

平成21年 5月 28日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007-2008
 課題番号：19780238
 研究課題名 (和文) 畜産廃水浄化のための機能性アノードを用いた電気化学プロセスの構築
 研究課題名 (英文) Development of electrochemical process with functional electrode for purification of livestock wastewater
 研究代表者
 井原 一高 (IHARA IKKO)
 神戸大学・大学院農学研究科・助教
 研究者番号：50396256

研究成果の概要：

畜産施設からの排水処理のために、小規模分散型処理が可能な電気化学的手法による水質浄化法の検討を行った。特に、排出量の多いとされる搾乳施設 (ミルクパーラ) 排水を想定し、パーラ排水だけではなく、混入の可能性がある廃棄乳および動物用抗菌剤といった生物難分解成分に対し、金属酸化アノードを用いた電解酸化法の適用可能性について検討した。廃棄乳に含有する乳脂肪、ラクトース、カゼインの各成分に対して、陽極材料 (Ti/PbO₂, DSA) および支持電解質の影響を調べた。ラクトースは全般に分解性が良好であったのに対し、カゼインの分解速度はいずれの電解条件においてもやや低い傾向にあった。糞尿や洗浄剤を含むパーラ排水と比較すると、電気化学的手法は特に廃棄乳の分解に優れていることから、実際の酪農施設においては両者を混合することなく分別回収し、電解酸化処理を行うことが望ましいことが示唆された。動物用抗菌剤については、国内において販売量が多いテトラサイクリン系抗生物質および酪農において頻繁に使用されているセフェム系抗生物質の分解特性について検討した。いずれの抗生物質も電解酸化処理による分解性は良好であった。電気化学反応による抗生物質の分解処理においては、クロマトグラフィによる対象物質の定量分析に加えて、何らかのバイオアッセイを併用し抗菌性の抑止と無害化について評価する必要があると考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：生物資源プロセス工学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：(1) 畜産廃水 (2) 電解酸化 (3) 廃水処理 (4) 廃棄乳 (5) 動物用抗菌剤

1. 研究開始当初の背景

昨今、農畜産地域における水環境の悪化が指摘されている。その一因として畜産業から

排出される廃棄物が指摘されている。畜産廃水に対して、都市部のように下水道によって集水し、下水処理場のような終末処理施設で

集中的に処理を行う方法は現実的ではない。すなわち、下水道が整備されていない農畜産業地域においては、汚染源に小規模分散型処理システムを配置することが合理的な方法であると考えられる。農畜産業地域で展開可能な分散型水処理システムに対して特に求められる点は、ランニングコストといった経済的なハードルだけではなく、季節による負荷変動に対応できること、維持管理に特段のノウハウを必要としないこと、そして生物難分解性物質に対して十分な処理性能が得られることなど技術的要求も高い。

2. 研究の目的

本研究では、畜産廃水浄化のための小規模分散型処理法として、促進酸化法の一つである電気化学的手法による浄化プロセスの確立を目的とした。有機汚濁成分を効率的に分解するために金属酸化物を塗布した機能性アノードを使用し、畜産廃水の中でも排出量が多いミルクパラー排水を対象水とした。特に生物学的処理が困難とされる、廃棄乳と動物用抗菌剤の分解特性について検討を行った。

3. 研究の方法

実験対象として、北海道十勝支庁管内にあるミルクパラーから採取した廃水を用いた。支持電解質として、廃水サンプル 300 mL に NaCl もしくは Na_2SO_4 を 1.0 g 添加した。電解酸化実験におけるアノード材料として DSA (Dimensionally stable anode)、Ti/IrO₂ として Ti/PbO₂、カソードは Ti を使用した。また、電流は 1.5 A の定電流で行った。

4. 研究成果

1) 電解酸化法によるパラー排水の分解

オゾン、過酸化水素、紫外線やそれらの組み合わせによって酸化力を得る促進酸化法は、従来の生物処理では困難とされる有機物の酸化分解が実現できる方法として注目されている。それらの中で、電解酸化法は有機物の CO₂ への分解のみならず、アンモニア性窒素から N₂ への分解も期待できる手法である。電解酸化法は電極表面付近で反応が進行する直接酸化 (direct oxidation) と、電極間におけるバルク中での反応である間接酸化 (indirect oxidation) の 2 つに大別できる。直接酸化反応における酸化剤は主として OH ラジカルであると考えられ、有機化合物の CO₂ への分解が可能である。廃水中に塩化物イオンが含まれる場合、間接酸化反応では電気化学的に生成された次亜塩素酸が酸化剤として働く。次亜塩素酸は有機化合物の分解だけではなく、アンモニア性窒素 (NH₄-N) の分解も可能にする。

Fig. 1 は電解酸化法によるパラー排水の有

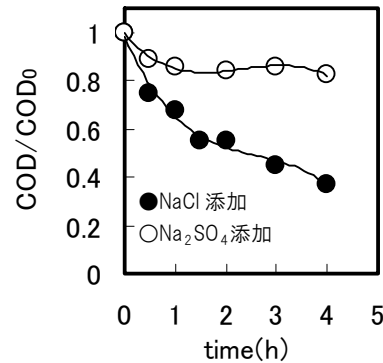


Fig.1 電解酸化法によるパラー排水の分解処理

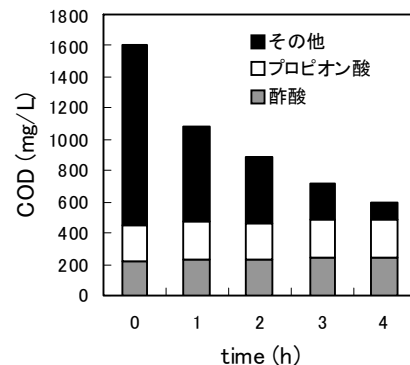


Fig.2 電解酸化法によるパラー排水含有成分の分解特性 (NaCl 添加)

機成分の分解特性を示したものである。COD の初期値は約 1500 (mg/L) であった。4 時間の電解酸化処理で NaCl 添加では 63%、 Na_2SO_4 添加では 17% の COD が低減された。すなわちパラー廃水については電解生成された次亜塩素酸の効果が大きいことが明らかになった。

Fig. 2 はパラー廃水に NaCl を添加して実験を行った場合における、含有成分の経時変化を示したものである。有機成分である COD が減少している一方で、酢酸やプロピオン酸といった有機酸は増加している。これは分子量の大きな有機酸が酢酸等まで分解され、蓄積していることが原因と考えられる。

2) 電解酸化法による廃棄乳の分解

近年、酪農において乳牛の疾病や、消費量の減少による余剰牛乳の増加に伴い大量の生乳が廃棄される場合がある。この廃棄乳は高濃度の有機物を含有することから水質汚濁の要因となりやすい。実験では、ミルクパラー排水に廃棄乳が混入することを想定し、希釈した廃棄乳を用いた。

Fig. 3 は、DSA を用いた電解酸化処理における生乳 (100 倍希釈) の COD 濃度変化を示す。初期 COD は約 1800 mg/L であった。DSA を陽極に用いた場合、支持電解質が NaCl のときは電解生成された次亜塩素酸により間接酸化が、 Na_2SO_4 のときは電極近傍での直接酸化が支配

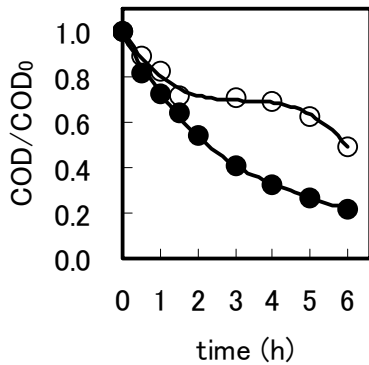


Fig.3 電解酸化法による生乳の分解
○DSA, Na₂SO₄添加; ●DSA, NaCl添加

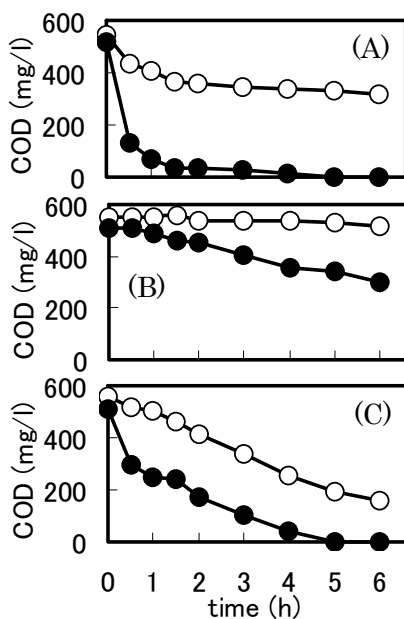


Fig.4 電解酸化法によるラクトースの分解
(A) DSA, NaCl添加, (B) DSA, Na₂SO₄添加,
(C) Ti/PbO₂, Na₂SO₄添加
○total COD; ●lactose COD

的になると考えられる。電解酸化法による生乳の分解においては、DSAの表面近傍で酸化分解が進行し、次亜塩素酸の働きにより分解速度が向上することが判明した。Fig. 4 は、電解酸化処理におけるラクトースのCOD濃度変化を示す。初期CODは約 550 mg/Lであった。図中の全CODは実験で測定したCODの値、ラクトースCODは測定したラクトース濃度をCODに換算した値をそれぞれ示している。直接酸化反応には、電極材料の種類に起因した2種の反応機構が報告されている。活性電極であるDSAを用いた場合、電極上で酸化剤の蓄積が抑制される。一方、不活性電極であるTi/PbO₂を用いた場合、電極表面上に物理吸着した酸化剤により有機物がCO₂やO₂まで完全

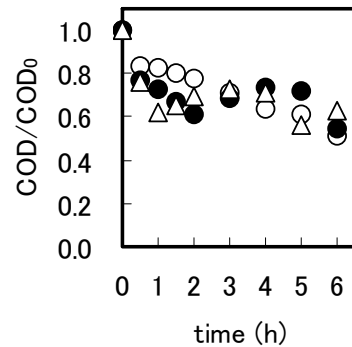


Fig.5 電解酸化法によるカゼインの分解
○ DSA, Na₂SO₄添加; ●DSA, NaCl添加
△ Ti/PbO₂, Na₂SO₄添加

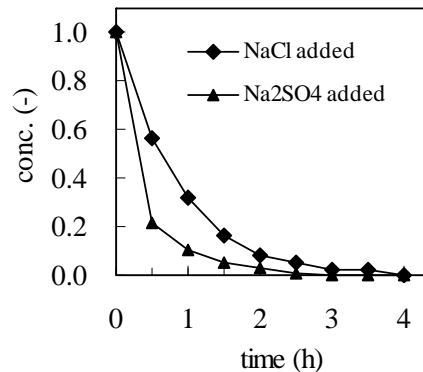


Fig.6 電解酸化法による動物用抗菌剤オキシテトラサイクリンの分解
(初期濃度 100mg/L)

酸化される。

全ての実験条件において、ラクトース濃度は減少傾向にあり、特にNaClを添加した場合やTi/PbO₂電極を用いた場合で高い分解能力が確認できた。一方、全CODは実験条件による差が顕著であり、Ti/PbO₂電極による酸化が効果的であることがわかった。また、全CODとラクトースCODとの差の値は中間生成物に由来するものと考えられる。Fig. 4(C)において、全CODがラクトースCODとともに減少しているが、これはTi/PbO₂電極表面に物理吸着した酸化剤により中間生成物が効率的に酸化されていることが推察された。一方、Fig. 4(B)においてDSAを用いた場合では有機物の完全酸化が抑えられるために、中間生成物は蓄積され、全CODはほとんど減少しなかった。このことより、電極材料に伴う反応機構の差異がラクトースの分解能力に影響を及ぼしていることが判明した。

Fig. 5 は、電解酸化処理におけるカゼインのCOD濃度変化を示す。ラクトースと比較すると、陽極材料による反応機構の差異が分解特性へ及ぼす影響は小さいと考えられる。また支持電解質による影響も観察できなかった。生乳は支持電解質に伴い分解特性が変化したことから、この生乳の分解特性の差異は

カゼインではなく、主としてラクトースの分解特性の差異に由来していることが示された。今後は電気化学的に難分解の性質を示したカゼインの処理能力を向上させることが、電解酸化法による廃棄乳処理の高効率化につながると考えられる。

3) 電解酸化法による動物用抗菌剤の分解

わが国において動物用抗菌剤として使用頻度が高いのは、販売量からテトラサイクリン系抗菌剤であると推定される。そこで、代表的な抗菌剤であるオキシテトラサイクリンの物理化学的な処理として、電気化学反応による分解を試みた。

Fig. 6 はオキシテトラサイクリン水溶液 (100mg/L) に対し、Ti/IrO₂ を陽極とした電解酸化法を適用したものである。支持電解質として、NaCl もしくは Na₂SO₄ を加えているが、いずれの場合でも分解特性は良好であった。データは示さないがテトラサイクリン系および一部のセフェム系抗生物質に対して、電解酸化法は優れた分解特性を示した。しかし、動物用抗菌剤の無害化に関しては、当該物質の濃度の定量だけでは不十分であり、バイオアッセイ等を併用した総合的な評価が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

①井原一高、豊田浄彦、宮田真梨子、梅津一孝、電気化学反応による動物用医薬品テトラサイクリン系抗生物質の分解、農業機械学会関西支部報, 104, p. 50, 2008, 査読無

② I Ihara, K. Toyoda, G. Yoshida, T. Watanabe K. Umetsu, Electrochemical Purification of Agri-Food Wastewater from Milking Parlour, Proceedings of the 3rd CIGR Section VI International Symposium on FOOD AND AGRICULTURAL PRODUCTS: PROCESSING AND INNOVATIONS, on CD-ROM, 2007, 査読無

③豊田浄彦、井原一高、吉田弦、梅津一孝、電解酸化法によるミルクパーラ廃水の浄化 - 廃棄乳を含む有機成分の分解特性 -、農業機械学会関西支部報, 102, p. 25, 2007, 査読無

〔学会発表〕 (計 5 件)

①前中佐絵美、井原一高、豊田浄彦、梅津一孝、金属酸化物アノードを用いた電気化学プロセスによるセフェム系抗生物質の分解処理農業機械学会関西支部第 121 回例会, 2009 年 3 月 10 日京都大学

②宮田真梨子、井原一高、豊田浄彦、梅津一孝、電解酸化法によるテトラサイクリン系抗生物質の分解処理、2008 年度農業施設学会大会講演要旨, pp17-18 (2008. 8. 21~23) 筑波大学

③吉田弦、井原一高、豊田浄彦、梅津一孝、電解酸化法による廃棄乳の分解における陽極材料の影響, 2008 年度農業施設学会大会, 2008 年 8 月 21 日, 筑波大学

④吉田弦、井原一高、豊田浄彦、梅津一孝、廃棄乳処理のための電解酸化法による高濃度有機成分の分解特性、第 42 回日本水環境学会年会講演集, p295 (2008. 3. 19~21) 名古屋

⑤吉田弦、井原一高、豊田浄彦、梅津一孝、電解酸化法によるミルクパーラ廃水と牛乳の分解特性、農業環境工学関連学会 2007 年合同大会, E44 2007 年 9 月 11 日~14 日 東京農工大学

〔図書〕 (計 1 件)

井原一高、梅津一孝、メタン発酵消化液の電解酸化処理、バイオガスの最新技術、pp. 179-185, シーエムシー出版、(2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 一高 (IHARA IKKO)
神戸大学・大学院農学研究科・助教
研究者番号: 50396256

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし