

人工尿中の微量有害物質の電気化学的除去に関する基礎的研究

早稲田大学 学生会員 小野 大樹
 早稲田大学 永田 隆太
 早稲田大学 正会員 榊原 豊
 北海道大学 柿本 貴志

1. はじめに

現在，既存の方法とは異なる方法として持続可能なサニテーションシステム¹⁾が提唱されている。これは，「混ぜない」，「集めない」をコンセプトとし，糞尿および雑排水を分離して処理利用するシステムである。本サニテーションシステムの一環として，栄養塩類・有機物の農業利用や雑排水の再利用が試みられているが，循環型社会の構築にあたって物質循環系の中で微量有害物質の蓄積や栄養塩類による富栄養化が懸念されている。その中でも使用制限による管理が難しいものに，人畜由来の環境ホルモン（女性ホルモン）および医薬品がある。このような微量有害物質は体内で代謝された後，主として尿を経由して排泄されるものが多く，尿中濃度はmg/lオーダー，下水や環境水中では希釈されμg/lオーダーになっており，ヒトおよび生態系への影響が懸念されている。そこで，本研究では，女性ホルモンの中でも最も内分泌攪乱性の高い17βエストラジオール（E2）および各国の公共水域で検出されており，畜産関係にも幅広く使用されている抗生物質テトラサイクリン（TC）（図-1）を対象に，人工尿中での電解酸化処理の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 サイクリックボルタンメトリー（CV）測定

E2 およびTCを 0.1Mリン酸緩衝液（pH 7）に各々 1.0mM添加して反応特性を調べた。さらに，0.5M

Na₂SO₄に人工尿成分（尿素，クレアチニン，尿酸，クエン酸，KCl，NaH₂PO₄，NaCl₂，NH₄Cl，CaCl₂・2H₂O，MgCl₂）を各々1.0g/L添加し，各物質の反応特性を調べた。測定は，電気化学測定システム（Hokuto HZ-5000）により直径 1.6mmのPtディスク状電極を使用し，走査速度 50mV/s，走査範囲 0-1.0Vで 10 サイクル行った。

2.2 回分処理実験

尿中には女性ホルモンや抗生物質がmg/Lオーダーで含まれている²⁾ことから，本研究では17βエストラジオールおよびテトラサイクリンを各々2mg/L添加して回分処理実験を行った。人工尿³⁾（表-1）がE2 およびTCの電解酸化処理に及ぼす影響を調べるため，人工尿を含まない系と人工尿を含む系，また，尿素を含まない人工尿系および尿酸を含まない人工尿系で各々48時間，回分処理実験を行った。電解液は0.1Mリン酸緩衝液（pH 7）を用い，E2およびTCの定量には，それぞれGC-MS（Shimadzu QP5050A），HPLC（Waters Alliance）を使用した。回分処理実験条件を表-2に示す。

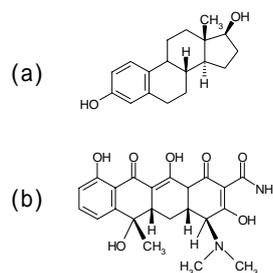


図-1 構造式：(a)E2, (b)TC

表-1 人工尿の組成（pH 7）

Compounds	Conc. (g/L)
Urea	16.00
Creatinine	1.10
Uric acid	0.63
Citric acid	0.54
CaCl ₂ ・2H ₂ O	0.63
NaCl ₂	2.32
Na ₂ SO ₄	4.31
KCl	3.43
NH ₄ Cl	1.06
MgCl ₂	2.73
NaH ₂ PO ₄	0.45

表-2 回分処理実験条件

系	物質	初期濃度 (mg/L)	流量 (L/min)	電流値 (μA)	pH	
人工尿系	AU(+)	E2, TC	2.0	50	1000	7
人工尿を含まない純水系	AU(-)	E2, TC	2.0	50	1000	7
尿素を含まない人工尿系	U(-)	E2	2.0	50	1000	7
尿酸を含まない人工尿系	UA(-)	E2	2.0	50	1000	7

キーワード 17βエストラジオール，テトラサイクリン，人工尿，尿酸

連絡先 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学部 TEL 03-5286-3902

3. 結果および考察

3.1 各物質の反応特性

図-2 に E2, TC, 尿素および尿酸のサイクリックボルタモグラムを示す。E2 および TC は、電位走査の1サイクル目で0.7V付近に穏やかな酸化ピーク電流が確認できたが、2サイクル目以降、酸化ピーク電流は段階的に減少していった。これは、電極表面に生成物が蓄積し、電極表面でのさらなる生成反応を妨げているために生じたと考えられる。

人工尿成分の中で最も高濃度で含まれる尿素は、0-1.0Vの範囲ではブランク溶液と挙動に変化がみられなかった。尿素以外の成分では尿酸が特徴的な反応を示し、0.5V付近で緩やかな酸化ピーク電流が確認できたことから、反応しやすい物質であることが分かった。しかし、電位走査10サイクル目でも、酸化ピーク電流は減少することはなかったことから、E2 および TC とは異なった反応メカニズムであることが推察される。なお、その他の人工尿成分からは反応電流は確認されなかった。

3.2 E2 および TC の濃度変化

図-3に回分処理の実験結果を示す。人工尿を含まない系での回分処理実験では、E2, TCどちらも実験開始から1時間でほぼ完全に除去されたが、人工尿を含む系での回分処理実験では、E2およびTC共に除去効率が大きく低下した。さらに、E2よりもTCが人工尿による阻害を受けやすいという結果になった。次に、尿素を含まない人工尿系では、E2の濃度変化は尿素を含む完全な人工尿系のそれとほぼ一致し、尿酸を含まない人工尿系では、E2の濃度変化は人工尿を含まない純水系のそれとほぼ一致したことから、尿中に最も高濃度で含まれる尿素の影響はほぼ無く、尿酸が大きな影響を与えていることが確認された。これより、尿酸を選択的に除去することが出来れば、人工尿中での除去効率を更に上げることが出来ると思われる。今後は、尿酸の除去あるいは分離方法等に関する検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、人工尿中のE2およびTCの電解酸化処理の可能性について電気化学的測定および回分処理実験から検討した。その結果、以下の知見を得た。

(1) 本電解槽により、E2およびTCの除去が可能であ

るが、主として尿酸に阻害されることが分かった。

(2) 尿中に最も高濃度で含まれている尿素は、電解酸化処理に大きな影響を与えなかった。

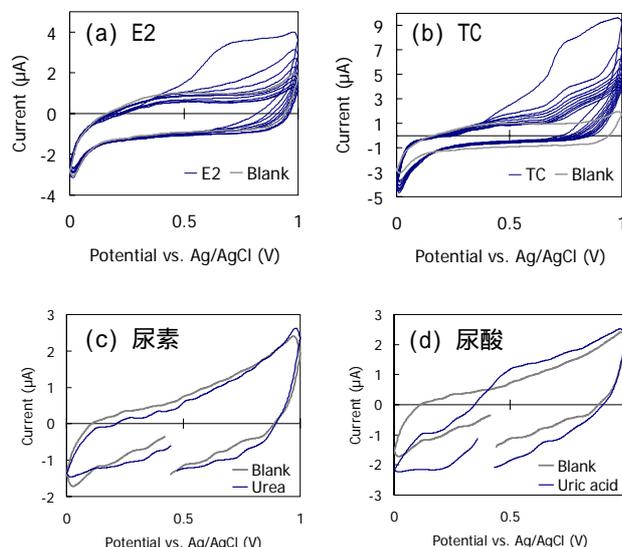


図-2 各物質のサイクリックボルタモグラム：(a)E2, (b)TC, (c)尿素, (d)尿酸

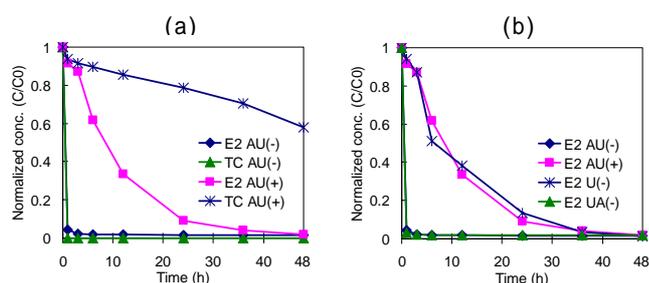


図-3 回分処理実験結果：(a) 人工尿を含む系および人工尿を含まない系, (b) 尿素を含まない人工尿系および尿酸を含まない人工尿系

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業（CREST）の補助を得て実施した。

参考文献

- 1) 戦略的創造研究推進事業研究年報, 船水尚行 2002, pp1-3.
- 2) Lisha Mao, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 522, 241 – 246.
- 3) Felix Grases, et al. Clinica Chimica Acta, 2000, 302, 89 – 104.