

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏 名	PATIYA KEMACHEEVAKUL
論文題目	FATE OF MICRO-ORGANIC POLLUTANTS ON THE RECOVERY OF PHOSPHORUS FROM URINE (尿からリンを回収するプロセスにおける微量汚染物質の挙動解明)		
(論文内容の要旨) リンは重要な天然資源のひとつであり、人や動植物を含む生命体にとって、必要不可欠な元素である。リンは他の元素では補うことはできない元素である。リンの主な起源はリン鉱石であり、洗剤、動物の飼料の添加剤、食料生産のための農業肥料等に使用されている。現存するリンは今後 50 ～100 年の間に枯渇することが予測されており、リン鉱石以外の起源を見つける必要がある。一方、下水中の窒素やリンは湖沼等の閉鎖性水域での富栄養化問題を引き起こしている。このような状況下で、下水からのリンの回収・再利用が注目されている。下水中からリンを回収する方法としては既にいくつかのものが存在する。その中でもストラバイトとしてリンを回収する方法が注目されている。ストラバイトは緩効性肥料として農業に使用することができる。 尿は低濃度の重金属を含んでいるが、カドミウム濃度は人工のリン肥料より低い。この意味では、尿は安全な肥料となり得るが、人尿にはストラバイトに残存する可能性のある医薬品や環境ホルモン等の微量汚染物質が含まれている。近年、水環境中での微量汚染物質の存在やそれらの生物への影響が懸念されており、ホルモンバランスの崩壊、オスの魚のメス化、生活排水や病院排水による抗生物質耐性菌の存在のように水生生物や野生生物へ深刻な問題を引き起こす場合がある。尿の回収から肥料化までのプロセスにおける微量汚染物質の挙動を解明するための研究はほとんど実施されておらず、安全にストラバイトを利用するためには、これらを明らかにする必要がある。本論文では、尿中よりストラバイトを回収する過程における微量汚染物質の挙動を解明し、リン回収のための最適な条件を提案することを目的としている。本論文は全 8 章で構成される。 第 1 章は、序論であり、本論文の目的を設定し、本論文の位置付けや特徴を述べている。 第 2 章では、文献調査およびその考察により、リン資源枯渇の状況、尿中からのリン回収技術の進展とその利用、医薬品や微量汚染物質による環境汚染の現状課題についてまとめている。 第 3 章では、人尿中に含まれる代表的な医薬品類と環境ホルモンを、薬効と構造式を考慮し、さらに酸解離定数、分子量、分配係数、水溶解度定数、ヘンリー定数を変数として			

氏 名	PATIYA KEMACHEEVAKUL
-----	----------------------

クラスター分析によって類型化した結果をまとめている。人尿中の医薬品類や環境ホルモンを 10 のグループに類型化し、各グループからの代表物質として 10 種の医薬品および 1 種の環境ホルモンを選択している。また、各グループからさらに一 종류ずつの代表的な微量汚染物質の 2 次選択を行っている。

第 4 章では、人尿および人工尿に第 3 章で選択した医薬品や環境ホルモンを添加し、尿からストラバイトを生成した後に、上澄み液とストラバイト沈殿をろ過分離し、上澄み液とストラバイトそれぞれに含まれる医薬品と微量汚染物質を分析する方法を開発した結果について記述している。内部標準物質として同位体でラベル化されたサロゲート物質をスパイクした後、試料 pH を酸性条件に調整し、固相抽出により濃縮し、LC/MS/MS で分析する方法の詳細について述べている。また、ストラバイト生成のために尿に添加するマグネシウム濃度がストラバイト生成および医薬品や微量汚染物質の挙動に与える影響についても実験的に考察している。

第 5 章と第 6 章では、第 4 章と同様な方法により、それぞれストラバイト生成時の pH とストラバイト生成前の尿の貯留時間を変化させて実験を行った結果を述べている。人尿および人工尿に添加したほとんどの医薬品類および環境ホルモンは上澄み液に残存するが、tetracycline グループのようにストラバイト中で確認される医薬品も存在することを明らかにしている。

第 7 章では、医薬品類や環境ホルモンの含有量の比較的多い人尿を採取し、ストラバイトを生成させた結果、元々微量汚染物質が多く含まれている人尿試料においても、医薬品類や環境ホルモンは、何れもこれらを添加した尿と同じ挙動を示すことを明らかにしている。また、以上の結果から、人尿中の tetracycline グループの医薬品の濃度が低い ($< 100 \mu\text{g/L}$) 場合には、添加マグネシウム濃度、pH、貯留時間を制御することによって、ストラバイト中の医薬品量を抑制することが可能であるとしている。一方、tetracycline グループの医薬品を高濃度に含む人尿については、微量汚染物質の観点からはストラバイト生成には適していないことも明らかにしている。

第 8 章では、本論文で得られた成果について要約し、今後の課題について述べている。

(論文審査の結果の要旨)

尿中に存在する枯渇資源であるリンをストラバイトとして回収する方法が注目されているが、尿中には医薬品や環境ホルモン等の微量汚染物質も含まれており、水環境中での微量汚染物質の存在や生物への影響が懸念されている。安全にストラバイトを回収・利用するためには、これらの挙動やその制御技術を明らかにする必要がある。本論文は、尿中のリンをストラバイトとして回収する過程における微量汚染物質の挙動に注目し、リン回収のための最適条件およびストラバイトに残存する微量汚染物質量を最小化するための方法についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 様々な種類の医薬品類や環境ホルモンが使用されており、人体に取り込まれたそれらの多くは尿を介して排泄される。人尿中に含まれる代表的な医薬品類と環境ホルモンを、薬効と構造式を考慮し、更に化学物質の物理化学的性質を変数としてクラスター分析によって類型化した。人尿中の医薬品類や環境ホルモンは10個のグループに類型化され、各グループからの代表物質として10種類の医薬品と1種類の環境ホルモンを選択した。

2. ストラバイト生成後に、上澄み液とストラバイトの沈殿を分離し、それぞれに内部標準物質として同位体でラベル化されたサロゲート物質をスパイクし、固相抽出により濃縮した後に、LC/MS/MSにて分析する方法を開発した。尿に含まれていたほとんどの医薬品類や環境ホルモンは上澄み液に残存していることがわかったが、tetracycline グループのようにストラバイト中で確認されるものがあることが明らかになった。

3. ストラバイト中の医薬品濃度とリン回収効率は、pH と貯留時間の上昇に伴って増加した。一方、リン回収効率は添加マグネシウム濃度が増加するに伴って増加するのに対して、ストラバイト中の医薬品濃度は減少する結果が得られた。これらの結果から、添加マグネシウム濃度、pH、貯留時間を制御することによって、ストラバイト中の医薬品量を抑制することが可能であることが明らかとなり、その最適条件を提示することができた。

以上、本論文は、日本だけでなくアジア諸国の途上国において、農業の発展、尿からの枯渇リン資源の回収、より良い公衆衛生に貢献するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成23年8月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。