

低圧逆浸透法による内分泌攪乱物質の分離における共存物質の影響

京都大学大学院地球環境学舎 学生会員 ○池嶋 規人

京都大学大学院地球環境学舎 正会員 松井 三郎

大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明、高浪 龍平

1.はじめに 近年、Nonylphenol のような内分泌攪乱作用を持つ化学物質による水系の汚染が問題となっている。本研究では、これらの処理法のうち上水、下水、廃水のいずれにも適用可能と考えられる低圧逆浸透法をとりあげ、その分離特性と影響因子について検討を行うとともに、2成分系における分離実験を行い、他物質の共存下における内分泌攪乱物質除去機構について検討を行った。

2.実験装置と方法 実験にはアクリル樹脂製のテストセル C-10T(日東電工(株)製、有効膜面積 60cm^2)を用いた。これは、ポンプ加圧の平膜型で、循環流により濃度分極と膜面汚れを防ぐ薄層流クロスフロー方式を採用している。この装置に日東電工(株)製の低圧逆浸透膜 ES20(公称 NaCl 阻止率 99.7%)をセットし、後述する試料水をそれぞれ、圧力 0.3MPa 、温度 25 ± 2 の操作条件の下で膜分離実験を行った。用いた化学物質を表 1 に示す。これらの物質は、当時の環境庁(現環境省)により内分泌攪乱作用を持つ疑いがあるとされた¹⁾化学物質である。これらの物質のうち 1 種を 10mg/L (Nonylphenol のみ 1mg/L)となるように溶解し、溶液の pH は HCl 溶液あるいは NaOH 溶液を用いて所定の値とした。また、2 成分系における実験では塩化カルシウム、グルタミン酸ナトリウム、酢酸をそれぞれ 10^{-3}mol/l の濃度となるように添加して実験に供した。なお、それぞれの実験の前後において、NaCl 溶液を用いて膜の性能テストを行い、すべての実験において膜の性能が実験前とほとんど変化が無かった場合のデータのみを採用した。

表 1 使用した化学物質

物質名	分子式	分子量	解離定数
Nonylphenol	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220.36	10.3
Diethyl Phthalate	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222.24	-
2,4-Dichlorophenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	163.00	7.9
Pentachlorophenol*	$\text{C}_6\text{OCl}_5\text{Na}$	288.34	4.7

*ナトリウム塩を使用

3.実験結果と考察 図 1 にこれらの物質の阻止率の pH 依存性を示す。なお、以下の図に示した阻止率はすべて、透過フラックスと透過水中溶質濃度がほぼ一定となり、見かけ上阻止率が平衡状態となった時刻における結果を用いている。非解離性の物質である Diethyl Phthalate は pH によらず 97%以上の高い阻止率を示したが、他の 3 物質の阻止率は pH 依存性を示した。これらの物質の阻止率は、解離定数以上の pH 域において上昇する結果であった。これは、解離した溶質と負に帯電している膜表面との間に電氣的反発力が生じたために、これらの溶質が膜を透過することができなくなったために起こったものであると考えられる。

図 2 にグルタミン酸と酢酸の阻止率を示す。グルタミン酸ナトリウムは pH4、7 いずれにおいても解離しており、また、Ozaki ら²⁾により同膜は pH4 に比べて pH7 では膜の負の帯電性が強いことが示されており、膜とグルタミン酸イオンとの間の電氣的反発力が強まったために、阻止率が上昇したものであると考えられる。酢酸に関しては、解離定数が 4.6 であることから、pH4 ではそのほとんどが非解離の状態にあると考えられる。酢酸の分子

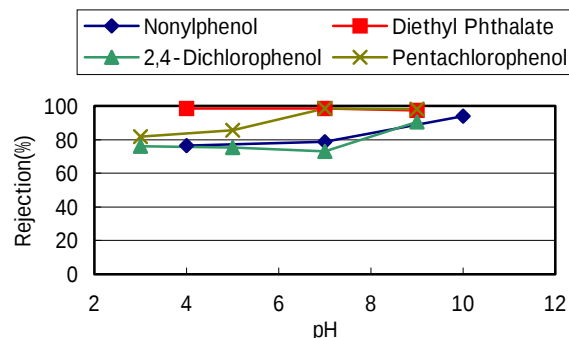


図 1 内分泌攪乱物質阻止率の pH 依存性

キーワード: 膜分離、低圧逆浸透膜、内分泌攪乱物質、共存物質

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学地球環境学大学院地球環境学舎地球環境学専攻

Tel:075-753-5168

量は 60 と小さいために阻止率は pH4 では 30%弱とかなり小さな値を示したが、pH7 になるとそのほとんどが解離し、膜と解離した酢酸イオンの間に電氣的反発力が生じるために膜を透過できなくなる酢酸が増加することにより、その阻止率が大幅に上昇したものと考えられる。

図 3 に前述の 3 物質をそれぞれ混合した 1mg/L Nonylphenol 溶液の阻止率を示す。pH4,7 いずれにおいても、他の物質が共存することによって Nonylphenol 阻止率に対する正の影響が認められた。また、溶液の pH の上昇と共に Nonylphenol 阻止率が上昇する結果が得られた。

カルシウムイオン存在下(NP+Ca と表記)においては、カルシウムイオンが膜のファウリング物質とされているために Nonylphenol の分離に関しても悪影響を及ぼすものと考えられたが、逆に除去率に正の影響を与える結果となった。カルシウムイオンが共存することによって Nonylphenol との間に何らかの作用を及ぼしたものと考えられるが、詳細については現在検討中である。グルタミン酸ナトリウム共存下(NP+Glu と表記)に関しては、図 2 よりグルタミン酸ナトリウムは pH4 では 90%強が阻止され、pH 上昇とともに阻止率が上昇するという結果が得られたことから、Nonylphenol はグルタミン酸イオンにつられる形で阻止されているものと考えられる。また、pH7 において Nonylphenol 阻止率も上昇していることから、Nonylphenol とグルタミン酸イオンの間には、何らかの相互作用が働いていることがうかがえる。酢酸存在下(NP+Acet と表記)に関しては、pH の上昇とともに Nonylphenol 阻止率が上昇する傾向にあり、酢酸と Nonylphenol の結果が連動していることから、この二者の間にも何らかの相互作用が存在するものと考えられるが、阻止率を上昇させるメカニズムについては今後解明していかなければならない。

また、下水 2 次処理水に Nonylphenol を 1mg/L となるように添加したものを原水として、ES20 を用いて膜分離実験を行った結果を図 4 に示す。Nonylphenol 阻止率は経過時間とは関係なく 98%以上の高い阻止率を示した。この結果は、2 成分系において共存物質が存在することにより阻止率が上昇した結果とも合致しており、このように高い Nonylphenol 阻止率を示したことは妥当であるといえる。今後は 2 次処理水のどの成分が溶質阻止に関わっているのかなどの詳細な情報について検討を行っていくことが必要である。

4.結論 本報では共存物質が存在することにより Nonylphenol の阻止率が上昇し、また、溶液の pH が上昇すればさらに Nonylphenol 阻止率が上昇する結果が得られたことを示した。今後は、阻止率上昇のメカニズムの解明とともに他の膜や物質を用いた場合についても同様の結果が得られるかどうかについて検討を行う必要がある。

(参考文献) 1) 環境省: 外因性内分泌攪乱物質問題への環境庁の対策方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 2000 年 11 月版, 2000

2) Hiroaki OZAKI, Norihito IKEJIMA, Saburo MATSUI, Yutaka TERASHIMA, Shinichi TAKEDA, Isao TARI, Huafang Li: The Role of Membrane ζ -Potential in Solute Rejection by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, Water Science and Technology: Water Supply, Vol2., No. 5-6, pp. 321-328, 2002

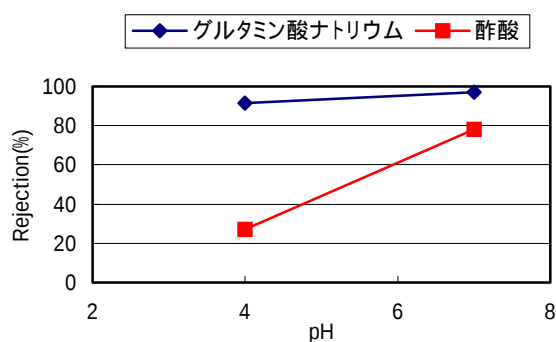


図 2 グルタミン酸ナトリウムと酢酸の阻止率

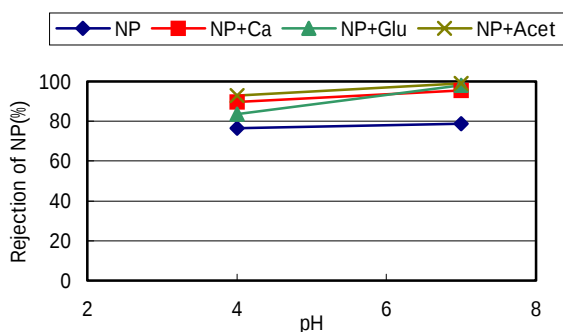


図 3 2 成分系における Nonylphenol 阻止率

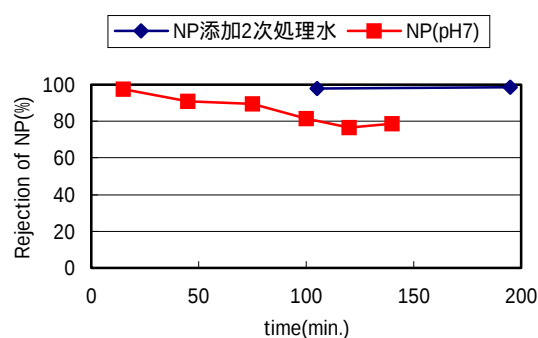


図 4 Nonylphenol 1mg/L 添加下水 2 次処理水における Nonylphenol 阻止率