

鉄(VI)酸カリウムによる水及び下水汚泥中の医薬品の分解除去

岩手大学工学部 学生会員 ○五十嵐勇治 リンマン ワルニー
岩手大学理工学部 正会員 石川奈緒 笹本 誠 伊藤 歩

1. はじめに

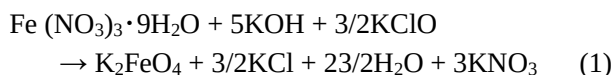
抗生物質は人や家畜に広く使用されており、服用後は一部代謝されずに糞尿に排出され、生活排水の場合、下水処理場に流れ込む。抗生物質の種類によっては下水汚泥から高濃度で検出される場合もあり、下水汚泥をコンポスト化したものや脱水汚泥に抗生物質が残留する可能性がある。抗生物質が残留した下水汚泥コンポストを土壌に散布することにより、抗生物質が環境中に拡散し、水域への流出による水生生物への影響や、薬剤耐性菌の誘発を引き起こす可能性がある。

本研究では、下水汚泥中で検出されている抗生物質として、人用のシプロフロキサシン（以下、CPFXとする）と人および家畜用のオキシテトラサイクリン（以下、OTCとする）に着目し、強い酸化力を持つ鉄(VI)酸カリウムを用いた水および下水汚泥試料中の抗生物質の分解除去を検討した。

2. 実験方法

2.1 鉄(VI)酸カリウムの作成

K_2FeO_4 は、Li によりによる湿式法に基づき作成した。使用する薬品は、水酸化カリウム(KOH)、次亜塩素酸カリウム(KClO、有効塩素濃度：5～7%)、硝酸第二鉄・9水和物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)である。反応式は(1)のとおりである。



KClO 溶液 20 mL に KOH を 9 g 加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。強アルカリ状態にして、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 3.75 g 加えて 1 時間攪拌した。新実験化学講座⁸⁾を参考に、飽和 KOH 水溶液を加え、常温で更に 2 時間攪拌した。その後、溶液をろ過(ADVANTEC、GF-75)し、ろ紙上の沈殿物を真空凍結乾燥した後、乳鉢で粉末状にした。

また、粉末中の Fe(VI)濃度を把握するため、粉末 0.1 g を 5 mM Na_2HPO_4 /1 mM ホウ酸塩緩衝液に溶かし、ABTS 試薬を用いて発色させ、分光光度計(JASCO、V-530)を用いて波長 410 nm での吸光度を測定した。 K_2FeO_4 の純度は 67～74%であった。

2.2 CPFX の分解実験

CPFX 標準物質をメタノールに溶解し、100 mg/L となるように作成したものを標準原液とした。この原液を濃度が 100 $\mu\text{g/L}$ となるように超純水で希釈し、これを試験液とした。まず、作成した K_2FeO_4 粉末を

Fe(VI)濃度が 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L になるようにマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら添加する実験を行った。試験液の初期 pH は無調整で 5.5 であり、経時的に試験液を採取した。次に、0.5 M の H_2SO_4 用いて試験液の初期 pH を 2, 3, 3.5, 4, 5, 6 に調整した後、作成した K_2FeO_4 粉末を Fe(VI)濃度が 5 mg/L になるように攪拌しながら添加し、30 分後に試験液を採取した。

採取した試験液の pH を測定した後、分光光度計を用いて試験液中の残留 Fe(VI)濃度を測定した。また、CPFX の分析のために、採取した試料に Fe(VI)の反応抑止剤として 5 mM のチオ硫酸ナトリウム溶液を 1.25 mL 添加した。この混合液をろ過(ADVANTEC、GF-75)した。メタノールと超純水でコンディショニングした固相抽出カートリッジ(島津ジーエルシー、Strata X)にろ液 5 mL を通し、カートリッジ内を乾燥させないようにすぐメタノール 5 mL で溶出した。メタノールとアセトニトリルの割合が 1:1 となるように測定試料を作成し、LC-MS/MS (Waters xevoTQD) で以下の条件により測定した。固相抽出操作による回収率は 85～107 %であった。

LC 条件

カラム：Waters Acquity UPLC C18 1.8 μm
2.1×100 mm

移動相 A：0.01 % ギ酸

移動相 B：メタノール：アセトニトリル=1:1

2.3 OTC の分解実験

OTC の標準物質をメタノールに溶解し、100 mg/L となるように作成したものを標準原液とした。この原液を濃度が 100 $\mu\text{g/L}$ となるように超純水で希釈し、これを試験液とし、試験液の初期 pH は無調整で 5.5 であった。作成した K_2FeO_4 の粉末を Fe(VI)濃度が 50 mg/L になるように超純水で 100 mL にメスアップし、攪拌しながら Fe(VI)濃度が 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L となるように K_2FeO_4 溶液を添加し、OTC 分解実験を行った。

反応 1 時間後に 50 mL の試料を採取し、分光光度計を用いて、試験液中の残留 Fe(VI)濃度を測定した。Fe(VI)の反応抑止剤として 5 mM のチオ硫酸ナトリウム溶液を 1.25 mL 添加した。この混合液をろ過

キーワード：下水汚泥 抗生物質 鉄(VI)酸カリウム 分解

連絡先：岩手大学 岩手県盛岡市上田 4-3-5、TEL：019-621-6449

（ADVANTEC、GF-75）した。ろ液の pH を 4 に調整した後、メタノールと超純水でコンディショニングした上述の固相抽出カートリッジにろ液 5 mL を通し、カートリッジ内を乾燥せずにメタノール 5 mL で溶出した。メタノールと水の割合が 1:1 になるように測定試料を作成し、LC-MS/MS で分析した。固相抽出操作での回収率は 78~85 %であった。

LC 条件

カラム：Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7 μ m

2.1 $\times$ 50 mm

移動相 A：0.005 % ギ酸

移動相 B：100 % メタノール

3. 実験結果

3.1 CPFX 分解に及ぼす Fe(VI)濃度と pH の影響

図-1 は異なる Fe(VI)濃度での残留 CPFX 濃度の経時変化を示している。図中のエラーバーは標準偏差を示している。Fe(VI)濃度が 1 mg/L の条件では、CPFX の濃度の低下の程度は低いが、Fe(VI)濃度が 5 mg/L 以上の条件では、残留 CPFX 濃度が顕著に低下しているため、添加量は Fe(VI)濃度 5 mg/L で十分であることが分かった。

図-2 は異なる初期 pH での CPFX の除去率、図-3 は実験時の初期 pH と最終 pH の関係を示している。図-2 より、初期 pH 3 の条件で 97 %と高い除去率を示した。初期 pH が大きくなるにつれて徐々に除去率が低下した。また、pH が 3 より低い強酸性条件（pH 2）では、 K_2FeO_4 の酸化力が強く、CPFX よりもむしろ水と反応したと推察され、その結果、CPFX の除去率が低くなったと考えられる。初期 pH 4 以上の場合の最終 pH は、図-3 より、10 に近い値を示した。酸性条件では初期 pH と最終 pH にさほど差がなかった。全体的には初期 pH が増加すると最終 pH も増加する傾向を示した。 K_2FeO_4 が存在していると試験液は紫色を呈するが、実験終了時の試験は無色であったため、残留している K_2FeO_4 はほとんどなく、CPFX と十分に反応したと考えられる。以上より、初期 pH は 3 に調整することで CPFX の分解が効率的に起こることが分かった。

3.2 OTC の分解に及ぼす Fe(VI)濃度の影響

図-4 は異なる Fe(VI)濃度と残留 OTC 濃度の関係を示している。Fe(VI)を 0.01 mg/L 添加するだけで、OTC 濃度は初期濃度の約 1/3 にまで急激に低下した。添加した Fe(VI)濃度が高くなると OTC はよく分解された。Fe(VI)濃度 0.5 mg/L で十分除去されることが示された。最終 pH は 5.6~6.3 であった。

4. まとめ

K_2FeO_4 による CPFX の分解に適した初期 pH は 3 であることが分かった。また、OTC は CPFX より分解されやすいことが分かった。現在、下水汚泥試料中の抗生物質の分解除去を検討中である。

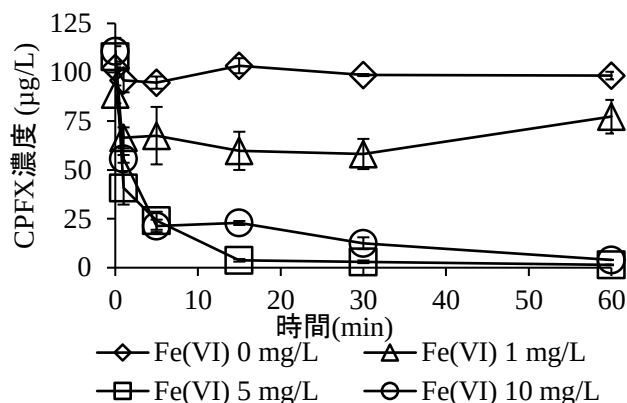


図-1 異なる Fe(VI)濃度での残留 CPFX 濃度の変化

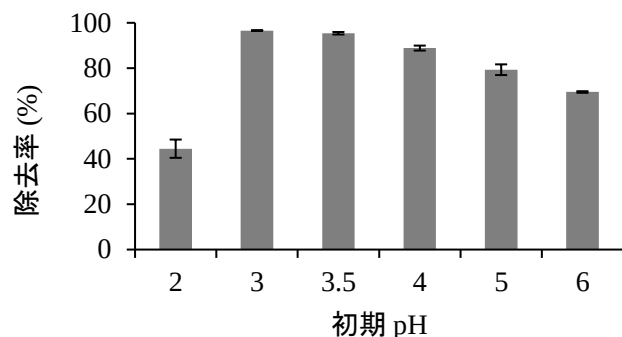


図-2 異なる初期 pH での CPFX 除去率

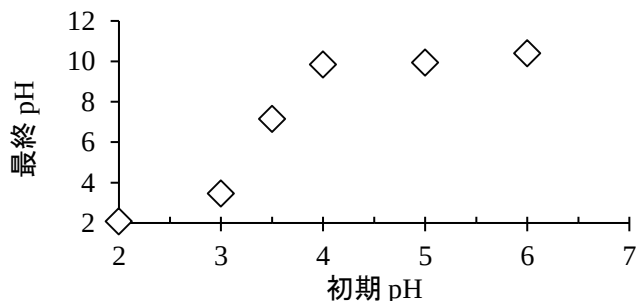


図-3 初期 pH と最終 pH の関係

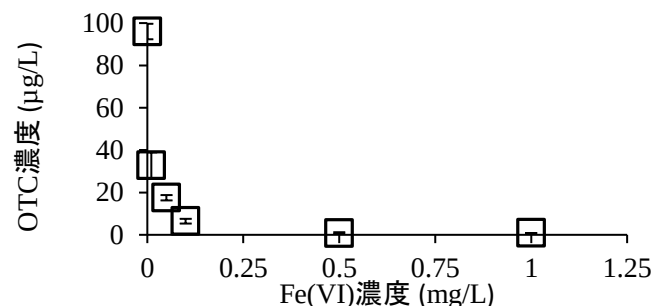


図-4 Fe(VI)濃度と残留 OTC 濃度の関係

参考文献

- 1) Li, C., Li, X. Z. and Graham N., A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61(4), 537-543, 2005.
- 2) 日本化学会編、新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)、丸善株式会社、1977.