

石膏からの有機物混入による硫化水素発生試験

(追加研究 各消臭剤と硫化水素抑制の効果比較試験)

研究成果報告書

平成24年4月

株式会社テイト微研

研究成果報告書

研究者

株式会社テイト微研 代表取締役 首藤隆利

実験委託

福岡大学 資源循環・環境制御システム研究所

研究開発室長 准教授 武下俊宏

研究題目： 石膏からの有機物混入による硫化水素発生試験

研究期間： 平成 22 年 9 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日

研究背景：

歯科技工所および歯科医院等においては、屋内の排水設備に石膏用阻集器の設置が義務づけられており、そこに捕捉された堆積物が悪臭（硫化水素ガスと考えられている）を発生させるため、石膏用阻集器の交換時および交換後しばらくの期間は室内に悪臭が立ち込め、交換作業や歯科および歯科技工の業務に支障を来していることが知られている。また、この臭いが卵の腐った臭いとか、硫黄温泉の臭いのようなものであることが報告されている為、硫化水素ガスであることが予測されています。そこで、本研究では歯科技工に使用されている歯科用石膏が悪臭発生の原因となっているか実験により確認を行う。

研究目的：

歯科技工用石膏が石膏用阻集器に堆積し、そこから悪臭原因物質である硫化水素ガスが発生する実験条件を再現し、ガスの生成を確認する。これにより、石膏用阻集器から悪臭ガスが発生するメカニズムを明確化する。本目的を達成するため、石膏からの硫酸イオン溶出の確認と硫化水素の発生と濃度の測定を行う。

研究方法：

歯科技工用石膏 2 種（1. 歯科用硬質石膏、色；黄，と， 2. 歯科用焼石膏、色；白），X線フィルム（大と小），フィルム現像液 2 種（現像液と定着液）等を実験試料として株式会社テイト微研より提供いただいた。用いた有機物はデンプン（コーンスターチ）、ゼラチンの 2 種類で、共に市販試薬を用い、それぞれの添加量は 0.1g とした。提供を受けた歯科技工石膏 2 種は半水石膏であるため、実験室の純水を規定量添加して混練し、ディスポフラスコに流し込んで固化させた。石膏硬化（二水石膏）後に粉碎し、目開き 2mm の

ステンレス製篩で篩った篩下を実験試料として利用した。

フィルム洗浄液は、実験室の純粋 2L をビーカーに計り取り、X線フィルム大 10 枚と小 10 枚を浸漬してフィルム表面の有機物成分を洗い出して試料とした。本溶液の TOC は



図1 フィルム洗浄液

153mg/L であり、微生物が利用可能な有機物であれば硫化水素発生の可能性が考えられる。フィルム洗浄液の写真を図 1 に示す。

実験サンプルの作製方法を図 2 に示す。よく洗浄した透明のデュラン瓶 (500mL) を準備し、そこへ粉碎して篩った石膏試料 50g 純水 200mL、種菌 1.0mL を加えた。フィルム洗浄液についてはその 200m L を純水の代わりに添加した。現像液と定着液はその原液を 1.0mL 計り取り各試料に添加した。種菌は硫化水素発生履歴のある当研究所屋外施設の浸透水を 5B ろ紙でろ過したものを使用した。次に、デュラン瓶内容物をかくはんしながら純窒素を 2L/分で 1 分間液中に通じて脱気およびガス置換を行った。その後シリコン栓をして 35℃の恒温庫に静置して硫化水素ガスの発生を

待った。ガス採取の際は内容物をかくはんしてガスを均一化した後 2.5mL あるいは 0.25mL のシリンジでシリコン栓を突き刺してガス採取した。硫化水素ガスの分析は (株) ヤナコ製の FPD 検出器付きガスクロマトグラフィー G6800 で分析した。検量線の作成には 1003ppm の標準ガスを使用した。硫酸イオンの測定はイオンクロマトグラフで行った。

高純度窒素ガス

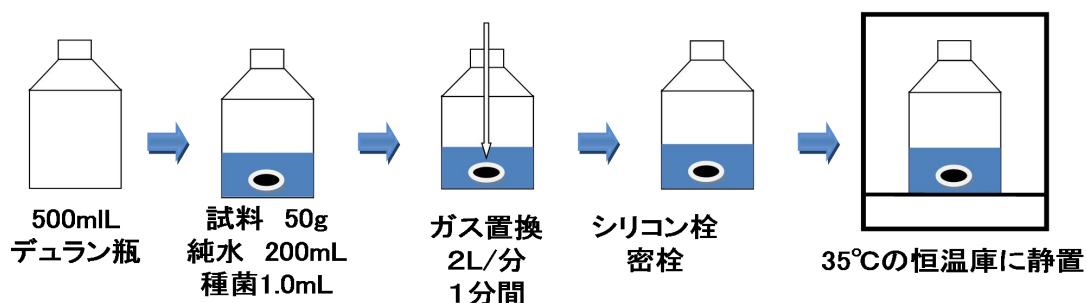


図2 試料の調製と準備

試料と添加物の種類と添加量の組合せを表 1 に示す。また、各混合試料は表中の記した呼称で略記する。

表1 石膏と添加物の組合せおよび混合試料の呼称

	純水	フィルム 洗浄液	定着液 1.0mL	現像液 1.0mL	デンプン 0.1g	ゼラチン 0.1g
石膏(黄)	黄1	黄2	黄3	黄4	黄5	黄6
石膏(白)	白1	白2	白3	白4	白5	白6

研究結果：

表 1 に示した 12 種類の試料を調製し、硫化水素発生試験を開始した。実験の様子を図 2 に示す。実験の結果、石膏（黄）と添加物の混合試料（黄 1 ～黄 6）からは硫化水素ガスの発生は確認できなかった。一方、石膏（白）と添加物の混合試料（白 1 ～白 5）の試料からは硫化水素ガスの発生は確認できなかったが、白 6 の試料では顕著な硫化水素の発生が確認された。石膏ボードの場合、硫化水素ガスの発生が顕著化すると石膏が灰色に変色するのが確認されるが、白 6 試料ではこのよう色調の変化は見られなかった。一方、ゼラチンを添加した黄 6 においては水溶液の色調が赤色に変化しており硫化水素の発生に伴う何らかの色調変化と考えられた。



図3 硫化水素発生試験の状況

上段；石膏（白）、下段；石膏（黄）。添加物は左から右に向かって、純水のみ、フィルム洗浄液、定着液、現像液、デンプン、ゼラチンの順。

硫化水素ガス（ H_2S ）分析結果

図 3 に、本実験において唯一硫化水素の発生が顕著に確認された白 6 の硫化水素発生データを示す。図 3 より、実験 10 日目のヘッドスペースガスには 1600ppm を超える濃度の

硫化水素ガスが発生し、その後は硫化水素濃度が上昇し続けた。最大到達濃度は実験 2 8 日目に得られており、このときの硫化水素濃度は 4700ppm に達していた。

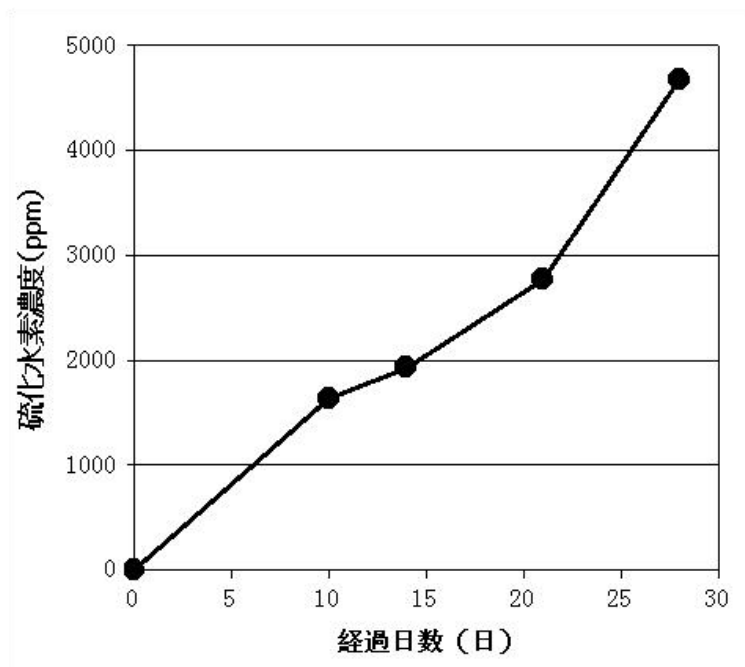


図4 白6試料の硫化水素発生

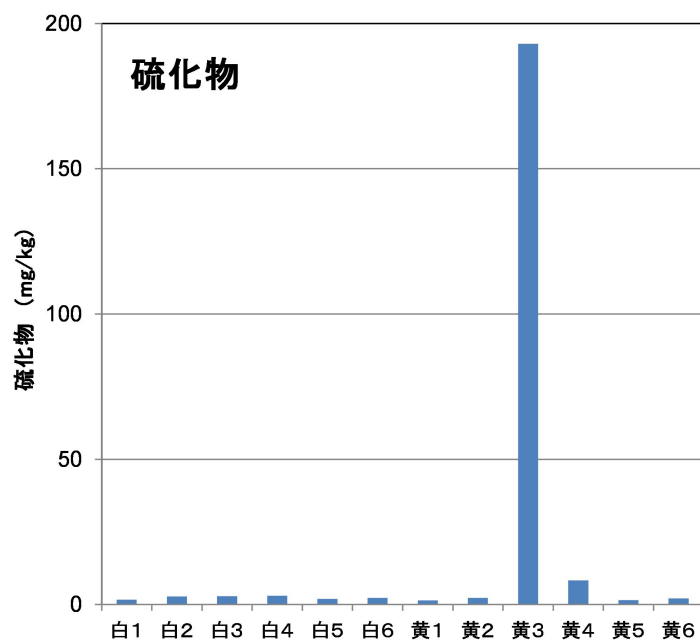


図5 硫化物の測定結果

硫酸イオン (SO_4^{2-}) の分析結果

硫化水素発生試験と同一の実験条件で硫酸イオン濃度の測定を行った。粉碎石膏試料 50g に対して純水 200mL を添加して密栓の後、35℃の恒温槽に 3 日間静置した。本試料を G100 ガラスろ紙でろ過し、イオンクロマトグラフで陰イオンの分析を行った。結果、石膏（黄）の溶液で 1560mg/L、石膏（白）の溶液で 1510mg/L の硫酸イオンが溶出していた。この濃度は硫化水素発生に関わる硫酸還元菌の増殖に十分な量であった。

硫化物 (S^{2-}) の分析結果

図 4 に硫化水素発生試験後の試料全量に対する硫化物の分析を行った。結果、黄 3 の試料について高濃度の硫化物生成が見られたものの、硫化水素ガスの発生は確認されなかった。この他の試料については硫化物の生成はほとんどみられなかった。特に、硫化水素ガスの発生が顕著であった白 6 の試料においても硫化物の生成はほとんどみられていない。よって、白 6 の試料は硫化水素ガスが発生し、しかも発生した硫化水素が硫化物として固定される量が 2.26mg/kg で非常に少ないことが明らかになった。

結果まとめ：

- ① 歯科用焼石膏（普通石膏）では、ゼラチン（タンパク質）の混入により硫化水素の発生が認められた。
- ② 歯科用焼石膏（普通石膏）では、デンプンも含めてゼラチン以外は硫化水素の発生が認められなかった。
- ③ 歯科用硬石膏では、硫化水素の発生が認められなかった。（その後の実験で黄の石膏でも硫化水素の発生が確認されました。ただし発生量は白の石膏よりも緩慢です。）
- ④ 硫酸イオン濃度は歯科用焼石膏（普通石膏）で 1510mg/L、歯科用硬石膏で 1560mg/L の硫酸イオンが溶出していた。
- ⑤ 歯科用硬石膏に定着液が混入されると高濃度の硫化物が生成される。
- ⑥ 硫化水素の発生が認められた白 6 では硫化物の量が非常に少ない。

考察：

- ① 白 6 ではゼラチンなので硫黄分も多少含まれていると予測できるが、1510mg/L の硫酸イオンが溶出することと、硫化物の量が少ないことから、明らかに硫化水素の起因は歯科用焼石膏と認められる。（また、ゼラチン単体での実験結果から硫化水素発生は確認されませんでした。）
- ② 歯科用硬石膏では 1560mg/L の硫酸イオンが溶出していたが、硫化水素の発生が顕著に見られなかったことは課題としたい。

- ③ 歯科用硬石膏に定着液が混入されると高濃度の硫化物が生成される原因は、参考として課題としたい。おそらく定着液の成分がチオ硫酸ナトリウムなので、硫化水素が生成されないで硫化物が生成すると予測できます。

追加研究

研究題目： 各消臭剤と硫化水素抑制の効果比較試験

研究期間： 平成 22 年 9 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日

研究背景：

従来より石膏阻集器の消臭用に使用されている消臭剤に効果が見られない報告があり、また、明らかに理論的には効果が期待されない商品が販売されています。弊社の商品が実際に効果があり、他社製品が実際にはどのような効果があるか同じ方法にて比較試験を行うこととした。

研究目的：

前述の硫化水素ガスが発生する実験条件を再現し、各消臭剤を規定濃度でデュラン瓶に注入してガスの生成を確認する。これにより、各消臭剤の硫化水素ガスに対する消臭効果を確認する。本目的を達成するため、硫化水素の濃度の測定を行う。

研究方法：

前述の硫化水素ガスが発生する実験条件と同様の方法で行いますが、詳細は企業秘密により省略するとする。ただし、各消臭剤の量は 1 週間の必要量とデュラン瓶内の純粋 200ml と石膏粕 50g に対し石膏阻集器内の石膏粕溶液を 3000ml とした比率で計算され、下記の計算式で算出した。

$$3000 : (200 + 50) = (\text{消臭剤の 1 週間の必要量}) : X$$

X：実験に使用した量

特に液体の消臭剤は、実際に使用されていてもその使用量、使用方法が曖昧な表現のため聞き取り調査を参考にして使用量を予測した。

研究結果：

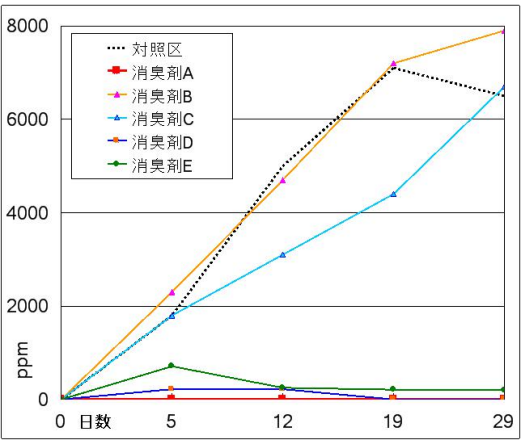


図 6 各消臭剤と硫化水素抑制の効果比較試験

消臭剤Aは弊社「バイオクリーナー、バイオBB」です。

単位：ppm

日数	0	5	12	19	29
対照区	0	1800	5000	7100	6500
消臭剤 A	0	0	0	0	0
消臭剤 B	0	2300	4700	7200	7900
消臭剤 C	0	1800	3100	4400	6700
消臭剤 D	0	220	220	0	0
消臭剤 E	0	710	250	210	200

表 2 効果比較試験数値

	形態	成分	実際の使用方法
消臭剤A	粉体	微生物製剤	毎週 1 回 18 g を排水口から入れる
消臭剤B	液体	トール油、脂肪酸等	毎日、水 250 ml にキャップ 2～3 杯分を入れて排水口から流し込む
消臭剤C	液体	微生物（バチルス属）	原液 10 ml を 50 倍に希釈して排水口から流し込む
消臭剤D	固形	アニオン界面活性剤、 両性界面活性剤	1 ヶ月に 1 回、1 個、トラップ内に入れる
消臭剤E	固形	非塩素系 不明	1 ヶ月に 1 回、1 個、トラップ内に入れる

表 3 各消臭剤の特徴

この比較試験は図 2 で示した硫化水素発生試験の状態のままで、これに各消臭剤を投入して硫化水素発生を調べた。硫化水素が発生してしまった状態からの消臭試験も合わせて行えば、より効果の比較ができたかもしれませんが今後の課題とします。また、実際の使

用では表3のようになりますが、試験では嫌気条件下で試験管の中で行いましたので消臭剤を連続で入れることはありませんでした。実際に連続で入れると効果が無かった消臭剤も多少の効果が期待されましたが、粉体した固形物を試験管内に入れることが物理的に困難であったため連続投入は行いませんでした。

考察：

① 消臭剤A（商品名 バイオクリーナー、バイオBB）

微生物製剤だけでなく硫化水素が早く別の化合物になるように特殊な無機物を入れています。このため硫化水素は全く発生しませんでした。実際の現場でも悪臭の発生がなく、他の悪臭も分解されていました。

また早めなら途中で入れても硫化水素に対しての消臭効果はあります。

② 消臭剤B

投入量は計算されて入れましたが、結果は逆に硫化水素濃度が上がりました。これはトール油の殺菌効果が期待されましたが脂肪酸等が硫酸還元菌の栄養分となって逆に硫化水素濃度が上がりました。水に希釈しないで原液のまま入れると効果が期待されるかもしれませんが実際の現場からも効果が無いとの報告もあります。液体なので実際の阻集器では押し流されたりして阻集器内での滞留ができない可能性もあります。

③ 消臭剤C

これも結果から消臭剤Bと同じ結果になりました。微生物であるバチルス属がたんぱく質をある程度分解して効果が多少あるように思えますが、死滅したバチルス属の成分が同じ様に硫酸還元菌の栄養分となって逆に硫化水素濃度が上がりました。これも原液のまま使用するかの工夫が必要ですが商品の説明文通りでは効果が期待されません。実際の現場でも効果が無いとの報告があります。

④ 消臭剤D

試験開始では多少の硫化水素が発生しますが影響はあまりなく、最終的には全く硫化水素がなくなります。ただし、実際の現場では約1ヶ月で阻集器内で解けますので、石膏滓の溜まる量に関係なく早めの清掃が必要です。

⑤ 消臭剤E

試験開始後5日目に710ppmの最高濃度に達し、徐々に減少して20日後は200ppmで推移します。グラフでは効果があるように見えますがそれでも200ppmなので決して低い濃度とは言えません。実際の阻集器の中では排水口から臭気が出たり硫化水素の液が押し流される為に低濃度となる可能性があります。

最後に：

今のところ法的に講じなければならない義務はありませんが、今後の、歯科医院、歯科技工所における石膏用阻集器清掃時の労働安全対策に寄与できれば幸いです。