

## 第2章

# 廃石膏ボードおよび土質材料の材料特性



## 第2章 廃石膏ボードおよび土質材料の特性評価

肴倉宏史・遠藤和人・中川美加子・井上雄三 (独) 国立環境研究所

### 2.1 研究目的

再生石膏を実際の環境で利用する場合の機能性改善の性能や環境安全性をより効果的、簡便かつ確実に判断するために、関係する因子を検討して指標化することは合理的である。そこで本研究では、研究対象となる廃石膏ボードおよび用途場における対象土質材料の特性を明らかにする。

### 2.2 廃石膏ボード中の微量成分含有量の特性

再生石膏の元素組成や溶出量などの環境安全品質は、その原料である廃石膏ボードに大きく依存すると考えられる。そこで、廃石膏ボードの原紙に印字されている製造番号を参照して環境安全品質の段階に応じた分別を事前に行えば、地盤改良材等へ利用される再生石膏の環境安全品質を向上できることが期待される。

そこで本研究では、製造番号の読み取り可能な廃石膏ボード試料を収集して、各試料の元素組成や溶出量などを分析し、環境安全品質に対する製造年月等の製造条件の影響について考察を行った。

#### 2.2.1 排出される廃石膏ボード年代分布

稼働中の廃石膏ボードの資源化施設(株)ギプロ<sup>1)</sup>(埼玉県八潮市)の協力の下、2009年12月～2010年2月にかけて搬入された廃石膏ボードを任意に抽出していただき、一辺約50cmの大きさに整えてフレコンバッグに保存いただいた。保存したサンプルの中で製造番号の読み取りが可能と思われる20試料を選定し、石膏ボード工業会の協力により、製造工場と製造時期を特定した。

表2.1-1に20試料の製造工場及び製造時期を示す。製造工場と製造時期のそれぞれについて、各2試料は不明であった。製造工場の内訳は、全試料のうち工場A、Bがそれぞれ6および9試料を占め、C～Eは各1試料であった。選定した廃石膏ボード試料は、1978年から2009年の約30年の長期間にわたるもので、約25～15年前に製造された石膏ボードを中心に排出されているものと思われる。

#### 2.2.2 試料の調製

表2.2-1に示した20試料について、紙を手作業で分離した後に、乳鉢による粉砕と所定の粒度へのふるい分けを行い廃石膏調製試料とした。廃石膏調製試料について、元素組成および溶出特性、ならびに糖含有量特性の分析を行った。

表 2.2-1 廃石膏調製試料の原料石膏ボード製造工場及び製造時期

試料名	製造工場	製造年	製造月
A-197806	A	1978	06
A-198203	A	1982	03
B-198502	B	1985	02
B-198604	B	1986	04
B-198702	B	1987	02
B-198707	B	1987	07
C-199008	C	1990	08
B-199103	B	1991	03
A-199211	A	1992	11
A-199407	A	1994	07
B-199407	B	1994	07
B-199607	B	1996	07
A-199610	A	1996	10
B-199808	B	1998	08
A-200102	A	2001	02
D-200803	D	2008	03
E-200805	E	2008	05
X-200903	不明	2009	03
B-UNK	B	不明	不明
Y-UNK	不明	不明	不明

## 2.2.3 元素組成および溶出特性

### 2.2.3.1 実験方法

#### 2.2.3.1.1 元素組成分析

廃石膏調製試料を乳鉢で粒径  $125\ \mu\text{m}$  以下に粉砕したものを高さ  $5\ \text{mm}$  の塩化ビニル製リングに充填して成型機にて押し固め、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Rigaku Primus II, 以下, WDX 法という) を用いて元素組成分析を行った。対象元素は原子番号 9 番 (フッ素 (F)) 以上とした。この他, F については熱加水分解-イオンクロマトグラフ法 (HDI 法という) にて, リン (P) については JIS R 9101 のうちのモリブデン青吸光光度法 (MBA 法という) にて, 別途, 全量分析を行った。

#### 2.2.3.1.2 鉱物組成解析

石膏試料を乳鉢で粒径  $125\ \mu\text{m}$  以下に粉砕したものについて, X 線回折装置 (Rigaku MultiFlex 2 kW) を用いて鉱物組成の同定を行った。

#### 2.2.3.1.3 溶出試験

平成 3 年環境庁告示第 46 号に基づき溶出試験を実施した。すなわち, 石膏試料を乳鉢で粒径  $2\ \text{mm}$  以下に調製したものを試料とし, ポリエチレン製容器に試料  $20\ \text{g}$  と純水  $200\ \text{mL}$  を入れて密栓して振幅  $4\sim 5\ \text{cm}$ , 振とう回数  $200\ \text{回/分}$  にて反復振とうを 6 時間行った後,  $3000\ \text{rpm}$  にて遠心分離し上澄み液を孔径  $0.45\ \mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し, 検液とした。検

液を3つに分け、1つはpHおよび電気伝導度（EC）を直ちに測定し、もう1つはイオンクロマトグラフ法にてフッ化物イオン（F<sup>-</sup>）、塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）、リン酸イオン（PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>）および硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）を測定し、残りの1つは硝酸酸性保存後にICP発光分析装置（Seiko Instruments Vista-Pro）およびICP-MS分析装置（Agilent 7500C）にて金属濃度ならびにTOC測定装置（Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>）にて有機炭素濃度を測定した。

## 2.2.3.2 分析結果

### 2.2.3.2.1 元素組成

#### (1) 元素含有量の範囲

元素組成分析結果を表2.2-2に示す。

WDX法を中心とした分析の結果、平均値の高い方から順に、Ca, S, Si, F, Sr, Fe, Al, P, K, Mg, Sn, Na, Ba, Ti, Mn, Cl, As, Y, ZnおよびCuの20元素が定量された。ただし、Sn, Ba, Ti, Mn, As, ZnおよびCuは一部の試料で検出されなかった。

試料間における各元素含有量のばらつきを見るため、表には変動係数および最大値を最小値で除した値（最大最小比）を示した。これを見ると、主要成分であるCaおよびSの変動係数0.7および0.9%で（当然ながら）ばらつきは非常に小さいが、全試料で定量されたSi, F, Sr, Fe, Al, P, K, Mg, NaおよびClの変動係数は25.5%~80.0%であった。最大最小比を見ると、Pが48倍で特に大きく、また、F, Fe, K, Mg, Yは11.7~19.8倍であった。一方、Si, Al, Naは3.0~5.2倍で比較的小さい値であった。

このように、試料によって元素含有量は大きく異なることが明らかになった。

#### (2) 元素間の相関

試料によって元素含有量が大きく異なることから、試料の特徴や相似性を把握するため、各元素間の相関係数を求めた（計算では不検出データを半数以上含む元素を除外し、残りの不検出データは定量下限値を与えた）。表2.2-3に結果を示す。表から、Si-P, F-P, F-Na, Sr-Mg, Sr-Mn, Fe-Ti, P-Na, P-Y, Mg-Mn, Mn-Znは相関係数0.7以上の正の相関のあることがわかる。一方、負の相関はCa-Siが最も強く-0.725で、他は-0.7以上であった。例として、F-PおよびF-Naの各含有量の相関関係を図2.2-1および図2.2-2にそれぞれ示す。

さらに、元素含有量分析結果を用いて主成分分析を行った。結果を図2.2-3に示す。第一主成分と第二主成分の寄与率はそれぞれ0.341, 0.209であった。因子負荷量を見ると、F, Ba, Na, P, Yが第1主成分に対してマイナスであり、第2主成分に対しては-0.05~0.15程度で類似した結果を示した。一方、Sr, Zn, Mn, Mgは第1主成分、第2主成分ともに正の結果であった。また、Ca, Al, Fe, Ti, Sは第1主成分は正、第2主成分は負で、原点についてSiと反対側に位置する結果となった。主成分得点を見ると、1978~1987年の試料は全て第1主成分について負の結果となっており、また、1990年以降の試料は第一主成分について0から正の値となっており、第二主成分と併せて見ると、原点付近に集中しているもの（1990~1994年）、第一象限（1996~1998年、2009年）、第二象限（2001年、2008年）にそれぞれ分かれる結果となった。以上のことから、大まかな傾向として1978~1987年の試料はFを含むグループの含有量が高く、1990~1994年の試料は全体の中で平均的傾向、1996~1998年の試料はSr等を多く含み、2001年・2008年試料はFe等を多く含む傾向が示唆される。これらを製造工場別に見た場合、試料数の多いAとBはいずれのグループにも含まれており、製造工場による元素組成の特徴は明確ではなかったことが推察される。

表 2.2-2 廃石膏調製試料の元素組成分析結果（単位：wt.%）

	Ca	S	Si	F	Sr	Fe	Al	K	P	Mg	Sn	Na	Ba	Ti	Mn	Cl	Y	Zn	Cu	As
A-197806	30.26	22.15	0.45	0.47	0.048	0.10	0.041	0.017	0.13	0.015	ND	0.067	ND	0.021	ND	0.008	0.013	ND	0.003	ND
A-198203	30.15	21.92	0.66	0.51	0.083	0.055	0.056	0.057	0.16	0.011	0.041	0.066	0.046	0.024	ND	0.005	0.006	0.003	0.003	ND
B-198502	30.16	21.68	0.69	0.85	0.11	0.054	0.075	0.052	0.21	0.016	0.051	0.064	0.037	0.036	ND	0.009	0.007	0.003	ND	ND
B-198604	30.00	21.77	0.64	0.95	0.14	0.056	0.086	0.11	0.18	0.048	ND	0.086	0.030	0.027	0.005	0.009	0.006	0.002	0.004	ND
B-198702	30.76	21.81	0.42	0.51	0.11	0.052	0.057	0.14	0.11	0.025	ND	0.057	ND	0.056	ND	0.011	0.005	0.003	0.003	ND
B-198707	30.34	21.86	0.52	0.74	0.077	0.065	0.12	0.13	0.083	0.016	ND	0.092	0.034	0.030	ND	0.012	0.004	ND	0.003	ND
C-199008	30.36	22.09	0.44	0.18	0.094	0.12	0.13	0.13	0.074	0.062	0.054	0.049	ND	0.020	0.007	0.016	0.002	0.004	0.003	ND
B-199103	30.39	21.97	0.41	0.52	0.10	0.11	0.13	0.076	0.061	0.065	0.050	0.054	0.033	0.021	0.010	0.009	0.003	0.003	ND	0.002
A-199211	30.22	21.99	0.51	0.57	0.081	0.088	0.11	0.12	0.074	0.046	ND	0.066	0.034	0.022	0.007	0.008	0.003	0.003	ND	ND
A-199407	30.32	22.04	0.44	0.39	0.12	0.11	0.12	0.12	0.057	0.073	ND	0.044	0.036	0.022	0.008	0.007	0.002	0.004	0.003	ND
B-199407	30.42	21.97	0.45	0.44	0.120	0.10	0.13	0.13	0.057	0.058	ND	0.050	0.035	0.027	0.007	0.007	0.003	0.003	ND	ND
B-199607	30.36	21.83	0.57	0.34	0.24	0.14	0.13	0.12	0.039	0.15	ND	0.036	ND	0.021	0.018	0.006	0.002	0.006	0.004	ND
A-199610	30.36	22.04	0.43	0.25	0.23	0.089	0.10	0.14	0.048	0.089	0.060	0.036	ND	0.012	0.017	0.006	0.002	0.006	0.003	ND
B-199808	30.21	22.06	0.42	0.27	0.25	0.16	0.11	0.18	0.039	0.099	ND	0.050	ND	0.023	0.017	0.008	0.002	0.004	0.004	ND
A-200102	30.53	22.23	0.35	0.097	0.11	0.077	0.092	0.034	0.031	0.085	0.050	0.027	0.025	0.011	0.009	0.010	0.002	0.002	ND	ND
D-200803	30.95	21.68	0.29	0.29	0.026	0.48	0.15	0.078	0.031	0.046	0.045	0.036	ND	0.091	0.013	0.003	0.002	0.004	ND	ND
E-200805	30.46	22.49	0.23	0.048	0.14	0.036	0.064	0.016	0.031	0.045	ND	0.019	ND	ND	ND	0.015	0.001	ND	ND	ND
X-200903	30.21	22.06	0.55	0.093	0.21	0.15	0.18	0.053	0.004	0.19	ND	0.020	ND	0.022	0.018	0.008	ND	0.003	0.003	ND
B-UNK	30.41	22.08	0.45	0.43	0.074	0.075	0.073	0.011	0.096	0.013	0.044	0.046	ND	0.032	ND	0.002	0.009	0.002	ND	0.002
Y-UNK	30.54	22.08	0.32	0.23	0.053	0.23	0.21	0.074	0.022	0.037	ND	0.023	0.027	0.035	ND	0.005	ND	ND	ND	ND
不検出試料数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	10	1	8	0	2	4	9	18
平均	30.37	21.99	0.46	0.41	0.12	0.12	0.11	0.089	0.076	0.060	0.049	0.049	0.034	0.029	0.011	0.008	0.004	0.003	0.003	0.002
標準偏差	0.22	0.19	0.12	0.24	0.064	0.098	0.042	0.049	0.055	0.047	0.006	0.020	0.006	0.018	0.005	0.003	0.003	0.001	0.001	0.000
変動係数(%)	0.7	0.9	26.1	59.9	53.0	82.7	39.1	54.9	72.3	78.4	12.0	41.5	17.1	61.7	43.7	42.4	77.3	31.9	15.2	12.9
最大値	30.95	22.49	0.69	0.95	0.25	0.48	0.21	0.18	0.21	0.19	0.06	0.092	0.046	0.091	0.018	0.016	0.013	0.006	0.004	0.002
最小値	30.00	21.68	0.23	0.048	0.026	0.036	0.041	0.011	0.004	0.011	0.041	0.019	0.025	0.011	0.005	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002
最大／最小	1.0	1.0	3.0	19.8	9.6	13.6	5.2	17.0	48.0	17.3	1.4	4.9	1.9	8.4	3.4	7.5	11.7	2.7	1.6	1.2

ND：不検出，太字：最大値，斜体：最小値。カッコ書きの平均，標準偏差，変動係数，最小値は不検出試料を除いた値。

表 2.2-3 廃石膏調製試料元素含有量の各元素間の相関係数

	Ca	S	Si	F	Sr	Fe	Al	K	P	Mg	Na	Ti	Mn	Cl	Y	Zn	Cu
Ca	1.000																
S	-0.024	1.000															
Si	-0.725	-0.571	1.000														
F	-0.420	-0.679	0.684	1.000													
Sr	-0.349	0.093	0.192	-0.230	1.000												
Fe	0.592	-0.290	-0.406	-0.301	-0.222	1.000											
Al	0.212	-0.110	-0.222	-0.317	0.064	0.592	1.000										
K	-0.056	-0.376	0.127	0.169	0.420	0.055	0.248	1.000									
P	-0.474	-0.470	0.709	0.822	-0.253	-0.437	-0.627	-0.120	1.000								
Mg	-0.112	0.123	0.007	-0.506	0.743	0.168	0.502	0.222	-0.604	1.000							
Na	-0.441	-0.515	0.603	0.885	-0.259	-0.350	-0.418	0.283	0.739	-0.533	1.000						
Ti	0.659	-0.630	-0.150	0.168	-0.435	0.721	0.176	0.064	0.057	-0.273	0.060	1.000					
Mn	0.011	-0.059	-0.021	-0.440	0.753	0.362	0.416	0.339	-0.557	0.869	-0.448	-0.062	1.000				
Cl	-0.142	0.324	-0.078	-0.030	0.069	-0.466	-0.230	0.122	0.070	-0.042	0.160	-0.365	-0.275	1.000			
Y	-0.290	-0.166	0.400	0.555	-0.369	-0.326	-0.668	-0.387	0.734	-0.580	0.579	0.036	-0.486	-0.129	1.000		
Zn	0.058	-0.266	0.087	-0.262	0.590	0.352	0.245	0.528	-0.301	0.553	-0.252	0.071	0.798	-0.288	-0.400	1.000	
Cu	-0.379	-0.135	0.318	0.111	0.562	-0.126	-0.204	0.505	0.140	0.276	0.291	-0.152	0.363	0.059	0.147	0.360	1.000

注：全体の傾向を把握するため、不検出データは検出された最小値を参考に次の数値に置換した-Ti:0.01, Mn:0.005, Y:0.001, Zn:0.002, Cu:0.002 (単位: wt.%)

不検出データを半数(10件)以上含む元素は除外した。

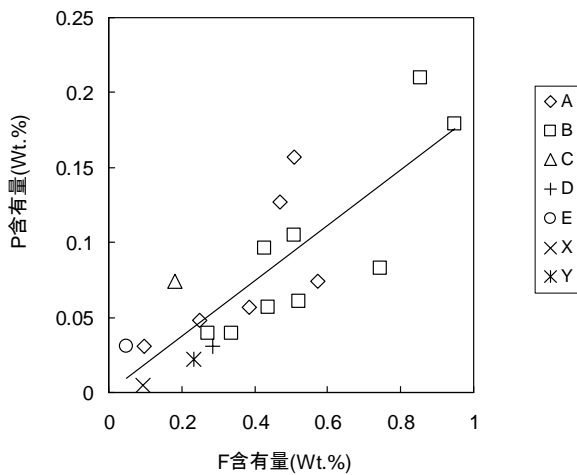


図 2.2-1 フッ素含有量とリン含有量の関係 (相関係数 0.822)

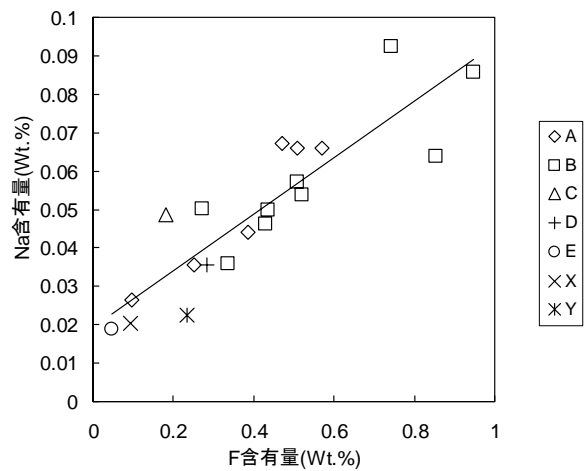
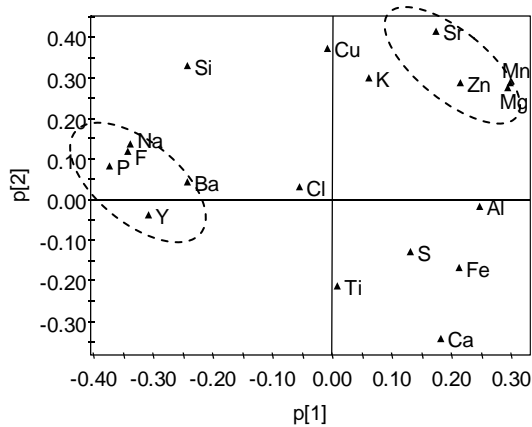
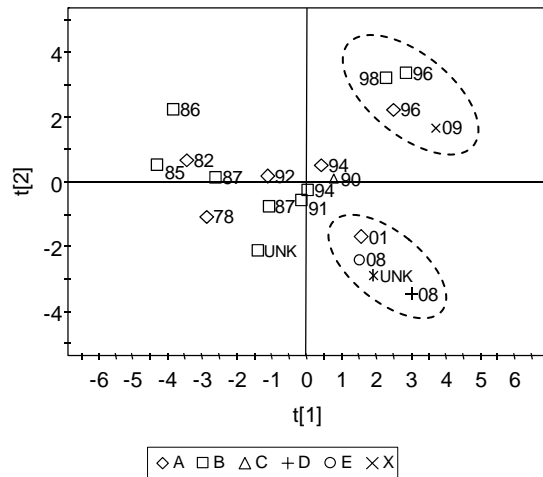


図 2.2-2 フッ素含有量とナトリウム含有量の関係(相関係数 0.885)



(1) 因子負荷量



(2) 主成分得点

図 2.2-3 廃石膏調製試料の元素含有量の主成分分析結果

#### (4) 原料石膏ボード製造年月，製造工場等との関係

元素組成分析結果の詳細内容として，図 2.2-4 に製造年月を横軸とした場合の各元素の含有量を製造工場ごとに記号を変えて示す。

まず，主要成分である Ca および S(図 2.2-4(1)，(2))は，データのばらつきはあるものの，およそ経年的に増加する傾向が確認できる(ただし，縦軸の最小値を原点としていないことに注意)。このことから，硫酸カルシウムとしての純度は上昇しているものと思われる。一方，Ca と S に次いで含有量の高い Si および F(図 2.2-4 (3)，(4))は，経年的に減少しており，特に F は最大値と最小値の比が 13.6 倍と極めて高く，1980 年代は 5000~10000 mg/kg であったのが，ごく最近では 1000 mg/kg 未満の試料も見られる。製造工場別に見ると，B が特に明らかに S について増加傾向，また，F について減少傾向が確認できる。製造工場 D および X は 2008~2009 年に各 1 試料ずつのみ分析を行ったが，いずれも全体の傾向に対してやや特異的な結果となっており，これは主要成分である Ca，S およびこれらに次ぐ Si，F 以外にも共



通の結果として表れている。このほか検出された元素では、P、Na および Y は明確に経年的に減少していることが確認できる。一方、Mg、Mn、Zn 等は、ばらつきは大きいですが、1990 年後半にやや高い傾向が現れている。

特に F に関しては、昨年度の研究で EPMA による観察から石膏中における存在形態としてフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) またはフッ化アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) が確認されたことから、P と F の減少傾向の類似性の説明は、原料石膏中のフッ化アパタイトの減少が可能性として考えられる。また、Y (イットリウム) や Na との類似性について、F と Y および Na を含む化合物としては  $\text{YF}_3$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{tveitite (Y (Y, Na)}_6\text{Ca}_6\text{Ca}_6\text{F}_{42})$  や  $\text{gagarinite (Y) NaCaY (F, Cl)}_6$  などがあり、原料石膏中のこれらの化合物の減少によるものと推測される。

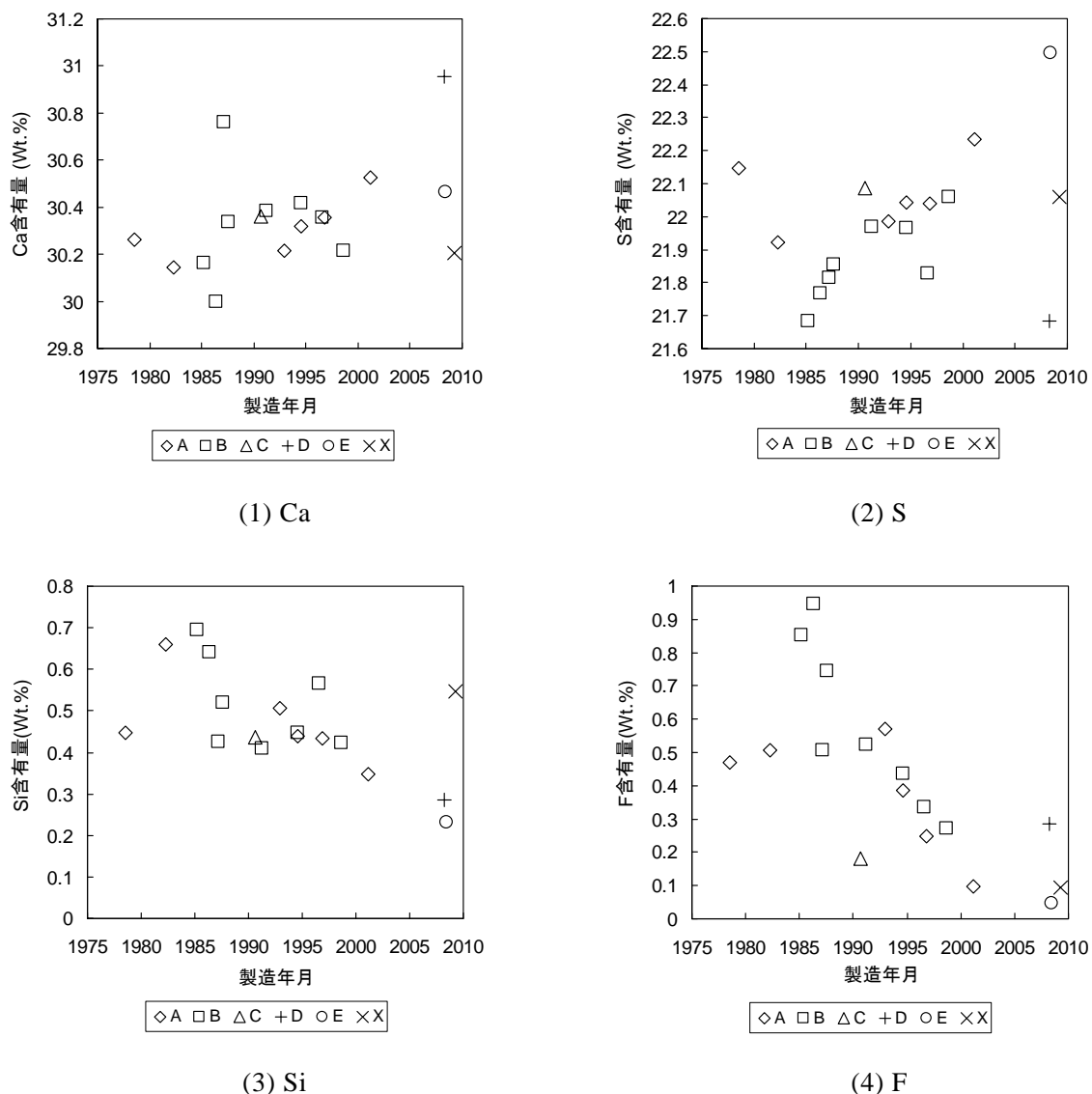
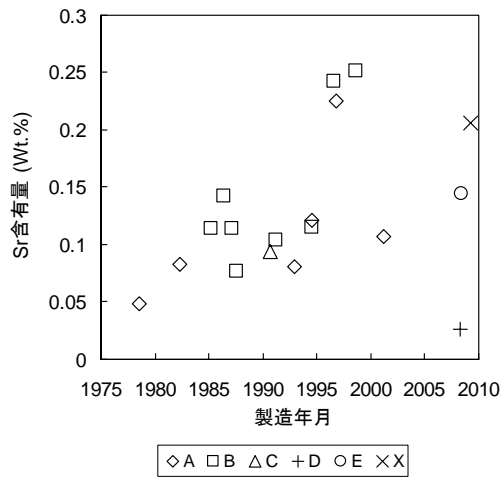
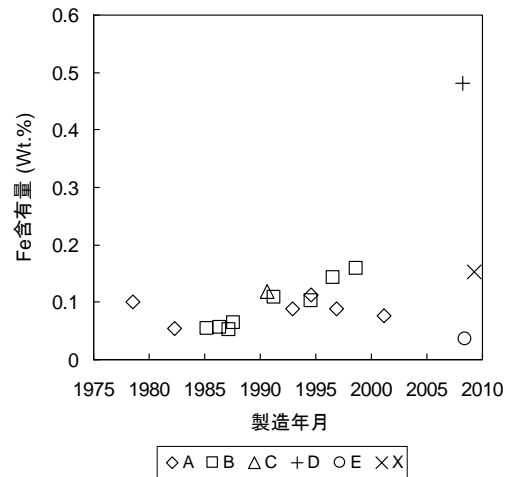


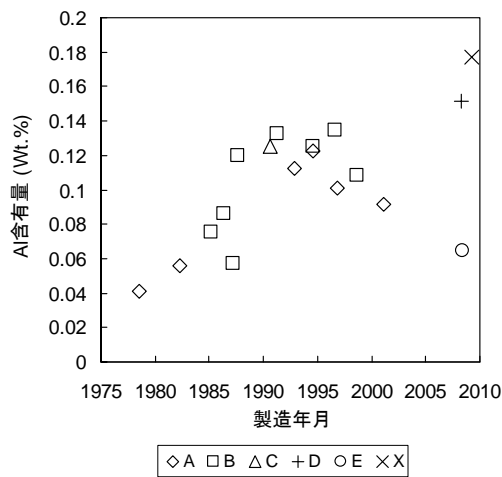
図 2.2-4 廃石膏調製試料の元素含有量と原料石膏ボード製造年月の関係



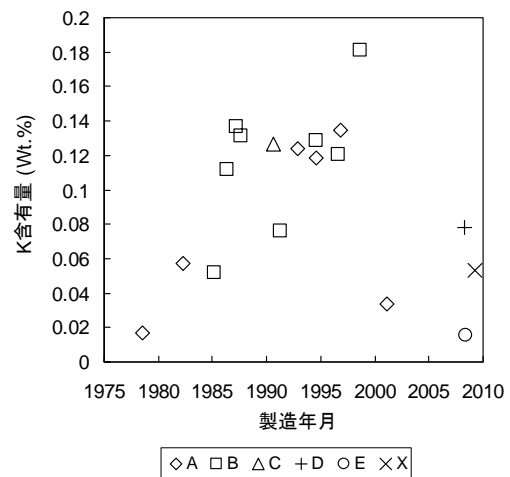
(5) Sr



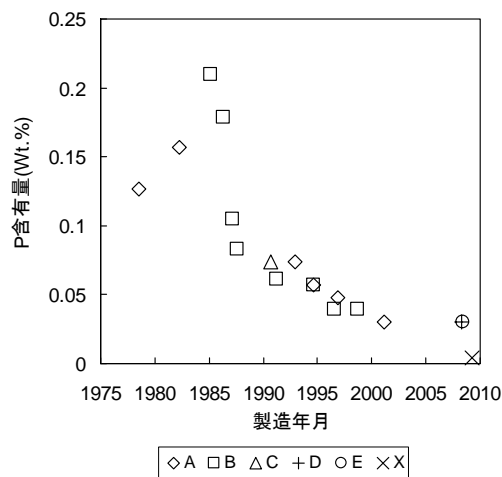
(6) Fe



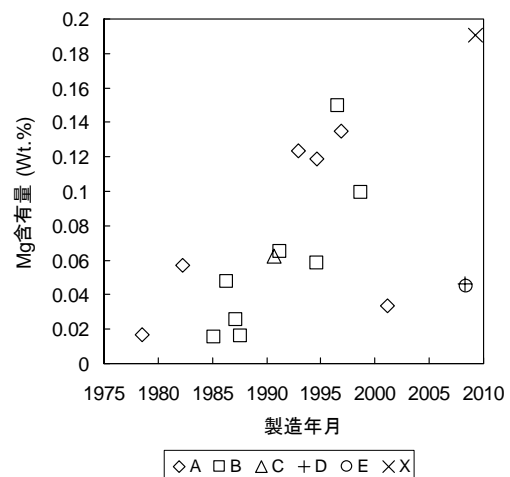
(7) Al



(8) K

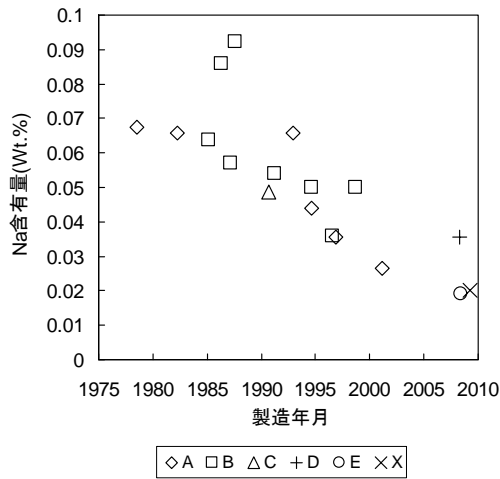


(9) P

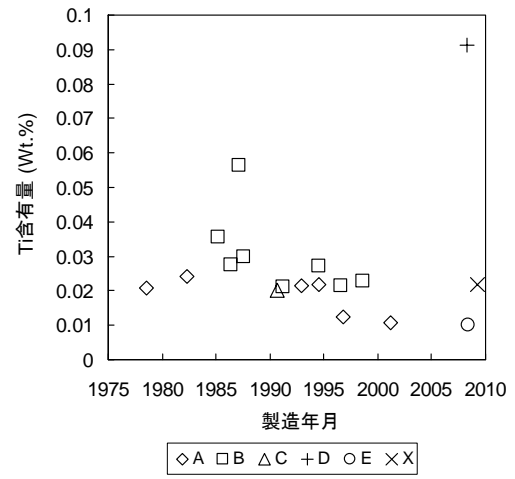


(10) Mg

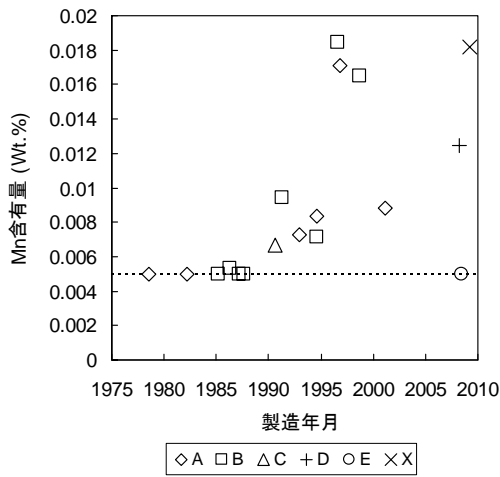
図 2.2-4 廃石膏調製試料の元素含有量と原料石膏ボード製造年月の関係 (つづき)



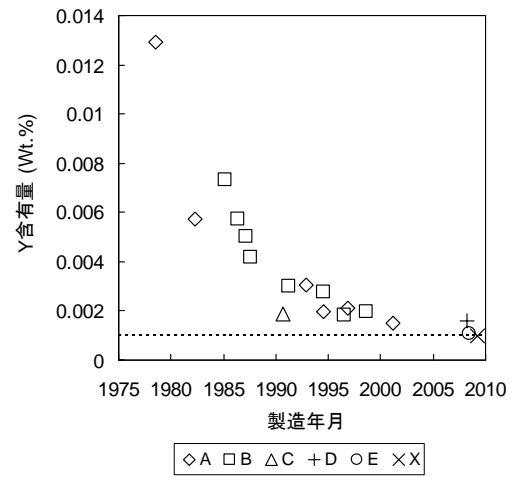
(11) Na



(12) Ti



(13) Mn

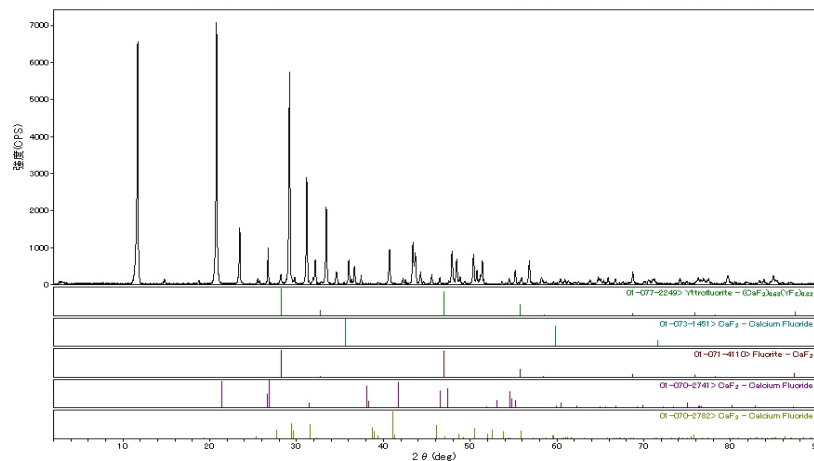


(14) Y

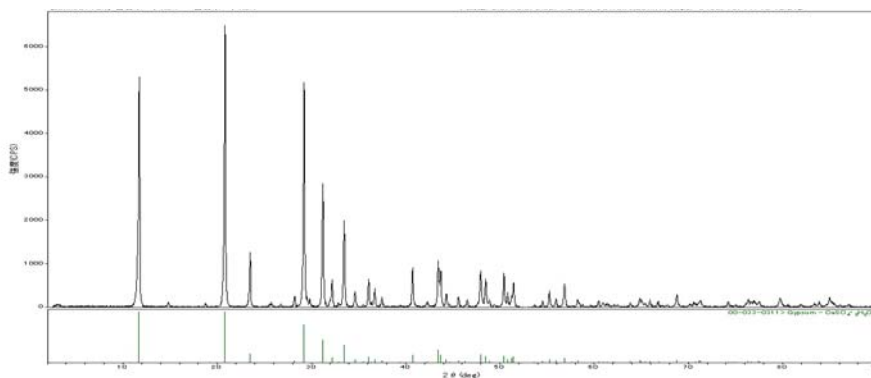
図 2.2-4 廃石膏調製試料の元素含有量と原料石膏ボード製造年月の関係 (つづき)

### 2.2.3.2.2 鉱物組成

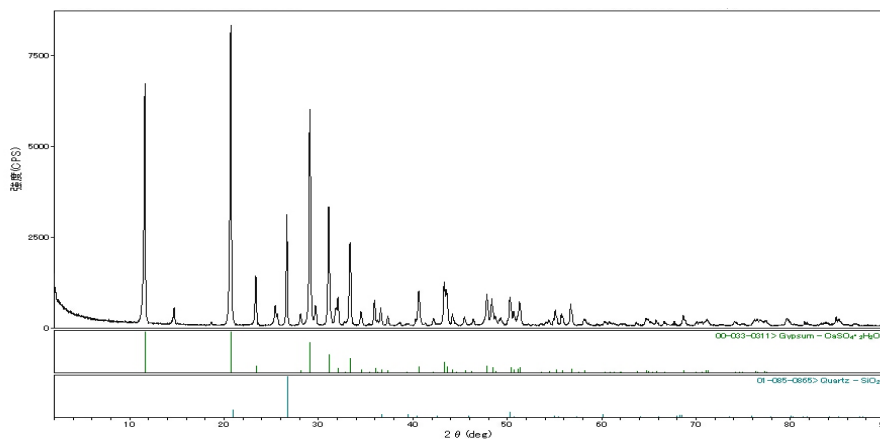
図 2.2-5 に、代表的な試料 (Si と F の含有量が大きいものと小さいもの) の X 線回折測定結果を示す。まず、測定の結果は、全ての試料について、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と良く一致した。また、Si 含有量の高いものについては  $\text{SiO}_2$  のピークが確認された。しかし F に関しては、様々な化合物を検索したが、ピークが一致するものを確認することは出来なかった。



(1) B-198604 (F 0.95%(含有量最大))



(2) E-200805 (Si 0.23%(含有量最小), F 0.05%(含有量最小))



(3) A-198203 (Si 0.66%(含有量第 2 位))

図 2.2-5 X 線回折結果

### 2.2.3.2.3 溶出試験結果

表 2.2-4 に、溶出試験結果の概要ならびに製造年月、pH、含有量との相関係数を示す。

溶出液中の主要成分は  $\text{SO}_4^{2-}$  と Ca であり、20 試料の平均値は 2600 および 590 mg/L、変動係数は 2.2% および 5.0% でばらつきは非常に小さかった。ばらつきの小ささは EC も同様であった。一方、pH については 5.37~7.57 の範囲であり、pH 値のばらつきは小さいが、これを水素イオン濃度に換算すると 25 倍の差異となり、大きい結果となった。K および Na の平均値はそれぞれ 46 および 24 mg/L であり、陽イオンでは Ca に次いで大きい値であった。陰イオンでは  $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  および  $\text{Cl}^-$  がそれぞれ 9.2、3.9 および 3.0 mg/L であったが、変動係数は 56%、108% および 28% と大きい値であった。

このような結果のばらつきの要因を検討するために、相関係数を表に併せて示した。これを見ると、製造年月に対して、pH は正の強い相関（相関係数 0.863、以下同じ）が、また、 $\text{F}^-$  と Na は強い負の相関（それぞれ -0.723、-0.780）があることがわかる。また、pH に対して正の強い相関を示す成分は無く、負の強い相関を示したのは  $\text{F}^-$ 、Al、 $\text{PO}_4^{3-}$ （それぞれ -0.803、-0.745、-0.833）であった。また、それぞれの成分の含有量との相関を調べたところ、K と Na で強い正の相関が見られ（それぞれ 0.934、0.984）、Sr、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、Mg、Cu についても 0.7 以上の正の相関が見られた。

以上の結果の詳細内容として、図 2.2-6 に製造年月を横軸とした場合の各測定項目の溶出濃度を製造工場ごとに記号を変えて示す。

溶出試験結果に関しては、含有量分析結果に見られたような製造年月に対する違いが明確なケースは少ないが、上述したように、pH、 $\text{F}^-$  および Na については正または負の明らかな相関が認められる。この他、Al、 $\text{PO}_4^{3-}$  および Zn は 1998 年頃を境に、それ以後はほとんど検出されない結果となっている。一方、Mg および Mn は 2008-2009 年の部の例外を除いて、概ね正の相関があったようである。

pH が製造年月と正の相関を持つ理由としては、石膏ボードを製造後、使用期間中の二次的要因、または、石膏ボード製造のための石膏原料や他の材料の影響が考えられる。このうち、二次的要因については屋外に曝露されている建材は炭酸化や酸性雨との接触による酸性化も可能性として考えられるが、石膏ボードの多くは屋内で使用されることから考えにくい。したがって、もともと使用されていた材料の pH が経年的に変化している可能性が有力ではないかと推察される。また、 $\text{F}^-$  が pH に対して負の相関を示したことについては、昨年度の成果から再生石膏からの  $\text{F}^-$  溶出挙動は pH に大きく影響を受けることが明らかとなっていることから、pH の上昇との関係を検討するのが有効である。

そこで図 2.2-7 に、各成分の溶出濃度と pH の関係を示す。この図から、先ほど製造年月と負の関係が認められた Al、 $\text{PO}_4^{3-}$  および Zn は pH の上昇によって溶出が抑制された可能性が高いことがわかる。一方、 $\text{F}^-$  や Na も明らかに負の相関を示しているが、ばらつきが製造年月のグラフよりも整ったかどうかについては明確に言えるレベルではないことがわかる。

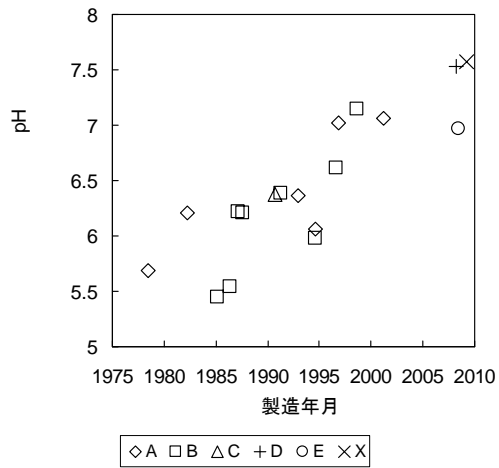
そこで次に、図 2.2-8 に各成分の含有量と溶出濃度の関係を示す。この図から、Na の含有量と溶出濃度には極めて良好な正の相関のあることが確認できる。そこで、含有量に対する溶出量の割合（溶出率）を計算すると、Na については約 50% となった。また、Si、F、Sr、P についても特に低濃度側で高い相関が認められる結果となっている。ただし、溶出率は Si については約 0.1% であり、F、Sr、P については 2~3% 程度であった。このことから、環告 46 号溶出試験において溶出可能な画分の全含有量に占める割合はごく一部であることがわかる。

石膏中で、これら溶出可能な画分と残りの画分との化学形態の違いについては検討の必要があるものと思われる。

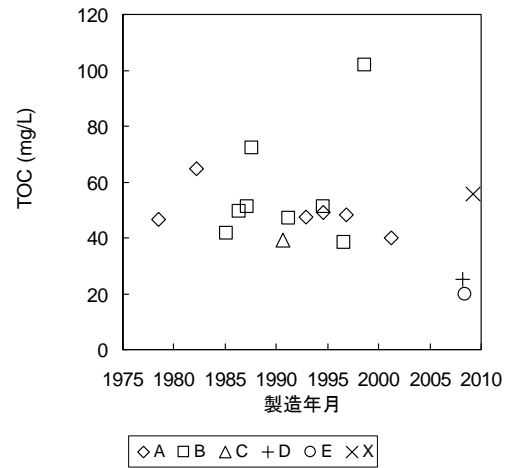
さらに、溶出液 pH の決定要因を検討するために、図 2.2-9 に、F、P、Na について、元素含有量と pH の関係を示す。この図から、pH と最も良い相関が得られているのは P であると推察され、P 含有量が下がれば pH は上昇する傾向にあることがわかる。このことから、石膏中のリン化合物の溶解による pH 低下の可能性について、更なる検討を行うことが望まれる。

表 2.2-4 廃石膏調製試料の溶出試験結果の概要

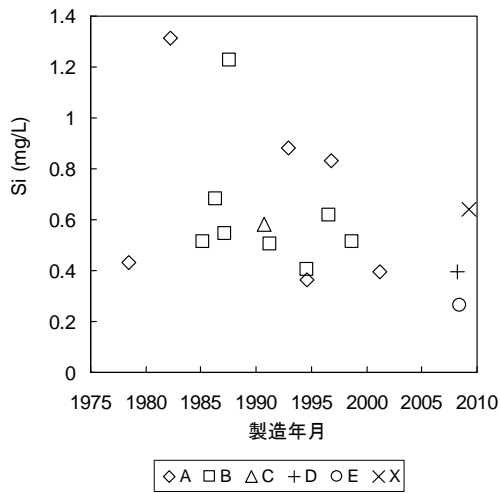
		検出 限界	不検出 試料数	検出試 料数	平均	標準 偏差	変動 係数 (%)	最大	最小	最大 / 最小	相関係数		
											製造 年月	pH	含有量
EC	mS/m	-	0	20	2.86	0.11	4.0	3.08	2.66	1.2	-0.459	-0.237	-
pH	-	-	0	20	6.47	0.70	10.8	7.57	5.37	1.4	0.863	1.000	-
TOC	mg/L	5	0	20	50.5	20.4	40.4	101.8	19.6	5.2	-0.264	-0.290	0.623
Ca	mg/L	0.05	0	20	587	12	2.1	612	575	1.1	-0.114	-0.062	-0.207
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	10	0	20	2615	130	5.0	2908	2427	1.2	-0.220	0.079	-0.422
Si	mg/L	0.1	0	20	0.59	0.28	47.6	1.31	0.26	5.0	-0.410	-0.132	0.597
F <sup>-</sup>	mg/L	1	0	20	9.2	5.2	56.3	18.7	2.5	7.5	-0.723	-0.803	0.796
Sr	mg/L	0.01	0	20	4.1	1.6	38.5	7.7	1.3	6.2	0.413	0.258	0.742
Al	mg/L	0.01	0	20	1.0	1.3	127.7	5.2	0.0	246.6	-0.583	-0.745	-0.348
K	mg/L	0.4	0	20	46.3	35.2	76.2	109.9	1.6	67.3	-0.247	-0.061	0.934
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	0.5	5	16	3.9	4.2	108.1	14.9	0.5	29.7	-0.586	-0.833	0.842
Mg	mg/L	0.01	0	20	2.9	1.2	40.2	5.1	1.2	4.4	0.458	0.382	0.739
Na	mg/L	0.05	0	20	23.8	11.7	49.2	49.6	5.6	8.8	-0.780	-0.636	0.984
Ba	mg/L	0.01	0	20	0.065	0.009	14.1	0.083	0.041	2.0	-0.136	-0.275	-0.058
Mn	mg/L	0.001	0	20	0.65	0.48	75.0	1.36	0.00	300.2	0.188	0.031	0.631
Cl <sup>-</sup>	mg/L	1	0	20	2.99	0.82	27.5	4.26	1.62	2.6	-0.263	-0.154	0.294
Zn	mg/L	0.005	4	16	0.16	0.12	74.7	0.45	0.01	68.8	-0.577	-0.620	-0.521
Cu	mg/L	0.005	7	13	0.010	0.008	79.4	0.034	0.005	6.6	0.083	0.286	0.724
As	mg/L	0.001	0	20	0.004	0.003	69.3	0.012	0.001	10.6	-0.435	-0.559	0.028



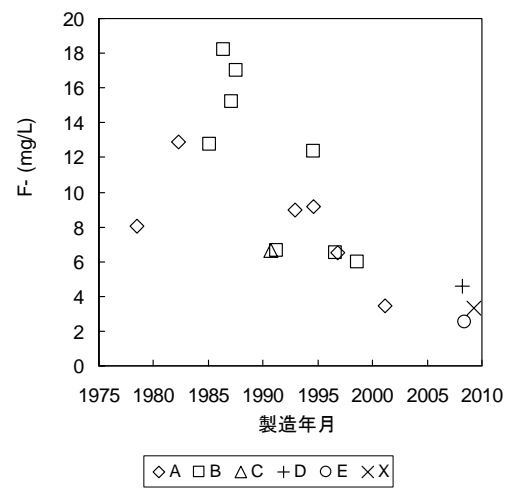
(1) EC



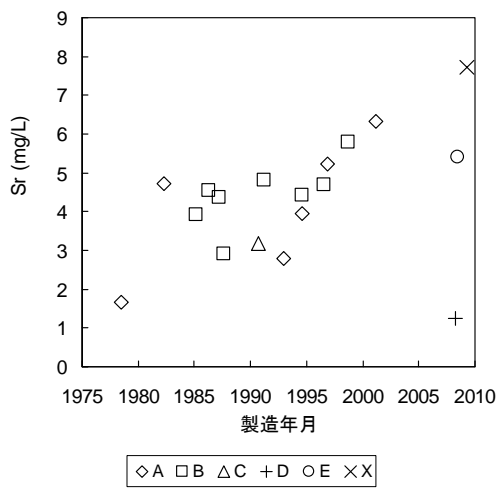
(3) TOC



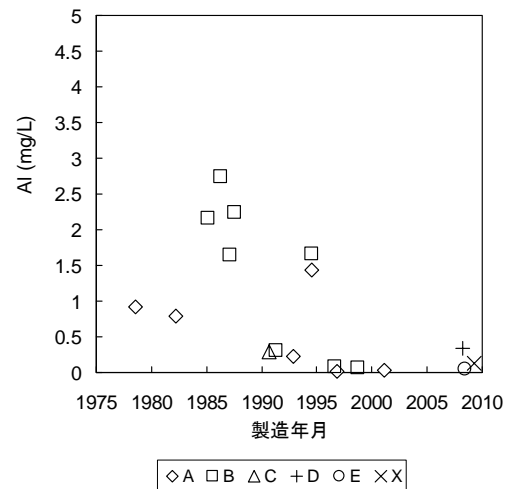
(6) Si



(7) F<sup>-</sup>

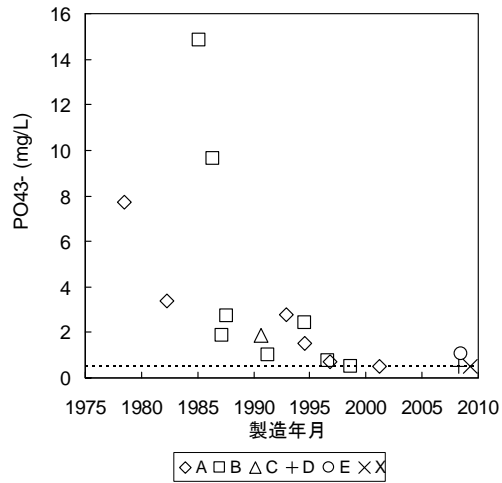


(8) Sr

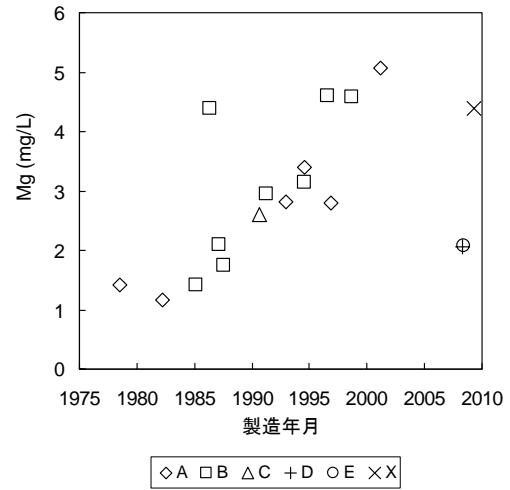


(9) Al

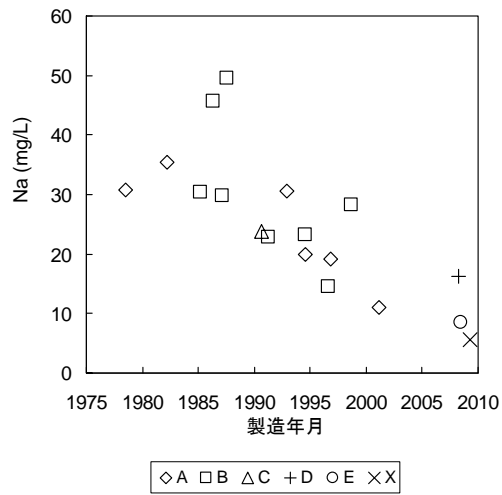
図 2.2-6 原料石膏ボード製造年月と廃石膏調製試料からの溶出濃度の関係



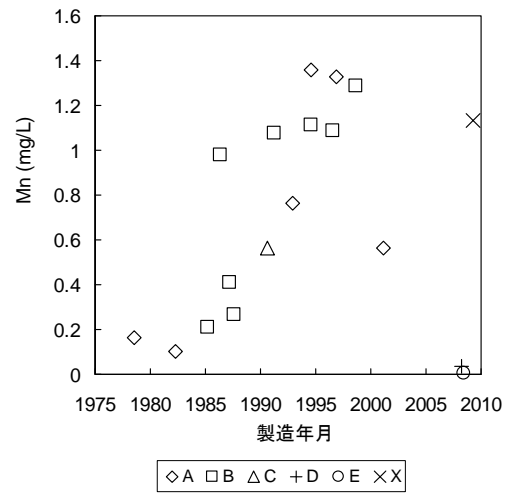
(11) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>



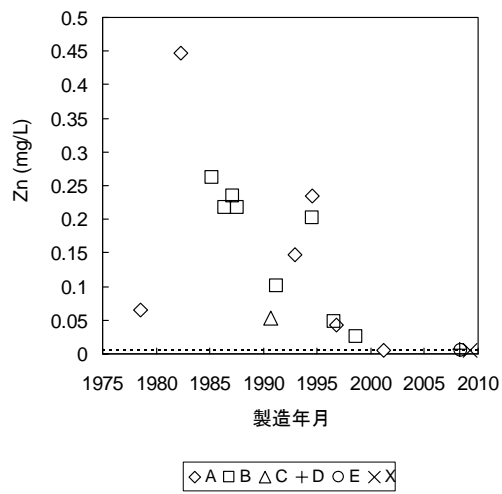
(12) Mg



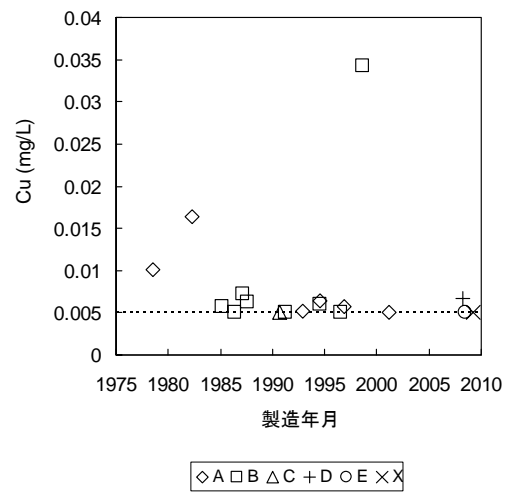
(13) Na



(15) Mn



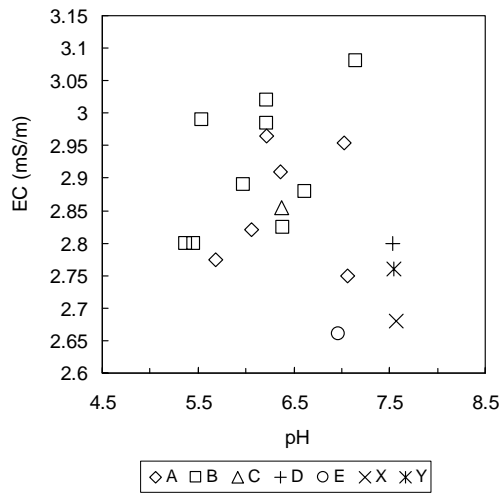
(17) Zn



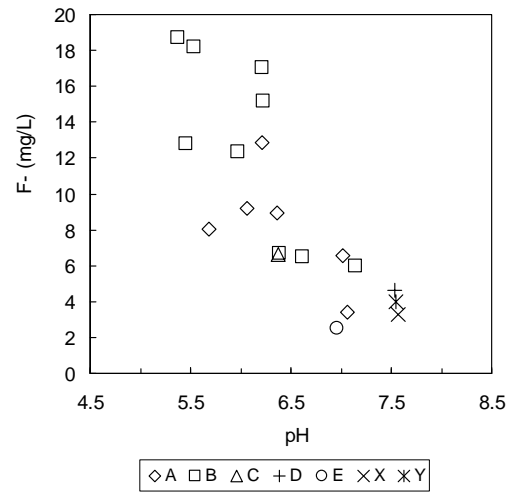
(18) Cu

図 2.2-6 原料石膏ボード製造年月と廃石膏調製試料からの溶出濃度の関係 (つづき)

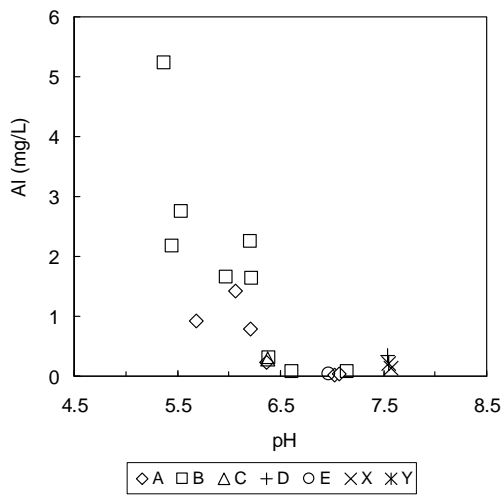




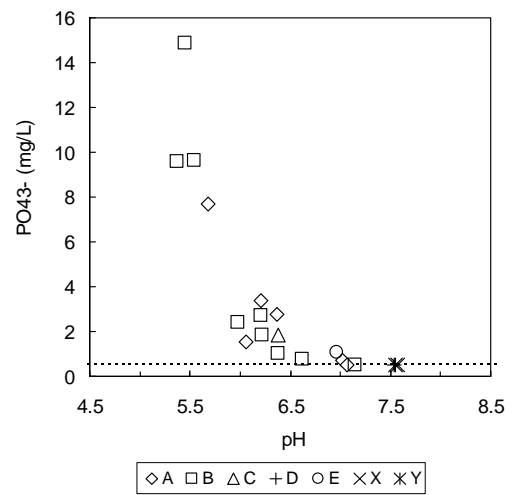
(1) EC



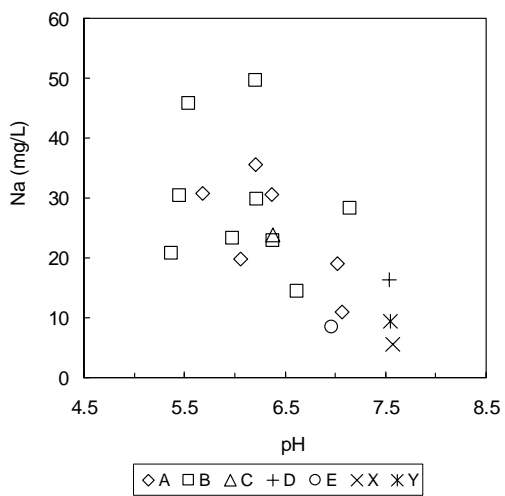
(2) F<sup>-</sup>



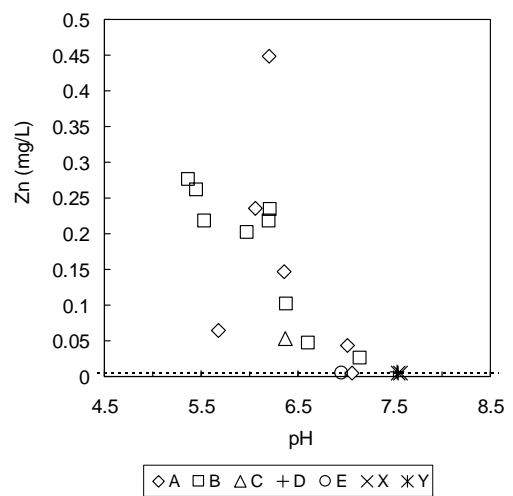
(3) Al



(4) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

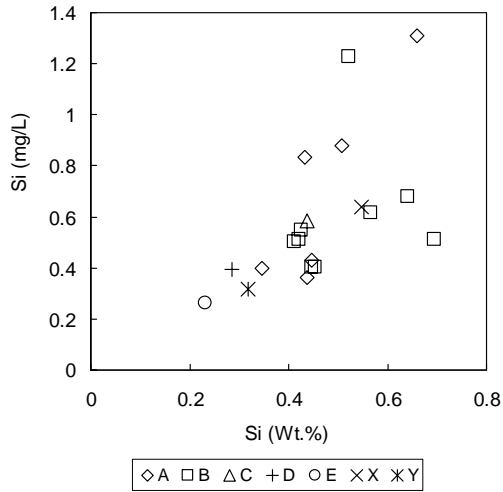


(5) Na

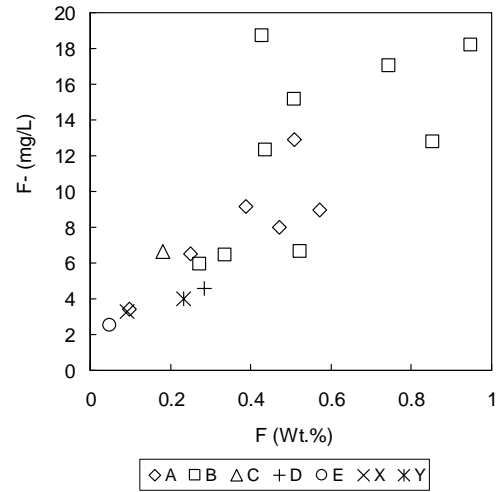


(6) Zn

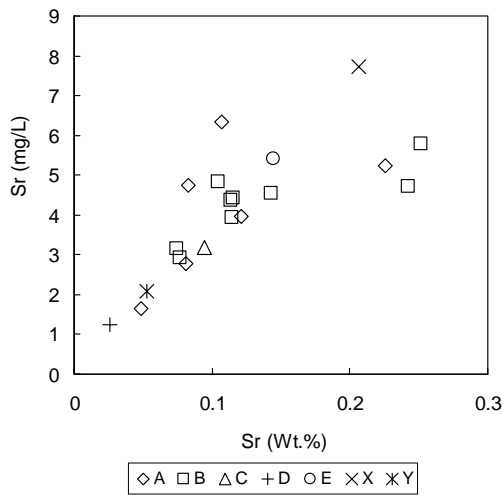
図 2.2-7 廃石膏調製試料からの各成分溶出濃度と pH の関係



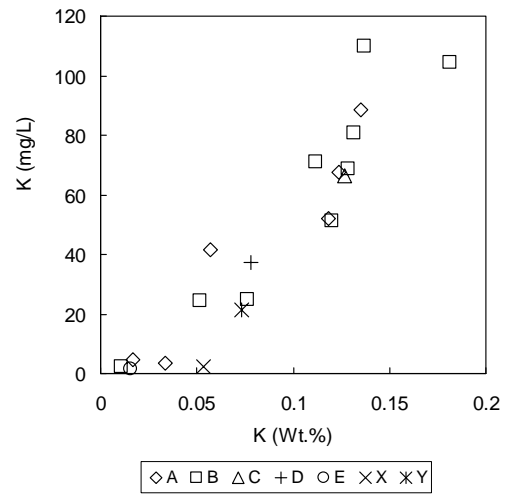
(1) Si 含有量と溶出濃度の関係



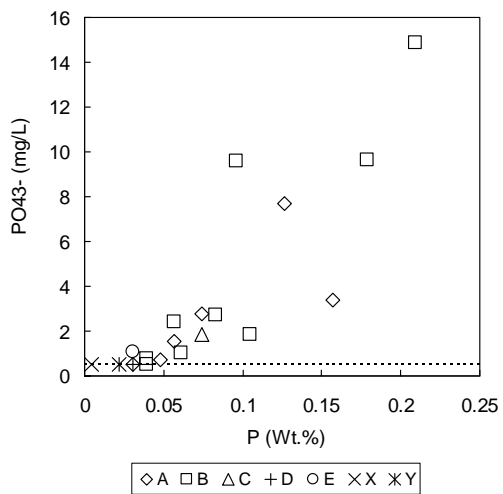
(2) F 含有量と溶出濃度の関係



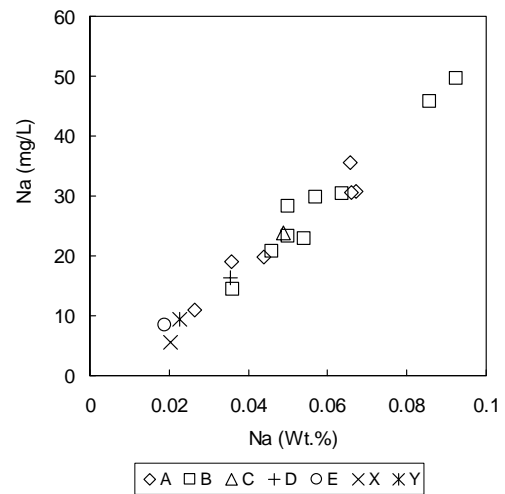
(3) Sr 含有量と溶出濃度の関係



(4) K 含有量と溶出濃度の関係

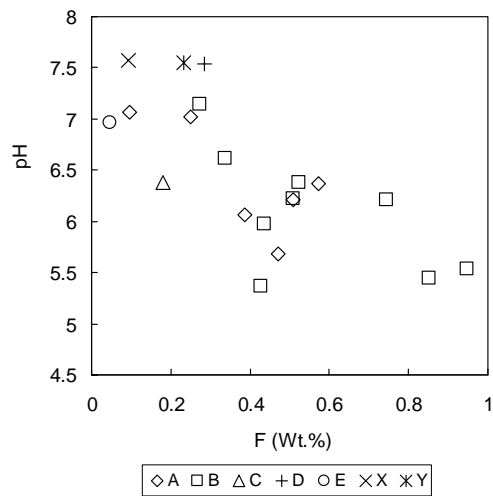


(5) P 含有量と  $\text{PO}_4^{3-}$  溶出濃度の関係

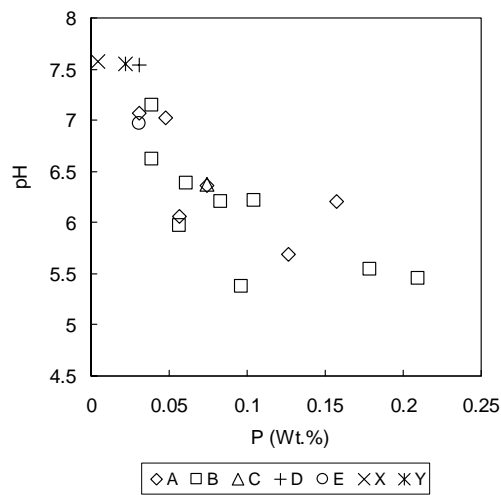


(6) Na 含有量と溶出濃度の関係

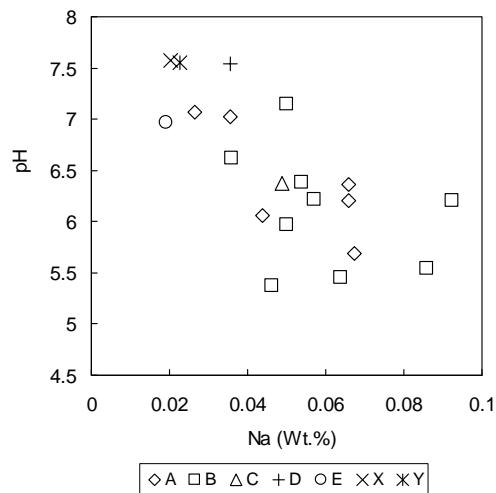
図 2.2-8 廃石膏試料中の元素含有量と溶出濃度の関係



(1) F 含有量と pH の関係



(2) P 含有量と pH の関係



(3) Na 含有量と pH の関係

図 2.2-9 廃石膏調製試料中の元素含有量と溶出液 pH の関係

## 2.2.4 有機物含有量と溶出有機炭素の特性

### 2.2.4.1 実験方法

糖含有量は、廃石膏ボード試料を乳鉢で粒径 2 mm 以下に粉碎し、10~20 mg を秤量して精製水 1 mL に懸濁させた。この懸濁液に 5%フェノール水溶液 1 mL を添加して攪拌し、続いて濃硫酸（市販、特級）5 mL を添加してよく攪拌し 1 時間以上室温に放置後に分光光度計を用いて（日本分光 V-550）波長 490 nm の吸光度を測定することにより、糖含有量を求めた。

また、JIS R9101 に基づき 250℃にて恒量となった際の重量減少率から、廃石膏調製試料中の化合水量を求めた。糖含有量は、化合水量を除いた試料重量当たりで示している。

### 2.2.4.2 実験結果

表 2.2-5 に、廃石膏調製試料中の化合水量と糖含有量の分析結果を示す。また、この表には前出の溶出試験における TOC 溶出濃度を併せて示した。この表から、廃石膏試料中の糖含有量は 0.20~0.63 の範囲であり、平均は 0.38%という結果であった。

図 2.2-10 に、原料石膏ボードの製造年月と糖含有量の関係を示す。この図から製造年月の新しいものは糖含有量が低い傾向がやや見られるが、データのばらつきがやや大きく明確ではない。図 2.2-11 には、廃石膏試料中の糖含有量と TOC 溶出濃度の関係を示す。この図からも、やはりばらつきは大きいものの、両者には正の相関があることを伺うことができる（相関係数は 0.622 であった）。

石膏ボードは、製造時にグルコース糊を繋剤として利用する場合がある。グルコース糊とは別名デンプン糊のことであり、廃石膏ボードが廃棄・埋立られると、このデンプン糊が通性嫌気性細菌によって酢酸やプロピオン酸などの揮発性脂肪酸に分解されることから、硫酸塩還元菌にとって格好の基質となる<sup>3)</sup>。石膏ボード製造では原料石膏ペーストを紙の間に流して、硬化後に乾燥している。その結果、初期の石膏ペースト中の水分はボード表面上に移動することから、石膏ボード表面ほどグルコース糊、すなわち、デンプン含量は増加するものと推察される。今回の試料調製方法では、紙を手作業で剥がしそのまま試料調製に用いたことから、ボード表面側と中心部との糖含有量の違いがばらつきに寄与した可能性がある。また、石膏ボード使用過程で何らかの原因によって浸透した成分（クロス糊など）の寄与も考えられる。そのため、石膏ボードの部位別や、新材石膏と廃石膏の糖含有量について、今後、精査を行っていくことが重要である。

表 2.2-5 廃石膏調製試料中の化合水量，糖含有量および TOC 溶出濃度

	化合水量 (Wt. %)	糖含有量 (Wt. %)	TOC 溶出濃度 (mg/L)
A-197806	18.97	0.40	46.6
A-198203	17.78	0.57	64.9
B-198502	19.04	0.36	41.5
B-198604	18.98	0.36	49.3
B-198702	18.87	0.44	51.3
B-198707	18.03	0.32	72.2
C-199008	19.16	0.46	39.2
B-199103	18.43	0.33	46.8
A-199211	18.23	0.25	47.4
A-199407	18.57	0.41	49.1
B-199407	18.38	0.39	51.3
B-199607	18.69	0.38	38.2
A-199610	18.62	0.35	48.4
B-199808	17.87	0.47	101.8
A-200102	19.12	0.42	39.9
D-200803	19.18	0.29	25.2
E-200805	19.71	0.20	19.6
X-200903	19.15	0.25	55.8
B-UNK	18.67	0.63	94.6
Y-UNK	18.39	0.32	27.8
平均	18.70	0.38	50.6
標準偏差	0.48	0.10	20.4
変動係数(%)	2.58	27.01	40.4
最大	19.71	0.63	101.9
最小	17.78	0.20	19.6
最大／最小	1.1	3.2	5.2

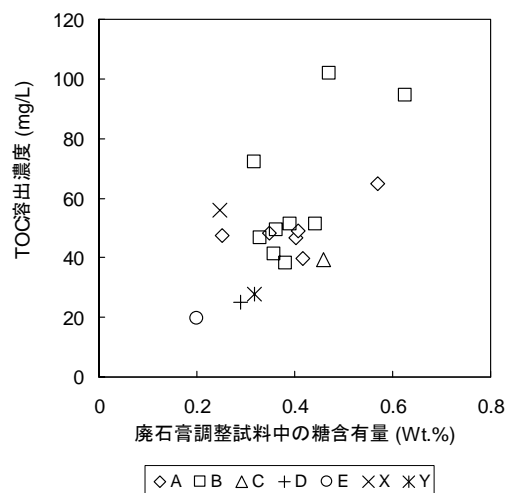
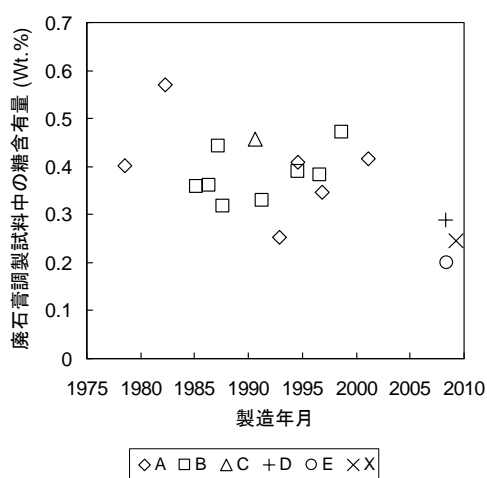


図 2.2-10 廃石膏試料中の糖含有量と製造年月  
の関係

図 2.2-11 廃石膏調整試料中の糖含有量と TOC  
溶出濃度の関係

## 2.3 土質材料の組成成分特性

中川美加子, 遠藤和人, 肴倉宏史 (独) 国立環境研究所

### 2.3.1 研究目的

再生石膏を地盤改良材として利用する際において, 改良後の土質は改良の対象とする土質材料の特性と再生石膏その他改良材の特性の組合せによって決まるものと思われる。

そこで本節では, 他章で使用する土質材料の組成成分等の特性として, 元素組成, 鉱物組成及び非晶質鉱物の含有量を把握することとした。

### 2.3.2 土質材料の元素組成と鉱物組成

#### 2.3.2.1 分析方法

##### 2.3.2.1.1 元素組成分析

土質材料を 40℃に設定した乾燥機にて 48 時間乾燥し恒量となったことを確認した後, 乳鉢で粒径 125  $\mu\text{m}$  以下に粉碎した。これを高さ 5 mm の塩化ビニル製リングに充填して成型機にて押し固め, 波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Rigaku Primus II, 以下, WDX 法という) を用いて元素組成分析を行った。対象元素は原子番号 9 番 (フッ素 (F)) 以上とした。

##### 2.3.2.1.2 鉱物組成解析

元素組成分析用に調製した試料の一部を用いて, X 線回折装置 (Rigaku MultiFlex 2 kW) により鉱物組成の同定を行った。

#### 2.3.2.2 分析結果

##### 2.3.2.2.1 元素組成

表 2.3-1 に, 元素組成分析結果を示す。ロームはケイ素が少ない一方, アルミニウムと鉄の含有量が多く, 浚渫土は硫黄含有量が高い傾向が見られた。

##### 2.3.2.2.2 鉱物組成解析

表 2.3-2 に, 鉱物組成解析結果を示す。石英および長石類は, いずれの土質材料からも同定された。この他, 雲母および緑泥石が多くの土質材料で同定された。マグネタイトは, 関東ロームおよび相模ロームのみで同定された。シラスはハローピークが広がる結果となった。

表 2.3-1 土質材料の元素含有量分析結果（単位：Wt.%）

	美浦砂	関東 ローム	霞ヶ浦 浚渫土	トチクレ ー	稲敷 盛土材	まさ土	シラス	沖積粘土	浚渫土砂 (福岡)	荒川 浚渫土	相模 ローム	有明粘土
Si	30.1	20.0	29.1	31.5	26.6	27.7	33.2	27.5	25.7	26.1	15.4	24.0
Al	10.7	17.6	10.4	9.2	13.8	13.1	8.7	11.3	12.1	9.9	18.3	11.5
Fe	5.0	11.9	5.1	4.0	7.6	4.2	1.9	5.4	4.6	5.9	17.5	6.0
Ca	1.4	0.37	1.6	0.55	0.73	1.4	1.5	1.02	1.9	2.1	0.51	2.7
Na	1.2	0.40	1.2	0.52	0.60	1.1	2.3	1.6	2.0	1.9	0.10	2.1
Mg	0.68	0.77	1.1	1.3	0.61	1.3	0.28	1.5	1.7	1.9	1.0	2.2
K	1.7	0.95	2.3	3.2	1.1	2.6	2.8	1.9	2.3	2.2	0.25	2.0
Ti	0.43	1.09	0.45	0.44	0.88	0.59	0.16	0.55	0.55	0.58	1.7	0.71
P	0.030	0.098	0.088	0.092	0.044	0.031	0.009	0.13	0.093	0.24	0.14	0.073
Mn	0.071	0.24	0.096	0.42	0.15	0.13	0.062	0.20	0.083	0.11	0.32	0.11
F	-	0.058	-	0.095	-	-	-	0.075	-	-	-	0.062
Ba	0.069	0.062	0.047	0.058	0.038	0.065	0.070	0.027	0.035	0.038	-	0.050
Sr	0.024	0.010	0.020	0.009	0.014	0.030	0.018	0.020	0.030	0.025	0.007	0.033
S	0.045	0.26	0.37	0.050	0.087	0.020	0.015	0.39	0.73	0.97	0.22	0.87
Zr	0.016	0.015	0.015	0.014	0.014	0.011	0.013	0.016	0.021	0.014	0.012	0.019
V	-	0.055	-	0.011	0.029	0.009	-	-	-	-	0.085	-
Cl	0.016	0.11	0.014	-	0.006	0.012	-	0.95	1.2	1.2	0.056	1.6
Cr	0.006	0.012	0.006	0.009	-	0.002	-	0.011	0.014	0.031	0.024	0.021
Rb	0.007	0.007	0.012	0.015	0.007	0.011	0.015	0.029	0.029	0.029	-	0.031
Ni	0.003	0.008	-	0.008	0.004	0.003	0.003	0.008	0.009	0.012	0.012	0.013
Zn	0.009	0.019	0.010	0.013	0.011	0.011	0.005	0.024	0.023	0.051	0.016	0.021
Cu	0.003	0.023	0.005	0.015	0.009	0.004	0.002	0.007	0.009	0.022	0.043	0.008
備考	H21-2.3 H22-3.3	H21-2.3	H21-2.3 H22-3.3	H21-2.3	H21-2.3	H21-2.4	H21-2.4	H21-2.4	H21-2.4	H22-3.3	H22-3.3	H22-3.3

備考欄には実験に用いた年度、章および節を示した。

表 2.3-2 土質材料の鉱物組成解析結果

	美浦砂	関東 ローム	霞ヶ浦 浚渫土	トチクレ ー	稲敷 盛土材	まさ土	シラス	沖積粘土	浚渫土砂 (福岡)	荒川 浚渫土	相模 ローム	有明粘 土
Q:石英	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
F:長石類	○	○	○	△	◎	○	○	○	◎	○	○	◎
H:角閃石	△					△			△			△
M:雲母		△	△	△		△		△	△	△		△
Ch:緑泥石		△		△		△		△	△	△		△
Cr:クリ ストバ ライト		△						△				
Mg:マグ ネタイト		△									○	
Gi:ギブ サイト		△										
Py:パイ ライト										△		
(ハロー ピーク)							○					
備考	H21-2.3 H22-3.3	H21-2.3	H21-2.3 H22-3.3	H21-2.3	H21-2.3	H21-2.4	H21-2.4	H21-2.4	H21-2.4	H22-3.3	H22-3.3	H22-3.3

備考欄には実験に用いた年度，章および節を示した。



### 2.3.2 土質材料中の非晶質鋳物の含有量

21年度の研究で、関東ロームを用いた場合の硫化水素ガスの発生量が著しく少なくなることを明らかにした。また、その理由が非晶質鋳物の含有量にあることを示唆した。そこで本年度はその非晶質鋳物の含有量を分析した。

#### 2.3.2.1 分析方法

分析法を図 2.3-1 に示す。

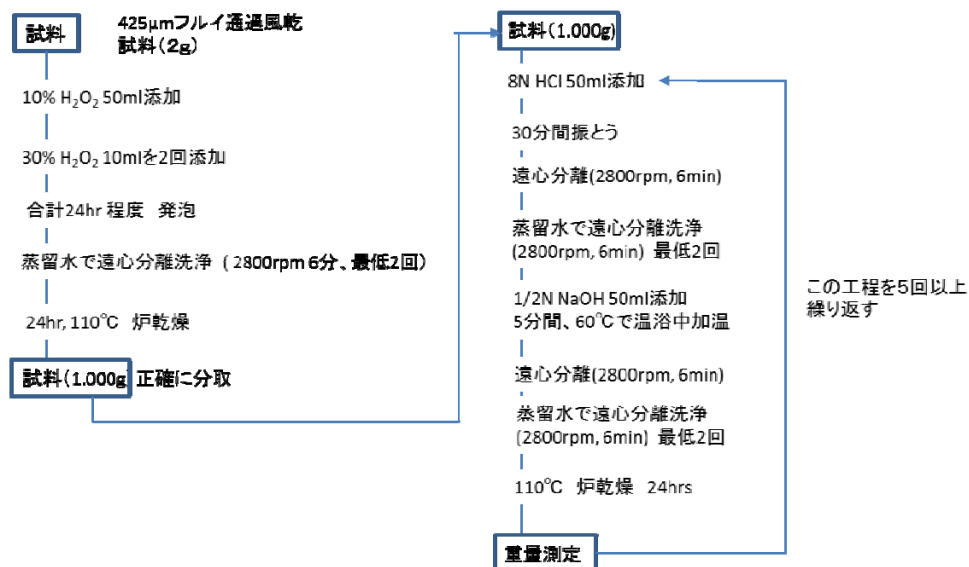


図 2.3-1 土質材料中の非晶質鋳物の分析法

#### 2.3.2.2 分析結果

以上の分析法を用いて、本年度は関東ロームとくろぼくを分析した。その結果を表 2.3-3 に示す。非晶質の含有量は乾燥重量当たり 36%~69%と非常に高くなり、硫化水素が発生してもかなりの量が捕捉されることが推察され、関東ロームにおける硫化水素ガスの発生が極めて低いことを科学的に裏付けたものである。

表 2.3-3 土質材料の非晶質鋳物量

土質材料	非晶質鋳物量 (g/土乾燥質量 g)
関東ローム A	0.53
関東ローム B	0.36
くろぼく	0.69

## 2.4 まとめと課題

主要成分や鉱物組成には明らかな差異は認められなかった一方、微量成分の元素組成は試料によって大きく異なり、F含有量はP、Naなどとともに経年的に減少する傾向が見られた。また、溶出試験におけるpHは製造年の古い試料の方が低い傾向があり、F<sup>-</sup>やPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>はpHが低いほど溶出濃度が高い傾向が見られた。溶出濃度に直接影響を及ぼす要因としてはpHと含有量があり、代表的な例としてAlはpHに、Naは含有量に大きく影響を受ける。pHの決定要因としては、今回の結果からはP含有量が関与している可能性が最も高いが、更なる検討の余地は大きい。Fについては、pHの上昇に対して負の相関があり、かつ、F含有量に対して正の相関があることが明らかとなったが、どちらが真の決定要因かは明らかにできなかった。いずれにしても、F含有量およびpHとともに経年的に低下していることから、Fに起因する廃石膏ボードの環境へのインパクトは長期的に低下傾向が続くものと予想される。

廃石膏調製試料中の糖含有量については、1978～2009にかけて経年的に低下し、かつTOC溶出濃度との関係性のあることが伺われたが、データのばらつきがやや大きかったことから、糖の由来についてはさらなる検討が必要である。

関東ロームやくろぼくのような火山灰堆積・風化・粘土化した特殊な土は、大量の非晶質鉱物を含んでおり、それによって発生した硫化水素ガスを土中に捕捉されることから、ガスとしての発生量は非常に少なくなる。

今後の課題として、特性の異なった要因を特定するために、製造由来の異なる新材石膏を用いた検討を行うことが重要である。

## 2.5 参考文献

- 1) (株)ギプロ：URL <http://www.gypro.co.jp/>
- 2) 井上雄三他：廃石膏ボードの再利用技術システムの構築に関する研究 (K2116)，平成21年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告，平成22年3月31日
- 3) 井上雄三他：安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究、国立環境研究所研究報告第188号 R-188-2005(2005)

## 2.6 関連する発表論文

- 1) 肴倉宏史，遠藤和人，中川美加子，飯塚真樹，井上雄三(投稿中)製造時期等の異なる廃石膏ボードの微量元素含有・溶出特性の類型化，第9回環境地盤工学シンポジウム発表論文集

## 2.7 知的所有権の取得状況

なし