J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **71** (2024) 301-308
https://doi.org/10.2497/jjspm.24-00028
©2024 Japan Society of Powder and Powder Metallurgy

研究論文

高分子多糖類を造孔剤に用いた連通気孔構造ハイドロキシアパタイト水浄化フィルターの作製と評価

植松　昌子[1,2,3]*，石井　健斗[1,4]，伊藤　恵美[1]，Vanessa PROUST[1]，Christopher L. HASSAM[1]，Dalal ASKER[5]，Benjamin D. HATTON[5]，木村　禎一[3]，石垣　隆正[6,7]，打越　哲郎[1,2,7]

[1] 物質・材料研究機構，〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.
[2] 北海道大学大学院総合化学院，〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目.
[3] ファインセラミックスセンター，〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1.
[4] 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター，〒507-0033 多治見市本町 3-101-1.
[5]Department of Materials Science & Engineering, University of Toronto, 184 College St., Toronto, Ontario, Canada M5S 3E4.
[6] 法政大学生命科学部環境応用化学科，〒184-8584 小金井市梶野町 3-7-2.
[7] 法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター，〒184-0003 小金井市緑町 3-11-15.

Fabrication and Characterization of Hydroxyapatite Water Purification Filter with Continuous Pore Structure Using Polysaccharide as Pore-forming Agent

Masako UEMATSU[1,2,3]*, Kento ISHII[1,4], Megumi ITO[1], Vanessa PROUST[1], Christopher L. HASSAM[1], Dalal ASKER[5], Benjamin D. HATTON[5], Teiichi KIMURA[3], Takamasa ISHIGAKI[6,7] and Tetsuo UCHIKOSHI[1,2,7]

[1]National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.
[2]Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan.
[3]Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta, Nagoya 456-8587, Japan.
[4]Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 3-101-1 Honmachi, Tajimi 507-0033, Japan.
[5]Department of Materials Science & Engineering, University of Toronto, 184 College St., Toronto, Ontario, Canada M5S 3E4.
[6]Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, 3-7-2 Kajino-cho, Koganei 184-8584, Japan.
[7]Research Center for Micro-Nano Technology, Hosei University, 3-11-15 Midori-cho, Koganei 184-0003, Japan.

Received April 17, 2024; Revised May 14, 2024; Accepted May 16, 2024; J-STAGE Advance Published date: May 28, 2024

ABSTRACT

Securing safe water remains an important global issue. PoU (Point of Use) water purification technology using filter media is promising for treating contaminated water in areas where infrastructure development is difficult. In this study, fabrication of a porous hydroxyapatite (HAp) bulk body with a connected pore structure was attempted as a filter that has the function of purifying water contaminated with microorganisms. HAp exhibits high adsorption properties for various substances such as proteins, bacteria, and viruses. In order to introduce a continuous pore structure into the porous body, corn starch, a polysaccharide, was used as a pore-forming agent. Three-dimensional observation of the internal structure of the porous body using a confocal laser fluorescent microscope and liquid immersion technique revealed a shell-like pore structure derived from the starch and the continuous pore structure inside the porous material. A filtration test of a buffer solution containing Escherichia coli (E. coli) was conducted and the filtrate did not contain detectable concentrations of E. coli. A high virus removal rate was demonstrated in a filtration test of a buffer solution containing human coronavirus. It was demonstrated that hydroxyapatite porous materials have excellent properties for filter applications to purify water contaminated with bacteria and viruses.

KEY WORDS

hydroxyapatite, starch, continuous pore, three-dimensional observation, water purification filter

* Corresponding author, E-mail: masako_uematsu@jfcc.or.jp
本論文は CC BY-NC-ND ライセンスによって許諾されています.
ライセンスの内容を知りたい方は,
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja でご確認ください.

1　緒　　言

2015年に国連が採択した持続可能な開発目標（SDGs）の6番目に「安全な水とトイレを世界中に」という目標が掲げられているように，安全な水の確保は，依然として世界的に重要な課題である．WHOの報告書によると，安全に管理された飲み水を利用できない人口は2022年時点で世界に22億人いたとされ，さらに気候変動や自然災害，社会インフラの老朽化などによる水問題の深刻化も懸念されている[1]．ろ過材フィルターを利用したPoU（Point of Use）水浄化技術は，使用時に電気やガスなどのエネルギーを必要とせず，処理操作が簡便なため，インフラ整備が困難な地域での汚染水処理に有望である[2-4]．

PoUの水浄化フィルターとしては，活性炭[5,6]，有機高分子膜[7,8]，セラミックフィルター[9-11]が実用化されている．セラミックフィルターの例としては，精密ろ過を目的としたメンブレンフィルター[12]や，発展途上国において使用実績のある，粘土鉱物と造孔剤を原料として作られたポット型フィルターが挙げられる[4,13]．多孔質バルクセラミックスのPoUフィルターは，機械的強度が高く，洗浄や熱処理による再生が可能で，耐用年数と経済性に優れる利点がある．しかし一方で，セラミックフィルターは，ウイルス（サイズ0.038～1 μm）[14]のような微小な粒子の分離が困難な欠点を持つ[4,13,15,16]．フィルターを用いた水の浄化において，原理的に分離可能な有害物のサイズは，フィルター細孔径のサイズに依存するが，微小な有害物を分離するために細孔径を小さくすれば圧力損失が大きくなり，実用に必要な処理速度が得られなくなる[11]．ウイルスの除去のためには，これまで銀イオン[4,13,18]や光触媒の添加による消毒[4,19]などの方法が提案されてきた．また，高比表面積の構造のフィルターでウイルスを吸着除去[4,20]できるとの報告もある．

本研究では，微小粒子の吸着除去性能を持ち，処理効率の高いPoUフィルターとして有望な，連通気孔構造のハイドロキシアパタイト（HAp）バルク体の作製と評価を試みた．連通気孔構造の導入により，材料内部での溶液拡散が容易になり，原理的に液体の処理量と吸着速度の向上が見込まれる．連通気孔構造の作製のために，ネットワーク構造を作るでんぷんを造孔剤に利用した．植物由来のでんぷんは，直鎖構造を持つアミロースと分岐構造を持つアミロペクチンという2種類の高分子多糖類で構成される[22,23]．でんぷん粒子を水とともに加熱すると，アミロースとアミロペクチンの網目構造に水分子が取り込まれて膨潤し，規則的に配列した構造が崩壊して，3次元的ネットワーク構造が形成される．さらに冷却工程を経るとポリマーから離水して，ネットワーク構造を維持した硬化体となる．このでんぷんの糊化・老化と呼ばれる現象をセラミックス成形体中における造孔剤の自己連結過程に応用し，連通気孔構造の導入されたセラミックス多孔体を作製した[20,21]．気孔の連通構造の評価は，共焦点蛍光顕微鏡による内部構造の3次元観察で行った[21,24]．

多孔体の基材として選定したHApは，六方晶系の結晶構造をとる．c面には負に帯電したリン酸イオンと水酸基が，a(b)面には正に帯電したカルシウムイオンが豊富に存在し，タンパク質，細菌，ウイルスなど，様々な物質に対して高い吸着性を示す[25]．その吸着特性を利用し，タンパク質分離のカラムクロマトグラフィーの充填剤[26-28]や，不織布マスクの添加剤[29]などに用いられてきた．人体への安全性の高さも水浄化フィルターとして適する材料である．作製したHAp多孔質バルク体を用い，液中からの大腸菌およびヒトコロナウイルスの分離試験を行い，気孔構造との関係を考察した．

2　実験方法

原料として，粒長さ1.0～1.5 μm，径0.15～0.30 μmのロッド形状を有する，市販のハイドロキシアパタイト粉末（HAP-200, 太平化学産業株式会社）を使用した．分散剤としてポリエチレンイミン（エポミンSP-200，分子量10000, 日本触媒）を原料粉末重量に対し2 wt%添加し，ポリエチレンボトルおよびジルコニアボール（直径2～10 mm）を使用して，24時間ボールミル混合し，固形分40 vol%の水系スラリーを調製した．次に，原料粉末重量に対し40 wt%の粒径約10～20 μmのでんぷん粉末（Corn Starch，日本食品化工）を，造孔剤としてスラリーに添加した．遊星式撹拌脱泡機（ARE-310, THINKY）を使用し，2000 rpmで5分間，でんぷん粉末とスラリーを混合した．スラリーを直径35 mmのアクリル型に流し込み，90°Cの水蒸気中で20分間加熱してでんぷんを糊化した．加熱後，スラリーを室温で10日間乾燥させ，成形体を作製した．成形体を，500°Cで5時間加熱してでんぷんを除去し，次に1050°Cで3時間焼結して，バルク多孔体を作製した．

試料の寸法変化から焼結前後の収縮率を算出し，またアルキメデス法により試料の密度を測定した．試料の微細構造は走査型電子顕微鏡（SEM）による破面観察で評価した．試料内部の気孔構造は，浸液透光法と共焦点レーザー蛍光顕微鏡（CLFM）を組み合わせた3次元構造観察により評価した[21]．観察試料に，試料の素材と同程度の屈折率を持つ液体（浸液）を含浸させると，観察試料組織と内部気孔界面での光の散乱が起こらなくなり，試料が透光するため，光学顕微鏡を使って内部構造を観察できる．浸液に蛍光剤を添加すると，CLFMで多孔体の内部断面構造が観察されるため，観察深さを変えながら取得した内部断面像をスタックすると3次元構造を構築できる．3次元観察の浸液には，HAp原料に屈折率（n = 1.63～1.64）[30]が近い1-ブロモナフタレン（n = 1.66）[31]に，蛍光剤であるローダミンBを少量溶解して使用した．断面観察は，128 μm角の視野を，深さ方向に0.25 μmステップで59 μmまで撮影した．気孔の連通構造を3次元画像から評価した．

多孔体試料表面のゼータポテンシャルを電気泳動光散乱法で測定した．測定には，ゼータポテンシャル測定システム（ELSZneo，大塚電子）と平板状サンプル用の平板セルユニットを使用した．試料にpH 4.1～10.7に調製した10 mMのNaCl溶液を浸透させた状態で，モニター粒子を用いた試料表面での電気浸透流の解析を行い，多孔体の表面ゼータ電位を求めた．

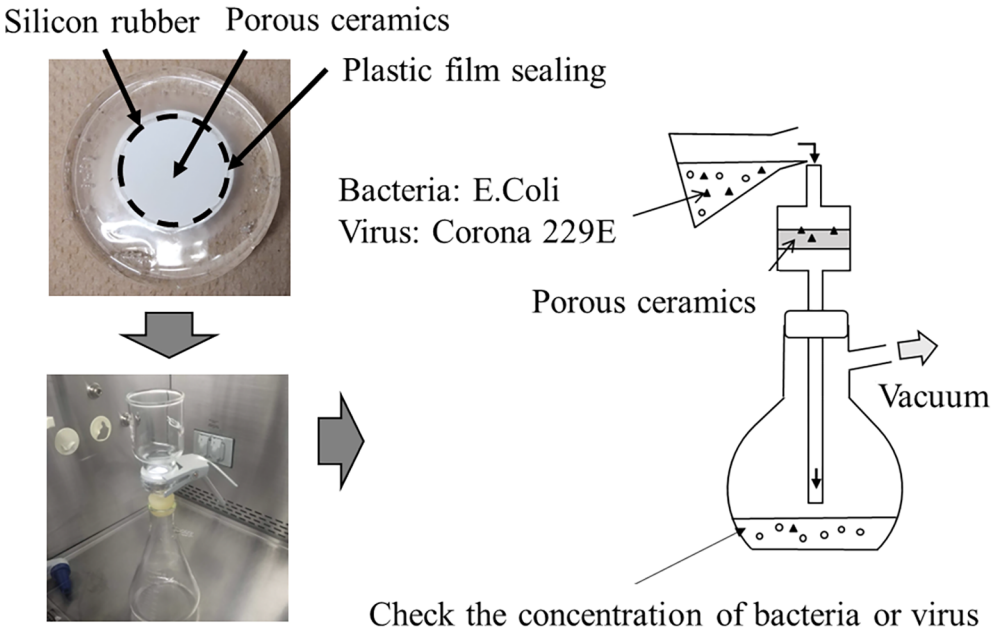

Fig. 1　Schematic illustration of the filtration test apparatus.

HAp バルク多孔体を使用して微生物を含む水のろ過試験を実施し，微生物除去フィルターとしての性能を評価した．Fig. 1 にろ過試験装置を示す．蒸留水で洗浄した円盤形状の多孔体試料を，60°C のオーブンで 1 日乾燥させ，冷却後に試料表面全体をパラフィルム（PM-996, Bemis Manufacturing Company）で覆った．次に，試料をプラスチック型の中心に置き，ポリジメチルシロキサン（以下 PDMS, SYLGARD TM184, Dow Chemical Company）をプラスチック型に注入して試料を封入した．PDMS を 60°C のオーブンで 1 日間硬化させた後，円盤形状試料の上面と底面部の PDMS およびパラフィルムを円形に切除した．円盤側面部がパラフィルムと PDMS に覆われた試料を，オートクレーブで滅菌し，滅菌済みのガラス製吸引ろ過装置に固定した．微生物のろ過を行う前に，5 mL の滅菌水を試料の上部に注ぎ，試料下部を減圧して，試料内部を洗浄した．滅菌水の透過の開始時間と終了時間を記録しながら，同様の洗浄操作を 3 回繰り返した．吸引ろ過びんに回収された洗浄後の水は，滅菌済みのピペットで取り除いた．

微生物のろ過試験には大腸菌およびヒトコロナウイルスを使用した．

ろ過を実施する液体試料として，大腸菌を含む緩衝液を調整した．ろ過前に含まれる大腸菌の濃度は吸光度計を用いて，波長 600 nm のレーザー光を用い，透過率（T%）から換算される光学濃度（optical density: OD = -log(T/100)）である OD600[32] で評価した．OD600 が 0.3 となるよう緩衝液中の大腸菌の濃度を調製し，さらにその緩衝液を 10 倍に希釈した．この濃度は，大腸菌の個数で換算すると，2.4×10^7 個/mL の濃度である．大腸菌を含む緩衝液 5 mL を多孔体試料上に注ぎ，吸引する操作を 4 回繰り返し，5 mL の緩衝液をろ過するのに必要な時間を記録した．ろ過後の液体は，5 mL のろ過が終わる毎に，ピペットで吸引ボトルから取り出した．次に，ろ過前の緩衝液とろ過後の液を 0～10^6 倍に希釈し，寒天培地で培養した．滅菌シャーレ内の寒天培地の領域を 6 等分し，それぞれの領域に各希釈液を 9 点滴下した．シャーレを 60°C の恒温槽内に 1 日間放置し，寒天培地上で培養した菌コロニーにより緩衝液中の大腸菌の存在有無を調査した．

ウイルス除去濾過試験には，ヒトコロナウイルス 229E[33] を使用した．ウイルスは緩衝液や寒天培地で培養できないため，ヒト肝がん細胞（Huh7）[34] を使用して培養した．始めに，凍結 Huh7 細胞を T75 フラスコで，37°C，CO_2 濃度 5% の環境中にて 1 日培養した．培養環境における CO_2 の濃度は，細胞の代謝による培地の酸化を防ぎ，培地の pH を最適な状態に保つ目的で，一般的に体内の CO_2 分圧に近い 5% 程度に保たれる．次にヒトコロナウイルス 229E を細胞に感染させ，20°C で保管してウイルスを培養した．培養したウイルス粒子を，リン酸緩衝生理食塩水（PBS 緩衝液）に，濃度が約 10^5 個/mL になるよう加えた．次に，ウイルスを含む PBS 緩衝液 5 mL を多孔体試料上に注いで吸引する，大腸菌のろ過試験と同様の操作を，2 回繰り返した．ろ過前後の緩衝液を 10～10^7 倍に希釈し，各希釈液を細胞培養用プレート（ウェル）内の Huh7 細胞に感染させ，4～6 日間培養した．対照としてウイルス感染なしの細胞も同時に培養した．ろ過前後の液に含まれるウイルスの量は，ウイルス感染価（$TCID_{50}$：50% 培養細胞感染価）[35] で評価した．まず培養後の各ウェルから液体を除去し，PBS 緩衝液で 1 回洗浄した．2.5% のパラホルムアルデヒド（PFA）を含む PBS 緩衝液 100 µl を加え，4°C で一晩置いて，細胞組織を固定した．細胞組織の固定後，緩衝液を除去し，5 µl の死細胞染色色素（DAPI）を加え，暗所で 30 分間染色した．DAPI フィルターを備えた蛍光顕微鏡（EVOS™ Imaging System, Thermo Fisher Scientific Inc.）を使用して，青色で観察される生存細胞の数，および黒色で観察される，ウイルスに感染し死滅した細胞の数を計

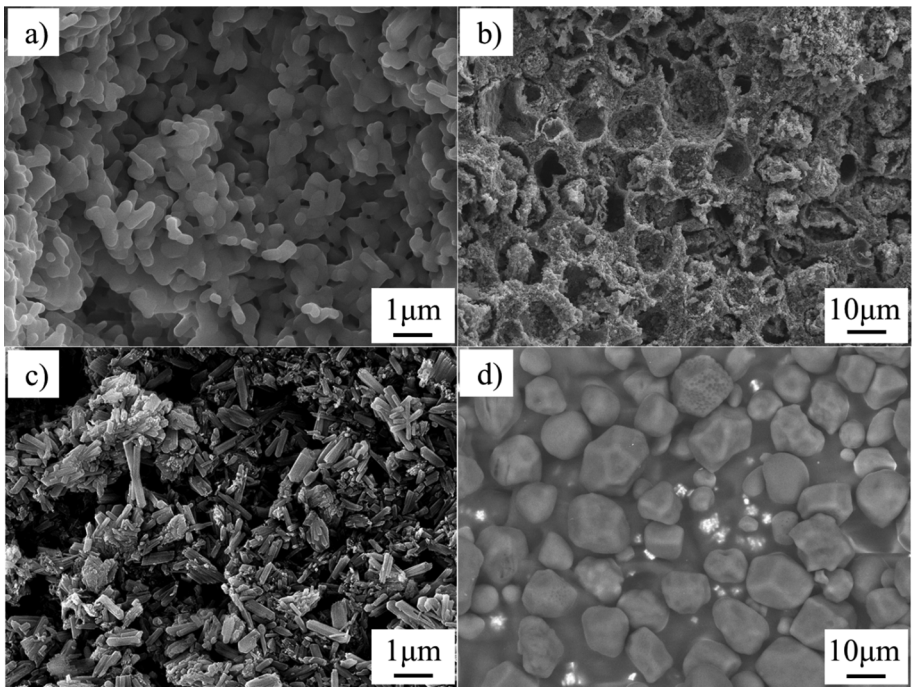

Fig. 2　SEM images of the raw material and porous body: a) fractured surface of HAp porous body, b) fractured surface of HAp porous body at low magnification, c) HAp raw powder and d) Corn stach raw powder.

測した．各条件で計測された生存細胞数（ウイルス感染価）から，式 (1) で表される減少率および式 (2) の対数減少値により，ろ過前後でのウイルス除去の効果を評価した．

$$(\text{減少率}) = (A - B) \times 100 / A \quad \text{— 式 (1)}$$

$$(\text{対数減少値}) = \log_{10}(A) - \log_{10}(B) \quad \text{— 式 (2)}$$

ここで，A は処理前のウイルス感染価，B は処理後のウイルス感染価である．

3　実験結果及び考察

焼結後の HAp フィルターは直径約 30 mm，高さ約 5 mm の白色円盤形状であり，目視では，表面に亀裂は確認されなかった．焼成前後の寸法変化から算出した収縮率は 8～10% で，アルキメデス法による密度測定から求めた気孔率は 57～59% だった．作製された多孔体は，ろ過試験のためのハンドリングが十分な程度の機械的強度を有していた．

Fig. 2 に SEM で観察した HAp フィルター破面の微構造および原料粉体とでんぷん粉末を示す．Fig. 2 (a) に示す焼成後の試料破面の微構造観察では，焼成による粒子間のネッキング形成が確認された．一方で，焼結が完全には進んでおらず，Fig. 2 (c) に示す原料粒子程度のサイズの構造が残され，サブミクロンサイズの細孔が存在する構造が確認された．低倍率で破面を観察した Fig. 2 (b) では，直径 10 μm 程度の球形の細孔が多数確認された．これは，造孔剤であるでんぷん粒子（Fig. 2 (d)）のサイズと形状に由来する細孔である．作製したフィルターは，部分焼結法と気孔形成材除去法の 2 種類の形成メカニズム[36] による気孔を有していた．

HAp フィルターの内部構造の CLFM 観察像を Fig. 3 に示す．試料表面から深さ 20 μm の xy 断面観察像である．同様の観察像を深さ方向（z 方向）の位置を変えながら 0.25 μm ステップで連続して 236 枚取得した．Fig. 3 では，蛍光剤が HAp 表面に吸着して結像し，気孔が黒色で観察された．電子顕微鏡観察でも確認された直径 10 μm 程度の球形に近い気孔構造が，CLFM により断面像として得られ，一部の球形気孔内部に，破面では観察が難しかった二重のシェル状の気孔構造が確認された．CLFM 観察で得られるのは，光学的な断面像であるため，試料の加工方法の影響を受けずに内部構造を非破壊で観察できる利点がある．形成されたシェル状の気孔構造は，でんぷん粒の構造に由来すると考えられる．でんぷんの構造の模式図を Fig. 4 に示す．でんぷんの粒の内部は，

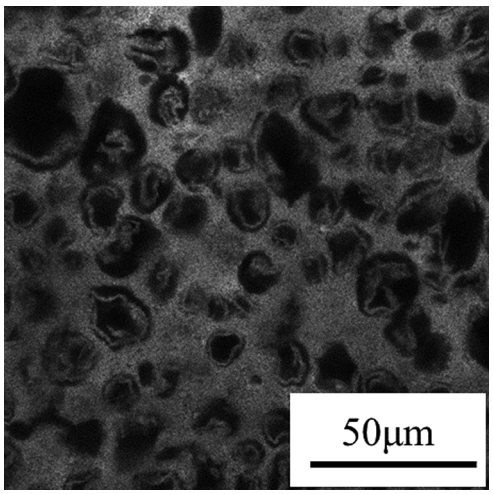

Fig. 3　Cross-sectional observation image of HAp porous body by CLFM at a depth of 20 μm from the sample surface.

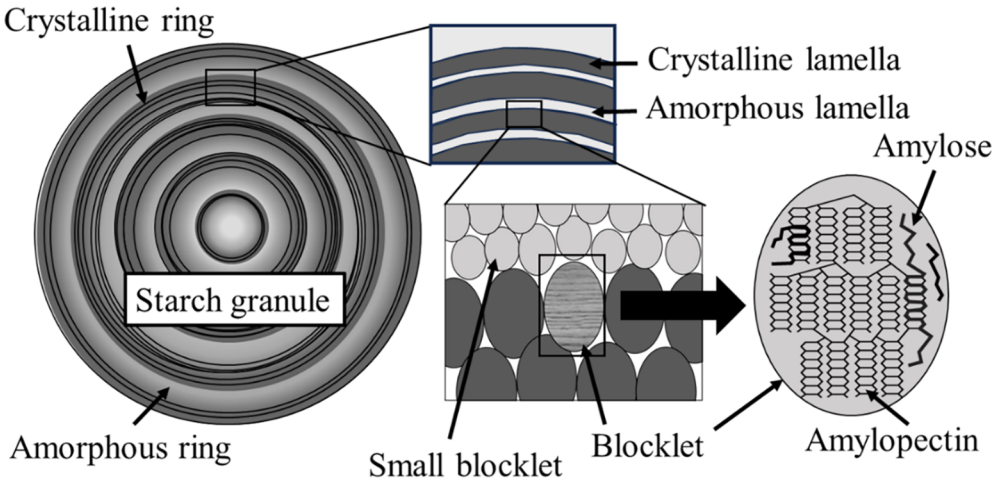

Fig. 4　Schematic illustration of starch grain structure.

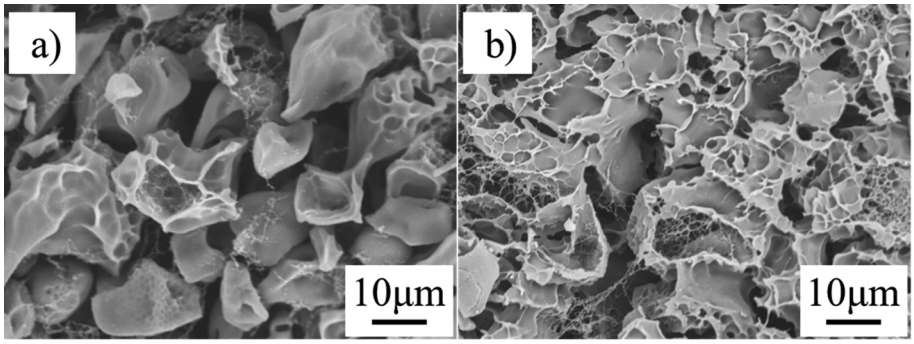

Fig. 5　SEM images of the starch after heating with water: a) after 1 hr at 60°C and b) after 1 hr at 70°C.

同心円状に半結晶性領域とアモルファス領域が繰り返す構造をとり，各領域は‘ブロックレット’と呼ばれる，アミロースとアミロペクチンが組織化した粒から成る．[22,23,36-40]．でんぷんの結晶性は，主に規則的に配列したアミロペクチンに由来し，糊化の過程においては，まずアミロペクチンの網目状構造に水分子が取り込まれる膨潤と，アミロースの遊離が起こり，粒の構造の崩壊が進むと考えられている[22,23]．でんぷん粒の階層構造は複雑で，アミロペクチンとアミロースの存在領域や，結晶性領域とアモルファス領域の境界を明確に区別はできないが，糊化における崩壊の過程を考慮すると，糊化の初期には，アミロペクチンが規則的に並んでいる半結晶性の外殻を残して，構造が不規則な，内側のアモルファス領域が先に崩壊を始めると推測される．Fig. 5 に，でんぷん粒の崩壊過程を観察するために，造孔剤に使用したでんぷん粉末の約 10 wt% の水分散液を，約 60°C および 70°C で 1 時間加熱し，その後凍結乾燥して得た構造を示す．60°C で加熱した Fig. 5 (a) では，まだ個々のでんぷん粒が区別できるが，遊離を初めたアミロースおよびアミロペクチンと考えられる細い網目状ネットワーク構造が見られ始める．また，でんぷん粒の表面が陥没して全体の形がゆがむ．この時，でんぷん粒は，陥没した内部の構造が，結晶性の外殻より先に崩壊していると考えられる．70°C で加熱した Fig. 5 (b) では，でんぷん粒の崩壊が進み，個々の粒子の区別が困難になる．今回作製した多孔体では，スラリー中ででんぷん粒子が Fig. 5 (a) のような状態となり，最外殻を残して崩壊を始めたでんぷん粒子の内部にスラリーが入り込んだために，Fig. 3 で見られたシェル状の構造が形成したと考える．したがって，造孔剤として添加したでんぷんは，完全に崩壊した Fig. 5 (b) のようなネットワーク構造にはなっていないが，一部のアミロースとアミロペクチンが遊離して Fig. 5 (a) のようなネットワーク構造となり，連通気孔が形成していると推測される．

CLFM 観察像から作成した気孔の 3 次元画像から，連通気孔構造の評価を試みた．CLFM 観察像の二値化とスタッキング処理により作成した，気孔の 3 次元像を Fig. 6 (a) に示す．画像のボクセルサイズは 0.25 μm^3 とした．画像の気孔体積から気孔率を見積もった結果，51.8% だった．アルキメデス法から算出した気孔率よりも 5～7% 小さいのは，解像度の点で結像できない気孔が存在したためと考えられる．気孔体積を着色し，連通した気孔を同色で表示したところ，観察範囲の気孔は，表面に露出した一部の気孔を除き，ほぼ連通していることが確認された．気孔の繋がり方を確認するため，Fig. 6 (a) から，色の異なる独立気孔を取り除き，気孔のネットワーク構造をスケルトン表示した構造を Fig. 6 (b) に示す．ここでは，連通気孔構造のうち，気孔にくびれが生じて繋がりが細くなる箇所で気孔を分割し，分割された各球状気孔と同体積の球が，気孔構造の重心位置に中心を持って存在する

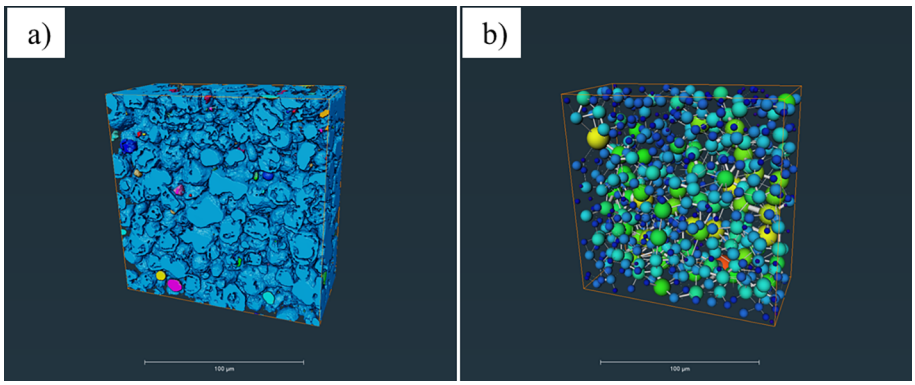

Fig. 6　Three-dimensional images of the pore structure inside the HAp porous body modified from CLFM observation images: a) three-dimensional image of pores and b) network structure of pores.

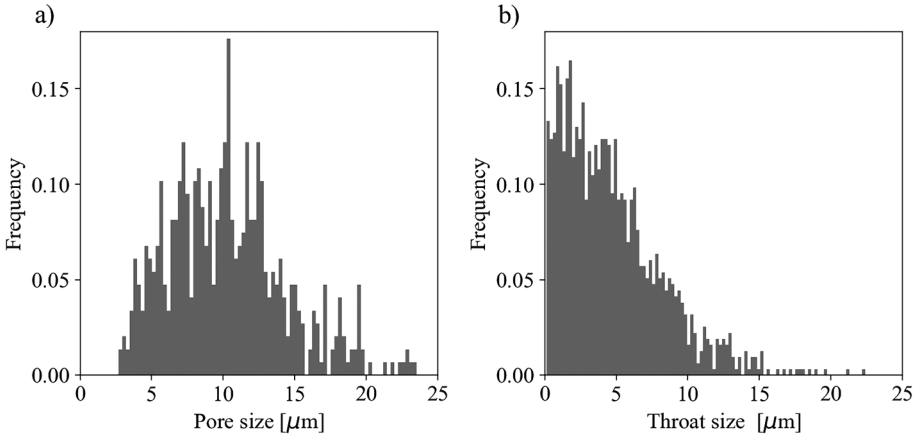

Fig. 7　Pore diameter and average diameter of the pore throat cross section estimated from the three-dimensional image of the pore: a) histogram of pore diameter and b) histogram of average diameter of pore throat.

と仮定した．次に，球と仮定された気孔をつなぐ，気孔間のくびれ箇所（Throat）の構造を，その平均断面積と等しい底面積をもった円柱構造であると仮定した．Fig. 6 (b) から，観察体積全体にネットワーク構造が広がり，多孔体が連通気孔構造を持つことが確認された．Fig. 7 (a) および (b) に，Fig. 6 (b) の構造から見積もった気孔径とくびれ構造断面の平均径をそれぞれ示す．Fig. 6 (b) からカウントされた構造の数は，気孔は 566 個，くびれ構造は 1415 個で，Fig. 7 のグラフでは縦軸を正規化した．気孔径は，観察された構造の通り，10 μm 前後で頻度が高かった．また気孔間を繋ぐ，くびれ部分の断面径の分布は，2〜3 μm で最も頻度が高くなり，それ以上のサイズでは断面積径が大きくなるほど頻度が下がった．この解析は，観察範囲の表面に接触した気孔を含んで解析された点で，正確さにやや欠けるが，3 次元構造解析によって，造孔剤によって作製された気孔が連通構造であり，気孔間の繋がりが数ミクロンのサイズを持つことが確認された．

Fig. 8 に多孔体表面のゼータポテンシャル測定の結果を示す．測定した pH の範囲では，多孔質体表面のゼータポテンシャルは負の値で，中性付近で -13.6 ± 0.9 mV だった．HAp 粒子のゼータポテンシャルは，一般的に負の値であり，測定された値は，過去の文献[25] で報告された値（-15.62 ± 2.22 mV 〜−26.16 ± 1.41 mV）に近い．a(b) 面には正に帯電したカルシウムイオンが存在するため，a(b) 面の露出が大きくなるほど，相対的に正の電荷が強くなる．HAp の結晶構造に由来し帯電状態の異なる表面が共存する複合表面特性は，HAp が様々な物質に吸着性を示す理由の 1 つとされており，本研究で作製した HAp 多孔体も，正に帯電した結晶面部位が負の電荷を持つ細菌やウイルスに対して有効な吸着特性を示すと考えられる．

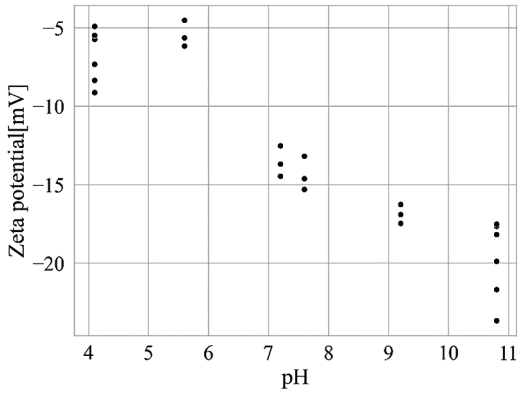

Fig. 8　Zeta potential of raw powder and the surface of sintered HAp porous body.

次に，ろ過による大腸菌の除去試験の結果を示す．5 mL

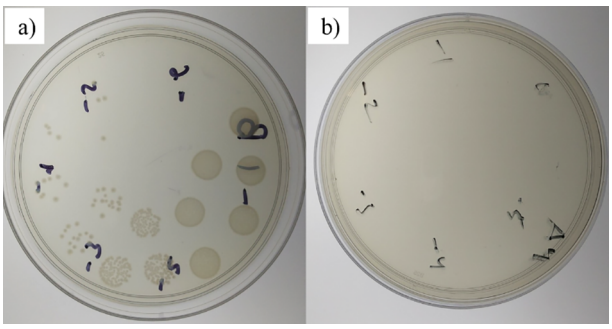

Fig. 9　Photos of agar medium cultured with E. coli contained in the buffer solution used for filtration test: a) before filtration, b) after filtration.

の緩衝液のろ過には約8-12分を要した．ろ過前の緩衝液を培養した寒天培地をFig. 9 (a)に示す．また5 mLの緩衝液のろ過を連続して4回繰り返した，つまり緩衝液20 mLのろ過をおこなった後のろ液を培養した培地をFig. 9 (b)に示す．Fig. 9 (a)の培地で大腸菌のコロニーが確認された一方，Fig. 9 (b)では大腸菌のコロニーは観察されなかった．作製した多孔質体フィルターにより細菌が除去された．大腸菌は，長さ約20 μm，直径約5 μmの細長い形状をもった細菌である[40]．大腸菌のサイズと多孔体の細孔構造から考えて，大腸菌については，細孔径とのサイズ差による物理的な除去が行われたと推察される．

最後に，ろ過によるウイルスの除去試験の結果を述べる．ウイルス感染価の評価から，ろ過前後の緩衝液中のウイルスの除去率を算出した．ろ過前の緩衝液のウイルス感染価は1.8×10^5 $TCID_{50}$/mLだったのに対し，5 mLの緩衝液を2回連続してろ過した際のろ液中のウイルス感染価は，1回目，2回目のろ過のどちらでも，3.16 $TCID_{50}$/mLだった．ウイルスの減少率99.998%，対数減少値4.8という非常に高い除去性能が確認された．ヒトコロナウイルスの大きさは約0.1～0.2 μm[33]であり，多孔体が数ミクロンサイズの細孔構造を有する点を考慮すると，物理的にウイルスを除去することは困難である．ウイルスはHAp表面に電気化学的に吸着されて除去されたと説明できる．

4　結　　論

ハイドロキシアパタイト原料粉と，ネットワーク構造を作るでんぷん造孔剤を用いて，汚染水浄化フィルター用途のセラミックバルク多孔体を作製した．共焦点レーザー顕微鏡による非破壊3次元構造観察により，作製の過程ででんぷん造孔剤がネットワーク構造を作り，多孔体がサイズ数ミクロン程度の連通気孔構造を有することが確認された．多孔体の表面電位は，過去に報告されたHAp粉末と同程度の値であり，HApが有する吸着特性は焼結後も保持されることが示唆された．微生物汚染水のろ過性能を，大腸菌およびヒトコロナウイルス229Eを含む緩衝液のろ過により検証し，ろ液に検出可能な濃度の大腸菌が含まれないことと，高いウイルス除去率を確認した．ハイドロキシアパタイト多孔体は熱処理による再生が可能であり，汚染水浄化PoUフィルターとしての適用に有効である．

謝　　辞

本研究は，北海道大学大学院総合化学院および工学研究院フロンティア科学教育研究センターによる令和4年度国際連携総合化学プログラム（ショートビジットプログラム）「セラミックス多孔体の特性評価に関する研修（カナダ・トロント大学）」の支援と，大倉和親記念財団2023年度研究助成「多糖ネットワーク造孔剤を用いた連通多孔質セラミックス作製プロセスの開発」の助成を受けたものです．

文　　献

1) WHO/UNICEF JOINT MONITORING PROGRAMME FOR WATER SUPPLY, SANITATION AND HYGIENE: Progress on household drinking water, sanitation, and hygiene 2000–2022: special focus on gender, Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization (WHO) (2023) 6-8.
2) J. Wu, M. Cao, D. Tong, Z. Finkelstein, E. M. V. Hoek: NPJ Clean Water, **4** (2021) 40.
3) X. Bai, I. J. T. Dinkla, Z. Muyzer: Appl. Microbiol. Biotechnol., **106** (2022) 4813-4829.
4) Y. Ciawi, K. Khoiruddin: ACS Omega, **9** (2024) 12457-12477.
5) A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpää: Chem. Eng. J., **219** (2013) 499-511.
6) M. Machida, Y. Amano, F. Imazeki: TANSO, **270** (2015) 241-249.
7) D. M. Warsinger, S. Chakraborty, E. W. Tow, M. H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A. M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L. P. Padhye, S. A. Snyder, S. Curcio, C. D. Vecitis, H. A. Arafat, J. H. Lienhard: Prog. Polym. Sci., **81** (2018) 209-237.
8) K. Goh, L. Setiawan, L. Wei, R. Si, A. Fane, R. Wang, Y. Chen: J. Membr. Sci., **474** (2015) 244-253.
9) A. Abdullayev, M. Bekheet, D. Hanaor, A. Gurlo: Membranes, **9** (9) (2019) 105.
10) R. A. Venis, O. D. Basu: Crit Rev Environ. Sci. Technol., **51** (24) (2021) 2934-2976.
11) H. Yang, S. Xu, D. E. Chitwood, Y. Wang: Front Environ. Sci. Eng., **14** (79) (2020).
12) J. N. Bhakta, Y. Munekage: J. Environ. Prot. Sci., **3** (2009) 147-162.
13) N. Chaukura, W. Moyo, T. A. Kajau, A. A. Muleja, B. B. Mamba, T. TI Nkambule: Water Secur., **20** (2023) 100145.
14) H. Kato, N. Yanagisawa: J. Tokyo Wom. Med. Univ., **91** (1) (2021) 2-10.
15) G. M. Shayo, E. Elimbinzi, G. N. Shao, C. Fabian: Bull. Natl. Res. Cent., **47** (2023) 113.
16) P. M. Nigay, A. A. Salifu. J. D. Obayemi, C. E. White, A. Nzihou, W. O. Soboyejo: J. Environ., **146** (7) (2020) 04020066.10.1061.

17) V. A. Oyanedel-Craver, J. A. Smith: Environ. Sci. Technol., **42** (3) (2008) 927-933.
18) K. Iwata: J. Jpn. Inst. Light Met., **55** (12) (2005) 624-628.
19) M. Wegmann, B. Michen, T. Graule: J. Eur. Ceram. Soc., **28** (8) (2008) 1603-1612.
20) K. Ishii, M. Shimizu, H. Sameshima, S. Samitsu, T. Ishigaki, T. Uchikoshi: Ceram. Int., **46** (9) (2020) 13047-13053.
21) M. Uematsu, K. Ishii, H. Sameshima, M. Ito, T. K. N. Nguyen, T. Ishigaki, T. Uchikoshi: Mater. Lett., **326** (2022) 132939.
22) H. Yamada: Jpn Tappi J., **41** (2) (1987) 133-141.
23) S. Pérez, P. M. Baldwin, D. J. Gallant: Starch (Third Edition) In Food Science and Technology, Academic Press (2009) 149-192.
24) M. Uematsu, K. Ishii, S. Samitsu, E. B. Ismail, I. Ichinose, N. Ohashi, D. Berthebaud, J. F. Halet, T. Ishigaki, T. Uchikoshi: Adv. Pow. Technol., **33** (6) (2022) 103626.
25) M. Aizawa, T. Matsuura, Z. Zhuang: Biol. Pharm. Bull., **36** (11) (2013) 1654-1661.
26) L. J. Cummings, M. A. Snyder, K. Brisack: Meth. Enzymol., **463** (2009) 387-404.
27) T. Okuyama, T. Ogawa, M. Ebihara: Gypsum & lime, **210** (1987) 323-331.
28) D. Itoh, N. Yoshimoto, S. Yamamoto: Curr. Protein Pept. Sci. Jan., **20** (1) (2018) 75-81.
29) T. HIRAIDE: Sen'i Gakkaishi, **49** (11) (1993) 417-421.
30) D. Holzmann, D. Holzinger, G. Hesser, T. Schmidt, G. Knör: J. Mater. Chem., **19** (2009) 8102-8106.
31) The Chemical Society of Japan, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 4th ed., Maruzen publishing Co., Japan, 1993. II-519.
32) Y. Takahashi: Biosci. Biotechnol. Biochem., **80** (12) (2016) 2486-2489.
33) S. L. Warnes, Z. R. Little, C. W. Keevil: mBio., **6** (6) (2015) e01697-15-e01697.
34) M. Kawamoto, T. Yamaji, K. Saito, Y. Shirasago, K. Satomura, T. Endo, M. Fukasawa, K. Hanada, N. Osada: Frontiers in Genetics, **11** (2020).
35) D. Hochdorfer, R. Businger, D. Hotter, C. Seifried, J. Solzin: Automated, Journal of Virological Methods, **299** (2022).
36) T. Ohji, M. Fukushima: Int. Mater. Rev., **57** (2) (2012) 115-131.
37) N. Božić, N. Lončar, M. Š. Slavić, Z. Vujčić: Amylase, **1** (2017) 12-25.
38) X. Yu, L. Chen, Z. Jin, A. Jiao: J. Mater. Sci., **56** (2021) 11187-11208.
39) F. Spinozzi, C. Ferrero, S. Perez: Sci. Rep., **10** (2020) 20093.
40) A. C. Yu, J. F. Loo, S. Yu, S. K. Kong, T. F. Chan: Appl. Microbiol. Biotechnol., **98** (2) 855-862.