

表3 一定照射時間（120分）に対する引張り強さ、伸び率の減少率

試料番号 No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
引張り強さの減少率%	20	21	29	35	56	30	29	29	41	35
伸び率の減少率%	15	36	28	37	47	24	37	41	40	37

表3より試料番号No.1～No.4のグループではNo.4の試料が120分の照射時間では最も紫外線の影響をうけNo.1が最も安定していることがわかった。

No.5～No.10のグループではNo.5が最も紫外線の影響をうけていることがわかった。

また図5より光（660nm）の透過率は照射時間とともに減少していく傾向がみられ、照射後120分ではほとんどの試料が約10%の減少を示している。しかしながら試料によって著しい減少の差はみとめられなかった。

4 おわりに

供試試料10種類について熱や光による劣化の状態を検討し試料間の比較を行った。

熱のみによる影響は本実験の条件ではほとんど認められなかったが、水銀灯の照射によって影響をうけその物理的な性質が低下していく傾向が認められ、試料によってその傾向に多少の差があることがわかった。

最後に本実験に際して試料の提供に協力して下さった鹿児島県経済農協連の前田氏に深謝の意を表します。

2.2 かつお節製造工場排水の水質

1 はじめに

鹿児島県下において、かつお節製造工場は、枕崎市に131工場、山川町に79工場あり（昭和51年）それぞれの市町において重要な産業となっている。

かつお節製造工場は、いづれも規模が小さく、その排水量も比較的少ないため、現在無処理のまま放流されているが、BODなどがかなり高く、血液など混り、着色しており、環境上問題となっている。

枕崎市では、現在公共下水道、処理場の建設を計画中であるが、これには、かつお節製造工場排水も処理の対象としている。

このため、同市の依頼により、かつお節製造工場排水の水質の調査を行い、汚濁負荷量の算定を行ったので、結果について報告する。

荻輪迪夫 伊藤博雅 間世田春作 清留和枝

2 試料の採水および分析

2-1 試料

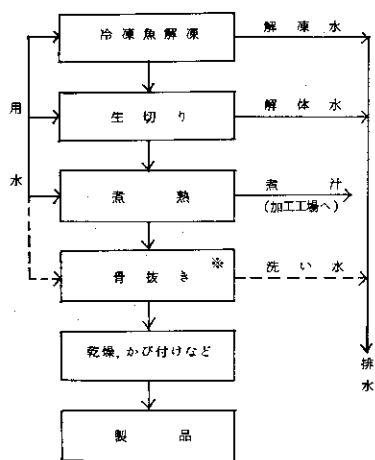
かつお節製造工程の概略を図1に示す。

図1のように、これらの工場の排水は、解凍水、解体水、煮汁排水、骨抜き洗い水がそのおもなものである。

このうち解凍水は、冷凍魚をタンク中で水に浸漬し、解凍を行った後に排出されるもので、普通、前夜から翌朝にかけ、2～3回水の入替えを行う。

解体水は、頭切り、開腹、三枚卸し、などの作業のさいに出る血水および洗い水などである。

煮汁排水は、タンクの中でかつおの煮熱を行った後のタンク中の残液、煮熱中に水を注加したときのオーバーフロー水などであるが、タンク残液は現在ほとんど、調味液などの原料として回収されており、オーバーフロー水も、タンク内に戻すよ



※この工程は、製品によって行う場合と行わない場合がある。

図1 かつお節製造工程概略図

うにすれば、この排水は外部に排出されない。

骨抜き洗浄水は、煮熟した後のかつおを、水中で骨や背皮などを取る作業により排出されるものであり、この作業は、おもに仕上節を製造するときのみ行われ、これを行うのは、全製品のうち、およそ50%といわれる。

2-2 試料の採取

試料は、11工場について採水した。

このうちNo1では、かつお50kg(26尾、平均1.9kg)を準備し、タンク(約400ℓ)に入れ、水を50ℓ加えて、一夜解凍し、翌日解凍水を均一に混ぜてその水量を測り、採水した。このときの水量は50ℓであった。

つづいて、解凍後のかつおを常法どおり解体し、この洗浄水を全量貯留し水量を測り採水した。この水量は34ℓであった。

No2以下の試料は、工場で採水した際、水道のメーターなどで水量を調べ、あるいは、水槽に貯留するなどして、できるだけ正確に水量を測り、均一な試料を得るようにした。また使用したかつおの量なども調べた。

骨抜き洗い水は、煮熟した後の11かご分のかつお(原料かつお、計198kg)をタライ(水115ℓ)中で骨抜き作業を行った後、水をよく

かくはんし、採水した。

2-3 分析方法

pH：硝子電極pHメーターにより測定した。

なお試料は氷づめにして実験室に持ち帰り測定した。

COD：(JIS K0102) 過マンガン酸カリウムによる酸性酸化法による。

BOD：(JIS K0102) 一般希釈法による。

TOC：ベックマン102型を使用し測定した。

N-ケルダール：ケルダール法により測定した。

P：(JIS K0102) 硫硝酸により分解後モリブデンブルー法により測定した。

n-ヘキサン抽出物：(JIS K0102)

により測定した。

なお試水そのままの状態で十分混合して測定したものを例えばBOD_Tとし、No2ろ紙でろ過したろ液について測定したものをCOD_Sなどと記している。

3 分析結果

分析結果を表1に示す。

3-1 かつお1トン処理時の解凍水+解体水の負荷量

表1の分析結果と測定した水量から、解凍水+解体水のかつお1トン当りのBOD、COD、TOC、N-(ケルダール)、Pの負荷量を計算して表2に示す。

表2 かつお1トン処理時の負荷量(解凍水+解体水)

試料No 項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BOD kg	7.4	7.6	7.6	13.3	5.1	11.1	9.2	9.1	10.6
COD kg	3.9	4.1	5.3	7.1	1.7	7.2	7.9	5.3	6.5
TOC kg	4.7	4.0	5.5	8.6	4.2	9.4	7.5	6.5	7.3
N(ケルダール) kg	1.5	1.4	1.7	2.5	1.1	3.7	2.2	1.7	2.3
P kg	0.23	0.13	0.23	0.94	0.15	1.0	0.69	0.21	0.25

表1 かつお節製造工場廃水分析結果

	試料 No	pH	Tw (°C)	COD _T (mg/l)	COD _S (mg/l)	BOD _T (mg/l)	BOD _S (mg/l)	TOC _T (mg/l)	TOC _S (mg/l)	K-N (mg/l)	T-P (mg/l)	備 考
解凍水	1	6.3	11	2900	2600	5500	5600	3400	3400	1200	200	n-Hex 24
	2-1	6.3	13	430	410	750	760	270	240	180	20	解凍2回目
	2-2	6.6	13	360	340	700	690	250	260	140	19	// 3 //
	2-3	6.4	8	2000	1800	3800	3200	1600	1600	670	97	// 4 //
	3	6.7	12	400	360	500	450	360	290	110	15	
	4	6.7	22	370	290	620	640	400	310	160	78	
	6	6.6	22	490	460	730	770	540	470	400	92	
	7	6.7	23	830	580	1200	1200	900	820	290	130	
	8	6.6	20	450	430	770	720	520	480	150	24	
	9	6.6	25	730	600	1500	840	810	770	300	44	
解水体水	1	6.6	19	1400	860	2600	2200	1900	1400	470	38	n-Hex 80
	2	6.9	14	1800	1100	3300	2800	1800	1600	600	50	
	3	6.5	13	2600	1800	3900	2900	2800	2400	820	100	
	4	6.7	21	2100	1400	4100	3200	2600	2000	750	230	
	5	6.6	24	2400	1800	3900	3600	3200	2800	820	120	
	6	6.5	22	3400	2800	5300	4800	4600	3700	1500	500	
	7	6.5	22	2700	2000	4400	3600	3600	3000	1000	260	
	8	6.5	20	2200	1600	3800	2700	2800	1900	670	69	
	9-1	6.6	23	3900	2700	5700	4900	4500	3700	1500	120	頭切りはなし
	9-2	6.5	23	1600	1000	2400	830	1800	1300	530	52	頭切りはなし後
煮汁	1-1	—	—	2300	2000	3600	4000	3100	2700	880	120	n-Hex 9001釜
	1-2	—	—	9400	7600	20000	16000	13000	12000	3900	560	n-Hex 28004 //
	2-1	5.9	39	2500	2300	4000	4000	2500	2300	960	50	1 //
	2-2	5.9	36	2400	2600	4300	4500	2500	2000	1000	110	2 //
	3-1	6.1	10	4600	1700	4000	2500	2400	1800	730	97	1 //
	3-2	6.2	13	3600	3100	4800	4800	3600	3200	1200	220	4 //
	4-1	6.2	23	4800	2600	5500	4600	4100	3000	820	580	1 //
	4-2	6.2	23	8300	4600	9800	7600	8000	5400	2000	960	2 //
	5	5.9	25	4400	3400	7700	7600	5500	5300	1900	880	5 //
	8	6.1	21	5300	4800	8600	8300	6400	6100	2200	420	
	10-1	6.2	23	6800	5800	12000	11000	7500	7500	2900	510	6 //
	10-2	6.1	23	7100	5800	12000	11000	8000	7500	2800	510	7 //
	10-3	6.1	23	9200	8300	15000	14000	11000	11000	4000	720	9 //
	10-4	6.0	26	3700	3200	6800	6100	4300	4300	1700	310	1 //
	10-5	6.1	26	4700	4100	8500	7900	5500	5400	2100	360	2 //
	10-6	6.2	26	4200	3700	7700	7600	4900	4900	1900	320	3 //
骨抜き水	11	6.0		1300	870	1600	1300	1700	940	—	—	n-hex 380

注) 試料Noは各工場を表わし、同一工場については、サブナンバーを付記した。

Tw : pH測定時の試料液温, T : 試料を直接測定, S : 試料をろ紙No 2 でろ過したろ液について測定
K-N : Kjeldahl-窒素

BODについてみるとNa 4 が1 3.3 kgと高いが、これは、煮汁が混合している疑いがあり、またNa 5は原料として鮮魚のみ使用したものであり、この2つを除いた場合、かつお1トン処理の負荷量は、7.4 kg～1 1.1 kg, 平均9.0 kgとなっている。

CODについては、同じくNa 4, Na 5を除き、3.9 kg～7.9 kg平均5.7 kg, TOCでは、4.0 kg～9.4 kg平均6.4 kgとなっている。

N-(ケルダール)は、(Na 4, 5を除く) 1.4 kg～3.7 kg, 平均2.1 kg, Pは(Na 4, 5を除く) 0.1 3 kg～1.0 kg, 平均0.3 9 kgとなっている。

3-2 骨抜き洗浄水

表3 N・PとBODの比
(解凍水+解体水)

試料 Na	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
N (ケルダール)										
BOD	0.2 0	0.1 8	0.2 2	0.1 9	0.2 2	0.3 3	0.2 4	0.1 9	0.2 2	0.2 2
P										
BOD	0.0 3	0.0 2	0.0 3	0.0 7	0.0 3	0.0 9	0.0 8	0.0 2	0.0 2	0.0 4

3-4 n-hex 抽出物

n-hex 抽出物については、表1, Na 1のように、解凍水で2 4 mg/l, 解体水で8 0 mg/lであるが、これはかつお1トン当りの負荷量では、0.078 kgとなる。

先に記したように骨抜き洗い水のn-hexの負荷は、0.2 2 kgであり、解凍水+解体水+骨抜き洗い水の合計の負荷は、0.3 kgとなる。

後述の表7のように、解体水で4 3 0 mg/lという一けた高い値を示す例があったが、これは、三陸沖のかつおを原料としたもので、この水域のものは、油が多いといわれるが、同市内の工場では、この水域のかつおは、およそ1 %程度しか使用しないとの事である。

骨抜き洗い水の負荷量は、表1の分析結果と、かつお処理量1 9 8 kg, 水量1 1 5 lから計算し、かつお1トン処理の負荷量は、BOD 0.9 3 kg, COD 0.7 6 kg, TOC 0.9 9 kg, n-hex 抽出物、0.2 2 kgとなった。

3-3 BODとN・Pの関係

活性汚泥法など微生物処理を行う場合、BODとNおよびPの比が問題となる。

解凍水+解体水のBODとN, およびPの比を表3に示す。

表3のように、N/BODは0.1 8～0.3 3平均0.2 2, P/BODでは、0.0 2～0.0 9平均0.0 4となっている。

3-5 BOD, COD, TOCの関係

解凍水, 解体水, 煮汁について、BOD, COD, TOC相互の関係を、図2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10に、回帰直線, 相関係数の1 %有意水準において有意水準表(γ表)における値などを表4に示す。

表 4 かつお節工場廃水の
BOD、COD、TOCの相関関係

試料	要 因		r_0	r ($n-2, 0.01$)	回 帰 直 線	n
	y	x				
解凍水	BOD _T	COD _T	0.997	0.777	$y = 1.92x - 135$	10
	BOD _S	COD _S	0.992	"	$y = 2.09x - 160$	"
	BOD _T	TOC _T	0.969	"	$y = 1.70x + 70$	"
	BOD _S	TOC _S	0.987	"	$y = 1.63x + 66$	"
	COD _T	TOC _T	0.974	"	$y = 0.93x + 62$	"
	COD _S	TOC _S	0.977	"	$y = 0.77x + 120$	"
解凍体水	BOD _T	COD _T	0.966	0.777	$y = 1.28x + 834$	10
	BOD _S	COD _S	0.890	"	$y = 1.61x + 395$	"
	BOD _T	TOC _T	0.952	"	$y = 0.97x + 1054$	"
	BOD _S	TOC _S	0.924	"	$y = 1.23x + 209$	"
	COD _T	TOC _T	0.955	"	$y = 0.81x + 31$	"
	COD _S	TOC _S	0.974	"	$y = 0.72x - 55$	"
煮汁	BOD _T	COD _T	0.907	0.623	$y = 1.78x - 876$	16
	BOD _S	COD _S	0.975	"	$y = 1.94x - 322$	"
	BOD _T	TOC _T	0.985	"	$y = 1.46x - 16$	"
	BOD _S	TOC _S	0.992	"	$y = 1.32x + 751$	"
	COD _T	TOC _T	0.937	"	$y = 0.81x + 565$	"
	COD _S	TOC _S	0.978	"	$y = 0.65x + 690$	"

(注) r_0 : 相関係数

r : ($n-2, 0.01$) における有意水準表 (r 表) における値。

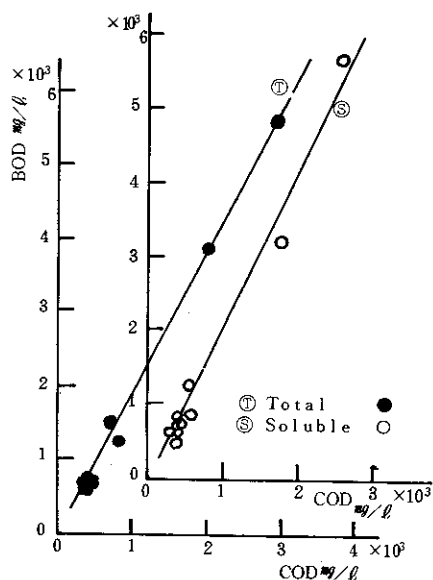


図 2 解凍水 BOD と COD の関係

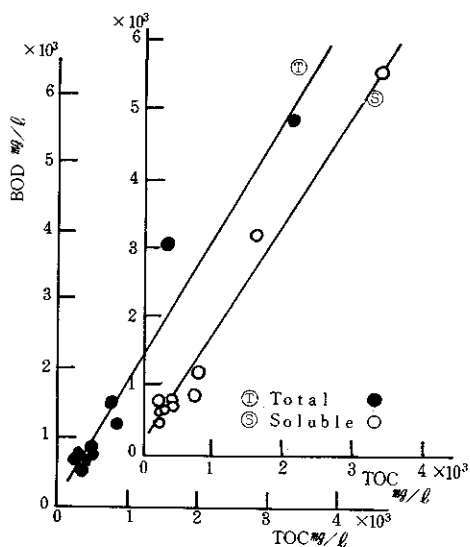


図 3 解凍水 BOD と TOC の関係

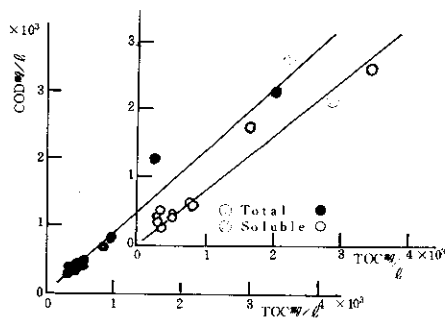


図4 解凍水 CODと TOC の関係

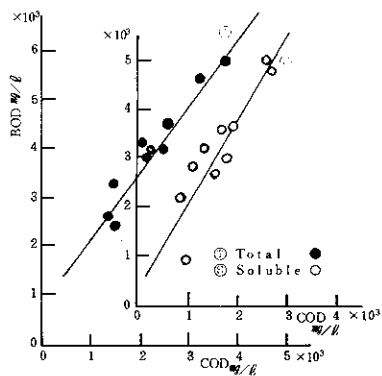


図5 解体水 BODと COD の関係

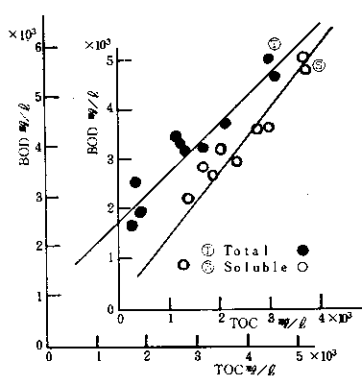


図6 解体水 BODと TOC の関係

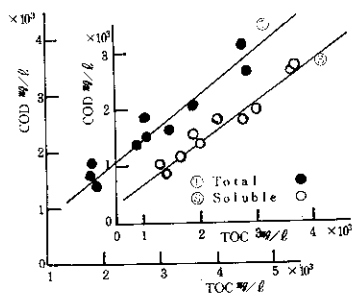


図7 解体水 CODと TOC の関係

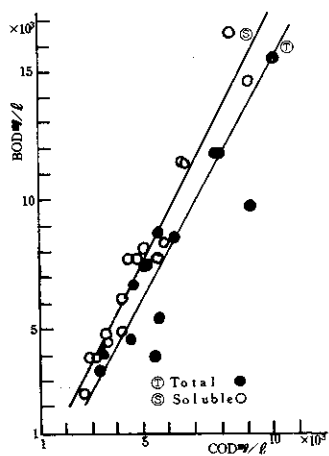


図8 煮汁 BODと COD の関係

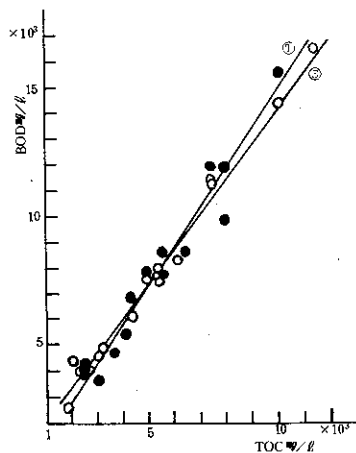


図9 煮汁 BODと TOC の関係

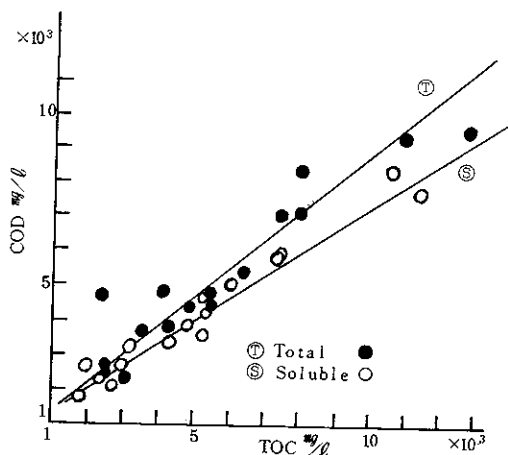


図10 煮汁CODとTOCの関係

図2～10, 表4にみるように良い相関関係が得られた。

3-6 かつお1トン処理時の解凍水+解体水の水量

各工場の、かつお1トン処理するのに排出される、解凍水、解体水およびその合量を表5に示す。No.1およびNo.5を除くと、解凍水では、かつお1トン当り1.8 m^3 ～3.5 m^3 平均2.7 m^3 , 解体水では、1.5 m^3 ～2.8 m^3 平均2.0 m^3 , 合量では3.7 m^3 ～6.1 m^3 平均4.7 m^3 となった。

この調査においては、できるだけ水量を正確に測る必要から市水道水を使用しているところを、主に選んだため水量は節約して使用しているところが多いと考えられ、井水を使用しているところでは、これよりも多く使用しているところもあると考えられる。しかし負荷量は、変りはない。

3-7 かつお節製造工場排水のBOD負荷量

かつお1トン処理する場合のBOD負荷量を表6に示す。

煮汁によるBOD負荷量は、煮熟一回目の煮汁の分析値3600 mg/l ～6800 mg/l 平均4800 mg/l から、および煮釜中で、1回250 kg のかつおを、4回計1トン煮熟し、釜の容積700 l に1回あたり、210 l 注水するという条件で計算し、13 kg ～25 kg , 平均17.5 kg とした。

表5 かつお1トン処理時の使用水量
(解凍水+解体水)

試料No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
解凍水 m^3	1	1.8	2.6	3.3	—	2.9	2.4	3.5	2.5
解体水 m^3	0.7	1.9	1.7	2.8	1.4	1.7	1.5	1.7	2.7
合計 m^3	1.7	3.7	4.3	6.1	1.4	4.6	3.9	5.2	5.2

表6 かつお1トン処理の
BOD負荷量

	最 小 BOD kg (%)	最 大 BOD kg (%)	平 均 BOD kg (%)
解凍水+ 解体水	7.4 (36) [34.6]	11 (31) [29.7]	9 (34) [32.7]
煮 汁	13 (64) [60.7]	25 (69) [67.6]	17.5 (66) [63.7]
骨 抜 き 洗 水	1 (4.7)	1 (2.7)	1 (3.6)
計	20.4 (100) 21.4 [100]	36 (100) 37 [100]	26.5 (100) 27.5 [100]

(注) (%) は骨抜き洗水を除いたもの。

[%) は骨抜き洗水を含む。

解凍水+解体水の負荷は、3-1に、骨抜き洗水については、3-2に記した値である。

表6のように、かつお1トン処理時のBOD負荷は、骨抜きを行わない場合20.4 kg ～36 kg , 平均26.5 kg であり、骨抜き洗水を含む場合各1 kg 増えて、21.4 kg ～37 kg 平均27.5 kg と推定される。

また煮汁の占める負荷は、平均66%あるいは63.7%である。

この煮汁の負荷はタンク残液と、煮熟時に、沸騰する際、冷水を注加して、適温に調整するとき、オーバーフローして流出するものの合計であるが、タンク残液は、回収して調味液工場へ運ばれているが、今後はオーバーフロー水も釜の外部にわくを作るなどして貯留し、釜に戻すようにし、回収して利用することが望ましい。

外部に排出されるものを解凍水と解体水だけとすれば、かつお1トン当り、7.4～11 kg , 平均

9 kgとなり、骨抜き排水も含めば、1 kg加わるとして、8.4～12 kg、平均10 kgとなる。

また、BOD 600 mg/lとして排出するには、12 m³～18 m³、平均15 m³、骨抜き洗いを含む場合、14～20 m³平均17 m³となる。

4 工場における除害施設について

かつお節製造工場は零細で、敷地一杯に工場を建てているところが大部分であり、排水処理施設はもちろん、公共下水道使用の場合にも、十分な除害施設を設けることは困難と考えられるが、自然沈殿および凝集処理によるBODの除去につい

て検討した。

解凍水および解体水を一夜放置した場合の上澄水の水質を表7に示す。

解凍水では、COD 47.9%，BOD 23.1%の除去率、解体水ではCOD 45.7%，BOD 16.7%の除去率であった。

つぎに3時間静置した場合およびPAC (Al₂O₃として400 mg/l)で凝集沈殿処理を行った場合の結果を表8に示す。

解凍水では3時間静置でCOD 37.2%，BOD 46.3%，PAC処理でCOD 74.4%，BOD 70%の除去率、解体水では静置でCOD 17.6

表7 1夜放置時のCOD, BODの除去

	C O D		B O D		n-hex 抽出物 mg/l
	mg/l	除去率 %	mg/l	除去率 %	
解凍水	1300		2600		50
1夜放置	680	47.7	2000	23.1	
解体水	1400		3000		430
1夜放置	760	45.7	2500	16.7	

表8 静置および凝集沈殿によるCOD, BODの除去

	C O D		B O D		n-hex 抽出物 mg/l
	mg/l	除去率 %	mg/l	除去率 %	
解凍水	860		1600		12
静置 (3時間)	540	37.2	860	46.3	18
PAC処理 (Al ₂ O ₃ 400ppm)	220	74.4	480	70.0	
解体水	1700		4000		15
静置 (3時間)	1400	17.6	3700	7.5	18
PAC処理 (Al ₂ O ₃ 400ppm)	920	45.9	2800	30.0	

%, BOD 7.5%, PACでCOD 45.9%, BOD 30%の除去率であった。このように前処理的に、沈殿あるいは、凝集分離により、ある程度のBODの除去ができるが、この処理にともなうスラッジの処分が問題であり、また敷地等の関係で、設置は困難と考えられる。

5 おわりに

以上かつお節製造工場排水の水質の測定を行い、汚濁負荷量の算定を行った。

原料かつお1トン処理時のBOD負荷量は、骨抜きを行わない場合、20.4kg～36kg、平均26.5kgであり、骨抜き工程が入った場合、各々1kg加わった値となる。

このうち煮汁排水の占める負荷量は、60～67%でこれは全量回収して調味液の原料にすると、解凍水+解体水では、かつお1トン当たり、7.4～

11 kg 平均 9 kg となり、骨抜き排水が加わると平均 10 kg となった。

排水の n-ヘキサン抽出物は、当地で使用されるかつおは、ほとんどが南方産のものであり、北陸方面のかつおを原料とするものにくらべ、その

排水中の n-ヘキサン抽出物はかなり少ない。

本調査研究は、枕崎市の委託により行ったものであり、試料の採取、調査などについても、枕崎市土木課、松村課長、松之下氏ほか同課の方々の御助力が大であったことを附記する。

2.3 植物染料による絹糸の染色についての研究（第 1 報）

～ カテキンの絹糸への吸着について～

石原 学 杉尾孝一 満留幸夫

はじめに

植物染料による染色は化学染料に比較して、操作も複雑で経験と熟練を要し、問題も多いが、化学染料では得られない、おちついた色調や風合が得られるため、近年植物染料の良さが見なおされている。そこでカテキンによる絹の染色条件について実験を行うこととした。

まず、本年度は絹糸への吸着を知る目安となる染色後の絹糸の増量の問題について、増量に関係が深いと思われる染色温度、浴比、染料濃度の及ぼす影響を

- (1) 先染した段階での増量率
- (2) 先染した糸を鉄で黒く発色させた段階での増量率の変化
- (3) アルミ、銅、鉄で先媒染後、後染した段階での増量率

について、発色状況とにらみあわせて検討したので以下報告する。

実験材料および方法

実験材料

○被染糸

生糸（27 中×5 本，21 中×2 本合糸，110 T/m 片より）を下記の条件で精練したものを使用した。

精練条件

マルセル石けん 11 % o.w.f.

重炭酸ナトリウム 1.5 % o.w.f.

トリポリりん酸ナトリウム 1 % o.w.f.

陰イオン界面活性剤 0.5 % o.w.f.

（オレイル，メチル，タウリン酸ナトリウム）

浴比 1 : 30 で煮沸 2 時間後，湯洗い 3 回，水洗乾燥した。（練減率 25 %）

○染料

カテキン（市販品，カッチエクス）

（C.I. Natural Brown 3）

○媒染剤

焼明ばん（試薬一級）

硫酸銅（ “ ）

硫酸第一鉄（ “ ）

実験方法

1 染料の溶解

カッチエキスを熱湯にて溶解し，綿布でろ過し，一日放置後，上澄液を用いた。

2-（1）絹糸の先染の方法

染色濃度，浴比，染色温度を各々変えた下記の条件の浴に絹糸を入れて，1 時間染色し，すぐに取り出し，遠心脱水，乾燥した。（試料数 60）

○染料濃度

絹糸の重量に対して，20 %，60 %，100 %，200 %，の 4 段階とした。

○浴比