



# 製鋼スラグからのりん、珪素の溶出とそれらが植物プランクトン自然群集の増殖に及ぼす影響

山本 民次\*・鈴木 雅巳\*・呉 碩津\*・松田 治\*

Release of Phosphorus and Silicon from Steelmaking Slag and Their Effects on Growth of Natural Phytoplankton Assemblages

*Tamiji YAMAMOTO, Masami SUZUKI, Seok Jin OH and Osamu MATSUDA*

**Synopsis :** Some coastal seas in post-industrialized countries are in the process of oligotrophication as a consequence of a rapid reduction in the load of certain nutrients such as phosphorus. Much worse is that this can sometimes be accompanied by noxious phytoplankton blooms due to an imbalance in the elemental ratio in seawater. Oligotrophication also leads to a reduced fishery production through a decrease in primary production and a change in community structure of the ecosystem. Slag produced as a waste bi-product during steelmaking, contains significant amounts of phosphorus and silicon. Both phosphorus and silicon form nutrient salts, phosphate and silicate, which enhance the growth of marine phytoplankton. Experimental studies were carried out to measure both the release of phosphate and silicate from steelmaking slag, and the increase of the growth rate of natural marine phytoplankton assemblages from this release. The appropriate concentration of slag addition for the growth of phytoplankton was considered to be around  $100 \text{ mg l}^{-1}$  among the concentrations set in the present study, because sufficient growth was not obtained with  $50 \text{ mg l}^{-1}$ , and sharp increase in pH with  $500 \text{ mg l}^{-1}$  addition inhibited the growth of phytoplankton. Diatom was the taxonomic group dominated in cell numbers after the addition of the slag. Silicate released from the slag appeared to support the growth of this group. In the group of diatoms, the growth response was different for individual species, suggesting that the species which will appear as a result of slag addition could be controlled with the characteristic and amount of slag applied. Discussion is made on the importance of controlling the coastal seas to conserve the precious coastal marine ecosystems as we have done so in rural areas of terrestrial ecosystems where human and nature coexist.

**Key words:** phosphorus; phytoplankton; nutrient; silicon; slag.

## 1. 緒論

人間活動が活発になるにともない、産業廃水や生活廃水などの流入によって、多くの水域で富栄養化が進行した<sup>1)</sup>。水圏の富栄養化を引き起こしてきた代表的な物質は、窒素(N)およびりん(P)である。Nは微生物による脱窒作用によって窒素ガス( $N_2$ )として大気へ抜け、逆に窒素固定によって大気から入る。窒素固定を行う微生物の代表としてラン藻類が挙げられるが、この分類群の中には、有毒であったり、異臭を放つものもあったりして、とくに上水の水源におけるラン藻類の発生を防ぐことは大きな課題であった。一方、Pにはこのようなプロセスがない。つまり、PはNに比べて水圏内の量を制御しやすい物質であり、Pを削減することでラン藻を含めたすべての植物プランクトンのブルーム(いわゆる赤潮)が抑制できると考えられてきた<sup>2)</sup>。このため、多くの開発国では法的措置その他により、水域に対しておもにPの負荷を削減する対策をとってきた。これによって、多くの水域ではブルームの発生頻度が少なくなり、清澄な水質を取り戻してきている。

ところが最近では、P負荷量の過剰な削減によって、逆に貧栄養化を招いている水域も見受けられるようになり、新たな問題となっている<sup>3)</sup>。我が国の湖沼や沿岸海域も同様の歴史をたどっており、経済の高度成長とともに富栄養化し、P負荷削減対策によって汚濁状態が回復した。瀬戸内海では、東京湾、伊勢湾と並び、長年にわたるりんの削減とともに、その効果確認のため、河川水および海水の水質モニタリングがなされてきている。例えば広島湾に注ぐ太田川では、溶存態無機りん(DIP)の濃度が1980年代初頭に比べて1990年代終わりには半減しており<sup>4)</sup>、海水中のDIP濃度は広島湾だけでなく、瀬戸内海全域で植物プランクトンの増殖を抑制するほど低濃度であることが明らかくなっている<sup>5,6)</sup>。また、このようなDIP負荷の削減が海域の栄養塩バランスを変え、植物プランクトンの群集構造に変化をもたらし<sup>4,7)</sup>、漁獲量の低下を招いていることが指摘されている<sup>8,9)</sup>。

海洋の生物生産はそのほとんどを植物プランクトンによる一次生産に依存しており、沿岸域といえども大型草・藻類の寄与は通常低い<sup>10,11)</sup>。海産植物プランクトンの増殖を

平成14年7月30日受付 平成14年9月24日受理 (Received on July 30, 2002; Accepted on Sep. 24, 2002)

\* 広島大学大学院生物圏科学研究科 (Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University, 1-4-4 Kagamiyama Higashi-Hiroshima 739-8528)

促進（または制御・制限）する元素として、P, Nの他に珪素(Si)、微量元素、などが挙げられている<sup>12-14)</sup>。したがって、海面の漁獲量を高く維持するためには、それを支える一次生産量を保つようにこれらの栄養塩類を供給する必要がある。しかし、先に述べたように、これらの物質は過剰に供給されると富栄養化を引き起こし、ある1種の元素のみを過剰に削減すると貧栄養化するうえ、アンバランスな元素比はときに有毒・有害植物プランクトンの発生を引き起こし、漁獲量を低下させる危険性がある<sup>9)</sup>。そこで、今後、沿岸海域の環境を保全しつつ、持続的漁業生産を行うためには、中栄養を維持するとともに、有毒・有害植物プランクトンを発生させないように、負荷元素の量と比を人為的にコントロールしてゆくような対策が必要である<sup>8,9)</sup>。

上述した元素のうち、とくに沿岸海域においては、Nと微量元素は量的な面で過剰量存在する傾向にあり、先に述べた理由でNの人為的なコントロールは容易ではない。植物が利用できるSiは溶存態無機珪素(DSi)であり、我が国沿岸域では、局所的・季節的には枯渇状態になることがある<sup>15)</sup>。したがって、沿岸海域の栄養レベルをコントロールしようとするすれば、海洋生態学的にはPとSiに注目するのが妥当である。製鋼スラグ（以下スラグ）は、鉄(Fe)に加え、これら2つの元素を含んでおり、水質改善のための栄養添加剤として注目されている<sup>16,17)</sup>。そこで、本研究ではおもにDIP濃度が低下し、しばしばDSiの枯渇も起こる可能性のある、我が国沿岸海域での将来的な利用（添加）を想定し、フラスコスケールの室内実験により、スラグから

のDIPとDSiの溶出挙動を調べるとともに、それらが植物プランクトン自然群集の増殖にどのような影響を与えるかを調べることを目的とする。

## 2. 材料と方法

### 2.1 植物プランクトン自然群集に対するスラグ添加実験

スラグの過剰な添加は植物プランクトンの増殖を阻害すると予想し、適切な添加濃度範囲を決定するため、次のような予備実験(Exp-I)を行った。2000年7月12日に、呉港内表層海水（広島大学生物生産学部付属練習船基地桟橋）をポリバケツで採取し、200 μm目合のメッシュに通して大型動物プランクトンを除き、清浄なポリタンクに移した。この海水を2l容三角フラスコ4本に2lずつ入れ、これに日本鉄鋼協会より分与されたスラグ（成分組成はTable 1参照）を250 μmメッシュの篩にかけて整粒したものをそれぞれ0, 10, 100, 1000 mg l<sup>-1</sup>になるように加えた。これらを窓際の明るい場所に静置して、室温で12日間培養した。スラグ添加初日を含め、4日ごとに計4回試水を採取し、顕微鏡下で植物プランクトンの種の同定と細胞数の計数を行った。その結果、1000 mg l<sup>-1</sup>添加区では植物プランクトンの増殖が阻害された（詳細は「結果」参照）。そこで、1000 mg l<sup>-1</sup>の濃度設定は不適切と判断し、次の実験ではこれをやめて500 mg l<sup>-1</sup>の添加区を設定した。

上述のExp-Iの実験結果に基づき、スラグ添加量を0, 50, 100, 500 mg l<sup>-1</sup>として、次のような実験(Exp-II)を行った。

Table 1. %-composition of elements contained in the slag used in the present study. Test results for toxic substances are also shown. ND: not detected (detection limits of each substance are shown in mg l<sup>-1</sup>).

Substances	%	Substances	
CaO	41.47	Cd and its compounds	ND
SiO <sub>2</sub>	23.54		(0.01)
Total-Fe	15.06	Hg and its compounds	ND
MgO	6.20		(0.0005)
MnO	3.74	Pb and its compounds	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.33		(0.01)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	As and its compounds	ND
TiO <sub>2</sub>	1.04		(0.01)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	Cr(IV) and its compounds	ND
S	0.05		(0.05)

2002年1月9日に、呉港内表層海水（同地点）から同様の方法で海水を採取・処理した。この海水に対してf/2 medium<sup>18)</sup>と同じ濃度になるように各種栄養塩類を添加した。ただし、P, Si, Feはスラグからの溶出を期待して添加しなかった。この海水を2L三角フラスコ4本に2Lずつ入れ、スラグをそれぞれ0, 50, 100, 500 mg l<sup>-1</sup>となるように添加した。これらを14°C±1°Cおよび光強度200 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>（明暗周期12L:12D）の恒温器（東京理化器機、FLI-160）内におき（それぞれ、呉海域の1月の平均水温と平均水面直下光強度<sup>19)</sup>）、回転速度200 rpm（ヤマト科学、MS500D）で連続攪拌しながら（スラグが巻上がりらず、海水の攪拌が十分な状態）、13日間培養した。

スラグ添加前および培養期間中は1日おきに毎回11時に100 mLずつ試水を採取した。pH（pHメーター、HORIBA、F22）測定後、5 mLを用いて蛍光強度（Turner Designs Fluorometer, model 10）を測定するとともに（すべての植物プランクトンは光合成中心色素クロロフィルaを有し、これが発する自己蛍光を測定することによりバイオマスの指標ができる）、植物プランクトンの種の同定と細胞数の計数を行った。残りの試水はすみやかにグラスファイバーフィルター（同前）でろ過し、ろ液中のDSi, DIP濃度をいずれもモリブデンブルー法<sup>20)</sup>で測定した。また、栄養塩添加前と培養実験最終日には試水を200 mLずつ採取し、グラスファイバーフィルター（同前）を用いてろ過した後、NH<sub>4</sub>-N濃度をインドフェノール法<sup>21)</sup>で、NO<sub>2</sub>-N濃度をナフチルエチレンジアミン法<sup>22)</sup>で、NO<sub>3</sub>-NをCu-Cd還元法<sup>23)</sup>でそれぞれ分析した。これら溶存無機三窒素合計をここではDissolved Inorganic Nitrogen (DIN)と呼ぶ。

## 2.2 スラグからのDIPおよびDSiの溶出実験

ここでは2-1の実験結果の解釈を容易にするため、植物プランクトンが存在しない状態で、スラグからのDIPおよびDSiの溶出量およびpHの変化について調べた。実験には黒潮海水（pH: 8.22, 塩分: 34.0）をベースとしたf/2 mediumを供した。先に行った植物プランクトン自然群集に対する実験と同様の設定となるよう、Si, P, Feは添加しなかった。この海水を2L容三角フラスコ3本に2Lずつ入れ、スラグをそれぞれ50, 100, 500 mg l<sup>-1</sup>となるように添加した。これを恒温器内に設置し、20°C±1°C、光強度200 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>（明暗周期12L:12D）とし、回転速度200 rpmで連続攪拌した。実験は21日間行い、実験開始時および3日目以降は1日おきに、毎回午前11時に150 mLずつ試水を採取し、DIP, DSi, pHを前述と同様の方法で測定した。

## 3. 結果

### 3.1 植物プランクトン培養実験

Exp-Iではスラグ添加量100 mg l<sup>-1</sup>において植物プランクトンの増殖が最も良く、次いで10 mg l<sup>-1</sup>であった（Fig. 1）。

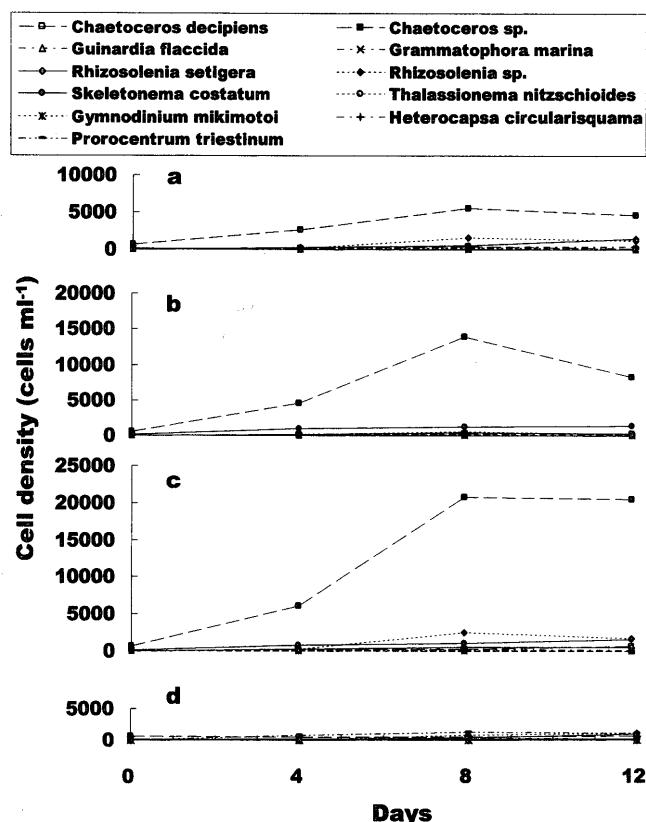


Fig. 1. Exp-I. Variations in cell densities of phytoplankton from a natural assemblage with addition of different concentrations of a steelmaking slag. (a) 0, (b) 10, (c) 100 and (d) 1000 mg slag l<sup>-1</sup>, respectively. The phytoplankton were grown at room temperature, in front of a south-facing window without stirring. Sample seawater was taken from Kure Port, Seto Inland Sea, Japan on July 11, 2000.

また、無添加区でも増殖したのに対して、1000 mg l<sup>-1</sup>では増殖がほとんど認められず、過剰なスラグの添加が植物プランクトンの増殖を阻害することを示唆した。Exp-Iで最もよく増殖した種はChaetoceros sp.であった。

Exp-IIでも増殖が確認できたのはExp-Iと同様に珪藻のみであり、渦鞭毛藻についてはまったく増殖が確認できず、細胞数のオーダーも珪藻と比較して無視できるほど低かった（Fig. 2）。細胞数の多かった珪藻上位7属（種）は順にSkeletonema costatum, Chaetoceros spp., Nitzschia spp., Melosira spp., Thalassiosira spp., Rhizosolenia sp., Eucampia zodiacusであり、単種としてはS. costatumの増殖が著しかった。500 mg l<sup>-1</sup>添加区では、Day 1以降は検鏡でも細胞破片以外、生きた植物プランクトン細胞らしきものはほとんど確認できなかった（Fig. 2(d)）。S. costatumの細胞数のピークは0 mg l<sup>-1</sup>添加区でDay 9, 50および100 mg l<sup>-1</sup>添加区ではDay 11であり、スラグの添加により増殖のピークが遅れて現れた。E. zodiacusは0 mg l<sup>-1</sup>添加区では増加が確認されなかったにもかかわらず、S. costatumと同様に100 mg l<sup>-1</sup>添加区で顕著な増殖が見られた（Fig. 2(c)）。細胞数の増加は必ずしもすべての種において100 mg l<sup>-1</sup>添加区

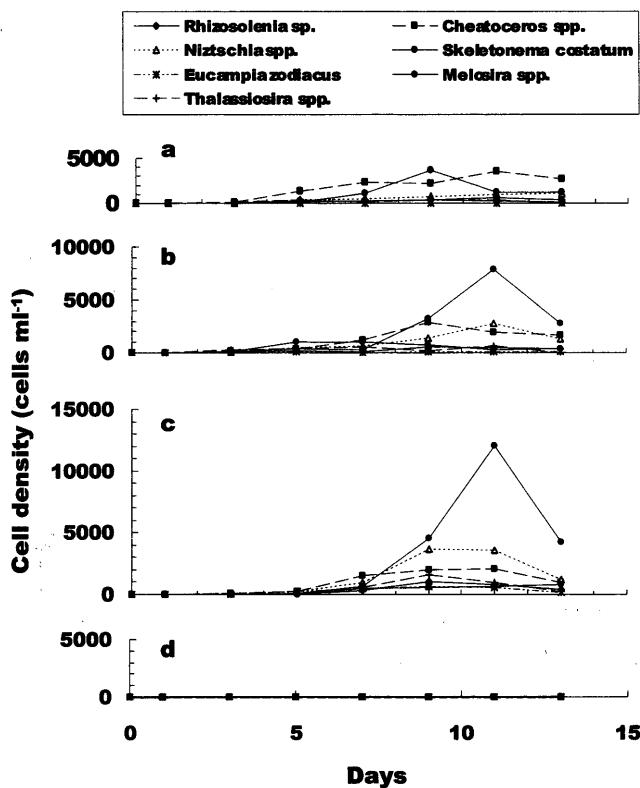


Fig. 2. Exp-II. Variations in cell densities of phytoplankton from a natural assemblage with the addition of different concentrations of a steelmaking slag. (a) 0, (b) 50, (c) 100 and (d) 500 mg slag  $l^{-1}$ , respectively. Elements other than P, Si and Fe were added at the same level as the f/2 medium<sup>18</sup>. Temperature,  $14 \pm 1^\circ\text{C}$ ; light intensity,  $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (12L: 12D cycle), 200 rpm stirring (allowed sufficient agitation of the medium without resuspension of slag grain). Sample seawater was taken from Kure Port, Seto Inland Sea, Japan on January 9, 2002.

で最大となったわけではなく、*Chaetoceros* spp.は0 mg  $l^{-1}$  添加区で(Fig. 2(a))、*Melosira* spp.では50 mg  $l^{-1}$  添加区で多かった(Fig. 2(b))。無添加区(コントロール)での*S. costatum* や*Chaetoceros* spp.の最高細胞収量が約 $4 \times 10^3$  cells  $\text{ml}^{-1}$  程度であったのに対して、100 mg  $l^{-1}$  添加区での*S. costatum* のそれは約 $12 \times 10^3$  cells  $\text{ml}^{-1}$  で、3倍程度大きかった。

蛍光強度はスラグの添加量の増加とともに高くなり、0 mg  $l^{-1}$  添加区での最高値が2.0であったのに対して、50 mg  $l^{-1}$  添加区で2.2、100 mg  $l^{-1}$  添加区では3.6であった(Fig. 3(a))。これらの結果から、100 mg  $l^{-1}$  まではスラグ添加量とともに、植物プランクトンの細胞数だけでなく、バイオマスとしての収量も多くなることが示された。一方、500 mg  $l^{-1}$  添加区ではDay 1以降、蛍光値はゼロで、細胞数の計数結果と同様、植物プランクトンの増殖が阻害されることが明らかであった。ただし、最大蛍光値に達するのに要した日数は、0, 50, 100 mg  $l^{-1}$  添加区ではそれぞれ5, 7, 9日であり、添加量の増加とともに長くなる傾向が認められ、*S. costatum* の細胞計数結果と類似の結果を得た。

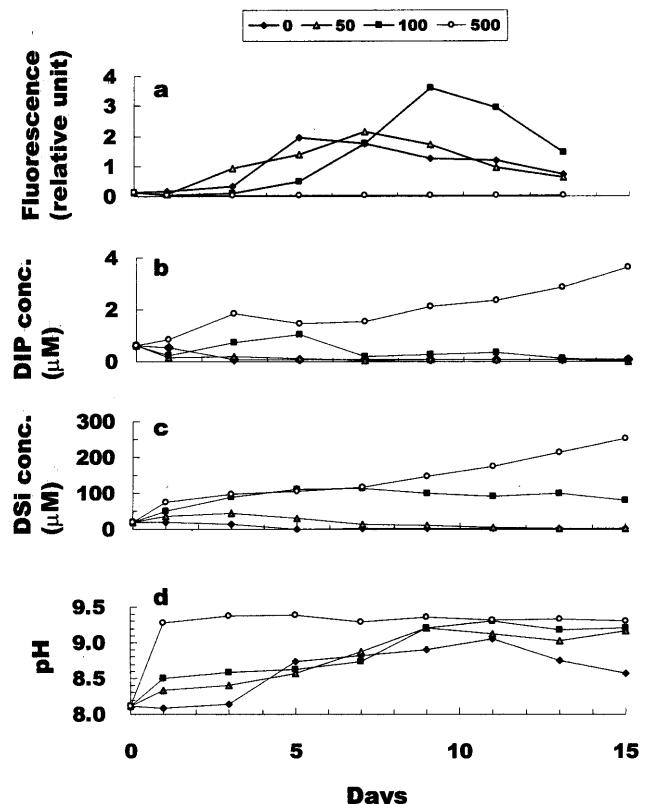


Fig. 3. Exp-II. Variations of (a) fluorescence, (b) DIP, (c) DSi, and (d) pH after the addition of a slag to the natural seawater containing a phytoplankton assemblage. Numbers in the upper legends denote the concentrations of slag added; 0, 50, 100 and 500 mg slag  $l^{-1}$ , respectively. See the description in Fig. 2 for the experimental conditions.

DIPおよびDSiの濃度はともに500 mg  $l^{-1}$  添加区では実験期間中にはほぼ一方的に増加したのに対して、無添加区ではそれぞれ3日あるいは5日で、50 mg  $l^{-1}$  添加区でもそれぞれ7日あるいは11日程度で枯渇した(Fig. 3(b), (c))。これらに対して、100 mg  $l^{-1}$  添加区ではDIP, DSiとも一時的に増加し、DIPはDay 5に $1.03 \mu\text{M}$ 、DSiはDay 7に $115 \mu\text{M}$ のピークを示した後、減少した。ただし、実験終了時(Day 15)にDIPが $0.03 \mu\text{M}$ まで低下したのに対して、DSiは $81.1 \mu\text{M}$ に留まった。ちなみに、スラグ添加前の培養液(呉港海水)中のDIPおよびDSi濃度はそれぞれ $0.62$ と $19.8 \mu\text{M}$ であった。

実験開始時のDIN濃度(自然海水中に存在したDIN濃度+添加したDIN濃度)は $940 \mu\text{M}$ であり、実験終了時(Day 15)には、0, 50, 100, 500 mg  $l^{-1}$  添加区でそれぞれ $739$ ,  $718$ ,  $687$ ,  $761 \mu\text{M}$ であり、Nが植物プランクトンの増殖の制限要因となっていないことは明らかであった。

pHはスラグ添加前には8.11であったが、500 mg  $l^{-1}$  添加区ではスラグ添加直後に急激に上昇し、Day 1以降は約9.3で推移した(Fig. 3(d))。一方、50および100 mg  $l^{-1}$  添加区では実験初期のpH上昇は500 mg  $l^{-1}$  添加区ほど急激ではなかったが、これらの実験区でも実験期間後半にそれぞれ

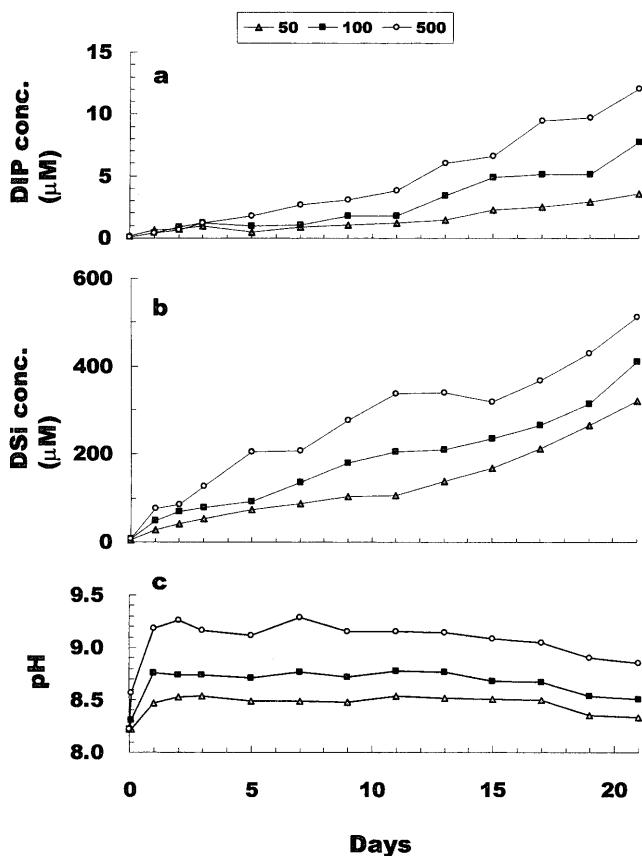


Fig. 4. Variations of (a) DIP, (b) DSi, and (c) pH in the Kuroshio seawater-based f/2 medium without phytoplankton after the addition of a slag. Numbers in the upper legends denote the concentrations of slag added; 50, 100 and 500  $\text{mg l}^{-1}$ , respectively. Elements other than P, Si and Fe were added in the same level as f/2 medium<sup>18)</sup>. Temperature,  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ; light intensity,  $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (12L: 12D cycle); 200 rpm stirring (allowed sufficient agitation of the medium without resuspension of slag grains).

9.21 (Day 9), 9.30 (Day 11) という最高値を示した。また、無添加区では、pHは実験開始からDay 3までほとんど変化を示さなかったが、Days 3~5の間に急上昇し、50および100  $\text{mg l}^{-1}$  添加区と同様、Day 11で最高値9.06となり、Day 13には8.75に低下した (Fig. 3(d))。

### 3・2 溶出実験

DSiは時間とともに比較的直線的に溶出する傾向が伺えたのに対して、DIPの溶出は段階的であった (Fig. 4(a), (b))。つまり、DIPでは実験開始3日までは比較的溶出速度の勾配が大きかったのに対して、とくに50  $\text{mg l}^{-1}$  および100  $\text{mg l}^{-1}$  添加区での3~11日の間で溶出速度は低下した。

21日間の実験において得られた最終濃度は、50  $\text{mg l}^{-1}$  と100  $\text{mg l}^{-1}$  添加区のDIPにおいて添加量に比例した約2倍の溶出が得られたが、それ以外はDSiも含めて添加量に比例した結果とはならなかった。例えば、DIPの最終濃度は50  $\text{mg l}^{-1}$  添加区で3.6  $\mu\text{M}$  であったのに対して、10倍量添加した500  $\text{mg l}^{-1}$  添加区では3.3倍の12.0  $\mu\text{M}$  であった。

スラグの添加量に溶出量が比例しないという傾向はDSiではさらに顕著で、実験最終日の濃度は50, 100, 500  $\text{mg l}^{-1}$  添加区でそれぞれ313, 411, 512  $\mu\text{M}$  とあまり大きな違いはなかった。

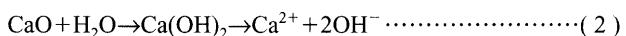
pHはスラグ添加直後に上昇することが明らかで、最も添加量の多かった500  $\text{mg l}^{-1}$  添加区ではわずか10分後に初期値8.22から8.57まで上昇した (Fig. 4(c))。引き続く測定から、pHの上昇はいずれの添加区でもスラグ添加後1日以内に完了し、それぞれ約8.5 (50  $\text{mg l}^{-1}$  添加区), 8.8 (100  $\text{mg l}^{-1}$  添加区), 9.3 (500  $\text{mg l}^{-1}$  添加区) に達し、これらの値は約2週間維持され、その後いずれもわずかに低下(回復)する傾向が見られた。

### 4. 考察

pHはスラグ添加後短時間(1日以内)で上昇し、2週間ほどで再び低下した (Fig. 4(c))。とくに500  $\text{mg l}^{-1}$  添加区では通常の海水のpH 8.2程度から約9.3まで上昇した。海水中にはもともと重炭酸を始めとする炭酸塩が溶け込んでいたため、次の式で示される、いわゆる「炭酸平衡」と呼ばれる高い緩衝作用を有する<sup>24)</sup>。



添加直後のpHの急激な上昇は、スラグ中に含まれる酸化カルシウム(CaO)の溶解によって、以下の反応が起こることによるものであると考えられる。Ca(OH)<sub>2</sub>は不安定であるので、反応はすみやかに右に進み、pHは急激に上昇する。



pHが上昇すると、溶出したCa<sup>2+</sup>や海水中にもともと飽和状態で存在するマグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)が炭酸塩(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>)として析出するため、pHの上昇は高くても9.3以下に押さえられる<sup>25)</sup>。これらの炭酸塩の析出はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を消費するため、式(1)の炭酸平衡を右へ進め、H<sup>+</sup>イオンを増加させる。したがって、上昇したpHは次第にもとの値に回復すると考えられる。これが2週間程度でpHが再び低下した理由と思われる。

海水のpHが9.3程度に上昇することは自然状態でもしばしば観察される。自然海水中でpHを変化させる大きな要因は生物による作用—光合成と呼吸(あるいは有機物分解)—である。なぜならば、これらのプロセスは式(1)に示された炭酸平衡に直接影響を与える炭酸ガスの消費と発生をともなうからである。例えば、植物プランクトンが急速に増殖して赤潮状態になると、pHが9.5程度になることもある。活発な光合成によって海水中の分子状二酸化炭素を消費すると、式(1)の反応は右から左へ進行するからである。したがって、今回の溶出実験で得られたpH 9.3程度

の値そのものは生物の生息環境としては大きな問題ではなく、短期間での急激なpHの上昇が問題である。pHは水温、塩分と並び、生物の生息に重大な影響を及ぼす要因であり、 $500\text{ mg l}^{-1}$ 添加区で植物プランクトンの増殖が阻害された最大の原因是このような急激なpH上昇にあったと考えられる。

DSiの溶出が比較的直線的であったのに対して、DIPの溶出は段階的であった(Fig. 4(a), (b))。海水中ではSiは珪藻プランクトンの殻などの非晶質(あるいはガラス質; vitreous)の $\text{SiO}_2$ と平衡している<sup>25)</sup>。 $\text{SiO}_2$ は珪酸として広範囲なpH領域で析出するため<sup>25)</sup>、スラグ添加によるpHの変化には影響されず、溶出が直線的であったものと考えられる。一方、Pの溶解度はpHの影響を受け、pHが低いほど大きくなる<sup>25)</sup>。したがって、溶出実験初期には溶出したものが、pHの上昇によって溶出が抑制され、再びpHが低下し始めてから溶出が促進されたと解釈される。また、SiもPもスラグ中の存在形態によって溶出の仕方は異なる。スラグ中のSiが実際の海水中のSiよりも飽和溶解度が下に位置する $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ならば海水中には溶出しないが、 $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ の場合にはSiは容易に海水中に溶出する<sup>25)</sup>。また、りん酸は実際の海水のpH範囲(8~9程度)では $3\text{CaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ あるいは $4\text{CaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $10^{-2}\mu\text{M}$ 程度で平衡することが相安定図から読みとれるが<sup>25)</sup>、今回の溶出実験では実際に $10^0\sim 10^1\mu\text{M}$ レベルの溶出が得られたことや(Fig. 4(a)), 培養実験でも呉港海水のりん酸塩初期濃度が $0.62\mu\text{M}$ であったにもかかわらず溶出が観察されたことから、用いたスラグには溶出しやすい形態、例えば $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ に $3\text{CaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ が固溶した結晶相でりんが存在していたものと想像される<sup>25)</sup>。

今回の溶出実験においてスラグから溶出したDSi:DIPのモル比(実験最終日)をとると、 $50, 100, 500\text{ mg l}^{-1}$ 添加区でそれぞれ87:1, 53:1, 43:1と計算され、それぞれの溶解度から予想されるように、Pの溶出量が相対的に少ない。植物プランクトンによるSi:P利用比はおよそ15:1であるので<sup>12)</sup>、これに比べてスラグからの溶出は相対的にPが少なくSiが多い。しかしながら、15:1という比は海産植物プランクトン自然群集の平均値であり、そこにはすべての分類群が含まれている。珪酸塩は珪藻(あるいは一部の珪質鞭毛藻)のみが成長に要求する栄養塩であるので、珪藻を増殖させる目的であれば15:1より高くてよいし、珪酸塩が海水中に過剰に存在しても生物に対する悪影響といった問題はない。したがって、今回のようにPやSiの溶出を目的とする場合には、それらが溶出しやすい形で含まれていることが重要であり、とくにP不足の海域に対する肥沃化を効率的に行うには、スラグ生成過程を改良するなり、Pを溶出しやすくする何らかの工夫が必要かもしれない。

$100\text{ mg l}^{-1}$ のスラグ添加であればpHの急激な上昇は起こらないばかりか、植物プランクトン、とくに珪藻類の増殖

が大きく促進された。これは溶出実験の結果からも明らかのように、おもにりん酸塩と珪酸塩がスラグから溶出し、これらが珪藻類の生長に使われたからである。Exp-IIの $100\text{ mg l}^{-1}$ 添加区で得られた*S. costatum*の細胞密度は約 $12\times 10^3\text{ cells ml}^{-1}$ で、スラグの添加により、他の栄養塩類の条件が良ければ赤潮状態にまで珪藻類を増殖させることができ可能であることが示された(Fig. 2(c))。これに対して、 $50\text{ mg l}^{-1}$ 添加区でのDIPはDay 7で枯渇し、比較的多く溶出したDSiでもDay 11で枯渇した(Fig. 3(b), (c))。また、 $500\text{ mg l}^{-1}$ 添加区では珪藻類を含めてすべての植物プランクトンの増殖が阻害された。これらのことから、今回実験を行った濃度設定では、珪藻類を十分に増殖させるための添加量として、 $50\text{ mg l}^{-1}$ では不十分、 $500\text{ mg l}^{-1}$ では不適切であり、 $100\text{ mg l}^{-1}$ 前後にあると考えられる。ただし、今回設定した添加濃度段階数が少なかったため、今後さらに詳細な検討を要する。

貧栄養で一次生産の低い実海域に対してスラグ添加による人為的富栄養化を試みる場合、実海域が今回行った閉鎖実験系と大きく異なる点を考慮する必要がある。現場海域の最も大きな特徴は、海水の流動があることである。生息生物にとって最も懸念されるpHの急激な上昇は、先に述べたように、 $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{Mg}^{2+}$ が炭酸塩を形成して析出し、pHを9.3程度にとどめるであろうし、海水流動による希釈やスラグ粒子自体の分散は、海水が持つそれらの緩衝作用に加え、pHの急上昇を大幅に押さえるであろう。以上のことから、海洋の生産性の向上を目的として、実際に現場海域に対してスラグの添加を行ったとしても、生物の生息に対する悪影響はほとんど考えられない。そればかりか、Siを十分量溶出させるスラグの性質は、有用水産生物を育てる上で必要な珪藻類の増殖に適している。

珪藻類の増殖に適したスラグの添加レベルは種によって異なることも今回の実験で示唆された(Fig. 2)。陸上生態系では、「里山」のように人為的管理によって半自然状態を保っている地域がある。海洋生態系に対し、我々がどのようなスタンスで望むかということは、十分に時間をかけた議論を必要とすることであるが、例えば沿岸海洋生態系を「里山」と同様、我々の管理下においていた半自然状態の「里海」(海の里山?)とするのであれば、どのような「作物」(水産生物)をそこから収穫したいか、というゴールにさかのぼって考える必要がある。例えば、カキの産地として養殖を行うのであれば、カキが餌として最も良く成長する植物プランクトン種が増えるような肥料を使う必要がある。今後の研究の進展により、希望する種の増殖を促進することもできるかもしれません、今回の実験結果は沿岸海洋生態系の人為的制御の可能性に大きな道を開いたと言える。我が国は食料自給率が低く、海産物に至っては50%以上を輸入に頼っている。したがって、「里山」的発想を沿岸海洋生態系に適用することはすぐにでも始めねばなら

ない国家規模の重要な課題であると主張したい。さらにいえば、スラグを海洋植物プランクトンの肥料として用いることは、食糧問題の解決のみならず、資源（スラグ）のリサイクルでもあり、地球温暖化の元凶である大気中二酸化炭素の吸収にもつながるのである。

本論文をまとめるにあたり、要旨英文を直して戴いた、カナダ、ダルハウジー大学海洋学部のYannick Huot氏に感謝します。なお、この研究は日本鉄鋼協会研究プロジェクト「海藻類を利用したCO<sub>2</sub>固定化研究」助成金および文部科学省在外研究員制度助成金によってなされたものである。

## 文 献

- 1) W.T.Edmondson: Eutrophication: Causes, Consequences and Correctives, National Academy of Sciences Pub., Washington DC., (1969), 249.
- 2) D.W.Shindler: *Science*, **195** (1977), 260.
- 3) J.G.Stockner, E.Rydin and P.Hyrenstrand: *Fisheries*, **25** (2000), 7.
- 4) T.Yamamoto, M.Ishida and T.Seiki: *Bull. Jpn. Soc. Fish. Oceanogr.*, **66** (2000), 102.
- 5) T.Yamamoto, T.Hashimoto, K.Tsuji, O.Matsuda and K.Tarutani: *Bull. Coast. Oceanogr.*, **39** (2002), 163.
- 6) T.Yamamoto, O.Matsuda and T.Hashimoto: Red Tides, ed. by T.Okaichi, Terra Sci. Publ., Tokyo, (2002), 272.
- 7) T.Yamamoto, T.Hashimoto, O.Matsuda and K.Tada: *Bull. Jpn. Soc. Fish. Oceanogr.*, **63** (1999), 6.
- 8) T.Yamamoto: *Fish. Sci.*, **68** (2002), 538.
- 9) T.Yamamoto: *Mar. Poll. Bull.*, accepted.
- 10) 山本民次：植物プランクトン。平野敏行編、沿岸の環境圈、フジ・テクノシステム、東京、(1998), 144.
- 11) 山本民次：海と環境、日本海洋学会編、講談社サイエンティフィック、東京、(2001), 182.
- 12) R.C.Dugdale and F.P.Wilkerson: *Nature* (London), **391** (1998), 270.
- 13) W.G.Sunda, D.Swift and S.A.Huntsman: *Nature* (London), **351** (1991), 55.
- 14) J.H.Martin, R.M.Gordon and S.E.Fitzwater: *Limnol. Oceanogr.*, **36** (1991), 1793.
- 15) S.Tsunogai and Y.Watanabe: *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39** (1983), 231.
- 16) A.Taniguchi: The Coast. Environ. Sci. Technol. (CEST) Panel of the USA-Japan Coop. Prog. Nat. Res. (UJNR), International Program Office, National Ocean Service/NOAA, MD., USA, (1999), 170.
- 17) T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 494.
- 18) R.R.L.Guillard and J.H.Ryther: *Can. J. Microbiol.*, **8** (1962), 229.
- 19) 理科年表、国立天文台編、丸善、東京、(1999), 1058.
- 20) J.D.H.Strickland and T.R.Parsons: *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, **167** (1972), 1.
- 21) K.Sasaki and Y.Sawada: 1980. *Bull. Jpn. Soc. Fish.*, **46** (1980), 319.
- 22) K.Bendschneider and R.J.Robinson: 1952. *J. Mar. Res.*, **11** (1952), 87.
- 23) 海洋環境調査法、日本海洋学会編、恒星社厚生閣、東京、(1979), 273.
- 24) T.Yamamoto: *Bull. Jpn. Soc. Fish. Oceanogr.*, **61** (1997), 381.
- 25) T.Miki, K.Shitogiden, Y.Samada, T.Nagasaki and M.Hino: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 388.