

セメントに含まれる微量成分の環境への影響

宇賀神 尊 信*

概要 セメントに含まれる微量成分、特に水溶性六価クロムについて、調査、実験によって環境への影響を考察した。フレッシュコンクリートのブリーディング水や現場における器具類の洗浄水等では、排水基準を上回る六価クロム濃度を示す場合があるが、手袋を装着する等の強いアルカリ性に対する作業者の防護措置が六価クロムに対しても有効である。硬化コンクリートからの溶出については、試験を行った範囲では土壤環境基準を超える溶出量を示すものは見出されなかった。グリーンカット、水中コンクリート、場所打ちぐいを想定した実験によって、コンクリートからの六価クロムの溶出が周辺環境に深刻な影響を及ぼす可能性の低いことを確かめた。

キーワード：微量成分、六価クロム、溶出量、コンクリート、環境

1. はじめに

セメントは、天然の石灰石、粘土、けい石や各種産業の副産物あるいは廃棄物を原料として製造されるもので、その製造工程中に「精製」という操作を含まない。したがってセメント中には、セメント鉱物を形成する主成分のほかに、およそ地球上に存在する各種の元素を微量成分として含んでいるといえる。微量元素の含有量は、おおそ元素の地殻存在度に準ずるものと考えてよいであろう。

セメント中に含まれる微量成分のうち、環境、公害等に関する各種法規において「有害物質」としてリストアップされているようなものの含有量およびコンクリートからの溶出については、従来あまり問題になっていなかった。それは、セメント鉱物から形成された水和物には各種有害物質を固定する能力のあることが知られており、むしろセメントは有害物質を閉じ込めるための材料として使われてきた経緯からも理解できるところである。

しかし最近、セメントあるいはセメント系固化材による地盤改良等において、改良固化体からの微量成分の溶出が問題となるケースのあることが知られるようになり、旧建設省より平成12年3月24日付で「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」の通達が出され、配合設計時と施工後に環境庁告示第46号法による溶出試験を行うこととされた。

このような検討の過程において、コンクリートについても、フレッシュコンクリートを中心としていくつかの検討を要する項目が指摘された。セメント協会としても、改めてコンクリートからの微量成分の溶出について、いろいろな角度から検討を行っている。本報告では、セメントおよびコンクリートに関する微量成分について、最近得られた知見等も若干追加して整理してみたい。

* うがじん・たかのぶ/（財）セメント協会・研究所 所長

2. セメント中の微量成分含有量¹⁾

セメント中に含まれる微量成分の含有量を表-1に示す。表中には、参考として自然界の土中に含まれるこれらの量の範囲を示しているが、セメント中の微量成分はほとんどこの範囲の中にあるといえるであろう。ただし、水溶性六価クロム（以下、水溶性Cr(VI)と記述）は自然界には存在しにくい物質である。六価クロム（以下、Cr(VI)と記述）は、強い酸化性を示すが、言い換えれば還元されやすい物質である。そのため自然界においてはほとんど三価クロム（以下、Cr(III)と記述）として存在する。

セメント中にCr(VI)が生成するのは、原料中に含まれるCr(III)の一部が、高温、酸化雰囲気下での焼成過程において、酸化されてCr(VI)となるもので、セメントにとっては宿命ともいえる現象である。さらにその一部は、容易に水に溶ける化合物となっており、これが水溶性Cr(VI)となる²⁾。

表-1 普通ポルトランドセメント中の微量成分含有量の例

[単位：mg/kg]

成分	普通ポルトランドセメント		土 ^(*)2)
	平均値	範囲	範囲
全クロム	98	52-204	5-1500
水溶性六価クロム ^(*)1)	10.8	<0.4-32.4 ^(*)3)	—
銅	140	18-243	2-250
亜鉛	511	205-1435	1-900
砒素	18.9	3.3-106.3	0.1-40
セレン	<1	—	0.01-12
カドミウム	2.0	0.6-7.8	0.01-2
総水銀	0.023	0.002-0.127	0.01-0.5
鉛	111	7-421	2-300

(*)1) 定量方法はセメント協会標準試験方法 JCAS I-51-1981 による。

(*)2) H. J. M. Bowen：浅見輝男・茅野充男訳、環境無機化学，pp. 55～71，博友社，1983

(*)3) <0.4は定量下限値以下を意味する。

3. セメント中の水溶性 Cr(VI) 含有量¹⁾

セメント協会では国内全工場のセメントを定期的にサンプリングし、その性状を把握しているが、その一環として水溶性 Cr(VI) 含有量についても調べている。図-1 にセメント中の水溶性 Cr(VI) 含有量の推移を示す。

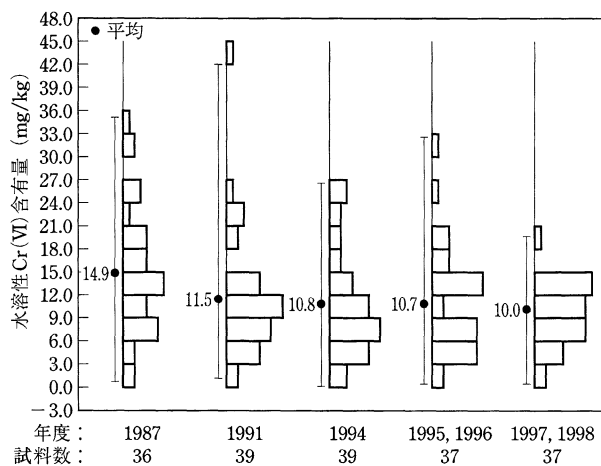


図-1 普通ポルトランドセメント中の水溶性 Cr(VI) 含有量の推移

1995 年度までは 20 mg/kg を超えるものが見られたが、1997 年度以降では 20 mg/kg を超える例は見られず、平均値は 10 mg/kg 程度で推移している。なお、セメント業界では、1999 年 9 月にセメント中の水溶性 Cr(VI) 含有量を 20 mg/kg 以下とするガイドラインを設定し、各社はこれに基づいて管理している。

セメント中の水溶性 Cr(VI) 含有量の測定は、セメント協会標準試験方法 JCAS I-51-1981 (セメント及びセメント原料中の微量成分の定量方法) で行っている。また、コンクリート等からの Cr(VI) の溶出試験は、環境庁告示第 13 号法 (産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法) あるいは環境庁告示第 46 号法 (「土壌の汚染に係る環境基準について」に定める溶出試験方法) に従って行われるのが一般的である。環境庁告示第 13 号法や環境庁告示第 46 号法の溶出試験は、いずれも試料を乾燥・

粉碎して測定するもので、実際の構築物表面からの溶出の実態を反映するものとはいえない面もあり、したがって評価の目的に応じた様々な試験方法が考案されることが望ましいものと思われる。

4. コンクリートからの Cr(VI) の溶出

セメント中に含まれる水溶性 Cr(VI) は、コンクリートにおいてはどのような挙動を示すであろうか。フレッシュコンクリートあるいは硬化コンクリートの色々な場面で、環境への影響がないかどうかを知る必要がある。セメント協会では、「セメント化学」、「コンクリート」、「セメント・コンクリート技術」各専門委員会でこの問題に取り組んできた。以下にいくつかの調査、実験の結果を報告する。

4.1 硬化コンクリートからの Cr(VI) の溶出

実構造物、プレキャストコンクリート製品、供試体等、各種のコンクリートについて、材齢 1 年～50 年にわたる試料を採取し、環境庁告示第 13 号による溶出試験を行った。結果を図-2 に示す。全 87 試料の中に Cr(VI) 溶出量が土壌環境基準 (0.05 mg/l、水道水の基準と同じ値) を超えるものは見出されなかった。また、図-3 に材齢と Cr(VI) 溶出量との関係を示すが、両者の相関

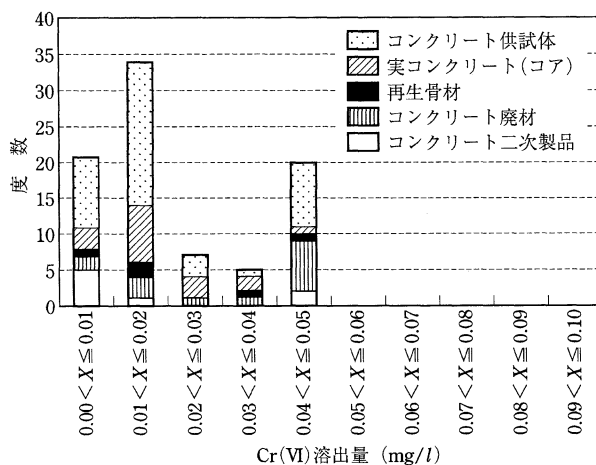


図-2 各種コンクリートからの Cr(VI) 溶出

The Effects of the Trace Elements in Cement on the Environment

By T. Ugajin

Concrete Journal, Vol. 39, No. 4, pp. 14~19, Apr. 2001

Synopsis This paper discusses the effects of trace elements in cement, especially water-soluble hexavalent chromium on environment through investigation and experimentation. In the cases of bleeding water from fresh concrete and the water that washed some tools in construction site, the concentrations of hexavalent chromium occasionally exceed the regulations for waste water. However, popular guards taken to protect construction workers against strong alkalinity originally, are also available to protect them against hexavalent chromium. Concerning the leachability of hexavalent chromium from hardened concrete, there is no result exceeding environmental quality standards for soil pollution. From the experimental results assumed green cut, concreting under water and pile concreting in site, we found that there is no serious problem that some water contained hexavalent chromium leached from concrete affect environment.

Keywords : trace element, hexavalent chromium, leachability, concrete, environment

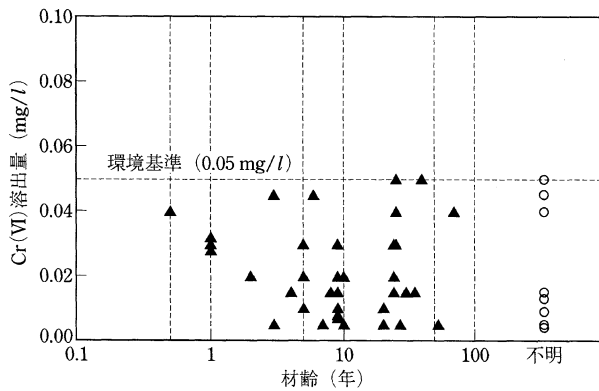


図-3 材齢とCr(VI)溶出量の関係

は認められなかった。

硬化したコンクリートからのCr(VI)溶出量について、セメント中の水溶性Cr(VI)含有量から試算してみる。単位セメント量を 300 kg/m^3 、コンクリートの単位容積質量を 2400 kg/m^3 、セメント中の水溶性Cr(VI)含有量を 10 mg/kg と仮定すると、

コンクリート 1 kg 中のセメント量は、

$$300/2400=1/8 \text{ kg}$$

コンクリート中の水溶性Cr(VI)が全量溶出するとすれば、コンクリート 1 kg から溶出するCr(VI)量は、

$$1/8 \text{ kg} \times 10 \text{ mg/kg} = 10/8 \text{ mg}$$

溶出試験においては、これが 10 l の水に溶出するので、その濃度は、

$$10/8 \text{ mg}/10 \text{ l} = 1/8 = 0.125 \text{ mg/l}$$

となる。

前述の調査結果と併せてみれば、コンクリート中に含まれる水溶性Cr(VI)は、その大半がコンクリート（セメント水和物）中に固定されるものと考えられる。

4.2 ブリーディング水のCr(VI)濃度

フレッシュコンクリートにおいて、セメント中の水溶性Cr(VI)は練混ぜ水中に溶出する。したがって、ブリーディング水のCr(VI)濃度は、工場排水基準（ 0.5 mg/l ）に比べてかなり高い値を示す。表-2にブリーディング水のCr(VI)濃度の測定例を示す。セメントに含まれる水溶性Cr(VI)が全量練混ぜ水中に溶出すると仮定したときのブリーディング水の濃度（セメント中の水溶性Cr(VI)の値をW/Cで除した値となる）に比べ52～56%程度となっている。

いずれにしても 10 ppm を超える濃度になる場合があるので、フレッシュコンクリートやブリーディング水を

表-2 ブリーディング水中のCr(VI)濃度測定例

採取時間 (分)	W/C=0.5, スランプ8 cm		W/C=0.6, スランプ18 cm	
	採取水量 (ml)	Cr(VI)濃度 (mg/l)	採取水量 (ml)	Cr(VI)濃度 (mg/l)
0～20	0.0	—	0.0	—
20～40	0.0	—	8.0	11.2
40～60	7.5	16.7	8.0	14.1
60～90	10.0	17.2	12.5	14.1
90～120	10.0	15.9	13.0	15.1
120～180	17.5	16.6	24.5	14.9
180～270	17.5	16.2	30.0	13.4

直接皮膚に接触すると、人によってはアレルギー性皮膚炎を引き起こす可能性がある。フレッシュコンクリートやブリーディング水がpH 12以上の強いアルカリ性を呈することは古くから知られており、建設現場等において手袋を装着する等の作業者のアルカリ性に対する防護がなされていれば、これが同時にCr(VI)に対する防護にもなっているものと考えられる。

4.3 グリーンカットモデル実験

打設されたコンクリートの上面に発生するブリーディング水は、そのまま放置すれば数時間でコンクリート中に再吸収される。そのとき、コンクリート天端におけるCr(VI)の挙動はどのようなものであろうか。セメント協会では次のような実験を行った。

$300 \phi \times 350 \text{ hmm}$ の円筒容器に表-3に示すコンクリートを約 20 l 打ち込み、ブリーディング水の再吸収が終了した後の材齢10, 17, 24時間でコンクリートの上面をワヤブラシあるいはタガネで削り取り、10倍量の水でCr(VI)の溶出試験を行った。配合8-50の材齢24時間については、強度が高いため同じ条件でサンプルを採取できず欠測とした。結果を図-4に示す。いずれの場合も土壤環境基準（ 0.05 mg/l ）を下回る値となっており、ブリーディング水が吸収された後はCr(VI)がコン

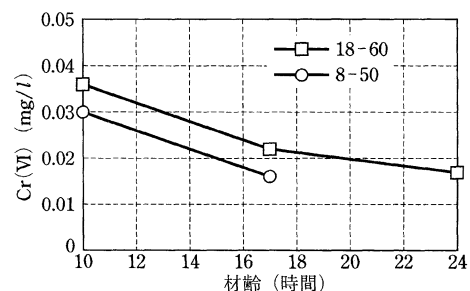


図-4 天端コンクリートの溶出試験

表-3 天端コンクリートの溶出試験用配（調）合

記号 (*)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)						スランプ (cm)	空気量 (%)	練上がり 温度 (°C)
			水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤 (g/m³)				
							AE 減水剤	AE 剤			
18-60	60	46	182	303	810	973	758	21	17.0	4.5	22.0
8-50	50	45	170	340	793	992	850	20	8.0	4.7	22.0

(*) 記号はスランプ-W/Cを意味する。

クリート中に固定されることを示している。したがって、打設したコンクリートの天端をグリーンカットする場合にも、高濃度のCr(VI)が溶出する恐れはないものと考えられる。

4.4 水中コンクリート実験

水中コンクリートを打設する場合、フレッシュコンクリート中の水溶性Cr(VI)の一部は水中に拡散することになる。コンクリートと置換してオーバーフローする水のCr(VI)濃度はどうであろうか。実験室規模の実験を行った。

表-4に示すコンクリートを図-5に示すような水槽の中に打設し、オーバーフローする水のCr(VI)濃度、懸濁物質、pHの変化を追跡した。結果を図-6～図-8に示す。

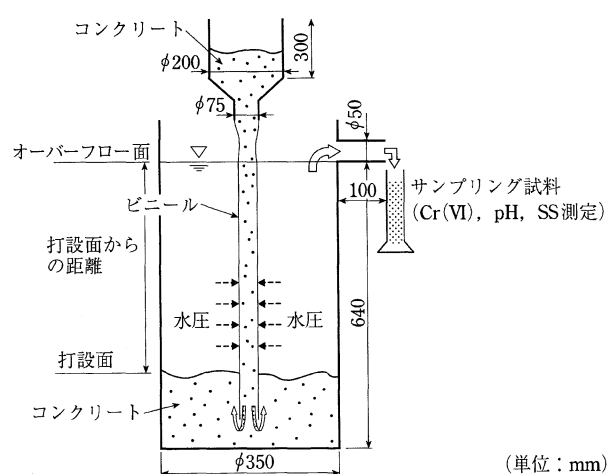


図-5 水中コンクリート実験装置

pHは打設量20%程度の早い段階から上昇し、オーバーフロー水が懸濁物質を多量に含むような打設量80%以上において更に一段上昇してpH12に達する。これに対してCr(VI)濃度は、打設量80%（天端までの距離13cm）に達するまでほとんど変化せず、特に水中不分離性混和剤を用いたコンクリートでは最後まで工場排水基準（0.5mg/ℓ）以下であった。

水中コンクリートは、コンクリートから浸出したブリーディング水がその上にある大量の水で希釈されるかたちになる。Cr(VI)はそのまま希釈倍率で考えればよいが、pHは濃度指数であり、100倍に希釈してもpHは2しか下がらない。したがって、pHとCr(VI)濃度との打設量に伴う変化は図のように大きく相違することになるものと考えられる。

水中コンクリート施工においては、打上がり直前のオーバーフロー水はpHおよび懸濁物質濃度が高く、元々何らかの適切な処理が必要で、これがすなわちCr(VI)に

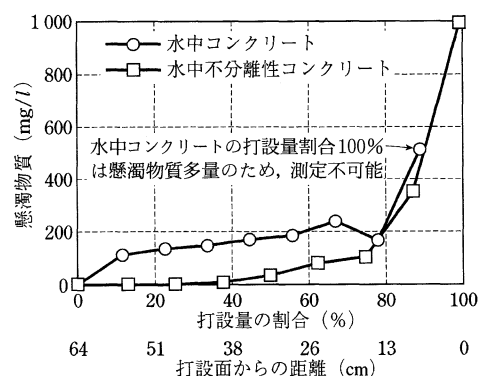


図-7 懸濁物質測定結果

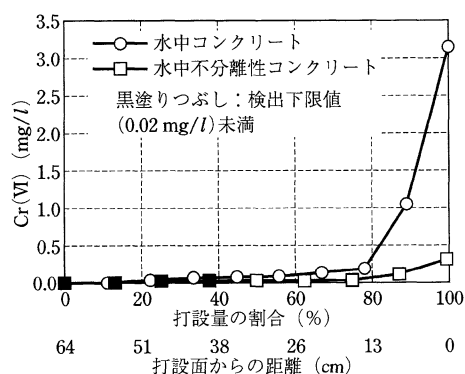


図-6 Cr(VI)測定結果

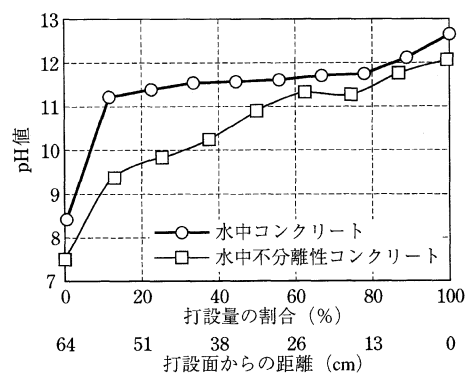


図-8 pH測定結果

表-4 水中コンクリート実験用配合

種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)								スランプ または フロー (cm)	空気量 (%)	練上がり 温度 (°C)	
			水	セメント	細骨材	粗骨材	増粘剤	混和剤 (g/m³)						
								AE 減水剤	AE 剤	高性能 減水剤				消泡剤
水中 コンクリート	45	46	175	389	786	944		972 (C×0.25%)	23		16.0	4.8	21.5	
水中不分離性 コンクリート	55	40	230	418	621	953	3.0	1045 (C×0.25%)		15466 (C×3.7%)	251	51.5	3.5	21.0

表-5 場所打ちぐいコンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)						スランプ (cm)	空気量 (%)	練上がり 温度 (°C)
		水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤 (g/m³)				
						AE 減水剤	AE 剤			
45	43	190	422	706	958	1 055	17	18.0	4.3	20.2

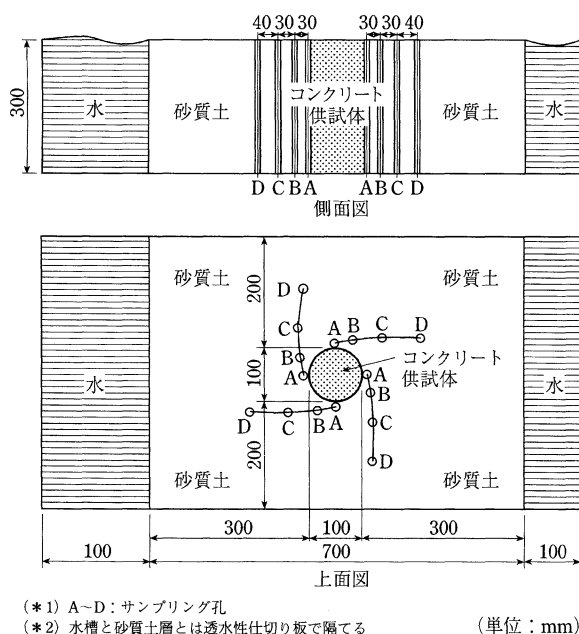


図-9 場所打ちぐい実験装置

対する対応にもなるものと考えられる。

4.5 場所打ちぐい実験

土壌に削孔してこのぐい孔にコンクリートを打設する場所打ちぐいにおいては、フレッシュコンクリートから溶出する Cr(VI) が周辺土壌に影響を及ぼす恐れがある。そこで、場所打ちぐいをモデル化した実験を行った。実験装置は図-9 に示すようなものである。

山砂を充てんして締固めた土層を形成し、両側面の透水仕切板を通じて十分に水を供給し、飽水状態とした。土層の中心に直径 100 mm のぐい孔を形成し、この中に表-5 に示すコンクリートを充てんした。ぐい孔周辺に設けたサンプリング孔から一定時間間隔で水を採取し、Cr(VI) 濃度および pH を計測した。結果を図-10、図-11 に示す。

Cr(VI) 濃度についてみると、ぐい体の接触近傍においては打設後直ちに濃度上昇を示し、3~4 時間で最高値に達する。濃度の最高値は 0.5 mg/l で、工場排水基準に相当する。その後は明瞭な濃度の漸減が認められ、32~33 時間後に検出されなくなった。測点 A 以外のサンプリング孔においては、Cr(VI) はほとんど検出されず、コンクリートから溶出した Cr(VI) が周辺土に拡散した形跡は認められなかった。

一方 pH についてみると、測点 A においては打設後直ちに上昇を示し、約 10 時間後に pH 9.5 前後の値に

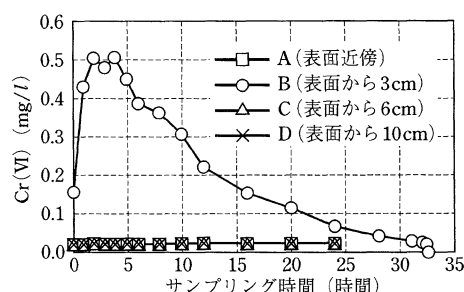


図-10 Cr(VI) 量測定

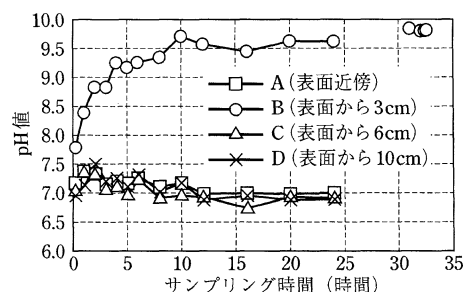


図-11 pH 測定結果

落ち着く。測点 A 以外の場所では、打設後 2~3 時間で微弱な変動が見られるものの、その後は変動しなかった。これはコンクリートから浸出するブリーディング水の量が周辺土に対して相対的に極めて少なく、周辺に拡散していないことを示すものと考えられる。したがって、Cr(VI) についても周辺に拡散することなく、コンクリートの接触近傍で検出されたものもコンクリートの凝結・硬化に伴って固定されるものと考えられる。実際の現場においては、ベントナイト泥水を使用するケースが多いものと思われるが、この場合にはさらに周辺への拡散が抑えられるものと考えられる。

5. おわりに

セメントに含まれる微量成分のうち、人体および環境への影響に関して注意を要する水溶性 Cr(VI) に関して、セメント協会において実施してきた調査、実験について述べてきた。Cr(VI) は、自然界においては還元されて Cr(III) に変化する性質を持っているので、コンクリート等から溶出した Cr(VI) が土壌中等に永く蓄積することは考えにくい。短期間の環境影響等については十分に注意を払う必要がある。セメント業界では、セメントを取り扱う者の安全のために製品安全データシート (MSDS) を発行しているが、その中に Cr(VI) に関す

る記述も載せられている。

セメント協会では、フレッシュコンクリートから長年月を経た構造物コンクリートまで、コンクリートからのCr(VI)の溶出について様々な角度から検討しているが、今のところブリーディング水や建設現場における洗浄水等の瞬間的な現象の他には大きい問題はないものと思われる。セメント協会としては、今後も引き続き検討を重ねる所存であるが、関係各方面のご協力、ご助言をお願い

する次第である。

参 考 文 献

- 1) 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，Jun. 2000
- 2) M. Firas, et al., Contribution of Toxic Elements: Hexavalent Chromium in Materials Used in the Manufacture of Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 3, pp. 533～541

国際会議ニュース

第1回セメント系材料中のタウマサイトに関する国際会議 —タウマサイト生成に関連したコンクリートの硫酸塩劣化—

First International Conference on Thaumassite in Cementitious Materials

日 時：2002年6月20日～22日

場 所：Garston (U. K.)

主 催：BRE

要 概 締 切：2001年4月30日

詳 細：Given the lack of discussion concerning this subject at an international level this First International Conference offers a significant opportunity to raise the level of debate, provide a forum for international research, and to exchange ideas. Only through such debate and information exchange will it be possible to effectively specify concrete to resist this form of attack and to provide guidance for both new and existing concrete structures.

There are significant research programmes underway, some of which will yield first results in the next year or so to provide a leading edge insight into the issues at this first conference.

- A new type of sulfate attack on concrete has been identified in the UK, and elsewhere, in the last few years.
- As a result of this attack the mineral thaumasite is formed, rather than ettringite.
- The reaction involves the calcium silicates in the cement and a source of carbonate, often the

limestone component of the aggregate.

- The reaction is favoured by low temperatures (5 °C) but is known to occur in hotter climates although at a much slower rate.
- This reaction poses new challenges for guidance and specification.
- It is recognised that the understanding of this reaction, and its implications, is embryonic.
- There has been little discussion of this form of sulfate reaction at an international level, despite a growing number of occurrences throughout the world.
- The problem is likely to be more widespread than is currently recognised by the international community.

For more information please contact : BRE, Garston, Watford WD 25 9XX, UK
Telephone : +44 (0) 1923 664775
Fax : +44 (0) 1923 664790
E-mail : mondaira@bre.co.uk
www.bre.co.uk

詳細については以下のホームページを参照のこと
<http://www.betonverein.de/fib2001.html>