



# 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

2014 年 3 月

陳 霞明

# 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

指導教員 尾崎 博明 教授

大阪産業大学大学院工学研究科

博士後期課程環境開発工学専攻

09DT01 陳 霞明

## 目 次

### 第 1 章 序論

1.1 緒言	1
1.2 有機フッ素化合物について	2
1.3 膜分離法	6
1.3.1 各種の膜分離法	6
1.3.2 低圧逆浸透膜	7
1.3.3 低圧逆浸透膜による溶質分離に関する従来の研究	9
1.4 研究の目的及び概要	10

#### 参考文献

### 第 2 章 本研究に使用した膜と対象物質及び分析方法

2.1 本研究の実験に用いた低圧逆浸透膜	17
2.2 対象物質及び定量分析方法	18
2.2.1 本研究の実験に用いた有機フッ素化合物	18
2.2.2 有機フッ素化合物の定量分析方法	19

#### 参考文献

### 第 3 章 低圧逆浸透膜による有機フッ素化合物の分離

3.1 概説	24
3.2 実験装置及び方法	24
3.2.1 使用膜	24
3.2.2 実験装置及び操作	24
3.2.3 試料水の作製及び定量分析	27
3.3 実験結果及び考察	27
3.3.1 有機フッ素化合物の分離(pH 無調整)	27
3.3.2 除去率の pH 依存性	30
3.4 まとめ	33

#### 参考文献

## 第4章 低圧逆浸透膜分離における分子形状及びサイズの影響

4.1、概説	36
4.2 実験装置及び方法	36
4.2.1 使用膜	36
4.2.2 実験装置及び操作	36
4.2.3 試料水の作製及び分析方法	37
4.2.4 分子モデリング	38
4.3 実験結果及び考察	39
4.3.1 2種類のマーカー分子の分画特性及び分子形状の影響	39
4.3.2 PFCs 分離に及ぼす分子サイズの影響	41
4.4 まとめ	43

### 参考文献

## 第5章 低圧逆浸透膜分離における疎水性相互作用の影響

5.1 概説	46
5.2. 実験装置及び方法	47
5.2.1 使用膜	47
5.2.2 実験装置及び操作	47
(1) 分離及び膜面収着実験	47
(2) 各溶質の膜内拡散実験	47
(3) 収着性溶質の濃度調整実験	49
5.2.3 試料水の作製及び分析方法	49
5.3 結果及び考察	51
5.3.1 PFCs の膜面収着について	51
5.3.2 PFCs の膜内拡散について	53
5.3.3 膜内拡散係数、膜/水分配係数と除去率の関係	55
5.3.4 膜分離における溶質収着量の濃度依存性	57
5.3.5 溶液透過性の濃度影響	58
5.3.6 除去率の濃度影響	62

5.3.7 疎水性相互作用を含めた PFCs の分離機構に関する検討	64
5.4 まとめ	66
参考文献	

## 第 6 章 人工下水をバックグラウンドとした系における

### 有機フッ素化合物の分離実験

6.1 概説	70
6.2 実験装置及び方法	70
6.2.1 使用膜	70
6.2.2 実験装置及び操作	70
6.2.3 試料水の作製及び分析方法	71
6.3 実験結果及び考察	73
6.3.1 人工下水(TOC)の除去率	73
6.3.2 有機フッ素化合物分離に及ぼす共存物質の影響	73
6.4 まとめ	76
参考文献	

第 7 章 結論	79
----------	----

謝辞

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

水は人間の生命を維持するために不可欠であることはもちろんであるが、食料生産、産業、エネルギー、環境衛生といった多様な領域に関係しており、持続可能な社会の構築を考える上で不可欠な要素である。一方で、人間の生活をはじめ各種産業の発展と人口の増大とともに水の使用量は著しく増大している。そのため、水問題は 21 世紀の国際社会において最も重要な課題の一つとなっている。水資源を効率良く利用するためには、用水水質の管理基準及び排水規制の策定、また排・下水処理水の再利用のあり方を考えなければならない。人の健康維持のために、公共用水域に適用される水質環境基準が設けられているが、多種多様な化学物質が生産、利用されていることから新たな対応が課題となり、より高いレベルの水処理技術が求められている。

一方では、現代化学がもたらした化学物質である有機フッ素化合物(Perfluorinated compounds : PFCs)が、よく滑り、熱に強い性質を有する物質として、食物がこげつかないポットや鍋、汚れのつかない家具や敷物、撥水加工のレインコートをはじめ、飛行機、コンピュータから市販薬品・化粧品や家庭用クリーナーにいたるまで、多くの製品に使用されている。現代社会において PFCs は日常生活で使用される必要不可欠な化学物質であるが、使用後の環境影響についてはあまり注目されていなかった。しかしながら、近年の研究によると水道水及び人間の血液中に数 ng/L~ $\mu$ g/L 程度の低濃度 PFCs が存在することが明らかになっている<sup>1)~10)</sup>。PFCs は比較的水にも溶解し、さらに分解性が低いものが多いことから、飲用水資源の安全性や水系生態系などに与える影響を考えると、水系から確実に除去することが必要である。しかしながら、現在の排水処理(高度処理を含む)では、これらの物質を十分に除去できる技術は確立されておらず、経済的かつ効率的にこれを除去する新たな技術開発が緊要な課題となっている。

有機フッ素化合物(PFCs)の新しい処理方法としては活性炭吸着法、電気分解法、紫外線分解法や膜分離法などが検討されている。そのうち、膜分離法は高効率で高品質の処理水を得ることができるため、さまざまな分野で注目されその用途が広がっている。この中でも逆浸透膜(Reverse Osmosis: RO)に分類される低圧逆浸透膜(Low Pressure Reverse Osmosis: LPRO)を用いる方法は、従来の逆浸透膜法と比較して低い操作圧力で高い水透過量を得ることができ、さらにかんりの低濃度の溶液に対しても有効であり、溶質をまと

めて分離できるという特徴を有している。したがって同法を用いた場合、PFCs に対してだけでなく、今後新たな環境汚染物質が発見された場合でも、それが認知された時点である程度の除去が行われている可能性が高く、上・下水や排水の処理において同法を適用することは非常に有効であるといえる。しかしながら、PFCs を分離する際の影響因子、分離効率及び分離機構についてはいくつかの議論がなされているものの、十分な知見が得られていないのが現状である。

## 1.2 有機フッ素化合物について

PFCs は 1930 年代までは無機フッ素化合物や他の有機ハロゲン化合物に比べてあまり知られていなかった。その理由は恐らく見本となる有機フッ素化合物が天然化学物質にはほとんど存在しなかったことによるものと考えられる。PFCs の最初の合成は 1854 年におけるフランスの化学者 Dumas と Peligot のジメチル硫酸( $C_2H_6O_4S$ )とフッ化カリウム(KF)の混合物の加熱によるフルオロメタンの合成と考えられる<sup>1)</sup>。その後、19 世紀後半までは、多くの研究者により PFCs の有機合成が試みられてきたが、大きな進展はなかった。フッ素化学の体系的な研究は第 2 次世界大戦中に軍事目的で進められていたフッ素化学の研究成果が戦後に公開されたのを契機に大きく進展した。

PFCs は図 1-1 に示すように長さの異なる C-F 結合の鎖により構成される。結合エネルギーの比較から、C-F 結合は C-H 結合あるいは炭素と他のハロゲンとの結合より強い。さらに同一炭素に結合するフッ素の数が増すにつれて C-F 結合が強くなり、結合距離が短縮する。このように、炭素に結合するフッ素数が増加すると C-F 結合距離が短縮してフッ素が炭素を立体的に遮蔽することで求核剤の炭素への攻撃を妨げるようになる。しかもフッ素は電気陰性度が最も高い元素であるため、中心炭素はそれ以上酸化されることはない。そのため、完全にフッ素置換されたアルカン是最も化学的に安定な有機化合物となる。PFCs は他の元素では見られないフッ素原子に特有な効果によって、耐薬品性・耐熱性・耐候性・撥水撥油性・防汚性・低屈折率・非粘着性・薬効の増大及び選択性の向上などの

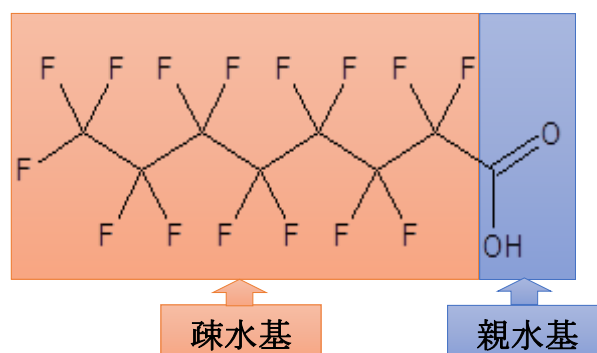


図 1-1 PFCs の分子構造(炭素数 8 の例)

特性を有するため、医農薬、液晶材料等に使用されているほか、最近では燃料電池の電解質膜への応用が期待されるなど応用範囲が広がってきた。

ところが、1990年代になってから数々の科学的発見<sup>7),8),10),12),13)</sup>により、有機フッ素化合物は人間や動物の血液を汚染する非常に有毒で非常に残留性の高い化学物質であることが分かった。また、これら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、PFOA (Perfluorooctanoic acid)や PFOS (Perfluorooctane sulfonate)が生成されることが分かってきた。PFOA と PFOS は PFCs の最終産物であるために環境中や生体内ではほとんど分解されない。また、その他の異性体及び類縁化合物が環境内挙動についてはほとんど知られていない。1990年代の後半に、アメリカ環境保護庁(United States Environmental Protection Agency: USEPA)は PFOS が広く一般の人々の血液中に存在し、その残留性、生体蓄積性及び有毒性の懸念があるとの情報を提示した。また USEPA は、PFOA を含む同様な化学物質についての検証を 2000 年に開始し、PFOS に関連するものに同様な懸念が存在するかどうか検証することになった。そして、2006 年 1 月にフッ素ポリマー、フッ素テロマーの製造会社 9 社に対して、2010 年以降、2000 年の年間基準から 95%の減量を達成することを要請し、PFOS、PFOA に分解しうる前駆体物質に関連する相同性の高い物質が工場からの排出、製造品中から廃絶のための作業を 2015 年までに開始することを求めた。欧州連合(European Union: EU)でも PFOS、PFOA の使用を厳密に規制する案を 2006 年 12 月に採択した。このような状況の中で 2009 年 5 月に、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)の対象物質として、PFOS とその塩及び PFOSF (Perfluorooctanesulfonyl fluoride)が追加され、世界規模での本格的な規制が検討されている。

PFCs は下水処理場や一部の工場排水から高濃度に検出されており、日本でも淀川水系の下水処理場の下流で高い濃度が検出されている。また、表流水または地下水を原水とした水道水の中でも様々な PFCs が含まれており、幅広い濃度範囲で検出された<sup>14),15)</sup>。Saito ら<sup>16)</sup>は 2003 年、北海道から九州まで約 80 カ所の河川水中の PFOA を調査した結果、ほとんどの地域では、PFOA の濃度が数 ng/L から十数 ng/L であったが、兵庫県の猪名川と大阪市の淀川でそれぞれ 456ng/L と 140ng/L の高濃度の PFOA を検出された。さらに、淀川支流の安威川にある下水処理場周辺で採取した試料から 67,000~87,000ng/L の世界的にも最高レベルの高濃度 PFOA が Harada ら<sup>17)</sup>によって確認された。下水処理場は産業排水や生活排水などが集約する場である。下水処理場を PFOS や PFOA の発生源とし



て捉えた場合には、特に生物反応槽を経ることによりこれらの物質の濃度が上昇していることから、生活排水や産業排水に含まれる各種の有機フッ素化合物が生物反応によって分解されることで、これらの物質が生成していると考えられる。同時に全国十地域で計 200 人の血中 PFOA と PFOS 濃度を調べた結果、京都、大阪、西宮各市の住民の濃度が他地域に比べ著しく高いことが判明した。この調査報告を受けて大阪府では報道を通じて、「PFOA は 21~600ng/L の範囲(平均 160ng/L)、PFOS は 7.6~35ng/L の範囲(平均 20ng/L)であり、平成 14 年度に環境省が実施した「化学物質環境汚染実態調査」の結果と比較すると、PFOA については神崎川水域を除き環境省調査結果の最大値 (100ng/L) と同等程度かそれ以下であり、PFOS については環境省調査結果の最大値 (24ng/L) と同等程度かそれ以下であった」と発表した。また、神崎川水域の PFOA については、「安威川の新京阪橋で 600ng/L と今回の調査結果の最高濃度が検出されたが、平成 15 年の京都大学大学院医学研究科の研究グループの調査結果 (新京阪橋の上流で 19,400ng/L) と比べると大幅に低下している。」と発表した<sup>18)</sup>。

PFOA や PFOS は環境中のみでなく水処理過程でも分解しないことが知られている。下水処理では活性汚泥法による有機物分解がなされているが、PFOA や PFOS は分解せず、そもそもこれらを分解する微生物は全世界でも見出されていない。最近の研究では、紫外線(UV)分解法は PFOA の分解に有効であるが、PFOS の分解率は 20~30%前後の低い値であると報告されている<sup>19),20)</sup>。また、PFOA や PFOS の分解に電気分解法が有効であることが報告されており<sup>21),22)</sup>、排水処理に有効であると期待される。さらに PFOA や PFOS の吸着分離法として活性炭及び陰イオン交換樹脂を使用した研究がなされている<sup>23)</sup>。しかしながら、各種分解法では分解後の副生成物質についてはいまだに明らかにされておらず、電解質などの添加が必要となる場合は処理水をそのまま排出することはできない。吸着法では、長期的に運転する場合、吸着率が低下し、また炭素鎖の短い PFCs には必ずしも有効ではない。このように PFOA や PFOS は容易に処理できないため、水環境汚染が広がっていると考えられる。このような状況の中で PFOA や PFOS による飲料水の汚染が懸念され、イギリスでは、例えば PFOS についてのモニターレベルを 0.3µg/L 以上し、10µg/L 以上では可給的速やかに 1.0µg/L 以下にする対策をとること、90µg/L 以上になると飲料水汚染を防ぐように直ちに行動するように規定したガイドラインがある<sup>24)</sup>。一方、途上国ではこうしたガイドラインは存在しない。分解は容易ではなくとも日本でも浄水処理に膜分離法が導入されつつあり、PFCs の膜分離法の有効性について検討することは重要である

と考えられる。

### 1.3 膜分離法

#### 1.3.1 各種の膜分離法

分離技術は生産プロセス、環境プロセスなどあらゆるプロセスで必要な技術である。そのなかで膜分離法は分離機能をもつ固体の薄膜を利用し、溶質成分と溶液をその分子量の大きさを分ける（サイズ分離）という特徴がある。膜分離法には精密ろ過(MF)、限外ろ過(UF)、ナノろ過(NF)、逆浸透(RO)、透析(DD)、電気透析(ED)など各種の方法がある。図1-2は溶液中に溶存する粒子などの物質の大きさとそれらの物質に適用できる各種膜分離技術を示したものである。膜分離法は特定の膜を利用することにより、分子レベルから粒子レベルの大きさまで幅広い物質分離に適用できることが特徴である。また膜分離法は圧力差や濃度差で働くため、熱を必要とせず、熱エネルギーを必要とする蒸留法などの他方と比較して省エネルギー性が高く、環境に優しい分離技術として注目されている。

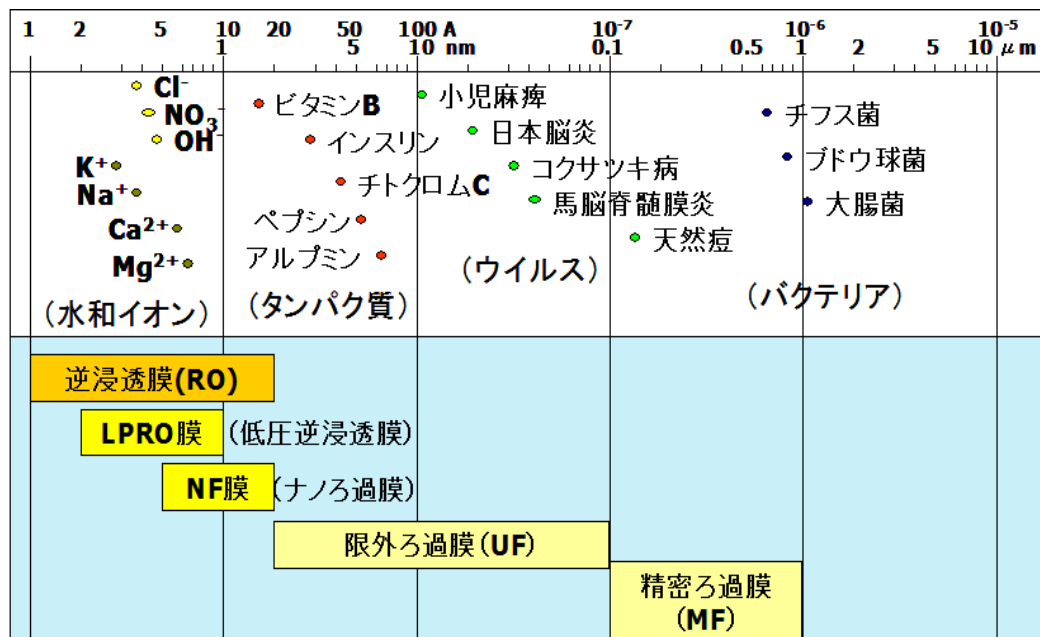


図 1-2 各種分離技術の分離可能な対象物質

膜ろ過方式には、全量ろ過方式とクロスフローろ過方式の2種類がある。全量ろ過方式は膜供給水の全量をろ過する方式であり、従来の砂ろ過と同じ方式である。図1-3(a)に示すように全量ろ過方式は水流方向が膜面と垂直になり、透過液の回収率が高くなるが、膜面に懸濁物質やコロイドの堆積が進み、膜ろ過流束の低下につながる。これに対してクロスフローろ過方式(図1-3(b))では、膜面に対し平行な流れを作ることで膜面に生じたせん断力により供給水中の懸濁物質やコロイドが膜面に堆積する現象を抑制することができる。しかし、循環流速が大きくなるにつれ透過液の回収率が低下し、また膜面に残った微小なコロイド物質による膜孔閉塞の恐れがある<sup>25)</sup>。そのため、膜ろ過方式は原水水質、膜の材質および分離性能、モジュール構造、洗浄方法等と深い関係があり、処理条件に適した方法を選択する必要がある。コストの面から見ると、全量ろ過方式はクロスフローろ過方式のような平行流を必要としないため動力費は小さくてすむ。クロスフローろ過方式は、一般に膜面循環流速が高いほど膜面への付着物質の堆積が抑制されるので、高いろ過流束が得られ、膜汚染防止の点では高膜面流速が好ましいことになる。しかし、高膜面流速となるほどランニングコストが増加するので、処理水量や洗浄効果との関係から経済的な膜面流速を設計する必要がある。

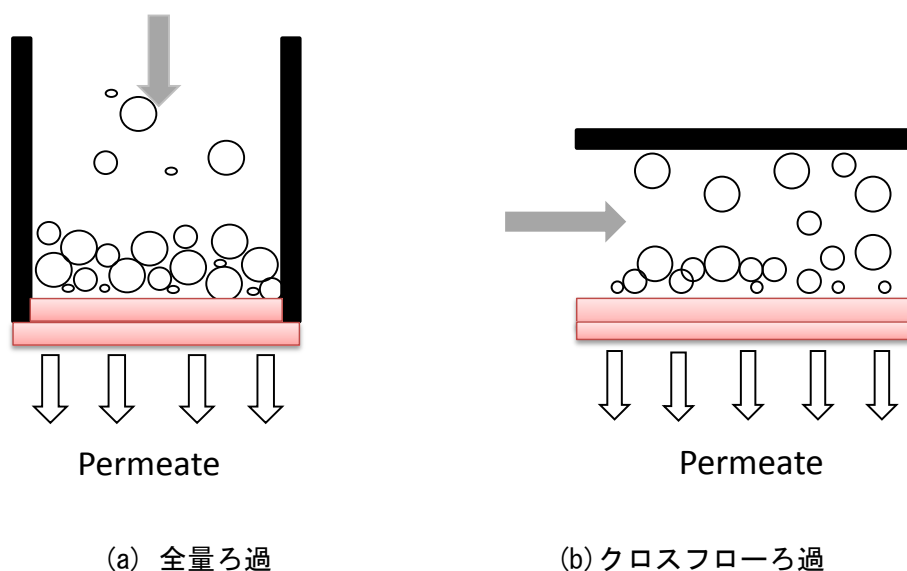


図1-3 膜のろ過方式

現在の膜分離技術は、1950年代におけるイオン交換膜の開発と、Reidらによって提案された逆浸透法により急速に発展した。膜分離技術は当初、海水の脱塩処理や超純水の製造などに限られて使用され、海水やかん水の脱塩処理の成功に伴い様々な処理に適用されるようになった。膜分離技術は現在、各国における海水淡化による飲料水の確保のほか、食品・飲料、冶金、パルプ・製紙、繊維(織物)、薬学、自動車生産、日用品、バイオテクノロジー、化学工業など様々な工業分野で使用されている。また、家庭用や工業用の水処理にも膜処理が使用され、その重要性を増してきている。このような歴史のもとで、膜分離法は現在かなり有望な技術と見込まれるようになった。今後は水処理分野においても、特に飲料水用の浄水プロセスでの応用が急速拡大するものと予想されている<sup>26)・28)</sup>。

### 1.3.2 低圧逆浸透膜

近年、新しい性能を有する水処理用分離膜として、従来型の逆浸透膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜のほか、前二者の中間の性能を有し、透過水量が高く、溶質分子量が数百～千程度をおもに分離することを対象にした低圧逆浸透膜(LPRO)が開発されている。現在の膜技術の開発は、海水淡水化やホウ素の処理を目的として、50気圧以上の高圧で高い脱塩率を目指す方向と、10気圧以下の低圧下で超純水の製造あるいは河川水や地下水などの希薄溶液の処理を行う方向に進んでおり、後者の膜が低圧逆浸透膜と称されている。

低圧逆浸透膜には2つの流れがあり、1つは90%以上の高い脱塩率を有する膜であり、もう1つは脱塩率が90%以下で、限外ろ過膜と逆浸透膜の中間の阻止性能を有する膜である。後者は特にナノメートルサイズ(2nmより小さい程度)の溶質を分離できることから一般にはナノろ過膜と称されている。

逆浸透の基本原理は次の通りである。図1-4(a)に示すように、半透膜を境にしてNaCl水溶液と純水とが接する場合に、溶媒(純水)が半透膜を通してNaCl水溶液側へと移動する。この現象を浸透という(図1-4(b))。この時にNaCl水溶液側に浸透圧以上の圧力をかけると浸透現象とは逆にNaCl水溶液側の溶媒が溶媒(純水)側に移動して溶媒の増加を得ることができ、これを逆浸透という(図1-4(c))。このように、処理対象液に浸透圧以上の圧力を加えることにより溶質を分離し、溶媒を得る分離方法が逆浸透法と呼ばれる。

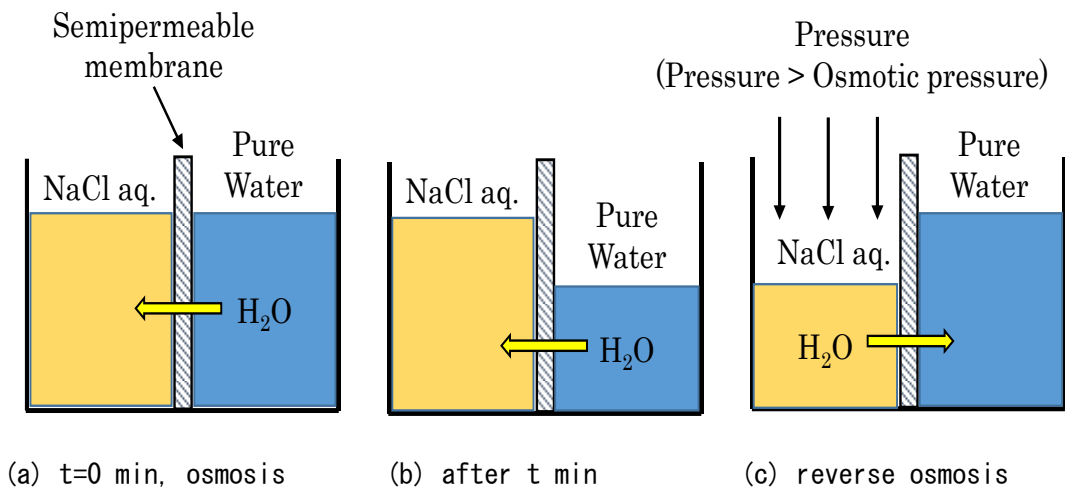


図 1-4 逆浸透法の原理

逆浸透膜として、1960年にLoebとSourirajanにより海水淡水化用の非対称酢酸セルロース膜が最初に開発され、その後1960年代後半から工業的に使用されるようになった。1964年にはアメリカのNorthstar Research Institute社が阻止率の高い緻密薄膜(スキン層)と耐圧性に優れた多孔質支持層からなる複合膜の作製方法を開発した。また、アメリカのDu Pont社は、海水淡水化のための逆浸透膜に適する膜の材質について100を越す高分子材料について、脱塩率と水透過率に関するスクリーニングテストを行い、酢酸セルロース、芳香族ポリヒドロジド、芳香族ポリアミドの3種が適切な材質であることを示した。低圧逆浸透膜の膜技術の発展とともに、強酸性あるいは強アルカリ性領域、高温や有機溶媒存在下などでも安定して使用できるような膜の開発が求められ、新たな膜材質が探索された。開発された新たな膜に用いられている材質は、長期間の安定性や過酷な環境下でも実用的な膜寿命をもたせるために高度に架橋化されている。単質非対称膜の一般的な材質は酢酸セルロースとスルホン化ポリスルホンであり、複合膜の材質はカルボキシル基などの解離する官能基を有する架橋ポリアミドが用いられている。複合膜の支持層には、ポリスルホン(PS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)が一般的に用いられている。このような材質が用いられている膜は表面に存在するカルボキシル基やアミノ基の解離に伴い若干帯電している<sup>29)</sup>。現在ではポリアミド系の複合膜が主流となっている。

低圧逆浸透膜は低圧で操作が可能であるために、初期投資や操作コストを低減させることができ、処理システムの維持管理もより容易となる。また、処理施設が処理量に対して

比較的省スペースであり、立地上の制約条件、薬品の注入が少ないことから、上水施設や下水の高次処理として適用することが有効であると考えられる。しかし、分離濃縮であつて分解処理ではないことや、溶質阻止率が比較的高く、分画分子量以上の全ての溶質をまとめて分離することができるために、場合によってはミネラル分などの必要な成分まで分離してしまう等の短所もある。

### 1.3.3 低圧逆浸透膜による溶質分離に関する従来の研究

近年、農薬や医薬品類(Pharmaceutical and Personal Care Products: PPCPs)などの有機微量汚染物質による水系の汚染が問題となり、それらの物質に有効な処理法として低圧逆浸透膜やナノろ過膜を用いて有機微量汚染物質の分離に関する研究が数多くなされてきた<sup>30)-37)</sup>。Beier ら<sup>38)</sup>は、病院廃水の膜バイオリアクタ(MBR)処理排水に含まれる有機微量汚染物質を除去する高次処理で逆浸透(RO)膜を用い、いずれの溶質も 95%以上除去可能であったことから、RO が微量汚染物質除去に適していることを示した。また、Agenson ら<sup>39)</sup>は、廃棄物処分場浸出水中に見出される微量汚染物質をナノろ過により低圧域で分離したところ、微量汚染物質が効率的に除去できたと報告している。しかしながら、膜による物質分離メカニズムは非常に複雑であり、現在も議論的となっている。

従来の研究では、分子ふるい作用、疎水的吸着や電気的反発力といった溶質分離メカニズムについて検討が行われてきた。Berg ら<sup>40)</sup>は、ナノろ過膜による非電解性の微量汚染物質の分離は立体構造による排除が主な分離要因であるが、解離している微量汚染物質は帯電した膜との間の電気化学的作用により分離されるとしている。農薬の分離に関する Boussahel ら<sup>41)</sup>による検討では、無機塩( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ )が共存する場合には、影響が見られなかったのに対し、フミン酸が共存する場合は阻止率が増加していた。Kiso ら<sup>32)-34)</sup>が報告した芳香族系の農薬のナノろ過膜や低圧逆浸透膜による分離では、オクタノール/水分配係数に応じた膜への収着が支配因子であった。また、芳香族系の農薬やアルキルフタル酸のような疎水性の強い物質をナノろ過膜で分離する場合には、分子幅に加えて溶質の疎水性が阻止率と強い相関性があることを示している。Ozaki と Li<sup>35)</sup>は超低圧逆浸透膜を用いて低分子量(150Da 程度)の有機物質の分離を行った結果、非解離性有機物質の阻止率は溶液 pH に依存せず、分子量に比例していることを示した。また Ozaki ら<sup>36)</sup>は、日東電工製の塩除去性能が 90%前後のナノろ過膜(NTR-729HF)を用いた場合、膜の帯電性の作用によって無機イオンの阻止率が pH 依存性を示す結果を得たことから、膜電位の絶対値も

溶質阻止の影響因子であることを示している。さらに、同社製の塩除去性能が 99.5%の低圧逆浸透膜(ES20)を用いた検討結果として、流動電位法により測定した膜の電位もまた pH 依存性があり、有機化合物の膜分離性能は、化合物の解離特性と膜の電位に依存することを示した。浦瀬ら<sup>31)</sup>は 10 種類の医薬品類に対し、5 種類のナノろ過と低圧逆浸透膜を用いて分離実験を行い、カルボキシル基をもつ医薬品の阻止率は、低 pH 領域では静電的作用よりもふるい作用による影響の方が大きかったのに対し、中性からアルカリ性ではカルボキシル基の解離に伴い静電的作用が働くために阻止率が上昇することを示した。また、Kimura ら<sup>37)</sup>は非解離性の内分泌攪乱物質と医薬品由来物質について逆浸透膜を用いて分離実験を行い、膜の材質により影響を与える因子として双極子モーメントと分子量とをあげている。尾崎ら<sup>42)</sup>による医薬品類及び身体ケア製品由来物質(PPCPs)の低圧逆浸透膜を用いた分離実験では、低 pH 条件で疎水性のトリクロカルバン(TCC)の透過水中濃度が原水中濃度より高くなり、除去率が負の値を示した。また、池嶋ら<sup>43)</sup>はふるい作用で除去できるようなタイトな逆浸透膜を用いた場合でも、微量汚染物質はわずかに透過することも報告している。また、フミン質などの共存物質が存在する場合は、微量汚染物質のフミン質への収着や、フミン質が膜へ収着することにより細孔径や表面電気特性が変化することで除去率が上昇する傾向があると報告されている。以上のように低圧逆浸透膜及びナノろ過膜による有機微量汚染物質の分離特性については数多く検討されているものの、各々の化学物質の特性や膜材質などの違いにより、各研究者が提唱する指標や影響する因子が複雑に影響しあっているため、分離機構の詳細については必ずしも明らかになっていないのが現状である。

一方では、本研究の対象物質である親水基と疎水基をともに有する有機フッ素化合物(PFCs)の低圧逆浸透膜分離に関しては、近年、一般廃棄物最終処分場及び下水の 2 次処理水などを用いて逆浸透(RO)膜を用いる分離実験が行われ、PFCs が有効に除去されたとの報告がある<sup>5),44)~46)</sup>。しかし、その分離における影響因子及び分離機構についてはほとんど明らかにされていない。

#### 1.4 研究の目的及び概要

2009 年 5 月に、PFOS とその塩及び PFOSF が POPs 条約の附属書 B に追加されることが決定され、世界規模での本格的な規制が検討されている。従来の下水処理過程では活性汚泥法による有機物分解がなされているが、PFOA や PFOS のような難分解性有機物質

を分解することはほとんどできていない。他の紫外線(UV)分解法あるいは電気分解法も検討されているが、分解性の低い溶質もあり、また分解後の副生性物がいまだに明らかになっていないのが現状である。さらに、河川水や水道水などの水中の PFCs 濃度は数  $\mu\text{g/L}$  オーター以下の低濃度であり、処理効率が低いことも問題となっている。

低圧逆浸透膜法は上・下水、排水のいずれにも適用可能と考えられる高効率処理法として注目を集めている。本研究では低圧逆浸透膜を用いて残留性有機微量汚染物質である有機フッ素化合物(PFCs)の分離を試みる。その分離濃縮水を他の分解法を用いて処理すれば、水処理の全体に対する処理効率向上にもつながる。しかし、親水基と疎水基をとともにもつ PFCs の低圧逆浸透膜分離における影響因子及び分離機構についての研究はほとんど行われてこなかった。そのため本研究では、PFCs の分離性能について検討するとともに分離における影響因子の検討を行った。また、得られた一連の知見から疎水性相互作用を含めた PFCs の分離機構に関する検討を行った。さらに、環境水系においては多くの物質が共存しているため、低圧逆浸透膜分離を実処理に適用するために、他の物質が共存する系での除去特性について検討を行った。

本論文ではまず、水環境中の PFCs の汚染状況と低圧逆浸透膜及びナノ膜による微量汚染物質の分離に関する既往研究を概説する(第 1 章)。次に、本研究で用いた低圧逆浸透膜と対象物質及び定量分析方法について記述する(第 2 章)。そして、低圧逆浸透膜による PFCs の分離性能及び pH 依存性(第 3 章)、分子形状及び分子サイズの影響(第 4 章)、疎水性相互作用による影響(第 5 章)、共存する溶質の影響(第 6 章)について記述する。具体的な検討項目は以下の通りである。

1) 第 3 章では、水中に比較的溶けやすい炭素数 8 以下の PFOS、PFOA 及び炭素鎖の長さの異なる 4 種類の PFOS 及び PFOA 類縁化合物を対象とし、塩除去性能が異なる 4 種類の低圧逆浸透膜を用いて PFCs の分離実験(pH 無調整)を行い、その分離性能について検討した。また、PFCs の解離定数(pKa 値)がいずれも低く、本研究で用いた 4 種類の低圧逆浸透膜の pH 使用範囲で PFCs は解離状態にあるため、溶液の初期 pH 値を段階的に調整し、除去率の pH 依存性について検討を行った。

2) 第 4 章では、有機フッ素化合物(PFCs)の分子形状に相似した直鎖構造であるポリエチレングリコール(Polyethylene glycols: PEGs)と球状に近い糖類化合物(Sugar



compounds)を用いて、ルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜(NTR-729HF と NTR-7450)による分離実験を行い、膜分離における分子形状の影響について検討を行った。また、膜の電気的発力の弱い膜等電点の付近で直鎖構造である PFCs の分離における分子サイズの影響を検討するとともに 3 つの分子サイズ指標(分子量、分子長さ、分子体積)の相関性について検討を行った。

3) 第 5 章では、比較的ルーズな 2 種類の低圧逆浸透を用いて PFOA と PFOS を含む炭素数の異なる 6 種類 PFCs を対象とした膜と溶質との疎水性相互作用の影響について検討を行った。まず、各溶質の膜面収着実験を行い、膜/水分配係数(logK<sub>mw</sub>)を求めた。次に、拡散セルにおける各溶質の膜内拡散係数(D<sub>p</sub>)を測定し、低圧逆浸透膜による PFCs の分離における膜/水分配係数及び膜内拡散係数の関連性について検討した。さらに、PFOA と PFOS のほか、疎水性が強く(logK<sub>ow</sub> 値が 4 以上)ベンゼン環を有する TCS(Triclosan)と TCC(Triclocarban)を加えた 4 種類の収着性溶質を用いて、溶解可能な範囲内で各溶質濃度を段階的に調整し、分離における溶質の膜単位面積収着量、溶液透過性及び除去率への影響について検討を行った。最後に、得られた一連の知見から疎水性相互作用を含めた PFCs の分離機構について考究した。

4) 第 6 章では、実排水への適用を考慮し、塩除去性能が異なる 3 種類の低圧逆浸透膜を用いて、人工下水をバックグラウンドとした系における 6 種類の PFCs の分離実験を行い、その除去性能及び共存物質の影響について検討した。また、PFCs の実験結果と比較するためにルーズな膜(NTR-7450)による解離性及び非解離性の 6 種類の医薬品類(PPCPs)も同様に分離実験を行った。

#### 【参考文献】

- 1) 田中周平, 藤井滋穂, 世界 10 カ国 21 都市の水環境における PFOA・PFOS 汚染の現状, 水環境学会誌, Vol.31, No.11, pp.37-42, 2008.
- 2) 村上道夫, 滝沢智, フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現状と今後の展望, 水環境学会誌, Vol.33, No.8, pp.103-114, 2008.
- 3) 林広宣; 水道水の未規制化学物質の取り組みと現状, 生活衛生, Vol.54, No.2, pp.128-136, 2010.

- 4) 李法松, 何娜, 覃雪波, 王若男, 赵立杰, 章涛, 孙红文, 孙铁珩; 全氟化合物在天津大黄河湿地多介质分布研究, 环境化学, Vol.30, No.3, pp.638-644, 2011.
- 5) 吉澤正, 栗原正憲, 大石修, 清水明, 杉山寛; 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物及びその水処理, 水環境学会誌, Vol.34, No.7, pp.95-101, 2011.
- 6) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正; 環境中の有機フッ素化合物の実態, 千葉県環境研究センター年報(CD-ROM), No.11, pp.6, 2013.
- 7) X. Han, T. A. Snow, R. A. Kemper, and G. W. Jepson: Binding of Perfluorooctanoic Acid to Rat and Human Plasma Proteins, Chem. Res. Toxicol., Vol.16, No.6, pp.775-781, 2003.
- 8) K. Inoue, F. Okada, R. Ito, S. Kato, S. Sasaki, S. Nakajima, A. Uno, Y. Saijo, F. Sata, Y. Yoshimura, R. Kishi, and H. Nakazawa: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Related Perfluorinated Compounds in Human Maternal and Cord Blood Samples: Assessment of PFOS Exposure in a Susceptible Population during Pregnancy, Environ Health Perspect., Vol.112, No.11, pp.1204-1207. 2004.
- 9) P. Zareitalabad, J. Siemens, M. Hamer, W. Amelunga; Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients, Chemosphere, Vol.91, No.6, pp.725-732, 2013.
- 10) S. D. Shaw, M. L. Berger, J. H. Harris, S. H. Yun, Q. Wu, C. Liao, A. Blum, A. Stefani, K. Kannan; Persistent organic pollutants including polychlorinated and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in firefighters from Northern California, Chemosphere, Vol.91, No.10, pp.1386-1394, 2013.
- 11) 日本学術振興会フッ素化学第 155 委員; フッ素化学入門(基礎と実験法), 日刊工業新聞社, pp.160, 1997.
- 12) L. Liu, W. Liu, J. Song, H. Yu, Y. Jin, K. Oami, I. Sato, N. Saito, S. Tsuda: A comparative study on oxidative damage and distributions of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in mice at different postnatal developmental stages, The Journal of Toxicological Sciences, Vol.34, No.3, pp.245-254, 2009.
- 13) W. Liu, X. Li, L. Xu, L. Liu, Y. Jin, I. Sato, S. Tsuda: Influence of gestation, regular bleeding and intermittent exposure on blood perfluorooctane sulfonate levels in mice:

potential factors inducing sex difference and affecting exposure evaluation, *The Journal of Toxicological Sciences*, Vol.35, No.3, pp.309-316, 2010.

14) 今井志保, 川中洋平, 土屋悦輝, 尹順子; 東京都内の水道水中の有機フッ素化合物濃度および組成分布, *水環境学会誌*, Vol.35, No.3, pp.57-64, 2012.

15) 佐々木和明, 齋藤憲光, 津田修治, 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂; 我が国における有機フッ素化合物の汚染状況～河川水と水道水比較, *日本水環境学会シンポジウム講演集*, vol.14, pp.176-177, 2011.

16) N. Saito, K. Harada, K. Inoue, T. Yoshinaga, A. Koizumi: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, *Journal of Occupational Health*, Vol.46, No.1, pp.49-59, 2004.

17) K. Harada, A. Koizumi, N. Saito, K. Inoue, T. Yoshinaga, C. Date, et al: Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctane and perfluorooctane sulfonate concentration in human serum in Japan, *Chemosphere*, Vol.66, No.2, pp.293-301, 2007.

18) 大阪府 HP. パーフルオロオクタン酸(PFOA)及びパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)に係る河川等の調査結果について,  
<http://www.pre.osaka.jp/fumin/htal/16867.html>, 2007/07/28.

19) R. R. Giri, H. Ozaki, T. Okata, S. Takikita, S. Taniguchi and R. Takanami: Water matrix effect on UV photodegradation of perfluorooctanoic acid, *Water Science and Technology*, Vol.64, No.10, pp.1980-1986, 2011.

20) 西村文武, 津野洋, 林佳史, 松村千里, 中野武; 紫外線処理による有機フッ素化合物の分解除去特性に関する研究, *土木学会論文集 G(環境)*, Vol.67, No.7, pp.687-695, 2011.

21) 田中嵩人, 尾崎博明, 谷口省吾, 山田修; 導電性セラミックス電極を用いた排水中有機フッ素化合物の電気分解について, *土木学会第 52 回全国大会講演集(CD-ROM)*, Disk2, 2008.

22) 橋口亜由未, 谷口省吾, 尾崎博明, 林新太郎; 電気分解処理後の PFOS・PFOA 含有溶液の短炭素鎖フッ素化合物の高精度分析, *第 20 回環境化学討論会講演集要旨(CD-ROM)*, pp.572-573, 2011.

23) Q. Yu, R. Zhang, S. Deng, J. Huang, G. Yu: Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study,

Water research, Vol.43, No.4, pp.1150-1158, 2009.

24) Drinking Water Inspectorate, Guidance on the water supply (water quality) regulations 2000/01 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water, 2007.

25) J. S. Chang, L. J. Tsai and S. Vigneswaran: Experimental investigation of the effect of particle size distribution of suspended particles on microfiltration, Water Science and Technology, Vol.34, pp.133-140, 1996.

26) 飯嶋秀樹; 高分子膜を用いる浄水技術, 高分子, Vol.44, No.3, pp.121-126, 1995.

27) 池田健一; 逆浸透膜処理を利用した水汚染物質の除去, 膜, Vol.20, No.1, pp.29-38, 1995.

28) H. Yacubowicz, J. Yacubowicz: Nanofiltration: properties and uses, Filtration and Separation, Vol. 42, No.7, pp.16~21, 2005.

29) 井川学, 吉田章一郎, 山辺武郎; 逆浸透膜の特性に及ぼす pH の影響, 日本化学会誌, Vol.10, pp.1713-1716, 1975.

30) 鈴木拓郎, 福士憲一; ナノろ過膜による微量汚染物質の除去特性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.

31) 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.

32) Y. Kiso, Y. Sugiura, T. Kitao, K. Nishimura: Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, journal of Membrane Science, Vol.192, pp.1-10, 2001.

33) Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, K. Nishimura, Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes, journal of Membrane Science, Vol.182, pp.205-214, 2001.

34) Y. Kiso, A. Mizuno, R. Othman, Y.J. Jung, A. Kumano, A. Arijji, Rejection properties of pesticides with a hollow fiber NF membrane (HNF-1), Desalination, Vol.143, pp.147-157, 2002.

35) H. Ozaki, H. Li, Rejection of organic compounds by ultra low pressure reverse osmosis membrane, Water Research, Vol.36, pp.123-130, 2002.

36) H. Ozaki, N. Ikejima, S. Matsui, Y. Terashima, S. Takeda, I. Tari, H. Li, The Role of

Membrane  $\zeta$ -Potential in Solute Rejection by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, *Water Science and Technology: Water Supply*, Vol.2, No.5-6, pp.321-328, 2003.

37) K. Kimura, S. Toshima, G. Amy, Y. Watanabe, Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.245 pp.71-78, 2004.

38) K. O. Agenson, T. Urase; Rejection of pollutants frequently found in landfill leachates by nanofiltration in low pressure range, *環境工学研究フォーラム講演集*, Vol.38, pp.145-147, 2001.

39) S. Beier, S. Koester, K. Veltmann, H. Fr. Schroeder, J. Pinnekamp; Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis, *Water Sci. Technol.*, Vol.61, No.7, pp.1691-1698, 2010.

40) P. Berg, G. Habmeyer, R. Gimbel; Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination*, Vol.113, pp.205-208, 1997

41) R. Boussahel, S. Bouland, K.M. Moussaoui, A. Montiel; Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process, *Desalination*, Vol.132, pp.205-209, 2000.

42) 尾崎博明, 池嶋規人, 深見晃司, 児戸睦尚, 松井三郎; 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, *環境工学研究論文集*, Vol.44, pp.275-282, 2007.

43) 池嶋規人, 尾崎博明, 松井三郎, 高浪龍平, 谷口省吾, 児戸睦尚; 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, *環境工学研究論文集*, Vol.41, 2004.

44) J. Thompson, G. Eaglesham, J. Reungoat, Y. Poussade, M. Bartkow, M. Lawrence, J. F. Mueller; Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia, *Chemosphere*, Vol.82, No.1, pp.9-17, 2011.

45) 林益啓, 田中周平, 藤井滋穂, K. Chinagarn, 鈴木裕識; PFOS 汚染地域を取水源とした浄水処理を想定した種々の分離膜による処理試験, *環境衛生工学研究*, Vol.26, No.3, pp.81-84, 2012.

46) 林益啓, 田中周平, 藤井滋穂, 河田一郎; 浄水に含まれる PFOS の除去を目的とした

## 第 2 章 本研究に使用した膜と対象物質及び分析方法

### 2.1 本研究の実験に用いた低圧逆浸透膜

近年、運転時の消費電力を抑えた省エネ型の「超低圧・低汚染逆浸透膜」が各膜メーカーにより開発され、超純水製造、海水淡水化や排水処理分野での実用化も急拡大している<sup>1)~6)</sup>。その中でも、日東電工により開発された ES シリーズの膜は、いずれも低圧下で 99.5% 以上の高い塩除去率と高い透過水量が得られることから超低圧運転が可能になった。例えば、従来の NTR-759HR 膜に比べ ES20 膜は、同程度の透過水量が得るのに約半分の圧力で済むことから、大幅な電力費などのコスト低減が可能である。このように 1.0MPa 以下の操作圧力で従来の低圧逆浸透膜と同等の性能が得られる膜を超低圧逆浸透膜と呼ばれる。

本研究では、透過フラックス及び溶質阻止性能が比較的大きなもの、また低圧で操作可能を基準とし、表 2-1 に示す 4 種類の日東電工(株)製低圧逆浸透膜を用いた。なお、ここで表示している公称の NaCl 除去率は各膜メーカーが提示している最小除去率である。実験には塩除去率が 99.5%と 99.0%の比較的高い全芳香族ポリアミド系の ES20 およびポリスルホン系の支持層表面に芳香族ポリアミド系の薄膜を配した NTR-759HR 膜を用いた。また、膜分離における影響などを検討するため、公称の NaCl 除去率が 90.0%と 50.0%の比較的低い塩除去率が低い合成高分子系複合膜ポリビニルアルコール系の NTR-729HF 膜および非晶質樹脂であるスルホン化ポリスルホン系の NTR-7450 膜を使用した。これらの膜はナノ濾過膜(Nano Filtration: NF)とも呼ばれている。NTR-729HF 膜は従来型の低圧逆浸

表 2-1 4 種類の低圧逆浸透膜の性能及び操作条件

Membranes	ES20	NTR-759HR	NTR-729HF	NTR-7450
Membranes material	Aromatic polyamides (APA)	Aromatic polyamides (APA)	Polyvinylalcohol/ polyamides (PVA)	Sulfonated Polysulfones (SPS)
NaCl rejection (%)	99.5	99.0	90.0	50.0
Working pH	2-10	2-10	2-8	2-11

透膜であり、低分子の有機物質に優れた分離性能を有しており、ポリビニルアルコールを荷電層とするヒペラジン系の界面重合法により製膜された複合膜である。スキン層の化学構造から  $\text{pH}<5$  ではポリアミンの影響によりカチオン性を有し、 $\text{pH}>5$  では $-\text{COO}$  基によりアニオン性を有するといわれており、イオン阻止性能は膜の荷電性に大きく影響を受けると予想され、この傾向は、一方でよく用いられるポリアミド系膜にも共通している<sup>7)</sup>。NTR-7450 膜は塩除去率が 50%程度で比較的低い値であるが、食品加工分野では、糖質の分子量に応じて透過率の差が認められ、適当な膜を利用することで単糖とそれ以上、あるいは単糖・二糖とそれ以上の分離可能性が指摘できると報告されている<sup>8)</sup>。

## 2.2 対象物質及び定量分析方法

### 2.2.1 本研究の実験に用いた有機フッ素化合物

長さの異なる C-F 結合の鎖から構成される PFCs はフッ素原子に特有な効果によって、耐熱性、撥水撥油性などの機能を有するため、日常生活用品から工業製造まで多くの分野に利用されている。PFCs は人体や動物に有毒で極端に残留性の高い化学物質であることが明らかになってから、世界規模での本格的な規制が検討されている。アルキル鎖長の長い有機フッ素化合物よりも短い化合物の方が生物への蓄積性が低いとされていることから、ここ数年、PFOS および PFOA の代替材料として、アルキル鎖長の短い PFBS(Perfluorobutanesulfonic acid)や PFBA(Perfluorobutanoic acid) 等が用いられている<sup>9)</sup>。しかしながら、これらの化合物は難分解性であることは変わらず、毒性や環境影響等についても不明な部分が多い。

本研究では、比較的水に溶けやすい炭素数 8 以下の PFCs について、その代表である PFOA と PFOS 及びその代替材料とされるアルキル鎖長の短い 4 種類の類縁化合物を対象とした。これらの PFCs は主に界面活性剤や撥水剤として使用されている。各 PFCs の化学的性質を表 2-2 に、分子構造を図 2-1 に示す。PFOA と PFOS は種々の PFCs の最終分解物である。これらの PFCs の解離定数( $\text{pKa}$ )と水/オクタノール分配係数( $\log K_{ow}$ )に関しては、界面活性作用により測定ができないため、ほとんど情報がない。表 2-2 に著者が各計算ソフトを用いて計算した値を示している。 $\text{pKa}$  値は ACD/Labs 社の ACD/Labs 2012 より計算した  $\text{pKa}$  Classic 値である。 $\log K_{ow}$  値は CambridgeSoft Corporation(CS)社の ChemOffice Pro2004 Ver8.0 を用いて計算した  $\log P$  値である。

表 2-2 類縁化合物を含む PFCs の化学的性質

物質名	略称	分子式	分子量	pKa*	logKow*
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	414.07	0.5	4.46
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	500.13	-3.3	5.14
Tridecafluoroheptanoic acid	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	364.06	0.5	3.85
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	314.05	0.4	3.25
n-Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	264.04	0.4	2.65
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	300.09	-3.6	2.72

\*ここで示している解離定数(pKa)及び水/オクタノール分配係数(logKow)は本文に記述した計算ソフトの計算値である。

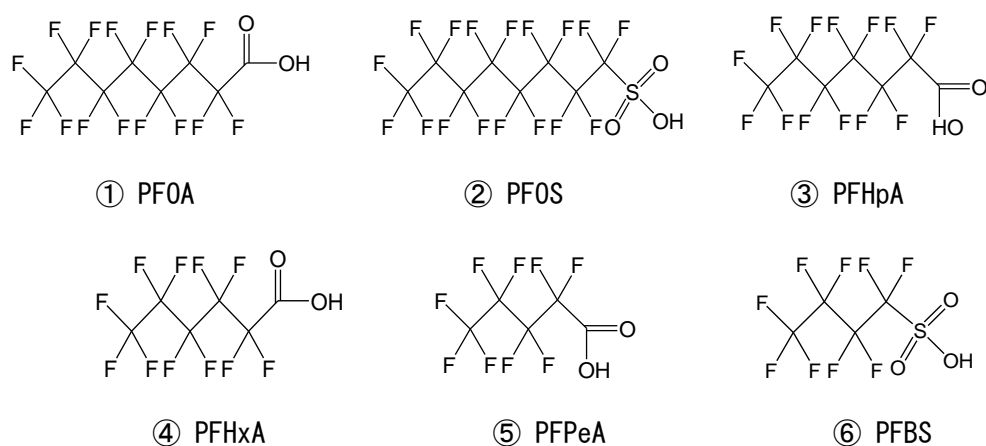


図 2-1 各 PFCs の分子構造

## 2.2.2 有機フッ素化合物の定量分析方法

本研究の対象物質である PFCs の定量分析は LC/MS/MS(高速液体クロマトグラフ質量分析法)によって分析を行った。LC/MS/MS は分析手法として、飲料水中の残留農薬分析や環境ホルモン物質分析、食品中のビタミン類やアミノ酸及び機能性成分などの食品成分分析などの幅広い分野で採用されている。PFCs の定量分析については、国や自治体の研究所、一部の民間分析会社などで行われるようになったが、用いる器具などからの溶出もあり、また固体への吸着性も強く操作には多くの経験が必要である。PFOA や PFOS 及び



それらの類縁化合物は多種あり、一部については最近、標準物質も市販されるようになったが、公定法はない。環境水中に存在する多様な PFCs を一斉に迅速に高感度に分析するために多くの研究されている<sup>10)~20)</sup>。

本研究の実験で用いた 6 種類の PFCs の試料水及び透過水の定量分析は、写真 2-1 に示す Waters 製の高速・高分離液体クロマトグラフ質量分析計(UPLC/MS/MS)により一斉分析を行った。UPLC は感度と精度を犠牲にすることなく、従来の HPLC に比べてはるかに優れた分離性能とスループットの向上が達成できる。PFOA 及び PFOS の定量分析は内部標準法により行った。検量線液と未知試料水ともに内部標準物質(IS : 1mg/L)として 13C でラベル化された PFOA 及び PFOS (Wellington Laboratories 製)を 10 $\mu$ L 添加した。その他の PFCs は内部標準物質を添加せず、絶対検量線法で定量分析をした。その分析における設定条件を表 2-3 に示す。なお、各分析に用いたサンプル液は 50%メタノール溶液を用いて希釈した。



写真 2-1 UPLC/MS/MS(日本ウォーターズ(株)製)

表 2-3 PFCs の分析における UPLC/MS/MS の設定条件

Column	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 $\mu$ m 2.1 $\times$ 50mm Column Temperature: 50 $^{\circ}$ C			
mobile phases	A: 10mM Ammonium Acetate Solution B: Acetonitrile			
Gradient	Time(min)	Flow Rate (mL/min)	A(%)	B(%)
	0	0.35	98	2
	8	0.35	2	98
	8.50	0.35	2	98
	8.51	0.35	2	98
	10	0.35	95	5
Ion Source Parameter	Voltage Capillary(mV)		-2800	
	Source Temperature( $^{\circ}$ C)		120	
	Desolvation Temperature( $^{\circ}$ C)		450	
	Cone Gas Flow(L/hr)		50	
	Desolvation Gas Flow(L/hr)		900	
	Collision Gas(mL/min)		0.15	
ESI			Q1(m/z)	Q3(m/z)
	PFOA		412.9	369
	PFOA-13C		416.9	371.9
	PFOS		498.8	79.9
	PFOS-13C		502.9	79.9
	PFBS		298.8	79.9
	PFPeA		262.9	218.9
	PFHxA		312.9	268.9
	PFHpA		362.9	319

## 【参考文献】

- 1) 栗原優, 植村忠廣, 姫島義夫, 上野賢司, 故梅林寺良一; 橋かけ芳香族ポリアミド複合逆浸透膜の開発, 日本化学会誌, No.2, pp.97-107, 1994.
- 2) 安達哲朗; 膜モジュールの開発の現状と課題, 環境技術, Vol.26, No.6, pp.340-344, 1997.
- 3) 川崎睦男, 佐々木武, 廣瀬雅彦; 最先端の超低圧 RO 膜とモジュールの現状, 膜 (MEMBRANE), Vol.22, No.5, pp.257-263, 1997.
- 4) 平井光芳; 海水淡水化技術の現状とその将来, 日本海水学会誌, Vol.55, No.3, pp.130-140, 2001.
- 5) 井上岳治, 杉田和弥, 井坂弘明, 房岡良成; 下水用低ファウリング逆浸透膜, 膜 (MEMBRANE), Vol.27, No.4, pp.209-212, 2002.
- 6) 植村忠廣, 佐々木崇夫; 水処理用分離膜: 素材,形態による機能発現の視点から, 高分子, Vol.56, No.9, pp.775-779, 2007.
- 7) 尾崎博明, 金時浚, 寺島泰, 山田佳子; 低圧逆浸透法における溶質透過特性と焼却灰模擬浸出液の処理, 環境工学研究論文集, Vol.32, pp. 39-48, 1995.
- 8) 宮脇長人, 中嶋光敏; 食品加工における膜技術, 膜 (MEMBRANE), Vol.19, No.2, pp.81-91, 1994.
- 9) 佐藤雅亮; 複合めっきによる撥水処理, 表面技術, Vol.60, No.1, pp.27-31, 2009.
- 10) 谷口省吾, 尾崎博明, 広瀬知直; 下水試料中の PFOA,PFOS および PPCPs の同時分析法の検討, 日本水環境学会シンポジウム講演集, Vol.11, pp.145, 2008.
- 11) 渡邊清彦, 大井悦雅, 高菅卓三; 有機フッ素化合物類(PFCs)分析における問題点, 日本水環境学会シンポジウム講演集, Vol.11, pp.154-155, 2008.
- 12) 佐藤信武, 加藤紀子, 小西泰二, 江崎達哉; UPLC/MS/MS におけるリテンションギャップ法を用いた PFCs 分析, 環境化学討論会講演要旨集, Vol.18, pp.572-573, 2009.
- 13) 杉本和勸, 越智啓二, 松田宗明, 河野公栄, 森田昌敏; 環境水中の有機フッ素化合物 (PFCs)の LC/MS 分析, 環境化学討論会講演要旨集, Vol.19, pp.510-511, 2010.
- 14) 頭士泰之, Y. Feng, 益永茂樹, 茂木守, 野尻喜好, 細野繁雄, 鈴木俊也, 小杉有希, 矢口久美子; 東京湾流域河川における残留性有機フッ素化合物(PFCs)の汚染全容調査(38 種 PFC 類縁体の一斉分析手法の適用), 日本水環境学会年会講演集, Vol.44, pp.547, 2010.
- 15) 佐藤信武, 江崎達哉; UPLC/MS/MS を用いた PFCs 異性体分離の検討, 日本水環境学

会シンポジウム講演集, Vol.14, pp.189, 2011.

16) 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, K. Chinagarn; 下水試料中に含まれる懸濁態ペルフルオロ化合物類の簡便性・再現性の高い分析方法の提案, 環境工学研究論文集, Vol.48, pp.257-265, 2011.

17) 谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義; 有害化学物質の環境分析法の標準化(最先端の分析技術を用いた国際的化学品管理への貢献), Synthesiology, Vol.5, No.4, pp.261-276, 2012.

18) S.P.J. van Leeuwen, C.P. Swart, I. van der Veen, J. de Boer; Significant improvements in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: Results from an interlaboratory method evaluation study, Journal of Chromatography A, Vol.1216, No.3, pp.401-409, 2009.

19) M. Llorca, M. Farré, Y. Picó, D. Barceló; Analysis of perfluorinated compounds in sewage sludge by pressurized solvent extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol.1218, No.30, pp.4840-4846, 2011.

20) M. Llorca, M. Farré, Y. Picó, D. Barceló; Study of the performance of three LC-MS/MS platforms for analysis of perfluorinated compounds, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol.398, No.3, pp.1145-1159, 2010.

## 第3章 低圧逆浸透膜による有機フッ素化合物の分離

### 3.1 概説

2009年5月に、PFOSとその塩及びPFOSFがPOPs条約の附属書Bに追加されること決定された。これを受けて、炭素鎖の短いPFCsは環境への蓄積性が低いゆえに代用材料として取り上げられている。しかし、難分解性であることは変わらず、毒性や環境影響などについても不明な部分が多い。PFCsは比較的水にも溶け、分解性が低いものが多いことから、飲用水資源の安全性や水系生態系などに与える悪影響が懸念されており、水中からの分離がまず求められる。

そこで本章では、水中に比較的に溶けやすい炭素数8以下のPFOSおよびPFOAをはじめとする炭素鎖の長さが異なる4種類のPFOSおよびPFOA類縁化合物を対象として、2.1に記述した塩除去性能が異なる4種類の低圧逆浸透膜を用いて、PFCsの分離実験(pH無調整)を行い、低圧逆浸透膜の分離性能について検討を行った。また、溶液の初期pH値を4段階に調整し、除去率のpH依存性について検討を行った。

### 3.2 実験装置及び方法

#### 3.2.1 使用膜

PFCsの分離実験は表2.1に示した4種類の低圧逆浸透膜(ES20、NTR-759HR、NTR-729HF、NTR-7450)を用いた。これらの膜は日東電工(株)製で、それぞれES20(全芳香族ポリアミド系の低圧逆浸透膜)、NTR-759HR(ポリスルホン系の支持層表面に芳香族ポリアミド系の薄膜を配した低圧逆浸透膜)、NTR-729HF(合成高分子系複合膜ポリビニルアルコール系)とNTR-7450(非晶質樹脂であるスルホン化ポリスルホン系)である。これらの膜の公称のNaCl除去率(各膜メーカーが提示している最小除去率)はそれぞれ99.5%、99.0%、90.0%、50.0%である。

#### 3.2.2 実験装置及び操作

本実験ではステンレス製の回分式膜分離装置(日東電工(株)製、C-70B)を用いた。同膜分離装置の概要を図3-1に示す。分離装置の容積は350mL、有効膜面積32.0cm<sup>2</sup>であり、被処理液(原水)を図中のTest cellと書かれた耐圧缶に封入し、分離膜を耐圧缶の下部に装

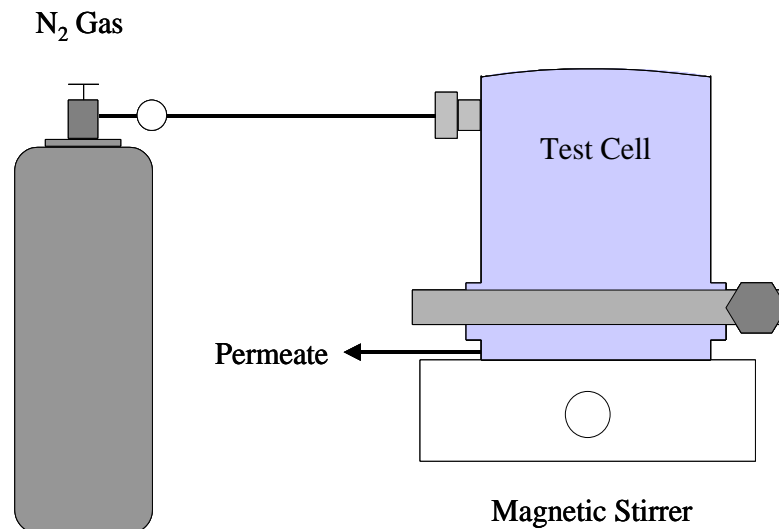


図 3-1 回分式膜分離装置 (G-70B)

着する方式となっている。耐圧缶内の溶液は濃度分極現象を抑えるためマグネティックスターラーによって 500rpm /min で攪拌しつつ、低圧操作を行うため操作圧力を 0.30MPa として分離実験を行った。なお、ステンレス製の回分式装置を用いたのは、プラスチック製の装置では、容器等に PFCs が吸着するためである。

所定の pH 値に調整した試料水を 300mL 膜分離装置に入れ、操作圧力を 0.30MPa として透過液を得た。実験の流れを図 3-2 に示す。膜のファウリングによる実験結果への影響を把握するために、膜の性能テストとして、実験の前後に pH7.0±0.1 に調整した NaCl 溶液(10<sup>-3</sup>M)の分離実験を行い、通水後 30～60 分のコンポジットサンプルの電気伝導度を測定することで膜の性能を評価した。実験後の NaCl 除去率が使用開始時よりも 3%以上低下した場合はファウリングが生じたものとした。しかし、NTR-7450 膜は溶質の吸着が起りやすいため分離前後の NaCl 除去率変化を 5%以内とした。膜性能を低下した場合、ES20、NTR-759HR と NTR-729HF 膜は HCl 溶液(0.01N)を 2 時間通水することによって洗浄を行い、NTR-7450 膜は NaOH 溶液(0.01N)を用いて洗浄を行った。それでも除去率が回復しない場合は新たな膜を用いて再度実験を行うこととした。また、それぞれの実験を行う前に超純水を 30 分以上通水し、膜の洗浄を行った。

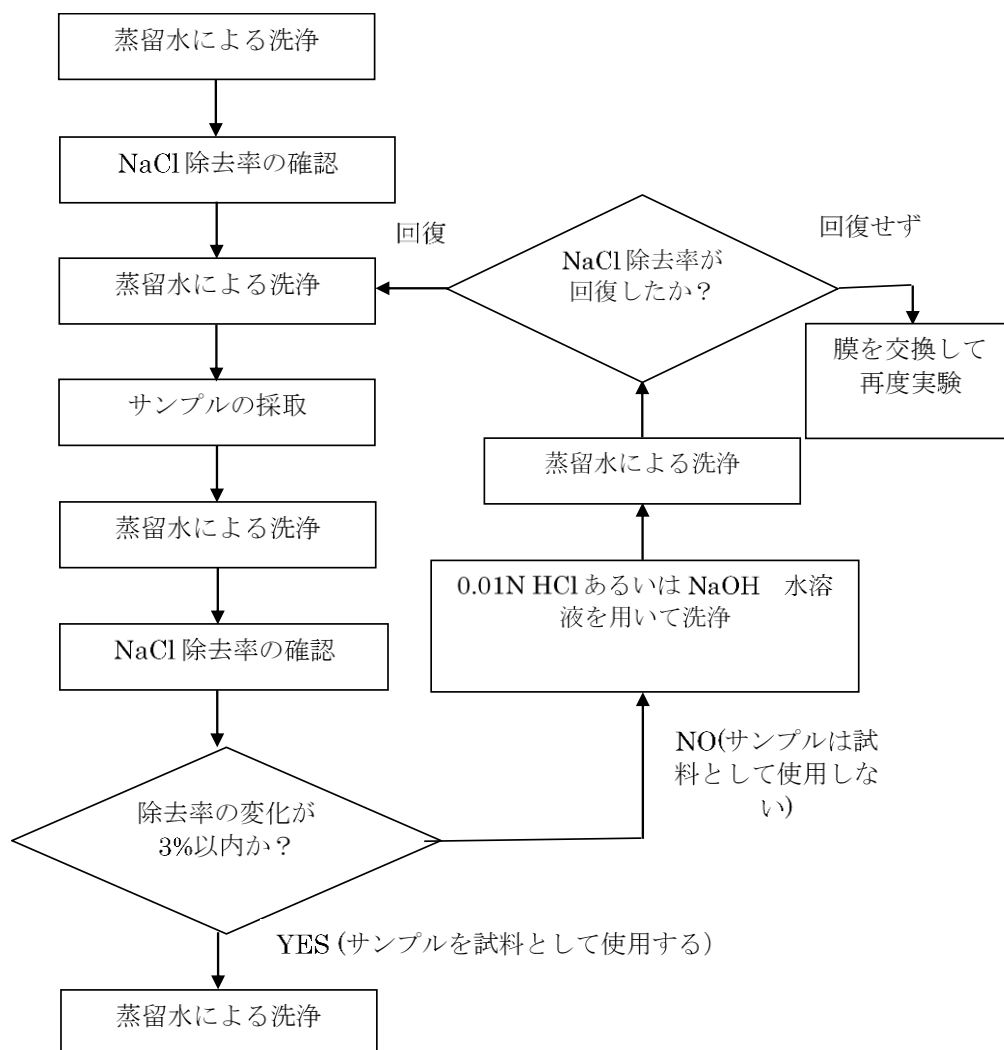


図 3-2 分離実験の流れ

透過液試料の採取は、通水開始時刻を 10 分経過してから所定の時間ごとに採取し、分析に供することとした。以下の式(3-1)、(3-2)を用いて単位時間当たりの透過流量と除去率とをそれぞれ計算した。また、膜の性能に変化が無い限りは同一の物質については同一の膜を用いて実験を行った。なお、各経過時間後に測定したサンプル液の濃度から耐圧缶内の溶液濃度を補正した。

$$J = Q/t \quad (3-1)$$

$$R = \left(1 - \frac{2C_p}{C_{F0} + C_F}\right) \times 100 \quad (3-2)$$

ここに、J: 単位時間当たりの透過流量(mL/min.)、Q: 透過液水量(mL)、t: 試料採取時間(min)、R: 除去率(%)、C<sub>p</sub>: 透過液濃度(mg/L)、C<sub>F0</sub>およびC<sub>F</sub>: それぞれ透過液採取前後の耐圧缶内試料水濃度(mg/L)である。

### 3.2.3 試料水の作製及び定量分析

本実験では2.2に記述したPFCsの代表であるPFOAとPFOS及びその代替材料とされるアルキル鎖長の短い4種類の類縁化合物(FPPEA、PFHpA、PFHxA、PFBS)を用いた。これらのPFCsの化学的性質は表2-2に示した通りである。分析可能な濃度範囲と溶解性を考慮して、6種類のPFCsをまず1.0g/Lのメタノール溶液とし、これに超純水を加えてそれぞれ1.0mg/Lにした試料水を混合して膜分離実験を行った。また、初期pH値を調整する実験ではNaOH水溶液(0.01N)とHCl水溶液(0.01N)により試料水のpH値を4段階(3、5、7、9)に調整して分離実験を行った。

試料水及び透過水の溶質濃度は、2.2.2に記述したUPLC/MS/MS(日本ウォーターズ(株)製)を用いて一斉分析により測定した。分析条件及び手順は2.2.2と同様であるため、ここでは詳細を省く。

## 3.3 実験結果及び考察

### 3.3.1 有機フッ素化合物の分離実験(pH無調整)

図3-3(a)～(d)には4種類の低圧逆浸透膜による6種類のPFCs除去率の経時変化を示す。図3-3(a)にES20、図3-3(b)にNTR-759HR、図3-3(c)にNTR-729HF、図3-3(d)にNTR-7450膜の実験結果を示している。また、本実験では試料水の初期pHを調整せず、その実測値は4.56前後である。



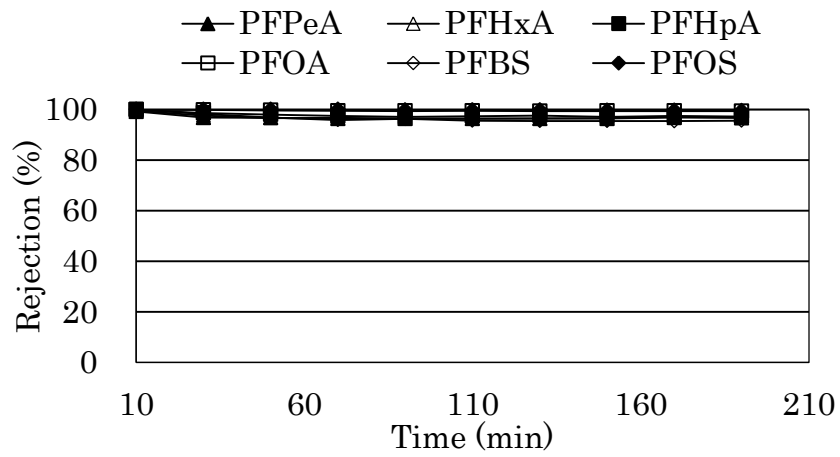


図 3-3(a) PFCs 除去率の経時変化 (ES20)

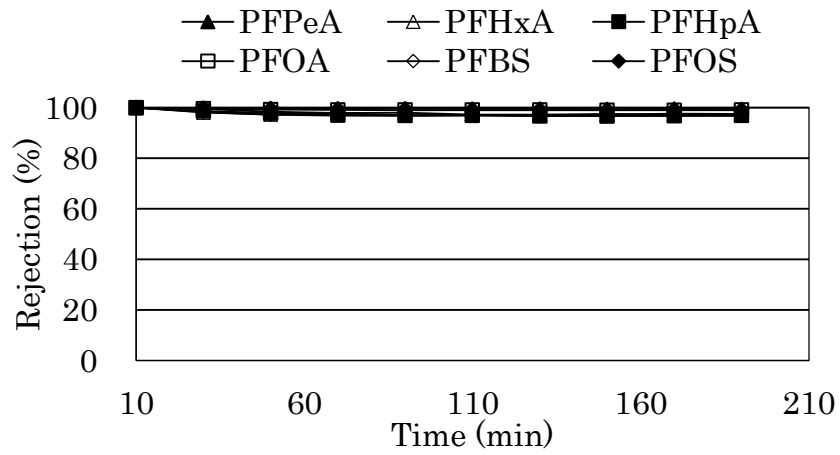


図 3-3(b) PFCs 除去率の経時変化 (NTR-759HR)

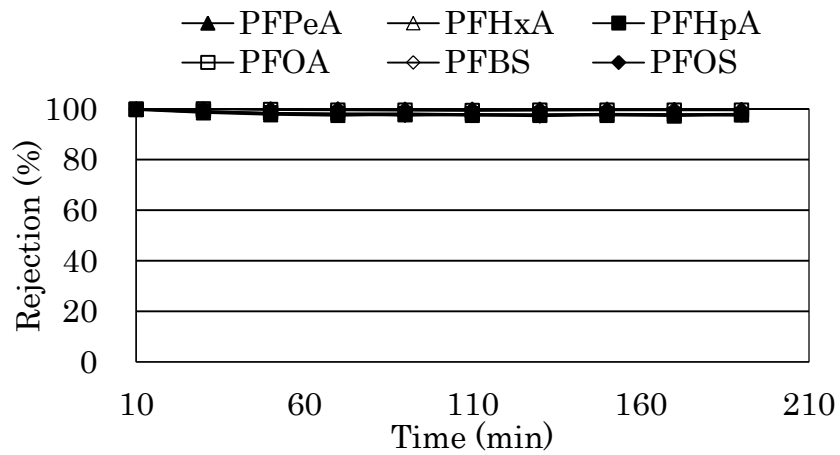


図 3-3(c) PFCs 除去率の経時変化 (NTR-729HF)

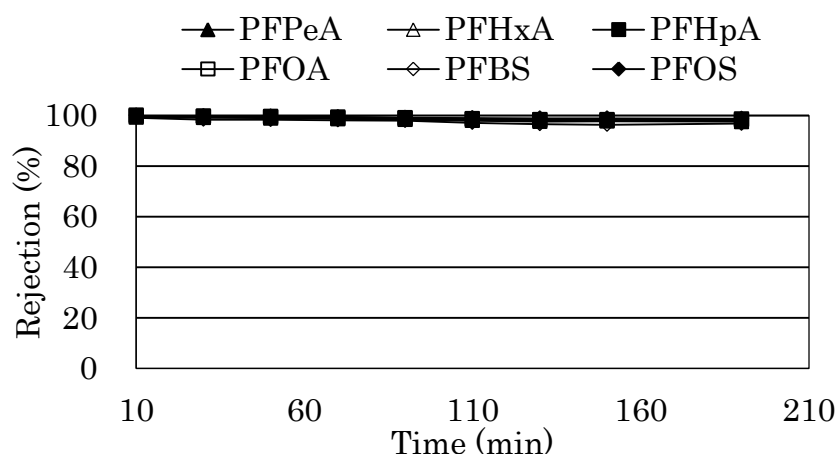


図 3-3(d) PFCs 除去率の経時変化 (NTR-7450)

図 3-3(a)~(d)より、塩除去性能が異なる 4 種類の低圧逆浸透膜による 6 種類の PFCs の除去率はいずれも 95%以上となっていた。本実験で用いた低圧逆浸透膜は荷電性を有しており、表 3-1 に各膜の等電点(Point of zero charge: PZC)を膜の分画性能を表す指標である分画分子量(Molecular weight cutoff: MWCO)とともにまとめて示す<sup>1)~4)</sup>。ここで等電点は測定された膜の ζ-電位の測定値から内挿法で計算した。また pH 値が等電点より低くなると膜はプラスに帯電し、逆に等電点より高い場合は膜がマイナスに帯電している。これらの PFCs の解離定数(pKa)の文献値は、PFOA が 2.5<sup>5)</sup>と 1<sup>6)</sup>に近い値が、PFOS については 1 に近い値<sup>6)</sup>と-3.27<sup>7)</sup>とが報告されている。しかし、その他の PFCs の解離定数についてはほとんど情報が無い。本研究で 2.2.1 に記述した物性値計算ソフトを用いて計算した結果(表 2-2)は、いずれも 0.5 より低い値であり、本研究の実験に用いた 4 種類の膜の使用 pH 範囲(表 3-1)ではいずれも解離していると考えられる。

塩除去率が 99%以上の ES20 と NTR-759HR 膜(図 3-3 (a)、(b))の結果では高い除去率が得られた。これらの膜の分画分子量は 150 程度(表 3-1)である。一方、本実験に用いた PFCs の分子量が 264.04(PFPeA)以上で分画分子量の約 1.8 倍以上となっていたことから、

表 3-1 膜の等電点及び分画分子量

使用膜	ES20	NTR-759HR	NTR-729HF	NTR-7450
等電点*	3.96 <sup>1),2)</sup>	3.40 <sup>2)</sup>	3.74 <sup>2)</sup>	3.27 <sup>4)</sup>
分画分子量*	150 <sup>3)</sup>	150 <sup>3)</sup>	150~200 <sup>3)</sup>	600~800 <sup>4)</sup>

\*膜の等電点(PZC)及び分画分子量(MWCO)は各文献値である。

分子ふるい作用により除去率が高くなったと考えられる。

塩除去率が 90% の NTR-729HF 膜の分画分子量は 150~200 程度(表 3-1)であるが、溶質分子量が 364.06 以上の PFHpA、PFOA と PFOS に関しては膜の分画分子量の平均値より 2.0 倍以上であることから、分子サイズが主な影響因子となり高い除去率が得られたと考えられる。また、その他の 3 種類の PFCs に関しては、後述する初期 pH 値を調整した pH 依存性実験の結果 (図 3-4(c)) からみると、pH3 の条件で除去率が低下していたことから、本実験の pH 条件(4.56)では解離した溶質と帯電した膜との間に電気的反発作用により除去率が高くなったと考えられる。

また、塩除去率が 50% 程度の NTR-7450 膜の分画分子量は 600~800 程度(表 3-1)である。6 種類 PFCs の分子量はいずれも膜分画分子量の平均値の 0.7 倍以下であるが、図 3-3(d) の結果では除去率がいずれも高い値となっていた。これは表 3-1 に示したように NTR-7450 膜の等電点は 3.27 であり、本実験の pH 値約 4.56 では膜がマイナスに帯電していることから、解離した溶質が帯電した膜との間に電気的反発作用により除去率が高くなったと考えられる。

### 3.3.2 除去率の pH 依存性

溶液の初期 pH 値を 4 段階(3、5、7、9)に調整した PFCs の分離実験結果を、それぞれ 図 3-4(a) (ES20)、図 3-4(b)(NTR-759HR)、図 3-4(c)(NTR-729HF)、図 3-4(d)(NTR-7450) に示す。ここで、各 PFCs の除去率の値は時間経過とともにほぼ一定となった状態の平均値から求めた。

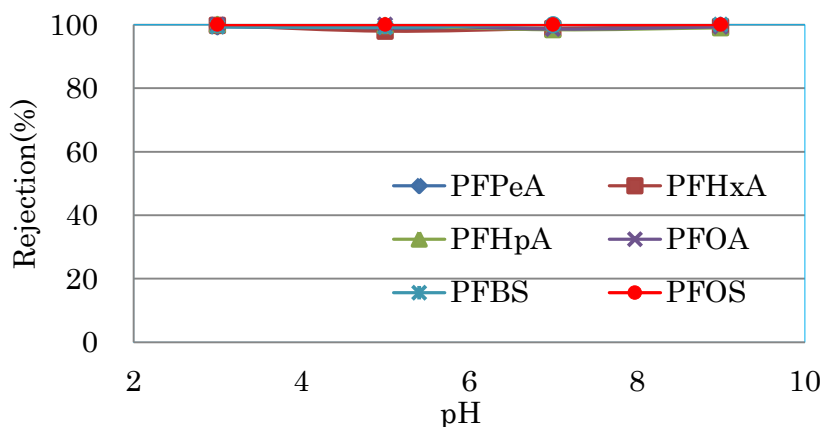


図 3-4(a) 各 pH 条件における PFCs の除去率(ES20)

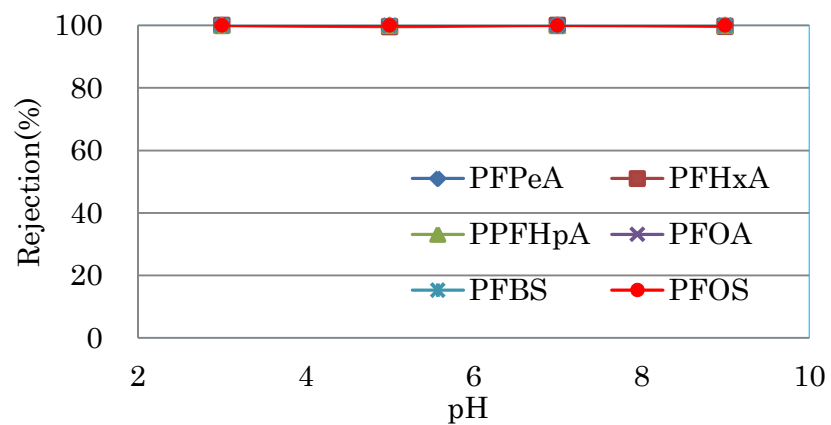


図 3-4(b) 各 pH 条件における PFCs の除去率 (NTR-759HR)

図 3-4(a)、(b)より、分画分子量が 150 程度の ES20 と NTR-759HR ではいずれの pH 条件でも除去率は 98%以上となり、pH 依存性は見られなかった。これは ES20 と NTR-759HR のような分画分子量が 150 程度の膜では、3.3.1 に記述したように溶質のサイズが主な分離の影響因子であるためと考えられる。

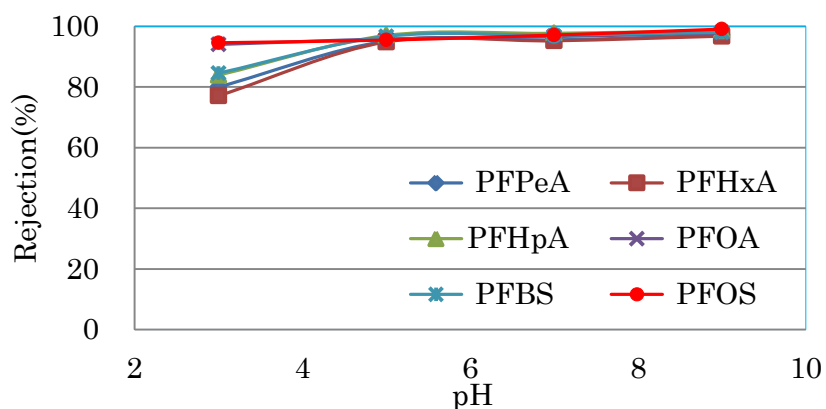


図 3-4(d) 各 pH 条件における PFCs の除去率 (NTR-7450)

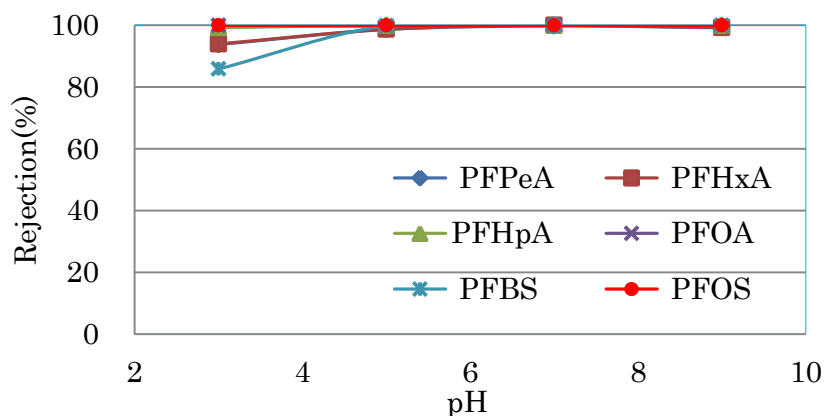


図 3-4(c) 各 pH 条件における PFCs の除去率 (NTR-729HF)

分画分子量が 150~200 の NTR-729HF 膜 (図 3-4(c)) については、分子量が 264.04(PFPeA)~314.05(PFHxA)程度の 3 種類の PFCs の除去率が pH3 の条件で若干低下し、85%~94%前後となった。これらの PFCs の分子量はいずれも膜の分画分子量より大きいものであった。しかしながら、ナノ膜及び逆浸透膜における溶質の透過性は分子の形状、水和性の度合い、イオンの電荷、極性などにもよる<sup>8)~13)</sup>ので、溶質の分子量が膜の分画分子量の平均値より約 1.5 倍~1.8 倍程度で分画分子量に比較的近いこと、かつ PFCs が直鎖構造であるため、電気的反発力の弱い pH3 の条件(膜の等電点に近い)で一部が膜孔から通り抜けたと考えられる。その他の pH 条件では除去率は 98%以上であった。これは後述のように解離した溶質と帯電した膜との間に電気的反発作用によるものと考えられる。

また、分画分子量が 600~800 程度の NTR-7450 膜(図 3-4(d))では、NTR-729HF 膜とほ

ば同様な傾向となったが、pH3 の条件での各溶質の除去率は NTR-729HF 膜に比べ低下し、77%~95%前後となった。池嶋<sup>13)</sup>は、本研究の NTR-7450 膜の塩除去性能に近い UTC-60 膜(東レ(株)製、塩除去率 50%)を用いて解離性医薬品類の pH 依存性実験を行った。その結果、非解離状態にある pH3 の条件でいずれの医薬品類も 20%~67%程度で本実験の結果に比べ除去率が低い値となり非解離状態の溶質は膜孔を通過しやすいことを示した。本実験の各 pH 条件における溶質の解離度( $R_D$ )を表 3-2 に示す。いずれの pH 条件においても 1.0 か 1.0 に近い値となっており、ほぼ解離した状況となっている。 $R_D$  値は表 2-2 に示した解離定数( $pK_a$ )の計算値を用いて、以下に示す Henderson-Hasselbach の式(3-3)により計算を行った。以上のことから、pH3 の条件で溶質と膜間の電氣的反発力が弱く、また PFCs の分子量が膜の分画分子量以下またはそれに近いことから、一部が膜孔から通り抜けたとしても、解離定数からみて、解離した溶質が僅かに帯電した膜との間に電氣的反発作用を受けている可能性があると考えられる。ちなみに、pH5 以上になると 95%以上の高い除去率となっており、これは解離した溶質が膜との間に電気化学的作用を受け除去率が高くなったと考えられる。また、前述した UTC-60 膜を用いる深見ら<sup>14)</sup>の研究によると、溶質の解離度が 0.5 以上の溶質(分子量が 200~300 程度)の除去率はいずれも 80%以上となって

表 3-2 各 pH 条件における PFCs の解離度

	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFOS
pH3	0.99749	0.99749	0.99685	0.99685	1.0	1.0
pH5	0.99998	0.99998	0.99997	0.99997	1.0	1.0
pH7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
pH9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

$$R_D = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (3-3)$$

おり、本実験の結果と比較的合致している。

以上の結果から、ES20 と NTR-759HR のようなタイトな低圧逆浸透膜によると、膜の分画分子量より大きな PFCs は pH 条件によらず有効に分離できるといえる。しかし、

NTR-729HF と NTR-7450 のようなルーズな膜では、膜の分画分子量以下またはそれに近い溶質の分離は溶質と膜間の電氣的反発作用が主な影響因子であるが、電氣的反発力の弱い pH 条件では除去率が低下することが示された。そのため、本研究では第 4 章で分子形状及び分子サイズの影響について、また第 5 章で疎水性相互作用の影響についてさらに検討を行う。

### 3.4 まとめ

本章では、PFOS、PFOA のほか炭素鎖の長さの異なる 4 種類の PFOS 及び PFOA 類縁化合物を対象として、塩除去性能が異なる 4 種類の低圧逆浸透膜を用いてこれらの PFCs の分離実験(pH 無調整及び調整)を行い、その分離性能について検討を行った。得られた主な知見を以下にまとめる。

- 1) 溶液の初期 pH 値を無調整の膜分離実験では、6 種類の PFCs の除去率がいずれも 95% 以上であった。塩除去性能高い膜(ES20、NTR-759HR)では分子ふるい作用により各 PFCs の除去率が高くなったと考えられた。また、塩除去性能が比較的低い膜(NTR-729HF、NTR-7450)では、分画分子量以下またはそれに近い溶質の除去率が高くなる現象が見られ、帯電した膜との間の電氣的反発作用によるものと考えられた。
- 2) 溶液の初期 pH 値を 4 段階に調整した除去率の pH 依存性の実験において、分画分子量が 150 程度の膜(ES20 と NTR-759HR)による PFCs の除去率は pH3~9 のいずれの pH 条件でも高く、除去率の pH の依存性は見られなかった。
- 3) ルーズな NTR-729HF 膜(分画分子量：150~200)と NTR-7450 膜(分画分子量：600~800)では、膜の分画分子量以下あるいはそれに近い溶質の除去率が pH3 の条件で他の pH 条件より低下していた。これは膜の等電点に近くなると膜の電氣的反発力が弱くなり、一部の溶質が膜孔から通り抜けるためと考えられる。その他の pH 条件では膜と溶質の間に電気化学的作用が支配的で高い除去率が得られたと考えられる。
- 4) 総合的にみて、分画分子量が 150~200 程度の低圧逆浸透膜は炭素数 5 の PFPeA(分子量：264.04)以上の分子量を有する PFCs の除去に有効であるといえる。塩除去性能が 50%

程度の膜(NTR-7450 膜)でも pH5 の条件で 95%以上の除去率が得られたことから、荷電性の膜を用いると PFCs は有効に除去ができることがわかった。しかし、膜の等電点に近い pH 条件では膜の電氣的反発力が弱いため、とくに膜の分画分子量に近い分子量の溶質については除去率の低下につながることを明らかにした。

#### 【参考文献】

- 1) 池嶋規人; 低圧逆浸透膜による微量汚染物質の分離に関する研究, 京都大学大学院博士論文, 2007.
- 2) H. Ozaki, N. Ikejima, S. Matsui, Y. Terashima, S. Takeda, I. Tari, H. Li: The Role of Membrane  $\zeta$ -Potential in Solute Rejection by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, *Waters Science and Technology: Water Supply*, Vol.2, No.5-6, pp.321-328, 2002.
- 3) H. Ozaki, H. Li: Rejection of organic compounds by ultra low pressure reverse osmosis membrane, *Water research*, Vol.36, pp.123-130, 2002.
- 4) L. Braeken, B. Bettens, K. Boussu, P. Van der Meeren, J. Cocquyt, B. Van der Bruggen: Transport membranes of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration, *Journal of Membranes Science*, Vol.279, pp.311-319, 2006.
- 5) KAI-UWE GOSS: The pKa Values of PFOA and Other Highly Fluorinated Carboxylic Acids, *Environ. Sci. Technol*, Vol.42, pp.456-458, 2008.
- 6) Q. Yu, R. Zhang, S. Deng, J. Huang, G. Yu: Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study, *Water research*, Vol.43, pp.1150-1158, 2009.
- 7) M. Murakami and S. Takizawa; Current status and future prospects of pollution in water environment by perfluorinated surfactants, *J. Japan Soci. Water Environ.*, Vol.33, No.8, pp.103-114, 2010.
- 8) 菅原正孝; 逆浸透法における物質移動と無機質透過特性, *環境技術*, Vol.5, No.11, pp.947-957, 1976.
- 9) 木曾祥秋; 逆浸透膜法による有機溶質の分離に関する研究, 京都大学大学院博士論文, pp.21~44, 1979.
- 10) 東稔節治; 逆浸透膜における透過選択性, *膜(MEMBRANE)*, Vol.5, No.5, pp.293-303,



1980.

11) Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, K. Nishimura: Effect of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, *J. of membrane Sci.*, Vol.192, pp.1-10, 2001.

12) X. L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura: Transport of Organic Electrolytes with Electrostatic and Steric-Hindrance Effects through Nanofiltration Membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.28, No.4, pp.372-380, 1995.

13) J. Oh, K. Yamamoto: Development of Transport Parameters affecting on the Removal of Micro Organic Compounds such as Disinfection By-Products and Pharmaceutically Active Compounds by Low-Pressure Nanofiltration, *Environ. Eng. Res.*, Vol.14, No.2, pp.126~133, 2009.

14) 深見晃司; 低圧逆浸透膜を用いた微量汚染物質の分離における影響因子, 大阪産業大学大学院修士論文, pp.30-31, 2005.

## 第4章 低圧逆浸透膜分離における分子形状及びサイズの影響

### 4.1 概説

近年、逆浸透膜(RO)またはナノろ過膜(NF)による微量汚染物質の分離が多く研究されている<sup>1)-8)</sup>。低圧逆浸透膜を用いて非解離性溶質を分離する際、分子サイズが除去率に及ぼす主な影響因子であることに疑いがない。分子サイズ指標としては分子量のほか、分子幅と分子ストークス半径などが提案されている<sup>4),9)-11)</sup>。しかし、これらの分子サイズ指標は各研究における限られた溶質についての議論であるため、すべての溶質への適用には更なる検討が必要である。そのため、非解離性溶質の分離機構に関しては必ずしも明らかになっていないのが現状である。

そこで本章では、膜分離における分子形状の影響を明らかにするために、分子形状の異

なるマーカー分子として、各種のポリエチレングリコール(Polyethylene glycols: PEGs)と糖類化合物(Sugar compounds)を用いて検討を行った。PEGsは有機フッ素化合物(PFCs)の分子形状に相似した直鎖構造であり、一方糖類化合物は球状に近い分りため分離挙動の検討に適切であると考えた。これらの溶質は化学性質が安定であるため、分画分子量のマーカーとしてよく使用されている<sup>12)-14)</sup>。まず、膜の電氣的反発力の弱い pH3 でルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜(NTR-729HF と NTR-7450)による 2 種類のマーカー分子の分離実験を行い、膜分離における分画特性及び分子形状の影響について検討を行った。次に、第 3 章で実験を行った pH3 の条件で、PFCs の分離実験における 3 つの分子サイズ指標の相関性について検討を行った。

## 4.2 実験装置及び方法

### 4.2.1 使用膜

本実験では 2.1 に記述した 4 種類の低圧逆浸透膜のうち、ルーズな 2 種類の膜(NTR-729HF と NTR-7450)を使用した。公称の NaCl 除去率はそれぞれ 90.0%、50.0%であり、分画分子量はそれぞれ 150~200、600~800 程度である。

### 4.2.2 実験装置及び操作

低圧逆浸透膜による 2 種類のマーカー分子の分離実験は、3.2.2 に記述した PFCs の分離実験と同様、回分式膜分離装置(日東電工(株)製、C-70B)を用いた。操作圧力は 0.3MPa とした。実験操作及び除去率の計算も上記分離実験と同様のため、ここでは詳細を省く。

### 4.2.3 試料水作製及び分析方法

マーカー分子として用いた分子形状の異なる各種の糖類化合物の化学的特性を表 4-1 に、各種のポリエチレングリコールのそれを表 4-2 に示す。糖類化合物には Glycerol(GR)、Glucose(GC)、Sucrose(SC)、Raffinose(RF)、Maltotetraose(MT)、Maltotetraose (MP)、Maltoheptaose(MH)を、またポリエチレングリコール類には Ethylene glycol(EG)、Diethylene glycol(DEG)、Polyethylene glycol (200)(PEG200)、Polyethylene glycol (400)(PEG400)、Polyethylene glycol (600)(PEG600)、Polyethylene glycol (1000)

表 4-1 実験に用いた糖類化合物

物質名	略称	分子式	分子量	p <i>K</i> <sub>a</sub>
Glycerol	GR	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92.09	14.20
Glucose	GC	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.16	12.28
Sucrose	SC	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342.30	12.62
Raffinose	RF	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	504.42	12.81
Maltotetraose	MT	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>21</sub>	666.58	11.90
Maltopentaose	MP	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>26</sub>	828.73	11.80
Maltoheptaose	MH	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>36</sub>	1153.00	12.00

表 4-2 実験に用いたポリエチレングリコール (PEGs)

物質名	略称	分子式	分子量	p <i>K</i> <sub>a</sub>
Ethylene glycol	EG	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62.07	14.2
Diethylene glycol	DEG	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106.12	/
Polyethylene glycol (200)	PEG200	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	200.00	/
Polyethylene glycol (400)	PEG400	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	400.00	/
Polyethylene glycol (600)	PEG600	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	600.00	/
Polyethylene glycol (1000)	PEG1000	HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	1000.00	/

(PEG1000)を用いた。直鎖構造である 6 種類の PEGs は各溶質の濃度が 0.5%になるように超純水に溶かしたものを試料水とした。また、試料水および透過水を一斎に定量分析することができないため、溶質ごとに分離実験を行った。糖類化合物は各溶質の濃度が

50mg/L になるように超純水に溶解させた試料水を混合して膜分離実験を行った。なお、0.01N NaOH 水溶液と 0.01N HCl 水溶液を用いて試料水の初期 pH 値を  $3.0 \pm 0.1$  に調整した。

PEGs の原水および透過水の定量分析は日立製作所製の液体クロマトグラフ(HPLC, D-7000) を用いて行い、また検出器には示差屈折率検出器 (Refractive Index: RI、日立製作所製(L-7490)) を使用した。カラムは昭和電気株式会社製の OHpak SB-803HQ を使用し、温度を  $35^{\circ}\text{C}$  に設定した。移動相は超純水を使用し、流量は  $800\mu\text{L}/\text{min}$  とした。糖類化合物は日本ウォータース(株)製の UPLC-MS を用いて定量分析した。カラムには ACQUITY UPLC BEH Amind ( $2.1 \times 100\text{mm}$ ,  $1.7\mu\text{m}$ ) を使用し、温度は  $35^{\circ}\text{C}$  に設定した。80%と 30%のアセトニトリル水溶液に 0.2%のトリエチルアミンを添加して A、B の移動相とし、流量は  $120\mu\text{L}/\text{min}$  とした。

#### 4.2.4 分子モデリング

各溶質の分子モデリングには CambridgeSoft Corporation(CS)社の ChemOffice Pro2004 Ver8.0 を用いて、図 4-1 に示すような立体的分子モデルを作成した。ここでは、分子力学計算法の 1 つである MM2 (Molecular Mechanics program 2) 法を用いて構造最適化を行った。そして、構造最適化した分子モデルの直交座標により、分子の X、Y、Z 軸の座標値を読み取り、両端の原子の共有結合半径を足すことにより、分子モデルの X、

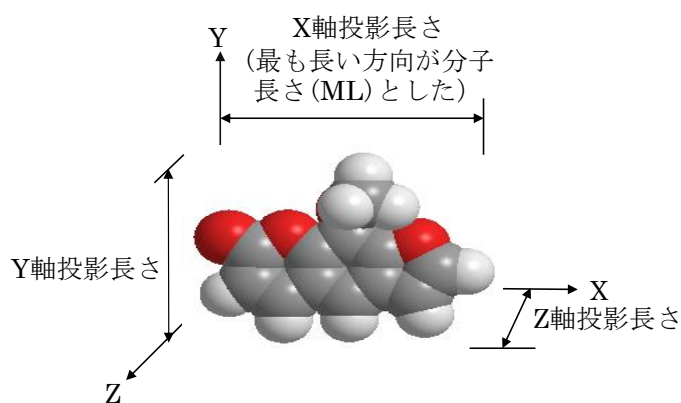


図 4-1 分子モデリング

Y、Z 軸の投影長さを推算した。さらに、分子モデルの最も長い方向を X 軸と指定し、分子長さ(Molecular length: ML)とした。X、Y、Z 軸の投影長さから分子体積(Molecular

volume: MV)を計算した。

### 4.3 実験結果及び考察

#### 4.3.1 2種類のマーカー分子の分画特性及び分子形状の影響

分子形状の異なる糖類と PEGs の 2 種類のマーカー分子を用いた分離実験の結果を、それぞれ図 4-2(a)(NTR-729HF 膜)、図 4-2(b) (NTR-7450 膜)に示す。

図 4-2(a)より、NTR-729HF 膜による糖類化合物の除去率は、Glycerol(GR、分子量: 92.09)と Glucose(GC、分子量: 180.16) について 32.1%と 91.0%であり、分子量がこれ以上の溶質の除去率( Sucrose : SC)は 93.5%以上となった。PEGs の除去率は、Ethylene glycol(EG、分子量:62.07)、Diethylene glycol(DEG、分子量:106.12)及び Polyethylene glycol (200)(PEG200、分子量平均値: 200)について 10.1%、33.4%、91.1%であり、分子量がこれ以上の溶質(PEG 400)の除去率は 95.1%以上であった。NTR-729HF 膜の分画分子量が 150~200 程度(表 3-1)と推定されていた。2 種類のマーカー分子の除去率はいずれも膜の分画分子量に近い結果となっており、分子形状の異なる 2 種類のマーカー分子の分

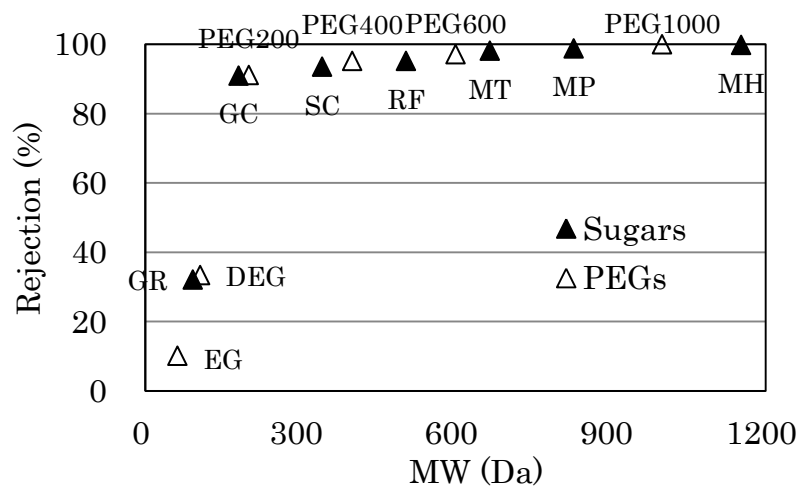


図 4-2(a) 2 種類のマーカー分子の除去率(NTR-729HF)

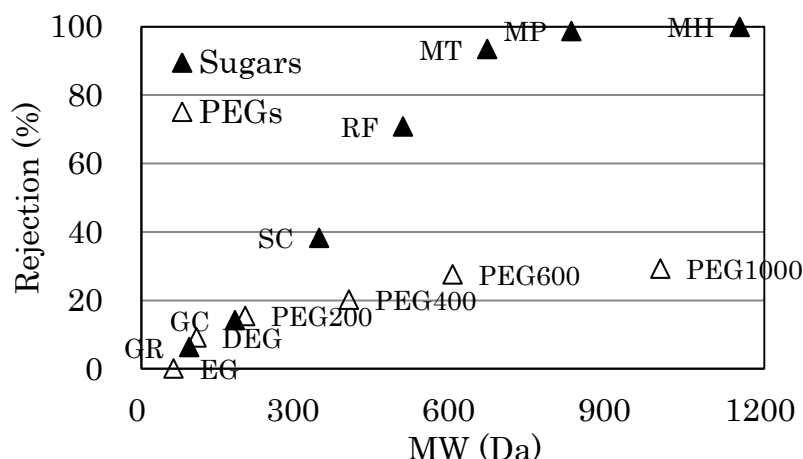


図 4-2(b) 2 種類のマーカー分子の除去率 (NTR-7450)

画性能に顕著な差は見られなかった。膜の分画分子量に近い 200 以下の溶質は 4.2.4 に記述した分子モデリング法を用いて推定した分子の長さや分子体積からみると、分子量の近い GR(92.09)と DEG(106.12)の分子長さはそれぞれ 0.7nm と 0.9nm であり、分子体積はともに 0.07nm<sup>3</sup>であった。これに対して、分子量が 600 程度の PEG600 と MT(666.58)の分子長さは 5.3nm と 1.5nm であり、3 倍以上の差があった。このことから、本研究に用いた 2 種類のマーカー分子の分子量が 200 以下の場合には直鎖構造の PEGs と球状に近い糖類化合物との分子の立体的な形の差が大きくなかったため、分画性能に差が見られなかったと考える。分子量がこれ以上の溶質は膜の分画分子量の約 2 倍以上であったため、分子ふるい作用により除去されたと考えられる。

一方、ルーズな NTR-7450 膜(図 4-2(b))については、糖類化合物の除去率が GR(分子量: 92.09)から MT(分子量: 666.58)まで分子量とともに上昇しており、除去率は 6.3%と 93.3%となった。分子量がこれ以上の溶質(MP と MH)の除去率は 98%以上となっていた。糖類化合物の分画性能は表 3-3 で推定された NTR-7450 膜の分画分子量(600~800 程度)に近い値となっていた。これに対して、PEGs の除去率は分子量が大きくなるにつれ少しずつ上昇していたが、いずれの溶質においても除去率は 30%以下であった。分子量が 200 以上の溶質の分画性能に大きな差が見られ、直鎖構造の PEGs が膜孔から通過しやすいことが明らかであった。分子量が 200 以下の溶質の除去率に大差がなかったことは前述したように直鎖構造の PEGs と球状に近い糖類化合物との分子の立体的な形が大きな差がなかったためと考えられる。

#### 4.3.2 PFCs 分離に及ぼす分子サイズの影響

低圧逆浸透膜分離において膜の電氣的反発力が小さい pH3 の条件では、分子ふるい作用が分離の主因であると考えられた。また、ES20 と NTR-759HR (分画分子量:150) のような低圧逆浸透膜分離では、溶質の分子量が分画分子量より大きい場合は分子サイズが卓越因子であり、除去率はほぼ 100% に近い値に達した。そのため、本節では比較的ルーズな 2 種類の膜(NTR-729HF、NTR-7450)の実験結果を用いて膜分離における分子サイズの影響について検討を行う。表 4-3 に 6 種類の PFCs の分子量(MW)、また分子モデリング法により求めた分子長さ(ML)と分子体積(MV)をまとめて示す。図 4-3(a)~(c)に比較的膜と溶質間の電気化学的作用が少ない pH3 の条件における NTR-729HF 膜と NTR-7450 膜による 6 種類の PFCs の除去率と分子量(MW)、分子長さ(ML)及び分子体積(MV)との関係を示す。

表 4-3 PFCs の分子量 (MW)、分子長さ (ML) 及び分子体積 (MV)

PFCs	分子量(MW) (Da)	分子長さ(ML) (nm)	分子体積(MV) (nm <sup>3</sup> )
PFPeA	264.04	0.9	0.14
PFBS	300.09	0.9	0.14
PFHxA	314.05	1.0	0.25
PFHpA	364.06	1.1	0.28
PFOA	414.07	1.3	0.33
PFOS	500.13	1.5	0.38



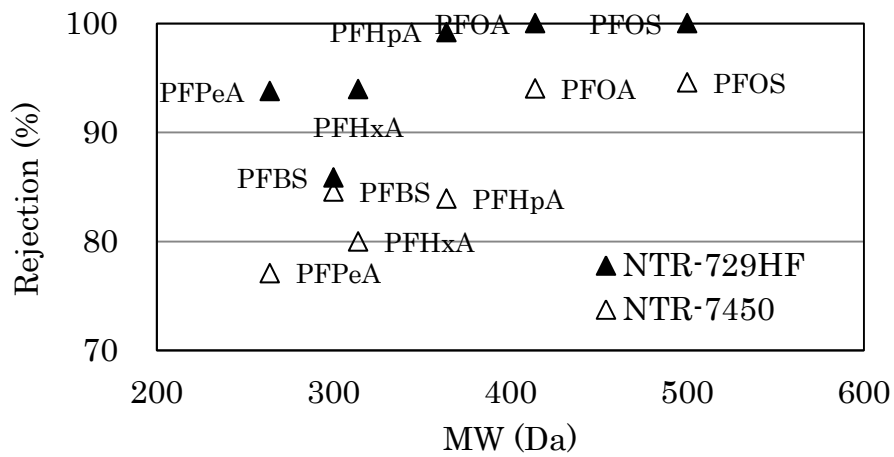


図 4-3(a) PFCs の分子量と除去率との関係

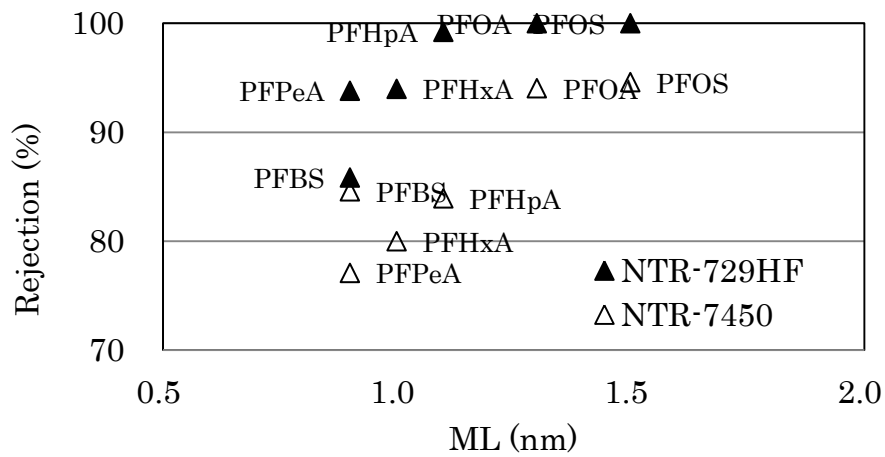


図 4-3(b) PFCs の分子長さと除去率との関係

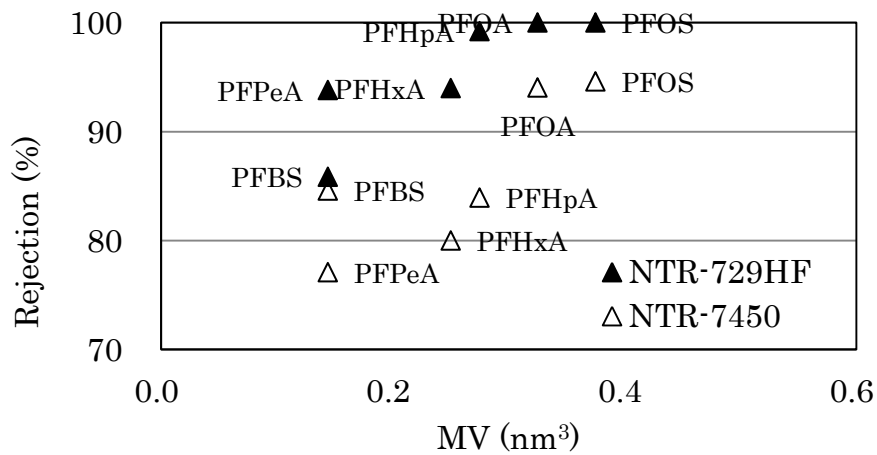


図 4-3(c) PFCs の分子体積と除去率との関係

図 4-3(a)~(c)より、全体的に分子量、分子長さ及び分子体積が大きくなるにつれ PFCs の除去率も高くなる傾向があったが、例外的なものもあった。図 4-3(a)に示したように NTR-729HF 膜では PFBS (分子量: 300.09)の除去率が分子量の低い PFPeA(分子量: 264.04)よりも低い値となり約 85%であった。NTR-7450 膜では PFBS の除去率が 84%であり、PFHpA(分子量: 364.06)よりやや高くなっていた。また、図 4-3 (b) と(c)に示したように分子長さや分子体積がほぼ同様である PFBS と PFPeA の除去率については、NTR-729HF 膜で PFBS が PFPeA より 8%程度低下したが、NTR-7450 膜では NTR-729HF 膜の結果を反して約 8%が高くなっていた。PFBS と PFPeA の分子構造からみると、PFBS はスルホン基(-SO<sub>3</sub>H)を、PFPeA はカルボキシル基 (-COOH) をもっており、異なる解離基が膜との何らかの相互作用が起こしたことが考えられるが、現段階では明確ではない。

PFCs は長いアルキル鎖により高い疎水性をもち、また親水基であるスルホン酸基、カルボキシル基を有しているため、界面活性作用がある。直鎖構造の PFCs は分子量が大きくなるにつれ疎水基(C-F 結合)が長くなる同時に分子長さや体積も大きくなっていた。このことから、本研究に用いた直鎖構造の PFCs(6 種類)は分子サイズが変化するとともに疎水性性質も大きく変わってくると考えられる。Kiso<sup>15)</sup>と尾崎ら<sup>16)</sup>の研究では、低圧逆浸透膜及びナノろ過膜による疎水性溶質の分離には、膜面収着による見かけ上の除去率が高まることが示している。また、分画分子量が 600~800 程度の NTR-7450 膜では同様の直鎖構造の PEGs の除去率がいずれも 30%以下であるのに対して、PFCs は 77%(PFPeA) 以上の高い除去率となっていた。その理由としては前述したように、本実験の pH 条件での僅かな電気的反発力によるものか、あるいは疎水基を有することによる膜への収着が原因で膜孔の不完全閉塞が起こり見かけ上の膜分画性能が高くなった可能性が考えられる。このように、界面活性作用を持つ PFCs の膜分離機構はきわめて複雑であるため、分離における影響因子については単に分子サイズをとりあげるだけでなく、より定量的な説明を加えてさらに詳細な検討が必要である。

#### 4.4 まとめ

本章では pH3 の条件で分子形状の異なる 2 種類のマーカー分子を用いて 2 種類の低圧逆浸透膜による分画特性及び分子形状の影響について検討を行った。また、膜の電気的反発力の弱い pH 条件で PFCs の分子サイズ指標について検討した。得られた主な知見を以下にまとめる。

1) 2種類のマーカー分子の分画特性及び分子形状の影響に関しては、NTR-729HF膜では2種類のマーカー分子ともに推定された分画分子量に近い値となっており、分画性能の顕著な差が見られなかった。一方、比較的ルーズなNTR-7450膜では、球状に近い糖類化合物の除去率が推定された分画分子量に近い値であった。これに対して、直鎖構造であるPEGsの除去率はいずれも30%以下となっていた。このことから、分子量が200以上の溶質で直鎖構造のPEGsが膜孔から通過しやすいことが明らかであった。

2) 膜分離におけるPFCsの分子サイズに関しては、全体的に分子量、分子長さ及び分子体積が大きくなるとPFCsの除去率も高くなる傾向があった。

3) 同様の直鎖構造のPEGsの実験結果と比較すると、PFCsの除去率が高くなっていたことから、本実験のpH条件で僅かな電気反発作用によるものか、収着の原因で膜孔の不完全閉塞により見かけ上の膜分画性能が高くなった可能性もあった。

#### 【参考文献】

- 1) 尾崎博明, 池嶋規人, 寺島泰, 松井三郎, 武田真一, 田里伊佐雄, Li Huafang; 低圧逆浸透膜の溶質分離に及ぼす膜の $\zeta$ -電位の影響, 環境工学研究論文集, Vol.38, pp.353-358, 2001.
- 2) 尾崎博明, 池嶋規人, 深見晃司, 児戸睦尚, 松井三郎; 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, 環境工学研究論文集, Vol.44, 2007.
- 3) L. D. Nghiem, A. I. Schafer and T. D. Waite, Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants, Desalination, Vol.147, pp. 269-274, 2002.
- 4) Y. Kiso, Y. Nishimura, T. Kitao, K. Nishimura: Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, Vol.171, pp.229-237, 2000.
- 5) B. V. Bruggen, L. Braeken and C. Vandecastele: Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination, Vol.147, pp.281-288, 2002.

- 6) L. Braeken, B. Bettens, K. Boussu, P. V. Meeren, J. Cocquyt and B. V. Bruggen: Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, Vol.279, pp. 311-319, 2006.
- 7) X. Chen, H. Ozaki, R. R. Giri, S. Taniguchi and R. Takanami, (2012) Distribution and diffusion behaviors of perfluorinated compounds with low pressure reverse osmosis membranes, *J. Water Environ. Technol.*, Vol.10, No.4, pp.449-461, 2012.
- 8) K. O. Agenson, J. I. Oh and T. Urase, Influence of molecular structure on the rejection characteristics of volatile and semi-volatile organic compounds by nanofiltration, The 6<sup>th</sup> International Membrane Science and Technology Conference, Sydney, Australia (2007),  
<http://www.membrane.unsw.edu.au/imstec03/content/papers/NFRO/imstec025.pdf>.  
 Accessed 12 January 2013.
- 9) X. L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura: Transport of Organic Electrolytes with Electrostatic and Steric-Hindrance Effects through Nanofiltration Membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.28, No.4, pp.372-380, 1995.
- 10) P. Xu, J. E. Drewes, C. Bellona, G. Amy, T. U. Kim, M. Adam, T. Heberer: Rejection of Emerging Organic Micropollutants in Nanofiltration–Reverse Osmosis Membrane Applications, *Water Environment Research*, Vol.77, No.1, pp.40-48, 2005.
- 11) V. Yangali-Quintanilla, T. U. Kim, M. Kennedy, and G. Amy: Modeling of RO/NF membrane rejections of PhACs and organic compounds: a statistical analysis, *Drink. Water Eng. Sci.*, Vol.1, pp.7-15, 2008.
- 12) 柳下宏, 中根堯, 高津普, 若林勝彦, 吉留浩; 限外ろ過膜の評価に関する研究(II) 市販限外ろ過膜の PEG による単成分と混合成分の分画特性, *膜(MEMBRANE)*, Vol.15, No.2, pp.56-61, 1990.
- 13) 大矢晴彦, 黄継才, 根岸洋一; 酢酸セルロース誘導体のアルコール分配特性と逆浸透に関する研究, *膜(MEMBRANE)*, Vol.18, No.1, pp.43-52, 1993.
- 14) V. T. Do, C. Y. Tang, M. Reinhard, J. O. Leckie: Effects of hypochlorous acid exposure on the rejection of salt, polyethylene glycols, boron and arsenic (V) by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Water Research*, Vol.46, No.16,

pp.5217–5223, 2012.

15) Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, K. Nishimura: Effect of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, *J. of membrane Sci.*, Vol.192, pp.1-10, 2001.

16) 尾崎博明, 池嶋規人, 深見晃司, 児戸睦尚, 松井三郎; 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, 環境工学研究論文集, Vol.44, pp.275-282, 2007.

## 第5章 低圧逆浸透膜分離における疎水性相互作用の影響

### 5.1 概説

逆浸透膜法は半透膜の選択透過性を利用し、圧力を推進力とした溶媒と溶質の分離あるいは濃縮をはかる膜分離法である。被処理液を膜から加圧透過させるといった単純な操作にすぎないが、イオンなどの数Å程度の溶質の膜を介しての物質輸送モデルに関する定説はいまだに確立されていない。また、逆浸透現象に関する解析方法も多岐にわたっている<sup>1)8)</sup>。低圧透膜分離においては膜と溶質との相互作用が強く影響を及ぼし、膜と溶質との相互作用を示す指標として双極子モーメントやオクタノール/水分配係数(LogKow)などが検討されてきた<sup>9)14)</sup>。池嶋ら<sup>15)17)</sup>は、20種類の医薬品類(PPCPs)の分離・収着及び膜内拡散実験により、解離度が0.5以下の溶質のLogKowは見かけ上の拡散係数と良い相関が見られ、また極性の低い溶質については疎水性が分離に及ぼす主な影響因子であると報告している。しかし、有機フッ素化合物(PFCs)は疎水基(C-F結合)が長くなるにつれ疎水性が強くなる。一方、親水基ももっていたるため他の溶質と比べ水によく溶ける。そのため、医薬品類(PPCPs)とは明らかに化学性質が異なる。疎水性溶質が存在すると膜面への収着あるいは膜細孔の目詰まりによって膜ファウリング発生し、膜透過フラックスが低下することによって処理効率の低下、処理コストの増大の問題が生じる。低圧逆浸透膜によるPFCs分離の実用化のためには、膜と溶質との相互作用の影響を検討することが非常に重要である。

そこで、本章では PFOA と PFOS のほか炭素数の異なる 4 種類の有機フッ素化合物

(PFCs)を対象とし、比較的ルーズな2種類の低圧逆浸透膜による分離における膜と溶質との疎水性相互作用の影響について検討を行った。まず、各溶質の膜面収着実験を行い、膜/水分配係数(logK<sub>mw</sub>)を求めた。次に、拡散セルにおける各溶質の見かけ上の膜内拡散係数を測定した。そして、低圧逆浸透膜によるPFCsの分離におけるこれらのパラメーターの影響について検討を行った。さらに、PFOAとPFOSのほか、疎水性が強く(logK<sub>ow</sub>値が4以上)ベンゼン環を有するTCS(Triclosan)とTCC(Triclocarban)を加えた4種類の収着性溶質を用いて、2種類の低圧逆浸透膜による分離に及ぼす上記パラメーターの影響について検討比較した。この際、溶解可能な範囲内で各溶質濃度を段階的に調整し、分離における溶質の収着量、溶液透過性及び除去率への影響について検討を行った。最後に、得られた一連の知見から疎水性相互作用を含めたPFCsの分離機構に関する検討を行った。

## 5.2. 実験装置及び方法

### 5.2.1 使用膜

本実験では、2.1に記述した日東電気(株)製の合成高分子系複合膜ポリビニルアルコール(PVA)系NTR-729HFと非晶質樹脂であるスルホン化ポリスルホン系(SPS)NTR-7450膜を用いた。公称のNaCl除去率はそれぞれ90.0%、50.0%であり、分画分子量はそれぞれ150~200、600~800程度であった。

### 5.2.2 実験装置及び操作

#### (1) 分離及び膜面収着実験

PFCsの分離実験操作及び除去率の計算は3.2.2と同様の方法で行った。溶質の分離及び膜面収着実験には図3-1に示した回分式膜分離装置であるC-70B(日東電気(株)製)を用いた。

PFCsの膜面収着実験では、耐圧缶内にpHを3.0と7.0±0.1に調整したPFCsの試料水300mLを封入し、窒素による加圧は行わず、マグネティックスターラーを用いて500rpm/minの速度で攪拌を行った。24時間経過後の試料水濃度変化から膜単位面積当たりの各溶質収着量を計算し、以下の式(5-1)により溶質の膜への分配係数K<sub>mw</sub>を求めた。

$$K_{mw} = \frac{Q}{C} \quad (5-1)$$

ここに、 $K_{mw}$ : 膜/水分配係数( $\mu\text{gcm}^{-2}/\text{mgL}^{-1}$ )、 $Q$ : 膜単位面積当たりの溶質収着量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )、 $C$ : 収着平衡(24 時間)における耐圧缶内容質濃度( $\text{mg}/\text{L}$ )である。

## (2) 各溶質の膜内拡散実験

拡散係数測定に使用した拡散セルユニットの概要を図 5-1(a)、(b)にそれぞれ示す。セル A、B はともにガラス製の円筒型で、内径は 8cm、容積は 1.25L であり、二つのセルと O リングにより挟み込む構造となっている。拡散セルユニットのセル A に試料水を、セル B に超純水をそれぞれ入れ、所定の pH 値に調整し、マグネティックスターラーにより攪拌しながら実験を行った。セル A、B から一定時間ごとにサンプルを採取し、溶液の濃度変化を測定した。以下に示す Fick の法則から導かれる式(5-2)により見かけ上の拡散係数を求めた。

$$C_{B(t)} - C_{A(t)} = (C_{B(t=0)} - C_{A(t=0)}) \exp \left[ - \frac{AD_p}{L} \left( \frac{1}{V_B} + \frac{1}{V_A} \right) t \right] \quad (5-2)$$

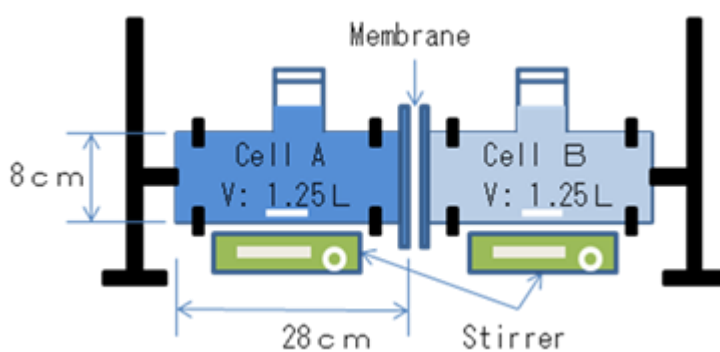


図 5-1(a) 拡散セルユニット概要

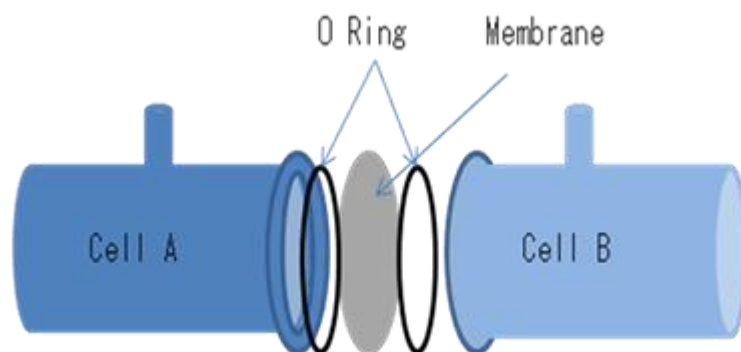


図 5-1 (b) 拡散セル接合部

ここに、 $C_A, C_B$ : セル A, B における溶質濃度( $\text{mol}/\text{m}^3$ )、 $D_p$ : 膜の見かけ上の拡散係数( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $A$ : 膜の有効面積( $\text{m}^2$ )、 $L$ : 膜厚( $\text{m}$ )、 $V_A, V_B$ : セル A, B の容積( $\text{m}^3$ )、 $t$ : 経過時間( $\text{s}$ )である。

なお、この計算によって得られる拡散係数  $D_p$  の値は膜との間に働く電気的反発力や膜内に蓄積されている溶質の影響を受けることから、 $D_p$  のことを「見かけ上の」拡散係数と表記することにした。

### (3) 収着性溶質の濃度調整実験

収着性溶質の分離実験操作及び除去率の計算は 3.2.2 と同様の方法で行った。実験装置は図 3-1 に示した回分式膜分離装置である C-70B(日東電工(株)製)を用いた。また、各溶質の分離実験後に、NTR-729HF 膜は HCl 溶液(0.01N)を、NTR-7450 膜は NaOH 溶液(0.01N)を用いて洗浄し、洗浄後の超純水透過流束が各膜初期の超純水透過流束の 9 割以上回復することを確認した。膜性能の変化がない限り同一膜で分離実験を行った。本実験は溶質ごとにそれぞれに実験を行った。透過流束( $J_v$ )及び膜分離における膜単位面積収着量( $Q_F$ )の計算式をそれぞれ式(5-3)、式(5-4)に示す。

$$J_v = \frac{V_p}{A} \quad (5-3),$$

$$Q_F = \frac{G_0 - G_t - G_p}{A} \quad (5-4)$$



ここで、 $V_p$ : 単位時間当たり膜の透過水量(mL/min)、 $A$ : 膜の有効面積(cm<sup>2</sup>)、 $G_0, G_t$ : 各溶液濃度から計算した実験前後の耐圧缶内の溶質量( $\mu$ g)、 $G_p$ : 透過液中の溶質量( $\mu$ g)である。

### 5.2.3 試料水の作製及び分析方法

表 2-3 に示した 6 種類の PFCs は分析可能な範囲と溶解性を考慮して、各溶質の濃度が 1g/L のメタノール溶液を用いてそれぞれ 1mg/L になるように超純水に溶解させた水溶液を試料水とした。分離及び透過拡散実験は PFCs の混合液を用いて行ったが、膜面収着実験では溶質ごとに実験を行った。初期 pH は NaOH 水溶液(0.01N)と HCl 水溶液(0.01N)により試料水の pH 値を 3.0 及び 7.0 $\pm$ 0.1 に調整した。

収着性溶質の濃度調整実験については、各溶質の溶解度を考慮し、分離実験前にまず各溶質が 1g/L のメタノール溶液とし、これを用いて PFOA と PFOS の溶液初期濃度が 0.1、1.0、5.0、20.0mg/L なるように超純水に溶解させ 4 段階に調整した。TCS と TCC は水溶解度が低いため、TCS の初期濃度は 3 段階(0.1、1.0、5.0mg/L)に、また TCC の初期濃度は 2 段階(0.1、1.0mg/L)に調整した。TCS と TCC の化学的性質を表 5-1 に示す。

PFCs の試料水及び透過水の定量分析は 2.3 に記述した UPLC/MS/MS(日本ウォーターズ(株)製)より行った。分析条件及び手順は 2.2.2 と同様であるため、ここでは詳細を省く。TCS と TCC の定量分析も同装置を用いた。その分析条件を表 5-2 に示す。

表 5-1 TCS と TCC の化学的性質

物質名	略称	分子式	分子量	pKa	logKow
Triclosan	TCS	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	285.95	7.80	5.11
Triclocarban	TCC	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	313.98	12.8	4.90

表 5-2 TCS と TCC の分析における UPLC/MS/MS の設定条件

Column	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 $\mu$ m 2.1 $\times$ 50mm Column Temperature: 40°C				
mobile phases	A: 10mM Formic acid Solution B: Acetonitrile				
Gradient	Time(min)	Flow Rate (mL/min)	A(%)	B(%)	

	0	0.20	95	5
	0.39	0.20	95	5
	3.72	0.20	2	98
	5.39	0.20	2	98
	5.42	0.20	95	5
	7.06	0.20	95	5
Ion Source Parameter	Voltage Capillary(mV)		± 3000	
	Source Temperature(°C)		120	
	Desolvation Temperature(°C)		350	
	Cone Gas Flow(L/hr)		50	
	Desolvation Gas Flow(L/hr)		600	
	Collision Gas(mL/min)		0.15	
ESI			Q1(m/z)	Q3(m/z)
	Neg	TCS	287	35
		TCC	315	162

### 5.3 結果及び考察

#### 5.3.1 PFCs の膜面収着について

pH3 と pH7 の条件で比較的ルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜(NTR-729HF、NTR-7450)を用いた 6 種類の PFCs の「膜単位面積あたりの収着量(Q)」と「膜/水分配係数(logK<sub>mw</sub>)」を表 5-3 にまとめて示す。

表 5-3 膜単位面積あたり収着量 (Q) 及び膜/水分配係数 (logK<sub>mw</sub>)

Membranes	PFCs	Q (µg/cm <sup>2</sup> )		logK <sub>mw</sub>	
		pH3	pH7	pH3	pH7
NTR-729HF	PFOA	4.486	1.613	0.751	-0.004
	PFHpA	1.739	0.286	0.279	-0.623
	PFHxA	0.248	0	-0.753	/
	PFPeA	0	0	/	/
	PFOS	4.688	0.820	0.884	-0.037

	PFBS	0	0	/	/
NTR-7450	PFOA	3.984	0.905	0.351	-0.269
	PFHpA	0.769	0.530	-0.249	-0.530
	PFHxA	0.342	0	-0.753	/
	PFPeA	0	0	-/	/
	PFOS	2.794	0.244	0.740	-0.601
	PFBS	0.670	0.131	-0.296	-0.789

表 5-3 より、pH3 及び pH7 の条件で PFPeA は 2 種類の膜ともに膜への収着が見られなかった。また、PFBS は NTR-729HF 膜において収着が見られなかったが、NTR-7450 膜ではわずかな収着が見られた。その他の PFCs は 2 種類膜ともに pH3 の条件で収着量が大きくなり、pH7 の条件では収着量が大きく低下した。これらの PFCs の解離定数(pKa) は表 2-2 に示したようにいずれも 0.5 以下の低い値であった。また、本実験で用いた 2 種類の低圧逆浸透膜は荷電性を有し、pH7 の条件で膜が帯電していることから、解離した溶質が膜との間の電気反発作用により収着量が低下したと考えられる。

pH3 の条件では、2 種類の膜ともにパーフルオロカルボン酸類(PFACs)とパーフルオロスルホン酸類(PFASs)ともに溶質の分子量が低い(炭素鎖が短い)ほど膜への収着量が減少していた。表 2-2 に示したように PFCs の分子量が低くなるにつれ疎水基が短くなり、計算した LogKow 値は小さくなっていった。このことから、膜の電氣的反発力の弱い pH 条件での PFCs の膜に対する収着特性は溶質の疎水性が主な影響因子であると考えられる。また、疎水性溶質の膜面収着及び分離特性については池嶋<sup>15)</sup>や Van der Bruggen<sup>11)</sup>の研究でも本研究と同様な傾向にあった。さらに、Plakas ら<sup>18)</sup>の研究では、有機物質の膜への収着は溶質の LogKow 値と強く相関していると報告されている。以上のことから、溶質の膜に対する収着特性は溶質の疎水性が重要な指標となっており、本実験の結果もそれに対応して妥当な結果が得られているといえる。

### 5.3.2 PFCs の膜内拡散について

本実験に用いた 2 種類の低圧逆浸透膜における PFCs の膜内透過拡散の経日変化を図 5-2(a)、(b)に示す。pH7 の条件では各溶質がほとんど透過しなかったため、電気的反発作用が弱いと見られる pH3 条件の実験結果を用いた。

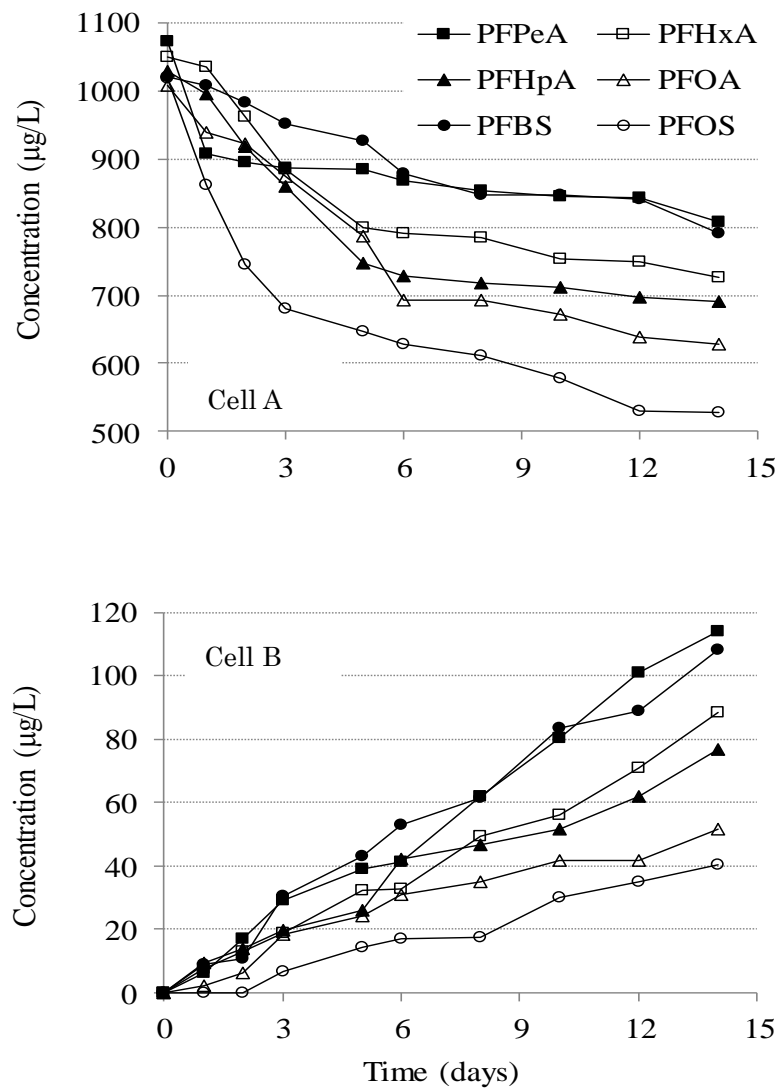


図 5-2 (a) PFCs の膜内拡散の経日変化 (NTR-729HF、pH3)

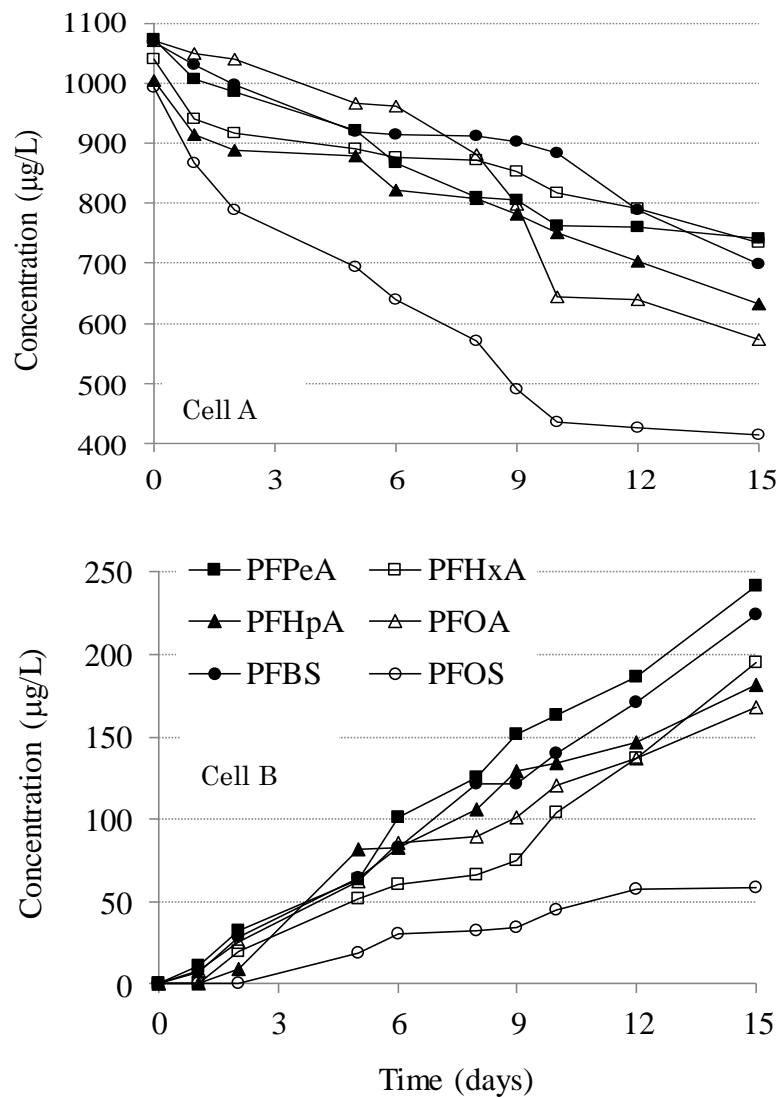


図 5-2(b) PFCs の膜内拡散の経日変化 (NTR-7450、pH3)

図 5-2(a)、(b)より、2 種類の膜ともにパーフルオロカルボン酸類(PFCs)及びパーフルオロスルホン酸類(PFASs)の炭素鎖が長いほど試料水側(Cell A)における濃度低下幅が大きくなっていった。これは前述したように疎水基である炭素鎖が長いほど膜面への収着量が大きくなっていったためであると考えられる。炭素数が 4 の PFBS と炭素数が 5 の PFPeA を比較すると、PFBS の方がやや低下幅が大きくなっていった。また、PFOA と PFOS は同様に炭素数が 8 であるが、PFOS の方が大きく低下していった。これは異なる解離基を持つ PFCs と PFASs が膜との何らかの相互作用によって膜面収着量が異なったためと考えられるが、現段階では明確ではなかった。

一方、透過側(Cell B)における各 PFCs の透過濃度の経日変化をみると、分子量が大き

くなるにつれ溶質の透過量が減少していた。これは溶質の分子量が大きくなるにしたがって膜孔を物理的に通り抜ける溶質量が減少し、分子サイズが小さな溶質ほど早く膜から通り抜けるためと考えられる。

### 5.3.3 膜内拡散係数、膜/水分配係数と除去率の関係

図 5-3(a)に膜/水分配係数(LogK<sub>mw</sub>)と膜内拡散係数(D<sub>p</sub>)の関係を示す。同図より、2種類の膜ともに LogK<sub>mw</sub> が大きいほど D<sub>p</sub> は高くなる傾向が見られた。これは膜内透過拡散の経日変化(図 5-2(a)、(b))からみると、2種類の膜ともに原水側(Cell A)における PFACs 及び PFASs の炭素鎖が長いほど濃度低下幅が大きくなっていったことから、収着性が強いほど PFCs が速やかに膜に移行し蓄積されたため、見かけ上の膜内拡散係数が高くなった

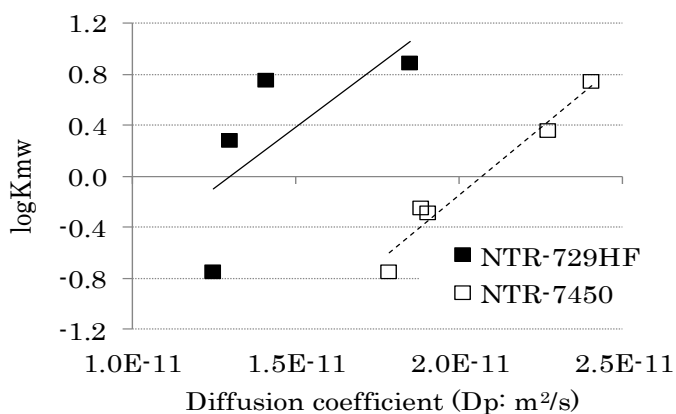


図 5-3(a) 膜/水分配係数と膜内拡散係数との関係

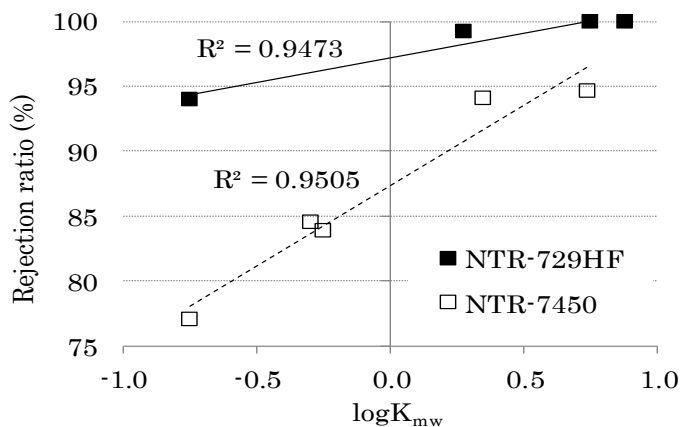


図 5-3(b) 膜/水分配係数と除去率との関係

ものと考えられる。図 5-3(b)に示したように膜/水分配係数と除去率との間には良い相関が示され、2種類膜の相関係数( $R^2$ )はそれぞれ 0.9473、0.9505 であった。このことから、低圧逆浸透膜による PFCs の分離においては溶質の膜/水分配係数が重要な指標であるといえる。

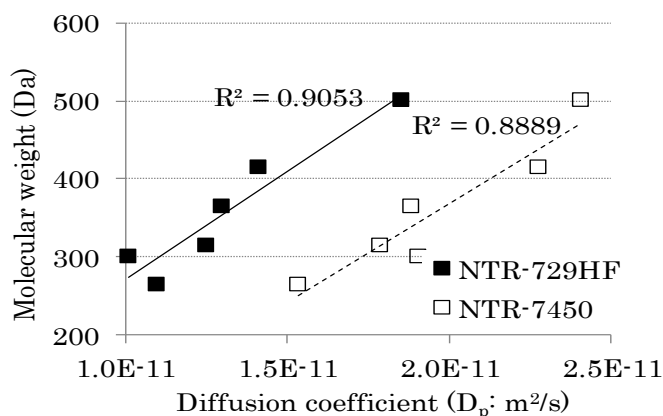


図 5-4(a) 膜内拡散係数 ( $D_p$ ) と溶質の分子量との関係

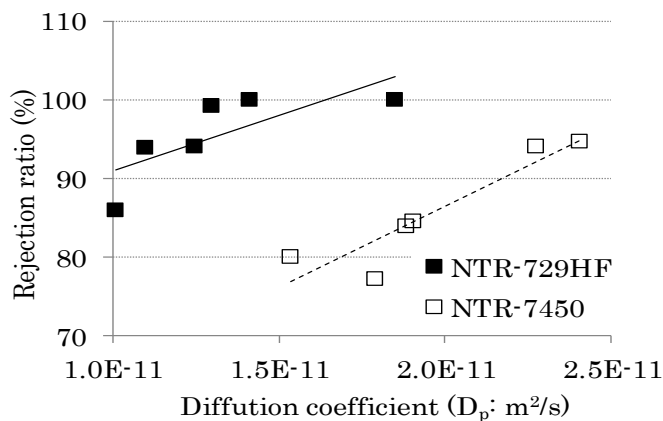


図 5-4(b) 膜内拡散係数 ( $D_p$ ) と除去率との関係

図 5-4(a)に溶質の分子量と膜内拡散係数( $D_p$ )の関係を示す。同図より、溶質の分子量と膜内拡散係数( $D_p$ )の間には良い相関が示され、2種類膜の相関係数( $R^2$ )はそれぞれ 0.9053 と 0.8889 であった。これは、PFCs の分子量が大きくなれば疎水性が強くなり、疎水性相互作用により PFCs が膜へ移行しやすいためと考えられる。図 5-4(b)に膜内拡散係数( $D_p$ )と除去率の関係を示す。同図より、 $D_p$  が大



きくなるにつれ除去率が高くなる傾向が見られる。一方、池嶋の研究<sup>15)</sup>では、本研究と同様な実験方法で求めた医薬品類(PPCPs)の  $D_p$  と除去率の関連について、比較的親水性の強い溶質は  $D_p$  が大きいほど除去率が低下していた。本研究の PFCs の場合は、6 種類の PFCs の分子量が大きくなるにつれ疎水性相互作用が高くあることにより見かけ上の膜内拡散係数が大きくなったが、実際は膜への収着が大きくなるため除去率が高くなったと考えられる。このことから、低圧逆浸透膜による PFCs の分離では溶質の疎水性が影響するといえる。

#### 5.3.4 膜分離における溶質収着量の濃度依存性

図 5-5 は pH3 の条件での 2 種類の低圧逆浸透膜分離における濃度の異なる 4 種類の疎水性溶質の膜単位面積収着量( $Q_F$ )を示したものである。それぞれ図 5-5(a)に NTR-7450 膜、図 5-5(b)に NTR-729HF 膜の結果を示す。

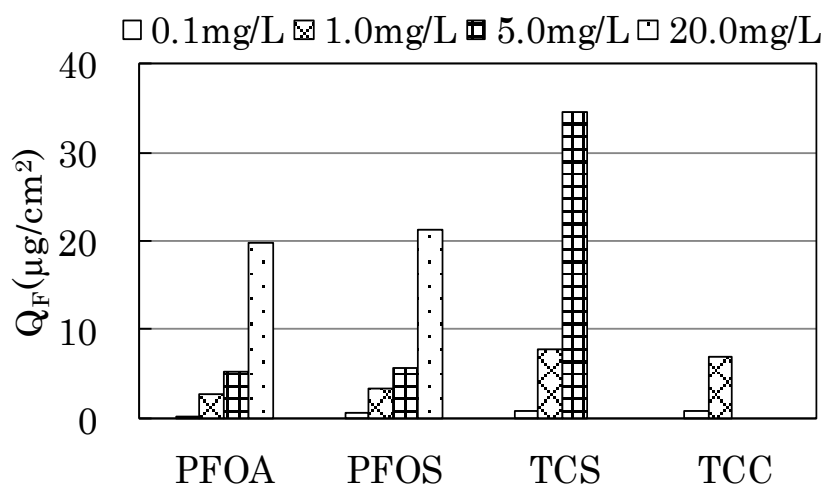


図 5-5(a) 膜分離における各溶質収着量の濃度依存性 (NTR-7450)

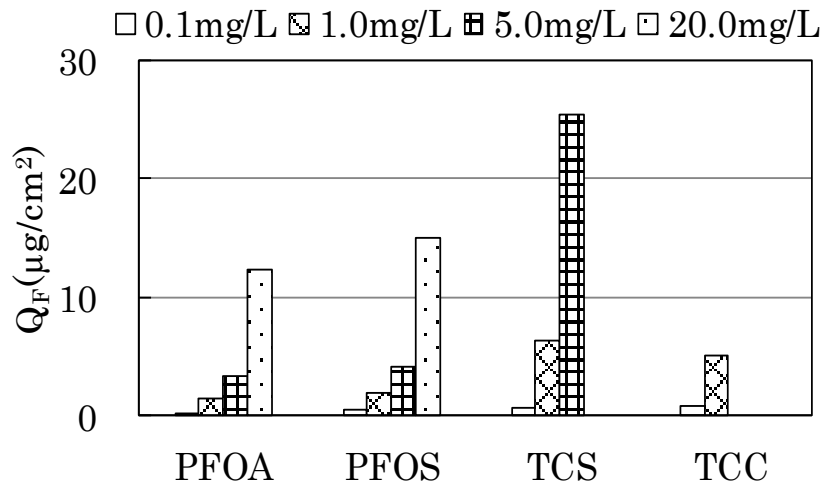


図 5-5(b) 膜分離における各溶質収着量の濃度依存性 (NTR-729HF)

図 5-5(a)、(b)より、2 種類の膜ともに溶液濃度の増加に伴い、各溶質の収着量が大きくなっていることがわかる。また、同程度の濃度条件では PFOA、PFOS と TCS、TCC のそれぞれの膜単位面積収着量に大きな差が見られた。例えば、NTR-7450 膜において、溶液濃度が 5.0mg/L の条件で PFOS と TCS の収着量はそれぞれ  $5.55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $34.50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  でありその差が約 6 倍程度、また 1.0mg/L の条件においても 2 倍程度であった。その理由としては、PFOA、PFOS は疎水基と親水基をともにもち、疎水基を膜表面へ向けて収着し、同時に解離定数(表 2-2)が非常に低い値であるため、膜の等電点に近い pH3.0 の条件でもわずかな電気反発力を受けることにより膜への収着が軽減したと考えられる。これに対して、非解離状態にある TCS、TCC では疎水性収着が主な原因であると考えられる。

### 5.3.5 溶液透過性の濃度影響

pH3 の条件で 2 種類の低圧逆浸透膜を用いた分離実験における各濃度条件での溶液透過性( $J_v/J_w$ )の経時変化を図 5-6(a)~(d)と図 5-7(a)~(d)に示す。ここで、分離実験における各溶質の透過流束( $J_v$ )と pH3.0 の条件で膜の超純水透過流束( $J_w$ )の比を溶液透過性とした。

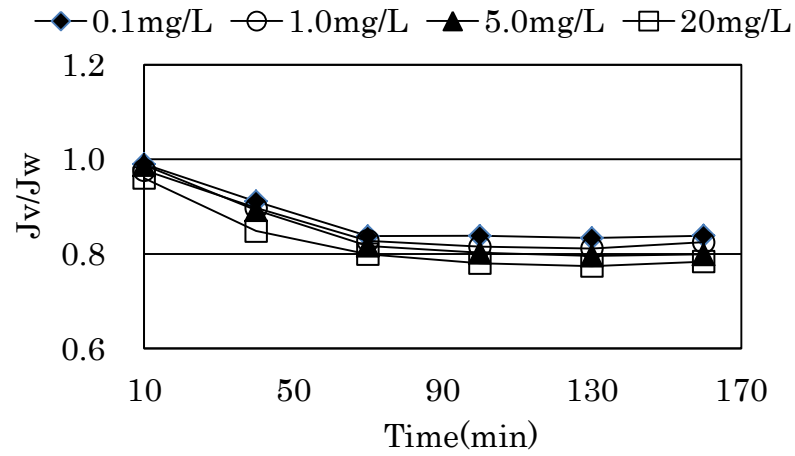


図 5-6(a) NTR-7450 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (PFOA)

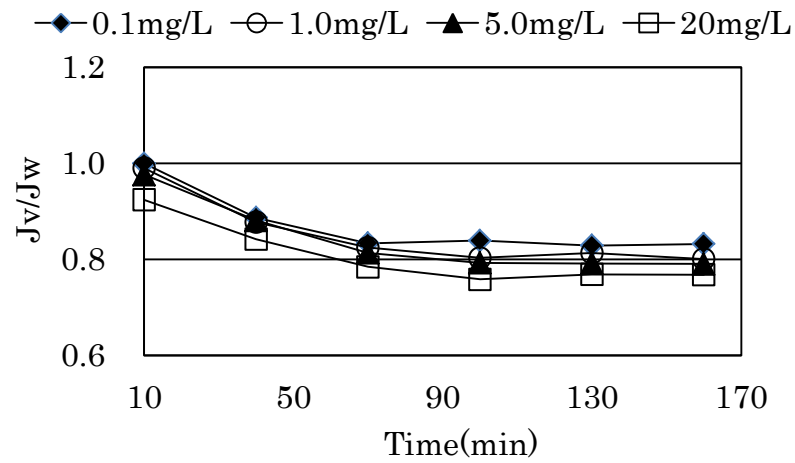


図 5-6(b) NTR-7450 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (PFOS)

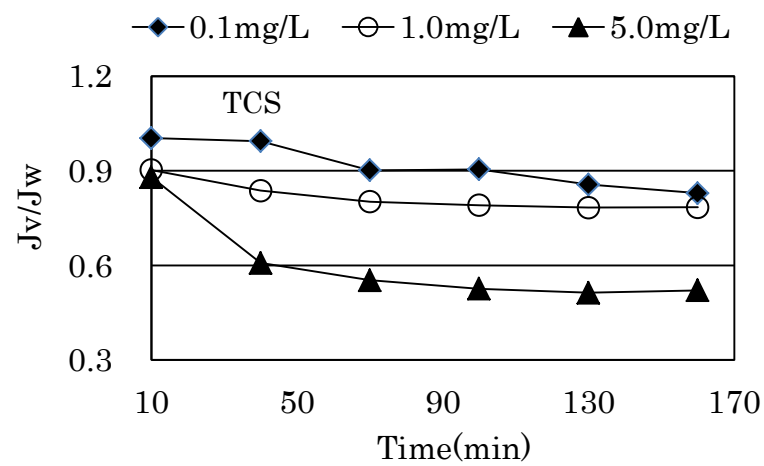


図 5-6(c) NTR-7450 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (TCS)

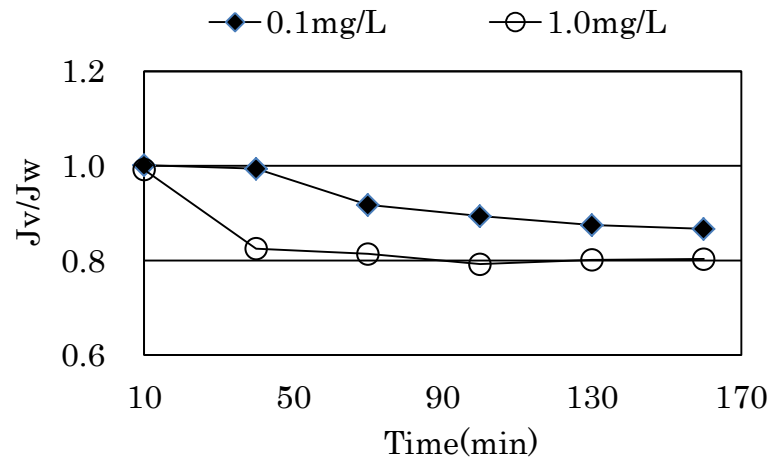


図 5-6 (d) NTR-7450 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (TCC)

NTR-7450 膜の溶液透過性(図 5-6(a)~(d))については、全体的に各溶質の初期濃度が高いほど  $J_v/J_w$  が低下していた。これは図 5-5 に示した分離における溶質の収着量からみると、溶質収着量が大きくなるにつれ膜濾過抵抗が大きくなることが原因であると考えられる。PFOA の分離実験では溶液濃度による  $J_v/J_w$  の変化(100 分後の平均値、以下は同様)は 0.84(0.1mg/L)~0.78(20mg/L)程度であり、溶液濃度差が 200 倍にもかかわらず、透過流束には大幅な低下が見られなかった。PFOS もほぼ同様な傾向であった。これに対して、TCS の  $J_v/J_w$  の変化は 0.86(0.1mg/L)~0.52(5mg/L)であり、溶液濃度差は 50 倍程度で、透過流束が約 40%低下していた。TCC の  $J_v/J_w$  の変化は 0.88(0.1mg/L)~0.80(1.0mg/L)であり、溶液濃度差が 10 倍程度でも約 10%低下していた。このことから、TCS、TCC は同程度の溶液濃度の PFOA、PFOS に比べ、溶液透過性( $J_v/J_w$ )の濃度依存性が大きいことがわかった。

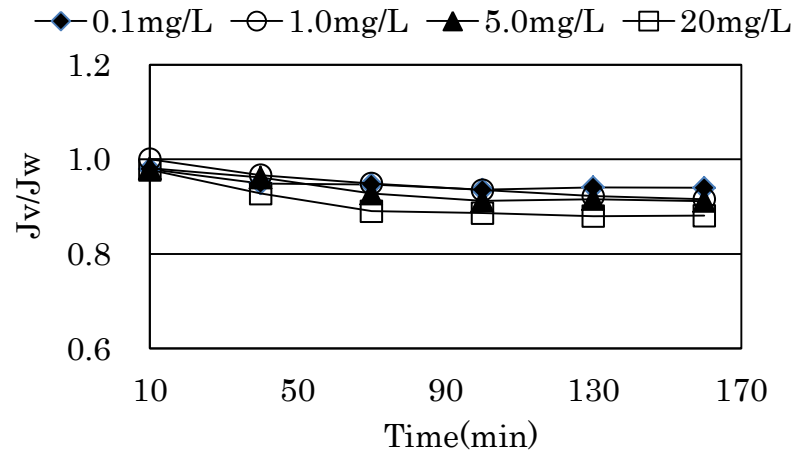


図 5-7(a) NTR-729HF 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (PFOA)

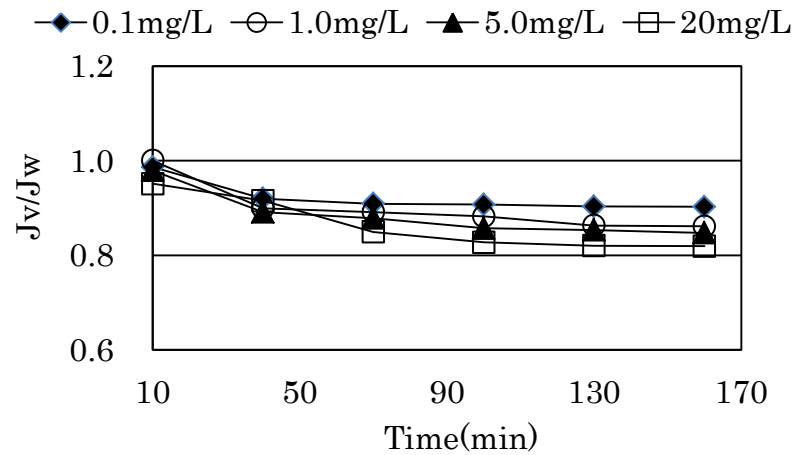


図 5-7(b) NTR-729HF 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (PFOS)

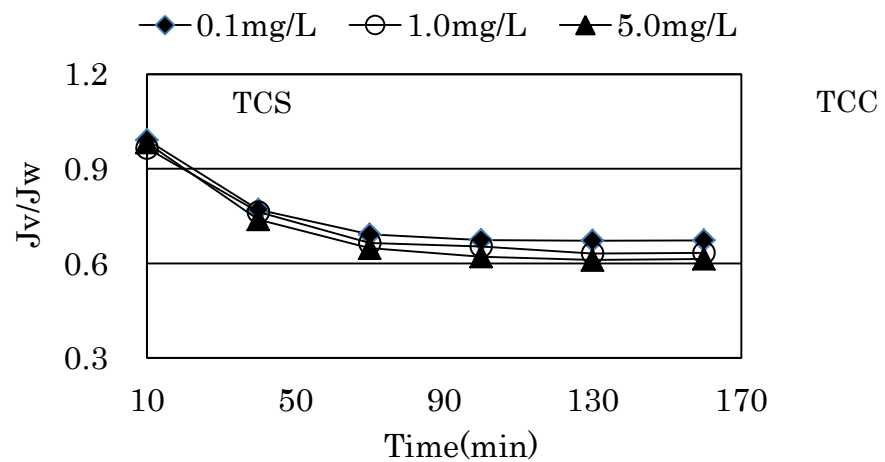


図 5-7(c) NTR-729HF 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (TCS)

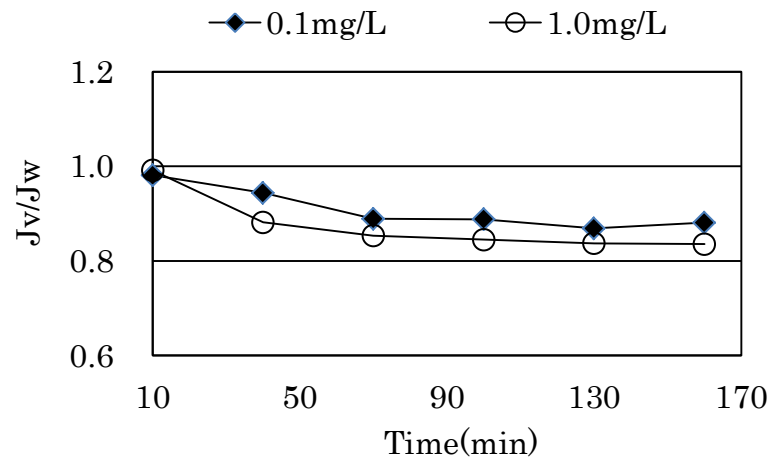


図 5-7(d) NTR-729HF 膜における溶液透過性 ( $J_v/J_w$ ) の経時変化 (TCC)

また、NTR-729HF 膜の溶液透過性(図 5-7(a)~(d))については、全体的に各溶質の初期濃度が高いほど  $J_v/J_w$  が低下していた。PFOA と PFOS は NTR-7450 膜とほぼ同じな傾向となっていたが、各初期濃度における  $J_v/J_w$  の値は NTR-7450 膜よりやや高くなっていた。原水の初期濃度が 0.1mg/L の TCS の  $J_v/J_w$  は 100 分後の平均値が 0.67 で、本実験に用いた 4 種類の対象物質の中で最も低い値となっていた。しかし、初期濃度が 0.1mg/L~5.0mg/L の間では透過流束が約 7.5%程度低下しており、NTR-7450 膜より低下幅が小さかった。TCC の  $J_v/J_w$  の変化は 0.88(0.1mg/L)~0.84(1.0mg/L)であり、透過流束は約 4.5%程度低下していた。PFOA と PFOS に関しては前述したように疎水性収着とともに電気的反発力も働いていることが考えられる。また、TCS のような強い収着性を示す溶質では 2 種類の膜についてそれぞれの溶液透過性の変化と異なっていた。これは膜材質あるいは膜構造の違いにより溶質との相互作用が異なる可能性が考えられる。

### 5.3.6 収着性溶質の除去率の濃度影響

図 5-7 は pH3 の条件での 2 種類の低圧逆浸透膜による濃度の異なる 4 種類の収着性溶質の分離実験結果である。図 5-8(a)に NTR-7450 膜、図 5-8(b)に NTR-729HF 膜の結果を示す。

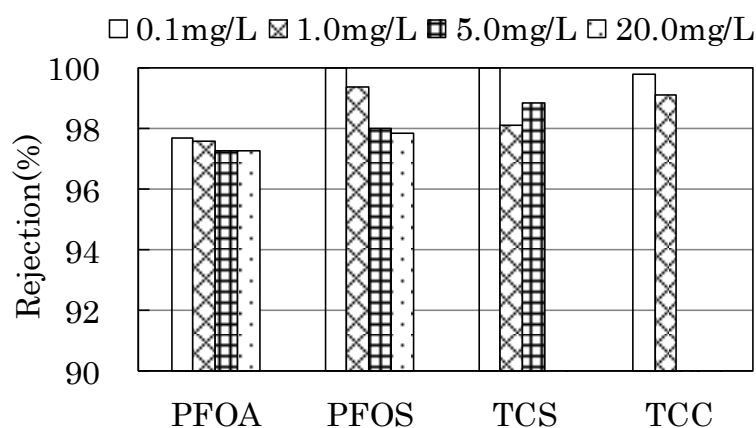


図 5-8(a) 各溶質の除去率が濃度による影響 (NTR-7450)

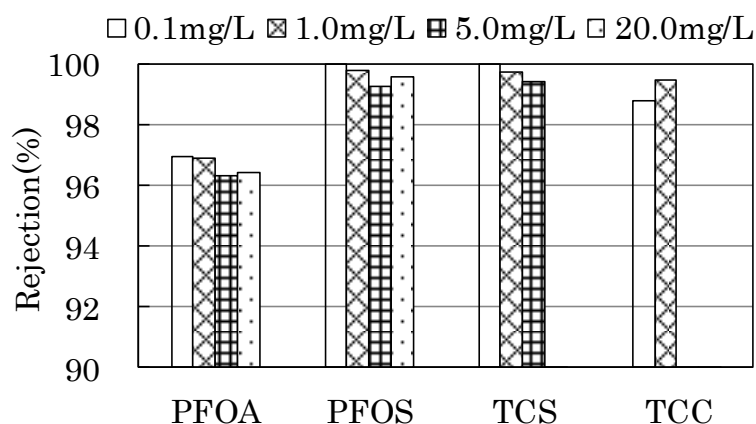


図 5-8(b) 各溶質の除去率が濃度による影響 (NTR-729HF)

図 5-8(a)、(b)より、各溶質除去率の濃度影響については顕著な差が見られなかった。NTR-7450 膜では PFOA、PFOS 及び TCC は濃度が高いほど除去率も低下していたが、いずれも 2%以内であった。NTR-729HF 膜では、PFOA と PFOS は初期濃度が 5.0mg/L 以下ではやや低下し、初期濃度が 20.0mg/L になると若干上昇していたが、いずれの溶質も 1%以下の変化であった。大矢ら<sup>19)</sup>の研究では、比較的高濃度の有機物水溶液の場合、膜阻止率は濃度の増加にともなって減少したが、濃度が 1,000ppm 以下のときの除去率は濃度とほとんど関係なかったと報告されている。このことから、PFCs など本実験で用いた溶質についても他の有機物と同様に少なくとも 20.0mg/L 以下の濃度範囲では除去率の影響は認められないことが分かった。疎水性溶質の膜分離については、除去率は膜材質及び溶液の透過量と大きく関連し、溶質が膜表面への収着が平衡状態に達してから除去率が

低下することが示されている<sup>20)</sup>。また、連続循環型膜分離装置を用いた場合、溶液の原水濃度が経時的に低下し負の除去率となることも報告されている<sup>21)</sup>。本実験に用いた4種類の疎水性溶質については、5.3.4と5.3.5で検討した結果を含めて議論した結果、PFOAとPFOSがpH3の条件で膜への収着と同時に電気反発力も受けていたため除去率が高くなったことに対して、TCSとTCCは疎水性収着により溶液の透過性が大きく低下していたことから、膜ファウリングによって見かけ上の除去率が高くなったことが考えられる。

### 5.3.7 疎水性相互作用を含めたPFCsの分離機構に関する検討

本研究では、炭素数が4~8の6種類の有機フッ素化合物(PFCs)を対象とし、4種類の低圧逆浸透膜による分離実験を行った。その分離特性を検討するとともに、分子形状及び分子サイズ、また疎水性相互作用の影響について検討してきた。しかし、親水基と疎水基をともにもつPFCsの低圧逆浸透膜の分離機構についてはほとんど検討されてこなかったため、以下に本研究の実験結果をもとに低圧逆浸透膜によるPFCsの分離機構についての検討を行う。

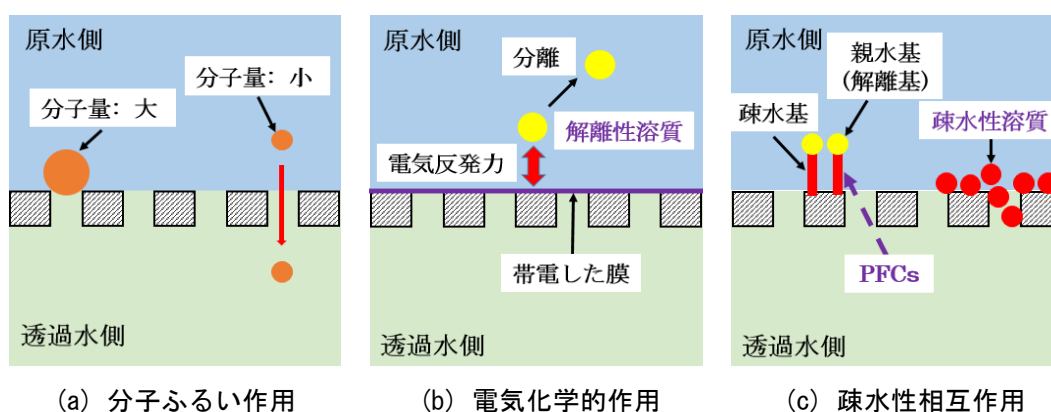


図 5-9 PFCs の膜分離機構

本研究における低圧逆浸透膜によるPFCsの分離機構には、それぞれ分子ふるい作用(図5-9(a))、電気化学的作用(図5-9(b))及び疎水性相互作用(図5-9(c))が考えられる。まず、分画分子量が150程度の膜(ES20、NTR-759HR)とNTR-729HF膜(分画分子量:150~200)による分子量が364以上の3種類のPFCsの分離では溶質分子量が分画分子量より大きくなっており、いずれのpH条件でも98%以上の高い除去率であった。この場合、分子のサイズは最も支配的な因子であり分子ふるい作用(図5-9(a))によって分離されたと考えられ



る。

次に、NTR-7450 膜のようなルーズの膜(分画分子量:600~800)では、溶質の分子量が分画分子量より小さいにもかかわらず、pH5 以上の条件では 95%以上の高い除去率であった。本研究に用いた 4 種類の低圧逆浸透膜はいずれも荷電膜であり、膜表面は大抵の場合正、負いずれかに帯電している。また PFCs の解離定数は 0.5 以下の低い値となっており、本研究の実験の pH 条件ではいずれも解離状態にある。この場合、図 5-9(b)に示すように解離した溶質と帯電していた膜との間に電気化学的作用が働くことにより溶質が膜表面に接近することができなくなるため除去率の上昇につながったと考えられる。これに対し、膜の等電点に近い pH3 の条件で膜の電的反発力が弱い場合、一部の溶質が膜を通り抜けるため除去率の低下につながったと推定される。

次に、膜表面は親水性の官能基を多く持っているが、膜材質自体は高度に架橋化されているために構造上は疎水性が強くなっている。分子量が小さく非解離状態にある溶質が膜を通り抜ける際に、親水性の強い物質は溶媒とともに透過するものの、疎水性の強い物質は疎水性相互作用により架橋部の様に膜の疎水性の強い部分に収着あるいは一時的に保持され見かけ上除去率が高い値を示すことになる。一方、収着可能な部分が減少した場合はこれまで保持されていた溶質が透過水側に溶出することが考えられ、物質によっては極端な除去率の低下を招く場合がある。収着性の強い溶質である PFOA、PFOS と TCS,TCC の膜分離における溶質単位面積収着量を比較するといずれも収着が見られたが、NTR-7450 膜においては pH3 の条件、同程度の濃度条件でその差が 6 倍ほど大きな差があった。また溶液透過性の結果を含めて見ると PFOA と PFOS は溶液濃度差が 200 倍にもかかわらず、溶液の透過性は大幅な低下が見られなかった。これに対して、TCS は溶液濃度差が 50 倍程度で溶液の透過性が約 40%低下していた。これらの結果から、図 5-9(c)に示すように PFCs は解離基である親水基が電気反発力を受けながら、疎水基が膜に向けて収着する可能性が推察できる。一方、非解離状態にある TCS と TCC は膜表面または分子量が比較的に小さいため一部が膜孔内にも収着した可能性があるため、膜ファウリングによって見かけ上の除去率が高くなり、溶液の透過性が極端に低下することにつながると考えられる。

## 5.4 まとめ

本章では、比較的リーズナブルな 2 種類の低圧逆浸透を用いて PFOA と PFOS を含む炭素数の異なる 6 種類 PFCs を対象とした膜分離、膜面収着量及び膜内拡散係数の測定を行い、膜と溶質との相互作用の影響について検討を行った。また、4 種類の疎水性溶質(PFOA、PFOS、TCS、TCC)濃度を段階的に調整して分離を行い、分離における溶質の収着量、溶液透過性及び除去率の影響について検討を行った。さらに、疎水性相互作用を含めた PFCs の分離機構に関する検討を行った。得られた主な知見を以下にまとめる。

- 1) 膜面収着実験について、PFPeA と PFBS を除いた PFCs は 2 種類の膜ともに pH3 の条件で収着量が大きくなり、pH7 の条件では収着量が大きく低下した。これは pH7 の条件で解離した溶質を膜との間の電氣的反発作用によるものと考えられた。
- 2) pH3 の条件では 2 種類の膜ともにパーフルオロカルボン酸類(PFACs)とパーフルオロスルホン酸類(PFASs)の分子量が低いほど、疎水基である炭素鎖が短くなるにつれ膜への収着量が減少していた。溶質の膜に対する収着特性は溶質の疎水性が重要な指標であるといえた。
- 3) 膜内透過拡散について、試料水側(Cell A) の溶液濃度の低下幅は PFACs と PFASs とともに炭素鎖の長さの順となっていた。一方、透過側(Cell B)では溶質の分子量が大きくなるに従って膜孔を物理的に通り抜ける溶質量が減少し、分子サイズが小さな溶質ほど早く膜から通り抜けると考えられた。
- 4) 膜/水分配係数(LogKmw)と膜内拡散係数(Dp)の関係について、2 種類の膜ともに LogKmw が大きいほど膜内拡散係数は高くなる傾向が見られた。また、膜/水分配係数と除去率との良い相関が示された。したがって、低圧逆浸透膜による PFCs の分離において溶質の膜/水分配係数が重要な指標であるといえた。
- 5) 溶質の分子量は膜内拡散係数(Dp)は溶質の分子量と良い相関が認められた。また、PFCs の見かけ上の膜内拡散係数が大きくなるとともに除去率が高くなる傾向が見られた。

6) 膜分離における溶質収着量の濃度依存性について、2種類の膜ともに溶液濃度の増加に伴い、各溶質の収着量が大きくなっていることが分かった。また、同程度の濃度条件下の PFOA、PFOS と TCS、TCC の膜単位面積収着量が大きな差が見られた。

7) 各溶質の初期濃度が高いほど溶液の透過性( $J_v/J_w$ )が低下しており、溶液の透過性に濃度依存性が見られた。NTR-7450 膜では、TCS、TCC は同程度の溶液濃度の PFOA、PFOS に比べ、溶液透過性( $J_v/J_w$ )の濃度依存性が大きいことがわかった。

8) 各溶質除去率の濃度影響については顕著な差が見られなかった。分画分子量が 600~800 程度の NTR-7450 膜においても 96%以上の高い除去率が得られたことから、本実験の pH3 の条件では TCS と TCC のような収着性溶質は分子ふるい作用よりも疎水性相互作用による影響を主に受けたと考えられる。これに対して、PFOA と PFOS に関しては解離した溶質が僅かに帯電した膜との電気反発力の影響を受けていると考えられた。

9) 疎水性相互作用を含めた PFCs の膜分離機構に関して検討した結果、膜の分画性能及び各 pH 条件における膜と溶質の相互作用により、PFCs の分離機構としては主に分子ふるい作用、電気化学的作用及び疎水性相互作用が考えられた。

#### 【参考文献】

- 1) 菅原正孝; 逆浸透法における物質移動と無機質透過特性, 環境技術, Vol.5, No.11, pp.947-957, 1976.
- 2) 油川博; 界面動電現象の膜分離への応用, 膜(MEMBRANE), Vol.6, No.4, pp.253-263, 1981.
- 3) 合田健; 環境指標としてのエントロピー(9)逆浸透の理論と実際、有効エネルギー、水質汚濁研究, Vol.6, No.4 pp.257-266, 1983.
- 4) 丹羽雅裕, 大矢晴彦, 原達也, 根岸洋一; 逆浸透膜における溶質の分配係数と膜内移動係数の実験的研究, 化学工学論文集, Vol.15, No.4, pp.726-732, 1989.
- 5) 浦瀬太郎, 山本和夫; 吸引式低圧逆浸透法の物質輸送特性とそのモデルによる解析, 土木学会論文集, No.706/VII-23, pp.31-39, 2002.
- 6) 木村尚史; 逆浸透法の輸送現象, 膜(MEMBRANE), Vol.21, No.1, pp2-8, 1996.

- 7) 金森敏幸, 溝口健作; 拡散と対流が共存する膜透過現象の検討, SCEJ 75th Annual Meeting (Kagoshima, 2010), pp.170, 2010.
- 8) 中尾真一; 膜透過現象の定式化と膜および膜分離プロセスの設計技術, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., Vol.65, pp.330-335, 2011.
- 9) Y. Kiso; Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose acetate in an aqueous solution system, Chromatographia, Vol.22, Issue.1-6, pp.55-58, 1986.
- 10) Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, and K. Nishimura; Rejection Properties of Alkyl Phthalates with Nanofiltration Membranes, Journal of Membrane Science. Vol.182, pp.205-214, 2001.
- 11) B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele; Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination, Vol.147(1-3), pp.281-288, 2002.
- 12) K. O. Agenson, J. I. Oh, T. Kikuta, T. Urase; Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process, Journal of Membrane Science, Vol.225, pp.91-103, 2003.
- 13) K. O. Agenson, J. I. Oh, T. Kikuta, T. Urase; Rejection mechanisms of plastic additives and natural hormones in drinking water treated by nanofiltration, Water Science and Technology: Water Supply, Vol.3, No.5, pp.311-319, 2003.
- 14) K. Kimura, S. Toshima, G. Amy, Y. Watanabe, Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, Journal of Membrane Science, Vol.245 pp.71-78, 2004.
- 15) 池嶋規人; 低圧逆浸透膜による微量汚染物質の分離に関する研究, 京都大学大学院博士論文, pp.49-66, 2007.
- 16) 児戸陸尚, 尾崎博明, 深見晃司, 池嶋規人; ナノろ過膜中における微量汚染物質の拡散係数の測定, 第40回日本水環境学会年会講演集, pp.356, 2006.
- 17) H. Ozaki, K. Fukami, N. Ikajime, S. Matsui, Y. Shimizu, R. R. Giri, S. Taniguchi and R. Takanami; Rejection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) by low pressure reverse osmosis membranes. Water Science and Technology, Vol.58, No.1, pp.73-81, 2008.
- 18) K. V. Plakas and A. J. Karbelas; Removal of pesticides from water by NF and RO

membranes: A review, *Desalination*, Vol.287, pp.255-265, 2012.

19) 大矢晴彦, 周建暉, 原達也, 日野剛, 根岸洋一; 逆浸透膜による低分子量有機物水溶液の分離特性の研究-その 1 NS-100 および酢酸セルロース非対称膜, 膜(MEMBRANE), Vol.14, No.6, pp.407-414, 1989.

20) 鈴木拓郎, 福士憲一; ナノろ過膜による微量汚染物質の除去特性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.

21) 尾崎博明, 池嶋規人, 深見晃司, 児戸睦尚, 松井三郎; 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, 環境工学研究論文集, Vol.44, pp.275-282, 2007.

## 第6章 人工下水をバックグラウンドとした系における有機フッ素化合物の分離実験

### 6.1 概説

有機フッ素化合物(PFCs)は幅広い分野で使用されているため、工場排水あるいは生活排水等とともに海や河川などの水環境へ排出されている<sup>1)~4)</sup>。環境水系においては多くの物質が共存しているため、低圧逆浸透膜による有機フッ素化合物の分離を実処理に適用するには他の物質が共存した系での評価を行うことも重要である。水中のフミン酸などの腐植物質は疎水性の有機物質を強く収着したり<sup>5)~8)</sup>、また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<sup>9)~12)</sup>が報告されている。

そこで本章では、6種類のPFCsを対象として3種類の低圧逆浸透膜を用いて、超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系におけるPFCsの分離実験を行い、その除去性能及び共存物質の影響について検討を行った。また、PFCsの実験結果との比較のためにルーズな膜(NTR-7450)を用いて膜の分画分子量以下の解離性及び非解離性の6種類の医薬品類(Pharmaceutical and Personal Care Products: PPCPs)についても同様に分離実験を行った。

### 6.2 実験装置及び方法

#### 6.2.1 使用膜

本実験では、2.1に記述した日東電工(株)製の全芳香族ポリアミド系の低圧逆浸透膜(ES20)、合成高分子系複合膜ポリビニルアルコール(PVA)系低圧逆浸透膜(NTR-729HF)及び非晶質樹脂であるスルホン化ポリスルホン(SPS)系膜(NTR-7450)を用いた。公称のNaCl除去率はそれぞれ99.5%、90.0%、50.0%である。

#### 6.2.2 実験装置及び操作

超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系におけるPFCsの分離実験操作及び除去率の計算は3.2.2と同様に行ったため、ここでは詳細を省く。実験装置は図3-1に示した回分式膜分離装置であるC-70B(日東電工(株)製)を用いた。なお本実験では、膜性能変化がない限り、同一の膜を使って超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系におけるPFCsの分離実験を行った。また、ルーズな膜(NTR-7450)による6種類のPPCPsの分離実験も同様に行った。なお、人工下水中の有機物の除去は全有機炭素(TOC)を用いて評価

した。

### 6.2.3 試料水の作製及び分析方法

本実験で使用した人工下水は表 6-1 の人工下水基質成分(1L)を 5 倍希釈したものであり、実際の下水の TOC 値に近い。対象物質については、PFCs は PFOA と PFOS 及びその代替品とされるアルキル鎖長の短い 4 種類の類縁化合物をそれぞれ 1mg/L になるように混合して膜分離実験を行った。試料水の初期 pH を調整せず、超純水系と人工下水系の初期 pH の実測値はそれぞれ 4.56 と 5.49 前後である。また、比較のためにルーズな NTR-7450 膜を用いて膜の分画分子量以下の 6 種類の PPCPs をそれぞれ 1mg/L になるように混合して分離実験を同様にいき、解離及び非解離状態による除去率の影響を検討するために試料水を pH7.0 ± 0.1 に調整した。PPCPs には Phenacetin(PCN)、Methoxsalen(MX)、Isopropylantipyrine(IPP)、Fenoprofen(FNP)、Phenytoin(PHT)、Indometacin (IDM)を

表 6-1 人工下水の基質成分の化学性質及び使用量 (1L)

成分	分子式	分子量	使用量(g)
D-グルコース	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.16	0.404
グルタミン酸ソーダ	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NNaO <sub>4</sub>	169.11	0.132
酢酸アンモニウム	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	77.08	0.172
全有機炭素(TOC)*			38.2mgC/L

※ ここに示した全有機炭素(TOC)は希釈後の値である。

表 6-2 各 PPCPs の主な化学性質

物質名	略称	分子式	分子量	pKa	logKow
Phenacetin	PCN	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	179.22	/	1.63
Methoxsalen	MX	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	216.19	/	1.93
Isopropylantipyrine	IPP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	230.31	/	1.74
Fenoprofen	FNP	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	242.27	3.87	3.96
Phenytoin	PHT	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	252.27	8.33	2.47
Indometacin	IDM	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub>	357.79	3.96	3.06

用いた。表 6-2 にこれらの PPCPs の主な化学的性質を示す。

全有機炭素(TOC)の測定は全有機炭素計(TOC-VCSH、島津製作所製)を用いて行った。また、PFCs の試料分析は、2.2.2 に記述した UPLC/MS/MS(日本ウォーターズ(株)製)を使用し一斉分析により行った。分析条件(表 2-2)及び手順は 2.2.2 と同様であるため、ここでは詳細を省く。PPCPs の分析も同様に UPLC/MS/MS を用いた。その分析条件を表 6-3 に示す。

表 6-3 PPCPs の分析における UPLC/MS/MS の設定条件

Column	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 $\mu$ m 2.1 $\times$ 50mm Column Temperature: 40 $^{\circ}$ C			
mobile phases	A: 10mM Formic acid Solution B: Acetonitrile			
Gradient	Time(min)	Flow Rate (mL/min)	A(%)	B(%)
	0	0.20	95	5
	0.39	0.20	95	5
	3.72	0.20	2	98
	5.39	0.20	2	98
	5.42	0.20	95	5
	7.06	0.20	95	5
Ion Source Parameter	Voltage Capillary(mV)		$\pm$ 3000	
	Source Temperature( $^{\circ}$ C)		120	
	Desolvation Temperature( $^{\circ}$ C)		350	
	Cone Gas Flow(L/hr)		50	
	Desolvation Gas Flow(L/hr)		600	
	Collision Gas(mL/min)		0.15	
ESI			Q1(m/z)	Q3(m/z)
	Pos	PCN	180	93
		MX	217.1	89.5
		IPP	231	56
	Neg	FNP	241	197.1
PHT		250.9	208	



		IDM	356	312
--	--	-----	-----	-----

### 6.3 実験結果及び考察

#### 6.3.1 人工下水(TOC)の除去率

本実験に用いた3種類の低圧逆浸透膜によるTOCの除去率の経時変化を図6-1に示す。同図より、各低圧逆浸透膜におけるTOCの除去率は膜のNaCl除去率の順となっていた。除去率がほぼ一定となった100分後の除去率の平均値はそれぞれ94.2%(ES20)、84.6%(NTR-729HF)、44.4%(NTR-7450)であった。

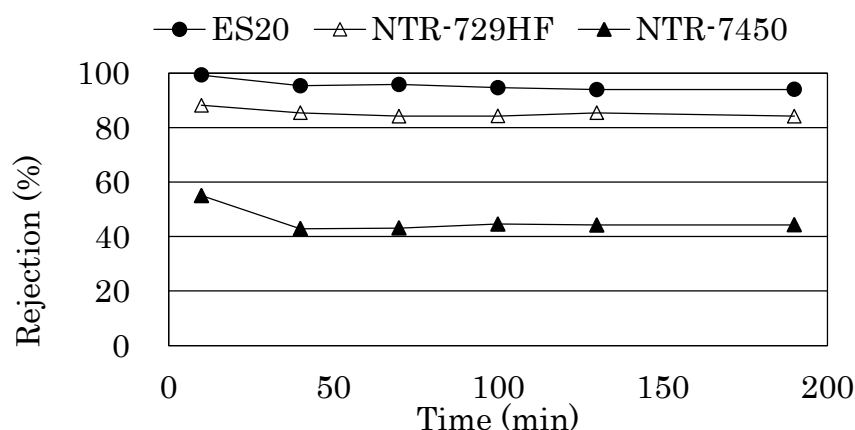


図 6-1 3種類の低圧逆浸透膜によるTOCの除去率の経時変化

#### 6.3.2 有機フッ素化合物分離に及ぼす共存物質の影響

本実験に用いた3種類の低圧逆浸透膜による超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系におけるPFCsの分離実験結果を、それぞれ図6-2(a)(ES20膜)、図6-2(b)(NTR-729HF膜)、図6-2(c)(NTR-7450膜)に示す。また、ルーズなNTR-7450膜による6種類のPPCPsの分離実験結果を図6-3に示す。なお、PFCsの試料水の初期pHは調整せず、超純水系と人工下水系の初期pHの実測値はそれぞれ4.56と5.49前後であった。PPCPsの試料水の初期pHは7.0であった。

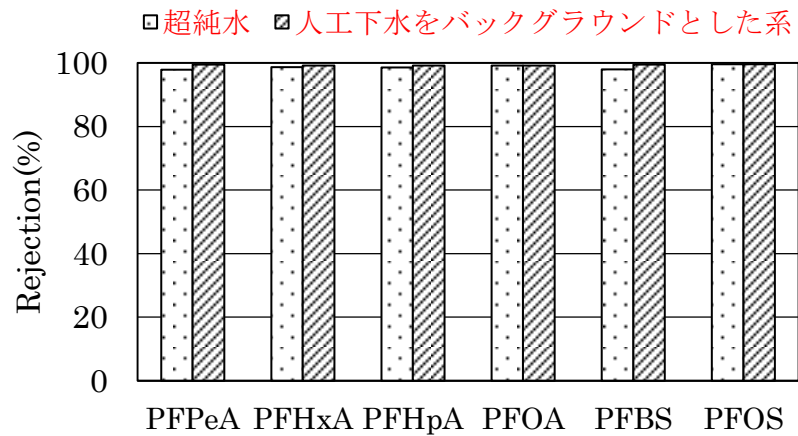


図 6-2(a) 超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系  
における PFCs の除去率 (ES20)

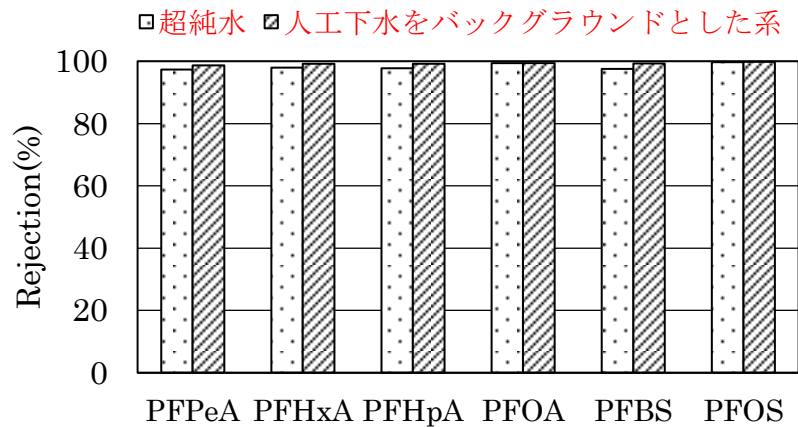


図 6-2(b) 超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系  
における PFCs の除去率 (NTR-729HF)

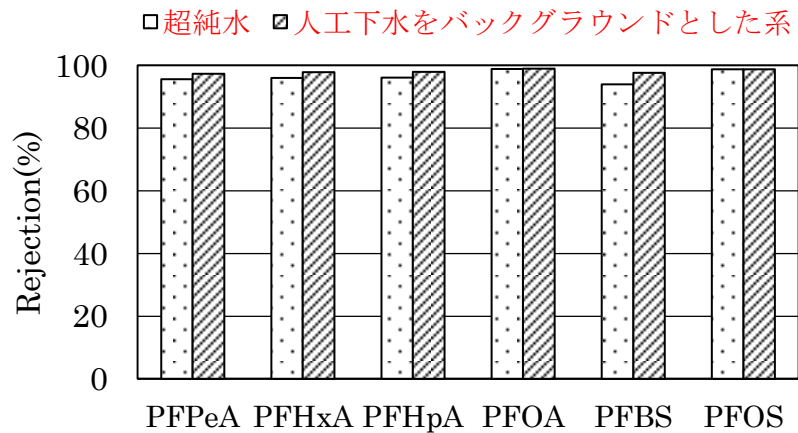


図 6-2(c) 超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系  
における PFCs の除去率 (NTR-7450)

図 6-2(a)~(c)より、超純水系における塩除去性能が異なる 3 種類の低圧逆浸透膜による PFCs の除去率はそれぞれ 97%~99%程度(ES20 と NTR-729HF)、94%~99%(NTR-7450)であった。人工下水をバックグラウンドとした系における PCFs の除去率はそれぞれ 99%以上(ES20)、98%以上(NTR-729HF)、97%(NTR-7450)以上であった。以上の結果から、いずれの膜においても超純水系に比べ人工下水をバックグラウンドとした系における PCFs の除去率がやや高くなっていた。本実験で用いた 3 種類の膜はともに荷電膜であり、また溶液の初期の pH 値が共存物質の添加によって高くなっていたため、pH 条件が高くなると膜の電氣的反発力が強まったことによって除去率が高くなったと考えられる。

NTR-7450 膜による PPCPs の除去率(pH7)を図 6-3 に示す。解離性状態にある FNP と IDM(解離度は 1.0 に近い)の除去率はいずれの系においても 95%以上となっており、共存物質の影響はあまり見られなかった。しかし、非解離性である 3 種類の PPCPs(PCN、MX、IPP)及び pH7 の条件で非解離状態にある PHT(解離度: 0.04)はいずれの系においても 55%以下となっていた。非解離性溶質の膜分離では分子ふるい作用が分離の主因であるためと考えられる。また、人工下水をバックグラウンドとした系では除去率が 5%~7%程度低下していた。膜分離における収着性溶質の共存物質の影響に関しては、Ozaki ら<sup>13)</sup>は、UTC-60 膜(塩除去率: 55%)による内分泌攪乱物質の共存物質の影響実験で、17 $\beta$ -エストラジオール(E2)溶液に高分子有機物であるフミン酸を添加した系ではフミン酸への吸着効

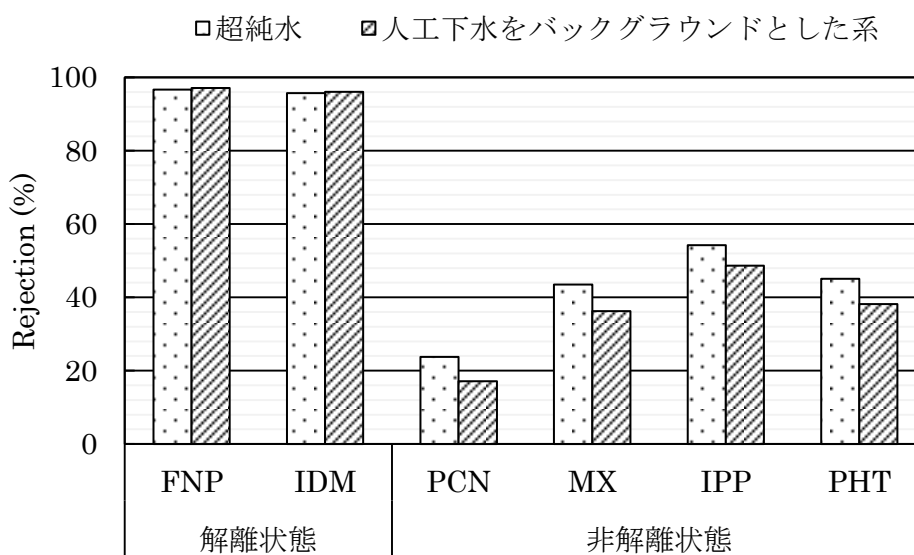


図 6-3 超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系における PPCPs の除去率(NTR-7450)

果により E2 の除去率が上昇すること、また下水二次処理水を添加した系では E2 の除去率が低下することを報告している。微量汚染物質の低圧逆浸透膜分離における共存物質の影響に関しては、その溶質透過機構がまだ明らかになっていない。低分子の有機物が共存することにより、それと PCN などの比較的分子量が低い非解離性溶質とが親和し、一部がともに膜を通過していく可能性が考えられる。

本実験に用いた 3 種類の低圧逆浸透膜では低分子の有機共存物の TOC 成分が 6.3.1 に示したようにそれぞれ 6%(ES20)、15%(NTR-729HF)、56%(NTR-7450)程度が通過していたが、各 PFCs の除去率はいずれも高くなっていた。また、5.3.1 では pH 条件が高くなると各 PFCs の膜面収着量が低下したことから、PFCs は pH 条件が膜等電点より高くなると疎水性収着が軽減することも考えられる。また、非解離性または非解離状態にある PPCPs の実験結果と比較すると、除去率が非常に高い値であることが明らかである。以上の結果から、本実験の pH 条件では常に解離性している PFCs の疎水性収着よりも、溶質と膜との間の電気化学的作用が支配的となり、人工下水添加による共存物質の影響はあまり認められなかったと考えられ、下水などの実処理においては有利な結果となった。

#### 6.4 まとめ

本章では 3 種類の低圧逆浸透による 6 種類の PFCs を対象として、超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系における PFCs の分離実験を行い、その除去性能及び共存物質の影響について検討を行った。得られた主な知見を以下にまとめる。

1) PFCs の除去率はいずれの系でも 94%以上高くなっており、溶液の初期 pH 条件がやや高い人工下水をバックグラウンドとした系で除去率が数%高くなっていた。

2) ルーズな NTR-7450 膜では、解離性 PPCPs は電気化学的作用が働くことにより除去率が高くなった。3 種類の非解離性 PPCPs 及び非解離状態にある PHT は、いずれの系においても除去率が 55%以下、超純水系に比べ人工下水をバックグラウンドとした系においては 5%~7%程度低下しており、共存物質の影響が見られた。

3) PPCPs の実験結果と比較すると、本実験の pH 条件では常に解離性している PFCs では、疎水性収着よりも溶質と膜との間の電気化学的作用が支配的となり、人工下水の添加

による共存物質の影響はあまり認められず、下水などの実処理においては有利な結果となった。

【参考文献】

- 1) 張野宏也, 北野雅昭, 大島詔, 福山丈二, 今井長兵衛; 大阪市域の水環境中における有機フッ素系化合物の汚染実態と微生物影響, 大阪市立環科研報告, Vol.70, pp.35-42, 2008.
- 2) 村上道夫, 滝沢智; フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望, 水環境学会誌, Vol.33, No.8, pp.103-114, 2010.
- 3) 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, C. Kunacheva, 林益啓, 齋藤憲光; 下水処理場生物処理工程におけるペルフルオロオクタン酸の活性汚泥への吸着挙動および生成ポテンシャルの検討, 土木学会論文集 G(環境), Vol.68, No.7, pp.III\_333-III\_340, 2012.
- 4) P. Chularueangaksorn, S. Tanaka, C. Kunacheva, S. Fujii, H. Harada, S. K. Boontanon; Contamination of Perfluorinated compounds (PFCs) in seven municipal wastewater treatment plants in BANGKOK, THAILAND, 土木学会論文集 G(環境), Vol.68, No.7, pp.III\_341-III\_349, 2012.
- 5) 木曾祥秋; 環境産業新技術 (1) 水環境の保全から創造へ 膜ろ過による微量有機汚染物除去, 化学工学, Vol.66, No.6, pp.332-334, 2002.
- 6) 池田和弘, 清水芳久, 小栗拓也, 松井三郎; 内分泌かく乱物質の細胞膜への収着と共存 NOM の影響, 環境工学研究論文集, Vol.40, pp. 627-637, 2003.
- 7) R. P. Austin, A. M. Davis and C. N. Manners; Partitioning of ionizing molecules between aqueous buffers and phospholipid vesicles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol.84, pp.1180-1183, 1995.
- 8) Y. Shimizu, H. Sogabe, Y. Terashima; The effects of colloidal humic substances on the movement of non-ionic hydrophobic organic contaminants in groundwater, *Water Science and Technology*, Vol.38, Issue 7, pp.159-167, 1998.
- 9) J. M. Bollag; Decontaminating soil with enzymes, *Environmental Science and Technology*, Vol.26 (10), pp.1876-1881, 1992.
- 10) D. Dolar, A. Vukovic, D. Asperger, K. Kosutic; Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Environmental Sciences*, Vol.23, No.8, pp.1299-1307, 2011.

- 11) J. Dec, J. M. Bollag; Dehalogenation of Chlorinated Phenols during Oxidative Coupling, *Environmental Science and Technology*, Vol.28 (3), pp.484-490, 1994.
- 12) M. Fukushima and K. Tatsumi; Degradation Pathways of Pentachlorophenol by Photo-Fenton Systems in the Presence of Iron(III), Humic Acid, and Hydrogen Peroxide, *Environmental Science and Technology*, Vol.35 (9), pp.1771-1778, 2001.
- 13) H. Ozaki, N. Ikejima, S. Matsui; Effect of Coexisting Natural Organic Matters (NOM) on the Rejection of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) by a Low Pressure Reverse Osmosis (LPRO) Membrane, *Applied Membrane Science and Technology*, Vol.1, pp.47-58, 2005.

## 第7章 結論

本研究では、残留性有機微量汚染物質である有機フッ素化合物(PFCs)を対象とし、上・下水、排水のいずれにも適用可能な高効率処理法として注目を集めている低圧逆浸透膜による分離・濃縮について検討を行った。しかし、親水基と疎水基をともに有する PFCs の膜分離における影響因子及び分離機構については従来ほとんど検討されていないため、本研究では分離性能を検討するとともに分離における影響因子についての検討も行い、得られた一連の知見から疎水性相互作用を含めた PFCs の分離機構について考究した。また、環境水系においては多くの物質が共存していることから、低圧逆浸透膜分離を実処理に適用するための基礎的知見を得るために、他の物質が共存する系での除去特性についても検討を行った。これらの検討結果から、低圧逆浸透膜が PFCs の分離に有効であることを明らかにした。また、PFCs は界面活性作用を有することから、疎水性指標である水/オクタノール分配係数(LogKow)を測定できないため、本研究では膜/水分配係数 (LogKmw)を測定し解析に供したが、除去率との間には良い相関があることが示されたことから、同指標は低圧逆浸透膜による PFCs の分離における重要な指標であると言えた。そして、本研究の実験結果をもとに PFCs の膜分離機構としては主に分子ふるい作用、膜と溶質との間の電気化学的作用及び疎水性相互作用が考えられることを示した。さらに、弱酸性領域では人工下水の添加による共存物質の影響はあまり認められず、膜と溶質との間の電気化学的作用が支配的であった。以下に本研究において得られた結果の概要を示す。

### (1) 低圧逆浸透膜による有機フッ素化合物の分離について

水中に比較的溶けやすい炭素数 8 の PFOS、PFOA 及び炭素鎖の長さが異なる 4 種類の PFOS 及び PFOA 類縁化合物を対象とし、塩除去性能が異なる 4 種類の低圧逆浸透膜を用いて PFCs の分離実験(pH 無調整及び調整)を行った。その結果、6 種類の PFCs の除去率はいずれも 95%以上となった。また除去率の pH 依存性について検討を行った結果、分画分子量が 150 程度の膜(ES20 と NTR-759HR)による PFCs の除去率は pH3~9 のいずれの pH 条件でも高く、pH 依存性は認められなかった。一方、ルーズな NTR-729HF 膜(分画分子量：150~200)と NTR-7450 膜(分画分子量：600~800)では、pH3 の条件下では膜の分画分子量以下あるいはそれに近い溶質の除去率が他の pH 条件下での除去率より低下していた。pH3 では膜の電氣的反発力が弱いため一部の溶質が膜孔から通り抜け、その他の

pH 条件では膜と溶質間の電気化学的作用が支配的となり高い除去率が得られたものと考えられる。総合的にみて、本研究で用いた分画分子量が 150~200 程度の低圧逆浸透膜は、分子量が 264 (Perfluoropentanoic acid: PFPeA)以上の PFCs の除去に有効であると言えた。塩除去性能が 50%程度の膜についても pH5 の条件で 95%以上の除去率が得られたことから、荷電性の膜を用いると PFCs を有効に除去ができることがわかった。

## (2) 低圧逆浸透膜分離における分子形状及び分子サイズの影響

PFCs の分子形状に相似した直鎖構造のポリエチレングリコール(Polyethylene glycols: PEGs)と球状に近い糖類化合物(Sugar compounds)をマーカー分子として、ルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜による分離実験を行い、膜分離における分子形状の影響について検討した。その結果、塩除去性能が 90%程度の NTR-729HF 膜では 2 種類のマーカー分子の分画性能に顕著な差が見られなかった。一方、塩除去性能が 50%程度の NTR-7450 膜では、球状に近い糖類化合物の分画性能は膜の分画分子量(600~800 程度(推定))に近い値であった。また、直鎖構造である PEGs の除去率はいずれも 30%以下となっていた。このことから、分子量が 200 以上の溶質でも直鎖構造を有する PEGs は膜孔から通過しやすいことが明らかになった。

また、膜の電気的反発力の弱い膜等電点の付近の pH 下で、直鎖構造である PFCs の分離における分子サイズの影響について、溶質の分子量(MW)及び分子モデリング法により求めた分子長さ(ML)と分子体積(MV)を用いて検討した結果、これら 3 つの分子サイズ指標はいずれも大きくなると PFCs の除去率も高くなる傾向があった。同様に直鎖構造の PEGs の実験結果と比較すると、PFCs の除去率が高くなっていたことから、本実験の pH 条件では、膜と溶質の僅かな電気的反発力あるいは溶質の膜への収着が原因で生じる膜孔の不完全閉塞により、見かけ上の膜分画性能が高くなる可能性があることを指摘した。

## (3) 低圧逆浸透膜分離における疎水性相互作用の影響

PFOA と PFOS のほか炭素数の異なる 4 種類の PFCs を対象とし、比較的ルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜による分離における膜と溶質との疎水性相互作用の影響について検討を行った。膜面収着実験の結果からは、pH3 の条件で 2 種類の膜ともにパーフルオロカルボン酸類(PFACs)及びパーフルオロスルホン酸類(PFASs)の分子量が低い(疎水性が低い)物質ほど膜への収着量が減少した。また、pH7 の条件では解離した溶質と膜との間の電気



的反発力により収着量が大きく低下した。このことから、溶質の膜に対する収着特性は溶質の疎水性が重要な指標であると言えた。さらに、pH3 の条件で実験前後の試料水濃度変化より求めた膜/水分配係数(LogK<sub>mw</sub>)と除去率との間には良い相関が示された。したがって、低圧逆浸透膜による PFCs の分離における溶質の膜/水分配係数(LogK<sub>mw</sub>)が重要な指標であると言えた。

pH3 の条件で収着性溶質の濃度調整実験の結果からは、本実験では PFCs の代表となる PFOA と PFOS のほか、比較のために疎水性が強く(logK<sub>ow</sub> 値が 4 以上)ベンゼン環を有する TCS(Triclosan)と TCC(Triclocarban)を加えた 4 種類の収着性溶質を用いて同様に実験を行った。その結果、2 種類の膜ともに各溶質の初期濃度が高いほど膜分離における溶質の収着量が大きくなると同時に、溶液の透過性が低下した。特に、NTR-7450 膜では、PFOA、PFOS と TCS、TCC の実験結果を比較すると、同程度の濃度条件での TCS、TCC の膜分離における溶質の収着量が大きくなり、また PFOA、PFOS に比べ TCS、TCC の方が溶液の初期濃度が高いほど溶液の透過性が大幅に低下した。以上のことから、親水基と疎水基をともに持つ PFOA と PFOS は解離基である親水基が電気的反発力を受けながら疎水基が膜に向けて収着する可能性を指摘した。

#### (4) 人工下水をバックグラウンドとした系における有機フッ素化合物の分離について

超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系において塩除去性能が異なる 3 種類の低圧逆浸透膜による 6 種類の PFCs の分離実験を行い、その除去性能及び共存物質の影響について検討を行った。その結果、各 PFCs の除去率はいずれも 94%以上と高くなっており、溶液の初期 pH 条件がやや高い人工下水をバックグラウンドとした系でも除去率が数%程度高くなっていった。比較のためにルーズな NTR-7450 膜による 6 種類の医薬品類(Pharmaceutical and Personal Care Products: PPCPs)について同様の実験を行った。その結果、解離性 PPCPs は電気化学的作用が働くことにより除去率が高くなったが、非解離状態にある PPCPs は、いずれの系においても除去率が 55%以下となった。非解離状態にある PPCPs の超純水系と人工下水をバックグラウンドとした系の実験結果と比較すると、本実験の pH 条件下で常に解離している PFCs の分離では、膜への疎水性収着よりも膜と溶質と間の電気化学的作用が支配的となり、人工下水の添加による共存物質の影響はあまり認められなかったと考えられ、下水などの実処理においては有利な結果となった。

以上、本研究論文では、市販されている 4 種類の低圧逆浸透膜を用いて残留性微量汚染物質である有機フッ素化合物(PFCs)の分離実験を行い、その分離性能及び分離における分子形状と分子サイズ、疎水性相互作用、共存物質の影響について検討してきた。今後、低圧逆浸透膜を用いて実排水中の PFCs の分離に関する膜分離性能の推定及び膜選定の提案をある程度できると考えられる。

しかし、低圧逆浸透膜分離には有機高分子膜の材質及び膜構造の分離に及ぼす影響、また疎水性溶質による膜ファウリングの問題に関しては十分に検討できなかったところがあり今後の課題とする。これらの問題については膜のプロパティが十分に解明されていないこと、関する知見があまり知られていないことにも起因している。膜材質については、最初に実用された酢酸セルロース(CA)膜は耐熱性と耐 pH 性が低いため、洗浄と殺菌ができないことがあった。耐熱性と耐 pH 性の向上を目的とされるポリスルホン(PS)系膜が開発されたが、疎水性で溶質の膜収着により膜ファウリングが起こしやすい欠点もあった。現在使用されている逆浸透膜(RO 膜)の材質のほとんどは全芳香族ポリアミド系であるが、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) のような薬品によりアミド結合が切断され除去率が低下することも報告されている。膜の実排水に使用する際、膜ファウリングは膜分離の効率化へつながる問題でもある。例えば、海水に多く含まれる塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)が膜表面に蓄積しやすく、膜孔不完全閉塞により見かけ上の除去率が高くなるが、透過フラックスが大きく低下する。また、本研究のルーズな NTR-7450 膜による PFCs の分離には主に膜の電气的反発力が影響しているが、カルシウムのような二価イオンが存在すると、膜の表面電位が中和されることにより膜の荷電性が低下し、除去率が低下する可能性も考えられる。膜ファウリング物質及びその機構の解明が膜分離の実用化には重要な課題といえる。このように、本研究の成果をさらに発展させるために、これらの課題についてさらに検討しなければならないと思われる。

## 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、大阪産業大学工学部環境工学研究室の皆様をはじめ、多くの方々のお世話になりました。ここに謝意を表します。

本研究の実験段階から論文の作成に至るまでに、大阪産業大学工学部 尾崎博明 教授には、ご丁寧にご指導を頂きましたことを心より深く感謝します。研究に対する姿勢や論文の書き方について一からご指導くださいまして、また日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂きました。先生にご指導頂いた数多くの時間は、私にとっての生涯の宝ものとなりました。どれほど言葉をつくしても感謝の気持ちを十分に表すことはできないと思っております。

学位論文審査の労をお執りくださいました 玉野富雄先生（大阪産業大学工学部 教授）、菅原正孝先生（元大阪産業大学人間環境学部 教授）、草場光博先生（大阪産業大学工学部 教授）には、自分では気が付かなかった点をご指摘頂いたことに深く感謝しております。その助言は論文を完成させるにあたり有意義なものとなりました。

大阪産業大学工学部都市創造工学科 林新太郎 助手、谷口省吾 助手、高浪龍平 助手には、普段の研究生活を支えて頂いたことや定量分析方法などのご指導を頂いたことを深く感謝します。また、大阪産業大学新産業研究開発センター Rabindra Raj GIRI 助手には、査読論文の作成についてご指導頂いたことを深く感謝します。そして、環境工学研究室の大学院生および卒業研究生の皆様には、研究生活共に楽しく過ごし、多大なご協力をして頂きました。本当に有り難う御座いました。

最後に、この13年間の留学生生活を全力支えてくれた家族の皆さんに感謝します。また、留学生生活の苦楽を共にした妻には、二人の子どもの妊娠及び出産をしてくれて有り難う御座います。そしてお疲れ様でした。

2014年 3月 8日

陳 霞明