

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4632350号
(P4632350)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日(2010.11.26)

| | | | | | |
|--------------|--------------|------------------|-------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| CO2F | 1/469 | (2006.01) | CO2F | 1/46 | 103 |
| BO1D | 61/44 | (2006.01) | BO1D | 61/44 | 500 |
| BO9B | 3/00 | (2006.01) | BO9B | 3/00 | 304Z |
| CO2F | 1/44 | (2006.01) | CO2F | 1/44 | ZABE |

請求項の数 2 (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-349535 (P2004-349535) | (73) 特許権者 | 000114318 |
| (22) 出願日 | 平成16年12月2日(2004.12.2) | | ミヨシ油脂株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2006-158987 (P2006-158987A) | | 東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 |
| (43) 公開日 | 平成18年6月22日(2006.6.22) | (74) 代理人 | 100077573 |
| 審査請求日 | 平成19年11月12日(2007.11.12) | | 弁理士 細井 勇 |
| | | (72) 発明者 | 塚原 智 |
| | | | 東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ油脂株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 吉田 裕彦 |
| | | | 東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ油脂株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 桑田 和彦 |
| | | | 東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ油脂株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水産加工残滓中の重金属除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重金属を含む水産加工残滓を有機酸溶液で処理した、重金属イオンと共に、残滓微細粒子を含む残滓洗浄液を、重金属イオンは通過させるが残滓微粒子は通過させない0.001 μm ~ 10 μmの微細孔を有する精密ろ過膜、限外ろ過膜、透析膜より選ばれた電解膜で陽極と陰極間を区画された電解槽の陽極側に入れ、陰極側に電解補助液を入れて電解することを特徴とする水産加工残滓中の重金属除去方法。

【請求項2】

電解補助液が酸又はそのアルカリ塩の溶液である請求項1記載の水産加工残滓中の重金属除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水産加工残滓中に含まれる重金属の効率的な除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ホタテ貝の内蔵、イカの内蔵等の水産加工残滓中には重金属類が多量に含有されていることがあり、従来このような水産加工残滓は利用されることなく焼却、埋立等の廃棄処分をされていた。しかしながら水産加工残滓も貴重な蛋白資源であり、近年、資源の有効利用や環境保全の観点から重金属類を除去して水産加工残滓を有効利用することが必要とな

ってきている。

【0003】

水産加工残滓から重金属類を除去する方法として、特許文献1には、リン酸水溶液、有機酸、塩酸、硝酸、ホウ酸又は硫酸の水溶液を接触させ重金属を溶出させる方法が記載されている。また特許文献2には、陽極と陰極を備えた電解槽に残滓と電解液とを入れて直流電圧を印可して重金属を陰極に析出させて除去する方法が記載されている。

【0004】

【特許文献1】特開平2000-296389号公報

【特許文献2】特開平8-99001号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載されている方法では、水産加工残滓を処理した一次処理液中には、重金属類とともに水産加工残滓が微細粒子となって溶け出しているため、一次処理液中から重金属類を分離除去できれば、一次処理液中の水産加工残滓を有効に利用することができる。本発明者等は、酸溶液で残滓を洗浄処理した後の残滓処理液を、特許文献2に記載されているような電解法で処理して一次処理液中の重金属を処理液中から分離除去することを検討した。しかしながら、残滓微細粒子を含む残滓処理液を電解すると、陰極表面に残滓粒子が付着して電解効率が低下し、残滓洗浄液中の重金属が十分に除去できないという問題があった。

【0006】

本発明は上記従来課題に鑑みなされたもので、残滓を酸洗浄した後の残滓洗浄液中から重金属を効果的に除去する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

即ち本発明は、

(1) 重金属を含む水産加工残滓を有機酸溶液で処理した、重金属イオンと共に、残滓微細粒子を含む残滓洗浄液を、重金属イオンは通過させるが残滓微粒子は通過させない $0.001\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の微細孔を有する精密ろ過膜、限外ろ過膜、透析膜より選ばれた電解膜で陽極と陰極間を区画された電解槽の陽極側に入れ、陰極側に電解補助液を入れて電解することを特徴とする水産加工残滓中の重金属除去方法、

(2) 電解補助液が酸又はそのアルカリ塩の溶液である上記(1)の水産加工残滓中の重金属除去方法、

を要旨とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明方法によれば、酸溶液で残滓を処理した後の残滓処理液中の重金属を電解除去するに際し、残滓処理液中に含有されている残滓微細粒子や、可溶化した残滓蛋白が陰極表面に付着して電解効率を低下させる虞がないため、残滓処理液の電解処理を効率的に行って重金属を除去することができ、残滓処理液中に残存している未回収残滓を回収することができるため、残滓の有効利用を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1は本発明方法を実施する一例を示し、1は電解槽、2は陽極、3は陰極で、電解槽1の陽極2側と陰極3側とは、電解膜4によって区画されている。電解膜4で区画された電解槽1の陽極2側には残滓洗浄液5が、陰極3側には電解補助液6が充填される。電解膜4としては、重金属イオンは通過させるが残滓微粒子は通過させない微細孔の径が $0.001\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の微細孔を有するものが用いられる。電解膜としては精密ろ過膜、限外ろ過膜、透析膜を用いることができる。

【0010】

10

20

30

40

50

陽極 5 側に充填される残滓洗浄液 5 は、残滓を有機酸溶液で洗浄した液で、重金属イオンとともに残滓微細粒子や可溶化した残滓を含んでいる。残滓を洗浄処理するための有機酸溶液としては、蟻酸、酢酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、ピルビン酸、コハク酸、フタル酸、シュウ酸等の有機酸等が用いられるが、重金属類が除去できればいかなる酸でもよい。重金属除去後の水産加工残滓を食品として利用する場合、酸として有機酸を用いることが好ましく、特にリンゴ酸を用いると風味が良好となるので好ましい。

【0011】

水産加工残滓を酸溶液と接触させるための具体的な方法としては、処理液中に浸漬静置して処理する方法、攪拌しながら処理する方法等が挙げられるが、攪拌することが好ましい。水産加工残滓を酸溶液と接触させる時間は数分～1日程度であるが、30分～1時間が好ましく、酸溶液による処理温度はいかなる温度でもよいが、20～30 が好ましい。また水産加工残滓の質量 1 に対して、0.5～100 倍量程度の処理液を用いるのが好ましいが、重金属除去処理工程を考慮すると、3～20 倍量がより好ましい。酸処理後は、水産加工残滓と酸溶液とをそのまま電解液として用いてもよいが、好ましくは水産加工残滓と酸溶液とを分離させるのがより好ましい。処理後の水産加工残滓と残滓処理液とを分離する方法としては、遠心分離、デカンテーション、ろ過法など、処理残滓を処理液と分離できる方法であれば、どのような方法を用いても構わない。

10

【0012】

陰極 3 側に充填される電解補助液 6 としては、鉱酸、有機酸もしくはそのアルカリ塩が挙げられるが、直流電流が流れればいかなる溶液でもよい。

20

【0013】

本発明の方法では、図 1 に示すように残滓微細粒子が透過できない電解膜 4 で区画した電解槽 1 を使用する。陽極槽は残滓処理液 5 および陽極 2 から、陰極槽は電解補助液 6 および陰極 3 から構成されている。電解槽 1 の残滓処理液 5 と電解補助液 6 をスターラー等によって攪拌しながら、陽極 2 から陰極 3 へと直流電流が流れるように電圧を印加して電解処理することにより、最終的に重金属を陰極 3 に析出させる。電解処理時の電圧は、直流電流が流れればいかなる電圧でも良いが、3～10V が好ましい。また処理時の残滓処理液 5、電解補助液 6 の液温はいかなる温度でも良いが、好ましくは室温付近である。電解時間は、電圧値や電流密度、電極本数、電極間距離、電解試料中の重金属濃度にもよるが、2～24 時間が好ましい。

30

【0014】

上記のように電解処理を行うことによって陽極 2 側の残滓処理液 5 中の重金属は、膜 4 を透過して陰極 3 側に引き寄せられ陰極 3 表面に析出する。この電解によって陽極 2 側の残滓処理液 5 中からは重金属イオンが除去される。一方、残滓処理液中の残滓微細粒子は、電解膜 4 を通過することができないため、陽極 2 側の残滓処理液 5 中に残留する。重金属が除去された残滓処理液 5 中の残滓分は、ろ過、膜分離法等によって回収することができる。

【実施例】

【0015】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

40

実施例 1

脱脂したイカ肝臓 10 g を DL - リンゴ酸水溶液 90 mL (pH 4) で洗浄した後、遠心分離 (3500 rpm、10 分) して固液分離した重金属を含む DL - リンゴ酸洗浄液を、電解膜 4 として透析膜 (孔径 : 0.005 μ m) で区画された電解槽の陽極槽に 65 mL 入れ、陰極槽に DL - リンゴ酸 35 mL を満たした。陽極として白金被覆チタン電極、陰極としてステンレス鋼板電極 (SUS 304) を使用し、電極間距離 35 mm の間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧 5 V (定電圧)、20 mA で 8 時間電解を行なった後、電解前および電解後の DL - リンゴ酸洗浄液中の Cd 濃度 (mg / L) を ICP 発光分析法にて測定し、Cd 除去率を算出した。結果を表 1 に示す。

50

【0016】

実施例2

脱脂したイカ肝臓10gをリン酸水溶液90mL(pH4)で洗浄した後、遠心分離(3500rpm、10分)して固液分離した重金属を含む酸洗浄液を、セルローズ膜(孔径:0.005 μ m)で区画された電解槽の陽極槽に80mL入れ、陰極槽にはヘキサメタリン酸ナトリウム0.1%水溶液20mLを満たした。陽極には白金被覆チタン電極、陰極にはステンレス鋼板電極(SUS304)を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V(定電圧)、20mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度(mg/L)をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表1に示す。

10

【0017】

実施例3

脱脂したイカ肝臓5gを酢酸水溶液75mL(pH4)で洗浄した後、遠心分離(3500rpm、10分)して固液分離した重金属を含む酸洗浄液を、メンブランフィルター(孔径:0.45 μ m)で区画された電解槽の陽極槽に60mL入れ、陰極槽にはヘキサメタリン酸ナトリウム0.1%水溶液40mLを満たした。陽極には白金被覆チタン電極、陰極にはステンレス鋼板電極(SUS304)を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V(定電圧)、20mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度(mg/L)をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表1に示す。

20

【0018】

実施例4

脱脂したイカ肝臓5gに水75mLを加え、DL-リンゴ酸でpH4に調製した液を、メンブランフィルター(孔径:0.45 μ m)で区画された電解槽の陽極槽に入れ、陰極槽にはリンゴ酸二ナトリウム0.1%水溶液20mLを満たした。陽極には白金被覆チタン電極、陰極にはステンレス鋼板電極(SUS304)を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V(定電圧)、60mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度(mg/L)をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表1に示す。

【0019】

比較例1

脱脂したイカ肝臓20gをDL-リンゴ酸水溶液180mL(pH4)で洗浄した後、遠心分離(3500rpm、10分)して固液分離した重金属を含む酸洗浄液を電解槽に100mL入れた。陽極として白金被覆チタン電極、陰極としてステンレス鋼板電極(SUS304)を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V(定電圧)、20mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度(mg/L)をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表2に示す。

30

【0020】

比較例2

脱脂したイカ肝臓20gをリン酸水溶液180mL(pH4)で洗浄した後、遠心分離(3500rpm、10分)して固液分離した重金属を含む酸洗浄液を電解槽に100mL入れた。陽極として白金被覆チタン電極、陰極としてステンレス鋼板電極(SUS304)を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V(定電圧)、20mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度(mg/L)をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表2に示す。

40

【0021】

比較例3

脱脂したイカ肝臓20gに水700mLを加え、リン酸でpH4に調製した液を電解槽

50

に入れた。陽極には白金被覆チタン電極、陰極にはステンレス鋼板電極（SUS304）を使用し、電極間距離80mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V（定電圧）、10mAで16時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度（mg/L）をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表2に示す。

【0022】

比較例4

脱脂したイカ肝臓20gをDL-リンゴ酸水溶液180mL（pH4）で洗浄した後、遠心分離（3500rpm、10分）して固液分離したリンゴ酸洗浄液を、更に孔径0.45μmのメンブランフィルターを用いて濾過して残滓微細粒子を除去した。濾過後のリンゴ酸洗浄液を電解槽に100mL入れた。陽極として白金被覆チタン電極、陰極としてステンレス鋼板電極（SUS304）を使用し、電極間距離35mmの間隔をあけて電解槽に配置した。電解電圧5V（定電圧）、20mAで8時間電解を行なった後、電解前および電解後の酸洗浄液中のCd濃度（mg/L）をICP発光分析法にて測定し、Cd除去率を算出した。結果を表1にあわせて示す。予め残滓微粒子をメンブランフィルターで除去する方法では、新たに濾過工程が加わり、それに伴ない濾過時間もかかった。

【0023】

（表1）

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|---------------------|-------|------|------|------|
| 電解前のCd含有量 (mg/L) | 1.94 | 1.94 | 5.56 | 5.51 |
| 電解後のCd含有量 (mg/L) | 0.006 | 0.06 | 0.15 | 0.31 |
| Cdの除去率(%) | 99.7 | 96.9 | 97.3 | 94.4 |

【0024】

（表2）

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---------------------|------|------|------|------|
| 電解前のCd含有量 (mg/L) | 2.20 | 2.10 | 1.59 | 2.10 |
| 電解後のCd含有量 (mg/L) | 1.38 | 1.23 | 1.16 | 0.11 |
| Cdの除去率(%) | 37.3 | 41.4 | 27.0 | 94.8 |

【図面の簡単な説明】

【0025】

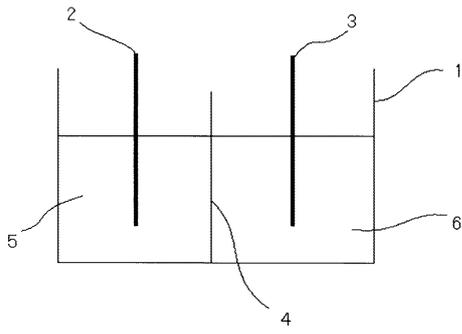
【図1】本発明方法に用いる電解装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0026】

- 1 電解槽
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 電解膜
- 5 残滓洗浄液
- 6 電解補助液

【図1】



- 1 電解槽
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 電解膜
- 5 残滓洗浄液
- 6 電解補助液

フロントページの続き

(72)発明者 松本 晁暎
東京都葛飾区堀切4丁目6番1号 ミヨシ油脂株式会社内

審査官 金 公彦

(56)参考文献 特開2000-317458(JP,A)
特開平08-099001(JP,A)
特開平11-188241(JP,A)
特開平10-165113(JP,A)
特開平04-250449(JP,A)
特開2002-194580(JP,A)
特開2000-296389(JP,A)
国際公開第2005/035149(WO,A1)
特開平09-299922(JP,A)
特開平07-080466(JP,A)
特開昭53-026272(JP,A)
特開昭52-144381(JP,A)
特開2002-336818(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|------|-------------|
| C02F | 1/46 - 1/48 |
| B09B | 1/00 - 5/00 |
| C25C | 1/00 - 7/08 |