

◆ 報 文 ◆

ナノろ過膜による下水処理水中の内分泌かく乱物質阻止

金 時 浚 * 鈴木 穰 **

1. はじめに

近年、人為的に製造・使用されている化学物質の一部に、体内に取り込まれるとエストロジェンレセプターに結合し、あたかも女性ホルモン様物質のように作用するため、内分泌かく乱物質として、今までとは全く異なった環境問題を提起している物質がある¹⁾。様々な物質が流入してきている下水処理場内では、内分泌かく乱物質のような微量有害物質も混入している可能性は高い。このため、再利用先での生物への影響を低減させる手法が求められている。このため、逆浸透膜やナノろ過膜といった高度処理法について内分泌かく乱物質の除去性能を検討する必要があるが生じている。

ところで、下水処理水は都市地域における水環境の創出に用いられている例が多いが、色や臭気を除去し、微生物学的安全性を高めるため、逆浸透膜による高度処理が行われている箇所がある²⁾。

ナノろ過膜は、限外ろ過膜と逆浸透膜の中間に位置しており、分子量数百から数千の化学物質を阻止することを目的に開発された膜である。また逆浸透膜に比べて低い塩阻止率を示すが1.5MPa以下の比較的低い圧力で溶質分離ができるという特徴をもっている^{3, 4)}。そのため、多様な水質や用途への適用が可能になってきており、特に微量有害物質の阻止についても期待されている。

このような観点から、独立行政法人土木研究所リサイクルチームでは、下水処理水をより高度に浄化し、自然界や社会活動に還流するため、ナノろ過膜法による内分泌かく乱物質阻止に関する検討を行った。

1.1 エストロジェン様作用とは

ある種の化学物質が生体内に取り込まれると、エストロジェン（女性ホルモン）と同様の働きをし、生殖機能に深刻な影響を与える場合がある。エストロジェンに限らず生体内の内分泌系の働きをかく乱する物質を総じて、内分泌かく乱物質（Endocrine Disrupters：EDs）と呼んでいる。

1.2 内分泌かく乱物質（環境ホルモン物質）

内分泌かく乱物質は、環境中に放出された化学物質で、生体内に取り込まれると、正常なホルモン作用に影響を与え生殖機能阻害、発ガンなどを引き起こす可能性が高く、現在約70種類以上が報告されている⁵⁾。エストロジェン作用が疑われる代表的な化学物質を表-1に示す。これら内分泌かく乱物質は自然環境下で難分解性であり、生

表-1 エストロジェン作用が疑われている化学物質

区分	物質名	用途	生産量† (トン)
内分泌かく乱物質	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	A	10,000
	ノニルフェノール	A	20,000
	ビスフェノールA	B	265,979
	2, 4-ジクロロフェノール	C	-
	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	D	17,496
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	D	297,681
	フタル酸ブチルベンジル	D	3,000
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	D	25,400
	ベンゾフェノン	E	-
	スチレン2, 3量体	F	2,939,111
その他	17β-エストラジオール		-

- A；界面活性剤
- B；エポキシ樹脂およびポリカーボネートの原料
- C；染料および除草剤の合成中間体
- D；プラスチック可塑剤
- E；保香剤，医薬品合成原料
- F；スチレン樹脂の未反応物

†；1995年度

Rejection of Endocrine Disrupters of Treated Wastewater Using Nanofiltration Membrane

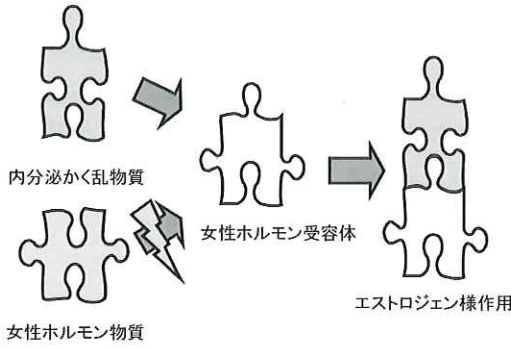


図-1 エストロゲン作用メカニズム

物濃縮性を有する。また分子量は 300 前後と小さく、その構造も似ている。人畜由来の女性ホルモンである 17β エストラジオールや合成化学物質であるノニルフェノール等は、水環境中から比較的に検出頻度が高いことが知られており、極微量でも生物に対しエストロゲン様作用が疑われている。

1.3 エストロゲン作用メカニズム

内分泌かく乱物質のエストロゲン作用メカニズムは、本来ホルモンが結合すべきレセプターに化学物質が結合することによって、遺伝子が誤った指令を受けることである。図-1 に示しているように、女性ホルモンを鍵、レセプターを鍵穴に例えると、その鍵穴には 1 本の鍵しか合わないよう設計されているが、女性ホルモンに似ている数種類の内分泌かく乱物質の合い鍵がレセプターに一致し、エストロゲン作用を引き起こすことがある。ノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸エステル等がエストロゲンレセプターに結合することによってエストロゲンと類似した作用を生ずることが知られている。

1.4 内分泌かく乱物質の総括的検出法

生体内 (*in vivo*) 試験は、エストロゲン作用が疑われる化学物質についてメダカなどの生物を用いて影響を調べる試験であり、長期に渡って確認試験を必要とする試験方法である。それに対して、試験管内 (*in vitro*) 試験は、反応系を取り出して試験するため、感度が高いとともに短時間

表-2 膜ろ過の種類

名称	駆動力 (MPa)	分離粒径・分画分子量
精密ろ過	0.01 ~ 0.2	0.01 ~ 10 μm
限外ろ過	0.1 ~ 0.5	千~数百万
ナノろ過	0.5 ~ 2.0	数百~数千
逆浸透	0.1 ~ 10.0	60 ~ 350

で簡単に実施できる利点を有する。多く使用されている試験管内試験法中、本実験ではエストロゲンレセプター競合結合試験を用いた。本試験方法は、レセプターに対応したホルモンとテスト化学物質を同時に作用させ、ホルモンがレセプターに結合するのがどのぐらい阻害 (Inhibition) されるのかを測定する方法である。

1.5 膜ろ過

膜ろ過は、圧力をかけて膜に水を通し、水中に存在する汚染物質や不純物をろ過する方法である。精密ろ過 (Microfiltration : MF)、限外ろ過 (Ultrafiltration : UF)、逆浸透 (Reverse Osmosis : RO) に大きく分けられる。精密ろ過膜は、0.1 μm ~ 10 μm の範囲の孔径をもち、微粒子や菌体のろ過・濃縮あるいは逆浸透や限外ろ過の前処理として多く利用されている。また限外ろ過は、コロイドや高分子物質を主な除去対象物質としている。限外ろ過の名は、コロイド等を透過させないことから従来のろ過方法の限界を超えたということに由来する。逆浸透は、浸透圧以上の圧力を逆に膜に加えて、主に塩類を除去する方法である。表-2 に膜ろ過の分類ごとに、用いられる駆動力と除去対象物質の大きさを示す。

2. 実験装置および方法

2.1 ナノろ過膜実験装置

膜テストセル、加圧ポンプ等から構成されているナノろ過膜実験装を図-2 に示す。ナノろ過膜の有効膜面積は 60cm^2 である。実験には、塩阻止率の異なる 4 種類のナノろ過膜 (H東電工製) を用いた。ナノろ過膜の性状を表-3 に示す。

2.2 膜分離実験

ナノろ過膜は、イオン交換水で十分に膜洗浄を

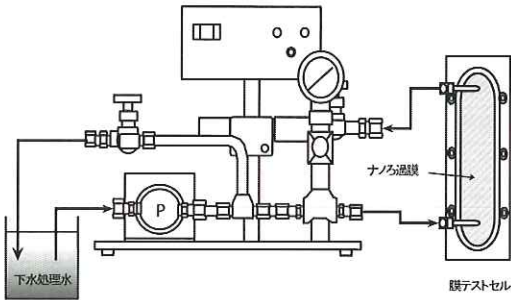


図-2 ナノろ過膜実験装置

表-3 ナノろ過膜の公称塩阻止率および膜素材

	NTR7410	NTR7450	NTR7250	NTR729
NaCl	10%	50%	60%	90%
サッカロース	5%	36%	98%	99%
濃度 (%)	0.2	0.2	0.15	0.15
圧力	0.5MPa	1.0MPa	1.5MPa	1.5MPa
pH	7.0	7.0	7.0	7.0
膜素材	SPS	SPS	PVA	PVA

SPS：スルホン化ポリエーテルスルホン系
PVA：ポリビニールアルコール系

行い、さらに実験を開始する前に10分間イオン交換水を透過させてから、試料水のろ過を行った。すべての実験は0.5MPa (≒ 5kg/cm²) の低圧に設定し、20℃に保たれている恒温室内で行った。

下水処理水は、試料貯蔵庫(10℃)に保管しているため、実験を行う際には室温まで水温を上げてから実験に供した。膜操作を妨げる生物やコロイド状物質などの成分を原水から取り除くため、0.45 μm 精密ろ過膜で下水処理水をろ過した。予めこの下水ろ過水2.5リットルを原水槽に入れた後、加圧ポンプを作動させて操作圧力を0.5MPaと一定にし、膜透過水1リットルが得られるまでろ過を続けた。膜透過水1リットルを得るため各ナノろ過膜、NTR7410、NTR7450、NTR7250およびNTR729の膜分離操作時間はそれぞれ平均2時間、5時間、4時間および22時間であった。上記実験を1ペースとし、1ペースが終わる毎にイオン交換水で膜を洗浄し、新膜のイオン交換水の膜透過フラックスと比較した。実験は全体で3ペースを行った。

溶質阻止率は、(1)式により求めた。また膜透過フラックス(膜厚方向と垂直の単位膜面積を単位時間に透過する量)は実験経過とともに徐々に水温が上昇するため、実験温度における透過水量/温度換算係数(1.03^(T-25))により、水温25℃における膜透過フラックスに換算した。

$$\text{溶質阻止率 (\%)} = \{1 - (2 \times C_p) / (C_F + C_R)\} \times 100 \quad (1)$$

C_F：原水濃度

C_R：濃縮水濃度

C_P：透過水濃度

2.3 供試試料水

茨城県霞ヶ浦浄化センター(湖北下水処理場)にて稼動している標準活性汚泥法パイロットプラントから二次処理水を採水し、試料貯蔵庫(10℃)に保管した。採水の際、容器付着の不純物による汚濁を防ぐため、メタノールで洗浄したメジュームびんを使用した。

2.4 エストロジェン活性の測定法

内分泌かく乱物質を総合的に評価するため、エストロジェン活性測定法として、エストロジェンレセプター競合結合試験およびそのアッセイキットを用いた⁶⁾。エストロジェンレセプター競合結合試験は、組み換えヒト・エストロジェンレセプター(hER α)と蛍光エストロジェン(FES1)の複合混合液に内分泌かく乱物質を加えていくと、蛍光エストロジェンと内分泌かく乱物質の間でレセプター結合に関する競合反応が起こり、結合阻害された蛍光エストロジェンの偏光度が変化するため、これを蛍光偏光計により測定するものである。

試験手順は以下の通りである。緩衝液48 μlに2 μlの供試試料を添加し、複合混合液(FES1-hER α)50 μlを加え、全量100 μlとする。陽性対照区(0%結合阻害に相当)は緩衝液48 μlに複合混合液50 μlとジメチルホキシト(DMSO)2 μlを加え、全量100 μlとする。陰性対照区(100%結合阻害に相当)は緩衝液88 μlに蛍光エ

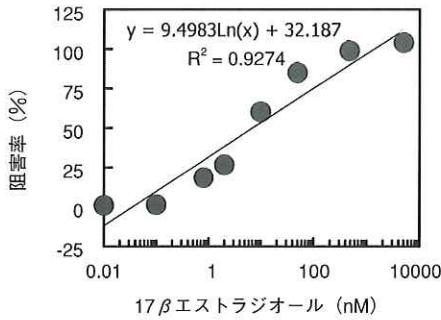


図-3 17βエストラジオールの競合結合曲線

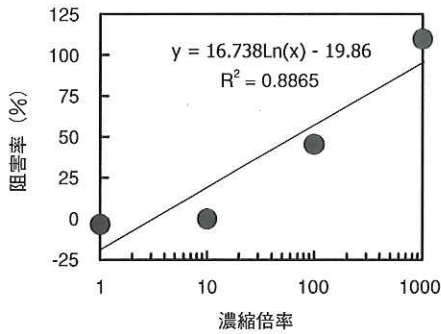


図-4 NTR7450 膜処理水の競合結合曲線

ストロジェン 10 μl とジメチルスルホキシド 2 μl を加え、全量 100 μl とする。その後、室温で 60 分間静置・反応させた後、蛍光偏光度計により偏光度を測定する。

各試料の偏光度から(2)式により阻害率(I)を求めた。なお、競合結合曲線から得られる 50% 阻害濃度を基に、試料のエストロジェン活性強度を 17β エストラジオール濃度に換算した。

$$\text{阻害率 (I) (\%)} = (A_0 - A) / (A_0 - A_{100}) \times 100 \quad (2)$$

A : 試料水偏光度 (mP)

A₀ : 陽性対照区偏光度 (mP)

A₁₀₀ : 陰性対照区偏光度 (mP)

エストロジェンレセプター競合結合実験により、蛍光偏光度計で測定した 17β エストラジオール標準溶液の偏光度を阻害率に変換し、17β エストラジオール濃度に対してプロットしたものを、図-3 に示す。横軸には 17β エストラジオール標

準濃度を、縦軸には阻害率を示した。この図より、17β エストラジオールの 50% 阻害濃度として 6.5nM (1.8 μg/l) が得られた。

一方、蛍光偏光度計を用いて下水処理水を測定する場合、試料に含まれていると考えられる蛍光物質が測定に阻害を与える可能性がある。そのため、固相抽出法による試料調整を行った。試料水 1 リットルを Sep-Pak C18 カートリッジにより通水後、ジクロロメタンで抽出し、ジメチルスルホキシド溶液 100 μl を加え (1 万倍濃縮)、分析試料とした。なお、濃縮試料水はジメチルスルホキシド溶液で段階的に希釈し、競合結合曲線を求め、これにより 50% 阻害率に対応する試料濃縮倍率を求めて、17β エストラジオール等価濃度を算出

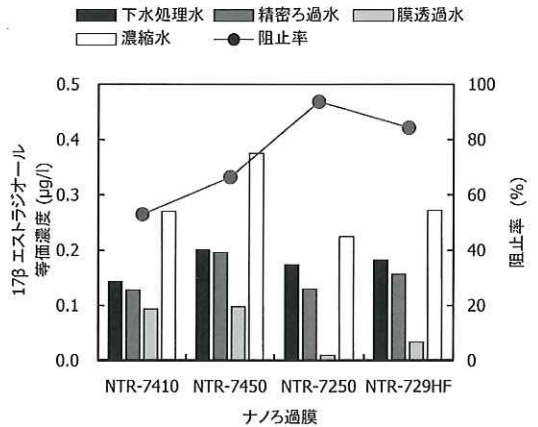


図-5 ナノろ過膜による下水処理水中の内分泌かく乱物質の阻止性能

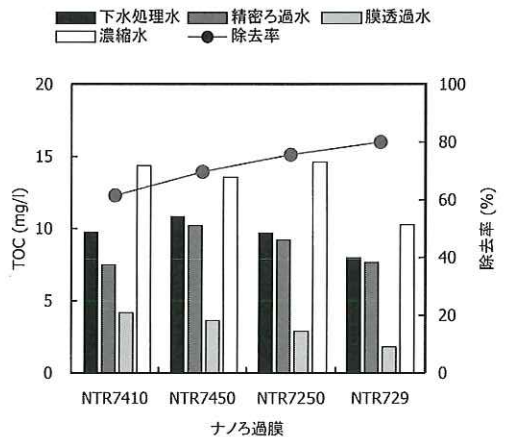


図-6 ナノろ過膜による下水処理水の TOC 阻止性能

した。

NTR7450 膜処理水の競合結合曲線を図-4 に示す。競合結合曲線から、50% 阻害濃縮倍率は 62 倍であることから、 17β エストラジオール等価濃度は $0.029 \mu\text{g/l}$ となる。

また、有機物指標として、下水処理水の炭素 (TOC) も TOC 計により測定した。

3. 結果および考察

実験に用いた下水処理水の 17β エストラジオール等価濃度は $0.039 \sim 0.055 \mu\text{g/l}$ であった。また下水処理水を $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し、ナノろ過膜実験の原水として使用した下水ろ過水の 17β エストラジオール等価濃度は $0.035 \sim 0.053 \mu\text{g/l}$ であった。したがって前処理として行った精密ろ過膜 (MF) のみでは内分泌かく乱物質はほとんど阻止されなかった。

4 種のナノろ過膜による下水ろ過水中の内分泌

かく乱物質の阻止性能を図-5 に示す。NTR7410 は下水ろ過水の 17β エストラジオール等価濃度 $0.035 \mu\text{g/l}$ に対し、膜透過水は $0.026 \mu\text{g/l}$ と 53% の阻止率を示した。NTR7450 は下水ろ過水の 17β エストラジオール等価濃度 $0.053 \mu\text{g/l}$ に対し、膜透過水は $0.026 \mu\text{g/l}$ と 66.5% の阻止率を示した。同じ膜素材である NTR7410 および NTR7450 は、 17β エストラジオール等価濃度で表した内分泌かく乱物質の阻止率は、公称 NaCl、サッカロース阻止率に比べて、NTR7410 ではかなり高い値を、NTR7450 ではやや高い値を示した。

NTR7250 は下水ろ過水の 17β エストラジオール等価濃度 $0.036 \mu\text{g/l}$ に対し、膜透過水の濃度は $0.003 \mu\text{g/l}$ と 94% の高い阻止率を示した。NTR729 は下水ろ過水の 17β エストラジオール等価濃度 $0.043 \mu\text{g/l}$ に対し、膜透過水濃度は $0.009 \mu\text{g/l}$ と 84% の阻止率を示した。NTR7250 による阻止率は、公称 NaCl 阻止率よりも高く、公称サッカロース阻止率と同程度であり、NTR729 による阻止率は、公称 NaCl およびサッカロース阻止率よりも幾分低い値であった。

図-6 に示すように、NTR7410、NTR7450、NTR7250 および NTR729 による下水処理水の TOC 阻止率はそれぞれ 60%、70%、76% および 80% と、NTR7250 を除いては 17β エストラジオール等価濃度で表した内分泌かく乱物質の阻止性能と同様の傾向であった。

ナノろ過膜の膜透過フラックスを図-7 に示す。NTR7410 は約 $2000 \text{ l/m}^2/\text{day}$ と、他のナノろ過膜に比べて 3 ~ 10 倍程高い。NTR7450 および NTR7250 は同様の塩阻止率を持っていることから、約 $780 \text{ l/m}^2/\text{day}$ および約 $830 \text{ l/m}^2/\text{day}$ の膜透過フラックスを示したと考えられる。NTR729 は約 $190 \text{ l/m}^2/\text{day}$ と低い。またナノろ過膜実験を 3 ペース行い、3 リットルの下水処理水をろ過した各ナノろ過膜の膜透過フラックスの低下率はそれぞれ 12%、9%、5% および 28% であった。

下水処理水を再利用するには、内分泌かく乱物質のような微量有害物質の阻止も重要である。し

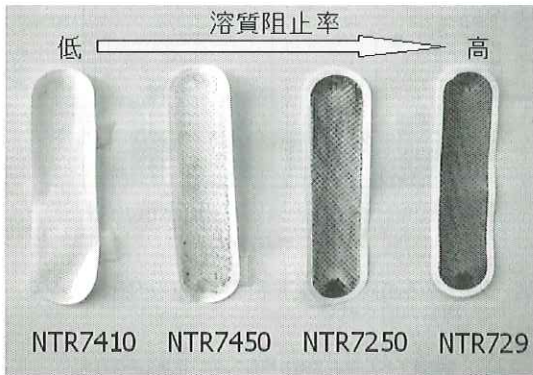


写真-1 下水処理水ろ過後のナノろ過膜の表面

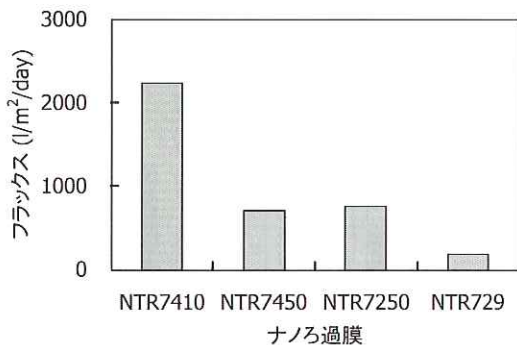


図-7 ナノろ過膜による下水処理水の膜透過フラックス

かし下水処理水再利用への適用を試みようとするためには、透過水量の確保も必要であるため低圧操作で有害物質等が阻止でき、高い透過水量が得られるナノろ過膜が望ましい。

写真-1に、膜分離操作時間それぞれ平均2時間、5時間、4時間および22時間、すなわち1ペースの実験の場合の膜表面の汚れ具合を示す。NTR729は構造的により緻密であることから他のナノろ過膜に比べて膜表面にゲル状付着物が多く蓄積し、この抵抗等によって膜透過フラックスの低下率が高かったと考えられる。一方、NTR7410の膜表面にはNTR7250よりゲル状付着物が付着してないものの膜透過フラックス低下率が大きい。これは他のナノろ過膜に比べて塩阻止率が低いこともあって、膜表面の緻密（スキン）層の構造が粗く、吸着による抵抗あるいは膜内部でのファウリングによる抵抗により、膜の汚れが進行している可能性が考えられる⁷⁾。

以上の、内分泌かく乱物質の阻止性能、膜透過フラックスおよび膜透過フラックス低下率の観点から、NTR7250が下水処理水中の内分泌かく乱物質を除去するための膜として適していると考えられる。

4. まとめ

塩阻止率および膜素材の異なるNTR7410、NTR7450、NTR7250およびNTR729の4種のナノろ過膜を用い、下水処理水中の内分泌かく乱物質の阻止性能実験から得られた知見を以下にまとめた。

- 1) 下水処理水中の内分泌かく乱物質の濃度0.039～0.055 $\mu\text{g/l}$ (17 β エストラジオール等価換算) に対し、NTR7410およびNTR7450の両透過水濃度は0.026 $\mu\text{g/l}$ と約60%の阻止性能を示した。NTR7250およびNTR729の透過水濃度はそれぞれ0.003 $\mu\text{g/l}$ 、0.009 $\mu\text{g/l}$ と94%および84%の阻止性能を示した。
- 2) 内分泌かく乱物質の阻止性能は塩阻止率が高いナノろ過膜ほど高い傾向にあった。また、そ

の値は全般的に塩阻止率より大きい傾向にあった。

- 3) ナノろ過膜による内分泌かく乱物質の阻止性能はTOC阻止性能とほぼ同様の傾向にあった。
- 4) 膜構造が緻密である場合に膜表面にゲル状付着物が多く蓄積し、ナノろ過膜の膜透過フラックスは高い低下率を示した。
- 5) 内分泌かく乱物質の阻止性能および膜透過フラックスの観点から、NTR7250が下水処理水中の内分泌かく乱物質を除去する膜として適していると考えられる。

ナノろ過膜は逆浸透膜に比べ、低圧(0.5MPa)操作により内分泌かく乱物質のような有害物質が阻止でき、膜透過フラックスの低下率が低いことから、下水処理水の水資源としての価値を高めるために、下水処理水再利用に適した方法であると思われる。

参考文献

- 1) 化学物質安全情報研究会編：環境ホルモンの問題とその対策，オーム社，1999年
- 2) 東京都下水道局，<http://www.gesui.metro.tokyo.jp/>
- 3) 木村尚史、中尾真一：分離の技術－膜分離を中心として，pp120-131，大日本図書，1997年
- 4) 竹内 弘、川崎睦男：NF膜（応用編），造水技術，24（2），40-46，1997年
- 5) 内分泌かく乱化学物質（67物質）データ集，東京都立衛生研究所，1998年
- 6) 近藤昭宏、麻柄由樹、辻本善政、加藤郁之進：蛍光偏光度測定システムを用いた河川水のエストロジェン受容体結合実験，第33回日本水環境学会年会講演集，401，1999年
- 7) 萩原文二、橋本光一：膜による分離法，pp135-160，講談社，1974年

金 時俊*



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループリ
サイクルチーム専門研究員
KIM Shijun

鈴木 穰**



独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループリ
サイクルチーム上席研究員
Yutaka SUZUKI