

(26) ナノろ過膜による微量化学物質の除去性に関する研究

Removal characteristics of trace chemicals by nanofiltration membranes

鈴木拓也*, 福士憲一*

Takuya SUZUKI*, Ken-ichi FUKUSHI*

ABSTRACT; Nanofiltration (NF) has been focused as advanced drinking water treatment process for removing trace chemicals (e.g. pesticides, endocrine disrupting chemicals) and disinfection by-products precursors. The removal profiles and mechanism, however, have been unknown yet, because NF shows different performance according to the characteristics of chemicals as well as the materials of membranes. It is important to estimate the removal performance for the optimum application to drinking water treatment systems.

The objective of this study is to estimate the applicability of NF membrane in terms of removing trace chemicals. Experiments were carried out in a semi-batch filtration system. Four commercially membranes, with the same salt rejection (approximately 50~60%), were used, and pesticides, phenol compounds and phthalic acid esters were employed as target chemicals. Results showed that several types of trace chemicals were adsorbed onto membrane separate layer, therefore the values of observed rejection were high at initial filtration stage. Depending on the adsorption features, rejection was gradually decreased due to membrane adsorption sites coming to equilibrium. It was found that rejection of several types of trace chemicals depended on the function of molecular width. Negative rejection values were also observed in four membranes, depending on simple molecular structure on target chemicals.

KEYWORDS; nanofiltration, trace chemicals, advanced drinking water treatment, molecular size, adsorption/desorption

1. はじめに

近年、水道水源は様々な有機合成化学物質 (Synthetic organic chemicals; SOC)により汚染されている。水道事業体にとって深刻な問題であり、緊急の対応を要するものである。対応策として、オゾンや活性炭などによる高度処理を付加する事業体が増加している。活性炭処理では多くの疎水性物質を良く除去できるが、親水性物質に関しては親和性などの問題により良好な除去を望めない。一方、近年ナノろ過 (Nanofiltration; NF) が高度浄水処理法として注目されてきている。ナノろ過膜は、膜表面の分離層にサブナノメートルオーダーの空隙(細孔)を有し、かつ空隙の表層分子の一部が解離しているため、立体障害作用と静電的反発作用を利用して溶質(除去対象物)を分離することができる。過去の多くの研究により、農薬や消毒副生成物先駆物質などを除去できることがわかっており、高度浄水処理法としての可能性を有している。

過去、ナノろ過膜による微量化学成分の除去性能評価を試みた研究が行われてきている。しかし、その除去特性は各々の化学物質の特性や膜材質などの違いにより異なるため、除去機構の詳細については必ずしも明らかになっていない[1-3]。また、これらの研究の多くは、短時間かつ数回のろ過実験で膜の性能評価をしており、除去率を過大評価している可能性がある。さらに、高度浄水処理法としてのナノろ過の適用範囲や膜材質などの議論はほとんど行われていないのが現状である。

*八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻(Graduate school of Engineering, Hachinohe Institute of Technology)

そこで本研究では、膜材質や表面電荷の異なる4種類のナノろ過膜を用いて微量化学物質の基本的な除去性能を評価し、除去対象化学物質の物理・化学的性質や膜材質がナノろ過膜での透過機構に与える影響を検討した。

2.実験方法

2.1 定容量回分式膜ろ過実験

Fig.1 に定容量回分式膜ろ過装置の構成を示す。本装置は、回分式セル(材質:ポリサルホン樹脂、容量220mL、膜面積 27.3cm^2 、 $\phi 5.9\text{cm}$)3個および10Lステンレス製リザーバータンクで構成されている。窒素ガスでタンクを加圧することにより回分式セルに連続的に原水を供給することのできる定容量回分式膜ろ過法である。操作圧力は 0.35MPa であり、水温は $20\pm 2^\circ\text{C}$ を維持した。また、セルの攪拌速度は300rpm程度である。実験に使用する新膜は、初めに純水を用いて操作圧力 0.35MPa で12時間以上ろ過した後、透過水量を計測し、定常状態であることを確認して実験に供した。ろ過実験を始める前に、装置への対象物質の吸着等による原水濃度の低下を防ぐため、予めセルに原水を満たして加圧しない状態で一晚攪拌を行った。

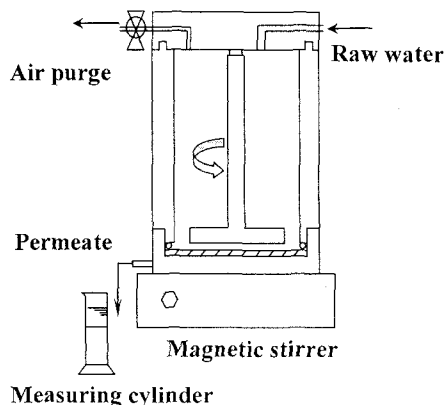


Fig.1 Semi-batch filtration system

実験方法は、伊藤らの方法を参考に行った[4]。ろ過実験は、原水タンクより各セルに原水220mLを供給した後、所定の操作条件で実験を始めた。ろ過水はメスシリンダーで採水し、220mLに達した段階で一度ろ過を終了し、原水(採水量:原水濃度に応じて220または500mL)・濃縮水・ろ過水(各220mL)を分析に供した。各対象物質の分析方法は2.4節の分析方法に示す。なお、ろ過水量220mLはPermeate volume 約 $0.081\text{m}^3/\text{m}^2$ に相当する。水回収率に換算すれば100%となり、膜ろ過実験としては厳しい評価方法であると言える。原水濃度は農薬 $1\mu\text{g/L}$ 、フェノール類は $10\mu\text{g/L}$ 、そしてフタル酸エステル類は $5\mu\text{g/L}$ となるよう調整した。また、原水のpHは5.6-6.0(純水)であった。

2.2 ナノろ過膜

本研究では、膜材質および表面電荷の異なる脱塩率50~60%程度の4種類のナノろ過膜を使用した。分画分子量は数百から千程度である。UTC-20、UTC-60(東レ株式会社)は、膜分離層がピペラジン架橋ポリアミド製の両性荷電膜である。前者は正電荷、後者は負電荷が卓越した疎水性膜である。NTR-7250(日東電工株式会社)は、ポリビニルアルコール複合膜であり親水性膜として知られている。NTR-7450は、スルホン化ポリエーテルポリスルホン複合膜であり、極めて疎水性の強い膜である。そのため、イソプロピルアルコール水溶液で親水化処理をおこなってから実験に供した。なお、NTRシリーズは両方とも負電荷膜である。

2.3 試薬類

純水(Aquarius PWR-1600, Advantecにより作成)は、原水の作成および膜の洗浄等に用いた。Nonylphenolを除いて、すべての試薬は環境分析グレードのものをを用いた。農薬(IBP, thiobencarb, fthalide, flutolanil, isoprotiolane, mepronil, mefenacet)とフタル酸エステル類(Dimethyl Phthalate, Diethyl Phthalate, Di-n-propyl Phthalate, Di-isobutyl Phthalate, Di-n-butyl Phthalate, Di-n-pentyl Phthalate, Di-n-hexyl Phthalate, Benzyl n-Butyl Phthalate, Dicyclohexyl Phthalate, Dioctyl Phthalate)は和光純薬工業(株)のものをを用いた。

フェノール類(2,4-Dichlorophenol, 4-tert-Butylphenol, 4-n-Pentylphenol, 4-n-Hexylphenol, 4-tert-Octylphenol, 4-n-Heptylphenol, 4-n-Octylphenol, Pentachlorophenol, Bisphenol-A)は関東化学(株)のものをを用いた。

4-Nonylphenol(東京化成工業(株))については、河川水中での存在形態を考慮してアルキル基の形状が直鎖型と分岐型の混合物を用いた。なお、使用したすべての有機溶媒は5000倍濃縮検定グレードのものを用いた。

2.4 分析方法

1) 農薬類: 基本的に上水試験法(2003)に準拠した方法で行った。ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) はQP5050-A(島津製作所)、またキャピラリーカラムはDB-5MS(30m×φ0.25mm×0.25μm film thickness)を使用した。サンプルの濃縮は以下の固相抽出法で行った。まず、Sep-Pak PS-2 カートリッジ (Waters) をジクロロメタン、メタノール、純水の各5mL でコンディショニングを行う。サンプル及びカートリッジを固相抽出装置に設置し、通水速度20mL/minで通水を行う。通水終了後、マニホールドで通気乾燥を90分間行い、その後ジクロロメタン5mLで溶出し、所定の濃縮倍率になるように窒素吹付け濃縮を行い分析に供した。

2) フェノール類: 基本的な分析方法は農薬と同様である。ただし、乾燥時間が60分間である。また、ジクロロメタン抽出後、誘導体化処理(BSTFA 誘導体化)を行い分析に供した。

3) フタル酸エステル類: 溶媒抽出法(ヘキサン抽出)により95倍程度に濃縮したものを分析に供した。

2.5 除去率及び物質収支の算出

除去率の算出には伊藤らが提案している平均濃度式[4]を用いた。これは、原水とろ過終了時の濃縮水濃度の平均値を1次側の濃度 (C_0+C) とし、ろ過水(2次側)の平均濃度を C_p とすると式(1)で示される。

Table.1 Physical properties of target chemicals and removal performance

	Molecular weight (g/mol)	Molecular length (nm)	Molecular width (nm)	UTC-20	UTC-60	NTR-7250	NTR-7450
				Rejection (%)			
Pesticides							
IBP (lprobenfos)	288.3	1.20	0.91	79.5	87.7	77.3	13.3
Thiobencarb	257.7	1.31	0.79	44.8	41.1	47.4	57.8
Fthalide	271.9	0.74	0.67	14.7	15.8	-6.3	3.9
Isoprothiolane	290.3	1.11	0.78	61.9	73.5	58.9	9.8
Flutoranil	323.3	1.40	0.86	67.5	84.5	64.9	14.3
Mepronil	269.3	1.40	0.75	55.0	58.3	49.8	13.0
Mefenacet	298.3	1.60	0.54	3.2	40.9	5.8	0.2
Phenols							
2,4-Dichlorophenol	163.0	0.69	0.62	-1.9	-6.8	-6.5	-3.9
4- <i>tert</i> -Butylphenol	150.2	0.81	0.49	16.0	21.3	20.8	10.4
4- <i>n</i> -Pentylphenol	164.2	1.14	0.55	3.8	4.7	3.4	63.5
4- <i>n</i> -Hexylphenol	178.3	1.26	0.54	-1.3	-5.2	1.6	88.6
4- <i>tert</i> -Octylphenol	206.3	1.01	0.64	41.4	53.1	41.3	22.0
4- <i>n</i> -Heptylphenol	192.3	1.38	0.56	13.9	12.2	22.9	99.3
Nonylphenol	220.2	1.64	0.54	38.0	46.8	35.6	53.4
4- <i>n</i> -Octylphenol	206.3	1.52	0.52	44.2	46.7	55.7	100.0
Pentachlorophenol	266.3	0.68	0.62	16.8	52.2	56.1	73.9
Bisphenol-A	228.3	0.99	0.62	15.1	20.8	29.5	5.9
Phthalate acid esters							
Dimetyl Phthalate (DMP)	194.2	0.84	0.62	34.1	40.2	30.1	3.9
Diethyl Phthalate (DEP)	222.2	0.98	0.66	56.2	62.9	51.4	4.9
Di- <i>n</i> -propyl Phthalate (DnProP)	250.3	1.09	0.75	83.2	66.3	57.5	61.1
Di-isobutyl Phthalate (DIBP)	278.4	1.40	0.92	58.5	87.6	73.8	37.2
Di- <i>n</i> -butyl Phthalate (DBP)	278.3	1.21	0.74	68.6	75.5	63.6	73.1
Di- <i>n</i> -pentyl Phthalate (DnPenP)	306.4	1.33	0.84	81.8	82.5	77.4	92.7
Di- <i>n</i> -hexyl Phthalate (DnHexP)	334.5	1.51	0.82	100.0	100.0	99.1	100.0
Benzyl <i>n</i> -Butyl Phthalate (BBP)	312.4	1.62	0.86	67.2	64.5	73.3	92.9
Dicychlorohexy Phthalate (DCHP)	330.4	1.09	1.09	94.4	95.7	86.2	74.4
Dioctyl Phthalate (DOP)	390.5	1.57	1.14	99.6	99.6	100.1	95.8

reference value

$$R = \left(1 - \frac{2C_p}{C_o + C} \right) \times 100 \dots \dots (1)$$

ここで、 C_o 、 C 、 C_p はそれぞれ原水、濃縮水、ろ過水濃度[$\mu\text{g/L}$]である。

物質収支式は式(2)で示される。

$$C_o(Q + Q_p) = CQ + C_pQ_p + \Gamma \dots \dots (2)$$

ここで、 Q 、 $Q_p(=0.22\text{L})$ はそれぞれ濃縮水、ろ過水量である。 Γ は膜分離層への吸着量[μg]である。

なお、物質収支は膜ろ過に供給した溶質量($C_o(Q + Q_p)$)に対するろ過水と濃縮水に含まれる溶質量($CQ + C_pQ_p$)の割合と定義した。

2.6 分子サイズの計算

TANAKA *et al.* [7] の方法に従って化学物質の分子サイズを計算した。半経験的分子軌道法(Semi-empirical molecular orbital package; MOPAC)を搭載した分子モデリングソフト CAChe Work System (Ver.5.04 : Fujitsu)を用い、対象化学物質が水中でエネルギー的に最も安定した状態にある分子構造からサイズを計算する方法である。本研究では、分子構造中で最も長い部位を分子長(Molecular length)、2番目に長い部位を分子幅(Molecular width)と定義した。分子サイズはソフトウェア上の X-Y-Z 座標中にある分子構造の座標点を読み取り算出した。

Table.1 に対象化学物質の分子量及び分子サイズを示す。分子サイズは立体障害作用を評価する有用な因子である。本研究で対象とした化学物質の分子長は、ほとんどの物質で 1nm 以上である。ナノろ過膜の細孔を評価した研究[5,6]によれば、細孔(空隙)径は 1nm 以下であり分子長を指標とした場合、ほとんどの対象物質が立体障害の影響を受け、膜を透過できないことを意味する。しかし、実際には膜を透過し矛盾してしまうため指標としては適していない。そこで本研究では分子幅(Molecular width)を立体障害因子の指標とした。

3.実験結果及び考察

3.1 除去率及び物質収支の変化

Figure.2 は除去率及び物質収支の変化の一例を示したものである。ろ過初期における物質収支は、ほとんどのケースで 100%未満であり、対象化学物質が膜または実験装置へ吸着したことが考えられる。しかし、2.1 節の実験方法で述べたように、ろ過実験を始める前に原水を満たし 12 時間以上攪拌をして原水濃度の低下を予防する措置をしている。したがって、実験装置

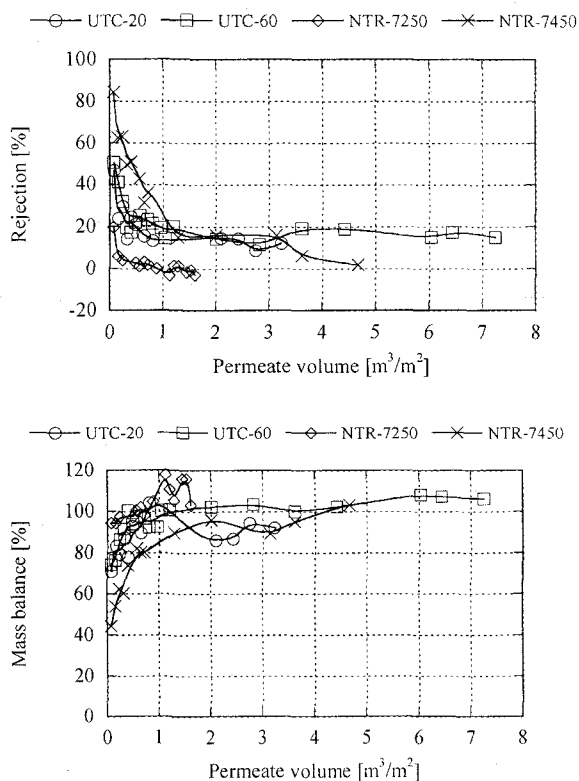


Fig.2 Rejection and mass balance (Fthalide, at 0.35MPa)

への吸着ではなく、膜(表面分離層)への吸着と考えるのが妥当である。除去率はろ過水量の増加とともに減少し、逆に物質収支は増加している。これは、ろ過初期における微量化学物質の膜分離層への吸着等により見かけの除去率が高くなり、結果的に物質収支は低くなるためと考えられる。ろ過水量の増加とともに膜分離層での吸着が平衡状態に達し、除去率・物質収支は膜固有の値に漸近していくと考えられる。本研究で示す除去率及び物質収支は、この平衡状態に達したデータを平均したものであり、Table.1 に全結果を示した。実験期間は、各膜の実験においてほとんどの対象物質の物質収支が平衡状態(安定した)となった段階で実験を中止した。なお、膜材質と対象物質との組合せで吸着力が強く平衡に達せずに実験を終了したケースについては、参考値(reference value)としてデータを掲載した。なお、平衡状態は膜表面への吸着が平衡に達した状態を示し、物質収支より判断した。

3.2 分子サイズと除去率

Figure.3 に分子サイズ(分子幅)と除去率の関係を示す。各膜の除去率の分子サイズと除去率の関係はNTR-7450 以外ほぼ同様である。また分子サイズと除去率の関係から膜材質や膜分離層の電荷の違いは、全体的には除去性能に大きな影響を及ぼさないことがわかった。一般的にナノろ過膜の様な荷電膜では、除去機構のひとつに静電的な反発により対象物質を除去する機能がある。本研究で対象とした微量化学物質の中で分子構造中に解離基が存在するのはフェノール類のみ (Bisphenol-A を除く) であり、本研究での原水条件 (pH5.6~6.0:純水) では、解離状態にあるのは Pentachlorophenol ($pK_a=4.7$) のみであり他の物質 (2,4Dichlorophenol $pK_a=7.9$ 、その他のフェノール類は $pK_a \approx 10$ 程度) では静電的な反発による作用は考えにくい。したがって、本研究で対象とした微量化学物質の除去性能は、基本的に対象物質の分子サイズおよび膜に存在する空隙(細孔)とその分布が主な支配因子であると考えられる。これを本研究で定義した化学物質

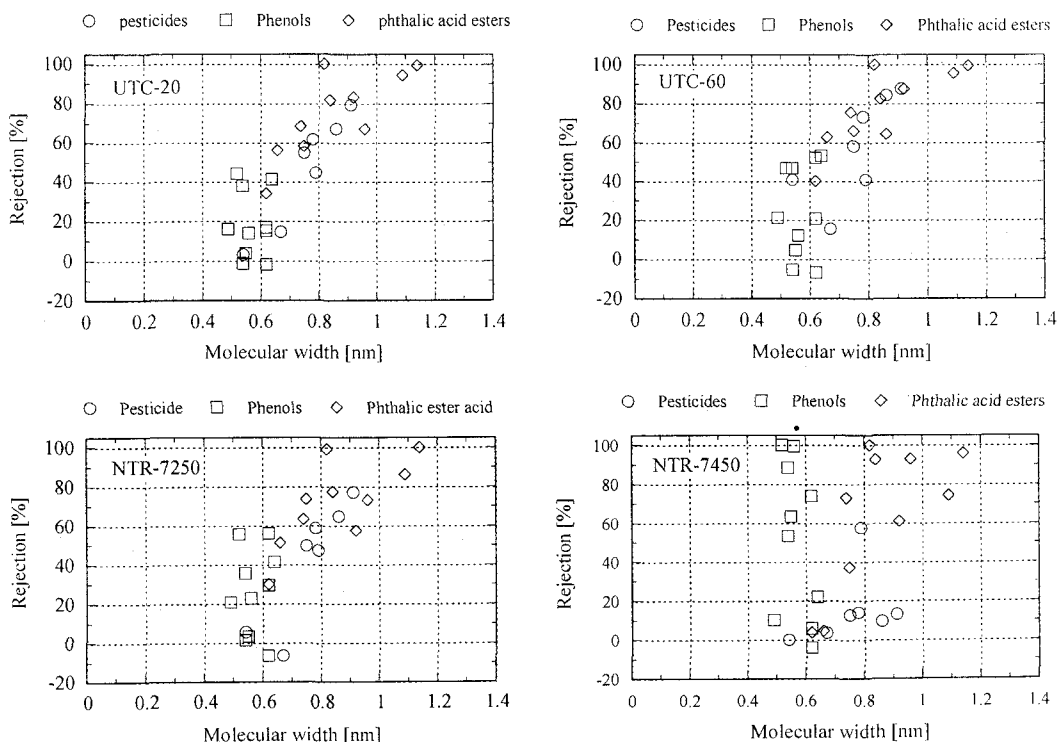


Fig. 3 Relationship between rejection and molecular width of four commercial nanofiltration membranes

の分子幅との関係で説明できることがわかる。NTR-7450 については、除去率と分子サイズとの関係が明確ではない。NTR-7450 は脱塩率が 50%と他の膜と同程度であるが、空隙径は大きいことが知られている[9]。これにも拘わらず脱塩率が比較的高いのは、膜表面の解離基であるスルホン酸基の強力な電荷によるものであり、脱塩率を求める際に使用される電解質が静電的反発によって阻止されたためと考えられる。フェノール類で高い除去率を示している物質があるが、これは膜材質が強い疎水性のため、アルキル鎖が直鎖型の対象物質に対して強い吸着を示し、そして実験期間が短かったために対象物質との間で吸着が平衡状態に達せず、結果として除去率が高い状態で推移したためである。

3.3 分子形状の違いが除去機構に及ぼす影響

ナノろ過において、微量化学物質と空隙または膜材質間の相互作用を理解することは重要である。本研究では、フェノール類を対象にして分子形状が除去機構(吸着過程)に及ぼす影響を検討した。対象としたのはアルキルフェノール類であり、直鎖または分岐型のアルキル鎖を持つ。本研究では、炭素数(C)4-9 のものを対象とした。Figure.4 は、ろ過初期と終了時の除去率と物質収支の関係を示したものである。このように対象物質の除去率・物質収支をプロットすることにより、物質群ごとの吸着の傾向などを見ることができる。また、各種の膜で結果を比較することにより、膜の選定にも利用できる。

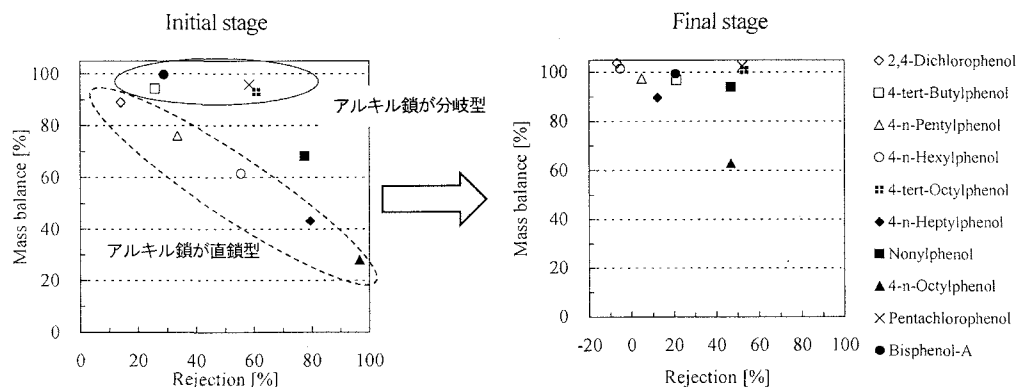


Fig.4 Shift of removal mechanisms from adsorption to steric hindrance (UTC-60, Phenols, at 0.35MPa)

ろ過初期段階では吸着が卓越しており、アルキル鎖が直鎖型のアルキルフェノール類では、炭素数の増加に伴い除去率が直線的に増加した。一般にアルキル鎖は疎水基であり、炭素数の増加にしたがって疎水性が強くなるため、炭素数の大きなフェノール類が強い吸着を示したと考えられる。また、アルキル鎖が分岐型のフェノール類については、膜分離層への吸着はわずかであった。なお、Nonylphenol については相関が見られなかった。これは、河川水中での存在形態を考慮してアルキル鎖形状が直鎖型・分岐型の混合物を用いたため、直鎖型と分岐型の間間的な挙動を示したと考えられる。ろ過終了段階ではほとんどの物質で吸着が平衡に達しており、立体障害を主とした除去機構に変化している。

アルキル鎖の形状による影響を検討するために、同じ分子量(206.3g/mol)を持つ 4-tert-octylphenol (分岐型)と 4-n-octylphenol (直鎖型)について比較した。Figure.5 はそれぞれの除去率、物質収支を比較したものである。図より、分岐型の 4-tert-octylphenol が膜分離層への吸着をほとんど示さないが、直鎖型の 4-n-octylphenol は強い吸着を示すことがわかる。同じ炭素数を持つアルキル基でも、分岐型は直鎖型よりも疎水性の性質が弱いと考えられる。また、両者は同じ分子量を持つが、アルキル鎖の形状が異なるために分子幅はそれぞれ 0.62、0.52nm と計算された。図の結果より、最終的に分子サイズがわずかに大きな 4-tert-Octylphenol の除去率が高い結果となった。

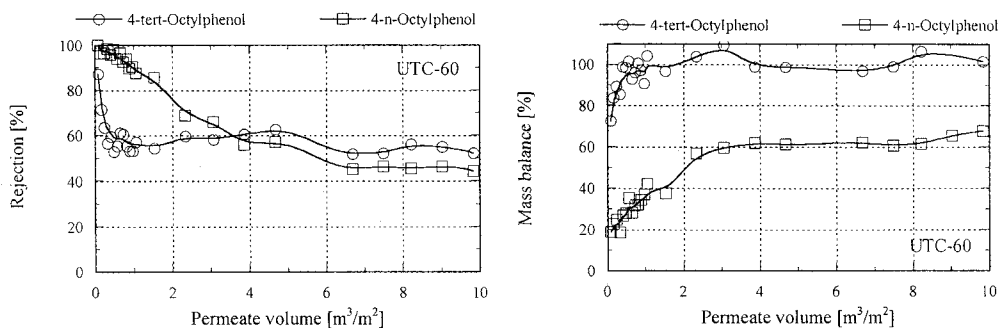


Fig.5 Comparing 4-t-Octylphenol to 4-n-Octylphenol about rejection and mass balance (UTC-60, at 0.35MPa)

3.4 負の除去率の発現

Table.1 に示したように、すべての膜において農薬やフェノール類の一部の物質について負の除去率が観測された。共通する対象物質は、農薬の Fthalide や側鎖のないフェノール骨格のみの 2,4-dichlorophenol(以下 2,4-DCP)など、分子形状がシンプルで分子構造に塩素が含まれているものである。また、ピペラジンポリアミド複合膜の UTC-20、UTC-60 では、4-n-hexylphenol でも負の除去率を示した。他の材質の膜では負の除去率にまでは達しておらず、負の除去率の発現には膜材質も関与していることが推察される。

Figure.6 は、各膜の 2,4-DCP の除去率および物質収支の profile を示したものである。NTR-7250(ポリビニルアルコール：親水性)ではろ過初期(ろ過回数 4~5 回目)で負の除去率が発現し、一方 UTC-20 または UTC-60 (ポリアミド：疎水性)ではろ過回数 10 回以降で負の除去率が発現しており材質の差が起因していると考えられる。これは主に NTR-7250 のような親水性の膜では対象物質との親和性が小さいに負の除去率の発現が早くなり、疎水性膜である UTC-20、UTC-60 では吸着等により除去率が高い状態が続いたため発現が遅れたと考えられる。なお、UTC-20 では、除去率および物質収支が平衡状態に達した後に負の除去率が現れている。

Figure.7 は、膜分離層への単位面積あたりの吸着量を示した profile である。なお、単位面積あたりの吸着量は式(2)より Γ を求め、有効膜面積

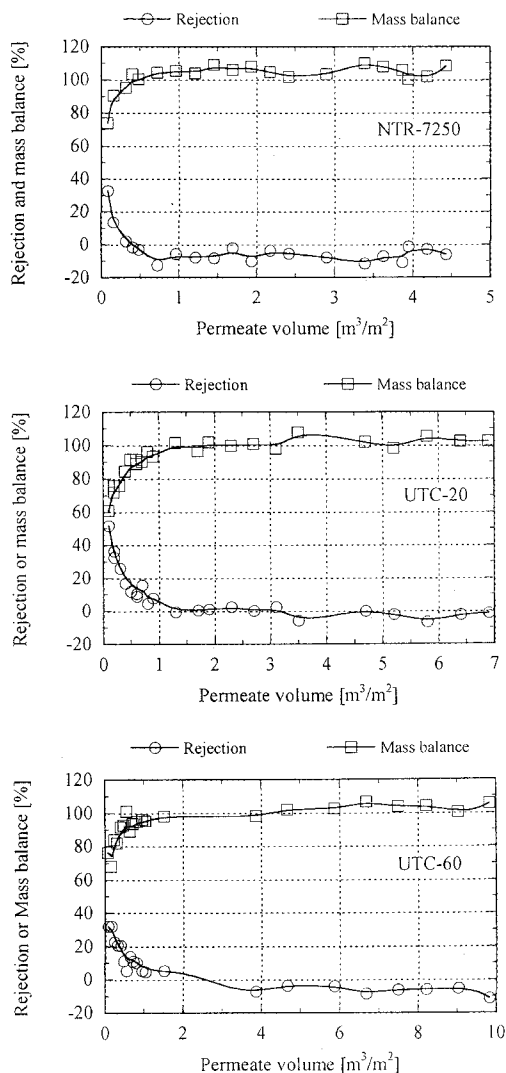


Fig.6 Negative rejection profiles (2,4-DCP, at 0.35MPa)

(27.3cm²)で除したものである。NTR-7250 ではろ過初期の吸着が少なく、負の吸着量を示している。ここで、「負の吸着量」は原水濃度(×2)よりもろ過水および濃縮水の合計濃度が大きくなることを示している(式(2)参照)。この現象を最もよく説明しうるのは、膜に吸着した対象物質の溶出である。しかし、NTR-7250 の場合、吸着量と溶出量の収支を比較すると、溶出量が吸着量を上回ってしまうという計算結果となり、溶出現象だけでは説明できない。

ちなみに、筆者らの過去の研究[8]では、硝酸、亜硝酸性窒素においても負の除去率を観測している。これらの物質は、イオン輸送が主体の透過機構である。本研究で対象としたフェノール類もフェノール性水酸基が解離しているイオン分子であると考えられることができる。しかし、Table.1 に示したように、2,4-DCP よりも分子サイズが小さくイオン輸送が卓越すると考えられる 4-tert-butylphenol(0.49nm)でも除去率は20%程度ある。したがって、負の除去率の発現

は、イオン輸送による膜内の輸送機構のみでは説明できない。分子形状が輸送機構にどのような影響を及ぼすのかについては今後の検討課題としたい。また、本研究ではフェノール類として多成分混合系で実験を行っており、この点に関しても検討して再評価する必要がある。

次に、2,4-DCP と同様の分子形状を持つ Pentachlorophenol(以下 PCP)についても比較検討してみた。Table.1 に示したように、PCP の分子幅は2,4-DCP と同様に0.62nm 程度であるが、除去率は60%程度ある。PCP の置換塩素数は2,4-DCP より多いため、反応性(吸着も含む)が強いことが考えられる。このことが膜分離層表面および空隙内でどのような現象を引き起こしているのかは判らないため、今後の検討課題としたい。

負の除去率は、2,4-DCP など膜分離層との親和性が小さく空隙との空間が十分にある物質において発現するのではないと思われる。消毒副生成物などの有機塩素系化学物質は分子サイズが0.3~0.4nm と小さく、塩素置換体であることから負の除去率を発現する可能性があると考えられる。もし、これが事実だとすれば、ナノろ過の前処理では除去対象物質を低分子化するような酸化処理プロセスは避けるべきであり、今後検討すべき課題である。なお、UTC-20 では、吸着から吸着量±0 の平衡状態に達した後に負の吸着量を発現した。したがって、この場合は膜からの溶出が原因と考えられる。

本研究では、負の除去率について、溶出現象を示した物質のみを検討の対象とした。しかし、ある程度の除去率を示す物質についても検討する必要がある。このような場合、吸着・溶出の現象を観測することはかなり困難であるが、今後の検討課題としたい。

ナノろ過における微量化学物質の除去性能は、基本的に対象物質の分子サイズおよび膜に存在する空隙(細孔)とその分布が主な支配因子である。本研究によれば、膜材質や膜分離層の電荷の違いは、全体的には除去性能に大きな影響を及ぼさないことがわかった。しかし、個々の対象物質の挙動を観測してみると、膜材質が除去性能に及ぼす影響を無視することはできない物質もある。

水源によって、除去対象となる化学物質も微妙に異なり、それに適した膜材質を選択することが重要にな

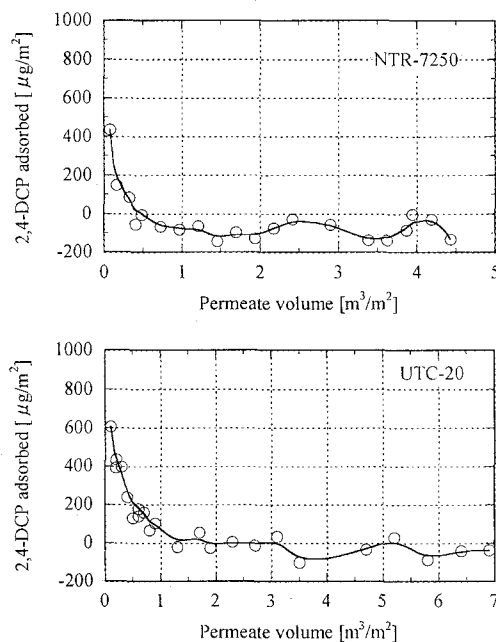


Fig.7 Adsorption-desorption profiles (2,4-DCP, at 0.35MPa)

る。そのためには、さらに本研究のようなデータの収集・蓄積が必要である。また、ナノろ過を実際に適用する場合、ファウリング等の制御も重要な課題であり、原水性状に適した膜の選択を適切に行うとともに処理方法の組合せ等を検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では、微量化学物質の除去(制御)を対象に、定容量回分式膜ろ過装置を用いて膜材質や膜分離層の電荷の異なる4種類のナノろ過膜の除去性能を検討した。得られた結果をまとめて以下に示す。

1. ろ過初期において、多くの化学物質は疎水性相互作用などにより膜分離層へ吸着し、見かけの除去率は高い値を観測する。吸着が平衡状態に達することで、ナノろ過本来の厳密な立体障害を主とした除去機構に変化する。
2. ナノろ過における微量化学物質の除去性能は、基本的に対象物質の分子サイズおよび膜に存在する空隙(細孔)とその分布が主な支配因子と考えられる。膜材質や膜分離層の電荷の違いは、全体的な除去性能には大きな影響を及ぼさない。
3. 分子形状がシンプルで分子構造に塩素が含まれている化学物質において、負の除去率が観測された。膜分離層との親和性が小さく空隙との空間が十分にある物質で、このような現象が起こるものと考えられる。
4. 負の除去率を発現した UTC-20 において、溶出と思われる現象を観測した。ある程度の除去率を示す他の物質についても、吸着・溶出現象が生じている可能性がある。

謝辞

対象化学物質の分子サイズの計算をしていただいた田中昇教授および田中研究室の高橋隼哉氏に謝意を表す。また、ナノろ過膜のサンプルを提供して頂いた東レ株式会社および日東電工株式会社の関係者に謝意を表す。

参考文献

- [1] KISO, Y., T. KON, T. KITAO and K. NISHIMURA: Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 171, 229-237 (2000)
- [2] KISO, Y., T. KON, T. KITAO and K. NISHIMURA: Rejection properties of alkylphalates with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 182, 205-214 (2001)
- [3] Schäfer A. I., Nghiem L. D. and Waite T. D.; Removal of the natural hormone estron from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis, *Environmental Science and Technology*, 37, 182-188 (2003)
- [4] 伊藤 雅喜、国包 章一：半回分式試験によるナノろ過膜の評価、水道協会雑誌 Vol.68、11、pp21-34 (1999)
- [5] Wang, X.L., T. Tsuru, M. TOGOH, S. NAKAO and S. KIMURA: Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol.28, No.2 pp186-192 (1995)
- [6] Bowen, W.R., J. S. Welfoot: Modeling of membrane nanofiltration-pore size distribution effect, *Chemical Engineering Science*, vol.57, pp1393-1407 (2002)
- [7] TANAKA, N., S. TAKAHASHI, and T. SUZUKI: Characterization by Molecular simulation of removal of environmental materials using nanofiltration membrane: Ecohazard 2003 (in press)
- [8] 王 磊、福士 憲一、佐藤 敦久：ナノろ過膜の浄水処理への適用に関する基礎的研究、水道協会雑誌 Vol.69、5、pp35-45 (2000)
- [9] B. van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms and C. Vandecasteele: A Comparison of models to describe the maximal retention of organic molecules in nanofiltration, *Separation Science and Technology*, 35(2), pp169-182 (2000)