

## 〈研究発表〉

太陽光強度の違いによる光触媒層/セラミック平膜ろ過の  
ウイルス様粒子の除去効果本間 亮介<sup>1)</sup>, 丹後 元秀<sup>2)</sup>, 沈 尚<sup>3)</sup>, 竹内 悠<sup>4)</sup>  
鯨島 正一<sup>5)</sup>, 黄 永杰<sup>6)</sup>, 西村 文武<sup>7)</sup>, 新井 喜明<sup>8)</sup><sup>1)</sup> 京都大学大学院 工学研究科

(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C-1-3-461 E-mail: homma.ryosuke.6j@kyoto-u.ac.jp)

<sup>2)</sup> (前) 京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター

(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: tango.motohide@gmail.com)

(現) ㈱日水コン

<sup>3)</sup> (前) 国立環境研究所 琵琶湖分室

(〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎5-34 琵琶湖・環境科学研究センター 2F E-mail: s-shin@fc.ritsumei.ac.jp)

(現) 立命館大学 理工学部

<sup>4)</sup> 京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター

(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: takeuchi.haruka.6m@kyoto-u.ac.jp)

<sup>5)</sup> ㈱明電舎

(〒141-6029 東京都品川区大崎2-1-1 E-mail: sameshima-s@mb.meidensha.co.jp)

<sup>6)</sup> (前) 京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター

(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: wong.yongjie@kuas.ac.jp)

(現) 京都先端科学大学 バイオ環境学部

<sup>7)</sup> 京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター

(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: nishimura.fumitake.3n@kyoto-u.ac.jp)

<sup>8)</sup> ㈱明電舎

(〒141-6029 東京都品川区大崎2-1-1 E-mail: arai-yo@mb.meidensha.co.jp)

## 概 要

安価かつ安全な水処理システムの構築を最終的な目標として、セラミック平膜上に光触媒層を形成させ、そこに太陽光を照射させる処理システムを考案した。本処理システムでは、促進酸化による強力な処理能力と太陽光利用による低コスト化を期待できる。また、小規模での運用が可能であり、オンサイト処理への適用にも可能性がある。本報では、基礎研究として、太陽光照射の違いによる光触媒層/セラミック平膜ろ過のウイルス除去効果を評価したので報告する。

キーワード：太陽光, 光触媒, セラミック平膜, ウイルス様粒子

原稿受付 2023.8.2

EICA: 28(2・3) 85-89

## 1. はじめに

持続可能な開発目標 (SDGs) の目標6に設定されている通り、安全な水へのアクセスは国連においても最重要課題の一つとされおり<sup>1)</sup>、多くの取り組みがなされてきた。しかし、2020年にも9.9% (7.7億人)の人が、安全な飲み水を利用できない環境、あるいは安全な飲み水を利用するために30分以上移動しなければならない環境にいた<sup>2)</sup>。このような安全な水へのアクセスが容易でない地域は発展途上国に多い。さらに、発展途上国の非都市部では、衛生的なインフラの整備が、先進国や同国の都市部と比べても進んでいない傾向にある<sup>2)</sup>。世界的に増え続ける人口と水資源の偏在化により、国や地域によってはオンサイト方式の水処理システムの導入が検討されている。オンサイト

方式の水処理システムの仕様は、生活排水や地下水、河川などを原水として、飲料水・雑用水・修景用水・河川維持用水として供給する事例が報告されている<sup>3,4)</sup>。しかしながら、これらのシステムにはウイルス汚染の懸念が強く、ウイルスの制御が重要な課題として残っている。特に、適切な水供給インフラが整備されていない地域では、安全な水の供給が喫緊の課題となっている。このような状況に対応するためには、費用対効果に優れた技術であり、多様な病原微生物を効率的に除去する方法が求められる。そこで、太陽光と光触媒を組み合わせた水処理技術が、そのような要件を満たす1つの選択肢として挙げられる。この技術は強い酸化力と高い反応速度を持ち、効率的に・OH (ヒドロキシルラジカル) を生成し、非選択的に反応を示す特徴を有している。光触媒を通じて自然エネルギー

ギーである太陽光を活用することで、多種多様な有機物や微生物などの汚染物質を効果的に分解・除去することが可能である。

以上のことから、著者らはセラミック平膜上に光触媒層を形成させ、そこに太陽光を照射させる処理システム（以降本処理システム）を考案した。本処理システムでは、既往研究分野<sup>5)</sup>における TiO<sub>2</sub>の固液分離の課題を解決でき、促進酸化による強力な処理能力と太陽光利用による低コスト化を期待できる。また、小規模での運用が可能であり、オンサイト処理への適用の可能性もある。さらにセラミック平膜処理（MF膜：孔径 0.1 μm）の導入により、膜孔径の違いから、病原微生物である細菌や原虫等を膜分離し、ウイルスなどにターゲットを絞ることができる。本報では、基礎的知見の収集の一環として、太陽光照射下におけるセラミック平膜上の光触媒層による・OH生成濃度およびウイルス除去効を評価したので報告する。なお、水処理技術のウイルスに対する有効性は大腸菌ファージなどの指標微生物を使うのが一般的であるが<sup>6-9)</sup>、培養が困難、もしくは未知のウイルスに対する処理効果は十分に評価できていない。そこで本研究では、・OH暴露量からウイルスの不活化に関する考察を行った後、従来の評価では対象外だったウイルスを管理できるように下水処理水中のウイルス様粒子の総数に着目し、処理による総数の変化を評価した。

## 2. 実験方法

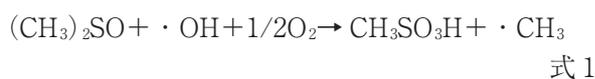
### 2.1 ・OH生成効率の検討

#### 2.1.1 DMSO 原水の調整

ジメチルスルホキシド（分子式：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO、分子生物学用；富士フィルム和光純薬(株)；以降 DMSO と表記）を 11.0 mg 分取し、濃度 141 μmol/L となるように、超純水を用いて DMSO 水溶液を調整した。調整後、直ちに使用しない場合は密栓し、5℃の冷蔵庫内で保存し、一週間以内に使用した。

#### 2.1.2 ・OH生成濃度と生成速度の推算方法

・OHの生成能力の試験は JIS R 1704<sup>10)</sup>に準じて、DMSO と・OHの反応から分解生成物であるメタンスルホン酸（以降、MSA）が生成される（式1）。



本研究では、上式から反応で消費される・OHと生成したMSAの物質量は等しいので、MSAを定量分析することで、間接的に・OHの生成濃度を推算した。MSAの濃度は液体クロマトグラフUPLC (AQUITY, Waters)ータンデム質量分析計MS/MS (Quattro micro API, Waters)を用い、絶対検量線法により定量し

た。・OHの生成速度の算出方法は、既報<sup>11)</sup>に基づき、擬一次反応と仮定し、式2、式3を用いて、実験原水と処理水中のMSAの濃度、線速度から算出した。

$$C_0 \times LV_0 + K_{\cdot\text{OH}} = C_p \times LV_p \quad \text{式2}$$

$C_0$ : ・OH(MSA)の初濃度 (M),  $LV_0$ : 線速度 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $K_{\cdot\text{OH}}$ : ・OH(MSA)の生成速度 ( $\text{M} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $C_p$ : ろ過後の・OH(MSA)の濃度 (M),  $LV_p$ : ろ過後の線速度 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_0$ は 0 mg/L であることから、式3が導出される。

$$K_{\cdot\text{OH}} = C_p \times LV_p \quad \text{式3}$$

## 2.2 ウイルス除去の検討

### 2.2.1 実験原水の調整

近畿圏のA下水処理場の最終沈殿池越流水を採水し、これを孔径 0.2 μm のポリカーボネートメンブレン (MERCK) でろ過して得られたろ液を実験原水とした。TOC濃度および7種類の溶存イオン (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の濃度は、TOC-300V (株)三菱ケミカルアナリテック) とイオンクロマトグラフフィー (ThermoFisher Scientific) にて測定し、既往研究<sup>11,12)</sup>の二次処理水の同程度の濃度条件であった。

### 2.2.2 ウイルス様粒子の計測方法

Sheng *et al.* の既報<sup>13)</sup>を参考に、採水した試料を直ちにグルタルアルデヒドによる化学固定を行い（終濃度 2%）、ウイルス様粒子の計測まで -30℃で冷凍保存した。孔径 0.02 μm の Anodisc フィルタ (Whatman) 上に捕集し、SYBR Gold (400倍希釈, Molecular Probes) によって染色して蛍光顕微鏡 (BZ-9000, KEYENCE) と透過型電子顕微鏡 (H-7650, 株)日立) で観察することにより、ウイルス様粒子濃度 (VLPs/mL) およびウイルスサイズ分布の測定を行った。

## 2.3 光触媒層/セラミック平膜ろ過処理の運転条件

### 2.3.1 事前準備

太陽光/TiO<sub>2</sub>層/セラミック平膜処理の実験装置図を Fig. 1 に示す。孔径 0.1 μm のセラミック平膜 (株)明電舎) に 5.0 cm 四方、高さ 2.0 cm のポリスチレン製枠を接着したものを反応器とした。ここに TiO<sub>2</sub> (P25, 日本アエロジル(株)) 0.03 g によるケーキ層を形成し、セラミック平膜上に設置した。実験装置の系を2つ用意し、一系の反応器には疑似太陽光ランプ (SOLAX500W シリーズ XC-500BF, SERIC) の照射を行い、二系の反応器には光の入射を防いだ。以降では、それぞれの系を「光照射あり」、「光照射なし」と示す。その後、ペリスタリックポンプを用いて

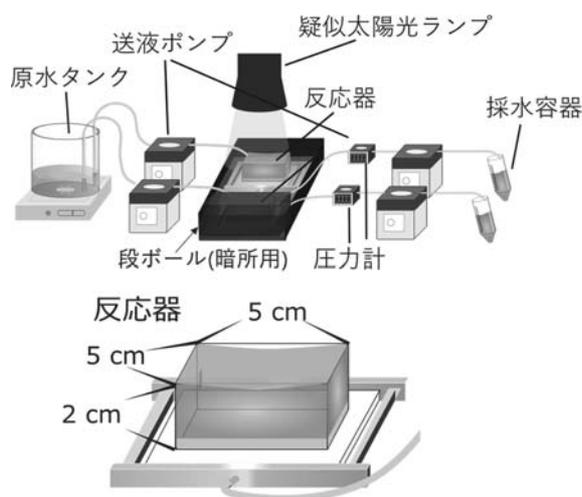


Fig. 1 Experimental set-up diagram for sunlight/TiO<sub>2</sub> layer/ceramic flat film treatment

実験原水を反応器内に流入させ、下向流 0.20 cm/min (2.9 m/day) としてデッドエンド方式でろ過を開始した。この反応器の周囲を恒温水槽によって 25±1°C に保った水で満たし、反応器内が一定温度に保たれるようにした。

### 2.3.2 ・OH 生成能力の推定試験

実験開始前に、事前に実験原水を 3 時間ろ過した。光照射開始の時間を 0 分として、実験開始から定常状態となる 30 分後にろ過水を採取した。TiO<sub>2</sub> ケーキ層上の照射強度は UVpadE (楸アルゴ) を用いて測定し、TiO<sub>2</sub> 層上の UV-A 照射強度 (波長範囲: 315~400 nm) 0.00, 0.97, 1.90, 2.90 mW/cm<sup>2</sup> の条件とした。対象実験である TiO<sub>2</sub> 層を含まない太陽光/セラミック平膜処理実験は、TiO<sub>2</sub> 層上の UV-A 照射強度 (波長範囲: 315~400 nm) 5.30 mW/cm<sup>2</sup> の条件で行った。

### 2.3.3 ウイルス様粒子の除去能力試験

実験開始前に、事前に実験原水を流束 0.20 cm/min の条件下で、3 時間ろ過した。光照射開始の時間を 0 分として、ろ過開始の 20 分後に 1 回目の採水を行った。その後 6 時間後まで 1 時間ごとろ過水を採水した。TiO<sub>2</sub> ケーキ層上の照射強度は UVpadE (楸アルゴ) を用いて測定し、TiO<sub>2</sub> 層上の UV-A 照射強度 (波長範囲: 315~400 nm) 0.0, 3.3 mW/cm<sup>2</sup> の条件とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 太陽光照射下での光触媒層上の ・OH 生成濃度とウイルスの不活化率

UVA 照射強度 0.00, 0.97, 1.90, 2.90 mW/cm<sup>2</sup> の条件において、TiO<sub>2</sub> 層上の ・OH の生成濃度は、2, 399, 746, 1,175 nmol/L であった (Fig. 2)。このことから、UVA 照射による ・OH の生成速度は、既往

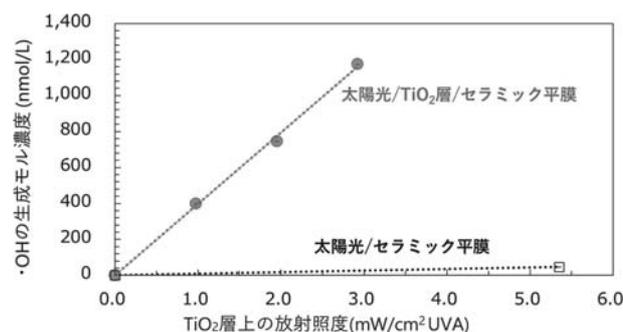


Fig. 2 Irradiance and OH formation rate on TiO<sub>2</sub> cake layer

研究の UVC 照射の結果<sup>11)</sup>と同様に、UV 強度に応じて線形を示すことが明らかになった。・OH の寿命を 0.6 μs と仮定すると<sup>14)</sup>、・OH の曝露量の推算値は、UVA 照射強度 0.97, 1.90, 2.90 mW/cm<sup>2</sup> に対して、6.7×10<sup>-3</sup>, 1.2×10<sup>-2</sup>, 1.9×10<sup>-2</sup> nmol・s/L となる。Mamane *et al*<sup>15)</sup>は、リン酸緩衝溶液中内で、ウイルス指標として用いられるバクテリオファージ MS2, T4, T7 の 0.5 log 不活化するのに必要な ・OH の CT 値は、7~9×10<sup>-4</sup> nmol・s/L と報告している。ノロウイルスを指標とした場合、WHO が提唱する健康上の目標値 10<sup>-6</sup> DALY/人/年を満たすには、日本の下水二次処理水の再生水では、遊泳、修景用水、農業用水の利用目的において、それぞれ 6.4 log, 5.1 log, 5.0 log 不活化率が必要となる<sup>16)</sup>。つまり、UVA 照射強度と ・OH の生成速度は線形の関係であることから、例えば 5 log の不活化率を得るためには、1.2~1.5 mW/cm<sup>2</sup> の UVA 照射照度が必要だと推算される。

次に、Osakabe の報告<sup>17)</sup>に基づき、春季 4 月、夏季 7 月、秋季 10 月における晴天時の UVA 照射強度の時間変動から、5 log 以上の不活化率を達成可能な時間帯を考察した。日本 (京都) の春季において、晴天時の UVA 照射強度 1.5 mW/cm<sup>2</sup> 以上となる時間帯は、7:00~17:00 頃であった。従って、太陽光利用を想定した本処理システムの現条件では、約 10 時間、ウイルスを不活化できることが示唆された。夏季においては、晴天時の UVA 照射強度 1.5 mW/cm<sup>2</sup> 以上となる時間帯は、7:00~18:00 頃であり、約 11 時間、ウイルスを不活化できることが示唆された。秋季においては、晴天時の UVA 照射強度 1.5 mW/cm<sup>2</sup> 以上となる時間帯は、8:00~15:00 頃であり、約 7 時間、ウイルスを不活化できることが示唆された。

太陽光利用型のオンサイト処理システムを導入する場合、太陽光の供給によって運転時間に制約があると考えられる。しかし、日中のみに修景用水や雑用水 (散水など) を供給する事例が一般的に知られている。従って、本処理システムでは、夜間の使用量が少ない生活排水を、夕方から朝方まで貯留をして、日中処理を施すことが望ましいと考えられる。なお、本処理システムによるウイルスの不活化は、流束の制御によ

り、 $\cdot\text{OH}$  とウイルスとの接触時間を容易に調整できる。また、処理水量の制御は、平膜の有効面積に応じて確保することが容易である。つまり、太陽光利用型のオンサイト処理システムは、利用用途に応じた水の水質・水量の面から供給可能な技術として考えられる。よって、本処理システムは、適切な水質と水量を提供するために太陽光の特性を活用し、再生可能エネルギーを利用した持続可能な水の供給方法として有望であると考えられる。

### 3.2 太陽光照射下での光触媒層による全ウイルス様粒子の除去能力<sup>18)</sup>

本処理システムによる全ウイルス様粒子の対数除去率を Fig. 3 に示す。横軸はろ過開始からの時間で、縦軸は全ウイルス様粒子の対数除去率である。原水中のウイルス様粒子濃度は2回の試行のどちらでも  $1.1 \times 10^8$  VLPs/mL であった。光照射あり・なしの両群で実験開始時に 3.8~5.2 log のウイルス除去が見られた。その後、光照射のない群ではウイルスの除去率が経時的に減少し、6時間後に 1.0, 1.2 log まで低下した。セラミック平膜は実験原水中のウイルス (100 nm 未満のサイズ: 全ウイルスの約 92%) を阻止できないため、実験開始時の高い除去率は  $\text{TiO}_2$  層の吸着効果と  $\text{TiO}_2$  層の細孔によるふるいの効果によると考えられる (Fig. 4)。つづく経時的な除去率の低下は

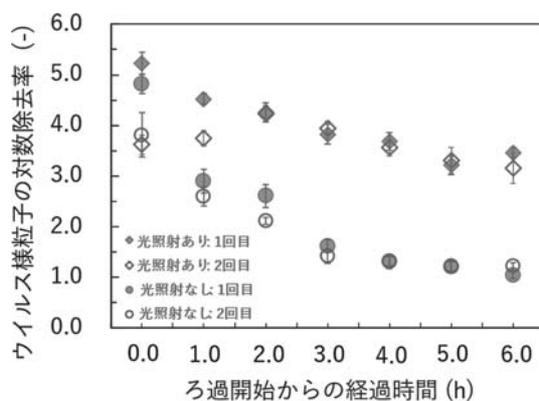


Fig. 3 Changes in logarithmic removal rate of virus-like particles through time

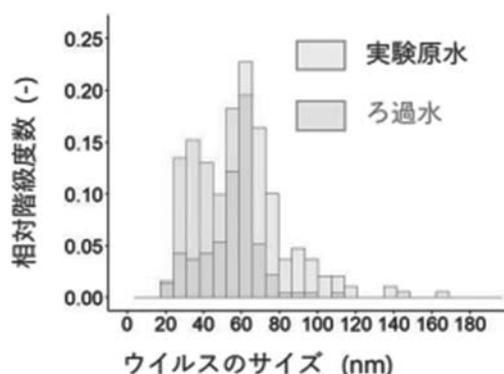


Fig. 4 Size distribution of viruses in feed water and filtered water

$\text{TiO}_2$  層の吸着サイトが飽和に近づいたことによると考えられる。一方、光照射のある群では6時間後に 3.5, 3.2 log の除去率を示した。この群では促進酸化だけではなく、太陽光照射による直接・間接的な分解効果も加わるが、それによるウイルス除去は本実験においてほとんど生じない<sup>19)</sup>。よって、高い除去率を維持した主要因は促進酸化であると考えられる。以上の結果より、光触媒層によるウイルス除去効果の研究において、促進酸化に着目し、ウイルスと活性酸素の量論的關係を把握した解析が必要になるものと考えられる。

## 4. 結 論

本研究により得られた結果を以下に示す。

1. 実太陽光の照射強度の範囲において、 $\text{TiO}_2$  層上の UVA 照射強度が 0.00, 0.97, 1.90, 2.90  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の場合に、 $\text{TiO}_2$  層上の  $\cdot\text{OH}$  の生成濃度は、2, 399, 746, 1,175  $\text{nmol}/\text{L}$  を示し、線形の傾きを示すことが確認された。
2. 遊泳、修景用水、農業用水として利用するためには、概ね 5 log のウイルスの不活化率を得るのに、流束 2.9  $\text{m}/\text{day}$  の条件下において、約 1.2~1.5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の UVA 照射照度が必要であることが推算された。また、その利用目的に適した時間 (UVA 照射照度 1.5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  以上) は、春季、夏期、秋季の晴天時において、それぞれ約 10, 11, 7 時間であった。
3. セラミック平膜上に形成された  $\text{TiO}_2$  層は、 $\text{TiO}_2$  層の吸着と  $\text{TiO}_2$  層の細孔によって、ウイルス様粒子を一時的に除去できることが明らかになった。
4. 本処理システムにおいて、ウイルス様粒子を対象とした際には、 $\text{TiO}_2$  層上の UV-A 照射強度 3.3  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、流束 2.9  $\text{m}/\text{day}$  の条件下で、継続して 3.2~3.5 log 程度を除去できた。

太陽光/光触媒層/セラミック平膜処理システムは、実太陽光の照射強度に応じて、 $\text{TiO}_2$  層上で  $\cdot\text{OH}$  を効率良く生成し、ウイルス様粒子を除去できることが確かめられた。また、ここで促進酸化が主要因であったことが判明し、光触媒層によるウイルス除去効果の研究におけるウイルスと活性酸素の量論的關係を把握する重要性が示唆された。今後は、利用用途に応じた本処理システムのウイルス除去の最適化を検討するためにも、流束の違いからウイルスの不活に関する評価を行う。

## 参考文献

- 1) United Nations: THE 17 GOALS | Sustainable Development. <https://sdgs.un.org/goals> (accessed 2023-07-26).
- 2) Organization, W. H. (UNICEF); U. N. C. F. *Progress on Household Drinking Water, Sanitation and Hygiene 2000-2020: Five Years into the SDGs*; World Health Organization: Geneva, (2021).
- 3) 安永望, 稲永康隆, 生沼学: 未来社会に向けた水処理技術, 三菱電機技報, 89.7 383-386, (2015).
- 4) J-POWER グループのHP: オンサイト型地下水浄水処理サービス オンサイト型地下水浄水処理サービスとは, <https://www.jpowers.co.jp/bs/other/oth00220.html>, (accessed 2023-07-26).
- 5) Zheng, X., Shen, Z. P., Shi, L., Cheng, R., Yuan, D. H.: Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water treatment: configurations and influencing factors. *Catalysts*, 7(8), 224, (2017).
- 6) Fisher, M. B., Love, D. C., Schuech, R., Nelson, K. L.: Simulated Sunlight Action Spectra for Inactivation of MS2 and PRD1 Bacteriophages in Clear Water. *Environ. Sci. Technol.* 45(21), pp. 9249-9255, (2011).
- 7) Hasiya, V., Patial, S., Singh, P., Nguyen, V. -H., Le, Q. V., Thakur, V. K., Hussain, C. M.: Selvasembian, R., Huang, C. -W., Thakur, S., Raizada, P.: Photocatalytic Inactivation of Viruses Using Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalysts: Virucidal Performance and Mechanism. *Catalysts*, 11(12), 1448, (2021).
- 8) Mac Mahon, J., Pillai, S. C., Kelly, J. M., Gill, L. W.: Solar Photocatalytic Disinfection of E. Coli and Bacteriophages MS2,  $\Phi$ X174 and PR772 Using TiO<sub>2</sub>, ZnO and Ruthenium Based Complexes in a Continuous Flow System. *J. Photochem. Photobiol. B*, 170, pp. 79-90, (2017).
- 9) Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M., Ohno, K.: Comparison of Removal Performance of Two Surrogates for Pathogenic Waterborne Viruses, Bacteriophage Q $\beta$  and MS2, in a Coagulation-Ceramic Microfiltration System. *J. Membr. Sci.* 326(2), pp. 564-571, (2009).
- 10) 日本規格協会: JISR1704 ファインセラミックス — 活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法, (2007).
- 11) 本間亮介: 下水処理水中の残留医薬品類を対象としたUV/TiO<sub>2</sub>層/セラミック平膜ろ過の処理特性に関する研究, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻博士論文, (2021).
- 12) 本間亮介, 竹内悠, 鮫島正一, 丹後元秀, 西村文武, 新井喜明: 光触媒層/セラミック平膜処理による下水処理水中のcyclophosphamideの除去効果, 第57回日本水環境学会年会講演集, p. 306, (2023).
- 13) Shen, S., Tominaga, K., Tsuchiya, K., Matsuda, T., Yoshida, T., Shimizu, Y.: Identification of key virus-prokaryote infection pairs that contribute to viral shunt in a freshwater lake. *bioRxiv*. DOI: 10.1101/2023.02.05.527221, (2023).
- 14) 都留稔彦: ナノ多孔性酸化チタン膜を用いた光触媒膜型反応, 膜, 28(4), pp. 170-176, (2003).
- 15) Mamane, H., Shemer, H., Linden, K. G.: Inactivation of E. Coli, B. Subtilis Spores, and MS2, T4, and T7 Phage Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation. *J. Hazard. Mater.* 146(3), 479-486, (2007).
- 16) Takeuchi, H., Tanaka, H.: Water Reuse and Recycling in Japan — History, Current Situation, and Future Perspectives. *Water Cycle*, 1, 1-12, (2020).
- 17) Osakabe, M.: Biological Impact of Ultraviolet-B Radiation on Spider Mites and Its Application in Integrated Pest Management. *Appl. Entomol. Zool.* 56(2), 139-155, (2021).
- 18) 丹後元秀, 本間亮介, 沈尚, 竹内悠, 鮫島正一, 西村文武, 新井喜明: 太陽光利用オンサイト処理に向けた光触媒層/セラミック平膜処理によるウイルスへの除去効果, 第57回日本水環境学会年会講演集, p. 126, (2023).
- 19) 丹後元秀, 本間亮介, 沈尚, 朴耿洙, 竹内悠, 中田典秀, 田中宏明, 鮫島正一: 疑似太陽光照射下における光触媒ケーキ層/セラミック平膜処理システムによる下水処理水中ウイルスの粒子の消失と不活化に関する基礎検討, 第43回京都大学環境衛生工学研究, 35(3), pp. 46-48, (2021).