

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580369

研究課題名(和文) 磁性ナノビーズを用いた畜産施設排水に残留する抗生物質の磁気分離

研究課題名(英文) Magnetic separation of residual antibiotics in livestock wastewater using magnetic nanobeads

研究代表者

井原 一高 (IHARA, Ikko)

神戸大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50396256

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：畜産廃水からの抗生物質の選択的な分離のために、本研究は電気化学反応と磁性ビーズを用いた磁気シーディング法の確立と、畜産施設等で設置可能な永久磁石磁気分離装置の開発を目的とした。鉄電極を用いた電気化学凝集反応と界面活性剤でコーティングした磁性ビーズを添加する電気化学磁気シーディングによって、廃水中の抗生物質を連続的に分離できることを示した。ネオジム磁石による磁気分離装置を用いて、実用的な流量で磁性粒子を分離できることを立証した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to ensure a magnetic seeding process by electrochemical reaction and addition of magnetic beads, and to develop a small magnetic separator using permanent magnets for installation available on livestock facilities. Veterinary antibiotics were removed continuously from wastewaters by the magnetic seeding with electrocoagulation using an iron anode and addition of magnetic beads coated by surfactant. The result showed that magnetic particles were removed at practical flow rates by the magnetic separator using neodymium magnets.

研究分野：生物資源プロセス工学

キーワード：畜産廃水 抗生物質 磁気分離 磁気シーディング

1. 研究開始当初の背景

抗生物質は人間だけではなく動物に対しても用いられる。畜産において、抗生物質は家畜の疾病治療および成長促進を目的として使用されている。日本における抗生物質（合成抗菌薬を含む）の使用量は家畜に対する動物用医薬品および飼料添加物として約1,300 t (2001年)、と報告されている。

近年、日本において、河川水から医薬品成分の検出に関する報告が相次いでいる。注目すべきは、畜産施設周辺の河川水から抗生物質が検出されていることである。家畜に投与された抗生物質は体内で一部が代謝分解されるものの、大部分は糞尿や畜産物を經由して体外に排出される。下水道接続もしくは完全な浄化施設を備えた畜産施設は少なく、畜産廃棄物の不適切な処理が抗生物質の環境拡散の一因と考えられる。ヒトに投与された場合、代謝分解されなかった抗生物質は家畜同様に排泄物に残留すると考えられるが、これらは下水道等に排出されることが一般的であり、環境へ直接排出される可能性は低い。投与済み抗生物質の環境拡散防止においては、ヒトと家畜では状況が大きく異なることから、特に畜産施設からの排出量を削減することが急務である。

抗生物質の使用は薬剤耐性菌関連リスクを増大させることが知られている。薬剤耐性菌の存在はヒトや家畜の疾病治療を困難にする。抗生物質が耐性遺伝子伝達に影響を与える現象は、家畜体内に限らず都市下水等においても報告され、耐性菌リスク低減のためには、抗生物質の排出削減が必要である。

2. 研究の目的

廃水中に残留する抗生物質の処理技術として様々な方法が検討されているが、生物学的手法は抗生物質の影響を受け易いことから、物理化学的手法が有利である。磁気分離法は、磁気シーディング法（磁性付与法）の応用により、対象物質を選択的に除去できる利点を持つ。抗生物質除去に磁気分離法を適用する場合、抗生物質の磁化率は小さいことから、何らかの磁性シーディング法が求められる。本研究では、畜産廃水からの抗生物質の選択的な分離を実現するため、電気化学反応と磁性ビーズを用いた磁気シーディング法の確立と、畜産施設等で設置可能な永久磁石磁気分離装置の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電気化学反応と磁性ビーズを用いた磁気シーディング法の確立

抗生物質に磁性を付与するために、鉄電極を用いた電気化学反応と磁性ビーズの添加を組み合わせた磁気シーディング法を検討した。合成廃水もしくは搾乳施設廃水を対象とし、鉄電極を用いた電気化学凝集処理を行った後に、磁性ビーズを添加させた。磁性ビーズとして、分散性と経済性を考慮し、界面活性剤でコーティングした磁気ビーズを用

いた。

(2) 畜産施設等で設置可能な永久磁石磁気分離装置の開発

磁気シーディングされた抗生物質を子畜産廃水から分離するために、ネオジム永久磁石を用いた分離装置を試作した。現場での設置を想定し、装置は可搬性を重視して設計した。磁場空間の中心磁場は0.6 Tとし、磁気フィルタを充填するためのカートリッジを配置した。永久磁石は、超電導マグネットや電磁石とは異なり磁場印加の制御ができないため、ネオジム磁石をカートリッジから移動させる機構を付加し、磁場を解除できるようにした。永久磁石の磁場強度は制約があるため、磁場空間内に磁場勾配の拡大を目的として磁気フィルタを設置し、フィルタ材料の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 電気化学反応と磁性ビーズを用いた磁気シーディング法の確立

電気化学凝集による合成廃水に含有する抗生物質の除去を試みた。溶液当りの投入電流量が96 C/Lの場合、セファゾリン(CEZ)の除去率は5%未満に対し、テトラサイクリン系抗生物質の除去率はいずれも70%以上に達した。テトラサイクリン系構成物質の高い除去率の理由として、金属イオンと難溶性のキレート形成する性質を持つことが挙げられる。CEZにはそのような性質は知られていないことから、金属イオンとのキレート形成の性質は除去率に大きく影響したと考えられる。

搾乳施設排水に添加したオキシテトラサイクリン(OTC)の電気化学凝集分離を試みた。搾乳施設排水において70%以上の除去率を得るには、合成廃水と比較すると、より多くの投入電流量すなわち多量の鉄イオンを必要とした。その理由として、共存物質の影響を強く受けたことが考えられる。搾乳施設排水の成分分析を行ったところ、各種の有機酸が検出され、中でも乳酸が除去率に与える影響が大きかったことが明らかになった。また、抗生物質除去率に影響を与える因子として溶液pHが挙げられる。特に電気化学凝集によってpHが上昇する。投入電流量による除去率の変化は、溶出鉄イオン量だけではなく、電気化学反応による溶液pH変化の影響も大きいと考えられる。これらの知見は、電気化学凝集法が、精密な反応制御が可能であり、金属イオンとキレート結合が可能な物質の選択的な処理に適していることを示すものである。

電気化学凝集によって懸濁された抗生物質を永久磁石によって牽引するためには、強磁性物質（磁性ビーズ）の添加が必要である。磁性ビーズに求められる要件として、溶液における分散性と、環境修復技術としての制約から経済性の2点が挙げられる。市販のマグネタイト試薬では分散性が不足していたた

め、塩化鉄を用いてマグネタイトを合成し、界面活性剤でコーティングさせた磁性ビーズを、抗生物質の連続磁気分離試験に供試した。磁性ビーズのコーティング材料として多糖類が使用されているが、経済的な観点から界面活性剤を使用することとした。界面活性剤でコーティングした磁性ビーズは、市販マグネタイトや合成マグネタイトと比べて高い分散性を示した。また、連続磁気分離における OTC の除去率は、磁場の印加によって除去率が向上することが示唆された。また、市販マグネタイト試薬と比較すると磁性ビーズを添加した場合に除去率は高くなった。分散性の優れた磁性ビーズの使用は OTC の除去率向上に寄与したと考えられる。

(2) 畜産施設等で設置可能な永久磁石磁気分離装置の開発

磁気分離装置の性能は、強磁性物質である四酸化三鉄（マグネタイト）粒子溶液を用いて連続分離試験を実施し、鉄成分の除去率で評価を行った。磁気フィルタ材料として、磁気フィルタとして、SUS440C ステンレス球(φ2.38, 5.55), SUS304 ステンレス球(φ2.38), シームレスメッシュ(SUS430, φ0.01), ステンレス網(SUS329J1, SUS304, SUS430 の合金, φ0.1)を用いた。15 ml/s の流量で実施した磁気分離試験において、SUS440C ステンレス球が最も高い除去率を示した。一方、SUS304 ステンレス球を用いた場合の除去率は低く、フィルタ材料の磁気特性によって、磁性粒子の除去率が影響することが明らかになった。すなわち、SUS440C ステンレス球を磁場空間に配置することによって、磁場勾配が拡大され、磁性粒子に作用する磁気力が増大されたと考えられる。また、磁性粒子の濃度を 500 mg/L に増加させても除去率は殆ど減少せず、SUS440C ステンレス球は高い捕捉能力を持っていることが示された。シームレスメッシュやステンレス網と比較すると、ステンレス球は捕捉された磁性粒子の剥離が容易で、繰り返し利用にも有利であった。粒子径が数 mm のステンレス球は磁性粒子分離用磁気フィルタとして適していると考えられる。

得られた結果は、適切な磁気フィルタを配置することによって、実用的な流量での磁性粒子の永久磁石磁気分離が実現することを示すものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. 井原一高, 豊田浄彦, 梅津一孝, 畜産廃水浄化のための抗生物質の磁気分離, 化学工業, 査読無, 64(3), 2013, 20-24.
2. 野田和孝, 井原一高, 豊田浄彦, 白江達也, 梅津一孝, 畜産廃水浄化のための動物用抗菌剤の磁気分離 - 磁性ビーズの検討 -, 農業機械学会関西支部報, 査読無, 114, 2013, 73.

3. N. Takeda, I. Ihara, K. Toyoda, K. Umetsu, Electrocoagulation of tetracycline antibiotic for dairy wastewater treatment, Proceedings of the 5th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 査読無, 2013, (6 Pages).

4. 高取恵里, 井原一高, 豊田浄彦, 梅津一孝, 動物用抗菌剤の電気化学磁気シーディングにおける溶液 pH の影響, 農業食料工学会関西支部報, 査読無, 2015, 118.

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 井原一高, 豊田浄彦, 梅津一孝, 環境リスク低減のための抗生物質の磁気分離, 日本磁気学会第 184 回研究会 2012.5.2, 中央大学(東京都)
2. 竹田雄亮, 井原一高, 豊田浄彦, 梅津一孝, 電気化学磁気シーディングによる磁性ビーズを用いたオキシテトラサイクリンの分離処理, 農業環境工学関連学会 2012 年合同大会, 2012.9.12, 宇都宮大学(栃木県)
3. 白江達也, 井原一高, 豊田浄彦, 酒井保蔵, 梅津一孝, テトラサイクリン系抗生物質の除去を目的とした永久磁石による高勾配磁気分離装置の開発, 第 7 回日本磁気科学会年会, 2012.11.21, 京都大学(京都府)
4. Ihara I., Shirae T., Toyoda K., Sakai Y., Umetsu K., Magnetic separation of tetracycline antibiotics from livestock wastewater using magnetic nanobeads, The 11th International Conference on Ferrites, 2013.4.18, Okinawa convention center (Okinawa).
5. N. Takeda, I. Ihara, K. Toyoda, K. Umetsu, Electrocoagulation of tetracycline antibiotic for dairy wastewater treatment, The 5th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2013.9.10, Daejeon (Korea).
6. 野田和孝, 井原一高, 豊田浄彦, 酒井保蔵, 梅津一孝, 畜産廃水浄化のための磁性ビーズを用いた抗生物質の磁気分離, 2013 年度農業施設学会大会, 2013.8.30, 岐阜大学(岐阜県)
7. 竹田雄亮, 井原一高, 豊田浄彦, 梅津一孝, 電気化学凝集法による畜産廃水に含有するオキシテトラサイクリンの処理, 2013 年度農業施設学会大会, 2013.8.30, 岐阜大学(岐阜県)
8. 井原一高, 電気化学反応を活用した畜舎汚水中動物用抗菌剤の分離・分解処理,

平成 25 年度家畜ふん尿処理利用研究会，
2013.11.8，畜産草地研究所（茨城県）。

神戸大学・農学研究科・准教授
研究者番号：24580369

9. 井原一高，電解凝集および磁気分離技術の今後の展開，第 16 回日本水環境学会シンポジウム，2013.11.10，琉球大学（沖縄県）
10. Ikko Ihara, Yasuzo Sakai, Kiyohiko Toyoda, Kazutaka Umetsu, Magnetic separation of veterinary antibiotics for livestock wastewater treatment, The 4th International Forum on Magnetic Force Control, 2013.11.22, Osaka Fukoku Seimei Build. (Osaka).
11. 井原一高，竹田雄亮，豊田浄彦，梅津一孝，電気化学凝集法による酪農廃水からの抗生物質の分離除去，第 48 回日本水環境学会年会，2014.3.19，東北大学（宮城県）
12. Ikko Ihara, Kazutaka Noda, Kiyohiko Toyoda, Yasuzo Sakai, Kazutaka Umetsu, Magnetic removal of veterinary antibiotic using magnetic beads for wastewater treatment, 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic fields (MAP6), 2014.7.9, Southern beach hotel (Okinawa).
13. 井原一高，豊田浄彦，梅津一孝，搾乳施設排水からの電気化学凝集法による動物用抗菌剤の分離除去，第 17 回日本水環境学会シンポジウム，2014.9.8，滋賀県立大学（滋賀県）。
14. Ikko Ihara, Noriaki Takeda, Kiyohiko Toyoda and Kazutaka Umetsu, Magnetic seeding of veterinary antibiotics in livestock wastewater by electrocoagulation using iron anode, The 5th International Forum on Magnetic Force Control, 2014.10.30, Beijing (China).
15. 野田和孝，井原一高，豊田浄彦，立嶋正勝，中聖一，強磁性物質分離のための永久磁石を用いた磁気分離装置の検討，第 90 回 2014 年度秋季低温工学・超電導学会，2014.11.7，コラッセふくしま（福島県）
16. 高取恵里，井原一高，豊田浄彦，梅津一孝，動物用抗菌剤の電気化学磁気シーディングにおける溶液 pH の影響，農業食料工学会関西支部第 133 回例会，2015.3.3，京都大学（京都府）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 一高（IHARA, Ikko）