



Title	Studies on Analyses of Organotin Compounds and Nonylphenol Isomers
Author(s)	塩路, 浩隆
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46953">https://hdl.handle.net/11094/46953</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	塩路浩隆
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20276 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Analyses of Organotin Compounds and Nonylphenol Isomers (有機スズ化合物およびノニルフェノール異性体の分析に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 田中 稔  (副査) 教授 井上 佳久    教授 馬場 章夫    教授 渡會 仁 教授 三浦 雅博    教授 茶谷 直人    教授 明石 満 教授 神戸 宣明    教授 黒澤 英夫    教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

#### 論文内容の要旨

本論文は、有機スズ化合物の高感度分析法の開発、および 4-ノニルフェノールの異性体別分析に関する研究の成果をまとめたものであり、緒論、本論 2 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について述べ、とくに内分泌攪乱物質の分析における問題点についてまとめ、本研究の概略についても示した。

第一章では、Grignard 試薬による誘導体化およびタンデム質量分析計 (MS-MS) を使用することにより、6 種の有機スズ化合物の検出感度が向上することを見出した。MS-MS 分析においては、環境分析におけるノイズによるピークの妨害が激減し、従来使用されてきた MS 分析に比較し、数十倍の高感度分析法の開発に成功した。500 mL の水試料を用いた時のトリブチルスズ化合物 (TBT) の分析法の検出限界 (MDL) は 0.55 ng/L であった。

また、誘導体化としてテトラフルオロフェニル化を用いることによって、TBT の検出感度をさらに改善することに成功した。一般的に、誘導体化法として使用されている Grignard 試薬によるアルキル化やテトラエチルボレートによるエチル化では操作が煩雑である、あるいは誘導体化試薬が不安定であるといった問題点があった。フルオロフェニル誘導体化を用いることにより、それら問題点の解決にも成功した。

さらに、液液マイクロ抽出法の適用も行った。液液マイクロ抽出法を導入することにより、分析操作を簡略化することに成功し、また、必要とする有機溶媒の使用量を低減させることに成功した。さらに、使用する水試料量が 4 mL と少量にもかかわらず、低い MDL (0.36 ng/L) を達成できた。

第二章では、様々な構造を持つ 4-ノニルフェノール (NP) 異性体を合成し、GC-MS 測定を行うことによって、市販の NP 中に含まれる異性体の構造特定を行った。その結果、含有率 70% 以上の異性体の構造を特定することに成功した。さらに、合成した NP 異性体のエストロゲン活性を酵母 Two-Hybrid 法によって測定し、NP の高いエストロゲン活性に起因する構造の特定に成功した。これらの結果は、環境中での NP の異性体別リスク評価に寄与できる結果であった。

さらに、NP のノニル基の構造とエストロゲン活性との相関関係の検討を行い、①適度な主鎖の長さはエストロゲ

ン活性を有するのに必要である、② $\alpha$ 位での分岐はエストロゲン活性にあまり影響を与えない、③ $\beta$ 位でかさ高い構造を持つ NP は特に高いエストロゲン活性を持つ、などの相関関係に関する知見を得た。

結論では、以上の結果について総括した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機スズ化合物の高感度分析法の開発および 4-ノニルフェノールの異性体別分析に関する成果をまとめたものである。

第一章では、Grignard 試薬による誘導体化およびタンデム質量分析計 (MS-MS) を使用することにより、6種の有機スズ化合物の検出感度が向上することを見出している。MS-MS 分析においては、環境分析におけるノイズによるピークの妨害が激減し、従来使用されてきた MS 分析に比較し、数十倍の高感度分析法の開発に成功している。

また、誘導体化としてテトラフルオロフェニル化を用いることによって、トリブチルスズ (TBT) の検出感度をさらに改善することに成功している。一般に誘導体化法として使用されている Grignard 試薬によるアルキル化やテトラエチルポレートによるエチル化では操作が煩雑である、あるいは誘導体化試薬が不安定であるといった問題点がある。フルオロフェニル誘導体化を用いることにより、それら問題点の解決にも成功している。

さらに、液液マイクロ抽出法を導入することにより、分析操作を簡略化することに成功し、また、使用する有機溶媒の使用量を低減させることに成功している。さらに、必要とする水試料量が 4 mL と少量にもかかわらず、低い分析法の検出限界 (0.36 ng/L) が得られている。

第二章では、様々な構造の 4-ノニルフェノール (NP) 異性体を合成し GC-MS 測定を行うことによって、市販の NP 中に含まれる異性体の構造特定を行い、その結果、含有率 70%以上の異性体の構造を特定することに成功している。さらに、合成した NP 異性体のエストロゲン活性を酵母 Two-Hybrid 法によって測定し、NP の高いエストロゲン活性に起因する構造の特定に成功している。これは、環境中での NP の正確な異性体別リスク評価に寄与できる結果である。

さらに、NP のノニル基の構造とエストロゲン活性との相関関係の検討を行い、①適度な主鎖の長さはエストロゲン活性を有するのに必要である、② $\alpha$ 位での分岐はエストロゲン活性にあまり影響を与えない、③ $\beta$ 位でかさ高い NP は特に高いエストロゲン活性を持つなどの相関関係を見出している。

以上、本論文は、有機スズ化合物においては三種の高感度分析法を確立し、また 4-ノニルフェノールにおいては、異性体別のリスク評価に成功し、分析化学、特に環境分析の分野に大いに貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。