

促成栽培間引きコンブによるイカ加工廃水の 凝集沈殿促進効果

青木 央 長谷川栄治* 宮崎俊一 澤谷拓治 辻野 勇

Research on the Application of the Remaining
Paste which Contains Alginic Acid in Forced Kelp
to the Condensation of Squid Processing Drain

Hiroshi Aoki, Eiji Hasegawa*, Syun-ichi Miyazaki,
Takuji Sawaya and Isami Tsujino

要 旨

アルギン酸は、凝集法による水の浄化の凝集助剤として使用できることが以前から知られ、水道の浄化にも効果が認められていた。そこで、利用価値の低い間引きコンブからエキス分を除いたアルギン酸を含有する残渣を廃水処理補助剤として用い、イカの加工廃水を処理することを試みた。そして、全有機炭素量(TOC)、浮遊物質(SS)を測定した結果、TOCを低減させる効果のあることが分かった。

1. 緒 言

北海道渡島支庁管内の魚種別漁業生産高は、昭和61年度は総計581億円あり、そのうちの25%がイカ、16%がコンブで占められている¹⁾。両者を合わせると41%、生産額にして238億円の主要な産業になっている。この統計はイカの加工廃水の処理法やコンブの新しい利用法の開発が当地域の特徴的な研究課題となることを示している。

イカの加工廃液には、加工工程に応じて数種類あり、主なものは、脱皮廃液、洗浄廃液、調味廃液、煮汁などである。調味廃液は特殊であるが、それ以外の廃液については、成分構成は大きな差がないと思われる。一方、コンブの養殖事業の拡大につれて、品質向上のために間引きが行われているが、この間引きコンブは有用有機物質の抽出原料として注目す

べき点がある。また、製品にならないコンブ葉体の先端部分などをエキス等の生産に用いた後にはアルギン酸含有残渣が生じる可能性がある。コンブを工業用材料として有効利用を考えると、新たな廃棄物を生み出すことのないように留意する必要があると考える。

ところで、コンブ残渣に含有するアルギン酸は上水処理ですでに昭和30年ころから硫酸バンド²⁾とともに高濃度濁度水の処理に利用され、フロックの形成に効果があるなどの成果が出ている³⁾。コンブからの抽出物が水処理に効果があるという報告^{4,5)}によれば、凝集効果のあるのはアルギン酸以外の物質である可能性もある。コンブ残渣にはアルギン酸以外の多糖類も含まれているためその多糖類による効果も期待できるかも知れない。そこで、このコンブ残渣をイカの加工廃液からの凝集法によるタンパク質の回収

* 現 日本化学飼料(株)中央研究所

補助剤として使用できないか検討を加えた。

凝集沈殿処理の主剤はキトサンを用いた。キトサンの凝集効果については以前から知られており、1975年頃には食品製造加工場の廃液からバイオマスの回収として試みられている^{6,7)}。

2. 材料と方法

函館市内の珍味加工の事業所から、イカの皮剥き工程で生じる脱皮液を入手した。廃水の性状を知るためにCOD、TOC、SS、pHとヘキサン抽出物の各項目について測定した。廃水処理は、COD、SSの除去が主な目的となるが、この指標としてTOCを採用した。凝集試験はワッセルマン試験管に試料を2mlとり、これに凝集剤を添加後、振とう、常温にて一昼夜静置後、上清のTOCを測定した。大型のバッチ試験は同様に5000mlのビーカーにて行った。TOCの測定は燃焼非分散型赤外線分析法(Beckman 915B)によって行った。凝集主剤のキトサンは日本化学飼料(株)がトラバガニから製造した半製品を4 vol%酢酸溶液で溶解して0.5wt%キトサン溶液とし、適宜希釈して用いた。0.5wt%キトサン溶液の粘度は22℃で128から63 mPa・sあった。廃水処理補助剤のコンブ残渣は、南茅部町(北海道)から昭和63年3月に収穫された間引きコンブの乾燥粉末24gを水800mlで30分煮沸し、ナイロン布でろ過してエキス分を除いた後、残渣を500mlのアセトン、次に800mlのメタノールで脱色処理し、さらに500mlの水と1gの水酸化ナトリウムとともにブレンダーにかけて海苔状にしたものを希釈して用いた。含有するアルギン酸量は、カルバゾール硫酸比色法によった。pHを一定にする場合はリン酸緩衝剤を加えて30mMとした。フロック形成の指標となる凝集沈殿速度は、蛍光分光光度計(島津RF-5000)を用い90°光散乱強度法で測定した。さらに回収した沈殿を凍結乾燥し、これを6N HCl中で110℃、22h加水分解しアミノ酸分析を行った。また、無機凝集剤の代表としてポリ塩化アルミニウム(PAC)との比較も行った。

3. 実験結果

今回の実験に用いられた廃水の性状は表1の通りである。廃水の性状は、生産工程上変化が大きく、

表1 イカの脱皮廃液の排水性状

COD _{Mn}	1210mgO/ℓ
TOC	1970ppm
SS	1420mg/ℓ
pH	8.3
ヘキサン抽出物	1 mg/ℓ以下

COD813mgO/ℓ、SS530mg/ℓという低い値を示す試料もあったが、TOCは1800ppm程度であった。さらに、ヘキサン抽出物、すなわち油分が低い値を示しているのが特徴であった。

イカの脱皮液に対するキトサンの添加量の効果を調べたのが図1である。キトサンの添加量によってTOCは変化し、25ppmになるように添加したときに最も低い値を示した。TOCはキトサンの添加によって175ppm増加すると計算されたが、廃液のTOCは66%の

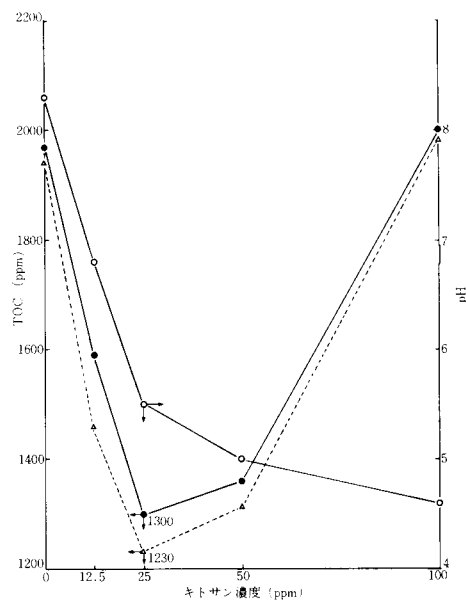


図1 イカ脱皮廃液に対するキトサンとアルギン酸含有コンブ残渣の全有機炭素量(TOC)低減効果とpH移動

- (●) アルギン酸含有コンブ残渣液無し
- (▲) アルギン酸含有コンブ残渣液添加(アルギン酸最終濃度0.8ppm相当添加)

1300ppmに減少した。肉眼で透視度の度合を比べると、TOCがやや高かったキトサン50ppmの添加の時の最も優れていた。フロックの形成はどちらも大差がなかった。一方、アルギン酸として0.8ppmとなるようにコンブ残渣液をキトサンと併用した場合、キトサン濃度25ppmの時のTOCが更に70ppm減少した。この実験ではpHの調整をしていないのでキトサン添加量が増加するにつれてpHの低下が観察されたが、これはコンブ残渣の添加の有無に依存しなかった。また、TOCの減少とpHの減少は必ずしも一致しなかった。キトサンが定量の時の適正アルギン酸量を調べるための実験結果を図2に示した。アルギン酸量が過剰の場合は逆にTOCが増加してしまう結果となっている。0.8

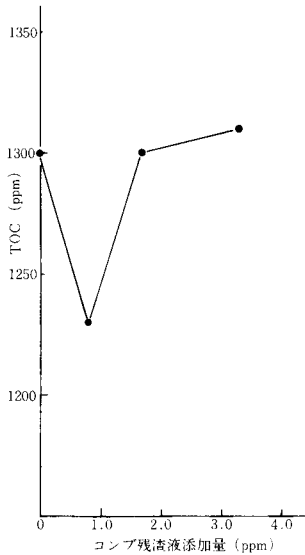


図2 キトサン濃度25ppmの時のアルギン酸含有コンブ残渣のイカ脱皮廃液に対するTOCの低減効果(コンブ残渣液添加量はアルギン酸最終濃度でppm表示、pHの調整は無し)

ppm程度のアルギン酸濃度が最も効果があった。この結果は硫酸バンドとともに併用した際の赤沢³⁾の適正值とほぼ同じである。キトサンを凝集剤に用いた場合、中性付近での凝集効果が酸性側よりも劣る傾向がある。これを示したのが図3である。この図3はアルギン酸含有コンブ残渣がキトサンのpHによる凝集効果の低下を抑えることができることを示している。すなわち、キトサンを効果的に使用できるpHの範囲が広くなるという意味でもある。一方、ポ

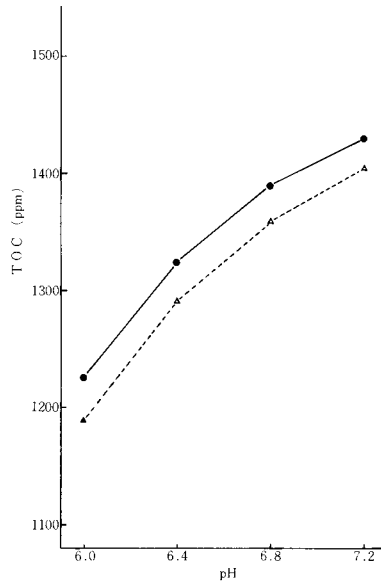


図3 イカ脱皮廃液におけるアルギン酸含有コンブ残渣のTOC低減効果(pH依存性に対する効果)
 (●) キトサン濃度50ppm、コンブ残渣添加無し
 (△) キトサン濃度50ppm、コンブ残渣をアルギン酸最終濃度で0.8ppm相当添加

リ塩化アルミニウム(PAC)を用いた場合のTOCの低減効果を図4に示した。キトサンを用いたときと同様

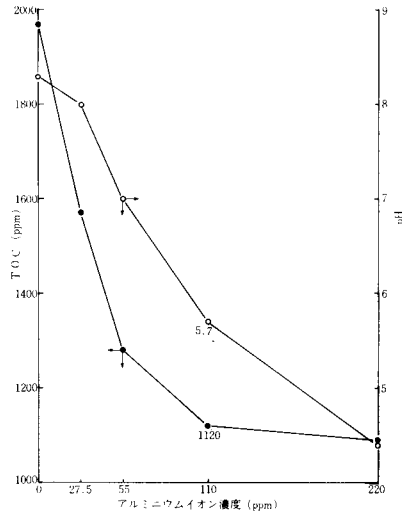


図4 ポリ塩化アルミニウム凝集法によるイカ脱皮廃液のTOC低減効果
 (●) アルミニウムイオン濃度とTOCとの関係
 (○) ポリ塩化アルミニウムの添加による廃水のpHの変化

の効果を得るためにはアルミニウムイオン濃度で55ppm程度必要であることが分かる。当然ではあるが、PACは過剰に加えてもTOCが増加しない。実用上、形成フロックの凝集沈殿速度がスクリーン処理上問題になる。これを比較検討した結果が図5である。

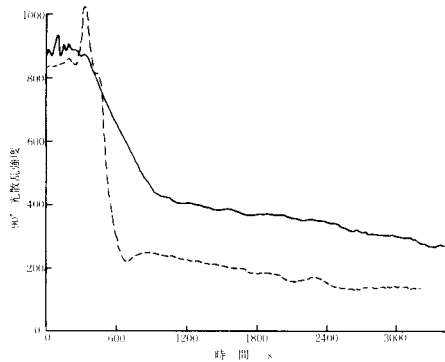


図5 光散乱法によるアルギン酸含有コンブ残渣がイカ脱皮廃液のキトサン凝集沈殿速度に及ぼす効果の比較
 — : キトサン50ppm添加のみ, - - - : キトサン50ppmとアルギン酸0.8ppm相当のコンブ残渣添加試料SS530mg/1, 測定波長420nm (島津RF-5000)

比較的良好な排水(SS530mg/1)にキトサンを添加して50ppmとした場合とアルギン酸含有コンブ残渣液をキトサンと併用した場合を比較すると、アルギン酸含有コンブ残渣を添加してアルギン酸相当量で0.8ppmとした方が、凝集沈殿速度も早く、しかも沈殿後の散乱光も少ないことから形成されたフロックが一層良好なものとなることが分かった。さらに形成されたフロックは写真1に示すようなものである。

5000mlのバッチテストの様態を示したのが写真2

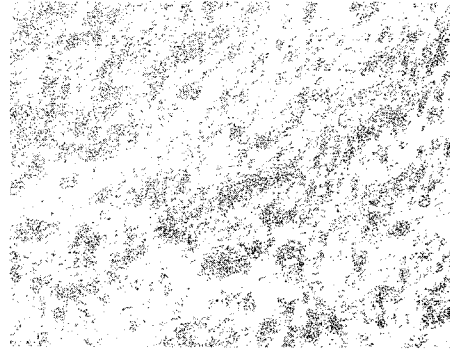


写真1 イカ脱皮廃液に対するキトサンとアルギン酸含有コンブ残渣のフロック形成効果の顕微鏡写真(SS530mg/1, 撮影倍率×30)
 上: 無添加のときのイカ脱皮廃液
 下: キトサン50ppmとコンブ残渣をアルギン酸相当量で0.8ppm添加

である。フロックの形成沈殿は約20分でおおむね完了している。一昼夜(約20時間後)では、ほぼ完全に沈降している。そして、CODは原水の3割(342mg/1)まで低下しているのが確認された。沈殿回

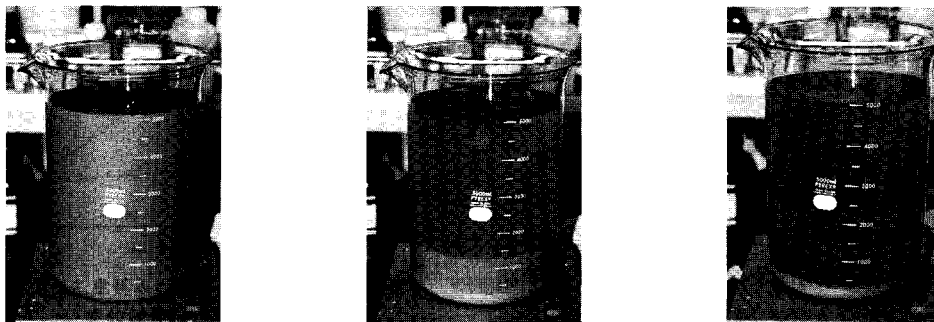


写真2 イカ脱皮廃液に対するキトサンとアルギン酸含有コンブ残渣の効果のバッチテスト
 左: イカ脱皮廃液
 中: キトサン50ppmとコンブ残渣をアルギン酸相当量で0.8ppmを添加、約20分後
 右: 約20時間後

取物のアミノ酸分析の結果を表2に示した。乾燥物1mg中0.43mgがタンパク質由来のアミノ酸であるとみられる。

表2 イカ加工廃液からの沈殿回収物のアミノ酸組成

Asp	46.4
Thr	20.5
Ser	19.6
Glu	56.8
Gly	18.2
Ala	20.8
(Cys) ₂	6.4
Val	24.6
Met	19.7
Ile	21.9
Leu	37.6
Tyr	21.6
Phe	27.2
Lys	22.3
NH ₃	6.6
His	13.9
Arg	28.0
Pro	15.5
Total	427.6 (μg/mg)

ること、及び残渣液に含まれる有機成分のためTOCが増加することの両方が推定されるが、実験は十分有意な結果となった。

廃水処理においてはpHも規制の対象となる。排水基準を定める総理府令によると海域に排出されるものでは、5.0以上9.0以下となっているが、海域以外の公共用水域に排出されるときは5.8以上8.6以下に定められている。したがって凝集剤の効果がpHによらないことが望ましい。キトサンの凝集力はpHに依存するので、このpHの影響を小さくするためにコンブ残渣は有効であると認められる。TOCの低減率はアルミニウムを用いた凝集法と比較して大きな差はなく、CODの低減率はTOCの低減率に比較して非常に良い結果を得ている。総合して見ると、コンブ残渣を水産廃水処理用補助剤として用いることが可能であると思われる。

回収物はイカ由来のもので、既に知られているように特殊アミノ酸のひとつであるタウリンが含まれていると推定される。したがって、アミノ酸総量で見るタンパク質量は更に向上するはずである。キトサンとアルギン酸含有コンブ残渣を用いれば、回収物にアルミニウムを大量に含有することがないので、飼料として回収物を有効に利用できる可能性がある。

おわりに

環境分析について助言をしていただきました(株)道南環境分析センターの秋本政明氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 北海道渡島支庁経済部水産課編：渡島の水産。函館，1987，4。
- 2) 用廃水管理技術研究会編：水処理薬剤。初版。東京，品川工学図書，1974。
- 3) 赤沢 寛：水道協会雑誌，(305)，52 (1960)
- 4) 竹井 誠：東海区水産研究所研究報告書，89，65 (1977)
- 5) 農林水産技術会議編：食品加工における廃棄物の生成に関する研究，東京，1981，126。

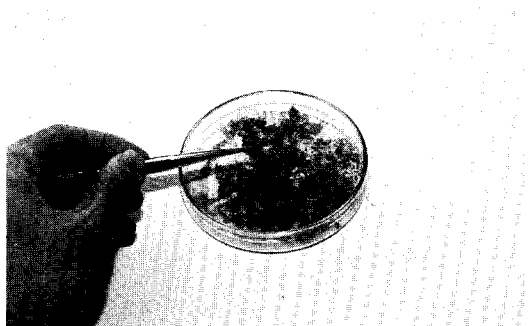


写真3 イカ脱皮廃液より回収されたタンパク質様物質の凍結乾燥品

4. 考 察

コンブの中には約20%程度アルギン酸が含まれており、コンブ残渣に含まれるアルギン酸はそれよりも少なくなっている。操作上、コンブ残渣液を添加したときに全体積がやや増加しTOCが数ppm減少す

- 6) 外山章夫：食品と科学, (1), 107 (1985)
- 7) 通商産業省工業技術院編：寒冷地型水産加工廃棄物総合処理技術研究成果報告書, 東京, 1987, 4.