

全体概要

1. 実証対象技術の概要

1.1 実証技術の原理

本実証技術は、酸化マグネシウムを散布し、底泥表層(2cm程度)を pH8.0 以上の弱アルカリ性に保つことで、硫酸還元菌の増殖を抑制し、硫化水素の発生を抑える効果を期待している。実証対象技術の原理を以下に示す(図 1.1.)。

散布された酸化マグネシウムは、水と反応して水酸化マグネシウムを生成する。



海底に沈降した水酸化マグネシウムは、底質の pH を上昇させる。

底質を弱アルカリ性に保つことで硫酸還元菌の活動が抑制され、硫化水素生成が抑制される(図 1.2)。

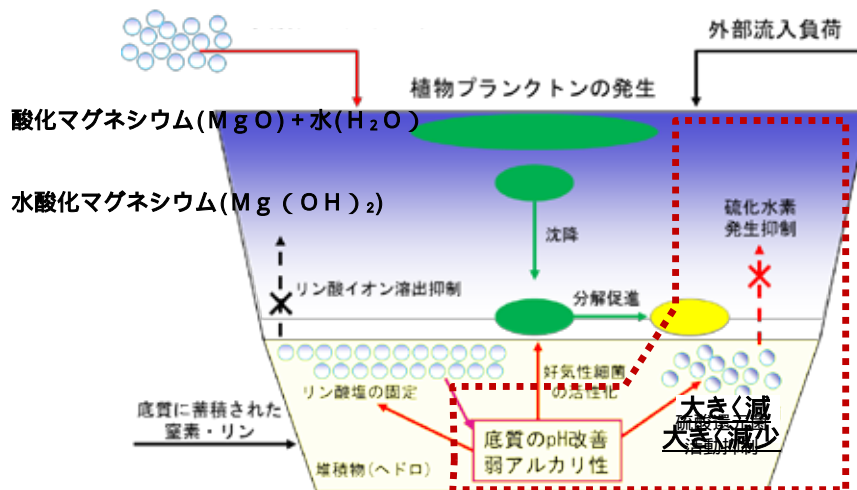
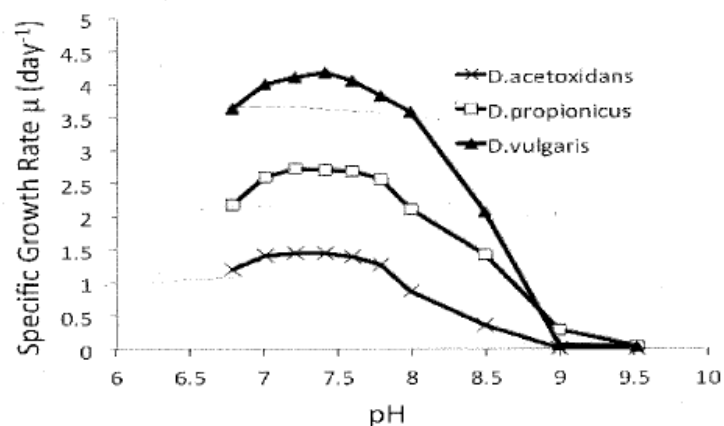


図 1.1 実証対象技術の原理

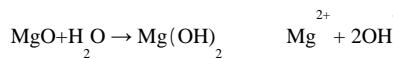


Vincent et al, Process Biochemistry, Vol.33., No.5., pp555-1198,1998

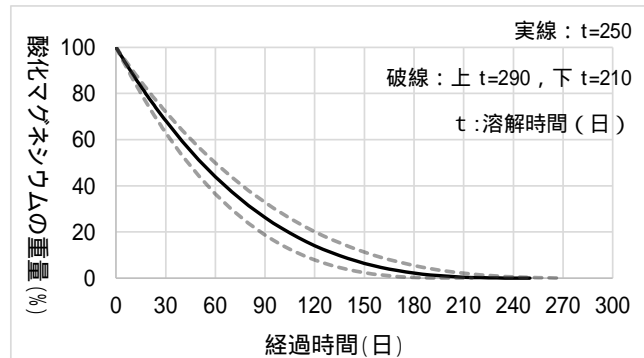
図 1.2 硫酸還元菌の増殖速度と pH の関係

1.2 実証試験に用いた材料

本実証試験に用いた酸化マグネシウムの概要を以下に示す。



| 酸化マグネシウム (MgO) | |
|-------------------------|----------|
| 密度 (g/cm ³) | 3.58 |
| 粒径 (mm) | ~ 0.15 |
| 溶解時間 (日) | 250 ± 40 |



溶解時間は純水を溶媒とした場合の溶解速度試験の結果

溶解速度は Hixson-Crowell 式 ($3 W_0 - 3 W = kt$) より

図 1.3 実証試験に用いた酸化マグネシウム

2. 実証試験の概要

実証試験の実施概要を以下に示す。試験方法の詳細は、本編 5. 実証試験の内容を参照。

2.1 実証試験実施場所の概要

実証試験実施場所：長崎県時津町浦郷地先（大村湾内）

| | | |
|--------|---|--|
| 主な利用状況 | 大村湾は古くは天然真珠の産地であったことから、その後も真珠養殖がおこなわれるようになった。また、沿岸漁業の盛んなところでもあった。湾内では江戸時代以降、ナマコをはじめクルマエビ、ヨシエビ、クロダイ、カレイ、ボラマダイ、マイワシカタクチイワシなどが漁獲対象となっている。 | |
| 海域の状況 | 水質の状況 | 湾全体の溶存酸素は 1950 年から 1960 年にかけて 5mg/L から 4mg/L に低下した。その傾向は 1970 年代にまで引き続くとともに、無酸素水塊の出現面積が拡大していることも明らかとなっている。 |
| | 底質の状況 | 大村湾の海底は非常に細かな粒子の堆積物で構成されている。大村湾中央部での堆積物の中央粒径値は 4 ミクロンである。 |
| | 生物生息環境 | 節足動物のカブトガニ、魚類のイドミズハゼやトラフグ、トビハゼ、海産哺乳類のスナメリが確認されている。また、湾奥部の湿地に生息するアオイ科のハマボウも確認されている。 |
| 課題 | 水質、底質、生物生息環境の点から、どのような改善が必要とされているか。 大村湾では富栄養化が懸念されている。大村湾沿岸域、特に南部沿岸域を中心に人口は増え続けている。その結果、チッ素やリンが大村湾に流入し続けている。その有機物は、大村湾固有の微細粒子と結合して富栄養化した海底堆積物へと変化している。しかし、夏季の無・貧酸素水塊の出現によってそれらの有機物は分解され、チッ素やリンは再度海水中に溶出してくる。このような悪循環をくい止めるには、過剰なチッ素やリンなどを大村湾から取り出す必要がある。このためには流域からの栄養塩負荷を軽減するとともに、基本的には大村湾の漁業振興を必要とする。 改善計画等、どのような検討が進められているか。 2003 年に「大村湾環境保全・活性化行動計画」が策定された。そこには単に流入河川の水質改善のみならず、栄養塩の系外への取り出しを意味する大村湾内で漁業の振興を謳うとともに、野生生物の保護とそのための自然環境の保全を目指している。 | |

* 松岡数充：大村湾 超閉鎖性海域「琴の海」の自然と環境より

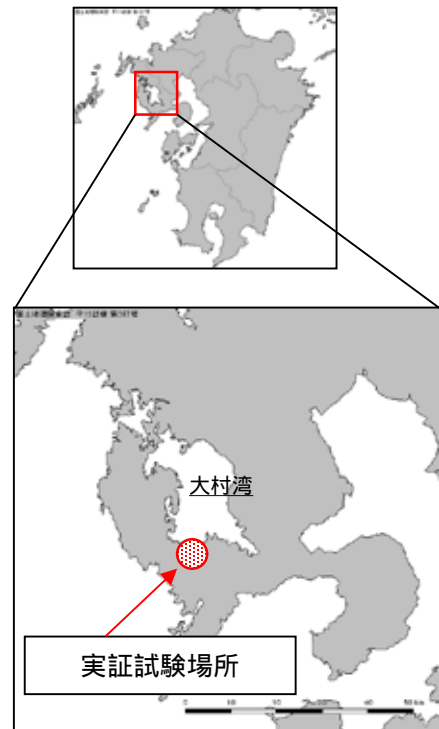


図 2.1 実証試験海域

2.2 実証試験区の配置状況

本実証試験では、実証技術の効果を把握するため下記の区画を設け試験を行った。

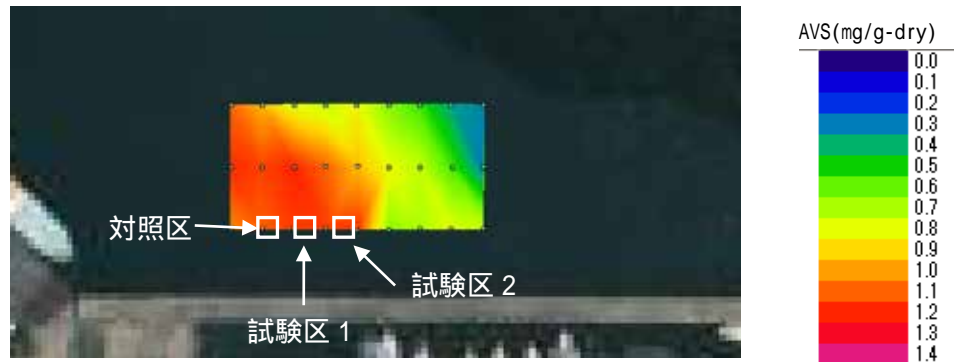


図 2.2 実証試験区画概要

酸化マグネシウムの散布の有無による効果を確認するため、酸化マグネシウムを散布する試験区と散布しない対照区を設定し、試験を行った。試験区画の大きさは 3×3m とし、試験区間の距離は 3m とした。

試験区については、効果的な散布方法を確認するため、酸化マグネシウムの散布回数異なる区画「試験区 1 (散布 1 回)」、「試験区 2 (散布 2 回)」を設定した。

2.3 実証試験区の底質

各試験区画において、酸化マグネシウム散布前に底質、間隙水の分析を行った。結果を以下に示す。

表 2-1 各試験区画における散布前の底質分析結果

| | 硫化物 (AVS) | 硫化水素 | 強熱減量 | Chl-a | 含水比 |
|-------|-----------|-------|------|----------|------|
| | mg/g-dry | mg/L | % | mg/g-dry | % |
| 試験区 1 | 0.907 | 0.043 | 10.4 | 1.5 | 81.4 |
| 試験区 2 | 0.928 | 0.035 | 10.3 | 1.7 | 84.9 |
| 対照区 | 1.072 | 0.050 | 11.7 | 1.5 | 90.7 |

2.4 実証試験の実施工程

実証試験の実施工程を以下に示す。

表 2-2 実証試験の実施工程

| 項 目 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------------|--|--|----------------|--|--|----------------|--|----------------|--|--------------|-----|-------------|--|--|
| | | 6月 6/23 | | | 7月 7/7 7/21 | | | 8月 8/7 8/19 | | 9月 9/3 9/16 | | 10月 10/20 | ... | 12月 12/4 | | |
| 酸化マグネシウムの散布 | 試験区1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 試験区2 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 底質調査 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 底生生物調査 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 水質連続観測 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 水質鉛直観測 | | | | | | | | | | | | | | | | |

2.5 実証試験の調査項目と調査方法

・ 底質調査

酸化マグネシウムの散布の有無による底質環境の変化と現況を確認するために、底質調査を行った。底質試料は、潜水土により表層 2cm の底泥を採取し分析した。また、柱状泥を採取し、pH の鉛直分布(底面下から 1cm、3cm、6cm、9cm)を測定した。

・ 底生生物調査

酸化マグネシウムの散布の有無による底生生物の生息状況の変化を確認するために、底生生物調査を行った。底生生物の採取は、グラブ式採泥器(ハンドマッキン)を用い、潜水土によって行った。採取した試料は、ふるい分け(1mm 目合い)し、1mm 目合いフルイに残った試料について、種の同定および個体数、湿重量の計測を行った。

・ 水質調査

実証試験時の水質環境を把握するために、対照区を代表地点とし、水質の連続観測と鉛直計測を実施した。

連続観測は底上 20cm に水質計(JFE アドバンテック(株)製)を設置し、水温、塩分、溶存酸素濃度を観測した。連続観測は試験開始から貧酸素化が懸念される 10 月までとした。

鉛直観測は船上より多項目水質計(JFE アドバンテック(株)製)を下ろし、水温、塩分、溶存酸素濃度を観測した。鉛直観測は底質調査と併せて実施した。

3. 実証試験以外の試験データ（室内実験データ）の活用

詳細は、本編 3.2.3 室内試験結果の内容を参照。

3.1 室内試験

3.1.1 試験実施者

長崎大学

3.1.2 実験内容

酸化マグネシウムの散布によって、底質の全硫化物(AVS)と間隙水中の硫化水素に与える影響について、室内実験により確認した。

表 3-1 室内試験実施概要

| | |
|------|---|
| 実験試料 | 実証試験海域(対照区)の表層2cmの底泥 |
| 実験系 | Case1: 直上水の溶存酸素濃度 0.5mg/l |
| | Case2: 直上水の溶存酸素濃度 2.5mg/l |
| 区画 | 無散布区、MgO添加区、Mg(OH) ₂ 添加区 (添加量はいずれも400g/m ² 相当) |
| 分析項目 | 底質の全硫化物、間隙水中の硫化水素 |

なお、硫化水素についてはCase1のみで実施

3.1.3 実験結果

1) 全硫化物 (T-S)

Case1、Case2 の両方において、酸化マグネシウム添加区、水酸化マグネシウム添加区とも全硫化物の減少が確認された。

2) 硫化水素 (H₂S)

試験開始から一週間後、対照区では硫化水素濃度が上昇したが、酸化マグネシウム添加区、水酸化マグネシウム添加区の両方において、硫化水素の減少が確認された。

以上より、室内実験結果においてマグネシウム剤の散布による硫化水素の発生抑制効果が確認されており、本試験においても貧酸素状態が継続した際に、酸化マグネシウム添加区において、対照区と比較して硫化水素が低い状態が維持されることが期待される。

3.2 実証海域における事前調査

3.2.1 調査実施者

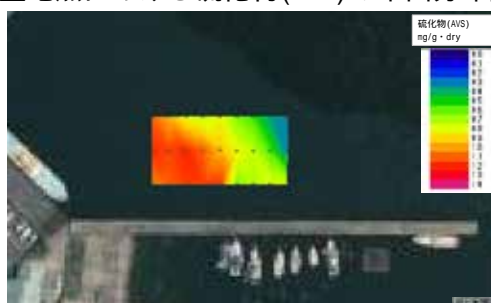
宇部マテリアルズ株式会社

3.2.2 調査内容

本実証試験の実施予定海域における底質環境を把握するため、平成 27 年 4 月 27 日に底質調査を実施した。

3.2.3 調査結果

調査地点における硫化物(AVS)の平面分布図を以下に示す。



4. 実証試験結果

4.1 実証項目および目標水準

本実証試験の実証項目と目標水準を以下に示す。

表 4-1 期待する効果、実証項目と目標水準

| 実証項目 | 目標水準 |
|-----------|--|
| 硫化水素の発生抑制 | pH を 8.0 以上に保ち、 対照区(無散布)より硫化水素が低いこと |

4.2 底質のpHの変動

酸化マグネシウムの散布による pH の上昇効果を把握するため、底質の pH の変動を調査した。結果を以下に示す。

- ・対照区では、試験開始から 12 月中旬まで pH が 7.3~7.7 の間を推移した。
- ・1 回目散布では、試験区 1、試験区 2 とともに底面下 1cm において、散布後 2 週間で pH9 以上まで上昇することが確認され、対照区と比較し底面下 6cm 程度まで pH の上昇効果が見られた。
- ・2 回目散布では、試験区 2 において、散布後 2 週間で pH8.5 程度まで上昇することが確認された。1cm 層において、1 回目散布よりも pH が上昇しなかった要因として、1 回目散布よりも周辺の pH が低いこと、8/12 の出水による堆積物の影響が考えられる。
- ・試験区において、底面下 1cm で散布後約 1.5~2 ヶ月間、底面下 3cm で散布後約 1 ヶ月間、pH8.0 を維持する状況が確認された。

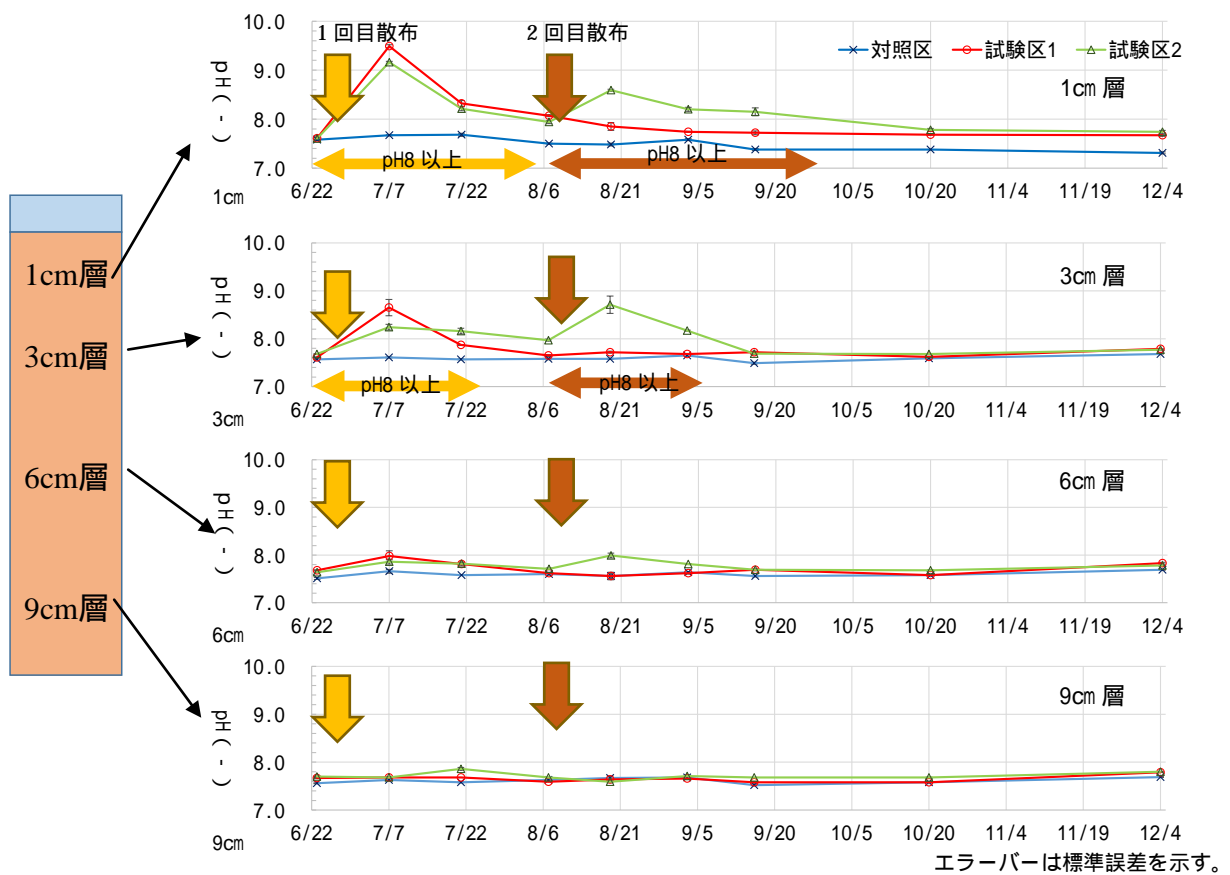


図 4.1 底質の pH の経時変化 (上段から海底面下 1cm、3cm、6cm、9cm)

酸化マグネシウムの散布による pH の上昇効果について

- 酸化マグネシウムの散布により、散布後 2 週間程度で底面下 1cm の pH を 8.5 以上まで、底面下 3cm の pH を 8 以上まで上昇させる効果がみられた。
- 対照区と比較して、底面下 6cm 程度まで pH の上昇効果が見られた。
- 試験区において、底面下 1cm で散布後約 1.5~2 ヶ月間、底面下 3cm で散布後約 1 ヶ月間、pH8.0 を維持する状況が確認された。

以上の結果より、当海域の環境下においては、散布量 400g/m² で硫酸還元菌の活動を抑制すると期待される範囲まで、pH を上昇させる効果が得られることが確認された。また、pH 上昇効果の持続期間として、海底の表層において散布後約 1.5~2 ヶ月間、pH8.0 を維持することが確認された。

4.3 硫化水素の発生状況

酸化マグネシウムの散布による硫化水素の発生抑制効果を把握するため、底質の硫化物(AVS)および間隙水中の硫化水素を調査した。結果を以下に示す。

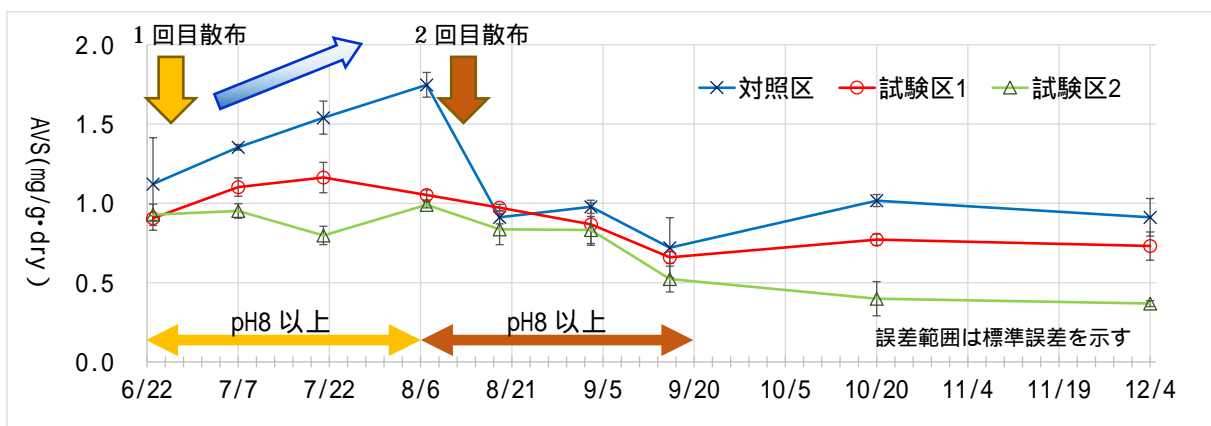
4.3.1 底質の硫化物 (AVS) の変動

1 回目散布

- 対照区では、散布後 8/7 まで硫化物(AVS)が上昇した。
- 試験区では低い値を維持し、試験区と対照区で有意な差(P<0.05, n=3)が見られた。

2 回目散布

- 試験区において、対照区と比較して、概ね低い値を示す傾向にあるが、試験区、対照区とも硫化物(AVS)が低い値で推移し、散布による効果は明確ではなかった。



| | | 6月23日 | 7月7日 | 7月21日 | 8月7日 | 8月19日 | 9月3日 | 9月16日 | 10月20日 | 12月4日 |
|------|-----|-------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|---------|--------|
| 試験区1 | 平均値 | 0.907 | 1.103* | 1.163 | 1.053** | 0.973 | 0.868 | 0.659 | 0.771** | 0.731 |
| 試験区2 | 平均値 | 0.928 | 0.952** | 0.798** | 0.991** | 0.836 | 0.832 | 0.523 | 0.399** | 0.368* |
| 対照区 | 平均値 | 1.122 | 1.353 | 1.540 | 1.747 | 0.912 | 0.978 | 0.720 | 1.017 | 0.912 |

*P < 0.05, **P < 0.01, n=3

図 4.2 底質の硫化物 (AVS) の経時変化

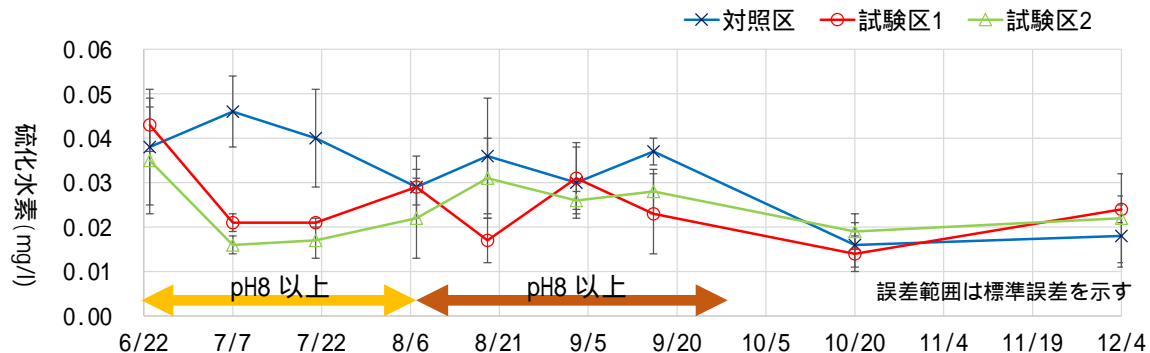
4.3.2 間隙水中の硫化水素の変動

1 回目散布

- ・ 対照区と比較し試験区では低い値を維持する傾向が見られ、2週間後の7/7では、対照区と比較し、試験区では有意に低い値を示した ($P < 0.05, n=3$)。

2 回目散布

- ・ 試験区において、対照区と比較し低い値を示す傾向にあるが、明確な差は確認されなかった。



| | | 6月23日 | 7月7日 | 7月21日 | 8月7日 | 8月19日 | 9月3日 | 9月16日 | 10月20日 | 12月4日 |
|------|-----|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 試験区1 | 平均値 | 0.043 | 0.021* | 0.021 | 0.029 | 0.017 | 0.031 | 0.023 | 0.014 | 0.024 |
| 試験区2 | 平均値 | 0.035 | 0.016* | 0.017 | 0.022 | 0.031 | 0.026 | 0.028 | 0.019 | 0.022 |
| 対照区 | 平均値 | 0.038 | 0.046 | 0.040 | 0.029 | 0.036 | 0.030 | 0.037 | 0.016 | 0.018 |

図 4.3 間隙水中の硫化水素の経時変化

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01, n=3$

硫化水素の発生抑制効果について

硫化物 (AVS)

対照区において硫化物(AVS)が上昇した1回目散布の期間、試験区において硫化物(AVS)の上昇を抑制した。

硫化水素 (H₂S)

1回目散布2週間後の7/7では、対照区と比較し、試験区では有意に低い値を示した ($P < 0.05, n=3$)。7/7以降、対照区の硫化水素が減少したため、試験区においても硫化水素の明確な抑制は確認できなかった。しかしながら、硫化水素の発生に起因する硫化物(AVS)の上昇が、試験区において抑制されており、当該期間中の硫化水素の発生を抑制していたと推測される。

本実証試験より、硫化水素の発生抑制効果が得られる目安となる pH は、硫化物(AVS)の抑制期間と pH の変動を照合すると、pH8.0 程度であることが推測される。

また、本技術の適用に際し、底泥が嫌気化する前に酸化マグネシウムを散布し、硫酸還元菌が活動しにくくなる環境を整えておくことが効果的な適用方法であると考えられる。本実証試験においても、貧酸素水塊が発生する前に酸化マグネシウムを散布し、硫酸還元菌の活動を抑制する効果が確認された。従って、貧酸素水塊発生前に酸化マグネシウムを散布することが効果的であると考えられる。

本実証試験では、2回目散布以降、硫化物(AVS)及び硫化水素の上昇が見られなかったため、繰り返し散布による明確な効果は確認されなかったが、実海域において本技術を適応する場合、底泥の pH をモニタリングしながら pH8.0 を維持するように酸化マグネシウムを散布する方法がより効果的であると考えられる。

4.4 底生生物の変動

酸化マグネシウムの散布の有無による底生生物生息状況の変化と現況を確認するために、底生生物調査を行った。結果を以下に示す。

- ・硫化物 (AVS) が上昇した 7/7 以降、対照区において底生生物の種数、ゴカイ、イソメ類の環形動物、軟体動物 (特に比較的大型のヒメシラトリガイ) が減少した。
- ・同期間、試験区では対照区と比較し種数、個体数、湿重量とも高い値を維持した。
- ・9月以降、試験区、対照区とも種数、個体数、湿重量が減少した。しかし、対照区と比較して試験区は、種数、個体数、湿重量のいずれも減少の程度が緩和された。
- ・酸化マグネシウムの散布による底生生物への悪影響は、確認されなかった。

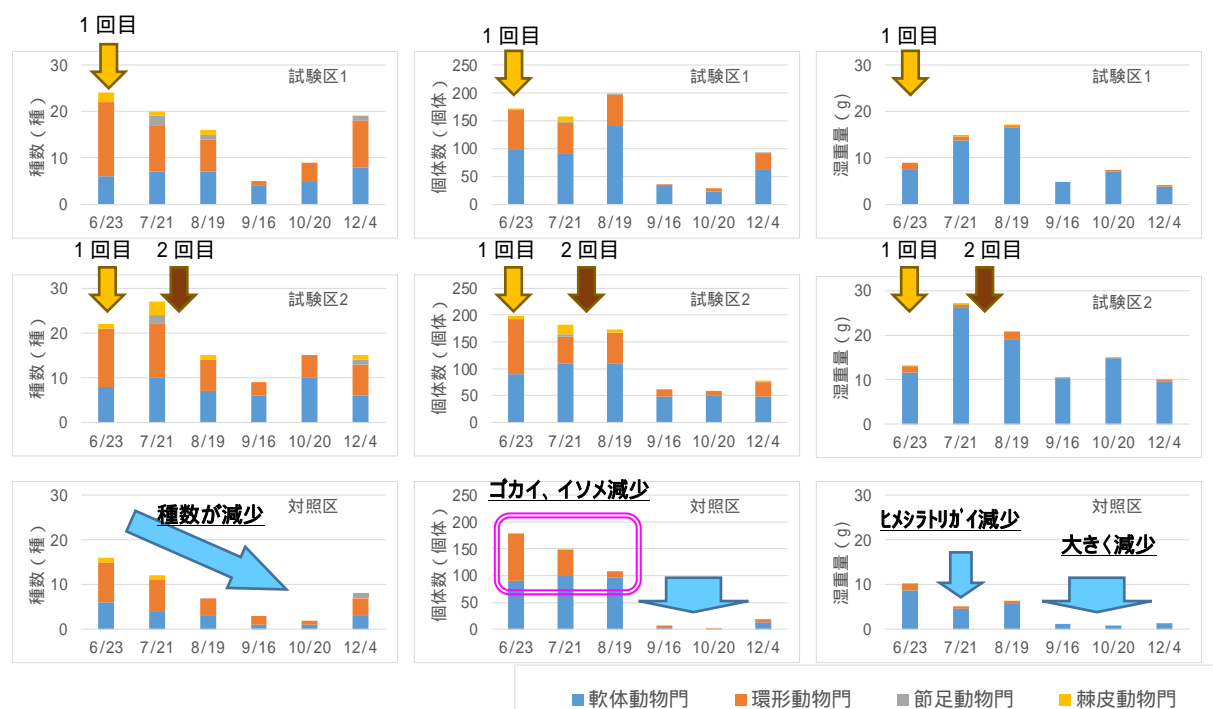


図 6.7 底生生物の経時変化

単位：種，個体，g/0.15m²

底生生物の減少緩和効果について

硫化物 (AVS) の上昇を抑制した期間中、対照区と比較して、試験区において環形動物の減少が抑制されている。従って、硫化水素が発生する環境においては、酸化マグネシウムの散布により硫化水素の発生に伴う底生生物の減少を緩和する効果が期待できる。

また、9月以降において対照区より、試験区では種数、個体数、湿重量とも比較的高い値を維持している。溶存酸素の連続観測結果より、9月上旬および下旬に、底層水が貧酸素化している。7月～8月にかけて硫化水素の影響が少なかった試験区では、対照区と比較して貧酸素の影響が軽減されたことで、生物量の減少が緩和されたと考えられる。

4.5 普及拡大に向けた課題

本実証試験では、酸化マグネシウムの散布量 400g/m² で期待する効果が得られたが、異なる底質環境下では、必要とする酸化マグネシウムの量や、効果の持続期間も異なることが予想される。

本技術の普及に際し、底質の pH や強熱減量などの指標となる項目を設定し、底質環境と酸化マグネシウムの散布量や効果の持続期間との関係について、室内実験等を行うことにより求めておくことが重要であると考えられる。

5. 参考情報

(注意 : 以下に示された技術情報は、全て環境技術開発者が自らの責任において申請した内容であり、環境省及び実証機関は、内容に関して一切の責任を負いません。)

| 項目 | | 実証申請者または開発者 記入欄 | |
|----------------------------------|----------|--|-------------------------|
| 製品名・型番 | | クリアウォーター（酸化マグネシウム） | |
| 製造(販売)企業名 | | 宇部マテリアルズ株式会社 | |
| 連絡先 | TEL/FAX | TEL (0836) 31-6085 / FAX (0836) 31-0275 | |
| | Web アドレス | http://www.ubematerials.co.jp/ | |
| | E-mail | shunya.tanaka@ubematerials.co.jp | |
| 設置・導入条件 | | <ul style="list-style-type: none"> ・底質の状況に応じて、散布量を調整することが可能である。 ・比較的水深が浅く（20m 以下）潮流が緩やかな閉鎖性海域において、最も効果を発揮する。 | |
| 必要なメンテナンス | | 散布後、底質の状況を確認しながら、必要に応じて追加散布を行う。 | |
| 耐候性と製品寿命等 | | 製品を散布後 2 ~ 3 ヶ月間効果が持続する。 | |
| コスト概算 (条件：散布費用及び製品運搬料は含みません。) | | イニシャルコスト（400g/m ² 、散布回数 2 回を想定） | |
| | | 薬剤費用 | 280 円/m ² ・年 |
| | | 合計 | 280 円/m ² ・年 |
| | | ランニングコスト | |
| | | | 0 円/年 |
| | | 合計 | 0 円/年 |