

ノート

廃棄物リサイクル製品の安全性評価のための分析手法に関する研究

吉岡 理, 山崎美香*, 吉村英基, 秋永克三

Study of Analytical Technique on the Safety Estimate of Waste Recycling Products

Osamu YOSHIOKA, Mika YAMAZAKI, Hideki YOSHIMURA,
and Katsumi AKINAGA

廃棄物リサイクル製品の安全性評価を行うため、従来から実施されている溶出試験を補完する分析方法を検討することを目的として、埋め戻し材およびコンクリート廃材を試験対象とし、製品中に含まれる重金属類等について環境中での挙動を予測しうる試験法・試験条件について検討を行った。溶出試験に、エアレーション等による酸化促進条件、溶出溶媒の pH 条件等を付加した試験等を実施したところ、多くの条件が重金属類の溶出量を増大する要因となり得ることが明らかになった。

キーワード：廃棄物リサイクル製品、安全性評価、六価クロム

はじめに

廃棄物リサイクル製品の開発・普及は循環型社会の構築に不可欠なものである。三重県においてもリサイクル製品の利用促進を図るため、三重県リサイクル製品利用推進条例が平成13年に制定された。しかし、本条例に基づき認定されたリサイクル製品について、不正な製造工程の存在とともに使用環境中での六価クロムの生成が指摘され¹⁾、認定削除に至った事案が発生した。リサイクル製品の安全性確保と信頼性回復のため、監視の強化とともに既存の安全性評価手法を補完できる試験法が求められている。リサイクル製品の使用環境は、その使用状況により様々な状態にあり、使用環境の影響による重金属類の毒性変化、溶出量の増大等の変化等を考慮した評価法^{2, 3)}が必要と考えられる。その一方で、リサイクル製品の利用促進の観点からは、簡便で迅速な処理が可能な安全性評価手法が求められることから、従来から行われている溶出試験法を元に様々な条件を付加した試験方法や、建設系再生資材・再生製品について近年定められた試験方法^{4, 5)}について検討を行ったので、その結果を報告する。

* 三重県四日市農林商工環境事務所

試験方法

1. 試料

次の試料を本試験に使用した。

- 1) 埋め戻し材 6 試料 (環境中での六価クロムの生成が指摘され、施工現場から回収されたもの。試料 A ~ I)
- 2) 廃コンクリート材 (三面張り水路材料として使用され、改修工事に伴って回収されたもの)

2. 分析方法および装置

分析方法

Cr (): JISK0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法

Al, T-Cr, Fe: JISK0102 52.4 ICP 発光分光分析法

その他金属: JISK0102 52.5 ICP 質量分析法

装置

pH コントローラー:

(株) 東興化学研究所製 TDP-51

ICP 発光分光分析装置: Varian720-ES

ICP 質量分析装置: Agilent7500ce

3. 試験方法

1) 埋め戻し材

酸化数により毒性が異なるクロム等を対象項目とし、従来から実施されている土壤の汚染に係る環境基準に基づく溶出試験（環境省告示第46号法）（以下「溶出試験」という。）に加えて、次の試験を実施した。

(1) 酸化促進条件付加試験

ア エアレーションおよび溶出温度

六価クロム溶出量に及ぼす酸化的条件としてのエアポンプによるエアレーションおよび溶出温度上昇の影響を検討するため、ホットスターラーあるいは恒温振とう機を用いて次の条件で試験を行った。

ホットスターラーを用いた試験

イオン交換水と試料を液固比10：1で混合後、ホットスターラーを用いてかくはん数200rpmでかくはんし、かくはん終了後孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過を行い検液を得た試験条件を表1に示す。

表1 ホットスターラーを用いた試験方法

	液温	エアレーション	かくはん時間
試験1	40	無し	6hr
試験2	40	有り	6hr
試験3	室温	無し	6hr
試験4	室温	有り	6hr

恒温振とう機を用いた試験

イオン交換水と試料を液固比10：1で混合後、恒温振とう機を用いて振とう数200回/minで振とうし、振とう終了後孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過を行い検液を得た。試験条件を表2に示す。

表2 恒温振とう機を用いた試験方法

	液温	エアレーション	振とう時間
試験5	40	無し	6hr
試験6	40	無し	24hr
試験7	50	無し	6hr
試験8	50	無し	24hr
試験9	50	無し	48hr
溶出試験	室温	無し	6hr

イ 太陽光、紫外線照射

試料に太陽光あるいは紫外線を照射した後、

溶出試験を実施し、六価クロム溶出量に及ぼす太陽光、紫外線照射の影響を検討した。試料をシャーレに薄く入れ、屋外にて太陽光を40時間照射した試料を太陽光照射試料、この時の紫外線照射量と同量の紫外線を照射した試料を紫外線照射試料とした。

(2) pH条件付加試験

六価クロム等の溶出量に及ぼす溶出溶媒のpHの影響を検討するため、スターラーを用いながら、pHコントローラーによりpHを無調整の状態からpH6、pH4、pH6、pH8、pH10、pH12、pH8元のpHのように一定時間毎に変化させる（計6時間実施）試験（以下「pH変更試験」という。）を実施した。さらに、別に現在規格化に向けて検討が進められているpH依存性試験（連続調製方式）^{6,7)}に準ずる試験として、pH4、6、10、12に設定してそれぞれ6時間かくはんを行う試験（以下「pH固定試験」という。）を実施した。

なお、pHの調整には0.01～5.0mol/LのHNO₃およびNaOH水溶液を使用した。

(3) 全分解試験および土壤含有量試験

リサイクル製品中の重金属類含有量から溶出可能性を推定することを目指し、フッ酸による全分解試験および土壤汚染対策法の規定に基づく土壤含有量試験（環境省告示第19号）（以下「含有量試験」という。）を実施し、溶出試験による結果と比較した。

全分解試験は、試料約1gを量り取り、HNO₃5mLおよびフッ酸5mLを加え、150℃で加熱し分解した。これを3回繰り返し、その後25mLにメスアップし、静置後上澄みを検液とした。

2) 廃コンクリート材

粉砕せず利用有姿に近い状態（粒状、塊状）での溶出試験方法として、JISK0058-1（スラグ類の化学物質試験方法 - 第1部：溶出量試験方法）の5. 利用有姿による試験（以下「JISK0058-1-5試験」という。）およびタンクリーチング試験を実施し、溶出試験による六価クロム等の溶出量と比較した。また、溶出溶媒としてイオン交換水に加え、河川水および海水を用いた試験を実施し、比較を行った。

(1) JISK0058-1-5試験

JISK0058-1-5試験は、試料を破砕後ふるい分けし、粒径6.5mm以下の部分を試験に用いた。試験装置は溶媒タンク（ポリエチレン製ジョッ

キ) にかくはん翼とモーターからなるかくはん装置を装着したものである。試料約100g およびその10倍量のイオン交換水を加え、かくはん数200rpm で6時間かくはんし、終了後孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過を行い検液を得た。

(2) タンクリーチング試験

タンクリーチング試験は、セメントおよびセメント系固化材を原位置もしくはプラントにおいて土と混合する改良土の六価クロムの溶出試験に適用されるものであり、塊状にサンプリングした試料を溶媒水中に静置して六価クロム溶出量を測定する方法である。試料を砕いて合計400g程度の塊状に調製しジョッキに入れ、その10倍量のイオン交換水を入れ密封後、20°Cの恒温槽内に静置する。水浸28日後溶媒水を軽くかくはんした後、採水し孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過を行い検液を得た。

結果および考察

1. 埋め戻し材

1) 酸化促進条件付加試験

(1) エアレーションおよび溶出温度

ホットスターラーを用いた試験結果および恒温振とう機を用いた試験結果をそれぞれ図1および図2に示す。

ホットスターラーを用いた試験結果から、溶出温度の上昇、エアレーションのいずれも六価クロム溶出濃度の増加を引き起こすことがわかった。溶出試験による結果は、エアレーション有りの場合とほぼ同程度の結果となり、スターラーによる溶出試験を実施する場合に、振とうによる溶出試験と同様な酸化条件とするためには、エアレーションを行うことが必要と考えられた。また、恒温振とう機を用いた試験結果から、溶出温度の上昇、振とう時間のいずれもが六価クロム溶出量を増加させることがわかった。

(2) 太陽光、紫外線照射

太陽光あるいは紫外線照射を行った試料の溶出試験結果を図3に示す。無照射の試料の溶出試験結果と比較したところ、今回の試験条件による太陽光照射、紫外線照射ともに六価クロム溶出量におよぼす影響は認められなかった。

2) pH 条件付加試験

pH 変更試験結果および試料 H についての pH 固定試験結果を表3および表4に示す。pH 固定

試験結果から、溶出試験と比較して多くの金属

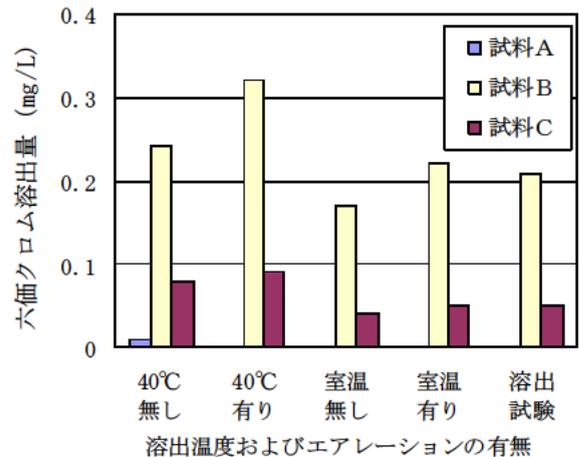


図1 酸化促進条件付加試験結果 (ホットスターラー使用)

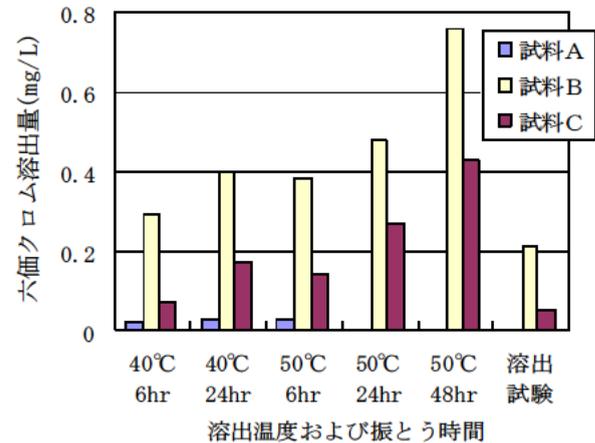


図2 酸化促進条件付加試験結果 (恒温振とう機使用)

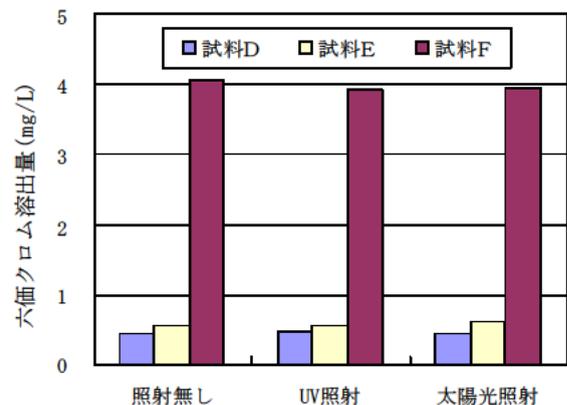


図3 太陽光・紫外線照射を付加した溶出試験結果

(イオン)について酸性側で溶出量が増加する傾向がみられたが、六価クロムはアルカリ側で増加、酸性側で減少し、Al は酸性側およびアルカリ側で増加し、中性で減少する傾向を示した。これらは各金属(イオン)特有の性状によるものと考えられる。pH4の条件でCd, Pbの溶出量が増加し、pH10で六価クロムの溶出量が増加している。重金属類等の含有量が多いものについては、その存在環境が酸性側またはアルカリ側に傾くと、溶出量が増加するおそれがあり、埋め戻し材等への利用に当たっては、注意を払う必要があると考えられる。

pH 変更試験結果についても、溶出試験による結果と比較して、多くの金属(イオン)について酸性側およびアルカリ側で溶出量が増加する傾向がみられた。しかし、その程度は pH 固定試験結果より小さく、いったん溶出した金属が pH の変化により、水酸化物の沈殿が生じる等に

表3 pH変更試験におけるCr()溶出量

試料	pH変更無	pH変更有
G	0.35	0.52
H	0.48	0.58
I	4.0	4.6

より溶出が抑制されたと考えられる。

3) 全分解試験および土壌含有量試験

全分解試験、含有量試験および溶出試験による測定結果を表5に、全分解試験結果に対する含有量試験結果、溶出試験結果の割合を表6に示す。

全分解試験結果に対する含有量試験結果の割合は金属により大きく異なり、12~96%の範囲にあり、T-Cr, Se, Cd および Pb が高かった。溶出試験結果に対する含有量試験結果の割合は5%未満であった。前項2) pH 条件付加試験にお

表4 pH変更試験およびpH固定試験における各種金属溶出量(供試試料:H,単位:mg/L)

金属種類	pH変更試験		pH固定試験			
	pH変更無	pH変更有	pH4	pH6	pH10	pH12
Cr ⁶⁺	0.48	0.58	0.18	0.27	0.66	0.63
Al	0.057	0.096	1.3	0.009	0.15	1.8
Mn	0.025	0.005	43	4.4	<0.005	<0.005
Ni	<0.005	0.020	0.24	0.089	<0.005	<0.005
Cu	<0.005	<0.005	0.014	<0.005	<0.005	<0.005
Zn	<0.005	<0.005	0.47	0.013	<0.005	0.005
Cd	<0.005	<0.005	0.060	<0.005	<0.005	<0.005
Pb	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005

表5 全分解試験、含有量試験および溶出量試験結果

(単位:mg/kg)

試料	方法	Al	T-Cr	Mn	Fe	As	Se	Cd	Pb
G	全分解	21000	590	5800	80000	6.4	0.66	2.0	33
	含有量	5000	540	4600	37000	0.76	0.63	1.4	29
	溶出試験	0.17	3.6	0.23	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01
H	全分解	21000	270	4300	34000	5.9	0.39	1.8	25
	含有量	2200	240	2200	16000	0.96	0.35	1.5	18
	溶出試験	0.21	5.6	0.08	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
I	全分解	16000	1200	13000	160000	4.3	0.63	3.3	42
	含有量	6100	1100	7800	91000	0.68	0.54	2.7	33
	溶出試験	0.15	38	0.039	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01

表6 全分解試験結果に対する含有量試験および溶出量試験結果の割合 (単位: %)

試料	方法	Al	T-Cr	Mn	Fe	As	Se	Cd	Pb
G	含有量	23	91	79	46	11	95	70	87
	溶出試験	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	4.4	<0.1	<0.1
H	含有量	10	88	51	47	16	89	83	72
	溶出試験	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	4.7	<0.1	<0.1
I	含有量	38	91	60	56	15	85	81	78
	溶出試験	<0.1	3.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	<0.1

いて、pH 条件によって重金属類等の溶出量が増加するものがあり、安全性評価のためには、溶出量試験に加え含有量試験等を実施する必要があると考えられる。

2 廃コンクリート材

3種類の溶媒を使用し、3種類の溶出試験の結果を溶出法別に整理したものを図4に示す。

イオン交換水を溶媒として使用した3種類の試験結果から、試料を溶媒中で静置させるタンクリーチング法で六価クロム溶出量が最も少なかった。かくはん翼を用いた JISK0058-1-5 試験による溶出量は、振とう操作を行う溶出試験による溶出量よりわずかに少なかった。

次に、試験方法別に溶出溶媒の影響を見ると、溶出試験では六価クロムの溶出量はイオン交換水および河川水を用いた場合ほとんど同じで、海水を用いるとイオン交換水の場合の約2倍となった。JISK0058-1-5試験では、溶出試験と類似した傾向であったが、河川水を使用した場合に少し増加する傾向であった。タンクリーチング試験ではイオン交換水に比べ、河川水では少し増加し、海水では約4倍に増加した。

まとめ

廃棄物リサイクル製品の安全性評価を行うため、埋め戻し材およびコンクリート廃材を試験対象とし、従来から実施されている溶出試験を補完する分析手法について検討した結果、以下の知見が得られた。

(埋め戻し材についての試験結果)

- ・溶出温度の上昇、エアレーションおよびかくはん(振とう)時間のいずれもが、六価クロムの溶出量を増加させる要因であった。
- ・太陽光および紫外線照射について、今回の試

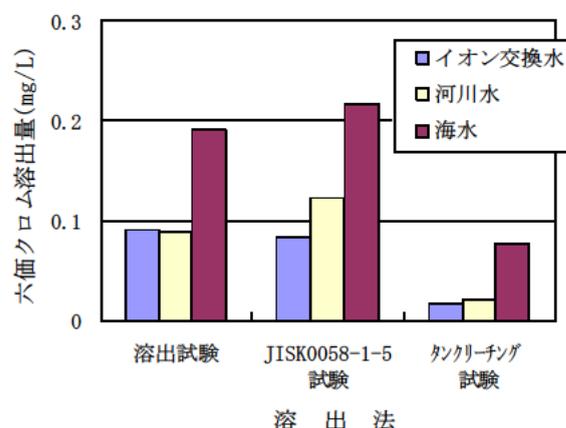


図4 溶出法別の六価クロム溶出量

験条件においては、六価クロムの溶出量に影響しなかった。

・pH 固定試験結果から、溶出試験と比較して多くの金属(イオン)について酸性側で溶出量が増加する傾向がみられたが、六価クロムやAlは異なる傾向を示した。これらは各金属(イオン)特有の性状によるものと考えられる。

・重金属類等の含有量が多いリサイクル製品については、その存在環境が酸性側あるいはアルカリ側に傾くと、重金属類等の溶出量が増加する恐れがあり、注意を払う必要があると考えられる。

・全分解試験結果に対する含有量試験結果の割合は金属により大きく異なり、12~96%の範囲にあり、全Cr, Se, Cd および Pb が高かった。

・溶出試験結果に対する含有量試験結果の割合は5%未満であった。

・pH 条件によって重金属類等の溶出量が増加するものがあり、安全性評価のためには、溶出量試験に加え含有量試験等を実施する必要があると考えられる。

(廃コンクリート材についての試験結果)

・イオン交換水を溶媒として使用した場合，タンクリーチング法で，六価クロム溶出量が最も少なかった．JISK0058-1-5試験による溶出量は，溶出試験による溶出量よりわずかに少なかった．
・溶出溶媒として河川水を用いた場合，六価クロムの溶出量は JISK0058-1-5試験，タンクリーチング試験では少し増加し，海水を用いた場合，溶出試験および JISK0058-1-5試験では約 2 倍に，タンクリーチング試験では約 4 倍に増加した．

文 献

- 1) 宮脇健太郎，大迫政浩，貴田晶子：再生製品の乾湿繰り返し試験における六価クロム溶出特性，第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1104-1106(2006)．
- 2) 吉村英基，加藤 進，高橋正昭：廃コンクリートおよび鋳物スラグ，廃砂からの重金属溶出挙動に関する研究，三重県保健環境研究所年報，No.18，55-57(2003)．
- 3) 六車満由美，藤田久雄：再生材・廃棄物にお

ける単一バッチ溶出試験(13号及び46号)と2段バッチ溶出試験の比較，香川県環境保健研究センター所報，No.3，175-180(2004)．

- 4) 一般廃棄物の溶融固化物の再生利用の実施の促進に係る通知の一部改正について，平成21年10月2日環廃対発第091002001号，環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部長．
- 5) セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案)，平成13年4月23日国官技第18号，国土交通省大臣官房技術調査課長．
- 6) 肴倉宏史，大迫政浩：建設系再生製品を対象とした環境安全性評価システムの廃棄物学会規格化への取り組み，廃棄物学会誌，18(6),321-329(2007)．
- 7) 一般社団法人廃棄物資源循環学会 廃棄物試験・検査法研究部会、JSMCWM-TS0102 pH 依存性試験方法(連続調整方式)(草案)(再生製品等に含まれる無機物質を対象とする連続調整方式による pH 依存性試験方法)(2008)