

13 染色工場排水に関する研究(第4報)

一糊料のガスクロマトグラフィーによる分析法の検討一

宇都宮高栄
前川 勉

沢田稔之佑
田川 専照

山口 慎一
伊藤希一郎

I 緒 言

染色工場の排出に含まれる糊料の分析法として、前報¹⁾では、炭水化物の分析法であるフェノール硫酸(PS)法を検討し、吸光スペクトルチャートから糊料を系統別に定性分析し、光学的微分吸光から染料等の影響を除いた定量分析を行った。本報では、ガスクロマトグラフ(GC)法による定性定量法を検討し、でんぶん糊については満足のいく結果が得られたので報告する。

II 実験方法

〔試薬〕トリフロ酢酸(TFA)(半井特級)、シリル(TMS)化剤と糊料と糖は前報同様。

〔装置〕ガスクロマトグラフ(島津7A型FID)、試験管濃縮器(大洋科学TC-18型)、

〔分析操作法〕イノシトールを用いて内標準法を行う。糊料と糖(250 μ g~2500 μ g)とイノシトールの適量を25ml試験管に分取し、TFAを0.7ml加え、水で5mlにする。冷却管とマントルヒーター(100W)を取り付け、5時間還流して加水分解を行う。次に試験管濃縮器で蒸発乾固しシリル化剤5mlを加えて25分間振とう後、25分間放置する。ガスクロマトグラフには5 μ l注入する。

III 結果と考察

〔糊料の加水分解試薬と内標準法〕前報では加水分解のために、1N硫酸を用い、反応終了後に水酸化バリウムと炭酸バリウムを用いて硫酸を除き、シリル化を行った。この回収率検討をグルコースで行ったところ、PS法で83%(CV10%)の検水が、GC法では59%(CV27%)となり、GC法では、検水に残った微量のバリウム塩が、シリル化以降の操作に悪影響をおよぼしていると思われる。そこで、1N硫酸のかわりに、蒸発乾固によって除去でき、操作の簡便な2MのTFAを用いた。²⁾さらに回収率の補正のために、糊料には含まれていないイノシトールを内標準に用いた。³⁾操作の回収検討を溶性でんぶんを用いて行ったところ、回収率は、後述の様に97%であり、250~1000 μ gの分取量範囲ではCV4%であったので、本法の適用により、測定値のばらつきを相殺し、分析値の再現性が高められたと判断した。

〔糊料の加水分解成分と定量結果〕溶性でんぶん、変性ローカストビーンゴム、トラガンドゴム、CMC、MC、アルギン酸Na塩、アラビアゴムについては、加水分解単糖成分の各ピーク高さが、糊料で2000 μ gまで、直線性を示す検量が求められた。この領域では、

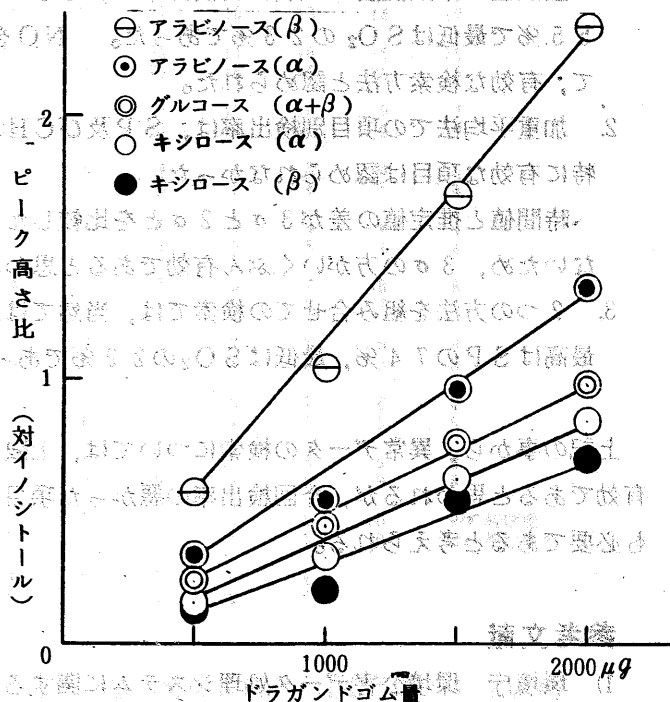


図-1 トラガンドゴムの加水分解糖の各検量線

各単糖が相互に比例的に加水分解して回収される事が認められ、糊料の定量は、内標準法による各単糖量の総和を求めることに等しいことが確認された。図-1にはトラガンドゴムの加水分解単糖の検量線を示し、図-2には、各糊料のクロマトグラムを示した。アノマーピークは、

表-1 糊料のTFA加水分解後の単糖成分と回収率

糊料	X	A	R	Ga	G β	回収率R _G	発色率A _p
溶性でんぷん	+	+	+	+	+	1.08	1.03
C M C	+	+	+	+	+	0.28	0.50
変性ローカスト	+	+	+	+	+	0.81*	
トラガンドゴム	+	+	+	+	+	0.52*	1.15
アラビアゴム	+	+	+	+	+	0.71*	0.93

X; キシロース, A; アラビノース, R; ラムノース
 Ga; ガラクトース, G β ; グルコース

回収率R_G; 糖総和 μg /糊料 μg

発色率A_p; 濃度あたりの吸光値の対グルコース比

測定はPs法(光学的微分)

*; 未同定ピークがあり、糖総和に加算されておらず

した値——回収率R_Gは、1.08で、でんぷんからグルコースへの理論加水分解換算係数1.11と比べて97%のでんぷん回収であった。②CMCもグルコースのみが検出されるが、R_Gは0.28と低い。使用したCMCのナトリウム量は7%であり、エーテル化度0.65、グルコース1単位につき、平均分子量が214となる。この28%値60が検出されたことになり、換算係数1.11で除すと54になる。この値は、本CMCの非エーテル化グルコース分56と一致し、CMCは、非エーテル化部分のみが定量されたものと思われる。GC法のみでは、でんぷんと、CMCの区別ができないが、PS法を併用する事により可能である。未知検水濃度C_xは、GC法でC_x・R_G、PS法でC_x・A_pと求められるが、両方法の値の比(R/A_p)は、溶性でんぷん1、CMC 0.6となり区別できる。③変性ローカストビーンガムはマンナンガラクトサンの誘導体であるが、グルコースと少量のキシロースが検出され、加水分解の過程で変質したものと思われる。

(ガスクロマト条件)
 ガラスカラム3mmφ×1.6m, OV-1(3%)クロモソルBW
 (100~120mesh), キャリヤー-N₂ 50ml/分
 導入・検出部290℃, カラム昇温 始145℃
 1分間保持4℃/分 終260℃, 検出器FID
 H₂ 50ml/分 Air 500ml/分

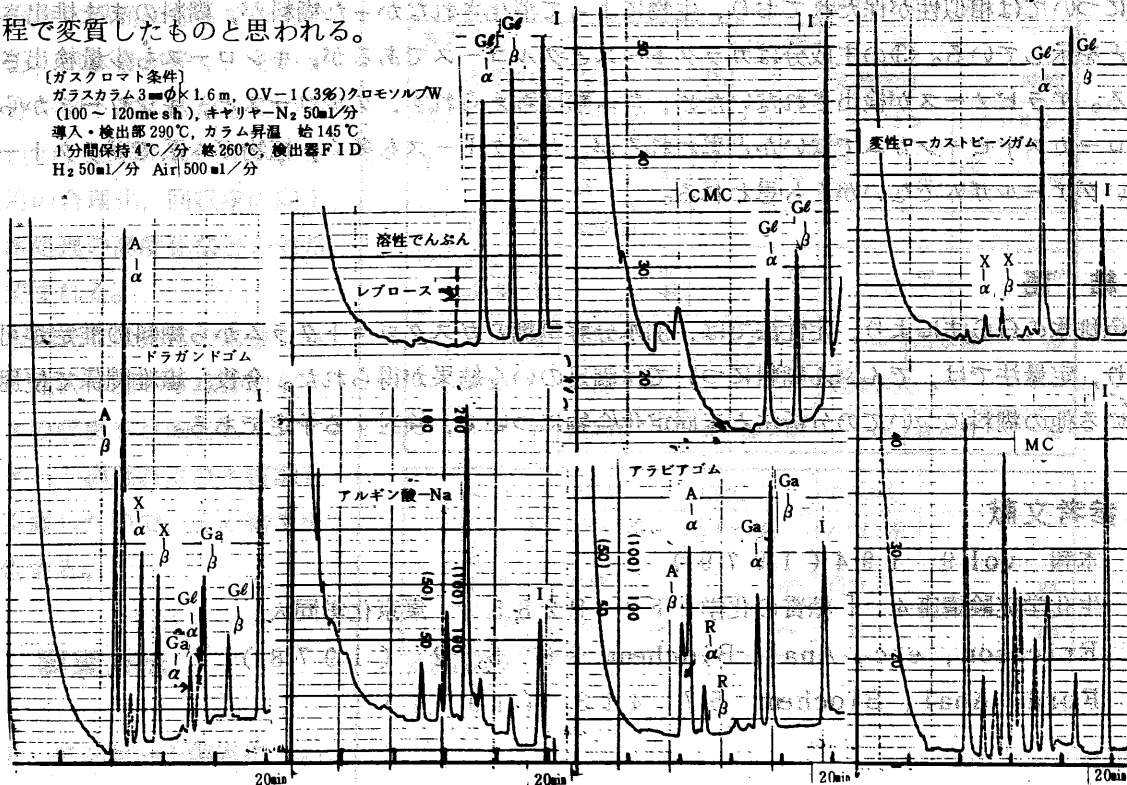


図-2 糊料のガスクロマトグラム; 単糖の記号は表-1と同じである, I; イノシトール

表-2 染色排水の糊料の分析結果

排水	X	A	R	Ga	Gl	GC法	PS法
①		80			+	65 ppm	66 ppm
②		85			+	22 *	21
③	+	18		+	+	213 *	203
④		80	+	+	+	23 *	34

* 未同定ピークは加算されていない。

トラガンドゴムと、アラビアゴムは回収率が低くアルギン酸Na塩とMCは加水分解物の同定が不十分であり、今後、加水分解機構をも考えながら検討する予定である。しかし、各糊料のクロマトグラムは特徴的であり、単糖組成比から、糊料の定性的な判別が可能である。溶性でんぷん、C MC、変性ローカストビーンガムは、六炭糖を主成分とするため、グルコースなどが主成分となる。一方、トラガンドゴム、アラビアゴムは、五炭糖を含み、アラビノース、キシロースが多く検出される。

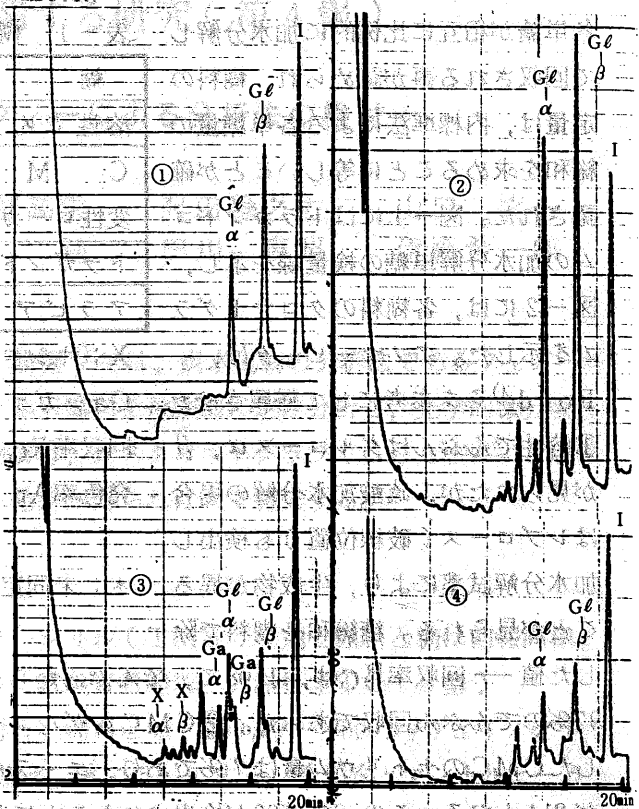


図-3 染色排水のガスクロマトグラム

〔排水分析への適用〕GC法と、PS法を染色排水に適用した。(表-2, 図-3) ①と②は、グルコースが主ピークであり、GC法と、PS法の値の比が1であるため、でんぷん糊が主成分であると思われる。①の排水については、GC法で、グルコースの標準添加法を行ったところ、60ppmで、本法の排水分析への有効性が確認された。③と④は捺染工場の原水と生物処理排水である。大きなピークについては相似性が保たれており、生物によって消化されなかった糊料が、糊料のまま排出されることを示している。③の主成分はガラクトースとグルコースであるが、キシロースも少量検出されている。アラビノースが検出されないため、ゴム類は考えられず、グルコースと、キシロースから、変性ローカストビーンガムでないかと思われるが、ガラクトースも多く、植物ガム系でガラクトースの多いグアールガムでないかとも思われる。

Ⅳ 結 語

染色排水のGC法により、定性法では、加水分解単糖のガスクロマトグラムから糊料の推定が可能であり、定量法では、でんぷん糊料については満足のいく結果が得られた。今後、繊維関係で使用されている他の糊料についての分析法と未同定化合物について、検討する予定である。

Ⅴ 参考文献

1. 本報 vol 9 194 (1979)
2. 生化学実験講座4 「糖質の化学 下」 P 285 東京化学同人
3. Ericsson, etc, Anal. Biochem 86 552 (1978)
4. Ford, Anal. Biochem 57 413 (1974)