

〈論文〉

ストーカ炉からの一般廃棄物焼却残渣における未規制元素に関する調査

毛 嘉 鈺¹⁾, 塩 田 憲 司¹⁾, 日下部 武 敏²⁾

大 下 和 徹¹⁾, 高 岡 昌 輝¹⁾

¹⁾ 京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻

(〒 615-8540 京都市西京区京都大学桂 C-1-3 E-mail:mao.jiayu.63x@st.kyoto-u.ac.jp
shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp, oshita.kazuyuki.6e@kyoto-u.ac.jp, takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp)

²⁾ 大阪工業大学 工学部環境工学科

(〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1 E-mail:taketoshi.kusakabe@oit.ac.jp)

概 要

一般廃棄物焼却残渣の処分基準において規制されている元素は必ずしも世界的に同一ではなく、各国において様々である。近年、様々な知見が蓄積され、対象元素の拡大や規制基準の見直しが見直しがなされている。今後、新たな未規制元素が溶出基準に採用される可能性があるため、本研究では、5つのストーカ式焼却炉から排出される一般廃棄物焼却残渣（主灰・飛灰）における未規制元素の含有量と溶出挙動の調査を行った。2つの日本の溶出試験（JLT-13, JLT-46）、アメリカの溶出試験（TCLP）、EUの溶出試験（EN12457-2）を用いて評価した結果、今後注意を要する元素は亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、バリウム（Ba）、モリブデン（Mo）が候補として挙げられた。

キーワード：一般廃棄物焼却残渣、未規制元素、溶出特性

原稿受付 2023.6.14 原稿受理 2023.8.25

EICA: 28(2・3) 28-37

1. はじめに

日本では、公衆衛生問題への対応及び国土が狭小であることから歴史的に一般廃棄物焼却率が高く、焼却後に発生した焼却残渣が最終処分されている。2022年一般廃棄物の直接焼却率は79.9%で、中間処理後の最終処分量が308万トンである¹⁾。

一般廃棄物焼却残渣は主灰と飛灰に分けられる。主灰は焼却残渣の約80%を占めていて、重金属濃度が相対的に低く、粒度分布が天然骨材と似ているため、路盤材やセメント材料として再利用可能でヨーロッパやアメリカを中心に再利用に関する研究が盛んである²⁾。日本では溶融スラグがJIS化され、建設資材等へ利用されているが、主灰についての研究は過去から多く試みられているものの、セメント原料以外のリサイクル方法が限られている。最終処分場の残余年数は23.5年と見積もられ¹⁾、一昔前に比べれば逼迫感は薄まっているが、主灰のリサイクルや資源回収が望まれている。

一方で、飛灰は排ガスに随伴して施設の後段の排ガス処理装置にて捕集される灰で、含有される重金属の濃度が高いため、安全性の視点からリサイクル性が低く、多くの国で有害廃棄物として扱われ、日本においても特別管理廃棄物と指定されている。重金属の不溶

化等適切な処理を行うことにより埋立判定基準を満足したもののみが管理型最終処分場に埋め立てることができる。

溶出試験は最終処分物に含まれる重金属や農薬などの有害物が降雨などにより溶け出す濃度が十分に低いことを確認するための試験であり、各国によって様々な手法が用いられている。Wangらは埋立場での浸出液ではZn, Cu, Mn, Pb, Cr, Cdが主要的な溶出元素であると述べている³⁾。一般に、廃棄物の最終処分場からの浸出液が周辺環境・地下水などを汚染して、飲料水経路での健康被害をもたらすことから根本的には水道水質基準やWHOの飲料水基準などを基に溶出試験の規制対象元素や濃度が定められている。埋立判定基準は溶出手法及び各国でのリスクの考え方によって異なるため、日本においては、金属元素では、Cd, Cr(VI), Hg, Se, As, Pbが溶出試験の規制対象となっているが、例えばヨーロッパでは日本の規制対象以外のBa, Cu, Mo, Ni, Sb, Znも規制対象となっている。

有害性に一定の懸念があることから日本以外で規制対象になっている元素があることや、日本においても最近、有害性に関する知見の集積から、水道水質基準・排水基準の改正がされ、Cdの埋立判定基準が引き下げられていることを考慮すると、今後、新たな未

規制元素が焼却残渣の溶出規制対象になることも想定され、そのレベルを把握しておく必要がある。世界では、日本での未規制元素を含めて広くそれぞれの国で研究が行われているが⁴⁻⁹⁾、灰の性状と溶出方法が違うため、研究対象元素が同じにしても、日本の焼却残渣の溶出結果と直接比較できない。施設の管理者は基本的には規制対象元素のみを測定・管理していることから、日本において未規制元素の濃度や挙動に関する情報は極めて少ない。

海外の溶出方法で日本の一般廃棄物焼却残渣を評価する研究はいくつか存在するが、少ない。宮脇ら¹⁰⁾は1991年にアメリカのTCLP方法で日本廃棄物の溶出状況の評価したが、日本溶出試験の結果との比較が示されていない。貫上ら¹¹⁾は1995年にTCLPと日本溶出試験13号による溶出結果を議論したが、一般廃棄物焼却飛灰のみを評価した。さらに、これらの研究に使われている灰の施設状況が不明である。築谷ら¹²⁾は2001年に欧州のEN12457方法で日本廃棄物の溶出状況の評価したが、反復振動ではなく横振動の方法を使っており、厳密には溶出手法が異なる。また、これらの報告は、いずれも20年前の報告であり、現在の一般廃棄物組成とは異なる可能性があり、未規制元素の状況についても現状の把握が必要である。

したがって、本研究では、ストーカ式焼却炉から排出される一般廃棄物焼却残渣（主灰・飛灰）における未規制元素の含有量と溶出挙動の調査を行った。一般廃棄物焼却施設は主にストーカ式と流動床式があり、焼却方式の違いにより排出される主灰・飛灰の量的分配及び飛灰中元素の濃度等に異なる傾向がある^{13,14)}。2022年で日本全国では1,060か所の焼却施設（溶融施設含む）があり、そのうち767か所がストーカ式の焼却炉を採用している¹⁾。そのため、本研究ではストーカ式焼却炉から排出される灰を研究対象とした。溶出試験としては、日本の溶出試験方法として、環告13号（JLT-13）と環告46号（JLT-46）、海外の溶出試験方法として、アメリカのToxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)、EUのCompliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2 (EN12457-2)を用いて評価を行った。また、これらの評価を行う上で、日本での未規制元素に関する文献を調査し、考察に加えた。

2. 調査方法

2.1 対象とした試料

本調査の対象とした試料は、ストーカ式焼却炉から採取したものとした。プラントメーカー・自治体の協力を得て、5つの施設（A～E）から、主灰（BA）と飛灰（FA）を2017年と2018年にそれぞれ1回ずつ

Table 1 Facility of MSWI Residues

	A	B	C	D	E
対象廃棄物	可燃ごみ	可燃ごみ	可燃ごみ	可燃ごみ	可燃ごみ
運転方式	連続	連続	連続	連続	連続
発電	有	有	有	有	無
BF	有	有	有	有	無
EP	無	無	無	無	無
AC吹込み	有	有	有	有	有
湿式洗浄装置	有	無	有	無	無
酸性ガス中和薬剤	苛性ソーダ	消石灰	苛性ソーダ	消石灰	消石灰

スポットで10 kgを採取し、四分法で縮分して合計2検体とした。飛灰については、すべてバグフィルタ灰であり、5つの施設ですべて活性炭吹込みがなされていたが、施設A、Cは湿式ガス洗浄装置による酸性ガス除去、施設B、D、Eは消石灰の吹込みが行われていた。排ガス処理の状況をTable 1に示す。サンプルは採取後、室温で密封保存した。

2.2 実験分析項目及び分析方法

本研究の調査対象は金属元素とし、日本での規制元素として、Cd, Cr (VI), Se, As, Pb, Hg, Bを測定対象とした。これは、現在の溶出状況を把握することと、他国の溶出試験と規制基準の関係を日本の場合と比較するために行った。日本で排水基準などの他の法律基準、及び海外（アメリカ、EU、イタリア、デンマークオランダ、台湾、中国）の廃棄物あるいは再生品や土壌を含めた熱処理残渣にかかる関連の規制から、日本で熱残渣処理に関して規制されていない元素を抽出した。これらの未規制元素のうち、有害性の観点から、T-Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Te, Ba, Tl, Biを選定した。

分析項目は、試料の主構成元素及び対象元素の含有量、対象元素の溶出量とした。全含有量分析で主構成元素の定量は、試料を粉碎して、蛍光X線分析法（島津製作所製：XRF-1800）のファンダメンタルパラメーター法（XRF）により行った。測定対象元素のうち主構成元素の定量結果から含有量が1%以下となる元素では微量元素とし、その定量を外注分析により行った。基本的には、底質調査法¹⁵⁾に基づいて酸分解、アルカリ溶融後ICP発光分析（ICP-AES）かICP質量分析（ICP-MS）により分析した。Cr (VI)では溶出後、鉄共沈-ICP-AESにより、Hgでは湿式分解後、還元気化原子吸光法により、SeとAsでは湿式分解後、ICP-AESにより分析を行った。また、灰中炭素量を測定するため、CHN元素分析装置（J-Science Lab製：MICRO CORDER JM10）で全炭素と未燃炭素を測定した。未燃炭素に関しては、500 mgの試料に対して10 mLの1 mol/Lの塩酸を添加して2時間静置した後、1.0 μmのガラスフィルター（GA100）で吸引ろ過し、さらに純水で十分洗浄した。

Table 2 Method and Standard Value for Each Leaching Test and Water Quality

		JLT-13	JLT-46	TCLP	EN12457-2	水道水質基準*
意義		埋立処分のための基準	土壌溶出量基準	危険廃棄物判断の基準	埋立処分のための基準	水道水の安全性評価基準
手法	試料	有姿のまま採取し、異物を除去	2 mm のふるいを通過させ	9.5 mm のふるいを通過させ	4 mm のふるいを通過させ	
	溶媒	純水	純水	酢酸溶液 (0.1 mol/L)	純水	
	液固比	10 mL/g	10 mL/g	20 mL/g	10 mL/g	
	振動	6 時間 200 rpm 水平振動	6 時間 200 rpm 水平振動	18±2 時間 30 rpm 回転	24±0.5 時間 10 rpm 回転	
	ろ過	1 μm MF	0.45 μm MF	0.7 μm GF	0.45 μm MF	
基準値単位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/kg	mg/L	
B			1			1.0
F			0.8			0.8
Cr(VI)	1.5	0.05		2.5		0.02
T-Cr				5	70	
Cd	0.09	0.003		1	5	0.003
As	0.3	0.01		5	25	0.01
Se	0.3	0.01		1	7	0.01
Hg	0.005	0.0005		0.2	2	0.0005
Pb	0.3	0.01		5	50	0.01
Ni					40	0.02(B)
Cu				15	100	1.0
Zn					200	1.0
Mo					30	0.07(C)
Ag				5		
Sb					5	0.02(B)
Ba				100	300	0.7(C)

*: 水道水質基準では水質基準項目の項目値、水質管理目標設定項目の目標値 (B)、要検討項目の目標値 (C) の3種類の基準値に分かれている。

105℃で24時間乾燥させた後分析を行った。

溶出量分析は、JLT-13、JLT-46、TCLPとEN12457-2を実施し、溶出液中に含まれる分析対象元素の濃度をICP-MSにより分析した。主灰の溶出試験は、すべての4種の溶出試験を実施した。飛灰については十分な粉体であることから粉碎やふるい分けをせずに使用し、また、建設資材等のリサイクル用途を想定しないことから、JLT-13、TCLP、EN12457-2のみを実施した。各方法の溶出手法と基準値をTable 2に示す。日本の水道水質基準値は土壌環境基準値 (JLT-46の溶出基準値) と一致している値が多いため、Table 2にも参考として示す。分析上の困難さから、Cr (VI) とHgが含有量のみ分析になり溶出挙動の分析を行わず、また、Cdでは分析操作の関係上定量下限を0.01 mg/Lとしたため、2021年より厳しくなった基準値に対応できなかったため、今回の議論に含めていない。

2.3 未規制元素に対する過去の研究との比較

本研究の調査対象の未規制元素が過去約40年間に日本において報告されている現状を調査するため、

2021年までの第1回～第32回廃棄物学会 (廃棄物資源循環学会) 講演論文集と廃棄物学会 (廃棄物資源循環学会) 論文誌第1巻～第32巻、と第1回～第43回の全国都市清掃研究・事例発表会 (全国都市清掃研究発表会) 講演論文集から、ストーカ炉から排出される日本の一般廃棄物焼却残渣の未規制元素の含有量と溶出量結果を記載した論文を探索し、未規制元素に関する情報を整理した。1つの報告で複数の灰が表れている場合は複数の結果を記録した。

3. 結果及び考察

3.1 主構成元素と微量元素含有量分析

主構成元素と未燃炭素の分析結果をTable 3に示す。主灰では、O (酸素) が最も多く含まれており、次いでCa、Si、Al、Na、Feの順で含有された。地殻中の含有量が高い元素が上位を占めた。P、K、MgおよびClの含有量は約1% (10,000 mg/kg) であった。飛灰は、CaとClをそれぞれ20～30%含有しており、Sが約2%含有されていた。これは排ガス処理において消石灰が使用され酸性ガスが除去されていることに

Table 3 Main Element Content in MSWI BA and FA by XRF

	A		B		C		D		E	
	BA	FA								
O	50.9%	32.0%	51.6%	27.4%	51.4%	26.8%	51.8%	31.7%	50.5%	30.0%
C	2.2%	2.7%	2.2%	2.3%	1.3%	1.5%	1.9%	2.5%	1.1%	6.0%
Ca	17.7%	21.3%	16.4%	24.4%	15.2%	26.3%	17.6%	20.7%	19.4%	30.2%
Si	12.0%	6.3%	14.0%	1.8%	14.3%	2.2%	9.3%	1.2%	11.9%	1.4%
Al	6.1%	2.9%	5.6%	0.9%	6.1%	1.4%	6.3%	0.5%	5.9%	0.6%
Na	2.8%	8.5%	1.9%	7.0%	2.6%	5.9%	3.4%	5.3%	2.3%	5.3%
Fe	1.9%	0.6%	1.9%	0.4%	2.3%	0.4%	1.8%	0.2%	2.0%	0.2%
Mg	1.2%	1.6%	1.5%	0.7%	1.5%	0.8%	1.6%	0.4%	1.7%	0.7%
Cl	1.5%	15.0%	1.0%	26.2%	1.1%	25.3%	1.8%	28.7%	0.9%	17.9%
K	0.9%	4.0%	1.2%	5.5%	1.2%	5.1%	1.3%	5.4%	1.3%	4.1%
P	1.3%	0.8%	1.2%	0.3%	1.0%	0.4%	1.5%	0.3%	1.2%	0.2%
S	0.4%	2.0%	0.3%	1.7%	0.3%	2.1%	0.3%	2.0%	0.3%	2.2%
Others	1.2%	2.3%	1.3%	1.4%	1.5%	1.8%	1.4%	1.1%	1.5%	1.2%
未燃 C	0.22%	0.63%	0.18%	0.29%	0.17%	0.13%	0.18%	1.28%	0.11%	3.47%

Table 4 Trace Element Content in MSWI BA and FA by Acid Digestion

	A		B		C		D		E	
	BA	FA								
	mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
B	130	107	225	265	109	76	157	207	115	56
Cr (VI)	<1	3.7	<1	<1	<1	4.7	<1	0.8	1.6	1.8
Cr	410	380	435	185	1540	265	400	130	375	73
As	3.5	8.1	4.2	7.2	5.3	9.4	4.1	19	2.3	6.2
Se	<1	2.2	<1	3.5	<1	1.4	<1	2.5	<1	<1
Cd	39	65	2.9	58	4.2	75	11	110	4.6	49
Hg	<0.1	0.7	<0.1	12.7	<0.1	6.9	<0.1	30.0	<0.1	15.5
Pb	625	785	1198	1140	505	780	280	875	260	935
Mn	1200	695	1570	475	1185	515	580	160	820	255
Co	176	56	50	18	64	19	44	15	41	9.1
Ni	195	75	180	30	835	48	155	10	190	16
Cu	7450	720	2850	620	8500	465	3900	430	4700	310
Zn	8550	7300	3100	5900	9150	7650	5200	6350	4900	7600
Mo	8.0	13.6	7.5	5.8	23	9.1	13	10	6.7	4.7
Ag	5.9	16	6.3	12	7.3	20	14	42	6.8	13
In	0.9	1.1	2.2	4.3	2.0	4.0	<1	<1	<1	<1
Sn	99	200	83	225	137	235	155	190	43	104
Sb	51	530	125	730	63	345	76	495	42	220
Te	<1	<1	1.5	2.5	1.1	2.2	<1	<1	<1	<1
Ba	1600	1130	2150	755	970	770	1250	350	1450	515
Tl	<1	<1	<1	2.7	<1	2.0	<1	<1	<1	<1
Bi	5.0	13	76	293	27	69	<1	5.2	4.9	8.5

よる。施設 A, C では湿式ガス洗浄装置を使い、消石灰が多量には使われていないため、一般的に Ca の含有量が低いと考えられたが、本研究で採取した飛灰では、乾式排ガス処理と湿式ガス洗浄装置との間であまり差がなかった。これはバグフィルタ灰のみではなく、ボイラから排ガス冷却装置の間で発生する灰（ボイラ灰、エコマイザ灰、ガス冷灰）も含めた混合飛灰という点も影響していると考えられた。

微量元素の分析結果については、規制元素、未規制元素の順で **Table 4** に示す。2 検体のどちらか一方が定量下限以下のデータについては、定量下限の 1/2 にして平均値を計算した。B の定量下限は 5 mg/kg で、

Hg の定量下限は 0.1 mg/kg で、他の元素の定量下限では 1 mg/kg であった。

主灰中の金属元素濃度の序列は、Zn=Cu>Ba>Mn>Pb=Cr>Ni>B>Sn>Sb=Co>Bi>Mo>Cd>Ag>As>Se であった。飛灰では、Zn>Pb>Ba>Cu=Sb>Mn>Cr=Sn>B>Cd>Ni>Co>Bi>Ag>Mo=As>Se であった。一般的に重金属類は飛灰の方に濃縮される傾向があるといわれるが、本研究では、Cd, As, Se, Pb, Hg, Sn, Sb はその傾向があったが、B, Zn, Mo は主灰と飛灰で同程度の濃度が検出され、Cr, Cu, Co, Mn, Ni, Ba は主灰の方が濃度が高かった。この結果は Yao ら⁴⁾の研究結果と一致した。

未燃炭素に関しては、主灰の平均値が 0.18% であった。飛灰は施設 D, E の未燃炭素含有量が 1.28% と 3.47% で、他の 3 つ施設と異なる。施設 A~D の炭素含有量が 2% 近くで、施設 E の炭素含有量が 6% ということを考慮すると、施設 E が過剰の活性炭を吹込んでいたと推測された。施設 D では飛灰循環システムを利用しているため、飛灰中に含まれる未反応消石灰の有効活用により添加された活性炭がやや濃縮されたと推測された。施設 C では飛灰中の未燃炭素の濃度が低く、かつ Ca 濃度が一般的な湿式ガス洗浄装置より高いため、施設 C で採取された飛灰には、バグフィルタ灰以外のボイラ灰なども一定含有されたと考えられた。

3.2 日本における溶出試験

(1) 本研究の溶出結果

すべての溶出結果が定量下限以下の元素 Mn, In, Sn, Tl (定量下限 0.1 mg/L) と Co, Te (定量下限 0.01 mg/L) を除いて、主灰の JLT-13 と JLT-46 の溶出平均結果を Fig. 1 に、飛灰の JLT-13 の溶出平均結果を Fig. 2 に示す。検出下限以下のデータは 0 と扱い、定量下限以下かつ検出下限以上のデータについては、定量下限の 1/2 にして平均値を計算した¹⁶⁾。2 検体の結果で 10 倍以上値の差がある場合は「*」の印をつけて示した。

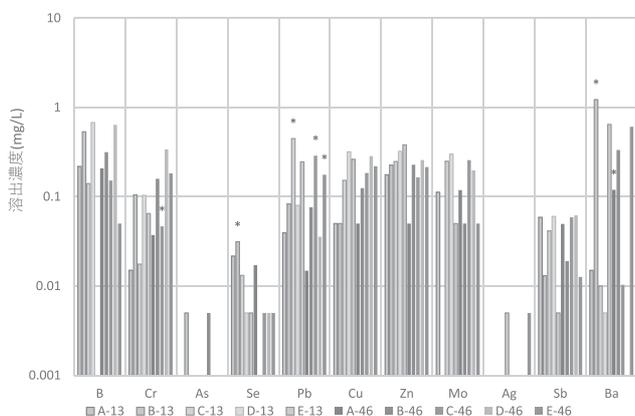


Fig. 1 Leaching Results of MSWI BA by JLT-13 and JLT-46

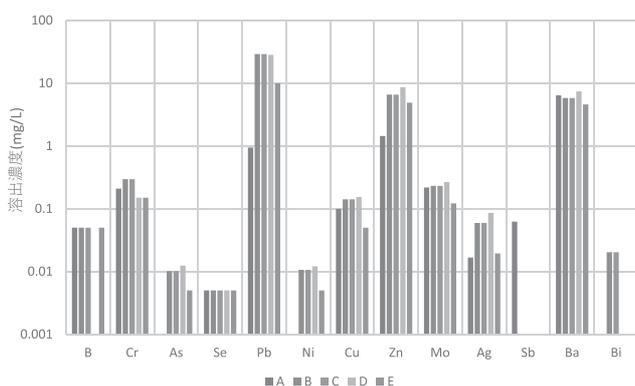


Fig. 2 Leaching Results of MSWI FA by JLT-13

規制元素について、主灰では JLT-13 での溶出結果で 1 施設が Pb の溶出基準値 (0.3 mg/L) を超過していた。一般廃棄物焼却主灰については埋立判定基準の対象となっていないことから通常溶出試験はなされないが、この結果からは溶出基準値を超える場合もあり、何等かの不溶化処理が望ましい場合があることが示された。JLT-46 での溶出結果では、Se, Pb, As が溶出基準値 (0.01 mg/L) を少なくとも一方が超過した試料があった。主灰を建設資材としてリサイクルするためには不溶化処理が必要であることが確認された。飛灰は、すべての施設から飛灰の Pb の溶出量が JLT-13 の基準を超過していた。この結果から、飛灰の適正処理に重金属の不溶化が必須であることが確認された。一般にはキレート処理などの不溶化処理がなされた後に埋立判定を行うために溶出試験がなされる。

未規制元素については、主灰は、Cu, Zn, Mo と Ba の溶出量が比較的高かった。特に施設 B では Ba の溶出量が JLT-13 で最大 2.44 mg/L であった。JLT-46 の結果を日本の水道水質基準と比べると、Cu と Zn は 0.1~0.3 mg/L 程度で、基準値の 1.0 mg/L 未満であった。それに対して、Mo と Ba は水道水質基準の要検討項目の目標値と比較すると、Mo では施設 A, C, D が 0.12, 0.26 と 0.20 mg/L で、0.07 mg/L 目標値を超過しており、Ba では目標値の 0.7 mg/L 未満であった。

飛灰は、JLT-13 で Zn の溶出量が 1.36~9.64 mg/L で、Ba の溶出量が 2.07~9.33 mg/L で相対的に高かった。Ba の日本における水道水質基準の要検討項目の目標値は 0.7 mg/L, Zn の日本における排水基準は 2 mg/L, 水道水質基準は 1.0 mg/L, 水質環境基準は 0.03 mg/Lであることを考慮すると、飛灰中 Ba, Zn に対して規制される場合は何等かの処理が必要であると考えられた。ほかに、Cu は 3 施設から 0.10~0.15 mg/L の溶出量で、水道水質基準の 1.0 mg/L より低かった。Mo がすべての施設から溶出が認められ、0.12~0.27 mg/L で、水道水質基準の要検討項目の目標値 0.07 mg/L を超えていた。Sb では 1 施設のみ 0.06 mg/L の溶出量が認められたが、水道水質管理目標値の 0.02 mg/L を超過していた。Pb に対するキレート処理などを実施した場合、Cu, Zn も不溶化されることが報告されていること¹⁷⁾から、多くの場合判定基準を満足すると思われる。しかし、Mo, Ba, Sb ではキレート処理による不溶化効果に関する研究が少ない¹⁸⁾ため、確認する必要がある。

なお、施設 E では排ガス処理由来の活性炭により未燃炭素の濃度が相対的に高かった。活性炭の吸着性により施設 E の重金属溶出量が相対的に低くなると予測したが、明白な違いは観察されなかった。

(2) 過去文献における未規制元素の含有量及び溶出量の報告値との比較

過去約40年間の廃棄物資源循環学会講演論文集・論文誌及び全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集において報告されている未規制元素の灰中の含有量及び溶出量の報告数と範囲を **Table 5** に示す。

主灰は合計51本の文献中に88個の含有量結果と6個の溶出結果が示されていた。溶出結果のうち、JLT-13とJLT-46がそれぞれ3つずつの溶出結果があるのみであった。飛灰は89本の文献中に185個の含有量結果と44個の溶出結果が報告されていた。溶出結果のうち、JLT-46での結果は3つのみで、他はJLT-13での溶出結果で、再利用としての評価はほとんどされていないことが確認された。なお、**Table 6**の飛灰中Znの溶出結果に、1990年の金子らによる3.650 mg/L¹⁹⁾と1994年の池田らによる513 mg/L²⁰⁾の2つの極めて高い結果は含めず外れ値として扱い、範囲値及び中央値の計算から除いた。

含有量に関しては、すべての未規制元素に対して過去に報告値があり、今回の研究結果の平均値と比較すると、主灰ではCo, Ni, Cu, Zn, Ag, Sbが過去報告の中央値より高く、飛灰ではCoのみが過去報告の中央値より高かった。なお、Coは水道水質基準、アメリカ、EUでも規制元素にはなっていない。

溶出量に関しては主灰と飛灰ともにJLT-13ではMn, Ni, Cu, ZnとSbの溶出挙動が報告され、JLT-46ではCu, Znのみが報告された。JLT-13の溶出量が報告された研究は、重金属の不溶化効果を確認

Table 6 Comparison of Leaching Concentration of Pb by JLT-13, TCLP and EN12457-2

溶出基準値	BA			FA		
	JLT-13	EN12457-2	TCLP	JLT-13	EN12457-2	TCLP
	mg/kg			mg/kg		
	3	50	100	3	50	100
A	0.4	0.7	<0.2	9.5	1	<0.2
B	0.9	<0.1	<0.2	291	214	183
C	4.5	0.8	<0.2	178	168	165
D	0.8	0.1	<0.2	283	289	54
E	2.5	0.2	<0.2	100	61	111

かめるための研究等であった²¹⁻²²⁾。JLT-46の溶出量が報告された研究では、主灰を路盤材として再利用するときの溶出性状の変化を把握するための研究等であった²³⁾。Co, Mo, Ag, SnとBaでは過去に含有量が報告されたが、溶出挙動に関しては報告がなく、今回の研究において初めて日本の主灰に対する溶出試験結果を提示したことになる。値が報告されているものについて、今回の溶出濃度と比較すると、主灰ではJLT-13ではCuとZnでは過去の中央値より高く、JLT-46では、CuとZnで傾向が異なった。過去の値はエージングなどの処理後の数値も含まれており、処理の影響が出ている可能性がある。飛灰ではJLT-13ではNi, CuとZnでは過去の中央値より高かった。今回の飛灰はキレート処理などを行っておらず、基本的に溶出量は高くなるのは妥当であると考えられた。一方でSbのみが過去報告の中央値より低く、含有量が減少していることは一因と考えられたが大きな差があった。

Table 5 The Range of Non-regulated Elements Content and Leaching Concentration in Past Research

	含有量 (mg/kg)						溶出量 (mg/L)										
	BA			FA			BA				FA						
	数	範囲値	本研究平均値	数	範囲値	本研究平均値	JLT-13		JLT-46		JLT-13		JLT-46				
Mn	33	460-4540 (1550)	1071	63	108-87900 (670)	420	1	0.0099	<0.1	0	<0.1	17	<0.0002-8.6 (0.01)	<0.1	0		
Co	11	8.5-70.1 (15.7)	75	13	11.9-41.2 (19.1)	23.42	0	<0.01	0	<0.01	0	<0.01	0	<0.01	0		
Ni	23	74.3-17100 (151)	311	37	10-434 (68)	35.8	1	<0.01	<0.01	0	<0.01	7	<0.004-0.59 (<0.005)	0.01	0		
Cu	67	10-31000 (2100)	5480	140	50-5360 (676)	509	1	0.04	0.20	2	2.4-7.98 (5.19)	0.18	29	<0.005-2.2 (0.06)	0.10	1	0.048
Zn	85	906-30000 (3500)	6180	179	400-62000 (9300)	6960	3	0.01-2.8 (0.116)	0.24	3	<0.005-2.5 (<0.005)	0.20	39	<0.005-40.2 (0.73)	5.54	3	0.14-3.22 (0.58)
Mo	5	8.2-1240 (16.7)	11.64	4	9-73.5 (18.3)	8.64	0	0.11	0	0	0.11	0	0	0.14	0		
Ag	8	2-21.5 (6.2)	8.06	7	8.2-64 (35)	20.6	0	0.01	0	0	0.01	0	0	0.03	0		
Sn	4	91.8-365 (139.8)	103.4	5	151-469 (220)	190.8	0	0.06	0	0	<0.1	0	<0.1	0			
Sb	10	1.9-600 (45)	71.4	23	140-5400 (740)	464	1	0.07	0.03	0	0.04	3	0.24-0.815 (0.305)	0.02	0		
Ba	11	948-4480 (3960)	1484	11	269-4330 (3630)	704	0	0.27	0	0	0.27	0	5.32	0			

*: 括弧内は中央値を表す。

文献からの溶出試験結果を日本の水道水質基準と比較すると、主灰の溶出データでCuでは3個データのうち2個が基準値(1.0 mg/L)を超過しており、Znでは6個のうち2個が基準値(1.0 mg/L)を超過していた。飛灰ではCuでは30個のうち1個が超過しており、Znでは42個のうち20個が超過していた。Niでは飛灰のみ1個のデータが基準値(0.02 mg/L)を超え、Sbでは主灰と飛灰合計4個の報告ですべてが目標値(0.02 mg/L)を超えた。過去のデータからはZnとSbが相対的に注意を要する物質である。

3.3 海外での溶出試験による未規制元素の評価

すべての溶出結果が定量下限以下の元素In, Sn, Tl(定量下限0.1 mg/L), Ni, Ag, Te(定量下限0.01 mg/L)を除いて、TCLPの溶出平均結果¹⁶⁾をFig. 3に、EN12457-2の溶出平均結果¹⁶⁾をFig. 4に示す。2検体の結果で10倍以上値の差がある場合は「*」の印をつけて示した。

TCLPの結果は、すべての主灰試料からCr, Mo, Sb, Baの溶出が認められた。飛灰では、すべての試料からCr, Se, Mo, Baの溶出が認められ、Pb, Zn, Baが1 mg/Lを超えて相対的に溶出量が高かった。しかし、TCLPでの規制対象元素については、そのアメリカの基準値と比較すると、主灰ではすべての試料において溶出基準値を超過しておらず、飛灰からは

Pbのみが溶出基準値を超過していた。主灰を有害廃棄物として処分する必要がなく、埋め立てできることがわかり、飛灰はPbに対する処理が必要と考えられた。TCLP結果のうち、施設A, Dの飛灰中Pbの溶出結果はその基準を超えておらず、不溶化処理せずに埋め立てできるという結果となり、日本の溶出試験から得られたすべての飛灰が不溶化処理が必須という結論と異なった。TCLPは有機物共存下での埋立を想定し、酢酸を利用して嫌気分解で有機酸が生成してpHが低下することを模擬した実験である。そのため溶出濃度も高く、基準も高い。埋立内部での重金属の挙動を評価する場合は、埋立環境を考慮した溶出試験が望ましいであろう。

EN12457-2溶出結果から、すべての主灰試料からの溶出が認められた元素はB, Cr, Zn, Sbとなった。飛灰では、Pb, Zn, Baの溶出量が相対的に高く、10 mg/kgを超えた。次いでCr, CuとMoで、1 mg/kgを超えた。EN12457-2の溶出基準と比較すると、やはり主灰がすべての溶出基準を満たし、飛灰が施設Aのみが1 mg/kgでPbの溶出基準を満たしており、ほかの施設が全部Pbの溶出基準(50 mg/kg)を超えていた。EN12457-2も施設Aの飛灰TCLPのPbの溶出結果がその基準を超えておらず、TCLPと同様であった。EN12457-2は、溶媒としては日本と同様の純水を使い、液固比も同じである。攪拌手法及び溶出時間が異なることから、これらのパラメータが影響していると考えられるが、そもそもの基準値の設定自体に違いがあると考えられた。

JLT-13とTCLP及びEN12457-2の違いをより明確にするため、3つの溶出方法とも規制対象となっているPb, Cd, AsとSeを抽出し、その溶出結果を各溶出基準と比較した。ただ、Cd, AsとSeの溶出濃度が定量下限に近く、評価が難しいため、Pbのみを比較した。その結果をTable 6に示す。固液比を換算して、すべての結果をmg/kgで表記した。規制値はそれぞれ日本が3, EUが50, アメリカが100 mg/kgとなり、日本が最も低い値での評価をしていた。

溶出試験結果は、同じ灰に対するTCLPでの溶出量はJLT-13とEN12457-2より低かった。これは、溶液のpHが影響していると考えられた。TCLPではpH=2.88±0.05の酢酸溶液をJLT-13とEN12457-2では純水を溶媒として使用している。JLT-13とEN12457-2の溶出液のpHは12-14の間となったのに対して、TCLPの溶出液のpHが主灰では7-12、飛灰では9-14の間で変動し、ほかの2種に比べるとやや低かった。鉛は両性金属であり、飛灰ではpH<9のときはPbの溶出量とpHが負の相関関係で、pH>10の場合は正の相関関係であったとの報告がある²⁴⁾。TCLPでは溶出液pHがJLT-13, EN12457-2

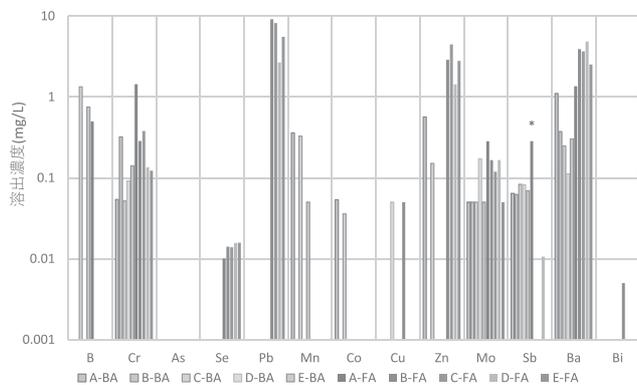


Fig. 3 Leaching Results of MSWI BA and FA by TCLP

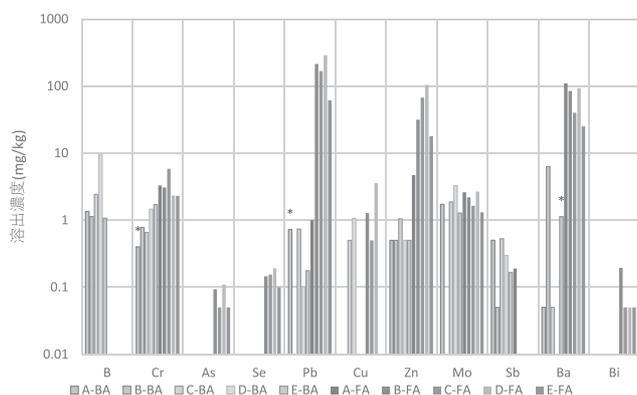


Fig. 4 Leaching Results of MSWI BA and FA by EN12457-2

の溶出液に比べて中性域にあったため、溶出量が少なくなったと考えられた。

3.4 溶出結果と各規制基準の比較

本研究で主灰と飛灰に対して行った各溶出試験において、各元素の溶出量の最大値を各溶出基準に対する割合として求めた値を **Table 7** に示す。最大溶出量が規制値の 20% 以下, 20~40%, 40~60%, 60~80%, 80~100% と 100% 以上という 6 段階で色付きした。色の濃いほど最大溶出結果が規制基準に対する割合が高いことを意味する。最大溶出量が定量下限以下の場合は定量下限で計算した。日本の水道水質基準も JLT-46 の参考基準として入れて評価した。飛灰では JLT-46 の溶出試験を行っていないため、JLT-13 の溶出結果で水道水質基準と JLT-46 の基準と比較した。さらに、未規制元素が今後、我々の社会での利用が増加し、廃棄物へ流入する量も増加する可能性を考えるために、United States Geological Survey (USGS) からコロナ禍以前の各未規制元素の世界での鉱石生産量の動向 (2015 年~2019 年) を調べ、2015-2016 年の平均より、2017-2019 年の平均と比べて 5% 以上乖離があるものについて、増加 (↑) あるいは減少 (↓) と記載し、5% 以内の変動のものは維持 (→) に分類し、表に示した²⁵⁾。

表からは、どの基準から評価しても、規制元素の Pb が最も懸念される元素であることが再確認された。日本、アメリカ、EU の埋立判定基準を Pb のみが超えていた。日本において、主灰を再利用する場合 JLT-46 の基準が一つの目安になるが、現在規制値のある元素については、B と As は規制基準以下であったが 80% 程度であり、規制を超える主灰も一定存在する可能性が示唆された。他の Cr, Se については 100% を超えており、規制を超えると考えた方がよく、

再利用する場合は不溶化処理が必要と考えられた。JLT-46 の基準は土壤環境基準であり、ほぼ水道水質基準と同じである。未規制元素について考えると、Ni, Cu, Zn は 50% 未満であり、水道水質基準を超えることはほぼなかった。ただし、Ni については鉱石生産量が増加しており、今後廃棄物としても増えてくる恐れはあると考えられた。一方で Mo, Sb, Ba については大きく 100% 超えており、主灰の再利用においてはこれらの元素の溶出にも注意を払うべきであると考えられた。

TCLP 及び EN12457-2 では飛灰で Pb 以外の規制元素のうち Cr の溶出結果がそれぞれの規制値に対する割合が相対的に高く、29%, 8.3% であったが、他の As, Se, Cd は 2% 未満であった。TCLP での未規制元素は Ba で 4.9%, 他の Cu, Ag は 1% 未満であった。一方で、EN12457-2 では Zn, Ba では 52%, 37% と規制基準を超えないがある一定の溶出濃度を示すことがあり、注意を要する元素と考えられた。

4. 結 論

本研究では、一般廃棄物焼却残渣のリサイクルまたは適切処分を促進するために、5つのストーク式一般廃棄物焼却炉から焼却残渣に対して、日本での未規制元素の含有量と溶出挙動を調査した。その結果、得られた主要な知見を以下に記す。

- (1) 規制元素に関しては、埋立の観点からは、主灰では1つの施設の試料が Pb の JLT-13 溶出基準を超えた。主灰が埋立判定基準の対象にならないが、不溶化処理が望ましい場合がある。飛灰ではすべての施設から Pb が JLT-13 の溶出基準を超え、飛灰の適正処理に重金属の不溶化が必要であることが再確認された。

Table 7 Exceeding Situation of Standard Value of Each Leaching Test

	需要 変動	JLT-13		JLT-46		水道水質基準		TCLP		EN12457-2		色指示
		BA	FA	BA	FA	BA	FA	BA	FA	BA	FA	
		%		%		%		%		%		
B				78	14	78	14					規制なし
Cr		6.1	23	520	71	130	180	6.4	29	2.4	8.3	<20
As		2.7	<3.3	81	<100	81	<100	<0.2	<0.2	<0.4	0.4	20~40
Se		10	3.6	150	110	150	110	<1.0	1.6	1.1	1.6	40~60
Cd		<11	7.7	*	230	*	230	<1.0	<1.0	<2.0	<2.0	60~80
Pb		150	10500	2800	315300	2800	315350	0.1	180	1.5	580	80~100
Mn	↑					*	*					>100
Ni	↑					<50	98			<0.3	<0.3	
Cu	→					25	15	0.5	0.7	1.1	3.6	
Zn	→					25	810			0.6	52	
Mo	→					320	330			11	8.9	
Ag	→							<0.2	0.4			
Sb	→					290	290			11	3.8	
Ba	→					1200	1100	1.1	4.9	2.1	37	

*: 基準値が検出限界以下であった。なお、Cr は日本の場合、Cr (VI) であるが、TCLP, EN12457-2 では total Cr で比較

- (2) リサイクルの観点からは、主灰ではすべての施設から Pb が JLT-46 の溶出基準を超え、Se, As の溶出基準値を超過していた施設がそれぞれ1つあった。主灰を建設資材として再利用前に不溶化処理が必要であると考えられた。
- (3) 各溶出試験を実施し、日本の主灰、飛灰から報告がほとんどない未規制元素である Co, Mo, Ag, Sn, Ba, Sb, Ni に関する溶出濃度を提示し、現状の溶出レベルを把握することができた。
- (4) 未規制元素に関しては、過去報告された溶出結果は少なく、今回の結果を水道水質基準を参考値に評価すると、Zn, Sb, Ba, Mo が基準値を超える場合があり、今後注意が必要である。
- (5) TCLP と EN12457-2 の方法及びそれぞれの基準値から、未規制元素については、飛灰において Ba, Zn の溶出最大値が、EN12457-2 の基準と照らすと 50% 以下であり、一定の注意は必要であると考えられた。

Zn, Sb, Ba, Mo の元素については、今後の毒性評価の進展や製品使用量の増加などに注視して、日本の溶出試験での溶出規制必要性を判断する必要がある。

謝 辞

本研究は、(一財)大阪科学技術センター 地球環境技術推進懇談会 循環・代謝型社会システム研究会内のワーキンググループの活動として実施した研究²⁶⁾をベースにしています。本ワーキンググループメンバー及び試料の採取にご理解・ご協力いただいた各自治体様、組合様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 環境省環境再生・資源循環局廃棄物適正処理推進課：一般廃棄物処理実態調査結果 一般廃棄物の排出及び処理状況等（令和3年度）について（2023）
- 2) C. J. Lynn, G. S. Ghataora, and R. K. D. OBE: Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements, *International Journal of Pavement Research and Technology*, Vol. 10, No. 2, pp. 185-201 (2017)
- 3) Q. Wang, J. H. Ko, F. Liu, and Q. Xu: Leaching characteristics of heavy metals in MSW and bottom ash co-disposal landfills, *Journal of hazardous materials*, Vol. 416, 126042 (2021)
- 4) J. Yao, W. B. Li, Q. N. Kong, Y. Y. Wu, R. He, and D. S. Shen: Content, mobility and transfer behavior of heavy metals in MSWI bottom ash in Zhejiang province, China, *Fuel*, Vol. 89, No. 3, pp. 616-622 (2010)
- 5) K. Yin, W. P. Chan, X. Dou, G. Lisak, and V. W. C. Chang: Co-complexation effects during incineration bottom ash leaching via comparison of measurements and geochemical modeling, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 189, pp. 155-168 (2018)
- 6) J. Seniūnaitė, S. Vasarevičius, R. Grubliauskas, A. Zigmontienė

- and A. Vaitkus: Characteristics of bottom ash from municipal solid waste incineration. *Rocznik Ochrona Środowiska*, Vol. 20, pp. 123-144 (2018)
- 7) S. Feng, X. Wang, G. Wei, P. Peng, Y. Yang, and Z. Cao: Leachates of municipal solid waste incineration bottom ash from Macao: Heavy metal concentrations and genotoxicity, *Chemosphere*, Vol. 67, No. 6, pp. 1133-1137 (2007)
- 8) V. Intrakamhaeng, K. A. Clavier, J. G. Roessler, and T. G. Townsend: Limitations of the toxicity characteristic leaching procedure for providing a conservative estimate of landfilled municipal solid waste incineration ash leaching, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 69, No. 5, pp. 623-632 (2019)
- 9) Z. Liu, Y. Yue, M. Lu, J. Zhang, F. Sun, X. Huang, J. Zhou, and G. Qian: Comprehension of heavy metal stability in municipal solid waste incineration fly ash with its compositional variety: A quick prediction case of leaching potential, *Waste Management*, Vol. 84, pp. 329-339 (2019)
- 10) 宮脇健太郎, 稲川博文, 金子典恵, 田中勝: 都市ごみ焼却飛灰中の重金属等の長期的溶出可能性把握に関する研究, *全国都市清掃研究発表会講演論文集*, Vol. 12, pp. 180-182 (1991)
- 11) 貫上佳則, 橋本敦史, 山田優: 廃棄物の再利用時における判定法としての溶出試験方法について, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*, Vol. 6, pp. 741-743 (1995)
- 12) 築谷淳志, 中平徹也, 隆雄田野崎, 田中勝, 藤井宏東, 中村和史: 欧州規格 prEN12457 のわが国廃棄物への適用性について, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*, Vol. 13, pp. 1167-1169 (2002)
- 13) Y. Cheng, S. Oleszek, K. Shiota, K. Oshita and M. Takaoka: Comparison of sewage sludge mono-incinerators: Mass balance and distribution of heavy metals in step grate and fluidized bed incinerators, *Waste Management*, Vol. 105, pp. 575-585 (2020)
- 14) C. H. Jung, T. Matsuto, N. Tanaka and T. Okada: Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan, *Waste management*, Vol. 24, No. 4, pp. 381-391 (2004)
- 15) 環境省水・大気環境局: 底質調査方法(2012)
- 16) 小口正弘: 有害金属の PRTR データと環境排出量, *廃棄物資源循環学会誌*, Vol. 24, No. 2, pp. 135-143 (2013)
- 17) 小口文子, 下寄かえで, 鹿角孝男, 石原祐治: キレート処理一般廃棄物焼却飛灰からの重金属溶出状況とその要因の検討, *全国環境研会誌*, Vol. 37, No. 2, pp. 75-83 (2012)
- 18) 松本克美, 堀好弘: 飛灰中の Sb, As の溶出挙動, およびその固定に関する研究, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*, Vol. 9, pp. 420-422 (1998)
- 19) 金子栄廣, 松井健, 藤田賢二: 焼却飛灰からの重金属類の溶出量と接触水量との関係, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*, Vol. 1, pp. 399-402 (1990)
- 20) 池田太, 金子栄廣: ミジンコを用いたバイオアッセイによる焼却飛灰の毒性評価, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*, Vol. 5, pp. 516-518 (1994)
- 21) 肴倉宏史, 菅野一敏, 松尾孝之, 松藤敏彦, 田中信寿: ジチオカルバミン酸基を有するキレート剤による都市ごみ焼却灰集じん灰中重金属固定の影響因子, *廃棄物学会論文誌*, Vol. 10, No. 4, pp. 187-195 (1999)
- 22) 福山邦夫, 宇治貞宏, 廣嶺忠生: 都市ごみ焼却飛灰の重金属固定剤による安定化処理について, *第16回全国都市清掃研究発表会講演論文集*, Vol. 16, pp. 115-117 (1995)
- 23) 水谷聡, 田村朋彦, 酒井伸一, 高月絃: 都市ごみ焼却主灰からの金属類の溶出挙動, *廃棄物学会研究発表会講演論文集*,

- Vol. 9, pp. 417–419 (1998)
- 24) 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)
- 25) USGS: Minerals Yearbook – Metals and Minerals (Manganese, Nickel, Copper, Zinc, Molybdenum, Silver, Antimony, Barite) (2019)
- 26) 原田浩希, 高岡昌輝, 大下和徹, 王璉, 毛嘉鈺, 白木敏之, 近藤守, 岩村宗千代, 森田介斗, 岡田正治, 谷直人, 谷田克義, 藤原大, 印藤信哉, 奥村拓也, 木下亮, 名間瑞樹, 藤永泰佳, 尾森圭悟, 杉村枝里子, 掃部宏文, 三宅伴憲, 遠藤正人, 竹下知志: 熱処理残渣における未規制・有価物質の探索とリサイクル性調査, 第41回都市清掃研究・事例発表会講演論文集, Vol. 41, pp. 180–182 (2020)

Investigation on Non-Regulated Elements in Municipal Solid Waste Residues from Stoker Type Incinerators

Jiayu Mao^{1)†}, Kenji Shiota¹⁾, Taketoshi Kusakabe²⁾, Kazuyuki Oshita¹⁾ and Masaki Takaoka¹⁾

¹⁾ Department of Environmental Engineering, Kyoto University

²⁾ Department of Environmental Engineering, Osaka Institute of Technology

† Correspondence should be addressed to Jiayu Mao:

Department of Environmental Engineering, Kyoto University

E-mail: mao.jiayu.63x@st.kyoto-u.ac.jp

Abstract

The elements regulated in the disposal standards for municipal solid waste incineration residues (MSWIR) are not the same worldwide and vary from country to country. In recent years, the accumulated various knowledge contributed to the review of standards in Japan lead to the more stringent limited value. It is possible that non-regulated elements are adopted as the new target for leaching standards in the future. In this study, MSWIR (bottom ash and fly ash) samples from 5 stoker type plants have been used to analyze element content and leaching behavior, especially for non-regulated elements in Japan. Two Japanese leaching tests (JLT-13, JLT-46), USA leaching test (TCLP), and EU leaching test (EN12457-2) have been used in this study. As a result, the elements that need to pay attention in the future listed as zinc, antimony, barium, and molybdenum.

Key words: municipal solid waste incinerator residue, non-regulated elements, leaching behavior