

## 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 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

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

学生番号 D120139

氏 名 宮田 康人

我が国では、高度経済成長期の急激な経済発展に伴い、陸域から栄養塩流入負荷の増大に加え、沿岸域の埋め立てや港湾建設、護岸整備等が進んだ。これに対し、環境省主導による流入負荷の削減が行われ、赤潮発生件数は少なくなり、透明度が上昇するなど、沿岸域の水質はかなりの程度回復した。一方、底質はいまだに劣悪な状況で、有機質の底泥が堆積し、貧酸素水塊や青潮の発生は解消していない。

そこで本研究では、貧酸素水塊や青潮の原因となる硫化水素の発生を抑制する技術として、鉄鋼スラグの適用が可能であると考えた。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り明らかにすることを目的とした。

第1章では、わが国の沿岸海域環境の課題について述べるとともに、鉄鋼スラグの環境資材としての利用の可能性について述べた。鉄鋼スラグ以外の既往の底質改善材料についてもレビューし、硫化水素発生抑制のメカニズム、実海域における適用事例などについて述べた。これらの中で、製鋼スラグがその化学的組成から硫化水素を抑制するという観点で、底泥の改質効果が高いこと、および硫化物抑制による酸素消費抑制特性の有無およびその効果などについては十分な知見が得られていないことなどについて触れた。

第2章では、悪臭問題が顕在化している福山内港に堆積した有機泥を用いた実験室規模の試験の結果について述べた。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、以下の知見を得た。

- 1) 製鋼スラグを泥に上置きまたは混合することにより、泥の酸化還元電位が上昇した。すなわち、泥の性質が、還元的な状態から酸化的状態に改善された。
- 2) 直上水および底質間隙水の溶存硫化物濃度が有意に低減するとともに、気相への硫化水素ガス発生も抑制された。
- 3) これらの効果は試験期間（6ヶ月）の実験期間中継続した。
- 4) 製鋼スラグに比べ、天然石では覆砂効果は確認されたものの、底質間隙水中の硫化物の低減効果はほとんど見られないことから、物理的な覆砂効果に限定されると考えられた。
- 5) 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が生成していることが推察された。
- 6) 酸化還元電位-pH図による検討から、製鋼スラグの適用により、pHおよび酸化還元電位を高めるとともに、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、溶出した鉄成分により硫化鉄が生成することで、硫化物を固定していると考えられた。

上記 1)~6)の知見から、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。

第3章において、製鋼スラグによる水中の酸素消費の低減について、室内試験により定量化することを試みた。福山内港の底泥に製鋼スラグを上置きし、溶存酸素濃度などの推移を調べた。この実験より、下記の知見を得た。

- 1) 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の低減量は、100~150 mg/m<sup>2</sup>/day と見積もられた。
- 3) スラグ上置き区において、試験後の泥中の有機態炭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可能性が考えられた。つまり、スラグの存在によって好氣的有機物分解が促進されたことを示唆している。

以上の結果は、いずれもこれまでに無い知見である。

第4章において、福山内港の環境改善対策として、製鋼スラグ撒布による有機泥中の硫化物低減技術の実海域実証試験について述べた。製鋼スラグを2011年8月に430 m<sup>2</sup>の面積に、次いで2012年7月に3,510 m<sup>2</sup>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モニタリングした。約2年にわたる追跡調査の結果、下記の結果が得られた。

- 1) スラグ試験区における底質間隙水中の溶存硫化物濃度は対照区のそれ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。そのメカニズムは上述の室内試験の通り、スラグから供給される鉄と溶存硫化物の反応により硫化鉄などが生成することによるものと考えられた。
- 2) スラグ試験区では対照区に比べて底泥からのガス発生量が低減した。
- 3) ただし、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間で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推察された。
- 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観測された。一方、対照区においては認められなかった。この主な理由として、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が考えられた。
- 5) 冬季から春季において、とくに最も湾口側の試験区の海底で、ユウレイボヤ、スピオなど、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、および堆積する浮泥厚みが減少し、一部においてスラグ表面が露出することにより、スラグ表面がそれらの底生生物の着生基質として適していたものと考えられた。

上記 1)~5)の知見から、底泥中の硫化物発生が問題となっている海域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。

以上のように、海底に堆積した有機質の底泥からの溶存硫化物生成に起因する悪臭が問題となっている閉鎖性海域である福山港内港地区を対象海域として、製鋼スラグによる硫化水素の発生抑制による底泥改善効果を実験室規模および実海域規模で実証した。そ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。今回得られた科学的知見に基づき、高度経済成長期に失われた豊かな海域環境を修復あるいは創造する技術として鉄鋼スラグの適用が広がることが期待される。

以上