

機能性凝集剤による前凝集とセラミック膜ろ過を融合した先端的ウイルス処理システムの開発

Development of advanced water treatment system with functional coagulation treatment and ceramic microfiltration for effective virus removal

北海道大学 大学院工学研究院 助教 白崎 伸隆

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. はじめに

世界的な水不足の顕在化により、水資源を質的・量的に安定して確保することが困難な状況となってきた。このような中で、健全な水循環を今後も持続していくためには、これまで使用されてこなかった水系感染症ウイルスによる汚染レベルの高い低水質の環境水や排水をも水道原水として利用（再利用）する必要性が生じてきている。その一方で、トリハロメタンに代表される消毒副生成物による発癌性等の健康影響が指摘され（Dunnick *et al.*, 1993）、水系感染症制御のために塩素等の消毒剤の注入量を容易に増加させることが困難な状況となってきた。このような状況から、消毒副生成物の生成を最小限に抑え、ウイルスを含む広範な原水水質に柔軟に対応可能な新たな浄水処理技術の開発が求められている。そこで、本研究では、機能性凝集剤による前凝集処理と次世代の浄水処理技術であるセラミック膜ろ過処理を融合した高度且つ高効率な先端的ウイルス除去システムを開発することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 使用したウイルスとその定量法

本研究では、水系感染症を引き起こすA型肝炎ウイルスやポリオウイルスの代替指標ウイルスとして広く用いられている大腸菌ファージQ β （直径約25 nm）を実験に使用した。

Q β の定量には、ブラック形成法及びリアルタイム定量RT-PCR法を用いた。なお、ブラック形成法は、Adams（1959）の方法に従って行った。一方、リアルタイム定量RT-PCR法は、既報（Shirasaki *et al.*, 2010）の方法に準拠した。

2.2 使用した凝集剤とその分析方法

本研究では、我が国の浄水処理場で従来から広く用いられている硫酸バンド（alum）及びポリ塩化アルミニウム（PACI-B50s, PACI-B60s）に加え、凝集剤の塩基度がウイルスの処理性に与える影響を評価するため、塩基度0%の塩化アルミニウム溶液（AlCl₃）及びPACIの塩基度を高めた高塩基度PACI（PACI-B70s, PACI-B80）を実験に使用した。使用した凝集剤の組成を表-1に示す。また、各凝集剤の特性を詳細に把握するため、フェロン法及びESI-TOF-MS法によるアルミニウム形態の分析、コロイド滴定法による荷電中和力の測定を実施した。

表-1. 使用した凝集剤の組成

凝集剤	塩基度 (%)	アルミニウム	硫酸	比重 (20°C)	アルミニウムの形態存在割合		
					Al _a (%)	Al _b (%)	Al _c (%)
AlCl ₃	0	2.7 g-Al/L	0.0 g/L	1.0	75.8	4.6	19.6
alum	0	8% (w/w) as Al ₂ O ₃	23% (w/w)	1.3	73.3	9.4	17.3
PACl-B50s	51	10% (w/w) as Al ₂ O ₃	3% (w/w)	1.2	46.2	15.5	38.3
PACl-B60s	61	10% (w/w) as Al ₂ O ₃	3% (w/w)	1.2	42.2	11.6	46.3
PACl-B70s	72	10% (w/w) as Al ₂ O ₃	3% (w/w)	1.2	36.4	6.3	57.3
PACl-B80	83	23% (w/w) as Al ₂ O ₃	0% (w/w)	1.3	24.6	3.8	71.6

2.3 凝集MF膜ろ過処理実験

本研究では、機能性凝集剤による前凝集処理とセラミック膜ろ過処理を融合した凝集MF膜ろ過処理を提案し、ウイルスの処理性を評価した。QBを約10⁸ PFU/mLになるように添加した豊平川河水（表-2）を原水とし、定流量にて処理装置に導入した。ここに、膜

表-2. 使用した豊平川河水の水質

	河川水1	河川水2
pH	7.5	7.7
濁度 (NTU)	2.0	0.8
DOC (mg/L)	0.9	0.8
UV260 (cm ⁻¹)	0.031	0.027
アルカリ度 (mg-CaCO ₃ /L)	14.5	22.2

ろ過水のpHを6.8あるいは7.8に調整するために、HClあるいはNaOHを添加し、スタティックミクサー（滞留時間 1.8秒）にて攪拌した。その後、凝集剤を1.08あるいは2.16 mg-Al/Lになるように添加し、スタティックミキサー及びタイゴンチューブリアクター（凝集時間 1分）にてインライン攪拌を行った。これを、モノリス型セラミックMF膜モジュール（公称孔径 0.1 μm, 有効膜面積 0.043 m²）にて定流束（2.0 m/day）にて通水し、デッドエンド方式でろ過した。経時的に試料を採水し、原水及び膜ろ過水中のQB濃度をブラック形成法及びリアルタイム定量RT-PCR法にて定量することにより、QBの処理性を評価した。また、原水及び膜ろ過水の溶解性有機物（DOC）濃度、紫外線吸光度（UV260）、残留アルミニウム濃度についても測定した。

（実験調査によって得られた新しい知見）

3. 結果と考察

3.1 凝集剤の種類がウイルスの処理性に与える影響

凝集剤の種類がウイルスの処理性に与える影響を評価するため、4種類のアルミニウム系凝集剤を用いた凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの除去率（ブラック形成法にて評価）を比較した。結果を図-1に示す。なお、図の縦軸はLog[C₀/C]（C₀: 原水のウイルス濃度, C: 膜ろ過水のウイルス濃度）にて表記した。本研究で使用したウイルスの直径（約25 nm）は、MF膜の公称孔径（0.1 μm）よりも小さく、また、中性付近のpH領域においては、ウイルス及びMF膜の表面電位は負に帯電していることが知られていることから、篩分けによる除去効果並びに電氣的相互作用による吸着除去効果は期待できず、結果として、前凝集処理を実施しないMF膜ろ過処理単独においては、いずれのpHにおいてもウイルスは全く除去されなかった（図は省略）。これに対し、前凝集処理を実施した場合、pH 6.8において、ウイルスの除去率は飛躍的に向上し、いずれの凝集剤を用いた場合でも6 log以上の高い除去率が得られた。こ

これは、前凝集処理によってMF膜の膜孔径よりも大きなアルミニウムフロックが形成され、フロックに吸着あるいは捕捉されたウイルスが後段のMF膜ろ過処理によって効果的に抑止されたためであると推察された。一方、pH 7.8においては、 AlCl_3 、alum、PACI-B50sを用いた場合、pH 6.8で処理を行った場合に比べてウイルスの除去率が著しく低下し、凝集剤添加濃度を1.08 mg-Al/Lから2.16 mg-Al/Lに上げた場合であっても1 log程度の除去率となった。従って、従来のアルミニウム系凝集剤を用いた凝集MF膜ろ過処理においては、弱アルカリ性のpH領域ではウイルスの除去がほとんど期待できないことが明らかとなった。一方、PACIの塩基度を高めたPACI-B70sを用いた場合、いずれのpH領域においても6 log以上の高い除去率が得られた。以上の結果から、凝集剤の種類は凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの処理性に大きく影響することが明らかとなった。

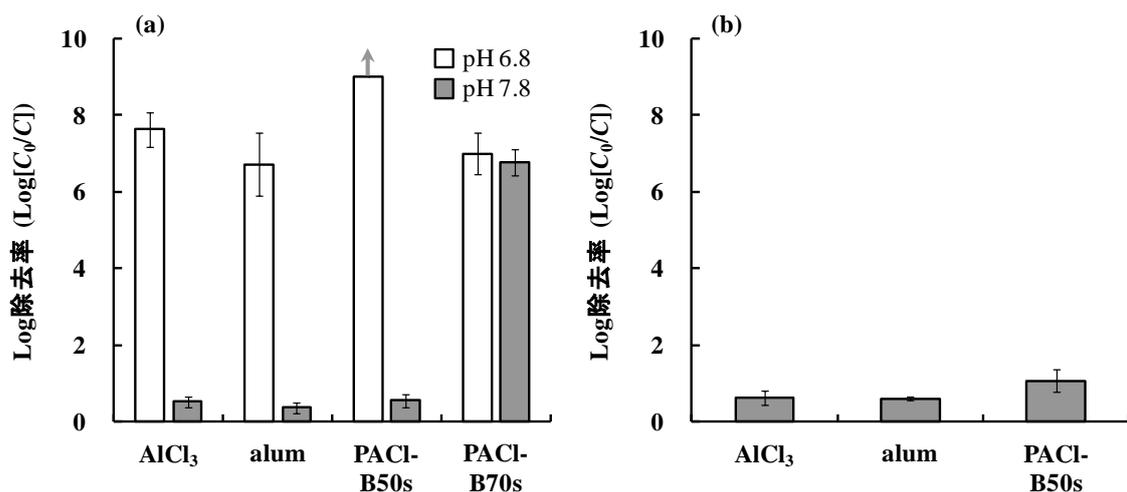


図-1. 凝集剤の種類が凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの処理性に与える影響（原水: 河川水1, 凝集剤添加濃度: 1.08 mg-Al/L (a) or 2.16 mg-Al/L (b), ブラック形成法にて定量, 矢印は定量下限値未達)

3.2 凝集剤の塩基度がウイルスの処理性に与える影響

上述したように、PACIの塩基度を高めたPACI-B70sをMF膜ろ過処理の前凝集処理に用いることにより、6 log以上のウイルスの除去率が得られた。そこで、PACIの塩基度がウイルスの処理性に与える影響を詳細に評価するため、塩基度の異なる4種類のPACIを用いた凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの除去率（ブラック形成法及びリアルタイム定量RT-PCR法にて評価）を比較した。結果を図-2に示す。pH 6.8において、ブラック形成法にて評価した除去率は、いずれの凝集剤を用いた場合でも8 log以上となった。一方、pH 7.8においては、PACIの塩基度によってウイルスの処理性が大きく異なり、従来PACIであるPACI-B50s及びPACI-B60sを用いた場合は1 log程度の除去率であったのに対し、PACIの塩基度を高めたPACI-B70sを用いた場合には6 log程度、また、PACI-B80を用いた場合には8 log以上の高い除去率が得られた。リアルタイム定量RT-PCR法にて評価した除去率についても、PACI-B80を用いた場合、その他のPACIを用いた場合に比べて高い値となった。以上の結果から、PACIの塩基度は凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの処理性に大きく影響し、PACIの塩基度を高めた高塩基度PACIを用いることにより、中性のpH領域のみならず、弱アルカリ性のpH領域においても、凝集剤添加濃

度を上げることなく1分間の短い凝集時間で効果的にウイルスを除去できることが示された。

加えて、pH 7.8におけるDOC及びUV260の除去率を比較したところ、ウイルスの除去率と同様に、PACI-B80を用いた場合、その他のPACIを用いた場合に比べて高い値となり、DOCについては約50%、UV260については約70%の高い除去率が得られた。また、残留アルミニウムについては0.01 mg/L未満の低い値となった。従って、PACI-B80による前凝集処理とセラミック膜ろ過処理を融合した凝集MF膜ろ過処理は、ウイルスを含む水道原水を高度且つ高効率に処理可能であることが示された。

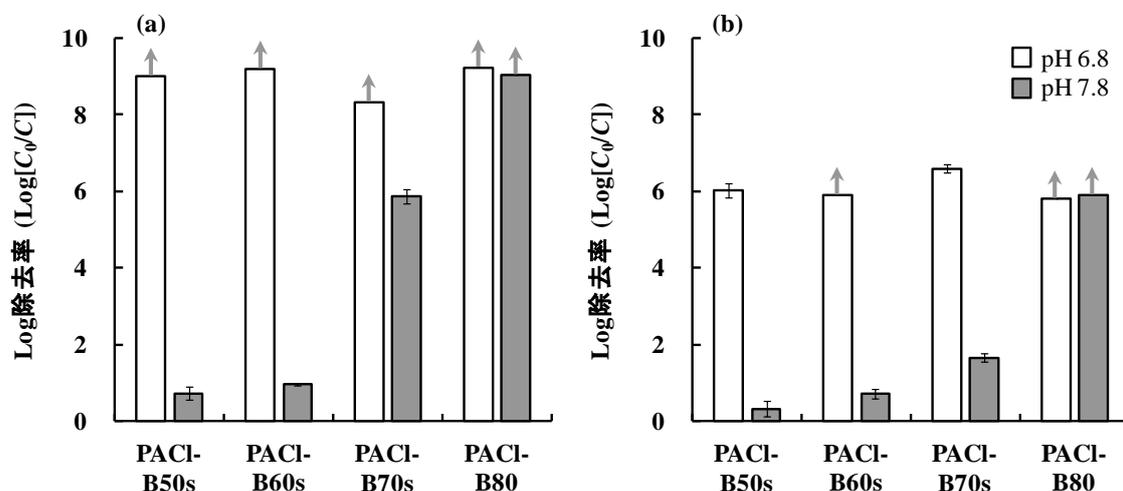


図-2. PACIの塩基度が凝集MF膜ろ過処理におけるウイルスの処理性に与える影響(原水: 河川水2, 凝集剤添加濃度: 1.08 mg-Al/L, ブラック形成法 (a) or リアルタイム定量RT-PCR法 (b) にて定量, 矢印は定量下限値未満)

3.3. フェロン法, ESI-TOF-MS法, コロイド滴定法による凝集剤の分析

凝集剤の特性を詳細に把握するため、凝集剤中のアルミニウム形態をフェロン法及びESI-TOF-MS法により分析した。結果を表-1, 図-3に示す。ウイルスの処理性が高かったPACI-B80は、その他のアルミニウム系凝集剤に比べてAl_a (アルミニウムモノマー) の存在割合が小さく、Al_c (コロイド状アルミニウム) の存在割合が大きかった。また、PACIの塩基度を高めることにより、凝集剤中のAl_aの存在割合が減少し、Al_cの存在割合が増加した。従って、PACIの塩基度は、凝集剤中のアルミニウムの形態存在割合に影響することが明らかとなった。また、ESI-TOF-MS法により得られた各凝集剤のマスマスペクトルを比較したところ、いずれの凝集剤においても、アルミニウムモノマー ($m/z = 97$, [Al(OH)₂(H₂O)₂]⁺) (Urabe *et al.*, 2007) のピークの相対強度が最も大きかった。加えて、PACI-B70s及びPACI-B80においては、AlCl₃, alum, PACI-B50s, PACI-B60sには見られなかった $m/z = 303$, 454のピークが検出された。これらのピークは、アルミニウム13量体 ([Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺) のフラグメントイオンであることが報告されている ($m/z = 303$, [Al₁₃O₄(OH)₂₈(H₂O)]³⁺, $m/z = 454$, [Al₁₃O₄(OH)₂₉]²⁺) (Stewart *et al.*, 2009)。また、PACI-B80においては、 $m/z = 303$, 454のピークに加えて、 $m/z = 297$, 309, 315, 321, 327, 333のピークが検出された。これらのピークについても、アルミニウム13量体のフラグメントイオンであることが報告されていることから ($m/z = 297$, [Al₁₃O₄(OH)₂₈]³⁺, $m/z = 309-333$, [Al₁₃O₄(OH)₂₈(H₂O)₂₋₆]³⁺) (Stewart *et al.*, 2009), PACI-B70s及びPACI-B80には

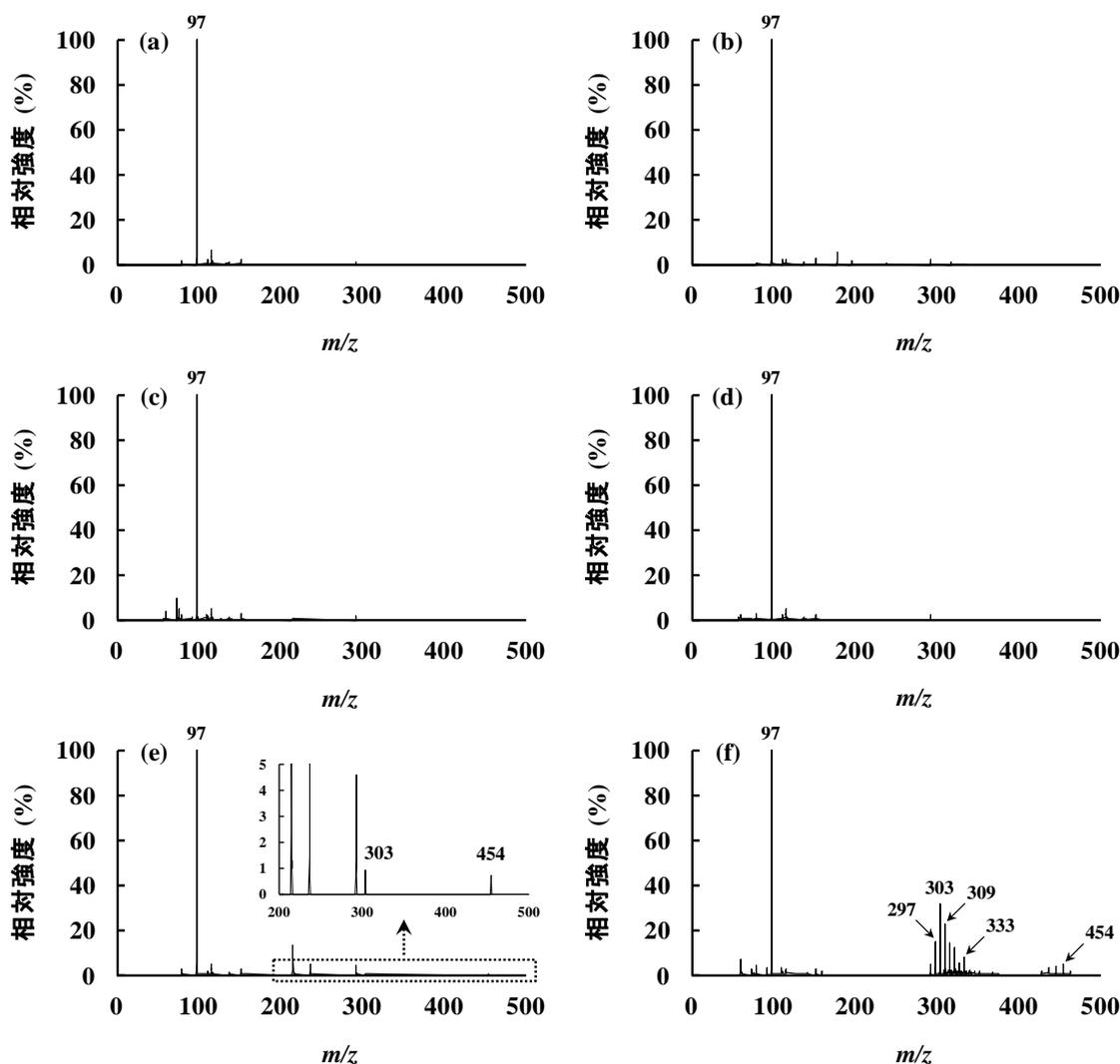


図-3. ESI-TOF-MS法により得られた使用した凝集剤のマスペクトル (AlCl_3 (a), alum (b), PACI-B50s (c), PACI-B60s (d), PACI-B70s (e), PACI-B80 (f))

アルミニウム13量体が含まれていることが明らかとなった。

既往の研究においては、凝集剤中に含まれるアルミニウム13量体の存在量は、フェロン法により分析された Al_b （ポリマー状アルミニウム）と同等であることが報告されている（Chen *et al.*, 2006）。これに対し、本研究で使用したPACI-B80は、アルミニウム13量体のピークの相対強度がその他のアルミニウム系凝集剤に比べて大きかったにも関わらず、 Al_b の存在量はその他のアルミニウム系凝集剤とほとんど変わらなかった。その一方で、フェロン法により分析された Al_c には、アルミニウム30量体（ $[\text{Al}_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$ ）が含まれていることが報告されている（Chen *et al.*, 2007）。また、アルミニウム30量体は、2つのアルミニウム13量体と4つのアルミニウムモノマーから構成されていることが知られており、仮にESI-TOF-MS法による分析の際に凝集剤中のアルミニウム30量体が分解された場合、アルミニウム13量体及びアルミニウムモノマーのピークが検出されるものと考えられる。実際に、PACI-B80においては、両ピークが鮮明に確認されたことから、アルミニウム13量体のみならず、アルミニウム30量体も含まれている可能性が示唆された。

コロイド滴定法により得られた各凝集剤のコロイド荷電量を比較したところ、PACI-B80は、

その他のアルミニウム系凝集剤に比べてコロイド荷電量が大きかった (図は省略). 従って, PAClの塩基度を高めることにより, 凝集剤中の Al_c の存在割合が増加し, 結果として荷電中和力が増加したことによりウイルスの処理性が向上した可能性が示唆された. 以上の結果から, 凝集剤中のアルミニウム形態はウイルスの処理性に大きく影響し, Al_c の存在割合が大きい凝集剤を膜ろ過処理の前凝集処理に用いることにより, 中性のpH領域のみならず, 弱アルカリ性のpH領域においても, ウイルスの除去率を向上できることが示された.

4. 結論

機能性凝集剤による前凝集処理とセラミック膜ろ過処理を融合した先端的ウイルス除去システムを提案し, Al_c の存在割合が大きいPACl-B80を膜ろ過処理の前凝集処理に用いることにより, 中性のpH領域のみならず, 弱アルカリ性のpH領域においても, 効果的にウイルスを除去できることが示された. また, 従来のアルミニウム系凝集剤に比べ, 消毒副生成物の前駆物質である溶解性有機物の低減効果, 並びにアルミニウムの低残留性効果も期待できることから, 今後の水利用を見据えた新たな処理方法の一つであると提言できる.

参考文献

1. Adams M.H.: Bacteriophages, pp. 450-454, Interscience Publishers, New York, NY, USA, 1959.
2. Chen Z.Y., Fan B., Peng X.J., Zhang Z.G., Fan, J.H. and Luan Z.K.: Evaluation of Al_{30} polynuclear species in polyaluminum solutions as coagulant for water treatment, *Chemosphere*, Vol. 64, No. 6, pp. 912-918, 2006.
3. Chen Z.Y., Luan Z.K., Fan J.H., Zhang Z.G., Peng X.J. and Fan B.: Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminum solutions, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 292, No. 2-3, pp. 110-118, 2007.
4. Dunnick J.K. and Melnick R.L.: Assessment of the carcinogenic potential of chlorinated water—experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes, *Journal of the National Cancer Institute*, Vol. 85, No. 10, pp. 817-822, 1993.
5. Shirasaki N., Matsushita T., Matsui Y., Oshiba A. and Ohno K.: Estimation of norovirus removal performance in a coagulation-rapid sand filtration process by using recombinant norovirus VLPs, *Water Research*, Vol. 44, No. 5, pp. 1307-1316, 2010.
6. Stewart T.A., Trudell D.E., Alam T.M., Ohlin C.A., Lawler C., Casey W.H., Jett S. and Nyman M.: Enhanced water purification: a single atom makes a difference, *Environmental Science and Technology*, Vol. 43, No. 14, pp. 5416-5422, 2009.
7. Urabe T., Tanaka M., Kumakura S. and Tsugoshi T.: Study on chemical speciation in aluminum chloride solution by ESI-Q-MS, *Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 42, No. 5, pp. 591-597, 2007.

(発 表 論 文)

1. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T., Kimura, M. and Ohno, K. Virus removal by an in-line coagulation–ceramic microfiltration process with high-basicity polyaluminum coagulation pretreatment. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2014. 印刷中