

鉄（VI）酸塩による水及び下水消化汚泥中の抗菌性物質の分解に及ぼす pH の影響

岩手大学 学生会員 ○渡邊いずみ 宋杰

岩手大学 非会員 笹本誠 正会員 石川奈緒 伊藤歩

1. 背景

近年、人や家畜に対する抗菌性物質の使用が増大し、その一部は体内で代謝されずに排出後、下水処理場に集められ、その処理過程で汚泥に収着し一部は処理されずに水環境中に放出されている。バイオガス回収後の下水消化汚泥を肥料原料として緑農地で有効活用する際、汚泥中に残留する抗菌性物質は生態系に悪影響を及ぼす可能性が考えられる。

以上の背景から、電気化学的方法で作成した鉄（VI）酸塩(K_2FeO_4)による、水試料中および下水消化汚泥中の抗菌性物質の分解除去について異なる pH 条件下で検討した。

2. 実験方法

2.1 電気化学的方法による K_2FeO_4 の作成

陽極に鉄(Fe)板、陰極にチタン、電解質として両極に 14.5 M の KOH 溶液を用いた電気分解装置に 9 本の塩橋をかけ、電圧 30 V で 4 時間反応させた。なお、塩橋 ($\phi 10$ mm) は KOH (9.5 M)、 KNO_3 (1.2 M)、寒天 (30 g/L) を混合して作成した。反応後は鉄板側の Fe イオンを含む電解液を 20 °C 以下に冷却し、KOH (10 g/100mL) を加え、2 時間攪拌 (200 rpm) した。その後、ろ過 (ADVANTEC、GF-75) を行い、ろ液は回収して 14.5 M の KOH として電気分解装置に再利用し、この生成工程を計 4 回行った。ろ紙上に得られた沈殿物はヘキサン (10 mL)、エタノール (10 mL) で洗浄し、24 時間凍結、24 時間真空凍結乾燥を行い、沈殿物を粉状にすりつぶし、純度を測定した。純度測定には分光光度計を用いた ABTS 法による測定 (JASCO, V-530, 波長 410 nm) を行い、検量線をもとに Fe(VI) 濃度を求め、純度は次式を用いて算出した。

$$\text{純度}(\%) = \frac{F}{I} \times M \times 100 \quad (1)$$

F: 粉末 1 g 中の Fe(VI) 量 (g/g-粉末)

I: Fe のモル質量 (=55.8 g/mol)

M: K_2FeO_4 のモル質量 (=198 g/mol)

2.2 水試料中の抗菌性物質の分解実験

分解実験はレボフロキサシン (LEV) 単一試料及びオキシテトラサイクリン (OTC)、テトラサイクリン (TC)、シプロキサシン (CIP)、LEV の 4 種の混合試料の 2 条件で行った。抗菌性物質 1 g/L の標準液をそれぞれ 100 μ g/L になるよう超純水で希釈し、初期 pH を 2, 3, 4, 6, 8 に KOH 溶液と H_2SO_4 溶液で調整後、 K_2FeO_4 (0.5 mg/L) を添加し 25 °C で攪拌して反応させた。 $Na_2S_2O_3$ (5 mM) を用いて反応を止めた後、ろ過 (ADVANTEC、GS-25) をして固相抽出を行った。本実験では、固相抽出カートリッジとして Oasis HLB plus (HLB: Waters) を使用した。まず、HLB カートリッジの調整のためにメタノール 5 mL と pH 調整した水 (LEV 単一は pH 3、混合試料は pH 7) を 5 mL 導入後、試料を 10 mL 通水させ、メタノール 10 mL で溶出した。メタノール溶出物と超純水の割合が 1:1 となるように測定試料を作成し、抗菌性物質濃度を高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置 (LC-MS/MS; LC: Waters, Acquity, MS/MS: Waters, XevoTQD) で分析した。

2.3 汚泥試料中の抗菌性物質の分解実験

本実験には岩手県都南浄化センターで採取した嫌気性消化汚泥を使用した。初期 pH を 4 と 7 に KOH 溶液と H_2SO_4 溶液で調整した後、0.5 g/L の K_2FeO_4 を添加し、抗菌性物質濃度の経時変化を調べた。汚泥中の抗菌性物質を分析するために、40 mL の汚泥試料を濃縮管 (50 mL、ガラス製) に採取して遠心分離 (3,500 rpm、20 分) し、上澄みをろ過 (ADVANTEC、GS-25) し、そのろ液を液相部分とした。次に、遠心分離後の沈降物を固相部分とし、そこにメタノールとマッギルバイン緩衝液を 7.5 mL ずつ加えた後、超音波処理を 15 分間行い、振とう機 (TAITEC RECIPROSHAKER NR-1) で振とう (200 rpm、30 分) し、

キーワード: 鉄 (VI) 酸カリウム、電気化学的生成法、抗菌性物質の分解、下水消化汚泥

連絡先: 岩手大学 岩手県盛岡市上田 4-3-5 TEL: 019-621-6982

遠心分離 (3,500 rpm、20 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。メタノールと超純水で調整した固相抽出カートリッジにろ液 5 mL を通し、その後メタノール 10 mL で溶出した。分析は水試料と同様の方法により行った。

3. 結果と考察

3.1 電気化学的方法による K_2FeO_4 の作成

繰り返し回数による純度の変化は、1 回目 45 %、2 回目 100 %、3 回目 87 %、4 回目 100 %であった。1 回目の K_2FeO_4 の生成物は純度が低い、2 回目以降は 85 %以上であり、純度が高い K_2FeO_4 を得ることができた。3 回目で純度の低下が見られ、その理由はろ過に時間を要したためではないかと考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

3.2 水試料中の抗菌性物質の分解実験

図-1 左側に LEV 単一条件での濃度の経時変化を示す。pH 2 の条件では濃度の減少が遅く、pH 6 と pH 8 では分解時間が 5 分でほとんどが除去されている。図-1 右側に一次および二次反応速度式の値を示す。以下に反応速度式を示す。(2)式は一次反応速度式、(3)は二次反応速度式である。

$$\log C = -k_1 t + \log C_0 \quad (2)$$

$$1/C = k_2 t + 1/C_0 \quad (3)$$

k_1 : 一次反応速度定数 (1/min)

k_2 : 二次反応速度定数 (L/ μ g/min)

t : 反応時間 (min)

C_0 : 初期濃度 (μ g/L)

C : 時間 t での濃度 (μ g/L)

どちらも pH 6 の条件で速度定数の値が高くなった。また、単一条件も混合条件も速度定数を求める回帰式の相関係数が高いのは二次速度定数の方であった。

図-2 に抗菌性物質混合条件での一次および二次速度定数を示す。OTC, CIP, LEV は pH 6 での定数、TC は pH 8 での定数が高い値を示した。以上より本条件では TC を除いて pH 6 が K_2FeO_4 を用いた水試料中での除去に最も適していることが分かった。

3.3 汚泥試料中の抗菌性物質の分解実験

図-3 に汚泥試料中の抗菌性物質分解実験の LEV

と CIP の濃度の経時変化を示す。固相は pH 4 と 7 の双方の条件で濃度が減少した。しかしながら、液相では減少した後、増加している条件も見られた。どの条件でも K_2FeO_4 による抗菌性物質の除去効果は見られた。また、初期 pH が 7 より 4 の条件で除去効率が高くなることが分かった。しかし、液相の濃度が減少しない場合や、時間の経過に伴い濃度が増加する場合も見られ、今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

K_2FeO_4 の電気化学的作成法ではろ液を再利用することで高い純度の K_2FeO_4 が得られることが分かった。水試料と汚泥試料の双方で K_2FeO_4 による抗菌性物質の除去効果が見られた。水試料中では pH 6 で分解速度が最も大きかった。汚泥試料中では pH 4 の条件で LEV や CIP の濃度が低下した。

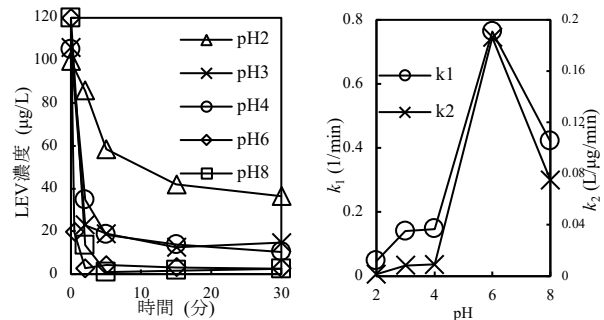


図-1 水試料中の LEV 単一条件での濃度の経時変化 (左側)と pH に対する反応速度定数(右側)

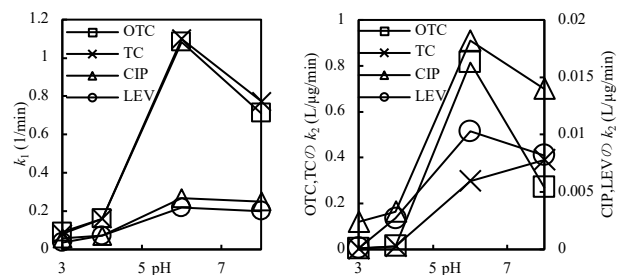


図-2 水試料中の抗菌性物質混合条件での pH に対する反応速度定数

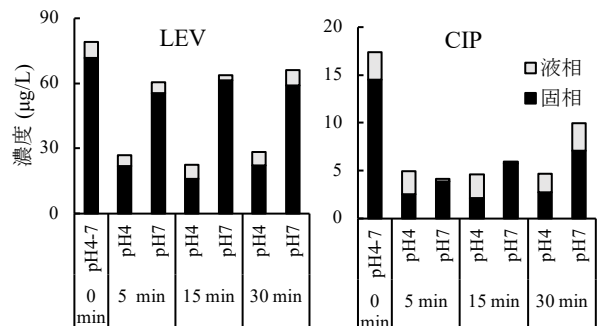


図-3 汚泥試料中の抗菌性物質の経時変化