6 . 各国の安全性評価方法比較

重金属を含有する廃棄物を最終処分する場合や廃棄物処理時に発生する副産物を再利用する場合には、環境保全上支障のないように、各国がそれぞれに判定基準を設けている。日本におけるこれまでの判定基準は、環境（生物系）に対する衝撃性・毒性について定量的に正確に吟味して安定型 - 管理型廃棄物として区分してきたとは言い難く、ある特定元素の特定条件下における暫定的数値に基づいて、これらの廃棄物を処分してきた嫌いがある。その結果、定められた滲出条件さえ満足すれば、必ずしも材料化学的・岩石学的に水圏に対して安定でないものを安定型と定義し、その条件で処分してきたと想像される。

一方、科学的には十分安定であるにもかかわらず、やや偏った解釈により、管理型として必要のない管理施策を行いながら高コストの処分がなされているものもあると考えられる。利用についても同様のことが言える。このため、今後の有害元素の処理に関する科学的な公開の議論を通して、広範な分野にわたる合理的な認識、理解を得る糸口として、各国の安全性評価方法の比較を行なう。

6.1 各国の溶出試験方法

日本及び諸外国の溶出試験法を表 6-1 に示すが、その設定における基本的な考え方は次の通りである。

6.1.1 日本（環境庁告示第 13 号試験、環境庁告示第 46 号試験）

(1) 環境庁告示第 13 号試験

沈降堆積型海洋投入によって処分される廃棄物から、有害物質を含む海水が 10 倍量排水として排出されるものと仮定し決定された。その後陸上の埋め立てにも適用されている。試験方法は、試料が紛状の場合は有姿のまま、成形体試料については粒径を 0.5~5mm に調整する。溶媒は、塩酸で pH5.8~6.3 に調整した常温の蒸留水を用いる。液固比（L/S=液体 mL：試料重量 g）が 10 となるよう混合し、振とう幅 4-5cm、毎分 200 回の速度で、6 時間平行振とうする。振とう後、孔径 1 μ m のガラス繊維濾紙を用いて濾過し、その濾液を検液とする。

(2) 環境庁告示第 46 号試験

土壤環境基準は、土壤中の汚染物質が溶出して汚染された地下水を、人間が摂取することによるリスクを防止するため定められたものであるが、一般廃棄物溶融スラグとそれを利用した二次製品等の適合性判定にも用いられている。

試験方法は、篩いで粒径 2mm 以下に調整した試料を用い、環境庁告示第 13 号試験と同じ溶媒、L/S、同じ条件で 6 時間平行振とうする。振とう後 10~30 分静置した後、毎分約 3000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターで濾過し、その濾液を検液とする。

表 6-1 各国の溶出試験法比較⁶⁻²⁾

国名	日本		ドイツ	フランス	米国/カナダ	スイス	オランダ		
	環告13号	環告46号	DIN 38414 S4	AFNOR X31-210	TCLP	TVA	Serial Batch	カラム試験	Availability Test
試料粒径	0.5~5mm	<2mm	<10mm	<4mm	<9.5mm	最終処分形状	<3mm	<3mm	<125 μ m
溶媒	蒸留水+HCl	蒸留水+HCl	脱イオン水	脱イオン水	酢酸 or 同緩衝液	CO ₂ 飽和溶液	脱イオン水	脱イオン水	脱イオン水+HNO ₃
pH	pH 5.8~6.3	pH 5.8~6.3			pH 2.88/4.93	(pH 5.6)	pH 4	pH 4	pH 7.4(維持)
試料量(g)	>50	>50	100	150	100	100~200	40		16
液固比(mL/g)	10	10	10	10	20	10	20	0.1-10	100
温度(°C)	常温	常温	—	恒温槽湯浴	22.3±3	—	—	—	—
抽出容器*	—	—	2L フラスコ	1.5Lフラスコ (径100mm)	PEボトル	ボトル	1L PE容器	直径5cm 長さ20cm	ビーカー
攪拌方法	平行振とう 4-5cm幅200回/分	平行振とう 4-5cm幅200回/分	転倒振とう	縦回転 60rpm	回転 30±2rpm	CO ₂ 100mL/分	振とう	フリップフロー通水	スターラー
抽出時間(h)	6	6	24	16	18	24	24×5段階		3×2段階
抽出回数	1	1	1~2	1~3	1	1~2	1~5	7	1~2
空気との接触	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし		あり
固液分離法**	1 μ m GFF	遠沈3000rpm20分 + 0.45 μ m MF	0.45 μ m MF	0.45 μ m MF or 遠沈>2000G	加圧濾過 0.6~0.8 μ m GFF	0.45 μ m MF	0.45 μ m MF	0.45 μ m MF	0.45 μ m MF
備考	粉体試料は有 姿で行う	土壌環境基準と リサイクル物の試験			溶媒は前試験 で決定				最大溶出可能量 を把握する試験

*PE:ポリエチレン

**GFF:ガラス繊維濾紙 MF:メンブレンフィルター

6.1.2 ドイツ (DIN 38414 S4)

固体状、ペースト状の廃棄物と汚泥に適用する。10mm 未満に調整した試料 100g に 1L の蒸留水を加える。試料が浮遊するように 24 時間転倒振とうする。0.45 μm のメンブランフィルターで濾過した後、pH と導電率を測定し、金属類を分析する。

6.1.3 フランス (AFNOR X31-210)

原則として有姿のまま試験に供するが、成形体の場合は試料を 4 時間蒸留水に浸漬し、その内部強度が $1\text{N}/\text{mm}^2$ 以下であれば 4mm 未満に粉碎を行う。試料 100g を口径 100mm 容量 1.5L のフラスコに入れ、純水 (導電率 $<0.2\text{M}$ オーム) 1L を加える。16 時間振とうした後、直ちに 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過するか 2000G 以上の遠心分離により固液分離する。また恒温槽を用い溶媒の温度による溶解度変化を抑えるよう工夫されている。

6.1.4 米国・カナダ (TCLP、EPA Method 1311)

この試験方法は、一般廃棄物と産業廃棄物が 19:1 の比率で混合埋め立てされた際に生じる有機酸と廃棄物との接触を想定している。

予備試験を行って廃棄物の酸緩衝能力を測定し、それによって酢酸緩衝液 (pH4.93) と酢酸溶液 (pH2.88) の 2 種類の溶媒を選択する。粒径 9.5mm 以下に調整した試料を L/S=20 で 24 時間回転振とうし 0.6-0.8 μm のガラス繊維濾紙を用いて吸引濾過する。酢酸溶液を用いた場合、廃棄物重量当りに添加される酢酸は、2meq/g である。

6.1.5 スイス (TVA)

この試験方法は、埋立て地における空気中の二酸化炭素による炭酸塩生成の影響を意識したものである。固形試料で $1\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の強度を有するものは有姿のまま試験に供する。開放系の容器に 100 ~ 200g の試料に L/S=10 となるよう蒸留水を加える。ここへ CO_2 を 100mL/min で吹き込み攪拌するとともに、溶媒を CO_2 飽和溶液とする。24 時間後濾過し、残渣に対して再び同一操作を繰り返し、得られた検液を分析する。

6.1.6 オランダ (NEN 7341、7343、7345)

今までに述べた単一バッチ試験では廃棄物の溶出特性の一側面しか示していないとの考えから数種の試験方法を組み合わせている。粉体状と成形体では廃棄物からの溶出挙動が異なることから、それぞれ別の試験方法を用いる。また粉体状廃棄物については、影響を把握するタイムスケールによって 3 種類の試験方法が用意されている。

表 6-2 粉状体の溶出試験方法

試験名	固液比	把握する影響
カラム試験 (NEN 7343)	L/S<10	短期的影響 (~ 50 年)
連続バッチ試験 (NEN 7343)	10<L/S<100	中期的影響 (50 ~ 100 年)
アベイラビリティ試験 (NEN 7341)	L/S=100	最大溶出可能量 (500 年程度)

(1)カラム試験 (NEN 7343)

粉状体廃棄物の短期的な溶出挙動を把握するための試験方法である。試験は直径 5cm、高さ 20cm 以上のプラスチック製カラムに試料の厚さが直径の4倍以上となるように試料を充填し、pH4 の硝酸溶液を上昇流で流す。最終的な L/S が 10 になるまで継続して行う。L/S が 0.1-0.2、0.2-0.5、0.5-1.0、1.0-2.0、2.0-5.0、5.0-10.0 の 6 回に分けて溶出液を採取し、それぞれ分析する。

(2)連続バッチ試験 (NEN 7343)

粉状体廃棄物の中期的な溶出挙動を把握するための試験方法である。試験は粒径 3mm 以下の試料と pH4 の硝酸溶液を用い L/S=20 の条件で混合攪拌し、24 時間振とうを行う。試験後、0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し、残渣には再度 L/S=20 の条件で硝酸溶液と混合攪拌し、24 時間振とうを行う。これを 5 回繰り返し、最終的な累積の L/S を 100 とする。

(3)アベイラビリティ試験 (NEN 7341)

最終処分後に廃棄物が溶出によって環境に放出する最大溶出可能量を把握するための試験方法である。試験は試料 8g に蒸留水 400mL を加え、pH 監視自動滴定装置を用いて、攪拌しながら 1N の硝酸を適宜加え、pH7 に 3 時間維持する。0.45 μm のメンブランフィルターで濾過し、残渣には再度蒸留水 400mL を加え、同様に pH4 に 3 時間維持する。最終的な溶出量を試料 1g 当たりの溶出した金属量で評価する。

(4)タンクリーチング試験 (NEN 7345)

成形処理された廃棄物あるいは再利用物についての溶出試験方法。4cm $\times$ 4cm $\times$ 4cm 以上の成形体試料を L/S=5 の条件で溶媒(pH4 の硝酸溶液)に浸漬し静置する。溶媒を、6 時間、1 日、2.25 日、4 日、9 日、16 日、36 日、64 日後に新しく交換し、回収した溶媒を検液とする。

6.2 各国の利用基準

廃棄物処理で発生する副産物の、各国の利用基準を表 6-3 に示すが、概要は次の通りである。

6.2.1 日本

正式な基準はないが一般廃棄物溶融スラグについては、土壌の代替物として利用する際の安全性を考慮し、T-Hg、Cd、Pb、Cr⁶⁺、As、Se の 6 種類について土壌環境基準を目標基準とすることが望ましいとされている。溶出試験方法は環境庁告示第 46 号を用いる。

6.2.2 ドイツ

一般廃棄物の焼却灰を道路用建設資材として用いる場合の規定があり、Hg、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Cl、SO₄、CN、導電率、pH について基準値が定められている。溶出試験方法は DIN 38414 を用いる。

表 6-3 各国の利用基準⁶⁻²⁾

国名	日本	ドイツ	フランス	スイス	オランダ
基準	スラグに係る目標基準 「一般廃棄物の溶融固化物に係る目標基準」平成10年3月26日	焼却灰の道路建設資材 ドイツ国内規定 ³⁾ (TL HMVA-SIB) 1995	焼却灰の道路建設材としての再利用基準 フランス環境庁1995年4月 ⁴⁾	国家の規制は議論中 (1999年8月現在) ⁵⁾	建設物質関連法令 ¹⁾ (Building Materials Decree)
考え方	「土壌の汚染に係る環境基準」を満足すれば、各用途に用いられた場合であっても十分に安全と考えられる。項目については、25項目のうち、有機物は溶融固化の過程で概ね分解され、銅は農用地に限る項目であることから、これらは除外する。	都市ごみ焼却灰を粒状の道路建設資材としてリサイクルする場合の環境に対する適合基準。	クラスV 焼却灰が道路建設材として直接再利用できる。しかし、水との接触には若干の制限がある。	"Inertstoff"(ベストクラス) 焼却灰はベストクラスとミディアムクラス"Reststoff"に区分される。"Inertstoff"は道路の建設資材として利用可能。しかし、国の専門家により、時々より厳しい基準が議論されている。	建設物質からの周辺土壌及び表面水への100年当りのimmission (混入量)に対して規制を設けている。成形体に対しては拡散が溶出を支配する。NEN7345のタンクリーニング試験を行う。成形体の場合、タンクリーニング試験結果とアベイリビリティ試験結果から100年当りの溶出量を計算によって求めた下記のImmission Value ²⁾ と比較する。
溶出試験方法	環境庁告示46号	DEV S4 (DIN 38414)	AFNOR X31-210	TVA	NEN7345タンクリーニング試験 (成形体用)
単位	液中濃度 [mg/l]	液中 [mg/l]	固体中 [mg/kg]	液中 [mg/l]	固体表面積 [mg/m ²]からの100年当りの溶出量
基準値	T-Hg 0.0005 Cd 0.01 Pb 0.01 Cr ⁶⁺ 0.05 As 0.01 Se 0.01 地方自治体の基準 千葉県溶融スラグ利用促進指針 平成8年3月 千葉県 上記と同様であるがスラグ単体が基準値を満足しない場合も、二次製品が満足すれば利用可 埼玉県溶融スラグ利用指針 平成9年3月 埼玉県 スラグ単体の評価。スラグを焼結固化、セメント固化して利用する場合はPbの基準は0.05[mg/l]に緩和される。また、含有量についても下記の基準がある。 含有量基準 Cd 9[mg/kg] Pb 600[mg/kg] As 50[mg/kg] T-Hg 3[mg/kg]	Hg 0.001 Cd 0.005 Pb 0.05 Cr 0.05 Cu 0.3 Zn 0.3 Ni 0.04 Cl 250 SO ₄ 600 CN 0.02 導電率 600[mS/cm] pH 7~13[-]	Hg 0.2 Cd 1 Pb 10 Cr ⁶⁺ 1.5 As 2 SO ₄ 10000 TOC 1500 Solubles% 5	Hg 0.005 Cd 0.01 Pb 0.1 Cr ⁶⁺ 0.01 As 0.01 Cu 0.2 Zn 1 Ni 0.2 Ba 0.5 Sn 0.2 Co 0.05 F 1 CN 0.01 pH 6~12[-] Water-soluble% 0.5 Al 1 Cr ⁶⁺ 0.05 NH ₃ /NH ₄ (asN) 0.5 NO ₂ ⁻ 0.1 SO ₃ ²⁻ 0.1 S ²⁻ 0.01 PO ₄ ³⁻ (asP) 1 DOC(asC) 20 炭化水素 0.5 親脂性有機塩素化合物 (asCl) 0.01 塩素系溶剤 (asCl) 0.01 含有量基準 灼熱減量 3[%] TOC 3[%] Cd 10[mg/kg] Pb 500[mg/kg] Hg 2[mg/kg] Cu 500[mg/kg] Ni 500[mg/kg] Zn 1000[mg/kg]	Hg 4.5 Cd 12 Pb 1275 Cr 1500 As 435 Se 15 Cu 540 Zn 2100 Ni 525 Ba 6300 Sn 300 Sb 39 Co 300 Mo 150 V 2400 Cl 30000 ^{a)} SO ₄ 45000 ^{b)} Br 300 ^{c)} F 14000 ^{c)} CN(free) 15 CN ^(complexed) pH>5 75 CN ^(complexed) pH<5 75 SCN ⁻ - ^{a)} Cl濃度 5000mg/l以上の塩水湖と海水に適用される場合は基準値は無い ^{b)} Cl ₂ SO ₄ は一年間の溶出量mg/m ² と明示されている。 ^{c)} Cl濃度 5000mg/l以上の塩水湖or海水に直接接触する場合、Fは56000、SO ₄ は180000 mg/m ² になる。

- 1) Prof. Dr. Ir. Ch. F. Hendriks, Mrs. J. S. Raad, Report: Principles and background of the Building Materials Decree in The Netherlands, Materials and Structures Vol. 30, January-February, pp. 3-10 1997
- 2) H. A. van der Sloot, PRESENT STATUS OF WASTE MANAGEMENT IN THE NETHERLANDS, Waste Management, Vol. 16, Nos. 5/6, pp. 375-383, 1996.
- 3) Pfirang-Stotz, Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ashes as Granular Base Material in Road Construction Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice pp. 85-90 1997
- 4) A. Bouchelaghem, MC Magnie, V. Mayeux, QUARRUES REINFORCEMENT WITH STABILIZED, BOTTOM ASHES Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice p. 115-123 1997
- 5) ABB 社調査結果(1999年8月)

6.2.3 フランス

一般廃棄物の焼却灰を道路用建設資材として用いる場合の規定があり、Hg、Cd、Pb、Cr⁶⁺、As、SO₄、TOC、Solubles について基準値が定められている。溶出試験方法は AFNOR X31-210 を用いる。

6.2.4 オランダ

建設物質からの周辺土壌および表面水への 100 年当たり混入量に対して規制を設けており、Hg、Cd、Pb、Cr、As、Se、Cu、Zn、Ni、Ba、Sn、Sb、Co、Mo、V、Cl、SO₄、Br、F、CN(free)、CN⁻、SCN⁻ について基準値が定められている。溶出試験方法は NEN 7345 (タンクリーチング試験) を用いる。

6.3 試験方法の比較

各国が独自の溶出試験方法と利用基準を定めて管理を行っているが、エコセメントをサンプルとして各種溶出試験方法による試験結果⁶⁻¹⁾の差を査定する。

6.3.1 エコセメントの性状

セメント 450g、蒸留水 225g、砂 1350g を 20 の恒温室で練り混ぜ、材令 28 日まで封緘養生したモルタルを作って溶出試験を実施した。使用したエコセメントと普通ポルトランドセメントの化学組成は表 6-4 に示す通りである。

表 6-4 セメントの化学組成

	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
エコメント	1.26	16.72	7.97	4.41	60.46	1.86	4.30	0.20	0.01	0.71	1.30	0.08	0.029
普通メント	1.48	21.58	4.52	2.92	64.96	1.29	2.10	0.20	0.50	0.20	0.14	0.07	0.004

(mg/kg)

	Pb	Cr	As	Cd	Hg	Se	CN	Cu	F	B	Zn
エコメント	21	178	70	0.3	0.008	<0.5	<1	1064	276	60	2740
普通メント	105	80	11	1.7	0.006	0.5	<1	340	318	24	478

6.3.2 溶出試験結果

溶出試験はエコモルタルと普通モルタルについて日本 (環境庁告示第 46 号試験) 米国 (TCLP)、スイス (TVA)、アベイラビリティー試験 (NEN 7341) 方法に基づいて実施した。試験結果を表 6-5、6-6 に示す。

表 6-5 エコモルタルのバッチ式溶出試験結果

	Pb	Cr ⁶⁺	As	Cd	T-Hg	Se	CN	Cu	F	B	Zn	Fe	T-Cr	pH
環告46号	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.08	0.02	N.Q	N.Q	12.8
TCLP	N.Q	0.28	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.13	N.Q	0.37	2.5	N.Q	0.24	6.4
TVA	N.Q	(0.007)	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.06	N.Q	0.09	0.74	N.Q	N.Q	6.4
NEN 7341	N.Q	0.11	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	1.5	N.Q	0.33	4.1	0.34	0.17	-

単位：mg/L、N.Q：定量下限値未満、()：定量下限未満、検出下限以上の値

表 6-6 普通モルタルのバッチ式溶出試験結果

	Pb	Cr ⁶⁺	As	Cd	T-Hg	Se	CN	Cu	F	B	Zn	Fe	T-Cr	pH
環告46号	N.Q	0.02	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	12.8
TCLP	N.Q	0.20	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.13	0.4	0.13	N.Q	N.Q	0.16	10.8
TVA	N.Q	(0.010)	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.02	N.Q	0.11	0.13	0.08	N.Q	6.4
NEN 7341	N.Q	0.12	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	0.40	0.6	0.21	0.70	0.17	0.12	-

単位：mg/L、N.Q：定量下限値未満、()：定量下限未満、検出下限以上の値

この結果、同じ成分の素材でも試験方法によって溶出結果に違いが見られる。溶出試験の結果から単位試料重量当たりの溶出量を表 6-7、表 6-8 に示す。

表 6-7 エコモルタルのバッチ式試験における溶出量 (単位：mg/kg)

	Cr ⁶⁺	Cu	F	B	Zn	Fe	T-Cr	pH
環告46号	0.0	0.0	0.0	0.8	0.2	0.0	0.0	12.8
TCLP	5.6	2.6	0.0	7.4	50.0	0.0	4.8	6.4
TVA	0.0	0.6	0.0	0.9	7.1	0.0	0.0	6.4
NEN 7341	11.5	156.6	0.0	34.4	427.9	35.5	17.7	-

表 6-8 普通モルタルのバッチ式試験における溶出量 (単位：mg/kg)

	Cr ⁶⁺	Cu	F	B	Zn	Fe	T-Cr	pH
環告46号	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.8
TCLP	4.0	0.0	8.0	2.6	0.0	0.0	3.2	10.8
TVA	0.0	0.2	0.0	1.1	1.2	0.8	0.0	6.4
NEN 7341	12.6	42.0	63.0	22.0	73.5	17.8	12.6	-

アベイラビリティ試験が最も溶出量が多く、環境庁告示第 46 号試験が最も溶出量が少ない。これらは、溶媒の pH 調整、試料粒径、振とう方法、振とう時間等の影響によるものと考えられる。また、この試験素材自体が溶出試験検液の pH に影響を与えていることも、差が出る一因となっている。

6.3.3 溶出試験の課題

日本の廃棄物溶融スラグの溶出試験は、“「土壌の汚染に係る環境基準」を準用すればどの用途に用いられた場合であっても十分に安全である”との考えに基づき環境庁告示第 46 号を用いている。裏返せば、土壌として利用しない限り適用基準は“過剰品質”になっているとも言える。

廃棄物溶融スラグは、5.1 で見たように、そのまま埋め戻し材として用いるケースは少なく、何らかの形で複合化、固形化して有効利用している。したがって、廃棄物溶融スラグが利用される環境は、製品形状、曝されるガス雰囲気、水・湿潤の有無、pH、複合する材料との反応の有無等土壌環境基準で想定しているものと大きく異なっている。

廃棄物溶融スラグ中の有害物質の周辺環境に与える影響の実態を把握するためには、廃棄物溶融スラグが利用されている様々な形態や環境条件と、その中での溶出挙動について系統的に調査し整理する必要がある。

参考文献

- 6-1. 廃棄物学会：エコセメント製品の重金属類溶出試験に関する検討委員会報告書
- 6-2. 水谷聡：各国における安全性評価試験 平成 12 年度廃棄物学会セミナー「焼却灰の適正処理と有効利用における安全性」
- 6-3. 貴田晶子：一般廃棄物溶融スラグとエコセメントの安全性評価 平成 12 年度廃棄物学会セミナー「焼却灰の適正処理と有効利用における安全性」