

## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = バイオマス廃棄物を有効使用した重金属含有魚介類廃棄物の  
適正処理技術の開発 (K1721)

国庫補助金精算所要額 (円) = 27,249,000

研究期間 (西暦) = 2004 - 2006

研究代表者名 = 井上勝利 (佐賀大学)

共同研究者名 = 大渡啓介 (佐賀大学)、原田浩幸 (佐賀大学)、森田穰 (ユニレックス株式会社)、  
鈴木眞夫 (アイテック技術開発株式会社)

**研究目的** = 島国であるわが国では大量の魚介類が消費されているが、これに伴い大量の魚介類廃棄物が発生している。これらの廃棄物は以前は海洋投棄されていたが、海洋投棄を禁止するロンドン条約の批准に伴いコストを要する陸上処理を余儀なくされた。一方、魚介類廃棄物には良質のタンパク質、脂肪、燐やカルシウムなどのミネラルが大量に含まれており、処理しだいで有用な資源に変換することができる。しかしながらある種の魚介類、特にホタテ貝やイカの内臓中にはカドミウム等の重金属が比較的高濃度で含まれており、このことが資源化を妨げている。これはまた同時にこれらの魚介類の産地の環境問題となっており、一刻も早い解決が望まれている。本研究ではバイオマス廃棄物であるリンゴのジュースカスや柿渋の特性に着目し、これらを上手に利用した重金属の除去技術の開発を目指す。

**研究方法** = 重金属の除去はホタテ貝の内臓廃棄物(ウロ)をクエン酸あるいは希硫酸中を用いて浸出し、バイオマス廃棄物の吸着剤で回収することを目指した。ここでクエン酸は梅干廃液から回収することを目指した。バイオマス廃棄物の吸着剤としてはリンゴジュースカスとアオサの廃棄物を試した。さらにリンゴのジュースカスと柿渋液とを併用した回収も試みた。希硫酸による浸出においてはウロ中の全ての金属元素について浸出に及ぼす pH および温度の効果を詳細に検討した。リンゴのジュースカスの吸着剤は調製方法の改良により、より低い pH でカドミウムを吸着する吸着剤の開発を行った。すなわちジュースカスを少量の水酸化カルシウムによりケン化処理していた従来法を改良し、水酸化カルシウムによるケン化の後 pH=12.5 の苛性ソーダ水溶液によりさらにケン化を進めることにより吸着剤の調製を行った。一方浸出液の pH は 1 ~ 2 程度であり、吸着に先立ち吸着に適した pH まで液の pH を高める必要がある。苛性ソーダ等のアルカリ物質の添加は処理コストの上昇を招き避けなければならない。本研究では浸出液の pH と固液比適切に調整することによりアルカリ物質の添加無しに pH を上昇させる方法を考案した。この系における最大の問題点は重金属と共に浸出液中に溶出する大量のタンパク質や脂肪等の汚濁物質の存在である。条件によってはこれらが吸着・除去の妨害因子として働く。本研究に柿渋液を併用することによりこの問題の解決を試みた。

**結果と考察** =

### 1) 浸出液と吸着剤のスクリーニング

浸出液としてはクエン酸は優れた特性が評価できるが、その後の吸着過程に問題を残すことが判明したため、最終的に希硫酸が浸出液として採用された。吸着剤としてはリンゴジュースカスの方が調製も容易で、吸着機能も優れていることが分かった。

## 2) ウロからの希硫酸によるカドミウムの浸出・除去

カドミウムの浸出に関しては 30 では、効果的な浸出のためには  $\text{pH} < 2$  であることが必要で、 $\text{pH} = 1.5$  においては 100% 近い除去に 20 時間以上を要することが分かった。しかし温度を上げることにより、より短時間でしかもより高い  $\text{pH}$  での浸出・除去が可能である。例えば温度を 50 にすると  $\text{pH} = 2$  でも効果的な浸出が行えることがわかった。カドミウムと亜鉛に対して  $\text{pH} = 1.5$  において様々な温度における擬 1 次反応のプロットを行ったところ、良好な比例関係が得られた。さらに Arrhenius プロットより見掛けの活性化エネルギーが求められた。この値から本系の律速段階はウロ内での金属イオンの拡散過程であると推定された。

## 3) リンゴジュースカスの吸着剤によるカドミウムの吸着・除去

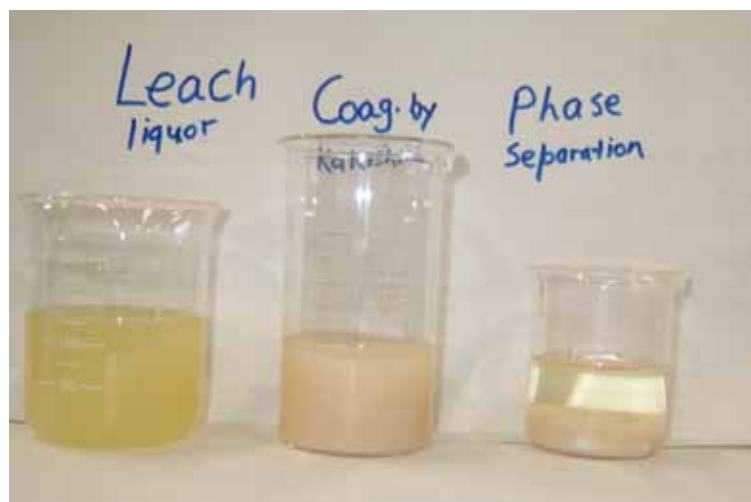
従来の方法で調製したリンゴジュースカスの吸着剤ではカドミウムの濃度が 15ppm で固液比が 20mg/15ml の条件で 100% 吸着・除去するのに  $\text{pH} > 6$  にする必要があった。改良した調製法では  $\text{pH} = 4$  で 100% 吸着する吸着剤が調製できた。しかし実際のウロの浸出液では  $\text{pH} = 4$  においてもカドミウムに対して 60% 程度の吸着しか達成できなかった。これは浸出において重金属と共に脂肪、タンパク質、ペプチド、アミノ酸等の生体物質が大量に溶出し、これらと重金属が強く錯形成することにより吸着を妨害したためと考えられる。このため重金属と生体物質との分離し、重金属のみを選択的に吸着・除去する方法、あるいはこれらを同時に吸着・除去する方法の開発を後述するように行った。

## 4) pH の調整方法

上記のようにウロからの重金属の浸出には  $\text{pH} < 2$  にすることが必要であり、効果的な吸着を行うためには  $\text{pH}$  を 4 以上に高めることが求められる。この課題に対して、浸出液の  $\text{pH}$  とウロと浸出液の固液比を適切な範囲に選べば苛性ソーダ等のアルカリ物質の添加無しに  $\text{pH}$  が自然に 4 以上に上昇することを見出した。これはウロ中に含まれるナトリウム等のアルカリ物質が溶出したことと、ウロのタンパク質の加水分解により塩基性の強い 1 級アミノ基を多く含むより低分子量のタンパク質、ペプチドが生成したことによるためと考えられる。

## 5) 浸出液からのタンパク質や脂肪等の汚濁物質の除去

この問題がウロの処理の最大の問題点である。すなわちこの問題が解決できればウロの処理の問題の根幹部分が解決できたことになる。本研究においては昭和 30 年代より清酒中の過剰なタンパク質の除去に広く使用されている柿渋液を用いることによりこの問題のブレイクスルーを達成することができた。右上に示す写真において左は北海道のウロの処理施設で採取した  $\text{pH} = 0.7$  の実際の希硫酸浸出液である。



中央はこれに柿渋液を加えた直後の写真である。右は加えた後数時間後の写真である。柿渋液を加えることにより汚濁物質はフロックとして沈降し、極めて清澄な液が得られることが分かる。このような低い  $\text{pH}$  では重金属は全て清澄な液中に存在することを確認した。

右下に示す写真の中で右端の試験管は3)で述べた方法により pH=4 まで pHを高めた浸出液にリンゴジュースカスの吸着剤と柿渋液を同時に添加した場合である。フロックが形成され、この中に吸着剤が含まれている。良好な固液分離が達成されている。重金属は液中には殆ど検出されず、ほぼ 100%除去できることが確認された。

**結論 =**

1) ウロの浸出液としては希硫酸が最適で温度を 50 まで上げれば pH=2 でも 24 時間以内に 100%近く溶出可能である。

2) 浸出時に大量の脂肪やタンパク質等の生体物質が溶出し、重金属の除去の妨害となるが、これらは柿渋液の添加によりフロックとして沈降・分離され、良好な固液分離が達成できる。pHが小さい場合はフロック中には重金属は移行せず、液中に残存する。

3) 柿渋液とリンゴジュースカスの吸着剤を pH=4 の浸出液に同時の添加すると液中の重金属は全て除去できる。重金属含有のフロック吸着剤は 0.1M の少量の希硫酸で洗浄することにより高濃度の液として回収可能である。

以上のようにウロの重金属の除去に関しては柿渋液を用いることで当初の課題はほぼ解決できた。

