

# ホタテガイ中腸腺の有効利用研究

## — 硫酸処理によるカドミウムの除去 —

梅原 泰男\*、穂苅 勝利\*\*、澤谷 拓治

### Study of Cadmium Elimination from Intact Mid-gut Gland in Japanese Scallop by Sulfuric Acid Treatment

Yasuo Umehara\*, Katutoshi Hokari\*\* and Takuji Sawaya

#### 要 旨

ホタテガイ中腸腺には有害金属であるカドミウムが数+ppm 含まれている。ホタテガイ中腸腺を攪拌した硫酸溶液 (pH 1) に8時間浸漬後、同じく攪拌した水に8時間浸漬する洗浄を3回行うことによって含有するカドミウムを効率よく除去できることが明らかとなった。また、これらの硫酸溶液と水洗液を再利用できること、そして、この硫酸溶液に溶出したカドミウムは硫化ナトリウム/硫酸第一鉄によって硫化カドミウムの沈殿となり、遠心分離とセライトろ過で除去できることが明らかとなった。さらに、カドミウム除去後のホタテガイ中腸腺の一般成分分析の結果から餌料としての利用の可能性について検討した。

#### 1. 緒言

北海道水産部がまとめた資料<sup>1)</sup>によると、北海道における魚種別漁獲量は平成5年度よりホタテガイが第1位となった。ホタテガイの平成6年度における漁獲量は約37万トンであり、貝柱の冷凍品、冷凍ホタテ、貝柱干製品などの水産加工が盛んである。それに伴って中腸腺 (通称ウロと呼ばれる) などの内蔵や貝殻などが廃棄物として生じる。これらの大部分が陸上投棄されているが、処理場の確保のみならず悪臭等の公害問題が発生し、これらの処理法あるいは有効利用法の開発が重要な課題となっている。

ホタテガイの漁獲量から推定されるホタテウロの排出量は年間約5万トンとの調査報告<sup>2)</sup>がある。ホタテウロには有害金属であるカドミウム (Cd)

が含まれており、このことが有効利用の大きな障害となっている。Cd含有量は地域や時期によって変動し、噴火湾地域においては含有量の低い時期でも10~20mg/kg湿重量であると報告されている<sup>3)</sup>。従って、ホタテウロを餌飼料などとして有効利用するためには、含有するCdを除去しなければならない。

境<sup>4)</sup>、あるいは作田ら<sup>5)</sup>は希硫酸や希塩酸などの酸抽出と水洗によってCdを効率的に除去できることを報告している。羽田野ら<sup>6)</sup>は酸、アルカリ、飽和塩、あるいは有機塩処理によって、また、伊藤ら<sup>6)</sup>は希塩酸溶液を用いた透析法によるCd除去を報告している。

本研究は、ホタテウロからの養殖魚用餌料の製造を目的に、硫酸処理によるホタテウロからのCdの除去、硫酸処理溶液からのCdの除去、およ

\* 現 日本化学飼料 (株)

\*\* 日本化学飼料 (株)

びCd除去後のホタテウロの餌料としての評価を行った。

### 2. 実験方法

**試料** 渡島管内森町の水産加工場から排出されたボイルホタテウロを冷凍保存し、必要に応じ解凍して実験に用いた。これを乾燥したものの代表的な分析結果は次の通りである。粗タンパク質：55.25%，粗脂肪：24.95%，粗灰分：7.18%，Cd：34.9ppm，Pb：0.17ppm，As：1.56ppm，Hg：0.15ppm。

**ホタテウロからのCd 除去処理** 200 g のホタテウロを800mlの硫酸溶液（pH1）に浸漬し、その後800mlの水で3回浸漬して洗浄した。

**Cd の定量** Cd除去処理後のホタテウロ10 g をHNO<sub>3</sub>とHClO<sub>4</sub>で分解後乾固し、HClに溶解して原子吸光分光光度計（AA-880，日本ジャーレルアッシュ社）で測定した。

**水分，粗タンパク質，粗脂肪，粗灰分 飼料分析基準<sup>7)</sup>**に従って分析した。

**硫酸廃液からの Cd 除去処理** 硫酸廃液にNaOHを加えてpH3に調整した後，（1）さらにNaOHを加えてpH 11 とする，（2）NaOHでpH 7としFeCl<sub>3</sub>を加える，（3）Ca(OH)<sub>2</sub>を加えてpH 11 とする，あるいは（4）Na<sub>2</sub>Sを加えて3時間静置するという処理を行った後，生じた沈殿をろ紙ろ過で分別した。さらに，Na<sub>2</sub>Sを用いた場合は，3,000rpmで遠心分離後，ろ紙あるいはセライトでろ過する方法についても検討した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 ホタテウロからのカドミウムの除去

今回研究に用いたホタテウロの乾燥物の代表的な Cd量は34.9 ppm であり，餌料としての規制値2.5 ppm<sup>8)</sup> を超えている。

ホタテウロを硫酸溶液に24時間浸漬後，水に24時間浸漬して洗浄した。水をとりにかえて計3回の水洗を行った。この各操作後におけるホタテウロ中のCdの残存量は図1のように順次減少し，3回目の水洗後には1.9ppm であった。この値は餌飼料としての規制値をクリアーした。この結果，硫酸処理と水洗を組合せることによってホタテウ

ロ中のCdを除去できることが明らかとなった。

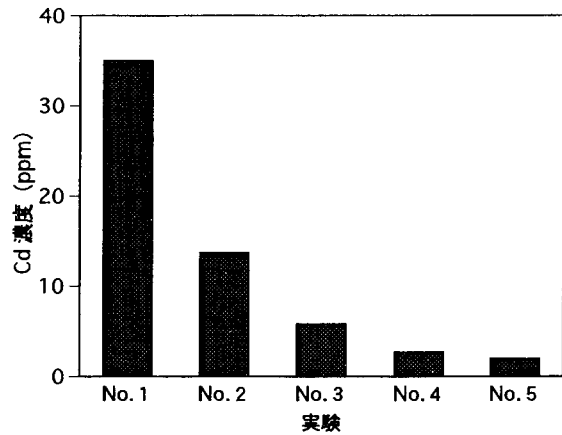


図1 静置法における硫酸および水洗処理後のホタテウロ中のカドミウム残存量

- No. 1 : 未処理
- No. 2 : ウロを硫酸溶液（pH 1）に24時間浸漬
- No. 3 : No. 2 の後、水に24時間浸漬
- No. 4 : No. 3 の後、新しい水に24時間浸漬
- No. 5 : No. 4 の後、新しい水に24時間浸漬

次に，Cdの除去作業の効率化を図る目的で，硫酸処理の時間や方法について検討した結果が図2である。Cdの残存量はホタテウロの硫酸への浸漬時間が長くなるに従って減少し，最終的なCdの残存量は約30ppm であり，また残存率は約40%であった。さらに浸漬する硫酸溶液を静かに攪拌することによって効率的にCdが除去され，残存量は約20ppmとなった。しかしながら，静置あるいは攪拌の何れの方法も，浸漬時間8時間以降ではCdの残存量が変化しない。一方，3回の水洗における1回当りの処理時間についても検討した結果が図3であり，このとき水洗液を攪拌して行った。水洗時間が長くなるに従ってCdの残存量が減少し，1回当りの水洗時間は6時間あるいは8時間で十分である。以上の結果，攪拌した硫酸溶液中にホタテウロを8時間浸漬後，同じく攪拌した水に8時間浸漬することを3回繰り返すことによってホタテウロに含有するCdを効率的に除去できることが明らかとなった。

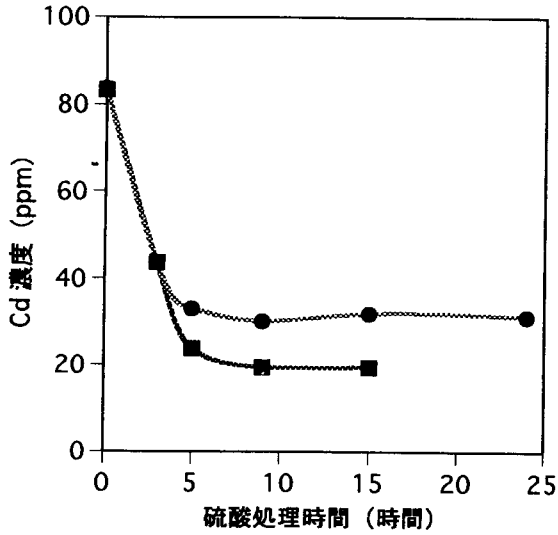


図2 硫酸処理時間および処理法の影響  
 ●●: 硫酸溶液 (pH 1) にウロを浸漬  
 ■■: 攪拌した硫酸溶液 (pH 1) にウロを浸漬

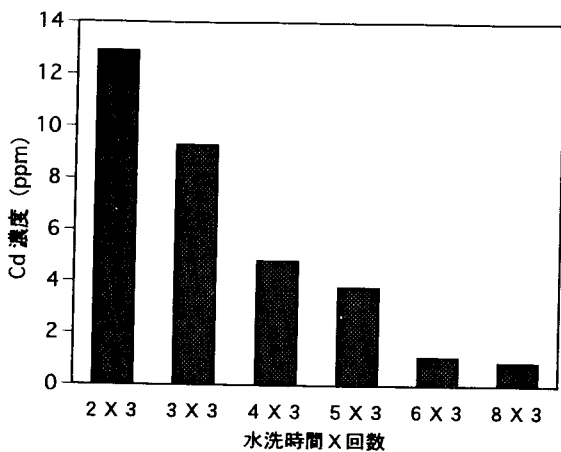


図3 攪拌法における水洗時間の影響  
 硫酸溶液 (pH 1) で15時間攪拌処理後のウロを使用

### 3.2 硫酸溶液と水洗液のリサイクル

企業化を目指す上で処理コストの低減化は重要であり、Cdの除去に使用した硫酸や水洗液のリサイクルについて検討した。硫酸溶液のリサイクルは、使用後の硫酸溶液に濃硫酸を加えてpH 1に調整して繰り返し使用して行った。表1の結果は、このようにしてリサイクル使用した硫酸で処

理後、水洗を3回行ったホタテウロ中のCd残存量を示しており、1回目のリサイクルの 때가1.9 ppmと高い値であったが2回目以降は1 ppm以下であった。硫酸溶液中のCd濃度はリサイクルの回数が増すにつれて高くなり、10回目では16.3 ppmとなったが、このときのホタテウロ中のCd残存量は2.0 ppmであり、規制値をクリアしている。従って、硫酸溶液はpHを調整することによって最低10回は繰り返し使用できる。次に水洗液の再使用を次のように行った。3回行う水洗を

表1 硫酸溶液のリサイクルによるホタテウロからのカドミウムの除去

硫酸溶液のリサイクル	ホタテウロ中のカドミウム残存量(ppm)	硫酸溶液中のカドミウム濃度(ppm)
1回目	1.9	1.63
2回目	0.6	2.78
3回目	0.9	3.83
4回目	0.9	4.94
5回目	0.8	5.58
10回目	2.0	16.3

順次水洗1, 水洗2, 水洗3とした。水洗1に使用した水洗液は廃水として処理し、水洗2に使用した水洗液は次に水洗1で、そして、水洗3で使用した水洗液は順次水洗2, そして水洗1に使用した。従って、水洗3で用いた水は計3回使用することになる。表2に示した結果より、このような方法で再使用した水を用いてもホタテウロ中のCd残存量は1 ppm前後であり、3回の水洗過程に新鮮な水を使用したときの結果とほとんど差はなかった。

表2 水洗液のリサイクルによるホタテウロからのカドミウムの除去

水洗液	ホタテウロ中のカドミウム残存量 (ppm)
1 巡目	1.0
2 巡目	1.1
3 巡目	0.8
4 巡目	1.0
5 巡目	1.2
6 巡目	0.7

### 3.3 硫酸廃液からのカドミウムの除去

Cdの除去に用いた硫酸や水洗液は廃水として処理されることになる。pH, ss, BOD, そしてCODなどの排水処理基準を順守しなければならないのはもちろんであるが、ここでも廃水に溶解しているCdの除去が重要である。硫酸廃液からのCdの除去について、一般的な方法であるアルカリ溶液やNa<sub>2</sub>Sを用いて検討した結果を表3に示した。NaOH単独,あるいはこれにFeCl<sub>3</sub>を組合せた方法でのCdの除去率は約50%であったが, Ca(OH)<sub>2</sub>やNa<sub>2</sub>Sを用いた方法では70%および64%と比較的良好な結果であった。しかしながら, Na<sub>2</sub>Sを用いたときに生じる硫化カドミウム (CdS) の黒色の沈殿は微細であるために分別ろ過が不十分

表3 硫酸廃液\*からのカドミウムの除去

除去剤	カドミウム濃度 (ppm)	カドミウム除去率 (%)
NaOH (pH 11)	1.19	55
NaOH/FeCl <sub>3</sub> (pH 7)	1.29	51
Ca(OH) <sub>2</sub> (pH 11)	0.80	70
Na <sub>2</sub> S (pH 3)	0.95	64

\* カドミウム濃度: 2.65 ppm

だったのではないかと考え, 遠心分離を組合せたりろ過法について検討した。表4の結果から, 遠心分離とセライトろ過を組合せるとCdの除去率が77%に向上した。また, 生成する沈殿を大きくするために沈殿助剤としてFeSO<sub>4</sub>を用いると, 何れの分別法もCdの除去率が96%となり, 非常に良い結果であった。

表4 硫化ナトリウムを用いた改良法による硫酸廃液\*からのカドミウムの除去

改良法	カドミウムの濃度 (ppm)	カドミウム除去率 (%)
Na <sub>2</sub> S, 遠心分離 濾紙濾過	1.75	52
〃 〃 セライト濾過	0.83	77
Na <sub>2</sub> S/FeSO <sub>4</sub> , 遠心分離 濾紙濾過	0.15	96
〃 〃 セライト濾過	0.15	96

\* カドミウム濃度: 3.66 ppm

### 3.4 カドミウム除去後のホタテウロの餌料としての評価

硫酸および水洗処理によってCdを除去したホタテウロの凍結乾燥したものをホタテウロ試作品とし, 餌料として要求される成分含量を調べた結果が表5である。比較のために市販の6種の餌料の成分<sup>9)</sup>についても記載した。しかし, ホタテウロ試作品は市販品のような加工や配合,あるいは水分調整を行っていない。ホタテウロ試作品の粗タンパク質は60.0%であり, 餌料として十分な値である。粗脂肪は24.0%と高い値であり, これについては含有量だけではなくその内容を考えなければならない。すなわち, 魚類には生理的には有用な不飽和脂肪酸が多く含まれていることが知られており, それらの酸化に配慮しなければならないが, 含量が高いことがそのまま問題になることはない。一方, 粗灰分が2.8%と低いが, 市販のミネラル分を添加することによって容易に補うことが可能であり, また, 餌料として問題になるケイ酸や食塩のような不必要な成分が少ないので有利であるとの考えもできる。

## 4. 結論

本研究は, ホタテウロの有効利用を目的に企業化をめざした研究開発を行った。この結果, ホタテウロを静かに攪拌した硫酸溶液 (pH 1) に8時間浸漬後, 同様に攪拌した水に8時間浸漬する水洗の操作を3回行うことによって含有するCdを効率的に除去できることが明らかとなった。さらに, 使用した硫酸溶液や水洗液の再利用も可能であった。一方, 繰り返し使用することによってCdの濃度が順次高くなり, 最終的には廃水として処分しなければならない硫酸溶液からのCdの除去は, 除去剤としてのNa<sub>2</sub>Sと沈殿助剤としてのFeSO<sub>4</sub>の組合せでCdを沈殿させ, これを遠心分離とセライトろ過で除去できることを明らかにした。この沈殿は, ホタテウロと比べて大幅に減容化されたことになり, 管理型処分場に処理されることになる。硫酸処理によってCdを除去したホタテウロ試作品の粗タンパク質などの一般成分分析の結果から, 餌料としての有効利用の可能性が考えられた。餌料としての製品化のためには, 一般成分の他に消化率や抗病性などの生理活性的

なデータも重要であり、これらの結果によって餌料としての評価が向上することが期待される。

以上の結果、ホタテウロを餌料として有効利用するための企業化に向けたCdの除去や廃水処理という技術的な課題と、餌料としての評価がなされた。しかしながら、最終的な製品とするためには粉末あるいはペレットのような形状、あるいは他の飼料との配合などの課題が残されている。

### 謝 辞

本研究は(財)北海道科学・産業技術振興財団より平成6年度研究開発支援事業補助金を受けて行いました。また、北海道立工業試験場化学技術部主任研究員 作田庸一氏より硫酸処理に関する有益な情報をいただきました。併せて感謝申し上げます。

### 引用文献

1) 北海道水産部：「北海道水産現勢」，平成6年度版，(平成8年3月)

- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：「北海道における廃棄物エネルギー化モデル構築促進調査」，(平成5年3月)
- 3) 北海道立工業試験場：「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)
- 4) 境 博成，オホーツク北の技術ネットワークフォーラム(北見)，(平成6年6月)
- 5) 栗原秀幸，新井信太郎，羽田野六男，北大水産彙報，44巻(1993)，P39~45  
栗原秀幸，谷端信孝，羽田野六男，北大水産彙報，45巻(1994)，P120~126
- 6) 伊藤純一，北海道支部1995年冬季研究発表会，(平成7年2月)
- 7) 「飼料分析基準」，農林水産省，(昭和62年2月24日)
- 8) 平成4年12月4日付け4畜B第2498号，農林水産省畜産局長通達
- 9) 「日本標準飼料成分表」，1987年版，中央畜産会