

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06104

研究課題名(和文) 下水飲用再利用における微量物質の膜透過を予測する技術の開発

研究課題名(英文) Development of technologies simulating the transport of micropollutants through reverse osmosis membrane for potable water reuse

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) 8,900,000円

研究成果の概要(和文)：逆浸透膜における微量物質(特にニトロソジメチルアミン<NDMA>)の透過現象に対する膜物性の重要性を、膜物性分析を通して評価した結果、スキン層の厚みや空隙径などこれまで重要と思われてきた物性に差がないことが明らかになった。また、微量物質の膜透過を表現する細孔モデルを構築し、膜の透過性能と空隙径を入力値とすることで微量物質の阻止率予測が可能であることを明らかにした。さらに、分子動力学シミュレーションを使い、膜構造内の微量物質の輸送を計算した。結果、3種類のニトロソアミンの拡散速度は分子の大きさに従い、これは実際の膜ろ過試験で得た結果と同じ傾向であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This project evaluated the importance of membrane properties of reverse osmosis (RO) membranes on the transport of micropollutants, and identified that there could be RO skin layer properties other than skin layer thickness and free-volume hole-radius that govern water and solute permeation. In addition, this project applied a steric pore-flow model to predict the rejection of micropollutants, and found that their rejection can be predicted by estimating the free-volume hole-size with a single reference solute and membrane pure water permeability. This project also employed molecular dynamics (MD) simulation techniques to predict the transport behaviors of water and three N-nitrosamines. MD simulations showed that diffusivity of N-nitrosamines increased inversely with respect to their molecular size.

研究分野：環境工学

キーワード：飲用再利用 再生水 微量物質 分子シミュレーション 逆浸透膜 膜物性

1. 研究開始当初の背景

干ばつ等により飲料水水源が不足している国々では、下水を高度処理して飲料水として再利用する“飲用再利用”が進んでいる。下水中に含まれていて人体に悪影響を及ぼしうる微量物質（医薬品・農薬・環境ホルモン等）の除去は病原体除去と並んで飲用再利用における重要課題であり、例えばオーストラリア(豪州)の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いる。合成複合膜として最高位に位置する逆浸透(RO)膜は微量物質を効果的に除去できる水処理技術として各国の再生水設備にて採用されている。一方で、一部の微量物質はRO膜を透過し、この透過性は選択するRO膜によって大幅に異なることが分かっている。特に、米国と豪州にて規制されている微量有機化合物の中で最も分子量の低いニトロソジメチルアミン(NDMA, C₂H₆N₂O)はRO膜を容易に透過し、飲用再生水の規制値(10 ng-NDMA/L)をRO膜単独で満たせていないという事例が多数報告されている。

今後、特に飲用再利用水において、再生水中の規制対象物質が増えていくことが予測される。これら物質による人体への健康リスク管理の観点から、多種多様な微量物質やRO膜に対して共通して使える透過予測技術の開発が期待されている。一方で、これまでの微量物質の透過予測技術のほとんどは、実際に膜ろ過試験を行って得られる結果を基に構築されており、実際に使用した膜や操作条件下でのみ適用可能な汎用性の低いものであった。

2. 研究の目的

本研究では、RO膜と微量物質双方の物性値を使ってミクロスケールで膜分離現象を表現し、これをマクロスケールに発展させることで、多様なRO膜や幅広い操作条件に対してその都度膜ろ過試験を行うことなく透過予測ができる技術を開発することを最終目的とした。

具体的には、RO膜の膜物性のうち膜透過に関わる重要な膜物性を明らかにする、RO膜における微量物質透過の予測可能性を数学的モデルを用いて明らかにする、RO膜における微量物質透過をコンピュータによる分子シミュレーションを使って表現・計算し、パイロットプラントレベルの膜透過現象の結果と比較してその有用性を評価する、ことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 膜透過に関わる重要な膜物性の調査

微量物質として、NDMA(分子量 74 g/mol)とニトロソメチルエチルアミン(NMEA; C₃H₈N₂O)を使用した。NDMAはpH8の溶液中で親水性(Log D=0.04)および非荷電である。本件研究では合計5種類の逆浸透膜を使用した。まず、日東電工株式会社製の市販膜を2

種類(ESPA2とESPAB)また未市販の1種類のプロトタイプRO膜を使用した。また、RO膜の阻止率を変えてその影響を見るため、熱処理(80°Cの超純水中に4時間浸漬)を行ったRO膜も使用した。卓上膜ろ過試験では、NDMA濃度200 ng/Lと電解質(NaCl=20mM, CaCl₂=1 mM, NaHCO₃=1 mM)の溶液を膜供給液として使用し、膜透過流束20 L/m²h、供給水温度20°Cにて膜ろ過試験を行った。ろ過開始より1時間経過後にNDMA濃度分析のために供給水及びろ過水のサンプリングを行った。

RO膜の空隙径解析には、陽電子消滅寿命測定法(産業技術総合研究所、つくば)を用いた。RO膜表面から平均31nmの深さの空隙径を分析した。また、膜の断面観察及び厚み解析には、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)を使用した。NDMAの濃度分析は、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(HPLC-PR-CL法)を利用して行った。

(2) 数学的モデルによる膜透過計算

本研究では、木曾らの論文(Journal of Membrane Science, 2011, 369, pp. 290-298)中の細孔モデルを基に、荷電のない微量物質の膜の透過を予測しようとした。モデル構築及び計算に使用したパラメーターとしては、空隙半径・空隙長さ・空隙率・微量物質の大きさ・膜透過流束・供給水温度であった。細孔モデルでは、溶質は基本的にサイズ排除によって支配されているが、本研究で使用した細孔モデルは、円柱状の空隙中を溶質が拡散及び対流によって輸送する状態を表現したものである。細孔モデルでは、一つの円柱状空隙の中を透過する純水透過流束がハーゲンポアズイユ式によって表現される。本研究では阻止率の他、卓上試験にて得られる純水膜透過性能値も使用して空隙径の最適化を行った。本報告書では、本研究で使用したモデルの詳細を省略する。

表1 - 選択した物質の分子量

Compound	Molecular weight [g/mol]
<i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA)	74.08
<i>N</i> -nitrosomethylethylamine (NMEA)	88.11
<i>N</i> -nitrosomethylethylamine (NPYR)	100.12
<i>N</i> -nitrosodiethylamine (NDEA)	102.14
<i>N</i> -nitrosopiperidine (NPIP)	114.15
<i>N</i> -nitrosomorpholine (NMOR)	116.12
<i>N</i> -nitrosodipropylamine (NDPA)	130.19
<i>N</i> -nitrosodi-n-butylamine (NDBA)	158.25
1,1,2-trichloroethane	133.40
1,2-Dichloropropane	112.98
Bromodichloromethane	163.82
Bromoform	252.73
Chloroform	119.37
Dibromochloromethane	208.28
Dichloroacetonitrile	109.94

構築した細孔モデルを使った計算の検証では、8種のニトロソアミンと7種の揮発性有機化合物を用いた(表1)、溶液中の濃度は、ニトロソアミンが2 µg/L、揮発性有機化合物を100 µg/Lとした。膜には、日東電工株式会社製 ESPA2 膜を使用した。卓上膜ろ過試験の膜透過流速は2.6~20 L/m²hとした。

(3) 分子シミュレーションによる膜透過計算

本研究における分子シミュレーションは、BIOVIA社製のMaterial Studio 2017 R2を使用し、Force-fieldとしてはCOMPASSを使用した。

4. 研究成果

(1) 膜透過に関わる重要な膜物性の調査

まず、熱処理を行っていないRO膜3種類、及び熱処理を施したRO膜2種類を使って膜透過試験を行い、NDMA及びNMEAの透過率を調べた。結果、NDMAとNMEAの透過率はそれぞれ8~47%と1~15%であった(図1)。特にNDMAでは透過率に大きな幅があった。物質の透過率が大きく異なるRO膜の膜物性を比較することで、膜透過に関わる重要な膜物性を体系的に評価できることが期待されたため、引き続きこの5種類のRO膜の膜物性を調べることにした。

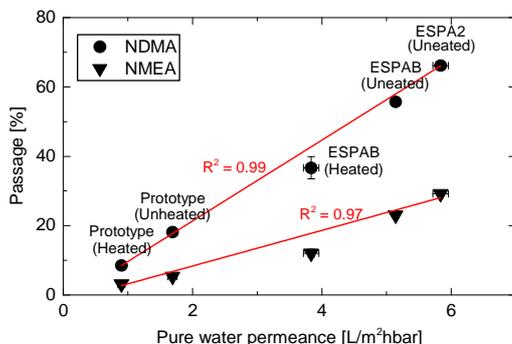


図1 - 膜の純水透過性能と対象物質 (NDMAとNMEA) の膜透過率の相関

次に、膜物性分析を通して逆浸透膜中における微量物質の透過に関わる膜表面分離層(スキン層)の膜物性のうち、最も重要と考えられる空隙半径を調べた。NDMAの透過率が大幅に異なる5つのRO膜のスキン層の空隙半径を分析した結果、0.27~0.28 nmとほぼ同等の空隙半径が得られた(図2)。熱処理により空隙半径が小さくなることで溶質の透過が抑制される(つまり透過率が低くなる)という想定していた現象は見られなかった。結果として、逆浸透膜内の空隙径を唯一測定できるとされている陽電子消滅寿命測定法を用いて評価する限りでは、膜の空隙半径が5種類の膜透過現象を決定づけていることは言えなかった。0.01 nm程度の空隙半径の違いが溶質の透過率に与える影響は現時点では不明であるため、分析誤差を更に減らすこ

とでこの影響を調査する必要がある。

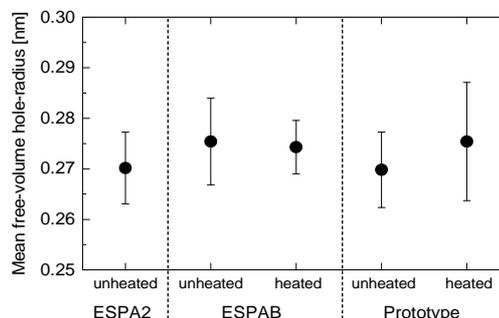


図2 - 逆浸透膜の平均空隙半径

次に、電界放出型走査型電子顕微鏡を使い、RO膜のスキン層厚みを分析・評価した。RO膜中の溶質透過・阻止率を決定しているスキン層の構造は非常に複雑であり、溶質に対してバリアとなるフィルムも複数積み重なっている箇所も多く観察された(図3)。この複雑な構造は、5種類の膜すべてに観察された。さらに、同じ膜であっても観察場所により大きな違いが見られた。5種類のRO膜表面に存在する各フィルムの厚みを異なる地点で計測した結果、スキン層のフィルム厚みは平均29~36 nmであることが分かった(図4)。熱処理による膜のフィルム厚みの変化も観察されなかった。

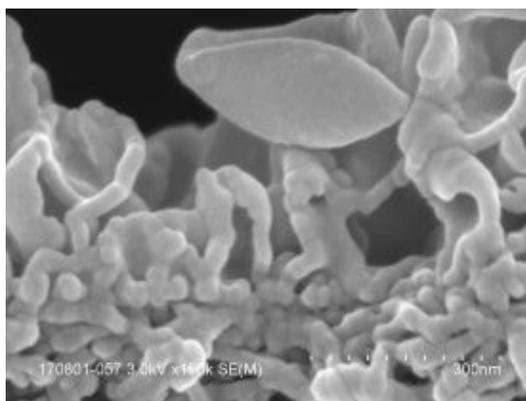


図3 - FE-SEMによるESPA2 RO膜の断面映像

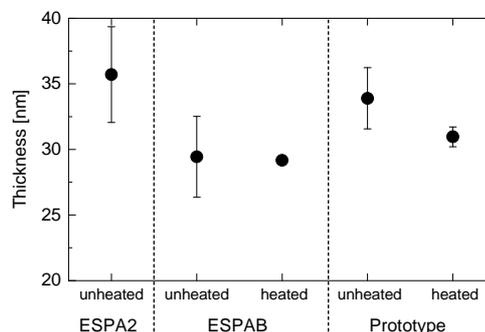


図4 - 逆浸透膜のスキン層の厚み

本研究では、スキン層の空隙半径や厚みといった従来重要と考えられていた膜の物理

的物性に焦点を当て、NDMA 透過性との関連を調べたが、これら膜物性が膜透過現象を支配しているという結論は得られなかった。一方で、詳細の解析により、様々な RO 膜のスキン層の空隙半径や厚みを知ることができ、今後のモデルのパラメーターとして使用可能な貴重な情報が得られた。

(2) 数学的モデルによる膜透過計算

本研究では、逆浸透膜中のサブナノ構造と微量物質の間に働く物理化学的相互作用に着目し、微量物質透過を数学的膜透過モデル（細孔モデル）によって予測できるモデルを開発した。今回使用した細孔モデルでは、まず卓上試験にて膜透過流束 $20 \text{ L/m}^2\text{h}$ で得られた NDMA 阻止率と、モデルに異なる空隙半径を入力することで得られた予測阻止率を比較し、その差が小さい空隙半径を代表空隙半径とし、その後の阻止率計算に使用した。結果、この手法で得た空隙半径は 0.348 nm となり、陽電子消滅寿命測定法で得られた空隙半径 (0.289 nm) よりも非常に高い値となった。その空隙半径情報を利用して他の物質及び運転条件に対して阻止率の予測計算を行い、計算値と実測値と比較することでモデルの精度を確認した。結果、幅広い膜透過流束 ($2.6 \sim 20 \text{ L/m}^2\text{h}$) 条件下で 8 種のニトロソアミンの阻止率計算値と実測値はほぼ同等となった (図 5a)。

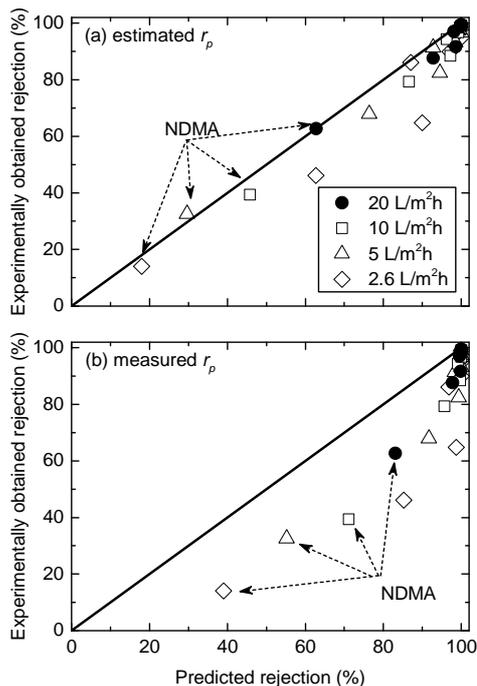


図 5 - ニトロソアミン阻止率に対する計算値と実測値の相関：(a) 計算で得た空隙半径の場合、(b) 実測で得た空隙半径の場合

一方、陽電子消滅寿命測定法を使用して得た空隙半径を使って阻止率の計算を行った場合、阻止率の予測精度は低いことがわかっ

た (図 5b)。これは、直接分析を通して得た空隙半径では阻止率予測計算の精度が低いことを意味した。直接分析から得た膜の空隙半径をモデルに使用できるようになれば、卓上試験を通した膜透過性能や阻止率測定といった作業を省くことができる。よって、今後は直接分析で得た空隙半径を活用できる予測モデルを開発する必要がある。

ニトロソアミンと同様に、揮発性有機化合物に対しても、膜透過モデル計算結果と実測値の比較を行った。結果、膜透過流束 $20 \text{ L/m}^2\text{h}$ における計算阻止率と実測阻止率はほぼ同じであり、この流束条件におけるモデルの予測精度の高さが確認できた。一方で、膜透過流束を変えた場合、阻止率の予測精度が Dichloroacetonitrile を除いて非常に低くなった (図 6)。実際のプラントにて低膜透過流束で設備を運転することは非常にまれであるが、そういった異なる膜透過流束条件で運転されるプラントに適用する場合にはモデルの精度を高める必要があることが分かった。

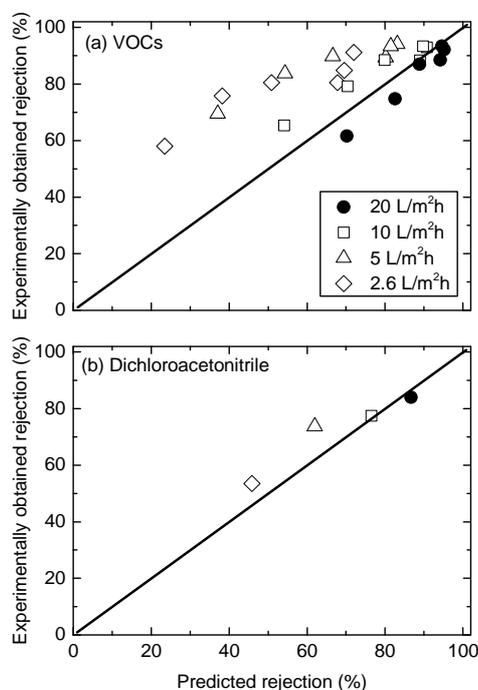


図 6 - (a) 6 つの揮発性有機化合物と (b) Dichloroacetonitrile の阻止率に対する計算値と実測値の相関

以上、本研究で得られた結果より、低分子・非荷電・高親水性物質であるニトロソアミンの RO 膜による阻止率は、細孔モデルと今回使用したアプローチ (つまり、膜透過試験結果よりまず空隙半径を求める方法) を採用することで、異なる膜透過流束に対して也正確に予測できるということが分かった。

(3) 分子シミュレーションによる膜透過計算

本研究では、低分子の微量物質の透過挙動をコンピューターを使用した分子動力学シミュレーションにて表現して微量物質の膜構造内での拡散レベルの予測を可能にする技術を開発しようとした。ポリアミド逆浸透膜のモデルとして、*m*-Phenylene diamine (MPD, $C_6H_8N_2$)と Trimesoyl chloride (TMC, $C_9H_3Cl_3O_3$)のモノマーをそれぞれ 84 個・64 個使用することによって平面 1 層 (120 × 80 × 8.5) を構築した。またこれを 180 度反転させた層も用意し、これを交互に 4 層積層させて膜のモデルとして使用した。また、各層に残留している塩化アシル基 (R-COCl) は、カルボン酸基 (-COOH) に置換した。結果として、逆浸透膜のモデルの大きさは 120 × 80 × 34 となった (図 7)。構築されたモデルは、NPT アンサンブル (圧力 0.5 MPa、温度 293 K) を 10 ps 実施した。その後、全体密度で 1.35 g/cm³ になるように水分子を挿入した。これによって、832 個の水分子がモデルに入れられた。構造最適化の後、再度 NPT アンサンブルを実施した結果、モデルの密度は 1.31 g/cm³ となった。この密度は、直接分析を使った他研究とほぼ同等の数値であった。その後、ニトロソアミンのうち 3 種の物質 (NDMA, NMEA, NPYR) を全体密度が 1.34 g/cm³ になるように挿入した。結果、それぞれ 14 個ずつの分子がモデルに組み込まれた。

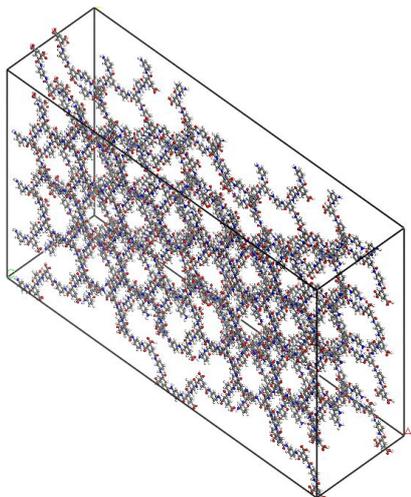


図 7 - 4つの層から構成されるポリアミド層構造

上記で得たモデルを使用し、NPT アンサンブルを 1 ns 実施することで、それぞれの分子 (つまり、水、NDMA、NMEA、NPYR) の拡散速度を計算した。結果、水の拡散係数は $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、これは他の文献とほぼ同等の結果であった。この結果は、本研究で構築したモデルの構造が他の研究者が開発したモデルと大きく変わらない可能性を示している。一方、NDMA、NMEA、NPYR の拡散係数はそれぞれ 0.23×10^{-10} 、 0.20×10^{-10} 、 $0.18 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。いずれも水分子よりも低い拡散速度を示しており、溶質の分子量が大きくなるにつれて拡散速度がさらに

遅くなった。これは実際の膜ろ過試験を経て得た傾向と同様であった (図 8)。以上のことから、RO 膜による様々な非荷電溶質の阻止傾向は、分子シミュレーションにより予測できる可能性があることが分かった。

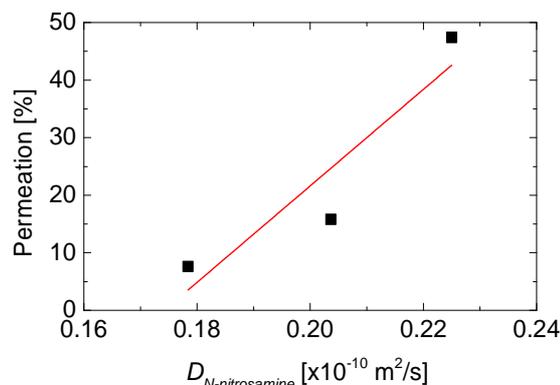


図 8 - 分子シミュレーションを使って計算したニトロソアミンの拡散係数と実際の ESPA2 RO 膜を使って得られたニトロソアミンの膜透過率の相関

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Fujioka, T.; O'Rourke, B.E.; Michishio, K.; Kobayashi, Y.; Oshima, N.; Kodamatani, H.; Shintani, T.; Nghiem, L.D., Transport of small and neutral solutes through reverse osmosis membranes: Role of skin layer conformation of the polyamide film, *Journal of Membrane Science*, 554, 301-308, 2018. 査読有

Takeuchi, H.; Tanaka, H.; Nghiem, L.D., Fujioka, T., Emerging investigators series: a steric pore-flow model to predict the transport of small and uncharged solutes through a reverse osmosis membrane, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4, 493-504, 2018. 査読有

〔学会発表〕(計 1 件)

Fujioka, T., Modification of Reverse Osmosis Membranes for Improved Removal of *N*-nitrosodimethylamine, 2018 Water Research Foundation Conference, Atlanta, USA, 2018.

〔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

(1) 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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA, Tomohisa)

神戸大学・科学技術イノベーション研究科・教授