

(69) セメントからのクロムの溶出特性を把握するための BCR 逐次抽出条件の改良

Improvement of the BCR sequential extraction procedure for the elution characteristics of chromium from cement

貫上佳則*, 雑賀弘晃*, 島貴富*

Yoshinori KANJO, Hiroaki SAIKA and Takatomi SHIMA

ABSTRACT; The BCR sequential extraction procedure has frequently been used to the distribution of metals for sediments. In this paper, we improved this procedure in order to obtain the elution characteristics of chromium from cement which shows high alkalinity. As the results, we proposed the new modified BCR sequential procedure added with the neutralization by acetic acid. In addition, we determined the chromium distribution in several kinds of cements by this new procedure.

KEYWORDS; sequential extraction procedure, BCR, chromium, cement and neutralization

1 はじめに

我が国では、年間約 8000 万トンものセメントが生産されており、その原料として、天然鉱物の石灰石や粘土、けい石などだけでなく、各種の産業廃棄物が原料として使用されている。そのために製品であるセメント中にこれら産業廃棄物由来の重金属が含まれることになり、セメントを使用する際に 6 価クロムなどの重金属の溶出が問題となる場合がある。セメントからの 6 価クロムの溶出現象やその対策については種々検討されている¹⁾³⁾が、クロムの溶出特性を把握するためには単に溶出試験を実施するだけでなく、セメント中にどのような形態でクロムが含まれているかを調べる必要がある。

一般に固体中の元素の形態分析には X 線回折装置が用いられるが、セメント中の重金属のような微量成分の分析には X 線回折装置を用いることができない。このような場合、間接的に固体中の存在形態を調べる方法として、逐次抽出法が用いられる。

逐次抽出法とは試料に対して抽出液を加え、振とう抽出を行ったあと遠心分離し(必要に応じてろ過)、この残渣に対して種類の異なる新たな抽出液を加えて順次抽出し、抽出されやすさの観点から、試料に含まれる成分を分画する方法である。実際に、土壌中の重金属に対して選択的に重金属を抽出する試みがなされている例が多く、都市ごみ⁴⁾や下水汚泥⁵⁾⁷⁾、焼却飛灰⁸⁾¹⁰⁾などにも逐次抽出法が適用されている。

このような逐次抽出法で土壌などに含まれる重金属を分画すると、試験法の種類にもよるが、通常以下のような画分に分けることができる¹¹⁾。

- (a)イオン交換態画分(主として、粘土粒子、鉄およびマンガンの水和酸化物、フミン酸等に吸着またはイオン交換結合している重金属)
- (b)炭酸塩結合態画分(炭酸塩として含まれている重金属)
- (c)鉄・マンガン水和酸化物結合態画分(鉄およびマンガンの酸化物に吸着あるいは共沈している重金属)
- (d)有機物結合態画分(有機物と結合している重金属)
- (e)残留物画分(結晶構造に保持された重金属)

* 大阪市立大学大学院工学研究科(Graduate school of engineering, Osaka City University)

過去、多くの研究者によって種々の逐次抽出法が提案されたが、試験方法が多数あり、それらの結果の比較が難しいという問題点があった。そこで、1987年にヨーロッパのBCR (The Community Bureau of Reference, 現 Standards, Measurements and Testing Programme) が底泥中の重金属を対象とした逐次抽出法を統一するためのプロジェクトを開始した。このプロジェクトでは、ヨーロッパの専門誌による研究機関同士での抽出方法や分析方法に関する種々の研究が行われ、1992年に3段階抽出法として確立された¹²⁾。その後の研究により改良が加えられ、現在に至っている¹³⁾。

このBCR 逐次抽出法 (以下、BCR 法と略す) はカドミウム、クロム、銅、ニッケル、鉛、亜鉛を対象とし、図-1に示すように3種の抽出液によって順に抽出操作を行う方法である。また、この方法の各Stepで用いられる抽出液とこれらによって抽出される形態は表-1に示すとおりである。

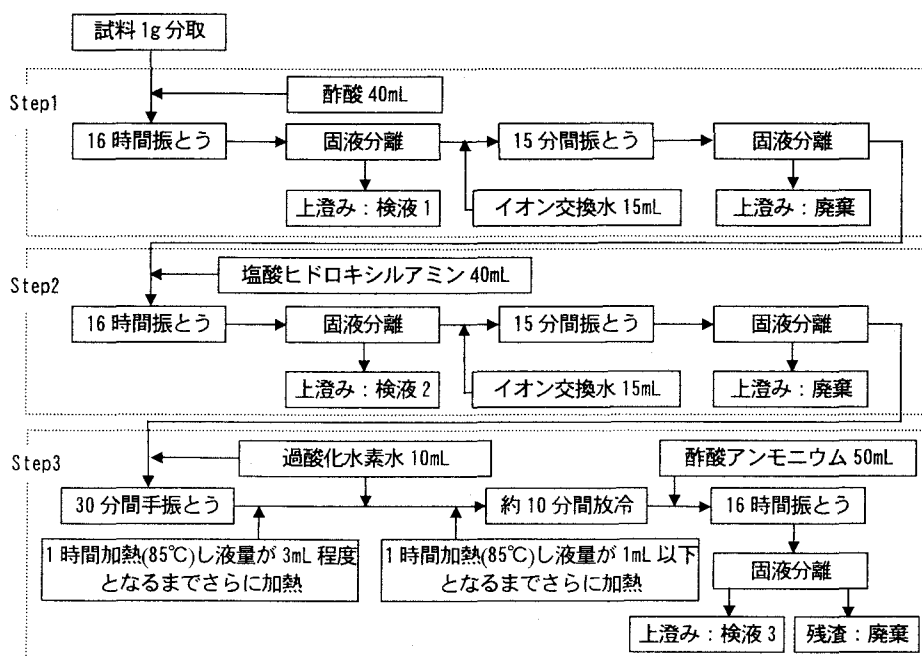


図-1 BCR 逐次抽出法の手順

表-1 BCR 逐次抽出法における抽出液と抽出される重金属の形態

	画分	抽出液	抽出される形態
Step1	酸可溶性画分	酢酸 0.11mol/L	イオン交換態、炭酸塩態
Step2	還元性画分	塩酸ヒドロキシルアミン 0.5mol/L	鉄・マンガン水和酸化物結合態
Step3	酸化性画分	1 過酸化水素水 8.8mol/L	硫化物態、有機物態
		2 酢酸アンモニウム 1.0mol/L	

上述のように、BCR 法は公共用水域の底泥を対象とした試験法であるため、本法の適用範囲はpHが中性である試料に限られてきた。したがって、セメントのような強アルカリ性を呈する試料でBCR法を行うと、抽出液のpHが大きく変化してアルカリ性を呈することもある¹⁴⁾。抽出操作には溶液のpHが大きく影響するため、BCR法で本来意図した画分を正しく得ることができなくなる。

そこで本研究では、セメントからのクロムの溶出挙動についての情報を得るために、BCR 逐次抽出法を基礎とした試験プロトコルの変更と、この改良 BCR 法を用いてセメント中のクロムの存在形態を把握することを目的とした。

2 BCR 逐次抽出条件の検討

2.1 検討した改良法の概要と検討方法

アルカリ性を示す試料に対する「BCR 逐次抽出法」の改良方法として以下の2つの方法を検討した。

(1) BCR 法の前処理操作として蒸留水による抽出と、Step1 の酢酸濃度を変化させる方法（方法1）

BCR 法の Step1 において、指定された 0.11mol/L の酢酸を用いると、セメントの場合、Step1 終了後の溶液の pH が強アルカリ性となる。そのため、この方法では Step1 で用いる酢酸の濃度を高く設定することで、Step1 終了後の溶液の pH を酸性に保つことを期待した。具体的には、まず早強ポルトランドセメント 1g に対し、蒸留水 40mL で 16 時間振とうし、その後、20 分間 3000g で遠心分離して上澄み液を検液 1(水溶性画分)とした。次に、この残渣に対して濃度を 0.11~1.0mol/L の範囲で変化させた酢酸溶液を 40mL 加え、16 時間振とうし、同様に 20 分間 3000g で遠心分離して上澄み液を検液 2(酸可溶性画分)とした。この検液 2 の pH とクロムの抽出量を測定し、Step1 終了後に溶液の pH を酸性に保つことができる酢酸の濃度を調べた。

(2) BCR 法の前処理操作として、蒸留水による抽出と酢酸を用いた中和滴定を行い、試料を中性とする方法（方法2）

この方法では、試料に酢酸を添加してほぼ中性とすることにより、続いて行う BCR 法において本来の意図された画分を抽出することを期待した。実際には、早強ポルトランドセメント 5g を用い、まず蒸留水 200mL を加えて 16 時間振とうした後、遠心分離器で 20 分間 3000g で遠心分離し、上澄み液を検液 1(水溶性画分)とした。この残渣に対して蒸留水を 50mL 加えたあと、1.0mol/L の酢酸で中和滴定した。滴定には pH メータと連動した自動滴定装置を用い、溶液の pH が 7 となるように酢酸を添加した。この後、全体の液量が 200mL となるように蒸留水を加え、20 分間 3000g で遠心分離し、上澄み液を検液 2(中和画分)とした。セメントからはアルカリ成分が徐々に溶出するため、中和滴定の時間を 60~120 分間と各々設定し、検液 2 の pH とクロムの抽出量を測定して中和に必要な時間を検討した。また、中和滴定時間を変化させることで酸可溶性画分の量にも影響を与えるのではと考え、中和滴定後、引き続いて BCR 法の Step1（酸可溶性画分）まで実施し、各々の画分の抽出量を比較した。

なお、これらの検液は、ICP 発光分析装置（島津製作所 ICPS-1000Ⅲ、超音波ネブライザ使用）を用い、イットリウムを内標準物質として用い、クロム、銅、亜鉛、鉛およびカドミウムを定量した。

2.2 検討結果と考察

(1) 方法1 の検討結果

図-2 に酢酸濃度を変化させた場合のクロムの抽出量と、Step1 終了後の検液の pH を示す。なお、ここでは BCR 法の Step1 まで実施したため、図中の「残渣」には還元性画分と酸化性画分も含まれている。図-2 から、早強ポルトランドセメントの場合、酢酸の濃度が 0.5mol/L 以上であれば Step1 終了後の溶液の pH が酸性に保たれることがわかった。また、酢酸濃度を 0.5mol/L までの溶液の pH がアルカリ性から中性の範囲では、酢酸の濃度が高くなるにつれて酸可溶性画分の量が多くなり、逆に還元性画分や酸化性画分も含めた残りの画分の値が少なくなった。しかし、酢酸濃度が 0.5mol/L よりも高くなると、酸可溶性画分の値はそれほど変化しなかった。したがって、Step1 終了後の溶液の pH を酸性に保つには 0.5mol/L 以上の酢酸を用いることが必要であると考えられる。一方、BCR 法の本来の対象物である中性を示す試料では、Step1 終了後の溶液の pH が約 4 となる。そのため、セメントで Step1 終了後の溶液の pH を 4 程度とするためには、今回の実験範囲からは 1.0mol/L の酢酸を用いる必要があると判断できる。

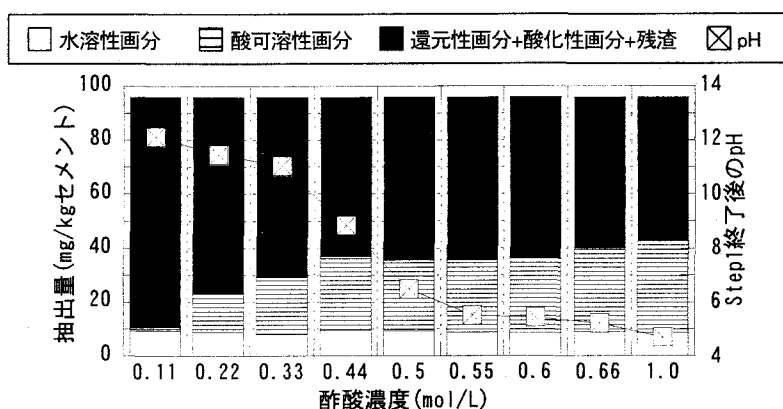


図-2 酢酸濃度を変化させた場合のクロムの抽出量と Step1 後の pH の関係

(2)方法2の検討結果

蒸留水で 16 時間抽出後に 1.0mol/L の酢酸でセメントを中和滴定した場合の酢酸の滴定総量の変化を図-3 に示す。図から、滴定開始 40 分までは時間に対して直線的に 1.0mol/L の酢酸を滴下する結果となった。この間は酢酸注入ポンプが連続的に稼働しており、滴定開始時にセメントから溶出した多量のアルカリ分を中和するために必要な酢酸が連続的に注入されていたことを示している。その後は酢酸の滴下量が減少し、滴定開始後 80 分以後は滴定総量はほとんど変わらなかった。

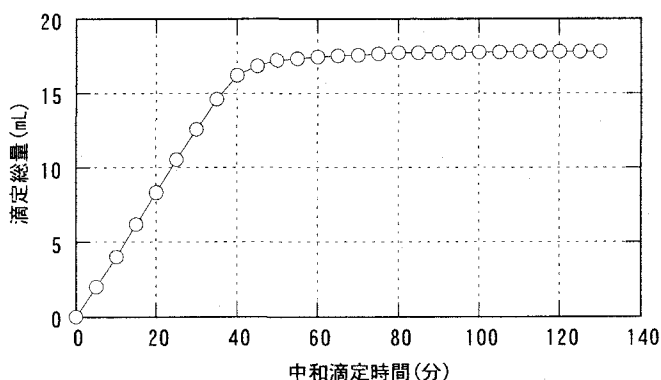


図-3 中和滴定時間と滴定総量の変化

図-4 から図-6 に中和滴定時間を変えた場合のクロム、銅、亜鉛の抽出結果を示す。各々の結果は 2 回の平均値で示しているが、変動係数はおおむね 5% 以下であった。ここでも方法 1 の場合と同様に Step2 以降は実施しなかったため、図中の「残渣」には還元性画分と酸化性画分も含まれている。なお、鉛とカドミウムは Step1 までに抽出されなかったため、図示していない。

図-4 から、クロムの中和画分は滴定時間が変化してもほぼ同じ値を示したが、中和滴定時間が 60 分の場合は酸可溶性画分の抽出量が他よりも少なかった。図-5 から、中和滴定時間が異なっても銅の抽出量はほとんど変化しなかった。また、いずれの条件でも水溶性画分、中和画分ではほとんど抽出されず、酸可溶性画分で銅が検出された。同様に、亜鉛の場合も水溶性画分と中和画分にはほとんど含まれていなかった。また、中和滴定時間が 90 分の場合と 120 分の場合とでは酸可溶性画分の値に差はほとんどみられなかったが、中和滴定時間が 60 分の場合は酸可溶性画分が他の約 2/3 の値であった。

以上のことから、中和滴定時間が短いと酸可溶性画分での抽出量が少なくなるが、逆に 90 分以上続けても各画分の値の差がみられないことがわかった。また、強アルカリ性を呈するセメント試料に対して BCR 逐次抽出法を実施する場合、前処理として蒸留水による抽出と、1.0mol/L の酢酸を用いて 90 分間中和滴定することが適切であると判断できる。

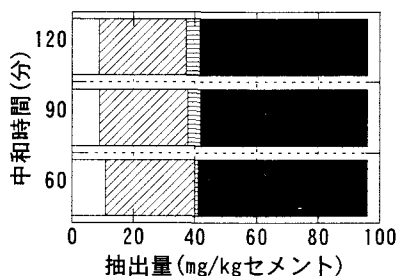


図-4 滴定時間とクロムの抽出量の関係

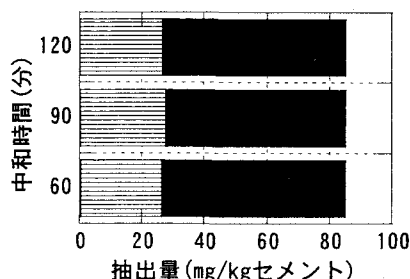


図-5 滴定時間と銅の抽出量の関係

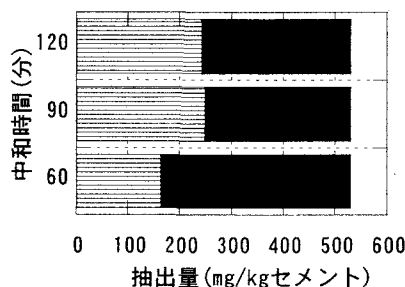
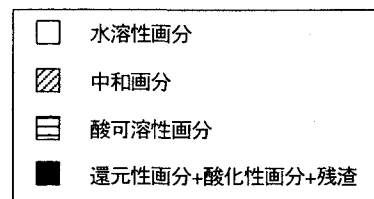


図-6 滴定時間と亜鉛の抽出量の関係



2.3 BCR 標準物質を用いた確認実験

上記で設定した2つの方法の妥当性を検討するために、BCR法の標準物質として用いられているBCR-701を用いて今回の2つの方法を実施し、Step1からStep3までの抽出量がBCR法で設定された保証値¹³⁾の範囲に入っているかどうかを確認した。検討対象には、カドミウム、鉛、クロム、銅、および亜鉛を選定した。

標準物質に対して2つの方法で行った結果を図-7に示す。ここでも各々の結果は2回の平均値で示しているが、変動係数はおおむね10%以下であった。酢酸濃度を1.0mol/Lとした方法1では、Step1の抽出量が保証値を大きく超えたり、Step2の値が保証値以下を示したりして、適切な抽出量が得られていないことがわかる。一方、方法2では分析結果がいずれも保証値の範囲内に入っているため、意図した成分を各々の画分として把握できており、かつ必要な分析精度も得られていると判断できる。

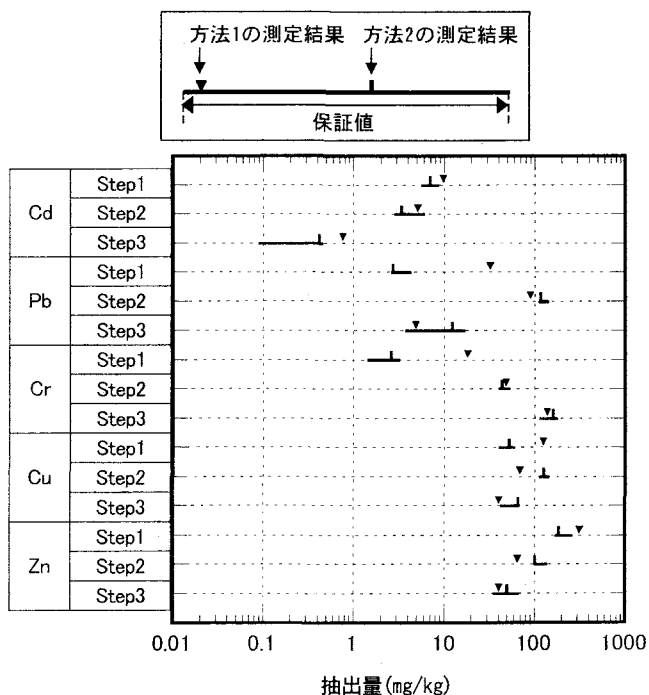


図-7 BCR 逐次抽出法の保証値の範囲と抽出結果の比較

以上の検討から、強アルカリ性を示す試料に対して BCR 法を実施する場合は、方法 2 で前処理を行うことで目的が達成できると判断できる。そのため、以下では方法 2 の前処理を付加した BCR 法を改良 BCR 法と呼ぶこととする。

3 改良 BCR 逐次抽出法によるセメントに含まれるクロムの存在形態の推定

3.1 対象試料

上記で設定した改良 BCR 法を用いて、市販のセメントあるいはセメント系固化材に対して試験を行った。対象試料は、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント(B 種)、エコセメントと、軟弱地盤の改良工事で使用されるセメント系固化材の中から、一般軟弱土用固化材、高有機質土用固化材、石灰・セメント複合系固化材、6 価クロム低溶出型固化材、およびエコセメント系固化材の合計 9 種類とした。

3.2 実験結果と考察

蒸留水による水溶性画分の pH と、続く中和滴定における 1.0mol/L 酢酸の滴定量と中和後の溶液の pH、および Step1 終了後の溶液の pH を表-2 に示す。ここでも各々の結果は 2 回の平均値で示しているが、変動係数はおおむね 3%以下であった。いずれの試料も蒸留水抽出後の検液の pH は 12~13 の強アルカリ性を呈したが、続く中和滴定の際には試料によって酢酸の滴定量が 7.57mL~21.57mL と異なり、各々の量を添加することで、中和後には溶液の pH が 7.1~7.5 にすることができた。また、中和滴定後に所定の BCR 法を実施しても、Step1 終了後の酸可溶性画分の pH は 4.3~5.8 と酸性に保持することができた。Step1 終了後の酸可溶性画分の pH の値はいずれも酸性とはいえ、試料によって pH の値が広範囲になったが、図-2 に示したように、中性から弱酸性の領域では酸可溶性画分の値はあまり差がないため、今回の pH の範囲では特に問題はないと考えられる。

図-8 に、各試料に対して改良 BCR 法を行った際のクロムの抽出結果を示す。ここでも各々の結果は 2 回の平均値で示しているが、低濃度の画分で変動係数が大きな値になることもあったもののおおむね 10%以下であった。

エコセメント、エコセメント系固化材、高有機質土用固化材および早強ポルトランドセメントではクロムの含有量が多かった。また、エコセメントとエコセメント系固化材では、含有量のうち約 40%程度が改良 BCR

表-2 各段階での抽出後の pH と滴定量

試料名	水溶性画分 pH	滴定量 (mL)	中和画分 pH	酸可溶性 画分 pH
普通ポルトランドセメント	13.0	13.45	7.4	4.8
早強ポルトランドセメント	12.6	17.83	7.2	4.3
高炉セメント(B 種)	12.6	10.05	7.5	5.8
一般軟弱土用固化材	12.6	14.76	7.5	4.8
高有機質土用固化材	13.0	15.56	7.3	4.8
石灰・セメント複合系固化材	12.6	21.57	7.2	4.8
6 価クロム低溶出型固化材	13.0	7.57	7.1	5.5
エコセメント	12.7	12.98	7.4	4.9
エコセメント系固化材	12.8	9.98	7.4	5.4

注) 滴定量は試料量 1g 当たりの値

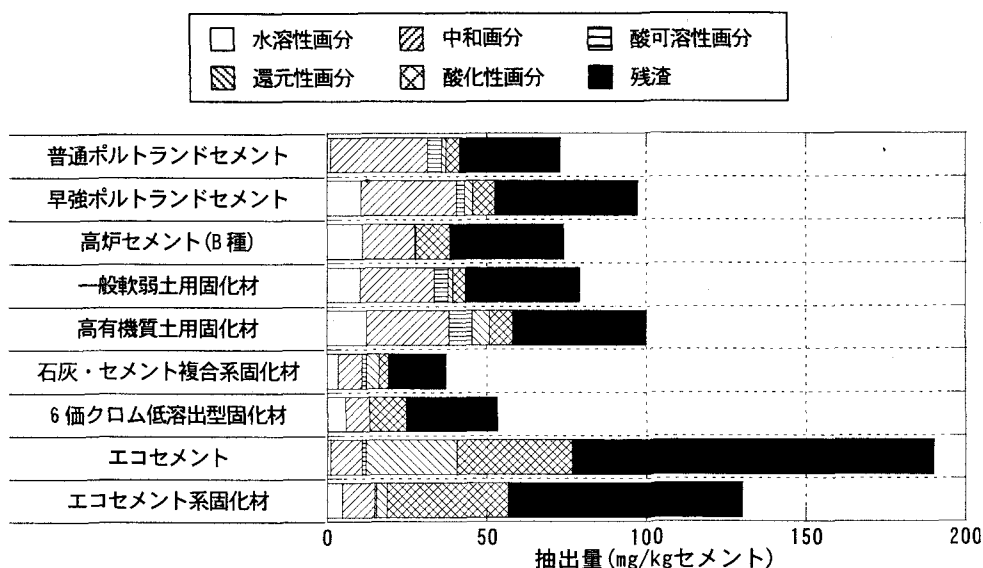


図-8 クロムの逐次抽出結果

法で抽出され、溶出しやすいと考えられる水溶性画分や中和画分の割合が非常に少ないことが分かる。これに対して、他の7種のセメントあるいはセメント系固化材では、含有量の50～55%が改良BCR法で抽出され、水溶性画分と中和画分の合計量は含有量の約30～45%程度も存在することがわかる。エコセメントあるいはエコセメント系固化材では、セメントの原料として都市ごみ焼却灰や下水汚泥などが用いられているため、製品中のクロムの含有量が他のセメントよりも多かったが、今回の結果から判断すると、溶出しやすいクロムの量が他のセメントよりも少ないことが分かる。また、エコセメント系以外の他の7つのセメントの中では、石灰・セメント複合系固化材と6価クロム低溶出型固化材中のクロムの含有量が少なく、相対的に溶出しやすいクロムの量も少なかった。

4 まとめ

本研究では、強アルカリ性を呈するセメントにも適用できるようにBCR逐次抽出法の試験条件の検討を行い、セメントおよびセメント系固化材に対しこの改良BCR逐次抽出法を行うことでこれらの試料に含まれたクロムの存在形態の把握を試みた。得られた結果を以下に示す。

- (1) Step1での酢酸の濃度を0.5mol/Lとすると、Step1終了後の溶液のpHがほぼ中性となった。
- (2) Step1での酢酸の濃度を0.11～0.5mol/Lと高く設定するにつれて酸可溶性画分の量が多くなった。一方、0.5mol/L以上の酢酸濃度では、Step1終了後のpHは徐々に低くなったが、酸可溶性画分の値はほとんど変化しなかった。
- (3) Step1で用いる酢酸濃度を高く設定することで、Step1終了後の溶液のpHを約4とするためには、酢酸濃度を1.0mol/Lと高く設定する必要があることが分かった。
- (4) BCR標準物質を用いた検討結果から、Step1で用いる酢酸濃度を高く設定する方法では、必要なStep1とStep2の抽出量が求められる保証値の範囲を逸脱し、正しい値を得ることができないことが分かった。
- (5) BCR法の前処理として酢酸を用いた中和処理を行った場合、中和滴定時間が短いと酸可溶性画分の

値が少なくなり、逆に中和滴定時間が90分より長くても抽出量に違いはみられなかった。

- (6) 酢酸を用いた90分間の中和処理をBCR法の前処理操作として用いた場合、BCR標準物質を使った検討から、いずれの画分も求められる保証値の範囲内に収まった。
- (7) 前処理として酢酸を用いた中和処理を行ったBCR法（改良BCR法）でセメントおよびセメント系固化材中のクロムの形態を調べた結果、エコセメントとエコセメント系固化材ではクロムの含有量が多いものの、溶出しやすいと考えられる水溶性画分と中和画分の値が他のセメントよりも少ないことがわかった。また、エコセメント系以外の7つの試料では、石灰・セメント複合系固化材と6価クロム低溶出型固化材中のクロムの含有量が少なく、溶出しやすいクロムの含有量も少なかった。

参考文献

- 1) 島貴富、貫上佳則、山田優：都市ごみ橋脚飛灰を原料としたセメントの焼成と含有重金属の溶出特性、環境工学研究論文集、Vol.39, pp.393-401, 2002.
- 2) T. Shima, Y. Kanjo and M. Yamada : Production of cements made with fly ash from municipal solid waste incinerators and elution characteristics of heavy metals from these cements, Proc. of 18th International Conference on Solid Waste Technology and Management, pp.1250-1259, 2003.
- 3) 島貴富、貫上佳則、山田優：セメントから溶出する六価クロムの不溶化方法に関する研究、建設用原材料、(登載決定)
- 4) P.Prudent, M.Domezil et al : Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents, The Science of the Total Environment, Vol.178, pp.55-61, 1996.
- 5) 植原順他：活性汚泥中の重金属の存在形態について、日本農芸化学会誌, Vol.64, No. 2, pp.151-155, 1990.
- 6) B.Perez-Cid, I.Lavilla et al : Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge, Analytica chimica acta, Vol.378, No.1-3, pp.201-210, 1999.
- 7) E.Alonso Alvarez, M.Callejon Mochon et al : Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, Chemosphere, Vol.47, No.7, pp.765-775, 2002.
- 8) 蔵本康宏、高岡昌輝他：飛灰中重金属の形態同定に関する研究、環境衛生工学研究, Vol.11, No.3, pp.53-58, 1997.
- 9) 欧陽通、王寧他：都市ごみ焼却飛灰中の有害金属元素等の溶出ポテンシャルの評価について、全国都市清掃研究発表会講演論文集, Vol.18, pp.38-40, 1997.
- 10) 高岡昌輝、蔵本康宏他：逐次抽出法による飛灰中亜鉛、鉛、銅およびカドミウムの化学形態推定、土木学会論文集, NO.685/VII-20, pp.79-90, 2001.
- 11) 寒川喜三郎、日色和夫：最新の底質分析と化学動態、技報堂出版, pp.147-151, 1996.
- 12) A.M.Ure, P.Quevauviller et al : Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, International journal of environmental analytical chemistry, Vol.51, pp.135-151, 1993.
- 13) M.Pueyo, G.Rauret et al : Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure, Journal of Environmental Monitoring, Vol.3, No.2, pp.243-250, 2001.
- 14) 島貴富、藤田健二、貫上佳則、渡辺信久、山田優：BCR逐次抽出法によるセメントおよびセメント固化体中の重金属溶出挙動の評価、第5回地盤改良シンポジウム論文集, pp.271-274, 2002.