

B-35 有機成分共存下におけるナノろ過による 微量汚染物質の除去特性

○鈴木 拓也^{1*}・大久保 直人¹・山崎 俊亮¹・福士 憲一¹

¹八戸工業大学 工学部 土木建築工学科 (〒031-8501青森県八戸市妙字大開88番1)

* E-mail: tsuzuki@hi-tech.ac.jp

1. はじめに

ナノろ過 (NF) 膜は、微量汚染物質や消毒副生成物前駆物質等の除去性に優れ、浄水の水質向上に大きく貢献する可能性を有しており、オゾン-生物活性炭処理の代替高度浄水処理法として実処理場への適用を目指し様々な検討が行われてきた^{1,2)}。しかし、我が国の浄水処理分野では採用実績が少ない。その原因として、造水コストが高くエネルギー消費も多いこと、水回収率や濃縮排水に関する課題および適用可能な原水に関するデータ不足などがあげられてきた。NF膜を高度浄水処理として普及するためには、汚濁の進んだ都市河川を原水とする高度浄水処理において十分に適用できることを評価することが重要である。NF膜による微量汚染物質の除去性については、これまで検討された例は多いが未知の部分が多い。現在の技術的到達点と今後の展望を踏まえ、NF膜の浄水処理への適用について改めて検討が必要と考える。そこで本研究では、ナノろ過における有機成分と微量汚染物質の競合について定容量回分式ろ過実験により検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験装置およびNF膜

図-1に、実験に使用した定容量回分式膜ろ過装置の構成を示す。本装置は、回分式膜ろ過装置に原水タンクを取り付け、窒素ガスにより原水タンクに圧力をかけることで、セル内の試料水を減少させることなくろ過をすることができる。セルの容積は220ml、膜面積は27.3cm² (直径5.9cm) である。本研究では、脱塩率55%のUTC-60(東レ株式会社)を使用した。分画分子量は数百から千程度である。膜材質は、ピペラジン架橋ポリアミドであり、負電荷が卓越した疎水性膜である。

操作圧力を0.35MPaに設定し、ろ過実験を行った。

ろ過水が220mL採取された時点で一度ろ過実験を終了し、原水、濃縮水およびろ過水を採取した。

(2) 対象物質および人工原水

本研究では、微量汚染物質として別のパイロットプラント実験の結果³⁾より除去率が低かった農薬7種類 (Atrazine, IBP, Thiobencarb, Fthalide, Flutolanil, Isoprotiolane, Mepronil) を選定した。試薬は、和光純薬工業㈱のものを使用した。

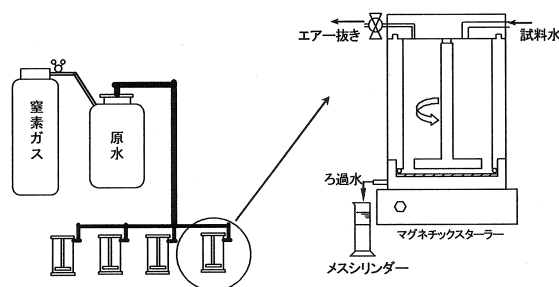


図-1 定容量回分式膜ろ過装置

表-1 人工原水 (河川水) 水質の一例

項 目	単 位	河川水 (新井田川)
pH	-	7.6
EC	μS/cm	190
DOC	mg/l	1.0
E260 (1cm セル)	l/cm	0.024
DOC/E260	mg/l・cm	40
総硬度	mg/l	53
硝酸態窒素	mg/l	1.2
硫酸イオン	mg/l	10.0

各農薬の原水濃度は1μg/lとした。人工原水として、純水、河川水（新井田川）、フミン物質分画（DAX-8抽出成分）および非フミン物質分画（DAX-8通過成分）を用いた。人工原水pHは7.0に調整した。

表-1に人工原水（河川水）水質の一例を示す。有機成分（フミン物質）は、国際腐植物質学会の推奨法に基づきDAX-8樹脂（スペルコ）を用い河川水から回収した。フミン物質分画は、DAX-8抽出成分（フミン物質）をDOC濃度が1mg/lになるように純水に添加し作成した。

(3) 農薬の分析および評価方法

農薬の分析は、上水試験法（2011）に準拠した固相抽出-GCMS法により行った。

除去率は、式（1）で求めた。本研究で示す除去率は、平衡状態に達したデータを平均したものである。

$$\text{除去率} = \left\{ 1 - \frac{2C_p}{C_o + C} \right\} \times 100 \dots (1)$$

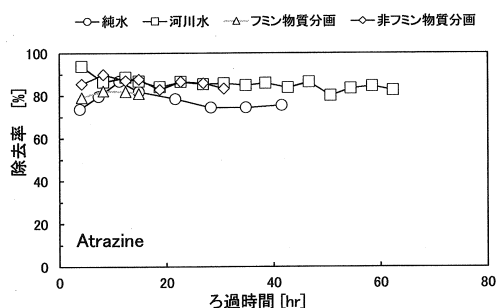


図-2(a) Atrazine の経時変化

ここで、 C_p : ろ過水平平均濃度[μg/l], C_o : 原水平平均濃度[μg/l], C : 濃縮水平平均濃度[μg/l]である。

3. 実験結果

(1) 除去率の経時変化

図-2(a)~(d)に、除去率の経時変化の一例を示す。

AtrazineおよびIsoprothiolaneは、純水よりも他の原水の方が除去率が高い傾向にあり、除去率もほぼ安定している。一方、ThiobencarbおよびFthalideは、時間の経過とともに除去率が低下している。これは、対象物質が疎水性のため、ろ過初期におけるNF膜への吸着等により見かけの除去率が高くなるためと考えられる。ろ過水量の増加とともに膜での吸着が平衡状態に達し、除去率は膜固有の値に漸近していくと考えられる。

純水と河川水の除去率を比較すると、河川水の方が平衡状態に達するのがやや早い。これは、河川水構成成分がNF膜に吸着したことにより、比較的早く平衡状態に達したためと考えられる。

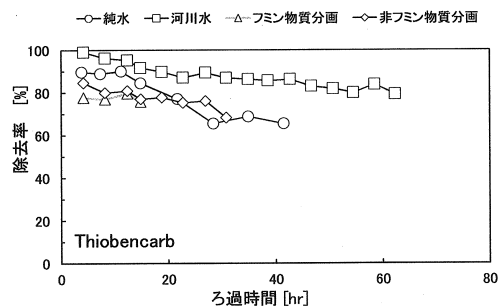


図-2(b) Thiobencarb の経時変化

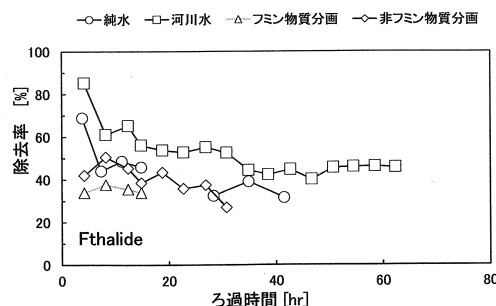


図-2(c) Fthalide の経時変化

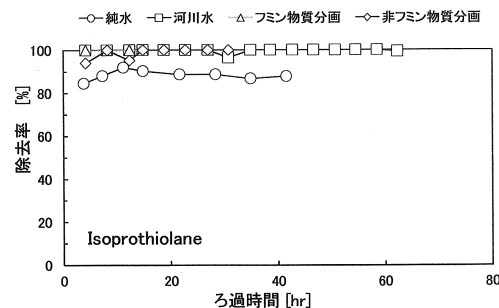


図-2(d) Isoprothiolane の経時変化

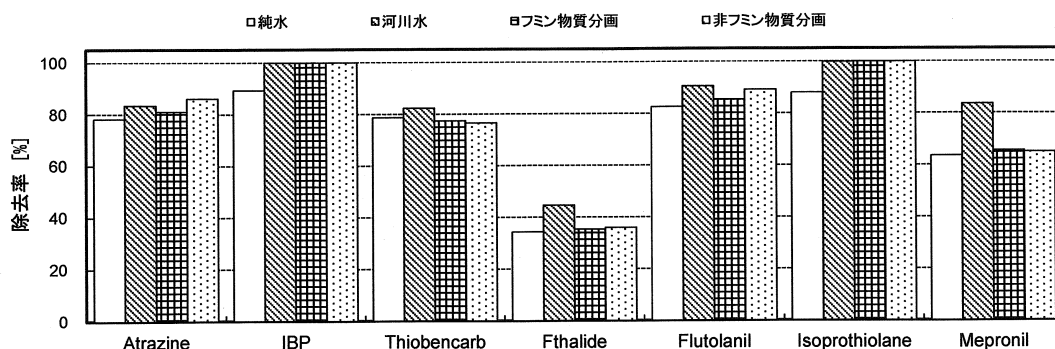


図-3 実験結果

(2) 除去率

図-3に、除去率をまとめたものを示す。上述したように、除去率は各実験において平衡に達したものを平均している。

各農薬の実験結果を要約すると、次のようになる。

- ・Atrazineは、純水やフミン物質分画が、河川水と非フミン物質で除去率がやや高くなっている。
- ・IBPでは、純水以外の原水条件で除去率100%と高い。
- ・Thiobencarbは、河川水の除去率が他の原水条件よりも除去率が高い。
- ・Fthalideは、Thiobencarbと同様に河川水の除去率が他の原水条件よりも除去率が高くなっている。全体として除去率が低くなっているのは、他の農薬よりも分子サイズが小さいためである。
- ・Flutolanilは、Atrazineと同様に純水やフミン物質分画が、河川水と非フミン物質で除去率がやや高くなった。
- ・Isoprothiolaneは、IBPと同様に純水以外の原水条件で除去率が10%程度高くなっている。これら2つの農薬成分の除去率が高いのは、分子サイズが比較的大きいことのほかに人工原水中の共存物質との相互作用によるものと考えられる。
- ・Mepronilは、Thiobencarbと同様に河川水の除去率が他の原水条件よりも除去率が高くなる傾向を示した。

Thiobencarb, FthalideおよびMepronilでは、河川水の除去率が高い傾向を示している。これらの対象物質は比較強い疎水性を有している。また、実験結果から、フミン物質および非フミン物質は、それぞれ単独での共存では今回対象とした農薬の除去性に影響を及ぼさないことがわかった。一方、河川水はフミン物質とそれ以外の様々な成分で構成されているため、これら河川水構成成分の共存がNF膜と疎水性農薬の相互作用に影響を及ぼしていることが明らかになった。具体的には、河川水構成成分のNF膜への吸着などにより、篩効果、静電的反発効

果あるいは分子間力に影響を及ぼしたと考えられる。詳細は今後検討する予定である。

4. まとめ

本研究では、ナノろ過における有機成分と微量汚染物質（農薬）の競合・共存関係を定容量回分式ろ過実験により検討を行った。

その結果、有機成分（フミン物質）および非フミン物質それぞれ単独での共存は、今回対象とした農薬の除去性に影響を及ぼさないことがわかった。

一方、河川水の実験において、比較強い疎水性の農薬については除去率が高くなることがわかった。これは、河川水構成成分の共存による相互作用が除去性に影響を及ぼしていることが考えられる。

参考文献

- 1) 鈴木拓也，富士憲一：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，第40巻，pp.247-255，2003。
- 2) 鈴木拓也，富士憲一：ナノろ過による微量化学物質の除去性能と高度処理への適用に関する研究，水道協会雑誌，Vol.74，No.12，pp.2-11，2005。
- 3) 王磊，富士憲一，佐藤敦久：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，第5号，pp.35-45，2000。