

# イカ内臓の処理・利用技術の開発（第7報） — 可溶化処理を用いた重金属除去システムの改良 —

若杉 郷臣, 富田 恵一, 高橋 徹, 長野 伸泰, 作田 庸一

## Development of Processing and Utilizing Technology of Squid Viscera (Part VII) — Improvement of the Heavy Metal Removal System using Digestive method —

Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA, Touru TAKAHASHI  
Nobuhiro NAGANO, Youichi SAKUTA

### 抄 録

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ことから、飼料として有効利用を図るためにはこれら除去する必要がある。重金属の電解除去処理法はイカ内臓のような高濃度の有機物スラリーにも適用可能であるが、前報<sup>1)</sup>で報告したように、陰極板表面に電着した重金属が有機物の陰極板への付着の影響で再溶解し、処理時間が長期化するなどの問題が生じる。そこで本研究では、電解処理の前段にイカ内臓に含まれる自己消化酵素とタンパク分解酵素を併用したエキス化処理を導入することにより、電解処理時間の大幅短縮化を達成した。

キーワード：イカ内臓, 飼料, 重金属, 電解

### Abstract

To attempt effective use as the feed, it is necessary to remove the harmful heavy metals such as cadmium that included in the squid viscera. The electrolysis processing method can be processed as a high density organism slurry like the squid viscera. But in former report<sup>1)</sup>, the heavy metals electrodeposited on the cathode was dissolved again by the adhered organism on the cathode, and the electrolysis time was prolonged.

In this report, the electrolysis processing time is shortened by using the self-digestive enzyme contained in the squid viscera and protein-digestive enzyme in the former steps of the electrolysis processing.

KEY-WORDS : squid viscera, feed, heavy metals, electrolysis

## 1. はじめに

北海道ではイカ漁業が非常に盛んであり、平成19年度は80,400 tと全国第1位の漁獲量を占める<sup>2)</sup>。それに伴いイカの加工も盛んであり、平成17年には塩辛1万5千t、スルメ8,146 t、イカくん製3,509 tが生産されている<sup>3)</sup>。特にイカ加工場が集積している道南地域が生産の大半を占めているが、

イカ加工に伴い年間1万t程度のイカ内臓を主とした加工残さも同地域から排出されている。

イカ内臓はたんぱく質が豊富で、かつ、魚の摂餌促進効果が高いため、養魚用飼料への活用が期待されるが、一方で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除去する必要がある。

筆者らはこれまでイカ内臓の脱脂処理および重金属除去処

事業名：外部資金活用研究

課題名：イカ内臓を用いた養魚用高機能性飼料の開発

理の検討を行ってきた。前報<sup>1)</sup>では電解処理時に電極板の汚れによる重金属除去処理への影響や処理時間を短縮化することを目的として電解装置に改良を施し、処理能力の向上を図った。

そこで、本研究では改良した電解装置を用いてイカ内臓を用いた養魚用飼料原料の製造を行った。さらに、エキス化処理工程を飼料原料化プロセスに導入し、従来法との比較を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料

実験に用いたイカ内臓は、函館市の水産加工場から平成19年6月上旬に約1.2 tの提供を受けたものである。表1に試料の性状を示す。油脂分は乾燥物重量のほぼ5割を占め、カドミウム含有量が57mg/kgと、飼料の有害物質の指導基準<sup>4)</sup>の2.5mg/kgを大きく上回るものである。

### 2.2 試薬

養魚用飼料原料の試作試験においては、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、過塩素酸および硫酸は関東化学(株)製 原子吸光分析用、ジエチルエーテルは関東化学(株)製 特級を使用した。また、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。

表1 イカ内臓の性状

水分量 (%)	粗脂肪分 (%-DB)	試料濃度(mg/kg-DB)			
		Cu	Zn	As	Cd
61.6	49.9	450	214	14	57

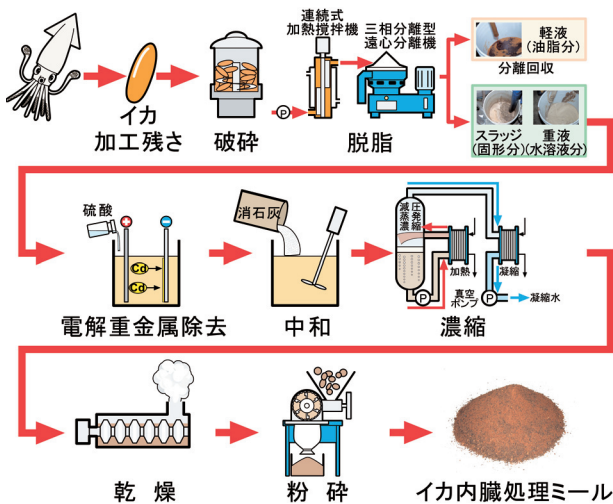


図1 飼料原料化プロセス

### 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<sup>5)</sup>の分析方法に従い、湿式分解後、ICP発光分光分析装置（島津製作所(株)製 ICPS-8100）により分析を行った。

また、油脂分についても既報<sup>6)</sup>の分析フローに従い、ソックスレー抽出法により分析した。

### 2.4 イカ内臓の飼料原料化プロセス

まず、前報<sup>1)</sup>にて報告した処理プロセス（図1）でイカ内臓約650kgを処理し、イカ内臓処理ミールを製造した。この飼料原料化プロセスでは、電解処理の際にイカ内臓スラリーの粘性を低下させるために加水を行う必要があるが、最近の燃料高騰で乾燥コストが増大しているため、処理コストを低減するには蒸発させる水量を減らす必要がある。

そこで、エキス化処理を破碎工程と脱脂工程の間に導入し、加水せず電解液の粘度低減を図る処理プロセスを考案した。イカ内臓は強力な自己消化酵素を持つことから、高価なタンパク分解酵素を無添加もしくは少量添加でも十分にエキス化処理可能と考え、3種類の酵素添加条件で処理し、エキス化処理の有効性について検討した。

#### 2.4.1 破碎工程

本プロセスでは、脱脂処理の前処理としてイカ内臓を細かく破碎する必要がある。そのため、イカ内臓をカッターミキサー（(株)エフ・エム・アイ製 ロボクーブ R-25B）を用いてペースト状に破碎した。

#### 2.4.2 エキス化工程

図2に示すような装置を用いて、エキス化処理を行った。試験1はイカ内臓の自己消化酵素のみで、試験2、3はさらにタンパク質分解酵素を添加して処理を行った。酵素の選定について、イカ内臓はpH6程度の中性であることとさらに、イカ内臓はタンパク質分解酵素に対して阻害性を持つが、*Bacillus*系酵素より *Aspergillus*系酵素の方が阻害性が小さい<sup>6)</sup>ことから、*Aspergillus oryzae*由来の中性プロテアーゼである天野エンザイム(株)プロテアーゼA「アマノ」Gを選択

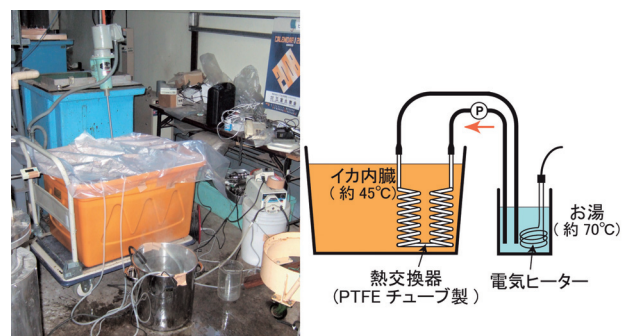


図2 エキス化処理に用いた装置

表2 エキス化条件

試験No.	原料(kg)	酵素	温度(°C)	時間(h)
1	176	無	46	41.5
2	158	有(100g)	45	16
3	125	有(100g)	45	15

した。また、表2に示すように自己消化酵素と併用することから、酵素添加量も0.06~0.08%程度とした。なお、イカ内臓破碎物には加水せず、約45°Cでエキス化処理を行い、加水量削減を図った。

2.4.3 脱脂工程

破碎処理のみ、または破碎—エキス化処理したイカ内臓について、連続式加熱攪拌機とスラッジ（固形分）・重液（水溶液分）・軽液（油脂分）に同時分離する三相分離型遠心分離機を用い、前報<sup>1)</sup>の方法で脱脂処理を行った。処理条件を表3に示す。

2.4.4 電解工程

脱脂処理で分離した水溶液分および固形分について、前報<sup>1)</sup>にて改造した電解装置を用いて重金属除去処理を行った。従来法ではスラッジ、重液それぞれに水と硫酸を加えて水分調整およびpH調整を行い、スラリー状の電解液とした。

一方、エキス化処理法では脱脂処理で得られた固形分は数kg程度と少なかったため、エキス分と固形分を混合し、電解処理を行った。電解液調製条件と電解装置仕様、電解処理条件をそれぞれ表4~表6に示す。

表3 脱脂処理条件

処理プロセス	試験No.	処理量(kg)	処理速度(kg/h)	加熱温度(°C)	加熱時間(min)	遠心力(G)
従来法	1	260	55	77~80	約8	10000
	2	392	72			
エキス化法	1	176	40	77~80	約8	10000
	2	158	61			
	3	125	61			

表4 電解液調製条件

処理プロセス	処理物	処理物量(kg-WB)	加水量(kg)	電解液水分量(%)	硫酸添加量(kg)	pH
従来法	スラッジ	276	276	81	7.0	2.5
	重液	307	205	83	6.7	
エキス化法	エキス1	97	0	77	2.9	2.5
	エキス2	102	0	77	3.3	
	エキス3	97	0	80	2.9	

表5 電解装置の仕様

槽寸法(W×D×H mm)		900×500×830
最大処理量(L)		330
陽極板	種類	白金酸化物被覆チタン電極
	枚数	3
	接液部寸法(cm)	35×59
	電解有効面積(cm <sup>2</sup> )	12390
陰極板	種類	ステンレスSUS304
	枚数	4
	接液部寸法(cm)	35×59
	電解有効面積(cm <sup>2</sup> )	12390
電極間距離(mm)		30

表6 電解処理条件

電解対象物	電圧(V)	電流(A)	電流密度(A/dm <sup>2</sup> )
脱脂水溶液	5	120 ~ 180	0.97 ~ 1.45
脱脂固形分		80 ~ 140	0.65 ~ 1.13
エキス脱脂液		160 ~ 250	1.29 ~ 2.02

2.4.5 中和・濃縮・乾燥・粉碎工程

電解処理後のイカ内臓は硫酸を含んでいるため、消石灰粉末を所定量投入してpH7程度まで混合中和した。その後、前報<sup>1)</sup>にて使用したプレート式真空濃縮装置で濃縮し、次いで間接蒸気加熱式ディスクドライヤーにより乾燥を行った。乾燥後のイカ内臓は高速衝撃スクリーン式微粉碎機（ホソカワミクロン(株)製 マイクロパルペライザー AP-B）により微粉碎し、養魚用飼料原料とした。

3. 実験結果

3.1 従来法によるイカ内臓処理

3.1.1 脱脂処理

半解凍状態のイカ内臓約600kgをカッターミキサーにより破碎し、脱脂処理を行った。表7に原料と分離物の性状を示す。原料イカ内臓のカドミウム濃度は57mg/kg-DBと、前報<sup>1)</sup>の24mg/kgの2倍以上であった。また、脱脂処理物について、試験2はこれまでと同様の油脂分離となった。しかし、試験1については油脂分離が悪化している。試験2との違いは処理速度のみであるが、それが原因であるかは断定できない。

3.1.2 電解処理

2.4.4で示した条件で水溶液分、固形分の電解処理を行った。しかし、いずれの場合も前報<sup>1)</sup>での固形分電解処理によ



表7 イカ内臓と脱脂処理物の性状

試料	水分量 (%)	油脂分 (%-DB)	試料濃度(mg/kg-DB)				
			Cd	Cu	Zn	As	
イカ内臓	61.6	49.9	57	450	210	14	
脱脂処理物	固形分	61.7	42.5	66	500	260	14
	1 水溶液分	71.4	32.9	55	530	230	16
	2 固形分	62.9	31.6	68	550	280	11
	2 水溶液分	73.6	19.8	54	590	240	17

り発生した析出重金属の再溶解が再度発生した。これらのうち、水溶液分の電解処理におけるカドミウム濃度変化と電流量変化を図3に、電解処理を中断して引き上げた陰極板表面の状態を図4に示す。電解処理中にカドミウムの析出速度低下が頻発したため、その都度電極板を引き上げて洗浄する必要があった。電析停滞時には電流量が急激に減少し、陰極板全面への有機物付着が見られた。電極板の洗浄を行って電解処理を再開したところ、電流量が回復したがまたすぐに低下し、電析の停滞が起こった。電解液中のタンパク質は酸性溶液中では正に荷電しているために、陰極板に付着して電極板を覆い、通電が阻害されることによりこのような現象が起こると考えられる。

また、長期間電解処理を行うと電解液の性状が変化し、図5のように消泡剤を用いても消泡できない泡が大量発生して電解槽からあふれそうになり、電解処理が継続困難となった。これは電解液がpH2.5の酸性のため加水分解反応や、電解処理により発生する酸素や陽極板表面で酸化反応が起こり、脂質やタンパク質が酸化・加水分解して消泡しにくくなるのが原因の一つと考えられる。

### 3.1.3 乾燥工程

電解処理物について、2.4.5の方法にて中和、濃縮、乾燥、粉碎処理を行った。

処理物は乾燥終了直前まで粉末状とはならず、図6のように回転ディスクの間に団子状に詰まり、ディスクの回転を停止させた。この原因としては3.1.2でも触れたように、長時間の電解処理により処理物が酸化・加水分解を受けて低分子化し、吸湿性が高まったためと考えられる。

## 3.2 エキス化法によるイカ内臓処理

### 3.2.1 エキス化処理

エキス化処理時のイカ内臓スラリーの保温は、当初、投げ込み式電気ヒーターを使用した。スラリーの有機物濃度が高いため、攪拌を行っていても図7左図のようにヒーター表面に激しい焼き付きが発生した。そこで、図7右図に示すように30cm四方のPTFE板に穴を開け、8mmφのPTFEチューブ30mをコイル状に通した熱交換器を製作し、約70℃の温水をサーモスタットで制御しながら循環してスラリーを45℃に保温した。

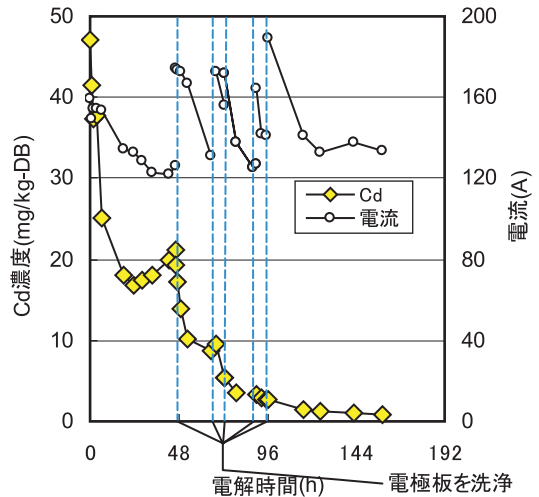


図3 脱脂水溶液の電解処理によるカドミウム濃度変化

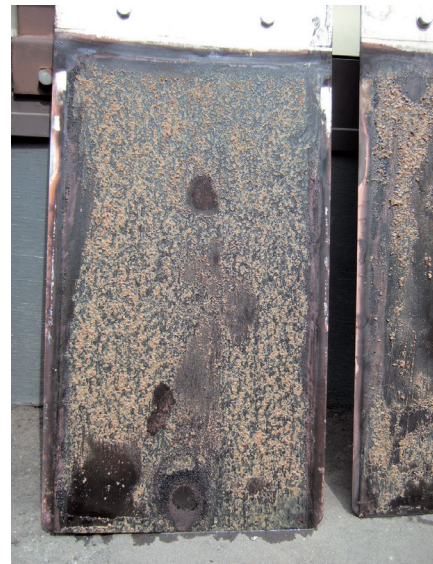


図4 電解処理を中断して引き上げた電極板



図5 長時間電解時に大量に発生した泡の状態



図6 団子状となった乾燥物

### 3.2.2 脱脂処理

3.2.1でエキス化したイカ内臓を2.4.3の条件によって脱脂処理した。図8に従来法とエキス化処理法での脱脂処理物の分離割合を、図9にエキス化した軽液の組成を示す。エキス化処理によりスラッジ分が大きく減っている一方で、軽液が大幅に増加している。これは、従来法の軽液が濁りの少ない油脂分として得られるのに対し、エキス化処理を行うことにより、油脂分と水分やタンパク質等が混合したエマルジョンとなり、軽液分として回収されるためである。しかし、タンパク分解酵素を添加し、エキス化処理時間を短縮したエキス化試験(2)では図8および図9に示すように、軽液に含まれる固形分量が減少して重液分が増加した。さらに、清澄な軽液がとれるように遠心分離条件を調整したエキス化試験(3)では、



図7 エクス化処理試料の保温方法  
(左図：焼き付いたヒーター、右図：自作熱交換機)

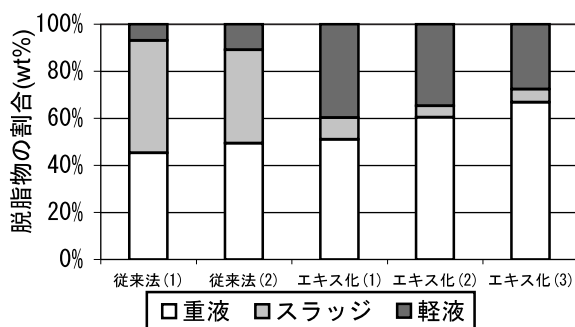


図8 従来法とエキス化法での脱脂処理物の分離割合

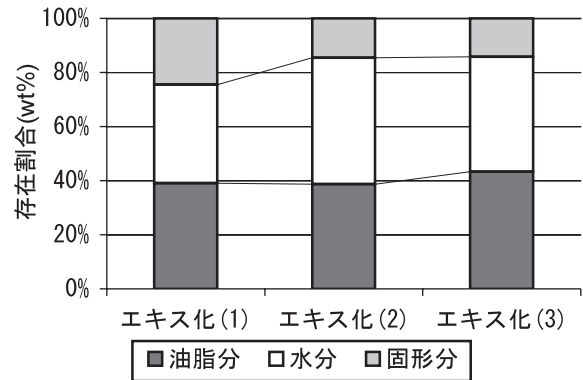


図9 エクス化脱脂軽液の性状

重液分がさらに増加し、軽液中の油脂分割合も若干改善している。しかし、依然として水分が多く、純粋な油脂分が得られず、このままでは油脂分の利用が困難であることから、更なる脱脂処理の改善が必要である。

### 3.2.3 電解処理

3.2.2での脱脂処理で得られた分離物について、それぞれエキス化(1)~(3)の試験ごとに重液分とスラッジ分を混合し、2.4.4での条件で電解処理を行った。そのうち、エキス化(2)試料の電解処理における電流量および重金属濃度変化を図10に示す。従来法の電解処理(図3)と比べ、電流量が大きく増加し、析出重金属の再溶解もなく、約10時間の電解処理でカドミウムを基準値<sup>9)</sup>の2.5mg/kg以下に除去することができた。

また、図11に従来法とエキス化法におけるカドミウム除去速度の関係を示す。各プロセスの直線の傾きからカドミウム除去処理の速度定数を求めると、エキス化試験(1)の自己消化46時間処理液の電解では従来法の5倍以上の値を示し、カドミウムの電解除去におけるエキス化処理の効果が高いことが判明した。また、タンパク分解酵素を添加したエキス化試験(2)、(3)についても、従来法の3.5倍以上であった。この理由

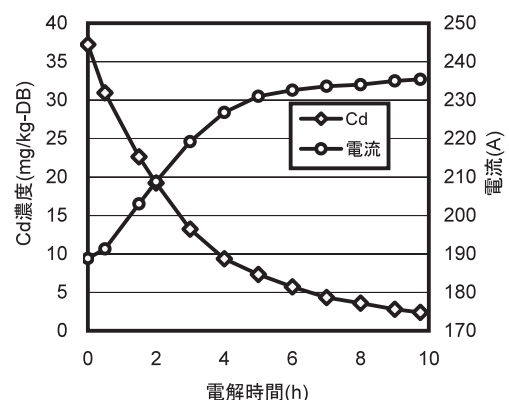


図10 エクス化試験(2)での電解処理におけるカドミウム濃度変化

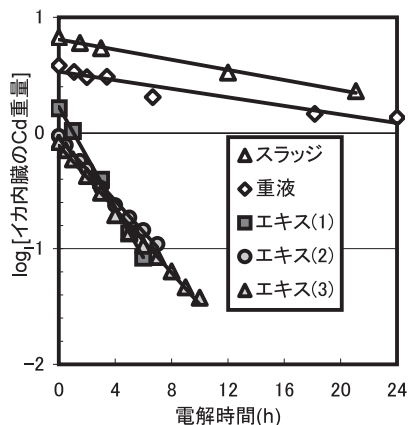


図11 各電解処理におけるカドミウム濃度変化

横軸：電解時間(h)

縦軸：イカ内臓のカドミウム重量(g)の常用対数

$$\log[\text{Cd}] = -kt + \log[\text{Cd}]_0$$

k: 速度定数

として、イカ内臓に含まれるカドミウムはpH約3以下で浸出平衡に達する<sup>5)</sup>ことから、現在は製品の灰分濃度が上がりすぎないように硫酸添加量をpH2.5程度と必要最低限にしているが、エキス化処理を行うことにより、重金属と結合しているタンパク質を分解し、さらに重金属が浸出しやすい状態となったこと、タンパク質の分解により電解液の電気抵抗が減少し、電流量が増加したために電解処理速度が増加したものと推測される。

### 3.2.4 濃縮・乾燥処理

電解処理物について、従来法と同様に中和・濃縮処理を行った。濃縮処理においては、従来法では水分50%台まで濃縮すると、真空濃縮機内部で詰まりや焼付きが発生したが、エキス化処理物の場合、粘性が低下したことにより濃縮率が非常に高まり、最高で水分43%程度まで濃縮が可能であった。

乾燥処理においては、従来法で製造したイカ内臓処理物は粉末状となったのに対し、エキス化法での処理物は乾燥しても粘土状のままであった。この理由として、エキス化処理により生成したアミノ酸は吸湿性が非常に高く、油脂分も残っているために粘土状となり、粉末状にすることは極めて困難と考えられる。そのようなことから、エキス化法で製造したミールを配合した飼料の試作については、濃縮物を乾燥せずに他の飼料資材と混合し風乾してから、エクストルーダで製造している。しかし、ハンドリング性や保存性を考慮すると、例えば吸着用資材を配合して乾燥粉末化するなどの検討も必要になると考えられる。

## 4. まとめ

イカ内臓を用いて養魚用飼料原料を試作し、飼料原料化工程における問題点について検討した。得られた結果を以下に

示す。

- ・電解装置の改良を行い、従来法による電解処理を行ったが、電析した重金属の再溶解が発生し、改良効果は見られなかった。しかし、原料化プロセスにエキス化工程を導入することにより、電解によるカドミウム除去速度を大幅に改善することができ、電解処理時間が短縮化することができた。この際、陰極板に析出したカドミウムの再溶解は見られなかった。

- ・エキス化法では脱脂効率が低下したが、エキス化処理条件と遠心分離条件の調整により、軽液中の油脂分割割合を増加させることができた。しかし、現段階で回収される軽液分は油脂分と水分やタンパク質等が混合したエマルジョンであり、油脂分としての利用が困難であることから、更なる処理条件の検討が必要である。

- ・エキス化法により製造したミールは、アミノ酸の生成等によって乾燥粉末化が困難な資材であるが、飼料製造工程を工夫することにより、配合飼料化することができた。しかし、ハンドリング性や保存性を向上させるため、乾燥粉末化する方法を検討する必要がある。

## 謝辞

本研究は農林水産省 先端技術を活用した農林水産研究高度化事業「イカ内臓を用いた養魚用高機能性飼料の開発」により行われたことを付記し、感謝の意を表します。また、本研究を進めるに当たり、実験用試料のイカ内臓の手配にご協力下さいました函館市役所 神 和幸様、函館特産食品工業協同組合様、山一食品(株)様にはこの場を借りて深く感謝いたします。

本研究で使用したICP発光分光分析装置は競輪補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

## 引用文献

- 1) 若杉郷臣・富田恵一・高橋 徹・長野伸泰・作田庸一：イカ内臓の処理・利用技術の開発（第6報），北海道立工業試験場報告，No.306，pp.39-45，（2007）
- 2) 農林水産省 大臣官房 統計部：平成19年漁業・養殖業生産統計，（2008）
- 3) 農林水産省北海道農政事務所：平成17年水産加工品生産量(北海道)，（2006）
- 4) 農林水産省畜産局長通知60畜B第2050号
- 5) 若杉郷臣・富田恵一・長野伸泰・作田庸一：イカ内臓の処理・利用技術の開発(第1報)，北海道立工業試験場報告，No.301，pp.39-47，（2002）
- 6) 坪内 均・淵上小百合・鈴木聖子・小林恭一・西川清文：イカ内臓タンパク質加水分解条件の検討，福井県食品加工研究所 平成10年度食品加工に関する試験成績，pp.1-5，（1998）