

令和 元年 6 月 19 日現在

機関番号：17301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2018

課題番号：16KK0132

研究課題名（和文）微量物質の膜透過性変動の機構解明と分子シミュレーション（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Understanding variations in micropollutant transport through membranes using molecular simulations(Fostering Joint International Research)

研究代表者

藤岡 貴浩 (FUJIOKA, Takahiro)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20759691

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,600,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、逆浸透膜で阻止しきれない微量物質の膜透過性を原子レベルで予測する技術の実用性を高めるため、下水を膜処理した際に形成される堆積層（ファウリング層）内部における微量物質の挙動とそのファウリング物質の物性を明らかにすることを目的とした。微量物質の阻止率を求めるための膜ろ過試験及び下水処理水中の有機物の成分解析の結果、下水処理水中の分子量300 Dalton以下の中性低分子量有機物（トリプトファン成分）が膜ろ過の進行に伴って逆浸透膜の表面や膜の構造内に堆積していき、それらが微量物質の透過側への拡散を妨げることによって阻止率を向上させていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果として、逆浸透膜におけるファウリング物質のうち中性低分子量有機物が微量物質の拡散に及ぼす影響解明が挙げられ、膜透過性予測技術の実用性を高めるための重要な知見が得られた。今後規制対象となる微量物質数の増加が予測される中、再生水を飲料用水源として使用する際の最大の障壁は水の安全性を疑う住民の反対である。よって、本研究成果を通して住民の再生水水質に対する信頼性を高めることで、飲用再利用促進への大きな貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：This project aimed to identify the transport and properties of trace organic chemicals (TOrcs) in the membrane fouling layer during wastewater treatment using a reverse osmosis (RO) membrane, which can enhance the prediction of TOrc transport through RO membrane at the atomistic scale. This study conducted membrane treatment tests for determining TOrc rejection and the characterization of organics in the wastewater. As a result, this study identified that free-volume holes in the RO membrane are filled with the low molecular weight (< 300 Da) organics such as tryptophan in wastewater, which inhibits the diffusion of TOrcs toward the permeate stream and ultimately increases their rejection.

研究分野：環境工学

キーワード：逆浸透膜 微量物質 飲用再利用 ニトロソジメチルアミン 再生水

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

干ばつや人口増に伴って水資源が不足している国々では、下水再生水を水道原水として利用する - 飲用再利用 - の導入が進んでいる。飲用再利用では再生水摂取に伴う健康リスクを低減するため、病原体に加えて微量物質（抗生物質・農薬・環境ホルモン等）の除去が優先課題となっている。例えば豪州クイーンズランド州では、387種の微量物質の濃度が規制されており、これらを水質基準以下まで取り除くために高度分離技術である逆浸透膜が標準的に水再生システムに組み込まれている。逆浸透膜は非常に高い分離能力を持つが、一部の微量物質は逆浸透膜を容易に透過する。特に、低分子量のニトロソジメチルアミン（NDMA、 $C_2H_6N_2O$ ）の阻止率は低く、規制値（10 ng/L）を逆浸透膜単独で満たせない。今後規制対象物質の増加が予測される中、多様な微量物質の膜透過性の予測技術が期待されている。これら背景に基づき、研究代表者はこれまで逆浸透膜中における微量物質の透過挙動を解明し、微量物質の膜透過を予測する分子シミュレーション技術を開発してきた。しかし、水中の不純物が膜表面に堆積して形成される層（ファウリング層）が液/膜界面における膜側の物性を変えてしまい、ファウリング進行に伴って微量物質の透過性も変化することが分かってきた。そこで、この透過予測技術に高い実用性を持たせるためには、膜構造内部に加えて膜表面上（つまり膜ファウリング層）における移動現象を表現する能力が必要となった。

2. 研究の目的

本国際共同研究では、ファウリング層中の微量物質の挙動に影響を及ぼす物質を同定し、ファウリング層内部における微量物質の挙動を明らかにすることを最終目的とした。具体的には、(1)下水処理水中の有機物成分を膜分離法により分画した試料水によって形成されるファウリング層が NDMA 阻止率に与える影響を明らかにし、(2)それら試料水中の有機物成分の詳細を3次元蛍光法及び液体クロマトグラフィー有機性炭素検出等を用いて解析・特定することで、NDMAの阻止率に影響を及ぼす物質を特定することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ファウリング層が NDMA 阻止率に与える影響調査

微量物質として、ニトロソジメチルアミン（NDMA、分子量 74 g/mol）を使用した。下水処理水としては、長崎県内の某下水処理場から得た下水二次処理水を用いた。NDMA 阻止率を求めるための膜としては、ダウ・ケミカル社製の逆浸透膜（BW30）を使用した。また、下水処理水中の有機物成分の分画は、ダウ・ケミカル社製のナノろ過膜（Nanofiltration <NF>, NF200、分画分子量 300 Da）と東洋濾紙社製の限外ろ過膜（Ultrafiltration <UF>, 分画分子量 10,000 Da）を使用して実施した。NDMA 阻止率を求めるための卓上膜ろ過試験では、それぞれの試料水に添加する NDMA 濃度を 1000 ng/L とし、膜透過流束 20 L/m²h、供給水温度 20℃にて処理を行った。その後一定期間ごとに、NDMA 濃度分析のために膜供給水及び膜ろ過水のサンプリングを行った。NDMAの濃度分析には、高速液体クロマトグラフィー - オンライン紫外線照射 - 化学発光検出法を使用した。

(2) 試料水中の有機物成分調査

DOC-LABOR 社製の液体クロマトグラフィー有機性炭素検出による有機物成分の調査は、緩衝液（2.5 g/L KH_2PO_4 , 1.5g/L $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ）を移動相として流量 1.1 mL/min にて行った。また、3次元蛍光法による有機物成分の調査は、HORIBA Jobin Yvon 社製 Aqualog を使用した。実験では、励起光を分光（波長 245nm ~ 828nm）し、試料からの3次元蛍光スペクトル（波長 220nm ~ 800nm）の測定を行うことで得られたデータを多変量解析した。

4. 研究成果

(1) ファウリング層が NDMA 阻止率に与える影響調査

下水二次処理水と2種類の膜（限外ろ過膜とナノろ過膜）で分画した試料水を逆浸透膜で処理した場合、膜ファウリングの進行に大きな違いが見られた（図1）。まず、無処理の二次処理水においては、処理開始後5時間以内で膜差圧（Transmembrane pressure, TMP）が 1.8 MPa から 2.3 MPa まで上昇し、これは膜ファウリングの進行が急激に起こったことを意味した。一方、前処理に使う膜の分画分子量が低くなるほど膜ファウリングの進行が遅くなり、ナノろ過膜で前処理をした試料水を処理した場合には、1.8 MPa から 2.0 MPa までの膜差圧上昇に 43 時間要した。以上のことから、膜のファウリング物質を孔径の小さい膜を使って予め除去することで、膜差圧上昇（つまり膜ファウリング進行）を遅らせることができることが分かった。

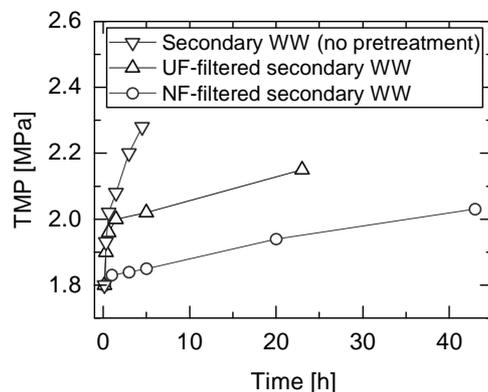


図1 分画した下水処理水を逆浸透膜で処理した際の膜差圧の経時変化。

膜ファウリングの進行に伴う NDMA 阻止率変化を評価した結果を図 2 に示す。膜差圧の進行は初期膜差圧と膜差圧の比 (TMP/TMP_0) で表現した。なお、限外ろ過膜(UF)とナノろ過膜(NF)で前処理を行った試料水においては、逆浸透膜処理を開始した直後に膜差圧が急激に上昇したため、膜差圧が低い初期段階でサンプルを取ることができなかった。結果、いずれの試料水においても膜ファウリングの進行に伴い、NDMA 阻止率の上昇が見られた。また、その阻止率は膜差圧上昇の程度に依存していた。例えば、膜差圧比 1.1 において、NDMA 阻止率は約 29~34%と比較的近い値を示した。これらの結果は、膜差圧上昇に関わる膜ファウリング物質と NDMA 阻止率上昇に寄与する物質が同じである可能性を示している。ナノろ過膜による前処理では高分子量の膜ファウリング物質がすでに除去されていることを考えると、低分子量の膜ファウリング物質が膜差圧と NDMA 阻止率に大きな影響を及ぼしていると考えられた。

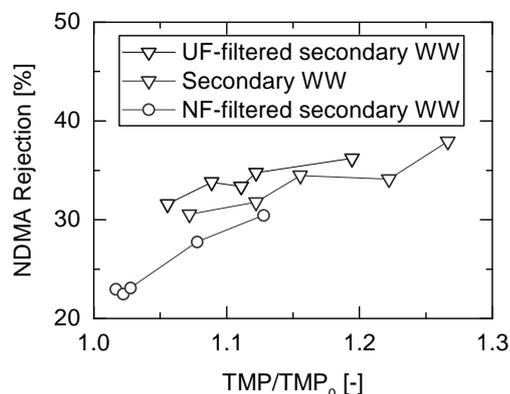


図 2 膜ファウリングの進行 (TMP/TMP_0) と NDMA 阻止率の相関。

(2) 試料水中の有機物成分調査

NDMA 阻止率に影響を及ぼす低分子量の膜ファウリング物質について詳細の解析を行った。液体クロマトグラフィー有機性炭素検出による解析の結果、前処理を行うことでバイオポリマー (biopolymers)、フミン酸 (humics)、フミン酸分解物 (Building blocks)、中性低分子量物質 (Low molecular weight <LMW> neutrals) といった主要有機成分それぞれのピークが下がっていることが分かった (図 3)。さらに定量的な解析を行った結果 (表 1) 上記の 4 成分中 1 番分子量の低い中性低分子量物質が、ナノろ過膜 (NF) で前処理した試料水中の有機物濃度の 60% を占めていた。一方、他の試料水では、中性低分子量物質は有機物濃度の割合として 10~30% 程度であった。ナノろ過膜を通した後の試料水に中性低分子量物質が主に残留していることから、この中性低分子量物質は 300 Da 以下の分子量を持つ有機物である可能性が高い。これらの物質が膜に蓄積して膜ファウリングを起こし、これら蓄積物により「分子ふるい」作用が高まることで NDMA 阻止率が増加していることが考えられた。つまり、空隙の中に侵入した低分子量有機物がファウリング物質として空隙内に留まることにより NDMA が通過する際の空隙内のクリアランスが狭まり、結果的に NDMA が透過しにくくなっている (阻止率が上がる) と考察された。さらに、低分子量物質が膜面上に堆積し、それが緻密な層 (分離層) を形成することで NDMA の透過が抑制されることも NDMA 阻止率が上がる要因の一つとして考えられた。

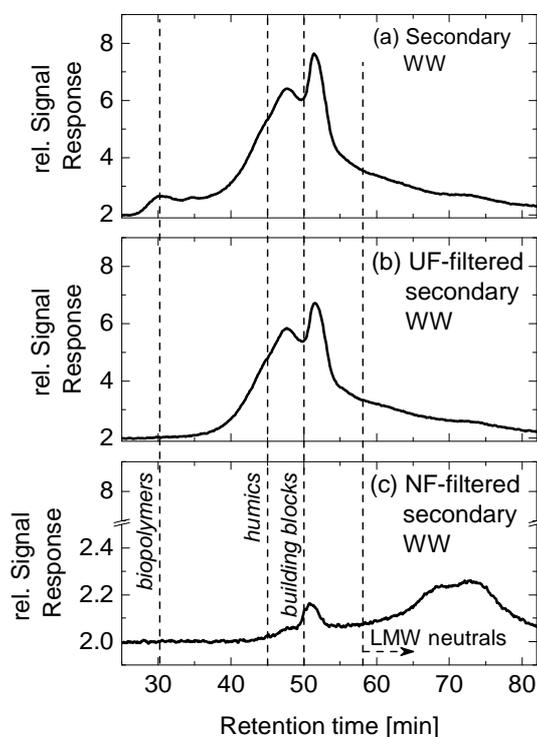


図 3 液体クロマトグラフィー有機性炭素検出による下水処理水中の有機物分画。

表 1 下水処理水中の分画後の有機物濃度。

		Secondary WW (No pre-treatment)	UF-filtered secondary WW (10,000 Da)	NF-filtered secondary WW (300 Da)
Dissolved organic carbon	[mg/L]	5.463	3.595	0.318
- Hydrophobic	[mg/L]	0.423	0.585	0.062
- Hydrophilic	[mg/L]	5.040	3.010	0.256
> Biopolymer [%]	[mg/L]	0.375	0.042	0.003
> Humics [%]	[mg/L]	2.519	1.063	0.014
> Building blocks [%]	[mg/L]	1.188	0.904	0.031
> LMW neutrals [%]	[mg/L]	0.957	1.001	0.208

NDMA 阻止率を増加させている要因と考えられる中性低分子量有機物について、具体的な物性を 3 次元蛍光法を用いて調べた。結果、下水二次処理水中の有機物として、芳香族プロテイン (Ex/Em = 230/235-360) とフミン酸様成分 (Ex/Em = 340/425) が強く検出された (図 4(i))。限外ろ過膜で前処理を行った試料水では、芳香族プロテイン成分 (Ex/Em = 225/320) とトリプトファン成分 (Ex/Em = 315/380) の領域で検出された (図 4(ii))。このうち、トリプトファン成分 (Ex/Em = 275-330/360-430) のみがナノろ過膜で前処理を行った試料水においても確認された (図 4(iii))。アミノ酸の一種であるトリプトファン (分子量 = 204 Da) は低分子量有機物であり、このトリプトファン又はそれに似た低分子量有機物が主要な膜ファウリング物質として膜の透水性能及び NDMA 阻止率に影響を与えている可能性が高い。以上のことから、トリプトファン成分領域で検出される低分子量有機物が、膜ファウリング物質として逆浸透膜の空隙内又は膜面上に堆積することで NDMA の拡散及び透過を抑制し、結果として NDMA の阻止率を高めていることが考察された。

期間全体の成果として、ファウリング層内部の低分子量有機物が微量物質の拡散に及ぼす影響解明が挙げられ、これは微量物質の阻止率変動要因として世界で初めて得られた知見である。今後、本研究成果を分子シミュレーション技術に取り込むことで、微量物質の膜透過を予測する技術の精度が高めることができると期待される。

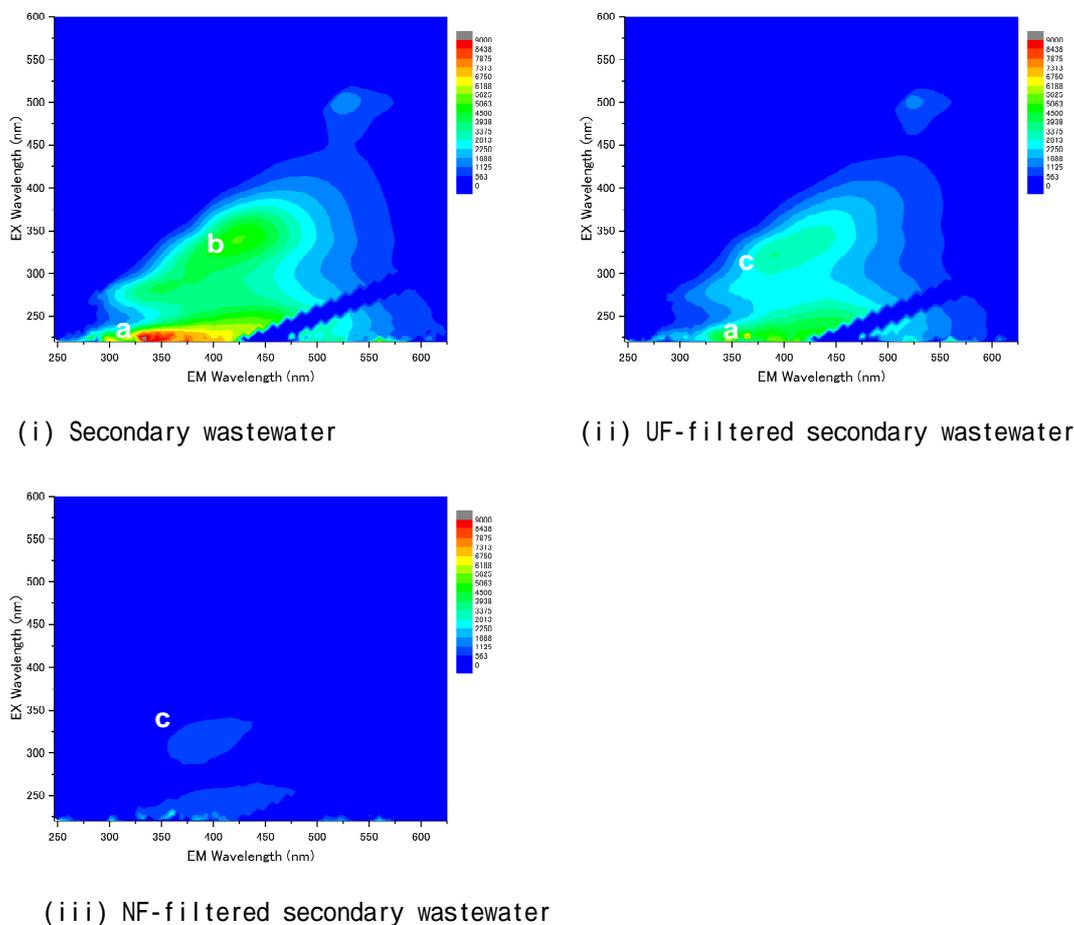


図 4 3次元蛍光法による下水処理水中の有機物成分解析。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ
<http://www.waterenviron.com/>

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名： SNYDER, Shane

ローマ字氏名： シュナイダー シェーン

所属研究機関名： 南洋理工大学

部局名： College of Engineering

職名： 教授

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名： RIDGWAY, Harry

ローマ字氏名： リッジウェイ ハリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。