底生生物に対する石炭灰造粒物によるリサイクル材の安全性評価

Safety Assessment of Granulated Fly Ash on Benthic Animals

齊藤 直¹・山本民次²・日比野忠史³・桑原智之⁴・花岡研一⁵

Tadashi SAITO, Tamiji YAMAMOTO, Tadashi HIBINO, Tomoyuki KUWABARA and Kenichi HANAOKA

Granulated fly ash, one of recycled material, has been used as covering sands to improve sediment quality in enclosed coastal areas of Chugoku District. In the present study, in addition to reveal heavy metal contents of granulated fly ash, safety of the materials was examined using snails and bivalves in both laboratory experiments and field experiments. In the all experiments, bioaccumulation of heavy metals was not observed. Further, the heavy metal accumulation was lower in the body of animals used in the experiments than those sold in market. It was concluded that granulated fly ash is safety recycle material in terms of heavy metals for benthic animals.

1. 背景

都市部や市街地に近接する沿岸水域においては、富栄養化やそれに起因した赤潮発生、或いは有機物の堆積によって底質が還元状態となることによる貧酸素水塊の形成や青潮などが見られ、それが常態化した閉鎖性水域も散見される状態となっている。現在では、広島湾再生推進会議（2007）など、閉鎖性水域の環境修復や減少した海生生物の回復を目的とした干潟・浅場の造成や底質改善による栄養塩の溶出抑制などの取り組みが始まっており、硫化水素や栄養塩の底泥からの溶出抑制を目的とした覆砂が試験的に実施され始めている。この覆砂材料としては、瀬戸内海周辺の高砂採取禁止・規制の問題から、航路・泊地等の浚渫土砂や、石炭灰を加工した製品やスラグ類等の産業副産物の活用が試みられている。

石炭灰を加工した製品については、齊藤ら（2000）によってフライアッシュを造粒固化した材料（以下、石炭灰造粒物と略記）が開発・実用化された。石炭灰造粒物の環境修復材としての適用の可能性が池田ら（2003）によって指摘され、その後、石炭灰造粒物の硫化水素やリン等の吸着能について、浅岡・山本（2009）、Asaoka et al.（2009）の研究によって明らかにされた。これにより、石炭灰造粒物は天然砂と異なり、物質を吸着することによる溶出抑制等の機能性に優れた底質改善材であることが明らかとなった。さらに、実際の汽水域を対象とした事業規模での施工における現地測定結果についての成果

が福岡ら（2009）により報告され、小枝・日比野（2010）によって広島市周辺での環境修復の取り組みが広く紹介されるなど、中国地方においては石炭灰造粒物が広く事業として活用され始めている。

筆者らは、リサイクル材の安全性評価について、上述したように公共事業で広く活用されてきた石炭灰造粒物を使用して、貝類を用いた安全性評価を試みた。今後のリサイクル材の安全性評価の指標として有益と考え、その手法および評価を報告する。

2. 試験目的と概要

水環境修復に産業副産物由来の材料・製品（以下、リサイクル材と略記）を使用する場合においては、使用する用途によって、表-1に示すそれぞれの環境に関する基準が適用され、その基準に沿って材料の安全性が担保されることとなる。しかしながら、これらのリサイクル材により新たな生物育成環境が産みだされた場合、そこで育成した水産資源は食品として最終的に人々の口に入ることとなるため、これらの環境基準に加え、人々の健康に対する安全性が確保されなければならない。

本稿では、リサイクル材の一種である石炭灰造粒物を用いた安全性評価に当たり、有害とされる重金属について貝類の身肉への蓄積に関する評価を行なうことを目的として、室内での貝の育成試験、および実海域に生息する貝の身肉全体への重金属蓄積試験を行った。なお、本

表-1 各種環境基準

	性状・使用先	適用基準
海域 利用	廃棄物性状のままの材料	「海洋投入処分に係る判定基準」 （平成7.10.2 総令51）
	廃棄物性状のままの材料に加え加工品も含めた全材料	「海洋汚染に係る環境基準」 （昭和48.2.17 総令6）
陸上 利用		「土壌の汚染に係る環境基準」 （平成3.8.23 環告46）

1 正会員	博(工)	(株)エネルギー・エコ・マテリア 環境技術部長
2 正会員	農博	広島大学教授 大学院生物圏科学研究科 環境循環系制御学専攻
3 正会員	博(工)	広島大学准教授 大学院工学研究科社会 環境システム専攻
4	博(農)	鳥根大学助教 生物資源科学部 生態環境科学科
5	農博	下関水産大学校教授 水産学研究科

図-1 石炭灰造粒物の化学組成

研究では市販のアサリの分析も行うことで、石炭灰造粒物添加による飼育個体との比較検討を行ったが、これらの市販水産品や試験場所の風評被害につながらないよう、産地・場所について明示しないこととした。

3. 試験材料の概要

使用したりサイクル材は、フライアッシュにセメントを10～15%加えて造粒固化した概ね球形をした粗砂～碎石の粒子径(3～40mm)の石炭灰造粒物で、斉藤・樋野(2006)によって、粒子強度が一般の砂と同等の強度を持ち、サンドコンパクション等の過酷な条件化で使用可能であることが報告されている。この石炭灰造粒物は、フライアッシュに少量のセメントを混合した材料であるため、図-1に示すようにフライアッシュ元来の化学組成である SiO_2 、 Al_2O_3 にセメントの CaO が加わった組成となっている。

石炭灰造粒物に含まれる重金属の含有量について、「土壤汚染対策法」に規定される項目について含有量試験($n=2$)を行った結果、重金属の含有が計量・検出された項目とその乾燥重量の値を表-2に示す。また、石炭灰造粒物の重金属の溶出試験結果を表-3に示す。これから分かるように、石炭灰造粒物中に含有される重金属は一般土壌と同等水準で「土壤汚染対策法」に規定される基準値より低いレベルにある材料であること、製造者の保証として「海洋汚染に係る環境基準(昭和48.2.17 総令6)」(表-1)を満足している材料であることが分かる。

4. イシマキガイを用いた水槽実験

(1) 試験方法

前節で述べた材料の含有物質量から容易に推測できるように、石炭灰造粒物からの重金属の溶出はほとんど無いといえる。しかしながら、極めて微量な重金属濃度であっても、高次生物は食物連鎖を通じて金属類を体内に濃縮することがある。この生物濃縮作用を検討するため、イシマキガイ(*Clithon retropictus*)を用いて以下のような実験を行った。なお、本種はヒトの食用ではないが、汽水域から淡水域に広く分布し、自然水域においてCommon speciesであるとともに、バクテリアや付着微細

表-2 石炭灰造粒物の重金属含有量 ($n=2$)

項目	測定結果 (mg/kg)	「土壤汚染対策法」の土壌含有量基準値 (mg/kg)
総水銀	0.14, 0.24	15以下
カドミウム	0.33, 0.41	150以下
鉛	12.9, 25.8	150以下
ヒ素	9.0, 9.5	150以下
フッ素	20, 108	4,000以下
セレン	1.6, 2.8	150以下
シアン	ND, 1.0	50以下(遊離シアン)

表-3 過去に溶出試験で検出されたことのある重金属類

項目	範囲 (mg/L)	海洋汚染に係る環境基準値 (mg/L)
六価クロム	0.12以下 ($n=42$)	0.5以下
ヒ素	0.05以下 ($n=42$)	0.1以下
セレン	0.03以下 ($n=48$)	0.1以下
亜鉛	0.10以下 ($n=11$)	5以下
フッ素	0.8以下 ($n=32$)	15以下
バナジウム	0.3以下 ($n=11$)	1.5以下
ホウ素	3.0以下 ($n=32$)	—

藻類などから成るいわゆるバイオフィームを主に採餌する一次消費者である。したがって、石炭灰造粒物から溶出するごく微量の重金属成分の濃縮の有無を評価するための高次生物として適していると判断し、供試生物として選定した。

実験装置の概要を図-2に示す。60×30×33cmのガラス水槽内に自然石を配置し、水槽上部に取り付けたる過装置(40×13×8cm)を通じて宍道湖湖水を循環させ、この上部のろ過装置内に高さ4cm(2,080cm³)の石炭灰造粒物を設置した。この状態で、蛍光灯を照射しつつ水を2週間循環させ、水槽内にバイオフィームが十分に形成したことを確認した後、供試生物であるイシマキガイを50個体投入して120日間の飼育を行なった。イシマキガイの身肉に含有する重金属(湿重量)は、身肉を硝酸により溶解した後、ICP発光分光分析法により測定した。

(2) 試験結果

図-3に試験結果を示す。イシマキガイ体内に元来含有

図-2 育成試験装置

図-3 イシマキガイ内の重金属量測定結果

する重金属類はAl, B, Cu, Fe, Mn, Znであり、表-3に示したような石炭灰造粒物由来と考えられる重金属類は検知されなかった。さらに、時間の経過とともにイシマキガイ体内の重金属類の組成が変化することはない、また含有量も初期値と比べて変化無しまたは減少する傾向を示した。このことから、石炭灰造粒物に含まれるごく微量の重金属の溶出に起因したイシマキガイ体内への生物濃縮は無いと判断できた。

5. アサリを用いた小規模実証試験

(1) 試験方法

瀬戸内海において、12m²および25m²の規模の2箇所の石炭灰造粒物による覆砂区域内で育成させたアサリと、近接した一般土壌内で育成したアサリをランダムにサンプリングし、アサリの身肉内の重金属の含有量（湿重量）を測定した。育成条件は、現地盤または浚渫土による試験区と近接して石炭灰造粒物のみによる試験区を造成し、そこで育成させたアサリを、2年後および3年育成後に採り上げ、アサリの身肉内の重金属含有量を測定した。また、比較用試料として、市場で販売されている3海域で獲れたアサリの身肉の重金属含有量の測定を行なった。分析を行なった検体数は、石炭灰造粒物が6検体、一般土壌が9検体、市販のアサリが3検体である。

水産物等の食品に含まれる重金属の含有量については、食品衛生上の明確な基準が無いことから、本研究では「土壌の汚染に係る環境基準（環境省告示46号）」に規定のある26項目を対象としてアサリの身肉の重金属含有量を測定した。重金属の分析方法は、環水管第127号底質調査方法（S63）および環境省水環境部水環境管理課底質調査方法（H13）に従った。測定方法の規定が無い有機リンは、PDガスクロマトグラフ法、チウラムはベンジル化CG-MS法によって含有量を求めた。また、ヒ素については、有機ヒ素と無機ヒ素の一部のように、その形態によっては毒性の無いものや毒性の非常に強いものがあることから、3年間育成した試験区のアサリの身肉試料を硝酸により溶解した後、ヒ素化合物の組成を詳細に分析した。ヒ素化合物の分析には、HPLC-ICP-MS法を

表-4 カラムと使用条件

項目	分析条件①	分析条件②
カラム	Nucleosil 100SA	Nucleosil 100SB
移動層	ピリジン-ギ酸緩衝液 (pH=3.1)	リン酸緩衝液 (pH=6.5)
流速	1.0mL/min	1.0mL/min
分析対象	アルセノバタイン(AB)、トリメチルアルシノキシド(TMAO)、アルセコリン(AC)、テトラメチルアルソニウムイオン(TMAI)	3価の無機ヒ素[As(Ⅲ)], 5価の無機ヒ素[As(Ⅴ)], メタンアルソン酸(MMA), ジメチルアルシン酸(DMAA)

用いた。分離用カラムと使用条件を表-4に示す。

(2) 試験結果

「土壌の汚染に係る環境基準（環境省告示46号）」に規定されている重金属26項目の分析を行なった結果、アサリの身肉において定量下限値以上の数値が検出されたのは、カドミウム、鉛、ヒ素、硝酸性・亜硝酸性窒素、総水銀、フッ素、ホウ素の7項目であり、残りの19項目は全て定量下限値以下であった。

検出された上記7項目の重金属について、図-4～10に石炭灰造粒物で育成したアサリ、一般土壌（現地盤および浚渫土）で育成したアサリ、並びに市販のアサリの身肉内の重金属含有量を合わせて示す。これらの図中の表示は、レンジが最大値と最小値を示し、シンボルは分析値の平均値を示している。

これらの全ての項目の試験結果において、一般土壌で育成したアサリと石炭灰造粒物で育成したアサリの間には、全ての項目においてその有意差は見られず（t-検定、 $p < 0.05$ ）、衛生試験法注解（2010）に示されたアサリに含まれる含有量の範囲に含まれ、重金属の蓄積に石炭灰造粒物を育成床に使用したことによる素材由来の影響はないと判断できた。

一方、市販のアサリとの対比では、t-検定によると、カドミウムおよび鉛は試験区や一般土壌で育ったアサリよりも含有量大きい傾向、総水銀やホウ素では市販のアサリの含有量が小さい傾向にある。このように、育成した海域の場合（産地）によって、アサリの身肉に蓄積される重金属の量が変化するとも言える。図-11に、アサリ身肉のヒ素の形態についての対比を示す。石炭灰造粒物および一般土壌共に、その主たるヒ素の形態は毒性のほとんど無いアルセノバタイン（AB）であり、ABの含有量は石炭灰造粒物の含有量大きい傾向にある。毒性の強い無機ヒ素については、硝酸で前処理していることから、無機ヒ素全量が5価（As（Ⅴ））として検出した。毒性の強い無機ヒ素の分析結果を図-12に示す。

無機ヒ素は、t-検定の結果、石炭灰造粒物で育成したアサリと比較して、一般土壌で育成したアサリに多く含

まれた。石西ら(1985)によると、ヒ素の毒性は、「無機ヒ素(3価)>無機ヒ素(5価)>有機ヒ素」であり、ABの毒性はほとんどないことが示されている。長岡・花岡(2011)によって、日本においては飲料水などに含まれるヒ素を除き、食品中のヒ素に関わる基準がないことが報告されている。一方で、第33回JECFA(FAO/WHO 合同食品添加物専門家会合)において、無機ヒ素の暫定耐用週間摂取量(PTWI)が 0.015mg/kg 体重/週と設定された。この基準は、現在取り下げられているが、ここで参考値として用いて検証すると、今回検出されたアサリの無機ヒ素濃度は $0.2\mu\text{g/g}$ 程度であり、PTWIに達するには、このアサリの身を1日に500g(1週間に3.5kg)食べ続けることに相当する。日本人の平均貝類摂取量がアサ

りを含めて1日に数gであることを考慮すれば、食品衛生学的に問題ないことは明らかな水準である。

以上の結果から、石炭灰造粒物で育成したアサリの身の試験の結果、重金属の蓄積レベルは石炭灰造粒物そのものの素材由来による影響は小さく、水産生物を含む

図-4 含有量試験結果対比 (カドミウム: Cd)

図-5 含有量試験結果対比 (鉛: Pb)

図-6 含有量試験結果対比 (ヒ素: As)

図-7 含有量試験結果対比 (硝酸・亜硝酸化合物: N-Acid)

図-8 含有量試験結果対比 (総水銀: T-Hg)

図-9 含有量試験結果対比 (フッ素: F)

図-10 含有量試験結果対比 (ホウ素: B)

図-11 ヒ素の形態の比較

図-12 無機ヒ素 (As(V) として検出) の含有量対比

海洋生物に対する安全性において大きな問題は無いものと判断できる。

6. アサリを用いた大規模実証試験

これまで述べたように、小規模な試験的覆砂では、素材の直接的影響より場の環境全体による影響のほうが大きいようである。そこで、約2.3haに亘って大規模に施工した石炭灰造粒物の覆砂のエリアで自然着生し、3年間育成したアサリと、近接した一般土壌で育成したアサリの比較を行なった。石炭灰造粒物の覆砂エリアおよび近接の一般土壌とも、分析に供したアサリは殻長40mm前後の個体を対象とした。重金属の測定項目は、「土壌の汚染に係る環境基準（環境省告示46号）」に規定のある26項目を対象とし、測定方法は5節で示した試験覆砂と同じ方法によった。ちなみに、対象エリアの石炭灰造粒物の表面には、ほぼ100%珪藻類が付着しており、表-5に示すようにアサリの身肉に含まれる旨味成分や栄養成分も高く、アサリの育成状態も非常に良好であった。このことから、石炭灰造粒物内で育成したアサリは、浮遊微細藻だけでなく、石炭灰造粒物表面に付着した微細藻を食餌して育成しているものと推察された。

アサリの身肉に含まれる重金属の含有量を分析した26項目のうち、定量下限値以上の測定値が出た項目は、カドミウムとヒ素の2項目で、それ以外の24項目は定量下限値以下であった（表-6）。ただし、これら2項目の含有量は、石炭灰造粒物の覆砂区域で成長したアサリ身肉よりも、近接する一般土壌で成長したアサリの身肉と同等またはそれ以下であり、石炭灰造粒物由来による重金属の蓄積は起こっていないと判断できた。

表-5 アサリの身肉に含まれる旨味成分・栄養成分（湿重量）

	項目	石炭灰造粒物	一般土壌
旨味成分	グリコーゲン	2.1%	0.6%
	タウリン	340mg/100g	190mg/100g
	遊離アミノ酸	1,045mg/100g	499mg/100g
	コハク酸	0.15g/100g	0.10g/100g未満
栄養成分	タンパク質	9.9g/100g	7.3g/100g
	脂質	0.9g/100g	0.5g/100g
	炭水化物	5.3g/100g	2.0g/100g
	熱量	69kcal/100g	42kcal/100g
育成状況	個体重量	6.7g/個	4.7g/個
	むき身重量	2.5g/個	1.5g/個

表-6 アサリの身肉から検出された重金属類（湿重量）

項目	石炭灰造粒物	一般土壌
カドミウム	0.08mg/kg	0.11mg/kg
ヒ素	1.4mg/kg	1.4mg/kg

7. 結論

本検討により、石炭灰造粒物の海域利用での安全性について、貝類を用いたいくつかの実験を行うことによって、以下のことが確認された。

- ①イシマキガイを用いた水槽実験で、重金属類の生物濃縮作用を検討したところ、石炭灰造粒物の影響による生物濃縮は認められなかった。
- ②小規模実証試験におけるアサリ身肉の重金属の含有量について、石炭灰造粒物による影響は見られなかった。また、毒性の高い無機ヒ素の含有量は石炭灰造粒物試験区のもので一般土壌試験区より小さかった。
- ③大規模実証試験で、石炭灰造粒物に由来する微細藻等を食餌していると推定されるアサリを対象とした分析においても、素材由来の有害成分のアサリの身肉への蓄積はみられなかった。

これら一連の生物媒体による安全性評価は、今後活用が進むであろう、他のリサイクル材の安全性を評価する上でも重要であり、定量的な評価手法の一つと考えられる。今後、本研究成果を参考として、リサイクル材の安全性評価の手法が確立されることが期待される。

謝辞：本研究の遂行に当たり、ご協力を頂いた中国電力（株）吉岡一郎氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 浅岡 聡, 山本民次 (2009)：石炭灰造粒物による有機質汚泥の改善, 用水と廃水, Vol.51, No.2, pp. 63-69.
- 池田陵志, 齊藤 直, 松崎和征, 車田佳範 (2003)：Hiビーズによる環境改善効果について, 第58回土木学会年次学術講演会講演概要集第7部, 58巻, pp. 627-628.
- 石西 伸, 岡部史郎, 菊池武昭 (1985)：ヒ素－化学・代謝・毒性, 恒星社厚生閣.
- 衛生試験法注解 (2010)：日本薬学会編集, 金原出版
- 小枝豪志, 日比野忠史 (2010)：石炭灰造粒物（Hiビーズ）を用いた底質環境の改善技術, 第65回土木学会年次学術講演会講演概要集, II部門, pp. 243-244.
- 国土交通省中国地方整備局 (2009)：総合水環境整備事業, <http://www.cgr.mlit.go.jp/>, 参照2009-05-16.
- 齊藤 直, 樋野和俊 (2006)：石炭灰を活用した地盤改良工法の適用事例－石炭灰造粒物：Hiビーズ－, 基礎工, Vol.34, No.2, pp. 42-45.
- 齊藤 直, 樋野和俊, 新谷 登 (2000)：石炭灰を使った海砂代替材の開発と取組み状況, 電力土木, No.287, pp. 67-71.
- 長岡 恵, 花岡研一 (2011)：食品中の微量元素をめぐる動向 ④食品中の無機ヒ素と有機ヒ素について, 食品衛生研究, Vol.61, pp. 43-52.
- 福岡晴美, 日比野忠史, 山本民次, 齊藤 直 (2009)：石炭灰造粒物覆砂による環境修復効果－汽水域をフィールドとして－, 海岸工学論文集, Vol.B2-65, No.1, pp. 1026-1030.
- Asaoka, S., T. Yamamoto, I. Yoshioka, H. Tanaka (2009): Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash, Journal of Hazardous Materials, Vol.172, pp. 92-98.