101または JIS K 0102に準拠した方法で測定した。一連の分析には、後述の溶存態 Fe 分析時に使用した硝酸以外は関東化学(株)製の特級または精密分析用グレードの試薬を用いた。また、試料や試薬の希釈に用いた超純水は、日本ミリポア(株)製の Milli-Q 水製造装置により調製した。

溶存態 Fe 濃度は、極低濃度のため JIS 法で定量することが困難であることから、別途分析方法を検討した。まず、海水試料を孔径0.45 μm のポアフィルタでろ過した。Fe を含む遷移金属を、キレート型固相充填カラム (株日立ハイテクノロジー製 Nobias Chelate-PA1) を用いて海水マトリクスから分離したのち、硝酸 (多摩化学工業(株)製 Tamapure-AA-100) で溶離し、溶離液中の ^{56}Fe を ICP-MS (エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製 SPQ-9000および SPQ-9500) を用いて測定した。通常のプラズマ条件では、 ^{56}Fe には $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ などの分子イオンが干渉するため、この生成を抑制すべくクールプラズマ条件 (RF 出力: 0.65kW) とした。また、海水試料容器の開封から分析までのすべての操作を、クラス100のクリーンルームおよびクリーンベンチ内で行うことにより、外部か

表1 測定結果一覧

		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	$\mu\text{g/L}$	5.9 \pm 4.5	<1~18.1

らの Fe の汚染を極力防止した。

4 分析結果および考察

4-1 水質分析結果

採取した20地点の水質分析結果を表1に示す。ECは39.0~48.5mS/cmの範囲で観察され、試験海域における河川水等の淡水流入の可能性が考えられる。D-Siについても最小値と最大値で約5倍の濃度差があり、これも淡水の流入と関連があると思われる。一方、Feは平均で5.9 $\mu\text{g/L}$ であったが、最小値と最大値に20倍の差異があり、淡水流入の影響だけでは説明できない濃度分布であることが推定される。

4-2 水質パラメータの水平分布

調査を行った水質パラメータのうち、溶存態 Fe について各採水地点の分析結果間を Bilinear 法で補完した水平分布図を図3に示す。図は、施肥材を埋設した汀線を下端とし、上方方向に沖合を配置した図として表示している。

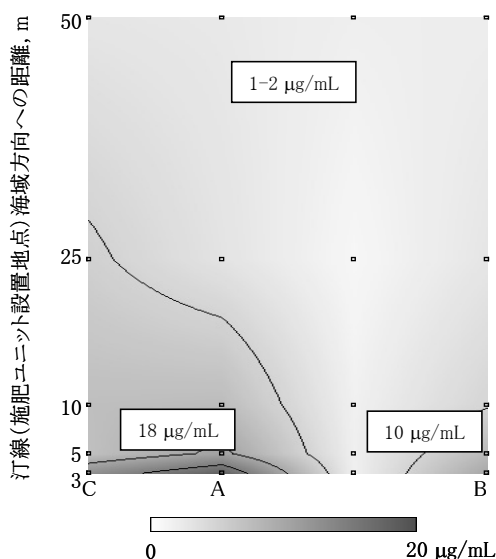


図3 試験海域における溶存態 Fe の水平分布

溶存態 Fe 濃度は、鉄鋼スラグと発酵木材チップからなる施肥材を埋設した (A) 最近傍で最大値18.1 $\mu\text{g/L}$ となる分布となり、施肥材から供給されている可能性が考えられる。また、鉄鋼スラグのみからなる施肥材を埋設した (B) 最近傍においても、最近傍で10 $\mu\text{g/L}$ で、沖合に向かって希薄化しており、施肥材から供給された可能性がある。ただし、施肥を行っていない (C) から沖合に向けて5~10 $\mu\text{g/L}$ 程度のやや高めの濃度域が観察された。これは、淡水流入など外部から供給されたか、または施肥材からの溶出 Fe が広範囲に拡散したと考えられる。

一方、pHは沖合に向けて低下傾向で、(B) 近傍でやや高く、(A) 近傍でやや低い傾向がみられた。一方、(C) 近傍で EC は最小値、D-Si は最大値を有する逆相関の濃度分布であり、前述の河川水流入の影響が推定される。また、海水起因の成分であると思われる Ca と Mg も EC と同様に、(C) 近傍で最低濃度が観察されており、この海域は (C) 近傍で淡水の流入があったことが分かる。

4-3 水質パラメータ間の相関

栄養塩類のうち、T-N、P、D-Siは、海水分析を行った春季には河川水や融雪などによる湧水などの淡水からの供給が想定される。また、沿岸海域への Fe 供給源として河川や湧水起因の可能性があるので、本試験海域においても観察された Fe 分布を含め、各水質パラメータ間の相関を確認した。表2に、各水質分析結果の相関係数一覧を示す。

表2 各水質分析結果の相関係数一覧

	pH	EC	T-N	T-P	D-Si	Ca	Mg	Fe
pH								
EC	-0.266							
T-N	0.190	-0.142						
T-P	0.249	-0.163	0.541					
D-Si	0.225	-0.995	0.169	0.166				
Ca	0.009	0.756	0.282	0.286	-0.771			
Mg	0.007	0.781	0.266	0.238	-0.794	0.991		
Fe	0.087	-0.591	0.504	0.418	0.595	-0.171	-0.208	

EC と D-Si とは、明確な負の相関 ($R=0.99$) が認められ、D-Si は淡水起因である可能性が推定される。Ca と Mg はそれぞれ EC と正の相関関係がみられ、さらに Ca と Mg の間についても $R=0.99$ で明確な相関関係が認められたことから、Ca と Mg は海水起因で、淡水流入により希釈されたと考えられる。対して溶存態 Fe は、EC と弱い相関があるが、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ため、施肥材からの供給である可能性が推定される。

5 おわりに

鉄鋼スラグを Fe 供給源とする施肥材を汀線部に埋設することにより、磯焼けが回復されることを確認してきた。藻場が再生されるメカニズムを明らかにすべく、試験海域である北海道増毛町舎熊海岸の水質分析を実施した。EC 分布から、淡水の流入が観察された海域であった。しかし、D-Si、Ca、Mg と異なり、Fe は EC との相関は弱く、淡水起因だけではないことが推定された。また、試験海域の溶存態 Fe 濃度は、施肥材設置地点近傍で最大 $18.1\mu\text{g/L}$ と高濃度であり、沖合に向かうにつれて $1\mu\text{g/L}$ 程度まで希薄になる濃度の分布が観察された。このことから、鉄鋼スラグから溶出した Fe が溶

存状態で広範囲に拡散し、海藻類の増殖などの磯焼けの回復に関連している可能性が推定された。

我々のグループは、本施肥材に関し、2009年3月現在において国内約20か所で同様の実験を行っており、藻類調査や、Fe を含めた多くの成分の水質分析を行ってデータを蓄積しつつある。試験海域での継続的なモニタリングにより、効果の規模や継続性などを確認していきたい。また、今後はコンブやノリなどの有用藻類の生長に必要な Fe の濃度、時期、化学状態などを調査し、より効果的な施肥材設計に向けた検討を進めたい。

本施肥技術は、藻場造成による地域の漁労活動の活性化だけでなく、温室効果ガスである二酸化炭素の海洋固定や、養殖した藻類のバイオエタノール原料への応用なども期待できる。

謝 辞

海水試料の採取は、渋谷正信氏ら(株)渋谷潜水工業の皆様、(株)北海道オーシャングリーン開発の相馬龍平氏にご協力頂きました。また、水質分析は(株)ニッテクリサーチにご協力頂きました。ここに記して深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 藤田大介：磯焼け21世紀初頭の藻学の現状，日本藻類学会（堀輝三，大野正夫，堀口健雄）編（2002），102.
- 2) C. Harold and D. C. Reed: *Ecology*, 66 (1985), 1160.
- 3) 桑原久実，川井唯史，金田友紀：水産工学，38 (2001)，159.
- 4) 堀江秀夫，菊池伸一，阿部龍雄，清水光弘，小川尚久，東智則：林産試験場報，17 (2003)，1.
- 5) T. Motomura, Y. Sakai: *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 47 (1981), 1535.
- 6) K. Matsunaga, T. Kawaguchi, Y. Suzuki, G. Nigi: *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 241 (1999), 193.
- 7) K. Suzuki, K. Kuma, I. Kudo, K. Matsunaga: *Phycologia*, 34 (1995), 201.
- 8) K. Matsunaga, Y. Suzuki, K. Kuma, I. Kudo: *J. Appl. Phycol.*, 6 (1994), 397.
- 9) K. Matsuoto, M. Yamamoto, M. Sadakata: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39 (2006), 229.
- 10) A. L. Rose and T. D. Waite: *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002), 433.
- 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： *J. Jpn. Inst. Energy*, 85 (2006), 971.
- 12) 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研究調査小委員会シンポジウム論文集，コンクリート技術シリーズ，土木学会編（2006），182.
- 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要旨集（2008）
- 14) 渋谷正信：土木施工，48，11（2007），21