

<研究発表>

琵琶湖 NOM を対象とした Fouling 原因物質の特性解明

川端祥浩¹, 東 紗希¹, 日下部武敏¹, 池田和弘¹, 清水芳久¹

京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (〒520-0811 大津市由美浜 1-2

E-mail: ¹yoshihiro@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp)

概要

琵琶湖 NOM を芳香族性ポリアミド低圧逆浸透膜を用いて濃縮し、膜に吸着した Fouling 原因物質を回収し、その特性を解明した。分光分析の結果から、ポリアミド製の膜に強固に吸着する成分は、親水性でタンパク様物質であることが考えられた。そして、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)の結果から、1,260~208 Da の成分は膜に吸着しにくく、吸着しても回収しやすい成分であること、また 13,500 Da 以上の成分については、速度論的に膜に不可逆的に吸着することが考えられた。よって、膜に強固に吸着し、速度論的に不可逆な Fouling を引き起こす成分は、分子サイズが 13,500 以上のタンパク質様物質であることが考えられた。

キーワード: Fouling, 芳香族性ポリアミド低圧逆浸透膜, NOM, サイズ排除クロマトグラフィー, 分光分析

1. はじめに

近年、日本において「水道水の信頼性」が揺らいでいる。水道原水の悪化に伴う異臭味の問題、発がん性を持つ消毒副生成物の問題、これに加え内分泌攪乱物質や医薬品の抱合体による生態系および人の健康に対する慢性的な影響の懸念など多くの問題を抱えている。

これらの物質を処理することを目的として、近年、膜分離処理が新しい水処理システムとして注目を集めている。膜分離処理は、圧力を駆動力とするため省エネルギーであり、膜の種類を交換することによって必要に応じた水質の「水」を造水可能である。しかし、処理水中の溶質が膜に吸着することで、透過流量が減少するまたは除去効率が減少する膜 Fouling がさらなる適用を妨げている。

この Fouling 原因物質の 1 つが水環境中 NOM(Natural Organic Matter)であることから、多くの研究者が各研究所近傍の環境水から NOM を抽出・分画し、研究を行ってきた。しかし、膜に吸着した Fouling 原因物質を回収し、その特性を把握するような研究は非常に少ない。そこで、本研究は、琵琶湖水を対象とし、芳香族性ポリアミド低圧逆浸透(LPRO)膜を用いて NOM を濃縮し、膜に吸着した Fouling 原因物質を回収し、その特性を解明することとした。

2. 実験方法

2.1 NOM 濃縮および Fouling 原因物質の回収

ステンレスポンプにより採水した琵琶湖水を、ステンレスおよび 1 μm と 0.45 μm のガラス繊維フィルタで夾雑成分および SS 成分を除去した後、陽イオン(Na⁺)交換を行って多価イオンの混入を抑え、低圧逆浸透膜(東レ社、SUL-G10)を用い、処理流量 14 L/min、処理圧力 0.7 MPa、透過流量 1 L/min の条件で濃縮を行った。処理終了後、濃縮液を回

収し、配管内洗浄を行った。続いて、Fouling 原因物質を回収するために、物理洗浄、塩基洗浄、酸洗浄を行った。

なお、洗浄溶液は、物理洗浄の場合は Milli-Q 水を、塩基洗浄の場合は 1×10^{-4} M NaOH 溶液を、酸洗浄の場合は 1×10^{-4} M HCl 溶液を用いた。洗浄回収手順としては、処理圧力 0.3 MPa の条件で 15 分間全循環運転の後、30 分間膜内部に洗浄液を浸漬させ、再び 15 分間全循環運転を行った。なお、各洗浄回収の間には Milli-Q 水で膜表面および配管内のフラッシングを行った。

2.2 各種分光法による特性解析

琵琶湖 NOM 濃縮液および Fouling 原因物質について不飽和結合性を評価するために紫外吸光分光光度法(島津製作所社、UV-2500PC)を、フミン質様物質やタンパク質様物質などの蛍光物質を評価するために三次元蛍光光度法(日立製作所社、F-4500)を、官能基の分析を行うためにフーリエ変換赤外吸光分光光度法(島津製作所社、FT-IR8400)を用いて分析を行った。

2.3 SEC/UV/ESI-MSによる分子サイズ分布および質量分析

琵琶湖 NOM 濃縮液および Fouling 原因物質について分子サイズおよび質量分布を評価するために、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を行った。高速液体クロマトグラフ(Waters 社、Alliance2695)にサイズ排除カラム(Waters 社、UltraHydrogelTM250)を取り付け、検出器に紫外吸光分光光度計(UV)(Waters 社、2487)とエレクトロスプレーイオン化質量分析計(ESI-MS)(Waters 社、Quattro MicroTM API)を使用し分析を行った。

なお、流量、溶離液の組成および質量分析計の測定条件については、国際腐食物質学会(IHSS)より頒布されておりその分子構造や質量分析の報告が多い Suwannee River NOM(SRNOM)を用いて最適化を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 NOM 濃縮および Fouling 原因物質の回収結果

2006年6月3日に2,206 Lの琵琶湖水を処理して回収を行った結果、処理されたNOMの3,537 mgCのうち3,083 mgC(87.4%)が濃縮液により、79 mgC(2.2%)が物理洗浄により、30 mgC(0.8%)が塩基洗浄により、16 mgC(0.5%)が酸洗浄により回収された。また、回収率が106.0%であったことから本回収方法は有効であると考えられた。

3.2 各種分光法による特性解析の結果

(1) 紫外吸光分光光度法

不飽和結合性を評価するために、254 nmの吸光度(A_{254})を有機炭素濃度(TOC)で割ったSUVAで評価を行った。その結果、濃縮液および各回収成分は親水性であり、特に酸回収成分については他と比べても不飽和結合性が低いことが分かった。

(2) 三次元蛍光分光光度法

Fig.1に濃縮液および各回収成分の三次元蛍光スペクトルの測定結果を示す。濃縮液は主にフミン質様物質で構成されているが、各回収成分はタンパク質様物質で構成されていることが分かった。

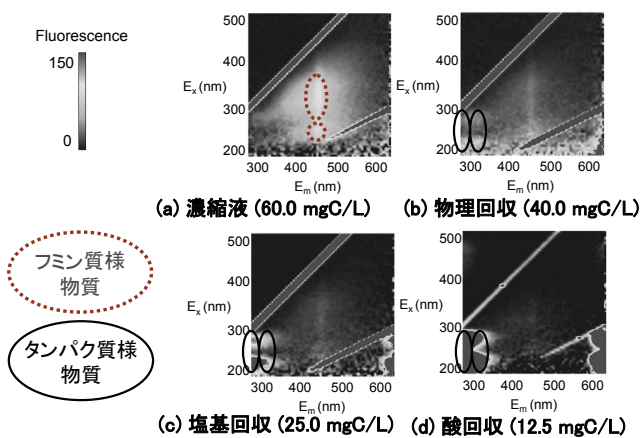


Fig.1 琵琶湖 NOM 濃縮液と各回収成分の三次元蛍光スペクトル

(3) フーリエ変換赤外吸光分光光度法

得られたスペクトルより官能基の帰属を行った所、濃縮液と各回収成分に差異は確認されなかった。また、帰属された官能基のピークは、O-H伸縮、N-H伸縮、=C-H伸縮、CH₂伸縮、水素結合したO-H伸縮、COO⁻逆対称伸縮、COO⁻対称伸縮、CH₂横揺れおよびC=C-H面外変角振動であった。

3.3 SEC/UV/ESI-MSによる分子サイズ分布および質量分析結果

SRNOMで最適化を行った結果、流量0.2 mL/min、溶離液の組成8:20:72(125 mM NH₄HCO₃:CH₃CN:H₂O)およびESI-MSはCapillary電圧3.2 kV、Cone電圧60 Vの条件で分析を行った。

Fig.2に濃縮液および各回収成分のSEC/UV/ESI-MSの測定結果を示す。カチオンを検出するESI+では、13,500 Da以上と1,260~208 Daに合計3つのピークが確認できた。また、アニオンを検出するESI-では、1,260~208 Daに合計2つのピークが確認できた。そして、1,260~208 Daの範囲のピークは、洗浄回収を進めるにつれてピークの数や強度が減少していた。これに加え、同じサンプルをSEC/TOCで測定した所、各回収成分の1,260~208 Daの範囲のピークは13,500 Da以上のピークと比較して僅かなものであったことから、この成分は膜に吸着しにくく、吸着しても回収しやすい成分であることが分かった。13,500 Da以上の成分については、各回収成分で確認されその強度は濃縮液よりも多いことから、この成分は速度論的に膜に不可逆的に吸着することが考えられた。

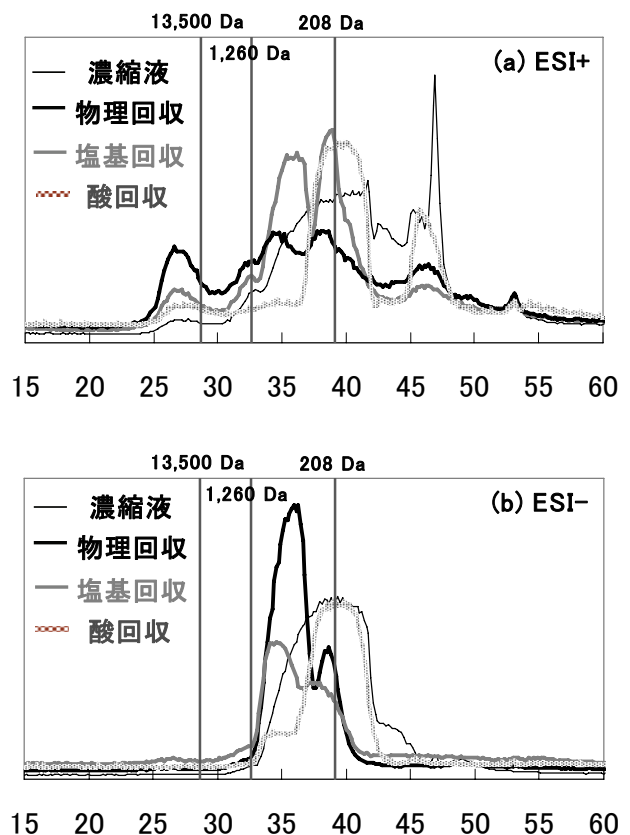


Fig.2 琵琶湖 NOM 濃縮液と各回収成分のSEC/UV/ESI-MSのクロマトグラム

4. まとめ

以上より、琵琶湖 NOMに含まれる13,500 Da以上のタンパク質様物質は、ポリアミド製LPRO膜に速度論的に不可逆に吸着し、Fouling原因物質であることが考えられた。

[参考文献]

1) Kwon B., Cho J., Park N. and Pellegrino J., *Journal of Membrane Science*, 279, 209-219 (2006).