

12. 染色工場排水に関する研究(第3報)

減量加工工場排水中のテレフタル酸の分析

山口 慎一, 前川 勉, 宇都宮高栄
沢田稔之佑, 田川 専照, 塩谷 勝夫

I 結 言

本県には、染色工場が多く立地しており、河川に対する有機性汚濁の大きな負荷源となっている。そこで、著者らは、有機物汚濁の指標であるBODに寄与する成分について把握する研究をおこなっている。ここでは、特に、有機物負荷の大きいと考えられるポリエステル減量加工工場について、排水中に含まれるポリエステル分解物(テレフタル酸)のBODに対する寄与を把握する目的で実施した。

テレフタル酸、テレフタル酸メチルの分析に関しては、化学物質環境調査分析方法(50年度)¹⁾において環境水中のテレフタル酸について、エステル誘導体としてECDガスクロマトグラフィにより分析する方法が報告されている。これについて、工場排水に適用するため分析方法を検討するとともに、若干の減量加工工場排水中のテレフタル酸の分析をおこなったので報告する。

II 実験方法

1. 試 薬

テレフタル酸、テレフタル酸メチル、イソフタル酸メチル、フタル酸メチル(和光)

無水硫酸ナトリウム、n-ヘキサン(和光残農用)、硫酸(和光SSG)

ジイソブチルケトン(東京化成)、アジ化ナトリウム(和光特級)

ガスクロ充てん剤

DEGS+H₃PO₄(2+0.5%)クロモゾルブW(AW-DMCS)(80~100mesh)

2. 装 置

ホットプレート(ナショナルNF-061A)、マントルヒーター(大科電器HP-9)

振とう器(イワキ製)、遠心分離器(クボタ製KC-70)

ガスクロマトグラフィー

島津製7APF型(水素炎イオン化検出器)

3. 分析方法

(検量線)

テレフタル酸100mgを正確に秤量し0.1N水酸化カリウム溶液20mlに溶解し、水で100ml定容とする。これを1~5ml分取し水100ml加え、蒸発乾固する。以下は検水と同じ。

(ガスクロ分析条件)

サンプル注入量(5μl)、カラム温度(160℃)、注入口温度(250℃)

キャリアーガス(窒素60ml/min)、水素50ml/min、空気500ml/min

チャートスピード10mm/min

(分析操作)

検水

ミリポアフィルターA P 25ろ過

検水 100 ml

共栓付三角フラスコ (300 ml)

蒸発乾固 (ホットプレート)

メタノール 20 ml, 硫酸 2 ml

無水硫酸ナトリウム 1 g

2時間還流

ジイソブチルケトン 10 ml

5分振とう

水 200 ml

5分振とう

水層

有機層

遠心分離 (2,000rpm, 10分)

水の除去

10ml定容

GC注入

II 結果と考察

1. ジカルボン酸メチルのガスクロマトグラフ

排水中に含まれると予想される芳香族ジカルボン酸のメチルエステル (テレフタル酸メチル, イソフタル酸メチル, フタル酸メチル) のガスクロ分離例を図-1に示す。各異性体は、良好な分離を示している。

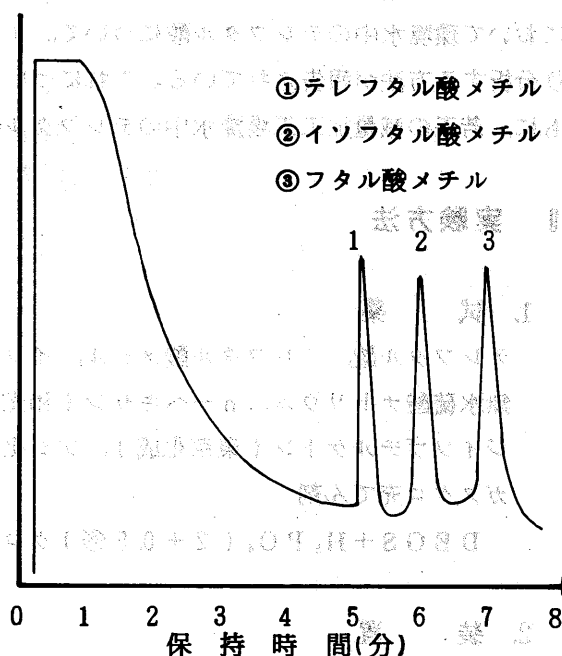


図-1. ジカルボン酸メチルのクロマトグラム

2. 抽出溶媒の検討

テレフタル酸メチルのメタノール溶液 (1mg/ml) を 3 ml 添加し、検水と同じ条件で抽出した場合の各種溶媒の抽出率を表-1に示す。これによるとベンゼン, 酢酸ブチル, ジイソブチルケトンが良好な抽出率を示したが、検出器としてFIDを使用すること、反応性の小さい溶媒であることを考慮してジイソブチルケトンを用いることとした。

3. 蒸発乾固時の損失について

テレフタル酸 (1mg/ml) 1 ml について、一方は、検水と同じ蒸発乾固の操作をおこない、他方は、メチルエステル化の反応以降の操作をおこない、これのGCクロマトグラムのピーク高を比較した。これを表-2に示す。これによると、両者に差は見られず、乾固時の損失は、ほほないものと考えられる。

表-2. 乾固時の損失

	蒸 発 乾 固	乾固しない時
1	108.0	101.0
2	100.3	104.0
3	106.5	100.0
平均	104.9	101.7

(単位: mm)

表-1. 各種溶媒の抽出率

溶 媒 の 種 類	抽出率(%)
n - ヘ キ サ ン	70
石 油 エ ー テ ル	66
エ チ ル エ ー テ ル	43
M I B K	90
ベ ン ゼ ン	98
酢 酸 n - ブ チ ル	98
ジイソブチルケトン	97

4. テレフタル酸のエステル化効率について

蒸留水 100 ml にテレフタル酸 1～5 mg

添加して検水と同一の操作をおこない、一方、テレフタル酸メチルのメタノール溶液により作成した検量線を用いて、テレフタル酸メチルの生成量を求め、テレフタル酸メチルの理論生成量と比較した。これを表-3に示す。いずれの場合も、理論生成量と比較すると90%程度しか生成していない。これは、エステル化反応は平衡反応のため100%反応が進行しないためと考えられる。そこで検量線としては、テレフタル酸メチルを用いるものではなく、検水と同一操作をおこなって作成することとした。

表-3. テレフタル酸のエステル化効率

テレフタル酸の添加量 (mg)	テレフタル酸メチルの理論生成量 (mg)	1回目の抽出によるもの (mg)	2回目の抽出によるもの (mg)	生成率 (%)
1.001	1.170	0.964	0.059	87
2.002	2.340	1.860	0.126	85
3.003	3.511	2.848	0.201	87
5.005	5.851	4.914	0.342	90

※ 1回目と2回目の抽出により回収されたテレフタル酸メチルの量をテレフタル酸メチルの理論生成量で除したもの (%)。

5. 検量線

テレフタル酸 1～5 mg (試水中の濃度として 10～50 ppm) について、検水と同一操作をおこない検量線を作成した。これを図-2に示す。テレフタル酸 1～100 mg (試水中の濃度として 10～1,000 ppm) について、検水と同一操作をおこない検量線を作成した場合も、良好な直線性を示している。従って、原水のように濃度が高く、検量線の範囲外にあるものについても希釈するだけで測定可能であると考えられる。

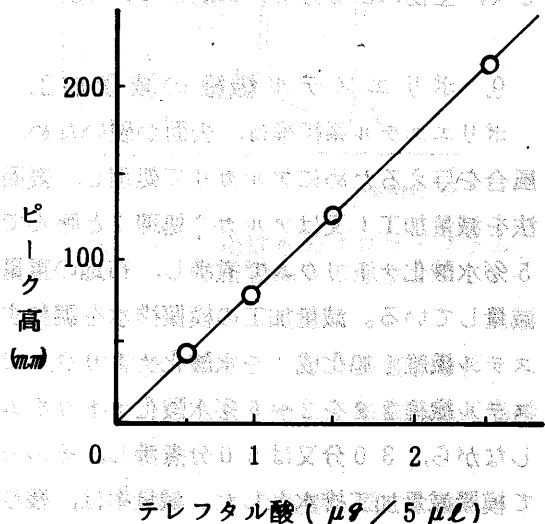


図-2. 検量線

6. 回収率

テレフタル酸 3 mg を蒸留水と染色工場排水 (COD 93 ppm) に添加した場合の回収率を表-4に示す。これによると、ほぼ良好な回収率を示している。

7. テレフタル酸のBODとCOD-Mn

フタル酸のBODについては、すでに調査され、酸化率59～99%と報告されている。²⁾³⁾そこで、テレフタル酸50 ppmについてBOD、CODを測定した結果を表-5に示す。ここでBODの植種水として、下水処理場排水の流入河川水を用いた。これによるとテレフタル酸は、過マンガン酸カリウムによる化学酸化は受けにくい、生物による酸分解は受けやすいものと考えられる。

表-4. 添加回収率

	蒸留水に添加 (%)	染色排水に添加 (%)
1	99.1	93.2
2	99.6	93.7
3	98.8	93.0
4	101	95.0
5	98.2	95.0
平均	99.3	94.0
C.V (%)	1.3	1.0

表-5. BODとCOD

	濃度 (ppm)
理論酸素要求量	72.3
BOD	実測値 59.5
	酸化率 82 (%)
COD (Mn)	実測値 1.3
	酸化率 1.8 (%)

8. テレフタル酸の保存方法

一般的にアジ化ナトリウムは、生物分解に対する抑制作用を有することが知られている。そこで生物処理をおこなっている染色工場排水処理場の排水（テレフタル酸濃度 10 ppm）を用いて、テレフタル酸の保存方法について検討した。水銀 0.01 g/l 添加、冷却保存する方法、アジ化ナトリウム 0.2 g/l 添加、冷所保存する方法、無添加で 5 度以下で保存する方法、無添加で室温保存する方法について比較した結果を図-3 に示す。室温保存した場合、3 日間で完全に分解し、5 度以下で保存した場合でも 6 日で完全に分解してしまう。これに対し、アジ化ナトリウム保存した場合は、水銀による保存と同じく、生物による分解を抑制している。

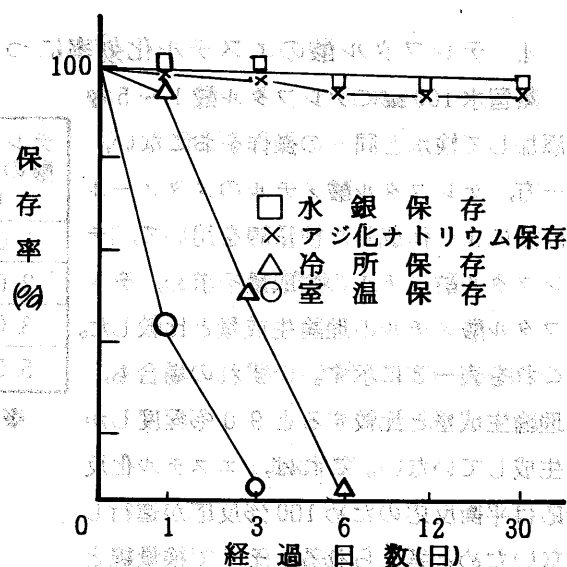


図-3. テレフタル酸の保存率

9. ポリエステル繊維の減量加工

ポリエステル系繊維は、表面が硬いため、これに天然繊維の風合を与えるためにアルカリで処理し、表面を浸蝕する加工方法を減量加工（又はアルカリ処理）と呼んでいる。一般に 3～5% 水酸化ナトリウムで煮沸し、布地の重量の 10～30% を減量している。減量加工の模擬排水を調整するために、ポリエステル繊維（旭化成）を水酸化ナトリウムで煮沸した。ポリエステル繊維 2 g を 2～6% 水酸化ナトリウム溶液 100 ml で還流しながら、30 分又は 60 分煮沸し、そのろ液と洗液を合わせて模擬減量加工排水とした。減量率は、残りの繊維を十分に水洗し、105℃ で乾燥し、その重量から減量率を求めた。この結果について、水酸化ナトリウムの濃度と減量率の関係を図-4 に示した。6% 水酸化ナトリウム、30 分煮沸と 60 分煮沸でそれぞれ 15%、26% であり、染色加工工場における減量加工とはほぼ類似した減量加工ができたと考えられる。

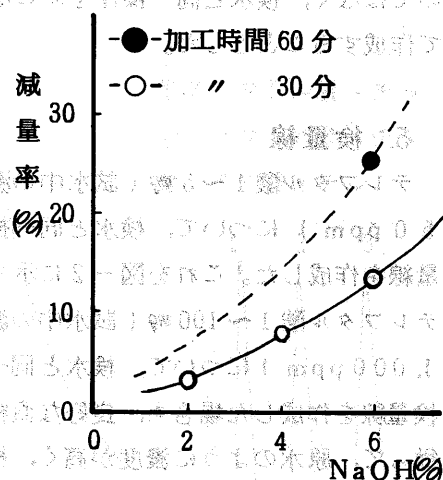


図-4. ポリエステル繊維の減量加工における NaOH 濃度と減量率

10. 減量加工排水のアルカリ分解

ポリエステルの減量加工排水には、ポリエステルのオリゴマーが溶存していることが考えられる。溶存のテレフタル酸を全量分析するためには、オリゴマーを完全に加水分解する必要があるため、模擬減量加工排水（6% NaOH 30 分加工液と同 60 分加工液）を用いて検討した。

模擬排水の一定量を取り、塩酸で中和後、5% 水酸化ナトリウム溶液とし、これを還流しながら、0～60 分間、加熱分解し、冷却後、再び塩酸で中和した。これを乾固し、メタノール、硫酸でエステル化し、n-ヘキサンで抽出し、GC

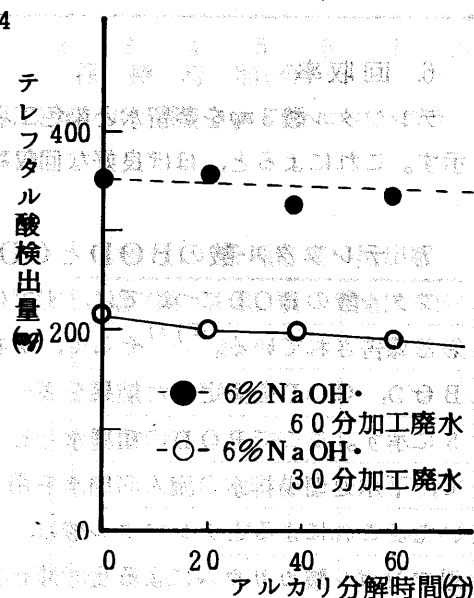


図-5. 模擬減量加工廃水のアルカリ分解時間とフタル酸の検出量

(FID)で分析した。いずれの排水も、アルカリ分解しない場合(アルカリ分解時間0分)に最高値を示し、加熱時間が長いほど、わずかながら減少する傾向が見られた。すなわち、模擬減量加工排水は、減量加工を終えた時にすでに完全に加水分解されており、オリゴマーとしては溶存していないと考えられる。そこで、染色工場排水のろ液のテレフタル酸全量を分析する場合、前処理としてアルカリ分解する操作を省略した。

11. 調査結果

減量加工をおこなっている染色工場を中心に実際の排水中のテレフタル酸の分析をおこなった。その結果を表-6に、ガスクロのクロマトグラムを図-6に示す。

排水中のテレフタル酸濃度は、ND~73ppmと幅があるが、生物処理をおこなっている工場に比べて物理処理をおこなう工場は、濃度が高い傾向にある。

テレフタル酸のBODに対する寄与については、一部の工場で40~70%と高い例が見られるが、おおむね10~20%のBOD寄与率を示している。

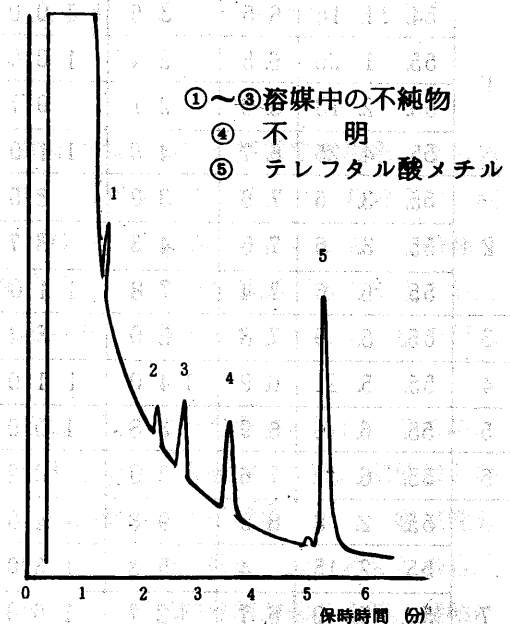


図-6. 工場排水のクロマトグラム
(工場№9の原水)

IV 結 語

テレフタル酸については、化学物質環境調査分析方法において環境水中のテレフタル酸の分析がなされている。これを工場排水の分析に適用するため若干の検討をおこなうとともに、減量加工工場排水について測定をおこなった。

分析方法は、ミリポアフィルターでろ過した検水100mlをホットプレートで蒸発乾固した後、メタノール、硫酸でメチルエステル化する。生成したテレフタル酸メチルの抽出溶媒としては、ヘキサジイソブチルケトンなど数種の溶媒について抽出率を検討した結果、良好な抽出率を示したジイソブチルケトンを採用した。染色工場の場合、界面活性剤を使用しているためエマルジョンを生成し、分離が困難な場合があるので、遠心分離後、水層を除き、定容にしてガスクロ(FID)に注入する。エステル化の反応は平衡反応のため、100%反応しないので、検量線は検水と同一の操作をおこなって作成することとした。ポリエステル繊維をアルカリ処理して模擬減量加工排水を作製し検討した結果では、ポリエステルの一部分解物(オリゴマー)としては溶存しておらず、完全にテレフタル酸に分解していると考えられる。そこで、オリゴマーを分解するための操作は省略することにした。

テレフタル酸のBODに対する寄与を明確にするため、テレフタル酸50ppmについてBOD、CODを測定し、理論酸素要求量に対する酸化率を求めた。これによると、テレフタル酸は、過マンガン酸カリウムによる化学酸化は受けないが、生物による分解は受けやすいと考えられた。

実際の染色工場排水中のテレフタル酸の測定をおこなった結果では、一部の工場においてテレフタル酸のBOD寄与率が40~70%と高い例が見られたが、おおむね10~20%のBOD寄与率を示していた。今後とも、多くの染色工場排水中のテレフタル酸濃度の測定をおこない、ポリエステル減量加工排水のBODに対する寄与を把握していきたい。

表-6. テレフタル酸の調査結果

工場 No	採水年月日	PH	SS (ppm)	COD (ppm)	BOD (ppm)	テレフタル 酸 (ppm)	テレフタル酸によるBOD (ppm)	BOD 寄与率 (%)	排水処理 方 式	備考
1	54. 11. 16	6.5	36	100	78	23	27	34	生物処理	
	55. 1. 30	6.5	24	100	48	8.1	9.4	19		
	55. 2. 13	6.6	21	97	44	9.9	11	25		
	55. 4. 25	6.7	46	110	33	1.1	1.3	3		
2	55. 3. 6	7.6	30	85	<27	ND	—	0	生物処理	
	55. 3. 6	7.6	43	87	<27	4.1	4.7	17		
	55. 6. 6	7.4	78	110	44	ND	—	0		
3	55. 5. 9	7.8	20	64	21	2.1	2.4	11	生物処理	
4	55. 5. 21	6.9	140	110	77	44	51	66	物理処理	
5	55. 6. 6	6.9	38	100	79	14	17	21	物理処理	
6	55. 6. 12	7.6	30	92	<27	ND	—	0	生物処理	
7	55. 2. 8	8.9	98	240	170	73	84	48	生物処理 (一部)	
	55. 2. 15	6.4	53	130	130	54	62	47		
	55. 5. 9	6.7	27	160	130	43	50	38		
	55. 6. 12	6.6	21	73	100	62	72	69		
	55. 6. 12	7.0	500	380	>690	710	830	—		原水
8	54. 12. 6	8.9	10	49	49	9.0	10	20	物理処理	
	55. 3. 6	7.3	11	36	47	4.6	5.3	11		
	55. 6. 6	7.5	9	30	21	ND	—	0		
9	55. 3. 6	6.5	14	99	51	7.0	8.1	15	生物処理	原水
	55. 3. 6	9.7	16	130	89	8.1	9.4	10		
10	55. 6. 6	6.9	10	100	<23	ND	—	0	生物処理	

ND < 0.5 ppm

※ テレフタル酸による BOD = テレフタル酸の濃度 × $\frac{\text{理論酸素量}(240)}{\text{テレフタル酸の分子量}(166)} \times \text{酸化率}(0.8)$

参 考 文 献

- 1) 環境庁企画調整局環境調査室, 化学物質環境調査分析方法(50年度)
- 2) 井上善介, 用水と廃水 14, (2), 10(1972)
- 3) 日本染色協会, 染色加工排水 “薬剤汚濁度データ集”(50年12月)