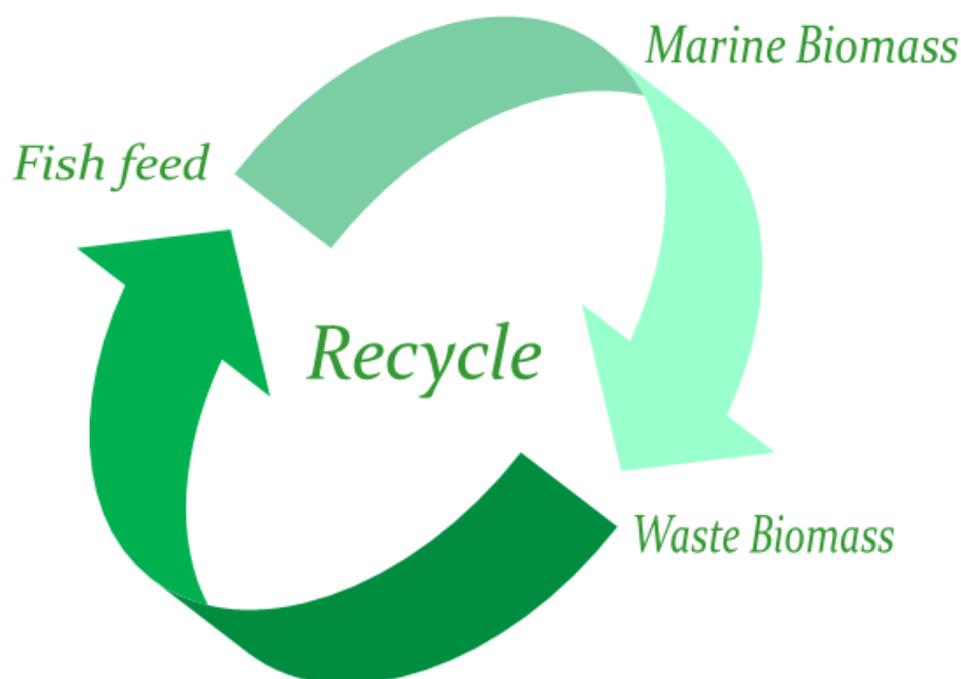


平成 21 年度農林水産省総合食料局関係事業
食品産業グリーンプロジェクト技術実証モデル事業

ほたて貝加工残さ資源化技術 普及推進検討委員会



<http://elsie.fish.hokudai.ac.jp/~seki/hotate>

■目 次

・ 本事業の目的と意義.....	1
・ 背 景.....	2
・ 競争吸着法の原理.....	3
・ ラボスケールの実験結果.....	4
・ 実証装置による試験結果.....	5
・ ほたて貝加工残さ資源化技術実証協議会・普及検討委員会会員一覧.....	7

■本事業の目的と意義

本事業は、北海道大学と環境創研株式会社が共同開発した「競争吸着法」によってホタテウロからカドミウムを除去し、養魚用飼料を製造するプロセスの実証を目的としています。競争吸着法は弱酸性～中性の温和な条件でホタテウロからカドミウムを除去することが可能で、従来法の最大の欠点であった有用成分の変性・分解が極めて少ないという利点を有しています。その結果、近年、価格の高騰が深刻な問題となっている養魚用飼料への利用が可能となり、水産業のゼロエミッションだけでなく、原料の大部分を輸入に頼っている養魚用飼料の自給率の向上への貢献が期待できます。

■背景

ホタテウロはタンパク質を豊富に含み、DHA、EPA、リン脂質等の有用な脂質も含まれていることから、さまざまな用途への有効利用が期待されています。しかし、ホタテウロには乾量基準で数十～100ppmのカドミウムが蓄積しており（図1）、これが有効利用の大きな障害となっけています（表1）。現在、青森県で約8000トン/年、北海道では約30000トン/年ものホタテウロが発生していますが、そのほとんどが有害産業廃棄物として加工業者負担で焼却処分されており、その費用（青森県：35000円/トン）が加工業者の経営を圧迫しています。

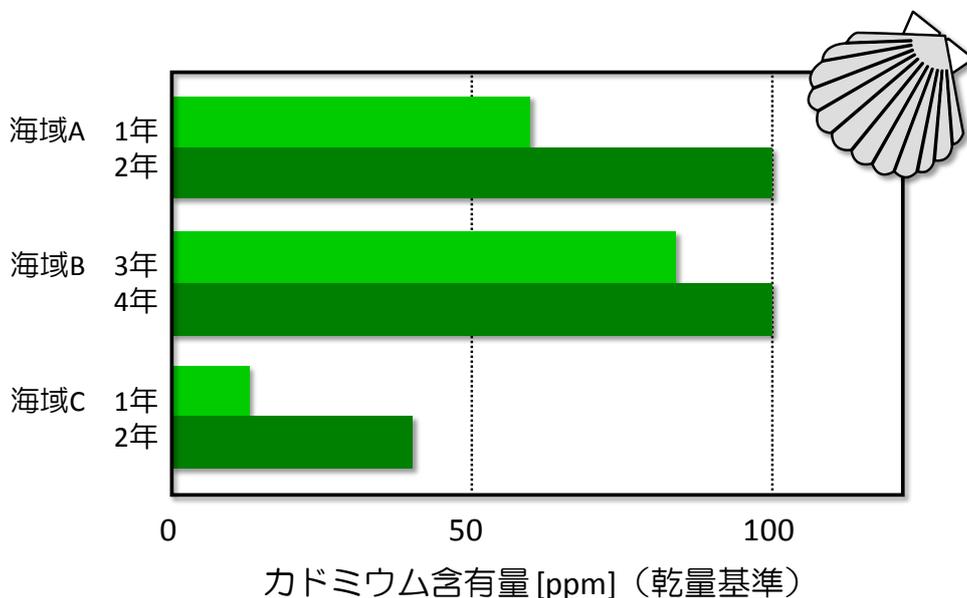


図1. ホタテウロ中腸腺のカドミウム含有量（乾量基準）
[栗原ら：北海道大学水産学部彙報，1993]

表 1. 日本における主なカドミウム基準値

玄 米	0.4 ppm
飼 料	2.5 ppm
配合飼料	1.0 ppm
肥 料	5.0 ppm

このような背景から、ホタテウロのカドミウム除去を目的とした研究が行われてきました。北海道では硫酸浸出・電気分解法によるホタテウロのカドミウム除去施設が建設されましたが、硫酸処理による有用成分の変性・分解や電極への固形分の付着によるカドミウム除去効率の低下などが原因でわずか3年で廃止となりました。その後、ホタテウロのカドミウム除去に関する研究開発は停滞し、有効な解決策はいまだに見出されていません。

一方、近年、南米における原料魚の漁獲量減少や中国における需要の急増によりフィッシュミールの価格が高騰し（図 2）、飼料の約 50%にフィッシュミールを使用する水産養殖業者の経営を圧迫しています。現在、世界の水産物生産量の約 40%を養殖生産が担っていますが、その需要は今後も増大し続け、2030 年には養殖生産の占める割合が 50%に達すると FAO が予測しています。その結果、養魚用飼料の原料であるフィッシュミールの価格も上昇を続けることが予想され、養魚用飼料の自給率を向上させることが我が国の水産食料資源を保障するための緊急かつ最重要の課題となっています。

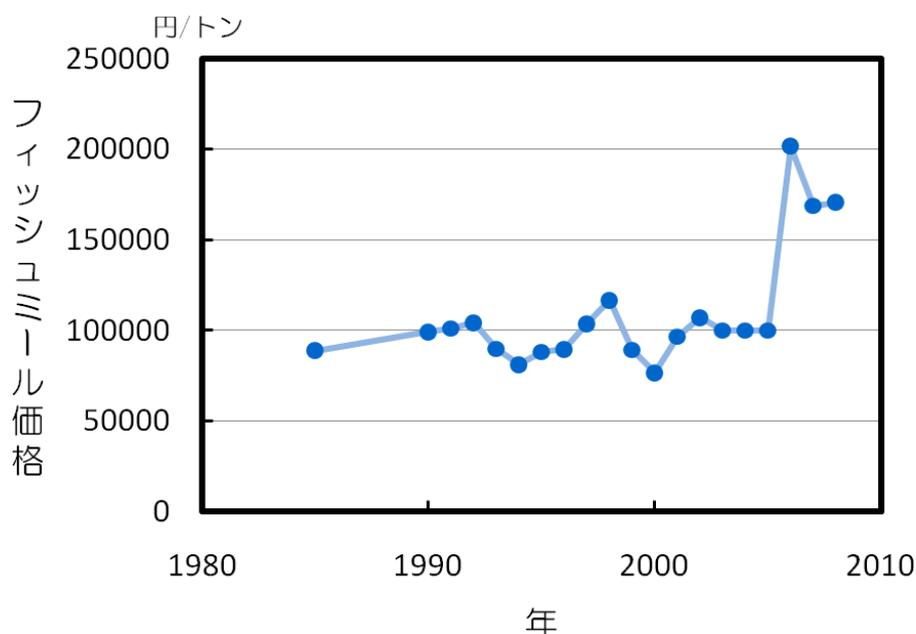
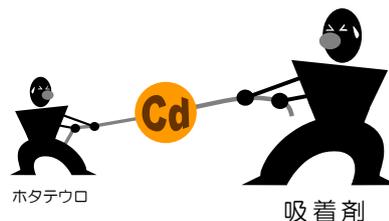


図 2. 日本のフィッシュミール価格の推移
[日本経済新聞]

■競争吸着法の原理

競争吸着法は、ホタテウロと吸着剤を混合攪拌するだけで、弱酸性～中性の温和な条件でホタテウロと水相から同時にカドミウムを除去することができる画期的な新技術です。



カドミウムはホタテウロに可逆的な吸着反応によって結合しているので、水相のカドミウム濃度が低くなると、平衡関係を保つためにカドミウムがホタテウロから水相へと溶出（脱着）します（図 3-a）。よって、原理的にはきれいな水で洗い続ければホタテウロのカドミウムを除去することが可能ですが、大量の水を必要とするので実用化は不可能です。

競争吸着法では、ホタテウロと吸着剤を混合・攪拌することにより（図 3-b）、ホタテウロから水相にわずかに脱着したカドミウムを速やかに除去し、水相のカドミウム濃度を常に低く保ちます（図 3-c）。その結果、大量の水による洗浄と同じ効果が得られ、ホタテウロと水相から同時にカドミウムを除去することが可能になります（図 3-d）。競争吸着法によるカドミウム除去の基本操作はホタテウロと吸着剤を混合・攪拌するだけなので、複雑な装置や操作を必要としません。

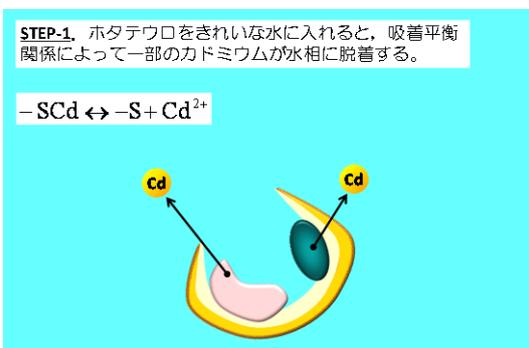


図 3-a.

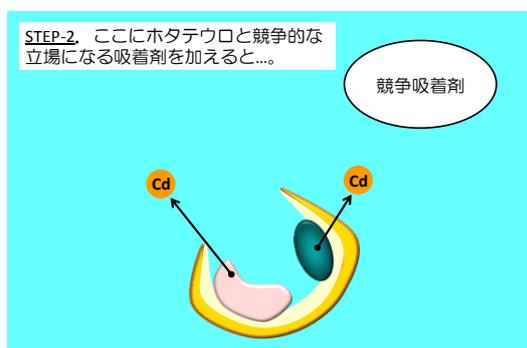


図 3-b.

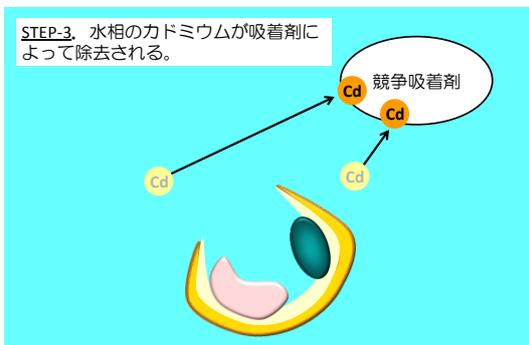


図 3-c.

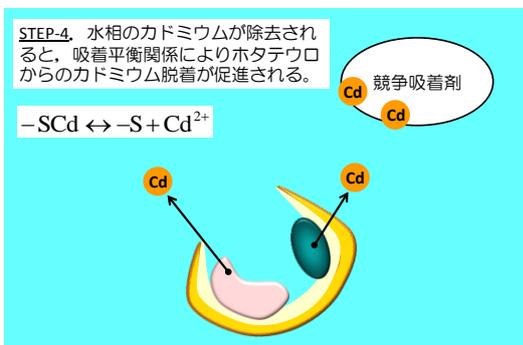


図 3-d.

■ラボスケールの実験結果

図4は、北海道大学大学院水産科学研究院で行った競争吸着法によるホタテウロのカドミウム除去実験の結果です。ホタテウロ 10 g に 60 g の水と 0.06 g のキレート樹脂を加え、60℃で 4 時間攪拌した後のホタテウロと水相のカドミウムの分布です。この実験に使用したホタテウロのカドミウム含有量は乾量基準で約 60 ppm でした。pH5 付近でホタテウロと水相の両方からカドミウムが除去されていることがわかります。中性以上の pH でホタテウロと水相のカドミウム量が増加するのは、中性以上ではホタテウロ中腸腺に含まれる金属結合タンパク質(メタロチオネイン)のカドミウム結合力が強く、カドミウムを結合したメタロチオネインが液相に溶出することが原因であると考えられます。

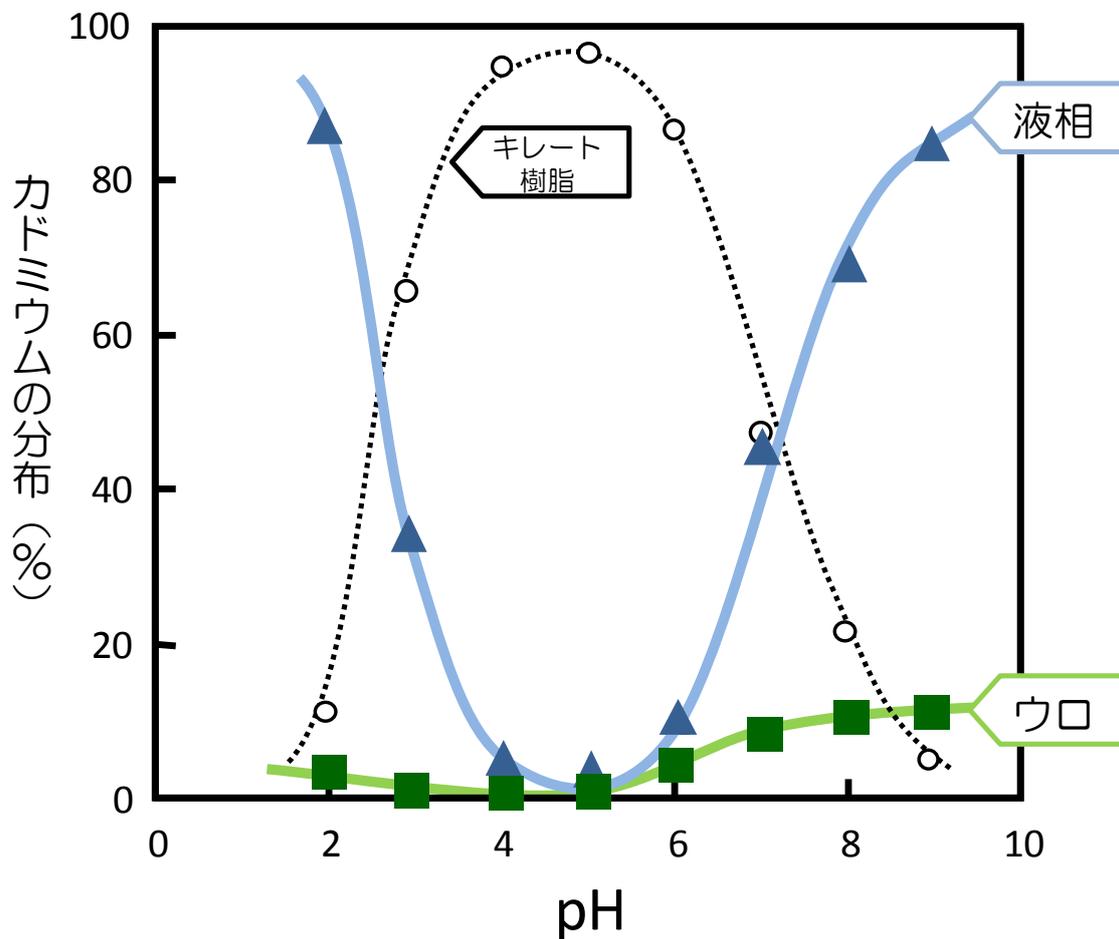


図4. 競争吸着法によるホタテウロのカドミウム除去率に及ぼす pH の影響

■ 実証装置による試験結果

図 5 と 6 は有限会社アラコウ水産に設置した実証装置と操作のフローチャートです。



図 5a 脱 Cd 装置



図 5b 乾燥機



図 5c ホタテウロ溶解槽



図 5d 乾燥後のホタテウロ

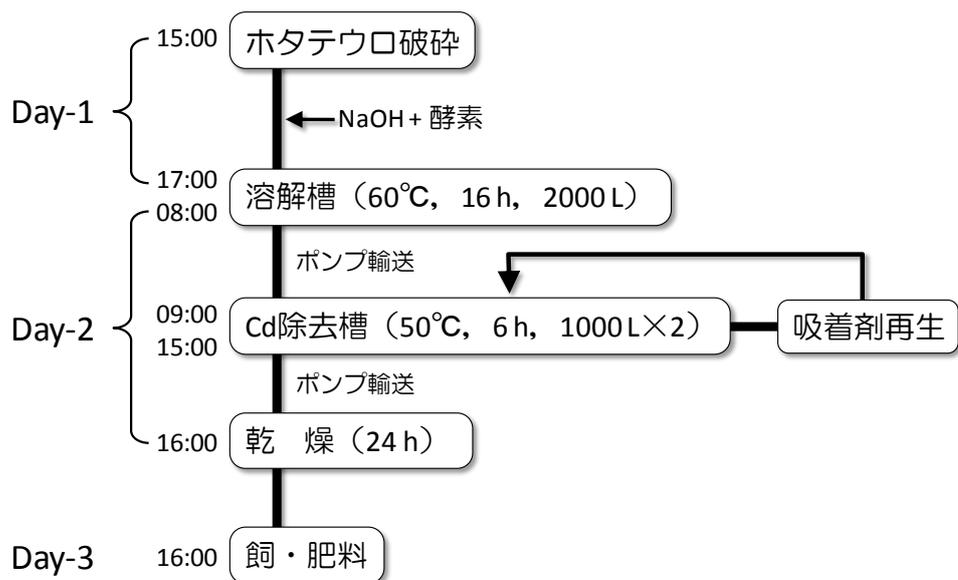


図 6. 実証試験における操作のフローチャート

図7はCd除去実証試験の結果です。生ウロ（1000 kg）とボイルウロ（200 kg）で各1回ずつ行いました。キレート樹脂添加はウロ湿重量の10%としました。

初期Cd含有量（乾量基準）は生ウロが32 ppm，ボイルウロが48 ppmでした。脱Cd操作によりCd含有量（乾量基準）が生ウロで3.5 ppm，ボイルウロで4.8 ppmとなり，約90%のCdを除去することに成功しました。

肥料のCd基準値は窒素1%当たり0.8 ppm以下で，ホタテウロの場合は窒素含有量が約10%なのでCd基準値は8 ppmとなります。本法で処理したホタテウロは，この基準値を十分にクリアしており，ホタテウロを肥料として有効利用できることが実証できました。

ホタテウロを飼料として利用する場合は，樹脂添加操作を2回繰り返すことによりCdを乾量基準で1 ppm以下まで下げることが可能です。

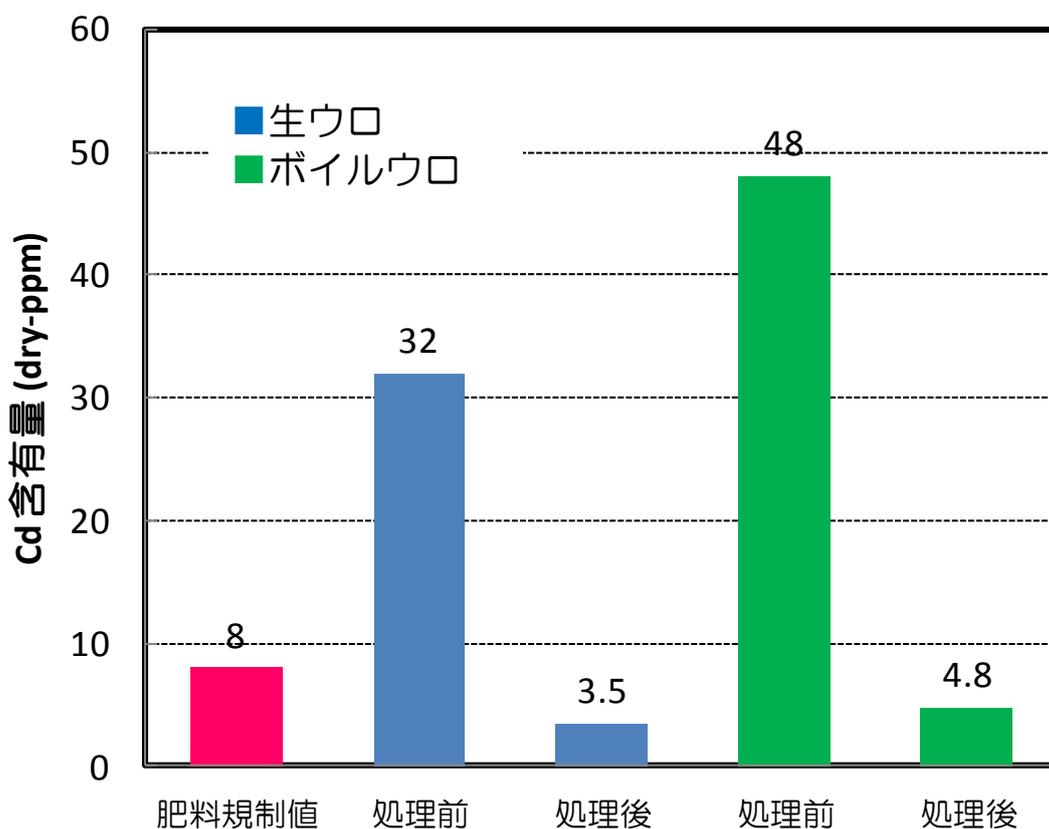


図7. ホタテウロからのCd除去実証試験の結果

■ほたて貝加工残さ資源化技術実証協議会・普及検討委員会会員

会員名(団体名)	担当者名	所属	住 所
(株)エコフロンティア	佐々木 成利	代表取締役	青森県十和田市大字相坂字白上475番地
北海道大学大学院水産科学研究院	関 秀司	教授	北海道函館市港町3丁目1-1
青森県産業技術センター	中居 久明	機械システム研究部	青森県八戸市北インター工業団地1丁目
(有)アラコウ水産	荒川 幸一	代表取締役	青森県津軽郡平内町狩場沢字堀差61-11
みちのく総合設計監理事務所	小川 洋一郎	所長	青森県十和田市大字相坂字白上475番地
環境創研(株)	川辺 雅生	代表取締役	北海道沙流郡日高町富川東5丁目22-1
(株)共立	堀田 力伸	環境事業部	神奈川県相模原市西橋本5-4-30

■実証成果報告会

日 時：平成22年3月29日（月）午前10時～11時

場 所：浅虫観光ホテル 太鼓の間（青森市大字浅虫字坂本 51-1）

講 師：北海道大学大学院・水産科学研究院 教授 関 秀司

<問い合わせ先>

株式会社エコフロンティア
佐々木成利 TEL: 0176-21-1167

環境創研株式会社
川辺 雅生 TEL: 01456-2-1877

委員会ホームページ
<http://elsie.fish.hokudai.ac.jp/~seki/hotate>