

第3章

環境安全性に関する溶出試験および 硫化水素ガス発生ポテンシャル測定法

3. 1 有害物質の溶出試験法

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

3.1.1 概要

再生石膏の溶出試験方法は、実際の利用形態における環境安全性を評価することが合理的であることから、再生石膏と他の材料を混合し、調製した状態で評価する。溶出操作は、土質改良材への利用を行う場合は、平成3年環境庁告示第46号(環告46号)に準拠し、土と明確に区分できる場合は、JIS K 0058-1の5.(利用有姿による試験)が適当である。

3.1.2 試料調製

3.1.2.1 土質材料利用の場合

再生石膏を土質改良材として利用するなど土と混合して用いる場合は、土壤環境基準の検定試験である環告46号に準拠し次の方法によって行う。まず、実際の利用現場で採取した、又は実際の利用現場を模擬した他の材料や土との混合状態の試料を準備する。次に、試料を風乾し、大きな固まりを指などで押しつぶして異物を取り除き、2mmふるいを通させたものを調製済み試料とする。

3.1.2.2 建設資材利用の場合

再生石膏をコンクリートやアスファルトの配合材料として用いる場合は、利用有姿の評価法であるJIS K 0058-1の5.(スラグ類の化学物質評価法—溶出量試験—利用有姿による試験)に準拠し、採取した試料をそのまま用いる。試料が大きい場合(おおむね10kg以上)は、同じ配合割合で別に供試体を成形して試験に用いる。

3.1.3 溶出操作

3.1.3.1 土質材料利用の場合

環告46号に基づき実施する。すなわち、ポリエチレン製容器に試料と純水を1:10(kg:L)の割合で入れ密栓して振幅4~5cm、振とう回数200回/分にて反復振とうを6時間行った後、3000rpmにて遠心分離し、上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したものを検液とする。

3.1.3.2 建設資材利用の場合

JIS K 0058-1に基づき実施する。すなわち、試料を容器底面に設置し又は敷きならし、その10倍量(L/kg)の純水を容器に入れ、プロペラで毎分200回の回転速度で6時間攪拌した後、3000rpmにて遠心分離し、上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したものを検液とする。

3.1.4 分析

分析方法は、環告46号、又はJIS K 0058-1の検液の測定方法にそれぞれ準拠して行う。

3.3 参考文献

- 1) 平成3年環境庁告示第46号
- 2) JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法 第1部 溶出量試験, 日本規格協会

3.4 関連する発表論文

なし

3.5 知的所有権の取得状況

なし

3.2 硫化水素発生ポテンシャルの計測方法

井上雄三・遠藤和人・中川美加子 (独) 国立環境研究所

3.2.1 はじめに

硫化水素 (H₂S) は最も簡単な硫黄化合物である。空気よりも重く無色の水溶性の有毒な気体であり、腐敗した卵に似た特徴的な強い刺激臭があり、目、皮膚、粘膜を刺激する。このため、「不快な臭いの原因となり、生活環境に悪影響を及ぼす恐れのある物質」として、悪臭防止法施行令第1条で〔特定悪臭物質〕に指定されている。

1990年代から2000年代にかけて安定型最終処分場で大きな問題となった黒い水や悪臭問題の原因が硫化水素であったこと¹⁾はよく知られていたし、また、それを引き起こす原因が廃石膏ボードにあったこともよく知られた事実²⁾であった。さらに井上ら³⁾は硫化水素発生の原因の一つが石膏ボード製造時に使われている繋剤であるグルコース糊(原料はデンプン)にあることを明らかにした。この結果を受けて環境省は、平成18年6月1日に安定型最終処分場への廃石膏ボードの埋立を全面的に禁止した⁴⁾。

以上のように廃石膏ボードが硫化水素発生に直接、間接的に関与していることが示されたが、この場合の政策決定の判断は、石膏ボードが埋立られた場合に硫化水素が発生するかどうかという点でなされた。すなわち、廃石膏ボード自体から硫化水素が発生するかどうかで判断されたものであり、埋立可能かどうかの判断としてはこれで十分であった。

安定型最終処分場への埋立処分が禁止された廃石膏ボード由来の再生石膏を、一般環境で自然環境や生活環境を汚染することなく再利用するための技術システムを構築しようとするものであるから、利用される環境において硫化水素の発生があってはならないという原理主義がある。ところが、周知のように一般の土壌環境においても、例えば湿原や谷地、水田などにおいては硫化水素が発生している。硫黄は地球化学的には硫黄サイクルという大循環を形成しているが、湿地帯で発生する硫化水素も硫黄サイクルに少なくない寄与をしている。したがって、施策的には再生石膏の自然環境中での利用に当たっては、“硫化水素は全く発生してはならない”という原理主義は、地球化学的にも合理性に欠けるといわざるを得ない。それでは、その基準をいくりにするかは、統一的な考え方はないが、例えば、わが国の労働安全衛生法規制値では5ppmv、酸素欠乏症等防止規則では10ppmvが決められている。一方、施設から発生するガス成分(悪臭や有害物質など)については条例により敷地境界基準(0.2~0.02ppmv)が定められている。この問題は第6章で詳しく述べる。一方、硫化水素の発生量試験法については、井上ら³⁾の報告があるが、その方法は埋立地に搬入される廃棄物を対象としており、また、その溶出液の硫化水素発生試験法であり、ここで対象とする土質改良資材としての再生石膏と土質材料の混合試料の硫化水素発生試験方法は全くない。そこで本節では土質材料と配合改良資材との混合試料の硫化水素発生量計測試験法を開発する。

3.2.2 土壌固形物の培養方法と硫化水素計測方法

(1) 硫化水素発生量試験法の考え方

液体試料や土壌試料から硫化水素が発生したことを判定する方法には、定性試験法と定量試験法がある。いずれも培養試験を行い、硫酸還元菌の増殖により生物学的に発生した硫化水素ガスを検出する方法である。定性試験法は硫化水素が発生したか否かを硫化水素の特異

的な化学的な性質を利用するもので、培養試料中に含まれる金属塩が硫化水素と反応し、黒色の硫化物をとることを利用するものである。一方、定量試験は密閉された培養容器のヘッドスペース中のガス濃度を計測、評価するものである。本研究で開発する試験法は定量試験法であり、さらには下記に詳述するように、バイアルビンに入れた混合土質試料を蒸留水で満たし、脱気した後、ヘッドスペース空気を窒素ガスで置換し、40℃で培養を行い、ヘッドスペース中の硫化水素ガス濃度を測定するという試験方法である。

本試験法における培養条件は、再生石膏が実際に利用される現場の環境条件とは異なって、利用側にとっては厳しい条件である。すなわち、硫化水素の発生条件としては理想的な条件を選定したことになる。このような条件で測定される硫化水素発生量は、硫化水素発生ポテンシャルとして評価される。

(2) 培養方法

大凡 100mL 内容量のねじロバイアルビン（ブチルゴム栓付き）に蒸留水を液固比 2:1 になるように入れた後、再生半水石膏を所定の割合で土質試料と混合した試験試料を乾重 40g を入れる。バイアルの底部に沈んだ土質試料に取り込まれた気泡を抜くために軽く数回 2、3cm の高さから落下衝撃を加える。ブチルゴム栓を軽くバイアル口に置き、窒素ガスをステンレス製細管をバイアル内に差し込み、2 分間程度吹き込むことによりバイアル内の酸素を排除し、速やかにブチルゴム栓を挿入する。バイアルは同一サンプルを 3～5 本 1 セットとし、インキュベータ内で 35 あるいは 40℃ 恒温培養を行い、次のような手順で分析に供した。7、14、28 日の培養期間後にバイアル内のヘッドスペースガス量を水上置換法や内圧測定法により測定した後、ガスクロマトグラフにて硫化水素濃度を測定した。培養終了後にはバイアル内に図 3.2.-1 にその概要図を示す。

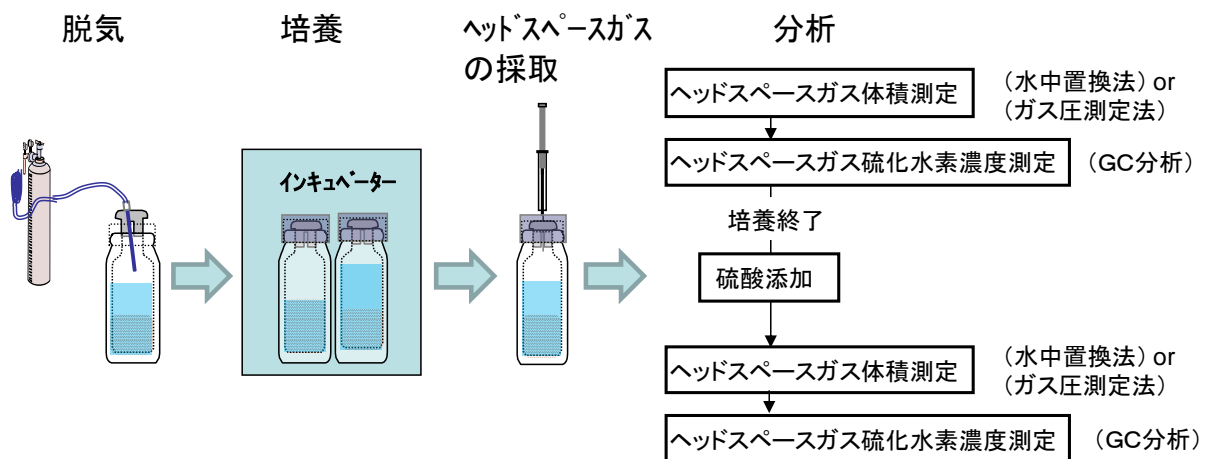


図 3.2.-1 実験方法の概要

- ・ 培養ビン : 内容量 116mL、外径 40mm×内径 36mm×丈 120mm、口径 22mm のスクリーキャップ付きのバイアルビンで、注文製造した。ガス密封栓には広口用ブチルゴム栓を使用し、図 3.2.-1 に示したようにガスタイトシリンジで直接ガスを採取し、ガスクロマトグラフで分析した。

- ・インキュベータ：(株) エスペック PU-3KP、培養室寸法 600×850×800mm、2 段棚板、制御温度-40～100℃、制御温度精度±0.5℃

(3) 培養条件

上記、1) 培養方法では培養方法について述べた。ここでは試験法としての培養条件を決定するために先行して行った培養条件も併記する。

- ・培養温度 : 25℃、35℃あるいは 40℃ 恒温培養
- ・培養環境 : 窒素ガスによるヘッドスペースの脱酸素による嫌気培養
- ・添加水 : 脱気蒸留水
- ・土質試料の粒度 : 1mm 以下および 2mm 以下の粒径
- ・液固比 (L/S) : 1、2 および 3
- ・ヘッドスペース比 : 1/3～3 (LS/G)
- ・供試材料の殺菌 : 有無
- ・植種 : 有無

(4) 実験条件

本研究では、地盤改良の主材的利用として生成半水石膏と土質材料の混合割合により、また副資材的利用として消石灰との併用、あるいは酸化鉄等の助剤の添加により、地盤改良や改良資材として利用されるサイト（場）において硫化水素の発生のポテンシャルを評価するものである。したがって、これらの資材の想定される混合割合を初期培養条件として定めた。本年度は主材的利用に関する混合条件を定めた。

- ・半水再生石膏の混合割合 : 0、5、10、20、30 %

(5) 測定項目と測定方法

土質試料と再生石膏を混合し、インキュベータ内で 40℃ 恒温培養を行うと、最初に水素や二酸化炭素が発生した後、硫化水素、そして最後にメタンガスと二酸化炭素が発生する。しかし、本研究では硫化水素の発生状況を研究対象としていること、サンプル数が非常に多く、下記に示すガス分析（ガスクロ分析）に時間を要することから硫化水素ガスのみの分析をおこない、他のガス成分（窒素、酸素、二酸化炭素、メタン）については分析を行わなかった。また、ガス発生量を実験の初期には水上置換法で、その後は計圧法により測定し、7 日目、14 日目、28 日目のガス発生量を求めた。

- ・硫化水素 : FPD ガスクロマトグラム Shimadzu GC-2014

測定条件 : カラム Supel-Q PLOT 30m×内径 0.53mm、キャリアー He 10.0ml/min、カラム温度 50℃、注入口温度 230℃、検出器温度 260℃

- ・ガス発生量 : ①水上置換法

②計圧法 : 本培養実験に利用できる計圧装置は市販されていないので、圧力センサーと表示器を購入し、手作りで作成した。圧力センサーの選定基準は、図 2.4-2 に示した横穴式針から感圧部チャンバー間の圧力取り出し部の容量を小さくすること、および 100kPa 以内の微差圧感度対応とした。選定の理由は、バイアルのヘッドスペースが約 77mL であること、また内圧の上昇が高々 100kPa であることから、計圧装置部の総容積

を 5%以下に下げること为目标としたからである。その結果、以下のセンサーが条件に合致した。同センサーは感圧部チャンバーの容積が大凡 2cm^3 と非常に小さく、圧力感知部は微差圧用のシリコンダイヤフラムに薄膜ゲージを形成したセンサーで、0-20kPa、0-40kPa および 0-100kPa の 3 種類を選定した。

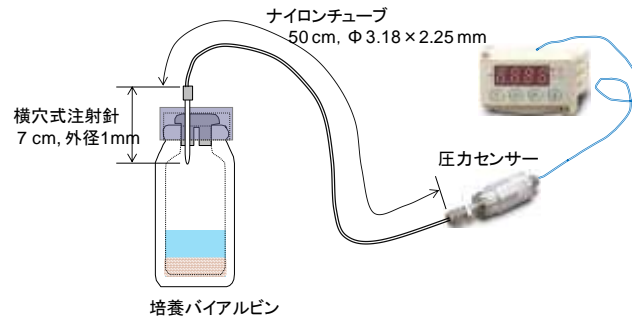


図 3.2.-2 計圧装置の概要

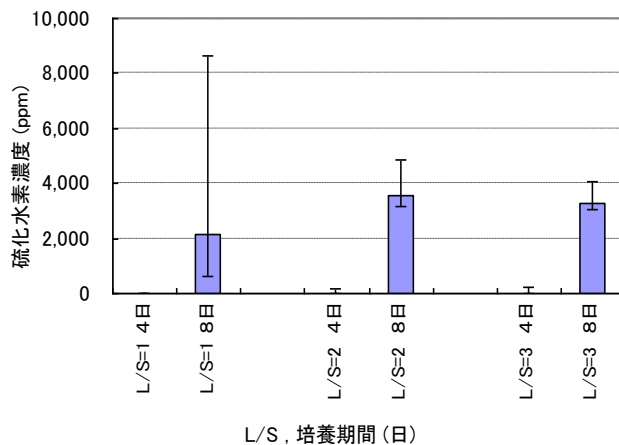
圧力センサー (株) テムテック研究所 SE712SZS-420TC5、微圧用;SE712 計測範囲;0-20kPa 継ぎ手種類・SZS、スウェーじロック (オスメス無)、出力;4-20 mA、ケーブルコネクタ;T 多治見無線コネクタ、継ぎ手サイズ;C5 1/8”、表示器 (株) テムテック研究所 NPS1000AMPA485-R1D2

3.2.3 研究結果

(1) 硫化水素発生評価のための培養方法および計測方法の選定

1) バイアルの液固比の選定

培養バイアル中の供試固形物試料が多いと内部にガスが捕捉されやすいことから、硫化水素の発生量が不安定になりやすくなる。そこで液固比 L/S による硫化水素濃度の変動を調べた。その結果を図 3.2-3 に示す。同じ L/S バイアル間の変動は、L/S が小さいほど大きくなる傾向が確認さ



試料組成

L/S	再生2水石膏 (g)	蒸留水 (g)
L/S=1	29.4	20.6
L/S=2	19.6	30.4
L/S=3	14.7	35.3

液固相/気相LS/G = 1, 培養温度: 35°C
供試材料は2水石膏のみ

図 3.2-3 硫化水素発生量に及ぼす液固比 (L/S) の影響

れ、L/S=1 ではL/S=3 の8倍の誤差(RSD)が生じた。L/S=2 とL/S=3 では大きな違いがないことから、ここでは試料質量を確保するという目的からL/S=2を選定した。

2) バイアルのヘッドスペース比LS/Gの選定

ヘッドスペース比LS/Gもまた、土質材料の量を支配するパラメータとなり、培養結果(硫化水素発生量)の変動要因となる。各LS/G実験区を比較した結果、図3.2-4に示すように供試固形物質量が少なくなるほど誤差が小さくなる傾向にあるが、LS/G=1/3のように固形物質量が10g程度になると別の誤差要因が入るようである。そこで、硫化水素発生の感度も考慮に入れ、SL/G=1、固形物質量20gを採用した。

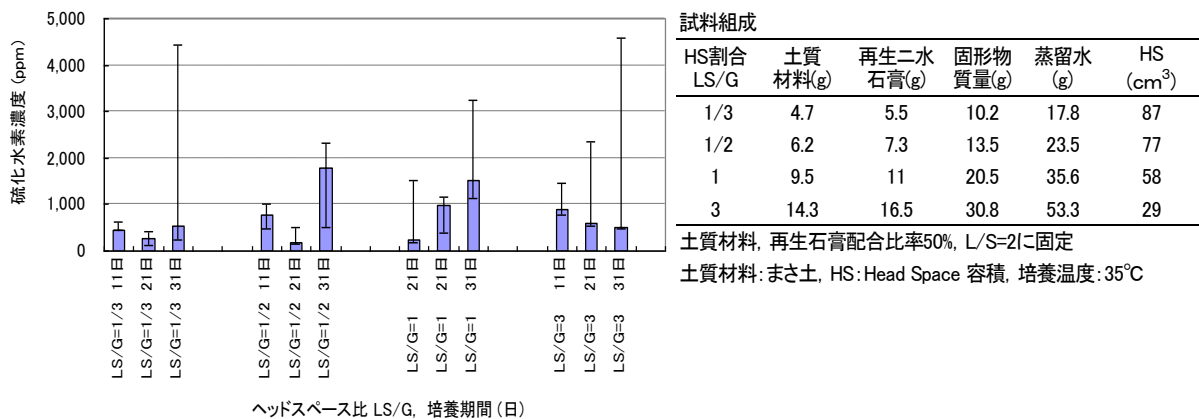


図 3.2-4 硫化水素発生量に及ぼすヘッドスペース比 (LS/G) の影響

3) 硫化水素発生に及ぼす土質材料粒径の影響

供試土質材料の粒径は、土粒子に含まれる有機物や鉱物組成、あるいは微生物の吸着・棲息状態の変動要因となり、硫酸還元菌による硫化水素の発生量に様々な変動を起こさせることが予想される。そこで土質材料および再生石膏について1mm以下篩画分、および2mm以下篩画分について、土粒径がバイアル試験法における硫化水素発生の誤差に及ぼす影響について試験した。土質材料に対する再生石膏の混合比率は30%、液固比L/Sは2とした。図3.2-5に培養実験の結果を示したように、予想通り粒径が小さい方が変動幅が小さいことが判明した。そこで、本実験では土質材料の粒度を1mm以下とした。

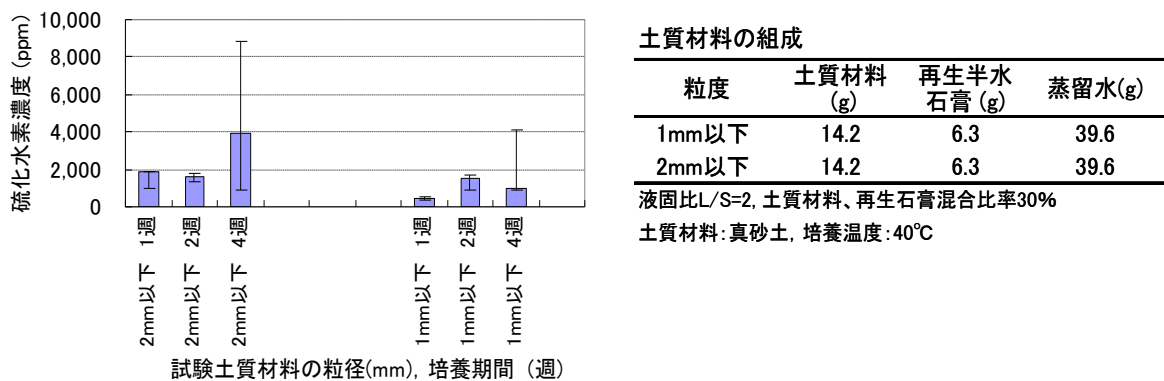
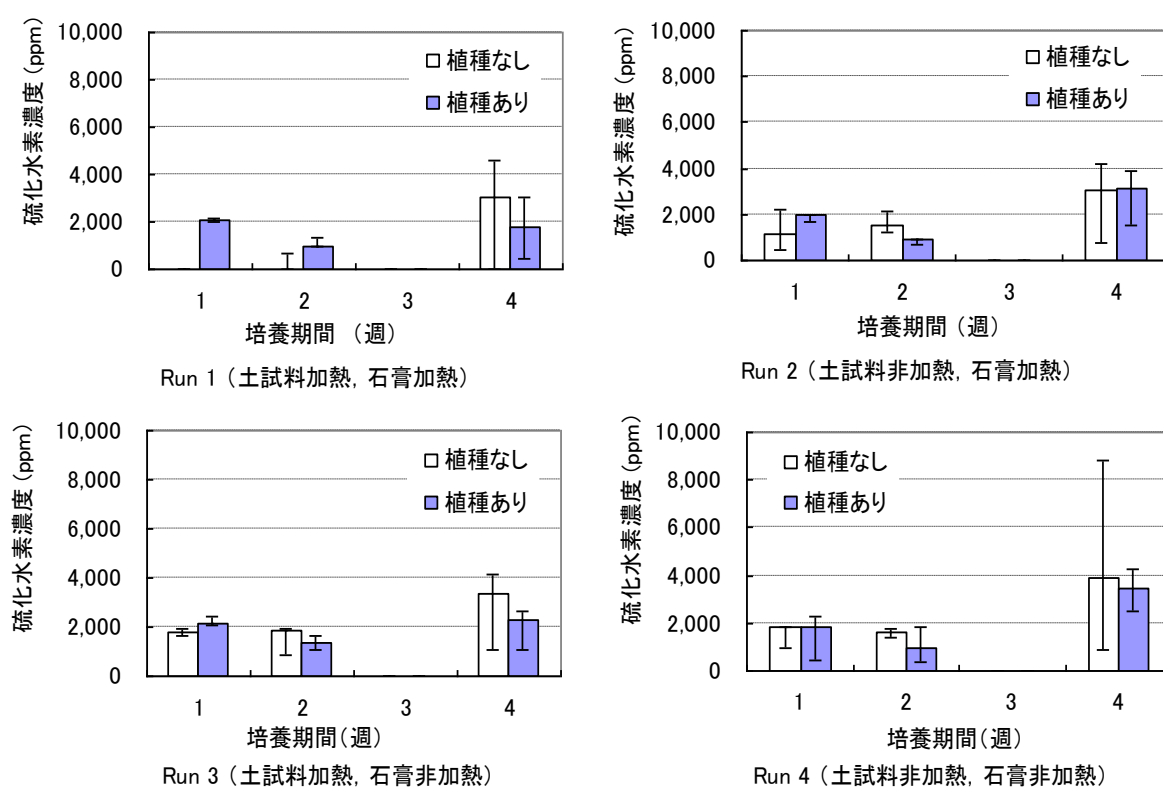


図 3.2-5 硫化水素発生量に及ぼす土質材料粒度の影響

4) 硫化水素発生量に及ぼす供試土質材料および再生半水石膏の持ち込み微生物の影響ならびに植種の影響

供試土質材料が持つ微生物量と種類は、供試材料毎に異なるので硫化水素発生の変動要因となる。そこで、供試土質材料として真砂土を使い、真砂土と石膏の加熱殺菌の有無、植種の有無の4つの変数による培養実験を行った。培養結果を図 3.2-6 に示す。硫酸塩還元反応は、真砂土と石膏加熱殺菌と植種なしが最も遅れることが予想され、予想どおりの傾向を示した。逆に Run 1 に見られるように植種により培養が短縮された。一方、加熱処理培養は非加熱培養と比較して硫化水素発生の際のばらつきが少ない傾向を示し、試料由来の微生物のばらつきが硫化水素発生に影響を与えていることが示唆された。一方、100 倍希釈程度の植種は、試料由来やその他の誤差要因を打ち消すほどの効果は見られなかった。そこで、本実験では土質材料にも石膏も非加熱、非植種培養を採用することとした。



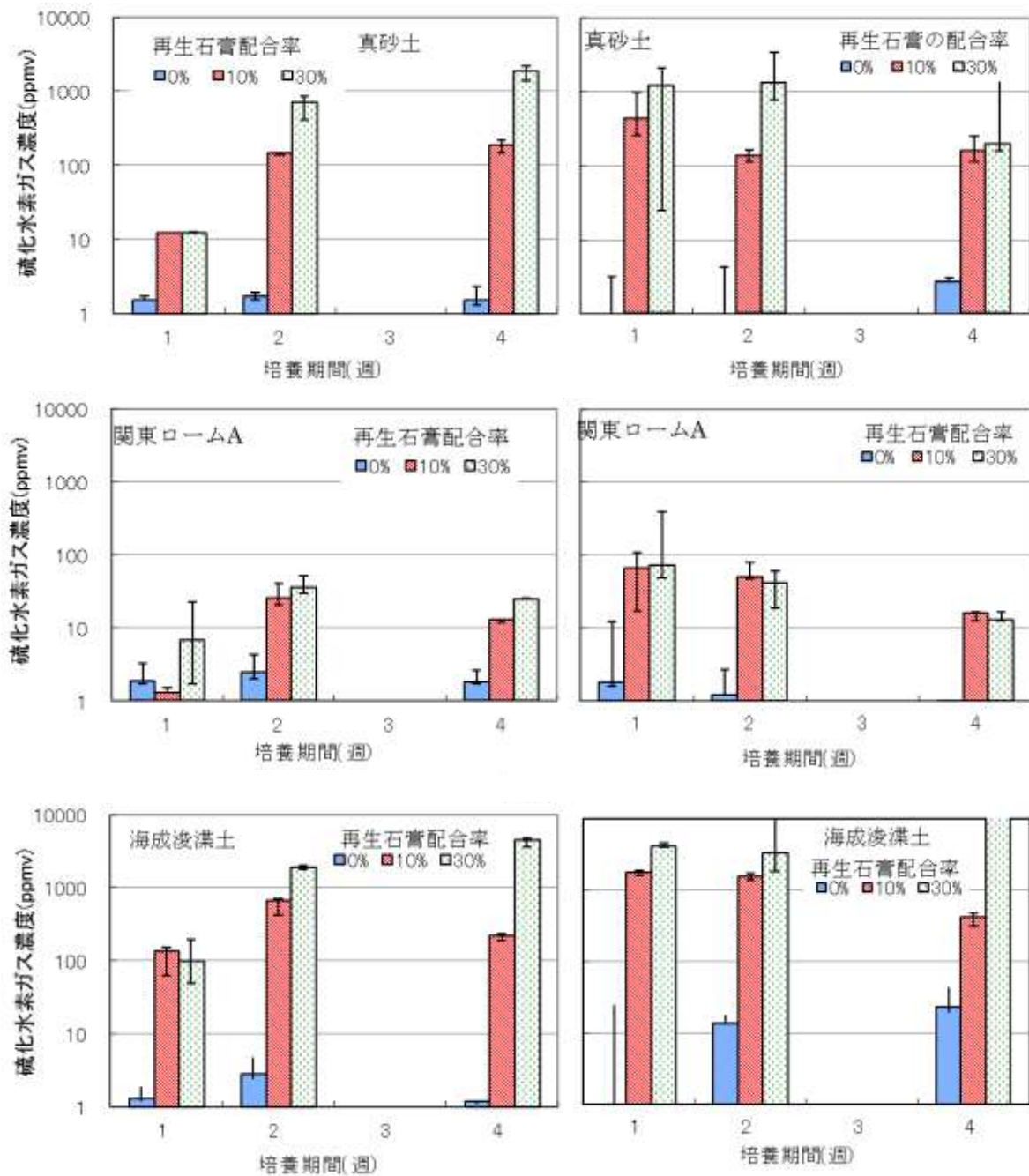
殺菌条件: 乾熱殺菌(110°C, 6時間), 植種: 再生石膏を蒸留水のもと嫌気培養を行い, 黒色変化した培養液 0.5 mL, 培養条件: L/S=2, 培養温度: 40°C, 土質材料 14g, 再生半水石膏 6g, 蒸留水 39.0-40 mL

図 3.2-6 硫化水素発生量に及ぼす土質材料の加熱殺菌および植種の影響

5) 硫化水素ガス発生挙動に及ぼすバイアル試験における培養温度の影響

関東ローム A、海成浚渫土および真砂土の三種類の土質材料を対象に 25°C と 40°C の 2 段階における培養温度の影響を検討した。検討温度は、当初計画では 15, 25, 40°C の 3 段階の予定であったが、最適な温度を探索することより実用的観点から時間短縮が可能な温度として 40°C、常温反応の特性を確認する温度として 25°C を選定した。実験結果を図 3.2-7 に示す。結果は、想定したように 25°C では硫化水素の発生が 2 週間から 4 週間の遅れが起こった。しかし、発生ガス濃度のオーダーには大きな違いは見られなかった。一般的に微生物の最適温

度が 37℃ 付近にあることを考えると、40℃ の培養温度を選定することは、実用的にも合理的と結論づけることができる。なお、硫化水素の発生パターンは、昨年度も述べたとおり、濃度のピークを迎えるとその後硫化水素の発生が低減することから、土質材料等に捕捉されるので濃度としては低下する。



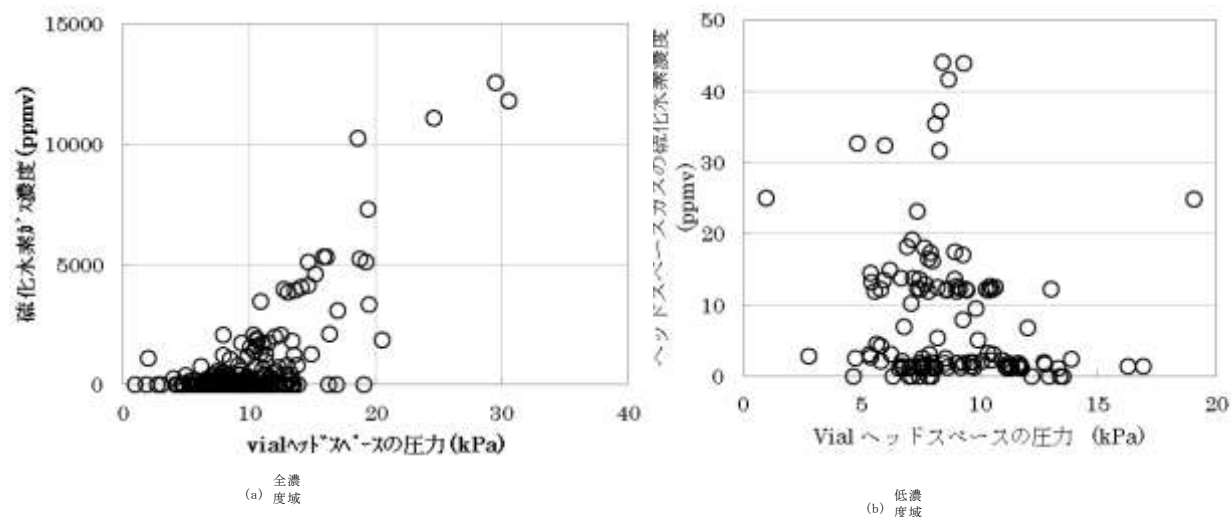
バイアル培養温 25℃、
 図3.2-7 度の影響 (左図25右図40)

図 3.2-7 バイアル培養温度の影響 (左図 25℃、右図 40℃)

(2) バイアルヘッドスペース圧力と溶液 pH による硫化水素ガス濃度の補正

1) ヘッドスペース圧力

本試験法は微生物培養試験であるから、生物発酵によりガスが発生する。硫化水素ガスは多くても高々1%のオーダーであり、ガス圧への影響は少ない。しかし、二酸化炭素やメタン



硫化水素
図3.2-8ガス濃度

図 3.2-8 硫化水素ガス濃度

ガスは数十パーセントに達することから、バイアルヘッドスペースのガス圧は数十 kPa に達する。したがって判定濃度を設定する場合にはガス濃度の補正が必要になる場合がある。

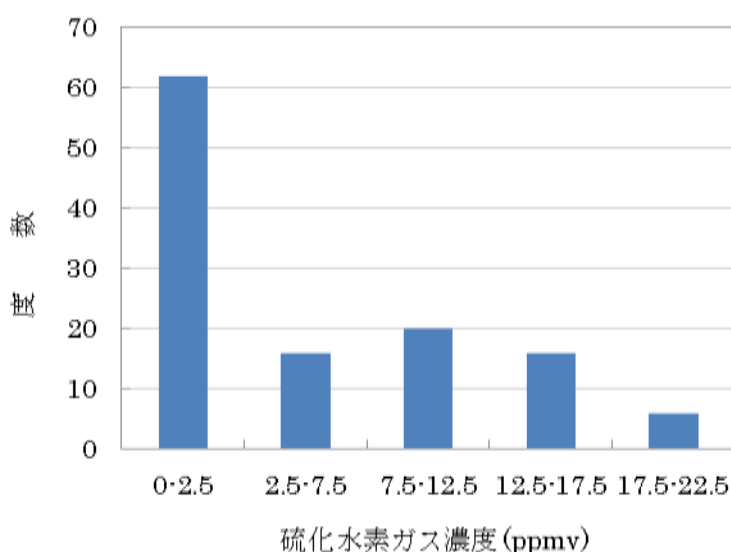
図 3.2-8 はバイアル培養実験で圧力と硫化水素ガスを測定した全実験結果である。図は硫化水素ガスの全濃度域と低濃度 (0~50ppmv) に分けて示されている。一般に硫化水素濃度が高くなるとガス圧と硫化水素濃度との関係は線形関係にあるが、低濃度域では硫化水素には無関係に二酸化炭素が生産されることから、このようなランダムな結果が得られたものと思われる。次に低濃度硫化水素発生バイアルについて、その発生特性を 6 章で示すように判定濃度 10ppmv を中心にして 5ppmv の刻みは幅で出現数を度数分布で表した。結果を図 3.2-9 および表 3.2-1 に示す。硫化水素発生量がほとんどないという培養結果が非常に多いが、これは再生石膏を配合していないものや低い配合率のものが多かったことを示しているだけで、度数分布の特性から培養特性や硫化水素の発生特性を論じるものではない。ここでは低濃度領域が特に際立った度数分布を持っていないことが示されればよいだけである。

一方、同表のバイアル内圧は、2.5-7.5、7.5-12.5、12.5-17.5ppmv の各濃度領域において平均、最小、最大圧力は、それぞれ 7.35、2.75、12.02、8.87、5.55、13.02、7.83、5.38、10.43 ppmv とほぼ同様な圧力を示している。つまり、バイアル内圧の変動がほぼ同じと判断してもよいといえる。すなわち、バイアルの内圧上昇による誤差は、最大十数パーセントになる。なお、本報告では厳密な判定濃度を定めるところまで精度を高めることができなかったため、圧力補正をしなかった。

表 3.2-1 硫化水素ガス濃度の度数分布と対応するバイアル内圧の特性

硫化水素ガス濃度の度数分布
表3.2-1と対応するバイアル内圧の特性

硫化水素ガス濃度範囲 (ppmv)	度数	Vial内圧 平均値 (kPa)	標準偏差 (kPa)	Vial内圧最 大値(kPa)	Vial内圧最 小値(kPa)
0-2.5	62	9.62	2.60	16.9	4.63
2.5-7.5	16	7.35	2.49	12.02	2.75
7.5-12.5	20	8.87	1.76	13.02	5.55
12.5-17.5	16	7.63	1.46	10.43	5.38
17.5-22.5	6	8.17	5.90	19.04	0.95



硫化水素 () の度
図3.2-9ガス濃度 (0~23ppmv)の度数分布

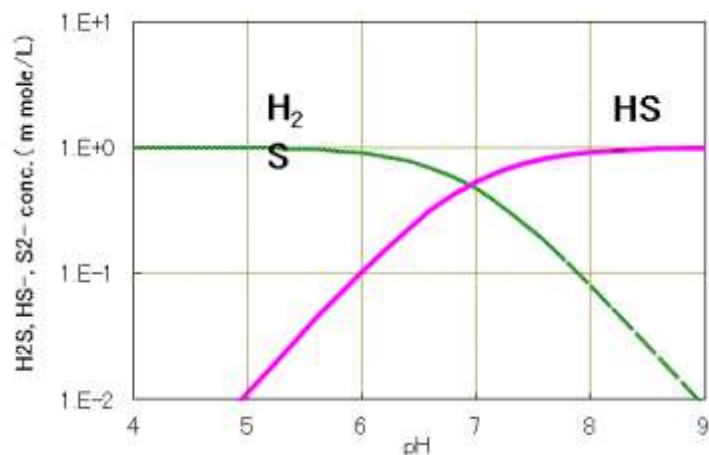
図 3.2-9 硫化水素ガス濃度 (0~23 ppmv) の度数分布

2) pH 補正

硫化水素の水に対する溶解は、例えば密閉容器固液比 1:1、温度 30℃における硫化水素の各存在形態の存在比は、図 3.2-10 に示したように pH に大きく依存する。培養実験の終了時における pH の頻度分布は、図 3.2-11 に示したように 5.5-6.0、6.0-6.5、6.5-7.0、7.0-7.5、7.5-8.0 のどの pH 帯でもほぼ均等に出現している。培養液の pH は母材の土質材料の pH と酸発酵によって生成される有機酸の濃度によって決定される。したがって、有機物の供給源となる再生石膏の配合率が多くなれば pH は低くなり、逆に少なくなれば高くなることが示された。以上の結果からヘッドスペースガスの硫化水素濃度は、培養終期の pH が 5.5~7.85 の幅を持っていることを考えると、厳密なガス排出量の把握には、pH 調整が必要となる。しかし、以下の 2 つの理由から本研究では pH 補正を行わないこととした。

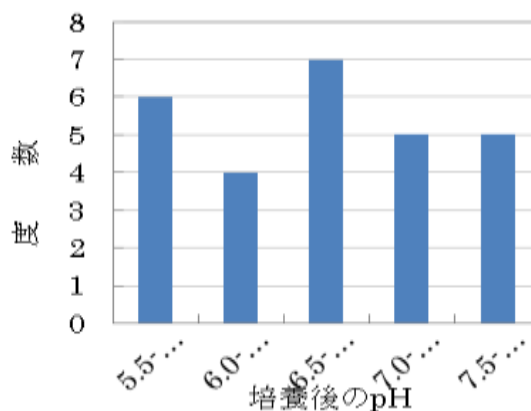
第一の理由は、本研究では培養試験法の確立のために培養条件を変えた非常に多くの培養実験を行ったため、また、培養時間も 1 週目、2 週目および 4 週目のガス濃度の測定を行ったため、途中段階での pH の計測も行っていない。したがって、pH 補正による精度向上の検

討ができなかった。



硫化水素の水に
図3.2-10に対する溶解特性

図 3.2-10 硫化水素の水に対する溶解特性



培養の度数
図3.2-11後の pH分布

図 3.2-11 倍用語の pH の度数分布

第二の理由は、利用現場における硫化水素ガスの放出現象の検討結果からである。すなわち、利用現場においては地盤改良が行われた土質材料が環境中に直接露出されることはなく、何らかの覆土が行われる。硫化水素の地上への到達は地盤改良土から地上までの覆土中でのガスの移動によって行われる。すなわち、改良土の直上空隙のガス濃度が重要となる。これはヘッドスペースのガス濃度を把握することと同じである。

3.2.4 結論（選定された培養方法および条件）

以上の予備的実験から、本研究で採用したバイアル培養法による硫化水素発生評価法として、液固比：L/S = 2、ヘッドスペース比：LS/G = 1、土質材料の粒度：1 mm under、殺菌：なし、植種：なし、培養温度 40°C が選定された。また、想定される判定濃度 10ppmv に近い濃度帯における培養ビンの最大圧力差は 12kPa であることから、圧力補正は行わない。さらに、pH 補正も本研究では行わないこととした。

なお、本研究で行ったバイアル培養法による硫化水素発生評価法は、試験法として確立するためには、さらに厳密な検定を行い、科学的な妥当性を検証する必要がある。

3.2.5 参考文献

- 1) 井上雄三：安定型最終処分場の諸問題、都市清掃、Vol. 56, No. 255, PP. 444-450 (2003)
- 2) 徳江敏夫、小島一郎、井上雄三、大迫政浩、田中勝：安定型埋立地における硫酸塩還元による硫化物の生成について、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1993)
- 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)
- 4) 環産発第060601001号廃石膏ボードから付着している紙を除去したものの取扱いについて（通知）（平成18年月1日）

3.2.6 関連する発表論文

なし

3.2.7 知的所有権の取得状況

なし

