

## MBR-NF/RO 膜処理を用いた都市下水からの中性医薬品の除去

北海道大学大学院 工学研究科 学生会員 岩瀬 智典  
 喜多 修介  
 正会員 木村 克輝  
 フェロー 渡辺 義公

### 1. 研究背景と目的

我々が服用する医薬品の大半は生理活性を持ったまま尿として体外に排出され、 $\mu\text{g/L} \sim \text{ng/L}$  の濃度レンジで下水処理施設に流入する。医薬品の多くは従来の下水処理では十分に除去されずに水環境中へ排出され、水生生物への影響、薬剤耐性細菌の出現、飲料水中への医薬品混入等が懸念されている。MBR (膜分離活性汚泥法) を前処理とした NF/RO 膜処理は次世代の有力な下水処理法となりうる技術であるが、この処理法における医薬品除去性に関しては評価が定まっていない。NF/RO 膜を用いた医薬品の除去に関する既往の研究例の大半が医薬品をスパイクした純水を原水としてろ過実験を行い医薬品除去率を評価したものであり、MBR 処理水中に数  $\text{mg-TOC/L}$  で残存する高分子量有機物が後段の NF/RO 膜処理に及ぼす影響について検討した例は殆ど無い。本研究では、実下水処理施設内に設置した MBR プラントにより処理された実都市下水を NF 膜及び RO 膜でろ過し、中性医薬品の除去性能を評価するとともに MBR 処理水中に残存する有機物マトリックスの NF/RO 膜処理に及ぼす影響を検討した。

### 2. 実験方法

図-1に本研究で対象とした中性医薬品を示す。使用した膜は1種類のポリアミド製 NF 膜 (UTC-60 (脱塩率:0.55)、東レ製) 及び3種類のポリアミド製 RO 膜 (UTC-70HB (脱塩率:0.995、東レ製)、UTC-70UB (脱塩率:0.998、東レ製)、XLE (脱塩率:0.99、DOW FilmTec<sup>®</sup>製) である。これらの膜を用いてクロスフローろ過実験を大学実験室内にて行った (圧力:1MPa)。48時間ろ過継続時における循環水、透過水を採取し、固相抽出、誘導体化を行った後 GC/MS で医薬品濃度を測定した。ろ過実験終了後に MBR 処理水中に残存していた有機物が表面に付着したファウリング膜をクロスフローろ過セルから取り出し、ファウリングに伴う膜表面特性の改変について検討した。本研究では全反射吸収型フーリエ変換赤外分光光度計 (ATR-FTIR) を用いた膜表面のスペクトル分析及びゼータ電位計による膜表面のゼータ電位測定を行った。また、MBR 処理水中に含まれる有機物を凍結乾燥により粉末状にした後、フーリエ変換赤外スペクトル (FT-IR) 分析に供し、MBR 処理水中に残存する有機物の特性に関する検討も行った。

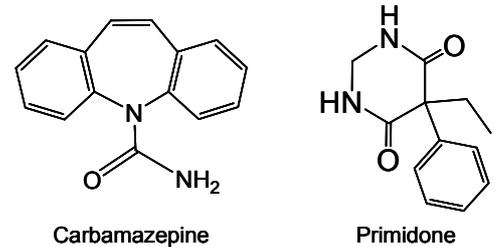


図-1 本研究で検討対象とした医薬品の構造式

### 3. 結果と考察

表-1に Carbamazepine と Primidone の実都市下水 (RW)、活性汚泥法処理水 (AS)、MBR 処理水 (MBR) 中における濃度を示す。Carbamazepine、Primidone は活性汚泥処理、あるいは MBR 処理のような生物処理では除去されないことが分かる。MBR 処理水をろ過原水として NF 膜及び RO 膜処理実験をそれぞれの膜について2

回ずつ行った結果、いずれの膜を用いた場合においても処理水中における Carbamazepine と Primidone 濃度は検出限界以下 ( $<4\text{ng/L}$ ) となった。MBR 処理を前処理とする NF/RO 膜処理は中性医薬品を除去するには非常に有効な手段であると考えられる。本実験では、一般に除去性能の目安とされている脱塩率が低い NF 膜における医薬品除去率が RO 膜における医薬品除去率と同程度となった。この原因として、MBR 処理水中に残存する有機物への医薬品の収着による影響、あるいは MBR 処理水中の残存有機物が膜表面に付着したことによる膜表面特性の改変による影響が考えられた。これらの影響を検討するために、「新膜用いて MBR プラント処理水をろ過」、「新膜を用いて医薬品をスパイクした純水をろ過」、「ファウリングの起こった膜を用いて医薬品をスパイクした純水をろ過」の3パターンのろ過実験における医薬品除去率を比較した。図-2に各ろ過実験における Carbamazepine の除去率を示す。新膜を用いて医薬品をスパイクした純水をろ過した場合と、ファウリングの起こった膜を用いて医薬品をスパイクした純水をろ過した場合の医薬品除去率を比較することで、MBR 処理水中に残存する有機物が膜表面に付着したことによる膜表面特性の改変による医薬品除去率への影響を検討することが出来る。これらの比較の結果、新膜を用いて医薬品をスパイクした純水におけるろ過の場合の医薬品除去率の方が高く、ファウリングの進行によって NF/RO 膜における医薬品除去

表-1 各下水処理過程における医薬品濃度 (ng/L)

	Carbamazepine	Primidone
RW	53.7 $\pm$ 1.9	20.8 $\pm$ 3.8
AS	60.3 $\pm$ 1.6	18.3 $\pm$ 2.6
MBR	71.1 $\pm$ 5.5	18.2 $\pm$ 6.0

キーワード 中性医薬品、MBR-NF/RO 膜処理、実都市下水、残存有機物、膜表面特性

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&FAX 011-706-6272

率は低下することが示された。MBR 処理水をろ過した場合と、医薬品をスパイクした純水をファウリング膜でろ過した場合の医薬品除去率を比較することで、MBR 処理水中に残存する有機物が水中に共存することに起因する医薬品の NF/RO 膜処理性の変化を検討することが出来る。この比較の結果、MBR 処理水をろ過した場合の医薬品除去率の方が高く、MBR 処理水中に残存する物質の存在が医薬品除去率を上昇させることが示された。このことから、本研究で検討対象とした医薬品は MBR 処理水中に残存している物質に収着し、これらが膜のふるい効果で除去された結果、除去率が上昇したと推測される。本研究では Primidone の除去率が 70%前後だったのに対し、Carbamazepine についてはいずれの膜を用いた場合でも 90%以上の除去率が得られた。このことは、親水性の強い Primidone よりも、疎水性の強い Carbamazepine の方が MBR 処理水中に残存する物質に収着しやすいことを反映したものと考えられる。また、MBR 処理水中に残存する物質及び膜ファウリングが医薬品除去率に及ぼす影響は、RO 膜よりも NF 膜を用いた場合に大きくなることが示された。

図-3に MBR 処理水に含まれる有機物の FT-IR スペクトル分析結果を示す。1380 $\text{cm}^{-1}$  付近に最も大きなピークが発現していたが、これはフミン質に由来するピークである。次に大きなピークは 1140 $\text{cm}^{-1}$  付近に認められるが、このピークは多糖類の存在を示すものである。1640 $\text{cm}^{-1}$  付近に現れたピークはタンパク質に由来するピークである。MBR 処理水中にはこれらの物質が混在していることが示された。

クロスフロー過実験後に装置より取り出した膜の表面について測定した ATR-FTIR スペクトル分析結果を図-4に示す。図-3と図-4のスペクトル形状は大きく異なっていた。このことは、MBR 処理水中に残存する有機物が一様に NF/RO 膜表面に付着するのではなく、残存有機物中に NF/RO 膜表面に付着しやすい有機物が存在することを示している。全ての膜表面において、タンパク質に起因する 1640 $\text{cm}^{-1}$  付近に最も大きなピークが認められた。MBR 処理水中に含まれる有機物について測定した FT-IR 分析では最も顕著であったフミン質を示すピークは膜表面について行ったスペクトル分析では主要なピークとなっていなかった。図-4に示したように、閉塞後の膜表面について測定したスペクトルは膜種類に関わらず非常に類似したものとなった。本実験で使用した4種類の膜は全て同類のポリマー(ポリアミド)を用いて製造されていたことから、膜面に付着しやすい成分も類似したものと考えられる。閉塞後の4種類の膜は、類似した成分が膜表面に付着した結果、同様の表面特性を有していたものと予想される。各膜のゼータ電位を測定した結果、ファウリング膜におけるゼータ電位の値は4種の NF/RO 膜において接近したものとなった。このことは、ファウリングが起こった結果4種の NF/RO 膜の膜表面特性が類似したものになったことを示していると考えられるが、この結果は上述した ATR-FTIR 分析の結果とも合致している。

筆者らは、MBR 処理水を NF/RO 膜を用いてろ過した際の酸性医薬品の除去性を検討し、NF 膜においては共存有機物マトリックスの影響で医薬品除去率が上昇する一方で、RO 膜においては医薬品除去率が減少することを確認している<sup>1)2)</sup>。上述したように、中性医薬品の NF/RO 膜処理における除去性は共存有機物マトリックスの存在により向上した。これらの結果から、酸性医薬品と中性医薬品では NF/RO 膜処理における医薬品の除去機構に違いがあることが推測された。

#### 4. まとめ

MBR 処理水を前処理とした NF/RO 膜処理における医薬品の除去性能を調査した結果、MBR による処理では殆ど除去されなかった Carbamazepine、Primidone が NF/RO 膜処理を行うことで検出限界以下(<4ng/L)まで除去されることを確認した。MBR 処理水中に残存する物質の存在が NF/RO 膜処理における医薬品の除去性を向上させており、医薬品が MBR 処理水中に残存する物質に収着しているものと推測される。酸性医薬品と中性医薬品では NF/RO 膜処理における除去機構に違いがあることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 岩瀬智典・原宏江・木村克輝・渡辺義公：MBR-NF/RO 膜処理を用いた都市下水からの医薬品除去，平成 18 年度土木学会全国大会学術講演会講演概要集
- 2) 岩瀬智典・原宏江・木村克輝・渡辺義公：NF/RO 膜処理を用いた医薬品除去における共存有機物マトリックスの影響，第 41 回日本水環境学会年会講演集，pp.35，2007.3

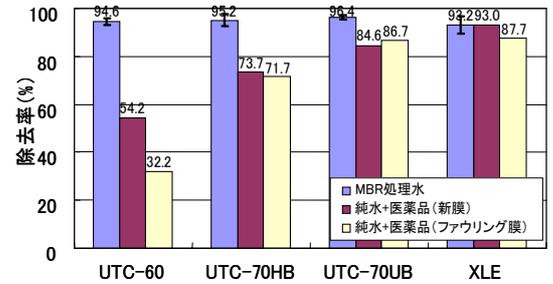


図-2 各ろ過実験におけるCarbamazepineの除去率

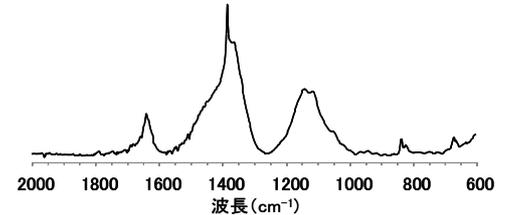


図-3 MBR処理水に含まれる有機物のFT-IRスペクトル

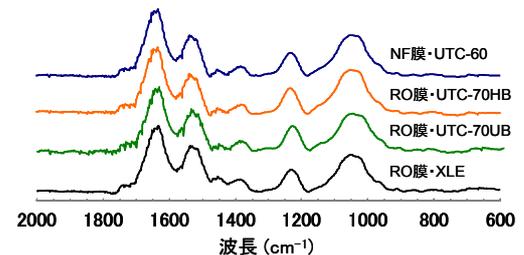


図-4 閉塞後の膜表面のATR-FTIRスペクトル