

ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第3報）

— 中腸腺からのカドミウムの除去 —

作田庸一，富田恵一，藤島勝美

Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes (Part III) — Removal of Cadmium from Mid — gut Gland of Scallops —

Youichi SAKUTA, Keiichi TOMITA, Katsumi FUJISHIMA

抄 録

ホタテガイ加工工場から排出される貝柱以外の軟体部を飼肥料として有効利用を図るために、中腸腺中に高濃度に含まれている重金属、特にカドミウムの除去方法について検討した。

その結果、塩酸及び硫酸溶液（約 pH 1）にボイルした中腸腺などを 24 時間浸漬し、カドミウムとたん白質との結合を解離した後、水洗を繰り返し、水溶液に抽出することにより、カドミウム濃度を初期の約 25mg/kg(湿重量当り)から飼肥料として利用可能な 0.23~0.58mg/kg(湿重量当り)まで低減できることが判った。

1. はじめに

ホタテガイ加工工場から排出される加工残さいは、カドミウムが多く含まれていて、飼肥料などへの有効利用が図られていない。

これら中腸腺からのカドミウム除去については、昨年度検討した結果、pH 3 以下の酸性溶液により約 80% 抽出除去できることが判明した¹⁾。

しかし、昨年度は中腸腺をスラリー状にして酸性溶液と攪はんすることによりカドミウム抽出を行ったために、その後の固液分離が難しく実用的でないことから、本年度は中腸腺の破碎を最少限に抑えてカドミウムを抽出除去する方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材として噴火湾産のボイルした中腸腺を用いた。この中腸腺は僅かにその他の軟体部が付着しているが、大部分が中腸腺でカドミウム濃度は湿重量当り 20~25mg/kg であった。(以後、濃度表示は断わりがない限り湿重量当りの濃度とする)

2.2 酸濃度によるカドミウム抽出率の変化

中腸腺 200g をビーカーに計り取り、それに pH 調整(約 1~6)した塩酸溶液または硫酸溶液 800ml を加え、攪はん機により中腸腺も攪はんされる状態で、約 80rpm の回転数で 3 時間攪はんした。ろ過後、中腸腺を真空凍結乾燥し、ホモジナイズしてカドミウムの分析を行っ

た。

カドミウムの分析方法は前報²⁾と同様とした。

2.3 硫酸浸漬によるカドミウム抽出

中腸腺の破碎をなるべく最少限に抑えるために、攪はんを行わず、単に酸性溶液に5～50時間浸漬した時のカドミウム抽出の経時変化を調べた。

中腸腺及び硫酸溶液の量は、前節と同様中腸腺 200g に対して硫酸溶液800mlとし、固液比が1:4になるようにした。

なお、硫酸溶液の初期 pH は 0.91 としたが最終的には 1.05 ～ 1.10 の範囲になった。

2.4 酸抽出時の攪はん方法及び水洗方法の検討

1 回の酸抽出だけではカドミウムが十分に除去されないことから、酸抽出後水洗することによりカドミウムをさらに除去する方法を検討した。本実験のフローを図 1 に示す。酸性溶液は塩酸及び硫酸を用い pH は 0.90～1.05 とし、全ての実験において原料は 200g、水溶液は 800ml とした。

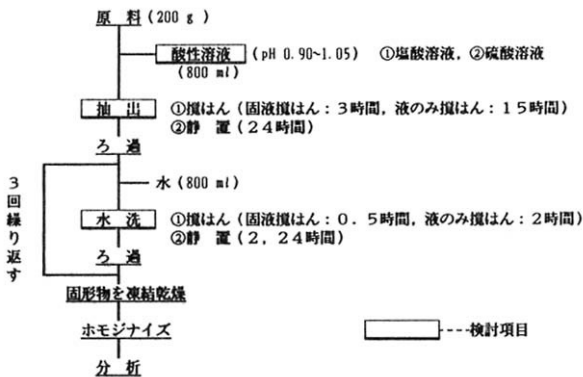


図 1 Cd の酸抽出及び水洗のフロー

3. 実験結果及び考察

3.1 酸濃度によるカドミウム抽出率の変化

酸抽出後の中腸腺中のカドミウムの濃度変化を図 2 に示す。抽出液の pH は初期と抽出後とでは異なるため最終 pH を用いてプロットした。

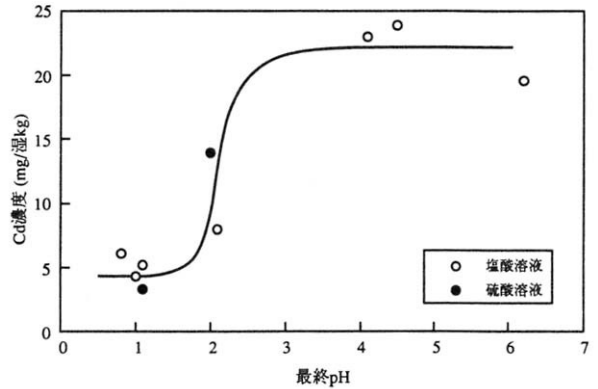


図 2 酸性溶液による Cd の抽出

この結果、pH 3 以下でカドミウムの濃度は急激に低下し、pH 1 程度でほぼ平衡に達し、中腸腺中のカドミウム濃度は初期値の約 20% になった。

これは昨年度スラリー状にして抽出した結果と比較すると、同じ抽出率を得るのに必要な酸濃度は高濃度側にずれている。

また、硫酸による結果は塩酸で得られたのとほぼ同一曲線上にあり、差異はなかった。したがって、使用する酸の種類については価格及び装置に与える腐食性を考慮すると硫酸が望ましい。

しかし、本実験で行ったように、中腸腺も一緒に攪はんした場合、破碎される部分も多くなり、①固液分離が難しくなること、②その後の排水処理が難しくなること、③最終的に飼肥料になる製品歩留まりが悪くなることから中腸腺を破碎しない浸漬法によるカドミウム抽出を検討した。

3.2 硫酸浸漬によるカドミウム抽出

浸漬時間による中腸腺中のカドミウム濃度の経時変化を図 3 に示す。カドミウム濃度は浸漬時間が 24 時間までは減少するが、それ以降は平衡に達し、前実験と同様に初期濃度の約 20% になった。

したがって、酸によるカドミウムの抽出すなわち酸によるカドミウムとたん白質の解離は、激しい攪はんを行わなくても 24 時間静置するだけで酸は中腸腺中に浸透し、カドミウムイオンの解離反応は進行することが分かった。

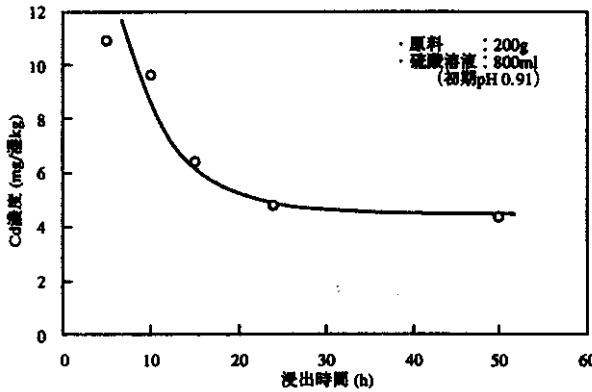


図3 硫酸浸漬によるCdの抽出

3.3 酸抽出時の攪はん方法及び水洗方法の検討

これまでの実験において1回の酸抽出では、固液比が1:4の条件では中腸腺中のカドミウムは固液中に平衡分配され、濃度としては初期値の20%より低下しないことから、酸で解離後水洗を繰り返すことによって、中腸腺中のカドミウムを抽出する方法を検討した。

実験結果は図4に示すように、最も抽出率の高かったのは酸溶液中で3時間攪はん(約80rpmで中腸腺も一緒に攪はんする)後、30分攪はん(同上)水洗を3回繰り返す方法で、この方法によると2回目の水洗で0.20mg/kg、3回目の水洗後では0.03mg/kgとカドミウムは十分に除去されている。

これは、たん白質中のカドミウムは酸によって解離された後は、固液比(1:4)に従って平衡分配されると仮定したときの濃度変化の計算値(初期濃度は25mg/kgと仮定)とよく一致する。

ただし、中腸腺と溶液を一緒に攪はんする方法は、少量のビーカーテストでも中腸腺の一部が破碎され、その後の固液分離が難しかった。また、溶液中のBODおよびCODの増加も当然予想される。この現象はスケールアップした生産規模ではさらに助長されるものと思われる、破碎を最少限に抑える方法について検討した。

すなわち、攪はんを全く行わず浸漬静置する方法と、さらに、処理時間の短縮化を図るため、中間的な方法として中腸腺をかごに入れて、溶液だけを緩やかに攪はんする2種類の方法を検討した。

酸浸漬時間は前節の実験結果より24時間とし、その後の水洗時間を2時間及び24時間で行った結果、2時間の

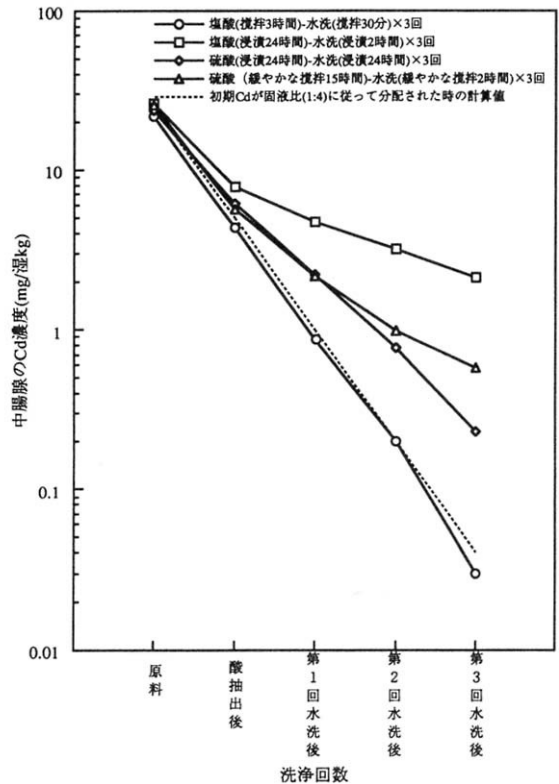


図4 酸抽出及び水洗方法を変えたときのCd濃度の変化

浸漬では3回の繰り返し後でも、2.13mg/kgで初期濃度の約90%しか除去されていなかった。

一方、24時間浸漬した場合、3回的水洗で0.234mg/kg(除去率は99%、これは乾重量当り1.02mg/kgになる)まで減少し、飼肥料として十分利用できる含有量まで低減することができた。また、この方法においては写真1に処理後の外観を示すように、中腸腺はほとんど破損することなく原形をとどめ、溶液の汚れ具合も先の方法と比較すると格段に少なかった。

次に、酸抽出は15時間、水洗は各2時間として溶液だけを緩やかに攪はんした時は、3回的水洗で0.58mg/kg(これは乾重量当り2.42mg/kgになる)と、飼料としては規制値(現物当り2.5mg/kg)ぎりぎりであるが肥料としては十分利用できる含有量まで低下させることができた。

また、この時の中腸腺の形状及び溶液の汚れ具合は浸漬法とほぼ同程度であった。



写真1 カドミウム除去後の外観

4. まとめ

以上の結果，次のように要約される。

- ① 中腸腺中のカドミウムは，酸でたん白質と解離した後水洗を繰り返すことにより，十分除去可能なことが分かった。
- ② 抽出及び水洗方法は，中腸腺の破碎が最少限に抑えるのが望ましく，静置または溶液だけを緩やかに攪はんすることにより，中腸腺をあまり破碎することなくほぼ原形のまま，飼肥料の原料として利用可能な濃度までカドミウムを低下させることができた。

今後はこれらのプロセスをスケールアップするときの問題点及び排水中のカドミウムとCODなどの処理について検討する予定である。

参考文献

- 1) 平成3年度共同研究(重点)報告書「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」平成4年3月
- 2) 作田庸一，富田恵一，田辺雄三；北海道立工業試験場報告，No.291(1992)