木質からの有機炭素の溶出とメタンガスの発生

川越　智貴[1]・朝倉　宏[2]*・遠藤　和人[3]

[1]長崎大学大学院　水産・環境科学総合研究科　博士前期課程（〒852-8521長崎市文教町1-14）

[2]長崎大学大学院　水産・環境科学総合研究科　准教授（〒852-8521長崎市文教町1-14）

[3]国立環境研究所　福島支部（汚染廃棄物管理研究室）　室長（〒963-7700福島県田村郡三春町深作10-2）

＊ E-mail: *asakura_hiroshi@yahoo.co.jp*

災害に伴って発生した土砂（分別土）は土木資材として有効利用することが求められているが，安全確保の観点から，メタンガス発生の防止を目指す必要がある。分別土中の木くず含有量の許容上限値を設定しなければならない。そこで本研究では，木くずの量と溶出有機炭素濃度の関係，および溶出液の有機炭素濃度とメタンガス発生濃度の関係を把握し，それらの結果を接続して，木くずの含有量とメタンガス発生濃度の関係を得た。2種類の木質（カラマツ，アカマツ）を使用した。許容濃度上限値である1.5%のメタンガスは発生しなかったため，カラマツについては分別土中に体積割合で7%程度，アカマツについては0.8%程度までは含有されていてもメタンガスの発生について懸念する必要はないことがわかった。

Key Words : *wood, organic carbon, elution, methane*

1. はじめに

平成23年に発生した東日本大震災において，約3100万トンの災害廃棄物が発生した。その中の約3分の1を土砂が占めており，土砂を選別処理し，金属，コンクリート，木などに分けられた後に得られた土砂状物を分別土と呼ぶ。この分別土を埋戻し材や盛土などの土木資材として有効利用する方針であるが，家屋が倒壊したことによって木くず等の有機炭素が混入している。そのため，分別土をそのまま土木資材として利用すると，分別土中の木くず等の有機炭素を微生物が分解し，嫌気的雰囲気が形成されることによるメタンガスの発生及び爆発の危険性がある。メタンガスの爆発範囲は5～15%であり，労働安全衛生規則第389 条の8 によると，「ずい道等の建設の作業を行う場合であって，当該ずい道などの内部における可燃ガスの濃度が爆発下限界の値の30%以上であることを認めたときは，直ちに，労働者を安全な場所に退避させ，及び火気その他火源となるおそれのあるものの使用を停止し，かつ，通風，換気等の措置を講じなければならない」と定められていることから，下限値5%の30%として，メタンガス濃度1.5%を本研究における許容濃度上限値と仮定した。

以上のことから，分別土の土木資材としての有効利用を考えた場合に，安全確保の観点からメタンガスの発生を防止する必要がある。分別土の利用中には，含有される木質からの有機炭素溶出，メタンガス発生が順に起きることが考えられる。分別土の利用において爆発を防止するためには，分別土中の木くず含有量の許容上限値を設定しなければならない。理論的に，木くずの含有量が多ければ溶出する有機炭素が増加し，またそれによって発生するメタンガス濃度が増加すると考えられる。

そこで本研究では，

・木くずの量と溶出有機炭素濃度の関係

・溶出液の有機炭素濃度とメタンガス発生濃度の関係

以上の2つを把握し，それらの結果を接続して，木くずの含有量とメタンガス発生濃度の関係を得た。

2. 実験方法

(1) 概要

木くずと水の割合（木水固液比）や木質の粒径と，有機炭素（TOC）の溶出濃度との関係を把握（溶出実験）した。木水固液比を複数設定し，そのそれぞれに対し複数の粒径を設定した。回転振とうし，設定時間ごとに一部の試料水を採取し，ろ液のTOCを測定した。

溶出液中TOCとメタンガス発生強度の関係を把握するために，複数のTOCを設定し，設定時間ごとのメタンガス発生濃度を測定した（メタンガス発生実験）。

(2) 試料

木質として，カラマツおよびアカマツを用いた。カラ

マツのみ，木質の粒径を4パターン（0.1～0.5 mm，0.5～1 mm，1～5 mm，5～10 mm）想定した。ブレンダー（Waring Laboratory Blender LB-15，大阪ケミカル株式会社）を用いてカラマツを粉砕し，ふるいを用いて粒度調整した。アカマツはおがくず状のものを用いた。

(3) 溶出実験

カラマツを用いて木水固液比（木質重量/水量，g-木/mL-水，以下R_{SL}）と粒径を複数設定し，時間経過ごとに溶出液を採水し，TOCを測定した。R_{SL}は，0.02，0.04，0.08，0.20および0.40である。粒径について，5～10 mm，1～5 mm，0.5～1 mmおよび0.1～0.5 mmをそれぞれ，X，L，MおよびSと略称する。設定条件の略称は，例えば，R_{SL}が0.02で粒径がLならば002Lと呼ぶ。表1に，設定条件をまとめる。なお，020MおよびS，040MおよびSは小粒径の木質による水分吸収が大きく，溶液が得られなかったので省略した。設定量の木質および純水をポリビンに入れた。R_{SL} 0.20および0.40の4試料については木質投入量が多いため500 mLポリビンを，その他は100 mLポリビンを用いた。ポリビンを振とう器に設置し100 rpmで回転振とうさせた。設定時間（0, 1, 2, 5, 10, 24, 48, 120, 240, 720 h）に達した時，ポリビンそれぞれから2 mL以上の溶出液をプラスチックシリンジで採水し，孔径0.45 μmシリンジフィルター（DISMIC®-25CS Cellulose Acetate 0.45 μm Hydrophilic）を用いてろ過し，ろ液のTOCを測定した。図1は木質と水投入後，720 h経過時の様子である。

なお，木質の真密度ρ_{WD}を，50 mLピクノメーターを用いて測定した。

表1. 溶出実験の設定条件

木水固液比	粒径		略式名称	木質量	水量
R_{SL}	mm	名称	-	g	mL
0.02	5～10	X	002X	1.4	70
	1～5	L	002L		
	0.5～1	M	002M		
	0.1～0.5	S	002S		
0.04	5～10	X	004X	2.8	
	1～5	L	004L		
	0.5～1	M	004M		
	0.1～0.5	S	004S		
0.08	5～10	X	008X	5.6	
	1～5	L	008L		
	0.5～1	M	008M		
	0.1～0.5	S	008S		
0.20	5～10	X	020X	14	
	1～5	L	020L		
0.40	5～10	X	040X	28	
	1～5	L	040L		

図1. 溶出実験の様子（720 h）

(4) メタンガス発生実験

木質試料は，カラマツおよびアカマツを使用した。木質から抽出ろ液（溶出液）を得て，ろ液を希釈することで有機炭素濃度を変化させ（カラマツでは，0, 14, 41, 116, 472, 1133, 2349 mg-C/L。アカマツでは，0, 6, 11, 28, 56, 111, 278 mg-C/L），これを試料水とした。下水汚泥を希釈したものを嫌気性菌とした。試料水50 mL，嫌気性菌1 mL，栄養塩（BOD栄養塩溶液）2 mLをバイアルに入れ（図2），同じものを3系列作成した。35 ℃で培養し，設定時間（7, 14, 21, 28 d）に達した時，メタンガス発生濃度を測定した。

図2. メタンガス発生実験の様子

(5) 分析項目

溶出実験では，ろ液のTOCを全有機炭素計（Shimadzu, TOC-VWS）で測定した。メタンガス発生実験では，設定時間に達した密閉容器内に含まれるメタンガス濃度をGC-FID（Shimadzu，GC-2014）で測定した。

3. 結果

(1) 溶出実験

振とう時間と溶出液中のTOCの関係の一例（R_{SL} 0.20）を，図3に示す。図は省略するが，同じ粒径であれば固液比が大きいほど最終到達濃度が高く，同じ固液比であれば粒径が小さいほど濃度増加速度が大きかった。図3を例にとると，002X系統は0～50 h付近で濃度増加速度

が最も大きく，120 h（5 d）付近から緩やかになり240 h（10 d）以降では，ほぼ増加していないことが見て取れる。すべての条件において，240 h以降で濃度の変化が見られなかった。

最終日である720 h（30 d）における，固液比R_{SL}と溶出液中のTOCの関係を図4に示す。粒径が小さいほど濃度増加速度が大きかったものの，最終到達濃度は粒径と無関係であり，最終到達濃度は固液比R_{SL}と右上がりの直線関係を示した。

また，木質の真密度ρ_{WD}は，1.2 g/mL（n = 3の平均）であった。

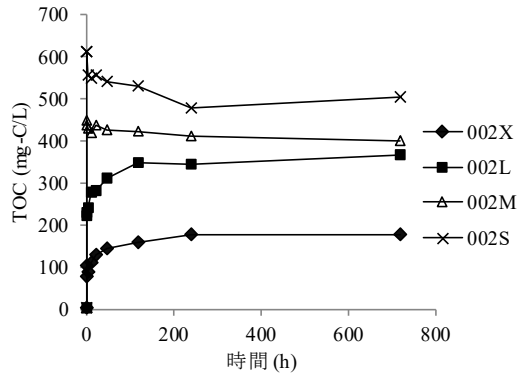

図3. 振とう時間と溶出液中のTOCの関係（R_{SL} 0.20）

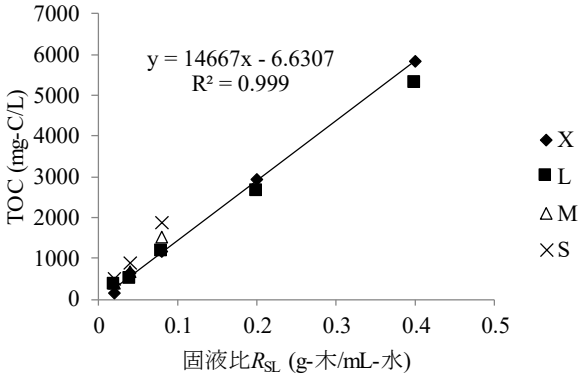

図4. 固液比R_{SL}と溶出液中のTOCの関係（30 d）

(2) メタンガス発生実験

木質抽出ろ液のメタンガス発生濃度の測定結果の一例として，初期TOC値472 mg-C/L（実験前に測定したTOC）のものを図5に示す。経過時間ごとにメタンガス濃度が上昇した。しかし，全ての試料において発生したメタンガスは極めて低濃度であり，許容濃度上限値とした1.5%のメタンガスはどの試料からも発生しなかった。

最終日である28 dにおける，試料水TOCとメタンガス発生濃度（n = 3の平均）の関係を図6に示す。カラマツではTOC低濃度側（0～41 mg-C/L）では右上がりの直線関係が見られたが，41～472 mg-C/Lでメタンガス濃度が頭打ちとなり，472 mg-C/L以降はメタンガス濃度が減少した。メタンガス濃度が減少した理由として，木質に抗菌作用がある[1]ことが挙げられる。このように，TOCが高いほど高濃度のメタンガスが発生するとの想定とは異なる結果となった。

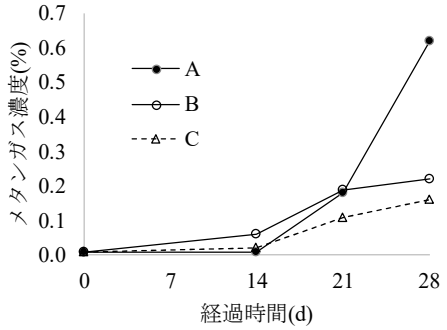

図 5. 経過時間とメタンガス発生濃度の関係
（初期 TOC 値 472 mg-C/L）

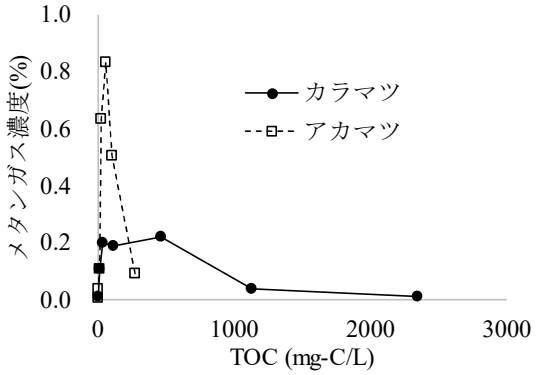

図 6. 試料水 TOC とメタンガス発生濃度の関係

4. 考察

木くずが混入している分別土の有効利用時におけるメタンガス発生防止の観点から，分別土中の木くず含有量とメタンガス発生濃度の関係を把握したい。

溶出試験の結果（図4）を用いて，分別土中の木くず含有量と溶出TOCの関係得る。さらにその結果から，試料水TOC（x軸）とメタンガス発生濃度（y軸）の関係図（図6）の，x軸である試料水TOCを分別土中の木くず含有量に変換する。

木くずの含有量について，重量割合で表現すると，同じ木くず重量であっても母材となる分別土の密度の変化で木くず重量割合の値も変化することから，木くずの含有量が直感的に分かりにくい。そこで，木くずの含有量は体積割合で表現する。溶出実験および想定する分別土中の木質と水の量の関係を図7に示す。分別土の間隙率は50%とし，間隙はすべて水で飽和している（水の体積

割合R_{VL} = 50%）と仮定した。固相である分別土が，土砂（木質を含まない）と木質から構成されると仮定した。この木質と水が接して，時間が経過し，水中のTOCが溶出実験における最終到達濃度となると仮定した。以下に，溶出液のTOCを分別土中の木くず含有量に変換する計算方法を示す。

固液比R_{SL} (g-木/mL-水)は

$$R_{SL} = W_{WD} / V_L \quad (1)$$

木質の真密度ρ_{WD} (g/mL)は

$$\rho_{WD} = W_{WD} / V_{WD} \quad (2)$$

木質体積割合R_{VW} (%)は

$$R_{VW} = V_{WD} / V_{ALL} \times 100 \quad (3)$$

水の体積割合R_{VL} (%)は

$$R_{VL} = V_L / V_{ALL} \times 100 \quad (4)$$

である。ここで，W_{WD}：木質重量(g)，V_L：水量(mL)，V_{WD}：木質体積(mL)，V_{ALL}：分別土の全体積(mL)である。

式(1)～(4)より，固液比R_{SL} (g-木/mL-水)は

$$\begin{aligned} R_{SL} &= W_{WD} / V_L \\ &= \rho_{WD} V_{WD} / V_L \\ &= \rho_{WD} (R_{VW} V_{ALL}) / (R_{VL} V_{ALL}) \\ &= \rho_{WD} R_{VW} / R_{VL} \end{aligned} \quad (5)$$

密度の測定結果および水の体積割合R_{VL}の仮定より

$$\begin{aligned} R_{SL} &= 1.2 R_{VW} / 50 \\ &= 0.024 R_{VW} \end{aligned} \quad (6)$$

図4より，TOC (mg-C/L)は

$$TOC = 14700 R_{SL} - 6.63$$

式(6)より，

$$TOC = 14700 (0.024 R_{VW}) - 6.63$$

$$R_{VW} = (TOC + 6.63) / 353 \quad (7)$$

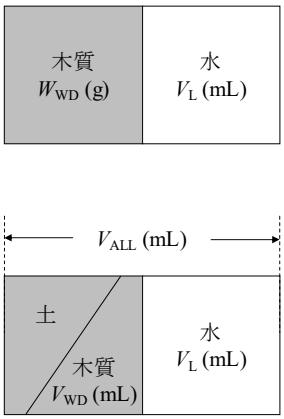

図7. 溶出実験（上）および想定する分別土中（下）の木質と水の量の関係

式(7)を用いて，図6のx軸である試料水TOCを分別土中の木くず含有量に変換した。図8に，分別土中における木質の体積割合R_{VW}とメタンガス発生濃度の関係を示す。カラマツについては分別土中に7%程度，アカマツについては0.8%程度までは含有されていてもメタンガスの発生について懸念する必要はないと言える。

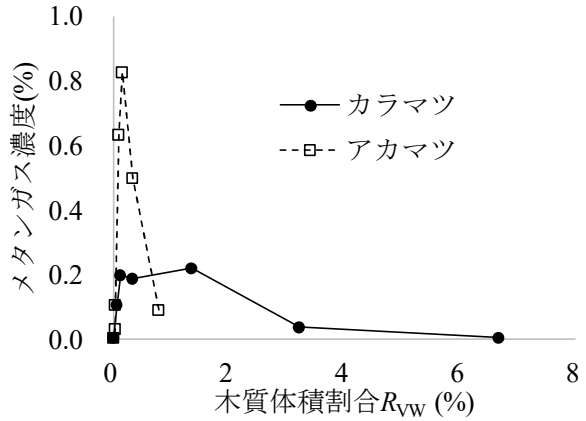

図 8. 分別土中における木質の体積割合 R_{VW} とメタンガス発生濃度の関係

5. 結論

本研究では，木くずの量と溶出有機炭素濃度の関係，および溶出液の有機炭素濃度とメタンガス発生濃度の関係を把握し，それらの結果を接続して，木くずの含有量とメタンガス発生濃度の関係を得た。

木くず含有量とメタンガス発生濃度に完全な直線関係は見られなかった。本研究では 1.5%のメタンガスを許容濃度上限値としたが，本研究で使用した木質からの溶出液ではそれ以下のメタンガスしか発生しなかった。カラマツについては分別土中に 7%程度，アカマツについては 0.8%程度までは含有されていてもメタンガスの発生について懸念する必要はないと言える。

謝辞：本研究は，環境研究総合推進費補助金（災害廃棄物由来の分別土有効利用における木くず等有機炭素含有量の評価，3K152005，2015～2016）の助成を受けて実施しました。実験に協力いただいた，藤原直毅君に感謝申し上げます。

参考文献

1) 岡村大悟，鮫島正浩，谷田貝光克：樹木の精油成分とその抗菌活性，木材保存，17(3)，pp.109-114，1991