

## フェロシルト問題の経緯と試験法から見た課題

明星大学 理工学部 環境システム学科  
宮脇健太郎

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 1

## フェロシルト問題の背景

- 循環型社会形成を目指した取り組み
  - グリーン調達法(国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律)
  - エコマーク(日本環境協会)
  - 広域認定・再生利用認定制度(環境省)
  - 都道府県でのリサイクル製品認定制度

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 2

## 都道府県等によるリサイクル製品認定制度

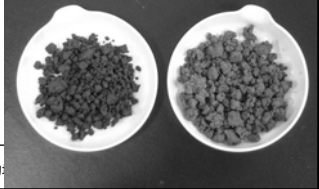
- 35都道府県(H18.6)で実施
- 条例または要綱などで制度運用
- H9より、順次制度制定
- 都道府県により、認定手法は様々
- 品質、環境安全性についても独自基準
  - 環境安全性 土壌環境基準を準用
  - 土木資材 周辺土壌・施工環境の影響

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 3

## フェロシルトとは？(1)

- 性状、品質、仕様
  - 主成分:酸化鉄( $Fe_2O_3$ )、石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )
  - シルト、粘土質(土粒子密度・高い、含水率50%程度)
  - 土地造成時の埋め戻し材
  - 品質 建設発生土利用技術マニュアルで試験
  - 安全性 土壌環境基準

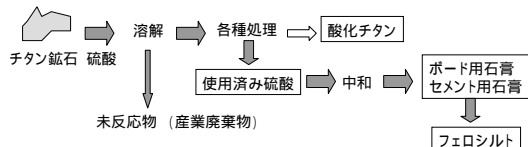


H19.1.16

平成18年度 廃棄物

## フェロシルトとは？(2)

- 原料:使用済み硫酸
  - (チタン鉱石を硫酸で溶解、チタン原料を抽出した残渣)
- 製造:炭酸カルシウムによる中和後、分級
  - 炭酸ガス、ボード用、セメント用石膏を分離回収後の微粒子部分(無機汚泥相当)



H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 5

## フェロシルトとは？(3)

- 化学成分、試験結果(一部)
  - 申請時資料(右表)
  - クロムに関する記載無し
    - T-Cr 0.1%程度  
(三重県フェロシルト問題検討委員会測定)
- 環境庁告示46号(土壌環境基準)
  - ふっ素0.1mg/L
  - ほう素0.1mg/L
  - その他項目 定量下限以下

成分	含有量
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	34
$Fe_2O_3$	39
$TiO_2$	6
$SiO_2$	3
$Al_2O_3$	2
MnO	2
MgO	1
$CO_2$	1
その他	12

単位: %

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 6

## フェロシルトとは？(4)

### ■ 含有量試験 単位:mg/kg

#### 申請時資料記載

成分	含有量
Cd	1.7
CN	<1
Pb	76
Cr(VI)	<2
As	8.6
T-Hg	0.05
Se	<0.5
F	74
B	<5

#### サンプル分析結果(明星大学)

Al	Mn	Fe
5230	13900	183000

(Unit:mg/kg)

Cr	Ni	Zn	Pb
1160	41	1510	30

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 7

## 六価クロム

- Cr(VI) は、酸化還元状態により溶出状態が異なる
- 過去に、多くの研究が存在している。
  - (例、東京でのクロム鉱さい問題1973年頃など)
- 毒性について
  - 接触・吸引 皮膚炎、潰瘍(鼻中隔穿孔など)
  - 吸引・摂取 肝臓障害、貧血、肺癌など

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 8

## フェロシルト問題

参考:朝日新聞2006.12.25名古屋

- 1998年 製造開始。(廃液混入も同時に始める)
- 2000年 商標登録(特許庁)
- 2001年 8月 販売を開始
  - 10月 三重県がリサイクル製品利用推進条例を施行
- 2002年12月 廃液混入目的にバイライン設備を新設
- 2003年 9月 県の推奨リサイクル製品に認定
- 2004年12月 県に愛知県瀬戸市の住民が苦情。
  - 県が四日市工場に立ち入り調査
- 2005年 3月 県と愛知県が四日市工場に立ち入り調査
  - 4月 石原産業が生産、販売を中止
  - 6月 石原産業がリサイクル認定取り下げ願ひ。県は認定削除
  - 8月 県がフェロシルト問題検討委員会を設置
  - 10月 石原産業が不正な廃液混入を公表
  - 11月 石原産業幹部が県議会に参考人招致。県が石原産業と元副工場長を刑事告発。県警が石原産業本社と四日市工場を家宅捜索。県警が県を家宅捜索
  - 12月 県の検討委が最終報告書提出

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 9

## 四日市保管場所



### ■ 施工現場



H19.

10

## 認定の流れ(三重県)

- 石原産業の申請(H15.3)
  - 審査基準(条例):所在地、県内材料、環境法令、品質、安全性
- 立ち入り調査
  - 資料追加(製造フロー、品質管理関連資料(ISO9001))
- 専門部会(環境部会、建設資材部会)
  - 品質、安全性(溶出試験、放射線)
- 認定委員意見聴取
  - 資料追加(アイアンクレートとフェロシルトの差異、放射線項目追加など)
- 認定委員への再説明
- 専門部会、認定検討会(H15.9.12)

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 11

## 問題発覚

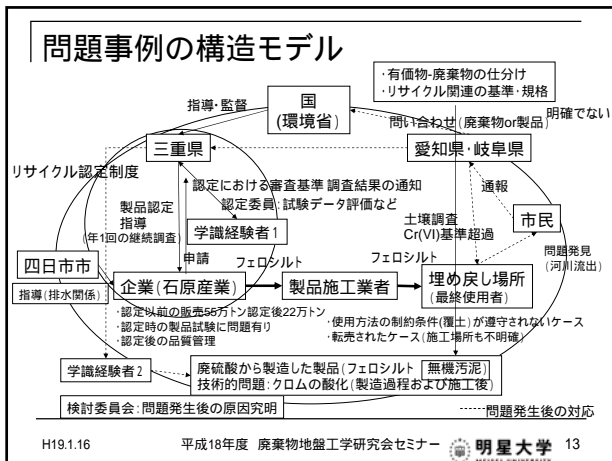
- 施行条件の不良 目的外利用(岐阜県)
  - 未覆土、植物生育目的
- 廃液不正混入
- リサイクル製品 産業廃棄物
  - 逆有償、有害物質(Cr(VI))含有
- 全施工量:70万トン超
  - 石原産業による全量回収 200億円超



### ■ 刑事事件へ発展

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 12



### 試験法の考え方

- 土壌汚染対策法
  - ある環境下での溶出特性 (環告46号)
- 廃棄物処理法
  - 埋立の受け入れ基準 (環告13号)
- スラゲJIS (JIS A5031,5032)
  - ある程度、類似した性状 試験法が決定 (JIS K0058)
- 再生製品全般
  - あらゆる使用環境を想定する必要 各種特性化試験の必要性

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 14

### 各種特性化試験

- pH依存性試験
  - 各pHでの金属溶出量の把握
- アベイラビリティ試験
  - 最大可能溶出量 (アルカリ側も検討中)
- タンククリーニング試験
  - 土中に設置される固化体からの溶出
- カラム試験
- 乾湿繰り返し、凍結融解、炭酸化、酸化還元

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 15

### 六価クロムの場合 (フェロシルト)

- クロムの存在状態  
Cr(III)、Cr(VI)

- 自然界では Cr(III) で安定、Crの酸化についても報告あり

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 16

### 試験法から見た問題点 (フェロシルト)

- 製造時
  - わずかなpHの差によりCr(VI)生成、場合により環告46号試験で基準を超過
  - 品質管理上、年1回の検査では？
- 施工時
  - 現地調査 表層で六価クロムが高い傾向 ( ? )
  - 表層 湿潤乾燥が繰り返される Cr酸化？

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 17

### 各種試験の適用例 (フェロシルト)

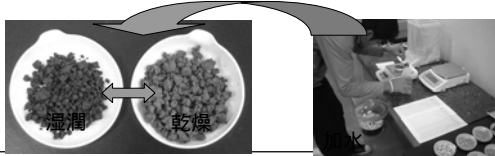
- 乾湿繰り返し試験 (環境暴露促進試験)
  - 評価 (環告46号、環告19号を使用)
- pH依存性試験 (乾湿繰り返しも実施)

第17回廃棄物学会研究発表会 講演論文集p1104参照

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 18

### 乾湿繰り返し試験(環境暴露促進試験)

- 自然状態 降雨・晴天の繰り返しによる湿潤乾燥
- 試料30g、105 24時間乾燥後、元の重量まで加水し、2日間室温、静置(20回繰り返し)
- 加水溶媒 純水(pH6.0)、雨水(pH5.0)



H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 19

### 乾湿繰り返し試験(環境暴露促進試験) 溶出試験(環告46号)

- 試料30g + 純水300mL、
- 振とう6時間、ろ過0.45 μm

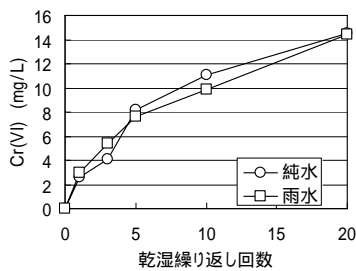


繰り返し 0 1 3 5 10

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 20

### 乾湿繰り返し試験(環境暴露促進試験) 六価クロムの変化

過酷な条件(105度、24時間乾燥)



H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 21

### 乾湿繰り返し試験(環境暴露促進試験) 土壌含有量(環告19号)

土壌含有量試験(環境省告示19号、溶媒:緩衝液)

	pH	EC(m/s)	ORP(mv)	Cr(VI)(mg/kg)
0回(乾燥なし)	7.76	0.372	380	0
1回(乾燥あり)	7.74	0.416	320	194

土壌含有量試験(環境省告示19号、溶媒:1M-HCl)

	Al	T-Cr	Mn	Fe
0回(乾燥なし)	2650	677	6000	76000
1回(乾燥あり)	2200	597	3800	50700

H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 22

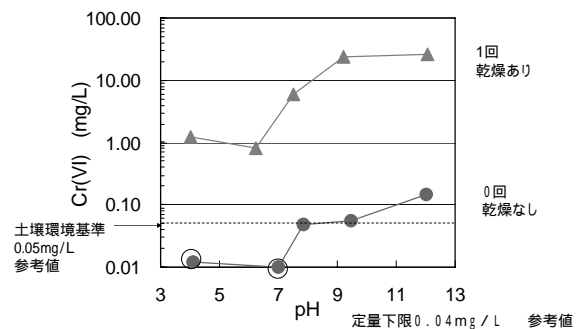
### pH依存性試験

- 試料30g + 純水300mL
- 振とう6時間、ろ過0.45 μm
- 固定pH: 4, 6, 8, 10, 12



H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 23

### pH依存性試験



H19.1.16 平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー 明星大学 24

## 温度条件(105度、凍結乾燥)

- 105度乾燥 2.55mg/L
  - 凍結乾燥 0.39mg/L
- (予備実験)
- 6倍

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 25

## まとめ(フェロシルトに関する試験)

- クロムを含有する製品について、乾湿繰り返しによりCr(VI)溶出濃度が増加した(46号試験)。
- 土壌含有量試験についても、Cr(VI)含有量が、基準(250mg/kg)近くまで増加した。
- 乾燥湿潤により、pH4~12の全範囲で六価クロムの濃度上昇が認められた。
- クロム酸化の可能性が示唆された。

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 26

## リサイクル製品認定制度と試験法の課題

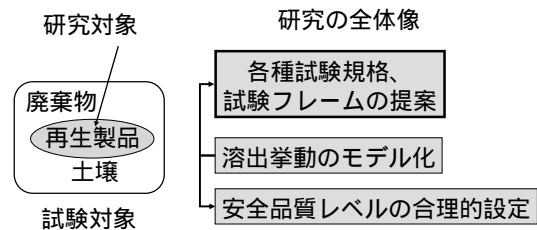
- 製造時に問題ない場合についても、使用条件による影響がある。再生製品について特性化試験などが必要
- 環境安全性に関するガイドラインが必要
  - リサイクル製品は、性状が様々
  - 各種特性化試験による評価が必要
  - 特性化試験と影響モデルの関係付け
- 「再生製品に対する環境安全性評価手法のシステム規格化に基づく安全品質レベルの合理的設定手法に関する研究(代表研究者:国立環境研究所 大迫政浩、平成17-19年)」(廃棄物学会研究委員会・試験検査法部会)
  - 都道府県へのリサイクル製品認定制度に関するアンケート調査実施中(上記研究課題の一部)

H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 27

「再生製品に対する環境安全性評価手法のシステム規格化に基づく安全品質レベルの合理的設定手法に関する研究」(廃棄物学会研究委員会・試験検査法部会)

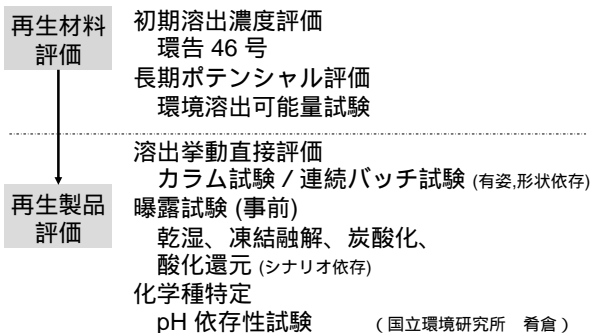


H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 28

## 特性化試験の考え方(案)



H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 29

## 都道府県へのリサイクル製品認定制度に関するアンケート調査

アンケート項目概要

- 制度の位置付け
- グリーン購入指針などとの関係
- 事業者からの要望
- 認定時の問題点
- 環境安全性基準などの見直し
- 現在の課題
- 国などへの期待したい支援 など

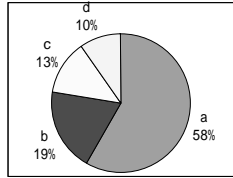
H19.1.16

平成18年度 廃棄物地盤工学研究会セミナー

明星大学 30

## アンケート結果(一部)

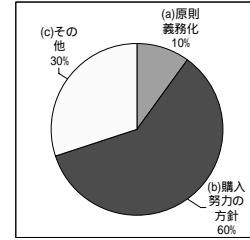
- 2) グリーン購入関連制度との関連性
  - a) グリーン購入指針等において、リサイクル製品認定制度認定品の優先的調達を明記
  - b) 両制度間で明示的な関連性はないが、相補的に機能できるように運用
  - c) 別々に運用



## アンケート結果(一部)

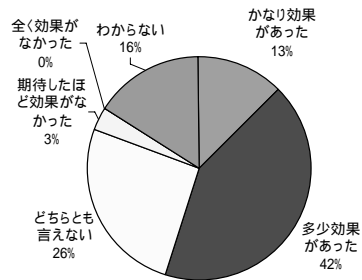
- 3) リサイクル製品認定制度において認定されることによって、どのような方法でリサイクル製品需要拡大につなげているか

- 都道府県の公共工事での優先的利用(29件)
- (a)原則義務化  
(b)購入努力の方針  
(c)その他



## アンケート結果(一部)

- 6) リサイクル認定制度によってリサイクル製品需要拡大や廃棄物削減に効果がありましたか



## アンケート結果(一部)

- 8) 認定申請で不可となった製品の理由
  - 品質(JISなど)不適合、未実績、安全性評価
- 11) 事業者の要望
  - 公共事業での利用の促進
- 12) 制度を創設する際に困った点、制度を運用している過程で困っている点
  - 複数の自治体で、JISなどの規格の無い製品についての基準について、判断に苦慮したという意見
- 14) リサイクル製品認定制度に関連して、国等に期待したい支援等
  - 多くの自治体で、安全性等の指針やガイドラインを望む意見多数(26件以上)

## アンケート情報などの利用

- 都道府県における情報の共有化
- 認定製品の広域利用に向けたネットワーク化など