

氏名(本籍)	はら 原	ぐち 口	こう 浩	いち 一
学位の種類	博	士	(農	学)
学位記番号	農	博	第	673号
学位授与年月日	平	成	13年	3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院農学研究科環境修復生物学専攻 (博士課程)			
学位論文題目	都市廃水および製鋼スラグ添加による植物プランクトン増殖能の促進に関する研究			
論文審査委員	(主査)	教授	谷口	旭
		教授	秦	正弘
		教授	三枝	正彦
		教授	日野	光元

論文内容要旨

【はじめに】

人間の社会経済活動にともなう廃水は、沿岸域のいたるところでバランスの崩れた過剰な過栄養化を引き起こしている。このような海域では、リンやケイ素に比較して窒素が過剰に負荷されていることが多く、その結果、ケイ素要求量の少ない鞭毛藻類をはじめとした赤潮原因種ブルームによる被害が頻発している。このように窒素過剰な沿岸域では、リンやケイ素が相対的に不足しているために珪素類などの無害な植物プランクトンの生長が制限されている。そこで、リンやケイ素を補給することができれば、無害プランクトンの卓越を維持し、有害鞭毛藻のブルームを抑制することによって、沿岸域を生産性の高い海域に変化させることが可能であると期待できる。そのためには、大量のリンやケイ素の添加が必要となるが、それを製鋼スラグで行うというのが、本研究の基本コンセプトである。将来スラグを海洋で利用することになれば、直接散布が最も容易な方法になると考えられるものの、海洋は光律速系であるため、スラグからの栄養塩溶出が表層有光層内で起こるようにしなければならない。その一方法として、スラグを粉末にすることを想定し、本実験では粒径 5-20 μm に粉碎したスラグを一貫して用いることとした。

一方、地球温暖化対策として鉄が律速系の High Nitrate Low Chlorophyll 海域 (HNLC 海域) に鉄散布を行い、海洋植物プランクトンの増殖を促進させることによって大気中の二酸化炭素を削減するアイディアがある。このような海域には鉄だけを添加するだけで、その効果が期待できるはずだと言われている。しかし、海洋面積の多くを占めるのは、鉄とともにマクロ栄養塩も少ない貧栄養海域であり、そこでは鉄だけの添加では効果は期待できない。スラグは鉄の他にリンとケイ素を含むため、鉄だけの添加よりは効果が大きいと予測できるものの、窒素源を全く含んでいないという弱点がある。そこでは、スラグと同時に窒素源として都市廃水を添加することによって、植物プランクトンの増殖促進効果を高めることができるはずである。そこで本研究では、製鋼スラグ成分であるリン、ケイ素および鉄が実際に植物プランクトンの増殖を促進するこ

とができるか否かを、富栄養沿岸域ならびに外洋域のうち HNLC 域および貧栄養亜熱帯海域において、都市廃水との併用効果も含めて検証した。

【材料と方法】

実験は全体で 4 部からなる。実験 1-3 は沿岸域で、実験 4 は外洋域で行なった。前者で用いた植物プランクトンは仙台新港の海水中に含まれる自然群集であった。このうち実験 1 では、1998年10月に採水した自然海水にスラグ粉末を 0.033 mg/l、0.33 mg/l、3.3 mg/l、33 mg/l、330 mg/l および 3300 mg/l となるように添加した。実験 2 では、1999年3月に採水した自然海水に都市廃水およびスラグを添加した。都市廃水の混合率は、それぞれ 0%、20%、30% および 40% とし、さらにこれらの系にスラグを最終濃度が 20 mg/l および 200 mg/l になるように添加した実験区を設けた。実験 3 では、1999年11月に採水した自然海水に都市廃水およびスラグを添加した。スラグを最終濃度が 20 mg/l になるように添加した実験区、都市廃水の混合率を 20% にした実験区、さらにこれらと同量のスラグおよび都市廃水を同時に添加した実験区を設けた。これらの実験では、5 倍濃度の人工海水および蒸留水を用いて、全ての実験区を通して、用いた自然海水の量、総容積および塩分が同一になるように調整した。また、植物プランクトン増殖実験とは別に、スラグから海水へのマクロ栄養塩の溶出量を調べるため、濾過滅菌海水に培養区と同量のスラグを加えた実験区を設けた。以上の実験にはコントロール区として無添加区を設け、それらのすべてを光量 $100 \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ 、14L:10D の光条件下で、実験 1 では 20℃、実験 2 では 10℃、実験 3 では 15℃ に保ち、バッチ培養を行なった。

実験 4 は、2000 年 6 月から 7 月にかけて北太平洋外洋域でおこなった。実験に用いたプランクトン群集は、HNLC 域である亜寒帯移行域（測点 1：40° N 160° E）および貧栄養域である亜熱帯水域（測点 5：20° N 175° E）における水深 2m 海水中に含まれる自然群集であった。実験区の調製は Table 1 に示した通りに計 7 実験区を設け、表層水を循環させた水槽内にて培養を行った。

Table 1. Data on incubation experiments testing the response of phytoplankton assemblage to enriched conditions with macronutrients, iron, sewage and de-C slag at different concentrations and combinations

Treatment	Enrichment	Estimated final concentration of nutrients					
		NH4 (μM)	NO3 (μM)	NO3 (μM)	PO4 (μM)	Si(OH) ₄ (μM)	Fe (nM)
Control	-	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0
Iron	FeCl ₃ : 1 ml	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	1.0
Nutrient	NO ₃ : 1 ml, PO ₄ : 1 ml, Si(OH) ₄ : 1 ml	0.0	0.0	6.0	0.60	2.0	0.0
Nutrient + Iron	NO ₃ : 1 ml, PO ₄ : 1 ml, Si(OH) ₄ : 1 ml, FeCl ₃ : 1 ml	0.0	0.0	6.0	0.60	2.0	1.0
Slag	de-C Slag: 5.5 mg/l	0.0	0.0	0.0	0.60	8.2	-
Sewage	Sewage: 0.75% (v/v)	5.8	0.2	0.0	0.00	2.0	-
Slag + Sewage	de-C Slag: 5.5 mg/l, Sewage: 0.75% (v/v)	5.8	0.2	0.0	0.60	10.2	-

∴ Fe concentrations originated from the slag and sewage are under analytical procedures at Shiga Prefectural University

【結果および考察】

1. スラグからのリン酸塩およびケイ素の溶出 (実験 1, 2 および 3)

海水にスラグを添加しても、海水中のアンモニウム塩、亜硝酸塩および硝酸塩の濃度に影響しない。リン酸塩濃度は、スラグ量が 20 mg から 330 mg/l の範囲では、スラグ添加量とともに増加したが、添加量が最も高い 3300 mg/l では、リン酸塩の溶出は確認できなかった。スラグの主成分は酸化カルシウムであるため、添加量増にともなって海水の pH が上昇するが、その程度は、330 mg/l のときは pH 9.3、3300 mg/l のときには pH 10.1 であった。3300 mg/l のときには、沈殿物の生成が確認されたことから、一旦溶出したリン酸塩がカルシウムと共沈したのではないかと推測された。スラグ 20 mg/l の添加の場合には、リン酸塩および溶存ケイ素の溶出量が最大に達するまでの時間は、それぞれ

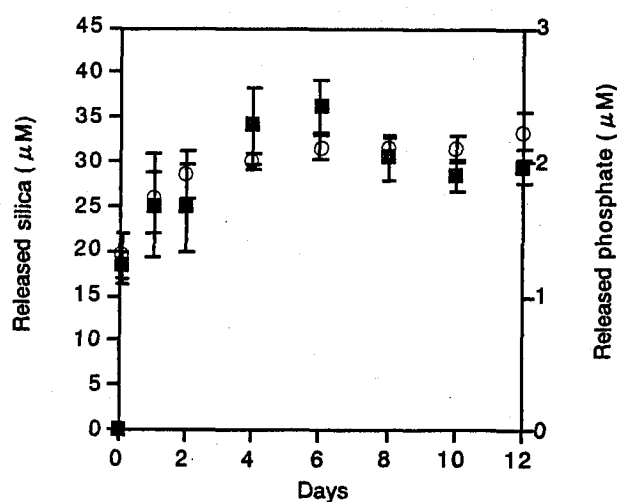


Fig. 1. Dissolution of silica (■) and phosphate (○) from de-C slag in filtered seawater. Slag concentration was 20 mg/l (n=4).

12 日および 6 日であった。本実験に用いたスラグの最大長径である $20\mu\text{m}$ の粒子（密度： $2\text{mg}/\text{mm}^3$ ）は、静止流体中では 150 m（貧栄養海域の有光層）沈降するのに 17 日かかると見積もられるので、 $20\mu\text{m}$ スラグ粒子からのリンおよびケイ素の溶出のすべてが有光層内で起きると期待できる（Fig. 1）。

2. スラグ添加量と自然植物プランクトン群集増殖の促進あるいは阻害との関係（実験1）

植物プランクトン生長促進に最も適したスラグの添加率を明らかにするために、スラグを $0.033\text{--}3300\text{mg}/\text{l}$ になるように添加して植物プランクトン群集増殖との関係を観察した。有意な増殖が確認されたのはスラグ $33\text{mg}/\text{l}$ 添加区であり、そのときの最大収量はコントロール区の収量の 1.2 倍であった。しかし、添加率が多くなると増殖阻害が現れた。すなわちスラグ量が $330\text{mg}/\text{l}$ のときにはコントロール区の 64% に増殖が抑制され、 $3300\text{mg}/\text{l}$ のときには全く増加が認められなかった（Fig. 2）。これはスラグ主成分である酸化カルシウムによる pH の過度の上昇、つまり $3300\text{mg}/\text{l}$ 加区では pH が 10.1 に達したことが植物プランクトンの生長を阻害したものと考えられた。

3. スラグおよび都市廃水同時添加による植物プランクトン群集の増殖と種組成への影響（実験2）

培養開始後 1 日目には、スラグを $200\text{mg}/\text{l}$ 添加した実験区を除く全ての実験区ではすでに蛍光値が増加していた。その増加は 4-9 日目のピークまで続いた（Fig. 3）。 $200\text{mg}/\text{l}$ スラグ添加区では、培養開始直後は蛍光値が低下し、その後暫くしてから増加が始まった。この増殖開始までの時間は、同時に添加した都市廃水の混合率が 0% のときには 3 日間、20% では 7 日間、40% では 9 日間であった。つまり阻害期間は同時に添加した都市廃水の量に応じて長くなった。阻害がもっとも顕著であった都市廃水 40% とスラグ $200\text{mg}/\text{l}$ を同時に添加した実験区では、最終的には収量が最も高くなった。ただし、この

ときには *Thalassiosira guillardii* が 99% を占める単純な群集構造に変化した。実験 1 および 2 から、スラグ起源のリン酸塩により、少なくとも添加量 200 mg/l まではスラグ増加量に応じて植物プランクトンは増加するが、200 mg/l 以上のスラグ添加による pH の上昇は、特に都市廃水と共存する場合には、多くの種の生長を阻害する可能性が高いことがわかった。したがってスラグをリンおよ

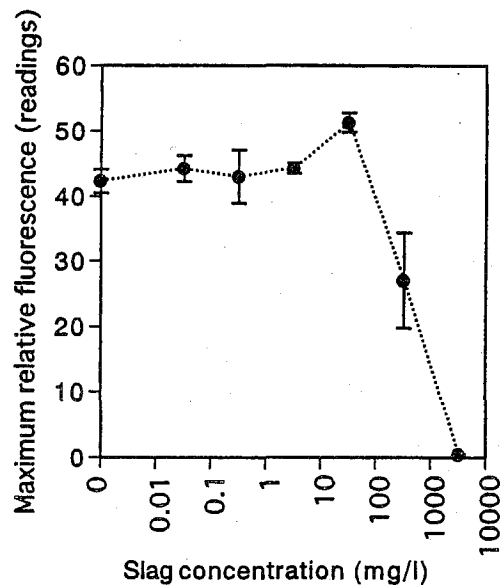


Fig. 2. Effect of de-C slag enrichment at different concentrations on the maximum relative fluorescence of the natural phytoplankton assemblage. Error bars show standard deviations (n=3).

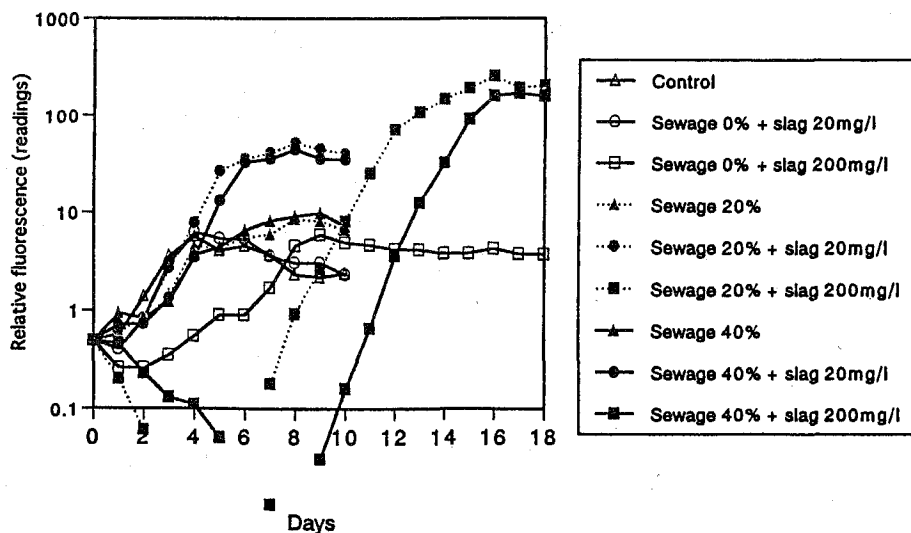


Fig. 3. Temporal variations of relative fluorescence (indicator of phytoplankton chlorophyll a) in the natural phytoplankton assemblage in cultures enriched with sewage and de-C slag at different concentrations. Error bars are not shown to avoid over-complexity (n=3).

びケイ素源として用いる際には、用いるスラグに応じた最適添加率を明らかにする必要がある。また、都市廃水、スラグおよび両者の混合添加は、いずれもマイクロ植物プランクトン群集のなかでも特に珪藻類の増殖を促進させることが明らかになった。この結果は、有害鞭毛藻に対して無害な珪藻類の卓越を維持するという当初の目標が実現可能であることを示している。ただし、このことは同時に植物プランクトン群集に依存する動物プランクトン群集の種組成の変化をもたらすことになるので、実用化にあたっては慎重な予測が必要である。

4. スラグおよび都市廃水同時添加のプランクトン群集への影響（実験3）

クロロフィル a 量は、すべての培養区で培養開始 2 日後から増加しはじめ、コントロール区およびスラグ添加区では 4 日目、都市廃水を添加したほか 2 つの培養区では 6 日目に、それぞれピークに達し、そのあと緩やかに減少した。ピーク値では、スラグ非添加区に比べてスラグ添加区でわずかながら高くなった (Fig. 4)。

以上の増加にもっとも大きく貢献していたのは珪藻類であった (Fig. 5)。珪藻類のなかでも特に *Skeletonema costatum* および *Thalassiosira* spp. の貢献が大きかった。微小動物を除く生物群の全生体炭素量に占める割合は、培養開始時にはバクテリアの優占率をもっとも大きくて 43-50% を占め、次に珪藻類が 16-19% を占めていた。しかし培養開始後には、全ての実験区で珪藻類の増殖が急激であったため、バクテリアの割合は相対的に低下し、最終日には 1-2% になった。珪藻類の割合が最も高くなった実験区は、スラグと都市廃水を同時に添加した実験区であり、最終日には 94% を占めるに至った (Fig. 5)。ただし、以上の現象は相対値でみた場合のものであり、絶対値で見ると、バクテリアも都市廃水の添加により明らかに増加していた。一方、バクテリアに対するスラグ添加の効果は、スラグ添加区およびコントロール区におけるバクテリア数の動態が類似していたことから、正負いずれでもない判断できる。以上のことから、都市廃水の添加は、バクテリア数を増大させる方向に働き、また、20 mg/l

のスラグ添加も、特に心配されたバクテリアの活性低下とそれに起因する物質循環の停滞を招かないものと判断された。

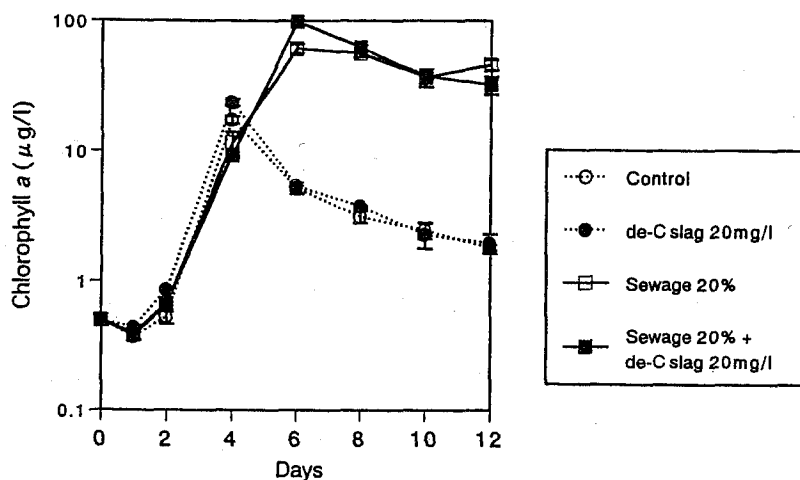


Fig. 4. Temporal variations of chlorophyll *a* in cultures enriched with sewage and slag at different concentrations. Error bars show the range of duplicated cultures.

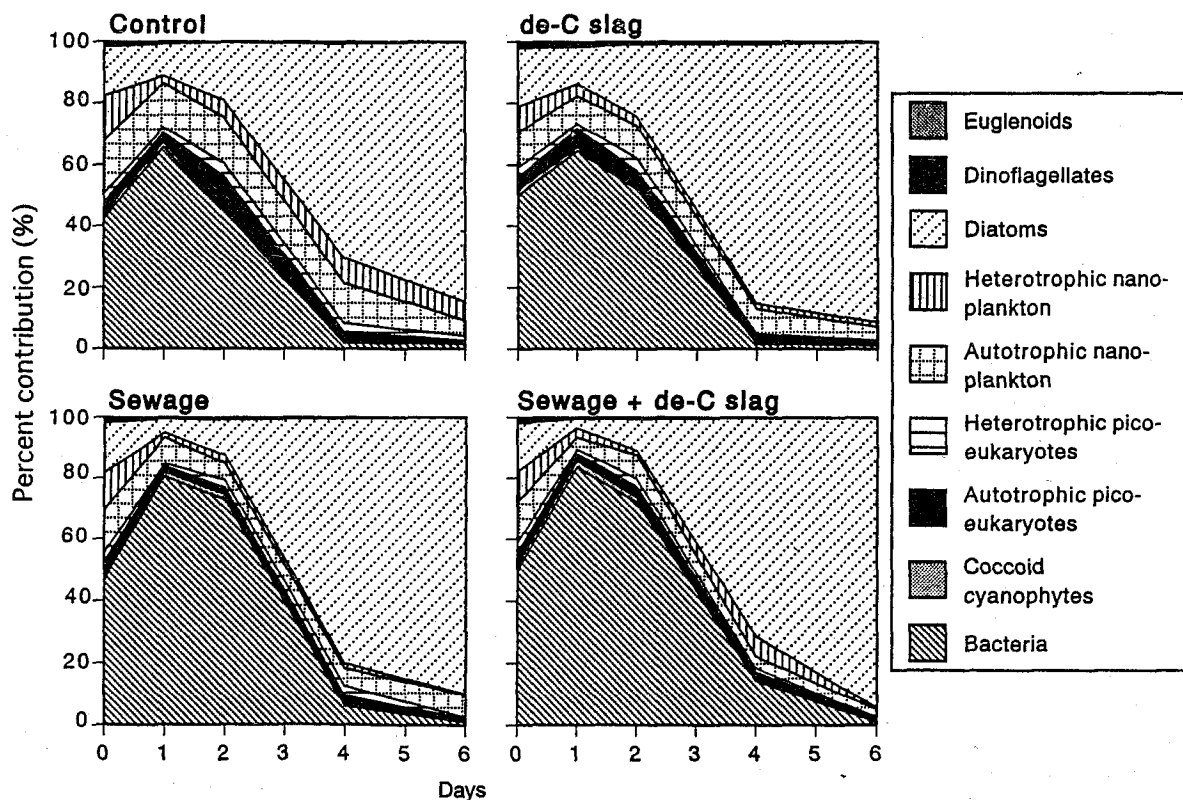


Fig. 5. Temporal variations in percent composition of groups of pico and nano-sized autotrophs and heterotrophs and microplanktonic euglenoids, dinoflagellates and diatoms in the natural planktonic assemblage cultured in the media enriched with sewage and slag at different concentrations.

5. スラグおよび都市廃水の添加による外洋性プランクトン群集への影響

(実験 4)

HNLC 海域とみなされる測点 1 では、コントロール区と同様にマクロ栄養塩添加区では植物プランクトンの増殖速度が低かったのに比べて、スラグ添加区と鉄添加区ではすべてのサイズの植物プランクトンの増殖速度が増大した (Fig. 6)。このことから、スラグから鉄が有効に供給されたと判断できた。都市廃添加区では、全実験中もっとも増殖速度が速くなった。都市廃水とスラグを同時に添加した実験区では、増殖速度は都市廃水添加区以上にはならなかったが (Fig. 6)、増殖期間が延長したために最終収量は最も高くなった。この実験区では、培養開始時には全生体炭素量の約 30% を占めていた珪藻類が、6 日目には 98% を占めるに至った。

貧栄養海域である亜熱帯域内の測点 5 では、0-3 日および 3-6 日の増殖速度を総合すると、鉄添加区およびスラグ添加区での増殖速度はコントロール区と同程度に低く (Fig. 7)、かつ、最終収量 (Chl *a*: 0.054-0.067 $\mu\text{g/l}$) も、マクロ栄養塩あるいは都市廃水添加区 (Chl *a*: 0.18-0.74 $\mu\text{g/l}$) に比べて低かった。このことは、この海域が窒素律速であったため、窒素以外の鉄、リンあるいはケイ素等がエンリッチされても増殖促進効果が発現されなかったことを示している。しかし、スラグと同時に都市廃水を添加したときの植物プランクトンの増殖促進は明瞭であり、当初の予測どおり、貧栄養海域では都市廃水起源の窒素とスラグ起源の鉄、リン、ケイ素等の相乗効果が顕著に発揮されることが確認できた (Fig. 7)。

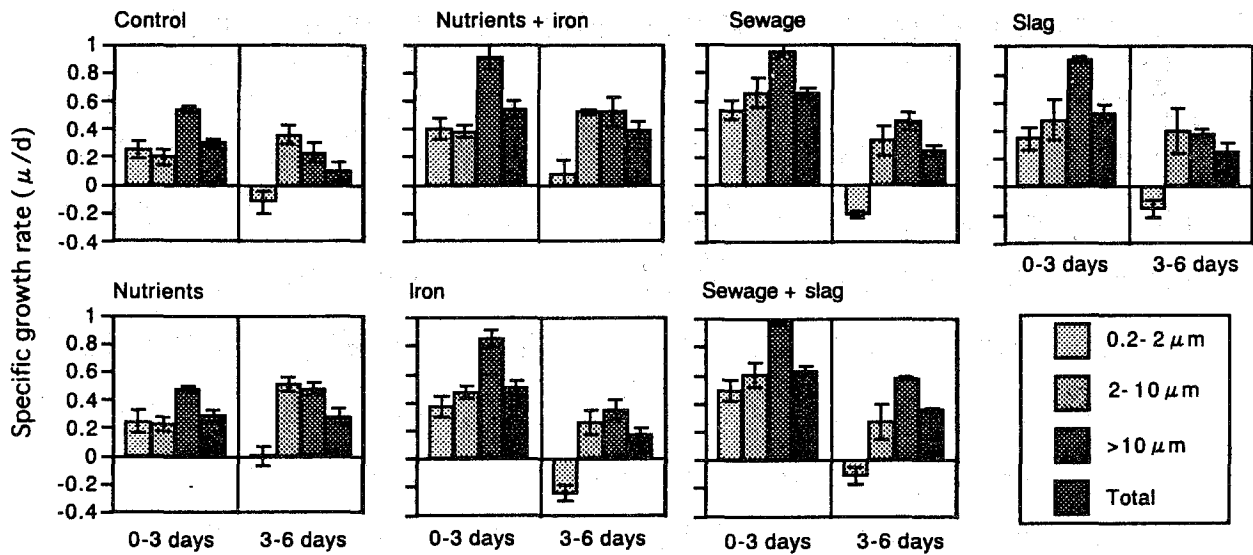


Fig. 6. Specific growth rates estimated from increased chlorophyll *a* concentration for three size classes of the natural phytoplankton assemblage at Station 1 cultured in the media enriched with macronutrients, iron, sewage and de-C slag at different concentrations (see Table 1 for details). Error bars show the range of duplicated cultures.

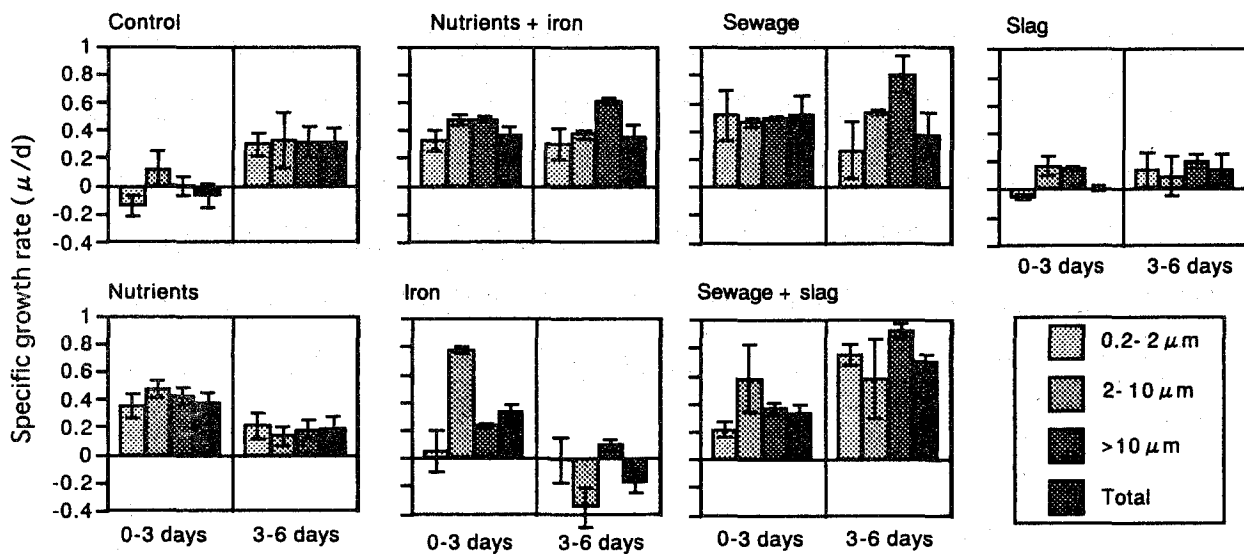


Fig. 7. Specific growth rates estimated from increased chlorophyll *a* concentration for three size classes of the natural phytoplankton assemblage at Station 5 cultured in the media enriched with macronutrients, iron, sewage and de-C slag at different concentrations (see Table 1 for details). Error bars show the range of duplicated cultures.

【まとめ】

1) 本研究によって、製鋼スラグが実際に植物プランクトンの栄養塩環境を改善し、その増殖を促進することが明らかになった。窒素過剰の過栄養化が進行した沿岸水域にあっては、スラグに含有されるリンおよびケイ素は栄養塩バランスの改善に寄与し、植物プランクトンの生産を高めることができる。このときには植物プランクトンの群集組成が変化するので、それに依存する生態系全体の構造も変化する可能性がある。しかし、バクテリアをはじめとした従属栄養性生物の生長に阻害がないこと、さらに卓越する植物プランクトンが、有害赤潮種ではなく珪藻類であることを考慮すると、予期される生態系構造の変化は、むしろ望ましいものであると期待される。したがって、スラグ添加は、窒素過多の沿岸域の栄養塩環境を修復して、生産性の高い海域に再生するためには、有効な方法であると言える。

2) 外洋域のうち HNLC 海域では、スラグの添加によって植物プランクトン群集が増殖することを確認した。つまりこのときにはスラグ成分の鉄が有効に働くことが明らかになった。このことは、大気中の二酸化炭素の固定除去を目的としたときには、スラグ利用が非常に可能性の高い選択肢の 1 つであることを示唆している。

3) 世界の大洋の大部分を占める貧栄養海域では、都市廃水とスラグの同時添加が顕著に植物プランクトンの増殖を促進することを確認した。このことは HNLC に限らず、全海洋で二酸化炭素の固定除去が可能になることを意味しており、将来の地球温暖化防止に極めて大きな貢献をなしうるものと期待される。

論文審査結果要旨

廃水は、リンや珪素と比較して過剰な窒素を負荷するので、沿岸域のいたるところでバランスの崩れた過栄養化を招き、食物連鎖に組込まれにくい鞭毛藻類の赤潮を引起こしている。このような窒素過剰の沿岸域にリンや珪素を補給すれば、有害鞭毛藻のブルームを抑制し、生産性の高いプランクトン食物連鎖を再構築することが可能になろう。それに必要な大量のリンや珪素を廃棄物である製鋼スラグで補給するというのが本研究の基本コンセプトである。また、地球温暖化対策として、鉄律速系のHigh Nitrate Low Chlorophyll (HNLC) 海域に鉄を散布して植物プランクトンの光合成を促進することが有効であると言われている。しかし、世界の海洋の大部分は、鉄もマクロ栄養塩もともに少ない貧栄養海域であり、そこでは鉄と同時にリンと珪素を含むスラグと窒素を含む都市廃水を同時添加することにより、植物プランクトン光合成を促進することができると、原理的には考えられる。本研究は、実際に製鋼スラグと都市廃水が植物プランクトンの増殖を促進することを、沿岸域ならびにHNLC域と貧栄養の外洋域で実証するものである。

沿岸域実験には仙台新港の植物プランクトン自然群集を用い、外洋域実験は大型研究船で北太平洋の亜寒帯移行域 (HNLC) および亜熱帯域 (貧栄養海域) に赴いて実施した。これらの実験に用いた廃水は仙台市南蒲生浄化センターから採取したものであり、スラグは熔銑予備処理スラグであった。これらをさまざまの比で植物プランクトンを含む自然海水に添加してバッチ培養を行ない、プランクトンの増殖をモニターした。その結果、まず、スラグを海水に対して20–330mg/lの範囲で添加するとリン酸塩および珪素の溶出量が多くなり、それらが鞭毛藻類卓越の過栄養化群集を珪藻卓越群集に改変することに有効であることを確認した。同時に、このことが植物プランクトン群集に依存する動物プランクトン群集の種組成の変化をもたらすことに関する注意の喚起を、本研究は忘れていない。外洋のHNLC海域では、スラグから鉄が有効に供給され、やはり珪藻類の卓越度が増大すること、また、貧栄養海域ではスラグと都市廃水の同時添加の相乗効果が顕著になることを確認した。

以上のように、本研究は、製鋼スラグが沿岸水域の栄養塩バランス改善と有害赤潮種ではなく珪藻類中心の生態系を再構築することに、また、スラグと都市廃水の混合添加が外洋域植物プランクトン群集の増殖促進に寄与できることを、実証した。これらの成果は、将来の沿岸環境修復および地球温暖化防止を行うときに、現在は廃棄物とされているスラグや廃水が非常に有効な資材になりうる道を開くものであり、その価値はきわめて高い。よって、審査員一同は、本論文が農学博士に値するものと判断した。