

# 河川水，海水中に含まれる パルプ排液の検出法について

理化学検査科 齋 藤 ミ キ

## I はじめに

公共用水の汚濁に関しては、工業の発展に伴い一層深刻な問題として論議されているが、その中でパルプ工場の排液は排出量が多く且つ着色している関係上、人目にもつきやすく特に注目されている一つでもある。河川水や海水中に含まれるパルプ排液の検出定量法には次の報告がある。

- 1) キルムロイテル (Kilmreuther) 氏等は紫外線照射によつて発生する蛍光を利用する方法。
- 2) デメリング (Demering) 氏は吸収スペクトル分析法により排液を定量する方法。
- 3) ミラー (Miller) 氏はリグニンに対する塩酸フロログルシンの呈色反応を利用して排液を検出し比色定量する方法。
- 4) パール (Pearl) 及びベンソン (Benson) 両氏によるニトロリグニンの呈色反応を利用して排液を定量する方法、等である。

パルプ工場から排出される排液の組成は、原料の種類や製造工程の処理方法によつて一定しないが、排液の着色はリグニンによるものであることが認められている。今回4)のニトロリグニンの呈色反応に付いて若干の検討を試みたので報告をする。

## II 検 討

### (a) 試験法

検水 50 ml をとり新たに調製した 10% 亜硝酸ナトリウム試液 1 ml 及び 10% 酢酸 1 ml を加え充分振とうし、更に 2N-アンモニア水 2 ml を添加して再び振とうして放置する。リグニンが存在すればニトロリグニンを生成して琥珀色を呈する。

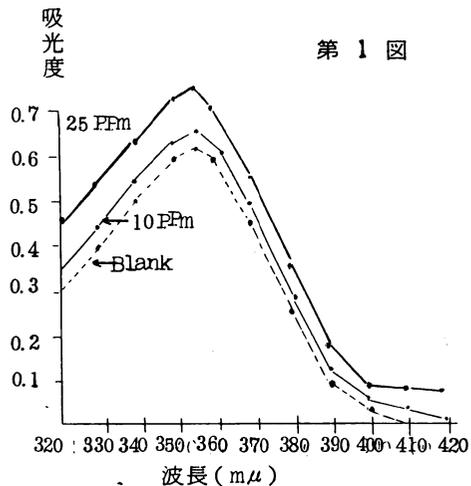
### (b) 試 料

亜硫酸処理法による脱糖高純度リグニンスルホン酸カルシウム粉末 (十条製紙秋田工場製 CP-1090) 10.0 mg を精秤し蒸留水に溶かし水酸化ナトリウム溶液で PH を 6~7 に調製したのち更に蒸留水を加え全量を 1000 ml とする (原液)・原液を蒸留水で希釈し各濃度の溶液を作り 検液とする。

### (c) 呈色液の吸収スペクトル

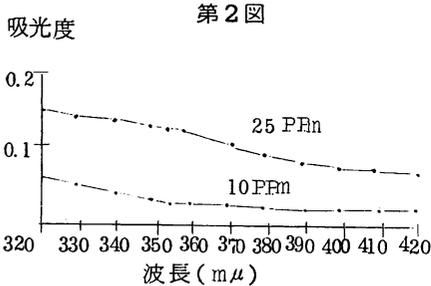
リグニンスルホン酸カルシウムの 10 ppm, 25 ppm 濃度の検液各 50 ml について (a) の試験法に随ひ試液を加え操作した検液は明らかに琥珀色を呈した。この呈色液について、日立製 EPU-2A 形分光光度計を使用し、各波長における吸光度を測定した。

蒸留水を零として測定した吸収スペクトルは第 1 図のとおりで、10 ppm 及び 25 ppm 濃度における呈色液は何れも波長 355 mμ に吸収極大を示したが、蒸留水 50 ml をとり検液同様に処理した Blank (無色) も同じような吸収曲線で 355 mμ に吸収極大がある。

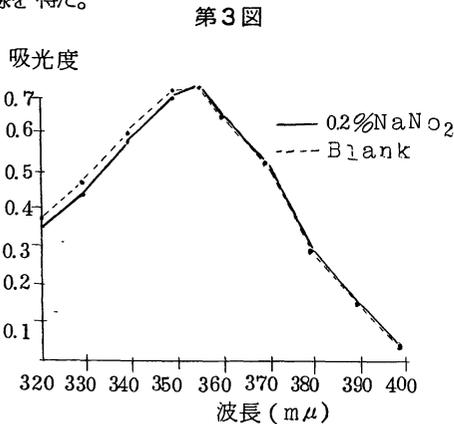


第 1 図

次に上記Blankを零として測定した呈色液の吸収スペクトルは第2図のとおりで、特異性を示さない。



更に第1図に示した波長355mμの極大吸収について追究を行なった。蒸留水4.5mlに1.0%亜硝酸ナトリウム試液1ml, 1.0%酢酸1ml及び2N-アンモニア水2mlを加え蒸留水で全量を50mlにしたBlankと0.2%亜硝酸ナトリウム溶液(両者のNaNO<sub>2</sub>濃度は等しい)について吸光度を測定した結果、第3図のように殆ど等しい吸収曲線を得た。



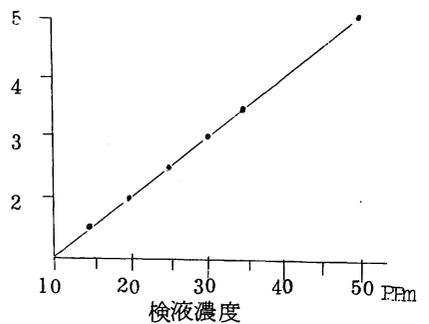
(a)呈色とリグニン濃度

濃度10, 15, 20, 25, 30, 35, 50ppm 検液各5.0mlについて(a)の試験法に随い操作して呈色した琥珀色について、その色度をデユボスクの比色計で測定した。10ppm濃度の呈色を比色計目盛95に置き、これを標準として各液を測定し比率を求めた成績は第1表、第4図のとおりで、呈色度とリグニン濃度は比例関係にあることが解った。

第1表

検液濃度	比色計測定目盛	実測比
10 ppm	95	1
15 "	65	1.46
20 "	47	2.02
25 "	38	2.5
30 "	32	2.96
35 "	28	3.39
50 "	19	5.0

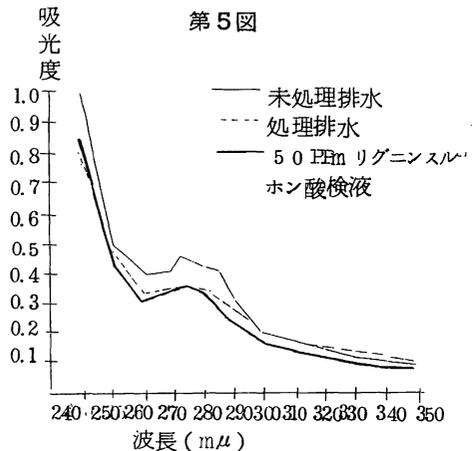
第4図



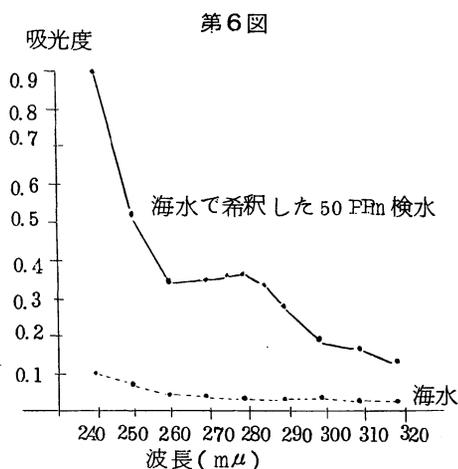
(e)検液の吸収スペクトル

50ppmリグニンスルホン酸カルシウム濃度の検液と、十條製紙秋田工場の未処理排水(1万倍希釈)及び処理排水(20倍希釈)の3者について測定した紫外部吸収スペクトルを第5図に示す。3者何れも波長275mμに吸収極大を有している。

第5図



又100ppm濃度のスルホン酸カルシウム検液に海水(肉眼的には殆ど無色)を加えて50ppm濃度に調製した検液と、希釈に使用した海水の紫外外部吸収スペクトルは第6図のとおりで、海水による影響は殆ど認められない。



リグニンスルホン酸は波長280mμ附近と205mμ附近に吸収極大を示すと報告されているが、本実験に使用した分光光電光度計では205mμ附近の測定は出来ない。

### Ⅲ むすび

パール、ベンソン両氏によるニトロソリグニン反応は比較的鋭敏で、その呈色度はリグニン濃度と比例関係にある事が認められた。然しニトロソリグニンの呈色は琥珀色であり且つ吸収スペクトルに特異性がない。琥珀色を呈するものは有機性物質に比較的多く、特に河川水や海水の場合に琥珀色の呈色だけでパルプ排液の有無を決定する事は非常に危険であると考えられる。またリグニンスルホン酸は海水に影響される事なく波長275mμに吸収極大を示したが、この附近に吸収極大を有するものは割合に多いと考えられるので、更に検討する必要がある。河川水や海水中から希釈された状態のパルプ排液を検出定量し、化学的に証明する事は非常に困難である事を今回の実験で痛感している次第である。

### 文 献

- 1) 石渡三郎：有機化学
- 2) 山口一孝：植物成分分析法，上巻，中巻
- 3) 清浦雷作：工業廃水による水質汚濁の実態について，紙パ技協誌，昭34年5月号