

東京工業大学 土木工学専攻 宮下健一朗 浦瀬太郎

1. はじめに

逆浸透膜・ナノろ過膜による水処理技術は海水の淡水化などに用いられ、高度な水処理技術として浄水の高度処理などへの適用が期待されている。しかし、いわゆる環境ホルモンと呼ばれる内分泌攪乱物質などの極微量でも環境に有害な影響を及ぼし、実験的検討の難しい物質に関して、阻止性能に対する定量的な理論の裏付けが十分でない。一般に、ナノろ過膜の有機溶質に対する阻止性能は分画分子量で表されているが、より詳細なメカニズムに立ち入った議論が必要である。本研究では環境ホルモンといわれている物質のうち50物質について分子サイズを分子科学計算ソフトウェアにより決定し、分子量で評価するのと差があるかどうかを考察した。また、ナノろ過膜の孔径は均一と考えてきたが、実際には分布があると考えられる。幾つかのナノろ過膜について分布は対数正規分布と仮定し、糖の阻止率よりそれぞれの膜について対数正規分布の母数を決定し、その母数と分子科学計算ソフトウェアで決定した幾つかの環境ホルモンの分子サイズからナノろ過膜を用いた処理プロセスをモデル化してそれぞれの環境ホルモンの阻止率を予測した。

2. 各環境ホルモンの分子サイズの決定

ナノろ過膜の分離特性は分子サイズだけでは決定できないが、分子サイズは阻止率を決める重要な因子であることは疑いがない。そこで本研究では、木曾ら¹⁾の研究を参考に次のように分子サイズを定め、ナノろ過膜の阻止性能を分子サイズのみで予測することにした。まず、分子は長軸が流線に沿うように細孔に接近すると仮定し、長軸に垂直な平面への投影図をすべて含むことができる最小の円の直径を分子サイズとした(図1)。直径の算出には本間らの分子模型データ²⁾および分子モデル閲覧ソフトウェア Chemscape Chime を使用し、投影図上の原子間距離を求め、両端の原子の半径を足すという方法を使った。また、両端の原子の半径は希ガス原子の場合はファンデルワールス半径を、希ガス以外は共有結合時の原子半径を利用した。本間らの分子模型データは市販の分子計算システム、HyperChem 搭載のMM2計算で構造最適化したものである。

内分泌攪乱性の疑われる物質50種類についての分子サイズを調べた結果を表1に示す。同一分子内で分子サイズに幅があるのは分子計算方法の違いによるものである。また、分子量と本研究で定め

た分子サイズの相関を図2に示す。なお、分子サイズの推定値に幅がある場合には平均を用いた。その結果、分子量の小さい分子では分子サイズと分子量は正の相関が見られるが、分子量の大きい分子

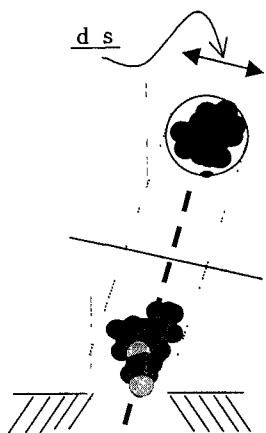


図1 分子サイズの定義

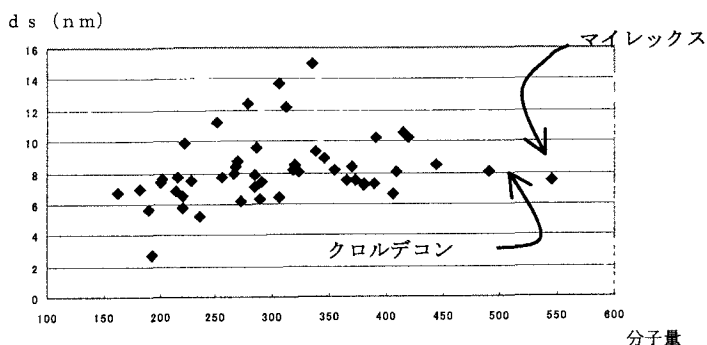


図2 分子量と本研究で定義した分子サイズの関係

では分子量のわりに分子サイズのあまり大きくない分子も存在することが分かった。これらの分子はマイレックスやクロルデコンなどの塩素原子を多く含む農薬分子であり、塩素原子の原子量は例えば水素原子に比べて約 37.5 倍と大きいものに対して、原子幅は約 2.7 倍しかなく、塩素原子が増加した場合、分子量の増加に比べて分子サイズの増加が乏しいことが理由として考えられる。この結果、分子量で評価した阻止率は分子サイズで評価した阻止率よりも大きく見積もられることになり、分子量の大きい分子については膜の阻止率を分子量で評価した場合、過大評価をしてしまう可能性があることが分かった。

表 1 各環境ホルモンの分子サイズ

化合物名	分子式	分子量	分子サイズ	log P				
2,4-D	C8H6Cl2O3	221.04	6.68~6.285	2.81	テストステロン	C19H28O2	288.43	6.153~6.526
2,4,5-T	C8H5Cl3O3	255.48	7.405~8.029	3.31	トリフルラリン	C13H18N3O4F3	337.3	9.077~9.726
p,p'-DDD	C14H10Cl4	320.05	8.138~8.838	6.02	ニトロフェン(NIP)	C12H8Cl2NO3	285.11	7.08
p,p'-DDE	C14H8Cl4	318.03	8.039~8.198	6.51	trans-ノナクロル	C10H5Cl9	444.23	8.467
p,p'-DDT	C14H9Cl5	354.49	8.045~8.234	6.91	p-ノニルフェノール	C15H24O	220.35	5.761
2,3,7,8-TCDD	C12H4Cl4O2	321.97	7.507~8.471	6.8	ビスフェノールA	C15H16O2	228.29	7.179~7.841
2,3,7,8-TCDF	C12H4Cl4O	305.98	6.331~6.437	6.53	ピンクロソリン	C12H9Cl2NO3	286.11	9.488~9.727
アトラジン	C8H14ClN5	215.69	7.658~7.768	2.61	フェンバレート	C25H22ClNO3	419.91	9.654~10.702
アラクロール	C14H20ClNO2	269.77	8.333~9.906	3.52	フタル酸ジエチル	C12H14O4	222.24	9.931
アルディカーブ	C7H14N2O2S	190.27	5.195~6.032	1.13	フタル酸ジブチル	C16H22O4	278.35	12.43~12.476
アルドリノ	C12H8Cl6	364.91	7.472~7.52	6.5	フタル酸ジプロピル	C14H18O4	250.29	11.154~11.237
17β-エストラジオール	C18H24O2	272.39	5.996~6.441	3.32	フタル酸ジヘキシル	C20H30O4	334.46	14.97
エスフェンバレート	C25H22ClNO3	419.91	9.752~10.696	6.2	フタル酸ジベンチル	C18H26O4	306.4	13.7
エンドスルファン	C9H6Cl6O3S	408.93	6.638	3.83	フタル酸ブチルベンジル	C19H20O4	312.37	12.18
エンドリン	C12H8Cl6O	380.91	6.887~7.374	5.2	ヘキサクロロベンゼン	C6Cl6	284.78	7.848
カルバリル	C12H11NO2	201.22	7.032~7.666	2.36	ヘプタクロル	C10H5Cl7	373.32	7.811~8.143
trans-クロルデン	C10H6Cl8	409.78	8.101	6.22	ヘプタクロルエボキサイド	C10H5Cl7O	389.32	7.127~7.439
クロルデコン	C10Cl10O	490.64	8.037	5.41	ベルメトリン	C21H20Cl2O3	391.29	9.799~10.75
ケルセン	C14H9Cl5O	370.49	8.373	5.02	ベンゾフェノン	C13H10O	182.22	6.972
ジエチルスチルベストロール (DES)	C18H20O2	268.36	8.327~8.513	5.07	ペンタクロロフェノール (PCP)	C6HCl5O	266.34	7.911
2,4-ジクロロフェノール	C6H4Cl2O	163	6.695	3.06	マイレックス	C10Cl12	545.55	7.633
1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	C3H5Br2Cl	236.33	5.174~5.204	2.96	メソミル	C8H12N2O3S	192.24	2.758
シベルメリン	C22H19Cl2NO3	416.3	10.34~10.79	6	メトキシクロル	C16H15Cl3O2	345.65	8.765~9.099
シマジン(CAT)	C7H12ClN5	201.66	7.697	2.18	メトリブジン	C8H14N4OS	214.29	6.831
ディルドリン	C12H8Cl6O	380.91	7.169~7.508	5.4	リンダン	C6H6Cl6	290.83	7.455

2. 膜透過性能の予測

膜の細孔が一定ではなく分布があり、さらにその分布が対数正規分布であると仮定し、膜の中心を d_0 とし細孔サイズの分散を σ とすると細孔面積あたりの細孔径分布は (1) のように表すことができる。この時、細孔内の流れを Hagen・Poiseuille を仮定すると、膜全体の透過率に対して (2) の式が成り立つ。R は細孔径 d の細孔の阻止率であり、Nakao ら³⁾ によれば (3) ~ (8) のように表される。(1) ~ (8) の式を用いて、細孔の中心サイズ、細孔サイズの分散により分子サイズ d_s の阻止率を求めるプログラムを作り、その結果より得られる糖類(エタノール、グルコース、マルトース)の阻止率と Thanuttamavong⁴⁾ の実験による阻止率が合致する細孔の中心サイズと分散を求めた。Thanuttamavong のデータを表 2

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d/d_0))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

$$1-R_{real} = \frac{\int_{d_s}^{\infty} d^2(1-R)f(d)dd}{\int_{d_s}^{\infty} \zeta^2 f(\zeta)d\zeta} \quad (2)$$

$$R(d) = \frac{r(d)(1-F(d))}{(1-r(d)F(d))} \quad (3)$$

$$F(d) = \exp\left\{\frac{-(1-r(d))Jd^2}{P(d) \int_{d_s}^{\infty} \zeta^2 f(\zeta)d\zeta}\right\} \quad (4)$$

$$r(d) = 1 - h_1(q) \quad (5) \quad (q = d_s/d)$$

$$h_1(q) = \frac{\{2(1-q)^2 - (1-q)^4\}(1-0.67q^2-0.2q^5)}{(1-0.76q^5)} \quad (6)$$

$$P(d) = D(A_k/\Delta x)h_2(q) \quad (7)$$

$$h_2(q) = \frac{(1-q)^2(1-2.1q+2.1q^3-1.7q^5+0.73q^6)}{(1-0.76q^5)} \quad (8)$$

に、また、それぞれの膜についての分散、細孔の中心サイズの計算結果を表3に示す。

表2 Thanuttamavong のデータ

膜の種類	Ak/dx ($10^3 m^{-1}$)	グルコース	マルトース	エタノール
NTR-7250	9.9	0.73 (平均流速 $4.167 \times 10^{-6} m/s$)	0.93	0.1
SUL-G	2.4	0.927 (平均流速 $4.21 \times 10^{-6} m/s$)	0.936	0.282
NTR-729HF	4.4			
拡散係数 ($10^{-9} m^2/s$)		0.76	0.51	1.46

表3 計算結果

	中心サイズ (nm)	分散
NTR-7250	1.072	0.15
SUL-G	—	—
NTR-729HF	—	—

NTR-7250、SUL-G、NTR-729HFの3種類の膜について調べた結果、NTR-7250の分散と細孔の中心サイズを得ることができた。SUL-G、NTR-729HFについては、複数の最適解がありパラメーターの同定はできなかった。次にこのNTR-7250についての細孔径分布を使って、阻止率と分子サイズのグラフを描き、環境ホルモンとして、ダイオキシン(2,3,7,8-TCDD)、ビスフェノールAの阻止率を予測してみた。阻止率を計算するのに必要な拡散係数については Stokes-Einstein equation に分子サイズを代入することにより求めた。Stokes-Einstein equation は次の通りである。

$$D = \frac{\kappa T}{3\pi\eta ds} \quad ; \quad k \text{ はボルツマン係数であり } k = 1.38 \times 10^{-23}$$

阻止率と分子サイズのグラフ、ダイオキシン(2,3,7,8-TCDD)、ビスフェノールAの阻止率の予測値を図3に示す。本研究ではNTR-7250膜の場合ダイオキシン(2,3,7,8-TCDD)の阻止率は0.878、ビスフェノールAの阻止率は0.831と予測できる。

3. まとめ

1) 分子サイズを分子の長軸に垂直な平面への投影図をすべて含むことが可能な最小の円の直径と定義して分子量との関係を見た結果、分子量が300以上の環境ホルモンでは分子量の増大とともに分子サイズがそれほど大きくならないものも多く、分子量で評価される阻止率は過大評価をしてしまう可能性があることが分かった。
2) 糖類の阻止率のデータから膜の細孔径分布を得ることは一部の膜では可能であり、それと共にダイオキシンなどの阻止率の予測が可能であった。

参考文献

- (1) 木曾祥秋、Hang-Dong LI・“ナノフィルトレーション膜による農薬分離”、水環境学会誌、19、8、1996
- (2) 本間善夫、川端潤：“動く分子事典”、講談社、1999
- (3) Nakao.S and Kimura S”models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data”,J.of Chem.Eng.of Japan,15,3,200-205,1982
- (4) Thanuttamavong.M:“Low Pressure Nanofiltration for Drinking Water Treatment”,東京大学修士論文(2000)

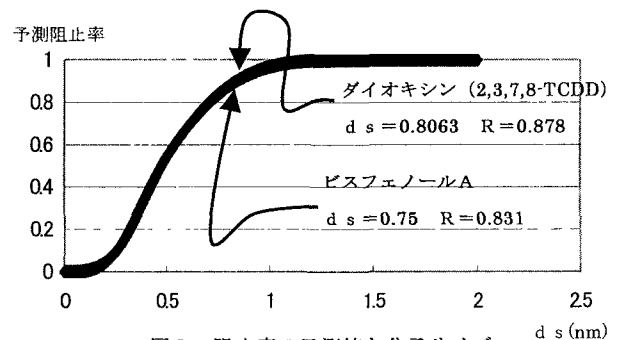


図3 阻止率の予測値と分子サイズ