

氏 名	や そ じま まこと 八 十 島 誠
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2776 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 都 市 環 境 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	体外排出量の多い人用抗生物質の下水処理における除去特性に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 宏 明 教 授 藤 井 滋 穂 教 授 伊 藤 禎 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、下水中の抗生物質の分析法を開発し、下水処理場での実態を調査し、活性汚泥法における除去メカニズムを解明するとともに、回分実験を用いた除去機構の解明と数理モデルを用いた活性汚泥法での抗生物質除去率の推定方法の提案を行った一連の研究であり、8章からなっている。

第1章は序論であり、研究背景として水環境及び下水道における医薬品汚染の位置付けについて述べた後、本研究の目的と論文の構成を述べている。

第2章では、社会問題化し始めた下水や水環境中に残留する医薬品を文献レビューし、下水道や水環境での実態や挙動、残留した医薬品の生物影響など現状の研究状況をまとめている。これまで体系だった医薬品汚染の研究が行われず、対象物質の選定が重要な課題であること、流入下水濃度や下水処理でのその除去メカニズムについては十分に解明されておらず、特に抗生物質は、生物影響を含めて、現時点ではほとんど明らかでないことから、下水処理場での抗生物質の除去特性は、重要な研究課題であることを指摘している。

第3章では、日本国内で使用された抗生物質について、体外に排泄される量を推定し、本研究の対象物質とすべき抗生物質を検討している。その結果、15種類の抗生物質がリストアップされ、その体外排泄量は、0.3t/年～18t/年であり、一部を除いて水溶性が高いものが多く、生物に対する急性・慢性影響は提示されていないことを明らかにしている。体外排泄量が1位、2位と見積もられたレボフロキサシン (LVFX)、クラリスロマイシン (CAM)、そのCAMと同じマクロライド系抗生物質であるアジスロマイシン (AZM) を研究対象物質として選定している。

第4章では、下水中のLVFX, CAM, AZMの分析方法を固相抽出—LC/MS/MS法によって開発し、特に懸濁態成分の前処理法についてはジクロロメタンおよびメタノールで高速溶媒抽出する方法を初めて開発している。マトリックスを多量に含む流入下水での検出下限値は、LVFX, CAM, AZMそれぞれで19ng/L, 54ng/L, 57ng/Lであり、採取した試料の保存性は、EDTAを添加して冷蔵することで採取後1日は保存できることを明らかにしている。

第5章では、7カ所の下水処理場を調査した結果、対象物質の溶解性成分は流入下水でND～981ng/L、下水処理水でND～444ng/Lであり、活性汚泥法での除去率は40～50%であること、またUV処理ではほとんど除去されないが、オゾン処理では効率よく除去されることを明らかにしている。PNECを推定するため、藻類生長阻害試験を行い、二次処理水中の対象物質濃度と比較し、生態リスクの初期評価を行ったところ、CAM, AZMは放流先での十分な希釈倍率がないとPEC/PNEC>1となることから、詳細なリスク評価対象物質であることを明らかにしている。ステップエアレーション法、AO法、A2O法とも標準活性汚泥法での対象物質の除去率を上回る場合があり、活性汚泥への吸着や生分解の状況が異なることが示唆されている。実験プラントにおいて処理過程での対象物質の挙動を調査し、3物質とも活性汚泥に高濃度に集積しており、活性汚泥に吸着しやすいことを明らかにしている。しかし、これらの物質の吸着性は、オクタノール—水分配係数から予想される被吸着量とは一致せず、静電氣的結合などが関与していることが示唆されている。

第6章はLVFX, CAM, AZMのオクタノール-水分配係数(K_{ow})のpH依存性、および対象物質の汚泥への吸脱着特性を回分試験で明らかにしている。この結果、活性汚泥への抗生物質の吸着には抗生物質の化学構造の関与が示唆され、活性汚泥への比吸着量の大きさに比べ、初沈汚泥への比吸着量は30分の1程度であること、イオン交換性を持つ固相カートリッジで吸着実験をした結果、吸着量にpH依存性があることを明らかにしている。これらのことから、LVFX, CAM, AZMは、活性汚泥への吸着にpH依存性をもち、電気的および疎水的作用によって汚泥に吸着してことが示唆され、対象物質の帯電状況と活性汚泥の表面帯電状況の関与が示唆されている。

第7章は、下水処理場のエアレーションタンクにおいて、活性汚泥への吸着によって水相から除去される抗生物質濃度を予測するモデルを、本研究の実験結果に基づいて構築し、その妥当性・普遍性を検証している。疎水性相互作用による吸着過程については、既存モデルを実測値で補正し、また対象物質および活性汚泥表面の電荷の変化を静電結合力として表現するとともに、活性汚泥微生物への取り込みを考慮してモデルに組み込んでいる。また、モデルを用いて除去性を予測し、生物処理における抗生物質の除去限界を示している。

第8章は、まとめと結論である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、下水中の抗生物質の分析法を開発し、下水処理場での実態を調査し、活性汚泥法における除去メカニズムを解明するとともに、回分実験を用いた除去機構の解明と数理モデルを用いた活性汚泥法での抗生物質除去率の推定方法の提案を行った一連の研究であり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 収集可能な情報を基に人用抗生物質の体外排出量の推定方法を検討し、主な抗生物質の体外排出量を推定するとともに、体外排出量の多い抗生物質レボフロキサシン (LVFX)、クラリスロマイシン (CAM)、アジスロマイシン (AZM) の下水中の溶存態および懸濁態の分析方法をLC/MS/MS法により開発した。
2. わが国における下水処理場の流入下水および下水処理水のLVFX, CAM, AZMの存在濃度を初めて明らかにするとともに、藻類生長阻害試験の結果から、下水処理水のCAM濃度が水生生物に影響を与える可能性があることを指摘した。
3. 下水処理場での挙動調査を行い、LVFX, CAM, AZMの活性汚泥法での除去機能とともに、活性汚泥への蓄積状況を明らかにした。また、回分実験により、LVFX, CAM, AZMと活性汚泥との親和性は、オクタノール・水分配係数の他に、化学構造とも関連し、また活性汚泥への収着は、微生物の細胞表面への吸着とともに、細胞内への取込みによっても生じることを明らかにした。
4. LVFX, CAM, AZMのイオン交換樹脂への吸着実験、および異なるpH下でのLVFX, CAM, AZMの活性汚泥への分配実験を行った結果、活性汚泥への吸着メカニズムは、LVFX, CAM, AZMの帯電状況と活性汚泥表面の帯電状況による電気的作用とともに、疎水性による相互作用が関与していることを明らかにした。
5. 活性汚泥法におけるLVFX, CAM, AZMの除去機構を、LVFX, CAM, AZMおよび活性汚泥表面の帯電による電気作用、疎水的相互作用、生分解性により表現したモデルを構築した。本モデルで予測された処理水の残留濃度は、実測値とも一致し、また活性汚泥法でのLVFX, CAM, AZMの除去率に限界があることを明らかにした。

以上要するに、本論文は下水に見出される主要な抗生物質を分析する技術確立し、下水処理過程での動態を解明し、放流先の生態影響を評価し、汚泥への吸着の機構を推定し、モデル化し、従来の下水処理での限界性を明らかにしたものであって、その成果は、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19年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。