卵白アルブミン吸着の限外濾過膜性能に及ぼす影響

鍋谷 浩志・中嶋 光敏・渡辺 敦夫・中尾 真一*・木村 尚史*

農林水産省食品総合研究所 〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2

*東京大学工学部化学工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

Change of Permeate Flux and Solute Rejection by Ovalbumin Adsorption on Ultrafiltration Membranes

Hiroshi NABETANI, Mitsutoshi NAKAJIMA, Atsuo WATANABE,
Shin-ichi NAKAO* and Shoji KIMURA*

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and
Fisheries, Tsukuba, 305 Japan

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113, Japan

(Received Nov. 30, 1987)

In order to explain adsorption phenomenon of macromolecular solutes on ultrafiltration membranes, change of pure water permeability and rejection ability caused by ovalbumin adsorption was measured. Three different kinds of ultrafiltration membranes, that is polysulfone (PS), polyolefine (PO) and polyacrylonitrile (PAN) membranes, were employed. Four PAN membranes having different molecular weight cut-off were also used. It was founded that values of pure water permeate flux decreased only by soaking the membranes in an ovalbumin solution. Soaking in higher concentration solutions caused smaller pure water flux for the all membranes studied, and the decrease in the flux was much larger for the PAN membrane than for other two. Among four PAN membranes, the flux largely decreased by ovalbumin adsorption for the membrane having smaller molecular weight cut-off. Resistance for pure water flux caused by adsorption was classified into two resistances, that is resistances by adsorption on the surface and in the pore of a membrane. These two types of adsorption increased rejection ability of ultrafiltration membranes.

Key word : Ultrafiltration membrane, Ovalbumin, Fouling, Adsorption

緒 言

限外濾過法を食品産業やバイオインダストリーに応用する際の最大の問題点は、対象とする成分が膜にファウリングを起こし、膜透過流束が減少したり、分画性能が

変化したりする点である。特に膜透過流束は、純水を透過した場合に比べ、実液処理においては10分の1、条件によっては100分の1になることも珍しくはない。

従来、ファウリングによる膜機能の低下現象は、膜によって阻止された溶質が膜表面に堆積すること（ゲル層

形成)により生じると考えられ、数多くの研究が行われてきた。特に、ゲル層形成による膜透過流束の低下現象に関しては、ゲル分極モデルによる定量的な説明がなされている¹⁻³⁾。また、分画性能の変化に関しては、Nakao *et al.*^{4, 5)}は、ビタミン B₁₂ (分子量 1,355) の単一成分子系に対して阻止性能を有さない膜が、卵白アルブミンとの混合系においてはビタミン B₁₂ を阻止することを示し、この現象が膜面上に形成された卵白アルブミンのゲル層の阻止性能によるものとして定量的解析を行った。

近年、限外濾過膜のファウリング現象は、ゲル層形成のみによって生じるものではなく、溶質による膜細孔の閉塞や膜細孔内での溶質の析出、さらには溶質の膜への吸着等も含むとされ、その影響が注目されている⁶⁾。このため、閉塞、析出、吸着等の各要因の影響についても、その機構を明確に把握し、限外濾過膜のファウリング機構を総合的に解明することが、膜機能の低下を防止し、効率的な限外濾過技術を確立するうえで不可欠である。しかしながら、閉塞や析出に関しては現在のところ系統的な研究はほとんどなされておらず、また、溶質の吸着に関しても、牛血清アルブミン等を用いた実験結果がいくつか報告されている⁷⁻⁹⁾のみで、理論的な研究は未だ十分にはなされていない。

そこで、本研究では、溶質の膜への吸着がファウリング現象に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、各種の限外濾過膜を溶液に浸漬し、溶質の膜への吸着が膜の透水性と阻止性能に及ぼす影響を明らかにした。溶質としては、ゲル層形成物質として研究報告^{4, 5, 10, 11)}のある卵白アルブミンを用いた。

1. 透過抵抗の分類

一般に、膜透過流束 J_v は抵抗則に基づく、次式により表現される。

$$J_v = (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \Pi) / (\mu \cdot R_t) \quad (1)$$

ここで、 ΔP は濾過圧力、 σ は反射係数、 $\Delta \Pi$ は膜両側の浸透圧差、 μ は膜透過液の粘度、 R_t は溶液処理時の全透過抵抗を表す。

一般に、ファウリングが生じている場合には、膜本来の抵抗 R_m の他に、溶質の膜への吸着による抵抗 R_{as} 、膜細孔内での溶質の析出や溶質による膜細孔の閉塞による透過抵抗 R_p 、膜表面に形成されたゲル層の抵抗 R_g が直列に働いているものと考えられる (直列抵抗モデル)。さらに、吸着による抵抗 R_a は、膜表面に吸着し

た溶質による抵抗 R_{as} と膜細孔内部に吸着した溶質による抵抗 R_{ap} とに分けて考えることができる。したがって全抵抗 R_t は次式で書き表される。

$$R_t = R_m + R_{as} + R_p + R_g \\ = R_m + R_{as} + R_{ap} + R_p + R_g \dots \dots \dots (2)$$

膜に吸着した溶質による抵抗 R_{as} および R_{ap} を実験により算出する手順は、以下に示す通りである。

純水を透過させる際には浸透圧の影響が無いことから、 R_m を未使用の膜の純水透過流束 $J_{w, i, n, t}$ から次式により求める。

$$R_m = \Delta P / (\mu \cdot J_{w, i, n, t}) \dots \dots \dots (3)$$

次に、膜を溶液に浸漬する。溶質の吸着の生じた膜の透過抵抗は、 R_m 、 R_{as} および R_{ap} の和であるので、溶質吸着後の純水透過流束 $J_{w, a, d}$ より $R_m + R_{as} + R_{ap}$ を算出する。

$$R_m + R_{as} + R_{ap} = \Delta P / (\mu \cdot J_{w, a, d}) \dots \dots \dots (4)$$

さらに、溶質吸着後の膜の表面を擦洗することにより膜表面へ吸着した溶質は全て取り除かれるものとする。表面擦洗後の膜の純水透過流束 $J_{w, w, s, d}$ から $R_m + R_{ap}$ が算出される。

$$R_m + R_{ap} = \Delta P / (\mu \cdot J_{w, w, s, d}) \dots \dots \dots (5)$$

Eqs. (3)-(5) を用いれば R_m 、 R_{as} および R_{ap} をそれぞれ求めることができる。

2. 限外濾過膜の阻止性能の評価方法

溶質の限外濾過膜への吸着が、膜の阻止性能に及ぼす影響を明らかにするに当たり、限外濾過膜の阻止性能の評価方法を明確にする必要がある。通常、限外濾過膜の阻止性能は次式により表現される。

$$R_{obs} = 1 - C_p / C_b \dots \dots \dots (6)$$

これは見掛けの阻止率と呼ばれるもので、 C_p および C_b はそれぞれ透過液および供給液の濃度である。

膜分離法においては、膜を透過する流れによって膜面に運ばれてきた溶質は、膜によって阻止されそこに蓄積するため、膜面の溶質濃度は供給液本体の濃度に比べて高くなっている。この現象は濃度分極と呼ばれ、膜透過現象に大きな影響を及ぼす要因の一つである。

濃度分極の結果、膜は実際には膜面濃度 C_m の溶液を阻止していることになるので、膜の真の阻止率 R_{real} は $R_{real} = 1 - C_p / C_m \dots \dots \dots (7)$

と定義される。これが、真に限外濾過膜の阻止性能を表す阻止率であるが、膜面濃度は実測できないので、濃度分極モデルに基づいて導かれた濃度分極式、Eq. (8) に

より計算される¹²⁾.

$$(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(J_p/k) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで k は物質移動係数である.

この物質移動係数は、流速変化法^{13, 14)}により求めることができる. 以下にその具体的方法を述べる. まず, k は供給液流速 u と次式の関係にある.

$$k = b \cdot u^a \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで a , b は定数である. Eqs. (6), (7), (9) を用いて Eq. (8) を変形すると次式が得られる.

$$\ln \frac{1-R_{obs}}{R_{obs}} = \ln \frac{1-R_{rel}}{R_{rel}} + \frac{1}{b} \cdot \frac{J_p}{u^a} \quad \dots\dots\dots (10)$$

したがって、濾過圧力一定のもとで流速を変化させ R_{obs} を測定し、 $\ln \{(1 - R_{obs})/R_{obs}\}$ 対 J_p/u^a のプロットにおいて、直線関係が得られるように a を決定した後、縦軸への外挿値から R_{rel} を求めることが可能となる.

3. 実験方法

3・1 限外濾過膜

限外濾過膜の性能に及ぼす溶質の吸着の影響を膜の材質との関係から調べるために、限外濾過膜として材質の異なる3種の平膜、ポリスルホン (PS) 膜 (日東電気工業㈱, NTU-3150)、ポリオレフィン (PO) 膜 (日東電気工業㈱, NTU-2120) およびポリアクリロニトリル (PAN) 膜 (ダイセル化学工業㈱, DUY-HH) を用いた. 公称分画分子量 (MWC0) は、それぞれ 50,000, 20,000, 5,000 である.

さらに吸着の影響を膜の細孔径との関係から調べるために、公称分画分子量の異なる4種のPAN膜 (ダイセル化学工業㈱, DUY-HH, DUY-H, DUY-M, DUY-L) を用いた. 公称分画分子量は、それぞれ 5,000, 10,000, 20,000, 40,000 である. 公称分画分子量が限外濾過膜の細孔径と正確に対応しているかは疑問であるが、同じ材質で同一の会社の製品であることから、膜細孔径の大小関係については対応しているものと判断し、上記4種の膜を用いた.

3・2 限外濾過装置

実験には2種類の限外濾過装置を用いた. 装置Aは、有効膜面積 12 cm² の攪はん式円筒型回分限外濾過セル (アルバックサービス㈱, MC-2A 型) で、 $J_{w, int}$, $J_{w, ad}$, および $J_{w, wsd}$ の測定に用いた.

Fig. 1 に示した装置Bは、流通式平膜セル (三井石

Fig. 1 Schematic flow diagram of experimental apparatus (apparatus B).

油化学㈱, UFP-2 型) を備えた限外濾過装置で、セルの原液流路の両側に2枚の平膜を装着し、同時に試験することができる. セルの流路高さは1.6 mm, 流路幅は7.1 cm であり、膜1枚当りの流路長さは14.7 cm で、有効膜面積は104 cm² である.

3・3 卵白アルブミンの吸着による透過抵抗の測定

まず、装置Aの回分セルに未使用の膜を装着し、 $J_{w, int}$ の測定を行った. 次に、膜をセルから取り外し、卵白アルブミン溶液に浸漬し、溶質を膜に吸着させた. 卵白アルブミンの吸着が限外濾過膜の透水性に及ぼす影響を経時的に観察するため、実験の初期においては約1時間毎に、その後は1日毎に膜を溶液から取り出し、装置Aで $J_{w, ad}$ の測定を行い、再び溶液に浸漬する操作を繰り返した. さらに、 $J_{w, ad}$ が一定値に達した時点で膜の表面をスポンジにより擦洗し、 $J_{w, wsd}$ の測定を行った. 測定条件は、すべて 25°C, 300 kPa で、浸漬する卵白アルブミン溶液の濃度は、1, 5 および 10 kg・m⁻³ とした.

3・4 デキストラン溶液の限外濾過

卵白アルブミンの吸着が限外濾過膜の阻止性能に及ぼす影響を明らかにするために、未使用の膜、卵白アルブミンの吸着した膜、および卵白アルブミン吸着後に表面を擦洗した膜を用いて、平均分子量 40,000 のデキストラン (ファルマシア製, Dextran T40) を限外濾過し、阻止率の測定を行った. 使用膜は、PO 膜および PAN 膜 (DUY-HH) とし、卵白アルブミン吸着の際に、膜を浸漬する卵白アルブミン溶液の濃度および温度は、10

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 25°C とした。まず、装置 B の平膜セルにそれぞれの限外濾過膜を装着し、純水透過流束を測定した。その後、供給液を濃度 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ のデキストラン溶液に替えて限外濾過を行ない、膜透過流束および見掛けの阻止率の測定を行った。この際、透過液を供給液タンクに戻す全循環濾過を行い、供給液濃度を一定に保った。供給液流量は、流速変化法により R_{tot} を求めるため、 0.5 から $3.0 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ の範囲で変化させた。膜透過流束および見掛けの阻止率の測定は、濾過条件を設定した後、 $30\sim 40$ 分経過した時点で行った。最後に、供給液を再び純水に替え純水透過流束の測定を行った。濾過圧力、供給液温度は、いずれの測定においても 20 kPa および 25°C 一定とした。

4. 結果および考察

4.1 卵白アルブミンの吸着による膜透過流束の経時変化

$5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の卵白アルブミン溶液に材質の異なる 3 種の限外濾過膜を浸漬しておいた際の、吸着による純水透過流束の経時変化を Fig. 2 に示した。縦軸は未使用の膜の純水透過流束に対する比を表す。各膜とも $J_{w,ad}/J_{w,int}$ は時間と共に減少したが、その値は PAN 膜において最も小さく、次いで PS 膜、PO 膜の順であった。この、 $J_{w,ad}$ の低下は吸着による膜透過抵抗の増加によるもので、卵白アルブミンの吸着量が経時的に増えるものと考えられる。また、 $J_{w,ad}$ が定常に達するまでの時間は、 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の卵白アルブミン溶液の場合で 4 日、 5

Fig. 2 Change of relative pure water flux ($= J_{w,ad}/J_{w,int}$) reduced by adsorption of ovalbumin.

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の溶液の場合で 2 日、 $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の溶液の場合で 1 日を要し、吸着平衡に達するまでの時間が、浸漬する溶液の濃度により異なることが明らかとなった。一方、脱着に関しては、吸着の生じた膜で純水を透過し続けても $J_{w,ad}$ が変化しないことから、卵白アルブミンは脱着しないことが確認され、卵白アルブミンの膜への吸着が不可逆的な現象であることが明らかとなった。

4.2 膜表面および膜細孔内部への吸着による透過抵抗

Fig. 3 には、膜を卵白アルブミン溶液に浸漬し、 $J_{w,ad}$ が定常に達した時点での各膜の吸着による抵抗を、膜の表面への溶質の吸着による透過抵抗 R_{as} と膜の細孔内部への吸着による透過抵抗 R_{ap} に分けて求め、浸漬し

Fig. 3 Values of resistances caused by adsorption on the surface (R_{as}) and in the pores (R_{ap}) of the membranes.

た卵白アルブミン溶液の濃度に対して示した。 R_{ap} , R_{as} ともに PAN 膜において最も大きく、次いで PS 膜, PO 膜の順であった。各膜とも浸漬する卵白アルブミン溶液の濃度の増加と共に吸着による透過抵抗 R_s ($= R_{as} + R_{ap}$) も増大したが、濃度増大による R_{ap} の増大は一定値に収束する傾向が観察され、吸着による透過抵抗の増大は主に R_{as} の増大によるものであった。このことから、膜細孔内部への卵白アルブミンの吸着は低濃度域において飽和状態に達し、高濃度になるにしたがって膜表面への吸着の影響が増大するものと考えられる。Matthiasson の行った牛血清アルブミンを用いての実験結果⁸⁾では、吸着量と透過抵抗の関係が低濃度域と高濃度域において異なっているが、これも同じ理由によるものと考えられる。

4・3 卵白アルブミン吸着による透過抵抗に及ぼす分画分子量の影響

Fig. 4 には、分画分子量の異なる 4 種の PAN 膜を $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の卵白アルブミン溶液に浸漬し、純水透過流束 $J_{w, ad}$ が定常に達した時点での $J_{w, ad}/J_{w, int}$ を示した。横軸は分画分子量を表す。分画分子量の大きな膜ほど $J_{w, ad}/J_{w, int}$ が大きくなり、卵白アルブミンの吸着の影響が小さいことが明らかである。したがって、分画分子量を選択することも、溶質の吸着の影響を回避するうえで、重要な要因であり、使用目的を満たす阻止性能を有する膜であれば、なるべく分画分子量の大きな膜を選択すべきであることが示唆された。

さらに、分画分子量による $J_{w, ad}/J_{w, int}$ の相違の原

Fig. 4 Relationship between molecular weight cut-off (MWCO) of PAN membranes and relative pure water flux ($J_{w, ad}/J_{w, int}$).

Fig. 5 Relationship between molecular weight cut-off (MWCO) of PAN membranes and resistances caused by adsorption on the surface (R_{as}) and in the pores (R_{ap}).

因を明らかにするために、各膜における卵白アルブミン吸着の影響を、膜細孔内部への吸着と膜表面への吸着に分けて検討した。Fig. 5 には、分画分子量の異なる 4 種の PAN 膜を卵白アルブミンに浸漬し、 $J_{w, ad}$ が定常に達した時点での各膜の吸着による抵抗を、溶質の膜表面への吸着による透過抵抗 R_{as} と膜細孔内部への吸着による透過抵抗 R_{ap} に分けて示した。 R_{as} と R_{ap} とは、ともに分画分子量が大きくなるほど小さくなる傾向にあった。このことから、膜細孔内部への吸着と膜表面への吸着とが膜の透水性に及ぼす影響はともに分画分子量の増大とともに小さくなることが明らかとなった。

4・4 卵白アルブミン吸着による阻止性能の変化

限外濾過膜の阻止性能を評価するには、阻止性能評価の指標とする溶質が、膜に対して fouling を起こさないことが重要な条件となる。Fig. 6, Fig. 7 には、それぞれポリオレフィン膜およびポリアクリロニトリル膜 (DUY-HH) における、デキストラン溶液濾過前の純水透過流束 (PWF)、デキストラン溶液濾過時の透過流束およびデキストラン溶液濾過後の純水透過流束を、卵白アルブミン吸着前、吸着後および卵白アルブミンの吸着した膜を表面擦洗した後に示した。ここでの吸着条件は、膜を濃度 $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の卵白アルブミン溶液に 2 日間浸漬することとした。いずれの膜に関しても、純水透過流束および透過流束の供給液流量に対する依

Fig. 6 Relationship between feed flow rate and volume flux (J_v) in ultrafiltration of Dextran T40 solution or pure water flux (PWF) of PO membrane.

----- : membrane before adsorption of ovalbumin
 ————— : membrane after adsorption of ovalbumin
 - - - - - : membrane after washing surface by a sponge

Fig. 7 Relationship between feed flow rate and volume flux (J_v) in ultrafiltration of Dextran T40 solution or pure water flux (PWF) of PAN membrane (DUY-HH).

(Keys are the same as in Fig. 6.)

存性はなく、しかも純水を透過した場合とデキストラン溶液を濾過した場合とで透過流束に差がないことから、今回のデキストラン溶液の濾過においては、デキストランによるゲル層形成や吸着あるいは膜細孔の閉塞等の fouling 現象は生じていないことが確認された。

Fig. 8, Fig. 9 には、ポリオレフィン膜およびポリアクリロニトリル膜 (DUY-HH) を用い、Dextran T40 溶液を限外濾過した際の見掛けの阻止率 R_{obs} と供給液

Fig. 8 Effect of flow rate on observed rejection (R_{obs}) of Dextran T40.

Fig. 9 Effect of flow rate on observed rejection (R_{obs}) of Dextran T40.
 (Keys are the same as in Fig. 8.)

流量の関係を、卵白アルブミン吸着前、吸着後および表面擦洗後の膜について示した。Fig. 8, Fig. 9 はそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に対応する。ポリオレフィン膜の Dextran T40 に対する見掛けの阻止率は卵白アルブミン吸着前、吸着後および膜表面擦洗後においてほとんど変化せず、卵白アルブミンの吸着による透水性的変化の小さいポリオレフィン膜は、吸着によると阻止性能の変化も小さいことが明らかとなった。これに対しポリアクリロニトリル膜の Dextran T40 に対する見掛けの阻止率は、Fig. 9 に示すように卵白アルブミンの吸着により大きく上昇した。また、この上昇分の一部は、膜の表面擦洗により取り除くことができることも明らかとなった。図中の R_{real} は流速変化法により求めた真の阻止率を示すが、真の阻止率においても阻止性能は見掛けの阻止率と同様の変化を示した。膜細孔内部への卵白アルブミンの吸着に関しては、卵白アルブミンが膜細孔壁に吸着して

膜細孔径を減少させるために透過抵抗が増大し、さらには阻止率が上昇するものと考えられた。また、膜表面への吸着に関しては、表面吸着層が透過抵抗となるばかりではなく、阻止性能を有することが明らかとなった。

結 言

材質の異なる3種類の限外濾過膜（ポリオレフィン (PO) 膜、ポリスルホン (PS) 膜、ポリアクリロニトリル (PAN) 膜）および分画分子量の異なる4種の PAN 膜を用いて、卵白アルブミンの吸着による膜性能の変化に関する研究を行い以下の結果を得た。

- 1) 各膜を卵白アルブミン溶液に浸漬するだけで膜の純水透過流束が減少し、卵白アルブミンの吸着が膜の透水性に変化を及ぼす。
- 2) 卵白アルブミンの吸着による透過抵抗の増加は膜の材質により異なり、今回用いた膜の中では PAN 膜が最も大きく、次いで、PS 膜、PO 膜の順であった。
- 3) 卵白アルブミンの吸着による透水性の減少は膜の分画分子量によっても異なり、分画分子量の小さい膜ほど透水性の減少が大きいことが明らかとなった。
- 4) 吸着による透過抵抗は、表面擦洗により取り除くことのできる部分と取り除くことのできない部分に分けることができる。
- 5) 卵白アルブミンの限外濾過膜への吸着は、膜の分画性能にも変化を及ぼし、吸着により阻止率が上昇した。
- 6) 卵白アルブミンの吸着による膜の阻止率の上昇に関しても、膜表面への吸着と膜細孔内部への吸着とが共に原因となっていることが明らかとなった。

Nomenclature

- a : constant
 b : constant
 C_f : concentration of feed solution $[\text{kg m}^{-3}]$
 C_m : concentration at membrane surface $[\text{kg m}^{-3}]$
 C_p : concentration of permeate solution $[\text{kg m}^{-3}]$
 J_v : volume flux through membrane $[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 $J_{w, ad}$: pure water flux measured after adsorption treatment $[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 $J_{w, int}$: initial pure water flux $[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 $J_{w, wsd}$: pure water flux measured after washing membrane surface by a sponge $[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$

- k : mass transfer coefficient $[\text{m s}^{-1}]$
 ΔP : pressure difference $[\text{Pa}]$
 R_a : permeate resistance caused by adsorption $[\text{m}^{-1}]$
 $R_{a,p}$: permeate resistance caused by adsorption in the membrane pores $[\text{m}^{-1}]$
 $R_{a,s}$: permeate resistance caused by adsorption on the membrane surface $[\text{m}^{-1}]$
 R_g : permeate resistance of gel layer $[\text{m}^{-1}]$
 R_m : permeate resistance of membrane itself $[\text{m}^{-1}]$
 R_{obs} : observed rejection $[-]$
 R_p : permeate resistance caused by plugging of the membrane pores $[\text{m}^{-1}]$
 R_{real} : real rejection $[-]$
 R_t : total permeate resistance $[\text{m}^{-1}]$
 u : velocity $[\text{m s}^{-1}]$
 μ : viscosity $[\text{Pa s}]$
 $\Delta \Pi$: osmotic pressure difference $[\text{Pa}]$
 σ : reflection coefficient $[-]$

Literature Cited

- 1) Baker, R. W. and H. Strathman : *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1197 (1970)
- 2) Blatt, W. F., A. Dravid, A. S. Michaels and L. Nelson : in "Membrane Science and Technology", J. E. Flinn, ed., 47, Plenum Press, New Yoak (1970)
- 3) Porter, M. C. : *Ind. Eng. Chem. Product Research Develop.*, **11**, 234 (1972)
- 4) Nakao, S. and S. Kimura : ACS Symposium Series, No. 154, Synthetic Membrane, vol. 2, 119 (1981)
- 5) Nakao, S., S. Yumoto and S. Kimura : *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 463-468 (1982)
- 6) Nakao, S. : *kagaku-gijyutsu-shi MOL*, **23**, (12), 21-25 (1985)
- 7) Fane, A. G., C. J. D. Fell and A. G. Waters : *J. Membrane Science*, **16**, 211-224 (1983)
- 8) Matthiasson, E. : *J. Membrane Science*, **16**, 23-36 (1983)
- 9) Zeman, L. J. : *J. Membrane Science*, **15**, 213-230 (1983)
- 10) Nakao, S., T. Nomura and S. Kimura : *AIChE J.*, **25**, 615-622 (1979)
- 11) Ohtani, T., A. Watanabe, C. Hoshino and S. Kimura : *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **11**, 140-146 (1985)
- 12) Kimura, S. and S. Sourirajan : *AIChE J.*, **13**, 497 (1967)
- 13) Jonsson, G. and C. E. Boesen : *Desalination*, **21**, 1 (1975)
- 14) Kimura, S. : *Membrane*, **6**, 221 (1981)