ゲルろ過を用いる廃水の水質特性(第2報)

誌名	愛知県公害調査センター所報
ISSN	
著者名	水野,勝 荒川,幸夫
発行元	[愛知県公害調査センター]
巻/号	8号
掲載ページ	p. 49-55
発行年月	1980年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

愛公セ所報 No. 8 (1980)

ゲルろ過を用いる廃水の水質特性 (第2報)*

——特にリンについて——

水野 勝　荒川 幸夫

染色工場及び食品工場の廃水の原水と処理水を，セファデックス G-25を用いてゲルろ過で分離し溶出曲線を求めた。3社の染色工場廃水の原水はいずれもほぼ同様なゲルろ過パターンを示し，有機物の指標とされる254nmの紫外吸光度やＴＯＣの溶出曲線は，分子量5000以上と1000以下のフラクションにピークを示した。分子量5000以上の物質の割合を254nmの紫外吸光度やＴＯＣから求めると，その値は約30%であった。原水中の溶解性リンは大部分が低分子物質に由来し，その大部分はリン酸態リンであった。処理水中の溶解性リンは大部分がリン酸態リンであった。

食品工場3社の廃水の原水は，それぞれ異なった紫外吸光度やＴＯＣの溶出曲線を示した。又，一部の工場廃水ではゲルろ過による分離でリン酸態リンが分子量3000付近のフラクションに溶出した。これはイオン強度が小さいためであり，塩化ナトリウムを加えてイオン強度を調整すると低分子側に溶出した。

1 はじめに

セファデックスを使用したゲルろ過法が，河川水や産業廃水の水質分析に用いられており，それらの紫外吸光度や有機物量の溶出曲線の特徴や類似性が検討されている[1)-5)]。又，廃水の処理前後の紫外吸光度や有機物量のゲルろ過パターンの変化より，水質特性の変化や処理プロセスの検討が行われている[4)]。

今回は染色工場及び食品工場廃水の原水と処理水をゲルろ過で分離し，紫外吸光度や全リンの溶出曲線を求め，処理による溶出曲線の変化や特徴を検討した。又一部の工場廃水ではゲルろ過の分離によりリン酸態リンが予想されるフラクションより早く溶出したので，このことについても検討した。

2 実験方法

2・1 ゲルろ過

デキストランゲルは，分子量5000から1000まで分離可能なセファデックス G-25を用いた。25×310mmのカラムを使用し，蒸留水を用いて1ml/minの溶出速度で溶出させた。試料は1.0μのメンブランフィルターでろ過して5mlを使用した。1フラクションは5mlとし，試料を流し始めた時を№1のフラクションとし，各フラクションは№をつけて示した。

ブルーデキストリンの溶出試験を行い，その結果より№10から№17のフラクションを分子量5000以上の高分子物質のものとした。

2・2 測定方法

紫外吸光度：島津210A型分光光度計で蒸留水を対照として10mmの石英セルで測定した

ＴＯＣ，T-N：1.0μのメンブランフィルターでろ過後，住友化学工業の全窒素全有機炭素測定装置5ＣＧ-12N型で測定した

ＣＯＤ：JIS K0102・13 (1974) によった

全リン，リン酸態リン（以下T-P，PO_4-Pと略す）：海洋観測指針によった

溶解性リン（以下S-T-Pと略す）：1.0μのメンブランフィルターでろ過後，全リンを測定した

3 結果と考察

3・1 染色工場廃水のゲルろ過パターン

3社の染色工場廃水の原水と処理水について検討した。

* 本誌：7, 60 (1979) を本研究の第1報とする。

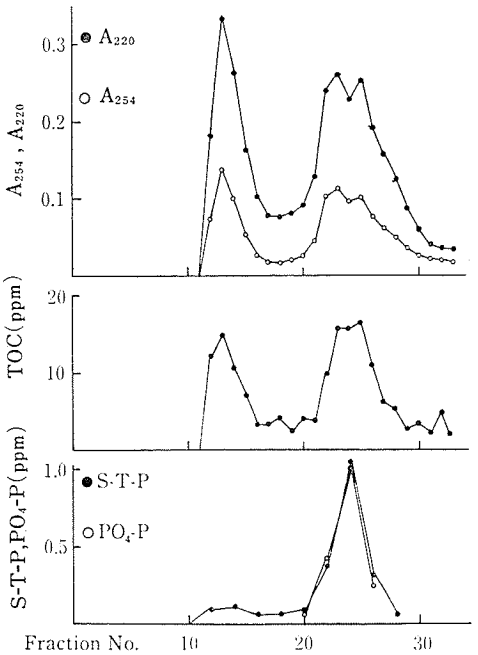

Fig. 1 Gel filtration profiles of waste water from A dye factory

A工場廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 1 に示した。254 nm 及び 220nmの紫外吸光度（以下 A_{254} 及び A_{220} と略す）の溶出曲線は，No.13 と No.24 にピークがあり，A_{254} 及び A_{220} のピーク高さの比は 4：3 であった。A_{220}/A_{254} の値は全フラクションで約 2 であった。250nm 以上の紫外吸光度は有機物量の目安となる。220nm 付近は無機物による吸光度が影響し，A_{220}/A_{254} の値が大きい場合には 220nm の吸収の大部分が無機物によるものとなる。

TOCも紫外吸光度とほぼ同様な溶出曲線を示し，ピーク高さの比は 1：1 であった。No.13付近のピークは分子量 5000 以上の物質であり，No.24 付近は 分子量 1000 以下の物質と推定される。A_{254} とTOCの全フラクションの合計とNo.10～No.17のフラクションの合計の割合から，分子量5000以上の高分子物質の割合を求めると A_{254} では32%，TOCでは31%であった。

PO_4-P の溶出曲線はNo.24にピークがあった。S-T-Pの溶出曲線はNo.13 からNo.20 のフラクションに低濃度のリンが含まれ，以後は PO_4-P の溶出曲線にほぼ一致した。溶解性リンのうち高分子物質に由来するものは少量であり，低分子物質のリンの大部分は PO_4-P であった。

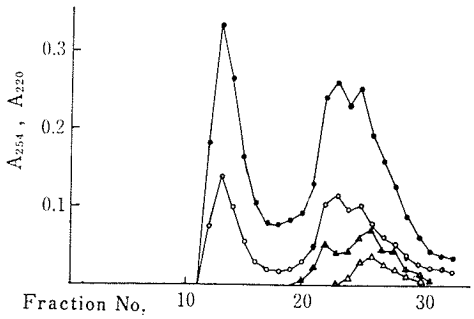

Fig. 2 Gel filtration profiles of waste and treated water from A dye factary

● A_{220} of waste water
○ A_{254} of waste water
▲ A_{220} of treated water
△ A_{254} of treated water

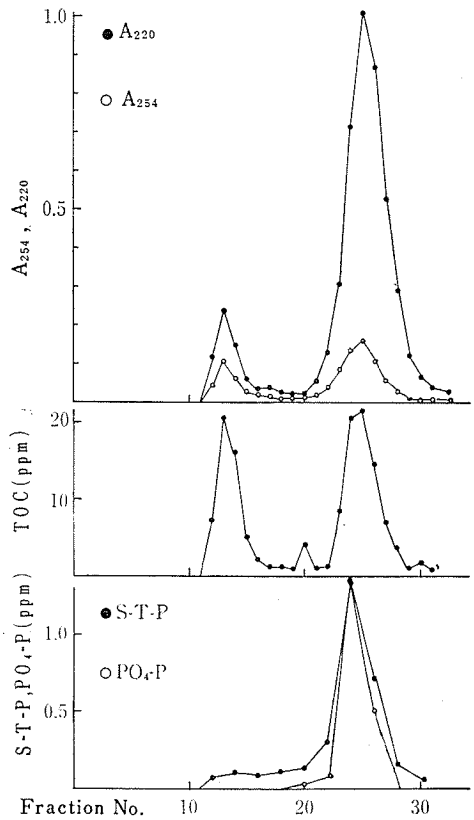

Fig. 3 Gel filtration profiles of waste water from B dye factory

A工場廃水は凝集沈殿処理により，よく処理されていた。廃水の原水と処理水について A_{254}及びA_{220}を比較したものが Fig. 2 である。処理水は高分子側のフラクションにほとんど吸光度を示さず，No.24にのみピークをもち，A_{220}/A_{254} の値は全フラクションで約2であった。水質変動がないと仮定し紫外吸光度より推察すると，凝集沈殿処理により高分子物質がよく除去されている。又，処理水のNo.25の A_{254} は原水の約⅓に減少していた。

B工場廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 3 に示した。A_{254}及び A_{220}の溶出曲線はNo.13とNo.25にピークがあり，A_{254} のNo.13とNo.25のピーク高さの比は2：3 であった。A_{220}/A_{254} の値はNo.20までのフラクションで約2であり，それ以後は大きな値を示し，No.25では約6であった。これは硝酸等の無機物によるものと思われる。TOCはNo.13とNo.25にピークがあり，ピーク高さの比は 1：1 であった。A_{254} 及び TOC から高分子物質の割合を求めるとそれぞれ27%，36%であった。

リンは PO_4-P がNo.25 にピークをもつ溶出曲線を示し，S-T-Pは高分子側のフラクションに低濃度が含まれ，低分子側はPO_4-Pの溶出曲線にほぼ一致した。B工場廃水の原水は低分子側のフラクションで A_{220} の値が高いことを除いて，A工場廃水の原水と似たゲルろ過パターンを示した。

B工場廃水は凝集沈殿処理され，さらに活性汚泥処理が行われ，よく処理されている。図を示さなかったがこの処理水のゲルろ過による A_{254}及びA_{220}の溶出曲線は低分子側にのみピークがあった。処理水のNo.24のA_{254}は原水の⅓となった。しかし，TOCではNo.14とNo.26にピークをもつ溶出曲線を示し，ピーク高さの比は5：1であった。TOCのピーク高さを原水と比較すると，No.14でほぼ同じであるがNo.25では約¼に減少した。

B工場はさらにもう一度凝集沈殿処理を行っている。その処理水のゲルろ過パターンでは254nmの吸光度が高分子側のフラクションでほとんどなく，A_{254}とA_{220}は全フラクションでさらに½に減少した。

C工場廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 4 に示した。A_{254}及び A_{220} の溶出曲線は，No.13, No.19, No.25にピークがあり，ピーク高さの比は 4：1：5 であった。ブルーデキストリン等の溶出試験より，No.13は分子量5000以上の物質，No.25は分子量1000以下の物質と推定され，No.19は分子量約3000の物質であると思われる。全フラクションで A_{220}/A_{254} の値は約2であった。又，No.28のフラクション以後はA_{254}がA_{220}より大きな値を示した。TOCはNo.13とNo.25にのみピークをもつ溶出曲線を示し，ピーク高さの比は 1：2

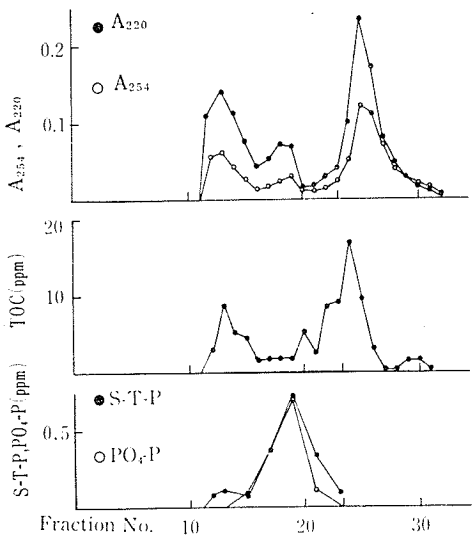

Fig. 4 Gel filtration profiles of waste water from C dye factory

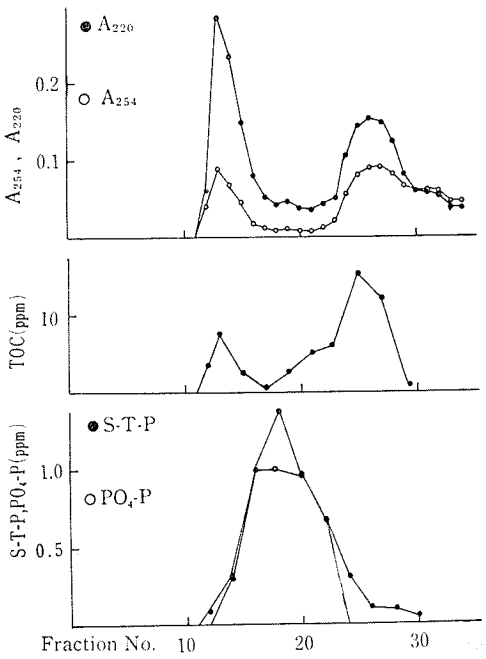

Fig. 5 Gel filtration profiles of treated water from C dye factory

Table I Analytical results of water from dye factories (ppm)

	COD	SS	S-T-P	PO_4-P	Soluble materials			
					S-T-P	COD	TOC	T-N
A factory waste water	190	71	3.0	1.4	1.9	160	40	18
treated water	39	10	0.14	<0.01	0.01	27	86	14
B factory waste water	380	56	7.1	1.9	3.1	260	160	25
treated water-1	220	210	2.6	<0.01	0.47	130	46	21
treated water-2	130	10	0.1	<0.01	0.04	110	47	17
C factory waste water	160	150	7.2	1.2	1.7	54	52	10
treated water	170	60	12.8	3.9	5.0	81	54	42

であった。高分子物質の割合を A_{254}，TOC から求めるとそれぞれ24%，39%であった。

PO_4-P の溶出曲線は №19 にピークがあった。リン酸は分子量1000以下の物質であり，№25付近にピークがあると思われるが，それより高分子側に溶出した。この点については，3・3で検討した。

S-T-P は№12と№19にピークがあり，ピーク高さの比は 1：4 であった。№19付近の溶出曲線はPO_4-P のそれに一致した。

C工場では活性汚泥処理が行われているが，処理がうまく行われていなかった。処理水のゲルろ過パターンを Fig. 5 に示した。A_{254}とA_{220}の溶出曲線を原水と比較すると，高分子側のフラクションでA_{220}の値が A_{254} に比べて大きいこと以外はよく似た傾向を示していた。TOCも原水に似て 2 つのピークが見られた。高子分物質の割合を A_{254}，TOC から求めると23%及び16%であり，高分子物質の割合が減少した。

リンは原水に比べて濃度が高かった。PO_4-P と S-T-P はほぼ同じ溶出曲線を示し，原水と同じく №19 にピークがあった。

3社の工場廃水の原水及び処理水の水質を Table I にまとめた。

これらの染色工場廃水の有機物量は溶解性の有機物の割が高く，C工場ではSSに由来する割合が高かった。原水の溶解性有機物の中で約30%が分子量5000以上の高分子の物質であった。

リンは，どの工場の原水も40～60%が溶解性リンであり，その60～80%はリン酸態リンであった。

3・2 食品工場廃水のゲルろ過パターン

D工場はあんの製造工場であり，廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 6 に示した。A_{254}とA_{220}の溶出曲線は№13にのみ大きなピークがあった。A_{220}/A_{254}の値は全フラクションで約 2 であった。TOCの溶出曲線は№13と№24にピークがあり，ピーク高さの比は 3：2 であった。低分子側の物質は紫外吸光度の小さい有機物であった。高分子物質の割合を A_{254} より求めると79%であるが，TOCより求めると41%であった。

PO_4-P の溶出曲線は №18 にピークがあった。C工場の廃水と同様に PO_4-P が早く溶出した。この原水中の S-T-P は PO_4-P の占める割合は小さく，高分子の物質に由来するリンの割合がかなり大きいと思われる。

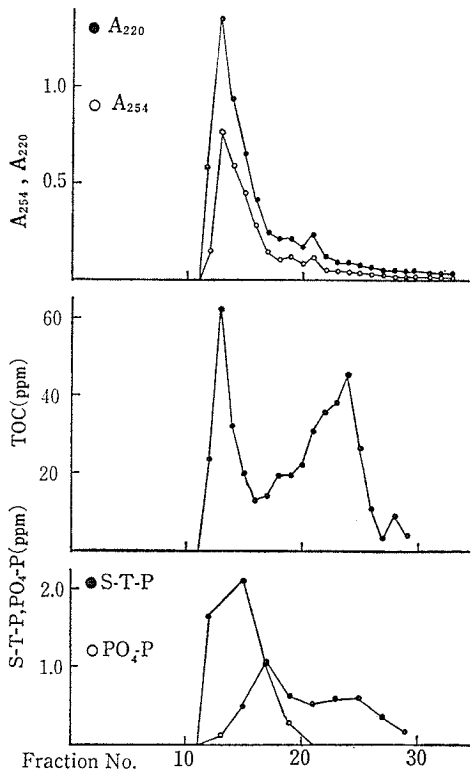

Fig. 6 Gel filtration profiles of waste water from D food factory

D工場では活性汚泥処理が行われ，廃水はよく処理されていた。図を示さなかったが，ゲルろ過による処理水のA_{254}及びA_{220}の溶出曲線は原水と同様に高分子側のフラクションのみに吸光度を示した。処理水の№13のA_{254}は原水に比べて約1/20に減少した。

E工場はカマボコ等の製造工場であり，廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 7 に示した。A_{254}とA_{220}の溶出曲線は№13と№25にピークがあり，それらのピーク高さの比は 1：2 であった。TOCは№25に大きなピークがあった。リンはS-T-P，PO_4-Pとも低濃度のため，ゲルろ過分離後は測定できなかった。

E工場では活性汚泥処理が行われ，廃水はよく処理されている。処理水のゲルろ過による溶出曲線は図を示さなかったが，A_{254}及びA_{220}は低分子側のフラクションにのみ吸光度を示し，A_{220}では硝酸等によると思われる大きなピークであった。処理水の№25のA_{254}は原水に比べて，約½に減少した。

PO_4-Pの溶出曲線は№25にピークがあり，S-T-Pは№12から№20のフラクションでは低濃度含まれ，それ以後のフラクションはPO_4-P の溶出曲線とほぼ一致した。処理水のリン濃度が原水に比べて高いが，これは原水のリンはSSに由来するものが多いためと思われる。

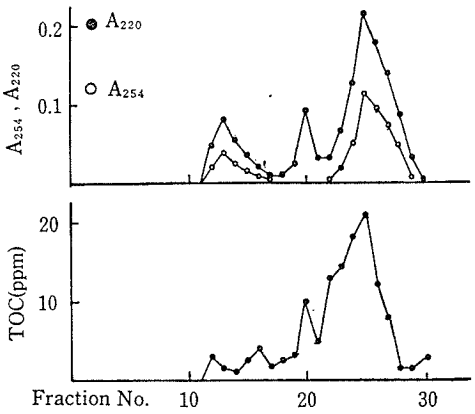

Fig. 7 Gel filtration profiles of waste water from E food factory

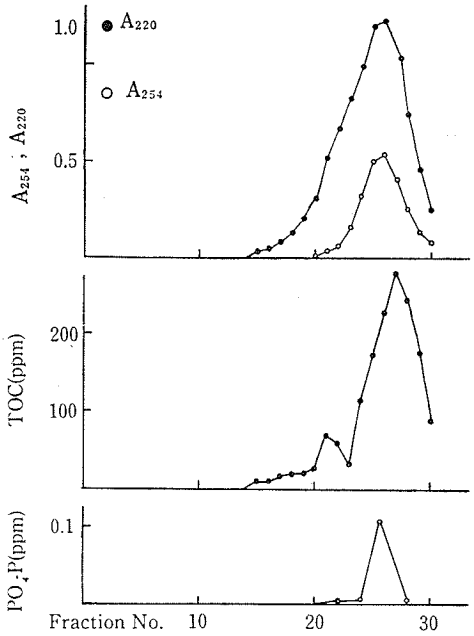

Fig. 8 Gel filtration profiles of waste water from F food factory

F工場は食酢等の製造工場であり，廃水の原水のゲルろ過パターンを Fig. 8 に示した。A_{254}及びA_{220}の溶出曲線は低分子側の№25にのみ大きなピークがありA_{220}/A_{254} の値は約2であった。TOC は紫外吸光度と同様に低分子側にのみピークがあり，ほとんどが分子量1000以下の物質であった。PO_4-P は№25 にピークがある溶出曲線であった。S-T-Pは測定しなかった。

F工場は活性汚泥処理が行われ，廃水はよく処理されていた。図を示さなかったが，処理水のゲルろ過パ

Table Ⅱ Analytical results of water from food factories (ppm)

	COD	SS	T-P	PO_4-P	Soluble materials			
					S-T-P	COD	TOC	T-N
D factory waste water	1100	490	20	1.5	7.8	710	370	29
treated water	37	22	0.81	0.16	0.43	18	12	12
E factory waste water	450	630	4.2	0.28	2.8	100	130	36
treated water	51	40	4.2	1.16	1.8	32	21	30
F factory waste water	590	380	12	4.9	5.5	—	—	—
treated water	34	35	5.0	4.2	4.3	—	—	—

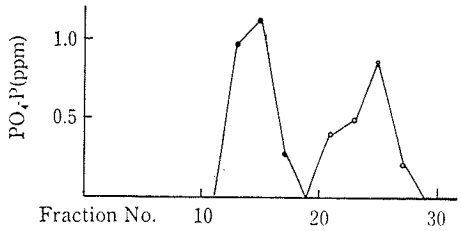

Fig. 9 Gel filtration profiles of phosphoric acid
● no addtion of NaCl
○ addtion of NaCl

ターンでA_{254}及びA_{220}の溶出曲線は原水同様に低分子側のフラクションにのみ吸光度があり，A_{220}/A_{254}の値は№26で約8であった。A_{220}の吸収は無機物によるものと思われる。処理水の№26のA_{254}は原水に比べて約¼に減少した。ＴＯＣでは№26にピークがあり，ピーク高さは原水に比べて約⅓に減少した。PO_4-Pはよく除去されていた。

3社の食品工場廃水の原水と処理水の水質をTable Ⅱに示した。これらの食品工場の原水はT-PやＣＯＤの約½がＳＳによるものである。それぞれ異なった製品を製造しているために廃水の水質は異なり，ゲルろ過による溶出曲線も異なっていた。

3・3 リン酸態リンのゲルろ過の分離について

Ｃ工場及びＤ工場廃水ではゲルろ過による分離において，PO_4-Pが低分子側のフラクションに溶出せず，分子量3000付近のフラクションに溶出した。他の工場廃水では低分子側のフラクションに溶出した。Ｃ工場の廃水等のゲルろ過で分離中にはデキストランの分解等の異常は認められなかった。そこで試料の½の2.5 *ml* とし，1 ppm のリン酸標準液2.5 *ml* を加えて混合し，ゲルろ過で分離したが，2つのピークが現れず，№19付近に1つのピークが見られた。

1 ppmのリン酸標準液でのゲルろ過の分離による溶出曲線を Fig. 9 に示した。№14にピークがあり，予想されるより高分子側のフラクションに溶出した。浦野らはセファデックス G-15 や G-25 で比較的小さな分子量を分離する場合には，溶出曲線から分子量を推定できないと報告している[6]。又，ゲルろ過でセファデックス中の少量のカルボキシル基の作用によりイオン効果があり，酸性物質ではイオン排斥が行われ溶出が早くなる。この効果は蒸留水を用いて溶出した時や試料量の少ない場合に現われるが，イオン強度を高くすることにより除くことができるという報告[7]がある。

リン酸の1 ppm 標準液のイオン強度は10^{-4}以下である。塩化ナトリウムを加えて，イオン強度を0.02以上として，リン酸の標準液の溶出曲線を求めた。結果は Fig. 9 に示すように№25にピークをもつ溶出曲線となった。

工場廃水ではその溶存物質や量が正確にわからないため，イオン強度を求めることはできない。Ｃ及びＤ工場廃水の原水に塩化ナトリウムを加えてイオン強度を0.02以上とし，PO_4-Pの溶出曲線を求めた。その結果を Fig. 10 に示した。

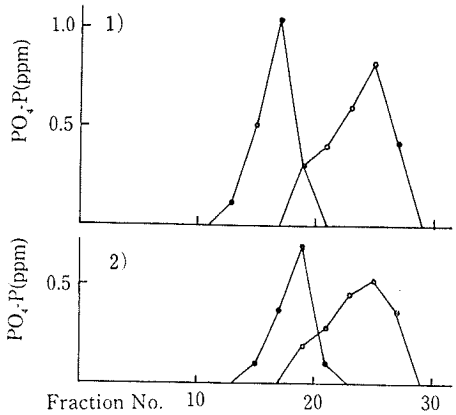

Fig. 10 Gel filtrotion profiles of waste water in addtion of NaCl
1) D factory 2) C factory
● no addtion of NaCl
○ addtion of NaCl

これらから，リン酸態リンはイオン強度が小さいために分子量3000付近のフラクションに溶出したことが推察された。

4 おわりに

染色工場及び食品工場の廃水をゲルろ過分離して，溶出曲線を求めた。3社の染色工場廃水の紫外吸光度やＴＯＣの溶出曲線は分子量5000以上と1000以下の部分にピークがあり，分子量5000以上の物質の割合は約30%であった。原水のリンは溶解性のリンが25～60%であり，それらのうち大部分はリン酸態リンや低分子物質に由来していた。

食品工場廃水のゲルろ過パターンはそれぞれ異なっ

ていた。

工場排水の中で，イオン強度の低い試料のゲルろ過による分離ではリン酸態リンが分子量3000付近のフラクションに溶出した。これはイオン強度が小さいためであり，塩化ナトリウムを加えてイオン強度を調整してゲルろ過を行うと低分子側に溶出した。

今後はイオン強度の影響を考慮し，種々の業種について検討する予定である。

文　　献

1) 河原長美他：下水道協会誌，**14** (159)，27 (1977)
2) 丹休憲仁他：水道協会誌，**502**，2 (1976)
3) 亀井翼他：同誌，**519**，24 (1977)
4) 奥山秀樹他：北海道公害防止研究所報，**5**，84 (1979)
5) 吉見洋：全国公害研会誌，**3**，27 (1978)
6) 浦野紘平他：第13回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集，p. 125 (1979)
7) 武内次夫他：ゲルクロマトグラフィー〈基礎編〉，p. 82 (1972) 講談社

Property of waste water by gel filtration method in various factories (Ⅱ)

Masaru Mizuno and Yukio Arakawa

Waste and treated water of dye and food factories were separated by gel filtation method using Sephadex G-25. Gel filtration patterns waste water from three dye factories were approximately same, and ultra violet absorbance at 254 nm and TOC value showed two peaks of molecular weight at above 5000 and under 1000. The ratio of molecular weight above 5000 was calculated about 30 per cent by ultra violet absorbance at 254 nm and TOC value. Total phosphorus in waste water was originated from low molecular materials and almost phosphorus appeared in form of phosphoric acid.

Gel filtration patterns of TOC and others in waste water of food factories were different from one another. In the case of waste water from some factories, phosphoric acid form was eluted at early stage by gel filtration method, but this form shifted to lower molecular weight side owing to increase in NaCl concentration.