

初期ではイオン交換とカルシウムイオンによるリン除去が行われ、カルシウムイオンによるリン除去効果がなくなった後、イオン交換のみによるリン除去が行われると推察された。したがって、河川や水路等の環境水中においても高いリン酸イオン吸着能力を発揮し、かつ環境水の pH を上昇させる可能性が低いことが示された。

第2章では、**第1章**における圧縮強度とリン吸着試験の結果に基づき、最も実用性が高いと判断された HT-IDFC③の配合設計により大型供試体を作製した。この大型供試体を実際に河川に浸漬してリン吸着能力を評価し、実用性およびリン吸着能力向上に関する知見を得た。大型供試体に挿入しておいた円柱供試体を経月的に採取し、深さ方向に分割してリン含有量を測定した結果、リンの吸着は主に最上層 1cm 部分から進行していることがわかった。また、円柱供試体最上層のリン含有量とリン吸着量を測定した結果、大型供試体におけるリン除去はイオン交換とカルシウムイオン両方の効果によるものであったが、リン酸カルシウムとして除去される割合が多いことが推察された。最上層のリン吸着能力は3ヶ月で見かけの破過に達し、この期間中の平均リン吸着速度は $3.69\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。以上のことから、ゼロスランプの超固練りの配合としたリン吸着コンクリートは、実河川においてリン吸着能を発揮することが明らかになり、設置場所に応じた強度や大きさにすることで面原負荷対策に資する材として利用できることがわかった。また、リン酸カルシウムによるリン除去量の割合が高かったことから、ハイドロタルサイト化合物を配合することで通常のコンクリートが有するリン除去効果に加え、さらに高く安定したリン吸着能力を有するリン吸着コンクリートになると考えられた。

第3章では、リン資源の循環利用の一環となる供用期間が終了したリン吸着コンクリートの再利用方法の確立および産業副産物の再資源化を同時に行うための一手段として、沿岸浅海域の保全と水産資源生産能力の向上を目的とした藻礁コンクリートへの転用を目指して実験的検討を行った。

第3章 第1節では、供用期間が終了したリン吸着コンクリートを藻礁コンクリートとして沿岸浅海域に設置した際に、吸着したリンを脱離・放出し、藻類に供給することが可能であるか検討するため、リンを吸着・保持させた HT-POM②（リン吸着型 HT-POM②）を人工海水に浸漬し、リン放出試験を行った。その結果、リン吸着型 HT-POM②は人工海水中において吸着・保持していた $0.79\text{mg P}\cdot\text{cm}^{-3}$ のリンのうち 56.5% を $0.0892\text{mg P}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ の速度で放出すると算出され、放出期間は5日間であると推定された。**第2章**の結果を基に実際にリン吸着コンクリートが河川で吸着するリン量を算出すると、HT-IDFC③の場合 $0.0343\text{mg P}\cdot\text{cm}^{-3}$ と非常に少ないことから、供用期間が終了したリン吸着コンクリートを海水に浸漬してもリンの脱離・放出はほとんど期待できないことがわかり、供用期間が終了したリン吸着コンクリートは、リンを保持した状態で藻類に利用されることが予想された。

第3章 第2節では、供用期間が終了したリン吸着コンクリートを藻礁コンクリートとして転用した際の藻類易付着性について評価した。ハイドロタルサイト化合物に加え、産業副産物であるゼオライト、鋳物廃砂（鉄を含有）および廃ガラス（ケイ素が主成分）を複合的に配合した薄片モルタル供試体を試作した。試作した薄片モルタル供試体にリン酸イオンおよびアンモニウムイオン（N・P）を吸着・保持させた後、海水に浸漬して生物付着試験を行い、配合材料を検討するとともに、藻類の付着・成長の指標となる生物易付着性を基礎的に評価した。その結果、生物膜現存量は浸漬初期に（N・P）を吸着・保持した薄片モルタル供試体（Zeo+HT（N・P）、Zeo+HT+Fe（N・P）、Zeo+HT+Fe+Si（N・P））で多く、さらに鋳物廃砂を配合した供試体（Zeo+HT+Fe（N・P）、Zeo+HT+Fe+Si（N・P））では浸漬85日以降に再増加傾向を示した。付着藻類の現存量は浸漬初期では各供試体において違いはなかったが、浸漬85日目から Zeo+HT+Fe（N・P）、Zeo+HT+Fe+Si（N・P）において大きく増加した。エステラーゼ活性は、コントロールである Plain 以下、順次配合を増加させ、さらに（N・P）を吸着させた各供試体において徐々に上昇したことから、構成種の変化を伴いつつ、高い活性を有する生物膜を形成しつつあることが示唆さ

れ、産業副産物の配合により特異的な生物膜の形成はなかったと判断できた。また、配合材料のうち廃ガラスは、藻類を含めた生物膜の増加に効果はほとんどなく、生物易付着性の強化にはつながらなかった。以上のことから、鋳物廃砂を配合したコンクリートがアンモニウムイオンおよびリン酸イオンを吸着・保持することにより、生物膜易付着性が向上し、さらに藻類の付着を促進させる効果を有することが明らかになった。

本研究結果より、ハイドロタルサイト化合物をコンクリートに配合したリン吸着コンクリートは、閉鎖性水域の富栄養化の抑制およびリン資源の確保に資する材と成りうる可能性が示された。また、ハイドロタルサイト化合物に加えてゼオライトおよび鋳物廃砂を配合したリン吸着コンクリートであれば、淡水域における供用期間が終了した後、藻類易付着性藻礁コンクリートとして転用できる可能性が非常に高いことが示された。

論文審査の結果の要旨

本研究は、閉鎖性水域の富栄養化進行の抑制、枯渇資源であるリンの循環利用および産業副産物の再資源化を包括的に結びつけて解決することを目的に、機能性無機水質浄化材料と産業副産物を複合的に組み合わせて配合した水環境保全・資源循環型コンクリート材の開発、およびその再利用方法の確立を目指したもので、その内容は以下のように要約される。

河川や水路等の主要な土木材料であるコンクリートにリン吸着能力を付与するため、ハイドロタルサイト化合物を配合した普通コンクリート (HT-NOC)、AE コンクリート (HT-AEC)、ポーラスコンクリート (HT-POC)、ポーラスモルタル (HT-POM) および超固練りコンクリート (HT-IDFC) を試作し、強度およびリン吸着能力を基礎的に検討・評価した。

その結果、設計基準強度を $18\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ とした HT-NOC および HT-AEC では、ハイドロタルサイト化合物配合量をセメントに対する内割り度でそれぞれ 50%以下、26%とする配合設計で、また設計基準強度を $10\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ とした NFC 系 (HT-POC、HT-POM および HT-IDFC) では、セメントに対する内割り度で 30%以下とし、充填率を高めることで設計基準強度を達成できた。

リン吸着能力は、空隙のない HT-NOC および HT-AEC に比べ連続空隙を有する NFC 系で高く、低濃度から高濃度のリンに対して高いリン吸着能力を示した。さらに、NFC 系はイオン交換によるリン吸着能力を低下させる要因である陰イオンが存在する条件下でも高いリン吸着能力を示した。

HT-POC および HT-POM を用いて通水試験を行った結果、HT-POC および HT-POM は pH が中性の原水をアルカリ性にすることなくリンを除去した。また、HT-POM におけるリン除去率の急激な低下に対して、塩化物イオン濃度は比較的安定していた。このことから、リン吸着コンクリートのリン除去は、初期ではイオン交換とカルシウムイオンによるリン除去が行われ、カルシウムイオンによるリン除去効果がなくなった後、イオン交換のみによるリン除去が行われると推察された。

HT-IDFC③の配合により作製した大型供試体を実際に河川に浸漬してリン吸着能力を評価した結果、リンの吸着は主に最上層 1cm 部分から進行することがわかり、3ヶ月間の平均リン吸着速度は $3.69\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。このことから、超固練りのリン吸着コンクリートは、実河川においてもリン吸着能力を発揮することが明らかになり、設置場所に応じた強度や大きさにすることで面原負荷対策に資する材として利用できる可能性が示された。

供用期間が終了したリン吸着コンクリートを藻礁コンクリートとして沿岸浅海域に設置した際のリン

ン供給性能について評価した。その結果、実際に河川で使用したリン吸着コンクリートは海水中ではリンを脱離・放出せず保持することが予想され、海域に対するリンの過剰供給を抑制できることが示唆された。

リン吸着コンクリートを藻礁コンクリートとして転用するため、ハイドロタルサイト化合物、ゼオライト、鋳物廃砂（鉄を含有）および廃ガラス（ケイ素が主成分）を配合した薄片モルタル供試体を作製し、アンモニウムイオンおよびリン酸イオンをイオン交換により吸着・保持させた後、海水中に浸漬して生物付着性を基礎的に評価した。その結果、アンモニウムイオンおよびリン酸イオンを吸着・保持した薄片モルタル供試体には浸漬初期に付着生物の現存量が多く、さらに鋳物廃砂を配合した供試体では浸漬 80 日以降に藻類を含む付着生物現存量が多くなることが明らかになった。このことから、産業副産物と機能性無機水質浄化材を組み合わせることで、リン吸着コンクリートとしての共用期間が終了した後、生物易付着性を有する藻礁コンクリートとして再利用できる可能性が高いことが示された。

以上の結果より、ハイドロタルサイト化合物をコンクリートに配合したリン吸着コンクリートは、閉鎖性水域の富栄養化の抑制およびリン資源の確保に資する材と成りうる可能性が示された。また、ハイドロタルサイト化合物に加えてゼオライトおよび鋳物廃砂を配合したリン吸着コンクリートであれば、淡水域における共用期間が終了した後に生物易付着性藻礁コンクリートとして転用できる可能性が非常に高いことが示された。これら資源循環型の環境資材開発に関する一連の研究業績は、顕在化した環境問題を解決するためだけではなく、将来起こりうる新たな問題を想定して材料開発を行うという循環型社会の形成に必要な課題を具体的な研究事例により示しており、今後の材料開発を行う上での新しい考え方の一つと言え、博士の学位を与えるに十分な価値を持つものと判定した。