

みかん缶詰製造における剥皮液の利用に関する研究— I

みかん缶詰製造排水の汚濁量並びに組成

毛利 威徳・加山 浩之・村田 晴代・宮田 京子

Studies on the Utilization of Peeling Mixture for Canning of Mandarin Orange— I

Component of Waste Water from Canning of Mandarin Orange

Takenori Mouri, Hiroyuki Kayama, Haruyo Murata and Kyoko Miyata

The purification of waste water from canning of mandarin orange is very difficult, because the component of waste water is not digested by activated sludge.

For solving the cause of its difficulty, the component of waste water from canning of mandarin orange was analyzed by Mizuno's method.

COD and uronic acid values of waste water from canning of "Wase" mandarin orange ranged from 6.8 to 7.8 kg/t and 4.8 to 5.3 kg/t, respectively, and these values of waste water from canning of ordinary mandarin orange ranged from 12.8 to 14.9 kg/t and 7.4 to 7.6 kg/t, respectively.

The soluble portion of the acid-peeling mixture used for ordinary mandarin orange contained about 520 mg% of low molecular carbohydrates (about 200 or less m.w) and about 22 mg% of high molecular ones (about 7500 or more m.w), and that of the alkali-peeling mixture contained 292 mg% and 196 mg%, respectively. On the other hand, these values of peeling mixture used for "Wase" mandarin orange were about half value of those for ordinary mandarin orange.

みかん缶詰の排水処理は活性汚泥菌に消化吸収されない有機物の為に生物処理が困難である^{1,2}。みかん中の多糖類及びその他の有機物がみかん缶詰の製造方法やみかんの産地及び種類によってどのように変化するか、又、排水中の多糖類やその他の有機物の性状についての報告がない為、排水中の多糖類やその他の有機物の性状を調べることは、製造方法や排水処理方法を検討するために必要であると考えられる。

本報ではみかん缶詰製造方法別の有機物量及び温州みかんの種類別有機物量や炭水化物について検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 実験材料

温州みかんの早生及び普通種は11月上旬と12月中旬に佐賀、愛媛、福岡、香川の県内で収穫されたものを缶詰原料とした。又、みかん排水は(2)で示すみかん缶詰製造方法で当短大と缶詰工場に於いて製造し、その製造工程から出てくる排水を使用した。

2. みかん缶詰の製造方法

缶詰製造講義³⁾と大塚⁴⁾の方法に準じて、みかん缶詰を製造した。両者の違いは次のようである。

即ち、従来法は内皮剥皮のために塩酸を使用するが、大塚の加熱一液法は90°C40秒加熱する。又、剥皮液は前者は苛性ソーダを、後者は苛性ソーダとリン酸3カリウムを使用する点異なる。酸剥皮液、アルカリ剥皮液及び加熱一液法剥皮液の組成は、酸剥皮液0.7~1.0%塩酸、アルカリ剥皮液0.2~0.6%苛性ソーダ、加熱一液法剥皮液0.2~0.5%苛性ソーダと0.3~0.5%リン酸3カリウム、以上の剥皮液を使用した。当短大でみかん缶詰製造に使用したミニプラントは、みかん原料50~60kgを製造出来るミニプラントを使用した。又、みかん缶詰工場は1日に原料を80~100t処理製造されている工場を使用した。

3. 排水分析

JIS法⁷⁾に準じて、pH, COD, BOD, SS等排水の分析を行なった。

3-2) 剥皮液中の炭水化物の分別並びに定量

2項の従来法や加熱一液法で得られた内皮剥皮液を遠心分離機〈久保田製〉にて10,000 r.p.m 30分間遠心分離し、上澄液は可溶性分、残渣は不溶性分とし、可溶性分はSephadex G-50〈2.5×100cmのカラム〉を使用してゲルろ過を行ない、それぞれの画分をフェノール硫酸法⁶⁾及びカルバゾール硫酸法⁷⁾で定量した。不溶性分は水野⁸⁾の方法で分画した。

3-3) 炭水化物の定量

Fig. 1に示した系統的分別定量に従って定量した。

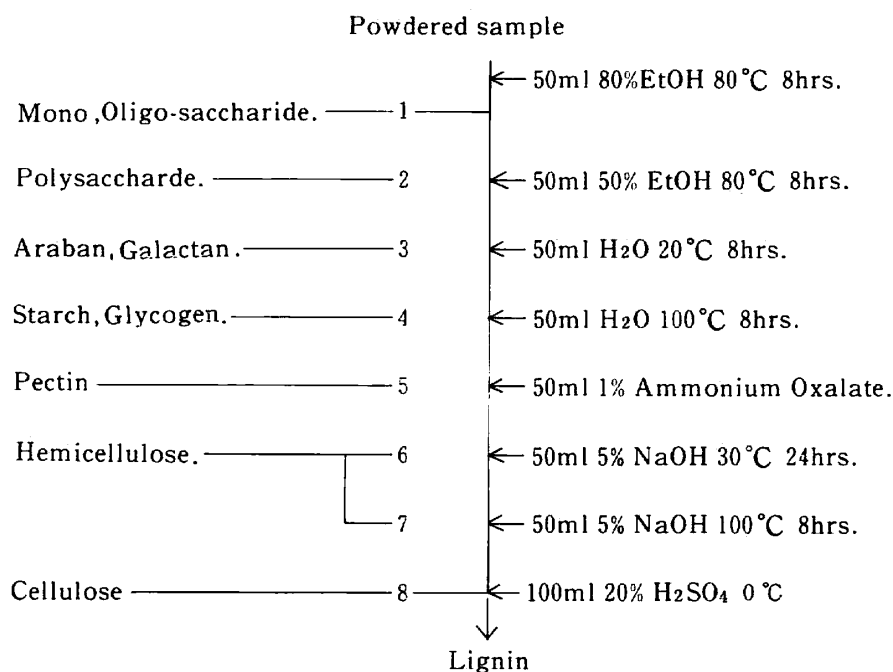


Fig.1 Procedure for fractionation of carbohydrates.

4. 一般分析

一般分析は常法により測定した。

5. 粘度の測定

剥皮液をガーゼでろ過し、改良した50mlホールピペットを用いて常温で落下する時間を測定した。

実験結果及び考察

1. ミニプラントにおけるみかん缶詰排水の汚濁量

従来法と加熱一液法の工程別汚濁量は Table 1 の如くである。

Table 1 Components of waste water from canning of mandarin orange. (A laboratory experiment) (kg/t)

		I				II			
		BOD	COD	SS	Uronic acid	BOD	COD	SS	Uronic acid
III	Acid peeling mixture	3.3	2.5	0.6	1.4	6.2	4.8	1.9	2.3
	washing	1.4	0.8	0.3	0.4	2.6	1.5	0.6	0.6
	Alkali peeling mixture	3.7	2.9	1.2	2.2	7.0	5.4	2.2	3.5
	washing	0.8	0.6	0.2	0.8	1.4	1.1	0.4	1.0
IV	Boiling water mixture	1.2	0.9	0.4	0.07	2.2	1.7	0.7	0.1
	Chilled boiling water mixture	0.7	0.5	0.2	0.9	1.3	1.0	0.4	0.8
	Peeling mixture	7.0	5.4	2.2	3.5	13.4	10.3	4.1	5.4
	washing	1.3	1.0	0.4	0.8	2.5	1.9	0.8	1.3

I :wase mandarin orange

II :Ordinary mandarin orange

III :Conventional chemical method.

IV :“Kanetsu ichieki” method

原料 1 t 当たりの汚濁量の多いのは剥皮工程であった。従来法と加熱一液法の汚濁負荷量は、加熱一液法の方が BOD で 18~19%、COD で 13~14%、またウロン酸で 10~15% 高くなった。BOD が COD やウロン酸量より高いのは剥皮液中に含まれているリン酸が BOD 測定時の栄養源になるためと考えられる。早生温州みかんと普通温州みかんの製造工程中の汚濁量は、普通温州みかんの方が約 2 倍多くなっている。このように汚濁量が 2 倍になる理由として内皮が約 2 倍厚くなっているためと考えられる。

2. みかん缶詰工場における排水の汚濁量

従来法で、みかん缶詰の製造を行なっている工場と加熱一液法で製造している工場より採取した排水の汚濁量を Table 2 に示した。

Table 2 Components of waste water from canning of mandarin orange. (Large-scale plant) (kg/t)

		I				II			
		BOD	COD	SS	Uronic acid	BOD	COD	SS	Uronic acid
III	Rinding	1.6	1.4	0.1	0.4	3.0	2.7	0.2	0.8
	Acid peeling mixture	2.8	2.3	0.5	1.0	5.7	4.5	1.2	2.0
	Alkali Peeling mixture	3.9	2.9	1.6	1.9	7.2	5.4	2.9	2.6
	washing	3.7	1.5	0.4	0.9	6.7	2.7	0.7	1.6
	Canning	0.1	0.2	0.05	0.05	0.2	0.3	0.1	0.1
IV	Rinding	2.5	1.8	0.5	0.5	4.8	3.5	1.0	1.0
	Peeling mixture	8.9	5.1	2.2	2.5	17.2	9.8	4.6	4.8
	washing	4.9	3.7	1.1	0.9	9.4	7.2	2.1	1.7
	Canning	1.2	0.2	0.03	0.03	2.2	0.3	0.1	0.1

Table 1 で示したミニプラントでの製造工程とみかん缶詰工場での製造工程で異なるところは身割り工程である。

みかん缶詰工場でのみかん缶詰の製造方法や早生、普通温州みかんの製造工程中の汚濁量はミニプラントと変わらないが、みかん缶詰工場からの排水の汚濁量はミニプラントでの製造における排水のそれより15~30%高くなっている。このように汚濁量が高くなるのはミニプラントにおけるように原料、排水量が一定していない事と排水の採取が1時間間隔で経時的（採取間隔が長すぎる事）に採取測定されていないためであると考えられる。

3. 産地及びみかんの種類と剥皮液の汚濁量との関係

産地別及び早生、普通温州みかん剥皮液の汚濁量を Table 3, 4 に示した。

Table 3 Loading of peeling mixture of "wase" mandarin orange. (kg/t)

District	Peeling method	COD Loading	SS Lading	Uronic acid Loading
Saga	I	5.4	3.0	3.5
	II	5.4	3.0	3.6
Ehime	II	5.4	2.2	3.4
Hyogo	II	5.2	4.9	4.0
Kagawa	II	5.0	4.0	3.3

I; "Kanetsu ichieki" method"

II; Conventional chemical method.

Table 4 Loading of peeling mixture of ordinary mandarin orange (kg/t)

District	Peeling method	COD Loading	SS Loading	Uronic acid Loading
Saga	I	10.3	6.5	5.4
	II	10.5	6.6	5.8
Yamaguti	II	10.2	5.8	4.9
Hyogo	II	10.7	8.7	5.4
Kagawa	II	10.2	6.2	6.2

産地別温州みかんでは早生、普通温州みかんとの間に汚濁量の差は認められなかった。又、早生、普通温州みかんのCODは、前者で5.0~5.5kg/t、後者で10.0~10.5kg/tと約2倍普通温州みかんの方が多くなっている。

4. 剥皮液及び総合排水の一般成分

Table 5 Components of peeling mixture and waste water in canning of mandarin orange. (%)

		pH	COD	SS	Moisture	Protein	Carbohydrates
I	Acid peeling mixture	1.5	0.48	0.25	99.8	—	0.74
	Alkali peeling mixture	12.3	0.57	0.41	99.0	0.03	0.69
II	Peeling mixture	11.5	1.03	0.61	98.7	0.04	1.09
	Conventional chemical method	2.1	0.22	0.14	99.7	—	0.15
III	Kanetsu ichieki method	10.6	0.26	0.16	99.5	—	0.15

I; Conventional chemical method.

II; "Kanetsu ichieki" method

III; Total waste water.

剥皮液及び総合排水の一般分析を行なった結果を Table 5 に示した。

剥皮液及び総合排水は98~99%が水分であり，COD中の炭水化物が0.15~1.09%であり，有機物中のほとんどが炭水化物であった。したがって，その炭水化物をさらに詳細に検討した。

5. 剥皮液の可溶性分の分画並びにその組成

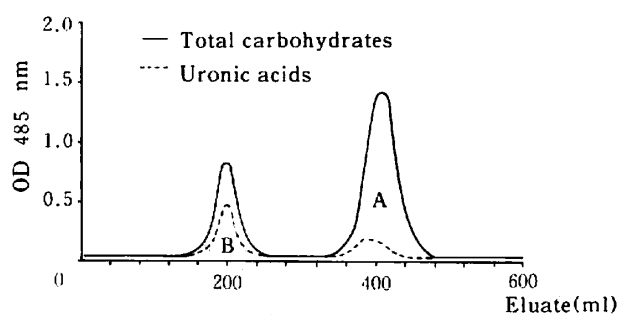


Fig.2 Gel-filtration of acid-peeling mixture.
(Conventional chemical method)
A: Low molecular carbohydrates (about 200 m.w.)
B: High molecular carbohydrates (about 7500 m.w.)

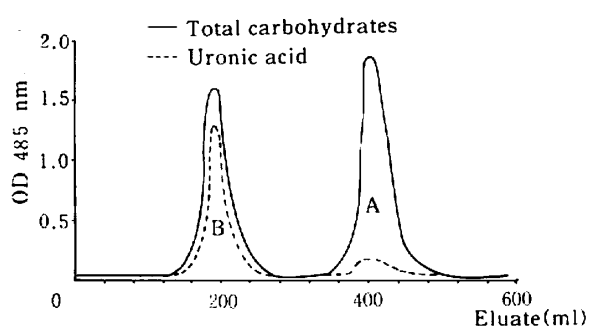


Fig.3 Gel-filtration of alkali peeling mixture.
(Conventional chemical method)
A: Low molecular carbohydrates (about 200 m.w.)
B: High molecular carbohydrates (about 7500 m.w.)

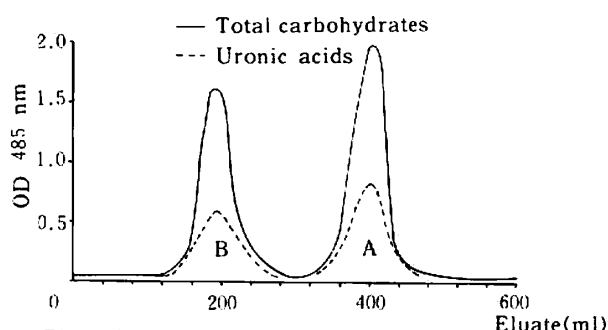


Fig.4 Gel-filtration of peeling mixture
("Kanetsu ichieki" method)
A: Low molecular carbohydrates (about 200 m.w.)
B: High molecular carbohydrates (about 7500 m.w.)

Table 6 Components of carbohydrates in soluble portion of peeling mixture. (mg%)

Peeling solution				COD	Carbohydrate	Uronic acid
I	Acid peeling mixture	III	A	315.2	358.2	68.0
			B	23.6	21.7	22.4
	Alkali peeling mixture	IV	A	577.2	529.6	100.6
			B	43.8	49.8	9.8
II	peeling mixture	III	A	94.4	122.6	23.3
			B	46.9	61.0	27.4
		IV	A	286.3	292.1	55.5
			B	192.1	196.0	88.2
		IV	A	399.5	346.0	65.7
			B	139.6	138.3	62.2
		IV	A	651.5	648.9	123.3
			B	179.0	178.3	80.2

I: Conventional chemical method.

II: "Kanetsu ichieki" method.

III: "was" mandarin orange

IV: Ordinaly mandarin orange

A: Low molecular carbohydrates (about 200 m.w.)

B: High molecular carbohydrates (about 7000 m.w.)

剥皮液の可溶性分を Sephadex G-50によりゲルろ過した結果は Fig 2, 3, および4に示した。また、それらの量は Table 6 に示した。

酸, アルカリ剥皮液及び加熱一液法の剥皮液ともに可溶性物質は, 分子量約 200以下の炭水化物と分子量約7000以上の炭水化物の2つの画分に分かれ, その量は剥皮液によって異なった。酸剥皮液は分子量約200以下の炭水化物が約90~94%, アルカリ剥皮液は分子量約200以下の炭水化物が50~67%, 又, 加熱一液法の剥皮液も分子量約 200以下の炭水化物が60~73%含まれていた。このように剥皮液中には分子量 200以下の炭水化物の方が多いたことがわかった。早生の剥皮液中の糖含量は, 普通温州みかんのそれとでは, 後者の方が約2倍多かった。分子量の大きさによる量の差は大きかった。

6. 剥皮液の不溶性分の組成

剥皮液中の不溶性分を系統的分別定量法で分画, 定量した結果を Table 7 に示した。

Table 7 Component organic substance of peeling mixture (mg%)

		Conventional chemical method				Kanetsu ichieki method	
		I		II		III	
		IV	V	IV	V	IV	V
VI	Low molecular carbohydrates (about 200 m.w)	358.2	529.6	122.6	292.1	346.0	648.9
	High molecular carbohydrates. (about 7000 m.w.)	21.7	49.8	61.0	196.0	138.3	178.9
VII	Mono saccharide	77.0	43.2	6.4	19.5	22.0	28.4
	Oligo saccharide	15.0	23.4	7.4	21.5	14.1	10.7
	Poly-saccharide	2.8	3.4	4.4	10.9	8.6	15.8
	Araban and Galactan	10.8	8.1	3.6	18.4	8.1	8.0
	Starch	4.5	5.3	9.9	25.1	28.1	32.5
	Pectin	57.3	105.3	59.3	103.1	132.4	165.6
	Hemicellulose						

I : Acid-peeling mixture

II : Alkali-peeling mixture

III : Peeling mixture.

IV : "wase" mandarin orange.

V ; Ordinary mandarin orange.

VI : Soluble portion.

VII : Uii-soluble portion.

従来法の酸剥皮液では早生温州みかんの場合, 炭水化物では0.6%, 普通温州みかんで0.8%アルカリ剥皮液では早生で0.3%, 普通で0.7%, 又, 加熱一液法では早生0.7%, 普通で1.1%であった。主な炭水化物では Mono.Oligo糖とヘミセルロースで前者は酸剥皮液では早生で69%, 普通で75%, アルカリ剥皮液では早生で66%, 普通で71%, 又は加熱一液法では早生で69%, 普通で76%を示した。後者は酸剥皮液の早生で34%, 普通で56%, アルカリ剥皮液の早生で65%, 普通で52%, 又, 加熱一液法の早生で62%, 普通で63%であった。2番目に多い炭水化物では, 酸剥皮液ではでんぷんで, アルカリなど一液ではペクチンであり, 早生ではでんぷん6.4%, 普通では4.3%, アル

カリ剥皮液の早生ではペクチン10%、普通では13%又、加熱一液法の早生で13%、普通で12%含まれていることが明らかになった。酸、アルカリ剥皮液の種類によって溶けだす炭水化物和溶けださない炭水化物があるので不溶性分の含有量が異なる。以上のような炭水化物の中で可溶性分の分子量7000以上の炭水化物と不溶性炭水化物のヘミセルロース及びペクチンが排水処理を困難にしているものと考えられる。

要 約

1) みかん缶詰製造方法によるみかん缶詰排水中の汚濁負荷量は、COD値では差はないが、BOD値では従来法のそれより20~30%加熱一液法の方が多くなった。

2) 早生温州みかんより排出されるCOD量は原料1tあたり6.8~7.8kg、ウロン酸量では4.8~5.3kgであり、普通温州みかんではCOD量が12.8~14.9kg、ウロン酸量が7.4~7.6kgであった。

3) 剥皮液の一般成分は水分が98~99%であるが、有機物のほとんどは炭水化物であった。その炭水化物は可溶性炭水化物が約70~75%であった。その可溶性炭水化物の中では低分子炭水化物の方が各剥皮液とも多いことが明らかになった。

4) 不溶性分ではヘミセルロース34~62%、ペクチン10~14%と多く含まれていることがわかった。

文 献

- 1) 毛利威徳：缶詰時報，51，913，919（1972）.
毛利威徳：缶詰時報，53，415，501（1974）.
- 2) 三島 進：缶詰時報，54，752（1975）.
- 3) 日本缶詰協会：缶詰製造講義Ⅰ，Ⅱ（1969）.
- 4) 大塚 滋：東洋食品研究所第16回顧問会議事録（1977）.
- 5) 日本規格協会：J i s - k - 0102（1971）.
- 6) Treschow.C:Dank.Bot Arkiv 6, 1（1944）.
- 7) Dubois.M:Aual Chem, 28, 350（1956）.
- 8) 水野 卓：食品工誌，11，395（1964）.
- 9) T.Bitter and H.M.Muir:Aual Biochem, 4, 330（1962）.