

# 改良土の六価クロム溶出試験

松田 強\*

\* MATSUDA Tsuyoshi、(株)トラバース 愛知県清須市春日西牧前 54-3

## 1. はじめに

セメント系固化材を用いた地盤改良工事では、六価クロム溶出の懸念がある。本稿では地盤改良工事における六価クロム溶出のメカニズムと、そのリスクを管理するための六価クロム溶出試験の概要について紹介する。

## 2. クロムと六価クロム

地盤改良の固化材としてのセメント系固化材は原料や製造に用いる燃料が天然資源であるため、地球上に存在するさまざまな元素が自然由来物として含まれるが、その一つとしてクロムがある<sup>1)</sup>。

クロムは、銀白色の光沢のある硬い金属である。クロムめっきは高い硬度を有し、平滑性もよく、見た目もよいため、自動車部品などのように、耐摩耗性の付与や装飾の両方の目的で多く用いられている。また、10.5%以上のクロムを含む鉄系の合金はステンレス鋼と呼ばれ、この合金はクロムが不導体皮膜を形成してほとんど錆を生じない性質をもつ。このため、車両、機械、台所用品まで幅広い分野で用いられており、産業上、非常に重要な合金のひとつでもある。



写真-1 クロムめっきの使用例

クロムは金属状態の0価の他に、+2価、+3価、+6価の酸化状態を取りやすい。この酸化状態のクロムが含まれる物質をクロム化合物と呼ぶ。+3価のクロムが含まれる化合物は三価クロム ( $\text{Cr}^{3+}$ )、+6価が含まれる化合物は六価クロム ( $\text{Cr}^{6+}$ ) と呼ばれ、同じクロムでもこの価数によって毒性が大きく異なる。六価クロムは土壤汚染の原因や健康上の問題を引き起こすため、しばしば問題視される物質でもある。

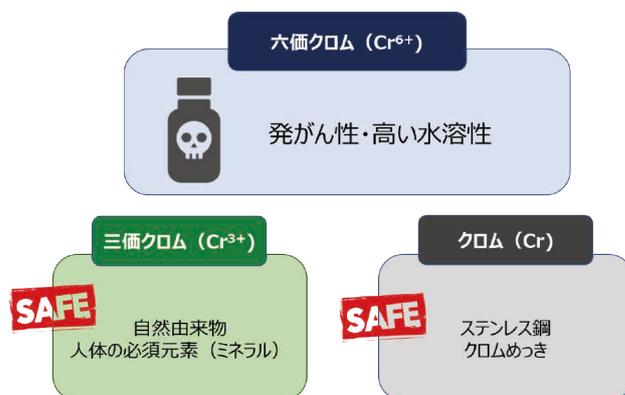


図-1 クロムの分類

毒性の低い三価クロムは安定した物質で存在しており、セメント原料にも自然由来物として含まれている。六価クロムは強い酸化能力を持つ不安定な物質で毒性が強く、有機物と接触すると、その有機物を酸化して自身は三価クロムに還元する性質をもっている。六価クロムのもつ毒性は、この性質に由来するものである<sup>2)</sup>。

六価クロムの代表的な中毒症状として、鼻中隔穿孔がある。症状としては、左右の鼻の間にある壁に穴が開くもので、クロムめっき現場などでの労働衛生上の問題として広く知られている他、皮膚障害、肝臓障害・腎臓障害などを引き起こすものである。また、DNAへの損傷作用を持ち、発がん性を有する。六価クロムの一部は容易に水に溶ける化合物であり、土壤汚染の原因となりやすいため、後述する環境基準によって健康の保護及び生活環境の保全を維持しなければならない。

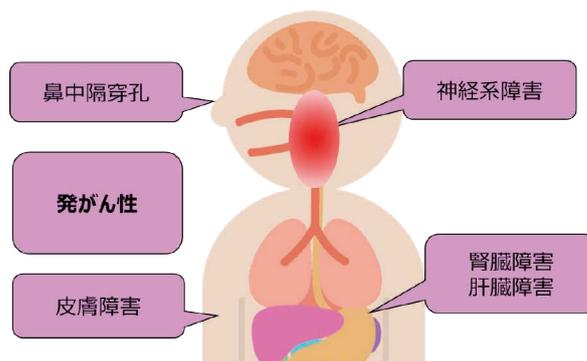


図-2 六価クロムの病理

### 3. 地盤改良時の六価クロム溶出メカニズム

もともとセメントに自然由来物として含まれるクロム化合物は毒性のない三価クロムであるが、三価クロムの一部はセメントの製造過程（焼成）での酸化反応によって、毒性のある六価クロムに変わる。しかし、改良施工時、土壌と混ぜ合わせた際の水和反応によって生じる水和物によって六価クロムは固定されるため、固定後に溶出することはほとんどない。

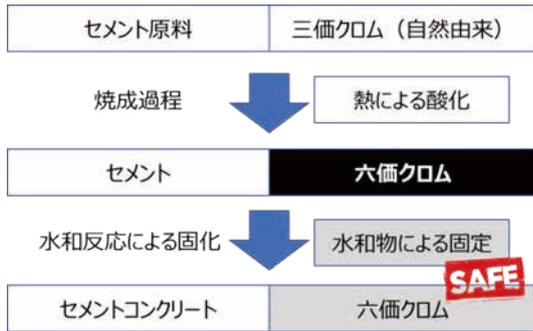


図-3 セメント系固化材の六価クロム生成メカニズム

ところが、地盤改良でセメント系固化材を使用する場合、土壌を構成する粘土鉱物や有機物の一部によって水和物の生成が阻害され、固定されなかった六価クロムが溶出する可能性がある。例えば、関東ローム層などに含まれる火山灰質粘性土はアロフェン量が多い。このアロフェンは水和過程で生成するカルシウムイオンを多量に取り込むために、水和物の生成が妨げられる<sup>3)</sup>。

六価クロム自体はセメントに由来するものであるが、六価クロムの溶出量は、土の種類（土質）と配合する固化材の種類によってそれぞれ異なる。このため、改良する土と固化材の相性を確認し、六価クロムの溶出量が環境基準値以下となるような固化材を選定し、使用することが重要となる。

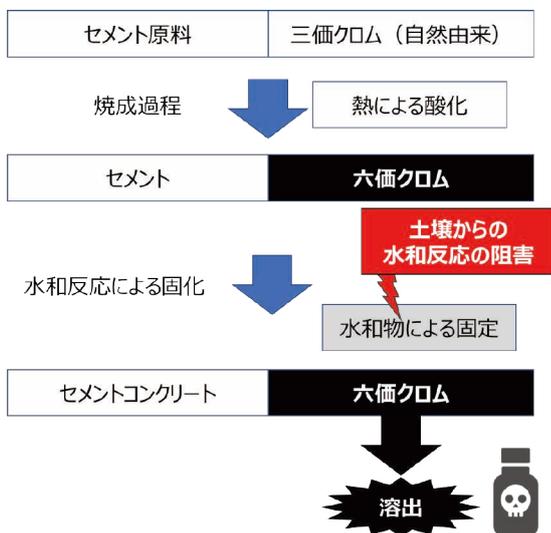


図-4 地盤改良時の六価クロム溶出メカニズム

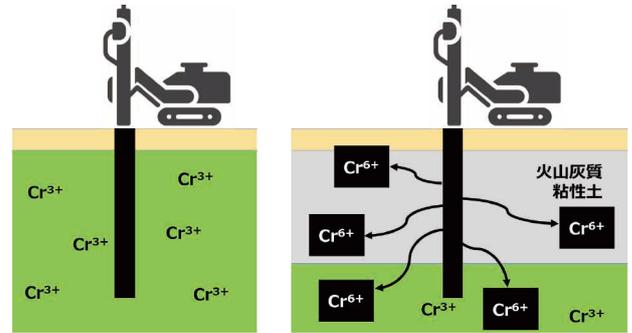


図-5 六価クロムの溶出概念図  
(左：通常の地盤、右：溶出が起きる地盤の例)

### 4. 地盤改良における六価クロムへの対応

小規模住宅の地盤改良では、六価クロム対応型（抑制型）の固化材を使用することで六価クロム溶出のリスクを防止している。地盤改良の対象土や配合条件によっては、六価クロムが溶出する可能性があるが、六価クロムは還元性物質によって化学的に安定した三価クロムに還元されやすいため、還元性を有する土と固化材が混合される場合には六価クロムは溶出し難くなる。

また、各固化材メーカーによって、還元性物質を含んだ六価クロム対応型（抑制型）のセメント系固化材が開発されており、還元物質の還元作用により六価クロムの溶出は低減される。各土質や固化材種別における六価クロムの溶出量やその傾向については多くの研究や論文が発表されており、既往の施工実績等を鑑みても通常の土質における六価クロム溶出のリスクはほぼないものと考えられる<sup>4) 5)</sup>。

ただし、特殊土等が分布する場合には六価クロム溶出の懸念があるため、六価クロム溶出試験を行ない事前に確認する必要がある。

表-1 主なメーカーの六価クロム対応型固化材

固化材の名称	メーカー
ユースタピラー-60.70など	UBE三菱セメント株式会社
ジオセットシリーズ	太平洋セメント株式会社
タフロックシリーズ	住友大阪セメント株式会社
ハードキープP-530など	株式会社トクヤマ

### 5. 六価クロム溶出試験法

六価クロムの溶出メカニズムは複雑なため、土と固化材の相性を知るには、改良対象となる土と使用する固化材を予め混合し、六価クロム溶出試験を行う必要がある。

表-2に示すように、六価クロム溶出試験には大きく分けて2つがある。いずれの場合も評価する改良体を用い定められた方法によって検液を作成し、4.3項に述べる定量分析によって測定するものである。

表-2 六価クロム溶出試験

六価クロム溶出試験法	
環境庁告示第46号 溶出試験	タンクリーチング試験

### 5.1 環境庁告示第46号溶出試験

環境庁告示第46号に示されている溶出試験方法は、風乾した試料を2mm以下に砕き、固液比1：10の純水と混合し6時間浸とうした溶出液をろ過して、ろ液中の重金属類を測定する方法である。



写真-2 環境庁告示第46号溶出試験状況

検液の作成方法は次の通りである。

- (1) 採取した土壌の取扱い：採取した土壌はガラス製容器又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。
- (2) 試料の作成：採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。
- (3) 試料液の調製：試料（単位g）と溶媒を重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500mL以上となるようにする。
- (4) 溶出：調製した試料液を常温（おおむね20℃）常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約200回、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整しておく）を用いて、6時間連続して水平に振とうする。振とう容器は、溶媒の体積の2倍程度の容積を持つものを用いる。
- (5) 検液の作成：(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、3,000重力加速度で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmで直径90mmのメンブランフィルターで全量ろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液

とする。

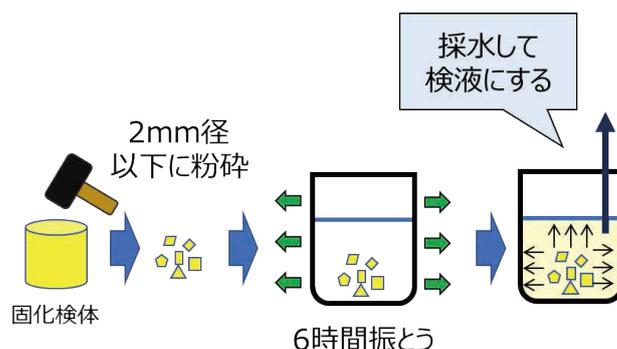


図-6 環境庁告示第46号溶出試験の検液作成方法

### 5.2 タンクリーチング試験

タンクリーチング試験は写真のように、施工後の品質管理などの際に確保した試料を、塊状のまま溶媒水中に浸漬し、水中に溶出する六価クロムの濃度を測定するものである。

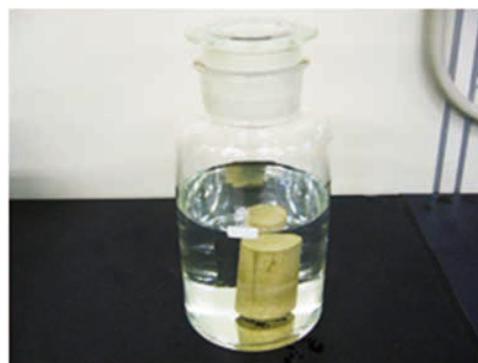


写真-3 タンクリーチング試験状況<sup>6)</sup>

検液の作成方法は次の通りである。

- (1) 施工後のサンプリング等で確保していた試料から400g程度の供試体を用意する。供試体は環境庁告示第46号溶出試験のように、土塊や団粒を2mm以下に粗砕せず、できるだけ塊状のものを用いる。  
1塊の固形物として確保できる場合は、固形物のまま、数個の塊に分割した場合は、分割した塊の状態のまま、形状の保持が困難な粒状の状態では確保されるものは、粒状のまま用いる。形状寸法は定めない。
- (2) 溶媒水として純水を使用する。純水の初期pHは5.8～6.3とする。
- (3) 非金属性の容器を準備し、供試体400g程度を容器内に置く。その後、所定量の溶媒水（固液比1：10、資料の乾燥重量の10倍体積である4L程度の溶媒水を充填し、供試体のすべてが水に没するように水浸させる。水浸の際には、できるだけ供試体の形状が変化しないように注意し、水浸直後の供試体の状況をスケッチにより記録する。

- (4) 容器を密封後、20℃の恒温室内に静置する。この間の溶媒水のpH調整は行わない。
- (5) 水浸28日後に溶媒水を採水し、六価クロムの濃度測定を行う。濃度測定はJIS規格K0102の65.2に定める方法とする。採水の際には溶媒水を軽く攪拌後、濃度測定に必要な分量を採取し、孔径0.45μmのメンブランフィルターにてろ過する。
- (6) 試験終了後には、水中での供試体の状態をスケッチして記録する。

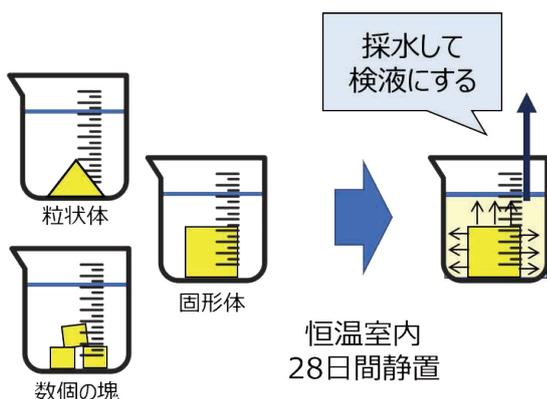


図-7 タンクリーチング試験の検液作成方法

### 5.3 検液の定量分析 (JIS K0102の65.2)

4.1項及び4.2項にて得た検液は定量測定を行い、5項に述べる環境基準を満たしていることを確認する。

定量方法は以下の4つの方法が定められている。

- ・ジフェニルカルバジド吸光光度法 (JIS K0102の65.2.1)
- ・フレイム原子吸光法 (JIS K0102の65.2.2)
- ・電気加熱原子吸光法 (フレイムレス原子吸光法) (JIS K0102の65.2.3)
- ・ICP 発光分析法 (JIS K0102の65.2.4)
- ICP 質量分析法 (JIS K0102の65.2.5)

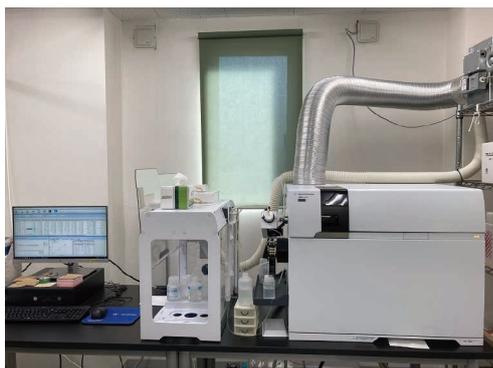


写真-4 定量分析装置の例 (ICP 質量分析)

## 6. 溶出試験の評価 (環境基準等)

土壤に関する環境基準は土壤環境基準として、環境省告示46号が定められており、六価クロムの基準値は、「土壤の汚染に係る基準」として0.05mg/L以下と定められている。

また、当該土壤が地下水面から離れており、原状において当該地下水中の六価クロム濃度が0.05mg/Lを超えていない場合には0.15mg/L以下 (3倍規定) とされている<sup>7)</sup>。

ただし、同環境基準において「地下水の水質汚濁に係る環境基準」は2022年4月に従来の0.05mg/L以下から0.02mg/L以下へ改正されており、今後土壤基準も改正される可能性があるため留意が必要である。

表-3 六価クロム土壤環境基準

項目名	基準
六価クロム	0.05mg/L以下

## 7. おわりに

本稿では地盤改良における六価クロム溶出のリスクとそれを測るための六価クロム溶出試験について述べた。

地盤改良を行うにあたって、それに伴うリスクとリスク管理の手法を十分理解することはとても重要である。

今後も環境基準の改正などの情報にも留意して業務を行う事が望まれる。

## 参考文献

- 1) 細谷俊夫：セメント系固化材と六価クロム，材料，Vol.51，No.8，pp.933-942，2002.8
- 2) 宇賀神尊信：セメントに含まれる微量成分の環境への影響、コンクリート工学、Vol.39、No.4、pp.14-19、2001.4
- 3) セメント協会セメント系固化材技術専門委員会：火山灰質粘性土のセメント改良体における強度発現に関する検討、セメント・コンクリート、No.780、pp.3-5、2012.2
- 4) セメント系固化材による地盤改良マニュアル(第4版) 社団法人セメント協会、2012  
「改訂版 建築物のための改良地盤の設計及び品質管理指針」Q&A集 改良地盤の設計及び品質管理における実務上のポイント 財団法人日本建築センター、2010
- 5) 松下、伊集院他：セメント系固化材による深層混合処理地盤の品質評価、日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道) pp595～596、2004
- 6) 株式会社日新環境調査センター HP「改良土、再生砂の六価クロム溶出試験」  
(<http://www.nisshin.co.jp/kankyo/service/dojo/hexchrom.html>)
- 7) 国土交通省 HP (<https://www.mlit.go.jp/>)