

イカ内臓の処理・利用技術の開発 (第6報) - 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) - Improvement of the Heavy Metal Removal System -

Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA, Touru TAKAHASHI
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おり、そのまま飼肥料として有効利用することは困難である。本報ではイカ内臓を前報¹⁾と同様の脱脂 - 重金属除去プロセスにより処理して飼料原料を製造するとともに、重金属除去工程において顕在化した問題点を克服するため、電解装置に関する改善策を提案する。

キーワード：イカ内臓，飼料，重金属，電解

Abstract

A harmful heavy metal and a large amount of fat are included in the squid viscera that discharged as fishery waste. Therefore, effective use as the feed or the fertilizer is difficult without removal treatment of heavy metals and fat. In this report, the feed raw material is produced again by using the method of the previous report¹⁾, and to overcome the problem actualized in the heavy metal removal process, the improvement plans concerning the electrolysis device are proposed.

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

1. はじめに

北海道では全国第2位の漁獲量を占めるイカの加工が盛んで、平成17年には塩辛1万5千トン、スルメ生産8,146t、イカくん製3,509tが生産されている。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。しかし、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が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、特有のにおい成分を含有し、魚の摂餌促進効果が高いことから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を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理の検討を行ってきており、前報¹⁾では連続式加熱攪拌装置と三相分離型遠心分離機を組み合わせた脱脂工程と、電解式重金属除去工程から成るイカ内臓の飼料原料化システムを構築した。そのシステムにより約800kgのイカ内臓を処理して、養魚用飼料原料化試験を行い、良好な品質の飼料原料(イカ内臓処理ミール)を製造することができた。

そこで、本研究では前回確立した処理フローに基づき約1tのイカ内臓からイカ内臓処理ミールを製造し、歩留まり等の製造効率を確認すると共に、電解工程の低コスト化を目的とした電解装置の改良を行った。

2. 実験方法

2.1 原料

実験に用いたイカ内臓は函館地区の水産加工場から平成18年7月上旬に約1tの提供を受けたものである。試料の性状は軟骨や腕(通称ゲソ)の一部は付着しておらず、全て内臓部分のみの鮮度が高いものであった。

2.2 試薬

養魚用飼料原料の試作試験における重金属除去処理工程では、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)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¹⁾の分析方法に従い、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、または島津製作所(株)ICPS-8100)により分析、もしくはマイクロウェーブ分解装置(マイルストーンゼネラル(株)Milestone 1200 MEGA)を用いて前報¹⁾の方法で前処

理し、ICP質量分析装置(横河アナリティカルシステムズ(株)HP4500)により分析を行った。

また、油脂分についても既報¹⁾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

本報では前報のプロセスを一部省力化し、図1に示す処理プロセスでイカ内臓処理ミールを製造した。変更点は中和後の固液分離工程を省略し、全ての試料を減圧濃縮機にて濃縮処理するプロセスとした。その他の工程については前報¹⁾とほぼ同様の条件にて処理を行った。

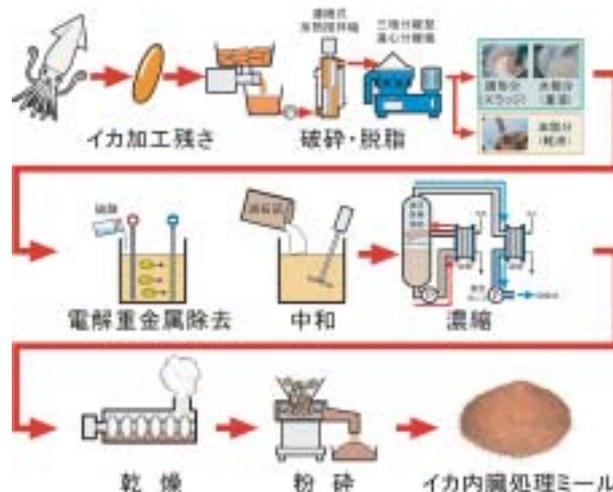


図1 飼料原料化プロセス

2.4.1 破砕処理

脱脂処理を行うためにはイカ内臓を細かく破砕する必要があるため、イカ内臓をミートチョッパーで細かく破砕した。

2.4.2 脱脂処理

破砕処理したイカ内臓約1tを250kgずつに分けて計4回脱脂処理を行った。処理条件を以下に示す。

- ・処理速度 約60kg/h
- ・加熱温度 77~80
- ・加熱時間 約8分間
- ・遠心力 10000G

2.4.3 脱脂水溶液分の電解処理

脱脂処理で分離した水溶液分については前報¹⁾にて使用した電解装置を用いて重金属除去処理を行ったが、その際、水溶液分は加水せず希硫酸によるpH調整のみを行った。詳細な処理条件について以下に示す。

(1) 電解液調製条件

試験1

- ・水溶液分(kg-WB) 139

- ・硫酸添加量(kg) 3.7
 - ・浸出pH 2.5
 - ・水分量(%) 74.1
- 試験 2
- ・水溶液分(kg-WB) 158
 - ・硫酸添加量(kg) 3.3
 - ・浸出pH 2.5
 - ・水分量(%) 79.3

- ・電流密度(A/dm²) 0.63~0.88

(2) 電解条件(電解液調製条件試験 (1), (2)共に)

- ・陽極板 白金酸化物被覆チタン
電極(350×680mm) 2枚
- ・陰極板 ステンレスSUS304
(350×680mm) 3枚
- ・極間距離(mm) 45
- ・電圧(V) 5.0V定電圧
- ・電流(A) 70~120
- ・電流密度(A/dm²) 0.63~1.1

2.4.4 脱脂固形分の電解処理

脱脂処理により得られた固形分については、水と硫酸を加えてpHおよび水分調整を行った後、スラリー状の電解液として全量を電解処理した。装置は電解装置と300L浸漬槽を配管で接続し、電解液をポンプで循環させながら電解処理を行った。以下に処理条件を示す。

(1) 電解液調製条件

- 試験 1
- ・脱脂固形分(kg-WB) 243
 - ・加水量(kg) 361
 - ・水分量(%) 約85%に調整する
 - ・硫酸(kg) 6.6
 - ・浸出pH 2.6
- 試験 2
- ・脱脂固形分(kg-WB) 225
 - ・加水量(kg) 325
 - ・水分量(%) 約85%に調整する
 - ・硫酸(kg) 6.0
 - ・浸出pH 2.6

(2) 電解条件

- ・陽極板 白金酸化物被覆チタン
電極(350×680mm) 2枚
- ・陰極板 ステンレスSUS304
(350×680mm) 3枚
- ・極間距離(mm) 45
- ・電圧(V) 5.0V定電圧
- ・電流(A) 50~70

2.4.5 中和処理

重金属除去処理後のイカ内臓は硫酸を含んでいることから、消石灰により中和を行った。消石灰の添加方法としては、電解処理液を150Lタンクに移し、消石灰粉末を所定量投入してpH6程度まで混合中和するパッチ法とした。また、前報では中和後、遠心分離により固液分離を行っていたが、本報では省力化のため固液分離を省略し、全量濃縮処理することとした。

2.4.6 濃縮・乾燥・粉碎処理

濃縮・乾燥についてはプレート式真空濃縮装置と間接蒸気加熱式ディスクドライヤーにより処理を行った。処理条件についても前報と同様とした。乾燥後のイカ内臓は超遠心粉碎機により微粉碎し、養魚用飼料原料とした。

3. 実験結果

3.1 脱脂処理

半解凍状態のイカ内臓約1tをミートチョッパー(孔径3mm)により破碎し、脱脂処理を行った。表1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24mg/kg-DBと、飼料の有害物質の指導基準の2.5mg/kgを大きく上回っており、またヒ素濃度についても14mg/kg-DBと、有害物質の指導基準の7mg/kgを2倍程度上回っていた。イカ内臓を脱脂処理すると、油脂分が減少する分だけ重金属が濃縮される傾向にあるが、それぞれの分離物において濃縮率に差が見られた。カドミウム、亜鉛、鉛については脱脂固形分がおおよそ2倍程度濃縮しているが、脱脂水溶液分についてはそれほど濃縮していない。一方、銅については水溶液分と固形分でそれほど濃度差が見られない。これら重金属はタンパク質と結合して存在していると考えられており、Castilloら¹⁾がアカイカ肝臓に含まれるカドミウムを吸着するタンパク質について、分子量が約1万6千でメタロチオネインとは異なるタンパク質であると報告している。スルメイカもアカイカと同様と考えると、カドミウムや亜鉛等はこれらタンパク質と結合して存在し、水溶液分より固形分側に多く含まれていると考えられる。一方、銅はカドミウム等と同

表1 イカ内臓の性状

試料	水分量 (%)	油脂分 (%-DB)	試料濃度(mg/kg-DB)				
			As	Cd	Cu	Pb	Zn
イカ内臓	54.4	57.7	14	24	280	0.4	140
脱脂固形分	63.4	25.8	12	44	560	0.8	250
脱脂水溶液分	75.8	13.3	17	29	430	0.3	190

様にタンパク質と結合している他に、イカの血の成分のヘモシアニンの中心金属であることから、カドミウムや亜鉛のように偏せずにそれぞれの分離物に比較的均一に含まれていたものと考えられる。また、ひ素についてはほとんどが有機ひ素の形態で存在しているため比較的脂溶性であり、脱脂処理により油脂分と一緒にある程度除去される。しかし分離物を見ると、油脂分の多い脱脂固形分よりも油脂分の少ない水溶液分の方が濃度が高い。このことはひ素化合物が脂溶性でもあるが同時に水溶性でもあり、カドミウム等のように重金属吸着能を持つタンパク質に捕捉されることなく、水分量に応じて分配されたものと考えられる。

また、表2に脱脂処理における各分離物量とそれぞれの分離物に含まれる油脂分量を示す。脱脂処理により約8割の油脂分を分離することができた。前報にて、脱脂効率が7割程度と低くなった理由として、ゲソ等の肉質部分が付着していたためと考察していたが、肉質部分が混入していない内臓を脱脂処理した今回の試験において脱脂効率が向上したことから、前報の考察が裏付けられたものとする。

表2 分離物量と含まれる油脂分

試料	重量(kg)	油脂分量	
		重量(kg)	割合(%)
原料	990	261	100
固形分	468	44	17
水溶性分	315	10	4
油脂分	204	204	78

3.2 水溶液分の重金属除去

脱脂工程にて得られた水溶液分について、2.4.3で示した条件で電解処理を2回行った。そのうち、試験1の重金属濃度変化を示すグラフを図2に示す。その結果、48時間程度で

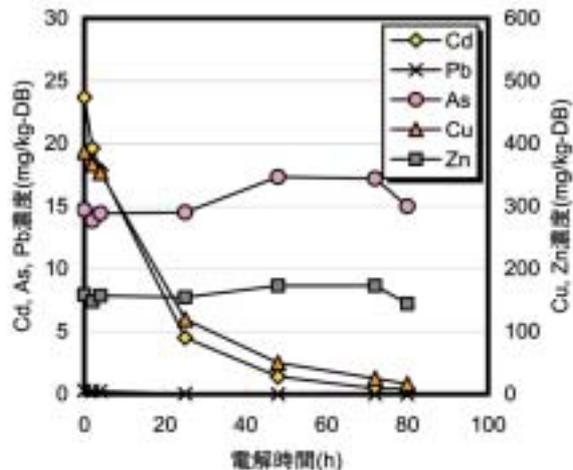


図2 脱脂後水溶液分の電解試験

カドミウム濃度が2.5mg/kg-DB以下まで低下した。更に72時間程度まで電解処理することにより、0.5mg/kg-DB以下まで除去可能であることを確認した。また、銅についても72時間処理で9割以上除去できた。一方、亜鉛やひ素については電解処理を行っても全く除去されていないことが分かった。亜鉛は魚の成長に必要な成分であるため、除去されないのは好ましいと言える。一方、ひ素は15mg/kg-DB程度と規制値を2倍程度上回っている。イカ内臓中のひ素は有機ひ素の形態で存在するが、既報で示すように水浸出である程度は除去できると考えられる。しかし、この方法は水溶性タンパク質も同時に除去し、製品の粗タンパク量が低下してしまうことから、この方法の採用は困難である。一方で、ひ素濃度は既報のように原料濃度が規制値より若干高い程度で、飼料原料化処理により規制値以下に収まるものも多く、現状ではひ素濃度に注意しつつ使用することが必要と思われる。

また、電解処理後の電極板について図3に示す。陽極板、陰極板それぞれに有機物の付着汚れが見られたが、電解処理を中断する必要があるほどの影響は見られなかった。



図3 水溶液分の電解処理後の電極板
陰極板：左から1, 3, 5枚目
陽極板：左から2, 4枚目

3.3 固形分の重金属除去

脱脂後の水溶液分と同様に、固形分についても電解処理による重金属除去を2.4.4に示した条件にて2回行った。そのうち、試験1について重金属濃度変化を図4に示す。処理開始から72時間程度までは順調にカドミウム・銅の除去が進行していたが、それ以降急に再溶解が起こった。同時に電流値について見ると、電解開始当初は液温の上昇や析出物の影響により急激に電流量が増加するが、再溶解開始と同時に急激に低下している。さらに図5に再溶解発生時の電極板の写真を示すが、極めて多量の汚れが付着し、電極板を覆っていることが分かる。これらの状況から、この原因は有機物が電極板へ付着して電流が妨げられたために、電極板に析出していたカドミウムや銅が再溶解したものである。

そこで、電解処理を中断して電極板を洗浄した後、電解処理を再開したところ、再びカドミウムや銅濃度は減少したが、電解開始後約170時間で除去速度が落ちてきたため、再度電解処理を中断し電極板を観察したところ、図6のように有機

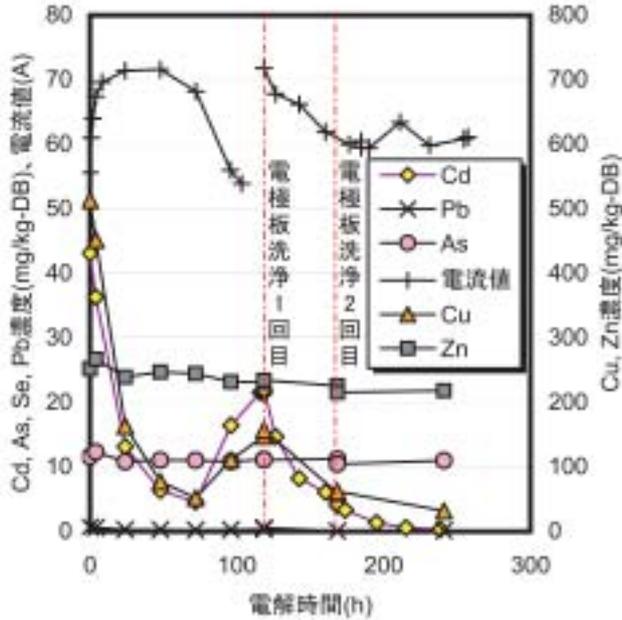


図4 脱脂後固形分の電解試験



図5 固形分電解時に再溶解が発生した際の電極板
 上図：陰極板(左から1, 3, 5枚目)
 陽極板(左から2, 4枚目)
 下図：左から5枚目の陰極板拡大写真

物が付着しているのが確認されたため、再度電極板を洗浄して電解処理し、カドミウムの規制値以下になるまで処理を行った。



図6 再電解開始後再び電解処理を中断し取り出した電極板
 陰極板：左から1, 3, 5枚目
 陽極板：左から2, 4枚目

3.4 電解処理物の中和・濃縮・乾燥・粉末化

電解処理物について、2.4.5で示したように消石灰粉末を直接混合し、約pHを6になるよう中和処理を行い、全量をプレート式真空濃縮装置により濃縮後、ディスクドライヤーにて乾燥した。その乾燥物について、粉砕機により粗粉碎後、超遠心粉碎機により微粉碎し、大型ミキサーで混合均一化し、配合飼料原料のイカ内臓処理ミールとした。

3.5 イカ内臓処理ミールの性状

表3に試作したイカ内臓処理ミールと、比較として魚粉と市販配合飼料の性状を示す。カドミウムは基準値を十分下回り、魚粉や市販配合飼料とほとんど変わらない濃度となった。銅や亜鉛についても他の飼料と同レベルで問題はないが、ひ素について規制値の7 mg/kgを上回っている。電解処理によりひ素は除去できないことから、ひ素について今後どのように対処するか検討が必要である。

表3 イカ内臓処理ミールと他の飼料の性状比較
 (水分以外湿重量基準で表示)

試料	水分 (%)	油脂分 (%)	濃度(mg/kg)			
			Cd	Cu	Zn	As
イカ内臓処理ミール	9.7	20.2	1.4	47	175	9.9
魚粉	6.7	17.6	1.2	10	113	3.7
市販配合飼料	7.1	23.1	1.1	29	186	2.1

3.6 物質収支

図7に今回の処理におけるイカ内臓の物質収支を示す。今回の試験では処理中の損失等をできるだけ抑えたことから、収率は前報と比べ格段に高くなり、イカ内臓原料990kgに対し、205kgのイカ内臓処理ミールと204kgの油脂分を得ることができた。

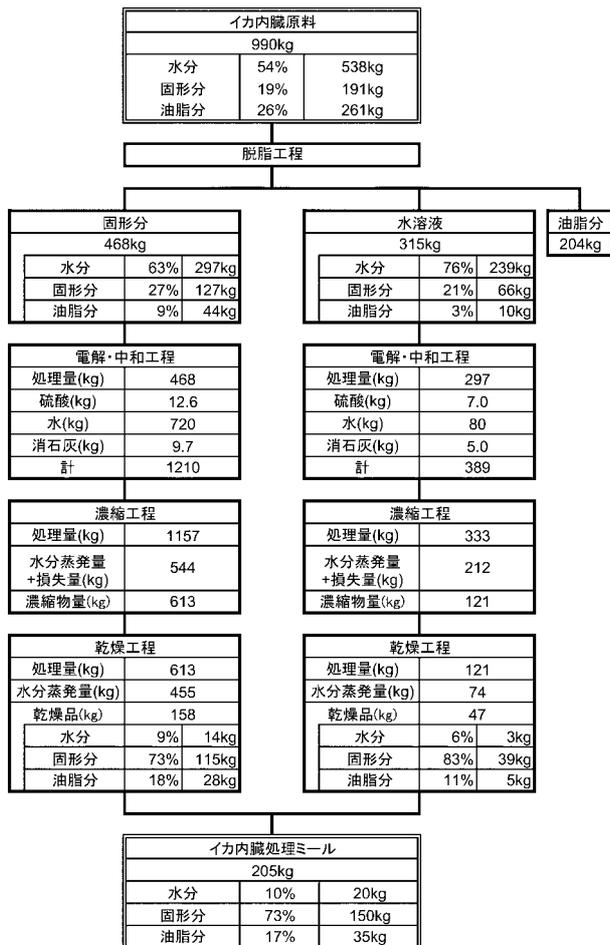


図7 イカ内臓処理ミール製造における物質収支

3.7 電解装置の改良

3.3にて、脱脂固形分のスラリー溶液の電解処理時に電極板に有機物が大量に付着する現象が起り、電解処理を途中で中断して電極板を洗浄する必要があったことについて報告した。そこで、この問題点を改善するために電解装置の改良を行った。図8に改良前と改良後の電解装置の外観写真を示す。



左図：改良前，右図：改良後

図8 改良前後の電解装置の外観

具体的な改良点としては、電極板への有機物付着低減化策として図9のように電極板ガイドと電解液吹き出し口を一体



図9 電解液吹き出し口の改良

電極板ガイド(左図)に吹き出し口を設け(中図)、電極板表面近傍に吹き出すよう設計(右図)

化し、電解液が陰極板表面に沿って吹き出るようにした。図5および図6の陰極板の写真をみると、電極板の中心部分のみ汚れの付着が少なくなることがわかるが、これは電極板中央真下に電解液の吹き出しノズルが設置してあったため、電解液中央部分の流速が速くなり、物理的に有機物の付着を妨げる効果があったためと考えられる。このことから、電極板表面に沿って流れるようにする本改善策により、同様に有機物の付着抑制効果が期待できると考えられる。

また、電解処理時間の短縮化としては電流量の増加と電極板面積の増加が効果的である。電流量増加の方法としては、電解液の酸濃度を上げることにより電気伝導度を増加させるのも一つの方法であるが、製品の灰分が増加して粗タンパク量の低下を招くため、むしろイカ内臓処理では酸濃度を下げている。そこで、電極板の極間距離を45mmから30mmに短縮し、電気抵抗の低減を図った。さらに、従来は電解槽内に配置できる電極板の枚数が陽極板2枚・陰極板3枚の計5枚であったが、この極間距離の短縮化によって陽極板3枚・陰極板4枚の計7枚に増やすことが可能となり、陰極板の析出面積を1.5倍に増加することができた。併せて、電極板とブスパーの接続をボルト止めからナイフスイッチ状の形状に変更することにより、電極板を容易に取り外しできるようになり、電極板清掃時の作業負荷低減も図ることができた。

4. まとめ

イカ内臓から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。得られた結果について以下に示す。

- 1) 電解処理において、水溶液分の処理はほぼ問題がないが、固形分の処理については電極板への有機物付着が著しく、処理を中断して電極板を洗浄する必要があった。
- 2) 製造したイカ内臓処理ミールに含まれるカドミウムや銅、亜鉛濃度は魚粉や市販飼料と同等程度であった。しかし、

ひ素は規制値を超過する場合があった。ひ素は電解処理法では除去することができないため、何らかの対策が必要である。

- 3) 電極板への汚れの付着低減と電解時間の短縮化を図るため、電解装置を改良した。改良電解装置については平成19年度にその効果の検討を行う予定である。

謝辞

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商工観光部 神 和幸様、函館特産食品工業協同組合様、三浦水産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日本自転車振興会の補助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・長野伸泰・蓑嶋裕典・鎌田樹志・松嶋景一郎・作田庸一：イカ内臓の処理・利用技術の開発（第4報），北海道立工業試験場報告，No.304，pp.41-51，(2005)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 農林水産省畜産局長通知60畜B第2050号
- 5) Loudes V. Castillo and Yoshiaki Maita, Isolation and Partial Characterization of Cadmium Binding Proteins from the Oceanic Squid, *Ommastrephes bartrami*. Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.42(1), 26-34. 1991
- 6) 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：イカ内臓の処理・利用技術の開発（第2報），北海道立工業試験場報告，No.302，pp.33-39，(2003)
- 7) 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：イカ内臓の処理・利用技術の開発（第3報），北海道立工業試験場報告，No.303，pp.37-45，(2004)