

# コンクリート再生材からの六価クロム溶出挙動と環境安全性の評価

黒田 泰弘 川口 正人  
(技術研究所) (技術研究所)

## Leaching Behavior of Hexavalent Chromium from Recycled Concrete Materials and Evaluation of Environmental Safety

by Yasuhiro Kuroda and Masato Kawaguchi

### Abstract

This study investigated the influence of various leaching test methods and the change in the amount of hexavalent chromium Cr(VI) released from recycled concrete materials between the time the materials are demolished and the time they are reused. The study also examined the influence of the surrounding soil on the concentration of Cr(VI). The following results were obtained.

1. JIS K 0058-1 "Test methods for chemicals in slags - Part 1: Leaching test method" is appropriate for recycled concrete materials.
2. The leaching test should be conducted immediately before recycling.
3. A tank leaching test also should be conducted when the recycled concrete materials show advanced carbonation.
4. The adoption of three times larger soil environmental standards value is reasonable when the soil has pH buffering capability and the contaminated soil is distant from the water table.

### 概要

コンクリート再生材からの Cr(VI)溶出挙動に溶出試験方法の違いや再利用までの期間の品質変化が及ぼす影響ならびに Cr(VI)濃度に及ぼす周辺土壌の影響について検討した。その結果、コンクリート再生材の溶出試験は利用有姿で行う JIS K 0058-1「スラグ類の化学物質試験方法—第1部 溶出試験方法」の適用が妥当と考えられること、試験の実施時期としては再利用直前が望ましく、必要に応じてタンクリーチング試験を実施した方がよい場合があること、また、土壌に pH の緩衝能があり、地下水面から距離がある場合には、土壌環境基準値の3倍値の採用が妥当と考えられることなどを示した。

### § 1. はじめに

建設系再生資材の環境安全性は、「土壌汚染に係る環境評価基準について(平成 3.8.23 環境庁告示第 46 号法)」(以下、JLT-46 法と略記)による微量成分の溶出量と土壌環境基準を比較して議論されてきた。路盤材や埋戻し材に使用されているコンクリート再生材(コンクリート塊を破碎して製造した再生砕石や再生砂)に関しても同様であり、例えば、国土交通省の発注する建設工事で、再生砂を埋戻し材として使用する場合には JLT-46 法により、その安全性を確認することが、平成 19 年 10 月より義務付けられている(国官技第 181 号「公共建設工事における再生コンクリート砂の使用に係る留意事項について」)。しかし、JLT-46 法は、元来土壌を対象とした判定試験であり、これを建設系再生製品に対する環境安全性評価に準用するにあたっては問題もある<sup>1)</sup>ことが指摘されている。したがって、

コンクリート再生材の環境安全性評価に JLT-46 法を準用する場合にも、その検証が必要と考えられる。

また、コンクリートに使用されているセメントには微量成分が含有されており、生コン製造時の工場の洗浄水やブリーディング水から、比較的高濃度の六価クロム(以下、Cr(VI)と略記)が検出される<sup>2)</sup>ことが知られている。Cr(VI)はセメントが硬化すればセメント水和物中に固定され溶出しないとされるものの、中性化(炭酸化)した破砕片からは Cr(VI)が溶出すること場合がある<sup>3)</sup>ことも指摘されており、土木学会では、微量成分の溶出挙動を明確に把握することがリサイクル社会の確立に不可欠である<sup>4)</sup>ことを述べている。

本研究では、溶出試験方法や再利用までの期間の品質変化がコンクリート再生材からの Cr(VI)溶出挙動に及ぼす影響や周辺土壌が Cr(VI)濃度に及ぼす影響を明らかにし、コンクリート再生材の溶出試験方法や環境安全性について考察することを目的とする。

## § 2. 実験の概要

### 2.1 溶出試験方法の違いが Cr(VI)溶出挙動へ及ぼす影響の検討

JLT-46 法は、粒径を細かくして表面積を大きくした試料を溶媒中で振とうさせることにより、試料中の可溶成分を強制的に溶出させ、比較的短期間に溶出する成分を求めるものである。このため、通常の砂利程度に砕かれた材料からの溶出濃度は、はるかに少なくなると考えられる<sup>4)</sup>との指摘もある。再利用有姿のまま、適用できる溶出試験方法も提案されていることから、ここでは溶出試験方法の違いが Cr(VI)溶出に及ぼす影響を検討することを目的に、再生砕石および再生砂を対象に、溶出試験を実施した。

#### 2.1.1 試料の調製

測定対象は、複数の中間処理工場から入手した再生砕石(RC40)と再生砂(RC10)のそれぞれ 7 種類である。風乾状態とした有姿の試料のほか、破碎せずそのまま 2mm ふるいを通過させた試料(以下、2mm 通過試料)を準備した。

表-1 溶出試験条件

	JLT-46法	バッチ法	JIS法	TL法
溶出方式	振とう		タンクリーチング	
試料	<2mm		有姿	
溶媒	純水(HC1)もしくはNaOHを用いて、pH5.8~6.3に調整)			
液固比	10(mL/g)			
溶出時間	6時間			28日
溶出操作	振とう幅40mm、水平振とう(約200回/分)の万能シェーカーを用い、常温・常圧で振とう	攪拌翼による攪拌(約200回)	静置(18~22℃)	
検液の作製	上澄み液を0.45μmのメンブランフィルタでろ過			
Cr(VI)の定量	JIS K 0102(工場排水試験方法)の65.2.1ジフェニルカルバジド吸光光度法			

また、それぞれの試料について(社)セメント協会コンクリート専門委員会報告 F-18「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告」に準拠し、不溶残分を測定し、試料に含まれる骨材分を推定した。

#### 2.1.2 溶出操作方法

溶出試験としては、JLT-46 法のほか、試料を有姿とすること以外は JLT-46 に準じた試験方法(以下、バッチ法と略記)、溶出操作を攪拌とすることで有姿のまま溶出試験が可能な JIS K 0058-1「スラグ類の化学物質試験方法—第1部：溶出量試験方法」による溶出試験(以下、JIS 法と略記)、さらに強制的な溶出操作を行わない代わりに、試料を長期間浸漬する建設省技調発第 49 号「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案)」によるタンクリーチング試験(以下、TL 法と略記)を実施した。

溶出試験条件を表-1に、各試験による溶出試験状況を写真-1に示す。なお、再生砕石のバッチ試験は、粒子が大きいと、振とう中に粒子同士の接触による損傷の影響が大きくなる可能性があり、現実的でないと考え、実施しなかった。

### 2.2 製造から再利用までの期間の品質変化が Cr(VI)溶出挙動へ及ぼす影響の検討

セメント水和物の炭酸化が進行すると、水酸化カルシウムだけでなく、Cr(VI)を固定・吸着している AFm 相や AFt 相も分解するため、Cr(VI)が溶出しやすくなる<sup>4)</sup>ことが指摘されている。

コンクリート再生材の場合、構造体として利用されていた時と比べ、表面積が格段に大きくなるだけでなく、炭酸化していない新しい破断面が増えるため、炭酸化の進行が速い<sup>5)</sup>。このため、製造から再利用までの期間におけるコンクリート再生材の品質変化が Cr(VI)に及ぼす影響について、JLT-46 法および TL 法による溶出試験を行って調べることにした。

#### 2.2.1 JLT-46 法による検討

試料として、これまで著者らが試験した再生砕石の



(a)JLT-46 法およびバッチ法  
(シェーカーを用いた振とうの様子)



(b)JIS 法  
(攪拌翼による攪拌の様子)



(c)TL 法  
(タンク内の静置の様子)

写真-1 溶出試験方法

うち、Cr(VI)溶出量が最も多かった再生砕石(1970年代建設の解体コンクリートを原料)を10mm程度以下に全粉碎した試料Aを用いた。また、比較用に、試料Aを電気炉に入れ、常圧大気下で300℃に加熱した試料A300を準備した。

試料Aは、密封(S)・乾燥(D)・乾湿繰り返し(DW)の3条件、試料A300は乾湿繰り返し(DW)の1条件とし、いずれも20℃、相対湿度65%恒温槽で養生した。密封(S)条件ではビニール袋を2重にした状態で保管し、乾燥(D)・乾湿(DW)条件では、底の浅い容器に平らに入れ、乾燥させた。ただし、乾湿(DW)においては、週に1度、試料の含水率が15%程度となるように蒸発した分の水分を散水して補給した。なお、乾燥(D)と乾湿(DW)では、乾燥および炭酸化が均一に進むように試料を週1回かき混ぜた。

それぞれの条件下で、0、7、28、56および91日間養生後にJLT-46法による溶出試験と検液のpHの測定を実施した。また、各試料について熱分析(TG/DTA)によるCaCO<sub>3</sub>の定量を行って、炭酸化の進行についても確認した。なお、CaCO<sub>3</sub>量は同時に実施した不溶残分試験の結果をもとに、単位セメントペースト量あたりに補正した。

### 2.2.2 TL法による検討

試料として、中間処理工場より入手した再生砂(1960年代建設の解体コンクリートを原料)を、速やかに風乾して得た試料B-Nと、この再生砂を含水率が15%となるように週2回のペースで散水し、56日間にわたって乾湿繰り返しを行って得た試料B-DW(乾燥時の条件は、温度20℃、相対湿度65%)とした。

TL法(浸漬期間以外は表-1と同じ)の浸漬期間は3、7、28、56および91日とし、各期間別にプラスチック製容器を準備して、試料を浸漬した。なお、試料は溶出試験時のサンプル間でのばらつきを低減するため、いずれのサンプルも必要量に対し、10~2mmが40%、2~0.3mmが40%、<0.3mmが20%となるように粒度を調整したものをを用いた。調整後の試料の性質は表-2のとおりであり、試料B-DWの方が資料B-Nより炭酸化が進行しており、Cr(VI)溶出量も大きいことがわかる。

なお、試料B-Nについては、作用する溶媒の影響を比較するため、pH4の硝酸溶液を溶媒としたものについても溶出試験を実施した。

### 2.3 周辺の土壌がCr(VI)濃度に及ぼす影響に関する検討

コンクリート再生材からCr(VI)が溶出する場合でも、周辺土壌が吸着・還元などの作用を有すれば、溶出後のCr(VI)濃度は低減すると考えられる。このため、

表-2 タンクリーチング試験で使用した試料の性質

試料	熱分析(TG-DTA)		不溶残分(%)	バッチ試験※	
	Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)		Cr(VI)溶出量(mg/L)	pH
B-N	3.12	13.64	71.2	0.055	12.2
B-DW	未検出	20.67	74.8	0.070	11.6

※有姿の試料を用いる以外はJLT-46法に準じた

表-3 土試料の種類と性質

項目	砂(T)	粘土(C)	火山灰質粘性土(K)	有機質土(O)	
含水比(%)	0.0	38.7	98.5	25.6	
土粒子の密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.669	2.651	2.671	2.597	
土の強熱減量(%)	-	-	21.2	10.1	
土懸濁液のpH	7.44	5.35	6.61	5.80	
粒度	石分(75mm以上)	0.0	0.0	0.0	0.0
	礫分(2~75mm)	0.0	0.0	0.0	0.0
	砂分(0.075~2mm)	99.9	22.5	6.7	54.4
	シルト分(5~75μm)	1.0	26.1	39.6	32.4
	粘土分(5μm未満)	0.0	51.4	53.7	13.2
最大粒径(mm)	2.00	0.85	0.25	2.00	

表-4 溶出液の種類と性質

種類	Cr(VI)濃度(mg/L)	pH	ORP(mV)	Eh(mV)
S1	0.055	12.2	-52.5	155.5
Sph4		3.9	365.0	573.0
Sph7		7.2	246.0	414.0
Sph10		8.0	195.0	403.0
S2	0.228	11.4	-3.5	204.5

性質の異なる土試料と、所定の濃度に調整したCr(VI)溶出液とを用いてピーカー攪拌試験を実施し、土の種類やpHの影響を把握することにした。

#### 2.3.1 土試料と溶出液の種類

土試料として、山口県豊浦産珪砂の砂(T)、信楽土の粘土(C)、関東ロームの火山灰質粘性土(K)、黒土の有機質土(O)を試料として用いた。土試料の基本的性質を表-3に示す。土試料は砂(T)を除き、いずれも自然含水状態にあり、そのまま用いることにした。

一方、Cr(VI)溶出液の種類と性質は、表-4のとおりである。溶出液は(社)セメント協会の研究用セメントと蒸留水を攪拌してCr(VI)を抽出した水溶液を所定のCr(VI)濃度とpHに調整して用いた。

土壌環境基準の0.05mg/Lを目標にCr(VI)濃度を調整した水溶液をS1(0.055mg/L)、その約4倍の濃度を目標に調整した水溶液をS2(0.228mg/L)の記号で表す。また、Cr(VI)を抽出した水溶液に硝酸を加え、Cr(VI)濃度を0.055mg/Lとし、pH4、pH7およびpH10を目標に調整したものを、それぞれSph4、Sph7およびSph10とした。なお、Sph10のpHは目標より低い値であったが、そのまま用いた。

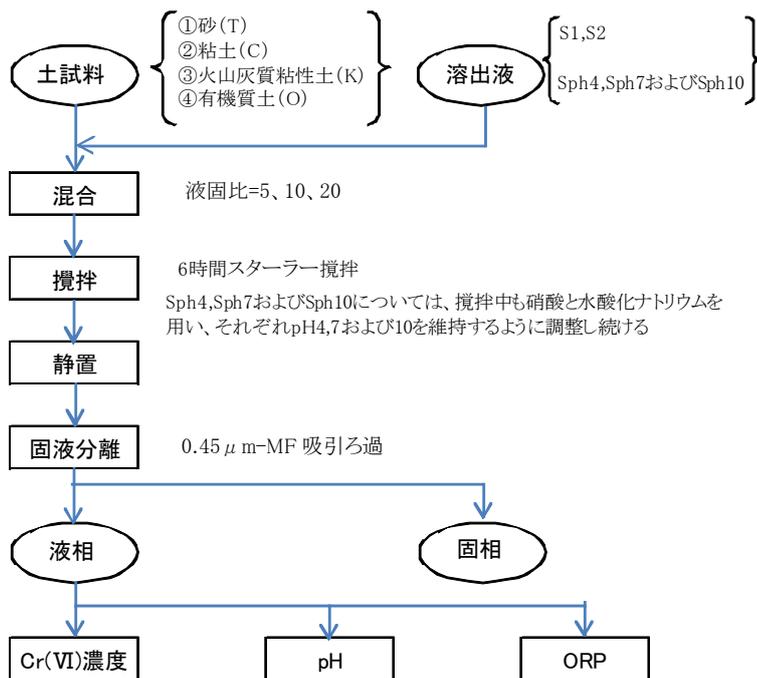


図-1 ビーカー攪拌法による試験手順

攪拌試験では、土試料を入れたビーカーに、所定の液固比となるように溶出液を加え、6時間スターラーで攪拌した後、1時間程度静置し、上澄み液を0.45μmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した検液を用い、Cr(VI)濃度、pHおよび酸化還元電位ORP(銀-塩化銀電極)を測定した。ORPの値は、プラスに大きければ酸化力が強く、マイナスに大きければ還元力が強いという指標になる。

なお、溶出液としてSph4、Sph7およびSph10を用いるケースでは、液固比を10mL/gとし、攪拌中にそれぞれpH4、pH7およびpH10をなるべく維持するように硝酸あるいは水酸化ナトリウムを加えて調整し続け、pHの影響について検討した。一方、溶出液としてS1とS2を用いるケースでは、液固比を5mL/g、10mL/gおよび20mL/gとし、ビーカー攪拌試験を行い、試験中のpHの調整は行わず、濃度と液固比の影響について検討した。

表-5 再生砕石(RC40)の試験結果

試料No.	不溶残分 (%)		Cr(VI)溶出量(mg/L)			
	RC40自体	2mm通過試料	JLT-46法	バッチ法	JIS法	TL法
1	79	60	0.05		0.01	0.01
2	81	57	0.07		0.01	0.04
3	65	64	0.02		0.01	0.04
4	74	51	0.07		0.02	0.05
5	73	68	0.14		0.02	0.03
6	80	61	0.08		0.02	0.04
7	72	66	0.06		0.01	0.04
平均	75	61	0.07		0.01	0.03
標準偏差	5.6	5.8	0.04		0.01	0.01

表-6 再生砂(RC10)の試験結果

試料No.	不溶残分 (%)		Cr(VI)溶出量(mg/L)			
	RC10自体	2mm通過試料	JLT-46法	バッチ法	JIS法	TL法
8	55	58	0.07	0.04	0.03	0.05
9	68	61	0.11	0.06	0.04	0.06
10	68	64	0.04	0.02	0.03	0.04
11	57	56	0.08	0.05	0.03	0.03
12	61	56	0.07	0.05	0.06	0.08
13	68	62	0.08	0.04	0.03	0.04
14	72	65	0.05	0.03	0.03	0.05
平均	64	60	0.07	0.04	0.04	0.05
標準偏差	6.5	3.7	0.02	0.01	0.01	0.02

### 2.3.2 ビーカー攪拌試験

既往の吸着試験の方法<sup>6)</sup>、<sup>7)</sup>を参考に決定したビーカー攪拌法による試験手順を図-1に示す。ビーカー

## § 3. 実験結果

### 3.1 溶出試験方法の影響

#### 3.1.1 再生砕石の試験結果

再生砕石(RC40)の不溶残分およびCr(VI)溶出試験結果を表-5に示す。

RC40自体と2mm通過試料の不溶残分の差は大きく、前者で平均が約75%であるのに対し、後者では約61%となった。したがって、2mm通過試料は元のRC40と粒度構成だけでなく、セメント含有量も明らかに異なっていることがわかる。

各溶出試験のCr(VI)溶出量を図-2に示す。溶出量はJLT-46法>TL法>JIS法の関係になった。JLT-46法でCr(VI)溶出量が他の方法に比べ、明らかに大きくなっており、上述の通り、2mm通過試料の不溶残分がRC40自体と比べて小さいことから、この結果には同じ質量でも2mm通過試料の方が、平均粒径が小さく、溶媒に接する表面積が大きいことに加え、2mm通過試料に含まれるセメント含有量が多いことが影響していると考えられる。

#### 3.1.2 再生砂の試験結果

再生砂(RC10)の不溶残分およびCr(VI)試験結果を表-6に示す。

試料No.8のケースを除き、RC10自体の不溶残分が、2mm通過試料より幾分か大きかったが、RC40の場合ほ

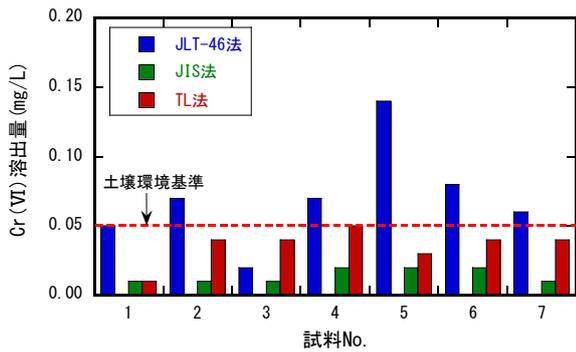


図-2 Cr(VI)溶出量の比較(再生砕石)

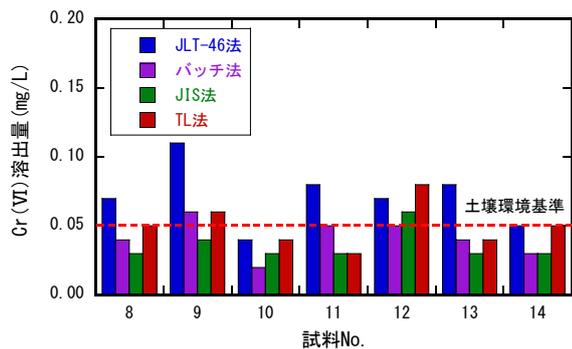


図-3 Cr(VI)溶出量の比較(再生砂)

表-7 JLT-46法の試験結果

試料	項目	保管期間				
		0日	7日	28日	56日	91日
A-S	Cr(VI) (mg/L)	0.14	0.13	0.13	0.14	0.13
	pH	11.5	11.8	11.4	11.8	11.5
	CaCO <sub>3</sub> (%)	25.2	/	23.5	/	/
A-D	Cr(VI) (mg/L)	0.14	0.16	0.16	0.18	0.18
	pH	11.5	11.6	10.9	11.1	10.1
	CaCO <sub>3</sub> (%)	25.2	25.5	29.0	28.3	/
A-DW	Cr(VI) (mg/L)	0.14	0.18	0.17	0.14	0.11
	pH	11.5	11.3	10.0	9.0	8.8
	CaCO <sub>3</sub> (%)	25.2	26.3	28.7	32.7	/
A300-DW	Cr(VI) (mg/L)	0.09	0.07	0.10	0.07	0.05
	pH	11.7	11.3	10.2	9.3	8.9
	CaCO <sub>3</sub> (%)	27.3	/	30.3	/	/

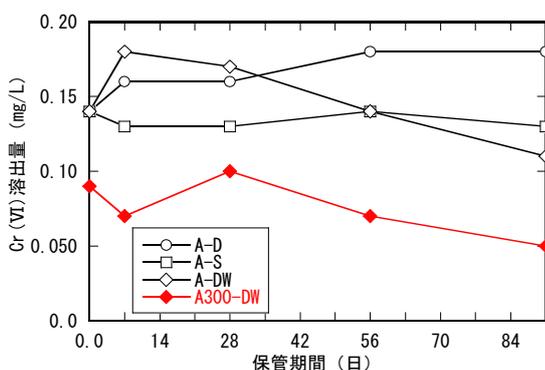


図-4 JLT-46法によるCr(VI)溶出量の変化

ど差は大きくなかった。元の RC10 と 2mm 通過試料の寸法の違いは、RC40 と 2mm 通過試料の寸法の違いほど、大きな差ではないため、不溶残分の違いが少なかったと考えられる。

各溶出試験方法による Cr(VI)溶出量を図-3に示す。Cr(VI)溶出量は概ね JLT-46 法>TL 法>JIS 法・バッチ法の関係になり、JIS 法とバッチ法の溶出量の差はほとんどなかった。

また、JLT-46 法とバッチ法の Cr(VI)溶出量を比較すると、JLT-46 法の方が大きくなる傾向を示した。2mm 通過試料と RC10 自体で不溶残分に大きな差はないことから、JLT-46 法において Cr(VI)溶出量が大きくなった要因としては、同じ質量でも 2mm 通過試料の方が、粒度が小さいため、溶媒に接する表面積が大きく、それが影響していると考えられる。なお、表面積が大きいということから、2mm 通過試料の方がセメント水合物の炭酸化がより進んでいる可能性も挙げられる。

### 3.1.3 利用有姿の試験方法の比較

利用有姿で行った JIS 法と TL 法の結果を再生砕石の場合と再生砂の場合とで比較すると、再生砂の方が再生砕石よりも幾分大きくなる傾向があった。これは、再生砂の方が、再生砕石より全体的に不溶残分が小さく、セメント含有量が多いことに起因すると思われる。

一方、JIS 法と TL 法では、いずれも TL 法の方が大きかった。JIS 法は 6 時間攪拌を行い、TL 法は 28 日間静置したことから、攪拌という操作よりも、溶出時間の長さの方が溶出量に影響した結果と考えられ、Cr(VI)の溶出が平衡濃度に達するまでに長い時間が必要なことを意味するものと思われる。

なお、バッチ法と JIS 法との溶出量に差は認められず、コンクリート再生材を対象とした溶出操作において、振とうと攪拌の差は少ないものと考えられる。

## 3.2 再利用までの期間の品質変化の影響

### 3.2.1 JLT-46法による結果

再生砂の再利用までの期間の養生条件を変えて行った JLT-46 法の試験結果を pH および CaCO<sub>3</sub> 量の測定結果とともに表-7に、養生条件の違いによる Cr(VI)溶出量の変化を図-4に示す。

試料 A に関して養生条件の違いが Cr(VI)溶出量に及ぼす影響をみると、密封(S)条件では養生期間が長くなってもほとんど変化していないが、乾燥(D)条件では単調に増加し、乾湿繰返し(DW)条件では一旦増加した後には低下する傾向を示した。乾湿繰返し(DW)条件の方が pH の低下が大きく、CaCO<sub>3</sub> 量は多くなっているため、単純に炭酸化が進行している方が Cr(VI)溶出量が多いわけではないことがわかる。

同じ乾湿繰返し(DW)条件を行った試料 A および試料

A300 の Cr(VI)溶出量の変化に着目すると、A300 で Cr(VI)溶出量がより小さくなっていることがわかる。著者らは過去に加熱処理した廃コンクリート微粉末が再水和し、強度発現に寄与することを明らかとしている<sup>8)</sup>。したがって、試料 A300 では再水和によって Cr(VI)が再びセメント水和物に固定・吸着されているのではないかと推察される。また、試料 A についても、水分がある程度供給される条件下で、少ないながらも Cr(VI)を固定・吸着する程度の再水和が進んでいることが類推される<sup>9)</sup>。

これらの点より、一定の水分の供給があり、乾燥が進まない条件下では、Cr(VI)の溶出は、単に炭酸化の進行程度で決まらず、再水和する成分の多寡によって増減している可能性があることを指摘できる。

### 3.2.2 TL 法による試験結果

TL 法の試験結果を表-8 と図-5 に示す。純水を用いた場合の Cr(VI)溶出試験結果は、表-2 で示したバッチ法の結果と同様、試料 B-DW の方が試料 B-N より大きくなった。また、試料 B-DW では浸漬期間が 28 日以降で、TL 法の結果が表-2 のバッチ法の結果を上回る結果となった。

炭酸化の進行した試料では、炭酸化の影響が表面だけでなく、深くまで及んでおり、その結果、Cr(VI)溶出量は浸漬期間が長くなるにつれ、増加し、バッチ法の結果を上回ったのではないかと考えられる。

なお、試料 B-N における溶媒の違い(純水と希硝酸)による Cr(VI)溶出量の差は小さかった。セメントコンクリートは酸を加えたときに生じる pH 変化を抑制しようとする緩衝能が高いことから、試験に用いた再生砂でも溶媒の pH がすぐに回復し、セメント水和物の浸食が進まなかったため、Cr(VI)溶出量に差が生じなかったと推定される。

## 3.3 周辺土壌の影響

### 3.3.1 土壌の種類の影響

pH を調整せずに行った S1 と S2 によるピーカー攪拌試験の Cr(VI)濃度の測定結果を図-6 に、pH を維持して行った Sph4、Sph7 および Sph10 によるピーカー攪拌試験の Cr(VI)濃度の測定結果を図-7 に示す。

図-6 より、液固比が小さくなり、土試料の割合が多くなると、有機質土(O)では、Cr(VI)濃度の低減効果が非常に大きくなることが、また図-7 より、pH が下がると、特に火山灰質粘性土(K)と有機質土(O)による Cr(VI)濃度の低減が大きくなることがわかる。

なお、有機質土(O)を高 pH にした場合については、ジフェニルカルバジド吸光光度法で必要な pH 調整をした際に、白色の沈殿物が生成し、遠心分離および吸引過を行っても、この沈殿物を十分に除去できな

った。このため、正確な Cr(VI)の測定ができず、測定不能と判断した。

表-8 TL 法による溶出試験結果

項目	試料	浸漬期間				
		3日	7日	28日	56日	91日
Cr(VI)溶出量 (mg/L)	B-N(純水)	0.010	0.017	0.026	0.036	0.039
	B-N(希硝酸)	0.010	0.015	0.024	0.036	0.044
	B-DW(純水)	0.025	0.035	0.090	0.101	0.110
pH	B-N(純水)	12.3	12.5	12.2	12.2	12.0
	B-N(希硝酸)	12.3	12.4	12.2	12.1	12.2
	B-DW(純水)	11.5	11.4	11.9	11.5	11.8

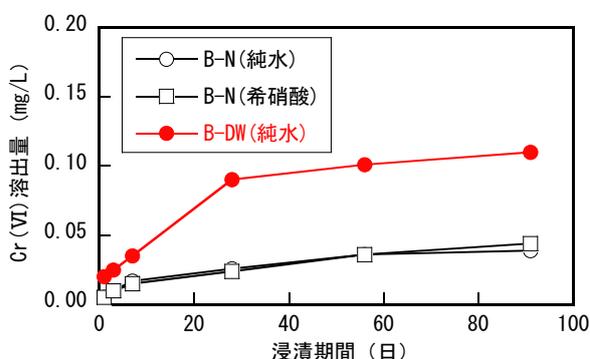


図-5 浸漬時間と Cr(VI)溶出量との関係

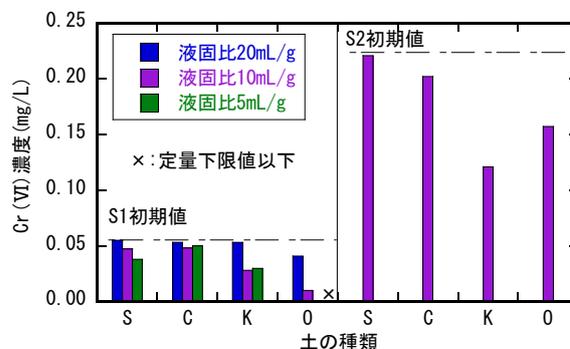


図-6 Cr(VI)濃度(S1, S2)

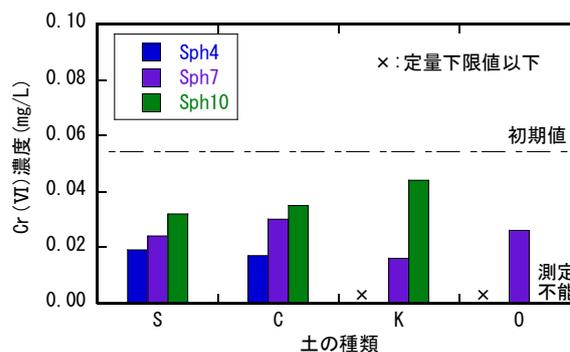


図-7 Cr(VI)濃度(Sph4, Sph7 および Sph10)

### 3.3.2 pH および Eh の影響

液固比を変えた場合(S1 のケース)および pH を維持した場合(Sph4、Sph7 および Sph10 のケース)におけるビーカー攪拌試験の pH と Cr(VI)濃度との関係を図-8 に、pH と酸化還元電位 Eh との関係を図-9 に示す。Eh は比較電極で求めた ORP を水素基準に換算したものである。なお、図-9 には、Richard と Bourg がクロムの熱力学平衡定数を使って作図した Eh-pH 関係による Cr(VI)および Cr(III)の安定領域<sup>10)</sup>を、合わせて示す。

図-8 より、試料の違いによらず、pH が下がるほど、Cr(VI)濃度が減少する傾向にあるのがわかる。この理由は、図-9 でわかるように Cr(VI)を含む溶液の pH が下がると、Cr(VI)の安定領域から Cr(III)の安定領域に移行し、Cr(VI)が Cr(III)に還元するためと考えられる。

なお、火山灰質粘性土(K)や有機質土(O)の場合には、pH が 8 程度であり、まだ Cr(III)の安定領域にない場合でも Cr(VI)濃度が減少していることから、還元だけでなく、吸着効果も有しているものと考えられる。特に Cr(VI)濃度の減少が大きい有機質土(O)は、高い吸着効果を有しているものと推察される。

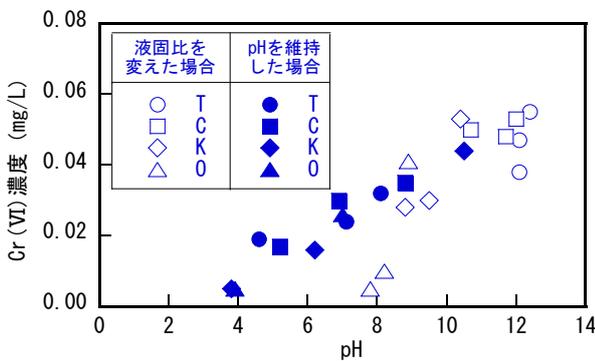


図-8 pH と Cr(VI)濃度との関係

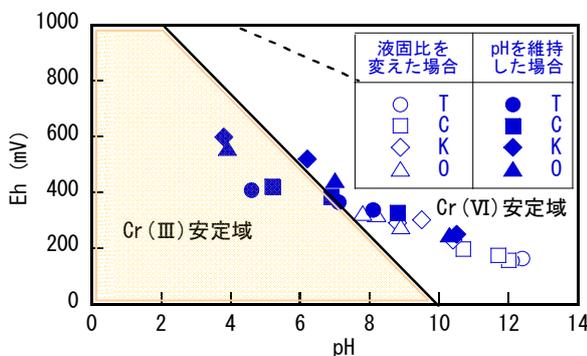


図-9 pH と Eh との関係

## § 4. 考察

### 4.1 溶出試験方法の検討

#### 4.1.1 試料の状態

コンクリート再生材は、コンクリート塊を所定の寸法になるまで破砕して製造する。コンクリートは骨材をセメント硬化体で固めたものであり、大きな塊として見た場合には組成は均一である。しかしながら、粒径別にみた組成は、破砕の影響によって、不均一となり、細かい粒子にセメント分が多くなる傾向があることは、表-5 や表-6 の不溶残分の結果からも明らかである。また、粒子が小さいほうが単位質量あたりの空気との接触面積も大きいので、炭酸化の進行は速いと考えられる。このため、利用有姿で試験するより 2mm 通過試料の方が Cr(VI)溶出量は大きくなる傾向にある。

土壌評価における 2mm ふるいでの分級は、粒径が 2mm 未満の粒子のみを土壌と定義し、それと異なる質の礫(レキ)や粗大有機物などを区別するための操作にすぎず、環境リスクの評価の観点からの根拠は乏しい<sup>11)</sup>とされている。したがって、JLT-46 法のように、2mm 未満の試料だけ取り出して評価することは、コンクリート再生材のリスクを過大評価する可能性が高く、適切でなく、できるだけ有姿のまま試験を実施するのが望ましいと考えられる。

#### 4.1.2 試験の実施時期

コンクリート再生材の場合、図-4 や図-5 に示したように、再利用までの期間の炭酸化や再水和などにより、環境安全品質が変化する。このため、製造時に溶出試験を実施しても、利用時には性状が変化しており、適切に環境安全性を評価できない可能性がある。したがって、できるだけ再利用の直前に溶出試験を実施するようにするのが妥当と考えられる。

#### 4.1.3 溶出操作

スラグ類を対象に、利用有姿で試験が可能な方法として JIS 法は提案されており、JLT-46 法との溶出操作の違いは、振とうが攪拌になっている点である。コンクリート再生材に関して、図-3 に示したように、振とうと攪拌による溶出試験結果の差は少ないことから、コンクリート再生材の環境安全性も、スラグ類に倣って概ね JIS 法で評価できると考えられる。

ただし、図-5 に示したように、炭酸化が進行した試料では、長期にわたって Cr(VI)溶出量の増加が認められるため、TL 法の結果が JIS 法の結果を上回ることがある。このことから、JIS 法による Cr(VI)溶出量の試験結果が土壌環境基準(0.05mg/L)より大きく、炭酸化がコンクリート再生材の表面だけでなく、深部まで進行していることが想定される試料を使う場合には、JIS

表－9 コンクリート再生材の溶出試験方法

項目	提案する条件
試料の状態	有姿
試験の実施時期	再利用の直前
溶出操作	JIS法 (ただし、Cr(VI)溶出量が0.05mg/Lより大きく、炭酸化の進行が進んでいる場合は、TL法も合わせて実施する)
溶媒の種類	純水 (ただし、酸や海水の作用が想定される場合は、実況に合わせる)

法と合わせて TL 法での確認を行うことが望ましいと考えられる。

#### 4.1.4 溶媒の種類

一般的に廃棄物からの微量成分の溶出特性は、溶出液の最終的な pH に支配される<sup>12)</sup>とされる。しかし、前述したように、コンクリート再生材は pH の緩衝能が高いため、酸を加えても表－8のように pH は速やかに回復し、ほとんど差を生じなかったと考えられる。モルタルを対象にした既往の pH 依存試験の結果でも、Cr(VI)溶出には pH は影響しない<sup>13)</sup>との指摘がある。

しかしながら、酸の種類によっては Cr(VI)溶出量に変化する可能性があり、海水の作用等についても十分な知見がないことから、特殊な環境条件下で再利用される場合については、溶媒を実況に合わせて溶出試験するのが望ましいと考えられる。

4.1.1項～4.1.4項の検討結果より、コンクリート再生材を想定した溶出試験方法として、表－9のように提案する。

#### 4.2 溶出基準の検討

コンクリート再生材を対象とした溶出試験方法が確立されていないように、基準値も確立していない。そのため、ここでは石炭灰やスラグ類における溶出基準の考え方<sup>(例えば 11)、14)</sup>を参考に考察することにする。

環境省環境管理局水環境部長が都道府県知事・指定都市市長に出した「土壌の汚染に係る環境基準についての一部改正について(平成 13 年 3 月 28 日環水土第 44 号)」では、スラグ等の再生材を路盤材や土木用地盤改良材等として利用する場合、周辺の土壌と区別できる用途では、土壌環境基準は適用されないことになっている。

また、JLT-46 法の別表の備考には汚染土壌が地下水面から離れており、かつ、原状において当該地下水が水質基準(=土壌環境基準)を満たす場合には、カドミウム、鉛、Cr(VI)、砒(ヒ)素、総水銀、セレン、ふっ素及びほう酸に 3 倍値基準が適用できることが示されてい

る。このため、コンクリート再生材を路盤材や埋戻し材といった用途で使用する場合で、地下水や大気に直接接触する機会が少なく、地下水面から距離があれば、JLT-46 法の別表に示される 3 倍値基準が適用できると考えられる。

なお、地盤が有するアルカリ中和能力は比較的高く、アルカリの地盤中での浸透距離は数十 cm 程度であると報告されており<sup>15)</sup>、コンクリート再生材から溶出した水の pH も多くの場合、地盤中で低下すると考えられる。地盤中の pH が低下すると、3.3 節の検討でも明らかのように、Cr(VI)濃度は低下すると考えられる。したがって、地下水面から距離のある場所でのコンクリート再生材の利用については、スラグ類にならって 3 倍値基準を採用するのは適当であると判断される。

#### 4.3 コンクリート再生材の環境安全性の考察

再生砕石の主な用途は路盤材であり、再生砂の主な用途は埋戻し材である。ここでは、それぞれの用途に使用した場合の環境安全性について、限られたデータではあるが、3.1 節と 3.2 節の溶出試験結果を用い、4.2 節で検討した溶出基準との比較を行って、考察することにする。

##### 4.3.1 再生砕石の環境安全性

図－2 の結果では、JIS 法による Cr(VI)溶出量は土壌環境基準の 0.05mg/L を上回るものはなかった。サンプル数は少ないものの、Cr(VI)溶出量は 3 倍基準値である 0.15mg/L と十分な差があることから、再生砕石を路盤材として使用する際の環境安全性の問題は基本的には少ないと判断される。

##### 4.3.2 再生砂の環境安全性

図－3 の結果では、JLT-46 法では 7 サンプル中 5 サンプルで土壌環境基準を上回り、国土交通省の工事では埋め戻し材として使えない結果となるが、JIS 法では JLT-46 法と比べ Cr(VI)溶出量が全体的に小さく、土壌環境基準を上回るものは 1 サンプルのみであり、その場合も 3 倍基準値である 0.15mg/L は十分にクリアした。したがって、周辺の土壌に pH の緩衝作用を期待できるケースでは、環境安全性は確保できるものと考えられる。

ただし、TL 法の結果は 2 サンプルで 0.05mg/L を超えており、図－5 でも炭酸化が進行した試料 B-DW では長期浸漬によって Cr(VI)溶出量は増加しているため、周辺の土壌に pH の緩衝作用がないことが想定されるケースで、炭酸化が進行した再生砂を使う場合には、還元処理などによる Cr(VI)溶出量の低減化対策<sup>(例えば 16)</sup>を実施して環境安全性を確保しなければならないケースも生じるものと考えられる。また、JIS 法の結果が 0.05mg/L を超え、直接地下水が作用することが想定さ

れるケースにおいても、同様に Cr(VI)溶出に対する低減化対策が必要になると考えられる。

なお、特殊な環境条件下で再利用する場合については、Cr(VI)溶出に関する知見も十分でないため、さらなるデータの蓄積が必要と思われる。

## § 5. まとめ

本研究では、溶出試験方法の違いや製造から再利用までの間のコンクリート再生材の品質変化が Cr(VI)の溶出挙動に及ぼす影響、ならびに周辺土壌や pH の変化がコンクリート再生材から溶出した Cr(VI)に及ぼす影響について実験的な検討を実施した。さらに、それらをもとにコンクリート再生材を対象とした溶出試験方法や溶出基準のあり方および環境安全性について考察した。

主な結果を要約すると、以下のとおりである。

- (1) コンクリート再生材からの Cr(VI)溶出量は、試験方法によって異なり、粒径が小さい試料で Cr(VI)溶出量が大きくなる傾向にあり、環境庁告示第 46 号法のように、2mm 未満の試料だけ取り出して評価することは、コンクリート再生材のリスクを過大評価する可能性が高いと考えられる。なお、振とうと攪拌といった溶出操作による違いは少なかった。また、炭酸化が進行した試料では、溶媒との接触時間が長くなると、Cr(VI)溶出量が大きくなる傾向が認められた。
- (2) 製造から再利用までの養生条件の違いによって Cr(VI)溶出量は異なった。炭酸化が進行している場合でも、乾湿を繰り返すようなケースでは、一旦増加した Cr(VI)溶出量が低下する傾向が認められた。Cr(VI)溶出には、コンクリート再生材に含まれるセメント硬化体の炭酸化だけでなく、再水和による Cr(VI)の固定・吸着も影響しているものと考えられる。
- (3) 土壌の種類の違いによらず、pH が下がるほど、Cr(VI)濃度は減少する傾向が認められた。また、火山灰質粘性土と有機質土による Cr(VI)の吸着・還元作用が大きいことがわかった。
- (4) コンクリート再生材の溶出試験は利用有姿で行うのが望ましく、JIS K 0058-1「スラグ類の化学物質試験方法—第 1 部：溶出量試験方法」の採用が妥当と考えられる。ただし、JIS K 0058-1 による Cr(VI)溶出量

が大きく、炭酸化が進行していることが想定される試料を使う場合には、建設省技調発第 49 号「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案)」によるタンクリーチング試験による確認も合わせて実施するべきである。また、酸や海水の作用を受けるような特殊なケースでは、データも十分でないことから溶媒を実況に合わせて溶出試験するのが望ましいと考えられる。

(5) 地下水や大気に直接接触する機会が少なく、地下水面から距離がある場所でコンクリート再生材を利用する場合、周辺の土壌にアルカリの緩衝能があり、pH が低下するケースでは Cr(VI)濃度も低下すると考えられるため、スラグ類の場合にならって土壌環境基準値の 3 倍値を適用することが適当と考えられる。

(6) 今回の限られた試験データをもとにコンクリート再生材の環境安全性について考察したところ、再生砕石を路盤材として使用する際の環境安全性の問題は概ねないものと判断された。一方、再生砂については、再利用する場所の条件にもよるが、炭酸化が著しく進行した再生砂を使う場合等では、環境安全性が疑わしいケースが生じる可能性もあることを認識した。

最後に、本研究成果がコンクリート再生材の環境安全性評価のための基礎情報となり、環境汚染の危険性を有するコンクリート再生材を確実に排除するとともに、環境安全性を意識するあまり、不当にリサイクルの推進が妨げられることのないような資源循環の仕組みの構築に活かされることに期待したい。

## 謝辞

本検討にあたり、早稲田大学理工学術院創造理工学部建築学科 興石直幸教授には多大なご協力を頂きました。末筆ながら厚く御礼申し上げます。

#### <参考文献>

- 1) 肴倉宏史：“建設系再生製品を対象とした環境安全性評価試験のシステム規格化に向けて”，平成 19 年度廃棄物学会研究討論会講演論文集，pp.20-24，2007
- 2) 山田明文，程内和範，山崎奈津子：“フレッシュコンクリート中の六価クロムの検出と定量”，日本化学会誌(5)，pp.433-435，1991
- 3) 高橋茂：“セメントに含まれる微量成分の環境への影響”，セメントコンクリート，No.640，pp.20-29，2000
- 4) 土木学会：“コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題”，コンクリートライブラリー111，pp.1-63，2003.5
- 5) 黒田泰弘，菊地俊文：“解体コンクリートによる二酸化炭素の固定”，コンクリート工学論文集，第 20 巻第 1 号，pp.15-22，2009
- 6) 岸本幸尚ほか：“パッチ試験による土の重金属吸着能の評価”，地盤工学研究発表会発表講演集，pp.2577-2578，2000.6
- 7) 馬場直紀ほか：“最終処分場浸出水の有機汚濁成分捕捉能からみた関東ローム各層準の特徴”，廃棄物学会研究発表会講演論文集 Vol.18, No.2, pp.724-726，2007.11
- 8) 黒田泰弘，竹本喜昭，内山伸：“再生骨材に伴い発生する副産微粉末の再水和メカニズムに関する研究”，Cement Science and Concrete Technology, No.58, pp.533-540，2004
- 9) 黒田泰弘，興石直幸：“セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響”，日本建築学会構造系論文集，第 75 巻，第 650 号，pp.715-722，2010
- 10) 恒岡伸幸ほか：“セメント改良土から溶出する六価クロムに土壤の吸着・還元作用が及ぼす影響”，土木学会論文集，No.764，pp.133-145，2004.6
- 11) スラグ類の化学物質評価法検討小委員会：“平成 21 年度非鉄スラグ等の化学物質評価方法検討調査報告書”，2010
- 12) 酒井伸一，水谷聡，高月紘：“溶出試験の基本的考え方”，廃棄物学会誌 Vol.7 No.5, pp.383-393, 1996.9
- 13) 山口 修，松本匡史，鎌田浩二：“各国の溶出試験(環境庁告示 46 号法、TCLP 試験、TVA 試験、アベイラビリティ試験、再生資材評価法、タンクリーチング試験)を用いたモルタル硬化体の溶出特性”，太平洋セメント研究報告 第 143 号，pp.74-82，2002
- 14) 川地武ほか：“産業廃棄物の地盤材料としての有効利用”，廃棄物学会誌，Vol.12, No.3, pp.161-169，2001
- 15) Sakate, M.：“Movement and neutralization of alkaline leachate at coal ash disposal sites”，Environmental Science and Technology, Vol.21, No.8, pp.771-777，1987
- 16) 朝山順一ほか：“バイオニュートラル工法による建設汚泥の無害化と外山ダムでの実績”，土木学会第 65 回年次学術講演会講演概要集，□-145, pp. 289-290，2010