

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360255

研究課題名（和文） 健全な水循環を目指す尿貯留・肥料化における微量汚染物質の挙動解明と最適条件の構築

研究課題名（英文） Evaluation of Fate of Micro-pollutants and Optimum Condition in the Phosphorus Recovery from Human Urine

研究代表者

清水 芳久 (SHIMIZU YOSHIHISA)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20226260

研究成果の概要（和文）：尿中のリンを、ストラバイト（MAP）形成により回収する際の医薬品類や環境ホルモン等の微量汚染物質の挙動を実験的に解明した。一部の微量汚染物質は MAP に残存する傾向にあるが、その他はストラバイトに移行しないことがわかった。また、MAP 形成に最適な Mg:P のモル比は 2:1 であり、貯留により、MAP 中の医薬品量を低減させることができることがわかった。貯留後の pH は MAP 形成に適した値となることがわかった。

研究成果の概要（英文）：The fate of micro-organic pollutants (e.g., pharmaceuticals and environmental hormones) with the formation of struvite (MAP) from human urine was experimentally investigated. It was found that most micro-organic pollutants in human urine were not transferred in the MAP with exception of a few pharmaceuticals. Other findings were that the optimum amount of Mg added for the MAP formation is twice of the amount of phosphorus in the human urine, the optimum pH condition is attained with the pre-storage of human urine, the transfer of micro-organic pollutants into MAP can be minimized with the pre-storage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：尿尿分離、資源回収、微量汚染物質、肥料化、水循環、医薬品類、環境ホルモン、貯留

1. 研究開始当初の背景

健全な水環境は人間生活の基盤の一つである。下水道は水環境の有機性汚濁の低減には大きく貢献してきたものの、富栄養化問題を引き起こすリン・窒素の除去には現在も十分に対応できてはいない。この問題は下水中資

源の循環と表裏一体の問題であり、特に石油に次ぐ枯渇資源とも言われている必須肥料元素のリンの回収は、国家の食糧戦略にもかかわる重要事項である。

下水の主な構成要素である屎（大便）・尿・雑排水の性状は、それぞれ大きく異なる。病

原体を多く含む尿、栄養塩が豊富な尿、膨大な量の雑排水である。近年では、尿・尿・雑排水を分離し、下水資源の効率的な処理・農業循環を目指す分離型下水システムが注目され、その有効性が指摘されている。一部の途上国ではこの分離型下水システムが適用され始めている。

下水システムにとって最も重要な機能の一つは下水の衛生化である。近年では下水中の微量毒性汚染物質（医薬品・環境ホルモン等）の水環境への影響が懸念されている。研究代表者らは、LC/MS/MS等を用いて水試料中に含まれる90種類の医薬品や環境ホルモンを一斉分析する方法を開発し、これらの中には下水処理場で分解が困難なものも多く含まれることを明らかにした。分離型下水システムにおいて、病原性の観点からの有効性は示されているが、人体から排出される微量毒性汚染物質の多くは主に尿中に排出されることから、下水（特に尿）中の微量毒性汚染物質の挙動の解明と最適プロセスの検討は、分離型循環システムを実現する際の大きな課題である。

分離型下水システムの研究は、当初、途上国農村向けに進んだが、その後、都市での有効性がLCA分析やエクセルギー分析等により示された。近年では、中国内モンゴルにおけるスウェーデン・中国共同のエコタウン事業において初の大規模な都市型分離型下水システムが導入された。尿の効率的農業利用の研究も進められ、研究代表者らはストックホルム環境研究所と共同で尿中リン回収プロセスの開発を行った。

尿利用の安全性については、適正な管理により病原性リスクは容易に低減できることを示した研究が存在する。また、尿中の微量毒性汚染物質に関しては、医薬品類に対して尿中存在量、排出割合等を示した研究がある。しかし、尿の貯留・肥料化過程での微量毒性汚染物質の挙動についてはもとより、それらの混入を抑制するための研究はほとんど実施されておらず、安全な尿の農業利用の実現には本研究が必要不可欠であった。

2. 研究の目的

近年、肥料の三大要素の一つであるリンの枯渇が危惧されている。一方で、下水中のリンや窒素は湖沼等の閉鎖性水域において富栄養化問題を引き起こしている。そこで、下

水中のリンの回収・再利用が必要とされている。下水中のリンの大部分は尿由来のものであることが分かっている。研究代表者らは、尿中のリンを回収するために尿尿分離トイレを用いて尿を分離し、尿中のリンを粉状緩効性肥料リン酸マグネシウムアンモニウム（ MgNH_4PO_4 :MAP）として90%以上連続的に回収できる装置・方法の開発に成功していた。また、pH、温度、イオン強度、添加マグネシウム濃度等を指標として、生成されるMAP量を予測することが可能な化学平衡モデルを開発していた。これらの開発により、尿中のリンを効率よくMAPとして回収することが可能となっていた。しかし、MAP中には原料とした尿に含まれる医薬品や女性ホルモン等の微量毒性汚染物質が含まれている可能性がある。そこで本研究では、尿からリンを回収する過程でのこれらの微量毒性汚染物質の挙動を明らかにすると共に、尿の貯留時間やMAP生成条件等を指標として微量毒性汚染物質をも考慮した最適なリン回収プロセスの構築を目指すこととした。

尿を農業利用する過程において微量毒性汚染物質の挙動を解明しその最適プロセスを探求することは、尿を安全に農業利用できるか、分離型下水システムが環境調和型の新たな水循環を実現しうるかを定める重要な要素である。本研究では、尿の農業利用過程として、「一時貯留後に液肥として利用」および「尿から緩効性肥料MAPを生成し、粉状肥料として利用」の2通りの方法を想定し、それぞれ尿の回収から肥料化までのプロセスにおける微量毒性汚染物質（特に医薬品・環境ホルモン等）の挙動を解明し、貯留時間やMAP生成条件等を指標として最適なプロセスの構築を目指した。

3. 研究の方法

この目標達成のために、本研究の内容を以下の3つのサブテーマに大別した。

(1) MAP中微量毒性汚染物質分析方法の開発

既に水相での一斉分析が可能な90種類以上の医薬品や環境ホルモンについて、研究代表者らが所属する京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター専用

の LC/MS/MS 装置 2 台、GC/MS 装置 1 台および高速溶媒抽出 (ASE) 装置を用いて、ASE および超音波抽出による貯留中に生成される沈殿物や MAP からの抽出・分析方法を開発する。

(2) 尿の貯留および液肥中リンの回収と微量毒性汚染物質の挙動解明

尿の貯留プロセスでは、人工尿および人尿に対してラボスケールでの尿の貯留実験 (尿を数段階に希釈し準密閉状態で貯留) を行う。時間経過と共に生成する少量の沈殿を回収し、微量毒性汚染物質濃度を測定する。微量毒性汚染物質として、貯留沈殿中の医薬品や環境ホルモンを分析・評価する。また、上澄み液中の微量毒性汚染物質濃度を出来るだけ小さくする貯留条件を検討する。なお、尿貯留プロセス実験においては、人尿は主として申請者らが所属する流域圏総合環境質研究センターの若い学生のもを集めて利用する予定であることから、人工尿と共に、医薬品濃度が極端に低い可能性がある。この際は、生産統計や文献データを調査し、これらの既知濃度を尿に添加して実験を行うこととする。

(3) 尿からのMAP生成およびMAP中リンの回収と微量毒性汚染物質の挙動解明

尿からの MAP 生成プロセスでは、数段階に希釈し貯留した尿に、アルカリ条件でマグネシウム塩を添加し MAP を生成する。生成条件を変化させ、上澄み液と生成した MAP について上述の尿の貯留プロセスと同様の分析を行い、微量毒性汚染物質の挙動を明らかにする。また、MAP 中への微量汚染毒性物質の混入を可能な限り抑制する MAP 生成条件を検討する。人尿への微量毒性汚染物質の添加については上述の尿貯留実験の場合と同様である。

4. 研究成果

本研究では、リンを MAP 形成を通して尿中より回収し、MAP 中の微量汚染物質の調査を行った。

現在、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。本研究では、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、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。この結果、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 (amoxicillin, carbamazepine, erythromycin, furosemide, atenolol, ibuprofen, norfloxacin, trimethoprim, tetracycline, acetylsalicylic acid) と 1 種類の環境ホルモン (17 β -estradiol) を選択し、人工尿および人尿を用いて実験を行った。

本研究では、上澄み液と MAP 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。

MAP 形成後、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。しかし、tetracycline, erythromycin, norfloxacin は MAP 中に残存していることがわかった。特に tetracycline は比較的高濃度で MAP 中に確認された。

尿から回収された MAP 中の医薬品量とリンの回収効率に及ぼす Mg の添加量の影響を調査した結果、Mg:P のモル比は MAP 中の医薬品量、MAP の形状、リンの回収効率、MAP の質や純度に影響を及ぼしていた。また、Mg:P のモル比の上昇により MAP 中の医薬品は減少した。MAP 中に含まれる医薬品量、リンの回収効率、純度を考慮すると、MAP 形成に最適な Mg:P のモル比は 2:1 であることが明らかとなった。

次に、人工尿および人尿から回収されたリ

ンの回収効率や医薬品量への pH の影響について実験を行った結果、医薬品量、リンの回収効率、MAP の量という観点から pH は MAP の形成に影響を及ぼしていた。pH の上昇は人工尿および人尿から回収される MAP の量およびリンの回収効率を増加させることがわかった。また、pH の増加は MAP 中の Ca 量も増加させ、不純物の発生を引き起こしていた。さらに、pH は tetracycline グループの医薬品量に影響を与えていた。対照的に quinolone および macrolide グループの医薬品量には影響がなかった。

さらに、リン回収効率や MAP 中に含まれている医薬品量への貯留時間の影響を検討した。5-15 日間の貯留時間後の人工尿および人尿の pH は MAP の結晶化に適した 9.18-9.24 であった。また、spontaneous precipitation は人工尿および人尿から医薬品 (TC, DMC, OTC) をそれぞれ 47-82% と 50-79% と効率的に取り除くことができることがわかった。リンの観点からは、この spontaneous precipitation は人工尿において 17-24% を取り除いていた (70% 以上は上澄み液に残存)。また、MAP から得られるリンの回収効率が最大となる貯留時間は約 5 日間であり、人工尿および人尿から分離した上澄み液で 70% と 68% がそれぞれ残存していた。さらに、MAP の結晶中に残存している医薬品は低濃度 (1% 以下) であった。したがって、全ての試料で 99% 以上のとても純度の高い MAP の結晶がえられていることがわかった。さらに、人工尿および人尿において約 5 日間の貯留時間は、MAP 中に含まれている医薬品量が低いといった最適な条件であった。

本研究ではその最後に、人間の体より直接排泄された医薬品類および環境ホルモンの挙動を把握し、MAP 中に含まれる医薬品類量を最小化する技術を提案した。具体的には、

尿中の微量汚染物質を最小化する論理的な方法は、添加マグネシウム濃度、pH、貯留時間の 3 つの主要因に着目することによって MAP 中の tetracycline グループの医薬品を最小化するための技術を提案した。また、MAP 中の医薬品量を最小化するための論理的なフローチャートも導出した。

以上より、本研究では、高いリン回収効率と人尿から回収された MAP 中の医薬品量を最小化する最適条件が得られたことになる。これらの成果は、人尿からのリン回収効率の改善、より良い公衆衛生の実現、さらには農業の発展等に大きく寄与するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① P.Kemacheevakul, C.Polprasert, Y.Shimizu, Phosphorus Recovery from Human Urine and Anaerobically Treated Wastewater through pH Adjustment and Chemical Precipitation, 査読有, Vol.32, 2011, 693-698
- ② P.Kemacheevakul, S.Otani, T.Matsuda, Y.Shimizu, Analysis of Several Micro-Organic Pollutants on the Phosphorus Recovery from Urine, Environmental & Sanitary Engineering Research, 査読有, Vol.24, 2010, 160-153
- ③ P.Kemacheevakul, Y.Shimizu, Utilization of Human Excreta for Fertilizer and Biogas as Solution to Disposal Problem in Thailand, Journal of Environmental & Sanitary Engineering Research, 査読無, Vol.23, 2009, 14-16
- ④ 原田英典、清水芳久、開発途上国におけるし尿分離型衛生システムの適応可能性とその課題、水環境学会誌、査読有、32巻、2009、481-485

[学会発表] (計 1 2 件)

- ① P.Kemacheevakul, S.Otani, T.Matsuda, C.Polprasert, Y.Shimizu, Fertilizer from Wastewaters: Procedure and Detection of Micro-Organic Pollutants, 2nd IWA Development Congress, 2011/11/24, Kuala Lumpur, Malaysia
- ② Y.Shimizu, Improving Sanitation in

- Developing Countries and in Response to the Great East Japan Earthquake, Invited Lecture, 2011/11/3, University of Texas at Austin, USA
- ③ P.Kemacheevakul, S.Otani, T.Matsuda, Y.Shimizu, Recovery of Phosphorus from Urine and Detection of Micro-Organic Pollutant, 第 14 回日本水環境学会シンポジウム, 2011/9/19, 東北工業大学
- ④ Y.Shimizu, Our Challenges for the Future, Internationa Water Forum 2011, 2011/8/16, 静岡県清水市
- ⑤ P.Kemacheevakul, S.Otani, T.Matsuda, Y.Shimizu, Detection of Micro-Organic Pollutants in Phosphorus Recovery from Urine, 3rd Thailand-Japan International Academic Conference, 2010/11/19, 名古屋大学
- ⑥ P.Kemacheevakul, S.Otani, T.Matsuda, Y.Shimizu, Pharmaceuticals and Hormones on the Phosphorus Recovery from Urine, International Symposium on Water Environment Issues and Challenges, 2010/9/28, 滋賀県
- ⑦ Y.Shimizu, For Improving the Sanitation and Foods of Developing Countries, 2nd International Conference on Health Behavior Science, 2010/9/20, University Of Malaya, Malaysia
- ⑧ P.Kemacheevakul, C.Polprasert, Y.Shimizu, Phosphorus Recovery from Human Urine and Anaerobically Treated Wastewater through pH Adjustment and Chemical Precipitation, 19th Joint KAIST-KYOTO-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, 2010/6/28, 京都大学
- ⑨ Y.Shimizu, Challenges for Water Sustainability, East Asia Climate Forum, 2010/6/16, Seoul, Korea
- ⑩ P.Kemacheevakul, C.Polprasert, Y.Shimizu, Phosphorus Recovery from Human Urine and Anaerobically Treated Wastewater in Thailand, 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 2009/12/18, Chiang Mai, Thailand
- ⑪ P.Kemacheevakul, C.Polprasert, Y.Shimizu, A Comparative Study of Phosphorus Recovery from Human Urine and Anaerobically Treated Wastewater through Chemical Precipitation, 3rd Thailand-Japan International Academic Conference, 2009/11/18, 京都大学
- ⑫ 清水芳久、エコトイレとエコタウン：人間の排泄物を有機肥料にするためのトイレの開発と普及、日本環境教育学会創立 20 周年記念大会、2009/7/25、東京農

工大学

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 芳久 (SHIMIZU YOSHIHISA)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20226260

(2) 研究分担者

田中 宏明 (TANAKA HIROAKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00344017