

博士論文

鉄鋼スラグによる硫化物含有底質の
改善効果に関する研究

平成 27 年 9 月

広島大学大学院生物圏科学研究科

宮田 康人

博士論文

鉄鋼スラグによる硫化物含有底質の 改善効果に関する研究

平成 27 年 9 月

広島大学大学院生物圏科学研究科

環境循環系制御学専攻

宮田 康人

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1 閉鎖性水域の課題 | 1 |
| 1.1.1 高度経済成長期に生じた課題 | 1 |
| 1.1.2 高度経済成長期の後に生じた課題 | 2 |
| 1.2 法整備・行政の動き | 2 |
| 1.3 海域環境修復技術 | 4 |
| 1.3.1 藻場，干潟などの造成 | 4 |
| 1.3.2 貧酸素解消・底質改善 | 4 |
| 1.3.3 深堀跡の埋め戻し | 5 |
| 1.4 各種リサイクル材による海域環境修復技術に関する既往の研究 | 6 |
| 1.5 鉄鋼スラグの概要 | 8 |
| 1.5.1 生産フロー，発生量 | 8 |
| 1.5.2 成分と用途 | 9 |
| 1.6 研究の目的 | 10 |
| 1.7 論文の構成 | 10 |
| 第 1 章の引用文献 | 17 |
| 第 2 章 製鋼スラグによる有機質底泥中の硫化物抑制に関する 室内試験 | 22 |
| 2.1 緒言 | 22 |
| 2.2 試験方法 | 22 |
| 2.2.1 使用材料 | 22 |
| 2.2.2 製鋼スラグによる有機泥中の硫化水素発生抑制試験 | 22 |
| 2.2.3 泥に浸漬した製鋼スラグ粒子の観察 | 23 |
| 2.3 製鋼スラグによる泥中の硫化水素発生抑制試験の結果 | 24 |
| 2.3.1 pH の推移 | 24 |
| 2.3.2 溶存硫化物 | 24 |
| 2.3.3 酸化還元電位 | 25 |
| 2.3.4 硫化水素ガス | 25 |
| 2.4 泥に浸漬した製鋼スラグ粒子の観察結果 | 25 |

| | | |
|-------|------------------------------|----|
| 2.5 | 考察 | 26 |
| 2.5.1 | 製鋼スラグが間隙水および直上水 pH に与える影響 | 26 |
| 2.5.2 | 製鋼スラグによる泥中の溶存硫化物低減に関わる反応 | 26 |
| 2.5.3 | 天然材による覆砂との比較 | 28 |
| 2.6 | 第 2 章のまとめ | 28 |
| | 第 2 章の引用文献 | 41 |
| | | |
| 第 3 章 | 製鋼スラグによる酸素消費低減 | 42 |
| 3.1 | 緒言 | 42 |
| 3.2 | 実験方法 | 42 |
| 3.3 | 実験結果 | 43 |
| 3.4 | 考察 | 44 |
| 3.4.1 | 酸素消費要因の検討 | 44 |
| 3.4.2 | 各試験ケース間の溶存酸素消費挙動および水質変化の比較 | 45 |
| 3.4.3 | 酸素消費量の検討 | 46 |
| 3.4.4 | 溶存酸素消費要因の内訳の検討 | 47 |
| 3.4.5 | スラグ上置きによる有機物分解の促進 | 48 |
| 3.5 | 第 3 章のまとめ | 48 |
| | 第 3 章の引用文献 | 57 |
| | | |
| 第 4 章 | 実規模試験による製鋼スラグによる有機質底泥中の硫化物抑制 | 58 |
| 4.1 | 緒言 | 58 |
| 4.2 | 試験方法 | 58 |
| 4.2.1 | 試験海域の概要 | 58 |
| 4.2.2 | スラグ試験区の施工 | 58 |
| 4.2.3 | 施工後の測定位置 | 59 |
| 4.2.4 | 測定項目および測定方法 | 60 |
| 4.3 | 試験結果 | 61 |
| 4.3.1 | 底質間隙水 | 61 |
| 4.3.2 | 直上水 | 62 |
| 4.3.3 | 鉛直方向の水質プロファイル | 62 |
| 4.3.4 | 海底からの発生ガス | 62 |
| 4.3.5 | 冬季から春季にかけての底生生物の着生 | 63 |

| | |
|-------------------------------|----|
| 4.4 考察 | 63 |
| 4.4.1 製鋼スラグによる実海域底泥の溶存硫化物の無害化 | 63 |
| 4.4.2 秋季から冬季にかけての溶存酸素濃度上昇 | 64 |
| 4.4.3 冬季から春季にかけての底生生物着生 | 65 |
| 4.4.4 製鋼スラグの底泥中硫化水素抑制材としての適用性 | 65 |
| 4.5 まとめ | 66 |
| 第4章の引用文献 | 80 |
| 第5章 総括 | 81 |
| 第5章の引用文献 | 83 |
| 本論文に関する投稿論文 | 84 |
| 謝辞 | 85 |

第 1 章 序論

1.1. 閉鎖性水域の課題

1.1.1. 高度経済成長期に生じた課題

日本の沿岸域では、1950年代から1970年代の高度経済成長期において急激な発展に伴って埋め立てや港湾や護岸の整備が進んだ。また、陸域からの工場排水や農業排水などの陸域からの栄養塩流入負荷が増大した。これらの事象により、とくに閉鎖性水域において、下記に示すようなさまざまな環境問題が顕在化した。

(1) 藻場・干潟の減少

日本の沿岸域、とくに東京湾、伊勢、三河湾、瀬戸内海に代表される閉鎖系海域において藻場や干潟が減少した。全国では、1978年以降に、総面積(1989~91年時点)201,200 haの3%にあたる6,400 haが消滅した(環境庁1994)。瀬戸内海では1970年代に埋め立てによる消滅や水質汚濁によりアマモ場が1/4にまで減少した(寺脇ら1999)。とくに播磨灘での減少が著しい(北野ら2011)。

(2) 富栄養化・赤潮

工場排水や農業排水などによる陸域からの栄養塩流入負荷が増大し、特に海水交換に乏しい閉鎖性海域においては、富栄養化が進行した。富栄養化が進行した水域は豊富な栄養塩により日光の当たる水面付近ではプランクトンの増殖により赤潮が発生した(岡市1971)。赤潮は、藻類が産生する毒素による魚介類の斃死などの水産物への影響が大きいことに加え、プランクトンの死骸が海底に堆積することで、次に述べるように底質悪化につながる。

(3) 底質悪化・貧酸素化

水塊の滞留により内部で生成した有機物が底泥に堆積し、それらが分解される際に酸素が消費され、硫酸還元菌の増殖に適した還元的環境が形成される。硫酸還元菌は海水中の硫酸イオンを消費し、硫化水素を生成する(Hansen and Blackburn 1991, 丸茂ら2012)。硫化水素は毒性が高く生物生息環境の悪化をもたらすほか、硫化水素が化学的に溶存酸素を消費するため、これが有機物の酸化分解とともに溶存酸素消費の原因となっており、さらに還元的な環境をもたらす一因と言われている(山本ら2011)。硫化水素は、次に述べる青潮の原因にもなっている。

(4) 深堀跡・青潮

人口が集中する地域の沿岸海域、すなわち東京湾、伊勢・三河湾、および大阪湾を含む瀬戸内海などの海域において、高度経済成長期に大規模な埋め

立てや護岸工事などが行われ、その材料として海底の土砂が大量に採取され、浚渫跡地が残された（中村ら 2009）。これらの浚渫跡では、海水が停滞し、懸濁物が堆積しやすくなることから貧酸素化・嫌気化し、溶存硫化物の生成などによる水質の悪化が生じている。東京湾の溶存硫化物の90%が窪地内に存在しているとも概算されている（佐々木ら 1996）。また、硫化水素は生物に対して極めて高い毒性を有することが知られている（日向野 2005）。

さらに溶存硫化物や硫化水素の大きな問題として、青潮の主原因となる点が挙げられる。海水が富栄養化した際に大量発生したプランクトンが死滅すると下層へ沈殿し、底層で生分解される過程で酸素が消費され、貧酸素水塊ができる。貧酸素水塊が強風の際などにおこる湧昇現象によって岸近くの水の表層に上昇するが、底層の嫌気分解で生じた硫化水素等を含むことがある。この硫化水素が大気中の酸素と反応して青色や白濁色を呈することから青潮と呼ばれる（藤原 2010）。夏～秋に東京湾や大阪湾などで発生することが知られている。魚介類の大量斃死を引き起こすことがある。東京湾では近年、年3～6回の青潮が観測されている（飯村ら 2012）。

1.1.2. 高度経済成長期の後に生じた課題

高度経済成長期が終了したのち、下記のような新たな問題が発生している。

（1）貧栄養化

貧栄養化は窒素、リンなどの栄養塩が不足することを指す。貧栄養化は生態系に大きな影響を及ぼす。瀬戸内海では、貧栄養化が指摘されて10年が経過しており、この間、ノリの色落ちや魚介類の減少などが顕在化している（Yamamoto 2003, 山本 2015, 多田 2010）。さらに貧栄養化していても海底に有機質に富んだ泥が堆積し、底層において貧酸素化や硫化水素が発生するなどの問題が生じていることも指摘されている（山本 2015）。

（2）磯焼け

沿岸各地において、磯焼けと呼ばれる現象が生じている。比較的浅い海域の全部または一部の海藻や海草（藻場）が消失した状態を指す。この原因は各海域によって異なるとされ、海水温度の上昇、ウニや藻食魚類による食害などのほか、鉄などの栄養成分の不足が挙げられている（桑原ら 2006）。海藻類や藻場で生活する魚介類などの水産資源が大きく減少するなどの影響を及ぼしている（藤田 2011）。

1.2. 法整備・行政の動き

行政では、水質汚濁が著しい閉鎖性海域（東京湾、伊勢・三河湾、瀬戸内

海)の水質改善を図るため、総量規制制度を策定した。規制対象項目は、第1次総量規制(1979年策定)では化学的酸素要求量(COD)、第5次総量規制(2001年策定)からは全リン、全窒素が追加されている。瀬戸内海においては1973年に瀬戸内海環境保全臨時措置法、1979年に瀬戸内海環境保全特別措置法が施行され、産業系の排水のCOD負荷の削減目標が定められた。次いでリンについて1980年度以降、窒素も1996年度以降に削減指導が実施され、1999年に規制が適用された。これらの施策により、2000年代では瀬戸内海へのCOD発生負荷量と全リンは1970年代に比べて半減、全窒素負荷は2/3に減少した(環境省算定値)。

このような施策により、赤潮は1975年前後に年間200~300件程度の赤潮が発生していたが、長期的には減少傾向にあり、近年においては年間100件程度の横ばいで推移している。赤潮の発生に伴う養殖魚類の斃死といった漁業被害は、ピーク時には年間29件であったが、近年では年間10件程度となった(水産庁瀬戸内海漁業調整事務所2015)。

しかし、このように、陸域負荷を減少させることにより赤潮発生件数も一定の成果を挙げたにもかかわらず、水産資源を含めた生物生産量の増大にはつながらなかった(Yamamoto 2003, 山本 2015, 多田 2010)。この原因として、負荷削減により、とくに大阪湾以外の瀬戸内海において貧栄養化が進行したこと、藻場・干潟などの生物の生息・生長の場が失われたままであること、これまでの負荷が海底に堆積物として蓄積され、これに起因する貧酸素化が生じたこと、などが挙げられる。これらの改善対策の必要性が指摘されたこと(山本 2005)により、第6次総量規制(2007年施行)では、大阪湾では引き続き窒素、リンの削減を継続するが、大阪湾以外では「これまで以上の規制強化は行わない」とし、転換期を迎えた。さらに、第7次総量規制(2011年策定)では、大阪湾においては海域の水環境の改善を図るが、大阪湾を除く瀬戸内海においては、「現在の水質の悪化を防ぐことを目途として種々の施策を推進すること、環境基準の達成状況等を踏まえ、水質管理を基本としつつ、窒素及びりん等の栄養塩の適切な循環の確保に向けた取組を進める必要がある」とされた。さらに、今後の方向として、新たな水質目標として、底層溶存酸素と透明度を盛り込むための検討がなされてきた。

直近では、瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく「瀬戸内海環境保全基本計画」が見直され、沿岸域の環境保全に加え、これらの「再生および創出」として、底質改善対策、窪地対策の推進、および環境配慮型構造物の採用、などの観点が新たに加えられた(2015年2月閣議決定)。

1.3. 海域環境修復技術

1.3.1. 藻場，干潟などの造成

藻場造成に関する研究は、水産利用上の有用性の観点から多く実施されてきているが、最近では開発行爲の実施に伴う環境保全措置として、消滅する藻場の代償措置が検討され、実施される事例が多くみられる（環境省 2004）。藻場はホンダワラ，カジメなど海藻群落である海藻藻場とアマモ群落などの海草藻場に大別できる。前者では，石材やコンクリートブロックを用いた藻場造成技術（小野ら 2002）が，後者ではアマモの播種技術（金澤ら 2003）や移植技術（高山ら 2008）などの事例が開発・提案されている。

1.3.2. 貧酸素解消・底質改善

深堀跡，魚介類の養殖場，流れが少ない運河などは有機物を含む堆積物が沈降しやすい。このような場所では貧酸素化，ついで溶存硫化物が発生しやすい。先に述べたように，硫化水素は生物に対して強い毒性があり，その発生抑制が望まれる。溶存硫化物は，無酸素状態の泥中において硫酸還元菌が有機物を分解する際，硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）が還元されることで生成する。硫化水素は水中では主に硫化水素イオン（ HS^- ）として存在し，その一部は底質から直上水へ溶出する。

貧酸素化や底泥における硫化水素発生抑制対策技術およびその既往研究をまとめると以下のとおりとなる。

（1）浚渫除去： 悪化した底質を浚渫により除去する方法である。この方法は抜本的な方法とも考えられるが，有機物粒子の再堆積により長期的に効果が減少することが懸念されることや浚渫工事や浚渫泥の処理コストが大きくなることとなる課題がある。

（2）酸素供給： 空気吹き込みなどにより底層水を好氣的雰囲気に変え，硫酸還元菌による硫化水素発生を抑制する方法である。この方法は酸素供給手段が確保でき，かつ比較的狭い水域に適すると考えられる。一方で，悪化した底質そのものを改質することは難しいこと，維持コストが比較的高いことが課題と考えられる。

（3）覆砂： 有機物を含む堆積物により底質が悪化した底面へ砂などにより覆う技術であり，その効果は栄養塩の溶出量の削減、溶存酸素消費量の削減、生物相の回復などが挙げられる。この方法は浚渫土砂では比較的古くから行われている（柿川ら 1987）。この方法は物理的な蓋であるため，底質の改質効果は期待できないこと，および新たな堆積が生じた場合に効果が減衰

または消失する可能性があることが課題である。

(4) 鉄などを含有する材料を用いた硫化水素の固定および発生抑制：

溶液中の溶存硫化物と鉄の反応については多くの研究がなされ、次のような報告がなされている。

Fe と S の反応は非晶質の FeS が前駆体として生成し、この FeS と S₀ が反応して FeS₂ が生成する。FeS₂ は熱力学的に安定であるが、Fe と S の反応で直接 FeS₂ が生成されることはないと述べられている (Schoonen and Barnes 1991)。

硫化水素と反応する Fe₂O₃ などの酸化鉄、水酸化鉄はその鉱物相の差異により、反応速度が異なる (Canfield et al. 1992)。また、共存する他の金属イオン濃度、pH により、その反応速度は大きく異なる (Yao et al. 1993)。

干潟において、貧酸素となる夏季に硫化鉄が増加し、秋季から冬季にかけて貧酸素が解消されるにつれて硫化鉄が減少し、水酸化鉄 (Fe(OH)₃) が増加する。硫化水素の底質部での蓄積は硫化水素の発生と酸化による消滅のバランスによっている (Rozan et al. 2002)

自然干潟で底泥中の鉄含有量が高い場所は硫化水素の発生がほとんど見られず、鉄含有量の低い場所では高い濃度の硫化水素発生があることが報告されている (Kanaya and Kikuchi 2004)。底質に鉄粉を散布する実験を行い、鉄粉散布区の溶存硫化物が抑制されたことが示されている (金谷ら 2009)。類似の事例は海外でも報告されている (Canfield 1989)。

これらの既往の研究から、干潟中や底質中に豊富に鉄分が存在していると夏季の還元雰囲気では発生した溶存硫化物は鉄と反応して硫化鉄になる、あるいは酸化されることによりその濃度が低減されると考えられる。

また、自然の湿地における鉄、マンガ、硫黄、リンなどの年間を通じての形態の環境的変化に関する研究も行われている (Rozan et al. 2002, Thamdrup et al. 1994)。Rozan らは、夏季に硫酸還元菌の働きによって還元された硫化水素がリンなどの栄養塩を吸着した鉄と反応することで、栄養塩が水中に放出されると述べている (Rozan et al. 2002)。

1.3.3. 深掘跡の埋め戻し

深掘跡が主たる貧酸素水塊や硫化水素の発生源となっている場合、修復資材により埋め立てることにより深掘跡 (窪地) を無くし、貧酸素水塊の発生を抑えることが目的である。三河湾 (中村ら 2010)、東京湾 (九都県市首脳会議環境問題対策委員会 2011) などで実施されている。

1.4. 各種リサイクル材による海域環境修復技術に関する既往の研究

近年、天然石材や砂材の供給不足や再生資源の有効利用の観点から、リサイクル材を用いた海域環境改善に関する研究が進められている。以下に製鉄所から発生する副産物である鉄鋼スラグの一種である製鋼スラグを中心に概要を述べる。

(1) 浅場・漁礁造成

鉄鋼スラグの浅場・潜堤や漁礁造成材用の石材として、鉄鋼スラグを原料としてコンクリート状のブロックや人工石材を製造する方法、塊状の製鋼スラグを利用し、海藻の付着基盤として利用する方法が開発されている。前者の例として、炭酸固化体（磯尾ら 2000 年）、水和固化体（松永ら 2004）があり、各地での実証試験を経て実用化されている。後者についても同様に実証試験（宮田ら 2012）を経て実用化に至っている。

さらに、製鋼スラグ中に含有するカルシウム成分に着目した、軟弱浚渫土に添加・混合して改質する技術（カルシア改質技術）も開発され、陸域の地盤改良土としての利用のほか、浅場造成時の中詰め土などへの利用が進みつつある（永留ら 2012）。

鉄鋼スラグ以外では石炭灰を活用した石材による海底山脈材料（鈴木 2004）や、ホタテガイ貝殻などを利用した人工魚礁（奥村ら 2003）などが開発されている。

(2) 覆砂などの底質改善

底質改善材料としては、浚渫土砂、ダム砂、鉄鋼スラグ、石炭灰造粒物、およびカキ殻などが挙げられる。このうち、鉄鋼スラグ、石炭灰造粒物、およびカキ殻については化学的な改質効果に着目した研究が進められている。

伊藤らは、実験室規模の実験にて、製鋼スラグが海水中の硫化物と反応して溶存硫化物が低減することを報告している（伊藤ら 1997）。筆者らは、2003 年 7 月に、静岡県静岡市清水港の湾奥部（Fig. 1-1）において、Fig. 1-2 に示すように塊状製鋼スラグ、花崗岩塊、コンクリート塊（径 30～40 mm）をそれぞれ内容積 12 L の容器に入れて海底に設置し、設置 2 ヶ月後の間隙水中の硫化物濃度を比較した。その結果、Fig. 1-3 に示すように、製鋼スラグの硫化水素発生抑制効果を明らかにした。また、2005 年 7 月に、海底（水深 20 m）において、堆積物負荷がある養殖場の海底（広島県江田島湾高田港沖合のカキ筏下）に粒径 30～100 mm の塊状スラグを内容積 20 L の底を抜いた容器に入れて設置した（Fig. 1-4）。比較材として同等粒径の花崗岩も設置した。その結果、設置後 1 年間にわたり Fig. 1-5 に示すように製鋼スラグ

の間隙水の溶存硫化物を抑制するとともに酸化還元電位が花崗岩間隙水よりも高くなることを明らかにした (Miyata et al. 2009)。この研究では実海域の底泥や設置後に沈降してくる堆積物を発生源とする溶存硫化物を抑制することを明らかにした。これらの研究により、製鋼スラグが実海域において底層水中の溶存硫化物を抑制する効果を有することが示された。

さらにそのメカニズムも次第に明らかにされてきた。Hayashiらは硫化物を添加した人工海水に、製鋼スラグを加えることにより、製鋼スラグに含まれる鉄分と硫化物イオンが反応し、鉄の硫化物が生成されるとともに、酸化的雰囲気へのシフトが促進され、硫化物イオンが酸化され、硫酸イオンが生成されることを示した (Hayashi et al. 2013, Hayashi et al. 2014)。Kimらはスラグ中のマンガンが硫化水素を酸化や MnS 形成により除去すると報告している (Kim et al. 2012)。Okadaらは製鋼スラグの中の鉄とマンガンが硫化水素を酸化することや FeS の形成により H_2S を除去することを見出した (Okada et al. 2014)。

製鋼スラグのもうひとつの化学的効果として、アルカリ成分による硫酸還元菌の活性抑制が挙げられる。硫酸還元菌は高 pH 条件下でその活動が抑制されることが知られている (O'Flaherty et al. 1998)。筆者らも高炉水砕スラグを用いて間隙水をややアルカリ性に保つことにより硫化水素の発生を抑制したことを報告している (宮田ら 2000)。ただし高炉水砕スラグは自身が硫黄を含有するため、硫黄供給源になる可能性があり、この点の改良が必要と考えられる。製鋼スラグについては、三木らにより硫酸還元菌の活性抑制を示唆する結果が報告されている (三木ら 2011)。この方法については過剰にアルカリを高めることは生態系に悪影響を与えることや、底質の性質や材料との混合比などにより pH が変動しうることから、適切な pH の制御が重要である。

一方、製鋼スラグ以外のリサイクル材では、石炭灰造粒物を用いた硫化水素抑制について研究が進められている。浅岡らは石炭灰造粒物によって硫化水素が低減することを明らかにし、さらに硫黄の K 殻に関する X線吸収微細構造 (XAFS) 分析により石炭灰造粒物から溶出する Fe, Mn が硫化水素と反応することおよび酸化雰囲気を形成することにより硫化物イオンが S , S_2O_3 , SO_4^{2-} などに酸化されると述べている (Asaoka et al. 2009)。また、酸化マンガンが硫化水素の酸化に寄与しているという報告もある (Asaoka et al. 2012)。Fe イオンと硫化物イオンが反応し、黒色沈殿物 (FeS) が生成されたあと、短時間で S (単体硫黄) に変化するという結果も報告されている (Schoonen and Barnes 1991)。

他にもカキ殻についても同様の報告がなされている (Asaoka et al. 2009, Yamamoto et al. 2012)。

(3) 深掘跡埋め戻し

用いるリサイクル材としては、浚渫土砂、ダム砂、鉄鋼スラグ、石炭灰造粒物、カキ殻などが挙げられる。浚渫土、ダム砂および製鋼スラグについては三河湾で実証試験が実施されており、いずれも材料とも適切な施工条件のもとで適用可能であることが示されている。この方法は多量の埋め立て材が必要となるため、多量に供給可能な材料を選択する必要がある。さらに長期間を要することが課題である。

(4) 貧栄養・磯焼け対策

貧栄養海域、とくに鉄成分が欠乏した海域において、鉄成分を効果的に供給する技術として、製鋼スラグと腐植物質を組み合わせた材料に関する研究が進められている (山本ら 2006)。また、サンゴが死滅した磯焼け海域の回復技術として鉄鋼スラグ炭酸固化体をサンゴ付着基盤として適用する技術も実証されている (Oyamada et al. 2009)。

鉄鋼スラグ以外では、鉄粉と石炭灰とクエン酸を組み合わせた鉄供給施肥材が開発されている (山本ら 2014)。

1.5. 鉄鋼スラグの概要

上記のように、近年、鉄鋼スラグ、とくに製鋼スラグについて、海域環境を改善する材料としての研究が活発に進められている。ここでは、鉄鋼スラグの概要や主な用途について述べる。

1.5.1. 生産フロー、発生量

一般にスラグは、各金属の鉱石から目的の金属を還元・精錬する際に副生してできたものであるが、ごみなどを焼却施設で処理した際に発生する廃棄物加熱溶融起源のものも「スラグ」と呼んでいる (鉄鋼スラグ協会 2014)。金属製造工程起源のスラグは鉄鋼スラグと非鉄金属スラグに分けられる。この中で、鉄鋼スラグは、鉄鋼製品の製造工程で生まれたものを指す。鉄鋼スラグは、鉄鉱石から鋼を得る工程で生まれる副産物である。鉄鋼スラグの種類は Fig. 1-6 に示す通りで、大別すると、高炉スラグと製鋼スラグに分けられる。

高炉スラグは、鉄鉱石に含まれるシリカなどの鉄以外の成分や還元材として使われるコークスの灰分が、副原料の石灰石と結合したものである。この高炉スラグは銑鉄 1 t あたり約 290 kg 生成される。溶融状態のスラグを高

圧水で吹製して製造した水砕スラグおよび、冷却ヤードにて自然冷却したおよび適度に散水冷却して製造した徐冷スラグに分けられる。一方、製鋼スラグは、大別して転炉系製鋼スラグと電気炉系製鋼スラグに分けられる。前者は高炉で製造した銑鉄を、鋼にする際に石灰などの副原料を加えて酸素を吹き込み、銑鉄に含まれる炭素やリン、硫黄などを取り除く工程で得られるもので、粗鋼 1 t あたり約 110 kg 生成される。後者は鉄スクラップを熔融・精錬したときに生成する。

1.5.2. 成分と用途

鉄鋼スラグは石灰 (CaO)、シリカ (SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化鉄 (FeO) などを含有している。各鉄鋼スラグの組成例(鉄鋼スラグ協会 2014) を Table 1-1 に示す。

高炉スラグおよび製鋼スラグの全国用途別使用量(2012年度実績)をそれぞれ Fig. 1-7 および Fig. 1-8 に示す(鉄鋼スラグ協会編 環境資材をもとに作成)。高炉徐冷スラグは、水と反応して徐々に固まり、時間とともに強度が向上する水硬性を有しているため、大きな支持力が期待できることから、砂利の代替材として路盤材に使用されている。粘土・有機不純物を含まないなどの利点から天然骨材と同様にコンクリート用粗骨材としても利用されている。高炉水砕スラグは、コンクリート用細骨材などとして利用される。アルカリ骨材反応(コンクリートの劣化現象のひとつで、アルカリ性の水溶液が骨材の特定成分と反応し、異常膨張やそれに伴うひび割れなどを引き起こす)を生じる恐れがない。高炉水砕スラグを微粉碎した高炉水砕スラグ微粉末は、セメントと混合することで普通セメント(ポルトランドセメント)と遜色のない性能を持つ高炉セメントとなり、長期間にわたり強度が増進される、水との反応時の発熱速度が小さい、化学的な耐久性が高い、などの特徴を活かし、港湾などの大型土木工事をはじめ幅広く使われている。このように、高炉スラグは比較的、物性や化学組成などの特性を利用した用途に用いられてきた。

製鋼スラグは大きな支持力が期待できることから、路盤材として用いられている。粒子密度と硬度が高く耐摩耗性に優れていることから、アスファルトコンクリート用骨材に使用されている。また、せん断抵抗角が大きく粒子密度と単位体積重量が大きいことから、土工用材・地盤改良材(サンドコンパクションパイル用材)としても使用されている。しかし、製鋼スラグは肥料などの一部の少量向け用途を除き、その化学特性を十分に活用した用途は開発されてこなかった。

1.6. 研究の目的

1.4 節にて述べたように、既往の底質改善や硫化水素発生抑制に関する研究では、鉄鋼スラグによる硫化物抑制とそのメカニズム、実海域における底層水の硫化物抑制効果、および石炭灰造粒物やカキ殻などによる底泥の底質改善効果などが明らかにされてきた。

本研究では、海底に堆積したヘドロ状の底泥からの溶存硫化物生成に起因する硫化水素による悪臭が問題となっている閉鎖性海域の製鋼スラグによる底質改善に関して、製鋼スラグによる硫化水素ガスが発生するヘドロ状底泥の改質効果およびその長期持続性を実験室規模および実海域規模により明らかにすること、さらにそれに付随する効果として、還元的な底質を酸化的に改質することおよび酸素消費を抑制する効果の知見や季節循環に起因するスラグの硫化水素固定能力の復活に関する検証を得ることを目的とした。

本研究は、製鋼スラグが持つ化学特性を活用した、沿岸海域の悪化した底質を改善するための根幹技術になること、ひいては高度経済成長期に失われた豊かな海域環境を取り戻すことに貢献しうる技術として、研究する価値が高いと考える。

1.7. 論文の構成

本論文は、以下の6章で構成される。

第1章は序論である。研究の背景および目的を、わが国の海域環境の状況および鉄鋼スラグの環境資材としての利用の観点から述べた。さらに既往の研究について、鉄鋼スラグを用いた底質改善技術を中心に、鉄鋼スラグおよび他のリサイクル材による海域環境修復技術の概要について述べた。さらに既往の鉄鋼スラグによる硫化水素抑制を中心とした底質改善技術に関する研究において、明らかにされている点とされていない点に関して整理した。

第2章は、製鋼スラグによる硫化水素抑制技術の実海域への適用を想定し、悪臭が問題になっている海域の底質を用いた室内実験の結果について述べる。この実験により、底質間隙水、直上水における溶存硫化物抑制効果および硫化水素ガス発生抑制効果を明らかにし、製鋼スラグに含まれる鉄成分が硫化物抑制効果に与える影響について考察した。さらに、従来から覆砂に用いられてきた材料である天然石についても実験を行い、スラグのほうが硫化物抑制効果において天然材に勝ることを明らかにした。

第3章は、製鋼スラグの硫化物抑制効果に伴い酸素消費が抑制される効果について室内試験を実施し、定量的な酸素消費抑制量を求めた。さらに、み

かけの酸素消費抑制に加え，硫化物低減による嫌気性雰囲気の解消および溶存酸素が余剰することにより，有機物分解が進行する可能性について言及した。

第4章は，実海域でのスラグ施工による底質改善効果について述べた。広島県福山市に位置する福山内港地区において製鋼スラグを施工し，継続的にモニタリング調査を行い，実海域における製鋼スラグによる硫化物抑制効果およびその長期継続性について検証した。加えて底質の酸化還元電位の向上など底質の嫌気性解消・改善効果および硫化水素ガスなどの悪臭発生抑制効果についても定量的に明らかにした。さらに冬季における底生生物着生効果について述べた。さらにこれらの底質改善効果について考察を加え，硫化物の溶出抑制効果のメカニズムについて従来知見との整合性について検討した。

第5章で第1章から第4章までの総括を行った。

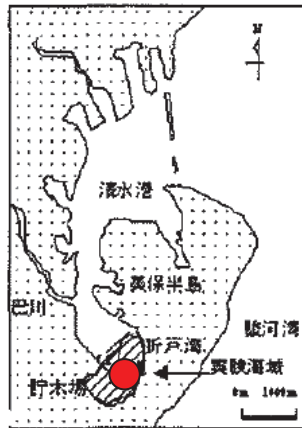


Fig. 1-1. Location of the on-site test at Shimizu Port in Shizuoka (Miyata et al. 2009).

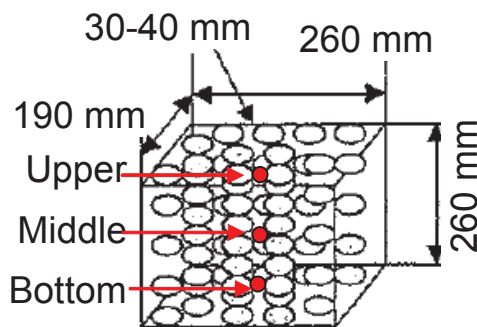


Fig. 1-2. Schematic diagram of the on-site test to verify the effect of the steelmaking slag on suppressing dissolved sulfide. Stone-shape concrete blocks, granite blocks, and steelmaking slag were set on the sea bottom at the head of Shimizu Port, Shizuoka (Miyata et al. 2009).

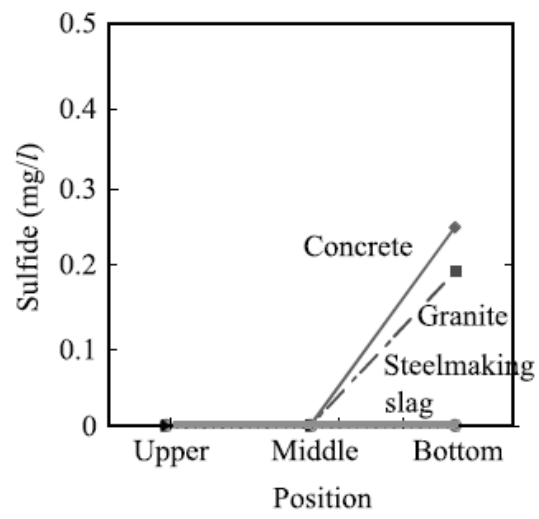


Fig. 1-3. Sulfide concentrations in overlying water, middle and bottom interstitial water in stone-shape concrete blocks, granite blocks, and steelmaking slag two months later the installation in July 2003. Cited from Miyata et al. (2009).

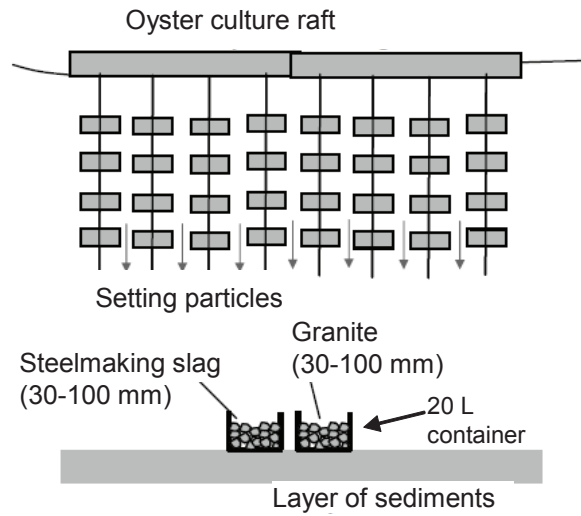


Fig. 1-4. Schematic diagram of the test conducted under the oyster culture raft. Etajima Bay, Hiroshima (Miyata et al. 2009). Stone-shape steelmaking slag and granite were put in 20 L containers, and installed on the sea bottom below oyster culture rafts on July 2005.

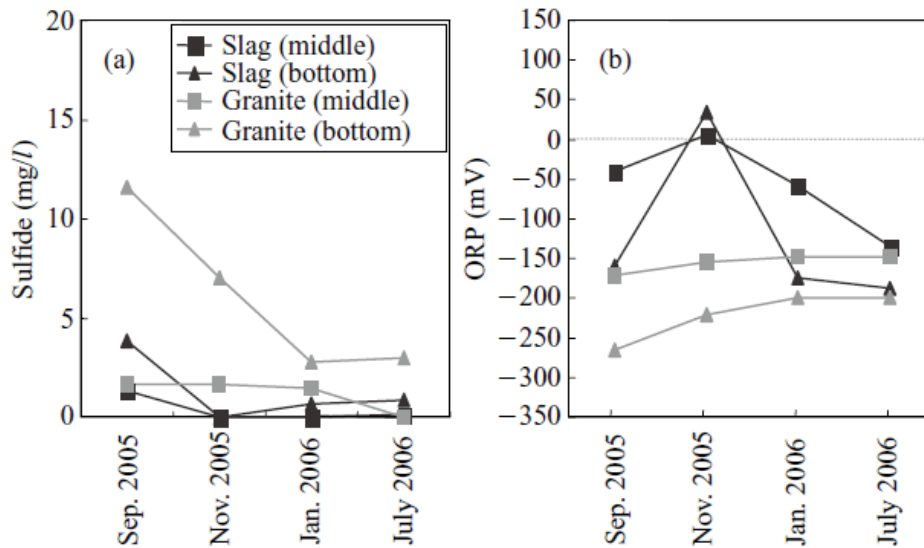


Fig. 1-5. Temporal changes of (a) sulfide concentration and (b) oxidation-reduction potential (ORP) in interstitial water (Miyata et al. 2009). See Fig. 1-4 regarding the experimental settings.

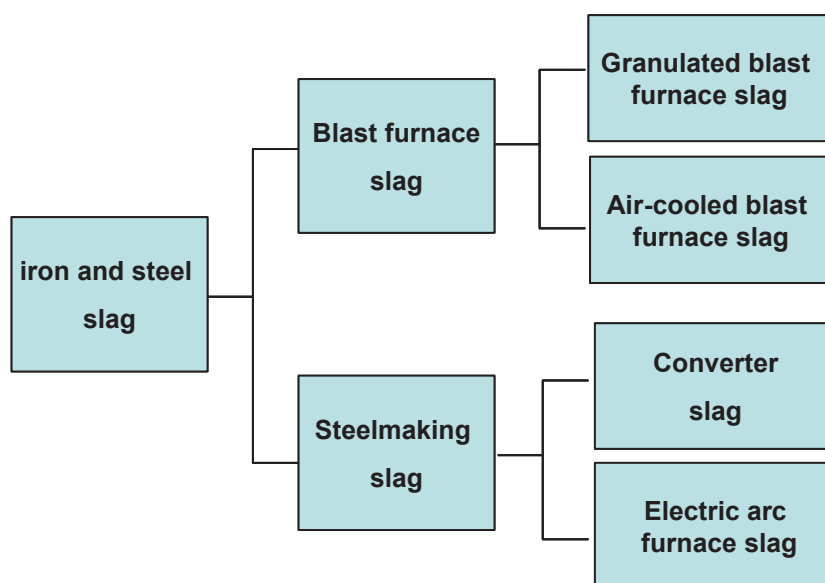


Fig. 1-6. Classification of iron and steel slags.

(鐵鋼スラグ協会 2014)

Table 1-1. Typical chemical composition of iron and steelmaking slags.

(鐵鋼スラグ協会 2014)

(Unit: %)

| | Blast furnace slag | Converter slag | Electric arc furnace slag | | Andesite | Ordinary cement |
|--------------------------------|--------------------|----------------|---------------------------|---------------|----------|-----------------|
| | | | Electric arc furnace slag | Reducing slag | | |
| CaO | 41.7 | 45.8 | 22.8 | 55.1 | 5.8 | 64.2 |
| SiO ₂ | 33.8 | 11 | 12.1 | 18.8 | 59.6 | 22 |
| T-Fe | 0.4 | 17.4 | 29.5 | 0.3 | 3.1 | 3 |
| MgO | 7.4 | 6.5 | 4.8 | 7.3 | 2.8 | 1.5 |
| Al ₂ O ₃ | 13.4 | 1.9 | 6.8 | 16.5 | 17.3 | 5.5 |
| S | 0.8 | 0.06 | 0.2 | 0.4 | - | 2 |
| P ₂ O ₅ | <0.1 | 1.7 | 0.3 | 0.1 | - | - |
| MnO | 0.3 | 5.3 | 7.9 | 1 | 0.2 | - |

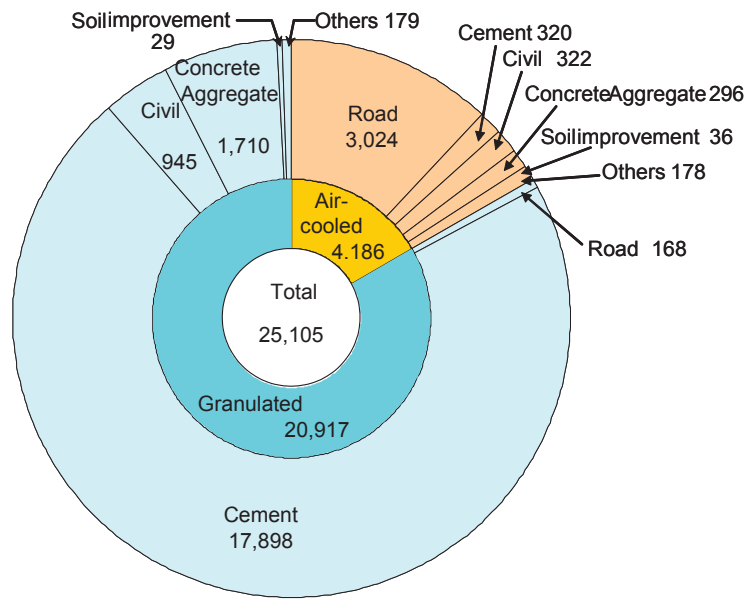


Fig. 1-7. Usage of blast furnace slag in 2012 in Japan (Unit: 10³ t).
(鐵鋼スラグ協会 2014)

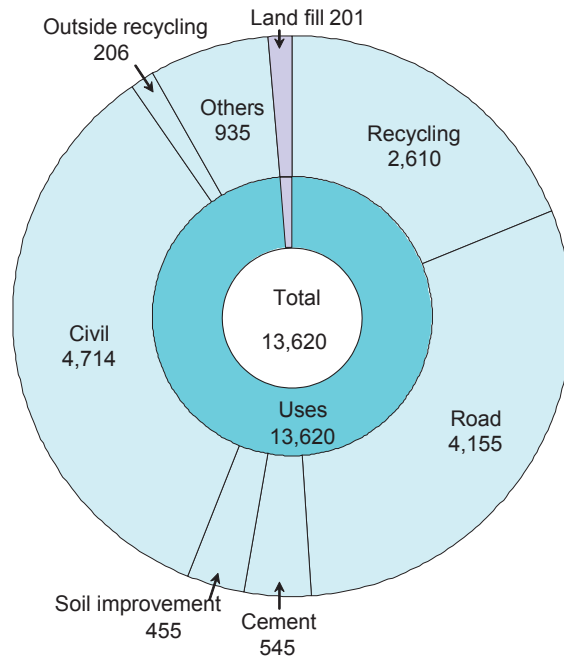


Fig. 1-8. Usage of steelmaking slag in 2012 in Japan (Unit: 10³ t).
(鐵鋼スラグ協会 2014)

[第1章の引用文献]

- Asaoka S., S. Hayakawa, K. H. Kim, K. Tokuda, M. Katayama and T. Yamamoto: Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash, *J. of Colloid and Interface Science*, 377, 284-290, 2012.
- Asaoka S., T. Yamamoto, I. Yoshioka and H. Tanaka: Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash, *J. of Hazardous Materials*, 172, 92, 2009.
- Asaoka S., T. Yamamoto, S. Kondo and S. Hayakawa: Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments, *Bioresource Technology*, 100, 4127-4132, 2009.
- Canfield D. E.: Reactive iron in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3), 619-632, 1989.
- Canfield D. E., R. Raiswell and S. H. Bottrell: The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulfide, *American Journal of Science*, 292, 659-683, 1992.
- 藤田 大介: 藻場回復活動の持続に何か必要か, *水産工学*, 48(1), 25-28, 2011.
- 藤原 建紀: 内湾の貧酸素化と青潮, *沿岸海洋研究*, 48(1), 3-15, 2010.
- Hansen L. S. and T. H. Blackburn: Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine Sediment microcosms, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 75, 283-291, 1991.
- Hayashi A., T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama: Decrease of sulfide in enclosed coastal sea by using steelmaking slag, *ISIJ International*, 53(10), 1894-1901, 2013.
- Hayashi A., S. Asaoka, T. Watanabe, R. Kaneko, K. Takahashi, Y. Miyata, K. Kim, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama: Mechanism of suppression of sulfide ion in seawater using steelmaking slag, *ISIJ International*, 54(7), 1741-1748, 2014.
- 日向野 純也: 貧酸素・硫化水素・浮泥等の環境要因がアサリに及ぼす影響. 水産総合研究センター特集号別冊 3, 27-33, 2005.
- 飯村 晃, 小林 広茂, 小倉 久子: 東京湾の青潮発生状況 (2010 年), 千葉県, 2010. <http://www.pref.chiba.lg.jp/wit/suishitsu/report/documents/ar2010suishitsu008.pdf> (最終アクセス日: 2015.5.13)

- 磯尾典男, 高橋達人, 岡田光正: 藻場造成用基質としての炭酸固化体の評価, 日本水産学会誌, 66(4), 647-650, 2000.
- 伊藤一明, 西嶋 渉, 正藤英司, 岡田光正: 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域底泥からの硫化物の溶出抑制とアンモニア性窒素の溶出の検討, 水環境学会誌, 670-673, 1997.
- 柿川英明, 城戸宏市, 川崎範夫, 溝端堅市, 柴田 悟: 広島湾における覆砂による底質浄化の効果について, 海洋開発論文集, 3, 197-202, 1987.
- Kanaya G. and E. Kikuchi: Relationships between sediment chemical buffering capacity and H₂S accumulation: comparative study in two lagoons temperate estuarine brackish, Hydrobiologia, 528 (1-3), 187-199, 2004.
- 金谷 弦, 菊地永祐: 鉄添加により遊離硫化水素を汽水域底泥から除去する実験的手法の検討, 東北アジア研究, 13, 17-28, 2009.
- 金澤 剛, 森 鐘一: 現地アマモ場造成試験と適地評価に関する研究, 海岸工学論文集, 50, 1266-1270, 2003.
- 環境省: 発生負荷量等算定調査, www.env.go.jp/council/former2013/11seto/y111-05/mat02_2.pdf (最終アクセス日: 2015.5.13)
- 環境省: 藻場の復元に関する配慮事項, 1-5, 2004.
- 環境庁自然保護局: 第4回自然環境保全基礎調査海域生物環境調査報告 第2巻藻場. 400 pp, 1994.
- Kim K. H., S. Asaoka, T. Yamamoto, S. Hayakawa, K. Takeda, M. Katayama and T. Onoue: Mechanisms of hydrogen sulfide removal with steel making slag, Environ. Sci. Technol., 46, 10169-10174, 2012.
- 北野慎容, 安宅政志, 吉永一男, 三木宗和, 安信秀樹, 中嶋 泰: 兵庫県瀬戸内海沿岸域における現在の藻場分布域と1950年代の推定藻場分布域との比較事例, 水産工学, 47(3), 189-196, 2011
- 桑原久実, 綿貫 啓, 青田 徹, 安藤 亘, 川井唯史, 寺脇利信, 横山 純, 藤田 大介: 文献から見た磯焼け対策研究の歩み(平成 17 年度日本水産工学会春季シンポジウム「磯焼け対策を考える～魚類による過剰食圧の軽減に向けて～」), 水産工学, 43(1), 81-87, 2006.
- 九都県市首脳会議環境問題対策委員会: 東京湾における浚渫状況, www.tokenshi-kankyo.jp/water/pdf/survey1-23-4.pdf (最終アクセス日: 2015.6.8)
- 丸茂恵右, 横田瑞郎: 青潮と硫化水素の生物影響に関する文献調査, 海洋生物環境研究所研究報告 (15), 23-40, 2012.

- 松永久宏, 小菊史男, 高木正人, 谷敷多穂: 鉄鋼スラグを利用した環境に優しい固化体の開発, *コンクリート工学*, 41(4), 47-54, 2003.
- 三木 理, 植木知佳, 赤司有三, 中川雅夫, 畑 恭子, 永尾謙太郎, 笠原 勉, 鈴木輝明: 転炉系製鋼スラグを用いた浚渫窪地埋め戻し時の海域環境改善予測, *海洋理工学会誌*, 17(1), 37-48, 2011.
- 宮田康人, 松永久宏, 藪田和哉, 林 明夫, 山本民次: 広島県因島に造成した製鋼スラグ潜堤材の生物着生特性の長期評価, *土木学会論文集 B3 (海洋開発)*, 68(2), I_564-I_569, 2012.
- 宮田康人, 沼田哲始, 豊田恵聖, 佐藤義夫, 小田 静, 岡本 隆: 高炉水砕スラグの底質改善効果, *海洋開発論文集*, 16, 345-350, 2000.
- Miyata Y., Y. Sato, S. Shimizu and K. Oyamada: Environment improvement in the sea bottom by steelmaking slag, *JFE Tech. Rep.*, 13, 41-45, 2009.
- 永留 健, 御手洗義夫, 赤司有三, 中川雅夫: 沿岸海域におけるカルシア改質土の適用例, *地盤工学会誌*, 60(2), 38-41, 2012
- 中村由行: 全国の浚渫窪地の現況と三河湾における埋め戻し修復, *水産工学*, 46(1), 91-92, 2009.
- 中村由行: 全国の浚渫窪地の現況と三河湾における埋め戻し修復(平成 20 年度日本水産工学会秋季シンポジウム「内湾における環境修復の方向性と新手法」), *水産工学*, 46(3), 229-233, 2010.
- O'Flaherty V., T. Mahony, R. O'Kennedy and E. Colleran: Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria, *Process Biochemistry*, 33(5), 555-569, 1998.
- Okada K., T. Yamamoto, K. H. Kim, S. Asaoka, S. Hayakawa, K. Takeda, T. Watanabe, A. Hayashi and Y. Miyata: Removal of hydrogen sulfide with steelmaking slag by concurrent reactions of sulfide mineralization and oxidation, *Ecological Engineering*, 63, 122-126, 2014.
- 小野文雄, 谷口義憲, 森 利春, 宮原祐二, 早川 淳, 山田和彦: 海洋開発論文集, 18, 491-496, 2002.
- 岡市友利: 瀬戸内海の汚染と赤潮, *化学と生物*, 9(9), 566-571, 1971.
- 奥村重信, 萱野泰久, 草加耕司, 津村誠一, 丸山敬悟: ホタテガイ貝殻を利用した人工魚礁へのキジハタ幼魚の放流実験, *日本水産学会誌*, 69(6), 917-925, 2003.

- Oyamada K., K. Watanabe, M. Okamoto and I. Iwata: Reproduction technology of coral reefs using “MARINE BLOCK®”, JFE Tech. Rep., 13, 46-52, 2009.
- Rozan T. F., M. Taillefert, R. E. Trouwborst, B. T. Glazer and S. Ma: Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms, *Limnology and Oceanography*, 47(5), 1346-1354, 2002.
- 佐々木淳, 磯部雅彦, 渡辺 晃, 五明美智男: 東京湾における青潮の発生規模に関する考察, *海岸工学論文集*, 43, 1111-1115, 1996.
- Schoonen M. A. A. and H.L. Barnes: Reactions forming pyrite and marcasite from solution II. Via FeS precursors below 100°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1505-1514, 1991.
- 水産庁瀬戸内海漁業調整事務所: <http://www.jfa.maff.go.jp/setouti/akasio/nenkan/> (最終アクセス日: 2015.6.15)
- 鈴木達雄: 次世代技術 石炭火力発電副産物を活用した海における食糧増産技術の開発--アッシュクリート (特集 エネルギーと土木), *土木施工*, 45(8), 34-39, 2004.
- 高山百合子, 上野成三, 前川行幸: 播種・株植が不要なアマモ移植工法の現地実証実験, *土木学会論文集 B*, 64(3), 180-191, 2008.
- 多田邦尚, 藤原宗弘, 本城凡夫: 瀬戸内海の水質環境とノリ養殖, *分析化学*, 59(11), 945-955, 2010.
- 寺脇利信: 藻場の変化, *瀬戸内海*, 19, 8-12, 1999.
- 鐵鋼スラグ協会編: 環境資材 (第6版), 6, 2014
- Thamdrup B., H. Fossing and B. B. Jørgensen: Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23), 5115-5129, 1994.
- 山本光夫, 濱砂信之, 福嶋正巳, 沖田伸介, 堀家茂一, 木曾英滋, 渋谷正信, 定方正毅: スラグと腐植物質による磯焼け回復技術に関する研究, *日本エネルギー学会誌*, 85(12), 971-978, 2006.
- 山本民次: 貧栄養化にともなう生態系の変化と今後の施策に対する提言, *環境技術*, 44(3), 141-146, 2015.
- 山本民次, 高橋祥平, 清田忠志, 河尻義孝, 竹田一彦: 沿岸海洋生態系再生のための鉄溶出施肥材の開発, *水産工学*, 51(2), 105-115, 2014.
- Yamamoto, T.: The Seto Inland Sea-eutrophic or oligotrophic? , *Marine*

- Pollution Bulletin, 47, 37-42, 2003.
- Yamamoto T., S. Kondo, K. H. Kim, S. Asaoka, H. Yamamoto, M. Tokuoka, and T. Hibino: Remediation of muddy tidal flat sediments using hot air-dried crushed oyster shells, Marine Pollution Bulletin, 64, 2428-2434, 2012.
- 山本民次: 瀬戸内海が経験した富栄養化と貧栄養化, 海洋と生物, 158, 203-210, 2005.
- 山本裕規, 山本民次, 高田忠宏, 三戸勇吾, 高橋俊之: 浮遊系 - 底生系カップリング・モデルによる広島湾北部海域の貧酸素水塊形成に関する動態解析, 水環境学会誌, 34(2), 19-28, 2011.
- Yao W., F. J Millero: The rate of sulfide oxidation by δMnO_2 in seawater, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(14), 3359-3365, 1993.

第 2 章 製鋼スラグによる有機質底泥中の硫化物抑制に関する室内試験 による検証

2.1. 緒言

広島県福山市の福山港湾奥部に位置する福山内港 (Fig. 2-1) は、幅 100 m × 奥行 2.2 km で水深 2~4 m の運河状の海域で、含水比が高く、有機物含有量の高い底泥 (いわゆるヘドロ) が堆積する海域である (高橋ら 2010)。福山内港奥部には合流式下水処理施設があり、大雨時に未処理下水が越流する。このため、梅雨時には越流した有機物が内港底部に堆積し、湾奥部の底層が還元的になり、硫酸還元に伴って生成される硫化水素による悪臭が発生することが問題視されており、その環境修復が求められている。この章では、福山内港でのフィールド実証試験の実施を見据えた実験室規模の試験として、福山内港から採取した底泥に対して、製鋼スラグを上置きまたは混合し、泥からの硫化物抑制および硫化水素ガスの発生低減効果を検討した結果について述べる。

2.2. 試験方法

2.2.1. 使用材料

2010 年 9 月に福山内港奥部の底泥 (以下、単に「泥」と称する) を採取し、実験に供した。その外観を Fig. 2-2 に、性状を Table 2-1 に示す。硫化物濃度は水産用水基準 (日本水産資源保護協会編, 2000) の上限値 (0.2 mg/g 乾泥) の 10 倍以上を含有し、強い硫化水素臭を発した。また、COD も水産用水基準の上限値 (20 mg/g) 以上であった。実験に用いた製鋼スラグ (以下、単に「スラグ」) は、JFE スチール西日本製鉄所製で、粒度を 5~10 mm に整粒したものである。スラグの外観を Fig. 2-3 に、化学組成を Table 2-2 に示す。スラグは、Fe, CaO, SiO₂, Al₂O₃などを主成分とし、とくに Fe および Ca 成分が多いのが特徴である。また、スラグとの比較のため、粒度を 5~10 mm に整粒した天然石 (花崗岩) も用いた。

2.2.2. 製鋼スラグによる有機泥中の硫化水素発生抑制試験

本試験は、広島県竹原市の沿岸部に位置する広島大学竹原ステーション (Fig. 2-4) にて、2011 年 10 月 5 日から 2012 年 3 月 27 日まで実施した。スラグを泥に上置き (覆砂)、または泥と混合した。

これらは実海域にスラグを適用する際の実際の施工方法を想定したもので

ある。大型水槽（容量 500 L）に 30 L 容量の円柱型的水槽（内径 346 mm，高さ 320 mm）を設置した。いずれも水温は制御しなかったが，各水槽間の水温条件の差を最小限に保持するため，Fig. 2-5 に示すように大型水槽に海水を導入した。試験区 No. 1 は，水槽に泥を 15.0 L 計量して入れた（高さ約 160 mm）のち，スラグを 3.0 L（空隙込み，高さ約 30 mm）上置きした（以下，スラグ上置き区）。上置きしたスラグは自重で泥の表層に沈下したが，スラグ層の上面が泥の表面よりもやや高い位置で留まった，これは通常は天然材料で行われる覆砂を想定したもので，海底の泥に天然砂の代替として製鋼スラグを上乗せした状態を模擬した。試験区 No. 2 は，3.0 L のスラグを 15.0 L の泥と混合した（以下，スラグ・泥混合区）。これは海底での現地混合または船上に泥を引き上げてスラグと混合し，再設置することを模擬したものである。試験区 No. 3 は，試験区 No. 1 の比較として，天然石 3.0 L を 15.0 L の泥に上置きした（以下，天然石上置き区）。試験区 No. 4 は，上記 3 試験区の対照として，15.0 L の泥を水槽に入れた（以下，泥単体区）。これらの試験区に対して，竹原ステーション沖から汲み上げた砂ろ過海水を静かに容器の上端まで満たしたのち，パッキン付きの上蓋を被せ，重石を置くことで外気から遮断した。上記 4 試験区について 1 試験区につき 3 検体作製した。蓋には 4 mm 内径のタイゴンチューブを接続し，ろ過海水を通水した。福山内港外から流入する海水の平均滞留時間の推定値（5～6 日；坪川ら 2010）に基づき，通水量を 3.0 L/日とした。上蓋のパッキンに小さい隙間を設けオーバーフローさせた。

試験開始 15，27，40，68，122 および 172 日後にサンプルを採取し，各種測定を行った。まず，上蓋と水面の隙間の気相について，上蓋の注水口のチューブに，ガス検知管（4L，4LK，4LT，ガステック）を接続して硫化水素ガス測定した。その後，上蓋を取り外して直上水，上層の底質間隙水，および下層の底質間隙水をそれぞれ底質の表面から 80 mm 上，10 mm 下，および 80 mm 下の高さ（Fig. 2-6 の点線枠で示す位置）にて採取した。直上水については 50 ml シリンジにて，底質間隙水は底質ごと採取し，ポリエチレン製遠沈管に底質を入れて遠心分離して抽出した。採取した底質間隙水および直上水について水温（泥温），pH（HM-30P，東亜ディーケーケー），酸化還元電位（RM-30P，東亜ディーケーケー），および溶存硫化物（北川式検知管 200SA，200SB，光明理化学）を測定した。

2.2.3 有機泥に浸漬した製鋼スラグ粒子の観察

福山内港において，2.2.2 と同じ製鋼スラグを実海域の底泥中に浸漬した。

4 ヶ月間（2011 年 8 月から 2011 年 12 月）浸漬後に回収した製鋼スラグ粒子について、付着した泥をペーパータオルにて軽く除去し、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDX，日本電子）を用いて、Ca，Fe および S の元素マッピングおよび Fe，S 各元素について線分析（約 0.5 mm 間隔で 20 点）を行った。製鋼スラグを浸漬した泥，および比較のため，泥と混合していないスラグについても Ca，Fe および S の元素マッピングを実施した。

2.3. 製鋼スラグによる泥中の硫化水素発生抑制試験の結果

2.3.1. pH の推移

各試験区の底質間隙水および直上水の水温および pH の経時変化を Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に示す。水温は試験期間中，注入ろ過海水の季節変動の影響を受けて変動したが，各試験区間の温度差は無く，条件は均一であった。スラグ上置き区の pH は，上層底質間隙水では 7.7～8.3（平均値，以下同じ），下層間隙水では 7.3～8.0，直上水では，7.6～8.2 で推移した。スラグ・泥混合区では，上層底質間隙水では，7.5～8.3，下層間隙水では 7.7～8.5，直上水では，7.5～8.1 で推移した。天然石上置き区の pH は，上層底質間隙水および下層底質間隙水は 6.8～7.3 で，直上水では pH は 7.0～7.7 で推移した。泥単体区の pH は上層底質間隙水および下層底質間隙水は 6.8～7.3 で推移し，直上水は 7.0～7.4 で推移した。

2.3.2. 溶存硫化物

各試験区の直上水および底質間隙水の溶存硫化物濃度の経時変化を Fig. 2-9 に示す。スラグ上置き区では設置直後を除き，上層底質間隙水は検出限界(0.5)～1.0 mg S/L，下層底質間隙水では 0.6～7 mg S/L，直上水では全て検出限界未満で推移した。スラグ・泥混合区では，設置直後を除き，上層底質間隙水，下層底質間隙水および直上水において全て検出限界未満で推移した。これらに対し，天然石上置き区では，直上水は検出限界未満に抑えられたものの，上層間隙水は 6～21 mg S/L および下層間隙水は 5～70 mg S/L の溶存硫化物が検出された。泥単体区では設置直後を除き，上層間隙水は 15～57 mg S/L，下層間隙水は 16～150 mg S/L，直上水は 2～10 mg S/L の溶存硫化物が検出された。

上記の結果より，スラグ上置き区，またはスラグ・泥混合区では，直上水中の溶存硫化物が，泥単体区と比較して抑制され，さらに底質間隙水中の溶存硫化物は天然石上置き区および泥単体区と比較して著しく低減することが

確認された。その効果は試験期間の 6 ヶ月間持続した。天然石上置き区では、直上水への硫化物溶出の抑制効果は認められたが、底質間隙水中の硫化物の抑制効果は小さかった。

2.3.3. 酸化還元電位

酸化還元電位の経時変化を Fig. 2-10 に示す。スラグ上置き区では設置直後を除き、上層底質間隙水は-130~-60 mV、下層底質間隙水は-180~-110 mV、直上水は 100~300 mV で推移した。スラグ・泥混合区では、上層底質間隙水は-240~-50 mV、下層底質間隙水は-210~-70 mV および直上水において 85~300 mV で推移した。天然石上置き区では、設置直後を除き、上層底質間隙水は-160~-130 mV、下層底質間隙水は-170~-120 mV、直上水は 100~300 mV で推移した。泥単体区では設置直後を除き、上層底質間隙水は-170~-130 mV、下層底質間隙水は-180~-130 mV、直上水は-50~80 mV で推移した。

上記の結果より、上層底質間隙水においては、スラグ上置き区では他の 3 種の試験区と比較して酸化還元電位が高い傾向が認められた。直上水においては、スラグ上置き区、スラグ・泥混合区、および天然石上置き区の各試験区は、泥単体区と比較して高い酸化還元電位で推移した。一方、下層間隙水は各試験区間において有意な差は認められなかった。

2.3.4. 硫化水素ガス

気相の硫化水素ガス濃度の推移を Fig. 2-11 に示す。スラグ上置き区およびスラグ・泥混合区では、硫化水素ガスは一部を除き検出限界 (0.1 ppm) 未満であった。これに対し、天然石上置き区は、測定時期によりばらつきはあるが、検出限界未満~3.7 ppm 検知された。泥単体区では、検出限界未満~120 ppm の硫化水素ガスが検知された。

上記の結果から、製鋼スラグ上置き区および製鋼スラグ・泥混合区の各試験区において、他の 2 種の試験区と比較して硫化水素ガスの発生抑制効果が認められた。

2.4. 泥に浸漬した製鋼スラグ粒子の観察結果

実海域の泥中に浸漬し後に回収した製鋼スラグの粒子表面および泥の走査型電子顕微鏡による観察結果および Ca, Fe, S 各元素マッピングの結果を Fig. 2-12 および Fig. 2-13 に示す。スラグ表面においては、Fe と S の分布は良く一致したが、Ca と S はほとんど一致しなかった。一方、泥は Fe, S

および Ca はほとんど均一に分布しており，スラグ表面のような Fe と S の分布の一致は見られなかった。比較として泥と接触させていない未反応の製鋼スラグ粒子の観察結果を Fig. 2-14 に示す。Fe および Ca と S の分布はほとんど一致していなかった。

Fig. 2-12 の SEM 画像上に示した 3 本の線上において Fe および S の線分析（1 本の線ごとに約 0.5 mm 間隔で 20 点）を行った結果を，Fig. 2-15 に S と Fe の関係として示す。S は Fe 濃度が高い部位において検出され，Fe と S のモル比が 1 よりも大きい傾向が確認された。

2.5. 考察

2.5.1. 製鋼スラグが間隙水および直上水 pH に与える影響

スラグ上置き区およびスラグ・泥混合区とも，上層間隙水および下層間隙水の pH はいずれも泥単体区と比較して高い値で推移したが，最大でも 8.5 であった。直上水についても最大 8.2 と通常の海水と同程度であり，水酸化マグネシウムの生成によるいわゆる白濁・白沈（藤原ら 2001）が生じる値（約 9.5）には至らなかった。pH 上昇が軽微であった原因として，低 pH の泥間隙水とスラグに起因するアルカリ性の水が相殺したこと，および製鋼スラグから溶出したカルシウムイオンの一部が泥中のシリカなどの成分との水和反応により消費されたことが推察される。なお，天然石上置き区についても直上水の pH が泥単体区に比べやや高いが，泥間隙水の直上水への拡散を物理的に抑制していたためと推察される。

2.5.2. 製鋼スラグによる泥中の溶存硫化物低減に関わる反応

（1）泥からの硫化物溶出

福山内港のように海底に有機物含有量の高い底泥が堆積する場所において，海底堆積物中での硫化物の生成は，①貧酸素状態の底泥中において，硫酸還元菌の作用により，海水中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) を利用して硫化水素が生成，②泥の底質間隙水または直上水中に溶存硫化物などとして溶解・溶出する（酒井 1998）ことによると考えられる。この硫酸還元菌の働きは還元的な条件で活発化することが知られている（Schoonen and Barnes 1991）。

（2）スラグ表面および泥中の硫黄と鉄の分布

製鋼スラグの表面については，Fig. 2-14 の結果より硫化鉄が生成している可能性が高いと考えられ，これらの結果は，硫化ナトリウム水溶液と製鋼スラグを反応させたあとのスラグ表面の EPMA 法による元素マッピング結果がスラグ表面部分で硫黄 (S) と鉄 (Fe) の分布が良く一致した（Hayashi

et al. 2013, Hayashi et al. 2014) ことと合致した。硫化鉄は Fig. 2-17 の結果で Fe/S のモル比が 1 よりも大きかったことから、FeS が主体で、かつ Fe が S に対して過剰な状態であると考えられる。

(3) 酸化還元電位－pH 図による平衡時の硫黄存在形態の検討

硫化物イオン 20 ppm を含む人工海水の S に関する酸化還元電位－pH 図 (Hayashi et al. 2014) に泥単体区の上層間隙水の pH と酸化還元電位の範囲をそれぞれ追記した図を Fig. 2-16 に示す。また、Fe 5 ppb と溶存硫化物イオン 20 ppm を含む人工海水中の S についての酸化還元電位－pH 図 (Hayashi et al. 2014) にスラグ上置き区の上層間隙水の pH と酸化還元電位の範囲を追記した図を Fig. 2-17 に示す。Fig. 2-16 より、酸化還元電位が低い還元雰囲気においては、 $H_2S(aq.)$ 、 $HS^-(aq.)$ などの溶存硫化物が S の主要な存在形態であり、酸化還元電位が高い酸化雰囲気においては硫酸イオンが主要な形態であることが分かる。また、泥単体区の上層間隙水は、Fe 欠乏状態と仮定すると平衡時には硫酸イオンが S の主要な存在形態となるが、溶存硫化物である $H_2S(aq.)$ と $HS^-(aq.)$ との境界に近い。一方、Fig. 2-17 より Fe の存在下では還元雰囲気下においては $H_2S(aq.)$ 、 $HS^-(aq.)$ ではなくパイライトが、酸化雰囲気下では硫酸イオンが主要な存在形態と考えられる。また、スラグ上置き区の上層間隙水は、泥単体区に比べて、pH と酸化還元電位を高めるため、硫酸イオンが平衡時の主要イオンとなると考えられる。さらに、還元雰囲気下でも溶存硫化物が主要な生成物となりにくいと推察される。

以上より、スラグ上置き区により (1) 上層間隙水の pH および酸化還元電位を高めること、および (2) Fe が供給されることの 2 つの要因により、平衡時の S の主要な存在形態が変化することにより、溶存硫化物の生成が抑制されると推察される。なお、Fig. 2-17 において Fe の存在下で還元雰囲気下においてはパイライトが主要な生成物である。しかし、底質中の溶存硫化物と鉄の反応において、中間生成物として硫化鉄が生成すること(金谷ら 2009)、および Fig. 2-15 に示したように Fe と S の存在比がモル比で $Fe/S \geq 1$ であったことから、中間生成物である FeS が主体であったと推察される。

(4) 製鋼スラグと泥中の溶存硫化物の反応

筆者らのグループは、反応生成物の無反射 X 線回折分析および放射光分析を行った結果から、下記の式 (Thamdrup et al. 1994, Nanba et al, 2001) により、硫化鉄および単体硫黄が生成したと推定している (Hayashi et al. 2013)。





さらに酸素が存在する条件においては，下記の反応により硫酸イオンが生成した可能性がある。



本研究においても，スラグ上置き区およびスラグ・泥混合区において，底質間隙水や直上水の硫化物が低減したこと，気相の硫化水素ガスの発生を抑えたこと，および 2.5.2(2) および(3) から，硫化ナトリウム水溶液と製鋼スラグの反応生成物（Hayashi et al. 2013・Hayashi et al. 2014）と同様に硫化鉄が生成した可能性がある。今後，詳細な検討により，泥中の S や Fe の存在形態を明らかにする必要がある。

2.5.3. 天然材による覆砂との比較

本試験において，比較材である天然石上置き区では，泥単体区と比較して，直上水中の溶存硫化物濃度は低く，改善効果は認められたものの，底質間隙水においては泥単体区との差異が小さいことから，溶存硫化物の低減効果は小さい。また，気相中の硫化水素ガス濃度はスラグ上置き区およびスラグ・混合区よりも高かった。これらのことから，天然石は物理的的被覆効果に限られ，製鋼スラグのような泥中の硫化物の固定や酸化などの効果は期待できないと言える。

2.6. 第 2 章のまとめ

広島県福山市の福山港湾奥部に位置する運河状の海域である福山内港は，含水比が高く有機物含有量の高い底泥（いわゆるヘドロ）が堆積する海域であり，春から夏の硫化水素発生による悪臭が問題視されている。本研究では，福山内港でのフィールド実証試験の実施を見据えた実験室規模の試験として，福山内港から採取した泥に対して，製鋼スラグを上置きまたは混合し，泥中の溶存硫化物の低減効果について検討した。その結果，以下の知見が得られた。

1) 製鋼スラグを泥に上置きまたは混合することにより，直上水および底質間隙水の溶存硫化物が低位となり，硫化物抑制効果が認められた。さらに，酸化還元電位は上昇傾向となったほか，気相への硫化水素ガス発生の高減効果も確認された。これらの効果は試験期間（6 ヶ月）中継続した。また，天然石は覆砂効果も確認されたが，底質間隙水中の硫化物の低減効果が少ないことから，物理的な覆砂効果に限定されると考えられた。

2) 実海域の泥中に浸漬し、後に回収した製鋼スラグの粒子表面および泥の走査型電子顕微鏡による観察結果から、製鋼スラグ表面において FeS が生成していると推察された。また酸化還元電位 - pH 図による検討から、製鋼スラグ上置きにより (1) 上層間隙水の pH および酸化還元電位を高めること、および (2) 鉄が供給されることにより、平衡時の硫黄の主要な存在形態が変化し、溶存硫化物の生成が抑制されると推察された。さらに硫化ナトリウム水溶液と製鋼スラグの反応の知見から (文献引用)、鉄成分が溶出し、スラグ表面および泥中に硫化鉄が生成することにより、硫化物を固定している可能性が考えられる。

3) 以上のことから、硫化水素による悪臭が問題となっている海域への製鋼スラグ上置き (覆砂) または混合による溶存硫化物や硫化水素ガスの生成抑制の改善技術としての有効性が示唆された。

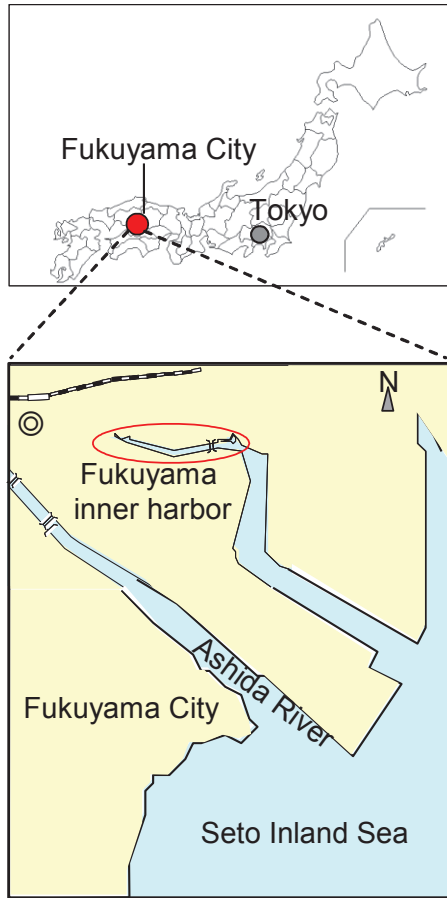


Fig. 2-1. Location of Fukuyama inner harbor where sediments for the present experiments were collected.

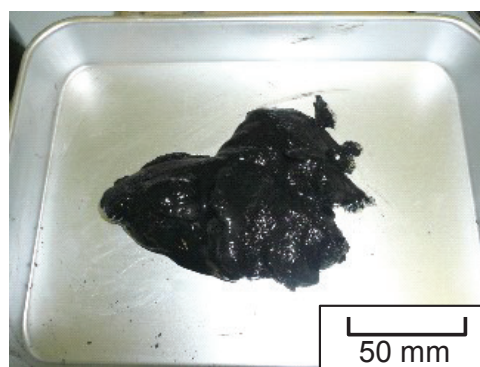


Fig. 2-2. Organically enriched sediments collected at Fukuyama inner harbor.

Table 2-1. Properties of organically enriched sediments at Fukuyama inner harbor.

| Water content ratio(%) | T-Sulfide (mg/g) | COD (mg/g) | T-N (mg/g) | T-P (mg/g) | Ig. loss (%) |
|------------------------|------------------|------------|------------|------------|--------------|
| 340 | 2.33 | 29.0 | 3.22 | 1.23 | 13.4 |



Fig. 2-3. Appearance of steelmaking slag sieved to 5–10 mm in diameter for use in the present experiments.

Table 2-2. Chemical compositions of steelmaking slag (mass %).

| T.Fe | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MnO | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | S | Na ₂ O | K ₂ O |
|------|------------------|------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------------|------------------|-----|-------------------|------------------|
| 16.0 | 26.7 | 30.1 | 5.5 | 7.9 | 4.5 | 3.5 | 1.1 | 0.1 | - | - |



Fig. 2-4. Takehara Marine Science Station and the outside experimental facilities, Hiroshima University, Takehara, Hiroshima.

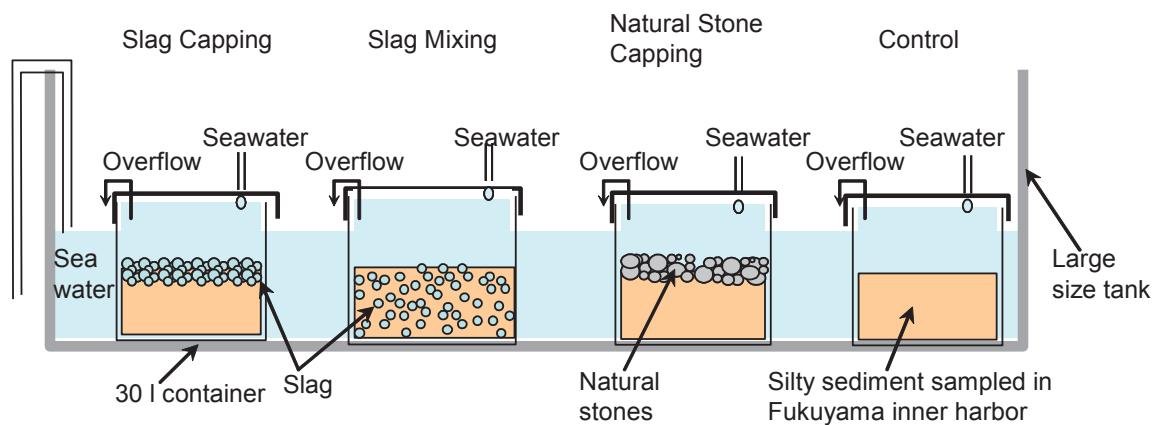


Fig. 2-5. Experimental setting scheme. “Slag Capping”: 3.0 L of slag is placed on top of 15 L of sediment, “Slag Mixing” : 3.0 L of slag is mixed with the 15 l of sediment, “Natural Stone Capping”: 3.0 L of natural stone is placed on top of 15 L of sediment, “Control”: A treatment consisting of only 15.0 L of sediment. Seawater is introduced to all the containers at the same flow rate of 3.0 L/day.

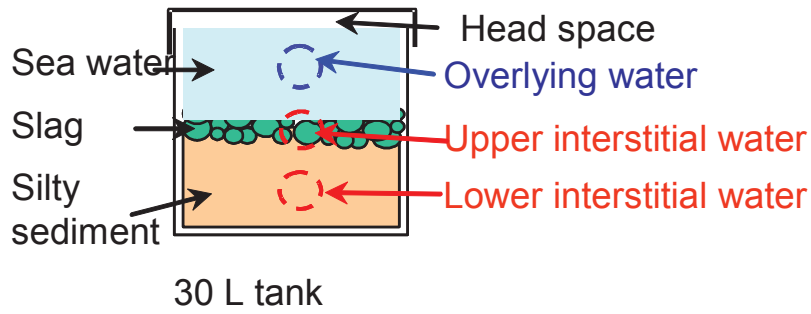


Fig. 2-6. Sampling positions of water and gas.

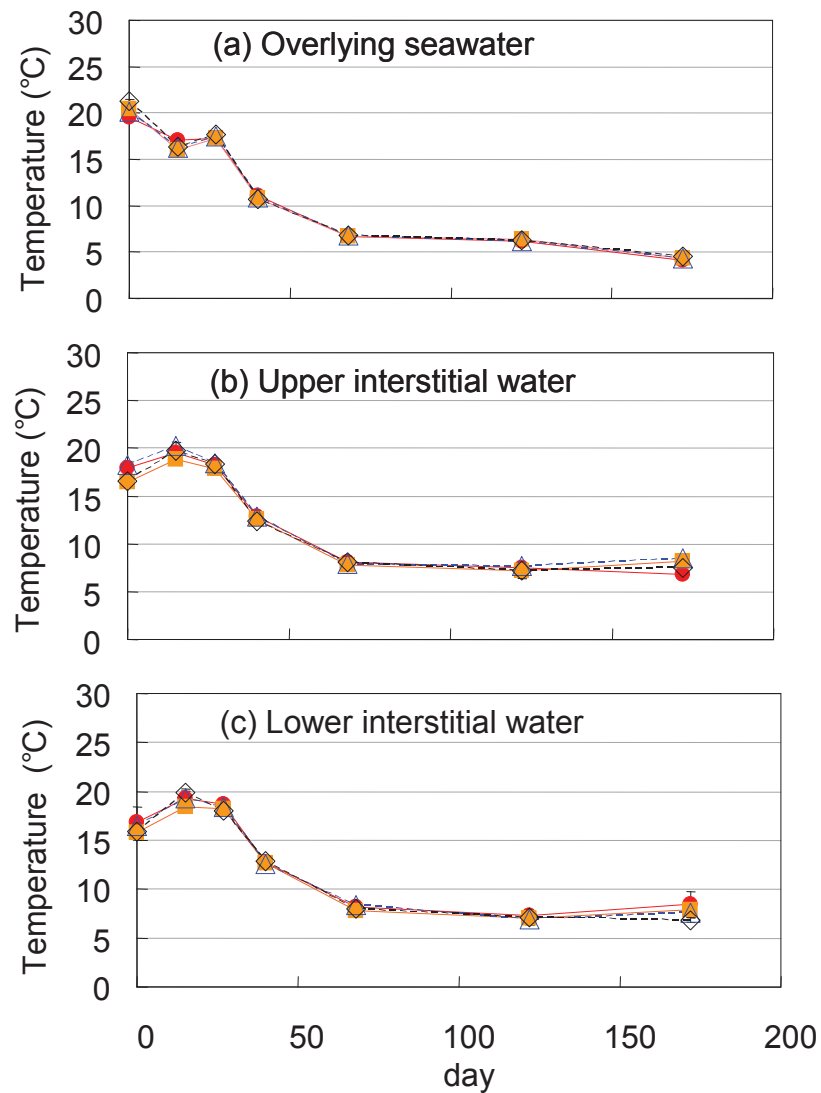


Fig. 2-7. Temporal changes of temperature in (a) the overlying water and (b) the upper layer and (c) the lower layer of the interstitial water. ● : Slag Capping, ■ : Slag Mixing, △ : Natural Stone Capping, ◇ : Control. Error bars denote standard error (n =3).

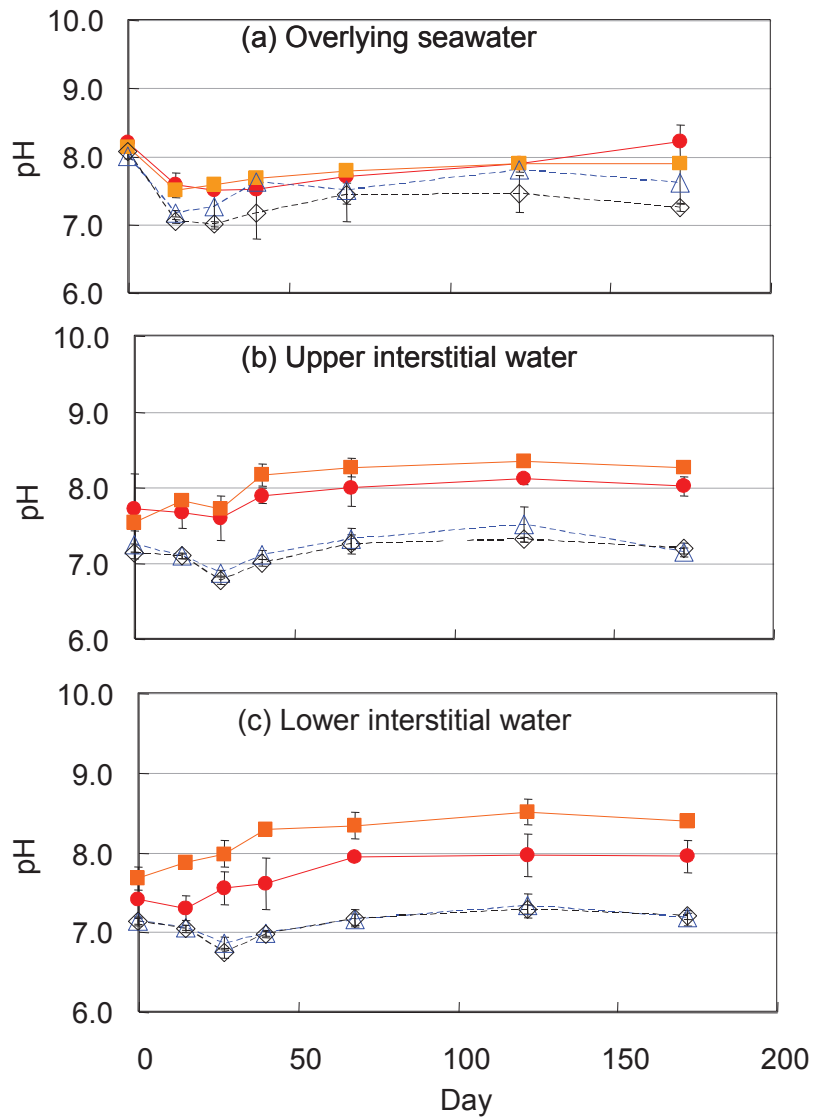


Fig. 2-8. Temporal changes of pH in (a) the overlying water and (b) the upper layer and (c) the lower layer of the interstitial water. ●: Slag Capping, ■: Slag Mixing, △: Natural Stone Capping, ◇: Control. Error bars denote standard error (n =3).

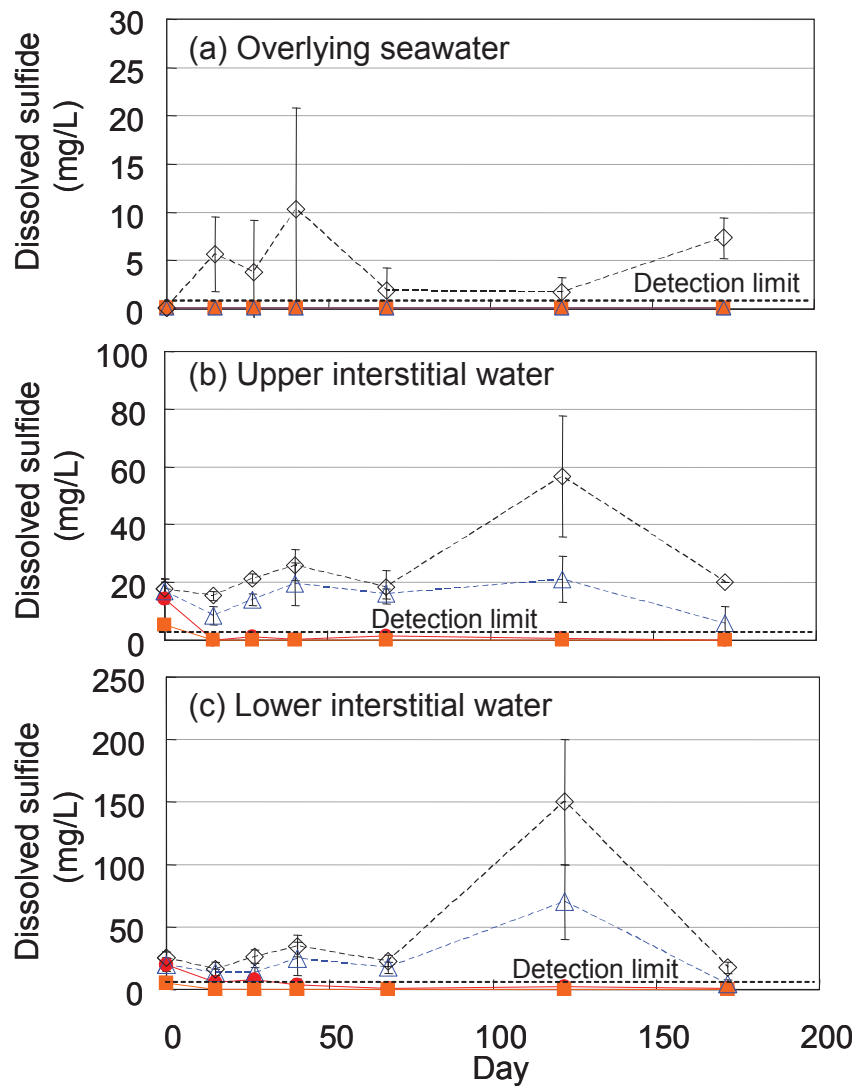


Fig. 2-9. Temporal changes of dissolved sulfide in (a) the overlying water and (b) the upper layer and (c) the lower layer of the interstitial water. ●: Slag Capping, ■: Slag Mixing, △: Natural Stone Capping, ◇: Control. Error bars denote standard error (n =3).

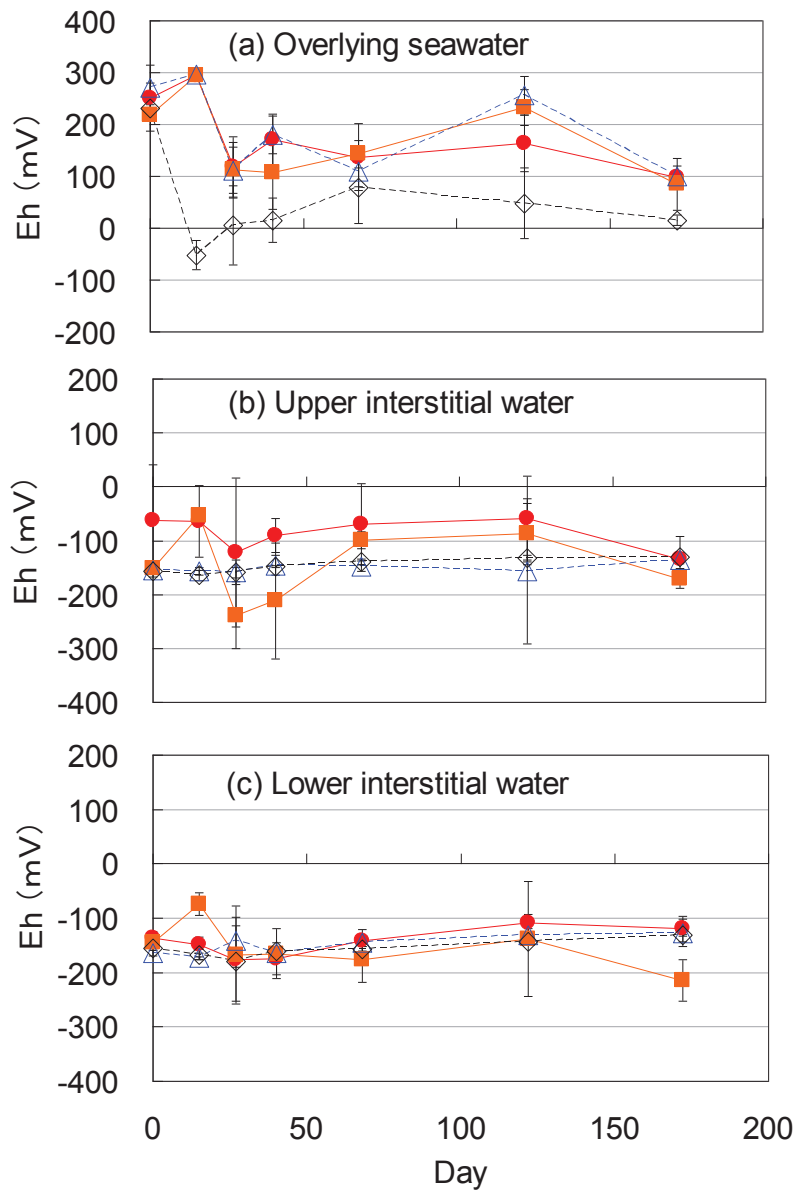


Fig. 2-10. Temporal changes of Eh in (a) the overlying water and (b) the upper layer and (c) the lower layer of the interstitial water. ●: Slag Capping, ■: Slag Mixing, △: Natural Stone Capping, ◇: Control. Error bars denote standard error (n =3).

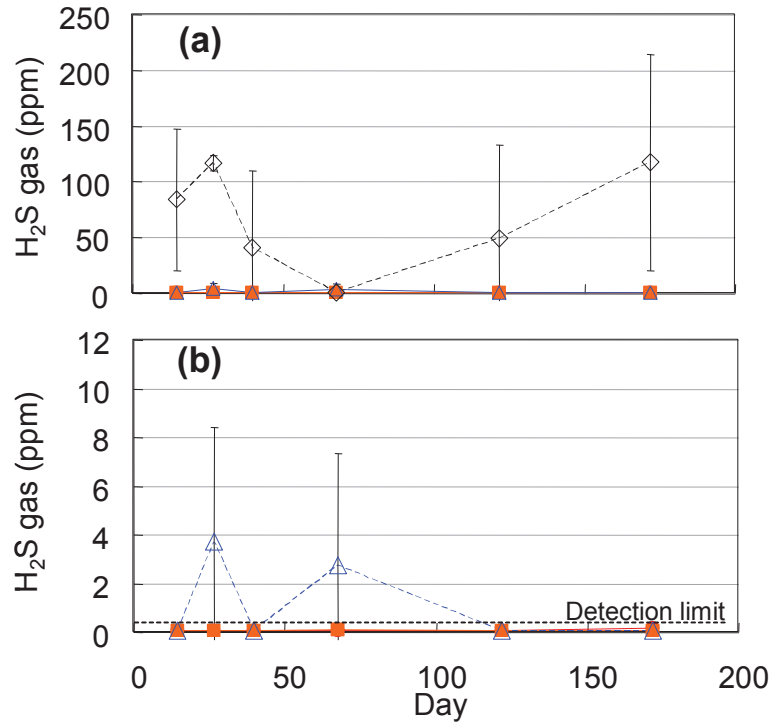


Fig. 2-11. Temporal changes of hydrogen sulfide gas concentrations in (a) high (0-250 ppm) range and (b) low range (0-12 ppm) above the seawater. ●: Slag Capping, ■: Slag Mixing, △: Natural Stone Capping, ◇: Control. Error bars denote standard error (n =3).

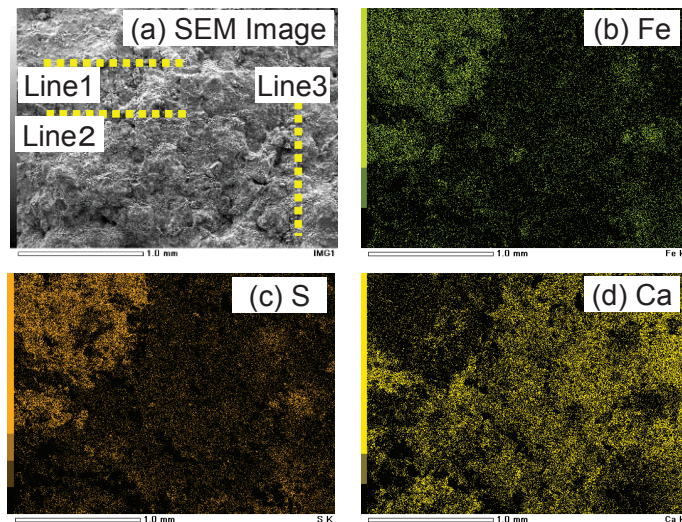


Fig. 2-12. (a) SEM image and EPMA elemental maps ((b): Fe, (c): S, and (d): Ca) of the slag particle immersed in silty sediment. The slag particle was placed on the sediments at Fukuyama inner harbor in August 2011, and collected after four months (December 2011).

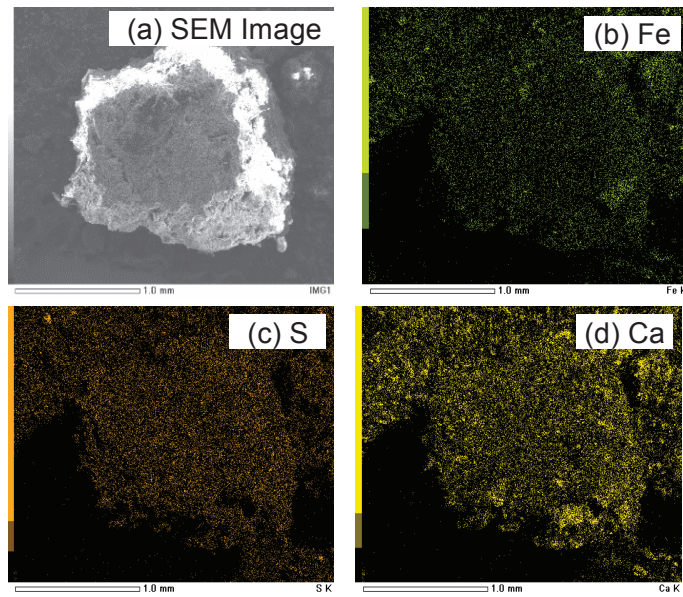


Fig. 2-13. (a)SEM image and EPMA elemental maps ((b): Fe, (c): S, and (d): Ca) of the silty sediment after the slag particles were immersed in it.

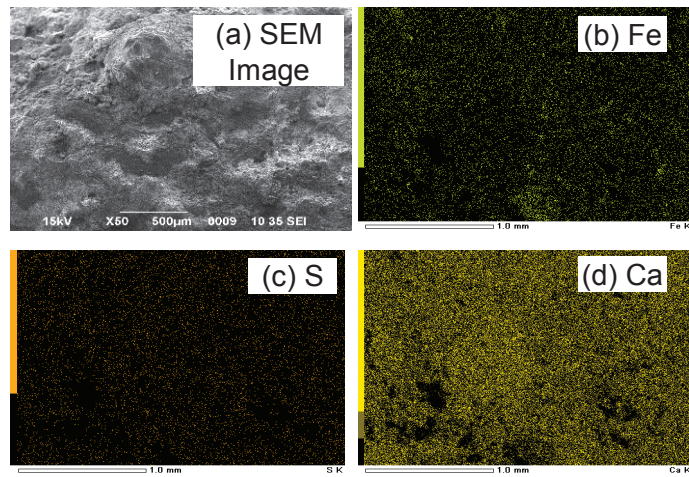


Fig. 2-14. (a)SEM image and EPMA elemental maps ((b): Fe, (c): S, and (d): Ca) of the slag particle.

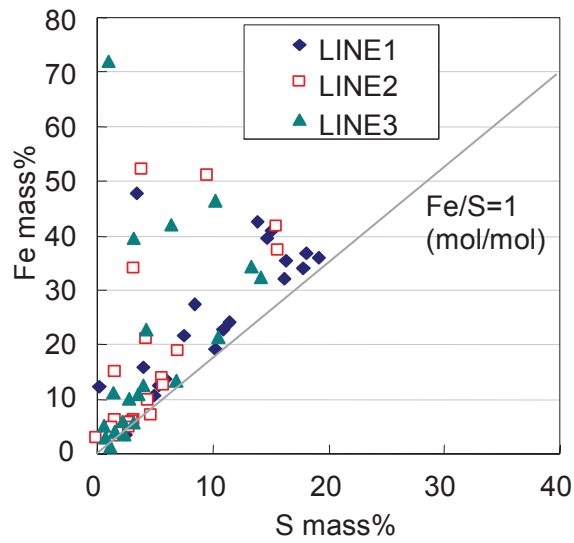


Fig. 2-15. Relationship between S and Fe by surface line analysis of the slag immersed in silty sediment (see the SEM image in Fig. 2-12 regarding LINE 1-3).

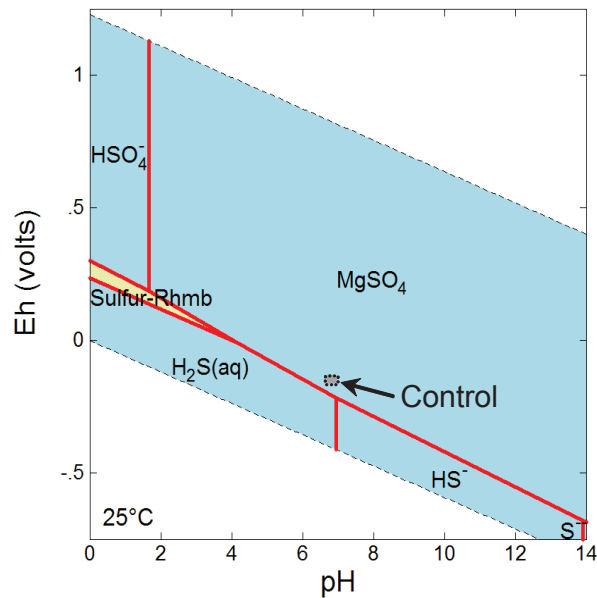


Fig. 2-16. Eh-pH diagram of sulfur in artificial seawater (Hayashi et al. 2014). The pH/Eh range of the upper interstitial waters in Control treatment is plotted on the diagram.

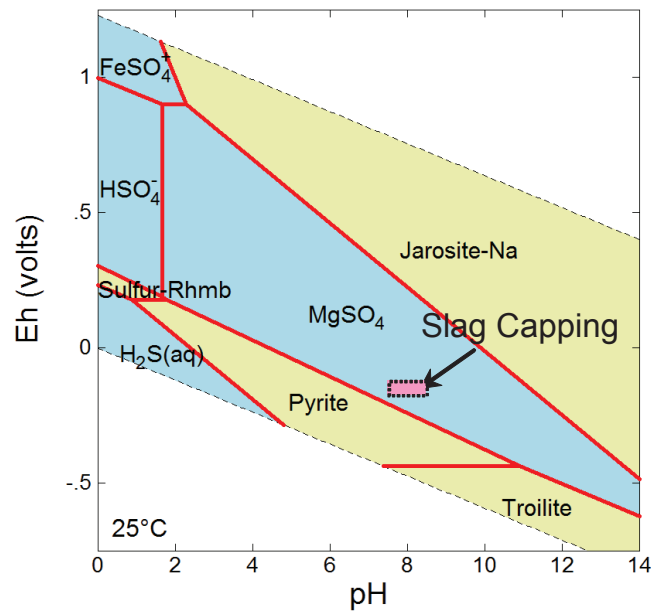


Fig. 2-17. Eh-pH diagram of sulfur with iron in seawater (Hayashi et al. 2014). The pH/Eh range of the upper interstitial waters in Slag Capping is plotted on the diagram.

[第2章の引用文献]

- 藤原 稔：鉄鋼スラグの有効利用の現状と今後の課題，第44回白石記念講座，日本鉄鋼協会編，東京，1. 2001.
- Hayashi A., S. Asaoka, T. Watanabe, R. Kaneko, K. Takahashi, Y. Miyata, K. Kim, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama: Mechanism of suppression of sulfide ion in seawater using steelmaking slag, *ISIJ International*, 54(7), 1741-1748, 2014.
- Hayashi A., T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama: Decrease of sulfide in enclosed coastal sea by using steelmaking slag, *ISIJ International*, 53(10), 1894-1901, 2013.
- 金谷 弦，菊地永祐：鉄添加により遊離硫化水素を汽水域底泥から除去する実験的手法の検討，*東北アジア研究*，13, 17-28, 2009.
- Nanba K., T. Matsuo and Y. Nimura: Enhancement of sulfide auto-oxidation by metal ion in artificial seawater and a seawater which is a possible source of aoshio, *Fisheries Science*, 67, 14-20, 2001.
- 日本水産資源保護協会編：水産用水基準（2000年版）．東京，5. 2000.
- 酒井 均：自然界の硫黄：酸化状態はどう決まるのか？（酸素の化学），*化学と教育*，46(4), 218-221, 1998.
- Schoonen M. A. A. and H. L. Barnes: Reactions forming pyrite and marcasite from solution II. Via FeS precursors below 100°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1505-1514, 1991.
- 高橋理恵，山名真広，佐藤義夫：青潮発生水域の水質特性，海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム論文集，9, 19-24, 2010.
- Thamdrup B., H. Fossing and B. Jorgensen: Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5115-5129, 1994.
- 坪川弘樹，安田訓啓，福江正治：広島県福山市内港水域の物理環境－潮流の鉛直構造と海水交換－，海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム論文集，9, 13-18, 2010.

第3章 製鋼スラグによる酸素消費低減

3.1. 緒言

前章で述べた製鋼スラグによる底質の硫化物低減に関する実験室内での研究を進める中で、還元性の物質である硫化水素の生成反応が抑えられることにより、硫化水素による溶存酸素の消費が抑制されるのではないかと考えた。既往の研究において、これを実証した知見は見当たらない。そこで本章では、スラグによる溶存酸素消費抑制効果の実証と定量化を狙い、基礎試験を実施した。硫化水素は還元物質であるので、製鋼スラグを底泥に上置きすることにより、硫化物による溶存酸素消費が低減されると考えた。本章では、製鋼スラグによる水中の酸素消費の低減について、室内実験により定量化することを目的とした。

3.2. 実験方法

下記の5ケースで試験を行った。

- 1) 泥単体；底質改善しない状態の海底を模擬。
- 2) 天然石上置き（天然石厚み 5 cm）
- 3) スラグ上置き（スラグ厚み 5 cm）；泥にスラグを上置き。スラグ覆砂による底質改善を模擬。
- 4) スラグ上置き（スラグ厚み 10 cm）
- 5) スラグ単体（スラグ厚み 5 cm）

Fig. 3-1 に示す実験装置を組み立てた。アクリルパイプをゴム栓で両端を閉じた容器（内寸 76 mm 径×250～300 mm 高さ）に福山内港で採取した泥、製鋼スラグを入れ、上部を人工海水（Red Sea Salts, Red Sea 社）で満たした。

上側のゴム栓に2つの孔を設けてタイゴンチューブ（内径 3 mm）を通し、片側からペリスタルティックポンプ（タイテック）で海水を通水量が一定となるように通水し、もう片方から同量の海水を排出させた。海水厚は 150 mm、泥厚は 50 mm でそれぞれ一定とした。

通水量は約 430 ml /day（溶存酸素供給量が適切になるよう予備試験を行って決定）とし、温度は 22℃に保持した。上側のゴム栓に測定用の孔を設け、別のゴム栓で閉じた。測定時のみ、この孔に溶存酸素計（Multi9310, WTW）、酸化還元電位計（KR5E, AS ONE）、pH 計（F-22, 堀場製作所）の各プローブ、および溶存硫化物測定用北川式検知管（200SA, 200SB, 光明理化学）を順次差込み、測定した。

また、試験終了後、ケース 1 およびケース 2 の底質を全量回収して成分分析を行った。ケース 1 については、乾燥後の泥を篩目 $0.425\ \mu\text{m}$ の篩に通したのちに磁選することにより、スラグをできるだけ取り除いたものを分析した。成分分析項目は、全炭素、有機態炭素（以下 POC と略記）、全窒素、全リン、全鉄、強熱減量、底質の化学酸素消費量（以降、 COD_{sed} ）および全硫化物とした。ここで、全炭素、POC および全窒素は CHN コーダ（JM1000HCN, J-SCIENCE）にて測定した。全リン、全鉄、強熱減量、 COD_{sed} および全硫化物は底質調査法（環境省 2012）に従い、全リンはモリブデン青吸光光度法（SWATT, 5ch 仕様, ビーエルテック）、全鉄は ICP 発光分光分析法（730-ES, Varian）、強熱減量は 600°C で 2 時間強熱する方法、 COD_{sed} は過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を求める方法、および全硫化物は水蒸気蒸留により硫化水素を分離してヨウ素滴定法にて測定する方法にて測定した。なお、分析必要量の確保のため、各ケースの 3 検体をまとめて 1 つの検体とした。比較のため、試験に供した底質（原泥、福山内港最奥部にて採取）についても同じ項目について分析を行った。

3.3. 実験結果

各試験ケースの直上水中の溶存酸素濃度の経時変化を Fig. 3-2 に示す。試験開始翌日以降、泥単体区では初回計測時を除き、 $0\ \text{mg/L}$ で推移した。天然石区では、 $0\sim 0.6\ \text{mg/L}$ で推移したが、12 日後に $2.9\ \text{mg/L}$ 、22 日後に $3.8\ \text{mg/L}$ と高い値が検出された。これらに対し、スラグ 5 cm 上置き区では測定期間（16 日間）において $0.7\sim 1.2\ \text{mg/L}$ で推移した。スラグ 10 cm 上置き区では、初期は $5.0\ \text{mg/L}$ と高かったが、22 日後にいったん $1\ \text{mg/L}$ まで低下したが、その後 $2\sim 3\ \text{mg/L}$ まで増加した。スラグ単体区では初期は $1.8\ \text{mg/L}$ であったが 20 日後までにかけて $6\sim 7\ \text{mg/L}$ まで増加した。

Fig. 3-3 に各試験ケースの直上水中の酸化還元電位の経時変化を示す。泥単体区では、初回の測定（2 日後）を除き、 $-190\sim -150\ \text{mV}$ と低位に推移した。天然石上置き区では、初回の測定（2 日後）を除き、 $-75\ \text{mV}\sim 20\ \text{mV}$ で推移した。これらに対し、スラグ 5 cm 上置き区は $150\sim 220\ \text{mV}$ と高位に推移した。スラグ 10 cm 上置き区では溶存酸素が低下した 22 日後（ $-10\ \text{mV}$ ）を除き、 $250\sim 310\ \text{mV}$ と高位で推移した。スラグ単体区も $190\sim 230\ \text{mV}$ と高位に推移した。

Fig. 3-4 に各試験ケースの直上水中の溶存硫化物の経時変化を示す。泥単体区では初回を除き $0.5\sim 1\ \text{mg S/L}$ が継続して検出された。天然石区では、18 日後の測定において $3.5\ \text{mg S/L}$ の溶存硫化物が検出され、それ以外では

検出限界 (0.5 mg S/L) 未満であった。一方、スラグ 5 cm 上置き区、スラグ 10 cm 上置き区およびスラグ単体区では全て検出限界 (0.5 mg S/L) 未満であった。

Fig. 3-5 に各試験ケースの直上水中の pH の経時変化を示す。泥単体区では 7.6~8.3 で推移した。天然石上置き区では 7.9~8.2 で推移した。一方、スラグ 5 cm 上置き区では 8.3~8.6, スラグ 10 cm 上置き区およびスラグ単体では 8.0~8.5 と供給海水に近い pH で推移した。

試験に用いた元の底質 (原泥) および実験終了後に回収したケース 1 (泥単体区) およびケース 3 (スラグ 5 cm 上置き区) の底質の分析結果を Table 3-1 に示す。このうち、POC および全窒素について着目すると、泥単体区においてそれぞれ 110, 6.34 mg/g であったのに対し、スラグ 5 cm 上置き区ではそれぞれ 39, 3.26 mg/g と小さい値であった。一方、全リンおよび全鉄は、泥単体区においてそれぞれ 2.82 mg/g, 36000 mg/kg であったのに対し、スラグ 5 cm 上置き区ではそれぞれ 6.00 mg/g, 85000 mg/kg と大きな値であった。泥とスラグを分離しきれずに混入したスラグ粒の影響を受けた可能性がある。仮に泥単体区とスラグ 5 cm 上置き区的全リンの分析値の差を全てスラグ粒の混入分とすると、スラグの混入は約 25%と見積もられた。スラグの混入率を 25%とすると同区のスラグ粒を排除した底質の POC, 全窒素および全鉄は、それぞれ 52, 4.3 mg/g および 55,000 mg/kg と算出された。

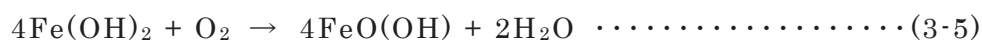
3.4. 考察

3.4.1. 酸素消費要因の検討

泥単体区における溶存酸素の消費は、1) 泥中の有機物の酸化分解反応, 2) 泥に起因する溶存硫化物の酸化反応の 2 つが考えられ、それぞれ(3-1)式および(3-2)式で示される (Fig. 3-6)。ただし(3-1)式は有機物中の炭素のみに着目した簡略式である。



スラグ上置き区においては、(3-1)式および(3-2)式に加え(3-3)-(3-5)式で示される 3) メタリック鉄の酸化反応が生じていると考えられる。スラグ単体区では、(3-3)-(3-5)式の反応のみが酸素消費原因となっていると考えられる。



3.4.2. 各試験ケース間の溶存酸素消費挙動および水質変化の比較

(1) スラグ上置きの有無による差異

前節で示したように、スラグ上置きを行わない（泥単体区）では、溶存酸素濃度が 0 mg/L であったことから、供給される溶存酸素を全て消費し尽くしたと考えられる。一方、スラグ 5 cm 上置き区では、溶存酸素濃度が 0.7 ~ 1.2 mg/L に保たれ、溶存酸素は消費されるが泥単体区のように全て消費することがなかった。このことから、スラグ 5 cm 上置き区において酸素の消費速度の低減が認められた。この理由としては、先に述べたように、硫化物イオン (HS^{-}) は 2 価鉄イオンとの反応 ((3-6)式) および 3 価鉄イオンとの反応 ((3-7)式) によって硫化鉄 (FeS) や単体硫黄 (S_0) となる (Canfield 1989, Howarth and Stewart 1992) ことにより、相対的に溶存硫化物による酸素消費反応が抑えられたためと考えられる。



(2) スラグ厚みによる溶存酸素濃度の差異の検討

スラグ 10 cm 上置き区では、スラグ 5 cm 上置き区と比較して溶存酸素濃度の変動が大きかった。この変動の原因として下記が考えられる。前半 (5 ~ 15 日) では泥から溶出する硫化物とスラグの鉄イオンとの反応 ((3-6)式 および (3-7)式) が主体であったのに対し、中盤 (15 ~ 22 日) ではスラグに含まれるメタリック鉄と溶存酸素との反応 ((3-3)式-(3-5)式) が主体になった。後半 (22 ~ 36 日) ではメタリック鉄が減少し、これらの反応の進行が遅くなった可能性がある。なお、スラグ 5 cm 上置き区においても最終測定日 (16 日) においてやや溶存酸素濃度が減少傾向であったことから、スラグ 10 cm 上置き区と同様な挙動が生じていた可能性がある。

(3) 天然石との比較

スラグ 5 cm 上置き区と天然石上置き区を比較すると、溶存酸素濃度については、前者では 0.7 ~ 1.2 mg/L で推移したのに対し、後者では 0 ~ 0.6 mg/L とやや低い値で推移したものの一時的に高い値も検出されたことから、明確

なスラグ上置き区の優位性は認められなかった。一方で、酸化還元電位については、スラグ 5 cm 上置き区は天然石上置き区と比べ、高い値で推移したことから、優位性が認められた。溶存酸素濃度と酸化還元電位の結果が必ずしも一致しなかった原因は明確ではないが、溶存酸素測定時に何らかの不具合があった可能性がある。

なお、天然石上置き区において、溶存酸素濃度や溶存硫化物濃度が一時的に高い値が生じた原因は明確ではないが、アクリルパイプ内の海水の水質が不均一であった可能性がある。不均一になる原因としては、溶存硫化物が直上水に拡散する際に天然石の間隙のうち、粒子間隙が比較的大きい部位を通過するなどして不均一に拡散したことが考えられる。

以上のように、天然石 5 cm 上置き区において覆砂効果は認められたが、酸化還元電位が低く、還元的雰囲気改善することができなかった。この原因は、2.5.3. で述べたように、天然石による覆砂は被覆効果に限られ、製鋼スラグのような泥中の硫化物の固定や酸化などの効果が期待できないためと考えられる。

3.4.3. 酸素消費量の検討

ケース 1（泥単体区）、ケース 3（スラグ 5 cm 上置き区）、およびケース 5（スラグ単体区）について、実験開始後 t 日後の溶存酸素消費量に関して、以下の物質収支(3-8)式より算出した。

$$\begin{aligned} & DO_{sw} \cdot V_0 + DO_{sw} \cdot v \cdot t \\ & = DO_t \cdot V_0 + \sum (DO_t \cdot v \cdot \Delta t) + \text{Consumption}_t \quad \dots\dots\dots(3-8) \end{aligned}$$

ここで、

t: Time (day)

DO_{sw}: DO concentration in flow seawater (mg/L)

DO_t: DO concentration in seawater in the pipe (mg/L)

V₀: Overlying sea water volume in the pipe (L)

v: Flow rate of seawater (= 0.45 L/day)

Consumption_t: Consumption of DO (mg)

である。ただし、水の供給速度 = 水の排出速度、直上水溶存酸素濃度 = 排出水の溶存酸素濃度とみなした。この式の右辺は実験開始 t 日後の全酸素供給量、左辺はと実験系内に留まる溶存酸素量、系外に排出された溶存酸素量お

よび消費された溶存酸素量の和である、また、泥単体においては、溶存硫化物が検出された。この硫化物はポンプによる供給水の流入速度が速ければ、流入水中の酸素により、(3-2)式で表される通り、全量酸化されるものと考えた。泥単体の試験区とスラグ上置き試験区の差から、溶存酸素消費量の低減量を計算した。

溶存酸素濃度および溶存硫化物濃度から計算した結果を Fig. 3-7 に、1 時間・1 m²あたりに換算した結果を Fig. 3-8 に示す。スラグ上置き区でも酸素は消費されるものの、泥単体区と比較して、100~150 mg/m²/day（供給された酸素の 12~18%に相当）の溶存酸素消費を低減したと見積もられた。スラグ単体区は時間の推移とともに溶存酸素消費速度は減少した。スラグ単体区では先述のように(3-3)-(3-5)式で示すメタリック鉄の酸化に伴う酸素消費が生じるが、反応速度は実験開始初期に大きく、時間とともに小さくなった（反応が収束した）ためと考えられる。

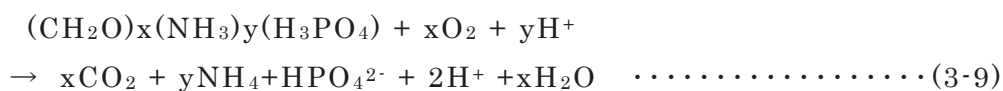
以上より、スラグ覆砂により、海底の底泥から溶存酸素が消費されることを抑える機能があることが定量的に示された。類似の既往の研究が見当たらないことから、スラグ覆砂効果の新たな機能が見出されたと言える。

3.4.4. 溶存酸素消費要因の内訳の検討

前節で求めた溶存酸素消費速度（Fig. 3-8）に関し、推察される溶存酸素消費要因の内訳について Fig. 3-9 に示す。DO 消費速度は、泥単体区、スラグ 5 cm 上置き区、およびスラグ単体区について、それぞれの試験開始から 13 日後と 17 日後、11 日後と 15 日後、および 14 日後と 17 日後の平均値を示した。図中の 1)~3)はそれぞれ、Fig. 3-6 に示した反応に対応している。先に述べたように泥単体区においては、有機物分解による酸素消費（1式）および溶存硫化物の酸化（2式）により溶存酸素が全て消費されたと考えられる（両者の内訳は本実験では求めている）。これに対しスラグ上置き区においては、溶存酸素消費速度が低減され、溶存酸素が残存したことによって、酸化還元電位が高く保たれ、硫化物の新たな生成も抑えられたと考えられる。従って、スラグ上置き区における溶存酸素の主な消費要因は、溶存硫化物の酸化（2式）ではなく、好氣的有機物分解（1式）およびメタリック鉄の酸化（3式）であることが推察される。一方、スラグ単体区の酸素消費要因がメタリック鉄の酸化のみと考えられるため、スラグ上置き区とスラグ単体区の溶存酸素消費量の差のほとんどが、有機物分解による酸素消費に起因すると考えられる。

3.4.5. スラグ上置きによる有機物分解の促進

試験後の底質の分析値 (Table 3-1) より, 泥単体の POC は原泥とほぼ同じであり, ほとんど変化していなかった。これに対して, スラグ上置き区はスラグ粒混入を考慮してもこれらと比較して約 1/2 と著しく小さかった。この結果から, スラグ上置き区において有機物分解が進行したことが示唆される。(3-1)式について窒素を含めて詳細に表すと(3-9)式 (Wijsman et al. 2002) となることから, スラグ上置き区において全窒素が顕著に低減したことから同様のことが示唆される。



有機物分解が進行した理由としては, スラグ上置き区では, 底質が好氣的に改質され, 直上水の酸化還元電位が, Fig. 3-3 に示すように 0~320 mV と高く保たれたことにより, 好氣的有機物分解が進行する酸化還元電位となったこと, および溶存硫化物による酸素消費が抑えられたことにより, 有機物分解に利用可能な余剰の溶存酸素が存在したことが考えられる。さらに, 有機物分解は(4-9)式で示された酸素による有機物分解だけでなく, Table 3-2 (Wijsman et al. 2002, 佐山ら 1988) に示した脱窒反応, マンガンによる異化的還元, および鉄による異化的還元も進行した可能性がある。

一方, 泥単体区においては, 酸化還元電位が-150 mV 前後 (Fig. 3-3) と低く, 硫酸還元による嫌氣的分解が進行する酸化還元電位 (Table 3-2) であったことから, 好氣的有機物分解はほとんど進行しなかったと考えられる。

3.5. 第3章のまとめ

製鋼スラグによる水中の酸素消費低減挙動を室内実験により定量化することを目的として, 福山内港の底泥に製鋼スラグを上置きし, 溶存酸素の推移などを測定する室内実験を行った。その結果, 下記の知見が得られた。

- 1) 泥へのスラグの上置きにより, 泥から海水中への溶存硫化物の溶出が抑制され, 溶存酸素濃度および酸化還元電位が高く推移した。一方, 泥単体では溶存酸素濃度はほぼゼロ, 酸化還元電位も低位で推移, 海水への溶存硫化物の溶出が認められた。
- 2) スラグ上置きによる水中の溶存酸素消費速度の低減量は, 100~150 mg/m²/day (供給された酸素の 12~18%に相当) と見積もられた。

3) スラグ上置き区において、試験後の泥中の POC および全窒素が大きく減少したことから泥中の有機物分解が生じたと考えられた。この結果はスラグの存在によって有機物分解が促進されたことを示唆している。

以上から、製鋼スラグは溶存酸素消費低減効果があることが定量的に明らかとなった。さらに、底質を酸化状態に改善することが示されるとともに、底質の有機物分解も進行することが示されるなど、これまでに無い知見が得られた。

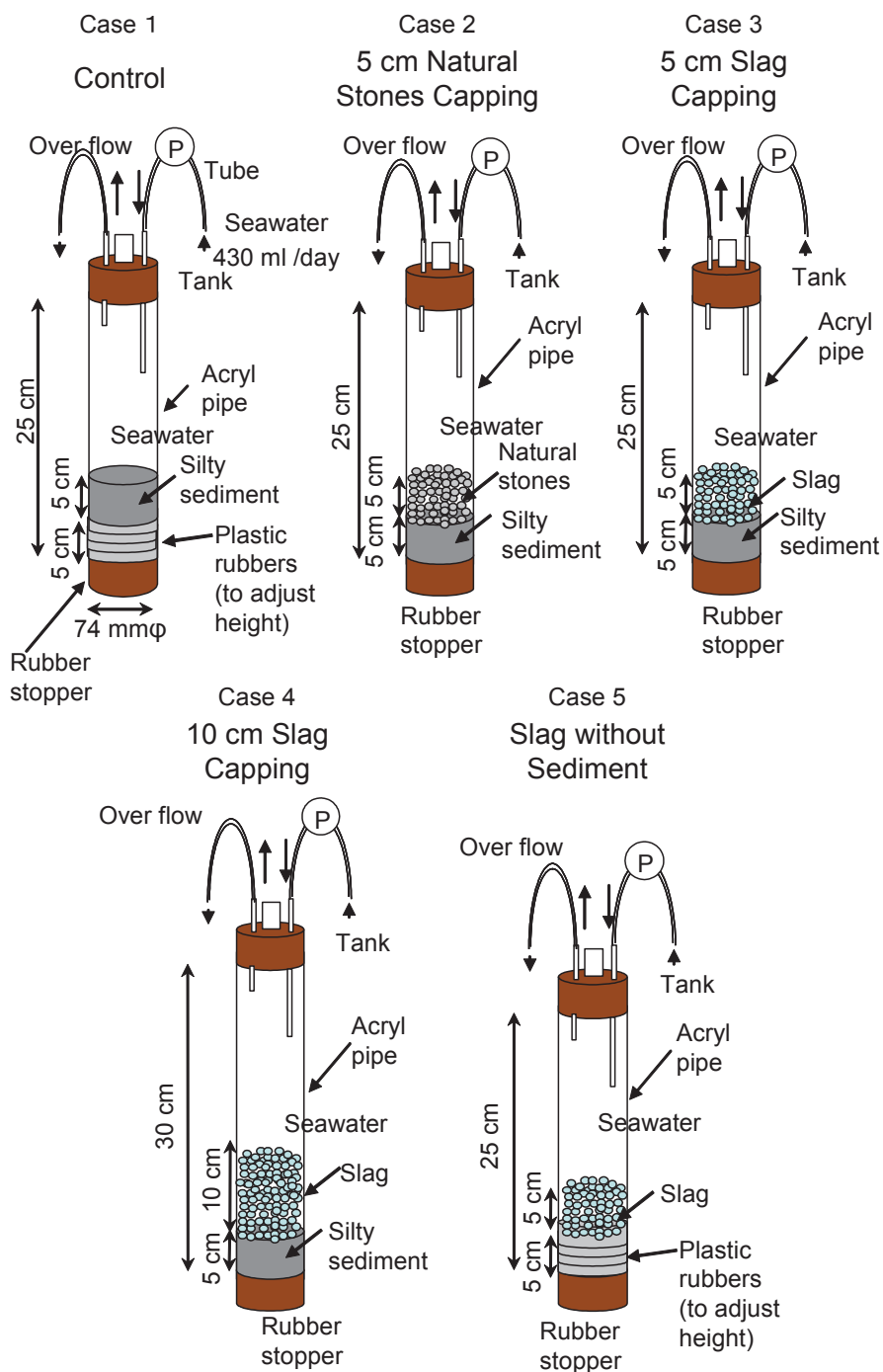


Fig. 3-1. Experimental setting scheme. Transparent acrylic pipes with 74 mm in diameter and 250 mm or 300 mm in length were used. Sediment collected from Fukuyama Inner Harbor was put on the bottom of the pipe with 50 mm in the height, and add steelmaking slag or natural stones were placed on the sediments. Seawater was introduced to all the pipes at flow rate of 430 ml/day using a peristaltic pump. Temperature was set at 22 °C.

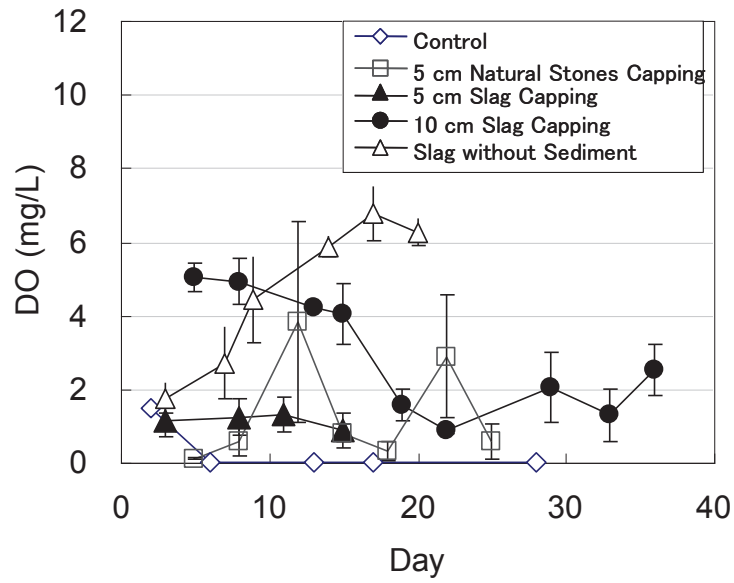


Fig. 3-2. Temporal changes of dissolved oxygen. See Fig. 3-1 regarding the experimental settings. Error bars denote standard error (n =3).

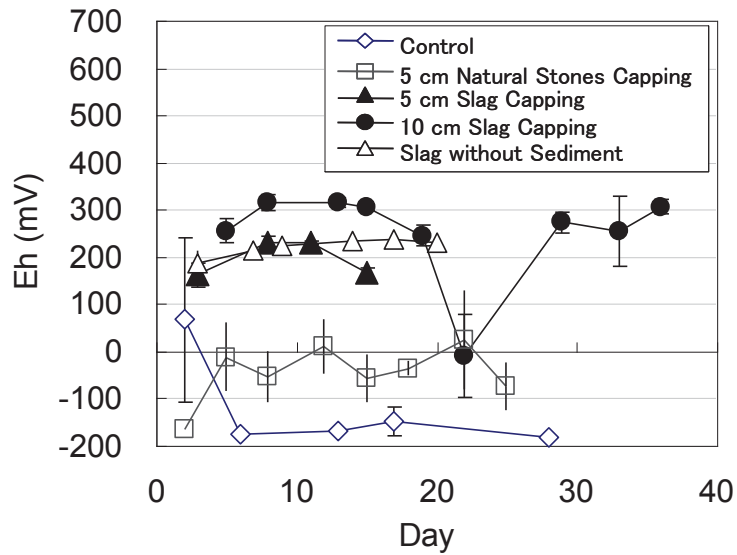


Fig. 3-3. Temporal changes of ORP. See Fig. 3-1 regarding the experimental settings. Error bars denote standard error (n =3).

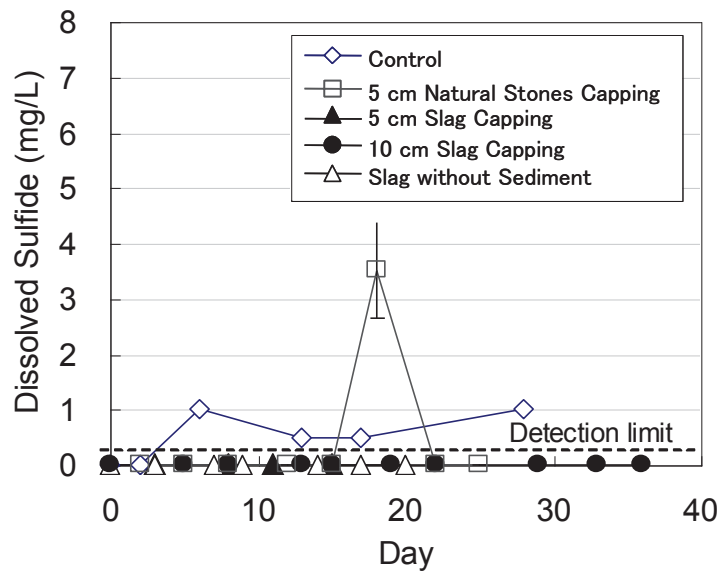


Fig. 3-4. Temporal changes of dissolved sulfide. See Fig. 3-1 regarding the experimental settings. Error bars denote standard error (n =3).

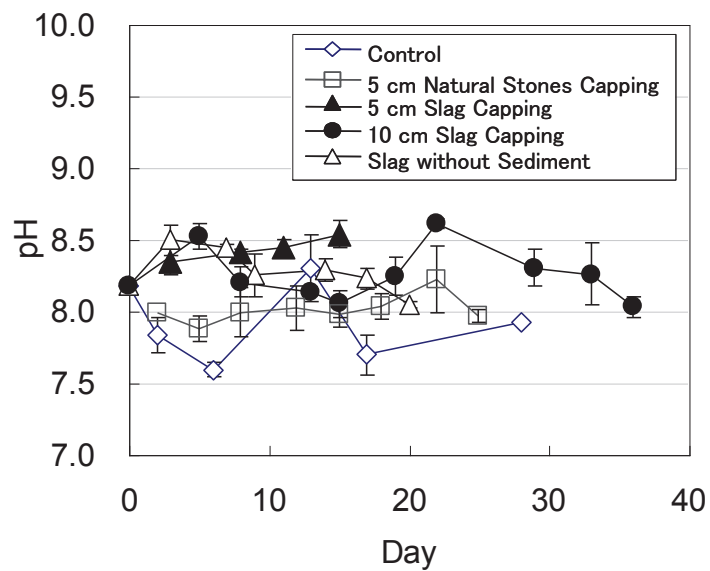


Fig. 3-5. Temporal changes of pH. See Fig. 3-1 regarding the experimental settings. Error bars denote standard error (n =3).

Table 3-1. Characteristics of the sediment used for the experiments.

| | | Original Sediment | Control | 5 cm Slag Capping |
|--------------------|-------|-------------------|---------|-------------------|
| T-C | mg/g | 100 | 110 | 45 |
| Organic C | mg/g | 100 | 110 | 39 |
| T-N | mg/g | 7.98 | 8.34 | 3.26 |
| T-P | mg/g | 2.86 | 2.82 | 6.00 |
| T-Fe | mg/kg | 34000 | 36000 | 85000 |
| Ig.Loss | % | 21.5 | 23.2 | 11.9 |
| COD _{sed} | mg/g | 126 | 132 | 74.1 |
| T-S | mg/g | 9.26 | 2.57 | 5.31 |

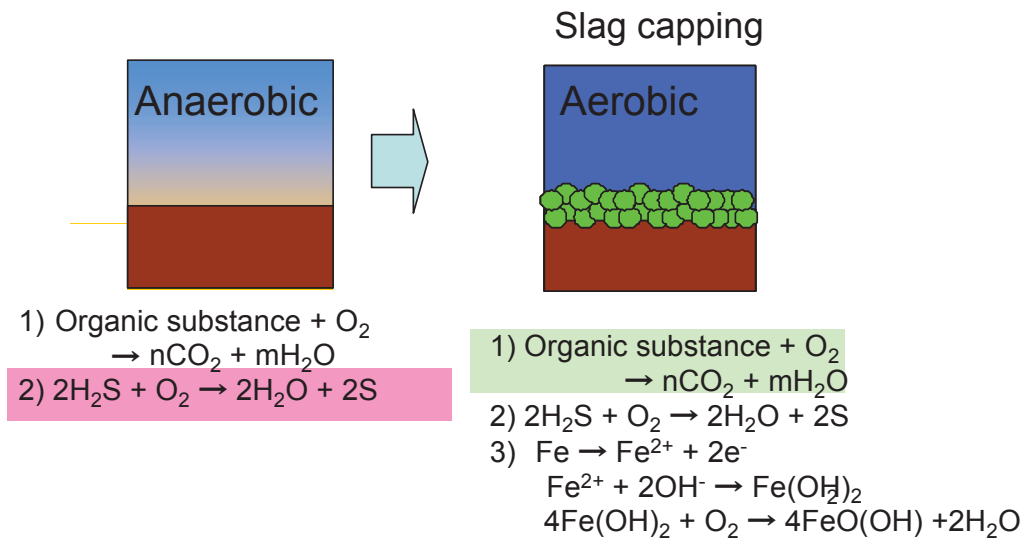


Fig. 3-6. Supposed chemical reactions occur before and after an application of steelmaking slag onto organically enriched sediments.

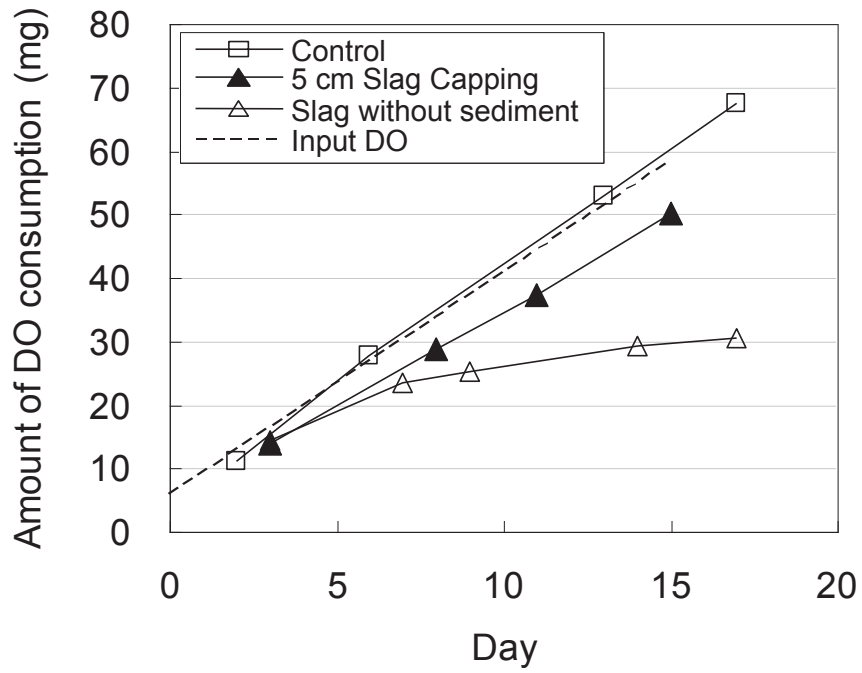


Fig. 3-7. Amount of dissolved oxygen consumption calculated with equation (3-8).

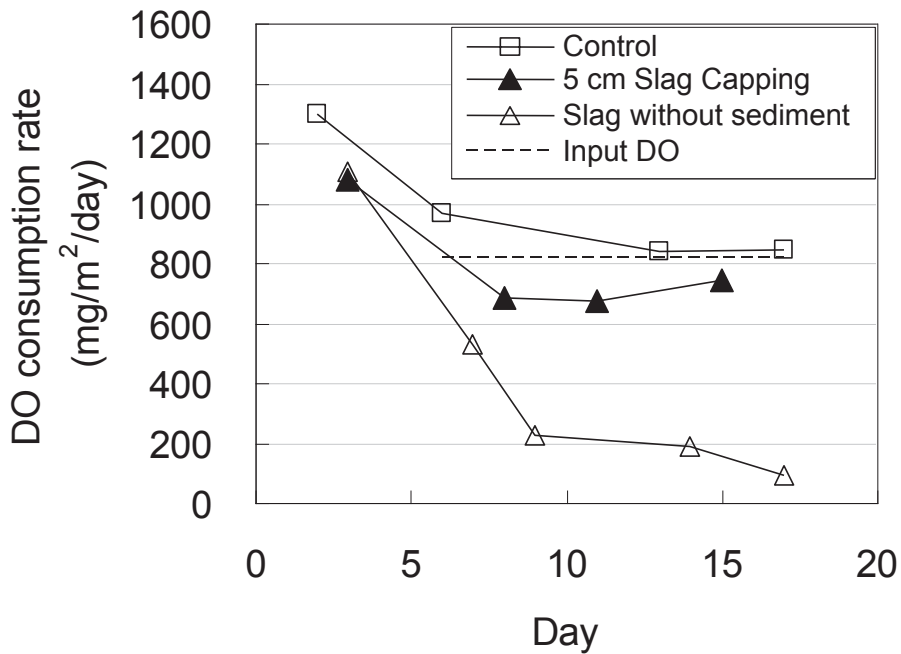


Fig. 3-8. Dissolved oxygen consumption rate calculated with equation (3-8).

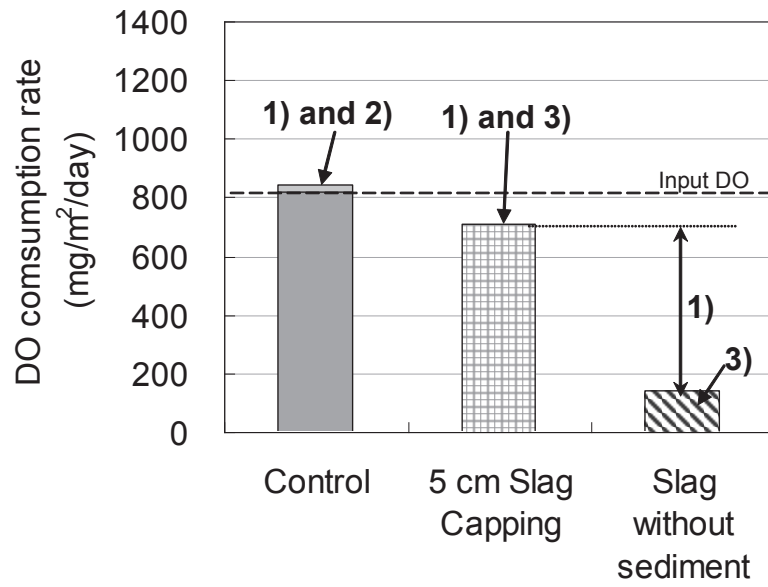


Fig. 3-9. Estimated DO consumption rates caused by various processes, supposed under the experiment conditions carried out in the present study. DO consumption in Control is composed of the processes 1) and 2). For 5 cm capping and slag without sediment, the processes 1) and 3) and the process 3) are considered to occur. See Fig, 3-6 for the processes 1), 2), and 3).

Table 3-2. Decomposition processes of organic matter.
(Wijsman 2002, 佐山ら 1998).

| Reaction | Reaction formula | ORP |
|-----------------------|---|-------------|
| Aerobic decomposition | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + x\text{O}_2 + y\text{H}^+$ $\rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O}$ | 300~500 mV |
| Dinitrification | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4/5x\text{NO}_3^- + (4/5x+y)\text{H}^+$ $\rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2/5x\text{N}_2 + 7/5x\text{H}_2\text{O}$ | -100~400 mV |
| Mn reduction | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 2x\text{MnO}_2 + (4x+y)\text{H}^+$ $\rightarrow x\text{CO}_2 + 2x\text{Mn}^{2+} + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3x\text{H}_2\text{O}$ | |
| Fe reduction | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4x\text{Fe}(\text{OH})_3 + (8x+y)\text{H}^+$ $\rightarrow x\text{CO}_2 + 4x\text{Fe}^{2+} + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 11x\text{H}_2\text{O}$ | -200~200 mV |
| Sulfate reduction | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 1/2x\text{SO}_4^{2-} + (1/2x+y)\text{H}^+$ $\rightarrow x\text{CO}_2 + 1/2x\text{H}_2\text{S} + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O}$ | -200~0 mV |
| Methanogenesis | $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + y\text{H}^+$ $\rightarrow 1/2x\text{CO}_2 + 1/2x\text{CH}_4 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ | < -200 mV |

[第3章の引用文献]

- Canfield D. E.: Reactive iron in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3), 619–632, 1989.
- 藤原建紀: 内湾の貧酸素化と青潮, *沿岸海洋研究*, 48(1), 3-15, 2010,
- Howarth, R. W. and J. W. B. Stewart: The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies, *SCOPE 33* 67-84, 1992.
- 入江政安, 中辻啓二, 寺中恭介: 大阪湾阪南港の浚深窪地における底質環境に関する調査研究, *海岸工学論文集*, 54, 1091-1095, 2007.
- 入江政安, 西田修三, 寺中恭介, 辻陽平, 平澤充成, 藤原敏晴, 中筋みゆき: 硫化水素の発生・溶出に着目した水底質モデルによる貧酸素水塊の動態解析, *土木学会論文集 B2 (海岸工学)*, 66, 1, 1066-1070, 2010.
- 環境省水・大気環境局編: 底質調査法, 8-158. 2012.
- 佐山幹雄, 栗原 康: 底泥の微生物と物質代謝, 栗原 康 編, *沿岸河口域の生態学とエコテクノロジー*, 35, 東海大学出版, 東京, 1988.
- Wijnsman J.W.M., P.M.J. Herman, J.J. Middelburg and K. Soetaert: A Model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the Black Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54, 403-421, 2002.

第 4 章 実規模試験での製鋼スラグによる有機質底泥中の硫化物抑制

4.1. 緒言

有機物含量が高く硫化水素が発生する底泥に対する製鋼スラグの適用について、第 2 章では、実海域から採取した泥に製鋼スラグを上置きまたは混合することにより、直上水および底泥間隙水中の溶存硫化物濃度が低下すること、気相への硫化水素ガスの発生抑制効果が認められること、およびこれらの効果が少なくとも試験期間である 6 ヶ月継続することなどを確認した。第 3 章ではスラグ上置きにより泥による酸素消費が低減することを室内試験にて定量的に示した。本章では、次のステップとして、実海域での実証試験を行うこととし、広島県福山市の福山港湾奥部に位置する福山内港において製鋼スラグ覆砂による実規模試験を実施した結果について述べる。

4.2. 試験方法

4.2.1 試験海域の概要

実証試験海域である福山内港は、幅 0.1 km×奥行 2.2 km で水深 2～4 m の運河状の海域で、いわゆるへドロ状の有機質底泥が堆積する海域である。ここでは、春季から夏季にかけて、湾奥部の底層が還元的になり、硫化水素が発生することが問題となっている（坪川ら 2010）。この海域から採取した底泥の性状は Table 2-1 に示したとおりである（含水比以外は乾燥重量）。硫化物のほか、強熱減量が高いことから有機物を多量に含んでいることが分かる。福山内港には降雨時に合流式下水処理施設から多量の未処理下水が越流するため、含まれる有機物粒子が沈降・堆積することが底泥の劣化の主原因である。

4.2.2. スラグ試験区の施工

2011 年 8 月に Fig. 4-1 に示す試験区 A（面積 432 m²）において 1 回目の製鋼スラグ施工を実施した。使用した製鋼スラグ（JFE スチール株式会社西日本製鉄所産）の化学成分を Table 4-1 に、使用した粒度を Table 4-2 に示す。試験区 A で用いたスラグ 1 は、第 2 章の実験室規模試験と同じである。スラグの施工量（体積）は 300 m³とした。施工手順を Fig. 4-2 に示す。クレーン台船にスラグを積載し、施工エリアに移送し、クレーンに装着したグラブにて施工した。まず、下層材として 5-10 mm に粒度調整したスラグを 35 cm 厚みで施工したのち、上層材として 10-25 mm に粒度調整したスラグ

を厚み約 35 cm で施工した。下層に細粒スラグを選択した理由は、海底の泥が軟弱であるため施工時にめり込みすぎないようにするためである。一方、上層に粗粒を施工した理由は、スラグ層と直上水との海水交換が生じやすくするためである。施工中は汚濁防止枠を設置し、投入時の底質の巻き上がりによる汚濁を防止した。

次いで 2012 年 7 月に、Fig. 4-1 に示す試験区 B および試験区 C（面積合計 3,510 m²）において、2 回目の製鋼スラグ施工を 1 回目と同様の手順で実施した。使用した製鋼スラグの化学成分は Table 4-1 に、粒度は Table 4-2 に示したとおりである。試験区 B は下層材および上層材とも試験区 A と同一とした。試験区 C では下層材に Slag 1 を、上層材に 30-50 mm に粒度調整した Slag 2（西日本製鉄所産）を用いた。Slag 2 は、筆者らにより Slag 2 は別海域において浅場造成資材としての実証試験を実施し、海藻や底生生物の着生基盤として長期的に機能することが示されている（宮田ら 2012）。本海域においても底生生物が着生する可能性があると考え、上層材に選定した。いずれのエリアとも上層材および下層材の厚みは 35 cm ずつ（計 70 cm）とした。

スラグ施工時の周囲のアルカリ拡散の影響を調べるため、Fig. 4-2 に示す位置にマルチ水質計（U-20、堀場製作所）を設置し、スラグ投入時の海水 pH をモニターした。Fig. 4-3 に 2011 年 8 月の下層材施工時に測定した pH の結果を示す。汚濁防止膜直近において製鋼スラグ投入時にわずかに pH の上昇が確認されたが、最大でも 8.3 程度と低位であった。白濁などの問題は生じなかった。

4.2.3 施工後の測定位置

第 1 回施工後および第 2 回施工後は、発生するガス、水質および底生生物などについて調査した。その測定位置を断面図として Fig. 4-4 に示す。第 1 回試験後においては、Fig. 4-4(a) に示すように、スラグを施工した試験区 A の中心部を原点（0 m）とし、その湾奥側および湾口側 5 m の位置を試験区の測定点とし、原点から湾奥側および湾口側に 25 m、50 m および 100 m のスラグを施工していない位置を対照区として設定した。また、第 2 回試験以降においては Fig. 4-4(b) に示すように、試験区 A（0 m）、試験区 B（湾口側 65 m）および試験区 C（湾口側 134 m）をスラグ試験区の測定点とし、原点から湾奥側 100 m および湾口側 244 m の位置に対照区を設定した。

4.2.4. 測定項目および測定方法

(1) 底質間隙水

間隙水の採取は、第1回目試験では、2週後(2011年8月)、8週後(10月)、20週後(12月)および42週後(2012年5月)に、第2回試験後では、2週後(2012年7月)、12週後(10月)、19週後(11月)、21週後(12月)、30週後(2013年2月)、37週後(3月)、41週後(4月)、および46週後(6月)に実施した。試験区の間隙水の採取は、ダイバーにより、シリンジを用いて、予め施工時にスラグ表面から5~10 cmの深さの位置に埋設してあった10 cm長のセラミック製エアーストーン(810, ダイトウブク)にタイゴンチューブを接続して行った。対照区では、10 cm径のアクリルパイプにて柱状採泥し、底質表層から5~10 cmの位置の泥を採取した。

各サンプルについてpHおよび酸化還元電位(IM-22P, 東亜ディーケーケー, 参照電極は白金電極), および溶存硫化物(北川式検知管 200SA, 200SB, 光明理化学)を測定した。第2回試験以降はこれらに加え、溶存酸素濃度をウインクラ法にて測定した。対照区の溶存硫化物および溶存酸素濃度はダイバーにより底質ごと採取し、遠心分離により泥間隙水を抽出して測定した。

(2) 直上水

底質間隙水の採取と同時に、5-10 cmから直上水を採取した。第1回試験ではダイバーによって、第2回試験以降では船上からタイゴンチューブを接続したハンドポンプによって採取した。これらの試水は、底質間隙水と同様の方法にて、pH, 酸化還元電位, 溶存硫化物および溶存酸素濃度を測定した。

(3) 鉛直方向の水質プロファイル

試験区および対照区の海水において、鉛直方向の水質プロファイルを2011年8月および12月に測定した。船上から多項目水質計(AAQ177, JFEアドバンテック)を用い、水面から海底まで0.5 mごとの間隔で、それぞれの水深における水温, 塩分, pH, 溶存酸素濃度および酸化還元電位(参照電極は白金電極)の測定を行った。

(4) 発生ガス量およびその成分

2011年9月, 10月, 12月, 2012年7月および10月に海底より自然発生するガスを海底に設置したチャンバーにより捕集し、回収したガス量の測定を行った。さらに、2012年12月には、底質を振とうしたときに排出されるガスを測定した。スラグ試験区の底質サンプルはダイバーにより底質に手動ポンプを差し込み、ゆっくり吸引してスラグ間隙の泥を回収した。対照区の泥は柱状採泥により採取した。この底質サンプル約1000 mlを2 L広口

瓶に入れて密封，広口瓶を振とう器 (TS-4N, TAITEC) にて回転数 200 rpm, 振幅 5 cm で 6 時間振とうした。その後，容器内のガスの硫化水素濃度を検知器 (GX-2009, 理研計器) にて，二硫化ジメチル濃度およびメチルメルカプタン濃度をガス測定用検知管 (それぞれ 53, 71, ガステック) にて測定した。

(5) 底生生物

第 2 回試験後の 2013 年 2 月, 3 月, 4 月および 6 月に底生生物の定量分析を行った。ダイバーによりステンレス製枠 (面積 25 cm×25 cm, 深さ 15 cm) を用いて，面積 25 cm×25 cm, 深さ 10 cm の底質を採取し，篩い目 1 mm の篩い上のマクロベントスについて，種類数，個体数および湿重量の測定を行った。

4.3. 試験結果

4.3.1. 底質間隙水

スラグ区および対照区の底質間隙水の pH の推移を Fig. 4-7(a) に示す。対照区の底質間隙水の pH は湾奥側で 7.0~8.0, 海側で 7.5~8.5 で推移しており，湾奥側で pH が低い傾向が確認された。スラグ試験区では試験区 A で施工直後は 8.9 と高めであったが，その後低下し，7.1~8.0 で推移した。試験区 B および試験区 C では 7.9~8.4 で推移しており，第 2 回試験以降で比較すると対照区と同様に湾奥側でやや低い傾向となった。溶存硫化物濃度の測定結果を Fig. 4-7(b) に示す。第 1 回試験において，対照区では 150~350 mg S/L と高濃度の溶存硫化物が検知されたのに対し，スラグ区 (A 試験区) では全ての測定において，検出限界 (0.5 mg S/L) ~5 mg S/L で推移しており，対照区に対して顕著に低位であった。

第 2 回試験以降においても，対照区では 60~400 mg S/L と高濃度の溶存硫化物が検知されたのに対し，スラグ試験区では検出限界~20 mg S/L で推移しており，全ての測定において，溶存硫化物濃度は顕著に低位であった。また，第 2 回試験の試験区 B および試験区 C において溶存硫化物濃度はほぼ同レベルであった。底質間隙水の酸化還元電位の結果を Fig. 4-7(c) に示す。第 1 回試験において，対照区では調査時期にかかわらず，酸化還元電位は -200 mV 前後と低位で還元的であったのに対し，スラグ施工区では -20~+100 mV と対照区と比較して明らかに高位で推移した。2 週間から 8 週間にかけて低下傾向が見られたが，冬季 (12 月) に高くなっており，季節変動も見受けられた。第 2 回試験においても同様の傾向が継続し，スラグ施工区では -20~+100 mV と対照区と比較して高位で推移した。また，第 2 回試験の試験区 B

および試験区 C において酸化還元電位はほぼ同レベルであった。

第 2 回試験後の底質間隙水の溶存酸素濃度の結果を Fig. 4-7(d) に示す。秋季から冬季にかけて、泥およびスラグ間隙水中の溶存酸素濃度は、試験区で対照区よりも高い傾向が見られた。

4.3.2. 直上水

スラグ施工区および対照区の直上水の pH, 溶存硫化物濃度, 酸化還元電位および溶存酸素濃度の測定結果を Fig. 4-8(a) ~ Fig. 4-8(d) に示す。溶存硫化物は調査時期にかかわらず、スラグ施工区および対照区とも、ほとんど検出されなかった。酸化還元電位および溶存酸素濃度は夏季に低く、冬季に高くなる傾向を示した。スラグ施工区と対照区間の差はほとんど認められなかったが、湾奥側で低く、海側で高い傾向となり、2009 年の測定結果（高橋ら 2010）と傾向が合致した。

4.3.3. 鉛直方向の水質プロファイル

鉛直方向の水質測定結果として、2012 年 8 月および 2012 年 2 月の測定例を Fig. 4-9 および Fig. 4-10 に示す。いずれもスラグ施工区と対照区の差は明確ではなかった。2012 年 8 月の測定結果では、水深 2 m 前後で大きく変化しており、躍層が生じていた。溶存酸素濃度は水深 2 m から下層においてほぼ無酸素状態であった。一方、2012 年 2 月の調査では、水面から海底までほぼ同じ水質であり、海底まで溶存酸素濃度が高いことが確認された。

4.3.4. 海底からの発生ガス

(1) 発生ガス量

海底からのガス発生量の測定結果を Fig. 4-11 に示す。測定時期により発生量のばらつきがあるが、対照区では、 $0 \sim 0.23 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$ で推移した。これに対し、スラグ試験区では $0 \sim 0.03 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$ で推移し、対照区と比較して低位であったことから、底質からのガス発生量が顕著に抑制されていることが示された。

(2) 振とうした底質のガス成分

2012 年 12 月に採取した底質を振とうしたときの容器内ガス濃度の結果を Fig. 4-12 に示す。硫化水素ガスは対照区では湾奥側で 300 ppm, 湾口側で 1200 ppm であったのに対し、スラグ試験区では検出限界未満 ($< 1 \text{ ppm}$) であった。二硫化ジメチルおよびメチルメルカプタンについても、対照区では最大 70 ppm および 10 ppm 検出されたのに対し、スラグ試験区ではいず

れも検出限界（硫化水素ガス，二硫化ジメチル，メチルメルカプタンの検出限界は，それぞれ，0.1 ppm，0.36 ppm，0.25 ppm）未満であった。このことから，底質に含まれる硫化水素などの悪臭成分が顕著に抑制されていることが示された。

4.3.5. 冬季から春季にかけての底生生物の着生

2013年2月の底生生物の種類数，個体数および湿重量の測定結果を Fig. 4-13 に示す。一方，対照区においては環形動物が1～2種，個体数および湿重量はそれぞれ0.1 m²当たり20～150個体，0.5～1 gであったのに対し，スラグ試験区においては，環形動物や軟体動物など3～6種が確認され，個体数，湿重量はそれぞれ0.1 m²当たり500～1400個体，5～23 gであった。スラグ試験区Cおよび対照区（湾奥側）の水中写真を Fig. 4-14 に，スラグ試験区Cで採取した製鋼スラグ塊に付着した生物の写真を Fig. 4-15 に示す。スラグ試験区Cでは写真に示すように，ユウレイボヤやスピオがスラグ表面に付着して生息している様子が観察された。

4.4. 考察

4.4.1. 製鋼スラグによる実海域底泥の溶存硫化物の無害化

硫化水素は，無酸素状態の泥中において硫酸還元菌が有機物を分解する際，硫酸イオン（SO₄²⁻）が還元されることで生成する（(4-1)式）（Howarth et al. 1992）。



硫化水素は水中では主に硫化水素イオン（HS⁻）として存在し，その一部は底質から直上水へ溶出する。第2章で述べた室内試験を踏まえて実施した本報の実海域試験においても，スラグ間隙水の溶存硫化物，ガス発生量の抑制効果が約2年経過後も継続することが示された。さらにガス中の硫化水素ガスの抑制効果も認められた。Hayashiらは，硫化ナトリウム水溶液と製鋼スラグを反応させたあとのスラグ表面をEPMA法による元素マッピングを行い，スラグ表面部分で硫黄（S）と鉄（Fe）の分布が良く一致したことを報告している。さらに，反応生成物の無反射X線回折分析および放射光分析結果から，硫化鉄の生成および単体硫黄の生成が生じたと推定している（Hayashi et al. 2013）。本研究においてもスラグから泥中にFeが溶出して第2章で示した(2-1)式および(2-2)式に示す硫化鉄や単体硫黄生成により

底質中の硫化物抑制に寄与した可能性がある。今後、泥中への Fe の溶出の有無などを精査して明確にする必要がある。

一方、直上水では、スラグ試験区と対照区の間で溶存硫化物などの差が確認できなかった。この原因は、実海域において、潮汐などによる海水の移流拡散の影響が強いため、底質改善による溶存硫化物の直上水への溶出の影響が現れにくいためと考えられる。これを検証するため、2012年11月に各測定点に塩化ビニル製円筒容器（内径150 mm×高さ300 mm）を設置して底質と底層水を隔離した（Fig. 4-16）。12日後（2012年12月）および86日後（2013年2月）に底質から溶出する溶存硫化物濃度を検知管にて測定した。Fig. 4-16に装置の模式図を、Fig. 4-17にその結果をそれぞれ示す。対照区では湾奥側で50 mg S/L、海側で6～45 mg S/Lの溶存硫化物が検出されたのに対し、スラグ試験区では検出限界（0.5）未満～5 mg S/Lと低位であった。以上の結果から、第2章の室内試験にて認められた底質から直上水への溶存硫化物溶出の抑制効果が実海域においても確認されたと言える。

4.4.2. 秋季から冬季にかけての溶存酸素濃度上昇

本試験において、Fig. 4-8(d)に示されるように、春季から夏季にかけて底層水中の溶存酸素濃度が低下（貧酸素化）し、秋季から冬季にかけて上昇することが確認された。東京湾や大阪湾などの閉鎖性海域の奥部では、夏季の水温躍層の形成により底層水が貧酸素化し、冬季の鉛直混合により酸素濃度が増加する。福山内港でも同様の周年変動があることによると考えられる。ただし、直上水の溶存酸素濃度が上昇する秋季から冬季において、Fig. 4-7(d)に示されるように、対照区では底質間隙水の溶存酸素濃度は増加しなかった。この理由は、対照区では、底質間隙水中に溶存硫化物が多く存在するため、海底の溶存酸素が硫化水素により消費されたためと考えられる（(4-2)式）。



これに対し、スラグ区においては、底質間隙水中の溶存酸素濃度が高くなった。これはスラグ区の溶存硫化物濃度が低いため、(3-2)式の硫化水素による溶存酸素消費が抑えられたことによると考えられる。さらに秋季から冬季にかけて間隙水の溶存酸素濃度が上昇したが、これは上層材として用いたスラグの粒径が大きいため、スラグ間隙水と直上水の交換が比較的良いことも影響していると考えられる。

4.4.3. 冬季から春季にかけての底生生物着生

冬季において、各スラグ試験区は対照区に比べて生物着生量が多かった。この理由として、1) スラグ試験区において間隙水の溶存酸素濃度が増大したこと、および 2) 冬季における鉛直混合や水柱内有機物生産量の減少のため、浮泥の堆積厚みが減少し、スラグ表面が露出する部位が生じたため、礫状のスラグに付着して生息する底生生物に好適な環境が形成されたことが考えられる。2) は、製鋼スラグが底質改善効果に加えて、生物の着生基盤として機能したことを示している。また、スラグ試験区のうち最も海側に位置する試験区 C において最も個体数、湿重量が高かった。4.3.2. で述べたように海側は湾奥側に比べて直上水の酸化還元電位、溶存酸素濃度が高い傾向にあり、底生生物の生息に適した環境が形成されたと考えられる。

2013 年 2 月に生息が確認されたユウレイボヤは、海水をろ過して懸濁物質を除去するはたらきを有するろ過摂食者の一種である（中井ら 2013）。2014 年 4 月から福山市が雨水滞水池を新設（福山市 2014）したことで下水流入負荷が下がることに加え、今後、底質改善エリアを広げることにより、スラグの表層が露出する期間および面積が増大することで、ユウレイボヤなどろ過摂食者の着生しうる面積および期間が拡大し、懸濁物の浄化能力が向上する可能性が期待される。

4.4.4. 製鋼スラグの底泥中硫化水素抑制材としての適用性

第 2 章および本章の結果から、製鋼スラグを用いた底質改善について、碎石などの天然材と比較し、天然材採取に伴う環境破壊を生じさせないだけでなく、天然材では期待できないスラグ中の鉄による溶存硫化物の無害化や酸化雰囲気への改質といった化学的な効果を有することが明らかになった。Fig. 4-18 に、これらの知見をもとにした、底層水と底質間の硫黄と鉄の挙動の模式図を示す。さらに底生生物の生長基盤として機能し、硫化物抑制により溶存酸素の消費を抑えることと相まって生物の生息に好適な環境に改善しうることが示された。

以上より、硫化物発生が問題となっている海域底泥への製鋼スラグ撒布（覆砂）による環境改善の有用性が示唆された。

4.5. まとめ

硫化物を多量に含むヘドロ状の泥が悪臭問題を引き起こしている福山内港の環境改善対策として、製鋼スラグ撒布によるヘドロ中の硫化物低減技術の実海域実証試験を実施した。製鋼スラグを2011年8月に430 m²の面積に、次いで2012年7月に3510 m²の面積に施工した。施工後にスラグ試験区および対照区について底質間隙水、直上水の水質、および底質から発生するガスなどについて約2年にわたって追跡調査を実施した結果、下記の知見が得られた。

- 1) スラグ試験区において底質間隙水の溶存硫化物は対照区に比べて著しく低減した。また、酸化還元電位および溶存酸素の向上など底質改善効果が認められ、その効果は約2年間の調査期間において効果が持続した。この効果は、スラグから溶出する鉄と溶存硫化物の反応により、硫化鉄などが生成されることによるものと考えられる。
- 2) スラグ試験区では対照区に比べて底泥から発生するガス体積が低減したほか、泥を振とうした際に発生するガス中の硫化水素ガス濃度が低減した。
- 3) 直上水およびさらにその上層の水質については、スラグ施工区および対照区において差が認められなかった。これは、潮汐等による移流拡散により海水が流動しているためと考えられた。
- 4) 秋季から冬季にかけてスラグ試験区において底泥間隙水の溶存酸素濃度の上昇が見られたが、対照区においては認められなかった。この理由として、試験区においては溶存硫化物による酸素消費が抑えられたこと、および直上水との海水交換が生じやすかったことが考えられる。
- 5) 冬季から春季において底生生物の着生が認められ、とくに最も湾口側の試験区Cにおいてユウレイボヤ、スピオなどの多くの生物着生が認められた。これは、スラグにより硫化水素発生が抑制され、秋季から冬季にかけて底層水中の溶存酸素濃度が上昇したこと、および浮泥厚みが減少することで、一部においてスラグ表面が露出することにより、スラグ表層がこれら生物の附着基盤として作用したためと考えられる。

以上の結果より、硫化物発生が問題となっている海域底泥への製鋼スラグ撒布（覆砂）による環境改善の有用性が示唆された。

Table 4-1. Chemical composition of steelmaking slags used for the present experiments (mass %).

| | T.Fe | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MnO | MgO | TiO ₂ |
|--------|------|------------------|------|--------------------------------|-----|-----|------------------|
| Slag 1 | 17.5 | 29.3 | 33.0 | 6.0 | 8.7 | 4.9 | 1.2 |
| Slag 2 | 20.7 | 12.7 | 42.2 | 3.1 | 2.7 | 6.2 | 0.5 |

Table 4-2. Grain sizes of the slags used for the field experiments. Slag laying was conducted in two layers in each construction.

| Site | Lower layer | | Upper layer | |
|----------------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | Slag | Grain size | Slag | Grain size |
| Site A (August 2011) | Slag 1 | 5-10 mm | Slag 1 | 10-25 mm |
| Site B (July 2012) | Slag 1 | 5-10 mm | Slag 1 | 10-25 mm |
| Site C (July 2012) | Slag 1 | 5-10 mm | Slag 2 | 30-50 mm |

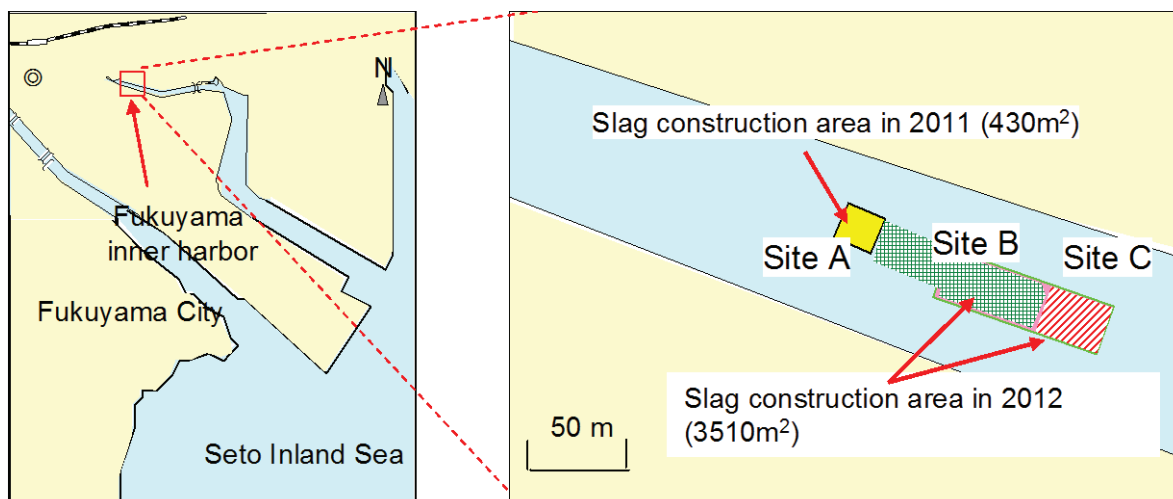


Fig. 4-1. Location of the field test site and the enlarged map of slag construction area.



Fig. 4-2. pH monitoring sites during the construction. No. 1: Outside near the curtain to protect dispersion of silt (silt protector). No. 2: 20 m far from the curtain.

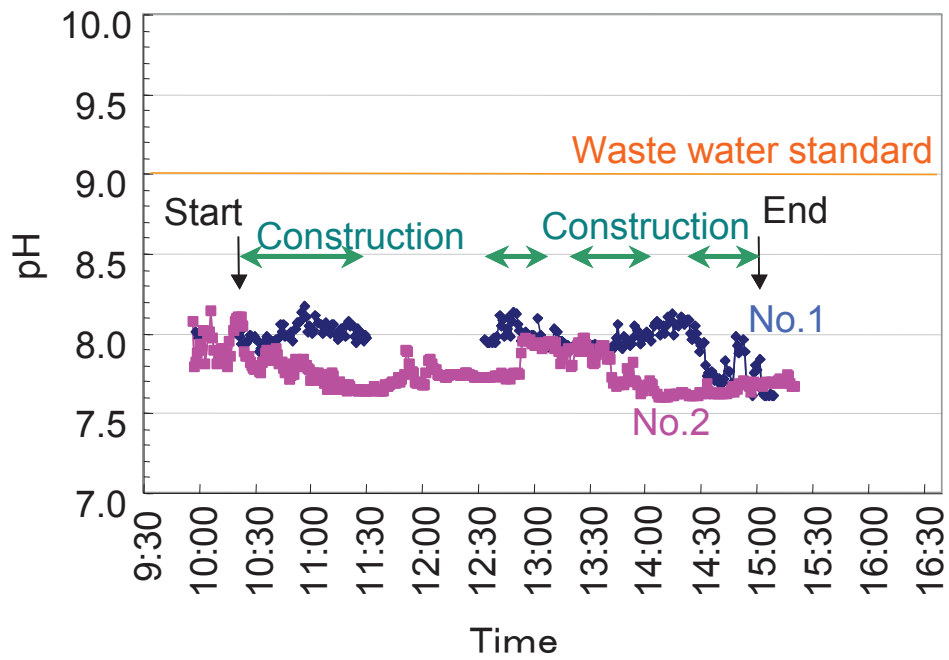
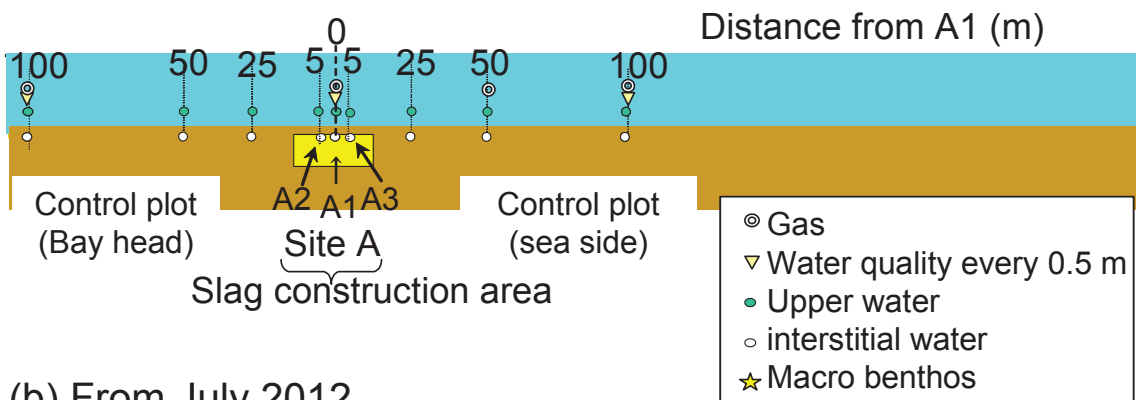


Fig. 4-3. Changes of pH in seawater at No, 1 and No. 2 (see Fig. 4-2 regarding the monitoring sites) during the construction in August 2011.

(a) From August 2011 to June 2012



(b) From July 2012

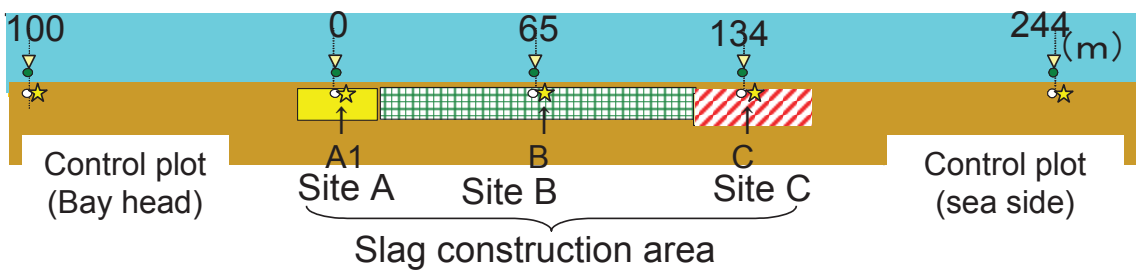


Fig. 4-4. Cross section diagrams of monitoring sites. (a) August to June 2012, and (b) July 2012 onward.

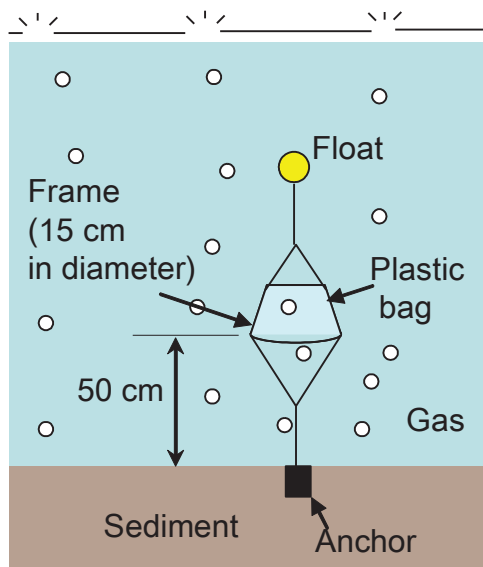


Fig. 4-5. The sampling device to collect gasses generated from the sediments. A plastic bag was set 50 cm above the bottom sediment in upside-down fixed with a frame pulling upward with a float and downward with an anchor.

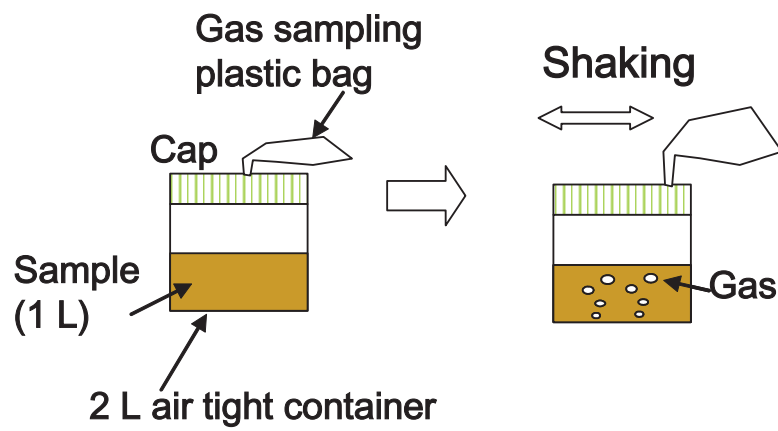


Fig. 4-6. The sampling device to collect gasses generated from the sediments. Sediments collected from the experimental sites by a diver were put into a 2 L air tight container with a plastic bag at the top of cap. The container was shaken for six hours with a rotation speed of 200 rpm to collect gasses.

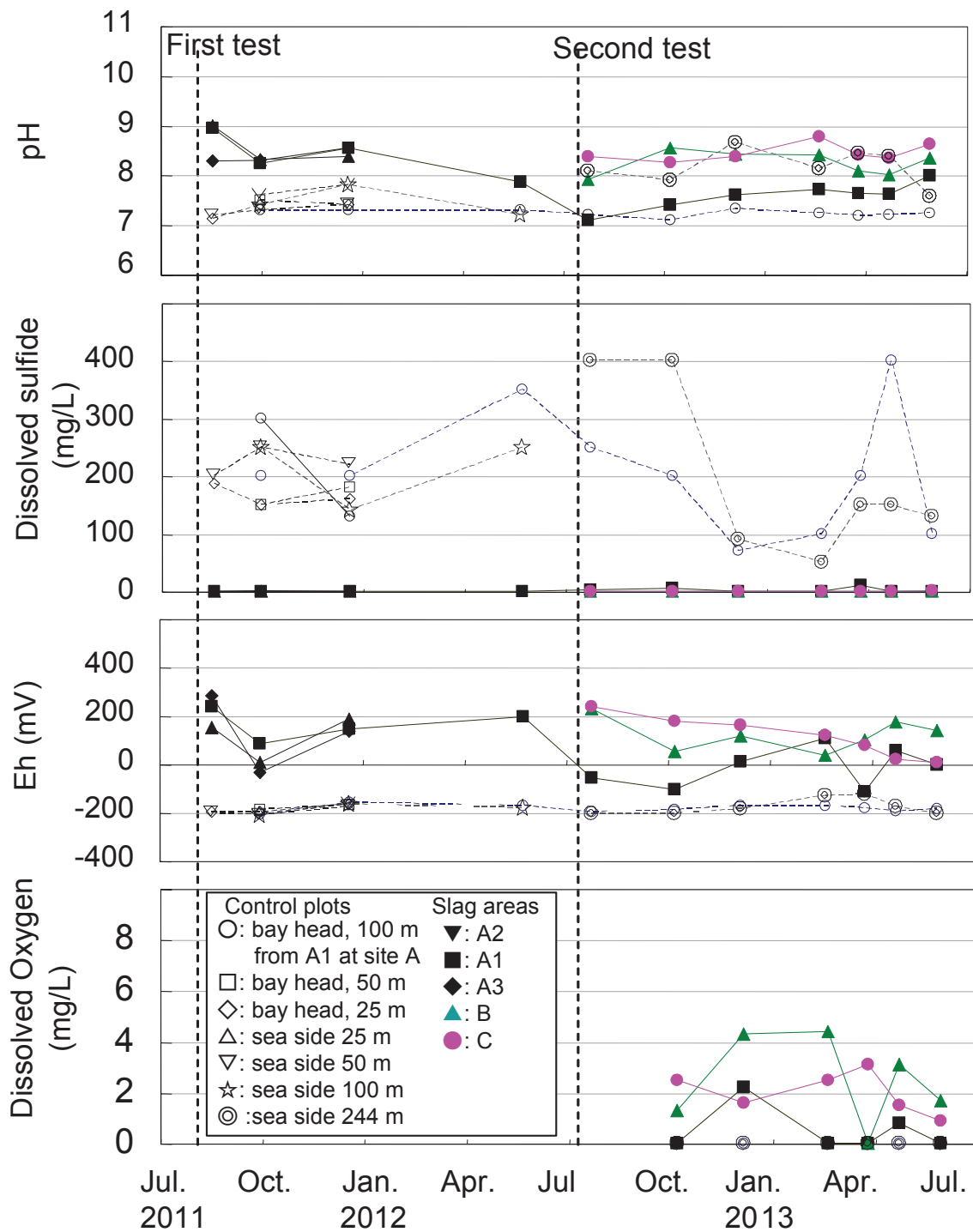


Fig. 4-7. Temporal changes of (a) pH, (b) dissolved sulfide, (c) ORP and (d) DO in the interstitial water in the slag construction area and the control plots. See Fig. 4-4 for the sites of measurements.

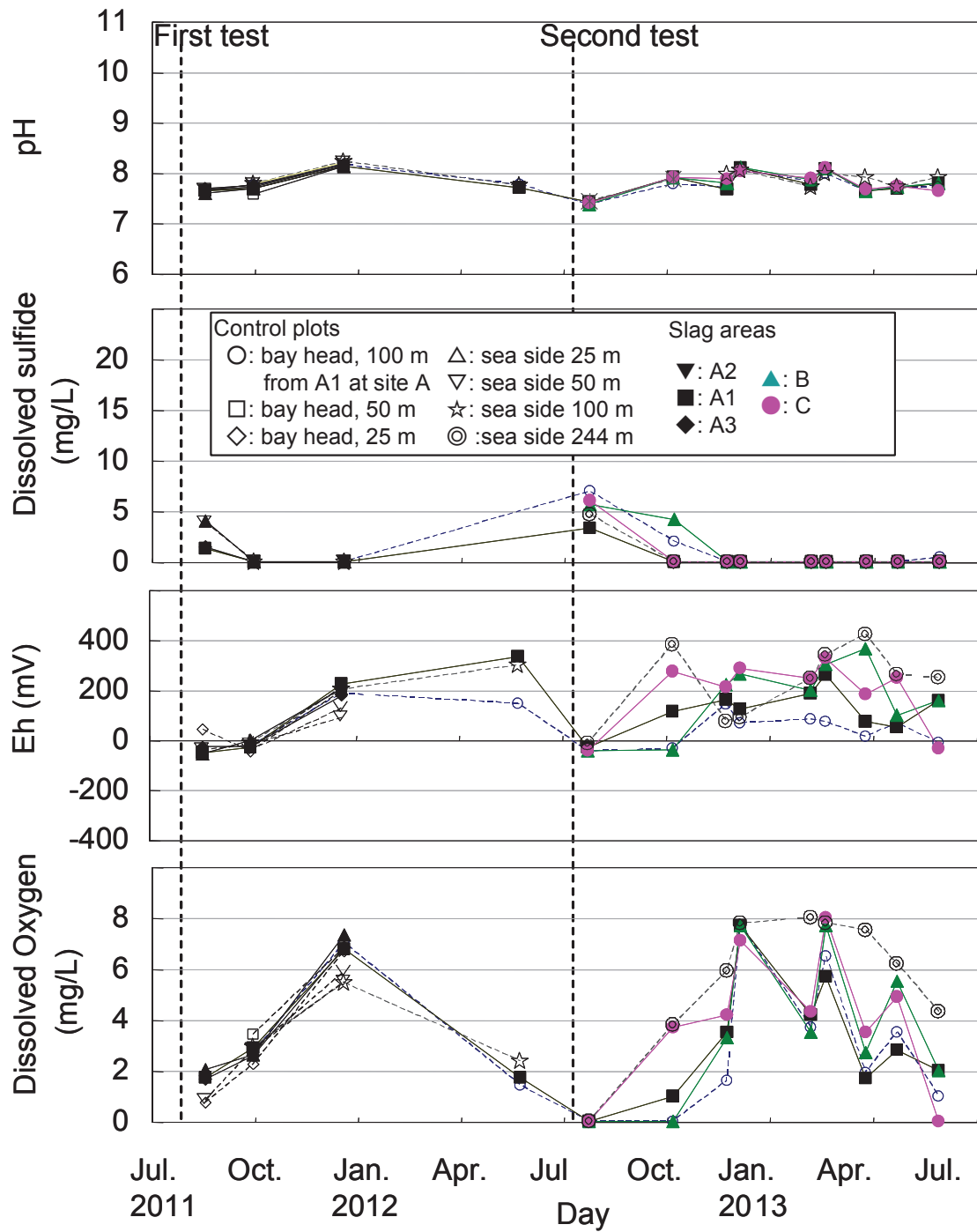


Fig. 4-8. Temporal changes of (a) pH, (b) dissolved sulfide, (c) ORP and (d) DO in the overlying water in the slag construction area and the control plots. See Fig. 4-4 for the sites of measurements.

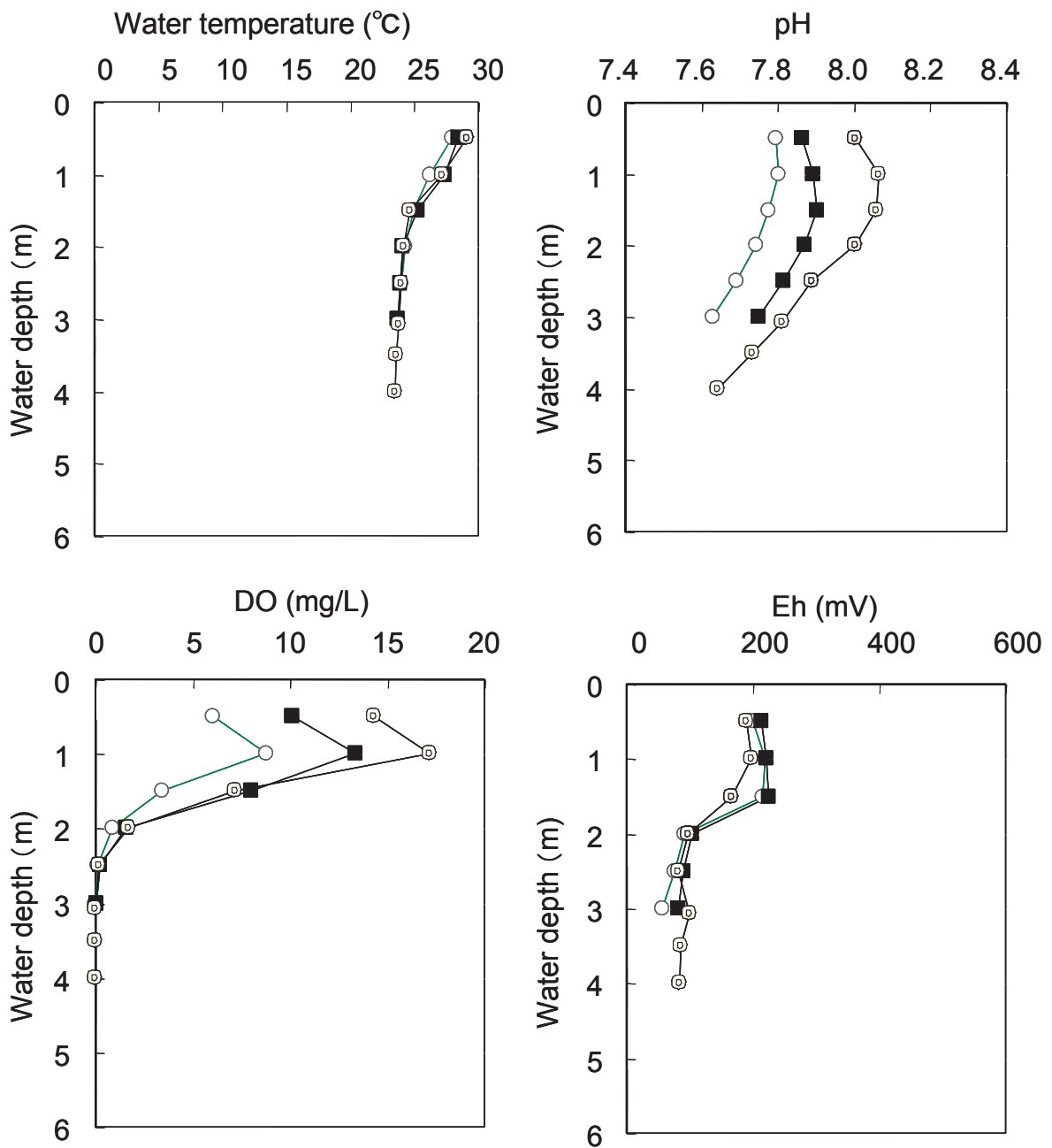


Fig. 4-9. Vertical profiles of water temperature, pH, Eh and DO in the slag construction area and the control plots in August 2011. ○: control (bay head, 100 m from A1), ■: A1, ⊙: control (sea side 244 m from A1) in August 2011. See Fig. 4-4 for the sites of measurements.

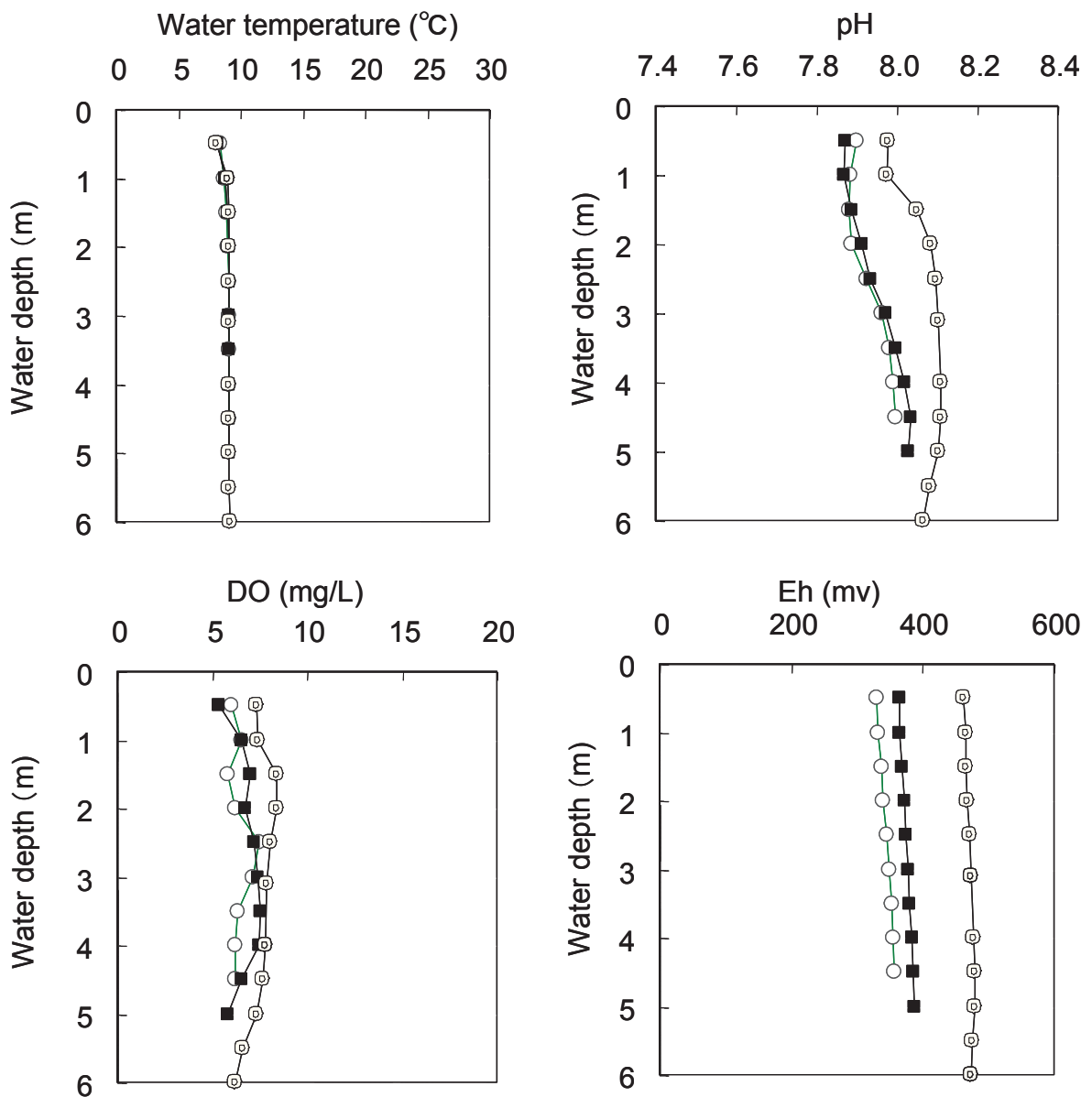


Fig. 4-10. Vertical profiles of water temperature, pH, Eh and DO in the slag construction area and the control plots in December 2011. ○: control (back of bay, 100 m from A1), ■: A1, ⊙: control (sea side 244 m from A1) in February 2012. See Fig. 4-4 for the sites of measurements.

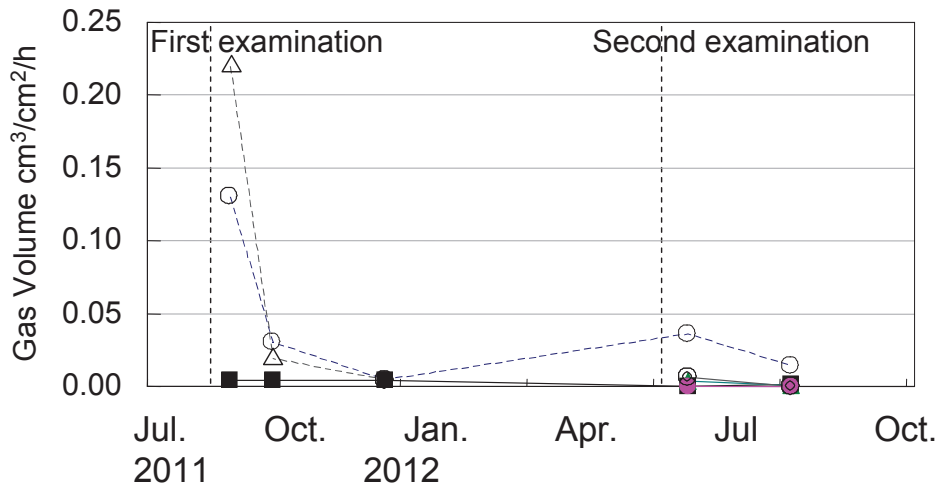


Fig. 4-11. Volume of gas generated from the bottom sediments (see Fig. 4-5 regarding the sampling device). ○: control (head of the harbor, 100m). ■: A1, ▲: B, ●: C, △: control (sea side 100 m from A1). ◎: control (seaside, 244 m from A1).

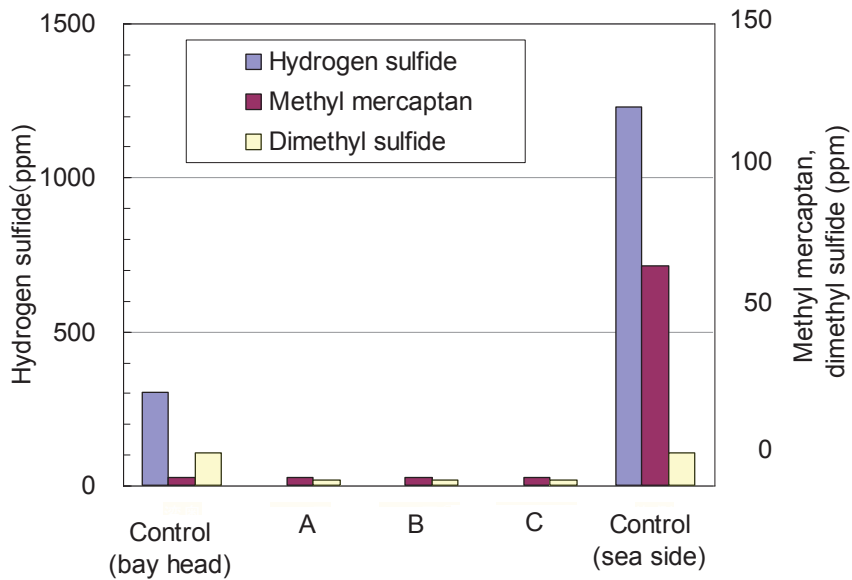


Fig. 4-12. Concentrations of hydrogen sulfide, methyl mercaptan and dimethyl disulfide gasses in the sediments of Fukuyama Inner harbor. Gasses were collected after shaking the sediments sampled at the slag construction area and the control plots on December 8, 2012 (see Fig. 4-6 regarding the sampling device).

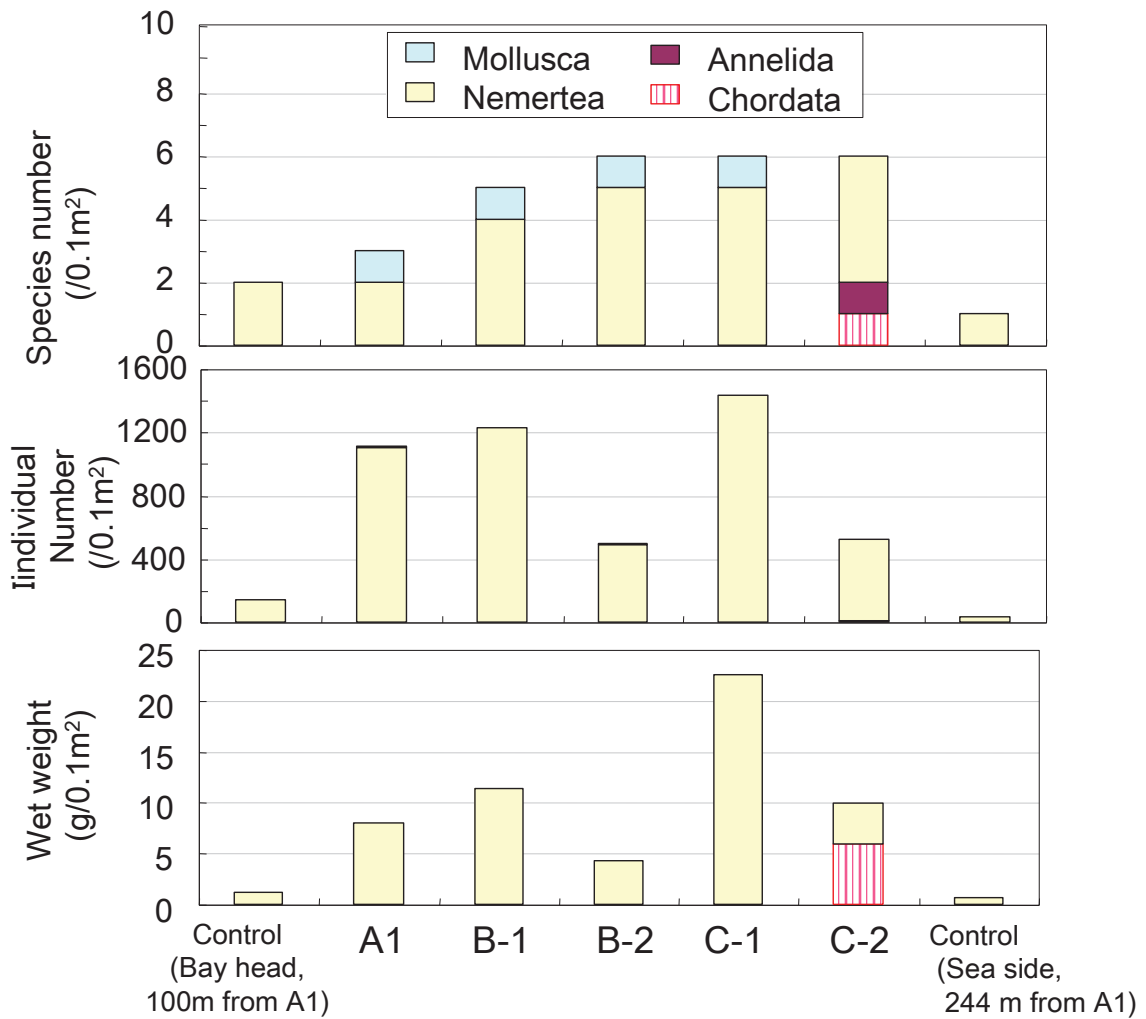


Fig. 4-13. Species number, individual number and wet weight of macrobenthos observed in and on the sediments. Samples were collected at the sites with (B-1, C-1) and without (B-2, B-3) fluidly sediments covered after construction. Sampling was carried out on February 9, 2013 for C-2 and control plot and on February 23, 2013 for the other plots.

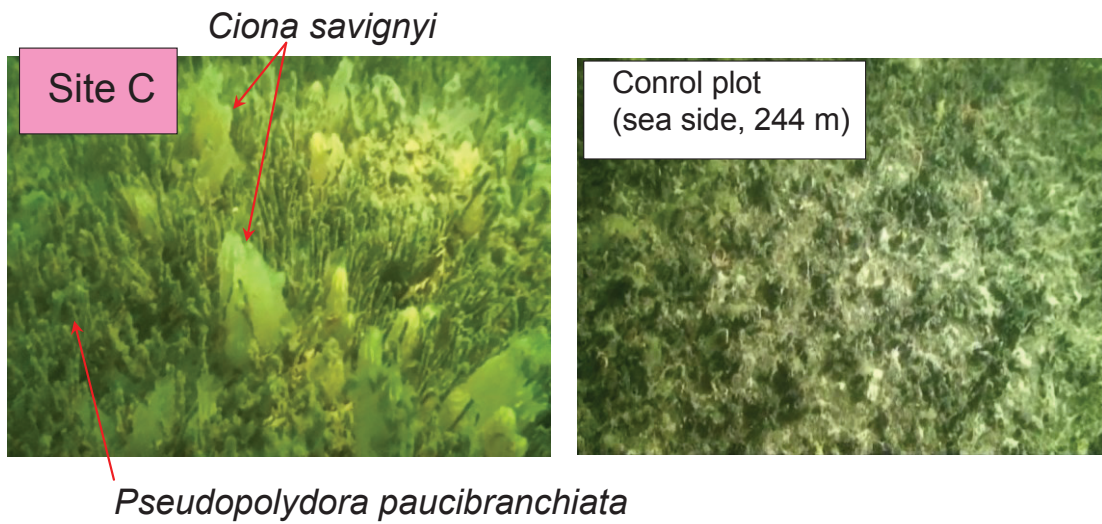


Fig. 4-14. Macrobenthos observed at Plot C and at Control plot in February 2013.

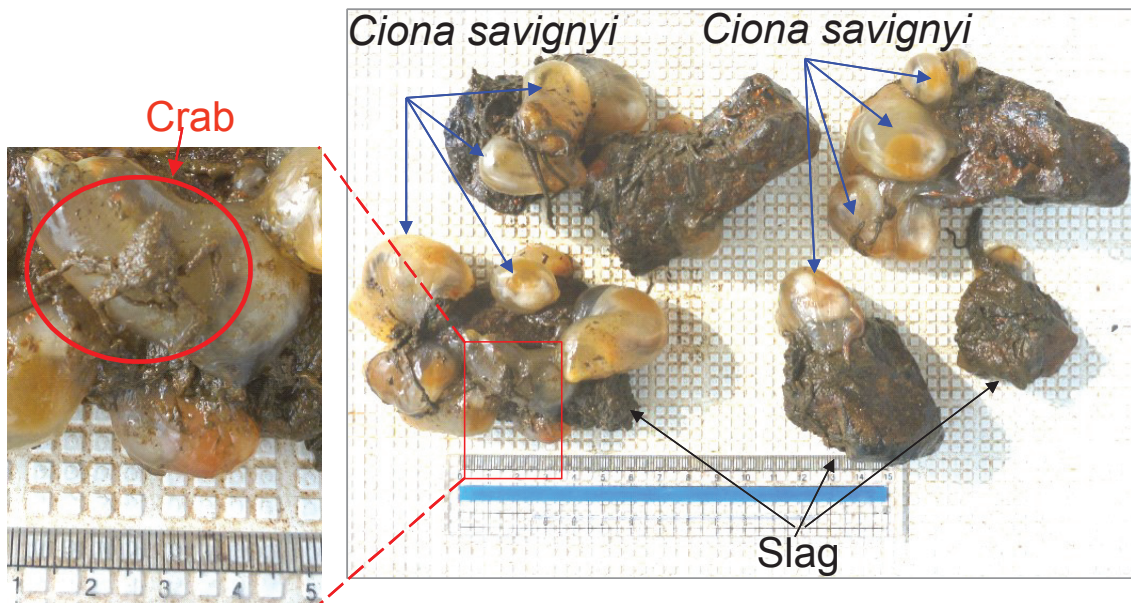


Fig. 4-15. Macrobenthos attached to the slag surface at plot C.

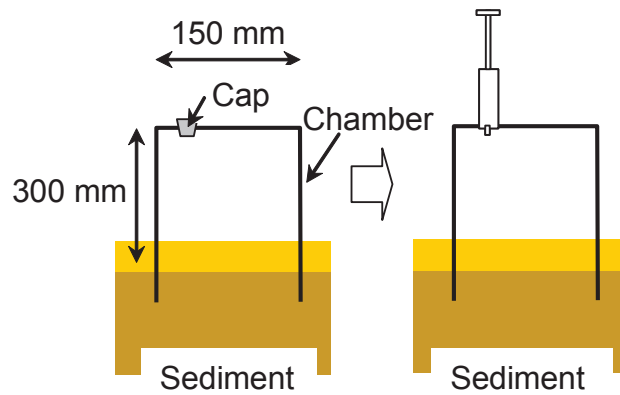


Fig. 4-16. Schematic illustration of the sampling chamber to collect overlying water of sediments.

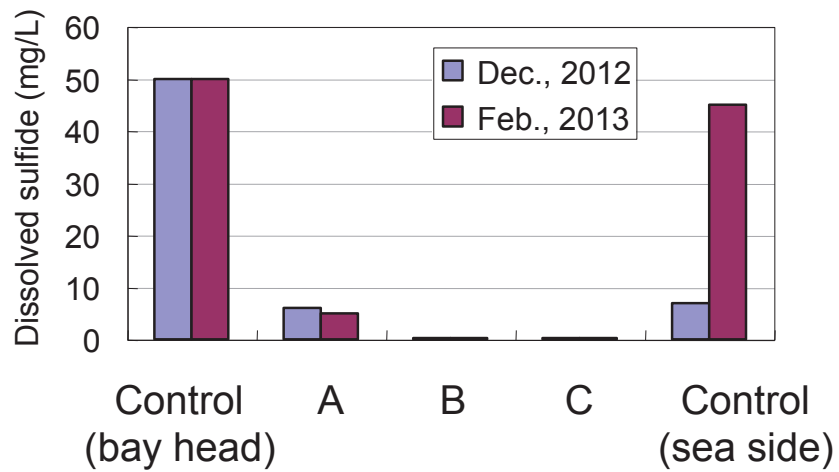


Fig. 4-17. Comparison of dissolved sulfide concentration in the overlying water collected with the device shown in Fig. 4-16. December 2012 and February 2013.

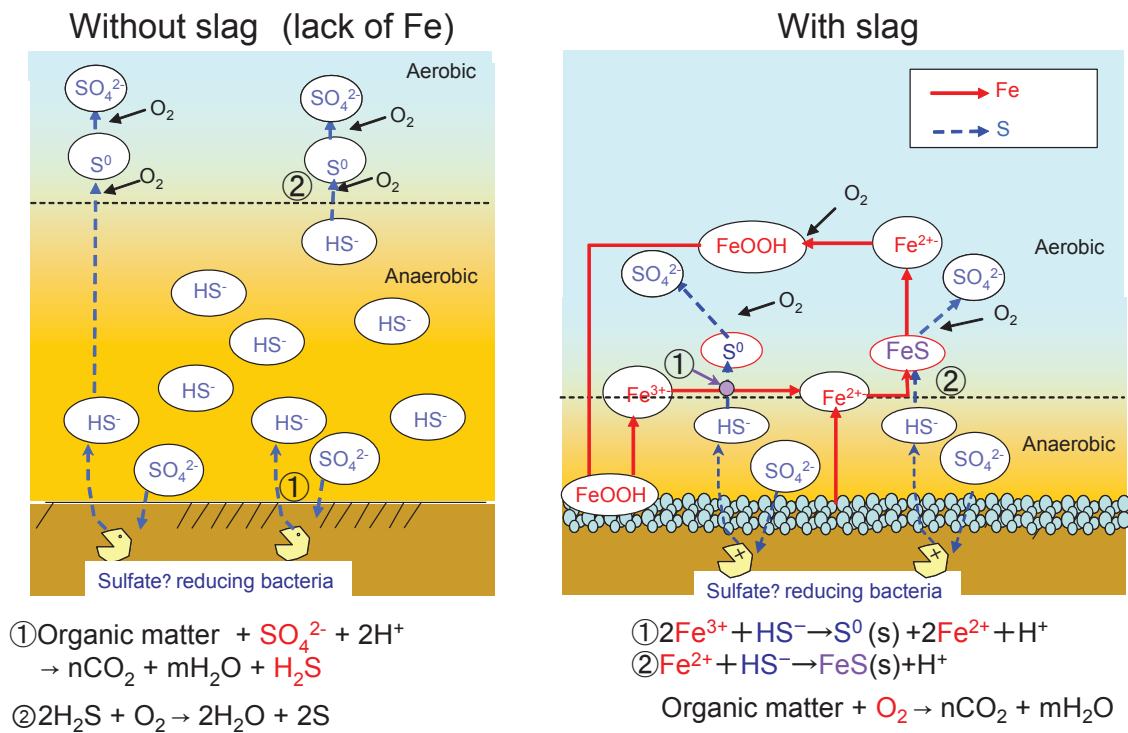


Fig. 4-18. Sulfur cycles in and around the bottom sediments supposed before and after steelmaking slag application, (a) Without slag (lack of Fe), (b) with slag,

[第4章の引用文献]

福山市編：IV下水道事業，<http://www.city.fukuyama.hiroshima.jp/uploaded/attachment/32983.pdf>，(最終アクセス日：2015.7.12)

Howarth R. W. and J. W. B. Stewart: The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies, SCOPE 33, 67-84, 1992.

Hayashi A., S. Asaoka, T. Watanabe, R. Kaneko, K. Takahashi, Y. Miyata, K. Kim, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama: Decrease of sulfide in enclosed coastal sea by using steelmaking slag, ISIJ International, 53(10), 1894-1901, 2013.

宮田康人，松永久宏，藪田和哉，林 明夫，山本民次：広島県因島に造成した製鋼スラグ潜堤材の生物着生特性の長期評価，土木学会論文集 B3（海洋開発），68(2), I_564-I_569, 2012.

中井智司，奥田哲士，西嶋 渉：ユウレイボヤ(*Ciona savignyi*)の海水ろ過能力の評価，化学工学会 第45回秋季大会，岡山，1041, 2013.

坪川弘樹，安田訓啓，福江正治：広島県福山市内港水域の物理環境－潮流の鉛直構造と海水交換－，海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム論文集，9, 13-18, 2010.

第 5 章 総括

底泥からの溶存硫化物（硫化水素）による悪臭が問題となっている福山市内港を対象海域とし、製鋼スラグ（各種鉄鋼スラグのうち、鉄含有量が高い）による硫化水素ガス発生抑制効果およびその持続性に関し、実験室規模および実海域規模による試験を行った。

その結果、実験室規模の試験により、底泥への製鋼スラグ上置き（覆砂）または混合による溶存硫化物や硫化水素ガスの生成抑制の改善技術としての有効性が明らかになった。実海域試験においても、スラグ試験区において底質間隙水中の溶存硫化物濃度が著しく低減したほか、酸化還元電位および溶存酸素濃度の向上など底質改善効果が認められ、その効果は少なくとも約 2 年間の調査期間持続した。さらに冬季から春季において、スラグ試験区において多くの底生生物の着生が認められた。これは、秋季から冬季にかけて底層水の海水の溶存酸素濃度が高まったこと、およびスラグ表面がそれらの底生生物の着生基質として適していたためと考えられた。

スラグによる底泥からの硫化水素発生抑制のメカニズムとして、還元的な環境を酸化的に改質することによる硫化物の酸化および鉄の溶出による硫化鉄の生成であり、さらには硫化水素によって消費されていた酸素の濃度を回復するという新たな効果に関する知見を得ることができた。

本研究による成果を具体の技術として実際の海域に適用するに当たり、いくつか考慮すべき点がある。それらについて、以下にまとめる。

（1）改善効果が期待できる海域

本技術は有機質で還元的な底泥において発生する硫化水素を抑制することに効果がある。このため、適用するに当たり、最適な海域として以下の 3 つが挙げられる。

第 1 に運河または運河状の海域である。運河は閉鎖性海域の中でも、海水交換が小さく、都市部の沿岸域に存在することが多いため、工場排水や生活排水などの負荷が高いことから、福山内港と同様に懸濁物が堆積し、貧酸素水域となりやすい。

第 2 に、魚介類などの養殖場が挙げられる。魚類の養殖場は流れが穏やかな沿岸部で行われ、飼料の残渣や糞などの有機物負荷が高いなど、底質が悪化する条件が重なっている。貝類の養殖場についても、例えばカキの場合、カキの糞や筏から落ちたカキが有機物負荷となることが指摘されている（山地ら 2005）。

第 3 に東京湾に代表される航路浚渫や海砂採取などによってできた窪地が

挙げられる。第 1 章で述べたように、深堀部は貧酸素水塊の発生原因となっており、東京湾の場合、硫化水素のおよそ 9 割が窪地で形成されるという報告もあるように（佐々木ら 1996）、その影響は大きい。窪地を埋める材料として必ずしも全て製鋼スラグである必要はなく、たとえば航路浚渫土などを下層に敷き、上層をスラグで蓋をするといった方法も有効であると考えられる。

（2）さらに優れた材料・技術を目指すうえでの課題

第 1 に製鋼スラグによる改善効果が長期にわたり効果が継続することを示す必要がある。そのためには長期のフィールド試験による実証およびメカニズム解明が求められる。第 4 章で述べた実海域における底質改善試験において、効果が 2 年間にわたり継続することが示された。この理由のひとつは、冬季における水柱の鉛直混合により、底層水やスラグ間隙水の溶存酸素濃度が上昇することにより、溶存硫化物と反応した硫化鉄が酸化され、鉄が再度利用できる形態（水酸化鉄など）となっている可能性がある。このことから水柱の成層と混合にともなう鉄の形態変換と再生プロセスの解明が必要であると考えられる。

第 2 に、有機物分解過程に関する詳細解明が必要である。今回、溶存酸素の消費抑制実験の中で有機物分解の促進効果が示唆されたが、有機物分解過程は、溶存酸素による酸化分解だけでなく、硝酸による分解である脱窒、鉄還元、Mn 還元、硫酸還元、メタン発酵など、複数のプロセスが酸化還元電位の異なる状況で起こり、また底泥の不均一性にともない、それらのプロセスは空間的にも微細に不均一である。今後は、これらの空間的・時間的不均一性を考慮した解析が必要となる。

第 3 に、スラグの化学成分や含有鉱物の最適化が挙げられる。現状では、スラグは製鋼製造にともなって排出される副産物であるので、その含有鉱物や成分は鉄鋼製造プロセスに依存する。まずは用途に応じた最適な鉱物や成分を明らかにし、製造コストや効果などを考慮したうえで含有鉱物成分などの最適化を提案したい。

上記の技術的課題に加え、新しい技術や製品を市場に受け入れられるようにするためには、製品の安全性を確保し、ユーザーの信頼を得ることが前提となる。それぞれの利用先に対応した適用法令、基準を満たした材料を供給することはメーカーの社会的責務である。鉄鋼スラグの海域利用に関しては、環境省の環境評価実証（ETV）事業で第三者による評価が行われ、安全性が確認されているものの（環境省 2009）、残念ながらこのことが十分周知されているとは言えない。まずはこれらが周知されることが必要であり、さらに

ユーザーとの対話の中での的確な情報を提供することにより信頼関係を構築していくことが重要である。

[第5章の引用文献]

環境省：平成21年度ETV事業「製鋼スラグを用いた藻場造成・水質改善技術」, 2009. <http://www.env.go.jp/policy/etv/field/f03/p3.html> (最終アクセス日：2015.6.15)

佐々木淳, 磯部雅彦, 渡辺 晃, 五明美智男：東京湾における青潮の発生規模に関する考察, 海岸工学論文集, 43, 1111-1115, 1996.

山地幹成, 前川啓一：かき殻除去による底質改善, 広島県水産試験場研究報告, 15-18, 2005.

本論文に関する投稿論文

第2章

宮田康人，林 明夫，桑山道弘，山本民次，ト部憲登：製鋼スラグによる福山内港底泥中硫化水素の低減試験，鉄と鋼，100(3)，421-428，2014.

第4章

宮田康人，林 明夫，桑山道弘，山本民次，谷敷多穂，ト部憲登：製鋼スラグによる底泥中硫化水素抑制の実海域試験，鉄と鋼，100 (11)，1426-1432，2014.

謝辞

研究の遂行および論文の執筆において、懇切なご指導および校閲をいただきました、広島大学大学院生物圏科学研究科 教授の山本民次先生に深く感謝申し上げます。福山市から、福山内港の底質改善に関する相談を受けたあと、上役と駆け込み寺のように山本先生のもとに駆け込んだのが本研究の始まりでした。山本先生は嫌な顔ひとつせず承諾され、すぐに広島大学竹原ステーションで実験できるよう、取り計らっていただきました。以降、数え切れないほどのご指導をいただき、現在に至ります。

本論文の審査に携わっていただくとともに有益なアドバイスを多くいただきました、広島大学大学院生物圏科学研究科教授の佐久川弘先生、中坪孝之先生、准教授の竹田一彦先生に厚く御礼申し上げます。

広島大学大学院生物圏科学研究科特任講師の三瓶真先生、研究員の中川光先生には水域循環制論講座のセミナーで多くの助言や資料の校閲をいただきました。浅岡 聡先生（現神戸大学）には放射光分析（XAFS）実施や pH-Eh 図をご提供いただきました。広島大学竹原ステーションの岩崎貞治様には実験設備の提供ほか多くのサポートをいただきました。水域循環制論講座の学生の皆さん、とくに岡田佳祐さん（当時）、石田総和さん、藤井知夏さんをはじめ、室内実験の遂行などのご協力をいただきました。

本論文の研究テーマは、広島大学と J F E スチール株式会社の包括協定の中の共同研究として実施しました。この包括協定の締結には、広島大学本部社会連携担当副理事の青山恵子様、学術・社会産学連携室の村上 尚様、宮本雅臣様、J F E スチールの林 明夫様（現 星薬科大学）および岸本康夫様（現文部科学省）をはじめ、多くの方々にご尽力いただきました。また、包括協定の重要な活動のひとつとして立ち上げた「鉄鋼スラグを活用した福山内港地区水域環境改善研究会」において、委員長を務めていただいた工学研究院教授の土田 孝先生をはじめ、放送大学教授・広島大学名誉教授の岡田光正先生、産学・地域連携センター長（教授）の橋本律男先生、広島大学環境安全センター長（教授）の西嶋 渉先生、工学研究院准教授 中井智司先生、福山市立大学 都市経営学部学部長の堤行彦先生には主に実証試験に関する評価やご指導を多くいただきました。また、工学研究院准教授の陸田秀実先生、環境安全センター助教の奥田哲士先生には共同研究を通して多くの知見を与えていただきました。

広島県土木部港湾課および東部建設事務所港湾課の皆様には、福山内港に

おける実証試験実施にあたり，施工および調査のための水域使用の許可をいただいたうえ，上記研究会のオブザーバーとして有益な助言をいただきました。福山市環境保全課の皆様には本研究開始のきっかけとなる福山内港の底質改善に関する相談をしていただき，以降，本研究のご支援を賜りました。福山市河川課の皆様にも上記研究会のオブザーバーとしてご助言をいただきました。

日本ミクニヤ株式会社の皆様には，竹原ステーションでの実験をお手伝いいただきました。株式会社松原組および大新土木株式会社には，福山内港における実証試験の実施にあたり，スラグの運搬や施工などのご協力をいただきました。実海域実証試験は，復建調査設計株式会社の皆様，株式会社日本総合科学，水圏リサーチ株式会社および株式会社原田潜水の皆様へ遂行していただきました。J F E スチール株式会社西日本製鉄所倉敷地区および福山地区製鋼部，およびJ F E ミネラル株式会社西日本営業部および倉敷・福山管理部の皆様には実証試験の製鋼スラグを製造，供給いただきました。J F E ミネラル研究所の渡辺哲哉部長ほかの皆様には，室内試験や分析で多くのご協力をいただきました。J F E スチール株式会社スチール研究所の津山青史前所長，曾谷保博所長，松岡才二副所長はじめ幹部の皆様，スラグ耐火物研究部の藪田和哉元部長，桑山道弘前部長，渡辺圭児部長，當房博幸 G L，高橋克則 G L，松永久宏 G L をはじめとする皆様には研究遂行に関して多くの指導をいただきました。松本 洋作業長，栗根和己リーダーをはじめとする技術員の皆様には室内実験などを実施いただきました。岡本 隆主席研究員，土木建築研究部の皆様には土木工学に関してサポートくださいました。松本剛部長，鈴木 操副部長，谷敷多穂副部長はじめスラグ事業推進部の皆様には，実海域実証試験の遂行にあたり関係者との調整や周知活動など多方面において並々ならぬご尽力をいただきました。ここに記して皆様に厚く感謝申し上げます。

最後に，本論文が，今後の鉄鋼スラグの海域利用に関する研究開発に少しでもお役に立てれば幸いです。また，本研究の成果が沿岸海域の環境改善に寄与できれば，私にとってこれに勝る喜びはありません。

2015年9月 宮田 康人