

VII-175

ナノろ過膜による農薬の除去特性

協和コンサルタンツ 正会員 田中 芳寛
 国立公衆衛生院 正会員 伊藤 雅喜
 同上 正会員 眞柄 泰基

1. はじめに

平成3年度より行われたMAC21計画では、浄水過程における膜処理の実用性が証明されたが、消毒副生成物の前駆物質や農薬などの微量化学物質の除去について、課題が残された。平成6年度より平成8年度にかけて行われた高度処理MAC21計画では、水道浄水における高度処理に適用が期待される、ナノろ過法（nanofiltration：NF）の処理性について評価が行われた。本研究はその一環として、微量化学物質である農薬のNF膜による除去特性を評価することを目的とする。

2. 試料および実験方法

2-1 実験装置

NF膜ろ過実験は、図-1に示す回分式膜実験装置を用いて、20℃の恒温室内で行った。実験装置は、加圧用窒素ガスボンベ、圧力調整器、原水圧力タンク、膜セルよりなる。セルの容積は365 cm³、膜面積は34.2 cm²である。本研究ではタンクから膜セルに供給される試料水（原水）、透過水、ろ過後セル内に残った濃縮水を採取し、分析に供した。

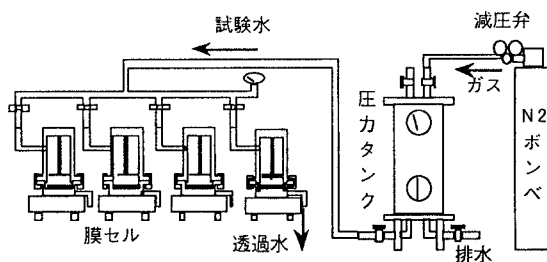


図-1 回分式膜実験装置

2-2 試料水

農薬試料水の実験条件を表-1に示す。試料水は農薬原体を純水に溶解して調製した。農薬の濃度分析は（財）千葉県薬剤師会検査センターに依頼した。

表-1 農薬試料水の濃度条件

農薬名	調製濃度 (mg/L)	操作圧力 (MPa)
シマジン	0.01	0.5
チオベンカルブ	0.06	
チウラム	0.02	

2-3 膜種

表-2に、実験に用いたNF膜を示す。これらの膜は、農薬の分子量（シマジン 202、チオベンカルブ 258、チウラム 240）に近い分子量を持つ有機物であるグルコース（分子量 180）の阻止率を目安とすると、阻止率が高い（NTR-729HF、TFCS）、中程度（UTC-60）、低い（NTR-7450）という性質を持つことが推測される。

表-2 実験に使用した膜の種類

品番	製造会社	膜材質等	グルコース阻止率*
NTR-729HF	日東電工	ホリビニルアルコールホリリミド系	94.7%
NTR-7450	日東電工	スルホン化ホリリニルスルホン系	16.7%
UTC-60	東レ	架橋ホリリミド系複合膜	72.8%
TFCS	F luid System	ホリリミド	87.7%

* 10mg/L as TOC, 0.5MPa, 20℃

2-4 阻止率・物質収支計算

農薬の阻止率は、以下の式-1によって求めた。また、ろ過前後で農薬濃度の変化に矛盾が生じる場合があったため、式-2によって求めた物質収支の検討も行った。

（キーワード）ナノろ過膜、高度処理、農薬

〒108 東京都港区白金台4-6-1 TEL. 03-3441-7111 FAX. 03-3446-4314

$$(式-1) \quad (\text{阻止率 } \%) = \left(1 - \frac{\text{透過水濃度}}{(\text{セル原水濃度} + \text{濃縮水濃度}) / 2}\right) \times 100$$

$$(式-2) \quad (\text{物質収支 } \%) = \frac{(\text{透過水濃度} \times \text{透過水量}) + (\text{濃縮水濃度} \times \text{セル容量})}{\text{セル原水濃度} \times (\text{透過水量} + \text{セル容積})} \times 100$$

3. 結果

阻止率および物質収支の結果を表-3に示す。農薬間で比較すると、チオベンカルブが全ての膜について90%を超える良好な阻止率を示した。シマジンとチウラムは9.0~100%と、広い範囲でのばらつきを見せた。物質収支を見た場合、シマジンは90%を超える良好な数値が得られた。チオベンカルブとチウラムは物質収支の数値が31.4~75.5%の間でばらつきが見られ、NF膜ろ過の過程における損失が顕著である。

表-3 農薬の阻止率と物質収支

農薬種		膜種			
		NTR-729HF	NTR-7450	UTC-60	TFCS
シマジン	阻止率 (%)	92.7	9.0	60.0	83.1
	物質収支 (%)	114.7	95.9	98.5	97.7
チオベンカルブ	阻止率 (%)	99.6	100	94.1	97.3
	物質収支 (%)	72.5	31.4	57.6	64.0
チウラム	阻止率 (%)	100	54.7	61.7	78.3
	物質収支 (%)	51.2	61.6	65.8	75.5

4. 考察

図-2にグルコースの阻止率と農薬の阻止率を比較した結果を示す。NF膜による農薬の阻止性能を評価する場合、分子量の似た有機化合物の阻止率が指標となる可能性が示されている¹⁾。グルコースに最も分子量に近いシマジンはその傾向が顕著であった。分子量が最大のチオベンカルブは、全膜を通して特異的に高い阻止率を示しており、その中間の分子量を持つチウラムは、両者の中間的な挙動を示した。

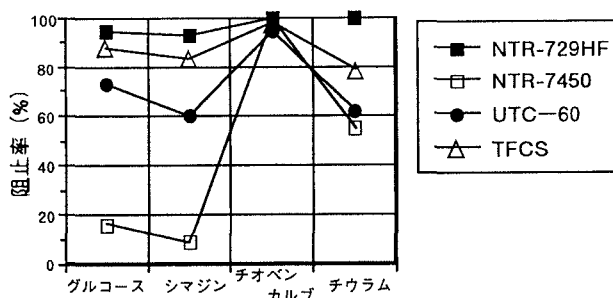


図-2 グルコースと農薬の阻止率

チオベンカルブ以外の農薬は、膜種ごとの阻止率に差異が見られる。処理過程で阻止率が影響される要因として、膜種ごとの分画分子量の差異や、分子サイズなどがある。実験に用いた農薬の分子サイズは、シマジン 2.83 Å、チオベンカルブ 3.43 Å、チウラム 3.77 Åとの報告がある²⁾。NTR-7450では分子サイズの大きい農薬は高い阻止率を示す傾向が見られることから、分子量と分子サイズの差異が阻止率の差異に反映されていると考えられる。

物質収支を見た場合に実験過程で農薬の損失が見られるのは、ろ過の過程で農薬分子が膜表面に吸着することが原因と考えられる。各農薬の疎水性順位は、シマジン<チウラム<チオベンカルブの順で²⁾、相対的に疎水性の強い農薬ほど物質収支の数値も低く、実験過程における損失が大きいく。疎水性の強い農薬分子は、膜表面に吸着された後、透過水、濃縮水中に分散せずに吸着された状態を維持するものと考えられる。

5. まとめ

NF膜処理における農薬の阻止率は、膜の分画分子量や分子サイズによって影響されることが考えられた。また、分子量の似た化合物の阻止率が、処理性の指標となることが示された。物質収支を見ると、各農薬ごとに特徴が見られ、疎水性の高い農薬は、ろ過の過程での損失が大きく、膜表面に吸着されていることが考えられた。

謝辞

実験の全過程において多大な協力を頂いた、福岡市水道局の森山茂樹氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田中ほか, NF膜の除去性評価の基礎的研究-2, 日本水直協会研究発表会講演要旨集, 1997
- 2) 木曾ほか, ナノフィルトレーション膜による農薬の分離, 水環境学会誌, 第19巻第8号, 648-656, 1996