報 文

ホタテ貝中腸腺の焼却処理における含有重金属の物質収支

古 崎 睦*

Mass balance of heavy metals contained in mid-gut gland of
scallops for incineration process

Atsushi FURUSAKI*

*Asahikawa National College of Technology, 2-2, Syunkodai, Asahikawa-shi, Hokkaido 071-8142

(Received 28 April 1999, Accepted 8 June 1999)

The mass balance of heavy metals (iron, copper, zinc and cadmium) contained in the mid-gut gland (MGG) of scallops in the incineration process was studied. The metal contents in bottom ash, deposited on the tube wall, fly ash, and absorption solutions were measured by atomic absorption spectroscopy (AAS). Although wet MGG contained about an average of 20 ppm cadmium, about 57% was vaporized when heated at 900°C in air. Most of the vaporized cadmium was deposited on the tube wall, and a certain amount of it was detected from fly ash. When MGG was heated in nitrogen, the remaining cadmium ratio was around 10%, and cadmium of about 83% was detected from the tube wall, 6% from the fly ash, and 1.8% from the absorption solutions. In the case of heating cadmium metal, only oxidation proceeded in the air atmosphere, while cadmium vaporized nearly 100% in the nitrogen. It was thus considered that the vaporization of cadmium found during the incineration of MGG was caused by a partial insufficiency of oxygen was generated when the organic mass was burned.

Keywords : scallops; mid-gut gland; incineration; heavy metal; mass balance.

1 緒 言

現在、ホタテ貝の中腸せん(腺)(以下ウロと記す)は北海道だけでも毎年5万トン以上排出されているが、Cdなどの有害金属を含んでいるため、その大部分は産業廃棄物として埋め立てられるか焼却処理されている。最近では完全焼却のほか、乾燥や炭化処理を行って生成物をそれぞれ肥料原料や製鉄所での保温材として再利用する試みも見られる。新たな埋め立て地の確保が難しい状況の中で、今後ウロの焼却量は増加していくものと思われるが、焼却処理に関する化学的検討は焼却灰(焼

却残留物及び焼却飛灰)の溶出試験にとどまり、含有金属が焼却過程でどの程度気化しているのか、焼却残留物や飛灰にはどの程度含まれているのか、温度や雰囲気は気化挙動にどのような影響を及ぼすのか、といった物質収支に関する知見は得られていない。

本研究においては、ウロを加熱焼却した際の焼却残留物、焼却管壁析出物、焼却飛灰、及び排ガス吸収液中の各金属量を調べ、焼却過程における含有重金属の物質収支を明らかにすることを目的とする。

2 実験方法

2・1 ウロ含有金属の定量

試料として用いたホタテ貝は、北海道猿払沖産の天然

* 旭川工業高等専門学校: 071-8142 北海道旭川市春光台2条2丁目1-6

Fig. 1 Apparatus for incineration experiment of mid-gut glands

4年貝で、ボイル後軟体部だけを冷凍保存したものを自然解凍・自然脱水し、更に軟体部からウロのみを分取して実験に供した。このようなウロの平均含水率はおよそ66%であった。

湿重量を測定した3～5個のウロを1バッチとしてトルビーカーに入れ、ウロ約2.5gに対して濃硝酸20 cm³、過塩素酸2 cm³、濃硫酸1 cm³を加え（総固液比＝約1:10）、マグネチックスターラーを用いて室温下27時間かくはんして湿式灰化を行った¹⁾。未分解物を汙別し得られた汙液を適当量に希釈した後、原子吸光度計（島津製作所製 AA-670）で Fe, Ni, Cu, Zn, Cd の5金属を、誘導結合プラズマ発光分析装置（日本電子製 DRE-DVICP 及び島津製作所製 ICPS-1000IV）で P, Na, Mg, K, Ca, Ti, Cr, Mn, As, Zr, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi の15金属を、それぞれ検量線法に従って分析した。

2.2 ウロの焼却

湿重量を測定した6～10g前後のウロをるつぼに入れて石英管内にセットし、100 cm³/minの空気又は窒素を流しながら電気炉で900℃まで昇温、1時間保持して加熱焼却を行った。発生する排ガスは円形ガラスフィルターを組み込んだダスト捕集器を通した後、氷水で冷却した吸収液 I～III 中に順次通過させた（Fig. 1）。装置の構成や吸収液の種類は、「排ガス中の金属分析法」として JIS²⁾ に定められているが、本実験では Cd を主対象金属として、1:13 塩酸 50 cm³ を入れた吸収瓶を3本用いた。

2.3 焼却残留物の分析

るつぼ内に残った焼却残留物はひょう量した後粉碎し

て、X線回折（リガク製 Geigerflex）測定を行った。また、成型助剤としてホウ酸粉末を混合、加圧成型した後、エチレンジアミン-D-酒石酸塩（EDDT）及び LiF（200）を分光結晶として蛍光 X 線分析（リガク製 3134 型）を行った。更に、精ひょうした焼却残留物を炭酸ナトリウムを用いて溶融し、最終的に塩酸溶液とした後、原子吸光法（AAS）にて Fe, Cu, Zn, Cd を、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）にて P, Mg, K, Ti, Pb を定量した³⁾。また、重量分析法にて Si の定量を行った³⁾。

2.4 管壁析出物、焼却飛灰、排ガス吸収液の分析

焼却終了後、管の内壁は1:1硝酸を用いて振り混ぜて洗浄し、それに過酸化水素を加えて加熱、有機物を酸化分解した。ガラスフィルターに捕集された焼却飛灰は、フィルターごと1:1硝酸+過酸化水素中に入れて加熱し、またガス吸収液はI～IIIの液を合わせたものに同上の溶液を加えて加熱した。これらはいずれも最終的に塩酸溶液とした後、Fe, Cu, Zn, Cd の4金属について AAS 測定を行った²⁾。

2.5 Cd 気化のモデル実験

モデル実験は、るつぼと石英管を新しいものに替えて Fig. 1 の装置を用いて行った。99.999%の金属 Cd を約1g 精ひょうしてるつぼに入れ、石英管内でウロ焼却時と同条件（空気及び窒素 100 cm³/min 中、900℃、1時間保持）で加熱した。加熱終了後の残留物はひょう量して X 線回折（XRD）測定を行い、一定量を1M硝酸に溶解してキレート滴定又は AAS により分析した。石英管壁への析出物は1M硝酸で振り混ぜて洗浄した後 AAS で分析、ガラスフィルター及びガス吸収液の分析は2.4の方法に従った。

3 結果及び考察

3.1 ウロ含有金属の定量

ウロ単位重量（湿重量）当たりに含まれる P 及び各金属の量を Table 1 に示した。表には3バッチ（元素によっては6バッチ）の平均値のほか、最小値、最大値、及び標準偏差を示した。

測定元素の中では P が非常に多く、Ca や Na, Mg, K など、一般的に生体に多く含まれる元素がそれに続いている。また、重金属として、Fe が 466 ± 44 , Zn が 36 ± 2.8 , Cd が 20 ± 3.2 , Cu が 15 ± 2.2 ppm 程度含まれていることが分かった。これらの値はこれまでの報告値¹⁾とはほぼ一致していた。

Table 1 Element contents in mid-gut glands

Element (n^a)	Average content/ $\text{mg kg}^{-1}\text{-MGG}^{b)}$	Minimum content/ $\text{mg kg}^{-1}\text{-MGG}$	Maximum content/ $\text{mg kg}^{-1}\text{-MGG}$	Standard deviation/ $\text{mg kg}^{-1}\text{-MGG}$
i) AAS				
Fe (6)	466.0	393.0	515.1	44.42
Ni (3)	2.91	2.71	3.03	0.17
Cu (6)	15.0	12.0	18.43	2.21
Zn (6)	36.42	34.06	40.94	2.75
Cd (6)	20.27	16.61	25.73	3.22
ii) ICP-AES				
P (6)	1069	777	1595	324.8
Na (3)	281.6	251.8	315.8	32.21
Mg (6)	265.6	203.7	297.5	36.05
K (6)	142.3	113.2	172.9	23.24
Ca (3)	313.3	270.0	350.0	40.41
Ti (6)	6.79	3.67	14.0	3.80
Cr (3)	0	0	0	0
Mn (3)	6.30	5.95	6.74	0.40
As (3)	1.79	0.85	2.90	1.04
Zr (3)	0.54	0.409	0.716	0.16
Sn (3)	0.33	0	0.98	0.57
Sb (3)	0	0	0	0
Hg (3)	0.04	0	0.12	0.07
Pb (6)	5.23	0	27	10.72
Bi (3)	0.25	0.2	0.3	0.05

a) n : numbers of samples. b) MGG: mid-gut gland.

3・2 含有重金属の物質収支

3・2・1 焼却残留物の分析 ウロを空气中 900℃ で焼却した場合の焼却残留物は肌色を呈し、湿ウロに対する質量比（灰化率）は $2.0 \pm 0.41\%$ であった。これに対し窒素中での灰化率は $6.6 \pm 0.95\%$ で、光沢を持つ黒色灰が得られた。蛍光 X 線分析によれば、いずれの焼却残留物からも Ti, Ca, K, Fe, Cd, Cu, Zn などの金属成分が検出され、多くの金属が残留物中に残存していることが確かめられた。しかし、焼却雰囲気を空気から窒素に変えることによって、残留物中の Cd のピーク強度が著しく低下し、また炭素に起因すると思われる新たなピークの出現が認められた。前者は窒素中でウロを加熱焼却した場合、Cd 成分の気化が進んでいる可能性を示唆しており、また後者からは、雰囲気による焼却残留物の色の違いが未燃焼炭素の有無によるものであることが推察される。焼却残留物の XRD 結果を Fig. 2 に、また熔融した焼却残留物の分析結果例を Table 2 に示す。XRD パターンは、雰囲気にかかわらず焼却残留物が低温型 Quartz-SiO₂⁴⁾ 構造を取っていることを示しており、Table 2 の結果もその主成分がケイ酸塩及びリン酸塩であることを示唆している。Table 2 には焼却残留物

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of bottom ash formed at 900℃ under air (a) and N₂ (b) conditions

の分析値とともに、灰化率（焼却残留物質量/ウロ質量）を考慮して推算した湿ウロ 1 kg 中の各元素量、及び平

Table 2 Example of concentrations of elements in bottom ash formed at 900°C and their ratio to those contained in raw MGG^{a)}.

Element	b.p./°C	Content 1/mg g ⁻¹ -B.A. ^{b)}		Content 2 ^{c)} /mg kg ⁻¹ -MGG		Remaining ratio ^{d)} , %	
		in air	in N ₂	in air	in N ₂	in air	in N ₂
Si	2355	144	65	2010	4223	—	—
P	281	92	19	1275	1271	>100	>100
Mg	1090	16	4.8	220	312	83	>100
K	774	8.5	2.3	118	153	83	>100
Ti	3260	4.2	0.47	59	31	>100	>100
Fe	2750	33	7.8	465	511	100	>100
Cu	2595	0.60	0.28	8.3	19	55	>100
Zn	907	1.3	0.94	18	61	49	>100.0
Cd	766	1.1	0.010	15	0.66	75	3.2
Pb	327	0.11	0.12	1.5	8.0	29	>100

a) MGG: mid-gut gland. b) B.A.: bottom ash.

c) Content 2 = Content 1/mg g⁻¹-B.A. × $\frac{\text{Mass of B.A./g-B.A.}}{\text{Mass of MGG/kg-MGG}}$ d) Remaining ratio = $\frac{\text{Content 2/mg kg}^{-1}\text{-MGG}}{\text{Average content/mg kg}^{-1}\text{-MGG}} \times 100/\%$

均含有量 (Table 1) を基準としたときの残留物中の残存率を示した。実際のウロに含まれる元素量には個体差があり、更に平均含有量に対する残存率であるため厳密な考察は難しいが、Cu, Zn, Cd, 及び Pb については焼却過程で一部酸化している可能性が考えられる。特に窒素中で加熱した場合の Cd は、平均含有量の数% 程度しか残留物中に残っておらず、上述の蛍光 X 線ピーク強度の低下を定量的に裏付けている。Cd の沸点は 766°C であり、900°C での加熱焼却によって気化が進むことは十分考えられるが、同程度の沸点を持つ K にはその傾向は認められないことから、気化の進行は単に沸点だけではなく、ウロ中での存在形態や焼却雰囲気での塩類の形成などが関与しているものと考えられる。Cd の気化挙動については 3・3 のモデル実験の結果と併せて再び考察を行う。

3・2・2 管壁析出物、焼却飛灰、排ガス吸収液の分析
ウロを空气中で焼却した場合、電気炉の加熱帯内にある管内壁には外見上付着物は認められなかったが、加熱帯より上部の温度の低い部分には油脂など有機物の燃えかすと見られる物質が付着した。一方窒素中の場合には、加熱帯内の管壁やるつぼの表面に光沢を持つ黒色物質が銀鏡のように析出した。蛍光 X 線分析や X 線光電子分光分析 (XPS) からは金属成分はほとんど検出されなかったことから、これらは未定形の炭素であると考えられる。しかし、その形態は前述した燃えかすの炭素とは明らかに異なっており、化学蒸着のような形で析出したも

のと思われる。管壁析出物、焼却飛灰、及び排ガス吸収液の分析結果を基に、空气中及び窒素中でのウロ焼却時における 4 重金属の物質収支を Fig. 3 にまとめた。図中の数値は 3 バッチの平均値であり、主たる分配先にはその標準偏差を記した。Fe は空气中で約 98%、窒素中では約 96% が焼却残留物中に残存しており、バッチによるばらつきはほとんど認められなかった。Cu や Zn は空气中で約 10~43%、窒素中で 4~38% 気化しており、それらの多くは飛灰中から回収された。両金属については、① 沸点が高く金属状態での気化は考えにくい、② 気化挙動に及ぼす雰囲気の影響が小さい、③ 管壁に析出せず焼却飛灰中から多く検出された、などから、気化する際の化学種は低沸点の塩や錯化合物であると考えられる。一方、最も気化率の高い Cd は空气中では平均約 57%、窒素中では約 90% が気化し、そのうちの 7 割以上は焼却管壁に析出していた。Cd の収支はバッチによってかなり差異が見られるが、これは実験に用いたウロの重量や水分含量が異なるために焼却の進み方 (灰化率) が実験ごとに異なり、そのことが Cd の気化挙動に影響を及ぼすためと考えられる (3・4 で後述)。一般に、都市ごみ中に含まれる Cd が焼却過程で気化する際には、その主たる化学種は CdCl₂ と考えられているが⁵⁾、Fig. 3 の結果は排ガス中の Cd が数百°C の温度低下によって、直ちに気体 → 固体へと状態変化を起こしたことを示唆しており、その化学種は Cd 金属であると推察される。

Fig. 3-1 Mass balances of heavy metals in mid-gut glands for incineration at 900°C in air ($n = 3$, av. $\pm$ std. dev.)

(a): Fe; (b): Cu; (c): Zn; (d): Cd

Fig. 3-2 Mass balances of heavy metals in mid-gut glands for incineration at 900°C in N_2 ($n = 3$, av. $\pm$ std. dev.)

(a): Fe; (b): Cu; (c): Zn; (d): Cd

Fig. 4 Mass balances of Cd from the metal for heating at 900°C under air (a) and N_2 (b) conditions ($n = 2$, av. $\pm$ std. dev.)

3.3 Cdの酸化モデル実験

Cd純金属を加熱した場合の物質収支について、2バッチの平均値をFig. 4に示す。空気中では約98%が残渣内の残留物中に残るのに対し、窒素中では99%が気化し、そのほとんどは管壁に析出していた。空気中で約2%、窒素中で十数%の収支不足分があるが、前者は測定誤差、後者は管壁からの回収操作の際のロスによるものと思われる。加熱後の残留物は雰囲気によらずCdOの単一相であり、窒素中では気化と同時に置換後管内に残ったわずかな空気によって酸化が進むと考えられる。これらの結果から、酸化的雰囲気である空気中では、900°Cでも金属Cdはほとんど気化しないと言える。したがって空気中でウロを焼却した際に見られたCdの気化は、有機成分が燃焼する際に部分的に酸素不足の雰囲気となり、その結果、酸化より気化が優先的に進行したことによる可能性が考えられる。

Fig. 5 The relation of the mass ratio of bottom ash to mid-gut gland to volatility of cadmium contained in the mid-gut gland

3.4 ウロの灰化率とCd気化率との関係

このことを確かめるため、ウロを焼却した際の灰化率（すなわち酸化燃焼の進行程度を表す）とCdの気化率をプロットしたところFig. 5のようになった。窒素中では灰化率にかかわらず気化率はほぼ90%で一定であるが、空気中では灰化率が大いほど、すなわちウロの

燃焼が不完全であるほど気化率が大きくなる傾向が認められた。この結果は、廃棄物の燃焼進行度、ひいては焼却雰囲気への酸素供給度が含有 Cd の気化挙動に直接影響を及ぼすということを定量的に指し示したものであり、これまでにこのような報告は見当たらない。以上のことから、現在稼働している実際の焼却処理施設においても、炉内への空気の供給が不十分になると Cd の気化が促進され、炉壁面に析出するか、又は飛灰として系外に放出されるものと推察される。

本研究は平成 10～11 年度文部省科学研究費補助金（課題番号 10780346）を受けて遂行したものである。

北海道大学工学部の佐伯 功氏には XPS 及び ICP 測定で、北見工業大学の川村みどり氏には XPS 測定でご協力をいただきました。また、北海道立工業試験場の作田庸一氏、広島県保健環境センターの貴田晶子氏、佐呂間町役場の川滝輝夫氏、枝幸漁業協同組合の須摩雅美氏には各種資料の提供をはじめ、様々なアドバイスをいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

文 献

- 1) 坂本正勝, 辻 浩司, 信太茂春, 藤島勝美, 作田庸一, 富田恵一, 田辺雄三, 八十島幸雄, 岡喜秋, 石山栄三, 上出光志, 都築俊文, 神 和夫, 中山憲司: 平成 3 年度北海道立中央水産試験場, 函館水産試験場, 工業試験場, 衛生研究所共同研究 (重点) 報告書, (1991).
- 2) JIS K 0083, 排ガス中の金属分析法 (1997).
- 3) 東京工業大学工学部無機材料工学科: “セラミックス基礎講座 1 セラミックス実験”, p. 1 (1991), (内田老鶴圃).
- 4) JCPDS 33-1161.
- 5) International Ash Working Group: An International Perspective on Characterisation and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final document (1995).

要 旨

ホタテ貝の中腸せん(腺)(ウロ)を焼却処理すると、含有重金属の中で比較的低沸点のカドミウムは一部気化すると考えられる。そこで、ウロを焼却したときの ① 焼却残留物、② 焼却管壁析出物、③ 焼却飛灰、及び④ 排ガス吸収液中の鉄、銅、亜鉛、カドミウムの量を調べ、焼却過程におけるこれらの物質収支を検討した。湿ウロは 1 kg 当たり平均約 20 mg のカドミウムを含んでいるが、これを空気中 900℃ で加熱するとその約 57% が気化した。気化したカドミウムの多くは焼却管壁に析出するが、飛灰からも 16% 程度回収された。一方、窒素中で加熱した場合の残存率は 10% 程度で、管壁から約 83%、飛灰から 6.0%、吸収液から 1.8% のカドミウムが検出された。カドミウム金属を同条件で加熱した場合には、空気中では酸化のみが進行し、窒素中ではほぼ 100% が気化した。また、焼却残留物質量/ウロ質量で表される灰化率が大きいほど、すなわち焼却の進行が不十分であるほどカドミウム気化率が大きくなる傾向が認められた。これらの結果より、ウロを焼却した際のカドミウムの気化は、有機成分の燃焼時に局所的な酸素不足雰囲気が形成されることによって進行すると考えられる。