

鉄鋼スラグの添加による藻場ブロックの性能向上とその要因の考察

Improvement of seaweed bed substratum by addition of steel making slag and search for its causes.

研究代表者 広島大学大学院工学研究院 准教授 中井智司

Satoshi NAKAI (Hiroshima Univ.)

Summary

Concrete blocks have been used as seaweed bed substrates. In this study, we focused on the use of steel making slags as a fine aggregate and investigated (i) zoospore settlement of seaweeds onto the slags-added concrete test pieces and subsequent survive and growth, (ii) an effect of carbonization of the test piece surface on zoospore settlement, and (iii) migration of seaweeds from natural seawaters onto the test pieces. As the sources of zoospores, *Undaria pinnatifida* and *Saccharina religiosa* were used. The numbers of gametophytes and plumules of *U. pinnatifida* were not different between the slags- and mountain sand-added test pieces, indicating that the use of slags did not affect the zoospore settlement of *U. pinnatifida* and its subsequent survives. In addition, the zoospore settlement of *S. religiosa* was not affected by carbonization of the test piece surface. These results suggest that varieties of fine aggregates and surface carbonization of concrete blocks may not affect zoospore settlement of seaweeds. Contrastively, a significant difference of plumule length of *U. pinnatifida* was observed between the dephosphorization slag- and mountain sand-added test pieces ($p < 0.0466$), thereby indicating that dephosphorization slag can be used as a fine aggregate to promote seaweed growth. This possibility was supported by the result of seaweed migration experiment where the number of migrant (*Ulva* sp.) onto the dephosphorization slag-added test piece was higher than that of the mountain sand-added test pieces. The growth promotion of *U. pinnatifida* was not correlated with its PSII maximal quantum yield activity and leachability of Ca, Fe, Si, and P from the test piece.

1. はじめに

藻場は沿岸域の海底で、さまざまな海草・海藻が群落を形成している場所を指す。近年は沿岸域の埋立事業や人為的活動に伴う水質の変化などによって藻場の消失が進んだ¹⁾。また、かつて海藻が繁茂していた場に於いても、徐々に海藻が消失し、磯焼けと呼ばれる現象も近年しばしば報告されるようになった^{1,2)}。藻場は窒素・リンの吸収による富栄養化の防止、透明度の増加と懸濁防止、生物の生存に不可欠な酸素の供給等による水質の浄化や、多様な生物種の保全、産卵場の提供、幼稚子の保育場の提供、産卵・保育場の提供、希少生物への餌の提供等による生物多様性の維持の他に、波浪の抑制と底質の安定による海岸線の保全等、水産上だけでなく、環境保全上でも重要な場である¹⁾。従って、藻場の保全、再生は沿岸環境管理における重要な課題の一つとなっている。

このような状況を鑑み、近年、人工礁として自然石およびコンクリートブロックを投入することで、藻場を再生、創出する試みが多く行われてきた^{2,4)}。一般にコンクリートブロックには骨材として砂や砂利が使われるが、これらの代わりに副資材を適用することが盛んに試みられている。粗骨材に高炉徐冷スラグを用いたブロックへの海藻付着状況が良好であったこと³⁾、製鋼スラグを炭酸化し、貝殻の主成分である炭酸カルシウムとしたブロックにホンダワラ類の海藻の付着が多い結果となったこと⁴⁾等が報告されている。しかし、既往の研究では海に一定の期間ブロックを設置す

る手法がとられており、食害等の外的要因を排除できないため、純粹に基盤の違いのみによる付着・成長性の違いが明確になっていない。

ブロックが藻場として機能するためには、海藻の遊走子の着床とその後の生長が重要であり、ブロックからの溶出物は重要なファクターとなりうる。例えば、二価鉄の溶出は藻体の生長を促進しうることが広く知られる⁵⁾。従って、藻場ブロックに用いる基盤材によって海藻の着床と生長は異なると予想された。鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグに大別されるが、高炉スラグは CaO や SiO₂、Al₂O₃ を主成分とするのに対し、製鋼スラグには CaO、FeO、Fe₂O₃、SiO₂ を主成分とするものもある。さらに、製鋼スラグは、脱リン、脱珪など、その生産プロセスによって、組成が異なる⁶⁾。鉄やリンは海藻にとって必要な栄養塩となるため、これらを骨材として製造した藻場ブロックには、高い藻場形成能を示すことも期待された。

このような状況を鑑み、本研究では、まず、高炉スラグ、製鋼スラグを骨材としたコンクリートブロック片を作成し、ブロック片への海藻の遊走子の着床性、ならびに室内実験スケールにおいてその後の生長性を評価した。この際、アルカリ溶出の抑制と表面形状の変化を狙い、予め CO₂ で処理したのも準備すると共に、金属やリンなどの無機物の溶出特性も評価し、藻場ブロックに好適な骨材を見出すと共に、その裏付けも試みた。

2. 実験方法

2.1 コンクリートブロック片の作製

コンクリートブロックの材料はセメント、水、粗骨材、細骨材である。本研究では粗骨材を用いず細骨材のみを用い、モルタルを作製した。セメントには普通ポルトランドセメントを用い、細骨材は全て 0.85~2mm に調整したものをを用いた。細骨材としては、製鋼スラグ (脱炭スラグ=De-C ; 脱リンスラグ=De-P ; 脱ケイスラグ=De-Si)、高炉スラグ (水砕スラグ=BF ; 徐冷スラグ=AC)、そして山砂=MS を用いた。コンクリートブロック作成においては、セメント 21 g と水 12.6 g に対して細骨材を 20 g 加え、1 日静置した。そして、ブロックを 46°C の湯中に入れ、5 日間養生を行った。この際、表面に付着した灰汁を擦り落とした。また、サンプルブロックの炭酸化による着床の影響を評価するため、ブロックに NaHCO₃ 飽和溶液を流し入れ、24 時間静置することで予め炭酸化した系列も別に用意した。炭酸化の試験は、アルカリ含有量が比較的高い高炉スラグ (水砕スラグ) を評価対象とした。

2.2 屋内培養

着床基盤の違いのみによる付着・成長性の違いを明確にするため、屋内の水槽にて培養を行うこととした。評価対象として、ワカメ (*Undaria pinnatifida*) とホソメコンブ (*Saccharina religiosa*) を取り上げた。また、これらが入手困難な時期には、自然海水由来の海藻の移入も検討した。

所定の温度 (ワカメ、15°C ; ホソメコンブ、10°C) に設定した恒温室内に設置した 10 L パンライト水槽に滅菌した人工海水を満たし、供試藻体を入れ、蛍光灯で光を当てながら約 3 時間静置し、孢子嚢から遊走子を放出させた。次に、水槽内から藻体を取り出し、遊走子懸濁液を得た。一方で、同水温に設定した滅菌人工海水中 (Sea life, マリンテック) には、予めブロック片を設置しておいた。そして、これに遊走子懸濁液を投入し、明期 12 時間に設定した条件下で光 (40 μmol/m²/s) を照射した (Fig. 1)。なお、当該実験の複製数については n = 3 とした。人工海水は UV 殺菌しながら循環さ

せた。培地には PESI 培地を調製し、20 日ごとの海水交換と同時に交換した。一方、自然海水由来の海藻の移入を評価する系では、ブロック片を設置した水槽に光照射下($40 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)でろ過海水をかけ流した。なお、ろ過海水を用いる当該実験は、広島大学竹原ステーションにおいて行った。

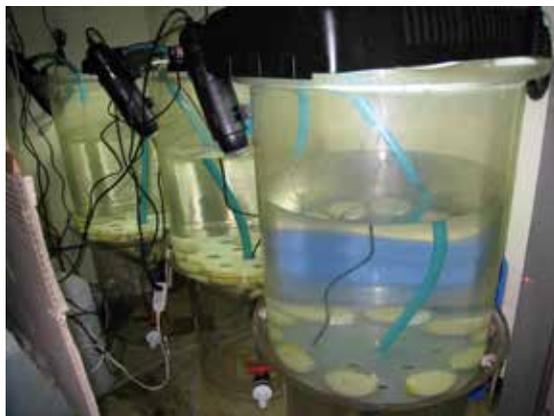


Fig. 1 Incubation of seaweeds on the test pieces.

2.3 分析

ブロック片表面の炭酸化は、表面 2~3 mm を削り落とした後、ブロック片を XRD にて分析して確認した。また、培養期間中、デジタル顕微鏡や光学顕微鏡による観察により、各ブロックの着床数、生育本数を計数すると共に、ブロックからランダムに採取した幼芽 10 本の長さを測定した。この他、PAM (model AP100-P, PSI)を用いた光合成活性の指標である光合成系 PSII 最大量子収率 (Q_Y)⁷⁾の測定も行った。一方、溶出物の分析においては、ブロック片を 0.85~2 mm に粉碎し、固液比 1:10 となるよう溶出液に入れ、6 時間振盪した⁸⁾。但し、海水中での溶出を想定し、溶出液としては pH8 とした緩衝液(トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン)を用いた。そして、上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過後、硝酸を加えて酸性として ICP により Ca (422.673)、Fe (259.940)、Si (250.690)を分析した。なお、括弧内の数字は測定波長である。また、リン酸については、イオンクロマトグラフにより分析した。

3. 結果及び考察

3.1 自然海水由来の海藻の移入

ブロック上に移入が認められた海藻の写真とその数の経時変化を **Fig. 2** 及び **Fig. 3** に示す。ろ過海水からの通水によりブロック片にはアオノリ (*Ulva* sp.)の移入が認められ、脱リン、徐冷スラグにおける数の増加は、山砂を上回った。本実験では、遊走子の着床を評価していないため、細骨材の差異による着床への影響は把握できなかったが、脱リンスラグや徐冷スラグを細骨材として利用することで、アオノリのような海藻の移入が促進される可能性が認められた。なお、脱炭、脱珪、水砕スラグについては、増加は顕著でなく、山砂を用いた場合と大差ないと考えられた。この他、PSII 最大量子収率については、**Fig. 4** に示すように山砂と各スラグのブロック片で差はなく、細骨材の差異による光合成への影響は認められなかった。



Fig. 2 Migrated seaweed (*Ulva* sp.) onto the test piece (air-cooled slag).

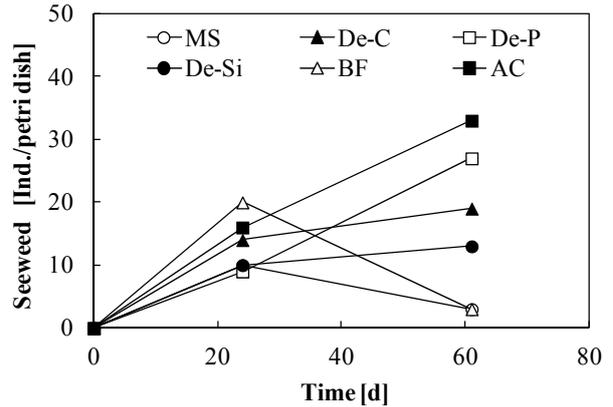


Fig. 3 Change in the number of migrated seaweed (*Ulva* sp.) on the test pieces including mountain sand (MS), decarburization (De-C), dephosphorization (De-P), desilicidation (De-Si), blast furnace (BF), and the air-cooled (AC) slags as a fine aggregate.

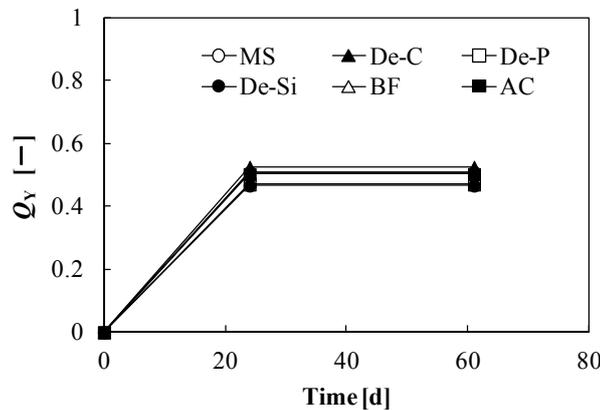


Fig. 4 PSII maximal quantum yield (Q_y) measured on the test pieces including MS, De-C, De-P, De-Si, BF, and AC slags as a fine aggregate.

3.2 ブロック片での着床と生残、生長

ワカメ遊走子を植種、着床させて 18 日後には、配偶子の発生が確認された。脱リンスラグ上の配偶子の分布を示した **Fig. 5** は、その一例である。配偶子は全てのブロック片において認められたが、**Fig. 6** に示すように、その数は山砂と各スラグを含む系において差はなく、コンクリートに加える細骨材はワカメ遊走子の着床を促進しないことが明らかとなった。また、その後 68 日目には、各ブロック片において幼芽の発生が認められたが(**Fig. 7**)、**Fig. 8** に示すようにバラツキは大きいものの、各ブロック片上の幼芽の数に統計的に有意な差はなかった。従って、幼芽までの段階において、細骨材にスラグを用いたことによるワカメの生残性への効果はないことが示された。なお、幼芽の数は、配偶子よりも著しく少なくなっているが、これは接合できなかった配偶子が多数あったためと考えられる。

一方、ワカメの幼芽の長さを計測した結果、**Fig. 9** に示すように脱リンスラグを用いたブロック片上の幼芽の長さは、山砂よりも大きく、その差も統計的に有意であった (Dunnnett test, $p < 0.0466$)。従って、脱リンスラグをコンクリートブロックの細骨材として用いることによって、ブロック上に

着床したワカメの生長を促進させられる可能性が明らかとなった。但し、本実験では、5 mm 程度の幼芽までの生長評価であり、脱リンスラグの生長促進効果をより詳細に評価するためには、大型ブロック片を用いたより長期的評価が必要である。また、このときの PSII 量子最大収率を測定した結果、各ブロック片の間には差はなく、アオノリの場合と同様にスラグによる光合成の促進は認められなかった(Fig. 10)。



Fig. 5 Gametophyte of *U. pinnatifida* observed on the test piece (De-P slag).

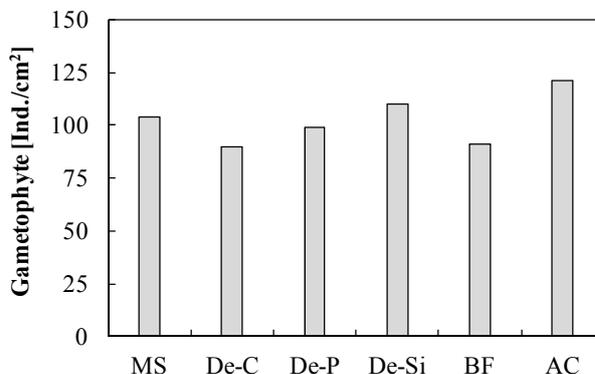


Fig. 6 Number of *U. pinnatifida* gametophytes on the test pieces after 18 d of its zoospore settlement.



Fig. 7 Plumule of *U. pinnatifida* collected from the test piece (De-P slag).

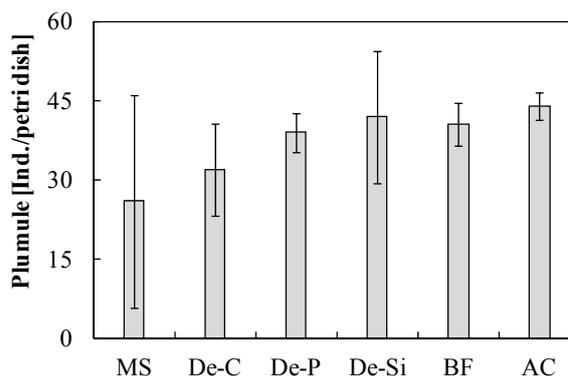


Fig. 8 Number of *U. pinnatifida* plumules on the test pieces after 68 d of its zoospore settlement. Bars indicate standard deviation (n=3).

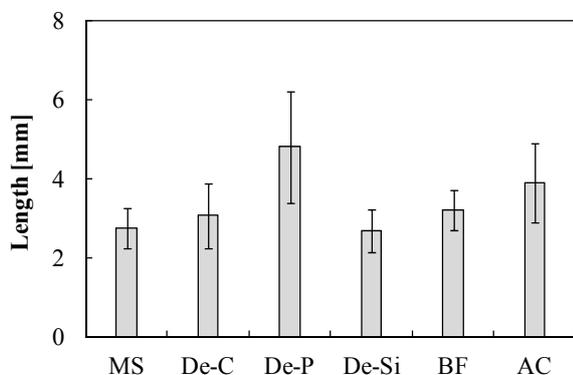


Fig. 9 Length of *U. pinnatifida* plumules on the test pieces after 68 d of its zoospore settlement. Bars indicate standard deviation (n=10).

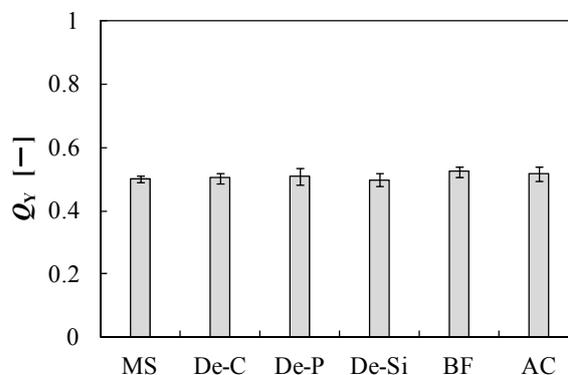


Fig. 10 PSII maximal quantum yield (Q_y) measured on the test pieces. Bars indicate standard deviation (n=3).

3.3 ブロック片からの溶出物

溶出試験で得た検液の分析結果を Fig. 11 に示す。ブロック片の主要成分である Ca の溶出濃度は安定しており、概ね一定であった。これに対し、Fe、Si の濃度には変動があり、特に Fe や Si については溶出濃度が経時的に減少していく傾向が認められた。また、リンについては、全ての検液において検出下限付近であった。ワカメの生長が山砂よりも高かった脱リンスラグも含め、細骨材による差異は明確ではなく、本溶出試験ではワカメの生長促進の原因を明らかにできなかった。

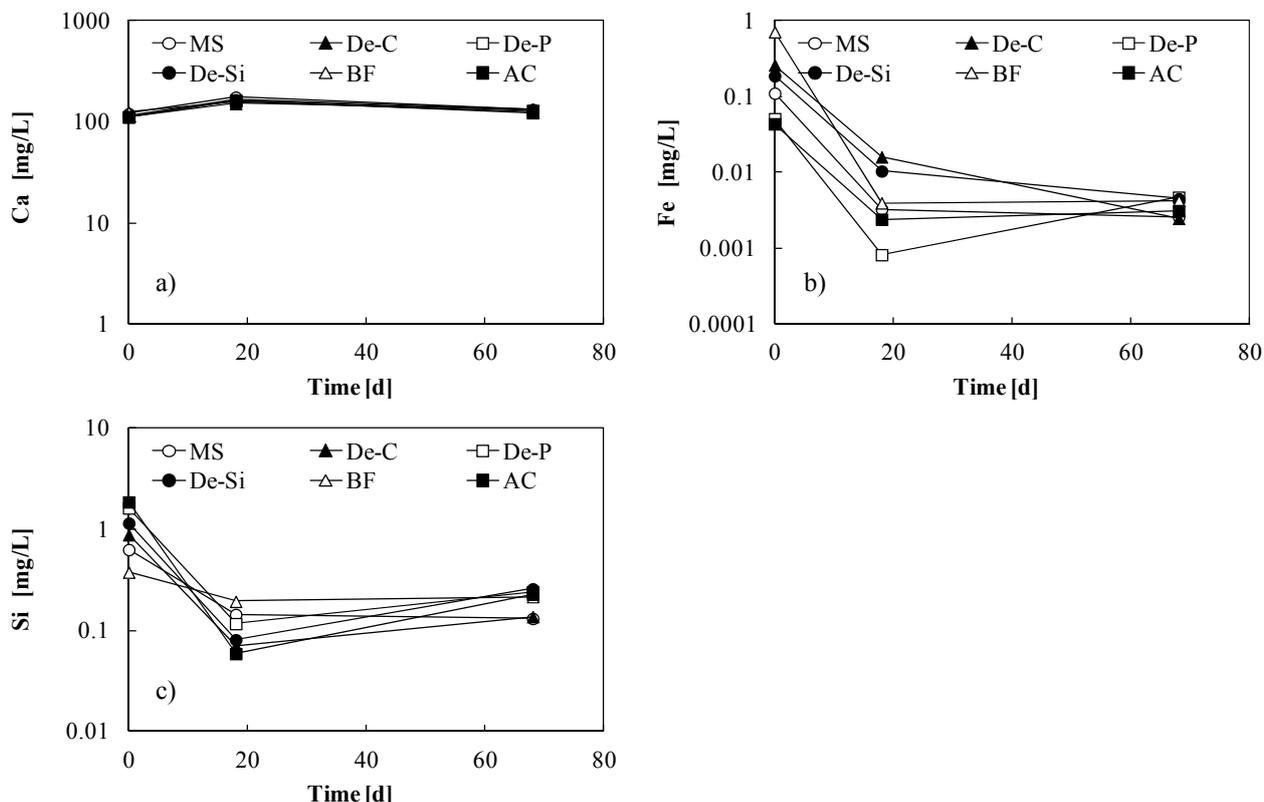


Fig. 11 Concentrations of Ca (a), Fe (b), and Si (c) in the eluates obtained by a leaching test of the test pieces.

3.4 ブロック片の炭酸化が着床と生残に及ぼす影響

炭酸化では、ブロック片の CaO が CaCO₃ となることで遊走子の着床に影響する可能性を検討することを志向した。従って、本実験には CaO 含有量が比較的多いと考えられた高炉水砕スラグを評価対象とした。

Fig. 12 に山砂を加えたブロック片の XRD 測定結果を示す。炭酸化前は CaCO₃ のピークは認められないが、NaHCO₃ 処理を行うことで CaCO₃ と同様のピークが認められた。これより、ブロック片の表面は炭酸化され、CaCO₃ が現れることを確認した。なお、スラグはアモルファスであるため XRD による測定を行っていないが、主成分として CaO を含んでおり、山砂を用いた場合と同様に炭酸化されたと推定された。

一方、炭酸化に関わらず、ブロック片にはホソメコンブの遊走子が着床した。Fig. 13 及び Fig. 14 は、山砂を加えたブロック片上のホソメコンブの配偶子と幼芽を示している。ブロック片上に確認された配偶子の数については、Fig. 15 に示すように山砂と水砕スラグ間、そして両細骨材とも炭酸化前後での差はなかった。従って、炭酸化による表面形状の変化は、ホソメコンブの遊走子の着床を促進しないことが明らかとなった。また、その後の生残についても、山砂と高炉スラグ、そして

各々の炭酸化前後において差は認められず(Fig. 16)、炭酸化はホソメコンブの幼芽の生残にも影響しなかった。

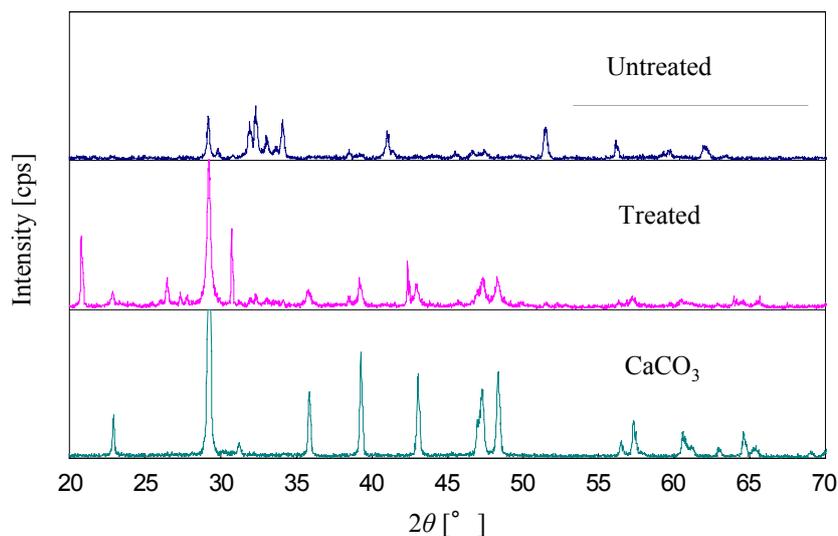


Fig. 12 XRD patterns of the NaHCO₃-treated/untreated test pieces (MS).



Fig. 13 Gametophyte of *S. religiosa* observed on the test piece (MS).



Fig. 14 Plumule of *S. religiosa* collected from the test piece (MS).

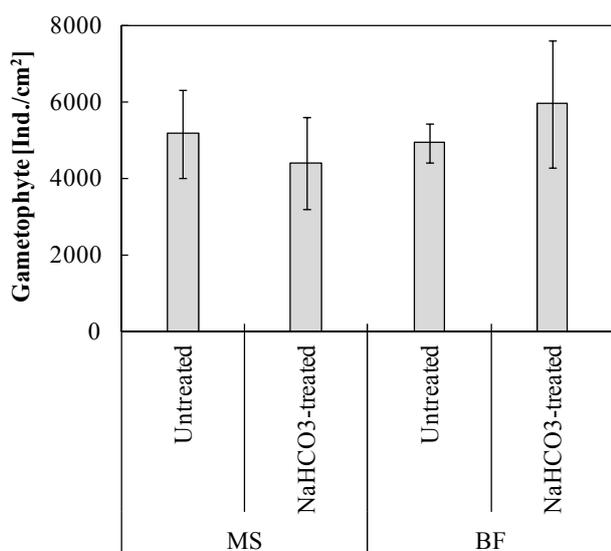


Fig. 15 Number of *S. religiosa* gametophytes on the NaHCO₃-treated/untreated test pieces after 20 d of its zoospore settlement.

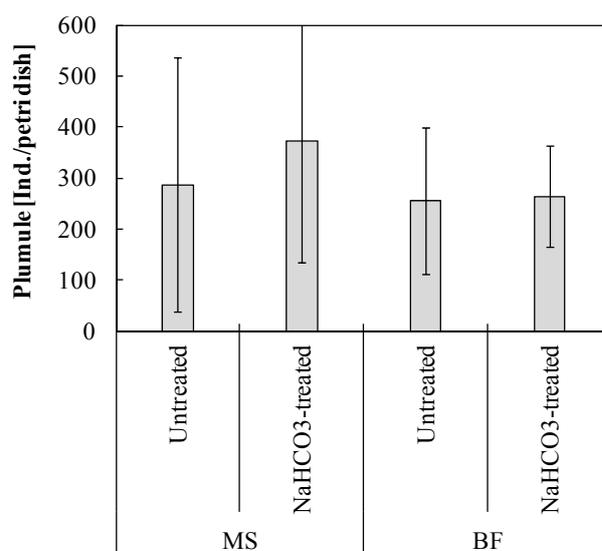


Fig. 16 Number of *S. religiosa* plumules on the NaHCO₃-treated/untreated test pieces after 70 d of its zoospore settlement.

4 総括

細骨材として各種スラグを加えたコンクリートブロック片において、自然海水由来のアオノリの移入、そしてワカメやホソメコンブの遊走子の着床、そして幼芽の発生まで生残と生長について評価した。各ブロック片上のワカメ配偶子、ならびに幼芽の数の差はなく、細骨材の違いはワカメ遊走子の着床とその後の生残には影響しなかった。また、ホソメコンブの遊走子を用いた試験においても、炭酸化前後のブロック片の配偶子と幼芽の数の差はなかった。一連の結果は、藻場コンクリートブロックに加える細骨材の種類やブロック表面の炭酸化は、海藻の遊走子の着床と生残に影響しない可能性を示した。一方、生長に関しては、脱リンスラグを加えたブロック片のワカメの幼芽の長さは、山砂を加えたブロック片よりも有意に大きくなっており、藻場コンクリートブロックに加える細骨材として、脱リンスラグが適している可能性が明らかとなった。なお、自然海水からの海藻の移入を試みた実験においても、脱リンスラグを用いたブロック片上のアオノリの数は、山砂のブロックよりも高くなっており、この可能性を支持した。今後、大型のブロックを用いた長期間の実験による検証が必要である。なお、脱リンスラグの効果を光合成活性やブロック片溶出物の測定結果と関連づけることはできなかった。

謝辞

海藻資料の採取にあたり、青森県下北地域県民局地域農林水産課（当時） 山田氏に御協力いただいた。また、本研究は公益財団法人 JFE 21 世紀財団の 2010 年度技術研究助成によって行われたものである。ここに記し、深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) 水産庁：藻場の働きと現状
http://www.jfa.maff.go.jp/j/kikaku/tamenteki/kaisetu/moba/moba_genjou/index.html
- 2) 谷口和也：藻場・干潟を中心とする沿岸環境の保全・修復・創生-(2) 磯焼けと海藻群落の遷移、*海洋と生物*、25、167-172 (2003)
- 3) 三島 剛ら：骨材に産業副産物を有効利用した藻場復元用ポーラスコンクリートに関する研究、*日本建築学会研究報告 九州支部* 42:29-32 (2003)
- 4) Oyamada K. et al.: A field test of porous carbonated blocks used as artificial reef in seaweed beds of *Ecklonia cava*, *J. Appl. Phycol.* 20, 863-868 (2008)
- 5) Yamamoto M. et al.: Application of Iron Humates to Barren Ground in a Coastal Area for Restoring Seaweed Beds., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 43, 627-634 (2010)
- 6) 日本鉄鋼連盟：転炉系製鋼スラグ海域利用の手引き (2008)
- 7) Kitajima, M., Butler, W.L. (1975) Quenching of chlorophyll fluorescence and primary photochemistry in chloroplasts by dibromothymoquinone. *Biochim. Biophys. Acta.* 376, 105-115.
- 8) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示 13 号、公布日：昭和 48 年 02 月 17 日）