

イカ内臓の処理・利用技術の開発（第3報）

—脱脂・重金属除去プロセスの開発—

若杉 郷臣, 富田 恵一, 長野 伸泰, 蓑嶋 裕典
鎌田 樹志, 松嶋景一郎, 作田 庸一

Development of Processing and Utilizing Technology of Squid Viscera (Part III)

—Development of the Process for Oil Separation and Removal of Heavy Metals—

Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA, Nobuhiro NAGANO
Hironori MINOSHIMA, Tatsuyuki KAMADA
Keiichiro MATSUSHIMA, 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おり、飼肥料として有効利用するためには重金属含有量を規制値以下にする必要がある。本報告では前報¹⁾で検討した連続式加熱装置と三相分離型遠心分離機と組み合わせた連続脱脂システムおよび筆者らが開発した電解処理装置を用いて約1.2トンのイカ内臓を脱脂・重金属除去処理して養魚用飼料原料を試作した。その結果、イカ内臓から85%程度の油脂分を分離でき、重金属除去処理についてもカドミウム含有量規制値²⁾の2.5mg/kgを十分下回ることが分かった。

キーワード：イカ内臓，飼料，重金属，脱脂，酸浸出－水洗法，電解

Abstract

The squid viscera discharged as marine waste contains large quantities of harmful heavy metals and oil. Therefore, it is difficult to use effectively as feed or fertilizer. In this investigation, about 1.2t of squid viscera was processed for feed material as a trial by the continuous oil separation system¹⁾ which was combined with continuous heating agitator and the 3-phase centrifugal separator and electrolysis system. Consequently, about 85% of the oil could be separated. It was found that it was lower enough than 2.5mg/kg of the cadmium regulation value²⁾ by the electrolysis process.

KEY-WORDS : squid viscera, feed, heavy metals, oil separation, acid leaching-washing method, electrolysis

1. はじめに

北海道は水産業が盛んであり、そのうち、代表的な魚種の一つであるイカは、平成15年は全国38万2,400トンのうち

約25%の9万6,700トンの漁獲量を上げている³⁾。また、イカ加工業も非常に盛んで、平成12年にはイカ塩辛1万2,648トン（全国シェア40.1%）、スルメ生産8,455トン（同63.9%）、イカくん製3,622トン（同95.0%）の生産量を誇っている⁴⁾が、それに伴い年間1～2万トン程度のイカ内臓が排出されている。

これまで、イカ加工業者の集積する道南地方から排出され

事業名：重点領域特別研究

課題名：イカ内臓の有効利用に関する研究

るイカ内臓は函館の飼料製造企業が一手に処理を行ってきたが、平成15年8月に施設の老朽化や新規事業への取り組み等事業方針の変更により今後5年以内の事業撤退を表明しており、それに代わるイカ内臓処理の開発は急務となっている。イカ内臓はたんぱく質が豊富で、特有のにおい成分により魚の増集効果が高いため、養魚用飼料への活用が期待される。一方、イカ内臓には多量の油脂分とカドミウム等の有害重金属が含まれており、飼料として活用するためにはこれらを除く必要がある。

筆者らはこれまでイカ内臓の脱脂処理及び重金属除去処理の検討を行ってきた。その結果、脱脂方法については連続式加熱攪拌装置と固形分・重液・軽液の同時分離可能な三相分離型遠心分離機を組み合わせた脱脂システムを構築し、改善すべき点はあるがこのシステムにより脱脂可能であることが分かった。また、含有する重金属の酸浸出特性について検討し、pH2～4程度の硫酸溶液で浸出処理を行うことによりカドミウムは浸出平衡に達し、さらにその浸出液を電解法により処理することによりカドミウムを除去可能であることが分かった。

これらの結果に基づき、本報では脱脂効率の向上の検討、さらに1.2トン程度のイカ内臓を脱脂・重金属除去処理して養魚用飼料原料を試作するという一連の処理を行い、本プロセスの実用性について検討した。

2. 実験方法

2.1 原 料

実験に用いた飼料は函館地区の水産加工場から平成15年5月下旬～6月上旬に排出されたイカ内臓である。なお、前報で処理したイカ内臓は、内臓部分に軟骨や腕（通称ゲソ）の一部が付着したものであったが、今回は内臓のみであった。

2.2 試 薬

養魚用飼料原料試作試験は工業用硫酸および工業用消石灰を使用した。

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

2.3 イカ内臓の分析方法

試験試料の重金属含有量は既報⁵⁾の分析フローに従い、湿式分解後ICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ(株)SPS1200AR）、または電気加熱原子吸光分析装置（(株)パーキンエルマージャパンSIMAA6000）にて分析を行った。

また、粗脂肪分についても既報⁵⁾の分析フローに従い、

ソックスレー脂肪抽出法により分析した。

2.4 破碎処理

前報¹⁾では脱脂処理の前処理方法として、イカ内臓を水で2倍程度に希釈してから大型ミキサーにて内臓部分のみ攪拌破碎し、ろ過によりスラリー状の内臓部分と破碎されないゲソの一部を分離した後、内臓部分のみ脱脂処理する方法を検討した。しかし、この方法では希釈により処理量が増加し、また水相分にたんぱく質等が溶解することにより固形分の損失が大きいという問題点があった。そこで、次にイカ内臓を加水せずゲソの一部と一緒にミートチョッパー（孔径3.2mm）で細かく破碎してから脱脂処理を行う方法について検討したが、三相分離型遠心分離機内部で破碎物の詰まりが見られ、連続運転中に閉塞する危険性があることが分かった。

以上のことから、本報ではゲソの一部が付着していないイカ内臓を用いて加水せずにミートチョッパーで細かく破碎した後、脱脂処理することとした。

2.5 脱脂処理

2.5.1 脱脂システム

図2.1に脱脂システムの外観を示す。左から供給ポンプ、連続式加熱攪拌装置、そして奥の三相分離型遠心分離機を接続したものである。仕様は以下の通りである。

- 供給ポンプ
兵神装備(株)ヘイシンモノポンプ
最大吐出量 2.6L/min
- 連続式加熱攪拌装置
朝日エンジニアリング(株)
処理量 100kg/h で 10℃ から 95℃ に加熱可能
- 三相分離型遠心分離機
アルファ・ラバル(株) WSPX403TGP-61G
遠心力 10000G, 最大 2000L/h

脱脂処理工程としては、供給ポンプで破碎したイカ内臓を



図2.1 脱脂システムの外観

写真中央の連続式加熱攪拌装置に送り、連続的に加熱攪拌処理を行ってたんぱく質の凝固、脂肪分の分離を促進させ、三相分離型遠心分離機にてスラッジ（脱脂イカ内臓）、軽液（油脂分）、重液（水分）に分離するものである。

2.5.2 脱脂システムの運転条件検討

本脱脂システムの最適な運転条件について検討した。処理量としては加熱攪拌装置が100kg/hの能力を持つが、三相分離型遠心分離機の処理能力は処理液の性状に大きく左右される。本実験で使用した三相分離型遠心分離機は、高遠心力は得られるが、スラッジ濃度30%以下の比較的清澄な溶液を処理するのに適した装置である。それに対しイカ内臓はスラッジ濃度が高いため、イカ内臓の処理速度や装置内部に蓄積したスラッジの排出間隔の設定を適切に行わなければ、装置内でスラッジの閉塞を引き起こす可能性が高い。そこで、まず処理速度100kg/hで処理検討を行い、状況を観察しながら決めることとした。

また、脱脂条件に大きな影響を及ぼすと思われるイカ内臓破碎物の加熱温度については、試料の凝固状況や油脂分の分離状況を観察することにより、最適加熱温度を検討した。なお、加熱時間（加熱機内での滞留時間）は連続処理を行うために試料処理量に左右されるが、加熱攪拌機内容積が約8Lであることから、処理速度100kg/hなら約5分、60kg/hなら約8分となる。

2.6 重金属除去処理

2.6.1 重金属除去処理方法の方針

筆者らはホタテウロに含まれるカドミウム除去方法として酸浸漬－電解法を開発⁵⁾した。この技術はイカ内臓にも応用可能であると考えられるが、イカ内臓はホタテウロとは性状が異なることから、以下のような方針により試験を行った。

①イカ内臓に含まれるカドミウムはpHが約4以下であれば浸出1時間程度で平衡に達する⁵⁾が、銅も数100mg/kg－乾重量基準（以下DB）含まれており、銅の浸出率向上のためにはpH1程度まで浸出pHを低くしなければならない。飼料の有害物質の指導基準には銅の項目は含まれていないが、飼育魚の肝臓への蓄積が考えられることから、銅についても除去するのが好ましいと思われる。

②イカ内臓は脱脂処理の際にスラリー状に破碎されており、固形分を回収するためには遠心分離機を使用しなければならず、装置の腐食を防ぐためにはできるだけ浸出pHを上げる必要がある。

③イカ内臓は有機物濃度の高いスラリー状であるため、直接電解槽で処理すると電極板への有機物の付着を促進させることとなる。また、電解で生成する酸素や陽極板での酸化作用により長時間電解処理を行うとタンパク質の

酸化などの品質劣化を起こすおそれがあるため、できるだけ酸化を受けないような処理方法を検討する必要がある。

④脱脂処理で分離した重液分には、イカ内臓の特徴である蝟集効果を有する成分を豊富に含んでいると思われるため、重液分についてもスラッジと同様に重金属除去処理を行い、飼料原料として活用する。

以上の点を考慮して、脱脂処理で分離したスラッジと重液は分けて処理することとし、スラッジについては酸浸出－水洗浸出液電解法、重液は電解法により処理を行うこととした。

2.6.2 脱脂スラッジの重金属除去方法

前節で述べたようにイカ内臓は重金属の浸出速度が速いことから、電解時の酸化を最小限に抑えるために脱脂工程で得られたスラッジの重金属処理方法は図2.2のような酸浸出－水洗－浸出液電解法によるものとした。すなわちこの方法は、まず希硫酸浸出1時間－遠心分離後、スラッジについては水による浸出1時間－遠心分離を2回繰り返す、最後に消石灰により中和する。また、酸浸出液は電解処理を行い重金属除去後に再び酸浸出液として再利用する。一方、水洗2回目浸出液は重金属濃度が低いため、そのまま水洗1回目浸出液として再利用後、沈殿処理等の重金属除去処理後廃棄する。

各工程における処理条件は以下のとおりである。

(1) 希硫酸浸出条件

・脱脂イカ内臓 (kg-WB)	約 70
・希硫酸 (kg)	約 280
・固液比	脱脂イカ内臓 1：希硫酸 4
・浸出 pH	2.0（おおよそ硫酸 0.5v/v%）
・浸出時間 (h)	1
・浸出温度 (°C)	40

(2) 水洗条件

・固液比	酸浸出処理イカ内臓 1：水 4
・浸出 pH	1 回目約 2.2, 2 回目約 2.5
・浸出時間 (h)	1
・浸出温度 (°C)	40

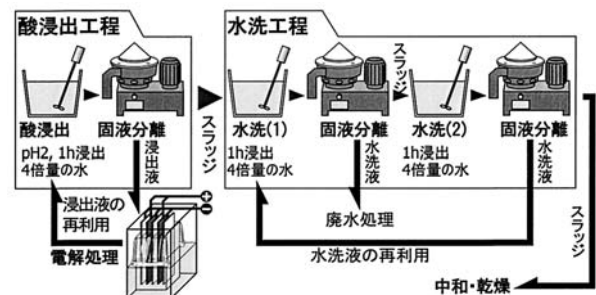


図2.2 脱脂イカ内臓の重金属除去方法

(3) 遠心分離条件

- ・遠心力 (G) 10000
- ・処理速度 (kg/h) 約 200
- ・排出間隔 (min) 約 2

(4) 浸出液の電解条件

- ・陽極板 白金属酸化物被覆 Ti 電極
- ・陰極板 ステンレス SUS304
- ・極間距離 (mm) 45
- ・電圧 (V) 5.0V 定電圧
- ・電流 (A) 80 ~ 100
- ・電流密度 (A/dm²) 1 ~ 1.2
- ・液温 (°C) 30 ~ 40
- ・浸出液量 (L) 約 300

2.6.3 脱脂重液の重金属除去方法

脱脂処理で分離した脱脂重液にもカドミウム等が乾基準で脱脂スラッジとほぼ同等含まれている。しかし、水溶性たんぱく質や螯集効果の高い成分も多量に含まれていると思われることと、成分や歩留まりを考慮して重金属除去処理を行い、飼料として活用することが好ましい。そこで、脱脂重液についても直接電解処理を行うこととした。ただし、有機物濃度や粘性が高いためにそのまま電解処理を行うと電極にたんぱく質等が付着することにより電解による重金属除去が困難となる可能性がある。そこで、脱脂重液の重金属除去処理は表 2.1 に示すように等量の水で希釈し、濃硫酸を添加して pH を 2 ~ 3 に調整した後、電解処理を行った。

表 2.1 脱脂重液の電解条件

実験回数	1	2
脱脂重液量 (kg)	約 120	約 140
水希釈後液量 (L)	約 240	約 280
硫酸濃度 (v/v%)	0.5	0.8
pH	3.2	2
陽極板	白金属酸化物被覆チタン電極	
陰極板	ステンレス SUS304	
極間距離 (mm)	45	
電圧 (V)	5.0V 定電圧	
電流 (A)	約 80	
電流密度 (A/dm ²)	約 1	
液温 (°C)	30 ~ 40	

2.7 中和・乾燥・粉碎処理

重金属除去処理後のイカ内臓は硫酸を含んでいるため、中和する必要がある。そこで、図 2.3 のフローに従い、イカ内臓に粉末状の消石灰を投入して pH メーターで確認しながらミキサーで攪拌することにより中和処理を行った。

また、中和後のイカ内臓の乾燥については、大型アルミバットに中和後のイカ内臓を約 10kg 程度ずつ入れ、それを

重金属除去後イカ内臓・脱脂重液 約15~20kg

- ←消石灰(イカ内臓1kgに対して6~7g,
脱脂重液1kgに対して約23g)
- ←エトキシキン(乾燥後重量の150ppm)

ミキサーにて攪拌混合

さらに消石灰を添加してpH7まで中和する

アルミバットに10kg程度ずつ移し、電気乾燥機で105~120°Cで乾燥(約2日間)

粉碎機で粗粉碎

マスコロイダーにより微粉碎

ミキサーにより混合

飼料原料

図 2.3 中和・乾燥フロー

電気乾燥機により約 105 ~ 120°C で 2 ~ 3 日間乾燥した。

乾燥後のイカ内臓は回転式衝撃剪断破碎机(株)ホーライで粗粉碎後、高速摩砕機(増幸産業(株) MKCA6-3)にて約 0.6mm 以下の粒径になるよう微粉碎し、養魚用飼料原料とした。

3. 実験結果

3.1 破碎処理

半解凍状態のイカ内臓約 1.2 トンをミートチョッパー (孔径 3mm) により破碎した。また、破碎したイカ内臓の水分、粗脂肪分および重金属は表 3.1 に示すように粗脂肪分は 55.5%—乾燥重量基準 (以下 DB と表す) と高く、重金属もカドミウムが 25mg/kg-DB と飼料の有害物質の指導基準²⁾ の 2.5mg/kg を大きく上回っている。

3.2 脱脂システムの最適条件の検討

破碎処理したイカ内臓 1.2 トンを 300kg ずつ 4 日間に分けて脱脂処理を行い、このシステムの最適運転条件について検討した。表 3.2 に脱脂条件を示す。

脱脂 No.1 については加熱攪拌機内のイカ内臓の滞留時間が 5 分となるよう処理速度を約 100kg/h とし、90°C 以上の高温で加熱した。加熱攪拌機出口温度 90 ~ 95°C 程度では比較

表 3.1 イカ内臓の性状

水分量 (%)	粗脂肪分 (%-DB)	重金属濃度 (mg/kg-DB)			
		As	Zn	Cd	Cu
51.39	55.5	8.1	99	25	264

表 3.2 脱脂条件

脱脂 No.	1	2～4
処理速度 (kg/h)	約 100	約 60
加熱温度 (°C)	96～100	75～80
加熱時間 (min)	約 5	約 8
遠心力	10000	10000
排出間隔 (min)	2～1.5	2

的安定して脱脂できたが、100°C 付近になると加熱攪拌機内部で突沸が発生し、遠心分離機への試料の供給が不安定となり、遠心分離機の運転に悪影響を及ぼした。

また、処理速度 100kg/h では遠心分離機への導入速度が速すぎてスラッジ排出間隔が 1 分間～1 分半と短くなり、最適な排出間隔の調整が困難となった。そのため、処理速度を 60kg/h に落としたところ、スラッジ排出間隔を約 2 分間を基準として分離状況を見ながら適宜調整することにより連続運転が可能であることが判明した。

一方、本脱脂システムには加熱攪拌後のイカ内臓破砕物の油脂分分離状況を確認するため、加熱攪拌機と遠心分離機の間サイトにガラスを設置している。加熱攪拌機出口温度を 70°C 及び 75～80°C とした時の油脂分分離状況を図 3.1 に示す。70°C では試料の凝固や油脂分の分離がまったく見られなかったのに対し、75～80°C 程度にしたところはっきりと

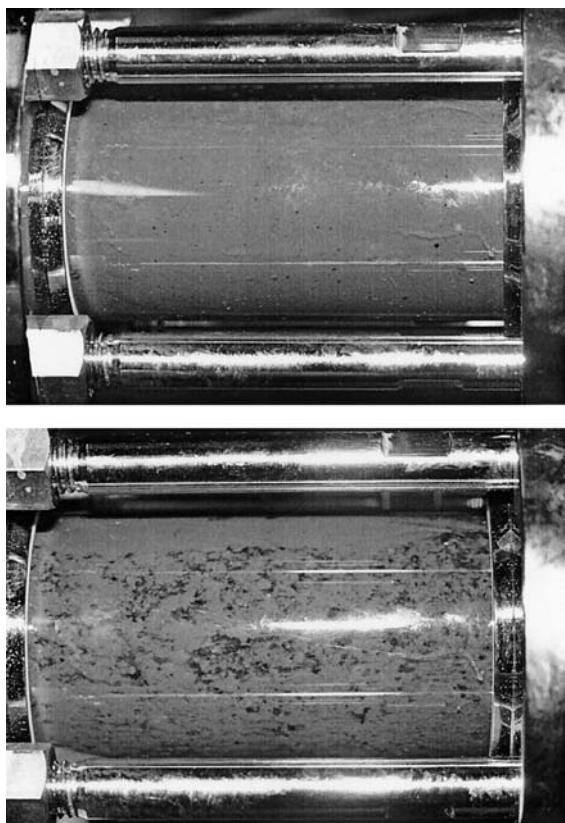


図 3.1 加熱温度と試料の状況
上段：70°C，下段：75～80°C

油脂分の分離が目視で確認できた。このことから、本システムの最適加熱温度は 100°C 前後までは必要なく、より低温の 75～80°C が試料の酸化・変質が少なく脱脂に効果的であることが判明した。そこで、No.2 以降は処理量 60kg/h、出口温度 80°C 以下の条件で処理を行った。

その結果、図 3.2 に示すような分離物が得られ、それぞれの分離物はお互いの混入も少なく概ね良好な分離であった。

表 3.3 に脱脂 No.2～4 の各分離物の収量を示す。これらを平均すると全体の処理量に対して約 50% がスラッジ、約 22% が油脂分、約 26% が重液として分離できた。そこで、脱脂 No.2 について原料に含まれる油脂分量に対する軽液量の割合を算出したところ、表 3.4 に示すように原料に含まれる油脂分 84.27kg のうち、約 85% の 72.19kg を軽液として分離することができた。また、図 3.3 に脱脂 No.2 の処理時間と脱脂処理したイカ内臓原料量および分離物量の関係を示す。投入したイカ内臓原料および分離物量が直線的に増加しており、安定した脱脂処理ができていたことが分かった。

ここで、得られたスラッジ、重液の性状は、表 3.5 の様に重液の水分量が 70.88% と固形分の多い非常に濃厚な溶液で



図 3.2 脱脂工程で得られた分離物
左上：スラッジ，右上：油脂分，右下：重液

表 3.3 脱脂処理でのイカ内臓処理量

試験 No.	2	3	4	計
原料量(kg)	312.20	306.40	289.25	907.85
スラッジ量(kg)	137.10(44)	158.20(52)	156.65(54)	451.95(50)
軽液量(kg)	72.19(23)	63.45(21)	63.75(22)	199.39(22)
重液量(kg)	94.60(30)	76.70(25)	63.00(22)	234.30(26)
その他(kg)	8.31(3)	8.05(3)	5.85(2)	22.21(2)

(括弧内は原料量を 100 とした重量%)

表 3.4 脱脂処理における油脂分分離率 (No.2)

原料中油脂分 (kg)	得られた油脂分量 (kg)	分離率 (%)
84.27	72.19	85.7