

家庭用品に含有されるトリブチルスズ，トリフェニルスズの分析法
—公定分析法の改定にむけて—

中島晴信,^{*,a} 富山健一,^b 河上強志,^c 伊佐間和郎^c

Analytical Method for Tributyltin and Triphenyltin Contained in Household Products
—Preparing for the Revision of Authorized Analytical Method—

Harunobu NAKASHIMA,^{*,a} Ken-ichi TOMIYAMA,^b Tsuyoshi KAWAKAMI,^c and Kazuo ISAMA^c

^aOsaka Prefectural Institute of Public Health, 1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan, ^bUniversity of Shizuoka, 52-1 Yada, Suruga-ku, Shizuoka 422-8526, Japan, and ^cNational Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

(Received January 19, 2010; Accepted April 20, 2010; Published online April 20, 2010)

In preparing for the revision of the authorized analytical method for tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT), which are banned from using according to the “Act on the Control of Household Products Containing Harmful Substances”, an examination was conducted on the detection method of these substances using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), after derivatizing them (ethyl-derivatizing method and hydrogen-derivatizing method). Ethyl-derivatized compounds had stability, which enabled the detection of TPT with a higher sensitivity. In addition, a preparation suitable for the following analytical objects was established: (1) textile products, (2) water-based products (such as water-based paint), (3) oil-based products (such as wax), and (4) adhesives. Addition-recovery experiments were conducted using the prescribed pretreatment method, when each surrogate substances (TBT-d27, TPT-d15) were added and the data were corrected, good recovery rates (94.5–118.6% in TBT, and 86.6–110.1% in TPT) were obtained. When TBT and TPT in 31 commercially available products were analyzed based on the developed analytical method, an adhesive showed 13.2 $\mu\text{g/g}$ of TBT content, which exceeded the regulatory criterion (1 $\mu\text{g/g}$ as tin). Next, when the same products with different manufacturing date were analyzed, TBT (10.2–10.8 $\mu\text{g/g}$), which exceeded the regulatory criterion, was detected in 4 products among 8 products, and simultaneously, a high concentration (over 1000 $\mu\text{g/g}$) of dibutyltin (DBT) was detected. It was suggested that TBT as an impurity of DBT remained, and the manufacturer chose the voluntary recall of the product. The new method is considered sufficiently applicable as a revised method for the conventionally authorized method.

Key words—tributyltin; triphenyltin; GC/MS; household product; ethyl-derivation; hydrogen-derivation

緒 言

有機スズ化合物は、ポリ塩化ビニルの安定剤、高分子化合物の重合触媒、防菌・防かび剤、船底塗料、漁網の防汚剤などとして広範な分野で使用されてきた。¹⁾ これら化合物は、免疫毒性、神経毒性を有することがよく知られている。²⁻⁵⁾ そこで、1978年に「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により、家庭用品には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) を使用することが禁止され、公定法も定められた。⁶⁾ 公

定法は、フレイムレス原子吸光法 (AAS) でスズ量を測定し、1 $\mu\text{g/g}$ 以上のスズが検出された場合、2次元薄層クロマトグラフ法 (TLC) で展開した後、ジチゾンで発色させて確認する方法である。^{7,8)} しかし、公定法に従って分析すると、スズが検出されるが、ジチゾン錯体が発色後速やかに消失するなど、スズの種類が判定できない場合が多い。特に、使用禁止ではないジブチルスズ化合物 (DBT) やジオクチル化合物 (DOT) が大量に共存する場合には、その判定は一層困難となる。⁹⁻¹¹⁾ 筆者らは、ポストカラム蛍光誘導体化を用いた HPLC によるジアルキルスズ化合物の分離分析法、¹²⁾ さらにプレカラムを利用したカラムスイッチング法による DBT 及び DOT の定量法¹³⁾ を既に報告している。また、家庭

^a大阪府立公衆衛生研究所, ^b静岡県立大学, ^c国立医薬品食品衛生研究所

*e-mail: hrnakaji@iph.pref.osaka.jp

用品,^{10,11,14-20} 食品用容器包装,²¹⁻²⁵ 水・土壌・魚中の環境試料中²⁶⁻²⁹の有機スズの分析法として, 安定な誘導体化物(プロピル化, 水素化, エチル化など)にし, GC法(ECD, FPD, AED, MS)で検出する多くの報告がある。

現公定法は改定の必要がある。そのため, 河上らは, GC/MSによる水性製品中の有機スズ化合物の分析法を報告している。³⁰ 本研究では, 法律で規定されている家庭用品全般について, 分析法を検討した。まず, TBT及びTPTを誘導体化(エチル化, 水素化)し, GC/MSで検出する方法を検討した。家庭用品は, 多種多様な物質から構成され, しかも, 構成成分が全く異なる製品も多く, 対象製品により各々の前処理法を作成する必要がある。特に, 油性製品(油性塗料, 靴墨, ワックスなど)やゴム系接着剤中のTBT, TPTの分析は困難で, 分析法の報告はほとんど見当たらない。そこで, 1) 繊維製品, 2) 水性製品(水性塗料など), 3) 油性製品, 4) 接着剤(アセトン可溶性, 水・油ともに難溶性)と, 各々異なる前処理法を確立した。さらに, 開発した分析法で, 市販製品中の有機スズ化合物を分析したので報告する。

実験方法

1. 試料 市販の繊維製品(8製品, 9部位), 水性塗料(4製品), 接着剤(20製品)及び油性製品(塗料, 靴墨など7製品)の計40試料を試験試料とした。

2. 試薬 標準試薬: 塩化トリブチルスズ(TBT)及び塩化トリフェニルスズ(TPT)は, 東京化成工業社製の標準試薬を用いた。TBTとTPTのサロゲート物質であるTBT-d₂₇及びTPT-d₁₅は, 林純薬工業社製を用いた。塩化ジブチルスズ(DBT)は東京化成工業社製, 塩化ジフェニルスズ(DPT)はアルファプロダクト社製, 塩化ジオクチルスズ(DOT)は東京ファインケミカル社製の標準試薬を用いた。標準溶液系列は1000 µg/mlのヘキサン標準原液を作製し, ヘキサンの希釈調製した。

テトラエチルホウ酸ナトリウム(NaBEt₄)は林純薬工業社製の水質試験用(純度98%以上)試薬を, 水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)は関東化学工業社製の原子吸光分析用を用いた。シリカゲル

カートリッジカラム及びフロリジルカートリッジカラムは, Waters社製セップパックプラスを用いた。

リン酸-クエン酸緩衝液(pH 2)は, 公定法⁶⁾に準じて調製した。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0)は, 2 mol/l酢酸と2 mol/l酢酸ナトリウム水溶液を5.9:14.1の割合で混合後, pH 5.0に調整した。

ヘキサン, メタノール, アセトン, エタノールは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用いた。

3. GC/MS装置及び条件 GC/MSは, Hewlett Packard製5890 Series II GCにMSD検出器(HPMSD5971)を装着した装置を用い, 自動注入装置は, Hewlett Packard製7673型を用いた。キャピラリーカラムは, DB-5 ms(0.25 mmφ×25 m, 膜厚0.25 µm, J & W社製)を用いた。エチル誘導体及び水素化誘導体の測定は, 同じ測定条件にした。キャリアーガス流量は, He 2 ml/minに設定した。カラム温度(エチル誘導体及び水素化誘導体の測定)は, 50°C(1 min)-10°C/min-220°C-5°C/min-260°C-20°C/min-280°C(5 min)にプログラミングし, 注入温度は270°C, インターフェイス温度は280°Cに設定した。注入方法はスプリットレス法で, 注入量は2 µlにした。イオン化法はEI(Electron Ionization)法で, イオン化電圧は70 eVとした。測定はSIM(Selected Ion Monitoring)モードで行った。エチル誘導体のSIMイオン値(*m/z*)を, 定量イオン, 確認イオンの順に示す。; DBT(263, 261), TBT-d₂₇(318, 316), TBT(263, 261), DPT(303, 301), DOT(375, 373), TPT-d₁₅(366, 364), TPT(351, 349)。また, 水素化誘導体の各SIMイオン値(*m/z*)を, 定量イオン, 確認イオンの順に示す。; DBT(179, 177), TBT-d₂₇(253, 251), TBT(179, 177), DPT(197, 195), DOT(235, 233), TPT-d₁₅(284, 282), TPT(274, 272)。

なお, 有機スズ化合物は誘導体を測定したが, 標準品はすべて塩化物を用いている。したがって, 有機スズ分析値は, 塩化物として表記している。

4. 試験溶液の調製

4-1. 繊維製品 細切した試料1 gを, ナス型フラスコに秤量し, 塩酸-メタノール溶液75 mlを加え, 内部標準物質として各サロゲート物質(TBT-d₂₇, TPT-d₁₅)を添加した後, 30分間70°Cで還流抽出した。抽出液をガラスろ過器でろ過し,

300 ml の分液ロートにとった、25 ml のメタノールでガラス器具を洗浄して、洗液とろ液をあわせた。リン酸-クエン酸緩衝液 (pH 2) 50 ml 及び精製水 100 ml, ヘキサン 30 ml を加え振とうした後、ヘキサン相を分取した。さらに、ヘキサン 30 ml を加えて振とう後、ヘキサン相をあわせた。抽出液を硫酸ナトリウムで脱水し、ガラスろ過器でろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで 10 ml に濃縮し、あらかじめヘキサンで調製したシリカゲルカートリッジカラムに負荷した。カラムをヘキサン 30 ml で洗浄した後、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml で有機スズを溶出させた。溶出液をナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮 (40°C 以下) し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。この後エチル化法と水素化法の 2 法で誘導体化した。

(1) エチル化法；フラスコにヘキサン 2 ml を加えて残渣を再溶解した。その溶液を 50 ml 遠沈管にとり、5%NaBEt₄ エタノール溶液 1 ml, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.0) 5 ml を加え、激しく振とうし、室温で 30 分間反応させた。さらに、ヘキサン 8 ml を加え、エチル化した有機スズを抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで 2 ml に濃縮した後、濃縮液をフロリジルカラムに負荷し、5%ジエチルエーテル-ヘキサン 8 ml で溶出した。溶出液を、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、定容して GC/MS 測定試料とした。

(2) 水素化法²⁶⁾；フラスコ中の残渣をヘキサン 5 ml で再溶解した。溶液を 20 ml 試験管にとり、5%NaBH₄ エタノール溶液 2 ml を加え、静かに振とうして、室温で 15 分間反応させた。反応後、精製水 10 ml を加えヘキサン相 5 ml を試験管に移し、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、定容して GC/MS 測定試料とした。

4-2. 水性塗料 あらかじめ精製水 20 ml を入れた 50 ml の密栓付遠沈管に、試料 0.5 g を秤量した。ヘキサン 20 ml 及び濃塩酸 4 滴 (400 μl) を加え、各サロゲート物質を添加した。密栓した遠沈管を 30 分間振とうし、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。ヘキサン相 (上相) 10 ml を分取して、硫酸ナトリウムで脱水し、ガラスろ過器でろ過した。その溶液をロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮し、あらかじめヘキサンで調製したシリカゲル

カートリッジカラムに負荷した。カラムをヘキサン 30 ml で洗浄した後、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml で有機スズを溶出させた。溶出液をナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮 (40°C 以下) し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、上述の誘導体化 (エチル化又は水素化) を行い GC/MS 測定した。

4-3. 油性塗料やワックスなどの油性製品 あらかじめヘキサン 20 ml を入れた 50 ml の密栓付遠沈管に、試料 0.5 g を秤量した。精製水 20 ml 及び濃塩酸 4 滴 (400 μl) を加え、各サロゲート物質を添加した。密栓した遠沈管を 30 分間振とうし、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。ヘキサン相 (上相) 10 ml を分取して、硫酸ナトリウムで脱水後、ガラスろ過器でろ過した。その溶液をロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮し、あらかじめヘキサンで調製したシリカゲルカートリッジカラムに負荷した。カラムをヘキサン 30 ml で洗浄した後、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml で有機スズを溶出させた。溶出液をナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮 (40°C 以下) し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、誘導体化を行い GC/MS 測定した。

4-4. 接着剤

4-4-1. 水溶性の接着剤 水に可溶性の製品は、水性塗料と同様の調製法を行った。

4-4-2. アセトン可溶の接着剤 水に難溶だが、アセトンには可溶性の製品は、以下の調製法を行った。あらかじめアセトン 10 ml の入った 50 ml の密栓付遠沈管に、試料 1.0 g を秤量した。試料の溶解を確認した後、ヘキサン 15 ml と精製水 15 ml 及び濃塩酸 4 滴 (400 μl) を加え、各サロゲート物質を添加した。密栓した遠沈管を 30 分間振とうし、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。ヘキサン相をナス型フラスコに分取した。さらにヘキサン 20 ml を入れ、同様の操作を行い、ヘキサン相をあわせた。その溶液を硫酸ナトリウムで脱水後、ガラスろ過器でろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮し、あらかじめヘキサンで調製したシリカゲルカートリッジカラムに負荷した。カラムをヘキサン 30 ml で洗浄した後、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml で有機スズを溶出させた。溶出液をナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレー

ターで数 ml まで減圧濃縮 (40°C 以下) し, アルゴン気流下で溶媒を留去した. その後, 誘導体化を行い GC/MS 測定した.

4-4-3. ゴムなどを主成分とする有機溶剤系接着剤 水, アセトン, ヘキサンいずれも不溶な接着剤は, あらかじめジクロロメタン 10 ml の入った 50 ml の密栓付遠沈管に, 試料 0.50 g を秤量した. 試料の溶解を確認した後, 各サロゲート物質を添加し, ヘキサン 30 ml, 濃塩酸 4 滴 (400 μ l) を加えた. 遠沈管を 30 分間振とうし, 3000 rpm で 5 分間遠心分離した. 抽出液 (ヘキサン-ジクロロメタン相) をナス型フラスコにとった. その溶液をロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮し, あらかじめヘキサンで調製したシリカゲルカートリッジカラムに負荷した. カラムをヘキサン 30 ml で洗浄した後, 20% エタノール含有ヘキサン 20 ml で有機スズを溶出させた. 溶出液をナス型フラスコにとり, ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮 (40°C 以下) し, アルゴン気流下で溶媒を留去した. その後, 誘導体化を行い GC/MS 測定した.

結果及び考察

1. 有機スズ化合物の GC/MS 分析 分析対象有機スズ化合物として, TBT, TPT 及び内部標準物質の TBT-d₂₇, TPT-d₁₅ のほかに, 製品から検出する可能性のある塩化ジブチルスズ (DBT), 塩化ジフェニルスズ (DPT), 塩化ジオクチルスズ (DOT) の 7 種の有機スズ化合物の GC/MS 測定法を検討した.

誘導体化法としては, 3 種の誘導体化法 (プロピル化, 水素化, エチル化) が報告されている. プロピル化法は, GC/MS 測定には適さないため, FPD^{10,17)} や AED²²⁾ 検出法が報告されている. エチル誘導体化試薬 NaBEt₄ は高価であり, 試薬瓶 (サンプル) 開封後は, 分解 (黄変) し易く長期保存に適さない. しかし, エチル誘導体は比較的安定である. 一方, 水素化誘導体化試薬 NaBH₄ は安価で, 試薬瓶開封後も薬品の長期保存が可能である上に, 水素化反応は簡便であるため, スクリーニング法としては優れている. そこで, エチル化法と水素化法²⁶⁾ を比較検討した.

7 種のエチル誘導体 (5 μ g/ml) と水素化誘導体 (10 μ g/ml) の TIC (定量イオン+確認イオン) を

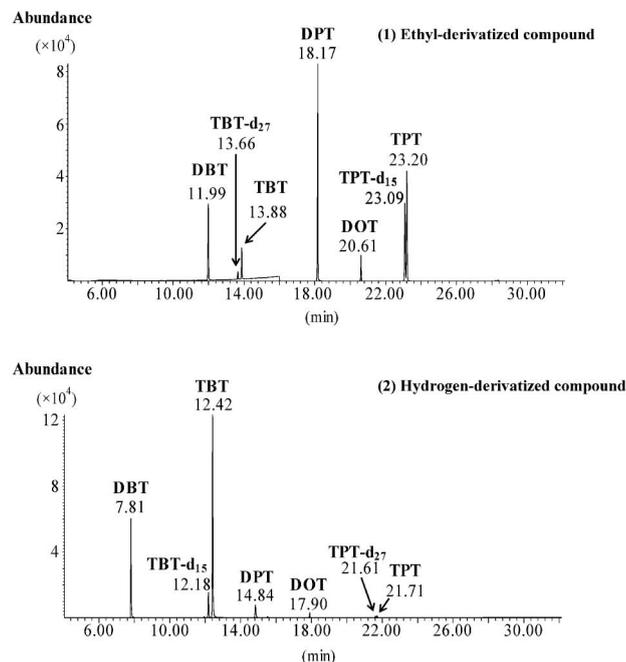


Fig. 1. Total Ion Chromatogram (SIM Mode) of Seven Types of Organotin Compounds

(1) Ethyl-derivatized compound (5 μ g/ml): For SIM, 12 ions were monitored (m/z 263 and 261 for DBT and TBT, m/z 318 and 316 for TBT-d₂₇, m/z 303 and 301 for DPT, m/z 375 and 373 for DOT, m/z 366 and 364 for TPT-d₁₅ and m/z 351 and 349 for TPT; the underlined number is the m/z of the ion used for quantification). (2) Hydrogen-derivatized compound (10 μ g/ml): For SIM, 12 ions were monitored (m/z 179 and 177 for DBT and TBT, m/z 253 and 251 for TBT-d₂₇, m/z 197 and 195 for DPT, m/z 235 and 233 for DOT, m/z 284 and 282 for TPT-d₁₅ and m/z 274 and 272 for TPT; the underlined number is the m/z of the ion used for quantification).

Fig. 1 に示す. ピーク面積で比較すると, 水素化誘導体は, TBT-d₂₇ と TBT ではエチル誘導体以上の高感度 (6 倍) が得られたが, TPT-d₁₅ と TPT の感度は, エチル誘導体と比べて低感度 (1/45 倍) であった. TBT の定量法としては, 水素化法でも十分な感度を得られるが, TPT 測定には, エチル化法が優れている.

誘導体の安定性及び TPT の測定感度を考慮すれば, エチル化法を公定分析法として採用する方がよいと考えられる. そこで, 水素化法でスクリーニングし, 有機スズが検出した場合にエチル化法を行って定量することとした.

これら 7 種の有機スズ化合物のエチル誘導体化合物の検出限界は, S/N=5 として 2-10 pg であった. 1 μ g/ml の 5 回繰り返し注入の再現性も良好であった (CV=1% 以下). 各定量イオンによる検量線を作成したところ, いずれも 0.01-2 μ g/ml の範囲で R²=0.99 以上の良好な直線性を示した. それら検量線

から、各有機スズ化合物の定量値（検出値）を算出した（絶対検量線法）。

次に、エチル誘導体化試薬である高価な NaBEt_4 溶液の保存法の検討を行った。 NaBEt_4 は水溶液にして反応させ、用時調製して使い切りにする報告が多い。^{18-20,24,25,27,28} そこで、5%水溶液及び5%エタノール溶液中で、各有機スズを反応させ、GC/MSのピーク面積を比較したところ、ほぼ同じ結果が得られた。また、冷暗所で1週間保存した5%エタノール溶液でも、反応効率の変化はなかった。

分析目的である TBT と TPT は、各サロゲート物質（TBT- d_{27} 、TPT- d_{15} ）を内部標準物質として定量した。TBT の検出限界は、 $S/N=5$ として 10 pg、TPT は 2 pg であった。各サロゲート物質もほぼ同じ感度が得られた。TBT は m/z 263（定量イオン）と、TBT- d_{27} の m/z 318 のイオン強度比の検量線により定量した。TPT は、 m/z 351（定量イオン）と、TPT- d_{15} の m/z 366 のイオン強度比の検量線から定量した。検量線はいずれも 0.01–2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で $R^2=0.99$ 以上の良好な直線性を示した。

2. 液-液分配による極性物質の除去 TBT、TPT は水-ヘキサンによる液-液分配で 90% 以上が、ヘキサン相に移行する。そこで、繊維製品の場合には、繊維からの塩酸-メタノール抽出液に水及びヘキサンを加えて TBT 及び TPT をヘキサンに再抽出することで、極性物質の除去をすることにした。同様に、水性製品（水性塗料、接着剤）は水に溶解した後、ヘキサンを加え、ヘキサン相に再抽出することで、極性物質の除去をすることとした。油性製品の場合にも、界面活性剤などの極性物質が共存している。そこで、試料をヘキサンに溶解した後、水を加え、共存極性物質を水相に移行させて除去することとした。接着剤のうちアセトンに溶解するものは、溶解液に水とヘキサンを加えて、TBT、TPT をヘキサン相に再抽出して、共存極性物質を除去することとした。

3. シリカゲルカラムによる無極性（脂溶性）物質の除去 油性塗料やワックスなどの油性製品及びゴムなどを主成分とする有機溶剤系接着剤は、大量のパラフィン類やゴム成分を含有しており、水-ヘキサンによる液-液分配後も、これら成分がともにヘキサン相に移行する。そこで、これら脂溶性物質の除去法を検討した。まず、ヘキサン-ヘキサン

飽和アセトニトリル分配で、TBT と TPT の分配率を観察した。その結果、TBT は 20–30%、TPT は 70–80% が、アセトニトリル相に移行した。³⁰ TPT の分析法としては有用であるが、TBT は 70–80% がヘキサン相に残存する。そこで、シリカゲルカラムによる脂溶性物質の除去法を検討した。10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の TBT 及び TPT ヘキサン溶液 1 ml をカラムに負荷し、30 ml のヘキサンで洗浄したところ、TBT 及び TPT はカラム中に残存した。次に、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml を流したところ、TBT の 100% が、TPT の 80–100% が溶出した。そこで、ヘキサンで脂溶性物質を溶出（除去）した後、20%エタノール含有ヘキサン 20 ml で TBT と TPT を溶出することにした。

4. ゴムなどを主成分とする有機溶剤系接着剤の溶解とポリマーの除去 ゴムなどを主成分とする有機溶剤系接着剤には、水、アセトンなどの極性溶媒、ヘキサンなどの非極性溶媒、いずれも不溶の製品があった。まず、溶解可能な溶媒を検討し、ジクロロメタンには溶解することが分かった。ジクロロメタン溶解液より多い割合でヘキサン（例えば 1 : 3）を加えると、ヘキサン不溶の物質（ポリマー）が析出した。そこで、ポリマーを析出させて除去した後の溶解液（ジクロロメタン/ヘキサン混液）を濃縮して、シリカゲルカラムによる脂溶性物質の除去を行うこととした。

5. エチル誘導体化後の極性物質の除去 環境試料中の有機スズ分析において、エチル化後に、フロリジルカラムによる精製法が報告されている。^{27,28} そこで、エチル化した 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の TBT、TPT 各 1 ml をフロリジルカラムに負荷し、5%ジエチルエーテル-ヘキサン 10 ml で溶出したところ、両物質とも 100% 溶出した。そこで、この方法に従い、エチル誘導体化後の極性物質の除去を行うこととした。なお、TBT は、10 ml ヘキサンでカラムから 100% 溶出した。

6. 市販製品の分析 前述したように、市販製品の分析は、まず水素化法でスクリーニングし、有機スズが検出した場合にエチル化法を行って定量した。各有機スズ化合物の定量値（検出値）は、エチル誘導体化物の各定量イオンによる検量線から算出した。

家庭用品は、様々な物質から構成されているた

め、同一の抽出・精製操作を行っても、回収率は、試料によって各々異なることが多い。例えば、界面活性剤を含有した試料などは、液-液分配で液相が幾相にもなり、ヘキサン相中の目的物質 (TBT, TPT) が濃縮され、回収率が高くなることもある。逆に、塗料などでは、固形物が析出し、目的物質がトラップされて回収率が低くなることもある。サロゲート物質は、標準品と同様の動きをする。定量目的の TBT と TPT は、各サロゲート物質を内部標準物質として補正して定量した (サロゲート補正)。

6-1. 繊維製品 市販乳幼児用繊維製品 8 製品 (9 部位) を分析した。その結果を Table 1 に示す。No. 8 は高濃度の DBT を No. 9 は DOT を検出した事例製品であり、既に報告している。¹²⁻¹⁵⁾ 今回の方法でも、やはり高濃度の DBT, DOT が検出された。No. 1 から No. 7 までは今回購入した製品であるが、No. 1 から微量の DBT と DOT が、No. 3, 4, 7 から微量の DOT が検出された。また、TBT, TPT 及び各サロゲート物質の 4 種の標準品 1 μg と

Table 1. Analytical Results of Textile Products

Sample No.	Usage	TBT ($\mu\text{g/g}$)	TPT ($\mu\text{g/g}$)	Other organotin compounds
1	Diaper cover	N.D.	N.D.	DBT 0.2 $\mu\text{g/g}$, DOT 0.6 $\mu\text{g/g}$
2	Outer garment	N.D.	N.D.	
3	Bib (surface cloth)	N.D.	N.D.	DOT 0.3 $\mu\text{g/g}$
4	Bib (backing cloth)	N.D.	N.D.	DOT 0.6 $\mu\text{g/g}$
5	Underwear	N.D.	N.D.	
6	Diaper cover	N.D.	N.D.	
7	Tank top	N.D.	N.D.	DOT 0.3 $\mu\text{g/g}$
8	Diaper cover	11.6	N.D.	DBT 460 $\mu\text{g/g}$, DOT 2.1 $\mu\text{g/g}$
9	Diaper cover	N.D.	N.D.	DBT 0.2 $\mu\text{g/g}$, DOT 470 $\mu\text{g/g}$

N.D.: not detected.

10 μg を、No. 1, 3, 4 に添加し回収実験を行ったところ、TBT は 83.5–125.2% で、TPT は 48.1–108.3% であり、ばらつきがあった。しかし、各サロゲート物質もほぼ同じ回収率が得られた。回収率が低い製品 (No. 3 への TPT 1 μg 添加) もあったが、それでも 48.1% 以上なので、サロゲート補正してもよいと判断した。そこで、サロゲート補正を行うと、いずれも良好な回収率 (TBT が 98–101.3%, TPT が 95.2–101.7%) が得られた。

6-2. 水性塗料 市販水性塗料 4 製品を分析した。その結果を Table 2 に示す。これら製品からはいずれの有機スズも検出されなかった。また、TBT, TPT 及び各サロゲート物質の 4 種の標準品 10 μg と 100 μg を、No. 1, 2, 4 に添加し回収実験を行った。各々の回収率は、TBT が 48.4–63.6%, TPT が 31.2–45.6% であったが、サロゲート補正を行うと、繊維製品と同様に、良好な回収率 (TBT が 94.5–101.1%, TPT が 104.4–110.1%) が得られた。

6-3. 油性塗料やワックスなどの油性製品 市販の靴墨や、油性塗料など 7 製品を分析した。その結果を Table 3 に示す。これら製品からも有機スズは検出されなかった。TBT, TPT 及び各サロゲート物質の 4 種の標準品 10 μg と 100 μg を、すべての製品に添加し回収実験を行った。回収率は、TBT が 100–156.3%, TPT が 65.7–131.8% であったが、サロゲート補正を行うと、やはり良好な回収率 (TBT が 95.2–118.6%, TPT が 93.9–104.7%) が得られた。また、この濃度 (10–100 μg) では、妨害物質の影響もほとんどみられなかった。Figure 2 に No. 7 (油性木工用ニス) に 4 種の標準品各 10 μg 添加し、操作法に従って処理した時の TIC を示す。本法は、油性製品からの TBT 及び TPT の分析法として十分適用可能と考えられる。

Table 2. Analytical Results of Water-based Paints

Sample No.	Usage	TBT ($\mu\text{g/g}$)	TPT ($\mu\text{g/g}$)	Components
1	Use for roofing	N.D.	N.D.	Synthetic resin (acryl), pigment, water
2	Use for wall & bathroom	N.D.	N.D.	Synthetic resin (acryl), pigment, water
3	Use for iron part & building	N.D.	N.D.	Synthetic resin (silicone-denatured), pigment, water
4	Use for outdoor wood part	N.D.	N.D.	Synthetic resin (akryl, alkyl), pigment, antiseptics, fungicide, insecticide, water

N.D.: not detected.

Table 3. Analytical Results of Oil-based Paints

Sample No.	Usage	TBT ($\mu\text{g/g}$)	TPT ($\mu\text{g/g}$)	Components
1	Shoe cream	N.D.	N.D.	Wax, grease, organic solvent
2	Shoe cream	N.D.	N.D.	Wax, grease, organic solvent
3	Polishing oil for furniture & leather	N.D.	N.D.	Plant essence, paraffinic hydrocarbon
4	Shoe cream	N.D.	N.D.	Wax, grease, organic solvent
5	Wax for floor	N.D.	N.D.	Wax, grease, organic solvent
6	Antiseptic mothproof paint	N.D.	N.D.	Antiseptic insecticide for wood, pigment (without # 101 colorless pigment), organic solvent
7	Coloring vanish for woodworking	N.D.	N.D.	Synthetic resin (urethane resin), pigment, organic solvent

N.D.: not detected.

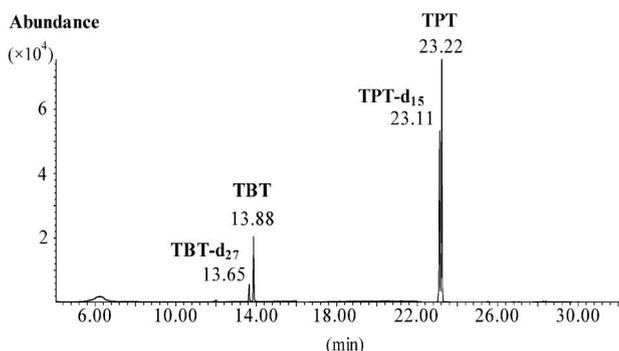


Fig. 2. Total Ion Chromatogram (SIM Mode) of a Recovery Experiment

Ten μg of four types of organic tins were added to oil-based coloring vanish for wood-working (No. 7). For SIM, 8 ions were monitored (m/z 263 and 261 for TBT, m/z 318 and 316 for TBT- d_{27} , m/z 366 and 364 for TPT- d_{15} and m/z 351 and 349 for TPT; the underlined number is the m/z of the ion used for quantification).

6-4. 接着剤 市販の接着剤 12 製品を分析した。水性接着剤のうち No. 1 から No. 4 までは、水性塗料と同様に水に溶解し、実験方法 4-4-1. に記載の調製法を行って分析した。No. 5 から No. 11 までの 7 製品はアセトンに溶解し、実験方法 4-4-2. の調製法を行い、No. 12 はジクロロメタンに溶解する実験方法 4-4-3. の調製法を行って分析した。その結果を Table 4 に示す。すべての製品から TPT は検出されなかったが、TBT は、No. 6, 10, 11 の 3 製品から検出された。No. 6 の接着剤には $13.2 \mu\text{g/g}$ の TBT が含有されていた。この濃度は、公定法の検出限界値 (TBT の無機スズ量として $1 \mu\text{g/g}$) を超過していた。法的には、公定法により検出されれば違反となるので、この製品は違反レベルに達していることになる。^{31,32} この製品からは高濃度の DBT が検出され、意図的に DBT を使

用 (添加) しており、その不純物としての TBT が検出されたものと考えられた。No. 6 から No. 8 は同一メーカーの同一製品であるが、製造年月日が異なっており、No. 7 と No. 8 からは TBT は検出されなかった。また、No. 9 から No. 11 は別の同一メーカーの製品である。No. 11 は過去に高濃度の DBT 及び TBT 検出が報告された製品であるが、¹⁹ 今回は、高濃度の TBT ($104.8 \mu\text{g/g}$) 及び DBT ($5153 \mu\text{g/g}$) とともに DOT も検出された。No. 9 と No. 10 からも高濃度の DOT が検出された。DBT の代替として DOT が使用されていたと考えられる。濃度の差はあるものの、No. 6 から No. 11 までの 6 製品から DOT が検出された。有機スズの中でも、使用禁止になっていない DOT は、いろいろな製品に使用されているようである。

水溶解接着剤 No. 4, アセトン溶解接着剤 No. 5 から No. 11 までの全 7 製品及び有機溶剤系接着剤 No. 12 に TBT, TPT 及び各サロゲート物質の 4 種の標準品 $10 \mu\text{g}$, $100 \mu\text{g}$ を添加し回収実験を行った。水溶解接着剤 No. 4 は、TBT が 100–152%, TPT が 25.1–29.0%であったが、サロゲート補正を行うと、いずれも良好な回収率 (TBT が 95.8–97.0%, TPT が 99.0–100.1%) が得られた。アセトン可溶接着剤 No. 5 から No. 11 までの 7 製品でも、TBT が 62.0–111.3%, TPT が 29.4–102.8%の回収率であったが、サロゲート補正を行い、やはり良好な回収率 (TBT が 97.3–102.4%, TPT が 98.7–103.8%) が得られた。有機溶剤系接着剤 No. 12 での回収率は、TBT が 150.0–152.7%, TPT が 25.1–29.0%であったが、サロゲート補正を行うと、TBT が 98.0–98.7%, TPT が 86.6–90.1%と、良好な回収

Table 4. Analytical Results of Adhesive

Sample No.	Usage	TBT ($\mu\text{g/g}$)	TPT ($\mu\text{g/g}$)	Other organotin compounds	Components
1	Water-based sticking glue (water-soluble)	N.D.	N.D.		PVP
2	Water-based glue (water-soluble)	N.D.	N.D.		
3	Water-based glue (water-soluble)	N.D.	N.D.		PVAL
4	Water-based adhesive (water-soluble)	N.D.	N.D.		Vinyl acetate resin (55%), water (45%)
5	Water-based adhesive (acetone-soluble)	N.D.	N.D.		Cellulose (20%), vinyl acetate resin (5%), organic solvent (75%), acetone, ethanol, isopropanol, butyl acetate
6	Water-based adhesive (acetone-soluble)	13.2	N.D.	DBT 2670 $\mu\text{g/g}$, DOT 4.4 $\mu\text{g/g}$	Silylated urethane resin (100%)
7	Water-based adhesive (acetone-soluble)	N.D.	N.D.	DOT 3.0 $\mu\text{g/g}$	Silylated urethane resin (100%)
8	Water-based adhesive (acetone-soluble)	N.D.	N.D.	DBT 0.3 $\mu\text{g/g}$, DOT 4.9 $\mu\text{g/g}$	Silylated urethane resin (100%)
9	Water-based adhesive (acetone-soluble)	N.D.	N.D.	DOT 7700 $\mu\text{g/g}$	Acryl-denatured silicone resin (98%)
10	Water-based adhesive (acetone-soluble)	0.1	N.D.	DOT 590 $\mu\text{g/g}$	Acryl-denatured silicone resin (65%), synthetic resin (30%), inorganic compound (5%)
11	Water-based adhesive (acetone-soluble)	104.8	N.D.	DBT 5150 $\mu\text{g/g}$, DOT 22 $\mu\text{g/g}$	Special silicone-denatured polymer (70%), inorganic compound (30%)
12	Organic solvent adhesive (dichloromethane-soluble)	N.D.	N.D.		Chloroprene rubber (30%), organic solvent (70%), cyclohexane, <i>n</i> -hexane, isopropyl acetate, acetone

N.D.: not detected.

率が得られた。

6-5. 公定法との比較 前述したように、接着剤 No. 6 は、違反製品である。^{31,32} そこで、同一商品名で、製造日の異なる 4 種の 8 製品について、今回開発した GC/MS 法に加えて公定法も実施し、両方法の比較検討を行った。その結果を Table 5 に示す。No. 13 と No. 14 が同一製造日の製品（同一ロット）であり、以下、試料番号順に各 2 製品が同一製造日の製品である。

GC/MS 法による TBT の定量値は、各試料に内部標準物質 TBT-d₂₇ を 10 $\mu\text{g/g}$ 添加して、サロゲート補正を行った値である。参考として、Table 5 には TBT-d₂₇ の回収率も記載した。Table 5 に示すように、No. 13 から No. 16 までの製品に規制基準値以上の TBT が検出された。さらに、やはり高濃度の DBT が検出され、これら TBT は意図的に添加した DBT の不純物が検出されたことが確認できた。No. 17 から No. 20 の 4 製品からは TBT は検出されなかった。また、低濃度ではあるが、全製品から DOT が検出された。Figure 3 に試料 No. 14 の TIC を示す。

さらに、現公定法に従って、アルミナカラムなどによる前処理法を行い、二次元 TLC 展開後のジチゾン-TBT 錯体の発色による確認及びフレームレス AAS でのスズ量測定を行った。⁶ No. 13 から No. 16 の 4 試料から TBT が検出され、No. 17 から No. 20 の 4 試料は検出されなかった。TBT が検出された試料の場合でも、発色直後に撮影した写真により確認できたものの、発色時間は数秒間であった。一方、フレームレス AAS 測定によるスズ検出量は、TBT 含有量と比べると高濃度であった。TLC 法では、DBT の発色も確認されており、フレームレス AAS 測定では、DBT 由来のスズも検出されたものと考えられる。

今回開発した GC/MS 法と公定法の結果は、法的な違反製品として一致した。^{31,32} 上記のように公定法の場合、ジチゾン錯体の発色時間が非常に短く、錯体構造そのものが不安定である。また、操作も煩雑であり、結果が出るまで数日間かかる。一方、GC/MS 法は比較的操作が簡便であり、繰り返し測定も可能である。したがって、早急に公定分析法の改定が必要と考えられる。

Table 5. Comparison between GC/MS Method and Official Method

Sample No.	Lot No.	TBT content ($\mu\text{g/g}$)	TBT-d ₂₇ recovery rate (%)	DBT detection amount ($\mu\text{g/g}$)	DOT detection amount ($\mu\text{g/g}$)	TBT detection by official method
13	080405	10.8	50.2	1650	2.6	Detected
14	080405	10.8	87.6	2130	4.4	Detected
15	080408	10.8	87.4	2370	3.4	Detected
16	080408	10.2	87.3	2260	3.5	Detected
17	090106	N.D.	81.9	N.D.	4.1	N.D.
18	090106	N.D.	82.7	N.D.	4.0	N.D.
19	090525	N.D.	77.7	0.70	3.5	N.D.
20	090525	N.D.	70.8	N.D.	3.8	N.D.

N.D.: not detected.

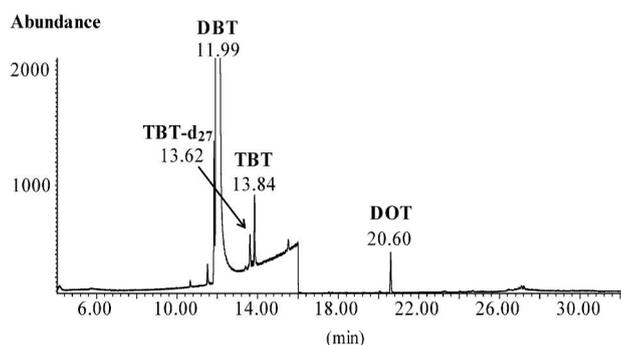


Fig. 3. Total Ion Chromatogram (SIM Mode) of a Recalled Adhesive Product (No. 14)

ま と め

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」で使用が禁止されている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) の公定分析法の改定法を検討した。まず、TBT 及び TPT を誘導体化 (エチル化法と水素化法) し、GC/MS で検出する方法を検討した。TPT では、エチル誘導体の方がより高感度に検出できた。前処理法は、1) 繊維製品、2) 水性製品 (水性塗料など)、3) 油性製品 (油性塗料、靴墨、ワックスなど)、4) 接着剤 (アセトン可溶性、水・油ともに難溶性) と、分析対象品によって異なる方法を検討した。市販製品の分析は、水素化法でスクリーニングを行い、エチル化法で定量を行った。各製品への添加回収実験を行い、TBT と TPT の標準品のみでの添加では、良好な回収率が得られない製品もあった。しかし、内部標準物質として各サロゲート物質 (TBT-d₂₇, TPT-d₁₅) を用いると、良好な回収率 (TBT が 94.5

-118.6%, TPT が 86.6-110.1%) が得られた。開発した分析法で、市販 31 製品中の TBT, TPT を分析したところ、1 製品 (接着剤) から、法規制基準値 (スズとして $1 \mu\text{g/g}$) を超過する $13.2 \mu\text{g/g}$ の TBT が検出された。そこで、製造日の異なる同一製品を分析したところ、8 製品中 4 製品から規制基準超過の TBT ($10.2-10.8 \mu\text{g/g}$) が検出されるとともに、 $1000 \mu\text{g/g}$ 以上の高濃度 DBT が検出された。当該製品には、DBT の不純物である TBT が残存していたものと考えられた。

本法は、現公定法の改定法として十分適用できるものと考えられる。特に、従来困難であった油性製品やゴム系接着剤中の TBT, TPT の分析、並びに DBT 含有試料中の残存 TBT の分析などには、有効な分析法と考えられる。

謝辞 現公定法の実施にあたり、御協力頂いた大阪府立公衆衛生研究所の吉田俊明主任研究員、吉田仁研究員並びに田中栄次主任研究員に深謝いたします。御助言等を頂きました国立医薬品食品衛生研究所の鹿庭正昭博士、北九州市立大学の岩村幸美博士、大阪市立環境科学研究所の大嶋智子副主幹、また、過去に TBT を検出した接着剤 (No. 11) を御提供頂きました北九州市環境科学研究所の苗床江理研究員に感謝いたします。

REFERENCES

- 1) Evans C. J., Karpel S., "Organotin Compounds in Modern Technology," Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
- 2) Arakawa Y., Muroga K., Koishi H., Morita

- A., Iwasaki T., Nakashima H., Hori S., *Trace Nutrients Res.*, **8**, 1–8 (1991).
- 3) Arakawa Y., Kuriyama T., Kunitomo Y., Morita A., Iwasaki T., Nakashima H., Hori S., *Biomed. Res. Trace Elements*, **3**, 319–329 (1992).
- 4) Arakawa Y., Hirano Y., Murata J., Nakashima H., Takeuchi T., Nakano Y., *Biomed. Res. Trace Elements*, **12**, 107–112 (1995).
- 5) Arakawa Y., *Biomed. Res. Trace Elements*, **11**, 259–286 (2000).
- 6) Ministry of Health, Labour and Welfare, Act on Control of Household Products Containing Harmful Substances. Act No. 112, 1973.
- 7) Kojima S., Nakamura A., Kaniwa M., *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **25**, 141–146 (1979).
- 8) Kojima S., *Analyst*, **104**, 660–667 (1979).
- 9) Nakashima H., Matunaga I., Tani N., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed. of Industrial Health*, **19**, 45–49 (1981).
- 10) Nozaki Y., Hirata Y., Maeda T., *Annual Report of the Miyazaki Prefectural Institute of Public Health and Environment*, **5**, 58–61 (1993).
- 11) Yamanobe H., Kishimoto K., Iwasaki Y., Kan T., Nakamura H., *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.*, **46**, 815 (1995).
- 12) Nakashima H., Hori S., Iwagami S., Nakazawa H., Fujita M., *Bunseki Kagaku*, **36**, 867–871 (1987).
- 13) Nakashima H., Hori S., Nakazawa H., *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **36**, 15–20 (1990).
- 14) Nakashima H., Matsunaga I., Miyano N., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed. of Industrial Health*, **21**, 41–46 (1983).
- 15) Nakashima H., Matsunaga I., *Proceedings of Osaka Prefectural Institute of Public Health. Ed. of Industrial Health*, **22**, 47–53 (1984).
- 16) Yagi M., Ichihashi A., *Annual Report of Amagasaki City Institute of Public Health*, **17**, 35–40 (1990).
- 17) Yamada S., Ozono 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 41th Annual Meeting of Zenkoku Eisei Kagaku Gijutsu Kyogikai, Yamanashi, 2004, pp. 206–207.
- 20) Ooshima T., Miyamoto T., Mori Y., Abstracts of papers, the 44th Annual Meeting of Zenkoku Eisei Kagaku Gijutsu Kyogikai, Mie, 2007, pp. 291–292.
- 21) Ohno H., Suzuki M., Iwama M., Nakashima S., Aoyama T., Yamamoto K., *Ann. Rep. Nagoya City Public Health Res. Inst.*, **42**, 17–20 (1996).
- 22) Kawamura Y., Maehara T., Suzuki T., Yamada T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **41**, 246–253 (2000).
- 23) Ohno H., Suzuki M., Nakayama S., Aoyama T., Mitani K., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **43**, 208–214 (2002).
- 24) Ohno H., Suzuki M., Aoyama T., Mitani K., *Ann. Rep. Nagoya City Public Health Res. Inst.*, **49**, 19–22 (2003).
- 25) Ohno H., Suzuki M., Aoyama T., Mitani K., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **44**, 208–212 (2003).
- 26) Hattori Y., Kobayashi A., Takemoto S., Takami K., Kuge Y., Sugimae A., Nakamoto M., *J. Chromatogr.*, **315**, 341–349 (1984).
- 27) Nakamuta K., Kinoshita M., Matsubara H., *Annual Report of the Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences*, **24**, 135–138 (1999).
- 28) Iwamura T., Kadokami K., Jin-ya D., Hanada Y., Suzuki M., *Bunseki Kagaku*, **48**, 555–561 (1999).
- 29) Iwamura T., Kadokami K., Jin-ya D., Tanada K., *Bunseki Kagaku*, **49**, 523–528, (2000).
- 30) Kawakami T., Isama K., Nakashima H., Ooshima T., Tsuchiya T., Matsuoka A., *Yakugaku Zasshi*, **130**, 223–235 (2010).
- 31) Osaka Prefectural Government: (<http://www.pref.osaka.jp/hodo/index.php?site=fumin&pageId=1134>), cited 19 April, 2010.
- 32) Konishi Co., Ltd.: (http://www.bond.co.jp/news/news_20090721/index.html), cited 19 April, 2010.