

# 人工芝充填物からの有害金属溶出の抑制法

青木 豊明<sup>1)</sup>

## Treatment Methods for Suppression of Leaching Hazardous Metals from Infills on Artificial Turf

Toyoaki AOKI

### Abstract

The present study is aimed at determining the concentration of heavy metals leached from various types of rubber infills on artificial turfs by using acid solutions as a representative of acid rain. Acid solutions with pH values of 3.0, 3.5, 4.0, and 4.5 were prepared from 0.1 mol/L sulfuric acid and distilled water. Leaching was carried out according to the standard method prescribed by the Ministry of Environment in Japan. The concentrations of heavy metals such as zinc leached in the acid solutions were determined by ICP-MS method. Zinc (Zn), Iron (Fe), Barium (Ba), and Manganese (Mn) in styrene-butadiene rubber (SBR) infills were leached in acid solutions. Their concentrations increased with increasing acidity of the acid solutions. In the case of the SBR infill, the concentrations of Zn exceeded the effluent standard (2 mg/L) in Japan, but decreased with aging time, and were less than the effluent standard for aging time greater than 1.25 years. The concentrations of Zn leached from SBR coated with polyurethane (PU-SBR), ethylene-propylene rubber (EPDM), Eco-fill, and the bark of a cedar tree were less than the effluent standard of Zn in Japan, and were approximately proportional to the Zn contents (%) in all these infills except for the cedar bark. This study is also aimed at suppressing leaching zinc from infills such as SBR. The concentrations of leaching zinc increased along with the increase in the content of zinc in the infills. Chemical and physical treatments were investigated in order to remove zinc from the SBR. Sulfuric acid, sodium hydroxide, and EDTA were used for the chemical treatment, and super sonic method and conventional heating were used for the physical treatment. In the case of the SBR infills without the treatments, the leaching concentration of zinc at pH3 exceeded the effluent standard (2mg/L) in Japan. However, concentrations from the SBR infills receiving the treatments did not exceed the effluent standard.

Key words : artificial turf, infills, acid rain, suppression of leaching hazardous metals.

キーワード：人工芝，充填物，酸性雨，有害金属溶出抑制

---

1) 生涯スポーツ学科

## 1. はじめに

近年、人工芝が、天然芝に比べて維持管理の容易さや、合成高分子でできているため耐久性に優れ、天然芝よりスポーツ競技の稼働率を高めることができる等の利点から、サッカー場や野球場、ラグビー場、さらには幼稚園から大学までのグラウンドを含め急速に普及している。

1990年代後半に、ハイテク人工芝と通称されているロングパイル人工芝が登場してきた<sup>1)</sup>。従来の人工芝パイルより芝丈の長いロングパイルの間に砂とゴムチップを充填した人工芝で、ゴムチップでクッション性を持たせるとともに、砂を入れることで軟らか過ぎないように調節している。

このロングパイル人工芝をFIFA（国際サッカー連盟）が推奨ピッチとして2001年に認定し、JFA（日本サッカー協会）も2003年10月よりJFAロングパイル人工芝ピッチ公認制度を設けた。このように、スポーツ界の動向により、ロングパイル人工芝は全国に急速に普及している。2004年3月時におよそ180施設前後だったものが、2007年3月時でおよそ740施設と引き続き増加傾向にある。

著者は、サッカー場などの屋外スポーツサーフェスの表面温度や硬さなどのスポーツ環境に関して、2003年から研究を始めている<sup>2,7)</sup>。先にも記したようにロングパイル人工芝充填物として黒ゴムチップが使用されている。黒ゴムチップは、車のタイヤの細かな破砕物のリサイクル使用で、世界的に広く充填物として使用されている。しかし、タイヤには酸化亜鉛、イオウ、および補強剤カーボンブラック（炭素微粒子）など種々の化学物質が製造時に混入されている<sup>8)</sup>。著者は、これらの化学物質が環境汚染の観点から問題であることを報告した<sup>9)</sup>。

黒ゴムチップに入っている化学物質のうち、亜鉛などの金属物質は酸性水溶液に溶解しやすい。近年、地球環境問題になっている

酸性雨が世界中で降っている。環境省の報告<sup>10)</sup>によると、昭和58年度から平成14年度までの20年間の日本における酸性雨の調査結果では、全平均値でpH4.77の酸性雨が降っている。これらの酸性雨によって、人工芝グラウンドの充填物である黒ゴムチップから有害な重金属が溶け出さないかという懸念がある。黒ゴムチップ等の充填物からの亜鉛などの重金属の酸性水溶液による溶出を調べ、得られた結果を報告<sup>11)</sup>した。

その後、酸性雨のモデル溶液として酸性水溶液を使用し、ロングパイル人工芝の充填物である黒ゴムチップなどからの亜鉛の溶出濃度が、充填物中の亜鉛含有量におよそ比例することを明らかにした。その結果から、黒ゴムチップ中の亜鉛の削減を化学的処理および物理的処理の併用から検討した。種々の化学的処理をおこなったが、その中で硫酸溶液を用いることにより最も改善することができた。さらに物理的処理の併用法として超音波処理と加熱処理をおこなった所、さらに効果の改善がみられた。化学的処理および物理的処理の併用の処理を黒ゴムチップにおこなうことにより、亜鉛の溶出濃度を排水中の基準値（2 mg/ℓ）以下に抑制することができることを報告<sup>12)</sup>した。

以下では、それらの研究をスポーツ環境場の環境改善という立場から紹介する。

## 2. 研究方法

### 2.1 測定対象物

測定の対象とした人工芝の充填物は、特に断らない限りびわこ成蹊スポーツ大学に2003年3月に敷設されたロングパイル人工芝の黒ゴムチップ（SBR）である。また、黒ゴムチップに替わって一部使用され始めた充填物であるポリウレタン被覆黒ゴム（PU-SBR）、EPDM（エチレン・プロピレンゴム）やエコフィル（Eco-fill）に関しても検討を加えた。また、著者が最近検討している天然素材としての杉の樹皮破砕物であるバーク<sup>7)</sup>について

も検討した。

## 2.2 溶出試験

溶出試験法<sup>13)</sup>は以下の手順でおこなった。試料(充填物)を5g準備する。蒸留水と0.1mol/L硫酸でpH3.0, 3.5, 4.0, 4.5の50mL調製する。100mLサンプル瓶に試料と上記酸性水溶液を入れる。これらの試料液を20℃に設定した振とう機を用いて、毎分200回で6時間連続振とうする。その後、孔径0.45 $\mu$ mメンブランフィルター<sup>14)</sup>でろ過して検液とした。

## 2.3 分析法

検液中の亜鉛の分析は、日鉄テクノリサーチ関西営業所に依頼した。測定法は原子吸光度法で、装置は日立製Z-8200型である。分析のための前処理としては、硝酸分解法を使用した。

## 2.4 溶出抑制実験

黒ゴムチップを種々の試薬などを用いて化学的処理および物理的処理をおこなった。特に断らない限り、処理は以下のようにしておこなった。

100mLサンプル瓶に試料5gと処理試薬水溶液を入れる。この試料液を20℃に設定した振とう機を用いて毎分200回で6時間連続振とうする。その後、孔径0.45 $\mu$ mメンブランフィルター<sup>14)</sup>でろ過して、風乾後、検体として使用した。この検体を上節2.2の溶出試験法で溶出処理をおこない亜鉛の溶出について調べた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 雨水の酸性度

2007年1月22日から10月26日までの間に大学内で降った雨水を総数12回採取して、pHと電気伝導度を測定した。測定されたpHの範囲は3.7—5.9であり、平均値は4.5であった。また、電気伝導度の範囲は9—97 $\mu$ S/

cm、平均値は42 $\mu$ S/cmであった。pH4以下の酸性度の強い雨も3回観測された。ちなみに本学の所在する大津市での平成18年度酸性雨の調査結果<sup>15)</sup>によると、pHの範囲は3.76—6.29であり、平均値は4.68と報告されており、本学の測定結果と同程度であると思われる。

溶出試験に使用する酸性水溶液のpHは、以上の結果と初期雨水の酸性度が高いことを予想して希硫酸を用いてpH3.0, 3.5, 4.0, 4.5に調節したものを使用した。

### 3.2 黒ゴムチップからの重金属の溶出

原子吸光度法の測定精度は、5回の繰り返し測定(亜鉛濃度1mg/L)で相対標準偏差0.3%であった。

溶出試験の繰り返し精度(n=4)について検討した結果、相対標準偏差は4.9%であった。溶出試験に関する精度が悪いのは主に黒ゴムチップのサイズが3—5mmと幅があり、それが結果に反映したと思われる。

新規の黒ゴムチップを用いて溶出試験をおこなった結果、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)、およびマンガン(Mn)の溶出が確認された。それらの結果を図1に示した。横軸に溶出水溶液のpH、縦軸に重金属濃度をとった。但し、Mnの濃度単位は $\mu$ g/Lで、その他の重金属の濃度単位は $\mu$ g/Lより千倍大きいmg/Lである。

いずれの重金属もpHの減少とともに溶出濃度が増大した。亜鉛は、水生生物への有害性から工場または事業所から公共水域に排水

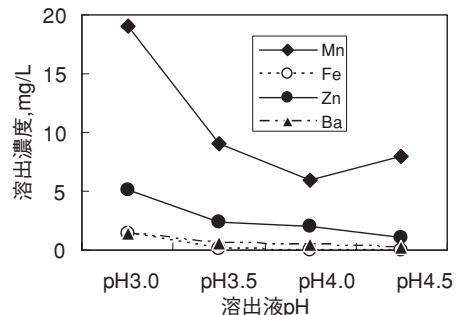


図1 黒ゴムチップからの重金属の溶出

する排出基準値が2 mg/Lと規制されている<sup>16)</sup>。pH4.0以下の溶出液では、この基準値をいずれも上回る結果となった。

亜鉛が溶出した場合、黒ゴムチップ中の亜鉛含有量は減少するため、溶出濃度は経時変化を受けると予想される。日本においてロングパイル人工芝の敷設実績の多い二社の敷設後の黒ゴムチップの溶出試験をおこなった。表1に得られた結果を示した。但し比較として新規の黒ゴムチップの亜鉛の溶出濃度も示した。

表1 種々の黒ゴムチップからの亜鉛溶出の経年変化

経年 (y)	敷設会社	pH4.5	pH4.0	pH3.5	pH3.0
0	A	1.1	2.0	2.4	5.1
0.67	B	0.38	0.74	1.42	3.0
1.25	B	0.57	0.83	1.0	1.1
4.0	A	0.42	0.62	0.97	1.2

濃度単位：mg/L

敷設会社の黒ゴムチップはロットが異なるため正確な比較はできないが、傾向として敷設後の経過年数を経た黒ゴムチップからの亜鉛の溶出は少ないと思われる。しかし、ゴムの物理的な劣化が進み破砕面が現れると思われるため、亜鉛の溶出が完全に無くなることはないと思定される。

### 3.3 黒ゴムチップの代替品からの亜鉛の溶出

最近、黒ゴムチップに替わる代替品としての充填物が販売され始めた。そこで、それらについても溶出試験をおこなった。また、杉、檜の樹皮を細かく破砕した天然素材のパークについても検討した。このパークはリグニン含有するため、抗酸化性があり、腐食しにくいと言われている。また、人工芝の高温化抑制に効果があることを著者は一部、報告した<sup>7)</sup>。以上の充填物について溶出試験をおこない、得られた結果を表2に示した。

黒ゴムチップにポリウレタンを被覆したPU-黒ゴムからの亜鉛の溶出が多かった。そ

の理由として考えられるのはポリマーで被覆した場合でも、ミクロな視点で見れば黒ゴムを完全に覆うことはできず、酸分子と接触し亜鉛が溶出したと推定される。しかし、それ以外の充填物からの溶出は少なかった。但し、パークに関して亜鉛の溶出が低濃度で、酸性水溶液のpHに依存せず、ほぼ一定の溶出濃度であった。その理由として考えられる事の一つとして、フミン酸などのパークの溶出成分によってpH緩衝効果が生じたためと推定される。

表2 種々の代替充填物からの亜鉛の溶出

充填物	pH4.5	pH4.0	pH3.5	pH3.0
PU-黒ゴム	0.13	0.23	0.56	1.1
EPDM	0.061	0.016	0.063	0.030
エコフィル	0.028	0.021	0.013	0.049
パーク	0.25	0.26	0.33	0.27

濃度単位：mg/L

### 3.4 溶出濃度と含有%

人工芝充填物の亜鉛の溶出濃度は、充填物中の亜鉛の含有量に依存すると考えられる。そこで充填物からの溶出濃度 (pH3.0) と充填物中の含有%の関係を調べた。

充填物としては黒ゴム (SBR)、ポリウレタン被覆黒ゴム (PU-SBR)、EPDM、およびエコフィル (Eco-fill) である。結果を表3に示した。

表3 人工芝充填物中の亜鉛含有%と溶出濃度 (pH3.0)

	SBR	PU-SBR	EPDM	Eco-fill
含有%	1.2	1.0	0.55	0.28
溶出濃度, mg/l	5.1	1.1	0.03	0.05

溶出濃度と含有%の間には、およそ比例関係があると思われる。そこで黒ゴム中の亜鉛の含有量を削減することによる溶出抑制を考えた。処理法としては化学的処理と物理的処理で亜鉛を除去することを検討した。

### 3.5 化学的処理

亜鉛が酸性およびアルカリ性で溶解する両性金属であることから、酸処理およびアルカリ性処理を試みた。また錯塩処理でキレート化して溶出除去することも試みた。

化学的処理液としては硫酸 (0.1, 1.0 mol/ℓ), 水酸化ナトリウム溶液 (0.1, 1.0 mol/ℓ), およびエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 溶液 (0.1mol/ℓ) を使用した。処理法としては、黒ゴムをこれらの処理液で前節2.4の操作で処理して、pH3.0の水溶液で溶出試験をおこなった。結果を表4に示した。

表4 化学的処理後の亜鉛溶出濃度 (pH3.0)

処理無	硫酸 0.1mol/ ℓ	硫酸 1.0mol/ ℓ	NaOH 0.1mol/ ℓ	NaOH 1mol/ℓ	EDTA 0.1mol/ ℓ
5.1	0.88	0.71	1.8	0.73	1.3

濃度 (mg/ℓ)

硫酸, NaOH, およびEDTAを用いたいずれの場合も、無処理の場合に比べて、大きく溶出濃度を減じることができた。検討した処理試薬で最も効果があったのは硫酸であった。そこで効果をさらに高めるために物理的処理との併用を次節で検討した。

### 3.6 化学的処理と物理的処理の併用

表4に示したように硫酸濃度を増大しても亜鉛の溶出を抑えることが出来た。しかし、その場合、廃水処理が難しくなる。そこで硫酸濃度として0.1 mol/ℓに設定し、物理的処理との併用による処理効率の増大を図った。

今回検討した物理的処理法としては、超音波処理および加熱処理である。超音波処理は通常の一般的な洗浄器 (Yamato Bransonic12型, 80W) を使用した。また、加熱処理は恒温水槽を50℃に設定しておこなった。いずれも5%の黒ゴムチップを含む0.1 mol/ℓ硫酸100mℓ溶液を以上の物理的処理を1時間おこない、十分に水洗し、風乾後、pH3.0, 3.5, 4.0, 4.5の水溶液で溶出試験をおこなった。

結果を表5に示した。

表5 併用物理的処理後の亜鉛溶出濃度 (mg/ℓ)

溶出pH	超音波処理	加熱処理
3.0	0.57	0.63
3.5	0.30	0.16
4.0	<0.05	<0.05
4.5	<0.05	<0.05

いずれの物理的処理法を併用することによっても、表4での硫酸濃度が10倍高い1.0 mol/ℓを使用した場合以上の効率の良い結果が得られた。

加熱処理に関して、50℃加熱処理の代わりに煮沸を30分間した場合、更に処理効率が上がった。この場合の溶出濃度は、pH3.0の溶出pHで0.25mg/ℓ, pH 3.5, 4.0, 4.5すべて0.05mg/ℓ以下であった。この0.1mol/ℓ硫酸を使用した30分間の煮沸処理によって、どの程度黒ゴムチップの亜鉛含有量が減少しているかを調べた。3回の繰り返し操作による平均値を、処理しない黒ゴムチップの亜鉛の含有量と比べると5.3%の減少であった。この結果より、硫酸処理は黒ゴムチップの表面付近にある亜鉛のみを溶解していると推定される。

## 4. まとめ

酸性雨のモデルとして酸性水溶液を使用して、ロングパイル人工芝の充填物からの重金属の溶出を検討した。現在、世界的に広く充填物として用いられている黒ゴムチップからの亜鉛の溶出がpH 4以下では顕著で、工場または事業所から公共水域に排水する排出基準値2 mg/Lを上回る結果となった。しかし、黒ゴムチップの代替充填物として最近、販売され始めたPU-黒ゴム, EPDM, エコフィル, バークに関しては、公共水域への排出基準値以下であった。これらの溶出濃度は、ほぼ充填物の亜鉛含有量 (%) に比例していた。そこで黒ゴムチップ中の亜鉛の削減を化学的処理および物理的処理の併用から検討し



た。硫酸，水酸化ナトリウム，およびEDTAなどの試薬を用いる化学的処理をおこなったが，その中で硫酸溶液を用いることにより最も改善することができた。さらに物理的処理の併用法として超音波処理と加熱処理をおこなった所，さらに効果の改善がみられた。化学的処理および物理的処理の併用の処理を，人工芝に充填する前の黒ゴムチップにおこなうことにより，亜鉛の溶出濃度を排水中の基準値（2 mg/l）以下に抑制することができた。

今回，著者は黒ゴムチップからの亜鉛の溶出が環境汚染としての問題があることを報告したが，それ以外にも黒ゴムチップには不快臭の発生やカーボンブラック（炭素微粒子）の飛散などの問題点がある。これらの問題点の改善についても，人が健康的にスポーツをおこなう場を保障する観点から，今後検討する必要があると考えている。

## 5. 謝辞

英文要旨を校閲して頂いたSteve Jugovic氏に感謝いたします。

## 引用文献

1. 青木豊明 (2007) からだにやさしい人工芝，スポーツの百科事典（分担執筆），丸善，pp.103-104.
2. 青木豊明 (2005) 有機ポリマー製の屋外スポーツサーフェスは熱い，Training Journal, No.312, pp.38-39.
3. 青木豊明 (2006) 屋外スポーツサーフェスの衝撃度比較，Training Journal, No.320, pp.32-33.
4. Toyoaki Aoki (2009) Effect of solar illuminance and albedo on surface temperature of outdoor sport surfaces, Nature and its Environment, vol.11, pp.40-48.
5. 青木豊明 (2007) 屋外スポーツサーフェス高温化抑制の試み，月刊体育施設，No.460, pp.56-59.
6. 青木豊明，若尾昂司 (2008) フィールドの散水量と表面温度の関係，月刊体育施設，No.483, pp.42-45.
7. 青木豊明 (2008) 樹皮チップを用いて人工芝の高温化を抑制，月刊体育施設，No.485, pp.44-48.
8. 渡邊隆，平田靖 (2000) ゴム用添加剤活用技術，工業調査会.
9. 青木豊明 (2007) 人工芝 樹皮活用で高温化抑制に道，朝日新聞朝刊（私の視点欄），10月23日.
10. 環境省編 (2006) 平成18年版環境白書，pp. 67-68.
11. Toyoaki Aoki (2008) Leaching of heavy metals from infills on artificial turf by using acid solution, Football Science, vol.5, pp.51-53.
12. 青木豊明 (2009) 人工芝充填材である黒ゴムチップからの亜鉛溶出抑制のための処理法，環境技術，9月号，pp.52-55.
13. 溶出試験法：環境庁告示第46号（平成3年8月23日）.
14. 日本分析化学会北海道支部編 (1998) 環境の化学分析，pp.224-225.
15. 滋賀県編：平成19年版滋賀県環境白書，pp.171-172 (2008).
16. 環境省令第33号（平成18年11月10日）.