

危険化学物質による環境汚染, その4

—都市環境問題に関係したゴミ焼却灰からの化学物質の溶脱—

川幡 穂高¹⁾²⁾・Lallan P. Gupta²⁾⁺⁾・竹内 美緒³⁾
庄司 良⁴⁾・鈴木 淳²⁾・小野 芳朗⁵⁾

1. はじめに

私達をとりまく環境問題は、公害などの比較的地域的な汚染問題から、オゾン層の破壊や地球温暖化などの地球的規模の環境問題、そして、近年では、微量危険化学物質による環境汚染、循環型社会の構築など多様化してきている。特に、都市環境に関しては、人間活動の増大に伴い、廃棄物の発生量が増大するとともに、その質的な側面も多様化しており、その処理が困難になってきている。特に、処分場の容量に限界がみえてきたため、ゴミなど廃棄物は、基本的になるべく焼却され、その容量を大幅に減じて、処分場に運搬される場合が近年非常に多くなってきた。また、物を製造したり、流通する段階から廃棄物の発生を抑制し、また、リサイクルを推進するなど、真の意味での「循環型社会形成」の推進が求められている。

その際、都市や地域から排出される、一般産業廃棄物、バイオマスについて無害化処理と再資源化を図る技術開発が要請される。すなわち、「循環型社会形成」といっても、廃棄物はそもそも人間社会に必要なために廃棄物となったものであり、それを社会にとって無害な形に戻して、再使用されるようにすることが不可欠である。しかしながら、ゴミの量を減らすために焼却処理をされることが多く、その際、廃棄物中に含有される有害物質が、ガスや焼却灰として環境中に曝露される可能性があり、この新技術の普及、促進のために、安全性をあわせて評価することは

必須である。

通常のゴミおよび廃棄物類処理において、最終的な目標は当該焼却施設から生じる焼却灰あるいは熔融スラグ(副生成物)が、埋立あるいはセメント化・路盤材などに使用され、最終的に土壤環境へと還元されていくことがベストである。しかしながら、このような副生成物が環境中に放置された場合、pHや酸化還元電位などの環境の変化により、有害な金属等が溶出し、環境中の生態系に悪影響を及ぼす可能性が指摘されている。この際の安全性評価に、実態環境条件下における溶出試験による重金属の評価は安全性を定量する上で重要な指標となる。

2002年から2007年度まで科学技術振興調整費「一般・産業廃棄物・バイオマスの複合処理・再資源化プロジェクト」が実施されてきた。本研究での産総研地質情報研究部門の担当は、副生成物としての焼却灰の粒子について、溶液との反応について評価を行なうことであった。焼却灰試料と液相との反応に関しては、環境省告示13号試験という公定法による試験法を基本としつつも、それを改変して実際の環境への影響を評価するのにふさわしい方法を使って研究を行ってきた。そのデータを基に、粒子-溶液の相互作用について解析を行い、最終的に焼却灰試料の環境中の挙動を明らかにするとともに、実環境に適用した場合の問題点などを安全評価の立場から解析した。本原稿では、その結果の概略を紹介する。

1) 東京大学 大学院 新領域創成科学研究科, 海洋研究所

2) 産総研 地質情報研究部門

3) 産総研 地圏資源環境研究部門

4) 東京工業高等専門学校

5) 岡山大学 環境理工学部

+) 現在, 独立行政法人海洋研究開発機構

キーワード: 焼却灰, 再資源化, 安全評価, 溶脱, 重金属

2. 環境基準に採用されている元素と濃度

環境基本法第3節で定められている環境基準の中で、水質汚濁、地下水の水質汚濁に係る環境基準に関係する元素についてさまざまな規制が存在している。

水質汚濁に係る環境基準では、Cd (0.01mg L^{-1} 以下、日本工業規格K0102 (以下「規格」という。)55に定める方法)、Pb (0.01mg L^{-1} 以下、規格54に定める方法)、六価Cr (0.05mg L^{-1} 以下、規格65.2に定める方法)、As (0.01mg L^{-1} 以下、規格61.2又は61.3に定める方法)、B (1mg L^{-1} 以下、規格47.1若しくは47.3に定める方法)などが重金属として対象となっている。

また、地下水の水質汚濁に係る環境基準では、Cd (0.01mg L^{-1} 以下、規格55に定める方法)、Pb (0.01mg L^{-1} 以下、規格54に定める方法)、六価Cr (0.05mg L^{-1} 以下、規格65.2に定める方法)、B (1mg L^{-1} 以下、規格47.1若しくは47.3に定める方法又は付表7に掲げる方法)、土壤汚染対策法の指定基準では、Cd (溶出量基準で 0.01mg L^{-1} 以下)、Pb (0.01mg L^{-1} 以下)、六価Cr (0.05mg L^{-1} 以下)、B (1mg L^{-1} 以下)がある。

この他に、日本では基準がないが、外国では基準がある金属としては、Ni (ドイツの土壤保護令基準、WHO (世界保健機関) の飲料水基準)、Zn (ドイツ、オランダ、WHOの飲料水基準)、Mo (オランダ)、Co (オランダ)、Ba (オランダ)と米国EPAが優先汚染物質 (priority pollutants) に指定する物質としてAg、Sb、As、Be、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg、Ni、Se、Tlなどがある。ここでリストした元素をまとめると、Ag (銀)、As (ヒ素)、B (ホウ素)、Be (ベリリウム)、Cd (カドミウム)、Cr (クロム)、Cu (銅)、Hg (水銀)、Ni (ニッケル)、Pb (鉛)、Sb (アンチモン)、Se (セリウム)、Tl (タリウム)となる。

3. 溶出実験公定法

3.1 環境省告示13号および他の溶出実験

溶出実験公定法として日本では、環境省告示13号による溶脱実験がしばしば行なわれる。この方法の要点を記すと、焼却灰試料と水試料を重量比 (液固比) 10で調整して、ボトルに入れ、これを6時間平行振

とうさせる。その後、ガラスフィルター (GS-25) にて固液分離後、液相に溶出した成分をICP-MS (誘導結合プラズマ発光質量分析計) やICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析計) などで測定する。

この公定法では、基本的に液相としては純水を使用するため、焼却灰との反応では強いアルカリ性液となる。しかしながら、実際の環境では、雨水などで中和されていくと溶液は徐々に酸性化していく傾向があるので、ヨーロッパの溶出実験公定法の中には、実際の環境に近い中性あるいは酸性条件にするために酸などを添加してpHを調整する方法もある。

3.2 環境省告示13号での溶出実験

環境省告示13号における溶出実験を行なった際の各種条件 (焼却灰の化学組成、粒子状態、振とう器内の設置場所による振とう度など) の不均一性を確かめるため、同一試料について3つずつ実験を行い、その平均値と標準偏差を求めた。分析対象とした元素は35元素 (Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, Mn, Si, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, In, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Zn) であった。第1表には焼却灰試料の場合の溶出結果の一部を示した。なお、比較として火山性土壌で実験した場合の値も掲げた。Ni, Crなどの微量成分は、相対標準偏差が大きく、試料や振とうなどに影響される溶出過程にかなりの不均一性があることが示唆された。

次に、環境省告示13号では、振とう時間が6時間とされているので、この経過時間で、ボトル内の液相と固相との反応において定常状態が達成されているかを調べるために、振とう時間7日間までの実験を行った。ここでは0.5時間から24時間までの溶出溶液中の元素の濃度変化を示すが、24時間経過しても値が変化しつつあることが認められ平衡状態はもとより定常状態にも達していないことが明らかである (第2表)。焼却灰については、純水と反応した場合、強いアルカリ性液となるため、重金属濃度は低かった。

溶脱のスピードは、元素によって当然異なっていたが、規制対象元素でないので第2表には掲げなかった。Si, Mg等の元素については、時間とともに溶液中の濃度が減少した。これは固相として沈殿していることを示しており、概して重金属のように時間とともに濃度が増加していくものと対照的であった。これらの

第1表 環境省告示13号試験という公定法による試験法を基本とした焼却灰MEXT-3Bと比較のための火山性土壌での溶出実験の結果。全く同じ方法で3回溶出試験を実施した場合の値のばらつきを表す。

		Ca	Fe	B	Sn	Ni	Cr	Pb	Sb	As
火山性土壌	1回目実験	0.44	検知できず	0.07	1.23	検知できず	検知できず	0.06	0.35	0.48
	2回目実験	0.61	検知できず	0.08	1.26	検知できず	検知できず	0.07	0.36	0.46
	3回目実験	0.42	検知できず	0.07	1.38	検知できず	検知できず	0.07	0.39	0.46
平均		0.49		0.08	1.29			0.07	0.36	0.47
標準偏差		0.10		0.00	0.08			0.00	0.02	0.01
相対標準偏差		21%		4%	6%			7%	6%	2%
焼却灰試料 MEXT-3B	1回目実験	11.78	検知できず	0.12	3.08	0.02	0.03	0.33	0.88	0.81
	2回目実験	16.56	検知できず	0.13	3.31	0.03	0.04	0.39	0.97	0.87
	3回目実験	13.03	検知できず	0.13	3.37	0.04	0.04	0.36	0.99	0.92
平均		13.79		0.13	3.25	0.03	0.04	0.36	0.95	0.87
標準偏差		2.48		0.00	0.16	0.01	0.00	0.03	0.06	0.06
相対標準偏差		18%		3%	5%	18%	18%	8%	6%	7%

第2表 抽出液の化学組成の時系列変化。6時間と24時間の時点での濃度が大きく違う場合があり、このことは6時間の時点では平衡状態はもとより、定常状態にも達していないことを示している。

時間	24	9	6	4	2	1	0.5
Ca	27.0	24.0	24.2	23.6	23.3	22.0	20.4
Sr	0.070	0.065	0.065	0.066	0.065	0.061	0.059
Al	5.39	4.87	4.97	4.83	4.82	4.49	4.35
Na	10.69	9.20	8.74	9.36	8.79	8.83	8.62
K	33.6	29.5	27.6	29.0	28.7	28.4	27.6
Fe	0.034	0.031	0.027	0.024	0.024	0.020	0.016
Co	0.044	0.040	0.034	0.029	0.029	0.023	0.015
Cu	0.095	0.085	0.071	0.070	0.070	0.060	0.045
Cr	12.5	10.7	8.7	7.7	7.5	5.8	3.1
B	0.035	0.033	0.028	0.026	0.040	0.031	0.045

事実は、溶脱がただ一方向の反応によって支配されているのではないことを示している。

より詳しくみるために、溶脱元素濃度の時間変化を解析した。特に、速度論的な観点より解析した結果、溶脱反応は経過時間により幾つかの異なった反応系が存在することがわかった。

また、溶脱の程度に大きな影響を与えるpHを変えて同様の実験を行って、定常状態に近い状態での溶液のpH(2-11)の範囲で解析した結果、Ca, Sr, Na, KではpH依存性は小さかったが、重金属では大きかった。しかし、その程度は元素によって大きく異なり、

Se > Zn > Cd > Ni > Mn > Fe > Co, Cu, Pbの順となった。

4. 溶出液の組成に影響する因子

溶出液中の物質の組成は、もともとの焼却灰の組成、物性に依存する。その組成、物性などは、焼却場での焼却過程、すなわち温度、換気状態などを含み燃焼排ガス処理と運転条件で異なってくる。一般ゴミの燃焼中、一般ゴミに含まれるAl, Fe, Siおよび他の金属の酸化物は、Pbなどの揮発性の元素が付着する焼却灰の浮遊粒子の中核をなしている(Greenberg *et al.*, 1978)。

焼却場に持ち込まれた一般ゴミは、その化学組成・物性なども非常に変動しているので、浮遊している焼却灰のマトリックスも変化し、それは粒径、粒子構造、粒子構成にも反映される(Gong and Kirk, 1994)。本研究で使用した焼却灰試料は同じ焼却炉に由来しているものの、焼却場のゴミ燃焼の状態および組成は日によって変化する。さらに、各々の試料の採取の前に、焼却状態は、一般ゴミの効率的な焼却を達成するように通常調整されている。したがって、試料ごとの化学組成における不均一性は本研究試料についてもあてはまる。

さらに、焼却炉の運転状態や焼却灰試料の不均一性に加えて、粒径や、接触時間、液固比、間隙比、吸着性、分配比、温度、pH、酸化還元状態、錯体状態、沈降速度、有機物含有量、アルカリ度、共通イオ

第3表 アルカリ性から酸性領域でのpHの変化に対する金属の溶出パターンの概略。反応温度は20℃, 35℃, 80℃であった。太線で書いた元素では、1桁以上濃度値が変化した(Gupta *et al.*, 2005)。

試料Run 5-FA				試料Run 6-FA			
反応温度				反応温度			
	増加	不規則	減少		増加	不規則	減少
20℃	Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Tl, V, Zn	Al, Mo, Rb, Sb	Cs	20℃	Ag, B, Ca, Co, Cu, Cd, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs
35℃	Ag, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr,	Al, Ba, Mo, Rb, Sb, Sn	Cs	35℃	Ag, B, Ca, Co, Cu, Cd, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si,	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs
80℃	Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Tl, V, Zn	Al, Mo, Rb, Sb, Sn	Cs	80℃	Ag, B, Ca, Co, Cu, Cd, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs

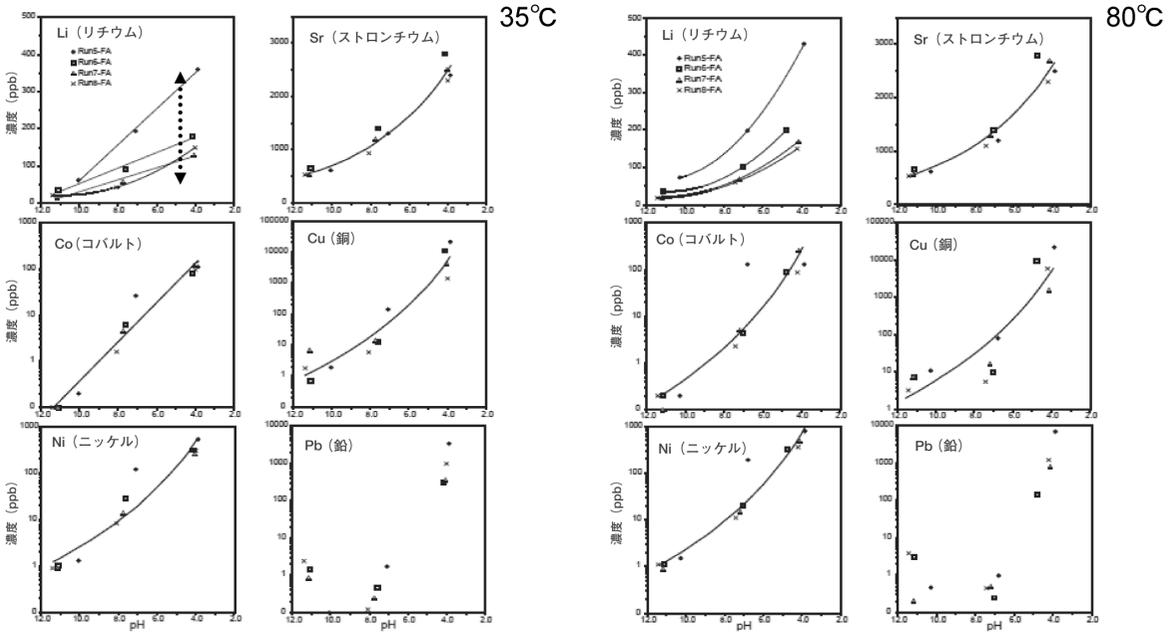
試料Run 7-FA				試料Run 8-FA			
反応温度				反応温度			
	増加	不規則	減少		増加	不規則	減少
20℃	B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Rb, Sb, Sn, V	Cs	20℃	B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs
35℃	Ag, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs	35℃	B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr,	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs
80℃	Ag, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Rb, Sb, Sn, V	Cs	80℃	Ag, B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Tl, Zn	Al, Ba, Cr, Mo, Pb, Rb, Sb, Sn, V	Cs

ン効果などの物理化学の要素は浸出物の組成を支配している(Johnson *et al.*, 1996 ; Kylefors *et al.*, 2003 ; Townsend *et al.*, 2003) . 焼却灰試料の組成は、溶出物の組成にも大きな影響を与える。例えば、特定の焼却灰試料の組成の場合には、Crは最も溶出し難い元素になる場合があり、実際20%以上は決して溶出しなかったとの報告もある(Brunori *et al.*, 2001) . たとえ、ある元素の濃度が同じであっても、全体の組成が変化すると抽出率も実質的に異なることがある。

本研究では、何種類からの焼却灰について、全体の化学組成についても考慮した上で、最も基本的な温度、pH、酸化還元電位との関連について調べた。

5. pHと温度の効果

反応温度の効果を調べるために、4種類の焼却灰試料(Run 5-FA, Run 6-FA, Run 7-FA, Run 8-FA)について、液固比100で溶出実験を行なった。使用した焼却灰試料について、3つの異なった温度(20℃, 35℃, 80℃)で24時間反応させた。焼却灰試料の溶出に関して、溶液中の重金属の濃度はpHに大いに依存するので、反応後のpHが酸性、中性、アルカリ性領域の3種類(pH4, pH7, pH11)になるように条件を調整した(第3表)。その結果の概略を第1図にまとめた。なお、この図では、温度として、35℃と80℃の結果のみを示した。



第1図 pHと温度による溶出の違いを調べた溶出実験の結果。溶出特性試験では、液固比100で、焼却灰試料とMQ超純水とを混合して反応温度を20℃から80℃の間に設定し、24時間反応させた。この中から35℃と80℃の結果を示す。反応後の液は1.0μmのフィルターで濾過した。その液をICP-MS(誘導結合プラズマ発光質量分析計)・ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析計)を用いて元素濃度の定量分析を行なった。溶出にはpHにも大きく依存すると推定されたので、対象とした温度ごとに反応後の溶液がアルカリ領域、中性領域、酸性領域となるように、反応条件を設定した。pHの調整には、重金属分析用レベルの硝酸試薬を用いた。焼却灰からの溶出は、温度よりもpHに支配されていることがわかる。

5.1 pHの変化による効果

4種類すべての焼却灰についてまとめると、20℃という温度条件下では、アルカリ性から酸性領域になると溶出液中のB, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Si, Tl, Znの濃度は増加したが、その中でもB, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Si, Znは濃度が一桁以上増加していた。重金属関係の元素は概して酸性側での溶解が促進されているということになる。この傾向は基本的に35℃であっても80℃であっても同じである。これらの元素と反対に、Csはすべての焼却灰試料、そして、すべての温度についてpHが減少するに従い、濃度は減少した。

このように一定のトレンドが見出されるものの他に、必ずしも傾向が認められないものとしては、Al, Mo, Rb, Sbを挙げることができる。また、Ba, Cr, Sn, Vでは試料Run 6-FA, Run 7-FA, Run 8-FAについて、一定のトレンドを見出すことができなかった。このように、焼却灰での溶出はアルミノケイ酸塩鉱物から予

想されたのとは異なり、焼却灰は化学的にも、相的にもかなり不均一性が高いと考えられる(第3表)。

5.2 アルカリ性領域での温度の効果

4種類すべての焼却灰試料について、アルカリ性の条件下で20℃から80℃まで温度が上昇するにつれて、溶液中のその濃度が上昇したのは、Cr, Cu, Sb, Si, Snであった。また、多少の例外はあるものの、B, Vについても、ほとんどの焼却灰試料でアルカリ性の条件下で温度が上昇すると、濃度は上昇した。アルカリ性の条件下でMoは4種類すべての焼却灰試料について、溶出が抑制された。

5.3 中性領域での温度の効果

中性の条件下では、4種類すべての焼却灰試料について同じ傾向を示したのはSb, Vで、これらは溶出により溶液中の濃度が上昇した。多少の例外はあるものの、B, Ba, Cs, Li, U, Vなども濃度が上昇し

た。逆に、4種類すべての焼却灰試料について濃度が減少したものは、Siであった。また、例外はあるもののGaも濃度は減少した。

5.4 酸性領域での温度の効果

酸性の条件下では、4種類すべての焼却灰試料について同じ傾向を示したのは、B, Co, Mnであった。例外はあるものの、Ba, Ca, Fe, Ga, Mg, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Znなども酸性領域で濃度は上昇する傾向があった。逆に、Cs, Siは4種類すべての焼却灰試料について、Al, Cr, Mo, Sb, Vは例外はあるものの減少する傾向を示した。

5.5 pHと温度の効果のまとめ

分析を行なった4種類すべての焼却灰試料では、溶出量の温度依存性も大きいもののその変化は通常1桁以下であった。pHの場合には変化は4桁を越える場合もあるものの、一般的に焼却灰からの溶出に関しては、温度よりもpHの方がより大きな支配要因であることが示された。

しかしながら、環境基準の対象となっている個別の元素に注目すると、pHなどの条件によっては、Ag, Cr, Cu, Pb, Tlなどでは温度上昇に伴い溶出が促進される傾向があった。処分場などで埋め立てに伴い、ゴミの内部で発酵などが起こり、ゴミの温度が上昇すると、予想を上回る溶出が起こる可能性があるということがわかった。ちなみに、処分場でのゴミ内部での温度の上昇はしばしば起こることが知られている。

5.6 環境基準濃度への実験結果の意味

前述したように、環境基本法第3節で定められている環境基準の中で、水質汚濁、地下水の水質汚濁に係る環境基準に関係する元素についてはさまざまな規制が存在している。さらに日本では規制がないが、外国では規制がある金属もある。これらの代表的な元素にはAg, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tlがある。

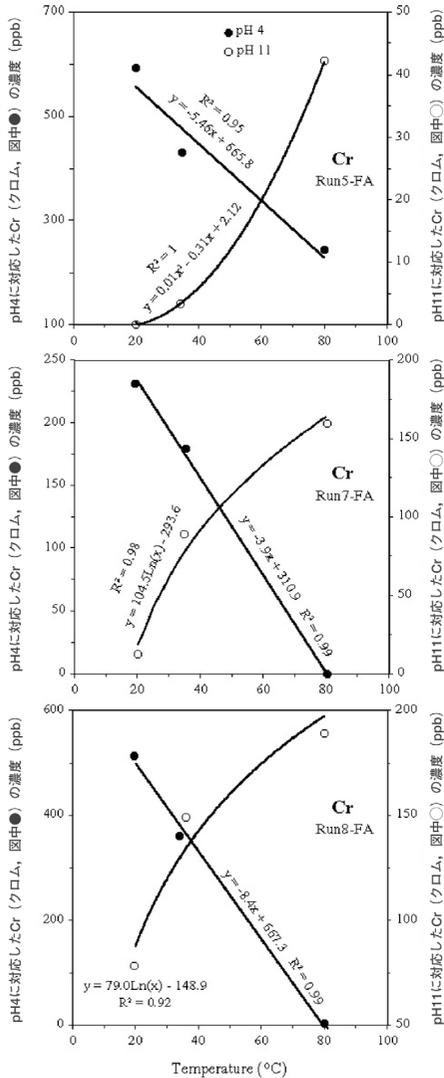
今回の実験の結果をみると、Be, Cd, Sb, Niなどは温度依存性はあまり認められなかった。一方、Ag, Cr, Cu, Pb, Tlなどでは、pHなどの条件によっては20℃と80℃では顕著な増加が認められ、最大で12倍も溶出が促進される場合があった。特に、環境基準の中でも六価Crは重要な対象重金属とされている。

本研究では、全量のCrとして測定しているが、Crの場合、アルカリ性の領域では20℃程度の常温で、ほとんど溶出しない。しかし、80℃の場合にはRun 5, 6, 7, 8-FAで0.042-190mg L⁻¹と、水質汚濁に係る環境基準以上まで上昇しており、処分場などでの埋め立てに伴う発酵等による温度上昇によって、予想を上回る溶出が起こる可能性がある。また、Pbについては酸性条件下で、温度が上昇すると溶出が促進される傾向があり、80℃の場合にはRun 5, 6, 7, 8-FAで0.14-6.9mg L⁻¹と高い値を示しており、この場合も処分場の年数が経って、間隙水あるいは溶出水が酸性側に変化してくると温度の効果が効いてくるものと考えられる。

6. クロムの挙動

Crは環境基準の中で、水質汚濁、土壤汚染対策においても規制の対象となっている重要な元素である。本研究では、アルカリ性条件下で焼却灰試料Run 5-FAの場合、20℃におけるCr濃度は検出限界以下であった。一方、その他の焼却灰試料で、80℃でもCrは酸性条件下で検出限界以下であった。温度との関係でみると、Crの濃度は酸性条件下では温度の上昇とともに減少し、アルカリ性の場合には温度が下降するとCrの濃度が減少するという傾向がある(第2図)。このことは、Alなどを含んだある種のゲル状物質の形成と関係があるのではないかと考えられる。実際、Crの低濃度の試料については、濾過がしにくかったという観察事実とも整合的である。

最近、CrとAlの両方とも、生体高分子キサンタン中でゲル状物質が形成された中に含まれることが報告されている(Gioia and Urciuolo, 2004)。Alの場合には、低pHではすみやかにゲル化が起こるものの、Crの場合には数時間必要かもしれないとされている。焼却炉中では、有機物質の燃焼が完全ではないので、多くの種類の有機化合物が、量的には少ないものの焼却灰試料に残っている。本研究の先行研究として行なった、RUNシリーズの焼却灰試料では有機炭素含有量は最大で0.5wt.%に達していた。有機化合物の存在下で、AlとCrは本研究で用いた焼却灰試料であってもゲル状物質に伴われている可能性が高い。そのため、それらの濃度は、溶出液の中で低く抑えられていたのかもしれない。



第2図 酸性領域およびアルカリ性領域での温度の変化 (反応温度は20℃, 35℃, 80℃)におけるCrの濃度変化。Y軸は濃度を表わすが, 図によってスケールが異なることに注意 (Gupta *et al.*, 2005)。

7. 酸化還元の効果

幾つかの焼却灰については, 焼却後も2-4%を越えるような高い有機炭素含有量を示すものがあつた。これらは, 焼却灰の溶出時に酸化・還元電位に影響を与え, 溶出量を増加させることも予想されたため, 酸化還元の影響を明らかにすべく, 35元素を分析対象として焼却灰の溶出特性実験を行った。また, 溶

出は反応温度にも大きく依存するので, この因子についても影響評価を行った。

7.1 実験手法

使用した焼却灰試料 (Run 3-FA, Run 4-FA, Run 5-FA, Run 6-FA, Run 7-FA, Run 8-FA, Run 9-FA, Run 11-FA, および03-A)について, 液固比100で, 3つの異なる温度 (室温, 50℃, 80℃)で6時間と24時間の反応実験を行った。還元状態と酸化状態を作るために, 溶出液に, 前者には水素ガスを後者には空気を通じて反応させた (第3図)。

7.2 実験結果

酸化還元の違いで溶出濃度が大きく変化する傾向を示した元素はNi, Pb, ZnおよびMnであつた (第4表)。Al, Mg, SiとTlもいくつか焼却灰試料について酸化還元と呼応して溶出濃度が変化した。

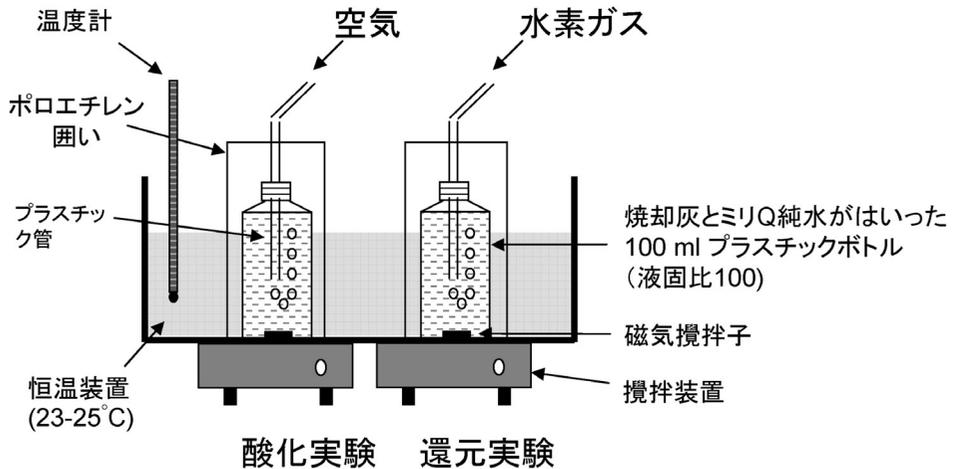
酸化還元による溶出の程度を評価するため, 1式で示される酸化還元敏感度ともいふべきRS (Redox sensitivity) パラメーターを用いた (第4表)。

$$RS = (Cox - Cred) / (Cor \text{ or } Cred) * 100 \quad (1式)$$

ここで, Coxは酸化条件下で溶出した元素の濃度であり, Credは還元状態下での濃度であることを示している。RSの分母はCoxかCredとなっているが, これは分母が小さくなると自動的にRS値が大きくなってしまふ。そのようなバイアスがかからないように大きな値の方を採用して計算した。換言すると, RS値として, 最小値での評価ということが出来る。

このようにして求められたRS値は, Run 3-FAの場合では, Mgが最も大きなRS値を示し, RS値はNi > Pb > Cd > Cu > V > Zn > Mn > Tl > Sb > Alの順に小さくなった。また, 10より小さいRS値は無視した。それは, RS値がICP-MSなどの相対分析誤差が10%のためである。

Run 4-FA, Run 5-FA, Run 6-FA, Run 7-FA, およびRun 8-FAの溶出液の元素のRS値は, 焼却灰試料によって異なつていた。Run 4-FAの場合ではZn > Li > Mn > Pb > Cu > V > Ni > Cs > Ba > Cd; Run 5-FAの場合ではPb > Zn > Ni > Cu > V > Mo > Cd ~ Mg; Run 6-FAの場合ではPb > Zn > Tl > Cu > Mg > V > Al > Cd > Ba > Cr; Run 7-FAの場合ではTl > Pb > Li > V > Cd ~ Cs > Cu > Ni > Sb; Run 8-FAの場合ではPb > Mn > Cd > Cu > Al > Mg >



第3図 酸化還元による溶出を調べる実験の方法 (Gupta et al., 2006).

第4表 酸化還元による溶出の評価。表中の値は、RS 値。焼却灰のマトリックスにより、溶出が影響を受けていることがわかる (Gupta et al., 2006)。

元素	焼却灰試料		
	Run 4-FA	Run 5-FA	Run 6-FA
Al	7.4	1.7	18.1
Ba	10.3	7.1	12.5
Ca	3.5	0.0	1.8
Cd	10.0	10.0	16.7
Cr	0.0	2.1	12.2
Cs	11.1	0.0	0.0
Cu	23.7	18.4	32.7
K	1.8	1.0	0.9
Li	17.2	7.8	11.6
Mg	1.8	10.0	28.2
Mn	25.0	0.0	0.0
Mo	0.0	14.3	0.0
Na	2.0	0.8	1.6
Ni	12.5	21.4	0.0
Pb	25.0	85.7	61.5
Rb	5.6	8.6	2.9
Sb	17.8	11.4	4.3
Sr	4.1	7.0	5.8
Tl	11.4	16.3	32.1
V	23.1	15.6	27.7
Zn	66.7	28.6	38.5

Zn > B > Naであった。Ag, As, B, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, K, Mo, Na, Rb, Se, Si, Sr, およびUについては、もともと溶出液の元素の濃度が非常に低い(検出限界下における)か、酸化還元の条件で変化が小さい(<10%)のために、RS値を正確に評価することは難しかった。

7.3 酸化還元のpHへの影響とその溶脱への影響

酸化還元状態における変化は、溶出液のpHの変化ももたらすことがあるので、両者の間の関係について、2式、3式を用いて定性的に評価を試みた。

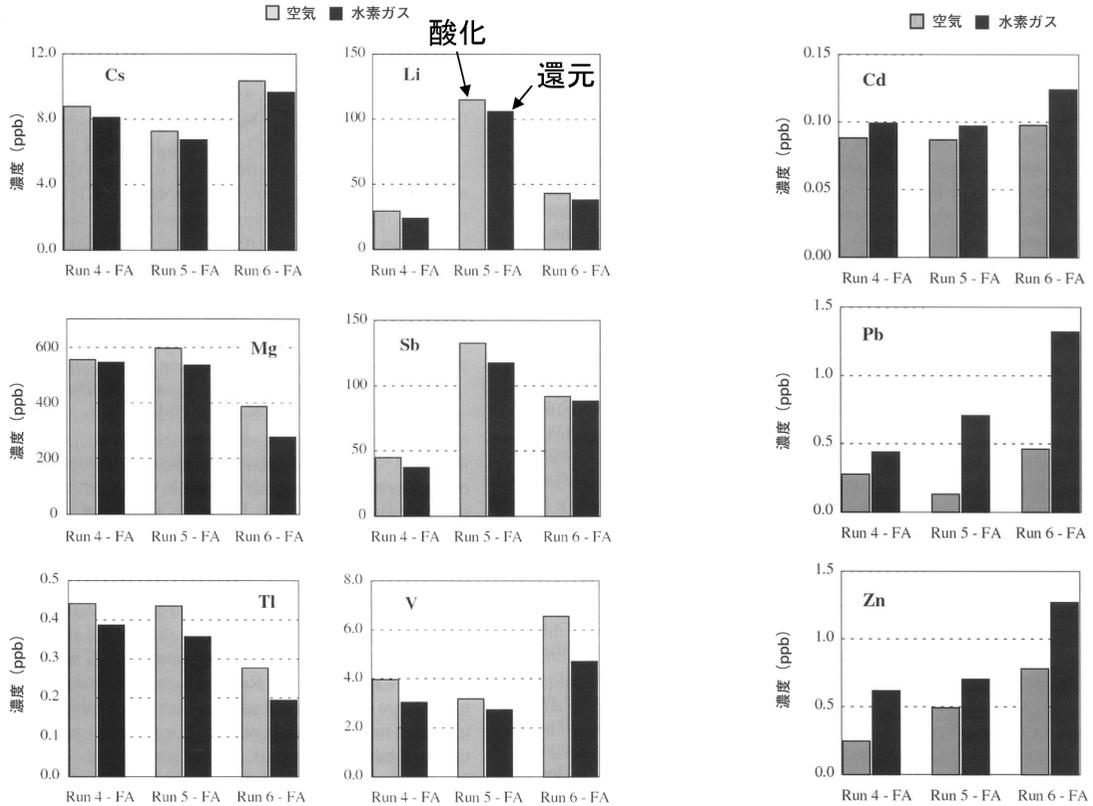
$$\Delta \text{pH} = \text{pH}(\text{ox}) - \text{pH}(\text{red}) \quad (2\text{式})$$

$$\Delta \text{Cconc} = \text{Cconc}(\text{ox}) - \text{Cconc}(\text{red}) \quad (3\text{式})$$

ここで、Cconcは、溶出液における元素の濃度、oxは酸化状態、redは還元状態を意味している。

pHの違いが元素の溶出に影響を与えた可能性が示唆された。これらは、Cs, Li, Mg, Mn, Ni, Sb, Tl, およびVで、還元されるとpHが上昇し溶出濃度は減少した。逆に、Al, Pb, およびZnの溶出濃度は増加した(第4図)。

通常焼却灰試料と降水などとの反応では、pHがアルカリ性の範囲にとどまっているが、徐々に中和された場合を想定して、実験開始時に硝酸を添加して溶液を中和した場合の実験も行なった。Run 9-FAでは、22°Cで酸化状態と還元状態の両方の状態でB, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sr, U, およびVの濃度は、アルカリ性と比較



第4図 酸化還元状態の違いによる溶出量の違い (Gupta *et al.*, 2006). 概して, 酸化/還元状態の違いによる溶出は, pHに比べて小さい。

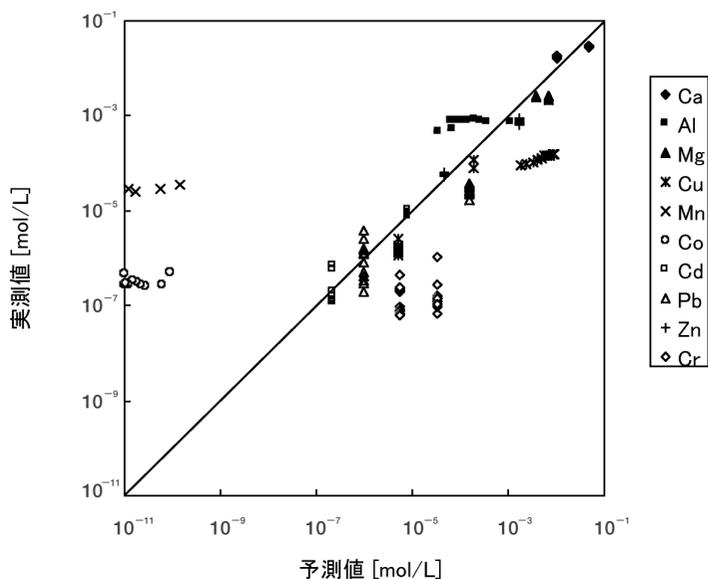
して中性に近い方が上昇した。逆に, Al, Ba, および Pbの溶出は減少した。また, 元素の溶出は基本的に 50℃と80℃で行われた実験で同様だった。次に, 同じ試料について酸化還元状態を変化させた場合のRSの値は以下ようになった: 22℃では, Mn > Si > Pb > Co > Ni > V > Ba > Li > Zn > Mg; 50℃では, Pb > Tl > Mn > Si > Cd > Sb > Zn > Co; 80℃では, Zn > Pb > Cd > Co > Si > Mn > Cu > Ni > Cr > V > Mo > Baであった。Run 11-FAの場合は, 以下のようになった: 22℃では, Cu > Mn > Cr > Zn > Pb > Al > Sb > Co > Cs; 50℃では, Mn > Cr > Sb > Cu > Pb > Si > Mo > Zn > V > Cs; 80℃では, Mn ~ Sb > Cu > Zn > Li > Rb > Cr ~ Sr > Ni > Coであった。

7.4 酸化還元の影響のまとめ

酸化還元による溶出への影響は, pHおよびEhに

おいてもそれほど大きな変化はもたらさなかった。特にpHが変化しなかったのは, 焼却灰試料の高いアルカリ性によると考えられる。また, 今回の実験では, 還元環境を実現するために水素ガスを通して反応させたが, Ehの変化は比較的小さいものとなった。結果として, 溶出液中の元素濃度の変化もあまり大きなものとはならなかった。

実際の処分場では, 今回の実験よりもEhははるかに下がると予想され, その場合には今回得られた溶出量を超えるものと推定される。環境基準に関連した元素については, 還元的な条件下で溶出が顕著に増加するものは, 例外もあるもののアルカリ性条件下では, Cu, Pb, Sbがあり, 特にCuなどは焼却灰試料 Run 11-FAでは, 溶出濃度が50%以上も増加し, Pb, Sbでも30%以上増加した。この傾向はpHが下がった場合, すなわち中和した場合にはより促進される傾向があったが, 通常処分場のpHはアルカリ性の範



第5図

化学平衡計算による溶出評価の検証。長期間の溶出試験の結果とMINEQL+ver.4.5を用いた化学平衡計算から求められた予測値を比較すると、Cd, Cu, Pb, Zn, Al, Caなどはかなり高い相関を示し、いくつかの元素については、溶出液の危険度を評価できる可能性が示された。

囲にとどまっており、その限りにおいて危険範囲になるような高濃度にはならないと推定された。

8. 化学計算での予測

実際の処理場での安全性評価にとって、具体的な実験結果のみならず化学平衡計算によって求められた結果がどの位の有効性をもつのかを調べるために、化学平衡計算ソフト(MINEQL+ver.4.5)を用いて検証した。これを実施するにあたり、溶出実験を100日間以上の長期間にわたり実施した。さらに、毒性のある幾つかの元素について薬品(酸化物)の添加による溶脱量の変化について実験・解析を行なった(第5図)。

長期間の溶出試験においては、重金属濃度は時間の経過とともに減少し、安定することが明らかとなった。このことは、反応が進行すると、重金属は液相より固相に移動し、液相から除去されることを意味しており、短時間の溶出より環境に暴露される量がかなり減ずることと予想された。この長期間の溶出試験の結果とMINEQL+ver.4.5を用いた予測値を比較すると、Cd, Cu, Pb, Zn, Al, Caなどはかなり高い相関を示し、予測の可能性が高いことが示された。しかし、Cr, Co, Mnについては、予測値とのずれがかなり大きいことがわかった。特にMnについては、pH

の他に酸化還元などの因子もかなり効くとされているので、焼却灰中の有機物による還元なども影響している可能性が高い。

MINEQL+ver.4.5がはたして実環境を反映しているかの検証では、薬品のみによる実験結果との間にはかなりの乖離かいりがあった。その原因として、MINEQL+ver.4.5が酸化物からの溶解過程などを反映したものでない、もしくは、実験時間が短く、反応が平衡に達していないことが挙げられる。また、焼却灰試料に添加した場合には、アルカリ性では不溶性のものが多く、Bのみほぼ定量的に添加した量が溶出していたことがわかった。一方、酸性ではAs, B, Cd, Zn, Feなどが添加量に比較的連動していたが、Cu, Mn, Pbなどの溶出量は、添加した倍数にほぼ比例していた。このことは、ある特定の固相-液相との反応が卓越していることを示唆していた。

9. まとめ

焼却灰試料の溶出試験では、pHに関しては、酸性からアルカリ性領域について、濃度が3-4桁を越える場合もあった。次に、酸化還元については、数割程度の溶出量の違いがあった。溶出量の温度依存性は小さくほとんど変化しないことがわかった。一般的に

は焼却灰からの元素の溶出に関して温度よりも酸化・還元, さらにpHの方がより大きな支配要因であることが示された。

焼却灰試料は岩石・土壌を構成するアルミノ珪酸塩とは異なり, 化学的にも, また, 元素の価数などについてもかなり不均一であることが示唆された。

溶出条件が限定できれば, 化学平衡計算により溶出量のある程度推定でき, 安全性評価にも役立つ場合のあることがわかった。

謝辞: 本稿は科学技術振興調整費「一般・産業廃棄物・バイオマスの複合処理・再資源化プロジェクト」の研究費を使用した。

註釈: Eh (酸化還元とはある化学物質にそれぞれ酸素や水素が結合する反応で, この酸化と還元の差を電位で表わしたのが酸化還元電位 (Eh) である。これには, 電子の放出, 受け取りが関係しており, 通常ボルト (V) を使用する。電位の基準には $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, $Eh^\circ = 0\text{V}$ を用いることが多い。)

引用文献

Brunori, C., Balzamo, S. and Morabito, R. (2001) : Comparison between different leaching tests for the evaluation of metal release from fly ash. *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 843-848.

Greenberg, R. R., Zoller, W. H. and Gordor, G. E. (1978) : Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. *Env. Sci. Tech.* 12, 566-573.

Gioia, F. and Urciuolo, M. (2004) : The containment of oil spills in unconsolidated granular porous media using xanthan/Cr(III) and xanthan/Al(III) gels. *J. Hazard. Mat.* 116, 83-93.

Gong, Y. and Kirk, D. W. (1994) : Behaviour of municipal solid waste incinerator flyash: I: General leaching study. *J. Hazard. Mat.* 36, 249-264.

Gupta, L.P., Kawahata, H., Takeuchi, M., Ohta, H. and Ono, Y. (2005) : Temperature and pH dependence of some metals leaching from fly ash of municipal solid waste. *Resource Geology* 44, 357-372.

Gupta, L.P., Kawahata, H., Takeuchi, M., Ohta, H. and Ono, Y. (2006) : Impact of changes in redox conditions on leaching of some elements from MSW fly ash. *Resource Geology* 56, 191-196.

Johnson, C. A., Kersten, M., Ziegler, F. and Moor, H. C. (1996) : Leaching behaviour and solubility - Controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Manage.* 16, 129-134.

Kylefors, K., Andreas, L. and Lagerkvist, A. (2003) : A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. *Waste Manage.* 23, 45-59.

Townsend, T., Jang, Y.-C. and Tolaymat, T. (2003) : A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making. *Tech. Rept. No. 03-01(A)*, University of Florida, Florida, 31p.

KAWAHATA Hodaka, GUPTA Lallan P., TAKEUCHI Mio, SHOJI Ryo, SUZUKI Atsushi and ONO Yoshiro (2008) : Environmental pollution by poisonous chemicals IV - Leaching of chemicals from fly ash of municipal solid waste.

<受付: 2008年3月25日>