



特集記事・5 鉄鋼業におけるリサイクルの最前線
新しい循環型システムの構築-2

製鋼スラグを栄養源とした海洋植物プランクトン増殖によるCO₂固定化

Enhancement of Photosynthetic CO₂ Fixation by Marine Phytoplankton with Steelmaking Slags as a Nutrient Source

東北大学 大学院
工学研究科 助手

三木貴博 Takahiro Miki

東北大学 大学院
工学研究科 教授

日野光兀 Mitsutaka Hino

東北大学 大学院
環境科学研究科 教授

長坂徹也 Tetsuya Nagasaka

1 はじめに

産業排ガスなどによる地球環境問題がクローズアップされてきており、1997年に日本で開催された地球温暖化防止京都会議(COP3)でも、各国は互いに一層のCO₂排出量削減を求めると地球規模での環境問題に取り組もうとしている。海洋を利用したCO₂固定技術の1つとして、光合成を利用する藻類等のCO₂固定能の高い生物を育成することによってCO₂を吸収させ、CO₂を固定化させるとともに、有用物質として再資源化する方法も提案され、現在多くの基礎研究がなされている¹⁻³⁾。

海洋性植物プランクトンの多くは、夏場などの好気象条件下では、1日で1、2回細胞分裂を起こし増殖する。その時プランクトンが体内に取込む栄養素は、元素比でFe:P:Si:N:C:O=0.001:1:15:16:106:212 (Redfield's ratio)⁴⁻⁷⁾である。すなわち、Feを海水中に1モル供給すると、もしこれを全てプランクトン増殖に利用できたとすると、その体内にCO₂を106,000モル吸収できることになる。しかし実際の海洋では、海域により不足している栄養素の種類は異なるが、増殖のために必要な、ミクロ栄養塩であるFeや、マクロ栄養塩であるP、Si、Nなどのイオン濃度が極端に不足していて、それらの貧栄養素の供給が律速となり、プランクトンの増殖が困難となっている。

一方、鉄鋼産業の副産物である鉄鋼スラグは天然資源保護による環境保全の観点から重要な資源である。その利用はセメント用原料などとして促進されているが、海洋植物プランクトン増殖に必要な栄養塩を多く含んでいるにもかかわらず、未だこの分野では十分に利用されていない。製鋼スラグはイオン性結晶から構成されていることから、海水への栄養塩溶出も容易であると考えられる。

日本鉄鋼協会学術部会社会鉄鋼工学部会「製鋼スラグを栄養源として利用した海洋植物プランクトン増殖によるCO₂

固定化」研究会では、製鉄産業における副産物である鉄鋼スラグを海洋に適用し、海洋プランクトンの増殖用栄養源として利用して大気中のCO₂を大量に固定化することを提案している。本報告では本研究会で得られた結果を要約する。

2 製鋼スラグから海水への栄養成分溶出挙動

製鋼スラグには、P、Si、Fe等の栄養成分が豊富に含まれている。海洋植物プランクトンを増殖させるためには、これらの栄養成分が海水に溶出しなければならない。著者ら⁸⁾は、製鋼スラグから人工海水への栄養成分溶出試験を行った。その結果の一部をFig. 1に示す。Feの溶出は遅く、30日経過しても最大値が0.2ppm程度であった。Si、Pについても、スラグ試料毎に溶出速度にかなり大きな差異が認められた。また、著者らはスラグ中の栄養成分の濃度と、海水への栄養

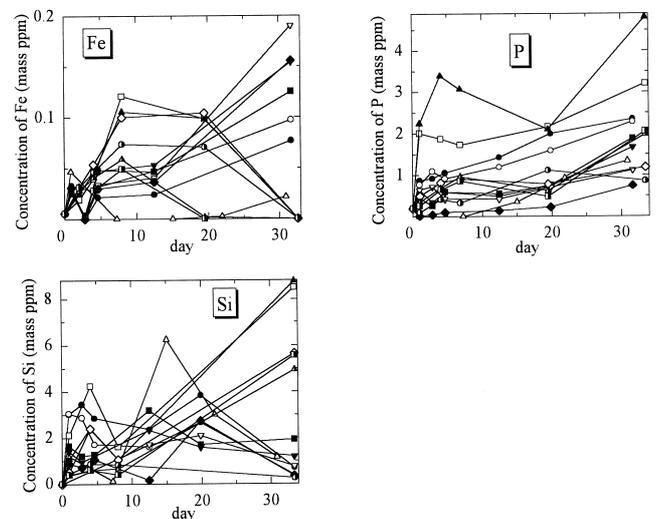


Fig. 1 Dissolution behavior of nutrition into artificial seawater from converter slags⁸⁾

成分の溶出量には相関が見られないことを明らかにした。このことから、スラグ中で栄養成分がどのような結晶相として存在するかが、溶出量に大きく影響していることが示唆される。

結晶相の違いが海水への溶出挙動にどのように影響するかを明確にするため、著者らは冷却後の製鋼スラグ中に見出されている $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を固溶させた試料 (2.8 mass% P) の3種類の単相鉱物相を準備して、人工海水中への溶出挙動を調査した。溶出試験の結果を Fig. 2 に示す。 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ および $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体からは、Pの溶出はほとんど見られないのに対し、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ からはPは約16ppmまで溶出した。この3種の化合物のうち $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ がもっともPを多く含有するが、結果的にはP濃度がより低い $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 相からPが最も多く溶出した。このことから、Pの溶出挙動はスラグ中のP濃度ではなく、Pの存在する結晶相の種類に依存することが裏付けられた。また、同様にSiの溶出挙動も晶出結晶相の種類に大きく依存していた。

結晶相の違いによって栄養成分の溶出挙動が異なる現象を理解するため、著者ら⁹⁾は水溶液化学理論を用いて、スラグ構成成分のpH-溶解度線図を作成した。298Kにおける海水中のPのpH-溶解度線図を Fig. 3 に示す。海水中のPは安定なアパタイト類と平衡すると考えられる。図中の黒丸は

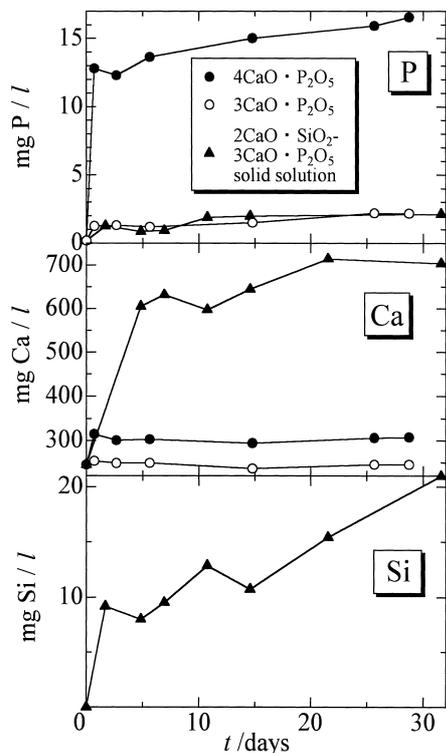


Fig. 2 Dissolution behavior of elements from single-phase substances into seawater⁸⁾

$2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の溶解度線よりも上方に位置するため、これらの化合物からPは溶出しない。しかしながら、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の場合は黒丸は溶解度線の下に位置するためPは溶出する。このPの溶出挙動は前述の単相化合物からの溶出試験の結果と一致している。同様にSi、Fe等の溶出挙動についても、pH-溶解度線図を用いて矛盾なく説明できている。以上のことから、製鋼スラグからの栄養成分の溶出は可能であり、溶出挙動は製鋼スラグ中の結晶相に依存することがわかった。紙面の関係で省略するが、本研究会では大型水槽を用いた製鋼スラグから自然海水への成分溶出試験¹⁰⁾を行い、Fig. 4に示すようにFの溶出は認められなかった。著者ら¹¹⁾は海水へのフッ素の溶出がなぜ海で制限されるか、また、より積極的に溶出させない方法も既に明らかにしている。

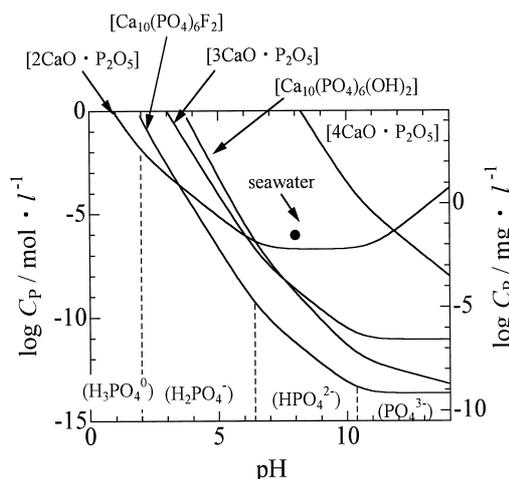


Fig. 3 Stability diagram of phosphorus in seawater at 298K⁹⁾

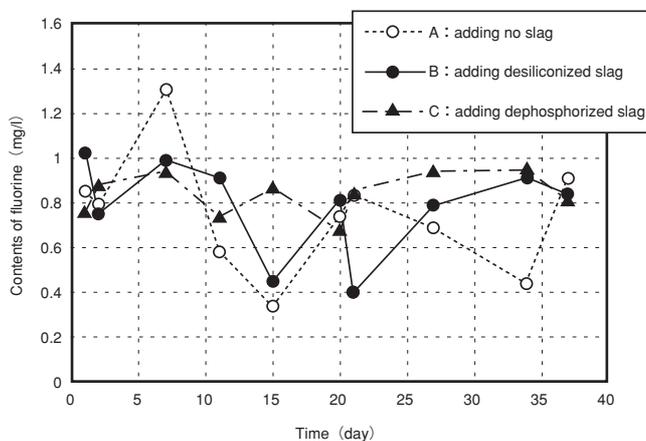


Fig. 4 Dissolution behavior of fluorine into natural seawater from steelmaking slags¹⁰⁾

3 製鋼スラグから溶出した栄養成分が海洋植物プランクトン増殖に及ぼす効果

谷口ら¹²⁾は、製鋼スラグから溶出する栄養成分が海洋植物プランクトン増殖に有効であることを確認するために、Feを完全に取り除き、Fe以外の栄養成分濃度が十分高い培地を用意し、Fe源として製鋼スラグ、FeEDTA、FeCl₃を添加し、単離した珪藻の培養実験を行った。Fig. 5に示すように、プランクトン増殖について、製鋼スラグから溶出したFeはFeEDTA、FeCl₃と等しい有効性を発揮することを明らかにした。さらに、同時に製鋼スラグからSi、Pも供給され、プランクトン増殖に効果があったことを報告している。また、山本ら¹³⁾はN濃度が高い呉港内の表層海水に製鋼スラグを添加し、植物プランクトン増殖効果が顕著であり、無害な珪藻類のみが増殖したと報告している。この理由としては、製鋼スラグからのSiの溶出により、海水のSi/P濃度比がRedfield's ratioの15よりも高い状態になるためであるとしている。また、植物プランクトンの栄養源として、製鋼スラグと処理済み都市排水を同時添加した際の植物プランクトン増殖試験の結果¹⁴⁾をFig. 6に示す。N、Fe濃度が比較的高い仙台新港で採取した自然海水に、製鋼スラグとN源と

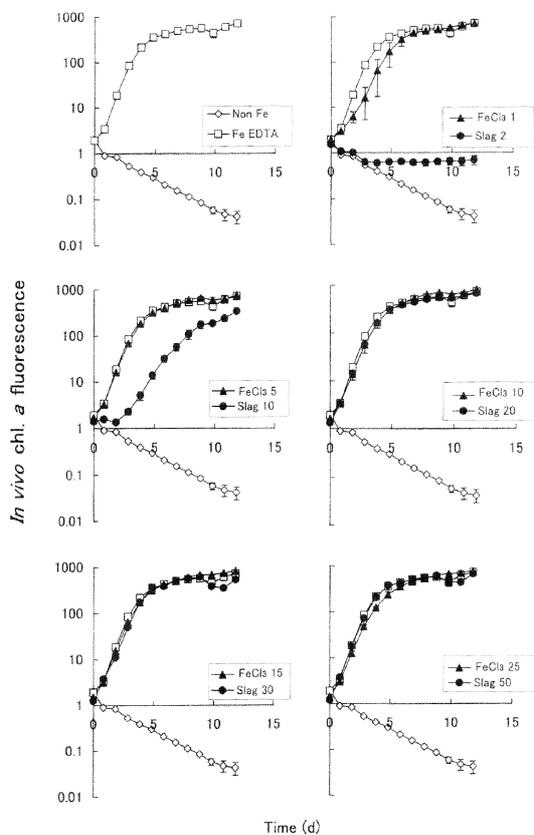


Fig. 5 Variations on *in vivo* chlorophyll a fluorescence of *Thalassiosira guillardii* under different amounts of steelmaking slag of FeCl₃ in Psi 1.5 medium¹²⁾

して処理済み都市排水を同時添加した場合、植物プランクトン増殖効果が顕著であることを確認している。

また、谷口ら¹⁵⁾は、Fig.7に示すような4.5tの大型水槽を用い、自然海水中の植物プランクトン増殖に及ぼす製鋼スラグ添加の効果を確認している。低温で日照条件が悪く、プランクトン増殖に不利な冬場での実験であったにもかかわらず、製鋼スラグを添加しなかった場合に比べ、製鋼スラグを添加した水槽では植物プランクトン増殖量に明確な差が見られた。山本ら¹⁴⁾と同様に増殖したプランクトンは有害な種類ではなく、食物連鎖の上位種に捕食されやすい珪藻類であったことも明らかにした。また、重金属等の環境規制元素の溶出は、溶出実験期間中は検出限界以下であった。

以上の報告から、製鋼スラグ中の栄養成分は植物プランクトンの増殖に効果があり、また、増殖するのは無害な珪藻類であり、赤潮の原因となるような有害な種類の植物プランクトンの増殖は抑えられることがわかった。

佐藤ら¹⁶⁾は、増殖したプランクトン *Porphyridium sp.* を

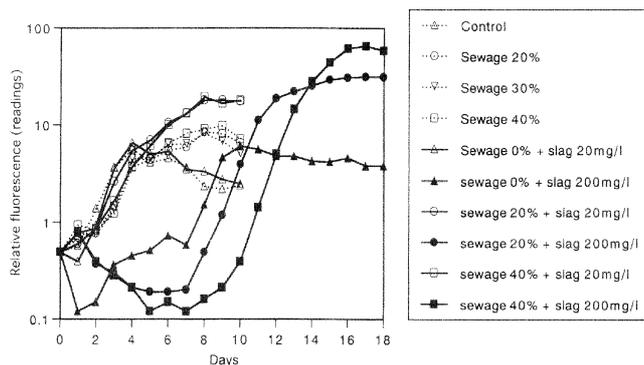


Fig. 6 Variations of relative fluorescence indicating amount of chlorophyll a in cultures of natural phytoplankton assemblage with sewage and steelmaking slag at different concentrations¹³⁾

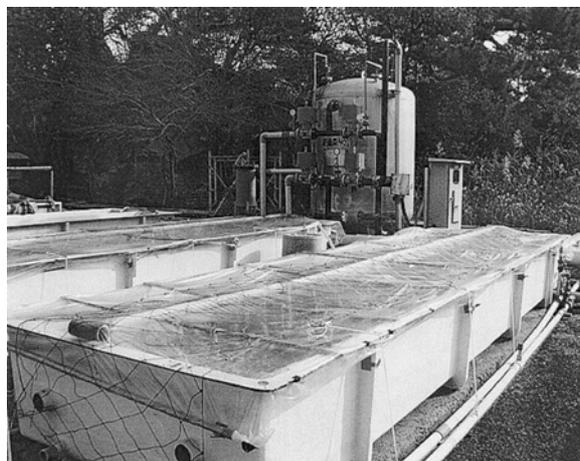


Fig. 7 Photograph of large-volume outdoor tanks used for phytoplankton multiplication by steelmaking slag addition¹⁵⁾

利用した医薬品の開発を試みているが、自然海水から採取した同プランクトンの構造と一致していることを確認しており、急速増殖による異常体のないことを確かめている。また、Porphyridium sp. が産生する多糖類の抗腫瘍活性をマウス実験で調査し、Fig. 8に示すように多糖類を与えた場合、マウスの延命日数が長かった。以上のように、製鋼スラグを添加して増殖したプランクトンから、医薬品を生産する研究が進んでいる。

4 製鋼スラグを原料とする海洋構造物が海洋生物環境に及ぼす影響

製鋼スラグを漁礁や波消ブロック等の海洋構造物の原料として有効利用する報告も、本研究会でなされている。松永ら¹⁷⁾は、天然骨材やセメントを使用せずに鉄鋼スラグ水和固化体を製造し、固化体の強度等の基本特性とともに、固化体が海洋生物環境に及ぼす影響について報告している。固化体はコンクリートと同様な装置・手順で製造でき、コンクリート相当の強度を有し、より耐摩耗性に優れ、Fig. 9に示すように海水暴露試験ではコンクリートに比べ、多くの種類、量の生物が付着し、生物親和性が高いことを明らかにしている。また、笹本ら¹⁸⁾は、電気炉還元期スラグを利用し漁礁ブロックを開発している。還元期スラグに石膏を混合すると硬化し、しかも、早強性を示すことを報告している。還元期スラグを利用した漁礁ブロック、セメントを用いた海洋暴露試験の結果、漁礁ブロックの方が明らかに海藻や貝類の付着量が多く、特に硫酸鉄、酸化スラグで漁礁ブロックの表面を処理した場合に付着量が多かった。さらに、高橋ら¹⁹⁾は製鋼スラグと二酸化炭素のみから、Fig. 10に示すようなスラグ炭酸固化体（マリンプロック）を製造している。日本全国の14海域で実証試験を行っており、マリンプロックの方がコンクリートに比べ生物の着生、成長に関し優位であると報告している。

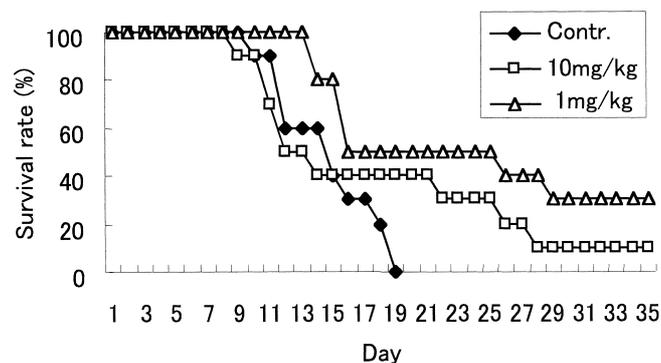


Fig. 8 Survival rate of mice that have cancer after giving complex carbohydrate¹⁶⁾

製鋼スラグを原料とする海洋構造物は共通して、コンクリートに比べ生物親和性が高かった。この理由として、アルカリの溶出が少なく海水のpH上昇の影響が少ないこと、製鋼スラグ中の栄養成分が生物の付着・成長に有利に作用したためと考えられる。以上のように、本研究会での試験結果のよると、製鋼スラグを原料にした海洋構造物は海洋環境に負の影響は与えておらず、生物生産性を向上させていた。この結果の応用として、磯焼け解決にも製鋼スラグは有効ではないかということも、提案されている²⁰⁾。

5 製鋼スラグを海洋植物プランクトン増殖の栄養として利用した場合のCO₂固定量の試算

これまでの研究結果から製鋼スラグを海洋植物プランクトンの栄養源として利用した場合の炭酸ガスの固定量を試算した。Fig. 11に示す亜寒帯海域1082 km四方 (117万 km²) に

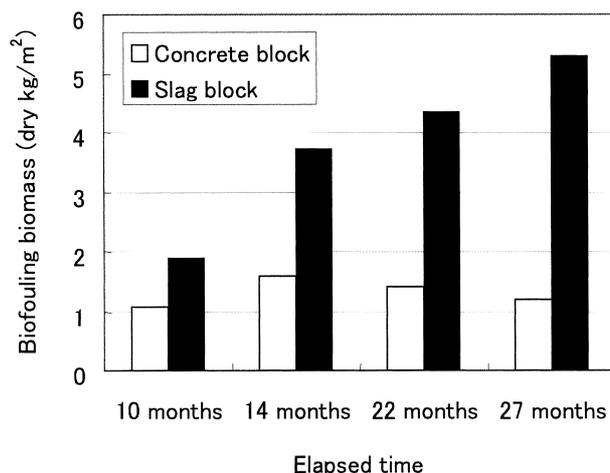


Fig. 9 Change in Biomass of biofouling organisms on slag and concrete blocks exposed to sea¹⁷⁾

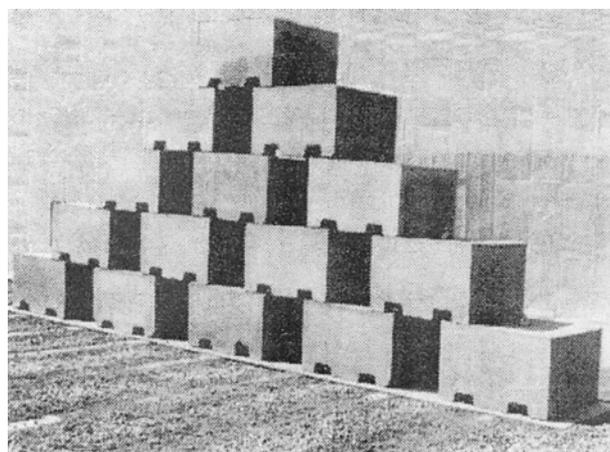


Fig. 10 "Marine Blocks" made from steelmaking slag¹⁹⁾

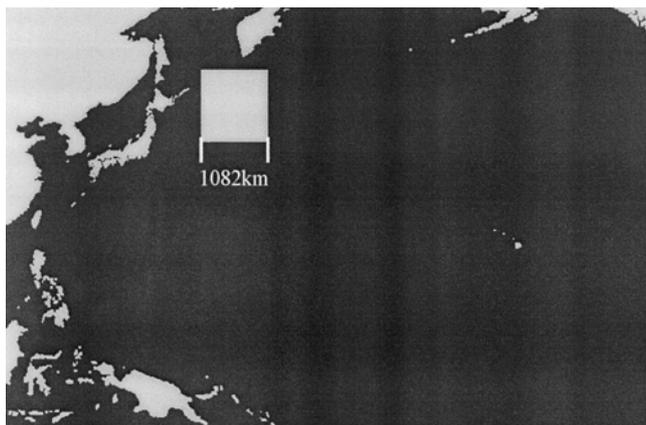


Fig. 11 Area of slag addition assumed for CO₂ fixation amount calculation

製鋼スラグを添加する場合を例として考える。

著者ら⁸⁾が人工海水への栄養成分の溶出試験を行った結果、30日経過後の人工海水中栄養成分濃度はそれぞれ平均で、Fe : 0.0719 mg / l、P : 1.81 mg / l、Si : 5.98 mg / lであり、スラグ1gから溶出する栄養塩の質量(溶出率)は平均でFe 0.000360 g (0.0360%)、P 0.00904 g (0.904%)、Si 0.0299 g (2.99%)であった。また、谷口ら²¹⁾は亜寒帯と亜熱帯の移行域において自然海水を採取し、容器に4.4lの自然海水と0.0242gの製鋼スラグを添加して、海洋植物プランクトンを増殖させた結果、6日間で0.078 mg / lの炭素を固定できた。但し、この固定量は実験後の植物プランクトンの分析結果から得たものであり、動物プランクトンに摂食された植物プランクトンは考慮していないため、実際の炭素固定量は0.078 mg / lよりも明らかに多いはずである。また、移行域に比べて亜寒帯域のN濃度は3-4倍高いため、そこでエンリッチによる固定量は3-4倍高くなると期待される。

プランクトン増殖が活発に起こるのは、太陽光が十分に届く水深15mまでと考えられるので、海面1平方当たりでプランクトン増殖が起こる海水の体積は15000lとなる。よって、上記のプランクトン増殖実験は、同じスラグ・海水比率を実海域で適用した場合、亜寒帯1082km四方(117万km²)に製鋼スラグを年間9840万t添加して(82.5g-スラグ/m²/年)、年間502万tのCO₂を固定化した結果に相当する。この移行海域での栄養成分濃度は、P : 0.031 mg / l、Si : 0.646 mg / l、N : 0.07 mg / lであり、Feは分析限界以下であった。レッドフィールド比、および、製鋼スラグから人工海水への栄養成分溶出結果から試算すると、溶出した栄養成分が100%の効率で炭酸ガスの固定に利用されたと仮定した場合、1082km四方(117万km²)の移行海域に製鋼スラグを年間94万t以下(0.8g-スラグ/m²/年以下)添加した場合は、プランクトン増殖に必要な元素のうちFeが不足してお

り、この範囲での理論的な炭素固定量はスラグ添加量に比例する結果となる。1082km四方(117万km²)の移行海域に製鋼スラグを年間94万t以上(0.8g-スラグ/m²/年以上)添加した場合は、Nが不足栄養成分となり固定される理論的なCO₂総量は2570万tと試算できる。上に示したように、自然海水を用いた場合のCO₂固定量は502万tであるので、溶出したFeが炭酸ガス固定に利用された割合は、最低でも19.5%(=502/2570x100)であると見積もられる。ここで、栄養成分は深海から海面表層へ常に供給されていることがわかっているが、本試算では深海からの海面表層への栄養成分の供給が冬期にのみ起きるとして、CO₂固定量を厳しく見積もっている。

亜寒帯海域へのNの供給速度、および、生態系への影響を極小にすることを考慮した場合、単位面積あたりのスラグ添加量は適切な量にとどめることが望ましい。本試算では、冬期以外に深海からの栄養成分の供給がない厳しい条件で試算しているので、日本国土面積の約3倍(1082km四方、117万km²)に、年6回のスラグ添加を行う場合は、毎月47.7万tのスラグを添加することで(0.4g-スラグ/m²/月、286万t-スラグ/年)、年間1676万tのCO₂を固定化できる。

地球温暖化防止京都会議(COP3)において、日本のCO₂の排出量を1990年を基準として2008-2012年の期間に6%削減することが決定されたが、これを受けて鉄鋼業界では地球温暖化防止対策に関する自主行動計画を取りまとめ、鉄鋼業全体でエネルギー消費量を1990年に対し2010年に10%削減することを目標にしている。鉄鋼連盟の試算では、1990年度における鉄鋼業の年間CO₂排出量を1億6760万t-CO₂と試算している。本試算では、鉄鋼業全体での目標である年間1676万t-CO₂の削減を、製鋼スラグを栄養源とした海洋植物プランクトンの増殖だけで達成でき、非常に高い炭酸ガス固定化能を有することがわかった。

但し、これらの植物プランクトンの大部分は食物連鎖の上位へ捕食され、やがて死骸や排泄物となって、CO₂へと回帰していくが、初期量の15%は深海へ沈降し、完全に固定されるといわれているので、正確にはこの量を真の固定量と定義すべきかもしれない。

6 これからの課題

海洋の炭素隔離は複雑な過程が絡むため、人間の意図しない結果を引き起こす可能性がある。深海への炭素固定を大規模に実施することによって、自然界の炭素循環の急激な改変を引き起こす可能性がある。また、大規模に炭酸ガスを海洋へ吸収させることが引き起こす生物・化学的諸影響を評価する必要がある。海洋は基本的に公海をとおして世界につなが

っているため、植物プランクトン増殖による炭酸ガス固定化は、国際的な合意を形成した上で実行されなければならない。南川ら²²⁾が述べるように、植物プランクトン増殖による炭酸ガス固定化が海洋環境に及ぼす影響について長期的な調査が必要である。

7 まとめ

海洋植物プランクトン増殖に必要な栄養成分の溶出は十分であることを確認した。その溶出挙動は、主にスラグ中に存在する結晶相の種類に依存した。また、製鋼スラグから溶出した栄養成分は、海洋植物プランクトンの増殖に顕著な効果があり、特に無害な珪藻類の増殖を促進させることがわかった。日本の鉄鋼数社では、製鋼スラグを原料とする海洋構造物が開発されており、高い生物親和性を有することを確認している。また、試算によると、製鋼スラグを栄養源とした海洋植物プランクトンの増殖による炭酸ガス固定化は非常に高いポテンシャルを有しており、CO₂削減の大きな選択肢となりうるということがわかった。特に我が国では、早くからCO₂削減に取り組んできたこともあり、更なる炭酸ガス排出量の削減を容易に行うことのできない現状を考えると、海洋植物プランクトンの増殖による炭酸ガス固定化に早急に取り組む必要があると考える。

参考文献

- 1) A. Taniguchi : J. Japan Solar Energy Soc., 18 (1992), 20.
- 2) Y. Nakamura, Y. Suzuki and A. Taniguchi : Proc. Intern. Marine Sci. Sympo. held on 25-28 Aug. 1998 at Mutsu City and Hakotade, Japan, Jpn. Marine Sci. Foundation, (1999), 94.
- 3) K. Itoh, W. Nishijima, E. Shoto and M. Okada : J. Jpn. Soc. on Water Environment, 19 (1996), 501.
- 4) K. K. Turekian : Handbook of Geochemistry, ed. by K. H. Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin, (1969), 309.
- 5) 平成11年度国庫補助事業, 廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, (2000), 33.
- 6) 平成12年度国庫補助事業, 廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, (2001), 1.
- 7) 平成12年度製鋼スラグを用いた二酸化炭素の削減・固定化に関する調査報告書, 日本機械工業連合会, 日本鉄鋼連盟, (2001), 9.
- 8) 二塚貴之, 桑田清輝, 三木貴博, 長坂徹也, 日野光元: 鉄と鋼, 89 (2003), 382.
- 9) 三木貴博, 桑田清輝, 佐間田優輔, 長坂徹也, 日野光元: 鉄と鋼, 89 (2003), 388.
- 10) 中田 等, 山内 学, 森西義章, 増田 薫: 鉄と鋼, 89 (2003), 393.
- 11) T. Miki, K. Shitogiden, Y. Samada and M. Hino : ISIJ Int., submitted.
- 12) 有田康一, 海口靖幸, 谷口 旭: 鉄と鋼, 89 (2003), 415.
- 13) 山本民次, 鈴木雅巳, 呉 碩津, 松田 治: 鉄と鋼, 89 (2003), 482.
- 14) 原口浩一, 谷口 旭: 鉄と鋼, 89 (2003), 430.
- 15) 中村恵江, 佐藤智希, 桑田清輝, 斎藤喜久, 中田 等, 谷口旭: 鉄と鋼, 89 (2003), 438.
- 16) 坂本紘子, 虎田英之, 後藤聖太郎, 中村恵江, 中野俊樹, 山口敏康, 佐藤 実, 齋藤忠夫, 谷口 旭, 横山雄彦, 菅野信弘, 長久英三: 鉄と鋼, 89 (2003), 475.
- 17) 松永久宏, 高木正人, 小菊史男: 鉄と鋼, 89 (2003), 454.
- 18) 笹本博彦, 坪根 聡, 上谷泰彦, 佐野和也: 鉄と鋼, 89 (2003), 461.
- 19) 高橋達人, 小山田久美: 製鋼スラグを栄養源とした海洋植物プランクトン増殖によるCO₂固定化研究会最終報告書, 日本鉄鋼協会, (2003), 63.
- 20) 谷口和也: 私信
- 21) 有田康一, 原口浩一, 谷口 旭: 私信
- 22) 南川雅男, 天羽美紀, 長尾誠也, 中西貴宏: 製鋼スラグを栄養源とした海洋植物プランクトン増殖によるCO₂固定化研究会最終報告書, 日本鉄鋼協会, (2003), 94.

(2003年8月29日受付)