

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月30日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510086

研究課題名（和文） 産業副産物の有効利用による環境負荷低減型基質の開発

研究課題名（英文） Development of environmental impact reduction substrate using industrial by-product.

研究代表者 末永 慶寛 (SUENAGA YOSHIHIRO)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：00284349

研究成果の概要（和文）：本研究では、水圏環境改善のための産業副産物を利用した炭酸化多孔質体を開発した。本多孔質体を炭酸化する際に、二酸化炭素と反応させるため、産業副産物のリサイクルおよび環境負荷の低減にもつながることになる。本多孔質体は、既存の人工魚礁で使用されている増殖基質に比べて高い増殖機能を有することを検証した。特に、小型餌料生物や海藻の着生および有害金属イオンの吸着については、既存の基質の5～20倍の機能を発揮した。

研究成果の概要（英文）：The carbonated porous material using industrial by-product was developed for improving aquatic environment. The carbonation technology can expect the reduction of CO₂, recycling of the industrial by-product and environmental impact reduction. This research verified the high enhancement function of prey abundance against the other materials which be using the present artificial reefs. Especially, adhere of small prey abundance, seaweed and remove harmful metal irons in and around the carbonation porous material was 5-20 times larger against other substrates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22年度	2,300,000	690,000	2,990,000
23年度	800,000	240,000	1,040,000
24年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術

1. 研究開始当初の背景

瀬戸内海沿岸海域では、赤潮が恒常的に発生しているほか、灘部では夏季に貧酸素水塊が発生し、有害物質の溶出により生物生産過程に強い悪影響を及ぼしている。また、藻場モバの減少、水産資源の枯渇、生産力の低下は深刻化しており、早急な解決策が求められている。例えば、香川県、岡山県、大阪府等では、その対策として人工的に種苗生産した稚魚の放流による対象生物資源の増殖事業

を実施しており、いくつかの魚種では成果も上がっている。しかし、メバル、ハタ類等の岩礁性潜伏型魚類では、放流直後の減耗や捕食圧が大きく、効果に結びついていない状況にあるため、即効性のある対応策が喫緊の課題となっている。

2. 研究の目的

現在、環境負荷低減や食の安全に対する意識が高まる中、道路や護岸工事および漁場造成事業等に使用されるコンクリート製品は、

再生資源の循環利用先への期待が高まっている。しかし、単にコンクリート製品の中に再生資源を混入しただけでは、長期的な品質劣化による強度低下や内容物の溶出による汚染源となることが予想され、厳しい目が向けられている。

本研究では、この問題を解決するため、再生資源の中で未利用または低利用であるが、再利用の促進かつCO₂の削減により環境負荷を低減させ、同時にコンクリート製品への混合割合、粒度調整、材料の組合せなどの利用方法を定量的に確立させることを目的に、新たな機能を付加したコンクリート製品の製造を可能とする材料を見出す。その上で、産業副産物のような再生資源の有効利用による環境負荷低減型基質を開発し、水圏環境改善機能に対するその有効性を実証実験により検証する。

3. 研究の方法

平成22年度には、再生資源の機能に着目し、保水性実験を経て環境負荷低減基質用材料としての特性把握を行い、基本配合条件を決定した。多孔質基質は、構造性能を保持するため、ポーラスコンクリートの河川護岸の構造仕様に準拠し、設計基準圧縮強度を10N/mm²以上に設定した。次に、産業副産物の組合せによる多孔質体の最適設計の検討および実験室レベルでの生物優占種制御機能の検証実験の結果から、対象水域の環境調査を行い、次年度に向けた研究の改善点、計画・方法について再検討を行った。

平成23年度には、連続空隙率を指標とした目詰まりに関する定量的評価を行い、粒径の大きな鉄鋼徐冷スラグを骨材とした水質・底質浄化、餌料生物着生および稚魚保護・育成用ブロック（多孔質基質）を新たに開発した。本研究で使用する鉄鋼スラグに珪酸(SiO₂)が多く含まれていることに着目し、アオコ発生が顕著なため池を対象に、スラグ利用基質と既存の骨材利用基質を水中に浸して溶出試験を行い、珪素の溶出量および藍藻類、珪藻類の現存量を定量的に評価し、本基質の生物優占種制御機能の優位性を検証した。さらに、この多孔質基質に天然無機素材である焼成骨粉を混入し、対象水域で深刻化している金属類を含めた水質・底質環境改善機能について、既存技術との比較検討を行い、本研究における優位性および評価方法の特徴を明確にした。

最終年度の平成24年度には、目的に応じた産業副産物の選定と基質を提供するシステムを構築した。

4. 研究成果

(1) 多孔質基質の特徴

一般的にポーラスコンクリートと称されている多孔質体は、空隙径が5~10mmおよび空隙

率20%程度、使用する骨材は、天然材料である砕石である。空隙径を15mm以上、空隙率30%確保した場合、有用水産資源の餌料となる小型生物の着生に優れ、好適な餌場環境を形成できることが検証されているが、構造多孔質体基質として必要な圧縮強度10N/mm²の性能を満足させるのは難しい。そのため空隙径制御、特に、大空隙径への展開が実用化できない状況にあり、多孔質体の用途に応じた空隙径の制御および要求品質に対応した多孔質体の開発が不可欠である。

本研究開発の多孔質基質は、環境改善基質としての構造性能を保持するため、ポーラスコンクリートの河川護岸の構造仕様に準拠し、設計基準圧縮強度を10N/mm²以上、空隙率30%に設定した。同時に、産業副産物を主要骨材とした。また、重金属吸着効果を有する焼成骨粉（以下、HAP）の混入についても対応可能なものである。なお、鉄鋼スラグの骨材径を変えることで、空隙径や空隙率の制御も可能な多孔質体となっている。

(2) 多孔質基質の配合および強度

産業副産物（鉄鋼スラグ、ゼオライト、石材の端材）を適切に組合せ、各材料で製作した基質の空隙率を制御し、粒度、配合割合、基質製作用型枠を設計・検討した。多孔質基質（単位質量1520~1674kg/m³）は、水粉体比27%、空隙率30%で配合し、ペーストフロー値を180mmとした。

養生完了後、硬化した多孔質基質（図-1、平板W:100cm×L:50cm×H:6cm）を脱型し、所定の出荷時まで屋外保管した。また、重金属吸着材料であるHAP粉末の最適配合を検討するため、全質量に対し、0、5、10、15%混入した標準配合を表-1に示す。圧縮強度試験は、φ12.5cm×H25cmの円柱供試体とし、突き棒、ランマおよびバイブレータ等を用い3層に分けて締固めを行い作製した。型枠を脱型後、材齢28日まで標準養生を行った後、圧縮強度試験を行った。試験結果を表-2に示す。

圧縮試験を実施した結果、本多孔質基質は10.5N/mm²の強度を有することを確認した。これにより本研究で製作した多孔質基質は、鉄鋼スラグ（高炉徐冷スラグ）を利用した場合、他の産業副産物を利用した多孔質基質と比べ、保水性に優れ、価格的には同等以下、強度的には同等以上かつ長時間の路面温度低減効果を有することを確認した。また、使用済みの多孔質基質を回収後、粉碎し、コンクリート用骨材として再利用可能であることも確認した。

表-1 多孔質基質の標準配合

配合番号	w/P (%)	空隙率 (%)	単位量(kg/m ³)				
			C (普通)	w	SG (2010)	混和剤	HAP
H-0%	27	30	247	67	1360	1.24	0
H-5%	27	30	244	88	1206	1.22	81
H-10%	27	30	243	108	1060	1.22	157
H-15%	27	30	245	128	919	1.22	228

表-2 圧縮強度試験結果 (材齢28日)

配合番号	H-0%	H-5%	H-10%	H-15%
圧縮強度 (N/mm ²)	10.5	12.6	11.3	9.1



図-1 多孔質基質の製作状況

(3) 多孔質基質の炭酸化

一般のコンクリート製品はアルカリ度が高く、海域へ沈設直後において、漁業者等から水産資源への影響を懸念される意見もある。そこで、製作した多孔質基質を炭酸化養生装置へ搬入し、炭酸ガス濃度20%の条件下で24時間養生した(図-2)。その後、炭酸化の有無による溶出試験(1L水溶液中に試料500gを入れ、96時間後に計測)を実施し、pHを測定したところ、炭酸化していない多孔質コンクリートでは、セメントのアルカリ成分(水酸化カルシウム)の溶出により、pH10.2であったが、炭酸化された多孔質基質では、pH8.3であった。この結果は、瀬戸内海沿岸部における海水のpH平均値と同等であり、多孔質基質表面の炭酸化処理(24時間で約300 μ mの深さまで炭酸化可能)により、従来のコンクリートを主としたアルカリ度の高い基質と比較して、炭酸化された多孔質基質では、生物親和性が飛躍的に向上することが期待される。事実、炭酸化した多孔質体の海域設置から3カ月後における餌料生物着生量を測定した結果、炭酸化されていない多孔質基質と比べて2倍以上高かったことを確認している。また、このときの小型餌料生物量は、筆者らのこれまでの研究結果と同様に、空隙率30%の多孔質体において、有用稚魚の餌料となる甲殻類、多毛類の着生量が最も多かった。さらに、本多孔質基質を1t製作するのに約100kgのCO₂削減

になることを確認した。

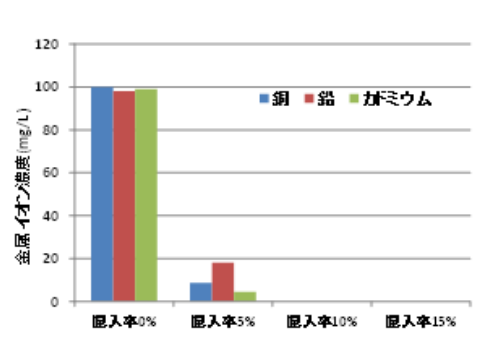


炭酸化装置内に格納 炭酸化養生

図-2 多孔質基質の炭酸化状況

(4) 金属吸着実験の概要

最適配合を決定するため、多孔質基質全質量に対し、HAPを0, 5, 10, 15%混入した試験体(W:10cm×L:10cm×H:6cm)を用いて各種金属イオンの吸着実験を行った結果、10%以上の混入率では、吸着機能に差が生じないことを確認した(図-3)。そこで、10%HAPを含有させた多孔質基質の各種金属イオン吸着効果について検討した。各種金属イオン溶液200mLに試験体として、HAPを混合した多孔質基質あるいは、混合していないものをそれぞれ20gの質量に成型し加え、硫酸でpH7.0に調整した後、振とうした。0, 1, 8, 24時間後、ろ過により固形物と処理水を分離し、処理水中の各



種金属イオン濃度を測定した。

図-3 金属イオン吸着実験結果

(5) 金属吸着実験の結果

24時間後における10%HAPを混入した多孔質基質は、カドミウムイオン、鉛イオン、銅イオン、鉄イオン(3価)、クロムイオン(3価)に対する強い吸着効果を示した。また、マンガニオン、ニッケルイオン、水銀イオン、亜鉛イオンおよびストロンチウムイオンに対しても吸着効果を示した。特に、カドミウムイオンについては、実海域での汚染が懸念される場所も多いことから、底泥からの溶出を抑制するための基礎実験として、カドミウム濃度390mg/Lの汚染土壌2kgを入れた水槽(3L)での溶出試験も実施し、HAP含有多孔質基質

1. 5kgを投入して吸着機能を検証した。この場合も、水中のカドミウム濃度は3.2mg/Lまで減少し、高い吸着機能が検証された。

一方、HAPを混入させていない場合は、水中のカドミウム濃度に変化は無く、吸着効果は認められなかった。また、6価クロムイオンに対する吸着効果は僅か8%であった。6価クロムイオンについては、亜硫酸ナトリウム等の還元剤でクロム(3価)イオンに還元した後、多孔質基質で吸着する方法が有用であると考えられる。

(6) 実海域における底質改善機能の検討

瀬戸内海では、海底に蓄積する有機物や有害金属等を原因とする海域環境の悪化および水産資源への悪影響が懸念されている。底泥中の金属類は、一部、溶出することが確認されている。実海域における底質改善機能を検証するため、10%HAPを混入させた多孔質基質384kg (W:200cm×L:200cm×H:6cm)を香川県高松市屋島湾地先の水深11mの海底に設置し、設置後3ヶ月の時点で海底から引き上げ、ICP発光分光分析による重金属類の吸着量を測定した。

(7) 底質改善実験結果

図-4に示すような容器の中に、屋島湾の海底から採取した底泥を用いて、マンガンイオンおよび鉄イオン(3価)の安定不溶化実験を行った。実験は、2L容器に底泥500gを投入し、多孔質基質 (W:10cm×L:10cm×H:6cm)を加えた後、2時間放置した。

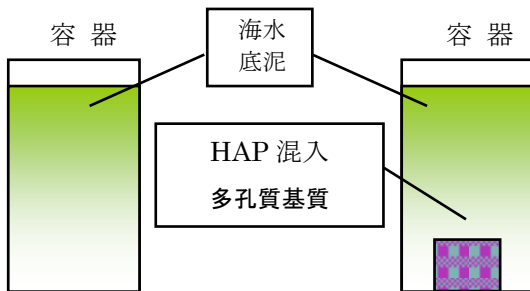


図-4 基質の有無による安定不溶化実験

安定不溶化実験の結果、多孔質基質を加える前の状態における底泥から溶出したマンガンイオンおよび鉄イオンの濃度は、それぞれ4.5mg/Lおよび4.8mg/Lであったのに対して、多孔質基質による処理後、マンガンイオンと鉄イオンの濃度を測定したところ、いずれも0.1mg/L未満となり、95%以上の高い除去効果が確認された(図-5)。これらの結果は、海底に蓄積された底泥から溶出する各金属イオンが、多孔質気質によって良好に安定不溶化されたことを示している。

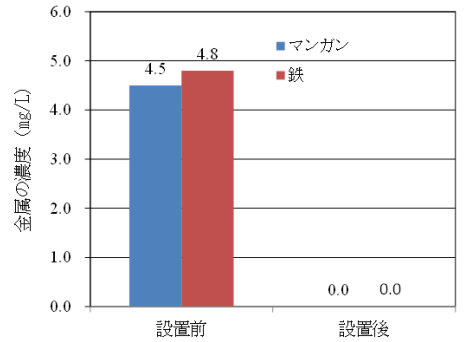


図-5 底泥からのマンガン、鉄溶出試験結果

(7) 金属類の吸着実験

多孔質基質に吸着された金属の濃度について、海底設置前と設置後の濃度変化を測定した結果、マンガン：7.2mg/kg、鉛：0.19mg/kg、鉄：42.6mg/kg、銅：0.44mg/kg、カドミウム：0.01mg/kg、亜鉛：2.3mg/kgという結果となり、鉄、マンガン、亜鉛、銅が比較的高い吸着量を示した(図-6、図-7)。

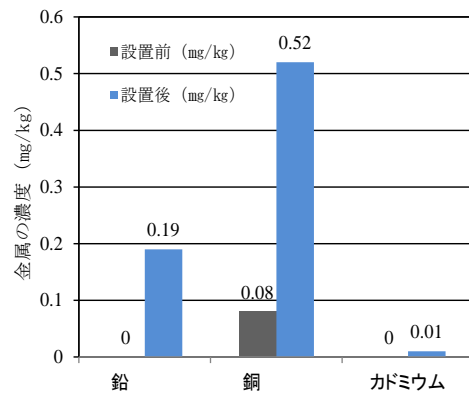


図-6 多孔質基質に吸着された鉛、銅、カドミウム量

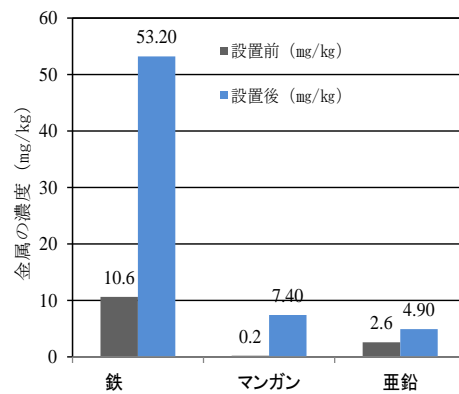


図-7 多孔質基質に吸着された鉄、マンガン、亜鉛量

また、多孔質基質を設置した直下の底泥中の各種金属濃度について、多孔質基質設置前後において測定した金属含有実験結果の一例を図-8に示す。瀬戸内海において、特に、底質環境悪化が懸念されている鉛、カドミウム、銅について、多孔質コンクリート設置前後の底泥中の濃度変化は、鉛：31.5mg/kg、カドミウム：0.07mg/kg、銅：8.0mg/kgとなり、いずれの金属も多孔質基質設置後に有意に低下していた。

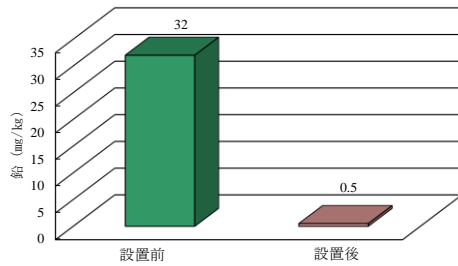


図-8 底泥中の鉛濃度の変化

安定不溶化実験、吸着実験および含有実験にわたる一連の多孔質コンクリートによる底質改善機能を検証した結果、いずれの実験においても、本多孔質コンクリートは、従来の技術では機能的に対応が困難であった有害金属吸着かつ安定不溶化を可能とすることが検証された。将来的には、吸着機能が飽和状態を迎えることが予想されるため、設置した多孔質基質の取り換え時期を検討する必要がある。金属吸着機能については、現在も定期的に調査を実施しており、設置後2年4カ月が経過した時点では、マンガン：7.6mg/kg、鉛：0.32mg/kg、鉄：66.3mg/kg、銅：0.81mg/kg、カドミウム：0.02mg/kg、亜鉛：3.5mg/kgという結果となり、吸着量は増加傾向にあったが、設置後3年3カ月が経過した時点では、吸着量の変化は僅かなものとなっていたことから、3年程度の間隔で多孔質基質を交換する必要があると考えられる。

(8) 金属の再資源化実験結果

近年、世界的に金属の需要が増しており、有用金属イオンの回収技術開発は、重要な課題の一つである。例えば、世界の銅消費量の年次推移については、上昇傾向にあり、銅の相場については、2003年5月を基準とした場合、約5倍となっている。そこで、本研究における多孔質基質に吸着された金属の中には、有価物として再利用が見込める物質もあり、吸着された物質を回収し、再資源化することは、自然界から有用な資源を産み出すことになる。このため、多孔質基質が吸着した金属の再資源化技術の検討を行った。表-3に銅イオンの回収実験の結果を示す。実験の結果、回収前の銅イオン濃度は、2495mg/Lであったの

に対し、回収後は、2420mg/Lの濃度であったことから、銅イオンの回収率は、約97%となった。また、鉛、鉄のいずれの金属イオンについても95%、96%が回収され、吸着された金属の再資源化も可能となることが検証された。このことは、施工後3年程度経過した後、吸着した金属を回収し、有価物として利用すると同時に、金属を取り除いた多孔質基質を再度、底質改善材や護岸材等に装着するという、メンテナンスを含む一連の回収システムとなる。

表-3 銅イオンの回収実験結果

回収前	回収溶液量	銅イオン濃度	銅イオン量
(mg/L)	(L)	(mg/L)	(mg)
2495	2.4	2420	5808

(9) 生物優占種制御実験結果

淡水域で藍藻類によるアオコ発生による水質悪化が深刻化している香川県坂出市府中湖の湖水を採取し本多孔質基質を図-4と同様に投入後、珪藻類と藍藻類の数量変化をモニタリングし、生物優占種制御機能を検証した。

実験の結果、基質投入後約30日の時点で、藍藻類が減少し、珪藻類が増加する結果となった。珪藻類はシリカを栄養として取り込み増殖するため、基質から溶出したシリカを利用して優占したものと考えられた。これにより多孔質基質の藍藻類増殖抑制機能とシリカ供給機能が確認できた。

(10) 実海域における藻場造成機能の検証

実際に藻場造成事業が実施されている場所（香川県高松市篠尾地先）において、2012年11月27日に本多孔質基質を既存の藻場造成用構造物上に設置し、4か月経過後の海藻の着生状況をモニタリングした結果、構造物上の多孔質基質、海底面に設置した多孔質基質、コンクリート、石材（既存の投石礁）、鋼材の各基質上に着生した海藻量は、図-9の写真に示した構造物上の多孔質体に約1,800g/m²、海底面の多孔質体に約160 g/m²、コンクリート基質に約70 g/m²、石材基質に約170 g/m²、鋼材基質に0 g/m²の海藻がそれぞれ着生し、構造物上の多孔質基質に最も多くの海藻が着生した。これはコンクリート基質上の海藻量の約26倍、石材の約10倍に相当する。本多孔質基質に着生した海藻による窒素固定量は、海藻の乾重量で27g/m²と換算される。調査時において注目されたのは、海底面に設置した多孔質基質、コンクリート基質、鋼材および石材には、浮泥が堆積しており、海藻胞子の着生を阻害する要因となること

が考えられる。一方、構造物上部の多孔質基質は、既存の基質で問題となっている浮泥による目詰まりもなく、生物着生機能が持続していることが示唆された。

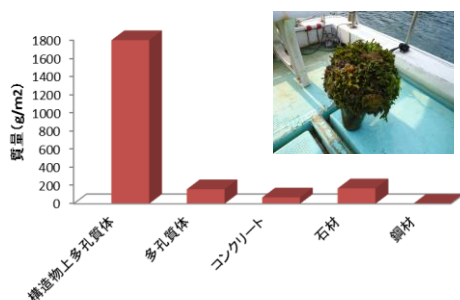


図-9 基質別の海藻着生量の変化

本多孔質基質は、藻場造成用構造物に使用する場合は着脱可能としており、母藻の移植が容易に行えるため、磯焼けした海域に新たな着生環境を提供することが可能である。この着脱機能は、基質設置後約4年経過した時点でも持続していることが確認されている。また、メバル、キジハタ等の有用魚類の蛸集量も時間の経過とともに増加し、安定した生物蛸集量が確保されていた。さらに、キジハタ稚魚放流実験により、放流後の基質内への歩留まりを調査した結果、既存の岩礁帯への放流では、1ヶ月後の歩留まりが1%程度であることに対して、本基質内には30%もの稚魚が生息していた。これにより、構造物内部のステージ構造が稚魚の保護・育成施設としての有効性が検証された。

以上の結果から、本多孔質基質の有する空隙構造により海藻胞子の着生が促進されたことが推察される。この優れた海藻着生機能を有する多孔質基質を藻場造成用構造物に装着することで、環境浄化のみならず有用稚魚の歩留まり向上かつ資源生産力を大幅に向上させることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① 亀山剛史, 松山哲也, 安岡かおり, 掛川寿夫, 末永慶寛, 有害金属吸着機能を有する新規多孔質コンクリートの開発, 査読有, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 68, No. 4, 2012, 570-575
- ② 宮川昌志, 亀山剛史, 藤原宗弘, 安岡かおり, 松内勇貴, 末永慶寛, 岩礁性魚類幼稚魚放流用シェルターの開発, 査読有, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol. 68, No. 4, 2012, 1221-1226
- ③ M. Miyagawa, M. Fujiwara and Y. Suenaga,

Research on the Seaweed Rootage by Current Control Structure, 査読有, Proceedings of the 34th IAHR World Congress 2011, 2011, pp.1210-1217

- ④ M. Yamanaka, K. Yasuoka, T. Nagatomi, H. Kakegawa and Y. Suenaga, Research on Important of Bottom Sediment Environment by Porous Material, 査読有, Proceedings of the 34th IAHR World Congress 2011, pp.3160-3167

[学会発表] (計 9 件)

- ① 末永慶寛, スラグ多孔質体を用いた藻場礁の開発と海域環境改善技術, 日本鉄鋼協会環境・エネルギー社会工学部会, 鉄鋼スラグ新機能フォーラム (招待講演), 2013年3月
- ② Yoshihiro Suenaga, Technology for the Creation of Marine Habitat Using Numerical Model, 8th International Symposium on Eco-hydraulics, September 15, 2010

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①名称: 機能性多孔質体

発明者: 末永慶寛, 掛川寿夫 他

権利者: 香川大学, 日本興業(株)

種類: 特許

番号: 特願 2010-238230

出願年月日: 2010年10月25日

国内外の別: 国内

②名称: 人工魚礁

発明者: 末永慶寛, 掛川寿夫 他

権利者: 香川大学, 日本興業(株)

種類: 特許

番号: 特願 2010-238231

出願年月日: 2010年10月25日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等: 本研究成果の一部は、実用化され、平成23年度芦原科学賞 (功労賞) を受賞した。

<http://www.kagawa-isf.jp/topics/h23/20120302-010.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末永 慶寛 (SUENAGA YOSHIHIRO)

香川大学・工学部・教授

研究者番号: 00284349

(2) 研究分担者

山中 稔 (YAMANAKA MINORU)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号: 50264205