

## VII - 9

### ナノろ過による微量化学物質の除去性に関する基礎的検討

八戸工業大学 学生員 ○小山田 浩之

八戸工業大学 学生員 鈴木 拓也

八戸工業大学 正会員 福士 憲一

**1. はじめに** ナノろ過は、浄水処理法のひとつとして注目されており、多くの研究によりフミン質や多種類の農薬がよく除去できることがわかっている。しかし、農薬も含めて微量化学物質の除去性に関する詳細な検討例は少ない<sup>1) 2)</sup>。そこで本研究では、既往の研究<sup>3)</sup>により除去率の低い農薬（7種類）と内分泌攪乱物質の疑いのあるフェノール類（10種類）そしてフタル酸エステル類（10種類）を対象にナノろ過膜による基礎的な除去特性を検討した。

**2. 実験方法** 定容量回分式膜ろ過装置の概要を図-1に示す。

ナノろ過膜は架橋ポリアミド系複合膜（脱塩率 55%）を使用した。実験装置及び評価方法は、伊藤らの方法<sup>4)</sup>を参考にした。原水濃度および測定条件を表-1に示す。原水は、純水にアセトンで溶解した混合標準液を添加し所定の濃度になるように調整した。また、装置への対象物質の吸着等による原水濃度の低下を防ぐため装置全体に原水を満たし加圧しない状態で2時間程度平膜セルを攪拌したあと原水を入換え、操作圧力を0.35MPaに設定し実験を開始した。ろ過水量が220mL（平膜セル容積）に達したところで一度ろ過を中止し、ろ過水・濃縮水・原水を採水し分析に供した。測定濃度より対象物質の除去率・物質収支（回収率）を計算した。

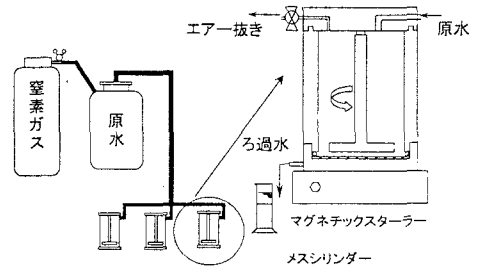


図-1 定容量回分式膜ろ過装置の構成

表-1 対象物質の原水濃度及び測定方法

| 溶 質       | 原水濃度( $\mu\text{g/L}$ ) |       | 測 定 方 法     |
|-----------|-------------------------|-------|-------------|
|           | 低 濃 度                   | 高 濃 度 |             |
| 農 薬       | 0.1                     | 1     | 固相抽出-GC/MS法 |
| フェノール類    | 0.1                     | 10    | 固相抽出-GC/MS法 |
| フタル酸エステル類 | 1                       | 5     | 溶媒抽出-GC/MS法 |

**3. 実験結果と考察** **3-1. 除去率と回収率およびその経時変化** ナノろ過除去実験の結果を表-2~4に示す。農薬・フェノール類では原水濃度によって除去率にバラツキの大きい物質がある。農薬では Fthalide

で除去率が低く、Thiobencarb、Flitolanil、Mepronil でもやや低い傾向がある。フェノール類では、2,4-Dichlorophenol、4-t-Butylphenol、4-n-Pentylphenol、Pentachlorophenol、Bisphenol-A で除去率が低いほかは良好な結果となった。フタル酸エステル類では DMP、DEP 以外では良好な結果を得ることができた。図-2 は、累積ろ過時間に対する除去率と回収率の経時変化の一例である。回収率が 30~50%程度になっているが、前述のように装置への吸着による濃度低下を防ぐ処理をしており、装置系への吸着は無視できる。したがって、これは膜表面での吸着と考えられる<sup>5)</sup>。また、時間経過とともに除去率が減少し、逆に回収率は増加している。これはデータは省略するが、濃縮水・ろ過水濃度が徐々に増加していることから、膜表面での吸着が平衡状態に近づくことで濃縮水中の存在量が増加し、また吸着を受けなかった物質がろ過水側に透過することで回収率が増加し、除去率が減少することで説明できる。このような傾向はフェノール類で顕著であった。

**3-2. 物理化学的性質と除去率の関係** 農薬の除去率と分子量の関係は明確ではない。疎水性や官能基との相関性は指摘されており、分子構造と膜表面での相互作用など分子レベルでの検討が必要である。フェノール類では Pentachlorophenol、Bisphenol-A 以外で分子量との間に明瞭な関係がみられた。また、4-tert-Octylphenol と 4-n-Octylphenol は、分子量が同値（206.3Da）であるが除去率にかなりの差がある。4-tert-Octylphenol はアルキル基が分岐型、4-n-Octylphenol では直鎖型と分子形状が異なっており、これに起因した膜表面での相互作用に差がでたものと推察した。図-3 にフタル酸エステル類の分子量と除去率の関係を示す。フタル酸エステル類ではさらに明確な分子量との関係があった。フタル酸エステル類の分子形状は面的な広がりを持ち、分子量でも 190~400Da と比較的広

い分布を示していることやサイズ（寸法）も他よりも大きいことなどが上げられる。図-4 に分子構造の寸法と除去率の関係を示す。分子幅 0.7~0.9nm を境界に除去率に明確な差があることがわかる。1nm 以上の分子幅を持つ溶質の除去率は 80%以上である。分子幅 0.7~0.9nm の範囲（図中の点線枠内）では、各物質により除去率の変動が激しい。この範囲に存在する物質は膜表面細孔で静電的な相互作用を受け、その親和性の差を起因として除去率に差が生じたと推察した。また、ナノろ過膜の表面細孔径が 0.7~0.9nm 付近に存在しているのではないかと推測できる。しかし、今回対象物質のみでこの結果を判断することは難しく、より広範囲の寸法を持つ物質を対象に検討を行う必要がある。なお分子寸法のデータについては発表当日紹介する。

4. まとめ 分子量の除去率の関係からある程度の傾向を見ることができたが、分子量との関係だけでは説明のできない部分も残された。今後は分子レベルでの構造特性や膜表面での相互作用などを検討していきたい。＜参考文献＞1) 木曾ら：ナノフィルトレーション膜による農薬の分離 水環境学会誌, vol. 19, No. 8 2) 伊藤ら：小型ナノろ過膜モジュールによる高度処理実験 水道協会雑誌 第 69 巻 12 号 3) 王ら：ナノろ過膜の浄水処理への適用に関する基礎的研究 水道協会雑誌 第 69 巻 5 号 4) 伊藤ら：半回分式試験によるナノろ過膜の評価方法 水道協会雑誌 第 68 巻 11 号 5) 伊藤ら：半回分式試験によるナノろ過膜の基礎的性能評価 水道協会雑誌 第 68 巻 12 号

表-3 農薬の除去率

| 物質名            | 分子量   | 除去率(%)              |                   |
|----------------|-------|---------------------|-------------------|
|                |       | 0.1 $\mu\text{g/L}$ | 1 $\mu\text{g/L}$ |
| IBP            | 288.3 | 100                 | 93                |
| Thiobencarb    | 257.8 | 47                  | 84                |
| Fthalide       | 271.9 | 37                  | 62                |
| Flutolanil     | 323.3 | 59                  | 87                |
| Isoprothiolane | 290.4 | 87                  | 89                |
| Mepronil       | 269.3 | 48                  | 79                |
| Mefenacet      | 298.4 | 100                 | 84                |

表-4 フェノール類の除去率

| 物質名                | 分子量   | 除去率(%)              |                    |
|--------------------|-------|---------------------|--------------------|
|                    |       | 0.1 $\mu\text{g/L}$ | 10 $\mu\text{g/L}$ |
| 2,4-Dichlorophenol | 163.0 | 20                  | 16                 |
| 4-tert-Butylphenol | 150.2 | 8                   | 16                 |
| 4-n-Pentylphenol   | 164.2 | 74                  | 30                 |
| 4-n-Hexylphenol    | 178.3 | 100                 | 56                 |
| 4-tert-Octylphenol | 206.3 | 84                  | 60                 |
| 4-n-Heptylphenol   | 192.3 | 84                  | 84                 |
| Nonylphenol        | 220.4 | 93                  | 78                 |
| 4-n-Octylphenol    | 206.3 | 95                  | 97                 |
| Pentachlorophenol  | 266.3 | -                   | 47                 |
| Bisphenol-A        | 228.3 | 50                  | 22                 |

表-5 フタル酸エステルの除去率

| 物質名    | 分子量   | 除去率(%)            |                   |
|--------|-------|-------------------|-------------------|
|        |       | 1 $\mu\text{g/L}$ | 5 $\mu\text{g/L}$ |
| DMP    | 194.2 | 45                | 47                |
| DEP    | 222.2 | 69                | 69                |
| DIBP   | 278.4 | 93                | 94                |
| DnProP | 250.3 | 82                | 83                |
| DBP    | 278.3 | 83                | 89                |
| DnPenP | 306.4 | 100               | 99                |
| DnHexP | 334.5 | 100               | 98                |
| BBP    | 312.4 | 100               | 98                |
| DCHP   | 330.4 | 79                | 96                |
| DOP    | 390.6 | 90                | 96                |

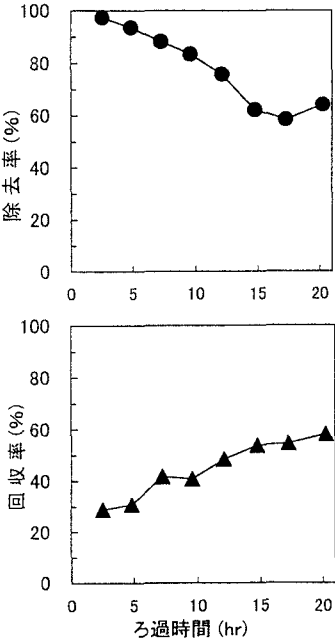


図-2 除去率と回収率の経時変化 (Nonylphenol)

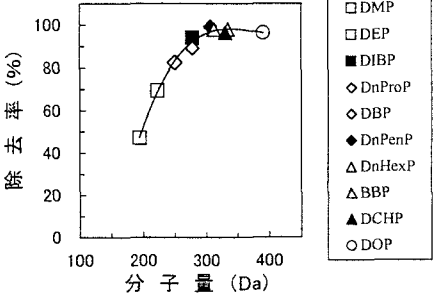


図-3 分子量と除去率の関係(フタル酸エステル類)

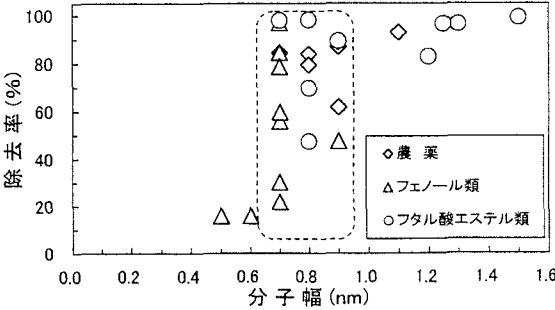


図-4 分子幅と除去率の関係