廃石膏ボードに含まれる重金属等の溶出に関する検討

小口文子1・山岸良典2・下嵜かえで1・山本一海3・鹿角孝男1

廃石膏ボードの埋立処分を想定した重金属の溶出特性把握を行った.

製造時期の異なる複数の廃石膏ボードについて、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」による溶出試 験及び「底質調査方法」による含有量分析を行い,重金属等の溶出について検討を行った.その結果,1970, 1980年代に製造されたものからカドミウム、鉛等が埋立判定基準を下回る濃度で検出された。また溶出がみ られた金属のうち、鉛安定同位体比の測定を行い、廃石膏ボード中の鉛安定同位体比について特徴的な値が得 られた.

キーワード:廃石膏ボード,重金属,溶出試験,鉛安定同位体比

1. はじめに

廃石膏ボードは、1998年、2006年の規制の強化 により、安定型産業廃棄物から除外されることと なった.

石膏ボードの埋立による生活環境保全上の支障の 可能性としては, 中毒事例が報告されている硫化水 素の発生1)の他,重金属の溶出が懸念されている2). 廃石膏ボードは主に破砕処理され, 埋立処分されて いることから, 最終処分場浸出水への重金属等の移 行可能性について溶出特性を把握しておく必要があ る.

本研究では、製造時期の異なる廃石膏ボードにつ いて,「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」3) による溶出試験を行い, 有害物質等の溶出状況を調 べた.

次に、溶出がみられた金属のうち、鉛については 安定同位体比(以下、同位体比と略記する)の測定 を行った. 同位体比分析は鉛の起源を推定するのに 有効であることが知られている5 ことから、廃石膏 ボードに含まれる鉛同位体比 (207Pb/206Pb, 208Pb/ ²⁰⁶Pb) の測定を行い, 日本の非汚染土壌や大気粉 塵などの鉛同位体比の文献値と比較し, 汚染源の解 明に同位体比が寄与する可能性について検討した.

2. 実験方法

2

2.1 廃石膏ボードの溶出試験及び含有量分析

実験には、表1に示す製造時期の異なるA~D の廃石膏ボードを用いた. これらの廃石膏ボード は、ボード用原紙を取り除いた後、粉砕し、ふるい を通過させ、粒径が 0.5mm 以上 5mm 以下のものを 試料とした.

表 1 使用した廃石膏ボード

廃石膏 ボード	採取場所	製造時期
A	一般住宅-新築時廃材	2000年
В	建物-解体時廃材	1985年頃
С	高校-解体時廃材	1985年頃
D	高校-解体時廃材	1975年頃

溶出試験は「産業廃棄物に含まれる金属等の検 定方法」3 によった. すなわち 1000mL ポリエチレ ン製容器に試料 50g, 精製水 500mL を加え, 常温 常圧で,6時間振とうした.その後,試料液を孔径 1μm のガラス繊維ろ紙 (GF/B) を用いてろ過し、ろ 液について pH, 電気伝導率 (EC), カドミウム, 鉛, 砒素、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カ リウム, 塩化物イオン, 硝酸イオン, 硫酸イオンの 分析を行った. カドミウムおよび鉛は硝酸による加 熱分解後溶媒抽出し、電気加熱原子吸光法により定 量した. 砒素は硝酸-硫酸-過塩素酸分解後, 水素 化物発生原子吸光法により定量した. また, カルシ ウム他の陽イオン成分はフレーム原子吸光法によ り, 塩化物イオン他の陰イオン成分は上水試験方法 により定量した.

1 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒 380-0944 長野市安茂里米村 1978

〒 383-0006 中野市厚貝

〒 380-8570 長野市大字南長野字幅下 692-2

3 長野県環境部廃棄物対策課

含有量分析は「底質調査方法」4) により実施し、カドミウム、鉛および砒素の3項目を分析した。カドミウムおよび鉛は廃石膏ボードを王水分解後溶媒抽出し、フレーム原子吸光法により定量した. 砒素は廃石膏ボードを硝酸-硫酸-過塩素酸分解後、水素化物発生原子吸光法により定量した.

2.2 廃石膏ボードの鉛同位体比の測定

鉛同位体比の測定は,廃石膏ボードを硝酸分解後, 鉛を溶媒抽出し,蒸発乾固後酸分解し,鉛濃度を調 整して試料溶液とした.

鉛同位体比は中込ら $^{5)}$ の方法により、ICP 質量分析装置(Hewlett-Packard 製、HP4500)を用いて、測定ポイント数 1 質量当たり 3 点,積分時間 1 ポイント当たり 2 秒,連続測定回数 5 回の条件で、試料の鉛濃度を約 10 $^{\mu}$ g/L に希釈したものについて、 207 Pb/ 206 Pb 及び 208 Pb/ 206 Pb の測定を行った。

3. 結果

3.1 廃石膏ボードの溶出試験結果

溶出液の pH および EC 値を表 2 に示す. pH は A, B および C は $6.4 \sim 7.0$ とほぼ中性であったが, D は 5.3 と弱酸性を示した. 電気伝導率は 4 試料ともにほぼ同じ値($195 \sim 205$ mS/m)であった.

表 2 溶出試験試料液の p H と電気伝導率

			(単位:mS/m)			
項目	А	В	С	D		
pН	7.0	6.4	6.4	5.3		
EC	197	195	205	198		

石膏の主成分である、カルシウム、硫酸イオンの溶出濃度を図 1 に示す。カルシウム、硫酸イオンともに A、B、C、D でほぼ同じ値を示し、硫酸カルシウムの溶解度 2.08g/L (25 $^{\circ}$ C) から計算した値(カルシウム:610mg/L,硫酸イオン:1470mg/L)とほぼ同じ値であった。 $A \sim D$ とも、溶出試験液は硫酸カルシウムの飽和水溶液となっていることが示された。

塩化物イオン、硝酸イオン、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの溶出濃度を図 2 に示す. いずれの試料も塩化物イオン、硝酸イオン及びマグネシウムの濃度は、 $2.3 \sim 7.4 \text{mg/L}$ と低い値であった. カリウムの濃度は C が 69 mg/L と最も高く、D の 2.5 mg/L とは大きな差があった. $A \sim C$ のナトリウム濃度

はカリウムの $40 \sim 74\%$ の濃度であった. 溶出液の 当量濃度組成を図 3 に示す. イオンバランスはその 差が 6% 以内であり、試料液の p H が $6.4 \sim 7.0$ とほぼ中性であった $A \sim C$ は陽イオンがわずかに過剰であったが、 p H5.3 と弱酸性であった D は陽イオンと陰イオンがほぼ一致した.

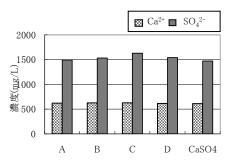


図1 溶出濃度(カルシウム、硫酸イオン)

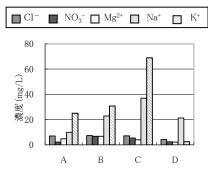


図2 溶出濃度(塩化物イオン、硝酸イオン、マグネシウム、ナトリウム、カリウム)

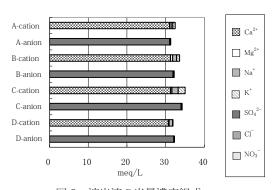


図3 溶出液の当量濃度組成

重金属(カドミウム,鉛,砒素)の溶出濃度を図4に示す。A はカドミウム,鉛,砒素の全ての濃度が0.005mg/L 以下であった。B, C はカドミウムの濃度がそれぞれ0.014,0.022mg/L であった。Dのカドミウムの濃度は0.086mg/L,鉛は0.010mg/L,砒素は0.012mg/Lであった。「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」®(カドミウム,鉛,砒

素とも 0.3 mg/L) と比較すると、カドミウムは基準を下回るものの比較的高い値を示した。 1997 年における (社) 石膏ボード工業会(以後、工業会と略記)による溶出試験結果 2)によると、砒素の溶出濃度は $<0.005 \sim 0.41 \text{mg/L}$ 、カドミウムは $<0.005 \sim 0.24 \text{mg/L}$ 、鉛は $<0.002 \sim <0.05 \text{mg/L}$ (注:分析機関により報告下限値が異なる)であった。

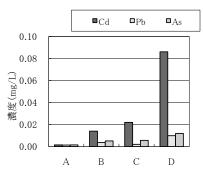


図4 溶出濃度(カドミウム、鉛、砒素)

3.2 重金属含有量と溶出率

廃石膏ボードに含まれる重金属の含有量と溶出し た重金属濃度から算出した溶出率を表3に示す.

表3 含有濃度、 溶出濃度から算出した可溶性の金属成分濃度

		(単位:mg/乾kg)			
項目	А	В	С	D	
カドミウム(含有)	0.31	0.82	0.92	2.2	
カドミウム(溶出)	0.02	0.14	0.22	0.86	
溶出率(%)	4.8	17	24	38	
鉛(含有)	7.1	25	9.1	40	
鉛(溶出)	0.01	0.04	0.02	0.10	
溶出率(%)	0.2	0.1	0.2	0.3	
砒素(含有)	0.6	2.1	0.96	1.0	
砒素(溶出)	0.02	0.05	0.06	0.12	
溶出率(%)	2.4	2.5	5.8	12	

Aはカドミウム、鉛、砒素の含有量及びカドミウム、砒素の溶出率が最も低い値を示した. 一方、Dはカドミウム、鉛の含有量が多く、また、溶出率は、すべての項目で最も高く、カドミウムでは 38%、鉛では 0.3%、砒素では 12%であった. Bと C は、含有量、溶出濃度、溶出率ともに両者で近い値を示し、それぞれの値が A と D の中間の値であった. Dで重金属の溶出率が高かった要因のひとつとして、溶出液の pH が低かったことが考えられる.

また、各廃石膏ボードの製造時期は A が 2000 年、B, C が 1980 年代、D が 1970 年代であり、工業会による溶出試験が行われた 1997 年以前製造の B, C, D で溶出がみられ、特に D では重金属の含有量が A の $1.6 \sim 7.2$ 倍、また、溶出率も $1.3 \sim 7.9$ 倍と高かった、当時の工業会による溶出試験結果をふまえて、

各メーカーにおいては品質管理の見直しが行われており²⁾,その後,重金属の溶出抑制について十分な対策がとられていることも,今回の実験の結果と無関係ではないと考えられる.

3.3 廃石膏ボード中の鉛同位体比の測定結果

廃石膏ボードA~Dの鉛の同位体比(207Pb/206 Pb. ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) を図5に示す.併せて, Mukaiら⁷⁾が 調査したアジア地域の大気粉塵の鉛の同位体比測定 結果及び田籠ら®, 丸茂ら®)による日本における 発電所や鉱工業などの人為的汚染の影響を受けて いない非汚染土壌の鉛同位体比測定結果を図中に 示す. 大気粉塵や土壌の鉛の同位体比は地域ごと に特徴的な値を示すことが明らかになっており、ア ジア地域の大気粉塵は 207Pb/206Pb が 0.82 ~ 0.95, 208Pb /206Pb が 2.00 ~ 2.20 の範囲にあり、日本 の大気粉塵については、207Pb/206Pb が $0.85 \sim 0.87$, 208 Pb / 206 Pb が 2.06 ~ 2.12 と狭い範囲にある 70 . また, 日本の非汚染土壌の鉛同位体比は²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pbが 0.84 ~ 0.85 , 208 Pb $/^{206}$ Pb が $2.09 \sim 2.11$ と,さらに狭 い範囲にある8)9).一方,実験に供した廃石膏ボー $\text{FO}^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ \(\text{t} \) 0.79 \(\sigma \) 0.85, \(\text{208Pb} \) \(\text{206Pb} \) \(\text{t} \) 1.95 ~ 2.05 であった. 日本の大気粉塵や非汚染土壌の 鉛同位体比と比較すると、これらとは重複せず、ま た,かなり広い範囲に分布しているという特徴がみ られた. B、Dの鉛同位体比は貴陽(中国)の大気 粉塵の鉛同位体比 (207Pb/206Pb 0.82 ~ 0.84, 208Pb $/^{206}$ Pb $2.00 \sim 2.05$) の付近にみられた.

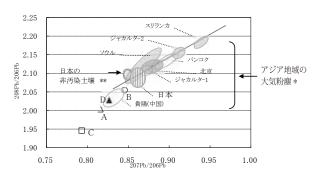


図5 石膏ボードA~DのPb同位体比(*、**: 文献値)

以上の結果から、廃石膏ボード中の鉛同位体比は 日本の大気粉塵や土壌の値と重複しない固有の値を 示すことが明らかになり、石膏ボードを原因とする 環境汚染があった場合に、鉛同位体比の測定を併用 することによって汚染源の解明に役立つ可能性が示 唆された.

4. まとめ

- (1) 廃石膏ボード 4 試料の溶出試験液は p H が弱酸性 (5.3) ~中性 (7.0) の値を示し, 硫酸カルシウムの飽和水溶液となっていることが示された. また, 塩化物イオン, 硝酸イオン及びマグネシウムの溶出濃度は 2.3 ~ 7.4mg/L と低く, C のカリウム濃度が 69mg/L と高い値を示した.
- (2) 各廃石膏ボードの製造時期は A が 2000 年, B, C が 1980 年代, D が 1970 年代であり, 工業会による溶出試験が行われた 1997 年以前製造の B, C, D で溶出がみられた . 廃石膏ボード D の溶出試験液の pH は 5.3 と最も低く, カドミウムの溶出濃度が 0.086mg/L と他に比べて高い値を示し, 鉛は 0.010mg/L, 砒素は 0.012mg/L であった. B と C は カドミウム (0.014 ~ 0.022mg/L) と 砒素の溶出がみられたが, A の重金属溶出濃度は 0.005mg/L 以下と, ほとんど溶出がみられなかった.
- (3) A ~ D の鉛同位体比 (207Pb/206Pb 0.79 ~ 0.85, 208Pb /206Pb 1.95 ~ 2.05) は, 既報の日本の大 気粉塵や非汚染土壌の値とは重複せず, また, か なり広い範囲に分布しているという特徴がみられた.

文 献

- 1) 井上雄三 編(2005) 安定型最終処分場にお ける高濃度硫化水素発生機構の解明ならびに その環境汚染防止対策に関する研究,独立行 政法人国立環境研究所研究報告,188,1-13.
- 2) 石膏ボード製品の最終処分に伴う有害物質に よる水質汚濁の防止について(平成9年5月 29日環境庁 報道発表資料).
- 3) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和 48年2月17日環境庁告示第13号).
- 4) 底質調査方法(昭和 63 年 9 月 8 日付け環水管 第 127 号).
- 5) 中込和徳, 鹿角孝男, 川村寶, 野中卓, 向井人史, 村野健太郎 (2005) 誘導結合プラズマ質量分析 法による降水中鉛安定同位体比の測定条件の 検討, 全国環境研会誌, 30, 227-232.
- 6) 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定 める省令(昭和48年2月17日総理府令第5号).
- Hitoshi Mukai et.al (1993)
 Characterization of sources of Lead in the Urban
 Air Using Ratios of Stable Lead Isotopes ,Environ.
 Sci.Techhnol., 27,1347-1356.
- 8) 田籠久也,川村秀久,松岡信明,田脇伸次(1999) 鉛同位体比を用いた石炭火力発電所周辺の環 境影響評価,環境と測定技術,26(4),20-24.
- 9) 丸茂克美, 江橋俊臣, 氏家 亨(2003) 日本 各地の土壌中の重金属含有量と鉛同位体組成, 資源地質, 53(2), 125-146.

Leaching property of heavy metals in waste gypsum boards

Fumiko Oguchi ¹, Yoshinori Yamagishi ², Kaede Shimozaki ¹, Kazumi Yamamoto ³ and Takao Katsuno ¹

- Nagano Environmental Conservation Research Institute, Recycling Society Division,
 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
- 2 Akkai, Nakano 383-0006, Japan
- 3 Nagano Prefecture, Environmental Department, Waste Control Division, 692-2 Habashita Minaminagano, Nagano 380-8570, Japan