

イオン交換膜電気透析法を用いた 新しい殺菌法

佐藤利夫*・大矢晴彦*²

New Disinfection Method by Electrodialysis Using Ion-exchange Membranes

Toshio SATO and Haruhiko OHYA

1. 水の殺菌方法の現状と問題点

水の殺菌は、飲料水等の確保のみならず、食品や医薬品から LSI の製造に至る工業的分野においても、必須の技術の一つとなっている。現在その方法は二つに大別され、飲料水等の確保には塩素殺菌に代表される薬剤を用いる化学的殺菌法が主流であり、また工業的分野では、加熱や紫外線による物理的殺菌法が主流となっている¹⁾。

しかし、近年飲料水の塩素殺菌が発癌性物質であるトリハロメタン (THM) の生成を伴うことで問題視されているように、化学的殺菌法は薬剤自体の残留による一次毒性だけでなく、その化学的性質により二次的汚染を起こす危険性が高く、疫学的な安全性が危惧されている²⁾³⁾。

一方工業的分野では、水質の高度化が要求されており、特に医薬品や LSI 製造においては、高度に殺菌かつ除菌された水や発熱性物質を除去した水 (Pyrogen-Free 水) など、化学的水質だけではなく生物学的に高度な水質の水が要求されている。現在これらの工業的分野では、最も効果的な加熱による殺菌法が多用されているが、エネルギーの消費が多い上、加熱冷却による時間的ロスが大きい欠点がある⁴⁾。さらに配管系においては、高度な殺菌状態を維持するため紫外線による殺菌と MF, RO (メンブランフィルター、逆浸透膜) 等によるろ過を組み合わせた方法が汎用されているが、紫外線は水中深く届かず、MF, RO は殺菌法であり殺菌法ではないので、Leak (漏れ) した場合ろ過水側で細菌が増殖する可能性があり、実際に LSI 製造工場、製薬工場などでは、この Leak した細菌が問題となっている。現在この対応策として、殺菌や除菌に有効な水処理技術を多段階効果的

に組み合わせる方法が多用されているが、物理的殺菌法は多段階となればなるほど設備と消費エネルギーが大きくなるので、工業的分野では、殺菌の完全性とコストのバランスが大きな問題となっている⁵⁾⁶⁾。

現在の殺菌法におけるこれらの問題点は、物理的および化学的殺菌法を問わず基本的原理に係わるものであり、これを解決するためには原理的にまったく新しい殺菌法の開発が必要であると考えられる。

2. イオン交換膜電気透析殺菌法の原理

イオン交換膜電気透析殺菌法は上記したような見地から考案された新しい水の殺菌法であるが、その原理を理解していただくためには、まずイオン交換膜電気透析法の原理から概説する必要がある。図 1 に示したような陽イオン交換膜 (C) と陰イオン交換膜 (A) を交互に配した透析槽に電解質溶液を流しつつ通電すると、電解質やイオンは各電荷に従い陽極または陰極に向かい溶液中を移動を開始する。しかし陽イオンは陽イオン交換膜また陰イオンは陰イオン交換膜しか通過できないため、交換膜を挟んで交互に濃縮と脱塩が起こる室が形成される。すなわち、イオン交換膜電気透析法は電氣的推進力 (電位差) によりイオン交換膜を通して選択的に電解質やイオンを移動させ、濃縮または脱塩を行う方法である。現在イオン交換膜電気透析法は優れた分離法として、海水の淡水化、食塩および苛性ソーダの製造、糖やアミノ酸の精製など、種々の工業的分野で実用化されている⁷⁾⁸⁾。このような実用化されているイオン交換膜電気透析装置において効率を上げるためには、単位時間・単位面積当たり大容量のイオンを移動させれば良いわけで、溶質イオンの移動量は電流密度に比例するから高電流密度で運転することが望ましい。しかし、実際は限界電流密度

平成 2 年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1990) (依頼解説)

* 昭和薬科大学薬学部講師 工博 (Faculty of Pharmacy, Showa Pharmaceutical College, 5-1-8 Tsurumaki Setagaya-ku, Tokyo 154)

*² 横浜国立大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

Key words : disinfection ; ion-exchange membrane ; neutrality disturbance phenomenon ; electrodialysis.

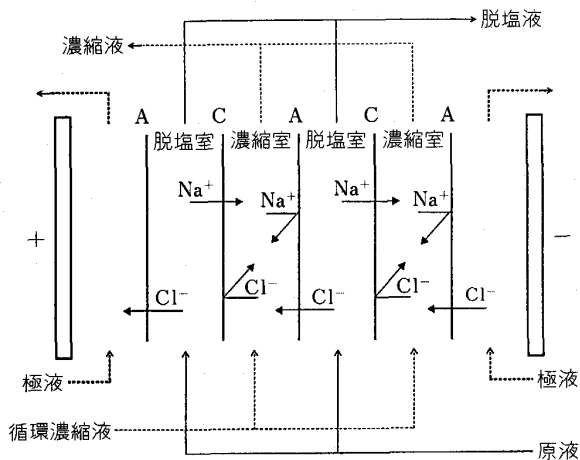
(I_{lim}) よりわずかに低い電流密度で運転されており、これ以上の電流密度で運転されることはない。これは、イオンの移動度が水中よりも交換膜中の方がはるかに速いため、 I_{lim} 以上の高電流密度で透析を行うと、脱塩室側の膜面では水中から膜面へのイオンの供給が追いつかず電流を運ぶイオンがほとんどない状態となる。その結果、膜面では溶媒である水分子が解離し H^+ イオンと OH^- イオンが生成され、これらのイオンが電流を運ぶようになると同時に、その取支により溶液の pH が変化する現象、すなわち、中性攪乱現象 (図 2) が起こる⁹⁾¹⁰⁾。この現象は電流効率を著しく低下させるばかりか種々トラブルの原因となるため、実用電気透析装置の運転において避けられているからである。本殺菌法は、この I_{lim} 以上の高電流密度電気透析時に起こる中性攪乱現象を水の殺菌に利用したものである^{11)~15)}。

3. イオン交換膜電気透析法の殺菌効果

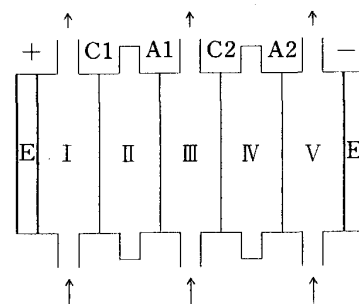
3.1 殺菌効果と中性攪乱現象

殺菌効果と中性攪乱現象の関係を検討した実験例を示す。図 3 に示したように、最も基本的な形である 5 室

の透析槽を組み、各室の隔膜として陽極側より陽イオン交換膜 (C1, C2) と陰イオン交換膜 (A1, A2) を交互に配する。この透析装置において、極室となる I, V 室には極液として 0.1M-NaCl 溶液を流速 30 ml/min で流し、濃縮室となる II, IV 室には 0.01M-NaCl 溶液を固定し、脱塩室となる III 室には、試料液として 0.1M-NaCl 溶液に大腸菌を 10^8 個/ml の濃縮で懸濁させた菌液を流速 3 ml/min で流す。この系において電流密度を種々変えて透析を行い、III 室から流出する処理液の生菌率を測定した結果を示したものが表 1 である。上記の透析条件における I_{lim} を測定すると 0.81 A/dm^2 であるが、まず表 1 からわかるように、 I_{lim} より低い条件では処理液の生菌率はすべて 80% 前後であり、殺菌効果はほとんど見られない。ところが I_{lim} からそれ以上の条件になると生菌率は急激に低下し著明な殺菌効果が見られるようになり、 I_{lim} の約 1.6 倍である 1.35 A/dm^2 の条件では透析開始 7 min 後から処理液の生菌率は 0% であり、完全に殺菌されていることがわかる。すなわちこの結果から、強力な殺菌効果は中性攪乱現象が起きる高電流密度領域で透析を行った場合のみ得られることを示している。



A: 陰イオン交換膜 C: 陽イオン交換膜
図 1 電気透析の原理



C1, C2: 陽イオン交換膜 A1, A2: 陰イオン交換膜
I, V 室: 極室 (0.1M-NaCl 溶液を流速 30 ml/min で流す)
II, IV 室: 濃縮室 (0.01M-NaCl 溶液を満ち固定する)
III 室: 脱塩室 (0.1M-NaCl 溶液に大腸菌を 10^8 個/ml の濃度で懸濁させた溶液を流速 3 ml/min で流す)
E: 電極 有効膜面積: 18.4 cm^2 膜間距離: 1 cm

図 3 殺菌実験に使用したイオン交換膜電気透析装置

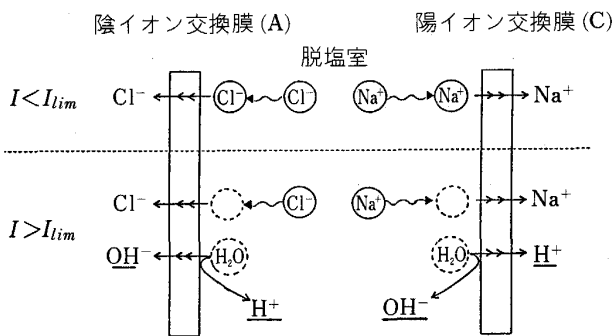
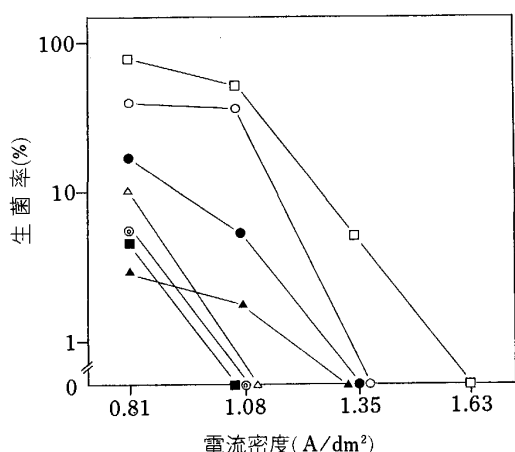


図 2 中性攪乱現象

表 1 電流密度条件を種々変えて透析を行った場合における経時的に採取した処理液の生菌率

電気透析時間 (min)	生菌率 (%)				
	7	15	30	45	60
0.27	82.0	83.9	80.0	79.3	80.6
0.54	77.4	78.1	79.0	77.6	78.0
0.81	20.0	21.6	18.9	20.1	16.1
1.08	7.5	7.8	6.3	7.2	6.0
1.35	0	0	0	0	0
1.63	0	0	0	0	0



電流密度条件を種々変えて透析を行い、開始後 60 min に採取した処理液の生菌率をプロットしたもの
 -□- エンテロバクター菌 -○- 緑膿菌 -●- 大腸菌
 -◎- サルモネラ菌 -△- 枯草菌 -■- ブドウ球菌
 -▲- 枯草菌の孢子

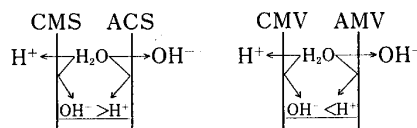
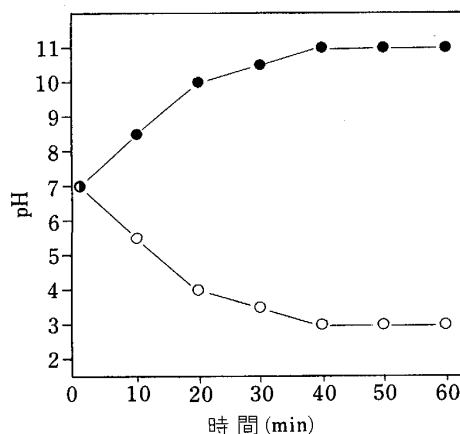
図 4 種々の菌種に対する殺菌特性

3.2 殺菌特性

図 4 は、上記の実験装置にて種々の菌種および孢子に対する殺菌効果を検討したものである。図から明らかなように、 I_{lim} 付近の電流密度で透析を行った場合は菌種により生菌率にかなり差があり感受性の差が見られるが、いずれの菌種も I_{lim} の約 1.3~1.6 倍の条件で透析を行えば完全に殺菌できることがわかる。さらに、熱や薬剤に対し抵抗性が非常に高い細菌孢子も他の増殖型の細菌とほぼ同条件で完全に死滅させることができ、これは孢子に対する有効な殺菌法が少ないことから注目すべきことである。

4. 処理水の中性化

殺菌処理水の pH が変化することは、この水を使用する上で問題となる。しかし、これは交換膜系を変えることにより解決できる。図 5 は透析槽の隔膜となる陽膜に旭ガラス製のセレミオン CMV、陰膜にセレミオン AMV を使用した系 (CMV-AMV 系)、また陽膜に徳山ソーダ製のネオセプタ CMS、陰膜にネオセプタ ACS を使用した系 (CMS-ACS 系) について 1.35 A/dm² の条件で透析した場合の処理液の pH 変化を示したものである。この二つの膜系の違いは選択透過性 (例えば 1 価と 2 価のイオンの透りやすさ) にあるが、CMV-AMV 系では透析開始直後から処理液の pH は低下し、30 min 後には pH 2.6 付近まで低下するが、CMS-ACS 系では逆に上昇し、15 min 後には pH 12.0 まで上がる。これは CMV-AMV 系では陰膜 (AMV) 面における水分解が激しく、CMS-ACS 系では陽膜 (CMS) 面における水分解が激しいためである。すなわち、陰膜面では中性攪乱現象により産生された H⁺ イオンと OH⁻ イオンのうち OH⁻ イオンは膜を通過してしまうが H⁺ イ



CMS-ACS 系および CMV-AMV 系を使用し電流密度 1.35 A/dm² で透析した場合の経時的な処理液の pH 変化
 -●- CMS-ACS 系 -○- CMV-AMV 系

図 5 交換膜系による処理液の pH 変化の違い

ンは残留し、逆に陽膜面では H⁺ イオンは膜を通過してしまうが OH⁻ イオンは残留するわけであり、この残留した H⁺ イオンと OH⁻ イオンの収支が処理液の pH に現れるわけである。このように交換膜系により処理水の pH 変化が異なることは中性の水を造ることに利用できる。表 2 と図 6 は、陽膜に CMV、陰膜に ACS を用いた系 (CMV-ACS 系) について 1.08 A/dm² で透析した場合の処理液の生菌率と pH 変化を示したものであるが、20 min 後の処理液から生菌率は 0% であり、また 60 min 後まで大きな pH 変化は見られず pH 7.8~6.2 のほぼ中性の処理液が得られている。

5. I_{lim} と完全殺菌できる電流密度条件との関係

I_{lim} 以上の電流密度条件で透析を行うと、電流は交換膜面の水の解離により産生された H⁺ イオンと OH⁻ イオンにより運ばれる。H⁺ イオンと OH⁻ イオンにより運ばれる電流量をそれぞれ $[I_{OH^-}]$, $[I_{H^+}]$, H⁺ イオンと OH⁻ イオン以外のイオンにより運ばれる電流量を $[I_s]$ とすると、流れる全電流量 $[I_{Total}]$ は次式で表すことができる。

表 2 CMS-AMV 系を使用した場合における電流密度条件と経時的に採取した処理液の生菌率

電気透析時間 (min)	生菌率 (%)		
	20	40	60
電流密度 (A/dm ²)			
1.63	0	0	0
1.35	0	0	0
1.08	0	0	0
0.54	0.64	0.31	0.42

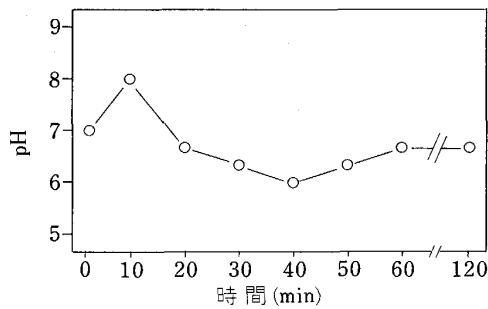


図 6 CMS-AMV 系を使用し電流密度 1.08 A/dm^2 で透析した場合の経時的な処理液の pH 変化

$$I_{Total} = \Sigma I_y + I_{H^+} + I_{OH^-} \quad (I_{Total} > I_{lim})$$

ここで I_{lim} までは H^+ イオンと OH^- イオン以外のイオンが電流を運んでいるわけであるから $[I_y] = [I_{lim}]$ と考えられ、全電流量中 H^+ イオンと OH^- イオンが運ぶ電流量の割合は次式で算出できる。

$$\frac{I_{H^+} + I_{OH^-}}{I_{Total}} = \frac{I_{Total} - \Sigma I_y}{I_{Total}} = \frac{I_{Total} - I_{lim}}{I_{Total}}$$

表 3 は試料水中のイオン種および隔膜とした交換膜の特性が殺菌効果に与える影響を検討した実験結果を基に、全電流量の何% が H^+ イオンと OH^- イオンにより運ばれるようになると完全殺菌 (生菌率 0%) できるか、上記の式を使って算出したものである。表から明らかのように、完全殺菌できた系では、その電流密度条件における全電流量の約 30~40% 強が H^+ イオンと OH^- イオンにより運ばれているのに対し、完全殺菌できなかった系では、最も高い電流密度条件である 1.63 A/dm^2 で透析を行った場合でも、全電流量の約 10% 以下しか H^+ イオンと OH^- イオンにより運ばれていないことがわかる。この結果は H^+ イオンと OH^- イオンにより運ばれる電流量が一定の割合を超えないと完全

殺菌ができないことを示しており、原水の状態などにより多少異なると思われるが、完全殺菌を目的とする場合は、 I_{lim} の約 1.4 倍の電流密度が必要になることがわかる。

6. イオン交換膜電気透析法の殺菌機構

イオン交換膜電気透析法の殺菌機構は、まだ明確にされていない。ここでは細菌学および電気化学方面からの種々の検討結果から推論された本法の殺菌機構について電子顕微鏡写真を示して解説する。

まず、写真 1 は電気透析により殺菌した大腸菌の電子顕微鏡写真である。急激な浸透圧の低下や生化学的な作用点をもつ薬剤による殺菌の場合によく見られる膨潤破裂した菌体像ではなく、1/2 くらいに萎縮し表面には凹凸があり内容物が漏出した菌体像が見られる。また鞭毛は細かく切断され、切り口は糸を引きちぎったように延びきり、一部は鞭毛鞘の消失が見られる。これらは菌体の表層や鞭毛に強力な外力が働き損傷した形跡を示すものであり、本法の殺菌機構は物理的である可能性が高い。

細菌細胞を電気化学的にみると、図 7 に示したように細胞内には電解質が豊富に存在しており、また細胞壁と細胞膜からなる表層構造は H^+ イオンを非常に通しやすいことから、細菌細胞は細胞内の電解質からなるイオン導電体を表層構造からなる H^+ 導電体が囲んだ形の非常に良好な導電体であると考えられる。

ここで電気透析の原理を考えると、水中において電流を運ぶのはイオンである。ところが、本法では I_{lim} 以上の高電流密度領域で透析を行うため、殺菌の場である脱塩室では急速に脱塩が進行し電流を運ぶイオンが乏しい状態となる。しかし電流は少しでも流れやすい所を通ろうとする性質があるため、溶液中に多量にイオンが存在する場合は平行に移動するはずの電場が良導電体である細菌細胞に向かって歪む (図 8 上図参照)。また、この

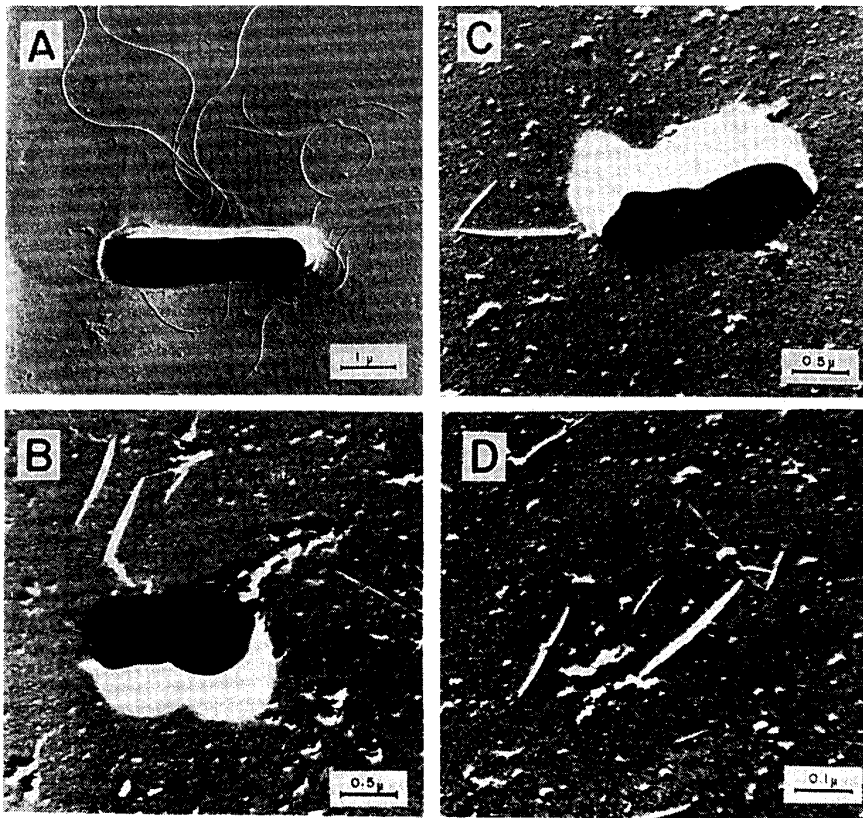
表 3 使用する交換膜および試料液中のイオン種が異なる系における完全殺菌可能な電流密度条件とその条件において H^+ イオンと OH^- イオンが運ぶ電流量の割合

膜系および電解質種		完全殺菌が可能な電流密度と電流値		限界電流密度とその電流値		H^+ イオンと OH^- イオンが運ぶ電流の割合 $\frac{I_{Total} - I_{lim}}{I_{Total}} \times 100$ (%)
		(A/dm^2)	(A) I_{Total}	(A/dm^2)	(A) I_{lim}	
膜*	CMV-AMV	1.35	(0.25)	0.81	(0.15)	40
	CMS-ACS	0.54	(0.10)	0.32	(0.06)	40
	CM I -AM I	1.35	(0.25)	0.70	(0.13)	48
	CM II -AM II	1.35	(0.25)	0.75	(0.14)	44
電解質種*	NaCl	1.25	(0.25)	0.81	(0.15)	40
	KCl	1.08	(0.10)	0.72	(0.13)	35
	CaCl ₂ * ³	1.63	(0.30)	1.42	(0.26)	13
	MgCl ₂	1.63	(0.30)	1.49	(0.27)	10
	NaNO ₃	1.08	(0.20)	0.76	(0.14)	30
	Na ₂ SO ₄	1.63	(0.30)	1.59	(0.29)	3
	Na ₂ HPO ₄	1.63	(0.30)	1.71	(0.31)	3
						$-3I_{Total} < I_{lim}$

* 膜系を変えた場合は、0.1M-NaCl 大腸菌懸濁液を試料液とした (菌濃度 10^8 個/ml)

*² 電解質を変えた場合の膜系は CMV-AMV 系を使用した (電解質の濃度は 0.1 M)

*³ 下線は実験において最も高電流密度条件である 1.63 A/dm^2 で透析を行っても完全殺菌できなかった系



A: 正常な大腸菌の菌体 (15 000 倍)
 B, C: 電気透析により殺菌した大腸菌の菌体 (30 000 倍)
 D: 電気透析により殺菌した大腸菌の鞭毛 (50 000 倍)
 写真 1 電気透析により殺菌した大腸菌の形態変化 (電流密度条件 1.63 A/dm^2)

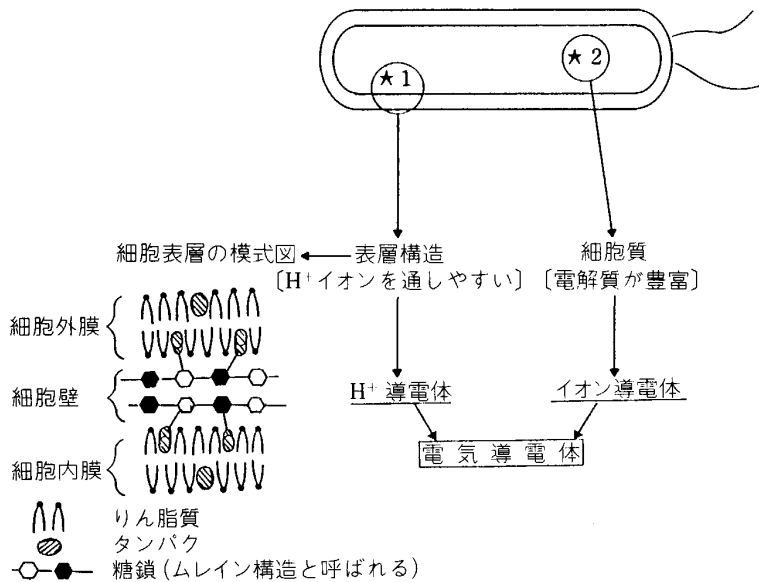


図 7 細菌細胞の電気化学的特性

時脱塩室内では中性攪乱現象が起きており、多量の H⁺ イオンと OH⁻ イオンが産出されているわけであるが、H⁺ イオンと OH⁻ イオンは他のイオンに比べて水中の移動速度が非常に速く、歪んだ電場に沿って移動しやすいため細菌細胞へ集まり、この H⁺ イオンまたは OH⁻ イオンが運んできた電流が細胞表層および表層を介して細胞中の電解質に流れる。その結果、細菌細胞では表層を伝わる電流により細胞壁や膜の立体構造や配位が崩さ

れ、その透過性に異常を来たすため内容物が漏出し、さらに細胞内の電解質は渡された電荷に従い菌体内を移動し分極して存在するようになるため、局部的に浸透圧が上昇し細菌細胞が破裂する (図 8 下図参照)。すなわち、本電気透析法の殺菌機構は、 I_{lim} 以上の高電流密度電気透析時に起こる中性攪乱現象を介した細菌細胞の導電現象を主体とする物理物殺菌機構であると考えられる。

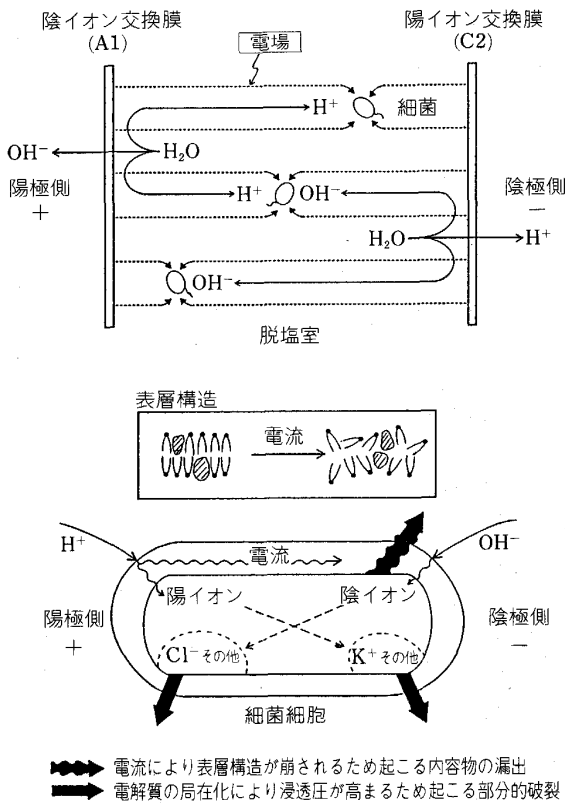


図 8 イオン交換膜電気透析法の殺菌機構

7. 今後の展望

まず、前述した既存の化学的殺菌法および物理的殺菌法と比較して、本法の利点を挙げると、

- (1) 人体に有害な物質を添加することなく殺菌できること。
- (2) 常温でしかも比較的短時間で殺菌できること。
- (3) 菌種および胞子にかかわらず死滅できること。

以上のことが挙げられるが、特に(3)は、現在胞子に対する適当な殺菌法が少ないことから、注目すべきことで

ある。また、イオン交換膜電気透析法の本来の機能は脱塩または濃縮である。本法をシステム化して利用する場合、工業的に利用される水はほとんどイオン交換処理した水であることから、第1段階において通常の電気透析により脱塩を行い、第2段階において電流密度を上げ殺菌を目的とした電気透析を行うという方法も考えられる。これを一つの装置で一元的に行うか、あるいは二つの装置を直列に配して二元的に行うかは、コスト、システム設計等の面から、さらに検討が必要であるが本法の将来的な可能性であると考えられる。

文 献

- 1) 用水廃水便覧 (用水廃水便覧編集委員会編) (1972), p. 1012
- 2) J. M. SYMONS, T. A. BELLAR, J. K. CARSWELL, J. DEMARKO, K. L. KROPP, G. G. ROBECK, D. R. SEEGER, C. J. SLOCUM, B. L. SMITH and A. A. STEVENS: J. Am. Water Works Assn., **67** (1975), p. 634
- 3) 浦野紘平: 水道協会誌, **35** (1980), p. 548
- 4) 佐藤 章: イオン交換樹脂・膜の最新応用技術 (檜垣寅雄編) (1982), p. 66 [CMC]
- 5) 鳴戸 智: 薬事, **24** (1981), p. 306
- 6) 膜利用技術ハンドブック (大矢晴彦編著) (1983), p. 178, p. 639 [幸書房]
- 7) T. KAWAHARA and K. SUZUKI: Desalination, **38** (1981), p. 499
- 8) T. KOJIMA and S. FURUSAKI: Can. J. Chem. Eng., **60** (1982), p. 642, p. 650
- 9) 山辺武郎: 高分子, **17** (1968), p. 306
- 10) 山辺武郎, 妹尾 学: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **13** (1967), p. 220
- 11) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木 喬: 電気化学, **52** (1984), p. 239
- 12) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木 喬: 電気化学, **53** (1985), p. 706
- 13) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木 喬: 電気化学, **54** (1986), p. 696
- 14) 佐藤利夫, 田中龍夫, 鈴木 喬: 電気化学, **55** (1987), p. 311
- 15) T. SATO, T. TANAKA and H. OHYA: Bioelectrochemistry and Bioenergetics, **21** (1989), p. 47