HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水産都市における加工場よりの大気汚染物質の排除対策に関する研究：第2報 酵素処理およびニトロフミン酸添加によるイカ内臓の臭気発生防止
Author(s)	元広, 輝重; 寺地, 斉
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 20(2), 134-141
Issue Date	1969-08
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23387
Type	bulletin (article)
File Information	20(2)_P134-141.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

水産都市における加工場よりの大気汚染物質の排除対策に関する研究
第2報　酵素処理およびニトロフミン酸添加による イカ内臓の臭気発生防止

元広輝重*・寺地　斉**

Studies on the Prevention of Offensive Odour from Fish Processing Plants
II. Effect of enzymes and nitrohumic acid treatments on reduction of the odour from squid waste

Terushige MOTOHIRO and Hitoshi TERACHI

Abstract

A study was made to reduce the offensive odour from squid waste: (1) The waste is treated with enzyme to induce odour which is collected subsequently with an absorbent; (2) Nitrohumic acid is used to reduce the odour.

The results are summarized as follows:

1) Proteinase activity is highest at 30°～50°C to decompose nitrogenous compounds in the waste leading to odour evolution. The odour can be absorbed in diatomaceous earth.

2) Cellulase and amylase can also digest the waste, but their activities are lower than that of proteinase.

3) Nitrohumic acid may control ammoniacal odour of the putrid smell at 0.5～2.0% level, but is unable to control the acid smell evolved from decayed waste.

4) Application of nitrohumic acid to a waste containing high oil would be an improper way to prevent malodour.

5) A method of handling should be studied if the chemicals are applied to the waste.

緒　言

水産加工場より排出される廃棄物を放置すると腐敗により悪臭発生源となるが[1]，廃棄物の衛生管理に関して Olley は魚粕製造工場で原料となる魚類内臓および骨皮などを堆積放置する場合，ピレスリン散布により蠅蛆の発生防止に有効なことを認めている[2]。一方，臭気防除の観点から奥田はイカ肝臓の採油廃液より発生する臭気に対して 2-(2・フリル)-3-(5・ニトロ-2・フリル) アクリル酸アミド，ソルビン酸，デハイドロ酢酸，ブドウ糖，乳酸菌，グリセリン，ソルビトールなどの抑臭効果

* 北海道大学水産学部食品製造学教室
(*Laboratory of Marine Foods Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

** かねさ味噌株式会社研究室
(*Research Laboratory, Kanesa Miso Co., Hamada, Aomori*)

を検討し，ブドウ糖と乳酸菌併用により効果のあがることを報告し[3]，重野らはイカ内臓に笹の葉を混入し悪臭の発生を抑制できると述べている[4]。また，ニトロフミン酸は衛生処理場，バキューム車，魚残滓の集積所などから発生する臭気の除去に試みられ，特に魚残滓の集積所において5～6トンの残滓にニトロフミン酸約2kgを散布した場合，臭気の減少が認められている[5][6]。

上記の各種薬剤による除臭方法は使用薬剤による廃棄物の防腐，または発生する臭気ガスとの反応による無臭化を目的としているが，概して長時間にわたる抑臭効果はない。これは廃棄物中の窒素化合物，炭水化物，脂肪酸などの経時的分解により臭気ガス量が増加すること，および臭気ガスの終末処理が行なわれていないことなどによるためといえよう。したがって廃棄物を可及的速やかに低次分解物とし，発生する臭気ガスを捕集除去すれば，それ以後発生する臭気ガスは少量となるであろう。

ここで，廃棄物を各種酵素剤で分解し，臭気ガスを吸着剤により吸収させ除去する方法を検討することとした。また，ニトロフミン酸についてもイカ内臓に対して使用し，その抑臭効果をあわせて検討したので以下得られた結果を報告する。

実　験　の　部

1. 酵素処理による抑臭

(1) 材　料

函館市内の水産加工場より入手したイカ内臓，採油後のイカ内臓，イカ肉煮熟後の廃液を実験材料とした。

(2) 酵 素 製 剤

市販アミラーゼ，セルラーゼ，およびプロテアーゼを用いた。

(3) 吸 着 剤

上記酵素製剤3に対して硅草土を7の割合で混合し，実験に用いた。

(4) 実 験 方 法

おのおのの実験材料約20gに0.1%となるように酵素製剤または酵素製剤と吸着剤の混合物を添加し，30°Cで一夜放置した後，生成する臭気ガスを水素とともにガス・クロマトグラフィーの20ml容検量管に移し取り，組成分の検索を行なった。

ガス・クロマトグラフィーの実施条件はキャリヤーガスとしてヘリウム，キャリヤーガス流量50ml/min.，ガス圧力0.5kg/cm²，ブリッヂ電流2mV，測定温度130°Cとし，カラムはD.O.P.およびT.C.Pの2種類を用いた。

次に，本実験に供した各種酵素製剤が最大活性を示す温度を検討するため，上記と同じく，イカ内臓約20gに0.03%の酵素製剤を添加した容器数本を用意し，それぞれよく混合した後，細菌作用による内臓の分解を防止するため，トルオール約20mlを添加し，20°，30°，50°Cに放置した。これら試料は経過時間ごとに揮発性塩基窒素量（V.B.-N.），臭気濃度を測定し，その酵素による分解程度を調べた。なお，対照として上記と同様の内臓を用い，酵素剤を添加しないでこれにトルオールを加えた試料を実験に供した。これら試料につきV.B.-N.はConway微量拡散吸収法，また臭気濃度は食塩水平衡法により測定した。

2. ニトロフミン酸添加による抑臭

(1) 材料および実験方法

材料としたイカ内臓は新鮮，やや不鮮，不鮮の3種類に分けた。これらの材料はそれぞれ乳鉢中で細砕した。

上記材料を100ml容の広口ビンに20gあて，4本づつ採取する。その1本は対照とし，残りの3本にそれぞれ0.5，1.0，2.0%（重量%）量のニトロフミン酸を添加し，次いでよく混合した後，ゴム

栓をほどこして室温（25°±2°）に5日間放置し，経過日数ごとに官能検査および食塩水平衡法により臭気の変化を観察した。

結果および考察

1. 各種酵素処理によるイカ内臓の臭気発生防止

各種酵素によりイカ内臓を消化し生成する揮発成分をガス・クロマトグラフィーにより検索した結果は Fig. 1 に，採油後のイカ内臓について同様に行なった実験結果は Fig. 2 に，またイカを煮熟した後の廃液を同じく処理した場合の結果は Fig. 3 に示す。

これらの結果を比較するに，アミラーゼ処理の場合はセルラーゼ，プロテアーゼ処理に対して，臭気成分の生成は少ないが，これは基質が蛋白を主成分としたためであろう。

アミラーゼとプロテアーゼの混合物により処理すると生成する臭気組成は単一酵素を用いたときに生成する臭気組成の混合として得られ，したがって単一酵素剤使用の場合より一層強い臭気として嗅覚に感じられる。また，酵素処理後吸着剤を添加するとガス・クロマトグラフにあらわれる臭気組成は少なくなり同時に量的にも減少し，酵素処理によって生成した臭気が吸着剤に吸収されたことが推察される。その結果官能的に感じられる臭気の強さも弱くなる。

次に，イカ加工廃棄物に対し，温度別に各種酵素剤を添加した場合，V. B. -N の変化量をみれば Figs. 4～6 のようである。

この結果によれば，基質となるイカ内臓に対して加えられる酵素の活性が生成する V. B. -N 量に

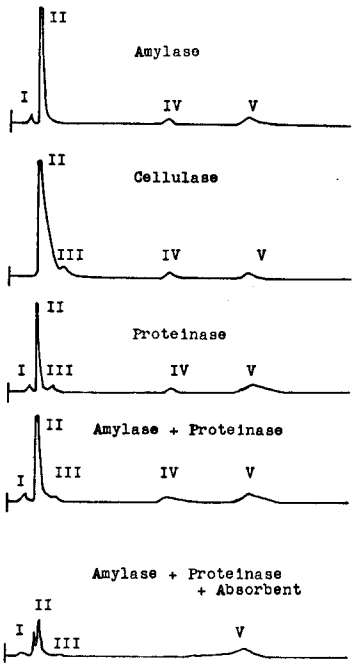

Fig. 1. Odorous constituents evolved from squid liver after enzyme treatment
I: Unknown, II: Hydrogen sulfide, III: Trimethylamine, IV: Ammonia, V: Water.

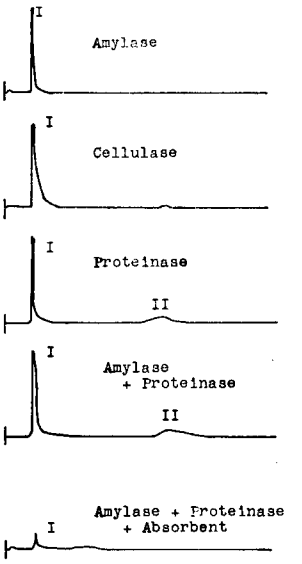

Fig. 2. Odorous constituents evolved from defated squid liver after enzyme treatment
I: Hydrogen sulfide, II: Ammonia.

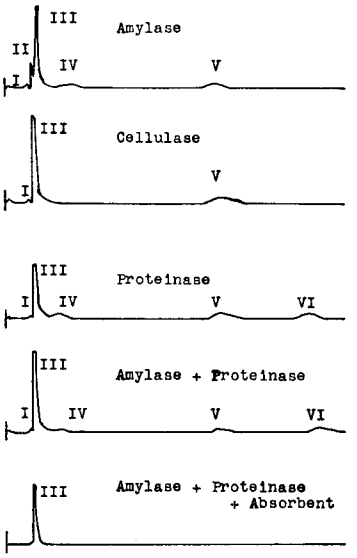

Fig. 3. Odorous constituent evolved from waste water from squid processing plant after enzyme treatment
I, II: Unknown, III: Hydrogen sulfide, IV: Trimethylamine, V: Ammonia, VI: Water.

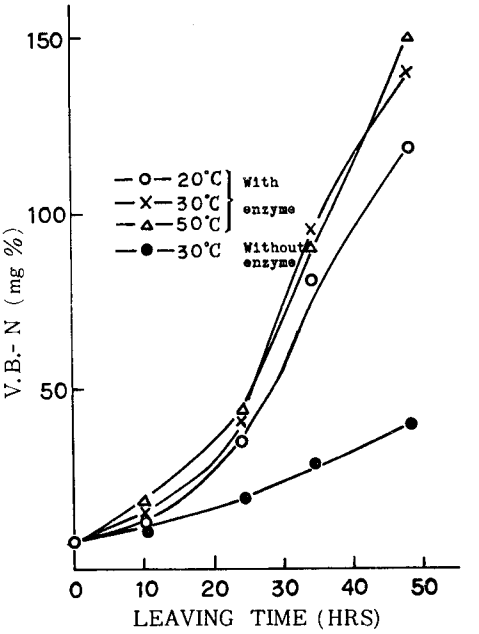

Fig. 4. Change in V.B-N of squid waste during proteinase treatment

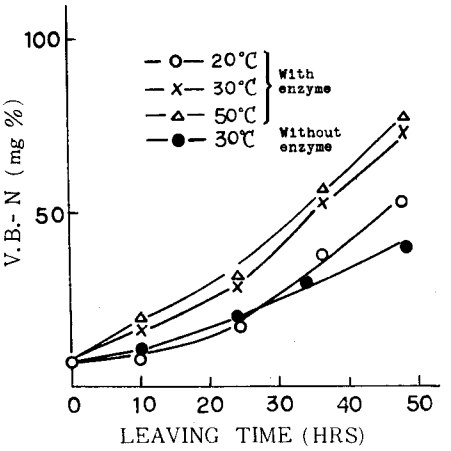

Fig. 5. Change in V.B-N of squid waste during amylase treatment

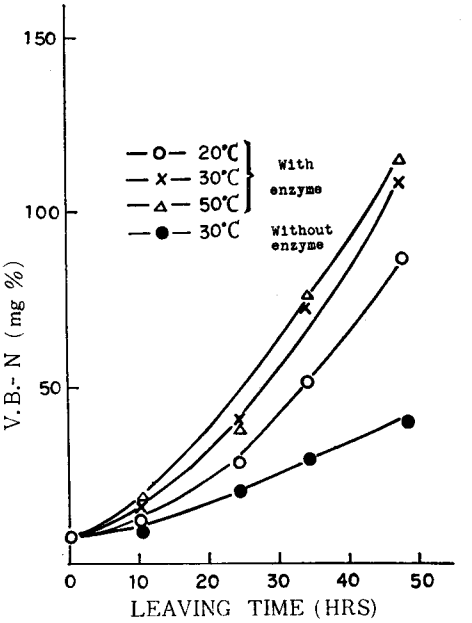

Fig. 6. Change in V.B-N of squid waste during cellulase treatment

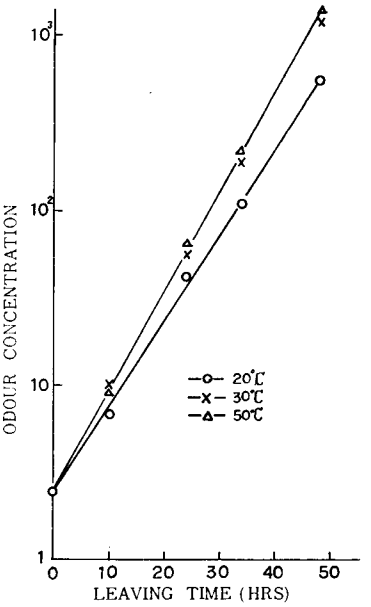

Fig. 7. Change in odour concentration of squid waste during proteinase treatment

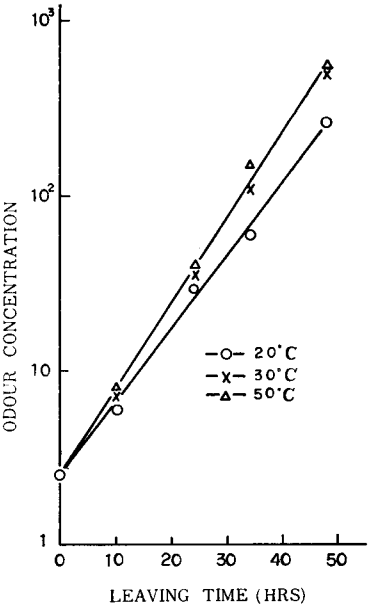

Fig. 8. Change in odour concentration of squid waste during amylase treatment

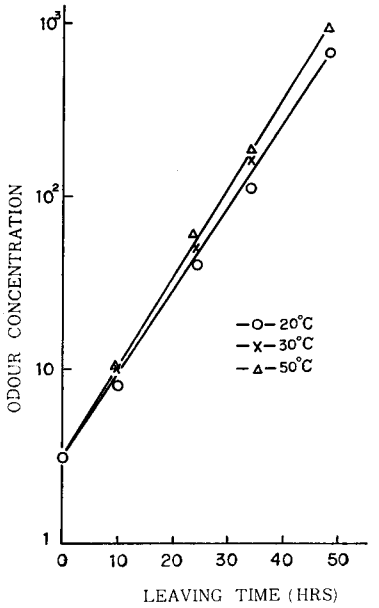

Fig. 9. Change in odour concentration of squid waste during cellulase treatment

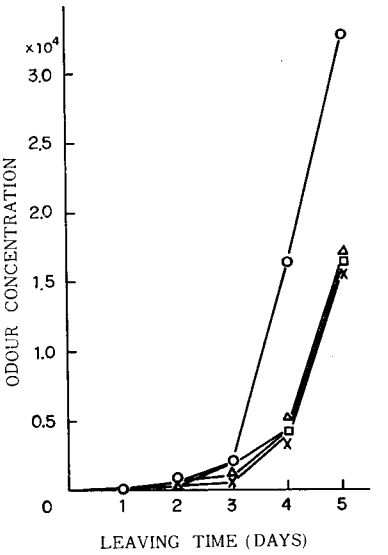

Fig. 10. Changes in odour concetration from fresh squid waste with nitrohumic acid -o- Control, -Δ- 0.5% nitrohumic acid, -x- 1.0% nitrohumic acid, -□- 2.0% nitrohumic acid.

よって示されるとすれば，プロテアーゼ，セルラーゼ，アミラーゼの順序で酵素活性が高いといえよう。これはガス・クロマトグラフィーにより臭気組成を検索した結果とも一致する。

各酵素の活性を示す温度は 30°～50°C において，20°C におけるより大となっているが，このことからイカ内臓の酵素分解にはプロテアーゼを用い，30°～50°C において処理するのが有効と考えられる。

各種酵素によりイカ内臓を消化する場合，食塩水平衡法により求められる臭気濃度の変化は Figs. 7～9 に示す。

これらの図において，臭気濃度の変化は明らかに処理温度に影響され，30°～50°C の温度範囲では臭気濃度には大差ないものの，20°C では臭気濃度の数値は少ない。この傾向は V. B-N 量変化の傾向と同様である。

酵素の種類別にみれば，プロテアーゼ処理の試料では最も臭気濃度が高く，セルラーゼ，アミラーゼもそれぞれ基質を分解し，臭気の発生を促進することが察知されるが，臭気濃度はプロテアーゼ処理のものにおよばない。この傾向も V. B-N 量変化と同様である。

以上の実験から，イカ内臓はプロテアーゼにより，30°～50°C 程度の温度で消化が促進され，発生する臭気ガスは硅草土のような吸着剤によって吸収され，結果として大気中への臭気ガスの拡散を抑制しうるように考えられる。また本実験結果よりみれば，魚類内臓などを堆積放置する場合，特に夏期において気温が上昇すれば添加される酵素の活性が高められるので処理条件としては有利であろう。

しかし，吸着剤は臭気ガス容量の増加にともなって吸収能の低下をみることがあるので適正添加量についてはさらに検討の必要がある。

2. イカ内臓より発生する臭気に対するニトロフミン酸の抑臭効果

イカ内臓より発生する臭気に対してニトロフミン酸の発揮する抑臭効果を官能試験により検討した

Table 1. Effect of nitrohumic acid on prevention of evolving malodour from squid waste

Degree of freshness	Nitro-humic acid (%)	Leaving days					
		0	1	2	3	4	5
Fresh	0	Normal	Normal	Slight ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid
	0.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	1.0	〃	〃	Slight ammonia-cal	Slight acid	Slight acid	Slight acid
	2.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Weakly fresh	0	Slight am-moniacal	Ammonia-cal	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid
	0.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	1.0	〃	Slight am-moniacal	Slight acid	Slight acid	Slight acid	Acid
	2.0	〃	〃	〃	〃	〃	Slight acid
Unfresh	0	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid	Ammonia-cal, acid
	0.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃
	1.0	〃	Acid	Acid	Acid	Acid	Acid
	2.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃

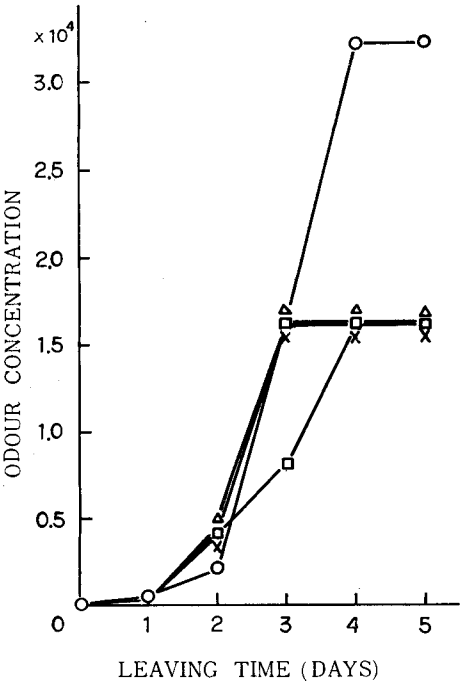

Fig. 11. Changes in odour concentration from weakly fresh squid waste with nitrohumic acid
-o- Control, -△- 0.5% nitrohumic acid, -x- 1.0% nitrohumic acid, -□- 2.0% nitrohumic acid.

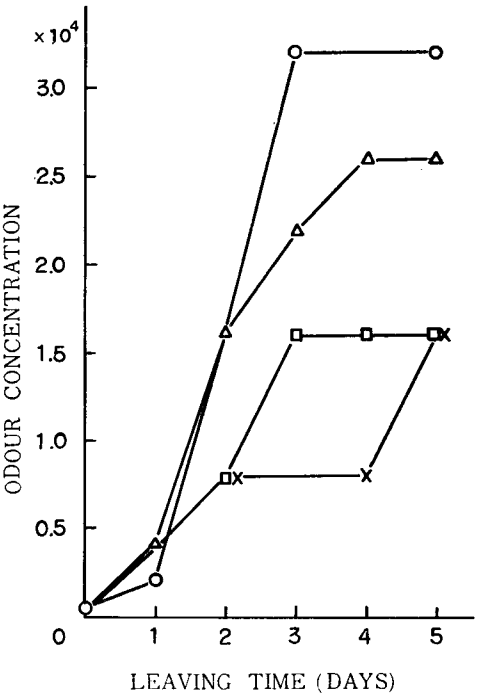

Fig. 12. Changes in odour concentration from unfresh squid waste with nitrohumic acid
-o- Control, -△- 0.5% nitrohumic acid, -x- 1.0% nitrohumic acid, -□- 2.0% nitrohumic acid.

結果は Table 1 に示すが，この結果によれば 0.5% の添加では抑臭効果は認められず，1.0% 添加以上においていわゆる腐敗臭(揮発性塩基臭)の抑臭効果があると思われる。ただし，イカ内臓の鮮度低下にともなって顕著な揮発酸臭を発生するが，その臭気に対する抑制効果は認められなかった。したがってイカ内臓のような含油量の多い廃棄物への添加については問題が残されている。

Figs. 10～12 に示されるように食塩水平衡法による臭気濃度の変化をみれば新鮮材料において，ニトロフミン酸無添加試料は放置後 3 日頃より臭気濃度が急増するのに対し，添加群は何れも放置後 4 日目頃から増加の傾向を示した。この場合，添加量の差異による臭気濃度増加の差異は認められなかった。したがって，新鮮材料についてはニトロフミン酸の 0.5～2.0% 添加により若干臭気の発生を遅延できるものと考えられる。一方，やや不鮮および不鮮材料に対してニトロフミン酸を添加する場合，対照と比較して 0.5% および 1.0% 程度の添加量ではほとんど臭気濃度変化に差異は認められず，この程度の添加量では抑臭効果は期待できないといえよう。ただ，2% 添加試料にあって，約 1～2 日の臭気発生遅延効果があると考えられる。

本実験ではイカ内臓より発生する臭気に対し，ニトロフミン酸の充分な抑臭効果が認められず，この点は既報[5)6)] の結果とは一致しなかったが，これは実験材料の差異によるものと考えられる。

また，本実験結果から推察すれば，新鮮物と不鮮物とでは添加するニトロフミン酸量について充分考慮する必要があり，不鮮物を対象とする場合には新鮮物におけるより多量のニトロフミン酸を添加すべきであろう。

臭気の性質からみればニトロフミン酸は硫化水素，揮発性塩基を主体とする臭気の除去には有効と考えられる。しかし，含油量の多いイカ内臓などにあってはその放置中，高次脂肪酸の分解による低次揮発酸臭気が増加するにもかかわらず，ニトロフミン酸はその臭気の除去は困難である。したがって，臭気除去の目的をもって脂肪含量の多い材料にニトロフミン酸を使用することは必ずしも適当とはいえないであろう。

要　　約

イカ内臓，イカ内臓煮熟後の廃液などの放置中に発生する臭気を除去するため，(1) プロテアーゼ，セルラーゼおよびアミラーゼを添加して消化し，次いで硅草土を用いて発生する臭気を吸着する方法，および (2) ニトロフミン酸を混合して臭気の発生を防止する方法につき検討した。その結果を要約すれば次のようである。

(1) イカ内臓はプロテアーゼにより 30°～50°C の温度で消化が促進され，この場合臭気は硅草土に吸着され，大気中への臭気ガスの拡散が抑制される。

(2) セルラーゼおよびアミラーゼもイカ内臓を消化するが，プロテアーゼの消化力におよばない。

(3) イカ内臓に対し 0.5～2.0% のニトロフミン酸を添加し腐敗臭の抑臭効果を認めたが，鮮度低下による揮発酸臭の発生は防止できない。

(4) ニトロフミン酸は脂肪含量の高い廃棄物に用いることは適当とはいえない。

文　　献

1) 谷川英一・元広輝重・秋場　稔 (1964). 北大水産彙報, **15** 42.
2) Olley, J. (1961). *Pyrethrum Post*, **6** 1.
3) 奥田行雄 (1968). 函館市悪臭等防止対策協議会，公害対策資料, **9** 1.
4) 重野謙次 (1968). 同上, **8** 1.
5) オルガノ株式会社 (1967). 私信.
6) オルガノ株式会社 (1967). 私信.