水処理用新殺菌法の開発*

鈴木 喬

1. はじめに

塩素殺菌法により生成される THM (トリハロメタン) の発がん性が指摘されて以来, 種々の非塩素殺菌法の開発が行われているが, そもそも塩素は約70年という長期間にわたって殺菌用として利用されてきており, 本来卓抜な殺菌剤である。したがって酸化力を活用する殺菌法としてはおそらく塩素殺菌法以上の手法はほとんどあり得ないと筆者には思える。そこで非塩素殺菌法の開発を目指すには, まったく発想の転換をして酸化力以外で殺菌できる新しい殺菌剤の深究ということになるのではないかと考えられる。以下に最近我々により開発された興味ある2, 3の手法を紹介したい。

2. イオン交換樹脂系による殺菌^{1)~3)}

H⁺形陽イオン交換樹脂, OH⁻形陰イオン交換樹脂中の H⁺および OH⁻イオンは濃度として 1 ~ 6 M 程度の濃厚な状態にあると推定されている。そうだとすればこれら酸である H⁺イオン, 塩基である OH⁻イオンを有効に活用すれば酸, アルカリに弱いとされている細菌の殺菌は可能であると考えられる。そこでカラム法により各種 H⁺および OH⁻形イオン交換樹脂の殺菌効果を検討したところ, 予想に反して有意な殺菌効果がみられたのは IRA-938 という陰イオン交換樹脂の OH⁻形のみであった。この IRA-938 は孔径 2.5 ~ 23 μm の大孔を有する超 MR 型陰イオン交換樹脂であり, 1 μm 程度の大腸菌が十分入り得る孔のある点が他の樹脂と異なっている。すなわち大孔中の OH⁻イオンと十分接触できる時間があれば殺菌可能であることが判明

したわけである。しかしながら本来 H⁺イオンにも殺菌作用はあるわけで, この点を考慮して H⁺形樹脂と OH⁻形樹脂の混床系の殺菌効果を次に検討した。結果は図 1 に示すごとくであり, それ自体では殺菌効果のない陽イオン交換樹脂 (TAS 3-3) の H⁺形と IRA-938 の OH⁻形の混床系がそれぞれの単独系より殺菌効果があり, 特に混合比が 1:1 (0.5g:0.5g) に近くとその効果が著しくなるという興味ある現象が見出された。この結果は両イオン交換樹脂の酸である H⁺イオンと塩基である OH⁻イオンの相乗効果に起因すると考えられるが, イオン交換樹脂による水の殺菌という実用化につながる重要な現象であると思われるので, 次にこの混床系の殺菌能力を種々の濃度の⁴⁾大腸菌について検討した。その結果は図 2 に示すごとくであり, 流入菌濃度が約 10⁵cells・cm⁻³の場合 (ほぼ排水中の最高濃度), 1000cm³処理後でも流出液中の菌濃度は 10²cells・cm⁻³程度であり, この混床系は脱イオン水の製造のみならず同時に水処理殺菌剤としても使用し得る可能性があると考えられる。

図1 H⁺および OH⁻形イオン交換樹脂の混合比と生菌率の関係
● : 200cm³処理後の生菌率, ○ : 50cm³処理後の生菌率

Takashi Suzuki
昭和38年 横浜国立大学工学部卒業
43年 東京大学大学院工学系研究
科博士課程修了
同年 山梨大学工学部助教授
56年 同教授
工学博士
〔趣味〕 スポーツ (特に野球)

* An Approach to the New Disinfection Process for Water Treatment, 昭和63年2月3日受理

図2 混床カラムによる殺菌能

- 流入大腸菌濃度 2×10^7 (cells/cm³)
 ● 流入大腸菌濃度 1×10^5 (cells/cm³)
 ◐ 流入大腸菌濃度 1×10^5 (cells/cm³)

図3 イオン交換膜電気透析殺菌系の略図

- C1, C2 陽イオン交換膜 (セレミオン CMW-10)
 A1, A2 陰イオン交換膜 (セレミオン AMT-20)
 E : 10^7 cells/cm³ の大腸菌 (K-12 W3110)
 を懸濁させた 0.14M NaCl 水溶液
 P : 電極液 (0.1M NaCl 水溶液)

3. イオン交換膜系による殺菌^{4)~7)}

図3に示すような5室の電解槽を組み、各室の隔膜として陽極側よりCMV(陽イオン交換膜)ついでAMV(陰イオン交換膜)を交互にセットした。ここで膜間距離は1 cm、有効膜面積は18.4cm²、電極は炭素電極を用いた。

この電解槽において、I室を陽極室、V室を陰極室とし、両極室には0.1M-NaCl溶液を30cm³・min⁻¹の流速で下方から上方へ流し、II室、IV室を濃縮室とし0.01M-NaClを満たし固定した。中央のIII室は脱塩室とし、これを0.1%HgCl₂溶液にて滅菌後、滅菌精製水でCl⁻イオンが確認できなくなるまで洗浄した後、試料菌浮遊液を下方から注入し上方へ3cm³・min⁻¹の流速で連続的に通過させ、試料を流しはじめてから60分

表1 図3の条件下における生菌率と時間、電流密度、pHとの関係

% : 生菌率, min : 時間 (分), CD : 電流密度 (A/dm²)

min	7		15		30		45		60	
CD	pH	%	pH	%	pH	%	pH	%	pH	%
0.13	6.97	87.7	6.95	86.1	6.92	85.5	6.87	86.3	6.85	85.7
0.27	6.95	82.0	6.90	83.9	6.85	80.0	6.78	79.3	6.74	80.6
0.54	6.90	77.4	6.81	78.1	6.70	79.0	6.63	77.6	6.51	78.0
0.81	6.70	20.0	6.57	21.6	6.21	18.9	5.34	20.4	4.34	18.1
1.08	6.32	7.5	5.61	7.8	4.82	6.3	4.10	7.2	3.31	6.0
1.35	5.50	0	4.01	0	3.24	0	2.90	0	2.82	0
1.63	4.62	0	3.20	0	2.63	0	2.59	0	2.54	0

後の処理液を分取し、生存率を測定した。また実験の目的によっては7, 15, 45分後の処理液を分取し、生存率およびpHを測定した。なお同様な透析条件にて、III室に菌を浮遊させていない滅菌生理食塩水を流し、電流電圧曲線の変曲点より限界電流密度を求めると、0.81A・dm⁻²であった。

図のIII室に、pH7.0に調整した試料菌浮遊液を種々の電流密度の下で7, 15, 30, 45, 60, 120分、通電させた後の試料液を分取し、そのpHおよび生菌率を測定した結果を表1に示した。

表より明らかなように生菌率は0.13, 0.27, 0.54A・dm⁻²の低い電流密度では80%前後の生菌率であり、有意な殺菌効果は認められなかったが、限界電流密度に近い0.81, 1.08A・dm⁻²の条件においては、おのおの20%, 7%前後の生存率であり、明らかに殺菌効果が認められ、さらに限界電流密度を超え中性攪乱現象(水が解離して生じたH⁺およびOH⁻イオンが電流を運ぶようになる現象)の起こる1.35, 1.63A・dm⁻²の条件においては、開始後7分ですでに生存率は0となり、無菌状態となっていた。しかしながら、pHと殺菌効果の関係はpHが低いほど殺菌効果は良くなることは確かであるが単純な比例関係はないことも判明した。

次に電流による殺菌効果を検討するため、1槽の電解槽を組み、前述のイオン交換膜実験と同様の各種電流密度で通電しつつ、単に電極間に試料菌浮遊液を流下させ、60分後に採取した処理液の生存率を測定した。結果は図4に示すように、電流密度0.13, 0.27, 0.54, 0.81A・dm⁻²で通電した場合の生存率はすべて90%以上であった。また限界電流密度付近およびそれ以上となる1.08, 1.35, 1.63A・dm⁻²の電流を通電しても75~80%の生存率であった。すなわち、前述のイオン交換膜実験で使用した電流密度それ自体には殺菌効果

図4 生存率(%)と電流密度の関係

のないことが判明した。

また、比較のために5室の電解槽において脱塩室となるⅢ室の隔膜である陽、陰イオン交換膜の代わりにイオンの選択透過性のないCellophaneを隔膜として、イオン交換膜電気透析の場合とまったく同じ条件で通電した場合の60分後に採取した処理液の生存率も図4に示した。低い電流密度である $0.13 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ から $0.54 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の条件においては、90%前後の生存率であり、電流密度を高くしていくと生存率は低下するが、イオン交換膜を使用した場合の限界電流密度を超えた条件である 1.35 、 $1.63 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ においても、イオン交換膜系と異なりおのおの64%、54%の生存率を認め、有意な殺菌効果は得られなかった。以上のようにpH、電流密度、イオン交換膜の作用のいずれも単独では大腸菌の殺菌に有意な効果はないが3つの作用が一緒になると相乗作用を起こし顕著な殺菌効果を示すことが判明したわけである。

以上は Na^+Cl^- 水溶液系における結果であるが K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 等の各種陽、陰両イオンを含む水溶液系でも類似の現象がみられ、いずれの系でも限界電流密度以上のいわゆる中性攪乱現象の起こっている条件下できわだった殺菌効果のあることが判明した。

この殺菌効果を次のように考察した。図5にそのアウトラインを示すごとく、大腸菌の懸濁液を流している問題のⅢ室の電流密度が増加し $1.35 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 付近になるとイオン交換膜のようなイオン選択性のある膜の

図5 大腸菌(*E. coli*)殺菌機構の推定図
C:陽イオン交換膜, A:陰イオン交換膜

中と溶液の中のイオンの移動度の差を補充するために水が解離するいわゆる中性攪乱現象が起こり、陰イオン交換膜のⅢ室側の表面には膜を透過できない H^+ イオンが、また陽イオン交換膜のⅢ室側の表面には同様に OH^- イオンが生じ、これら H^+ 、 OH^- イオンが $1.35 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ という高電流密度の結果、活性化された状態となり大腸菌を攻撃するために殺菌作用が生じたものと考えられる。

この H^+ と OH^- イオンが同時に作用する時の効果はすでに述べた H^+ および OH^- 形イオン交換樹脂の混床系における効果と類似であると考えられ興味深い。

以上、イオン交換膜電気透析系はイオン交換樹脂系より強力な水処理用殺菌法としての可能性を有することが判明した。さて、このイオン交換膜法を実際に実用化するには中性攪乱現象によるpHの変化は好ましくない。そこでⅢ室を形成するイオン交換膜を陽イオン交換膜(あるいは陰イオン交換膜)のみにした電気透析系にすれば同じ OH^- 、 H^+ イオンを活用するにしても、原理的に液のpH変化はなく好都合であると考えられる。この系については現在実験を進めている。また、2で述べたイオン交換樹脂法は膜法に比較して殺菌力は劣るが、処理後の水に出てくる可能性のあるイオンは H^+ および OH^- イオンのみであり、しかも両イオンは直ちに無害な水分子に変化するので一次水処理殺菌法(排水殺菌法も含む)としての実用化が可能であると考えられる。なお、実用化に際しての装置はイオン交換膜系では海水の淡水化、あるいは濃縮食塩採取に使用されるイオン交換膜電気透析装置をほとんどそのまま利用できるし、イオン交換樹脂系でも通常の脱イオン水用カラム法を利用できるので好都合である。

4. 鉄酸カリウム系による殺菌^{8)~12)}

鉄酸カリウム(K_2FeO_4)は微量でも水中の細菌に対して強い殺菌効果を示すことからアメリカのEPAで

も注目している殺菌剤である。 FeO_4^{2-} イオンは塩素、オゾンと同様に強い酸化能を有しており、そのため殺菌力はその酸化力に起因すると考えられがちであるが実は必ずしもそうではないという興味ある結果を紹介する。 K_2FeO_4 の殺菌作用に関しては、大腸菌を始めとしたグラム陰性細菌のほか、グラム陽性細菌に対する強力な殺菌効果や f_2 ウイルスの不活化が報告されているが、実用化に際して問題となる水質因子の影響や、 K_2FeO_4 のもつ酸化力と殺菌効果との関係についてはこれまでほとんど検討されていない。そこで、大腸菌に対する殺菌実験や数種の有機物の酸化実験において、それぞれに影響を及ぼす因子を検討したり、有機物を共存させた殺菌実験なども行った。その結果、pHの調整に用いたリン酸緩衝溶液や炭酸緩衝溶液などのpH緩衝能が強いほど殺菌効果は強くなるのに、酸化力は逆に弱くなることや、共存した有機物による殺菌効果の低下も実験液のpH緩衝能が強いほど少ないこと等が判明した。

また、バルキングの主な原因の1つとなる糸状性細菌を対象に K_2FeO_4 による呼吸ならびに脱水素酵素活性の阻害や、 K_2FeO_4 添加後の菌体内外への鉄の分布について検討したところでは、 K_2FeO_4 は内性呼吸や脱水素酵素活性を阻害すること、さらに菌鞘を通過して菌体内へ侵入した鉄量は内性呼吸や脱水素酵素活性の阻害との関係が深いと考えられること等が判明した。

さて、この K_2FeO_4 を実用的な殺菌剤として利用するには処理水に単に混入させるよりも固定化した状態で活用の方が望ましい。そこで陰イオン交換樹脂を K_2FeO_4 を溶解させたリン酸緩衝水溶液で処理し HPO_4^{2-} と FeO_4^{2-} の混成イオン形として、その殺菌効果を検討した結果、混入法より殺菌力は劣るが有意な殺菌効果のあることが判明した。以上 K_2FeO_4 は有機物、すなわちCODによる影響を受けることが少ない点やTHMの生成の恐れのないことも考慮すれば、少なくとも下水処理水の放流前の消毒に用いることが可能であると考えられる。

5. おわりに

以上、我々の研究成果に基づいた殺菌法を主に述べてきたが、もちろんその他の手法も種々提案されている。例えばイオン交換体を利用する殺菌法としてアメリカのカンザスグループの研究がある^{13),14)}。この手法は I_3^- 形陰イオン交換樹脂中の I_2 の酸化力を利用するもので、その意味では塩素殺菌法と本質的に異なるものではない。また松永ら¹⁵⁾は酸化チタン電極による殺菌

法という興味ある手法を開発しているが、この手法も陽極酸化という酸化力を活用するという意味でやはり塩素殺菌法と同じ範ちゅうに入ると考えられる。そこであえて割愛させて頂いた。本稿で述べた殺菌法は若干の面白さ、新しさはあると思われるが、それと裏腹に独断、独善の気があるやもしれないので本誌の読者諸氏の忌憚のない御批判を頂ければと願っております。

文 献

- 1) Suzuki, T., Goto, S., and Tanaka, T. (1984) Disinfection of *Escherichia coli* by using surface characteristics of H^+ and OH^- form ion-exchange resins, *Denki Kagaku*, **52**, 272.
- 2) 佐藤利夫, 田中龍夫, 岩田洋子, 後藤昭二, 鈴木喬 (1986) イオン交換樹脂の表面特性を利用した大腸菌の殺菌II, 電気化学, **54**, 269.
- 3) 鈴木喬 (1988) イオン交換体による大腸菌の殺菌, 重点領域研究「人間一環境系」N1「人為起源物質」研究成果報告書, 印刷中.
- 4) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木喬 (1984) イオン交換膜電気透析法による大腸菌の殺菌, 電気化学, **52**, 239.
- 5) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木喬 (1985) イオン交換膜電気透析法による大腸菌の殺菌II, 電気化学, **53**, 706.
- 6) Tanaka, T., Sato, T., and Suzuki, T. (1986) Disinfection of *Escherichia coli* by using water dissociation effect on ion-exchange membranes, *Membrane and Membrane Processes*, Edited by Drioli, E. and Nakagaki, M., 421.
- 7) 佐藤利夫, 小暮誠, 田中龍夫, 鈴木喬 (1987) イオン交換膜電気透析法の殺菌機構(1), 第3回日本イオン交換研究発表会講演要旨集, 7.
- 8) 加藤健司, 風間ふたば (1984) 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(2)一検水の緩衝能と殺菌効果一, 水処理技術, **25**, 9.
- 9) 風間ふたば, 加藤健司 (1985) 鉄(VI)酸カリウムの殺菌作用と酸化力との関連性についての考察, 日本化学会第50春季年会講演予講集 I, 2151.
- 10) 風間ふたば, 加藤健司 (1985) 糸状性細菌へ添加された鉄の分布と呼吸阻害効果, 山梨大学工学部研究報告, **37**, 76.
- 11) 風間ふたば, 加藤健司, 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(3)一検水の緩衝能と殺菌効果(II)一, 水処理技術 (投稿中).
- 12) 広原正宣, 佐藤利夫, 田中龍夫, 風間ふたば, 鈴木喬 (1988) 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性一菌種による感受性の検討一, 日本化学会第56春季年会.
- 13) Hatch, G.L. and Lambert, J.L. (1980) Some properties of the quaternary ammonium anion-exchange resin-triiodide disinfectant for water, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 259.
- 14) Suzuki, T. and Fan, L.T. (1979) A disinfection mechanism of triiodide type anion-exchanger, *J. Ferment. Technol.*, **57**, 578.
- 15) Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. and Wake, H. (1985) Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbial. Lett.*, **29**, 211.