ウッドチップ混入ポーラスモルタルの重金属吸着に関する研究

群馬大学大学院　学生会員　○関根　良将
群馬大学大学院　正会員　半井健一郎
群馬大学大学院　学生会員　鈴木　裕二
小林工業㈱　非会員　小林　祐介
群馬大学　非会員　蛯名　敬人
群馬大学大学院　正会員　森　勝伸

1. 緒言

産業活動の活性化に伴い，環境中に排出される有害廃棄物の問題がクローズアップされている．その中でも重金属は高い毒性を有するものが多く，これらは微量であっても繰り返し摂取することで体内に蓄積され，人体に悪影響を及ぼす．また，一旦環境中に排出された重金属は，有機化合物と異なり分解されないため，長期間に渡って環境に留まる．従って，有害な重金属が排出されるような場合には，これらを何らかの処理法を用いて定量的に除去する必要がある．

以前より，当研究室ではチップ化した間伐材とセメントを混合したウッドチップ混入ポーラスモルタル（以下，WPM）を開発し，重金属に対して高い吸着能を示すことを明らかにしている[1]．しかしながら，WPMの耐久性，吸着した重金属の再溶出については未検討であったため，本研究では，コンクリートの崩壊の指標であるCa^{2+}を溶脱させた劣化状態ポーラスモルタルを作製し，Ca^{2+}の溶脱率に対するWPMの重金属吸着性能を評価した．また，WPMに吸着した重金属の化学形態分析を行い，再溶出の可能性について考察した．

2. 実験概要

2.1 Ca^{2+}の溶脱率に対する重金属吸着性能の評価

2.1.1 試薬

硝酸鉛及び，硫酸銅(II)五水和物及び，酢酸カドミウム(II)二水和物全て和光純薬製のものを用いた．

2.1.2 劣化状態ポーラスモルタルの作製

ウッドチップ混入ポーラスモルタル（WPM）からCa^{2+}の溶脱を行うため，直径10 cm，高さ5 cmのカップ型のWPMを作製し，上部から水道水を透水，1日ごとにWPMから通過した水溶液をサンプリングし，試料水中のCa^{2+}を原子吸光光度計（AAS）により測定し，溶脱率を算出した．これより，Ca^{2+}の溶脱率が0%，25%，50%及び75%になったものを供試体とし，重金属吸着試験に用いた．

2.1.3 劣化状態ポーラスモルタルでの重金属吸着試験

銅（Cu），カドミウム（Cd）及び鉛（Pb）を混合した1×10^{-6} mol/dm^3 の重金属溶液 500 ml を調製し，材料比とCa^{2+}の溶脱率を変えた各供試体（Table 1）に通液し，その通過液に含まれる重金属の濃度を AAS により測定した．

Table 1　本実験で用いられた供試体

供試体	体積比 砂:ウッドチップ:セメント	Ca^{2+}の溶脱率, %
①	4 : 0 : 1	0, 25, 50, 75
②	2 : 2 : 1	0, 25, 50, 75

寸法:　100 mm × 50 mm

2.2 WPMに吸着した重金属の化学形態分析

2.2.1 供試体の調製

WPMにCu，Cd及びPbを吸着させたものを風乾し，これを乳鉢によって均質化したものを供試体とした．

2.2.2 化学形態分析

供試体に吸着した重金属の化学形態を分別するため，土壌の化学形態分析法[2]により，溶解度別に次の 5 つに分級した．

フラクション 1 は中性条件下で溶出する形態（主に塩化物），フラクション 2 は弱酸性条件下で溶出性を示す形態（主に炭酸塩），フラクション 3 は還元剤によって溶出する形態（主に酸化物），フラクション 4 は酸化剤によって溶出する形態（主に硫化物），フラクション 5 は強酸性条件下で溶出する形態（主にケイ酸塩）であり，フラクション 1 から 5 に行くに従い溶出しにくい形態となっている．

なお，分級操作は，中野らの方法[3]に従って行い，各フラクションの溶出液は遠心分離 (10,000 rpm, 30 分) で分取し，重金属の濃度を AAS で測定した．

3. 結果

3.1 劣化状態ウッドチップフィルターの重金属吸着試験

Figure 1 及び 2 に各供試体の Ca^{2+}の溶脱率に対する重金属の吸着率と pH の変化を示す．横軸に Ca^{2+}溶脱率

キーワード　ウッドチップ　重金属　カルシウム　吸着　ポーラス　フラクション
連絡先　〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1　群馬大学工学部　TEL0277-30-1613　FAX0277-30-1601

を，縦軸に重金属の吸着率と通過液の pH を示す.

砂とセメントで作製した供試体①において溶脱前では，Fig. 1 に示されるように，いずれも重金属を定量的に吸着していたが，Ca^{2+}の溶脱率が増加するに従って重金属の吸着率が急激に減少した. また，これに伴いpHも13から3まで低下することが分かった.

ウッドチップ，セメント及び砂で作製した供試体②（即ち，WPM）においては，Fig. 2 に示されるように，Ca^{2+}の溶脱率に関わらず，重金属に対し 80%以上吸着した. 一方，pH は試料①と比較して，大きく低下することはなかった. しかし，ウッドチップは透水することで，ウッドチップ自体が膨張するため，透水速度が変化しやすく，吸着率の再現性に影響することが明らかとなった.

3. 2 WPMに吸着した重金属の化学形態分析

Fig. 3にWPMに吸着した各重金属のフラクション分析の結果を示す. これより，Cuはフラクション2，3及び4に，Cdはフラクション2及び3に，Pbはフラクション3に，多く存在することが分かった. 従って，フラクション2 の割合が多いCdはWPMから再溶出する可能性が示唆される結果となった. 一方，Cu及びPbに関してはフラクション3～5の割合が多いため，WPMから再溶出する可能性は低いものと考えられる.

4. 考察

供試体①と②の間に重金属の吸着率に違いが見られたのは，骨材の種類も関与すると考えられる. 一般に，セメントの骨材に用いられる砂は，粒径が均一で小さく，密に詰まるので，水が通りにくい状態になっている. 一方，骨材がウッドチップのときは砂に比べ体積が大きく密度が低くなり，表面及び内部に多くの空隙が形成され，そこに重金属イオンが固定化されるものと予想される.

また，WPM に対する重金属間の吸着率の違いは，各重金属の吸着速度と共に吸着したときの化学形態の違いによるものが影響しているものと予想される.

5. まとめ

以上，砂とセメントの供試体では，Ca^{2+}の溶脱率が増加するに伴い，重金属の吸着率が減少し，pH も低下することがわかった. 一方，WPM は，Ca^{2+}の溶脱が進行しても pH の低下が抑制され，重金属の吸着性能を維持することができた. 従って，WPM は砂とウッドチップの両方を骨材として用いることで，長期間の重金属吸着が可能であると考えられる. ただし，Cd の化学形態は WPM から再溶出する可能性を示唆する結果となり，これについては今後の検討課題としたい.

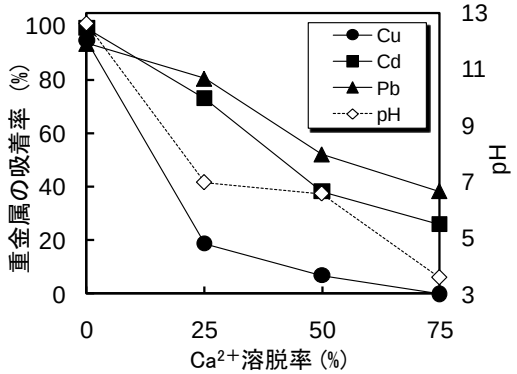

Fig.1 Ca^{2+}溶脱率に対する重金属の吸着率及びpHの変化（供試体①）

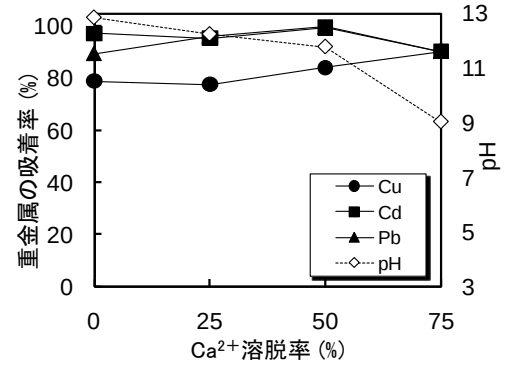

Fig.2 Ca^{2+}溶脱率に対する重金属の吸着率及びpHの変化（供試体②）

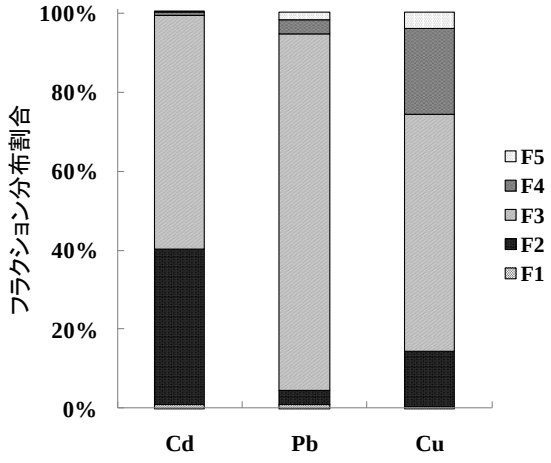

Fig.3 WPMに吸着した重金属のフラクション分析

参考文献

[1] 原 尚子 他：ウッドチップを使った Cd 及び Pb の吸着材の開発，日本分析化学会講演要旨集，54，p. 32(2005).

[2] A. Tessier, et al.: Anal. Chem., 51, 844 (1979).

[3] 中野浩司 他：分析化学, 59, 829 (2010).