〈論 文〉

都市ごみ焼却飛灰の毒性とカドミウムの寄与

金子 栄 廣* 山 口 稔* 池 田 太*

Toxicity of Municipal Solid Waste Incinerator
Fly Ash and the Contribution of CadmiumHidehiro KANEKO*, Minoru YAMAGUCHI*
and Futoshi IKEDA*

* Department of Civil & Environmental Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu 400 Japan

Abstract

Fly ash from a municipal solid waste incinerator is regulated under the hazardous waste regulation "Waste under Special Control", according to the Amendment of the Waste Disposal and Public Cleaning Law in Japan, because it contains high concentrations of heavy metals which are available for leaching.

To evaluate the toxicity of fly ash, at first, a fly ash leachate was prepared according to the Japanese standard leaching procedure. The chemical analysis of the leachate showed that one of the possibly most toxic substances was cadmium. The toxicity of the leachate and cadmium was determined by algal assay and *Daphnia* acute toxicity test. The results showed that the leachate was about 10 times more toxic to the growth of algae, and 20 to 30 times more toxic to the survival of *Daphnia* than expected from its cadmium concentration.

The toxicity interaction between cadmium and the other constituents in the leachate was also examined. The toxicity of cadmium showed additive effect with the other constituents in the leachate in algal assay. In *Daphnia* test, however, cadmium showed antagonistic effect.

Key words: MWI fly ash, leachate, algal assay, *Daphnia* test, hazardous waste

1. はじめに

一般廃棄物の焼却に伴って発生する飛灰は低沸点の重金属などを高濃度を含むことから有害性が指摘され、その対策について検討が進められてきた¹⁾。その結果、平成3年の「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」の改正では、焼却飛灰のうち法律上「ばいじん」に該当するものは特別管理一般廃棄物に指定され、所定の処理を施さなければ最終処分ができないこととなった。

現在その無害化処理の方法としては厚生大臣指定の4種の方法が具体的に示されている²⁾が、いずれの方法も所定の溶出操作を行ったときの規制対象6成分

(水銀、カドミウム、鉛、6価クロム、ヒ素およびセレン)の溶出濃度を基準値以下にすることを処理目標としている。

しかし、廃棄物には人間の諸活動に使われた様々な物質が混入していることを考えれば、現在の基準が満たされたからといって環境影響の懸念がなくなったとは言いきれない。例えば、最終処分された飛灰あるいはその処理物から有害成分が溶出し、その周辺の水環境に汚染が生じたときには、そこに棲息する様々な生物あるいはその生態系に影響が及ぶ可能性があるもので、生態系への影響も含めて有害性を評価することが必要である。

* 山梨大学工学部土木環境工学科 〒400 山梨県甲府市武田4-3-11

現に、バーゼル条約や EC での有害廃棄物の定義あるいはわが国の特別管理廃棄物指定における有害特性の考え方の中で、生態毒性という用語が廃棄物の有害性の一概念に挙げられており³⁾、生態系への影響について配慮すべきことが認識されてきている。しかし、廃棄物の有害性を生態毒性の観点から評価する試みはいくつか報告されている^{4)~8)}ものの、焼却飛灰については十分な評価が行われていないのが現状である。

そこで、本研究では、生態毒性評価手法として古くから用いられている藻類成長阻害試験ならびにミジンコ急性毒性を用いて都市ごみ焼却飛灰の溶出毒性を調べるとともに、分析結果から供試飛灰中の主要有害成分の一つと予測されるカドミウムがその毒性にどれほど寄与しているのかについて評価した。

2. 実験方法

2.1 試料と溶出液の調製

ストーカー型の都市ごみ焼却炉に付帯する電気集塵器により捕捉された飛灰（消石灰噴霧なし）を試料として用いた。

溶出液の作成には種々の方法があるが、本研究では飛灰自体に由来する毒性を評価するのが目的であるため、純水を溶媒として用い、外部から化学物質の添加を一切行わない方法で、わが国の公定法でもある環境庁告示13号法に準じて飛灰溶出液を作成した。

2.2 成分の分析

得られた飛灰溶出液について pH の測定ならびに重金属の分析を行った。

分析の対象とした重金属は、カドミウム、クロム、銅、鉛、亜鉛および水銀である。水銀以外の金属については、溶出液を王水分解した後フレイム原子吸光法により定量した。また、水銀は過マンガン酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸カリウムによる処理を行った後、フレイムレス原子吸光法により定量した。

2.3 藻類成長阻害試験

供試藻類には、緑藻 *Selenastrium capricornutum* (NIES-35) を用いた。なお、これは(財)地球・人間環境フォーラムより分与されたものである。

試験培地には、毒性試験用として推奨されている培地のひとつである AAP 培地⁹⁾、藻類保存用に推奨されている C 培地¹⁰⁾の希釈列のうち予備実験で増殖速度が最大となった 1/2 希釈のもの（以下 1/2 C 培地という）ならびに 1/2 C 培地の EDTA 濃度を10倍にした 1/2 C' 培地の 3 種類を用いた。各培地の組成を Table 1 に示す。

まず、段階的に濃度を設定した検液希釈列に培地成分を添加した培養液を用意した。各培養液をそれぞれ

Table 1 Media used for algal assay

Components	Test Medium		
	AAP	1/2C	1/2C'
Macronutrients (mg/L)			
NaNO ₃	25.5		
NaHCO ₃	15.0		
K ₂ HPO ₄	1.04		
MgSO ₄ ·7H ₂ O	14.7	20	20
MgCl ₂	5.70		
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4.41		
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		75	75
KNO ₃		50	50
Na ₂ -β-glycero-phosphate		25	25
Micronutrients (μg/L)			
Na ₂ EDTA·2H ₂ O	300	1500	15000
FeCl ₃	96.0	294	294
H ₃ BO ₄	186		
MnCl ₂	264	54	54
ZnCl ₂	3.27		
ZnSO ₄ ·7H ₂ O		33	33
CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.43	6	6
CuCl ₂	0.009		
Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O	7.26	3.75	3.75
Vitamin B ₁₂		0.05	0.05
Biotin		0.05	0.05
Thiamine HCl		5	5

5本のL字試験管に10mℓずつ分注した後、高圧蒸気滅菌した。これに同じ培地で予め7日間培養した藻類を接種し、25℃、3,000luxの白色蛍光灯連続照明下で培養した。

接種は試験培地10mℓに対して前培養液を0.1mℓ加えることにより行った。接種直後における藻類細胞密度は、AAP培地の場合には約 5×10^4 cells·mℓ⁻¹、1/2 C培地の場合には約 9×10^4 cells·mℓ⁻¹ならびに1/2 C'培地の場合には約 1×10^5 cells·mℓ⁻¹となった。

培養開始後、毎日OD (Optical Density; 測定波長420nm) を測定することによって各L字試験管内での藻類の増殖を定量した。培養開始後1日から4日にかけて対数増殖期が認められたので、この間のデータを用いて比増殖速度 μ を算出した。

対照試験での比増殖速度 μ_b とし、所定の検液存在下での増殖速度低下率すなわち $\mu/\mu_b \times 100\%$ を求め、これが50%になるときの検液濃度をEC₅₀と定義し、これを毒性の強さの指標とした。なお、EC₅₀とその95%信頼区間は、 $\mu/\mu_b \times 100\%$ が検液濃度の対数の増加に対して直線的に減少すると認められる範囲のデータに最小自乗法を適用して求めた回帰直線とその95%信頼区間に基づいて算定した。

2.4 ミジンコ急性毒性試験

山梨大学キャンパス内の池より採取後、クローン化

し、実験室で飼育している *Daphnia pulex* を供試生物とした。

ミジンコの飼育は Table 2 に示した組成の人工軟水⁹⁾10l を満たしたプラスチック製の13l 容の水槽で行った。水温は20℃とし、白色蛍光灯により水面で約2,000lux の照度で13時間明11時間暗の照明を行った。餌には *S. capricornutum* を週2回の頻度で与えた。

毒性試験では、十分に曝気した人工軟水で所定濃度に希釈し pH を7.0に調整した検液の希釈列を作成し、各濃度のもを30ml 入れたシャーレにミジンコを10個体放した。なお、OECDのガイドライン¹¹⁾では生後24時間以内のオオミジンコを用いることになっているが、本研究での飼育条件では世代管理および試験に十分な数のミジンコの確保が困難であったので、体長1mm 程度に成長したミジンコを用いることとした。

所定の時間毎にミジンコの生存数を調べた。ミジンコの生死は、まず目視により遊泳が認められるものを生体と判定し、次いでそれ以外のもののうち細いガラス棒で軽く触れたときに遊泳するものを生体、遊泳しないものを死体と判定した。

同一濃度の希釈検液について5群の試験を行い、各群の生存数から生存率を求め、プロビット法によって半数致死濃度 LC_{50} を求めた。

2.5 飛灰溶出液の EC_{50} 、 LC_{50} の表現方法

通常、 EC_{50} あるいは LC_{50} は試験対象成分の濃度として表記されるが、飛灰溶出液の場合、複数の成分が混在するとともに、ほとんどの成分の濃度が未知であるため通常の表記ができない。そこで、以下のように定義した希釈率 (D.R.; dilution ratio) によって表記することとした。

$$\text{希釈率 (D.R.)} = \frac{\text{希釈検液中の飛灰溶出液体積}}{\text{希釈検液体積}}$$

3. 結果と考察

3.1 飛灰溶出液の分析結果

飛灰溶出液の重金属の分析結果と陸上埋立基準値を Table 3 に示す。この溶出液のカドミウムおよび鉛の濃度は埋立基準を超えていた。特にカドミウムは基準値の150倍もの高い値を示した。また、規制の対象には

なっていないが、亜鉛も高濃度に含まれていた。なお、この溶出液の pH は6.86であった。

以上の結果ならびにカドミウムが藻類やミジンコに対して強い毒性^{12)~14)}があることが知られていることから、以下の藻類成長阻害試験ならびにミジンコ急性毒性試験では、この溶出液の毒性を評価すると同時にカドミウムの毒性も調べ、溶出液の毒性に対する寄与についても検討することとした。

3.2 飛灰溶出液の毒性

溶出液について AAP 培地を用いて藻類成長阻害試験を行った結果を Fig. 1 に示す。溶出液中には重金属などの藻類の成長を阻害する成分だけでなく、藻類の成長を促進する成分も含まれている可能性があり、その希釈の程度に応じてその影響が現れることも考えられた。しかし、1/3,000から1/1,000の希釈率の範囲では希釈率の対数の増加に対して $\mu/\mu_b \times 100\%$ が直線的に減少しているので、2.3の方法によって EC_{50} を求めた。同様に 1/2C 培地ならびに 1/2C' 培地についても EC_{50} を求めると Table 4 のようになった。

Table 3 Metals in the MWI fly ash leachate and their regulatory levels for landfill

Metals	Detected (mg/L)	Regulatory Level (mg/L)
Cd	45.1	0.3
Cr	<0.2 ^{a)}	1.5 ^{b)}
Cu	0.59	-
Fe	0.19	-
Hg	0.0011	0.005
Mn	5.87	-
Pb	2.61	0.3
Zn	513	-

a) measured as total Cr

b) regulated as Cr^{6+}

Fig. 1 Effect of the fly ash leachate on the algal growth rate in the AAP medium

Table 2 Composition of reconstituted soft water used for *Daphnia* culturing

Compound	Concentration (mg/L)
NaHCO ₃	48
CaSO ₄ ·2H ₂ O	30
MgSO ₄	30
KCl	2.0

Table 4 EC₅₀ and its confidence interval of the MWI fly ash leachate

Media	EC ₅₀ (D.R.)*)	95% C.I. (D.R.)*)
AAP	1/1754	1/1667 - 1/2000
1/2C	1/ 592	1/ 588 - 1/ 667
1/2C'	1/ 196	1/ 175 - 1/ 250

*) dilution ratio of leachate

Fig. 2 Effect of the fly ash leachate on the survival percentage of *Daphnia*

使用した培地のうち OECD の化学品検査ガイドライン¹⁵⁾で藻類成長阻害試験用培地として推奨している成分濃度に適合しているのは AAP 培地のみである。しかし、その推奨値よりも栄養レベルならびに EDTA 濃度が高く、最も感度の低かった 1/2C' 培地でも 1/200 程度に希釈しても藻類の成長に影響がみられ、この溶出液の毒性が強いことがわかった。

一方、ミジンコ急性毒性試験では Fig. 2 のような結果となった。試験時間毎の LC₅₀ を求めると Table 5 のようになり、この溶出液はミジンコに対しても強い毒性を示した。

3.3 溶出液の毒性とカドミウムの毒性の比較

塩化カドミウム溶液を検液とし、藻類成長阻害試験ならびにミジンコ急性毒性試験によってカドミウムの毒性を調べた結果を Table 6 ならびに Table 7 に示す。文献値と比較すると AAP 培地を用いた藻類成長阻害試験の EC₅₀ は既存の報告に対して約 3 倍高い¹²⁾あるいは同程度¹³⁾の値となった。また、ミジンコ急性毒性試験の LC₅₀ は *Daphnia magna* での試験値¹⁴⁾よりやや小さい値となった。

Table 5 LC₅₀ and its confidence interval of the MWI fly ash leachate

Test period (hrs)	LC ₅₀ (D.R.)*)	95% C.I. (D.R.)*)
6	1/ 413	1/ 435 - 1/ 385
12	1/ 694	1/ 769 - 1/ 666
24	1/ 935	1/1000 - 1/ 909
48	1/4170	1/5000 - 1/3330

*) dilution ratio of leachate

Table 6 EC₅₀ and its confidence interval of the cadmium solution

Media	EC ₅₀ (mgCd/L)	95% C.I. (mgCd/L)
AAP	0.18	0.17 - 0.19
1/2C	0.63	0.61 - 0.66
1/2C'	2.9	2.6 - 3.2

Table 7 LC₅₀ and its confidence interval of the cadmium solution

Test period (hrs)	LC ₅₀ (mgCd/L)	95% C.I. (mgCd/L)
6	2.23	2.06 - 2.38
12	1.55	1.44 - 1.71
24	1.05	0.98 - 1.13
48	0.302	0.279 - 0.333

飛灰溶出液に含まれているカドミウムの毒性が溶出液自体の毒性のどの程度を占めているかを調べるため、溶出液を EC₅₀ あるいは LC₅₀ のレベルに希釈したときのカドミウム濃度 (A) とカドミウムを単独で与えたときの EC₅₀ あるいは LC₅₀ (B) とを Table 8 のように比較した。

藻類成長阻害試験では、各試料の EC₅₀ は使用する培地の種類によって大きく異なったが、B/A の値は概ね 7~14 の範囲に収まった。このことから、この溶出液の毒性はそこに含まれるカドミウム濃度から推定されるよりもおよそ 10 倍強いことがわかった。

EC₅₀ 値でみると安全側で評価するには感度が最もよい AAP 培地を用いる方がよいといえるが、溶出液の毒性がカドミウム濃度から推定されるよりどの程度強いかを B/A によって評価する場合には使用する培地の種類はあまり影響しないと考えられる。むしろ、栄養レベルあるいはキレート剤濃度の高い培地の方がカドミウムの寄与が小さく評価される、すなわち安全側で評価できる傾向がみられた。

ミジンコ急性毒性試験では試験時間によって B/A に多少のばらつきがみられたが、概ね 20 から 30 の範囲となった。したがって、ミジンコに対する溶出液の毒

Table 8 Toxicity comparison between the fly ash leachate and cadmium solution

Test method	Cd Conc. at EC ₅₀ or LC ₅₀		B/A
	Leachate (A) (mgCd/L)	Cd Sol. (B) (mgCd/L)	
<u>Algal assay</u>			
AAP	0.026	0.18	6.9
1/2C	0.073	0.63	8.6
1/2C'	0.21	2.9	14
<u>Daphnia test</u>			
6 hrs	0.109	2.23	20.5
12 hrs	0.0650	1.55	23.8
24 hrs	0.0482	1.05	21.8
48 hrs	0.0108	0.302	27.9

性は、カドミウム濃度から推定されるよりも20～30倍強いことがわかった。

3.4 溶出液中のカドミウムと他成分の相互作用

Table 8 の B/A の値からこの飛灰溶出液は藻類ならびにミジンコに対してカドミウム濃度から予測されるよりもかなり高い毒性があることが明らかとなった。しかし、この比が溶出液の毒性に対するカドミウムの寄与を表しているとは結論づけることはできない。溶出液の毒性に対するカドミウムの寄与を知るためには、カドミウムと溶出液中の他の成分との毒性相互作用について調べる必要がある。そこで、以下のように図解的手法¹⁶⁾によりその相互作用について調べた。

まず、溶出液に塩化カドミウムを添加した液(以下、混合液という)を用意した。すなわち、AAP 培地および 1/2C 培地による藻類成長阻害試験とミジンコ急性毒性試験においては、溶出液を各試験での EC₅₀ または LC₅₀ のレベルに希釈した溶出液に各試験での塩化カドミウム液の EC₅₀ または LC₅₀ と等しくなるようにカドミウムを添加したいわゆる等効力混合液を用意した。また、1/2C' 培地を用いた藻類成長阻害試験では、希釈率 1/300 の溶出液に 0.45～1.5mgCd・l⁻¹ となるように段階的に塩化カドミウムを添加した混合液と、2.3 mgCd・l⁻¹ のカドミウム液に 1/500～1/1,000 の範囲で段階的に希釈率を変えた飛灰溶出液を添加した混合液とを用意した。

次に、それぞれの混合液について毒性試験を行い、EC₅₀ または LC₅₀ を求めた。

Fig. 3 は試験時間を48時間に設定したミジンコ急性毒性試験による飛灰溶出液、塩化カドミウム溶液ならびに混合液の LC₅₀ を示したものである。横軸にはもとの飛灰溶出液を基準とした希釈率をとってあるが、希釈率は飛灰溶出液中のカドミウム以外の成分の濃度に比例するので、この横軸は溶出液中のカドミウム以外の成分の濃度を表していることになる。カドミウム

Fig. 3 Toxicity interaction between cadmium and other constituents in the fly ash leachate determined by Daphnia test

が他の成分と相加的に毒性を発揮するのであれば、この図において混合液の LC₅₀ はもとの溶出液の LC₅₀ とカドミウム溶液の LC₅₀ とを結ぶ直線上にプロットされるはずである。しかし、実際の混合液の LC₅₀ は、相加的な場合よりも高濃度側にプロットされた。このことから、両者の毒性が拮抗的に作用すると判断された。

また、飛灰溶出液の LC₅₀ と混合液の LC₅₀ を希釈率で比較するとほぼ等しくなっている。このことは、この飛灰溶出液にカドミウムを添加してもその毒性が変わらないことを示している。逆に言えば、この溶出液からカドミウムを除去してもその毒性は全く減少しないということになる。したがって、この溶出液の毒性に対してカドミウムはほとんど寄与していないと結論づけられた。

同様に、3種類の培地を用いた藻類成長阻害試験で

Fig. 4 Toxicity interaction between cadmium and other constituents in the fly ash leachate determined by algal assay

の飛灰溶出液、カドミウム溶液および混合液の EC_{50} を図示すると Fig. 4 のようになった。どの培地を使用しても、同一培地で求めた溶出液の EC_{50} とカドミウム液の EC_{50} とを結ぶ直線上に混合液の EC_{50} はプロットされた。このことから、藻類の成長に対しては、溶出液中のカドミウムとそれ以外の成分との毒性は相加的に作用すると判断できた。したがって、この飛灰溶出液からカドミウムを除去することができればその毒性は $1/7 \sim 1/12$ だけ低減できると考えられる。

4. おわりに

都市ごみ焼却飛灰の毒性ならびにそれに対するカドミウムの寄与について、試料飛灰から得られる溶出液を試料として藻類成長阻害試験およびミジンコ急性毒性試験を行うことにより評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 溶出液は、藻類の成長ならびにミジンコの生存に対して強い毒性を示した。

2) 溶出液中のカドミウムは埋立基準の150倍も高い濃度を示し、分析上は主要な有害成分と考えられた。しかし、毒性試験の結果、溶出液の毒性はカドミウム濃度から推定されるよりも、藻類の成長に対して10倍程度、ミジンコの成長に対して20~30倍も強かった。

3) 溶出液の毒性に対するカドミウムの寄与の仕方は、藻類に対しては相加的であった。しかし、ミジンコに対しては拮抗的で、寄与が小さいことがわかった。

以上、都市ごみ焼却飛灰は、現在の法規制上重要と考えられる成分の濃度から推定されるよりもかなり高

い毒性を示す場合があることが示せた。バイオアッセイは複数の成分の混合する系の毒性を総合的に評価できるので、廃棄物の毒性を総合的に評価するのに有効と考えられる。今後、従来の分析的手法との併用を図ることによって、より効果的な有害廃棄物管理ができるものと考えられる。

(原稿受付 1995年12月27日)

(原稿受理 1996年4月1日)

参考文献

- 1) 勸廃棄物研究財団 (1989~1991) 灰の安定化等処理技術開発技術プロジェクト報告書 (昭和63年度~平成2年度)。
- 2) 勸廃棄物研究財団 (1993) 特別管理廃棄物シリーズIII: 特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル, pp.31-44, 化学工業日報社。
- 3) 高月紘, 酒井伸一 (1993) 有害廃棄物, pp.2-41, 中央法規。
- 4) U.S. EPA (1980) Toxicity of leachates, EPA-600/2-80-057。
- 5) Plotkin, S. and Ram, N.M. (1984) Multiple bioassays to assess the toxicity of sanitary landfill leachate, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**, 197-206。
- 6) Walsh, G.E., Duke, K.M. and Foster, R.B. (1982) Algae and crustaceans as indicators of bioactivity of industrial wastes, *Water Research*, **16**, 879-883。
- 7) Mezzanote, V., Sora, S., Viganò, L. and Vismara, R. (1988) Using bioassays to evaluate the toxic and mutagenic properties of landfill leachate, ISWA 88 proceedings of the 5th international solid waste conference, **1**, 131-136。
- 8) 細見正明 (1993) マイクロトックスによる水質評価, 用水と排水, **35** (4), 35-38。
- 9) APHA-AWWA-WPCF (1989) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed., pp.8-18, American Public Health Association, Washington, DC。
- 10) Watanabe, M. M. and Nozaki, H. (1994) NIES-Collection List of Strains, 4th Ed., p.30, National Institute for Environmental Studies, Environment Agency, F-60-'93/NIES。
- 11) 勸化学品検査協会 (1981) OECD guidelines for testing of chemicals, pp.843-847, 第一法規。
- 12) Bartlett, L. and Rabe, F.W. (1974) Effects of copper zinc and cadmium on *Selenastrum capricornutum*, *Water Research*, **8**, 179-185。
- 13) Vasseur, P. and Pandard, P. (1988) Influence of some experimental factors on metal toxicity to *Selenastrum capricornutum*, *Toxicity Assessment*, **3**, 331-343。
- 14) Attar, E.N. and Maly, E.J. (1982) Acute toxicity of cadmium, zinc and cadmium-zinc mixtures to *Daphnia magna*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **11**, 291-296。
- 15) 勸化学品検査協会 (1981) OECD guidelines for testing of chemicals, pp.831-841, 第一法規。
- 16) 白須泰彦, 吐山豊秋 (1982) 毒性学概論, pp.28-29, 朝倉書店。