

## 水産加工排液中の有用成分回収工程としての凍結濃縮法の検討

渡 辺 直 樹 ・ 石 川 和 芳 ・ 浜 田 篤 信

魚介類を加工する過程でアミノ酸、有機酸、核酸等の有用な成分が排水として捨てられている。排水からの有用成分の回収の試みは、資源の有効利用と云うだけでなく、排水処理技術としても重要な課題である。最近、排水中からの、有用成分の回収が試みられている。例えば、酵素による分解とその後の膜処理技術の適用等である(石川他; 1991、大堀; 1991)。それらの技術をより効率よく利用するためには、更に様々な前処理を施し効率化を促すことも重要であろう。このような観点から、本報告では凍結濃縮法を取り上げた。

### 方 法

直径18cm、高さ15cmのポリエチレン製容器に2.5ℓの各種水溶液を満ちし、 $-10\sim-1^{\circ}\text{C}$ の範囲で静置させた状態で凍結させた。

凍結完了時の容質を変える実験では、 $-3^{\circ}\text{C}$ で上方から送風して同様に実験を行った。更に、直径18mm、長さ11cmのポリエチレン製遠心管を用い、遠心管の一部を、発泡スチロールで被って遠心管内に温度勾配を設けるようにした状態で、 $-3^{\circ}\text{C}$ で凍結し、凍結完了時の溶質位置別濃度を測定した。遠心管の保温は対照(発泡スチロールで被わないもの)、保温10cm区(遠心管の上方1cmだけ残して発泡スチロールで被ったもの)、保温7cm区(遠心管の下方4cmを発泡スチロールで被った

もの)の3区を設けた。

液体としてエオシンY(分子量691)及びグリシンの1ppm溶液を使用した。

濃縮状態の評価は凍結させた円柱状の氷塊の中心を1cmの厚さに縦に切り取り、切り出された長方形の氷板を2cm角状にきりとり、それぞれを解凍した後、光電光度計で吸光度を測定した。

glycineの定量については、ニンヒドリン法を使用した。

### 実験結果

#### 1 温度と凍結濃縮状態

$-35, -10, -5, -3$ 及び $-1^{\circ}\text{C}$ で凍結した場合のエオシンの分布状態を図1に示した。

$-35^{\circ}\text{C}$ の凍結では上方にやや濃度の低い部分が、下法にやや濃度の高い部分が形成されたが、明瞭な分離は起こらなかった。

$-10^{\circ}\text{C}$ では下法中央寄りにやや濃縮された部分が形成されたが全体的には濃度勾配が小さかった。 $-5^{\circ}\text{C}$ では中心部付近の極めて狭い範囲に高濃度領域が形成されその周辺との間に大きな濃度勾配が認められた。 $-3^{\circ}\text{C}$ でも $-5^{\circ}\text{C}$ と同傾向の濃縮が認められたが、高濃度の領域は大きく、 $-5^{\circ}\text{C}$ 程の濃縮効果は見られなかった。 $-1^{\circ}\text{C}$ では更にそうした傾向が強く中心部に濃縮が認められはしたが、その効果は $-3^{\circ}\text{C}$ よりも劣った。

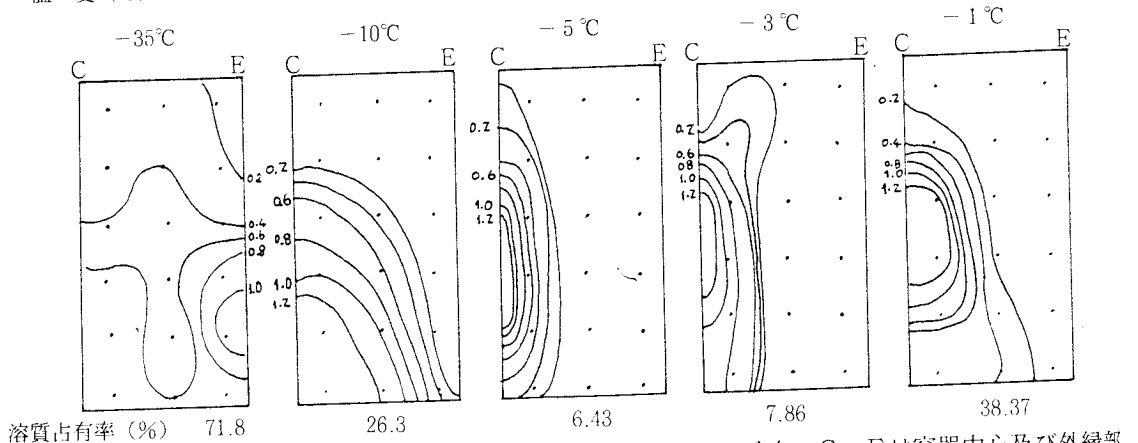


図1 エオシン溶液を円柱状容器で凍結させた状態でのエシオンの分布。C、Eは容器中心及び外縁部を示す。溶質占有率は全容積にしろる0.4ppm以上の空間

以上の結果から、各水温下の実験結果について5倍以上濃縮領域の容積（溶質占有容積率）を求めたものが図2である。最も効率よく濃縮された

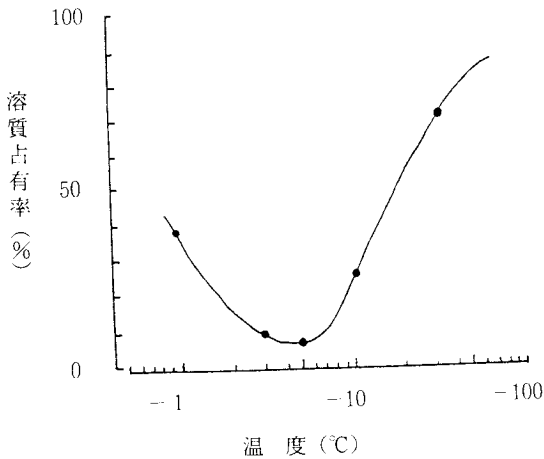


図2 温度が溶質占有率に及ぼす影響

のは-5°Cであり中心部の全容積の6.4%の範囲に溶質が移動した。-5°C以下ではより低温になる程、濃縮領域が広がり-35°Cの場合には、溶質は全容積の約70%の範囲に分散した。また-10°Cでは26.3%でやや濃縮の効率は上昇したが、4倍濃縮が限界とみられた。

逆に温度が-5°C以上に上昇した場合にも、濃縮の効率は劣るようであった。-3°Cでは全容積の15%の範囲に溶質が移動した。更に、高温の-1°Cでは20-30%に上昇した。以上の結果から、ここで採用した静置した状態での凍結濃縮法では-3から-5°C付近に濃縮効率の高い温度帯があり、特に-5°Cでは約15倍濃縮の可能性が示唆された。

## 2 溶質の種類と濃縮の状態

以上はエオシンを用いた実験であるが、他の物質での若干の検討を行った。

凍結濃縮法は、凝固点降下の原理に基づくものであるから、物質の種類には影響を受けず分子量が、全体の反応を支配しているものと考えられる。

この点を確かめる目的で、ここでは glycine を用いて-3及び-1°Cで濃縮実験を行った。結果は図3の通りである。濃縮の状態は前述のエオシンの場合とほぼ同様で、円柱のほぼ中央部に glycine が移動し濃縮された。濃縮の領域（溶質占有容積率率）を図3から算出したところ-1及び-3°Cでそれぞれ12.5及び8.7%となり、エオシンをもちいた実験と殆ど同じ値が得られた。

以上の結果から、ここで取り扱っている程度の

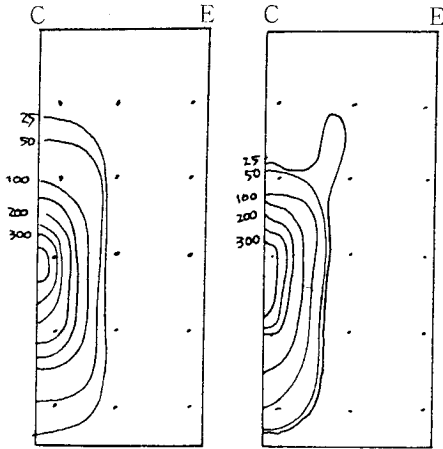


図3 グリシン溶液の凍結濃縮における溶質の分布

薄い溶液については、濃縮は物質の質にはそれ程大きく左右されないものと考えられる。したがって、無色透明な物質を凍結濃縮しようとする場合には、分子量を勘案し指標物質を極少量添加して、溶質の存在箇所を確認することもできる。

### 3 溶質の凍結位置

以上の実験は冷蔵庫の中央部に静置した状態での実験で、周辺からほぼ均等に冷却された場合の凍結状態であった。実際に凍結濃縮によって溶質をとりだそうとする場合には、溶質が中心部に濃縮されるよりは、円柱状の水の縁辺部に位置するように凍結させることが望ましい。

そこで次に凍結させた際の溶質の位置を問題とする。

1ppm エオシン溶液を使用して $-3^{\circ}\text{C}$ で上方から送風し、凍結濃縮を行い図4の結果を得た。凍結に伴い溶質の移動した位置は、中央部底面付近で濃縮の形状は前述の $-3^{\circ}\text{C}$ に静置した状態と同じであり、占有容積率も11.6%で同程度であった。この実験で明らかのように、上方から送風した場合には、溶液は冷風を上方から受けるために上方から凍結が始まり、溶質は凍結してくる水塊

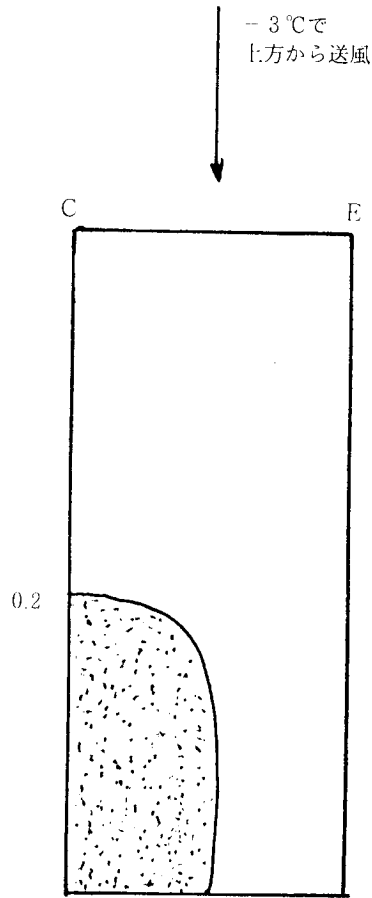


図4  $3^{\circ}\text{C}$ で上方から送風した場合の溶質の分布

に押されるように下方へと移動することになる。その結果、凍結が完了した時点での溶質の位置は最後に凍結される位置となるものと考えられる。従って、容器の形状や送風や保温等を適宜組み合わせることによって凍結完了時の溶質の位置を決定することも可能である。

この点を検討する目的で更に遠心管の一部を保温した状態で溶質の位置別濃度を測定し、図5の結果を得た。この実験の対照では凍結完了時の溶質は遠心管の中心部に濃縮されていて遠心管内の円柱状の水の鉛直方向には濃度勾配はおこってい

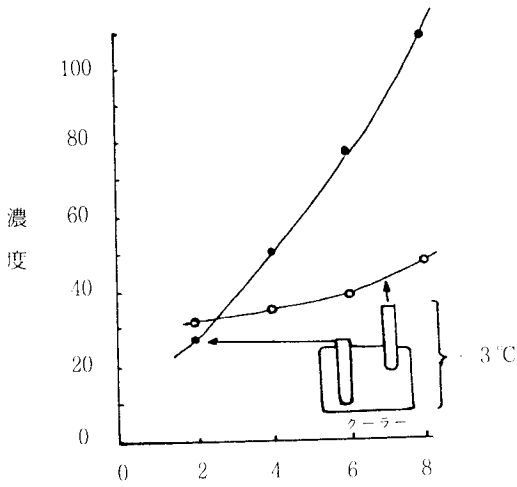


図5 遠心管内からのエオシン溶液を一部保温しながら凍結した場合の溶質の分布

ない。しかし、上方1 cmを $-3^{\circ}\text{C}$ に曝し、下方を保温した状態では、上方から凍結が進むために溶質が下方に移動し、中心部に集まるばかりでなく、鉛直方向へも移動が起こることが分かる。低温に曝す部分が多い4 cm区では凍結が遠心管の上方1/3で起こっているために鉛直方向への有効な濃縮が起こっていないことが分かる。

以上の結果から、溶液を取り巻く空間の環境を制御することによって凍結完了時点の溶質の位置を制御することも可能と考えられる。