

奨励金No.1442

## 水域生態系への安全性を考慮した下水中の 抗菌剤分解除去法の開発

石川 奈緒  
岩手大学 准教授

### Development of degradation and removal method of antibiotics in sewage that ensures the safety of aquatic ecosystem

Nao Ishikawa,  
Iwate university, Associate Professor



本研究では、下水処理水中に含まれる抗菌剤除去を目的として、天然鉱物による接触除去処理と水中プラズマ放電による分解除去を検討した。ゼオライトによる接触除去処理は5種類中3種類の抗菌剤は除去可能であった。一方、水中プラズマ放電処理では全ての抗菌剤を分解除去可能であるが、処理水に生成された過酸化水素により放流水の生物への安全性が確保できない可能性が示された。今後実用性に向けて課題の改善を実施する予定である。

This study aims antibiotic removal from treated sewage. We investigated antibiotic removal treatment with natural clay minerals and pulsed plasma discharge. Three out of the five antibiotics were removed by the removal treatment with zeolite. On the other hand, all types of antibiotics were degraded with the pulsed plasma discharge, however,  $H_2O_2$  was generated in the process. The treated water with much  $H_2O_2$  has possibly an adverse effect of organism in aquatic environment. It is necessary to improve these treatment systems for practical use.

#### 1. 研究内容

##### 1.1 目的

抗菌剤は人と家畜に多く使用されており、人からの主要な移行経路は人－下水処理場－水域環境が考えられる。抗菌剤の種類によっては既存の処理で十分に除去されず、一部の抗菌剤は下水処理水とともに水域環境へ放流されている。さらに、河川水中で検出された抗菌剤濃度が水域に生息している藻類、甲殻類、魚類に対して生態リスクを有するレベルであるとの報告もあり、下水処理場において抗菌剤を適切に分解除去する技術の開発が求められている。

本研究では、下水処理水中に含まれる抗菌剤除去を目的として2つの方法で抗菌剤の除去を試み

る。1つ目は天然鉱物による接触除去処理である。ここではイライトとゼオライトを使用した。これらの鉱物は高い吸着能を持つだけでなく、触媒作用による分解も期待でき、低コストで実施できる利点がある。2つ目は水中プラズマ放電による分解除去である。水中プラズマ放電はコストがかかる一方、抗菌剤の種類によらず分解できる可能性が考えられる。この2つの処理により下水処理水中の抗菌剤の除去試験を実施した。加えて、鉱物または水中プラズマ放電による抗菌剤の分解が生じた場合、分解生成物の安全性も考慮する必要がある。そこで、除去処理後の処理水を用いて淡水緑藻 *Raphidocelis subcapitata* を試験生物とした短期毒性試験を行い、生長阻害の有無により処理水

の安全性を評価した。

## 1.2 イライトとゼオライトを用いた抗菌剤除去処理試験

天然鉱物としてイライトとゼオライトを使用し、マクロライド系抗菌剤のタイロシン (TYL) およびテトラサイクリン系抗菌剤のオキシテトラサイクリン (OTC) とクロルテトラサイクリン (CTC) を対象抗菌剤とした抗菌剤除去試験を行った。各抗菌剤溶液とイライトまたはゼオライトを一定期間接触混合した後、液相中に残留した抗菌剤濃度を測定して抗菌剤除去率や除去速度を求めた。TYLは初期濃度が5 mg/L以下および処理時間1時間で、どちらの鉱物でも除去率が90%以上となった。また、鉱物へのTYLの吸着を確認するため、処理後の鉱物を抽出液と混合してTYLを抽出し、そのTYL量を測定した結果、イライトでは70%程度が、ゼオライトではほぼ全てが抽出されなかったため、TYLの除去メカニズムは吸着だけでなく分解による可能性が示唆された。また、OTCとCTCはどちらの鉱物でも除去可能であるが、ゼオライトの方が除去率は高く、鉱物接触処理にはゼオライトがより効果的であることが示された。結果として対象とした3種類の抗菌剤はゼオライトで除去可能であり、除去速度を比較するとTYL>OTC>CTCの順であった。

## 1.3 ゼオライト接触処理による抗菌剤除去および処理水の安全性評価

岩手県内の浄化センターにて消毒処理前の下水処理水を採取し、液体クロマトグラフィー-四重極飛行時間型質量分析装置および自動同定定量データベースシステム (AIQS-LC) を用いたターゲットスクリーニング法により、1 ng/L以上として5種類の抗菌剤を検出した。マクロライド系抗菌剤2種類 (ロキシスロマイシン (ROX)、クラリスロマイシン (CLR))、ニューキノロン系1種類 (レボフロキサシン) およびサルファ剤2種類 (スル

ファメトキサゾール (SMX) とスルファピリジン (SPD)) である。これら5種類の抗菌剤を対象とし、下水処理水中の抗菌剤除去処理をゼオライト接触処理にて実施した。抗菌剤溶液中でも下水処理水中でもROX、CLRおよびLEVは除去率が高く、ゼオライト処理の有効性が示された一方、SMXとSPDはほとんど除去することができず、ゼオライト処理はサルファ剤には不適であることが示唆された(図1)。加えて、ゼオライト処理後の処理水を用いた淡水緑藻 *Raphidocelis subcapitata* での短期毒性試験では *R. subcapitata* への生長阻害は見られず、ゼオライト処理により *R. subcapitata* への生長阻害を引き起こす物質が生成されないことを確認した。

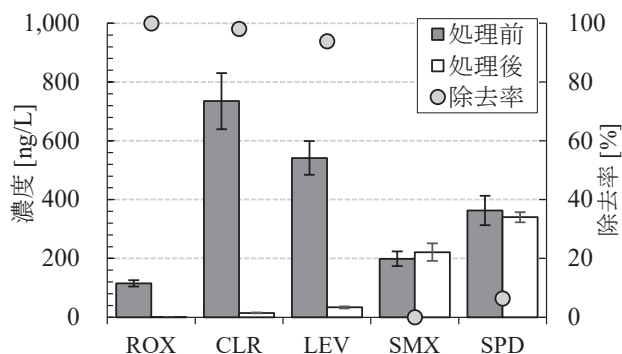


図1 ゼオライト接触処理前後の抗菌剤濃度と除去率

## 1.4 水中プラズマ放電処理による抗菌剤除去および処理水の安全性評価

リアクタに下水処理水500 mLを入れ、ガラス管内に線電極を挿入し、ガラス管内にアルゴンガスを注入した。線電極にパルス電圧を印加することにより、ガラス管先端で生成する気泡内で放電を3時間発生させた。処理水中の抗菌剤濃度を測定するとともに、処理水の短期毒性試験を行った。

プラズマ処理では、処理時間3時間ではどの抗菌剤もほとんど分解除去された(図2)。抗菌剤の種類によらず適用できる点がゼオライト処理と異なる。一方で処理水を用いた短期毒性試験では、*R. subcapitata*へ著しい生長阻害が見られた。これ

は、水中プラズマ放電によって生成された過酸化水素が主要因であると考えられ、今後は過酸化水素の除去も同時に行うことができるよう検討する必要がある。

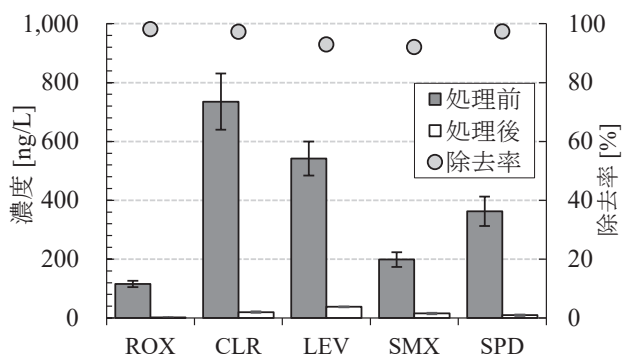


図2 水中プラズマ放電処理前後の抗菌剤濃度と除去率

### 1.5 まとめ

本研究では天然鉱物による接触処理と水中プラズマ放電処理を検討した。イライトとゼオライトではゼオライトの方が抗菌剤除去に適しており、実際の下水处理水においてもマクロライド系2種類とニューキノロン系のLEVは除去される一方、サルファ剤2種類は除去できなかった。水中プラズマ放電処理では全ての抗菌剤を分解除去可能であるが、コスト面の問題に加え、処理水は過酸化水素濃度が高くそのまま水域環境へ放流すると藻類などに悪影響を与える可能性が示された。2種類の除去処理法について利点や課題を抽出することができたため、今後実用性に向けて課題の改善を実施する予定である。

## 2. 発表（研究成果の発表）

### 2.1 学術論文

- (1) 石川奈緒、小林大晟、加藤輔、野村咲希、伊藤朋子、岩渕勝己、高橋律久、笹本誠、伊藤歩、ゼオライトによる下水処理水中の抗菌剤除去と藻類を用いた生態毒性評価、土木学会論文集 G（環境）、78巻、7号、III\_297-III\_306（2022）
- (2) 小林大晟、奥村颯吾、斎藤晴天、石川奈緒、

笹本誠、伊藤歩、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、土木学会論文集 G（環境）、77巻、7号、III\_83-III\_91（2021）

### 2.2 学会発表

- (1) 伊藤朋子、菊池一馬、岩渕勝己、石川奈緒、伊藤歩、ユニークイオンに着目した下水処理水中マクロライド系抗菌薬及びその類縁体の検索とゼオライトによる処理、第2回環境化学物質3学会合同大会（2023）
- (2) 石川奈緒、小林大晟、加藤輔、野村咲希、伊藤朋子、岩渕勝己、高橋律久、笹本誠、伊藤歩、ゼオライトによる下水処理水中の抗菌剤除去と藻類を用いた生態毒性評価、第59回環境工学研究フォーラム（土木学会）（2022）
- (3) 加藤輔、小林大晟、笹本誠、石川奈緒、伊藤歩、伊藤朋子、岩渕勝己、高橋津久、ゼオライトを用いた下水放流水中の抗菌剤除去に関する研究、2021年度土木学会東北支部技術研究発表会（オンライン、2022）
- (4) 小林大晟、奥村颯吾、斎藤晴天、石川奈緒、笹本誠、伊藤歩、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、第58回環境工学研究フォーラム（土木学会）（2021）
- (5) 野村咲希、高橋克幸、榊原哲、笹本誠、石川奈緒、伊藤歩、伊藤朋子、岩渕勝己、高橋津久、鉱物接触及びプラズマ放電による下水放流水中抗菌剤除去処理水の藻類への安全性評価、2021年度土木学会東北支部技術研究発表会（オンライン、2022）
- (6) 小林大晟、石川奈緒、笹本誠、伊藤歩、奥村颯吾、ゼオライトを用いた廃水中テトラサイクリン系抗菌剤の除去、環境科学会2021年会（オンライン、2021）
- (7) Taisei Kobayashi, Sogo Okumura, Harutaka Saito, Nao Ishikawa, Makoto Sasamoto, Ayumi Ito, Removal of oxytetracycline and chlortetracycline from swine wastewater using

illite and zeolite, The Water and Environment  
Technology Conference 2021 (online, 2021)

### 2.3 受賞

(1) 2021年度土木学会東北支部 技術研究発表会  
技術開発開発賞

受賞者：加藤輔、小林大晟、石川奈緒、伊藤歩

発表題目：ゼオライトを用いた下水放流水中の  
抗菌剤除去に関する研究