

鉄(VI)酸カリウムを用いた水及び下水消化汚泥中の抗菌性物質の分解除去

岩手大学工学部 学生会員 ○梅田隆之 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

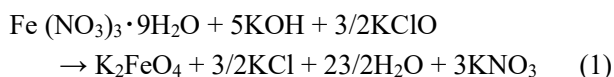
下水消化汚泥は農地利用の際に栄養分となるリンや窒素、有機物を含む。一方で土壤に散布した後に汚泥中に残留する抗菌生物質により薬剤耐性を得た微生物が増殖することが懸念される。

本研究では、下水消化汚泥中で検出されている抗菌性物質として、人および家畜用の抗菌性物質であるレボフロキサシン（以下、LEV 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試料および下水消化汚泥中のLEV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。反応式は(1)のとおりである。



KClO 溶液(有効塩素濃度：5～7%)20 mL に KOH を 9 g 加え、攪拌し、さらに、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 3.75 g 加えて 1 時間攪拌した。飽和 KOH 水溶液を加え、常温で更に 2 時間攪拌した後、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、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 62～73 %であった。

2.2 水試料でのLEVの分解実験

LEV 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。この時の水温は 24 $^{\circ}\text{C}$ 、初期 pH は 6.0 であった。この試験液 500 mL に上述の K_2FeO_4 粉末を Fe(VI)濃度が 0 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L と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し、経時的に試験液を採取した。次に、0.5 M の H_2SO_4 を用いて試験液の初期 pH を 2, 2.5, 3, 4, 6, 8 に調整した後、 K_2FeO_4 粉末

を Fe(VI)濃度が 0.5 mg/L になるように攪拌しながら添加し、1 時間まで経時的に試料を採取した。

採取した試料の pH を測定した後、LEV の分析のために、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 0.5 mL 添加し、この混合液をろ過(ADVANTEC、GF-25)した。その後、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、直ちにメタノール 5 mL で溶出した。メタノールと超純水の割合が 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 LC 条件により測定した。

カラム：Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7 μm
2.1×50 mm

移動相 A：0.01 % ギ酸、B：100 % メタノール

2.3 汚泥試料中の抗菌性物質の分析と分解実験

ここでは岩手県都南浄化センターで採取した消化汚泥を使用した(TS: 15.2 g/L 初期 pH 6)。汚泥中のLEVを分析するために、40 mL の汚泥試料を遠心分離(3,500 rpm、15 分)し、上澄みをろ過(ADVANTEC、GS-25)し、そのろ液は液相部分として保存した。次に、遠心分離した固相部分にメタノールとマッキルベイン緩衝液を 7.5 mL ずつ加え、よく混合した後、超音波処理を 15 分間行い、攪拌機で攪拌(200 rpm、30 分)し、遠心分離(3,500 rpm、10 分)を行い、上澄みを回収した。上記の抽出操作を計 3 回繰り返し、3 回の上澄みを一つにした最終抽出物をろ過(ADVANTEC、GS-25)した。その後、上述の液相と固相のろ液について固相抽出(島津ジーエルシー、Strata-X と SAX の連続カートリッジ)を行った。カートリッジのコンディショニングとLEVの分析は2.2で述べた方法と同様に行った。

次に、分解実験について説明する。Fe(VI)は酸性条件で酸化力が増すため、消化汚泥の初期 pH を 2 に調整した。Fe(VI)の濃度が 1 g/L になるように K_2FeO_4 粉末を酸性化した汚泥試料に添加し、経時的に試料を採取した。pH を測定し、上述の反応抑止剤を 1.0 mL 添加し、遠心分離(3500 rpm、15 分)を行い、上澄みをろ過(ADVANTEC、GF-25)した。その後の液相

キーワード：下水汚泥 抗菌性物質 鉄(VI)酸カリウム 分解 レボフロキサシン

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

部分と固相部分の前処理操作と LEV の分析については上述の方法により行った。

3. 実験結果

3.1 LEV の分解に及ぼす Fe(VI)濃度と pH の影響

図-1 に異なる Fe(VI)濃度での残留 LEV の経時変化を示す。図中のエラーバーは標準偏差を表している。Fe(VI)濃度が 0.1 mg/L の条件では、LEV 濃度は低下するものの 30 $\mu\text{g/L}$ 程度残留するが、Fe(VI)濃度が 0.5 mg/L 以上の条件では、残留 LEV 濃度が 30 分経過時点で顕著に低下し、水試料での Fe(VI)濃度は 0.5 mg/L で十分であることが分かった。

図-2 に異なる初期 pH における 1 時間後の LEV の除去率と 2 次反応速度モデルの定数 (k_2) を示す。初期 pH が 4 以上の時、LEV の除去率が顕著に増加したが、最も LEV の分解を速めたのは pH 6 であった。また、pH が 4 より低い酸性条件では、 K_2FeO_4 の酸化力が強く、LEV よりむしろ水と反応したと推察され、その結果 LEV の分解が進まなかったと考えられる。初期 pH 4 から速度定数は顕著に上昇していることが分かった。以上より水試料での LEV 分解における最適初期 pH は 6 であることが分かった。

3.2 汚泥中の LEV の存在量とその分解

表-1 は Fe(VI)添加の有無での液相と固相の LEV の初期濃度を示す。また、図-3 に固相と液相中の LEV 濃度の初期値を 1 とした時の経時変化を示す。Fe(VI) を添加しない場合でも液相中の LEV 濃度の低下が見られたが、Fe(VI)を添加すると LEV 濃度は液相と固相の双方で顕著に低下した。本実験条件では、Fe(VI)濃度が 1 g/L の場合、Fe(VI)によって LEV の分解が促進し、LEV 濃度を低減できることが分かった。

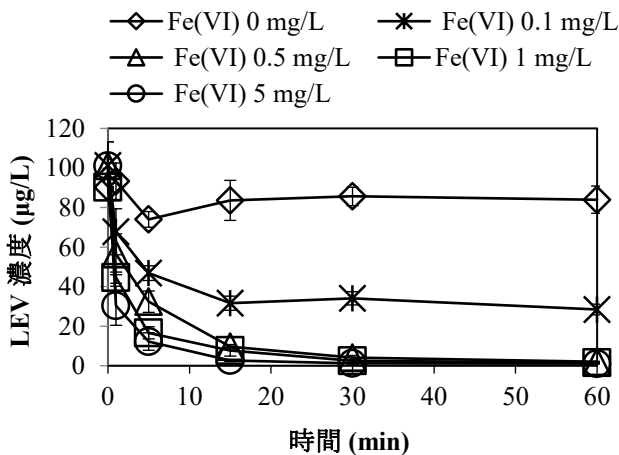


図-1 異なる Fe(VI)濃度での残留 LEV 濃度の変化

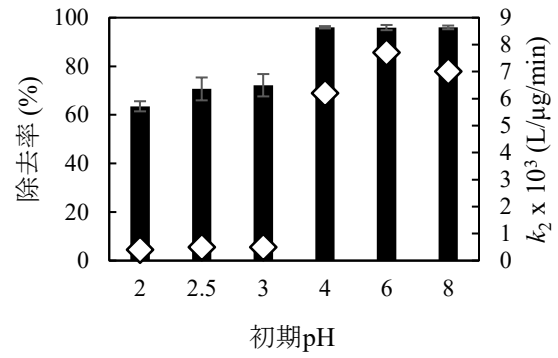


図-2 異なる初期 pH での LEV の除去率と速度定数

表-1 消化汚泥の液相と固相での LEV 濃度 ($\mu\text{g/L}$)

	Fe(VI) 0 g/L		Fe(VI) 1 g/L	
	液相	固相	液相	固相
初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	31.9	70.2	38.9	71.5

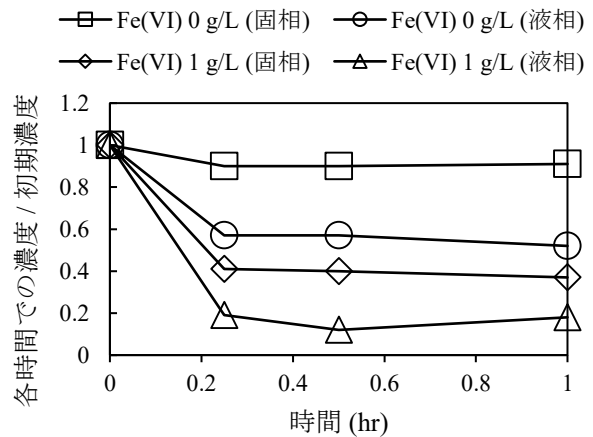


図-3 固相と液相中の LEV 濃度の初期値を 1 とした時の経時変化

4. まとめ

本実験条件では K_2FeO_4 による水試料の LEV の分解に適した初期 pH は 6 であり、汚泥試料の LEV の分解も可能であることが分かった。

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.

謝辞：本研究の一部は（公財）大林財団奨励研究助成と岩手大学研究力強化支援からの補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。