Mitsuo YAMAMOTO<sup>\*1</sup>, Nobuyuki HAMASUNA<sup>\*1</sup>, Masami FUKUSHIMA<sup>\*2</sup>, Shinsuke OKITA<sup>\*3</sup>, Shigekazu HORIYA<sup>\*4</sup>, Eiji KISO<sup>\*5</sup>, Masanobu SHIBUYA<sup>\*6</sup>, and Masayoshi SADAKATA<sup>\*7</sup>

(Received March 23, 2006)

# スラグと腐植物質による磯焼け回復技術に関する研究

山本光夫\*1, 濱砂信之\*1, 福嶋正巳\*2, 沖田伸介\*3, 堀家茂一\*4, 木曽英滋\*5, 渋谷正信\*6, 定方正毅\*5

Barren grounds are increasing along the coast of Japan and all over the world. Kelp and other useful large seaweeds are depleted in barren ground as rocky beds become covered with small algae called crustose coralline algae whose main constituent is calcium carbonate. There are a number of different factors responsible for barren ground, including changes in the environment such as elevation of water temperatures and grazing by sea urchins. However, the lack of iron (ferrous ions) is thought to be another factor of barren ground, particularly in the coast of Japan Sea in Hokkaido. The effect of iron for recovering from barren ground was evaluated in this study. We utilized slugs and composts including humic substances (HSs) as iron supplier in seawater, and complex formation of iron with humic substances was examined. At first, the amount of irons emitted from slugs was investigated and it was confirmed that iron-humate could be produced by mixing humic substances and ferrous ions. Next, mixtures of slugs and composts including HS were supplied to a barren ground in shallow water in Hokkaido, in order to investigate the effect of irons for recovering from barren ground. It was indicated that supplying irons resulted in establishing kelp bed significantly.

# Key Words

Barren Ground, Fe, Slug, Humic Substances, Complex, Kelp

# 1. 緒 言

日本及び世界各地において,従来,コンブやホンダワラを はじめとする大型海藻が繁茂していた海域が,岩礁地帯の岩 肌が石灰藻によって覆われ,大型海藻が生育できない状態に なっている。この現象は磯焼けと呼ばれている。磯焼けとは, 浅海の岩礁・転石域において海藻の群落(藻場)が季節的消

- \* 1 The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
  \* 2 Hokkaido University N13, W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628
  \* 3 Nippon Steel Kankyo Engineering Co.,Ltd. 15-1 Shinminato, Kisarazu-shi, Chiba 292-0836, Japan
  \* 4 Eco•Green•co.,LTD 1-12-16-205 Nakamachi, Machida-shi, Tokyo 194-0021, Japan
  \* 5 Nippon Steel Corporation 20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 293-8511, Japan
- \* 6 Shibuya Diving Industry, Co. 821-11 Nesakama, Hiratsuka-shi, Kanagawa 251-0904, Japan
- \* 7 Kogakuin University 2665-1 Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015, Japan

長や多少の経年変化の範囲を超えて著しく衰退または消失し て貧植生状態となる現象である<sup>11</sup>。磯焼けは、コンブ・ワカメ などの食用海藻収穫量の減少のみならず、それを摂食するア ワビ、サザエなどの漁獲量も減少しており、漁業への深刻な 影響を引き起こしている。

磯焼けが発生する原因としては様々挙げられており,各地

- \*1 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
- ★ 2 北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
- \*3 日鉄環境エンジニアリング(株)
   〒 292-0835 千葉県木更津市新港15-1
- \*4 (株)エコ・グリーン 〒194-0021 東京都町田市中町1-12-16-205
- \*5 新日本製鐵(株)技術開発本部 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1
- \*6 (株)渋谷潜水工業
   〒 251-0904 神奈川県平塚市根坂間 821-11
- \*7 工学院大学工学部環境化学工学科
   〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1

域の地形,海洋学的特性,生物の種類・構成,また沿岸利用 の歴史などによって異なってくるが<sup>11</sup>,主なものとして海水温 の上昇や,磯焼けの持続がウニ類の過剰な食圧によるとする ものなどが挙げられ,特にウニの食圧については数々の実証 実験が行われ検討されている<sup>2)~4)</sup>。

しかし, 磯焼け現象の原因としては, 他の影響によるもの も考えられる。例えば北海道日本海側においては, 磯焼け海 域の鉄濃度は極端に低くなっており<sup>5</sup>, 鉄濃度が磯焼けの原因 の一つとして寄与している可能性があると言える。この根拠 としては, 栄養塩である硝酸塩の還元や光合成などコンプの 生長には鉄は必要な要素であるが, 磯焼け海域の溶存鉄濃度 は2nM以下であるのに対し, 通常海域の溶存鉄濃度は20nM 以上であること, その一方で石灰藻の生長には鉄濃度減少の 影響が少なく, 1nM以下の鉄濃度でも生長可能であること<sup>6)</sup> が挙げられる。したがって, 北海道日本海側の磯焼け海域に おいては, ウニの食圧制御とは別に, 海藻生長に必須である 鉄分を積極的に供給することで, 磯焼けが回復する可能性が 期待できる。

鉄分供給による磯焼け回復については、Matsunaga らによ る研究<sup>71</sup> があり、実際に鉄製のケージを海中に沈めることに よる鉄濃度の変化や、海藻への影響などについて評価されて いる。また、工業副生物を利用した磯焼け回復技術の提案を 行った研究もある<sup>80</sup>。この研究では、環境改善技術としてコス ト面を配慮して工業副生物を利用しており、具体的には石炭 ガス化複合発電(IGCC)にて排出される石炭溶融灰の利用を 提案している。そして、溶融灰中に存在する二価の鉄(鉄(II)) の割合や、水中での鉄の溶出速度の測定、また重金属の影響 などを評価している。溶融灰からの鉄溶出実験と、それに基 づいた鉄濃度計算により、石炭溶融灰を利用することによる 磯焼け回復可能性を示唆している。

しかしながらこの研究では,鉄による磯焼け回復可能性に ついて溶出実験に基づいた計算での評価に止まっており,実 際の磯焼け海域での海水を用いた海藻生育実験などは行われ ていない。また海水中では,溶出した鉄(II)は,海水中の溶存 酸素の影響などで速やかに酸化され,三価の鉄(鉄(III))へと変 化して水酸化物コロイドなどとして沈殿することが考えられ るため<sup>9</sup>,溶存鉄(II)の増加が課題であると言える。

これらを踏まえて本研究では、磯焼け回復に対する溶存鉄 濃度影響に着目し、工業副生物より溶出した鉄(II)の海水中で の溶存量を増加させるために、溶存有機成分との錯生成反応 の利用を検討した。自然界では鉄は通常,鉄(II),鉄(III)の形 態で存在するが、溶解度積は鉄(III)の方が小さく、海水のよう にpHが8付近の条件で溶存することは困難である。したがっ て、海藻植物が吸収可能な溶存態濃度の増加という観点から、 ここでは鉄(II)化学種に焦点を絞ることとする。海水中に存在 する溶存有機成分としては、河川などを供給源とする腐植物 質(HS)が考えられる。HSは、主に酸への溶解性によりフミ ン酸(HA)とフルボ酸(FA)に分画できる。HAは、分子量 が 3,000 ~数十万の高分子化合物で、酸(pH < 1)に不溶な 分画で色が濃い褐色であることが特徴で、土壌や堆積物中に



Fig. 1 A typical structure of FA<sup>11)</sup>

多く含まれている。一方でFAは,酸とアルカリ(すなわちpH =0-14)共に可溶の分画で,カルボキシル基やフェノール 性水酸基など酸性官能基を多量に含むので HA に比べて水溶 性に富む点に大きな特色があり,分子量は300~3,000程度と 言われている<sup>10)</sup>。したがって,FA は水圈環境中のHS の主要 を占める分画であると言われている。FAの典型的な構造の一 つをFig.1に示す<sup>11)</sup>。海水中では,FAのカルボキシル基やフェ ノール性水酸基などと鉄(II)が錯生成することにより,海水中 で鉄(II)の酸化を抑制し,鉄(II)の溶存量を増加することができ るのではないかと予想される。また,FA と鉄(II)が錯生成し たフルボ酸鉄は,Matsunaga らによって微小藻類の生長への 効果は確認されているため<sup>12)</sup>,コンブなどの生長にも効果が あることが期待される。

本研究では、フルボ酸鉄供給が磯焼け回復に効果があるか どうかを実験的に評価するとともに、フルボ酸鉄を用いた新 規磯焼け回復技術について検討することを目的とする。鉄の 供給源としては、製鋼スラグを用いる。その理由として、製 鋼スラグの日本における年間生産量は、12.9Mt (2004年度) に ものぼり、そのうち再利用されずに埋め立てとなる量は392Kt にも及ぶため<sup>13</sup>、実用化を考えた際には石炭溶融灰よりも有 力な鉄供給源となる可能性があるためである。本研究では、ま ず製鋼スラグからの鉄溶出量を評価するために鉄溶出実験を 行った後、フルボ酸鉄の生成を実際に確認する基礎実験を 行った。そして、これらの結果をもとに実際の磯焼け海域に フルボ酸鉄を供給して、海藻生育実地試験を行った。

# 2. 製鋼スラグからの鉄の溶出実験

### 2.1 実験方法

製鋼スラグからの鉄の溶出特性を調べるために,鉄の溶出 実験を行った。溶出実験に用いた試料は,製鋼スラグとCaO の溶出を抑えるために炭酸化処理された製鋼安定化スラグの 2種類を用いた。

溶出実験は、Matsumotoらの溶出実験<sup>8)</sup>と同様の方法を用い、下記の手順で行った。使用した試料としては粉砕したスラグのうち、粒径 500 ~ 700  $\mu$  m のもの 10g と、溶媒(超純水、純度(比抵抗):18.3MQ·cm) 100mlを密閉ポリプロピレン容器に投入した。容器を振盪器(アズワン、RS-2)にセット

し、288Kで、円運動にて40rpmで振盪した。40rpmは海流速 度の平均値から算出したものである<sup>14</sup>。溶出サイクルは 48h とし、48hごとに溶液を採取し、新しい溶媒と交換した。長期 的な溶出特性を評価するために、この操作を約1ヶ月半繰り 返し、各溶液の鉄濃度を絶対検量線法を用いて誘導結合プラ ズマ質量分析装置(ICP-MS)(HEWLETT-PACKARD, HP-4500) で測定し、そこから24時間あたりの溶出速度を算出した。算 出の際には、各溶液の鉄濃度が微小であることから、溶液の 各成分の全量を溶出量と判断し、また、溶出速度は 48h で一 定であるとし、24h あたりの溶出速度を求めた。

#### 2.2 実験結果および考察

まず,実験に用いた2種類のスラグ組成について,鉄,ケ イ素,カルシウムの割合をTable 1に示す。Table 1はICP-MS で事前分析したものであるが,それぞれFeO,SiO<sub>2</sub>,CaOに換 算した割合を示している。したがって,Table 1に示されてい る FeO は,実際には鉄(II)と鉄(III)の両方が含まれている。

次に鉄の溶出速度の経時変化を Fig. 2 に示す。製鋼スラグ (Not stabilized) は初期溶出速度が 2.5×10<sup>-7</sup> (g/g-slug・day) となっており,製鋼安定化スラグ (Stabilized) に比べて 5 倍 程度溶出速度が速い。これは,製鋼スラグの方が鉄含有量が 高いということが原因の一つとして考えられるが,表面構造 の違いによるものも原因として考えられる。そこで,窒素吸 着によるBET式を利用した比表面積測定を行った。その結果 をTable 2に示す。製鋼安定化スラグは製鋼スラグよりも表面 積で約 2 倍になっていることがわかった。製鋼安定化スラグ とは Ca (OH)<sup>2</sup>の溶出を抑えるために製鋼スラグを炭酸化処理 したものである。表面積増加の原因は炭酸化処理に起因する と考えられるが,表面積が増加したにもかかわらず,製鋼安 定化スラグの鉄溶出量が製鋼スラグよりも小さいという結果 となった。この理由としては,製鋼安定化スラグでは,炭酸 化処理により炭酸塩がスラグ表面を覆い,鉄の溶出を阻害す

Table 1 Composition of slugs used in this study [wt%]

		Total-FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO
Slug	(not stabilized)	21.6	15.5	39.6
Slug	(stabilized)	17.8	15.5	41.4





Table 2 BET surface area of each slug [m<sup>2</sup>/g]

		BET surface area
Slug	(not stabilized)	7.4
Slug	(stabilized)	15.3

ると考えられることやpHの影響などが挙げられる。また, 製 鋼スラグでは水と反応することで表面構造が変化してクラッ キングが生じたことにより内部の鉄が表面に露出し一部が溶 出した一方で, 製鋼安定化スラグではクラッキングが生じな かった可能性も考えられる。しかしながら, 15日を過ぎたあ たりから, 製鋼スラグと製鋼安定化スラグの溶出量は同程度 となっており, 90日が経過した後も一定して鉄の溶出が確認 されていることから, 製鋼スラグ, 製鋼安定化スラグともに 磯焼け海域における鉄の供給源と成り得る可能性が高いこと が示された。

ここで、スラグから鉄イオンが42日目の2.5~5.8×10<sup>--</sup> (g/g-slug·day)の溶出速度で一定に溶出し続けるものと仮定 して、鉄供給源としてのスラグの寿命を考察してみた。スラ グの鉄含有量のうち約1%がイオンとして溶出すると仮定す ると、スラグの溶出期間は約10年となり、少なくとも10年 程度は鉄供給源として使用できる可能性が高いことが示唆さ れた。

一方で,鉄溶出の持続性は確認されたものの,溶出速度は 石炭溶融灰のそれよりも小さい値となっており<sup>8</sup>,磯焼け回復 に十分な鉄濃度を確保するためには,溶出した鉄の酸化沈殿 を防いで溶存鉄濃度を上昇させる必要があると考えられる。 そのために,FAとの錯体生成の利用を検討した。

### 3. フルボ酸鉄の生成

#### 3.1 腐植物質の供給源としての堆肥試料の調製

HSは堆肥など有機分に富んだ土壌に多く含まれる。本研究 では、HSの供給源として伐採木、建築廃材などの粉砕チップ を嫌気性発酵分解して製造した堆肥を用いた。この粉砕チッ プの熟成条件は、発酵温度50~60℃、発酵期間は約3ヶ月で あった。

このようにしてできた堆肥試料中にFAが含まれているかど うかを確認するために,NAGOYA法を用いてHS中のFAの 分離を試みた。NAGOYA法の手順はWatanabeら<sup>15)</sup>の報告に 従った。堆肥試料から0.1M NaOH水溶液にてHSを抽出し遠 心分離器にかける。遠心分離後の上澄み液を濾過し,濾液に 塩酸を加えpHを2以下とした後,さらに遠心分離器にかけ る。遠心分離後の沈殿部分にはHAが含まれ,上澄液にはFA が含まれる。上澄み液を濾過後,H+型陽イオン交換樹脂 (Dowex HCR-W) に通して金属イオン(主としてNa<sup>+</sup>)を大 まかに除去した。次いで,流出液をNaOHで中和し減圧濃縮 後,Sephadex G-10カラムに通し脱塩した。さらに,脱塩した FA溶液をDowex HCR-W樹脂に通し,その流出液を凍結乾燥 してH<sup>+</sup>型のFA粉末試料を得た。本実験においては,堆肥試 料 3.5gから7.3 mgのFAを分離することができた。

以上の実験において、木材チップ由来の堆肥中にFAが存在

していることを確認した。但し、上記の手法では抽出・精製 まで長期間時間を要することから、以下の方法によりFAの生 成確認に関する再現実験を行った。堆肥試料 3.5 g から 0.1M NaOH水溶液250 mlでHSを抽出し、その全有機炭素量(TOC) を TOC 測定装置(島津製作所、TOC-5000A)で分析した。そ の結果、HS分画中には734 mg/l、その中でFAに相当するTOC は 216 mg/l と観測され、TOC 測定からも FA の存在を確認す ることができた。

### 3.2 フルボ酸鉄の生成確認実験

上記により、木材チップの発酵により調製した堆肥中にFA が含まれていることが確認されたが、自然界では鉄(II)イオン が堆肥中のフルボ酸と安定なキレート化合物、すなわちフル ボ酸鉄を形成していると考えられる。鉄(II)イオンは海水中で は三価の鉄へ酸化され水酸化物として沈殿しやすくなるが, FAとの錯生成が溶存態濃度の増加に大きく寄与することが予 想できる。ここでは,鉄(II)イオンとFAとの錯体生成を実証 する方法として, デキストランゲル陽イオン交換体による鉄 の形態分析法16)を検討した。デキストランゲル陽イオン交換 体は,正に荷電している鉄(II)化学種(Fe<sup>2+</sup>,FeOH<sup>+</sup>)を保持 し、負の電荷を有するFAおよびフルボ酸鉄は保持しない。陽 イオン交換カラムに鉄(II)とFAの混合液を通すと、FAと錯 生成していない鉄(II)化学種は陽イオン交換体に保持され、錯 生成している鉄(II)化学種はカラムから流出する。ゆえに,流 出液中の鉄(II)を測定することによりFAと錯生成している鉄 (II)化学種の量を簡便に評価することがきる。

FAを含む試験液は次のように調製した。前記の堆肥試料7 gに超純水500 mlを加え1日間振盪してHSを抽出した。HS を遠心分離ー濾過により分離し,濾液に塩酸を滴加してpH= 1にした。1日攪拌後,沈殿したHA分画を遠心分離ー濾過 により除去し,NaOH水溶液で濾液のpHを6にしFA溶液を 得た。

本試験では、デキストランゲル陽イオン交換体として Sulfopropyl-Sepharose (アマシャム)を用いた。この陽イオン 交換体 0.4 ml を, 10 ml ポリプロピレン製ミニカラム (バイ オラッド)へ吸引により充填した。フルボ酸溶液 10 ml をガ ラス試料管に分取し, 0.01 M鉄(II)溶液 (Fe(NH4)2(SO4)2・ 6H<sub>2</sub>O を 0.1 M 塩酸に溶解) を 40 μ1 加え, 0.01 M NaOH および HClでpHを5に調製した。1日攪拌後, その溶液を0.45μm のメンブランフィルターで濾過後、濾液の4mlを分取し濃塩 酸50µ1を加え5mlに希釈した。残りの濾液を陽イオン交換 カラムに通して流出液を採取した。その4mlが分取され、濃 塩酸50µ1を加えて水で5mlに希釈した。陽イオン交換カラ ム通過前後の溶液中の鉄濃度はSPC 3000型誘導結合プラズマ 原子発光分光計(セイコー電子)で分析した。対照試験とし て、FAを加えない鉄(II)のみの場合と鉄(II)を添加しないFA のみの場合について、上記と同様の操作を行った。鉄(II)のみ の場合には FA 溶液の代わりに超純水を用いた。

上述の操作より、本実験における溶液中の鉄(II)濃度は40 μM程度であり、Fe(OH)2の溶解度積(8.0×10<sup>-16</sup>)を考慮 しても、pH=5で全鉄が沈殿せず溶存態で存在すると考えら れる。FAなどの配位子が共存しない場合,鉄(II)溶存化学種は  $Fe^{2+}$ , FeOH<sup>+</sup>そしてFe(OH) $_2^0$ である。各々は溶液中で以下の ような平衡状態にある<sup>171</sup>。

 $Fe^{2+} + OH^{-} = FeOH^{+}$ 

$$K_{\rm I} = \frac{[{\rm FeOH}^+]}{[{\rm Fe}^{2+}] [{\rm OH}^-]} = 10^{8.08}$$
(1)

 $FeOH^+ + OH^- = Fe(OH)_{2^0}$ 

$$K_{2} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_{2}^{0}]}{[\text{Fe}(\text{OH}^{+})][\text{OH}^{-}]} = 10^{2.84}$$
(2)

溶液中の鉄(II)の総濃度([Fe(II)]<sub>total</sub>)は、以下のように書ける。

[Fe(II)]total = [Fe<sup>2+</sup>]+[FeOH<sup>+</sup>]+[Fe(OH)<sup>20</sup>]
 (3)
 水の自己プロトリシス定数(Kw = [H<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup>)を考慮し式(1)~(3)を組み合わせることによって、各鉄(II)化学種の存在割合と水素イオン濃度(すなわちpH)との関係を以下のように導出することができた。

$[Fe^{2+}]$	[H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	(4)
[Fe(II)] <sub>total</sub>	$\frac{1}{[H^+]^2 + K_1 K_W [H^+] + K_1 K_2 K_W^2}$	(4)
[FeOH+]	$K_1K_w[H^+]$	(5)
[Fe(II)] <sub>total</sub>	$\frac{1}{[H^+]^2 + K_1 K_W [H^+] + K_1 K_2 K_W^2}$	(0)
[Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> ]	$K_1K_2K_{ m W}^2$	(6)

[Fe(II)]total [H+]<sup>2</sup> + K<sub>1</sub>Kw[H+] + K<sub>1</sub>K<sub>2</sub>Kw<sup>2</sup> 式(4)~(6)によりpH=5における各化学種の分率を計算する と,Fe<sup>2+</sup>が90%,FeOH<sup>+</sup>が10%,Fe(OH)<sup>20</sup>がほぼ0%と鉄 (II)化学種の大部分が正の電荷を有するFe<sup>2+</sup>とFeOH<sup>+</sup>で占め られていることがわかった。ゆえに,鉄(II)のみの対照試験液 を陽イオン交換カラムに通した場合,Fe<sup>2+</sup>は全て陽イオン交 換樹脂に保持され,鉄(II)はカラム流出液中で検出されないと 予測できる。

**Table 3**は、FAそして鉄(II)とFAの混合溶液に対する陽イ オン交換カラム通液前後の鉄濃度およびTOCの変化を示して いる。鉄(II)だけの場合、上述で予測したように流出液中に鉄 は検出されなかった。この結果は、本実験で使用した陽イオ ン交換体が、正に荷電する鉄(II)化学種を全て保持できること を示している。さらに,鉄(II)のみの場合でTOCが検出されな かったことから, 陽イオン交換体自身からの有機物の溶出は 無視されうる。次にFAだけの場合, 1 μ M 程度の鉄(II)が流 出液中に検出された。これは、予めFA試料中に含まれている 鉄に起因すると考えられる。しかし,鉄(II)とFAの混合溶液 の場合,流出液中の鉄濃度は10µMにまで大きく増加した。こ の結果は,鉄(II)がFAと錯生成することにより、負イオン化 学種になり陽イオン交換樹脂に保持されず流出したと考えら れる。また、FAだけおよび鉄(II)とFAとの混合液の場合、通 液前後の試料液中の TOC に大きな変化は無く, FA およびフ ルボ酸鉄が陽イオン交換体に吸着しないことが示された。以 上の実験結果は,鉄(II)イオンとFAとの錯生成を支持するも のと考えられる。

Samples	pН	[Fe(II)] / µ M		TOC / mg l <sup>-1</sup>		
		Initial	Effluent	Initial	Effluent	
Fe(II) alone	$5.03 \pm 0.04$	$32.4 \pm 1.6$	n.d.	n.d.	n.d.	
FA alone	$5.03 \pm 0.03$	$2.8 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.0$	$27 \pm 2$	$27 \pm 3$	
Fe(II) + FA	$5.01 \pm 0.01$	$39.5\pm0.3$	$10.4\pm0.4$	$29 \pm 2$	$27 \pm 3$	

Table 3 Results of speciation analyses of Fe(II) in the solutions containing Fe(II) alone, FA alone and Fe(II) + FA

n.d. not detected

#### 4. 実地試験

これまでの実験により, 製鋼スラグから鉄(主として鉄(II))は長期間継続的に溶出されることが見込まれると共に, 木材チップ由来の堆肥中にFAが存在することを確認し, それ は鉄(II)とフルボ酸鉄を生成することを明らかにした。した がって, 木材チップ由来の堆肥と製鋼スラグの組み合わせに より, 磯焼け回復のためのフルボ酸鉄を供給できる可能性が 高いことが示された。

そこで,次に実際の磯焼け海域においてフルボ酸鉄を供給 することにより,海藻生育,そして磯焼け回復が可能である かどうかを確認する大規模な実地試験を行った。

## 4.1 実験方法

北海道増毛町は日本海に面しており,緒言で述べた通りこ の辺りの沿岸海域には磯焼けが広がっている。この増毛町に ある舎熊海岸は,海岸線が数百メートル以上にわたって勾配 のほぼ等しい遠浅の海域である。この舎熊海岸において試料 を設置し,海域一帯の磯焼け回復効果を確認する実海域実験 を行った。増毛町,および舎熊海岸の位置を Fig.3 に示す。

Fig. 4に舎熊海岸での実験試料設置図を示す。海岸線の汀線 にそって、2つの試験区(A, B)と1つの対照区(C)を設 置した。試験区Aには、堆肥と製鋼スラグを体積比1:1で 混合したもの(Unit A),試験区Bには、製鋼スラグのみのも の(Unit B)を用いている。Fig. 4のように、Unit AとUnit Bは、海岸の汀線にそって埋め込まれており、一つの試験区に は、長さ26 m、幅1 m、深さ0.8 mの側溝を掘り、そこに 0.3 m、長さ2 mのヤシガラユニットに試料の詰まったユニッ トを3 列で39 個設置した(Fig. 5)。なお、Unit AとUnit B









Fig. 5 Arrangement of samples in site A and site B

Table 4 Depth of water in each point of measurement lines [m]

	3m	5m	10m	25m	50m
Site A	0.5	0.5	0.9	1.1	1.5
Site B	0.5	0.4	0.7	0.8	1.4
Reference (C)	0.5	0.5	0.9	1.1	2.0

の製鋼スラグ量は等しくしてある。試験区Aと試験区Bの間 の距離については265m取っており,試験区Aと対照区の距 離も108mとし,試験区と対照区間で他の条件の影響が出な いように考慮し,海流の向きなどの諸条件も極力同じになる ように設置した。

実験は平成16年10月に開始し、観察については、水中写 真撮影で定性的な変化を確認すると共に、坪刈り(1×1m 当たりの海藻種類・湿重量測定)によって定量測定を行った。 坪刈りは、試験区(A, B)と対照区(C)の海岸線から測定線 A~Cを汀線から沖合に向かって垂直方向に設置し、3,5, 10,25,50mの地点で行った。それぞれの地点においては、 海藻の種類と湿重量について測定した。なお、各測定地点に おける水深は Table 4 に示されている通りである。

# 4.2 実験結果および考察

**Fig.6**は, 試験区Bにおける海岸の汀線から25mと50m地 点での, ユニット設置の三ヶ月前(平成16年7月)と設置か



(a) Before (25m)



(c) Before (50m)

(d) After (50m)

Fig. 6 Differences of the habit of kelp between before experiment (July, 2003) and after experiment (June, 2004) at distances of 25m, 50m from shore line at site B

ら8ヶ月後(平成17年6月)の水中写真を示している。設置 前は、磯焼け特有の石灰藻に覆われた石が転がっており、石 灰藻以外の生長は良くないことが確認できる。一方で, ユニッ ト設置から8ヶ月後では、汀線から25m離れた地点において コンブが繁茂していることが確認され、また汀線から50mの 地点でも海藻が生長しているのが確認された。これにより鉄 分が磯焼け回復に効果があることが定性的に示された。また 試験区Aにおいてはコンブを始めとした海藻が繁茂している のが確認されており、フルボ酸鉄の効果を示唆すると言える 結果となったが、これらの定量評価のために坪刈りの結果を 以下に示す。

Table 5aは, 試験区 (A, B), そして対照区 (C) の3, 5, 10, 25, 50 mの各測定地点における石灰藻を除いた全海藻湿 重量の値である。またTable 5bは、同じくコンブの湿重量の 値を示したものである。ほとんどの地点において、 製鋼スラ グからの鉄のみを供給した試験区 B においても海藻は生長し

Table 5a Differences of wet weight of total seaweeds among experimental conditions [g/m<sup>2</sup>]

	3m	5m	10m	25m	50m
Site A	491	3435	2656	2857	316
Site B	203	940	1945	1125	1002
Reference (C)	267	880	1521	1335	1215

Table 5b Differences of wet weight of kelp among experimental conditions [g/m<sup>2</sup>]

	3m	5m	10m	25m	50m
Site A	465	2540	2566	2335	0
Site B	0	135	1250	1000	70
Reference (C)	0	0	20	15	0

たが、フルボ酸鉄を供給した試験区の海藻湿重量が最も多い ことがわかる。ここで、2つの試験区と対照区の海藻生長量 を定量的に比較するために、5つの測定地点の海藻湿重量の 平均値を取って比較したものがFig.7である。Fig.7には、石 灰藻を除く全種類の湿重量の値と, コンブ湿重量の値が示さ れている。図から明らかなように、海藻全体の湿重量につい ては,試験区Aでは2000 g/m<sup>2</sup>程度の値をとるのに対して,試 験区Bおよび対照区では1000g/m<sup>2</sup>の値となり, 製鋼スラグ と堆肥を混ぜたフルボ酸鉄を供給した試験区がもっとも生育 が良いことが確認された。一方で、試験区Bには鉄が供給さ れているにもかかわらず,対照区と海藻全体の湿重量が等し くなっている。これは,鉄が海藻生育に効果がないというよ りも、試験区Aと対照区との距離が108mと、試験区Aと試 験区B間の距離265mよりも半分以下の距離になっているこ とが関係していると考えられる。つまり, 試験区Aの影響が 対照区Cに出ていると考えられる。



この理由としては、同じくFig.7に示したコンブの湿重量の

Fig. 7 Differences in wet weight among experimental conditions

違いから推測することができる。試験区 A では約 1600 g/m<sup>2</sup> のコンブ湿重量が得られ,全海藻量の 8 割以上がコンブであ ることが明らかとなった。試験区Bではコンブの湿重量は500 g/m<sup>2</sup>となり,海藻湿重量の半分程度を占めている。一方で, 対照区においてはコンブの湿重量はわずか 7 g/m<sup>2</sup>となり,全 海藻に占めるコンブの割合はごくわずかであることが確認さ れた。試験区Bのコンブの湿重量は対照区の約 70倍,そして 試験区 A のコンブ湿重量は対照区の約 226 倍にものぼってい る。

また,海藻湿重量のほかに,コンブ1本当たりの湿重量の 差を示したのがFig.8である。試験区Aにおいては17g程度 であるのに対し,試験区Bにおいては6g,そして対照区にお いては2gとなっており,コンブ1本辺りの湿重量にもフル ボ酸鉄,鉄(II)との差が明確に出ていることが確認できた。こ れは,鉄(II)やフルボ酸鉄が供給された試験区ではホソメコン ブの個体も大型化していると共に,ホソメコンブとは別種と も思われる大型のコンブが生育していることが原因と考えら れる。

以上のことから, 海藻の生育, 特にコンブの生育において は,鉄(II)の効果が大きいこと、さらに鉄(II)が錯生成して溶存 態で存在しているフルボ酸鉄はさらに海藻生育効果があるこ とが実験的に示唆された。この結果は、先に行ってきた室内 での基礎実験から予想した結果と一致するものであり, 北海 道日本海側の磯焼けの原因が鉄不足にあることを示唆する結 果であるといえる。今回の実験結果に対して、フルボ酸鉄の 供給以外の天候や海水温, またウニの個体数の変化といった 影響を全て除外することは困難であるが、これらの条件が実 験を行った期間に大きく変化したとは考えにくく、著しく変 化した条件は鉄濃度のみである。このことから、フルボ酸鉄 の磯焼け回復に対する効果が実際に示され、フルボ酸鉄の供 給が磯焼け回復技術として利用できる可能性が高いと結論づ けられる。一方で、今回の実験は1試験区での実験結果であ り、フルボ酸鉄の効果をさらに確かなものとするためには、他 の磯焼け海域においても実験評価を行う必要性があると考え られる。また、今回の試験区においてもフルボ酸鉄以外の磯 焼け原因の影響については常に評価しながら、複数年にわた る継続的な実験・観察を続けていく必要があると言える。



Fig. 8 Differences in wet weight of kelp among experimental conditions

# 5. 結 言

本研究では、磯焼け回復のために鉄の効果に着目し、FAと 鉄(II)イオンが錯生成したフルボ酸鉄が磯焼け回復に効果があ ることを実験的に明らかにすることを目的とした。鉄(II)供給 源として製鋼スラグを用い、木材チップを発酵させて調製し た堆肥由来のHSとの組み合わせにより、フルボ酸鉄の生成を 試みた。溶出実験により製鋼スラグからは長期的に鉄が溶出 することが示され、堆肥中のFAと鉄(II)が錯生成しフルボ酸 鉄を生成することが確認された。この基礎実験の結果をもと に、北海道日本海沿岸の磯焼け海域の海岸において、実際に 堆肥と製鋼スラグの混合物を供給したところ8ヶ月後には海 藻が繁茂することが確認され、フルボ酸鉄の供給が磯焼け回 復に効果があることが実地試験においても確認された。

以上の結果より,北海道日本海側沿岸における磯焼けについては,鉄不足がその原因であることが示唆され,鉄供給に よる磯焼け回復技術確立の可能性が示された。

# 謝 辞

本研究は, 増毛漁業協同組合, 西松建設(株)の多大なる支援と協力を得て行われたものであり, ここに感謝の意を表し ます。

# 文 献:References

- 藤田大介,磯焼け,堀輝三・大野正夫・堀口健雄編,21世 紀初頭の藻学の現況,(日本藻類学会,山形),p. 102 (2002):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, 11160(1985)
- 3) 桑原久実,川井唯史,金田友紀,水産工学,38(2),159 (2001):Kuwahara, H., Kawai, T., Kaneda, T., Fisheries Engineering, 38(2),159(2001)
- 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(3), 1(2003): Horie, H., Kikuchi, S., Abe, T., Shimizu, M., Ogawa, N., Azuma, T., J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst., 17(3), 1(2003)
- Matsunaga, K., Kawaguchi, T., Suzuki, Y., Nigi, G., J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 241, 193 (1999)
- Suzuki, K., Kuma, K., Kudo, I., Matsunaga, K., Phycologia, 34, 201 (1995)
- Matsunaga, K., Suzuki, Y., Kuma, K., Kudo, I., *Journal of Applied Phycology*, 6, 397 (1994)
- Matsumoto, K., Yamamoto, M., Sadakata, M., J. Chem. Eng. Jpn. 39(2), 229 (2006)
- 9) Rose, A. L., Waite, T. D., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 433 (2002)
- 10) Gaffney, J. F., Marley, N. A., Clark, S. B., Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment. In Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure, and Environmental Role, Gaffney, J. F., Marley, N. A., Clark, S. B., Eds.,

(American Chemical Society, Washington DC), Chapter 1, (1996)

- 11) Miyajima, T., Mori, M., Bunseki Kagaku, 45, 369 (1996)
- 12) Matsunaga, K., Nishioka, J., Kuma, K., Suzuki, Y., *Wat. Res.*,
   11, 3436 (1998)
- 13) 鉄鋼スラグ協会編,鉄鋼スラグ統計年報(平成16年度実績)(2005): Nippon Slag Association, Statistics Annual Report of Iron and Steel Slag(2004 year record)(2005)
- 14) Matsunaga, K., Suzuki, K., Kuma, K., Kudo, I., J. Appl. Phycol.,
  6, 307 (1994)
- 15) Watanabe, A., Itoh, K., Arai, S., Kuwatsuka, S., Soil Sci. Plant Nutr., 40, 601 (1994)
- 16) Fukushima, M., Tatsumi, K., Coll. Surf. A, 155, 249-258 (1999)
- 17) Smith, R. M., Martel, A. E., Critical Stability Constants, Vol.4, (Plenum Press, New York), (1976)