

令和 3 年 4 月 8 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01572

研究課題名（和文）下水飲用再利用のしくみを変える次世代膜の開発

研究課題名（英文）Development of next generation 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） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、商用逆浸透膜を改質することで下水の飲用再利用で課題となっているニトロソジメチルアミン（NDMA）の除去を向上することを目的とした。まず、NDMAを含むニトロソアミンの逆浸透膜内の輸送機構を、分子径や窒素原子の役割を解析することで評価し、分子ふるい機構がNDMA阻止率を支配していることを明らかにした。次に、逆浸透膜の熱処理がNDMAの阻止率に与える影響を評価すると共に、熱処理した逆浸透膜によって最大80%のNDMA阻止率を達成した。また、本研究は、逆浸透膜内のナノメートルスケールの空隙を直鎖アミンを用いて閉塞することを試み、最大80%のNDMA阻止率を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

将来、日本にも飲用再利用導入が必要になる可能性を否定できない中、本研究を通して世界トップの阻止性能を持つ逆浸透膜を生み出すことで世界の水処理分野に日本の科学技術力と存在感を示す意義は大きい。人工膜を使った膜分離では常に溶質の膜透過が存在しており、本研究成果はこれら人工膜全般の膜透過現象の解明、膜材料設計、製膜条件制御といった学術領域で大きく役立つことが期待される。さらに、これらを通して発展した膜分離技術は、人工膜が製造工程（分離・濃縮・精製・除菌・回収等）で幅広く活用されている医薬・食品・化学工業・エレクトロニクス分野へ広く波及することが見込まれる。

研究成果の概要（英文）：This project aimed to achieve high rejection of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by modifying commercial reverse osmosis (RO) membranes. This project first assessed the transport of N-nitrosamines through RO membranes by decoding the role of molecular size and nitrogen atoms, and we identified the size exclusion mechanism governs the rejection of NDMA by RO membranes. Second, this project systematically assessed the effect of heat modification conditions on the rejection of NDMA, and achieve an NDMA removal of 80% by a heat-treated RO membrane. Similarly, this project achieved high rejection (80%) of NDMA by plugging the nanopores in an RO membrane with a linear-chain amine.

研究分野：環境工学

キーワード：再生水 逆浸透膜 飲用再利用 微量化学物質 ニトロソジメチルアミン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 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の阻止が優先課題となっており、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(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。しかし、消毒副生成物であるニトロソジメチルアミン (NDMA) は、クロラミン消毒によって生成して逆浸透前段で高濃度(20~100ng/L)になる上、逆浸透膜を容易に透過するため(阻止率50%以下)、逆浸透処理水中に水質基準(10ng/L)以上のNDMAが残ってしまう。NDMAは、その生成や膜透過の機構の全容が未だ明らかではなく、飲用再利用で最も注目を浴びている微量物質である。「溶質は逆浸透膜からどのような作用を受けて透過しているのか？」これがNDMAを含む全ての溶質の分離に関わる長年の本質的な「問い」である。この答えは、膜の阻止性能に直結する重要な膜物性を明らかにし、革新的な高阻止率膜誕生の鍵となり得る。しかし、長年の研究にも関わらず、未だNDMA透過現象の十分な理解は得られていない。これは、実測不可能な膜物性が多く、膜の分離層構造が複雑であることに起因する。

### 2. 研究の目的

本研究では、NDMA阻止能力を決める膜物性を明らかにし、世界最高のNDMA阻止性能を持つ逆浸透膜を開発しようとした。具体的には、まず異なる物理化学的性質の溶質を使った膜処理試験を行い、阻止率を決定づける溶質の物性を明らかにしようとした。次に、明らかになった膜物性を変化させるために、熱処理やプラグ処理といった膜処理改質を行い、膜の高阻止化を図ろうとした。最後に、実際の下水を用いた連続処理により改質した膜の処理安定性を評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 阻止率を決定づける溶質の物性

本研究では、水再生処理に使われているポリアミド製逆浸透膜 ESPA2 と LFC3(共に日東電気(株)社製)の4インチエレメントを用いて阻止率の評価を行った。溶質としてNDMAを含むニトロソアミン4種を使用した(表1)。加えて、これら4種と分子量と分子構造が似た4種の溶質も比較検証に使用した。ニトロソアミンの分析は、高速液体クロマトグラフィー-化学発光検出装置を用いて行った。

表1 ニトロソアミンの物理化学的性質

Compound	Molecular formula	Molecular weight [g/mol]	Minimum projection area [Å <sup>2</sup> ]
NDMA	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	74.1	19.4
NMEA	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	88.1	22.1
NPYR	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	100.1	24.1
NMOR	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116.1	26.9

#### (2) 熱処理による逆浸透膜のNDMA阻止性能の向上

逆浸透膜として ESPA2、ESPAB、LFC3(いずれも日東電気(株)社製)を用い、そのいずれかを卓上試験装置(有効膜面積=3.35cm<sup>2</sup>)に装填して阻止率評価試験を行った。熱処理は、70~100の純水に膜を浸漬する形で実施し、浸漬時間を4時間、pHを2~10に設定してその浸漬条件がNDMA阻止率に与える影響の評価を行った。

#### (3) プラグ処理による逆浸透膜のNDMA阻止性能の向上

逆浸透膜として ESPAB、HydraPRO、SWC5(いずれも日東電気(株)社製)を用い、そのいずれかを卓上試験装置(有効膜面積=3.35cm<sup>2</sup>)に装填して阻止率評価試験を行った。プラグ処理には直鎖のアミン、アミド、エポキシ材料(表2)を選定し、いずれかを2mM含む30の溶液を逆浸透膜で15時間ろ過することでプラグ化を達成した。プラグ処理による溶質の阻止率への影響評価は、純水に電解質とニトロソアミン4種を添加して行い、膜の分離性能の安定性評価は、下水処理水を用いて実施した。

表2 プラグ処理に使用した溶質とその物理化学的性質

Chemicals	Molecular plug	Molecular formula	Molecular weight [g/mol]	Minimum projection area [Å <sup>2</sup> ]	
Amine	Hexylamine	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101.2	20.7	
	Octylamine	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N	129.2	21.4	
	Decylamine	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N	157.3	23.4	
	Dodecylamine	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	185.4	30.2	
Amide	Butyramide	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	87.1	20.3	
	Hexanamide	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	115.2	20.5	
	Octanamide	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO	143.2	25.1	
	Decanamide	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO	171.3	28.4	
Dodecanamide	Dodecanamide	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO	199.3	28.0	
	Epoxide	1,2-Epoxybutane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	19.5
		1,2-Epoxyhexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	21.8
		1,2-Epoxyoctane	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	25.0
1,2-Epoxydecane		C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156.3	27.9	
1,2-Epoxydodecane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184.3	27.2		

#### 4. 研究成果

##### (1) 阻止率を決定づける溶質の物性

ESPA2及びLFC3逆浸透膜によるニトロソアミン(NDMA、NMEA、NPYR、NMOR)の阻止率は、分子量の増加に応じて増加し、高い相関を示した(図1)。しかし、NDMAとほぼ同等の分子構造と分子量を持っているが窒素原子の数が少ない溶質(DMF、IBAL)の阻止率は、対応するNDMAの阻止率よりも非常に高い結果となった。同様に、NMEAに対応する窒素原子数の少ない溶質(NEMF、MBTL)の阻止率は、NMEAの阻止率よりも非常に高い結果となった。これにより、一般的な分子の大きさを表す指標である分子量は、溶質の阻止率を決定づける因子でないことが分かった。同様の結果を、溶質の分子量の代わりに最小投影面積で評価した。結果、ニトロソアミンの最小投影面積とESPA2逆浸透膜による阻止率の相関は非常に高く、窒素原子数が少ない溶質の阻止率についてもその相関に近い値が得られた(図2a)。溶質の最小投影面積は、逆浸透膜の空隙を溶質が通る際のクリアランスの大きさを決定づけていることが想定される。よって、以上の結果より「分子ふるい」の現象がこれら非荷電物質の阻止率を決定づけていると推測された。ただし、ESPA2逆浸透膜によるニトロソアミンの阻止率は、その他窒素原子数の少ない溶質の阻止率よりも若干低い傾向を示していた。逆浸透膜はポリアミドで構成されているため、アミド基(-CO-NH-)のHとニトロソ基(-N=O)の水素結合が起こっていることが考えられる。よって、供給側と透過側の両膜界面でニトロソアミンの濃度が上昇し、結果として阻止率が低くなったと考えられた。最小投影面積の有効性は、別の逆浸透膜(LFC3)においても確認された(図2b)。しかし、ニトロソアミンの阻止率が窒素原子数が少ない対応する溶質の阻止率より低くなっていた。LFC3逆浸透膜は、ESPA2逆浸透膜の膜面上にポリビニルアルコール層を形成して作られているため、膜表面の物性が異なっている。ポリビニルアルコール層を構成するヒドロキシル基(-OH)は、ニトロソ基とより強い水素結合を持つため、ニトロソアミンを膜面に保持しやすくなる。結果として、LFC3逆浸透膜の膜表面においては、濃度分極によりニトロソアミン濃度がより高くなり、阻止率が低くなったと考えられた。以上のことから、逆浸透膜による非荷電溶質の阻止は、膜表面と溶質の水素結合の影響を受けるものの、基本的には分子ふるいの原理に支配されると言える。よって、膜の空隙空間を狭めることにより、NDMA阻止率の向上が図れると推測された。

##### (2) 熱処理による逆浸透膜のNDMA阻止性能の向上

逆浸透膜の空隙を狭める手法として、熱処理を適用した。一般的なポリアミド逆浸透膜は40以下での使用が指定されており、これ以上の温度では膜が収縮することが分かっている。70~100の熱処理をESPA2逆浸透膜に対して行った結果、温度の上昇と共にNDMA阻止率も向上した。一方、膜の透水性は低下した。同様の結果は、他の逆浸透膜(ESPABとLFC3)に対しても見られた。以上の結果から、NDMAの阻止率は加熱温度100において最大化されるが、同時に膜の透水性が最小化されてしまうトレードオフが起こることが分かった。さらに、熱処理温度90を最適条件として、熱処理における溶液pHがNDMA阻止性能に与える影響も評価した。結果、使用した3つの逆浸透膜いずれにおいてもpH4においてNDMA阻止率の最大値と膜透水性の最小値を示した。以上のことから、熱処理のpHは膜の性能に影響を及ぼすもの

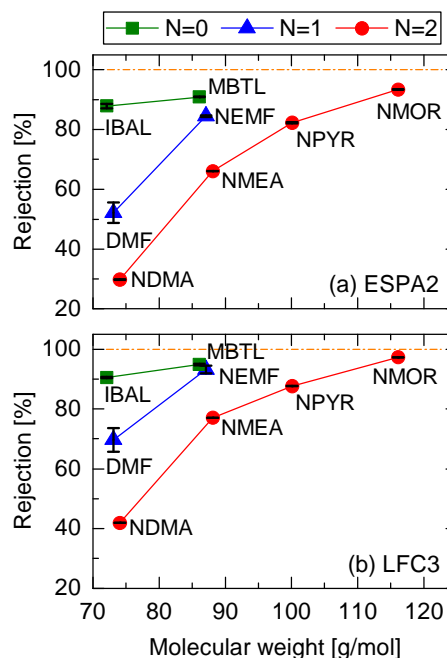


図1 分子構造が似た溶質の分子量に対する逆浸透膜による阻止率

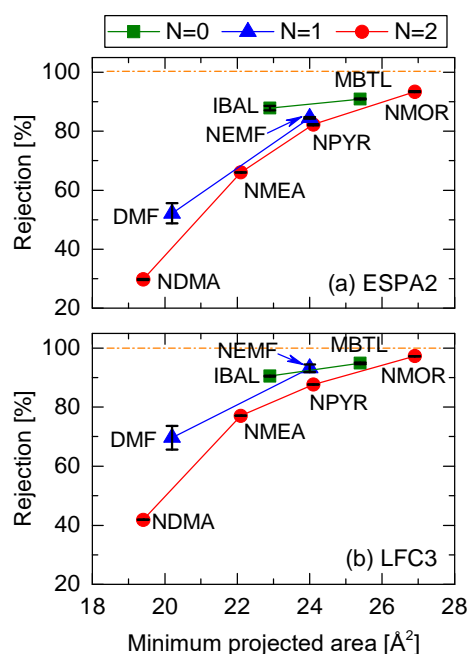


図2 分子構造が似た溶質の最小投影面積に対する逆浸透膜による阻止率

の、阻止率と透水性のトレードオフを解消する手段にはならないことが分かった。以上の結果を用い、熱処理後の逆浸透膜の透水性と NDMA 阻止率の関係を調べた。結果、異なる3つの逆浸透膜に異なる熱処理条件を適用したにも関わらず、膜の透水性と NDMA 阻止率に高い相関がみられた(図3)。逆浸透膜は透水性と阻止率が共に高いことが望ましいため、このトレードオフが存在している限りは最適な熱処理条件を決定することは難しい。このトレードオフが起こる要因を調べるため、異なる熱処理温度条件で処理した ESPAB 逆浸透膜の分画分子量を調べた。膜の分画分子量は、90%以上阻止される溶質のうち最小の分子量として定義される。それぞれの膜において、100 g/mol 以上の分子(NPYR)に対しては阻止率にそれほど大きな差は見られなかったが、溶質の分子量が小さくなるにつれて阻止率が大幅に異なっていた(図4a)。よって、膜の分画分子量は85~100 g/molとなり、熱処理温度によって分画分子量が大幅に異なる結果となった。次に、分画分子量と NDMA 阻止率の関係を調べた。結果、熱処理後の ESPAB 膜の分画分子量と NDMA 阻止率には非常に高い相関がみられた(図4b)。この結果は、熱処理を行うことにより逆浸透膜の空隙空間が狭まり、より小さい非荷電分子を捕捉できる(NDMAの阻止率が高まる)ことを意味している。また、空隙空間が狭まることは水の流路が狭まることにもなり、これにより熱処理が膜の透水性能を低下させていると想定された。これまでの成果により熱処理を行うことで NDMA 阻止率の向上が図れることが分かったが、この効果の長期安定性や実下水を使った際の処理性能は不明であった。よって、90 で熱処理を行った ESPAB 膜の処理安定性を、実際の下水処理水にニトロソアミンを加えて約6日間循環処理することにより調べた。結果、膜の透水性は少し回復したものの、熱処理前の膜に比べて低い値で推移した(図5a)。NDMAを含むニトロソアミンの阻止性能は、処理が進むごとに少し上昇した(図5b)。特に NDMA の阻止率は6日間で10%ほど上昇した。これまでの調査により、実下水を用いた逆浸透膜処理では、膜ファウリングが起こり、これが非荷電溶質の阻止率上昇に繋がることが分かっている。よって、膜ファウリングが対象となる溶質の阻止率を向上させたと推測された。最後に、イオン阻止率(代替指標として電気伝導度の阻止率)の推移を調査した(図5c)。結果、99%程度と高い阻止率のまま推移した。以上の結果から、6日間という短期間ではあるが、逆浸透膜の透水性と NDMA 阻止性能に対する熱処理の効果は基本的に不可逆であり、信頼性のある膜の改質方法であることが分かった。全体として、逆浸透膜に熱処理を行うことで、NDMA 阻止率が80%程度まで高まること明らかになった。

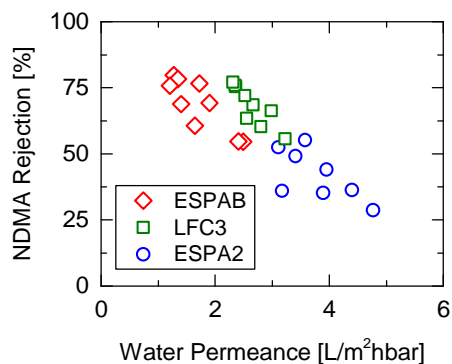


図3 熱処理後の逆浸透膜の透水性と NDMA 阻止率の関係

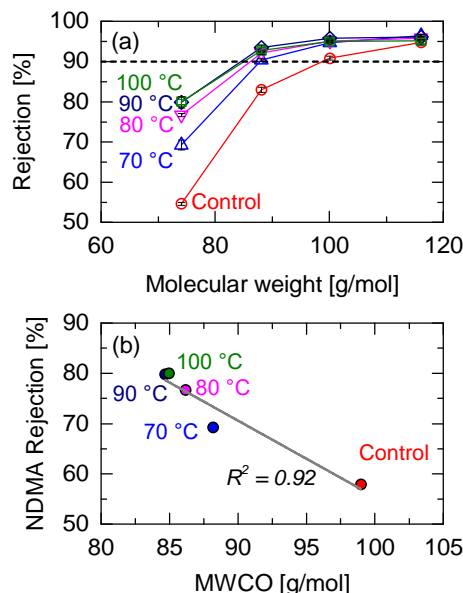


図4 (a)熱処理後の ESPAB 逆浸透膜の分画分子量と(b)分画分子量と阻止率の関係

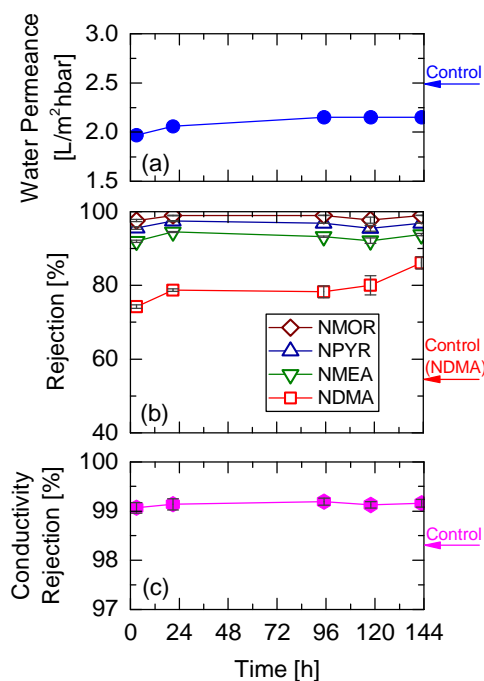


図5 熱処理を行った ESPAB 逆浸透膜の処理安定性：(a)透水性能、(b)ニトロソアミン阻止率、(c)イオン阻止率

### (3) プラグ処理による逆浸透膜の NDMA 阻止性能の向上

熱処理以外の逆浸透膜の空隙を狭める手法として、プラグ処理を適用した。このプラグ処理は、逆浸透膜の空隙径と直径が同等又は小さな溶質で空隙を塞ぐことにより、溶質と空隙空間のクリアランスを小さくすることを目的としている。炭素数 4 ~ 12 の直鎖のアミド・エポキシ・アミンをプラグ処理に使った結果、アミンを使用した際に NDMA 阻止率が最も高くなる傾向が見られた。まず、アミドに関しては、プラグ処理によってアミドの分子量に関わらず NDMA 阻止率は 15 ~ 20% 程度向上した。同様に、エポキシに関しても、エポキシの分子量に関わらず NDMA 阻止率が 15 ~ 20% 程度向上する結果となった。アミンに関しては、アミンの分子量が大きくなるにつれて、膜の透水性が低下する一方で、NDMA 阻止率が無処理の膜に比べて最大 40% 程度上昇した(図 6)。しかし、イオン阻止率(代替指標として電気伝導度の阻止率)は NDMA 阻止率と同様に向上したものの、アミンの分子量との関係性は見られなかった。以上のことから、アミンを使ったプラグ処理により、イオン阻止率を犠牲にすることなく NDMA 阻止率の向上を図れることが分かった。以上のエポキシ・アミド・アミンを使ったプラグ処理の結果を用い、プラグ処理後の逆浸透膜の透水性とイオン阻止率又は NDMA 阻止率の関係を調べた。結果、イオン阻止率に関しては、透水性との相関がほとんど見られなかった(図 7a)。一方、NDMA 阻止率に関しては、膜の透水性との高い相関がみられた(図 7b)。特にアミンに対しては非常に高い相関が得られた。以上の結果より、アミンを用いてプラグ処理を行うことにより、アミンが逆浸透膜の空隙空間に挟まってクリアランスが狭まり、より小さい非荷電分子が捕捉される(NDMA の阻止率が高まる)と考えられた。但し、熱処理の場合と同様に、NDMA 阻止率の向上に伴って膜の透水性が低下することが確認された。次に、プラグ処理を行った逆浸透膜の分離性能の安定性を、実際の下水処理水にニトロソアミンを加えて約 8 日間循環処理することで調べた。結果、NDMA を含むニトロソアミンの阻止率は、時間の経過に関わらずほぼ一定であり、NDMA 阻止率は期間を通して 80% であった(図 8)。この結果は、プラグ処理によって逆浸透膜に吸着したアミンは脱着せず、プラグ処理後も残留していることを示している。以上の結果から、逆浸透膜の NDMA 阻止性能に対するプラグ処理の効果は不可逆であり、熱処理と同様に信頼性のある膜の改質方法であることが分かった。

本研究を通して、NDMA 阻止率 80% を安定的に達成するための手段として、熱処理とプラグ処理が妥当であることが分かった。一方で、いずれの手法においても、NDMA 阻止率 90% を達成することができなかった。熱処理とプラグ処理を組み合わせることで相乗効果が得られる可能性がある。今後の課題として、更に高い NDMA 阻止率を得るための膜改質手法を検討する必要がある。

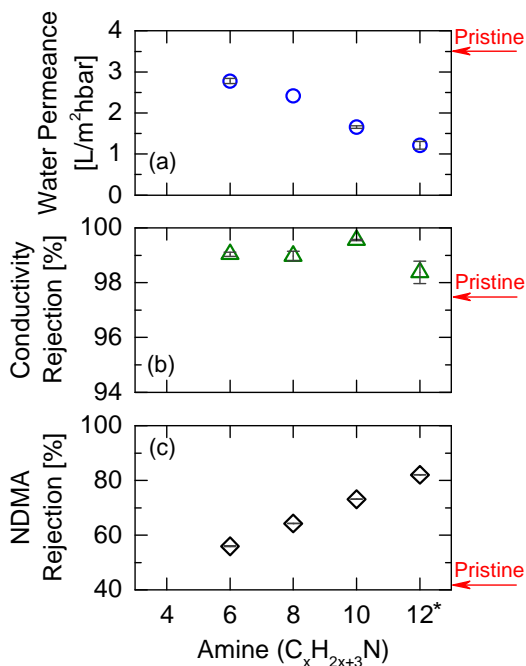


図 6 分子量の異なる直鎖アミンプラグ処理が ESPAB 逆浸透膜の(a)透水性、(b)イオン阻止率、(c)NDMA 阻止率に与える影響

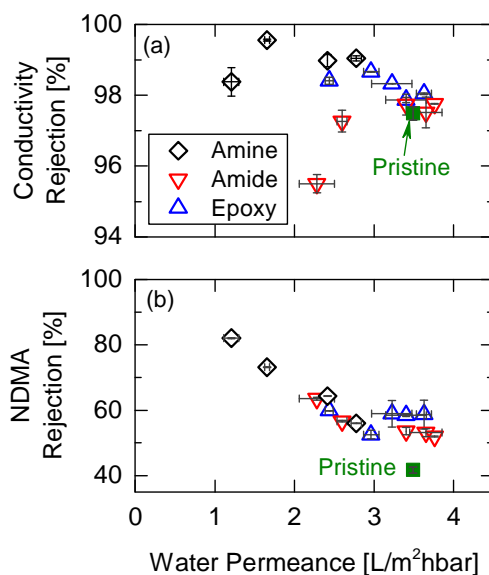


図 7 プラグ処理後の ESPAB 逆浸透膜の透水性と NDMA 阻止率の関係

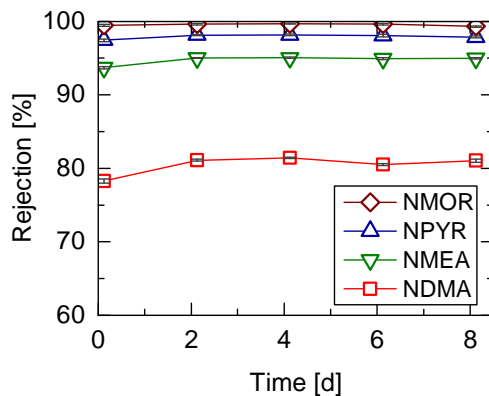


図 8 プラグ処理を行った ESPAB 逆浸透膜の NDMA 阻止率安定性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujioka Takahiro, Osako Miyu, Oda Kaoru, Shintani Takuji, Kodamatani Hitoshi	4. 巻 247
2. 論文標題 Impact of heat modification conditions on the removal of N-nitrosodimethylamine by polyamide reverse osmosis membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 116921 ~ 116921
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2020.116921	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujioka Takahiro, Kodamatani Hitoshi, Nghiem Long D., Shintani Takuji	4. 巻 6
2. 論文標題 Transport of N-Nitrosamines through a Reverse Osmosis Membrane: Role of Molecular Size and Nitrogen Atoms	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology Letters	6. 最初と最後の頁 44 ~ 48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.estlett.8b00624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujioka Takahiro, Osako Miyu, Tanabe Shuji, Kodamatani Hitoshi, Shintani Takuji	4. 巻 253
2. 論文標題 Plugging nonporous polyamide membranes for enhanced rejection of small contaminants during advanced wastewater treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 117490 ~ 117490
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2020.117490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	児玉谷 仁 (KODAMATANI Hitoshi) (30434468)	鹿児島大学・理工学域理学系・准教授  (17701)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	新谷 卓司  (SHINTANI Takuji)  (90607574)	神戸大学・科学技術イノベーション研究科・特命教授    (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関