

15 高分子凝集剤に関する調査研究

(第一報、毒性についての概要)

宮 永 信 幸 堀 川 武 夫
坪 内 彰 塩 谷 勝 夫

I 緒 言

水質汚濁防止法の施行に伴い、工場排水中の有害物質に対する規制が強化され、企業における排水処理施設の設置が義務づけられるようになった。他方公害防止融資金制度を含めて排水処理施設設置の資金的援助とともに環境の保全が行政上重要な課題となっている。

福井県下の製紙、パルプ工場、砂利、生コン工場、メッキ工場や染色工場等の各業界の工場排水処理状況の調査結果¹⁴⁾では50～70%程度が排水処理施設の不十分なもの、またはないもので、今後改善や設置しなければならない。適切な行政指導の下に早急に処理施設設置の促進が望まれる。

これら処理施設工程のなかで、PH調節と同時に浮遊物質除去の目的で凝集剤が利用されている。最近では特に高分子凝集剤の有効性が注目されている。従って各工場に処理施設が設置されるようになれば、ますます高分子凝集剤が利用され、使用量が増大することは容易に予想されるところである。

高分子物質（プラスチック）は、分解されにくく、燃焼すると有害ガスが発生することでプラスチック廃棄物処理が深刻な社会問題化していることも衆知のとおりである。排水の浄化目的で高分子凝集剤を利用している、常時多量に使用するようになるとスラッジとともに、完全に回収されずに上澄液として自然界に放出され、分解しにくい性質と相まって、ひいては2次の水質汚染を引き起こしかねないことが考えられる。また凝集剤の毒性の点でも十分に検討されていないのが現状である。

このような点に鑑みて、自然界に放出された高分子凝集剤がどの程度毒性があるのか、またどの程度無害化されるか調査研究しておくことは、真の公害防止、環境保全行政上重要と考える。従って本報では高分子凝集剤の毒性を中心にその概要をまとめ、魚類を用いての急性毒性を若干検討したのでここに報告する。

II 高分子凝集剤の概要

従来硫酸バンドや鉄塩等無機系凝集剤が使用されている。その他にアルギン酸ソーダ、ガム類や澱粉の変性など分子量の大きい天然高分子物質が凝集補助剤として併用されてきた。

昭和30年頃から、日本でも合成高分子凝集剤が市販され、少量で凝集能力の大なること、脱水性、ろ過性が優れているなど、従来の天然物と比較して多くの長所があることが認識されてきた。昨今の廃水処理の必要性や公害対策技術の開発から大いに利用されている。このことは表-1に示した水処

理主要凝集剤出荷実績表からも理解できる。

表-1 水処理用主要凝集剤出荷実績

(単位：円)

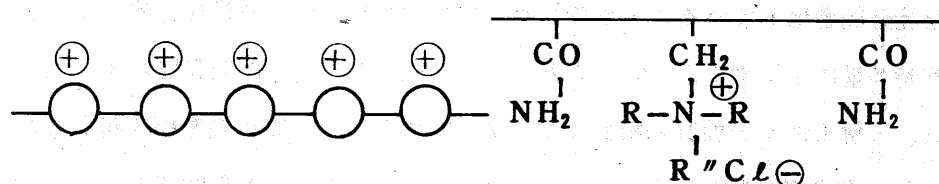
種 類	年度	昭和43年 (1968)	昭和44年 (1969)	昭和45年 (1970)	昭和46年 (1971)	昭和47年 (1972)
硫 酸 バ ン ド	数 量	95,200	109,800	119,300	130,000	150,000
	対 68比	100	115	125	137	158
塩 化 第 二 鉄	数 量	12,600	16,300	23,000	29,500	36,000
	対 68比	100	129	183	235	286
ポリ塩化アルミニウム	数 量	13,200	21,400	40,500	65,500	105,000
	対 68比	100	162	307	496	795
高 分 子 凝 集 剤	数 量	400	600	850	1,100	3,500
	対 68比	100	150	213	275	875

Ⅲ 高 分 子 凝 集 剤 の 種 類

一般に分子量が $10^5 \sim 10^7$ の長鎖高分子物質で、分子鎖のところどころに、正または負の荷電を有する官能基をもっている。イオン性により、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、に大別できる。

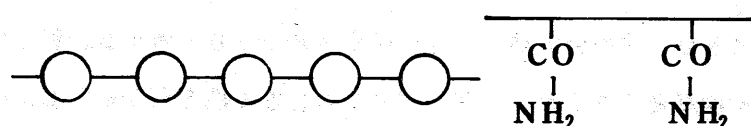
1. カチオン性

分子構造例



2. ノニオン性

分子構造例



3. アニオン性

分子構造例

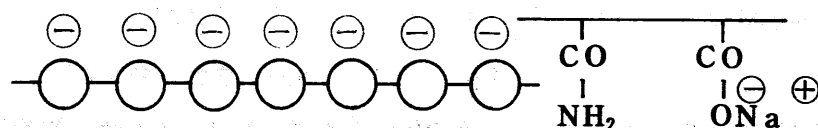


表-2に種類の分類を示した。

表-2 高分子凝集剤

分 類		物 質
重 合 度	イ オ ン 性	
低 重 合 度 (分子量 約 1000 ~ 数万)	陰イオン性	アルギン酸ナトリウム、CMC-Na、その他
	陽イオン性	水溶性アニリン樹脂塩酸塩、ポリチオ尿素酢酸塩、ポリエチレンアミノトリアゾール、ポリビニル、ベンジル、トリメチル、アンモニウム、クロライド、その他
	非イオン性	デンプン、水溶性尿素樹脂、その他
	両 性	ゼラチン、その他
高 重 合 度 (分子量 数十万 ~ 数百万)	陰イオン性	ポリアクリル酸ナトリウム、マレイン酸共重合物塩、ポリアクリルアミド部分加水分解物塩、その他
	陽イオン性	ポリエチレンイミン、ビニルピリジン共重合物塩、その他
	非イオン性	ポリアクリルアミド、ポリオキシエチレン

Ⅳ 凝 集 機 構

凝集剤の作用機構に関して理論的に解明されていないが、以下のように説明されている。

1. 粒子表面の電荷の中和

凝集剤のイオン性により懸濁粒子のジーター電位を低減して凝集を起こさせる。すなわち疎水性コロイドなどの場合、粒子に負の荷電を持ち、これが互いに反発して安定に懸濁している。これに反対イオンを添加することによって表面電荷が中和され、水素結合やVan der Waals力による粒子相互の凝結作用を促進する。

2. 凝集剤の接合作用

懸濁粒子の凝集は、高分子凝集剤の場合、イオン性に関係なく起こる。これは高分子が懸濁粒子の物理的な橋かけ吸着を行ない、接着剤的な作用によって凝集するものと考えられ、静電反発力よりも大きな力を示すことが多い(図-1)。このため有効な凝集剤は吸着作用の大きな官能基を有し、水中での分子の広がり大きな水溶性高重合度

ポリマーが望ましい。

表-3に粒度と凝結剤、凝集剤の特性を示した。



図-1 高分子凝集剤による凝集機構の模型

表-3 粒度と凝結剤・凝集剤の特性²⁾

懸濁物粒度	低 分 子			高 分 子			
	塩	界 面 活 性 剤		低 度 重 合 体		高 度 重 合 体	
	反対イオン	反対イオン	非イオン (同イオン)	反対イオン	非イオン (同イオン)	反対イオン	非イオン (同イオン)
粗 粒	×	×	×	△	△	○	○
細 粒	×、△	△	△	○	○	○	○
コロイド	○	○	×	○	×	○	×、△

符号 ○：有効、△：部分的凝結または凝結しても沈降促進効力は小さい、×：無効

備考 (1) 凝結剤はいずれも懸濁物へよく吸着されるものである。

(2) 反対イオンは懸濁粒子の表面荷電と反対符号のイオンの意味で、同イオンは表面荷電と同符号のイオンの意味である。

(3) 粗粒は大約1mm以下74μの粒度分をいい、細粒は大約74μ以下コロイド近くまでの粒度分をいう。

(4) 粗粒に対して高重合体が有効であるが、その効力は約1mm以上の著しく粗い粒度にたいしては小さい。

(5) 一般に重合度が大きいものほど凝集粒子の大きさは大きい。

V 高分子凝集剤の毒性についての概要

高分子凝集剤が、排水処理、沿岸埋立工事の浮泥沈降促進剤など盛んに使用されるようになって、水産生物の環境水中にも微量の高分子凝集剤が混入することが考えられる。それ故、その毒性を検討しておくことは必要であると上述した。

主要化学品1000種毒性データ特別調査レポート（海外技術資料研究所）の中から人間に対する急性毒性を幾つか挙げると次の様である。

- o Acryl amide ----- 神経毒で吸入により視聴幻覚症、全身の震え、歩行障害、筋肉
アクリル アミド 萎縮などを起こす。
- o Acrylic Acid amide ----- 刺激性強い神経毒、蒸気は気道以外に皮膚からも吸
アクリル酸アミド 収される。
- o Ethylen imine ----- 吸入、経皮吸収により眼の刺激、嘔気と嘔吐、呼吸困難と咳、
エチレンイミン 発熱、蛋白尿などを呈す。
- o Methacrylic acid amide ----- アクリル酸アミドに同じ。
メタクリル酸アミド

水産生物に対する高分子凝集剤の毒性を検討した報告には、田端、酒井¹⁾による17種の高分子

凝集剤について、ヒメダカによる48時間TLmを測定した結果が表-4である。

表-4 ヒメダカに対する48時間TLmによる各種高分子凝集剤の毒性比較

凝集剤番号	イオン性	高 分 子 成 分	ヒメダカに対する48時間TLm (純分-ppm)
No. 1	カチオン	アニリン誘導体	5
2	〃	ポリエチレンイミン	0.23
3	〃	芳香族アミン誘導体	150
4	〃	ポリアミン	1.2
5	〃	ポリアミンスルホン	0.6
6	〃	ポリアルキレン、ポリアミン	0.5
7	〃	アミン架橋重縮合物	0.12
8	〃	ポリアמיד	4
9	〃	ポリアמיד	0.4
10	〃	カチオン変性ポリアクリルアמיד	50
11	〃	カチオン変性ポリアクリルアמיד	>1,000
No. 12	ノニオン	ポリアクリルアמיד	>1,000
13	〃	ポリエチレンオキサ이드	400
No. 14	アニオン	ポリアクリルアמיד15%加水分解物	>1,000
15	〃	ポリアクリルアמיד35%加水分解物	400
16	〃	ポリアクリルアמיד50%加水分解物	>1,000
17	〃	ポリアクリル酸ソーダ。アמיד混合物	9

(水温 24~26℃)

その他中島ら²⁾ によるコーナンフロック、No.1250 (成分はポリアミン) および同ZH (ポリアクリルアמיד)、須藤ら³⁾ によるシルトフロック (ポリアクリルアמיד) に関するものがあるに過ぎない。

田端らの毒性比較では、一般的にみてカチオン性のポリアミン類、ポリアמיד類の毒性が比較的強いという傾向がでている。これに対しポリアクリルアמיד類の毒性は非常に弱く、ノニオン性の他、カチオン変性させたり、加水分解によりアニオン性を呈させたものでも、毒性は殆んど認められていない。その他、アミンとアクリルアミドの毒性を比較した場合、モノマーでは同程度であるのに⁴⁾ ポリマーでは著じるしい差があるという結果が出ている。

動物実験による急性、慢性毒性試験についてもその報文は少い。アクリルアמידとアクリル酸からつくられたポリマーの毒性学的な研究は、Dow Chemical Co.のMc Collisterら⁵⁾ による報文が1965年公にされている。またAmerican Cyanamid Co.は1960年比較的分子量の小さいポリマーを犬やラットに2年間投与した結果について報告している⁶⁾。

前者ではSeparan NP10 (M.W約100万、アクリルアミド含量0.08%) Separan (M.W 300万、アクリルアミド0.02%) を用いラットに1回の径口投与と2年間の連続投与ならびに犬に1年間と2年間の連続投与を経口的に行なった結果、ポリマー5~10%濃度の食餌を与えても何らの作用もなかったとしている。

ラットに対するLD50は4,000mg/Kg以上である。C¹² 標識のポリアクリルアミド実験から、1%以下の極微量が体内に吸収されるに過ぎないことが、明らかとされている。また後者では、アコストレングス樹脂 (MW 30万~50万、アクリルアミド 0.15~0.05%) を用い、ラット、犬へ2年間経口投与を行なった結果、2.5%、5%食餌に混ぜて投与しても病理学的に何らの変化も生じなかったと確認されている。モノマーの毒性については米国Dow Chemical Co. Mc Collister らの報文や、Gillett, et al.⁸⁾ の報文がある。このほか、人間に対する影響⁹⁾、ネズミに関する研究¹⁰⁾、(LD50 25.2mg/Kgアクリルアミド) や中毒に関する知見¹¹⁾ ¹²⁾ などが、ある。

Mc Collister らによると、アクリルアミドの経口による急性毒性試験では緩和な毒性を示し、そのLD50はラット、モルモット、家兎で150~180mg/Kg、である。ネコが最も敏感な動物種で、ネコに1年間何らの悪影響を発現させない投与量は、0.3~1.0mg/Kg/dayの間であった。

皮膚に対して幾分刺激作用があり、水溶液では皮膚から吸収されて緩和な毒性を示す。

ラット、ネコ、サルに対する多量のアクリルアミド投与によっておこる毒性症状は進行性後肢硬化および弱体化、後肢によるバランスコントロール能喪失、尿停滞、前肢の運動失調、起立不能などである。

投与量が多い場合は神経毒症状が起こる。死亡するほど毒作用を受けた動物でも、その神経系の病理変化には異常が認められなかったという。アクリルアミドモノマーは明らかに毒作用があり、ポリアクリルアミドの毒性が急激に低下するのとは、興味深い対照である。

従ってポリアクリルアミド系凝集剤製品中のモノマー含量が、一定の規格にあることが要求され、使用量の規制も必要である。厚生省浄水場排水処理施設の手引き¹³⁾ にも高分子凝集剤の使用について暫定的に、品質基準としてアクリルアミドモノマー 0.05%以下、使用濃度は、排水中のアクリルアミドモノマー 0.01ppm以下になるよう定められている。

各国におけるポリマ使用上の規制値は、表-5のとおりである。

表 - 5

国名	担 当 局	化 学 組 成	品 質 上 の 規 制 値	使 用 量 上 の 規 制 値	備 考
日 本	厚生省環境衛生局水道課 ¹¹ 通商産業省立地公営局工業用水課 ¹²	ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、あるいはアクリルアミドとアクリル酸の共重合物	アクリルアミドの含有量 0.05%以下 カドミウム 2ppm以下 鉛 20ppm以下 水 銀 1ppm以下	スラッジ処理に限定、暫定的基準排水中のアクリルアミド濃度が0.01ppm以下になるような使用濃度とすること	昭和48年5月末
英 国	環 境 庁 ¹³	同 上	アクリルアミドの含有量 0.05%以下	飲料水処理 平均使用量 0.5ppmを越えず 最 大 1ppmを越えない範囲	一部カチオンックポリマの使用も認可している
米 国	環 境 保 護 局 ¹⁴	同 上	同 上	飲料水処理 最大添加量 1ppm (USPHS)	同 上
	食品医薬品局 ¹⁵	ポリアクリルアミド ポリアクリルアミドの部分加水分解樹脂、アクリルアミドとアクリル酸の共重合樹脂	アクリルアミドの含有量 0.2%以下 アクリルアミドの含有量 0.05%以下	野菜、果物洗浄用 10ppm以下 ビート糖ジュース、または 糖ジュースに対し、ジュース重量の5ppm以下	
フ ラ ン ス	¹⁷	ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸あるいは、アクリルアミドとアクリル酸の共重合物	同 上	飲料水処理 1ppm以下	
ソ 連	¹⁶	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	アクリルアミドの含有量 0.22%以下	浄化した水中に残るポリマ量 2ppm以下	
東 独	¹⁶	同 上	同 上	同 上	
オランダ	¹⁸	まだオーソライズされていないので飲料水処理には使われていない。			

Ⅶ ヒメダカにおよぼす高分子凝集剤の毒性について

上述したように、水産生物に対する毒性の程度は明らかにされていないので、ここでは、今までに報告されている高分子凝集剤のデータを参考に、若干毒性試験を試みたものである。

1. 実験材料ならびに実験方法

実験に供した高分子凝集剤は、カチオン性としてポリエチレンイミン、ノニオン性としてポリアクリルアミドなど5種、アニオン性としてポリアクリル酸ソーダ計7種類である。高分子凝集剤の毒性比較は、ヒメダカ48時間TL_m（48時間半数致死濃度）により行なった。その方法は次の通りである。

2. ヒメダカによる48時間TL_m

ヒメダカ (*Aplocheilichthys latipes*) は奈良県の養殖業者から購入後、実験室で予備飼育（約一ヶ月）した2才魚で、平均体重0.35gである。48時間TL_mの測定は、ほぼJIS工場排水試験方法に準じ、実験用水（稀釈水）には、純水に無機塩を添加して作製したPH7.0[±]0.2硬度25ppm、アルカリ度0.46~0.48meq/lの水を用いた。水温は24~26℃の範囲であった。

3. 実験結果

まず高分子凝集剤について、ヒメダカによる48時間TLmを測定した結果は表-6のとおりである。表中には高分子成分と純分濃度で表わした48時間TLmとを対比して示した。

表-6

イオン性	高分子成分	ヒメダカ48hrsTLm (純分ppm)
カチオン	ポリエチレンイミン (PEI)	0.2~0.4
ノニオン	ポリアクリルアミド (PAM) ポリビニルアルコール (PVA) ポリビニルピロリドン (PVP) ポリメチルビニルエーテル (PMVE) メタアクリルアミド (MAM)	>1,000
アニオン	ポリアクリル酸ソーダ (PA-Na)	100

表-6より明らかなように、カチオン性ポリアミンの毒性はやはり強い傾向が認められた。ノニオン、アニオンでは殆んど毒性が認められなかった。またポリエチレンイミンのTLm値が定まらないのは、ヒメダカの抵抗力検定をやっていなかったためではないかと推察される。なぜカチオン性ポリアミンが有毒かの理由は定かでない。また同時に行なったヒメダカ、小ブナ、大ブナの抵抗力試験では、ヒメダカ、小ブナ、大ブナの順でポリエチレンイミンの毒性が出た。

(小ブナは県水産試験場から譲渡された2才魚、平均体重0.28g、大ブナは公害センター近くの荒川で、採取されたものの平均体重3.1g)

モノマーの毒性についても若干試みたが、アクリルアミド、アクリル酸ソーダ、アクリル酸の各10ppm濃度で、ヒメダカは24時間まで生存率100%であった。

表-6より、高分子凝集剤のイオン性による毒性の比較で、一般的把握は出来たが、多くの市販高分子凝集剤の毒性については未知のものが殆どである。

Ⅶ 結 論

以上、凝集剤の毒性を中心にまとめてみたが、残留するモノマーの毒性も考えられること、また凝集剤でもアニオン性、ノニオン性と比べて、カチオン系凝集剤が毒性の点で強いことが分った。

他方、処理後の排水中に含まれて、自然界に放出された凝集剤が、環境中で生物による自然分解等無害化されるかどうか検討する必要もあろう。

用途は異っているが、アニオン系、カチオン系、ノニオン系に大別される低分子量の界面活性剤に関しても過去10数年来、その有害性が議論されている。このような意味でも、高分子量で、分解しにくい凝集剤の、自然環境中の挙動を把握することは、適切な指導とともに、環境保全行政上も重要である。

Ⅷ 参考文献

- 1) 水処理技術 : Vol. 11 No. 5, 1970 報文-29
- 2) 用水と廃水 : 水処理薬剤の毒性に関する研究(1), 7.(2), 25 (1965)
- 3) 水産増殖 : 浮泥の一次沈降促進剤の海産生物に対する影響,
16 (3), 151 (1968)
- 4) Sewage & Ind. Wastes, 24, 1397 (1952);
Gillette, L.A et al., Appraisal of a Chemical
Waste Problem by Fish Toxicity Test
- 5) Toxicology and Applied Pharmacology;
Toxicologic Investigations of Polyacrylamides,
D.D. Mc Collister, C.L. Harke, S.E. Sadek and V.K.
Rowe 7, 639-651 (1965)
- 6) Accostrength Resin 2386
Two-years Feeding to Dogs, American Cyanamid Co.
Central Medical Department Environmental Health
Laboratory
- 7) Toxicology of Acrylamide; D.D. Mc Collister, et al.
Toxicology and Applied Pharmacology 6, 172-181
(1964)
- 8) 4) を参照
- 9) Handbook of Industrial Toxicology (1966):
E.R. Plunkett
- 10) Toxicology of Applied Pharmacology New York 36, 15101 (1971)
- 11) 医学のあゆみ: アクリルアミド中毒 Vol. 78, 11号 (S46.9.11)
- 12) 公害と毒、危険物, 有機編 P 621, 堀口
(三共出版社)
- 13) 浄水場排水処理施設の手引き:
厚生省環境衛生局水道課, S48年改訂版
- 14) 福井県公害センター年報: 46年度, 47年度