製鋼スラグと腐植物質の相互作用に基づく 重金属類の長期溶出特性

中村 謙吾¹・肴倉 宏史²・川辺 能成³・駒井 武⁴

¹非会員 東北大学研究員 環境科学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-20)

E-mail: k-nakamura@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

²正会員 国立環境研究所 資源循環・廃棄物センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

E-mail: sakanakura@nies.go.jp

³正会員 (独)産業技術総合研究所 地圏リスクグループ (〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1第7事業所)

E-mail: y-kawabe@aist.go.jp

⁴正会員 東北大学教授 環境科学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-20)

E-mail: komai@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

製鋼スラグの利用用途で、腐植物質との混合による磯焼け回復技術が注目されているが、製鋼スラグから溶出する重金属等の環境影響を検討する必要がある。本研究では純水による検討に加えて、海域利用を想定し、実海水を用いて振とう試験および浸漬式のシリアルバッチ試験を実施した。さらに、海域利用において要求される環境安全品質の考え方に基づき、海域利用への適合性について考察を行った。試験結果より、Cd, Pb, Cr, Bは、試験条件を変えた場合に、溶出濃度が港湾用途溶出量基準を超過することは確認されず、製鋼スラグ及び腐植物質の相互作用により、重金属類の溶出濃度は減少傾向を示した。また、本研究で想定した海域利用の環境安全品質を設定し、本試験結果を適用した結果、重金属類による海域汚染の原因となる可能性は低いことが示唆された。

Key Words : steel slag, humic acid, heavy metals, risk assessment, dissolution

1. はじめに

循環型社会の形成には循環資材の有効利用の促進が必要である。循環資材の一つである製鋼スラグは、転炉から精製される転炉スラグ及びスクラップ等を原料とする電気炉スラグに分類され、転炉スラグは1000万トン、電気炉スラグは300万トン程度生産されている^{1,2)}。

沿岸海域における磯焼けなどの生態系を修復する手法として、海水中の溶存鉄不足に着目した製鋼スラグと腐植物質による磯焼け回復技術の開発、更にはその実証実験が行われている³⁾。この回復効果には腐植物質と2価鉄の錯体形成の寄与が示唆されており⁴⁾、製鋼スラグと腐植物質の活用により、環境中の可溶性フルボ酸-鉄錯体を新たに生成させる溶出メカニズムの解明^{5,6)}、海域の藻場再生を促進させるための化学・生物学的な検討に基づいた、循環型社会に適合した生態系修復技術の開発が進められている^{7,8)}。

製鋼スラグは、銑鉄やスクラップを材料に鉄を精錬・生産される際に生産される。そのため、製鋼スラグは、

重金属類を多く含む場合がある。そのため、製鋼スラグと腐植物質の相互作用においては、海洋生態系への影響性の観点から、フッ素、ホウ素、鉛などの重金属類の環境中の動態や生態系への影響に関する検討を行うことが必要である⁹⁾。

最近、製鋼スラグなどの循環資材を安全に利用するための基本的考え方が、日本工業標準調査会「コンクリート用スラグ骨材に環境安全品質及びその検査方法を導入するための指針」¹⁰⁾、「道路用スラグに環境安全品質及びその検査方法を導入するための指針」¹¹⁾、および、これらの指針化を具体的に進めた検討会報告書「コンクリート用骨材又は道路用等のスラグ類に化学物質評価方法を導入する指針に関する検討会総合報告書」¹²⁾ (以下、スラグ指針報告書)の中に示された。これら報告書では、製鋼スラグのコンクリート骨材や道路用路盤材等の利用における環境安全品質に関する技術指針が提案されている。

そこで、製鋼スラグ及び腐植物質の相互作用による重金属類及びその他成分の溶出濃度への影響を調べるため

に、製鋼スラグと腐植物質を含有した堆肥中の重金属類の含有量を定量するとともに、それらの配合比や溶媒と試料との接触方法を変更した溶出試験を行った。溶出試験では、溶媒として純水だけではなく、実海水を用いることで、海水による影響も併せて検討した。さらに、本研究で想定した海域利用の環境安全品質を設定し、本試験結果を用いて製鋼スラグ及び腐植物質の海域利用における環境安全品質への適合性について考察した。

2. 試料及び試験方法

(1) 試料

本研究では、製鋼スラグの中でも鉄含有率の高い試料を用いた。本研究で用いた試料は、福島らの研究で生態系修復技術の開発に優位であった電気炉スラグ系酸化スラグである^{5,6)}。

実験室に到着時の製鋼スラグは最大粒径40mmであったが、以下に示す各種試験では、溶解・溶出を促進するため、粉碎し、篩目0.125mmを通過した画分を試験用試料とした。

堆肥（腐植物質を含む）は、日本国内のダム湖より採取した^{13, 14)}。本研究で用いた堆肥は、生態系修復技術の開発に有用な可溶性フルボ酸 - 鉄錯体の形成することが示されている^{5, 6)}。採取後の堆肥は、最大長さ20mm程度、最大太さ5mm程度の黒色チップ上であった。これを40℃にて24時間乾燥後、乳鉢を用いて粉碎し、篩目0.5mmを通過した画分を試験用試料とした。

(2) 各粉碎試料の全含有量分析

製鋼スラグ及び堆肥中に含まれる金属等を把握するため、製鋼スラグ及び堆肥を対象に全含有量分析¹⁵⁾を実施した。

製鋼スラグを王水を用いて加熱分解後、ろ紙（5Cろ紙）を用いてろ過し、検液とした。ろ紙とろ紙上に残った残渣は、電気炉（600℃）で強熱後、白金ルツボに全て移し、メタホウ酸リチウムを用いてアルカリ融解を行い、硝酸（5N）で定容し検液とした。

堆肥は、電気炉（600℃）で灰化後、王水を用いて加熱分解後、ろ紙（5Cろ紙）を用いて濾過し、検液とした。製鋼スラグ及び堆肥の検液は、ICP-MS（Agilent Technologies 社、ICP-MS7500）及び ICP-AES（Seiko Instruments 社、VISTA-PRO）を用いて重金属類[ICP-MS：As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V, Zn, ICP-AES：Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Na]の分析を行った。以下の行う各種元素はすべて上記の方法を用いて分析した。

全含有量分析は、スラグと堆肥それぞれについて3検体ずつ行った。

(3) シリアルバッチ試験

製鋼スラグからの短期的及び長期的な溶出挙動を把握するために、本研究では、はじめにJIS K 0058-1¹⁶⁾に準じて6時間の反復振とうによる溶出操作を行い、さらに、固液分離後の試料に新たに溶媒を加え振とうや攪拌ではなく、静置浸漬を用いたシリアルバッチ試験¹⁷⁾を適用した。本研究で行った静置浸漬は、実環境の溶出を想定したものである。特に、長期間の製鋼スラグ中の重金属類の溶出において振とうや攪拌等の溶出試験方法で溶出させるよりも、液固接触のみでの溶出を評価するために静置浸漬を用いた。浸漬期間は1年間とした。表-1にシリアルバッチ試験に供した試料と溶媒の混合割合を示す。

図-1に、本研究で行ったシリアルバッチ試験のフローを示す。

シリアルバッチ試験の詳細は以下のとおりである。本研究では製鋼スラグの海域利用を想定するため、溶媒に純水（MillQ精製水）及び沿岸域の海水を用いた。乾燥

表-1 シリアルバッチ溶出試験試験条件

溶媒	溶媒量 (mL)	堆肥 (g)	製鋼スラグ [*] (g)	堆肥/スラグ [*]
純水	250	0	25	0
		6.25		0.25
		12.5		0.5
		25		1
海水		0		0
		6.25		0.25
		12.5		0.5
		25		1

*堆肥/スラグ：堆肥及び製鋼スラグの乾燥重量当たりの質量比を示す。

表-2 シリアルバッチ溶出試験溶媒初期条件

	純水	海水
pH(-)	7.7	7.9
EC(mS/m)	0	5
Al(mg/L)	<0.01	<0.01
As(mg/L)	<0.001	<0.001
B(mg/L)	<0.05	4.2
Ca(mg/L)	<0.05	410
Cd(mg/L)	<0.005	<0.005
Cr(mg/L)	<0.005	<0.005
Fe(mg/L)	<0.05	<0.05
Mg(mg/L)	<0.001	1330
Mn(mg/L)	<0.005	0.01
Pb(mg/L)	<0.001	<0.001
Se(mg/L)	<0.005	<0.005

し篩い分けした堆肥を十分な湿潤状態とするため、まず、堆肥を各溶媒に4日間浸漬し（以下、堆肥浸漬水）、そ

図-1 シリアルバッチ試験フロー

の後、堆肥浸漬水に製鋼スラグを所定量添加した。製鋼スラグの添加後、土壌溶出量試験に準じる方法で反復振とう（6時間）を行った。ろ過後の残渣に、新たな溶媒を添加して静置し、所定の期間後に液固分離の作業を行い、3連の平行実験を実施した。静置期間は、30日、次に42日間（累積72日間）、最後に293日間（累積1年間）とした。0.45 mmメンブレンフィルターを用いたろ過によって得た検液について、pH、EC及び重金属類の測定を行った。

3. 結果・考察

(1) 全含有量分析結果

製鋼スラグ及び堆肥を対象に行った全含有量試験分析結果を表-3に示す。

製鋼スラグ中には、Fe が 16.6%含まれていた。含有量 1%以上の主成分としては、Ca (21.3%), Al (4.9%), Mn (4.0%), Mg (3.0%), Cr (1.1%) が含まれていた。本研究で行った全含有量試験では酸での抽出を行った。王水分解後のろ紙上やビーカーに残った残渣を全て磁皿に流し込んで水を蒸発させた後に 600 度でろ紙を灰化して残

表-3 全含有量分析結果

	製鋼スラグ		堆肥		一般的な製鋼スラグ ¹⁷⁾	
	平均 mg/kg	標準偏差 mg/kg	平均 mg/kg	標準偏差 mg/kg		mg/kg
Al	49300	97	12600	2370	Ca	228000
As	2	0	5	1	Si	121000
B	297	7	17	4	Fe	295000
Ba	322	4	456	53	Mg	43000
Ca	213000	1010	47000	8640	Al	68000
Cd	<1	<1	<1	<1	S	2000
Cr	11000	1210	37	3	P	3000
Cu	64	1	85	16	Mn	79000
Fe	166000	5520	23300	2380		
K	436	6	6140	947		
Mg	29800	748	4200	378		
Mn	40100	1210	482	59		
Mo	23	1	2	0		
Na	559	3	1180	220		
Ni	39	19	24	2		
Pb	8	1	20	6		
Se	1	0	1	0		
Sr	409	0	139	25		
Ti	2720	84	853	104		
V	766	27	45	6		
Zn	161	4	192	20		
王水残差	222000	1880				

* 着色した元素は、1%以上の成分を示す。

った重量の割合より求めた王水残渣量 22.2%は、主にケイ酸 (SiO_2) である可能性が高い。一般的な製鋼スラグは、Fe, Mn, Si, Al と精錬のために添加される Ca を主成分としている¹⁸⁾。本研究で用いた製鋼スラグの主成分もほぼ同様な成分組成となっていた。また、含有量 1% 以下の微量成分としては、B, Ba, K, Na, Sr, Ti, V, Zn を数百 mg/kg 含有していることが示された。As, Cu, Mo, Ni, Pb, Se は数十 mg/kg 以下であった。Cd は定量下限 (1mg/kg) 以下であった。また、製鋼スラグの含有量の標準偏差は、各元素ごとに平均値の数%程度となることが示された。

電気炉を用いた堆肥中の灰化処理の残渣量は、43.9%であった。乾燥堆肥の強熱減量は、56.1%であった。そのため、堆肥の灰化による減量分は、水分や有機物と思われる。堆肥中に含まれる含有量1%以上の主成分としては、Ca : 4.7%, Fe : 2.3%, Al : 1.3%であった。含有量1%以下の微量成分では、Ba, K, Mg, Mg, Na, Sr, Ti, Znを数百mg/kg以上含有していることが示された。As, B, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Vは数十mg/kg以下であった。Cdは定量下限 (1mg/kg) 以下であった。また、堆肥の含有量の標準偏差は、Al, Ca, Feで数10%程度と製鋼スラグの標準偏差と比較して高いものとなった。

(2) 堆肥浸漬水への溶出成分

図-2に純水及び海水に製鋼スラグおよび堆肥を4日間浸漬後のpHおよびECを示す。図-2中の「堆肥+純水」及び「堆肥+海水」の各数値は、250mLの溶媒に加えた堆肥の量(g)を示している。図-2より、純水及び海水を用いた堆肥浸漬水のpHは、pH7.3-7.6となっており、両溶媒ともに、初期の溶媒 (純水 : pH7.7, 海水 : pH7.9) と比較して溶液中のpHは中性となることが示された。ECは、

*図中の 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は、堆肥の添加量を示している。

図-2 純水・海水及び堆肥浸漬水溶出液 pH 及び EC

*図中の 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は、堆肥の添加量を示している。

図-3 純水・海水及び堆肥浸漬水溶出液濃度一覧

堆肥浸漬水(純水)では、堆肥の添加量の増加とともに、 0.3mS/m ずつ増加していた。海水の初期EC(5mS/m)は、非常に高い。また、堆肥浸漬水では、堆肥の添加量の増加(堆肥添加量: 6.25g , 12.5g , 25g)ごとに、 0.1mS/m の増加が見られた。図-3に純水及び海水に製鋼スラグおよび堆肥を4日間浸漬後の重金属類の溶出濃度を示す。図-3中の「堆肥+純水」及び「堆肥+海水」の各数値は、 250mL の溶媒に加えた堆肥の量(g)を示している。なお、重金属等のうち定量限界以下であったものは表示していない。図-3より、各種元素の溶出濃度は、溶媒によって違いが見られた。また、堆肥浸漬水(純水)の場合、Al, As, Ca, Fe, Mg, Mnは、堆肥の添加量の増加とともに溶液中の濃度が増加していた。

堆肥浸漬水(海水)の場合、元素ごとに濃度の傾向が異なっていた。すなわち、純水の場合と同様に、液固比の増加とともに溶出濃度が増加する場合(Al, Ca, Fe, Mn)、液固比の増加とともに溶液中の濃度が減少する場合(B)、液固比に関係なくほぼ一定の場合(Mg)のつの場合が見られた。Bは、海水中に 4.3mg/L 含まれており、堆肥の添加とともに製鋼スラグ表面への吸着などのために濃度が減少したと考えられる。

(3) 堆肥浸漬水(純水)によるシリアルバッチ試験結果

図-4に、堆肥浸漬水(純水)を用いたシリアルバッチ試験よりpH及びECの測定結果を、図-5に、堆肥浸漬水(純水)を用いたシリアルバッチ試験より各種元素の分析結果を示す。図-5に示した元素は、表-3の製鋼スラグと堆肥の成分のうち定量限界以上であったものである。

図-4より、製鋼スラグのみを純水に混合した場合、純水ではpH 12.1となった。堆肥浸漬水(純水)の場合、溶出液のpHは、 $11.6\sim 12.5$ となり、スラグ添加前の堆肥浸漬水のpH 7.5より上昇した。

図-5より、純水または堆肥浸漬水(純水)の場合、As, B, Pb, Seは、各元素ごとに溶出挙動が異なっていた。Asは、堆肥浸漬水の場合(図-3)に、最大濃度 0.007mg/L と検出されたが、製鋼スラグの添加で濃度減少、または、定量限界以下となることが示された。Bは、純水に製鋼スラグを添加することで、最大 2.2mg/L と濃度増加したが、堆肥浸漬水に添加した場合、溶出濃度に大きな変化は現れなかった。Pbは、特異な溶出傾向を示しており、浸漬時間、堆肥量に関係なく定量限界以下、または低濃度での溶出が見られた。これは、製鋼スラグ中のPbの溶出傾向がpHやECの微細な変化で変動するためと考えられる。Seは、浸漬後6時間で最大濃度($0.009\sim 0.012\text{mg/L}$)となり、以降は定量限界以下となった。

主要成分については、Caは純水では一定の濃度傾向を示したが、堆肥浸漬水(純水)では累積接触時間が30

日まで上昇後、72日から減少し、浸漬1年後は 789mg/L 以下となった。Alは、6時間で最大濃度(389mg/L)となり、以降溶出濃度が減少した。Feの溶出濃度は、堆肥量の多い場合ほど、増加することが示された。しかし、製鋼スラグと混合前の堆肥浸漬水(図-2)からは減少していた。Mnの溶出濃度も、Fe同様に、堆肥量の増加とともに増加するが、堆肥浸漬水の濃度よりも低かった。

(4) 堆肥浸漬水(海水)によるシリアルバッチ試験結果

図-6に、堆肥浸漬水(海水)を用いたシリアルバッチ試験よりpH及びECの測定結果を、図-7に、堆肥浸漬水(海水)を用いたシリアルバッチ試験より各種元素の分析結果を示す。図-7に示した元素は、図-5同様に表-3の製鋼スラグと堆肥の成分のうち定量限界以上であったものである。

図-6より、製鋼スラグのみを純水または海水に混合した場合、海水ではpH 10.1となった。純水より低いのは海水中に含まれる炭酸イオンの影響による緩衝作用で、海水中のpHが中和された可能性が高い。

堆肥浸漬水(海水)の場合、製鋼スラグを添加した溶出液のpHは $8.3\sim 10.8$ となり、海水中に含まれる炭酸イオンの緩衝作用を受けたと考えられた。田中ら¹⁹⁾の行った製鋼スラグのケイ酸の溶出挙動の検討においても、製鋼スラグ溶出液のpHの緩衝性が見られている。

図-7より、As, B, Cr, Seは、各元素ごとに溶出挙動が異なっていた。Asは、海水を用いた堆肥浸漬水(図-3)ではAs濃度は低濃度であったが、製鋼スラグの添加で濃度一時的に増加すること、または、定量限界以下となったことが示された。Bは、浸漬時間とともに増加したが、浸漬前の濃度よりも低い範囲のままであった。Crは、液固接触初期に $0.006\sim 0.008\text{mg/L}$ となることが示されたが、時間経過とともに、溶出濃度が減少することが示された。Seは、浸漬後6時間で最大濃度($0.009\sim 0.012\text{mg/L}$)となり、以降はそれ以下となった。Pbは、海水を溶媒に用いた場合は検出されなかった。

主要成分については、海水中に多量に含まれるCaは、製鋼スラグの添加により溶出液中の濃度が増加した。Caの溶出濃度は、海水中の濃度(400mg/L)と比較して4倍程度増加していた。Mgは、製鋼スラグの添加により溶出液中の濃度が減少した。Mgの溶出濃度は、海水中の濃度(1330mg/L)と比較して1/4倍程度に減少していた。72日後、1年後のMg濃度は、堆肥の添加量に影響されないことが示された。また、製鋼スラグの主成分であったAlは、製鋼スラグを添加することで堆肥から溶出するAl溶出濃度が減少した。Alは、30日後に最大濃度となり、以降減少している。堆肥から溶出するAlは、ゆっくりと製鋼スラグに吸着することが示される。Feも、製

*図中の0(g), 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は, 堆肥の添加量を示している。

図-4 純水及び堆肥浸漬水（純水）を用いたシリアルバッチ試験 pH・EC 測定結果

*図中の0(g), 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は, 堆肥の添加量を示している。

図-5 純水及び堆肥浸漬水（純水）を用いたシリアルバッチ試験各種元素測定結果

鋼スラグの添加とともに、溶出濃度の減少、または定量限界以下となることが示された。Alと同様にゆっくりと製鋼スラグに吸着することが示される。

海洋利用において、溶出液の pH と実環境の pH の違いが想定される。本研究では長期間 pH を海水程度に調整したシリアルバッチ試験を実施していない。しかし、

本研究で用いた海水の pH は、7.7であった。製鋼スラグを添加後の溶液の pH は、8.3~10.8 程度であることから一般的な海洋利用において本研究で得られた溶出液の pH と海水の pH に極度の違いは見られない。そのため、長期の海洋利用においても図-7 より得られた重金属類の溶出傾向を類似する可能性が高い。

*図中の0(g), 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は、堆肥の添加量を示している。

図-6 海水及び堆肥浸漬水（海水）を用いたシリアルバッチ試験 pH・EC測定結果

*図中の0(g), 6.25(g), 12.5(g), 25(g)は、堆肥の添加量を示している。

図-7 海水及び堆肥浸漬水（海水）を用いたシリアルバッチ試験各種元素測定結果

4. 環境安全品質に関する指針に基づく考察

製鋼スラグの利用に伴う環境安全品質に関する指針として、「循環資材の環境安全品質及び検査方法に関する基本的考え方」（以下、基本的考え方）が示され、さらに「建設分野のあらゆる循環資材に共通の環境安全品質及びその検査方法の導入に向けて」として、様々な用途に対する環境安全品質の考え方が提案された^{12), 20)}。図-8に示すように、スラグ指針報告書¹²⁾では、はじめに循環

資材の出荷から施工、供用、廃棄又は再利用に至るまでのライフサイクルを調べ、その中で「最も配慮すべき暴露環境」を設定し、その環境における循環資材の状態に基づき、試験項目、試験方法、環境安全品質基準を設定することとしている。環境安全品質基準は、最も配慮すべき暴露環境において環境基準や対策基準が順守されるように設定する必要があると考えられる。試験方法としては、スラグ単味で試験に適用するのではなく、利用状態を模擬した試料調製を行うこと、環境安全品質基準と

図-8 循環資材に環境安全品質と検査方法を設定するための手順概要¹²⁾

表-4 港湾用途溶出量基準

項目	溶出量基準(mg/L)
カドミウム	0.03 以下
鉛	0.03 以下
六価クロム	0.15 以下
ヒ素	0.03 以下
水銀	0.0015 以下
セレン	0.03 以下
フッ素	15 以下
ホウ素	20 以下

しては、一般用途と港湾用途に分け、港湾用途は海水による希釈を前提に表-4 に示す数値が暫定的に示されている²¹⁾。

また、海域利用に関連する基準としては、スラグ指針の他にも、水質汚濁に関わる環境基準（海域）²²⁾、水底土砂に係る判定基準²³⁾、水産用水基準²⁴⁾などが挙げられる。これら基準のうち、水質汚濁に係る環境基準は海水そのものの目標基準であり、また、水底土砂基準は、航路の浚渫土を再び海域に戻すことの基準である。水産用水基準は、工業排水に対する基準値であり製鋼スラグに直接適応することはできない。そのため、いずれも製鋼スラグの海域利用の基準としては適当でないと考えられる。したがって、本研究で用いた製鋼スラグの利用条件に類似する港湾用途溶出量基準の適用が適当であると判断される。

本研究で行ったシリアルバッチ試験より分析対象としたCd, Pb, Cr（表-4は六価クロム）、As, Se, Bの溶出濃度と表-3の値を比較すると、いずれも1年間の浸漬に

よっても基準値を超過する結果は得られず、製鋼スラグの海域利用として要求される環境安全品質を満足できることが確認された。

5. まとめ

本研究では、純水及び海水を用いたシリアルバッチ試験より、製鋼スラグと堆肥の相互作用の長期溶出特性の検討を行った。海域利用を想定した製鋼スラグ及び堆肥相互採用によるの溶出への影響の検討し、多くの基礎的な知見やデータが得られた。また、実際の溶出特性を適用した場合の製鋼スラグの環境安全品質に関して技術的な検討を行った。本研究で得られた結果を以下に示す。

- ・製鋼スラグ中には、海生生物に重要なFeが16.6%含まれていた。含有量1%以上の主成分としては、Ca (21.3%), Al (4.9%), Mn (4.0%), Mg (3.0%), Cr (1.1%) が含まれていた。また、含有量1%以下の微量成分としては、B, Ba, K, Na, Sr, Ti, V, Znを数百mg/kg 含有していることが示された。As, Cu, Mo, Ni, Pb, Seは数十mg/kg以下であった。
- ・堆肥中に含まれる含有量1%以上の主成分としては、Ca : 4.7%, Fe : 2.3%, Al : 1.3%であった。含有量1%以下の微量成分では、Ba, K, Mg, Mg, Na, Sr, Ti, Znを数百mg/kg以上含有していることが示された。As, B, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Vは数十mg/kg以下であった。
- ・シリアルバッチ溶出試験より、溶媒に純水を用いた場合では、堆肥浸漬水のpHは、pH7.5～7.7であったが、製鋼スラグを添加することでpH12程度まで上昇することが確認された。海水を用いた場合では、溶媒に製鋼スラグの添加後のpHがpH11以下となり海水の緩衝作用が確認された。
- ・Feの溶出量は、堆肥浸漬水では堆肥分が増加するほど溶出量が増加した。しかし、製鋼スラグを添加することで溶出液中のFe濃度は減少した。
- ・溶媒に純水及び堆肥浸漬水（純水）を用いた場合の港湾用途溶出量基準に対応する元素の溶出特性については、Asは堆肥浸漬水（純水）で0.007mg/Lとなったが、製鋼スラグの添加によって定量限界以下となることが確認された。また、Bは、堆肥浸漬水（純水）と製鋼スラグの接触により、0.47～2mg/Lまで減少することが確認された。Cd, Cr, Pb, Seは、基準値以下または定量下限以下であった。このことから、堆肥浸漬水と製鋼スラグは相補的に重金属類の溶出抑制をすることが示唆された。
- ・溶媒に海水及び堆肥浸漬水（海水）を用いた場合、海水由来のB (4.2mg/L) は、堆肥浸漬水（海水）に製鋼スラグを添加した場合では、B濃度は0.53～1.7mg/L

となり、さらに減少することが示された。As, Cd, Cr, Pb, Seは、いずれの条件での検出限界以下であった。このことから、海水、堆肥、製鋼スラグを併用した場合でも、重金属類の溶出量の増加は見られず、製鋼スラグの海域利用として要求される環境安全品質を満足できることが確認された。

謝辞：本研究は、「製鋼スラグと腐植物質による生態系修復技術の受容性と環境リスクの総合評価」、平成 23 年度環境研究総合推進費補助研究事業の一部によって実施された。試料の提供、データの解析及び現場実験では、東京大学山本光夫博士、北海道大学福島正巳博士に尽力いただいた。これらの方々に感謝をいたします。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会：http://www.slg.jp/index.html, 2014.
- 2) 鉄鋼スラグ協会：平成 24 年度鉄鋼スラグ需要概要，http://www.slg.jp/pdf/fs-136-01.pdf, 2014.
- 3) Fujisawa, N., Fukushima, M., Yamamoto, M., Iwai, H., Komai, T., Kawabe, Y. and Liu, D. : Structural alterations of humic acid fractions in a steel slag-compost fertilizer during fertilization. Analysis by pyrolysis/methylation-gas chromatography/ mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 95, pp. 126-133, 2012.
- 4) Rose, A. L. and T. Waite, T. D. : Role of superoxide in the photo-chemical reduction of iron in seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, pp. 3869-3882, 2006.
- 5) Qi, G., Yue, D., Fukushima, M., Fukuchi, S., Nishimoto, R. and Nie, Y. : Enhanced humification by carbonated basic oxygen furnace steel slag – II. Process characterization and the role of inorganic components in the formation of humic-like substances, *Bioresource Technology*, Vol. 114, pp. 637-643, 2012.
- 6) Nishimoto, R., Fukuchi, S., Qi, G., Fukushima, M. and Sato, T. : Effects of surface Fe(III) oxides in a steel slag on the formation of humic-like dark-colored polymers by the polycondensation of humic precursors, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 418, pp. 117-123, 2013.
- 7) Matsunaga, K., Kawaguchi, T., Suzuki, Y. and Nigi, G. : The role of terrestrial humic substances on the shift of kept community to crustose coralline algae community of the southern Hokkaido Island in the Japan Sea, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Vol. 241, pp. 193-205, 1999.
- 8) Yamamoto, M., Fukushima, M., Kiso, E., Kato, T., Shibuya, M., Horiya, S., Nishida, A., Otsuka, K. and Komai, T. : Application of iron humates to barren ground in a coastal area for restoring seaweed beds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 43, No. 7, pp. 627-634, 2010.
- 9) 鉄鋼スラグ協会：環境資材 鉄鋼スラグ, 2011.
- 10) 日本鉱業協会：建設分野の規格への環境側面の導入に関する指針 コンクリート用スラグ骨材に環境安全品質及びその検査方法を導入するための指針，http://kogyo-kyokai.blogdehp.ne.jp/, 2014.
- 11) 日本鉱業協会：建設分野の規格への環境側面の導入に関する指針 道路用スラグ骨材に環境安全品質及びその検査方法を導入するための指針，http://kogyo-kyokai.blogdehp.ne.jp/, 2014.
- 12) コンクリート用骨材又は道路用等のスラグ類に化学物質評価方法を導入する指針に関する検討会：コンクリート用骨材又は道路用等のスラグ類に化学物質評価方法を導入する指針に関する検討会報告書，2012.
- 13) Yamamoto, M., Nishida, A., Otsuka, K., Komai, T. and Fukushima, M. : Evaluation of the binding of iron (II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 4456-4460, 2010.
- 14) Fukushima, M., Furubayashi, K., Fujisawa, N., Takeuchi, M., Komai, T., Otsuka, K., Yamamoto, M., Kawabe, Y. and Horiya, S. : Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide : Influence of the structural features of humic acids on iron (II) binding capacity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 91, pp. 323-331, 2011.
- 15) 環境省：底質調査方法，http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/, 2012.
- 16) 日本工業規格：スラグ類の化学化学物質試験方法—第 1 部：溶出量試験方法，JIS K 0058-1, 2005.
- 17) 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：シリアルバッチ試験方法（私案），規格私案 再生製品等に含まれる無機物質を対象とするシリアルバッチ試験方法，http://jsmcwm.or.jp/wastest-group/?page_id=109, 2014.
- 18) 鉄鋼スラグ協会 電気炉スラグ普及委員会：地域に根ざしたリサイクル資材 電気炉スラグ，2011.
- 19) 田中美穂，平田純一，中本大輔，寺田愛，龍前以緒，高橋茉莉子，生川智啓，高橋和也，相本道宏：海洋への製鋼スラグからのケイ酸の溶出挙動，鉄と鋼，Vol. 100, No. 7, pp. 103-107, 2014.
- 20) 肴倉宏史：コンクリート用又は道路用スラグの JIS へ環境安全品質を導入するための指針の制定について，(財)建材試験センター 建材試験情報，Vol. 6, 2011.
- 21) 肴倉宏史，大迫政浩，坂元耕三，関野武志，大塚希美子，山口直久：建設分野へ利用される循環資材へ環境安全品質及びその検査方法を導入するための基本的考え方の提案と‘JIS スラグ指針’への適応，第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会，B3-6, 2011.
- 22) 環境庁：水質汚濁に係る環境基準について，https://www.env.go.jp/kijun/mizu.html, 1971.
- 23) 環境省：海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第五条第一項に規定する埋立場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準を定める省令，http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S48/S48F03101000006.html, 2013.
- 24) 社団法人 日本水産資源保護協会：伊勢・若狭湾環境情報データベース，水産用水質基準について，http://ay.fish-jfrca.jp/kiban/kankyuu/hourei/yousui/suisan_kijyun.html, 2005.

(2014. 8. 20 受付)

LONG-TERM LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM A MIXTURE OF STEEL SLAG AND HUMIC ACID

Kengo NAKAMURA, Hirohumi SAKANAKURA, Yoshishige KAWABE
and Takeshi KOMAI

Beneficial utilization of steel slag as an environmental remediation material of seawater damages by mixing with humic acid has been expected. To achieve it, environmental impact of the slag is required in terms of leaching behavior of heavy metals.

This research applied a seawater leaching test by shaking and immersing the slag with humic acid. Furthermore, based on the concept of environmental safety quality required in the sea-area utilization, applicability of the slag is discussed. Experimental results showed that by the interaction of steel slag and humic acid, concentration of Cd, Pb, Cr and B decreased and could meet the environmental safety quality criteria. In conclusion, the possibility that the mixture of steel slag and humic acid cause sea-environment pollution proved to be significantly low.