

浚渫土の溶出特性に関する実験的研究

井上智裕*¹・福江正治*²・上原弘次*³・大木和夫*³

An Experimental Study on Leaching Characteristics from Dredged Sediments

Tomohiro INOUE, Masaharu FUKUE, Koji UEHARA and Kazuo OKI

Abstract

Use of dredged sediments is one of the important subjects for marine environmental problem. This study proposes to use dredged organic sediments as fertilizer and manure in the sea. To examine quality of dredged sediments, leaching tests were performed using the Orido bay sediments and artificial seawater. The sediments were dried or burned at various temperatures (Natural, 60, 110, 300, 800 and 1000°C), before the leaching tests. The pH value of artificial seawater used was adjusted 8.05 with buffer solution of 10%-NH₄Cl. The experimental results showed that the redox potential of sediments increased with temperature used. The nutrients and heavy metals contained in the sediments were leached, depending on the temperature used. It was found that there was an optimum temperature for the maximum amount of leachate.

1. はじめに

海洋の環境保全に関する問題の一つに、浚渫工事に伴い排出される浚渫土の問題がある。例えば、港湾においては、航路・泊地等の維持浚渫や、船舶の大型化に伴う薄層浚渫が行われている。また、湖沼や内湾などの閉鎖性水域においては、底泥からの栄養塩や重金属の溶出対策として浚渫が行われている。このように、浚渫工事は、港湾整備や環境保全を目的として行われているため、今後も継続される方向にある(東山, 2004)。一方で、浚渫工事は副産物として膨大な量の浚渫土を排出し、現在その処分法が問題となっている。

これまで、浚渫土は海洋投棄や海面および陸上処分地により処分されてきた。近年、海洋環境の保全を目的として「廃棄物その他の物の投棄による海洋汚染の防止に関する条約」や「再生資源の利用の促進に関する法律」が締結・施行され、従来の処分法による浚渫土の処分は困難な状況となっている(植村, 1995; 東山, 2004)。このような背景から、現在では浚渫土の利用促進が図られている。

陸域から排出される浚渫土は、脱水固化処理等の土質改

良を行い、盛土や裏込め材などの土木材料として、また陸上還元により利用が図られている(植村, 1995)。一方、海域から排出される浚渫土は、干潟や砂浜の造成材として用いられているものの、塩害による影響が懸念され、湖沼や河川の浚渫土と比べ利用用途が限られてしまう(矢持ほか, 2003; 国分ほか, 2004)。海底浚渫土の利用用途の拡大を図るには、新たな利用方法が必要となる。

海域から排出される浚渫汚泥は、高有機質で窒素やリンといった栄養塩を豊富に含んでいる。そこで本研究では、浚渫土を肥料として用いる方法を提案する。一般に、鉛直混合が盛んな極地や湧昇海域、大陸棚を除く外洋の表層水は貧栄養であり、閉鎖性海域とは全くの逆である(小島・堀内, 1997; 中村・糸刈, 2000)。貧栄養な外洋域では、基礎生産力が低く、多くの魚類生産が望めない。現在、水産物の安定供給を行うことを目的として、湧昇流構造物や深層水を用いた外洋の肥沃化が図られている(中村・糸刈, 2000)。また、外洋の肥沃化は漁獲量の増加のみならず、CO₂の削減効果も得られることが報告されている(小宮山, 1990; 野尻, 2001)。

上述したように、浚渫土の多くは、有機物や栄養塩を豊富に含んだ高含水比の粘性土であり、還元的環境下にあ

2005年5月16日受理

*1 東海大学大学院海洋学研究科海洋工学専攻 (Graduate School of Marine Science and Technology, Tokai University)

*2 東海大学海洋学部海洋土木工学科 (Department of Marine Civil Engineering, Tokai University)

*3 国土総合建設(株) (Japan Industrial Land Development Co.)

る。また、場所により重金属汚染を受けていることが危惧される（例えば、余，1986；福江ほか，2002）。そのため、浚渫土を肥料として直接散布すると、水質や底質へ悪影響を及ぼす。この問題を解決するには、乾燥・焼成による脱水固化方法があげられる。さらに、肥料として浚渫土を用いるためには、浚渫土の乾燥・焼成状態における化学特性や栄養塩および重金属の溶出特性について把握する必要がある。

本論文では、基礎実験として様々な乾燥・焼成温度により脱水固化した浚渫土の化学特性や、栄養塩および重金属の溶出特性について調べた結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 浚渫土

Fig. 1 に試料採取地点を示す。Fig. 1 に示すように、本研究では浚渫土として2004年9月に折戸湾にて採取した海

底土を用いた。試料の採取には、スミス・マッキンタイヤ一式採泥器を用い、表層～6 cm の試料を採取した。その後、実験室内にて、採取した試料を四分法（地盤工学会編，2000）により調整・分取した。Table 1 に試料の物理・化学特性を示す。Table 1 に示すように、折戸湾の海底土は、細粒分で構成されており、少量の砂分を含んでいる。また、強熱減量は25.2%と非常に高いことがわかる。酸化還元電位（Eh）がおおよそ200mV以下の値を示すと、そこは還元的な環境下にあるといえる。折戸湾における底質のEhが-178.8mVであることから、折戸湾の底質は還元的な環境下にあることがわかる。底質が還元的な環境下にあると、硫化水素の発生や水域の無酸素化を引き起こし、そこに生息する底棲生物に悪影響を及ぼす。Table 2 に試料の栄養塩および重金属含有量について、Table 3 にわが国における海底土の重金属バックグラウンド値（BG値）とカナダにおける海底土の環境基準値についてそれぞれ示す（福江ほか，1997；Canadian Sediment Quality

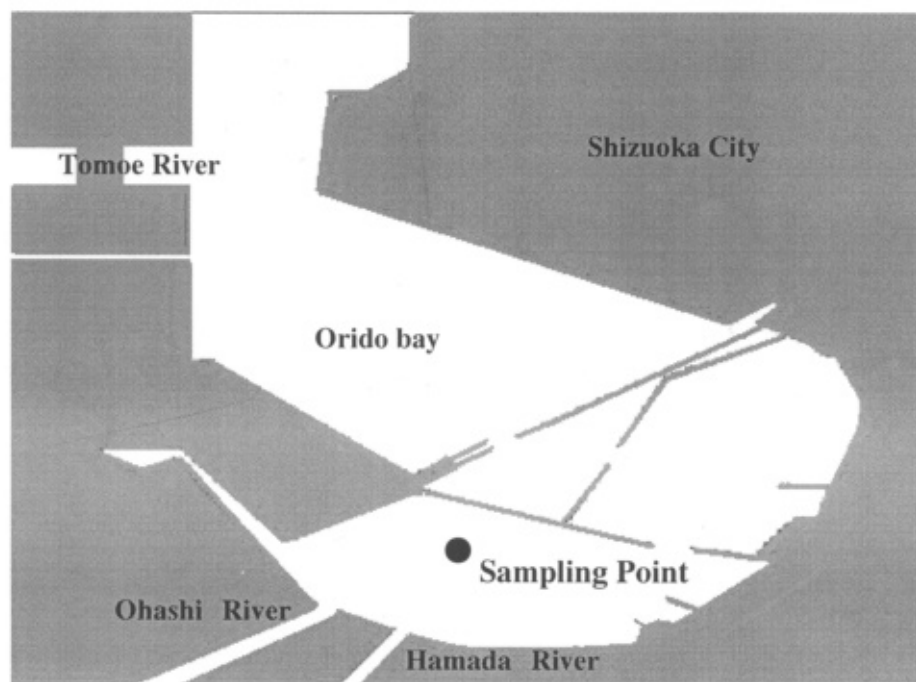


Fig. 1 Sampling site in Orido bay.

Table 1. Physical and chemical properties of Orido bay sediments.

site	Particle density (g/cm ³)	Water content (%)	Grain size distribution				Loss on ignition (%)	Hydrogen sulfide (mg/g dry)	pH	Oxidation reduction potential (Eh) (mv)
			Gravel (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)				
Orido bay	2.17	285.9	0	3.6	40.8	55.6	25.2	2.5	7.40	-178.8

Table 2. Concentration of Nutrient and heavy metals for Orido bay sediments.

site	P (mg/kg dry)	Cu (mg/kg dry)	Zn (mg/kg dry)
Orido bay	231.3	225.4	428.4

Table 3. BG value and Canadian Environmental Quality Guidelines (CAQG) for sediments. (福江ほか, 1997; Canadian Sediment Quality Guidelines, 2003).

inorganic matters	BG value (mg/kg dry)	CAQG (ISQG) (mg/kg dry)	CAQG (PEL) (mg/kg dry)
P	440–452	—	—
Cu	19.7–30	18.7	108
Zu	89.3–101	124	271

ISQG: Interim sediment quality guideline
PEL: Probable effect level

Table 4. Experimental conditions.

Temperature (°C)	Natural	60	110	300	800	1000
Time(h)	—	18	18	3	3	3

Guidelines, 2003). なお, BG 値とは, 物質濃度の自然界におけるレベルのことである (福江ほか, 1997). Table 2, 3 に示すように, 折戸湾の海底土は, 重金属による汚染を著しく受けていることがわかる.

2.2 乾燥・焼成温度

Table 4 に試料の乾燥・焼成温度と時間について示す. Table 4 に示すように, 試料の乾燥・焼成温度は, 乾燥・焼成なし (Natural), 60°C, 110°C, 300°C, 800°C および 1000°C とした. 試料の乾燥および焼成時間は, 18 および 3 時間とした. また, 試料の乾燥および焼成には, それぞれ乾燥炉およびマッフル炉を用いた. なお, 本文では 60, 110°C を乾燥, 300, 800 および 1000°C を焼成と呼ぶ.

2.3 溶出実験

溶出実験の溶媒には, 肥料として外洋へ施肥することを考慮し, 人工海水を用いた. 人工海水は, イオン交換水に塩分濃度が 30.5‰ となるように NaCl を溶かして作成した. また, 海洋表面水の pH を想定して, 溶媒である人工海水の pH が 8.05 となるように, 10%-塩化アンモニウム (NH₄Cl) を用いて調整を行った.

溶出実験の手順を以下に示す.

- ① 四分法 (JIS A 1201) を用いて, 採取した試料の調整・分取を行う.
- ② 所定の温度および時間により試料の乾燥・焼成を行う.
- ③ ②の試料 50g をポリ容器に移す. このとき, 試料の質量は, 乾燥質量とする.
- ④ ③のポリ容器へ溶媒 600mL を注ぐ. その後, 溶媒を 100mL 採水し, これを振とう前とする.
- ⑤ 振とう機 (東京理化機器社製) を用いて, 6 時間振とうする. このとき, 振とう幅は 4～5 cm, 振とう回数は 200回/min とする.
- ⑥ 振とう終了後, 24時間静置する. その後に上澄みを採水し, 振とう後とする. 同時に, 容器に沈積した底泥の

pH, ORP (酸化還元電位差) を測定する. なお, pH および ORP は, カスタム社製の pH, ORP 計をそれぞれ用いた.

- ⑦ 振とう前, 後の試水をグラスファイバーフィルター (孔径約 1 μm) でろ過器により, 吸引 (減圧) ろ過する.

- ⑧ ろ過した試水を, 測定項目別にそれぞれ測定を行う.

なお, 振とう後の採水時間については, 振とう終了後と振とう終了から 24 時間後を用いたが, 両者の間で化学特性, 栄養塩および重金属の溶出量に違いが見られなかったため, 採水時間は振とう終了から 24 時間後を採用した.

2.4 測定項目

栄養塩については, リン酸塩 (P), ケイ酸塩 (Si) の 2 項目について, 重金属については, 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn) の 2 元素についてそれぞれ測定を行った. なお, 栄養塩の測定は海洋観測指針に基づいて行った (気象庁, 1990). また, 重金属測定用の試水は, 測定前に硝酸を用いて pH を 2 以下に調整した後, 原子吸光度計を用いて測定を行った.

3. 結果と考察

3.1 化学特性

Fig. 2 に振とう後の底質の pH 変化を示す. Fig. 2 に示すように, 乾燥・焼成なしの pH は 7.60 であり, その後, 温度の上昇に伴い pH も増加する傾向にある. しかしながら, 焼成温度が 300°C のときの pH は 6.41 であり, 減少していることがわかる. その後, 焼成温度が 800°C になると, 再び pH は増加する. このように, 浚渫土の乾燥・焼成により, pH の値は変動することがわかる.

Fig. 3 に振とう後の底質の酸化還元電位 (Eh) 変化を示す. なお, 本実験の Eh は, ORP 計 (カスタム社製 500 C) により測定した電位差を用いて, 次式から求めた (長谷部, 1997).

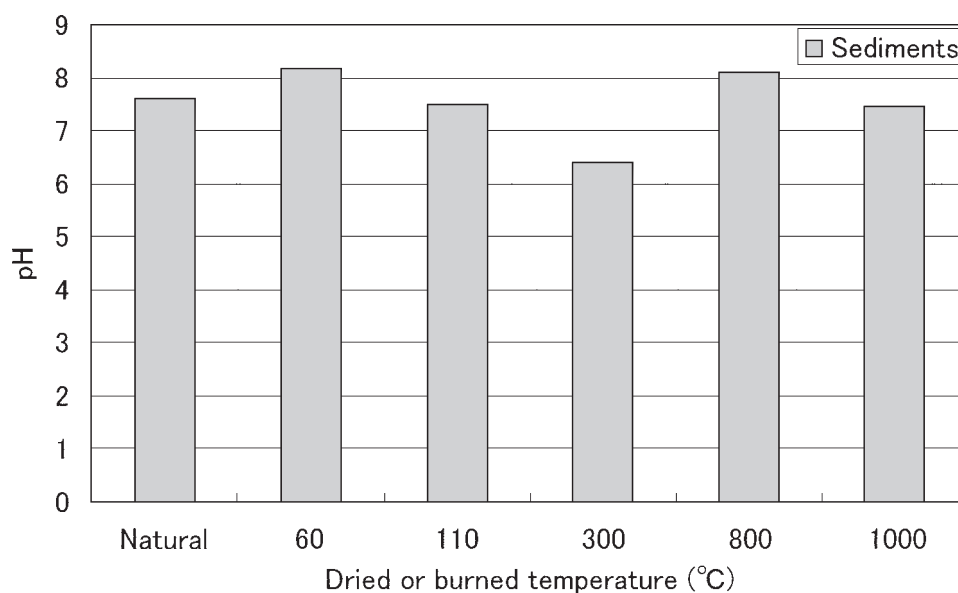


Fig. 2 Effect of dried or burned temperature on pH from sediments.

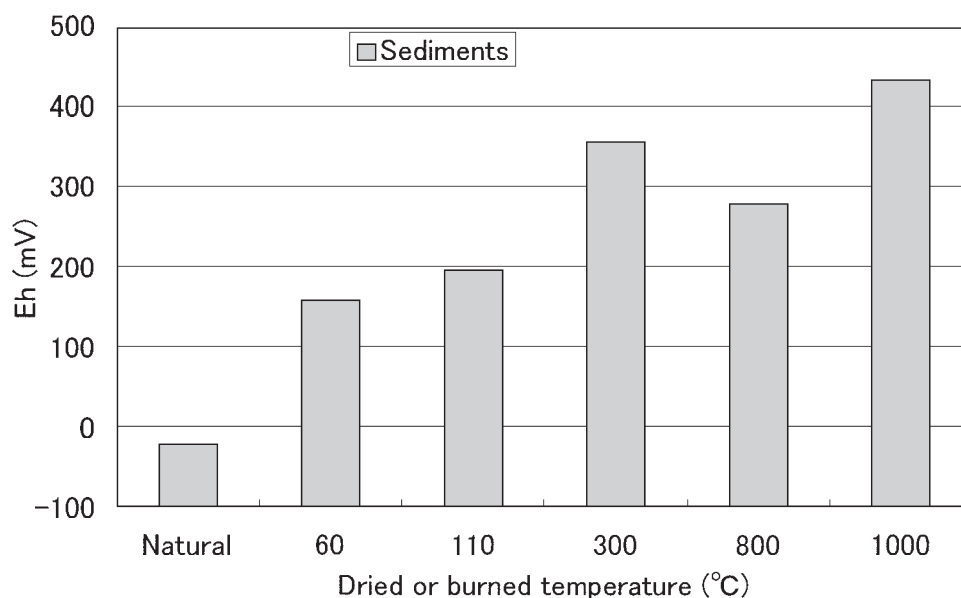


Fig. 3 Effect of dried or burned temperature on Eh from sediments.

$$Eh = E + E^0 \quad (1)$$

ここで、 Eh ：酸化還元電位 (mV)、 E ：ORP計による測定値 (mV)、 E^0 ：ORP計の比較電極の起電力 (mV) である。Fig. 3 に示すように、乾燥・焼成なしの Eh は -22.3mV であり、Table 1 に示した採取時の Eh と比べ、多少の改善がみられる。これは、試料の調整時において、空気と触れたことで Eh が増加したと考えられる。乾燥・焼成温度が 60, 110, 300 および 1000°C における Eh は、それぞれ

158.8, 195.0, 356.0, 277.7 および 430.0mV である。焼成温度が 800°C のときには、多少変動がみられるものの、乾燥・焼成温度の上昇に伴い Eh は増加している。このように、乾燥・焼成することで Eh は増加し、還元的性質から酸化的性質へ改善されることがわかる。このように、pH や Eh に関しては、乾燥・焼成した浚渫土を再び海に戻しても問題はない。

3.2 栄養塩

本研究では、栄養塩の溶出特性について検討するために、次式を用いて乾燥質量 1 kg 当たりにおける栄養塩の溶出量を求めた。

$$Le = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{M} \quad (2)$$

ここで、 Le ：溶出量 (mg/kg dry), C_1 ：振とう後の試水濃度 (mg/L), C_2 ：振とう前の試水濃度 (mg/L), V ：試水の量 (L), M ：試料の乾燥質量 (kg dry) である。

Fig. 4 に P と Si の溶出量を示す。Fig. 4 に示すように、乾燥・焼成なしの P および Si 溶出量は、それぞれ 19.4, 91.5mg/kg dry であり、最も高いことがわかる。主な原因として、間隙水中の P や Si の影響であると考えられる。間隙水中のイオンは、水分子と水和して存在していることが知られており (Sposito, 1984; 嘉門・浅川, 1988), 土粒子表面近傍の固着層と呼ばれるところから拡散的に分布して存在すると考えられている (嘉門・浅川, 1988)。水和により存在している P や Si が溶媒へ拡散され、その結果、溶出量が高い値を示したと考えられる。さらに、P や Si は、Fe や Al の水酸化物のような微細なコロイド粒子に吸着されやすいことが報告されており (岩田, 2003; 南条, 2003), 振とうにより懸濁した微細なコロイド粒子の影響も考えられる。乾燥温度が 60, 110°C における P の溶出量はそれぞれ 1.4, 2.5mg/kg dry であり、乾燥・焼成なしと比べ溶出量は低いものの、溶出が認められる。また、焼成温度が 300°C における P 溶出量は低下している。一方、焼成温度が 800°C におけるそれは 17.4mg/kg dry であり、急激に増加していることがわかる。この原因として、土粒子表面に吸着している有機物が 800°C の焼成により無機物に分解され (地盤工学会編, 2000), それが溶媒へ拡散されたと考えられる。また、焼成温度が

1000°C のときの P 溶出量は 4.7mg/kg dry であり、800°C と比較すると約 1/4 にまで低下している。この原因として、焼成による粘土鉱物の結晶構造の変形、リン酸アルミニウムの結晶化およびリンの揮発などが考えられる (加藤, 1989; 大津賀・岡田, 1990; 熊谷ほか, 1999)。Si に関しては乾燥温度 110°C を境に溶出量は徐々に低下することがわかる。焼成温度が 1000°C のときの溶出量は 14.5mg/kg dry であり、800°C と比較すると約 1/2 にまで低下していることがわかる。

以上のことから、乾燥・焼成した浚渫土から栄養塩の溶出が認められ、栄養塩の最大溶出量は、それぞれ温度により異なり、栄養塩の溶出には最適温度が存在することがわかる。

3.3 重金属

海底土の重金属含有量は、土粒子の粒径や表面積および有機物含有量に依存し、重金属の溶出量は、pH や Eh および平衡濃度などに影響することが知られている (例えば, Yong et al., 1995; Wen et al., 1999; 鈴木, 2003)。Fig. 5 に Cu および Zn の溶出結果について示す。なお、重金属の溶出量は栄養塩と同様に (2) 式を用いて求めた。Fig. 5 に示すように、乾燥・焼成なしの Cu および Zn の溶出量はそれぞれ 0.8, 1.3mg/kg dry であり、溶出が認められた。この原因として次のことが考えられる。土粒子に吸着されている重金属イオンは、土粒子の吸着水と水和して存在しているため (Sposito, 1984; 嘉門・浅川, 1988; Yong et al., 1995), 先に述べた栄養塩と同様に、間隙水やコロイド粒子が影響していると考えられる。乾燥温度が 110°C のときに Cu 溶出量は最も高く、それは 1.2 mg/kg dry である。また、Zn に関しては焼成温度が 300°C のときに最も高く、それは 3.1mg/kg dry である。

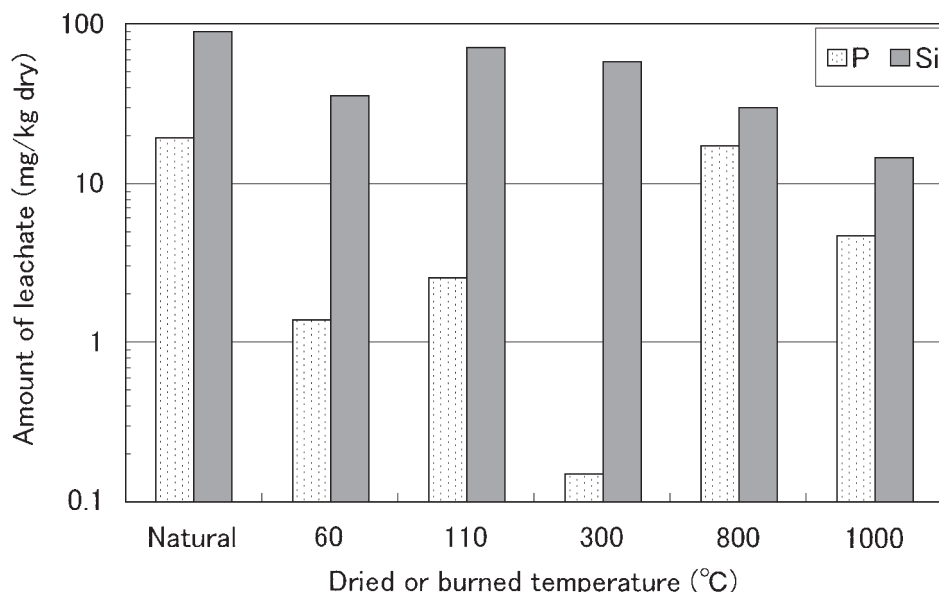


Fig. 4 Effect of dried or burned temperature on leached amount of P and Si from sediments.

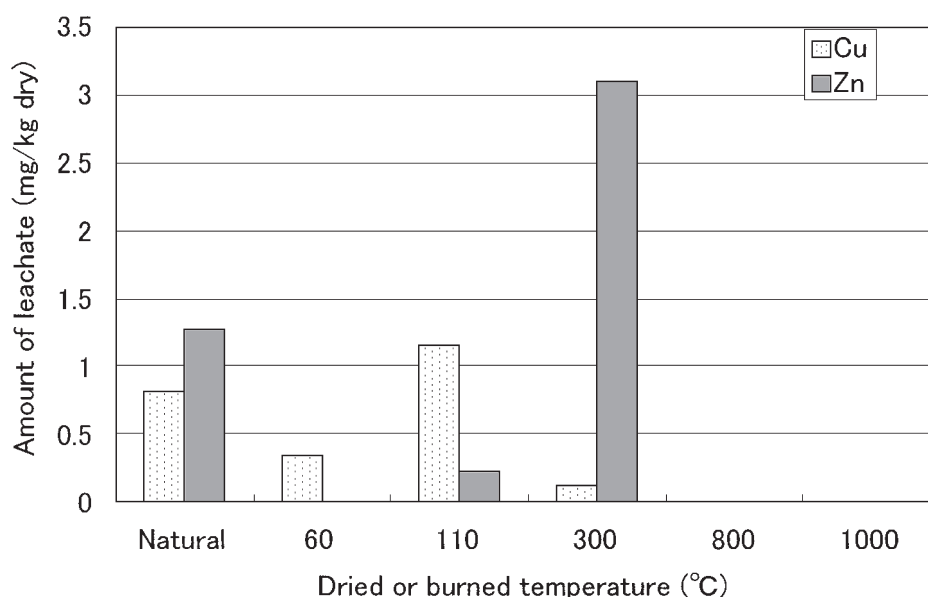


Fig. 5 Effect of dried temperature on leached amount of Cu and Zn from sediments.

Cu や Zn は、pH が低く Eh が高いときに溶出しやすい傾向にあることが報告されており (Wong and Yang, 1997; Tack et al., 1999), 本実験においても、pH や Eh が Cu および Zn の溶出量に影響していることがわかる。焼成温度が 800 および 1000°C では、Cu および Zn の溶出が認められなかった。Table 2 に示したように、Cu および Zn 含有量は、それぞれ 225.4, 428.4mg/kg dry である。このことから、本実験における Cu および Zn の溶出量は、それぞれ含有量の 1 % 以下である。

以上のことから、乾燥・焼成を行った浚渫土から重金属の溶出が認められ、溶出量は、栄養塩と同様に乾燥・焼成温度に関係することがわかった。しかしながら、肥料として用いる場合には、重金属の除去や溶出抑制を行う必要がある。

4. ま と め

本研究では、浚渫土の肥料化を目的とし、基礎実験として浚渫土を様々な温度で乾燥・焼成し、化学特性や栄養塩および重金属の溶出について調べた。その結果、浚渫土を乾燥・焼成することで Eh は増加し、還元的な性質から酸化的な性質へ改善されることがわかった。また、栄養塩の溶出が認められ、最大溶出量は栄養塩の種類によりそれぞれ異なり、それは乾燥・焼成温度に関係することがわかった。また、重金属についても少量ながら溶出が認められ、栄養塩と同様に、溶出量は乾燥・焼成温度に影響することがわかった。

今後は、栄養塩の溶出量の定量的な把握や溶出メカニズムおよび重金属の溶出抑制や除去について検討する必要がある。また、施肥方法について検討し、肥料としての効果についても把握する必要がある。

謝 辞

本研究を行うにあたり、東海大学海洋学部海洋科学科佐藤義夫教授には、化学分析に関して助言を頂きました。同時に福江研究室の卒研 生 長房康介氏、原科航平氏の両氏には、実験を行うにあたり多大なるご協力を頂きました。また、重金属測定には、佐藤研究室の大学院生 榎田和彦氏、遠藤太郎氏の両氏にご協力を頂きました。以上の方々に記して深謝いたします。

参考文献

- Canadian Sediment Quality Guidelines (2003): Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines, SUMMARY TABLE.
- 福江正治・加藤義久・中村隆昭・湊 太郎 (1997): 海底土の重金属バックグラウンド値。第 2 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 69-72.
- 福江正治・佐藤義夫・谷 茂・山崎正一・勘米良 均 (2002): 閉鎖海域の自然浄化機能回復への技術展望。東海大学紀要海洋学部, **53**, 135-143
- 東山 茂 (2004): 浚渫土砂の発生・処分の実態と今後の展望について。ヘドロ, **90**(5), pp14-16.
- 長谷部 亮 (1997): 土の環境圏 (岩田進午・喜田大三 監修)。株式会社フジ・テクノシステム, 東京, 1500pp.
- 岩田進午 (2003): 土のコロイド現象 (足立泰久・岩田進午 編著)。学会出版センター, 451pp.
- 地盤工学会 編 (2000): 土質試験の方法と解説-第一回改訂版-。902pp
- 嘉門雅史・浅川美利 (1988): 新体系土木工学16 土の力学 (1)。技報堂出版, 東京, 271pp.
- 加藤忠蔵 (1989): 粘土鉱物の吸着水・層間水・構造水の状

- 態. 粘土科学, **29**(3), 118-128.
- 気象庁 (1990): 海洋観測指針. 財団法人日本気象協会, 428 pp.
- 小島紀徳・堀内郁雄 (1997): 海洋施肥法における植物プランクトンによる栄養塩の取り込み速度を考慮した肥料散布方法の検討. 日本海水学会誌, **51**(1), 43-50.
- 国分秀樹・奥村宏征・上野成三・高山百合子・湯浅城之 (2004): 英虞湾における浚渫ヘドロを用いた干潟造成実験から得られた干潟底質の最適条件. 海岸工学論文集, **51**(2), 1191-1195.
- 小宮山宏 監修 (1990): 地球温暖化問題ハンドブック. アイ・ビー・シー, 東京, 647pp.
- 熊谷 哉・伊濱啓一・伊藤 隆・林 茂雄・日比野 剛・川合啓之・橋本典嗣 (1999): 汚泥の低温焼結技術の開発 (第1報). 三重県工業技術総合研究所報告, **23**, 15-25.
- 中村 充・糸刈長敬 (2000): 海域肥沃化の原理と肥沃化の方法. 月刊海洋, **32**(7), 429-434.
- 南条正己 (2003): 土のコロイド現象 (足立泰久・岩田進午編著). 学会出版センター, 東京, 451pp.
- 野尻幸宏 (2001): 海と環境—海が変わると地球が変わる (日本海洋学会 編). 講談社, 東京, 244pp.
- 矢持 進・宮本宏隆・大西 徹 (2003): 浚渫土砂を活用した人工干潟における窒素収支—大阪湾阪南2区人工干潟現地実験場について—. 土木学会論文集, **741**, 13-21.
- 大津賀 望・岡田 清 (1990): 粘土鉱物と水. セラミックス, **25**, 722-723.
- Sposito, G. (1984): The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, 256pp.
- 鈴木亮介・福江正治・谷 茂・古河幸雄・川島 誠 (2003): 沿岸堆積物の重金属含有量と細粒分含有率の関係. 第38回地盤工学研究発表会発表講演集, 2368-2369.
- Tack, F.M.G., S.P.Singh and M.G.Verloo (1999): Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. Environmental Pollution, **106**, 107-114.
- 鶴谷広一 (2004): リサイクル材を底質に用いたアマモの発芽・生育実験. ヘドロ, **90**(5), 17-28.
- 植村 治 (1995): 底泥浚渫土の有効利用. 底質浄化技術セミナーテキスト, **21**, 94-100.
- Wen, L-S. and P. Santschi and G. Gill and C. Paternstro (1999): Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. Marine Chemistry, **63**, 185-212.
- Wong, J. W. C. and Yang, C. L. (1997): The effect of pH and redox potential on the release of nutrients and heavy metals from a contaminated marine sediment. Toxicological and Environmental Chemistry, **62**, 1-10.
- 余 順 (1986): 東京湾内部および河口域における表層堆積物中の重金属濃度. 水処理技術, **27**(12), 37-43.
- Yong, R. N. and A. M. O. Mohamed and B. P. Warkentin (1995): 地盤と地下水汚染の原理 (福江正治・加藤義久・小松田精吉 訳). 東海大学出版, 東京, 310pp.

要 旨

浚渫土の乾燥・焼成による栄養塩および重金属の溶出特性

井上智裕・福江正治・上原弘次・大木和夫

航路や泊地などの維持や海洋環境の保全を目的として浚渫工事が行われており、その度に大量の浚渫汚泥が排出されている。これまで、浚渫汚泥の多くは海洋投棄や廃棄物として処分されてきた。しかし現在、浚渫土の海洋への埋立て処分には、海洋環境保全を目的に規制が設けられており、今後さらに厳しくなる見通しである。そのため、新たな浚渫土の利用方法が必要となる。本研究では、これらの問題を解決する方法として、浚渫汚泥を肥料として貧栄養化した外洋へ施肥することを提案する。

そこで本研究では、浚渫土の乾燥・焼成による栄養塩および重金属の溶出特性を把握するため、基礎的実験を行った。所定の温度により乾燥・焼成させた海底土 50g をポリ容器に入れ、そこに所定の塩濃度溶液を 500mL 注ぎ、振とう機により 6 時間振とうさせ、振とう前、後の水質変化について調べた。

その結果、浚渫土を乾燥・焼成することで、還元的な性質から酸化的な性質へ改善され、乾燥・焼成した浚渫土から栄養塩の溶出が認められた。また、栄養塩の溶出量は、それぞれ温度により異なり、栄養塩の溶出にはそれぞれ最適温度が存在することがわかった。このことから、乾燥・焼成した浚渫土は、肥料として有用であることが確認された。