

(33) 低圧逆浸透膜による医薬品類及び身体 ケア製品由来物質 (PPCPs) の 分離特性と影響因子

尾崎 博明^{1*}・池嶋 規人²・深見 晃司³・児戸 睦尚⁴・松井 三郎²

¹大阪産業大学工学部都市創造工学科 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3-1-1)

²京都大学大学院地球環境学堂 (〒606-8501京都市左京区吉田本町)

³大鉄工業株式会社 (〒532-8532 大阪市淀川区宮原4-4-44)

⁴不動テトラ株式会社 (〒103-8543 東京都中央区日本橋小網町6-1)

* E-mail: ozaki@ce.osaka-sandai.ac.jp

近年、各種の医薬品類及び抗菌剤のような日常生活に密接な残留性有機化合物の環境中への排出が問題となり、水系生態系や生体などを与える悪影響が懸念されている。本研究では、これらの物質の低圧逆浸透膜による除去を試み、分離特性を明らかにした。比較的塩阻止能が低い低圧逆浸透膜では、非解離性溶質の阻止では溶質分子の大きさが、また解離性溶質の阻止では膜との電気的作用が支配因子となった。この場合、溶質の解離度が50%以上の場合に80%を超える高い阻止率を示した。塩阻止能が高い低圧逆浸透膜では、いずれの物質も90%程度以上が阻止されたが、過フッ素化合物についてはその分子構造に起因して阻止率が低下した。また、極性の低い物質では溶質の疎水性(log Kow)が阻止率に影響を及ぼす可能性があることを示唆する結果を得た。

Key Words : low pressure reverse osmosis, pharmaceuticals, PPCPs, bactericides, perfluorochemicals

1. はじめに

近年、下水処理場や河川、海洋などから医薬品類及び身体ケア製品由来物質 (Pharmaceuticals and Personal Care Products : PPCPs) などの汚染物質が検出され、飲料水資源の安全や水系生態系、生体などを与える悪影響が懸念されている¹⁾²⁾³⁾。例えば医薬品由来物質は、神経用薬、抗菌薬や抗生物質など多種多様であるが、家庭や病院から未規制のまま排出され、一部は分解等の作用を受けるものの、水系では多くは下水処理場を経て、あるいは直接に自然界に排出されている。医薬品由来物質は比較的親水性のものが多いために水中に存在しやすく、また生分解性が少ないために環境中に残留しやすい性質をもっている。身体ケア製品由来物質としては、ハンドソープ (抗菌石鹸) などに日常的に用いられている家庭用抗菌剤としての TOC (triclocarban) や TCS (triclosan) 等がある。ともに生体に対して生理活性⁴⁾があり、低濃度の慢性的な暴露による生態系への影響や薬剤耐性が懸

念され、TOC については発がん性や催奇性への影響も報告されている⁵⁾。U.S.A では TOC の大部分が下水処理場の活性汚泥処理により水から除去されたものの、汚泥中に移行した TOC は嫌気性消化でも分解せず数千倍に濃縮され、土壌改良剤や肥料などのリサイクル品で持ち出されて土壌への汚染を拡大している現状が報告されている⁶⁾。また、PPCPs の範疇ではないが、日用品 (CCPs ; Common Consumer Products) 由来物質として過フッ素化合物 (PFCs ; perfluorochemicals) がある。PFCs は保護コーティング剤などの多くの用途に用いられ、その一部は環境中あるいは生物体内で変換され、さらに安定な物質としての PFOS (perfluorooctane sulfonate) や PFOA (perfluorooctanoic acid) が生成される。また、PFOS や PFOA 自体も工業製品として多様に利用されてきている。これらの物質は環境中で極めて難分解性で生物蓄積性が高く、人間への高いリスクが懸念されている。PFOS とその類縁化合物については近々に POPs 条約の追加項目とされる予定であり、対応が急がれている。

上記の物質はいずれも工場のみならず、一般家庭や病院など日常的な場所から排出されることに大きな特徴がある。また難分解性のものが多く、PFOSやTCCのように通常の方法では極めて分解しにくいものも多い。このような物質をどのように除去、分解するかについては、医薬品類の一部を除きほとんど知見がないといってもよい状況にある。PFOSやPFOAが下水処理場で蓄積するとの報告⁷⁾があるように、下・排水や浄水の分野でも早晚対応が急がれることになるかと予想される。

いくつかの除去技術が予想される中で、下・排水や浄水などの多くの分野で現に使われている効率的な方法として膜分離法がある。今後も膜分離法の利用は拡大すると考えられるが、上記のような物質については十分な知見がない。膜分離法のこれら物質への適用性を明らかにし、より効率的な分離操作法が開発されれば実用上も大きな意義があると考えられる。著者^{8,9)}らは従来、低圧逆浸透膜を対象として多くの微量汚染の分離を試み、有機物については、溶質の分子量やイオン性、膜電位などが溶質阻止の主な支配因子であることを示してきた。また、浦瀬¹⁰⁾も医薬品の分離について先駆的に同様な検討を行っている。低圧逆浸透膜は通常の逆浸透膜と比較して低圧下で高い水透過性があり、逆浸透膜ほどではないが高い溶質阻止能を有することから、著者らは低圧逆浸透法を膜法の中でも実用的な手法として注目している。

本研究では、下水処理場で処理が難しいとされている医薬品類や抗菌剤などのPPCPs、さらにはCCPsとしての過フッ素化合物など18種の物質を対象に2種の低圧逆浸透膜（公称のそれぞれのNaCl阻止率55.0%と99.5%）による分離を行い、その分離特性を明らかにした。また、低圧逆浸透膜による溶質分離機構は複雑であり、得られた膜分離試験結果に基づいて、膜によるふるい作用のみでなく、溶質のpKaに関連する解離度、溶質の疎水性に関わるlog Kowや双極子モーメントの溶質阻止に及ぼす影響など、溶質の膜分離機構について考究した。

2 実験材料と実験方法

(1) 対象物質

実験に用いた供試物質をそれらの主な性質及び用途とともに表-1に示す。これらの物質は、Crotamiton(CTT)等の医薬品由来物質(表-1のNo.①～⑬)、Triclosan(TCS, No.⑭)やTriclocarban(TCC, No.⑮)等の身体ケア製品由来物質のほか、混虫忌避剤(DEET, No.⑯)、有機フッ素化合物であるPFOA(No.⑰)とPFOS(No.⑱)である。医薬品由来物質については、生産量や使用量が多く、また下水処理場で処理が難しいとされているものを中心に選

定した。なお、No.⑤～No.⑬の医薬品由来物質については、浦瀬¹⁰⁾も廃棄物処分場浸出水をバックグラウンドとするナノろ過膜による分離について報告している。

(2) 使用膜

本研究では、透過フラックスおよび溶質阻止性能が比較的大きなものを基準として、ポリアミド系のナノろ過膜あるいは低圧逆浸透膜であるUTC-60及びUTC-70U(東レ㈱製)を用いた。それぞれの公称NaCl除去率は55.0%と99.5%である。

(3) 実験装置と方法

供試試料のNo.①～No.⑱(過フッ素化合物以外)の実験では、膜分離装置としてRUM-2(日東電工㈱製)を用いた。装置の概要を図-1に示す。この装置は原水槽部分、膜モジュールとポンプ、チューブによるネットワーク部分の3要素部分からなっている。膜モジュールにはテストセルC-10T(日東電工㈱製)を用いた。C-10T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ろ過方式を採用しており、膜モジュール内の薄層を通過する原水の一部分が圧力に応じて膜を透過する。C-10Tのセル幅は80mm、長さは210mm、高さが82mm、有効膜面積は60cm²である。操作圧力は0.3MPa、クロスフロー流量は1.20L/minに設定し、この圧力での純水透過フラックスは17.7L/m²・hr(UTC-70U)と21.4L/m²・hr(UTC-60)であった。原水槽に入れる試料は、極少量のメタノールに一度溶解させた後に超純水に溶解させ、TCCは0.1mg/L、TCS、NP、NPXは1mg/L、その他の物質は10mg/Lの濃度となるように調整した。濃度を比較的高くしたのは、供試物質の膜分離挙動を明らかにすることが本研究の目的であることと、ろ過水中の供試物質濃度の分析を考慮したことによる。実験は2～5時間継続し、原水槽と透過液中の試料濃度(CとCo)を随時測定して、計算した阻止率R(%)=(1-C/Co)×100がほぼ一定となった時点の値をその物質の阻止率

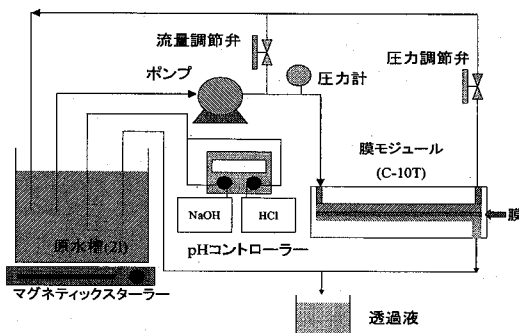


図-1 膜分離装置概要図

表-1 対象物質の主な性質

物質名 略表記	Crotamiton ① CTT	Phenacetin ② PCN	Sulpiride ③ SPD	metoclopramide ④ MCP
構造式				
分子式	$C_{13}H_{17}NO$	$C_{10}H_{13}NO_2$	$C_{15}H_{23}N_3O_4S$	$C_{14}H_{22}ClN_3O_2$
分子量	203.28	179.22	341.4	299.8
解離定数(pKa)	—	—	9.12	9.27
logKow	3.1	1.63	0.57	2.62
主な用途	鎮痛、鎮痒、収れん、消炎剤	解熱鎮痛剤	精神神経剤	消化器官用薬
物質名 略表記	Naproxen ⑤ NPX	Clofbric Acid ⑥ CA	Diclofenac ⑦ DCF	Carbamazepine ⑧ CBZ
構造式				
分子式	$C_{14}H_{14}O_3$	$C_{10}H_{11}ClO_3$	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{15}H_{12}N_2O$
分子量	230.26	214.65	296.15	236.27
解離定数(pKa)	4.84	3.18	4.18	—
logKow	4.84	3.18	2.57	2.45
主な用途	解熱鎮痛抗炎症剤	高脂血症薬の代謝物	解熱鎮痛抗炎症剤	抗癲癇剤
物質名 略表記	Gemfibrozil ⑨ GFZ	Ibuprofen ⑩ IBP	Indomethacin ⑪ IDM	Ketoprofen ⑫ KEP
構造式				
分子式	$C_{15}H_{12}O_3$	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{19}H_{16}ClNO_4$	$C_{16}H_{14}O_3$
分子量	250.33	206.28	357.79	254.28
解離定数(pKa)	4.75	4.41	3.96	4.23
logKow	4.75	3.97	4.27	3.12
主な用途	鎮痛剤	解熱鎮痛抗炎症剤	解熱鎮痛抗炎症剤	解熱鎮痛抗炎症剤
物質名 略表記	Propyphenazone ⑬ PPZ	Triclosan ⑭ TCS	Triclocarban ⑮ TCC	N,N-diethyl-3-methylbenzamide ⑯ DEET
構造式				
分子式	$C_{14}H_{18}NO_2O$	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	$C_{13}H_9Cl_3N_2O$	$C_{12}H_{17}NO$
分子量	230.31	289.54	315.58	191.28
解離定数(pKa)	—	8.14	—	—
logKow	2.05	5.11	5.74	1.96
主な用途	鎮痛剤	殺菌防腐剤	殺菌防腐剤	滅菌防腐剤
物質名 略表記	Perfluorooctanoate acid ⑰ PFOA	Perfluorooctan sulfonate ⑱ PFOS		
構造式				
分子式	$C_8HF_{15}O_2$	$C_8HF_{17}O_3S$		
分子量	414.07	500.13		
解離定数(pKa)	—※	—※		
logKow	—※	—※		
主な用途	撥水剤、難燃剤の原料	撥水剤、難燃剤の原料	※界面活性作用のため測定データなし	

とした。試料液の温度は風冷により $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に保った。また、試料の攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。試料溶液の pH は、pH コントローラー (FC2000, 東京理化器械㈱製) を用いて 0.01N NaOH 水溶液と 0.01N HCl 水溶液により所定値 ± 0.05 の範囲に保った。

過フッ素化合物 (PFOA と PFOS) の実験には、回分式膜分離装置 C-70B (日東電工㈱製, 容量: 0.35L, 有効膜面積: 32cm^2) を用いた。各過フッ素化合物を 1mg/L に溶解させたものを所定の pH 領域に調整し、この試料水を印加圧力 0.3MPa で透過させた。透過液は加圧開始後の透過量が $100 \sim 200\text{ml}$ のものを採取し、分析に供した。

(4) 分析方法

供試物質のうち、TCC, PFOA 及び PFOS の濃度は LC/MS/MS (QTRAP-3200・アプライトバイオシステムズ㈱製) により、その他の物質は分光蛍光光度計 (FP-6300, 日本分光㈱製), 吸光光度計 (UV-160A, 島津製作所㈱製) により測定した。

3. 実験結果と考察

(1) 医薬品類及び身体ケア製品 (PPCPs) の阻止率

(a) 非解離性物質

各種 PPCPs のうち、非解離性物質である Phenacetin (PCN), N,N-Diethyl-3-methylbenzamide (DEET), Crotamiton (CTT), Propyphenazone (PPZ), Carbamazepine (CBZ) の溶液についての UTC-60 による阻止率と溶液 pH との関係を図-2 に、また UTC-70U による同結果を図-3 に示す。図中の凡例は左から右に分子量の大きさに並べている。

図-2 と図-3 より、本研究で実験を行った範囲では、解離しない物質の阻止率はいずれの膜でも pH 依存性を示さなかった。これらの物質は解離する官能基をもたないことから負に帯電している膜⁹⁾との間に電氣的作用が働かず、膜によるふるい作用による分離が除去の影響因子となったためと考えられる。とくに UTC-70U では膜の分画分子量が小さいためにいずれの溶質も 80% 程度以上が阻止された。一方、UTC-60 では、PCN の阻止率が

20% 程度以下であるように、分子量が小さい物質の阻止率が低い傾向があったが、その傾向からはずれる例もみられる。例えば、CBZ と PPZ の阻止率を比較すると、分子量の大きな CBZ の方が低い阻止率を示している。非解離性物質の阻止率に対し分子量は重要なパラメータであるが、これだけで説明することはできない。分子量以外に分子のサイズを表す指標として Kiso¹⁰⁾らは分子幅 (Molecular Width) を提案している。分子幅は分子の長径に垂直な面への分子の投影像の長方形近似サイズの一边の長さを表し、特に分子量の大きな分子では分子量の割には分子サイズがあまり大きくない分子も存在することが示されている¹⁰⁾。

著者ら⁹⁾はいくつかの有機化合物について分子幅の影響について検討し、阻止率は分子幅により一定程度説明できることを見出した。しかしながら、本研究で取り扱った解離性の低い PPCPs については、図には示していないが分子幅は阻止率と有意な関係はなく、浦瀬ら¹⁰⁾による「分子幅指標はあまり良い相関を与えない」との結果と一致した。PPCPs については後述するように溶質の疎水性や極性なども考慮する必要があると考えられる。

(b) 解離性物質

解離性物質の UTC-60 による膜分離結果として、水酸基をもつ TCS 及びアミノ基をもつ MCP と SPD の阻止率の pH 依存性を図-4 に示す。一方、電解質溶液として NaCl 溶液を用いる流動電位法により使用膜のゼータ電位を測定したところ、同電位は低 pH 領域では正の値であるが、実測の電荷ゼロ点 (ZPC) (UTC-70U: 3.56, UTC-60: 2.79) よりも pH が高くなると負の値に反転し、さらに低下した後、アルカリ領域では緩やかに減少した。この結果は既報⁹⁾のものと同じ傾向であった。図-4 より TCS の阻止率は pH とともに上昇した。TCS の pKa は 7.80 であり、pH 3 から TCS の pKa 付近までは溶質が非解離状態であるために溶質分離の支配因子がサイズによる排除のみであることから低阻止率にとどまった。一方、pH 10 においてはサイズによる排除以外にも解離した溶質と負に帯電した膜との間に電氣的反発力が作用したことにより、阻止率が上昇したものと考えられる。MCP と SPD の阻止率

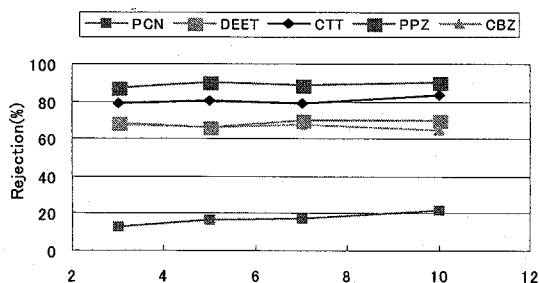


図-2 非解離性 PPCPs 阻止率の pH 依存性 (UTC-60)

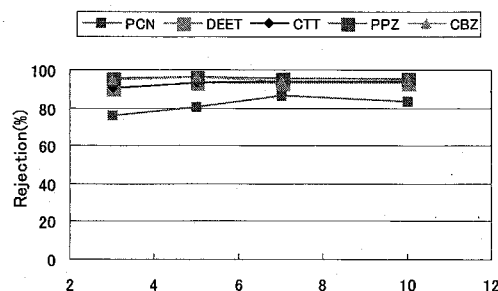


図-3 非解離性 PPCPs 阻止率の pH 依存性 (UTC-70U)

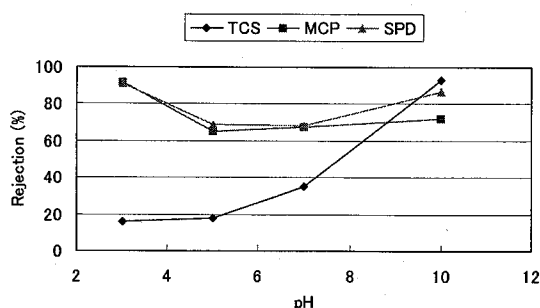


図-4 解離する官能基を持つ PPCPs 阻止率の pH 依存性 (UTC-60)

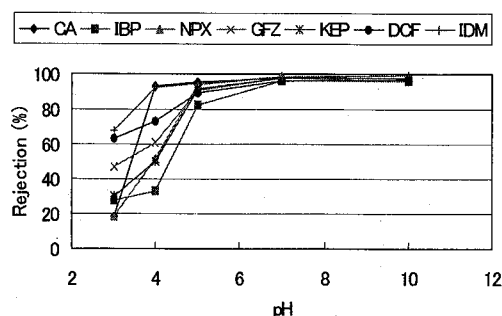


図-5 カルボキシル基を持つ酸性医薬品阻止率の pH 依存性 (UTC-60)

は、pH 3 で他と比べて高い値を示した。さらに、SPD の阻止率は pH 10 で再び上昇する傾向にあった。MCP、SPD はアミノ基をもっており、pH3 において水素イオンが付加するため正に帯電し、この帯電した物質が対イオンである Cl^- とともに分離されるため、阻止率が高い値を示したと考えられる。UTC-60 の ZPC は上述の実測値では 2.79 であるが、図-4 の結果から類推すると当実験での膜の ZPC は溶液特性に影響され 3.0 以上と若干高くなった可能性が高い。

また、SPD の pKa 値は 9.12 であることから、SPD の阻止率が pH 10 で上昇したのは SPD の解離に伴い電氣的反発力が生じたためであると考えられる。なお、上記物質の UTC-70U による分離ではいずれも 80%以上の阻止率が得られ、図-4 と同様な阻止率の傾向がみられたものの顕著ではなかった。

カルボキシル基をもつ物質の阻止率の pH 依存性を図-5 に示す。これらの阻止率はいずれも pH 7 以上で約 95%以上と高い値を示した。また、pH 3 における阻止

率が他の pH 条件の場合と比較して大幅に低下するという結果が得られた。これらの物質はいずれも分子構造内にカルボキシル基を含んでおり、 pKa 値が 4.5 以下であることから、pH 7 以上の溶質の大半が解離している状態においては分子のサイズによる排除だけではなく、

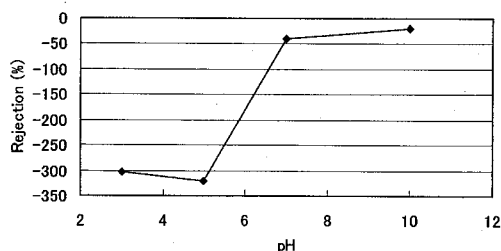


図-6 TCC 阻止去率の pH 依存性 (UTC-60, 原液初期濃度 $100 \mu\text{g/L}$)

負に帯電している同膜との間に電氣的反発力が働いたために高い阻止率を示したものと考えられる。これに対し、pH 3 においては溶質の大部分が非解離状態であり、溶質と膜との間に電氣的反発力が働かないことから、分離における影響因子は分子のサイズによる排除のみであり、膜孔径よりも小さな溶質は透過してしまったために阻止率が低くなったものと考えられる。

著者らは UTC-60 をはじめとする数種の膜のゼータ位を流動電位法により実測するとともに、4-Nonyl Phenol, 17β -estradiol, Diethyl phthalate, 2,4-Dichlorophenol 等の多くの解離性物質の低圧逆浸透膜による阻止率が、これらの物質の解離状態と膜電位に支配されることを明らかにしてきた⁹⁾。図-4 及び図-5 の結果はそれを支持するものとなっている。なお、図-5 のカルボキシル基を有する医薬品由来物質については、浦瀬ら¹⁰⁾も同様の傾向を示す結果を得ている。

また、UTC-70U (分画分子量 200 程度)を用いて PPCPs の分離実験を行った結果は UTC-60 (分画分子量 330~350 程度)と同様の物質阻止傾向を示したが、PPCPs の分子量に関わらず 80%を超える阻止率を示していた。これは、実験を行った物質の分子のサイズが UTC-70U の分画分子量より大きいために膜を通過できないという物理的な阻止作用が溶質分離における影響因子として大きな役割を果たしているためと考えられる。

図-6 に Tricrocarban (TCC) の阻止率の pH 依存性を示す。TCC の阻止率は pH 3~10 の範囲で負の値を示した。TCC の原液初期濃度が $100 \mu\text{g/L}$ であったのに対し平衡状態においては原液、透過液のいずれも数 $\mu\text{g/L}$ 程度の濃度であったことから、TCC の大半は膜に吸着、蓄積され、この蓄積された TCC の一部が膜から再溶出したことにより透過液側の濃度が原液側よりも高くなり、負の阻止率を示したものと考えられる。TCC は「1.はじめに」の項でも述べたように汚泥などの固相に極めて吸着しやすく、膜分離でもこのような TCC の特性に注意する必要がある。なお、UTC-70U により TCC の分離実験を行った結果、い

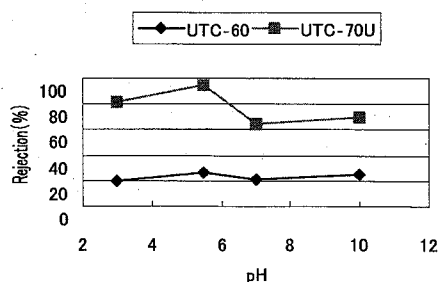


図-7 PFOA 除去率の pH 依存性 (1mg/L)

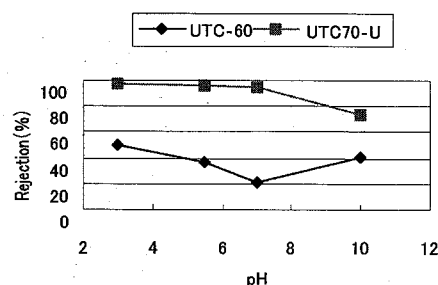


図-8 PFOS 除去率の pH 依存性 (1mg/L)

ずれの pH 領域でも透過液濃度がほとんどの場合で検出限界値以下となった。TCC の分子量が 315 程度と大きいことによると考えられるが、同様に膜への吸着について考慮の必要があると考えられる。

(2) 過フッ素化合物 (PFOA、PFOS) の阻止率

図-7 に perfluorooctanoic acid (PFOA) 阻止率の pH 依存性を、図-8 に perfluorooctan sulfonate (PFOS) 阻止率の pH 依存性を示す。実験に先立ち、膜分離装置に加圧を行わないで 24 時間試料水の攪拌のみを行ったが、いずれの化合物も膜に対する収着は確認されなかった。図-7 と図-8 より、PFOA と PFOS の阻止率は pH とともに若干の変動があるが、有意な関連性は見出せず、今回実験を行った範囲では溶質の解離の影響はあまり認められなかった。UTC-60 を用いた場合にはいずれの物質の阻止率も 50% 以下の値であり、PFOA より PFOS の阻止率が高かった。UTC-70U を用いた場合は 60%~100% 近い阻止率を示し、UTC60 と同様に PFOS の阻止率が高い傾向がある。これは PFOS の分子量の方が大きいことと対応している。

PFOA の分子量が 400 以上、PFOS のそれは 500 程度であり、いずれの物質も分画分子量を上回っているにもかかわらず除去率の大半が 90% 以下の値を示した。PFOA と PFOS は、ともに直鎖状の骨格をもっており、また、フッ素原子の半径は比較的小さく、フッ素置換数が増加すると共に C-F 結合距離が短縮されることから、これらの

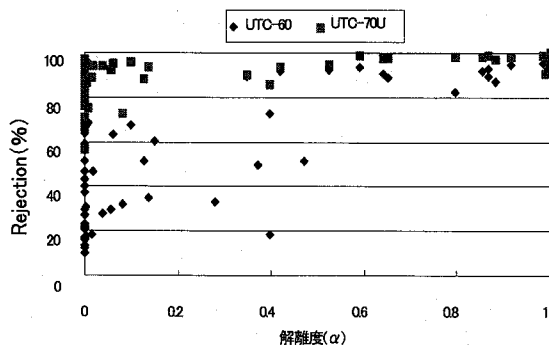


図-9 解離度と溶質阻止率との関係

物質の分子量は大きいものの分子長 (Molecular Length) がかなり長く、分子幅 (Molecular Width) の値が極端に小さい形状をしていると考えられる。このため、これらの物質は容易に膜孔を通り抜けてしまい除去率が低い値を示したものと考えられる。

以上のように、大きな分子量をもつ化合物でも直鎖上の場合には膜を通過しやすく、高い阻止率を得るためには分画分子量がより小さな膜を選択する必要があることがわかった。

(3) 阻止率に及ぼす溶質解離度の影響

PPCPs の阻止率は、著者らが従来取扱ってきた 17β-estradiol などの内分泌攪乱物質と称せられてきた物質と同様に、溶質の分子量や溶液 pH に依存することがわかった。図-9 に UTC-60 および UTC-70U を用いた場合の、PPCPs 等の解離度と阻止率との関係を示す。同図には PPCPs と同様の挙動をするという観点から、著者ら¹³⁾による既発表の微量汚染物質 (2,4-Dichlorophenol, 4-Nonylphenol, Bisphenol A, 17-βestradiol 等) に関するデータが含まれている。なお、溶質の解離度 α は、以下に示す Henderson-Hasselbach の式¹⁴⁾により計算を行った。また、pKa 値は scientific database (SciFinder Scholar) や文献値¹⁵⁾から引用した。

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pKa - pH)}} \quad (1)$$

図-9 の結果より、UTC-60 を用いた場合は α と除去率との間に直接的な相関は見られなかったものの、いずれの物質の結果においても溶質の解離度が 50% 以上、すなわち溶液 pH が溶質の pKa 値より大きな場合には 80% を越える高い阻止率を示していた。これは解離した溶質と負に帯電した膜との間に電氣的反発力が働いたため、解離した溶質が膜面を透過できなくなったために起こったものと考えられる。また、UTC-70U については α の値に関わらず 90% 以上の阻止率を示しており、溶質の解離、非

解離は溶質阻止における支配的な影響因子とはいえなかった。

本実験で使用した PPCPs 等の分子量は 200～300 程度であり、使用した膜の分画分子量はそれぞれ UTC-60 が 330～350 程度、UTC-70U が 200 程度とされていることから、溶液 pH と溶質の pKa 値、解離度は、分画分子量以下の分子量をもつ物質の阻止を決定する重要な因子であるといえる。

(4) 溶質の疎水性が溶質阻止に及ぼす影響

低圧逆浸透膜における溶質阻止を支配する因子は複雑であり、従来は膜による分子ふるい作用のような明確に溶質阻止と関連づけられるもの以外の支配因子については、「膜と溶質の親和性」という不明確な表現が使われる場合が多かった。この親和性を具現するものの1つとして溶質の疎水性があり、オクタノール/水分配係数 (log Kow) が指標としてよく用いられる。

図-10 に pH 3 における実験で得られた各種 PPCPs 等の log Kow 値と UTC-60 による阻止率との関係を示す。同図では特異な挙動を示す TCC のデータを省くとともに、4 以上の log Kow のデータを補強する意味で、17 β -estradiol (log Kow : 4.13) と 4-Nonylphenol (log Kow : 5.59) のデータを加えてある。なお、log Kow の値 (表-1) は Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software Ver.8.14 for Solaris を用いて計算した。

極性の比較的低い (Dipole Moment < 1.0 debye) 物質は log Kow の値が大きくなるにしたがって阻止率が低くなる傾向にあったが、極性の高い物質では顕著な関係は認められなかった。極性の低い物質は極性の高い物質と比較して膜に対する収着性が強く、また log Kow 値が大きくなるほど疎水性相互作用により膜に蓄積される事が考えられる。この現象と阻止率の低下については不明な点が多く、今後、溶質の膜への収着の観点からさらに検討する必要がある。

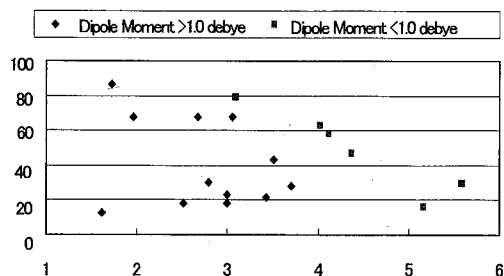


図-10 阻止率と log Kow の関係 (pH 3, UTC-60)

4. 結論

微量汚染物質分離法として近年注目を集めている低圧逆浸透法により、医薬品類及び身体ケア製品 (PPCPs) 由来物質を主な溶質とする膜分離実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 比較的塩阻止能が低い低圧逆浸透膜 (UTC-60、公称の NaCl 阻止率 55%) による非解離性の医薬品類の阻止率は溶液 pH に依存せず、おおむね分子量が大きくなると阻止率が高くなる傾向にあったが、分子量だけでは説明できない事例がみられた。

(2) トリクロサン (TCS) など解離性 PPCPs の UTC-60 による分離では、官能基の種類に応じて阻止率は pKa 値とも対応しながら pH 依存性を示した。すなわち、水酸基をもつ溶質の阻止率は pKa 値付近以上で pH とともに上昇し、アミノ基をもつ場合は逆に低下した。このような挙動は膜と溶質間の電氣的相互作用によると考えられた。

(3) 比較的塩阻止能が高い低圧逆浸透膜 (UTC-70U、公称の NaCl 阻止率 99.5%) では、溶質の解離、非解離の状態に関わらず 90% 程度以上の阻止率となり、対象物質の分子量が 200 以上であることから分子のサイズが阻止の支配因子であった。

(4) UTC-60 によるトリクロカルバン (TCC) の分離では、負の阻止率を示した。TCC が極めて膜に収着されやすく、膜に蓄積された後に溶出したためと考えられた。また、過フッ素化合物である PFOS と PFOA の分離ではいずれの膜でも、PPCPs の結果と比較して特に PFOA について低い阻止率となった。これらの化合物の分子量は 400～500 程度と大きいものの分子構造が直鎖状であることに起因すると考えられた。

(5) 上記 (2) の結果により溶質の解離度が阻止率に関連していることから、溶質の解離度と阻止率について整理したところ、UTC-60 による分離では、溶質の解離度が 50% 以上、すなわち溶液 pH が溶質の pKa 値より大きな場合に 80% を越える高い阻止率を示すことを見出した。

(6) 極性の低い溶質については log Kow が大きくなるほど阻止率が低下し、膜への収着、蓄積に起因することを示唆する結果を得た。この点については今後さらに検討を行う必要がある。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、京都大学工学研究科付属流域圏総合環境質研究センター 清水芳久教授に多くのご助言をいただきました。記して謝意を表します。

なお、本研究の一部は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業「社会連携推進事業」(平成19年度～平成23年度)の一環として行ったものである。

参考文献

- 1) Christensen F. : Pharmaceuticals in the environmental human risk?, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 28, pp. 212-221, 1998.
- 2) Jørgensen S.E. and Sørensen H.: Drugs in the environment, *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 691-699, 2000.
- 3) Ashton D, Hilton M. and Thomas K.V.: Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams on the United Kingdom, *Science of the Total Environment*, Vol. 333, pp. 167-184, 2004.
- 4) Braoudaki M. and Hilton A.C.: Low level of cross-resistance between triclosan and antibiotics in *Escherichia coli* K-12 and *E. coli* 055 compared to *E. coli* 0157, *FEMS Microbiology Letters*, Vol. 235, No. 2, pp. 305-309, 2004.
- 5) Halden R.U. and Paull D.H.: Co-Occurrence of triclocarban and triclosan in U.S. water resources, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No. 6, pp. 1420-1426, 2005.
- 6) Heidler J., Sapkota A. and Halden R.U. : Partitioning, persistence, and accumulation in digested sludge of the topical antiseptic triclocarban during wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 11, pp. 3634-3639, 2006.
- 7) 野添宗, 藤井滋穂, 田中周平, 田中宏明, 山下尚之: 残留性有機フッ素化合物 PFOS, PFOA の下水処理場における挙動調査, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 105-111, 2006.
- 8) Ozaki H. and Huaifang L.: Rejection of organic compounds by ultra low pressure reverse osmosis membrane filtration, *Water Research*, Vol. 36, No. 1, pp. 123-130, 2002.
- 9) Ozaki H., Ikejima N., Matsui S., Terashima Y., Takeda S., Tari I. and Huaifang L.: Rejection of micropollutants by membrane filtration *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol. 2, No. 5-6, pp. 321-328, 2003.
- 10) 浦瀬太郎, 佐藤孝太: ナノろ過膜による医薬品の阻止特性, 水環境学会誌, Vol. 28, No. 11, pp. 657-662, 2005.
- 11) Kiso Y., Sugiura Y., Kitao T., and Nishimura K.: Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, *J. of Membrane Science*, Vol. 192, pp. 1-10, 2001.
- 12) 宮下建一郎, 浦瀬太郎: 細孔径分布を加味したナノろ過膜の阻止性能の予測, 第 38 回環境工学研究フォーラム講演集, pp. 76-78, 2001.
- 13) Ozaki H.: Development of membrane technology ; Rejection of micropollutants , *Proc. of 3rd International Conference on Advance in Strategic Technologies*, pp. 87-99, 2003.
- 14) Braeken L., Bettens B., Boussu K., Meeren P. V., Cocquyt J., Vermant J. and Bruggen B. V. : Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, Vol. 279, No. 1-2, pp. 311-319, 2006.

(2007.05.25 受付)

Rejection of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane

Hiroaki OZAKI¹, Norihito IKEJIMA², Koji FUKAMI³,
Mutuhisa KOUTO⁴ and Saburou Matsui²

¹Dept. of Civil Engineering, Osaka Sangyo University

²Graduate School of Kyoto University

³Daitetsu Kogyo CO., LTD.

⁴Fudo Tetra Corporation

This paper aimed to elucidate retention characteristics of some pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by two polyamide low pressure reverse osmosis (LPRO) membranes at various dissociation degrees of the compounds. Feed solution pH did not have influence on rejections of undissociated PPCPs in the pH range of 3 to 10, whereas rejections of other dissociated PPCPs changed drastically with increasing pH especially with loose membrane (UTC-60). Rejections of the PPCPs were most likely governed by size exclusion and electrostatic exclusion, while size exclusion was presumably dominant especially with tight membrane (UTC-70U). However, rejections of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctan sulfonate (PFOS) were comparatively lower due to the long chain structure of compounds than those of PPCPs. It was also suggested that hydrophobicity of PPCPs molecules might play a role on their rejections by LPRO membranes.