

膜分離プロセスでのウイルス  
除去性能に関する研究

浦瀬太郎

①

博士論文

膜分離プロセスでのウイルス除去性能に関する研究

東京大学工学系研究科都市工学専攻

浦瀬太郎

平成6年12月

## 目次

第1章 本研究の背景及び目的	1
第2章 既往の研究	5
2. 1 ウイルスとファージ	5
2. 2 ウイルスの測定操作とウイルスの固体表面への吸着	6
2. 3 膜によるウイルス阻止性能の実験例	7
2. 4 水中濁質のウイルス阻止率への影響	10
2. 5 細孔モデル	11
2. 6 膜の細孔径, 分画径の測定	13
2. 7 ウイルス粒子の物質輸送	15
2. 8 膜の種類	18
2. 8. 1 精密ろ過膜	18
2. 8. 2 限外ろ過膜・逆浸透膜	19
2. 9 水処理での膜分離技術	22
第3章 本研究で用いた膜, 膜装置および分離膜の基本性能	24
3. 1 目的	24
3. 2 本研究で用いた膜	24
3. 3 膜装置の標準的運転方法とサンプルの採水	25
3. 4 実験方法	29
3. 4. 1 電子顕微鏡による観察	29
3. 4. 2 分画分子量の測定	29
3. 4. 3 脱塩率の測定	29
3. 4. 4 バブルポイント溶媒透過法による細孔径の測定	30
3. 4. 5 膜のろ過抵抗の測定	32
3. 5 実験結果と考察	32
3. 5. 1 電子顕微鏡による観察	32
3. 5. 2 分画分子量および膜抵抗の測定	40
3. 5. 3 脱塩率の測定	41
3. 5. 4 バブルポイント溶媒透過法による細孔径の測定	41
3. 6 結論	44

第4章 膜のウイルス阻止性能の評価と阻止率に影響する因子	45
4.1 目的	45
4.2 実験方法	45
4.2.1 実験に用いたウイルスとウイルスの定量	45
4.2.2 分散媒	47
4.2.3 解析方法	48
4.3 実験結果と考察	48
4.3.1 各膜によるQ $\beta$ ファージの阻止率	48
4.3.2 ウイルスの種類の影響	50
4.3.3 阻止率の時間変化	53
4.3.4 粒子および高分子物質共存の影響	57
4.3.5 分散媒の影響	59
4.3.6 pH, 塩濃度の影響	60
4.3.7 膜の繰り返し使用の影響	60
4.3.8 間欠ろ過の影響	61
4.4 結論	61
第5章 ウイルス粒子の濃度分極現象の評価	64
5.1 目的	64
5.2 実験方法	65
5.2.1 拡散係数の測定実験	65
5.2.2 流速変化法による物質輸送係数の推算	66
5.3 実験結果と考察	67
5.3.1 拡散係数の測定	67
5.3.2 膜面流速の差による阻止率への影響の流速変化法による解析	69
5.4 数値計算による濃度分極の解析	71
5.4.1 定式化	71
5.4.2 数値計算の結果	75
5.5 真の阻止率の算定	76
5.6 結論	79

第6章 ウイルスのリークの原因としての異常細孔の存在	80
6. 1 目的	80
6. 2 実験方法	81
6. 3 実験結果	81
6. 4 細孔径の分布を考慮した細孔モデル	82
6. 4. 1 細孔モデルの定式化	82
6. 4. 2 細孔モデルによる考察	83
6. 5 異常細孔モデルによる考察	86
6. 6 結論	88
第7章 水処理でのウイルス阻止性を考慮した膜の選択	90
7. 1 目的	90
7. 2 ろ過抵抗モデルによる水フラックス値の解析	90
7. 3 水処理でのフラックス値	91
7. 4 水処理用膜に求められる膜抵抗とウイルス除去性能	93
7. 5 本研究で使用した膜の評価	93
7. 6 既存の膜の改良可能性	96
7. 7 結論	98
第8章 総括	100
使用記号一覧	104
参考文献	105
謝辞	113
APPENDIX	114

## 第1章 本研究の背景および目的

固液分離の手段として膜を使うプロセスは、近年、めざましい発達をとげている。特に、食品加工・医療・薬品分野などでは、多くのプロセスで膜利用技術が実用化されている。水処理においても、し尿処理とビル中水道では、膜法が標準技術となってきた〔(日笠, 1990), (日笠, 1991), (石田, 1991), (岡庭ら, 1994)〕。しかし、一般の浄水処理や下水処理では、大量の水を安価に処理する必要があることから、膜の普及は進んでいない。そこで、水処理分野への膜分離技術のより広い適用を目指した研究がさかんにおこなわれてきている〔(浦野ら, 1992), (AWWA committee report, 1992)〕。なかでも通産省の大型プロジェクトであるアクアルネッサンス' 90と厚生省のMAC21は、水処理への膜法の普及を目指した代表的プロジェクトであり、成果も蓄積されてきている〔(境ら, 1988), (五十嵐, 1991), (真柄ら, 1992)〕。

膜法の水処理での普及の鍵は、より高い水フラックスを安定的に維持できる膜及び膜モジュール、運転方法の開発にあるであろうが、膜法への転換による処理水質の向上をも視野におけば、膜法には、単なる既存技術の置き換えだけではなく水循環システムにおいて新たな適用分野があると考えられる。

現在、浄水分野では、塩素処理副生成物について関心が高まっている。塩素処理副生成物が問題化することは、塩素添加量を削減したり他の技術への変更圧力を高めることになるが、この場合ウイルスによる感染リスクをどのように制御していくかは重要である。また、ウイルス検出技術の進歩により、浄水からもウイルスが検出されていることから、米国においては、ウイルスについての浄水処理指針がある(Federal Register, 1989)。小規模な浄水場では、塩素や凝集剤の最適注入が難しく、膜法が有望視されており、膜によるウイルスの除去はその際膜に求められることで重要な位置を占める。

一方、慢性的な水不足から、下水処理水を積極的に再利用に供することが求められている。ビル中水道ではすでに膜分離技術が広く使われており、今後修景用水などの供給においても膜が使われる可能性がある。処理水とヒトとの接触には、水利用用途によって様々な段階が考えられるが、ウイルスの確実な除去が水質面では特に重要である。

膜を利用した水処理技術が急速に広がろうとしている今、ウイルスの膜による除去性能は、重要な研究テーマであるが、十分に研究が進められていないのが現状である。十分に研究が行われてこなかった要因はいくつかあるが、精密ろ過膜では、ウイルスは、取れず、限外ろ過膜では、ウイルスは完全に除去できるというような思い込みがあったのではないかと考えられる。ウイルスの除去のように99.99%以上の除去を考える場合には、公称孔径、公称分画分子量といった考え方がほと

んど役に立たないであろうことは容易に推察できる。

膜研究においてウイルスは、精密ろ過と限外ろ過の除去対象サイズの中間領域に位置する。これまで、20nmから200nm程度の大きさを持つ粒子の膜分離現象は化学工学的に十分に解明されていない。これは、定量感度のよい粒子がこの領域に存在しないことによると考えられる。この点で、ウイルスの一種である大腸菌ファージは、工学系の研究室でも容易に扱うことができ、定量感度のよい微粒子として、位置づけできる。大腸菌ファージを用いることによって、これまで明らかでなかった膜分離現象の一面が明らかになる可能性がある。

本研究では、ウイルスの阻止を加味した場合の水処理での膜の選定に関しての工学的知見を得ることを目的とした。また、ウイルス粒子をコロイド領域の粒子のモデルとして扱うことにより、膜プロセスでのコロイド領域の大きさを持つ粒子の挙動を調べることを第二の目的とした。実験手法として、バクテリオファージをモデルウイルスとして用いることにより、高阻止率の領域での定量的検討を行い、精密ろ過膜から逆浸透膜までの様々な膜でのウイルス阻止性能および阻止メカニズムを明らかにした。

本論文の構成を図-1, 1に示した。

第2章において既存の研究を整理した。

第3章では、本研究で用いた27種類の膜のキャラクターゼーションを行った。走査型電子顕微鏡、バブルポイント変法によって膜の細孔構造の測定を行った。また、限外ろ過膜の分画分子量をポリエチレングリコールを用いて測定した。低圧逆浸透膜の脱塩特性についても測定した。

第4章では、ウイルスの阻止率をバクテリオファージを用いて各種の分散媒中で検討した。実験に用いたバクテリオファージは、主に、RNAファージであるQ $\beta$ とDNAファージであるT4である。その結果、限外ろ過膜や逆浸透膜でもわずかながらウイルスのリークが認められることが定量的に測定された。また、活性汚泥や河川水にウイルスを加えてろ過実験を行いウイルス阻止率が純水系に比べて上昇することを述べた。また、粒子成分と溶解性成分の共存の阻止率への影響についてさらに実験的考察をした。

第5章では、ウイルス粒子の濃度分極現象について考察し見かけの阻止率から膜自身による真の阻止率を計算した。従来のLeveque式を用いた濃度分極の解析法がQ $\beta$ の粒子のような25nm程度の大きさの粒子の輸送を十分に記述できないことを示し、流速変化法による物質輸送係数の算定法について考察を行った。また、数値計算によって境界層中の拡散方程式を解き濃度分極の解析を行った。

第6章では、限外ろ過膜でのウイルスの漏れの原因を探り、透過液中找到されるファージ粒子がバルクの粒子と同じであること、モジュールのシール部からの漏れであると解釈すると不都合

が生じることを示し、膜自体の欠陥によってウイルスが漏れていることを示した。また、膜自身の細孔径分布として、新たに異常細孔モデルを提示し、実験データの説明を試みた。

第7章では、水処理での膜のデザインについてウイルスの阻止を考慮する場合の考え方を示した。そして、第8章で総括した。





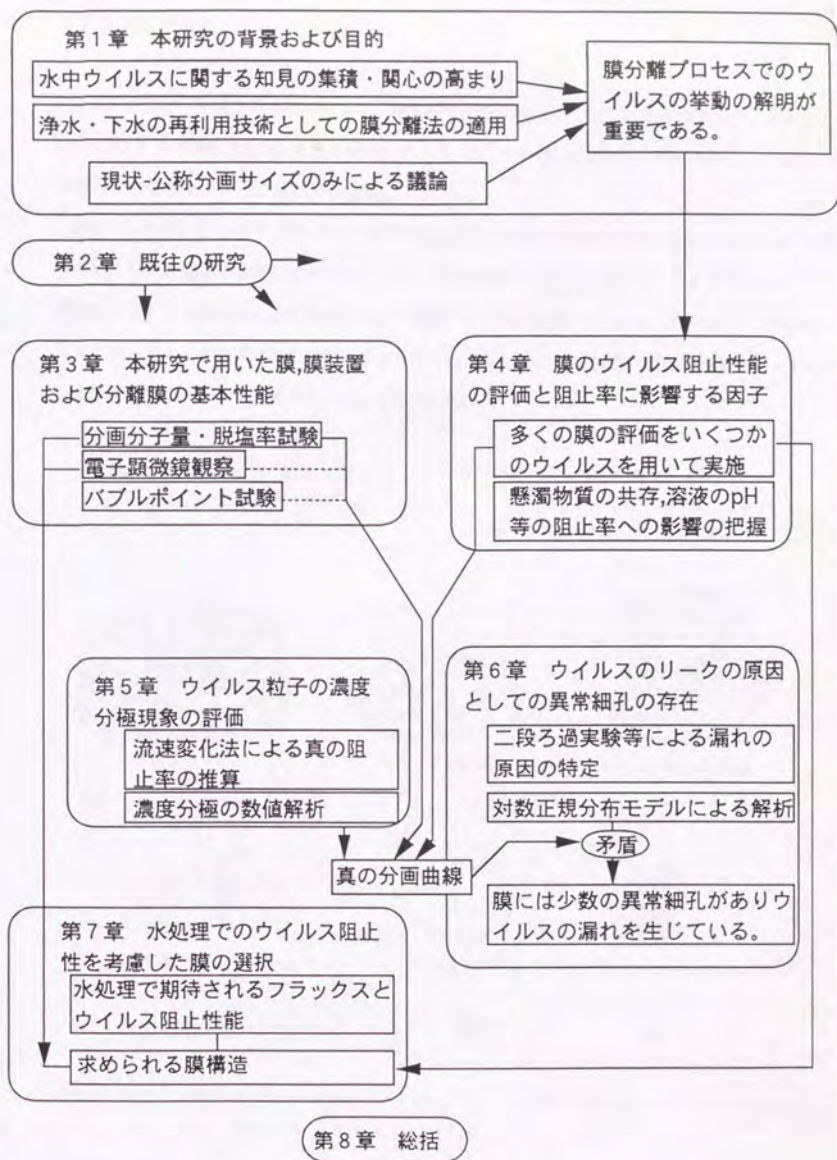


図-1.1 本論文の構成

## 第2章 既往の研究

### 2. 1 ウイルスとファージ

ウイルスとは、感染性微生物であって、宿主外での自己増殖ができない微生物であり、その多くは、20nmから200nm程度の大きさを持つ。ウイルスは、DNAまたはRNAを遺伝情報としており、核酸とそれを包むタンパク質とから成り立っている。

環境中に存在するウイルスの大きさと形の例を図-2.1に示す(Davies, 1979)。図からわかるように大きき的には、細菌と同程度に大きいものから、20nm程度の小さいものまで、さまざまなウイルスが存在する。ウイルスは、その宿主によって動物ウイルスと細菌ウイルスに分けられる。動物ウイルスといっても、すべての動物に感染するわけではなく、その中でも狭い宿主特異性を持っている。細菌ウイルスは、バクテリオファージとも呼ばれる。

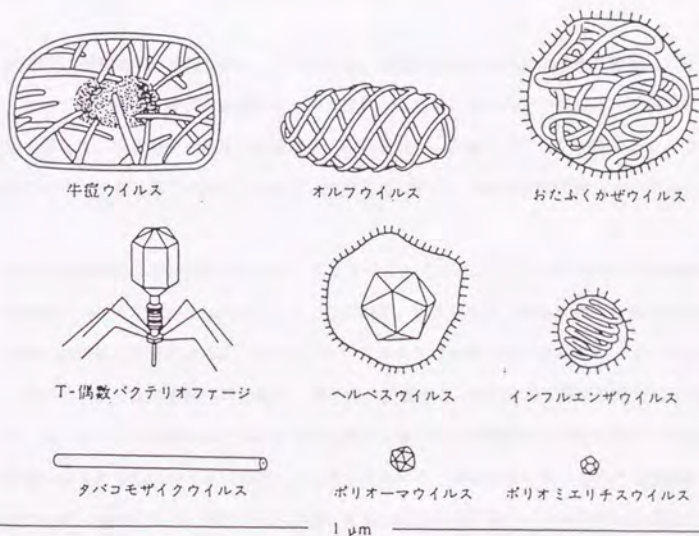


図-2.1 ウイルスの形状と大きさ。1 μmのスケールとともに示した。(Davies, 1979)

ヒトに感染する動物ウイルスではなくバクテリオファージを用いて実験的検討を行う利点はいくつかある。第一に高濃度で実験が行えるため高い阻止率の領域であっても定量的に議論が行えること、第二に測定が容易であり、また、大腸菌には感染するがヒトには感染しないウイルスであるため実験操作上安全と考えられることが挙げられる。また、F特異RNAファージは、構造および大きさが水系感染を生ずると考えられる腸管系ウイルスと似ており、腸管系ウイルスのモデルとして用いるのに十分魅力的である(大垣ら, 1989)。F特異RNAファージは、ウイルスのなかでも最も小型の部類であるため、原水由来のファージではなく、培養した大腸菌ファージを原水に添加して膜処理効果を調べることは、水中ウイルスの除去を考える上で非常に都合の良い実験手法であると考えられる。

## 2. 2 ウイルス測定操作とウイルスの固体表面への吸着

ウイルスの定量は、宿主菌に感染させて、宿主菌の溶菌を利用した平板法で定量することができる。近年、ウイルスの遺伝子を直接PCR法で検出する方法が利用されてきており、1リットル中に1個のポリオウイルスとA型肝炎ウイルスを検出した例もある(Schwab, 1993)。

試料中に懸濁物が含まれる場合、ウイルスは、程度の差はあるが、懸濁物に吸着して存在している。よって遊離態ウイルスと吸着態ウイルスを別々に定量したい場合が生じる。この場合、ろ過誘出法を用いて、吸着態ウイルスと遊離態ウイルスを別々に定量することが可能である。ただし、吸着態ウイルスと遊離態ウイルスの区別は、操作定義であり、その区別は完全なものではない。

Farrahら(1982)およびFarrahら(1983)は、ポリオウイルスおよびMS2のセルロース系精密ろ過膜への吸着について実験的に検討している。その結果、電気的引力、疎水性相互作用の双方がウイルスの膜への吸着に影響のあることがわかった。ウイルスは中性付近のpHでは、マイナスに帯電しているため、ウイルスの膜への吸着は、低いpH、多価イオンの存在等で電気的引力により促進される一方、トリクロ酢酸などの大きさの大きい1価イオンや界面活性剤の共存は、疎水性相互作用の減少をもたらし、ウイルスの膜への吸着を阻害する。膜に吸着したウイルスを誘出するという目的からは、電気的引力・疎水性相互作用の両方を緩和すればよく、1MのNaClと界面活性剤によればpH=4でもほぼ完全に膜に吸着したウイルスを誘出できたという。

Gerba(1984)は、固体表面へのウイルスの吸着についてまとめている。MS2などは、固体表面の状態に吸着が依存するが、T4では吸着現象が環境条件にあまり依存しない。また、f2などのよう

にほとんど吸着しないウイルスもある。

Ketratanakulら(1989)は、ろ過誘出法を用いて活性汚泥プロセス中でのウイルスの挙動を野生の大腸菌ファージについて調べた。F特異RNAファージの97%以上がエアレーションタンク内の活性汚泥に吸着して存在していることを明らかにした。

Sobseyら(1990)は、0.05MのMgCl<sub>2</sub>をサンプルに添加し孔径0.45 μmのセルロースアセテートフィルターでろ過することにより、RNAファージを95%以上回収できた。

金ら(1994)は、活性汚泥に吸着したポリオウイルスの誘出条件について検討した。1MのNaNO<sub>3</sub>とビーフェキスにより疎水性相互作用と静電作用とを抑えることが最適な誘出条件であったとしている。

### 2. 3 膜によるウイルス阻止性能の実験例

実験に用いるウイルスとしては、原水として河川水などを用いる場合には、問題となる病原性ウイルスをそのまま測定することもできる。膜によるウイルス阻止メカニズムの主たるものをふるい効果であるとするなら、サイズの小さいウイルスを指標とすることが安全側の評価となることから望ましい。その点から、矢野ら(1990)は、環境試料中から高頻度に検出されるRNAウイルスであるポリオウイルスを指標とすることを勧めている。

膜の分離性能は、膜への溶質の拡散能力や、膜と溶質との親和性などに影響を受けるが、ウイルス程度の大きさを持った物質の輸送機構では、溶質のサイズによるふるい効果が物質透過機構としては支配的になる。したがって、膜の孔径とウイルスの粒子としての大きさを比較して議論することが多い。図-2.2に下水中に存在する主な物質のサイズを示した(Levine *et al.*, 1985)。

Sorberら(1972)は、ROおよびUF膜計4種についてバクテリオファージT2およびポリオウイルスの阻止性能を調べた。その結果、阻止率は、99.2~99.999%以上で、透過側へのリークが見られた。リークの原因としては、膜そのものに原因を求めている。

Jacangeloら(1991)は、現状のウイルスの膜透過に関する文献のレビューを行っている。実験としては、10nmの孔径を持つ中空糸膜によって、河川水の連続処理を行い、植種した*Giardia muris*およ

びバクテリオファージMS 2の除去を試みた。その結果、膜のファイバーが破損した時期を除いて、MS 2は、透過側で検出されなかった。

藤田ら(1991)は、浄水処理における膜の分画性能を調べた。その結果、公称0.03  $\mu\text{m}$ の膜でのQ  $\beta$  (23nm)の除去率は、90%以上で、膜の公称分画サイズはほぼ正しかったとしている。

Kolegaら(1991)は、空気逆洗を用いた0.2  $\mu\text{m}$ ポリプロピレン中空糸精密ろ過膜で2次処理水の改質実験を行った。膜に破損のあった時期を除いて完全にウイルスを除去できた。膜の破損は、透過液大腸菌群数のモニタリングまたは膜の圧力保持試験で確認できるとしている。

Lytleら(1992)は、各種ウイルス、バクテリオファージのスケレポア膜による分画実験を行い、図-2.3に示すように100nm以下の孔径の膜を用いれば、エイズウイルスは99.9%以上阻止できることを示した。

医療用、医薬製造用の膜については、ウイルスの阻止についての研究が進んでいるように思えるが、実際には、論文として発表されているものは、驚くほど少ない。BMM膜は、AIDSウイルスを阻止することを積極的にアピールした膜で、スキン層のない中空糸膜で制御された細孔構造を持っている。ウイルス除去膜は、旭化成社のBMM膜の他に、Millipore社のVirasolve等があり、それぞれ、通常の限外ろ過膜とは異なった特徴ある細孔構造をしているようである(真鍋, 1992)。

真鍋(1993)は、ウイルス除去膜の開発に旭化成が参画した経緯、および開発したBMM膜についてまとめている。表-2.1に主な微生物の種類と膜透過に関連した諸特性を示す。ウイルスは、細胞壁がないことから変形能を有しておらず、しかも宿主外での増殖可能性がないことから、膜での除去を効率的に行い易いと考えられる。BMM膜では、タンパク質などの薬効成分を阻止せず、ウイルスを阻止するための構造として、マイクロ相分離法による多層構造を採用している。一段あたりでは、細孔が大きいため80%のウイルスが通過するが、100段のふるいを一枚の膜の中で実現しているため、全体としての透過能は、 $0.8^{100}$ すなわち $1/10^9$ でしかないということになる。

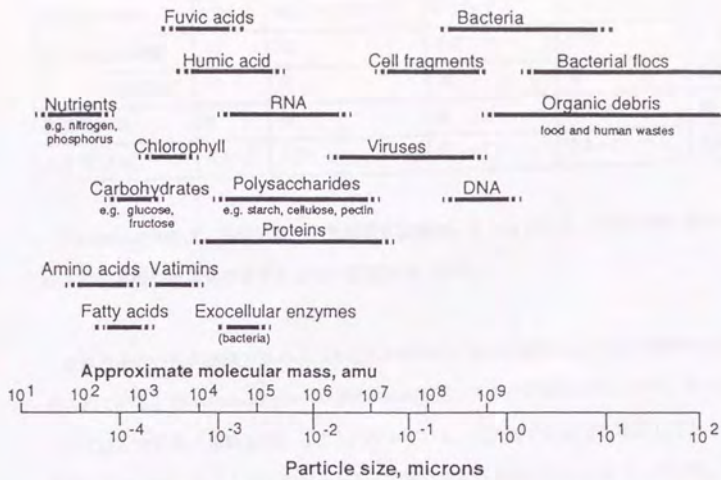


図-2.2 下水中に見出される物質の大きさ (Levine et al., 1985)

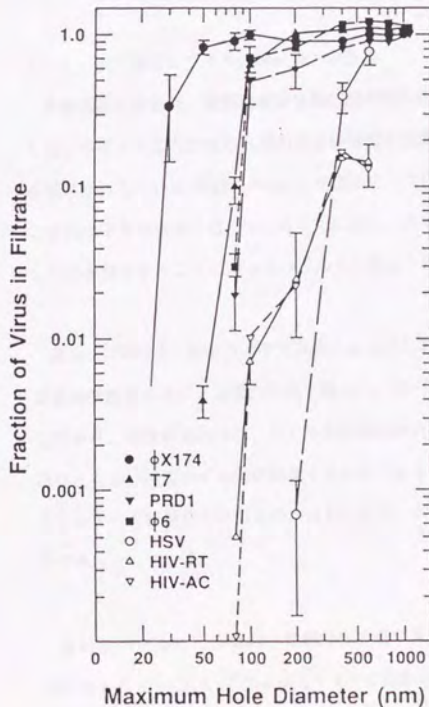


図-2.3 ウイルスのNucleopore膜による分画実験 (Lytle et al., 1992)

表一2.1 主な微生物の種類と膜透過に関連した諸特性(真鍋,1993)

微生物の種類	細菌	マイコプラズマ	リケッチャ	クラミジア	ウイルス
宿主細胞外増殖	可	可	不可	不可	不可
タンパク自己合成	可	可	可	可	不可
細胞壁有無	有	無	有	有/無	無
大きさ( $\mu\text{m}$ )	0.3~5	0.2~	0.2~2	0.2~1	0.02~0.2

Tsurumiら(1990)は、BMM膜の分離原理を理論的にまとめている。BMM膜を用いて未知のウイルスの粒子径の決定もできるとしている(石川ら, 1991)。

限外ろ過膜の性能試験方法の一つとしてJIS(1990)に限外ろ過モジュールの細菌阻止性能試験が定められている。*Pseudomonas diminuta*(約0.2 $\mu\text{m}$ )を用いることが決められており、阻止性能評価指標としては、対数阻止係数を用いることになっている。透過液中に細菌を検出しなかった場合には、試験したサンプル量に1個の菌がいたとして阻止係数を決定することになっている。ウイルスの阻止率の評価の場合にも同様の阻止率算定手法を用いることが望ましいと考えられる。

#### 2. 4 水中濁質のウイルス阻止率への影響

水処理系の特徴は、被処理液が複雑な混合物を形成していることである。水処理系での実験の多くは、ウイルスよりかなり孔径の大きい精密ろ過膜を用いてもウイルスが効果的に阻止されることを明らかにしている(矢野, 1990)。この理由としては、ウイルス自体が水中の他の浮遊物質にとりこまれ粒子径が大きくなっていることに加え、水中の汚れ成分が膜を汚し、膜がダイナミック膜としての挙動をすることによってウイルスの阻止を行っていることが考えられる。

高橋ら(1994)は、精密ろ過中空糸膜によるダム湖水の浄水実験を行い、野生の大腸菌ファージ、従属栄養細菌の膜による阻止性能を調べた。図一2.4は、ウイルスのリークの様子の経日変化を示しており、時間経過と共に、ウイルスの漏れが小さくなっていることがわかる。これは、ろ過の継続にともない膜面のゲル層が発達するためであると考えられる。また、透過側のファージは、リボヌクレアーゼ感受性のあるものがほとんどで、大きさの小さいRNAファージが膜を透過し易いためであるとしている。

西村ら(1994)は、し尿処理への膜分離設備の導入が進んでいることから、膜処理をし尿処理に導入するメリットについてウイルスリスクの点から考察した。実験的には、バクテリオファージT1、

Qβの限外ろ過膜による阻止性について検討している。活性汚泥の共存によって阻止率は上昇し、新膜のファージ阻止性能よりも膜面堆積物に阻止性能が依存することを述べている。

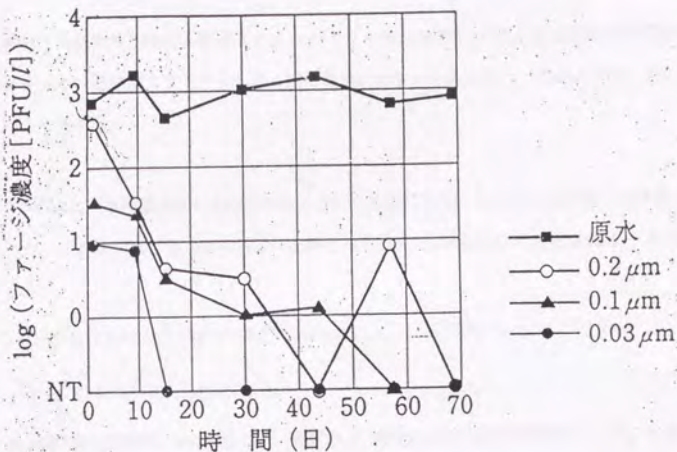


図-2.4 孔径の異なる精密ろ過膜によるウイルス阻止性能の経日変化 (高橋ら, 1994)

また、膜面ゲル層の阻止率への関与を調べた理論的研究として、中尾ら(1982b)は、卵アルブミンとPVAによって膜面にゲル層を形成させグルコース、ラフィノース、ビタミンB12の阻止率への影響を調べた。膜を新膜と膜面ゲル層との直列膜と考え、膜面のゲル層での非平衡熱力学によるパラメーターである反射係数、透過係数を求めている。

## 2.5 細孔モデル

実際には、円筒状の細孔構造の膜は、Nucleopore膜など非常に限られているが、取扱が複雑になるため、多くの場合、膜の細孔は円筒で近似し、次式でフラックスに相関させられる。

$$J_v = \frac{A_k \Delta P d_p^2}{32 \eta \Delta z} \dots \dots \dots (2.1)$$

ただし、 $A_k$ は、単位膜面積あたりの細孔面積、 $d_p$ は、細孔径、 $\Delta z$ は、膜厚であるが、非対称膜の



場合は、活性スキン層厚さで読みかえる。細孔数を一定とすると、 $A_k$ は、 $d_p$ の2乗に比例するため、全体として $J_v$ は、 $d_p$ の4乗に比例することになる。細孔モデルから、膜自身のろ過抵抗を求めると次式のようになる。

$$R_m = \frac{32\Delta z}{A_k d_p^2} \dots \dots \dots (2.2)$$

よって、膜細孔径を維持しながら膜抵抗を減らす(フラックスを増す)には、細孔数(細孔面積)を増やすか、活性スキン層を薄くするかであり、膜の改良に関する技術開発は、その点に重点をおいて進められたようである。

Nakaoら(1982a)は、限外濾過膜にも細孔があるという立場に立ち、阻止率と溶質径/細孔径との関係を論じた。これまでは、阻止率の計算に必要な溶質の透過係数 $P$ と反射係数 $r$ は、次式で与えられてきた。

$$P = D(A_k/\Delta z)(1-q)^2(1-2.1q+2.1q^3-1.7q^5+0.73q^6)/(1-0.76q^5) \dots \dots \dots (2.3)$$

$$r = 1 - ((2(1-q)^2 - (1-q)^4)(1-0.67q^2 - 0.2q^5)/(1-0.76q^5)) \dots \dots \dots (2.4)$$

ただし、 $A_k$ :膜の開孔面積比、 $\Delta z$ :活性スキン層厚さ、 $D$ :粒径 $d_s$ の粒子の拡散係数、 $q = d_s/d_p$ 、 $d_p$ :細孔径である。真の阻止率 $R$ は、次式によって計算される。

$$R = r(1-F)/(1-rF) \dots \dots \dots (2.5)$$

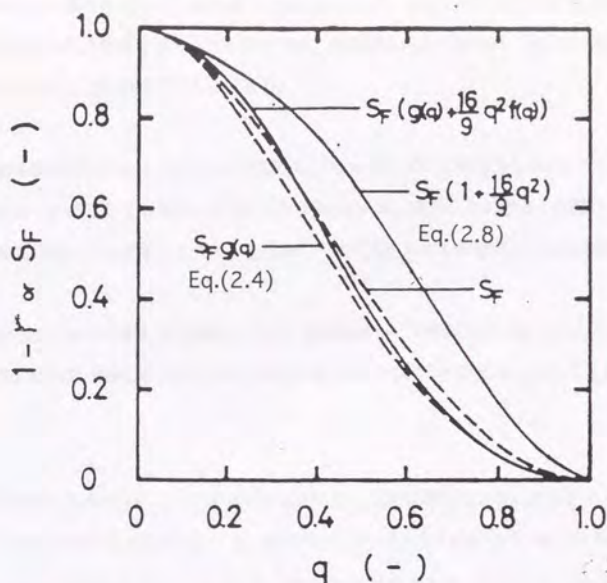
$$F = \exp(-(1-r)J_v/P) \dots \dots \dots (2.6)$$

この $q$ の関数式のうち、立体障害因子の方は問題ないものの、壁面補正係数には導出に問題があるとして、以下の式を提示した。

$$P = D(A_k/\Delta z)(1-q)^2 \dots \dots \dots (2.7)$$

$$r = 1 - (2(1-q)^2 - (1-q)^4)(1 + (16/9)q^2) \dots \dots \dots (2.8)$$

結果を図示すると図-2.5のようになる。分子量2,000以下の数種類の溶質について実験を行った結果、モデル中の未知係数である $A_k/\Delta z$ がほぼ一定となったことからモデルが妥当であったとしている。



図一.2.5 粒子径の細孔径に対しての比が反射係数に与える影響  
(Nakao et al., 1982a)

## 2. 6 膜の細孔径・分画径の測定

膜の細孔径を実験的に求める方法は、大きく分けて、電子顕微鏡によって、直接観察する方法、気体あるいは液体を加圧して膜を透過するときの圧力から求める方法、気液平衡あるいは固液平衡が細孔内で変化する性質を利用して求める方法がある。

バブルポイント法は、水で細孔を満たした膜に空気を加圧して細孔を空気が貫通するときの圧力から細孔径を求める方法である。バブルポイント法は、最大孔径を求める方法であるが、細孔が開通してからも加圧を続け、流量を測ることによって、細孔径分布を測ることもできる。

また、空気のかわりに水と混和しない有機溶媒を加圧する方法もある。Capannelliら(1983)およびMunariら(1989)は、イソブタノールを圧入することによって限外ろ過領域での細孔径分布を求める方法を提案した。また、Nuclepore膜、自家製膜を含む数種類の膜の細孔径分布を測定し、本方法の妥当性、二重対数正規分布モデルの適用可能性について調べた。

水銀圧入法も原理的にはバブルポイント法と同じで、水銀が細孔内に圧入されるときに圧力から細孔径に換算する。窒素吸着法は、50nm以下の細孔において、窒素圧力と細孔内の窒素の気液平衡が細孔径の関数となる性質を利用したものである。熱量測定による方法は、細孔内では、水の固液平衡状態が変わることを利用するものである。

得られた細孔径分布についてさらに分布関数をあてはめ規格化する考え方もある。この場合、対数正規分布を当てはめることが常法となり得るが(Zydney *et al.*, 1994)、この場合、流量ベースで考えるのか、細孔容積ベースで考えるのか、細孔数ベースで考えるのか結果に大きな影響を与える。

Kesting(1990)は、限外ろ過膜、逆浸透膜のスキン層構造について既存の研究をまとめている。また、逆浸透膜に限外ろ過膜にみられる構造の細孔が希に開口し膜の欠陥細孔となることを述べている。

Woodら(1993)は、相転換法によって作成される膜には、通常の細孔径分布に含まれる細孔の他に異常に大きい細孔が形成されたとしている。膜の孔は、図-2.6に示す球状ポリマーの隙間  $r_{c ins}$  であるが、ポリマー球がたまたま欠落することが低い確率で起こることによって  $r_0$  などが生じ異常細孔となるという。

大矢ら(1990)は、限外ろ過膜の性能評価法の標準化を狙って濃度分極の補正方法、評価溶質、測定法について実験的考察を加えた。濃度分極は、Leveque式で補正し、溶質としては、ポリエチレングリコールまたはデキストランを用い評価し、測定法は、高速液体クロマトグラフィーをもちいたゲルクロマトグラフィーで行うとしている。

タンパク質、ポリエチレングリコール(PEG)、デキストラン(DEX)等が分画の大きい限外ろ過膜の評価に用いられるが、個々の分子量と分子サイズの関係は曖昧である。Zhanら(1993)によれば、同じ分子量ならば、PEGの阻止率が最も高く次いでDEX、タンパク質となる。溶質をゲルろ過の滞留時間で整理すると、同じ滞留時間の物質の限外ろ過での阻止率は同じになることを示した。このことから、ゲルろ過と限外ろ過の双方の分離メカニズムが同一であり分子サイズに基づいた分子ふるいであると結論した。よって、限外ろ過膜のふるい性能を表す指標としては、分画分子量よりも分画サイズの方が適当であるとしている。ただし、大矢ら(1991)は、PEGの阻止率がDEXの阻止率よりも高いという結論は得ていない。

西村ら(1994)は、ウイルス阻止率を考える指標としては、PEG阻止率よりもDEX阻止率の方が適当であるとしている。

## 2. 7 ウィルス粒子の物質輸送

クロスフロー過については、濃度分極モデルを基本とした考え方で溶質の輸送を記述することが一般的である。すなわち、図-2.7に示すように膜面では、溶質が排除されるために溶質濃度がバルク領域に比べ高くなる。よって、定常状態でx方向の移流項を無視すると、溶質がフラックスによって運ばれる量と逆拡散量とが釣り合うことになる。

$$J_v C = D \frac{dC}{dz} + J_v C_p \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

ただし、 $J_v$ は、フラックス、 $C$ は、任意の場所での濃度、 $z$ は、膜面からの距離、 $C_p$ は、膜透過液中の濃度、 $D$ は、拡散係数である。

この式を積分し、物質移動係数  $k$  を(2.10)式で定義することによって(2.11)式を得る。

$$k = \frac{D}{\delta_c} \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

$$J_v = k \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

ただし、 $\delta_c$ は、濃度境界層厚み、 $C_m$ は、膜近傍での濃度、 $C_b$ は、バルク液中での濃度である。

この物質移動係数を膜上の一点からモジュール全体に拡大して考える場合、 $k$ を流動条件と関連させることができれば実用上便利である。層流と乱流の場合で多少係数は変わるが、次式の形で物質移動係数を見積ることが化学工学では広く行われている。

$$Sh = a Re^b Sc^c (d_h/L)^e \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

この相関式は具体的には以下の式の形を取ることが多い(Porter, 1972)。

$$(\text{発達した層流}) \quad Sh = 1.62 (Re \cdot Sc \cdot d_h/L)^{0.33} \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

$$(\text{発達する層流}) \quad Sh = 0.664 (Re \cdot d_h/L)^{0.5} Sc^{0.33} \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

$$(\text{乱流}) \quad Sh = 0.023 \cdot Re^{0.8} Sc^{0.33} \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

ただし、

$$Sh = \frac{k d_h}{D} \dots\dots(2.16), \quad Re = \frac{u d_h}{\nu} \dots\dots(2.17), \quad Sc = \frac{\nu}{D} \dots\dots(2.18)$$

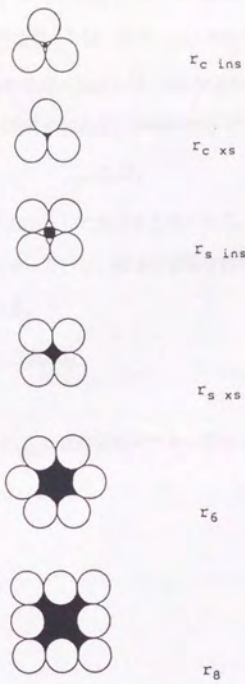


図-2.6 ポリマー球の欠損または充填異常によって生じる異常細孔の大きさ(Wood et al., 1993)

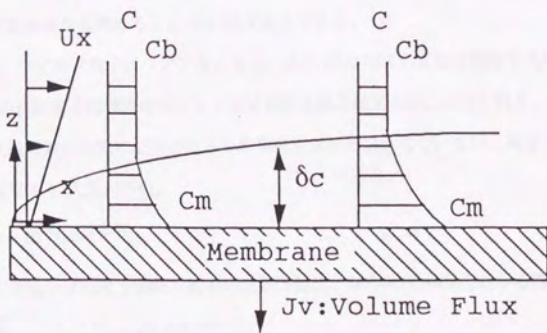


図-2.7 濃度分極の模式図

ただし、Shは、Sherwood数、Reは、Reynolds数、Scは、Schmidt数、 $\nu$ は、動粘性係数、 $u$ は、クロスフロー流速、 $d_h$ は、水理学的直径、 $L$ は、モジュール流路長さである。(2.13)式では $a=1.62$ であるが、これは円管の場合で長方形流路の場合には、 $a=1.85$ となる。

Nakaoら(1981)は、乱流域では、(2.15)式の代わりにDeissler式(2.19)を用いた解析を行っている。

$$Sh = 0.023 Re^{0.875} Sc^{0.25} \quad \dots(2.19)$$

実験的に物質移動係数を推定する方法として流速変化法がある。この方法は、溶質の物性や、膜モジュール内の水の流れが十分にわかっていない場合の物質移動係数の推定に用いる。(2.11)式を整理することにより、次式が得られる。

$$\ln \frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} = \ln \frac{1-R_{real}}{R_{real}} + \frac{J_v}{k} \quad \dots(2.20)$$

ただし、 $R_{obs}$ は見かけの排除率、 $R_{real}$ は真の排除率であって次式のように定義する。

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad \dots(2.21)$$

$$R_{real} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad \dots(2.22)$$

流速変化法によると、

$$k = k_0 u^b \quad \dots(2.23)$$

とにおいて、流速を変化させて実験を行い、 $\ln((1-R_{obs})/R_{obs})$  vs  $J_v/u^b$ のプロットをすることによって、直線回帰によって膜の真の阻止率を求めることができるとしている。膜の真の阻止率がわかれば、物質移動係数を求めることは(2.20)式からできる。

ただし、ウイルス粒子について考えると、(2.12)式の相関が有効な範囲を逸脱している可能性があり、(2.23)式による流速変化法による物質移動係数の推定方法に疑問が残る。

物質輸送係数の推定に必要な拡散係数を求める方法については、高分子物質では、次式が経験的に成立する(大矢, 1990)。

$$D = 8.76 \times 10^{-9} (Mw)^{-0.48} \quad \dots(2.24)$$

さらに大きいコロイド領域の粒子の拡散係数は、Stokes-Einsteinの式から推定できる。

$$D = \frac{\kappa T}{3\pi d_p \eta} \quad \dots(2.25)$$

ただし、 $\kappa$ は、ボルツマン定数、 $T$ は、温度、 $\eta$ は、粘性係数、 $d_p$ は、粒子径である。大腸菌ファージQ $\beta$ について、その大きさを23nmとしてこの式から25°C水中での拡散係数を求めると、 $D$

$=2.13 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となり、拡散係数としてはかなり小さい値を与える。Q $\beta$ , MS 2 についての20°Cでの拡散係数は、それぞれ $1.55 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1.64 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ というから(Overby et al., 1966)、(2.25)式は、概ねよい近似を与えていると考えられる。なお、Overbyら(1966)の値を25°Cに換算すると  $1.58 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Q $\beta$ ),  $1.68 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (MS2)となる。

コロイドの輸送現象については、分子拡散以外の力が大きく効いているとする理論がある。Romeroら(1988)は、Shear induced diffusionモデルを拡大してFlowing cakeモデルに拡張することによって、粒子の動きをより正確に求めている。Rautenbachら(1988)は、石英粒子やカオリンの精密ろ過について新たな相関式を提示している。従来の相関式から新たな相関式への遷移点は、条件によって異なるものの概ね 粒子径100nm以上としている。Wiesnerら(1992)もほぼ同様の結論を得ており、60nm以下の粒子は分子拡散によって輸送されるとしている。よって、ウイルスの中でも小型のQ $\beta$ (23nm)は、分子拡散で膜面での輸送現象を考えてよいものと考えられる。

Gekasら(1987)およびGekasら(1988)は、乱流での膜面での物質輸送係数の推定方法について文献の網羅的なレビューを行っている。同時に、壁面の粗さ、透過フラックスの影響、膜面での溶質の物性変化等についても詳細な検討をしている。シャード数の相関式として、熱輸送からのアナロジー、渦拡散理論、表面更新理論による諸式を紹介している。また、膜面での物性変化を加味する方法やハイフラックスを補正する方法を紹介している。

## 2. 8 膜の種類

膜ろ過法は、大きく精密ろ過、限外ろ過、逆浸透法に分かれる。それぞれの境界領域に超精密ろ過、ナノフィルトレーションという領域も存在するが、それらの分類に特に大きな意味があるわけではない。また、材質面では、大きく分けて無機膜と有機膜があり、図-2.8(松本,1993)に示したようにそれぞれ特徴を有する。

### 2. 8. 1 精密ろ過膜

精密ろ過膜の分類には平田ら(1993)の総説があり本章でもそれにしたがって分類した。近年、有機膜に加え性能の良い無機膜が開発されてきており、バイオプロセス用としてこれからの発展が見込まれる(清水, 1990a)。

#### (1) 相転換法

有機溶剤に有機高分子を溶解し、流延後、ゲル化液に浸した時に生ずる相分離現象によって膜形

成するものである。旭化成ウイルス除去BMM膜もこの方法で作られている。スキン層を膜のどの部分につけるか、中空糸膜の場合は、内から外へろ過するのか、外から内へろ過するのかなどによって、ろ過特性、粒子保持特性が異なる。実験室で広く用いられているセルロース系メンブレンフィルターもこの方法で作られている。

#### (2) 延伸法

この方法は、ポリエチレン中空糸などの製造に用いられており、中空糸の紡糸行程で、機械的に延伸することで空隙を発生させ、その裂け目が細孔となる。その後熱固定して製膜する(加茂, 1993)。

#### (3) 電子線飛跡法

この方法は、フィルム膜に電子線を照射し、生じたキズをエッチング液で広げることによって、製膜する。本方法で製膜された膜は、シリンダー状の細孔を持ち細孔径分布もきわめて狭いなどの特徴を持っている。図-2.9に本方法で作成した膜の写真を示す。

#### (4) 焼結法

セラミックス微粒子を焼き固めたものであり、粒子と粒子間の空隙が細孔として機能する。

#### (5) 分相法

多孔質ガラス膜の製造に主として用いられる方法で、原料を熱処理する段階で、酸に可溶性成分とシリカ相に分かれる性質を利用したものである。孔径の比較的揃った対称膜が製膜される。

#### (6) 陽極酸化法

アルミニウムを電界中で酸化することによって生じる多孔質酸化アルミニウムを膜として利用したもので、蜂の巣状の細孔構造をしており、きわめて開口率が高い対称膜が製膜される。図-2.10に本方法で作成した膜の写真を示す。

### 2. 8. 2 限外ろ過膜・逆浸透膜

#### (1) 相転換法

これは、基本的には、精密ろ過膜の相転換膜と同じであるが、ゲル化条件を工夫することによって、非対称構造としたことに大きな特徴がある。図-2.11に示したように限外ろ過膜では、分離を行うスキン層と単に機械的強度を膜に与えるのみの支持層から膜ができあがっており、このスキン層と支持層を一体として同時に製膜することに本方法の特徴がある。材質は、キトサン(桜井ら, 1991)などの天然高分子や以前から幅広く用いられているセルロース系材料の他に、ポリスルホン、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリルなどのプラスチック系素材が用いられる。通産省のアクアルネッサンスプロジェクトでは、より耐久性のある膜素材の検索が行われ、ポリパラフェニレンテレフタルアミド等の膜が製作された(名倉ら, 1992)。



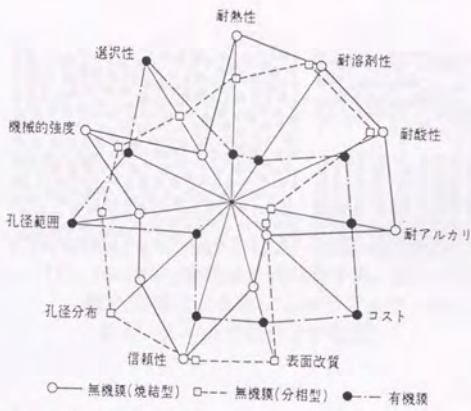


図-2.8 無機膜・有機膜の特徴(円の外側ほど優れている)  
(松本, 1993)

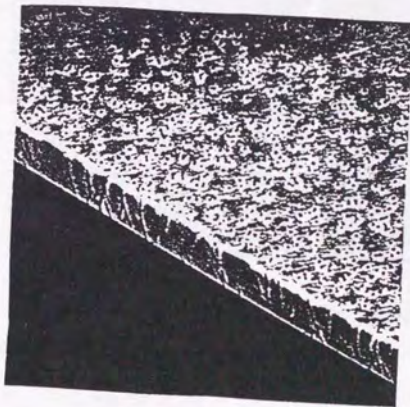


図-2.9 Nuclepore膜の電子顕微鏡写真(膜メーカーカタログより転載)

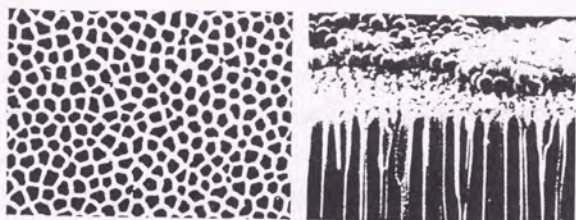


図-2.10 Anopore膜の電子顕微鏡写真。左が表面、右が $0.2\mu\text{m}$ の細孔の膜による $0.23\mu\text{m}$ ラテックス粒子保持例。  
(膜メーカーカタログより転載)

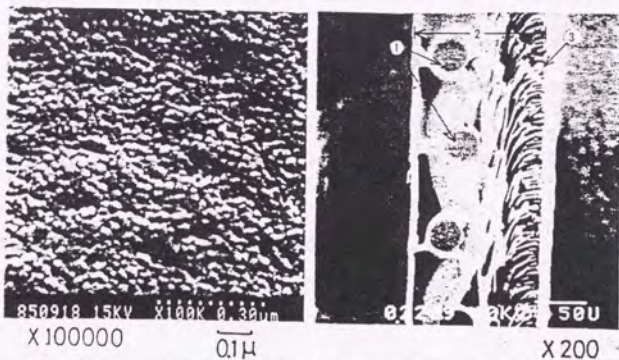


図-2.11 IRIS-3038膜の電子顕微鏡写真。表面(左)と断面(右)。  
1補強用ナイロン繊維 2多孔質支持層 3スキン層  
(浜ら, 1987)

## (2) ゾルゲル法

これは、焼結セラミック膜支持体上にさらに細かいセラミック粒子をゾル状にコーティングし、さらに焼成することによって、精密ろ過膜よりも細孔径の小さい非対称無機限外ろ過膜を得る方法である。

## (3) ダイナミック膜法

コロイドや高分子物質を精密ろ過膜で加圧ろ過すると、膜面に元の精密ろ過膜にはなかった阻止性能を有する付着層を生じ、結果として膜があたかも限外ろ過膜や逆浸透膜になったかのような挙動を示すようになる。このようにして製膜された膜をダイナミック膜と呼んでいる。活性汚泥を精密ろ過しても限外ろ過膜が得られる。実用的に注目される膜としては、ジルコニウムコロイドで製膜した後、ポリアクリル酸でさらにコーティングした膜があり、脱塩性を持っている。しかし、現在では、高分子膜の性能が著しく向上しているため、高温廃水処理など特殊な用途を除いてダイナミック膜機能を積極的に用いることはおこなわれていないようである。

## (4) 界面重合法

ポリスルフォンなどの限外ろ過膜の表面に溶質阻止能を有する超薄膜を界面重合させて製膜したもので複合膜(Composite membrane)と呼ばれる。界面重合は、現段階では、平膜でしかできないため、中空糸複合膜は存在しない。低圧逆浸透膜の標準構造として用いられている(池田, 1991)。

## 2. 9. 水処理での膜分離技術

浄水でのアプリケーションに関しては、浦野ら(1992)がまとめている。また、日本においては、MAC21計画によって浄水での膜の利用に関して精力的に研究が行われている(真柄, 1992)。

藤田(1990)は、膜分離型浄水場の試設計を行っている。用地面でのメリットは勿論のことランニングコストでも急速ろ過方式よりも有利になる可能性があるとしている。

Lahoussineら(1990)およびLaineら(1990)は、膜分離浄水において凝集剤を添加するフラックス面、水質面でのメリットを実験的に検討した。これまでのこの種の検討の結果からいって、凝集剤の添加は、フラックスの向上をはかれるものの、凝集剤を添加しないことによって生ずる運転管理上あるいは汚泥処分上のメリットを超えるほどの便益はない可能性が強い。

丹保ら(1994)は、アルミナ精密ろ過膜、および3種類のポリアクリロニトリル中空糸膜を用いて浄水場に実際にプラントを設置し、河川水の処理実験を行った。細孔径の大きい膜は、初期のフラ

ックスは大きいものの定常フラックスはかえって小さく、また洗浄回復性にも乏しいことを明らかにした。透過水質についても検討をしており、原水濁度の大きい場合は、除去率も大きくなるが、晴天時の主成分である低分子フミンは、凝集剤を加えた場合でも膜によって容易には除去されないことを示した。また、この低分子フミン質の一部は、膜細孔内に吸着し、細孔を親水化している。

Yamamotoら(1991)は、工場廃水の処理に膜分離活性汚泥法の適用を行い吸引過で運転することにより0.1気圧以下の低い圧力での運転に成功している。

Chiemchaisriら(1992)は、エアレーションタンクに膜を直接浸す方式での膜分離活性汚泥法の運転をしている。中空糸膜での運転であるため汚泥粒子の目詰まりによりフラックスは最大0.2m/d程度であるが、中空糸膜であるため膜のモジュール体積あたりの充填密度は高くすることが可能である。

松井ら(1993)は、し尿処理の生物処理に膜分離を導入した場合に起こるフラックスの低下の要因を膜の目詰まりと溶解性難分解物質の膜系での蓄積に分けて考察し、現場でのフラックス管理法を考察した。

その他ビル中水道、し尿処理、海水淡水化での研究は多くある。また、水処理での膜の重要な用途である超純水製造については小山(1994)がまとめている。

### 3. 1 目的

本章では、ウイルスの阻止の研究に供する膜27種を選定し、それらの膜の基本性能を測定する。2章ですでに述べたように膜のキャラクタリゼーション法には、多くの手法が存在する。膜メーカーが供給する情報は、精密ろ過膜では公称孔径、限外ろ過膜では分画分子量、逆浸透膜では脱塩率のみで、分画分子量および脱塩率は、操作条件に大きく依存するため、その評価方法はJISなどの形で規格化されていない。したがって実際のウイルス透過実験と同じ条件で分画分子量や脱塩率を測定しておく必要がある。本章では、限外ろ過膜の性能評価方法として広く用いられているポリエチレングリコールによる分画分子量測定試験および逆浸透膜についての脱塩率測定試験を本研究で用いた膜のほとんどに対して行った。

また、走査型電子顕微鏡による膜表面及び断面の観察は、膜の具体的イメージを知ることができると、膜のキャラクタリゼーション法として非常に強力であると考えられる。本研究でも走査型電子顕微鏡による観察を行った。

ウイルスの阻止率には、膜の最大孔径が大きな影響を与えると考えられ、最大孔径を推定する方法としてバブルポイント法が有効であると考えられる。しかし、限外ろ過領域では通常の空気を圧入するバブルポイント法では高圧が必要でそのままでは用いることができない。そこで、Capannelliら(1983)のバブルポイント溶媒透過法を採用した。

### 3. 2 本研究で用いた膜及び膜モジュール

#### 3. 2. 1 膜

表-3.1に実験で用いた膜の種類を記した。公称分画サイズの大きい順に膜を並べ、精密ろ過膜、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜の間には仕切を入れて示した。表の最右列にそれぞれの膜をどのモジュールで評価したかを示した。精密ろ過膜としては、通常の水処理での使用頻度の高い回転換膜の他により孔径分布の狭いことが期待できるヌクレポアー膜(電子線飛跡膜)、陽極酸化膜を用いた。2章で述べたように、ヌクレポアー膜はシリンダー状の細孔を持ち、陽極酸化膜は蜂の巣状の細孔構造をしている。陽極酸化膜のうち、1種類は、ワットマンのディスクホルダータイプの膜で残る2種類は、東京大学工学部化学システム工学科木村研究室で作成した。作成の手順は、図-3.1に示した。電解研磨したアルミニウムプレートを目標とする細孔径に対応して10%硫酸あるいは4%シュウ酸中で電圧15Vで3時間酸化した。次に、背面から0.1M塩化銅を含む20%塩酸でアルミニウムを溶かした。アルミニウムが完全に溶けたら、続いて4%リン酸でバリア層を開通させた。

本研究で用いた限外ろ過膜としては、通常の水処理での実績の多いポリアクリロニトリル平膜およびポリスルホン管状膜などの相転換法で作られた膜の他に、無機膜の細孔分布の狭さ、信頼性を加味してセラミック粒子をゾルゲル法で焼結させて作られた膜も用いた。いずれも非対称構造膜である。また、モジュールに膜をセットした状態で販売されている膜の性能を調べるという観点からUSY膜を選定した。この膜は、ディスクホルダータイプで、膜をセットした状態で販売されている使い捨て膜である。NTU-OZK膜は、試作膜で市販されていない中空糸膜である。

低圧逆浸透膜は、今後水処理での適用拡大が考えられる膜であり、本研究でも日東電工製の4種の膜を実験に供した。界面重合で作成された複合膜でポリスルホンの限外ろ過膜の上に脱塩性能を持つ薄膜を張り付けた構造をした膜を用いた。

### 3. 2. 2 膜モジュール

いくつかのモジュールを使用した膜の種類によって使い分けた。モジュールのスケッチと有効膜面積を図-3.2に示す。モジュールの仕様を表-3.2に示した。無機セラミック膜は、モノリスのモジュールタイプを用いた。有機膜は、平膜、中空糸、または管状膜の形式で用いた。平膜モジュールのうちのFlat sheet 25,45,62は、バッチタイプで、ろ過容量はそれぞれ10mL, 200mL, 200mLである。Anopore, USY膜は、ホルダータイプの膜で膜と使い捨てモジュール一体の形で市販されているもので注射器で加圧ろ過する。NTU-OZK膜は、当研究室でモジュール化して注射器で減圧ろ過した。それ以外のFlat sheet (U)R, Monolith, Tubularはすべて連続流タイプである。低圧逆浸透膜用のモジュールは、流路側にメッシュ状のスペーサーがありスパイラル型モジュールの水理条件を模しているものと考えられる。

### 3. 3 膜装置の標準的運転方法とサンプルの採水

特に断らない限り膜実験装置は以下の条件で運転した。本章で設定した膜装置の運転条件は、4章以降の実験でも有効である。

流通型モジュールの場合には、はじめに、純水を1時間程度加圧循環してから、水をウイルスを含む分散媒に交換しろ過実験を開始した。Flat sheet 62, 45の場合には、100mL、Flat sheet 25の場合には約10mLの純水を膜に透過させた後、ウイルスを含む溶液をろ過した。操作条件は、特に示さない場合、膜面流速0.8~1.2m/s、圧力20~50kPaであった。ただし、バッチ型の平膜セルの場合には、スターラー攪拌であるため膜面流速は、はっきりしない。VSWP, Al-AO, UK-10, UP-20, TS-1000, UK-200の膜は、98kPa、Nucleporeの膜は、196kPaで運転した。Anopore, USY-1, USY-5の膜は、注射器で押し込みろ過を行った。また、NTU-OZK膜は、注射器で吸引ろ過を行った。注射器でろ

表-3.1 本実験で用いた膜の一覧

膜銘柄	公称分画 サイズ	供給元	膜素材	膜の作成方法	膜モジュール
IRIS-3065	100nm	三井石化	Polyvinylidene Fluoride	Phase inversion	Flat sheet(U)
Nuclepore	50nm	日東機器	Polycarbonate	Track-Etch	Flat sheet25
Al-AO	37nm	自作	Aluminum Oxide	Anodic Oxidation	Flat sheet45
VSWP	25nm	ミリポア	Cellulose Acetate	Phase separation	Flat sheet25
Anopore	20nm	ワットマン	Aluminum Oxide	Anodic Oxidation	Holder
Al-AO	16nm	自作	Aluminum Oxide	Anodic Oxidation	Flat sheet45
Nuclepore	15nm	日東機器	Polycarbonate	Track-Etch	Flat sheet25
CP10-1010	10nm	東レ	Polyacrylonitrile	Phase inversion	H.Fiber
TS-1000	1,000,000MW	東ソー	Polysulfone	Phase inversion	Flat sheet62
UK-200	200,000MW	アドバンテック	Polysulfone	Phase inversion	Flat sheet62
IRIS-3065	200,000MW	三井石化	Polyvinylidene Fluoride	Phase inversion	Flat sheet(U)
Cefilt	50,000MW	日本ガイシ	Ceramic	Sol-Gel	Monolith
USY-5	50,000MW	アドバンテック	Poly sulfone	Phase inversion	Holder
IRIS-3065	40,000MW	三井石化	Polyvinylidene Fluoride	Phase inversion	Flat sheet(U)
NTU-OZK	30,000MW	日東電工	Polysulfone	Phase inversion	H.Fiber 7str.
IRIS-3038	20,000MW	三井石化	Polyacrylonitrile	Phase inversion	Flat sheet(U)
IRIS-3026	20,000MW	三井石化	Sulfonated Polysulfone	Phase inversion	Flat sheet(U)
NTU-3030	20,000MW	日東電工	Polysulfone	Phase inversion	Tubular
NTU-2020	20,000MW	日東電工	Polyolefine	Phase inversion	Tubular
Cefilt	20,000MW	日本ガイシ	Ceramic	Sol-Gel	Monolith
UP-20	20,000MW	アドバンテック	Aromatic Polyamide	Phase inversion	Flat sheet62
UK-10	10,000MW	アドバンテック	Polysulfone	Phase inversion	Flat sheet62
USY-1	10,000MW	アドバンテック	Polysulfone	Phase inversion	Holder
NTR-7410	20%Desalin.	日東電工	Sulfonated Polysulfone	Composite	Flat sheet(R)
NTR-7250	65%Desalin.	日東電工	Polyvinyl Alcohol	Composite	Flat sheet(R)
NTR-729HF	93%Desalin.	日東電工	Polyvinyl Alcohol	Composite	Flat sheet(R)
NTR-759HR	99%Desalin.	日東電工	Aromatic Polyamide	Composite	Flat sheet(R)

表-3.2 本研究で用いたモジュールの仕様

モジュールタイプ	モジュール名	有効膜面積[m <sup>2</sup> ]	水理学的直径 [m]	流路断面積 [m <sup>2</sup> ]
Flat sheet(U)	三井石化UFP-2	0.01	0.0028	0.000098
Flat sheet62	アドバンテックUHP-62	0.00264		
Flat sheet45	木村研究室	0.00138		
Flat sheet25	アドバンテックUHP-25	0.000415		
Flat sheet(R)	日東電工C10T	0.006		
Tubular	日東電工P2	0.034	0.0115	0.000104
Monolith	日本ガイシ研究用	0.174	0.003	0.000261
Holder(Anopore)		0.0000949		
Holder(USY)		0.000201		
H.Fiber 7str.		0.0066		
H.Fiber	東レ研究用	0.24		

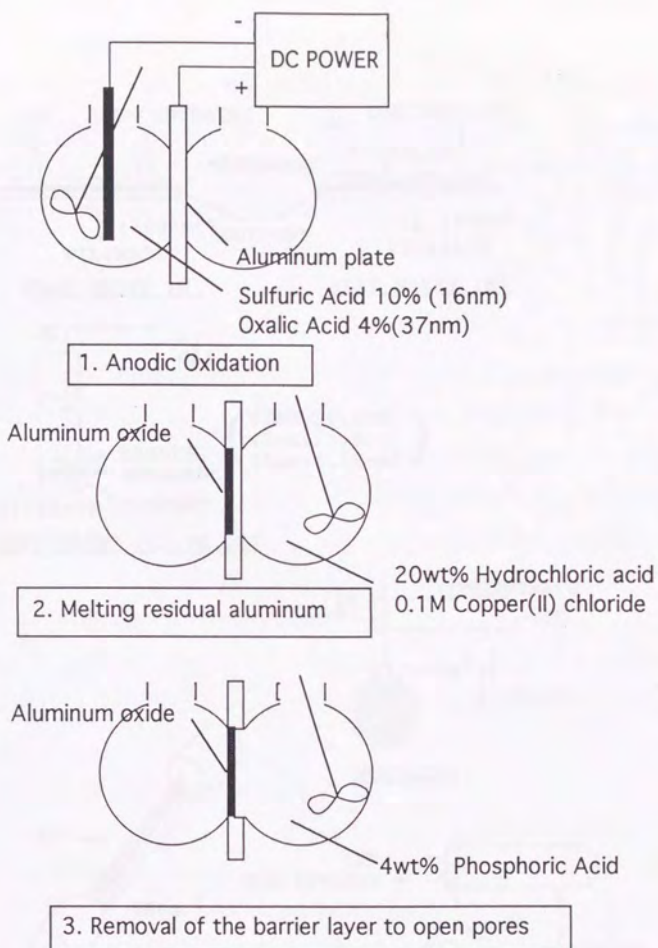


図-3.1 陽極酸化膜の木村研究室での作成法。



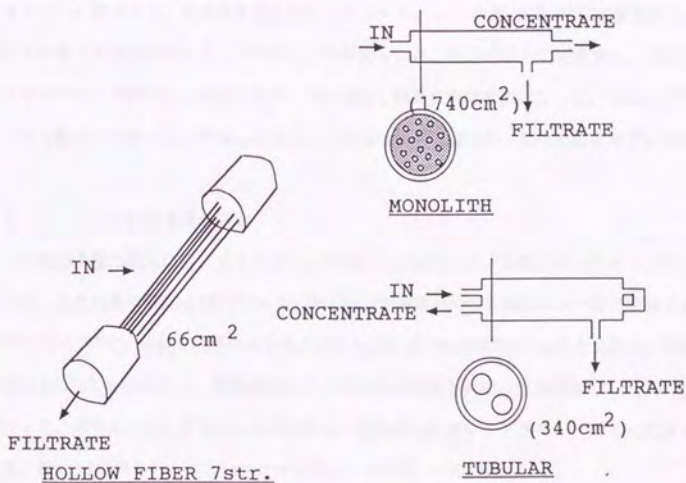
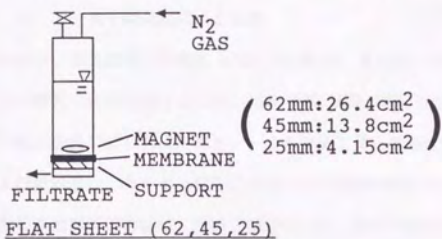
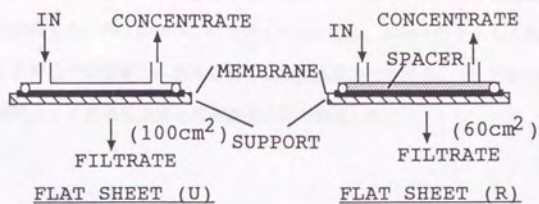


図-3.2 本研究で用いた膜モジュールのスケッチ

過を行ったモジュールでは膜面流速はほぼ0である。低圧逆浸透膜であるNTR-7410, NTR-7250, NTR-729HF, NTR-759HRの各膜は、500kPaで運転した。

特に示さない場合、溶質阻止率は、流通式モジュールの場合、実験開始1時間後のデータで阻止率を評価した。Flat sheet 62, 45モジュールの場合、200mLのウイルス溶液をセルに充填し100mLろ過した時点での最終5mL透過液濃度と残液濃度の比で評価した。Flat sheet 25モジュールの場合5mL透過時点での透過液濃度と残液濃度の比で評価した。

### 3. 4 実験方法

#### 3. 4. 1 電子顕微鏡による観察

観察は、走査型電子顕微鏡 S-520, HITACHI、または、JSM-T220, 日本電子を用いた。表面張力による細孔の変形を避けるため、50%, 70%, 80%, 90%, 100%, 100%(2回目)のエタノールによるステップ脱水を各15分した後、エタノールを液体二酸化炭素に置換し臨界点乾燥した。乾燥した湿潤膜、および乾燥膜は、カーボン蒸着(S-520による観察の場合のみ)、金蒸着を行い、顕微鏡試料とした。

膜の断面試料の作成は、次の方法で行った。膜内の水が100%エタノールに置換された状態からキシレンに置換する。その後十分に溶かしたパラフィン(包埋用, M.P.60°C)で置換する。30分ほど80°Cに保った後、冷却する。パラフィンが固まったら、両刃の剃刀で切断する。残留したパラフィンをキシレンで溶かし、再度エタノールで置換し臨界点乾燥をおこなった。なお、NTU-OZKなど一部の膜は、キシレンに溶解したため、この操作が不可能であったため固化せずに切断した。

#### 3. 4. 2 分画分子量の測定

分画分子量の測定には、ポリエチレングリコールを用いた。実験に用いたポリエチレングリコールは、和光純薬の製品名PEG#600, PEG#4,000, PEG#20,000の3種および一部の実験では、さらにPEG#500,000で、それぞれ平均分子量が600, 3,000, 20,000, 500,000であるとされる。測定は、それぞれを0.5g/L含む1mMリン酸緩衝液をウイルス阻止実験と同様の膜面流速、フラックスでろ過して行った。ポリエチレングリコールの分析は、高速液体クロマトグラフィーによって行い分析の条件は、表-3.3に示した。代表的クロマトチャートを図-3.3に示す。

#### 3. 4. 3 脱塩率の測定

脱塩率は、表-3.4の溶液をウイルス阻止実験と同様の膜面流速、フラックスでろ過して行った。実験開始1時間後の塩化物イオンの阻止率を脱塩率とした。分析は、他の陰イオンと同時に高速液体クロマトグラフィーによって行い、分析の条件は、表-3.3に示した。代表的クロマトチャート

を図-3.4に示す。本実験は低圧逆浸透膜についてのみ行った。

表-3.3 高速液体クロマトグラフィーの運転方法

測定対象物	ポリエチレングリコール	陰イオン
分離モード	ゲルろ過	イオン交換
カラム	アサヒバックGS-320HQ	島津IC-A1
キャリアー	純水	0.5mMフタル酸(pH4.6)
流量	0.5mL/min	1.5mL/min
検出器	示差屈折計	間接紫外吸光260nm

表-3.4 塩類溶液の組成

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	43.9mg
NaNO <sub>2</sub>	98.6mg
KNO <sub>3</sub>	144.4mg
NaCl	49.5mg
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	77.0mg
H <sub>2</sub> O	1L

pH is adjusted at 7 by NaOH

### 3.4.4 バブルポイント溶媒透過法による細孔径の測定

Flat sheet 62のセルを用いてイソブタノールを圧入する方法について検討した。はじめに、膜をセルにセットし、純水を透過させる。次に、イソブタノール、メタノール、純水からなる混合溶媒を圧入する。なお、この溶媒に含まれる水は、溶解度ちょうどに設定されているため、この溶媒と水は混和しない。徐々に昇圧し、膜を透過する流量を透過側につけたメスピペットで読み取る。このとき、細孔が貫通していく模式図を図-3.5に示す。水に満たされていた細孔径  $d_p$  の孔が有機溶媒によって貫通する場合に必要な圧力  $\Delta P$  は、次式で与えられる。

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos\theta}{d_p} \quad \dots\dots(3.1)$$

ただし、 $\gamma$  は、界面張力、 $\theta$  は、溶媒/水の膜面での接触角である。Capannelliら (1983)は、完全濡れを仮定して  $\theta=0$  と置いている。この式と(3.2)式とから細孔径分布が求まる。

$$v = \frac{\Delta P d_p^2}{32\eta \Delta z} \quad \dots\dots(3.2)$$

ただし、 $v$  は細孔内流速、 $\eta$  は、粘性係数、 $\Delta z$  は、スキン層厚さである。

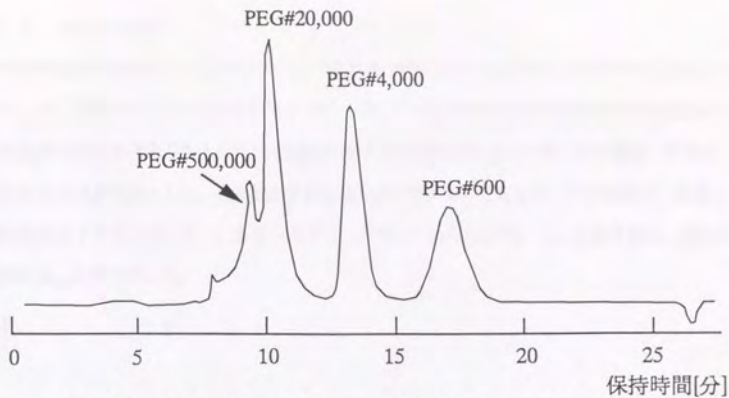


図-3.3 ポリエチレングリコール測定時のクロマトグラム

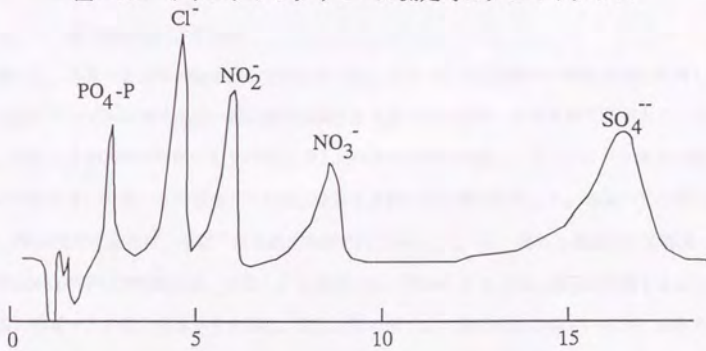


図-3.4 陰イオン測定時のクロマトグラム

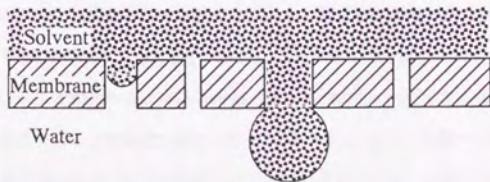


図-3.5 バブルポイント-溶媒透過法の原理。  
大きな細孔が最初に溶媒によって貫通する。

### 3. 4. 5 膜抵抗の測定

膜の水透過性能試験を行った。NTU-3030, NTU-2020, IRIS-3065, IRIS-3038, IRIS-3026は、純水で測定を行った。NTR-7410, NTR-7250, NTR-729HF, NTR-759HRの各膜は複合塩類溶液の透過性能で評価した透水性能を水透過性能とした。その他の膜は、PEG#500,000を含まないPEG溶液で評価した透水性能を水透過性能とした。複合塩類溶液およびPEG#500,000を含まないPEG溶液は、膜面にゲル層を形成せず透過フラックスに影響を与えないと考えられたため用いた。透水性能は、膜自身のろ過抵抗 $R_m$ の形で表した。

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta J_v} \quad \dots\dots(3.3)$$

### 3. 5 実験結果と考察

#### 3. 5. 1 電子顕微鏡による観察

写真-1, 写真-2にNuclepore膜の表面を示した。シリンダー状の均一な細孔が膜を貫通している。細孔はランダムに開くため一部の細孔は隣接する細孔とつながっており細孔径が大きくなっている。写真-3 (HAWP), 写真-4 (VSWP)に示したCellulose Acetate膜は、ネットワーク構造の膜であることがわかる。写真-6～写真-8には、限外ろ過膜の表面構造を示した。写真-2に示したように、50nm程度の細孔は、本電子顕微鏡で観察可能であることから、限外ろ過膜のうち写真-6のIRIS-3065 (PVF40,000)膜には、少なくとも表面には、50nmよりも大きい細孔が存在するように見える。写真-5の膜と写真-6の膜は、同じ材質の膜であり表面構造は似ているが、公称の分画性能に対応して写真-5の膜の方が粗い構造をしている。一方、IRIS-3038 (PAN20,000)膜には、明確な細孔構造が確認されなかった(写真-7)。セラミック膜の表面では、写真-8に示すように、200nm程度の粒子が焼結されていることがわかる。

膜の断面構造については、均質膜と非対称膜とは大きく異なる。写真-10に非対称膜の典型例として、IRIS-3065 (PVF40,000)膜の写真を示す。分離に寄与するスキン層とそれを支持する多孔質層とから膜ができていくことがわかる。IRIS-3038膜では、やはり1 $\mu$ m以下のスキン層の下部には、限外ろ過膜の典型的構造である指型構造が認められる(写真-9)。また、写真-11に、セラミック膜の構造を示すが、粒子径の異なる粒子を積層させて非対称膜ができていく様子がよくわかる。このような非対称構造によって分離性能を維持しつつ膜のろ過抵抗を小さくしているものと考えられる。写真-12にCP10-1010膜の様子を示す。限外ろ過膜的な指型構造はみられない。写真-13は、NTU-OZK膜である。球状の空隙があることがわかる。



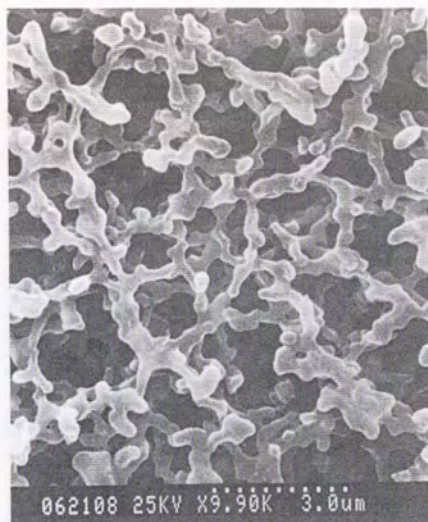
NP 5 μm

写真-1 Nuclepore 5 μm膜の表面



NP 0.05 μm

写真-2 Nuclepore 0.05 μm膜の表面



CA 0.45 μm

写真-3 Cellulose Acetate 0.45 μm膜の表面



CA 0.025

写真-4 Cellulose Acetate 0.025 μm膜の表面



062112 25KV X25.0K 1.20 μm

IRIS-3065, 0.1 μm

写真-5 IRIS-3065, PVF0.1 μm膜の表面



062118 25KV X20.0K 1.50 μm

IRIS-3065, 40,000

写真-6 IRIS-3065, PVF40,000膜の表面





IRIS-3038

写真-7 IRIS-3038, PAN20,000膜の表面



Ceram 50,000

写真-8 Ceramic, 50,000膜の表面

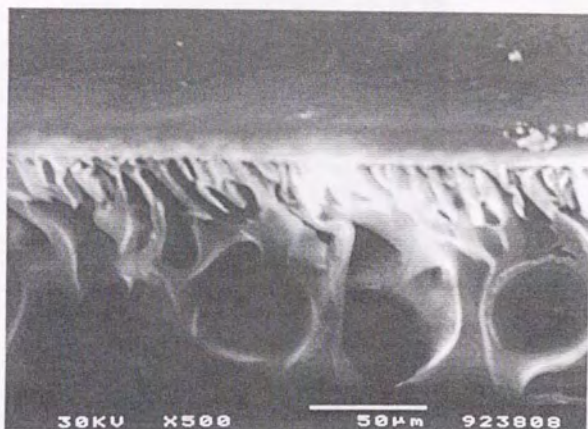


写真-9 IRIS-3038, PAN20,000膜の断面

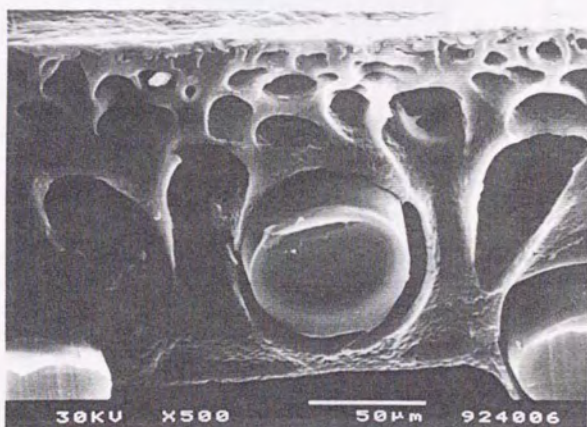
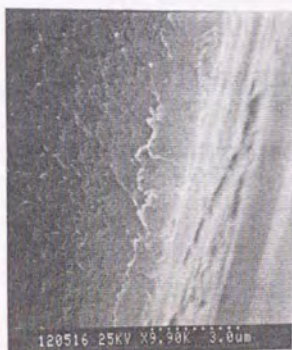
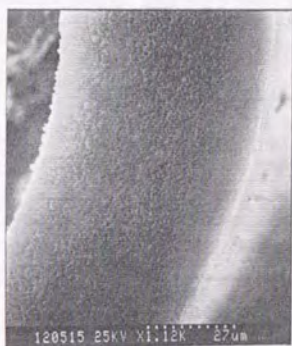
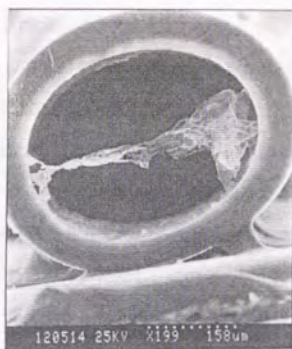


写真-10 IRIS-3065, PVF40,000膜の断面



低倍率  
↑  
↓  
高倍率

写真-11 Ceramic, 50,000膜の断面



低倍率  
↑  
↓  
高倍率

低倍率  
↑  
↓  
高倍率

写真-1 2 CP10-1010膜の断面

写真-1 3 NTU-OZK膜の断面

### 3. 5. 2 分画分子量試験および膜抵抗の測定

分子量#500,000のポリエチレングリコールの共存が他の阻止性能へ与える影響について調べた。図-3.6にPEG#500,000を含まない溶液で実験を開始し、途中でPEG#500,000を添加した場合のPEG#20,000の阻止率の変化を示した。この図の例はNTU-3030(PS20,000)膜についてのものであるが、阻止率は、PEG#500,000の添加によって急激に上昇した。この間フラックスの変化はほとんど無かったので、この変化は、物質輸送による変化ではなく膜面で濃縮されたPEG#500,000がPEG#20,000を阻止しているためであると考えられた。同様の現象は、表-3.5に示すように他の膜でも認められた。ただし、この場合は、PEG#500,000の添加によって、フラックスも減少しているため、単にフラックス減少による濃度分極の緩和によって阻止率が上昇したのか、PEG#500,000が溶質阻止性のゲル層を生じた為なのかは明かではない。しかし、PEG#500,000の添加がフラックス値に影響を与えずに阻止率を上昇させているNTU-3030(PS20,000)膜のような例もあるので、PEG#500,000の添加は、膜のキャラクタリゼーション法として適当ではないと判断した。

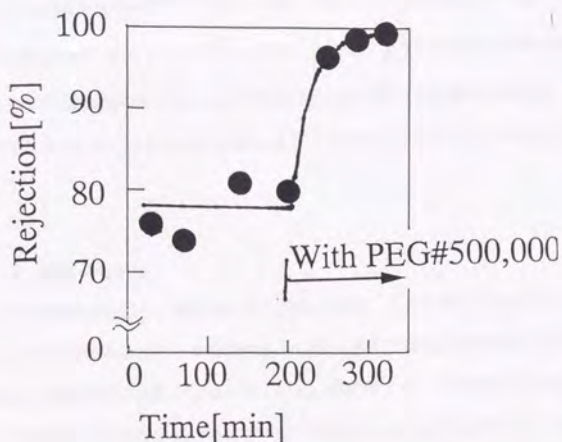


図-3.6 NTU-3030膜でのPEG#500,000添加によるPEG#20,000の阻止率の変化

表-3.5 PEG#500,000の添加のPEG#20,000阻止率への影響

Type of Membrane	添加なし		添加あり	
	%Rejection PEG#20,000	Flux [m/s]	%Rejection PEG#20,000	Flux [m/s]
IRIS-3038(PAN20,000)	21	$2.5 \times 10^{-5}$	60.5	$1.2 \times 10^{-5}$
IRIS-3026(SPS20,000)	95	$0.37 \times 10^{-5}$	98	$0.37 \times 10^{-5}$
IRIS-3065(PVF40,000)	19	$2.9 \times 10^{-5}$	87	$1.1 \times 10^{-5}$

PEG#500,000を含まない形でPEG#20,000, PEG#4,000, PEG#600の阻止率を測定した結果を表-3.6に示す。また、同表には、水透過性能試験から求めた膜抵抗も示した。分画分子量20,000程度の膜でもPEG#20,000の阻止率が低い膜がある。しかし、濃度分極の影響を加味して真の阻止率で評価すれば、公称の分画分子量は概ね正しいものと考えられる。例えば、IRIS-3038(PAN20,000)膜の見かけのPEG#20,000阻止率は21%であるが、6章で示すように真の阻止率では88%程度と計算される。このように評価時のフラックスが $10^{-5}$ m/sを超える膜は、濃度分極の影響が特に激しいと考えられる。ただし、PEG#20,000のような高分子物質の真の阻止率への換算法は高フラックス膜では不確かさをかなり含むため、恣意的換算を避けるという意味で本章では見かけの阻止率を用いて評価を行った。

### 3. 5. 3 脱塩率の測定

表-3.7に実験結果を示す。塩化物イオンの阻止率は、公称の値よりも小さかった。公称値は1.5MPaでの測定値であるため、本実験のような低圧運転では阻止率が減少したためと考えられる。この現象は、逆浸透膜では広く認められている。他の陰イオンの測定結果も同表に示したが、リン酸態リンや硫酸イオンの阻止率は塩化物イオンの阻止率よりもかなり大きく、低圧逆浸透膜の荷電膜としての物質輸送特性が現れていると考えられる。

### 3. 5. 4 バブルポイント-溶媒透過法による細孔径の測定

図-3.7は、IRIS-3038(PAN20,000)膜について種々の溶媒を圧入した場合の溶媒フラックスを示す。圧入する溶媒としてメタノールを含まない溶媒( $\gamma=1.7 \times 10^{-3}$ Pa·m)を用いたケースでは、290kPa付近で多くの細孔が開通した。290kPaは、 $\theta=0$ の場合(3.1)式により細孔径23nmに対応する。

表-3.6 ポリエチレングリコール阻止率の測定結果  
と膜の抵抗値の測定結果

Name	Nominal cutoff	Rm [ $\times 10^{-12} \text{m}^{-1}$ ]	PEG #20,000	PEG #4,000	PEG #600	Flux [ $\times 10^{-5} \text{m/s}$ ]
IRIS-3065	100nm	0.05	0%	0%	0%	13
Nuclepore	50nm	7.3				
Al-AO	37nm	9.1				
VSWP	25nm	14	4.8%	0%	0%	0.17
Anopore	20nm		0%	0%	0%	
Al-AO	16nm	91	50%	27%		0.13
Nuclepore	15nm	100	44%	23%		0.18
CP10-1010	10nm	4.0	0%	0%	0%	0.81
TS-1000	1,000,000MW	0.39	0%	0%	0%	28
UK-200	200,000MW	0.88				
IRIS-3065	200,000MW	0.057				
Cefilt	50,000MW	3.1	14%	1%	0%	1.6
USY-5	50,000MW		0%	0%	0%	8
IRIS-3065	40,000MW	0.48	19%	11%	6%	2.9
NTU-OZK	30,000MW	4.5	48%	0%	0%	
IRIS-3038	20,000MW	0.41	21%	5.5%	2%	2.5
IRIS-3026	20,000MW	3.0	95%	63%	14%	0.37
NTU-3030	20,000MW	1.4	75%	26%	0%	0.52
NTU-2020	20,000MW	3.8	61%	17%	0%	0.66
Cefilt	20,000MW	6.7	88%	49%	4.4%	0.72
UP-20	20,000MW	3.8	0%	0%	0%	2.9
UK-10	10,000MW	11	49%	36%	2%	1.1
USY-1	10,000MW		0%	0%	0%	2
NTR-7410	20%Desalin.	16	74%	62%	24%	2.0
NTR-7250	65%Desalin.	68	>99%	98%	99.2%	0.89
NTR-729HF	93%Desalin.	94	>99%	98%	99.8%	0.46
NTR-759HR	99%Desalin.	140	>99%	>99%	99.9%	0.22

表-3.7 塩類の阻止率の測定結果

	PQ <sub>4</sub> -P	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Flux [ $\times 10^{-5} \text{m/s}$ ]
NTR-7410	30%	0%	0%	0%	48%	6.2
NTR-7250	99%	58%	37%	32%	98%	0.83
NTR-729HF	99%	84%	70%	76%	96%	0.52
NTR-759HR	99%	97%	92%	95%	99%	0.36

同様の方法をIRIS-3065(PVF40,000)膜に適用した結果、イソブタノール溶液ではバブルポイントが0で細孔径を測定できなかった。IRIS-3026(PS20,000)膜では、イソブタノールに対してバブルポイントが120kPaと測定された。IRIS-3026膜のイソブタノールによるバブルポイントは、IRIS-3038膜の半分以下となるが、ポリエチレングリコールの分画特性から言えば、IRIS-3026膜の方がタイトな膜であり、バブルポイント法の測定結果には疑問が残る。このように本方法による細孔径の推定にはCapanelliら(1983)の方法だけでは不十分で、少なくとも接触角の測定が必要である。

次に、バブルポイント以上の昇圧による細孔径分布の測定を試みた。IRIS-3026膜では、イソブタノールで膜が膨潤しバブルポイント以上の圧力で急速にフラックスが増加し細孔径分布の測定ができなかった。IRIS-3038(PAN20,000)膜では、使用したセルの制約から、メタノールを含まないケースのみでは、圧力にフラックスが比例する領域まで圧力を上げることができなかった。メタノールを添加し界面張力を下げたケースでの溶媒フラックスの立ち上がりの幅から細孔径分布の幅を求めることにした。図-3.7に示したイソブタノール100に対して、メタノールを17加えた溶媒を用いたケースでは、90kPa以上で、圧力とフラックスは比例した。つまり、60kPaから90kPaの範囲で細孔が開通していることから、膜細孔面積ベースでの対数正規分布にフィッティングの結果、幾何標準偏差は、 $\sigma=0.1$ でこれが供試膜の細孔径分布となった。この値は接触角の影響を受けない。 $\sigma=0.1$ は、有機膜としては極めて細孔径分布の狭い膜であると考えられる。

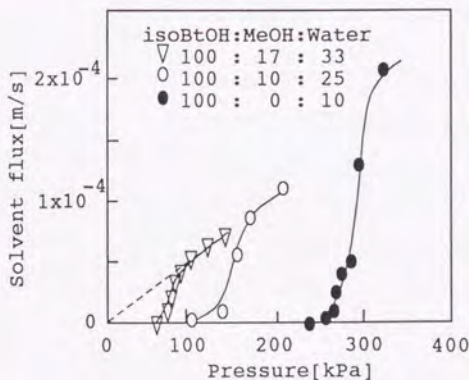


図-3.7 溶媒フラックスの変化



### 3. 6 結論

水処理で広く用いられている膜、ウイルス阻止を考える上で特徴的の性質を示すと考えられる膜から27種類の精密ろ過膜、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜を選定した。それらの膜について、電子顕微鏡による観察、ポリエチレングリコールによる分画分子量試験、脱塩率試験、バブルポイント溶媒溶媒透過法による膜細孔径の測定実験を行った。

## 第4章 膜のウイルス阻止性能の評価と阻止率に影響する因子

### 4. 1 目的

膜によるウイルスの阻止については、限外ろ過膜でもリークしたとする研究[(Sorber, 1972), (田中, 1987), (西村ら, 1994), (平田, 1994)]と精密ろ過膜でも完全に阻止できたとする研究[(Jacangelo *et al.*, 1991), (中野ら, 1994)]がある。また、Kolegaら(1991)の研究のように、2次処理水を原水として、原水中に含まれるウイルスを測定している場合には、阻止が完全であったと報告しても、測定上の感度の問題からどのレベルの100%、つまり、99%以上であったのか99.99%以上であったのかが明かではないし、膜の目詰まりやウイルスの凝集の影響で膜自身の性能よりも阻止率が高く評価されている場合もあると考えられる。いずれにしても多くの膜を多くの条件で研究した結果ではないので、一般的な結論を与える報告ではないといえる。

そこで、本章では、懸濁質を含まずウイルスをリークしやすい条件で多くの種類の膜のウイルス阻止性能を測定した。また、水処理での応用を考えた場合、懸濁質の存在がウイルス阻止率に大きな影響を与えると考えられるが、懸濁質の影響について定量的に評価した例はほとんどない。そこで、懸濁物質の影響を中心に阻止率に影響を与える因子についても実験的に検討した。

### 4. 2 実験方法

#### 4. 2. 1 実験に用いたウイルスとウイルスの定量

実験には、3種類の大腸菌ファージQ $\beta$ , MS2, T4を既知のウイルスとして用いた。Q $\beta$ とMS2は、共にF特異RNAファージに属し直径23nmの正20面体の形状を持つ(Hull *et al.*, 1989)が、電気的性質は異なる(Overby *et al.*, 1966)。等電点pIは、3.9(MS2), 5.3(Q $\beta$ )である。Q $\beta$ , MS2は、ウイルスの中では最も小型の部類に属するため、膜処理効果を推定するには、安全側の評価となると考えられる。また、大型の大腸菌ファージとしてT4を用いた。T4は、DNAファージであって、尾部を除くと頭部は95nm $\times$ 65nmの大きさを持つ(Hull *et al.*, 1989)。以下、本論文では、T4の大きさを80nmとして扱う。また、別に、多摩川の河川水から単離した大腸菌ファージ(U1, U2と名付けた)も実験に用いた。図-4.1に本実験で用いたウイルスの概形を示す。

ウイルス濃度は、U1, Q $\beta$ , MS2は *Escherichia coli* K12 A/ $\lambda$  (F<sup>+</sup>)を宿主菌として、U2は、*E. coli* C、T4は、*E. coli* Bを宿主菌として二層寒天法(Ketratanakul *et al.*, 1989)によって定量した。U1, U2, Q $\beta$ を同時に、また、T4, Q $\beta$ を同時に添加して、阻止率を測定する実験を行ったが、その場合のそれぞれの阻止率は、以下の方法によって測定した。U1は、*E. coli* Cに感染せず、U2は、*E. coli* K12に感染しないためU2は他のファージと区別して測定した。Q $\beta$ は、

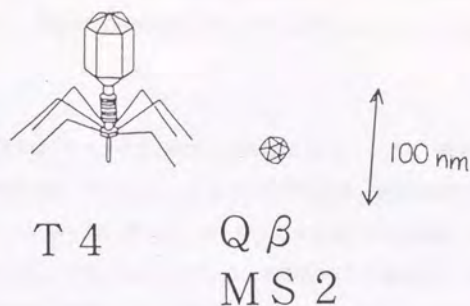


図-4.1 本研究で用いたバクテリオファージ

Q $\beta$ , MS 2, T 4.

Ribonuclease感受性があるため、培養プレートに200  $\mu$ g/plateのRibonucleaseを添加することによって、添加しない場合との差からU 1, Q $\beta$ を分離定量した。また、T4は*E. coli* K12にも感染することができるが、Q $\beta$ は、*E. coli* Bには、感染できないので、*E. coli* K12と*E. coli* Bとを宿主菌として測定することにより、T 4とQ $\beta$ を分離定量した。MS 2とQ $\beta$ は、宿主菌の使い分けではなく、Q $\beta$ の阻止率測定後、実験装置を洗浄し、MS 2の阻止率を測定し、再度、実験装置の洗浄の後、Q $\beta$ の阻止率を測定し、それぞれの阻止率を求めた。モジュールの洗浄状態は、ウイルス透過実験開始前に透過液中のウイルス濃度を測ることによって確認した。なお、一部の実験では、Q $\beta$ とMS 2の分離定量をMS 2が*E. coli* K12(C15)株に感染しない性質を用いて宿主菌の使い分けを利用して行った。実験に用いたウイルスの宿主範囲およびRibonuclease感受性を表-4.1に示した。

表-4.1 本実験で用いたウイルスの宿主範囲 (○がプラークを形成する)

	<i>E. coli</i> C	<i>E. coli</i> B	Ribonuclease		
			<i>E. coli</i> K12 A/ $\lambda$ (F+)	<i>E. coli</i> K12 (C15)	<i>E. coli</i> K12 A/ $\lambda$ (F+)
Q $\beta$	×	×	○	○	×
MS 2	×	×	○	×	×
T 4	未試験	○	○	○	○
U 1	×	×	○	未試験	○
U 2	○	×	×	未試験	×

懸濁物質を含むサンプルのバルク濃度は、3%ビーフエキス(pH=9)中で希釈攪拌し0.45 μmのフィルターでろ過したろ液について測定した。この操作では、吸着態フェージと遊離態フェージの和が測定されると考えられる。透過液は懸濁物を含まないので前処理なしでフェージ濃度の測定をした。

#### 4. 2. 2 分散媒

懸濁液を含まない実験では、ウイルスを分散させる分散媒として1 mMリン酸緩衝液、7 mMリン酸緩衝液(pH=7)、複合塩溶液、ポリエチレングリコール(PEG)溶液、液体培地の5種類のうちのいずれかの溶液をもちいた。表-4.2、表-4.3、表-4.4に液体培地、複合塩溶液、ポリエチレングリコール溶液の組成を示した。その分散媒に、ウイルス懸濁液を1/1000量溶かして実験に供した。ウイルス懸濁液は、液体培地に懸濁した形で調製されているので、培地成分が僅かに実験系に混入することになる。

pHの影響を調べた実験では、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ と $\text{K}_2\text{HPO}_4$ の合計が0.1g/Lとなるように両者の比率を変えた溶液にウイルスを懸濁させて実験を行った。

また、懸濁物を含む分散媒として、活性汚泥懸濁液、多摩川上流部の河川水(River Water 1)、多摩川下流部の河川水(River Water 2)、三郎池の水(Pond Water)、綜研化学製のポリメチルメタクリレート粒子(粒子径は、0.15 μm、0.8 μmの2種で1g/Lで使用)を用いた。表-4.5に河川水、池の水の水質を示した。また、懸濁物を含まない条件(1mMリン酸緩衝液または液体培地)で実験を行い実験途中にポリメチルメタクリレート粒子(粒子径は、0.15 μm、0.8 μmの2種で1g/Lで使用)または、卵アルブミン(0.5g/Lで使用)を添加する実験も行った。

表-4.2 液体培地の組成

Poly peptone	10g
Yeast Extract	5g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.05g
NaCl	5g
Glucose	1.5g
Water	1L

pH is adjusted at 7 by NaOH

表-4.3 ポリエチレングリコール  
溶液の組成

Polyethylene glycol #600	0.5g
Polyethylene glycol #4,000	0.5g
Polyethylene glycol #20,000	0.5g
1mM Phosphate buffer	1L

表-4.4 複合塩類溶液の組成

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	43.9mg
NaNO <sub>2</sub>	98.6mg
KNO <sub>3</sub>	144.4mg
NaCl	49.5mg
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	77.0mg
Water	1L

pH is adjusted at 7 by NaOH

表-4.5 本実験で用いた河川水  
および池の水の水質

	SS	CODcr
	(mg/L)	(mg/L)
River water 1	1	9.9
River water 2	14	24
Pond water	21	30-63

#### 4. 2. 3 解析方法

ウイルスの阻止率を表す指標として対数阻止係数Φを以下のように定義する(真鍋,1993)。

$$\Phi = \log_{10} \frac{C_b}{C_p} \quad \dots\dots(4.1)$$

たとえば、Φ=2は、99%の阻止率に対応する。ウイルス濃度の測定限界は、1~10PFU/mLである。よって阻止率の測定限界は、C<sub>b</sub>に依存する。ウイルス溶液を1000倍に分散媒で希釈して実験に供した場合、10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup>PFU/mLのバルク濃度で実験することになる。Qβ, U1, MS2では、Φ=7~8が阻止率の測定限界となる。T4, U2では、培養液中のウイルス濃度をQβ程度に高くすることができなかったため、Φ=5~7が測定限界であった。

ウイルス濃度については、実験中にそのバルク濃度が減少することがあった。これは、実験中のウイルス粒子の循環ポンプによる破砕または、配管等への吸着が原因と考えられる。ウイルス濃度減少係数K<sub>d</sub>を次式で定義した。

$$K_d = \frac{1}{t_0} \log_{10} \frac{C_b(t=0)}{C_b(t=t_0)} \quad \dots\dots(4.2)$$

#### 4. 3 実験結果と考察

##### 4. 3. 1 各膜によるQβファージの阻止率

図-4.2に、各膜によるQβの対数阻止係数の範囲を示す。この図の結果は、リン酸緩衝液、液体培地、ポリエチレングリコール水溶液、塩類溶液を分散媒として用いた結果がすべて記入されている。これらの水溶液は、膜面に溶質阻止性のゲル層を形成せず、ウイルス阻止率に分散媒の影響は見られなかったため区別して記していない。

精密ろ過膜では、細孔径20nm付近を境に阻止率の高低が極めて対照的に分かれた。VSWPは、セ

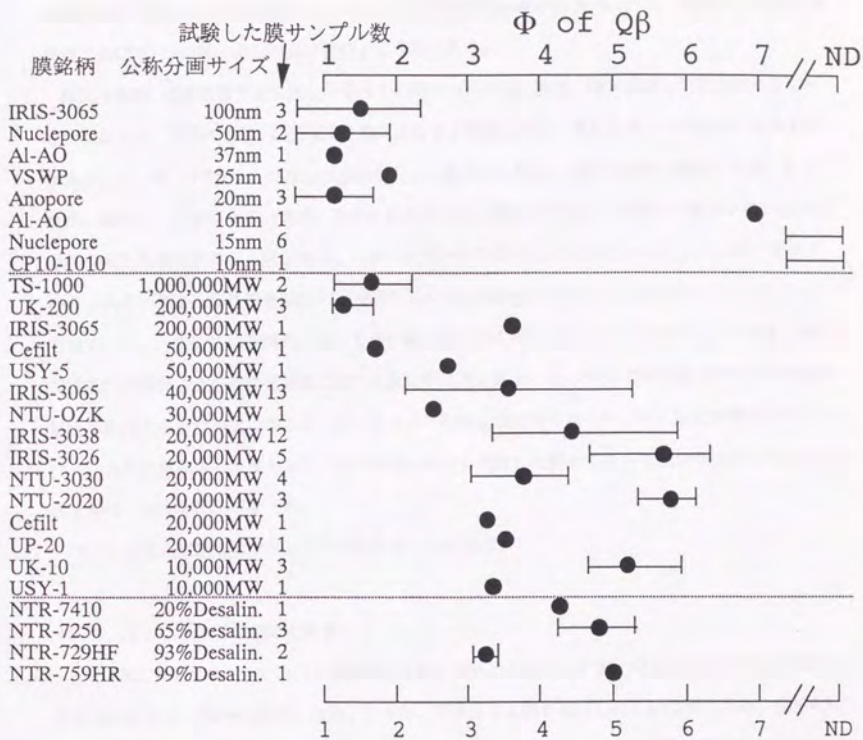


図-4.2 各膜による $Q\beta$ の対数阻止係数

ルロースアセテートの膜で対数阻止係数が約2で平田ら(1994)の報告とほぼ同じ値であった。Al-AO 16nm, Nuclepore 15nm, CP10-1010では、対数阻止係数は6.9以上できわめて高くなった。特にCP10-1010では、実験期間中に1個のファージを検出したただけであった。公称10nmの精密ろ過中空糸膜を用いてウイルスを完全に阻止したとする研究結果[(Jacangelo et al., 1991), (中野ら, 1994)]を本研究でのCP10-1010膜による結果は支持するものである。

限外ろ過膜、逆浸透膜では供試したすべての膜サンプルで、膜は、Qβに対して完全なバリアーではなかった。限外ろ過膜、低圧逆浸透膜によるQβの阻止率は、Φとして3~6の範囲にあるものが多かった。図-4.2では、公称の分画径が大きい膜ほど上段に、分画の小さい膜ほど下段に並べたが、確かに、分画の大きい膜は、Qβの阻止率が低い傾向があるが、分画分子量の小さい限外ろ過膜や低圧逆浸透膜のQβ阻止率は、対数阻止係数Φで6以上にはならなかった。ホルダータイプのディスポーザブル限外ろ過膜(USY)やNTU-OZK中空糸膜も他の限外ろ過膜同様ウイルスをリークさせていた。一般的には有機膜に比べて狭い細孔径分布を持つとされているセラミック膜は、他の同程度の分画分子量を持つ有機膜に比べて阻止率は逆に低かった。NTR-729HFは、NTR-7250の塩の阻止率を向上させた製品であるが、逆にウイルスの阻止率は低くなった。10片以上の膜片についてウイルス阻止実験をした膜もあり、同じ種類の膜でも試験した膜片によって阻止率はばらついたが、阻止率は一定の範囲に収まった。

ウイルス阻止実験でのフラックスの値を表-4.6に示す。

#### 4. 3. 2 ウイルスの種類の影響

図-4.3にT4ウイルスについて対数阻止係数を測定した結果を示す。Qβの大きさ23nmに比べ、T4の大きさは、80nmと大きいため、T4は、Qβよりも膜を通過しにくいはずである。図-4.3の結果もNTR-729HFを除いて、T4の方がQβよりも阻止率が高いが、NTU-3030(PS20,000)、IRIS-3065(PVF40,000)の膜は、T4とQβの阻止率の差が小さかった。T4のように大きいウイルスの阻止率とQβのような小型ウイルスの阻止率が同一となる現象は一部の限外ろ過膜、逆浸透膜に特徴的にみられる性質であり、サイズによる分画が明瞭にみられる精密ろ過膜とは異なった阻止率の挙動であるといえる。一方、セラミック膜、陽極酸化膜、中空糸膜、いくつかの低圧逆浸透膜では、T4の漏れが検出されなかった。IRIS-3065(PVF0.1μm)の膜では、公称孔径に対応してQβの阻止率は低く、T4の阻止率は高かった。Nuclepore 50nmの膜では、T4の対数阻止係数は、3以下であり、T4の大きさからすると小さい阻止率であった。3章でのNuclepore膜の電子顕微鏡写真から推定されるように本膜は2つの細孔が連続して大きな細孔となる可能性がありそこをT4が通過してきたものと考えられる。

表-4.6 ウイルス阻止実験での各膜のフラックスの大きさ

Name	Nominal cutoff	Flux [ $\times 10^{-5}$ m/s]
IRIS-3065	100nm	17
Nuclepore	50nm	1.5-2.4
Al-AO	37nm	1.2
VSWP	25nm	0.803
Anopore	20nm	10
Al-AO	16nm	0.12
Nuclepore	15nm	0.067-0.22
CP10-1010	10nm	0.22-0.81
TS-1000	1,000,000MW	28
UK-200	200,000MW	4.4-25
IRIS-3065	200,000MW	6
Cefilt	50,000MW	1.4
USY-5	50,000MW	8
IRIS-3065	40,000MW	1.9-3.0
NTU-OZK	30,000MW	0.4
IRIS-3038	20,000MW	2.4-3.0
IRIS-3026	20,000MW	0.83-1.1
NTU-3030	20,000MW	1.3-2.9
NTU-2020	20,000MW	0.66-0.91
Cefilt	20,000MW	0.65
UP-20	20,000MW	2.9
UK-10	10,000MW	0.98-1.1
USY-1	10,000MW	2
NTR-7410	20%Desalin.	2.1
NTR-7250	65%Desalin.	0.78-0.83
NTR-729HF	93%Desalin.	0.54-0.62
NTR-759HR	99%Desalin.	0.38-0.39



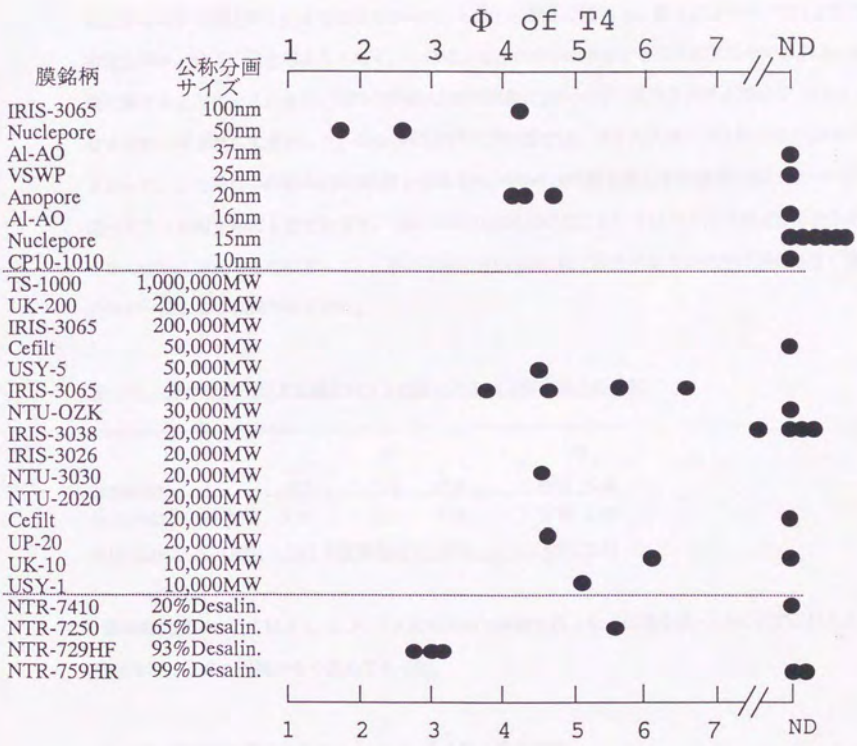


図-4.3 T4の各膜による対数阻止係数

Q $\beta$ , U1, U2を同時に添加した場合の阻止率とMS2の阻止率を表-4.7に示す。この実験は、IRIS-3065(PVF40,000)とIRIS-3038(PAN20,000)膜についてのみ行った。U1, U2の評価とMS2の評価は、別の膜片で試験したので、Q $\beta$ の阻止率は両実験で異なる。野生の大腸菌ファージの阻止率もQ $\beta$ の阻止率と大きな差はなかった。しかし、細かくみると、野生のファージU1, U2の阻止率は、Q $\beta$ の阻止率よりも高く、これは、Q $\beta$ が水中に存在するウイルスの中で小さい部類に属することによる。また、IRIS-3038(PAN20,000)膜においては、MS2の阻止率が $\Phi=5.0$ で、Q $\beta$ の阻止率よりも大きかった。IRIS-3065(PVF40,000)膜では、ウイルス種による阻止率の差は小さかった。このIRIS-3038(PAN20,000)膜とIRIS-3065(PVF40,000)膜の阻止率の傾向の違いは、すでに述べたT4の阻止率にも当てはまり、IRIS-3038(PAN20,000)膜においてはウイルスの種類の違いが阻止率の違いに直結するのに対して、IRIS-3065(PVF40,000)膜ではウイルスの種類に関わりなく阻止率が一定となる傾向がみられた。

表-4.7 野生のウイルス2種とMS2の阻止率のQ $\beta$ 阻止率との比較。

Membrane	$\Phi$			$\Phi$	
	U1	U2	Q $\beta$	MS2	Q $\beta$
IRIS-3065(PVF40,000)	3.37	3.80	3.31	3.74	3.87
IRIS-3038(PAN20,000)	5.05	測定限界以上	4.34	4.97	3.51

陽極酸化膜についてMS2, Q $\beta$ , T4の同時添加実験を行った。結果を表-4.8に示す。MS2の阻止率は、Q $\beta$ と同等かやや高めであった。

表-4.8 陽極酸化膜によるMS2, Q $\beta$ , T4阻止率の比較。

Membrane	$\Phi$		
	MS2	Q $\beta$	T4
Al-AO,37nm	1.59	1.19	測定限界以上
Al-AO,16nm	6.94	6.94	測定限界以上

#### 4. 3. 3 阻止率の時間変化

流通型モジュールでの実験の場合に標準実験条件であるろ過開始1時間後のウイルス阻止率だけではなくより細かく阻止率の変化を調べる実験を行った。

##### (1) 懸濁物を含まない系での実験

図-4.4, 図-4.5, 図-4.6にポリエチレングリコール溶液にQ $\beta$ を添加した場合のPEG#600とウ

ウイルスの実験開始初期における透過液濃度変化を示す。濃度は、実験開始30分後の濃度を1とした場合の相対濃度で示した。実験では、あらかじめ実験装置には、純水を満たしておいてあることから、実験開始時の透過液濃度は、0である。図では、流通型の各モジュール毎1例づつ代表的な場合の結果のみ示したが、他の膜を用いた場合もおおむね同様の結果となった。PEG#600は、実験開始から数分で濃度が立ち上がり、定常状態に達しているのに対し、Q $\beta$ 濃度は、定常になるのに長時間を要した。PEG#600は、膜細孔内および透過側集水路の物理的滞留時間に相当して透過してくると考えられるので、Q $\beta$ の透過のPEG#600に比べた遅れは、細孔部分での膜とQ $\beta$ との相互作用（主に吸着）によると考えられる。図-4.4に示したセラミック膜では吸着の影響が比較的小さいのでQ $\beta$ の透過率はPEG#600の透過率に有機膜に比べてよく追従している。このように吸着の影響があるため、緩衝液、塩溶液、ポリエチレングリコール液など懸濁物を含まない水にウイルスを添加した場合のウイルス阻止率は、実験開始初期に高くなった。

## (2) 懸濁質を含んだ場合の実験

活性汚泥、河川水、池の水などを分散媒とし、ウイルスを加える実験をIRIS-3065(PVF40,000)膜について行った。これらの懸濁物を含んだ水のろ過の場合、初期の阻止率は純水(リン酸緩衝液)ろ過時の阻止率よりも低いが、ろ過継続にともない阻止率は急激に上昇した(図-4.7)。河川水、環境水のろ過では、対数阻止係数で1~2、活性汚泥懸濁液のろ過では2以上、懸濁液を含まない系での実験よりも阻止率が上昇した。これは、初期には、河川水などに含まれる成分によって、ウイルスの吸着が阻害され阻止率は低い、やがて膜面への懸濁物の堆積によりウイルス阻止性のゲル層が生成し、ウイルスの阻止を行うためと考えられる。また、2種の河川水の間で比較すると、より汚濁の進んだ河川水で阻止率が大きくなった。これは、膜面にできる堆積層が汚濁の進んだ河川水の場合により厚く、緻密になるためと考えられる。

精密ろ過膜IRIS-3065(PVF0.1 $\mu$ m)の場合には、0.15 $\mu$ mのPMMA懸濁液をろ過するとフラックスは時間と共に減少した。しかし、この場合でもQ $\beta$ の阻止率は80~90%でPMMAの堆積による阻止率の急激な上昇はみられなかった(図-4.8)。一方、池の水のろ過では、PMMAのろ過の場合とフラックスの挙動は同じであったが、Q $\beta$ の阻止率は対数阻止係数で3.5以上に上昇した(図-4.9)。PMMA粒子のろ過と池の水のろ過とは、フラックスは同じであったので、濃度分極や膜内の輸送の条件はすべて同じになっているにもかかわらず、池の水の場合のみ阻止率の大幅な上昇をとまなっていることから池の水に含まれる何らかの溶解性成分が膜面にQ $\beta$ 阻止性のゲルを形成しているものと考えられる。一方、PMMA粒子の堆積層にはQ $\beta$ の阻止性がないことがわかった。

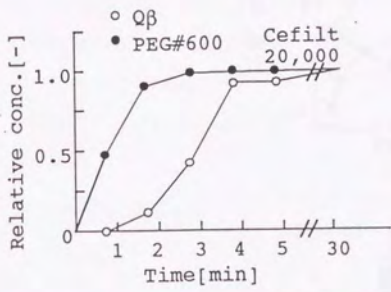


図-4.4 ろ過初期の透過率の変化  
膜：セラミック20,000

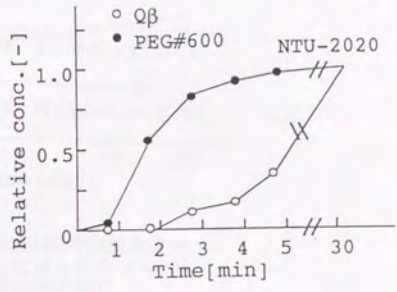


図-4.5 ろ過初期の透過率の変化  
膜：NTU-2020

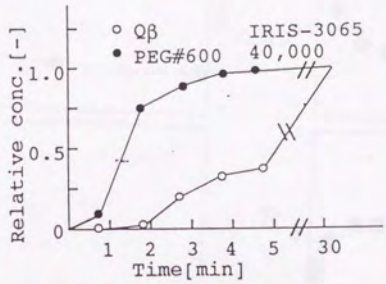


図-4.6 ろ過初期の透過率の変化  
膜：IRIS-3065(PVF40,000)

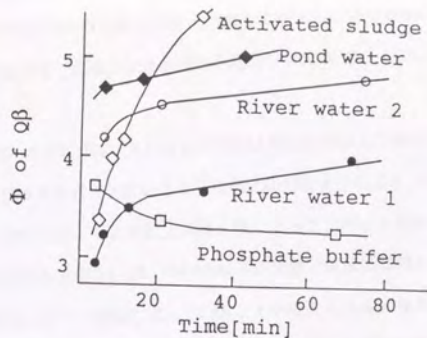


図-4.7 自然水、活性汚泥懸濁液をろ過した場合のウイルス阻止率の時間変化  
膜：IRIS-3065(PVF40,000)

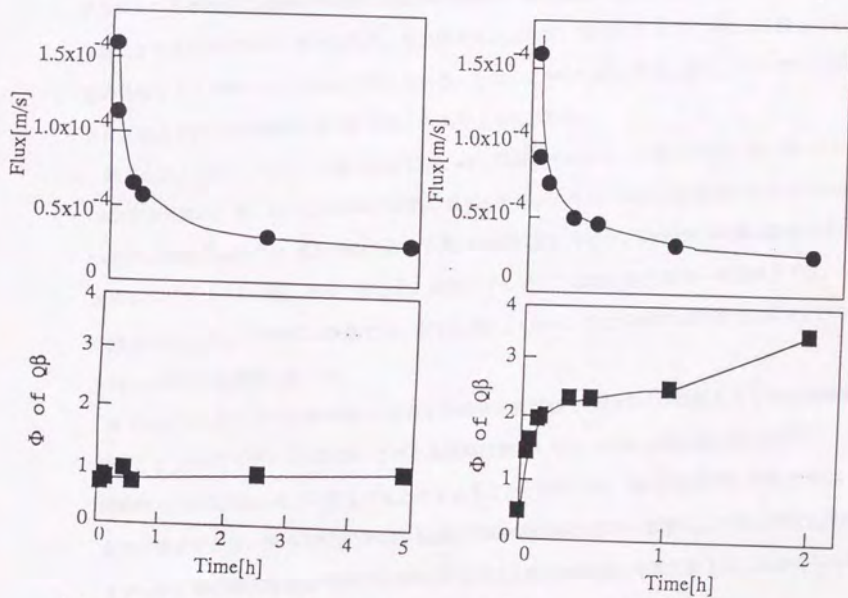


図-4.8 PMMA粒子(0.15 μm)ろ過時のウイルス阻止率、フラックスの変化  
膜：IRIS-3065(PVF0.1 μm)

図-4.9 池の水のろ過時のウイルス阻止率、フラックスの変化  
膜：IRIS-3065(PVF0.1 μm)

#### 4. 3. 4 粒子および高分子物質共存の影響

粒子性成分と溶解性成分の共存の阻止率の上昇への寄与を調べるためにPMMA粒子、卵アルブミン、PEG#500,000のろ過実験途中での添加試験をIRIS-3065(PVF40,000)膜とIRIS-3038(PAN20,000)膜について行った。

PMMA添加時の結果を図-4.10に示す。0.15  $\mu$ mのPMMA粒子を添加した場合には、 $Q\beta$ の阻止率は、上昇した。これは、 $Q\beta$ を透過させている大きな細孔の目詰まりによると考えられる。0.8  $\mu$ mのPMMA粒子を添加した場合には、 $Q\beta$ の阻止率は、膜によって上昇する場合と減少する場合があった。阻止率減少の理由は明かではないが、PMMA粒子が単層で膜面に堆積して膜表面が粗くなることによって $Q\beta$ が逆拡散しにくい状態になっていることが考えられる。1g/Lというかなり高濃度の粒子性懸濁質を加えても活性汚泥のろ過の際に観察されるような過開始数10分で対数阻止係数2以上の急激な阻止率上昇はみられなかった。

アルブミンを添加した場合には、阻止率は、添加直後急激に減少するがやがて上昇した(図-4.11)。アルブミンを添加した場合の一時的な阻止率の減少は、膜に吸着していた $Q\beta$ がアルブミンによって溶出されるためであると考えられる。溶出のメカニズムは、 $Q\beta$ とアルブミンによる膜上での共通の吸着サイトの奪い合いであると考えられる。しかし、やがて阻止率は上昇し、アルブミンが $Q\beta$ 阻止能力を持った堆積層を膜面に形成したものと考えられる。

卵アルブミンは、セラミック膜の場合には、特に顕著にダイナミック膜を形成した。図-4.12にCefilt20,000膜の、図-4.13にCefilt50,000膜のポリエチレングリコールの分画曲線の変化を示した。Cefilt20,000膜の場合には、見かけの分画分子量が4,000程度に下がり、Cefilt50,000膜の場合にもポリエチレングリコールの阻止率は上昇した。同時にアルブミン添加直前と添加一時間後とでは、 $Q\beta$ の阻止率が上昇し、Cefilt20,000膜では、 $\Phi$ で4.19から4.95へ、またCefilt50,000膜では $\Phi$ で2.79から4.34へと $Q\beta$ 阻止率が上昇した。

ポリエチレングリコール#500,000の共存が分画分子量試験でPEG#20,000の阻止率を高める効果を持つことを3章ですでに述べたが、このとき同時に測定した $Q\beta$ の阻止率を表-4.9に示す。PEG#500,000の共存は $Q\beta$ の阻止率も上昇させることがわかった。特にPEG#500,000を含まない場合での阻止率が低いIRIS-3065(PVF0.1  $\mu$ m)膜でPEG#500,000の添加の影響による阻止率の上昇が大きかった。他の膜の場合もPEG#500,000の共存で阻止率は対数阻止係数で約1以上大きくなった。

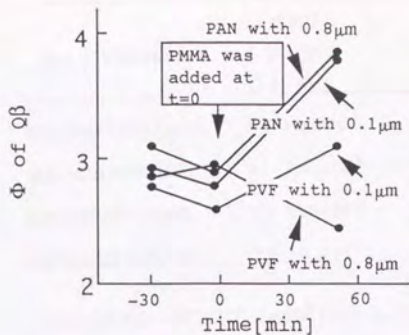


図-4.10 PMMA粒子添加時のウイルス阻止率の変化  
膜: IRIS-3065(PVF40,000)

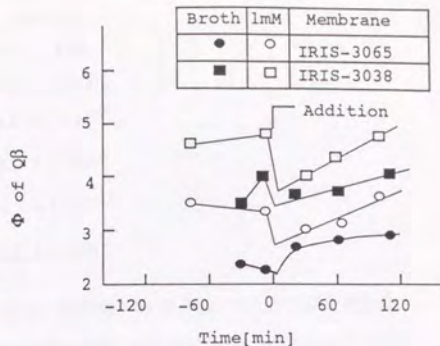


図-4.11 卵アルブミン添加時の阻止率の変化

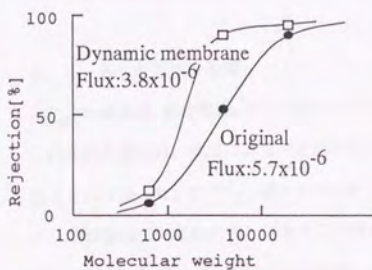


図-4.12 卵アルブミンによる分画特性の変化  
膜: Ceramic 20,000

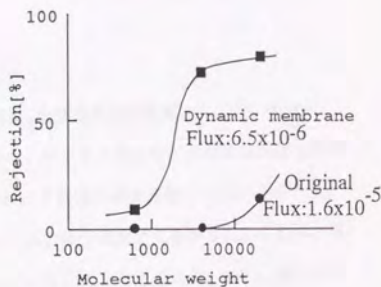


図-4.13 卵アルブミンによる分画特性の変化  
膜: Ceramic 50,000

表-4.9 PEG#500,000の添加によるQ $\beta$ 阻止率の変化

Type of Membrane	添加なし		添加あり	
	Q $\beta$	Flux [m/s]	Q $\beta$	Flux [m/s]
IRIS-3065(PVF0.1 $\mu$ m)	0.8	$13 \times 10^{-5}$	3.2	$1.2 \times 10^{-5}$
IRIS-3038(PAN20,000)	4.7	$2.5 \times 10^{-5}$	6.3	$1.2 \times 10^{-5}$
IRIS-3026(PS20,000)	5.7	$0.37 \times 10^{-5}$	6.7	$0.37 \times 10^{-5}$
IRIS-3065(PVF40,000)	2.9	$3.0 \times 10^{-5}$	3.8	$1.1 \times 10^{-5}$

以上の実験から卵アルブミンやポリエチレングリコール#500,000の共存は、ウイルス阻止率を高めることがわかった。しかし、活性汚泥上澄液中の有機物濃度よりも高濃度の0.5g/Lのアルブミンまたはポリエチレングリコール#500,000の共存でも阻止率の上昇は鈍く、IRIS-3065(PVF40,000)膜の対数阻止係数で1以上阻止率が上昇していないことを考えると、活性汚泥懸濁液のろ過の場合に生じる対数阻止係数で2以上の阻止率の上昇をこれらの水溶液のろ過が模擬しているとは言えなかった。活性汚泥や自然水のろ過の場合を考えると、それらに含まれる懸濁性成分に変形性があり、粒子の周りにポリマーが存在して粘性も有している。このような粒子が膜面に付着することが阻止率の上昇に大きく寄与していると考えられる。

#### 4. 3. 5 分散媒の影響

リン酸緩衝液、液体培地、ポリエチレングリコール水溶液、塩類溶液を分散媒として用いた場合、これらの水溶液は、膜面に溶質阻止性のゲル層を形成せず、ウイルス阻止率に分散媒の明確な影響は見られなかった。ただし、表-4.10に示したように、バルク濃度の減少速度には差がみられた。リン酸緩衝液での試験では、培地中での場合よりもウイルスの減少速度が大きかった。これは、培地中の何等かの成分が、ウイルスを吸着・破壊から守っているためと考えられる。また、表-4.10には、示さなかったが、河川水中でもウイルス減少速度はほぼ0であった。有機物濃度CODcr10mg/l程度の河川水(River Water 1)でもウイルスの減少がほとんど見られなかったことから、有機物だけがウイルスを保護しているわけではないことがわかった。



表-4.10 分散媒の種類がバルク側ウイルス濃度減少係数に与える影響

溶液環境	K <sub>d</sub> [hr <sup>-1</sup> ]			標準偏差	実験数
	最小	平均	最大		
Broth	0	0.007	0.041		9
7mM リン酸緩衝液	0.023	0.57	2.5	0.68	22
1mM リン酸緩衝液	0	0.12	0.39	0.09	34

#### 4. 3. 6 pH, 塩濃度の影響

図-4.14にIRIS-3038(PAN20,000)の膜のウイルス阻止率へのpHの影響を示した。最初pH=5の条件下では、阻止率は高かったが、pHを上昇させると阻止率は低くなった。再度、pHを低下させても阻止率は高くならなかった。図-4.15にIRIS-3065(PVF40,000)について同様の実験を行った結果を示す。低pHの場合の阻止率の著しい上昇はなかった。IRIS-3038(PAN20,000)膜の方がIRIS-3065(PVF40,000)膜よりもpHの影響が大きい原因としては、IRIS-3038(PAN20,000)膜の方がIRIS-3065(PVF40,000)膜よりもウイルスの透過に効いている細孔径が小さく、膜とウイルスとの相互作用が大きいためであると考えられる。

塩濃度を変えた実験の結果を表-4.11に示す。IRIS-3065(PVF0.1 μm)膜では、0.2%の食塩を含んだ分散媒での阻止率は、対数阻止係数で2.2大きくなった。これは、ウイルスの膜への吸着のため膜細孔内でウイルスが除去されたためであると考えられる。IRIS-3038(PAN20,000)膜では、0.5%程度の食塩濃度まで阻止率への塩濃度の影響はなかった。1%以上の濃度では、バルク側ウイルス濃度の減少がみられ膜へのウイルスの吸着が生じたものと思われる。

表-4.11 塩濃度のQβの対数阻止係数への影響

膜	塩濃度	Φ			
		0%	0.2%	0.5%	1%
IRIS-3065(PVF0.1 μm)		2.3	4.5		
IRIS-3038(PAN20,000)		3.1	3.2	3.1	4.0

#### 4. 3. 7 膜の繰り返し使用の影響

IRIS-3065 (PVF40,000)膜を繰り返し使用した場合の阻止率の変化を図-4.16に示す。1枚の膜で15回のろ過実験を行った。そのうち、何回かは河川水、活性汚泥をろ過した。1回の膜の使用時間は4時間程度であるので、RUN No. 15までの実験での総運転時間は60時間程度になる。河川水や活性汚泥をろ過した場合には、膜をモジュールから取り出し、表面を指で洗浄し再度モジュールに装着

した。河川水(RUN No. 2, No. 3)や、活性汚泥(RUN No. 12, No.13)をろ過した場合に阻止率が高くなっているが、それを除いて阻止率は、RUN No.の増加とともに漸減傾向にある。この理由としては、繰り返し使用により、膜に傷がついたためや、膜の汚れによりウイルスが吸着できなくなり透過側へ多くのウイルスが漏出したためと考えられる。

#### 4. 3. 8 間欠ろ過の影響

循環ポンプを一時(約5分)止めた場合のウイルス透過率の変化を図-4.17に示す。NTU-3030(PS20,000)膜の場合もIRIS-3065(PVF40,000)膜の場合も、一旦、加圧状態から開放することによって再加圧時の阻止率は、一時的に大きく低下した。平膜では、圧力を開放すると膜がモジュールから浮き上がりシールが不完全になるためとも考えられるが、管状膜であるNTU-3030(PS20,000)でも同様の現象が観察された。よって、圧力の開放によって、膜内部に捕捉されたウイルス粒子が透過側へ漏出してくるためにウイルス阻止率が下がるものと考えられる。リン酸緩衝液の場合だけでなく活性汚泥のろ過でも圧力開放による阻止率の低下はみられた。CP10-1010膜では、運転停止しても連続運転中と同様、透過液側にファージは検出されなかった。

本項の実験から実際のアプリケーションで、間欠運転、逆洗等を伴う場合には、ウイルス阻止率が低下する可能性が指摘できる。

#### 4. 4 結論

精密ろ過膜、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜の計27種の膜を選び、平膜、チューブラー、ディスクタイプ、中空糸などの異なる形状のモジュールでウイルス透過試験を行った。実験で用いたウイルスはバクテリオファージのQ $\beta$ 、MS2、T4および2種類の野生のファージである。

1種類の精密ろ過膜を除いてすべての膜でQ $\beta$ のリークが確認された。また、同一種類の複数の膜サンプルでの測定結果から、阻止率の測定値はばらつきはあるものの一定の範囲に収まった。

限外ろ過膜及び低圧逆浸透膜のQ $\beta$ の対数阻止係数 $\Phi$ (透過率の常用対数にマイナス1を掛けた数)は、3から6の範囲にあるものが多かった。公称の分画サイズが非常に大きい膜はQ $\beta$ 阻止率が小さいが、分画サイズが20,000程度よりも小さい膜ではQ $\beta$ 阻止率と分画サイズの間に明確な関係はなかった。

精密ろ過膜の場合、対数阻止係数が1以下のものと $\Phi > 7$ のものに公称孔径に対応して二分された。

MS2、T4および野生のファージの阻止率は、Q $\beta$ と同等かもしくは、やや大きかった。T4については、セラミック膜や陽極酸化膜などいくつかの膜ではリークが確認できなかった。このこ

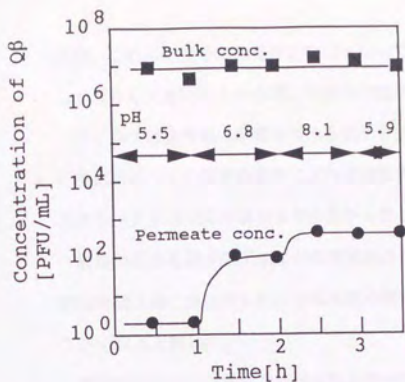


図-4.14 阻止率のpH依存性  
IRIS-3038(PAN20,000)

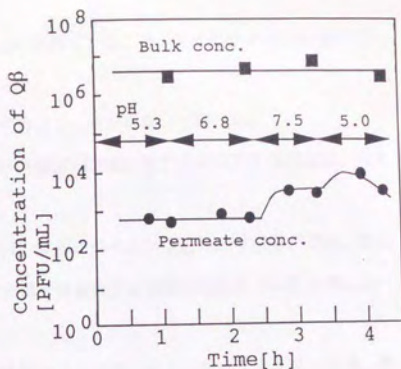


図-4.15 阻止率のpH依存性  
IRIS-3065(PVF40,000)

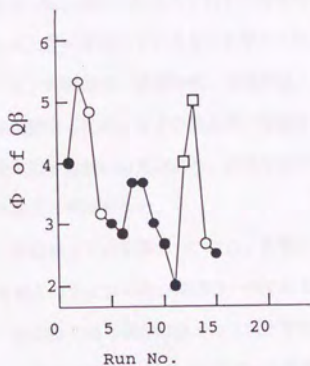


図-4.16 膜の繰り返し使用時の  
阻止率の変化

- リン酸緩衝液
- 河川水
- 活性汚泥

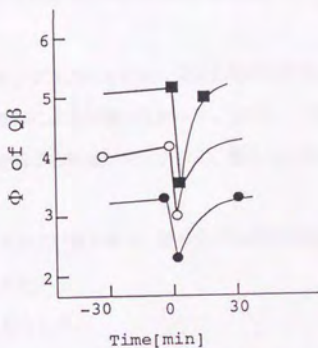


図-4.17 循環ポンプ一時停止  
時の阻止率の変化

- IRIS-3065(PVF40,000) 活性汚泥
- NTU-3030(PS20,000) リン酸緩衝液
- IRIS-3065(PVF40,000) リン酸緩衝液

とは、これらの膜の細孔径が比較的そろっているといわれていること、T4のウイルスのサイズがQβよりも大きいことから考えて妥当な結果であった。

ウイルス阻止性能に影響を与える因子を主としてQβファージを用いて調べた。

主にウイルスの吸着の影響により透過液側ウイルス濃度が定常に達するのに要する時間は、ポリエチレングリコールの場合よりも長かった。

活性汚泥のろ過や河川水などの環境水のろ過では、膜面にウイルス阻止性の堆積層ができ、阻止率は時間と共に急上昇した。活性汚泥や環境水のろ過では対数阻止係数は純水系での阻止率に比べて1~2以上上昇した。

粒子性の成分と溶解性の成分の阻止率への影響を調べるために、ポリメチルメタクリル粒子、卵アルブミンまたはポリエチレングリコールPEG#500,000を添加してろ過実験を行った。ポリメチルメタクリル粒子を添加した場合は、膜の種類や添加するアクリル粒子のサイズによってQβの阻止率は上昇する場合と減少する場合があった。卵アルブミンを添加した場合は、膜のウイルス吸着と競合しQβの阻止率は一時的に減少するが、やがてダイナミック膜の効果が現れ阻止率は上昇した。PEG#500,000をろ過した場合にも阻止率は上昇した。ただし、活性汚泥懸濁液のろ過のような急激な阻止率の上昇はみられず、活性汚泥懸濁液に含まれる粒子の変形能や接着性がウイルスの阻止率上昇に寄与しているものと考えられた。

リン酸緩衝液、液体培地、塩類溶液、ポリエチレングリコール溶液にQβを懸濁させQβの阻止率を測定したが、Qβの阻止率に明確な分散媒の種類による影響はなかった。しかし、バルク側濃度の減少係数には差があり、液体培地中での実験がQβの死滅が最も小さく、最もQβを安定的に実験系に保持できた。

分散媒pHの影響については、影響の大きい膜と小さい膜があり、膜のウイルスを透過させている細孔のサイズの差が原因の一つであると考えられた。

膜の繰り返し使用はウイルス阻止率の減少をもたらした。

ろ過の中断は、ウイルスのリークの見られる膜ではウイルス阻止率の減少をもたらした。

5.1 目的

図-5.1に示すように、膜分離プロセスでは、阻止された溶質が膜面に残留し濃度がバルク側よりも高くなる。この現象を濃度分極現象と呼び、膜面とバルク側との溶質の輸送現象は化学工学的にかねてより扱われてきた。濃度分極現象は、すべての膜プロセスで考える必要があるが、フラックスが大きい場合、あるいは、溶質の拡散係数が小さい場合に膜面に溶質が蓄積する傾向が顕著となり大きな分極を示すことになる。したがって、逆浸透膜による脱塩を考えるような場合には、フラックスがそれほど小さくなく、また、塩類の拡散係数は高分子に比べてかなり大きいため濃度分極はあまり大きい問題とならない。また、精密ろ過領域で、扱う粒子がコロイドよりも大きい場合には、分子拡散以外の粒子輸送メカニズムが卓越し濃度分極の解析は一般には行われない。一方、限外ろ過膜で高分子を扱う場合には、濃度分極は非常に大きい問題となる。膜によるある物質の阻止率が十分高い場合でも濃度分極が生じることによって膜面濃度がバルク濃度の10倍以上となりモジュール性能としての見かけの阻止率は小さく測定される場合がある。4章では、すべて見かけの阻止率で議論したが、厳密に膜性能を議論するためには濃度分極の影響を加味して真の阻止率を知る必要がある。

2章ですでに整理したように、境界層中の物質輸送に関して物質移動係数 $k$ を用いて見かけの阻止率から真の阻止率を求めることができる。

$$\ln\left(\frac{1-R_{\text{obs}}}{R_{\text{obs}}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{\text{real}}}{R_{\text{real}}}\right) + \frac{J_v}{k} \dots\dots\dots(2.20)$$

ただし、 $J_v$ は、フラックス、 $R$ は、阻止率で、見かけの阻止率 $R_{\text{obs}}$ と真の阻止率 $R_{\text{real}}$ は、次式で定義される。

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \dots\dots\dots(2.21)$$

$$R_{\text{real}} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \dots\dots\dots(2.22)$$

ただし $C_p$ は、透過液中の濃度、 $C_b$ は、バルク液中濃度、 $C_m$ は、膜面での濃度である。

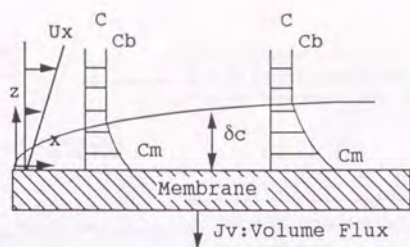


図-5.1 膜面での濃度分極層の発達

いかに $k$ を見積もるかによって、膜の真の阻止率の推定値が決まる。 $k$ は、物質輸送を決める定数であるから、粒子の輸送メカニズムがわかり水理条件が与えられればその値が決定される。本実験で用いたウイルスのうち $Q\beta$ は、23nm程度の粒子径を持つ。この大きさの粒子の輸送メカニズムとしては、分子拡散で考えてよい[(Rautenbach, 1988), (Wiesner, 1992)]。しかし、物質輸送係数 $k$ を従来のLeveque式やDeissler式などの相関式で求めることが可能であるかどうかは明らかではない。

そこで、本章では、ウイルスの濃度分極現象を解明することにする。はじめに、物質輸送を考える上で最も重要なパラメーターとなるウイルス粒子の拡散係数を隔膜法で測定した。次に、実験的に物質輸送係数を推定する方法である流速変化法を試み従来の相関式であるLeveque式およびDittus-Boelter式と比較検討した。また、フラックスの高い領域での実験であることから、これらの相関式の適用範囲を逸脱していると考えられるため、拡散方程式を直接数値解析する方法についても考察した。以上の物質輸送係数推定方法を比較検討しモジュール性能としての見かけの阻止率から膜性能としての真の阻止率を求めた。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 拡散係数の測定実験

図-5.2に測定に用いた実験装置を示した。実験装置を25°C恒温装置の中において実験した。

容器の下部に測定する溶質を含んだ水溶液を充填し、上部に測定する溶質を含まない溶液を充填する。溶質を含まない溶液としては、ウイルスの不活化を防ぐため液体培地を1/20(1回目の実験だけは1/10)に薄めたものを用いた。隔膜を界して拡散が式(5.1)に従って起こる。

$$\frac{\partial C_1 V_1}{\partial t} = - \frac{\partial C_2 V_2}{\partial t} = DA \frac{(C_2 - C_1)}{\Delta z} \dots \dots \dots (5.1)$$

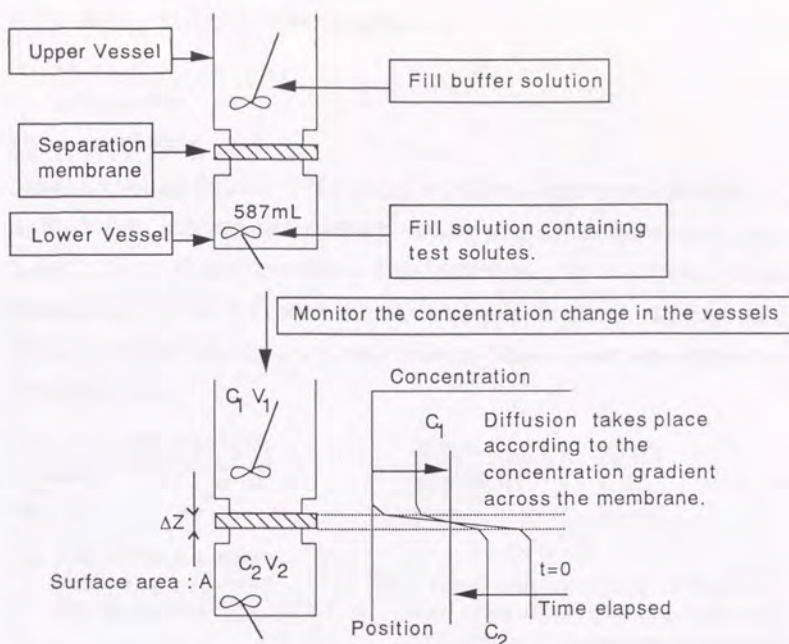


図-5.2 拡散係数の測定装置

上部の容器から実験中に約1時間毎に採水し、濃度を測定した。1回の実験は、6時間おこなった。ウイルスQβ, T4の濃度は、二層寒天法で測定した。グルコース、PEG#4,000、PEG#600の濃度は、高速液体クロマトグラフィーによるゲルクロマトグラフィーによって測定した。膜厚 $\Delta z$ (境界膜厚さも含む)と有効膜面積Aが正確に測定できないため、 $A/\Delta z$ は、グルコースを標準物質と考えその拡散係数 $6.7 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ で補正することによって求めた。また、 $A/\Delta z = (\text{膜面積})/\Delta z(\text{obs})$ とおき、見かけの膜厚 $\Delta z(\text{obs})$ を求めた。

### 5.2.2 流速変化法による物質輸送係数の推算

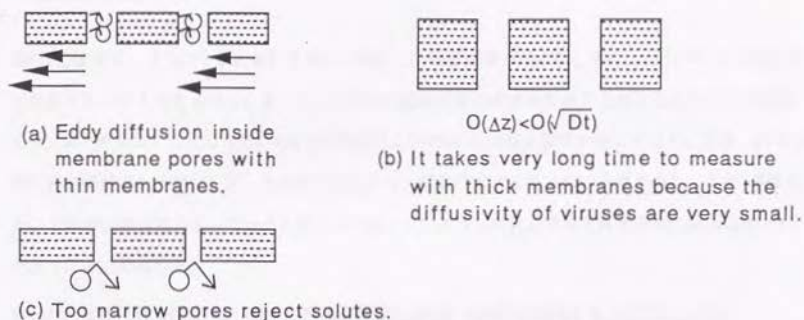
フラックスを一定に保ちながら膜面流速を変化させてみかけの阻止率を測定した。Qβをリン酸緩衝液(純水系)かまたは、多摩川の河川水に懸濁させて実験をおこなった。IRIS-3065(P VF40,000)膜の場合では、3章のFlat sheet (U)モジュールによって実験を行った。NTU-3030(PS20,000)膜は、Tubularモジュールで実験した。1つの流速あたり、測定時間は、20分から1時間とした。膜面流速は、おおむね0.25m/sから1.2m/sの範囲で変化させた。平膜では、円管相当Reynolds数で800~3,800、チュ

ーブラー膜では、同じく2,700~15,000に相当する。

### 5.3 実験結果と考察

#### 5.3.1 拡散係数の測定

隔膜としてNuclepore  $5\mu\text{m}$ を用いた場合には、全ての溶質の拡散係数が同じ値に測定された。これは、図-5.3に示した拡散実験に異常な結果を与える現象のうち細孔内での渦拡散が生じたものと考えられる。よって、より緻密な膜を隔膜として用いる必要があるが、図-5.4に示したようにあまり細孔径が小さいとウイルス粒子が膜面を通過できないし、また、厚い膜では、拡散係数の測定に時間がかかりすぎ実験が出来ない。よって、以降の実験では、Cellulose Acetate  $0.22\mu\text{m}$ 膜(RAWP, ミリポア)を実験で用いた。



$$O(\Delta z) < O(\sqrt{Dt})$$

図-5.3 拡散実験に異常な結果を与える現象

Cellulose Acetate  $0.22\mu\text{m}$ を隔膜として用いた実験結果を表-5.1に示す。表中の文献値は、グルコースについては、化学便覧(1984)から、ポリエチレングリコールについては、経験式(2.24)から、 $Q\beta$ については、Overbyら(1966)の数値を記した。



表-5.1 拡散係数の測定値 ( $m^2/s$ )

	Glucose	PEG#600	PEG#4,000	Q $\beta$	T 4	$\Delta z(\text{obs})$
1st experiment	Standard	$4.0 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$6.8 \times 10^{-11}$	$6.1 \times 10^{-11}$	$65 \mu m$
2nd experiment	Standard	$1.6 \times 10^{-10}$	$8.0 \times 10^{-11}$	$5.8 \times 10^{-12}$	$7.2 \times 10^{-13}$	$33 \mu m$
3rd experiment	Standard	$3.0 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-11}$	$1.2 \times 10^{-11}$	$54 \mu m$
4th experiment	Standard	$5.0 \times 10^{-10}$		$6.9 \times 10^{-11}$	$1.7 \times 10^{-11}$	$65 \mu m$
Literature	$6.7 \times 10^{-10}$	$4.1 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$1.58 \times 10^{-11}$		

\*:化学便覧(1984)

\*\*:(式(2.24))

\*\*\*:(Overby et al., 1966)

2回目の結果は、グルコースの拡散係数から補正した膜厚が他の回よりも薄く、グルコースの測定値が異常であったと考えられる。よって、この回の拡散係数の測定値を全て2倍すると見かけの膜厚を $66 \mu m$ と評価したことになり、1回目の実験および4回目の実験と膜厚が等しくなる。本来、同じ種類の膜を隔膜として用いて行った実験であるから、膜厚に大きな差はないと考えられ、この2倍するという操作は妥当性をもっていると考えられる。このような操作をすると拡散実験の結果は表-5.2のようにまとめられる。

表-5.2 拡散係数の測定値 (2回目の実験を補正し1回目~4回目の結果をまとめた) ( $m^2/s$ )

	PEG#600	PEG#4,000	Q $\beta$	T 4
最小値(測定値)	$3.0 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-10}$	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-12}$
最大値(測定値)	$5.0 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$6.9 \times 10^{-11}$	$6.1 \times 10^{-11}$
文献値	$4.1 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$1.58 \times 10^{-11}$	

ポリエチレングリコールの拡散係数の測定値は、文献値とほぼ等しくなった。Q $\beta$ の測定値の範囲にOverbyら(1966)の値は含まれるが、ポリエチレングリコールの拡散係数の測定値のばらつきが2~3割なのに比較して、Q $\beta$ の拡散係数の測定値は、5倍以上ばらついた。おそらくは、実験条件のわずかな違いが、ウイルス粒子の会合、凝集の程度に影響しウイルスの拡散係数に影響しているものと考えられる。また、本解析では無視しているウイルスの吸着が拡散係数の測定値に影響している可能性もあると考えられる。Q $\beta$ の拡散係数は実験条件で変化するが、ここでの測定値のばらつきの範囲にOverbyら(1966)の値が含まれることから以後の解析ではQ $\beta$ の拡散係数として $1.58 \times 10^{-11}$

$m^2/s$ を用いる。また、PEG#4,000は、商品名で、実際の平均分子量は、公称3,000であることから  $M_w=3,000$ として文献値を計算したが、本測定の結果からは商品名である4,000を用いた方が今回の実験値と合うため、以後 $M_w=4,000$ をもちいて、PEG#4,000の拡散係数は $1.6 \times 10^{-10} m^2/s$ として計算した。T4の拡散係数は、ストークスの式(2.25)によれば $6.1 \times 10^{-12} m^2/s$ となり測定値はその範囲にあるが、 $Q\beta$ の場合と同じく拡散係数の測定値は、かなりばらついた。

### 5.3.2 膜面流速の差による阻止率への影響の流速変化法による解析

流速変化法では、物質輸送係数を膜面流速の関数であるとして

$$k = k_0 u^b \dots (2.23)$$

とおく。そして、膜面流速を変化させた実験を行い式(2.20)に対応するプロットをすることによって真の阻止率を求めた。平膜モジュールのデータの解析にあたっては $b$ の値として層流での良い相関を与えるという0.33を選んだ。実験は、Reynolds数2,000以上のデータも含んであるが、とりあえず $b=0.33$ で解析し、後にその妥当性を検討することにする。この解析をIRIS-3065 (PVF40,000)膜について行った例を図-5.4に示す。直線回帰は可能であり、 $y$ 切片から真の阻止率が求められる。同様の解析を同じIRIS-3065 (PVF40,000)膜で純水系と河川水系について行ったものを図-5.5(純水系)、図-5.6(河川水系)で示す。このデータは、図-5.4と同じプロットをしたものを直線回帰し、回帰直線のスロープから $k_0$ を求め、さらに次式の $a$ を求めたものである。

$$Sh = a Re^{0.33} Sc^{0.33} (d_p/L)^{0.33} \dots (5.2)$$

シャーウッド数およびシュミット数の算定に必要な拡散係数は、Overbyら(1966)の値 $1.58 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ を用いた。純水系でも河川水系でも膜面流速の小さい場合には濃度分極によって阻止率は低くなった。しかし、 $a$ の値は、Leveque式からの矩形流路理論値である1.85を4倍以上超えていた。

NTU-3030膜についてチューブラー膜モジュールで流速変化法による実験を行った。 $b$ の値としては、乱流でよい相関を与えるという0.8を選んだ。図-5.7に流速変化法によるプロットを示す。阻止率の膜面流速による変化には、ヒステリシスが生じていた。膜面流速を下げると阻止率は減少したが、再び、膜面流速を上げて阻止率はゆっくりとしか上昇しなかった。これは、膜細孔内および透過側での $Q\beta$ の吸着によって、一旦濃度が上昇すると、一つの流速あたり20分から1時間の本実験条件では、十分に細孔内が希釈されるまで濃度が下がらないことによると考えられる。よって、膜面流速を遅くしていったときのプロットから直線回帰を行いそのスロープから $k_0$ を求めた。(5.2)式の代わりに次式を仮定して

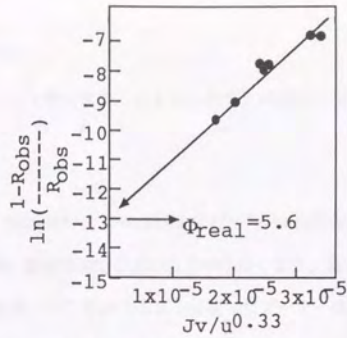


図-5.4 流速変化法によるプロット  
膜：IRIS-3065(PVF20,000)  
b=0.33を仮定

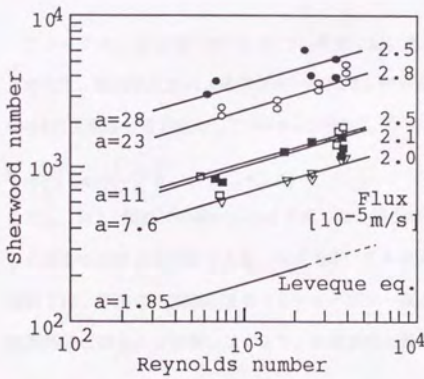


図-5.5 レイノルズ数のシャーウッド数への影響(純水系)

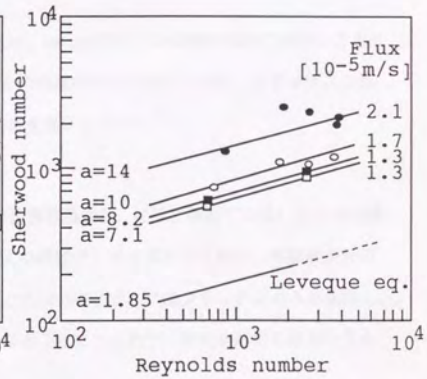


図-5.6 レイノルズ数のシャーウッド数への影響(河川水系)

$k_0$ から $a$ を求めた。

$$Sh = aRe^{0.8}Sc^{0.33} \dots\dots(5.3)$$

図-5.8にさらにシャーウッド数に変換したものを示す。 $a$ の値は、Dittus-Boelter式の理論式0.023よりも2倍程度となった。

流速変化法の実験は、IRIS-3065(PVF40,000)およびNTU-3030(PS20,000)以外の膜についても行った。結果の傾向としては、低い膜面流速で $Q\beta$ の阻止率は低くなり、高い膜面流速で阻止率は高くなったが、図-5.4のような相関グラフをかけるような整ったデータは出なかった。これは、IRIS-3065(PVF40,000)、NTU-3030(PS20,000)以外の膜では、ウイルス径が異常細孔径と近かったため膜とウイルスとの吸着などの相互作用の影響が強くて、膜面濃度の変化が吸着等の影響に隠れて透過液濃度に反映しなかったものと考えられる。このように、図-5.4のような相関グラフを描くことが困難で、流速変化法によって真の阻止率を求めることができない膜もあることが判明した。

フラックスに $a$ が影響を受け、かつ、層流においては、Leveque式からの乖離が極めて大きいことから考えて、流速変化法によるアプローチには、何らかの問題があると考えられる。フラックスの影響を $k$ に反映させる方法としてGekasら(1988)は、(5.4)式を提示している。

$$\frac{k^*}{k} = \frac{J_v}{k} \left( 1 - \exp\left(-\frac{J_v}{k}\right) \right)^{-1} \dots\dots(5.4)$$

ただし、 $k$ は、膜面での吸い込みを考慮しない場合の物質移動係数、 $k^*$ は、膜面での吸い込みを考慮した場合の物質移動係数である。本式を用いて本研究の実験データを解析した場合、本実験条件の範囲では、平膜での実験の場合でもチューブラー膜の実験の場合でも $k^*$ はフラックスのみに依存し、膜面流速にほとんど依存しなくなり、実験事実と異なることになるので、本式を解析には用いなかった。

#### 5.4 数値計算による濃度分極の解析

##### 5.4.1 定式化

$Q\beta$ ウイルスの濃度分極を解析する場合に流速変化法を適用することが困難であったり、適用できてもLeveque式で与えられる値と大きく異なることがあることから、Leveque式のような相関式を一旦離れ拡散方程式に立ち返り濃度分極現象を解析する必要があると考えられる。

Rautenbachら(1989)は、拡散方程式から出発して濃度分極層の濃度分布の解析を試みている。ここでは、彼らの手法のうち本研究では無視できる拡散以外の物質輸送項を削除し、また、流れの仮定

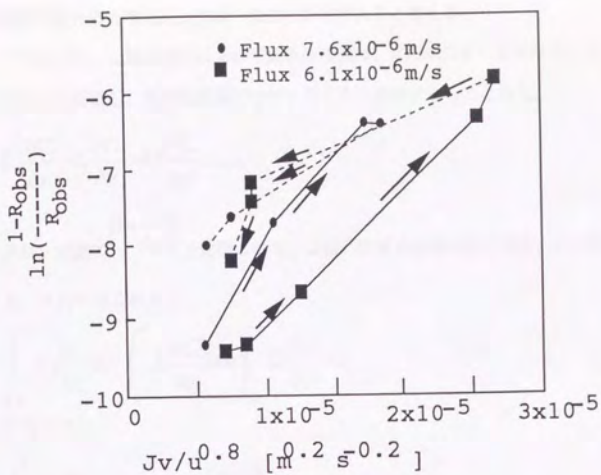


図-5.7 流速変化法によるプロット  
膜：NTU-3030,  $b=0.8$ を仮定

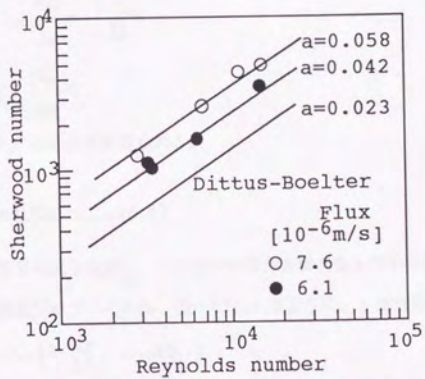


図-5.8 レイノルズ数のシャーウッド  
数への影響(純水系)

を境界層流れからクエット流に変更した。クエット流は、Leveque式における仮定と同じものであり、層流の膜分離を考える上では一般的な仮定であると言える。

平板に沿った層流流れにおいて拡散方程式は、式(5.5)のようにかける。ここで、流れはクエット流であると仮定し、濃度境界層だけがx軸方向に発達するものとした。

$$\beta z \frac{\partial C}{\partial x} - J_v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \dots \dots \dots (5.5)$$

$\beta = \frac{6u_0}{d_w^2}$  は、定数で  $d_w/2$  で定義される。Dは、溶質の拡散係数である。(5.5)式を境界層厚さ積分すると、次式が得られる。

$$\int_0^\delta \beta z \frac{\partial C}{\partial x} dz - \int_0^\delta J_v \frac{\partial C}{\partial z} dz = \int_0^\delta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dz$$

すなわち:

$$\int_0^\delta \beta z \frac{\partial C}{\partial x} dz - J_v [C]_0^\delta = D \left[ \frac{\partial C}{\partial z} \right]_0^\delta$$

膜面で完全に溶質が阻止されるとすると、次の境界条件が得られる。:

$$\text{at } z=0, C=C_m, \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{J_v C_m}{D}$$

$$\text{at } z=\delta, C=C_b, \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

これらを代入すると次式が得られる。

$$\int_0^\delta \beta z \frac{\partial C}{\partial x} dz = J_v C_b \dots \dots \dots (5.6)$$

z軸方向の濃度勾配を仮定し、2次元の偏微分方程式を1次元の常微分方程式に変換して解いた。

z軸方向の濃度プロファイルは、図-5.9に示すように、n乗則を仮定し次式で与える。

$$C = C_b + (C_m - C_b) \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^n \dots \dots \dots (5.7)$$

nの値としては、2~5がよく用いられる(Rautenbach *et al.*, 1989)。

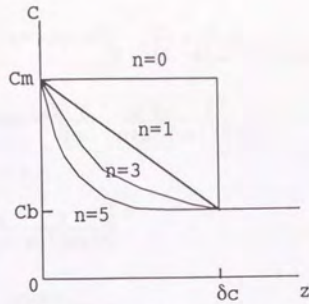


図-5.9 濃度プロファイルの仮定

(5.7)式をzで微分すると、

$$\frac{\partial C}{\partial z} = (C_m - C_b) \left( -\frac{n}{\delta} \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^{n-1} \right)$$

この式で境界条件  $J_v C = -D \frac{\partial C}{\partial z}$  at  $z=0$  を満たすように  $C_m$  を求めると、

$$\frac{J_v C_m}{D} = (C_m - C_b) \frac{n}{\delta}$$

$$C_m = \frac{1}{1 - \frac{J_v \delta}{Dn}} C_b \dots \dots \dots (5.8)$$

よって、z軸方向の濃度プロファイルは、次式で与えられる。

$$C = C_b + C_b \left( \frac{1}{\frac{Dn}{J_v \delta} - 1} \right) \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^n \dots \dots \dots (5.9)$$

(5.9)式をδで微分すると、：

$$\frac{1}{C_b} \frac{\partial C}{\partial \delta} = \left( \frac{1}{\frac{Dn}{J_v \delta} - 1} \right) \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^{n-1} \frac{nz}{\delta^2} + \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^n \frac{\frac{Dn}{J_v}}{\left( \frac{Dn}{J_v \delta} - 1 \right)^2 \delta^2}$$

$$\alpha = \frac{Dn}{J_v \delta} - 1$$

ここで  $J_v \delta$  とおくと(5.6)式の左辺は以下のようにになる。

$$\int_0^\delta \beta z \frac{\partial C}{\partial x} dz = \beta C_b \frac{d\delta}{dx} \left( \frac{n}{\alpha \delta^2} \int_0^\delta z^2 \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^{n-1} dz + \frac{Dn}{J_v \delta^2 \alpha^2} \int_0^\delta z \left( 1 - \frac{z}{\delta} \right)^n dz \right) \dots \dots \dots (5.10)$$

ここで  $\varphi = 1 - \frac{z}{\delta}$  とおき(5.10)式の置換積分を行うと、(5.10)の右辺の2項は、以下のように計算される。

$$\int_0^{\delta} z^2 \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^{n-1} dz = \delta^3 \int_0^1 (1-\varphi)^2 \varphi^{n-1} d\varphi = \delta^3 \left(\frac{1}{n} - \frac{2}{n+1} + \frac{1}{n+2}\right) = \frac{2\delta^3}{n(n+1)(n+2)}$$

$$\int_0^{\delta} z \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^n dz = \delta^2 \int_0^1 (1-\varphi) \varphi^n d\varphi = \delta^2 \left(\frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+2}\right) = \frac{\delta^2}{(n+1)(n+2)}$$

(5.10)式と(5.6)式から次式が得られる。

$$J_v = \beta \frac{d\delta}{dx} \left( \frac{\delta}{\alpha} \frac{2}{(n+1)(n+2)} + \frac{Dn}{J_v \alpha^2} \frac{1}{(n+1)(n+2)} \right)$$

これを境界層の成長に注目して移項すると、

$$\frac{d\delta}{dx} = \frac{1}{\beta} \frac{(n+1)(n+2)(Dn - J_v \delta)^2}{2\delta^2(Dn - J_v \delta) + \delta^2 Dn} \dots \dots \dots (5.11)$$

(5.11)式を数値シミュレーション(PC-9801, Turbo Pascal Ver. 6)で解いた。APPENDIX-1に本章で用いたプログラムを示した。フラックスは、膜面のどの場所でも同じであると仮定しているの、数値計算で求められた膜面濃度の平均値を $C_m$ として物質移動係数は、 $C_b > C_p$ の条件下で次式で推定される。

$$k = \frac{J_v}{\ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right)} \dots \dots \dots (5.12)$$

#### 5.4.2 数値計算の結果

層流の境界層中でのウイルス粒子の輸送に関して(5.11)式をもとにした数値計算の結果について述べる。図-5.10にフィッティングパラメーターである $n$ の値の $k$ の計算値への影響について示した。 $n$ の仮定値として2から5のいずれを仮定しても $k$ の計算値への影響は小さかった。以降の解析では $n=3$ を用いる。また、図-5.10に示したように膜面流速が高くなるとLeveque式に数値計算結果が漸近するが、低膜面流速域では数値計算結果のカーブは傾きが小さくなりレベック式からの乖離が大きくなった。図-5.11に示したように、拡散係数が大きい粒子について数値計算を行った方がLeveque式に数値計算結果が漸近する。また、図-5.12に示したように膜面での水の吸い込みフラックスが小さい場合に、 $k$ の計算値は、Leveque式での計算値に漸近している。これらの傾向は、これまでよく研究されている拡散係数の大きい粒子でフラックスの小さい系では、Leveque式を用いた既存の解析手法と同じ結果をこのシミュレーションが与えることを示している。また、膜面での吸い込みの影響を考慮しない理論で与えられる $k$ よりも、フラックスを考慮した $k$ (以降 $k^*$ と書く)が大きくなる大きくなり方が $(J_v/k)$ に依存しているとする(5.4)式とも定性的には同一の結果を数値計算は与えた。即ち、 $k$ が小さく計算される拡散係数の小さい粒子では、 $J_v$ が大きい場合、 $k^*$ が大ききく計算される。



$2.5 \times 10^{-5}$  m/sのフラックス, 1m/sの膜面流速で運転した場合、 $Q\beta$ ウイルスについての数値計算結果は物質輸送係数 $k$ の値がLeveque式の2倍となった。この場合、膜面濃度は、バルク濃度の3000倍になった。また、図-5.13に図-5.4の実験プロットについて数値計算で実験結果が説明できるかどうかを示した。グラフのプロットが原点を通る直線上に並んだ場合、真の阻止率が膜面流速が変化しても一定という仮定の下で、数値計算による濃度分極倍率が透過液濃度にそのまま反映していることを示しているが、概ね、直線上に並んでいる。また、このグラフの傾きから、 $C_p/C_m$ が計算される。

### 5.5 真の阻止率の算定

流速変化法によって濃度分極を解析し真の阻止率を求める場合、指数 $b$ の値の選択は重要である。しかし、実験のプロットから $b$ の値を決定することは実験の精度の上から困難である。例えば、図-5.5のデータを $b=0.33$ ではなく $b=0.2$ としても相関は可能である(図-5.14)。図-5.5のデータの相関が $b$ の値を変えた場合にどこまで可能であるかを図-5.15に示した。Reynolds数が2,000より大きいデータが含まれているため乱流の影響が出ると考えると、 $b$ はむしろ0.33よりも大きくなるはずであるが、図-5.15の傾向は逆に $b$ が0.33よりも小さい領域で相関係数の自乗は大きくなった。図-5.10で数値計算結果の曲線の傾きがLeveque式の傾きよりも小さくなることを考えると、乱流の影響によって $b$ が大きくなる因子よりもフラックスの大きい膜で $Q\beta$ のような低拡散係数物質をろ過する場合の $b$ の低減因子の方が強いはたらいて $b$ が0.33よりも小さくなっていると考えられる。図-5.4と図-5.14を比較することにより、 $b=0.33$ とした場合に比べて $b=0.2$ とした場合、真の阻止率の推定値は $\Phi$ として1.1大きくなるのがわかる。膜面流速1m/sでの濃度分極倍率は、 $b=0.33$ とした場合90倍、 $b=0.2$ とした場合1,100倍となる。また、数値計算では、3,000倍であるので、 $b=0.2$ と仮定した方が数値計算に近くなるのがわかる。数値計算結果との整合性から考えて、流速変化法を用いて真の阻止率を推定するのであれば、指数 $b$ は、0.33よりも小さい値を用いることが適当であると考えられる。乱流の場合も指数 $b$ は、0.8よりも小さい値をとる可能性があるが、 $a$ の値が流速変化法で求めた値がDittus-Boelter式の理論値0.023の2~3倍の範囲であり層流の場合のような大きな乖離ではなかった。このことから、 $b=0.8$ とした流速変化法によって真の阻止率を推定しても大きな誤差は生じないと考えられる。

膜モジュールとしてFlat sheet(U)を用いた場合、数値計算によって見かけの阻止率から真の阻止率を算定し、チューブラー膜の場合、 $a=0.058$ として(5.3)式から真の阻止率を算定した結果を図-5.16に示す。この図からわかるように、真の阻止率は、見かけの阻止率に比べて $\Phi$ として1~3.4も大きくなり4~9となった。Flat sheet(U), Tubular以外の膜モジュールを用いた膜についてはモジュールの水理条件に不明な点があるため真の阻止率への換算はしなかった。 $Q\beta$ のように拡散係数が小さく、か

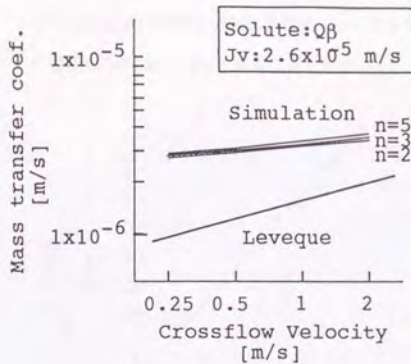


図-5.10 シミュレーションによる物質輸送係数の推算.  $n$ と膜面流速の影響.

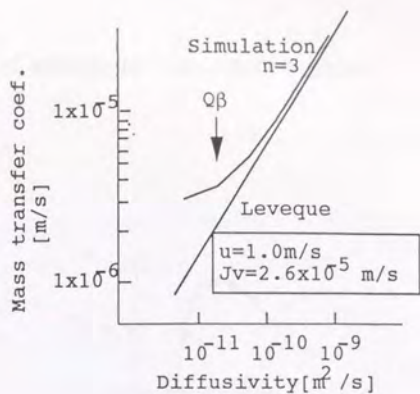


図-5.11 シミュレーションによる物質輸送係数の推算. 拡散係数の影響.

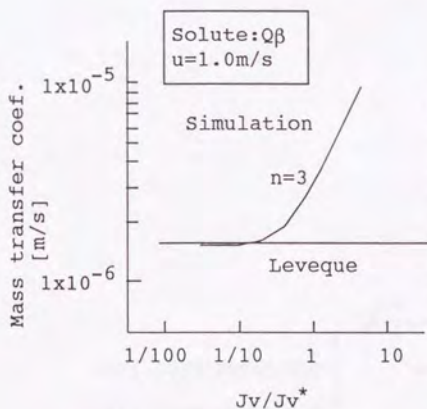


図-5.12 シミュレーションによる物質輸送係数の推算. フラックスの影響.  $Jv^*=2.6 \times 10^{-5}$

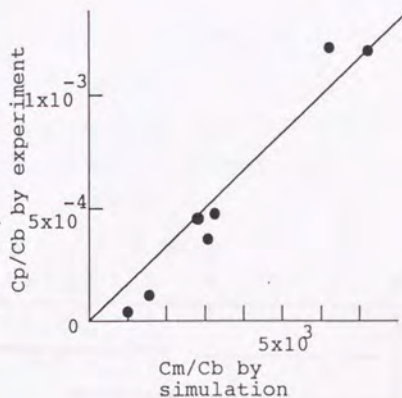


図-5.13 シミュレーションによって与えられる濃度分極倍率と見かけの阻止率の関係

つ、分子拡散以外の輸送機構を無視しうる粒子では、濃度分極が極めて激しく膜面での濃度はバルク濃度の3,000倍にもなり得ることがわかった。

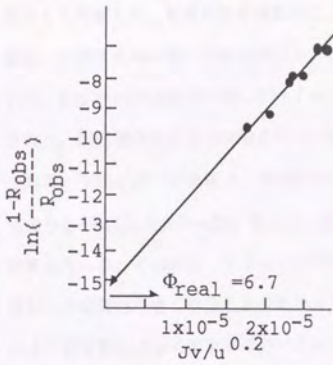


図-5.14 流速変化法によるプロット  
膜：IRIS-3065(PVF20,000)  
b=0.2を仮定

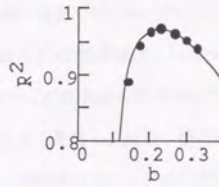


図-5.15 bの値の相関係数の自乗への影響

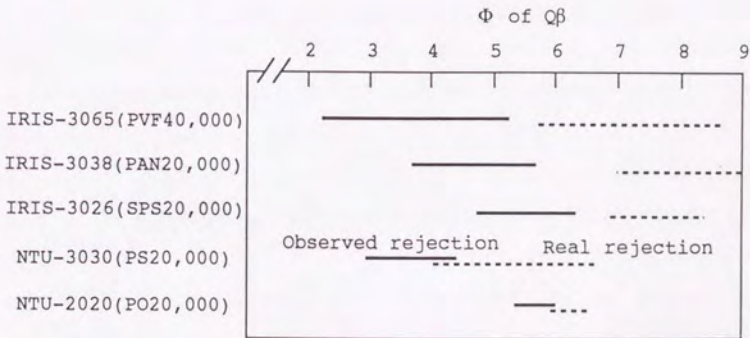


図-5.16 真の阻止率の推定値。破線が真の阻止率で  
実線が見かけの阻止率。

## 5.6 結論

膜性能としての真の阻止率を評価するために、膜分離プロセスでの濃度分極現象について  $Q\beta$  を例として考察した。拡散係数を隔膜法によって測定したところ、ポリエチレングリコールの拡散係数は、文献値とほぼ同一の値を得たが、 $Q\beta$  および  $T4$  のウイルス粒子については測定値がばらついた。わずかの実験条件の違いがウイルスの会合状態に影響し拡散係数に影響を与えるものと推察された。流速変化法による実験を行い、層流での Leveque 式、乱流での Dittus-Boelter 式と比較した。その結果、平膜を用いた実験で、流速変化法による物質輸送係数  $k$  の推算値は、Leveque 式で与えられる値よりも4倍以上大きかった。そこで、境界層中の拡散方程式の数値解を得る方法で濃度分極の数値計算を行った。その結果、フラックスが物質移動係数に大きく影響し、反面、膜面流速の物質移動係数への影響は小さくなることがわかった。したがって、本実験のフラックスの範囲で流速変化法により物質輸送係数を算定するのであれば、物質輸送係数は、膜面流速の0.33乗よりも小さい乗数に比例すると仮定した方が良いことがわかった。

次に濃度分極の影響を補正して真の阻止率を求めた。平膜モジュールの場合には、拡散方程式の数値計算によって、乱流の場合には Dittus-Boelter 式の2~3倍程度の差であったので、流速変化法によって真の阻止率を推算した。その結果、 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  のフラックス、 $1 \text{ m/s}$  の膜面流速で平膜を運転した場合、膜面濃度は、バルク濃度の3,000倍になる(真の  $Q\beta$  阻止率は、みかけの阻止率に比べ  $\Phi$  として3.4大きくなる)ことがわかった。その他の膜でも真の阻止率は見かけの阻止率に比べ対数阻止係数で1~3大きかった。本方法により真の阻止率を推定した5種の限外ろ過膜の  $Q\beta$  対数阻止係数は、見かけの阻止率では、3~6の範囲にあったが、真の阻止率では、4~9となった。

## 第6章 ウイルスのリークの原因としての異常細孔の存在

### 6.1 目的

4章でのウイルス阻止実験の結果から、精密ろ過膜については公称の分画性能とウイルス阻止率が比較的良く対応しているが、限外ろ過膜や逆浸透膜では、公称の分画性能から期待されるのとは異なり、ウイルスがわずかながらリークすることがわかった。この原因を明らかにするのが本章の目的である。

一般的にはリークの原因として以下のようなことが考えられる。

・ウイルスに問題がある—(1-1)ウイルスにサイズ分布があり、小さいウイルスが存在する。

(1-2)ウイルスの核酸だけでもわずかながら感染能力を有している。

ウイルスは、ウイルス粒子として存在する場合にのみ感染能力を持っているとされているが、ウイルス粒子中の核酸だけでも感染能力がわずかながらある可能性があり、核酸はサイズのにはウイルス粒子より極めて小さい。

(1-3)ウイルスが膜面で変形する。

・モジュールに原因がある—(2-1)O-ring等のシールに問題があり漏れている。

・膜に原因がある———(3-1)膜の細孔径分布が広い。

(3-2)膜に異常細孔がある。

(3-3)操作上のミスで膜に傷が付いた

以上の考えられる要因のうち、(1-3)については、真鍋(1993)によれば、ウイルスは固いたんぱく質の殻によって包まれており変形能を持たないことから、考えにくいとしている。(2-1)については、Oリングのない中空糸膜モジュールなど多くのモジュール型でもリークが認められることから考えにくい。また、T4を完全に阻止する膜が存在することから考えて、モジュールに欠陥があるとしてもその欠陥はサイズのにはO-ringのねじれのような大きいものではなく、極めて小さいと考えられる。また、阻止率が定常になるのに要する時間がウイルスよりも低分子の溶質の方が短いことから考えてもリークしたフェージは、吸着などの相互作用の大きい極めて狭いサイズの隙間を通過してきたと考えられる。このような場合同じモジュールで異なる膜種を装着した場合のことを考えると、シールに問題がある場合、同一圧力で運転すれば、モジュールの欠陥を通過するフラックスは、膜を変えてもほぼ同じである。したがって、フラックスの小さい膜ほどリークの影響を受け阻止率は小さく観測されるはずであるが、実験データの傾向はむしろ逆にフラックスの大きい膜の方が阻止率は小さかったことからモジュールに原因があるとする説には問題がある。(3-3)については、

ホルダータイプのディスポーザブル限外ろ過膜でもリークが検出されていることから一般的な現象の説明とはなり得ない。

よって、本章では、残る原因として考えられる(1-1)(1-2)(3-1)(3-2)の可能性を検討した。具体的には、2段階ろ過の実験により、透過液中に存在しているウイルスが小型のものが多いのかどうかを検討し、(1-1)(1-2)の可能性を考察した。また、(3-1)(3-2)の可能性を検討するために、膜の真の分画曲線を細孔径分布を考慮した細孔モデルで検討した。3章での膜の分画分子量測定結果、細孔径分布測定結果、および5章でのウイルスの真の阻止率を細孔モデルのパラメーター決定のために用いた。

## 6.2 実験方法

二段ろ過実験の方法について説明する。通常のウイルス阻止試験と同様の方法でQβ溶液をろ過した後、ろ液を集めてそのろ液を原液としてさらに新たにろ過実験を行った。ろ過実験については3章に示した方法と同様である。

## 6.3 実験結果

表-6.2に二段ろ過実験の結果を示す。

表-6.2 二段ろ過実験における一段目の阻止率と二段目の阻止率(対数阻止係数)

1st stage	Φ of 1st stage	1st stage - 2nd stage	Φ of 2nd stage
Anopore	0.78	Anopore - Anopore	0.58
Anopore	1.04	Anopore - Anopore	1.12
IRIS-3038	4.12	IRIS-3038-IRIS-3038	3.26
		UK-200 - IRIS-3038	3.59
IRIS-3038	3.7	IRIS-3038-IRIS-3038	5.5

2段目のろ過での阻止率は、1段目の阻止率と大差なかった。IRIS-3038膜の阻止率は、通常、Φで3~5であるが、表中の2nd stageでも同様の阻止率を示した。限外ろ過の一段目で透過したQβが通常よりも小さいとすると、2段目の阻止率はきわめて小さくなるはずでそのような結果は表からは読みとれない。

## 6.4 細孔径分布を加味した細孔モデル

### 6.4.1 細孔モデルの定式化

膜の細孔径は均一ではない。ここでは、膜の細孔径のばらつきという点からウイリスのリークを説明できるかどうかを検討する。

細孔面積についての細孔径分布が対数正規分布を示すと仮定すると、分布関数は、細孔径  $d$  の関数として次式で与えられる。

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d/d_0))^2}{2\sigma^2}\right) \dots\dots\dots (6.1)$$

ただし、 $d_0$  は、中心径、 $\sigma$  は、幾何標準偏差である。

膜による阻止率を決定する因子としては、ふるい効果の他に、吸着、目詰まり等が考えられる。しかし、ここでは、限外ろ過膜のスキン層が極めて薄く膜表面でのみ分離現象が起こり、吸着等の影響が小さいと考えることにより、ふるい効果のみで阻止率を決定することにする。細孔内での水の流れは、Poiseuille流れであると仮定すると、細孔内流速  $v$  と真の阻止率  $R_{\text{real}}$  は、次式となる。

$$v = \frac{\Delta P d^2}{32\eta \Delta z} \dots\dots\dots (6.2)$$

$$1 - R_{\text{real}} = \frac{\int_{d_0}^{\infty} d^2 \{1 - R(d)\} f(d) dd}{\int_0^{\infty} \xi^2 f(\xi) d\xi} \dots\dots\dots (6.3)$$

ただし、 $\eta$  は、溶液の粘性、 $\Delta z$  は、膜のスキン層厚さ、 $\Delta P$  は、膜間差圧である。 $d_0$  は、溶質の粒子径である。細孔による限外ろ過膜輸送理論に細孔径分布を組み入れることによって、ある細孔径の細孔の持つ阻止率  $R(d)$  は、次式で与えられる (Nakao *et al.*, 1982a)。

$$R(d) = r(d) \frac{1 - F(d)}{1 - r(d)F(d)} \dots\dots\dots (6.4)$$

ここで  $r(d)$  は、反射係数、 $F(d)$  は、次式で与えられるファクターである。  $Q\beta$  の大きさの粒子の場合  $R(d) = r(d)$  としても計算結果に影響をほとんど与えないが、ポリエチレングリコールの阻止率も統一的に議論するために (6.4) 式を用いて計算する。

$$F(d) = \exp\left(-\frac{(1 - r(d))J^*}{P(d)}\right) \dots\dots\dots (6.5)$$

$$J^* = J_v d^2 / \int_0^{\infty} \xi^2 f(\xi) d\xi \dots\dots\dots (6.6)$$

ここで  $P(d)$  は、溶質透過係数で非平衡熱力学に基づくパラメーターである。反射係数及び溶質透過係数は次式で定義される (Nakao *et al.*, 1982a)。

$$r(d)=1-h_1(q)\dots\dots\dots(6.7)$$

$$h_1(q)=\left\{2(1-q)^2-(1-q)^4\right\}\left(1+\frac{16}{9}q^2\right)\dots\dots\dots(6.8)$$

$$P(d)=D\frac{A_k}{\Delta z}h_2(q)\dots\dots\dots(6.9)$$

$$h_2(q)=(1-q)^2\dots\dots\dots(6.10)$$

ここで、 $q$ は、溶質の細孔径に対する大きさの比で $q=d_s/d$ である。また、 $A_k$ は、膜面の開口比、 $h_1(q)$ 、 $h_2(q)$ は、立体障害と壁面効果に関する補正係数である。 $h_1(q)$ が反射率の決定、 $h_2(q)$ が透過係数の決定に用いられる。

ポリエチレングリコールの阻止率の計算に必要なポリエチレングリコールの $d_s$ は、ストークス径を用い次式によって計算した。

$$d_s=\frac{kT}{3\pi\eta D}\dots\dots\dots(6.11)$$

PEG#20,000では、6.5nm、PEG#4,000では、3.0nm、PEG#600では、1.2nmと計算される。阻止率の計算は、PC-9801上のTurbo Pascal Ver. 6でおこなった。プログラムをAPPENDIX-2に示した。

#### 6.4.2 細孔モデルによる考察

膜の分画曲線をIRIS-3038 (PAN20,000)膜及びNTU-3030 (PS20,000)膜について検討する。膜の性能を議論する場合には、みかけの阻止率ではなく真の阻止率を用いなければならない。Q $\beta$ の真の阻止率への換算には、5章の結果をもとに、層流ではシミュレーション結果、乱流では、 $Sh=0.058Re^{0.8}Sc^{0.33}$ を用いた。ポリエチレングリコール(PEG)の阻止率については、流速変化法で換算した。換算に用いた $k$ の値を表-6.3に示す。

表-6.3 ポリエチレングリコールの物質移動係数(単位m/s)

Membrane	PEG#4,000	PEG#20,000
IRIS-3038(PAN20,000)	$k=7.3\times 10^{-6}u^{0.33}$	$k=7.2\times 10^{-6}u^{0.33}$
NTU-3030(PS20,000)	$k=5.6\times 10^{-6}u^{0.8}$	$k=2.5\times 10^{-6}u^{0.8}$

浜ら(1987)によれば、IRIS-3038 (PAN20,000)膜は、8から9nmの極めてそろった細孔を持つという。細孔の数は、 $10^{15}\sim 10^{16}$ pores/m<sup>2</sup>と観察され、スキン層厚さを1 $\mu$ mとして(2.1)式より20kPaでのフラックスを計算すると、



$2.9 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  となり実験値である  $2.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  はその範囲内にある。フラックスは、(2.1)式より、細孔数が一定であれば、粒子径の4乗に比例するから、この細孔径の算出はほぼ正しいものと考えられる。3章でのバブルポイント溶媒透過法による細孔径分布の測定では、この膜の細孔径の絶対値を23nmと見積もったが、これは、3章でも考察したように接触角を考慮しなかったため実際の細孔径は8nm~9nmとした浜ら(1987)の考察が正しいものと考えられる。しかし、バブルポイント溶媒透過法で求めた対数正規細孔径分布の幾何標準偏差0.1については接触角の測定が影響しないため信憑性はあるものと考えられる。4章の結果から、この膜によるT4の阻止率は、7以上の対数阻止係数を持っており、そのことから、この膜の細孔径は非常にそろっていると考えられる。 $d_0=8.0 \text{ nm}$ ,  $\sigma=0.1$ の対数正規分布の細孔径分布を仮定し真の阻止率曲線を(6.3)式から求めると図-6.1のようになる。真の阻止率の計算値は $\Phi=20$ 以上となり、 $Q\beta$ の真の阻止率よりも大きく計算された。

NTU-3030(PS20,000)膜のPEGの阻止率から、 $d_0=3.5 \text{ nm}$ ,  $\sigma=0.3$ を選び阻止率曲線を同様に計算すると、図-6.2のようになる。やはり、分画曲線上の真の阻止率の計算値は、 $Q\beta$ の真の阻止率の実験値よりも大きく計算された。

4章での実験のうちポリエチレングリコールと $Q\beta$ の双方の阻止率を同時に測った場合の結果のみを抽出してPEG#20,000の阻止率と $Q\beta$ の阻止率をプロットした結果を図-6.3に示す。PEG#20,000の阻止率の高い膜の方が $Q\beta$ の阻止率も高い傾向にはあるがあまり明確ではないことがわかった。また、IRIS-3038(PAN20,000)膜およびUK-10膜では、それぞれ3片の膜についてこの実験を行ったが、PEG阻止率と $Q\beta$ の阻止率の間に相関はなかった。このことは、ポリエチレングリコールの阻止率を決めている細孔とは別にウイルス透過に効いている異常に大きい細孔が存在する可能性を強く示唆している。

4章での実験のうち $Q\beta$ とT4の双方の阻止率を同時に測った場合の結果のみを抽出してT4の阻止率と $Q\beta$ の阻止率をプロットした結果を図-6.4に示す。80nmの大きさを持つT4の阻止率は、対数正規分布を仮定した場合さらに極端に低く算定されるはずである。ところが、実際には、いくつかの限外ろ過膜では、T4のリークが確認されている。また、IRIS-3065(PVF40,000)膜、NTU-3030(PS20,000)膜、NTR-729HF膜などでは、T4の阻止率と $Q\beta$ の阻止率との間に差がほとんどなかった。このように、ある程度以上の大きさを持った粒子の阻止率が一定となる現象は対数正規分布の細孔径分布では説明できない。

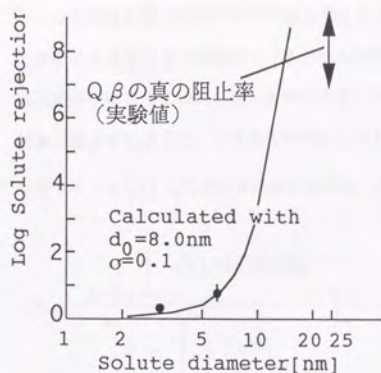


図-6.1 分画曲線の計算値  
IRIS-3038(PAN20,000)

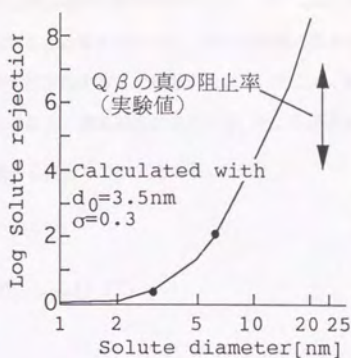


図-6.2 分画曲線の計算値  
NTU-3030(PS20,000)

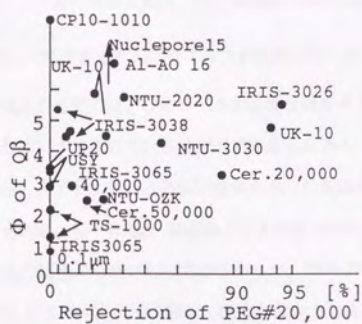


図-6.3 ポリエチレングリコール  
の阻止率とQ $\beta$ の阻止率  
の関係

### 6.5 異常細孔モデルによる考察

対数正規分布を仮定すると25nmの粒子径を持つ $Q\beta$ の阻止率は実験値よりも高く算定されること、 $Q\beta$ の阻止率とPEG#20,000の阻止率と $Q\beta$ の阻止率に明確な関係がないこと、T4のような大型ウイルスを $Q\beta$ と同程度リークさせる膜が存在すること等から考えて、限外ろ過膜には主たる細孔径分布に属する細孔の他に異常に大きい細孔が少数存在することが考えられる。そこで、膜に対数正規分布によらない異常細孔があるものと仮定すると、異常細孔の直径を $d_1$ 、そこを通過するフラックスを $J_{v1}$ として阻止率を決める式は、(6.3)式から変形して次式となる。

$$1-R_{\text{real}} = \frac{J_v - J_{v1}}{J_v} \frac{\int_{d_1}^{\infty} d^2 \{1-R(d)\} f(d) dd}{\int_0^{\infty} \xi^2 f(\xi) d\xi} + \frac{J_{v1}}{J_v} \{1-R(d_1)\} \dots \dots \dots (6.12)$$

IRIS-3038(PAN20,000)膜を例にとって異常細孔モデルの定量的検討を行う。図-6.5に異常細孔の大きさと存在個数の $Q\beta$ 阻止率への影響の(6.11)式による計算結果を示す。この膜は、T4のリークはほとんどないので、異常細孔の大きさは、80nmよりも大きいことはないものと考えられる。異常細孔の孔径を50nm、存在数を $10^6$  pores/ $m^2$ と仮定すると、図より真の $Q\beta$ 阻止率は $\Phi=7$ となり、実験結果と概ね符合する。この膜の全細孔数は、 $10^{15}$  pores/ $m^2$ のオーダーであるから、数の上では、10億分の1個( $1/10^9$ )の細孔に欠陥があるためにウイルスが透過してしまったものと考えられる。現在の相転換法によって作成される膜では、このレベルの品質管理をすることは不可能であると考えられ、多くの限外ろ過膜でリークを生じている原因は異常細孔にあると考えられる。

低圧逆浸透膜の場合には、タイトな限外ろ過膜が荷電を持ったものと考えられ限外ろ過膜と同様に異常細孔の存在が考えられる。図-6.6は、脱塩率と $Q\beta$ の阻止率とをプロットしたものであるが、脱塩率の高い膜が $Q\beta$ の阻止率も高いわけではなかった。NTR-7250膜とその後継膜であるNTR-729HF膜について考えると、NTR-729HF膜は、脱塩率は向上したものの異常細孔が増加したことにより脱塩率の向上とは関係なく $Q\beta$ の阻止率は低下したと考えられる。

本研究の範囲では異常細孔の大きさはT4のリークの有無で推定するほかない。T4のリークの有無から考えて、IRIS-3038 (PAN20,000)膜の異常細孔の大きさは小さく、IRIS-3065 (PVF40,000)膜の異常細孔の大きさは大きいと考えられる。このように考えると説明のつく現象がいくつかある。例えば、4章でIRIS-3065 (PVF40,000)膜は、ウイルスの種類が異なっても阻止率が一定となる傾向があるのに対して、IRIS-3038 (PAN20,000)膜では、ウイルスの種類によって阻止率が異なることを述べた。このことは、IRIS-3038 (PAN20,000)膜では、異常細孔の大きさが小さいために異常細孔

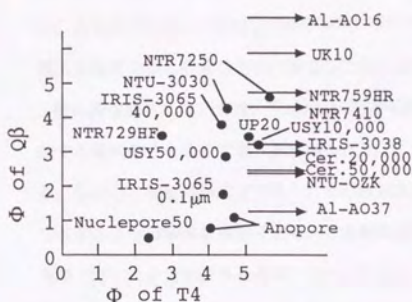


図-6.4 Qβの阻止率とT4の阻止率の関係

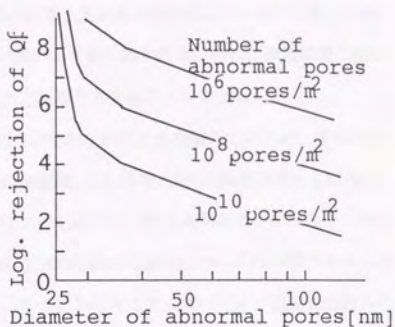


図-6.5 異常細孔の大きさと存在数のQβ阻止率への影響(シミュレーション計算値)  
IRIS-3038(PAN20,000)

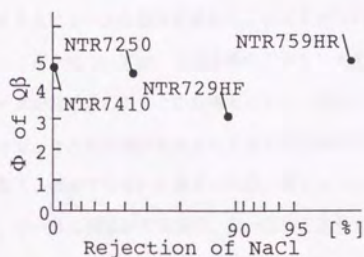


図-6.6 脱塩率とQβの阻止率の関係

を通過できるかどうかウイルスによって異なるためであると考えられることができる。また、同じく4章で、pHの差異がIRIS-3038 (PAN20,000)膜ではIRIS-3065 (PVF40,000)膜に比べて阻止率に影響を与えることについても、IRIS-3038 (PAN20,000)膜では、異常細孔の大きさが小さいために膜とウイルス間の電気的相互作用あるいは疎水性相互作用が強くウイルス阻止率に影響するためと考えられる。また、5章では、IRIS-3065 (PVF40,000)膜で膜面流速の差が見かけの阻止率の差に反映しやすいことを述べたが、これは、IRIS-3065 (PVF40,000)膜の異常細孔径が大きいために膜面濃度の差が透過液濃度の差に吸着などの作用なしに現れるためであると考えられることができる。

膜の異常細孔については、Woodら(1993)やKesting(1990)がその存在を指摘しているが、彼らの指摘する異常細孔とここで言う異常細孔とは、その存在数、存在密度、存在の推定方法ともに異なる。しかし、相転換法などで作られる非対称膜では、少しのスキン層の異常がウイルスのリークにつながることは容易に推察できる。この異常細孔の工学的制御の可能性については不明であり、本実験で用いた全ての限外ろ過膜でリークを生じていることから考えて、薄いスキン層を持つ限外ろ過膜では異常細孔をなくすことは極めて困難であると考えられる。

## 6.6 結論

4章で明らかとなった限外ろ過膜のウイルスリークに関してその原因を追究した。

2段ろ過実験から、2段目のろ過での阻止率は1段目の阻止率と大差なく一段目の透過液中に含まれる $Q/\beta$ が小型である証拠はなかった。ウイルスは固い殻に包まれ膜面での変形能力を有していないことを考えるとウイルスにリークの原因を求めることはできない。

次にモジュールからのリークについては、中空糸膜などOリングを含まないモジュールを含め多くのモジュール型でリークが認められることから考えにくい。また、T4を完全に阻止する膜が存在することから考えて、モジュールに欠陥があるとしてもその欠陥はサイズのO-ringのねじれのような大きいものではなく、極めて小さいと考えられる。同じモジュールで異なる膜種を装着した場合のことを考えると、シールに問題がある場合、同一圧力で運転すれば、モジュールの欠陥を通過するフラックスは、膜を変えてもほぼ同じである。したがって、フラックスの小さい膜ほどリークの影響を受け阻止率は小さく観測されるはずであるが、実験データの傾向はむしろ逆にフラックスの大きい膜の方が阻止率は小さかったことからモジュールに原因があるとする説には問題がある。また、阻止率が定常になるのに要する時間がウイルスよりも低分子の溶質の方が短いことから考えてもリークしたファージは、吸着などの相互作用の大きい極めて狭いサイズの隙間を通過してきたと考えられる。

よって、膜そのものにリークの原因があることが推定された。しかも、ディスクホルダータイプ

のディスポーザブル限外ろ過膜でもリークが確認されたことから、膜装着時に生じる可能性のある膜面の傷ですべてのリークを説明することはできないことがわかった。

そこで、対数正規分布の細孔径分布を膜のポリエチレングリコール分画データあるいはバブルポイント溶媒透過法による細孔径分布幅にあてはめ、 $Q\beta$ の阻止率を説明できるかどうかを検討した。その結果、対数正規分布では、ウイルス領域の大きさの粒子の阻止率を実験値よりも高めに算定することがわかった。

ポリエチレングリコール阻止率(分画分子量)と $Q\beta$ 阻止率との間に明確な相関がないこと、また、一部の膜では大型ウイルスであるT4の阻止率と $Q\beta$ の阻止率が大差ないことから考えて、限外ろ過膜には、主な細孔径分布に属する細孔の他に異常に大きい細孔がわずかながら存在することが示唆された。

異常細孔モデルをより定量的に考察するためにIRIS-3038 (PAN20,000)膜について異常細孔と阻止率との関係を計算した。その結果、異常細孔の孔径は50nm、その存在数は、 $10^6$  pores/m<sup>2</sup>程度と考えられ、10億分の1個の細孔が欠陥であるためにウイルスが透過してしまったものと考えられる。他の限外ろ過膜、低圧逆浸透膜についても同様に異常細孔の存在が考えられる。相転換法によって作成される非対称膜では、このレベルの品質管理をすることは不可能であると考えられ、多くの限外ろ過膜でリークを生じている原因は異常細孔にあると考えられる。

## 第7章 水処理でのウイルス阻止性を考慮した膜の選択

### 7.1 目的

水処理でどのような膜を用いることが適当であるかは、これまで、膜のファウリングについて主に考察されてきた。ある程度の親水性を持った膜が目詰まりが少ないなどの知見から、膜の材質が選択されてきたと考えられる。また、膜構造という点で考えると、より膜抵抗の少ないものが望ましいという考え方から、限外ろ過膜では、非対称構造が採用され、分離に寄与する部分の厚さを可能な限り薄くデザインされている。しかし、水処理では、懸濁物質濃度が高いこともあり、物質輸送が律速となって、膜抵抗を低減しても必ずしもフラックスの向上には結びつかないことも多い。

ウイルスの確実な阻止という点を加味しての膜の選択を考えると、フラックスを低下させないでいかに確実にウイルスを阻止する膜を選定するかが重要である。これまで、ウイルスの阻止性を加味して、水処理で用いる際に適当な膜について考察された例はない。

本章では、水処理でのフラックスの実績値から、許容され得る膜抵抗を求め、求められた膜抵抗の範囲でいかにすればウイルスの効果的阻止が行えるかを考察する。

### 7.2 ろ過抵抗モデルによる水フラックス値の解析

本章では、水フラックス値の解析にろ過抵抗モデルを採用した。ろ過抵抗モデルでは、フラックスは、駆動力とろ過抵抗との関係から次式で与えられる。

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta R} \quad \dots\dots(7.1)$$

$J_v$ は透過水量(フラックス)、 $\Delta P$ は操作圧力、 $R$ はろ過抵抗である。 $\eta$ は溶媒の粘性である。ろ過抵抗を構成するものとして、図-7.1に示すような4つの要素を考えた。4つの要素の直列抵抗によって全体のろ過抵抗が決まっていると考えた。

$$R = R_m + R_p + R_g + R_c \quad \dots\dots(7.2)$$

$R_m$ は、膜自身のろ過抵抗で、膜の種類によって決まる。 $R_p$ は、膜の穴内部の目詰まり抵抗である。 $R_g$ は、膜面に生成するゲル状物質のろ過抵抗であり、活性汚泥のろ過では光沢性の物質としてその存在が顕著に認められる。 $R_c$ は、膜面に蓄積する固形部分のろ過抵抗である。

シリンダー状の細孔形状を仮定すると膜のろ過抵抗は次式で与えられる。

$$R_m = \frac{32\Delta z}{A_k d_p^2} \quad \dots\dots(7.3)$$

$A_k$ は、開口比で $=N(\pi/4)d_p^2$ となる。ここで $N$ は、単位膜面積あたりの細孔数である。 $\Delta z$ は、膜厚(水理的抵抗を示す部分の厚さであるので限外ろ過膜ではスキン層厚さ)である。 $d_p$ は、細孔径である。

### 7. 3 水処理でのフラックスの値

浦瀬(1992)は、平膜(一部チューブラー膜)を用いて実験室で培養した活性汚泥のろ過実験を行った。図-7.2は、その際生じたる過抵抗を図示したものである。 $R_m$ の小さな精密ろ過膜を用いた場合でも、全ろ過抵抗 $R$ は、 $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ 程度であり、この値は、 $R_m$ の大きな限外ろ過膜の場合と同じ程度で、フラックスは、用いる膜によって大差がないことを示している。

浦瀬(1992)のデータと、清水ら(1990b)の管状アルミナ膜を用いたクロスフローろ過実験、Magaraら(1991)のし尿処理膜分離活性汚泥法の実験、Krauthら(1993)の活性汚泥のチューブラー膜によるろ過実験のデータをフラックスの膜面流速依存性という点で解析したのが、図-7.3である。膜面流速が増加すると、膜間差圧を増加させなくてもフラックスが上昇することから、汚泥粒子あるいは溶解性ゲル形成成分のバルク側への逆輸送速度がフラックスを律速していると考えられる。浦瀬のデータの図中でのスロープが他の実験に比べて低い原因は、他の実験と異なり層流での実験であったためと考えられる。

松井(1993)は、し尿処理場での膜分離脱窒素方式での平膜クロスフローろ過データを解析し、溶解性CODによって生じる $R_g$ がフラックスの上限を決定し、汚泥の堆積という不確実要素によって $R_g$ が生じるとしている。

以上から活性汚泥懸濁液のろ過およびメタン発酵液のろ過では、被ろ過液中に含まれる物質のバルク側への逆輸送速度によってフラックスが律速されていることが多く、膜面流速 $1 \text{ m/s}$ 以下のエネルギー消費の少ないと考えられる流速範囲では、 $1.5 \text{ m/d}$ のフラックスが現在実用化されている例では上限であると考えられる。

次に、浄水の場合であるが、丹保ら(1994)の河川水を原水としたセラミック精密ろ過膜およびポリリアクリロニトリル中空糸限外ろ過膜を用いてろ過実験、高橋ら(1994)のダム湖水を用いたポリエチレン外圧中空糸精密ろ過膜での実験においても定常フラックスの上限はやはり $1.5 \text{ m/d}$ を超えていない。



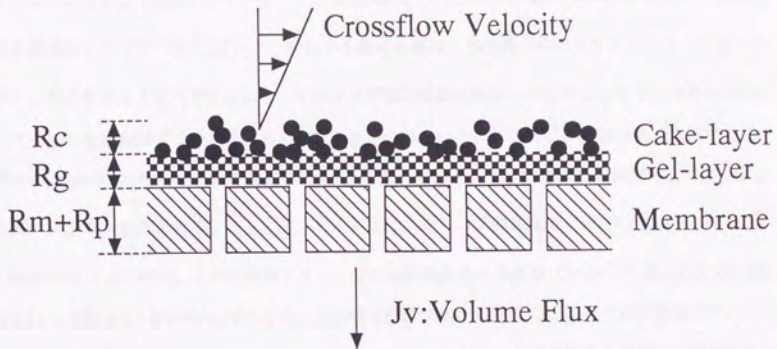


図-7.1 本研究で用いたろ過抵抗モデル

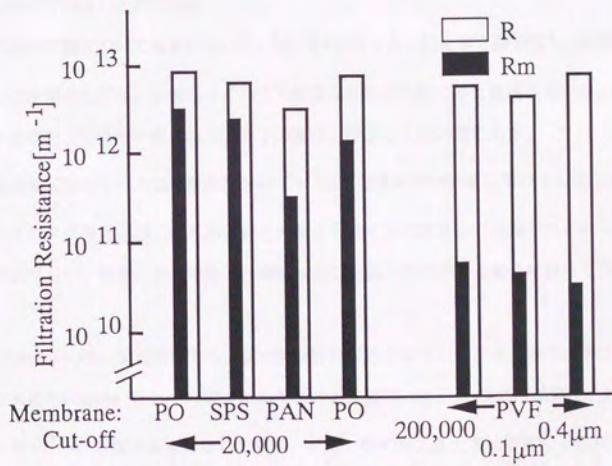


図-7.2 活性汚泥のろ過時のろ過抵抗 (浦瀬,1992)

#### 7. 4 水処理用膜に求められる膜抵抗とウイルス除去性能

ここまでの考察から、現在の水処理でのアプリケーションでは、1.5m/dのフラックスを安定的に超えている例は少なく、50kPaの操作圧力でこの値を得ていると考えると、 $3.2 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$ のろ過抵抗となる。目詰まり抵抗やケーキ層・ゲル層抵抗がどのくらい生じるかは明かではないが、膜自身のろ過抵抗だけで $10^{12} \text{m}^{-1}$ のオーダーの前半を超える膜は、水処理でのアプリケーションにおいてフラックスを律速する可能性があり、そのような膜の採用は限定されたものとなると考えられる。

ウイルスを膜分離プロセスでどのくらい除去すればよいかについては、米国の表流水処理指針(Federal register, 1989)が対数阻止係数 $\Phi$ で4以上を求めている。下水処理水の再利用用途では、さらに高い阻止率が要求される。たとえば、下水中には、 $10^4 \sim 10^6$ 感染単位/1のウイルスが存在し(Geldenhuis *et al.*, 1989)、これを米国アリゾナでの非制限用途への基準1PFU/40Lに適合させるには、対数阻止係数 $\Phi$ で6から8が必要となる。水処理で実際に用いる場合には膜の汚れの影響でウイルスの阻止率は新膜の阻止率よりもかなり大きくなり、また、今後とも塩素消毒を併用する膜利用用途もあるが、ここでは、安全側に設計するという立場に立ち新膜での性能で評価することにする。よって、求められるウイルス阻止性能は、状況に応じて対数阻止係数 $\Phi$ で4から8である。

#### 7. 5 本研究で使用した膜の評価

本研究で用いた膜について考察していく。図-7.4にウイルス阻止率と膜抵抗 $R_m$ の関係を示す。ウイルスの阻止率としては、小型のウイルスであるQ $\beta$ の本研究で得た数値を用いた。図の中で左上に位置する膜ほど好ましい膜であり、右下の膜ほど好ましくない膜である。

低圧逆浸透膜NTRシリーズは、膜抵抗が $10^{13} \text{m}^{-1}$ 以上で通常の水処理に用いるのには膜抵抗が大きすぎ、ウイルスの阻止率は、限外ろ過膜と大差なくウイルス除去という面ではこれらの膜を特に選定する利益はない。脱塩、栄養塩除去、毒物除去など別の目的がある場合に限って用いるべきであろう。

IRIS-3065(0.1 $\mu\text{m}$ )は、非対称精密ろ過膜で膜抵抗が極めて小さいが、Q $\beta$ の阻止率は、極めて低い。それ以外のNuclepore 50nm, Al-AO 37nm, VSWPの孔径20nm以上の精密ろ過膜は、対称構造のため膜抵抗が $10^{13} \text{m}^{-1}$ 程度と大きくなっており、また、ウイルス阻止率は対数阻止係数で2以下である。孔径16nm以下の精密ろ過膜は、ウイルス阻止率は高いが、Nuclepore 15nm膜の場合も陽極酸化膜Al-AO 16nmの場合も膜抵抗が $10^{14} \text{m}^{-1}$ 程度と極めて大きい。唯一、CP10-1010が対数阻止係数7以上の極めて高いウイルス阻止率と比較的低い膜抵抗を実現している。

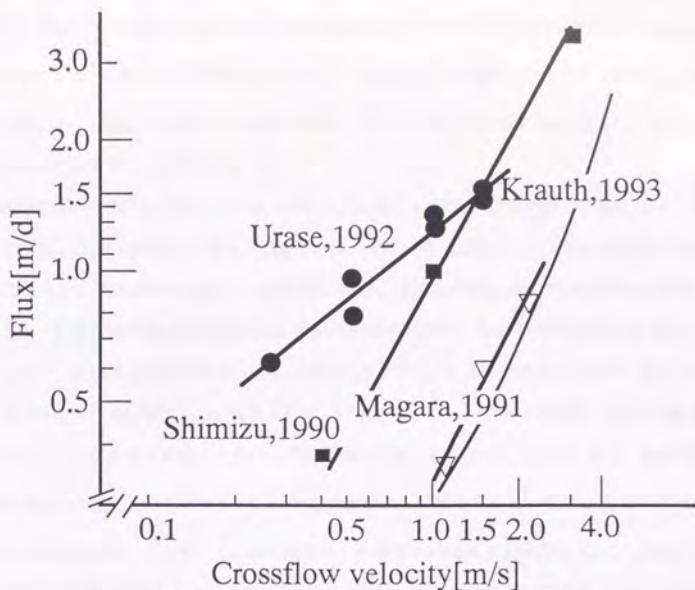


図-7.3 フラックスへの膜面流速の影響

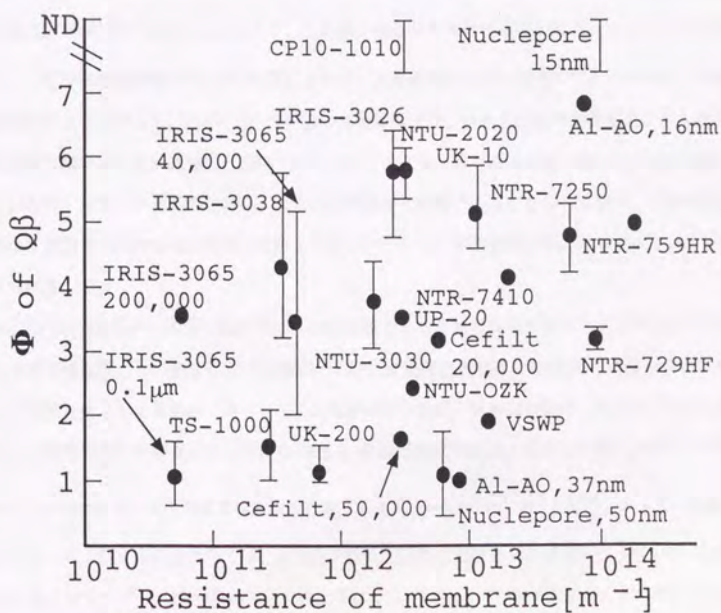


図-7.4 各膜のろ過抵抗(膜厚全体)とQβ阻止率との関係

限外ろ過膜では、分画分子量10,000のUK-10を除いて、分画分子量が20,000程度より緩い膜では膜抵抗は $10^{12} \text{m}^{-1}$ のオーダーにおさまっている。しかし、限外ろ過膜によるウイルスの阻止率はそれほど高くなく対数阻止率で2~6の範囲である。ウイルス阻止率の目標を4桁程度にすれば、限外ろ過膜の多くが十分に使用可能な膜となる。

本研究で用いた膜の中で唯一ウイルスのリークの検出されなかったCP10-1010膜についてさらに考えていく。CP10-1010膜は、精密ろ過膜であり、実際、ポリエチレングリコール#20,000の阻止率は0%であった。細孔径8nmの限外ろ過膜IRIS-3038は、見かけの阻止率でPEG#20,000を20%阻止しているし、孔径16nmの陽極酸化膜や孔径15nmのNuclepore膜は、PEG#20,000を50%近く阻止している。ただし、陽極酸化膜及びNuclepore膜は極めて低いフラックスでの実験となるので濃度分極が小さく真の阻止率に近い値であると考えられる。いずれにしても、CP10-1010膜の孔径の公称値10nmはポリエチレングリコールの阻止率から考えて過小評価であると考えられる。また、細孔径を10nmであると考え、(7.3)式から $1 \mu\text{m}$ 程度の薄いスキン層を有さない限り膜抵抗が $10^{12} \text{m}^{-1}$ オーダーにはならない。よって、この膜の細孔は、公称値10nmよりも細孔径が大きいと推定される。このCP10-1010膜を開発した東レの栗原(1993)によれば、この膜はスキン層を持った非対称構造となっているという。確かに、この膜の膜厚 $50 \mu\text{m}$ がすべて10~20nmの細孔で構成されているとすればろ過抵抗は $10^{13} \text{m}^{-1}$ 以上になるはずで、この膜は何らかの非対称処理がなされていることは疑いが無い。電子顕微鏡写真(3章の写真12)によれば、支持層部分に限外ろ過膜でみられるような空隙構造がない。したがって、このCP10-1010膜の非対称構造は、限外ろ過膜の指型構造にみられるような急激な膜厚方向の細孔径変化を伴うのではなく、スキン層から支持層へ緩やかに移る構造となっているのではないかと推測される。そのことが限外ろ過膜との違いとなって現れ、PEG#20,000を完全に透過させながら $Q\beta$ を完全に阻止するというシャープな分画特性につながっているものと考えられる。

本研究では扱わなかったが市販のウイルス除去膜であるBMM膜もセルロースのネットワークの厚みで多層構造膜として機能している(真鍋, 1993)。多層構造膜では、1段あたりの阻止率が十分でなくても膜全体としては極めて高いウイルス阻止性能を示す。BMM15膜は、Polioウイルス(大きさは、本研究で用いた $Q\beta$ と同じである)濃度を5桁程度低減させる。カタログ値 $A_k=0.4$ ,  $\alpha z=25 \mu\text{m}$ ,  $d_p=15\text{nm}$ を用いて(7.3)式で膜抵抗を計算すると $R_m=8.9 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$ となる。よって、膜抵抗およびウイルス阻止率の性能面では、本研究で扱った限外ろ過膜とそれほど変わらないが、分画特性が非常にシャープで、15nm径の粒子の阻止率はほぼ0である一方40nmよりも大きい粒子に対しては対数阻止係数を10以上にすることができることはBMM膜の大きな利点である。

Jacangeloら(1991)のバクテリオファージを完全に阻止したという研究も孔径10nmの精密ろ過中空糸膜によってなされたものである。孔径の適切な膜を選定すれば精密ろ過中空糸膜は、ウイルスの極めて高い阻止率が期待できると考えられる。また、スキン層構造の膜よりも精密ろ過膜は分離に寄与する部分の厚さが厚いため表面の傷に強く、また中空糸膜は、糸を束ねている部分のシールが完全であればモジュールとしてのウイルスのリークも防止できる。よって、中空糸精密ろ過膜はウイルス阻止という面では極めて優れた膜であると考えることができる。

#### 7. 6 既存の膜の改良可能性

本研究で用いた膜のうち非常に高い阻止率であった精密ろ過膜 Nuclepore, 15nm膜とAl-AO, 16nm膜は、膜のろ過抵抗 $R_m$ が大き過ぎ、このままでは、水処理に用いるには不適當である。そこで、どのくらい改良の余地があるのかを考察してみた。はじめに、膜厚を薄くして膜抵抗を低下させ得る余地について考えた。Nuclepore, 15nm膜は、図-7.5に示すようなシリンダー状の細孔を持つ。この膜は、5~10 $\mu\text{m}$ の膜厚を持つが、仮にこれを1/10にすることができたとしても膜抵抗を $10^{12}\text{m}^{-1}$ オーダー前半にすることはできない。また、1/10の膜厚、すなわち、0.5~1 $\mu\text{m}$ の厚さは限外ろ過膜のスキン層厚さに匹敵する。

16nmの細孔径の陽極酸化膜は、図-7.6に示すように蜂の巣状の細孔を持ち細孔の連続化は起こらないと考えられる。しかし、現在の膜厚は66 $\mu\text{m}$ で、膜抵抗を $10^{12}\text{m}^{-1}$ オーダー前半にするためには、膜厚を2 $\mu\text{m}$ 程度にする必要があり、この場合も膜厚は限外ろ過膜のスキン層厚さに匹敵する。

膜厚を薄くするアプローチは、限外ろ過膜の非対称構造につながる。限外ろ過膜のウイルス阻止性能がそれほど高くないことから考えて、膜厚を薄くするアプローチで開発された膜ではウイルス阻止率はそれほど高くないことが予想される。

次に、膜の開口比を上げて膜抵抗を低下させる余地について考えた。Nuclepore膜の場合、現在の開口比は0.003程度でありもっと大きくできそうに思えるが、不規則に細孔が開くため膜の開口率を上げると細孔の連続化が起こりウイルス阻止率の減少を招くと考えられる。事実、15nmの膜ではないが50nmの膜の電子顕微鏡写真(3章の写真-2)では、複数の細孔が一つの細孔となっている例がみられる。

陽極酸化膜の場合には、開口比を大きくしても規則正しく開くため細孔の連続化は起こらないと考えられる。孔径16nmの陽極酸化膜の開口比は現段階で、(細孔数)×(細孔面積)=( $4.4 \times 10^{14} \times \pi (8.2 \times 10^{-9})^2$ )=0.093で、0.5程度まで工夫によって開口比を向上できるとすれば膜抵抗は

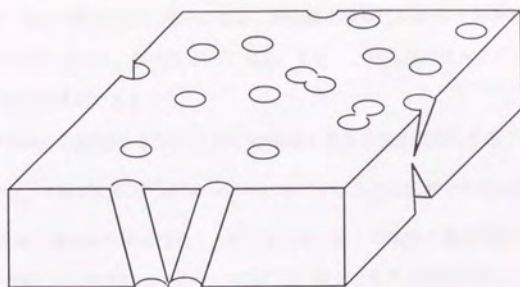


図-7.5 Nuclepore膜の構造

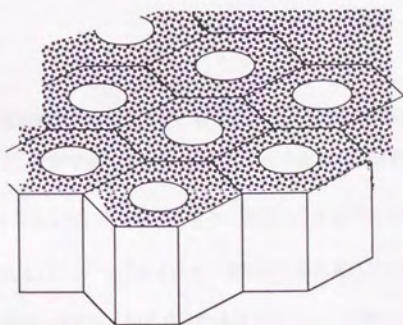


図-7.6 陽極酸化膜の構造

1/5にできる。

次に膜細孔径を大きくするアプローチについて考えてみる。細孔数はそのまま、膜の細孔径を20%拡大すると(1/1.24)より膜抵抗は、半分になる。陽極酸化膜の孔径16nmを50%拡大して $Q\beta$ とほぼ同じ大きさの24nmにすると、膜抵抗は1/5になる。しかし、細孔径の拡大でウイルス阻止率がどのくらい低下するかは未知である。

このように、Nuclepore, 15nm膜あるいはAl-AO, 16nm膜に改良を加え膜抵抗を低下させる余地はそれほど大きくはなく、ろ過抵抗を $10^{12}\text{m}^{-1}$ オーダー前半にすることは困難であると考えられる。

限外ろ過膜を2枚張り合わせた膜を作ることができれば、多くの限外ろ過膜の阻止率が $\Phi$ で3-6であることから、 $\Phi$ が6~12の実質的にウイルスの漏れない膜ができる可能性がある。また、膜抵抗の上でも現在の限外ろ過膜の膜抵抗が $1 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$ 以下の膜が多数あるので、2倍になったとしても膜抵抗が $10^{12}\text{m}^{-1}$ オーダー前半におさまる膜を作ることのできる可能性は十分にある。しかし、2枚張り合わせた場合、一枚目のスキン層の欠陥細孔の下には、張力が集中し、2枚目のスキン層にも欠陥細孔ができる可能性も製膜プロセスによっては有り得る。よって、単純に $\Phi$ が2倍になるかどうかはわからない。また、このようなダブルスキンの膜の洗浄性は、シングルスキンの膜に比較して劣る可能性が高い。

## 7. 7 結論

現状の水処理での膜の運転実績から考えると、膜面流速1m/s程度の経済的膜面流速では、フラックスは、1.5m/d程度を得ることができれば十分である。このことから、膜自身のろ過抵抗 $R_m$ が $10^{12}\text{m}^{-1}$ のオーダー前半よりも大きい膜を設計すると、フラックス面でアプリケーションを制限されることが有り得ると考えられ、 $10^{12}\text{m}^{-1}$ のオーダー前半以下のろ過抵抗の膜が求められる。また、求められるウイルスの対数阻止係数は、膜分離法の適用用途によって異なるが4~8である。

本研究で扱った27種の膜についてろ過抵抗とウイルス阻止性能の関係を調べた。表-7.1に膜毎の特徴を示しておく。精密ろ過膜では阻止率と公称孔径が比較的良好に対応していたが、ウイルスを阻止できる程度の孔径を持つ膜ではろ過抵抗が $10^{13}\text{m}^{-1}$ 以上であった。精密ろ過膜のうち阻止率の面では十分な性能を持つ陽極酸化膜あるいはヌクレポア膜は、ろ過抵抗が大きく、またその改良の余地は大きくなかった。唯一例外的に公称孔径10nmの精密ろ過中空糸膜が、23nm径ウイルスの対数阻止係数が7以上で、かつろ過抵抗も $4 \times 10^{12}\text{m}^{-1}$ と $10^{12}\text{m}^{-1}$ 前半の膜であった。この膜の構造を観察したところ、限外ろ過膜の指型構造にみられるような急激な膜厚方向の細孔径変化を伴うの

ではなく、スキン層から支持層へ緩やかに移る構造の精密ろ過膜であると推察された。このような構造が平均的な孔径では限外ろ過膜よりも大きいにもかかわらず、ウイルスを確実に阻止しつつ、ろ過抵抗の大きさを抑えることを可能にしているものと考えられた。限外ろ過膜は、中空糸膜の場合でも、セラミック膜の場合でも、有機膜の場合でも例外なくウイルスのリークがみられるが、ウイルスの除去目標を対数阻止係数で4とすれば、十分に使用可能となることがわかった。限外ろ過膜、低圧逆浸透膜では公称の分画サイズとウイルス阻止率との間に関係はなく、タイトな膜をウイルス阻止のために用いる利点はほとんどないことがわかった。ろ過抵抗の大きい低圧逆浸透膜を選択してもウイルス阻止率の点では限外ろ過膜と比べ利点はないことがわかった。

#### 表-7.1 膜タイプ毎のウイルス阻止能力とろ過抵抗の特徴

中空糸精密ろ過膜	公称孔径10nmの膜では、ウイルスの対数阻止係数は7以上で同時にろ過抵抗も $10^{12} \text{m}^{-1}$ のオーダーにおさまる膜を作成可能。旭化成のウイルス除去膜もこのタイプである。表面の傷にも強く、モジュール化した場合のリークも小さい可能性がある。
精密ろ過膜 (Nuclepore膜) (陽極酸化膜)	ほぼ孔径に対応した分画が可能。ただし、ウイルスを除去する程度の小孔径膜ではろ過抵抗が $10^{13} \text{m}^{-1}$ 以上となる。
限外ろ過膜 (スキン層構造膜)	ウイルスの対数阻止係数は2~6。ろ過抵抗は、分画分子量が20,000以下なら $10^{12} \text{m}^{-1}$ のオーダーにおさまる。ろ過抵抗、分画分子量とウイルス阻止能力との間に明確な関係なし。大型のウイルスを小型のウイルスと同程度透過させる膜も存在する。
中空糸限外ろ過膜	ウイルスの阻止係数、ろ過抵抗とも平膜の有機膜と差がない。
無機限外ろ過膜 (セラミック膜)	ウイルスの対数阻止係数は、Qβのような小型ウイルスに対しては、2~3。ただし、大型のウイルスは完全に阻止する。膜抵抗は、有機の限外ろ過膜よりやや大きい。
低圧逆浸透膜	ウイルスの対数阻止係数は、3~6。ろ過抵抗は、 $10^{13} \text{m}^{-1}$ 以上となる。



## 第8章 総括

膜分離プロセスを浄水における急速ろ過あるいは活性汚泥法における沈殿地の代替技術として位置づけるだけでなく、積極的に高い処理水質を活かし一段高い処理水質を保証できれば、膜分離プロセスをより積極的に水処理に導入していくきっかけとなる。ヒトの排出したものにヒトが再び触れる可能性のあるアプリケーションでは、処理水の衛生性は、第一に重要であると考えられる。従来は、処理水の衛生性は塩素消毒によって確保されてきたが、塩素消毒には過剰注入の心配があり、修景用水などでの下水の再利用を考えると魚類への影響など不都合な点もある。膜による除菌、除ウイルスは、これらの心配がなく小規模浄水処理など適用分野によっては処理水の衛生性の確保の新たな方法となりうる。したがって、膜によるウイルスの阻止は、浄水・下水での膜の適用事例が増えつつある現在、重要な研究課題である。

現在までの水処理における膜の分画性能の扱いは、公称の分画性能に類するのみであった。ウイルスについて言えば、精密ろ過膜ではウイルスは除去できず、限外ろ過膜では100%除去できるといった考え方がなされてきた。しかし、ウイルスの阻止のように99%以上の非常に高い阻止率の領域を議論する場合には、公称の分画性能の持つ意味が極めて曖昧となってくる。

また、コロイド程度の大きさを持つ粒子の膜分離プロセスでの挙動は、適当なトレーサー粒子が存在しないことから化学工学的に十分に解明されたとはいえない。

そこで、本研究では、ウイルスの除去を加味した場合の水処理での膜の選択についての工学的知見を得ること、及び、ウイルスをトレーサーとして用いることにより、コロイド粒子の膜分離プロセスでの挙動の解明をすること、の二点を研究の目的として設定した。

目的の遂行のために、水処理での実績の多い膜、ウイルス阻止を考える上で興味深い膜から精密ろ過膜、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜の27種の膜を選定し、種々の実験、解析に用いた。まず、膜の基本性能を知るために分画分子量測定試験、脱塩率測定試験、および膜のろ過抵抗を測定した。一部の膜には、バブルポイント溶媒透過試験を行い膜の細孔径分布を測定し、膜表面、および断面の電子顕微鏡写真を撮影し膜の細孔構造を把握した。

ウイルス阻止性能試験は、バクテリオファージQ $\beta$ , T4, MS2をモデルウイルスとして行った。このことにより高阻止率の領域での定量的議論が可能となった。その結果、精密ろ過膜では、膜の公称細孔径に対応した分画性能が観察されたが、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜では、公称の分画性能から期待されるのとは異なり、全ての膜で本研究で用いたウイルスの中では最も小型のQ $\beta$  (23nm)のリークが定量的に検出された。

水処理で求められる膜としては、ウイルスの阻止率が高いたくだけでなく、膜自身のろ過抵抗が小

さいことが望まれる。現状の水処理での膜の運転実績から考えて、ろ過抵抗としては、 $10^{12} \text{m}^{-1}$ のオーダー前半以下の膜が求められる。また、求められるウイルスの対数阻止係数は、膜分離法の適用用途によって異なるが4~8である。対数阻止係数は、バルク濃度を透過液濃度で割った値の常用対数で定義する。

本研究で扱った27種の膜についてろ過抵抗とウイルス阻止性能の関係を調べた。表-7.1に膜毎の特徴を示しておく。精密ろ過膜では阻止率と公称孔径が比較的良好に対応していたが、ウイルスを阻止できる程度の孔径を持つ膜ではろ過抵抗が $10^{13} \text{m}^{-1}$ 以上であった。精密ろ過膜のうち阻止率の面では十分な性能を持つ陽極酸化膜あるいはヌクレポア膜は、ろ過抵抗が大きく、またその改良の余地は大きくなかった。唯一例外的に公称孔径10nmの精密ろ過中空糸膜が、23nm径ウイルスの対数阻止係数が7以上で、かつろ過抵抗も $4 \times 10^{12} \text{m}^{-1}$ と $10^{12} \text{m}^{-1}$ 前半の膜であった。この膜の構造を観察したところ、限外ろ過膜の指型構造にみられるような急激な膜厚方向の細孔径変化を伴うのではなく、スキン層から支持層へ緩やかに移る構造の精密ろ過膜であると推察された。このような構造が平均的な孔径では限外ろ過膜よりも大きいにもかかわらず、ウイルスを確実に阻止しつつ、ろ過抵抗の大きさを抑えることを可能にしているものと考えられた。限外ろ過膜は、中空糸膜の場合でも、セラミック膜の場合でも、有機膜の場合でも例外なくウイルスのリークがみられるが、ウイルスの除去目標を対数阻止係数で4程度とすれば、十分に使用可能となることがわかった。限外ろ過膜、低圧逆浸透膜では公称の分画サイズとウイルス阻止率との間に関係はなく、タイトな膜をウイルス阻止のために用いる利点はほとんどないことがわかった。ろ過抵抗の大きい低圧逆浸透膜を選択してもウイルス阻止率の点では限外ろ過膜と比べ利点はないことがわかった。

以上が水処理でのウイルスの阻止性能を加味した膜の選択法であるが、実際の水処理の場合を考えると、原水がウイルス以外の懸濁質を多く含んでおり、そのことがウイルス阻止率に大きな影響を与えることが考えられる。本研究の中でも活性汚泥懸濁液のろ過、河川水の環境水のろ過実験を行ない検討したが、汚染されたものをろ過する場合ほどウイルス阻止率は高くなった。この原因は膜面にウイルス阻止性の堆積層が生じるためであると考えられる。実際のアプリケーションでは阻止率が高くなることから、純水系での結果からウイルス阻止性能を加味して膜を選択しておけば十分に安全側となりうると思われる。ただし、本研究でも膜の繰り返し使用やろ過の一時中断はウイルス阻止率の現象をもたらすことを見いだしており、膜の長期使用や逆洗時の阻止率の挙動には注意が必要であると考えられる。

次に、膜分離プロセスでのコロイド粒子の挙動についてウイルスのろ過実験から明かになったことについて述べる。

コロイド粒子の膜分離プロセスでの濃度分極現象について $Q\beta$ を例として考察した。従来、数十nmの大きさの粒子の濃度分極現象を実験的に調べることは、非常に困難であったが、ウイルス粒子を用いることによって、流速変化法による実験が可能であった。その結果、層流でのLeveque式、乱流でのDittus-Boelter式からの乖離の程度を定量的に調べる事が可能であった。また、境界層中の拡散方程式の数値解を得る方法で濃度分極の数値計算を行った結果と実験値はよく一致していた。濃度分極の解析の結果、 $2.5 \times 10^{-5}$  m/sのフラックス、1m/sの膜面流速で平膜を運転した場合、膜面濃度は、バルク濃度の3,000倍になる(真の $Q\beta$ 阻止率は、みかけの阻止率に比 $\Phi$ として3.4大きくなる)ことがわかった。

次に、膜外ろ過膜で常にウイルスリークが観察される原因を追究した。

まず、2段ろ過実験を行ったところ、2段目の阻止率は1段目の阻止率と大差なく一段目の透過液中に含まれる $Q\beta$ が小型である証拠はなかった。ウイルスは固い殻に包まれ膜面での変形能力を有していないことを考え合わせるとウイルスにリークの原因を求めることはできない。

次にモジュールからのリークについては、中空糸膜などOリングを含まないモジュールを含め多くのモジュール型でリークが認められることから考えにくい。また、同じモジュールでの試験についても多くの膜による検討を行なっているので、毎回の阻止率の傾向からもモジュールからのリークではないと推定された。

よって、膜そのものにリークの原因があることが推定された。しかも、ディスクホルダータイプのディスポーザブル膜外ろ過膜でもリークが確認されたことから、膜装着時に生じる可能性のある膜面の傷ですべてのリークを説明することはできないことがわかった。

そこで、膜の孔径分布が広いためのリークであるかどうかを検証するために対数正規分布の細孔径分布を膜のポリエチレングリコール分画データあるいはバブルポイント溶媒透過法による細孔径分布幅にあてはめ、 $Q\beta$ の阻止率を説明できるかどうかを検討した。その結果、対数正規分布では、ウイルス領域の大きさの粒子の阻止率を実験値よりも高めに算定することがわかった。

ポリエチレングリコール阻止率(分画分子量)と $Q\beta$ 阻止率との間に明確な相関がないこと、また、一部の膜では大型ウイルスであるT4の阻止率と $Q\beta$ の阻止率が大差ないことから考えて、膜外ろ過膜には、主な細孔径分布に属する細孔の他に異常に大きい細孔がわずかながら存在することが示唆された。

異常細孔モデルをより定量的に考察するためにIRIS-3038(PAN20,000)膜について異常細孔と阻止率との関係を計算した。その結果、異常細孔の孔径は50nm、その存在数は、

$10^6$  pores/m<sup>2</sup>程度と考えられ、10億分の1個の細孔が欠陥であるためにウイルスが透過してしまったものと考えられる。現在の相転換法によって作成される膜では、このレベルの品質管理をすることは不可能であると考えられ、多くの限外ろ過膜でリークを生じている原因は異常細孔にあると考えられる。他の限外ろ過膜、低圧逆浸透膜についても同様のことが言える。

以上のように、本研究ではウイルス阻止率を多くの精密ろ過膜、限外ろ過膜、低圧逆浸透膜について調べ、また、ウイルス粒子の濃度分極現象についての扱い方について明らかにした。その結果からウイルス阻止のメカニズム、限外ろ過膜のこれまで知られていなかった異常細孔の存在について定量的に明らかにした。また、より工学的に水処理での膜の選択においてウイルスの阻止を加味する場合の考え方を明らかにできた。

今後、検討すべき課題としては、膜の長期使用による破損、薬品洗浄による膜の劣化の阻止率への影響、逆洗浄をした場合のウイルス阻止率の立ち上がり方がまず挙げられる。これらについては、実際の水処理を考えた場合、非常に重要であるが、本論文では十分に検討できなかった。また、限外ろ過膜のリークの原因が異常細孔にあることはわかったが、それを制御するための手段については本論文では検討することができなかった。スキン層を厚くすればよいのか、BMM膜のように多層構造膜にすればよいのか、限外ろ過膜の欠陥を埋めるような素材を既存の限外ろ過膜にコーティングすればよいのか、現在のところはっきりせず、この問題の工学的解決法を提示できなかったのは残念である。今後の研究に期待したい。

◎使用記号一覧

a	: (2.12)式で定義される定数	[-]
A <sub>s</sub>	: 膜面積あたりの細孔面積	[-]
b	: (2.12)式で定義される定数	[-]
C	: 濃度	[kg·m <sup>-3</sup> ] or [PFU·mL <sup>-1</sup> ]
C <sub>b</sub>	: バルク中濃度	[kg·m <sup>-3</sup> ] or [PFU·mL <sup>-1</sup> ]
C <sub>m</sub>	: 膜面濃度	[kg·m <sup>-3</sup> ] or [PFU·mL <sup>-1</sup> ]
C <sub>p</sub>	: 透過液中濃度	[kg·m <sup>-3</sup> ] or [PFU·mL <sup>-1</sup> ]
c1	: (2.12)式で定義される定数	[-]
c2	: (2.12)式で定義される定数	[-]
D	: 拡散係数	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
d <sub>0</sub>	: 平均細孔径	[m]
d <sub>h</sub>	: 水理学的直径	[m]
d <sub>i</sub>	: 異常細孔の直径	[m]
d <sub>p</sub>	: 細孔直径	[m]
d <sub>s</sub>	: 溶質直径	[m]
f(d)	: (6.1)式で定義されるdの関数	[-]
F(d)	: (6.5)式で定義されるdの関数	[-]
h1(q)	: 立体障害因子と壁面補正係数	[-]
h2(q)	: 立体障害因子と壁面補正係数	[-]
J <sub>v</sub>	: 膜透過フラックス	[m·s <sup>-1</sup> ]
J <sub>vl</sub>	: 異常細孔を通過するJ <sub>v</sub>	[m·s <sup>-1</sup> ]
k	: 物質移動係数	[m·s <sup>-1</sup> ]
L	: モジュール流路長さ	[m]
n	: 濃度分極パターンを決める定数	[-]
P(d)	: dの大きさの粒子の溶質透過係数	[-]
R	: ろ過抵抗	[m <sup>-1</sup> ]
R <sub>c</sub>	: 膜面ケーク層に起因するろ過抵抗	[m <sup>-1</sup> ]
R <sub>g</sub>	: 膜面ゲル層に起因するろ過抵抗	[m <sup>-1</sup> ]
R <sub>m</sub>	: 膜自身(新膜)のろ過抵抗	[m <sup>-1</sup> ]
R <sub>p</sub>	: 膜の目詰りに起因するろ過抵抗	[m <sup>-1</sup> ]
r(d)	: dの大きさの粒子の反射係数	[-]
R(d)	: dの大きさの粒子の真の阻止率	[-]
R <sub>real</sub>	: 真の排除率	[-]
R <sub>obs</sub>	: 見かけの排除率	[-]
Re	: レイノルズ数	[-]
Sc	: シュミット数	[-]
Sh	: シャーウッド数	[-]
t	: 時間	[s]
T	: 温度	[K]
u	: 膜面流速	[m·s <sup>-1</sup> ]
v	: 細孔内流速	[m·s <sup>-1</sup> ]
V	: 拡散実験容器容量	[m <sup>3</sup> ]
x	: 膜長方向の距離	[m]
z	: 膜面からの距離	[m]
β	: (5.1)式で定義される定数	[-]
γ	: 界面張力	[Pa·m]
δ	: 濃度分極層厚さ	[m]
Φ	: 対数阻止係数	[-]
η	: 粘性係数	[Pa·s]
θ	: 接触角	[rad]
κ	: ボルツマン定数	[J·K <sup>-1</sup> ]
ν	: 動粘性係数	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
F	: 積分変数	[m]
σ	: 対数正規分布の標準偏差	[-]
φ	: 積分変数	[-]
ΔP	: 操作圧力	[Pa]
Δz	: 活性スキン層厚さ	[m]

◎参考文献

AWWA membrane technology research committee (1992): Committee report - Membrane processes in potable water treatment, *J. of Amer. Wat. Works Assoc.*, 84, 1, 59-67.

Capannelli G., Vigo, F., Munari, S. (1983): Ultrafiltration membranes - characterization methods, *J. of Membr. Sci.*, 15, 289-313.

Chiemchaisri, C., Wong, Y. K., Urase, T., Yamamoto, K. (1992): Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation reactor for domestic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 10, 231-240.

Chiemchaisri, C., Yamamoto, K. (1994): Performance of membrane separation bioreactor at various temperatures for domestic wastewater treatment, *J. of Membr. Sci.*, 87, 119-129.

Davies, J. and Littlewood, B. S. (1979): 基礎生化学, 東京化学同人

Farrah, S. R. (1982): Chemical factors influencing adsorption of bacteriophage MS2 to membrane filters, *Appl. Envir. Microbiol.*, 43, 3, 659-663.

Federal Register (1989): National Drinking Water Regulations, *US Federal Register*, 54, 27486-27541.

藤田賢二 (1990): 膜分離技術による浄水場の試設計, 水道協会雑誌, 59, 4, 10-18.

藤田賢二, 渡 輝海, 金子栄廣 (1991): 精密ろ過膜及び限外ろ過膜による濁度, 大腸菌, ウイルスおよびフミンの除去, 水道協会雑誌, 60, 3, 13-18.

Gekas, V., Hallstrom, B., (1987): Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I, *J. of Membr. Sci.*, 30, 153-170.

Gekas, V., Olund, K., (1988): Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow II, *J. of Membr. Sci.*, 37, 145-163.

Geldenhuis, J. C. and Pretorius, P. D.(1989): The occurrence of enteric viruses in polluted water - Correlation to indicator organisms and factors influencing their numbers, *Wat. Sci. Tech.*, 21, 3, 105-109.

Gerba, C. P.(1984): Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces, *Advances in Appl. Microbiol.*, 30, 133-168.

浜光太郎, 片山茂, 金山彦喜, 坂崎章(1987): 限外ろ過を組み込んだ廃水の高度処理, 用水と廃水, 29, 10, 954-965.

日笠勝 (1991): 平膜型UF装置を用いた排水処理, 化学装置, 1991-10, 69-72.

日笠勝 (1990): 平膜型UF装置の最近の応用, 月刊フードケミカル, 1990-12, 89-95.

平田繁, 松本幹治, 大矢晴彦 (1993): 精密ろ過用多孔質膜の製法と特徴, 膜(日本膜学会誌), 18, 5, 264-270.

平田強, 福島誠司, 小林茂仁 (1994): 精密ろ過膜及び限外ろ過膜の大腸菌フェージ除去特性, 全国水道研究発表会, 45, 126-127.

Hull, R., Brown, F., Payne, C. (1989): *Virology - Directory & Dictionary of animal, bacterial and plant viruses*, Macmillan Reference Books.

五十嵐誠 (1991): アクアルネッサンス90計画の研究成果, 造水技術, 17, 1, 2-31.

池田健一 (1991): 低圧逆浸透膜の開発と実用化, 膜(日本膜学会誌), 16, 4, 223-232.

石田宏司 (1991): 膜分離技術の応用, 水質汚濁研究, 14, 11, 13-17.

石川元, 平崎智子, 真鍋征一, 植松信一, 山本直樹 (1991): 溶液中でのウイルスの大きさの銅アンモニア法再生セルロース膜(BMM)を用いた新しい決定方法, 膜(日本膜学会誌), 16, 6, 376-386.

Jacangelo, J. G., Laine, J. M., Carn, K. E., Cummings, E. W., and Mallevalle, J. (1991): Low-pressure membrane filtration for removing giardia and microbial indicators, *J. of Amer. Wat. Works Assoc.*, 83, 9, 97-106.

JIS-K-3823 (1990): 限外ろ過モジュールの細菌阻止性能試験法, 日本工業規格.

加茂純 (1993): ポリエチレン中空糸, 繊維学会誌, 49, 6, 8-12.

Kesting, R. E. (1990): The four tiers of structure in integrally skinned phase inversion membranes and their relevance to the various separation regimes, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 41, 2739-2752.

Ketratanakul, A., Ohgaki, S. (1989): Indigenous coliphage and RNA-F-specific coliphages associated with suspended solids in the activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, 21, 3, 73-78.

金台東, 本多裕之, 白神直弘, 矢野一好, 海野肇 (1994): 活性汚泥に移行したポリオウイルスの誘出条件について, 水環境学会誌, 17, 8, 509-516.

Kolega, M., Grohmann, G. S., Chiew, R. F., Day, A. W., (1991): Disinfection and clarification of treated sewage by advanced microfiltration, *Wat. Sci. Tech.*, 23, Kyoto, 1609-1618.

Krauth, K., Staab, K. F., (1993): Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment, *Wat. Res.*, 27, 3, 405-411.

栗原優 (1993): 高重合度ポリアクリロニトリル中空糸膜モジュール, 膜(日本膜学会誌), 18, 4, 254-257.

Lahoussine - Turcaud, V., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y., Mallevalle, J. (1990): Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water, *J. of Amer. Wat. works Assoc.*, 82, 12, 76-81.

Laine, J. M., Clark, M. M., Mallevalle, J. (1990): Ultrafiltration of lake water - Effect of pretreatment on partitioning of organics, THMPF, and flux, *J. of Amer. Wat. works Assoc.*, 82, 12, 82-87.



- Levine, A. D., Tchobanoglous, G. and Asano, T. (1985): Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater - treatment and reuse implications, *J. WPCF*, 57, 7, 805-816.
- Lytte, C. D., Tondreau, S. C., Truscott, W., Budacz, A. P., Kuester, K., Venegas, L., Schmukler, R. E. and Cyr, W. H., (1992): Filtration sizes of human immunodeficiency virus type 1 and surrogate viruses used to test barrier materials, *Appl. Envir. Microbiol.*, 58, 2, 747-749.
- Magara, Y., Ito, M. (1991): the effect of operation factors on solid - liquid separation by ultrafiltration in a biological denitrification system for collected human excreta treatment plants, *Wat. Sci. Tech.*, 23, Kyoto, 1583-1590.
- 真柄泰基, 国包章一 (1992): 水道浄水技術開発の課題と展望, 用水と廃水, 34, 10, 821-828.
- 真鍋征一 (1992): ウイルス除去膜, バイオサイエンスとインダストリー, 50, 10, 1001-1004.
- 真鍋征一 (1993): ウイルスを除去する膜, 膜は生きている, 一億人の化学, 17, 日本化学会編, 169-186.
- 松井謙介 (1993): 膜分離脱窒素方式のフラックス管理の実際, 用水と廃水, 35, 6, 503-509.
- 松本幹治 (1993): 膜による固液分離の現状と課題, 化学装置, 35, 7, 27-31.
- Munari, S. Bottino, A., Moretti, P., Capannelli, G., Becchi, I., (1989): Permporometric study on ultrafiltration membranes, *J. of Membr. Sci.*, 41, 69-86.
- 中野仁, 山崎謙治, 藤井能成, 山村弘之 (1994): 中空糸膜ろ過による二次処理水の改質とウイルス阻止性の検討, 水環境学会年会講演集, 28, 334-335.
- Nakao, S., Kimura, S. (1981): Analysis of solutes rejection in ultrafiltration, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 13, 1, 32-37.

- Nakao, S., Kimura, S. (1982a): Models of membrane transport phenomena and their applications for ultrafiltration data, *J. of chem. Eng. of Japan*, 15, 3, 200 - 205.
- Nakao, S., Yumoto, S., Kimura, S. (1982b): Analysis of rejection characteristics of macromolecular gel layer for low molecular weight solutes in ultrafiltration, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 15, 6, 463-468.
- 名倉克守, 神沢千代志, 松田正治, 増田等 (1992): ポリパラフェニレンテレフラルアミドを膜素材とする限外ろ過膜の調製, 膜(日本膜学会誌), 17, 2, 78-84.
- 西村和之, 河村清史, 真柄泰基 (1994): 活性汚泥懸濁液の限外ろ過におけるファージ阻止性, 水環境学会誌, 17, 3, 187-196.
- 岡庭良安, 平山道明, 萩原薫, 大野茂 (1994): 高負荷脱窒素膜分離方式によるし尿処理の実証的研究, 用水と廃水, 36, 9, 780-787.
- 大垣眞一郎, Ketatanakul, A., 橋本光雄 (1989): 生活環境水系に存在する大腸菌ファージの定量, 浄化槽研究, 1, 1, 19-24.
- 大矢晴彦, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治(1990): 限外ろ過膜分画特性の標準化Ⅱ, 膜(日本膜学会誌), 15, 2, 62-71.
- 大矢晴彦, 浦山豊, 山中博之, 根岸洋一, 松本幹治(1991): 限外ろ過膜分画特性の標準化Ⅴ, 膜(日本膜学会誌), 16, 4, 199-203.
- Overby, L. R., Barlow, G. H., Doi, R. H., Jacob Monique, Spiegelman, S. (1966): Comparison of two serologically distinct ribonucleic acid bacteriophages, *J. of Bacteriol.*, 91, 442-448.
- 小山清(1994): 超純水・無菌純水の製造技術とその動向Ⅲ, 水処理技術, 35, 2, 71-80.

Porter, M. C. (1972): Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 3, 234-248.

Rautenbach, R., Schock, G., (1988) : Ultrafiltration of macromolecular solutions and crossflow microfiltration of colloidal suspensions. A contribution to permeate flux calculations, *J. of membr. Sci.*, 36, 231-242.

Rautenbach, R., Albrecht, R. (1989): Membrane process, John Wiley & Sons.

Romero, C. A., Davis, R. H. (1988): Global model of crossflow microfiltration based on hydrodynamic particle diffusion, *J. of Membr. Sci.*, 39, 157-185.

Rose, J. B. and Gerba, C. P. (1991): Assessing potential health risks from viruses and parasites in reclaimed water in Arizona and Florida USA, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 2091-2098.

桜井謙資, 上田賢司, 高橋利禎 (1991): キトサン限外ろ過膜, 膜(日本膜学会誌), 16, 6, 347-351.

Schwab, K. J., Leon, R., Sobsey, M. D. (1993): Development of PCR methods for enteric virus detection in water, *Wat. Sci. Tech.*, 27, 3-4, 211-218.

Sobsey, M. D., Schwab, K. J., Handzel, T. R. (1990): A simple membrane filter method to concentrate and enumerate male specific RNA coliphages, *J. of Amer. Wat. Works Assoc.*, 82, 9, 52-59.

Sorber, C. A., Malina, J. F., Sagik, B. P. (1972): Virus rejection by the reverse osmosis / ultrafiltration processes, *Wat. Res.*, 6, 1377-1388.

清水康利 (1990a): バイオプロセス用セラミック膜, 膜(日本膜学会誌), 15, 4, 179-187.

清水康利, 六代 稔, 遠矢幸男, 梶分英助, 矢澤哲夫, 田中博史, 江口清久 (1990b): メタン発酵液のろ過特性への膜抵抗の影響, 化学工学論文集, 16, 145-151.

- 高橋克夫, 大垣眞一郎, 藤田賢二, 神子直之, 貝谷吉英 (1994): 中空糸精密ろ過膜による大腸菌フ  
ァージ及び従属栄養細菌の除去, 水道協会雑誌, 63, 4, 51-61.
- 田中康男(1987): 膜分離法を組み込んだ都市下水処理, 用水と廃水, 29, 10, 940-945.
- 丹保賢仁, 小澤源三, 池谷佳久, 江原康浩, 阿部信樹 (1994): 分離寸法を異にするMF膜とUF膜シ  
テムの処理特性評価, 水道協会雑誌, 63, 7, 16-28.
- Tsurumi, T., Sato, T., Osawa, N., Hitaka, H., Hirasaki, T., Yamaguchi, K., Hamamoto, Y., Manabe, S.,  
Yamashiki, T. and Naoki, Y.(1990): Structure and filtration performances of improved cuprammonium  
regenerated cellulose hollow fiber (Improved BMM hollow fiber) for virus removal, *Polym. J.*, 22, 12, 1085-  
1100.
- 浦野紘平, 新田弘之 (1992): 膜ろ過を用いた浄水処理方法の研究・開発状況と課題, 用水と廃水, 34,  
12, 1015-1024.
- 浦瀬太郎 (1992): 水処理に適用された膜分離プロセスでの膜面での物質輸送現象およびウイルス除  
去特性に関する研究, 東京大学工学部都市工学科修士論文.
- Wiesner, M. R., Chellam, S. (1992): Mass transport considerations for pressure-driven membrane processes,  
*J. of Amer. Wat. Works Assoc.*, 84, 1, 88-95.
- Wood Hal, Sourirajan, S., (1993): The origin of large pores on aromatic polyamide membrane surfaces, *J. of  
Colloid & Interf. Sci.*, 160, 93-104.
- 矢野一好(1990):膜処理における処理性評価としてのウイルス, 水質汚濁研究, 13, 8, 485-490.
- Yamamoto, K. Win, K. M., (1991): Tannery wastewater treatment using a sequencing batch membrane  
reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 23, Kyoto, 1639-1648.

Zhan G. B., 中尾真一 (1993): 分子サイズによる限外ろ過阻止特性の評価, 化学工学論文集, 19, 6, 1105-1112.

Zydney, A. L., Aimar, P., Meireles, M., Pimbley, J. M., Belfort, G. (1994): Use of the log-normal probability density function to analyze membrane pore size distributions - functional forms and discrepancies, *J. of Membr. Sci.*, 91, 293-298.

## ◎謝辞

本研究をまとめるにあたって以下の方々に感謝いたします。

東京大学工学部都市工学科の山本和夫助教授には、終始、本研究に関する助言をいただき卒業論文の時から6年間にわたり筆者の研究を指導していただきました。

東京大学工学部都市工学科の大垣真一郎教授には、本研究のテーマに着手するきっかけをいただきました。また、研究会等で本研究の内容について真剣に議論していただきました。

東京大学工学部化学システム工学科の中尾真一助教授には、膜の専門家として日頃から研究の相談にのっていただき、本論文の審査にも加わっていただきました。

東京大学工学部都市工学科の松尾友矩教授、東京大学工学部総合試験所の滝沢智助教授には本論文の審査に加わっていただいただけでなく、日頃から有益な助言をいただきました。

東京大学工学部都市工学科の神子直之助手には、ウイルス測定法について指導していただきました。また、日頃から、実験室で筆者の研究を見守っていただきました。

公衆衛生院の西村和之さん(現、東北大学)、麻布大学の平田強教授、旭化成㈱の真鍋征一さん(現、福岡女子大学)には、筆者の研究について何度となく貴重なご意見をいただき、研究の励みになりました。

日本学術振興会には、筆者を特別研究員に採用していただきました。本研究の一部は、特別研究員奨励費(課題番号04002372)で行われました。

東京大学工学部総合試験所の高橋ツタ技官には、電子顕微鏡の操作を教えてくださいました。

東京大学工学部化学システム工学科博士課程の市村さんには、陽極酸化膜の作成方法を教えてくださいました。

東京大学工学部都市工学科の佐藤弘泰助手には、分析機器の取り扱いについてお世話になりました。

東京大学工学部都市工学科博士課程の尾崎則篤さんには、一部の膜モジュールの制作をしていただきました。

東レ㈱、日東電工㈱、日本ガイシ㈱には、膜サンプルの提供に関して特別の便宜をはかっていただきました。

そのほか、東京大学都市工学科のスタッフ、学生、院生の方には、いろいろな面でお世話になりました。

妻には、研究者としての常識を教えてくださいいただいた気がしています。

## APPENDIX-1

層流境界層中の濃度分極の解析に用いた物質輸送モデルの計算は以下のプログラム (PC-9801上のTurbo Pascal Ver. 6) によっておこなった。

```

uses crt;
var d, u0, mv, jv, l, dh:double;
    n:integer;
    res:double;

procedure cal_along_x2;
var xr, x, cm, ustar, delta, dd, dx, paral, grad:double;
begin
  xr:=0; x:=0; delta:=1e-7; res:=0; ustar:=6/(dh/2)*u0;
  while x<l do begin
    paral:=d*n-Jv*delta;
    grad:=jv/ustar*(n+1)*(n+2)*paral*paral/
      (2*jv*delta*delta*paral+jv*delta*delta*d*n);
    if x<1e-2 then dx:=delta/(1+grad) else dx:=5e-3; dd:=dx*grad;
    x:=x+dx; delta:=delta+dd;
    cm:=1/(1-jv*delta/d/n); res:=res+cm*dx;
    if xr<x then begin writeln('x ', x, ' Cm ', cm, ' d ', delta);
      xr:=xr+1e-2; end;
  end;
  writeln('n      ', n:3, ' D      ', d);
  writeln('u0      ', u0      ', Jv ', jv);
end;

procedure edit;
var q:integer;
begin
  repeat
    clrscr; writeln('#');
    writeln('1...D      ', d);
    writeln('2...u0      ', u0);
    writeln('3...Jv      ', jv);
    writeln('4...n      ', n); writeln;
    writeln('9...New simulation');
    writeln('0...Quit');
    writeln; write(' Input item No. '); readln(q);
    write(' Input New Value ');
    if q=1 then readln(d);
    if q=2 then readln(u0);
    if q=3 then readln(jv);
    if q=4 then readln(n);
    if q=9 then begin clrscr;
      cal_along_x2;
      writeln('Cm '.res/l, ' k ', jv/ln(res/l));
      writeln('Leveque. k ', 1.85*exp(1/3*ln(u0*d*d/dh/1)));
      readln; end;
  until q=0;

```

end;

begin

dh:=2.8e-3; d:=1.58e-11; u0:=1.0;  
mv:=8.97e-7; jv:=2.6e-5; l:=0.15; n:=3;  
edit;

end.

-----出力例-----  
膜端からの距離                      膜面濃度                      境界層厚さ

x	1.2E-0008	Cm	1.114E+0000	d	1.872E-0007
x	1.0E-0002	Cm	3.684E+0002	d	1.818E-0006
x	2.0E-0002	Cm	9.735E+0002	d	1.821E-0006
x	3.0E-0002	Cm	1.413E+0003	d	1.821E-0006
x	4.0E-0002	Cm	1.828E+0003	d	1.822E-0006
x	5.0E-0002	Cm	2.232E+0003	d	1.822E-0006
x	6.0E-0002	Cm	2.628E+0003	d	1.822E-0006
x	7.0E-0002	Cm	3.019E+0003	d	1.822E-0006
x	8.0E-0002	Cm	3.407E+0003	d	1.822E-0006
x	9.0E-0002	Cm	3.792E+0003	d	1.822E-0006
x	1.0E-0001	Cm	4.175E+0003	d	1.822E-0006
x	1.1E-0001	Cm	4.556E+0003	d	1.822E-0006
x	1.2E-0001	Cm	4.936E+0003	d	1.822E-0006
x	1.3E-0001	Cm	5.315E+0003	d	1.822E-0006
x	1.4E-0001	Cm	5.693E+0003	d	1.822E-0006
x	1.5E-0001	Cm	6.070E+0003	d	1.822E-0006

n                      3 D                      1.580000000000000E-0011  
u0                      1.000000000000000E+0000 Jv                      2.600000000000000E-0005  
Cm 3.25603085665207E+0003 k 3.21453396482112E-0006  
Leveque.k 1.55546421042683E-0006



## APPENDIX - 2

異常細孔を加味した対数正規分布モデルの計算は以下のプログラム(PC-9801上の Turbo Pascal Ver.6)によっておこなった。

```

program cal_pore(input,output);
uses crt;
const dm=4.0;
      np=500;
function sf(q:double):double;
var q2,q3:double;
begin
  if q<1 then begin
    q3:=1-q;
    sf:=(2*q3*q3-q3*q3*q3*q3)*(1+16/9*q*q); end else sf:=0;
end;

function sd(q:double):double;
begin
  if q<1 then sd:=(1-q)*(1-q) else sd:=0;
end;

procedure integr_jv(d0,sigma:double; var i:double);
var j:integer;
    d,dd,cr,d1,a,b:double;
begin
  i:=0;
  for j:=1 to np do begin
    a:=j*dm/np-1.5; d:=d0*exp(a);
    dd:=d-d1; d1:=d; if j<=2 then dd:=0;
    cr:=-a/sigma*a/sigma/2;
    if cr<-80 then b:=0 else b:=exp(cr)/sqrt(2*PI)/sigma/d;
    i:=i+d*d*b*dd;
  end; end;

procedure hinder;
var a,ak,b,cr,crr,dd,d,d1,d0,ds,r,f,dx,ref_coef,temp,
    jv,sigma,diff,dp,vs,s1,s2,s3,int_jv,jj,mpd,nm :double;
    i:integer;
begin
  write(' T[K]      = '); readln(temp);
  write(' dp[kPa]   = '); readln(dp); dp:=dp*1e+3;
  write(' η [Pa·s]  = '); readln(vs);
  write(' d0[nm]      = '); readln(d0); d0:=d0*1e-9;
  write(' sigma      = '); readln(sigma);
  write(' Jv[m/s]     = '); readln(jv);
  write(' dx[μ m]     = '); readln(dx); dx:=dx*1e-6;
  write(' N. of miss pore [n/m2]= '); readln(nm);
  write(' MPD[nm]     = '); readln(mpd); mpd:=mpd*1e-9;
  integr_jv(d0,sigma,int_jv); writeln('mean d(Jv) = ',sqrt(int_jv));
  ak:=jv*dx*vs*32/dp/int_jv; writeln('Ak = ',ak);
  write(' ds[nm]      = '); readln(ds); ds:=ds*1e-9;

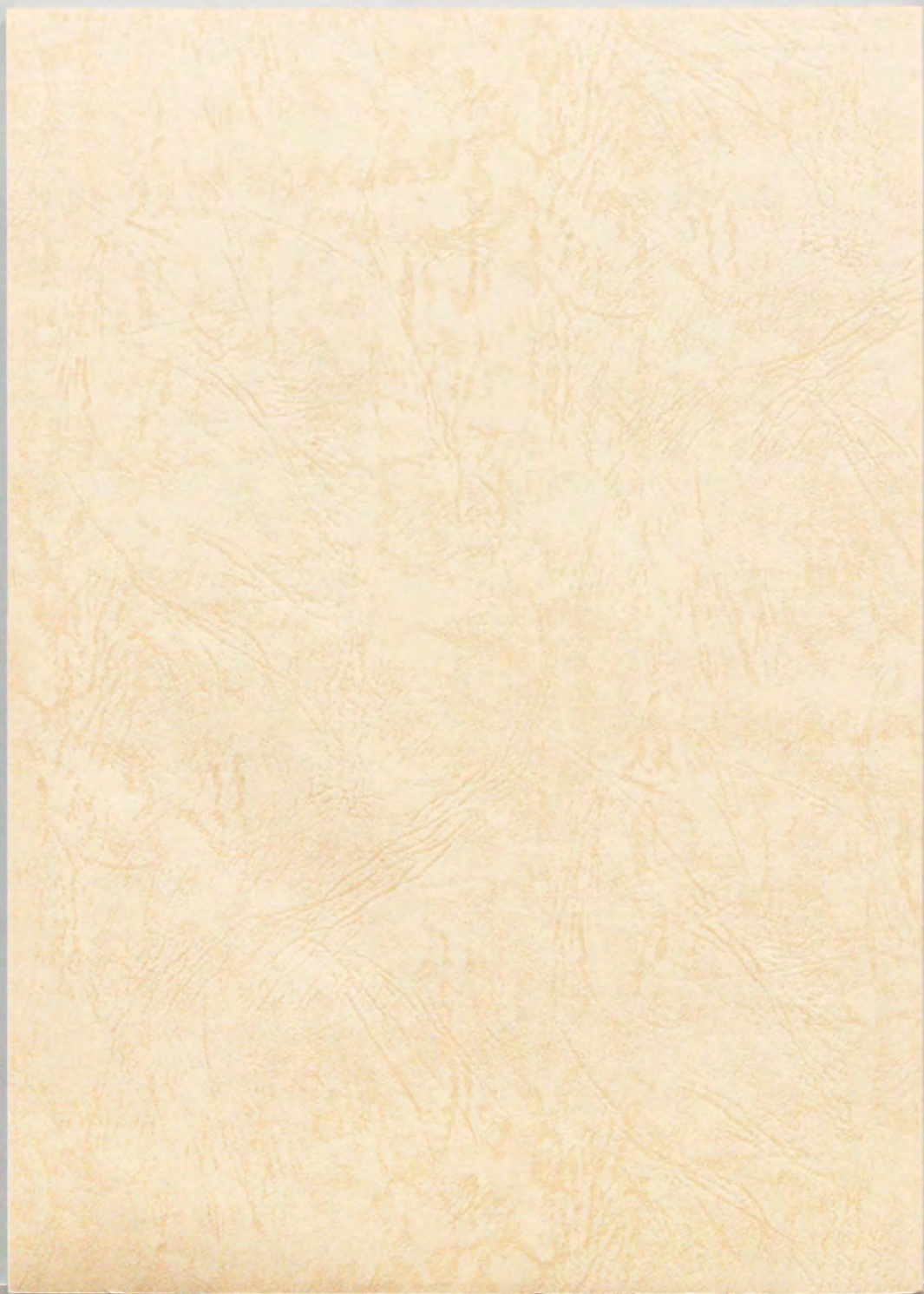
```

```

repeat
diff:=1.38e-23*(temp)/3*PI/vs/ds;
writeln('D[m2/s] = ',diff);
s1:=0;
for i:=1 to np do begin
a:=i*dm/np-1.5; d:=d0*exp(a);
dd:=d-d1; d1:=d; if i<=2 then dd:=0;
if ds<d then begin
cr:=-a/sigma*a/sigma/2;
if cr<-80 then b:=0 else b:=exp(cr)/sqrt(2*PI)/sigma/d;
crr:=-sf(ds/d)*jv*d*d/int_jv/diff/sd(ds/d)/ak*dx;
if crr<-80 then f:=0 else f:=exp(crr);
ref_coef:=1-sf(ds/d);
r:=ref_coef*(1-f)/(1-ref_coef*f);
if i/50.0=round(i/50.0) then
writeln(i:4,' d ',d*1e+9:3:0,' F ',f:4:2,
' R ',r:5:2,' Sd ',sd(ds/d):4:2,' Sf ',sf(ds/d):4:2);
s1:=s1+(1-R)*d*d*b*dd;
end; end;
s2:=s1/int_jv;
writeln(' cp/cm',s2);
writeln(' considering miss pore ');
jj:=nm*PI*mpd*mpd*mpd*mpd*dp/128/vs/dx;
writeln(' J through miss pore = ',jj,'; sf = ',sf(ds/mpd):4:2);
s3:=(s2*jv+sf(ds/mpd)*1*jj)/(jv+jj);
writeln(' cp/cm',s3);
write('ds[nm] quit..0 = '); readln(ds); ds:=ds*1e-9;
until ds=0;
end;

begin
repeat
hinder;
until l=0;
end.

```





**Kodak Color Control Patches**

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

**Kodak Gray Scale**

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

**C**  
**Y**  
**M**

© Kodak, 2007 TM: Kodak