

資 料

古瓦の利活用に向けた基礎性状評価－溶出試験を中心として－

江木 俊雄*・高橋 青磁*・中島 剛*

1. 目 的

石州瓦は、島根県の石見地域に広く分布している耐火度が高い津野津層の粘土を原料とし、1200℃近傍での焼成により製造されている。この石州瓦を代表する赤茶色の来待色瓦は、松江市宍道町で採れる来待石を主な釉薬原料としている。来待石は、主として酸化ケイ素、酸化アルミニウム、アルカリおよびアルカリ土類金属の酸化物から構成され、単味の来待石が石州瓦特有の赤茶色を発色するためには1300℃前後の焼成が必要とされている。塩村らは、昭和52年当時はSK26～SK27あった坏土の耐火度が、昭和56年には良質な粘土の枯渇により大半がSK20以下となったと報告している¹⁾。この坏土の耐火度の低下に合わせて瓦の焼成温度は30～50℃低下し、現行とほぼ等しい1200℃近傍での焼成が昭和56年頃から始まった。焼成温度が低下すると、来待石釉薬のみならず従来から使用していた各種釉薬の熔融温度も低下させる必要があり、釉薬メーカーによると、同時期頃から釉薬の融剤として酸化鉛が使用された。その後の釉薬の改良により、現在は大半の釉薬で酸化鉛は使用されていないが、未だ一部の製品には使用されており、瓦産地として鉛フリー化は達成されていない。他方、愛知県産の三州瓦は、石州瓦よりも耐火度が低い坏土を利用しているために、いぶし瓦や塩焼瓦から釉薬瓦に移行が始まった昭和40年頃から融剤として、鉛やほう素を添加しガラス化したフリットを利用していたが、数年前から瓦産地として釉薬の鉛フリー化を宣言している。

平成21年度島根県産業廃棄物実態調査報告書（平成20年度実施）の中で、県内における産業廃棄物総排出量の内、古瓦が含まれるがれき類は34.3%を占める552千トン/年で、その再生利用率は94%、最終処分率は6%と記され²⁾、他の廃棄物の再生利用率と比較して高い。平成22年度に島根県産業振興課が実施した調査によると、屋根のリフォームにより発生した古瓦の推定量は16千トン/年に上る。石州瓦では、昭和56年頃から約30年余り釉薬に酸化鉛が使用されており、釉薬に含まれる鉛が溶出し、周辺環境の悪化が懸念されることから、昭和56年以前のものを含む古瓦の大半が、最終処分場で埋立処理されているの

*無機材料・資源グループ

が現状である。古瓦が全て再生利用されると、がれき類の再生利用率がさらに向上し、最終処分場の延命に少なからず寄与できる。

石州瓦工業組合は、規格外瓦と同様に古瓦の利活用を目指し、島根県の平成23年度市場創出支援事業「環境・リサイクル技術等の開発」を活用して、古瓦の安全性を確認するために「解体、屋根瓦葺き替え工事現場から排出された古瓦の溶出試験」を実施した。著者らは、得られた溶出試験結果について解析を行い、さらに古瓦の利活用の用途を模索するために基礎的な物性試験を行った。これらの結果について以下に報告する。

2. 方 法

2.1 古瓦の収集

石州瓦工業組合に所属している瓦会社7社が、屋根瓦のリフォーム時に発生する古瓦を61軒（61検体）から収集した。内訳は、53軒が島根県内で排出された石州瓦（以降、石州古瓦と表記する）、残りの8軒（8検体）は広島県内で排出された他産地で製造された瓦（以降、他産地古瓦と表記する）であった。併せて屋根が施工された時期を確認し、石州古瓦については48軒の、他産地古瓦については全数の施工時期が判明している。県内で収集された石州古瓦の釉薬色は、茶（来待色）、黒、赤の3種類で、広島県内で収集された他産地古瓦の釉薬色は、銀黒、黒、銀、橙、青緑と多様であった。また、石州古瓦は全てが棧瓦であったが、広島県内分の1検体のみが雁ぶり瓦（のし瓦の上から被せて固定する瓦）であった。

2.2 古瓦の溶出試験

古瓦の溶出試験は、石州瓦工業組合が（財）島根県環境保健公社に委託し、環境庁告示第46号（土壌の汚染に係る環境基準）の方法に従って行なわれた。分析対象とした成分は、平成21年3月31日付けで島根県が示した廃第809号（廃瓦破砕物の土木資材としての再生利用に係る取扱いについて）の3品質、(1)有害物質の溶出量の項に記載されているカドミウム、鉛、六価クロム、ひ素、総水銀、セレン、ふっ素、ほう素とした。

2.3 古瓦釉薬面の蛍光X線分析

古瓦から直径が約40mmの円板状試験体を切り出し、波長分散型蛍光X線装置（株）Rigaku製 ZSX PrimusII）

を使用して、釉薬層を構成する元素の定性分析を行うとともに、FP法により半定量値を求めた。

2.4 古瓦の吸水率測定およびすり減り試験

JIS A 5208:1996 粘土がわらに従って、全ての古瓦の吸水率を測定した。

すり減り試験は吸水率が5%未満と5%以上に分別した2種類の石州古瓦と、比較のために平成23年度に製造された吸水率が1.2%と4.7%の石州瓦について行った。試験はJIS A 1121:2007 ロサンゼルス試験機による粗骨材のすり減り試験に従った。試験には大きさが5~20mmの古瓦粉砕物を使用し、ジョークラッシャーで瓦を粉砕した後、ふるいを用いて5~20mmに調整した。調整後の瓦粉砕物はJIS A 1102:2006 骨材のふるい分け試験方法に従った試験を実施し、粗粒率および粒度加積曲線図から粒度が土木学会標準範囲内であることを確認した。なお、この試験を実施するに当たり必要となる、JIS A 1110:2006 粗骨材の密度および試験方法に従った試験も併せて行った。

3. 結果

3.1 古瓦の溶出試験結果

3.1.1 古瓦の施工時期と検体数

表1に鳥根県が示した廃第809号(廃瓦破砕物の土木資

表1 分析対象成分と定量下限値および溶出基準値

分析対象成分	定量下限値 (mg/L)	溶出基準値 (mg/L)
カドミウム	0.001	0.01未満
鉛	0.005	0.01未満
六価クロム化合物	0.01	0.05未満
ヒ素及びその化合物	0.005	0.01未満
総水銀	0.0005	0.0005未満
セレン及びその化合物	0.005	0.01未満
ふっ素	0.08	0.8未満
ほう素及びその化合物	0.02	1.0未満

表2 石州古瓦の施工年代別の溶出試験結果

(数値は定量下限値を超えた検体の枚数を示す。また()は、その内容出基準値を超えた検体の数を示す。)

分析対象成分	S29年以前	S30~S39年	S40~S49年	S50~S59年	S60~S63年
カドミウム	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
鉛	0(0)	0(0)	0(0)	1(0)	0(0)
六価クロム化合物	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
ヒ素及びその化合物	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
総水銀	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
セレン及びその化合物	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
ふっ素	1(0)	0(0)	3(0)	3(0)	0(0)
ほう素及びその化合物	0(0)	2(0)	0(0)	1(0)	0(0)

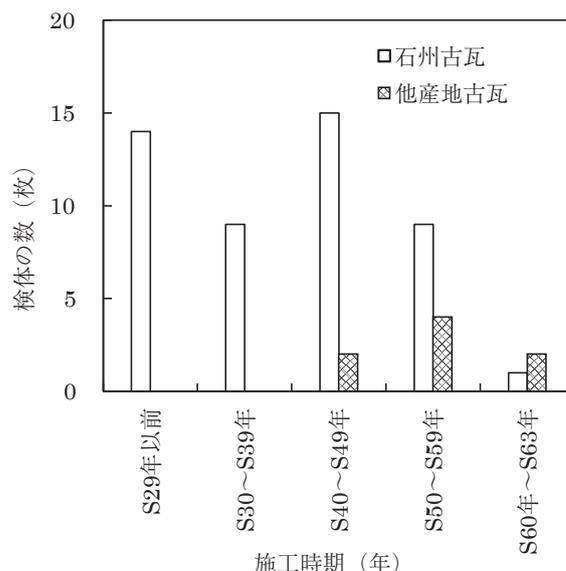


図1 収集された古瓦の施工年代別検体数

材としての再生利用に係る取扱いについて)に規定する分析対象成分の溶出基準値と、分析手法による定量下限値を示す。この表から総水銀量は溶出基準値と定量下限値が等しく、他の成分では定量下限値の方が溶出基準値の半分以下となっている。

図1に収集された石州古瓦と他産地古瓦の施工年代別の検体数を示す。なお、石州古瓦のうち5検体については施工時期が不明だったため、これらは図1に含めていない。収集された瓦は棧瓦で一般的に流通した釉薬色であったことから、施工時期と瓦の製造時期は同年、もしくは1年程度の違いと考えられる。図1から溶出試験を行った石州古瓦では、昭和29年以前および昭和30年代~50年代までの間において施工年代別の検体数が各10検体前後で、大きな偏りがないことが分かる。しかしながら、昭和60年以降の古瓦は1検体しかなく、今回実施された石州古瓦の溶出試験結果は、昭和60年以前に施工された石州瓦に対してのみ意味がある。他方、他産地古瓦は年代毎の瓦の数が少ないことから、溶出試験結果は参考程度と考えられる。

3.1.2 石州古瓦の溶出試験結果

表2に施工時期が明らかな石州古瓦48検体の溶出試験において、分析対象成分が、定量下限値を超えた検体数を示す。なお、溶出基準値を超えた検体は無かったため、()内の数は全て0となっている。この表から、鉛、ふっ素、ほう素の3種類が定量下限値を超え、鉛は昭和50年代の1検体だけであったが、ふっ素、ほう素に関しては数検体を超えていた。鉛の定量下限値を超えた検体の鉛溶出量は、溶出基準値を超えてはいなかったが、0.009mg/Lと溶出基準値に非常に近い値を示した。この石州古瓦は昭和59年に施工されたものであり、釉薬メーカーによると石州瓦では昭和56年頃から、釉薬の熔融温度を低下させるために融剤として酸化鉛を使用したとの事から、検出された鉛は釉薬由来と考えられる。また、素地の色が透けないように乳濁剤としてふっ化カルシウムを利用したとの事から、検出されたふっ素も釉薬由来と判断される。昭和30年代に施工された瓦のほう素に関しては、検出量が最大で0.03mg/Lと定量下限値に近く、かつ瓦の焼成温度が1300℃近傍と高いことから、意図的に配合したのではなく、釉薬の原料鉱物に由来した可能性が高い。

収集された石州古瓦の中には昭和50年以降に施工された瓦が10検体あり、これらの釉薬層に鉛が含まれているかを蛍光X線分析により調べた。表3に収集された石州古瓦の施工時期、釉薬色およびFP法により算出した酸化鉛の含有量を示す。表中の「検出」は、 $Pb-L_{\alpha}$ に帰属されるピークが他の元素のピークと重なり、 $Pb-L_{\beta}$ に帰属されるピークもノイズの2倍程度と非常にピーク強度が低いことから、表中に数値で記載した鉛の定量値よりも低い含有量であることを示している。この表において釉薬層に含まれる酸化鉛の含有量が多いのは、表2において定量下限値を超えた昭和59年に施工された石州古瓦だけで、酸化鉛が使用され始めた昭和56年頃以降の他の2検体の石州古瓦の含有量は少ない。この理由については、釉薬への酸化鉛の添加が同時期に全ての瓦会社(あるいは釉薬メーカー)

表3 石州古瓦の施工時期、釉薬色、酸化鉛の含有量

施工時期 (年)	釉薬色	酸化鉛の含有量 (mass%)
S50	黒	検出
S50	黒	未検出
S50	赤	0.0070
S52	黒	検出
S54	来待	検出
S55	赤	0.0081
S55	黒	検出
S56	赤	0.0055
S59	来待	6.7200
S60	赤	0.0049

で開始されなかった、酸化鉛の添加量が少なかった、あるいは1200℃近傍での高温焼成により鉛が蒸発し、釉薬層に残留していないことが推測される。釉薬層に含まれる鉛の溶出量については、昭和56年以降に製造された石州古瓦からの鉛の溶出性と釉薬層に残存する鉛量の関係をさらに調査する必要がある、本報では結論づけられない。

3.1.3 石州古瓦の形状と釉薬への鉛添加の開始時期

J形の石州瓦の形状は屋根の施工方法の影響を受け、尻部裏面の形状が変化してきた。野地板の上に土を葺き、その上に瓦を載せる工法の時代には、図2(a)に示す通り、瓦の尻部に出っ張りが無い。野地板に栈木を打ち付け、そ



図2(a) 尻剣が無い瓦(土葺き工法で使用)
(昭和40年頃以前)

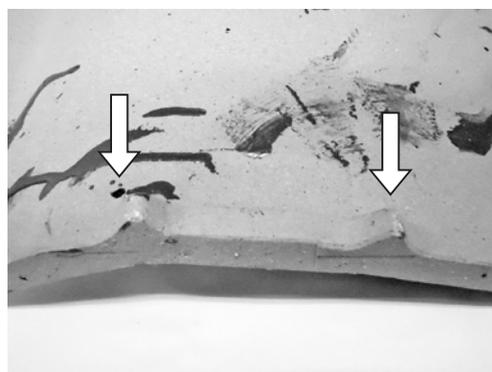


図2(b) 尻剣(矢印部)を付与した瓦
(昭和40年頃以降)

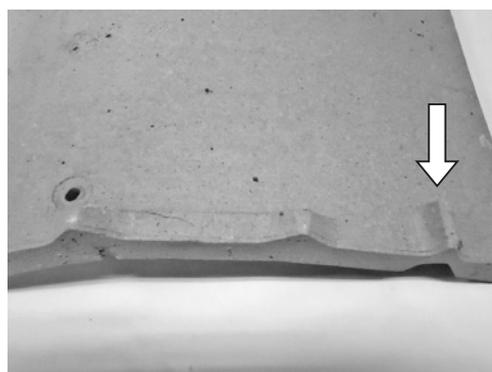


図2(c) 安定駒(矢印部)を付与した瓦
(昭和56年以降)

の棧木に瓦を固定する工法に移行すると図2(b)に示す通り、瓦の尻部に尻剣が付与された。その後、棧木に瓦を乗せた状態で、瓦の上を歩いても瓦が動かないよう図2(c)に示す安定駒が付与された。図2(b)の尻剣は昭和40年頃から付与され始め、他方、釉薬への酸化鉛の使用は昭和56年前後以降であることから、尻剣が付与されていない図2(a)の形状の尻部を持つ古瓦は、釉薬に酸化鉛が使用されていない時代の製品と判断出来る。また安定駒が出始めた時期は昭和56年以降であり、釉薬に酸化鉛が使用され始めた時期と良く一致している。そこで全ての石州古瓦について、尻剣と安定駒の有無を確認した。その結果、尻剣は昭和40年以降施工の瓦に全て付与されていた。他方、安定駒は昭和50年代～60年代施工の全ての瓦に付与されていなかった。石州瓦工業組合によると、安定駒の本格的な普及は昭和61年以降に進んだとの事で、そのため今回の検体には含まれなかったと考えられる。

以上のことから、釉薬に酸化鉛が添加された石州古瓦を外観から判断する方法として尻剣の有無が挙げられ、尻剣が無ければ酸化鉛の添加無しと断定できるが、安定駒は本格的な普及が昭和61年以降のため、釉薬への鉛添加の有無の判断基準にはならない。

3.1.4 他産地古瓦の溶出試験結果

表4に他産地古瓦8検体の溶出試験において、分析対象成分がそれぞれ定量下限値と溶出基準値を超えた検体数を示す。これらの表から、カドミウム、鉛、ふっ素、ほう素及びその化合物の4成分で溶出が確認され、ほう素は8検体全てで溶出が確認され、その内の1検体が溶出基準値を超えた。ふっ素に関しては、6検体から溶出が確認された。また、これら2成分の溶出は施工の年代と相関が無く、継続的に釉薬に配合されていたと考えられる。定量下限値を超えるカドミウムは2検体で確認されたが、その溶出量は0.002mg/Lと少ない値であった。鉛は1検体で確認され、表4に示した通り溶出基準値を上回った。他産地古瓦は石州古瓦と比較して焼成温度が低いため、融剤として酸化鉛、あるいはほう素を使用していたことから、その使用量が多い検体が、溶出基準値を超えたと考えられる。

表5に他産地古瓦の全8検体のうち形状制約のない6検体について蛍光X線分析を行い、FP法により算出した酸化カドミウムと酸化鉛の分析結果を示す。なお、溶出試験においてカドミウムが定量下限値を超えた2検体は、ともに分析結果に含まれている。この表から、全ての他産地古瓦の釉薬層からは酸化カドミウムが検出されなかったことが確認された。このことから、カドミウムの溶出量が定量下限値を超えた要因として、釉薬層ではなく瓦素地からの酸化カドミウムの溶出が推測される。また表4において鉛の溶出量が溶出基準値を超えた瓦は、釉薬層に含まれる酸化鉛の含有量が7.8 wt%と非常に多いことから、釉薬層から多量の鉛が溶出し、基準値を超えたと考えられる。その

他の検体の釉薬層での酸化鉛の含有量は0.1 wt%前後で、鉛の溶出量は定量下限値未満となった。溶出基準値を満たす釉薬層中の鉛含有量を推定するには、鉛溶出量と釉薬層に残存する鉛含有量の関係をさらに調査する必要がある。本報では結論づけられない。

3.2 吸水率測定結果

図3に施工年代別の石州古瓦の平均吸水率を示す。この図から昭和40年代以降に施工された瓦の吸水率が全体的に低くなり、石州瓦性能読本に記載されている平成17年度の業界平均値の4.88%³⁾よりもやや低い値を示すことが分る。他方、8枚の他産地古瓦の中で最も低い吸水率は6.4%で、8枚の平均吸水率は7.4%であった。

3.3 すり減り試験結果

図4、5にそれぞれ全形の吸水率が5%未満と5%以上に区分した2種類の石州古瓦と平成23年度に製造された吸水率が1.2%と4.6%の現行石州瓦について、ジョークラッシャーで粉碎し5～20mmに粒度をそろえた粉碎物の絶乾密度と吸水率を示す。これらの図から全形吸水率が異なる古瓦について比較すると、吸水率が5%未満の瓦の方が絶乾密度が大きく、また粉碎後の吸水率は、全形での吸水率が5%以上の石州古瓦であるにもかかわらず、粉碎後の吸水率が7.2%と比較的低い値を示すことが分かった。他方、全形吸水率が異なる2種類の現行石州瓦では、吸水率

表4 他産地古瓦の施工年代別の溶出試験結果
(数値は定量下限値を超えた検体の枚数を示す。また()は、その内溶出基準値を超えた検体の数を示す。)

分析対象成分	S40～S49年	S50～S59年	S60～S63年
カドミウム	0(0)	1(0)	1(0)
鉛	0(0)	1(1)	0(0)
六価クロム化合物	0(0)	0(0)	0(0)
ヒ素及びその化合物	0(0)	0(0)	0(0)
総水銀	0(0)	0(0)	0(0)
セレン及びその化合物	0(0)	0(0)	0(0)
ふっ素	1(0)	3(0)	2(0)
ほう素及びその化合物	2(0)	4(0)	2(1)

表5 他産地古瓦の施工時期、釉薬色、酸化カドミウムと酸化鉛の含有量

施工時期(年)	釉薬色	酸化カドミウムの含有量(mass%)	酸化鉛の含有量(mass%)
S40	黒	未検出	0.1550
S50	銀	未検出	0.0096
S54	銀	未検出	0.0102
S58	銀黒	未検出	7.8400
S62	銀	未検出	0.1000
S63	橙	未検出	0.0704

が1.2%の瓦は高い絶乾密度と低い粉碎後吸水率を示したが、吸水率が4.6%の瓦は粉碎後の吸水率の増加が大きく、全形での吸水率が5%以上の石州古瓦と同程度となった。このことから現行の石州瓦は古瓦に比較して、破碎加工による粉碎後の吸水率の増加が大きい可能性がある。

図6に4種類の石州瓦のすり減り率を示す。この図から石州瓦は、鳥根県が定めた廃瓦を再生クラッシャーラン(下層路盤材)で再生利用する場合の品質管理基準の1項目である、すり減り率50%以下を、古瓦か現行瓦かによらず4種類全てが満たすことが分かる。古瓦と現行瓦のすり減り率を比較すると、2種類の現行瓦の方が少なく、古瓦の方が多い。この差異は、25年以上の屋外環境暴露による古瓦の素地自体の劣化が少なからず影響していると推測される。このことから古瓦を利用する場合は、利用有姿による吸水率の測定やすり減り試験を行い、品質の確認が必要

と考えられる。

3.4 まとめ

鳥根県と広島県において屋根のリフォームで発生した石州および他産地の古瓦について、溶出試験を行うとともに、蛍光X線分析により釉薬層に含まれる有害物質の含有量を測定し、溶出量との関係性を評価した。また、古瓦の活用の可能性を検討するために、JIS規格に従った吸水試験、すり減り試験を実施した。以下に得られた結果を示す。

1) 石州古瓦の溶出試験において全ての分析対象成分は、鳥根県が示した廃第809号(廃瓦破碎物の土木資材としての再生利用に係る取扱いについて)の3品質、(1)有害物質の溶出量に規定する項目を全て満足した。ただし、釉薬に酸化鉛が使用され始めた昭和56年頃以降の石州瓦では、鉛の溶出量が溶出基準値内ではあるが定量下限値より高い値を示すものがあつた。

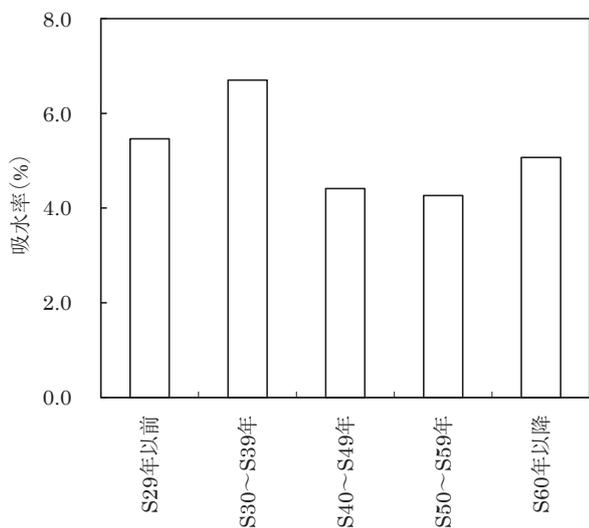


図3 石州古瓦の施工年代別の平均吸水率

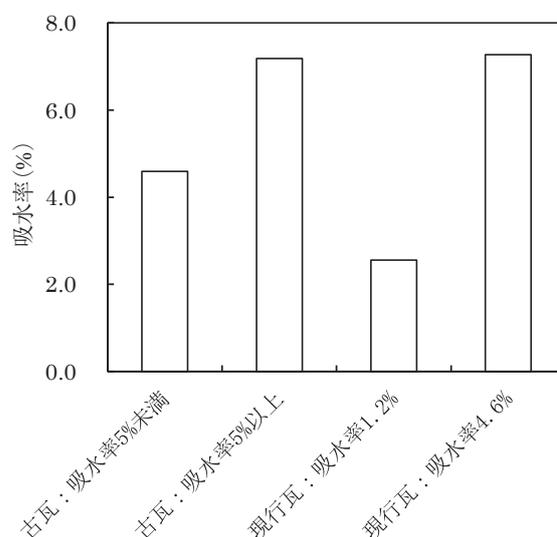


図5 吸水率が異なる石州古瓦と現行瓦の粉碎後の吸水率

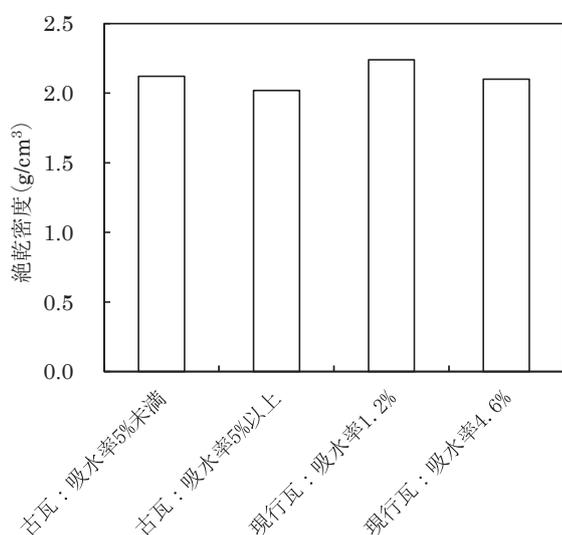


図4 吸水率が異なる石州古瓦と現行瓦の絶乾密度

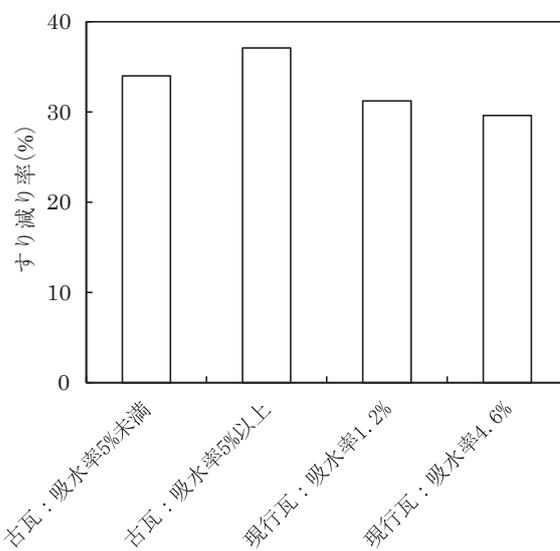


図6 吸水率が異なる石州古瓦と現行瓦のすり減り率

2) 釉薬に酸化鉛が使用される以前の石州古瓦では、ふっ素とほう素及びその化合物以外の分析対象成分（6成分）の溶出量は、定量下限値未満であった。

3) 瓦の尻部の尻剣は、昭和40年以降の石州古瓦に全て付与されていた。釉薬への酸化鉛の使用は昭和56年頃以降であることから、尻剣が付いていない石州古瓦は、溶出基準値を超える鉛の溶出は考え難い。

4) 吸水率が高い石州古瓦は、吸水率が低い石州古瓦よりもすり減り率が多い。利活用の用途に応じて、吸水率やすり減り率などの品質を確認する必要がある。

5) 他産地古瓦の溶出試験において、鉛とほう素及びその化合物の2成分が鳥根県が示した廃第809号（廃瓦破砕物の土木資材としての再生利用に係る取扱いについて）の3品質、(1)有害物質の溶出量に規定する項目の溶出基準値を満足しなかった。

謝 辞

本報告は、平成23年度資源循環型技術基礎研究実施事業による研究成果の一部を取りまとめたものである。なお、本報告の溶出試験結果は、石州瓦工業組合から提供されました。また釉薬に関する情報は、釉薬製造メーカーから提供されました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 塩村隆信, 大西亜城, 永島晴夫, 長野和秀, 若槻和郎. 石州瓦坏土の基本特性. 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1981, 18, p.64-68.
- 2) 鳥根県環境生活部廃棄物対策課. 平成21年度鳥根県産業廃棄物実態調査報告書. 2010, p.15-19.
- 3) 石州瓦工業組合. 石州瓦性能読本. 2009, p.12.