

鉄鋼スラグ底質改善材「マリンストーン[®]」を用いた海域環境改善技術

Improvement of Marine Environment Using “Marine StoneTM” Made of Steelmaking Slag

宮田 康人 MIYATA Yasuhito JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員 (副部長)・Ph. D.
谷敷 多穂 TANISHIKI Kazuho JFE スチール スラグ事業推進部 主任部員 (副部長)
渡辺 圭児 WATANABE Keiji JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部長・博士 (工学)
山本 民次 YAMAMOTO Tamiji 広島大学大学院生物圏科学研究科 教授・博士 (農学)
卜部 憲登 URABE Norito 福山市環境経済局環境部環境保全課 課長

要旨

製鋼スラグを原料とした「マリンストーン[®]」の硫化物抑制効果について広島県福山市に位置する福山内港にて実海域試験を実施した。同海域は、海底に高濃度の硫黄を含むヘドロ状の泥が堆積し、これに起因する硫化水素の発生が問題になっている。実海域試験の結果、マリンストーン試験区は対照区と比較して間隙水中の溶存硫化物が著しく低減し、その効果は約 2 年間継続した。溶存硫化物はマリンストーンに含まれる鉄イオンと反応して不溶化されたと推察された。試験区では底生生物の顕著な増加も確認された。これらから、沿岸海域の海底をマリンストーンで覆砂することにより、水・底質を効果的に改善することが示唆される。

Abstract:

To evaluate the sulfide reduction effect of “Marine Stone”, which are made of steelmaking slag, field experiments were conducted in Fukuyama inner harbor, where sulfur odors caused by hydrogen sulfide containing gas generated from the sediments is an issue for local citizen. “Marine Stone”, 5 500 tons in total, were applied on the bottom sediments to suppress the odor production. In “Marine Stone” applied plot, dissolved sulfide concentrations in the interstitial water were suppressed drastically compared to those in the control plot, and the effect has lasted for about two years. It was supposed that dissolved sulfide may have reacted with Fe ions eluted from “Marine Stone” and insolubilized. The numbers of species and individual numbers of macrobenthos increased in the experimental plot. These results imply that capping deteriorated sediments with “Marine Stone” can effectively improve the water and sediment quality of coastal areas.

1. はじめに

閉鎖性海域やヘドロが堆積している海域では、水塊の滞留や堆積した有機物分解による貧酸素化などによって、硫酸還元菌の増殖に適した環境が形成され、硫化水素が発生する^{1,2)}。硫化水素は毒性が高く、生物の生息を困難にするだけでなく、異臭の主要因となる。

製鋼プロセスの副産物である製鋼スラグについて、海域環境修復技術に関するいくつかの研究がなされている。製鋼スラグは年間 1 500 万 t 程度生成し、道路用、土木用などとして利用されているが³⁾、高炉スラグのように物性や組成を活用した付加価値の高い用途は、充分開発されていなかった。近年、磯やけ対策⁴⁾や閉鎖性海域の底質改善への利用が報告されるようになってきたが^{5,6)}、硫化水素生成量が多

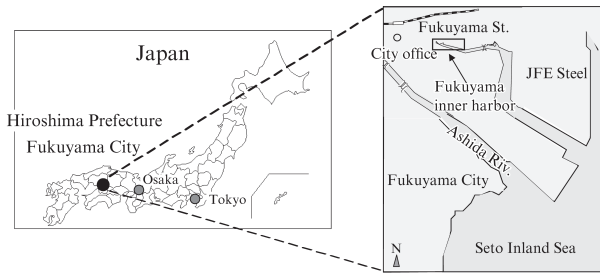
く、悪臭が問題となるような実海域の底泥を対象とした底質改善に関する検討は十分されていない。

製鋼スラグ「マリンストーン[®]」(以下、マリンストーン)を用い、悪臭原因となる海底のヘドロから溶出する溶存硫化物を抑制する技術を開発した。最初のステップとして、実験室規模の試験において、硫化水素臭が問題になっている広島県福山市に位置する福山内港⁷⁾(**図 1**)の海域の底泥を用いて、マリンストーン敷設による硫化物抑制効果の室内実験による基礎検討を実施した⁸⁾。本報は、次のステップとして、実海域において実証施工試験⁹⁾を行って効果を検証した内容について、記述するものである。

2. 試験方法

2.1 敷設工事

2011 年 8 月、**図 2**に示す試験区 A(面積 432 m²)において、

図1 福山内港の位置⁹⁾Fig. 1 Location of Fukuyama inner harbor⁹⁾

第1回目のマリンストーンの敷設を実施した。使用したマリンストーン（JFEスチール株式会社西日本製鉄所産）の化学成分を表1(MS1)に示した。クレーン台船にマリンストーンを積載して、施工エリアに移送し、グラブ船を使用して施工した。まず、下層材として5-10 mmに粒度調整したマリンストーンを35 cm厚みで施工したのち、上層材として10-25 mmに粒度調整したマリンストーンを厚み約35 cmで施工し、マリンストーン試験区（以下、試験区）Aとした。

次いで2012年7月に、試験区Bおよび試験区C（図2、面積合計3510 m²）において、2回目のマリンストーン施工を1回目と同様の手順で実施した。使用したマリンストーンの化学成分を表1に示す。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MS1を、上層材に30-50 mmに粒度調整したMS2（西日本製鉄所産）を用いた。筆者らによりMS2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¹⁰⁾。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。

2.2 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。第2回施工後の測定位置の断面図を図3に示す。試験区A（原点：0 m）、試験区B（原点から湾口側65 m）および試験区C（湾口側

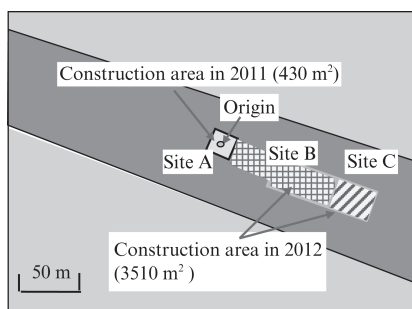
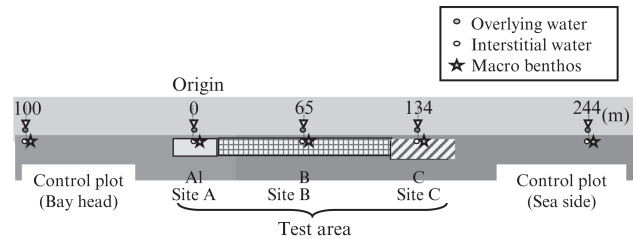
図2 マリンストーンの敷設位置⁹⁾Fig. 2 Location of "Marine Stone" construction area⁹⁾

表1 マリンストーンの化学組成⁹⁾
Table 1 Chemical composition of "Marine Stone"⁹⁾

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

図3 2012年以降の測定点の断面図⁹⁾Fig. 3 Cross section diagrams of monitoring sites from July 2012 onward⁹⁾

134 m)を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。

2.3 調査方法

2.3.1 底質間隙水

間隙水の採取は、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、予め施工時にマリンストーン表面から5~10 cmの深さの位置に埋設したセラミック製エアーストーン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、酸化還元電位および溶存硫化物を各々東亜ディーケーケー製のIM-22P（参照電極は白金電極）および光明理化学の北川式検知管（200SA、200SB）を用いて測定した。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、ダイバーが採取した底質の泥間隙水を遠心分離機にて抽出して測定した。

2.3.2 直上水

底質間隙水の採取と同時に、底質上面から5 cmから10 cm程度上部の直上水を採取した。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。

2.3.3 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。試験区の底質サンプルはダイバーにより間隙の泥を採取した。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2L広口瓶に入れて密封、広口瓶を振とう器(TAITEC製)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(理研計器製)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(ガステック製)にて測定した。

2.3.4 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。

3. 結果

3.1 水質

3.1.1 底質間隙水

第2回試験以降の溶存硫化物濃度の測定結果を図4(a)に示す。対照区では60~400 mg/Lと高濃度の溶存硫化物が検知されたのに対し、試験区では検出限界(0.5 mg/L)未満~20 mg/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図4(b)に示す。第1回試験において、試験区では-20~+100 mVと対照区と比較して明らに高位で推移した。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)に高くなり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。これに対し、試験区では、季節による変動が見受けられたが、試験区Aでは-20~+100 mV、試験区Bおよび試験区Cにおいては、0~+220 mVと対照区と比較して高位で推移した。

溶存酸素濃度の値を図4(c)に示す。秋季から冬季にかけて、泥およびマリンストーン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。

3.1.2 直上水

試験区および対照区の直上水の溶存硫化物濃度、酸化還元電位および溶存酸素濃度の測定結果を図5(a)~図5(c)に示す。溶存硫化物は調査時期にかかわらず、試験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は低くなり、冬季には高くなる傾向を示した。試験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、湾口側で高い傾向となり、2009年の測定結果¹¹⁾と傾向が合致した。

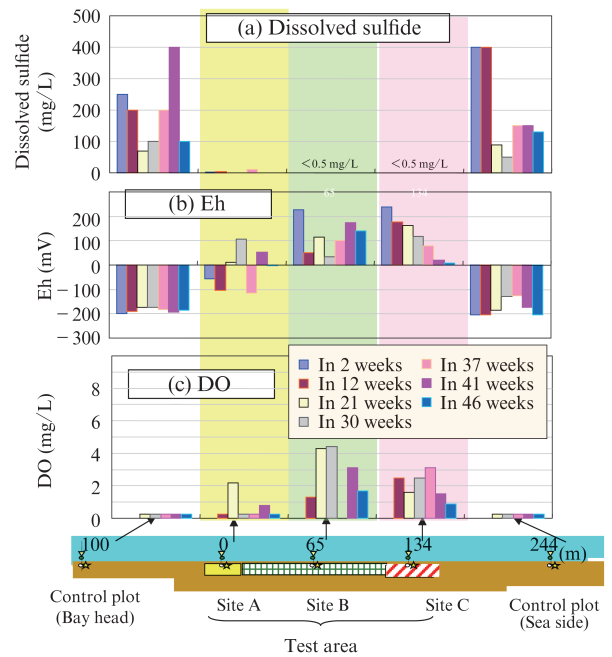


図4 試験区および対照区の間隙水中の(a) 溶存硫化物濃度, (b) 酸化還元電位, (c) 溶存酸素濃度

Fig. 4 Temporal changes of (a) dissolved sulfide, (b) Eh (ORP) and (c) DO in interstitial water in test area and control plots

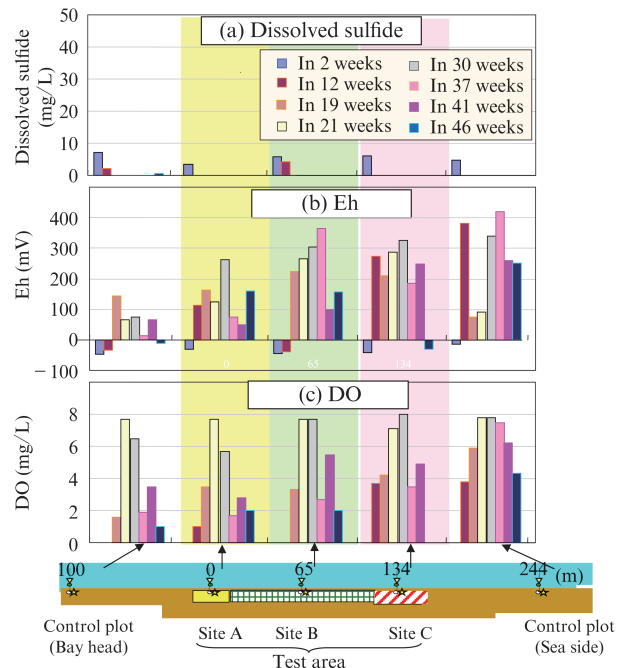


図5 試験区および対照区の直上水中の(a) 溶存硫化物濃度, (b) 酸化還元電位, (c) 溶存酸素濃度

Fig. 5 Temporal changes of (a) dissolved sulfide, (b) Eh (ORP) and (c) DO in overlying water in test area and control plots

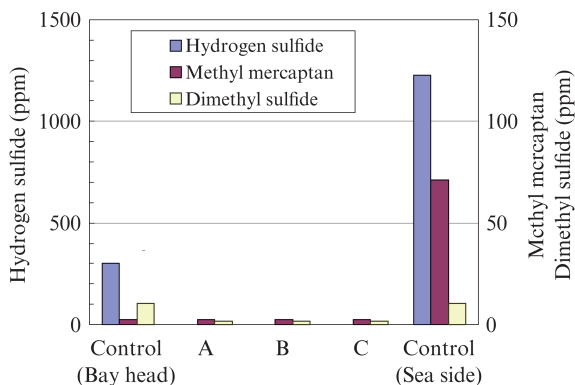


図6 泥を振とうしたときに発生した硫化水素、二硫化ジメチルおよびメチルメルカプタンガス濃度 (2012年12月)⁹⁾

Fig. 6 Hydrogen sulfide, methyl mercaptan and dimethyl disulfide concentration in bottle after shaking in December 2012⁹⁾

3.2 海底からの発生ガス

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図6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、試験区では検出限界未満 (<1 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、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。

3.3 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図7に示す。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、0.5~1.0 gであったのに対し、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。試験区Cで採取したマリンストーン塊に付着した生物の写真を写真1に示す。試験区Cでは写真に示すように、ユウレイボヤやカニがマリンストーン表面に付着して生息している様子が観察された。

4. 考察

4.1 底質中の溶存硫化物抑制効果

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に、硫酸イオン (SO₄²⁻) が還元されることで生成する ((1) 式)¹²⁾。

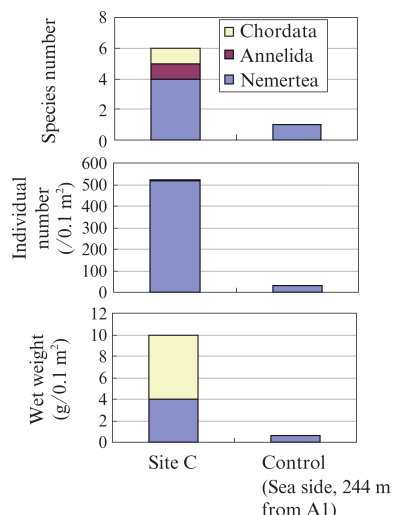


図7 観察された底生生物の種類数、個体数および湿重量 (2013年2月)

Fig. 7 Species number, individual numbers and wet weight of macrobenthos observed in and on sediment in February 2013

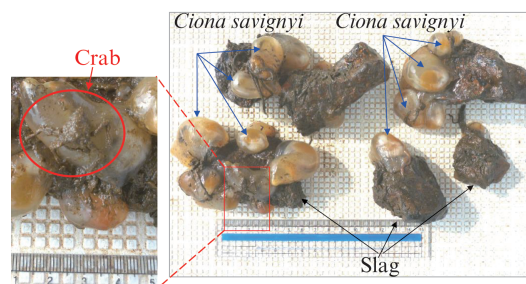
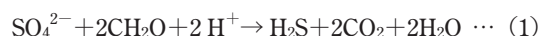


写真1 試験区Cにおいて観察された底生生物 (2013年2月)
Photo 1 Macro benthos observed on C-plot in February 2013

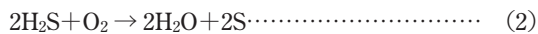


硫化水素は水中では主に硫化水素イオン (HS⁻) として存在し、その一部は底質から直上水へ溶出する。室内試験を踏まえて実施した本報の実海域試験⁸⁾においても、マリンストーン間隙水の溶存硫化物、ガス発生量の抑制効果が約2年経過後も継続することが示された。さらにガス中の硫化水素ガスの抑制効果も認められた。Hayashiら¹³⁾は、硫化ナトリウム水溶液とマリンストーンを反応させたあとのマリンストーン表面をEPMA法による元素マッピングを行い、マリンストーン表面部分で硫黄 (S) と鉄 (Fe) の分布が良く一致したことを報告している。さらに、反応生成物の無反射X線回折分析および放射光分析結果から、硫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。本研究においてもマリンストーンから泥中にFeが溶出して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、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とと考えられる。

4.2 溶存酸素濃度への影響

本試験において、図5(c)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、図4(c)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(2)式)。



これに対し、試験区においては、底質間隙水中の溶存酸素濃度が高くなった。これは試験区の溶存硫化物濃度が低いため、(2)式の硫化水素による溶存酸素の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のは、上層材として用いたマリンストーンの粒径が大きく、粒子間の間隙が大きく保たれているため、マリンストーン間隙水と直上水の交換が比較的良くなったことも影響していると考えられる。

4.3 底生生物の生息環境への影響

冬季において、各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) 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) マリンストーン表面および礫の間隙が底生生物の生息場所となったことが考えられる。2)は、マリンストーン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、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。3.1.2.で述べたように湾口側は湾奥側に比べて直上水の酸化還元電位と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¹⁴⁾。2014年4月から福山市が雨水滞水池を新設したことで下水流入負荷が減少することに加え、2015年度には広島県によって底質改善エリアが6.7 ha規模に広げ

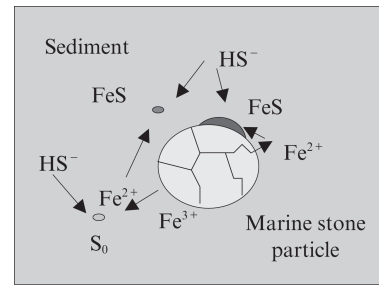


図8 マリンストーン中の鉄と溶存硫化物の反応の模式図
Fig. 8 Scheme of reaction of iron and sulfur

られたことにより、マリンストーンの上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数と生息期間が拡大し、懸濁物の浄化能力が向上する可能性が期待される。

4.4 マリンストーンの底泥中硫化水素抑制材としての適用性

室内実験⁸⁾および本報の結果から、マリンストーン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マリンストーン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。図8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にマリンストーンを用いて覆砂することによる環境改善の有用性が示唆された。

5. おわりに

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、マリンストーン敷設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。マリンストーンを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。施工後に試験区および対照区について追跡調査を実施した結果、下記の知見が得られた。

- 1) 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、マリンストーン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) 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、試験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、マリンストーン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、およびマリンストーン表層がこれら生物の付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マリンストーン敷設による環境改善の有用性が示唆された。

謝辞

実海域試験実施にあたり、施工および調査のための水域使用の許可をいただいた広島県土木部殿および東部建設事務所殿に、試験の評価にあたり有用なアドバイスをいただいた「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」の広島大学教授 土田孝委員長はじめ委員およびオブザーバの方々、および調査遂行にご尽力いただいた復建調査設計殿ほかの方々には厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Hansen, L. S.; Blackburl, T. H. Mar. Ecol. Prog. Ser., 1991, vol. 75, p. 283.
- 2) Marumo, K.; Yokota, M. Rep. Mar. Ecol. Res. Inst., 2012, vol. 15, p. 23.
- 3) 鉄鋼スラグ協会. 環境資材鉄鋼スラグ. 東京, 2010.
- 4) Oyamada, K.; Watanabe, K.; Okamoto, M.; Iwata, I. JFE Technical Report. 2009, vol. 13, p. 46.
- 5) Ito, K.; Nishijima, W.; Shoto, E.; Okada, M. Journal of Japan Society on Water Environment. 1997, vol. 20, p. 670.
- 6) Miyata, Y.; Sato, Y.; Shimizu, S.; Oyamada, K. JFE Technical Report. 2009, vol. 13, p. 41.
- 7) 坪川弘樹, 安田訓啓, 福江正治. 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. 2010, vol. 9, p. 13.
- 8) Miyata, Y.; Hayashi A.; Kuwayama, M.; Hayashi A.; Tanishiki, K.; Yamamoto, T. Tetsu-to-Hagané. 2014, vol. 100, no. 3, p. 421.
- 9) Miyata, Y.; Hayashi, A.; Kuwayama, M.; Yamamoto, T.; Tanishiki, K.; Urabe, N. Tetsu-to-Hagané. 2014, vol. 100, no. 11, p. 1426.
- 10) 宮田康人, 松永久宏, 数田和哉, 林 明夫, 山本民次. 土木学会論文集, B3 (海洋開発). 2012, vol. 68, no. 2, p. I_564.
- 11) 高橋理恵, 山名真広, 佐藤義夫. 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. 2010, vol. 9, p. 19.
- 12) Howarth, R. W.; Stewart, J. W. B. SCOPE 33, 1992, p. 67.
- 13) Hayashi, A.; Asaoka, S.; Watanabe, T.; Kaneko, R.; Takahashi, K.; Miyata, Y.; Kim, K.; Yamamoto, T.; Inoue, R.; Ariyama, T. ISIJ International. 2013, vol. 53, no. 10, p. 1894.
- 14) Nakai, S. SCEJ 45th Autumn Meeting, Okayama, 2013, p. 1041.



宮田 康人



谷敷 多穂



渡辺 圭児



山本 民次



卜部 憲登