

天然ゼオライトを用いた諏訪湖底泥からの栄養塩類の溶出抑制効果

梅崎健夫¹, 河村 隆¹, 境 大学², 松永 斉²

¹信州大学工学部, ²三井金属資源開発 (株)

Elution control of nutritive salts from bed mud in Lake Suwa using Natural Zeolite

T. Umezaki¹, T. Kawamura¹, D. Sakai² & H. Matsunaga²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University,

²Mitsui Mineral Development Engineering Co., Ltd.

キーワード：諏訪湖，水質，底質，全窒素，全リン，ゼオライト，溶出

Keywords: Lake Suwa, Water quality, Bottom sediment, T-N, T-P, Zeolite, Elution

1. はじめに

諏訪湖は、31の流入河川に対して、流出河川は天竜川のための典型的な閉鎖性水域であり、多量の土砂の流入により年間約2cmの堆積が確認されている^{1),2)}。閉鎖性水域では、土砂の流入の他に、窒素やリンなどの栄養塩類も流入し、さらに底泥からの溶出も加わって富栄養化状態となり、悪臭やアオコの発生などの環境問題の原因となっている。そこで、対策の一つとして底泥を除去するための浚渫が行われるが、底泥の巻き上げに起因する水質汚濁の懸念とともに、浚渫した底泥を処分する際の輸送方法や処分場の確保などに課題が残されている。諏訪湖においても、浄化対策の一環として昭和44年から浚渫が行われ、湖岸に囲繞堤を築造し浚渫した底泥の脱水を図っている。しかし、この場合も広大な用地や長期間の天日乾燥に付随する問題が指摘され、浚渫事業は中止されている。

著者らは、天然ゼオライト人工なぎさを提案し、諏訪湖岸で実証実験を実施している^{3)~6)}。また、ゼロエミッション型の水質・底質浄化対策として、マルチドレーン真空脱水法を用いた閉鎖性水域底泥の脱水・浄化システムの提案も行っている^{7)~9)}。前者は、天然ゼオライトを充填した大型土嚢を水面上まで積み上げ、湖岸に囲繞堤を施工するものであり、堤内の湖底に天然ゼオライトを敷設し、透水性の囲繞堤により堤内外の水循環を保ちつつ、堤外からの懸濁物の遮断、湖水中の窒素・リン等の吸着除去、湖底からの栄養塩類の溶出抑制を実現するものである。一方、後者は、一旦浚

渫した底泥を船上もしくは湖岸などの簡易施設により脱水・浄化処理した後に、再度湖底に還元することにより、ゼロエミッションを推進するものである。このことにより、底泥の減容化、栄養塩類の減少・溶出量抑制、重金属等の吸着・固定化および底泥の巻き上げ抑制などを実現する。

本文では、浄化剤として用いる天然ゼオライトの溶出抑制効果について検証するために、条件を一定に制御しやすい実験室内において、天然ゼオライトおよび諏訪湖より採取した底泥と湖水を用いてカラム溶出試験を実施した。定期的に採取した湖水および底泥の水質・底質分析の結果に基づいて、栄養塩類の溶出抑制に対する天然ゼオライトの有効性について検討した。そして、得られた結果に基づいて、天然ゼオライトを用いた諏訪湖の具体的な浄化対策案を提案した。

2. 天然ゼオライト

写真-2に示すように、天然ゼオライト(MGイワミライト)^{10)~13)}は、岩石のような天然鉱物であり、粉碎して砂粒のように粒径を揃えることが可能である。水浸させると翠色を呈し、人工なぎさとしての美観も期待される。主な用途は、土壤改良、水質浄化、畜産飼料等であり¹⁰⁾、安全・安



(a)乾燥時 (3~5mm)



(b)水浸時



(c)電子顕微鏡写真¹⁰⁾

写真-1 天然ゼオライト

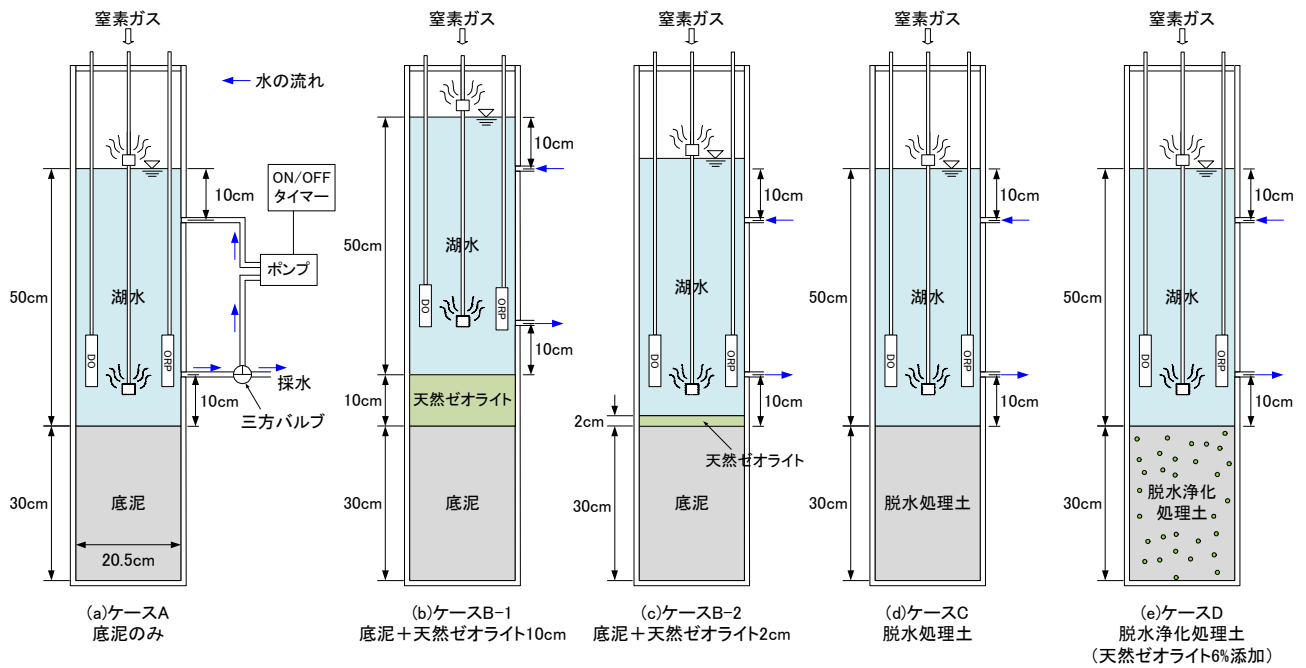


図-1 試験装置の概要と試験条件

心な添加剤である。ゼオライトは、結晶構造中に微細な蜂の巣のような無数の孔を持ち（MG イワミライトの細孔径： $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}$ ，写真-1(c)），そこに水分やガスを吸着する性質がある¹¹⁾。特に、カリウムや富栄養化の原因物質である窒素を強力に吸着し¹⁰⁾，吸着機能・陽イオン交換機能によって、カドミウムや砒素等の重金属の固定化¹²⁾および悪臭のもととなる水中のアンモニア，硫化水素，亜硝酸の吸着除去等¹³⁾の効果がある。また，微細な孔を有することから，水中の窒素を除去するバクテリアなどの生物膜の担体としても有効であることが知られている¹⁴⁾。

3. 溶出試験の概要

3.1 カラム溶出試験

栄養塩類の溶出試験は，(社)底質浄化協会「底質の調査・試験マニュアル」の栄養塩類溶出試験（窒素，リン）に準拠したカラム溶出試験^{15), 16)}とした。カラム溶出試験装置の概要および試験条件を図-1に示す。各ケースの詳細は表-1の通りである。室温 20°C の恒温室内に設置したアクリル円筒（内径 20.5cm ，高さ 100cm ）内に，諏訪湖湖底より採泥器によって採取した底泥（初期含水比 $w_0 \approx 180\%$ ）を攪拌せずに敷設し，10層の軽い突き固めにより高さ 30cm とした。ケース C および D では，マルチドレーン真空脱水法により脱水処理した底泥を敷設した。ケース D では，底泥に

天然ゼオライト（乾燥重量比 6%）を添加した後にマルチドレーン真空脱水法により脱水浄化処理した底泥を用いた。いずれも敷設量は約 12kg である。ケース A, C および D では，底泥を巻き上げないように静かに諏訪湖湖水を 50cm 注入した。一方，ケース B-1, B-2 では底泥の上にまず湖水を 10cm 注入し，純水で洗浄して空気乾燥させた天然ゼオライト（MG イワミライト¹⁾，粒径 $1 \sim 3\text{mm}$ ）を，水中落下により所定の厚さ（ケース B-1： 10cm ，B-2： 2cm ）に敷設した。さらに，所定量の湖水を注入した。DO（溶存酸素量）計および ORP（酸化還元電位）計を設置し，カラムに蓋をした後，窒素ガスで湖水を曝気することにより，栄養塩類が溶出しやすい嫌気状態（ $\text{DO} < 1\text{mg/L}$ ）とした。試験中は常に嫌気状態を保つために，水面の直上の空气中で微量の窒素ガスの放出を継続し，ポンプ（流量： $400 \sim 500\text{mL/min}$ ）および ON/OFF タイマー（12 時間毎に ON/OFF 切り替え）を用いて，湖水の循環も行った。また，表-2に示すように水温，DO および ORP の経時変化を測定した。なお，EC：電気伝導度である。

3.2 水質・底質分析

栄養塩類の溶出抑制効果を検証するために，水質分析および底質分析を実施した。水質分析では，試験開始時（0 日），10 日，15 日および 20 日後に，三方バルブ部（図-2(a)参照）より 500mL の

表-1 実施したケース

ケース	条 件
ケース A	底泥のみ
ケース B-1	底泥の上に天然ゼオライトを層厚 10cm 敷設
ケース B-2	底泥の上に天然ゼオライトを層厚 2cm 敷設
ケース C	マルチドレーン真空脱水法によって脱水減容化した脱水浄化処理土
ケース D	底泥に天然ゼオライトを 6% 添加した後、マルチドレーン真空脱水法によって脱水減容化した脱水浄化処理土

表-2 計測・分析項目

	項 目	測定日
室内計測	DO, 水温, ORP	連続計測
水質分析	含有量分析: COD, 全窒素, 全リン, アンモニア態窒素, 濁度, EC, pH	0, 10, 15, 20日後
天然ゼオライト分析	吸着量分析: 全窒素, 全リン, アンモニア態窒素, 亜硝酸態窒素, 硝酸態窒素	0, 20日後
底泥分析	溶出量分析: 全窒素, 全リン, アンモニア性窒素 含有量分析: 全窒素, 全リン	0, 20日後

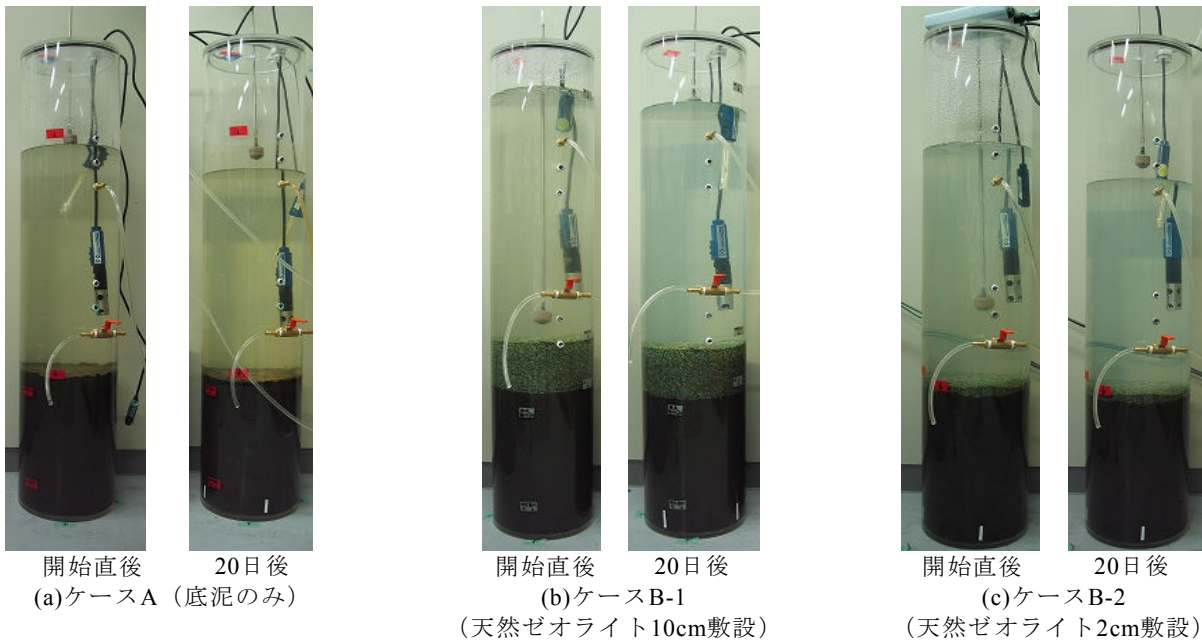


写真-2 溶出試験の状況 (1)

採水を行い、表-2 に示す項目について水質分析を行った。また、敷設時 (0 日) と試験終了時 (20 日後) に底泥および天然ゼオライトの採取を行った。底泥は、表層部と下層部のそれぞれの端面より 5cm の部分から採取を行った。ケース B-1 の天然ゼオライトの採取は、10cm の層を上下 5cm に分けて行った。

4. 実験結果および考察

4. 1 水質分析

(1) 水温, pH, DO, ORP および EC

写真-2 に試験の状況を示す。ケース B-1 および B-2 では天然ゼオライトの微細粒子のために湖水が少し緑色になっているが、後述するように濁度はほぼ同程度である (図-3(e))。

図-2(a) ~ (e) に水温, pH, DO, ORP および EC

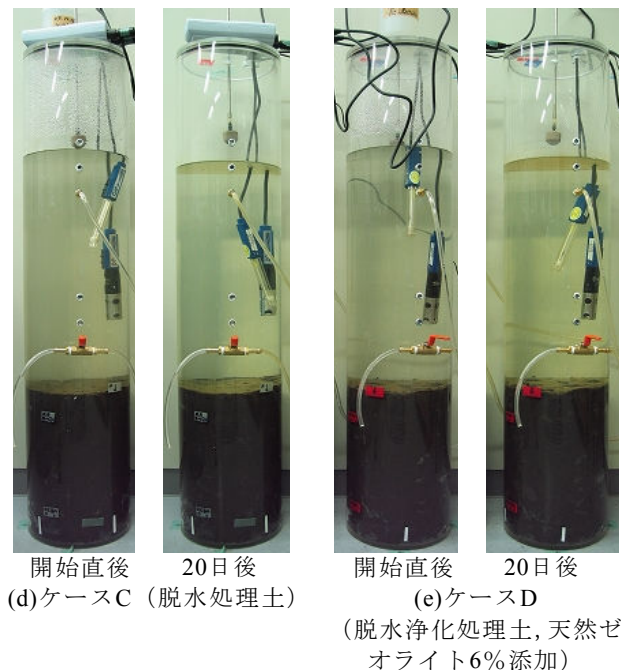


写真-2 溶出試験の状況 (2)

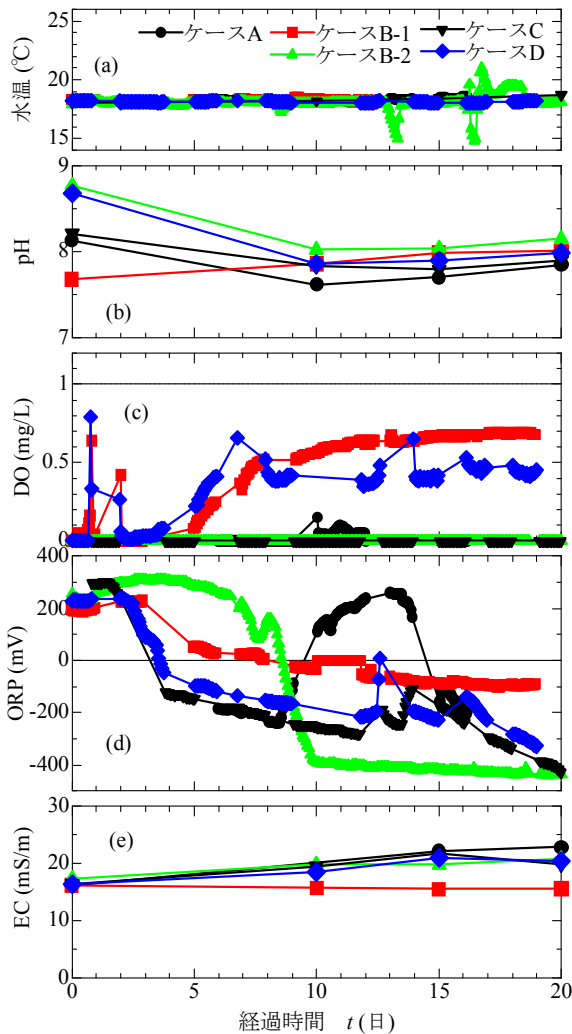


図-2 水温, pH, DO, ORPおよびECの経時変化

の経時変化を示す。

図-2(a)に示すように、いずれも試験中18°C程度で水温はほぼ一定に保たれている。

図-2(b)に示すように、初期状態のpHは7.7~8.7でほぼ中性である。時間の経過とともにケースごとの差は小さくなり、10日目以降はいずれも7.7~8.0の範囲である。

図-2(c)に示すように、いずれのケースにおいても、DOは嫌気状態(DO<1.0mg/L)が保たれている。ケースB-1およびケースDにおいて変動が見られるが、ゼオライトの微細孔に残された空気が析出してきたためであると考えられる。ケースB-1では、開始1日後より天然ゼオライトの空隙に多数の気泡が確認された(写真-3(a))。ケースB-2においても、ゼオライトの空隙に気泡が確認されたが(写真-3(b))、DOは試験期間を通じて常に0mg/Lであった。

図-2(d)に示すように、ORPは試験開始直後に



(a)ケースB-1



(b)ケースB-2

写真-3 天然ゼオライト(粒径1~3mm)の空隙に生じた気泡

はいずれのケースも200mV程度で酸化状態(ORP>0)である。変動はあるものの、時間の経過とともにいずれも値が低下し、還元状態(ORP<0)に達する。ただし、ケースAでは、酸化状態と還元状態の間を変動している。

図-2(e)に示すように、初期状態のECは16.2~17.4mS/mである。時間が経過しても、ケースB-1ではほぼ同じ値であるが、その他のケースでは徐々に増加し、20日後には19~23mS/m程度の値である。

(2) COD, 栄養塩類および濁度

図-3(a)~(e)に湖水中のCOD, 全リン, 全窒素, アンモニア態窒素および濁度の経時変化を示す。

図-3(a)に示すように、CODの初期値は1.6~3.4 mg/Lとケース毎に異なっている。ケースA(無処理)では3.4 mg/Lであり、このケースだけが諏訪湖の水質基準を上回っている。その他のケースにおいては、大きな差は認められないが、全ケースにおいて、10日目以降において幾分増加する傾向にある。

図-3(b)に示すように、全リンの初期含有量は0.037~0.055mg/Lであり、水質基準を上回っているケースもある。いずれのケースにおいても時間の経過とともに減少し、10日後および15日後において水質基準を下回っている。15日後から20日後の間に若干増加するケースも見られるが、ケ

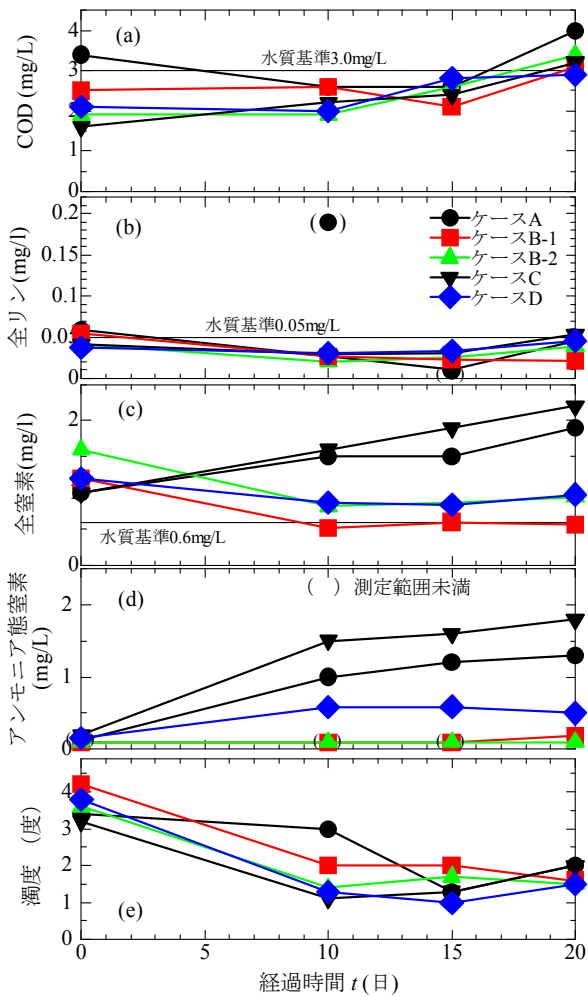


図-3 COD, 全リン, 全窒素, アンモニア態窒素および濁度の経時変化

ケース C (0.053mg/L) を除いて 20 日後においても水質基準を下回っている。一方、ケース B-1 は、この期間においてもリンが増加していない。リンの底質からの溶出量は ORP が負の値 (還元状態) では大きく、正の値 (酸化状態) では減少するとの報告¹⁵⁾がある。図-2(d) に示したように、いずれのケースも 15 日後および 20 日後において還元状態であったが、ケース B-1 において全リンの含有量が増加していないのは、後述するように、天然ゼオライトによる吸着効果である。

図-3(c) に示すように、全窒素の初期含有量は 1.0~1.6mg/L であり、いずれのケースも諏訪湖の水質基準を上回っている。天然ゼオライトを添加していないケース A およびケース C では、時間の経過とともに全窒素の含有量が増加しており、20 日後には初期値の約 2 倍の 1.9~2.2mg/L であり、富栄養化が進行している。一方、天然ゼオライトを用いたケースでは初期値よりも減少して

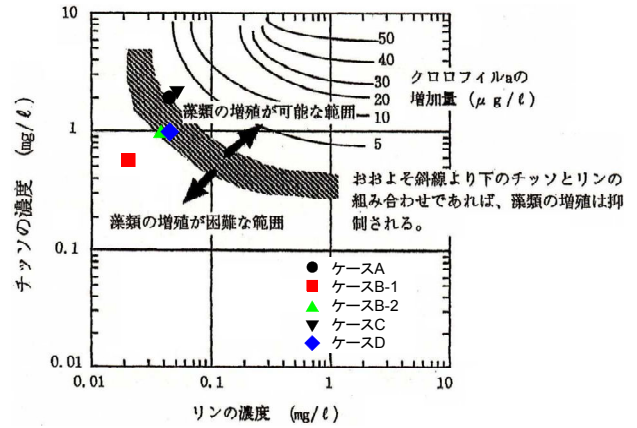


図-4 アオコの発生と窒素およびリンの濃度の関係 (文献17) に加筆)

いる。特に、天然ゼオライトを 10cm 敷設したケース B-1 では 10 日目以降においても水質基準を下回っている。また、2cm 敷設した場合は、初期値の約 1/2 に減少しており、2cm 程度の薄層でも浄化効果が得られている。天然ゼオライトを 6% 添加して脱水処理したケース D においても、初期値の約 3/4 に減少しており、効果が認められる。一方、別途実施した脱水浄化処理土からの溶出量分析⁷⁾において、20% 添加した場合には、全窒素の溶出量を 1/2 程度に抑制できることを明らかにしており、添加量を増やすことによりさらに抑制効果が期待できる。

図-3(d) に示すように、アンモニア態窒素の初期含有量は 0.1 未満~0.2mg/L であり、いずれのケースも少ない。全窒素の結果と同様に、天然ゼオライトを添加していないケース A およびケース C は、時間の経過とともに含有量が増加しており、20 日後には初期値の約 10 倍の 1.3~1.8mg/L である。一方、天然ゼオライトを添加した脱水浄化処理土を用いたケース D においては、時間とともに増加しているものの 20 日後において約 3 倍の 0.5mg/L である。天然ゼオライトを表面に敷設したケース B-1 およびケース B-2 では、ほぼ初期値と同じであり、天然ゼオライトの効果が確認される。

図-3(e) に示すように、初期濁度は 3.2~4.2 と大きな差は認められない。いずれのケースにおいても、時間の経過とともに少しずつ減少している。

アオコの発生は、水中の窒素・リンの濃度に依存しているという報告がある (図-4)¹⁷⁾。図中には、カラム試験の 20 日後の湖水中の全窒素と全リンのデータをプロットして示した。天然ゼオライトを添加していないケース A および C は、アオコ

の増殖が可能な範囲にある。一方、天然ゼオライトを10cm敷設したケースB-1は増殖可能な範囲を大きく外れている。ケースB-1およびケースDもおよそ範囲外にある。

4. 2 天然ゼオライトの吸着量分析

図-5(a)～(c)に試験開始前後における天然ゼオライトの全リン、全窒素およびアンモニア態窒素の吸着量を示す。

既往の報告によれば天然ゼオライトによるリンの吸着に対する十分な効果は確認されていないが、図-5(a)に示すように、全リンの吸着量はいずれのケースにおいても初期値の2倍程度の38～48mg/kgに増加しており、全リンの吸着が認められる。

図-5(b)に示すように、全窒素吸着量の初期値はいずれも測定範囲未満である。ケースB-1では、上層5cmには全窒素が全く吸着していないのに対して、下層5cmには110mg/kg吸着している。また、ケース2-2においても吸着量は45mg/kgである。

図-5(c)に示すように、アンモニア態窒素吸着量の初期値はいずれも測定範囲未満である。ケースB-1では、全窒素と同様に上層では全くアンモニア態窒素を吸着していないが、下層において9.5mg/kg吸着している。ケースB-2においても、若干の吸着効果が認められる。

なお、割愛したが、硝酸態窒素と亜硝酸態窒素はいずれのケースにおいても測定範囲未満であった。また、底泥の溶出量（全リン、全窒素およびアンモニア態窒素）と含有量（全リン、全窒素）のデータには、同一ケースでもカラム内の採取場所においてばらつきが見られ、試験前後の明瞭な関係は確認できなかったため割愛した。

以上の結果に加えて、湖水中の全窒素の分析結果（図-3(c)）も考慮すれば、敷設量は5cm程度が適量であると考えられる。

5. 天然ゼオライトを用いた浄化対策の提案

溶出試験に基づいて、天然ゼオライトの溶出抑制効果を確認した。底泥上に5cm程度の厚さで天然ゼオライトを直接敷設するだけで十分な効果が期待できる。しかし、年間2cm程度の土砂が堆積している現状を踏まえて、図-6に示すような天然ゼオライトを用いた諏訪湖の浄化対策を提案する。本提案の基本的な考え方は以下の通りである。

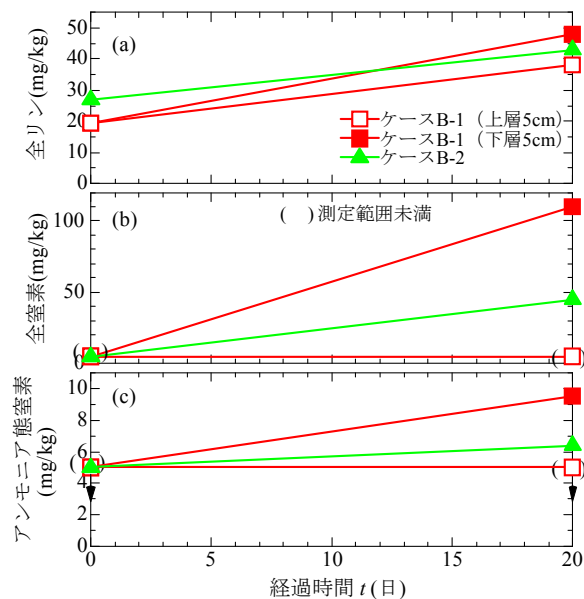


図-5 天然ゼオライトの吸着量

- ① 栄養塩類や重金属を含む底泥を除去するために浚渫する。
- ② 浚渫した底泥に比較的安価（3～4万円/t）な天然ゼオライトを10～20%添加して、船上もしくは水辺の簡易施設においてマルチドレーン真空脱水法^{7)～9)}を適用する。このことにより、短時間で容易に底泥の脱水（減容化）、栄養塩類の溶出量抑制、重金属の吸着・固定化を行う。
- ③ 脱水（減容化）・浄化処理土を湖底に還元し、ゼロエミッションを推進する。このことにより底泥の減容化（諏訪湖底泥では1～2時間で1/3～2/3に減容化^{7)～9)}、栄養塩類の減少・溶出量抑制（諏訪湖底泥にゼオライトを10～20%添加した場合、全窒素の溶出量を約3/5～1/2に抑制^{7)～9)}、重金属等の吸着・固定化および底泥の巻上げ抑制を実現する。
- ④ 脱水（減容化）・浄化処理土の上に天然ゼオライトを5cm程度敷設することにより、溶出量をさらに削減する。
- ⑤ マルチドレーン真空脱水法による底泥からの排出水の水質分析を行い、浚渫を行った水域もしくは下流の河川に放流する（諏訪湖底泥にゼオライトを10～20%添加した場合の排出水中の全窒素の含有量：7～10mg/L、全リンの含有量：0.1～0.2mg/L、いずれも排水基準以下⁷⁾）。なお、排出水中に水質基準を上回る栄養塩類や重金属等が含まれる場合には、別途その処理を行う。

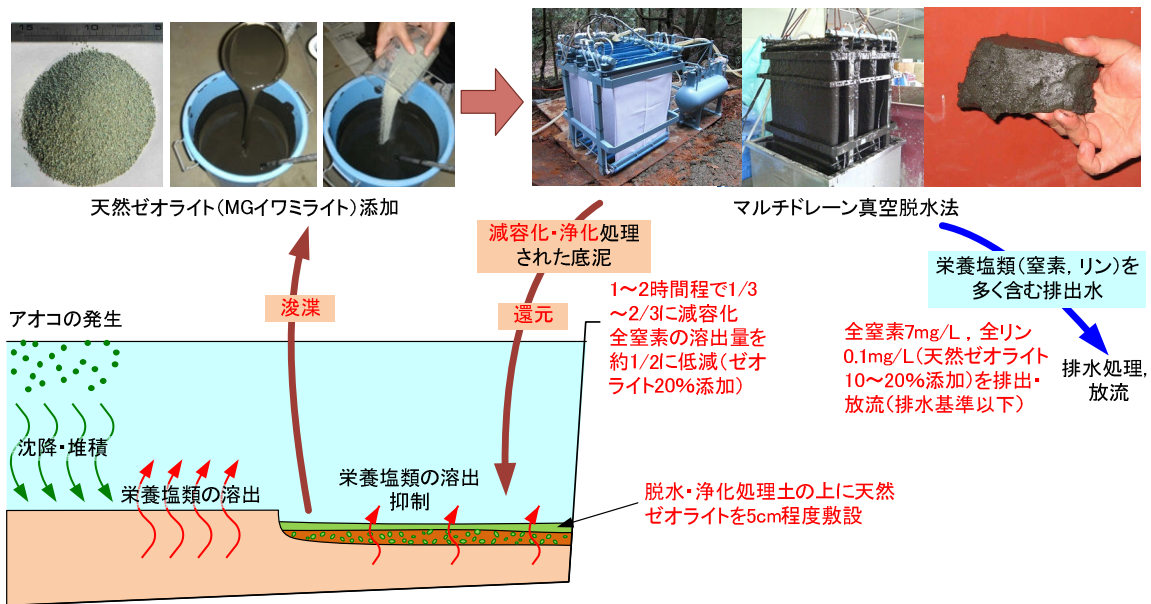


図-6 天然ゼオライトを用いた底泥の浚渫・脱水・浄化・還元

6. まとめ

天然ゼオライトの底泥からの栄養塩類溶出抑制効果について検討するために、諏訪湖から採取した底泥と湖水を用いて、室内カラム溶出試験を実施した。試験は、栄養塩類が溶出しやすい嫌気状態で実施し、所定時間経過後の湖水中の栄養塩類の含有量、天然ゼオライトの吸着量などを測定した。得られた主な知見は以下の通りである。

- (1) 浄化処理などを行わない場合、底泥から湖水へ全窒素やアンモニア態窒素などの栄養塩類が溶出することが確認された。富栄養化を抑制するためには、底泥からの栄養塩類溶出を抑制することが必要である。
- (2) 天然ゼオライトで底泥表面を 5cm 程度被覆することにより、底泥から溶出する栄養塩類が吸着され、湖水中の栄養塩類増加が抑制できる。
- (3) 浚渫した底泥に天然ゼオライトを添加して、マルチドレーン真空脱水法により脱水処理した土を湖底に還元することにより、底泥からの栄養塩類溶出を抑制することができる。
- (4) 諏訪湖における水質浄化実証実験やカラム溶出試験の結果に基づいて、天然ゼオライトを用いた諏訪湖における具体的な浄化対策案(図-6)を提案した。

謝辞 実証実験は、長野県諏訪建設事務所より委託された「平成21年度 国補 河川環境整備事業

に伴う浄化効果検討業務委託」の一環として実施された。付記して、感謝の意を表わします。

参考文献

- 1) 長野県諏訪建設事務所：平成17年度国補河川浄化に伴う業務依託（測量依託）（1）諏訪湖 岡谷市・諏訪市・下諏訪町・諏訪湖 報告書，2006。
- 2) 梅崎健夫，河村 隆，吉村 貢：RI 密度検層および深淺測量による諏訪湖の底質環境調査，土木学会第61回年次学術講演会，pp.661-662，2006。
- 3) 梅崎健夫，河村 隆，境 大学，松永 斉：諏訪湖における天然ゼオライト人工なぎさの実証実験（その3），環境科学年報 一信州大学一，第32号，2010（印刷中）。
- 4) 梅崎健夫，河村 隆，河野剛志，河崎 彰，野村忠明，大寺正志，藤森徳雄，細野武久，西井 淳，境 大学，松永 斉，岡村昭彦，近藤誠二：諏訪湖における天然ゼオライト人工なぎさの実証実験（その2），環境科学年報 一信州大学一，第31号，pp.48-59，2009。
- 5) 梅崎健夫，河村 隆，河野剛志，河崎 彰，野村忠明，大寺正志，藤森徳雄，細野武久，西井 淳，境 大学，岡村昭彦，近藤誠二：諏訪湖における天然ゼオライト遊水なぎさの実証実験（その1），環境科学年報 一信州大学一，第30号，pp.5-14，2008。
- 6) 梅崎健夫，河村 隆，河野剛志，河崎 彰，野村忠明，大寺正志，藤森徳雄，細野武久，西井 淳，境 大学，松永 斉，岡村昭彦，近藤誠二：ジオテキスタイルと天然ゼオライトを用いた人工なぎさの水質浄化実験，ジオシンセティックス論文集，第23巻，pp.119-126，2008。

- 7) 梅崎健夫, 河村 隆, 宮本友樹, 河野剛志, 河崎 彰, 野村忠明, 大寺正志, 細野武久, 境 大学: マルチドレーン真空脱水法による閉鎖性水域底泥の脱水・浄化システム, 第43回地盤工学研究発表会, pp.901-902, 2008.
- 8) 梅崎健夫, 河村 隆: 諏訪湖底泥の脱水・浄化対策の検討, 環境科学年報 -信州大学-, 第29号, pp.29-38, 2008.
- 9) 梅崎健夫, 河村 隆, 河野剛志, 河崎 彰, 野村忠明, 細野武久, 境 大学: マルチドレーン真空脱水法による閉鎖性水域底泥の脱水・浄化システムの開発, ジオシンセティックス論文集, 第22巻, pp.177-184, 2007.
- 10) MINDECO IWAMI PROFILE イワミライト, 三井金属資源開発株式会社, 2006.
- 11) 天然ゼオライトー利用にあたっての品質評価基準ー, 日本学術振興会鉱物新活用111委員会・天然ゼオライト利用研究分科会, 2006.
- 12) ハイブリッド浄化工法&シーリングソイル工法,”水”と”天然鉱物”によるon site環境修復技術, シーリングソイル協会.
- 13) 水づくりをーイワミライトで!! 池用総合水質管理材, 三井金属鉱業株式会社.
- 14) 三上恭弘, 木持 謙, 正田武則, 常田 聡: 成形体を活用した生態工学的な水質浄化手法の機能強化とメカニズム解明に関する研究, 第40回日本水環境学会年会講演集, p.201, 2006.
- 15) (社)底質浄化協会 底質の調査・試験マニュアル, 4節 栄養塩類溶出試験(窒素, リン), pp.3-3-31~3-3-40, 2003.
- 16) 吉野広司, 畑野俊久, 斎藤悦郎, 望月美登志, 土開健義: PS灰を用いた富栄養湖における浚渫土の改良, 第40回地盤工学研究発表会, pp.683-684, 2005.
- 17) 森本辰雄, 湊 秀雄: ゼオライト混液法による脱チッソ, 脱リン技術, (株)アステック社内技術資料, pp.1-4, 1996.

(原稿受付 2010.3.20)