

(18) 限外ろ過膜・低圧逆浸透膜のウイルス阻止性能

VIRUS REJECTION BY ULTRAFILTRATION MEMBRANES AND
LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANES

浦瀬太郎*・山本和夫*・大垣眞一郎*・神子直之*

Taro URASE*, Kazuo YAMAMOTO*, Shinichiro OHGAKI*, Naoyuki KAMIKO*

ABSTRACT; Fifteen types of ultrafiltration membranes and low pressure reverse osmosis membranes were examined in terms of virus rejection by using several types of coliphages. None of the tested pieces of membranes was complete barrier against Q β , which is the smallest virus used in this study. Logarithmic rejection coefficient Φ ranged from 3 to 6 for Q β . Higher rejection was observed for T4, MS2 and two types of indigenous coliphages compared to the Q β case. Neither molecular weight cutoff value of ultrafiltration membranes nor salt rejection of reverse osmosis membranes had significant relation to rejection of virus. T4 virus which has 80nm of diameter leaked through some of the tested membranes. These phenomena imply membranes have abnormally larger pores which are not included in the main pore size distribution. The velocity variation method was tested to obtain real rejection of virus from observed rejection data. Smaller value of exponent in the laminar flow mass transfer equation than 0.33 was adequate in the case of larger solutes and high flux. Real rejection coefficient of Q β was estimated 2 to 3 of Φ higher than the observed rejection coefficient.

KEYWORDS; Membrane separation, ultrafiltration, reverse osmosis, coliphage, virus, wastewater reuse.

1. はじめに

膜分離プロセスは、水処理分野で実用の範囲を着実に広げている。膜分離技術の導入により処理水質が向上することが期待され、そのことは、処理水の再利用を促進する上で大きな利点となる。間接的にせよ、直接的にせよ、水の再利用を念頭において水処理技術を選択する場合、ウイルスの効果的な除去は、重要な課題である。ふるい効果が主たる分離メカニズムであると考えられる膜分離プロセスでは、消毒剤への抵抗性などの情報なしで、ウイルスの大きさだけによってウイルスの除去率を推定することができると思われる。

限外ろ過膜や逆浸透膜は、ウイルスを透過させないと一般には信じられているためか、実際の試験例は、きわめて少ない^{1) 2)}。しかし、限外ろ過膜や逆浸透膜が完全なウイルスバリアーとはなり得ないことを示すレポート³⁾もあることから考えて、実際に多くの膜で定量的データを積み重ねることが必要であると考えられる。

膜によるウイルスの阻止率は、懸濁物が共存する場合には非常に高くなることが知られている^{4) 5)}。しかし、懸濁物を含まない系で実験し、膜そのもののウイルス阻止性能を知っておくことは重要である。そのことは、危険側の評価に対応し、膜洗浄直後の最もウイルスの漏れやすい条件でのウイルス阻止性能を知るこ

*: 東京大学都市工学科, Dept. of Urban Eng., Univ. of Tokyo.

となる。

著者らは、これまでに、大腸菌ファージQ β を用い、限外ろ過膜の細孔径分布とウイルス阻止性能との関係を調べてきた⁹⁾。本報は、異なる種類、大きさの大腸菌ファージによる実験を、さらに多くの限外ろ過膜及び低圧逆浸透膜について行うことにより、ウイルス阻止性能評価をより精確に行おうとするものである。

2. 実験装置と実験方法

2. 1 膜と膜モジュール

表-1に実験で用いた膜と各々の膜について行った実験の種類を記した。5種類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-1に示す。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、平膜または管状膜の形式で用いた。平膜モジュールのうちの一種類は、容量200mLのバッチタイプで、残りのモジュール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、流路側にメッシュのスペーサーがある。表-1中の記号PEGは ポリエチレングリコール溶液を分散媒とした阻止性能試験、Saltは複合塩類溶液を分散媒とした阻止性能試験を行ったことを意味している。分散媒については、2. 3で詳しく述べる。Q β , T4, MS2, U1, U2は、供試したウイルスの種類を示している。また、記号INIは通水初期の阻止試験を行ったことを示している。

2. 2 ウイルス

病原ウイルスを直接扱ったのでは、高濃度での試験ができないため、本研究のように極めて高い阻止率の領域を定量的に議論することは極めて難しい。ヒトではなく大腸菌に感染する細菌ウイルスである大腸菌ファージを用いれば、この問題を解決することができる¹⁰⁾。

実験には、3種類の大腸菌ファージを既知のウイルスとして用いた。Q β とMS2は、共にF特異RNAファージに属し直径25nmの正20面体の形状を持つが、電気的性質は異なる¹¹⁾。Q β , 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80nm程度の大きさを持つ。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。

2. 3 分散媒

ウイルスを分散させる分散媒として1mMリン酸緩衝液、7mMリン酸緩衝液、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種類の溶液をもちいた。表-2, 表-3, 表-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。液体培地とリン酸緩衝液は、ウイルスの阻止率を単独で測定するために用いた。複合塩類溶液とPEG溶液は、ウイルス阻止率と膜の基本分画性能を同時に測定するために用いた。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。

2. 4 実験方法

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、水をウイルス入りの分散媒に交換しろ過実験を開始した。バッチ型の場合には、100mLの純水を膜に透過させた後、ウイルス入りの溶液をろ過した。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。また、低圧逆浸透膜であるNTR-7410, -7250, -729HF, -759HRの各膜は、500kPaで運転した。この場合の容積フラックスは、限外濾過膜から逆浸透膜まで、 $4 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$ m/sの範囲にあった。特に示さない場合、ウイルス阻止率は、

TABLE 1. The list of membranes used and experiments done.

Name	Nominal cutoff	Material	Module	Experiments done							
				PEG	Salt	Q β	T4	MS2	U1, U2	INI.	
IRIS-3065	0.1 μ m	Polyvinylidene fluoride	Flat sheet (U)	0	-	0	0	-	-	-	
TS-1000	1,000,000MW	Poly sulfone	Flat sheet (B)	0	-	0	-	-	-	-	
UK-200	200,000MW	Poly sulfone	Flat sheet (B)	-	-	0	-	-	-	-	
IRIS-3065	200,000MW	Polyvinylidene fluoride	Flat sheet (U)	-	-	0	-	-	-	-	
Cefilt	50,000MW	Ceramic	Monolith	0	-	0	0	-	-	0	
IRIS-3065	40,000MW	Polyvinylidene fluoride	Flat sheet (U)	0	-	0	0	0	0	0	
IRIS-3038	20,000MW	Polyacrylate Nitrile	Flat sheet (U)	0	-	0	0	0	0	0	
IRIS-3026	20,000MW	Sulfonated polysulfone	Flat sheet (U)	0	-	0	-	-	-	0	
NTU-3030	20,000MW	Poly sulfone	Tubular	0	-	0	0	-	-	-	
NTU-2020	20,000MW	Poly olefine	Tubular	0	-	0	-	-	-	0	
Cefilt	20,000MW	Ceramic	Monolith	0	-	0	0	-	-	0	
UK-10	10,000MW	Poly sulfone	Flat sheet (B)	0	-	0	-	-	-	-	
NTR-7410	20%Desalin.	Sulfonated polysulfone	Flat sheet (R)	0	0	0	0	-	-	-	
NTR-7250	65%Desalin.	Polyvinyl alcohol	Flat sheet (R)	0	0	0	0	-	-	-	
NTR-729HF	93%Desalin.	Polyvinyl alcohol	Flat sheet (R)	0	0	0	0	-	-	-	
NTR-759HR	99%Desalin.	Aromatic polyamide	Flat sheet (R)	0	0	0	0	-	-	-	

TABLE 2. Composition of broth.

Poly peptone	10g
Yeast Extract	5g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.05g
NaCl	5g
Glucose	1.5g
Water	1L
pH is adjusted at 7 by NaOH	

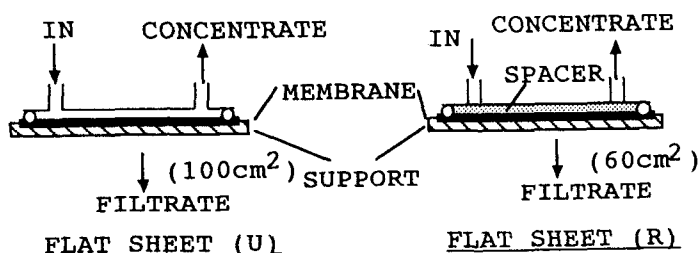


TABLE 3. Composition of PEG solution.

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

TABLE 4. Composition of composite salt solution.

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

pH is adjusted at 7 by NaOH

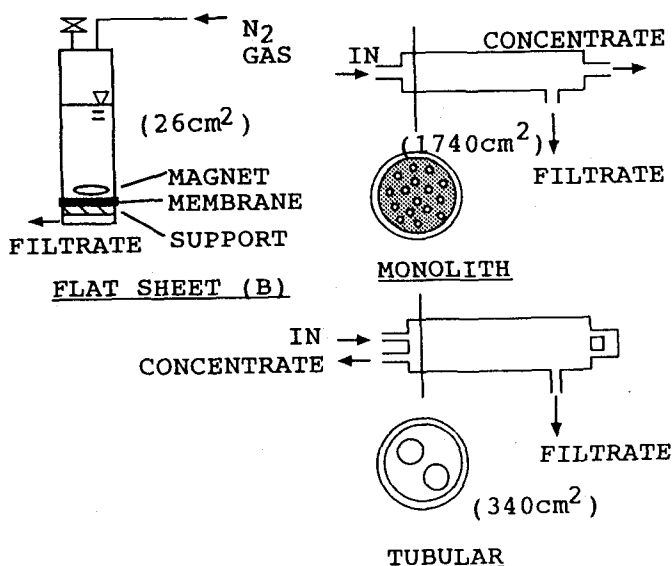


Fig. 1. Illustration of modules and their effective surface area of membranes.

流通式モジュールの場合、実験開始1時間後のデーターで阻止率を評価した。バッチ式モジュールの場合、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。

2.5 定量

ウイルス濃度は、U1, Qβ, MS2は *Escherichia coli* K12 A/λ (F⁺) 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⁹⁾によって定量した。U1, U2, Qβを同時に、また、T4, Qβ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。Qβは、Ribonuclease感受性があるため、培養プレートにRibonucleaseを添加することによって、添加しない場合との差からU1, Qβ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、Qβ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、T4とQβを分離定量した。MS2とQβは、宿主菌の使い分けではなく、Qβの阻止率測定後、実験装置を洗浄し、MS2の阻止率を測定し、再度、実験装置の洗浄の後、Qβ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。

塩化ナトリウムの阻止率は、Cl⁻の阻止率で代表し、その濃度は間接吸光法によるHPLC（高速液体クロマトグラフ）によって、また、PEG（ポリエチレングリコール）の阻止率は、GPC（ゲルろ過）カラム（アサヒパック、GS-320HQ）を用いたHPLCによって測定した。

2.6 解析方法

C_pを透過液中の濃度、C_bをバルク側の濃度として、塩化ナトリウムおよびポリエチレングリコールの見かけの阻止率R_{obs}を次式で定義した。

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

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¹⁰⁾。

$$\Phi = \log_{10} \frac{C_b}{C_p} \quad (2)$$

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_b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、10⁷~10⁸ 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、培養液の濃度をQβ程度に高くすることができなかったため、Φ=5~6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思われる。ウイルス濃度減少係数K_dを次式で定義した。

$$K_d = \frac{1}{t_0} \log_{10} \left(\frac{C_b(t=0)}{C_b(t=t_0)} \right) \quad (3)$$

3. 結果

3.1 通水初期の阻止率

図-2, 図-3, 図-4にポリエチレングリコール溶液にQβを添加した場合のPEG#600と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 β 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水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 β の透過のPEG#600に比した遅れは、細孔部分での膜とQ β との相互作用（主に吸着）によると思われる。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る傾向があった。

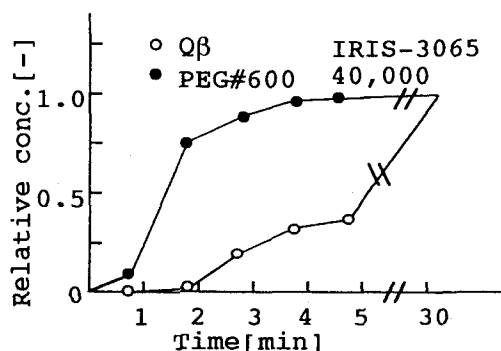


Fig. 2. Initial changes in concentration. Flat sheet type module was used.

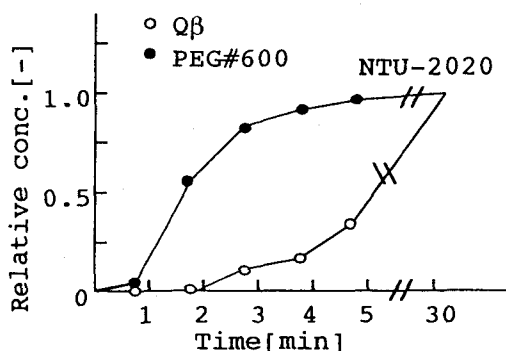


Fig. 3. Initial changes in concentration. Tubular type module was used.

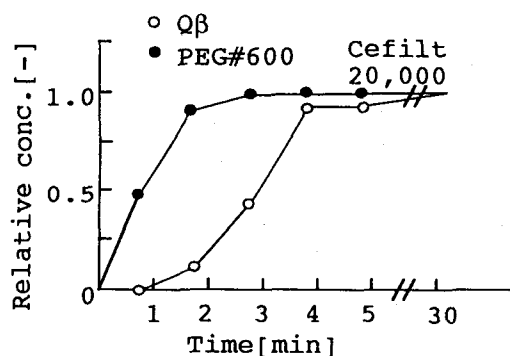


Fig. 4. Initial changes in concentration. Monolith type module was used.

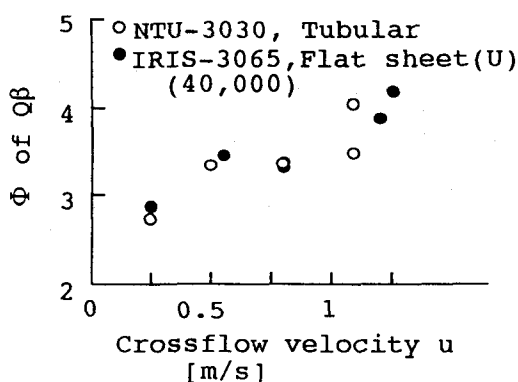


Fig. 5. Effect of crossflow velocity on rejection of Q β .

3. 2 水理条件の影響

図-5に膜面流速（平均断面流速）を変えた場合の阻止率への影響の一例を示す。平膜モジュールでは、レイノルズ数500～3,000でおおむね層流域、チューブラーモジュールでは、2,200～12,000で概ね乱流域で実験を行った。膜面流速が速いほど阻止率も高くなった。本実験の膜面流速の範囲では、 Φ の値は、1.3程度の差となった。

3. 3 膜の種類の影響

図-6に、各膜によるQ β 阻止率の範囲を示す。 n は、試験した膜片の数である。流通型モジュールの場合には、実験開始後1時間の値を示した。バッチセルの場合には、100mLウイルス通水時の阻止率の値を示

した。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ので区別して記していない。ただし、表-5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、培地中の何らかの成分が、ウイルスを吸着・破壊から守っているためと考えられる。

供試したすべての膜片で、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-6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、低圧逆浸透膜のQβ阻止率は、代表的な限外ろ過膜と大差がないことがわかった。

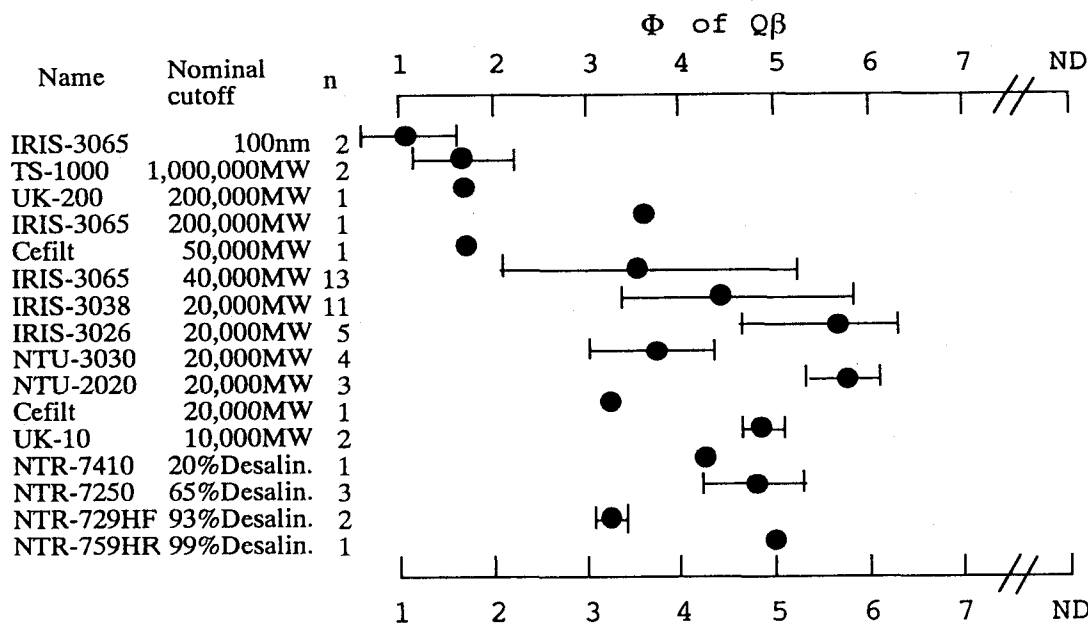


Fig. 6. Effect of type of membrane on rejection of Qβ.

TABLE 5. Effect of solution environment on phage decrease coefficient.

Environment	Minimum	Kd[hr ⁻¹]			Number of samples
		Mean	Maximum	St.Dev.	
Broth	0	0.007	0.041		9
7mM Phosphate buffer	0.023	0.57	2.5	0.68	22
1mM Phosphate buffer	0	0.12	0.39	0.09	34

3. 4 ポリエチレングリコールの阻止率とQβの阻止率の関係

ポリエチレングリコールにQβを分散した条件での実験で、見かけのPEG#20,000の阻止率とQβの阻止率をプロットした結果を図-7に示す。本実験で用いた限外ろ過膜がおよそ20,000程度の分画分子量を持つことから、PEG#20,000の阻止率は、本研究で用いた限外ろ過膜の分画性能を代表する数値であると考えられる。PEG#20,000の阻止率の高い膜は、Qβの阻止率も高い傾向にはあるが、IRIS-3038(PAN20,000)膜のようにPEGの阻止率は低くてもQβの阻止率が高いものもあった。IRIS-3038(PAN20,000)膜は、3片の膜に

ついて試験したが、PEGの阻止率の高い膜がQβの阻止率が高いわけではなかった。セラミック膜は、PEGの阻止率が高い割には、Qβの阻止率は低かった。IRIS-3065, 0.1μmの精密濾過膜は、PEG#20,000を全く阻止し得ないが、Qβを90%程度阻止した。

図-8に低圧逆浸透膜について複合塩類溶液にQβを溶かした場合のそれぞれの阻止率を示した。塩の阻止率とQβの阻止率には、全く関係はなかった。尚、低圧逆浸透膜のPEG阻止率をPEGのみで測定したところ、NTR-7410では、PEG#20,000, #4,000, #600の阻止率が、それぞれ74%, 62%, 24%で、それ以外のNTR-7250, -729HF, -759HR膜については、すべて、99%以上であった。

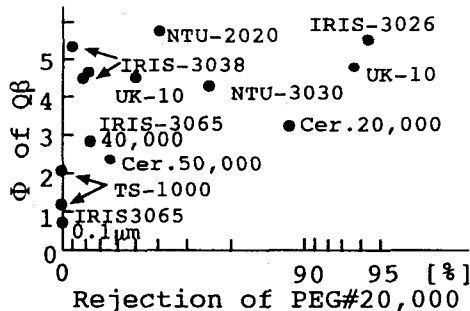


Fig. 7. Effect of PEG rejection on Qβ rejection.

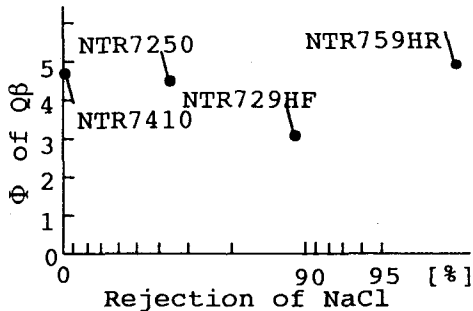


Fig. 8. Effect of NaCl rejection on Qβ rejection.

3. 5 ウイルスの種類による阻止率の差

リン酸緩衝液にT4とQβの両方を同時に添加しそれぞれの阻止率を測った場合のそれぞれの見かけの阻止率をプロットした結果を図-9に示す。Qβの大きさ25nmに比べ、T4の大きさは、80nmと大きいので、T4は、Qβよりも膜を通過しにくいはずである。図-9の結果もNTR-729HFを除いて、T4の方がQβよりも阻止率が大きい。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。セラミック膜などいくつかの膜は、T4の漏れが検出されなかった。このうちIRIS-3038(PAN20,000)の膜では、別の方法で、T4のΦが7以上であることを確認した。IRIS-3065(PVF0.1μm)の膜では、公称孔径に対応してQβの阻止率は低いもののT4の阻止率は高かった。

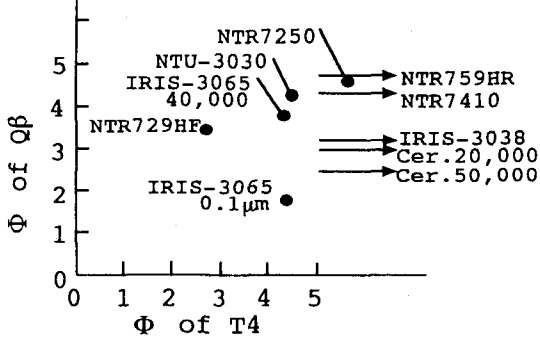


Fig. 9. Relation between Qβ rejection and T4 rejection.

TABLE 6. Rejection of MS2 and indigenous phages U1, U2 compared with rejection of Qβ.

Membrane	Φ		Qβ	Φ	
	U1	U2		MS2	Qβ
IRIS3065(PVF40,000)	3.37	3.80	3.31	3.74	3.87
IRIS3038(PAN20,000)	5.05	>4.5	4.34	4.97	3.51

Qβ, U1, U2を同時に添加した場合の阻止率とMS2の阻止率を表-6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、Qβ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Qβの阻止率と大きな差はなかった。しかし、細かくみると、野生のファージの阻止率は、Qβの阻止率よりも高く、これは、Qβが水中に存在するウイルスの中での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Φ=5.0で、Qβ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。

4. 考察

4.1 流速変化法による真の阻止率の推定

異なる実験条件、異なるモジュールで得られたデータを比較検討する場合、膜の性能評価のためには、操作条件の違いをできるだけ補正した指標を用いることが、大切である。流体条件、および膜面の吸い込みフラックスの大きさによる影響については、濃度分極の解析によって補正可能である。そこで、本項では、濃度分極による阻止率の補正について考察する。

限外ろ過で阻止率評価の対象とするものは、溶質の拡散係数が小さいため、濃度分極が激しくなり、膜自身の阻止率がたとえ高くても、プロセスとしての阻止率が大変低くなることが、しばしば観察される。ウイルス粒子についても図-5に示したように膜面流速の影響を阻止率が受けることから、濃度分極現象は存在するものと推定される。そこで、図-5のIRIS-3065 (PVF40, 000)膜のデータを基に、流速変化法によって膜自身の性能としての真の阻止率を推定してみた。

ここでは、流速変化法によるアプローチを取りあげる^{11) 12)}。境界層中での膜面に垂直な方向にz軸を取り、物質収支を取ると次式が得られる。

$$J_v \cdot C_p = J_v \cdot C + D \frac{dC}{dz} \quad (4)$$

ただし、 J_v は、膜透過容積フラックス、 D は、拡散係数である。 C_m を膜面での濃度として、この式を境界層厚さ δ だけ積分し、境界条件 $C = C_m$ at $z=0$, $C = C_b$ at $z=\delta$ を代入すると、(5)式が得られる。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp(J_v / k) \quad (5)$$

ただし、 k は、境界層の物質移動係数で $k = D / \delta$ で定義される。この式を整理すると次式が得られる。

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{real}}{R_{real}}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (6)$$

R_{obs} は、見かけの阻止率で、 $1 - (C_p / C_b)$ で定義される。 R_{real} は、真の阻止率で、 $1 - (C_p / C_m)$ で定義される。流速変化法では、物質輸送係数 k を膜面流速 u の関数であるとして、

$$k = k_0 u^b \quad (7)$$

とおく。 $\ln((1-R_{obs})/R_{obs})$ vs J_v / u^b の形で実験データをプロットすれば、直線回帰から真の阻止率 R_{real} が求まる。

この解析を行ったのが図-10である。平膜モジュール、層流という実験条件より、(7)式の指数 b の値として、0.33を選んだ⁸⁾。指数0.33は、層流でのレベック式が理論的の根拠であるが、厳密には、レベック式は、膜面での容積フラックスが0の場合に成り立つ。本実験条件では、フラックスが大きい膜で、かつ $Q\beta$ 粒子のように拡散係数の小さい系での実験であるため、 k は、 u だけでなく J_v にも依存する^{13) 14)}。このような系での物質移動係数は、膜面流速への依存性が小さくなる。このことから、(7)式の形の物質移動係数の流速依存性を仮定する場合、 b は、0.33より小さいと考えられる。

そこで、 b に0.33よりも小さい値を仮定したとき、(7)式の直線回帰がどのくらい妥当であるかを図-10のデータに関して検討した結果を図-11に示す。 $b=0.23$ で相関係数の自乗 R^2 は、極大を示し、 b が0.2より小さくなると、急速に R^2 が低下した。 $b=0.2$ において流速変化法によって解析すると、図-12のようになり、図-

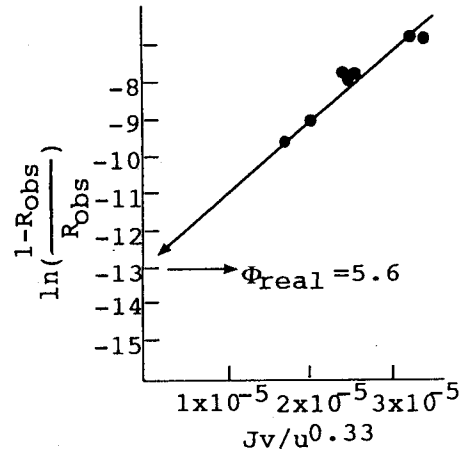


Fig. 10. The plot based on the velocity variation method. ($b=0.33$)

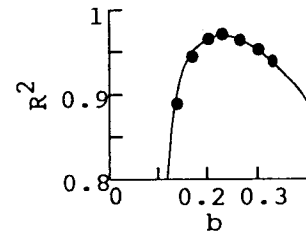


Fig. 11. Effect of exponent b on correlation coefficient.

10と同様、実験値は直線上に並んだ。このことより、 b の値は、高い R^2 値を維持する0.2から0.33の範囲にあると推定することが妥当である。

真の阻止率 $\Phi_{real} = \log_{10}(C_m/C_p)$ の推定値は、図-10、図-12の回帰直線の y 切片から求めることができる。その推定値は $b=0.2$ と おいた場合は $b=0.33$ とおいた場合に比べて Φ にして1以上も大きくなったので、流速変化法による真の阻止率の推定では、 Φ にして1以上の誤差が生じる可能性があると考えられる。IRIS-3065(PVF40,000)膜の場合、膜面流速1m/sの見かけの阻止率は、 $\Phi=3.6$ であるのに対し、真の阻止率は、 $\Phi=6.7$ ($b=0.2$)、 $\Phi=5.6$ ($b=0.33$)となるから、見かけの阻止率よりも真の阻止率は、 Φ として2~3も大きくなった。

本研究では、実際には低濃度でしか存在しない病原ウイルスではなく、高濃度の ϕ X174ファージの阻止率で膜のウイルス阻止性能を評価した。濃度分極の議論は、粒子一個一個についてのブラウン運動を基本にするものであるから、本研究で、 $Q\beta$ が濃度分極によって100倍の濃度に膜面となるといった場合、病原ウイルスの場合でも、拡散係数が $Q\beta$ と同じならば、膜面での濃度は100倍になる（膜面での存在確率は100倍になる）と考えられる。したがって、本実験のような高濃度のウイルスを含む溶液での濃度分極の議論は、低濃度系にも適用可能である。

阻止率に影響を与えている因子として、濃度分極の他に、吸着や目詰まりが考えられるが、本研究では、それらの影響を十分に定量化するには至らず、今後、検討していく必要がある。

4.2 分離膜の異常細孔

分子量と粒子径（分画分子量と分画孔径）の換算は、厳密には困難である。分子量20,000の粒子は、ストークス径では、直径6nm程度に相当するが、PEGについては、ストークス径より小さい粒子と評価している例¹⁸⁾と、反対に、より大きい粒子であると評価している例¹⁹⁾がある。IRIS-3038(PAN20,000)膜の $Q\beta$ 透過について、対数正規分布の細孔径分布を仮定した場合、 $Q\beta$ (25nm)のリークが限外ろ過の溶質透過理論で説明可能であるかどうかを筆者らは検討したところ⁶⁾、膜には、主たる分布から外れた異常に大きい細孔が少数存在する可能性が指摘された。

今回の実験では、多くの種類の膜を用い、 $Q\beta$ よりも大きいT4ウイルスを同時に用いたため、異常細孔の存在の可能性をより詳しく考察できる。各膜について検討すると、IRIS-3065(PVF40,000)の膜およびNTU-3030(PS20,000)の膜では、T4と $Q\beta$ の阻止率が同じ程度であることから考えて、これらの膜には主たる細孔径分布に含まれる細孔の他に、T4の大きさである80nmよりも大きな細孔が少数存在すると考えられる。また、低圧逆浸透膜は塩類を排除できる膜であるにもかかわらず、 $Q\beta$ がもれていることから、これらの膜には、 $Q\beta$ の大きさである25nmよりも大きな細孔があると考えられる。IRIS-3038(PAN20,000)膜やセラミック膜は、T4のリークはないので比較的揃った径の細孔を持つと思われるが、 $Q\beta$ の阻止率を既報⁶⁾と同様の方法で解析すると、やはり異常細孔の存在が示唆される。

限外濾過膜・低圧逆浸透膜には、メインの細孔径分布に含まれる細孔以外に異常に大きい細孔があることが疑われる。この結論が、すべての限外ろ過膜にあてはまるかどうかはわからないが、本研究で用いた膜以外でも、かなりの膜にあてはまる結論であると考えられる。

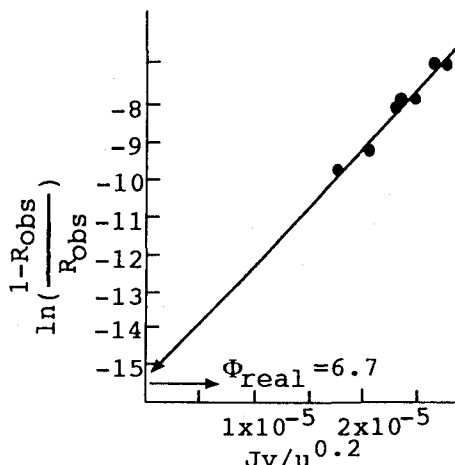


Fig. 12. The plot based on the velocity variation method. ($b=0.2$)

5. 結論

16種の分離膜(うち、15種は、限外ろ過膜および低圧逆浸透膜)のウイルス阻止性能を大腸菌ファージを用いて調べた。本研究で用いたウイルスの中では、最も小型のウイルスであるQ β の阻止率に関しては、対数阻止係数 Φ が3~6の膜が多かった。また、供試したすべての膜片でQ β のリークがあった。野生の大腸菌ファージ2種、およびMS2、T4の阻止率は、Q β の阻止率よりも大きいか、もしくは、同等であった。限外ろ過膜の代表的阻止性能である分画分子量や、低圧逆浸透膜の代表的阻止性能である脱塩率の公称値および実験値とウイルス阻止性能との間に有意な関係はなかった。80nmの大きさを持つT4ファージを透過させる膜も存在し、膜には、主たる細孔径分布に属する細孔の他に少数の異常に大きい細孔が存在するものと考えられた。見かけの阻止率から濃度分極の影響を取り除きウイルスの真の阻止率を流速変化法を用いて推算する方法について考察した。拡散係数が小さく、吸い込みの無視し得ない系では、流速変化法の指数部は、吸い込みのない系での値よりも小さくなる。層流条件下では、0.33よりも小さく、0.2から0.33の範囲であると推定された。その推定値を用いて、真のウイルス阻止率を計算したところ、見かけの阻止率に比べ Φ にして2~3高い阻止率であった。

謝辞 本研究の一部は、文部省科学研究費特別研究員奨励費(課題番号04002372)の補助によって行われた。

参考文献

- 1) 矢野一好 : 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, pp.485-490, 1990.
- 2) Jacangelo, J. G., Laine, J. M., Carn, K. E., Cummings, E. W., and Mallevialle, J. : Low-pressure membrane filtration for removing giardia and microbial indicators, J. of AWWA, 83, 9, pp.97-106, 1991.
- 3) Sorber, C. A. : Virus rejection by the reverse osmosis - ultrafiltration processes, Wat. Res., 6, pp.1377-1388, 1972.
- 4) Urase, T., Yamamoto, K., Ohgaki, S. : Evaluation of virus removal in membrane separation processes by using coliphage Q β , Wat. Sci. & Tech., 28, 7, pp.9-15, 1994.
- 5) 西村和之・河村清史・眞柄泰基 : 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, pp.187-196, 1994.
- 6) Urase, T., Yamamoto, K., Ohgaki, S. : Effect of pore size distribution of ultrafiltration membranes on virus rejection in crossflow condition, Proc. of Water Qual. Intern. '94, Budapest, IV, pp.353-361, 1994.
- 7) 大垣眞一郎 : 下水処理水の消毒, 水質汚濁研究, 11, 5, pp.282-286, 1988.
- 8) Overby, L. R., Barlow, G. H., Doi, R. H., Jacob Monique, Spiegelman, S : Comparison of two serologically distinct ribonucleic acid bacteriophages, J. of Bacteriol., 91, pp.442-448, 1966.
- 9) 大垣眞一郎・Awrapin Kettratanakul・橋本光雄 : 生活環境中に存在する大腸菌ファージの定量, 浄化槽研究, 1, 1, pp.19-24, 1989.
- 10) 石川元・平崎智子・真鍋征一・植松信一・山本直樹 : 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, 16, 6, pp.376-386, 1991.
- 11) Nakao, S., Kimura, S. : Analysis of solutes rejection in ultrafiltration, J. of Chem. Eng. of Japan, 14, 1, pp.32-37, 1981.
- 12) 大矢晴彦, 山中博之, 浦山 豊, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治 : 限外ろ過膜の分画特性の標準化, 膜, 15, 4, pp.203-209, 1990.
- 13) Bird, R.B., Stewart, W. E., Lightfoot, E.W. : Transport phenomena, Wiley and sons, New York, NY, pp.663, 1960.
- 14) Gekas, V., Hallstrom, B. : Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent crossflow, J. of Membrane Sci., 30, pp.153-170, 1987.
- 15) Winston Ho, W. S., Kamalesh K. S. (Ed.) : Membrane Handbook, Van nostrand reinhold, New York, pp.428, 1992.
- 16) 彦 高白, 中尾真一 : 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, pp.1105-1112, 1993.