

未使用及び廃材となったCCA処理木材中の重金属類について

斎藤邦彦, 坂本広美, 渡辺久典, 吉野秀吉
(環境技術部)

Heavy Metals in unused and used CCA Treated Wood

Kunihiko SAITOH, Hiromi SAKAMOTO, Hisanori WATANABE, Hidekichi YOSHINO
(Environmental Technology Division)

キーワード：CCA 処理木材, 重金属類

1 はじめに

CCA 処理木材とは、木材の防腐及び防蟻のため、クロム・銅・砒素化合物系木材防腐剤 (CCA 薬剤) を木材に注入処理したものである。わが国では 1963 年に JIS 化され、1965 年のヒノキ材の高騰を契機として急激に普及した¹⁾。CCA 処理木材の生産量の推移を図 1²⁾ に示す。

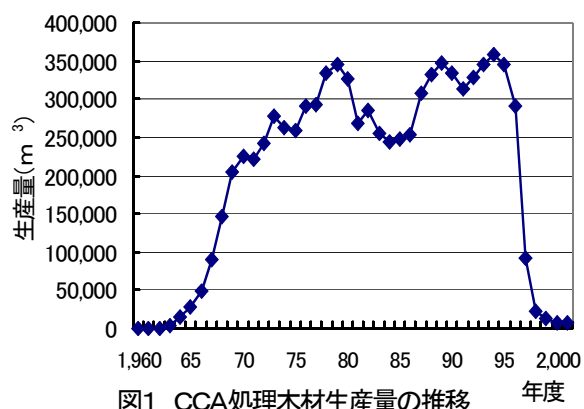


図1 CCA処理木材生産量の推移

2001 年度までの総生産量は 860 万 m³。用途は建設土台、電柱、枕木などで、建設土台用の総生産量が 510 万 m³ を占める。CCA 処理木材を焼却、埋立等する際の砒素等重金属類の揮散、溶出が問題とされ、防腐処理木材メーカーの自主的な取り組みにより 1996 年以降、生産量は激減した³⁾。しかし、建築物等の解体に伴い、これまで生産、利用されてきた CCA 処理木材が、廃棄物として排出されてきているため、その対応が必要となっている。

神奈川県では、平成 14 年度から 16 年度にかけて、大学・民間企業・公設試験研究機関が共同して「建設発生木材のリサイクルに関する研究」を行った。当センターは、建設発生木材と、それを原料にしたチップ及びリサイクル製品中の重金属類や有機系薬剤の量の把握と、その値を基にした

再資源化の際の安全性評価の検討について担当した。その検討結果については、「研究成果報告書」⁴⁾ として取りまとめられたところである。

本報では、リサイクルとは直接関連しないことから、「研究成果報告書」には記載しなかった、建設土台として使用された後、廃材となった CCA 処理木材中の重金属類についての調査・検討結果について報告する。

2 未使用 CCA 処理木材中の重金属類について

廃材となった CCA 処理木材中の重金属類について検討を行う際に基準となる、未使用 CCA 処理木材中の重金属類の含有量分布及び溶出挙動については、平成 10 年に CCA 処理木材を入手し調査を行っている。その結果を示す。

2. 1 方法

2. 1. 1 対象試料

防腐処理木材メーカーから 10cm × 10cm × 20cm の柱状の未使用 CCA 処理木材 (処理柱材) を入手した。用いられた薬剤は、CCA 2 号であった。

CCA 薬剤は JIS K 1570 により、1 号、2 号及び 3 号の組成が規定されていた。CCA 薬剤の品質⁵⁾ を表 1 に、また、この規格の解説の項で示されている CCA 薬剤の標準組成表⁵⁾ を表 2 に示す。

表 1 CCA 薬剤の品質

		1 号	2 号	3 号
有効成分の配合比 (wt%)	クロム化合物 (CrO ₃ として)	59 ~ 69	33 ~ 38	45 ~ 51
	銅化合物 (CuO として)	16 ~ 21	18 ~ 22	17 ~ 21
	砒素化合物 (As ₂ O ₅ として)	15 ~ 20	42 ~ 48	30 ~ 38

表2 CCA 薬剤の標準組成表

		1号	2号	3号
有効成分の配合比 (wt%)	クロム化合物 (CrO ₃ として)	65.5	35.3	47.5
	銅化合物 (CuOとして)	18.1	19.6	18.5
	砒素化合物 (As ₂ O ₅ として)	16.4	45.1	34.0

2. 1. 2 重金属類含有量分析用試料の調製

処理柱材の中央部を切断して 10cm × 10cm × 1cm の平板を採取し、さらにそれを 2cm × 2cm × 1cm に 25 等分して試料片を採取した。

2. 1. 3 重金属類含有量分析用試料の分解

試料片全量 (0.690 ~ 1.070g) をテフロンピーカーに移し、JIS-A9107-1986 附属書の (3-1) 操作 (3) に準じて硫酸-過酸化水素水を加え、180 °C 程度で分解した。放冷後イオン交換水を加えて全量 50ml とした。

2. 1. 4 溶出試験用試料の調製

処理柱材の中央部を切断して 10cm × 10cm × 1cm の平板を採取し、はさみで細かくした後、ふるいがけを行い得られた、粒径 0.5 ~ 5mm の木片を試料とした。

2. 1. 5 溶出試験

環境庁告示第 13 号に準じた溶出試験を行った。

2. 1. 4 で調製した試料 10g とイオン交換水 100ml とを混合し、振とう機 (振とう回数 200 回/分、振とう幅 4 ~ 5cm) で 6 時間振とうした。振とう終了後、孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙を用いてろ過を行い溶出液を得た。

ろ過後の残渣については、溶出試験用試料中の重金属類含有量確認のため、残渣全量について 2. 1. 3 に示した分解を行った。

2. 1. 6 重金属類の分析

ICP 発光分光分析法により分解液及び溶出液中のクロム、銅及び砒素を分析した。

含有量については、試料片 1kg あたりの重金属類含有量を計算した。CCA 薬剤の品質表に合わせて、重金属類含有量を酸化物含有量に換算した。

溶出挙動については、溶出量と、溶出量と残渣中の含有量を合わせて、溶出試験前の含有量を計算し、重金属類ごとの溶出率を計算した。

2. 2 結果

2. 2. 1 含有量分布について

未使用 CCA 処理柱材中央部断面におけるクロム、銅及び砒素の酸化物含有量分布を図 2-1 ~ 3 に示す。

3,600	3,980	3,380	4,060	4,050
2,940	1,670	2,330	3,020	4,110
1,920	2,070	2,990	2,690	3,640
2,320	2,940	4,220	3,490	3,350
5,070	2,550	2,290	2,630	4,210

図 2-1 未使用 CCA 処理柱材中央部断面における CrO₃ 含有量分布
(単位: mg/kg-木材, 平均値: 3,180)

1,950	2,270	1,850	2,320	2,240
1,540	712	826	1,480	2,210
872	914	1,510	1,190	1,890
1,220	1,690	2,600	2,080	1,790
2,830	1,270	1,390	1,400	2,390

図 2-2 未使用 CCA 処理柱材中央部断面における CuO 含有量分布
(単位: mg/kg-木材, 平均値: 1,700)

4,550	4,950	4,380	5,240	5,700
3,610	1,630	2,110	3,050	6,230
2,370	1,980	3,000	2,830	5,580
2,890	3,180	4,770	3,980	4,700
7,170	3,290	2,970	3,300	6,250

図 2-3 未使用 CCA 処理柱材中央部断面における As₂O₅ 含有量分布
(単位: mg/kg-木材, 平均値: 3,990)

CCA 薬剤は木材表面に留まらず、柱材の断面全体に浸透していた。その一方、薬剤の浸透量は断面全体で一様ではなく、部位によって大きく異なっていた。

2. 2. 2 溶出挙動について

溶出試験結果を表 3 に示す。

表 3 未使用 CCA 処理柱材の溶出試験結果

	Cr	Cu	As
溶出濃度 (mg/l)	1.54	5.41	27.5
	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅
溶出量 (mg/kg-木材)	29.6	67.7	422
含有量 (mg/kg-木材)	3,750	1,950	4,430
溶出率 (%)	0.79	3.5	9.5

溶出率は重金属類ごとに異なった。砒素の溶出率が最も高かった。

2. 2. 3 処理柱材の部位ごとの酸化物含有量の比率について

図 2 に示したとおり、CCA 薬剤の浸透量は柱材の部位によって大きく異なっていたが、酸化物含有量の比率も部位によって異なるのか確認するため、今回、各試料片の含有量分析結果 (図 2) をもとに、酸化物含有量の関係を調べた。図 3-1 ~ 3 に示す。

それぞれ良い相関が得られた。近似直線の傾きは、酸化物含有量の比率を表す。図から得られた酸化物含有量の比率と、CCA 2 号の標準組成から計算した酸化物含有量の比率を表 4 に示す。

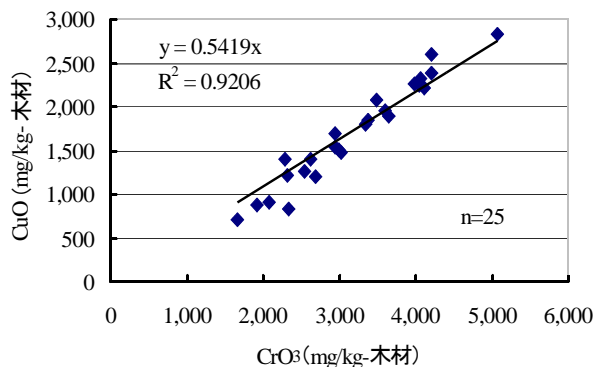


図3-1 未使用CCA処理柱材 CrO₃とCuOとの関係

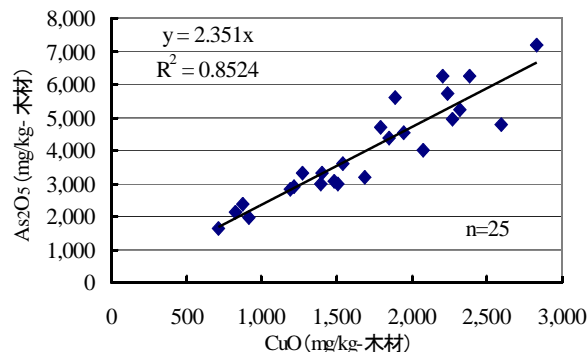


図3-2 未使用CCA処理柱材 CuOとAs₂O₅との関係

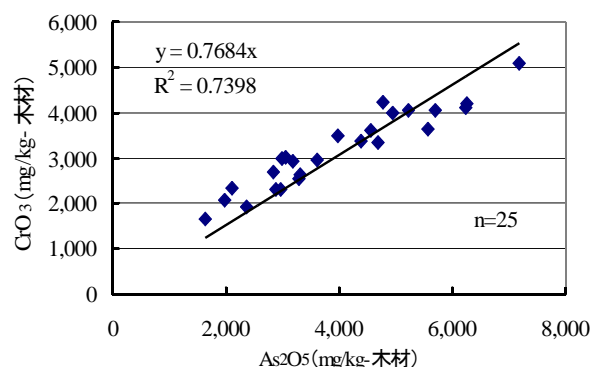


図3-3 未使用CCA処理柱材 As₂O₅とCrO₃との関係

表 4 未使用 CCA 処理柱材中央部断面における酸化物含有量の比率と CCA 2 号の標準組成から計算した酸化物含有量の比率

	CuO /CrO ₃	As ₂ O ₅ /CuO	CrO ₃ /As ₂ O ₅
図 3 から得られた比率	0.54	2.35	0.77
CCA 2 号の標準組成からの計算値	19.6/35.3 =0.56	45.1/19.6 =2.30	35.3/45.1 =0.78

両者はほぼ一致した。このことから、酸化物含有量の比率は、処理柱材の部位に関わりなく、注入時の組成が維持されていることがわかった。

3 廃材となった CCA 処理木材中の重金属類について

平成 14 年 9 月と 15 年 1 月に、建設発生木材 (主に柱材) を受け入れその 80 % をパルプの原料としているチップ化施設において、建設発生木材搬入実態調査を 1 日ずつ行った。建設発生木材への CCA 処理木材混入実態の把握が目的で、37 本、総重量 209kg の CCA 処理木材を選別した。搬入された建設発生木材の総重量 45 トン (t) に対する混入率は 0.5% であった⁴⁾。

本報では、選別した CCA 処理木材からの重金属類の溶出について、調査・検討結果を報告する。

CCA 処理木材は、米国においてはデッキ及び公園遊具等に数多く使用されている。使用中の砒素等の溶出により子供へのガンの危険性が指摘され、防腐木材メーカー等に対する訴訟問題にまで発展した³⁾。一方、日本においては CCA 処理木材は建設土台としての使用が主である。この場合、土壌や雨水に直に接する可能性が低いことから、含有薬剂量は初期とそれほど変化しない¹⁾とされている。

3. 1 方法

3. 1. 1 試料採取

CCA 処理木材の判定にあたっては、CCA 処理木材に滴下すると 2～3 分後に赤紫色を呈する、0.5%ジフェニルカルバジドー 50%イソプロピルアルコール水溶液を用いた。平成 14 年 9 月には 13 本、15 年 1 月には 24 本の柱材を CCA 処理木材と判定した。ボルト穴が開いていたことから、土台用木材と考えられた。

未使用の CCA 処理柱材中を調査した結果、CCA 薬剤は木材中心部まで浸透していたことから、柱材表面を削り取るのではなく、柱材の中央部に直径 20mm のドリルで穴を貫通させて、得られたドリル屑を重金属類含有量分析及び溶出試験の試料とした。

3. 1. 2 重金属類含有量分析用試料の分解

各ドリル屑 2g をテフロンビーカーに移し、JIS-A9107-1986 附属書の(3-1)操作(3)に準じて硫酸一過酸化水素水を加え、180℃程度で分解した。放冷後イオン交換水を加えて全量 50ml とした。

3. 1. 3 溶出試験

平成 15 年 1 月にチップ化施設で採取した試料 No.16～18 について、環境庁告示第 13 号に準じた溶出試験を行った。各ドリル屑 10g とイオン交換水 100ml とを混合し、振とう機で 6 時間振とうした。振とう終了後、孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙を用いてろ過を行い溶出液を得た。

3. 1. 4 重金属類の分析

ICP 発光分光分析法により分解液中のクロム、銅、砒素及び溶出液中のクロム、銅を分析した。溶出液中の砒素については水素化物発生原子吸光法により分析した。

含有量については、柱材 1kg あたりの重金属類含有量を計算した。CCA 薬剤の品質表に合わせて、重金属類含有量を酸化物含有量に換算した。

溶出挙動については、溶出量と 3. 1. 2 で求めた含有量から、重金属類ごとの溶出率を計算した。

3. 2 結果

3. 2. 1 平成14年9月採取試料について

酸化物含有量分析結果を表 5 に示す。また、含有量から計算した酸化物の比率を表 6 に示す。

表 5 H14.9にチップ化施設で採取した
廃材 CCA 処理柱材中酸化物含有量
(単位：mg/kg-木材)

試料 No.	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅
1	1,340	212	291
2	11,500	3,660	4,090
3	11,500	3,440	2,760
4	1,410	255	159
5	1,940	365	691
6	5,380	1,870	2,180
7	1,050	545	1,360
8	1,730	949	2,220
9	3,230	2,290	6,000
10	703	255	489
11	615	257	547
12	983	308	571
13	1,120	606	276

表 6 H14.9にチップ化施設で採取した
廃材 CCA 処理柱材中酸化物の比率
(単位：wt%)

試料 No.	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅
1	73	12	16
2	60	19	21
3	65	19	16
4	77	14	9
5	65	12	23
6	57	20	23
7	36	18	46
8	35	19	45
9	28	20	52
10	49	18	34
11	43	18	39
12	53	17	31
13	56	30	14

未使用の CCA 処理木材の場合、部位によらず注入時の薬剤の組成が維持されていたこと、及び重金属類の溶出率が一律ではないことから、溶出の有無を、酸化物の比率と、標準組成とを比較することにより判定した。

酸化物の比率を表 2 (CCA 薬剤の標準組成表) と照らし合わせるにより、試料 No.1 ~ 6 には CCA 1 号が、No.7 ~ 9 には 2 号が、No.10 ~ 12 には 3 号が、それぞれ用いられたものと考えられた。

しかし、No.13 については酸化物の比率は 1 ~ 3 号の標準組成のいずれとも一致しなかった。クロム酸化物と銅酸化物の含有量の比率 (606/1,120=0.54) は CCA 2 号のそれ (0.56) に近かったが、2 号が用いられたのだとすれば、標準組成と比較して砒素の含有量が少なく、溶出が疑われた。

3. 2. 2 平成15年1月採取試料について

酸化物含有量分析結果を表 7 に示す。

表 7 H15.1 にチップ化施設で採取した
廃材 CCA 処理柱材中酸化物含有量
(単位: mg/kg-木材)

試料 No.	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅
1	1,980	956	258
2	2,850	1,480	435
3	2,020	1,000	276
4	579	206	106
5	1,710	840	244
6	1,180	503	108
7	1,390	651	288
8	2,210	1,070	269
9	2,230	959	263
10	407	99.4	95.6
11	2,730	1,500	390
12	1,340	564	167
13	1,980	832	327
14	2,420	1,260	494
15	2,400	1,180	401
16	4,370	2,450	747
17	3,440	1,630	458
18	2,870	1,480	404
19	701	364	106
20	3,560	1,990	425
21	1,620	796	181
22	1,600	625	272
23	647	197	129
24	533	114	107

平成 14 年 9 月採取試料では、標準組成と比較して、砒素の含有量が少ない CCA 処理柱材は 1 本(試料 No.13) だけであったが、平成 15 年 1 月採取試料では、ほとんどがそれに該当した。

続いて、含有量分析結果から酸化物含有量の関係を調べた。図 4 - 1 ~ 3 に示す。

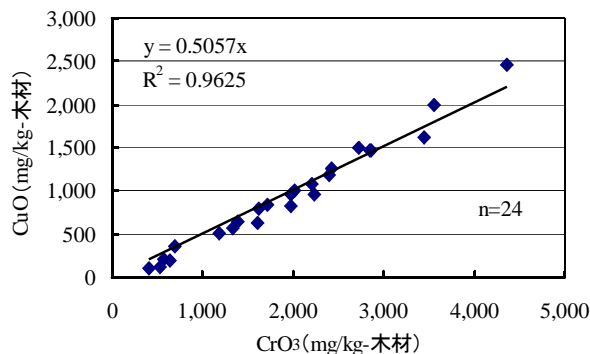


図4-1 廃材CCA処理柱材(H15.1採取試料)
CrO₃とCuOとの関係

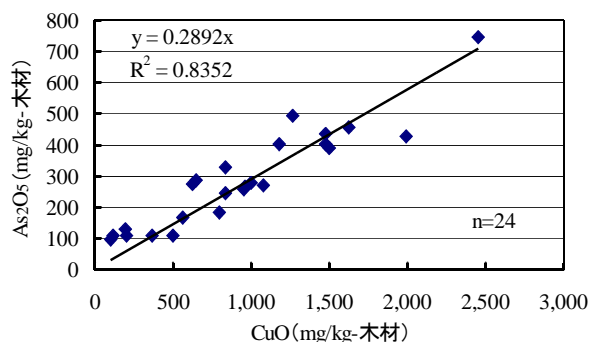


図4-2 廃材CCA処理柱材(H15.1採取試料)
CuOとAs₂O₅との関係

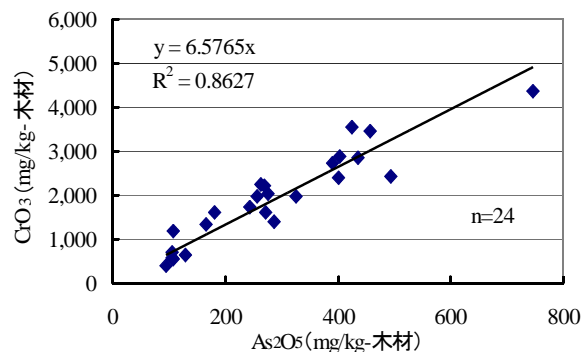


図4-3 廃材CCA処理柱材(H15.1採取試料)
As₂O₅とCrO₃との関係

良好な相関が得られた。同じ日に搬入されたことと合わせ、これらはそのほとんどが同じ CCA 薬剤が使用され、同一家屋で用いられた柱材と思われた。

近似直線の傾きから得られた酸化物含有量の比率を表8に示す。また、表8に示した結果から計算した酸化物の比率を表9に示す。表9に示した酸化物の比率は、CCA 1～3号の標準組成のいずれとも一致しなかった。

表8 H15.1に採取した廃材 CCA 処理柱材中の酸化物含有量の比率

	CuO /CrO ₃	As ₂ O ₅ /CuO	CrO ₃ /As ₂ O ₅
図4から得られた比率	0.51	0.29	6.58

表9 表8の結果から計算したH15.1に採取した廃材 CCA 処理柱材中の酸化物の比率

	CrO ₃	CuO	As ₂ O ₅
酸化物の比率 (wt %)	60	31	9

クロムと銅の酸化物含有量の比率(0.51)はCCA 2号のそれ(0.56)に近かったが、2号にしては砒素の比率が低かった。

廃材 CCA 処理柱材中に残留している重金属類の溶出挙動を調べるため、採取した試料の中で、酸化物含有量の多かった試料 No.16～18 を用いて行った溶出試験の結果を表10に示す。

表10 H15.1に採取した廃材 CCA 処理柱材の溶出試験結果

	No.16	No.17	No.18
Cr 溶出濃度 (mg/l)	5.12	4.40	4.04
Cu 溶出濃度 (mg/l)	18.7	11.5	11.2
As 溶出濃度 (mg/l)	0.87	0.62	0.90
CrO ₃ 溶出率 (%)	2.2	2.5	2.7
CuO 溶出率 (%)	9.5	8.8	9.4
As ₂ O ₅ 溶出率 (%)	1.8	2.1	3.4

表3に示した未使用の CCA 処理柱材の溶出試験結果と比較して、砒素の溶出率は低かった。建設土台として使用されている間に砒素が溶出し、残存しているのは、比較的溶出しにくい砒素であるためではないかと考えられた。

用いられた薬剤を CCA 2号と仮定し、さらにクロム及び銅は溶出することなく、砒素だけが溶出したと仮定して、砒素酸化物の残留率を推定してみた。結果を表11に示す。

表11 H15.1に採取した廃材 CCA 処理柱材中の砒素の推定残留率(CCA 2号の使用を仮定)

	CuO /CrO ₃	As ₂ O ₅ /CuO	CrO ₃ /As ₂ O ₅
図4から得られた比率	0.51	0.29	6.58
CCA 2号の計算値	0.56	2.30	0.78
砒素の推定残留率 (%)	—	0.29/2.30 =12.6	0.78/6.58 =11.9

銅酸化物との比率、及びクロム酸化物との比率のいずれで計算しても、砒素の9割近くが溶出しているという推定結果となった。

以上の考察から、建設土台として用いた CCA 処理木材から砒素が流出したと推察される結果が得られた。住宅跡地を公園や農地などにする際には、表層土壌中の砒素含有量にも注意を払う必要があるのではないかと考えられた。

4 まとめ

本研究の結果、以下の知見が得られた。

- 1) 未使用 CCA 処理木材(柱材)を入手して重金属類の含有量分析を行った結果、CCA 薬剤は、10cm × 10cm の柱材の中心部まで浸透していた。
- 2) 未使用 CCA 処理木材(柱材)中の CCA 薬剤の浸透量は、部位によって大きく異なっていたが、薬剤の組成は部位によらず、注入時の組成が維持されていた。
- 3) 建設土台として用いられた CCA 処理木材中の重金属類含有量について検討したところ、砒素の溶出が疑われた。住宅跡地を利用する際には、表層土壌中の砒素に対して注意する必要があると考えられた。

参考文献

- 1)財団法人 日本住宅・木材技術センター：木質廃棄物再資源化技術開発事業報告書(1996)
- 2)神奈川県企画部科学技術振興課，明治大学知的資産センター：建設発生木材のリサイクルに関する研究成果報告書(2003)
- 3)財団法人 日本建築センター：平成13年度 CCA 処理木材の分別方法及び処理技術に関する研究開発報告書(2002)

- 4) 神奈川県企画部科学技術振興課，明治大学知的
資産センター：建設発生木材のリサイクルに
関する研究成果報告書（2005）
- 5) 日本工業規格 木材防腐剤（JIS K 1570：1998）

産学公地域総合研究 [平成 14 ～ 16 年度]

課題名：建設発生木材のリサイクルに関する研究