

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 有害重金属を含む海産物廃棄物の包括的再資源化 (K1841)

国庫補助金精算所要額 (円) 31,213,520

研究期間 2004-2006

研究年度 2006

代表研究者名 東 順一 (京都大学農学研究科)
共同研究者名 金山 裕亮 (㈱サンアクティス・本社研究室)
坂本 正弘 (京都大学農学研究科)
三津原久志 (㈱サンアクティス・芳養研究所)

研究目的

多様で水分含量が高く、腐敗・劣化しやすいというえにカドミウム、亜鉛、ヒ素等の有害重金属を多量に含む海産物廃棄物は、摂取による人体への影響、環境汚染や処理経費の増大等深刻な問題を発生させている。そこで、本研究事業では、ホタテ貝のウロ、イカゴロ、アコヤ貝、褐藻で代表される多様な海産物廃棄物から環境汚染が危惧される人工物を一切使用せず、ウメエキスやレモン果汁等の植物性天然物を用いて重金属を脱着させる環境に配慮した「天然物による有害天然物の浄化法」を開発する。脱着した重金属の選択的除去を樹脂吸着により行うとともに、無毒化した海産物産業廃棄物の食品、調味液等の食品添加物等としての再資源化を行うことにより、廃棄物の循環的利用と処分のための低コストシステムの高度化を実施する。その結果、海洋国である我国の基幹産業の一つである海産物生物資源の利用産業の発展に寄与することを目指した。

研究方法

ホタテ貝のウロ、イカゴロ、アコヤ貝、褐藻等で代表される有害無機金属元素を含む海産物産業廃棄物を包括的に脱有害無機金属化と再資源化を環境配慮型・低コストで実現する研究を行う。その鍵は、①腐敗・変性を防いだ迅速な処理、②油脂成分の分離、③有害重金属の除去と回収、④海産物特有に存在する食塩等の塩分の調整、⑤脱有害無機金属海産物の用途開発にある。本研究では、ウロ、アコヤ貝、褐藻等の腐敗・変性は迅速に進行するが脂溶性成分含有量の低い海産物に対しては、新規に開発したウメエキスあるいは濃縮レモン果汁等の天然物やその成分を含む液中でボイルする方法にて有害無機金属を脱着する(天然物による有害天然物の浄化法)(特許出願中)。あるいは、水のみでボイルする

ことによりエキス成分を有害無機金属とともに抽出し、有害無機金属のみを吸着する樹脂カラムにより除去するシステムを研究する。有害重金属に富むボイル残渣について、ウメエキスあるいは濃縮レモン果汁等の天然物やその成分を含む液中でボイルする方法にて有害無機金属を脱着し（天然物による有害天然物の浄化法）、有害無機金属のみを樹脂カラムにより除去する条件を検討する。カラムを通過した有害重金属を含まない液を濃縮し、調味液等の食品添加物としての用途や、脱有害無機金属化したボイル残渣の味付け等に再利用し食品への再資源化を検討する。アミノ酸や褐藻ではフコイダン、マンニトール等の成分利用についても検討する。一方、イカゴロ等の油脂成分を多量に含む海産物の場合には、水中で細片化した後遠心分離により上層の脂溶性成分を採取し、DHA や EPH 等の有用脂質の分離と利用に供する。その後、脱脂されたイカゴロを含む水層をウロ、アコヤ貝、褐藻等と同様に処理して脱有害無機金属化し、再資源化研究を行う。塩分調整研究は電気透析により行う。

結果と考察

有害重金属を多量に含む褐藻類起源の海産物廃棄物の再資源化の鍵は脱有害重金属と有害重金属の回収にある。

この観点から初年度においては、量的に最も多く（北海道内で年間 3.7 万トン/平成 14 年度）、カドミウム含量が高い（55～79mg/乾物 1kg）ホタテ貝ウロについて、生産現地で湯通ししたウロを含む軟体部を細片化し、ウメエキスやレモン果汁等の天然物やその成分等との加熱による重金属の脱着からカドミウムの回収実験を行った。その結果、クエン酸を含む有機酸の効果が高く、脱カドミウム軟体部及び脱カドミウムした回収液中のカドミウムの含量はいずれも基準値（0.1mg/kg）以下を達成できた。また、可動栓クロマトシステムは操作性が良く、現地での容易なカドミウムの樹脂吸着・回収の実施に適していると考えられた。また、樹脂利用のコスト軽減のため、脱着したカドミウムを含む酸性の液を中和する際に大部分のカドミウムは沈殿として回収でき、残存液中のカドミウムの濃度を基準 1.0mg/L 以下にすることができた。さらに、ホタテ貝ウロを水で加熱したボイル液から調製したエキス中の Cd の含量においても基準値（0.1mg/kg）以下を達成できた。カドミウムの樹脂への吸着量は pH とイオン強度依存性が高かった。アコヤ貝、ヒトデ等脂溶性成分の少ない海産物廃棄物についてもホタテ貝に用いた手法を適用し、残存有害重金属の含量として排水基準以下を達成できた。脱有害重金属に用いた液は pH を調整後多重に利用可能であることを確認した。

次年度においては、有害重金属を多量に含む動物性海産物廃棄物のなかで脂溶性成分の多いイカゴロや魚の内臓について脱有害重金属と有害重金属の回収を検討した。後脱有害重金属化に先立ち脱脂を行った。調査の結果、イカの漁獲高は北海道では函館地区が中心で、函館市の魚がイカとなっており、平成 14～16 年度においては年間 27,915～5,617 トンであることがわかった。そのなかでもスルメイカの占める割合が高く約 80%となっている。そこで、スルメイカ、ケンサキイカ、ヤリイカ及びアオリイカゴロ、アジの内臓及

びアンコウの肝について、慎重に他の組織から分離して有害重金属の含量を測定するとともに脱脂と有害重金属の可溶化・除去による無害化を実施した。イカの種類によりゴロの含量に大きな差が認められ、スルメイカではイカ全重量の 10%以上を占めていたが、ケンサキイカやヤリイカでは2%前後であった。脂溶性の成分はヘキサンとアセトンを連続して用いることにより可溶化することができた。アジの内臓を除いてアセトンに可溶性成分含量の方がヘキサン可溶性成分含量よりも高かった。また、抽出物中に DHA や EPH が含まれていることを HPLC により確認でき、分取の可能性が示唆された。こうして粉末化したイカゴロは亜鉛含量が 113~416ppm と最も高く、次いでカドミウム含量が高く(73~155ppm)、ヒ素含量はこれらの重金属に比較すると低かった。これらのイカゴロ粉末をウメエキスやレモン果汁等の天然物やその成分等との加熱による重金属の脱着から回収実験を行った結果、クエン酸を含む有機酸の重金属脱着効果が高く、1%相当のクエン酸を含むウメエキス、レモン果汁中で 80℃、10 分の加熱を 3 回繰返すことにより、残渣中のカドミウムの含有量をいずれも基準値 (0.1mg/kg) 以下、亜鉛の場合においても基準値 (5.0mg/kg) 以下とすることができた。イカゴロを 80℃でボイルし、水可溶性のエキス溶液を調製・除去した場合においても、残渣イカゴロから重金属の脱着を同様に達成することができた。可溶化した重金属を含むボイルエキス及びクエン酸溶液からの重金属の除去は中和をすることなく樹脂吸着・回収により通過液中の濃度を上記の基準値以下とすることができた。また、脱着したカドミウムを含む酸性の液を中和すると大部分のカドミウムや亜鉛を沈殿として回収することができ、残存液中の濃度を 1.0mg/L 以下にすることができるので、使用する樹脂の負荷を低減することが可能となり、再生・処理コストの軽減が期待できた。重金属を除去した液の塩分の調整は電気透析により同伴水の原理を利用した濃縮とあわせて実施することが可能であった。イカゴロのみならず、魚の内臓やキモについても同様に、天然物による有害天然物の浄化法が適用できることがわかった。さらに、マイクロ波加熱により海産物特有の香りを分取し、匂いかぎ GC システムで分析することが可能となり、製品化の基礎的評価に利用できることを見出した。

最終年度においては、植物性の海産物廃棄物として生産量が最も多いコンブ類をとりあげ、有害重金属の浄化をおこなった。コンブ類の生産高は北海道で年間約 2.0~2.5 万トン(全国で約 5.4 万トン:2000 年)であり、コンブ加工食品産業から排出されている廃液の量は年間約 11 万トンにも及んでいる。その他、モズク(全国で 1.6 万トン 2000 年)、ヒジキ(全国で 7.6 千トン:2000 年)があげられる。これが本研究の直接的市場規模となっている。これらの海藻類について、乾燥後細片化し、ウメエキスやレモン果汁等の天然物やその成分等との加熱による重金属の脱着からヒ素の除去実験を行った。その結果、水中でボイルするのみで 97%以上のヒ素が溶脱するが、クエン酸を含む有機酸の効果は高く、脱ヒ素残渣部及び脱ヒ素して回収した液中のヒ素の含量はそれぞれ基準値 (0.1mg/kg) 及び (0.1mg/l) 以下を達成できた。また、可動栓クロマトシステムは操作性が良くヒ素の回収を行え、加工工場での容易なヒ素の樹脂吸着・回収の実施に適していると考えられた。

さらに、これらの海藻類を水で加熱して得たボイル液から調製したエキス中のヒ素の含量においても基準値（0.01mg/l）以下を達成できた。脱有害重金属化した液は濃縮してエキス化し、フコイダンやマンニトールの原料や調味液として利用可能であることを確認した。

④結論

本研究では人体に無害で食品添加物として認定されている有機酸や有機酸を含む植物性の果汁、エキスやその成分を利用しているので、処理液を食品素材エキスとして利用するために除去する必要が無く再資源化が可能である利点があり、環境にやさしい。

量的に最も多いホタテ貝ウロを水で加熱したボイル液から調製したエキス中のカドミウムの含量において、基準値（0.1mg/kg）以下を達成できた。カドミウムの樹脂への吸着量はpHとイオン強度依存性が高かった。アコヤ貝、ヒトデ等脂溶性成分の少ない海産物廃棄物についてもホタテ貝に用いた手法を適用し、残存有害重金属の含量として排水基準以下を達成できた。有害重金属を含む脱着液を樹脂に通過させた液中にはカドミウムはほとんど含まれておらず、旨みの主役であるイノシン酸、グルタミン酸が多く含まれ、また旨みの脇役であるタウリン、グリシン、アラニンも多く含まれるところから有効利用にはずみが着くと考えられた。同様に、脂溶性の物質に富むイカゴロ、魚の内臓やキモについて、脱脂による有用脂質の分取、天然物を利用した脱脂試料からの重金属の溶脱と樹脂による除去・回収に成功した。さらに、ヒ素を多く含むコンブ類、ヒジキ、モズクについても脱重金属化とアミノ酸、フコイダン、マンニトールの回収にも成功した。

本研究により、人体に無害で食品添加物として認定されている有機酸や有機酸を含む植物性の果汁、エキスやその成分を利用して有害重金属を多量に含む褐藻類起源の海産物廃棄物の再資源化の鍵となる脱有害重金属と有害重金属の除去が可能となった。処理液を食品素材エキスとして利用するために用いた酸を除去する必要が無く再資源化が可能である利点があり、環境にやさしい。有害重金属を含まない残渣（ダシガラ）は調味料で味付けし、従来法で調製したコンブ製品よりも安全な製品群の製造への転換のはずみとなる。また、濃縮の過程で産生する重金属フリーなコンブ塩を調味料として有効利用することも望まれる。今後、有害重金属除去装置の試作・運転試験、樹脂の耐久性と性能の向上、回収したヒ素の問題、製品群の効果の評価に留意・課題がある。さらに、海産物には特有の食欲をそそる香気を有するのでその捕集と利用も興味ある方向性である。

⑤特許等の出願状況

名称 : 飲食品製造残渣の液化方法
出願番号 : 2003-63380
出願日 : 2003年3月10日
公開番号 : 2004-267115
公開日 : 2004年9月30日

名称 : 有害な重金属が除去された食品素材エキスの製造方法
 出願番号 : 2004-224125
 出願日 : 2004年7月30日
 公開番号 : 未公開
 出願審査請求予定 (期限:平成19年7月30日)

名称 : 食品等から重金属を除去する方法
 出願番号 : 2004-151987
 出願日 : 2004年5月21日
 公開番号 : 未公開
 出願審査請求: 2007年3月8日

以上3件

⑥学会等への論文発表

- ・東 順一、金山裕亮、坂本正浩、天然物を利用した重金属を含むホタテ貝及びアコヤ貝軟体部の浄化、日本農芸化学会、2006年度(平成18年度)大会、京都女子大、大会講演要旨集、3Q09 p22、197頁、2006
- ・東 順一、坂本正弘、金山裕亮:天然物を利用した重金属を含むイカゴロの浄化、日本農芸化学会、2007年度(平成19年度)大会、2007年3月25-27日、東京農大、大会講演要旨集、2A04 a09、14頁、2007

⑦具体的データ等

表1. ホタテ貝の部位とCd含量 (ICPによる分析:10個平均値)

部位名	生(なま)物		乾燥物	
	生重量%	Cd含量(ppm)	乾燥重量%	Cd含量(ppm)
足	6.5	6.73	7.2	20.74
エラ	16.3	0.92	11.3	4.10
貝柱	50.1	<0.01	46.8	0.01
外套膜	19.5	0.23	19.6	1.10
ウロ	7.3	25.93	10.5	66.07
生殖腺	1.0	-	4.6	-
軟体部全体(生)	-	13.40	-	67.20
軟体部全体(ボイル)	-	20.54	-	59.00
ウロ(ボイル:80℃,10分)	-	18.60	-	55.90

*Cdはウロに局在していることを示す。足にも分布している。

表2. 脱脂イカゴロ・内臓・キモの亜鉛、ヒ素、カドミウム含量 (ppm)

イカの種類	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
スルメイカ	4.83	225.39	155.44
ケンサキイカ	34.05	113.59	73.28
ヤリイカ	19.84	160.69	98.69
アオリイカ	4.70	416.14	126.37
内臓・キモの種類	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
アジ内臓	0.01	178.96	1.22
アンコウキモ	3.93	132.52	0.33

表3. コンプ類の部位とヒ素含量 (ICPによる分析：3個平均値)

コンプ	部位	ヒ素 (ppm)	カドミウム (ppm)	ホウ素 (ppm)	灰分含量 (%)
マコンプ	葉状部	39.00	0.29	121.41	17.98
	茎部	198.73	0.14	183.22	31.58
	付着器	321.12	0.41	267.22	37.39
ナガコンプ	葉状部	33.81	0.12	113.52	39.89
	茎部	55.80	0.08	292.65	20.00
	付着器	286.90	0.38	146.07	39.77
ネコアシコンプ	葉状部	25.93	0.08	93.45	19.88
	茎部	206.82	0.26	113.55	28.31
	付着器	152.58	0.07	127.80	22.97
アツバコンプ	葉状部	26.55	0.05	49.10	17.09
	茎部	91.48	0.01	169.98	21.35
	付着器	181.72	0.08	270.23	27.80
ガゴメコンプ	葉状部	34.64	0.04	115.81	22.40
リシリコンプ	葉状部	45.99	0.06	157.34	23.82
ヒダカコンプ	葉状部	12.06	0.01	121.37	30.41
ヒジキ	-	38.02	1.08	34.32	14.31
モズク	-	10.38	0.07	98.94	20.02

*葉状部よりも茎や付着部にヒ素の含量が高い。ホウ素含量も同様の傾向を持つ。

表4. ウロボイル残渣からのカドミウムの可溶化 (ppm)
(80°Cで10分間処理3回、液比1:20、残渣をICPにより分析)

処理液	可溶化カドミウム (対乾物重量)	残渣中のカドミウム (対乾物重量)
水	8.01	61.48
1% ギ酸	72.55	0.19
1% 酢酸	71.61	0.12
1% クエン酸	72.59	0.09
1% 乳酸	74.94	0.10
1% マロン酸	71.39	0.17
1% 酒石酸	72.44	0.20
1% コハク酸	72.21	0.25
1% シュウ酸	69.72	1.15
1% アスコルビン酸	68.70	2.00
1% リンゴ酸	71.88	0.12
1% ウメエキス	72.11	0.10
6.5倍希釈レモン果汁	72.35	0.10

表5. アコヤ貝からのカドミウムと及び亜鉛及びヒトデからのカドミウムの可溶化
(1%ウメエキス、80°Cで10分間処理3回、液比1:20、残渣をICPにより分析: 対乾物重量 ppm)

	処理前の濃度		処理後の濃度	
	カドミウム	亜鉛	カドミウム	亜鉛
アコヤ貝	6.75	850.54	0.09	4.82
ヒトデ	41.35	-	0.08	-

表6. 脱脂イカゴロ・内臓・キモの1%クエン酸を含むレモン果汁処理(80°C、10分)を3回行った残渣の亜鉛、ヒ素、カドミウム含量 (ppm)

イカの種類	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
スルメイカ	<0.01	0.92	<0.01
ケンサキイカ	<0.01	1.52	<0.01
ヤリイカ	<0.01	0.62	<0.01

アオリイカ	<0.01	1.32	<0.01
内臓・キモの種類	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
アジ	<0.01	3.45	<0.01
アンコウ	<0.01	1.11	<0.01

表7. 多重クエン酸処理によるマコンブ葉状部からのヒ素、カドミウム及びホウ素の可溶化
(1%ウメエキス、80℃で10分間処理3回、液比1:20、残渣をICPにより分析:ppm)

コンブ類	ヒ素			カドミウム			ホウ素		
	1回	2回	3回	1回	2回	3回	1回	2回	3回
マコンブ	2.19	0.21	0.01	0.10	0.05	0.01	2.02	1.10	0.54
ヒジキ	2.81	0.16	0.01	0.09	0.04	0.01	1.15	0.76	0.58
モズク	1.20	0.12	0.01	0.05	0.03	0.01	2.35	1.25	0.41

表8. セパビーズ CR11 及びピュロライト S930 を用いたホタテ貝軟体部ボイル液からのカドミウムの除去 (pH5.0 及び pH3.0 に中和)

樹脂	通過液のカドミウム含量 (pH5.0 ; ppm)	通過液のカドミウム含量 (pH3.0 ; ppm)
セパビーズ CR11	0.10	0.20
ピュロライト S930	<0.01	<0.01

表9. ホタテ貝ウロボイル残渣から溶脱したカドミウムの除去

樹脂	通過液のカドミウム含量 (ppm)
セパビーズ CR11	0.10
ピュロライト S930	<0.01
樹脂通過前	71.32

表 10. アコヤ貝軟体部から可溶化した亜鉛とカドミウムの樹脂による除去

樹脂	ボイル液の通過液中の亜鉛含量	ボイル液の通過液中のカドミウム含量 (ppm)	ボイル残渣の可溶化液の通過液中の亜鉛含量 (ppm)	ボイル残渣の可溶化液の通過液中のカドミウム含量 (ppm)
セパビーズ CR11	0.10	<0.01	0.05	0.03
ピュロライト S930	0.05	0.01	0.03	0.02
樹脂通過前	748.8	2.12	2736.4	8.26

表11. スルメイカゴロボイル液及び1%クエン酸相当レモンエキスで溶脱した重金属の樹脂カラム (ピュロライトS930) による除去

イカの種類	スルメイカゴロボイル液の浄化			スルメイカゴロよりレモンエキスで溶脱した液の浄化		
	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
スルメイカ	<0.01	1.02	<0.01	<0.01	2.01	<0.01
ケンサキイカ	<0.01	1.63	<0.01	<0.01	2.11	<0.01
ヤリイカ	<0.01	0.81	<0.01	<0.01	1.25	<0.01
アオリイカ	<0.01	1.01	<0.01	<0.01	1.52	<0.01
内臓・キモの種類	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)	ヒ素含量 (ppm)	亜鉛含量 (ppm)	カドミウム含量 (ppm)
アジ	<0.01	2.85	<0.01	<0.01	2.46	<0.01
アンコウ	<0.01	0.52	<0.01	<0.01	0.32	<0.01

表12. 種々の樹脂に対するマコンブクエン酸処理液中のヒ素の吸着能試験 (マコンブの1%クエン酸処理液の樹脂通過液中の濃度: ppm)

樹脂の種類	pH 3.0			pH 5.0		
	ヒ素	カドミウム	ホウ素	ヒ素	カドミウム	ホウ素
樹脂処理前	1.02	0.18	3.00	1.02	0.18	3.00
A社製 No. A	0.01	<0.01	0.03	0.04	<0.01	0.11

A社製 No. B	0.02	<0.01	0.76	0.04	<0.01	0.05
B社製 No. 1	0.26	<0.01	0.84	0.26	<0.01	0.75
C社製 No. 1	0.26	<0.01	0.83	0.24	<0.01	0.78
D社製 No. 1	0.26	<0.01	0.36	0.26	<0.01	0.81
E社製 No. 1	0.25	<0.01	0.01	0.27	<0.01	0.03
F社製 No. 1	0.10	<0.01	0.16	0.38	<0.01	1.29

* 樹脂の安定性を考慮すると、A社製 No. A を pH3.0 で用いるのが良いと考えられる。

⑧問い合わせ先

所 属：京都大学大学院農学研究科

氏 名：東 順一

連絡先：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

電話番号： 075-753-6463 ファックス番号： 075-753-6471

e-mail：azumaji@kais.kyoto-u.ac.jp

⑨Abstracts

Title: **Remediation of Poisonous Heavy Metals contained in Sea Food Residues by Natural Resources**

Head Researcher and Affiliation: Jun-ichi AZUMA, Kyoto University

Co-researchers: Hiroaki Kanayama (Sun Actis, Co.)

Masahiro Sakamoto (Kyoto University)

Hisashi Mitsuvara (Sun Actis, Co., Ltd.)

Summary:

Although people on earth like to eat sea foods, we know which parts are edible and poisonous portions are remained as leftovers which contained poisonous heavy metals, such as As, Cd, etc. To overcome accumulation of poisonous heavy metals and achieve zero-emission by 3R (reduce, reuse and recycling), this research is intended to remediate poisonous heavy metals contained in sea food by natural resources. The results indicate that solubilization of heavy metals from scallope's viscera, pearl oyster, starfish, squid and fish gut wastes, wastes of kombu, hijiki and mozuku are possible by boiling in acidic solutions containing natural organic acids such as citric acid present in lemon juice and plum fruit juice at concentration below 1%. The residues contained As and Cd lower than 0.01ppm. Removal of heavy metals from solubilized solution is effective by using resin columns, recovering important materials such as amino acids including glutamic acid, fucoidan, mannitol, etc. Removal of large amount of salts is also carried out by electro-dialysis.