

〔Ⅲ〕 主に使用されている染料の冠称

○直接染料としてはシリアス系が主に使用されている。

○一般酸性染料としてはカヤノール・イルガノールが主である。

○含金錯塩染料 1 : 1 型はほとんど使用されていないが、一部でパラチンファストが使用されていた。

○含金錯塩染料 1 : 2 型は大島紬染色の半数以上をしめ堅牢染色用染料として推奨すべきである。主にシバラン・カヤランが使用されている。

〔結 論〕

第 1 回（昭和 37 年）の調査では合成染料使用数 48 種類であったが今回の調査では 165 種の染料が使われている。これは地糸用、すりこみ用、脱色用等と加工法によっても使い分けがされてきたことと、新染料の使用等によって、大島紬加工における合成染料の品種が向上したことを示すものと思われる。特に高級堅牢染料である含金錯塩染料 1 : 2 型の使用が多いことは大変喜ばしいことである。又色調では茶系と青系の染料数が多いことが特に目立っている。これは色大島紬として最も必要な色調である。赤系では直接染料がほとんどであり水洗堅牢度に難点があると思われるので後処理に十分な指導をしていきたい。この調査より一部を除いては高級な染料が多く使われていることがわかった。

3.2.3. 〔題目〕工場廃水（パルプ工場廃水および澱粉工場廃水）の河川水への混入率測定についての検討

菱輪 迪夫

1. まえがき

パルプ工場の廃水が、河川に放流され、河川水によって希釈されるが、その混入の状態、つまりある地点の河川水がパルプ廃水を含んでいるかどうか、あるいはその混入の割合などを知りたい場合、混入率の低い場合には測定が困難である。パルプ工場の廃水が河川や海域に放流された場合の混入率の測定に紫外吸収を利用する方法や、FPR 試薬を使用する方法が報告されている。本報告はこれらの方法を追試し、測定に 50mm の長吸収セルを使用し感度を高くする方

法、またアルカリ性にして着色度を増す方法などについて検討した。

また澱粉廃水について同じ方法を応用することを検討した。その結果について報告する。

2. 紫外吸収を測定する方法について

2-1 測定条件の検討

パルプ工場廃水および川内川河川水（市上水道取水口附近）〔昭和 39 年 12 月 20 日採水〕をパス 10mm, 200m μ ~ 700m μ の波長範囲で測定した吸収曲線を図 1 に示す。

試料は浮遊物を除くため NO 5 C ロ紙でろ過した。

つぎに

①廃水を 1/10 に希釈したもの（希釈にはイオン交換純水を使用）

②実験室の水道（鹿児島市上水道水）

③川内川河川水（市上水道取水口附近）

以上はパス 10mm のセルを使用

④①と同じもの、50mm パス水晶長吸収管使用

⑤イオン交換水、50mm パス使用

⑥機器は日立 EPU-2 A 分光光度計を使用（以下同様）

以上について 200m μ ~ 300m μ の波長範囲の吸収を測定した結果を図 2 に示す。この結果

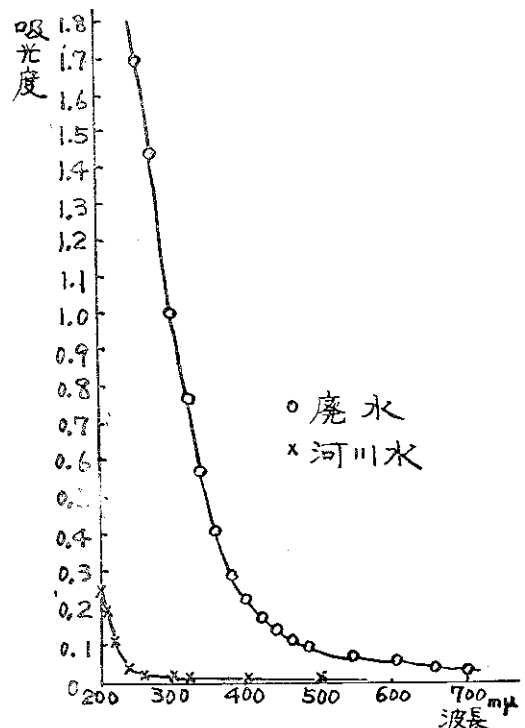


図 1 パルプ廃水、河川水の吸収曲線

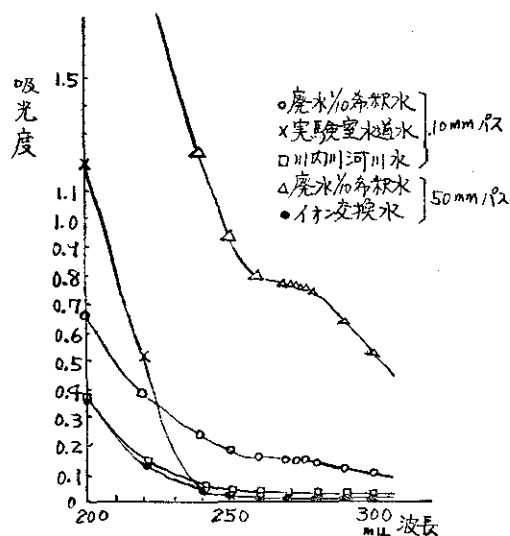


図2. パルプ廃水その他の、10mm
50mmパス使用の吸収曲線

①パルプ廃水は200 $m\mu$ ～700 $m\mu$ の範囲で図1に示すような吸収曲線を示す。また図2に示すように260 $m\mu$ ～280 $m\mu$ の間に彎曲点を持つ

②水道水（鹿児島市上水道水），川内川河川水（工場廃水で汚濁されていないと考える）。イオン交換水は，250 $m\mu$ 以上の波長では殆ど吸収を示さない。

③50mmパスのセルを使用すると，当然のことであるが感度を上げることが出来る。
ということがわかる。

そこで測定には50mmパスのセルを使用し，280 $m\mu$ で測定することにした。

2-2 廃水の希釈率と吸光度との関係

測定可能な希釈率の限界を知るため，パルプ工場廃水の希釈水を作り，希釈率と280 $m\mu$ の吸光度との関係を求めた。

実験は下に記す条件で行なった。

- ① 廃水はNo.5 C口紙で口過したものを原水とした。
- ② 希釈水として，イオン交換水を使用した
- ③ 50mmパスセルを使用した。

測定の結果を図3に示す。

図でみると $\frac{1}{100}$ 程度の希釈率では，はっきりと差がわかる， $\frac{1}{100}$ ～ $\frac{1}{250}$ ではややわかる， $\frac{1}{500}$ 以下では殆ど変化がわからない。したがって $\frac{1}{250}$ ぐらいまでは測定可能と考えられる。

2-3 澱粉工場の廃水について

澱粉工場の廃水も，黄褐色に着色しており，紫外部の吸収を示す。

澱粉工場の廃水で一部汚濁されている鹿児島市内を流れる甲突川の河川水について，200 $m\mu$ ～600 $m\mu$ の波長範囲の吸収曲線を作った結果を図4に示す（試料はすべてNo.5 C口紙で口過したものについて測定した）。また280 $m\mu$

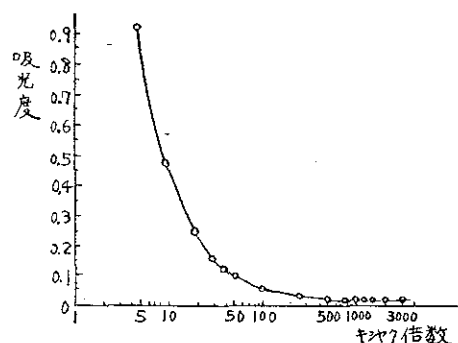


図3 パルプ廃水希釈率と280 $m\mu$ 吸光度との関係

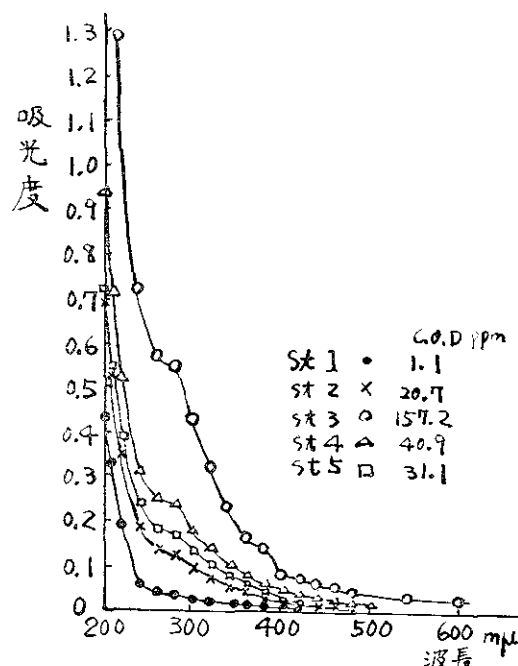
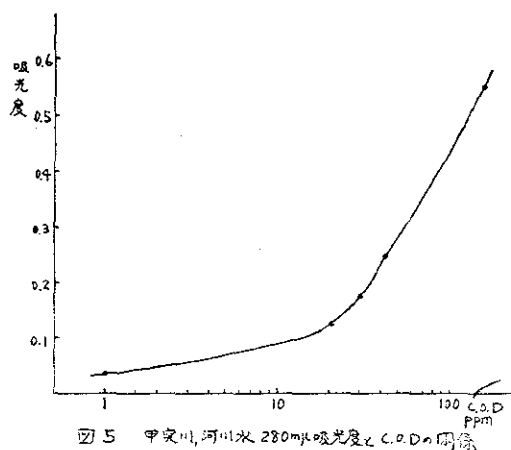


図4 甲突川河川水吸収曲線



μの吸光度とCOD測定値との関係を図5に示す。この結果、澱粉廃水の混入した河川水は、パルプ廃水と類似の吸収曲線を示す。またCODと280 mμ吸光度との間にはっきりした関係が見られるということが分る。

3. パルプ廃液のPHの差による吸光度の変化

パルプ廃液をアルカリ性になると、アルカリリグニンを生じて、色がやや濃くなり、酸性にすると色がうすくなることが観察される。

そこでPHを変えることにより、その吸光度が増し、測定感度を上げることが出来るかどうかについて検討した。

3-1 測定条件の検討

3-1-1 PHの選定

PHを変えて感度を上げるためのアルカリあるいは酸の量を決めるため、次に記す試料列を作り実験した。

①パルプ廃液をNo.5 C口紙で、口過したものを原液とする。

②原液10mlをとり0.1N HCl 1～5 ml, 0.1N NaOHを1～5 ml, 1N NaOHを1～5 mlをそれぞれ加えた試料列を作り、イオン交換水を加えて20mlとし、No.5 C口紙で口過したものについて、280 mμで10mmパスのセルを使用し吸光度を測定した。

測定の結果を表1に示す。

加えた酸またはアルカリの量 ml	吸光度 280mμパス10mm
原液	0.350
1/10 N HCl 1	0.155
2	0.133
3	0.133
4	0.125
5	0.128
1/20 N NaOH 1	0.360
2	0.370
3	0.370
4	0.378
5	0.381
1 N NaOH 1	0.342
2	0.348
3	0.340
4	0.337
5	0.338

表1 パルプ廃液に酸またはアルカリを加えた場合の吸光度の変化

酸性にした場合は、肉眼的にも色がかなりうすくなるのが認められ、また少量のにごりを生ずる。これは色を呈する主成分であるリグニンが酸性において不溶性のものとなったためであると思われる。

0.1N NaOHを加えた群の方が、1N NaOHを加えた群よりも効果がある。

3-1-2 吸光度の時間的变化

パルプ廃液10mlに対し0.1N NaOH 3mlを加えイオン交換水を加えて20mlとし、No.5 C口紙で、口過したものについて、280 mμの吸光度の時間的变化を調べた結果を図6に示す。

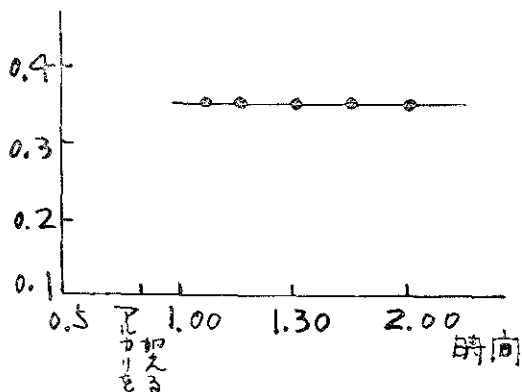


図6 アルカリを加えた場合の吸光度の安定性

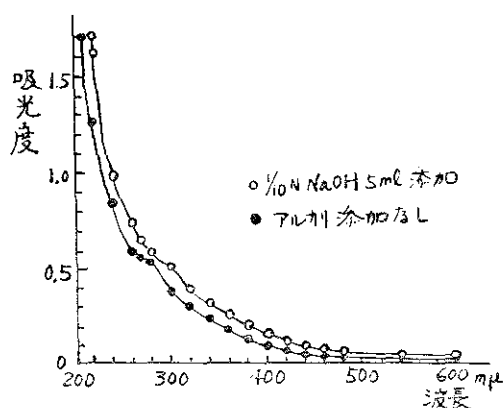


図7 パルプ廃水にアルカリを加えた場合の吸収曲線

アルカリを加えてから70分間以上吸光度の変化はなく、安定している。

3-2 吸収曲線の作成

アルカリを加えた場合と、加えない場合の200mμ~600mμ波長範囲の吸収曲線を図7に示す。測定条件を下に記す。

- ① パルプ廃水をNo. 5 C口紙で口過し原液とする。
- ② 原液を10mlとり0.1N NaOH 5ml加え、イオン交換水で20mlとし、No. 5 C口紙で口過した。
- ③ アルカリを加えないものは原液を倍に希釈して測定した。

アルカリ性にした場合は吸光度が全波長にわたって増すことがわかる。

3-3 アルカリを加えた場合のパルプ廃水希釈率と吸光度との関係

パルプ廃水にアルカリを加えた場合の希釈率と吸光度との関係を知るため、次に記す条件で実験した。

- ① パルプ廃水はNo. 5 C口紙で口過したものを原液とする。また希釈にはイオン交換水を使用した。
- ② 波長280mμ, 50mmパスのセルを使用した。
- ③ 0.1N NaOHを2ml加えてアルカリ性としNo. 5 C口紙で口過して測定した。

結果を図8に示す。別に同じ原水についてアルカリを加えない場合の測定結果も記した。

アルカリを加えた場合、各希釈率に対して、吸光度の増大が認められ、測定可能な希釈倍率

が250 よりやや大きくなるようである。

4. FPR試薬を用いる方法について、

FPR試薬すなわちFolin-Ciocalteuのフェノール試薬は、アルカリ性で遊離ならびに、蛋白分子中のチロシン、トリプトファン、システインなどと反応して青藍色の呈色をなし、これらの定量に利用されているが、リグニンなどに対しても発色するので、FPR試薬を用いて海水中のリグノスルホン酸を測定する方法についての報告がある。

この方法について追試検討したが、まだ十分な検討を加えるに至っていないが、現在までに得た結果の一部について報告す。

4-1 測定条件の撰定

4-1-1 Na₂CO₃添加量

パルプ廃水をNo. 5 C口紙で口過したものを原液とした。イオン交換水で原液を $\frac{1}{6}$ に希釈したものを50mlを作り、FPR試薬(原液を $\frac{1}{3}$ に希釈したものを2ml加え、2NNa₂CO₃を滴加しながらPH10(文献によるとPH10が発色が良い)になる量を求め1.25mlを得た。

4-1-2 試薬添加後色の安定するまでの時間

試薬添加すると黄色から最後には青色を呈するが、色が安定するまで時間がかかる。 $\frac{1}{60}$ 希釈水について、試薬添加後の775mμおよび660mμの吸光度の経時変化を図9に示す。

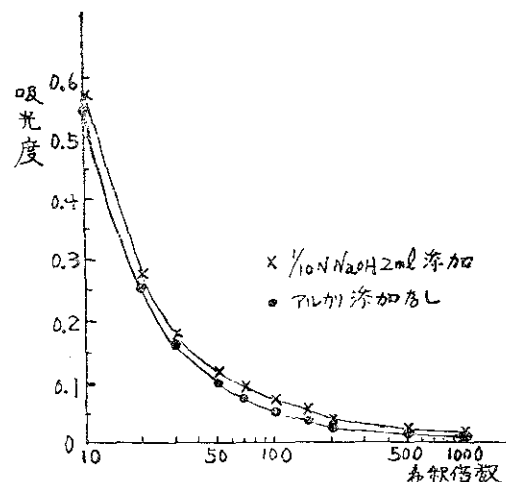


図8 パルプ廃水にアルカリを加えた場合の希釈率と吸光度(280mμ)との関係

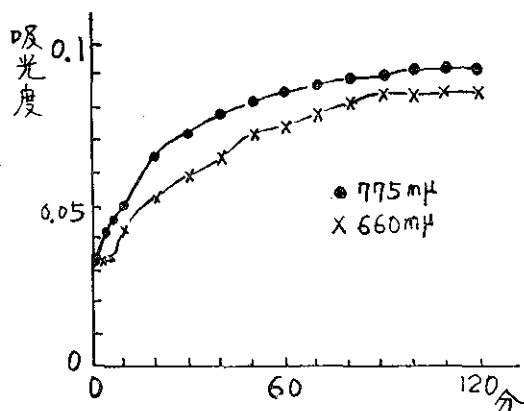


図9 パルプ廃水のFPRによる発色の安定性

図でみるように、90～100分間以上経過すると安定することが分る。

したがって測定する場合、試薬添加後100分後に測定することにした。

4-2 廃水希釈率と吸光度との関係

パルプ廃水および澱粉廃水について、それぞれ希釈水列を作り、FPR試薬で発色させ、希釈率と775 mμの吸光度との関係を求めた。

測定条件を下に記す。

希釈水50mlに2N Na_2CO_3 1.25ml加え、FPR試薬2mlを加え、発色させ100分後50mmパスのセルを使用し測定した。

また同時に別の希釈水列について280 mμの吸光度を測定した。結果を図10、図11に示す。

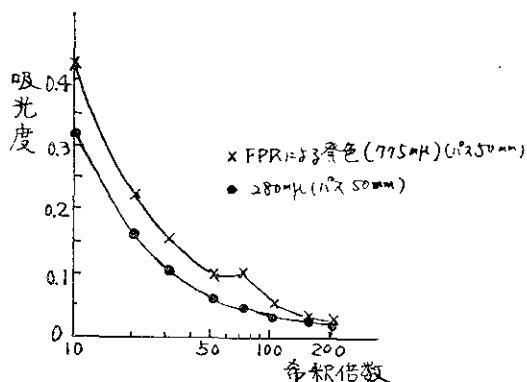


図10 パルプ廃水希釈水のFPRによる発色、および280 mμの吸光度

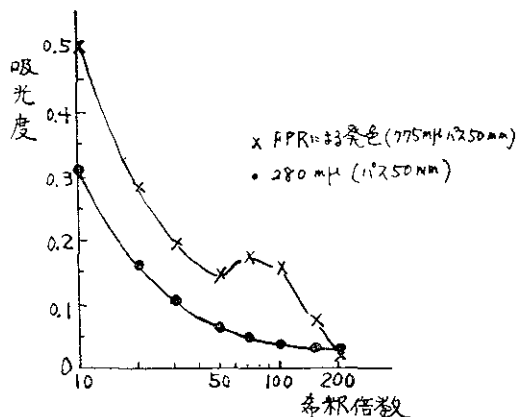


図11 澱粉工場廃水希釈水のFPRによる発色および280 mμの吸光度

FPR試薬を使用すると、280 mμの吸収を測定するよりも感度を増すことが出来るが、測定値間のばらつきが多く、再現性の点で難があるようであり、今後検討すべき点が多い。

5. おわりに

以上パルプ工場廃水および澱粉工場廃水の河川水への混入率を測定する方法として、紫外部の吸光度を測定する方法、FPR試薬を使用する方法について、廃水を、実験室製純水で希釈した液をつくり検討し、現在までに得た結果について報告した。

紫外部の吸光度を測定する方法については、長吸収パスのセルを使用すると、パルプ工場廃水では250ぐらいまでの希釈率、(もちろん排出される廃水の濃度は時により異なる)まで測定出来ることが分り、また澱粉廃水についても紫外部の吸光度と、CODなどがかなりはっきりした関係を持っていることが分った。

アルカリ性にして感度を上げる方法、FPR試薬を用いる方法について一部検討した。

FPR試薬を使用する場合感度は高くすることが出来るが、呈色が不安定で再現性などの点で問題が残されており、今後検討を続ける予定である。

文献

- 1) 半谷高久, 小倉紀雄
工業用水44号, 48, 1962
- 2) 駒木成
分析化学11, 1197, 1962
- 3) 赤堀四郎編
酵素研究法1 P165, による。