

限外ろ過膜および逆浸透膜を用いた琵琶湖 NOM の分画濃縮

京都大学大学院工学研究科附属環境質制御研究センター 学生会員 有村良一 水野秀明 池田和弘
正会員 清水芳久 松井三郎

1. はじめに

天然有機物質(Natural Organic Matter、以下 NOM)は動植物の分解と腐食によって生成される複雑な構造体で、湖水、河川、地下水といったあらゆる水環境中に存在する。この NOM は上水道の塩素処理におけるトリハロメタンの前駆物質として発癌性の問題が指摘されている。しかし最近になって人間および生態系には直接悪影響を及ぼさないが、環境中に存在することにより微量汚染毒性物質の毒性や挙動に多大な影響を及ぼす物質群があることが明らかになってきた¹⁾。特にその中でも疎水性酸の性質を持つフミン質と呼ばれる物質群はその影響が大きいと言われている。しかしフミン質を始めとする水環境中 NOM の物理・化学・生物学的特性や構造等については十分な解明がされているとは言い難い。したがってこれらの特性をより詳細に分析することは、環境中における微量汚染毒性物質の挙動をより詳しく解明することにつながると考えられる。本研究では異なる孔径を有する限外ろ過膜および逆浸透膜を直列につなげ、そのシステムに環境水を適用し水環境中の NOM を分子量の差によって分画および濃縮するという方法を用いた。また各分画の TOC 量から分子量分布を求めた。水環境中に存在する微量汚染毒性物質は疎水性を有するものが多く存在することが分かっている。また多数の研究により、一般に有機化合物の疎水性を表す物理化学的指標の一つである Kow (オクタノール/水分配係数) と生物濃縮係数 (BCF : Bio-Concentration Factor) あるいは、種々の生物を利用したバイオアッセイによる毒性試験の結果とは正の相関 (即ち、Kow が大きいほど BCF や毒性が大きい) があることも分かっている。また熱力学的に考えると水環境中においては疎水性が高い物質は疎水性が高い (即ち分子量が大きい) NOM と結合する傾向が強いといえる。以上の考察より分子量の差が NOM の特性に与える影響は大きく、NOM を分子量に基づいて分画濃縮する本システムは有意義であるといえる。

2. システムの概要と実験方法

本システムはタンジェンシャルフロー式 0.22 μm 精密ろ過膜装置、陽イオン交換樹脂、タンジェンシャルフロー式分画分子量 30,000Da 限外ろ過膜装置、タンジェンシャルフロー式分画分子量 1,000Da 限外ろ過膜装置、および NaCl95%排除逆浸透膜装置(分子量 100Da 以上の NOM の分離に相当)から構成され、膜孔径の大きい上記の順に直列に並べて使用した。このシステムでは、まず 0.22 μm 精密ろ過膜装置により水環境中に存在する浮遊性物質(SS)を除去する。次に陽イオン交換樹脂を通すのは、限外ろ過膜装置および逆浸透膜装置による濃縮によって各分画中の陽イオンが高濃度となりそれによるイオン強度の上昇が起こるのを防ぐためである。限外ろ過膜装置の孔径(30,000 および 1,000Da)は、環境中に存在するフミン質の分子量が約 1,000 ~ 30,000Da の範囲にあるとの報告²⁾に基づいて設定したものである。なおタンジェンシャルフロー式は流入水の通過が膜面洗浄も兼ねており定常な流速を確保しやすいという利点を有する。膜装置の透過液はその下流に位置する次の膜装置へ送水され、保持液は上流のタンクに戻されてから再び同じ膜装置へと送水される(図 1)。これにより膜を透過しなかった NOM は膜装置上部と上流のタンクにおいて次第に濃縮されることになる。つまり各膜装置の濃縮部において分子量 30,000Da 以上の NOM の濃縮液、分子量 1,000 ~ 30,000Da の NOM の濃縮液、分子量 100 ~ 1,000Da の NOM の濃縮液が得られる。本システムで得られる各分画水は既に濃縮液となっているので、凍結乾燥等の濃縮操作を行わずに高い

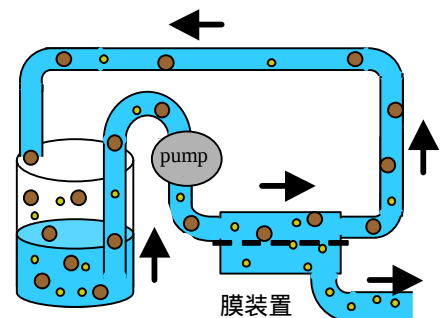


図 1 膜装置の概要

キーワード : 天然有機物質(NOM) 琵琶湖 限外ろ過膜 逆浸透膜 分子量分布

連絡先 : 京都大学大学院工学研究科附属環境質制御研究センター TEL 077-527-6329 FAX 077-524-9869

NOM 濃度を得ることができる。またこの後に更なる濃縮操作や樹脂吸着操作等を実施する必要がある場合も(NOM の構造や特性の解析には質量分析計や核磁気共鳴分析計などが利用されるが、そのためには適度な濃度の試料水が必要となる)、各分画水中の NOM の濃度が高く容量も少なくなっているため短時間かつ少量の樹脂で行うことができる。さらに NOM の分子量分画を行っているため、各分画成分の微量汚染毒性物質の吸着や挙動に関する特徴を分子量の差から分析することができると考えられる。なお本システムではあらかじめ超純水を用いたブランク実験により膜装置本体より溶出してくる不純物を最小限に押さえる操作条件を求め、これをもとに NOM の分画濃縮を実施した。

3. 結果と考察

本研究では上記システムに琵琶湖北湖水、南湖水をそれぞれ約 250L 適用し NOM の分画濃縮を行った。なおそれぞれの膜装置の濃縮部における水量が約 1L になるまで濃縮を行った。イオン交換後からの各膜装置の濃縮液の TOC 濃度を測定し NOM の分子量分布を求めた。また膜モジュール部に吸着する NOM が多いことから濃縮が終了した後 NaOH により吸着成分を抽出し回収率を上げることを試みた。図 2 および 3 にそれぞれ北湖、および南湖の NOM の分画濃縮による分子量分布を示す。TOC 成分の回収率は北湖で 81%南湖で 92%であった。またそれぞれの膜装置における NaOH 抽出成分が濃縮液に対し高い割合を示している画分もみられ、膜モジュール部に吸着する成分が多いことが示唆された。北湖、南湖間で分子量分布を比較すると幾分南湖の方が低分子量の画分が多く NOM の分解が進んでいることが推測されるが、特に顕著な違いはみられなかった。この NOM の分子量分布をアメリカミシガン湖やミシシッピ川のデータと比較すると琵琶湖では低分子の NOM が比較的多いことが分かった。このことから琵琶湖 NOM には低分子量の難分解性有機物のフルボ酸が多く含まれていることが予測される。

水環境中 NOM の特性を実験的に検討するためには、一般にその濃度が著しく低いことから(数 mg/L のオーダー)これらを水試料中から分離濃縮することが必要不可欠である。このことから分子量によって分画された濃縮液が得られる本研究で用いたシステムは、環境中における微量汚染毒性物質の挙動に影響を及ぼすと考えられる水環境中の NOM の特性を詳細に解析検討するための有効なシステムということができよう。今後は各濃縮液を XAD-8 樹脂や DAX-8 樹脂を用いて疎水性物質と親水性物質に分離し、分子量の差による NOM の特性、疎水性 - 親水性による NOM の特性を総合的に評価していく予定である。

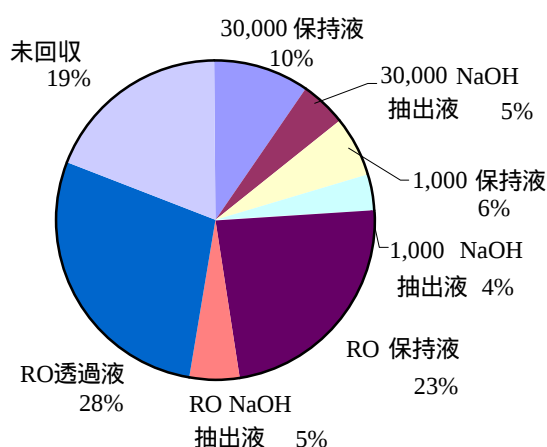


図2 北湖NOMの分画濃縮結果

(TOC 分布)

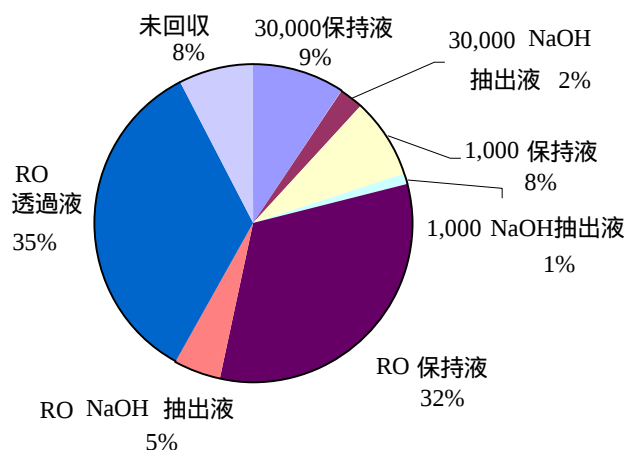


図3 南湖NOMの分画濃縮の結果

(TOC 分布)

参考文献

- 1) Shimizu, Y. et al. : The Effect of Colloidal Humic Substances on the Movement of Non-ionic Hydrophobic Organic Contaminants in Groundwater, *Wat. Sci. Tech*, 38(7), pp.159-167, 1998.
- 2) Stevenson, F. J. : Organic Matter Reaction Involving Herbicides in Soil, *Journal of Environmental Quality*, 1, pp.333-343, 1972.