

VI 水中の微量アクリルアミドの定量法の検討

1 緒 言

近年、ポリアクリルアミドは高分子凝集剤および土壌硬化剤として広く用いられているが、一般のポリアクリルアミドには不純物としてアクリルアミドモノマーが含まれており、それによる環境汚染が問題となっている。

水中の微量アクリルアミドの定量法については、Croll¹⁾らがアクリルアミドを臭素化して α, β -dibromopropionamide (以下DBPAとする)として溶媒抽出した後、ECDガスクロマトグラフィにより分離定量する方法を報告している。さらに有満²⁾、針間矢³⁾らがCrollらの方法について追試検討を加えている。しかし河川水、工場排水などの比較的有機物汚染度の高い試料を測定する場合の有機物の影響およびその除去方法等については明らかにされていない。また既報の分析方法についても、回収率、検出限界などの点について検討する余地があると思われる。そこでわれわれはCrollらの方法に基づいてDBPAを合成し、それを標準として水中の微量アクリルアミドの分析法について検討を加えた。さらに実際の試料について定量を試みるとともに共存有機物の除去について有効な方法を見出したので報告する。

2 試薬および装置

酢酸エチル、エチルエーテルは残留農薬試験用、その他の試薬はすべて特級品を用いた。

ガスクロマトグラフは柳本製G-80E型、紫外線照射装置は入江商会製LSD-1型(波長2537A)を使用した。

3 実 験

3-1 ガスクロマトグラフィの検量線

濃度5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80ppbのDBPA溶液を調整し、それぞれ5 μ lをガスクロマトグラフに注入し検出したピークの高さを測定して検量線を得た(図-1)。

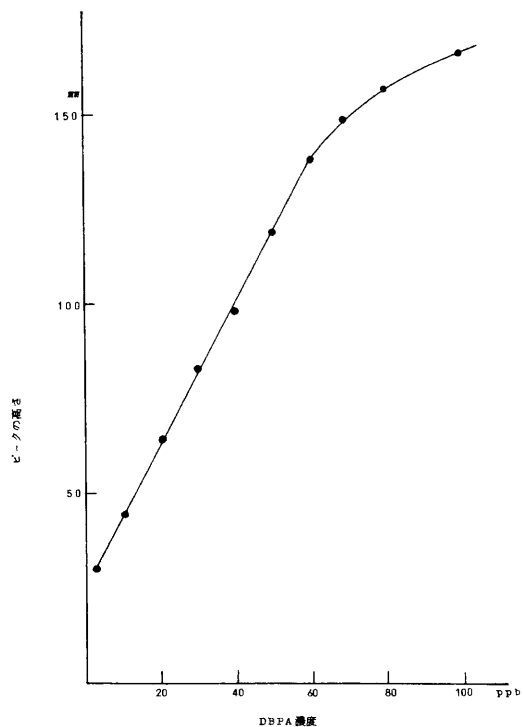


図 - 1 DBPA の検量線

なおその時のガスクロマトグラフの操作条件は表 - 1 に示す。またDBPAの保持時間は2分30秒であった。

表 - 1 ガスクロマトグラフの操作条件

カラム	ガラス, 2.25 m × 3 mm I.D
液相	5% P F A P
固定相担体	Chromosorb W AW-DMCS 60~80 mesh
カラム温度	216°
検出器	E C D, ⁶³ N
検出器温度	240°
注入口温度	240°
キャリアーガス	N ₂ , 20 ml/min
サンプル量	5 μl

2) 有満針間矢らは, ピーク面積の対数と試料濃度の対数との間に直線関係を得ているが, 10
3) ~50 ppbの濃度範囲でピーク高さと試料濃度との間に直線関係が得られた。

3-2 抽出溶媒および回収率の検討

DBPAの抽出溶媒についてはエチルエーテル、酢酸エチルについて報告されている。²⁾³⁾そこでこれらの溶媒についての抽出率を比較し、さらに全操作を通しての回収率について検討した。

濃度1 ppmのアクリルアミド水溶液を調整し、その5mlをとり水を加えて200mlとして試料とする。試料に硫酸(1+2)を加えてPH1.0に調整する。次に試料を大型シャーレに移しスターラーで攪拌し紫外線を照射しながら飽和臭素水15mlを加える。10分間反応させた後、1Mチオ硫酸ナトリウム溶液5mlを加えて過剰の臭素を還元する。次に10%水酸化ナトリウムでPH3.0に調整し分液ロートに移す。塩析剤として塩化ナトリウム5gを加えエチルエーテルと酢酸エチルにより、それぞれ100ml, 50ml, 50mlで抽出する。抽出液を合わせて一定量とし、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ガスクロマトグラフィーで定量する。その時の各抽出率を表-2に示した。

表-2 抽出溶媒の違いによる回収率の比較

エチルエーテル %	酢酸エチル %
50	104
40	84
40	92
52	78
36	92
平均 44	90

表-2から抽出溶媒としては酢酸エチルが適しており、全操作を通して90%程度の回収率が得られることがわかった。

なお、検水量を200mlとし抽出溶媒の濃縮操作を行わない場合には、回収率を90%として検量線(図-1)から10ppb程度が検出限界となる。また抽出溶媒を10mlまで濃縮すれば0.5ppbが検出限界となる。

3-3 分析例と共存有機物の除去

市内の地下水9試料について本法により、アクリルアミドの分析を試みたが、ガスクロマトグラム上の妨害ピークにより定量が困難な試料がみられた。そこで吸着クロマトグラフィーによる分離を試みた。すなわち共存有機物を含む各試料の抽出溶液に濃度1 ppmのDBPA溶液を一定量添加し、酢酸エチルを溶離液として、Florisil PR、ワコーゲルス-1および活性アルミナをそれぞれ固定相とした吸着クロマトグラフィーを行った。その結果、Florisil PRおよびワコーゲルス-1ではDBPAと共存有機物との相互分離は困難であった。また活性アルミナ(200℃3時間活性化)では共存有機物は0~30mlの間の分画にすべて溶出してしまい、DBPAは30

～50 mlの間の分画に遅れて溶出することを見出した。この時の回収率は3回平均値で92%であった。以上の結果から地下水9試料についてはアルミナカラムによるクリーンアップ操作を行った後、アクリルアミドの定量を試みたがいずれも試料水中のアクリルアミドは検出限界(4 PPb)以下であった。

4 結果および考察

以上、従来報告されている水中の微量アクリルアミドの分析法について、次のようないくつかの追加点を見出した。

- (1) ガスクロマトグラフィ-の検量線は10～50 PPbの濃度範囲では対数を用いず濃度とピーク高さとの間で求められる。
- (2) 抽出溶媒には酢酸エチルが適しており、全操作を通しての回収率は約90%である。
- (3) 有機物汚染度の高い試料のクリーンアップには、活性アルミナを固定相とした吸着クロマトグラフィ-が有効である。

共存有機物の除去にアルミナが適しているという理由については、次のように考えた。一般に特定の物質に対する吸着能力は、その物質の官能基に最も大きく作用される。⁴⁾そこでアクリルアミドの $-CONH_2$ 基、DBPAの $-Br$ 基について、それぞれアルミナおよびシリカに対する吸着エネルギーを比較すると、⁵⁾後者ではアルミナに対するエネルギーの方が大きい。すなわちDBPAが共存有機物に比べて、シリカよりもアルミナの方により強く吸着されるのは、DBPAの臭素のアルミナに対する吸着エネルギーがシリカに対する吸着エネルギーよりも大きいためと考えられる。

文 献

- 1) B. T. Croll, G. M. Simikims: *Analyst*, **97**, 281 (1972)。
- 2) 有満秀信: *水道協会雑誌*, **473**, 10 (1974)。
- 3) 針間矢研二, 有本敏之: 第25回全国水道研究発表会講演集, P. 255 (1974)。
- 4) 波多野博之他: “液体クロマトグラフィ-とその応用”, P. 129 (1974), (講談社)。
- 5) L. R. Snyder: “Principles of Adsorption Chromatography” P. 257 (1968), (Marcel Dekker)。