

逆浸透膜を用いた非荷電 EDCs/PhACs の除去

北海道大学大学院 正員 ○木村 克輝
 北海道大学 戸島 志保
 北海道大学大学院 フェロー 渡辺 義公

1. 研究背景

良質な水道水源が減少していることから、上流域で放流された下水処理水のある割合で含む水を下流域で水道水源として利用する、いわゆる水の繰り返し利用を行わざるを得ないケースが我が国を含めた世界各地で増加している。この際、下水処理水中に含まれる微量有機化合物による水道水汚染が懸念される。問題となる汚染物質の例として、内分泌攪乱物質(EDCs)や医薬品由来化合物 (PhACs),などがあげられる。このような物質による環境水汚染が各地で報告されているが、NF/RO 膜を用いた処理によって良好に除去できる可能性があり、現在研究が進められている。

筆者らは、負荷電を持つ化合物についてはポリアミド系 RO 膜により分子量などの特性に関わらず 90%以上の割合で除去できることが報告している¹⁾。本研究では今後問題となりうる EDCs/PhACs のうち非荷電物質に注目し、化合物の性質、膜の性質が除去率にどのような影響を与えるのか検討した。

2. 実験方法

本研究では2種類の低圧逆浸透膜 (XLE(Filmtec、ポリアミド製)、SC-3100(東レ、酢酸セルロース製))、および11種類の有機化合物を用いて実験を行った。化合物の選定においては分子量、オクタノール/水分配係数(K_{ow})が適当な範囲に分散するように配慮した。また、分子計算ソフト Hyperchem を用いて化合物の双極子モーメントを計算した。原水の調整は化合物を Milli-Q 水で 100ppb に希釈することにより行った。圧力 0.5MPa、水温 20℃、pH₇ の条件下で小型平膜セルを用いた 24 時間のクロスフロー過を行い、適宜原水と透過水からサンプルを採取した。回収率は RO-XLE については約 3.5%、SC-3100 については約 1.5% となるように循環水流量を調節した。採取したサンプルは蛍光分析、HPLC、LC/MS、GC/MS のいずれかを用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 膜による除去率の違い

既往の研究例では、数十分～数時間の短期間ろ過試験によって NF/RO 膜による有機化合物除去を検討する例が散見されるが、短期間ろ過試験に基づく NF/RO 膜の性能評価においては有機化合物の NF/RO 膜への吸着に伴う濃度減少をも膜ろ過による除去として評価してしまうため、NF/RO 膜の性能を過大評価してしまう可能性がある²⁾。本研究では 24 時間ろ過実験を継続した後に測定した除去率によって除去性能を評価した。表-1 に各化合物の除去率を示す。本実験で使用した膜については、上述した除去試験と同じ条件で分画分子量 (PEG で評価)、脱塩率 (NaCl 1000ppm) を評価した。XLE と SC-3100 の分画分子量は 200 以下 (XLE) および 200～300 (SC-3100)、

表-1 各化合物の除去率

	XLE	SC-3100
2-Naphthol	0.57	0.00
p-Hydroxybiphenyl	0.61	0.11
Phenacetine	0.74	0.1
Caffeine	0.70	0.44
NAC standard	0.79	0.00
Primidone	0.87	0.85
Bisphenol A	0.83	0.18
Propyphenazone	0.78	0.69
Carbamazepine	0.91	0.85
Sulfamethoxazole	0.70	0.82
17 β -Estradiol	0.83	0.29

キーワード 逆浸透膜、内分泌攪乱物質、医薬品由来化合物

連絡先 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究科 Tel: 011-706-6267

脱塩率は共に 90%以上であったが、本実験で検討した化合物の除去率はこれらの膜性能指標値より予想される除去率よりも低い値をとった。この結果は、EDCs/PhACs の NF/RO 膜による除去を検討する際に前記したような膜性能指標値に依存することの危険性を示唆するものである。また、各化合物の除去率については 2 つの膜の間に大きな違いがみられた。XLE がほとんどの物質において比較的高い除去率(55~90%)を示したのに対し、SC-3100 は化合物によって除去率に大きなばらつきがみられ、特に 2-naphthol、NAC standard については除去率が著しく低い結果となった。

3.2 化合物による除去率の違い

図-1~図-3 に XLE、SC-3100 を用いたろ過実験における除去率と化合物の性質(分子量、 $\text{Log}K_{ow}$ 、双極子モーメント)との関係を示す。XLE では分子量が大きくなるにつれて除去率も増加する傾向が認められる一方で $\text{Log}K_{ow}$ 、双極子モーメントと除去率との間に明確な関連性はなかったようである。SC-3100 については分子量と除去率との関係にはばらつきがあったが、 $\text{Log}K_{ow}$ との関係で整理すると $\text{Log}K_{ow}$ が比較的大きく且つ除去率が低いグループと、その逆に $\text{Log}K_{ow}$ は比較的小さいが除去率が高いグループが確認された。どちらの場合も $\text{Log}K_{ow}$ が大きくなるにつれて除去率も上昇するという傾向が認められた。本実験で SC-3100 による除去と最も強い関連性が示されたのは双極子モーメントであり、双極子モーメントが大きくなるほど除去率が上昇する傾向があった。

4.まとめ

本研究では、非荷電 EDCs/PhACs の除去において化合物の性質及び RO 膜の材質が除去率に与える影響を検討した。XLE では分子量への依存性が高く、SC-3100 では疎水性及び極性への依存性が高いことが観察された。いずれの膜を用いた場合でも、EDCs/PhACs の除去率は分画分子量・脱塩率から予想される値よりも小さくなった。

参考文献

- 1) Kimura, K. et al. (2003) Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by RO membranes. *Journal of Membrane Science*, **227**, 113-121.
- 2) Kimura, K. et al. (2003) Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact on overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science*, **221**, 89-101.

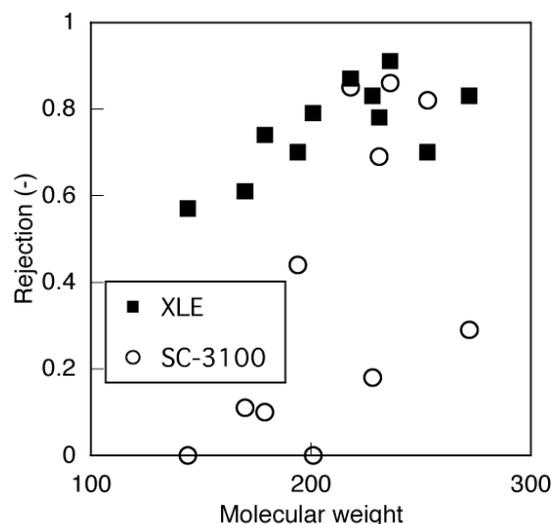


図-1 化合物の分子量と除去率の関係

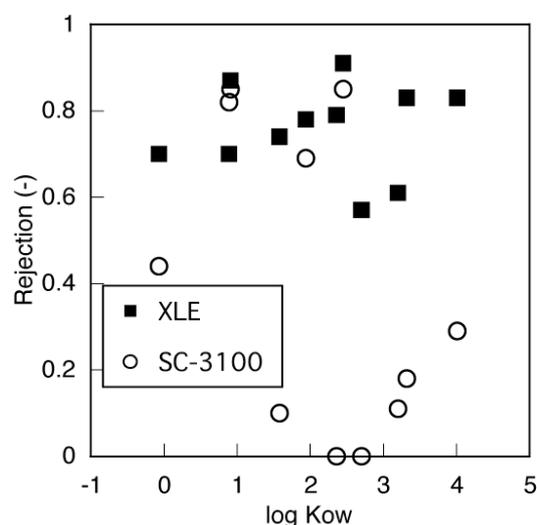


図-2 化合物の log Kow と除去率の関係

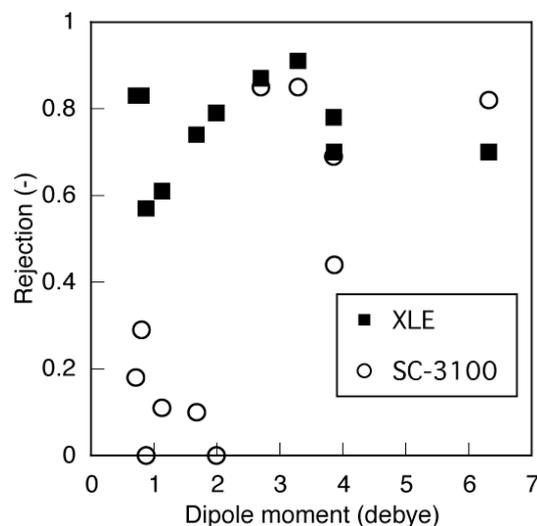


図-3 化合物の双極子モーメントと除去率の関係