

ガスクロマトグラフィー質量分析法による水性塗料及び  
水性接着剤中の有機スズ化合物の分析河上強志,<sup>\*,a</sup> 伊佐間和郎,<sup>a</sup> 中島晴信,<sup>b</sup> 大嶋智子,<sup>c</sup> 土屋利江,<sup>a</sup> 松岡厚子<sup>a</sup>Determination of Organotin Compounds in Water Soluble Paints  
and Adhesives by GC-MSTsuyoshi KAWAKAMI,<sup>\*,a</sup> Kazuo ISAMA,<sup>a</sup> Harunobu NAKASHIMA,<sup>b</sup>  
Tomoko OOSHIMA,<sup>c</sup> Toshie TSUCHIYA,<sup>a</sup> and Atsuko MATSUOKA<sup>a</sup><sup>a</sup>Division of Medical Devices, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan, <sup>b</sup>Osaka Prefectural Institute of Public Health, 3-69 Nakamichi 1-chome Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan, and <sup>c</sup>Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34 Tojocho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

(Received October 2, 2009; Accepted November 4, 2009; Published online November 5, 2009)

The use of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) in some household products are prohibited by “Act on the Control of Household Products Containing Harmful Substances” in Japan. In this study, methods for determination of TBT and TPT in water soluble paints and adhesives were developed by GC-MS. These compounds in paints and adhesives, which were mainly composed of vinyl acetate, urethane and acryl resins, and chloroprene rubber, were firstly extracted with HCl-acetone, and then extracted with hexane. On the other hand, the adhesive composed of natural rubber was firstly dispersed in water before acidification. The organotins were extracted with hexane from this solution and then these compounds were extracted with acetonitrile from hexane extract. These extracts were purified by a florisil cartridge column after ethyl-derivation with sodium tetraethylborate, and analyzed by GC-MS. The quantifications using deuterated compound of both organotins as surrogate standard were conducted, and good results were obtained. The recoveries were 81 to 118% and the coefficients of variation were 0.83 to 4.3% (TBT and TPT added; 5 µg/g). The method quantification limits were 0.0090 to 0.025 µg/g, which were lower than those of an official method. These methods were applied to monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), monophenyltin (MPT), and diphenyltin (DPT). DBT and DPT in paints and adhesives were quantified, except for DPT in natural rubber. These methods were applied to commercial products. DBT was detected at low concentrations (t.r. -0.19 µg/g) in some paint samples, while TBT and TPT were not detected in all samples.

**Key words**—tributyltin; triphenyltin; GC-MS; water soluble paint; water soluble adhesive; ethyl-derivation

## 緒 言

トリブチルスズ化合物 (TBT) 及びトリフェニルスズ化合物 (TPT) は防カビ剤・防菌剤として、繊維製品、接着剤及び塗料などに用いられてきた。これらの有機スズ化合物は、皮膚刺激性を有しており、経皮吸収され易く生殖機能障害を引き起こすため、TBT 及び TPT はそれぞれ昭和 54 年 1 月 1 日及び昭和 55 年 4 月 1 日に「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (家庭用品規制法)」に

よって、対象家庭用品への使用が禁止された。<sup>1)</sup>

家庭用品規制法に規定されている TBT 及び TPT 分析法は、溶媒抽出後に活性アルミナカラムによる精製、硝酸分解を行い、フレイムレス原子吸光法 (AAS) にてスズとして存在が確認された場合、改めて 2 次元薄層クロマトグラフ法 (TLC) にて TBT 及び TPT の存在を確認する方法が採用されている。<sup>1-3)</sup> しかしながら、この方法は 2 次元 TLC の定性時にジチゾン噴霧による黄色の発色がすぐ消失してしまうこと、夾雑物質によりスポット位置が移動したり拡散したりしてしまうこと、AAS にてスズとしてしか定量できないことなど分析上の問題点が指摘されている。<sup>4-6)</sup>

<sup>a</sup>国立医薬品食品衛生研究所療品部, <sup>b</sup>大阪府立公衆衛生研究所, <sup>c</sup>大阪市立環境科学研究所

\*e-mail: tkawa@nihs.go.jp

一方、ポリ塩化ビニル (PVC)、シリコン及びウレタン樹脂の安定剤として有機スズ化合物が使用されており、PVC製の食品用器具及び容器包装についてはジブチルスズ (DBT) 含有量が食品衛生法にて規制されている。そのため、現在では代替品としてジオクチルスズ (DOT) が主に使用されており、様々な食品容器・容器包装中の DBT や DOT の分析法が検討されてきた。<sup>7-11)</sup> また、TBT 及び TPT が船舶や漁網の塗料や防汚剤として利用され環境中に放出された結果、低濃度の有機スズ化合物が巻貝類などに悪影響を及ぼすことが明らかとなり、水、底質及び生物試料中の有機スズ分析法が検討されてきた。<sup>12-14)</sup>

これまでに報告されている家庭用品、食品用器具・容器包装及び環境水・底質・生物中の有機スズ化合物の研究では主にガスクロマトグラフ (GC) を分離に用い、電子捕獲型検出器 (ECD)、<sup>4,6,15,16)</sup> 炎光光度検出器 (FPD)、<sup>5,7,17)</sup> 原子発光検出器 (AED)<sup>8)</sup> 及び質量分析計 (MS)<sup>9-11,13,14,18-20)</sup> が最終的な定性・定量方法として用いられてきた。また、TBT 及び TPT を GC で分析するには誘導体化が必要となるが、それについても Grignard 試薬を用いるプロピル化や、<sup>5,8,12,17,18)</sup> テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt<sub>4</sub>) によるエチル化などが検討されてきた。<sup>9-11,13,14,19,20)</sup> さらに、試料の精製については、活性アルミナ、<sup>1,2,4,5,21)</sup> シリカゲル、<sup>16,17)</sup> フロリジル<sup>6,13,14)</sup> 及び陽イオン交換樹脂<sup>12)</sup> などが検討されてきた。これら既存研究について対象とした試料、有機スズ化合物の誘導体化法や定性・定量方法などを Table 1 にまとめた。

以上のように、各種有機スズ化合物の分析法は家庭用品規制法で定められている TBT 及び TPT 分析法と比べると、様々な点で改良がなされている。しかしながら、家庭用品規制法ではこれまでに様々な問題点などが指摘されていながら、現在でもフレームレス AAS 法及び TLC 法が公定法となっているため、分析法の改定が望まれる。これまでに、繊維製品中の TBT 及び TPT とその他の有機スズ化合物について分析法が検討されている。<sup>20)</sup> 今回、家庭用品規制法で規制されている水性塗料及び水性接着剤中の TBT 及び TPT について、GC-MS による分析法を検討し良好な結果を得たので報告する。また、DBT の不純物として非意図的に混入した

TBT が低濃度で検出された事例が報告<sup>18)</sup> されている。実際に試料中から TBT が検出された際に、意図的に添加されていたのか非意図的に混入したのか判断できると、前者であれば製造や販売の中止、後者であれば製品の製造工程の見直しなど、それぞれの状況に合わせた対策を立てることができると考えられる。そのためには、TBT 及び TPT のみならず DBT なども同時に測定できることが望ましい。そこで、TBT 及び TPT のみならず、それらのモノ体及びジ体についても同時分析が可能であるか検討したので、その結果についても併せて報告する。

## 実験方法

**1. 試料** 分析法の条件確認及び実際の市販製品中での有機スズ化合物の実態調査のために、小売店から水性塗料 6 製品及び水性接着剤 7 製品を購入した。それらの性状などについては Table 2 に示した。

**2. 試薬** モノ、ジ及びトリブチルスズ化合物 (MBT, DBT, TBT) 並びに、モノ、ジ及びトリフェニルスズ化合物 (MPT, DPT, TPT) の各塩化物、サロゲート物質として用いた各有機スズ化合物の重水素化物、及び内部標準物質として用いた重水素化テトラブチルスズ (TeBT-d<sub>36</sub>) の購入先を Table 3 に示した。誘導体化に用いた NaBEt<sub>4</sub> は和光純薬製を用いた。ヘキサン、アセトン及びジエチルエーテルは、関東化学、シグマアルドリッチ及び和光純薬製の残留農薬分析用を用いた。アセトニトリルは関東化学製の HPLC 用を用いた。塩酸は和光純薬製の有害金属測定用を用いた。フロリジルカラムは Sep-Pak® Plus Florisil® (Waters 社製：充填量 910 mg) を使用した。和光純薬製の酢酸及び酢酸ナトリウム特級試薬を用いて、2 mol/l の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.0) を作成した。また、和光純薬及びシグマアルドリッチ製のリン酸及びクエン酸特級試薬を用いて家庭用品規制法に従い、リン酸-クエン酸緩衝液 (pH 2.0) を作製した。<sup>1)</sup>

各有機スズ化合物を 1000 µg/ml 含むヘキサン溶液をそれぞれ作製し、これらを必要に応じて混合、希釈して標準溶液とした。また、各有機スズ化合物のサロゲート物質はそれぞれを 100 µg/ml 含む溶液を作成し、必要に応じて混合、希釈して標準溶液として用いた。また、5% NaBEt<sub>4</sub> 溶液は必要に応じて

Table 1. Summary of Previous Studies about Organotin Compounds in Various Samples

| Sample type  | Organotins compounds <sup>a)</sup>               | Extraction                                 | Derivatization <sup>b)</sup> | Clean up          | Qualitative and quantitative method <sup>c)</sup> | Recoveries (%)                       | Reference                              | Publication year |
|--|--|--|------------------------------|-------------------|---|--------------------------------------|--|------------------|
| water soluble paint  | TBT, TPT   | HCl-methanol                               |                              | Activated alumina | TLC AAS   | TBT (87.1–90.1%)<br>TPT (74.7–82.1%) | Kojima <i>et al.</i> <sup>2)</sup>     | 1979             |
| water soluble paint and adhesive, textile paint, adhesive, textile | TBT, TPT   | HCl-methanol                               |                              | Activated alumina | TLC AAS   | 61.3–73.5%                           | Nakashima <i>et al.</i> <sup>21)</sup> | 1981             |
| textile, shoes cream   | TBT  | HCl-methanol                               | Chlorination                 | Activated alumina | GC-ECD  |                                      | Nakashima <i>et al.</i> <sup>15)</sup> | 1983             |
| textile, water soluble paint                                       | TBT  | HCl-methanol                               | Chlorination                 | Activated alumina | GC-ECD(MS)  |                                      | Nakashima <i>et al.</i> <sup>4)</sup>  | 1984             |
| textile  | TBT, DOT   | HCl-methanol                               | Hydrogenation, Chlorination  | Silica gel        | GC-ECD  | 81–95%                               | Yagi <i>et al.</i> <sup>16)</sup>      | 1990             |
| Household products   | DBT, DOT   | HCl-methanol                               | Fluorescence derivatization  |                   | HPLC-FD   | 98–100% (dryness: 50–70%)            | Nakashima <i>et al.</i> <sup>22)</sup> | 1990             |
| textile, water soluble paint and adhesive                          | TBT, TPT   | HCl-methanol                               | Hydrogenation, Propylation   | Activated alumina | GC-FPD  | 77.1–97.6%                           | Nozaki <i>et al.</i> <sup>5)</sup>     | 1993             |
| diaper   | DBT, TBT, DOT, TPT                               | HCl-methanol                               | Propylation                  | Silica gel        | GC-FPD  |                                      | Yamada <i>et al.</i> <sup>17)</sup>    | 1993             |
| textile  | MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, TOT, TCT | HCl-methanol                               | Propylation, Ethylation      |                   | GC-MS   | 88.6–108.9% (MPT, DPT = 64.6, 27.9%) | Hasegawa <i>et al.</i> <sup>18)</sup>  | 1994             |
| adhesive, shoes cream  | TBT, TPT   | HCl-methanol                               |                              | Florisil          | GC-ECD  | 80.4–104.2%                          | Yamanobe <i>et al.</i> <sup>6)</sup>   | 1995             |
| water soluble and oily paint and adhesive                          | MBT, DBT, TBT, DPT, TPT                          | HCl-acetone                                | NaBEt <sub>4</sub>           |                   | GC-MS   | TBT: 49.7–99.0%<br>Total: n.d.–121%  | Naedoko <i>et al.</i> <sup>19)</sup>   | 2003             |
| textile  | MBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT, DOT                | HCl-acetone                                | NaBEt <sub>4</sub>           |                   | GC-MS   | 97.2–135.6%                          | Ooshima <i>et al.</i> <sup>20)</sup>   | 2007             |
| PVC food package   | DBT, DOT   | Carbon tetrachloride-methanol              | Fluorescence derivatization  |                   | HPLC-FD   | 98–100% (dryness: 50–70%)            | Nakashima <i>et al.</i> <sup>22)</sup> | 1990             |
| PVC food package   | DBT  | HCl-(acetone/hexane = 3/7) 37°C over night | Hydrogenation                |                   | PC-TLC-GC-FPD                                     |                                      | Ohno <i>et al.</i> <sup>7)</sup>       | 1996             |
| food package, toy  | MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, TOT      | HCl-(acetone/hexane = 3/7) 37°C over night | Propylation                  |                   | GC-AED  | 46.0–109.6%                          | Kawamura <i>et al.</i> <sup>8)</sup>   | 2000             |
| PVC product, silicone product                                      | MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, TOT      | HCl-(acetone/hexane = 3/7) 37°C over night | NaBEt <sub>4</sub>           |                   | GC-MS   | 49.1–118.1%                          | Ohno <i>et al.</i> <sup>9)</sup>       | 2002             |
| food package   | MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT                     | HCl-(acetone/hexane = 3/7) 37°C over night | NaBEt <sub>4</sub>           | Dilution          | GC-MS   | 31.9–98.0%                           | Ohno <i>et al.</i> <sup>10)</sup>      | 2003             |
| PVC toy  | MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, TOT      | HCl-(acetone/hexane = 3/7) 37°C over night | NaBEt <sub>4</sub>           |                   | GC-MS   | 74.7–116.5%                          | Ohno <i>et al.</i> <sup>11)</sup>      | 2003             |
| sea water, sediment, fish  | TBT, TPT   |  | Propylation                  | Cation exchange   | GC-MS/MS  |                                      | Nakamura <i>et al.</i> <sup>12)</sup>  | 1999             |
| water, sediment  | MBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT                     |  | NaBEt <sub>4</sub>           | Florisil          | GC-MS   | Water: 104%<br>Sediment: 98.1%       | Iwamura <i>et al.</i> <sup>13)</sup>   | 1999             |
| fish   | MBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT                     |  | NaBEt <sub>4</sub>           | Florisil          | GC-MS   | 103–142%                             | Iwamura <i>et al.</i> <sup>14)</sup>   | 2000             |

<sup>a)</sup> Mono-, Di-, Tri-, methyltin (MMT, DMT, TMT), butyltin (MBT, DBT, TBT), phenyltin (MPT, DPT, TPT), tricyclohexyltin (TCT), <sup>b)</sup> NaBEt<sub>4</sub> (Sodium tetraethylborate), propylation and ethylation (Grignard reagent), <sup>c)</sup> TLC: Thin-layer chromatography, AAS: Atomic absorption spectroscopy, PC: Paper chromatography, GC: Gas chromatography, ECD: Electron capture detector, FPD: Flame photometric detector, AED: Atomic emission detector, MS: Mass spectrometry, HPLC: High performance liquid chromatography, FD: Fluorescence detector.

Table 2. Summary of Water Soluble Paint and Water Soluble Adhesive Samples Studied

| Usage    | Sample number | Country | Composition <sup>a)</sup>  | Color  | Application                                     |
|----------|---------------|---------|--|--------|---|
| Paint    | P1            | China   | unknown  | Black  | pen (ink)                                       |
|          | P2            | Unknown | acryl resin, pigment, antimold agent, mica, water                      | Brown  | wood  |
|          | P3            | Unknown | acryl resin, pigment, antimold agent, water                            | White  | outdoor usage                                   |
|          | P4            | Unknown | acryl resin, pigment, insecticide, preservative, antimold agent, water | Yellow | wood, iron and concrete                         |
|          | P5            | Unknown | acryl resin, pigment, water, organic solvent                           | White  | spray type                                      |
|          | P6            | Unknown | acryl resin, pigment, antimold agent, water                            | White  | handicraft                                      |
| Adhesive | B1            | China   | vinyl acetate resin (60%), dibutyl phthalate (5%), water (35%)         | —      | woodwork  |
|          | B2            | Japan   | ethylene-vinyl acetate resin (55%), water (45%)                        | —      | wood, leather, paper, cloth (quick-drying type) |
|          | B3            | Japan   | vinyl acetate resin (41%), water (59%)                                 | —      | woodwork  |
|          | B4            | Japan   | vinyl acetate resin (55%), water (45%)                                 | —      | wall paper repairing                            |
|          | B5            | Japan   | urethane resin (50%), water  | —      | cloth   |
|          | B6            | Japan   | natural rubber (52%), ammonia, water                                   | —      | cloth   |
|          | B7            | Japan   | chloroprene rubber (68%), water (32%)                                  | —      | leather, cloth, wood and styrofoam              |

a) displayed in the label of product.

Table 3. GC Retention Times, Quantifying and Qualifying Ions, and Suppliers of the Organotin Compound

| Organotin compound            | Abbreviation         | Retention time (min) | Quantifying ion ( $m/z$ ) | Qualifying ion ( $m/z$ ) | Supplier                              |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Monobutyltin                  | MBT                  | 7.30                 | 235                       | 233                      | Sigma-Aldrich Inc.                    |
| Dibutyltin                    | DBT                  | 8.95                 | 261                       | 263                      | Sigma-Aldrich Inc.                    |
| Tributyltin                   | TBT                  | 10.57                | 263                       | 261                      | Wako pure chemical industries Ltd.    |
| Monophenyltin                 | MPT                  | 10.05                | 255                       | 253                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Diphenyltin                   | DPT                  | 14.75                | 303                       | 301                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Triphenyltin                  | TPT                  | 20.33                | 351                       | 349                      | Wako pure chemical industries Ltd.    |
| Tetrabutyltin-d <sub>36</sub> | TeBT-d <sub>36</sub> | 11.80                | 318                       | 316                      | Wako pure chemical industries Ltd.    |
| Monobutyltin-d <sub>9</sub>   | MBT-d <sub>9</sub>   | 7.24                 | 244                       | 242                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Dibutyltin-d <sub>18</sub>    | DBT-d <sub>18</sub>  | 8.83                 | 281                       | 279                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Tributyltin-d <sub>27</sub>   | TBT-d <sub>27</sub>  | 10.37                | 318                       | 316                      | Wako pure chemical industries Ltd.    |
| Monophenyltin-d <sub>5</sub>  | MPT-d <sub>5</sub>   | 10.03                | 260                       | 258                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Diphenyltin-d <sub>10</sub>   | DPT-d <sub>10</sub>  | 14.69                | 313                       | 311                      | Hayashi pure chemical industries Ltd. |
| Triphenyltin-d <sub>15</sub>  | TPT-d <sub>15</sub>  | 20.21                | 366                       | 364                      | Wako pure chemical industries Ltd.    |

て調製し、調製後は直ちに使用した。

検量線の作成は、まず各有機スズ化合物を 50  $\mu\text{g}$ /ml 含む混合溶液を調製し、それをヘキサンで適当な濃度に希釈した。また、各サロゲート物質を 0.5  $\mu\text{g}$ /ml 含むヘキサン溶液を調製した。そして、各有機スズ化合物の希釈混合溶液 1 ml を遠心管に入れ、さらにサロゲート物質の混合液 1 ml を遠心管に入れた。そして、2 mol/l 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を 5 ml 加えた後、5%NaBEt<sub>4</sub> 溶液 1 ml を加え、10 分振とうした。その後、ヘキサン 20 ml で 30 分

間、振とう抽出を行った後、ヘキサン相を分取する操作を 2 回行った。そして、そのヘキサン相を濃縮し 5 ml に定容した。その後、そこから溶液 1 ml を分取して TeBT-d<sub>36</sub> を 2  $\mu\text{g}$ /ml 含むヘキサン溶液を 50  $\mu\text{l}$  加え、分析用標準液とした。

**3. 前処理** 公定法や既存研究では水性塗料及び接着剤からの TBT 及び TPT の抽出を塩酸-メタノールにて行っている。<sup>1,5,6,16,21)</sup> 公定法では、その抽出液をクエン酸-リン酸 (pH 2.0) 緩衝液に加えヘキサンによる液々抽出を行い、脱水、濃縮し精製

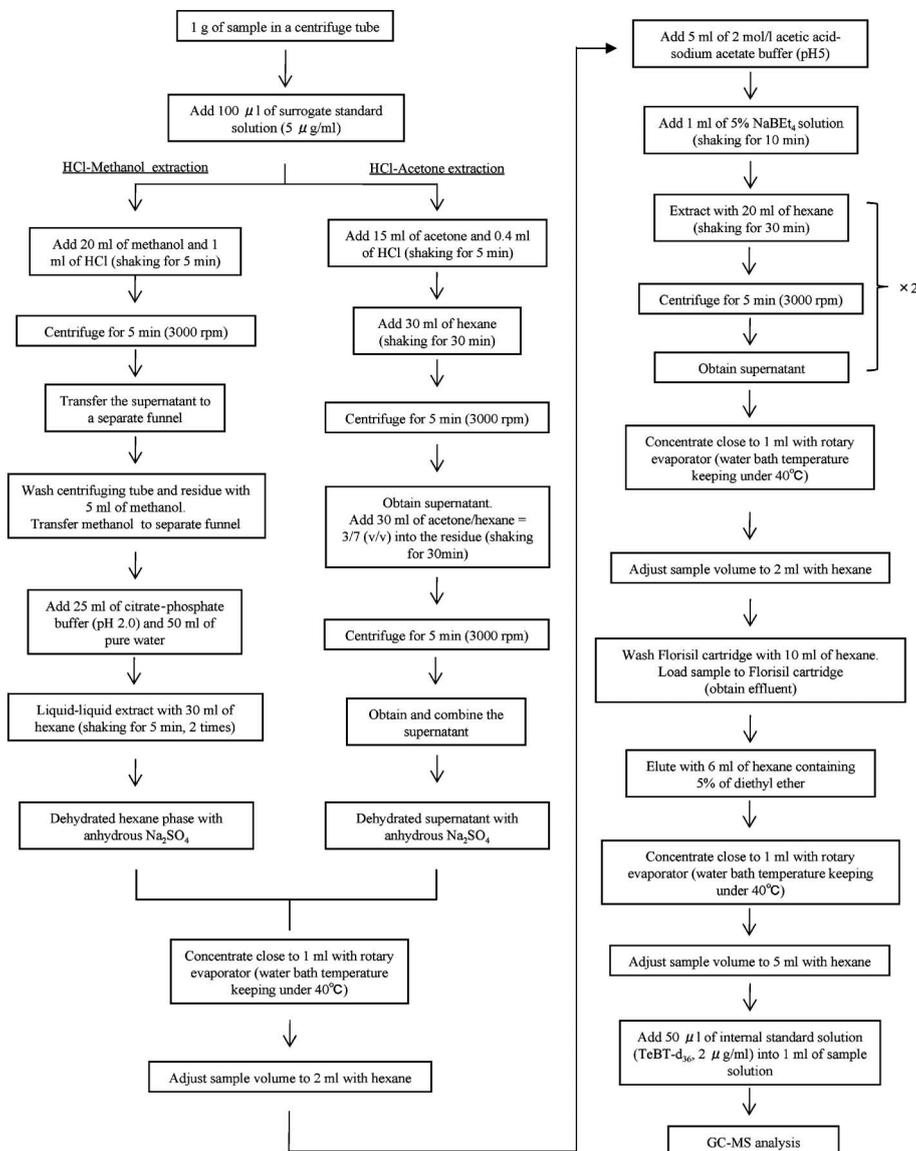


Fig. 1. Scheme of Analytical Methods for Water Soluble Paints and Adhesives, excepting Water Soluble Adhesive Composed of Natural Rubber

を行い分析している。今回、はじめに公定法に準拠する形で実験を行いその抽出効率などを検討した。実験方法の詳細は Fig. 1 に示した。なお、フロリジルカラムの溶出条件は既存研究<sup>13,14)</sup>に従った。

一方、家庭用品から塩酸-アセトンで抽出後、ヘキサンを加えてさらに抽出し測定する、公定法よりも簡易な方法を繊維製品や接着剤の分析に用いた研究例も報告されている。<sup>19,20)</sup> 今回、前述の公定法に準拠した方法との比較検討のためにこちらについても検討を行った。実験方法の詳細は Fig. 1 に示した。

また、天然ゴム系の接着剤に関しては前述の 2 種

類の分析法が適応できなかったため、別の方法を用いて分析を試みた。その詳細については、結果の項に記載する。

4. 測定 試料溶液の測定はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) にて行った。GC-MS は Focus GC/DSQ II (Thermo Fisher Scientific 社製) を用い、キャピラリーカラムは微極性カラム DB-5MS (長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.25 µm, Agilent 社製) を用いた。キャリアーガスには He を用い、流量は 1.0 ml/min に設定した。注入口、トランスファーライン及びイオンソース温度はそれぞれ 230, 280 及び 230°C に設定し、スプリットレ

スモードで試料溶液を 1  $\mu\text{l}$  注入した。カラムオーブンプログラムは初期温度 60°C で 2 分間保持させた後、130°C まで 20°C/分 で昇温させた。その後、210°C まで 10°C/分、260°C まで 5°C/分 で昇温した後、300°C まで 10°C/分 で昇温して最終温度で 5 分間保持した。イオン化法は EI (Electron Ionization) 法、イオン化電圧は 70 eV とした。測定は SIM (Selected Ion Monitoring) モードにて行った。各測定対象物質の定量・定性イオン等については Table 3 に記載した。

内部標準物質 TeBT-d<sub>36</sub> を用いた各有機スズ化合物の検量線は、MBT 及び MPT では 0.02–1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の範囲で、それ以外は 0.01–1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の範囲で相関係数  $r > 0.995$  の直線性を示した。一方、各有機スズ化合物の重水素化体であるサロゲート物質を内部標準物質として用いた検量線も同様の傾向を示した。なお、今回の測定では有機スズ化合物の塩化物を標準品に用い、エチル化して測定しているが、測定データはすべて塩化物として表記している。

## 結果及び考察

1. 塩酸-メタノール抽出法 試料中の各有機スズ化合物が 5  $\mu\text{g}/\text{g}$  となるように、各有機スズ化

合物濃度が 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の混合アセトン標準液 100  $\mu\text{l}$  を試料に添加し、各抽出による回収率について比較検討した (Table 4)。なお、回収率を内部標準物質 TeBT-d<sub>36</sub> 及びサロゲート物質を用いた 2 種類の検量線のそれぞれで求めて比較した。また、検量線及び試料について TeBT-d<sub>36</sub> と各サロゲート物質の面積比を計算し、それを基に各サロゲート物質の回収率を算出した (Table 5)。

公定法に準拠した方法について、アクリル樹脂が主成分の塗料 (P3) 及び酢酸ビニル樹脂が主成分の接着剤 (B3) について回収率を求め Table 4 に示した。TeBT-d<sub>36</sub> を内部標準物質として用いた場合、TBT 及び TPT はそれぞれ回収率 78–81% 及び 69–87%、変動係数 0.69–3.2% 及び 0.3–4.9% と比較的良好な結果を得ることができた。一方、その他の有機スズ化合物の回収率をみると、MBT、MPT 及び DPT についてはほとんど回収されず、変動係数も大きいという傾向が認められた。また、DBT についても回収率は低く、分析法として十分ではないと考えられた。

また、サロゲート物質を内部標準物質として検量線を作成した場合には、TBT 及び TPT の回収率はそれぞれ 105–120% 及び 69–98%、変動係数はそれ

Table 4. Recoveries and Coefficients of Variation (CV) of Organotin Compounds with Various Extraction<sup>a)</sup>

| Extraction                   | Quantifying method                 | Sample name | MBT                        |                 | DBT          |      | TBT          |      | MPT          |      | DPT          |     | TPT          |      |
|------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------|-----------------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|--------------|------|
|                              |                                    |             | Recovery (%) <sup>c)</sup> | CV              | Recovery (%) | CV   | Recovery (%) | CV   | Recovery (%) | CV   | Recovery (%) | CV  | Recovery (%) | CV   |
| HCl-methanol                 | TeBT-d <sub>36</sub> <sup>d)</sup> | P3          | 0.45±0.058                 | 13              | 47±2.3       | 4.9  | 81±2.6       | 3.2  | 0.25±0.17    | 68   | 4.7±0.57     | 12  | 69±3.4       | 4.9  |
|                              |                                    | B3          | n.d. <sup>f)</sup>         | — <sup>g)</sup> | 11±1.1       | 9.9  | 78±0.54      | 0.69 | n.d.         | —    | 0.98±0.058   | 6.0 | 87±0.26      | 0.30 |
|                              | Deuterated compounds <sup>e)</sup> | P3          | 150±6.0                    | 4.0             | 129±2.7      | 2.1  | 105±2.2      | 2.1  | 71±2.4       | 3.4  | 85±2.9       | 3.4 | 69±1.6       | 2.3  |
|                              |                                    | B3          | n.d.                       | —               | 187±6.3      | 3.4  | 120±2.7      | 2.3  | n.d.         | —    | n.d.         | —   | 98±2.7       | 2.7  |
| HCl-acetone                  | TeBT-d <sub>36</sub> <sup>d)</sup> | P3          | 38±5.4                     | 14              | 79±3.8       | 4.8  | 83±2.1       | 2.5  | 14±1.5       | 11   | 65±1.6       | 2.5 | 73±1.7       | 2.3  |
|                              |                                    | B3          | 4.6±3.6                    | 77              | 74±8.8       | 12   | 83±6.9       | 8.3  | 2±0.32       | 13   | 31±5.1       | 17  | 87±5.3       | 6.1  |
|                              |                                    | B5          | 9.2±8.2                    | 89              | 92±4.0       | 4.4  | 108±1.8      | 1.7  | n.d.         | —    | 60±8.4       | 14  | 85±2.8       | 3.3  |
|                              |                                    | B7          | 61±3.0                     | 4.8             | 63±2.1       | 3.3  | 66±3.0       | 4.5  | 26±2.0       | 7.8  | 44±2.6       | 5.8 | 45±0.81      | 1.8  |
|                              | Deuterated compounds <sup>e)</sup> | P3          | 103±0.10                   | 0.10            | 107±2.9      | 2.7  | 99±1.4       | 1.4  | 90±0.56      | 0.63 | 96±1.1       | 1.2 | 90±0.75      | 0.83 |
|                              |                                    | B3          | 103±4.9                    | 4.7             | 116±2.3      | 2.0  | 116±1.5      | 1.3  | 102±2.2      | 2.2  | 144±15       | 10  | 106±1.5      | 1.4  |
|                              |                                    | B5          | 119±5.8                    | 4.9             | 117±1.8      | 1.5  | 114±2.8      | 2.4  | 100±10       | 10   | 137±1.6      | 1.2 | 105±1.6      | 1.6  |
|                              |                                    | B7          | 75±1.7                     | 2.3             | 79±0.73      | 0.92 | 94±0.80      | 0.86 | 56±1.2       | 2.1  | 86±0.92      | 1.1 | 81±1.0       | 1.3  |
| Natural rubber <sup>b)</sup> | TeBT-d <sub>36</sub> <sup>d)</sup> | B6          | 43±2.8                     | 6.6             | 62±2.6       | 4.2  | 82±1.6       | 2.0  | 57±16        | 28   | 16±0.44      | 2.7 | 84±11        | 14   |
|                              | Deuterated compounds <sup>e)</sup> | B6          | 57±1.6                     | 2.8             | 113±5.2      | 4.6  | 118±5.1      | 4.3  | 47±2.4       | 5.1  | 153±9.0      | 5.9 | 106±3.4      | 3.2  |

a) Added amount of organotins and deuterated compounds: 5  $\mu\text{g}/\text{g}$  and 0.5  $\mu\text{g}/\text{g}$ , respectively, b) Extracted with hexane from sample which dispersed in acidic water, c) Average  $\pm$  standard deviation, d) Quantified using TeBT-d<sub>36</sub> as internal standard ( $n=3$ ), e) Quantified using deuterated compounds as surrogate standard ( $n=3$ ), f) n.d.: not detected, g) —: not calculated.

Table 5. Recoveries and Coefficients of Variation (CV) of Deuterated Organotin Compounds Used as Surrogate Standard with Various Extraction<sup>a)</sup>

| Extraction                   | Sample name | MBT                        |                 | DBT          |     | TBT          |     | MPT          |     | DPT          |     | TPT          |      |
|------------------------------|-------------|----------------------------|-----------------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|------|
|                              |             | Recovery (%) <sup>c)</sup> | CV              | Recovery (%) | CV  | Recovery (%) | CV  | Recovery (%) | CV  | Recovery (%) | CV  | Recovery (%) | CV   |
| HCl-methanol                 | P3          | 0.27±0.085                 | 31              | 30±2.2       | 7.2 | 76±2.1       | 2.8 | 0.18±0.050   | 28  | 1.6±0.81     | 51  | 111±4.8      | 4.3  |
|                              | B3          | n.d. <sup>d)</sup>         | — <sup>e)</sup> | 4.5±2.3      | 51  | 61±5.0       | 8.2 | 0.060±0.018  | 29  | 0.034±0.046  | 135 | 102±11       | 11   |
| HCl-acetone                  | P3          | 33±6.2                     | 19              | 67±4.5       | 6.7 | 80±6.2       | 7.7 | 13±1.5       | 11  | 64±5.4       | 8.4 | 75±8.8       | 12   |
|                              | B3          | 5.5±3.0                    | 54              | 65±9.4       | 14  | 74±8.3       | 11  | 0.64±0.53    | 82  | 24±6.7       | 28  | 83±7.4       | 9.0  |
|                              | B5          | 5.7±3.6                    | 63              | 66±2.1       | 3.2 | 79±2.3       | 2.9 | 0.15±0.08    | 55  | 39±6.1       | 16  | 76±3.3       | 4.4  |
|                              | B7          | 66±3.8                     | 5.7             | 82±4.8       | 5.9 | 75±4.7       | 6.2 | 83±7.8       | 9.4 | 55±2.8       | 5.1 | 57±0.26      | 0.47 |
| Natural rubber <sup>b)</sup> | B6          | 49±5.8                     | 12              | 52±2.1       | 4.1 | 100±8.2      | 8.2 | 205±70       | 34  | 30±3.9       | 13  | 75±9.0       | 12   |

a) Added amount of organotins and deuterated compounds: 0.5 µg/g., Calculated by area ratio of standard and sample, b) Extracted with hexane from sample which dispersed in acidic water, c) Average±standard deviation, d) n.d.: not detected, e) —: not calculated.

ぞれ 2.1–2.3% 及び 2.3–2.7% と、TeBT-d<sub>36</sub> を用いた時よりも若干の改善が認められた (Table 4)。MBT, MPT 及び DPT は酢酸ビニル樹脂接着剤 (B3) では検出限界値以下となり回収できなかったが、アクリル樹脂塗料 (P3) では、回収率は 71–150%, 変動係数は 3.4–4.0% となった。また、DBT は回収率 129–187%, 変動係数 2.1–3.4% となった。ここで、サロゲート物質の回収率をみると、TBT 及び TPT については、それぞれ 61–76% 及び 102–111% と TBT でやや低いものの良好な値を得ている (Table 5)。一方で、それ以外の有機スズ化合物では、アクリル樹脂塗料 (P3) で DBT が 30% 回収されている以外、その回収率は非常に低い、または回収されないという結果となった。

この要因を検討するため、試料を用いずにメタノールと緩衝液を混合した溶液に各有機スズ化合物を 5 µg 加え、ヘキサンによる液々抽出の回収率を検討したところ、TBT 及び TPT では回収率は 87% 及び 108% となり、それ以外の有機スズ化合物は非常に低い回収率、若しくは回収されなかった。そのため、この方法による TBT 及び TPT 以外の有機スズ化合物の低回収率は、液々分配処理に大きな要因があるとわかった。家庭用品規制法では TBT 及び TPT のみを規制物質としており、<sup>1)</sup>そして、DBT や DPT などその他の有機スズ化合物を同時に抽出することは、その後の AAS による単体としてのスズの定量及び TLC による定性操作上好ましくなく、<sup>2,3)</sup>この液々抽出操作によって TBT 及び TPT のみを抽出する狙いがあったものと考えられる。

2. 塩酸-アセトン抽出法 塩酸-アセトン抽出する方法について、アクリル樹脂が主成分の塗料 (P3) 及び酢酸ビニル樹脂 (B3)、ウレタン樹脂 (B5)、クロロプレンゴム (B7) が主成分の接着剤の計 4 種類について、公定法に準拠した方法の時と同様にして回収率を求め Table 4 に示した。まず TeBT-d<sub>36</sub> を内部標準物質として用いた場合、TBT 及び TPT では回収率がそれぞれ 66–108% 及び 45–87%, 変動係数が 1.7–8.3% 及び 1.8–6.1% という結果を得ることができた。クロロプレンゴムを主成分とする接着剤 (B7) で回収率がやや低い傾向が認められたが、概ね良好な結果であると言える。また、DBT についても回収率が 63–92%, 変動係数が 2.1–12% となり、やはりクロロプレンゴムを主成分とする接着剤 (B7) では全体的に若干回収率が低いものの、良好な結果を得ることができた。DPT については回収率が 31–65% とやや低く、変動係数が 2.5–17% とやや大きい傾向を示した。また、MBT 及び MPT は回収率が低く、再現性もよくなかった。クロロプレンゴムを主成分とする接着剤 (B7) で全体的に回収率が低くなる傾向を示したが、アセトン抽出後、さらにヘキサンを加えて抽出した溶液を濃縮する過程において、濃縮に伴いヘキサンに溶解難い白色物質が析出してくることがその要因の一つと考えられた。しかしながら、回収率は他の試料に比べると若干低いものの、変動係数は大きくなく再現性には問題ないと考えられる。

サロゲート物質を内部標準物質とした場合には、TBT 及び TPT では回収率はそれぞれ 94–116% 及

び 81–106% となり、変動係数は 0.86–2.4% 及び 0.83–1.6% と非常によい結果を得ることができた (Table 4)。また、DBT についても回収率 79–117%、変動係数 0.92–2.7% と TeBT-d<sub>36</sub> を用いた時よりもよい値となった。それ以外の有機スズ化合物については、DPT でやや高い回収率が認められ、MBT 及び MPT では 100% 前後の回収率となった。サロゲート物質の回収率をみると、TBT 及び TPT では 74–80% 及び 57–83% と若干低い値となっており、この数字は TeBT-d<sub>36</sub> を用いた際の回収率と概ね同傾向であった (Table 5)。そのため、より詳細な分析を行う際には、TBT 及び TPT の重水素化物質をサロゲート物質として用いて測定することが望ましいと言える。また、その傾向は DBT についても同様であると考えられる。クロロプレンゴムを主成分とする接着剤 (B7) では TeBT-d<sub>36</sub> を用いた際に回収率が低くなる傾向が認められたがサロゲート物質を用いることで回収率は改善されており、このことからサロゲート物質を用いることが望ましいと考えられる。また、DPT に関しては酢酸ビニル樹脂 (B3) 及びウレタン樹脂接着剤 (B5) でサロゲート回収率はあまりよくないが、定量にサロゲート物質を用いることで変動係数は小さくなるため、分析は可能と考えられた。一方、MBT 及び MPT については、サロゲート物質自身の回収率は低く変動が大きい傾向を示しており、サロゲート物質を用いた場合に回収率が見かけ上は向上しているが、今回の分析法では不十分であると考えられる。

塩酸-メタノール及び塩酸-アセトンの両分析法を比較すると、家庭用品規制法の規制物質である TBT 及び TPT について、塩酸-アセトンで抽出する方法の方が回収率の点から望ましいと判断できた。その際、サロゲート物質を用いることで、より精度よく分析することができると考えられた。また、それら以外の有機スズ化合物について、DBT は PVC 製品を始めとした樹脂製品などの安定剤等として使用されており、例えば長谷川ら (1994) による繊維製品中の有機スズ化合物の分析では、防水加工処理由来と思われる高濃度の DBT (480–610 µg/g) が検出された際に、DBT の不純物として TBT が検出されている。<sup>18)</sup> そのため、DBT の分析は TBT が防カビ剤のように意図的に添加されたものなのか、DBT の不純物として混入したものなの

かを検討する上で必要であり、DBT の回収率及び再現性のよい塩酸-アセトン抽出法の方が好ましいと考えられた。DPT については塩酸-アセトン抽出でも若干回収率が低いため分析法としてはやや不十分な点はあるが、サロゲート物質を用いることで定量分析は可能であると考えられ、この点でも塩酸-アセトン抽出法が好ましいと思われる。MBT 及び MPT については、どちらの方法もサロゲート回収率が低くその変動も大きかった。家庭用品規制法の規制対象は TBT 及び TPT のみであり、MBT 及び MPT はその対象ではないこと、その毒性もトリ体に比べて低いことから、塩酸-アセトン抽出による、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂及びクロロプレンゴムが主成分である水性塗料及び水性接着剤の分析法についてはこれ以上の検討は行わず、MBT 及び MPT は分析対象化合物とはしないこととした。

**3. 天然ゴム系接着剤について** 水性の天然ゴム系接着剤の塩酸-メタノールの分析法では、メタノール添加時にゴム成分が凝縮し塊になってしまい、抽出法としては不適當と考えられた。また、同様の現象は塩酸-アセトン法でのアセトン添加時にも認められたが、この場合にはさらにヘキサンを加える操作によってその状態は解消された。しかしながら、試料抽出後のヘキサン相を濃縮するとゲル状の物質が認められ、その後の実験操作を行うことができなかった。このゲル状物質を FT-IR にて分析したところ、ゴム主成分であるイソプレンポリマーであると確認できた。そのため、水性の天然ゴム系接着剤には、前述の塩酸-メタノール及び塩酸-アセトン抽出法は適さず、別の前処理方法を検討した。

まず、対象の接着剤を純水中に分散させ、塩酸で酸性にした後でヘキサンにて抽出した。この際、ヘキサン相中のポリマーと目的成分との分離に市販のシリカゲルミニカラムを検討したが、カラムが目詰まりをしてしまうためにそれ以上の検討はできなかった。そこで、脱脂方法として用いられている、ヘキサン/アセトニトリル分配を試みた。まず、ヘキサン中の有機スズ化合物がどの程度アセトニトリル側に抽出されるか検討した。ここで、ヘキサンとアセトニトリルはわずかであるが互いに溶解するため、あらかじめヘキサンで飽和させたアセトニトリルを実験に用いた。有機スズ化合物を含むヘキサン

20 ml に対してヘキサン飽和アセトニトリル 20 ml を加え、30 分振とう後、3000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、下層のアセトニトリル相を分取した。この操作を 4 回行い、それぞれについてアセトニトリルを濃縮・乾固後に誘導体化してその濃度を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。TPT 及び DPT では 2 回目までに 90% 以上の回収率が得られたが、DBT 及び TBT ではあまり回収率はよくなかった。しかしながら、4 回抽出を行うことで DBT は 71%、TBT は 53% の回収率を得ることができた。そのため、ヘキサン/アセトニトリル分配は 4 回行うこととした。この操作を含む最終的な分析方法を Fig. 3 に示した。

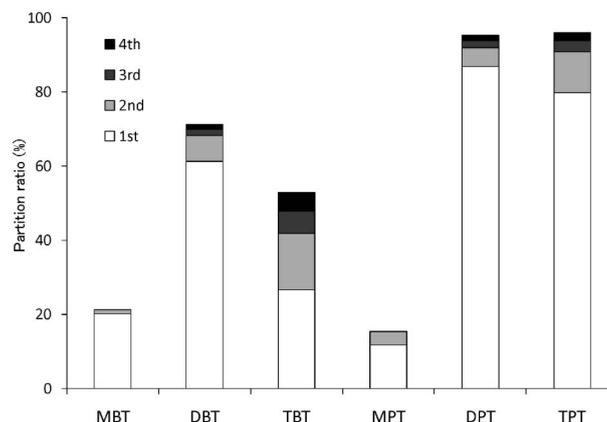


Fig. 2. Partition Ratio of Organotin Compounds from Hexane to Acetonitrile ( $n=3$ )

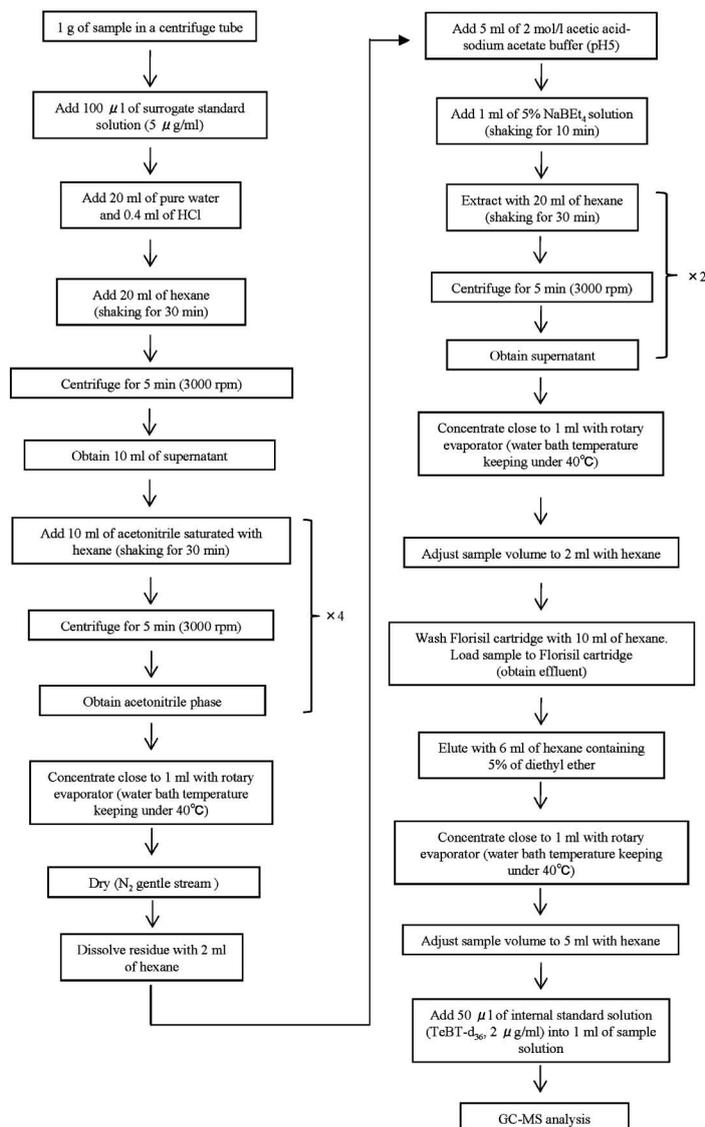


Fig. 3. Scheme of Analytical Method for Water Soluble Adhesive Composed of Natural Rubber

次に、この方法について前述の2つの方法と同様にして回収率を求め Table 4 に示した。TeBT-d<sub>36</sub> を内部標準物質に用いた場合、TBT 及び TPT では回収率がそれぞれ 82% 及び 84%、変動係数が 2.0% 及び 14% という結果を得ることができた。変動係数が TPT で若干大きいものの良好な結果であると言える。標準品のみを用いたヘキサン-アセトニトリル分配試験の結果では TBT は 53% の回収率であったのに対して、実際の試料に添加した際には回収率が向上するという結果が得られたが、これは恐らく分配時になんらかの共存物質の影響を受けていると推察された。DBT では回収率は 62% と若干低いものの、変動係数は 4.2% であり良好な結果であった。しかしながら、DPT については回収率が 16% と低い結果となった。また、MPT が DPT とは逆にヘキサン-アセトニトリル分配試験の結果より回収率が向上している。ここで、DPT 及び DPT-d<sub>10</sub> のみを添加して抽出操作を行ったところそのマスクロマトグラム上に MPT 及び MPT-d<sub>5</sub> のピークが確認されたことから、分析操作中に DPT からフェニル基が外れ MPT へと変化した可能性があると考えられた。

サロゲート物質を内部標準物質とした場合には、TBT 及び TPT では回収率はそれぞれ 118% 及び 106% となり、変動係数は 4.3% 及び 3.2% と、TBT の回収率が若干高めではあるがよい結果を得ることができた。また、DBT についても回収率 113%、変動係数 4.6% とよい値となった。それら以外の有機スズ化合物については、DPT では 153% と高い回収率、MBT 及び MPT では 50% 前後の回収率となった。サロゲート物質の回収率をみると、MBT では 49%、DPT では 30% と低く、MPT では 205% と非常に高い結果となっている (Table 5)。これは TeBT-d<sub>36</sub> を用いた場合にも述べたが、DPT が MPT へと実験操作中に分解している可能性を示唆していると考えられた。

今回検討した天然ゴム系接着剤の分析方法は、家庭用品規制法の規制対象である TBT 及び TPT について回収率及び再現性の面で十分であると考えられ、また TBT の由来を考える上で重要と思われる DBT についても問題なく測定できることが確認できた。MBT、MPT 及び DPT については回収率が不十分であった。家庭用品規制法の規制対象は

TBT 及び TPT のみであり、MBT、MPT 及び DPT はその対象ではないこと、その毒性もトリ体に比べて低いことから、天然ゴムが主成分である水性塗料及び水性接着剤の分析法について、これ以上の検討は行わず MBT、MPT 及び DPT は分析対象化合物とはしないこととした。

**4. 検出限界値 (MDL: Method Detection Limit) 及び定量限界値 (MQL: Method Quantification Limit) について** 検出及び定量限界値を低濃度添加回収試験 (繰り返し回数:  $n=3$ ) による標準偏差から算出した。具体的には、酢酸ビニル樹脂接着剤 (B3) 及び天然ゴム系接着剤 (B6) を用いて、それぞれに各有機スズ化合物が  $0.25 \mu\text{g/g}$  となるように混合標準液を加えた。そして所定の操作後、GC-MS の定量値について標準偏差を求めた。MDL については、JIS K0123 ガスクロマトグラフ質量分析通則<sup>23)</sup>によると低濃度試料の分析値の標準偏差  $\alpha$  及び検量線の傾き  $a$ 、及び内部標準物質との相対感度  $r$  より、「 $\text{MDL}=3.3 \times \alpha / ar$ 」と定義されている。また、一般に MQL は標準偏差  $\alpha$  の 10 倍とされている<sup>24)</sup> ことから、今回はそれらに従って MDL 及び MQL を算出した。低濃度添加回収試験による回収率を Table 6 に、MDL 及び MQL を Table 7 に示した。なお、前述したように回収率及び再現性などの点から、MBT 及び MPT はすべての試料、DPT は天然ゴム系接着剤で検討対象から除外した。

まず回収率についてみると、TeBT-d<sub>36</sub> を内部標準物質として用いた際の TBT 及び TPT の回収率は 84-79% 及び 90-101% と良好であり変動係数も 0.034-1.3% 及び 0.90-1.4% と小さかった。また、サロゲート物質を用いた場合には回収率は非常によい値となり、変動係数も小さくなる傾向を示した。また、その傾向は DBT についても同様であった。その他の有機スズ化合物についても、 $5 \mu\text{g/g}$  添加時と同様の傾向を示した。実際に今回の分析法を実試料に用いるにあたって、異なる主成分で構成されている試料間の回収率の差異などを補正でき、再現性がよいという点等から、サロゲート物質を用いることが望ましいと言える。

サロゲート物質を用いて算出した MQL をみると、TBT 及び TPT では対象試料による差異はあるものの、それぞれ  $0.019-0.025 \mu\text{g/g}$  及び  $0.0090-0.014 \mu\text{g/g}$  と低濃度での測定が可能であった (Table 7)。

Table 6. Recoveries and Coefficients of Variation (CV) of Organotin Compounds When Small Amounts of Organotins Added<sup>a)</sup>

| Quantifying method                 | sample name | DBT                        |      | TBT          |       | DPT                |                 | TPT          |      |
|------------------------------------|-------------|----------------------------|------|--------------|-------|--------------------|-----------------|--------------|------|
|                                    |             | Recovery (%) <sup>b)</sup> | CV   | Recovery (%) | CV    | Recovery (%)       | CV              | Recovery (%) | CV   |
| TeBT-d <sub>36</sub> <sup>c)</sup> | B3          | 82 ± 1.6                   | 1.9  | 84 ± 1.1     | 1.3   | 66 ± 2.9           | 4.4             | 90 ± 1.3     | 1.4  |
|                                    | B6          | 79 ± 2.0                   | 2.6  | 79 ± 0.026   | 0.034 | n.d. <sup>e)</sup> | — <sup>f)</sup> | 101 ± 0.91   | 0.90 |
| Deuterated compounds <sup>d)</sup> | B3          | 100 ± 1.1                  | 1.1  | 96 ± 0.77    | 0.81  | 99 ± 1.7           | 1.7             | 95 ± 0.57    | 0.60 |
|                                    | B6          | 104 ± 0.26                 | 0.25 | 95 ± 1.0     | 1.1   | —                  | —               | 97 ± 0.36    | 0.37 |

a) Added amount of organotins and deuterated compounds: 0.25 µg/g and 0.5 µg/g, respectively, b) Average ± standard deviation, c) Quantified using TeBT-d<sub>36</sub> as internal standard (n=3), d) Quantified using deuterated compounds as surrogate standard (n=3), e) n.d.: not detected, f) —: not calculated.

Table 7. Method Detection Limits (MDL) and Method Quantification Limits (MQL) of Organotin Compounds<sup>a)</sup>

| Quantifying method                 | Extraction     | DBT    |       | TBT     |        | DPT             |       | TPT     |        |
|------------------------------------|----------------|--------|-------|---------|--------|-----------------|-------|---------|--------|
|                                    |                | MDL    | MQL   | MDL     | MQL    | MDL             | MQL   | MDL     | MQL    |
| TeBT-d <sub>36</sub> <sup>b)</sup> | HCl-acetone    | 0.0048 | 0.034 | 0.0043  | 0.026  | 0.0021          | 0.073 | 0.00040 | 0.032  |
|                                    | Natural rubber | 0.0070 | 0.018 | 0.00030 | 0.0038 | — <sup>d)</sup> | —     | 0.00056 | 0.023  |
| Deuterated compounds <sup>c)</sup> | HCl-acetone    | 0.0057 | 0.027 | 0.0042  | 0.019  | 0.0017          | 0.010 | 0.0047  | 0.014  |
|                                    | Natural rubber | 0.0049 | 0.024 | 0.0055  | 0.025  | —               | —     | 0.0029  | 0.0090 |

a) Unit: µg/g (as chloride), MDL: (3.3 × standard deviation) / (slope of calibration curve × relative sensitivity), MQL: 10 × standard deviation, b) Quantified using TeBT-d<sub>36</sub> as internal standard, c) Quantified using deuterated compounds as surrogate standard, d) —: not determined.

ところで、家庭用品規制関係実務便覧では、TBT及びTPTのフレームレスAAS及び2次元TLCでの検出限界値は、スズとしてそれぞれ0.2 µg/g及び1.0 µg/gとされ、試験法全体としては2次元TLCの検出限界値が採用されている。<sup>25)</sup>このフレームレスAASの検出限界値をTBT及びTPTの塩化物に換算すると、それぞれ0.55 µg/g及び0.65 µg/gとなる。今回のGC-MSを用いた分析法はこの検出限界値を十分に下回っており、現行の公定法よりも低濃度まで測定可能であった。

ここで、既存の有機スズ化合物による健康被害事例をみても、塗装職人の職業的曝露による有機スズ化合物による皮膚炎の報告<sup>26)</sup>では、0.6%のビス(トリブチルスズ)=オキシド(TBTO)が防カビ剤として使用塗料中に含まれていた。また、それ以外にも含有量が0.06%という塗料も当時存在していたことも報告されている。さらに、その患者に対してTBTOのパッチテストを行ったところ0.01%でも炎症が起き、0.001%でも同様の傾向であったと報告されている。また、家庭用塗料にTBTOを含有している防カビ剤を混ぜて寝室の塗装に使用したケースでは、塗装後に寝室を使用した結果、家族5人が喉の痛み、悪心、吐き気、喘鳴、頭痛などの症状を訴えている。<sup>27)</sup>この場合には、防カビ剤と

して用いた薬剤の25%がTBTOであったとされている。これらの報告事例中の有機スズ濃度は非常に高濃度である。そのため、実際の健康被害を想定した際に、今回の分析法のMDL及びMQLは十分にその有機スズ化合物濃度を測定できると考えられる。また、水性接着剤や塗料ではなく繊維製品中の有機スズ化合物の分析事例ではあるが、安定剤として用いられたDBTの不純物としてTBTが1.0-2.1 µg/g検出されている。<sup>18)</sup>このような場合においても、今回作成した分析法はそれを下回る濃度まで分析可能であり、DBTの不純物としてTBTが検出される場合にも十分測定可能であると考えられる。

**5. 実試料結果** 作成した分析法を試買した試料について実際に適用し、その有機スズ化合物濃度をサロゲート物質を用いて測定した。その結果をTable 8に示した。なお、前述したように回収率及び再現性などの点から、MBT及びMPTはすべての試料、DPTは天然ゴム系接着剤で分析対象としなかった。

家庭用品規制法で規制されているTBT及びTPTについては全試料中から検出されなかった。前述の塗装職人の職業的曝露による被害事例の場合<sup>26)</sup>では、アクリル樹脂系の塗料中にTBTOが含有していたと報告されているが、今回購入したアクリル樹

Table 8. Concentrations of Organotin Compounds in Water Soluble Paint and Adhesive Samples (as Chloride:  $\mu\text{g/g}$ )<sup>a)</sup>

| Usage    | Sample name | DBT                | TBT  | DPT             | TPT  |
|----------|-------------|--------------------|------|-----------------|------|
| Paint    | P1          | n.d. <sup>b)</sup> | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | P2          | 0.10               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | P3          | 0.16               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | P4          | 0.041              | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | P5          | t.r. <sup>c)</sup> | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | P6          | 0.19               | n.d. | t.r.            | n.d. |
| Adhesive | B1          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | B2          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | B3          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | B4          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | B5          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |
|          | B6          | n.d.               | n.d. | — <sup>d)</sup> | n.d. |
|          | B7          | n.d.               | n.d. | n.d.            | n.d. |

a) Quantified using deuterated compounds as surrogate standard, b) n.d.: not detected, c) t.r.: below quantification limit, d) —: not determined.

脂系の塗料製品からは検出されなかった。P2-6までの5種類の塗料からはDBTが検出されたが、その濃度は最大で0.19  $\mu\text{g/g}$ であり低濃度であった。また、DPTがP6にて検出されたがMQL以下であった。接着剤に関してはすべての有機スズ化合物が検出されなかった。

## 結 論

水性塗料並びに水性接着剤中のTBT及びTPTを主とした有機スズ化合物の分析法を検討した。試料から抽出後、NaBEt<sub>4</sub>を用いてエチル誘導体化し、フロリジルカラムによる精製を行った後、GC-MSにて測定した。公定法に準拠した塩酸-メタノール抽出後、緩衝液から抽出する方法ではTBT及びTPT以外の有機スズ化合物はほとんど回収されなかった。一方、塩酸-アセトンで抽出し、ヘキサンでさらに抽出する方法では、TBT及びTPTのみならず、DBTやDPTについても分析が可能であり、塩酸-アセトンで抽出する方法が分析法として望ましいと考えられた。しかし、MBT及びMPTについては回収率が十分に確保できず、また定量値の変動も大きかった。一方、天然ゴム系接着剤では塩酸-メタノール及び塩酸-アセトンの両抽出法とも不適であった。そのため、純水中に試料を分散させ塩酸を加えた後に、ヘキサンで抽出し、さらにヘキサン/アセトニトリル分配を行った。その結果、

TBT及びTPTは回収率及び再現性よく分析することができた。しかし、MBT、MPT及びDPTでは回収率が不十分であった。GC-MSによる定量時に内部標準物質として、TeBT-d<sub>36</sub>またはサロゲート物質（各化合物の重水素化体）を用いてそれぞれ比較したところ、サロゲート物質を使うことでより再現性よく測定することができた。サロゲート物質を用いた際の5  $\mu\text{g/g}$ 添加時のTBT及びTPT回収率は、81-118%であり変動係数は0.83-4.3%であった。また、0.25  $\mu\text{g/g}$ 添加時ではTBT及びTPTの回収率は、95-97%、変動係数0.37-1.1%であった。そして、それらのMQLは0.0090-0.025  $\mu\text{g/g}$ であった。以上から、今回確立した分析法は、家庭用品規制法の規制化合物であるTBT及びTPTを低濃度まで測定できることが確認できた。今回確立した分析法を実際の試料（水性塗料6種、水性接着剤7種）に適用したところ、一部の塗料試料でDBTが低濃度（t.r.-0.19  $\mu\text{g/g}$ ）で検出されたが、TBT及びTPTについてはすべての試料で検出されなかった。

謝辞 ご助言等を頂きました国立医薬品食品衛生研究所療品部の鹿庭正昭博士並びに配島由二博士に感謝いたします。

## REFERENCES

- 1) Ministry of Health, Labour and Welfare, Act on Control of Household Products Containing Harmful Substances, Act No. 112, 1973.
- 2) Kojima S., Nakamura A., Kaniwa M., *Eisei Kagaku*, **25**, 141-146 (1979).
- 3) Kojima S., *Analyst*, **104**, 660-667 (1979).
- 4) Nakashima H., Matsunaga I., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed of Industrial Health*, **22**, 47-53 (1984).
- 5) Nozaki Y., Hirata Y., Maeda T., *Annual Report of the Miyazaki Prefectural Institute of Public Health and Environment*, **5**, 58-61 (1993).
- 6) Yamanobe H., Kishimoto K., Iwasaki Y., Kan T., Nakamura H., *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P. H.*, **46**, 81-85 (1995).
- 7) Ohno H., Suzuki M., Iwama M., Nakashima S., Aoyama T., Yamamoto K., *Ann. Rep. Nagoya City Public Health Res. Inst.*, **42**, 17-

- 20 (1996).
- 8) Kawamura Y., Maehara T., Suzuki T., Yamada T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **41**, 246–253 (2000).
  - 9) Ohno H., Suzuki M., Nakayama S., Aoyama T., Mitani K., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **43**, 208–214 (2002).
  - 10) Ohno H., Suzuki M., Aoyama T., Mitani K., *Ann. Rep. Nagoya City Public Health Res. Inst.*, **49**, 19–22 (2003).
  - 11) Ohno H., Suzuki M., Aoyama T., Mitani K., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **44**, 208–212 (2003).
  - 12) Nakamuta K., Kinoshita M., Matsubara H., *Annual Report of the Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences*, **24**, 135–138 (1999).
  - 13) Iwamura T., Kadokami K., Jin-ya D., Hanada Y., Suzuki M., *Bunseki Kagaku*, **48**, 555–561 (1999).
  - 14) Iwamura T., Kadokami K., Jin-ya D., Tanada K., *Bunseki Kagaku*, **49**, 523–528 (2000).
  - 15) Nakashima H., Matsunaga I., Miyano N., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed of Industrial Health*, **21**, 41–46 (1983).
  - 16) Yagi M., Ichihashi A., *Annual Report of Amagasaki City Institute of Public Health*, **17**, 35–40 (1990).
  - 17) Yamada S., Ozone K., Ueno S., Ishizaki M., *Annual Report of Ibaraki Prefectural Institute of Public Health*, **31**, 38–41 (1993).
  - 18) Hasegawa K., Utsunomiya A., Setsuta S., *Bull. Kanagawa P. H. Lab.*, **24**, 38–42 (1994).
  - 19) Naedoko E., Yamaguchi R., Higuchi M., Yamato Y., Takahashi M., Abstracts of papers, the 41st Annual Meeting of Zenkoku Eisei Kagaku Gijyutsu Kyogikai, Yamanashi, 2003, pp. 206–207.
  - 20) Ooshima T., Miyamoto T., Mori Y., Abstracts of Papers, the 44th Annual Meeting of Zenkoku Eisei Kagaku Gijyutsu Kyogikai, Mie, 2007, pp. 291–292.
  - 21) Nakashima H., Matunaga I., Tani N., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed of Industrial Health*, **19**, 45–49 (1981).
  - 22) Nakashima H., Hori S., Nakazawa H., *Eisei Kagaku*, **36**, 15–20 (1990).
  - 23) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K0123: General rules for gas chromatography/mass spectrometry (2006).
  - 24) Water Environmental Division, Ministry of the Environment, Government of Japan: <http://www.env.go.jp/water/chosa/h14-03/413.pdf>, 3 September 2009.
  - 25) “Hoken Eisei Anzen Kijyun: Katei youhin kisei kankei jitsumu binran,” ed. by Ministry of Health, Labour and Welfare, Dai-ichi Hoki Co., Ltd., Tokyo, 1991, pp. 2045: 24–2045: 50.
  - 26) Goh C. L., *Contact Dermatitis*, **12**, 161–163 (1985).
  - 27) Wax M. P., Dockstader L., *Clin. Toxicol.*, **33**, 239–241 (1995).