

研究報告 令和3年度 土木分野 No.1

鉄(III)イオンの高い殺菌能力とモンモリロナイトの高い陽イオン吸着能力を組み合わせた途上国用の簡易下水殺菌処理技術の開発

Development of a simple sewage disinfection technology for developing countries by combining high disinfection capability of Fe(III) and high cation adsorption capability of montmorillonite

山口大学大学院創成科学研究科 准教授 鈴木祐麻

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 背景および目的

毎年多くの人が病原性微生物を含む水を飲むことにより命を失っている途上国では、エネルギーや薬品の使用に制限があるため、浄水処理の最大の目的は下痢性疾患などの水系感染症を引き起こす病原性微生物を除去することである。しかし、下水が未処理あるいは適切に処理されずに放流されることも多い途上国では、飲み水の原水が下水に由来する病原性微生物により高濃度に汚染されている地域も多いため、現地で入手可能な材料を用いて高効率に病原性微生物を処理することが求められる。現在途上国で使用されている水処理技術としては、*Moringa oleifera* を代表とする天然凝集剤を利用した凝集処理、砂や銀コロイドを担持したセラミックポッド・布などをろ過材として用いたろ過処理、そして太陽光殺菌などが挙げられるが、場所により入手可能な材料や社会的受容性が異なるため、新たな技術を開発して選択肢を増やすことは重要である。

本研究では、代表的な粘土鉱物として幅広く存在するモンモリロナイト (MT) に Fe^{3+} を担持した MT (Fe^{3+} -MT) を作製し、大腸菌を含む細菌に対する処理効率および処理メカニズムを明らかにすることを目的とする。MT は他の代表的な粘土鉱物 (例えばカオリナイト) に比べて陽イオン交換容量が高いことから Ag^+ や Cu^{2+} などの金属を担持する媒体として過去の研究にも使用されている。そして、 Ag^+ -MT や Cu^{2+} -MT が殺菌効果を示すことは複数の研究者により報告されている。しかし、 Fe^{3+} は Ag^+ や Cu^{2+} よりも入手が容易であることに加え人間に対する毒性も低く、更には水溶解性が低く粘土鉱物への吸着性が高いために長期間 MT に安定して担持されることが期待される。そこで本研究では細菌の種類および水質が処理効率に与える影響を評価するために、純粋培養した大腸菌、下水、そして下水処理水の3種類を対象処理とした実験を行った。

2. 実験方法

2.1 使用した試薬

MT は山形県の月布鉱山から採掘した天然ベントナイトを精製することで得た Na 型の MT (Na^+ -MT) をクニミネ工業 (株) (東京、日本) から購入した。この MT の陽イオン交換容量は $110 \text{ meq}/100\text{g}$ であり、BET 多点法により測定した比表面積は $13.4 \text{ m}^2/\text{g}$ である。大腸菌は ATCC から購入した ATCC 700926 株を使用した。一般細菌を測定するために用いた標準寒天培地はアズワン (株) (大阪、日本) から購入し、大腸菌および大腸菌群を測定するために用いた CHROMagarTM ECC 培地は関東化学 (株) (東京、日本) から購入した

2.2 Fe^{3+} -loaded montmorillonite の作成

Na^+ -MT 20 g と 0.1 mol/L の FeCl_3 水溶液 150 mL を 1 時間混合した。その後、遠心分離で固液分離を行い上澄みを取り除き、再度 0.1 mol/L の FeCl_3 水溶液 150 mL を加えて 1 時間混

合を行った。そして、pH が中性付近になるまで蒸留イオン交換水で洗浄し、凍結乾燥することで Fe^{3+} -MT を得た。作成した Fe^{3+} -MT の Fe 担持量は XPS による元素分析により評価した。 Na^+ -MT あるいは Fe^{3+} -MT の表面電位は、を 0.2 g/L の濃度で分散させた MT を HCl あるいは NaOH で pH を 7 付近に調節した後にゼータ電位を測定することで評価を行った。また、Fe を担持することによる MT の結晶構造の変化は XRD により評価を行った。

2.3 Fe^{3+} -MT を用いた細菌の処理

本研究では 3 種類の処理原水を対象として実験を行った。まず 1 種類目は LB 培地 (Lennox) で液体培養した定常期の大腸菌 ATCC700926 株であり、LB 培地と NaCl をそれぞれ 1 vol.% と 0.36 mmol/L 含む水溶液に大腸菌 ATCC700926 株を約 10^6 CFU/mL となるように添加することで作製した。2 種類目は下水処理場の初期沈殿槽から流出した下水であり ($\text{COD}_{\text{Cr}} = 130\sim 160$ mg/L)、3 種類目は同じ下水処理場の二次処理水 ($\text{COD}_{\text{Cr}} = 9\sim 20$ mg/L) である。これらの処理水と Fe^{3+} -MT を固液比が 0.05 g/L なるように混合し、高速振とう機で振とうしながら実験を開始した。そして、あらかじめ決めた時間が経過した後にチューブから混合液をサンプリングし、コロニーカウント法により大腸菌、大腸菌群、そして一般細菌の生菌数を測定した。なお、本実験では実験結果の再現性を確認することを目的として、全ての処理条件で実験を 2 回行った。以後、細菌の種類と繰り返し番号を“細菌の種類 (#繰り返し番号)”で示す。例えば E. coli (#2) は、2 回目の実験における大腸菌の結果を示す。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3.1 Fe^{3+} -MT の物理化学的特徴

Na^+ -MT および Fe^{3+} -MT を XPS で元素分析した結果、Al を基準元素とした際の元素組成 (Al : Si : O : Na : Ca : Mg : Fe) はそれぞれ 1.0 : 2.3 : 7.3 : 0.34 : 0.078 : 0.21 : 0.035 と 1.0 : 2.4 : 7.4 : < 0.05 : 0.052 : 0.21 : 0.13 であった。まず、Mg に着目すると、Mg の含有量は Fe^{3+} 担持前と担持後で変化していない ($\text{Mg}/\text{Al} = 0.21$)。このことから、Mg はイオン交換態として MT 内に存在しているのではなく、アルミナ八面体シートの Al の一部を置き替わった (同形置換) 形態で存在していることが分かる。次に Ca に着目すると、 Fe^{3+} を担持する処理により含有量が低下した ($\text{Ca}/\text{Al} = 0.078$ から 0.052 に低下)。これは、pH が 1 以下と低い 0.1 mol/L の FeCl_3 水溶液と Na^+ -MT を混合した際に Na^+ -MT に不純物として含まれていた calcite が溶解したためと考えられる。そして最後に Na と Fe に着目すると、 Na^+ -MT を FeCl_3 水溶液と混合することにより Na は $\text{Na}/\text{Al} = 0.34$ から < 0.05 にまで低下する一方で、Fe は $\text{Fe}/\text{Al} = 0.035$ から 0.13 にまで増加した。Fe の増加量 ($0.13 - 0.035 = 0.095$) は Na の低下量の 1/3 ($0.34/3 = 0.113$) より小さいため、 Na^+ -MT の負電荷と静電的に相互作用していた Na^+ の全てが Fe^{3+} とイオン交換したとは言えない。おそらく、上述したように FeCl_3 水溶液の pH は 1 以下と低いことを踏まえると、 Na^+ の一部は H^+ とイオン交換したと考えられる。そして、XRD パターンから、pH が 1 以下の FeCl_3 水溶液と混合することにより MT の (001) 面を示す $2\theta = 7$ degrees 付近のピークが低角側にシフトしており、層間隔が広がったことが分かった。そしてこの XRD の結果は、水和イオンが Na^+ より大きい Fe^{3+} あるいは H^+ が Na^+ とイオン交換したことを示唆する XPS の結果を支持する結果である。そして最後に、 Fe^{3+} を担持することによる MT のゼータ電位の変化は無視できる程度であり、担持前が -46.4 mV (測定 1 回目 -48.8 mV, 測定 2 回目 -43.9 mV) であったのに対して担持後は -45.1 mV (測定 1 回目 -42.4 mV, 測定 2 回目 -47.8 mV) であった。Cation の吸着が粘土鉱物のゼータ電位に与える影響は数多く

議論されており、inner-sphere complexation の形成により吸着した場合はゼータ電位が上昇するのに対して outer-sphere complexation (イオン交換態) の形成により吸着した場合はゼータ電位が変化しないことが知られている。つまり、 Fe^{3+} の担持によりゼータ電位が変化しなかった本研究で得られた結果は、XPS および XRD の結果と同じく Fe^{3+} がイオン交換態として Fe^{3+} -MT に担持されていることを示す結果である。

3.2 Fe^{3+} -MT による細菌の処理

培養した大腸菌 ATCC700926 株を対象として処理実験を行った結果を Fig. 1 に、下水処理水および下水を処理原水として処理実験を行った結果を Fig. 2 に示す。まず、同条件で行った 2 回の実験結果 (#1 と #2) の再現性に着目すると、Fig. 3(b) に示した下水では Fe^{3+} -MT で処理した際の大腸菌および大腸菌群のコロニー数に #1 と #2 とで大きな隔たりがあったが、その他の条件では比較的高い再現性が得られた。次に、 Na^+ -MT で処理を行った場合では MT を添加しなかった場合とほぼ同じコロニー数を示した。つまり、 Fe^{3+} を担持する前の MT には生菌を除去する能力がないことが確認できた。しかし、下水を対象とした場合では、大腸菌、大腸菌群、そして一般生菌の全てにおいて、 Na^+ -MT で 30 分処理を行ったコロニー数は MT を加えない場合より数倍高くなっていることが分かる。 Na^+ -MT が bacterial metabolism and growth に essential な Na^+ が供給するために細菌が増殖する可能性は文献²⁾にも指摘されているが、本研究の場合は下水に十分な Na^+ が含まれているために Na^+ が bacterial metabolism and growth を制限しているとは考えにくい。推測の域を出ないが、下水中では細菌が凝集した状態で存在しており、振とうしながら処理を行った際に MT により凝集していた細菌の分散が促進されたことが要因と考えられる。事実、 Na^+ -MT で 30 分処理を行ったコロニー数

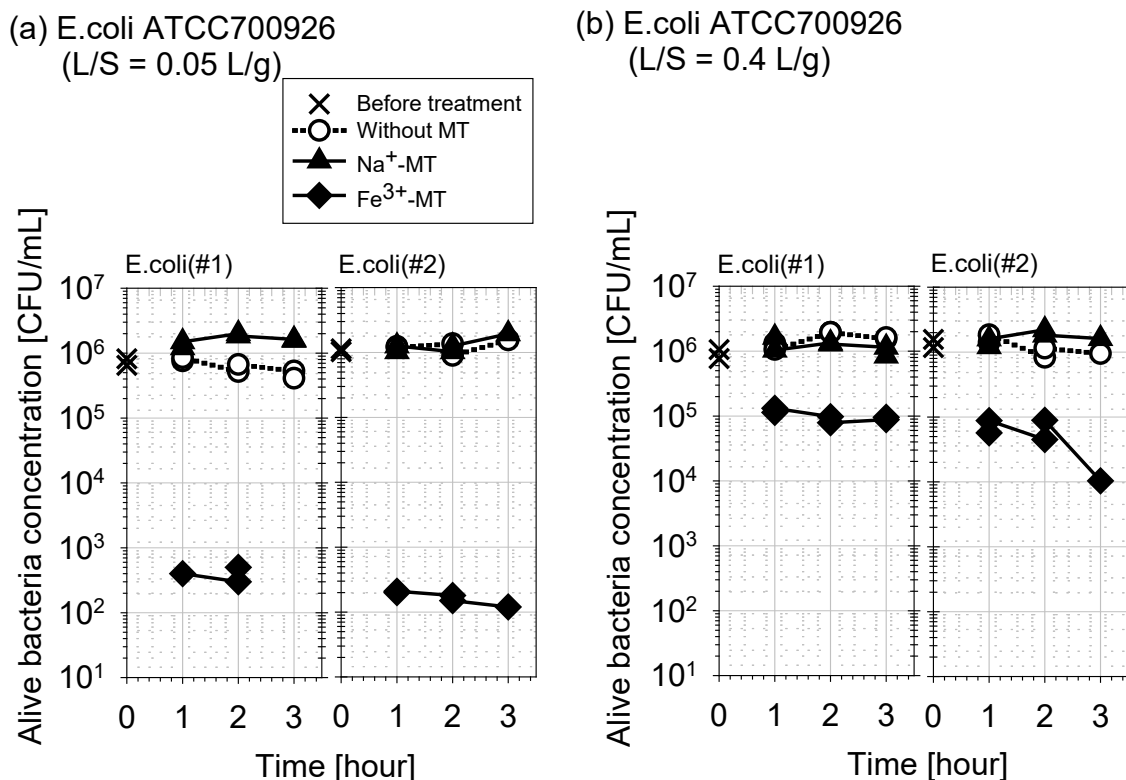
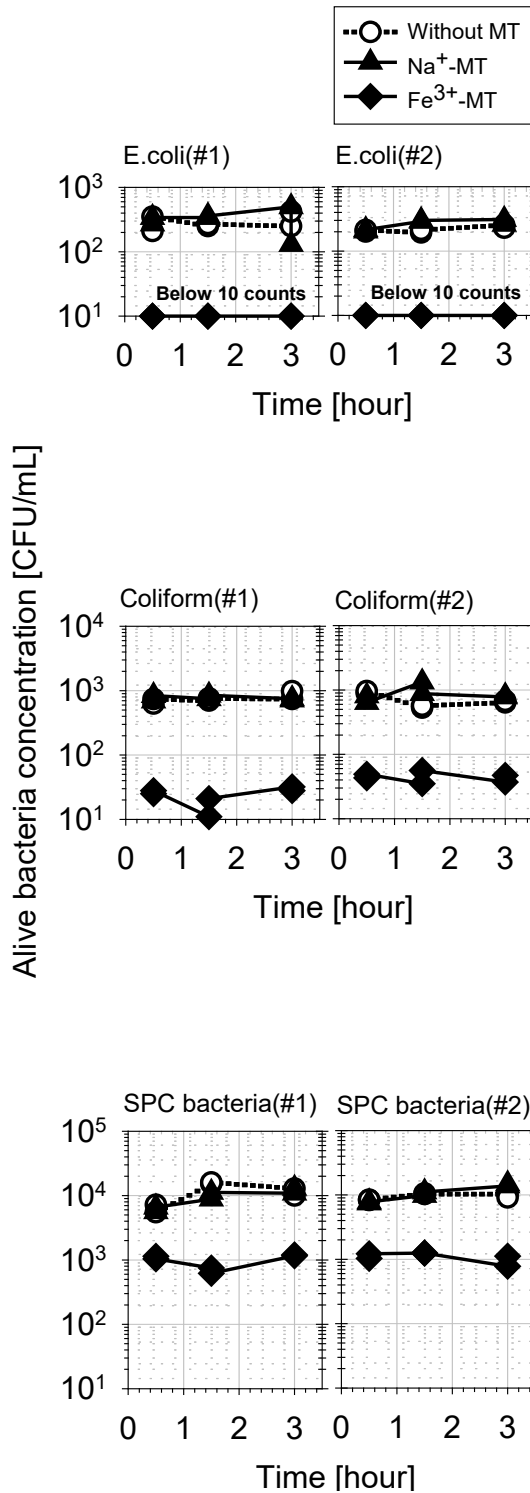


Fig. 1 大腸菌 ATCC700926 株を Na^+ -MT あるいは Fe^{3+} -MT で処理した結果 (a) 固液比 0.05 L/g (b) 固液比 0.4 L/g

(a) Secondary effluent
(L/S = 0.05 L/g)



(b) Wastewater
(L/S = 0.05 L/g)

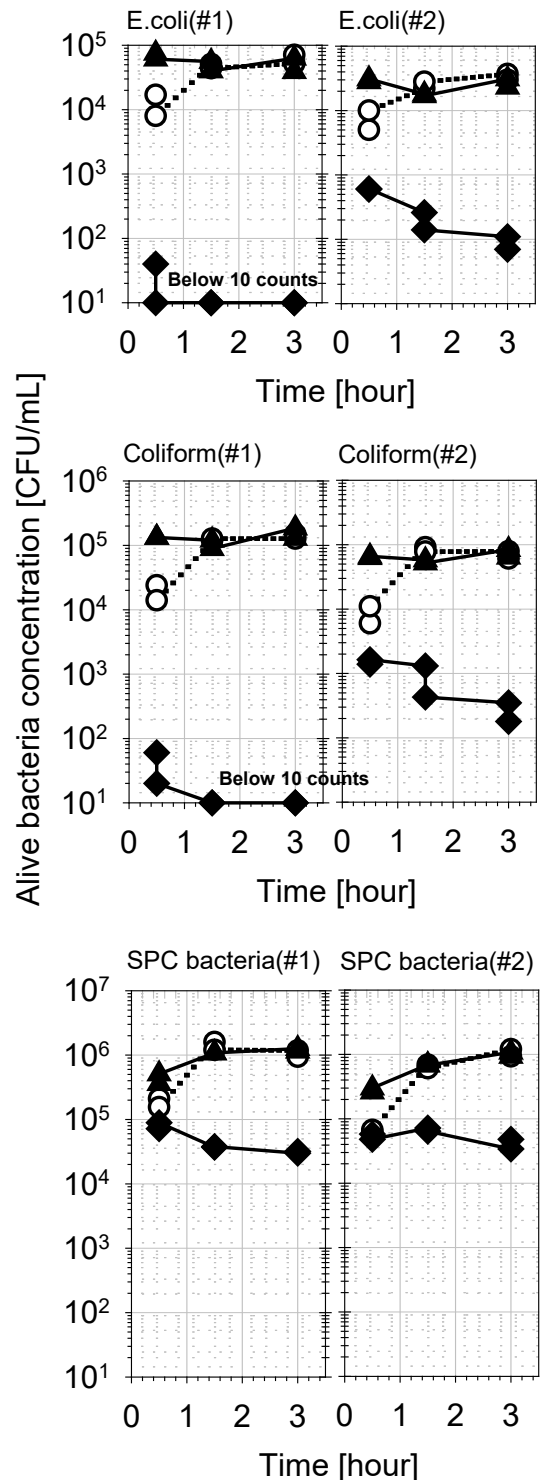


Fig. 2 下水処理水(a)および下水(b)を Na⁺-MT あるいは Fe³⁺-MT (固液比 0.05 L/g) で処理した結果

は MT を加えない場合より高くなっているのは 30 分後のみであり、90 分後からは Na⁺-MT の有無にかかわらずコロニー数が等しくなっていることからこの推測は妥当である。そして最後に Fe³⁺-MT で処理を行った場合に着目すると、Fe³⁺-MT で処理を行うことにより処理原水や細菌の種類によらずコロニー数が大幅に減少した。例えば、固液比 0.05 L/g で処理時

間を 3 時間とした場合の大腸菌のデータを例に説明すると、下水処理水では 10 CFU/mL 以下にまで減少し、下水では 99.7%以上減少し、大腸菌 ATCC700926 株では 99.9%~99.99%減少した。また、下水に含まれる大腸菌群は大腸菌と同程度の 99.7%以上コロニー数が減少したが、一般生菌は 97%程度の減少であり大腸菌や大腸菌群に比べて低かった。そして、同様の傾向が下水処理水でも得られた。大腸菌および大腸菌群がグラム陰性菌であり、一般生菌は多種多様な細菌を含むことを踏まえると、これらの結果は、 Fe^{3+} -MT による処理効率が細菌の構造により異なることを示している。また、下水処理水と下水を比較すると、大腸菌群も一般生菌も下水の方が高い処理効率を示しており、水質によっても処理効率が異なることが分かった。

4. まとめ

本研究で得られた結果を下記にまとめる。

- Fe^{3+} -MT は大腸菌、大腸菌群、そして一般細菌の処理に効果的であった。また、その効果は一般細菌<大腸菌≈大腸菌群であり、細菌の種類により効果が異なることが分かった。
- Fe^{3+} -MT による細菌の殺菌効率は水質により異なった。例えば大腸菌の場合、純粋培養した大腸菌に対する処理効率をもっとも高く、次いで下水、そして下水処理水に含まれる大腸菌に対する処理効率をもっとも低かった。

(発表論文)

査読付き学術論文

• Suzuki, T.; Yamate, T.; Hara, J.; Wada, K.; Niinae, M. Inactivation of bacteria using Fe^{3+} -loaded montmorillonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, 9, 105637

学会での口頭発表

- 原 珠樹, 山手俊幸, 和田航一郎, 鈴木祐麻, 新苗正和 : 「鉄(III)イオンを担持したモンモリロナイトによる下水/下水処理水に含まれる細菌の殺菌」日本海水学会若手会第 12 回学生研究発表会, 2021 年, #19
- 原 珠樹, 山手俊幸, 和田航一郎, 鈴木祐麻, 新苗正和 : 「鉄(III)イオンを担持したモンモリロナイトによる下水/下水処理水に含まれる細菌の殺菌」資源・素材学会 2021 年度春季大会講演要旨集, 2021 年, 3K0301-11-06