

B-34 高シリカ型ゼオライトによる スルファメタジンの吸着に塩類が及ぼす影響

○伊藤 美早紀^{1*}・深堀 秀史^{2,4}・藤原 拓^{3,4}

¹高知大学大学院総合人間自然科学研究科農学専攻（〒783-8502 高知県南国市物部乙200）

²愛媛大学農学部紙産業特別コース（〒799-0113 愛媛県四国中央市妻鳥町乙127）

³高知大学教育研究部自然科学系農学部部門（〒783-8502 高知県南国市物部乙200）

⁴（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: b12m6f04@s.kochi-u.ac.jp

1. はじめに

人や動物が使用した医薬品は、完全には代謝されずに体外へ排出されており、難分解性で微生物分解されにくい医薬品もあるため、一般的な下水処理法である標準活性汚泥法では除去されにくい。そのため、人や動物が使用した医薬品は排水処理施設を経て、あるいは直接河川などの環境水に数ng/L～数μg/Lで排出されている¹⁾。医薬品の中でも抗生物質や抗菌剤が環境中に排出されると、薬剤耐性菌が出現し、耐性菌の遺伝子が環境中の他の細菌に伝播することで、環境中に広がる可能性が指摘されている²⁾。そのため、一般的な排水処理だけでなく、医薬品を除去するための処理技術の開発が必要となる。

医薬品の除去を目的とした処理技術として、促進酸化処理や活性炭などによる吸着除去の研究が行われているが、それらの処理技術は塩類等の共存物質存在下では処理性能が低下することが知られている^{3,4)}。一方、吸着材の一種である高シリカ型ゼオライトは疎水性のゼオライトであり、疎水的な相互作用によって有機物を吸着するため、イオンや水溶性の共存物質の影響を受けにくく、豚尿などの共存物質が多量に含まれている条件においてもサルファ剤を選択的に吸着することが明らかになっている⁵⁾。

そこで、本研究では、合成抗菌剤として使用されているスルファメタジンを対象医薬品として選定し、従来の除去技術では除去効率が低下すると報告されている塩類存在下での高シリカ型ゼオライト（HSZ-385）による吸

着を試みた。塩類濃度および塩の種類が吸着特性に及ぼす影響を把握するとともに、下水二次処理水、豚尿を模擬した人工豚尿中でスルファメタジンの吸着特性を評価した。

2. 実験概要

イオン強度がスルファメタジンの吸着速度および吸着率に及ぼす影響を調査するため、NaClを用いてイオン強度0.001～0.7 Mに調整したスルファメタジン水溶液（10 mg/L、50 mL）にHSZ-385を5 mg添加し、スルファメタジン濃度の経時変化を追跡した。また、塩の種類および有機物がスルファメタジンの吸着速度および吸着率に及ぼす影響を調査するため、MgCl₂、NH₄Cl水溶液（イオン強度0.005 M、0.26 M）、二次処理水（表1、イオン強度0.005 M）、人工豚尿（表2、イオン強度0.26 M）を用いて調製したスルファメタジン水溶液（10 mg/L、50 mL）にHSZ-385を5 mg添加し、同様にスルファメタジン濃度の経時変化を追跡した。なお、試験中のpHは7.0±0.1に調整し、イオン強度0.05 M以上の水溶液および人工豚尿中のスルファメタジン濃度は固相抽出の後にLC/MS/MS（ACQUITY-Xevo TQ, Waters）を用いて定量した。固相抽出用カートリッジとして、Waters社製Oasis HLB（100 mg, 3 cc）を使用し、メタノールと超純水でコンディショニングしたカートリッジにサンプルをロードし、50%メタノール水溶液およびメタノールで溶出させた。溶出液中のスルファメタジン濃度は標準添加法によって算出した。

表1. 二次処理水中のイオンおよび有機物濃度

物質	濃度(mg/L)
Na ⁺	34.2
Mg ²⁺	3.32
K ⁺	8.57
Ca ²⁺	30.6
SO ₄ ²⁻	26.1
Cl ⁻	28.2
NO ₃ ⁻	0.465
HCO ₃ ⁻	103
TOC	2.26

表2. 人工豚尿中のイオン、尿素およびクレアチニン濃度

物質	濃度(g/L)
Na ⁺	1.65
Mg ²⁺	0.08
K ⁺	2.04
Ca ²⁺	0.13
NH ₄ ⁺	0.34
SO ₄ ²⁻	1.56
Cl ⁻	3.28
PO ₄ ³⁻	1.96
尿素	25.0
クレアチニン	1.10

3. 実験結果および考察

純水、二次処理水、人工豚尿、NaCl（イオン強度 0.005 M および 0.26 M）中でのスルファメタジン濃度の経時変化を図1に示す。いずれの条件においても5分以内で吸着平衡状態に達し、85%以上のスルファメタジンが吸着可能であることが明らかとなった。このことから、高濃度の塩類が共存する条件下でもスルファメタジンの高速での吸着除去が可能であった。

有機物濃度が低い時の吸着速度式は、式(1)に示すような二次速度式で示される。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2} \quad \dots \dots (1)$$

q_t : t 分後の単位ゼオライトあたりの吸着量 (mol/g)

q_e : 平衡吸着時の単位ゼオライトあたりの吸着量 (mol/g)

k : 吸着速度定数 (g/mol min)

共存する塩の種類や濃度の異なる条件で吸着試験を行った場合の q_e の値を図2に示す。イオン強度の異なるNaCl水溶液中において（図2(a)）、いずれのイオン強度でも吸着量に大きな差は見られなかった。次に、二次処理水（イオン強度0.005 M）、人工豚尿（イオン強度0.26 M）、さらに両溶媒とイオン強度を揃えたNaCl、MgCl₂、NH₄Cl水溶液中で同様の吸着試験を行ったが（図2(b), (c)）、塩の種類が変わってもスルファメタジンの吸着量に大きな差は見られず、イオンによる吸着阻害はないと考えられた。また、有機物を含んでいる人工豚尿、二次処理水でも吸着量に大きな差は見られなかった。既往研究より、スルファメタジンは疎水性の相互作用によりHSZ-385に吸着されることが報告されている⁵⁾が、尿素やクレアチニン、二次処理水に含まれている有機物は親水性であるためHSZ-385に吸着されず、スルファメタジンの吸着を阻害しなかったと推察される。

続いて、吸着速度に対する評価を行うため、 q_e の半量が吸着するまでの時間($t_{1/2}$)を各条件で比較した（表3）。Xuらは、SiO₂とFe₂O₃を複合した吸着材（ γ -Fe₂O₃/mSiO₂）を用いてスルファメタジンの除去について報告しており⁶⁾、 γ -Fe₂O₃/mSiO₂を用いて純水中におけるスルファメタジンを処理した際の $t_{1/2}$ は11.66～29.83分であった（初期濃度0.02～0.10 mM）。本実験での初期濃度10mg/Lは0.036mMに相当し、Xuらの報告にあるいずれの条件と比較しても本実験での $t_{1/2}$ は短く、HSZ-385を用いることで、他の吸着材よりも高速での除去が可能であることが示された。また、すべての条件において、 $t_{1/2}$ についても大きな差は見られず、イオンや尿素、クレアチニン、二次処理水中の有機物は吸着速度にも大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。

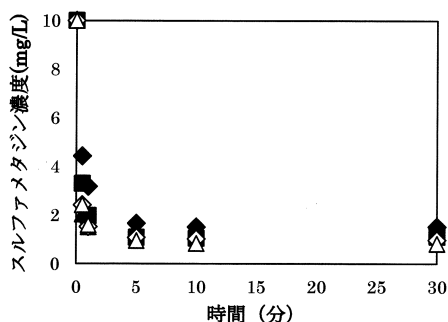


図1. スルファメタジン濃度の経時変化：純水中（■）、二次処理水（◆）、人工豚尿中（▲）、イオン強度 0.005 M（◇）および0.26 M のNaCl水溶液中（△）

4. まとめ

高シリカ型ゼオライトによるスルファメタジンの吸着は、他の吸着材と比較し、吸着速度が速く、吸着速度、吸着量どちらにおいても塩類および有機物の影響を受けず、河川水と同程度のイオン強度（0.001 M）から海水と同程度のイオン強度（0.7 M）までの幅広い環境水で適用可能であることが明らかとなった。

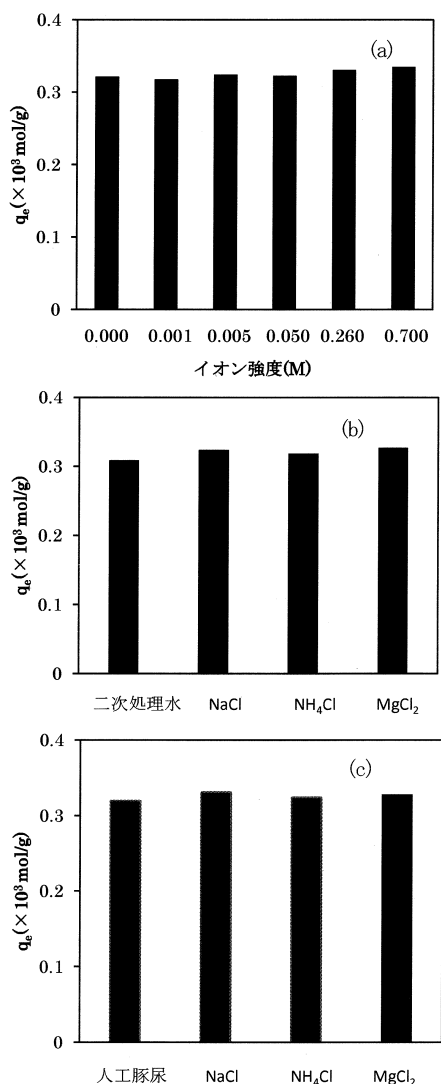


図2. イオン強度の異なるNaCl水溶液中(a)、二次処理水およびイオン強度0.005 Mの塩水溶液中(b)、人工豚尿およびイオン強度0.26 Mの塩水溶液中(c)における平衡時吸着量 q_e 。

表3. 純水、各種塩水溶液、二次処理水、人工豚尿中における $t_{1/2}$

溶媒	$t_{1/2}(\text{min})$
純水中	0.119
NaCl: 0.001 M	0.040
NaCl: 0.005 M	0.077
NaCl: 0.050 M	0.065
NaCl: 0.260 M	0.088
NaCl: 0.700 M	0.080
二次処理水	0.248
人工豚尿	0.109
NH ₄ Cl: 0.005 M	0.063
NH ₄ Cl: 0.260 M	0.031
MgCl ₂ : 0.005 M	0.064
MgCl ₂ : 0.260 M	0.102

謝辞

本研究は JST 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) Kuster, M., Alda, M.J.L., Hemando, M.D., Petrovic, M., Alonso, J.M., Barceló, D. (2008) Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin(Barcelona, Spain). J. Hydrol. 358:112–123
- 2) Gao, P., Munir, M., Xagoraki, I. (2012) Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. Sci. Total Environ. 421–422:173–183
- 3) Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36:1–84
- 4) Fukuhara, T., Iwasaki, S., Mawashima, M., Shinohara, O., Abe, I. (2006) Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. Water Res. 40:241–248
- 5) Fukahori, S., Fujiwara, T., Funamizu, N., Matsukawa, K., Ito, R. (2013) Adsorptive removal of sulfonamide antibiotics in the livestock urine using high-silica zeolite. Water Sci. Technol. 67(2):319–325
- 6) Xu, L., Dai, J., Pan, J., Li, X., Huo, P., Yan, Y., Zou, X., Zhang, R. (2011) Performance of rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and binary antibiotics. Chem. Eng. J. 174 :221–230