

論文 セメント結合材から環境水中へ溶出する重金属類の定量的評価に関する研究

兵頭 正浩*1・佐藤 周之*2・桑原 智之*3・野中 資博*4

要旨： セメント結合材の安全性を評価するには、まずセメント結合材から溶出する重金属類などの有害物質を定量評価しなければならない。しかし、旧環境庁告示第 13 号で定められているように、閉鎖系の環境下でセメント結合材の安全性を評価する際には溶媒がアルカリ性となり、実際の供用環境とは異なると考えられる。本研究では、セメント結合材を用いた水環境修復資材の実使用を想定し、一般的な環境水中と同じ中性域での安全性評価を行った。その結果、アルカリ域と中性域では、各種重金属類の溶出特性が異なること、中性域では各種元素（Ca, Cr）の溶出濃度を推定式で表現できることを明らかにした。

キーワード： セメント結合材, 重金属類, 安全性評価, 定量的評価, 環境水

1. はじめに

我が国では環境基本法にはじまる循環型社会の形成に向けた法体系の整備が進められてきた。建設業界から発生する産業副産物総排出量は年間 7500 万 t（平成 15 年度）であり、産業廃棄物最終処分場の残余年数の切迫から、平成 15 年に建設リサイクル法が完全施行された。この建設リサイクル法により各種産業副産物の再資源化が義務付けられた。産業副産物の有効利用方法として、水環境改善のための材料に使用する例がある。例えば、海洋沿岸域にてフライアッシュを藻礁ブロックに複合利用すること¹⁾や、湖沼沿岸域にてポーラスコンクリートを植栽基盤として利用する²⁾など、積極的に活用が進められている。この様な資源循環利用の促進と水環境の修復を同時に進める際に、セメントを結合材とした産業副産物の利用・機能化による新たな水環境修復資材の開発が進められている。

しかし、セメントには生物にとって有害となるクロム、ヒ素、鉛などの重金属を 1kg あたり数 mg 程度含有しているとの報告がある³⁾。セメントを環境修復資材として使用する場合、その使用環境は土中や水中を含め様々であり、供用条件に応じて重金属類などの有害物質の溶出特性は異なると考えられる。

現在、我が国において、土中構造物の安全性を評価する際には、旧環境庁告示第 46 号「土壌の汚染に係る環境基準について」により定められた溶出試験方法が用いられており、また水環境中で供用するセメント材料の安全性を評価する際には、旧環境庁告示第 13 号「産業廃

棄物に含まれる重金属等の検定方法」（以下、公定法と呼ぶ）が用いられている。水環境中でセメント材料を用いた水環境修復資材を利用する際には、常に環境水と接しているため、セメント結合材に含有される重金属類が環境水中へ溶出する可能性が高くなる。したがって、開発した資材の安全性について厳密に評価する必要がある。しかし、公定法は、産業廃棄物の埋め立て最終処分を想定した有害物質溶出の危険性を評価するものであるため、著者らが指摘するように、公定法によって全ての安全性が確保できるとは言えず、多様化する産業副産物の利用形態に応じた適切な溶出試験方法を実施する必要がある⁴⁾。

公定法の手順は以下の通りである。まず試料が粉状の場合は有姿のまま、成形体試料については粒径を 0.5～5.0mm に破碎・調整する。溶媒は、塩酸で pH5.8～6.3 に調整した常温の蒸留水を用いる。液固比（液体 mL/試料重量 g）が 10 となるよう混合し、振盪幅 4～5cm、毎分 200 回の速度で、6 時間平行振盪する。振盪後、孔径 1μm のガラス繊維濾紙を用いて濾過し、その濾液を検液とする。公定法では、供試試料を液量/重量比で添加量を決めるが、実際の使用時には液体と固体の質量比に依存するのではなく、環境水（液体）と資材（固体）の接触面積により重金属の溶出量が決定され则认为られる。また溶出試験は閉鎖系で実施するため、セメント材料のように試験中に pH が変化するなど、試験終了時には初期設定と異なる条件下に置かれる試料では、本当の意味で安全性を確認できたとは言えない。なぜなら、

*1 鳥取大学大学院 連合農学研究科生物環境科学専攻 修士（農学）（正会員）

*2 高知大学 農学部准教授 博士（農学）（正会員）

*3 島根大学 生物資源科学部助教 博士（農学）（非会員）

*4 島根大学 生物資源科学部教授 農博（正会員）

実際の水環境は開放系であるため、溶出量を決定する重要な条件の一つである環境水（溶媒）の pH は中性を保つと考えられるからである。

著者らはこれまでに、セメントの種類および材齢の違いによる重金属類の溶出特性を把握しているが、実際の使用環境を想定した実験には至っていなかった。そこで、本研究では、セメント結合材を水環境中で用いる上で、使用環境条件を加味した適切な安全性評価を得る方法の確立することを目的とした。具体的には、溶媒の pH および溶媒と試料の接触面積を管理した実験を行い、各種元素の溶出特性を比較することで、安全性評価手法に必要となる要因について検討した結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 実験材料

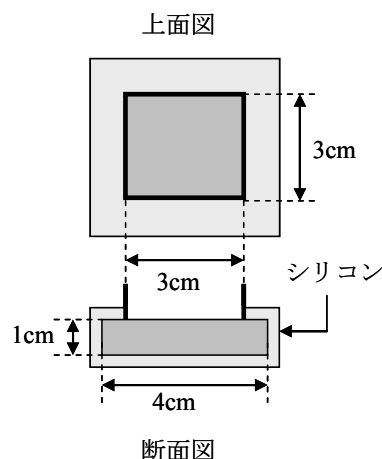
実験にはセメントの物理試験方法（JIS R 5201-1997）に基づいて作製したモルタルを用いた。使用したセメントは普通ポルトランドセメントである。モルタル供試体整形用型枠に充填し、テーブルバイブレータにて規定の締固めを行った後、湿気箱に 24 時間静置した。その後材齢 7 日まで標準水中養生を行った。その後、モルタル供試体をコンクリートカッターにて厚さ 1cm に切断し、4×4×1cm のモルタル片を 105℃にて 24 時間乾燥させた。作製したモルタル片を溶出試験用の供試体としたが、その際に溶媒とモルタル片の接触面積を一定とするために、モルタル片の 1 面以外の 5 面をシリコンで覆った。その概要を図—1 に示す。4×4cm の 1 面を除き、全てシリコンコークを塗布した。残った 1 面に対しては、3×3×0.6cm のアクリル製の枠を中央に設置し、外側を他の面と同様にシリコンコークで被覆した。この時、露出するモルタルの面積は 9cm² となる。

2.2 実験方法

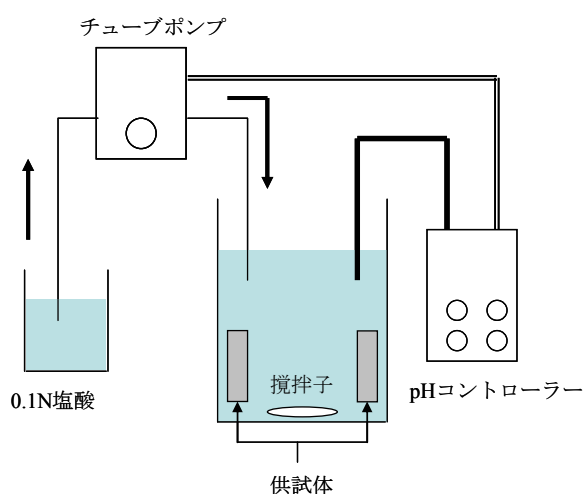
実験では、上述のモルタル片 2 個を 1L の蒸留水中に浸漬した。実験の概要を図—2 に示す。モルタル片と溶媒との接触面積は 18cm² (9cm²×2) であり、マグネティックスターラーで攪拌して経時的 (0, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 168h) に溶液を採水した。この時、pH コントローラーを用いて溶媒の pH を常時 7 付近とした場合 (N=3) と、同条件で pH コントローラーを用いないで場合 (N=3) で実験を行った。以下では前者で得た結果を Control 区の結果、後者を No-Control 区として表現する。

2.3 分析方法

各溶出試験において採取したそれぞれの試料水は、ICP 発光分析装置にて各種有害物質濃度 (As, Cd, Cr, Pb, Se) を測定した。このとき、セメント原料の代表でもある Ca, Al も併せて測定した。また、セメント結合



図—1 供試体の概略図



図—2 実験概略図

材から溶出する Cr 元素の形態は三価または六価の可能性があるので、本試験では全 Cr を測定した。なお、本研究で分析した全ての元素の定量限界値は 0.001mg/L である。試料水の pH については、セメントから溶出する元素に影響を与えることから比較電極法により求めた。

3. 結果と考察

3.1 セメント基本構成元素の溶出量

Ca 元素および Al 元素については、Se 元素および Cr 元素の除去性能を有しているとの報告⁵⁾があることから、セメント基本構成元素の中でも有害物質の溶出特性について検討する際に特に重要な元素と考えられる。また、溶媒の pH については、有害物質の溶出特性に影響を与えることが周知の事実となっている。

(1) 溶媒の pH の変化

溶媒の pH の経時変化を図—3 に示す。溶媒と供試体の接触面積を 18cm² (9cm²×2) と小さくしたにも関わらず、実験開始直後から No-Control 区では pH が上昇した。実験開始から 48h 後までは pH10 付近を推移しており、

それ以降については pH11 で一定となった。Control 区においては、実験期間中 pH の値はほぼ 7 で調整されており、本実験方法により中性域での溶出試験が可能であることを確認できた。なお、0.1N 塩酸で pH をコントロールしたが、中和に加えた塩酸量から溶媒の増加はほとんど無く、溶出する各元素濃度への影響はほとんどないと判断できた。

(2) Ca 元素の溶出特性

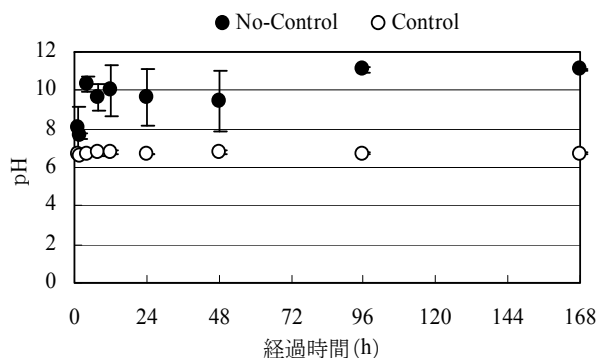
セメント硬化体の C-S-H ゲル ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) は、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ や $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ などのカルシウムシリケートが水と反応すること、および Ca^{2+} イオンと Si^{4+} イオンが反応することで不溶性相を形成し、その際に Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} などを安定化する。また、重金属類を固定する AFt ((tricalcium) -Aluminate Ferrite-tri (sulfate, hydroxide, etc) -hydrate) 相, AFm ((tricalcium) -Aluminate Ferrite · mono (sulfate, hydroxide, etc) -hydrate) 相も、C-S-H ゲルと同様に Ca を構成成分としている⁶⁾。

セメント硬化体からの水和物溶出機構の概要を以下に示す。細孔溶液と水和物の間には、各種の水和物の溶解度に基づく平衡関係が成立している。硬化体が淡水と接すると、各物質の濃度勾配により細孔溶液中の Ca と OH が外部へ拡散し、さらに外部に拡散した Ca と OH に見合うだけ水和物が溶解、細孔液中に供給される。その後、溶解しやすい $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に続き、C-S-H ゲルも溶解しやすくなる⁷⁾。このとき、C-S-H ゲル相に固定されていた重金属類が遊離し、水溶液中に溶出すると考えられている。

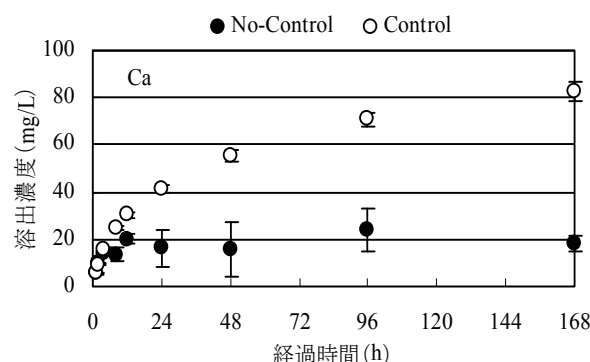
そこで、アルカリ域および中性域において溶出する Ca 量を評価した。Ca 元素濃度の経時変化を図—4 に示す。No-Control 区では、Ca 濃度は 12h 経過した時点で約 20mg/L まで上昇したが、その後濃度の変動はほとんど認められなかった。この要因としては、ビーカー内に白色沈殿物が生成していたこと、Ca が高アルカリ条件では凝集反応を起こすため、供試体から溶出した Ca は結晶として沈殿した可能性が考えられた。一方、Control 区においては、実験開始後から溶出濃度は上昇しており、168h 後には 82 mg/L の溶出量が確認された。その溶出量はアルカリ域の No-Control 区より多くなり、時間の経過とともに溶出量が増加した。

(3) Al 元素の溶出特性

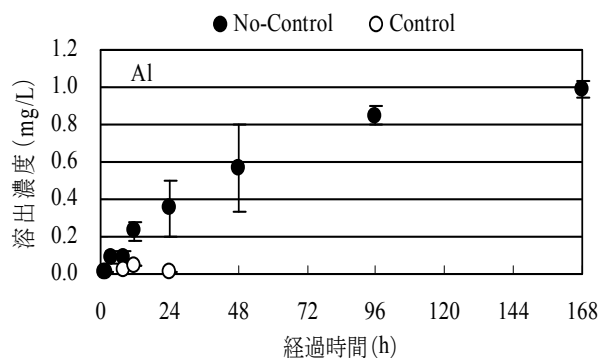
Al 元素は有害物質として定義されていないが、平成 15 年に厚生労働省により水道水質基準に定められ、基準値は 0.2mg/L 以下となっている。一方、重金属類の除去を目的としてアルミニウム化合物である硫酸バンド (硫酸アルミニウム) や PAC (ポリ塩化アルミニウム) として利用されていることから、セメント結合材から溶出する Al 元素が環境水中の重金属類と結合し沈殿させるこ



図—3 試験区における pH の変動



図—4 Ca 元素濃度の経時変化



図—5 Al 元素濃度の経時変化

とも考えられる。なお、Al 系凝集剤の最適 pH は 6～8 とされている。そこで、アルカリ域および中性域においてセメント材料から溶出する Al 量を評価した。Al 元素濃度の経時変化を図—5 に示す。No-Control 区においては、セメント結合材から Al 元素が経時的に溶出し、168h 後には 1.0mg/L 程度まで上昇した。一方、Control 区においては、中性域での Al 元素は、ほとんど検出されなかった。これは、Al 系凝集剤が pH 中性付近で凝集しやすいことと関連し、Al 元素が溶出したとしても何らかの化合物として沈殿した可能性が高いと考えられた。

3.2 各種有害物質の溶出特性

各種水質基準値およびセメントペーストから溶出する有害物質濃度を表—1 に示す。ただし、セメントペーストから溶出する有害物質濃度については、著者らが材

表—1 各種水質基準値およびセメントペーストから溶出する有害物質濃度

(単位：mg/L)

元素	環境基準 人の健康被害	排水基準 人の健康被害	地下水水質基準	溶出濃度*1
As	0.01	0.1	0.01	-
Cd	0.01	0.1	0.01	-
六価 Cr	0.05	0.5	0.05	0.062*2
Pb	0.01	0.1	基準なし	-
Se	0.01	0.1	0.01	0.005

ただし、*1:公定法における材齢 7 日のセメントペーストから溶出する有害物質濃度⁴⁾

*2:溶出濃度の Cr においては全 Cr の測定結果である

-: 定量限界以下

齢 7 日のセメントペーストから溶出する有害物質濃度を公定法により評価した結果を引用する⁴⁾。公定法における安全性評価の結果、Cr 元素および Se 元素に注意を払う必要があると考えられた。また、セメント結合材に含有される As 元素、Cd 元素、Pb 元素においても公定法では溶出濃度は定量限界値未満となったが、中性域での溶出特性が確認されていないことから、これらの元素についても評価した。

(1) As 元素の溶出特性

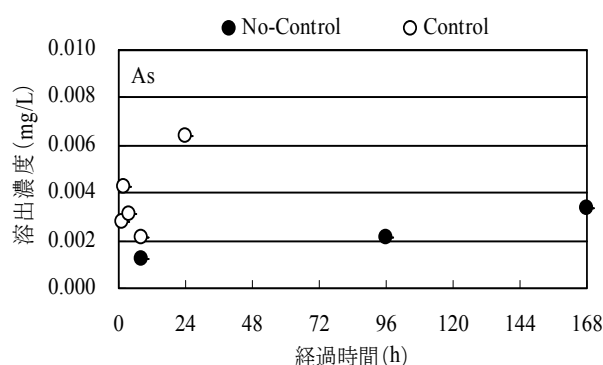
As 元素濃度の経時変化を図—6 に示す。No-Control 区では 8, 96, 168h に As 元素の溶出が確認された。その他の時間における溶出濃度は定量限界値以下であった。確認された溶出濃度は、最大で 0.003mg/L 程度の溶出量となった。一方、Control 区においては、1, 2, 4, 8, 24h に As 元素の溶出が確認されたが、実験開始 24h 以降には溶出は確認されなかった。このときの最大溶出濃度は 0.006 mg/L 程度となり、No-Control 区での最大溶出濃度の 2 倍となった。

重要となる点は、As 元素の溶出時間の違いである。No-Control 区の As 元素溶出濃度は 8, 96, 168h に確認され、その他の時間においては確認されなかったことから、溶出と沈殿を繰り返していることが考えられた。一方、Control 区では実験開始後 24h までの初期段階のみの溶出であったため、中性域で安全性を評価する際には、初期段階において溶出する As 元素について注意しなければならないと考えられた。

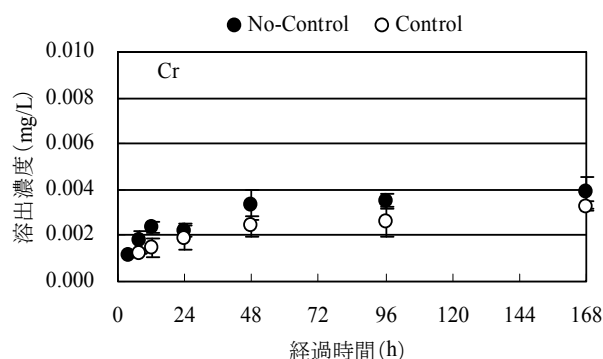
(2) Cd 元素の溶出特性

Cd 元素については No-Control 区および Control 区において実験期間中全て検出限界値以下の濃度であった。吉村らは、セメント結合材に普遍的なアルカリ条件下では Cd 元素が溶出しないことを報告しており⁸⁾、本研究の結果から同じ傾向が確認できたといえる。

また、セメント結合材の中性域における溶出に関しては評価結果の報告そのものが少ない。本研究の結果からは、溶媒が中性域でも Cd 元素は検出されなかったこと



図—6 As 元素濃度の経時変化



図—7 Cr 元素濃度の経時変化

から、水環境中への Cd 元素溶出の危険性は低い可能性が示唆された。

(3) Cr 元素の溶出特性

コンクリート打設時のブリーディング水には、比較的高濃度の Cr が含まれているが、セメントが硬化すれば AFm 相に固定され、溶出しにくい環境が形成されるとする報告がある^{9),10)}。しかし、水環境中で供用する際には、AFm 相に固定されていた Cr が Ca と同時に溶出する可能性がある。そのため、特に Cr の溶出については的確な安全性評価を行なう必要があると考えられる。

全 Cr 元素濃度の経時変化を図—7 に示す。No-Control 区においては、実験開始後 4h から溶出が確認され、168h

まで濃度は増加した。一方、Control 区においても No-Control 区と大きな差異は無く、実験開始後 8h から検出された。しかし、No-Control 区と Control 区において溶出濃度を比較すると、Control 区の方が若干少ない結果となった。

この要因としては、全 Cr 中に含まれる六価 Cr は水酸化物として沈殿しないことが関連していると考えられる¹¹⁾。つまり、中性域では三価 Cr が水酸化物として Al と結合し、沈殿量が多くなった可能性が考えられた。

(4) Pb 元素の溶出特性

Pb 元素濃度の経時変化を図—8 に示す。No-Control 区においては、実験開始直後から溶出が確認された。しかし、Control 区では定量限界以下となり溶出は確認されなかった。これは、Pb 元素が両性元素であるため、アルカリ性・酸性域で溶出量が多くなったこと¹²⁾、一方、中性域では Al 元素と凝集沈殿して Pb 元素量が減少した可能性が考えられた。この結果も、既述した Cd 元素と同様であり、Pb 元素は中性域において溶出する危険性が低いと判断できる。

(5) Se 元素の溶出特性

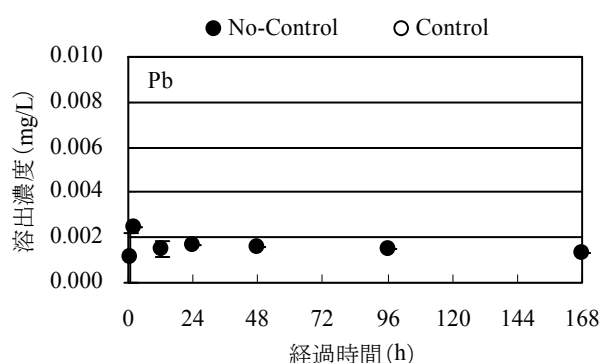
Se 元素濃度の経時変化を図—9 に示す。No-Control 区においては実験開始直後から溶出が確認された。また、他の有害物質元素の溶出濃度と比較すると、経時的な濃度変化に一定の傾向が見えず、不規則に増減していた。これは、Se 元素が半金属元素であるため、他の重金属元素とは溶出特性が異なることが考えられた。一方、Control 区においては、実験開始直後から 12h までは溶出が確認されたが、24h 以降には溶出は確認されなかった。

Se 元素の溶出時間においても As 元素と同様の傾向が伺えた。No-Control 区においては、時間の経過に伴い溶出濃度が増減していることから溶出と沈殿を繰り返していることが考えられた。また、Control 区においては実験開始後 12h までの初期段階のみの溶出であったため、中性域で安全性を評価する際には、初期段階において溶出する Se 元素について注意しなければならない。

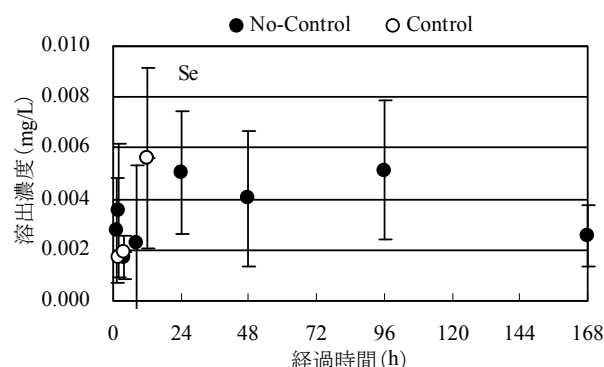
また、Se 元素の溶出濃度は、同系列におけるサンプル間のバラツキが特に大きかったことから、公定法で示されている様に、採水を一回のみ（実験開始から 6h 後）とした場合には、溶出する有害物質を正確に評価することは困難である。そのため、Se 元素の溶出量を定量評価するためには、複数回のサンプリングもしくは溶出総量で評価すべきと考えられる。

3.3 Ca, Al, Cr 元素の濃度推定式

実環境において安全性を評価する際には、セメント結合材から溶出する有害物質量を定式化することが有益であるとする。そこで、限定された室内レベルの環境ではあるが、濃度の推定が可能な元素について明らかに



図—8 Pb 元素濃度の経時変化



図—9 Se 元素濃度の経時変化

表—2 Ca, Al, Cr 元素の濃度推定式

	アルカリ域	中性域
Ca	-	$Y=0.8549\log_e X-0.1488$ $R^2=0.9663$
Al	$Y=0.0111\log_e X-0.0091$ $R^2=0.8978$	-
Cr	$Y=4.000 \cdot 10^{-5} \log_e X-4.000 \cdot 10^{-5}$ $R^2=0.9596$	$Y=4.000 \cdot 10^{-5} \log_e X-2.000 \cdot 10^{-5}$ $R^2=0.9530$

ただし、Y：濃度 (mg/L/cm²) X：経過時間 (h)

し、その要因について検討した。その結果、Ca, Al, Cr 元素の濃度を推定式で表すことができた。供試体の単位面積当たりから溶出する元素の濃度推定式を表—2 に示す。アルカリ域では Al, Cr 元素、中性域では Ca, Cr 元素を高い相関の下、推定式で表すことができた要因を以下に示す。

Ca 元素の濃度はアルカリ域では推定式で表すことはできなかったが、中性域では推定式で表すことができた。この要因については、凝集反応の影響が大きかったことに由来すると考えられた。つまり、アルカリ域で溶出した Ca 元素は凝集反応により結晶化するが、中性域で溶出した Ca 元素は凝集反応が起こりにくく水和物の溶出に伴い濃度が上昇したと考えられる。

一方、Al 元素の濃度推定式はアルカリ域では表すことができたが、中性域では表すことができなかった。この要因については、溶媒の pH を中性とした本実験条件下では、溶出した Al 元素が凝集沈殿した可能性が考えられた。そのため、沈殿量を定量評価することで溶出する Al 元素を定量評価できる可能性が考えられた。もしくは、中性域で Al 元素が溶出しないと仮定した際には、中性域において溶出する危険性が低いと判断できる。

また、Cr 元素においてはアルカリ域および中性域において溶出する濃度を推定式で表すことができ、違いを明確に表現することができた。この結果から、アルカリ域および中性域においてセメント結合材から溶出した Cr 元素の溶出速度は異なるが、他元素の影響による沈殿速度が一定である可能性が考えられた。

4. まとめ

本研究で得られた知見および結論を整理すると以下の通りである。

- (1)安全性を評価する際に、溶媒をアルカリ域および中性域とすることで Ca, Al, As, Cr, Pb, Se 元素の溶出特性が異なることが明らかとなった。
- (2) Cd, Pb 元素に関しては、中性域で溶出する危険性が低いことが明らかとなった。
- (3) As, Se 元素に関しては、経過時間における溶出濃度の変動が大きいことから、公定法のような定点観測では正確な結果が得られないことが明らかとなった。
- (4)アルカリ域になると凝集沈殿が生じ、セメント結合材から溶出した重金属類は沈殿することから安全性を過大に評価していたと考えられていたが、中性域でも凝集沈殿が生じるもしくは溶出量そのものが減少することが示唆された。
- (5)中性域において、セメント結合材から溶媒中に溶出する Ca, Cr 元素濃度を推定式で表すことができた。

5. 今後の課題と展開

本研究では、セメント結合材の安全性評価手法に必要な要因について検討した。その結果、アルカリ域と中性域では、各種重金属類の溶出特性は異なることが明らかとなった。また、公定法のように液量と重量比のみで安全性を評価するのではなく、液量と接触面積比で安全性を評価することも有用な手段であることがわかった。しかし、液固比での評価を否定する訳ではなく、対象試料により試験方法を選択できることが重要である。

今回は溶液中のイオン強度や共雑イオンの影響についての考察には至っていないため、セメント結合材から溶出する Ca 元素や Al 元素と凝集沈殿する量等を定量し、有害物質の総溶出量についても加味した実験を進めて

いく予定である。また、長期的実験において、セメント結合材から溶出する重金属類の溶出速度についても検討する予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、高知大学農学部流域水工学研究室の山崎周太郎氏、内田健一朗氏には多大なるご協力を頂いた。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費（基盤研究(B)(2)、課題番号 18380143）の補助を受けて行った。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 岩本裕之，島谷学，中瀬浩太：藻礁コンクリート，コンクリート工学，Vol.45，No.5，pp.119-125，2007.5
- 2) 武田字浦，田中周平，高木宣章，児島孝之：ポーラスコンクリートを用いたヨシの琵琶湖への植栽，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.1175-1180，2003.7
- 3) 高橋茂：セメントに含まれる微量成分の環境への影響，セメント・コンクリート，No.640，pp.20-29，2000.6
- 4) 兵頭正浩，佐藤周之，桑原智之，野中資博：環境水中で用いるセメント系結合材の安全性評価手法に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.2，pp.343-348，2007.7
- 5) 八巻昌弘，関廣二：アルミニウムイオンおよびカルシウムイオン併用凝集沈殿法によるセレン，ヒ素，六価クロム除去，用水と排水，Vol.47，No.5，pp.54-59，2005.5
- 6) 伊東裕恭：廃棄物からの重金属溶出抑制，無機マテリアル学会誌，No.12，pp.497-503，2005.12
- 7) 坂井悦郎，久田真，杉山隆文：セメント・コンクリートからの微量成分の溶出と水和物の溶脱，コンクリート工学，Vol.41，No.12，pp.18-22，2003.12
- 8) 吉村英基，加藤進，高橋正昭：廃コンクリート及び鋳物スラグ・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.48，pp.55-57，2003
- 9) 土木学会：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題，社団法人 土木学会，pp.41-61，2003
- 10) 盛岡実，中村圭介，七沢章，坂井悦郎，大門正機：各種カルシウムアルミネートの水和にとまなう六価クロム収着挙動，Journal of the Society of Inorganic Material Japan，No.10，pp.355-362，2003.10
- 11) 恵藤良弘，中原敏次：無機排水処理技術，工業調査会，pp.171-176，2005
- 12) 宮口新治：溶出条件の違いによる岩石からの重金属類の溶出特性について，地質と調査，No.2，pp.14-19，2006