

鉱物接触による家畜廃水中の抗菌剤除去の試み

岩手大学 学生会員 ○奥村颯吾 小林大晟

岩手大学 非会員 笹本誠 正会員 石川奈緒 伊藤歩

1 背景

家畜用抗菌剤の販売量は年間 800 トンを超える。家畜に投与された抗菌剤の一部は完全に消化されず、排泄物とともに排出され、環境に影響を及ぼすことが懸念されている。そのため、廃水中の抗菌剤除去が重要となる。

粘土鉱物は酸触媒としての機能を持つことが知られている。本研究では廃水中の抗菌剤を分解する触媒としての粘土鉱物の利用を検討した。すなわち、タイロシン(TYL)、オキシテトラサイクリン(OTC)、クロルテトラサイクリン(CTC)を対象として、抗菌剤溶液を粘土鉱物(ゼオライト、イエローライト)と振とう接触することで、抗菌剤の分解除去を試みた。また、TYL、OTC については養豚場の実廃水を用いて、鉱物の接触処理の有効性を確認した。

2 実験方法

2-1 抗菌剤の接触処理実験

実験は 3 連で行った。本実験で使用した粘土鉱物はイエローライト、ゼオライトの 2 種類である。褐色沈殿管に鉱物を 300 mg 入れ、初期濃度 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/L に調整した抗菌剤溶液を 30 mL 加え、25 °C、150 rpm で振とうした。TYL の場合では振とう 1 時間で試料を採取し、OTC と CTC の場合では振とう時間 10 分から 24 時間で経時的に試料を採取した。その後、3,000 rpm で 5 分間遠心分離し、上澄み液を孔径 0.3 μm のガラス繊維ろ紙でろ過し、高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置（LC-MS/MS LC: Waters, Acquity MS/MS; Waters, XevoTQD）でろ液中の抗菌剤濃度を測定した。除去率を以下の式により算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

C_0 : 抗菌剤初期濃度 (μg/L)

C : 各振とう時間での抗菌剤濃度 (μg/L)

2-2 実廃水を用いた抗菌剤の接触処理実験

岩手県内の養豚場から実廃水を採取した。実廃水は排出された廃水（流入水）と、廃水を人工湿地で処理した処理水の 2 種類を使用した。実廃水を孔径 0.3 μm のガラス繊維ろ紙でろ過したろ液に抗菌剤を添加し、抗菌剤濃度を 0.5, 1, 5 mg/L に調整した抗菌剤含有廃水を用いて、2-1 と同様の実験を行った。振とう時間は 1 時間とした。

3 結果と考察

3-1 TYL の接触処理実験

TYL は設定した濃度範囲においてどちらの鉱物でも 1 時間の接触処理で除去率が 90 %以上であったことから、TYL は鉱物接触により迅速に除去できることが示された。TYL の pKa は 7.73 であり、試料の pH は 6.3~6.65 であったため TYL は一部陽イオンで存在しており、鉱物接触による除去は鉱物へのイオン交換反応による吸着の可能性が考えられた。そこで、0.05 mol/L の CaCl₂ 溶液を用いて初期濃度 10 mg/L の TYL 溶液を接触処理した後の鉱物から TYL の抽出を試みた。その結果、抽出された TYL はゼオライトから 0.2 %、イライトから 22 %程度であったことから、除去されたほとんどの TYL は鉱物への吸着ではなく分解によると考えられる。

3-2 OTC の接触処理実験

図-1、2 に各時間での鉱物接触による OTC 除去率を示す。OTC も鉱物接触により除去されており、振とう時間が長くなるほど除去率は高くなった。また、ゼオライトとイライトで除去率を比較するとゼオライトの方が OTC の除去に効果的であった。これは、ゼオライトの方がイライトより比表面積が大きいため、接触処理に有利であると考えられる。

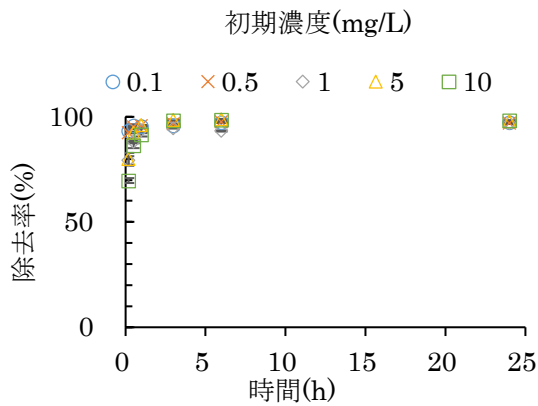


図-1 OTC 除去率の経時変化（ゼオライト）

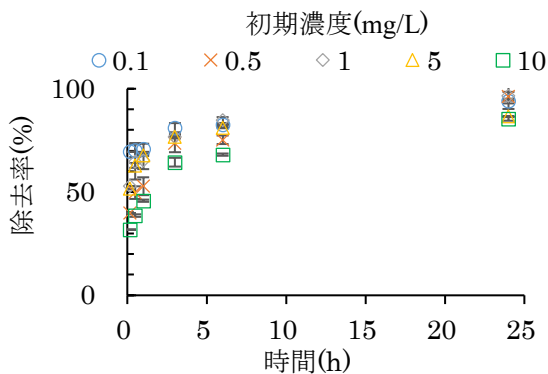


図-2 OTC 除去率の経時変化（イライト）

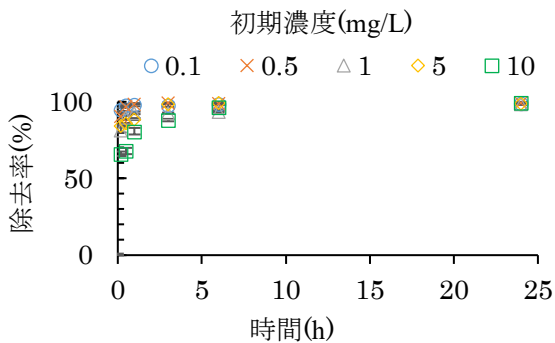


図-3 CTC 除去率の経時変化（ゼオライト）

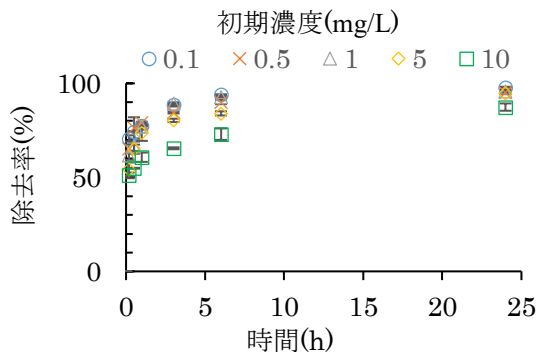


図-4 CTC 除去率の経時変化（イライト）

3-3 CTC の分解除去実験

図-3、4 に各時間での鉱物接触による CTC 除去率を

示す。CTC も OTC と同様に鉱物との接触処理により除去された。またゼオライトの方がイライトより除去率が高かった。

3-4 実廃水を用いた除去実験

図-5 に初期濃度 1 mg/L における実廃水中の抗菌剤除去率を示す。処理水中の TYL をゼオライトで処理した場合を除き、除去率は抗菌剤溶液の場合より低下した。特に流入水では処理水より除去率の低下が顕著であった。初期濃度が 0.5 および 5 mg/L の場合も同様の傾向が見られた。

流入水の TOC は 1.26 g/L であるのに対し、処理水は人工湿地で一度処理されるため、TOC が低下している (0.20 g/L)。有機物は鉱物への抗菌剤の接触を阻害することから、抗菌剤の除去率が低下すると考えられる。以上のことから、鉱物での接触処理は既存の廃水処理の後段に用いることで効率的に抗菌剤を除去できるといえる。

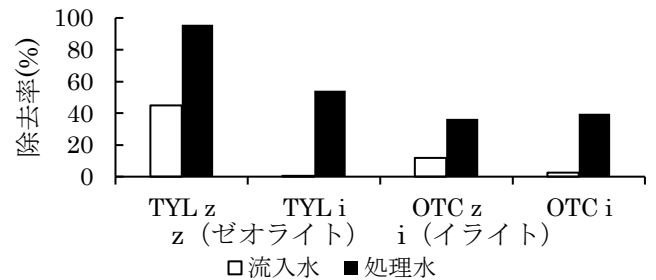


図-5 実廃水中の抗菌剤除去率

4 まとめ

溶液中の TYL、OTC、CTC は鉱物と接触させることで大幅に除去されることが明らかになった。また、鉱物間の比較ではイライトより、ゼオライトが抗菌剤の除去に適していると考えられる。さらに、実廃水を用いた実験では人工湿地等で処理した後に本処理を用いることで高い除去効果が得られることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は岩手大学 SPERC の支援で行われた。

参考文献

- 小林大晟ら、家畜ふんの堆肥化、および鉱物接触による廃水処理での家畜排せつ物中抗菌剤除去の試み、令和元年度土木学会東北支部技術研究発表会要旨、2020.