

(57) 低圧逆浸透膜の内分泌攪乱物質分離に及ぼす共存物質の影響

The Effects of Coexisting Substances on Rejection of Endocrine Disrupting Chemicals
by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane

池嶋 規人^{*}、尾崎 博明^{**}、松井 三郎^{***}、高浪 龍平^{****}、谷口 省吾^{*****}、児戸 睦尚^{*****}
Norihito IKEJIMA^{*}, Hiroaki OZAKI^{**}, Saburo MATSUI^{*}, Ryohei TAKANAMI^{****}, Shogo TANIGUCHI^{*****},
Mutsuhisa KOUTO^{*****}

ABSTRACT; This study aimed to investigate the effects of coexisting substances on separation of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in water and domestic wastewater effluents using low pressure reverse osmosis (LPRO) membrane. The coexisting substances included calcium chloride, glutamic acid sodium salt, acetic acid and humic substances whose molecular weight ranged up to twenty thousand. The results showed higher rejection of nonylphenol in a mixed solution of the coexisting substances. Thus, the results indicated that coexisting substances can affect rejection properties of EDCs in LPRO membranes. In using higher desalting membranes, much higher rejection rates of EDCs in domestic wastewater effluents were observed compared to rejection of a single solution, which shows over 95% rejection. However, rejection of E2 from domestic wastewater did not increase with relatively loose membrane.

KEYWORDS; low pressure reverse osmosis membrane, membrane separation, endocrine disrupting chemicals, coexisting substances

1. はじめに

近年、水環境中に排出された内分泌攪乱物質などの微量汚染物質によるさまざまな生物に対する作用が報告¹⁾されており、これらの物質による水系生態系に対する悪影響が顕在化してきている。そのために、これら微量汚染物質の処理は急務であるといえる。これらの問題に対処する方法として、オゾンや活性炭による処理が検討されているが、妨害物質や溶解度の高い物質に対しては効果が薄いなどの問題がある。

一方で膜分離を用いる水処理方法は効率的で高品質の処理水を得ることができるため、工場排水処理・再利用、浄水処理などの様々な分野で注目され、シンガポールにおけるニューウォーターのように水の再利用の分野で実用化が始まるなどその用途が広がっている。その中でも低圧逆浸透膜を用いた方法は、従来の逆浸透膜と比較して低い操作圧力で高い水透過フラックスを得ることができるため、今後さらなる応用が期待されている。

これまでに各種分離膜を用いた微量汚染物質の分離性能評価を試みた研究²⁾⁵⁾が行われてきているが、その分離特性は各々の化学物質の特性や膜材質などの違いにより異なるため詳細については必ずしも明らかになっていないといえる。また、これらの研究は個々の物質に対する阻止性能の評価、あるいは実処理における報告が大

^{*}京都大学大学院地球環境学舎(Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto Univ.)

^{**}大阪産業大学工学部 (Dept. of Civil Eng., Osaka Sangyo Univ.)

^{***}京都大学大学院地球環境学舎(Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto Univ.)

^{****}大阪産業大学大学院(Graduate School of Osaka Sangyo Univ.)

^{*****}大阪産業大学新産業研究開発センター(HRC, Osaka Sangyo Univ.)

半で、水中における他の成分による影響について検討を行っているものは少ない。特に、水中におけるフミン酸などの腐植物質は疎水性の有機汚染物質を強く収着⁶⁾したり、ペンタクロロフェノールなどの農薬と共有結合したりすることが報告⁷⁾¹¹⁾されており、その挙動に影響を与えていると考えられている。

そこで本研究では低圧逆浸透膜を用いて内分泌攪乱物質の分離特性について検討を行うと共に、フミン酸などの共存する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。また、低圧逆浸透法を適用する対象として下水の高次処理を念頭におき、下水 2 次処理水における分離実験を行うことでその適用可能性について検討を加えることを目的とした。

2. 実験装置と方法

2.1 使用膜

本研究においては、透過フラックス及び溶質阻止性能が比較的大きなものを基準として、低圧あるいは超低圧逆浸透膜に属する東レ(株)製の UTC70U、UTC60 及び日東電工(株)製の ES20 を用いることとした。これらの膜の公称 NaCl 阻止率はそれぞれ 99.5%、55.0%、99.7% であり、いずれの膜材質も芳香族架橋ポリアミド系である。

2.2 膜分離実験

実験に用いた膜分離装置(日東電工(株)製、RUM2)とメンブレンテストセル(C-10T)の概要を図 1 と図 2 に示す。膜モジュールはポンプ加压の平膜型(有効膜面積: 60cm²)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過方式を採用している。操作圧力は低圧を指向して 0.30MPa とし、温度は 25±2℃ で実験を行った。実験中の試料の pH は pH コントローラーを用いて 0.01N の NaOH 溶液と HCl 溶液とにより所定値±0.10 の範囲となるように保った。

初期には装置内に保持されている水が原液に加わることから透過液の採取は通水開始 30 分後からとし、30~60 分、60~90 分、...、と 30 分間ごとのコンポジットサンプルを採取し、水透過フラックスと透過水中溶質濃度がほぼ一定となる 2 時間経過以降のサンプルの測定結果を用いて、以下の式(3)により阻止率の試算を行った。なお、原液濃度、pH は通水開始 30 分以降随時測定を行い、また、1 試料の分離を行う毎に、蒸留水を約 60 分以上流し、100mg/L の NaCl 溶液を用いて膜の性能テストを行い、必要に応じて膜の洗浄を行った。

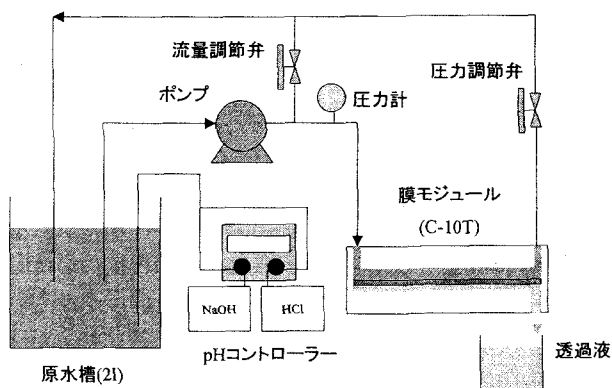


図 1 膜分離実験装置

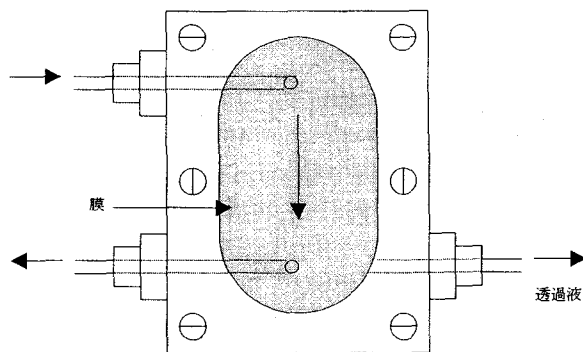


図 2 メンブレンテストセル(C-10T)

$$R = (C_1 - C_2) \times 100 / C_1 \quad (3)$$

ここで、 R : 阻止率(%), C_1 : 原液濃度(mg/L), C_2 : 透過液濃度(mg/L)である。

2.3 分析方法

本実験では、内分泌攪乱物質として天然エストロゲンである 17- β -estradiol (E2)、エストロゲン作用が指摘されている合成化合物である Bisphenol A (BPA)、4-Nonylphenol (NP)を対象とした。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。溶存性有機物と共存下における実験では、Aldrich 社製のフミン酸(以下 Aldrich フミン酸と表記)、あるいは同フミン酸より抽出し、ShephadexG25 によるゲルろ過により脱塩したフルボ酸を用い、TOC 濃度が約 5mg/L となるように添加を行った。また、実排水として標準活性汚泥法を採用している N 処理場における下水 2 次処理水を用いた。2 成分系における実験においては前述の操作により原水 pH を 4.0 $\pm$ 0.10 の範囲に保ち、溶存性有機物共存下あるいは下水 2 次処理水を用いた実験においては特別な pH 調整は行わなかったが、いずれの実験においても原水 pH は 6.0~7.5 の範囲であった。使用した内分泌攪乱物質の概要をそれぞれ表 1 に示す。

表 1 使用した内分泌攪乱物質

物質名	分子式	分子量	pKa	LogKow
17 β -estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272	10.08	3.99
Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	9.59~10.56 ¹²⁾	3.49 ¹²⁾
4-Nonylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	10.3 ¹³⁾	5.76

原水における内分泌攪乱物質濃度は、単独の系、共存系いずれにおいても検出下限を考慮して 1mg/L とした。また、塩化カルシウムは 10^{-3} mol/L、フミン酸、フルボ酸はいずれも TOC で 10mg/L となるように添加を行った。試料の分析は、内分泌攪乱物質単独の系における実験では FP-6300 型分光蛍光光度計(日本分光(株)製)を用いた。ビスフェノールAの測定は励起波長(EX)280.0nm、蛍光波長(EM)311.0nm、スリット幅(EX/EM)5.0nm/5.0nm とし、17- β エストラジオールは励起波長(EX)281.0nm、蛍光波長(EM)310.0nm、スリット幅(EX/EM)5.0nm/5.0nm とし、ノニルフェノールは励起波長(EX)277.0nm、蛍光波長(EM)306.0nm、スリット幅(EX/EM) 5.0nm/5.0nm として測定を行った。また、共存系における内分泌攪乱物質濃度の分析は、固相抽出法による前処理を行った後に、タケダ環境汚染診断薬高感度 BPA ELISA キット、Estrogen(E1/E2/E3) ELISA キット、あるいはアルキルフェノール(AP) ELISA キット(いずれも武田薬品工業(株)製)を用いて分析を行った。

溶存性有機物の分子量の測定は、GL-W520(日立化成工業(株)製)をカラムとして用い、溶離液を超純水、流量 1.0ml/min.の条件下で、検出器を L-7490 形 RI 検出器(日立ハイテクノロジーズ(株)製)として高速サイズ排除クロマトグラフィー法により測定を行った。試料の測定の前に予め平均分子量の分かっているポリエチレングリコール溶液の測定を行うことにより、ピーク時間と分子量との関係を求めておき、これと試料のピーク時間とを比較することにより有機物の分子量を求めることとした。

3. 実験結果と考察

3.1 単一の系における内分泌攪乱物質分離特性

図 3 は UTC60 を用いて内分泌攪乱物質の分離実験を行った結果である。どの物質においても pH10 では 90% 程度の比較的高い阻止率を示した。本実験で使用した内分泌攪乱物質はいずれも解離定数が 10 前後であり、電荷を持つ物質と負あるいは正に帯電した膜の間には電気化学的作用が働くことから、解離定数以上の pH では膜と解離した溶質との間に電気化学的作用がはたらき、電気的反発力が生じたために阻止率が上昇したものと考えられる。

また、比較的塩類阻止性能の高い ES20、UTC70U を用いた場合は、ES20 による Nonylphenol 阻止率が若干の pH 依存性を示した ¹⁴⁾が、他は pH によらず総じて 95%以上の高い阻止率を示していた。このことから、内分泌攪乱物質は比較的塩類阻止性能の高い膜を用いる場合は分子ふるい作用により阻止されるが、比較的ルーズな膜を用いる場合は分子ふるい作用の他に溶質の解離特性が阻止の要因となると考えられた。

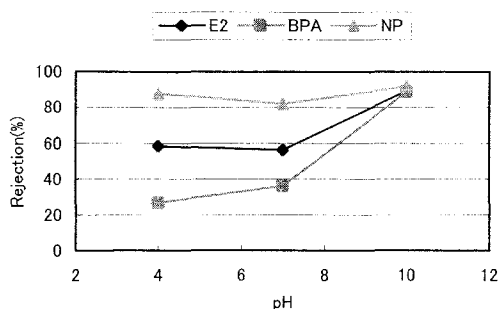


図3 内分泌攪乱物質単独の系における分離結果
(UTC60, 1mg/L)

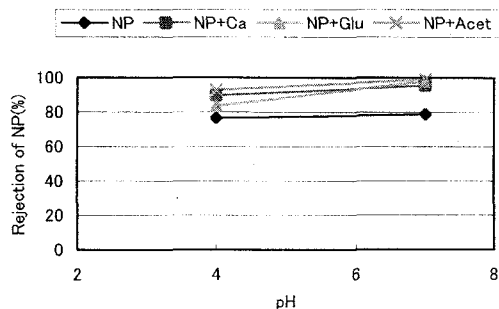


図4 成分系における Nonylphenol 阻止率
(ES20, NP 1mg/L, 共存物質 10^{-3} mol/L)

3.2.2 成分系における内分泌攪乱物質分離特性

1mg/L の Nonylphenol 溶液に塩化カルシウム (NP+Ca と表記)、グルタミン酸ナトリウム (NP+Glu と表記)、酢酸 (NP+Acet と表記) をそれぞれ 10^{-3} mol/L となるように添加した混合溶液において、ES20 による Nonylphenol 阻止率を図4に示す。pH4 と7のいずれにおいても、他の物質の共存によって 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。また、UTC60U や UTC60 を用いた場合においても同様に、これらの物質の共存により Nonylphenol 阻止率は上昇する傾向を示していた。しかし、17- β -estradiol や Bisphenol A ではこれらの成分の共存による阻止率や吸着量に関する顕著な影響が見られなかった。

Nonylphenol に関しては、本実験における物質収支をとった結果、膜に吸着した Nonylphenol 量が単独の系における吸着量よりも減少し、原水槽に残留している Nonylphenol 量が増加していることが確認された。これらの結果から、共存物質が Nonylphenol の膜表面への吸着および透過を阻害している可能性が考えられる。pH 上昇に伴う Nonylphenol 阻止率の上昇に関しては、共存物質の阻止率と連動していることから、この二者の間に何らかの相互作用が存在するものと考えられるが、個々の物質の吸着阻止メカニズムとともに今後の検討課題である。

一方、LogKow 値が比較的小さな 17- β -estradiol や Bisphenol A に関しては、単独の系における実験でも膜への吸着が比較的小さかったことから、共存物質の存在による吸着阻止効果も小さくなったために影響が見られなくなったのではないかと考えられる。以上のことから、これらの物質の共存は溶質の膜面吸着を阻害する結果、阻止率に対して影響を与えているものと考えられる。

3.3 Aldrich フミン酸・フルボ酸共存下における内分泌攪乱物質分離特性

実験に先立ち、使用した Aldrich フミン酸、フルボ酸溶液について高速サイズ排除クロマトグラフィーにより分子量分布の測定を行ったところ、フルボ酸溶液には分子量 300 程度の有機物が、フミン酸には数千から数万程度の分子量の有機物がそれぞれ含まれていることが確認された。

図5に内分泌攪乱物質単独の系 (single solution と表記) 及びフルボ酸 (+Fulvic Acid と表記)、フミン酸 (+Humic Acid と表記) と共存させた系について、UTC60 を用いて膜分離実験を行った場合の内分泌攪乱物質阻止率を示す。内分泌攪乱物質の添加を行わない系におけるフミン酸、フルボ酸の阻止率を TOC で測定した結果 (EDCs なし)、フルボ酸は約 80%、フミン酸はほぼ 100% を示した。

17- β -estradiol の分離においてフルボ酸の共存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により阻止率の上昇が見られた。これらの結果から、内分泌攪乱物質を収着するなどして、分離に影響を与える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。

UTC60 は公称 NaCl 阻止率が 55%と比較的ルーズな膜であるが、これらのフミン酸共存下では内分泌攪乱物質阻止率が上昇し、17-βestradiol のようにほぼ 100%阻止される場合がある事は注目される。

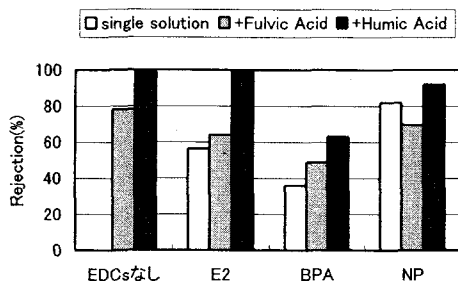


図 5 Aldrich フミン質及び同フミン質共存下における内分泌攪乱物質分離特性(UTC60, EDCs 1mg/L)

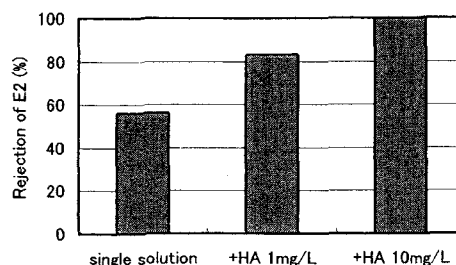


図 6 Aldrich フミン酸共存濃度による 17-β estradiol 阻止率に対する影響(UTC60, E2 1mg/L)

図6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いて 17-βestradiol の分離実験を行った結果である。図 6 より、共存するフミン酸の濃度が大きければ 17-βestradiol の除去率も上昇しており、共存する有機物質も 17-βestradiol 阻止における影響因子となっているものと考えられる。

3.4 下水 2 次処理水をバックグラウンドとした系における内分泌攪乱物質分離特性

高速サイズ排除クロマトグラフィーにより、本研究で使用した下水 2 次処理水の分子量分布の測定を行った結果、200 から 1 万程度の分子量を持つ物質が存在していることがわかった。また、内分泌攪乱物質の添加を行わない下水 2 次処理水の膜分離実験を行った結果、その TOC 阻止率は ES20 及び UTC70U を用いた場合は 95%を示し、UTC60 を用いた場合は 50%であった。

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阻止率を、単独の系における結果とともに図 7 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、下水 2 次処理水に添加した場合には阻止率に顕著な差は見られなかった。これに対して UTC60 における膜分離実験結果では、フミン酸レベルの分子量を持つ有機物が含まれているにもかかわらず、下水 2 次処理水に添加したことによる阻止率への影響は見られなかった。

これらの結果は、水環境中に存在する有機物質は存在場所や季節によって異なる構造や特性を持つこと、あるいは Aldrich フミン酸の特殊性から、本研究におけるフミン酸と下水 2 次処理水中に存在する有機物質の性質が分子量分布のみでなく、化学構造や処理性などが異なっていたことによるものと考えられる。また、UTC60 を用いた場合は下水 2 次処理水中に含まれる有機物質の阻止率は比較的低く、同膜では阻止することのできなかつた有機物

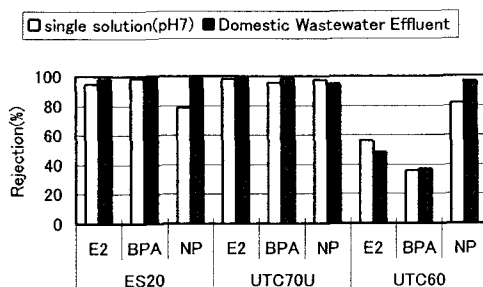


図 7 下水 2 次処理水に添加した場合における内分泌攪乱物質阻止率(1mg/L)

質に内分泌攪乱物質が収着していたことによる可能性もある。

また、Nonylphenolは下水2次処理水に添加し、ES20、UTC60により分離した場合に阻止率の上昇が顕著であった。図4で示したように、Nonylphenol阻止率はフミン酸、フルボ酸に限らず共存物質の存在により上昇することから、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- β -estradiolの分離における影響因子だけではなく、さまざまな共存物質による複合的な影響によって阻止率の上昇が起こっていることが推察される。

4. おわりに

本研究では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に着目して検討を行った。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) 内分泌攪乱物質は塩類阻止性能が99%以上の膜を用いる場合は分子ふるい作用により阻止されるが、塩類阻止性能が50%程度の膜を用いる場合は分子ふるい作用の他に溶質の解離特性が阻止の要因である。
- (2) カルシウムイオン、グルタミン酸ナトリウム、酢酸の共存によりNonylphenolの阻止率は上昇したが、これは膜への吸着が阻害されたためであると考えられた。また、膜面への吸着量が小さかった17- β -estradiol、Bisphenol Aではこれらの物質による顕著な影響は見られなかった。
- (3) 内分泌攪乱物質阻止に影響を及ぼすAldrichフミン質性の溶存性有機物は分子量数千から数万の分布を持つフミン酸レベルのものであり、その存在量も影響因子の一つである。
- (4) 塩類阻止性能が99%以上の膜を用いた場合の内分泌攪乱物質阻止率は、単独の系においても95%以上と比較的高い値を示し、下水2次処理水に添加した場合には阻止率に顕著な差は見られなかった。一方塩類阻止性能が50%程度の膜を用いた場合は下水2次処理水による影響は見られなかった。

なお、本研究の一部は文部科学省産学連携プロジェクト「地域産業創生型有害物質新制御システムの開発に関する研究」の助成により東レ(株)との共同研究により行った。

参考文献

- 1) 川合真一郎: 内分泌攪乱物質の生体影響, 内分泌攪乱物質研究の最前線, 季刊化学総説, No. 50, 32-54, 2001.
- 2) Y. KISO, T. KON, T. KITAO and K. NISHIMURA: Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes, J. Memb. Sci., 171, 229-237, 2000.
- 3) 鈴木拓也, 福土憲一: ナノろ過膜による微量化学物質の除去性に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol. 40, 247-255, 2003.
- 4) H. Ozaki, H. Li; Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, Water research, Vol. 36, 123-130, 2002.
- 5) H. OZAKI, N. IKEJIMA, S. MATSUI, Y. TERASHIMA, S. TAKEDA, I. TARI, and H. Li: The Role of Membrane ζ -Potential in Solute Rejection by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, Wat. Sci. Tech.: Water Supply, Vol. 2, No. 5-6, 321-328, 2002.
- 6) R.P. Austin, A.M. Davis and C.N. Manners: Partitioning of ionizing molecules between aqueous buffers and phospholipid vesicles, J. Pharm. Sci., 84, 1180-1183, 1995.
- 7) J.-M. Bollag: Decontaminating soil with enzymes, Environ. Sci. Tech., 26, 1876-1881, 1992.
- 8) J. Dec and J.-M. Bollag: Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidate coupling, Environ. Sci. Tech., 28, 484-490, 1994.
- 9) K. Morimoto, K. Tatsumi, and K. Kuroda: Peroxidase catalyzed co-polymerization of Pentachlorophenol and a

potential humic precursor, *Soil. Biol. Biochem.*, 45, 308-311, 2000.

10) M. Fukushima, K. Tatsumi, and K. Morimoto: Fate of aniline after the degradation by photo-Fenton reaction in aqueous solution containing iron(III) and humic acid, *Environ. Sci. Tech.*, 34, 2006-2013, 2000.

11) M. Fukushima and K. Tatsumi: Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 1771-1778, 2001.

12) Charles A. Staples, Philip B. Dorn, Gray M. Klecka, Sondra T O'Block and Lynne R. Harris, A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol : A, *Chemosphere*, Vol.36, No.10, pp.2149~2173, 1998

13) Lipnick, R. L., Bickings, C. K., Johanson, D. E., and Eastmond, D. A.: Comparison of quantitative structure activity relationship predictions with fish toxicity screening data for 110 phenols. *ASTM Spec. Publ.* 891, 153-176, 1986

14) 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 VII-087, 2003.