

セメント硬化体からの重金属の溶出特性と安全性評価の検討

Studies on dissolution characteristic of heavy metals from cement hydrates and its safety evaluation

○ 佐藤 周之*, 桑原 智之**, 芦田 英聖***, 野中 資博**

SATO Shushi*, KUWABARA Tomoyuki**, ASHIDA Hidemasa*** and NONAKA Tsuguhiko**

1. はじめに

河川や湖沼、海域における水環境の悪化に伴い、近年では様々な直接的・間接的な水質浄化・水環境修復技術の開発が行われている。これら技術の多くは、産業副産物の循環利用という社会的要請を重視し、浚渫土（ヘドロ）を固化した覆砂材による直接的な底質改善や、高炉スラグやフライアッシュ等を利用したブロックを沈設し、藻場の再生による間接的な水質浄化・生態系の回復を図っている¹⁾。

これら材料開発の段階で多用されるのがセメント系の結合材である。無機系結合材であるセメントはハンドリングも容易であることから、任意の寸法の粒状体を製造する上で便利であり、かつ硬化後は長期に渡り化学的な安定状態を保つこともできる。一方、著者らの既往の研究においては、セメント硬化体そのものに水質汚濁物質であるリン酸イオンの除去効果があることを明らかにしており²⁾、現在、水環境に対する浄化資材としての利用性の検証を進めている段階である。

ところが、セメント系材料を水環境中にて使用する場合、重金属類をはじめとする各種有害物質の溶出に注意する必要がある。例えば土手らは、セメント系固化材からは、条件によって鉛やカドミウムが溶出する危険性を指摘している³⁾。また、吉村らは廃コンクリートからの六価クロムの溶出を指摘している⁴⁾。また現状では、セメントにはフライアッシュ等を一般的に混合利用しており、更に廃棄物焼却灰を大量に利用するエコセメント等の利用も進められていることから、安易にセメント系材料を水環境修復に多用した場合、新たな環境汚染に繋がる可能性が危惧される。したがって、セメント系材料の化学的な安全性について改めて検証する必要がある。

そこで本研究では、二種類のセメント硬化体に対して有害物質の溶出試験を行い、定量評価を行う

とともに、その結果を基にセメント系材料の水環境中における安全性の評価手法について検討した。

2. 実験の概要

コンクリート系廃棄物に対しては、一般的に環境庁告示第13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（以下、公定法と呼ぶ）に基づく溶出試験が行われる。そこで、本実験においても公定法に準拠した。なお、対象は普通ポルトランドセメントと高炉微粉スラグセメント（以下、それぞれ OPC、BFC とする）の二種類とした。

実験の手順は以下のとおりである。まず二種類のセメントを水セメント比 50%としてセメントペーストを作成し実験室内にて 24 時間静置する。その後、粉碎し、公定法に基づいて粒径を 0.5mm 以上 5mm 以下となるように調整し、105°Cで 24 時間乾燥させ、溶出試験用の試料とした。本研究では、淡水域中におけるセメント系材料からの重金属の溶出特性を評価するための基礎試験とするため、溶媒には純水を用いた。1000mL の三角フラスコに 50.0g の試料および純水 500mL を投入し、回転速度 200rpm に調整した振とう機にて 6 時間連続して振とうした。その後、ガラスフィルター（Advantec 社製 GF/F）にてろ過し、ICP 発光分析装置（Thermo Elemental 社製 IRIS Advantage ICAP）にて各種イオン濃度を測定した。また、イオンクロマトグラフィー法（DIONEX 社製 DX-120）によりフッ素イオン濃度を測定した。

3. 結果と考察

OPC、BFC の溶出試験結果のうち、実験開始・終了段階の溶媒の pH、そして環境汚染に関連する有害イオンの溶出結果のみを整理して表-1に示す。また、人の健康の保護に関する環境基準となる値を表-1の最下段に示している。まず、pHについては、溶出試験後に高アルカリ性を示しているが、これはセメント系材料から水酸化物イオンが溶出した結果

*高知大学農学部, Faculty of Agriculture, Kochi University, **島根大学生物資源科学部, Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, ***島根大学大学院生物資源科学研究科, Graduate School of Life and Environmental Science, Shimane University, キーワード: セメント硬化体, 有害物質の溶出, 公定法

表-1 セメント硬化体からの溶出試験結果 Table 1 Results of dissolution test from cement hydrates

セメントの種類	溶媒のpH		As (mg/L)	B (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Se (mg/L)	F (mg/L)
	試験前	試験後							
OPC	5.87	12.4	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.304	0.020	1.96
BFC	5.87	12.4	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.064	0.019	1.99
環境基準値*	6.5~8.5		0.01 以下	1.0 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.05 以下	0.01 以下	0.80 以下

*人の健康の保護に関する環境基準（但し、Crは六価クロムが規制対象）

である。一方、溶出特性についてみると、ヒ素、ホウ素、カドミウムおよび鉛の溶出はほとんどなく、環境基準値以下であった。ところが、セレン、クロムおよびフッ素については比較的多量に検出された。クロムについては、セメントの種類により溶出量が異なり、OPCの方がBFCよりも5倍弱多い溶出量となった。しかし、セレンおよびフッ素はセメント種類に関わらずほぼ同程度の溶出量であった。

以上の結果から、定性的にみればセメントペーストを純水中に浸漬すると、特にクロム、セレン、フッ素の溶出に注意を払う必要があることが明らかとなった。しかし、本実験で採用した公定法による定量評価方法には課題が残る。このことは既に指摘はされているが、本実験に関する公定法の問題点を挙げると以下のとおりである。

- ①本実験終了段階の溶媒の pH は極めて高いアルカリ性を示したが、高アルカリ条件下であれば各種金属イオンは水酸基と結合して沈殿する可能性があり、分析段階でろ過するため、実際の溶出量よりも過小評価になる。
- ②公定法では溶出イオン濃度が上昇することによってイオン強度が高くなり、一定の溶出濃度以上にはならない可能性がある。
- ③公定法では試料からの溶出量を濃度 (mg/L) で規定している。しかし、本質的な問題は溶出する有害物質の濃度ではなく、環境中に投入する廃棄物あるいは有害物質溶出の可能性がある材料全体から溶出する有害物質の総量である。

当然、有害物質溶出量を検量する材料の使用目的にもよるが、有害物質による水質汚染が懸念される場合、材料自身の溶出量 (mg/g) による基準値の決定についても検討する必要があると考えられる。

セメント系材料の場合、特にセメントペースト部は緻密な構造になることから、長期に渡る各種イオン態物質の溶出が指摘されている。安価で利便性に優

れるセメント系材料を安全な水環境修復用資材として利用するためには、その使用目的・環境条件に応じた適正な目標基準値および評価方法の確立が必要である。

4. まとめと今後の展開

本研究の結果から、セメント水和物から各種有害物質の溶出があることを定性的に確認することができた。また、セメント系材料に対する公定法による有害物質定量法では不十分と考えられ、当該資材の用途に応じた目標基準値および評価方法に対する更なる検討が必要と考えられた。

繰り返しになるが、セメント系資材は有用な結合材であり、今後も様々な形態の資材が水環境中で多用されると考えられる。その際に、どのような有害物質溶出のリスクがあり、それを如何に評価するか、また使用される場面に応じた抑制技術があり得るのかという議論をすることにより、有効かつ効果的な材料の使用が可能になると考える。たとえば、先述した解体コンクリートの水環境修復を目的とした利用を考える際に、対象とする水環境が淡水であれば、開放系の純水への経時的な溶出特性を把握することも一つの重要な評価手法になる。

謝辞:本研究は農業土木学会の若手研究グループに対する助成を基に実施した研究であり、ここに付して謝意を表します。

参考文献

- 1) 中国経済産業局(2004): 海域環境浄化・修復フォーラム—海洋環境産業創出に向けた取り組み—, p.113-150.
- 2) 佐藤ら(2005): 解体コンクリートの水質浄化資材としての利用性に関する基礎的研究, 農土論集, No.238, p.91-96
- 3) 土手ら(1998): 粉碎したセメント固化体からの重金属の溶解に関する研究, 廃棄物学会論文集, Vol. 9, No.5, p.188-197.
- 4) 吉村ら(2003): 廃コンクリート及び鑄物スラグ・廃砂からの重金属類の溶出挙動に関する研究, 三重保環研年報, No.5, p.55-57.