

## 低圧逆浸透法による内分泌攪乱物質の分離における天然有機物質の影響

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、児戸 睦尚、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。本報では、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、天然有機物質(NOM)共存下における内分泌攪乱物質の分離実験を行い、天然有機物質による内分泌攪乱物質除去に対する影響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<sup>2</sup>)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。この装置に超低压あるいは低圧逆浸透膜に属する ES20(日東電工(株)製、公称 NaCl 阻止率 99.7%)、UTC70U あるいは UTC60(共に東レ(株)製、公称 NaCl 阻止率は順に 99.5%、55.0%)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。試料水としては、単独の系における実験として脱イオン水、溶存性有機物質共存下における実験として、Aldrich 社製のフミン酸、または同フミン酸を基に作成したフルボ酸を TOC 濃度で約 5mg/L となるように調整した溶液、及び N 処理場における下水処理 2 次処理水に表 1 に示す内分泌攪乱作用をもつとされる物質を 1L 当り 1mg 添加したものをを用いた。なお、供試液温度は 25±2 に保ち、圧力は 0.30MPa で操作した。単独の系における供試液の pH は pH7.0±0.10 の範囲に保った。試料液中の内分泌攪乱物質の分析は、単独の系における試料は蛍光光度計により、また溶存性有機物等の共存系試料の分析は、タケダ環境汚染診断薬 ELISA キット(武田薬品工業(株)製)を用いた。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       |
|---------------------|------------------------------------------------|-----|------------|
| 17 β-estradiol (E2) | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 272 | 10.08      |
| Bisphenol A (BPA)   | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 228 | 9.59~10.56 |
| Nonylphenol (NP)    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220 | 10.3       |

3.実験結果と考察 図 1 に下水 2 次処理水に添加した場合における内分泌攪乱物質除去率について、単独の系における結果とともに示す。Bisphenol A あるいは 17- βestradiol に関しては、ES20 や UTC70U といった比較的塩類阻止性能の高い膜を用いた場合は、単独の系においても 95%以上と比較的高い阻止率を示していたが、下水 2 次処理水に添加した場合にはさらに阻止率が上昇する傾向にあった。

これに対して UTC60 における膜分離実験結果では、下水 2 次処理水に添加したことによる除去率への影響は見られなかった。これらの結果は、下水 2 次処理水中に存在している、ES20 や UTC70U では分離され、UTC60 では分子不可能な何らかの共存物質の存在により、収着あるいは塩析といった何らかの相互作用を起こしたために起こったのではないかと考えられる。

また、Nonylphenol に関しては ES20、UTC60 ともに下水 2 次処理水に添加した場合に阻止率に対して正の影響が認められた。前報で有機・無機に関わらず共存物質の存在により Nonylphenol 阻止率は上昇することを報告しており<sup>1)</sup>、下水 2 次処理水をバックグラウンドとする場合の Nonylphenol 分離には、Bisphenol A あるいは 17- βestradiol の分離における影響因子以外の要因による阻止が起こっていることが推察される。

キーワード: 膜分離、低圧逆浸透膜、内分泌攪乱物質、天然有機物質

〒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

図2に単独の系、天然有機物共存下、下水2次処理水に添加した場合の各種内分泌攪乱物質阻止率について、UTC60を用いて膜分離実験を行った結果を示す。

天然有機物質自体の阻止率は、下水2次処理水、フルボ酸、フミン酸の順に高くなる結果となった。下水2次処理水あるいは天然有機物質の分子量分布を測定した結果、下水2次処理水は分子量が約200~15000、フルボ酸は分子量300前後、フミン酸は分子量数千から数万程度の分布を持っており、比較的低分子量の物質を含む下水2次処理水の阻止率は50%程度であり、比較的高分子量の大きいフミン酸はほぼ100%の阻止率を示していた。17- $\beta$ estradiolを天然有機物質を共存させた場合は、フルボ酸や下水2次処理水による影響はほとんど見られなかったものの、フミン酸共存時にはほぼ100%の高い値を示していた。また、Bisphenol Aでは下水2次処理水に添加した影響はあまり見られなかったものの、天然有機物の共存により10~20%阻止率の上昇が見られ、Nonylphenolではフミン酸の共存、あるいは下水2次処理水に添加することで阻止率の上昇が見られた。前述のようにNonylphenolを下水2次処理水添加した場合には他の影響因子が存在するものと考えられるが、内分泌攪乱物質分離に影響を与える天然有機物質の分子量はフミン酸レベルの数千から数万程度のものであることが考えられる。また、これらの結果から、比較的ルーズな膜を用いた場合でも対象とする溶液の条件によっては効果的に内分泌攪乱物質を処理することが可能であることが予測される。

図3は天然有機物質の存在量が膜分離効率に与える影響について検討を行うために、影響が最も顕著であったフミン酸共存下における17- $\beta$ エストラジオールの分離実験を行った結果である。図3より、共存するフミン酸の濃度が大きければ17- $\beta$ estradiolの除去率も上昇しており、共存する有機物質も17- $\beta$ estradiol阻止における影響因子となっているものと考えられる。

4.結論 本報では天然有機物質共存下における内分泌攪乱物質の分離実験を行い、フミン酸レベルの分子量をもつ天然有機物質の共存やその存在量が影響を与えることを示した。今後は、水系における天然有機物質による影響について検討を行うとともに、これらの有機物質の詳細な情報、あるいは内分泌攪乱物質との相互作用を考慮に入れて実処理における効率的な適用法について検討を行う必要がある。

(参考文献) 1)池嶋規人、松井三郎、尾崎博明、高浪龍平：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、土木学会第58回年次学術講演会講演概要集 -087、2003

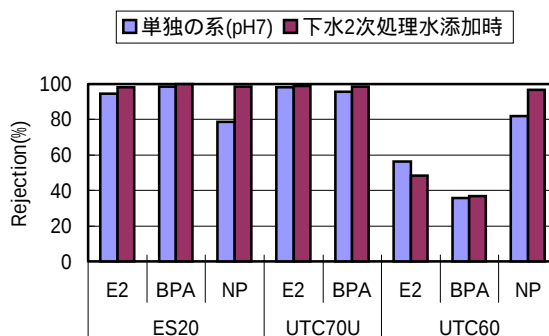


図1 下水2次処理水に添加した場合における内分泌攪乱物質除去率(1mg/L)

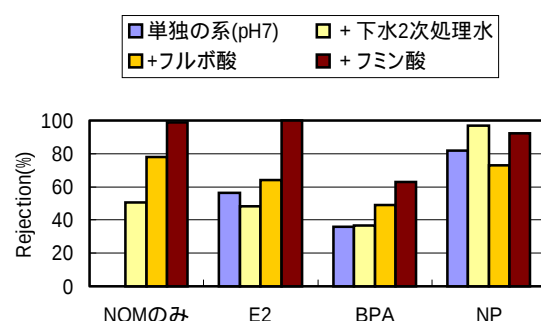


図2 天然有機物質共存下における内分泌攪乱物質阻止率(UTC60、EDCs 1mg/L)

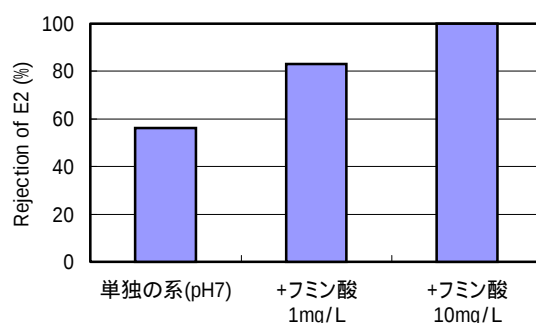


図3 フミン酸共存濃度による17- $\beta$ estradiol阻止率に対する影響(UTC60, E2 1mg/L)