

イカ内臓の処理・利用技術の開発（第1報）

脱脂・重金属除去方法の基礎的検討

若杉 郷臣，富田 恵一，長野 伸泰，作田 庸一

Development of Processing and Utilizing Technology of Squid Viscera (Part I) Fundamental study on the Separation of Oil and the removal of Heavy Metals

Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA, Nobuhiro NAGANO, Youichi SAKUTA

抄 録

水産系廃棄物として排出されるイカ内臓には有害重金属や多量の脂肪分が含まれているため，そのままでは飼肥料として有効利用するのは規制値等の問題もあり困難である。本報告ではイカ内臓に含まれる脂肪分分離および酸浸出－電解法による有害重金属の除去について検討した。その結果，脱脂のためにはイカ内臓の加熱条件が重要であることが分かった。また酸溶液による重金属浸出において浸出率は元素によって異なり，カドミウムと亜鉛については脱脂乾燥物では pH2以下，脱脂未乾燥物では pH3以下であれば重金属の浸出が可能であったが，銅についてはより低い pH でないと浸出不完全であることが明らかになった。また，浸出液の電解処理によりカドミウムおよび銅は析出除去可能であった。一方，亜鉛については除去困難であったが，規制値が設定されていない，または含有量に対して緩やかであるため，浸出液を繰り返し使用する場合でも問題はないことが分かった。

キーワード：イカ内臓，飼料，肥料，重金属，脱脂，酸浸出，電解

Abstract

The squid viscera discharged as marine wastes contains large quantities of harmful heavy metals and oil. Therefore, it is difficult to use effectively as feed or fertilizer. In this investigation, separation of oil from squid viscera, and removal of harmful heavy metals by the acid leaching-electrodeposition method has been examined. Consequently, in order to separate oil from squid viscera effectively, it turned out that the heating condition is very important. Moreover, when heavy metals are leached with acid solution, the leaching degree is different with each heavy metals. Cadmium and zinc in the oil-separated and dried sample could be leached when the pH of leaching solution was 2 or less. And when it was pH 3 or less, these in the oil-separated and non-dried sample were able to be leached. But, when it was not lower pH about copper, the leaching process was imperfect. Moreover, cadmium and copper in leaching solution were removed by electrolysis processing. However, zinc couldn't be removed. Since regulation value of zinc content in feed or fertilizer is not set up or it is loose, the leaching solution can be repeatedly used for the removal process of heavy metals.

KEY-WORDS : squid viscera, feed, fertilizer, heavy metals, separation of oil, acid leaching, electrolysis

1. はじめに

事業名：一般試験研究

課題名：水産系廃棄物の処理・利用技術の開発

北海道は水産業が盛んであり，平成12年の漁獲量は約165

万トンと記録している¹⁾。うちホタテガイが約40万トンと最も多く、イカ18万トン、ホッケ16万トン、サケ14万トン、サンマ13万トン、コンブ12.5万トンなどとなっており、いずれも全国一の水揚げを誇り、北海道の基幹産業の一つと言える。

しかし、一方では漁業系廃棄物が大量に発生し、平成11年度にはおよそ40万トンの漁業系廃棄物が排出されている(道水産林務部調べ)。これら廃棄物処理は地元にとっては深刻な問題であり、廃棄物の有効利用へのニーズが高まっている。特に最近ではイカ加工に伴い排出されるイカ内臓に対する取り組みの要望が加工業者および自治体から多く寄せられている。

北海道での主なイカの産地は道南地方と道東地方であり、全道の8割の漁獲量を占める。特に道南地方はスルメ、くん製、塩辛などイカ加工業が盛んで、それに伴い年間2万トン程度のイカ内臓が排出されている。

イカ内臓はたんぱく質が豊富であり、また脂質も内臓の大部分を占める肝臓中に18~44.2% (湿重量基準) 含有し、脂質中にはDHAが4.3~19.5%、EPAが2.3~9.3%²⁾と非常に高たんぱく高脂肪な有機質資源であると言える。しかし、イカ内臓にはカドミウムなどの有害な重金属が含まれている。現在、表1.1のように農林水産省通達「飼料の有害基準の指導基準」や肥料取締法等でカドミウム等の重金属の規制値が定められている。カドミウム規制値は飼料(魚粉)では2.5mg/kg、また副産動物質肥料として窒素全量の含有率1.0%につき0.8mg/kgで、イカ内臓の場合は窒素含有量から計算すると5mg/kg程度となり、これらの規制値と比較してイカ内臓のカドミウム濃度はかなり高い。そのため飼肥料として有効利用するためにはカドミウム等の有害重金属を除去することが必要である。

表1.1 飼肥料の重金属規制値・推奨基準³⁻⁵⁾

飼料の有害物質の指導基準	
・魚粉	
鉛	7.5 mg/kg
カドミウム	2.5 mg/kg
水銀	1.0 mg/kg
ひ素	7.0 mg/kg
肥料取締法	
・副産動物質肥料	
窒素全量の含有率1.0%につき	
ひ素	100 mg/kg
カドミウム	0.8 mg/kg
有機質肥料等推奨基準(全国農業協同組合中央会)	
カドミウム	5 mg/kg
亜鉛	1800 mg/kg
銅	600 mg/kg
ひ素	50 mg/kg
水銀	2 mg/kg

これまで工業試験場ではイカ内臓と同様にカドミウム等の重金属を含有するホタテウロについて希硫酸浸出-電解法による重金属除去処理システムを開発しており⁶⁻⁸⁾、現在その技術を応用した実用プラントが稼働している。しかしイカ内臓はホタテウロとは性状が異なり、含有する脂肪分が多く、形状が非常に崩れやすくスラリー化しやすいために、そのままホタテウロの重金属除去処理システムを適用するのは困難である。そこで、本研究ではイカ内臓に含まれる脂肪分の脱脂方法、スラリー化したイカ内臓に適した重金属除去方法などを検討し、イカ内臓処理プロセスの確立を図った。

2. 実験方法

2.1 供試材料

実験には、主に函館地区から排出されるイカ加工残さ(図2.1)を-30℃で冷凍保存した物を使用した。この試料はイカ内臓に目や口球、ゲソの一部(目や口球の周辺部分)が付着した物であり、珍味加工ではこのような形態で排出される場合がある。一方、スルメ加工ではゲソの一部は含まれず、イカ内臓と目、口球のみ排出される。



図2.1 イカ内臓

2.2 試薬

硝酸は関東化学(株)製電子工業用、過塩素酸、硫酸は関東化学(株)製原子吸光分析用、りん酸、ジエチルエーテルは関東化学(株)特級、超純水はオルガノ(株)製超純水製造装置PURIC-Sで精製した超純水を使用した。

2.3 イカ内臓の重金属含有量分析

イカ内臓は生体試料であり常に性状が一定した物ではないことから、試料ロットごとに重金属、主にカドミウム、銅、亜鉛、ひ素の分析を行った。分析方法としては図2.2に示すとおり、イカ内臓をミキサーで破碎混合し、そのうち約5~10g程度を硝酸と過塩素酸により湿式酸分解を行い、ろ過後測定に適した濃度に希釈してICP発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ製SPS1200AR)、または電気加熱原子吸光分析装置(パーキンエルマー製SIMA A6000)にて分析

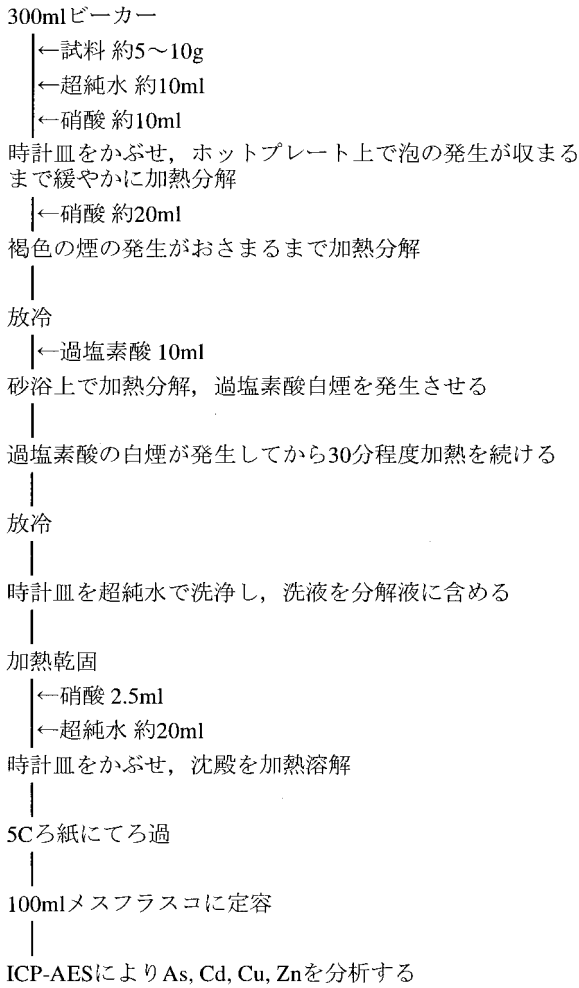


図2.2 重金属分析フロー

を行った。

2.4 イカ内臓の粗脂肪分析

粗脂肪分はソックスレー脂肪抽出法により分析した。具体的には図2.3のフローに従い、乾燥試料0.5~2gを円筒ろ紙にとり、脱脂綿を円筒ろ紙上部に軽く詰めた後、ソックスレー抽出管に入れて抽出管の下部にジエチルエーテル150mlを入れたフラスコを、上部には球管式冷却管を接続して水浴にて60℃で8時間加熱し脂肪分を抽出した。抽出終了後、抽出管と冷却管を取り外してフラスコ中のジエチルエーテルを揮散させた後乾燥機にて2時間乾燥し、デシケータ中にて約30分間放冷して重量を測定し粗脂肪分を算出した。

2.5 イカ内臓の脱脂方法の検討

イカ内臓には多量の脂肪分が含まれるために、脂肪分を除去せずに酸浸出—電解法による重金属除去処理を行うと電極板の汚れや、脂肪分の酸化による製品品質の劣化につながるため、重金属除去処理の前に脱脂を行う必要がある。しかし、イカ内臓はそのままでは脱脂が困難であるため、たんぱく質

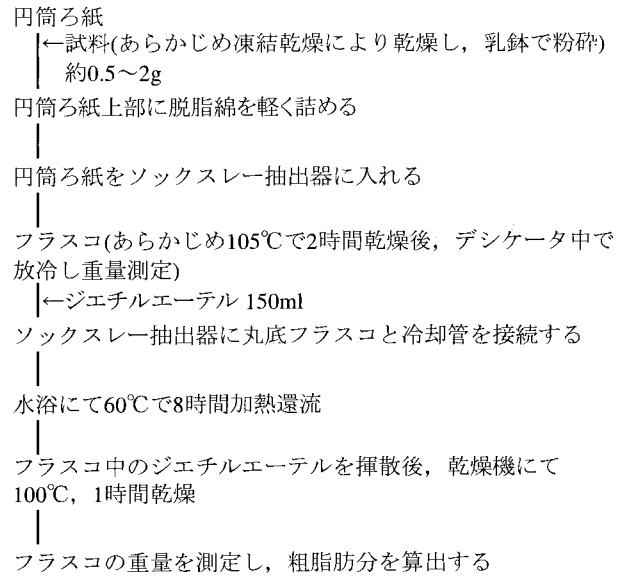


図2.3 粗脂肪分析フロー

を何らかの方法で凝固させ、脱脂を容易にする必要があると思われることから、加熱によるたんぱく質凝固条件を中心に検討した。

まず予備検討として、表2.1の脱脂条件に従い家庭用ミキサーにて所定量のイカ内臓と水または希硫酸を2分間混合後、500mlパイレックス製ビーカーに移し、ホットスターラーもしくは水浴にて加熱後、遠心分離機(株トミー精工製高速冷却遠心機RS-206)にて遠心分離し、目視にて脱脂状況を確認した。そして、この中で最も脱脂が良好であった脱脂試料の脂肪分を分析した。

表2.1 脱脂条件

No.	固液比	硫酸 (v/v%)	加熱温度 (°C)	攪拌	加熱時間 (min)	遠心力 (G)	遠心時間 (min)
1	1:2	1.5	25	なし	0	3000	10
2	1:2	1.5	25	なし	0	8500	10
3	1:2	1.5	40	なし	50	8500	50
4	1:2	1.5	70	なし	20	8500	30
5	1:2	0	70	なし	40	8500	30
6	4:1	0	95	なし	90	8500	30
7	4:1	0	95	攪拌子 200rpm	120	8500	30
8	4:1	0	95	攪拌子 200rpm	180	8500	30
9	2:1	0	95	攪拌子 200rpm	180	8500	30
10	希釈なし	0	95	攪拌羽 100rpm	120	2000	20

次に、市販の圧力鍋(最大圧1.6atm、約114℃程度)を用いて加熱温度を上げてたんぱく質凝固を促進させる試験を行

った。実験は家庭用ミキサーでイカ内臓500gと水500mlを混合し、圧力鍋にて加熱(定常状態まで30分,定常加熱10分,放冷15分),その後9200rpm(8500G)で30分間遠心分離を行って固形分を分離し、粗脂肪分を分析した。

2.6 イカ内臓の重金属浸出特性の検討

イカ内臓に含まれる重金属を酸浸出-電解法により除去するためには、酸溶液により重金属を浸出させる必要がある。この浸出には固液比,浸出時間,浸出温度,イカ内臓の性状,酸の種類・酸濃度などの浸出条件が影響すると思われる。本実験では表2.2に示すような,脱脂処理後に乾燥が必要であるが保管が容易な脱脂乾燥物と,保存性に難があるが重金属浸出が容易と思われる脱脂未乾燥物の2種類の試料を用いて浸出試験を行った。

まず,脱脂乾燥物Aについて表2.3の浸出条件で浸出試験を行った。具体的にはパイレックス製100mlピーカーにて脱脂乾燥物10gと水40mlを混合して所定のpHになるように硫酸を添加し,ホットスターラーで3cm攪拌子により200rpmで攪拌・加温しながら一定時間ごとに浸出液をイカ内臓粉末ごとピペットで2mlずつ採取し,5000rpmで5分間遠心分離後の上澄みについてカドミウム,亜鉛,銅,ひ素濃度を分析し,浸出時間や温度,酸濃度等について検討した。

次に,酸の種類による浸出特性を検討するため,不揮発性の酸である硫酸およびりん酸を用い,それぞれ脱脂乾燥物Bについて固液比1:4,浸出時間1時間,浸出温度40℃,酸濃度を0.5~5v/v%として同様に浸出試験を行い,浸出特性を検討した。さらに試料性状の違いによる浸出特性を検討するため,脱脂未乾燥試料について,硫酸を用いて表2.4に示す条件で浸出試験を行った。

表2.2 重金属浸出試験に用いた試料

	脱脂乾燥物		脱脂未乾燥物
	A	B	
水分量(%)	—	—	70
粗脂肪分(%)	21	17	26
重金属(mg/kg)			
亜鉛	218	291	274
カドミウム	55	73	40
銅	336	908	379
ひ素	7	6	5

※水分量以外の分析値はすべて乾燥基準での数値

表2.3 脱脂乾燥物Aを用いた重金属浸出試験条件

固液比	1:4					
浸出温度(℃)	室温, 40, 50					
浸出時間(h)	0.5, 1, 2, 3, 5					
硫酸濃度(v/v%)	0	0.33	0.67	1.2	2.5	4.2
(下段はpH)	5.9	4.0	2.9	1.9	1.1	0.6

表2.4 脱脂未乾燥物を用いた重金属浸出試験条件

固液比	1:4					
浸出温度(℃)	40					
浸出時間(h)	1					
硫酸濃度(v/v%)	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1
(下段はpH)	6.3	4.2	3.0	2.4	1.7	1.1

2.7 重金属除去処理プロセスの検討

重金属除去処理プロセスの基礎検討として,イカ内臓を酸浸出後,遠心分離により固液分離し,固形分について繰り返し酸浸出処理を行い,浸出液は電解法により重金属を除去して繰り返し酸浸出に利用する多段浸出法について検討した。

2.7.1 多段浸出プロセスの検討

試料には表2.2の脱脂乾燥物Aを使用し,図2.4のフローにより多段浸出試験を行い,各硫酸濃度における重金属の浸出率について検討した。まず浸出1回目では硫酸溶液を使用し,浸出2~3回目では硫酸および中和剤の使用量削減等を考慮して水を使用した。

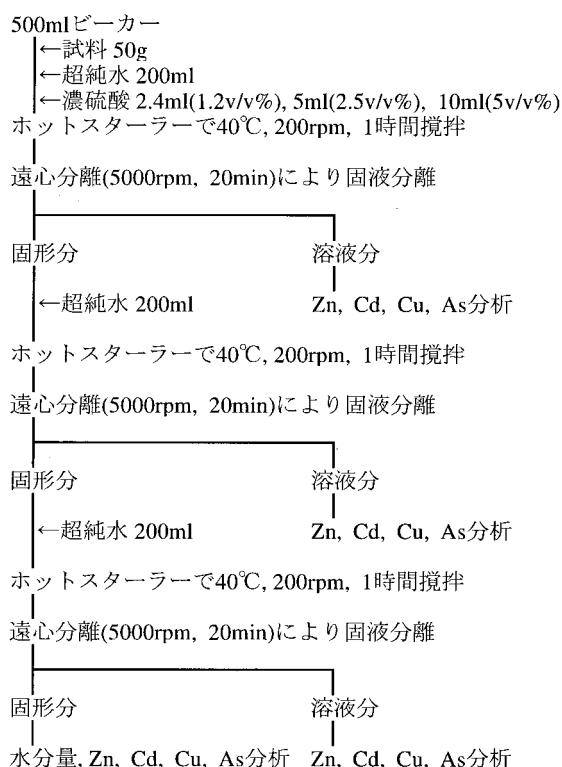


図2.4 多段浸出試験フロー

2.7.2 電解法による浸出液からの重金属除去の検討

前項において多段浸出処理を行った希硫酸浸出液について,表2.5に示す条件で電解処理を行い,電解法による重金属除去の検討を行った。

表2.5 重金属電解処理条件

電解条件	
陰極板	
材質	SUS304
極板面積(cm ²)	30
陽極板	
材質	白金族酸化物被覆チタン電極 (パールメック電極(株)製)
極板面積(cm ²)	30
極間距離(mm)	80
電圧(V)	4.0(定電圧)
電流(A)	約0.46
浸出液性状	
液量(ml)	500
硫酸濃度(v/v%)	1
重金属濃度	
亜鉛(mg/L)	22
カドミウム(mg/L)	4.2
銅(mg/L)	7.3

3. 実験結果

3.1 イカ内臓の性状

産地や時期の異なる A ~ E のイカ内臓の重金属含有量および脂肪分について分析した。結果を表3.1に示す。これらの結果から、イカ内臓はカドミウムの他に銅、亜鉛、ひ素等も含有し、しかも粗脂肪分もかなり多く含有していることが分かる。ホタテウロと比較すると、銅の含有量が際立って高い以外は同程度か若干低い程度である。また、粗脂肪分も50%程度と高く、脱脂をせずに重金属除去や乾燥を行うことは困難であることが予想される。

表3.1 イカ内臓分析結果^{9,10)}

	A	B	C	D	E	(参考) ホタテウロ*
水分量(%)	55	52	51	65	56	71~79
粗脂肪分(%)	-	-	-	40	53	11~53
重金属(mg/kg)						
亜鉛	190	270	130	140	124	92~144
カドミウム	40	33	15	33	17	52~172
銅	520	530	180	220	169	10~44
ひ素	9	9	8	10	7	8~36

※水分量以外の分析値はすべて乾重量基準

*引用文献の湿重量基準分析値から、水分量を75%として乾重量基準に換算した

3.2 イカ内臓の脱脂方法の検討

脱脂条件決定のための予備検討結果を表3.2に示す。No. 1~4までは希硫酸を混合しているが、これは酸性条件にすることによりたんぱく質を変性させ脱脂効率の向上を図ったものである。しかし、いずれもたんぱく質と脂肪分のエマル

ジョンが大量に生成し、脂肪分は分離できなかった。次にNo. 5~6はホットプレートで加熱したものであるが、加熱によりたんぱく質凝固が促進され、多少脱脂できたものと思われる。No. 7~9については、加熱途中ではイカ内臓スラリー中に脂肪分が浮き出しているのが目視でき、また一部水層と固形分が分離しており、たんぱく質凝固は進化したように見受けられたが、遠心分離では脂肪分分離できなかった。この理由としては、均一に加熱するために行った搅拌が逆にエマルジョンを発生させる原因になったためと考えられる。そしてNo.10ではイカ内臓をミキサーで破碎後、加水せずに水浴で搅拌羽にて2時間加熱後遠心分離により脱脂を行ったが、100℃付近での長時間の加熱により試料が黒褐色に変色した。これは脂肪分の酸化が原因と思われる。また、図3.1に遠心分離状況を示したが、一番上の層が脂肪分であるものの、その下には大量のエマルジョン層が生成し、その下に水層、最後に重い固形分という分離状況になっている。そこで、固液分離後にエマルジョンと重い固形分を混合し粗脂肪分を測定したところ、原料40%に対し、36%（いずれも乾基準）と若干脱脂されていた。

続いて圧力鍋を用いた脱脂試験を行った。100℃以上での

表3.2 脱脂試験結果

No.	目視結果
1	×
2	×
3	×
4	×
5	△ある程度タンパク質が凝固・脂質が多少分離。エマルジョン多い。
6	△遠心分離後、脂質・エマルジョン・水分・固形分の順で分離
7	×
8	×
9	×
10	△遠心分離後、脂質・エマルジョン・水分・固形分の順で分離

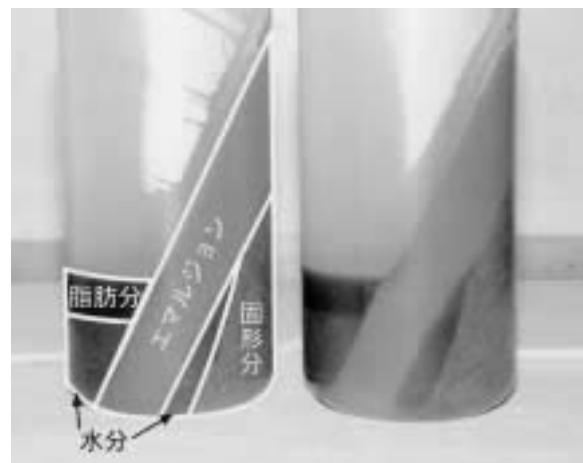


図3.1 No.10の遠心分離後の分離状況



図3.2 圧力鍋による加熱脱脂試験
(左：加熱後のイカ内臓，右：8500G-30分遠心分離後)

加熱を行ったが特に変色は見られず，固形分は2～3mm程度の固めの粒状に凝固した(図3.2左)。しかし，その状態で遠心分離を行っても図3.2右に示すように脂肪分はほとんど分離することができなかつた。これはたんぱく質が脂肪分を取り込んだまま凝固したため，分離が困難になったと思われる。また，遠心分離で得られた固形分について粗脂肪分を測定したところ，原料40%に対して56%とむしろ濃縮されていた。これは固形分から脂肪分はほとんど分離されず，逆に水溶性たんぱく質等の成分が水層側に溶出してしまったため，結果的に濃縮されたものと考えられる。

3.3 イカ内臓の重金属浸出特性

3.3.1 脱脂乾燥物の浸出温度・時間による重金属浸出特性変化

脱脂乾燥物の浸出温度による浸出率への影響について検討した。その結果を図3.3および3.4に示す。固液比が1：4，

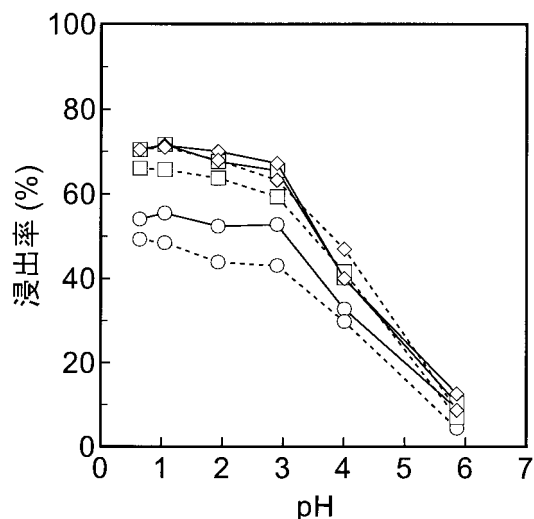


図3.3 浸出温度による脱脂乾燥物の重金属浸出への影響
(Cd, Zn)
○：室温，□：40℃，◇：50℃
実線：亜鉛，破線：カドミウム
浸出時間：1時間

脱脂乾燥物は酸浸出後にほぼ等重量の酸溶液を吸収するために最大浸出率は約75%程度となる。亜鉛，カドミウム，銅については浸出温度を上げるにつれて浸出率が向上しており，特に室温と比較して40℃および50℃では大幅に浸出率が向上することが分かった。このことから，浸出率向上のためには浸出温度を上げることが効果的であると言える。一方，ひ素については浸出温度による浸出率の影響は全く見られなかつた。これはひ素は他の重金属とは存在形態が異なり，おそらく有機ひ素化合物の形で存在しているためと思われる。

続いて浸出時間の影響についての検討結果を図3.5に示す。

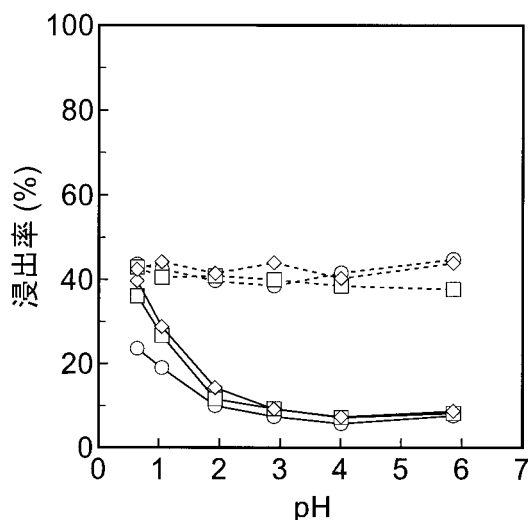


図3.4 浸出温度による脱脂乾燥物の重金属浸出への影響
(Cu, As)

○：室温，□：40℃，◇：50℃
実線：銅，破線：ひ素
浸出時間：1時間

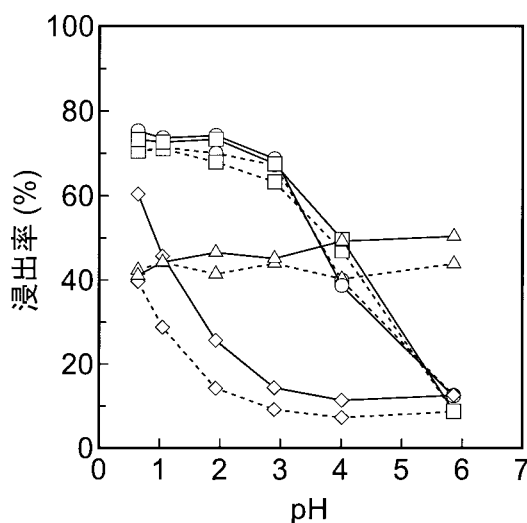


図3.5 浸出時間による脱脂乾燥物の重金属浸出への影響
○：亜鉛，□：カドミウム，◇：銅，△：ひ素
実線：浸出5時間，破線：浸出1時間
浸出温度：50℃

浸出時間を1時間と5時間で比較すると、亜鉛、カドミウムについては浸出1時間の段階でほぼ浸出平衡に達しており、5時間浸出しても浸出率の向上は望めないが、銅については浸出5時間の方が大きく向上することが分かった。しかし、浸出時間を長くしてもpHが高くなるにつれて急激に浸出率が低下するのは変わらない。さらに図3.6に銅のpHと浸出時間に対する浸出特性について示したが、pH0.6~1.9では浸出時間が長くなるにつれて浸出率が向上するものの、それ以上のpHでは浸出時間を延長しても浸出率の向上はほとんど見られなかった。これらの結果より、カドミウムおよび亜鉛はpH2以下で加温すれば容易に浸出するが、銅を浸出する

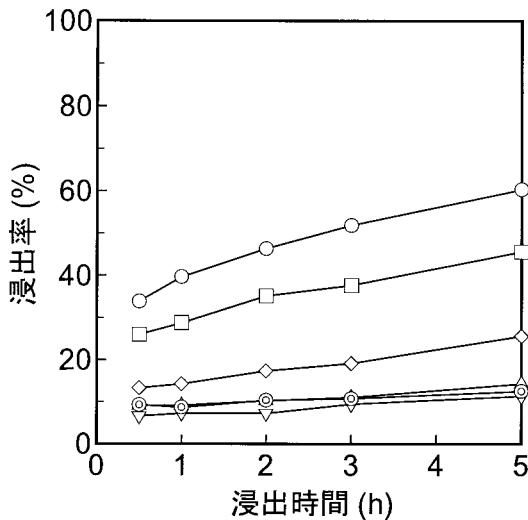


図3.6 pHと浸出時間による銅の浸出率変化
○：pH0.6，□：pH1.1，◇：pH1.9，
△：pH2.9，▽：pH4.0，◎：pH5.9
浸出温度：50℃

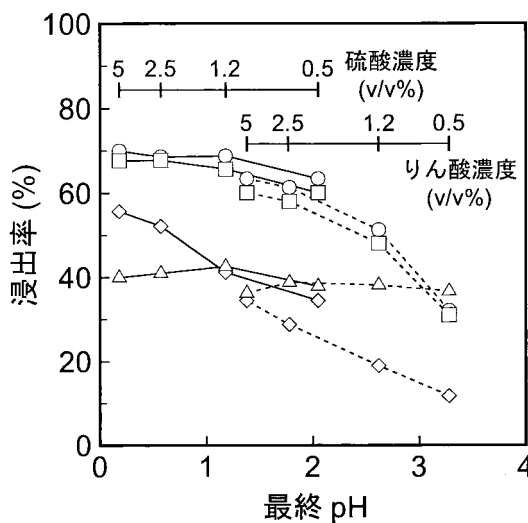


図3.7 酸の違いによる浸出率への影響
○：亜鉛，□：カドミウム，◇：銅，△：ひ素
実線：硫酸，破線：りん酸
浸出温度：40℃，浸出時間：1時間

ためにはpH1以下で長時間浸出を行う必要があることが分かった。

3.3.2 酸の種類による浸出特性の変化

硫酸およびりん酸による重金属浸出試験の結果を図3.7に示す。

この結果を見ると、硫酸、りん酸による浸出率の違いはあまり認められず、やはりpHの影響が大きいといえる。これらの結果から、酸の種類としては硫酸、りん酸共に使用できることが分かったが、硫酸とりん酸で同じpHに合わせようとするとりん酸の方が5倍程度濃度を高くしなければならず、酸の単価、使用量などコスト面から考慮すると硫酸を使用するのが好ましいと思われる。

3.3.3 脱脂未乾燥物の重金属浸出特性

脱脂後未乾燥のイカ内臓についての硫酸による重金属浸出試験の結果を図3.8に示す。

固液比1：4で脱脂未乾燥物の水分量は70%のため、最大浸出率は約85%程度となる。この結果を見ると脱脂乾燥物の場合とは異なり、カドミウムと亜鉛は大体pH3以下で浸出が平衡状態に達することが分かった。さらに銅についてもカドミウムや亜鉛より浸出率は低いが、脱脂乾燥物の場合と比較して浸出率が大幅に向上していることが分かった。これは乾燥物と比較してたんぱく質の凝固や変性がある程度抑えられるために重金属が浸出されやすいと考えられる。一方、ひ素は脱脂乾燥物での浸出特性と同様にpHが変化しても浸出率は約30~40%で一定であった。

また、pH4付近でのひ素や銅の浸出率が若干低下しているように見られるが、これはpH4付近がたんぱく質の等電点に当たり、たんぱく質が沈殿しやすくなっているためと思われる。

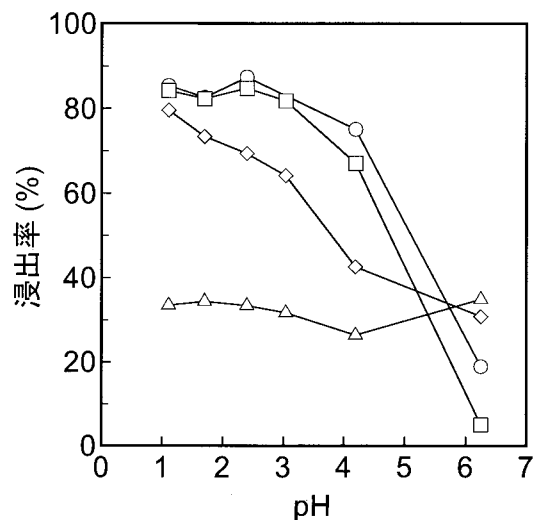


図3.8 脱脂未乾燥物の重金属浸出特性
○：亜鉛，□：カドミウム，◇：銅，△：ひ素
浸出温度：40℃，浸出時間：1時間



図3.9 酸浸出後5.5日間静置した脱脂未乾燥物
左から硫酸0v/v%(pH6.3), 0.1v/v%(pH4.2),
0.3v/v%(pH2.4), 0.5v/v%(pH1.7)

る。図3.9にこの実験で酸浸出後、5.5日間静置した試料の外観を示す。これを見ると、硫酸0.1v/v% (pH4.2)の試料が最も上澄みが澄んでおり、沈殿している固形分量も多い。一方、pHが1.7程度に低下した場合、水層は著しく白濁しており、水溶性たんぱく質が多量に溶解していると推察される。このことから、pHを低下させると浸出率が高くなるが、水溶性たんぱく質の溶解も多くなるため、pH3~4程度で浸出処理するのが適切であると考えられる。

3.4 重金属除去処理プロセスの検討

3.4.1 多段浸出プロセスの検討

脱脂乾燥物 A について、多段浸出プロセスを検討した結果を図3.10に、それぞれの浸出液の最終 pH を表3.3に示す。

その結果、いずれの酸濃度でもカドミウムおよび亜鉛については9割以上の除去率が得られた。一方、銅についてはこれまでの浸出結果同様、pHが上がるにつれ浸出率も低下し、浸出液 pH が2を越えると浸出率が大幅に低下することが分かった。ヒ素についてもこれまでの浸出結果同様、pHによる影響は見られなかった。

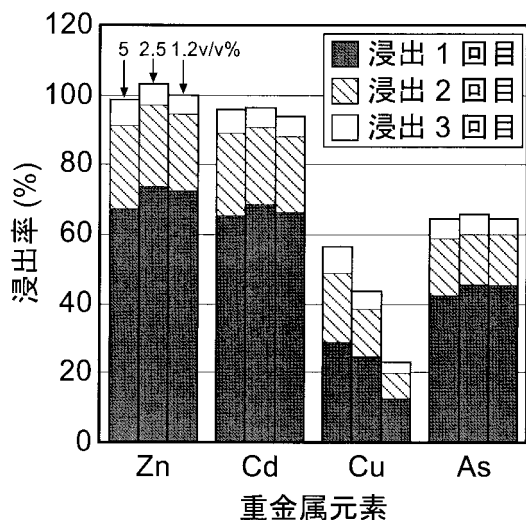


図3.10 多段浸出法による重金属の浸出
各元素ごとに浸出一回目の硫酸溶液が
左から5v/v%, 2.5v/v%, 1.2v/v%

表3.3 多段浸出法における浸出液の pH

浸出1回目の 硫酸濃度(v/v%)	最終pH		
	1回目	2回目	3回目
5	0.35	0.88	1.29
2.5	0.91	1.33	1.67
1.2	1.86	2.03	2.16

3.4.2 電解法による浸出液からの重金属除去

前項で多段浸出法による重金属浸出を行い、得られた重金属浸出液について電解法による重金属除去を検討した。結果を図3.11に示す。

カドミウムおよび銅については、電解法により十分除去可能であることが分かった。しかし、亜鉛については全く除去できなかった。この理由として、表3.4に示した各元素の標準電極電位と水素過電圧の影響が考えられる。つまり、電解を開始すると標準電極電位の高い銅とカドミウムが先に析出し、陰極板表面は濃度の高い銅で覆われた状態になる。従って更に電解を続けても、銅の水素過電圧が低いので pH1程度の溶液中では亜鉛の析出よりも水素の放電が優先されて亜鉛の析出が困難になる。亜鉛を電解除去する手段としては前段階で銅を除去し、その後水素過電圧の高い陰極板にて電解を行う方法が考えられる。しかし、イカ内臓を飼肥料に利用する場合、亜鉛の規制値は設定されておらず、推奨基準もイカ内臓の含有量よりもかなり高いので、浸出液を繰り返し使用

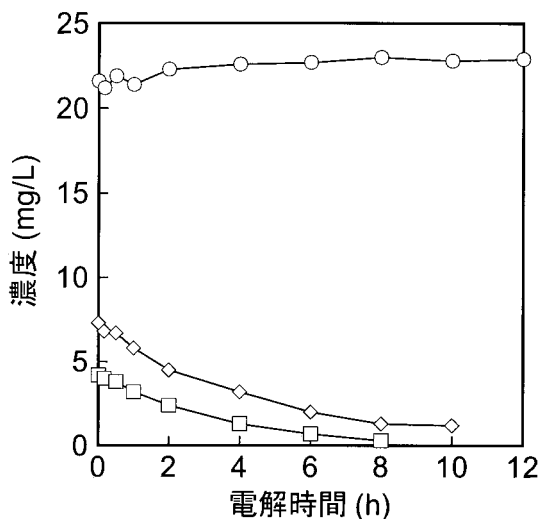


図3.11 浸出液の電解重金属除去結果
○：亜鉛，□：カドミウム，◇：銅

表3.4 標準電極電位と水素過電圧¹⁾

元素	電極反応	標準電極電位 (V)	水素過電圧 (0.5M硫酸中)(V)
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34	0.23
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40	0.48
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76	0.70

する場合でも亜鉛を除去する必要性はあまりなく、また最終的に浸出液を廃水処理する場合にも、亜鉛は凝集沈殿処理等で対処できると考えられる。

4.まとめ

イカ内臓には有害重金属であるカドミウムが数10mg/kg程度、脂肪分も5割程度含まれているため、飼肥料として有効利用するためにはこれら重金属の除去や脂肪分の分離が不可欠である。

脱脂するにあたり、たんぱく質を加熱凝固することにより脂肪分とたんぱく質のエマルジョンの生成を防ぐことが重要なポイントであり、100℃程度で数時間加熱することによりある程度の脱脂が可能であったが、さらに今後の検討が必要である。

多段浸出-浸出液電解による重金属除去を検討した結果、酸浸出処理において浸出率は酸の種類ではなくpHに依存し、コスト面から硫酸を使用することが好ましい。また、浸出挙動は元素によって異なり、亜鉛やカドミウムは浸出が容易であるが、銅はpHが上がるにつれて浸出率が大幅に低下すること、また乾燥試料よりも未乾燥試料の方が浸出が容易であり、薬剤使用量削減などが図れることが分かった。

さらに、浸出液を電解処理することにより、カドミウムと銅の除去が可能であった。亜鉛については除去が困難であったが、浸出液の繰り返し使用には飼肥料規制値の点から問題ないと思われる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、実験用試料としてイカ内臓を提供してくださいました函館市役所商工観光部 柴山英機氏、中村文信氏に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 農林水産省：平成12年漁業・養殖業生産量，(2000)
- 2) 北海道水産林務部：海洋リサイクル技術開発検討委員会報告書，(2000)
- 3) 農林水産省生産局畜産部飼料課監修：流通飼料便覧2001，524PP.，(2002)
- 4) 農林水産省告示第640号「肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件」，(平成13年5月10日)
- 5) 全国農業協同組合中央会：「有機質肥料等推奨基準」(平成6年3月)
- 6) 作田庸一・富田恵一・若杉郷臣・斎藤隆之・長野伸泰：電解法によるホタテガイ廃棄物からのカドミウム除去，廃棄物学会論文誌，Vol.9，No.2/3，pp.61-68，(1998)
- 7) 作田庸一・長野伸泰・富田恵一・若杉郷臣・斎藤隆之・嶋影和宜・北崎俊盛：ホタテガイ加工残さの有効利用シ

ステムの開発，廃棄物学会論文誌，Vol.11，No.3，pp.145-154，(2000)

- 8) 作田庸一・長野伸泰・富田恵一・若杉郷臣・斎藤隆之・嶋影和宜・北崎俊盛：ホタテガイ廃棄物からのカドミウム除去効率に及ぼす諸因子の影響，廃棄物学会論文誌，Vol.11，No.4，pp.187-194，(2000)
- 9) 作田庸一・富田恵一・田辺雄三：ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発(第1報)，北海道立工業試験場報告，No.291，pp13-19，(1992)
- 10) 中川義彦・林賢治：サロマ湖産養殖ホタテガイの脂質含量の季節的变化について，北水試月報，Vol.35，No.9，pp.58-66，(1978)
- 11) めっき技術便覧編集委員会：めっき技術便覧，858PP.，(1971)