

B-74 高シリカ型ゼオライトによる 水中のサルファ系抗生物質の吸着除去とモデル化

○深堀 秀史^{1,3*}・藤原 拓^{1,3}・伊藤 竜生²・船水 尚行^{2,3}

¹高知大学教育研究部自然科学系農学部 (〒783-8502 高知県南国市物部乙200)

²北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

³(独) 科学技術振興機構 CREST (〒102-0075 東京都千代田区 三番町5番地)

* E-mail: jm-fukahori@kochi-u.ac.jp

1. 緒言

近年、河川水中や下水処理放流水中から種々の医薬品が検出されており、新たな環境汚染物質として関心が高まっている。サルファ剤はヒト・家畜用に使用される合成抗菌剤であり、日本の河川水中でも検出されている化学物質である¹⁾。抗菌剤や抗生物質は特定の生物に対して生理活性を示すように設計されており、水棲生物への影響や薬剤耐性菌の出現が懸念されるため、環境中に流出した医薬品の処理技術が希求されている。

本研究では、高シリカ型ゼオライトを用いた水中のサルファ剤の吸着除去を試みた。ゼオライトはアルミナケイ酸塩の一種であり、吸着剤やイオン交換剤として利用されている。中でも、アルミナに対するシリカの比率 (Si/Al) が高いゼオライトは比較的疎水的であるため、水中の有機化合物の吸着除去に使用されている²⁾。今回は、性質の異なる5種類のサルファ剤に対して、高シリカ型ゼオライトによる吸着試験を行うとともに、酸解離平衡を考慮した吸着モデルを作成した。

2. 実験

(1) 試料

吸着剤として3種類のゼオライトを使用した。親水性のゼオライトとして A 型 (Si/Al=2.0)、F 型 (Si/Al=2.1)、疎水性ゼオライトとして高シリカ型ゼオライト HSZ-385 (Si/Al=100) を用いた。吸着対象として5種類のサルファ剤を使用した (表 1)。

(2) 吸着量測定

所定の pH に調整した 10 mg/L のサルファ剤水溶液 50 mL にゼオライトを 5 mg 添加し、25℃で24時間攪拌した。上清のサルファ剤濃度より吸着率を求めた。吸着率は、 $100 \times (\text{吸着されたサルファ剤量} / \text{全サルファ剤量}) (\%)$ と定義した。

表 1 サルファ剤の構造と性質

化合物名	構造式	分子量	p <i>K</i> _{a1}	p <i>K</i> _{a2}	log <i>K</i> _{ow} ^c
スルファチアゾール		255.32	2.2 ^a	7.2 ^a	0.05
スルファメタジシ		264.30	2.3 ^b	6.8 ^b	0.14
スルファメチゾール		270.33	2.1 ^a	5.3 ^a	0.54
スルファジミシ		278.33	2.4 ^b	7.4 ^b	0.89
スルファメキシゾール		253.28	1.6 ^a	5.7 ^a	0.89

^a参考文献3. ^b参考文献4. ^c参考文献5.

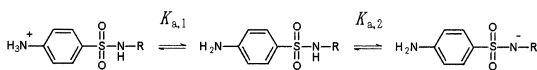


図 1 サルファ剤の解離状態

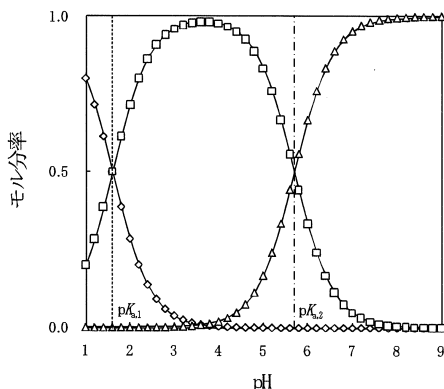


図 2 スルファメキシゾールの解離状態とモル分率:
カチオン型 α (◇)、中性型 β (□)、アニオン型 γ (△)

(3) 吸着等温線の作成

所定の pH に調整した 10 mg/L のサルファ剤水溶液 500 mL に、HSZ-385 を 10、20、30、40、50 mg 添加し、25℃ で 24 時間攪拌した。上清のサルファ剤濃度よりサルファ剤吸着量を求め、吸着等温線を作成した。

3. 結果と考察

(1) pH に対する吸着挙動変化

サルファ剤はアミノ基とスルホンアミド基を有しており、pH によってカチオン型 (SH_2^+)、中性型 (SH)、アニオン型 (S^-) 構造をとる (図 1)。pH x におけるカチオン型、中性型、アニオン型のモル分率 α 、 β 、 γ は、 $\text{p}K_{a1}$ および $\text{p}K_{a2}$ の値を用いて、以下の式で表すことができる。

$$\frac{[\text{SH}]}{[\text{SH}_2^+]} = \frac{\beta s}{\alpha s} = \frac{\beta}{\alpha} = 10^{(x - \text{p}K_{a1})} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{S}^-]}{[\text{SH}]} = \frac{\gamma s}{\beta s} = \frac{\gamma}{\beta} = 10^{(x - \text{p}K_{a2})} \quad (2)$$

s (mol) は水中のサルファ剤の総量である。スルファメトキサゾール ($\text{p}K_{a1} = 1.6$, $\text{p}K_{a2} = 5.7$) を例として、pH に対する各形態のモル分率を図 2 に示す。

pH 2-10 の範囲で吸着試験を行い、pH が吸着に及ぼす影響について考察した。HSZ-385 に対する 5 種類のサルファ剤の吸着率を図 3 に示す。 $\text{p}K_{a1} < \text{pH} < \text{p}K_{a2}$ の範囲で高い吸着率が得られ、中性型のサルファ剤が HSZ-385 に吸着されやすいことが明らかとなった。また、いずれの pH においても、親水性の A 型、F 型ゼオライト使用

表 2 Langmuir 吸着定数 K_L 、最大吸着量 q_m および決定係数 R^2

化合物名	pH	K_L (L/mol)	q_m (mol/g)	R^2
スルファチアゾール	4.7	0.28×10^5	1.58×10^{-3}	0.719
スルファメラジン	4.5	1.12×10^5	1.16×10^{-3}	0.892
スルファメチゾール	3.8	1.74×10^5	0.99×10^{-3}	0.879
スルファジミジン	4.7	1.89×10^5	1.00×10^{-3}	0.921
スルファメキシゾール	3.7	1.95×10^5	1.90×10^{-3}	0.992

時の吸着率が 5% 以下であったため、サルファ剤は疎水的相互作用により HSZ-385 に吸着していると考えられる。

(2) 吸着等温線の作成

5 種類のサルファ剤がそれぞれ中性型で存在する pH で吸着実験を行い、平衡吸着量から吸着等温線を作成した。HSZ-385 に対するサルファ剤の吸着は Langmuir 型吸着等温式で表すことができ、サルファ剤は HSZ-385 表面に単分子層吸着していることが示唆された。吸着等温線より求めた Langmuir 吸着定数 K_L (L/mol)、最大吸着量 q_m (mol/g) および決定係数 R^2 の値を表 2 に示す。

スルファチアゾールの決定係数は約 0.7 と、他のサルファ剤より低い値であった。サルファ剤は疎水的相互作用により HSZ-385 に吸着していると考えられるが、スルファチアゾールは使用したサルファ剤の中で最も親水的 ($\log K_{ow} = 0.05$) であるため、決定係数が低くなったと考えられる。

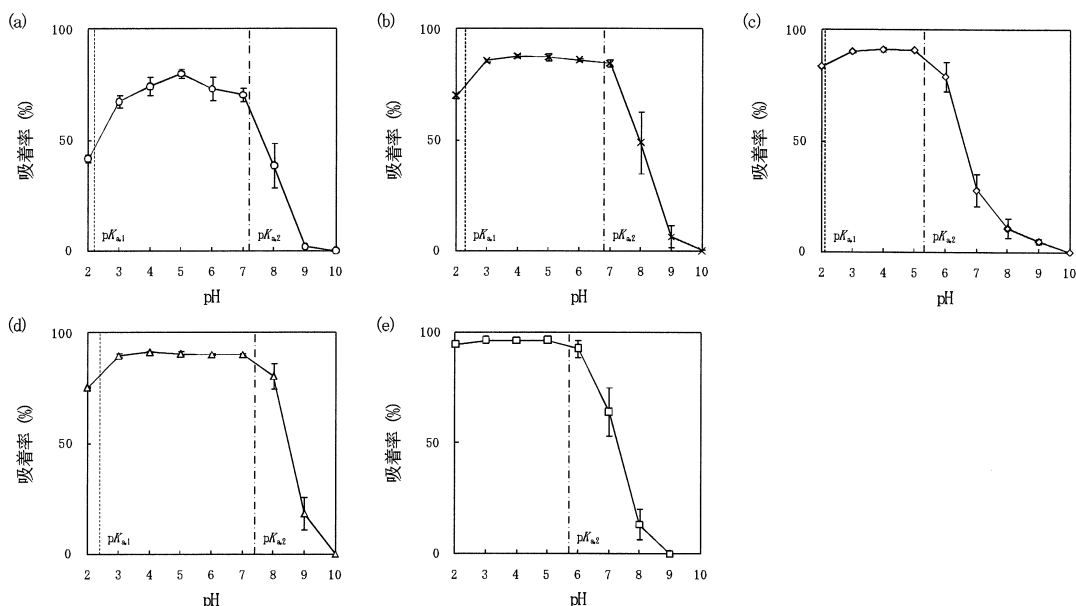


図 3 HSZ-385 に対する吸着率:スルファチアゾール(a)、スルファメラジン(b)、スルファメチゾール(c)、スルファジミジン(d)、スルファメキシゾール(e)

(3) 吸着モデル式の作成

pH に対する吸着率の変化とサルファ剤の解離状態より、中性型のサルファ剤が HSZ-385 に吸着されていることが示唆された。一方、図 3-(e) より、pH 6、7、8 におけるスルファメトキサゾールの吸着率は 92.9、64.1、13.3% であるが、同 pH における中性型のスルファメトキサゾールのモル分率は 39.2、6.1、0.6% であり（図 2）、吸着率よりも著しく低いことがわかる。pH 2-4 でも同様に、 pK_{a1} 付近で中性型のモル分率以上の吸着率が得られた。これは、中性型のスルファメトキサゾールが HSZ-385 によって吸着されると、平衡が移動してカチオン型・アニオン型から中性型が生じ、さらに HSZ-385 に吸着されたためと推測された。そこで、吸着平衡と解離平衡を考慮した吸着モデルを作成した。

サルファ剤の吸着等温線が Langmuir 型に従うことが確認できた (3. (2) 項) ため、HSZ-385 に吸着されたサルファ剤量 q_s (mol/g) は、液相のサルファ剤濃度 C_s (mol/L) を用いて以下の式で表すことができる。

$$q_s = \frac{K_L q_m C_s}{1 + K_L C_s} \quad (3)$$

中性型のサルファ剤のみが HSZ-385 に吸着するので、式 (3) で $C_s = [SH]$ と置き換えることができる。

$$q_s = \frac{K_L q_m C_s}{1 + K_L C_s} = \frac{K_L q_m [SH]}{1 + K_L [SH]} = \frac{K_L q_m \left(\frac{\beta s}{L} \right)}{1 + K_L \left(\frac{\beta s}{L} \right)} \quad (4)$$

L (L) はサルファ剤水溶液量である。

一方、HSZ-385 に吸着しているサルファ剤のモル分率を δ とすると、 q_s (mol/g) は δ と吸着に用いられた HSZ-385 量 z (g) を用いて以下のように表現できる。

$$q_s = \frac{\delta s}{z} \quad (5)$$

式 (4)、(5) より、

$$\delta = \frac{K_L q_m \beta z}{L + K_L \beta z} \quad (6)$$

また、 α 、 β 、 γ 、 δ には以下の関係が成り立つ。

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1 \quad (7)$$

式 (7) に式 (1)、(2)、(6) を代入し、 β を pH の関数として求めた。

$$1 - \beta \{ 1 + 10^{(pH_{a1} - pH)} + 10^{(pH - pH_{a2})} \} = \frac{K_L q_m \beta z}{L + K_L \beta z} \quad (8)$$

K_L 、 q_m は吸着等温線より求めた (表 2)。また、式 (8) を式 (1)、(2)、(7) を代入することで、 α 、 γ 、 δ も pH の関数として扱うことが可能である。スルファメトキサゾールを例として、 α 、 β 、 γ 、 δ の計算値を図 4 に示す。2. (2) 項に示した実験条件と同じになる様に、

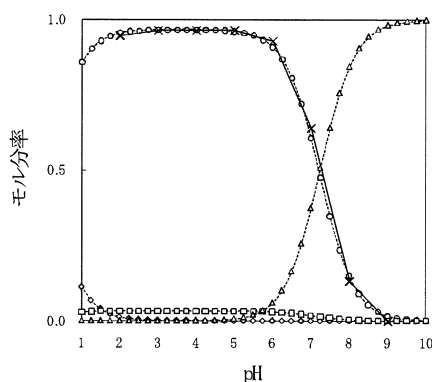


図 4 スルファメトキサゾールの解離状態の計算値 (点線) と実験値 (実線): カチオン型 α (○)、中性型 β (□)、アニオン型 γ (△)、吸着型 δ (○)、および δ の実験値 (×)

$s = 1.97 \times 10^{-6}$ (mol)、 $z = 5.0 \times 10^{-3}$ (g)、 $L = 5.0 \times 10^{-2}$ (L)、 $pK_{a1} = 1.6$ 、 $pK_{a2} = 5.7$ で計算した。図 3-(e) より、 δ の実験値を算出して計算値と比較したところ、これらはよく一致した。スルファメトキサゾールの他、Langmuir 型吸着を示したスルファメラジン、スルファメチゾール、スルファジミジンについても、実験値と計算値はよく一致した (データ未掲載)。

4. まとめ

疎水性ゼオライト HSZ-385 が水中のサルファ剤吸着に有効であることを見出し、pH が吸着に及ぼす影響を明らかにした。また、酸解離平衡を考慮することで、HSZ-385 に対するサルファ剤の吸着挙動が予測可能となった。

謝辞

本研究は (独) 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) の助成を受けて実施しました。この場をお借りして、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 清野ら (2004) わが国の水環境中における人用・動物用医薬品の存在. 水環境学会誌, 27, 685-691.
- 2) Braschi et al. (2010) Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *J. Hazard. Mater.*, 178, 218-225.
- 3) Boreen et al. (2004) Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ. Sci. Tech.*, 38, 3933-3940.
- 4) Lin et al. (1997) Migration behavior and separation of sulfonamides in capillary zone electrophoresis III. Citrate buffer as a background electrolyte. *J. Chromatogr. A*, 768, 105-112.
- 5) Syracuse Research Corporation, *The Physical Properties Database Website*; <http://www.syrres.com/what-we-do/database-forms.aspx?id=386>