超 高 圧 に よ る 水 産 加 工 排 水 の 処 理

梶山 昇*・今田五十樹*・安部井孝蔵*・江頭辰昭*・三宅義章*

The Treatment of Waste Water of Marine Products by High Pressure

Noboru KAJIYAMA*, Isoki IMADA*, Kouzou ABEI*,
Tatsuaki EGASHIRA* and Yoshiaki MIYAKE*

* Hayashikane Sangyo Co., Ltd., 2-4-8, Yamato-machi,
Shimonoseki-shi, Yamaguchi-ken 750

In order to reduce an amount of wastes in water exhausted by production of minced fish meat, treatments of high pressure was examined. The amounts of protein and solid matters could be reduced considerably by the pressurization up to 300 MPa accompanying with filtration, centrifugation, pH adjustment and coagulation with sodium polyacrylate or aluminum sulfate. The best condition for the effective use of recovered materials was at 400 MPa, followed by the adjustment to pH 5 and centrifugation at $3000 \times g$ for 5 minutes. This treatment reduced BOD, COD, solid and fat contents of the water and increased the transparency. Surfactant such as SDS inhibited the effects of high pressure. *E. coli* was completely killed and other general microorganisms were drastically reduced at 300 MPa.

(Received Oct. 28, 1991)

我が国の平成2年度の水産加工品生産量は727.8万トンでそのうち冷凍水産物を除いた加工品生産量は429.5万トンである¹⁾。この水産加工排水は魚の頭、内臓、骨などに派生し、洗浄排水の濃度は濃い。しかも排水の成分はタンパク質を主体とする溶解性・コロイド性の有機汚染成分が多くまた、鱗、内臓など変性・腐敗しやすいものも含んでいる。そのため未処理のまま河川・海に放出すれば大きな環境問題となる。そこで一般基準が制定され、BOD, COD 120 ppm, SS 150 ppm, 油分 30 ppm 以内に処理しなければならない。しかし、水産加工業者の大半は小規模な個人事業主が多く排水処理施設を設置することが困難な場合が多い。これは排水処理が一次処理・二次処理と2工程を経なければならないためである。即ち、一次処理では凝集剤や pH を調整することで固形物、浮遊物を除去し、二次処理で活性汚泥により排水処理を行っている²⁾。特に二次処理は生物処理であるため広い敷地が必要であり設備的に大規模なものとなる。二次処理をできるだけ小規模な設備とするためには一次

処理で多くのタンパク質・浮遊物を回収する必要がある。しかも回収するタンパク質は再利用を考慮し化学物質の混入を抑える必要がある。そこで、本研究では一次処理工程で、できるかぎり多くのタンパク質を除去するため排水に超高压処理を行いタンパク質を凝固させ除去することにより排水をより清澄な水に近づけることについて検討したので報告する。

材料及び実験方法

1. 実験排水

水産加工工場から排水されるアジすり身製造時の水晒し排水をアドバンティック No. 1 ろ紙 (TOYO) でろ過したろ液を排水として試験に供した。

2. 圧力処理

(株)神戸製鋼所製超高压装置 (φ100×300 mm 最高圧力 400 MPa) を用いた。400 MPa の圧力処理には昇圧に約2分間、減圧に約40秒必要であった。なお圧力処理は $21 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節された部屋で行った。

* 林兼産業株式会社 (〒750 山口県下関市大和町 2-4-8)

3. タンパク質定量

タンパク質は牛血清アルブミン (シグマ) を標準タンパク質とし LOWRY らの方法³⁾ により測定した。

排水のタンパク質は $0.40 \pm 0.05\%$ (w/w) であった。

4. 蒸発残さ

105°C で 4 時間以上加熱し、完全に水分を取り除いた後、デシケーター内で放冷後計量し、残さの重量を求めた。試料に含まれる残さの割合を蒸発残さとした。

排水の蒸発残さは $0.60 \pm 0.05\%$ (w/w) であった。

5. 凝集剤

種々の条件で圧力処理後、ポリアクリル酸ナトリウム (Sodium Polyacrylate, 以下 SPA と略す, 日本化薬) 250 ppm, または硫酸アルミニウム 2 000 ppm 添加後, 10 分間, 150 rpm で攪拌 (HEIDON, スリーワンモーター) した。攪拌後, 1 000×g, 5 分, 4°C で遠心分離し, 上澄み液のタンパク量, 蒸発残さを測定した。

6. 一般生菌数及び大腸菌群の測定

一般生菌数測定用標準寒天培地 (栄研) 23.5 g を 1 l の蒸留水に加え, 加温溶解後 121°C, 15 分間滅菌を行った。この培地を 50°C 前後に保ち, 圧力処理した排水 1.0 ml の入った滅菌済みシャーレに約 20 ml 注入し凝固させた。25°C で 24 時間培養し生じたコロニー数を計測し一般生菌数とした。

大腸菌群測定は大腸菌群測定用デゾキシコレート培地 (栄研) 45.0 g を 1 l の蒸留水に加え加温溶解した。圧力処理した排水 1.0 ml をシャーレに入れた後培地約 20 ml 注入し凝固させた。37°C で 24 時間培養し赤色のコロニー数を計測し大腸菌群とした。

7. 化学的酸素消費量 (COD) 及び生物化学的酸素消費量 (BOD) の測定

COD 及び BOD 測定は工場排水試験方法 JISK 0102⁴⁾ により, 100°C 過マンガン酸カリによる酸素消費量及びウインクラアジ化ナトリウム変法によった。

8. 色度・濁度

圧力処理した排水を所定の方法で処理し色度・濁度計 ((株) 共立理化学研究所, 型色 WA-PT-4) で測定した。

9. 浮遊物

グラスファイバーフィルター (Whatman GF/B) を 105°C で 2 時間乾燥しデシケーターで放冷後計量した。このフィルターを用い試験水を数回ろ過した。グラスファイバーフィルターをろ過器からはずし時計皿で 105°C 2 時間加熱した。デシケーター内で放冷後計量した。フィルターに回収された懸濁物質の重量を求め, ろ過した試験水の量から浮遊物の割合を求めた。

10. 透視度

試料を透視度計に満たし底部の排出口から試料を流出させ底部の 2 本線がはっきり観察できる高さを測定した。この時の高さ 10 mm を 1 度とした。

結果と考察

1. フィルターを用いるタンパク質の除去

各圧力で処理した排水をフィルターで処理した。Fig. 1 に示したように 300 MPa, 10 分間の圧力でタンパク質の約半分が除去された。400 MPa の圧力では 1/3 のタンパク量となりペーパーフィルターで大部分が除去されることからタンパク質は圧力により凝集し, 巨大化すると思われた。林⁵⁾ は圧力を食品に利用することを提案したがその利点として圧力はタンパク質のような高分子に影響を与えるがビタミンなどの低分子には影響を与えないことを掲げている。400 MPa の圧力処理によっても除去率が低かった蒸発残さの大部分は, 油脂, 無機物質, 低分子の有機物質と考えられる。

2. 遠心分離機を用いるタンパク質の除去

排水を工場で大量に処理することを考えると排水中のタンパク質は凝集し回収されやすい大きさであることが重要となる。回収可能なタンパク質の大きさの基準として工業用遠心分離機 (最高回転数 3 000×g) で沈殿として回収できなければならない⁶⁾。そこで遠心分離によ

Fig. 1 The amounts of protein and solid materials in waste water after the treatments of high pressure and filtration

Pressurization : 10 min. $21 \pm 1^\circ\text{C}$

(●) protein

(○) evaporation residue

るタンパク質の除去率を求めた。Fig. 2 に示したように圧力処理した排水のタンパク質は $1000\times g$ で約 30%, $3000\times g$ で 18% と大幅に減少した。分析用遠心分離機の結果を単純に工業用遠心分離機に当てはめることには問題があるが、圧力処理排水が工業用遠心機で処理できる可能性を示している。

3. pH 調節によるタンパク質の除去

魚肉タンパク質の等電点は pH 5 付近であることはよく知られている⁷⁾。そこで魚肉タンパク質を多く含む水産加工排水は pH を 5 付近に下げタンパク質を除去するという方法が用いられている⁶⁾。圧力処理した排水の pH を調整し遠心分離後タンパク質の除去を試みた。Fig. 3 に示したように 100 MPa の圧力ではタンパク質の除去率は未処理とほとんど差は認められなかった。300, 400 MPa の圧力処理では pH 5.0 においてタンパク質の除去率がやや高くなるものの他の pH と比較して著しい効果はなかった。水産加工排水処理ではほとんど pH 調整によるタンパク質の除去⁶⁾を行っているが、当研究試料に pH 調整の効果は余りないといえる。

4. 凝集剤添加によるタンパク質の除去

魚肉タンパク質は pH を等電点付近に下げることにより沈殿を生じるが沈殿は小さく遠心分離だけでは完全に除去できない⁶⁾。pH 調整後ポリアクリル酸ナトリウム (SPA)、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄⁹⁾を添加し

Fig. 2 The amounts of protein in waste water after the treatment of high pressure and centrifugation

Pressurization : 10 min. $21\pm 1^\circ\text{C}$

(●) $1000\times g$

(○) $3000\times g$

タンパクを凝集させた後回収・除去するという方法が用いられている。そこで圧力処理した排水に 3 種類の凝集剤を添加した。Fig. 4 に示したようにタンパク質の除

Fig. 3 The protein content in waste water after the treatment of high pressure and pH adjustment

100% was at pH 7.0

Pressurization : 10 min. $21\pm 1^\circ\text{C}$

(●) control (○) 100 MPa

(▲) 300 MPa (△) 400 MPa

Fig. 4 The amounts of protein and solid materials in waste water after the treatments of high pressure and addition of sodium polyacrylate

Pressurization : 10 min. $21\pm 1^\circ\text{C}$

Sodium polyacrylate : 250 ppm

(●) protein

(○) evaporation residue

去率は SPA を添加することにより増大した。pH 調節または遠心分離による除去と大差はなかったが、蒸発残さは約 1/2 まで減少した。これはタンパク質が凝集剤で凝集するときに他の成分も引き込むため蒸発残さも減少したと考えられた。硫酸アルミニウム、塩化第二鉄を凝集剤として用いた場合も SPA と同様な結果が得られたがタンパク質除去という点では SPA が優れていた（データは示していない）。

圧力処理によるタンパク質の凝集は圧力時もしくは圧力解除時に生じる。そこで、排水にあらかじめ凝集剤を添加し圧力処理を行えばより大きな凝集物が形成される可能性が考えられたが、SPA 添加した排水は 400 MPa、10 分間の処理で白濁し、高い粘性が生じ高回転の遠心分離によってもタンパク質は沈殿として回収できなかった。SPA が圧力で凝集することが考えられるため、0.1~10% の SPA 水溶液を 400 MPa、10 分間処理したところ、粘度は大幅に増加したものの白濁は生じなかった（データは示していない）。SPA のゲル化は繊維素グリコール酸ナトリウムやアルギン酸ナトリウムのような吸水膨潤によるものではなく、分子内の多数のアニオン基によるイオン現象によって分子が伸長し粘性が高まる¹⁰⁾。圧力処理による SPA の粘性の増加は加圧下でこの反応が促進されたためと思われる。また、SPA はタンパク質に対して電解質として作用し、タンパク質の構造を変化させることによって食品の粘弾性を増加させる。SPA をあらかじめ排水にいれ圧力処理を施すと白濁した原因として高圧下でイオン化した SPA がタンパク質の構造を変化させたためと考えられる。

5. 圧力処理排水の BOD, COD の測定

1~4 の結果から排水の圧力処理を行うにあたって圧力処理後 (A) pH を 5.0 に調整し 3 000×g の遠心分離によりタンパク質の除去、(B) 凝集剤 SPA を加え 1 000×g の遠心分離によりタンパク質を除去、(C) (A) (B) を合わせた方法で pH を 5.0 に調整後 SPA を添加し 1 000×g の遠心分離によりタンパク質を除去。以上 3 通りの方法が最適と思われる。(A) は凝集剤を使用しないため回収タンパク質の有効利用が考えられた。(B) は凝集剤の効果により蒸発残さの減少が、(C) はタンパク質・蒸発残さの大幅な減少が予想される。そこで圧力処理した排水を (A)~(C) の 3 通りの方法で処理し一般排水基準にどの程度近づくかを検討した。まず一般排水基準の中で BOD, COD について比較検討した。Table 1 に示したように BOD, COD に関しては (A)~(C) 処理のいずれの処理でも基準値に達するこ

Table 1 The changes of BOD and COD of waste water treated with high pressure and (A)~(C)

Treatment	BOD (ppm)	COD (ppm)
Control	3 950	1 520
(A) control	3 508	1 016
(A) after 400 MPa, 10 min	1 511	658
(B) control	3 765	1 492
(B) after 400 MPa, 10 min	1 963	638
(C) control	2 143	1 040
(C) after 400 MPa, 10 min	1 887	556

(A) : pH 5.0 and 3 000×g, 5 min

(B) : 250 ppm sodium polyacrylate and 1 000×g, 5 min

(C) : pH 5.0 and 250 ppm sodium polyacrylate and 1 000×g, 5 min

とはできなかった。しかし圧力処理後 (A) 処理を行った排水は BOD が 38.3% に減少し、COD が 43.3% に減少した。圧力処理を行わなかった排水に関しては (C) 処理が最も良かったが、BOD 54.2% COD 68.4% と圧力処理後 (A) 処理を行った排水と比較するとかなり高い値となった。このように (B), (C) 凝集剤を用いる従来の方法でも BOD, COD は減少するが、回収されるタンパク質の有効利用を考慮するとできるだけ凝集剤は使用しないほうが好ましいと考えられる。

凝集剤を用いない (A) 処理を行った排水について他の一般基準項目である浮遊物、pH、大腸菌群の変化について検討した。Fig. 5 に pH と浮遊物について変化を示した。pH はほとんど変化は認められない。一方タンパク質を中心とする浮遊物は圧力の影響を受けやすく 300 MPa の圧力で 26 ppm と基準内の値となった。圧力による油分の変化では、Fig. 7 に示すように 300 MPa 以上の圧力で基準値の 30 ppm 以下となった。これは圧力によりタンパク質が変性し乳化力が高まり¹¹⁾油分とタンパク質がエマルジョンを形成したため、(A) 処理により油分は容易に除去されたと考えられる。圧力処理が食品に利用されるようになった理由として圧力の殺菌効果があげられる。しかし、圧力による殺菌効果は水系で最大限の効果がみられ実際の食品では殺菌効果に幅があることが報告されている¹²⁾。Fig. 6 に示すように 300 MPa で大腸菌群は完全に死滅した。また一般生菌数も大幅に減少した。排水処理により回収されたタンパク質は腐敗しやすいという欠点を有しているが、圧力

処理により回収されたタンパク質は大幅に細菌が減少しているため腐敗しにくく、タンパク質の有効利用が可能になると考えられる。

排水は後に河川・もしくは海に放出されることを考えると外観が透明であることが重要である。そこで圧力処

理した排水を(A)処理を行い濁度・透明度を測定した。Fig. 8 にその結果を示した。濁度は 300 MPa の圧力でほぼ 0 となり外観的にも透明であった。400 MPa 処

Fig. 5 The changes of suspended solid and pH of waste water by high pressure

Pressurization : 10 min. $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Suspended solid was measured after adjusted to pH 5.0 and centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min

(●) SS

(○) pH

Fig. 6 Effect of high pressure on oil content in waste water

Pressurization : 10 min. $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Oil content was measured after adjusted to 5.0 and centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min

Fig. 7 Effect of high pressure on the cell formed unit and coli-form bacteria in waste water

Pressurization : 10 min. $21 \pm 1^\circ\text{C}$

(●) cell formed unit

(○) coliform bacteria

Fig. 8 The changes of turbidity and transparency of waste water by high pressure

Pressurization : 10 min. $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Turbidity and transparency were measured after adjusted to pH 5.0 and centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min

(●) turbidity

(○) transparency

Fig. 9 The effect of high pressure on evaporation residue of waste water containing SDS

(I) ~ (V) were treated at pH 5.0 and 3000 × g for 5 min

(I) control (II) 400 MPa, 10 min

(III) 400 MPa, 10 min (0.001% SDS)

(IV) " (0.010% SDS)

(V) " (0.100% SDS)

理した排水は透視度が 25 度であり通常の水道水が 20~30 度であることを考えるとかなり清澄な水になったといえる。

6. 界面活性剤による凝集阻害

圧力によるタンパク質の凝集は疎水結合が主な結合であるといわれ¹³⁾、疎水結合を妨害する物質が含まれる場合圧力による排水処理は困難となる。疎水結合阻害を起こす可能性が高いと考えられるものに洗剤があげられる。SDS を用いて圧力処理にどの程度影響が現れるか調べた。Fig. 9 に示すように加えた SDS 量を差し引いて計算したにもかかわらず 0.1% 以上 SDS が排水に含まれた場合、蒸発残さは未処理の排水と同じ値を示した。これは、圧力下でのタンパク質の疎水結合が SDS により阻害されたためタンパク質の凝集は生じなかったと考えられる。

以上の結果より超高压を水産加工排水に用いることは有効であることが判明した。しかし、現在開発されている連続処理装置は排水処理を行うには高価であり、処理量も少ない。食品用高压機械ではないが連続的な液体の高压処理という点で考えた場合、高压洗浄機の利用ということが考えられる。しかし、現在ある高压洗浄機の最高圧力は 100~200 MPa 程度であり、あまり効果は期待できない。というのは Fig. 2, 4, 5 で示したように 100 MPa 処理した排水ではタンパク質の回収率が減少

しているためである。その原因として 100~200 MPa の圧力で可逆的にタンパク質が変性しコンホメーションが変化し¹³⁾回収されにくくなったのではないかと推測される。しかし、処理量という点から考えると高压洗浄機は大量処理に適しているため今後の技術開発が期待される。

要 約

(1) 圧力処理した水産加工排水は pH 5.0 に調整後 3000 × g, 5 分間遠心分離する方法が最も有効であり、通常使用される凝集剤を用いることなく処理することが可能であった。

(2) 400 MPa の圧力で処理した水産加工排水の BOD, COD 値は未処理の 38.3%, 43.3% に減少するが基準値には達しなかった。

(3) pH, 浮遊物, 油分, 大腸菌群は圧力処理により基準値に達した。特に大腸菌群は激減した。

(4) 排水に洗剤のような界面活性剤が 0.1% 以上含まれると圧力効果は大幅に減少した。

終わりに、本研究に対して有益なご助言とご校閲を頂きました農林水産省食品総合研究所野口明德博士に心から深く感謝いたします。また、超高压装置を快く使用させてくださいました山口県工業技術センター三好潔治氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 農林水産省情報部資料。
- 2) 影山済美・今村 薫：用水と廃水, 14, 8 (1972)。
- 3) LOWRY, O.H., ROWERBROUGH, N.J., FARR, A.L. and RANDALL, R.J.: *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951)。
- 4) 工場排水試験方法専門委員会：工場排水試験方法, JISK 0102, 第 5 版 (日本規格協会・東京) 1971。
- 5) 林 力丸：食品と開発, 22, 55 (1987)。
- 6) 石川 静宏・三宅義章・江頭辰昭：New Food Industry, 12, 5 (1970)。
- 7) 志水 寛：調理科学, 8, 184 (1975)。
- 8) 小野秀雄：用水と廃水, 14, 6 (1972)。
- 9) 穂積 準：水処理技術, 29, 2 (1988)。
- 10) 近藤喜七郎：食品衛生学雑誌, 5, 189 (1964)。
- 11) KAJIYAMA, N., ISOBE, S., UEMURA, K. and NOGUCHI, A.: *J. Food Science*, 投稿中。
- 12) 林 力丸：食品と開発, 23, 40 (1988)。
- 13) JAENICKE, R.: *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 10, (1981)。

(平成 3 年 10 月 28 日受理)