

## 水産ねり製品工場排水の酸シフト法 による処理試験\*

田川 昭治・河内 正通・大庭 安正  
山田金次郎・小島 良夫

### A Note on the Removal of Constituents of the Wastewater Discharged from "Kamaboko" Processing Plants by the Method of pH Shifting

By

Shōji TAGAWA, Masayuki KŌCHI, Yasumasa ŌBA,  
Kinjiro YAMADA and Yoshio KOJIMA

The removal of constituents of the wastewater discharged from "Kamaboko" processing plants were examined by a pH shift method from the standpoint of pollution control. In the method, the wastewater was adjusted to a pH value around neutrality suitable for coagulation of proteinous substances after being shifted to acidic side.

The results are summarized as follows:

- 1) The removal efficiency of n-hexane extractable matter amounted to more than 95 per cent, and that of suspended solids more than 85 per cent. The removal efficiency of COD was 60 to 70 per cent, and that of protein nitrogen ranged from 70 to 80 per cent, whereas that of non-protein nitrogen was merely less than 10 per cent.
- 2) In any of wastewater treated or untreated, there was an approximately linear relationship between the COD value and each concentration of total, protein and non-protein nitrogen. A comparison of the slopes for the above linear plots revealed that the COD value of untreated wastewater was associated with the protein nitrogen concentration, but on the contrary, that of the treated wastewater depended greatly on the non-protein nitrogen concentration.
- 3) The relationship between the COD value and the total nitrogen concentration was

---

\*水産大学校研究業績 第743号, 1975年7月17日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No.743.

Received July 17, 1975.

able to be approximately expressed in the following equation:

for untreated wastewater  $COD(ppm) = 1.5 \times \text{total nitrogen}(ppm) + 350$

for treated wastewater  $COD(ppm) = 1.5 \times \text{total nitrogen}(ppm)$

4) It is, hence, concluded that a certain secondary treatment for the elimination of non-protein nitrogen is necessary to reduce the pollution of the wastewater from "Kamaboko" processing plants in response to the regulation on the water pollution control which will come into force on June in 1976.

## 1 緒 言

近年わが国の周辺水域の汚濁はきわめて著しい<sup>1)</sup>。このため、昭和46年6月24日から水質汚濁防止法が施行され、同法暫定(第1次、第2次)基準の適用を経て、昭和51年6月24日から同法排出一律基準が適用される。水産物製法の製造に伴う排水もまた当然この基準の規制を受ける。

水産物製法の排水処理に関しては、多数の調査および研究があり、その処理方法として凝集法、加圧浮上法、電解法、散水汚床法、活性汚泥法およびこれらの方法の組合わせが検討、採用されている<sup>2~11)</sup>。

著者らは、先に水産物製法の水晒し排水からタンパク質を回収する方法として、排水のpHをあらかじめ酸性側に下げ、ついで中性付近に再調整する方法(以下酸シフト法と略称する)を開発し、この方法が排水のpHをタンパク質の等電点付近に直接調整する方法より、種々の点ですぐれていることを報告した<sup>12)</sup>。

今回、水産物製法を対象として、水質汚濁防止法に基づく特定施設(魚体処理施設、魚肉水晒し施設、晒し身の脱水施設)別の排水ならびに総合排水について酸シフト法による処理試験を行ない、この方法の浄化効果を調べた。その結果を報告する。

## 2 試料ならびに試験方法

### 2・1 試 料

下関市および長門市のねり製品工場(P~S)の特定施設からの排水および総合排水をポリエチレン製容器に採取し、約1.5mm目のサラン網で濾過して即日試験に供した。排水を採取した工場における原料魚の種類は第1表に示すとおりである。また、排水採取場所についての詳細はつぎのとおりである。

#### P工場

魚体処理施設排水：無頭、無内臓魚体を魚洗機に入れ、井水で洗浄する。この魚洗機からの排水を採取した。

魚肉水晒し施設排水：採肉機から出た魚肉を、バッチ式タンクで上水道水を用いて水晒ししたのち、0.5mm目の備文式ロータリースクリーンによって晒し身と排水に分離する。この排水を採取した。

晒し身の脱水施設排水：晒し身を帆布に包んで予備脱水したのち、油圧機で脱水する。この油圧機からの排水を採取した。

総合排水：各施設からの排水および雑用水をピットに集め、0.3mm目の備文式ロータリースクリーンを通したのち、廃棄する。このスクリーンを通過した排水を採取した。

#### Q工場

魚体処理施設排水：P工場の場合と同様である。

魚肉水晒し施設排水：採肉機から出た魚肉を、バッチ式タンクで井水を用いて2回水晒しする。この2回の排水を採取して等量ずつ混合した。

Table 1. Description of wastewater examined.

Sample No.	Discharging plant	Fish used
1	P in Shimonoseki	Hair tail, "tachi-uo"
2	ditto	Drumfish, "kin-guchi"
3	ditto	Lizardfish, "tokage-eso"
4	ditto	Drumfish, "shiro-guchi"
5	ditto	Mixture of 13 kinds of fish
6	Q in Nagato	Flat head, "uba-gochi"
7	R in Shimonoseki	Mixture of hair tail and mackerel
8	S in Shimonoseki	Hair tail, "tachi-uo"

晒し身の脱水施設排水：晒し身を沪布に包んで予備脱水したのち、油圧機で脱水する。油圧機の配置の関係上、油圧機からの排水が採取できなかつたので、予備脱水での排水を採取した。

総合排水：各施設からの排水を雑用水と別に小ピットを経て総合排水ピットに集める。この小ピットから排水を採取した。

#### R工場

魚体処理施設排水：P工場の場合と同様である。

魚肉水晒し施設排水：採肉機から出た魚肉を、バッチ式タンクで井水を用いて水晒ししたのち、デカンテーションによって上澄液を廃棄する。この上澄液を採取した。

晒し身の脱水施設排水：晒し身を井水とともにバスケット型遠心分離機に導入して晒し身と排水に分離する。この排水を採取した。

総合排水：各施設からの排水を雑用水とともに沈殿槽に集める。この沈殿槽の上澄液を採取した。

#### S工場

魚体処理施設排水：無頭、無内臓魚体をタンクに入れ、上水道水で洗浄する。このタンクから排水を採取した。

魚肉水晒し施設排水：採肉機から出た魚肉を、バッチ式タンクで井水を用いて水晒しする。さらに井水を注加しながら、バスケット型遠心分離機に導入して晒し身と排水に分離する。この排水を採取した。

晒し身の脱水施設排水：魚肉水晒し施設排水との区別ができなかつたので、採取しなかつた。

総合排水：各施設からの排水を雑用水とともに小ピットを経て沈殿槽に集める。この小ピットから排水を採取した。

## 2・2 試験方法

酸シフト法：試料に3N塩酸を滴加してpH 2に調整したのち、直ちに3N水酸化ナトリウム溶液で中性付近の所定pHに再調整する。その後30rpmで20分間かきまぜ、一夜放置して凝集物を沈殿させる。この上澄液を分析に供した。なお、中性付近の所定pHとして、試験の都度、予備試験によって凝集の最も良好なpHを選んだ。

pH: ガラス電極 pH メーターによって測定した。

COD: 100℃における過マンガン酸カリウム消費量によって測定した<sup>13)</sup>。

懸濁固形物 (SS): 全蒸発残留物と溶解性蒸発残留物の差から求めた<sup>14)</sup>。

n-ヘキサン可溶性物質 (n-H): 試料を水浴上で蒸発乾固後、残留物をソックスレー抽出器によりn-ヘキサンで抽出して測定した<sup>15)</sup>。

全窒素 (TN): セミマイクロケルダール法によって測定した<sup>16)</sup>。

タンパク質窒素 (PN): 常法<sup>17)</sup>にしたがって、トリクロル酢酸でタンパク質を沈殿させ、沈殿物の窒素をセミマイクロケルダール法で測定した。

非タンパク質窒素 (non-PN): 全窒素とタンパク質窒素の差から求めた。

### 3 結果および考察

#### 3・1 原水の水質

魚体処理施設排水および晒し身の脱水施設排水の水質を第1図に示す。

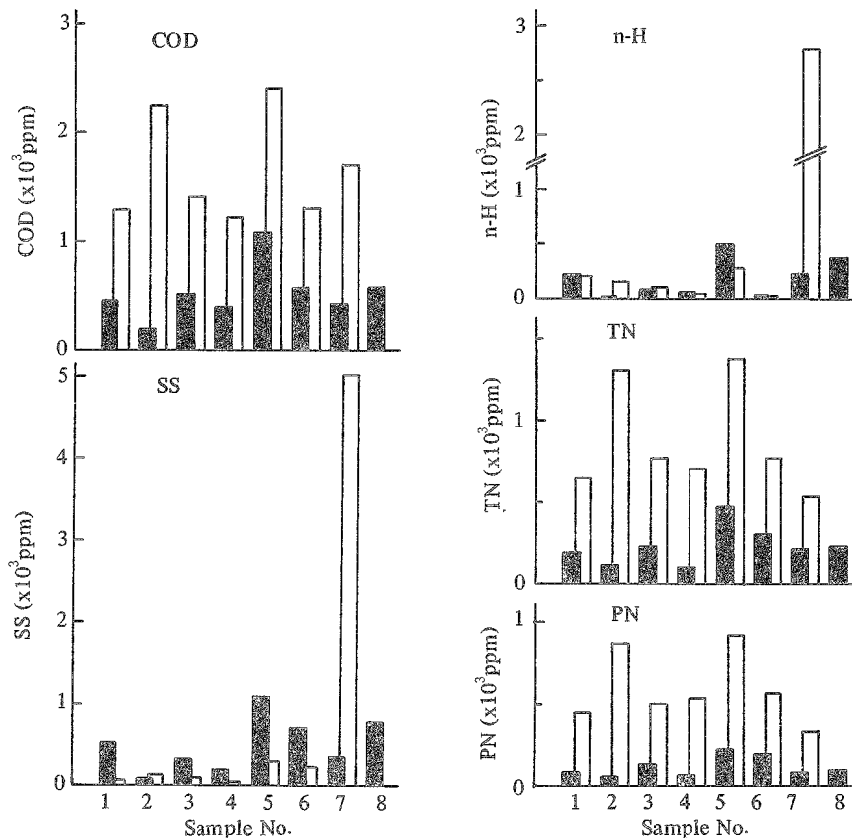


Fig. 1. Composition of dressing and dehydration wastewater by different samples.

White column, dehydration wastewater; black column, dressing wastewater.

Abbreviations used: COD, chemical oxygen demand; n-H, n-hexane extractable matter;

SS, suspended solids; TN, total nitrogen; PN, protein nitrogen:

魚体処理のための用水量は魚種により、また工場により一定しておらず、さらに最近では下請け工場で処理、洗浄された無頭、無内臓の魚体をねり製品工場に搬入し、ふたたび洗浄する場合も多い。したがって、魚体処理施設排水の水質を一概に比較することはできない。しかしながら、調べた範囲ではつぎのことがいえる。COD, SS, n-H, TN および PN では試料 No. 2 が小さい値であるのに対し、試料 No. 5 が大きい値であり、他はその中間の値であった。なお、pH の値は試料 No. 6 の 8.2 という異常に高い値を除けば、7.2~7.7 であった。

晒し身の脱水施設排水では、COD, TN および PN はすべての試料で魚体処理施設排水のそれより大きい値であった。これに対し、SS および n-H は、試料 No. 7 を除いて、魚体処理施設排水のそれより概して小さい値であった。これは汚布に包んだ晒し身を圧搾脱水するので、SS および n-H の排水への移行が少ないためであろう。一方、試料 No. 7 の SS および n-H はきわめて大きい値であった。これは R 工場が晒し身の脱水に遠心分離機を使用していることと関係があると思われる。なお、pH の値は試料 No. 6 以外では 7.0~7.5 であったが、試料 No. 6 では 6.2 と異常に低い値であった。以上のように、晒し身の脱水施設排水で

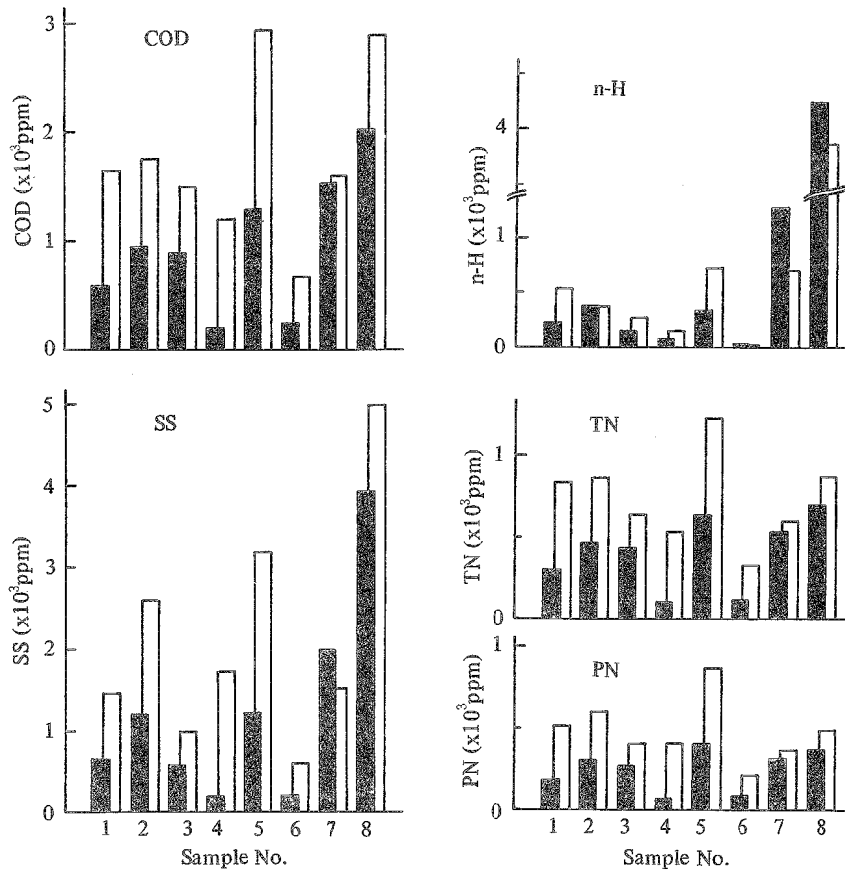


Fig. 2. Composition of leaching and combined wastewater by different samples.

White column, leaching wastewater; black column, combined wastewater.  
Abbreviations, legend as Fig. 1.

は、有機性汚濁度の総合指標と考えられる COD は後述の魚肉水晒し施設排水と同様に大きな値であるが、その水量がきわめて少ないので、汚濁負荷総量に占める割合はわずかである。

魚肉水晒し施設排水および総合排水の水質は第2図に示すとおりである。

魚肉水晒し施設排水では、魚種および水晒し方法によって水質にかなりの相違が認められた。すなわち、P工場について魚種別に水質を比較すると、雑魚を原料とした試料 No. 5 で最も汚濁が著しい。水晒し方法に基づく相違では、水晒し水量が少なく、しかも水晒し後の固液分離と脱水の両工程を一工程としたS工場(試料 No. 8)の汚濁が最も著しいことがわかる。

総合排水では、一、二の例外を除いて、各指標の値は魚肉水晒し施設排水のそれより小さいが、その水質は水晒し施設排水の水質を比較的好く反映していた。これは、水量において魚肉水晒し施設排水が総合排水の大部分を占めることを考えると、当然の結果といえる。しかしながら、試料 No. 7 および No. 8 では、総合排水のn-Hが水晒し施設排水のそれよりかなり大きい値であった。これは、RおよびSの両工場が揚げもの製造工場であって、揚げ油が床に飛散して総合排水に混入したためと考えられる。

また、第1図および第2図からわかるように、CODのヒストグラムのパターンはTNおよびPNのそれに類似している。このことについては別項で考察する。

### 3・2 酸シフト法による浄化効果

各施設排水および総合排水を酸シフト法によって処理したときの、汚濁指標成分の除去率を一括して第3図に示す。ここで除去率はそれぞれの汚濁指標成分について次式により算出した。

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{原水中の濃度(ppm)} - [\text{処理水中の濃度(ppm)} \times \alpha]}{\text{原水中の濃度(ppm)}} \times 100$$

$\alpha$  は pH 調整のために添加する塩酸および水酸化ナトリウム溶液による希釈を補正する係数で、処理水の重量/原水の重量 で表わされる。

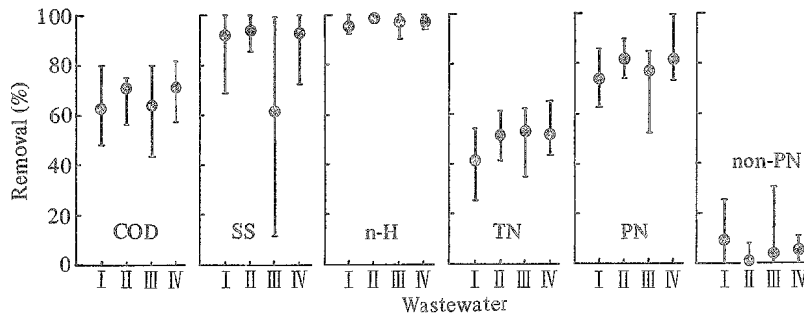


Fig. 3. Removal of wastewater constituents by pH shift method.

Abbreviations, legend as Fig. 1.

The figures of I, II, III and IV indicate dressing, leaching, dehydration and combined wastewater, respectively.

Removal of a given constituent was calculated by the following equation:

$$\text{Removal(\%)} = \frac{A(\text{ppm}) - [B(\text{ppm}) \times \alpha]}{A(\text{ppm})} \times 100$$

A and B are the concentrations of a given constituent in untreated and treated wastewater, respectively. The figure of  $\alpha$  is the correction factor based on a volumetric increase of both acid and alkali solutions added in the treatment of pH shifting.

n-Hの除去率は原料魚および施設の種類と無関係に97.1±4.0%の高い値を示した。次いでSSのそれが高く、85.8±21.9%であった。しかしながら、晒し身の脱水施設排水で、試料 No. 1 および No. 4 では、SS

の除去率がそれぞれ11%および17%と著しく低かった。この原因は明らかではないが、原料魚の鮮度、種類、漁獲時期などによる凝集の難易に基づくためと考えられる。

CODの除去率は $66.5 \pm 8.8\%$ であり、n-HおよびSSのそれよりかなり低かった。一方、PNでは $76.9 \pm 8.8\%$ と高い除去率が得られたのに対し、non-PNでは $4.9 \pm 7.4\%$ ときわめて低い除去率であった。したがって、TNでは両者の中間の値、 $49.4 \pm 8.2\%$ となった。

Table 2. Per cent ratio of protein nitrogen to total nitrogen in wastewater before and after treatment of pH shifting.

Wastewater	Per cent ratio	
	Before	After
Dressing	$49.38 \pm 8.75$	$22.00 \pm 6.37$
Leaching	$65.13 \pm 6.10$	$24.13 \pm 5.77$
Dehydration	$68.71 \pm 5.94$	$32.57 \pm 10.23$
Combined	$62.13 \pm 4.91$	$21.88 \pm 11.10$

各施設の原水および処理水におけるTNに対するPNの比を調べた結果は第2表に示すとおりである。原水では、この比が魚体処理施設排水でやや小さく、約50%であった。しかし、他の施設排水および総合排水では、62~68%であった。一方、処理水では脱水施設排水でこの比がやや大きく、32%であったが、他の施設排水および総合排水では22~24%であった。

先に述べたように、酸シフト法ではPNの除去率がかなり高いのに対してnon-PNのそれはきわめて低い。したがって、処理水では第2表に見られるように、TNの約70~80%がnon-PNで占められるようになる。

### 3・3 CODと窒素濃度との関係

CODの主要な負荷要因を明らかにするために、CODのn-H、TN、PNおよびnon-PNに対する一次回帰をPおよびQ工場の排水について調べた。その結果、CODとn-Hの間には有意な回帰関係が認められなかった。しかし、CODと各窒素濃度との間には、原水では第4図に、また処理水では第5図にそれぞれ示すような、正の一次回帰が認められた。さらに、これらの回帰係数 $a_1$ （すべて1%水準で有意）の比較から、原水ではPNが、また処理水ではnon-PNがCODの大きな負荷要因であると判断される。このことは、第2表に示したように、原水ではTNの60~70%がPNで、また処理水では70~80%がnon-PNで占められることから理解される。

つぎに、原水におけるCODのTNに対する回帰式は $y_1 = 348.83 + 1.49x_1$  ( $F_0 = 25.13^{**}$ )となり、この式と $y_1 = 350 + 1.5x_1$ との差は有意ではなかった ( $t_{1,0} = -0.06$ ,  $t_{1,1} = -0.03$ ,  $F_1 = 0.00$ ,  $N = 24$ )。また、処理水におけるその回帰式は $y_2 = -2.20 + 1.47x_2$  ( $F_0 = 353.91^{**}$ )となり、この式は $y_2 = 1.5x_2$ とみなすことができた ( $t_{2,0} = -0.79$ ,  $t_{2,1} = -0.38$ ,  $F_2 = 0.38$ ,  $N = 24$ )。すなわちCODの値 $y$ （ただし原水では $y - 350$ )はTNの値 $x$ のほぼ1.5倍とみて差支えなく、CODあるいはTNのどちらかの値がわかれば他方の値を推定できることがわかった。

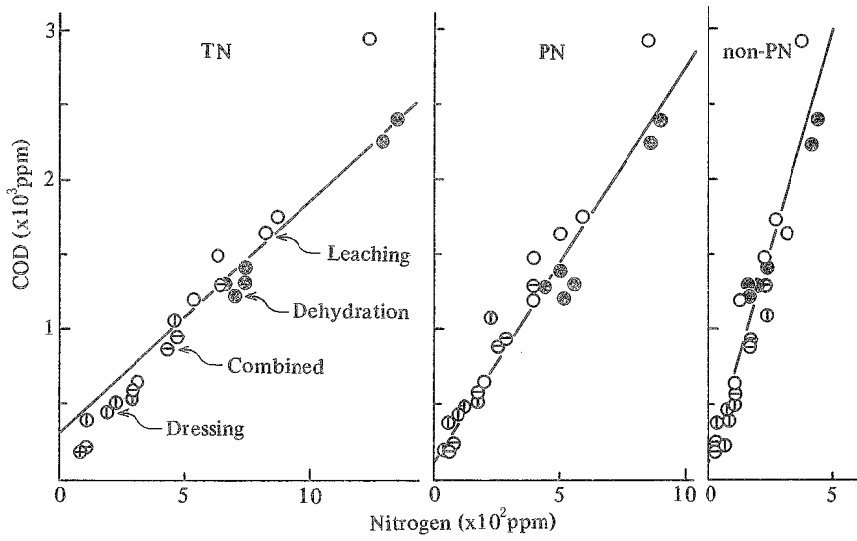


Fig. 4. Concentrations of total, protein and non-protein nitrogen vs. COD value in untreated wastewater.

Abbreviations, legend as Fig. 1.

The regression lines in the figure are:

	$a_0$	$a_1$	$F_0$	$n$
TN	348.83	1.49	25.13**	24
PN	152.16	2.62	286.21**	24
non-PN	24.19	5.78	191.43**	24

$y = a_0 + a_1 x$ ,  $y$ ---COD,  $x$ ---nitrogen concentration

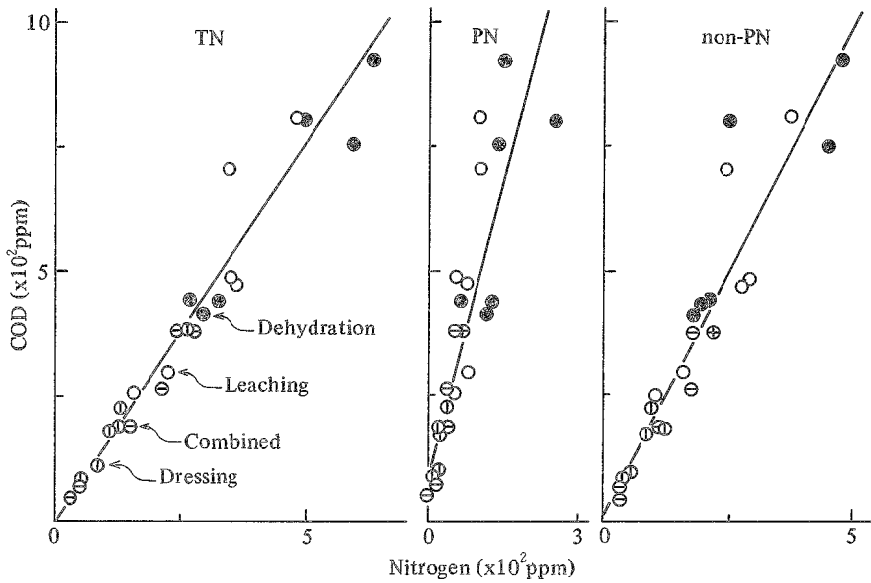


Fig. 5. Concentrations of total, protein and non-protein nitrogen vs. COD value in treated wastewater.

Abbreviations, legend as Fig. 1.

The regression lines in the figure are:

	$a_0$	$a_1$	$F_0$	$n$
TN	-2.20	1.47	353.91**	24
PN	104.83	3.90	59.39**	24
non-PN	20.77	1.91	138.25**	24

$y = a_0 + a_1 x$ ,  $y$ ---COD,  $x$ ---nitrogen concentration



水質汚濁防止法一律基準では、COD、SS およびn-Hの基準値が日間平均でそれぞれ120、150および30ppmとなっている。先に述べたとおり、この酸シフト法による処理によって排水のSS およびn-Hをこの基準値以下にすることが可能である。しかし、CODの除去率はそれほど高くないので、酸シフト法のみでCODを基準値以下にすることは困難である。この研究において、処理水におけるCODの主要負荷要因はnon-PNであることが明らかになった。したがって、CODを基準値以下にするためには、non-PNの除去を主目的とした二次処理が必要である。

## 4 要 約

水産物製工場排水の酸シフト法による処理試験を行ない、つぎの結果を得た。

- 1) 本法による排水の各成分の除去率は、n-ヘキサン抽出物質で95%以上、懸濁固形物で85%以上であった。また、CODで60~70%、タンパク質窒素で70~80%であった。これに対し、非タンパク質窒素では10%以下であった。
- 2) 原水および処理水のどちらにおいても、CODの値と各窒素濃度との間に正の一次回帰が認められた。この回帰係数の比較から原水ではタンパク質窒素が、また処理水では非タンパク質窒素がCODの主要負荷要因であると判断された。
- 3) 原水および処理水におけるCODの値の全窒素濃度に対する回帰直線を検討した結果、CODの値(原水ではCODの値-350)は全窒素濃度の1.5倍とみてよいことがわかった。
- 4) 1976年6月から施行される水質汚濁防止法排出一律基準に対応するには、非タンパク質窒素の除去を主目的とする二次処理が必要である。

終りに本試験に協力いただいた業界の方々、また実験の一部を分担した内田武文、大西 研、小野康行、越野道博、竹本 潔および前原 修の諸君に感謝する。なお、本試験は“食品加工における廃水・廃棄物の生成防止に関する農林省特別研究費”によった。

## 文 献

- 1) たとえば西村 肇, 1972: 科学, 42, 470~476, 567~572, 622~629., 1973: 科学, 43, 49~56.
- 2) 児玉二郎・服部悦二・藤本久子, 1962: 水処理技術, 3, 13~16.
- 3) 中島文夫, 1966: 用水と廃水, 8, 869~874.
- 4) 高橋 喬・木沢正幸・三宅正人, 1969: 三重県大産紀, 8, 53~62.
- 5) 村井淳男, 1971: 公害防止産業, 1971年11月号, 42~48.
- 6) 村井淳男, 1971: 公害防止産業, 1971年12月号, 36~45.
- 7) 小野英男, 1972: 用水と廃水, 14, 19~26.
- 8) 景山済美・今村 薫, 1972: 用水と廃水, 14, 72~76.
- 9) 食品産業センター, 1972: 技術開発研究事業報告書(排水処理技術), 29~43.
- 10) 杉田 登, 1972: 日本食品工業学会第19回大会特別講演ならびにシンポジウム講演集, 62~66.
- 11) 山口県外海水産試験場, 1973: 水産加工場汚排水処理技術研究報告, 1~21.
- 12) 小島良夫・山田金次郎・大庭安正・河内正通・田川昭治, 1972: 本報告, 20, 265~277.
- 13) JIS-K 0102-1971: “工場排水試験方法”, p. 26.
- 14) JIS-K 0102-1971: “工場排水試験方法”, p. 18.
- 15) JIS-K 0102-1971: “工場排水試験方法”, p. 47.

- 16) 東京大学農学部農芸化学教室編, 1967: “実験農芸化学”, 上巻, pp. 54~55, 朝倉書店, 東京.
- 17) 東京大学農学部農芸化学教室編, 1967: “実験農芸化学”, 上巻, pp. 117~119, 朝倉書店, 東京.