



用水與廢棄物

食品工業用水

廢水

廢棄物利用

食品工業用水

● 硬水軟水

● 硬度：可分為碳酸鹽硬度(暫時硬度)、非碳酸鹽硬度(永久硬度)及總硬度。是以溶於定量水中所有可溶性多價金屬離子(鈣與鎂)的含量，並以換算成碳酸鈣(CaCO_3)當量來計算，為國際通用的方法，它通常是以每百萬份水中含多少份碳酸鈣，並以「度」或「ppm」為單位。例：每升水中含100 mg的碳酸鈣，則其硬度為100度或100 ppm。

● 暫時硬度：可用加熱沸騰而去除。

● 永久硬度：無法以加熱沸騰而去除。

硬度 (ppm)	分類
0-50	軟
50-100	稍軟
100-150	微硬
150-200	稍硬
200-300	硬
300以上	非常硬



硬水的影響

- 使設備形成水垢和沈澱，清理困難
- 降低熱交換效率
- 造成管路或閥門之阻塞
- 提供細菌生長之死角
- 引起食品過硬之現象
- 造成容器之污染與腐蝕



水的處理

1. 軟化方法

- 加熱
- 化學藥品添加
- 離子交換(ion exchange)
- 電透析與逆滲透

2. 異味

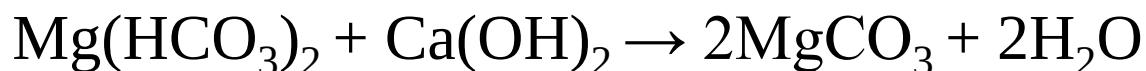
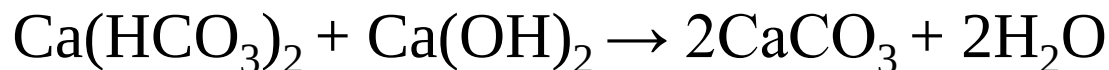
3. 異色或混濁

4. 消毒

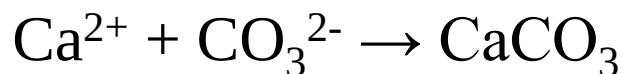


1. 水的軟化

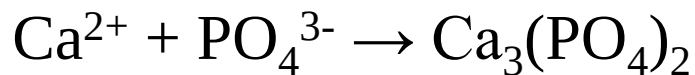
- ◎ 硬度大的水須經軟化處理。
- ◎ 石灰軟化法包括三種：1. 石灰軟化法，2. 石灰-蘇打軟化法，3. 石灰-純鹼-磷酸三鈉軟化法。



石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$



蘇打、洗滌鹼 Na_2CO_3



磷酸三鈉 $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$



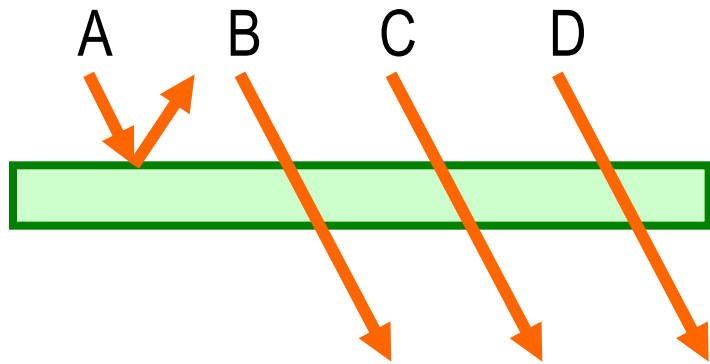
離子交換

- ④ 離子交換法是利用離子交換劑，把水中不需要的離子暫時結合，然後再將它釋放到再生液，使水得到軟化。
- ④ 離子交換劑：礦物質離子交換劑，如泡沸石；碳質離子交換劑，如磺化煤；有機合成離子交換樹脂等。
- ④ 依所帶功能基團的性質可將之分為陽離子交換樹脂和陰離子交換樹脂。
- ④ 離子交換樹脂選擇依據：1. 選擇容量大，高強度的樹脂。2. 根據原水中需要除去離子的種類選擇。
- ④ 離子交換樹脂處理一定水量後，交換能力下降的現象通稱為「失效」或「老化」。需要再生後，方可再使用。
- ④ 再生：以樹脂量2-3倍的5-7% HCl溶液處理陽樹脂，以樹脂量2-3倍的5-8% NaOH溶液處理陰樹脂，然後再以去離水水洗至pH值分別為3.0-4.0和8.0-9.0，使樹脂再轉變成H型和OH型。

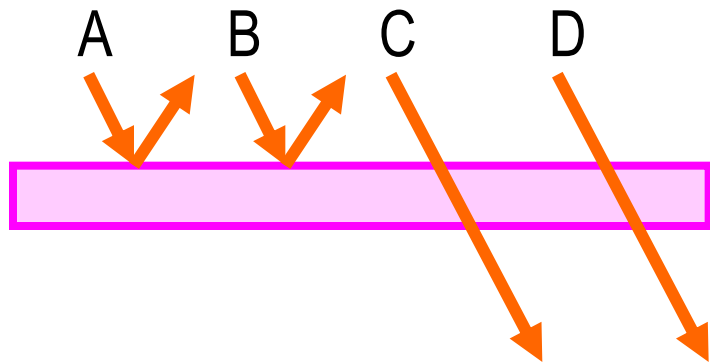
電透析與逆滲透

- 電透析：投資少、脫鹽率高、省電、可連續處理、操作簡單、檢修方便、佔地面積小等優點。水利用率約為50%為其缺點。
- 逆滲透：以半透膜為介質，施加壓力使水通過半透膜，而達到除鹽之目的。它具有透水量大和脫鹽率高(90%以上)的特點，並且水的利用率也高，但對原水的要求較高，投資大。

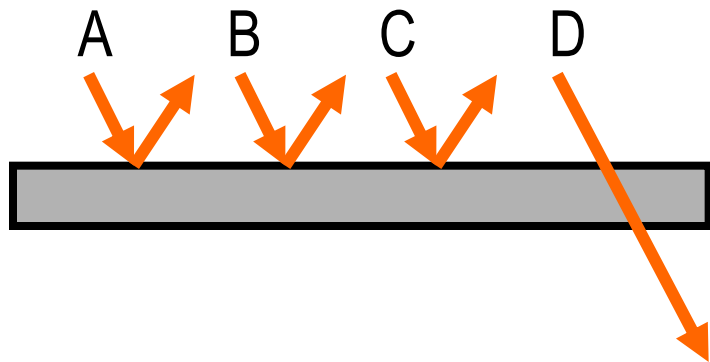




微濾膜(microfiltration, MF)
低壓力，膜孔洞 10^4 nm
可阻止 10^6 Da分子通過



超過濾膜(ultrafiltration, UF)
中等壓力，膜孔洞1-20 nm
可阻止 $500-5 \times 10^5$ Da分子
通過



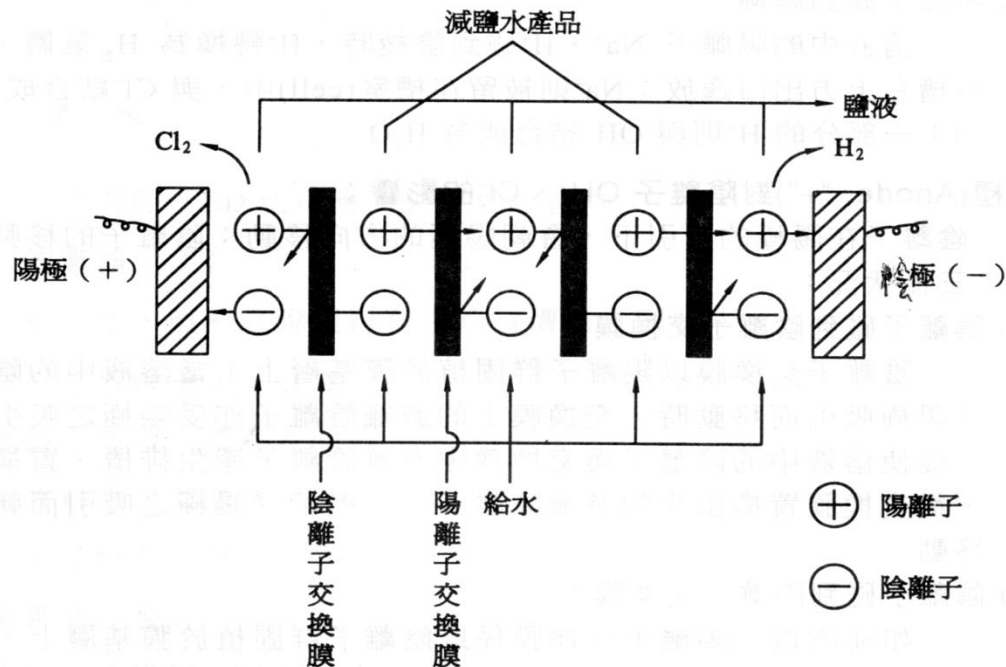
逆滲透膜(reverse osmosis, RO)
高壓力，膜孔洞0.1-1 nm
可阻止500 Da分子通過

A: 微粒子 B: 高分子物質 C: 低分子物質 D: 水分子

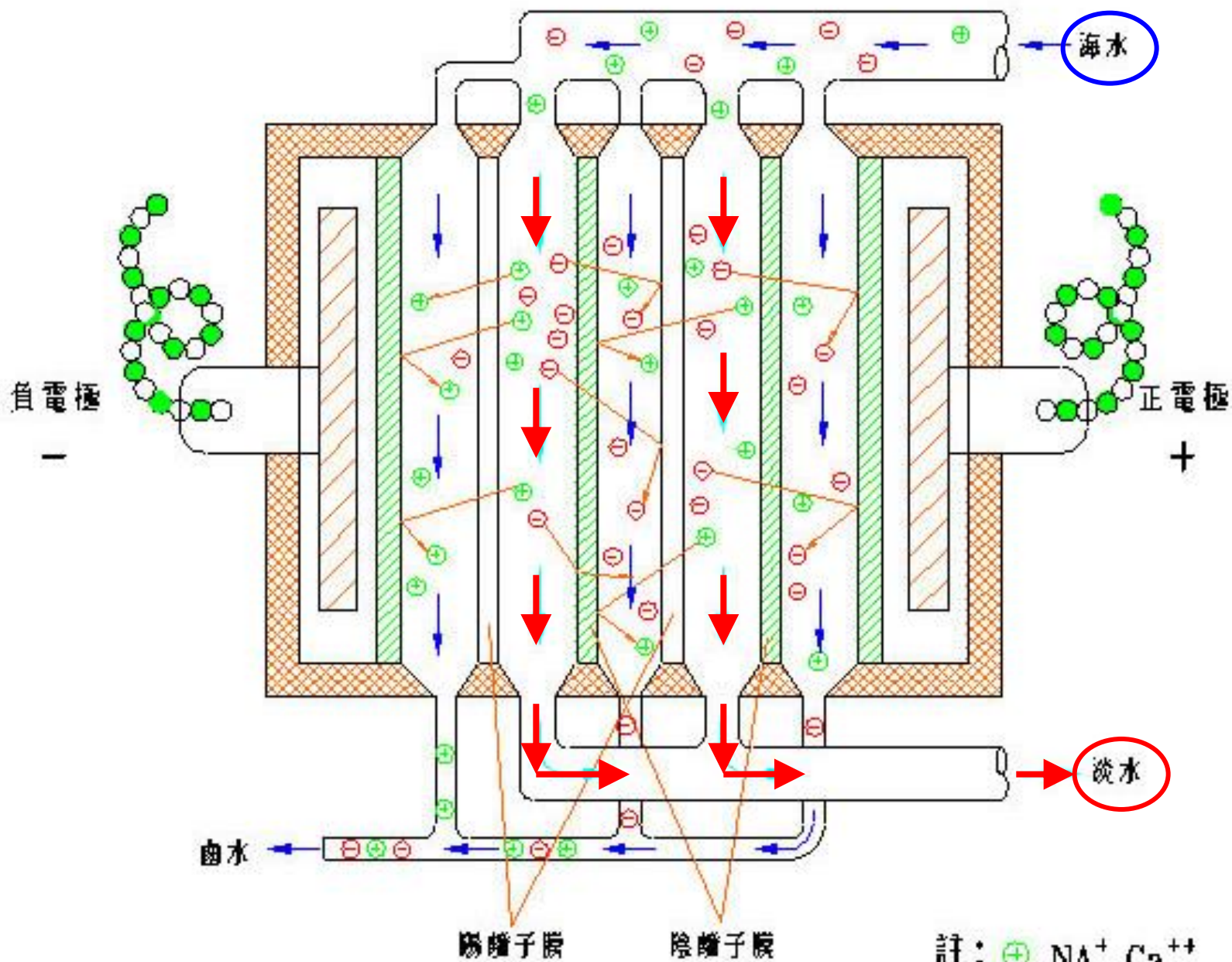


電透析 (electrodialysis, ED)

陰極(cathode, -)對陽離子的影響：陽離子(Na^+ , H^+)在陰極的吸引下，朝陰極方向移動；陽離子的移動會產生三種狀況：



1. 陽離子碰到陽離子交換膜：陽離子交換膜係以陰離子固植於膜基層上，陽離子在陰極的吸引下，且交換膜中游離的陽離子亦受陰極之吸引，促成溶液中的陽離子與交換膜中的游離陽離子產生置換(exchange)，游離的陽離子遂被逐出交換膜，而繼續朝陰極方向移動。
2. 陽離子碰到陰離子交換膜：陰離子交換膜係以陽離子固植於膜基層上，陽離子在陰極吸引作用下移動，但溶液中的陽離子因與交換膜的基層離子同性，在同性相斥的作用下，陽離子被阻於陰離子交換膜外側，而無法透過交換膜繼續朝陰極前進。
3. 陽離子碰到陰極：溶液中的陽離子 Na^+ , H^+ 碰到陰極時， H^+ 轉變成 H_2 氣體，由透析槽上方出口逸放， Na^+ 則被留在槽室內，與 Cl^- 結合成為 NaCl ，一部分的 H^+ 則與 OH^- 結成為 H_2O 。



註：⊕ $\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}$
 ⊖ $\text{Cl}^-, \text{CO}^{--}$

2. 異味

● 原因

● Over chlorination 或 chlorine 與 phenol 作用產生藥味

● Sulfide odor (sulfate 與還原菌作用)

● 排除方法：過濾(以活性碳或吸附劑)

3. 異色或混濁

● 原因：氫氧化鐵→紅褐色；氫氧化鎂→灰黑色等

● 排除方法：離子交換、過濾、添加化學凝集劑



4. 消毒---氯消毒

- 氯在水中會產生 HOCl , OCl^- 。
- HOCl 是中性分子，可以擴散到帶負電荷的細菌表面，並滲入細菌體內，借氯的氧化作用破壞菌體內的酵素而使細菌死亡。
- OCl^- 雖有強的氧化能力，但因難以靠近同樣帶負電的細菌，故效果不佳。
- 加氯量：要考量作用氯和餘氯。
- 作用氯是和水中微生物、有機物及有還原作用的鹽類起作用的部分。
- 水中雜質(如硫化氫或有機物)的存在常會干擾氯消毒能力。



- 餘氯是為了保水在加氯有持久的殺菌能力，防止水中殘餘和外界侵入的微生物生長繁殖的部分。
- 飲用水水質標準中規範自由有效餘氯(free residual chlorine)：0.2-1.0 mg/L。太低，不安全，太高，有氯臭。
- 一般總投氯量為0.5-2.0 mg/L。
- 其他常用的含氯消毒劑---漂白粉(Cl_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)。
- 市售漂白粉的有效氯約為28-35%。



Break point chlorination (加氯消毒轉折點)：水中可能有干擾物(硫化氫和有機雜質)會與氯作用，降低氯的殺菌能力。無干擾物，水中的殘氯量與加入的氯成正比，稱為zero chlorine demand。

若有干擾物，加入的氯先與水中干擾物作用故殘氯量會先升後降，待加至一定後才會再度與加入的氯成正比(上升)，此現象出現的那個點稱為轉折點(break point)。

超過 break-point 的 free available chlorine 具有消毒作用。

一般飲用水消毒都以稍微超過 break-point 為基準

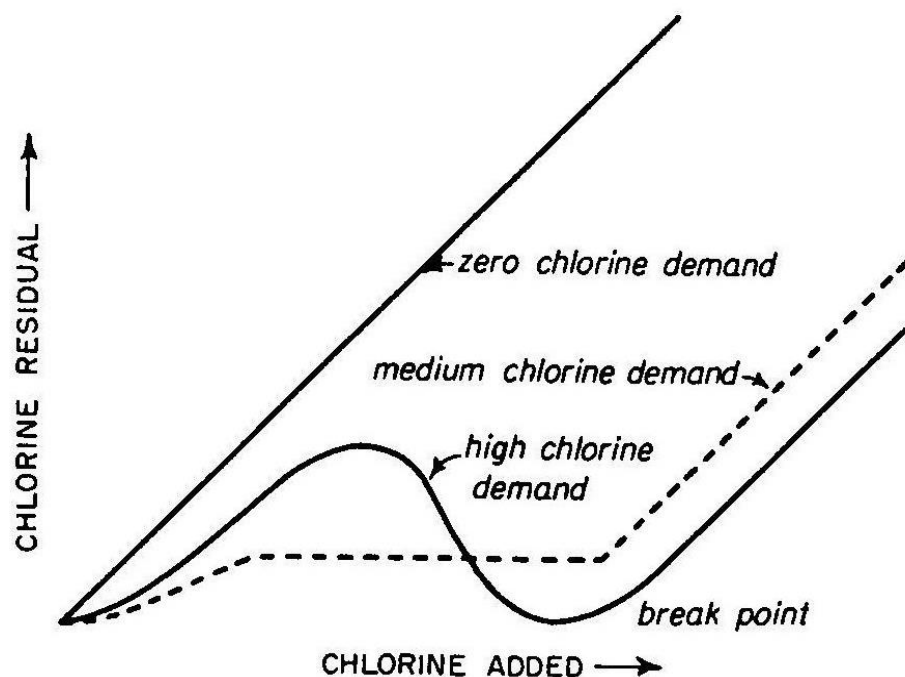


Figure Chlorine demand characteristics of water. Courtesy of M. A. Joslyn.

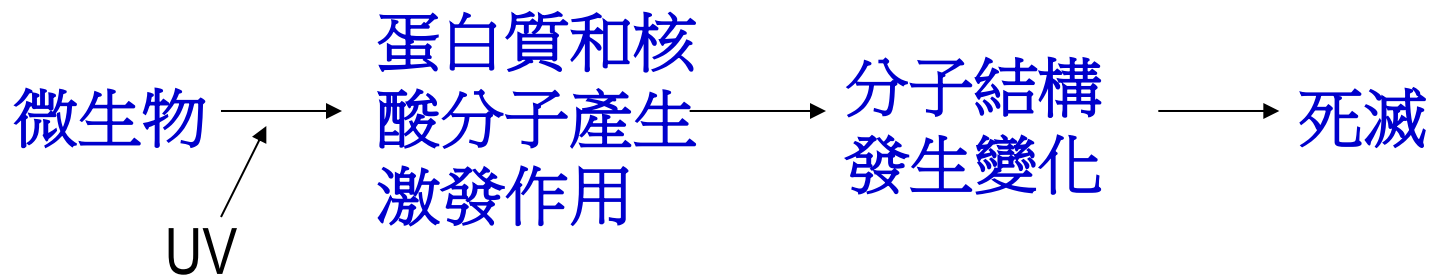
4. 消毒---臭氧消毒

- 臭氧在水中易分解成**氧氣**和**氧原子**。
- 氧原子為一強氧化劑，能與水中的細菌以及其他微生物或有機物作用，使其失去活性。
- 其殺菌力優於氯，同時除去水臭、異色以及鐵和錳，不產生二次污染。
- 臭氧發生器通過高頻高壓電極放電對空氣或氧氣作用產生臭氧，將臭氧打入氧化塔。



4. 消毒---紫外線消毒

- 短波紫外線(UV-C)，波長為200-290 nm
- 中波紫外線(UV-B)，波長為290-320 nm
- 長波紫外線(UV-A)，波長為320-400 nm
- 可見光(Visible light)，波長為400-760 nm
- 當微生物受紫外光照射後，微生物的蛋白質和核酸吸收紫外線能量，導致蛋白質變性，引起微生物死亡。



廢水的性質

1. 物性：

- 固體沈澱物
- 懸浮物(suspended matter)
- 固體漂浮物
- 與水不溶之液體

2. 化性：

- 有機或無機：食品廢水為有機性廢水
- Nitrogenous constituents/Carbohydrate (N/C)之比值：肉、家禽、魚介類之N/C大；蔬菜之N/C中；水果之N/C小



廢水的性質

3. 生物性：

- 生化需氧量(BOD, biological oxygen demand)：廢水中的有機污染物質為水中微生物分解消化時所需消耗的氧氣量，值愈高，表示有機物愈多。一般工廠廢水BOD 120 ppm以下。
- 化學需氧量(COD, chemical oxygen demand)：廢水中污染物質以強氧化劑(高錳酸鉀 COD_{Mn} 或重鉻酸鉀 COD_{Cr})氧化時所消耗的氧氣量。
- 何謂 BOD_5 ：一般污水在 20°C ，微生物5天內分解污水所需的氧氣量。



廢水處理

● 初級處理(primary treatment)

- 篩除、過濾、中和、化學混凝、沈澱
- 可去除40% BOD及75%固體物

● 二級處理

1. 滴濾池(trickling filters)：為一層由碎石或者其他表面積很大的材料形成的床層。高度充氣，將廢水和消化廢物的細菌混在一起。BOD降90%-95%。
2. 活性污泥池(activated sludge tanks)：為一大充氣池，空氣氣泡打入廢水，池內很快就會產生一種高度好氣的絮凝微生物。
3. 厭氧處理槽(anaerobic digesters)：無氧，由厭氧菌將廢物轉變成二氧化碳、甲烷(燃料)、其他有機物。之後再送入滴濾池或活性污泥池。
4. 氧化塘(lagoons)：由滴濾池或活性污泥池排出之廢水所流入之大型淺水池(1-2 m)，進一步降低BOD及固形物，從氧化塘排出之水，一般允許排放江河湖泊，或氯化後再排放。



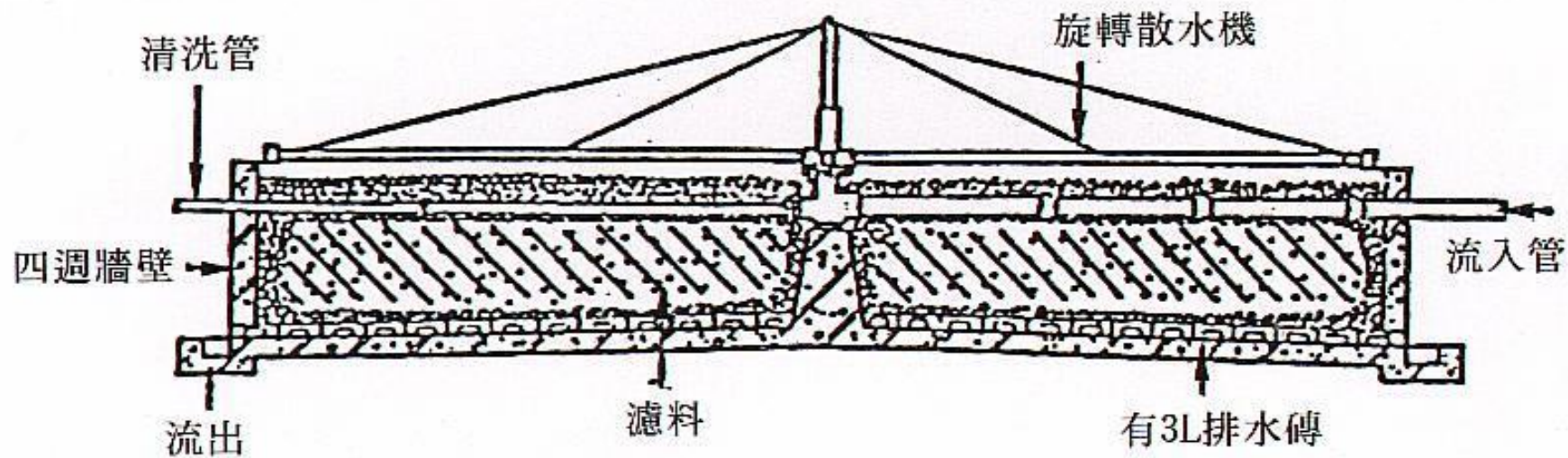
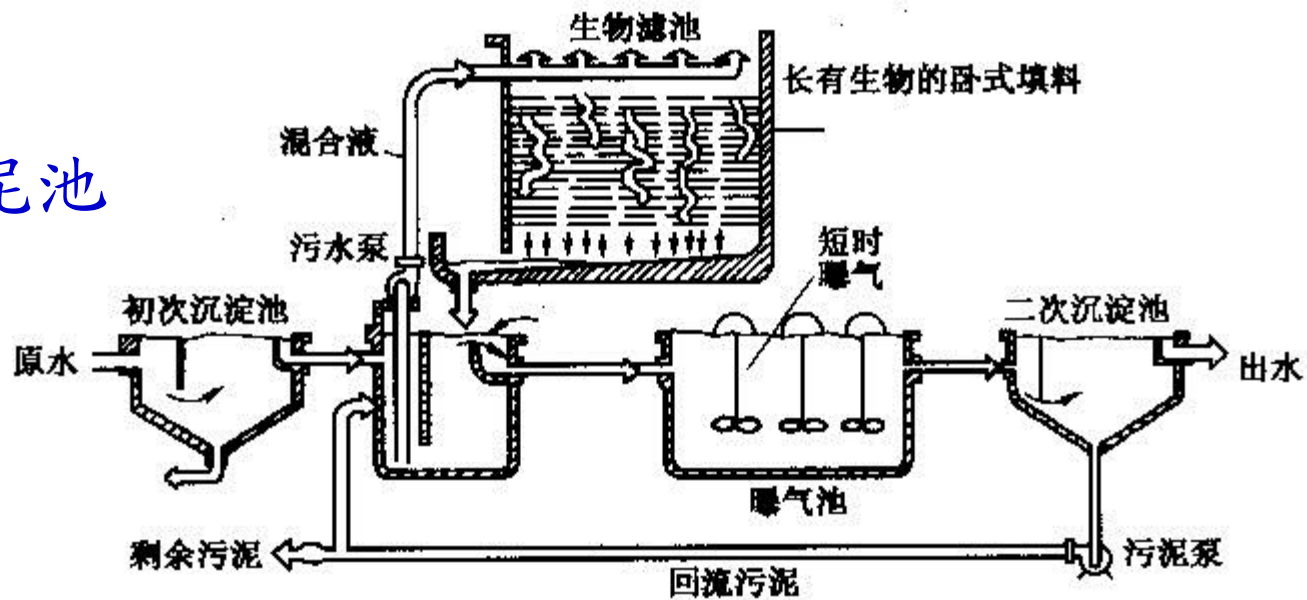


圖4. 滴濾池之模型圖



活性污泥池



空氣打入
廢水池中



廢水處理

- 三級處理 (tertiary treatment; advanced treatment; polishing treatment)
 - 離子交換
 - 活性炭過濾
 - 軟化



廢棄物利用

- 食用成分的回收利用
- 高價成分的回收利用
- 飼料
- 肥料
- 有價氣體或燃料
- 建材、造路、裝飾品... 等



魚粉 (Fish meal)

● 原料(魚頭、骨、內臟、殼等廢棄物或下雜魚)→絞碎→煮熟→壓榨(去除油脂與水)→破碎榨粕→乾燥(圓筒迴轉型乾燥機)→粉碎→冷卻→包裝

魚溶漿 (Fish soluble)

● 原料(內臟、魚頭等廢棄物或煮汁)→絞碎→pH調整(加酸)→**自家消化分解**($50\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，使原料盡可能液化)→提高溫度(約 80°C ，使酵素失活)→pH調整(加鹼)→離心(去除殘存固形物與油脂部分)→濃縮(加熱或真空)→裝桶放冷→包裝

Fish silage(魚貯飼料)：與魚溶漿相似之產物，發酵魚之廢棄物





海鱸飼料



浮性飼性



沉性飼料



減廢

● 減廢技術

- 來源減少：產品改變；管制來源

- 回收：利用；再製(副產品)

● 實例

- Dry caustic peeling (乾式苛性鈉去皮)用於果蔬之去皮可省水 3/4 及減少污染量。

- 使用蒸汽代替熱水殺菁。

- 乾酪製造時，乳清蛋白回收再利用。

- 豆漿製造時，將大豆儘可能細磨，減少豆渣的量。由豆渣中萃取大豆異黃酮。

- 豆渣、果汁加工的果渣，回收製成膳食纖維。

- 小麥和玉米的製粉，回收胚芽製造胚芽油。

- 製造豆腐、豆乾、大豆分離蛋白時，從豆清中回收胰蛋白抑制劑、紅血球集素和植酸(實驗室階段)。



水產加工廢棄物的應用

水產廢棄物	製品	用途
魚內臟、魚頭、魚骨、下雜魚等	魚粉、魚溶漿	飼料
	魚油	飼料、食品或保健食品
	EPA、DHA(萃取自魚油)	保健食品
	膽固醇(萃取自魚油)	液晶、化妝品
魚骨	磷灰石	人造骨、牙齒的材料
魚類加工煮液	甘味料	調味料、醬油、高湯
魚漿水洗廢液	蛋白質	飼料
魚皮、魚鱗、魚骨	膠原蛋白	保健食品、食品添加物、生醫材料、化妝保養品
魚內臟、血合肉	牛磺酸	保健食品
魚內臟、魚皮、下雜魚等	胜肽	保健食品
魚內臟	酵素	保健食品、生醫應用
鯊魚軟骨	軟骨素	保健食品
鯊魚肝臟	鯊烯	保健食品
蝦頭、蝦蟹的外殼	蝦、蟹殼粉	飼料
	幾丁質、幾丁聚醣	保健食品、生醫材料、化妝保養品、生物農藥等
	還原蝦紅素	保健食品、化妝保養品
蝦頭	酵素	保健食品、生醫應用
牡蠣殼、蜆殼	貝殼粉	保健食品、飼料、融雪材料、脫磷材料
貝類加工煮液	鮑魚粉、牡蠣粉	保健食品

胜肽的生物活性與來源

生物活性	來源
抗高血壓 血管升壓素轉 換酶抑制胜肽	魚肉(鰹、鮭、鮪、沙丁魚、海鱸、烏賊、蜆、牡蠣、文蛤、菜蛤)、魚皮(鱈、海鱸、吳郭魚)、甲魚、海參內臟、牛奶、卵白蛋白、豬肉、雞肉、玉米蛋白質、大豆蛋白、豌豆、雞豆、馬鈴薯羽扇豆、亞麻籽
抗氧化	阿拉斯加鱈魚皮、魚肉水溶性蛋白(虱目魚、吳郭魚、鯖、秋刀魚、鮪、草蝦、小鎖管)、烏魚子蛋白質、吳郭魚皮蛋白質、鮑鳥骨、大豆蛋白、馬鈴薯、亞麻籽
抗菌	魚(鯰魚、泥鰍、鮭、比目魚)、牛奶(乳鐵蛋白、 β -乳球蛋白)、蛋(卵白蛋白、卵白素、溶菌酶等)、thionin peptides (小麥、大麥、燕麥、裸麥)
礦物質結合	魚鱗膠原蛋白(吳郭魚、鱸魚、虱目魚、烏魚)、海鱸魚骨蛋白質、乳鐵蛋白
防癌	牛奶(α -乳球蛋白)、大豆、蛋白(卵黏蛋白、卵白素、溶菌酶、血清朊蛋白等)
抗肥胖	大豆蛋白、乳清蛋白、豌豆蛋白
降膽固醇	大豆蛋白、羽扇豆蛋白
免疫調節	米蛋白、牛奶免疫球蛋白、蛋黃免疫球蛋白
調節神經系統	小麥(麵筋、醇溶蛋白)、牛奶(β -casomorphins)



台灣鯛全魚利用



台灣鯛



冷凍鯛魚片



魚下巴



魚皮

頭、骨、魚鱗、魚皮製成**膠原蛋白**

骨製成**磷灰石**(義骨、義齒)

魚鰭製成**魚翅**

內臟

胜肽、胺基酸

魚粉

魚油

酵素(trypsin, pepsin,
chymotrypsin, elastase)

魚眼睛的水晶體
可以萃取**玻尿酸**
魚皮加工變製成
精品皮件



鯛魚翅

將台灣鯛尾鰭經過加工，也能變魚翅！經過去除腥味、乾燥等特殊加工，把台灣鯛的尾鰭做成鯛魚散翅，口感和鯊魚散翅一模一樣。

原料取自於養殖台灣鯛，更可以減少補獵鯊魚，達到保育效果，不僅將台灣鯛更加完善利用，不造成任何浪費之外，更為環保進微薄之力。



▲王益豐將台灣鯛尾鰭加工製成「鯛魚翅」，大獲好評，提高台灣鯛附加價值。

（張朝欣攝）



台灣鯛的魚皮不僅可以吃，還可以製成高品質皮件！（見圖，張朝欣攝）台灣鯛業者王益豐為增加台灣鯛經濟效益，把台灣鯛的魚皮加工後製成皮包、皮帶、手提包，讓親友試用，結果大獲好評，口耳相傳預約訂單不斷，也受到精品公司青睞，商談合作事宜。

台灣鯛全身寶 魚皮件獲好評

2013-08-24 01:54

中國時報

【張朝欣／雲林報導】

台灣鯛的魚皮不僅可以吃，還可以製成高品質皮件！（見圖，張朝欣攝）台灣鯛業者王益豐為增加台灣鯛經濟效益，把台灣鯛的魚皮加工後製成皮包、皮帶、手提包，讓親友試用，結果大獲好評，口耳相傳預約訂單不斷，也受到精品公司青睞，商談合作事宜。

王益豐表示，台灣鯛全身都是寶，魚鱗可製成膠原蛋白，尾巴變成「鯛魚魚翅」，眼睛水晶體可以萃取玻尿酸，現在把魚皮加工變製成精品皮件，就是要把整隻台灣鯛的價值發揮到最極致。

A. 原料 → 鹼處理 → 離心 → 上清液 → 調整pH值(蛋白質沉澱)

↓
蛋白酶 → 滅酶 → 層析/超過濾 → 成品

B. 原料 → 發酵 → 離心 → 上清液 → 硫酸銨分劃 → 離心

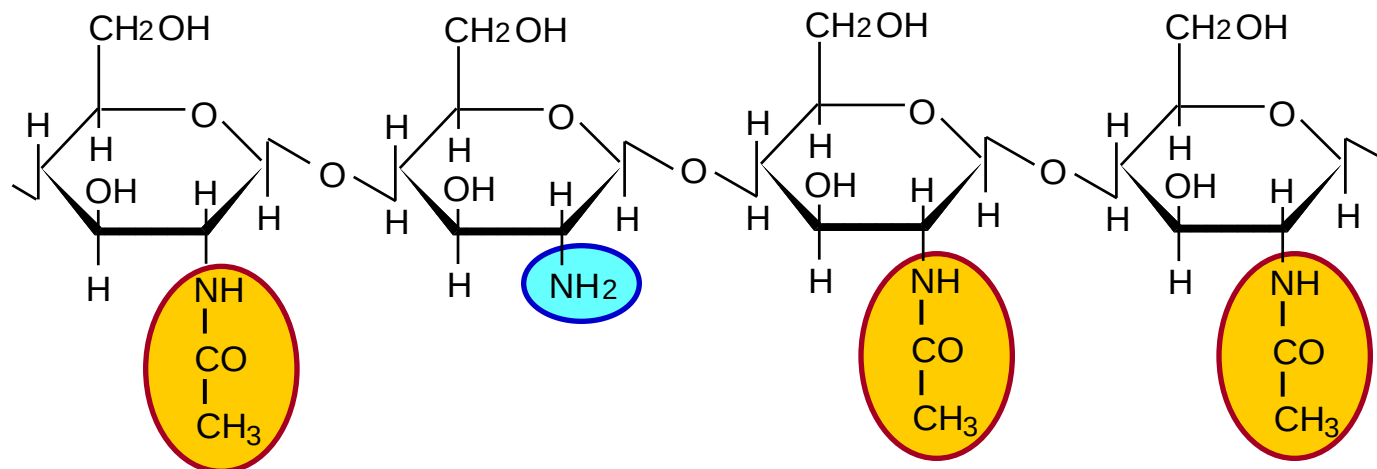
↓
脫色 → 超過濾 → 成品

C. 原料 → 絞碎 → 自家消化 → 加熱 → 冷卻 → 層析/超過濾 → 成品

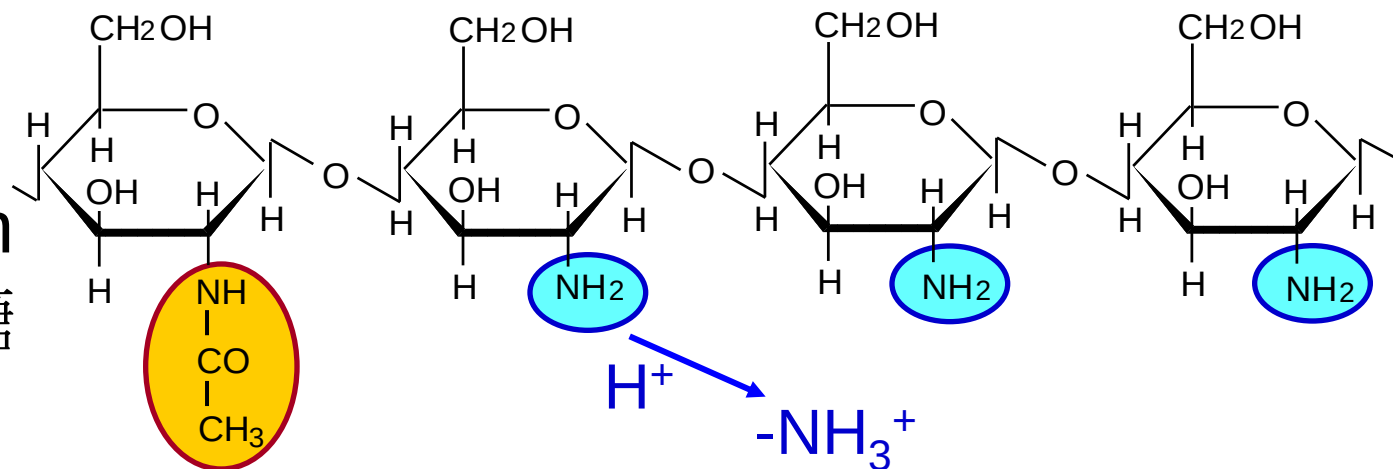
胜肽之製造流程圖，A. 外加酵素水解法，B. 從醱酵食品中分離，C. 自家酵素水解法。



Chitin 幾丁質



Chitosan 幾丁聚醣



Structures of chitin and chitosan



生產製造

蝦、蟹、魷魚、發酵加工廢棄物

酸鹼處理



chitin

deacetylation



chitosan

降解



1. 物理法
2. 化學法
3. 酵素法
4. 微生物法

1. 物理法
2. 化學法
3. 酵素法
4. 微生物法

Glucosamine, N-acetyl glucosamine,
oligomer, low Mw chitin, chitosan



幾丁質類物質的應用

食品方面

保健食品(調降血壓、
降膽固醇、增強
免疫力等)
果汁澄清劑
去酸劑、抗菌劑、
防腐劑、凝膠劑、
增稠劑、乳化劑、
安定劑、起泡劑、
防凍劑
膳食纖維
腸衣
吸附色素、酵素或
其他機能性成分
蔬果、水產品保鮮
劑

醫學方面

手術縫合線
藥物控制釋放
抗凝血劑
人造皮膚
洗腎機之逆滲透膜
生物反應器
增強免疫力
促進傷口癒合
組織修復(骨骼、神
經、血管)
止血劑
隱形眼鏡
抗癌藥物
生產抗體
處理牙周病

農業方面

提升植物的免疫力
種子保存
作物生長調節
生物性農藥
除草劑、殺蟲劑
家畜家禽生長促進
肥料、飼料

廢水處理

吸附重金屬
澄清食品加工之廢
水
處理污泥
生化方面
固定化酵素
固定化細胞

薄膜技術

透析膜
逆滲透膜
主動運輸膜
滲透氧化膜
超過濾膜
抗菌膜

其他

微膠囊壁膜物
質
奈米粒
布料纖維
造紙
化妝保養品
清潔用品
液晶

