

論文 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

兵頭 正浩^{*1}・佐藤 周之^{*2}・桑原 智之^{*3}・野中 資博^{*4}

要旨：近年，産業副産物が様々な形で水環境中に投入されている。本研究では，セメント系材料を環境水中で利用する際の安全性評価方法について検討した。従来から利用される（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」に基づく溶出試験方法について検討した。その結果，検体中の重金属の溶出特性が異なるため，画一的な溶出試験方法を適用するだけでは，一部の溶出濃度が過小評価されることが明らかとなった。また，重金属の溶出量を濃度で表すことは，必ずしも検体から溶出する重金属の総量と一致しないため，適正な安全性評価試験の確立が今後の課題であることが明らかとなった。

キーワード：セメント系結合材，重金属，振とう試験，カラム試験

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構築に向けた法体系の整備が進められてきた。フライアッシュやスラグ類，あるいは解体コンクリートといった産業廃棄物（現在の産業副産物）についても，建設リサイクル法の制定により再資源化が義務付けられ，産業分野を中心とした再利用・有効利用が取り組まれている。しかし，産業廃棄物の最終処分場容量の限界には変わりがなく，より一層の循環利用の推進が必須である。

これら産業副産物の有効利用方法として，海域や淡水域における藻礁・漁礁ブロックとして環境水中に大量に投入される事例¹⁾も数多く報告されている。各種産業副産物が持つ特性を活かした有効利用方法として高く評価できる一方で，元来は廃棄物として処分されていたことは否定できない事実である。つまり，新たな環境負荷となる可能性についての十分かつ適正な評価が要求されるのである。

現在までに，重金属をはじめとする各種有害物質の溶出試験方法として，我が国では（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），ドイツではかく拌試験として DEV S4 試験，オランダではタンクリーチング試験やアベイラビリティ試験が行われている²⁾。しかし，これらの試験方法は全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。特に公定法は，沈降堆積型海洋投入によって処分される廃棄物が，10 倍量の溶媒と接触して溶出するときの濃度と画一的に仮定し，決定されている。つまり，公定法による評価が万全とは言えず，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が必要となる。

セメント系材料は，各種副産物の再資源化に際して結合材として多用される。しかし一方で，セメント硬化体からの重金属溶出の危険性も報告されている³⁾。そこで本研究では，まずセメント硬化体からの各種有害物質の溶出特性について，閉鎖系の実験条件となる公定法で確認した。続いて，環境水中におけるセメント系材料の利用を想定し，閉鎖系ではあるが，より溶媒量（液固比）を大きくした通水条件の元でセメント硬

*1 鳥取大学大学院 連合農学研究科博士課程 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 生物資源科学部研究員 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）

化体から溶出する有害物質の特性を検証し、今後必要と考える適正な安全性評価手法について検討した。

2. 実験概要

2.1 実験材料

本研究で用いたセメント材料は、普通ポルトランドセメント（OPC）および高炉セメント B 種に分類され、普通ポルトランドセメントと高炉微粉スラグをそれぞれ 50%の割合で混合した高炉微粉スラグセメント（BFC）であり、両者を用いて W/C=50%のセメントペーストを作製した。練り混ぜ後 24 時間静置し、所定の材齢（3, 7, 14, 28 日）まで標準水中養生を行った。なお、材齢 1 日のものは養生をせずに実験に供している。全ての試料は、ハンマー等で破碎した後、公定法に基づいて粒径を 0.5mm 以上 5mm 以下となるよう調整し、105℃で 24 時間乾燥させ溶出試験用試料とした。早期材齢（材齢 1, 3 日）の検討を行ったのは、現在著者らが進めている解体コンクリートの水質浄化資材としての利用⁴⁾を考える上で重要であるためである。特に再利用が困難な解体コンクリート微粒分は、コスト削減の観点から、解体現場で直接セメント結合材を使用して再利用を図るという構図も成り立つ。そのため、早期材齢を対象とした安全性評価も必要と考えた。

2.2 溶出試験の概要

本研究では、以下に示す二種類の溶出試験方法より安全性評価を行った。

(1) 振とう試験

セメントの種類および試料の材齢が重金属の溶出特性に及ぼす影響を明らかにするために、下記の実験 a), b) を行った。

a) 現在までに、様々な種類のセメントが開発・使用されており、セメントの種類に応じて各種元素の溶出特性は異なると考えられる。そこでまず、セメントの種類による溶出量の違いを確認することを目的として、二種類のセメント硬化体に対する溶出試験を行った。対象は材

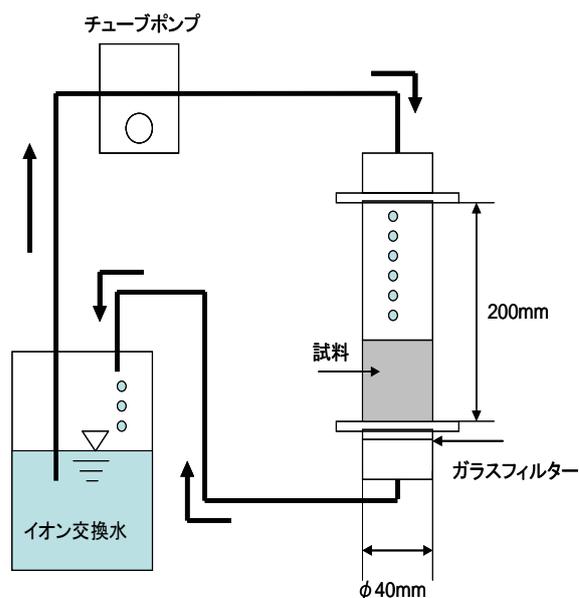


図-1 実験装置の概要

齢 1 日の OPC と BFC のセメントペースト粉砕物であり、公定法に定められている振とう試験に準拠し、実験を行った。

実験の手順を以下に示す。1000mL の三角フラスコに 50.0g の試料および 500mL の純水を投入し（液固比：10mL/g）、回転速度 200rpm にて 6 時間連続して振とうした。その後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターにてろ過したものを試料水とした。

b) 材齢の異なるセメント硬化体から溶出する有害物質の特性を把握するために、公定法に定められている振とう試験に準拠し、実験を行った。実験の手順は a) と同様であるが、本実験に用いた溶出試験用試料は材齢 1, 3, 7, 14, 28 日の OPC のセメントペースト粉砕物である。

(2) カラム試験

溶媒量を公定法よりも大きくし、溶媒量の違いが各種有害物質の溶出特性に及ぼす影響を評価するためにカラム試験法（以下、カラム法とする）を採用した。実験装置の概要を図-1に示す。実験には、材齢 7 日のセメントペーストを用いた。図-1に示す様に、カラム流出部に孔径 1.0 μm のガラスフィルターを設置した。

実験の手順を以下に示す。カラム内には材齢 7 日の試料 50.0g を充填した。タンク内のイオン交

表－2 セメントの種類（OPC, BFC）の違いと有害物質溶出量の関係

セメントの種類	溶媒の pH		As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)	Se (mg/L)
	試験前	試験後					
OPC	5.9	12.4	0.010 以下	0.010 以下	0.304	0.010 以下	0.020
BFC		12.4	0.010 以下	0.010 以下	0.064	0.010 以下	0.019

表－3 セメントペースト（OPC）の材齢の違いと有害物質溶出量の関係

材齢	溶媒の pH		As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)	Se (mg/L)
	試験前	試験後					
1 日	5.9	12.7	0.010 以下	0.010 以下	0.201	0.014	0.021
3 日		12.6	0.010 以下	0.010 以下	0.071	0.010 以下	0.019
7 日		12.6	0.010 以下	0.010 以下	0.062	0.010 以下	0.005
14 日		11.9	0.010 以下	0.010 以下	0.047	0.010 以下	0.017
28 日		12.6	0.010 以下	0.010 以下	0.068	0.010 以下	0.019
環境基準値*	6.5～8.5		0.010 以下	0.010 以下	0.050 以下	0.010 以下	0.010 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）

換水を電動ポンプにて下降流となるように流速 17.25mL/min で通水した。このとき、液固比が溶出する有害物質の特性に与える影響を明らかにするため、5L（液固比：100mL/g，以下 Sol-5L とする）および 10L（液固比：200mL/g，以下 Sol-10L とする）の溶媒を 1 循環，3 循環，5 循環，7 循環，10 循環させたカラム試験区（10 試験区＝溶媒量 2 種類×循環数 5 種類）を設けた。溶媒を通水した後，各カラムから流出する溶液を採取し，孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いてろ過したものを試料水とした。

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を測定した。また，試料水の pH は，比較電極法により求めた。振とう試験の a) については 2 サンプルの試料水を分析し，平均値を測定結果とした。振とう試験の b) およびカラム試験について 1 サンプルの試料水を分析し，その値を測定結果とした。

3. 結果と考察

3.1 公定法による評価

(1) 材料の違いによる有害物質溶出量の変化

セメントの種類（OPC, BFC）の違いと有害物質溶出量の関係を表－2 に示す。砒素，カドミウム，鉛はほとんど検出しないことを確認した。しかし，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 倍弱多い結果となった。普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種に含有するクロム量は同程度と報告⁵⁾ されていることから，BFC の溶出量が OPC の溶出量より小さくなった原因は，スラグ中の硫黄分が還元剤として働いたため，試料中のクロムが溶出しにくい環境が形成されたと考えられた。セレンについては，セメントの種類に関わらず同程度の溶出量であることが明らかとなった。

(2) 材齢の違いによる有害物質溶出量の変化

セメントペースト（OPC）の材齢の違いと有害物質溶出量の関係を表－3 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－3 の下段に併せて示す。ただし，人の健康の保護に関する環境基準（以下，環境基準という）では六価クロムが規制対象であるが，測定結果は全クロムであることに注意されたい。

砒素およびカドミウムについては、材齢に関わらず溶出を認められなかったが、クロム、鉛、セレンを検出した。これら三元素の内、環境基準の対象となっている鉛、セレンにおいては、材齢によって溶出量が環境基準値を上回る場合があることがわかった。セメントペーストの材齢により溶出量は異なり、特に材齢 1 日ではこれら三元素の溶出量が他の材齢と比較して大きくなった。この原因としては、早期材齢におけるセメント水和反応の進行度合いと関連すると考えられた。既往の研究によると、モノサルフェートはクロムの固定化 ($3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{Ca} (\text{SO}_4, \text{CrO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$) に貢献し、その固定能力も大きいことが報告されている⁵⁾。つまり、材齢 1 日程度では水和反応が十分に進行しないためモノサルフェートも十分に形成されず、結果としてクロム等の重金属類が水中に溶出したと考えられた。このことは、材齢が経過するごとに鉛とクロムの溶出量が減少することからも確認でき、重金属の固定効果にセメントの水和反応が影響することが確認できた。一方、セレンは材齢に伴う溶出量の変化があまり見られなかったが、これはセレンが半金属元素であり、重金属類と違ってモノサルフェートによる固定効果がないためと考えられた。

以上のことから、有害物質の種類によってセメント硬化体からの溶出特性は異なることが確認できた。また、セメント硬化体の材齢（養生期間）によりクロムや鉛の溶出量は異なることから、セメント硬化体を含む各種資材を水環境中に投入する場合、養生方法（水中養生や湿潤養生など）や養生期間（長期間や短期間など）を工夫することにより、有害物質の溶出抑制効果を発揮する可能性があるため、今後更に検討を進める予定である。

(3) 公定法による pH の影響

表-2 および表-3 に示したように、試験前後の溶媒の pH は大きく変化した。試験前の溶媒の pH は 5.9 であったが、セメント硬化体から水酸化物イオンが溶出した結果、溶出試験後には

pH が 11.9~12.6 と高アルカリ性を示す結果となった。これは公定法に示される振とう試験という閉鎖系の実験では当然の結果であった。

ただし問題は、様々な有害物質が pH によりその形態を変えるという点である。その一例として、河合ら⁶⁾は、溶液が酸性になるにつれ重金属である Cu および Zn の溶出量が大きくなることを明らかにしている。また、廃水中の重金属除去に一般的に利用される技術にアルカリ沈殿法がある。これはイオン態や錯体を為す重金属を水酸化物として析出沈殿させる方法であるが⁷⁾、セメント硬化体を公定法に準拠して評価すれば、水酸化物イオンを含む様々な元素が溶出し、一部アルカリ凝集沈殿に類する反応が生じている可能性がある。その結果、公定法終了段階で高アルカリ性を示す溶媒中においては、各種有害物質が沈殿し、測定対象とする溶媒中の濃度が過小評価されている可能性が示唆された。

3.2 カラム法による有害物質溶出特性の評価

セメント系材料を閉鎖系の溶出試験に供する場合、アルカリ分の溶出による pH の上昇は不可避である。しかし、例えば環境水中に投入する材料の安全性評価を実施する場合には、環境基準に規定されているような、中性域 (pH6.5~8.5) に対する各種物質の溶出特性を評価する必要がある。そこで、液固比を公定法の 10 倍 (Sol-5L)、20 倍 (Sol-10L) に設定した循環式試験方法による有害物質の総溶出量をカラム法により検討した。なお、本実験では、粒度を公定法と統一した材齢 7 日のセメントペースト破砕物を用いた。また、公定法の結果およびカラム法の結果から、本節で検討する有害物質は、特に溶出が確認されたクロム、セレンとした。Sol-5L と Sol-10L の実験結果は有害物質濃度 (mg/L) として得ることができるが、液固比の異なる公定法との比較を行うため、以下ではセメントペースト 1g から溶出する有害物質質量 (mg/g) として示す。

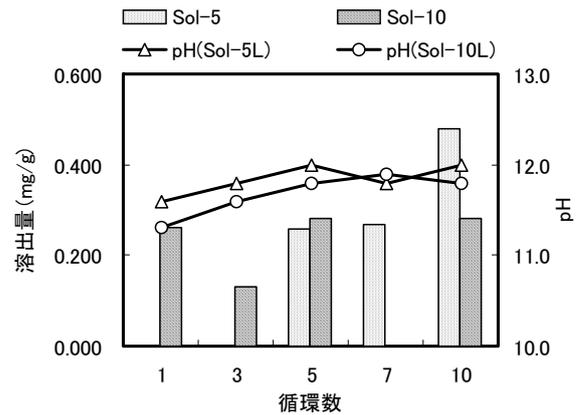
カラム法から得られたクロムおよびセレンの溶出量と試料水の pH の変化を元素ごとに図-2 に示す。また、前出の表-3 の結果のうち、

カラム法で使用した試料と同材齢（7日）のセメントペーストから溶出したクロムおよびセレンの溶出濃度（mg/L）を試料 1g から溶出した有害物質質量（mg/g）に換算した結果を表-4に示す。

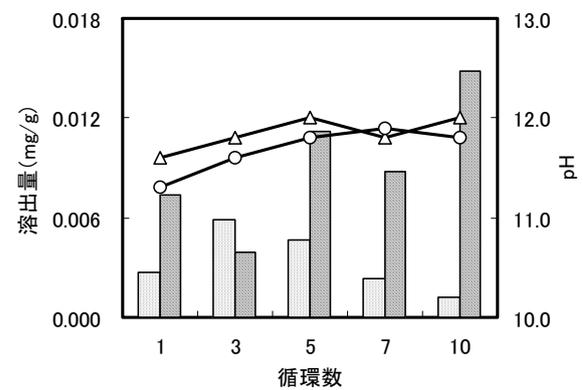
図-2 (a) のクロムの溶出量において、Sol-5L は循環数に応じた溶出量の増加を確認した。しかし、Sol-10L では循環数が増加しても溶出量は一定になる傾向がみられた。なお、Sol-5L の 1, 3 回目および Sol-10L の 7 回目においては溶出が確認されなかった。一方、図-2 (b) に示したセレンの溶出量はクロムと異なる傾向を示し、Sol-5L では循環数の増加にともない溶出量が減少するが、Sol-10L では循環数の増加にともない溶出量が増加した。つまり、金属元素であるクロムと半金属元素であるセレンでは溶出特性が異なるといえ、この結果は公定法で明らかになった傾向と同様である。

単位質量（1g）当たりのセメントペーストからの溶出量を図-2、表-4より比較すると、同一方法で試料水を作製し、測定したにも関わらず、クロムで最大 800 倍、セレンで最大 300 倍程度と、カラム法の結果は公定法の結果よりも大きくなった。本研究におけるカラム法と公定法の違いは、溶媒量（液固比）、pH および検体と溶媒との接触時間である。カラム法を採用した理由として、溶媒の pH を可能な限り中性域に操作する意図があったが、pH11.2~12.0 と、公定法で実施した場合の pH12.6 と比較して高いアルカリ性であることには変わりが無かった。評価すべき溶出量がこれだけ大きく異なるため、溶媒量（液固比）および検体と溶媒との接触時間を含めて、今後は溶出する有害物質の総量に及ぼした要因について更なる検討を進めていく必要がある。

また、カラム法において各種有害物質が凝集沈殿を起こしている可能性を確かめるため、カラム底部に設置したガラスフィルターを回収、分析を実施した。その結果、クロムおよびセレンの沈殿量は、試料 1g あたりに換算すると、それぞれの最大値は 0.0003mg/g、0.0001mg/g 程度



(a)クロムにおける試験結果



(b)セレンにおける試験結果

図-2 有害物質質量と試料水の pH（カラム法）

表-4 有害物質質量と試料水の pH（公定法）

材齢	試料水の pH	Cr (mg/g)	Se (mg/g)
7 日	12.6	0.00062	0.00005

とほとんど検出されなかった。また、両性元素である鉛においても、最大値は 0.0003mg/g 程度とほとんど検出されなかった。

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)セメントの種類に応じて有害物質の溶出特性は異なり、同一種類であっても材齢により溶出量が異なる。
- (2)公定法によるセメント系結合材の安全性を評価する場合、溶媒は強いアルカリ性を示し、溶出の危険性がある有害物質の溶出を抑制す

る可能性がある。

- (3)セメントペーストからは、特にクロムとセレンの溶出の危険性が高い。
- (4)金属元素であるクロムと半金属元素であるセレンでは、セメントペーストからの溶出特性が異なる。
- (5)セメントペーストの安全性評価試験において、液固比および検体と溶媒との接触時間は各種元素の溶出量に影響を及ぼす。

本研究で対象としたのはセメント系材料であるが、先述したように様々な産業副産物が水環境中で様々な形態で使用され、今後もその量は増大すると考えられる。その際の安全性を評価する上で重要な点は、使用する材料の形態と環境条件であり、安全性評価にはこれらを加味した試験方法が必要である。公定法は閉鎖系環境を想定した試験方法と言え、セメント系材料のように溶媒の pH が高くなり過ぎる試料や溶出イオン量が多く溶媒中のイオン強度が高くなる試料では、一定の濃度以上にはならない可能性もある。そのため、公定法では安全性を過大に評価する危険性がある場合、新たな評価手法を導入する必要がある。例えば、アベイラビリティ試験のように pH7 に固定した条件下での溶出試験や、溶媒中のイオン強度が高くなり過ぎないように、液固比を考慮した溶出試験など、実環境により近づけた評価方法の開発・導入が挙げられる。

更に、公定法では溶出濃度 (mg/L) で安全性を評価しているが、本質的に問題とすべきは溶出する有害物質の濃度ではなく、環境中に投入する各種資材からの溶出の総量と考える。なぜなら、如何に溶出濃度が低くとも大量に投入すれば環境負荷総量が大きくなる。また、環境水という自然界と密接に関連するような水域においては、有害物質の生物濃縮の可能性も否定できない。そのため、材料から長期にわたって徐々に環境水中に溶出する有害物質の経時変化を明らかにしておき、単位質量当りの材料からの有害物質溶出量 (mg/g) と投入量の積で評価す

る必要があると考える。その際、セメント系材料から溶出する有害物質の種類に応じて溶出特性が異なることを認識しておく必要がある。

なお、本研究では、溶媒の pH の影響を排除することと、液固比および検体と溶媒との接触時間の違いによる有害物質溶出特性および溶出量の違いを十分に把握することはできなかった。今後、これらを実験課題に加え、実環境を想定した安全性評価試験方法について検討を進める予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、実験に多大なるご協力を頂いた高知大学農学部流域水工学研究室の山下敏史氏および島根大学生物資源科学部施設材料工学研究室の専攻生諸氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 福留和人, 鈴木達雄, 斉藤栄一, 長瀧重義: フライアッシュ硬化体のマウンド漁場造成への適用, コンクリート工学, Vol.38, No.12, pp.17-21, 2000.12
- 2) 河合研至, 加谷剛志: 各種溶出試験におけるモルタルからの重金属溶出挙動, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.353-359, 2002
- 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) 佐藤周之, 野中資博, 佐藤利夫, 桑原智之: 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, 農業土木学会論文集, No.238, pp.91-96, 2005.8
- 5) 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
- 6) 河合研至, 加谷剛志, 松村健司: モルタルからの重金属溶出評価試験方法, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.731-738, 2003
- 7) 恵藤良弘, 中原敏次: 現場で役立つ無機排水処理技術, 工業調査会, pp.143-186, 2005