

廃石膏ボード混入土壌中の石膏の同定及び含有量の測定

下寄かえで¹・山本明彦²・鹿角孝男³・小口文子⁴・師岡 巧⁴

廃石膏ボードが不法投棄された場合、土壌中石膏の含有の確認と含有量の測定が必要である。本研究では土壌廃石膏ボード混合物中の石膏の同定と含有量の測定について、蛍光 X 線分析、X 線回折分析及び溶出試験により検討した。その結果、蛍光 X 線分析による元素分析、X 線回折分析による石膏の定性試験・標準添加法による定量試験、溶出試験による硫酸イオン及びカルシウムイオンの測定の三つの方法を組み合わせることにより土壌廃石膏混合物中の石膏成分の同定及び定量が可能であることがわかった。

キーワード：廃石膏ボード、石膏、X 線回折分析、溶出試験、蛍光 X 線分析

1. はじめに

石膏ボードは建築基礎資材として壁や天井等に広く使用されている。そのリサイクルは工場や新築現場で発生する端材等では進んできたが、建築物解体時では様々な廃材との混合物として排出されることが多いため、リサイクルへ回らず、多くは埋立処分されているのが現状である。廃石膏ボードからは一定の条件下で硫酸塩還元細菌の代謝を受け、硫化水素が発生する危険性があるため適正な処理が必要であり、平成 18 年からはリサイクルしない場合は管理型最終処分場へ埋め立てることとされた。一方で廃石膏ボード混入土壌等の残土捨て場等への不法投棄や、廃石膏ボード混入土壌の不適正保管事例などが発生しているが、混入土壌等においては目視で石膏と判断がつかない可能性があり、石膏の含有の確認と含有量の測定が必要となるが、測定方法は確立されていない。

本研究では土壌と廃石膏ボードを混合した模擬試料を調製し、石膏の定性分析及び定量分析の検討を行った。測定には蛍光 X 線分析、X 線回折分析及び水により石膏成分を溶解してイオン成分を測定する方法（溶出試験）を用いた。蛍光 X 線分析では試料中のカルシウム及び硫黄の含有を確認した。X 線回折分析では石膏に特有のピークを確認し、石膏の定性分析及び定量分析を行った。溶出試験では石膏

を硫酸カルシウム二水和物として捉え、カルシウムイオン及び硫酸イオン濃度から石膏含有量を求めた。これらを組み合わせ、混入土壌中の石膏の同定及び含有量測定方法を検討した。

2. 試験方法と結果

2.1 土壌試料の調製と成分組成

土壌は県内の廃棄物最終処分場から覆土を 8 検体採取した（表 1）。風乾後 2mm の篩下を土壌試料とした。これらを蛍光 X 線分析（XRF）ファンダメンタルパラメータ法（FP 法）の半定量分析で成分組成を求めた。結果を酸化物換算値として図 1 に示す。SiO₂ が 54 ~ 73%、Al₂O₃ が 15 ~ 30%、CaO が 0.7 ~ 4.5% と含有量の差が大きく、土質の異なる試料が準備できた。また、SO₃ は 0.013 ~ 0.099% 含まれていた。

表 1 試験に使用した土壌試料の土質

No.	土 質
①	褐色森林土砂質土壌
②	裾花凝灰岩風化土壌
③	裾花凝灰岩風化土壌
④	粘土混じり砂質土壌
⑤	火山灰質粘性土壌
⑥	砂質土壌
⑦	火山灰質砂混じり粘性土壌
⑧	粘土混じり砂質土壌

1 長野県環境保全研究所 食品・生活衛生部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

2 長野県環境保全研究所 水・土壌環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

3 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978 (2016 年 3 月退職)

4 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

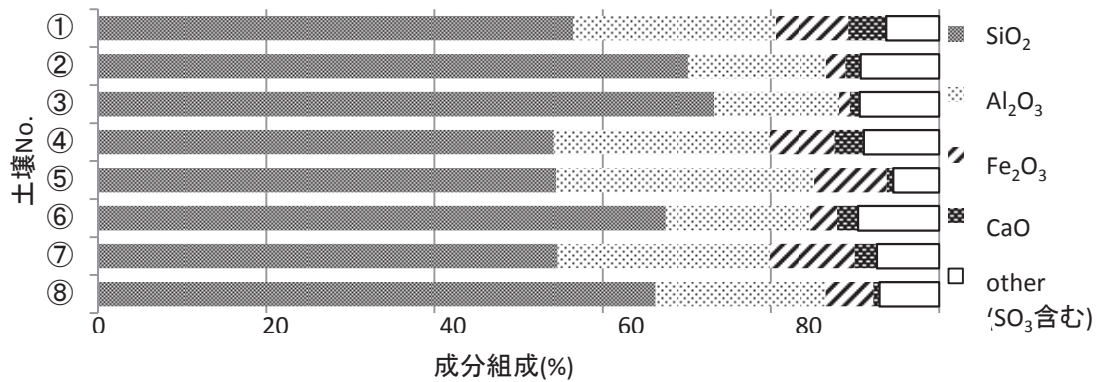


図1 XRFによる土壌の成分組成

2.2 廃石膏ボード粉砕物の調製とX線回折分析

廃石膏ボードはⅠ～Ⅴの5種類を用いた。製造時期についてⅠは不明、Ⅱは約10年前、Ⅲ～Ⅴは30年以上前であった。これらのボード原紙を剥離し、乳鉢で粗くつぶし、0.5mmの篩下を廃石膏試料とした。廃石膏試料中の石膏含有量は100%と仮定して2.3以下の試験に用いた。

あらかじめ廃石膏のX線回折分析(XRD)を行い、ピークパターンを比較した。試料により若干のパターンの差はみられたが、検出された石膏に特有なピークのうち、最大のピークの回折角度はいずれの試料も $2\theta = 11.7^\circ$ であった¹⁾。

2.3 溶出試験の条件検討

溶出試験では難溶性の石膏を完全に溶解する必要がある。このため固液比は硫酸カルシウム二水和物の溶解度(0.21mg/100mL:20℃)を参考に余裕を持った設定とし、土壌①に10%の割合で廃石膏試料Ⅰを混合した試料について1:800及び1:600で最適条件の検討を行った²⁾。溶媒はイオン交換水を用いた。溶出液についてイオンクロマトグラフ(IC)でカルシウムイオン及び硫酸イオン濃度を測定し、硫酸カルシウム二水和物に換算し石膏含有量を求めたところ両者に殆ど差がなかった。このため試料量を多く取れる固液比1:600で溶出操作を行うこととした。条件を表2に示す。

2.4 溶出試験の結果

①～⑧の各土壌試料に廃石膏試料(Ⅰ, Ⅱ, Ⅴの等量混合)をそれぞれ0%, 2%, 5%及び10%の割合で混合した模擬土壌試料を調製し、表2の条件で溶出試験を行い、土質の違いの影響について検討した。その結果、検液のpHに一定の傾向は見られ

なかったが、溶出液の電気伝導率(EC)は廃石膏混合率と比例関係にあり、IC測定における希釈率の目安となることがわかった(図2)。カルシウムイオン及び硫酸イオン濃度から石膏含有量(石膏換算値)を求めたところ、設定した廃石膏の混合率に対していずれも良好な結果であった(図3)。

表2 溶出試験の条件

固液比	1:600
試料分取量	2.0g
溶媒	イオン交換水 1200mL
容器	2Lポリ瓶
振とう時間	6時間
遠心分離	3000回転 20分間
ろ過	0.45μmメンブレンフィルター

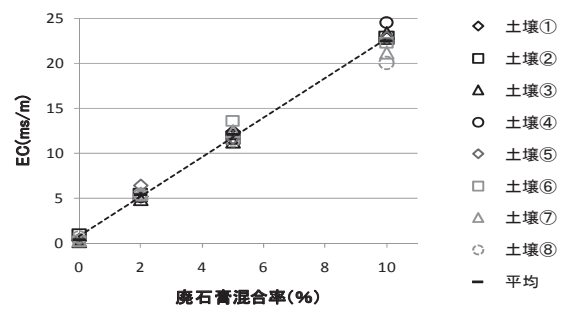


図2 模擬土壌試料溶出試験液のECの傾向

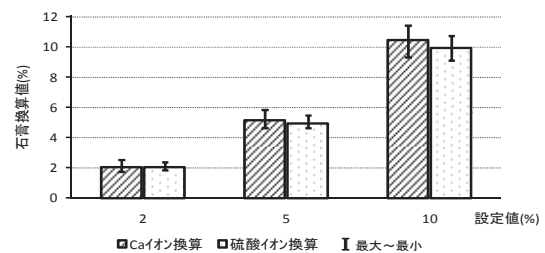


図3 Caイオン及び硫酸イオン濃度から求めた石膏含有量 (n=8 平均値, 最大~最小)

2.5 模擬土壤試料等のXRD

土壤試料 (①~⑧), 廃石膏 (I~V), 硫酸カルシウム二水和物 (試薬), 土壤廃石膏混合物の回折パターンを比較した. その一部を図4に示す. 土壤試料からはいずれも石膏のピークは検出されなかった. 模擬土壤試料では2%以上混合した試料で石膏のピークが検出され (図の円内), XRDで石膏の定性分析が可能であると考えられた. 次に廃石膏ボードと硫酸カルシウム二水和物 (試薬) のXRD結果を比較したところ, 硫酸カルシウム二水和物に特有で, 最も大きなピークの回折角度 ($2\theta = 11.7^\circ$) は両者で一致したが, 3強線d値の相対強度には差がみられた (図5). このことから廃石膏ボードと試薬では硫酸カルシウム二水和物の結晶形が異なっていると考えられたため, X線回折分析の標準物質には廃石膏混合物を用いた.

次に2.4で調製した2%混合模擬土壤試料について回折角度 $2\theta = 11.7^\circ$ のピーク強度を用いて, 廃石膏 (I, II, Vの等量混合) を添加した標準添加法による定量方法を検討した³⁾. 溶出試験の結果と比較してほぼ良好な結果が得られた (図6).

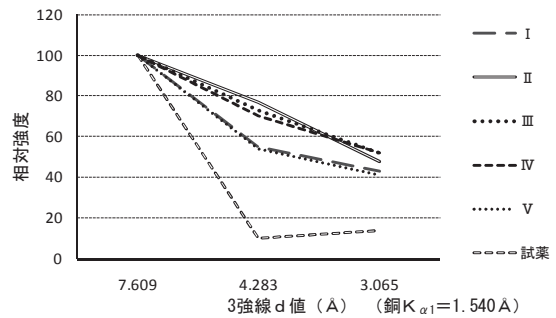


図5 廃石膏と試薬のXRD3強線d値の相対強度の比較

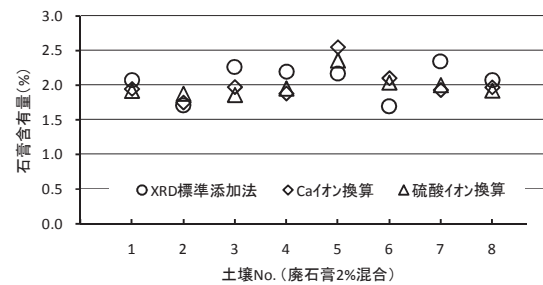


図6 2%混合試料における標準添加法と溶出試験の比較

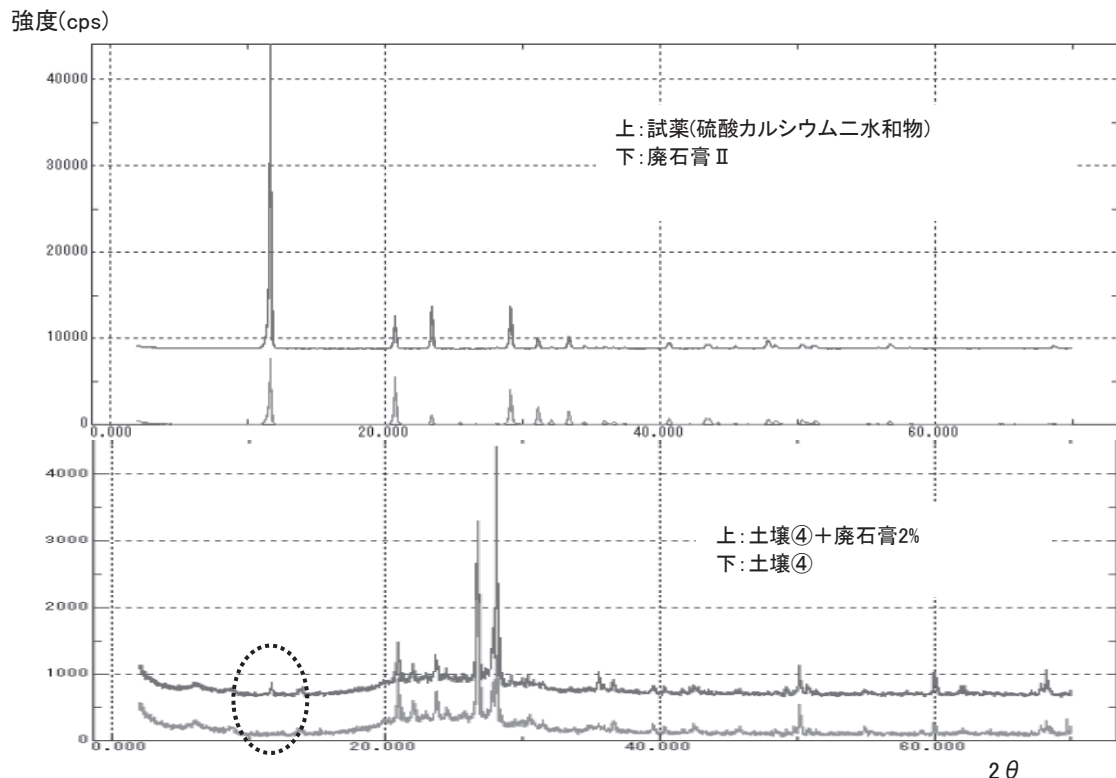


図4 土壤と廃石膏のXRD比較

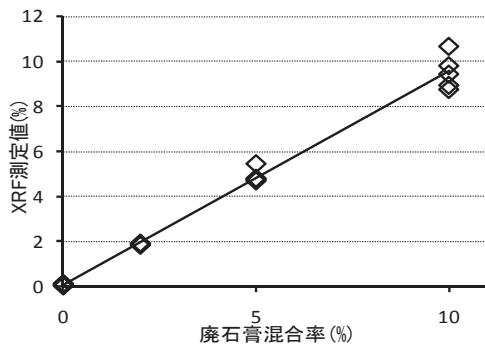


図7 XRFの硫黄-硫酸イオン換算による石膏含有量の推定

2.6 模擬土壌試料のXRF

土壌中に硫黄化合物は殆ど存在しなかった (<0.1%) ことから、硫黄含有量の全量を石膏由来の硫酸イオン含有量と仮定して石膏含有量に換算し、廃石膏混合率との関係を求めたところ直線関係が認められた。実際の試料においては最初にXRF分析を行うことで硫黄含有量から石膏含有量のある程度推定できることがわかった (図7)。

2.7 ブラインド試料の測定

土壌②, ⑦, ⑧, ⑨を等量混合したものに混入率を伏せ廃石膏ボードIを添加してブラインド試料A, Bを調製し、測定方法のチェックを行った。始めにXRDで石膏のピークを確認したところ、A, Bともに石膏のピークが検出され、石膏の混入が確認された。次に溶出試験及びXRDの標準添加法で石膏含有量を求めた。試料Bは溶出試験の結果で濃度が高めであったため、XRDの標準添加法では別の混合土壌(⑦, ⑧, ⑨の等量)で希釈して測定を試みた。結果を表3に示す。溶出試験では添加量に対して良好な結果が得られたがXRDではやや高めの結果が得られた。

表3 模擬混入土壌試料の測定結果

試料名	溶出試験		XRD標準 添加法	単位 (%)
	Caイオン換算	硫酸イオン換算		設定値
	A	2.21	2.13	2.02
B	5.13	4.80	6.60	4.94

3. まとめ

- (1)XRDにより土壌廃石膏混合物中の石膏成分の存在が確認できた。
- (2)XRFにより土壌廃石膏混合物の硫黄含有量から石膏含有量のある程度推定できることがわかった。
- (3)溶出試験による硫酸イオンとカルシウムイオンの測定から石膏含有量の測定が可能となった。
- (4)溶出試験とXRDを組み合わせて、土壌中の石膏含有量をより正確に求めることができた。

本方法が廃棄物の不法投棄事案の対応に有効的に活用されることを期待したい。

文 献

- 1) 中村彰夫・長谷川正巳 (2003) X線回折分析による石膏水和物混合試料の定量法, 日本海水学会第54年会講演要旨: 25-26
- 2) 野馬幸生・貴田晶子 (1997) 高アルカリ飛灰の炭酸化と処理飛灰の溶出特性, 廃棄物学会論文誌, Vol. 8.No.4: 129-137
- 3) 中村利廣・田口雅俊・貴家恕夫 (1980) 粉末X線回折法を用いた大気浮遊粒子状物質中の硫酸カルシウム二水和物の定量, 分析化学, Vol. 29: 159-164

Estimation of the gypsum content in soil mixed
with crushed waste gypsum boards

Kaede SHIMOZAKI¹, Akihiko YAMAMOTO², Takao KATSUNO³,
Fumiko OGUCHI⁴ and Takumi MOROOKA⁴

- 1 *Food and Pharmaceutical Sciences Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan*
- 2 *Water and Soil Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan*
- 3 *Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
(Retired March 31, 2016)*
- 4 *Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan*