

## みかん缶詰製造における剥皮液の利用に関する研究— II

遠心分離法と加圧浮上分離法による剥皮液の精製並びに再利用

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— II

#### Purification of Peeling Mixture by Centrifuge and Pressure Floating Separator and Long Circulation Utilization of its Purified Solution

Takenori Mouri, Hiroyuki Kayama, Haruyo Murata and Kyoko Miyata

For an attempt to reduce the content of organic substance of waste water from canning of mandarin orange and to save the cost of production by circulating its purified solution, the conditions of the use of the waste water from canning of mandarin orange were studied.

COD of peeling mixture was about 7000 mg/liter, the temperature of peeling mixture was 35°C or less, the shape of pressure floating tank was conical, the ratio of peeling mixture to pressurized water was 1 : 2, the pressure of pressurized water from 4 to 6 kg/cm<sup>2</sup>, and the holding time of peeling mixture was from 20 to 30 minutes. Under these conditions, pressure floating separation was attempted.

In the acid-peeling mixture, COD was removed by about 10%, SS by 95% and uronic acid by 15%, in the alkali-peeling mixture, COD was removed by about 25%, SS by 96% and uronic acid by 35%, and in the peeling mixture of "one liquid method," COD was removed by about 30%, SS by 95% and uronic acid by 40%. While when the acid-peeling mixture was treated with 50000 rpm by centrifuge, COD was removed by 8 to 10%, uronic acid by 10 to 20% and SS was removed almost all, in the alkali-peeling mixture, COD was removed by 17 to 33%, uronic acid 20 to 38% and SS was removed almost completely and in the peeling solution of "one liquid method," COD was removed by 10 to 20%, uronic acid by 20 to 30% and SS was removed almost all completely.

前報<sup>1)</sup>で報告したように、従来法、加熱一液法ともに全排水の汚濁量に対して剥皮液の汚濁量(有機物)が50~60%を占める。従って剥皮液を排水中に入れないと、みかん缶詰排水処理をたやすくすることが出来る。食品工業では省力化、省資源を考えるようになり、みかん缶詰製造に於いてもクローズドシステム化が急がれるようになってきている。みかん缶詰製造工程のクローズドシステム的一端として腐敗しにくい内皮の剥皮液を再循環して利用することを考えた。剥皮液を再循環するためにはその粘度を低下させたり浮遊物質を取り除かなければならない。粘度にはウロン酸が関与していると考えられ、そのウロン酸やその他の浮遊物質を取り除く方法としては食品製造の観点から生物学的あるいは、化学的処理よりも物理的方法が望ましい。

本報ではみかん缶詰製造工程中の剥皮液を再循環利用する為に剥皮液の粘度に関与するウロン酸やその他の浮遊物質を取り除く方法について検討したので報告する。

## 実験方法

### 1. みかん缶詰製造方法

みかん缶詰製造方法は前報<sup>1)</sup>に準じた。

### 2. みかん缶詰内皮剥皮液

前報<sup>1)</sup>に準じ内皮剥皮液を使用した。

### 3. 排水分析

前報<sup>1)</sup>に準じて分析を行なった。

### 4. ウロン酸、リン酸、その他の成分

ウロン酸とその他の成分は前報<sup>1)</sup>に準じて分析を行なった。リン酸の定量はフィスクサバロフ法<sup>2)</sup>及びアーレン法<sup>3)</sup>を用いた。

### 5. 剥皮液の処理並びに再循環

ウロン酸や浮遊物質を取り除く為に遠心分離機（久保田製）と Fig. 1 に示した加圧浮上分離機（神鋼フェドラー製の試験機）を使用した。処理した剥皮液に取り除かれた浮上粕（スクム）の量

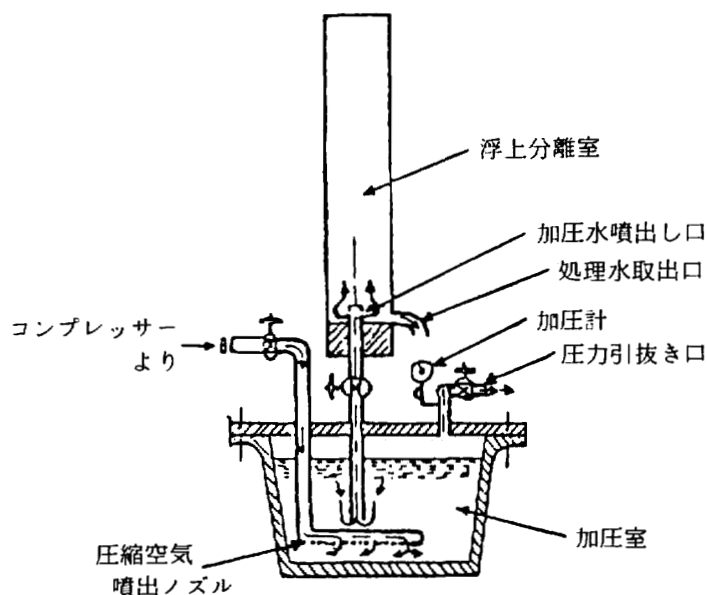


Fig.1 Pressure floating separator. (Small-scale plant)

だけ水を加え、最初に調整した剥皮液の濃度（従来法では酸剥皮液が濃度0.7~1.0%塩酸，アルカリ剥皮液が濃度0.3~0.5%苛性ソーダ，加熱一液法の剥皮液が0.2~0.4%苛性ソーダ，0.4~0.5%リン酸3カリウム）に調整して再度剥皮液として使用した。

## 実験結果

### 1. 遠心分離法による剥皮液の精製並びに再循環

遠心分離機により，5000 r. p. m, 20分の条件で剥皮液を遠心分離し，ウロン酸などを除去したのち，剥皮液の再循環利用を行なった。その結果は Table 1 の如くである。

COD, ペクチンの除去率は，酸剥皮液でCOD 8~10%，ウロン酸10~20%，SSはほとんど

Table 1 Longcirculation of peeling mixture treated by centrifuge.

	No	Initial COD(ppm)	Final COD(ppm)	Removal rate of COD(%)	Initial Uronic acid(ppm)	Final Uronic acid(ppm)	Removal rate of Uronic acid(%)
I	1 Cycle	2451	2255	8.0	3736	3344	10.5
	2 Cycle	4251	3881	8.7	5396	4619	14.4
	3 Cycle	4747	4315	9.1	5478	4432	19.1
	4 Cycle	5396	4846	10.2	5920	4730	20.1
II	1 Cycle	3073	2532	17.6	2765	2201	20.4
	2 Cycle	4456	3498	21.5	4110	2922	28.4
	3 Cycle	4613	3395	26.4	4453	2943	33.9
	4 Cycle	5366	3558	33.7	5185	3189	38.5

I; Acid peeling mixture

II; Alkali peeling mixture.

除去され、アルカリ剥皮液はCOD17~33%、ウロン酸20~38%、SSはほとんど除去された。又、加熱一液法の剥皮液でもCOD10~20%、ウロン酸20~30%、SSはほとんど除去された。スカムの量は酸剥皮液で約10%、アルカリ剥皮液で約20%であった。このように剥皮液を遠心分離処理することより従来法の酸、アルカリ剥皮液、加熱一液法の剥皮液も遠心分離で十分再循環利用することができた。

しかし、実際の装置までスケールアップするには酸やアルカリを使用するため、装置の腐食が考えられ、遠心分離機を使用することはむずかしいように思われる。従って、設備、管理の容易な又、経済的な加圧浮上機について検討した。

## 2. 加圧浮上分離法による剥皮液の精製並びに再循環

### 2-1 剥皮液の粘度と濃度の影響

加圧浮上分離処理の各粘度と濃度に対する影響を調べた。その結果はTable 2の如くである。

Table 2 Effect of organic matters and viscosity of peeling mixture on pressure floating separation.

		Initial COD (ppm)	Initial Viscosity (sec)	Removal rate of peeling solution (%)				Final COD (ppm)	Final Uronic acid (ppm)	Final Viscosity (sec)
				3	5	10	20 <sup>(mine)</sup>			
I	II	4243	—	97.5	98.0	98.0	—	3223	1581	—
		6446	—	97.5	97.5	98.0	—	4845	4974	—
		10425	—	5.0	50.0	65.0	92.5	9231	6797	—
	IV	3831	38.5	78.5	81.5	82.5	—	3010	1087	16.3
		1915	23.8	96.3	97.5	99.5	—	1575	652	13.5
II	V	16726	127.1	42.9	60.0	74.3	—	12514	6335	86.6
		8363	50.3	87.5	91.3	92.5	—	6367	3277	38.6
		4485	22.2	96.3	97.5	97.5	—	4485	1775	20.8

I; Conventional chemical method.

II; "Kanetsu ichieki" method

III; Acid peeling mixture.

IV; Alkali peeling mixture.

V; Peeling mixture.

従来法の酸、アルカリ剥皮液、加熱一液法の剥皮液ともにCOD濃度が低いほど、短時間で有機

物や浮遊物を浮上することができる。粘度についてもCOD濃度と同じく、低いほど短時間で有機物や浮遊物を取り除くことができる。みかん缶詰工程から排出される剥皮液濃度は酸剥皮液で4000 mg/l, アルカリ剥皮液で5000mg/l, 加熱一液法 10,000 mg/l では10分以上の滞留時間が必要であった。従来法のアルカリ剥皮液と加熱一液法では、後者の方が濃度が高いにもかかわらず、加圧浮上分離が容易でたやすく有機物を分離することができた。これは加熱一液法の剥皮液は粘度が低いためであると考えられる。

## 2-2 剥皮液の温度の影響

加圧浮上分離機に入れる剥皮液の温度と加圧浮上分離との関係は Table 3 の如くである。

Table 3 Effect of temperature on floating separation.

	Initial COD (ppm)	Initial Uronic acid (ppm)	Temperature (°C)	Removal rate of floating substances(%)			Final COD (ppm)	Final Uronic acid (ppm)	Absovance at 420nm (%)	
				3	5	10 <sup>(mine)</sup>				
I	II	4243.2	1951.9	20	91.9	92.5	92.5	3539.4	1581.0	—
				30	91.9	92.5	93.8			—
				40	92.5	93.5	93.8			—
				50	92.5	93.5	93.8			—
				60	92.5	93.5	93.8			—
	IV	3831.3	1565.3	4	34.5	35.3	37.5	3010.0	1087.9	0.60
				30	77.4	79.5	80.2			0.62
				35	78.5	81.5	82.5			0.62
				50	82.1	85.0	87.5			1.00
				55	83.3	87.5	88.3			1.20
I	V	7384.5	3842.5	4	50.4	51.6	52.5	4680.0	2267.1	1.1
				30	83.0	85.0	87.8			1.2
				35	83.8	85.7	88.8			1.2
				50	87.2	90.5	91.7			5.3
				55	88.3	91.6	93.4			6.5

I: Conventional chemical method.

II: "Kanetsu ichieki" method

III: Acid peeling mixture.

IV: Alkali peeling mixture.

V: Peeling mixture.

従来法（酸，アルカリ剥皮液），加熱一液法（剥皮液）ともに温度が高いほど，有機物や浮遊物は良く浮上分離する。しかし温度が高くなるほど剥皮液の色が濃くなるために35°C以下でなくてはならない。

## 2-3 加圧浮上槽の形状との関係

有機物並びに浮遊物の浮上分離に対する加圧浮上分離槽の形状の影響について検討したその結果は Table 4 の如くである。

分離槽の形状については円柱形，逆円錐形の2種について調べた。円柱形より逆円錐形の方が良く分離することが認められた。

## 2-4 剥皮液と加圧水量との関係

剥皮液と加圧水量の比を1:1, 1:2の条件で加圧浮上分離したその結果は Table 5 の如くである。

従来法の酸，アルカリ剥皮液では原水と加圧水の比が1:2以上の方が良く分離した。又，加熱

Table 4 Effect of the shape of pressure floating tank on floating separation.

		Shape of pressure floating tank	Removal rate of floating substances(%)			Final COD (ppm)	Removal rate of COD (%)
			3	5	10 <sup>(mine)</sup>		
I	II	Conical	92.5	92.5	93.8	3576.0	15.7
		Column	92.5	92.5	93.8	3570.0	15.9
	IV	Conical	73	75	77	3438.5	26.8
		Column	55	60	60	3475.0	26.1
II	V	Conical	77	80	80	5875.0	17.7
		Column	55	55	58	6121.5	14.2

I : Conventional chemical method.

II : "Kanetsu ichieki" method.

III : Acid peeling mixture.

IV : Alkali peeling mixture.

V : Peeling mixture.

Table 5 Effect of Pressurized water on floating separation.

		Pressurized water (Ratio to the mixture)	Removal rate of floating substances (%)	Removal rate of SS (%)
			(%)	(%)
I	III	0.5	90.1	90.1
		1.0	97.5	92.3
		2.0	98.1	93.5
	IV	0.5	70.5	85.4
		1.0	83.4	93.5
		2.0	91.2	97.2
II	V	0.5	80.7	88.2
		1.0	86.2	92.4
		2.0	90.5	93.2

I : Conventional chemical method.

II : "Kanetsu ichieki" method.

III : Acid peeling mixture.

IV : Alkali peeling mixture.

V : Peeling mixture.

一液法では原水と加圧水の比が 1 : 1 以上で良く分離した。

しかし、実装置の場合、原水と加圧水の比が 1 : 2 以上になると、設備が大きくなるので設備的に困難である。

#### 2-5 加圧浮上分離の加圧水の圧力並びに時間との関係

加圧浮上分離処理時の加圧水の圧力を4,6,及び8 kg/cm<sup>2</sup>にして試験を行なったその結果は Table 6 の如くである。

従来法のアルカリ剥皮液の濃度が低いにもかかわらず粘度が高いために、4 kg/cm<sup>2</sup>では十分に分離できなかったが、6 kg/cm<sup>2</sup>以上では十分分離できた。それゆえ、加圧圧力は6 kg/cm<sup>2</sup>以上の方が望ましい。分離時間については時間がたつにつれて良く分離されている。しかし、分離時間は設備の大きさに関係するため20分の時間を取ることが望ましい。従来法の酸剥皮液、加熱一液法では従来

Table 6 Effect of pressure on floating separation.

		Pressur (kg/cm <sup>3</sup> )	Removal rate of floating substances(%)		
			3	5	10 (mine)
I	Ⅲ	4	91.9	92.5	92.5
		6	91.8	92.8	93.4
		8	92.2	93.5	94.1
	Ⅳ	4	78.5	81.5	82.5
		6	79.2	82.3	84.5
		8	80.1	83.2	85.6
Ⅱ	Ⅴ	4	83.0	85.0	87.8
		6	83.4	85.2	87.6
		8	82.0	85.5	87.6

I: Conventional chemical method.

Ⅱ: "Kanetsu ichieki" method.

Ⅲ: Acid peeling mixture.

Ⅳ: Alkal peeling mixture.

Ⅴ: Peeling mixture.

法のアルカリ剥皮液より粘度が低いため 4 kg/cm<sup>3</sup> でも良く分離し、剥皮液の粘度と濃度が高くなるにつれて、加圧水の圧力を増す方が良く分離した。

#### 2-6 剥皮液の再循環利用

剥皮液と加圧水の比 1:2, 加圧水の圧力 6 kg/cm<sup>3</sup>, 温度 35°C, 形状逆円錐形の加圧浮上分離条件で従来法の酸, アルカリ剥皮液, 加熱一液法の剥皮液を加圧浮上分離し, その分離液を使用してバッチ的に剥皮を行なった。その結果は Table 7 の如くである。

Table 7 Components of peeling solution treated by floating separation plant

	No	Initial COD(ppm)	Final COD(ppm)	COD Removal rate(%)	Initial Uronic acid(ppm)	Final Uronic acid(ppm)	Uronic acid Removal rate(%)
I	1 Cycle	2403	1226	19.8	1171	577	22.8
	2 Cycle	5025	2157	20.3	1889	707	22.9
	3 Cycle	4517	1999	23.5	2097	904	34.8
	4 Cycle	4897	2231	25.3	3192	1200	36.9
Ⅱ	1 Cycle	2593	1287	30.7	2773	1422	28.4
	2 Cycle	5174	2409	33.8	3792	1979	25.9
	3 Cycle	4487	1772	34.7	4046	2009	35.7
	4 Cycle	4127	1767	39.8	4906	2173	38.0

I; Acid peeling mixture.

Ⅱ; Alkali peeling mixture.

従来法の酸剥皮液では COD で 20~25%, ウロン酸で 22~36%, アルカリ剥皮液では COD 30~39%, ウロン酸 28~38%, 加熱一液法の場合も COD 24~30%, ウロン酸 28~37% 除去された。又, SS についてはいずれもほとんど除去されることが明らかになった。この時のスカム(浮上粕)量は酸剥皮液で 9~12%, アルカリ剥皮液と加熱一液法の剥皮液は 16~26% であった。加圧浮上分離, 処理水にスカム(浮上粕)の量だけ新しいそれぞれの剥皮液を加え, さらに, それぞれの剥皮液濃度に調整, 再循環した。その結果, 十分剥皮できた。

## 要 約

みかん缶詰内皮剥皮液を再循環利用するために遠心分離法，加圧浮上分離法による精製について検討した。

1. 遠心分離法では5000r.p.m，20分の条件で遠心分離を行なった結果，酸剥皮液ではCODで8～10%，ウロン酸は10～20%除去された。
2. 加圧浮上分離法では剥皮液の粘度と濃度は低いほど，温度は35℃以下，加圧浮上分離層は逆円錐形，加圧水の量は原水と加圧水の比が1：2，加圧水の圧力4～6kg/cm<sup>2</sup>の条件が剥皮液の加圧浮上分離が良く，従来法の酸剥皮液でCOD20～25%，ウロン酸22～36%，アルカリ剥皮液でCOD30～39%，ウロン酸28～38%，加熱一液法の剥皮液ではCOD24～30%，ウロン酸28～37%除去され，いずれも加圧浮上分離処理水を剥皮液として再循環利用することが出来た。

## 文 献

- 1) 毛利威徳：食品工誌投稿中。
- 2) Fiske.C.H.and Subbarow.Y:J,Chem 81, 629 (1929).
- 3) 高橋泰常：磷酸代謝実験法 [ ] (1958).