



HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|------------------|---|
| Title | 水産加工排水における硫化水素の抑制条件について |
| Author(s) | 福代, 悦男; 三島, 孝義; 三上, 利雄 他 |
| Description | 第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 水処理 1 . P4-6 |
| Citation | 衛生工学シンポジウム論文集, 6, 137-142 |
| Issue Date | 1998-11-01 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/7337 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 6-4-6_p137-142.pdf |



4-6

水産加工排水における硫化水素の抑制条件について

福代 悦男、三島 孝義、三上 利雄（島根県浜田水産事務所）

山本 功、三橋 宏次、伊藤 勝一（財団法人 漁港漁村建設技術研究所）

はじめに

水産加工排水処理施設では、供用開始後に程度の差はあるが、硫化水素の影響で施設の劣化や機器の腐蝕等の被害を受けており、維持管理費の増加、作業環境の悪化といった臭気を主体とした周辺環境の影響が問題となっている。本論文では浜田漁港水産加工排水処理施設における事例を取り上げて硫化水素の発生要因を調査し、その結果から得られた抑制条件を検討する。

1. 調査対象地区の概要

(1) 浜田水産加工排水処理施設の概要

浜田水産加工排水処理施設は、島根県の西部に位置している浜田漁港内にあり、漁港の水質浄化を目的に平成3年9月より供用開始となった。対象汚水は、水産加工品、鮮魚、冷蔵、荷捌き、ミールの31社の加工場排水である。計画水量は表-1に示す通り業種により高濃度系、低濃度系を合わせて1,650m³/日である。処理方式は、加圧浮上（高濃度系のみ凝集加圧浮上）+活性汚泥+接触ばっ気であり、計画・実績水質は表-2の通りである。

表-1 計画水量

| 種別 | 水量 | 業種 |
|------|-------------------------|--------------|
| 高濃度系 | 426m ³ /日 | 荷捌、残滓ミール、ミール |
| 低濃度系 | 1,220m ³ /日 | 塩干、鮮魚等 |
| 計 | ≒1,650m ³ /日 | |

表-2 水質

| | 設計値 | | 実績値 | |
|--------|---------|----|-------------|-------------|
| | 流入 | 放流 | 流入 | 放流 |
| (mg/l) | 高 5,000 | | 153 ~ 1,970 | |
| BOD | 低 1,300 | 20 | 537 ~ 1,319 | 1.8 ~ 20.0 |
| COD | 高 | | 919 ~ 1,665 | |
| | 低 | 40 | 263 ~ 853 | 16.0 ~ 30.0 |
| SS | 高 1,300 | | 946 ~ 1,046 | |
| | 低 530 | 40 | 276 ~ 546 | 1.6 ~ 16.0 |
| n-hex | 高 490 | | 194 ~ 344 | |
| | 低 110 | 30 | 35 ~ 91 | 0.2 ~ 21.0 |

(2) 流入の現状

流入水量は、漁獲量に影響されるが、冬季(12~2月)は比較的多く、夏期(6~8月)は少なくなる傾向があるが定量性は無い。汚水は、各社に設置されたスクリーンを通過し、通過し、ポンプ圧送にて処理施設に送られる。そのため、管内で嫌気状態になり硫化水素が発生し、主として処理施設の前処理の機器に腐蝕が生じた。

2. 硫化水素による被害と生成

(1) 浜田水産加工排水処理施設の硫化水素による被害

- ・コンクリートの腐蝕破壊
- ・金属装置、配管の腐蝕損傷
- ・電気設備の腐蝕損傷

(2) 硫化水素の生成

汚水が滞留するような箇所では嫌気性状態になると、汚水中に含まれる硫酸塩(SO₄²⁻)が硫酸塩還元菌により還元され、硫化水素が生成される。この反応を模式化すると図-1になる。

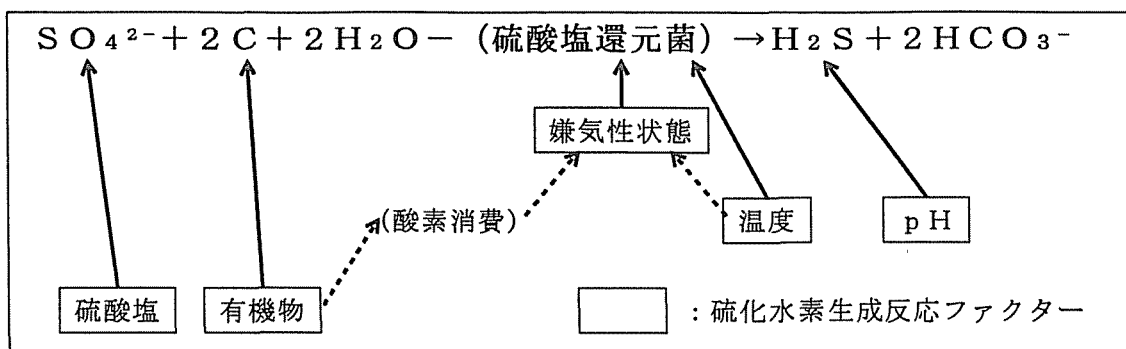


図-1 硫化水素生成の反応模式図

硫化水素の生成反応式は、硫酸塩還元菌が図-1に示す5つのファクターの中で硫酸塩の酸素を利用することにより起きる。こうした硫化水素の生成反応式から、硫化水素が発生しやすい排水の条件をまとめると次のようになる。

3. 水産加工排水における硫化水素が発生しやすい条件

5つの条件と浜田水産加工排水処理施設における排水特性とを比較検討する。

表-3 浜田水産加工排水処理施設における硫化水素発生条件の比較検討

| 硫化水素が発生しやすい排水の条件 | 浜田水産加工排水処理施設の排水特性 |
|--------------------|---|
| ①高濃度有機排水 | <ul style="list-style-type: none"> 魚の血水、脂などが混入し有機物濃度が高い 高濃度加工系排水が流入する |
| ②硫酸塩（硫酸イオン）を多く含む排水 | <ul style="list-style-type: none"> 海水が混入するため硫酸イオン濃度が高い |
| ③嫌気性排水 | <ul style="list-style-type: none"> 有機物濃度が高く酸素消費速度が速い 不定期排水であることからポンプ槽、管内に汚水が滞留しやすい 集水施設が圧送方式であるため管内滞留水が嫌気化しやすい |
| ④温度が高い排水 | <ul style="list-style-type: none"> 業種によっては熱加工をするため液温が高いことがある |
| ⑤PHが低い排水 | <ul style="list-style-type: none"> 特になし。ただし硫化水素生成範囲にある |

①高濃度有機排水について

下水道と浜田水産加工排水処理施設のBOD濃度を比較すると前者は概ね200mg/ℓで、後者はその約5倍から50倍の高濃度である。これは魚の血水、脂などが混入すること、高濃度な加工系排水が流入するためであり、微生物の栄養源になると同時に、汚水の酸素消費を速くするため嫌気化の一因にもなっている。

②硫酸塩（硫酸イオン）について

浜田の水産加工排水は、海水が多く混入しているのが大きな特徴である。下水道の硫酸イオン濃度は20～100mg/ℓであり、海水には約2,700mg/ℓの硫酸イオンが含まれている。海水が10%混入した場合でも下水道の3倍～13倍程度の硫酸イオン濃度になる。業種によって差はあるが鮮魚系排水は50%以上海水が混入する場合もある。硫酸イオンが多いということは硫化水素の発生源が多いことを意味し、これに硫酸塩還元菌の活性条件（有機物、嫌気、温度）がそろえば大量の硫化水素が生成する。

③嫌気について

硫酸塩還元菌は、利用可能酸素がない条件下でのみ硫酸イオンを還元する。そのため酸素分子や硝酸塩が存在する条件下では、硫化水素は生成しない。浜田の水産加工排水は、有機物濃度が高いため酸素消費が速く、特に夜間、休日、時化、不漁の時などは排水が出ず施設各所で滞留するため嫌気化しやすい。また、圧送方式であるため圧送管内では酸素が供給されず一層嫌気化しやすく、硫化水素が生成しやすい条件を持つ。

④温度について

温度が上がると硫酸塩還元菌の活性が上がるため硫化水素の生成量が増加する。浜田の水産加工排水の場合、加工系工場の排水は熱加工をする場合があり、温度が高くなることがある。また、残滓ミールの排水は常時高温である。

⑤PHについて

浜田の水産加工排水は、日によって変動するが概ね6.5～8.5の範囲であり、汚水として特に低いと言えない。しかしイオンの反応の存在形態から判断すると、容易に硫化水素が生成する範囲にある。

以上の結果、浜田の水産加工排水は硫化水素が生成する条件を全てそろえている。また、各条件における濃度レベルも高いため浜田の水産加工排水は特に硫化水素が発生しやすい排水であると言える。

4. 水産加工排水において硫化水素が増加する条件

硫化水素が発生しやすい水産加工排水の中でも、どのような場合に硫化水素が増加するのかを浜田水産加工排水処理施設で調査した。

(1) 調査方法と内容

調査方法は、硫化水素が増加する条件のうちDO・ORP・F-H₂Sの関係については、鮮魚・荷捌所・調味加工の各ポンプピットでの採水分析しそれぞれの関係を調査した。また、液温と海水混入量については、実験によりその影響を調査した。

F-H₂S：ヘッドスペース法～放散可能硫化水素（過飽和硫化水素）溶存硫化物の内、攪拌等により気相中に放散する硫化水素濃度

*測定方法

- ・検水100mℓを三角フラスコへ注入し、1分間振とうする。
- ・静置後、検知管より気相中のH₂Sガス濃度を測定する。

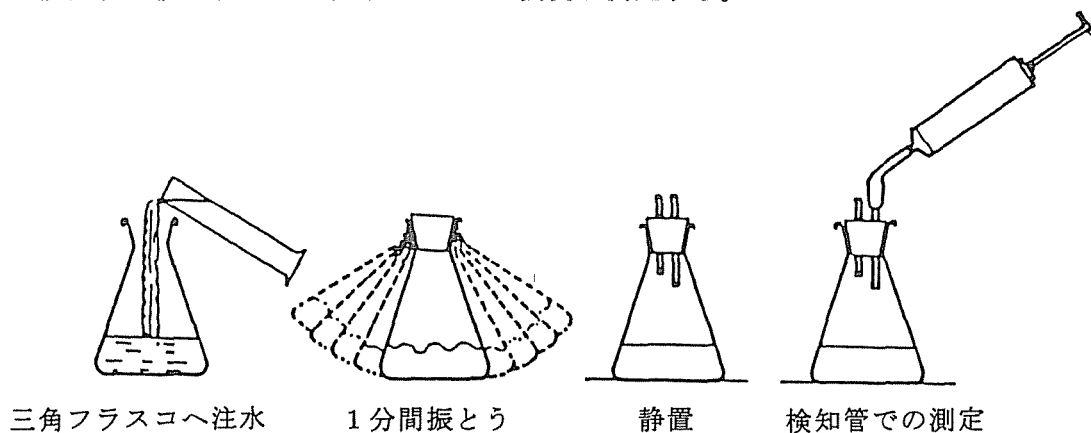


図-2 ヘッドスペース法によるF-H₂Sの測定

(2) 調査結果

1. F-H₂SとDO、ORPの関係

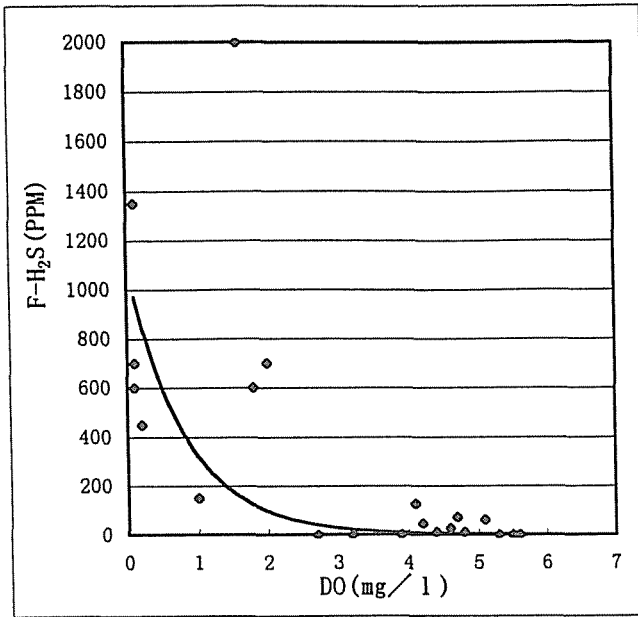


図-3 F-H₂SとDOの関係

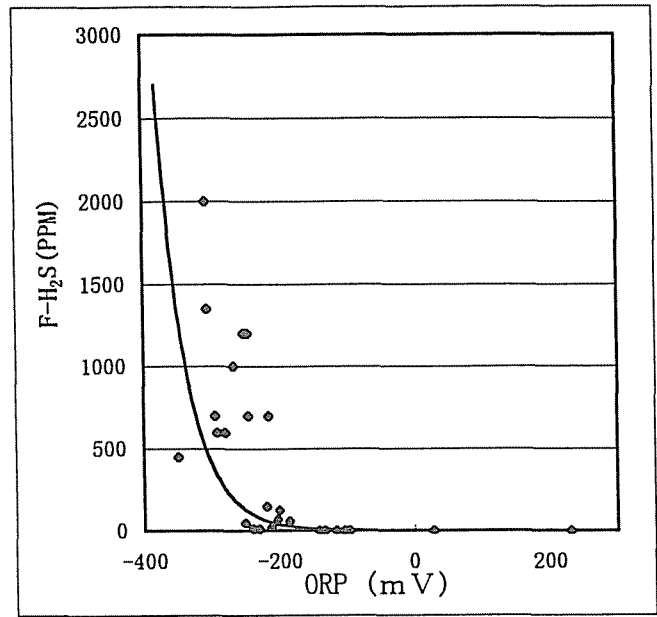


図-4 F-H₂SとORPの関係

(分析結果)

- ・ DOが2mg/l 付近以下からF-H₂Sが増加する。
- ・ ORPが-150~-200mV付近以下からF-H₂Sが増加する。

2. F-H₂Sと液温の関係

(実験条件)

- ・ 温度を10℃、22℃、35℃の3段階に分けて15時間サンプルを密閉静置した後のF-H₂Sを測定した。
- ・ サンプルは微生物を植種したものと植種しないものを比較した。

(実験結果)

- ・ 非植種は、10℃~35℃まで直線的に増加している。
- ・ 植種は、10℃~22℃まで同様に増加しているが22℃~35℃までは急激に増加している。これは微生物の活性が増えたためと推定される。
- ・ この結果より、硫化水素の生成には温度上昇が強く影響し、特に生物の関与が強い。非植種の増加は気体溶解度の変化によるものと推定される。

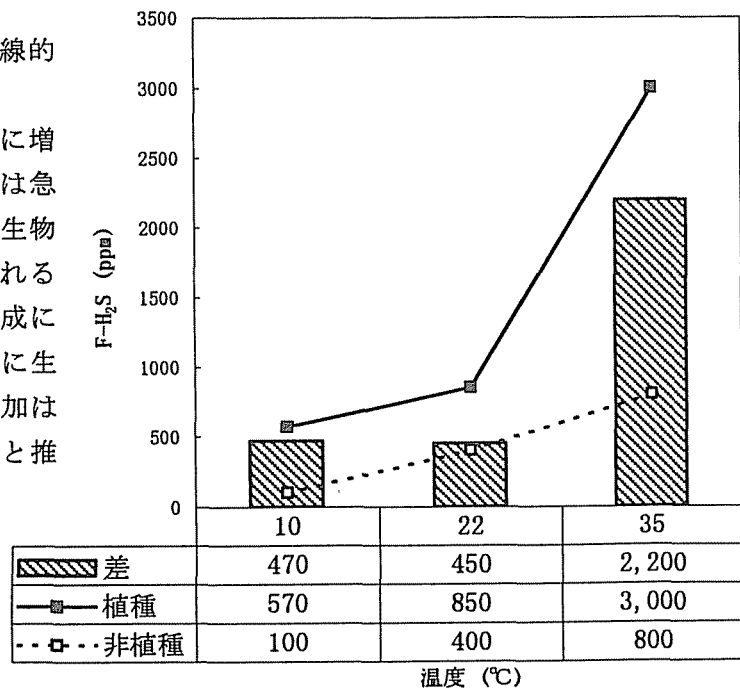


図-5 F-H₂Sと液温の関係

3. F-H₂Sと海水の関係

(実験条件)

- ・水産加工排水を清水、海水でそれぞれ2倍、3倍に希釈して15時間サンプルを密閉静置した後のF-H₂Sを測定した。
- ・サンプルは微生物を植種したものとした。

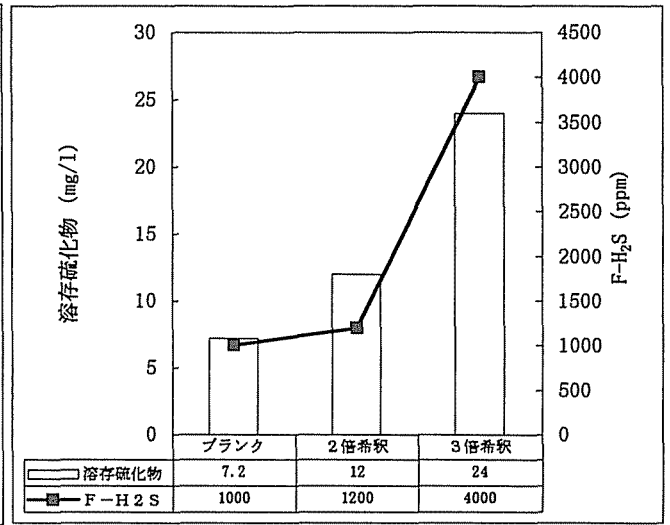
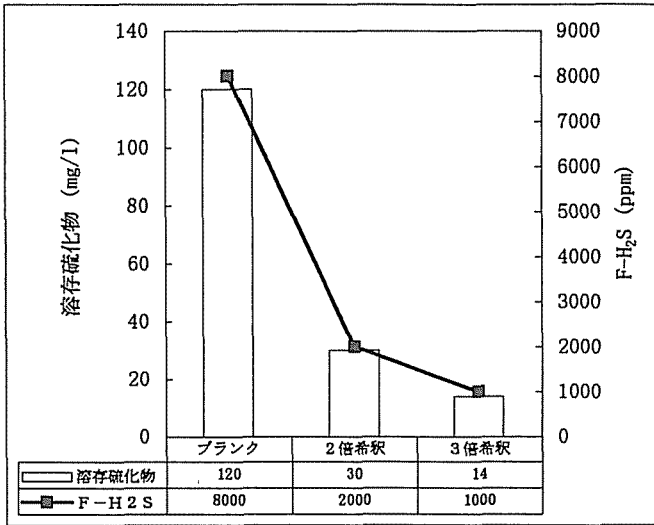


図-6 水産加工排水を清水で希釈した場合 (実験結果)

図-7 水産加工排水を海水で希釈した場合

- ・清水（塩素消毒をしない井戸水）で希釈するとF-H₂Sは低下した。
- ・海水で希釈するとF-H₂Sは増加した。
- ・この結果より、海水の混入が硫化水素の生成に強く影響しているため、水産加工場の加工工程でいかに海水を混入させないかが硫化水素抑制のポイントになる。

4. F-H₂SとPHの関係

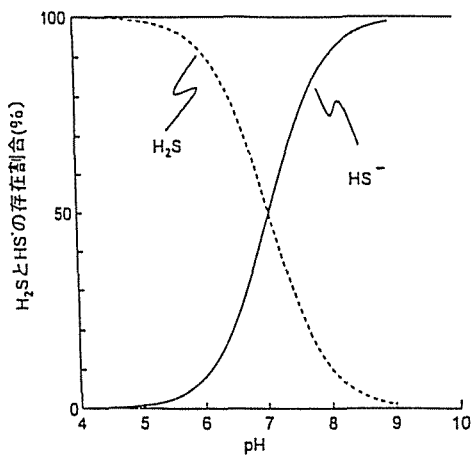


図-8 PHとH₂S、HS⁻の存在割合 (H₂S⇌HS⁻+H⁺)

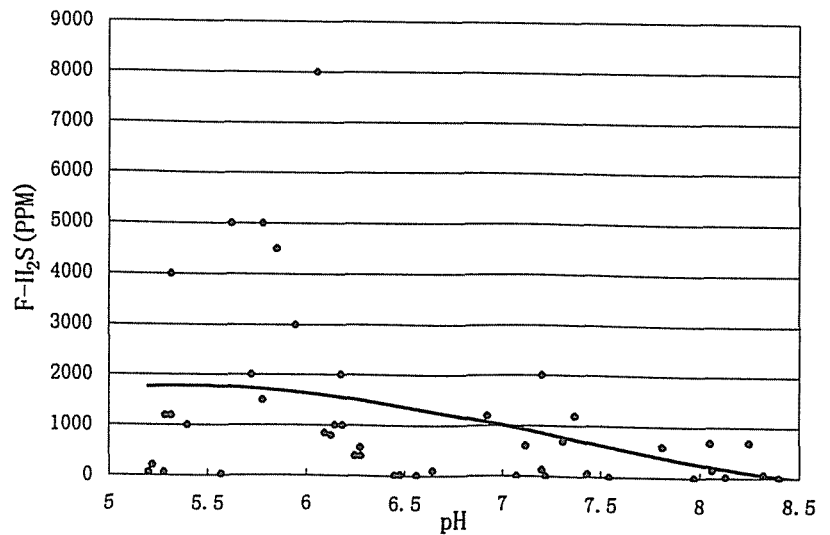


図-9 F-H₂SとPHの関係

(分析結果)

- ・PHによる容存硫化物中のH₂Sの存在割合図では、一般的にPH9以下の領域から硫化水素が増加し、酸性域では大半が硫化水素になる。
- ・測定結果では、一般図と同じようにPH8.5以下の領域でF-H₂Sは増加し、酸性域に近づく程、増加傾向にある。

5. 硫化水素の抑制条件

以上のことから、水産加工排水の硫化水素抑制条件としてまとめると次のようになる。

表-4 浜田水産加工排水処理施設の硫化水素抑制条件

| | |
|---------------|--|
| 1. 有機物濃度の低下 | ・ 用水の循環使用をできるだけ避けること |
| 2. 硫酸イオン濃度の低下 | ・ 海水を極力混入させないこと |
| 3. 嫌気化防止 | ・ 排水中のDOを2mg/ℓ以上に保持すること ・ 排水中のORPを-150mV以上にすること |
| 4. 液温の低下 | ・ 排水中の温度を20℃以下に保つこと |
| 5. pH管理 | ・ PHが酸性化しないようにすること |

これらの抑制条件の内、「1. 有機物濃度の低下」「2. 硫酸イオン濃度の低下」は、各加工場、荷捌施設の管理に関わるところが大きい。「3. 嫌気化防止」は、排水をこの条件値に

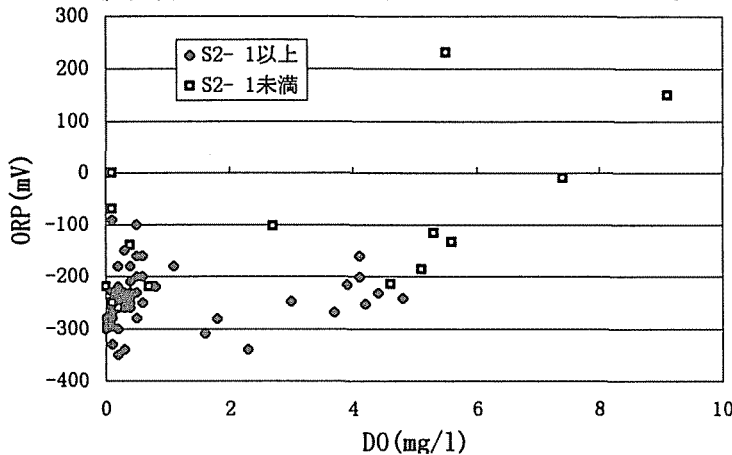


図-10 溶存硫化物とDO、ORPの関係

保持できれば硫化水素は生成しないことを示している。また、図-10の溶存硫化物とDO、ORPの関係から、①溶存硫化物（水中の H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ）1mg/ℓ未満の領域は、ORPが-150mV以上の領域に限定される。②DOと溶存硫化物は、DOが2mg/ℓ以下の領域に集中して分布しているが、DOが5mg/ℓ付近まで分布しており、ORPとの相関関係よりも明確でない。よって硫化物の管理指標としてはORPの方が適していると考えられる。

「4. 液温の低下」は、硫化水素抑制には効果があるが、微生物による排水処理には逆効果になるため注意が必要である。「5. PH管理」は、PHが8.5以上になれば硫化水素に対して効果が高いが、そうした状況は微生物による排水処理に問題が残る。浜田水産加工排水処理施設の場合、薬剤添加をする時の留意事項と捉えるべきである。補足的に述べると「3. 嫌気化防止」におけるDO、ORPの値は、下水道圧送施設の報告値とほぼ同じであった。このことから下水道より濃度が高い水産加工排水の場合であっても、一定値以上の硫酸イオン、有機物があれば硫化水素の生成は硫酸塩還元菌の反応特性に左右されるのではないかと推測される。表-4の抑制条件においても「5. PH管理」を除く1から4の抑制条件は全て硫酸塩還元菌の働きに関与していることから、硫酸塩還元菌の反応制御は硫化水素生成を防止するための重要な留意点になると考える。ただし、水産加工排水で硫化水素が発生した場合は、濃度レベルが高い分、硫化水素濃度も高くなることに留意する必要がある。

6. まとめ

水産加工排水の特性をさらに調査、把握し、こうした方法を基に水産加工排水の硫化水素抑制対策を検討、開発していくべきである。また、水産加工排水といっても業種によって硫化水素の発生レベルにはかなり差があるため、業種による調査も必要である。今後、このような調査を一層進め、水産加工排水に最も適した硫化水素抑制対策を検討し、その対策を確立することは水産加工排水処理場の施設管理者だけでなく、広く水産加工に携わる関係者のためにも大変重要で意義があり、漁港及び海域の水質保全と環境衛生の向上に寄与するものと考えられる。