

## 助成事業結果報告概要書

助成事業名称：水産加工廃棄物の発酵分解による無害化、魚油抽出の実用化技術の開発

助成事業者名：株式会社 竹中工務店

### 1. 技術開発担当・照会先

役割	氏名	所属	職名	担当
主任研究者	海野健一	(株)竹中工務店 環境・エネルギー本部	本部長	研究統括
研究担当者	水谷敦司	(株)竹中工務店 環境・エネルギー本部	技術担当	研究遂行 実験実施
研究担当者	矢部誠一	(株)竹中工務店 技術研究所 先端研究開発部 市場研究部 門 環境フロンティアグループ	主任研究員	実験評価
研究担当者	川人尚美	(株)竹中工務店 技術研究所 先端研究開発部 市場研究部 門 エコエンジニアリンググループ	研究員	実験評価
協力者	菊池慎太郎	室蘭工業大学 工学部 応用化学科生物工学研究室	教授	実験指導
協力者	永原利雄	丸市東洋興業(株)	代表取締役	実証実験協力
協力者	成田均	丸市東洋興業(株) バイオ技術部	次長	実証実験協力
協力者	鈴木治雄	丸市東洋興業(株) 営業部	課長	実証実験協力

(連絡・照会先) 〒104-8182 東京都中央区銀座8-21-1

株式会社 竹中工務店 環境・エネルギー本部 水谷 敦司

電話：03-3542-7680 FAX：03-3545-0970

### 2. 技術開発の目的と開発内容

#### 技術開発の目的

水産加工廃棄物には油分（DHA、EPAなどの高度不飽和脂肪酸）、有機分など有用物質が多く含まれているが、一部の水産物の内臓は自然由来の微量の重金属が含有されており、それらが廃棄物として大量に集積する事により総量として無視できない量となるため、リサイクル利用の障害となっている。本研究ではこれを高効率に除去し生成物がリサイクル利用できるようにする技術の実用化を目的とする。高度不飽和脂肪酸は、健康食品、医薬品原料となり、有機物は良質な餌料、飼料となる。

#### 開発内容

- ・発酵分解槽によりタンパク質分解活性を持つ微生物にて分解
- ・遠心分離機で油分、液分、固分の3層に分離
- ・液分に硫酸還元菌を添加して発酵分解槽で硫化金属として重金属を沈殿。
- ・遠心分離機にて液分と重金属を分離・以上のプロセスにおいて、最終乾燥物への残留重金属が肥料の有害物質含有の基準を満たすレベルまで除去できる、最も効率の良い制御条件を確立する。

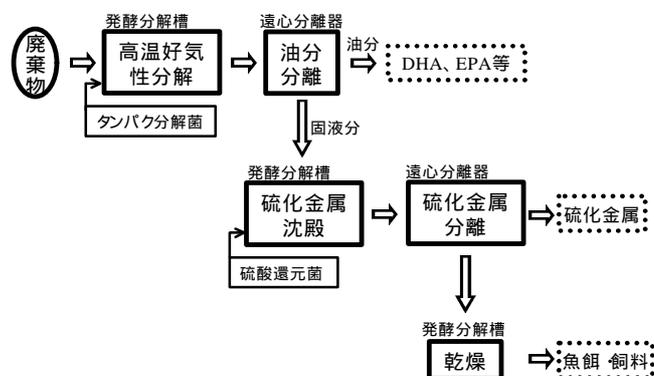


図1 タンパク分解菌と硫酸還元菌による処理のプロセス



写真1 生成物（油分、液分、固分）



写真2 実証実験装置全景

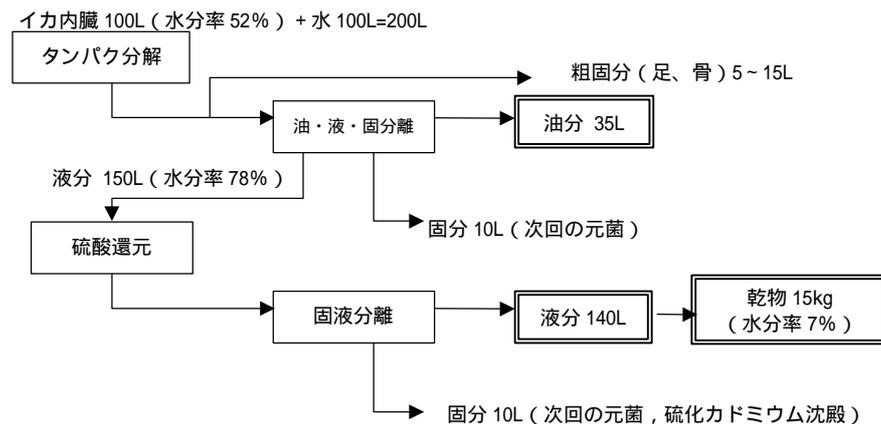


図2 代表的なマテリアルバランス

### 3. 廃棄物処理技術開発の成果

図2に代表的なマテリアルバランスを示す。また写真1に生成物、写真2に実証試験状況を示す。

#### 硫酸還元菌の探索

複数の箇所より採取した菌株について、硫酸還元の結果として硫化水素を発生させる能力、および溶存カドミウムを沈殿させる能力を評価した。その結果、新規に探索した硫酸還元菌 SWF の菌株の有効性が確認できた。そして処理条件としては、処理温度 37℃、処理時間 24 時間以上とするのが適当である。

#### 硫酸還元菌の実規模実験

イカ内臓を水で 2 倍希釈し 50℃ で 2 時間加温した後、ディスク型遠心分離機で油分のみを除去した液 15 リットルをポリタンクに入れ、これに硫酸還元菌 SWF 培養液 1.5 リットルを加えて、密閉し 37℃ に保ち 48 時間した。終了後、検知管にて硫化水素濃度を測定したところ 150ppm 以上であることを確認した。さらに 2 倍希釈および 10 倍希釈のイカ内臓液に SWF 培養液を添加して 24 時間静置したところその発生量に差が見られたので、SWF はイカ内臓に含まれる成分を栄養元として増殖している事が確認できた。

#### 全プロセス実証実験 1：高温好気性菌を用いたタンパク質分解による実証実験

タンパク質分解にマグロなどでそのタンパク質分解活性の高さが評価されている高温好気性菌 MM を用いて全プロセスの実証実験を行なった。高温好気性菌 MM は Bacillus 属の菌で、最適培養温度 65℃ である。結果は硫酸還元処理を行なう前の液分のカドミウム濃度が 3.4mg/l であるのに対して、硫酸還元処理後遠心分離した液分の残存カドミウム濃度は 2.4 mg/l である。硫酸還元処理によって生じた硫化カドミウムは遠心分離によって固分側に入っていると思われるので、これはタンパク質に抱合され

残存しているカドミウムであると考えられる。すなわちタンパク質分解が十分に行なわれていなかったという事になる。複数回、同じプロセスで行なったがいずれも同様の傾向を示した。

#### 全プロセス実証実験 2：中温好気性菌を用いたタンパク質分解による実証実験

次に、既往の基礎研究で使用された土壌菌より分離保管されていた中温好気性菌 KA、KS を用いて一連のプロセスの試験を行なった。KA、KS は Bacillus 属の微生物で、最適培養温度は 35 である。結果は、硫酸還元処理を行なう前の液分のカドミウム濃度が 3.5mg/l であるのに対して、硫酸還元処理後遠心分離した液分の残存カドミウム濃度は 1.9 mg/l である。これもタンパク質に抱合され残存しているカドミウムであると考えられる。実証実験 1 の高温好気性菌の場合に比べると、残存量は減っているものの、まだタンパク質分解が十分に行なわれていない。

#### ラボスケール実験による原因分析

##### 1) 実証試験 1 の原因分析

高温好気性菌 MM へのイカ内臓試料の影響を評価するため、寒天培地上にイカ内臓調整試料を半分だけ塗布し、そこへ MM を筋状に添加したあとインキュベーターにて 65 に保ち 12 時間経過後の発育状況を観察した。その結果は、イカ内臓調整試料を塗布した部分では菌の発育が抑制されている事が解った。この菌はイカ内臓に含まれる何らかの物質で発育が阻害されているものと考えられる。

##### 2) 実証試験 2 の原因分析

中温好気性菌 KA、KS を混合培養し  $10^7$  細胞/ml の菌濃度となったを懸濁液 1ml を、イカ内臓調製試料から実験室において遠心沈降機にかけて取出した上清液分 50ml に入れて、温度を 35 に保って振とう培養を 18 時間行なった。その結果、 $10^{10}$  細胞/ml になりイカの内臓液において KA、KS は十分に発育する事を示している。さらにイカ内臓調製試料を 250ml 三角フラスコに 100ml 入れ、それぞれに菌濃度  $10^{10}$  細胞/ml 程度の中温好気性菌 KA・KS 混合培養液 10ml を添加し、ジャーにて 35 を維持しながら振とう培養を行なった。好気状態を維持するため曝気も併用した。48 時間経過後、菌濃度  $10^{10}$  細胞/ml 程度の硫酸還元菌 SWF を 10ml 添加し密閉して、ジャーにて 37 で 24 時間静置した。この処理液を遠心沈降機にて 10,000rpm で 20 分処理したところ 3 層に分離した。実証実験におけるディスク型遠心分離機で分離した液分は、3 層の内の上 2 層と思われるので、それらを混合したもの、および、3 層それぞれのカドミウム含有量を原子吸光法により測定した。初期濃度についても同様に測定した。この結果、液層のカドミウムは初期濃度として 1.6mg/l あったものが処理後には検出限界以下となった。これは、液層においてはタンパク質分解が進み、硫酸還元によって硫化カドミウムとなって沈殿物層へ移ったものと考えられる。しかし浮遊物層においてはカドミウム濃度の低下は見られず、その結果として浮遊物層と液層を混合させた液においても残留カドミウムの濃度が依然として高い。実証実験において液分のカドミウム除去が十分にできない理由は、浮遊物層のタンパク質分解が十分に進んでいないためと考えられる。

#### 連続処理実証実験

当初設定のプロセスに沿って 5 回の連続処理実証実験を実施した。この実証実験では、タンパク質分解および硫酸還元の両工程とも、微生物培養液の投入は初回のみとし、2 回目以降は、いずれも遠心分離によって得られた固分を元菌として添加して処理を行なうこととした。連続運転の結果として下記の傾向が読み取れる。

- ・油分は投入イカ内臓の量の 1 割弱
- ・タンパク質分解後および硫酸還元後の固分量は投入イカ内臓の量の 5% ~ 10%。これはいずれも次

回の元菌となる。

・硫酸還元後の液分量とその水分率から、乾物量は1～2割程度。これに粗固形分が湿潤容量で2～3割程度追加される。

今回の連続運転実験におけるイカ内臓の特徴として粗固形分が多い事、また油分が少ない事があげられる。処理対象物の性状のマテリアルバランスの項で示したように、粗固形分は湿潤容量でイカ内臓原液の1割程度、また油分は2～3割程度のもので、今回行なった実験全体の中では多かった。カドミウム残留量は図3より、イカ内臓原液7～12mg/lのカドミウム濃度に対して、処理後の液分のカドミウム濃度は1～2 mg/lとなった。これはタンパク質分解菌および硫酸還元菌の培養液を添加して行なった実験と同様の結果であり遠心分離によって得られた固分を次のプロセスの元菌として連続的に使用しても十分に性能が発揮される事が確認できた。また、この処理後のカドミウム濃度を処理後の液分の水分率から乾燥物のカドミウム濃度に換算すると10～20 mg/kg(比重は1と仮定)となる。これは目標としている肥料の有害物質含有の基準5 mg/kgを達成できていない。その原因は前述してきた通りである。さらに図4より硫酸還元処理後の固分のカドミウム濃度は、硫化カドミウムが蓄積されていくので、回数を重ねるにしたがって増加していくはずである。今回もほぼその傾向を示したが、RUN2の値だけが突出している。これは、RUN2で遠心分離機のトラブルがあり、粒径が細かい硫化カドミウムは固分側に行ったものの粒径の粗いその他の物質が十分に固分側に行かず、その結果硫化カドミウムの量が相対的に増えたためと考えられる。

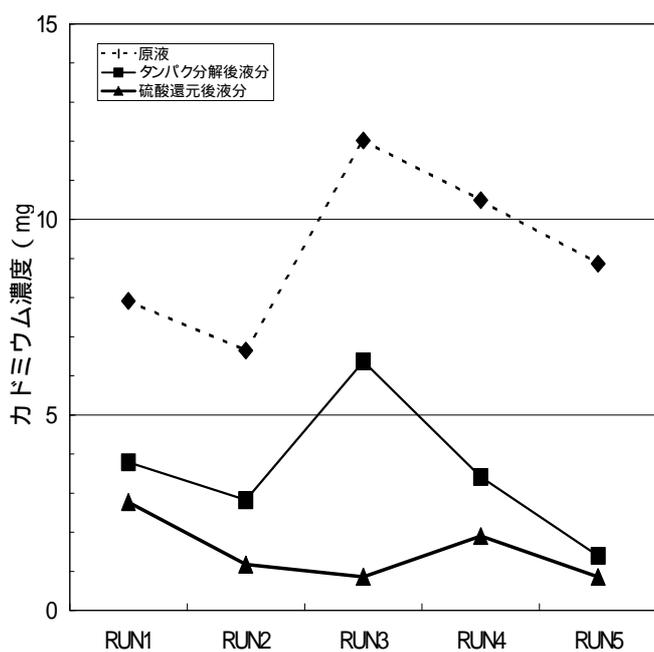


図3 カドミウム濃度の変化(液分)

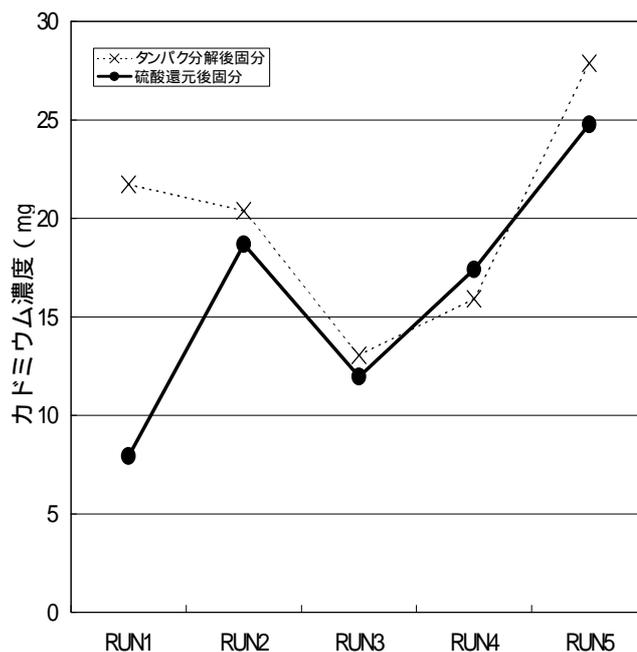


図4 カドミウム濃度の変化(固分)

#### 4. 残された課題

カドミウム除去の目標値(水分率90%の液分で0.5ppm)は達成できなかった。カドミウムが残留している原因としては、液分中の浮遊物層のタンパク質に含まれるカドミウムが十分に遊離していないものと思われる。浮遊物層のタンパク質分解に能力の高い新たなタンパク質分解菌の探索が必要である。

#### 引用文献

菊池 慎太郎；水産廃棄物の資源化 - 特に廃棄組織の微生物的カドミウム除去と飼料化，  
資源処理技術，Vol45，No.4，P44 P48 (1998)