

論文 材料評価システムにおける環境汚染評価方法に関する検討

松村 健司^{*1}・河合 研至^{*2}・田野 彰一^{*3}

要旨:セメント・コンクリート分野において更なる産業廃棄物の有効利用が予想される。しかし、それには産業廃棄物の利用の可否を判定するための材料評価をする必要がある。廃棄物中には重金属が存在する場合があります、廃棄物を含むコンクリートから重金属が溶出してくる可能性がある。そこで、本研究においては材料評価のうち、コンクリートからの重金属溶出の評価方法を構築することを目的とした。

キーワード: 重金属溶出, コンクリート, 材料評価方法

1. はじめに

資源の有効利用の観点からセメント・コンクリート分野において、フライアッシュ、高炉スラグに代表されるように、各種産業廃棄物のコンクリート材料としての有効利用がおこなわれてきた。さらにセメント製造においても、原燃料として都市ゴミや廃タイヤなどの利用の研究がなされている。将来の展望として、環境負荷低減のためにもこれまで以上に産業廃棄物の有効利用が望まれる。しかし産業廃棄物の有効利用を促進するためには、どの資源が利用可能で、どの資源が利用不可能であるのか判定する必要がある。廃棄物中には重金属が存在する場合があります、廃棄物を含むコンクリートから重金属が溶出してくる可能性がある。重金属の溶出を評価するためのツールとして溶出試験があるが、実験室レベルの供試体の大きさによる溶出結果を実構造物における環境影響への絶対的な評価に換算することは非常に難しい。しかし、セメント・コンクリート分野における、産業廃棄物の更なる有効利用を考えると、コンクリート材料の評価システムが必要不可欠である。そこで本研究では、施工性、構造物の要求性能及び環境汚染等の材料評価¹⁾のうち、重金属による環

境汚染の評価に着目し、コンクリートからの重金属溶出の評価システムの構築を目的として、溶出試験により新規材料評価を行う方法についての検討を行った。

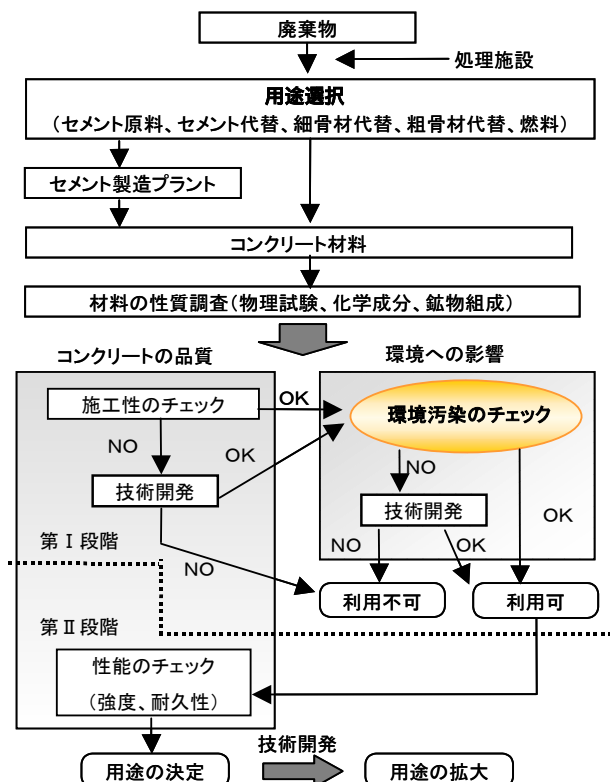


図 - 1 材料評価システムの全体図¹⁾

*1 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

*2 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

2. 本研究で提案する評価方法の概要

既往の研究において示された新規材料に関する評価システムの全体図を図 - 1 に示す¹⁾。これには重金属類はコンクリートが硬化すれば溶出する可能性は殆どないとされており、環境汚染のチェックについての詳細な評価方法は提示されていない。そこで、本研究ではコンクリート材料に起因する環境汚染問題の中でも重金属による汚染に焦点をあて、図 - 2 に示すような重金属溶出に関する評価方法を構築した。図 - 2 は、重金属に関する適切な情報の収集と、新規材料を混入させたセメント硬化体に対する溶出試験の実施の2つのプロセスにより総合的に評価することを意味している。

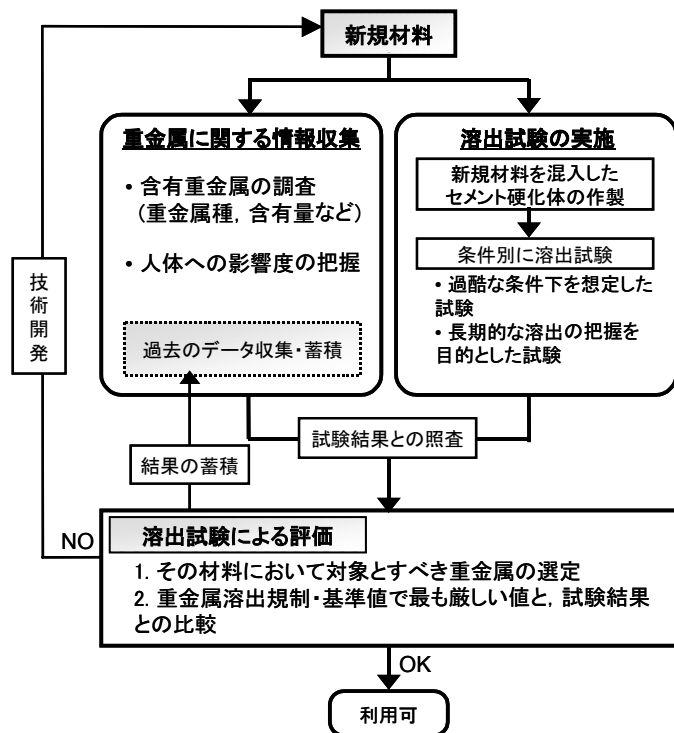


図 - 2 重金属溶出に関する評価方法全体図

3. 評価方法の特徴

3.1 重金属に関する情報収集

(1) 新規材料中に含有される重金属の調査

新規材料の環境評価を行うにあたって、材料中に含まれる重金属の種類、量及びそれぞれの重金属が人体に及ぼす影響等を把握することが求められる。

現在、コンクリート材料における混和材代替に使用できる可能性が高いものとして焼却残渣が挙げられる。そこで、本研究においては焼却残渣の利用に焦点を置いた。例として表 - 1²⁾に飛灰(ストーカ飛灰, 流動床飛灰, バグフィルター灰) 焼却灰に含まれる重金属の成分を示す。表 - 1 より、焼却残渣を新規材料とした場合には、含有量の多い銅, 亜鉛, 鉛, 3つの重金属を主に評価対象と考えることができる。ただし、これは一例であり実際には人体への影響等も考慮しつつ対象金属は決定すべきである。対象金属を決定することは重要であると考えられ、重金属類に関する情報の収集により、評価の効率性を高めることができ、試験計画の簡便化, コスト削減につながるのではないかとと思われる。

表 - 1 焼却残渣内における重金属含有量²⁾

項目	ストーカ飛灰	流動床飛灰	バグフィルター灰	焼却灰
Mn	340	1000	200	1200
Cu	660	4100	380	2700
Pb	3100	1400	790	1100
Zn	10000	4400	2000	5100
Cd	110	25	31	13
Hg	23	0.66	3.8	0.19
As	28	8.3	12	6.5
Cr6+	2.4	< 0.7	< 0.7	< 0.7

単位: mg/kg

(2) 過去のデータの活用

様々な新規材料について溶出試験を繰り返すことにより、その結果が蓄積されていく。そして、この蓄積されたデータを使用することで、解析的検討および比較により試験結果の確かさを確認することができる。また、図 - 1 のシステム図において技術開発とあるが、これは現段階で利用不可能とされた材料についても技術開発により利用可能となるかもしれないということを示している。このような場合、蓄積データは技術開発によりどの材料が利用可能となりうるかの判断材料ともなる。よって、本研究における重金属溶出の評価システムにおいては、意識してデータを整理し蓄積していくことは重

要な意味をもつと思われる。

(3) データ構築の方法について

廃棄物の有効利用において、これまでに様々な廃棄物からの重金属溶出に関する検討が数多く実施されている。しかし、各検討が個別になされているため、また、それぞれの廃棄物の種類別に試験方法の統一がなされていないため、試験・分析結果による評価・検討が困難となっている。これは有効な知見が必ずしも集約されていないことに要因があるといつてよい。ここで必要となるのは、より詳細な試験結果等を共通の軸上で議論することを可能とするために、共通のフォーマットにデータを整理統合することである。そこで本研究においては、コンクリート材料における混和材代替に使用できる可能性が高い焼却残渣に関するフォーマットの作成を試みた。

フォーマットにおける項目を図 - 3 に示す。

(i)何を焼却した焼却残渣であるのかを選択する。
(ii)焼却の方式を選択する。(iii)その焼却残渣の粒径を選択する。これらの手順で灰の種類を分別する。焼却する物質によってその灰の組成に相違があるため、(i)のように焼却物質によって分別することが必要となる。次に、表 - 1²⁾、表 - 2³⁾に示すようにそれぞれ焼却方法によってその焼却温度等に相違があるため、また、重金属類の揮発や凝縮により重金属類の含有量は変化するとする報告⁴⁾があるため、(ii)のようにその焼却方式による分別が必要となると考えられる。さらに、焼却残渣の粒径によって重金属存在割合が変化すると報告⁵⁾もある。フライアッシュが粒度分布等でⅠ～Ⅳ種まで種類分けされているように、粒径がコンクリートの組成に影響を及ぼす場合もあるため、粒径による分別も必要である。最後に、灰の置換率、供試体の配合、溶出試験の種類の分類をした後に結果を入力し、データ構築を行う。

このようにして、廃棄物の特徴を理解し、それぞれに分類を設け共通のフォーマットでデータ蓄積を行うことで、迅速かつ効率的な評価・

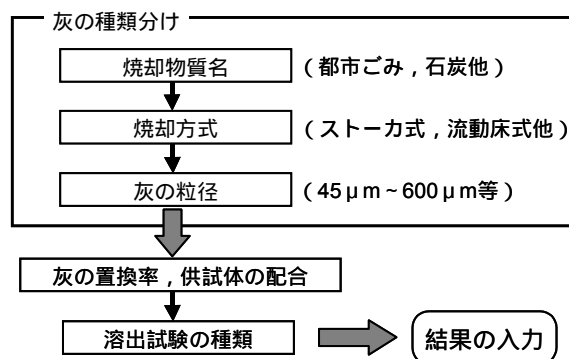


図 - 3 焼却残渣に関するフォーマット項目

表 - 2 焼却炉別の焼却温度³⁾

焼却の種類	温度
流動床式	750 前後
ストーカ式	600 ~ 1000 程度
熱分解ガス化	500 , 1300 ~ 1450

検討が可能になると考えられる。

3.2 溶出試験の実施

(1) 構造物の用途区分

構造物がさらされる環境条件によって、重金属の溶出の様子は変わってくることが考えられる。例えばコンクリートが気中に暴露されている場合と水中にさらされている場合では気中にさらされるものの方が溶出する量は小さくなることは明らかである。そこで、本研究で提案した評価方法では、その新規材料を用いたコンクリート構造物の用途により最適な溶出試験を選定すべきであると考えた。

(2) 環境条件を考慮した溶出試験

コンクリートから重金属が溶出する可能性として、pH の低い状態等の過酷な環境下にさらされる場合と、長期にわたり水中にさらされ、微量ながらも徐々に溶出してくる 2 つの場合が考えられる。これより本研究の評価方法においては、この 2 つの環境条件を想定することとし、過酷な条件下を想定した試験方法としては粉碎試料を用いて行う環境庁告示 13 号試験、DEV S4 試験及びアベリラビリティ試験を、また微量ながら長期的に溶出が継続するような条件下ではタンクリーチング試験を用いることとした⁶⁾。

表 - 3 各種溶出試験方法および条件⁶⁾

溶出試験名	概略	形状	試料の寸法	液固比 (ml/g)
環境庁告示 13 号試験(日本)	純水を用い試料を振とう機により 6 時間平行振とう	粉碎試料	0.5~5mm	10
DEV S4 試験(ドイツ)	純水を用い試料をスターラーにより 24 時間かく拌	粉碎試料	5~10mm	10
アベイラビリティ試験(オランダ)	溶液を硝酸で pH7, pH4 で維持した状態で, 試料をスターラーにより 3 時間かく拌	粉碎試料	125 μ m	50
タンクリーチング試験(オランダ)	供試体を pH4 硝酸酸性溶液に浸漬し, 定期的に溶液採取	立方体	40mm	5

(3) 溶出試験概要

本評価方法で用いる溶出試験の概要を以下に示す。尚, これらの溶出試験の試験方法を表 - 3⁶⁾にまとめる。

a) 環境庁告示 13 号試験

この溶出試験は日本における溶出試験であり, 煤塵, 汚泥などの管理型埋立ての適否を判定するために用いられる。(以下 13 号試験と記述)

b) DEV S4 試験

この溶出試験は, ドイツの公定溶出試験法であり, 固体状, ペースト状廃棄物と汚泥を対象としたもので, 飲料水基準を用いた最終処分場所の決定に用いられる。(以下 DEV 試験と記述)

c) アベイラビリティ試験

オランダにおける公定溶出試験の 1 つであり, アベイラビリティとは, 何らかの要因によって細かく粉碎された状態になり, かつ酸性の溶媒に長期間さらされるという過酷な条件のもとで, 最終的に溶出する可能性がある最大溶出量として定義される。(以下 AV 試験と記述)

d) タンクリーチング試験

この試験は有姿の廃棄物(4cm×4cm×4cm 以上)を溶液中に浸漬させ, 溶媒を定期的に採取して溶出濃度を測定するものであり, 拡散現象に支配される長期的な溶出挙動を把握するものである。(以下 TL 試験と記述)

(4) 供試体内の含有量分布試験

既往の研究⁷⁾において, 8kg/m³の銅を意図的に含有させた 4cm のモルタル立方供試体を, 液固比 5(ml/g) 浸漬日数 1350 日間の TL 試験に供した後, 図 - 4 に示すようにオイルカッターにより切断し, その試料を JCI-SC4 に準拠し酸溶性試験を行いその銅の含有量の測定を行った。

図 - 5 に 1350 日間浸漬試験を継続した 4cm

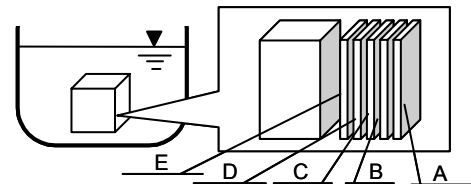
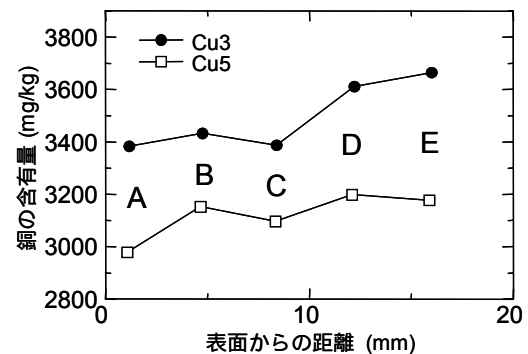


図 - 4 供試体の切断図



Cu3, Cu5はそれぞれ塩化銅を添加した水セメント比0.3, 0.5のモルタル供試体である。

図 - 5 供試体内でのCuの含有量分布

の立方供試体表面からの銅の含有量の分布を示す。表面から約 1cm 部分までは, 含有量が中央部と比較すると微量であるが含有量が少ないことがわかる。しかし, 溶液への溶出率を計算すると表面の側の切断部 A においても 0~20% であり供試体中における固定率が高い。またモルタル内部において重金属類の移動はかなり少ないことがわかる。さらに, 既往の研究⁸⁾によるコンクリート構造物中の Cr の挙動においてはコンクリート内部と表面部分では溶出挙動に違いが見られる。つまり, コンクリート内部の重金属は, 外部の溶液への重金属の溶出にはほぼ影響がないといえる。そこで, 構造物の表面をモルタル処理するような場合も想定し, 内部分, 表面部分について評価方法に区分を設ける必要

表 - 4 構造物の環境，用途別の評価方法

構造物の環境	用途	試験方法		溶出濃度基準値
気中	表面(2cm)	13号，DEV試験		表 - 5 に示した濃度の基準値の3倍
	内部			
土中	表面(2cm)	AV試験	TL試験	表 - 5 に示した濃度の基準値
	内部	13号，DEV試験		
水中	表面(2cm)	AV試験	TL試験	表 - 5 に示した濃度の基準値
	内部	13号，DEV試験		

表 - 5 環境省などが示す水質，土壤汚染に係わる基準値の中で最も厳しい値の一覧(mg/L)¹⁾

重金属	Cd	CN	Pb	Cr ⁶⁺	T-Hg	Cu	As	Se	Cl	O-P
基準濃度	0.01	ND	0.01	0.05	0.0005	1	0.01	0.01	200	ND
重金属	PCB	A-Hg	F	Zn	Fe	T-Cr	Mn	Na	Ca+Mg	Ni
基準濃度	ND	ND	0.8	1	0.3	2	0.05	200	300	2

があると考えられ，評価の条件については表 - 4 に示す通り，その構造物の環境と，前述したように表面部と内部で評価方法を区分することとした。

3.3 評価の指標

本研究においては濃度を指標として溶出に関する評価を行っている。しかし，構造物のような大きな躯体からの重金属の溶出を評価するにあたっては溶出濃度だけでなく，溶出してくる量についても考えることが重要であり，重金属の含有量と溶出率を併せて考慮した溶出量（溶出金属-mg/試料廃棄物-kg）を指標とした評価³⁾も行うべきである。しかし，この溶出量を指標として用いた場合，現在，根拠のある評価基準値がなく，この基準値の設定も困難であるため，ここでは表 - 5¹⁾にある環境庁などが示す水質，土壤汚染に係わる濃度基準値を評価基準値とし，濃度を指標として評価することとした。また，コンクリート内部の重金属の拡散速度は非常に遅いため気中の基準値は3倍値を採用した。

4. ケーススタディ

以下では，意図的に重金属を含有させたモルタル供試体に対して図 - 2 に示すような溶出評価を行ない，その適応性について検討を行なった。

4.1 試験体概要

表 - 1 に例を示したように焼却残渣中には銅，

亜鉛及び鉛が多く含まれている。そこで，本研究ではこれら3種の重金属に着目した。

セメントには普通ポルトランドセメント，細骨材には6号及び7号珪砂(混合比率は質量比で6号:7号=4:6)，練混ぜ水には純水を使用した。重金属については，試料の均質性を高めるために，重金属を練混ぜ水に完全に溶解させた状態で添加させる意図を含め，溶解度の大きい硝酸塩を選定した。また，重金属の添加量は，焼却灰等に含まれる重金属の量から将来コンクリートに含まれる最大量を予想し，全ての重金属について単位量 8kg/m³とした。この添加量は，実際に利用が想定される産業廃棄物の観点からすると過剰な量と考えられるが，評価の妥当性を検討するにあたっては，危険な領域において適切な評価が行なえるか否かの判断が必要であると考え，ここでは過剰の添加量を設定した。

尚，モルタルの水セメント比は0.40とし，以下では重金属と水セメント比を用いた略号 Cu4，Zn4，Pb4 を用いる。

4.2 分析方法

各溶出試験において採取した分析溶液については，原子吸光法により銅，亜鉛及び鉛の濃度を測定した。

4.3 溶出試験による評価

前述したモルタル供試体に対して28日間封緘養生後に，TL試験については供試体をそのまま浸漬させ，13号試験，DEV試験の試料につ

いては、供試体を粉碎後ふるいによって所定の大きさとし試験を行った。図 - 6 に溶出試験によって得られた溶液の濃度を示す。

AV 試験以外では鉛の溶出に比べて銅、亜鉛の溶出は明らかに小さく、銅、亜鉛の濃度は基準値である 1mg/L 以下であることがわかる。また、TL 試験の結果から長期的なこの 2 つの金属の最大溶出濃度をみても溶出は小さく、銅、亜鉛に関しては、AV 試験のような低 pH の溶液にさらされる条件下の試験方法でのみ溶出を著目すべき対象金属である。つまり、構造物が低 pH の溶液中にさらされる可能性のある場合、これだけの含有量をもつ材料は利用できないと判断できる。次に、前述したように銅、亜鉛は AV 試験以外では基準を満たしているのに対して、鉛については大きな溶出を示しており、すべての基準値を満足していないという結果となった。表 - 5 の重金属類の溶出規制・基準値からもわかるようにこの金属は微量でも人体に及ぼす影響が大きい。今後評価対象とする必要性が高いと判断できる。ただし、供試体に添加した鉛の量は、4.1 において想定しうる最大値としているが、過剰添加であることは否めないため、この結果がそのまま実現象を反映しているとは考えにくい。この評価方法の有効性を高めるにあたって、新規材料を使った試料によるケーススタディの検討がさらに必要であると考えられる。

5. まとめ

本研究では、コンクリートからの重金属溶出に関する評価方法を提案した。この評価方法においては、環境に対して影響を与える可能性のある重金属を消去法により選定すること及び溶出評価に関して今後の適切な方向性を示唆できた。また、不十分ではあるが、重金属溶出に関して危険性の評価をすることができた。

今回は重金属の溶出を最も厳しい溶出濃度の基準値と比較することにより評価を行った。しかし、今回の評価システムにおいては溶出量の評価に関して論じておらず、今後の課題として

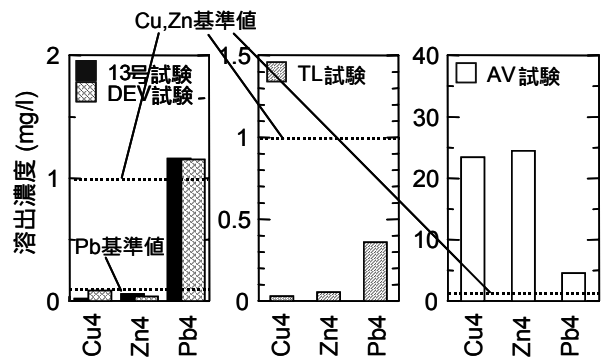


図 - 6 溶出試験結果

濃度だけではなく溶出量に関する評価も考えていかなければならないといえる。

参考文献

- 1) 三木浩司,小澤一雅：環境負荷低減型コンクリートのための材料評価システム,コンクリート年次論文報告集,Vol.19, No.1, pp.1111-1116, 1997
- 2) 特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル 廃棄物研究財団, 化学工業日報社
- 3) 佐藤政次：ごみ焼却技術絵とき基本用語 - タクマ環境技術研究会編, オーム社, 2003
- 4) 櫻井あやほか：焼成処理における都市ごみ焼却灰中重金属の挙動 - I.II.焼成温度・時間・雰囲気の影響 -, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.754-756, 2004
- 5) 櫻井あやほか：焼成処理における都市ごみ焼却灰中重金属の挙動 - I.粒径別キャラクターゼーションと焼成効果 -, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.751-753, 2004
- 6) 酒井伸一ほか：溶出試験の基本的考え方,廃棄物学会誌, Vol.7, No.5, pp.383-393, 2000
- 7) 河合研至, 賀谷剛志：銅を含有させたモルタルからの銅イオン溶出挙動に関する基礎的研究,セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.128-133, 2001
- 8) 貴田晶子ほか：廃コンクリート及びセメントからの重金属の溶出挙動,第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.686-688, 2004