

Title	DETERMINATION AND TOXICITY OF THE DEGRADATION PRODUCTS OF NONYLPHENOL POLYETHOXYLATES
Author(s)	Pham, Manh Hoai
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47001">https://hdl.handle.net/11094/47001</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。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	フアン マン ホアイ Pham Manh Hoai
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20387 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 工学研究科環境工学専攻
学位論文名	DETERMINATION AND TOXICITY OF THE DEGRADATION PRODUCTS OF NONYLPHENOL POLYETHOXYLATES (ノニルフェノールポリエトキシレートの分解生成物の分析と毒性)
論文審査委員	(主査) 教授 池 道彦  (副査) 教授 田中 稔 教授 山中 伸介 助教授 泉 佳伸

#### 論文内容の要旨

本論文は、各種工業において大量に用いられてきた非イオン界面活性剤であるノニルフェノールポリエトキシレート (NPnEOs) の、環境中における分解生成物の一斉分析手法の確立と、それらの生態毒性の評価を行った結果をとりまとめたものであり、7章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を簡潔に述べた。

第2章では、既往研究を概観し、NPnEOs やノニルフェノール (NP) の使用用途や環境への放出源、環境中での分解経路、分解生成物を含めた分析方法、分布と挙動、生態毒性についてまとめた。

第3章では、NPnEOs の分解によって生じた酸化エチレン (EO) 鎖の短い NPnEOs や EO 鎖が酸化されたノニルフェノキシカルボン酸 (NPnECs)、NP およびそれらのハロゲン化物の効果的な一斉分析法の確立のために種々の分析条件を検討し、固相抽出 (SPE)、誘導体化と GC-MS-MS 分析からなる一連の分析手法を確立した。また、ここで確立した手法を用いて、実河川水中における NPnEOs とその分解生成物の濃度を迅速に高い精度で測定できることを示した。

第4章では、NPnEOs の分解生成物のうち、これまで標準物質が入手できないために、正確な定量分析が行われてこなかったジカルボン酸タイプの分解生成物 (CAPIECs) に着目し、分析の標準物質として  $\alpha, \alpha$ -ジメチル (dm)-CA<sub>5-8</sub>PIECs を合成した。また、この標準物質を用いた電子イオン化 (EI) およびイソブタン化学イオン化 (isobutane CI) GC-MS 分析によって、CAPIECs を正確に分析する手法を確立した。

第5章では、第4章で確立した分析法と SPE、誘導体化、GC-CI-MS 分析を組み合わせることで、第4章で合成した dm-CA<sub>5-8</sub>PIECs や他の CA<sub>5-8</sub>PIECs が実河川水、下水処理水から検出できることを示した。また、これらのサンプルから検出された CA<sub>5-8</sub>PIEC 同位体の EI マススペクトル解析から、それら同位体の構造を推定した。

第6章では、NPnEOs の分解生成物の急性毒性、エストロゲン活性、変異原性を試験し、その生態毒性を総合的に評価した。急性毒性は NP が最も強いことが明らかとなり、弱いながら NP、BrNP、CINP、NPiEO、BrNPiEO がエストロゲン活性を有することが示された。また、いずれの分解生成物も変異原性は確認されなかった。

第7章では、本研究で得られた成果を総括し、本研究で確立した手法が NPnEOs とその分解生成物の環境内挙動

を明らかにする上で有用であることを示した。

### 論文審査の結果の要旨

各種工業において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 (NPnEOs) は水環境中に放出されると、生分解により多様な分解生成物を生じることが知られている。これら分解生成物の一部は、NPnEOs よりも残留性が高く、エストロゲン様活性などの毒性を示すことが明らかとなっており、その環境中挙動を詳細に解明することが求められている。そのため、環境試料中に含まれる多様な分解生成物を迅速に高い精度で定量分析することのできる分析法を確立することが期待されている。また、同時に各生成物の生態毒性を評価し、そのリスクを正確に見積もることが望まれている。本論文は、水環境中における NPnEOs 分解生成物の一斉分析手法の確立と、それらの生態毒性の評価を行った結果をと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) NPnEOs の分解によって生じた酸化エチレン (EO) 鎖の短い NPnEOs や EO 鎖が酸化されたノニルフェノキシカルボン酸 (NPnECs)、ノニルフェノール (NP) およびそれらのハロゲン化物の一斉分析法について検討し、固相抽出 (SPE)、誘導体化と GC-MS-MS 分析からなる効率的な分析手法を確立している。また、ここで確立した手法を用いて、実河川水中から NPnEOs とその分解生成物を迅速に高い精度で測定できることを確認している。

(2) ジカルボン酸タイプの分解生成物 (CAPIECs) を分析するための標準物質として、既往の報告が皆無であった  $\alpha, \alpha$ -ジメチル (dm)-CA<sub>5-8</sub>PIECs の合成に成功し、これを用いた電子イオン化 (EI) およびイソブタン化学イオン化 (isobutane CI) GC-MS 分析によって、CAPIECs を正確に分析する手法を確立している。

(3) (2)で確立した分析法と SPE、誘導体化、GC-CI-MS 分析を組み合わせることで、多様な CA<sub>5-8</sub>PIECs が実河川水、下水処理水から検出できることを実証している。また、検出された CA<sub>5-8</sub>PIEC 同位体の EI マススペクトル解析から、それら同位体の構造を推定している。

(4) NPnEOs の分解生成物の生態毒性を総合的に評価し、急性毒性は NP が最も強いこと、NP、BrNP、ClNP、NPiEO、BrNPiEO が弱いエストロゲン活性を有すること、いずれの分解生成物も変異原性を有しないことを明らかにしている。

以上のように、本論文は環境工学、特に微量環境汚染物質の高精度一斉分析手法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。