

利用酸凝集法回收冷凍魚漿水漂水中之蛋白質

吳純衡

Recovery of Protein from the Leaching Wastewater of Frozen Surimi by Acid Coagulation

Chwen-Herng Wu

Frozen Surimi is a kind of fish product which manufactured with fish meat through leaching process. Therefore much protein is left in the waste water and cause water pollution. Fish protein is a very nice protein source for food industry, so it is necessary to recover the protein from the waste water. This paper reports the investigation on the characteristics of waste water from factories of Frozen Surimi and the study on the feasibility of applying and coagulation method to recover the protein in the waste water.

By this investigating information from five factories of Frozen Surimi in Keelung, the characteristics of waste water were concluded as follows: pH value in 6.8~7.4, total nitrogen in 105.69~208.48 mg% and solid substance in 2199~4000 ppm. There have been some factories using very simple precipitation equipment to recover protein, but getting an unsuitable result.

When using sulfuric acid to adjust the pH of waste water, the optimum condition for isoelectrical coagulation of protein of *Croakers* and *Hairtail* were 4.75 and 5.75 respectively. In the optimum conditions, the amount of protein recovery of *Croakers* and *Hairtail* were 86% and 79% of total nitrogen respectively. And amount of the crude protein of recovery material was above 65%.

前 言

目前本省冷凍魚漿加工廠之廢水，皆未經處理即流入河川，這些廢水含高濃度，易腐敗之有機質，極易引起惡臭，造成嚴重的環境污染，近年來政府、國人對於環境污染已漸漸重視，故廢水處理，是極需加以解決的問題。廢水處理費必成爲生產成本的一部份，且關係此產業能否存在之一重要因素。

煉製品加工由於原料魚肉中存在之水溶性蛋白質會降低製品之價值，故必須利用水漂加以除去。這些被除去之水溶性蛋白質約佔魚肉之30%左右⁽¹⁾。也就是說煉製品僅利用原料魚肉之%，而於製造工程中除去佔魚肉%的水溶性蛋白質，依據1979年漁業年報⁽²⁾，台灣冷凍魚漿產量約14,223公噸，故流失之水溶性蛋白質約達7,000公噸（約含80%水分）。

魚漿工廠水漂水中之蛋白質，據下關水大製造學科之分析報告稱⁽³⁾，除血紅蛋白（Hemoglobin），肌紅蛋白（Myoglobin），肌蛋白（Myogen）等水溶性蛋白質外，流出的尚含有短纖維狀之球蛋白性蛋白質（Myosin）、變性蛋白質、鹼溶性蛋白質等，其比率水溶性蛋白質約佔70~90%，球蛋白性蛋白質10~20%，變性及硬蛋白5%以下，利用酸或重合磷酸塩皆可將大部蛋白質沈澱下來。這些被廢棄之蛋白質經回收，目前試行作爲食用、飼料、肥料之研究甚多⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

到目前為止關於排水之處理方法被報告的有⁽²⁾：(1)加熱凝固過濾或遠心分離沈澱法，(2)酸凝固沈澱過濾或遠心分離沈澱法，(3)利用沈澱劑凝固沈澱過濾或遠心分離沈澱法，(4)利用沈澱劑凝固加壓浮上法。(5)電解法，(6)逆滲透壓法等。加熱凝固法，利用加熱除去之蛋白質比率因原料而異，大約70~80%，加熱所需之經費高，效果小。酸凝固沈澱法回收之蛋白質較易利用，且經費也較便宜。僅利用添加沈澱劑法除去蛋白質之效果少，若不調整PH無法充分生成沈澱。選擇適當蛋白質沈澱劑與PH，可沈澱90%以上之蛋白質。此屬於與酸沈澱法之併用法。但利用沈澱劑法回收之蛋白質甚難加以利用，故無法降低其處理成本。利用電解法來凝固沈澱廢水中之蛋白質，裝置簡單，處理能力有問題，但蛋白質之除去效果較蛋白質沈澱劑法為佳。且其電極材料尚有待今後加以探討。逆滲透法在日本現在僅有一家工廠有這種設施，故對水產加工廠之廢水處理效果尚不明瞭，其特長及原理乃其具分離精製、濃縮、廢水處理等多目地，可被利用於各種用途。其優點即其處理後之水可再利用而形成一密閉循環系統。但直接處理高BOD之一次處理排水或魚漿排水則甚困難，即其處理之排水含有機物較低之場合才有效果。此法對BOD、COD之除去率達96~99%，關於此方面之研究有待今後繼續加以探討。除逆滲透法外利用上述六種方法欲達目前所訂放流水標準，尚必須經二次處理方可，目前最有效的二次處理法乃利用生物處理法。

一般魚漿工廠經營規模皆不大，工廠範圍甚狹小，故無法負擔高額的排水處理經費，因而欲解決廢水對環境之污染問題今後必需進行(1)研究開發經濟性的排水處理設施，(2)將處理所得廢棄物加以有效利用減輕處理成本，(3)合理的減少加工過程之排水量，(4)欲達多數加工廠能共同使用二次排水處理設備應設立加工專業區，(5)給予排水處理設施低利貸款。

蛋白質為僅有生物利用生合成才能得到之物質⁽³⁾，由資源的觀點來看，是非常珍貴的物質，必需加以回收再利用。且蛋白質的營養價值在1973年之國際食品科技討論會中，已予確立。所以在現在尋求解決糧食缺乏的途徑中，回收廢水中之蛋白質除能解決廢水對環境的污染問題外，也是解決的方法之一。

因本省對此方面的研究尚不多見，就循序漸進之原則，本報告以研究在各工廠可自行進行之一次處理為目標，即就經濟性來考慮較適當之回收率，及回收物能有效的加以利用等條件，而決定利用酸凝固沈澱遠心分離法進行本省目前最主要冷凍魚漿原料魚種口類、白帶(小刀)在製造冷凍魚漿時，產生水漂水中蛋白質回收可行性之探討，茲將所得結果報告以下。

材料與方法

1 實驗材料

1-1 模擬廢水之製備⁽⁴⁾

原料魚經採肉後，稱取50公克放入裝有250ml自來水的燒杯中，利用均質機均質3分鐘，以5000 rpm遠心分離，取得上層液以東洋NO.1濾紙過濾後作為水溶性蛋白溶液供使用。

1-2 實際廢水之取得

本實驗進行期間曾先後數次至基隆市主要之五家冷凍魚漿工廠：利太、鴻明、大隆、台明、泰利等採取各加工過程所產生廢水以供分析之用。

2 一般組成定量法

試樣中之水分、粗蛋白、固形物等之定量係採用A. O. A. C.的方法行之⁽⁵⁾，PH值利用JEN-CO 671 PH meter測定。

3 凝集率⁽⁶⁾：水溶性蛋白之凝集率依以下式來計算

$$\text{凝集率}(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

A：酸凝集處理前溶液之蛋白質濃度(mg%)

B：酸礫集處理後溶液上澄液之蛋白質濃度 (mg%)

結果與討論

1 本省冷凍魚漿工廠廢水之性狀

冷凍魚漿製造業為冷凍水產業中排水問題最嚴重者，在其製造流程中，魚肉需經三至五次水漂，每次用水量達魚肉之五~六倍量。且這些大量的水漂水和魚體之洗滌水不同，不僅含魚體所有的水溶性抽出分，約含一半以上之水溶性蛋白質(含量約為普通肉的10%)及一部分之纖維性蛋白質。在本省這些含多量有機物之水漂水皆未經處理或僅經簡單之沉澱，即與其他廢水一齊排出。其排水之性狀如表1, 2所示。由此調查結果顯示本省冷凍魚漿工廠排水之PH值趨近中性，6.8~7.4，平均7.04，尚符合排水基準中PH值之規定(PH 5.8~8.6)，但較日本冷凍魚漿工廠排水之PH值5.1~7.8平均6.8稍高。此可能和本省魚漿工廠使用之原料魚鮮度是否較差有關。又排水之固形分在2199~4000ppm平均3259ppm，較日本魚漿工廠之排水則高出甚多⁽³⁾。排水之總氮量105.69~208.48mg%，且知其所含之蛋白質皆以固形物之形態被排出，此結果和日本之調查報告相同。

表1 冷凍魚漿工廠廢水之性狀

Table 1 The character of wastewater from some factories of Frozen Surimi

廠別 factories	酸鹼值 PH value	總氮量 TN mg%	固形物 SS ppm
A	6.8	180.8	2600
B	7.2	208.48	4000
C	6.9	129.16	3894
D	7.4	105.69	2199
E	6.9	143.04	3600

表2 冷凍魚漿工廠各處理過程排水之性狀

Table 2 The character of drainage at some process of a factory of Frozen Surimi

	總氮量 TN mg%	固形物 SS ppm
第一次水漂水 First leaching water	1174.08	11800
經沈澱後水漂水 leaching water after ppt.	136.24	5769
水漂水沈澱之上層液 supernatant of leaching water after ppt.	118.60	1908
排水 drainage	138.47	5473

又調查具簡易沉澱裝置之冷凍魚漿工廠結果如表 2 所示，其效果並不顯著。

2 水漂水中蛋白質之回收

因蛋白質是兩性電解質，即蛋白分子中具有氨基及羥基等二種解離基，致使溶液中之蛋白粒子帶電，帶電量及其正、負電則受溶液之 PH 值變動而變化。即在酸性時帶正電，在鹼性帶負電，而在一定的 PH 則為中性，此點即所謂蛋白質之等電點，在蛋白質之等電點溶解之蛋白粒子因不安定而凝結，致易產生沈澱。

在水產廢液中蛋白質溶存之性狀受 PH 值之影響甚為顯著⁽¹⁾，溶存之水溶性蛋白質在 PH 6.1 ~ 4.5 會引起凝集。故利用蛋白質具等電點之特性，即可將水漂水中之蛋白質加以沉澱下來。

口類（包括白口、黑口等）及白帶為目前本省冷凍魚漿工廠最主要之原料魚，故先利用其模擬水漂水進行凝集遠心回收試驗，結果如圖 1，2 所示。口類之模擬水漂水在 PH 值 4.75 之蛋白質回收率可高達 67% 左右。白帶之模擬水漂水在 PH 值 5.75 之蛋白質回收率可高達 72% 左右。

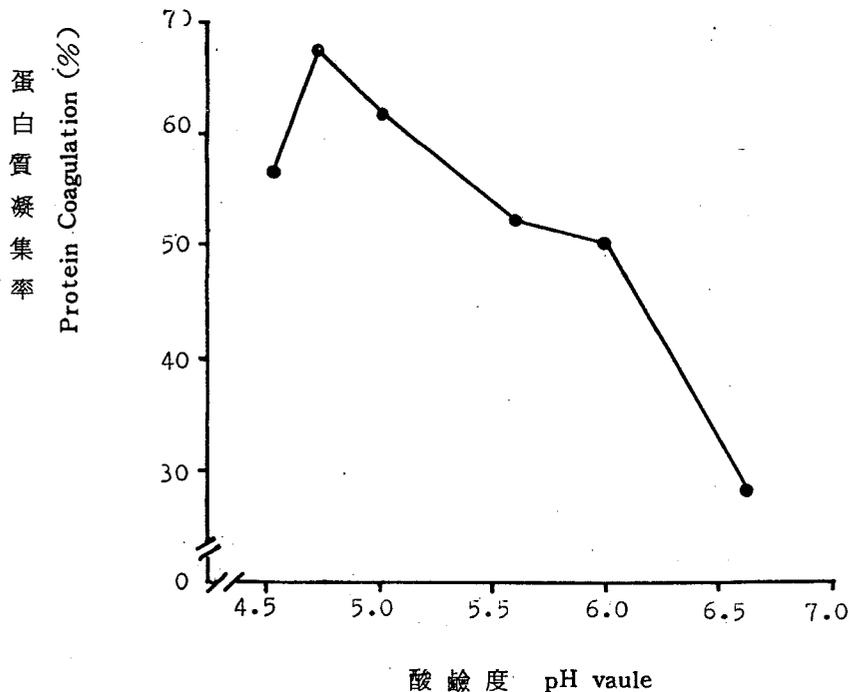


圖 1 pH 對口類模擬水漂水中蛋白質凝集率之影響

Fig. 1. Effect of pH on Protein coagulation of leaching water of Mouth Croaken

表 3 為以魚漿工廠之水漂水為原料，利用圖 1，2 所得之最適當沉澱條件，將口類水漂水利用濃硫酸由 pH 7.2 調至 pH 4.75，其固形物回收率高達 86%，而白帶魚漿水漂水利用濃硫酸由 pH 7.1 調至 pH 5.75，其固形物回收率也達 79% 以上。處理實際廢水較模擬廢水效果較佳之原因，可能是模擬廢水因利用東洋 No. 1 濾紙過濾（濾孔 0.85μ ），即僅含水溶性蛋白質，而實際廢水其過濾濾孔較大（ 1000μ 以上），故尚有魚肉碎片等存在，這些大型的蛋白質粒子有助於等電凝集，而使沉澱更完全。經乾燥回收物之水分、粗蛋白之含量如表 4 所示，其粗蛋白含量皆在 65% 以上，顯示其可如同魚粉一樣作為水、畜產配合飼料之主要蛋白質源。若再添加回魚漿中（目前有部分工廠，利用簡單沉澱裝置回收部分水漂水中之蛋白質，並將回收之蛋白質添加入次級品之魚漿中）其製成率約可提高 3%，則不僅可抵銷一次處理所增加之成本，甚且尚有剩餘利潤。

利用等電凝集，一般因其蛋白粒子較小，沉澱物回收除利用連續式遠心分離外甚為困難，故常有

添加凝集劑以增大其沉澱蛋白粒子之方法，其處理成本雖較低，但其回收物之再利用較成問題⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾，故為能有效利用其回收物，以降低處理成本，開發較廉價之連續式遠心分離機⁽⁵⁾，或利用氣泡分離法⁽⁶⁾，酸鹼調節法⁽⁷⁾，電解處理⁽⁸⁾等方法應皆可加以利用，以增加其回收率。

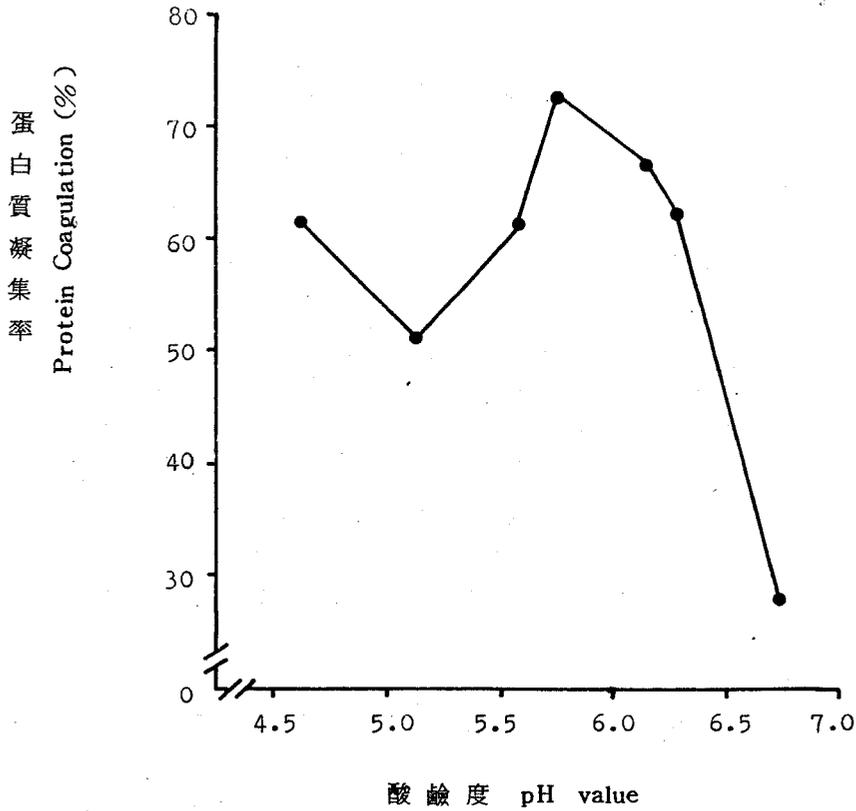


圖 2 pH對白帶魚模擬水漂水中蛋白質凝集率之影響

Fig. 2 Effect of pH on protein coagulation of leaching water of Hairtail

表 3 冷凍魚漿工廠水漂水利用酸凝集沉澱處理之蛋白回收率

Table 3 Recovery of protein from the leaching wastewater of Frozen Surimi by acid coagulation.

水漂水 Leaching water	酸鹼度調整 Adjusted the value of pH		總氮量 Total N ppm		蛋白回收率 Recovery of Proter%
	前	後	前	後	
	Before	After	Before treated	After treated	
口類 Mouth croaker	6.9	4.75	4200	587	86
白帶魚 Hairtail	7.2	5.75	3900	793	79.7

表 4 利用酸凝集沉澱處理回收乾物之組成分
Table 4 Proximate Composition of the Recovery of Protein by Acid Coagulation

測定項目 Item of Exp.	口 類 Mouth croaker	白帶魚 Hair tail
水分 Moisture %	9.63	10.25
粗蛋白 Crude Protein %	65.93	67.77

摘 要

1. 基隆地區五家冷凍魚漿工廠之廢水，經調查結果其 pH 6.8~7.4，含總氮量 105.69~208.48mg%，固形物含量 2199~4000 ppm。且知現行部分工廠利用簡易之沉澱裝置來沉澱其水漂水之效果並不明顯。
2. 口類之模擬廢水在 pH 4.75 附近，其溶存之蛋白質等電凝集率可高達 67%，白帶模擬廢水在 pH 5.75 左右，蛋白質等電凝集率可高達 72%。
3. 口類之實際水漂水利用硫酸調其 pH 至 4.75，再利用連續式遠心機回收其溶存之蛋白質，回收率達 86%。而白帶水漂水調其 pH 至 5.75，其蛋白質之回收率也達 79%。且收回乾物之粗蛋白含量在 65% 以上。

謝 辭

本研究承陳秘書茂松提供寶貴之意見，劉世芬、許鈺鈴小姐協助分析工作，歐陽雅鈴小姐修改英文部分，始得完成，特此致謝。又對研究期間惠予參觀及採廢水之五家冷凍魚漿工廠，在此一併致謝。

參考文獻

1. 西出英一(1978).凝集劑による水産廢液の凝集について, *New Food Industry*, **20**(1), 42.
2. 中華民國台灣地區漁業年報(1979).台灣省農林廳漁業局, 143.
3. 三輪勝利(1978).廢棄物の處理と再利用—水産加工廢棄物, 建設産業調査會版, 189.
4. 松本重一郎(1980).水溶性蛋白質の食用化に関する研究, 昭和54年度水産物加工利用研究開發成果報告書, 393.
5. 三品吉弘、武田智則(1980).水溶性蛋白質食用化技術開發, 同上, 19.
6. 北村佐三郎(1980).水産加工排水處理物所謂スカムの養魚飼料への利用のための成分分析及び物性試験, 同上, 543.
7. 原田雄四郎(1980).スカム飼料のニジマス・らナギに對する成長と影響の検討, 同上, 583.
8. 竹内昌昭(1981).回收スカムのコイに對する安全性に関する研究, 昭和55年度水産物加工利用研究開發成果報告書, 378.
9. Knorr D. (1983).Recovery of functional proteins from food processing wastes, *Food Technol.*, **37**(2), 71.
10. 長谷川浩、渡邊尚彦、高井陸雄(1980).魚肉水溶性タンパク質の電解凝集とその凝集物の再溶

- 解, 日水誌, 46 (11), 1381.
11. A. O. A. C. (1980). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14 th ed. Washington, D. C.
 12. 長谷川浩、渡邊尚彦、高井陸雄 (1979). スケトウダラ水溶性タンパク質の電解処理液の混合による凝集, 日水誌 45 (8), 1041.
 13. 笠原文雄、黒岩功充、高村正敏 (1981). フコイジ系天然凝集剤製造技術開発, 昭和55年度水産物加工利用研究開発成果報告書, 265.
 14. 菊池武昭、山中英明、塩見一雄 (1981). 重金属及び高分子凝集剤モノマー分析一回収蛋白の安全性, 同上, 371.
 15. 佐々木吉司 (1982). 魚肉水晒し排水中の蛋白回収並に利用試験-I, 特殊遠心分離装置による実用的回収法の検討, 水産廳研究部, 19.
 16. 彭冠玉、江文章 (1981). 気泡分離法應用於冬粉工廠廢水中蛋白質回收之研究, 食品科學, 8 (2), 93.
 17. 田川昭治、大庭安正、原田勝彦 (1981). 酸, アルカリ凝集蛋白回収技術, 昭和 54 , 55 年度水産物加工利用研究開発成果報告書, 505 , 333.
 18. 渡邊尚彦、長谷川浩、高井陸雄、龜井明美 (1978). 水溶性タンパク質の電解処理による不溶化, 日水誌, 44 (12), 1381.