

Title	非イオン界面活性剤アルキルフェノールエトキシレイト (APE) の生分解性と水環境中挙動に関する研究
Author(s)	牧, 秀明
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39767
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	まき 牧 秀 明
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 1 6 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 1 1 月 3 0 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 環境工学専攻
学 位 論 文 名	非イオン界面活性剤アルキルフェノールエトキシレイト (APE) の 生分解性と水環境中挙動に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 藤 田 正 憲 教 授 池 田 功 教 授 吉 田 敏 臣 教 授 塩 谷 捨 明 教 授 盛 岡 通

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、代表的ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレイト (APE) の水環境における生分解性とその分解経路, 下水処理場流入水中の濃度分布と処理性, 代謝産物の塩素処理により生成する臭素置換体の検出と実験的確認, およびその生態毒性に関する研究成果をまとめたもので, 緒論, 本論 4 章, 総括ならびに結論からなっている。

緒論では, 研究背景と既往研究について述べている。

第 1 章では, 河川微生物による化学物質の生分解性評価法として開発された TOC 阪大法により, 他の合成界面活性剤とその生分解性の比較を行い, 難分解性のもは分解時間が長いだけでなく, 植種源の違いによる分解時間の差も大きくなるという結果を得ている。また, 試験の結果残存した APE (NPE [ノニルフェノールエトキシレイト]) の分解産物は, その親水基である EO 鎖末端がカルボキシル基となった NP1EC であることが判り, 従来水環境中より必ず EO 鎖末端が水酸基のままである NP1 ~ 2EO と共に検出されていた結果とは異なる知見を得ている。

第 2 章では, 活性汚泥より APE 資化菌を分離, 固定し, 本株の NPE 分解特性を明らかにしている。その結果, NPE の最終分解産物が NP2EO と NP2EC であることを明らかにすると共に, 第 1 章の結果も併せると, これらの分解産物をさらに NP1EC まで分解するには, 他種の微生物が関与しなければならないことを示唆している。また, 本株の APE の EO 鎖代謝系の誘導には, EO 鎖そのものではなく疎水基が重要であるという新しい知見を得ている。

第 3 章では, 国内各地の公共下水処理場における一連の NPE 関連化合物の濃度分布調査を行い, 調査した処理場全ての流入下水に NPE が含まれており, その濃度は工場廃水受け入れの有無と廃水源の業種に依存することを明らかにしている。また, 滅菌放流水中に臭素置換された NPE 生分解産物が存在する処理場があることを明らかにしている。

第 4 章では, 第 3 章で検出された臭素化 NPE 生分解産物の生成条件を検討し, 臭素化は化学量論的に行われないうこと, アルカリ域の pH では臭素化が著しく鈍化すること, そして塩素置換体はほとんど生成しないことを明らかにしている。また, その生態毒性について, umu 試験では, 代謝活性の有無に関わらず遺伝毒性は認められなかったが, オオミジンコを用いた急性毒性検査では臭素置換されることにより顕著にその毒性が上昇することを明らかにしている。

最後に、総括ならびに結論では、本研究で得られた結果を考察し、芳香族系合成界面活性剤の分子構造上の問題点について水環境的側面より考察し、将来への展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

現在使われている各種界面活性剤の中で、非イオン系のポリオキシエチレン型界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレート (APE) は、洗剤としてよりも主として工業用の分散剤、乳化剤としての用途が多く、生産・消費量共に増加する傾向にある。従って、それらは処理後あるいは未処理のまま大量に水環境中に排出され、水生生物などに影響を及ぼしていると予想される。本論文では、上記の視点から APE の各種河川水中での生分解性とその分解経路、各地の下水処理場における流入水中の濃度分布と生物処理過程での挙動、さらに分解産物を塩素処理した際に生成する臭素置換体の検出と実験室内での再現、およびその生態毒性について検討している。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 河川微生物を用いた生分解性評価法である TOC 阪大法により、各種界面活性剤の生分解性を比較し、難分解性のものは分解時間が長いだけでなく、植種源の違いによる分解時間の差も大きくなることを明らかにしている。さらに、残存した APE (NPE [ノニルフェノールエトキシレート]) の分解産物は、その親水基である EO 鎖末端がカルボキシル基となった NP1EC であることを示し、従来の知見とは異なることを明らかにしている。
- (2) 活性汚泥より APE 資化菌を分離・同定し、本菌株の NPE 分解について検討した結果、最終分解産物は NP2EO と NP2EC であることを明らかにしている。河川水中での分解産物の結果も併せると、さらに NP1EC まで分解する微生物が水環境中に存在することを示唆している。また、本株の APE の EO 鎖代謝系の誘導には、EO 鎖そのものではなく、疎水基が重要であるという新しい知見を見いだしている。
- (3) 国内各地の公共下水処理場の流入水、処理水および放流水について、NPE とその関連化合物の濃度分布調査を行い、全処理場の流入水から NPE を検出し、それは工場排水の受け入れの有無と廃水源の業種と相関する傾向を得ている。また、滅菌放流水中に塩素置換された NPE 生分解産物が検出される処理場が在ることを明らかにしている。
- (4) 臭素化された NPE 生分解産物の生成条件を検討し、臭素化は化学量論的に行われないこと、アルカリ域の pH では臭素化が著しく鈍化すること、そして塩素置換体はほとんど生成しないことを明らかにしている。また、その生態毒性について、umu 試験では代謝活性の有無に関わらず遺伝毒性は認められなかったが、オオミジンコを用いた急性毒性検査では、臭素置換されることにより、顕著にその毒性が上昇することを明らかにしている。

以上のように、本論文ではアルキルフェノールエトキシレートの生分解性と水環境中での挙動解明を通じて、次の 4 つの新しい成果を得ている。(1) APE の EO 鎖代謝系の誘導には疎水基が重要である。

(2) 分離した APE 資化菌による NPE 最終代謝産物は NP2EO と NP2EC で、NP1EC までの分解には複数の微生物が関与している。(3) 下水処理過程で臭素化された APE の代謝産物が検出される。(4) 臭素化された代謝産物は、もとの化合物に比べオオミジンコにより強い毒性を示す。これらの成果は、生分解性の視点から、芳香族系合成界面活性剤の分子構造上の問題点を指摘し、今後の製品開発への指針を提示したもので、水質管理工学および化学生態学分野に対して貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。