

サバ缶詰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 Mackerel Canning Plants by the Method
of pH Shifting

By

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

The procedure of pH shifting¹⁾ was applied to the wastewater from mackerel canning plants to eliminate its constituents associated with water pollution. For every plant, the wastewater was collected from cutting, filling and steaming processes in addition to the combined wastewater. The determination of chemical oxygen demand (COD), n-hexane extractable matters (n-H), and suspended solids (SS) were carried out by the JIS method. The pollution degrees of wastewater examined ranged as the following order; steaming process wastewater > cutting process wastewater \cong filling process wastewater > combined wastewater. The removal efficiency of n-H and SS by the treatment herein adapted was more than 95%, and that of COD was 50 ~ 60%. Close linear relationships were obtained between the COD value and nitrogen concentrations in the wastewater before and after treatment of pH shifting. After the treatment, total nitrogen comprised of more than 90% of non-protein nitrogen. The pollution degree and removal efficiency in the combined wastewater from mackerel canning plants were compared with those from "Kamaboko" processing plants which were presented in the previous paper²⁾.

*水産大学校研究業績 第771号, 1976年7月8日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 771.

Received July 8, 1976.

1. 緒 言

著者らは先に水産ねり製品工場の排水処理に酸シフト法¹⁾を適用した結果、懸濁固形物および油分を水質汚濁防止法排出一律基準値以下にすることができるが、化学的酸素要求量をその基準値以下にするには、さらに非タンパク質窒素の除去を目的とする2次処理が必要であることがわかった²⁾。

水産缶詰製造業は水産ねり製品製造業とともに水産加工業の中で重要な地位を占めている。なかでも、サバ缶詰製造業はきわめて重要な水産缶詰製造業であって、昭和45～48年度の統計³⁾によると、サバ缶詰の年間生産量は18～21万トンであって、わが国の水産缶詰生産量の50～60%を占めている。ところで、ねり製品の原料がスケトウダラ、エン、グチなどの寡脂の白身魚であるのに対し、サバ缶詰原料は多脂の赤身魚である。したがって、排水中に溶存する窒素化合物の組成に差異があり、酸シフト法による浄化効果も異なると思われる。

よって、今回、西日本地区のサバ缶詰工場を対象として、特定施設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って、この方法の浄化効果を調べるとともに、その効果を水産ねり製品工場排水におけるそれ²⁾と比較した。これらの結果を報告する。

2. 試料ならびに試験方法

2・1 試 料

浜田市、佐世保市および鹿島市のサバ缶詰工場(A～E)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、即日あるいは一夜冷蔵(0～3℃)保管したのち、約1.5mm目のサラン網で濾過して試験に供した。原料魚の処理量、製品の数量、用水量などの概要は第1表に示すとおりである。また、排水の採取場所はつぎのとおりである。

Table 1. Description of mackerel canning plants where wastewater was collected.

Plant*	Raw material		Product		Water used		Amount of wastewater
	Kind	Amount	Kind	Amount	Kind	Amount	
		t/day		case/day		m ³ /day	m ³ /day
A in Hamada	Frozen	—	Boiled	4,000	City water	200	800
	Iced				Well water	600	
B in Hamada	Frozen	50	In tomato sauce	2,000	City water	600	600
					~700	~700	~700
C in Hamada	Iced	40～50	In tomato sauce	2,000	—	600	600
D in Sasebo	Iced	—	Boiled, In tomato sauce	900 ～1,000	City water	70～80	230
					Seawater	140～150	
E in Kashima	Frozen	13～15	In tomato sauce	450	Well water	150	150

*The symbols A～E indicate the incognito name of the plants.

魚体処理施設排水：冷凍魚の場合は自然解凍後、氷蔵魚の場合には水洗したのち、缶高に適合した大きさに切断する。この切断工程中、調理台には常時水を流しており、ここから流出する排水を採取した。D工場ではこの施設の用水として海水を使用していたが、他の4工場では清水を使用していた。

肉詰施設排水：切断した魚体をシャワーまたは水を張ったタンク内で血抜きおよび洗浄後、手詰めまたは機械詰めを行なう。A工場では手詰めと機械詰目を併用していたが、他の4工場では手詰めであった。この工程で排出される水を肉詰施設排水として採取した。D工場ではこの工程に海水を使用していたが、他の4工場では清水を使用していた。

蒸煮施設排水：肉詰めされた缶をエギゾーストボックスの中で蒸煮したのち、缶をてん倒して液汁を排出する。この施設からの排水を採取した。なお、この施設の排水を他の施設の排水と区別して集め、魚油あるいは飼肥料原料として利用している工場が多かった。

総合排水：殺菌後の缶詰の冷却水以外の排水は総合排水ピットに集められる。このピットの排水を採取した。

2・2 試験方法

酸シフト法¹⁾：試料に3N塩酸を滴加してpH2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分間かきまぜて一夜放置し、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としては、そ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、化学的酸素要求量(COD)、懸濁固形物(SS)、油分(n-H)、全窒素(TN)、タンパク質窒素(PN)、非タンパク質窒素(non-PN)の測定：すべて前報²⁾の方法によった。

3. 結果および考察

3・1 酸シフト処理前の排水の水質

魚体処理施設排水、肉詰施設排水および総合排水の水質を第1図に、また、これらにおける汚濁指標成分濃度の平均値を、蒸煮施設排水のそれとともに第2表に示す。第1図に示すように、サバ缶詰工場における排水の汚濁度はかなり著しい。しかし、各汚濁指標成分の濃度は、第2表にも示すように、工場により、また排出源となる施設の種類により著しく異なる。排水の汚濁度には、原料魚の漁獲時期、漁獲水域、鮮度および処理方法などが複雑に影響すると推定されるが、それ以上大きな因子は用水量であろう。しかしながら、調査した範囲では、製造用水量は原料魚1トンあたり10~12m³、また製品1ケースあたり0.2~0.3m³であって、各工場間に顕著な差異はなく、各工場の総合排水の汚濁指標成分濃度と用水量との間に一定の関係を見いだすことができなかった。

Table 2. Average pollution degree of wastewater.

	Wastewater from			Combined wastewater
	Cutting process	Filling process	Steaming process	
	ppm	ppm	ppm	ppm
COD*	1,922± 770	1,696±1,700	13,584±10,727	1,192±470
SS*	3,264±1,749	3,110±2,748	26,836±27,510	1,392±739
n-H*	1,886±1,448	1,982±1,693	40,414±62,800	1,231±996
TN*	698± 278	537± 542	5,317± 3,800	329±130
PN*	324± 164	258± 357	685± 832	114± 56

* Abbreviations are the same as those in Fig. 1.

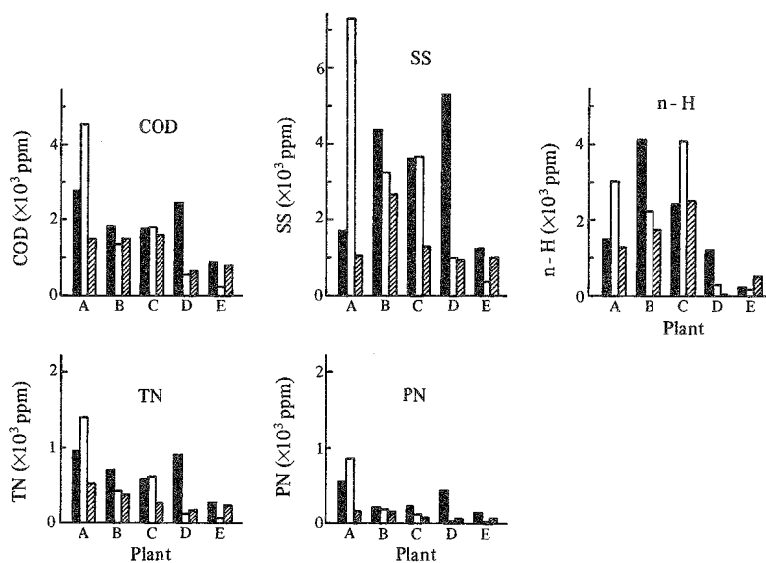


Fig. 1. Pollution degree of wastewater by plants.

Black column, wastewater from cutting process; white column, wastewater from filling process; shaded column, combined wastewater.

Abbreviation used: COD, chemical oxygen demand; n-H, n-hexane extractable matters; SS, suspended solids; TN, total nitrogen; PN, protein nitrogen.

The symbols A ~ E are the same as those in Table 1.

排水の汚濁度を施設別に検討すれば、第2表に示すように、蒸煮施設排水の汚濁度がきわめて著しく、ついで肉詰施設あるいは魚体処理施設の排水であり、総合排水の汚濁度が最も小さかった。また、後3者の排水では、後述の第3表で示すようにPN/TNの値が35~45%であるのに対し、蒸煮施設排水では著しく小さく、ほぼ10%であった。すなわち、この蒸煮施設排水は他3者の排水と著しく異質であって、COD、n-H、SSおよびTNの濃度が他施設排水のそれらより著しく大きく、しかもTNの約90%はnon-PNであった。しかし、蒸煮施設排水の水量は他施設排水のそれに比べて一般にきわめて少なく、また、魚油あるいは飼肥料の原料として利用される場合が多いので、蒸煮施設排水が総合排水の水質に及ぼす影響は全くないか、あったとしてもきわめて小さいと見てよい。なお、第1図でCODのヒストグラムのパターンがTNおよびPNのそれに類似していることは、CODの主要負荷要因が窒素化合物であることを示唆する。

3・2 酸シフト法による浄化効果

魚体処理施設、肉詰施設の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第3表に示す。ここで、除去率は、それぞれの汚濁指標成分について、前報²⁾で適用した式により算出した。

どの施設の排水でも、n-HおよびSSの除去率が高く、およそ95%以上であった。その結果、これらの濃度を水質汚濁防止法排出一律基準値以下にすることが可能である。ついでPNの除去率が高く、80~90%であった。これに対し、TNおよびCODの除去率は前3者のそれに比べてかなり低く、それぞれ30~45%および50~60%であって、CODの値を一律基準値以下にすることができなかった。このように、PNの除去率に比べてTNのそれが著しく低いため、排水におけるPN/TNの値は、酸シフト法による処理の前後で著

Table 3. Average percentage removal of constituents in wastewater treated by pH shift method.

	Wastewater from		
	Cutting process	Filling process	Steaming process
	%	%	%
COD*	59.8±13.2	54.8±19.4	49.8±15.4
SS*	99.0±1.7	94.4±10.9	97.0±2.5
n-H*	97.4±5.3	98.0±2.3	97.8±4.9
TN*	43.0±12.2	46.4±15.5	30.6±8.3
PN*	92.2±1.9	85.8±16.5	82.6±16.5

* Abbreviations are the same as those in Fig. 1.

しく異なる。第4表に見られるように、この値は処理前の排水で35~45%であるのに対し、処理後にはおよそ7%となった。いいかえると、処理後の排水では、TNの90%以上がnon-PNで占められると見てよい。

Table 4. Average percentage of protein nitrogen of wastewater before and after treatment.

	Before	After
	treatment	treatment
	%	%
Wastewater, cutting process	46.1±8.8	6.9±4.4
Wastewater, filling process	38.0±16.3	7.4±7.5
Combined wastewater	33.5±4.7	7.8±6.5

Figures are expressed as percentage of total nitrogen.

なお、蒸着施設排水に対しては、酸シフト法によるタンパク質の凝集効果がほとんど認められず、汚濁指標成分の除去率は、酸シフト法を行なわない自然沈降法のそれと同程度であった。この排水に含まれる窒素化合物のほとんどが非タンパク質であり、わずかに含まれるタンパク質も加熱により変性したものであることを考慮するならば、この結果は当然のことといえる。

3.3 CODと窒素濃度との関係

第1図で、CODのヒストグラムのパターンは窒素濃度のそれに類似することが見られた。そこで、酸シフト法による処理前後の排水について、CODと各窒素濃度との関係を調べたところ、どちらの排水においても、第5表に示すような正の1次回帰が認められた。これらの回帰係数 a_1 の比較から、CODの主要負荷要因は、処理前の排水ではPNおよびnon-PNの両者であるのに対し、処理後の排水ではnon-PNであると推定される。このことは第4表の結果からも裏付けられる。

Table 5. Linear regression equations of COD value (y ppm) on nitrogen concentration (x ppm) in wastewater.

	x	a_0	a_1	F	n
Before treatment	TN*	120.80	2.84	217.44**	15
	PN*	570.92	4.45	132.51**	15
	non-PN*	- 59.52	5.74	35.39**	15
After treatment	TN*	55.46	2.08	131.42**	15
	PN*	155.81	27.17	14.43**	15
	non-PN*	78.22	2.14	110.62**	15

$$y = a_0 + a_1 x$$

* Abbreviations TN and PN are the same as those in Fig. 1, and abbreviation non-PN indicates non-protein nitrogen.

** Significant at 0.01 level.

3・4 酸シフト処理における水産ねり製品工場排水とサバ缶詰工場排水との比較

水産ねり製品工場における原料魚は、ほとんど白身の魚であり、総合排水の大部分は魚肉の水晒し施設からの排水で占められている。一方、サバ缶詰工場では、原料魚は赤身魚のサバであって、総合排水の大部分は魚体処理施設および肉詰施設からの排水で占められている。

水産ねり製品工場における8魚種ならびにサバ缶詰工場5工場の汚濁度の平均値を示すと第6表のとおりとなる。標準偏差の値が大きいことからわかるように、その汚濁度は白身魚では魚種により、また同一赤身魚種では工場により著しく異なる。しかしながら、一般に、サバ缶詰工場の排水の汚濁度が、水産ねり製品工場のそれより大きい。両者の水質の最も大きな相違は、TNに対するPNの比の値に見られる。第7表に示すように、サバ缶詰工場総合排水では、TNのほぼ1/3がPNであるのに対し、水産ねり製品工場総合排水では、ほぼ2/3がPNによって占められている。水産ねり製品工場の魚肉水晒し施設では、ミンチ状態の魚肉を水晒しするので、水溶性タンパク質が溶出しやすい。これに加えて、さきにも述べたように、総合排水の大部分がこの排水によって占められている。したがって、水産ねり製品工場の総合排水では、水晒し施設のないサバ缶詰工場のそれに比べてPN/TNの値が大きくなると推定される。

Table 6. Comparison of average pollution degree of combined wastewater from "Kamaboko" processing plants with that from mackerel canning plants.

	"Kamaboko" processing plants	Mackerel canning plants
	ppm	ppm
COD*	965± 635	1,192± 470
SS*	1,258±1,240	1,392± 739
n-H*	831±1,433	1,231± 996
TN*	412± 225	329± 130
PN*	248± 127	114± 56

* Abbreviations are the same as those in Fig. 1.

Table 7. Comparison of average percentage of protein nitrogen of combined wastewater from "Kamaboko" processing plants with that of mackerel canning plants, before and after treatment.

	Before treatment	After treatment
"Kamaboko" processing plants	62.1±4.9 %	21.9±11.1 %
Mackerel canning plants	33.5±4.7	7.8± 6.5

Figures are expressed as percentage of total nitrogen.

つぎに、酸シフト法による両者の汚濁指標成分の除去率を比較して示すと、第8表のとおりである。SSおよびn-Hの除去率はきわめて高く、両排水の間にほとんど差がなかった。また、PNの除去率においても両者に差異がなく、その値は80%以上であった。しかしながら、TNおよびCODの除去率は、前3成分のそれに比べて低く、しかも、サバ缶詰工場排水における除去率が、水産ねり製品工場排水におけるそれよりかなり低かった。本来、酸シフト法は、等電点におけるタンパク質の凝集を利用する方法であるから、非タンパク質窒素化合物を直接除去する効果をこの方法に期待することはできない。したがって、PNの除去率は80%以上であるにもかかわらず、TNの除去率がこのように低くなったと考えられる。また、第6表に見られるように、サバ缶詰工場排水では、non-PNの濃度（TNとPNの濃度差）が水産ねり製品工場排水のそれよりかなり大きく、そのうえ、前者では、TNに対するnon-PNの比の値が、後者のそれのほぼ2倍である。このようなことから、TNの除去率が後者で約50%であるのに対し、前者では約30%と低くなったものと推定される。CODの除去率は、SS、n-HおよびPNのそれより低く、しかも、サバ缶詰工場排水では、水産ねり製品工場排水のそれより低かった。CODの値は、水産ねり製品工場排水²⁾でも、サバ缶詰工場排水でも、TNの濃度と密接な正の相関関係にある。したがって、CODの除去率が、TNのそれに類似した傾向を示すのは当然のことである。

Table 8. Comparison of average percentage removal of constituents in combined wastewater from "Kamaboko" processing plants with that from mackerel canning plants by treatment of pH shifting.

	"Kamaboko" processing plants	Mackerel canning plants
	%	%
COD*	71.4± 7.1	49.8±15.4
SS*	92.8±10.2	97.0± 2.5
n-H*	97.0± 3.9	97.8± 4.9
TN*	52.0± 7.0	30.6± 8.3
PN*	82.3± 8.6	82.6±16.5

* Abbreviations are the same as those in Fig. 1.

サバ缶詰工場および水産ねり製品工場の総合排水について、酸シフト法による処理前後のCOD (y) の各窒素濃度 (x) に対する1次回帰式を第9表にとりまとめた。すべての回帰式が1%水準で有意であったことから、これらの水産加工工場排水におけるCODの主要負荷要因が窒素化合物であることは明らかである。さらに、回帰係数 a_1 の値の比較から、酸シフト法による処理前には、水産ねり製品工場排水では主としてPNがCODの負荷要因になっていることがわかり、一方、サバ缶詰工場排水では、PNとnon-PNの両者がと

Table 9. Comparison of linear regression equations of COD value (y ppm) on nitrogen concentration (x ppm) in wastewater from "Kamaboko" processing plants with those from mackerel canning plants.

	x	"Kamaboko" processing plants ($n = 24$)			Mackerel canning plants ($n = 15$)		
		a_0	a_1	F	a_0	a_1	F
Before treatment	TN*	348.83	1.49	25.13**	120.80	2.84	217.44**
	PN*	152.16	2.62	286.21**	570.92	4.45	132.51**
	non-PN*	24.19	5.78	191.43**	-59.52	5.74	35.39**
After treatment	TN*	-2.20	1.47	353.91**	55.46	2.08	131.42**
	PN*	104.83	3.90	59.39**	155.81	27.17	14.43**
	non-PN*	20.77	1.91	138.25**	78.22	2.14	110.62**

$$y = a_0 + a_1x$$

*Abbreviations are the same as those in Table 5.

** Significant at 0.01 level.

もに負荷要因であると推定される。しかしながら、酸シフト法による処理によって、大部分のタンパク質が除去されるので、処理後の排水では、いずれもnon-PNがCODの主要負荷要因となる。したがって、これらの排水のCODの値をさらに低下させるためには、非タンパク質窒素化合物の除去が必要である。なお、酸シフト法による処理前後のいずれの排水においても、non-PNに対するCODの回帰係数 a_1 の値には、サバ缶詰工場排水と水産物製品工場排水との間にほとんど差異がなかった。このことは、両者の排水でnon-PNの単位量あたりのCOD負荷量が同程度であることを示唆するものである。

4. 要 約

サバ缶詰工場排水について水質を調査するとともに、酸シフト法による処理試験を行なった。排水の汚濁度は蒸煮施設排水できわめて大きく、ついで肉詰施設あるいは魚体処理施設の排水であり、総合排水で最も小さかった。これらの排水を酸シフト法により処理したときの除去率は、油分および懸濁固形物について95%以上であって、これらの値を水質汚濁防止法排出一律基準値以下にすることができた。しかし、CODについては50~60%であって、その値を一律基準値以下にすることができなかった。また、酸シフト法による処理前後の排水で、CODと窒素濃度との間に正の1次回帰が認められ、排水のCODの主要負荷要因が窒素化合物であることが明らかにされた。以上の結果に基づき、汚濁度、酸シフト法による各成分の除去率、CODの窒素濃度に対する回帰係数などについて、サバ缶詰工場総合排水と水産物製品工場総合排水とを比較、論議した。

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九戸富男、松岡雄二、松原宏運および淀川嘉弘の諸君に感謝する。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) 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.
- 2) 田川昭治・河内正通・大庭安正・山田金次郎・小島良夫, 1975: 本報告, 24, 37~46.
- 3) 農林省農林経済局統計情報部編, 1975: 第50次農林統計表, 昭和48~49年, p. 508.