

19 高分子凝集剤に関する調査研究（第5報）

微量アクリルアミドの定量とその生分解

堀川 武夫 田川 専照 塩谷 勝夫

I 緒 言

近年高分子凝集剤はめざましい発展をみせ、水処理・汚泥処理に多く用いられるようになってきたが、環境中の微量濃度を定量する適当な方法がない。近年、アクリルアミドモノマー（AAM）について、Crollら¹⁾の報告、およびその追試報告²⁾³⁾、また深町ら⁴⁾の報告、中村ら⁵⁾⁶⁾の報告、それに環境庁の暫定分析法⁷⁾等を見るに至っている。著者らは、今後環境中における高分子凝集剤の動向を知る上で、これらの方法を追試し、多量臭化カリ添加GC（ECD）法により、ほぼ同様の結果を得たので、これによりAAMの生分解性と環境試料中での検出を試み、若干の知見を求めた結果を報告する。

II 実験方法

1. 装置および器具

- (1) ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器付（島津GC-5A型、線源⁶³Ni）
- (2) 紫外線ランプ：ウシオ電気製高圧水銀灯（UM-452型）
- (3) 冷蔵庫：庫内温度0°～14℃医薬品冷蔵用（5℃で使用）
- (4) クデルナ・ダニッシュ濃縮装置（以下、KD濃縮装置と略す）
- (5) カラムクロマトグラフィーカラム：内径3mm、長さ2m、ガラス製
- (6) 戸紙：予め酢酸エチルで洗浄後、風乾したもの
- (7) 充填剤：FFAP 10% on Chromosorb W（AW-DMCS）60/80 mesh

2. 試 薬

- (1) 臭化カリウム（試薬特級）
- (2) 0.1 M臭素酸カリウム溶液（臭素酸カリ特級16.7gを精製水1ℓにとかす）
- (3) 酢酸エチル（残農酢エチを5%炭酸ナトリウムの等容および塩化カルシウム飽和水溶液で洗い、無水硫酸マグネシウムを加えて脱水後1回蒸留した。）
- (4) アセトン及びベンゼン（市販残農用）
- (5) 無水硫酸マグネシウム（500℃5時間加熱後、デシケータで放冷したもの）
- (6) アクリルアミド（電気泳動用アクリルアミド、和光製）
- (7) アクリルアミド標準液（アクリルアミドを精製水にとかし、1.0ng/ml, 0.1ng/ml, 0.01ng/mlの標準液とした）
- (8) 2,3-ジブロムプロピオン酸アミド（以下2,3-DBPAと略す、市販品）
- (9) 2,3-DBPA標準液（市販品を酢酸エチルにとかし5～200ng/mlの標準液とした）
- (10) フロリジル（フロリジン社製、130℃一昼夜活性化した）

3. 試験操作

- (1) 検液調製：検水が透明の場合はそのまま、混濁している場合は遠心分離上澄水を検液とする。またスラッジの場合適量の水で抽出（スターラーで4時間攪拌）した後、遠心分離上澄水を検液とする。
- (2) アクリルアミドの臭素化：検液100mlを共栓マイヤーにとり6N-H₂SO₄ 1mlでPH2と

し、臭化カリウム 30 g を加え完全に溶解する。これに 0.1 M 臭素酸カリ溶液 10 ml を加え、よく攪拌後、冷蔵庫中に 1 時間静置する。

(3) 2,3-DBPA の抽出 : 臭素化した検液に 1 M チオ硫酸ナトリウム溶液を加え、過剰の臭素を充分分解しておく。その後分液ロートに移し酢酸エチル, 50 ml, 25 ml, 25 ml で 3 回抽出する。抽出液は合わせ、無水硫酸マグネシウム約 5 g で脱水後酢エチで 100 ml とする。必要に応じフロリジルクリーンアップを行う。

(4) ガスクロマトグラフィーによる定量 : 得られた酢エチ抽出液 (必要に応じ KD 濃縮装置で 2,3-DBPA として 5 ng/ml 以上に濃縮) の 5 μ l を下記条件にセットしたガスクロマトグラフに注入, 得られたガスクロマトグラムのピーク高を測定する。同時に, 2,3-DBPA の標準液より検量線を作成し, 酢エチ抽出液中の 2,3 DBPA 濃度 (c, ng/ml) を求める。検液中のアクリルアミド濃度 C は次式より算出する。

$$C (\text{ng/ml}) = c \times \frac{71}{231} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{100}{Y}$$

ただし, V_1 = 酢エチ抽出液量 (ml), V_2 = 検液量 (ml), Y = 回収率 (%)

ガスクロマトグラフ条件は, 検出器 250°, 注入口 190°, カラム 170°, キャリヤーガス N_2 , 80 ml/分

(5) フロリジルクリーンアップ : 環境試料中のアクリルアミド定量の場合は, 妨害ピークのある場合が考えられるので以下のクリーンアップが有効である。

1) 酢エチ抽出液を KD 濃縮装置にて酢エチ留去し, 残留物をベンゼン 50 ml に溶解する。

2) フロリジル 10 g をベンゼンに懸濁, クロマトカラムに充填する。溶解液を流し固定後, アセトン・ベンゼン (1:19) 100 ml, アセトン・ベンゼン (2:3) 100 ml を流し, 後者を集め濃縮し 5~10 ml とする。

II 結果と考察

1. 臭素化法の検討

AAM を臭素化する方法は, Croll ら¹⁾, 有満²⁾ により紫外線照射下で臭素水を作用する方法を, また深町ら⁴⁾ は塩酸性下で 0.1 N-KBr $\cdot$ KBrO₃ 液を用いて臭素化を行なっている。その他, 外村ら⁸⁾ は, 硫酸性下 6N-NaBrO₃ $\cdot$ 6N-HBr で 1 時間水浴中加温, 環境庁⁷⁾ では, KBr-Br₂ 法, 中村ら⁶⁾ は KBr-0.1 M KBrO₃ と種々工夫をこらしている。我々も臭化カリ存在下, 臭素酸カリで臭素化する方法では, 検液 100 ml に対し KBr 30 g で最高の収率に達した (図-1), 0.1 M KBrO₃ 溶液の添加量にも影響はなかった (図-2)。従って, KBr 30 g, 0.1 M KBrO₃ 10 ml とし, 反応時間は 1 時間でほぼ最高の収率に達した (図-3)。

尚, 紫外線照射法等其他法の分析法は, 臭素化率や妨害物質⁵⁾, 定量の難易性安全性の面で, 環境分析の標

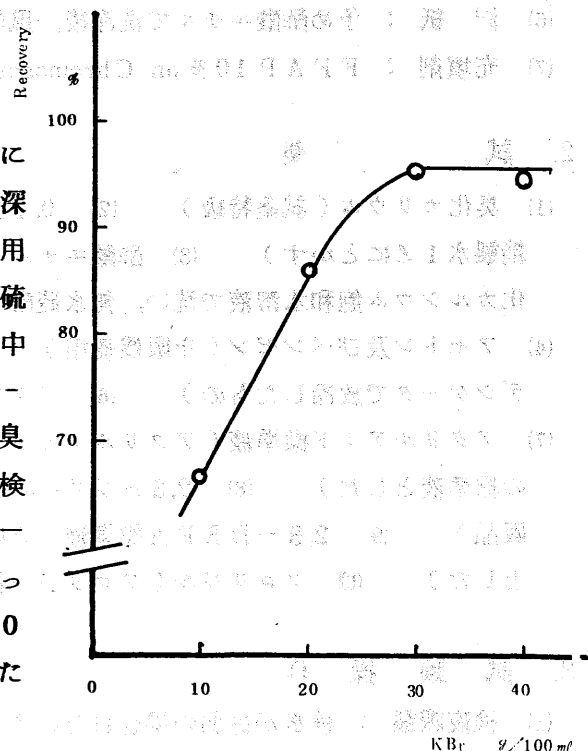


図-1 Effect of Pottasium bromide amount on the bromination of acrylamide

準法としてはかなり困難な要素を含む問題がある。

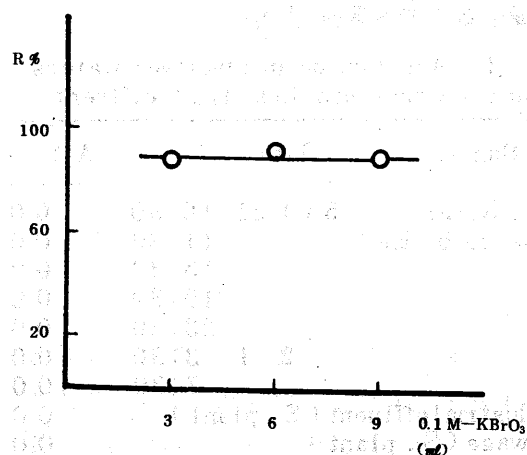


図-2 Effect of potassium bromate amount on the bromination of A.A

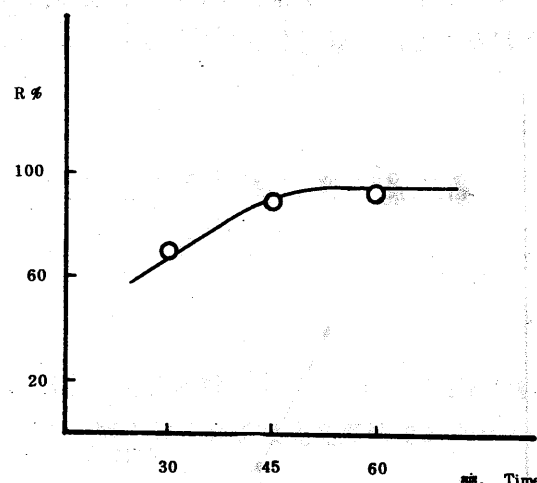


図-3 Effect of time on the bromination of A.A

2. 2,3-DBPAの抽出：臭素化の終わった溶液をPH調製なしにそのまま酢エチ抽出出来る利点は大きい、妨害物質のピークが特級、残農用いずれの酢エチにも生じるので蒸留精製の欠かせないことが分った。抽出も50ml2回ではほぼ100%が可能であった。

3. ガスクロマトグラフィーの検討

2,3-DBPA検出用の充填剤としては、15% EGSが感度、妨害について良好であるという報告⁶⁾があるが、今回は10%FFAPを用い、使用器具等は、精製溶媒で洗浄した。

図-4に10%FFAPによる2,3-DBPAの検量線の一例を示す。

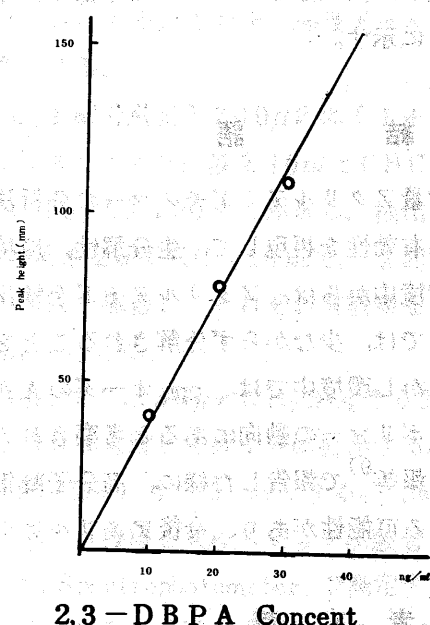


図-4 Calibration curve of 2,3-DBPA

4. 回収率

水道水、イオン交換水、河川水、河川底質、工場のスラッジにアクリルアミドを添加した試料における回収率を表-1に示す。

5. 生分解性の検討

水道水、イオン交換水、河川水にアクリルアミドを添加した試料を5日間フラン瓶にて培養し、経日的にその分解性を検索してみた。その結果を図-5に示す。水道水、交換水では5日後でも殆ど分解されないが、清浄河川水では3日目から変化が始まり、5日後で添加アクリルアミドの約20%が分解されている。下水処理場放流水の流入するSo河川は、汚濁度も大きく、これをA河川に植種した結果では2日目以降活発な生物学的分解により添加アクリル

表-1 Recoveries of acrylamide as 2,3-DBPA

Sample	acrylamide concent added to. (ng/ml)	Recovery %
Tap wat.	50	85
Sea wat.	50	83
River wat.	50	88
Sewage	50	78

sewage water 63%
Florisil clean up

アミドの殆んどが分解されている。清浄河川で分解されにくいとは云え、2～3日の馴化期間で変化が起ることは、環境中でのアクリルアミドの動向を把握する上でも興味深い。

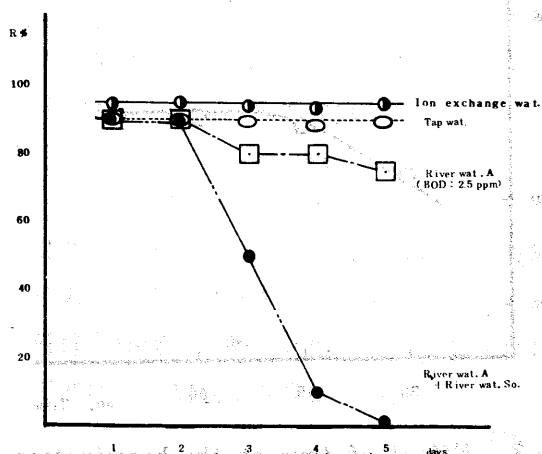


図-5 Biodegradation of acrylamide
River wat. So.: BOD30ppm, inoculate 20ml (1/5)
in River wat. A
Acrylamide concent: 0.1 mg/100ml

表-2 Acrylamide in some river waters and sewages and industrial effluent

Sample	Date	AA ng/ml
So. River (Sabro bridge)	53.1.31 10:30	0.0
	11:30	0.0
	15:30	0.0
	19:30	0.0
	23:30	0.0
	2. 1 3:30	0.0
	7:30	0.0
Industrialeffluent (S. plant)		0.0
Sewage (S. plant)		0.0
(So. River)		0.0

Detection limit 0.1 ng/ml
Sewage (S. plant) water 63%
(So. River) " 92%

6. 環境中のアクリルアミド

スラッジ処理にアクリルアミド系高分子凝集剤を使用している工場の放流水とスラッジ、下水道の放流水、河川水などについて本法(標準添加法)によりアクリルアミドの測定を行なった。結果を表-2に示す。

IV 結 語

微量アクリルアミドモノマーの分析法、特に臭素化を追試検討し、多量臭化カリ添加GC(ECD)法の有効性を再現して、生分解性、環境中での検出を試みた。

環境中からは、アクリルアミドを検出しなかったが、環境中に放出された場合を想定しての生分解試験では、少なからず分解されることを確認した。

しかし環境中では、ppb オーダのAAMを検出することも滅多にないと思われ、課題はアクリルアミドポリマーの動向にあると考察される。

前報等⁹⁾で報告した様に、高分子凝集剤の水処理に於てはかなりの部分が排水に残留したまま放流される可能性があり、今後アクリルアミドポリマーについての検討を重ねてゆきたい。

参 考 文 献

- 1) Croll, B. T. et al : Analyst, 97, 281(1972)
- 2) 有満秀信 : 水道協会雑誌, 473, 10(1974)
- 3) 針間矢研二ら : 第25回全国水道研究発表会講演集, 225(1974)
- 4) 深町和美ら : 第12回全国衛生化学技術者協議会講演要旨, 51(1975)
- 5) 中村 弘ら : 東京都衛研年報, 27-1, 326-331(1976)
- 6) 中村 弘 : 水道協会誌, 514, 37-41(1977)
- 7) 環境庁企画調整局・環境保健部保健調査室 : 昭和50年度化学物質環境調査分析法(暫定)
- 8) 外村正治ら : 昭和49年度環境庁保全研究成果集 14-7
- 9) 宮永信幸ら : 本報, 3, 181(1973), 4, 172(1974), 5, 237(1975)
6, 267(1976)