

Title	下水処理場における非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートとその代謝産物の挙動並びに高度処理に関する研究
Author(s)	浅野, 昌弘
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/967">https://hdl.handle.net/11094/967</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	浅野 昌弘
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17901 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 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	下水処理場における非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートとその代謝産物の挙動並びに高度処理に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 藤田 正憲 (副査) 教授 加賀 昭和    教授 野島 正朋    助教授 池 道彦

#### 論文内容の要旨

本論文は、非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレート (NPnEOs) の下水処理により生成する代謝産物やその副産物 (以下、これらを総じて NPE・cs と称す) の下水処理場における NPE・cs の挙動とリスクを明らかにすると共に、リスクの高い NPE・cs について、高度処理法の実用化を目的として行った一連の研究を取りまとめたものであり、緒論、4 章からなる本論、および結論の計 6 章から構成されている。

緒論においては、NPE・cs により引き起こされている水環境汚染の現状やその対策に関する課題について概説した。

第 1 章においては、下水処理場における NPE・cs の挙動とリスク評価、その高度処理に関する既往研究について概観し、第 2 章からの各種実験的検討を行う上での研究目的を明確にした。

第 2 章においては、わが国における NPE・cs の挙動を出来る限り詳細に解明することを目的として、国内 40 箇所 の下水処理場における NPE・cs の分布調査を行った。その結果、わが国においても普遍的に NPnEOs が下水処理場へ流入しており、処理の過程で生じた NPE・cs が水環境中へ放出されていることが確認され、下水処理場が NPE・cs による水環境の汚染源の一つとなっていることが明らかとなった。また、NPnEOs の除去の大部分が生物処理によることが明らかとなった。また、生物処理として AO 法/A<sub>2</sub>O 法を採用している処理場や、化学酸化法、急速ろ過法などの高度処理を導入している処理場において高い NPE・cs 除去率が認められたことから、NPE・cs によるリスクを低減する上で、これらの処理法の組み合わせが有効であるものと推察された。

第 3 章においては、NPE・cs によるリスクをより正しく評価することを目的として、酵母 Two-Hybrid 法による内分泌攪乱性試験を行った。NPE・cs に対し本試験を行った結果、ノニルフェノール (NP) のみがエストロゲン (女性ホルモン) 様活性を有することが示された。一方、体内での代謝活性化を模擬した試験系においては、NP のエストロゲン様活性が低下するのとは逆に、ノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) が有意なエストロゲン様活性を示すようになることが明らかとなった。エストロゲン様活性以外の内分泌攪乱性としてプロゲステロン (黄体ホルモン) 様活性、アンドロゲン (男性ホルモン) 様活性、甲状腺ホルモン様活性を試験したが、何れについても有意な活性は認められなかった。

第 4 章においては、リスクが高い NPE・cs として NP、NP1EO、およびノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) を取り上げ、3 種の促進酸化法、すなわちオゾン酸化法、紫外線/過酸化水素法および紫外線/酸化チタン法による処理を試

みた。この結果、NP、NP1EO、NP1EC は全ての処理法によって分解されることが確認された。また、本研究の分析の範囲においては、NPE・cs の分解に伴う分解産物の生成は認められず、エストロゲン様活性が低下することが確認されたことから、各処理法が NPE・cs の分解に対し極めて有効であり、そのリスク低減に大きく貢献し得ることが示唆された。

結論においては、本研究で得られた知見を統括した上で、リスクの高い NPE・cs の処理法として3種の促進酸化法の適用の可能性について総合的に論じ、NPnEOs のリスク管理の基本的戦略を提案した。本戦略の実現に向けては、本研究において用いた促進酸化法の最適化を行い、実用プロセスとして確立することが課題であるものと結論した。

## 論文審査の結果の要旨

ノニルフェノールは環境省が小魚を使って世界で初めて女性ホルモン活性を認めた化学物質であり、しかもこれを原材料として合成される非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートは主として工業用界面活性剤として広く使われていることが知られている。従って、ノニルフェノールポリエトキシレートが都市の下水道に普遍的に検出されることが予測されるとともに、その生物処理過程でいろんなノニルフェノールを含む各種代謝産物が蓄積され、最終的には水環境に排出されていることが懸念されるが、これまでノニルフェノールポリエトキシレートとその代謝産物について下水道において系統的に分布ならびにその挙動を明らかにした研究は報告されていない。

本論文は、このような背景から非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートの下水処理場への流入状況や生物処理過程により生成される代謝産物の挙動を明らかにするとともに、エストロゲン活性を指標として代謝産物の水質リスクを評価している。さらに、その対策として処理水中に残存する代謝産物の高度処理を目的として物理ならびに化学処理を行った研究成果を取りまとめたものであり、その成果を要約すると以下ようになる。

(1)まず、代謝産物による水環境汚染の状況や対策並びに今後の課題を要約し、ついで下水処理場におけるノニルフェノールポリエトキシレートとその代謝産物の挙動、リスク評価ならびに高度処理に関する既往研究をまとめている。  
(2)国内 40 箇所の下水処理場から流入水、生物処理水ならびに塩素滅菌後の放流水を集め、これらについてノニルフェノールポリエトキシレート (NPnEOs) および代謝産物 (NPE・cs) の分析を行い、その分布状況をまとめている。その結果、わが国においても普遍的に NPnEOs が下水処理場に流入していること、および生物処理過程で生じた NPE・cs が水環境中へ放出されていることを明らかにしている。処理方法別では、標準活性汚泥法単独に比べ嫌気-好気法、化学酸化法、急速ろ過法などの高度処理を導入している下水処理場において高い NPE・cs 除去率を達成していることも明らかにしている。

(3)各種代謝産物について酵母 Two-Hybrid 法による内分泌攪乱 (エストロゲン) 活性を調べ、ノニルフェノール (NP) についてのみエストロゲン活性を示すこと、また S9 mix を添加した試験系で NP のエストロゲン活性の低下と、ノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) にのみ有意なエストロゲン活性が生ずることを明らかにしている。さらに、水質リスク評価の観点から同様の手法を用いて代謝産物のプロゲステロン活性、アンドロゲン活性、甲状腺ホルモン活性を試験し、何れの物質も有意な活性を示さないことを確認している。

(4)生物処理水中に残存していることが明らかとなったノニルフェノール (NP)、ノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO)、ノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) の高度処理を目的として、オゾン酸化法、紫外線/過酸化水素法および紫外線/酸化チタン法の3種の促進酸化法を適用し、NP、NP1EO、NP1EC 共に各処理法で短時間に分解され、エストロゲン活性が低下することを明らかにしている。また、その際にさらに水質リスクをもたらす分解副産物の生成がないことも明らかにしている。

以上のように、本論文は工業用に大量に使用されている非イオン界面活性剤ノニルフェノールポリエトキシレートの都市下水処理場での流入実態と生物処理過程での挙動、分解代謝産物の蓄積と水質リスクとしての各種代謝産物のエストロゲン活性の評価ならびにその対策法としての高度処理法に関する研究成果をとりまとめたもので、環境工学特に水質管理工学の発展に寄与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。