

表 6-12 原灰からの溶出率

実測値及び TEQ 値の溶出率 ($\times 10^{-6}\%$)

実験項目	カラム実験飛灰	カラム実験混合灰	施設 No.14 飛灰	施設 No.14 混合灰
蒸留水	24(8.8)	8.5(1.8)	150(21)	680(58)
	4.1(1.2)	5.1(0.98)	230(19)	410(36)
塩濃度 3 %	14(3.0)	—	130(18)	—
	1.8(0.43)	—	92(7.9)	—
塩濃度 2 %	46(21)	—	450(120)	—
塩濃度 1 %	65(33)	—	490(140)	—
LAS1000mg/l	85(50)	—	480(52)	—
	17(7.1)	—	60(7.0)	—
LAS100mg/l	33(16)	—	110(10)	—
メタノール 20%	100(66)	—	340(41)	—
	3.9(1.5)	—	170(18)	—
メタノール 10%	35(13)	—	190(21)	—
メタノール 100mg/l	37(12)	—	100(10)	—
蒸留水 1 ケ月	—	—	—	—
	26(14)	—	—	—
塩濃度 3 %, 1 ケ月	—	—	—	—
	130(88)	—	—	—

* () 内は TEQ 濃度からの溶出率。

* 下段に数値があるものは $0.45\mu\text{m}$ ろ過によるもの。その他は全て $1\mu\text{m}$ ろ過。

* 溶出率の計算においては、原灰のダイオキシン類濃度は水分補正を行っている。

* 水分率：カラム実験飛灰 30.5%、カラム実験混合灰 23.7%、施設 No.14 飛灰 0.4%、施設 No.14 混合灰 1.1%。

表 6-13 蒸留水溶出を基準とした時の溶出比率

実測値及び TEQ 値の溶出比率

実験項目	カラム実験飛灰	カラム実験混合灰	施設 No.14 飛灰	施設 No.14 混合灰
蒸留水	1(1)	0.35(0.20)	1(1)	4.5(2.8)
	0.17(0.14)	0.21(0.11)	1.5(0.90)	2.7(1.7)
塩濃度 3 %	0.58(0.34)	—	0.89(0.84)	—
	0.076(0.049)	—	0.61(0.37)	—
塩濃度 2 %	1.9(2.4)	—	3.0(5.7)	—
塩濃度 1 %	2.7(3.7)	—	3.3(6.3)	—
LAS1000ppm	3.5(5.7)	—	3.2(2.4)	—
	0.70(0.80)	—	0.40(0.33)	—
LAS100ppm	1.4(1.8)	—	0.72(0.49)	—
メタノール 20%	4.3(7.4)	—	2.3(1.9)	—
	0.16(0.17)	—	1.1(0.86)	—
メタノール 10%	1.5(1.4)	—	1.3(0.98)	—
メタノール 100ppm	1.5(1.3)	—	0.67(0.49)	—
蒸留水 1 ケ月	—	—	—	—
	1.1(1.5)	—	—	—
海水 3 %、1 ケ月	—	—	—	—
	5.5(10.0)	—	—	—

* () 内は TEQ 濃度からの溶出比率。

* 下段に数値があるものは $0.45 \mu\text{m}$ ろ過によるもの。その他は全て $1 \mu\text{m}$ ろ過。

(7) 各試験における同族体ごとの溶出挙動

各試験におけるダイオキシン類の同族体濃度分布図を図6-1～5に、各試験における同族体ごとの原灰からの溶出率を図6-6～10に示す。また、原灰及び各溶出液のダイオキシン（PCDD）の各同族体の濃度割合を表6-14に示す。

図6-1～5に示すように、カラム実験飛灰及び混合灰の原灰の同族体分布は、ダイオキシンは高塩素化物になるほど濃度が高くなるパターン、ジベンゾフランも高塩素化物になるほど濃度が高くなるパターンであるが、OCDFの濃度はH7CDFの濃度に比べて低くなるパターンを示している。またH7CDD、OCDDの濃度が他の同族体濃度に比べて約10倍高いのが特徴である。一方、施設No.14飛灰の原灰の同族体分布は、ダイオキシン、ジベンゾフランとも6塩素化物の濃度が最も高く、6塩素化物を中心として低塩素側、高塩素側に濃度が低くなるパターンを示している。また、ダイオキシンの濃度に比べて、ジベンゾフランの方が全体的に濃度が低い。焼却灰原灰の同族体分布はカラム実験飛灰、混合灰と類似したパターンを示している。

図6-1～5あるいは表6-14に示すように、カラム実験飛灰及び混合灰の、各試験におけるダイオキシン類の同族体分布パターン、溶出パターンは、原灰または蒸留水溶出のパターンに類似しており、H7CDD、OCDDの占める割合が多い。またH7CDF、OCDFも検出されるパターンであり、高塩素化物ほど検出される頻度が高い。ジベンゾフランの濃度は原灰でも低いこともあって、溶出液ではT4CDF、P5CDFは検出されないことが多い。

一方、施設No.14飛灰の溶出液の同族体分布、溶出パターンは、いずれの試験条件においても、原灰のパターンとは異なり蒸留水溶出以下、カラム実験飛灰に類似してH7CDD、OCDDの濃度が高く、H7CDF、OCDFも検出されるパターンを示している。混合灰も飛灰に類似したパターンを示しているが、焼却灰の混合割合が多いため、焼却灰原灰の同族体分布を反映しているものと考えられる。

次に、同族体ごとの原灰からの溶出の傾向をみると、図6-6～10に示すように、カラム実験飛灰では、LAS1000mg/l、メタノール100mg/lでT4CDDの溶出率が高いが、濃度が低く、また他条件の溶出率の傾向とは異なるものであり、分析誤差によるものと考えられる。他の同族体の溶出傾向をみると、ダイオキシン、ジベンゾフランともに6塩素化以上の高塩素化物の溶出率が高く、特に8塩素化物の溶出率が高い傾向がある。表6-14に示すように飛灰では原灰に比べ、溶出液中のOCDDの濃度割合が増加している。

施設No.14飛灰でも同様の傾向が認められ、ダイオキシン、ジベンゾフランともに7塩素化物、8塩素化物の溶出率が高く、飛灰では原灰に比べ、溶出液中のH7CDD、OCDD濃度割合が増加している。またLAS溶出、メタノール溶出ではOCDFの溶出率も高い。

以上のように、今回行った実験では、蒸留水溶出においても、高塩素化物になるほど溶出する割合は高くなる結果となった。カラム実験飛灰、同混合灰、施設No.14混

合灰については、原灰における高塩素化物の濃度割合が高いので、原灰の濃度分布に応じた溶出特性を示しているとも考えられるが、施設 No.14 飛灰については、明らかに高塩素化物の方が選択的に溶出している結果となっている。

一般的に、ダイオキシン類の水に対する溶解度は、低塩素化物になるほど高くなるデータが示されているが、今回の結果はこれとは異なる結果となっている。これはオクタノール/水分配係数に従っているものと考えられ、オクタノール/水分配係数の高い高塩素化物の溶出率が高いことを示している。溶出においてはダイオキシン類は水に溶解しているのではなく、ダイオキシン類の親油性物質への溶解に依存しているものと考えられ、ダイオキシン類は有機溶媒、界面活性剤、他の有機物などに結合した形で水中を移動しているものと思われる。

表 6-14 原灰及び各溶出液のダイオキシン (PCDD) 各同族体の濃度割合
単位：(%)

カラム実験飛灰	T4CDD	P5CDD	H6CDD	H7CDD	OCDD
原灰	0.39	1.85	8.52	36.51	52.74
蒸留水溶出	2.88	0	3.48	16.81	76.83
塩濃度 3 % 溶出	1.56	0	0	21.40	77.04
塩濃度 2 % 溶出	0	0	2.74	18.93	78.33
塩濃度 1 % 溶出	0	0	2.34	18.22	79.44
LAS1000mg/l 溶出	1.43	0	3.47	19.62	75.47
LAS100mg/l 溶出	0	0	0	22.55	77.45
メタノール 20% 溶出	0.38	0	2.85	19.87	76.90
メタノール 10% 溶出	0	0	1.55	19.86	78.58
メタノール 100mg/l 溶出	3.32	0	3.02	18.13	75.53
蒸留水 1 ケ月浸漬	0	0	3.14	20.94	75.92
塩濃度 3% 1 ケ月浸漬	0.46	0.95	3.16	17.73	77.71

施設 No.14 飛灰	T4CDD	P5CDD	H6CDD	H7CDD	OCDD
原灰	9.76	21.95	29.27	23.17	15.85
蒸留水溶出	14.46	0	0	40.36	45.18
塩濃度 3 % 溶出	6.94	0	16.67	31.25	45.14
塩濃度 2 % 溶出	0	10.68	21.14	34.09	34.09
塩濃度 1 % 溶出	0	4.63	11.67	24.23	59.47
LAS1000mg/l 溶出	5.98	7.05	14.32	29.91	42.74
LAS100mg/l 溶出	0	0	0	18.70	81.30
メタノール 20% 溶出	3.81	7.36	17.98	29.97	40.87
メタノール 10% 溶出	10.38	20.77	18.03	34.43	34.43
メタノール 100mg/l 溶出	0	0	15.57	34.43	50.00

* 溶出液は全て 1 μm ろ液での値。

(8) ダイオキシシン類溶出関連物質

①pH

カラム実験飛灰の各溶出液の pH は、海水 1 ケ月浸漬の 8.7 を除いて 10~11.2 の範囲にあり安定していた。pH がアルカリ側にあるのは原灰の影響によるものと思われる。混合灰の pH は 9.9 であった。

施設 No.14 飛灰の pH は 12.5~13.2 の範囲内にあり、安定していた。混合灰の pH も 12.7 であり、カラム実験飛灰よりもさらにアルカリ側にあった。これも原灰の影響によるものと思われる。

②EC

カラム実験飛灰の EC は蒸留水溶出で 18.9mS/cm、海水溶出では塩濃度 3 % で 50.2 mS/cm、2 % で 42.5mS/cm、1 % で 30.5mS/cm であり、塩濃度が高くなるに従い、EC も高くなる傾向を示した。LAS 溶出では 1000mg/l で 21.3mS/cm、100mg/l で 21.5mS/cm であり、蒸留水溶出よりも若干高い値であるが、LAS 濃度による変化はみられなかった。メタノール溶出では、20% で 12.0mS/cm、10% で 16.5mS/cm、100 mg/l で 21.3mS/cm であり、メタノール濃度が高くなると EC は低くなる傾向が認められた。メタノール 100mg/l の EC は蒸留水溶出の EC とほぼ同じ値である。海水 1 ケ月浸漬では 57.8mS/cm であり、塩濃度 3 % 溶出とほぼ同じ値、蒸留水 1 ケ月浸漬では 19.5mS/cm であり、これも蒸留水溶出とほぼ同じ値であった。

施設 No.14 飛灰の EC は蒸留水溶出で 27.9mS/cm であり、カラム実験飛灰に比べて 10mS/cm 程度高い。海水溶出では塩濃度 3 % で 57.3mS/cm、2 % で 52.2mS/cm、1 % で 43.5mS/cm であり、塩濃度が高くなるに従い、EC も高くなる傾向を示した。LAS 溶出では 1000mg/l で 34.0mS/cm、100mg/l で 34.1mS/cm であり、蒸留水溶出の約 2 倍の値であるが、LAS 濃度による変化はみられなかった。メタノール溶出では、20% で 20.1mS/cm、10% で 25.3mS/cm、100mg/l で 33.8mS/cm であり、メタノール濃度が高くなると EC は低くなる傾向が認められた。カラム実験飛灰とは異なり、メタノール 100mg/l の EC は蒸留水溶出の約 2 倍の値であった。

全般的に、マトリックス成分が存在すると EC が増加する傾向が認められるが、ダイオキシシン類の溶出挙動とは一致しておらず、EC が増加する試験条件ではダイオキシシン類の溶出率は減少する傾向にある。

③TOC

カラム実験飛灰の TOC は蒸留水溶出で 5mg/l、混合灰の蒸留水溶出で 19mg/l であり、混合灰では焼却灰由来の有機物の溶出が考えられる。海水溶出では塩濃度 3 % で 2mg/l、2 % で 3mg/l、1 % で 6mg/l であり、塩濃度が低くなるほど TOC は増加する傾向にあるが、塩濃度 1 % の TOC は蒸留水溶出の TOC とほぼ同じである。塩濃度が高い場合には塩析効果が考えられるので、疎水性の有機物が粒子側に吸着し、ろ紙に

捕集されていると思われる。LAS 溶出では 1000mg/l で 13mg/l であり、蒸留水溶出の 2.6 倍の値であった。100mg/l 溶出では 6mg/l であり、蒸留水溶出とほぼ同じ値であった。メタノール溶出では、20%で 52900mg/l、10%で 27800mg/l、100mg/l で 43mg/l であり、メタノール添加量の増加に従って増加している。メタノール溶出における TOC の増加は、そのほとんどがメタノールそのものによるものといえる。海水 1 ケ月浸漬、蒸留水 1 ケ月浸漬ではどちらも 4mg/l であり、蒸留水溶出とほぼ同じ値であった。海水 1 ケ月浸漬（塩濃度 3 %）の TOC は塩濃度 3 %溶出の 2 倍の値であるが、これは時間的な要因によるもので、時間の経過とともに徐々に溶出していったものと考えられる。

施設 NO.14 飛灰の TOC は蒸留水溶出で 3mg/l、混合灰の蒸留水溶出で 167mg/l であり、混合灰では焼却灰由来の多量の有機物の溶出が考えられる。海水溶出では塩濃度 3 %で 13mg/l、2 %で 4mg/l、1 %で 8mg/l であり、カラム実験飛灰とは逆に塩濃度が高くなるほど TOC は増加している。LAS 溶出では 1000mg/l で 23mg/l、100mg/l で 11mg/l であり、蒸留水溶出に比べてそれぞれ約 8 倍、4 倍の値であった。メタノール溶出では、20%で 58300mg/l、10%で 28700mg/l、100mg/l で 34mg/l であり、メタノール添加量の増加に従って増加している。カラム実験飛灰と同様、TOC の増加は、メタノールによるものといえる。

ダイオキシン溶出濃度と TOC 濃度の関係を図 6-11、図 6-12 に示す。図 6-12 は TOC 濃度が高いメタノール溶出のデータを除いた場合の関係を示している。

図に示すように、カラム実験飛灰では TOC の増加に伴ってダイオキシン類の溶出量も増加する傾向にあるが、明確な相関関係は認められない。メタノール溶出では TOC のほとんどはメタノールに由来するため TOC 濃度が極端に高いが、LAS 溶出、メタノール溶出ではダイオキシン類の溶出に伴って、有機物も溶出されていることが考えられる。海水溶出では塩濃度が高い場合には、塩析の影響により数値上の溶出率は低下していると考えられるが、溶出の極大点が塩濃度 1 %付近にあるとすれば、ダイオキシン類の溶出に伴っていくらかの有機物が溶出していることは十分に考えられる。1 ケ月浸漬では他の溶出試験に比べ、灰と溶媒の物理的な混合、攪拌がほとんどないため、TOC の溶出が少なかったものと思われる。

施設 No.14 飛灰については、LAS 溶出、メタノール溶出では TOC の増加に従ってダイオキシン類の溶出量も増加しているが、海水溶出では TOC 濃度とダイオキシン溶出量との関係は明確ではなく、図からも負の相関を示していると思われる。しかしながら海水溶出での TOC 濃度は、蒸留水溶出での TOC 濃度より高いものであり、海水の存在により TOC が溶出していることが考えられる。

④Fe

Fe はカラム実験飛灰、施設 No.14 飛灰の蒸留水溶出でそれぞれ 0.2mg/l 検出されている他は、いずれの溶出条件においても検出されておらず、Fe の溶出濃度とダイオキシン類の溶出量との関係は明らかではない。

⑤n-ヘキサン抽出物質

カラム実験飛灰の n-ヘキサン抽出物質は、蒸留水溶出では未検出、混合灰で 1.4mg/l であり、焼却灰由来の溶出が考えられる。海水溶出では塩濃度 3 % で 1.2mg/l、2 % で 1.2mg/l、1 % で 1.0mg/l であり、塩濃度による変化はないが、海水による溶出が認められる。LAS 溶出では 1000mg/l で 1.0mg/l、100mg/l で 1.0mg/l であり、海水溶出と同様に LAS 濃度による変化はないが、LAS による溶出が認められる。メタノール溶出では 20% で 1.0mg/l、10% で 1.4mg/l、100mg/l で 1.8mg/l であり、メタノール濃度が低くなるに従い、n-ヘキサン抽出物質の溶出濃度が増加する傾向が認められる。海水 1 ケ月浸漬では 2.0mg/l であり、塩濃度 3 % 溶出の約 2 倍の濃度である。また蒸留水 1 ケ月浸漬では 1.4mg/l であり、長期間による浸漬により n-ヘキサン抽出物質の溶出量が増加している。

施設 No.14 飛灰では、蒸留水溶出で 0.6mg/l、混合灰で 2.0mg/l であり焼却灰由来の溶出が認められる。海水溶出では塩濃度 3 %、1 % では未検出、2 % で 0.6mg/l であり、海水による溶出量の増加は認められない。LAS 溶出では 1000mg/l で 1.2mg/l、100mg/l で 1.0mg/l であり、LAS 濃度による溶出量の変化はないが、LAS による溶出が認められる。メタノール溶出では 20% で 0.8mg/l、10% で 1.4mg/l、100mg/l で 1.2mg/l であり、メタノール濃度による溶出量の変化はカラム実験飛灰ほどではない。

ダイオキシンの溶出挙動と n-ヘキサン抽出物質の濃度変化をみると、カラム実験飛灰、施設 No.14 飛灰とも関係は明らかではない。

⑥陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤は LAS 溶出を除いて、全ての条件で検出されておらず、陰イオン界面活性剤の溶出濃度とダイオキシン類の溶出量との関係は明らかではない。

⑨フミン・フルボ酸

フミン酸は全ての条件で検出されなかった。

フルボ酸は施設 No.14 混合灰の蒸留水溶出で 0.42mg/l と最も高い値が検出された。この他は、施設 No.14 飛灰の塩濃度 3 % 溶出で 0.034mg/l、メタノール 20% 溶出で 0.076mg/l、カラム実験飛灰の塩濃度 2 % 溶出で 0.022mg/l 検出され、施設 No.14 の試料の方が検出される頻度は高かった。

施設 No.14 の混合灰蒸留水溶出における、ダイオキシン類の原灰からの溶出率は最も高いものであり、TOC、低級脂肪酸、フルボ酸等の有機物の溶出量も多い。こう

した有機物類の溶出とダイオキシン類の溶出にはなんらかの関係があるものと考えられ、原灰に含まれる有機物の種類、濃度を調査することも重要と考えられる。

施設 No.14 飛灰のメタノール 20%溶出におけるダイオキシン類の原灰からの溶出率も高いものであるが、その他にダイオキシン類の溶出率が高い塩濃度 1 %溶出、LAS1000mg/l 溶出ではフミン酸、フルボ酸とも検出されておらず、ダイオキシン類の溶出量との関係は明らかでない。カラム実験飛灰でも同じ傾向が認められる。

⑩アルコール類

アルコール類はメタノール溶出におけるメタノールを除いて、全ての条件で検出されておらず、アルコール類の溶出濃度とダイオキシン類の溶出量との関係は明らかでない。

⑪低級脂肪酸

カラム実験飛灰は、蒸留水溶出では全て未検出、混合灰ではシュウ酸が 21mg/l 検出された。海水溶出ではシュウ酸のみが検出され、塩濃度 3 %で 0.83mg/l、2 %で 0.74mg/l、1 %で 0.96mg/l であり、塩濃度が変化しても溶出量はほとんど変わらなかった。LAS 溶出では 1000mg/l で 0.96mg/l のシュウ酸のみが検出され、100mg/l では全て未検出であった。メタノール溶出では 20%、10%で蟻酸のみが検出され、20%で 3.1mg/l、10%で 4.5mg/l であった。100mg/l ではシュウ酸、蟻酸が検出され、シュウ酸が 0.64mg/l、蟻酸が 2.1mg/l であった。1ヶ月浸漬では、海水、蒸留水ともシュウ酸のみ検出され、海水 1ヶ月で 0.41mg/l、蒸留水 1ヶ月で 0.81mg/l であった。

施設 No.14 飛灰は、蒸留水溶出では全て未検出、混合灰ではシュウ酸が 8.0mg/l、L-アスコルビン酸+リンゴ酸+キナ酸（ピーク分離ができなかったため）が 6.8mg/l、L-乳酸が 37mg/l、蟻酸が 18mg/l、酢酸が 58mg/l 検出され、L-乳酸、酢酸の濃度が高かった。施設 No.14 混合灰では最も多くの種類の脂肪酸が溶出しており、焼却灰の性状に起因しているものと考えられる。施設 No.14 飛灰のその他の溶出条件では、全ての脂肪酸が未検出であった。

飛灰におけるダイオキシンの溶出挙動と n-ヘキサン抽出物質の濃度変化をみると、カラム実験飛灰、施設 No.14 飛灰とも関係は明らかではない。しかしながら、原灰からのダイオキシン類溶出率が最も高かった施設 No.14 混合灰の蒸留水溶出では、5（7）種の脂肪酸が高い濃度で溶出しており、また TOC の溶出濃度も高い。

6-1-3 まとめ

(1) 蒸留水溶出

カラム実験飛灰、混合灰では混合灰の方が溶出濃度、溶出率ともに低いものであった。施設 No.14 飛灰、混合灰では、溶出濃度は同程度であったが、原灰からの溶出率は混合灰の方が数倍高いものであり、焼却灰を混合したことの影響が認められる。また、飛灰原灰からの溶出率は施設 No.14 の方が数倍高いものであった。

蒸留水溶出では、原灰の性状によって、ダイオキシン類の溶出挙動も異なる結果であった。

(2) 海水溶出

塩濃度 1 %、2 % 溶出でカラム実験飛灰、施設 No.14 飛灰とも、蒸留水溶出に比べて溶出量が増加したが、3 % 溶出では逆に溶出量は減少した。塩濃度が溶出に影響を与えているのは明らかであり、ある濃度までは溶出が増加し、それ以上の濃度になると塩析効果で溶出量が減少しているものと考えられる。今後、塩濃度の条件幅を細かく設定して実験を行う必要がある。

(3) LAS 溶出

LAS100mg/l では蒸留水溶出とほぼ同程度の溶出量であったが、1000mg/l では 100mg/l 溶出の数倍高い溶出量であった。LAS 溶出においては、界面活性剤の臨界ミセル濃度が関与しているものと考えられる。

(4) メタノール溶出

メタノール 10%、100mg/l 溶出では、蒸留水溶出に比べて同程度か若干高い溶出量であったが、メタノール 20% 溶出では蒸留水溶出の数倍高い溶出量であった。

メタノール 20% 溶出の 0.45 μ m ろ液では、溶出量は蒸留水溶出と同程度かそれ以下に減少しており、メタノール溶出では LAS 溶出と同様に、コロイドを形成していることが考えられる。

(5) 海水浸漬

浸漬時間が長ければ、ダイオキシン類の溶出量も増加することが確認された。特に海水浸漬（塩濃度 3 %）で顕著であり、ろ液は 0.45 μ m ろ紙でろ過しているが、蒸留水振とう溶出、塩濃度 3 % 振とう溶出の数倍高い溶出量であった。

(6) ダイオキシン類同族体の溶出挙動

カラム実験飛灰の同族体溶出パターンは、全ての溶出条件において、原灰の同族体濃度分布パターンと類似していた。同族体ごとの溶出率は高塩素化物ほど高くなる傾向にあり、特に OCDD の溶出液中の濃度割合は原灰の OCDD 濃度割合を超えるものであった。

一方、施設 No.14 飛灰の同族体溶出パターンは、全ての溶出条件において、原灰の同族体濃度分布パターンとは異なるものであり、カラム実験飛灰と同様に高塩素化物ほど溶出量は多くなる傾向であった。特に H7CDD、OCDD の溶出液中の濃度割合が、原灰の濃度割合を超えていた。

今回の溶出実験における同族体の溶出挙動は、オクタノール/水分配係数に従っているものと考えられ、オクタノール/水分配係数の高い高塩素化物の溶出率が高いことを示している。

(7) ダイオキシン類溶出関連物質

今回行ったダイオキシン類溶出関連物質の中で、ダイオキシン類の溶出量と相関が認められそうなものはカラム実験飛灰の TOC 濃度であり、他の項目については、明確な関係は認められなかった。

溶出挙動試験 2（溶出 WG、衛生院チーム）

6-2-1 研究概要

1) 研究目的

焼却灰主体埋立処分場からのダイオキシン類（DXNs）の浸出実態に鑑み、処分層内における DXNs の挙動、特に浸出水への溶出に与える影響因子を明らかにすることを目的とした。特に、底灰との混合埋立を想定し、底灰中の未燃炭素由来成分と pH の影響について検討した。さらに、DXNs 以外の燃焼由来と考えられる有機成分を測定し、DXNs の溶出挙動との関係を検討した。

2) 研究内容

a. 概要：2 種類の飛灰試料について、1 種類の底灰（1mm 以下）を 1:4 の割合で混合し、pH を硝酸を用いて 4～11 程度の範囲で 3 段階 [4, 7, 11] にできるだけ維持して、振とう溶出試験を行った。溶出試験の操作は基本的に環告 13 号法に準じた。得られた溶出液について、1 μ m のガラス繊維濾紙でろ過後、ろ液中の化学成分の分析を行った。

b. 試料：以下の 3 つの焼却灰ならびに飛灰試料を実験に用いた。

飛灰試料：No. 14（MF）と挙動部会 B カラム実験灰（FF）、底灰試料：No. 14（MB）

c. 溶出試験：表 6-2-1 に示すような焼却灰および飛灰の組み合わせについて、硝酸を用いて、pH4、7 および 11 を維持する溶出試験を、環境庁告示第 13 号法に従い行った。

表 6-2-1 溶出試験の構成

	pH		
	4	7	11
MF+MB	○	●	○
FF+MB	○	●	○
FF	○	●	○
MB	○	●	○

○および●は測定項目の違いを表す

（表 6-2-2 参照）

d. 分析

溶出試験で得られた各溶出液について、表 6-2-2 に示す項目を測定した。

表 6-2-2 測定項目

項目	溶出液(表 6-2-1 参照)
電気伝導度 (EC)、水素イオン濃度 (pH)	○●
紫外部吸光度 (E220、240、260)	○●
溶存有機炭素濃度 (DOC)、生物化学的酸素要求量 (BOD)	○●
無機塩・金属類 (Cl、Cd、Pb、Ca、Fe)	○●
揮発性脂肪酸 (VFAs、15 種)	○●
低級アルコール類 (3 種)	○●
ダイオキシン類	○●
コプラナ PCB 類	●
ポリクロロビフェニル類 (PCBs、Cl : 1 10)	●
クロロベンゼン類 (CBzs、Cl : 3 6)	●
クロロフェノール類 (CPhs、Cl : 1 5)	●
ポリクロロナフタレン類 (PCNs、Cl : 1 8)	●
多環芳香族炭化水素類 (PAHs、16 種)	●

6-2-2 研究結果

(1) 溶出液のマトリックス

溶出液の pH は、無調整で 10~11 程度であり、pH 4 および 7 の試験で硝酸を加えて pH を調整しながら溶出試験を行った。Cl は MF+MB および FF+MB の溶出液で 2000 mg/L 程度であり、pH の違いに係わらずほぼ一定であった。Ca は MB 単独・pH4 の溶出液で、100mg/g-ash (9400mg/L) であり、この主灰を混合した系の酸性側で溶出量が大きかった。その他の金属成分は一般に pH に依存した溶出挙動を示した。特に、Pb は FF 単独・pH 4 の溶出液で 550ug/g-ash (50mg/L)、FF+MB・pH 4 で 28ug/g-ash (2.6mg/L) の溶出があった(図 6-2-1 [上段])。なお、電気伝導度は酸性側で大きくなる傾向があるが、これは pH 調整のために硝酸を加えたためと考えられる。また、同様に、図には示していないが、紫外部吸光度も酸性側で加えた硝酸イオンの影響を受けているものと考えられる。

DOC は MB 単独の系で最も多く溶出し、酸性側で溶出量が大きかった (4300ug/g-ash [390mg/L]、図 6-2-1 [中段])。しかし、飛灰と主灰の混合系では、pH と DOC 溶出量との関係は明確ではなかった。溶出した DOC 成分の内訳は VFA が炭素換算で 0.02~25%、低級アルコール類が 0.01%以下 (FF 単独の系を除く) であった。VFA は酸性およびアルカリ性側で大きく、中性で小さくなる傾向があった。また、図 6-2-2 [上段] では、BOD における酸素要求量が全て二酸化炭素に変換されたと仮定し、生物化学的炭素消費量 (BCC) を計算した。この BCC を DOC 全体から差し引いた部分が難分解性の有機炭素と考えられるが、DOC に占める割合は 37~53% (FF 単独の系を除く) であり、飛灰と主灰の混合系で量的、割合的に顕著な差はなかった。

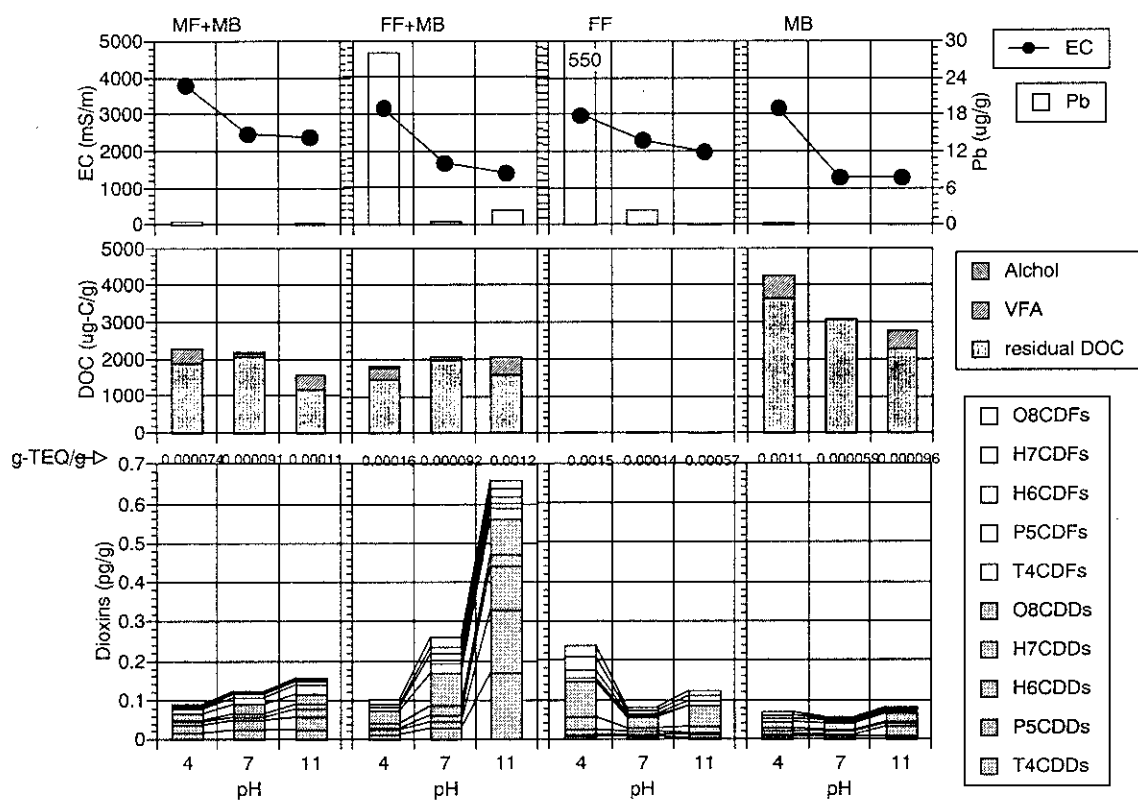


図 6-2-1 溶出試験結果 (その 1)

上段：電気伝導度および鉛、中段、VFAsおよびアルコール類、下段、ダイオキシン類

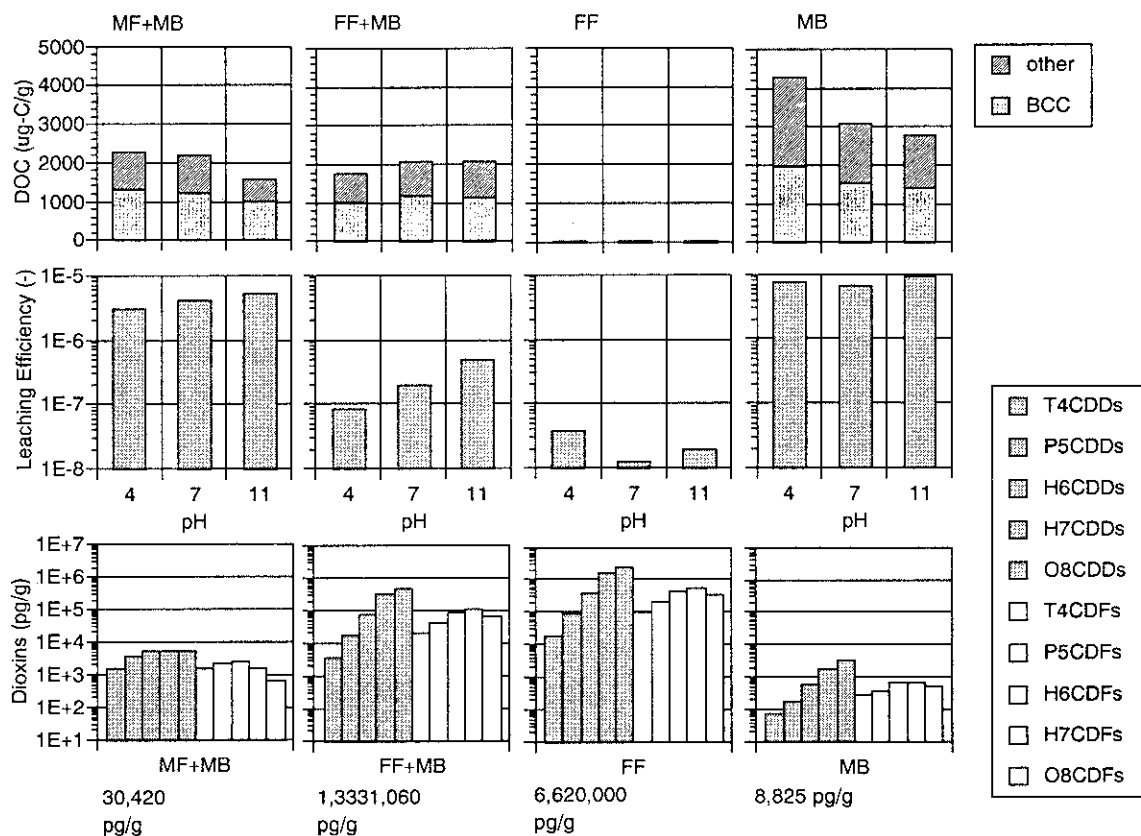


図 6-2-2 溶出試験結果 (その 2)

上段：生物分解性／難分解性有機炭素、中段、ダイオキシン類の溶出効率、
下段、灰のダイオキシン類含量

(2) ダイオキシン類の溶出挙動

今回の実験で得られた溶出液中のダイオキシン類濃度は、実測値で 6.9~59pg/L、毒性等価濃度 (I-TEF) で 0.0066~0.26pg-TEQ/L であり、浸出水中で実際に観測される濃度よりは低いレベルにあった。溶出量が最大となったのは FF+MB・pH11 の溶出液であり、0.66pg/g-ash (0.0012pg-TEQ/g-ash) であった。飛灰と主灰の混合系では、飛灰単独よりも pH が 7 および 11 の系でダイオキシン類の溶出量が大きくなった (図 6-2-1 [下段])。また、飛灰と主灰の混合系では、pH が高いほどダイオキシン類の溶出濃度が大きくなる傾向があった。さらに、焼却残渣のダイオキシン含有量 (図 6-2-2 [下段]) より溶出効率を求めると、飛灰単独では 10^{-8} オーダーであるのに対して、飛灰と主灰の混合系では 10^{-8} ~ 10^{-6} に、主灰単独では (元々の溶出量は小さいが) 10^{-6} 後半の溶出効率を得られた (図 6-2-2 [中段])。図 6-2-3 および 6-2-4 には同族体毎の溶出量を示す。ここでは飛灰と主灰の混合系、特にアルカリ側で、塩素数が小さいダイオキシンおよびフランの溶出が大きくなっていることが注目される。

以上、主灰との混合により飛灰からのダイオキシン類の溶出が促進されること、また、その傾向は pH の上昇とともに強まることが示された。これは、アルカリ側で主灰から溶出する成分、一おそらく有機物—が低塩素のダイオキシン類の溶出を促進しているものと考えられるが、その主原因は今回測定した有機物成分からは判断することはできなかった。

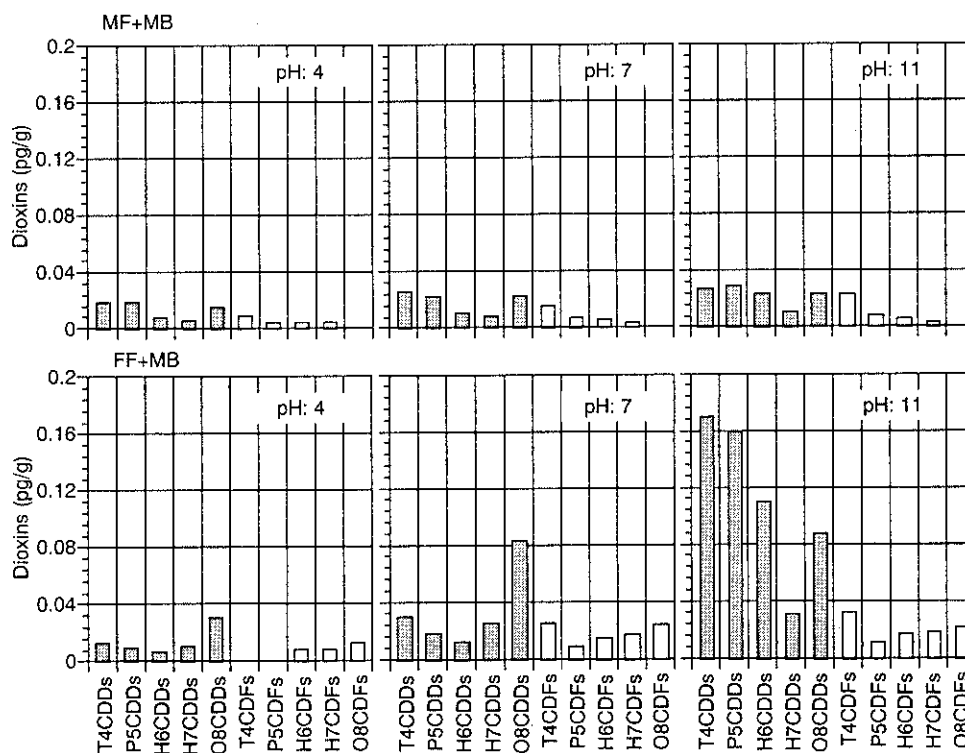


図 6-2-3 溶出試験結果 (その 3)

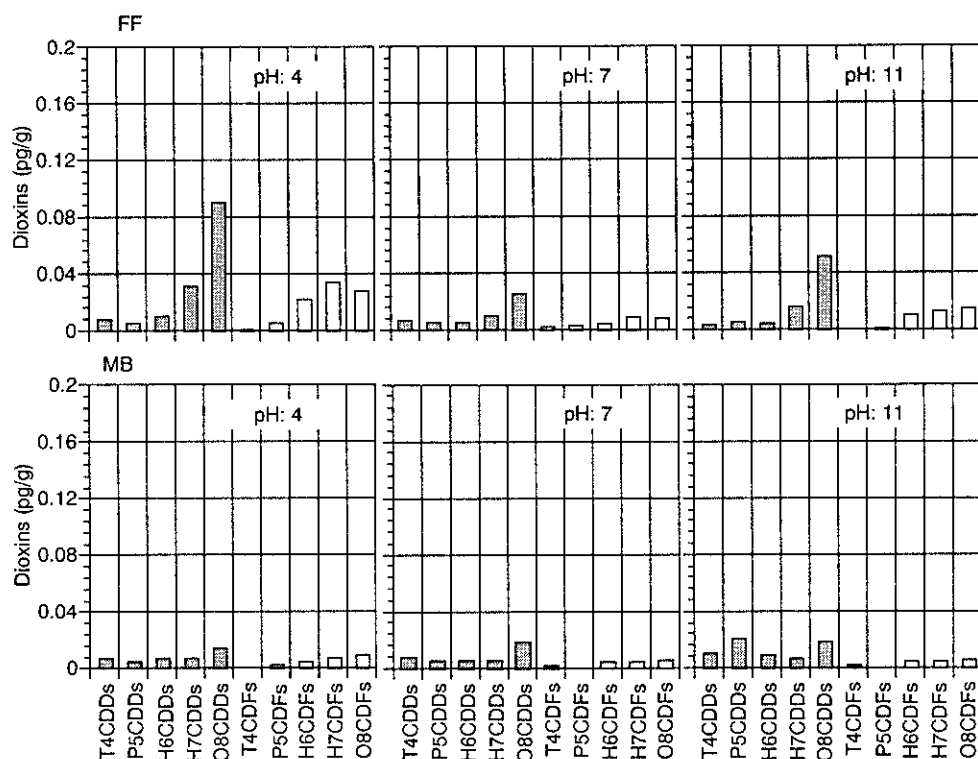


図 6 - 2 - 4 溶出試験結果（その 4）

（3）ダイオキシン類類縁物質の溶出挙動

MF+MB および FF+MB・pH7 の系でダイオキシン類縁化合物の溶出挙動を調べた。コプラナ P C B 類は、全ての溶出液で検出限界以下であった。また PAHs は Naphthalene が 10^3 ng/g-ash のオーダー、9H-Fluorene、Phenanthrene、Anthracene が $10^2 \sim 10^3$ pg/g-ash のオーダーで測定された。その他の含塩素有機化合物については、図 6 - 2 - 5 に結果を示した。PCBs は塩素数 2～5 の物質が検出され、 10^0 pg/g-ash のオーダーであった。CBzs は塩素数 3～6 までを測定し、 10^2 pg/g-ash のオーダーにあった。PCNs は塩素数 1～4 の物質が検出され 10^0 pg/g-ash オーダー以下であった。CPhs は塩素数 1～5 まで全てが検出され $10^2 \sim 10^3$ pg/g-ash オーダーにあった。PCBs および PCNs はダイオキシン類と同じか、若干高めオーダーで存在するのに対して、CBzs および CPhs は 100～1000 倍の濃度で溶出液中に検出されるため、分析の手間を考えると、これらの物質が、浸出水中でダイオキシン類のレベルや、焼却灰からのダイオキシン類の溶出ポテンシャルを予想する指標物質の候補となる。

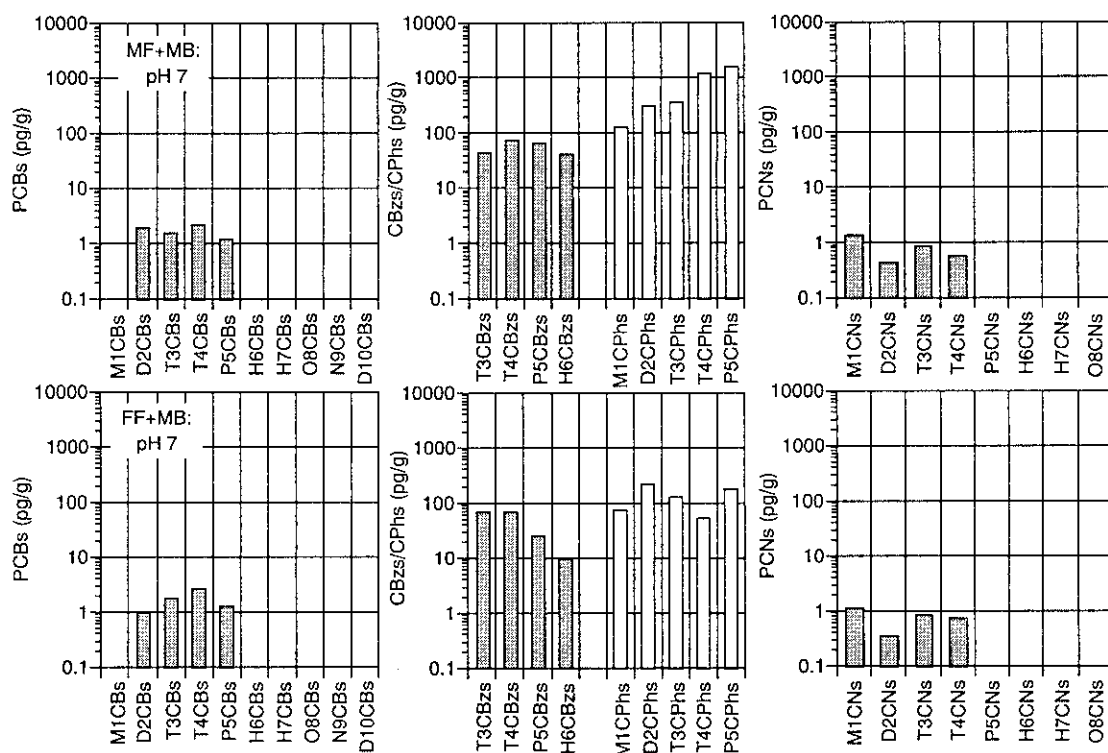


図 6-2-5 溶出試験結果 (その 5)

6-2-3 まとめ

処分層内における DXNs の挙動、特に浸出水への溶出に与える影響因子を明らかにするため、底灰との混合埋立を想定し、底灰中の未燃炭素成分と pH の影響について検討した。さらに、DXNs 以外の燃焼由来と考えられる有機成分を測定し、DXNs の溶出挙動との関係を検討した。その結果、主灰との混合により飛灰からのダイオキシン類の溶出が促進されること、また、その傾向は pH の上昇とともに高まることがわかった。また、CBzs および CPhs は 100~1000 倍の濃度で溶出液中に検出されるため、浸出水中でダイオキシン類のレベルや、焼却灰からのダイオキシン類の溶出ポテンシャルを予想する指標物質として、溶出挙動をさらに詳しく調べる必要がある。

第7章 水処理施設におけるダイオキシン類挙動調査（水・汚泥WG）

7-1 調査概要

1) 調査目的

平成9年度に実施した13ヶ所（施設 No.1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13）の浸出水処理施設実態調査の結果を参考に、平成10年度は5ヶ所（施設 No.4,9,14,16,17）の実態調査を行い、処理工程毎のダイオキシン類除去特性の検討を行った。最終年度である本年度は、より詳細な調査を実施するために、対象施設を2ヶ所に限定し、次の検討を行った。

(1)水処理工程毎のダイオキシン類除去特性、およびダイオキシン類とその他分析項目との関係について…対象：施設 No.14

(2)汚泥分解能調査…対象：施設 No.14

(3)脱水機まわりの汚泥収支について…対象：施設 No.14

(4)平成10年度補足調査…対象：施設 No.4 および No.14

2) 調査対象

調査対象の最終処分場は、平成10年度調査した施設 No.4 および No.14 とした。施設 No.4 は平成9年度調査では流入水のダイオキシン類濃度が14pg-TEQ/L、同じく平成10年度調査では134pg-TEQ/Lであった。

施設 No.14 は挙動部会も調査対象として扱っており、平成10年度調査では流入水のダイオキシン類濃度が2pg-TEQ/Lであった。参考として、これら最終処分場の概要を表7-1に示す。

表 7-1 平成10年度資料「実態調査対象処分場一覧」

3) 調査方法

(1) 水処理工程毎のダイオキシン類除去特性、およびダイオキシン類とその他分析項目との関係について…対象：施設 No.14

（精密分析）施設の第1凝沈入口および同出口、接触酸化槽入口、再ばっ気槽出口、第2凝沈入口および同出口部において採水する。1ヶ月間連続（土日を除く）して毎日2回採水し、10日分を1検体とする。ダイオキシン類および付帯分析項目の他、今回は新たにダイオキシン類の可溶化を促進する可能性のある微量有機物質を測定することとした。

（発生汚泥）第1凝集沈殿槽および第2凝集沈殿槽において、上記期間中に発生した汚泥をセジメントトラップ法により採取する。ダイオキシン類およびその他項目の分析を行う。

（活性汚泥）接触酸化槽、硝化槽、脱窒槽および再ばっ気槽の各生物処理槽内に付着して汚泥を採取する。また各槽底部の堆積汚泥を引き抜き、ダイオキシン類およびその他項目の分析を行う。

(2)汚泥分解能調査…対象：施設 No.14

活性汚泥を所定の期間、ビーカー内で曝気馴養し、期間前後のダイオキシン類を測定、ダ

イオキシン類の消失（分解）を調査する。

活性汚泥として、施設 No.14 の生物処理槽（脱窒槽）付着汚泥および第 2 凝集沈殿槽汚泥を用いる。採取した汚泥は持ち帰り、1 昼夜静置後、上澄み液を除き、実験開始まで冷暗所に保存する。

ビーカー内での MLSS 濃度を調整するために用いる液は、施設 No.14 の流入原水とし、汚泥採取時に採取する。採取した原水は持ち帰り後、1 μm フィルターでろ過し、採取汚泥と同様に実験開始まで冷暗所保存する。

実験試料量は 2 リットルとし、実験開始時の MLSS を 3000mg/l に調整する。それぞれの汚泥について 2 系列調整し、1 つは実験前のダイオキシン類分析用試料とし、他の 1 つは実験後のダイオキシン類分析用試料とする。

分解実験は静置状態で行い、溶存酸素濃度を保つためにエアレーションを行う。実験期間は 7 日とし、実験期間中は pH、溶存酸素量を毎日測定し、活性のチェックを行う。

ダイオキシン類の分析は実験開始前、後の試料について行い、SS 性、非 SS 性に分けて分析する（SS 性のろ過は 1 μm フィルターで行う）。

(3) 脱水機まわりの汚泥収支について…対象：施設 No.14

脱水機まわりのダイオキシン類収支を調査する。脱水前汚泥、脱水汚泥、脱離液についてダイオキシン類およびその他項目の分析を行う。

(4) 平成 10 年度補足調査…対象：施設 No.4 および No.14

平成 10 年度との比較をするために、施設 No.4 および施設 No.14 を対象に、原水と処理水濃度を測定する。

採水は、平成 10 年度と同様の調査手法により行う。両施設におけるサンプリング位置は平成 10 年度と同じ位置とする。すなわち、施設 No.4 においては原水として生物処理槽への流入水を、処理水として急速ろ過処理水を、施設 No.14 においては原水として第 1 凝沈への流入水を、処理水として活性炭塔処理水をそれぞれ採水する。

調査回数は 3 回とし、定常状態時での採水とする。調査にあたっては平成 10 年度と同様に、各処理工程での滞留時間を考慮し、処理水の採水は原水採水後、滞留時間だけ遅らせて処理水の採水を行う。また、原水、処理水とも 30 分間隔で 3 点ずつ採水し、分析機関にてコンポジットサンプルとして、分析に供することとした。

（分析項目）

ダイオキシン類、Co-PCB のほか一般項目として、pH、BOD、COD、SS、蒸発残留物、T-N、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、TOC、EC、Cl⁻、DO、E260、240、220 の分析を行う。

またダイオキシン類の可溶化を促進する可能性のある微量有機物質として、クロロベンゼン、クロロフェノール、LAS、フミン・フルボ酸、揮発性物質、アルコール類、低級脂肪酸類、n-ヘキサン抽出物質、フェノール類、陰イオン界面活性剤の分析も合わせて行う。

非 SS 性ダイオキシン類と非 SS 性 Co-PCB および微量有機物質の分析は、各試料を 1 μm フィルターでろ過したろ液について実施する。また、3 回行う調査のうち 1 回分については、0.45 μm フィルターでろ過したろ液についても分析を実施し、フィルターの差異による検討を行うこととした（但し、微量有機物質については除く）。

7-2 調査結果

1)調査時の状況（サンプリング時の状況）

表 7-2 「水処理施設におけるダイオキシン類挙動調査（水・汚泥WG）平成 11 年度採水時の状況」を参照

2)調査結果表

結果一覧表および同族体分布図を示す。なお、水質試料のろ過は特に記載がない場合は $1\mu\text{m}$ ろ過とした。

(単位説明)

クロロフェノール、クロロベンゼン：Total pg/l

ダイオキシン、Co-PCB：pg-TEQ/l、pg-TEQ/g(TEF:WHO,1997)

(用語説明)

揮発性物質 揮発性物質として下記の項目の分析を実施した。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペン、ベンゼン、クロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、ブromホルム、トルエン、キシレン

アルコール類 アルコール類として下記の項目の分析を実施した。

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール

各試料のダイオキシン類および各種水質の分析結果一覧として以下を参照。

表 7-3 平成 11 年度施設 No.14 工程別分析結果-1

表 7-4 平成 11 年度施設 No.14 工程別分析結果-2

表 7-5 平成 11 年度施設 No.14 工程別分析結果-3

表 7-6 平成 11 年度施設 No.14 各槽付着汚泥分析結果

表 7-7 平成 11 年度施設 No.14 脱水機まわり汚泥分析結果

表 7-8 平成 11 年度施設 No.4 原水、処理水分析結果-1

表 7-9 平成 11 年度施設 No.4 原水、処理水分析結果-2

表 7-10 平成 11 年度施設 No.14 原水、処理水分析結果-1

表 7-11 平成 11 年度施設 No.14 原水、処理水分析結果-2

表7-1 平成10年度資料/実態調査対象 処分場一覧（参考）

「平成10年度報告書/ 表5-1水処理施設部会実態調査対象処分場一覧および表5-3埋立地の状況」より抜粋

- ①活性汚泥
②接触ばっ気
③回転円板
④散水ろ床
⑤エレーション
⑥生物ろ過
⑦脱窒素
- ⑧凝集沈殿
⑨オゾン酸化
⑩砂ろ過
⑪活性炭吸着
⑫キレート吸着
⑬消毒
- ⑭Ca除去
⑮塩除去

処分場一覧

施設 番号	処 分 場 概 要					埋 立 実 績													排 水 処 理															備 考																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	種別	経過年数	立地	容 量 (10 ⁴ m ³)	残余率 (%)	種類別埋立比率						具 体 的 内 容							計画水量 原水/処水 (m ³ /日)	放流先	処 理 設 備																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
						可燃 ごみ	不燃 ごみ	粗大 ごみ	焼却 残渣	産廃	他	可燃ごみ	不燃ごみ	粗大ごみ	飛灰 埋立	DXN濃度 (ngTEQ/g)	焼 却 炉				産廃	生 物 処 理					物理化学処理					他																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
																	炉種別	ガスDXN (ngTEQ/Nm ³)				①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫		⑬	⑭	⑮																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
4	一廃	5	平地	50以下	70	—	—	○ 50 (w1%) 粉碎	○ 20 (w1%)	—	覆土 20 (w1%) 他 ＜10 (w1%)			不燃物 プラスチック 固化物	あり 主灰:飛灰 =7:3	飛灰 20 (新施設) (H11.1)	機バ	50 (旧施設) 0.01 (新施設)		8 5	河川		○						○	○		○																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

埋立地の状況

施設番号	降雨・浸出水の状況	月間降水量 (mm)			週間降水量 (mm)			調整槽の容量、埋立の状況	処理施設の状況	埋立方法	覆 土 方 法			覆土材質
		採水 3ヶ月前	採水 2ヶ月前	採水 1ヶ月前	採水 3週間前	採水 2週間前	採水 1週間前				即日覆土	中間覆土	最終覆土	
4	処理水量: 36m ³ /日 (10/19~14) 72m ³ /日 (10/15~)	データ無	→	→	→	→	→	調整槽容量: 684m ³ 埋立状況: 約23.4%埋立 埋立内容物: 粗大ごみ 52.8% 焼却残渣 23.4% その他・覆土 19.7%	全工程で処理実施。 (バイパスなし) 場内貯留なし。		○			粘土質
14	調査前日および当日に合計20mm 程度の降雨があり。河川水はうす く濁るが、浸出水量、水質に変化 なし。 浸出水量は、調査7日前から、概 ね定格の70m ³ /日を維持した。こ れ以前は40m ³ /日程度。水質には 大きな変動なし。	184	137	250	69	131	50	浸出水調整槽: 670m ³ (コンクリート水槽) 埋立の状況: 焼却灰専用埋立地であり、 特別な変動はなし。 平成10年度、中間覆土を施 工。	・カルシウム対策のため設 置した第1凝集沈殿槽は 施設稼働後、1年程度で 炭酸ソーダの添加は中止 している、自然沈殿のみ ・高塩類対策のため、1年 間のうちかんがい期は処 理水を埋立地内に戻し、 浸出水を循環している。	サンドイッチ方式 焼却灰をブルドーザーで 混合敷きならしし、一定 厚さで中間覆土を施工。 大雨時、浸出水循環時は 埋立地内上流に池を作り これに貯留。覆土の透水 係数が低く、浸出水の鉛 直移動はガス抜き管内。	×	○	未施工	現地発生土 (風化凝灰 岩)