

第 6 章 用途環境における環境安全性評価

6. 1 廃石膏ボード再生製品中のフッ素存在形態と溶出特性評価

肴倉宏史 (独) 国立環境研究所

6. 1. 1 研究目的

廃石膏ボードから紙を分離し粒度調製して得られる再生石膏は、硫酸カルシウム水和物 ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$ または 2) を母材とし、フッ素などの微量成分を含有する。そのため、環境条件によっては硫化水素やフッ素 (F) などの有害物質の発生が懸念される。本研究では再生石膏中のフッ素の存在形態について解明を試みるとともに、再生石膏を土質材料に混合して各種溶出試験を適用することにより、再生製品 (人工地盤材料) として曝露される環境における、再生石膏からのフッ素の長期的な溶出挙動について考察を試みた。

6. 1. 2 研究方法

6. 1. 2. 1 試料

地盤材料と再生石膏として、まさ土と再生二水石膏各 1 試料を用いることとし、それぞれ 2 mm ふるい下の画分を使用した。物理特性をそれぞれ表 6.1-1 と表 6.1-2 に示す。フッ素含有量は燃焼分解-アルカリ吸収-イオンクロマトグラフ法により測定し、 CaSO_4 は Ca 測定結果から計算した。

まさ土と再生二水石膏の混合割合は、予備試験の結果を踏まえて、重量比で 10 : 3 とし、含水比 23% となるように蒸留水を練り混ぜたものを試料とした。

表 6.1-1 まさ土の物理特性

| 土粒子密度 g/cm^3 | 含水比 % | 強熱減量 % |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| JIS A 1202 | JIS A 1203 (110°C 恒量) | JIS A 1226 変法 (600°C 恒量) |
| 2.68 | 1.9 | 3.9 |

表 6.1-2 再生二水石膏の物理特性

| 粒子密度 g/cm^3 | 水分付着率 % | 化合水含有率 % |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| JIS A 1202 | JIS R 9101 (45°C 恒量) | JIS R 9101 (250°C 恒量) |
| 2.37 | 0.2 | 8.1 |

6. 1. 2. 2 風乾方法の環告 46 号試験結果への影響

平成 3 年環境庁告示第 46 号 (環告 46 号) は土壤環境基準への照合のための検液作成方法であるが、風乾方法が定められておらず、また、風乾方法の違いによるフッ素溶出濃度への影響可能性についても確認されていない。そこで、練り混ぜた試料をアクリル製モールドへ

突き固め、そのままポリエチレンフィルムで密閉して乾燥を防いで1週間養生した後、次の3種類の方法で風乾を行い、環告46号(液固比10で6時間反復振とうし、遠心分離後に0.45 μmメンブランでろ過)を適用した:①風乾無し ②敷き均し室温2日間放置 ③敷き均し40℃2日間乾燥。試験は各3検体実施し平均値を採用した。

6.1.2.3 pH依存性試験

溶出液のpHの影響を把握するために、硝酸または水酸化ナトリウムをあらかじめ所定の濃度に調製した溶媒を多数用意し、練り混ぜを行った直後の試料に液固比10となるように加え、24または48時間、反復振とうを行った。他の条件は環告46号と同じとした。

6.1.2.4 バッチ振とう試験中の濃度変化

環告46号試験やpH依存性試験の結果が、化学平衡条件下、またはそれに近い条件下であったかについて検討するために、まさ土、再生二水石膏、および両者の混合試料のそれぞれについて、同じ条件で調製した試料を振とう容器に多数用意し、振とう時間を30分から7日間の間で設定してバッチ振とう試験を行った。振とう中の溶液の置換は行っていない。他の条件は環告46号と同じとした。

6.1.2.5 溶出試験の測定項目

各試験で得られた溶出液について、電極法により電気伝導度(EC)とpHを、イオンクロマトグラフ法によりフッ化物イオン濃度(F)と硫酸イオン濃度(SO₄²⁻)をそれぞれ測定した。また、溶出液に硝酸を添加して酸性保存したものについて、ICP発光またはICP-MSにより、各種金属濃度を測定した。

6.1.2.6 再生石膏表面のフッ素の形態観察

再生石膏中のフッ素の形態を観察するため、半水石膏、および、溶出試験後の半水石膏(160℃で2日間乾燥したもの)の各試料をエポキシ樹脂と混ぜ合わせ、間仕切りした1インチのホルダーに入れて硬化させた。鏡面研磨を行った後、導電性を持たせるために炭素蒸着を行い観察用試料とした。

測定は、EPMA(日本電子社製X線マイクロアナライザーJXA-8200)を使用し、表6.1-3に示した測定条件にて、フッ素(F)、リン(P)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、硫黄(S)の面分析を実施した。また、参考データとして、JXA-8200に付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用い、カルシウム(Ca)についても同時にデータを収集した。

各試料とも予め組成像観察を行い、半水石膏とは異なる形状や色調の粒子の成分をEDSで確認した。その結果から、Fを含む粒子とその周囲の230 μm×180 μm(組成像観察において、倍率500倍で表示される範囲に相当)を1回の分析範囲として、各試料とも複数視野を測定した。

表 6.1-3 EPMA の測定条件

| | |
|---------|---|
| 加速電圧 | 15kV |
| 試料電流 | 1×10 ⁻⁷ A |
| プローブ径 | 最少 |
| ピクセルサイズ | 1 μm |
| ピクセル数 | 230×180 点 (分析範囲：約 230 μm×180 μm) |
| 計数時間 | 60msec/ピクセル |
| 測定元素 | F, P, Si, Al, S, (Ca) |
| 標準試料 | F (Fluorite : F=48.67%) P (KTiOPO ₄ : P ₂ O ₅ =35.87%) Si (Wollastonite : SiO ₂ =51.73%) Al (K-Feldspar : Al ₂ O ₃ =20.44%) Ca, S (Anhydrite : CaO=41.19%, SO ₃ =58.81%) |
| 分光結晶 | Si (TAPH), S (PETJ), Al (TAP), F (LDE1), P (PETH) |
| EDS 分析 | Ca |

6.1.3 研究結果

6.1.3.1 風乾方法の環告 46 号試験結果への影響

結果を表 6.1-4 に示す。Fは、再生二水石膏をまさ土へ 30%配合すると、石膏単独の場合よりも低い値となった。風乾の有無による溶出濃度の違いは最大でも 14%で、風乾温度の影響はさらに小さかった。SO₄²⁻と Caは二水石膏の溶解度 2.6 g/L から計算されるそれぞれ 1500、600 mg/L に近く、ほぼ飽和していたことがわかる。ここで CaF₂のみの系での F-溶解度は例えば 7.0-7.8 mg/L¹⁻²⁾ であるが、石膏溶出液のイオン強度ならびに共通イオンとして Ca²⁺を考慮すると、F-溶解度は約 1.0 mg/L となる。この値と比較すると、再生二水石膏からの F溶出濃度は溶解度を超過していることから、さらに化学平衡に近づくことで F-溶出濃度が低下する可能性も考えられる。

含有量に対する溶出量の割合、すなわち溶出率を計算すると (表 6.1-4 (b))、再生二水石膏のみでは F、SO₄²⁻、Caは 2.4~4.2%で比較的近い値であったが、まさ土と混合した場合は SO₄²⁻と Caの 13-22%に対して Fは 5%前後と低く、混合しない場合とほぼ同じであった。以上の結果については 6.1.3.3 でさらに考察する。

6.1.3.2 pH 依存性試験結果

図 6.1-1 に、試薬添加量と振とう後 pH の関係を示す。図中の曲線は試料が存在しない場合の変化であり、これと比較すると酸性側で pH の緩衝効果が大きいことがわかる。振とう時間の違いについては、結果は概ね連続的であり影響は小さかった。

図 6.1-2 に溶出液の pH と溶出濃度の関係を示した。Fは、試薬無添加の pH 7 付近を境に、酸性側で溶出濃度が大きく増加した。固体中の Fが全て溶出すると 52 mg/Lに相当するので、約半分が pH 4 以下で溶出したこととなる。Ca や他の金属も、概ね酸性側で溶出濃度が急激

に増加した。原因として H^+ による石膏の分解、 NO_3^- による溶解度の上昇など考えられるが、 SO_4^{2-} の挙動と併せた解釈は課題として残された。

表 6.1-4 環告 46 号試験結果

(a) 溶出濃度

| | | F ⁻ mg/L | SO ₄ ²⁻ mg/L | Ca mg/L | pH |
|--------|------------|------------------------|---------------------------------------|------------|-----|
| まさ土 | | <0.1 | 0.5 | <0.1 | 6.5 |
| 再生二水石膏 | | 6.8 | 2000 | 610 | 7.4 |
| まさ土+ | 風乾無し | 2.1 | 1900 | 580 | 6.8 |
| 再生二水石膏 | 室温 2 日風乾 | 2.4 | 1900 | 590 | 7.0 |
| | 40°C 2 日風乾 | 2.3 | 1900 | 580 | 7.0 |

(b) 溶出率

| | | F ⁻ % | SO ₄ ²⁻ %* | Ca % |
|--------|------------|---------------------|-------------------------------------|---------|
| まさ土 | | <0.5 | - | <0.1 |
| 再生二水石膏 | | 4.4 | (4.2) | 2.4 |
| まさ土+ | 風乾無し | 5.2 | (22) | 16 |
| 再生二水石膏 | 室温 2 日風乾 | 5.0 | (18) | 13 |
| | 40°C 2 日風乾 | 4.6 | (18) | 13 |

* 石膏中 SO₄ が Ca のみと結合していると仮定して計算

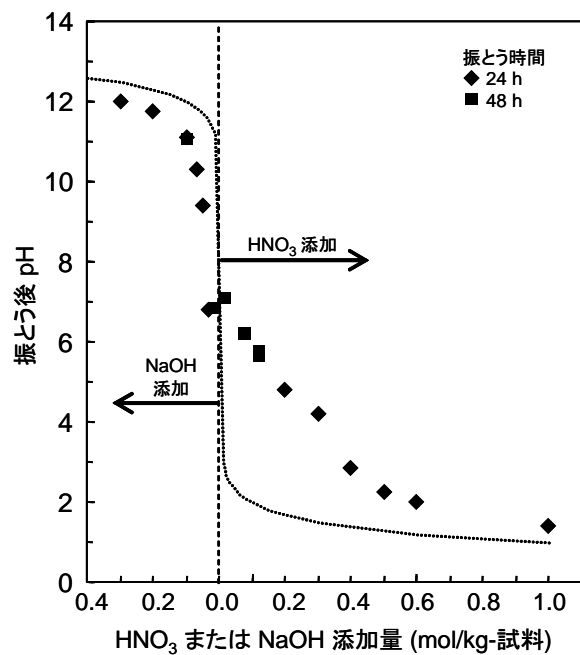


図 6.1-1 試薬添加量と振とう後 pH の関係 (まさ土+再生二水石膏)

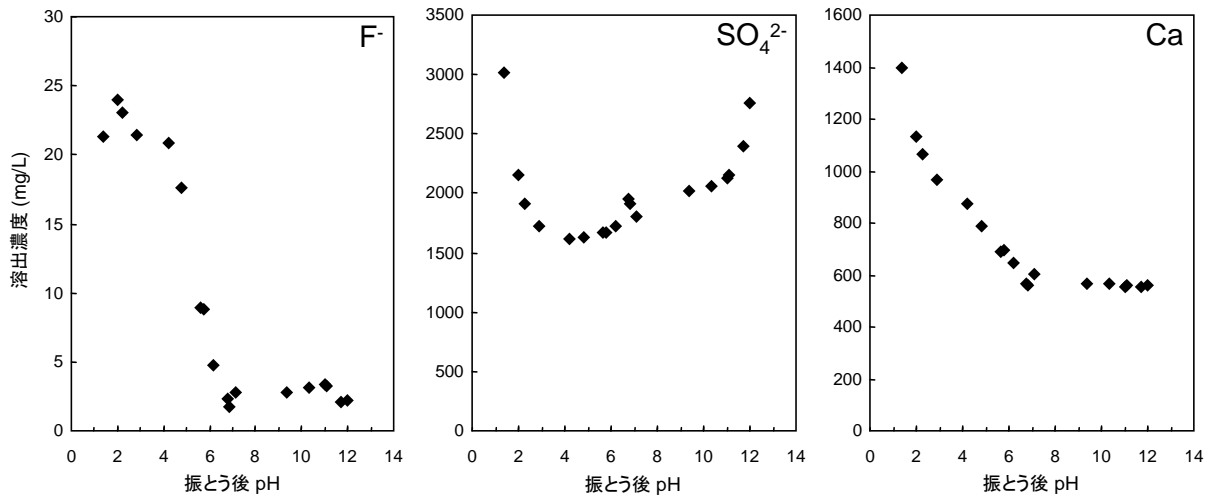


図 6.1-2 pH 依存性試験結果（まさ土+再生二水石膏）

6.1.3.3 バッチ振とう試験中の濃度変化

図 6.1-3 に、振とう中の溶出濃度変化を示す。再生二水石膏とその混合土は、 SO_4^{2-} は若干低下し、Ca はほぼ一定値であった。一方、Fは、二水石膏のみでは 30 分後に 4 mg/L 近くに達している。このとき、Ca と F の溶出率はほぼ等しかった。まさ土+再生二水石膏では、振とう開始から 30 分後はほとんど溶出しておらず、まさ土は振とう直後、 CaSO_4 の溶解に伴う F の溶出を抑制する効果があったものと思われる。しかし、その後 F 濃度は徐々に上昇していることから、溶出抑制効果は過度に期待できないと思われる。振とう開始から 24 時間以降は再生二水石膏の F 濃度は徐々に低下しており、 CaF_2 または他の難溶性化合物の生成可能性について検討が必要と思われる。

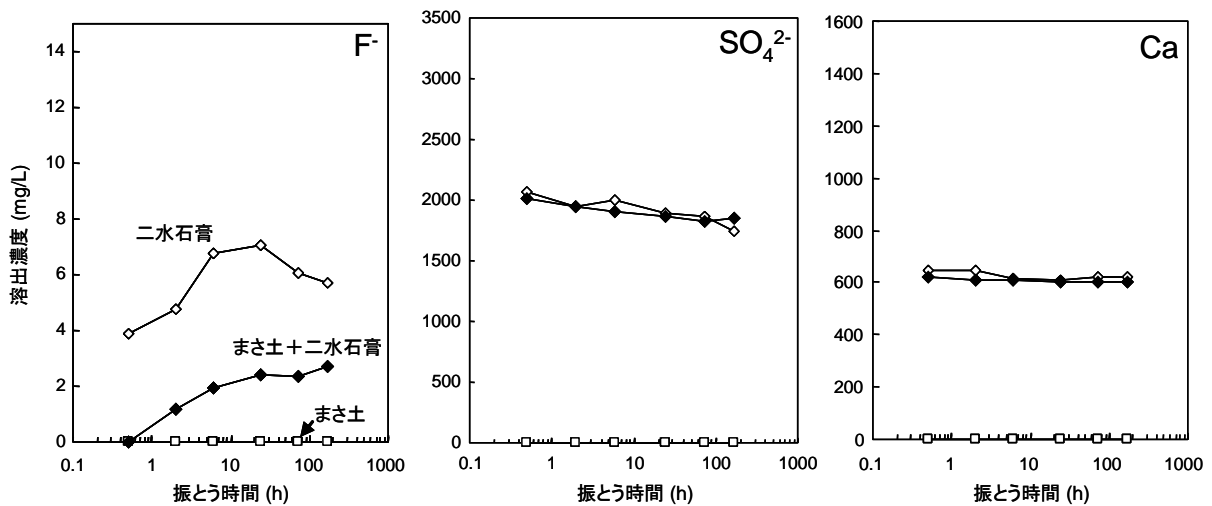


図 6.1-3 振とう時間に対する溶出濃度の変化

6.1.3.4 表面形態観察結果

面分析は、測定面を指定したサイズのピクセルで区切り、各ピクセルにおける測定元素の特性 X 線強度を計数し、その結果を濃度に換算して画像化したものである。

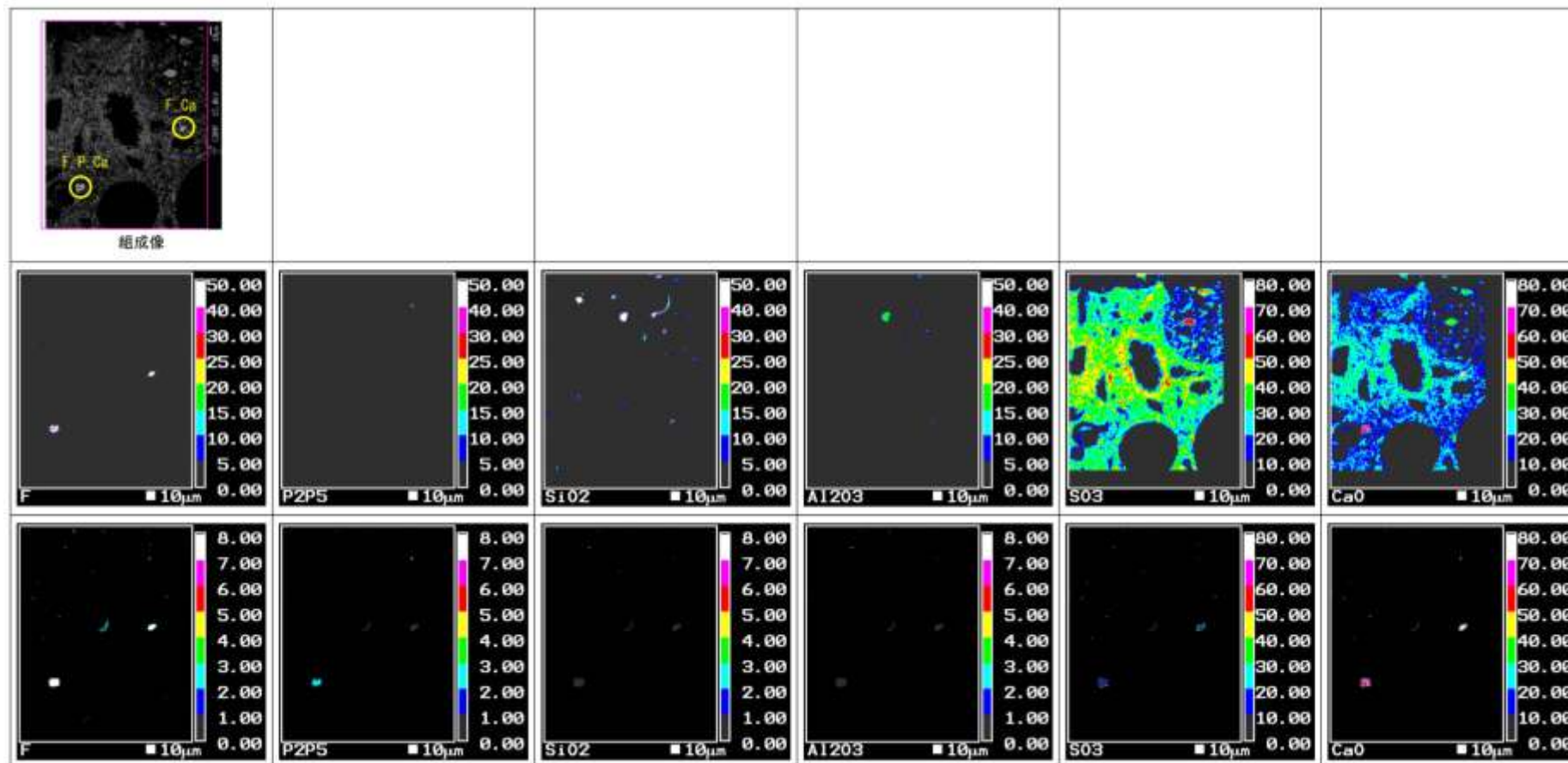
図 6.1-4 に半水石膏の、図 6.1-5 に溶出試験後の試料の代表的な測定結果を示す。上段の写真は分析面の組成像を示す。中段および下段の濃度分布図は、各図とも P, Si, Al, S, Ca は酸化物形態 (P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 , CaO) の重量濃度 (wt%)、F については元素単体の重量濃度 (wt%) とし、右のカラーバーに示した区分で色分けた。なお、下段の濃度分布図は、F の含有率が 2%以上のピクセルを表示させたものであり、F, P, Si, Al の有無が分かりやすいように濃度の上限を 8%とした。

半水石膏中に見られた F を含む粒子は、観察した範囲では、大きいもので $40\mu m$ 以上、小さいものでは $1\mu m$ に満たない粒子であった。各元素の分布図を比較した結果、F を含む粒子の多くは Ca、または Ca と P の両方と共存しているようであった。Si や Al が同じ位置に分布している粒子もいくつか見られが、粒子の大きさが数 μm と非常に小さく、その濃度も数%と非常に低いことから、周囲や下地に存在（凝集粒子の場合は混在）する粒子の情報を検出している可能性もある。

半水石膏と溶出試験後の試料で F の分布に、明確な差は見られなかった。すなわち溶出試験後の試料に見られた F を含む粒子は、観察した範囲では、大きいもので $30\mu m$ 程度、小さいものでは $1\mu m$ に満たない粒子であった。各元素の分布図を比較した結果、F を含む粒子の多くは半水石膏と同様に、Ca、または Ca と P の両方と共存しているようであった。Si や Al が同じ位置に分布している粒子も半水石膏と同様にいくつか確認されているが、粒子が数 μm と非常に小さく、その濃度も数%と非常に低いことから、周囲や下地に存在（凝集粒子の場合は混在）する粒子の情報を検出している可能性もある。

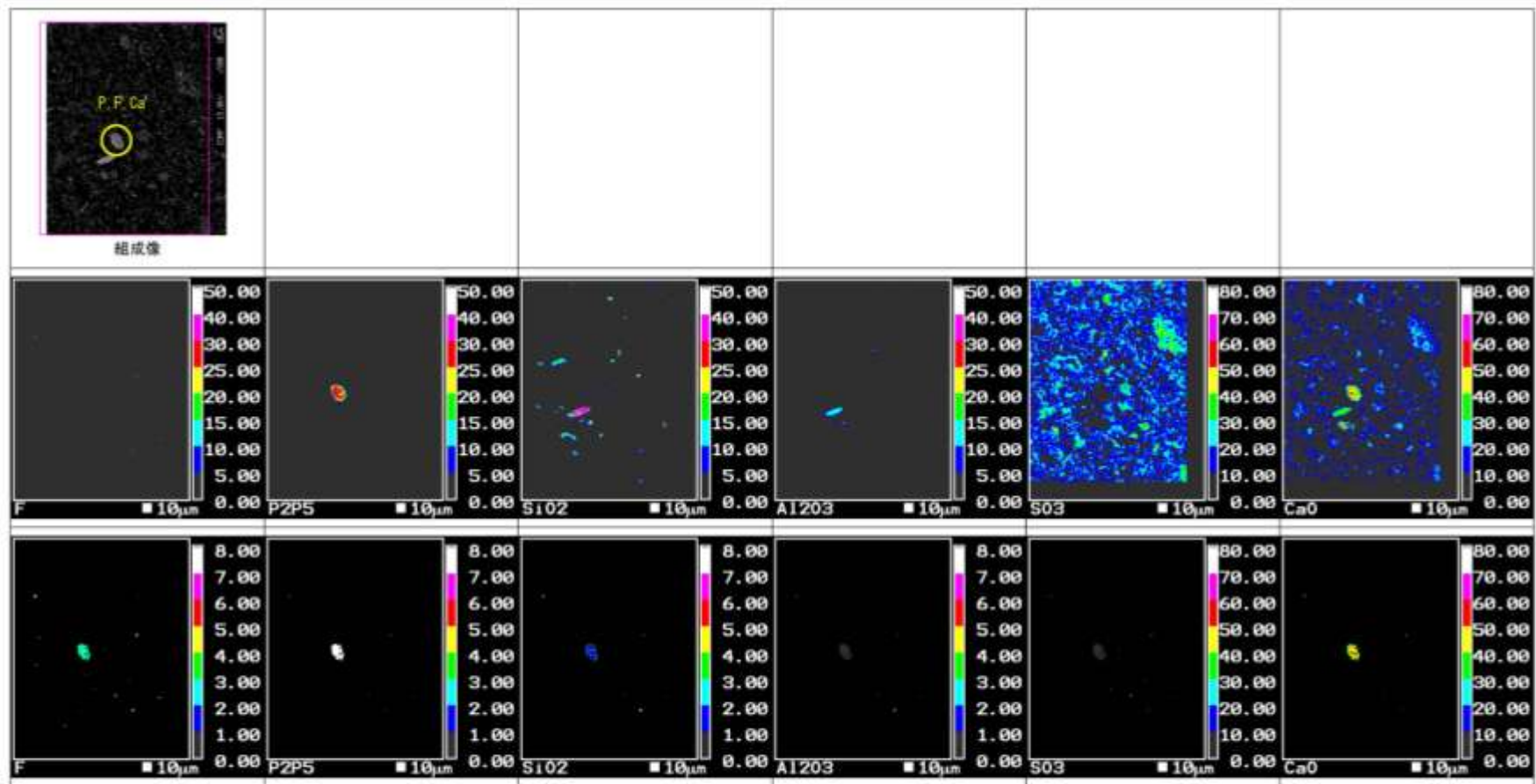
今回の結果では、いずれの試料でも F を含む粒子の多くは Ca、または Ca と P の両方と共存しており、数 10%の濃度の F が単独で存在している部分は確認できないことから、試料中に含まれる F の多くはフッ化カルシウムやフッ化アパタイトのような状態で存在しているものと推測される。また、一部の粒子で Si や Al と共存している可能性も見られたが、粒子が非常に小さく、検出された濃度も低いため、F と Si や Al を含む粒子として存在するのか、凝集などの理由により周囲の情報を検出しているのかを明確には出来なかった。

今回の分析元素以外に共存する元素が無いかどうかを明確にするためには、個々の粒子について定性分析を実施する必要がある。ただし、粒子が数 μm 程度のものや凝集粒子の場合は、EPMA の分解能から考えると周囲や直下にある別の粒子の成分も検出されてしまう。このため、今回確認された F を含む粒子のうち、粒子径が数 μm 程度のものや凝集粒子については、正確な構成元素の情報を得ることは困難であった。



注：上段の濃度分布図は全てのピクセルについて表示した。
 下段の濃度分布図はFを2%以上含むピクセルのみを表示し、F、P、Si、Alの濃度は上限を8%とした。
 カラーバーの数値の単位：wt%

図 6.1-4 半水石膏の面分析結果（視野 2）



注：上段の濃度分布図は全てのピクセルについて表示した。
 下段の濃度分布図はFを2%以上含むピクセルのみを表示し、F、P、Si、Alの濃度は上限を8%とした。
 カラーバーの数値の単位：wt%

図 6.1-5 溶出試験後試料の面分析結果（視野 3）

6.1.4 まとめと課題

再生石膏のバッチ試験条件での F の挙動について基礎的検討を行った。再生二水石膏中にはフッ素 (F) が 1600 mg/kg 存在するが、フッ素イオン (F⁻) はバッチ振とう開始から 30 分後に 4 mg/L 近くに達した。一方、まさ土と再生二水石膏の混合材料では振とう開始から 30 分後はほとんど溶出しておらず、F に対する若干の溶出抑制効果があることが示唆された。振とう開始から 24 時間以降では再生二水石膏の F 濃度は徐々に低下しており、難溶性化合物の生成可能性が示唆された。

EPMA による再生石膏の表面観察の結果から、F を含む粒子の多くは Ca、または Ca と P の両方と共存しており、数 10% の濃度の F が単独で存在している部分は確認できないことから、試料中に含まれる F の多くはフッ化カルシウムやフッ化アパタイトのような状態で存在しているものと推測された。これらの存在形態は、振とう前と 6 時間振とう後の試料で違いは見られなかった。

今後の課題として、実環境では雨水の浸透などでイオンは徐々に洗い流されるため、移流条件下での検討が必要である。また、F に対して溶出抑制効果のあるセメントやリン酸などの添加の効果について、土壌基準の満足とともに、より詳細な長期的挙動の確認が必要である。

6.1.5 参考文献

- 1) FAO (1990) Management of Gypsiferous Soils
- 2) 馬場太一郎他 (2008) 化学工学論文集 34 (4) 484-491
- 3) Stumm W et.al (1996) Aquatic Chemistry

6.1.6 関連する発表論文

- 1) 肴倉宏史、遠藤和人、井上雄三 (2010) 再生石膏を用いた改良土からのフッ素溶出挙動に関する基礎的研究、第 45 回地盤工学研究発表会
- 2) Sakanakura H., Endo K., Inoue Y. (2011) Leaching behavior of fluorine from stabilized soil with recycled plaster board, Proceedings of International symposium on testing and specification of recycled materials for sustainable geotechnical construction, pp.331 (2011)
- 3) Sakanakura H., Endo K., Inoue Y. (submitting) Leaching behavior of fluorine from stabilized soil with recycled plaster board, Journal of ASTM International

6.1.7 知的所有権の取得状況

なし

6. 2 廃石膏ボード再生製品の地盤等利用場における 硫化水素発生抑止条件の解明

井上雄三・遠藤和人・中川美加子 (独) 国立環境研究所

6.2.1 研究目的

国立環境研究所では 1990 年代中後期頃から建設系廃棄物等を主体に受け入れていた安定型産業廃棄物最終処分場で大きな問題となった硫化水素発生の原因と対策に関する研究に取り組み、井上(研究代表者)を中心に安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構を解明し、その環境汚染防止対策を提案した¹⁾。すなわち、高濃度硫化水素発生の主要原因の一つが石膏ボード製造時に接着剤として使用されるグルコース糊(デンプン)であることを明らかにした。この原因究明により環境省は平成 18 年 6 月 1 日付け都道府県通知環産発第 060601001 号²⁾により安定型最終処分場への埋立を禁止した。その結果、廃石膏ボードは、管理型最終処分場が唯一の最終処分フローとなり、処分コストの高騰を招き、リサイクル市場が未整備な状況とも併せて、廃棄物のフローに滞りの様態を作り、不法投棄のポテンシャルを高めているとも言われている。

一方、循環型社会形成推進基本法に基づいて作成された循環基本計画では、循環型社会への進捗状況を把握するための物質フローの指標として、資源生産性や循環利用率とともに最終処分量の数値目標が掲げられ、最終処分量の削減が大きな課題となっている。廃石膏ボードは、組成の 95%が硫酸カルシウムという化学物質から構成され、最終処分量の削減への寄与が社会的にも求められる重要な鉱物資源である。

リサイクル用途が最終処分場のような閉鎖環境ではなく、一般自然環境や生活環境であることから、廃石膏ボードの利用に当たっては科学のおよび技術的にも安全性が十分に確立されていることが極めて重要となる。しかしながら、廃石膏ボードは第 1 章に挙げたようにフッ素や重金属等の有害成分や本節で取り上げる硫酸塩還元作用による硫化水素発生という二次的環境汚染問題が一般環境において十分に解決されている訳ではない。結果的には、わが国においてもそして世界的にも廃石膏ボードのリサイクルシステムは構築されていない。20~30 年後には廃石膏ボードの排出量は 400 万トンにも達すると予想されているが、リサイクル用途の拡大を進める重要な課題に硫化水素発生が起こらない廃石膏ボードによる地盤改良材技術が挙げられる。

そこで、以下の 3 項目を本研究の目的とした。

(1) 第 3 章で確定された方法を用いて、再生半水石膏を地盤改良資材として利用するため、主材あるいは副材として利用する場合の硫化水素発生条件をわが国の代表的な土質材料について明らかにし、土質材料との相互関係を指標化する。(2) 想定される硫化水素の判定基準の考え方を示し、判定基準値の周りにおける硫化水素発生特性を示す。(3) 硫化水素発生を基準値以下にするための条件を示す。

6.2.2 研究方法

(1) 使用した再生半水石膏と土質材料

1)再生半水石膏

半水化された再生石膏は、1.2(1)実験材料に示したとおりである。再生半水石膏は化学組成分析が行われた。

2)供試土質材料

使用する土質材料は、わが国に広く分布する代表的な土試料とする。共同研究機関独立行政法人土木研究所の協力を得てこれらの土質材料を入手した。今年度は、代用的な土質として砂質土（茨城県美浦町で採取された山砂（以下美保砂と称す））、沖積粘土（市販されている粘土（トチクレー））、ローム（関東ローム）、真砂土、浚渫土（茨城県霞ヶ浦の浚渫土（以下、霞ヶ浦浚渫土と称する））、および有明海の浚渫土（以下、有明浚渫土と称す）の5種類6試料を入手することができた。入手した土質材料は地盤改良の対象および地盤改良資材としての用途が想定されるものである。これらの土質材料は、次に示す物理・化学分析により類型化され、特徴付けを行う。

(2) 分析項目および方法

1)土質材料の物理組成、鉱物組成と化学組成

2)測定方法

- ・ X線回折 XRD
- ・ 有機炭素含有量
- ・ 糖質含有量

いずれも第2章に示した。

(3)土壌固形物の培養方法と硫化水素計測方法

1)培養方法、2)培養条件、3)実験条件、4)測定項目と測定方法については、3.2 硫化水素発生ポテンシャルの計測法に同じ。

(4) 実験条件

本研究では、地盤改良の主材的利用として再生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、さらにはトラフィカビリティを想定した乾湿繰り返しを加えて、地盤改良や改良資材としての利用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。

- ・ 半水再生石膏の混合割合： 0、5、10、20、30、40 %
- ・ 試験試料の調製工程

表 6.2-1 突固めによる試験試料土の締固め試験法

| モールド内径 (cm) | ランマー 質量 (kg) | 突固め 層数 | 1層当たりの 突固め回数 | 許容最大 粒径 (mm) |
|----------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|
| 10 | 2.5 | 3 | 25 | 9.5 |

(日本工業規格 (案) JIS A1210:000 突固めによる土の締固め試験方法に準拠)

表 6.2-2 試験試料の調製工程

| 試料名 | 調製工程 |
|-----------|--------------------------------|
| 単純混合試料 | 材料混合 |
| 締固め気中養生試料 | 材料混合→締固め→湿潤養生 (22℃) 1週間 |
| 締固め水浸養生試料 | 材料混合→締固め→水浸養生 (25℃) 1週間 |
| 乾湿繰り返し試料 | 材料混合→締固め→7日間気中養生+7日間水浸養生(1クール) |

(5)網羅的微生物叢分析

網羅的微生物叢の分析は、入札により産業医大微生物解析研究開発有限責任事業組合に業務委託した。なお、業務委託に当たっては予め応札事業者の技術レベルをチェックし、落札後においても本研究で必要な成果が得られるかどうか、業務委託者と十分な議論を行った。

1)分析手順

- ①蛍光染色法による全菌数の計測
- ②DNA抽出と精製
- ③16S rDNAの増幅：ユニバーサルプライマーを用いて、16SrDNA (580bp)を増幅する
- ④クローニング：TOPO クローニングキット (インビトロジェン社製) 使用して PCR 産物をクローニングする
- ⑤96細胞を無作為選択し培養する
- ⑥シーケンス反応のための鋳型の調製：シーケンス反応のための鋳型として用いる大腸菌を増やす
- ⑦塩基配列の決定：Big Dye terminator cycle sequencing kit および Applied Biosystems 3130xl ジェネティックアナライザー(アプライドバイオシステムズ社)で塩基配列を決定する

2)16S rDNA 塩基配列に基づく細菌叢解析

96細胞の無作為選択された全ての細胞について、高精度な塩基配列のみを用いて細菌の基準株の16S rDNA塩基配列データに対する相同性検索 (BLAST) を行う。BLAST検索で最も高い相同性を示した生物種の階層分類集計表 (門、綱、目、科、属、種) を作成する。

6.2.3 研究結果

再生半水石膏の特性、土質材料の特性評価については、第2章 廃石膏ボードおよび土質材料の材料特性を参照されたい。

(1) 硫化水素発生の特徴

1) 硫化水素発生挙動

バイアル培養試験における、ヘッドスペース部分の硫化水素ガス発生濃度を約1ヶ月まで経時的に測定した結果を、各々図6.2-1、図6.2-2および図6.2-3に示す。これらの図に示されるように硫化水素の発生は、配合する再生半水石膏の割合が増すにしたがって増加した。また、使用する土質材料により、硫化水素発生の挙動は、異なることが確認される。特に、砂質土（美浦砂）においては、配合比率10%の試料においても百ppmレベルの硫化水素の発生が確認された。沖積粘土（トチクレー）に関しては、配合比率30%の試料においてのみ、培養期間が長くなった場合に、500ppmを超える硫化水素発生がみられた。一方、関東ローム（火山性粘性土）については、他の土質材料と比較して硫化水素発生は著しく低く、配合比率30%の試料においてもその硫化水素濃度は10ppm程度であった。

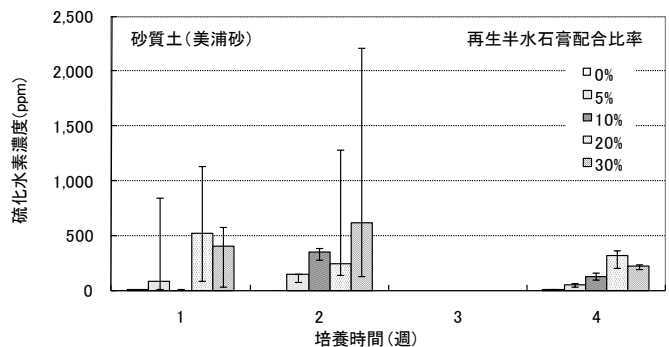


図 6.2-1 砂質土（美浦砂）・石膏配合バイアルのヘッドスペース硫化水素濃度の経時変化

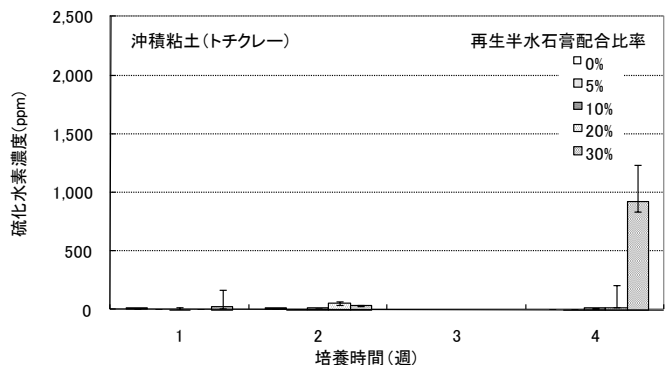


図 6.2-2 沖積粘土（トチクレー）・石膏配合バイアルのヘッドスペース硫化水素濃度の経時変化

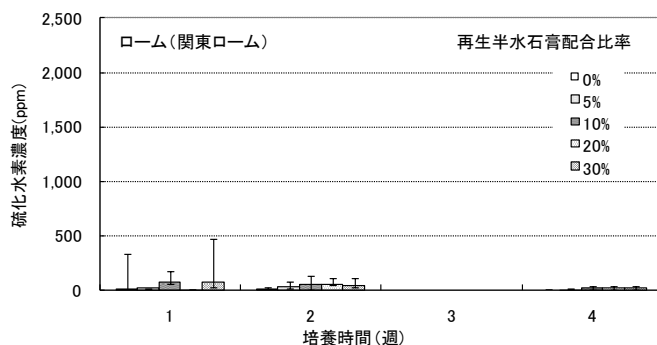


図 6.2-3 関東ローム（火山性粘性土）・石膏配合バイアルのヘッドスペース硫化水素濃度の経時変化

2) 硫化水素発生の主因

科学的には基質（有機物、硫酸塩）、物理的環境条件（温度や水分）、生物学的環境（嫌気的環境（還元的環境）、硫酸還元菌の存在により菌体内で有機物の代謝過程で発生する水素と電子を最終受容体である硫酸塩の酸素と硫黄に渡す際に硫化水素が生成される。したがって、硫酸塩と有機物が存在し、適切な水分と大渡条件が整えばどこでも硫酸還元菌が活動し、硫化水素を発生する。ところが、硫酸塩還元菌には基質特性があり、有機物であれば何でもよいという訳ではない¹⁾。資化できる基質が限られているからである。硫酸還元菌が資化できる基質、すなわち有機物は、乳酸、酢酸、プロピオン酸、C4～C18の脂肪酸、一部の芳香族、水素、そしてメタノール、ギ酸、一酸化炭素、メタンなどである。したがって、植物によって生成される一次生産有機物である糖質やタンパク質、脂質などは、硫酸還元菌の直接の基質とはならない。基質となるには酸発酵過程といわれている嫌気発酵過程で微生物学的に分解過程が必要となる。硫化水素の発生が通常的好気性発酵や酸発酵に比べて遅くなるのは、これらの発酵によって生じる生産物を利用するからである。

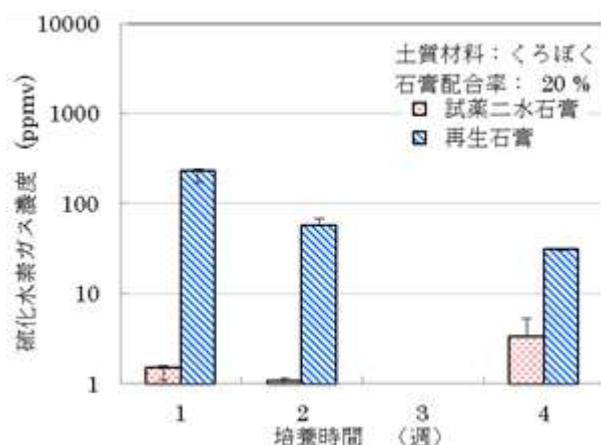


図 6.2-4 くろぼくに対する再生石膏と試薬石膏の硫化水素発生特性

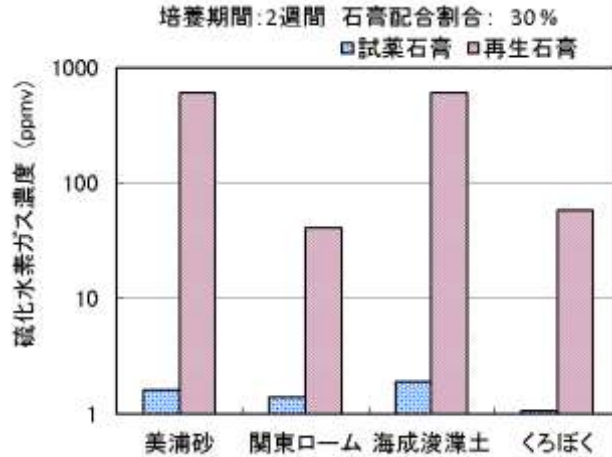


図 6.2-5 種々の土質材料に対する再生石膏と試薬石膏の硫化水素発生特性

図 6.2-4、6.2-5 は、石膏として純粋な試薬石膏と廃石膏ボードから生産される再生石膏を用いた場合のくろぼくと 2、3 の土質材料における硫化水素の発生特性を示したものである。図からわかるように試薬石膏を土質改良資材として用いた場合、くろぼくをはじめとしての土質資材からも発生しなかった。しかし、再生石膏が 30%になるとどの土質資材からも 10ppmv 以上の硫化水素が発生した。以上のことから、廃石膏ボード由来の再生石膏には硫酸還元菌の資化有機物、すなわちデンプンを含んでおり、これが酸発酵を経由して硫酸還元菌の基質を生成し、硫化水素が発生すると結論づけることができる。

3) 土質材料の違いによる硫化水素ガス発生ポテンシャルの違い

21 年度の研究成果では利用場の土質材料の種類の違いにより再生石膏の配合率が同じでも硫化水素の発生量に違いが現れた。22 年度においてもさらにわが国の代表的な土質材料に関して硫化水素発生特性を調べた。図 6.2-6 にその結果を示す。また、特異的な土質材料として知られるくろぼくの硫化水素発生特性を図 6.2-7 に示す。図 6.2-6 の左側は 2 週培養、右側は 4 週培養の硫化水素濃度である。図 6.2-7 は培養時間 (週) を横軸としたグラフである。真砂土、シラス、くろぼくは、1 週目から再生石膏の配合率が 10%でも比較的高い濃度で発生する。しかも培養時間が経過しても硫化水素が低下することはなかった。くろぼくは、1 週間の培養時間で 10%の配合率でも 200ppmv を超える硫化水素が発生し、その後時間の経過と共に減少する。一方、関東ロームや沖積粘土 B は生成石膏の配合率が高くてもほとんど発生しなかった。10~数十 ppmv 程度の硫化水素を発生する土質材料は、沖積粘土 A や海成浚渫土である。河川浚渫土は配合率が高くなると硫化水素の発生が初期 (1 週間) で見られるが、その後発生量が急激に低下している。以上のように土質材料の違いにより、硫化水素の発生は著しく異なることが示され、その原因が何かを明らかにする必要がある。

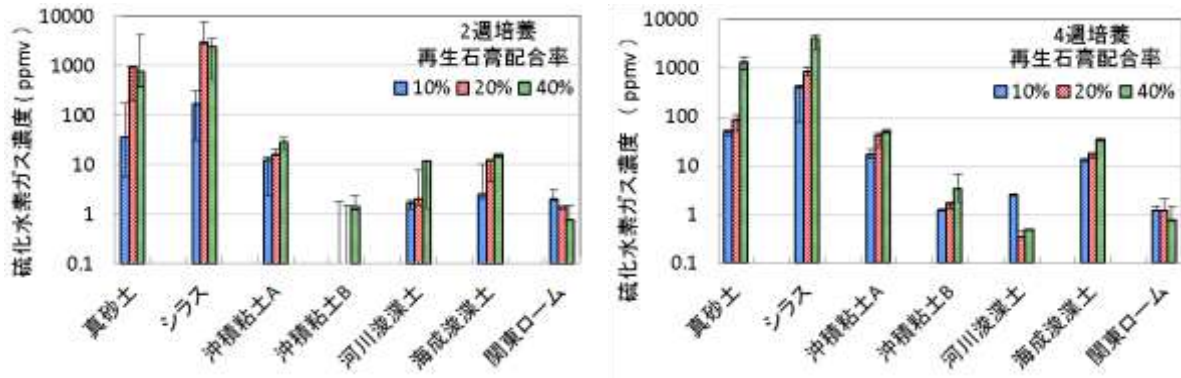


図 6.2-6 硫化水素発生に及ぼす種々の土質材料に対する再生石膏配合率の影響

一方、土質材料としてくろぼくを使用した場合、含有成分として第 2 章でも分析したように非晶質鉱物が大量に含まれていることから、硫化水素が発生しても土質材料中にほそくされ、ガスとしては発生しないことが予測されたが、実験結果は全く逆で 10%の配合率でも 200ppmv を超える硫化水素が発生した。くろぼくに含まれている高濃度の有機物がその原因とも思われたが、次節で示す試薬石膏では硫化水素は全く発生しておらず、その理由についてはさらなる検討が必要である。

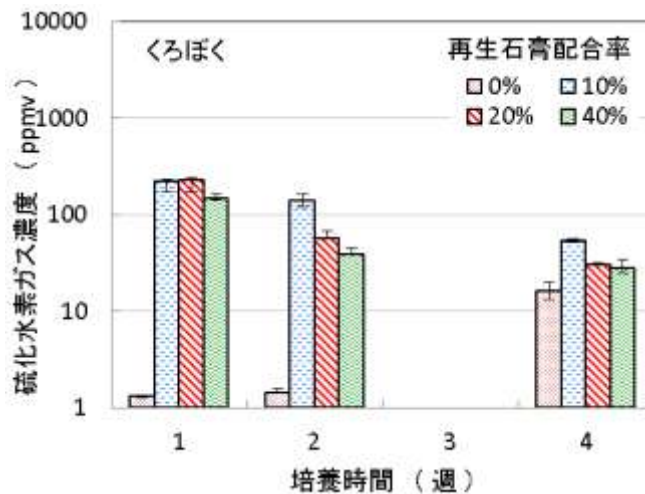


図 6.2-7 硫化水素発生特性に及ぼす再生石膏配合率の影響（くろぼく）

4) 硫化水素発生に影響を与える施工条件や気象条件

i) 締固めの効果

盛土工や埋戻工を行う場合、土の強度を上げるために締固が行われる。現場施工では締固専用の重機車が利用されるが、これらの締固施工に対応する締固めによる強度増加を予め知るために、JIS では表 6.2-2 に示したような突き固め試験が行われる。その結果、間隙が少なくなり、微生物の増殖に対する影響も懸念される。図 6.2-8 に締固め直後と 7 日養生後の硫化水素の発生特性を示す。図から締固めの影響は確認されたが、土質材料によって異なっ

ていた。硫化水素発生が非常に多い、砂質土（美浦砂）は締固めによって著しく硫化水素発生ポテンシャルが低下する。ところが、発生量の比較的少ない粘性土（トチクレ）と関東ロームでは抑制の程度が異なっている。トチクレでは抑制の効果はあるが、関東ロームのように明確ではない。関東ロームではかなりの低減効果が見られた。しかし、10ppmvを下回るような著しい抑制効果は見られない。以上の結果より、締固めによる硫化水素発生抑制効果は見られたが、安全性を担保するといった確実な効果は期待できない。

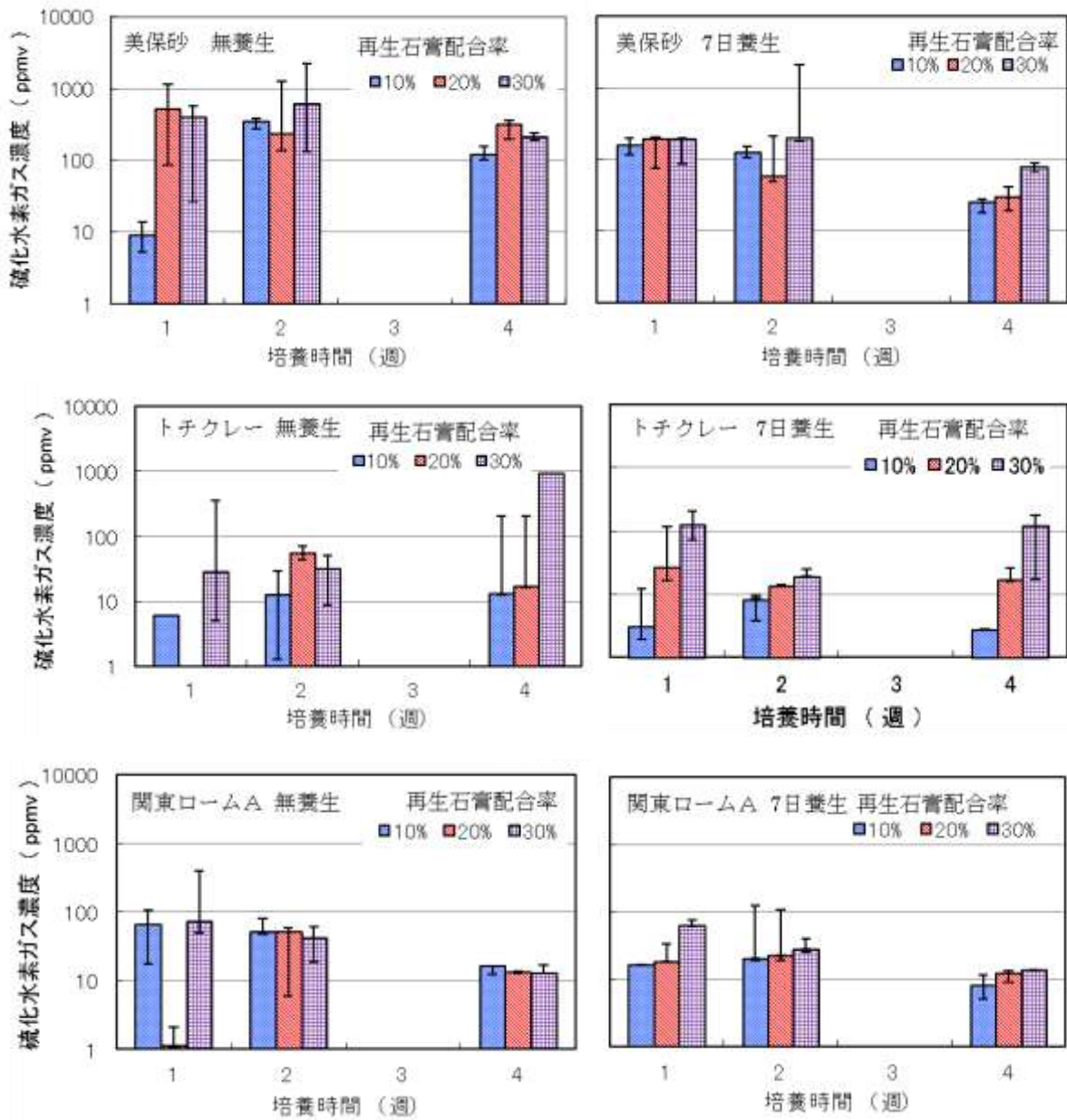


図 6.2-8 硫化水素ガス発生に及ぼす締固めの影響

ii) 養生期間の効果

地盤改良のために行われる改良資材と土質材料との配合・混練後に定められた方法で締固

めを行い、決められた条件で一定期間の養生を行った後、養生供試体を取り出して力学的性能試験を行う。これが締固め試験である。その養生期間は 28 日を標準とするが、工期の関係から 1 週間（7 日）養生が実施されることも多い。そこで、硫化水素の発生に及ぼす養生期間の影響についても 1 週間と 28 日とした。図 6.2-9 にこれらの養生期間の影響を示す。図には養生期間で 0 日、7 日、28 日の試料で培養試験が実施された。この実験においても土質材料により抑制の程度が異なった。すなわち、砂質土（美浦砂）、粘性土（トチクレ）については養生期間により硫化水素生成の抑制効果が大きかった。特に粘性土については著しく、養生 0 日に約 1,000ppmv の硫化水素ガスが発生したものが、28 日養生で約 10ppmv まで抑制された。一方、関東ローム、海成浚渫土、稲敷盛土では養生の効果はほとんどなかった。これらの土質材料ではもとも再生石膏を配合しても比較的硫化水素の発生量が少ないものは、養生の効果もそれほど大きくないものと推察された。

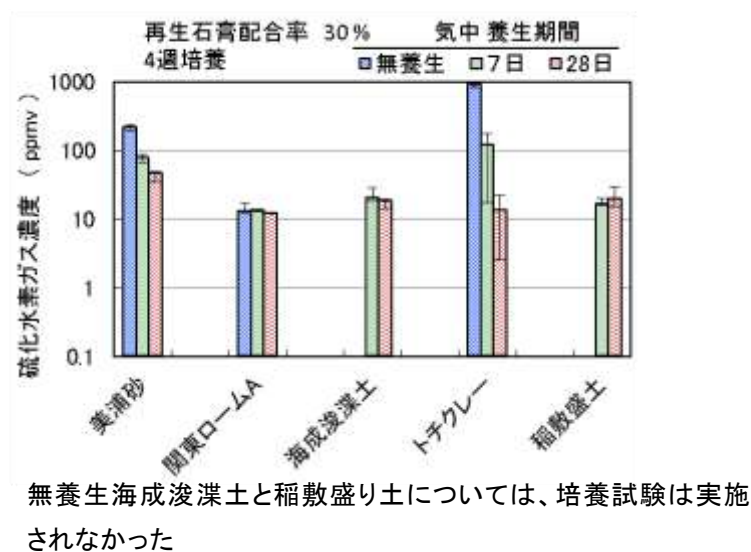


図 6.2-9 硫化水素ガス発生に及ぼす養生期間の影響

iii) 乾湿繰返しによる硫化水素発生への影響

地盤改良の対象サイトは、盛土地盤や住宅などの基礎地盤に見られる永久地盤、あるいは軟弱地盤等におけるトラフィカビリティ改良等であるが、これらのインフラ整備や防災工事においては、晴天と雨天が一定サイクルで変動する現場において力学的強度の確保と環境安全性が担保されなければならない。すなわち、気候変化を想定して表 6.2-2 に示したように 1 クールを、材料混合→締固め→7 日間気中養生+7 日間水浸養生とした乾湿繰返し試験を行った。培養サンプルは、0.5C, 1C, 2C, 4C 時に試料を採取し、力学試験を行うと同時に培養実験を行った。結果を図 6.2-10 に示す。図から沖積粘土のように乾湿を繰り返すことに硫化水素発生量が抑制されることもあるが、乾湿繰返しは硫化水素の発生にほとんど影響を与えないことがわかる。

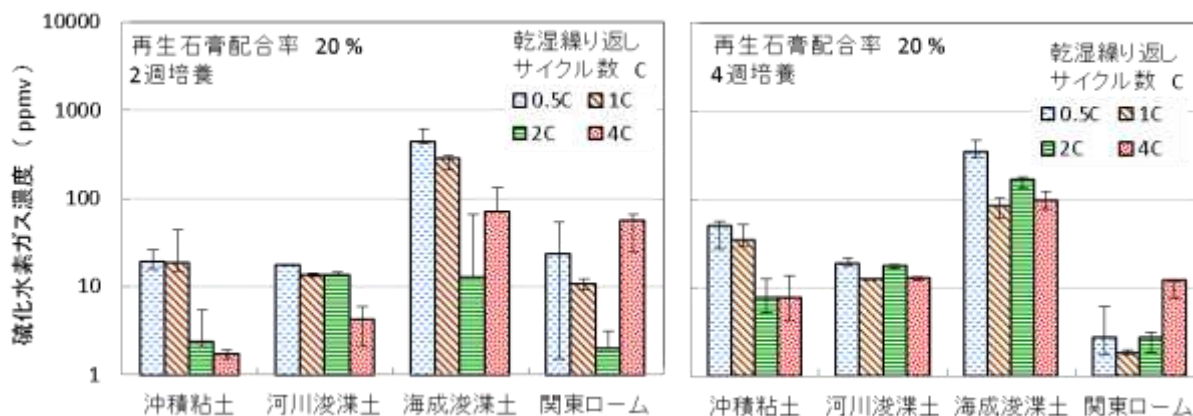


図 6.2-10 乾湿繰り返しが硫化水素発生に及ぼす影響

5) 硫化水素発生抑制

再生石膏から硫化水素が発生する原因の一つは、廃石膏ボード製造時に使用される接着剤であるグルコース糊（デンプン）にあることが報告されている¹⁾。このグルコース糊は、再資源化された再生石膏にも当然ながら含まれており、このことが再生石膏の利用を妨げている原因の一つとなっている。一方で、再生石膏から多量の硫化水素ガスが発生するには、(1) 水分が多い、(2) 無酸素状態、(3) 有機物がある、(4) 温度が摂氏 30 度前後、(5) 硫黄分がある、(6) pH が 6~8 であることの全ての条件が揃っていないとしない。裏を返せば、一つでも条件が欠如すれば多量の硫化水素ガスは発生しないことになる。6 つの条件の内、有機物があることと硫黄分があることは再生石膏である限り不可避である。水分や無酸素状態、温度に関しても、使用される環境によっては制御が困難といえる。したがって、人為的に確実に操作可能な条件は pH と考えられ、アルカリ環境下では硫酸還元菌の活動が低下することも知られている^{3, 4)}。また、硫化水素ガスの発生抑制に対して酸化鉄が有効であることが報告⁵⁻⁷⁾されていることから、硫化水素ガスの発生抑制を人為的に操作できる可能性がある。そこで、本研究では、再生石膏の地盤工学的有効利用を目的としながら、硫化水素ガス発生抑制対策について検討を行うため、再生石膏、生石灰、酸化鉄粉を用いた地盤改良による硫化水素ガス発生ポテンシャルについて検討を行った。また、硫化水素ガスの発生抑制効果のみでは、有効利用のインセンティブとならないことから、強度特性についても検討した。

i) 実験材料

本研究の研究フローを図 6.2-11 に示す。一つの配合に対して、強度特性と硫化水素ガス発生ポテンシャル（培養実験）を同時に検討することから、強度試験として一軸圧縮試験を実施した後の供試体を、培養実験用の試料として用いることとした。

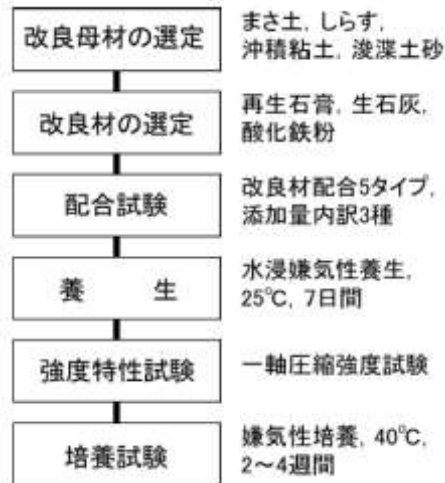


図 6.2-11 実験手順

表 6.2-3 改良母材の物理特性

| 試験項目 | まさ土 | しらす | 沖積粘土 | 浚渫土砂 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 土粒子密度 (Mg/m ³) | 2.706 | 2.421 | 2.667 | 2.699 |
| 自然含水比 (%) | 14.3 | 20.7 | 135.2 | 65.1 |
| 粒度：礫分 (%) | 7.7 | 1.3 | 0.0 | 1.1 |
| 砂分 (%) | 70.0 | 57.1 | 0.9 | 32.7 |
| シルト分 (%) | 15.8 | 32.1 | 25.5 | 29.2 |
| 粘土分 (%) | 6.5 | 9.5 | 73.6 | 37.0 |
| 最大粒径 (mm) | 9.5 | 9.5 | 4.75 | 9.5 |
| 液性限界 (%) | NP | NP | 124.8 | 64.6 |
| 塑性限界 (%) | NP | NP | 44.6 | 25.1 |
| 塑性指数 | NP | NP | 79.8 | 39.5 |

母材として、まさ土、しらす、沖積粘土、海成の浚渫土砂の4種を用いた。改良材には、新築解体系の廃石膏ボードを摂氏150度で焼成し半水石膏化した2mmアンダーの廃石膏、生石灰、酸化鉄を用いた。酸化鉄には、鉄鋼産業から産業廃棄物として排出される微粉状の酸化鉄粉を用いた。母材として用いた土の物理特性について表6.2-3に示す。

実験に使用した再生半水石膏は、廃石膏ボードの再資源化施設にて新築系端材から処理された粒径2mm以下の再生二水石膏を採取し、その後、半水石膏製造装置（ロータリーキルン炉）にて半水化処理した試料を用いた。したがって、本実験で使用している再生石膏はすべて再生半水石膏である。以下、再生石膏とする。酸化鉄粉は、新日鐵八幡工場（福岡県）にある溶鋳炉施設にて副産する集塵ダスト（最大粒径20μm）を用いた。

表 6.2-4 配合比の一覧

| タイプ | 改良材合計の配合率 | 配合率内訳 | | | 各改良材添加率 (対母材) | | |
|-----|-----------|-------|------|------|---------------|------|------|
| | | 再生石膏 | 生石灰 | 酸化鉄 | 再生石膏 | 生石灰 | 酸化鉄 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 10 | 75 | 0 | 25 | 7.5 | 0.0 | 2.5 |
| | 20 | 75 | 0 | 25 | 15.0 | 0.0 | 5.0 |
| | 40 | 75 | 0 | 25 | 30.0 | 0.0 | 10.0 |
| | 10 | 50 | 0 | 50 | 5.0 | 0.0 | 5.0 |
| | 20 | 50 | 0 | 50 | 10.0 | 0.0 | 10.0 |
| | 40 | 50 | 0 | 50 | 20.0 | 0.0 | 20.0 |
| | 10 | 25 | 0 | 75 | 2.5 | 0.0 | 7.5 |
| | 20 | 25 | 0 | 75 | 5.0 | 0.0 | 15.0 |
| | 40 | 25 | 0 | 75 | 10.0 | 0.0 | 30.0 |
| 2 | 10 | 75 | 25 | 0 | 7.5 | 2.5 | 0.0 |
| | 20 | 75 | 25 | 0 | 15.0 | 5.0 | 0.0 |
| | 40 | 75 | 25 | 0 | 30.0 | 10.0 | 0.0 |
| | 10 | 50 | 50 | 0 | 5.0 | 5.0 | 0.0 |
| | 20 | 50 | 50 | 0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 |
| | 40 | 50 | 50 | 0 | 20.0 | 20.0 | 0.0 |
| | 10 | 25 | 75 | 0 | 2.5 | 7.5 | 0.0 |
| | 20 | 25 | 75 | 0 | 5.0 | 15.0 | 0.0 |
| | 40 | 25 | 75 | 0 | 10.0 | 30.0 | 0.0 |
| 3 | 10 | 75 | 20 | 5 | 7.5 | 2.0 | 0.5 |
| | 20 | 75 | 20 | 5 | 15.0 | 4.0 | 1.0 |
| | 40 | 75 | 20 | 5 | 30.0 | 8.0 | 2.0 |
| | 10 | 75 | 12.5 | 12.5 | 7.5 | 1.25 | 1.25 |
| | 20 | 75 | 12.5 | 12.5 | 15.0 | 2.5 | 2.5 |
| | 40 | 75 | 12.5 | 12.5 | 30.0 | 5.0 | 5.0 |
| | 10 | 75 | 5 | 20 | 7.5 | 0.5 | 2.0 |
| | 20 | 75 | 5 | 20 | 15.0 | 1.0 | 4.0 |
| | 40 | 75 | 5 | 20 | 30.0 | 2.0 | 8.0 |
| 4 | 10 | 25 | 60 | 15 | 2.5 | 6.0 | 1.5 |
| | 20 | 25 | 60 | 15 | 5.0 | 12.0 | 3.0 |
| | 40 | 25 | 60 | 15 | 10.0 | 24.0 | 6.0 |
| | 10 | 25 | 37.5 | 37.5 | 2.5 | 3.75 | 3.75 |
| | 20 | 25 | 37.5 | 37.5 | 5.0 | 7.5 | 7.5 |
| | 40 | 25 | 37.5 | 37.5 | 10.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 10 | 25 | 15 | 60 | 2.5 | 1.5 | 6.0 |
| | 20 | 25 | 15 | 60 | 5.0 | 3.0 | 12.0 |
| | 40 | 25 | 15 | 60 | 10.0 | 6.0 | 24.0 |
| 5 | 10 | 10 | 0 | 0 | 10.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 20 | 20 | 0 | 0 | 20.0 | 0.0 | 0.0 |
| | 40 | 40 | 0 | 0 | 40.0 | 0.0 | 0.0 |

強度ならびに培養実験における配合比の一覧表を表 6.2-4 に示す。タイプ 0 は改良材を用いない母材のみのケースであり、タイプ 5 は再生石膏のみを改良材として用いたケースであり、母材に対して質量比での配合率を示している。タイプ 1 は再生石膏と酸化鉄粉を配合した組み合わせであり、硫化水素が発生した際に硫化物として沈殿することを期待した組み合わせとしている。タイプ 2 は再生石膏と生石灰のみの配合で、高含水比の軟弱地盤に対する石灰石膏地盤改良を想定した配合組み合わせである。タイプ 3 と 4 は、再生石膏、生石灰、酸化鉄を配合しており、生石灰+酸化鉄による強度増加と酸化鉄による硫化物生成の双方に対する検討を行うための配合とした。

ii) 実験方法

強度特性試験として一軸圧縮試験を想定する場合、直径 10 cm のモールドを用いて動的締固めによって作製した試料を一定期間養生後に整形して供試体とすることが一般的であるが、

本研究では、一軸圧縮試験と同時に硫化水素ガス発生試験を行うため、小型の直径 5 cm のサミットモールドを使用した。通常の 10 cm モールドを用いて、ランマー質量 2.5 kg、突固め層数 3 層、1 層当たりの突固め回数 25 回にて締固め試料を作製し、湿潤密度を測定した後、その湿潤密度と同等になるように突固めエネルギーを適宜変更しながらサミットモールド内に試料を充填した。

a) 強度試験方法

力学特性の確認試験として一軸圧縮試験を実施した。サミットモールドから試料を脱型し「土の一軸圧縮試験方法 (JIS A 1216)」に準拠して試験を行った。ひずみ制御式の圧縮試験装置を用いて毎分 1% のひずみ速度で供試体を圧縮した。

b) 培養実験と硫化水素ガス分析方法

本培養実験は再生石膏混合土の硫化水素ガス発生ポテンシャルを測定するために実施するものであり、実サイトにおける発生量を模擬した試験ではない。したがって、最も硫化水素ガスが発生する可能性の高い環境下においたときに、どの程度の硫化水素ガスが発生するかを検証したものである。以下に実験手順を示す。

100 mL 容量のねじロバイアル瓶 (ブチルゴム栓付き) に強度試験が終了した供試体の破砕試料 (2 mm ふるい通過試料) を乾燥質量で 20 g 入れ、液固比が 2 になるように蒸留水 40 mL を入れた。試料中に含まれる気泡を除去するため、軽く数回、2~3 cm の高さから落下させて衝撃を与えた。次にブチルゴム栓をバイアル口に軽く置き、ブチルゴム栓とバイアル口の隙間にステンレス製の細管をバイアル内に差し込んで純窒素ガスを約 2 分間吹き込むことにより、バイアル瓶中の大気 (特に酸素) を窒素に置換し、嫌気性の条件で培養できるようにした。培養実験は 1 ケースにつき 3~5 本のバイアル瓶を 1 セットとして用意し、摂氏 40 度の恒温槽に静置養生した。

養生期間 2 週間と 4 週間後にバイアル内のヘッドスペースガスをシリンジで抜き取り、ガスクロマトグラフ (FPD ガスクロマトグラフ、Shimadzu uC-2014) にて硫化水素濃度の測定を行った。ガスクロマトグラフの測定条件は、カラム : Supel-PLOT 30m×i.d. 0.53 mm、キャリアーガス : He 10.0 mL/min.、カラム温度 : 摂氏 50 度、注入口温度 : 摂氏 230 度、検出器温度 : 摂氏 260 度とした。

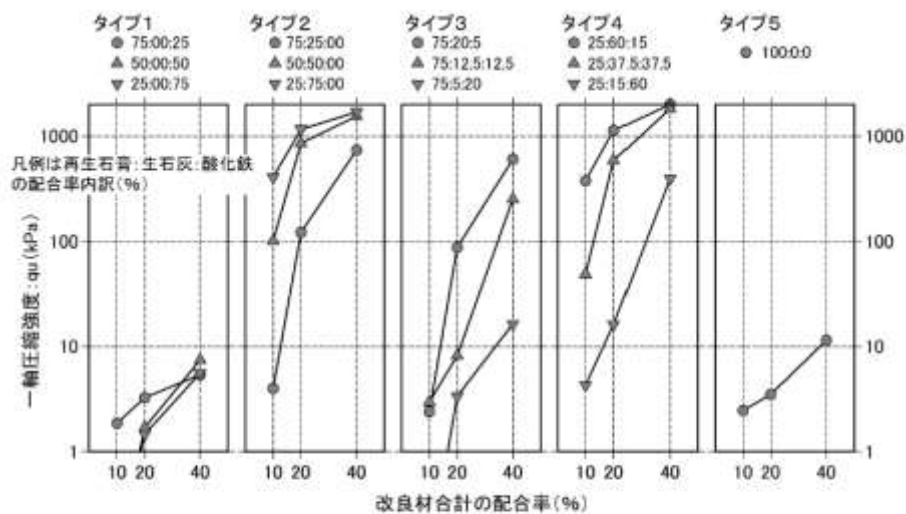
iii) 実験結果

a) 強度特性試験結果

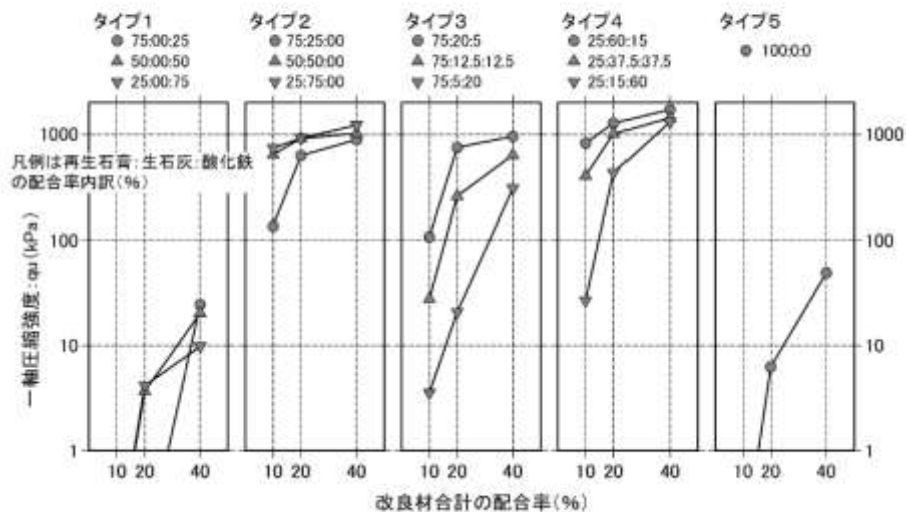
一軸圧縮強度試験の結果を図 6.2-12 に示す。まさ土、しらすの結果はここでは示していないが、両者に対しては、再生石膏添加量が増加するにしたがって、強度が低下していく傾向が確認された。粗粒土である両者に対して、過度の再生石膏添加は、乾燥密度の低下をもたらす、反応生成物であるエトリンサイト等の生成も起こらないことから、強度増加が発現しなかったものと想定される。まさ土、しらすの本配合試験における最大強度は、それぞれ、タイプ 2 の改良材添加率 10% (再生石膏 7.5%、生石灰 2.5%) のき 2,800 kPa 程度、タイプ 2 の改良材添加率 10% (再生石膏 2.5%、生石灰 7.5%) のとき 1,400 kPa 程度となった。

一方で、沖積粘土や浚渫土砂に対しては、添加率の増加とともに強度の増加する傾向が確認された。再生石膏のみの添加を行ったタイプ 5 をみると、40% 添加にて沖積粘土で 11 kPa 程度、浚渫土砂で 50 kPa 程度まで増加しているものの、地盤強度としてはやや小さい値とな

っている。一軸圧縮試験 q_u とコーン貫入値 q_c の換算⁸⁾ が $q_c = 5 q_u$ に従うとすれば、換算 q_c 値で 50~250 kPa の強度しかないことになり、建設発生土の土質区分で分類すると泥土もしくは一部が第4種建設発生土に相当する結果となった。これより、沖積粘土や浚渫土砂のような軟弱地盤に対して、再生石膏のみの添加では不十分であり、強度の増加は観察されるものの、泥土相当の強度発現しか現れないことになる。まさ土やしらすは、無改良一軸圧縮強度がそれぞれ 160 kPa、100 kPa あり、既に十分な強度を有しているといえる。この両試料に対して、再生石膏のみを添加して改良すると、まさ土で $q_u = 270 \sim 400$ kPa 程度、しらすで 160~300 kPa 程度まで強度が増加することが確認された。



(a) 沖積粘土



(b) 浚渫土砂

図 6.2-12 一軸圧縮強度試験結果

沖積粘土に対する一軸圧縮強度試験結果をみると、タイプ 2 ならびにタイプ 4 における強度発現が大きいことが確認される。いずれも生石灰添加の試料であり、強度発現には生石灰の添加が必須であることがわかる。タイプ 3 は、再生石膏を主要な改良材とし、生石灰が助

材として用いられる配合ケースであり、母材に対する再生石膏添加量は同じで、生石灰添加量が増える配合である。生石灰添加量が増えるにしたがって強度も増加する傾向が伺える。母材に対して再生石膏添加率 30% + 生石灰添加率 8% で配合すると、 q_u は 650 kPa 程度を示した。

浚渫土砂のタイプ 2 や 4 をみると、改良材合計の配合率が 10% であったとしても大きな強度発現があり、沖積粘土に比較して改良材添加の効果が大い結果となった。沖積粘土に比較すると、再生石膏添加による強度の発現があり、土質によって石膏による強度発現機構が異なることが示唆された。図 6.2-13 に母材に対する再生石膏と生石灰の添加率の違いによる一軸圧縮強度の変化をまとめた。再生石膏添加率 10% までは一軸圧縮強度が増加する傾向が確認できるが、ばらつきが大きく、再生石膏に対する強度増加には明瞭な関係がみられない結果となった。生石灰の添加に対しては強度増加が明瞭であり、沖積粘土で 5% 添加率から徐々に強度が増加する傾向が確認される。浚渫土砂の場合、2% 程度から強度が増加する傾向が伺え、再生石膏添加率とは関係なく数% の生石灰添加を行うことで強度発現を期待できる結果となっている。

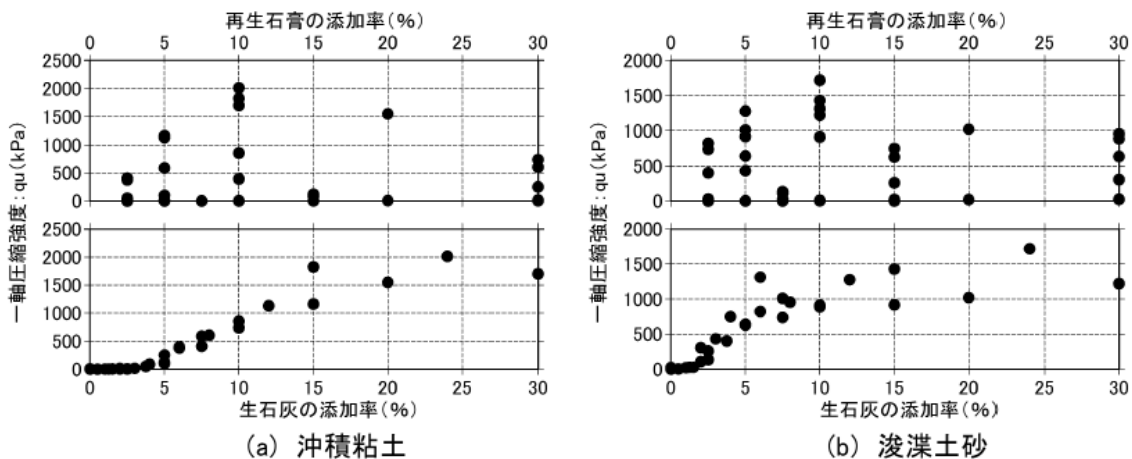


図 6.2-13 再生石膏と生石灰添加率による強度の違い

b) 硫化水素ガス発生培養試験結果

一軸圧縮試験後の試料を用いた硫化水素ガス培養実験結果を図 6.2-14 に示す。まさ土、しらすについては、再生石膏のみ添加以外のいずれのケースにおいても硫化水素ガスが検出されなかったことから図中には示していない。バイアル瓶内の液相 pH、再生石膏添加率、酸化鉄添加量/再生石膏添加量、生石灰添加量/再生石膏添加量についてまとめた。液相 pH の図をみると、沖積粘土の硫化水素ガス発生濃度は最大でも 60 ppm 以下であり、浚渫土砂の場合は 4,700 ppm 程度まで濃度が上昇する結果となった。浚渫土砂の図は液相 pH の場合のみ縦軸を 5,000 ppm に設定しており、それ以外は 500 ppm 以上を無視して作図した。

バイアル瓶内の液相 pH に着目すると、液相 pH が上昇するにしたがって、硫化水素ガス濃度が減少する傾向が確認できる。沖積粘土の場合、 $pH = 9$ 以上になるとほぼすべてのケースについて硫化水素ガス濃度は 15 ppm 以下となった。浚渫土砂では、図中からは読み取れないが、ほぼ 20 ppm 以下となっている。これより、 pH によって硫化水素ガスの発生抑制効果

があることが確認される。

再生石膏添加率についてみると、添加率が上昇するにしたがって、硫化水素濃度が上昇していることが確認される。これは、硫化水素発生の原因となる石膏中の硫酸根、再生石膏中のデンプン質が増加していることに起因するものと考えられる。また、酸化鉄添加量と再生石膏添加量の比によって硫化水素ガス濃度は変化しているが、比率が 3（酸化鉄粉量が再生石膏量の 3 倍）になったとしても 15 ppm の硫化水素ガス濃度が発生することが確認され、比率を 1 以上にしても効果が変わらないことが認められた。一方で、生石灰添加量との比率についてみると、比率 0.5 以上では硫化水素ガス濃度が検出されておらず、再生石膏添加量の 50% 以上の生石灰を添加すれば硫化水素ガスの発生を抑制できることが示された。

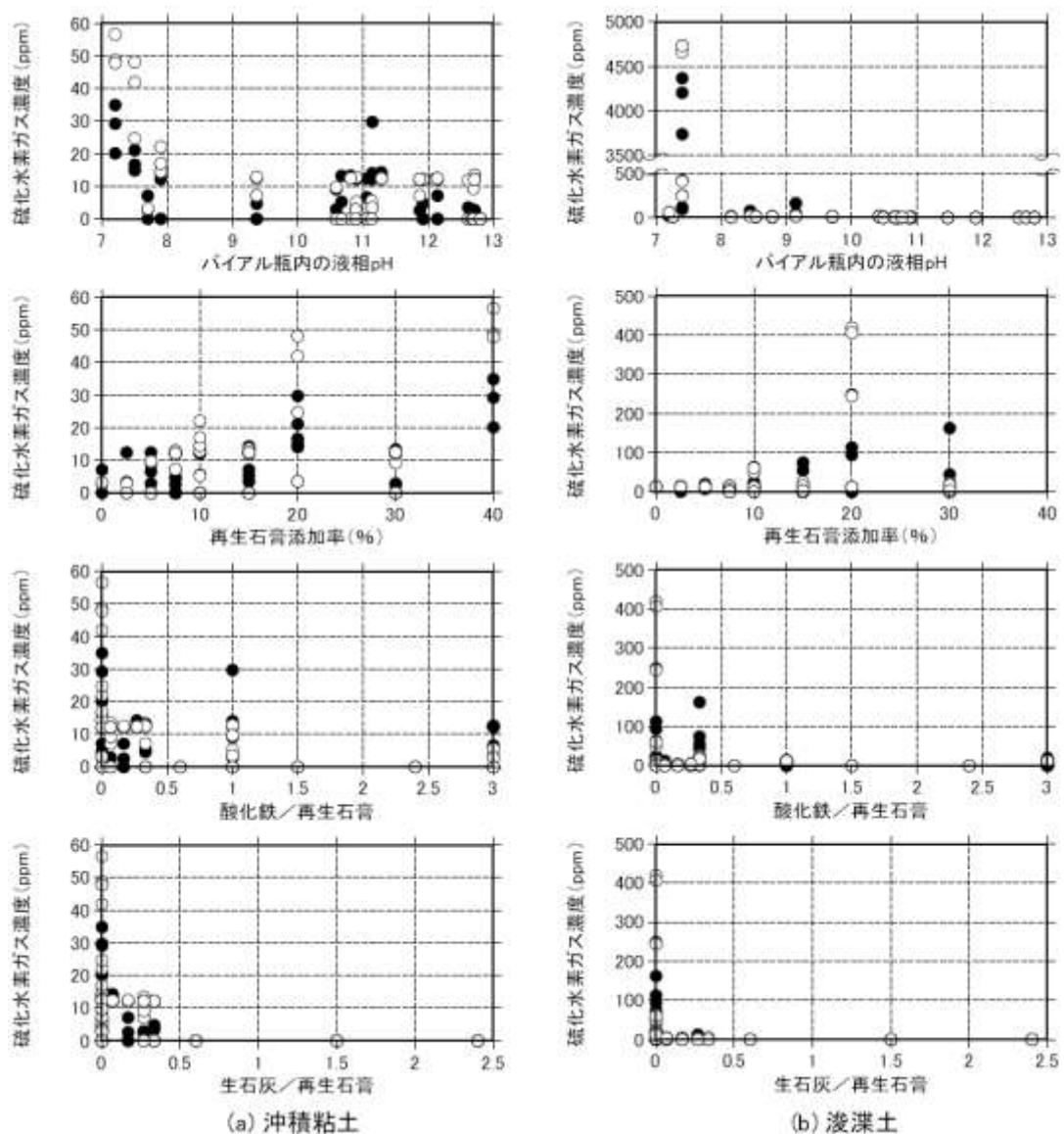


図 6.2-14 硫化水素ガス発生培養試験結果
(図中の●は 2 週間、○は 4 週間後の培養結果)

(2) バイアル試験における総硫化水素発生量

土質材料は生成履歴や母体鉱物組成により硫化水素発生に大きな影響を与える。特に遷移金属やその酸化物が著しい。これは生物学的な硫酸塩還元反応が起こる土質材料の固形物層において硫酸塩還元菌の増殖活性を適正にする還元環境の創出や生成された硫化水素がこれらの遷移金属により捕捉除去され、結果として気相中に排出されないという現象が起こるためである。そこでバイアル試験の培養期間1ヶ月にわたりヘッドスペース部分に発生した累積硫化水素量および固相に捕捉されていたと推測される硫化水素量を各土質材料について比較した。結果を図6.2-15に示す。図から明らかなように、ヘッドスペースに硫化水素ガスとして検知される硫化水素量は非常に少なく、1/5~1/10であった。培養液のpHがほぼ中性であることを考慮すると、発生したほとんどの硫化水素が固相中に捕捉されることが判明した。前節1)のヘッドスペース濃度で評価した場合には、沖積粘土はほとんど硫化水素を発生しないことが示されたが、配合比率30%において顕著な硫化水素発生が起こっていたことが示された。一方、火山性粘性土における硫化水素発生は、配合比率30%において、50 μ g程度が固相に保持されるのみで、硫化水素は発生しないものと思われた。このように地盤材料により硫化水素ガスの累積発生量に大きな違いが見られ、地盤材料の組成が生物学的硫酸塩還元反応に影響を与えることが確認された。

ところで硫化水素の総発生量(D図)に示したように砂質土では配合した石膏の割合に比例して増加したが、沖積粘土はある配合閾値を超えると一気に硫酸塩還元反応が増加するものと思われた。関東ロームでは30%配合比率でも硫酸塩還元反応は起こらないようであるが、恐らく配合比率がさらに増加すると同様な現象を起こすものと予想された。いずれにせよ、気相(ヘッドスペース)に輸送される硫化水素は、地盤材料の土壌の捕捉性能により著しく

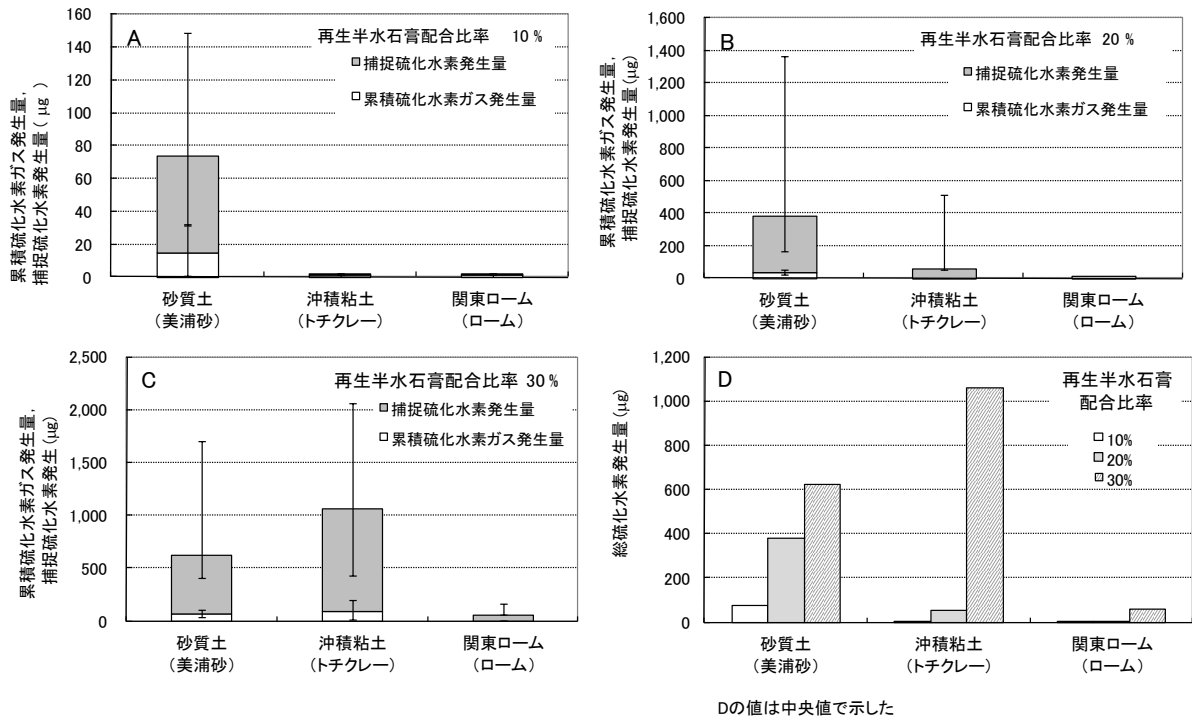
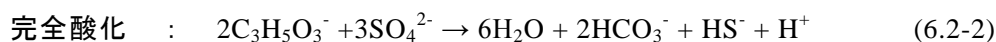
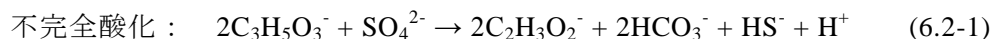


図 6.2-15 ヘッドスペース (気相) に発生した累積硫化水素発生量と固相中に捕捉された硫化水素発生量

異なることが示され、地盤環境中でより安全な再利用が可能なものと判断することができる。

i) バイアル内硫酸塩還元反応の化学量論

バイアル内で起こった硫酸塩還元反応を化学量論的に検討した。化学反応式は乳酸の完全あるいは不完全反応として計算をした。



バイアルに持込まれるグルコース糊（デンプン）がすべて硫酸還元反応に寄与すると仮定すると、再生半水石膏配合率を 10、20、30% とすると、石膏配合質量は 2、4、6 g となる。石膏のデンプン含有率は、表 6.2-1 より 1.3 % であるから、デンプン（糖）質量はそれぞれ 26、52、78 mg となる。式 6.2-1、6.2-2 式を基に硫化水素の生成量を計算すると、不完全酸化反応ではそれぞれ 4.9、9.8、14.7 mg、完全酸化反応では 29.5、58.9、88.4 mg となる。実測値の総硫化水素発生量は、74~1,000μg であるから、硫酸塩還元反応率は、不完全酸化反応では 1~6 %、完全酸化反応では 0.3~1.0 % とごく僅かである。このことは固相（土質試材と再生石膏を所定の割合で配合したもの）中には、まだ硫酸塩を還元可能な有機物が十分に残留しているものと思われる。しかし、本年度の研究では固相中有機物の種類や量を調査しておらず、反応の状況を確認することができなかった。

(5) バイアル試験試料の網羅的微生物叢の解析

1) 遺伝子解析に供した試料の特徴

表 6.2-5 に遺伝子解析により網羅的に細菌叢を同定した試料の特性を示す。本研究に用い

表 6.2-5 遺伝子解析に供した試料

| 試料番号 | 分類 | 試料内容 |
|------|-----------------------------|--------------------------|
| A-1 | 土質材料 | 関東ローム |
| A-2 | 土質材料 | 河川浚渫土 |
| A-3 | 土質材料 | 沖積粘土 |
| A-4 | 土質材料 | 海成浚渫土 |
| A-5 | 土質材料 | くろぼく |
| G-2S | 再生石膏 | 二水再生石膏 |
| B-1 | 土質材料+再生石膏混合培養物(配合率40%) | 関東ローム |
| B-2 | 土質材料+再生石膏混合培養物(配合率40%) | 河川浚渫土 |
| B-3 | 土質材料+再生石膏混合培養物(配合率40%) | 沖積粘土 |
| B-4 | 土質材料+再生石膏混合培養物(配合率40%) | 海成浚渫土 |
| B-5 | 土質材料+再生石膏混合培養物(配合率40%) | くろぼく |
| D-1 | 土質改良材(配合率:石膏10%・石灰10%)混合培養物 | 改良材タイプA0.5C-4w(海成浚渫土)培養物 |
| D-2 | 土質改良材(配合率:石膏10%・石灰10%)混合培養物 | 改良材タイプA0.5C-4w(河川浚渫土)培養物 |
| D-3 | 土質改良材(配合率:石膏20%・石灰0%)混合培養物 | 改良材タイプD0.5C-4w(海成浚渫土)培養物 |
| D-4 | 土質改良材(配合率:石膏20%・石灰0%)混合培養物 | 改良材タイプD4C-4w(海成浚渫土)培養物 |
| G-2L | 微生物培養液 | 二水再生石膏由来集積培養混合液 |

1C 7日間気中養生+7日間水浸養生(1クール) : 0.5C = 7日気中養生 w:week

たすべての土質材料、すなわち砂質土(美浦砂)、沖積粘土(トチクレイ)、ローム(関東ロ

ーム A, B)、真砂土、浚渫土について解析を行った。試料は土壌改良では B として再生石膏の配合率を 40% と非常に高いものを利用した。試料番号 D では浚渫土に対して石膏 10%、石灰 10%/0% 配合をベースに乾湿繰り返し操作を行ったものを培養実験に供した。

2) 土質材料およびバイアル培養試料の網羅的微生物叢の解析

表 6.2-6 は、遺伝子解析による網羅的細菌叢を評価したものである。真砂土と浚渫土については培養前のみ、砂質土、沖積粘土、ロームについては培養前の土質材料と 5% と 30% 石膏配合比率の混合土質材料については培養後について、全菌数、嫌気性細菌を代表する class

表 6.2-6 土質材料および培養後の土質試料の微生物個体数

| 全菌数(蛍光染色法) | 培養 | 石膏配合率 (%) | 全菌数*1) (cells/g) | 菌体*2) 破壊率 (%) | Clostridia class 細菌数*3) (cells/96cells) | 硫酸塩還元 菌数*3) (cells/96cells) |
|------------|----|-----------|---------------------|------------------|---|-----------------------------------|
| 砂質土(美浦砂) | 前 | 0 | 8.4×10^7 | 96.7 | 5 | 0 |
| | 後 | 5 | 4.3×10^8 | 89.4 | 23 | 4 |
| | 後 | 30 | 2.2×10^8 | 97.2 | 70 | 26 |
| 沖積粘土(トチクレ) | 前 | 0 | 1.1×10^8 | 97.5 | 1 | 0 |
| | 後 | 5 | 1.5×10^9 | 90.9 | 62 | 22 |
| | 後 | 30 | 8.1×10^8 | 93.7 | 64 | 36 |
| ローム(関東ローム) | 前 | 0 | 4.2×10^8 | 90.2 | 3 | 0 |
| | 後 | 5 | 4.1×10^8 | 98.6 | 2 | 1 |
| | 後 | 30 | 1.5×10^8 | 98.7 | 49 | 26 |
| 真砂土 | 前 | 0 | 9.2×10^8 | 91.0 | 5 | 1 |
| 浚渫土 | 前 | 0 | 2.9×10^8 | 92.5 | 1 | 0 |

*1) 蛍光染色法で係数、*2) 菌体破壊率: DNA抽出前後の土試料中の菌数を、蛍光染色法で計測した後、次の計算式
菌体破壊率 = $[100 - (\text{DNA抽出操作後の菌体数} / \text{DNA抽出操作前の菌体数}) \times 100]$ で求めた。

*3) 菌数: 抽出DNAを鋳型として16S rDNAターゲットPCR産物のクローニングを行い、その96細胞を無造作選択をすることから、細菌数とは96細胞に対する出現割合、つまり1cellとは1/96、約1%の確率で試験試料に存在する細菌数である。

Clostridia の菌数ならびに硫酸塩還元能力を持っている菌数を示した。蛍光染色による菌数は生菌数として評価されているが、どの土質材料でも $0.8 \sim 9.2 \times 10^8$ (個/g 土) とほぼ同数を示した。一方、バイアル中の有機物量 0.03~0.08 g は、40mL 蒸留水を注入したとして約 750~2,000 mg/L 程度のデンプン濃度となるが、*Clostridia* などの絶対嫌気性細菌が増殖することが考えられる。ところが、菌数は表に示したように培養前後で大きな違いは生じなかった。しかしながら嫌気性細菌の菌数は、砂質土(美浦砂)では培養前→5%石膏配合培養後→30%石膏配合培養後で *Clostridia* が 5→23→70 cells/96cells、硫酸塩還元菌数は、0→4→26 cells/96cells と石膏添加量に比例して増加した。沖積粘土(トチクレ)については、*Clostridia* が 1→62→64 cells、硫酸塩還元菌が 0→22→36 cells/96cells と嫌気性細菌や硫酸塩還元菌が砂質土と同等に増殖した。さらに驚くべきことには、2)節の総硫化水素発生量でもほとんど発生しなかった関東ロームについても、*Clostridia* が 3→2→49 cells/96cells、硫酸塩還元菌数が 0→1→26 cells/96cells となり、砂質土や沖積粘土と同じ程度の菌数で嫌気生菌や硫酸塩還元菌が増殖していることが示された。このことは、硫酸塩は還元されたが、固相中に存在する非晶性酸化鉄により酸化され、少なくとも硫黄生成段階まで進行していることを示唆するものである。

表 6.2-7 土質材料およびバイアル培養後の混合試料の微生物個体数

| 試料番号 | 土質材料名 | 生菌数 (cells/g) | 好気性培養 (cells/g) | 菌体破壊率 (%) | Clostridiales(科) 菌数 cells/96cells | 硫酸還元菌 菌数 cells/96 cells |
|------|-------------|------------------|--------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| A-1 | 関東ローム | 1.7E+06 | 3.9E+05 | 99.9 | - | - |
| A-2 | 河川浚渫土 | 2.9E+06 | 5.4E+05 | 99.9 | 1 | 7 |
| A-3 | 沖積粘土 | 4.1E+07 | 8.0E+05 | 85.8 | 0 | 5 |
| A-4 | 海成浚渫土 | 5.3E+07 | 1.9E+05 | 86.3 | 3 | 7 |
| A-5 | くろぼく | 6.3E+07 | 8.3E+06 | 93.7 | 0 | 0 |
| G-2S | 再生二水石膏 | 1.8E+07 | 1.0E+04 | 99.9 | - | - |
| B-1 | 関東ローム | 2.3E+07 | 7.8E+05 | 85.0 | - | - |
| B-2 | 河川浚渫土 | 3.0E+08 | 7.1E+05 | 80.6 | 7 | 13 |
| B-3 | 沖積粘土 | 9.5E+08 | 1.3E+06 | 85.6 | 9 | 6 |
| B-4 | 海成浚渫土 | 3.2E+08 | 3.2E+05 | 82.8 | 12 | 12 |
| B-5 | くろぼく | 2.4E+07 | 4.5E+06 | 89.0 | 18 | 0 |
| D-1 | 海成浚渫土(石灰10) | 7.2E+07 | 5.0E+03 | 72.3 | 15 | 9 |
| D-2 | 河川浚渫土(石灰10) | 7.6E+07 | 0.0E+00 | 90.6 | 27 | 0 |
| D-3 | 海成浚渫土 | 1.0E+08 | 9.5E+05 | 84.2 | 19 | 4 |
| D-4 | 海成浚渫土 | 8.5E+07 | 4.4E+05 | 90.8 | 5 | 18 |
| G-2L | 微生物培養物 | 4.2E+08 | 5.6E+06 | 95.2 | 27 | 15 |

生菌数：蛍光染色法で計数 菌体破壊率：DNA 抽出前後の土試料中の菌数を、蛍光染色法で検出した後、次の

計算式で求めた。菌体破壊率 = $[100 - (\text{DNA 抽出操作後の菌対数} / \text{DNA 抽出操作前の菌数}) \times 100]$

菌数：抽出 DNA を鋳型として 16S rDNA ターゲット PCR 産物のクローニングを行い、その 96 細胞を無造作に選択することから、細菌数とは 96 細胞に対する出現割合、つまり 1cell とは 1/96、約 1% の確率で試験試料中に存在する細菌数を表す。

注 Clostridiales と硫酸還元菌の列で-が記入されている cell は細菌が同定できなかったもの

一方、表 6.2-7 は、本年度使った土質材料、関東ローム、浚渫土（河川、海成）、沖積粘土、およびくろぼくについて遺伝子解析のに向けた基本情報および遺伝子解析で求めた嫌気性菌を代表する Clostridiales 科および硫酸還元能力を持っている菌数を示した。生菌数は蛍光染色により評価された。それによると生菌数は本実験で選定された土質材料では大きな差はなく、 $10^6 \sim 10^7$ (個/g 土) であった。一方、B2～B5、D1～D4 の条件で培養が行われると、石灰を配合する D1、D2 を除いて 1 オーダー増加し、 $10^7 \sim 10^8$ 個/g 土となっている。しかし、石灰を配合すると細菌数は約 20% 減少した。また、おもしろいことには再生二水石膏でも 10^7 個/g の細菌が生息しており、非常に乾燥していても微生物が生息可能な環境であることが示された。

なお、通常の土質材料でも生菌数の 10% は硫酸還元菌が占めており、常在菌として広く分布していることがわかる。ところが、特異的な火山性粘性土であるくろぼくは、Clostridiales 科の細菌や硫酸還元菌を 1% 以上の存在確率では含んでいない。これらの土質材料と再生石膏との混和、バイアル培養によりその数が著しく増加している。ただし、くろぼく、石灰を配合した河川浚渫土は硫酸還元菌が極めて少ないことが示された。

3) バイアル培養における微生物叢の解析

図 6.2-16 に関東ローム、河川および海成浚渫土、沖積粘土およびくろぼくの土質材料、およびそれらの土質材料に土壌改良資材として再生石膏を 40% 添加した土質試料をバイアル培養したもの、石灰を添加したもの、その上に乾湿繰り返し養生を行ったもの (D) について

遺伝子解析を行い、細菌の群衆構造を示した。

遺伝子解析ができた A2~A4 については土質材料の違いの割に微生物叢の違いはなく、*Proteobacteria* 門が優占種となっているが、くろぼく A5 は他の土質材料と著しい微生物叢の違いがみられ、微生物学的にも得意な構造を示している。特に堆肥などの有機物が比較的多い環境に比較的多く見られる *Actinobacteria* 門が非常に多いことが示されている。これらの土質試料 A に再生石膏が配合されるた混合土質材料をバイアル試験を行ったものが、同じ番号の B である。土質材料では貧栄養状態（有機物が少ない）状態であるから、くろぼくを除いて *Proteobacteria* 門が大部分を占めるが、再生石膏に含まれるデンプンにより嫌気性の *Clostridium* 属や *Desulfobacteraceae* 科の硫酸還元菌が増殖して *Firmicutes* 門の割合が増加する。B2 河川浚渫土、B3 沖積粘土、B4 海成浚渫土では原土質材料に存在していた *Chloroflexi* 門に属す緑色非硫黄細菌である *Anaerolinea* 属が増加しているのが特徴である。一方、B5 くろぼくは他の3つと異なった細菌叢（大部分が *Proteobacteria* 門と *Firmicutes* 門）を呈している。

D シリーズは乾湿繰り返し養生を行った試料である。D1,D3 は海成、D2,D4 は河川浚渫土で、D1,D2 は石灰 10%、再生石膏 10%、D3,D4 は再生石膏のみ 20% 配合試料である。したがって、D3 は B4 に、D4 は B2 対応していることが予想されるが、ほぼ同様な微生物叢を呈している。一方、石灰を配合すると pH が 12 程度になり、前節で個体数も 1/5 まで減少することを述べたように微生物にとっては非常に厳しい生存環境となる。*Chloroflexi* 門に含まれる高 pH 環境でも棲息可能な *Alkaliphilus transvaalensis* 属が存在していることからそのことが示唆される。

以上のように再生石膏を配合することによって副次的に持ち込まれるデンプンにより原土質材料中に含まれる微生物が活性化され、嫌気的環境が形成されると硫酸還元菌が増殖し、硫化水素が発生することが、遺伝子解析を用いた網羅的な細菌叢解析により明らかにされた。

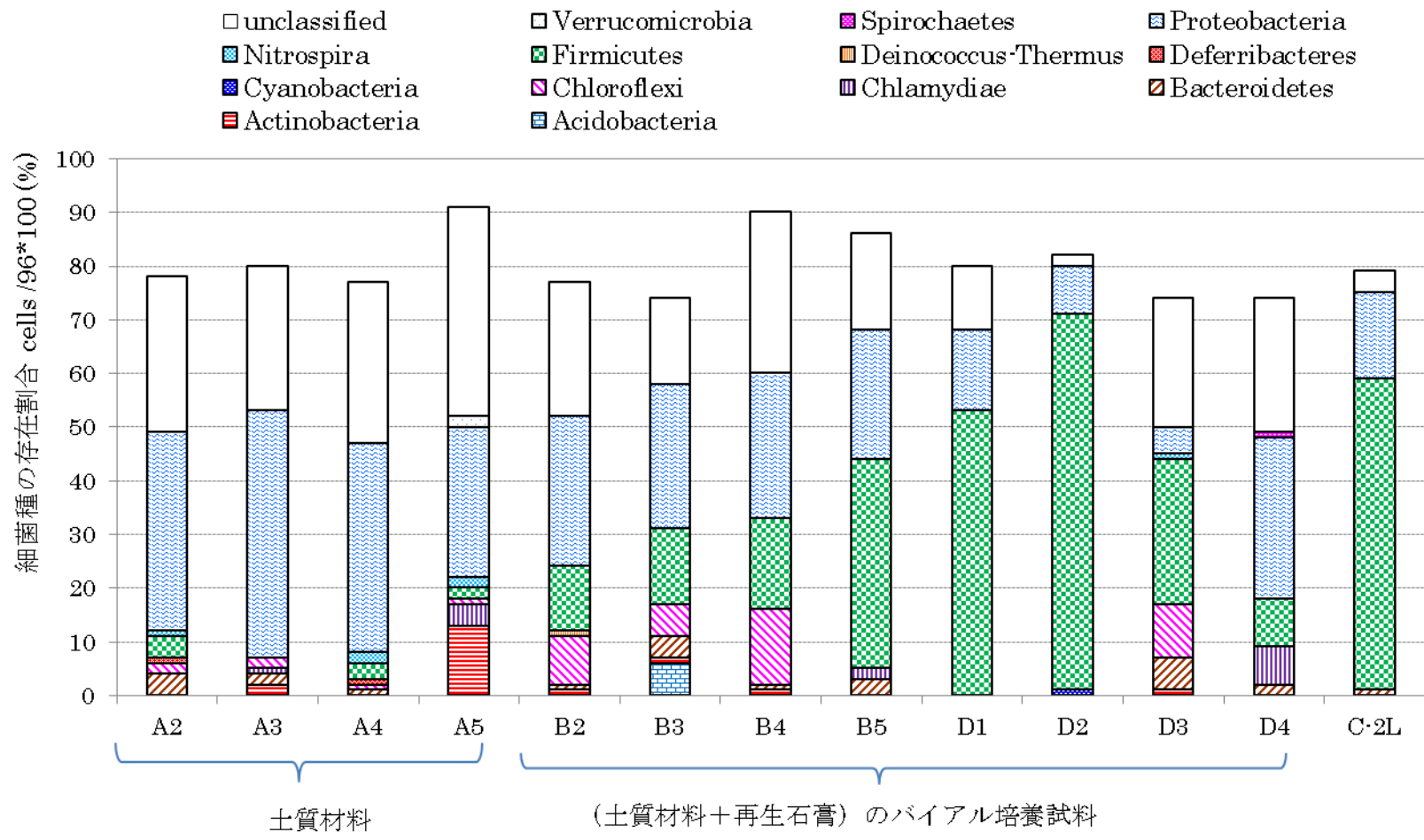


図 6.2-16 土質材料および土壌改良混合土質材料のバイアル培養物の細菌叢

(6) 硫化水素発生量の評価方法

これまで硫化水素発生を評価する指標として①ヘッドスペースの硫化水素濃度、②混合試料に捕捉された硫化水素量、③総硫化水素発生量、④微生物叢を検討してきた。硫化水素の発生が問題となるのは、地下地盤環境中で発生した硫化水素を溶解した浸透水が地下水に接触・移動し、最終的に地上に達することで、あるいは毛管現象により地上に浸みだすことで、あるいはまた発生ガスと共に土壌空隙中を移流や拡散によって地上に達することで、硫化水素ガスが大気中に、あるいは水域環境中に放散され、悪臭や水環境の汚濁として生活環境への支障を生じるためである。すなわち、発生した硫化水素が遊離状態である硫化物イオンとして水に溶解した状態にあるときである。遷移金属等により捕捉された状態ではもはや移動も不可能となる。したがって、硫化水素発生量の評価として、ヘッドスペースの硫化水素濃度が科学的且つ最も合理的である。

1) バイアル内ヘッドスペースの硫化水素の判定濃度レベルと培養時間

先の培養温度の検討において早期判定という実用上の理由から 40℃が選定された。図 6.2-4 から硫化水素の発生量の判定は、1 週間（7 日）で判定可能であることが分かる。しかし、本実験におけるバイアル内ヘッドスペースの硫化水素濃度は、1 週間で最低でも関東ローム A、配合率 10%において 60ppmv 以上、真砂土で 437ppmv、海成浚渫土では 1,750ppmv と非常に高い。このように高濃度の硫化水素を発生する培養条件では、バイアル内の土質材料内に十分な有機物基質が存在していることが考えられるので、土壌層内の嫌気的な環境が比較的早く整い、硫酸還元菌にとって好ましい還元環境が整うものと想像できる。しかし、硫化水素の発生が生活環境に影響を与えないという硫化水素ガスの濃度レベルは、例えば我が国の条例などでは、表 6.2-8 に示したように最終処分場等の施設の敷地境界において多くの市町村が 0.02ppmv を許容濃度としている。すなわち、発生源から一定程度の距離が離れたところに敷地境界が存在する。したがって発生源で硫化水素濃度がある程度高くても敷地境界では希釈・拡散により濃度の低下が起こることから、発生源での硫化水素の濃度は、濃度希釈を 1000 倍とすると 20ppmv 程度になる。ところが、再生石膏が地盤改良等に利用される場合、その適用場は最終処分場と異なり、人が容易に立ち入ることが可能な空間である。したがって、その濃度は少なくとも労働環境基準以下 10ppmv 以下にすべきものとする。

表 6.2-8 条例等における硫化水素の

| 条例適応自治体 | 基準値 ppmv |
|------------------|-----------|
| 豊中市 悪臭（敷地境界） | 0.1 |
| 愛知県公害防止条例 | 0.2 |
| 横浜市（排煙指定物質の許容濃度） | 10 |
| 江別市 悪臭（敷地境界） | 0.02 |
| 新潟市 悪臭（敷地境界） | 0.02 |
| 八戸市 悪臭（敷地境界） | 0.02 |
| 鯖江市 悪臭（敷地境界） | 0.02/0.06 |
| 高崎市 悪臭（敷地境界） | 0.02 |
| 阿南市（徳島） 悪臭（敷地境界） | 0.05 |
| 京都市 悪臭（敷地境界） | 0.02 |

表 6.2-9 温泉利用基準（浴室内の大気中の硫化水素濃度に関する基準）⁹⁾

| | |
|--------------------|---|
| 利用施設の構造 | 換気構造（換気口または換気装置）の開口部を2カ所以上設ける。そのうち1カ所は浴室床面と同じ水準に設ける |
| 浴槽湯面から上位10cmの位置の濃度 | 20 ppmv |
| 浴室床面から上位70cmの位置の濃度 | 10 ppmv |

一方、わが国では硫黄泉など多くの硫化水素を含んだ温泉が利用されてきた。昭和 50 年 7 月に旧環境庁は、表 6.2-9 に示した温泉浴室における硫化水素の許容濃度として浴槽湯面から 10cm の位置で 20ppmv 以下、浴室床面から 70cm の高さで 10ppmv 以下としている。以上より、バイアル内ヘッドスペースの硫化水素濃度が 10ppmv レベルであることを想定すると、再生石膏・土質材料混合試料に含まれる基質は、微生物にとって十分な基質レベルとはいえない可能性がある。図 6.2-16 に再生石膏配合率を 0, 5, 10, 20%、土質材料として粘性土トチクレを用いた培養実験結果を示す。培養実験は、同じ条件のバイアルを 10 本作って培養を行ない、培養結果をランダムに示したものである。図にはそれぞれ 1 週、2 週、4 週の硫化水素濃度が示されている。再生石膏配合率が 5% までは硫化水素濃度が 10ppmv を超過するバイ

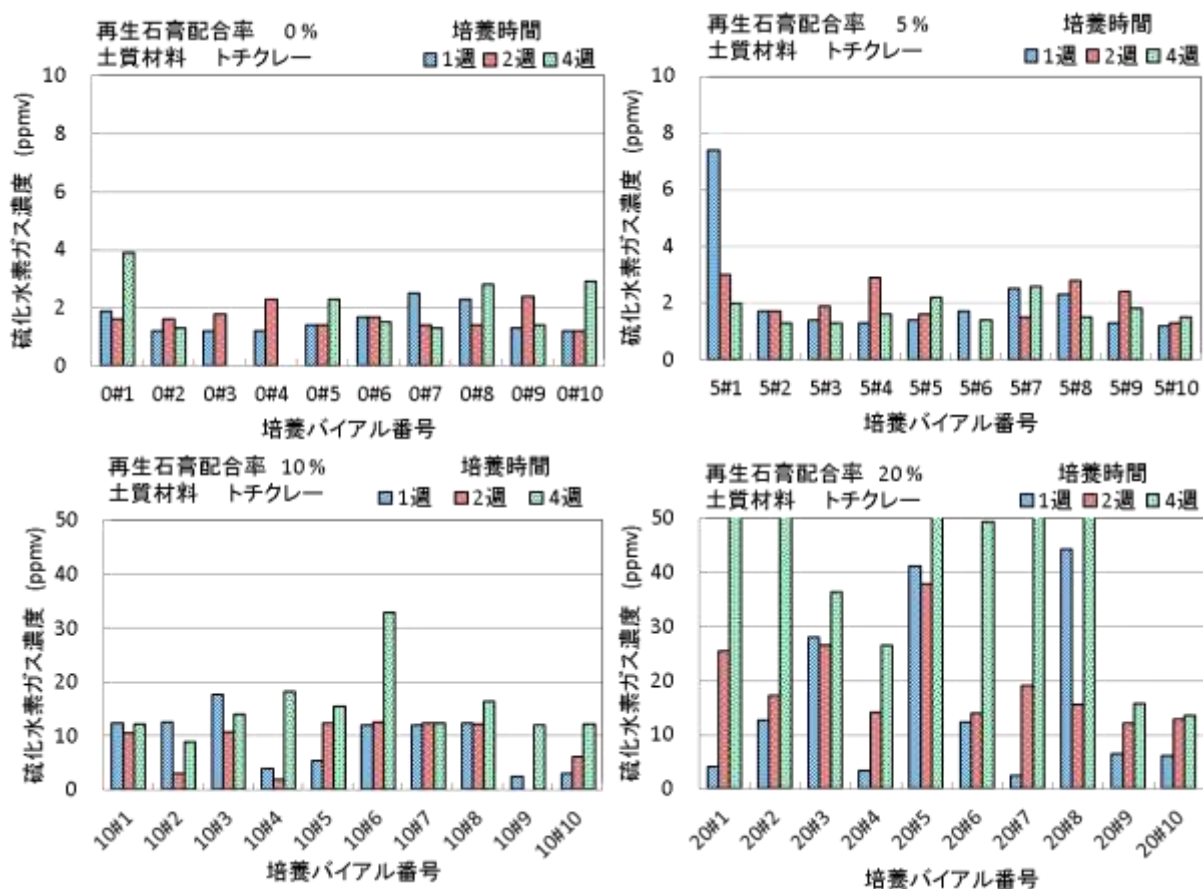


図 6.2-16 硫化水素発生ポテンシャルと培養時間の関係

アルはなく、培養時間の経過により硫化水素濃度が増加することはない（表 6.2-10）。ところが、配合率が 10%, 20%になると 10ppmv を超えるバイアル数は急激に増え、配合率が 5~10%に 10ppmv の閾値を超える配合率が感度よく得られる可能性が示された。一方、10%, 20%配合は、それぞれ 4 週目と 2 週目と、1 週目では硫化水素発生ポテンシャルを同期して正しく示さないバイアルが出ている。培養の安定性に課題が示された。

表 6.2-10 バイアルヘッドスペース硫化水素濃度が
10ppmv を超過するバイアル本数

| 再生石膏 配合率 (%) | 培養時間 | | |
|--------------------|------|----|----|
| | 1週 | 2週 | 4週 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 6 | 6 | 9 |
| 20 | 5 | 10 | 10 |

また、平均硫化水素濃度は、10%が 1 週/2 週/4 週：9.4/8.2/15.5 ppmv、20%が 1 週/2 週/4 週：16.0/19.4/126.6 ppmv となり、培養時間の経過と共に増加している。以上の理由から、現時点では培養時間の決定は難しい。そこで、次節で判定試験の培養バイアル本数の検討の中で、培養時間に関しても議論する。

3) 硫化水素発生を判定するための培養バイアルの本数

バイアル培養法による硫化水素ガス発生ポテンシャル試験は、これまで実施されてきた環境影響判断に用いられてきた試験法ではなく、廃石膏を資源化し、地盤工学的な利用を行う際に必要な特別な試験である。産業廃棄物である廃石膏を資源化して一般環境で用いるとき、このような特別な試験を実施するとなると、資源化促進の妨げになることが考えられる。前節では、本培養法のばらつきを調べるために、同条件の供試体を 10 本用いて試験を実施したが、このような試験を毎回実施することは非効率的と考えられる。10 本の試料のうち、何本の供試体で基準値（ここでは基準が決まっていないので、以後、閾値とする）を超過するか、という判断基準にも依存するが、ばらつきを考慮した上で、10 本の供試体から何本の供試体を抽出し、その分析結果が閾値を超過したときに、母集団である 10 本がどのような濃度分布になるかを推定する手法について述べる。これは、母集団の標本数が小さいときの t 推定に近い考え方であるが、母集団の標本数がきわめて小さいことと、標準偏差が大きいことから、確率論的推定公式等は使用しない。

判断基準として、10 本のうち、何本が閾値を超過すると、一般環境中での利用を不可とするかの基準を設定する必要がある。10 本の試料中で 1 本が閾値を超過したとき、10 カ所の現場のうち、1 カ所の現場で閾値を超過すると考えるか、同じ現場の中で、10 カ所のサンプリングポイントのうち、1 カ所で超過すると考えるかによって判定が変わってくるが、ここでは後者の考え方とする。これは、同条件の現場がいくつもあるとは考えにくく、同じ土質、同じ再生石膏の配合現場ということは想定せず、同じ土質で同配合の 1 つの現場内での不均一性とみなすこととする。また、何本の供試体が閾値を超えると不可という判定を下すのかについては、今後、議論しなければならないところである。したがって、本節では、この部

分をパラメトリックに設定することとする。閾値についても決めなければならない。大気中での基準値については表 6.2-8 に示されているが、これらの値を地中で適用するのは過剰と判断される。よって、ここでは、仮の値として 10 ppmv を基準値として設定する。

表 6.2-11 10 本の供試体から n 個を抽出して m 個以上が閾値を超過する確率

| n | 抽出方法 | m | 閾値超過条件 | n 個を抽出する組合せ総数 | 組合せ数と閾値以上を検出する確率 | | | | | |
|---|-------|---|----------|---------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | 母集団の閾値以上 | 9 本 | 7 本 | 5 本 | 3 本 | 1 本 |
| | | | | | 母集団の閾値未満 | 1 本 | 3 本 | 5 本 | 7 本 | 9 本 |
| 1 | 個抽出して | 1 | 以上が閾値を超過 | 10 | (通り) | 9 | 7 | 5 | 3 | 1 |
| | | | | | (%) | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| 2 | 個抽出して | 1 | 以上が閾値を超過 | 45 | (通り) | 45 | 42 | 35 | 24 | 9 |
| | | | | | (%) | 100 | 93 | 78 | 53 | 20 |
| 3 | 個抽出して | 1 | 以上が閾値を超過 | 120 | (通り) | 120 | 119 | 110 | 85 | 36 |
| | | | | | (%) | 100 | 99 | 92 | 71 | 30 |
| 2 | 個抽出して | 2 | 以上が閾値を超過 | 45 | (通り) | 36 | 21 | 10 | 3 | 0 |
| | | | | | (%) | 80 | 47 | 22 | 7 | 0 |
| 3 | 個抽出して | 2 | 以上が閾値を超過 | 120 | (通り) | 120 | 98 | 60 | 22 | 0 |
| | | | | | (%) | 100 | 82 | 50 | 18 | 0 |
| 3 | 個抽出して | 3 | 以上が閾値を超過 | 120 | (通り) | 84 | 35 | 10 | 1 | 0 |
| | | | | | (%) | 70 | 29 | 8 | 1 | 10 |

10 本の供試体から、n 個抽出して、そのうち m ($\leq n$) 個以上が閾値を超える組合せを考える。これは、n 個を抽出する総組合せ数を計算し、そのうち、m 個以上が閾値を超過する確率を計算したものである。結果を表 6.2-11 に示す。例えば、2 個抽出して 1 個以上が閾値になる組合せは母集団に含まれる閾値以上の本数に依存して変化し、母集団で 9 本以上が閾値を超過している場合は、2 個中 1 個は必ず閾値を超えることになる。一方、母集団で 1 本しか閾値を超えない場合、2 本抽出した内の 1 本が閾値を超過する組合せは 9 通りとなることから、組合せ総数 45 通りに対して約 20% の確率でしか検出できない。つまり、5 回に 4 回は母集団の 1 本を検出できないことになる。母集団 10 本の内、1 本以上が閾値を超過するケースを利用不可と判断すると仮定すると、表 5.1-6 より、3 個抽出して 1 個以上が閾値を超過するケースが最も検出確率が高く 30% となるが、これでも 3 回に 2 回は見落とすことになる。したがって、母集団 10 本の内 1 本以上が閾値を超過するケースを利用不可とする場合、10 本全てを分析する必要がある。

母集団 10 本の内、3 本以上が閾値を超過する場合に利用不可とするのであれば、10 本から 3 本を抽出して 1 本以上が閾値を超えたとき、71% の確率で閾値を超過する試料を抽出することになる。

抽出した本数の内、2本以上が閾値を超える、ということ判断基準にすると、母集団の内、少なくとも7本以上が閾値を超える供試体でなくてはならない。10本の内7本以上が閾値を超えるのであれば、当然、当該配合では一般環境中で使用できないということになるが、それでも検出率が82%と極めて高いわけではなく、5回に1回は培養試験結果で硫化水素ガス濃度が閾値を超過しないことになる。したがって、2本以上が閾値を超えるという手法を用いることは適当でないと判断される。

例えば、表5.1-5の結果を用いて検証すると、再生石膏配合率10%の1週間養生のケースでは、10本のうち6本で閾値を超過していた。2週間、4週間と期間が延びてもそれぞれ6本、9本であることから、1週間培養（養生）期間で判定可能といえる。6本で超過していたケースにおいて、3本を抽出して1本以上が閾値を超過する確率は97%である。したがって、このようなケースでは、3本抽出して1本以上が閾値を超過すれば、その配合率と土質との組合せでは使用不可という判定を下すことができる。逆に考えると、母集団10本中に1本超過というケースであっても、3本抽出の1本以上検出というパターンを判定基準とすると、約30%の確率で使用不可判定となる。

安全側を考え、再生石膏の一般環境中での利用を想定した配合試験において、硫化水素ガス発生培養試験は「1週間養生で、10本の培養を行い、その中から3本抽出して全ての試料で閾値未満であれば使用可能」といえる。

6.2.4 まとめと課題

- (1) 砂質土、沖積粘土、ローム、真砂土への再生石膏の再利用による土壌改良や残土資材化に伴う硫化水素発生ポテンシャルは、砂質土や真砂土が高く、5%配合でも100ppm程度の硫化水素が発生した。一方、ロームは30%配合でも硫化水素濃度は10ppm程度であり、土質材料の鉱物組成により、ヘッドスペース濃度が著しく異なった。
- (2) 発生した硫化水素の大部分は土質材料が持つ遷移金属等に捕捉される。その割合は、1/5～1/50に達する。また、ロームでは再生石膏配合率が30%でも硫化水素が発生しなかった。
- (3) 培養後のヘッドスペースガスの硫化水素発生の判定濃度として10ppmvを提案し、その根拠を示した。
- (4) 硫化水素発生ポテンシャル計測のための培養温度として40℃が選定された。
- (5) 再生石膏配合率が5%までは硫化水素が10ppmvを超過することはなかったが、10%を超えると急激に増加した。また、硫化水素発生量の判定濃度として10ppmvが提案され、その根拠が示された。
- (6) 硫化水素の発生ポテンシャルは、配合する土質材料によって著しく異なり、シラス>真砂度>沖積粘土 A>海成浚渫土>海成浚渫土>河川浚渫土>沖積粘土 B>関東ローム≒くろぼくの順になり、非晶質鉱物の影響が示唆された。
- (7) 廃石膏ボードから製造される再生石膏に含まれるグルコース糊(デンプン原料0.2~0.5%含有)が、土壌改良資材として利用された場合の硫化水素発生の原因である。
- (8) 硫化水素発生ポテンシャルの抑制効果として締固めは、硫化水素の発生量が非常に多い真砂度やトチクレーではその効果が確認できたが、発生量が少ない土質材料では効果がほとんどなかった。そのほか、養生期間も発生量が多い土質材料では効果が現れたが、

乾湿繰り返しでは効果は確認できなかった。

- (9) 硫化水素発生ポテンシャルの抑制効果として、酸化鉄粉の添加によっても抑制効果があることが確認されたが、酸化鉄粉よりも石灰やセメント等によって改良土をアルカリ側にする事によって、より効果的な抑制効果があることが確認された。
- (10) 遺伝子解析を用いた細菌叢解析によりわが国の代表的な土は、 $10^6 \sim 10^7$ (個/g 土) の細菌を含有しており、これが再生石膏の 40%配合により 1 オーダー多い細菌数となり、微生物増殖が確認された。一方、石灰が 10%配合されると、微生物量は 20%まで低下し、明らかに石灰による微生物への阻害作用が確認された。さらに、培養後の細菌叢は、母材土質材料の細菌叢の影響を受けていること、嫌気性培養により *Chloroflexi* 門や *Desulfobacteraceae* 科の硫酸還元菌が増殖して *Firmicutes* 門の割合が増加することが示された。

課題として、

- (1) 判定基準 10ppmv の根拠の理論的な論拠を明らかにする。
 - (2) 5~15ppmv 程度のヘッドスペース濃度となる再生石膏の配合率の精度管理を構築する。
 - (3) 硫化水素発生量に及ぼす土質材料の影響について指標化をさらに進める。
 - (4) 培養精度を増加させるための培養条件の検討を進める。
- が挙げられる。

6.2.5 参考文献

- 1) 井上雄三編：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) 環境省都道府県通知：廃石膏ボードから付着している紙を除去したものの取り扱い使用について（通知）、環廃酸発第 060601001 号（平成 18 年 6 月 1 日）、http://www.env.go.jp/recycle/waste/nt_060601001.pdf
- 3) Hardy Assoc's Ltd. (1984): Investigation of Means to Control Sulphide Production in Drywall Landfill Disposal Operations, Prepared for Gypsum Subcommittee of the Lower Mainland Refuse Project.
- 4) Xu, Qiyong, Townsend, T., and Reinhart, D. (2010): Attenuation of hydrogen sulfide at construction and demolition debris landfills using alternative cover materials, *Waste Management*, Vol. 30, No. 4, pp. 660-666.
- 5) 小野雄策（2003）：廃棄物埋立地から発生する硫化水素とその対策－埼玉の環境と地域産業を見据えた埋立工法の開発に向けて－，埼玉県環境科学国際センター講演会要旨集
- 6) 渡辺洋一・須貝敏英・小野雄策・増田武司・小林 進（1989）：黒い水の生成過程と処理，埼玉県公害センター研究報告，Vol. 16，pp. 121-129
- 7) 成岡朋弘・康 躍恵・小野雄策・松山道太・佐藤茂夫（2003）：最終処分場における硫化水素対策（その 2），第 13 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 1058-1060
- 8) 地盤工学会編（2004）：地盤調査の方法と解説，p. 293
- 9) 温泉利用基準について：<http://www.env.go.jp/hourei/syousai.php?id=18000013>

6.2.6 関連する発表論文

遠藤和人，中川美加子，肴倉宏史，井上雄三，井真宏，杉原元一（2010）廃石膏・石灰系地盤改良における硫化水素ガス発生ポテンシャル試験に関する考察．第 9 回地盤改良シン

ポジウム論文集, 181-184

中川美加子, 遠藤和人, 井上雄三, 肴倉宏史 (2010) 廃石膏ボードの地盤工学的有効利用時における硫化水素発生評価法としてのバイアル培養法に関する検討. 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 231-232

6.2.7 知的所有権の取得状況

特になし

6. 3 硫化水素ガスを対象とした環境影響評価

遠藤和人・井上雄三 (独) 国立環境研究所

6.3.1 研究目的

廃石膏を原材料とした地盤改良材によって地盤安定処理を行う場合、フッ素等の溶出意外に、硫化水素ガスの発生による環境影響を考慮する必要がある。地盤改良は数十メートルという深部に対して実施されることもあるが、1メートル程度の浅層地盤改良もあり、硫化水素ガス発生による人為的影響が懸念される。地盤改良体の近傍やその上部には一般土壌が存在することが推察されることから、本節では、土壌による硫化水素ガスの吸着能力と反応生成物に関して検討を行った。

地盤改良時の発生ガスを対象とした環境影響評価手法は確立していないが、一連の環境影響評価に関しては以下の流れが考えられる。

- 1) 硫化水素ガス発生ポテンシャルの実験 (培養実験)
- 2) 硫化水素ガスの時間依存発生量試験 (影響評価の濃度境界条件)
- 3) 使用される場の設定
- 4) 暴露地点 (Point Of Compliance: POC) の設定
- 5) 土壌吸着能や地盤定数の同定
- 6) 環境影響評価解析 (シミュレーション)
- 7) 評価結果による対策方法の検討→5)に戻る
- 8) 一般環境中での使用安全性の確認

硫化水素ガス発生ポテンシャルの実験に関しては、本報告書内で報告される実験方法の他、培養実験方法¹⁾に関する提案が行われている。環境影響評価をガス相とその成分に着目した移流分散を実施する場合、その濃度境界を設定しなければならない。その際、発生ポテンシャル試験を使用し、固定濃度境界とすることは著しい過大評価となってしまう、必要以上の安全性を求めることになる。したがって、硫化水素ガスの発生が時間とともにどのように変化するか、という点に着目した実験を行い、その実験結果を用いることが現実的であると考えられるが、その実験方法については未開発であることから、今後の課題といえる。また、多大なパラメーターを求めて、計算に用いる方法として、生物反応と pH、硫黄やカルシウムといった溶質について、多成分解析による生物反応モデルから発生ガスを計算することも可能である。

本節では、5)における土壌吸着能について基本的な吸着能力の考え方と簡易吸着試験結果について示す。

6.3.2 研究方法と実験材料

(1) 材料の選定

硫化水素ガスを吸着する能力の高い土壌として、鉄成分を非晶質体として含有している火山灰質粘性土が挙げられ、埼玉県鶴ヶ島地域に堆積する火山灰風化土壌での吸着能力に関する報告がある¹⁻²⁾。鉄非晶質体等の鉄成分が硫化水素ガスを吸着すると仮定すると、阿蘇山近隣に堆積する黄土や関東ロームでは硫化水素ガスの吸着能が高いことが予測される。

また、吸着現象は非表面積の大きさにも依存すると考えられることから、活性炭やセピオライト等の精製粘土では吸着能が高いことが予想される。以上の仮定により、本研究では、阿蘇の黄土の精製粘土である「リモナイト」、関東ロームのうち比較的年代の新しい立川ロームに相当する「鶴ヶ島土壌」、「昭島ローム」、市販の粒状活性炭である「活性炭」、天然の粘土鉱物の一つであり産業用に出荷されている「セピオライト」の5種類を吸着用の材料として使用した。

(2) 材料の物性

材料の物理的性質を表 6.3-1 に示す。自然含水比は JIS A 1203「土の含水量試験」に従い摂氏 105 度の高温乾燥機を用いて 24 時間後の含水比を測定した。平均粒径は、JIS A 1204「土の粒度試験方法」に準じて実施し、ふるい目開き 0.075 mm 通過分については堀場社製自動粒度分布測定装置 (CAPA-300) により測定した。土粒子密度は JIS A 1202「土粒子の密度試験方法」により求めた。比表面積は粉体の比表面積 (構造体ではない) として、micromeritics 社製 Flow Sorb II 2300 を用いて窒素吸着 1 点 BET 法にて測定した。懸濁液の pH は JGS 0211-2000「土懸濁液の pH 試験方法」に準じて行った。電気伝導率 (以下、EC とする) は、JGS 0212-2000「土懸濁液の電気伝導率試験方法」によって行った。

関東ロームである鶴ヶ島土壌と昭島ロームの自然含水比は高く、精製粘土であるリモナイトとセピオライトの含水比は低い結果となった。平均粒径はいずれの材料においても小さく、数十マイクロメートルのオーダーであった。鶴ヶ島土壌や昭島ロームの土粒子密度は小さく、リモナイトは一般的な岩石と同様の土粒子密度である。活性炭の比表面積が大きく、次いでセピオライトという結果となった。鶴ヶ島土壌や昭島ロームも土壌として比表面積が大きく、100 m²/g を超える値となった。リモナイトがやや酸性であり、関東ロームは中性から弱酸性の範囲にあり、活性炭やセピオライトは弱アルカリ性の範囲であった。

表 6.3-1 材料の物理的性質

| 材 料 | 自然含水比 % | 平均粒径 mm | 土粒子密度 g/cm ³ | 非表面積 m ² /g | 懸濁液 pH | EC mS/m |
|--------|------------|------------|----------------------------|---------------------------|--------|------------|
| リモナイト | 15.9 | 0.018 | 2.62 | 66 | 5.50 | 0.60 |
| 鶴ヶ島土壌 | 32.3 | 0.025 | 1.96 | 110 | 7.00 | 0.32 |
| 昭島ローム | 108.8 | 0.032 | 2.03 | 173 | 6.70 | 0.30 |
| 活性炭 | 27.2 | -- | -- | 928 | 8.10 | 0.34 |
| セピオライト | 8.8 | 0.035 | 1.95 | 255 | 8.60 | 0.43 |

(3) 材料の組成

活性炭を除く各材料の化学組成および鉱物組成を、表 6.3-2 と 6.3-3 にそれぞれ示す。化学組成の分析には SII 社製卓上蛍光 X 線分析計 (SEA2210A) を用い、バルク検量線法により SiO₂、Al₂O₃、CaO、FeO の 4 成分についてその含有量を計算した。鉱物組成の分析には理学社製 RINT-Ultima を用い、測定条件は 40 kV、26 mA、Cu-Kαとした。

リモナイトの主要鉱物は Goethite : FeO(OH)および Gypsum : CaSO₄·2H₂O であり、FeO 含有量が 67%wt であった。X 線回折により同定できる鶴ヶ島土壌および昭島ロームの主要

構成鉱物は石英 (SiO₂)、長石および Maghemite (Fe₂O₃) であったが、特定の回折角を有しない非晶質特有の回折パターンも示していることから、非晶質のアロフェンやイモゴライト様鉱物の存在も確認された。FeO 含有量は 17%wt であった。昭島ロームについては北川式 8N-HCl・1/2N-NaOH 交互溶解法³⁾によって非晶質含有量の測定を実施したところ、非晶質含有量は 54.1%であり、過去の研究結果⁴⁾との比較により鉱物統計学的にも立川ロームに相当することが確認された。セピオライトは典型的な回折パターンを示し、FeO 含有量は 2%wt であった。

表 6.3-2 材料の化学組成 (質量%)

| 材 料 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | FeO |
|--------|------------------|--------------------------------|-----|------|
| リモナイト | 11.7 | 2.1 | 2.2 | 67.0 |
| 鶴ヶ島土壌 | 31.7 | 32.3 | 1.5 | 16.7 |
| 昭島ローム | 25.3 | 28.9 | 0.7 | 17.1 |
| セピオライト | 81.1 | 13.6 | 7.4 | 1.9 |

表 6.3-3 材料の鉱物組成

| 材 料 | 同定された粘土鉱物 |
|--------|--|
| リモナイト | Goethite (FeO(OH)), Gypsum (CaSO ₄ -H ₂ O) |
| 鶴ヶ島土壌 | Quartz (SiO ₂), Plagioclase, Magemite (Fe ₂ O ₃) |
| 昭島ローム | Quartz (SiO ₂), Plagioclase, Magemite (Fe ₂ O ₃), Allophane |
| セピオライト | Sepiolite |

(4) テドラバッグを用いたバッチ吸着速度試験方法

容量 1 L のテドラバッグに材料を 0.1、0.2、0.3、0.4 g 入れて密封して脱気後、濃度 8800 ppm、1850 ppm、150 ppm の硫化水素標準ガス (バランスは窒素ガス) 約 1 L を封入し、テドラバッグ内の硫化水素ガス濃度をガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-14B) を用いて測定し、濃度の経時変化を求めた。

6.3.3 研究結果

(1) 硫化水素ガス濃度 8800 ppm のケース

テドラバックを用いたバッチ吸着試験 (硫化水素ガス濃度 8800 ppm) の結果を図 6.3-1 ~5 に示す。図 6.3-1 に示されるリモナイトの場合、試料量が多いほど硫化水素ガス濃度の減少速度は大きい結果となり、試料量 0.2、0.3 g の場合、吸着開始から 1200 分経過すると濃度が 0 ppm (検出下限値以下) となり、0.4 g の場合は 240 分経過後に 0 ppm となった。試料が 0.1 g の場合は、濃度が減少傾向にあるものの試験期間である 1320 分後の濃度は 1000 ppm 程度であった。図中に示している STD はスタンダードであり、試料を入れていない 0.0 g の時の硫化水素ガス濃度の測定結果であり、この減少はテドラバックからの漏洩に起因していると考えられる。

鶴ヶ島土壌は 0.4 g のみ検討を行い、試験時間も 400 分までの結果である (図 6.3-2)。バッチ吸着試験開始直後から濃度は急激に減少するものの、時間の経過とともに濃度はあまり減少せず、400 分後の濃度は 2000 ppm 程度であった。昭島ロームも鶴ヶ島土壌と同様の傾向であり (図 6.3-3)、初期濃度も 400 分後の濃度もほぼ同様の結果となった。

図 6.3-4 に示す活性炭の結果では、初期の濃度の減少は小さいものの 200 分までの現象

速度は速く、試料の量に依存しない結果となった。試料の量に関係なく、240～360分後にかけて硫化水素ガス濃度が急激に上昇し、その後、再び徐々に減少する傾向が確認された。試験期間終了の1560分後には約1000 ppmとなった。

セピオライトの吸着特性（図 6.3-5）は活性炭に近く、約180分後までは大きな吸着能を示すものの、その後、ガス濃度は急激に増加し、初期濃度である8800 ppm近くまで上昇した。400分以降の濃度減少は活性炭に比較して緩慢であり、1400分後でも5000～8000 ppm程度の濃度となった。

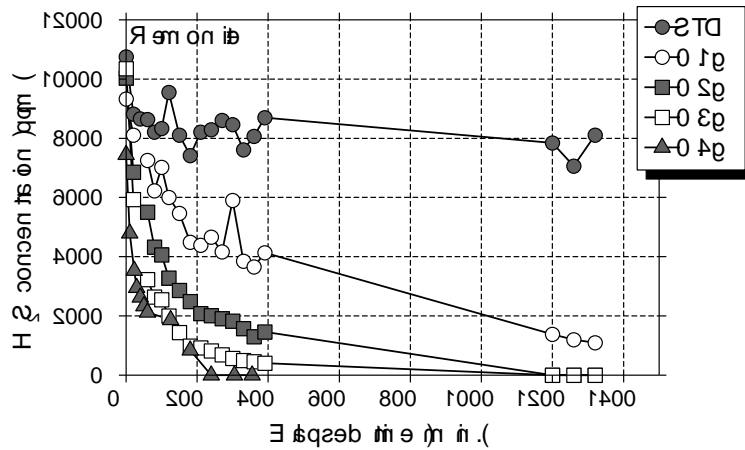


図 6.3-1 バッチ吸着試験結果（リモナイト：硫化水素ガス 8800 ppm）

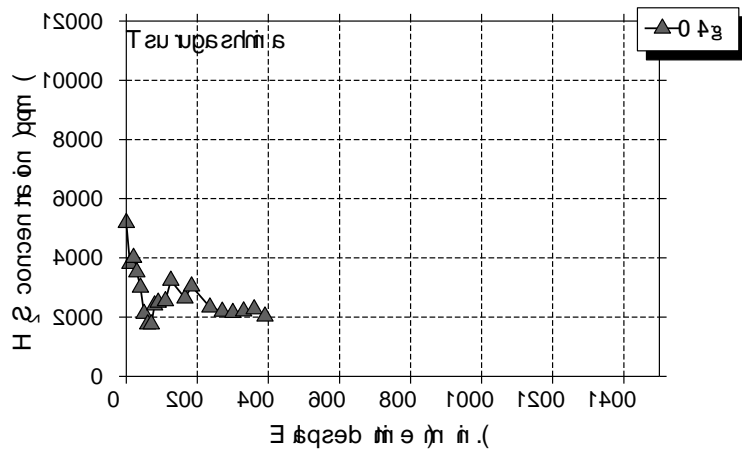


図 6.3-2 バッチ吸着試験結果（鶴ヶ島土壌：硫化水素ガス 8800 ppm）

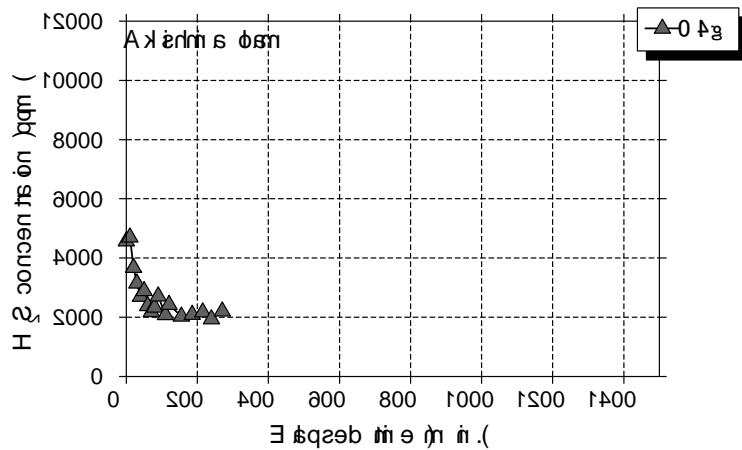


図 6.3-3 バッチ吸着試験結果（昭島ローム：硫化水素ガス 8800 ppm）

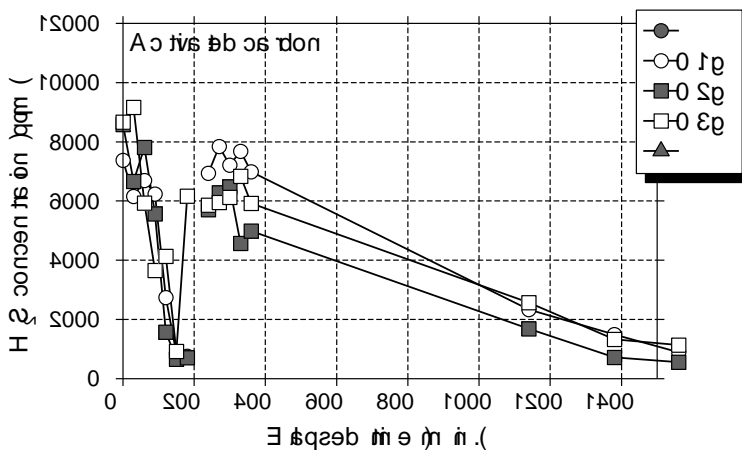


図 6.3-4 バッチ吸着試験結果（活性炭：硫化水素ガス 8800 ppm）

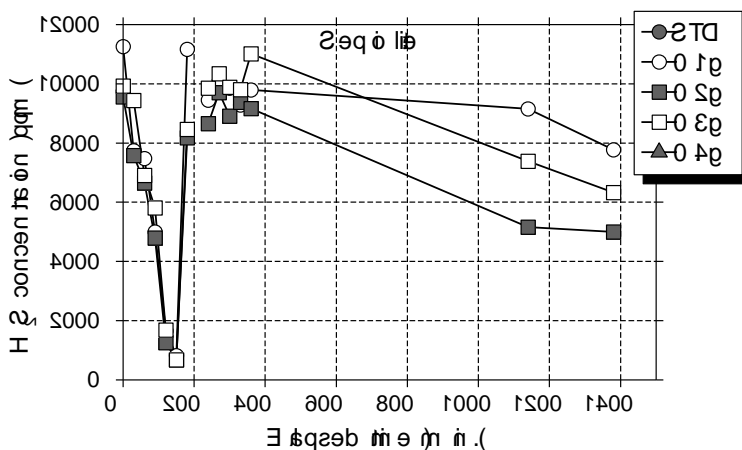


図 6.3-5 バッチ吸着試験結果（セピオライト：硫化水素ガス 8800 ppm）

(2) 硫化水素ガス濃度 1850 ppm のケース

本試験ケースはリモナイトのみに着目して実施した。実験結果を図 6.3-6 に示す。試験開始初期の濃度はばらつきが大きいものの、いずれの試料量においても時間とともに濃度

が減少し、吸着開始から 1200 分後にはほぼ 0 ppm となった。試料量の多い方がテドラバッグ内の硫化水素ガス濃度は低い結果となり、前述の硫化水素濃度 8800 ppm のケースと同様の結果となった。

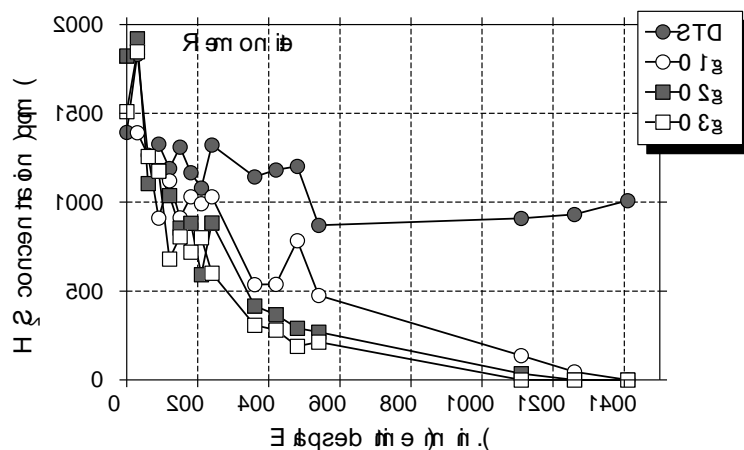


図 6.3-6 バッチ吸着試験結果（リモナイト：硫化水素ガス 1850 ppm）

(3) 硫化水素ガス濃度 150 ppm のケース

硫化水素ガス濃度を 150 ppm とした場合のバッチ吸着能実験結果を図 6.3-7～11 に示す。図 6.3-7 はリモナイトを材料として使用した場合の実験結果であり、試料量が多くなるほどガス濃度が減少していくことが確認される。試料量が 0.3 と 0.4 g の場合では濃度減少速度がほぼ同じ値となる結果となった。また、硫化水素ガス濃度が 8800 ppm のリモナイト 0.4 g の実験結果では、240 分経過後に濃度が 0 ppm となったが、本ケースでは 1800 分程度経過しても濃度が 0 ppm にはならない結果となった。また、経過時間に対する濃度減少速度をみても、8800 ppm の場合と比較してその減少速度は緩慢であった。これより、リモナイトは高濃度硫化水素に対して大きな吸着能を有するが、低濃度硫化水素ガスに対する吸着能はそれほど高くなく、程度の場合には吸着に時間を要することが伺える。

関東ロームである鶴ヶ島土壌と昭島ロームの吸着結果は図 6.3-8、9 にそれぞれ示される。この二つの材料の吸着能は高く、試料量が 0.1 g であったとしても 360 分後には 0 ppm に達しており、リモナイトよりも高い吸着能を示した。前述した活性炭やセピオライトのような急激な濃度上昇を示すリバウンドもなく、安定した吸着能を示しているといえる。

図 6.3-10 に示す活性炭の結果も良好であり、0.1 g の試料量ではやや吸着速度が遅いものの、0.2 g 以上となると約 120 分でテドラバッグ内の硫化水素ガス濃度が 0 ppm になっており、関東ロームよりも高い吸着能を示す結果となった。図 6.3-4 でみられたリバウンド現象もなく、低濃度であれば安定した吸着材となることが示された。セピオライト（図 6.3-11）の場合、リモナイトと同様に徐々に濃度は減少するものの、その速度は遅く、吸着能はあまり高くない結果となった。リモナイトは高濃度硫化水素ガスに対してもあまり高い吸着能を示しておらず、比表面積は大きいものの硫化水素ガス吸着材料としては適していない結果といえる。

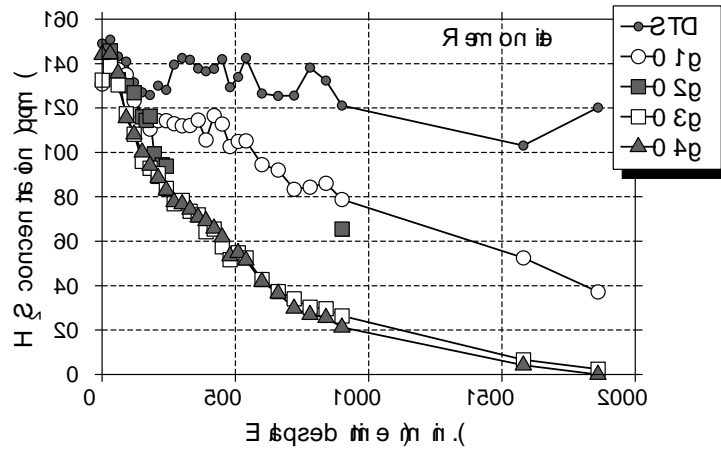


図 6.3-7 バッチ吸着試験結果（リモナイト：硫化水素ガス 150 ppm）

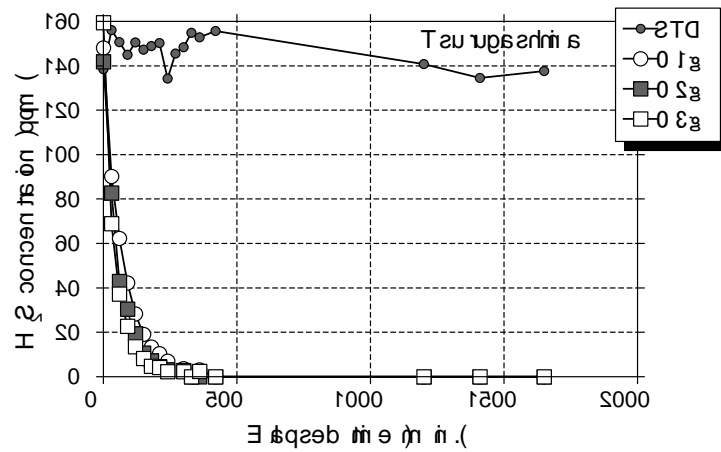


図 6.3-8 バッチ吸着試験結果（鶴ヶ島土壌：硫化水素ガス 150 ppm）

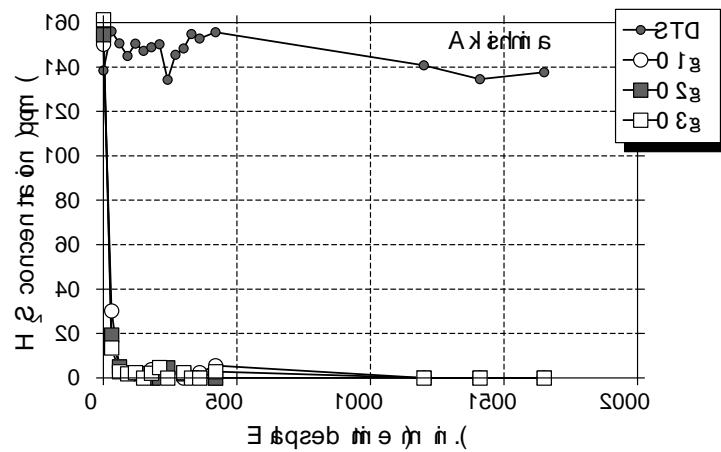


図 6.3-9 バッチ吸着試験結果（昭島ローム：硫化水素ガス 150 ppm）

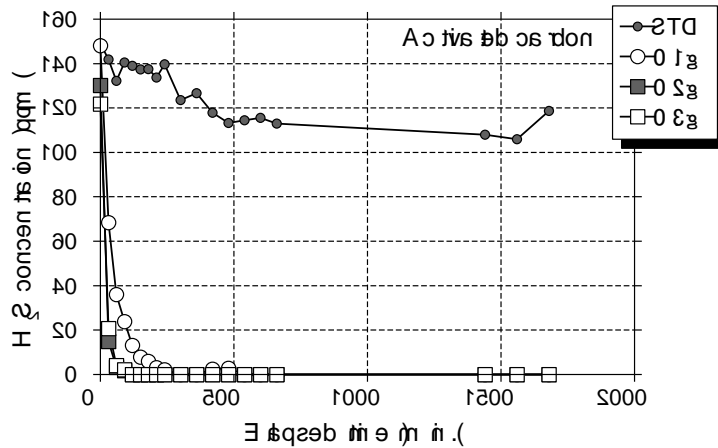


図 6.3-10 バッチ吸着試験結果（活性炭：硫化水素ガス 150 ppm）

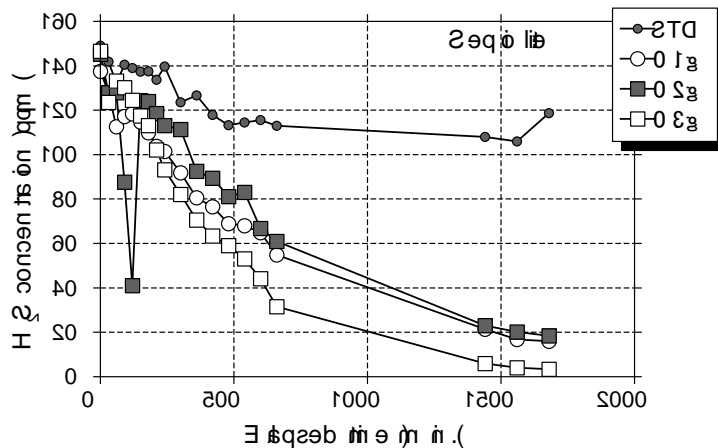


図 6.3-11 バッチ吸着試験結果（セピオライト：硫化水素ガス 150 ppm）

(4) バッチ吸着試験による吸着速度の比較

前述の図 6.3-1～11 のバッチ吸着試験結果における濃度減少曲線の吸着開始直後のグラフの傾きを読み取ることで、各試験条件における H₂S 濃度減少速度を算出した。結果を表 6.3-4 に示す。硫化水素ガス濃度 150 ppm（試料重量 0.3g）の場合についてみると、濃度減少速度の大きいほうから順に昭島ローム（4.7 ppm/min.）、活性炭（4.3 ppm/min.）、鶴ヶ島土壌（3.0 ppm/min.）、リモナイト（0.35 ppm/min.）、セピオライト（0.21 ppm/min.）となった。硫化水素ガス濃度 8800 ppm の場合は、リモナイト、鶴ヶ島土壌および昭島ロームが同程度の 200～500 ppm/min.、活性炭およびセピオライトが同程度の 50 ppm/min.と計算された。

低濃度の硫化水素ガスを吸着させる場合と、高濃度硫化水素ガスを吸着させる場合では、材料による吸着速度の順位が異なる結果となった。初期の仮定において比表面積が関係すると考えていたが、セピオライトの結果から比表面積の影響ではなく、吸着過程で Fe 成分の還元反応が関与するかしらないかの影響が大きいと考えられる。Fe 成分の還元反応が関与しているとすると、その反応速度は反応成分の濃度に依存するため、特に FeO 濃度の高いリモナイトは高濃度の硫化水素ガス吸着に有効であるが、低濃度硫化水素ガスの吸着では

有効に働かないことが明らかとなった。鶴ヶ島土壌および昭島ロームによる硫化水素ガス吸着が単に FeO の還元反応のみであるなら、低濃度吸着時にはリモナイトの吸着速度よりも小さくなるはずであるが、これらの材料の低濃度での吸着速度は活性炭と同等（3～5ppm/min.）であることから、結晶質の FeO 成分の還元反応だけではなく非晶質である Ferrihydrite (Fe₂O₃-2H₂O) や低結晶質の Goethite (FeO(OH)) などの Fe 成分の影響が大きいことが想定される。

表 6.3-4 バッチ吸着試験による吸着速度の結果 (ppm/min)

| 材 料 | 試料量 (g) | 初期の硫化水素ガス濃度 | | |
|--------|------------|-------------|----------|---------|
| | | 8800 ppm | 1850 ppm | 150 ppm |
| リモナイト | 0.1 | 35 | 5 | 0.2 |
| | 0.2 | 120 | 5 | 0.23 |
| | 0.3 | 175 | 5 | 0.35 |
| | 0.4 | 440 | 5 | 0.35 |
| 鶴ヶ島土壌 | 0.1 | -- | -- | 2 |
| | 0.2 | -- | -- | 2.24 |
| | 0.3 | -- | -- | 3 |
| | 0.4 | 520 | -- | -- |
| 昭島ローム | 0.1 | -- | -- | 4 |
| | 0.2 | -- | -- | 4.4 |
| | 0.3 | -- | -- | 4.7 |
| | 0.4 | 440 | -- | -- |
| 活性炭 | 0.1 | 50 | -- | 2.8 |
| | 0.2 | 50 | -- | 4.3 |
| | 0.3 | 50 | -- | 4.3 |
| セピオライト | 0.1 | 50 | -- | 0.19 |
| | 0.2 | 50 | -- | 0.14 |
| | 0.3 | 50 | -- | 0.21 |

6.3.4 まとめと課題

低濃度と高濃度の硫化水素ガス吸着速度の材料ごとの順位は異なり、低濃度の 150 ppm の場合は、吸着能力の高い順に

昭島ローム→活性炭→鶴ヶ島土壌→リモナイト→セピオライト

であったが、高濃度の 8800 ppm の場合には、

鶴ヶ島土壌→リモナイト→昭島ローム→活性炭→セピオライト

という順位になった。比表面積の大きな活性炭やセピオライトの硫化水素ガス吸着能が必ずしも高くないことから、比表面積のみでは吸着能を表現できないことが明らかとなった。

硫化水素ガス吸着能は材料中に含まれる Fe 成分の還元反応に起因して大小が決まっているものと考えられ、FeO 含有量の大きいリモナイトは高濃度硫化水素の吸着能力が高い結果となった。ただし、FeO と硫化水素ガスとの反応は濃度依存であり、低濃度になると反応速度が低下することが確認された。低濃度硫化水素ガスには、より反応親和性の高い非晶質の鉄成分である Ferrihydrite などの含有量が影響しているものと考えられる。

土壌による硫化水素ガス吸着能は優れており、高濃度と低濃度の場合で土壌による吸着能が異なることが明らかにされた。本研究で用いた材料は、土壌の中でも鉄含有量が大きく、吸着能を期待できる材料のみを選定したため、今後、砂質土やまさ土など、活性の小さいと考えられる材料に対しても実験を試みる必要がある。また、非晶質や低結晶質の鉄鉱物の影響も考慮する必要があると考えられることから、材料特性分析時にこれら非晶質

にも着目することが重要と思われる。

6.3.5 参考文献

- 1) 小野雄策・田中信壽（2003）：建設廃棄物埋立における硫化水素ガス発生の可能性と管理法に関する考察、廃棄物学会論文誌、Vol. 14、No. 5、pp. 248-257
- 2) 成岡朋弘・小野雄策・河村清史・針谷隆史（2004）：X線回折分析による硫化水素発生抑制資材の検索および性能試験手法の構築、第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 1221-1223
- 3) 北川靖夫（1977）：土壌中のアロフェンおよび無機非晶質成分の定量に関する研究、農技研報告 B、Vol. 29、pp. 1-48
- 4) 宋永焜・遠藤和人・井上啓司（1998）：関東ロームのアロフェン含有量等価指数の活用方法、第33回地盤工学研究発表会講演集、pp. 237-238

6.3.6 関連する発表論文

特になし。

6.3.7 知的所有権の取得状況

特になし。