

粘土鉱物との接触処理による畜産廃水中 抗菌剤の除去特性

小林 大晟¹・奥村 颯吾²・斎藤 晴天³・石川 奈緒⁴・笹本 誠⁵
伊藤 歩⁶

¹学生会員 岩手大学大学院 総合科学研究科 (〒020-8551岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: g0120021@iwate-u.ac.jp

²株式会社NJS 水道本部 水道2部 (〒020-0023宮城県仙台市青葉区二日町 9-7 大木青葉ビル7階)

³岩手県庁 県土整備部 下水環境課 (〒020-0023岩手県盛岡市内丸 10-1)

⁴正会員 岩手大学准教授 理工学部 (〒020-8551岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: naoki@iwate-u.ac.jp (Corresponding Author)

⁵非会員 岩手大学技術職員 技術部 (〒020-8551岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: sasamoto@iwate-u.ac.jp

⁶正会員 岩手大学教授 理工学部 (〒020-8551岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp

家畜へ投与された抗菌剤の一部は排泄物中に排出される。そのため抗菌剤が畜産廃水と共に周辺の水環境に流出し、水域生態系に悪影響を及ぼす可能性がある。本研究では、イライトまたはゼオライトを主要粘土鉱物とする2種類の鉱物試料 (Y-illite, M-Zeolite) との接触による溶液中及び養豚廃水中に添加した3種類の抗菌剤の除去処理試験を行った。さらに処理水の安全性について、藻類*R.subcapitata*を用いた短期毒性試験により検討した。その結果、M-Zeoliteの方がY-illiteよりも抗菌剤の除去速度が速いことが示された。また、タイロシンは吸着だけでなく分解も生じる可能性が示唆された。さらに、実際の養豚廃水を用いた除去試験より、人工湿地の後段にゼオライトでの接触処理を取り入れることで、より効率的に抗菌剤が除去できることを明らかにした。

Key Words : illite, zeolite, pig farm wastewater, constructed wetland, macrolides, tetracyclines

1. はじめに

近年、家畜の成長促進や感染症予防のために動物用抗菌剤が大量に使用されており、その販売量は令和元年で842.7トンに及ぶ¹⁾。家畜に投与された抗菌剤の一部は排泄物中に排出されるため²⁾、畜産廃水には抗菌剤が含まれる。養豚廃水は主に活性汚泥法により浄化処理されているが³⁾、活性汚泥法では除去されない抗菌剤は処理水と共に周辺の河川へ放出される。遠藤らはスクリーン処理後及びラグーン処理後でもリンコマイシン、オキシテトラサイクリン (OTC)、タイロシン (TYL) が検出されたことを報告している⁴⁾。抗菌剤が周辺水域に流出することにより、水域生態系に悪影響を及ぼす可能性が懸念されている。一部の河川ではクラリスロマイシンの環境中濃度/予測無影響濃度が1を超過しており、生態リスクの高さが示されている⁵⁾。したがって、水域生態系の健全性確保のためには畜産廃水処理において抗菌剤を適切に除去する必要がある。

本研究では、畜産廃水中の抗菌剤除去法として粘土鉱物による接触処理を検討した。小野寺らはTYLが土壤中

で分解し、その要因が土壌中のイライトとの接触であることを明らかにした⁷⁾。これはイライトの持つ固体酸触媒としての機能であると考えられる⁸⁾。一方、粘土鉱物の表面は負または正の電荷を有しているため、陽イオンまたは陰イオンを吸着する⁹⁾。Songらはイライトと同じ層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトへのOTCの吸着動態及び吸着等温線のデータから、OTCはカオリナイトの粒子表面に単層で化学吸着することを示した¹⁰⁾。以上のことから粘土鉱物を用いることで吸着により、または触媒作用による分解により溶液中抗菌剤を除去できると考えられる。

本研究では、イライトが主要粘土鉱物である鉱物試料 (Y-illite) に加え、高い吸着能を持つ天然ゼオライトを主成分とする鉱物試料 (M-zeolite) を用いて TYL, OTC, クロルテトラサイクリン (CTC) の3種類の抗菌剤の除去を検討した。合成ゼオライトと天然ゼオライトはともにその結晶構造の違いにより様々な種類があり、アンモニウムイオンや重金属等に高い吸着能を持つことから廃水処理に利用されている。天然ゼオライトはコストも

安く、その中でもモルデナイトとクリノプチロライトが日本での産出量の点からも実用性に優れている。本研究では天然ゼオライトであるモルデナイトを使用した。TYLについては分解及び吸着除去、OTCとCTCについては吸着除去を想定した。まず、抗菌剤溶液を用いて粘土鉱物との接触処理による除去速度を把握した。その後、処理水の生態系への影響を評価するために、淡水緑藻 *Raphidocelis subcapitata* を用いた短期毒性試験を行った。

実際の畜産廃水には懸濁物質や有機物が含まれており、それらが鉱物による抗菌剤の除去を阻害する可能性がある。そこで、夾雑物の多い実廃水中で鉱物接触による抗菌剤除去効果が発揮できるのかを確認するため、各抗菌剤を添加した実際の養豚廃水を用いて除去処理を試みた。

2. 実験方法

(1) 使用材料

本研究で使用した粘土鉱物試料であるY-illite (粒径0.042–0.051 mm) とM-zeolite (粒径0.4–1.0 mm) は日生ホームと新東北化学工業からそれぞれ購入した。各粘土鉱物試料の陽イオン交換容量 (CEC), 比表面積 (SSA), 鉱物組成を表-1¹¹⁾ に示す。

対象抗菌剤はマクロライド系抗菌剤の1種であるTYLに加え、テトラサイクリン系抗菌剤であるOTCとCTCの3種類とした。各抗菌剤は標準品 (富士フィルム和光純薬) をメタノールで溶解して母液を作成し、母液を超純水 (オルガノ, PURELAB flex-UV) で希釈して実験に使用した。

(2) 溶液中抗菌剤の除去処理試験

a) 除去処理試験

粘土鉱物による抗菌剤除去性能の基礎的知見を得るために、抗菌剤溶液での抗菌剤除去処理試験を行った。本実験ではバッチ法を用い、それぞれ3連で行った。容器に粘土鉱物試料を300 mg加え、初期濃度を0.1~10 mg/Lの範囲で5段階に調整した抗菌剤溶液を30 mL添加し (固液比1 g: 100 mL), 恒温室内で往復振とう機 (TAITEC, ML-10F) を用いて振とう (25 °C, 150 rpm) した。容器はTYLの場合にはガラス褐色沈殿管を用い、OTCとCTCの場合にはガラスへの吸着を防ぐためPP製の遠沈管を用いた。振とう時間はTYLの場合1時間のみとし、OTCとCTCの場合では0, 10, 30分, 1, 3, 6, 24時間とした。振とう後, 3,000 rpmで5分間遠心分離 (VIOLAMO, CENTRIFUGE 44315-100) し, 上澄み液を採取した。採取した上澄み液を孔径0.3 μmのガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC, GF-75) でろ過した。予備実験により, ガラス繊維ろ紙へのOTCおよびCTCの吸着は無視できることを確認している。ろ液中の

抗菌剤濃度を高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置 (LC: Waters, Acquity UPLC H-Class, MS/MS: Waters, Xevo TQD) により測定した。分析条件を表-2に示す。分析精度はCV3.5%であった。実験は粘土鉱物試料を加えない条件も同様に行った。次式より除去率 (%) を算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C₀: 初期抗菌剤濃度 (mg/L)

C_t: ろ液中抗菌剤濃度 (mg/L)

b) タイロシンの鉱物への吸着確認試験

TYLのpK_aは7.1であり, 中性付近では一部が陽イオンとなる¹²⁾。従って, 陽イオンとして存在するTYLが負に帯電している粘土鉱物表面に陽イオン交換反応により吸着する可能性がある。そこでTYLの鉱物への吸着確認試験を行った。陽イオン交換反応で吸着している物質の抽出法として, Rigolら¹³⁾ が提案している0.05 mol/LのCaCl₂による方法を用いた。陽イオン交換反応で吸着している物質はCaCl₂溶液と混合することでCa²⁺イオンと

表-1 粘土鉱物の理化学特性

	CEC (cmol/kg)	SSA (m ² /g)	組成
Y-illite	79	9.5	イライト 14.7 %
			モンモリナイト 4.5 %
			石英 33.8 %
			長石 47 %
M-zeolite	83	57.6	モルデナイト 88.4 % 石英 11.6 %

表-2 LC-MS/MSの分析条件

Column	Water Acquity UPLC BEH C18(1.7 μm)
Column size	2.1 mm I.D. × 50 mm length
Column temperature	30 °C
Mobile phase	A: 0.005% formic acid in H ₂ O B: Methanol
Flow rate	0.4 mL/h
Injection dose	1 μL
Detection	ES, positive ions
Precursor ion	TYL: 916.50 m/z
	OTC: 461.30 m/z
	CTC: 479.02 m/z
Product ion	TYL: 101.10 m/z, 174.10 m/z
	OTC: 426.30 m/z, 443.40 m/z
	CTC: 444.05 m/z, 462.06 m/z
Capillary voltage	2,000 V
Cone gas flow	50 L/h
Desolvation gas flow	1,200 L/h
Desolvation temperature	600 °C

表-3 試験液の濃度条件

	処理水中抗菌剤濃度 (mg/L)		試験液の設定濃度 (mg/L)
	Y-illite	M-zeolite	
TYL	1.20	0.14	0.1, 1.0, 10.0
OTC	1.00	1.20	0.1, 1.0, 2.0
CTC	0.95	0.05	0.1, 1.0, 5.0

交換し液中に溶出するため、溶出したTYL量を測定することで、陽イオン交換反応により吸着していたTYL量を把握した。ガラス褐色沈殿管に粘土鉱物を300 mg加え、10 mg/LのTYL溶液を30 mL添加し、恒温室内で1時間振とう (25 °C, 150 rpm) した。その後、遠心分離 (3,000 rpm, 5分) し、上澄み液を全てろ過し、ろ液中のTYL濃度をLC-MS/MSにより測定した。液中中に残存したTYLの割合 (残存率) を(2)式より算出した。

$$\text{残存率(\%)} = \frac{\text{液中中に残存した TYL 量(mg)}}{\text{初期 TYL 量(mg)}} \times 100 \quad (2)$$

上澄み液を採取した後のガラス褐色沈殿管に0.05 mol/LのCaCl₂ (富士フィルム和光純薬) 溶液を30 mL添加し、再度1時間振とう (25 °C, 125 rpm) することで、陽イオン交換反応により吸着していたTYLを液相へ抽出した。その後、遠心分離し、上澄み液をろ過したろ液中のTYL濃度をLC-MS/MSにより測定した。(3)式により吸着率 (%) を算出した。

$$\text{吸着率(\%)} = \frac{\text{鉱物からの抽出量(mg)}}{\text{初期 TYL 量(mg)}} \times 100 \quad (3)$$

(3) 処理水の安全性評価 (短期毒性試験)

OECDのテストガイドライン「藻類生長阻害試験」¹⁴⁾に基づいた短期毒性試験を用い、鉱物による除去処理を施した処理水について藻類に対する生態毒性を評価した。本試験では、国立環境研究所微生物系統保存施設から入手した*Raphidocelis Subcapitata* (NIES-35) をC培地で培養して使用した。

10 mg/Lの各抗菌剤溶液を固液比1 g: 100 mLで各粘土鉱物試料と混合した。TYLの場合は1時間、OTCとCTCの場合は6時間振とうした後のろ液 (孔径0.3 μmのガラス繊維ろ紙) を処理水として試験に用いた。処理水中の抗菌剤濃度を表-3に示す。試験では処理水とcontrolの他、濃度を3段階に設定した各抗菌剤溶液 (表-3) の計6条件の試験液を用いた。試験液にC培地と*R. Subcapitata*の培養液を添加し、表-4に示す試験条件に従い静置培養した。試験中は経時的に試料を採取し、システム顕微鏡 (OLYMPUS, BX51) , 及びプランクトン計数板 (松浪硝子工業, MPC-200) を用いて細胞数を計数した。

表-4 短期毒性試験の試験条件

暴露方式	静置培養
暴露期間	72時間
連数	各濃度条件において4連
初期藻類量	5×10 ³ cells/mL
培地	C培地 (pH 7.5)
試験温度	23°C±2°C
照明	72時間明期(60~120 μmol/m ² /s)

表-5 養豚廃水の水質特性

	DOC (g/L)	pH	EC (mS/cm)
流入水	1.26	8.69	16.50
放流水	0.20	7.82	8.90

(4) 養豚廃水中抗菌剤の除去処理試験

(2) a)の実験の結果より、鉱物試料との接触により溶液中の抗菌剤を除去できた。一方で夾雑物の多い実廃水中では、鉱物表面に溶存有機物などが吸着し、抗菌剤除去効果が低減することが考えられる。そこで、実際の養豚廃水を用いて抗菌剤の除去処理を行った。

岩手県内の養豚場から養豚廃水を採取した。本養豚場は廃水処理として人工湿地を採用している。本実験で使用した養豚廃水は、人工湿地に流入する前の流入水、及び人工湿地での処理後の放流水の2種類を孔径0.3 μmのガラス繊維ろ紙でろ過したろ液である。流入水及び放流水の水質特性を表-5に示す。溶存有機態炭素 (DOC) を全有機体炭素計 (Shimadzu, TOC-VCSH) , pHをpH計 (HORIBA, LAQUA twin) で、電気伝導度 (EC) を電気伝導度計 (HORIBA, LAQUA twin) で測定した。流入水と放流水の濃度が0.5, 1, 5 mg/Lとなるように抗菌剤を添加し、抗菌剤含有廃水を作成した。各廃水を固液比1 g: 100 mLで各粘土鉱物試料と混合した。恒温室内で1時間振とう (25 °C, 150 rpm) した後、遠心分離 (3,000 rpm, 5分) し、上澄み液をろ過した。ろ液を適宜希釈し、抗菌剤濃度をLC-MS/MSにより測定した。廃水試料は夾雑物が多いため、試料の希釈や分析値の補正を行うことで、マトリックス効果による測定値の低減を回避した。(1)式より除去率 (%) を算出した。

3. 結果と考察

(1) 溶液中抗菌剤の除去処理試験

a) 除去処理試験

図-1に溶液中のTYL除去率を示す。1時間の接触処理で、各粘土鉱物試料による溶液中のTYL除去率は5 mg/L以下の濃度条件では93 %以上となり、濃度による除去率

の変化は見られず、10 mg/Lでは数%の減少が見られた。また、両鉱物試料でTYLの除去率の差は見られなかった。

図2～図3に溶液中のOTCの除去率を、図4～図5に溶液中のCTCの除去率を示す。OTCの場合、1時間の鉱物接触による除去率はY-illiteで45%以上、M-Zeoliteで91%以上であった。またCTCの場合では、1時間の鉱物接触による除去率はY-illiteで59%以上、M-Zeoliteで77%以上であり、どちらの抗菌剤においてもY-illiteよりM-Zeoliteの方が除去率が高いことが示された。

本処理法の実用化に向けては、初期抗菌剤濃度による除去速度の変化を明確にすることが有用である。そこで、1時間接触処理を行った場合での結果を用い、各粘土鉱物試料による抗菌剤の除去速度 r (mg/L/min) を式(4)より算出した。

$$r = \frac{C_0 - C_t}{t} \quad (4)$$

ここで、 t は処理時間 (60 min) を示す。

図6に初期濃度に対する抗菌剤の除去速度を示す。除去速度と初期濃度の関係を次式に示す零次反応式に当てはめた。

$$r = k_0 \cdot C_0 \quad (5)$$

ここで k_0 は速度定数 (min^{-1}) である。表-6に各条件での k_0 値と決定係数 (R^2) を示す。OTC溶液のY-illiteでの処理については6 mg/L以下で、他の条件では全ての濃度範囲で(5)式に高い R^2 値で適合した。抗菌剤ごとに k_0 値を比較すると、Y-illiteでの k_0 値は抗菌剤濃度が6 mg/L以下ではTYL, OTC, CTCの順であったことから、各抗菌剤濃度に対する除去速度はTYL>OTC>CTCだが、抗菌剤濃度が6 mg/L以上では、除去速度はTYL>CTC>OTCであった。一方M-Zeoliteでは全濃度範囲で k_0 値はTYL=OTC>CTCであった。除去速度は、どの抗菌剤においてもイライトよりもゼオライトの方が高い値となっている。

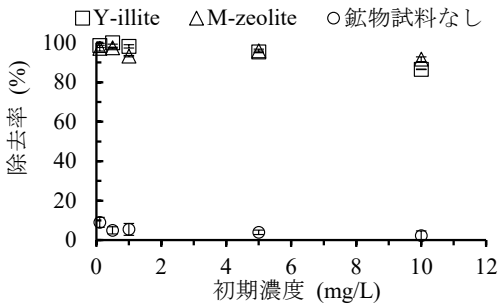


図-1 各粘土鉱物試料による溶液中のTYL除去率 (エラーバーは標準偏差を示す。)

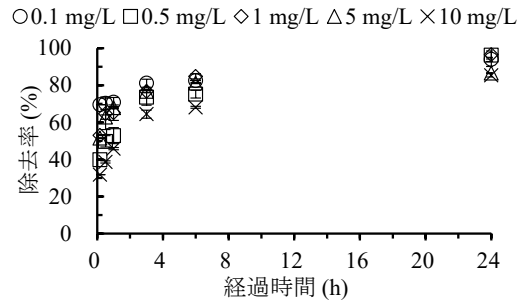


図-2 Y-illiteによる溶液中のOTC除去率 (エラーバーは標準偏差を示す。)

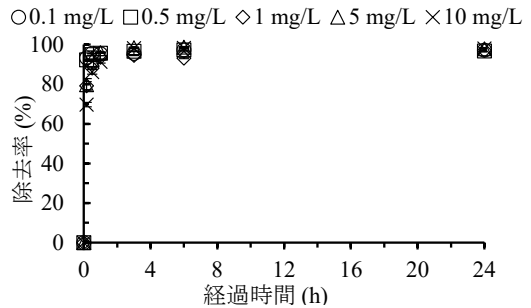


図-3 M-Zeoliteによる溶液中のOTC除去率 (エラーバーは標準偏差を示す。)

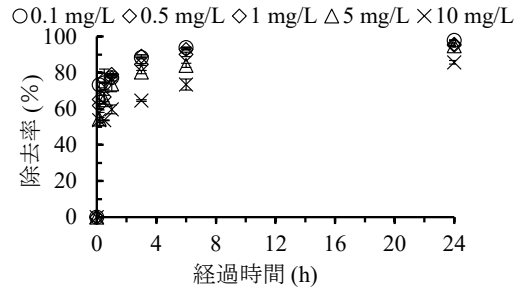


図-4 Y-illiteによる溶液中のCTC除去率 (エラーバーは標準偏差を示す。)

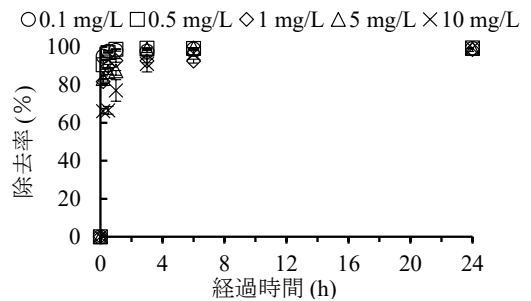


図-5 M-Zeoliteによる溶液中のCTC除去率 (エラーバーは標準偏差を示す。)

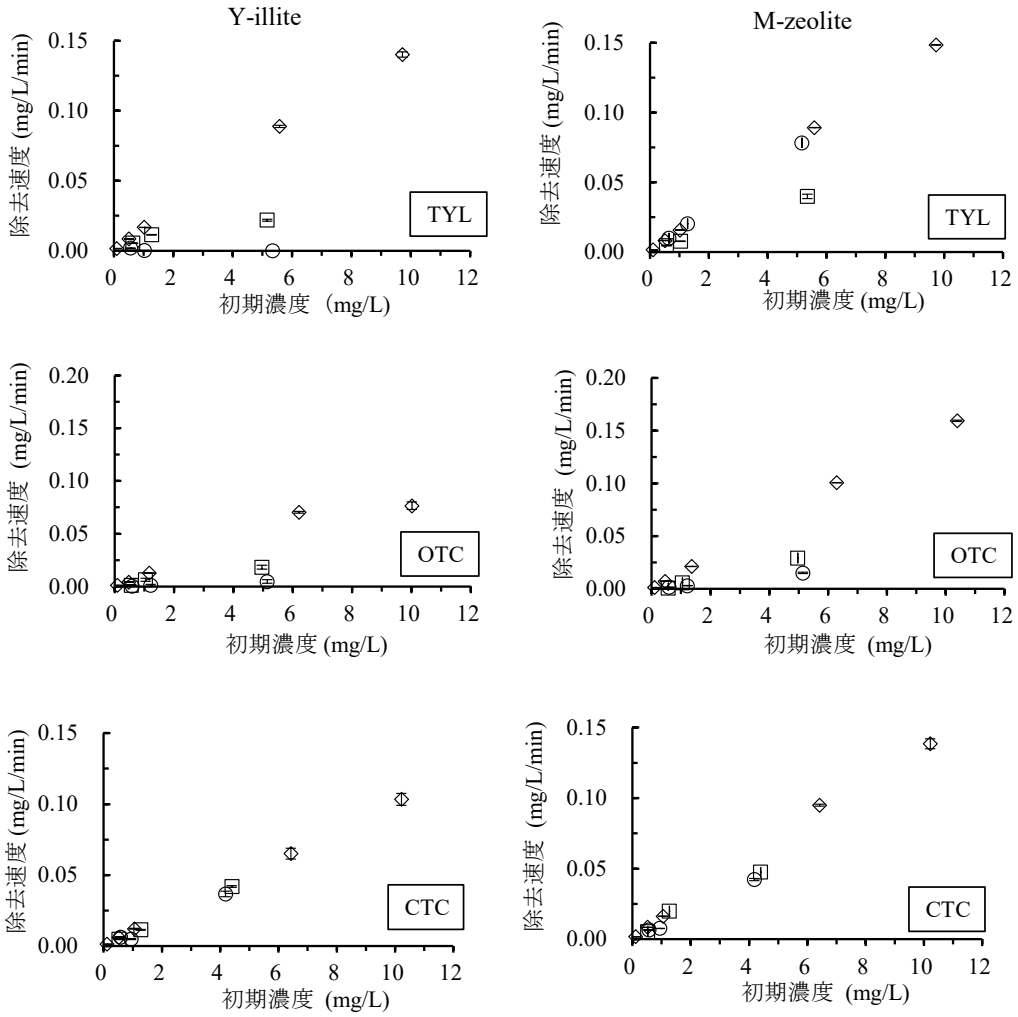


図-6 粘土鉱物による抗菌剤の除去速度（左列：Y-illite, 右列：M-Zeolite）
 （エラーバーは標準偏差を示す。）

◇：溶液，○：養豚廃水流入水，□：養豚廃水放流水

表-6 各条件での k_0 値と R^2

		TYL		OTC		CTC	
		k_0 (min ⁻¹)	R^2	k_0 (min ⁻¹)	R^2	k_0 (min ⁻¹)	R^2
溶液	Y-illite	0.0148	> 0.99	0.0113 ($C_0 < 6$ mg/L)	> 0.99	0.0101	> 0.99
	M-zeolite	0.0155	> 0.99	0.0155	> 0.99	0.0139	> 0.99
流入水	Y-illite	-	-	0.0009	0.99	0.0086	> 0.99
	M-zeolite	0.0043	0.91	0.0029	0.99	0.0100	> 0.99
放流水	Y-illite	0.0071 ($C_0 < 1$ mg/L)	0.95	0.0038	0.98	0.0095	> 0.99
	M-zeolite	0.0150	> 0.99	0.0058	0.99	0.0112	> 0.99

また、全ての抗菌剤についてM-zeoliteの方がY-illiteよりも k_0 値が高かった。一般的に粒径が小さい方が吸着速度が速いが、M-zeoliteはY-illiteより粒径が10倍程度大きいにもかかわらず除去速度が速いことが示された。しかしながら一方で、M-zeoliteのモルデナイト含有量が88%に対してY-illite中のイライト含有量は14.7%であり、両鉱物試料を比較すると質量比ではモルデナイトの方がイライトより6倍多い。したがって、イライト含有量がより高いイライト鉱物入手することができれば、イライトを用いた場合の除去速度の増加が期待できる。

(1)-b) タイロシンの鉱物への吸着確認実験

図-7に鉱物接触後のTYLの存在割合を示す。除去率から吸着率を差し引いた分を消失率とした。両鉱物ともTYLの残存率は0.3%未満と液相からはほとんど除去されており、(1a)の結果より除去率が高かった。吸着率は、Y-illiteでは26%、M-zeoliteでは0.3%であった。イライトと同じ層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトでは、TYLの主要な吸着メカニズムは陽イオン交換反応と疎水性相互作用であることから¹⁵⁾、イライトも同様のメカニズムでの吸着が考えられる。本実験条件では液中のpHが5.55~6.92であり、TYLのほとんどが陽イオンで存在し、わずかに非荷電分子として存在していたと考えられる。CaCl₂を用いて抽出した結果、Y-illiteと接触させた場合は、26%のTYLが陽イオン交換反応により吸着している事が示された。それに対して、メタノールではY-illiteからTYLが殆ど抽出できないことから⁷⁾、疎水性相互作用による吸着は少ないと考えられる。以上のことから、イライトへは一部陽イオン交換反応によるTYLの吸着が生じるが、約73%はイオン交換および疎水性相互作用以外のメカニズムで吸着している、またはTYLが分解した可能性がある。Kamedaらは黄砂に含まれる粘土鉱物との接触により急速にピレンがニトロピレンに変化することを報告しているが¹⁶⁾、イライトは黄砂の主要な二次鉱物であり¹⁷⁾、ピレンの変化はイライトが関与している可能性がある。イライトはその表面に触媒活性を持つことが知られており¹⁸⁾、TYLは加水分解することで別の物質になる¹⁹⁾ことから、鉱物と接触することでTYLが分解することが考えられる。

ゼオライトもイライトと同様に陽イオン交換能を持ち、また疎水性物質も吸着する²⁰⁾ことから、TYLの吸着メカニズムとしてイオン交換反応と疎水性相互作用による吸着が考えられる。一部のTYLが疎水性相互作用および他のメカニズムにより吸着していることが考えられるが、液中でTYLのほとんどが陽イオンで存在しているにもかかわらず、CaCl₂による抽出の結果、ゼオライトへ陽イオン交換反応により吸着していたTYLは0.3%とわず

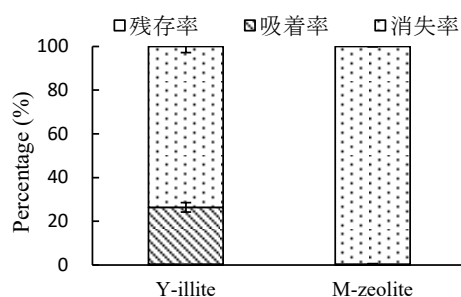


図-7 鉱物接触後のTYLの存在割合
(エラーバーは標準偏差を示す。)

かであった。イライトだけでなく、ゼオライトも固体酸触媒の性質を持つため²¹⁾、ゼオライトと接触することでもTYLが分解することが考えられる。今後は、鉱物による繰り返し除去実験や分解生成物の分析を行うことでTYLの分解性を明らかにする必要がある。

(2) 処理水の安全性評価 (短期毒性試験)

図-8にTYLの場合での相対細胞濃度の経時変化を示す。抗菌剤溶液では、TYL濃度の増加とともに相対細胞濃度の増加速度は減少した。M-Zeolite処理液は、TYLの残留濃度が0.14 mg/Lであり、同程度の濃度 (0.1 mg/L) の抗菌剤溶液と同様の増殖曲線を描いた。一方、Y-illite処理液はTYLの残留濃度が1.24 mg/Lであるが、1 mg/LのTYL溶液よりも顕著に相対細胞濃度が低く、さらに10 mg/LのTYL溶液と同様の増殖曲線を描いた。このことは、M-Zeolite接触により分解したTYL分解生成物が液相中に存在している場合であってもその分解生成物は*R.subcapitata*へ生長阻害を生じさせないのに対し、Y-illiteで処理した場合の分解生成物は*R.subcapitata*に対してTYLと同程度の生態毒性を有することが示唆された。

処理液の藻類への生態毒性を考察するため、生長速度の差が顕著に表れている24時間から72時間の範囲について次式を用いて比生長速度 μ (min⁻¹) を求めた。

$$\mu = \frac{\ln N_{72} - \ln N_{24}}{(72 - 24) \times 60} \quad (4)$$

ここで、 N_{24} と N_{72} とはそれぞれ 24 時間、72 時間の相対細胞濃度 (-) である。図-9に各条件の抗菌剤濃度と μ 値の関係を抗菌剤の種類ごとに示す。各実験条件の μ 値について、統計解析ソフト JMP (SAS 社) を用い、一元配置の分散分析を行った後、Tukey-Kramer の HSD 検定を行った。TYL の場合、M-Zeolite 接触処理液の μ 値は Control や 0.1 mg/L の TYL 溶液と差がない ($p > 0.01$) 一方、Y-illite 接触処理液の μ 値は処理前の初期 TYL 濃度である 10 mg/L と差はなく ($p > 0.01$)、*R.subcapitata* に対する生長

阻害影響は 10 mg/L と同程度であることが示された。TYL は環境中で分解し、タイロシン B (desmycosin) , タイロシン A-Aldol, タイロシン D (relomycin) , dihydrodesmycosin を生成することが報告されている¹⁹⁾。TYL の加水分解により生成する desmycosin は疎水性であり、粒子表面が負に帯電している粘土鉱物には吸着しにくく液相中に存在する可能性が考えられる。加えて、desmycosin は急性水生毒性に関する情報はないものの、慢性水生毒性を有する²⁰⁾。以上のことから、イライトによりタイロシンは分解するが、その分解生成物が液相に存在し、藻類への生長阻害を引き起こす可能性が考えられる。一方、ゼオライトはフェノールのような疎水性物質も吸着することが知られており²⁰⁾、分解されたとしても分解生成物を吸着するため、処理液では藻類の生長阻害が見られないと考えられる。

OTC と CTC では、M-Zeolite 処理でも Y-illite 処理でもその処理液の μ 値は処理液に残留した抗菌剤濃度と同程度の濃度の抗菌剤溶液で得られた μ 値と差はないことから、OTC と CTC は分解ではなく吸着により液相から除去されていることを示唆している。これは、テトラサイクリンがイライトの外表面へ吸着するという Chang ら²⁰⁾の報告と一致している。

(3) 養豚廃水中抗菌剤の除去処理試験

図-6に抗菌剤濃度による養豚廃水中抗菌剤の除去速度の変化を示し、表-6に各鉱物および抗菌剤での k_0 値と R^2 を示す。ほとんどの条件で(5)式に高い決定係数で適合した。TYLをY-illiteで処理した場合については、流入水ではほとんどTYLが除去できなかったことから(5)式に適合せず、また放流水では1 mg/L以下のみ適合した。Y-illiteでの放流水中TYLの k_0 値はM-Zeoliteの方が高かった。

鉱物試料毎に k_0 値を比較すると、全体的にM-Zeoliteの方がY-illiteよりも k_0 値が高く、各抗菌剤濃度に対してM-Zeoliteの方が速い除去速度を示した。また、溶液、流入水および放流水で比較すると、TYLのY-illite処理以外の条件では k_0 値は溶液>放流水>流入水の順であり、特にTYLのM-Zeoliteでの処理とOTCの両鉱物での処理では、流入水において k_0 値が著しく低下した。各溶液のDOCは溶液<放流水<流入水の順である(表-5)ことから、溶存有機物が粘土鉱物表面に吸着する¹⁹⁾ことで抗菌剤との接触を阻害し、除去速度を低減したと考えられる。一方でOTCでは、流入水に加えて放流水であっても溶液の場合よりも除去速度は低くなった。CTCとOTCは同じテトラサイクリン系の抗菌剤であるが、鉱物との接触による挙動が異なり、CTCの方が除去しやすいことが示された。Yuらはアルミベースの金属有機構造体-グラファイト酸化物への最大吸着量はCTCの方がOTCより高

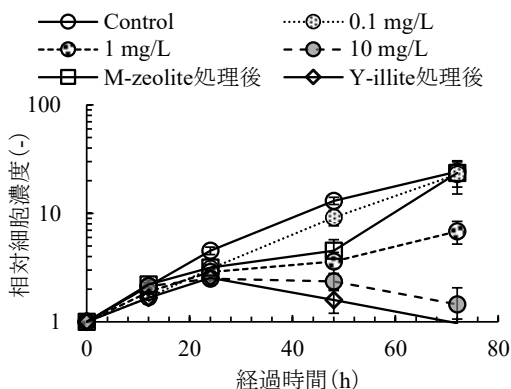


図-8 相対細胞濃度の経時変化 (TYL)
(エラーバーは標準偏差を示す。)

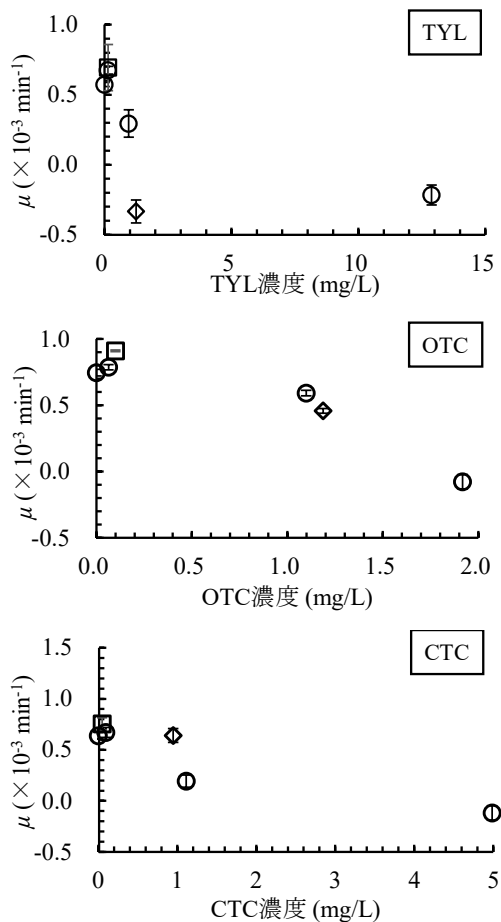


図-9 抗菌剤濃度と μ の関係 (○: 抗菌剤溶液,
□: M-Zeolite 処理液, ◇: Y-illite 処理液)
(エラーバーは標準偏差を示す。)

いことを示している²⁴⁾。溶液中では OTC の方が k_0 値が高かったが、夾雑物が多い廃水中では CTC の方が OTC より比較的吸着されやすい構造を持っていると考えられる。

以上の結果から、養豚廃水中の抗菌剤の除去については M-Zeolite の方が Y-illite よりも除去速度が速く、また人工湿地の処理を実施している農場の場合、ゼオライトによる処理を人工湿地の後段処理として実施することで本処理での抗菌剤除去が期待できる。

4. 結論

本研究では、2種類の粘土鉱物試料を用いて溶液中及び養豚廃水中に添加した3種類の抗菌剤の除去処理試験を行った。さらに処理水の安全性について、藻類を用いた短期毒性試験により評価した。

溶液中の抗菌剤除去処理試験の結果、Y-illite よりも M-Zeolite を使用する方が除去速度が速いことが明らかになった。また、TYL の粘土鉱物への吸着は少ないことに加え、Y-illite で TYL 溶液を処理した液は、藻類に対して処理前の TYL 溶液と同程度の生長阻害が見られた。これらの結果を踏まえると、粘土鉱物による TYL の除去は吸着だけではなく分解も生じている可能性がある。一方、OTC 及び CTC の処理液は残留抗菌剤濃度に対応した生長阻害が見られたことに加え、既存の研究からも示されているように粘土鉱物による OTC 及び CTC の除去メカニズムは吸着であることが示された。

さらに、養豚廃水中抗菌剤除去処理試験の結果、Y-illite よりも M-Zeolite を使用した方が除去速度が速い結果となった。廃水処理に使用する際には粉体よりも粒状の方が利用しやすい。イライトは粉体での流通が一般的であるのに対し、モルデナイトは様々な粒径で流通していることから、実際の廃水中の抗菌剤処理においてはモルデナイトの方が採用しやすいと考えられる。OTC と CTC は同じテトラサイクリン系抗菌剤であるが、CTC の方が除去速度が速いことが示された。また、流入水中よりも放流水中の抗菌剤の方が除去されやすいため、人工湿地で廃水処理を実施している場合は、人工湿地の後段にゼオライトでの接触処理工程を設置することで高い抗菌剤除去効果が期待できる。実際に人工湿地の後段に本処理設備を設置する場合には、除去効果の持続性や除去処理におけるメンテナンス方法について検討していく必要がある。

謝辞：岩手県立大学の辻盛生教授に養豚廃水試料を提供して頂きました。心より感謝申し上げます。また、本研究の一部は公益財団法人日立財団 倉田奨励金 (1442) お

よび岩手大学ソフトパス理工学センターの補助金で実施されました。

参考文献

- 1) 農林水産省 動物医薬品検査所, (別冊 各種抗生物質・合成抗菌剤・駆虫剤・抗原虫剤の販売高と販売量) https://www.maff.go.jp/nval/iyakutou/hanbaidaka/pdf/R1_hanbaidaka.pdf, 2021年5月13日.
- 2) Ishikawa N. K., Maeda T., Soma M., Yoshida N, Sasamoto M., Hgashiyama Y., Touno E. and Ito A.: Tylosin degradation during manure composting and the effect of the degradation byproducts on the growth of green algae, *Science of The Total Environment*, Vol.718, 137295, pp. 1-6, 2020.
- 3) 相馬美咲, 石川奈緒, 吉田直登, 成田翔, 笹本誠, 嶋野英子, 東山由美, 伊藤歩, 海田輝之: めん羊に投与したスルファモノメトキシンの排せつ物への排出量の算出, 環境科学会誌 32 (3) : 83-90 (2019) .
- 4) 令和3年2月22日公表農林水産省生産局畜産部畜産振興課: 家畜排せつ物処理状況等調査結果.
- 5) 遠藤美砂子, 畠山敬, 中村朋之, 川向和雄: 畜舎汚水中の抗菌剤の分析, 宮城県保健環境センター年報 第27号 2009.
- 6) 小森行也, 鈴木穰: 河川流域における医薬品の存在態調査, 学会誌「EICA」第17巻, 第4号, (2013) .
- 7) 小野寺弘展, 石関拓実, 石川奈緒, 伊藤歩, 海田輝之: 土壌中でのタイロシンの動態とその影響因子, 土壌学会論文集G (環境), Vol.75, No.1, pp.34-41, 2019.
- 8) Lei, h., Shi, Y., Guan, P., Fang, X., Catalysis of aluminosilicate clay minerals to the formation of the transitional zone gas, *Science in China (Series D)*, Vol.40, No.2, pp. 130-136, 1997.
- 9) 佐藤努: 粘土の特性と利用, 粘土科学, Vol.41, No.1, pp.26-33, 2001.
- 10) Song, Y., Sackey, E. A., Wang, H., Wang, H. : Adsorption of oxytetracycline on kaolinite, *PLoS ONE*, Vol.14, No.11, e0225335, 2019.
- 11) Tameta, Y., Tamura, R., Kimura, M., Sasamoto, M., Ishikawa, N. K. and Ito A. : Effect of dissolved soil organic matter on cesium adsorption by zeolite and illite, *J. Environ. Manage.*, No.289, 112477, pp.1-5, 2021.
- 12) Guo, X., Yang, C., Wu, Y., Dang, Z. : The influences of pH and ionic strength on the sorption of tylosin on goethite, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.21, pp.2572-2580, 2014.
- 13) Rigol, A., Vidal, M. Rauret, G. T. : Effect of the ionic status and drying on radiocesium adsorption and desorption in organic soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp.3788-3794, 1999
- 14) 日本環境毒性学会, 生態影響試験ハンドブック-化学物質の生体リスク評価- 日本環境毒性学会編, 朝倉書店, 2003.
- 15) Zhang, Q., Yang, C., Huang, W., Dang, Z., Shu, X. : Sorption on tylosin on clay minerals, *Chemosphere*, Vol.93, pp.2180-2186, 2013.
- 16) Kameda, T., Azumi, E., Fukusima, A., Tang, N., Matsuki, A., Kamiyama,

- Y., Toriba, A. and Hayakawa, K. : Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitoropolycyclic aromatic compound, *Sci. Rec.*, Vol.165, pp.25-30, 2011.
- 17) 石坂隆, 小野晃, 角脇怜 : 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発源地, *気象*, Vol. 28, pp.651-665, 1981.
- 18) Johns, W. D., Mckallip, T. E. : Butial diagenesis and specific catalytic activity of illite-smectite clays from Vienna basin, Austria, *AAPG Bulletin*, Vol. 73, pp.472-482, 1989.
- 19) Wegst-Uhrich, S. R., Navarro, D. A., Zimmernan, L., Aga, D. S. : Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides, *Chemistry Central Journal*, Vol.8, No.5, 1-12, 2014.
- 20) Yousef, R. I., El-Eswed, B. and Al-Muhtaseb : Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chemical Engineering Journal*, Vol.171, No.3, pp.1143-1149, 2011.
- 21) 下山晃 : 有機汚染物質の粘土科学-特に吸着作用について-, *粘土科学*, Vol.18, No.4, pp.121-135, 1978.
- 22) European chemicals agency : Information on chemicals, desmycosin, <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/172084>, 2021年5月14日.
- 23) Chang, P. H., Li, Z., Jean, J. S., Jiang, W. T., Wang, C. J. and Lin, K. H. : Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science*, Vol.67-68, pp.158-163, 2012.
- 24) Yu, L. L., Luo, Z. F., Zhang, Y. Y., Wu, S. C., Yang, C. and Cheng, J. H. : Contrastive removal of oxytetracycline and chlortetracycline from aqueous solution on Al-MOF/GO granules, *Environ. Sci. Pollu. Res.*, Vol.26, pp.3685-3696, 2019.

(Received May 21, 2021)

(Accepted Sep 24, 2021)

Removal characteristics of antibiotics in livestock wastewater by contact treatment with clay minerals

Taisei Kobayashi, Sogo Okumura, Harutaka Saito, Nao Ishikawa, Makoto Sasamoto, and Ayumi Ito

Certain antibiotics administered to livestock are released in their excrement. Therefore, antibiotics may combine with livestock wastewater and enter the surrounding water environment, affecting the aquatic ecosystem. In this study, we investigated antibiotics removal from aqueous solution and swine wastewater via contact with clay minerals (zeolite, illite). Furthermore, the safety of the treated water was investigated by a short-term toxicity test using a green alga *R. subcapitata*. It was observed that zeolite had a higher antibiotics removal rate than illite. Additionally, it was suggested that the removal of tylosin may involve degradation and adsorption. Furthermore, the experimental results of antibiotic removal from swine wastewater indicated that antibiotics can be efficiently eliminated by incorporating the contact treatment using zeolite, after its treatment in constructed wetlands.