

日本扇贝加工废弃物中镉的脱除技术研究现状

毛伟杰¹, 任惠峰², 樊佳欢¹, 胡雪琼^{1*} (1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东省水产品加工与安全重点实验室, 水产品深加工广东普通高等学校重点实验室, 国家贝类加工技术研发分中心(湛江), 广东湛江 524088; 2. 东京海洋大学海洋环境学科, 日本东京 1088477)

摘要 扇贝是日本的重要水产品之一, 其加工废弃物占总质量的30%左右, 由于其废弃物中重金属含量超标, 通常被焚烧处理, 造成了环境污染和资源浪费, 因此脱除扇贝加工废弃物中重金属的研究非常重要。日本对重金属脱除技术的研究比较重视, 进行了大量的研究。综述了日本关于扇贝加工废弃物中镉的脱除方法, 以期对我国水产品废弃物中的重金属脱除技术的研究及推广提供一定的借鉴。

关键词 镉; 扇贝; 加工废弃物; 脱除

中图分类号 S985.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)07-0073-03

Research Status of Cd Removal Technology for Scallop Processing Wastes in Japan

MAO Wei-jie¹, REN Hui-feng², FAN Jia-huan¹, HU Xue-qiong^{1*} (1. National Research and Development Branch Center for Shellfish Processing (Zhanjiang), Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Products Processing and Safety, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088; 2. Faculty of Marine Science, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo, Japan 1088477)

Abstract Scallop is one of important aquatic products in Japan. The waste of scallop during processing accounts for about 30% of the edible part, which is often burned or buried due to heavy metal exceed the standard. The processing methods not only pollute environment but also waste resources. Therefore the study of the methods for removal heavy metal are very important and are paid more attention by the researchers in Japan. In this paper, the methods of removing Cadmium from scallop processing wastes are reviewed, in order to promote the research and popularize of heavy metal removal technologies in China's aquatic products.

Key words Cadmium; Scallop; Processing waste; Removal

扇贝是日本的主要水产品之一, 是重要的养殖渔业资源, 其年产量约在 50 万 t, 主要产地是北海道和青森县, 北海道扇贝年产量约占总产量的 80%。扇贝主要由贝壳、贝柱、外套膜、生殖腺及中肠腺组成, 其中外套膜、生殖腺及中肠腺约占总重量的 30%, 这部分通常被视为扇贝加工废弃物(以下简称废弃物), 每年约有 15 万 t。贝类具有较其他水产品更为突出的重金属生物富集能力, 而中肠腺是主要的重金属富集和积蓄部位^[1], 如果被加工成饲料, 其中重金属含量会超过标准。日本农林水产厅制定的《饲料安全法》及《饲料中有害物质的指导标准》中规定鱼粉等饲料中重金属的最大许可容量: 铅为 7.5 mg/kg, 镉为 2.5 mg/kg, 汞为 1.0 mg/kg, 扇贝的中肠腺中镉的含量最高可达 100 mg/kg, 严重超标^[2]。所以包含中肠腺的加工废弃物不能直接被丢弃, 通常要经过焚烧处理。但废弃物中含有丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸等有用物质, 焚烧处理不仅造成了生物资源的浪费, 而且污染了环境, 同时焚烧处理所需费用较高(焚烧费用 2 万日元/t)^[3], 企业负担比较大。如果要对废弃物进行脱镉处理后加以利用, 不仅可以充分利用资源, 而且可以保护环境, 提高经济效益。

从 20 世纪 90 年代开始, 日本就积极探讨和研究扇贝加工废弃物或中肠腺中镉的有效脱除方法, 并取得了一定的成果。除去生物体中结合的镉, 主要有 2 种方法, 一种是通过加酸, 使和蛋白质结合的镉游离, 另一种是通过酶的作用将镉游离, 然后再通过电解、吸附、沉淀等方法收集游离态的镉。具体的研究方法有硫酸浸渍、硫酸-电解法、弱酸水洗

法、竞争吸附法、酶-微生物分解法及亚临界水处理法等。笔者就日本关于贝类加工废弃物的脱镉研究现状进行分析和综述, 以期对我国水产品加工废弃物中重金属脱除的研究及产业化提供一定的借鉴。

1 硫酸浸渍法及硫酸-电解法

Sakuta 等^[4]利用硫酸(pH 1.0)将中肠腺浸渍 24 h, 使镉和蛋白质分离, 反复水洗后, 镉的浓度从初期的 25.00 mg/kg(湿重)减少到 0.23~0.58 mg/kg, 达到饲料使用标准。但是这种方法由于酸浸渍时间较长, 在强酸长时间作用下, 废弃物中的有用成分被破坏, 影响了有效利用。另外脱镉废液不能直接排放, 需要大量的碱进行中和, 在废液处理及安全上存在较大困难。为了提高脱除效率, 减少排水负荷, Sakuta 等^[4-6]、Shimakage 等^[7]利用稀硫酸浸渍-电解析出的方法, 脱除中肠腺中的镉。将中肠腺浸渍在硫酸溶液中, 同时配置一对电极板, 加压时, 会使镉在阴极板上析出, 从而达到脱除镉的目的。试验结果表明, 在析出时间 5 h, 稀硫酸浓度 0.18 mol/L, 电压 3.4 V 时镉的脱除率可以超过 90%; 稀硫酸浓度 0.54 mol/L, 电压 4.6 V 时, 镉的脱除率可以上升到 94%。镉的脱除率随着稀硫酸浓度的增加而增大, 但是在高电压情况下, 电压为 4.2 或 4.6 V 时, 脱除率与稀硫酸的浓度无关, 均可达 95%。镉在阴极析出的速度增加, 而浸出液中镉的浓度降低。同时在 20、40、60 °C 的条件下, 无论电解时间长短, 脱除率都可以达 90%, 随着电解时间延长, 在 40、60 °C 的条件下, 脱除率为 97%~98%。这种方法能够有效脱镉。但这种方法同样存在有效成分被破坏的问题, 另外还会有脂肪附着在电极板上影响重金属的析出。在北海道利用此方法进行了工业化生产, 但是在投资 6 亿日元, 运营 3 年后因为费用过高等原因而停产。

基金项目 广东省科技厅项目(2013B051000082)。

作者简介 毛伟杰(1973—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 从事低值海洋生物资源化学成分及高值化利用研究。*通讯作者, 高级实验师, 从事水产品深加工研究。

收稿日期 2017-01-06

2 弱酸水解法

由于硫酸-电解析出法在设备的初期投资及运营等方面需要的费用较高,同时会造成废弃物中有用物质被破坏,所以弱酸脱镉成为了人们的研究热点。Nakai等^[8]对比研究了磷酸、盐酸、硫酸、硼酸、草酸、乙酸、柠檬酸、马来酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、苹果酸12种酸脱除中肠腺中镉的效果。其中柠檬酸、酒石酸、丙二酸、苹果酸对镉的溶出效果与磷酸、盐酸、硫酸等无机酸相同。但从酸的毒性、刺激性来看,柠檬酸、酒石酸、苹果酸更为适合,因为这些酸属于食品添加剂,通常被用在饮料等食品中,对人体无害。该试验选用了苹果酸,浓度 0.1 mol/dm^3 ,水洗次数为2~3次时,可以脱除中肠腺中96%的镉。脱镉后的废液利用亚氨基二乙酸型接枝聚合吸附剂吸附。Ren等^[9-10]利用弱酸法脱除废弃物中的镉,探讨了柠檬酸、醋酸的用量及水洗次数等对脱镉效果的影响,加入2%柠檬酸或醋酸处理后,镉浓度从最初的 38.9 mg/kg 降低到 29.3 mg/kg ,然后用热水洗涤1次时镉浓度降低到 14.0 mg/kg ,再次用水洗后镉的浓度降低到 0.6 mg/kg 。此结果说明弱酸也能将废弃物中的镉分离出来,考虑到成本及含镉废液的处理,洗涤次数不宜过多。酸处理后的含镉废液用 Na_2S 处理,使镉离子转化成 CdS ,然后加入10%聚氯化铝溶液(PAC)絮凝、沉淀。利用弱酸处理后废弃物中的有效成分均可以得到有效利用,方法简单,初期投入较少。在考虑到试剂、水电气等消耗后,处理1t废弃物需要13000日元的成本。

3 竞争吸附法

竞争吸附法就是在弱酸水解条件下,在水解液中加入吸附剂(竞争吸附剂)搅拌吸附废弃物中分离出来的镉。Seki等^[11]利用竞争吸附法探讨了鲑鱼内脏中镉的脱除方法及脱镉机理,将鲑鱼内脏在柠檬酸中浸渍24h后加入10%的螯合树脂,混合液中的镉浓度从 12.0 mg/kg 下降到 0.1 mg/kg 。但是因为是在废弃物浸出液中含有大量的蛋白质和脂肪等,这些容易造成树脂细孔的堵塞,使树脂的机能下降,如果要循环利用,需要对树脂进行再生,树脂再生时酸的浓度需要在pH小于1的条件下。同时树脂上结合金属离子的部位是羧基,其酸解离定数 pKa 为3~4,所以在pH3~4时镉的吸附量变化较大。

Ren等^[2]利用螯合纤维树脂对镉进行吸附,探讨了螯合纤维树脂的洗净和再生方法,通过使螯合纤维的使用量和处理次数最优化,可以使废弃物中镉的浓度降低到 0.56 mg/kg 以下。使用后的螯合纤维树脂用 1.5 mol/L 的盐酸处理后,可恢复对镉的吸附能力,同时螯合纤维可以使用的次数是30次。用蛋壳处理在螯合纤维再生过程中产生的含镉废液可以使残留在上清液中的镉浓度降低至 0.1 mg/kg 以下。Inoue等^[12]提出了利用苹果柑橘残渣代替树脂作为吸附剂吸附和浓缩的方法,在柑橘榨汁残渣中具有能和金属离子进行交换吸附的果胶酸,以柑橘残渣为吸附剂时,需要在pH6以上,要调整pH1的溶液到pH6左右需要加入大量的氢氧化钠,因此所需费用较高。同时因为在浸渍液中含有大量的蛋

白质和脂肪,为了固液顺利分离,需要加入微量的絮凝剂,絮凝剂的加入不利于处理后的废液在肥料、饲料方面的进一步利用。在后续研究中Inoue等^[13]利用苹果榨汁残渣吸附在硫酸浸出液中的镉,苹果榨汁残渣的主要成分是纤维素和半纤维素,同时有微量的果胶酸,果胶酸属多糖类,有一定的交换金属阳离子的功能,为了提高其对金属离子的吸附能力,需要将部分甲基酯通过碱化作用变成羧氧基。在利用苹果渣吸附过程中,在和酸性溶液接触的时候,中肠腺中蛋白质的一部分被分解成小肽和氨基酸,多数为碱性较强的碱性氨基酸。因此,影响苹果渣吸附剂效果的重要因素pH也可以进行自我调节,随着浸泡时间延长,pH逐渐增大到4,在pH为4时,苹果渣的吸附率可达到100%,因为不需要添加氢氧化钠来调节pH,在费用方面可大大减少。

4 酶-微生物法

利用酶-微生物法脱镉具有可在常温常压条件下进行、反应条件温和等特点。Kikuchi等^[14]利用土壤中的微生物群将中肠腺溶化,然后接种,培养硫酸还原菌,达到脱除镉的目的。但是此法中硫酸还原菌是厌氧菌,培养比较困难,还有生成的硫化镉的处理等问题。Obara等^[3]利用蛋白酶分解中肠腺,溶化后形成溶液,然后接种在自然界中分离的镉蓄积细菌,培养、吸收或者吸附溶液中的镉,离心分离后菌体细胞形成沉淀,从而达到分离的目的。利用20种市售蛋白酶进行加水分解试验,通过可溶化率探讨水解的效果,其中Sumizyme FP(新日本化学)可溶化率为83.0%、肌动蛋白酶AS可溶化率为79.8%。可溶化率越高,最终得到的有用物质的量越多,再利用的工业价值越大。但是不同的酶切断蛋白质的部位不同,即使是可溶化率相同但是镉分离率有很大不同,可溶化率不同也可以得到相同的镉分离率,所以利用复合酶处理比较合理。在含镉溶液中接种培养镉蓄积细菌*Xanthomonas*属,在镉浓度为 4.3 mg/L 的溶液中培养48h后镉浓度变为 0.3 mg/L ,镉的分离率达93%;在镉浓度为 3.6 mg/L 的溶液中培养24h后镉浓度变为 0.36 mg/L ,分离效果良好。此方法作用条件温和,废液处理简单,但是在分解液中有氨味,同时市售的蛋白酶的价格较高,在使用的蛋白酶种类和组合上还需要进一步探讨。此外,有必要进一步探索具有游离镉能力的微生物。Wakasugi等^[15]将扇贝中肠腺自我分解或加入酸性蛋白酶分解后利用电解法脱镉、中和、浓缩后加工成养鱼用的饲料。水煮的中肠腺在pH2.5~3.5、 $45\text{ }^\circ\text{C}$,生的中肠腺在pH3~4、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下自我消化的效果最好,电解条件为pH2~3,电压3.5~5.0V时,可以脱除镉。考虑到处理费用和处理时间,pH3,电压5V为最适条件。

5 亚临界水处理法

亚临界水称为超热水和高温水,是指在临界点 $374\text{ }^\circ\text{C}$ 、 22.1 MPa 以下的温度域,饱和蒸汽压以上的压力下的水,具有较强的提取作用和强水解作用。亚临界水的离子积在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 附近显示最大值, H^+ 和 OH^- 浓度约为常温的30倍,在这温度附近加水分解力最大。同时,随着温度的上升,介

电率下降,所以亚临界水具有有机溶剂的性质。Tavakoli 等^[16-18]对亚临界水对鱿鱼废弃物的处理作用进行了探讨。Umeki 等^[19]探讨了处理温度、时间、pH 等条件对扇贝中肠腺中的镉去除效果的影响,温度越高,去除效果越好,但是考虑能量消耗和机械设计,应该设定在较为合理的温度。在温度为 200 ℃时,仅用 10 min 就可以将镉完全去除,加工残渣的减少率为 20%。此方法需要注意控制 pH,最适 pH 为 4.5 ~ 5.0。亚临界水法是由水自身的反应脱镉,不需要化学药品,对环境的负担不大,因此对废弃物处理和有效利用方面被赋予很大期望。但是废弃物处理量和加水量的质量比为 1.0:0.5 时才能使镉充分分离,所以要应用到工业化生产还要考虑到加水量的问题及设备的耐用性问题。

6 结论与展望

镉属于毒性较大的重金属,对于人体有严重危害,在人体内代谢较慢,可在人体内蓄积 50 年^[20]。长期食用镉含量超标的食品,可导致镉的慢性中毒。因此对扇贝及其他水产品中镉去除技术的研究非常重要。虽然日本在扇贝中脱镉技术方面的研究时间较长,方法较多,但是在产业化应用上还有一点困难,就是因为处理费用比较高。我国也面临同样问题,我国是扇贝养殖大国,扇贝年产量 160 万 t 左右,废弃物的量也非常巨大,虽然对脱镉技术的研究比较多,但是目前还没有形成对扇贝废弃物的产业化、规模化处理。可以借鉴日本在脱镉方面的研究成果结合我国实际,研发出更加简单、方便、低价的脱镉技术,在促进扇贝加工废弃物综合利用的同时减少资源浪费,提高经济效益。

参考文献

- [1] TOMITA K, SAKUTA Y, FUJISHIMA K. Processing and utilizing technology of scallop wastes. II: Variation of heavy metals content in scallops[J]. Reports of the Hokkaido industrial research institute, 1993, 292: 1-8.
- [2] REN H F, MO U, ENOKI M, et al. Effective utilization of scallop processing waste[J]. Journal of environmental conservation engineering, 2015, 44(6): 38-45.
- [3] OBARA T, UMEHARA Y, HOKARI K. Cadmium separation from scallop waste using enzyme-microorganism treatments[J]. Journal of the Japan society of waste management experts, 2007, 18(1): 58-66.
- [4] SAKUTA Y, NAGANO N, TOMITA K, et al. Development of systems for utilization of waste products from scallop processing. III: Removal of cadmium from the mid-gut gland of the scallop[J]. Reports of the Hokkaido industrial research institute, 1993, 292: 9-12.
- [5] SAKUTA Y, NAGANO N, TOMITA K, et al. Development of systems for utilization of waste products from scallop processing. I: Removal of cadmium

- from waste of scallop by electrochemical method[J]. Reports of the Hokkaido industrial research institute, 1998, 297: 1-7.
- [6] SAKUTA Y, NAGANO N, TOMITA K, et al. Processing and utilizing technology of scallop wastes. V: Removal of heavy metals by electrochemical method[J]. Reports of the Hokkaido industrial research institute, 1995, 298: 41-45.
- [7] SHIMAKAGA K, HIRAI S, TAMAKI S. Cadmium removal from scallop mid-gut gland wastes by dilute sulfuric acid leaching electrowinning processes[J]. Resources processing, 2002, 49(3): 134-140.
- [8] NAKAI H, SEKO N, TAMADA M, et al. Study of system to utilize the waste of scallop processing: Removal of cadmium from the boiled mid-gut gland of the scallop[J]. Journal of ion exchange, 2004, 15(1): 10-15.
- [9] REN H F, OKAMOTO Y, JIA H J, et al. Removal of cadmium from scallop processing waste by washing with weak acid solution and utilization of useful constituents for organic fertilizer manufacturing[J]. Fisheries science, 2008, 74(1): 187-192.
- [10] REN H F, FUKUDA R, KOBAYASHI J, et al. Removal of cadmium from sea scallop processing waste by washing with weak acid for low cost recycle of useful biological components[J]. Journal of environmental conservation engineering, 2009, 38(2): 120-125.
- [11] SEKI H, OKADA I, MARUYAMA H, et al. Removal of cadmium from squid liver by competitive adsorption method[J]. Aquaculture science, 2006, 54(4): 449-453.
- [12] INOE K, GHIMIRE K N, MORITA O. Efficiency for removing cadmium from mid-gut in scallop viscera by use of waste of oranges[J]. Proceedings of the annual conference of the Japan society of waste management experts, 2003, 14(2): 1271-1273.
- [13] INOUE K, NATH G K, HUANG K, et al. Development of novel process for removing cadmium from scallops organ waste using apple juice residue[J]. Journal of the Japan society of waste management experts, 2006, 17(4): 299-304.
- [14] KIKUCHI S, TERADA T, SEKI C, et al. Microbial removal of cadmium from waste tissues of scallop[J]. Journal of the Japan society of waste management experts, 1997, 8(2): 65-70.
- [15] WAKASUGI M, HIRAMA M, TOMITA K, et al. Development of highly efficient feed from scallop mid-gut gland[J]. Reports of the Hokkaido industrial research institute, 2015, 314: 16-23.
- [16] TAVAKOLI O, YOSHIDA H. Conversion of scallop viscera wastes to valuable compounds using sub-critical water[J]. Green chemistry, 2006, 8(1): 100-106.
- [17] TAVAKOLI O, YOSHIDA H. Converting scallop and squid waste to valuable materials and energy resources using sub critical water technology [M]. Tokyo, Japan: CMC Publishing Co Ltd, 2007: 59-69.
- [18] TAVAKOLI O, YOSHIDA H. Application of sub-critical water technology for recovery of heavy metal ions from the wastes of Japanese scallop *Patinopecten yessoensis* [J]. Science total environment, 2008, 398(1/2/3): 175-184.
- [19] UMEKI S, YOSHII S, SAITO M, et al. Removal of cadmium from scallop wastes including mid-gut glands by subcritical water treatment[J]. Nippon suisan gakkaiishi, 2010, 76(2): 204-209.
- [20] SATARUG S, GARRETT S H, SENS M A, et al. Cadmium environmental exposure, and health outcomes[J]. Environmental health perspectives, 2010, 118(2): 182-190.

科技论文写作规范——引言

扼要地概述研究工作的目的、范围、相关领域的前人工作和知识空白、理论基础和分析、研究设想、研究方法和实验设计、预期结果和意义等。一般文字不宜太长,不需做详尽的文献综述。在最后引出文章的目的及试验设计等。“引言”两字省略。