

## 有害物質含有家庭用品規制法のトリフェニル錫(TPT)およびトリブチル錫(TBT)分析法 改定過程において観察された TPT の分解について

大嶋智子、河上強志\*、山野哲夫、尾崎麻子、清水 充、伊佐間和郎\*

### Study on the Degradation of Triphenyltin (TPT) observed in the Process for the Revision of the Official Analytical Method for TPT and Tributyltin (TBT) in Household Products

Tomoko OOSHIMA, Tsuyoshi KAWAKAMI\*, Tetsuo YAMANO,  
Asako OZAKI, Mitsuru SHIMIZU and Kazuo ISAMA\*

#### Abstract

The round-robin test to evaluate the method for the simultaneous determination of triphenyltin (TPT) and tributyltin (TBT) in household products developed by National Institute of Health Sciences in Japan was performed by six laboratories. Samples of three types (textile, water-based adhesive, and oil-based paint) were prepared by addition of known amounts of TPT and TBT (0.1, 1.0, 10  $\mu\text{g/g}$ ) and sent to the participants. They were analyzed in our laboratory five month later by GC-MS after ethyl-derivation with sodium tetraethylborate. TBT in the samples showed acceptable recoveries of 66–120%, while TPT concentrations were considerably low in all samples. In the textile and water-based adhesive, diphenyltin (DPT), the degradation product of TPT, was detected, and the total amounts of DPT and TPT were comparable to the added TPT. Thus, it was confirmed that TPT converted to DPT by dephenylation in these samples. In the case of oil-based paint, however, DPT was not detected. It seemed that DPT was adsorbed strongly onto the silica cartridge column used for the clean-up of oil before the ethyl-derivation step.

**Keywords:** tributyltin, triphenyltin, household product, GC-MS, diphenyltin

## I 緒言

トリフェニル錫(TPT)およびトリブチル錫(TBT)化合物は、藻類や貝類に殺生物作用を有し、船底や漁網の防汚剤として使用されたことから、1980年代には海洋汚染物質となり、牡蠣やムール貝の養殖事業に大打撃を与えた[1]。1985年頃から巻貝のインポセックスなど環境ホルモン作用が問題[2,3]となり、安全性評価がすすめられ、免疫や生殖に関わる毒性が明らかにされた[4]。現在、TPTおよびTBTは、化学物質管理の考えが導入され、日本では生産、輸出入[5]および排出

[6]に関して規制され、2012年にEUにおいてもREACHによって規制が始まった[7]。

また、TPTおよびTBTは、皮膚刺激性を有し、経皮吸収されやすく、生殖機能障害を引き起こすことから、「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、TPTは1979年に、TBTは1980年に、人体に直接接触する繊維製品などの家庭用品にこれら化合物を使用させないことを目的に規制された[8, 9]。家庭用品規制法におけるTPTおよびTBTの分析法は、家庭用品からこれらの化合物を溶媒抽出した後、精製、硝酸分解を行い、フレイムレス原子

大阪市立環境科学研究所

〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences  
8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

\* 国立医薬品食品衛生研究所、〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1  
National Institute of Health Sciences,  
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

吸光法(AAS)によって錫量を測定する方法が用いられている。

さらに1 $\mu\text{g/g}$ 以上の錫が検出された場合には2次元薄層クロマトグラフ法(TLC)により、TPTおよびTBTの存在を確認する方法がとられている[8-11]。しかし、フレームレスAASにおいてはこれら有機錫化合物を存在形態で測定するのではなく錫として測定すること、TLCではジチゾン錯体の黄色の発色が短時間で消失することや夾雑物の存在によりスポット位置が移動するなど多くの問題を抱えている[10-12]。

これらの規制対象となっている化合物は、現在ではGC-MSにより0.1 $\mu\text{g/g}$ まで存在形態のまま定量できるが、家庭用品規制法は、制定されてから30年以上経過しており、そのレベルでの対応はできていない。そこで、家庭用品中の有機錫化合物について、アルキル誘導体化した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)によって分析する方法が、国立医薬品食品衛生研究所(国立衛研)を中心に開発された。この方法では、エチル誘導体化試薬にテトラエチルホウ酸ナトリウム( $\text{NaBEt}_4$ )を用い、分離及び定量にGC-MSを用いている[12]。そして、この開発されたTPTおよびTBT改定試験法の妥当性を評価するため、繊維製品、水性接着剤及び油性塗料について既知濃度の同一試料を複数の機関で分析するラウンドロビンテストを、国立衛研、大阪府立公衆衛生研究所、名古屋市衛生研究所、神奈川県衛生研究所、東京都健康安全研究センターおよび当所の6機関で実施し、測定値の室間誤差が小さいことから、その有効性を確認した[13]。一方で、繊維製品および油性塗料中のTPT濃度は、半数以上の機関で、試料保管中に大幅な低下がみられた。当所において、試料配布5か月後に分析を行い、TPT及びTBT以外の有機錫化合物についてモニターしたところ、繊維試料中に規制対象外のジフェニル錫(DPT)の存在が確認された。そこで、これら試料についてTPTおよびDPTの定量を行い、脱フェニルに関する検討を行った。

## II 実験方法

### 1) 試料

国立衛研で作製した既知量のTPTおよびTBTを含む繊維、水性接着剤、油性塗料を試料として用いた。TPTおよびTBTの試料中濃度は、塩化物換算でそれぞれ0.1、1.0および10 $\mu\text{g/g}$ を含むように作製された。なお、繊維試料は1gの綿布に設定濃度のTPTおよびTBTを含むアセトン標準溶液を添加したもの、水性接着剤試料には木工用接着剤(酢酸ビニル樹脂40%:水60%)に水を10%加え攪拌時の均一性を向上させ、設定濃度のTPTおよびTBTを含むアセトン標準溶液を添加し攪拌機で均一に攪拌したもの、油性塗料は木部用油性ニス(ウレタン樹脂、有機溶媒)を市販の薄め液(有機溶剤)で適度に薄め、設定濃度のTPTおよび

TBTを含む*n*-ヘキサン標準液を添加し水性接着剤と同様に攪拌機で均一にしたものであった。配布試料は、暗所・室温で保管し、特に水性接着剤および油性塗料の試料は乾燥しないようにした[13]。

### 2) 試薬

塩化トリブチル錫、塩化トリブチル錫- $d_{27}$ (サロゲート物質)、塩化トリフェニル錫及びテトラブチル錫- $d_{36}$ ( $\text{TeBT}-d_{36}$ :サロゲート物質回収率評価用)については和光純薬工業製、塩化トリフェニル錫- $d_{15}$ (サロゲート物質)については関東化学製を用いた。これらは全機関で同一ロット製品を使用するように国立衛研から配布された。二塩化ジフェニル錫および二塩化ジフェニル錫- $d_{10}$ (サロゲート物質)および $\text{NaBEt}_4$ は、林純薬製を用いた。そのほか既報[13]に従い、溶媒(*n*-ヘキサン、アセトン、エタノール、ジエチルエーテル)はJIS規格の残留農薬分析用を、塩酸、酢酸、酢酸ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムはJIS規格の特級試薬を用いた。2 mol/L酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液は、2 mol/L酢酸及び2 mol/L酢酸ナトリウム水溶液を体積比 5.9:14.1で混合後、 $\text{pH}=5$ に調製した。また、5% $\text{NaBEt}_4$ 溶液は $\text{NaBEt}_4$ を5%含むように精製水に溶解し、この溶液は用時調製として使い切りにした。試料溶液の精製には、カートリッジタイプのシリカゲルカラム(Waters Sep-Pak<sup>®</sup> Plus Silica 690 mg/1.6 mL)及びフロリジルカラム(Waters Sep-Pak<sup>®</sup> Plus Florisil<sup>®</sup> 910 mg/1.4 mL)を用いた。

### 3) 標準溶液の調製

TBT及びTPTが各0.05、0.1、0.2、0.5、2、5、10 $\mu\text{g/mL}$ となるように*n*-ヘキサンを用いて検量線用標準溶液を調製した。なお、TPT及びTBTの濃度はすべて塩化物換算で表記した。TBT- $d_{27}$ 、TPT- $d_{15}$ および $\text{TeBT}-d_{36}$ は、*n*-ヘキサンにより標準原液(100 $\mu\text{g/mL}$ )を調製した。繊維製品及び水性接着剤の分析ではアセトンで、油性塗料の分析では*n*-ヘキサンで希釈定容し、TBTおよびTPTのサロゲート混合標準溶液(10 $\mu\text{g/mL}$ )を調製した。サロゲート物質回収率評価用に用いた $\text{TeBT}-d_{36}$ は*n*-ヘキサンで正確に希釈して10 $\mu\text{g/mL}$ となるように調製した[13]。

### 4) 試験溶液の調製

繊維製品は配布された1枚(=1g)を、水性接着剤試料は1gを遠沈管に秤量し、アセトン溶液で調製したサロゲート混合標準溶液10 $\mu\text{g/mL}$ および塩酸をそれぞれ100 $\mu\text{L}$ および0.4 mL加えた後、アセトン15 mLを加え5分間振とうした。そこに*n*-ヘキサン30 mLを加えてさらに30分振とうした後、遠心分離し上澄みを取った。さらに、アセトン/*n*-ヘキサン(3:7=v/v)30 mLで抽出し遠心分離後、上澄みを合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮した後、

約 2 mL に定容し、エチル誘導体化を行った。

油性塗料試料は予め *n*-ヘキサン 20 mL を入れた遠沈管に 1 g を秤量し、精製水 20 mL 及び *n*-ヘキサンで調製したサロゲート混合標準溶液 (10 µg/mL) 100 µL および塩酸 0.4 mL を加え、30 分間振とう抽出した。遠心分離後、*n*-ヘキサン層 10 mL を採取し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、*n*-ヘキサンでコンディショニングしたシリカゲルカラムに試料溶液を負荷し、*n*-ヘキサン 30 mL で洗浄後、80 % エタノール含有 *n*-ヘキサン 80 mL で溶出させた。その後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、約 2 mL に定容してからエチル誘導体化を行った[13]。

### 5) エチル誘導体化および GC-MS 試験溶液の調製

試験溶液に 2 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 5 mL を加えた後、5 % NaBEt<sub>4</sub> 溶液を 1 mL 加えて 10 分間振とうしてエチル誘導体化した。誘導体化後、*n*-ヘキサン 20 mL を加えて 30 分間振とう抽出し、遠心分離して上清を採取した。この操作をもう一度行い、得られたヘキサン溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、2 mL に定容した。この溶液を予め *n*-ヘキサン 10 mL でコンディショニングしたフロリジルカラムに負荷し、流出液を採取した。さらに、5 % ジエチルエーテル含有 *n*-ヘキサン溶液 6 mL で溶出した。その後、得られた溶液をロータリーエバポレーターで約 1 mL まで濃縮した後、サロゲート物質の回収率評価用として TeBT-d<sub>36</sub> を 10 µg/mL 含む *n*-ヘキサン溶液を 100 µL 加え、全体を *n*-ヘキサンで 5 mL に定容し、その溶液の一部を GC-MS にて測定した[13]。

### 6) 検量線

各濃度の検量線用標準溶液 1 mL に 10 µg/mL のサロゲート混合溶液 (繊維および水性接着剤試料ではアセトン溶液、油性塗料試料では *n*-ヘキサン溶液) を 100 µL を加え、エチル誘導体化を行った。但し、誘導体化以降の操作はフロリジルカラムによる精製を省いた。このとき、検量線範囲は注入時濃度として 0.01 ~ 2 µg/mL となり、各サロゲート物質及び TeBT-d<sub>36</sub> 濃度は 0.2 µg/mL となる。定量は各サロゲート物質を内部標準物質とし、内部標準法で検量線を作成した。その際、検量線の理論値と検出値との乖離度がいずれの濃度においても 20 % 以下となるように、必要に応じて濃度の逆数あるいは濃度の逆数の 2 乗による重みづけをした直線性のある検量線によって定量した。また、定量限界値は標準偏差の 10 倍[12, 14, 15]あるいは検量線下限値より、TBT は 0.05 µg/g、TPT は 0.012 µg/g とした。

また、サロゲート物質の回収率を確認するため、TeBT-d<sub>36</sub> に対する各サロゲート物質の検量線でのピーク面積と試料から得られたピーク面積の比を別途求めた。

### 7) GC-MS 分析条件

アジレント製のガスクロマトグラフ HP6890GC に、質量分析計 HP5973MS を装備したものをを用い、カラムには HP-5MS (5 % フェニルメチルシリコンがコーティングされた溶融シリカキャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm 膜厚 0.25 µm)) を使用した。キャリアーガスにヘリウムを用い、1.0 mL/min の定流量とした。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 270 °C、280 °C 及び 230 °C とし、スプリットレスモードにより、1 µL を注入した。カラムオープン時は、初期温度 60 °C で 2 分間保持した後、130 °C まで 20 °C/分 で昇温した。その後、210 °C まで 10 °C/分 で昇温、続いて 260 °C まで 5 °C/分 で昇温の後、最終温度 300 °C まで 10 °C/分 で昇温して 10 分間保持した。イオン化法は、電子イオン化 (Electron Ionization: EI) 法を用い、イオン化電圧 70 eV、選択イオン検出 (Selected Ion Monitoring: SIM) モードによる測定を行った[13]。

各測定対象有機錫化合物の定量・定性イオンは、TBT (263, 261)、TBT-d<sub>27</sub> (318, 316)、TPT (351, 349)、TPT-d<sub>15</sub> (366, 364)、TeBT-d<sub>36</sub> (318, 316) とした[13]。

そのほかにモニターした有機錫化合物の定量・定性イオンは、モノブチル錫 (MBT (235, 233))、MBT-d<sub>9</sub> (244, 242)、ジブチル錫 (DBT (261, 263))、DBT-d<sub>18</sub> (281, 279)、モノフェニル錫 (MPT (255, 253))、MPT-d<sub>5</sub> (260, 258)、DPT (303, 301)、DPT-d<sub>10</sub> (313, 311)、TeBT (291, 289) であった。

## III 結果

### 1) 配布試料の分析結果

国立衛研で作成した繊維製品、水性接着剤、油性塗料の試料は、TPT および TBT 含有量を測定してから各機関に配布された。国立衛研で試料作製直後に測定した結果を既報[13]より引用して Table 1 に示した。繊維および油性塗料の 10 µg/g の TPT の分析値は 8.4 µg/g (変動係数 (CV 値) 3.0 %) および 7.6 µg/g (CV 値 0.53 %) とやや低い値を示したものの、おおむね設定濃度に一致した。また、TBT の CV 値は、水性接着剤において、低い濃度 0.1 µg/g から順に、5.2 %、9.0 %、13 % とやや高めとなり、繊維製品の 10 µg/g で 7.8 % であったが、そのほかは 2.7 % 以下であった。TPT では油性塗料の 1.0 µg/g で CV 値が 5.0 % を示したが、そのほかは 3.7 % 以下となり、均一性に問題のない試料が配布された [13]。その試料を用いて、6 機関によるラウンドロビンテストを実施し、改定分析法は、測定値の室間誤差が小さいことから、試験の有効性が確認された[13]。当所が行った繊維製品、水性接着剤および油性塗料のそれぞれ 0.1、1.0、10 µg/g の既知量の TPT および TBT を含有する試料について 3 試行による GC-MS 分析の結果を Table 1 に示した。当所の TBT における CV 値は、0.1 µg/g の低濃度の試料では、15 ~ 19 % と

Table 1 Contents of Organotin Compounds in Each Sample measured in our laboratory

Setting concentration	Textile			Water-based adhesive			Oil-based paint		
	TBT	TPT	DPT <sup>a</sup>	TBT	TPT	DPT <sup>a</sup>	TBT	TPT	DPT <sup>a</sup>
0.1 µg/g	Initial <sup>c</sup>	µg/g	(0.1)	(0.12)	(0.13)	—	(0.14)	(0.15)	—
	Average	µg/g	(0.017)	(0.091)	(0.12)	—	(0.17)	(0.039)	—
	CV	%	(6.7)	(15)	(0.57)	ND	(15)	(4.0)	ND
	Ratio to Initial	%	17	76	92	—	120	26	—
1.0 µg/g	Initial <sup>c</sup>	µg/g	(0.85)	(1.1)	(0.89)	—	(1.0)	(1.1)	—
	Average	µg/g	(0.33)	(1.0)	(0.80)	0.13	(1.0)	(0.21)	—
	CV	%	(7.8)	(13)	(1.0)	5.4	(3.9)	(0.35)	—
	Ratio to Initial	%	39	91	90	—	100	19	—
10 µg/g	Initial <sup>c</sup>	µg/g	(8.4)	(13)	(10)	—	(9.9)	(7.6)	—
	Average	µg/g	(5.6)	(9.9)	(8.3)	0.57	(10)	(1.5)	—
	CV	%	(3.2)	(1.7)	(1.0)	8.5	(1.9)	(9.9)	—
	Ratio to Initial	%	67	76	83	—	100	20	—
CV : Coefficients of Variation (%)	ND < limit of quantitation (TBT: 0.05, TPT: 0.012, DPT: 0.1 µg/g) (n=3)								
TBT : tributyltin, TPT : triphenyltin, DPT : diphenyltin									
( ) : The contents (µg/g) of TPT and TBT in each sample were derived from the paper of Kawakami et.al. [13]									
<sup>a</sup> : The analytical value was corrected by deuterated organotin compounds used as surrogate standards.									
<sup>b</sup> : The analytical value was corrected by tetrabutyltin (TeBT) -d <sub>36</sub> used as the internal standard.									
<sup>c</sup> : Ratios of TPT+DPT to the initial contents of TPT were culculated after conversion of each concentration to the corresponding molar value.									
<sup>c</sup> : The analytical value by National Institute of Health Sciences at the time of sample preparation.									

なり若干ばらついたが、そのほかの濃度では 0.75～7.8% となり良好な精度が得られた。TPT における CV 値は、1.0  $\mu\text{g/g}$  の繊維製品で 13% となった他は、いずれの試料も 0.35～9.9% となり良好な精度が得られた。

次に、TBT を定量した結果 (Table 1) をみると、繊維製品 (0.1  $\mu\text{g/g}$ ) では 0.079  $\mu\text{g/g}$  検出されたが、配布前の定量値 (0.12  $\mu\text{g/g}$ ) と比較すると、やや低めの 66% となった。同様に油性塗料 (0.1  $\mu\text{g/g}$ ) の TBT は 0.17  $\mu\text{g/g}$  検出されたが、配布前の定量値 (0.14  $\mu\text{g/g}$ ) と比較すると 120% に相当した。TBT では本分析法を用いて回収率は 66～120% 得られ、おおむね良好に分析できることを確認した。

その一方で、TPT を分析した結果をみると、Table 1 に示すように、水性接着剤は配布前の試料と比べてほぼ同じ (83～92%) 定量値を示したが、繊維製品および油性塗料では配布前に比べて大きく減少した。繊維製品の TPT 含有量は配布前の値と比べると 0.017  $\mu\text{g/g}$  (17%)～5.6  $\mu\text{g/g}$  (67%) と著しく減少し、油性塗料でも配布前の値と比べ 19～26% と大きく減少した。国立衛研以外のどの機関でも、繊維製品および油性塗料中の TPT 含有量が低く測定される結果となった。当所では、国立衛研から試料の配布後、5 ヶ月経ってから分析を行ったことから、TPT の分解が示唆される結果となった。

## 2) サロゲート回収率

繊維および油性塗料試料の TPT 濃度が、試料配布前の濃度に比べ大幅に低下する傾向がみられ、特に油性塗料で顕著なことから、分析操作中のサロゲート物質の挙動について調べた[13]。当所のデータについて、検量線作成時のサロゲート物質と TeBT-d<sub>36</sub> との面積比に対する試料中のそれらの面積比からサロゲート回収率を求めた。油性塗料は試験溶液の半分量について分析検討したことから、得られた回収率を 2 倍して最大 100% 回収率に補正し、サロゲート回収率を求めた。その結果、TBT はどの試料についても 92～106% の回収率であった。また、TPT は、繊維製品では 76～80%、水性接着剤では 90～97%、油性塗料では 108～120% を示した[13]。いずれも試験法の妥当性を評価する上で必要なサロゲート回収率 40% 以上[16]をクリアしており、良好に分析できたことを確認した。

## IV 考察

### 1) TPT の分解産物の検討

TPT は、紫外線、化学的、温度の影響による錫-炭素結合の開裂によって徐々に進む脱フェニル化[17, 18]によって DPT に分解され、さらに脱フェニルしてモノフェニル錫 (MPT) へと分解されることが報告されている[12, 19]。そこで、配布前に比べ TPT 濃度が低く検出された繊維製品および油性塗料について、分析対象とした TPT および TBT だけでなく、そのほかの有機錫化合

物についてもモニターしたところ、繊維製品から保持時間 15.71 分にジフェニル錫 (DPT) のピークが顕著に検出された[13] (Fig 1)。一方、繊維製品と同様に TPT の分解が示唆された油性塗料からは、DPT は検出されなかった。これは、河上ら[13]が示すように油性塗料ではエチル誘導体化前にシリカゲルカラムによる精製を行っており、より極性の高い DPT はシリカゲルに吸着されたと考えられる。また、MPT については、繊維製品の 1.0、10  $\mu\text{g/g}$  の試料のすべて、水性接着剤の 10  $\mu\text{g/g}$  の試料の 3 試行のうち 2 試行から、そのピークが確認されたが、検出されたピークは小さく、ごく微量と考えられた。

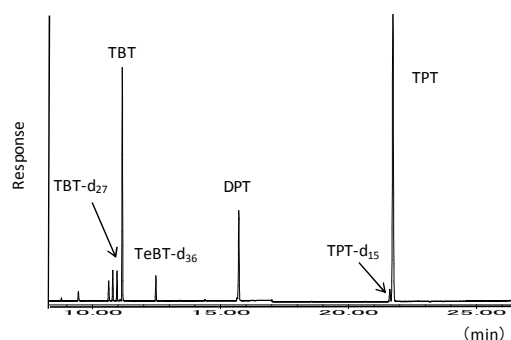


Fig 1 GC-MS chromatogram obtained from the textile (added amount: 10  $\mu\text{g/g}$  of TPT and TBT)

TBT : tributyltin (m/z 263, 261), TPT : triphenyltin (m/z 351, 349),  
DPT : diphenyltin (m/z 303, 301), TBT-d<sub>27</sub> (m/z 318, 316),  
TPT-d<sub>15</sub> (m/z 366, 364), TeBT-d<sub>27</sub> : tetrabutyltin -d<sub>27</sub> (m/z 318, 316)

### 2) 試料中の TPT 分解物の定量的評価

繊維製品から DPT が検出されたことから、すべての試料中の DPT 含有量を、回収率確認用の TeBT-d<sub>36</sub> を内部標準として 0.02～2.0  $\mu\text{g/mL}$  の 4 点検量線を作成し定量した。DPT の定量結果と試料配布時の TPT 含有量に対するその割合を Table 1 に示した。その結果、繊維製品 (0.1  $\mu\text{g/g}$ ) では、TPT は減少し、そのほとんどは DPT として検出されること、さらに 1.0 および 10  $\mu\text{g/g}$  の試料から DPT は、それぞれ 0.35 および 2.4  $\mu\text{g/g}$  検出され、脱フェニルが進んでいることが明らかになった。また、水性接着剤の 1.0、10  $\mu\text{g/g}$  の試料からも DPT は、それぞれ 0.13 および 0.57  $\mu\text{g/g}$  検出された。

ここで、MPT についてはその存在量がわずかであることから無視できるものとして、検出された DPT および TPT をそれぞれ 1 g 当たりのモル数に換算してから合計し、その量を配布時の TPT 量を同様に換算して求めた量と比較した。繊維製品および水性接着剤中の DPT と TPT の合計量は、それぞれ配布時の TPT 量の 84～130% および 89～110% となり、元の TPT 量にほぼ一致した (Table 1)。このことにより、ラウンドロビンテストで用いた繊維製品および水性接着剤中の TPT 量の大幅な減少の原因が、TPT の脱フェニル分解による DPT の生成であることが定量的に確認できた。

## V まとめ

国立衛研が中心となって開発した TPT および TBT 改定試験法の妥当性を評価するため、配布された繊維製品、水性接着剤及び油性塗料の TPT および TBT を既知濃度 (0.1、1.0、10 µg/g) 含む同一試料を、当所を含む 6 機関で分析するラウンドロビンテストが実施された [13]。当所の結果は、TBT は既知濃度の 66-120% でおおむね良好に分析することができたが、繊維製品中の TPT 濃度は、国立衛研で測定された値よりも低く検出される結果となった。この傾向は他の機関でも同じであった。当所で、TPT 及び TBT 以外の有機錫化合物についてモニターした結果、繊維製品および水性接着剤中に DPT および微量の MPT の存在を確認した。そこで、DPT について定量を行い、検出された DPT および TPT をそれぞれ 1g 当たりのモル数に換算してから合計し、その量を配布時の TPT 量を同様に換算して求めた量と比較した。その結果、両者はほぼ一致した。このことからラウンドロビンテストでみられた TPT 濃度の低下が、TPT の脱フェニル分解による DPT の生成であることを定量的に把握することができた。ただし、油性塗料からは DPT が検出されず、エチル誘導体化前のシリカゲルカラム処理で DPT が吸着されたためと考えられた。家庭用品試買試験は、試買後、速やかに分析することが望ましく、DPT が検出される際には TPT が使用されている可能性を考慮する必要があるものと思われた。

**謝辞** 試料中の TPT 分解の可能性についてご指摘いただきました大阪府立公衆衛生研究所 中島晴信博士、吉田 仁 研究員に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) WHO. Tributyltin compounds, in Environmental Health Criteria 116:WHO; Geneva:1990. p36-64.
- 2) Evans S M, Leksono T, and Mckinnell P D. Tributyltin pollution, a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints. Mar. Pollut. Bull 1995; 30: 14-21.
- 3) Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M, Yamazaki S, and Morita M. Imposex in Japanese gastropods (Neogastropoda and Mesogastropoda), Effects of tributyltin and triphenyltin from anti-fouling paints. Mar. Pollut. Bull 1995; 31: 402-405.
- 4) IPCS, Concise International Chemical Assessment Document No.14 Tributyltin Oxide (TBTO) (1999), <http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/full/no14/full14.pdf>, (2011/9/21)
- 5) 化学物質の審査および製造等の規制に関する法律, 昭和 48 年法律第 117 号, 1973
- 6) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (PRTR 法), 平成 11 年法律第 86 号, 1999
- 7) スズ化合物環境技術協議会, 環境動向, IV 有機スズ化合物に関する規制動向, <http://www.tera.jp/t-environment.htm>, (2012/1/30)
- 8) 厚生省, 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則, 昭和 49 年 9 月 26 日, 厚生省令第 34 号, 1974
- 9) 家庭用品安全対策研究会. 保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務便覧. 東京: 第一法規出版; 1975. pp2045 の 24-40.
- 10) 中島晴信, 松永一朗, 谷 直子. 家庭用品中の有機スズ化合物の分析法について. 大阪府立公衆衛生研究所報, 労働衛生編 1981; 19: 45-49.
- 11) 小嶋茂雄, 中村晃忠, 鹿庭正昭. 水性塗料中のトリブチル錫ならびにトリフェニル錫の分析. 衛生化学 1979; 25: 141-146.
- 12) 河上強志, 伊佐間和郎, 中島晴信, 大嶋智子, 土屋利江, 松岡厚子. ガスクロマトグラフィー質量分析計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. 薬学雑誌 2010; 130: 223-235.
- 13) 河上強志, 伊佐間和郎, 中島晴信, 吉田 仁, 大嶋智子, 大野浩之他. 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(有害物質含有家庭用品規制法)におけるトリフェニル錫化合物 (TPT) 及びトリブチル錫化合物 (TBT) の試験法改定にかかわる検討. 薬学雑誌 2012; 132: 1197-1208.
- 14) 環境省, 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), II 分析精度管理, 平成 14 年 3 月 環境省水環境部, <http://www.env.go.jp/water/chosa/h14-03/2.pdf>, (2012/9/24)
- 15) 化学物質やその環境リスクに関する詳細情報, 化学物質アドバイザー別冊テキスト, 分析化学, <http://www.env.go.jp/chemi/communication/taiwa/text/bunsekil.pdf>, (2012/9/24)
- 16) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知. 食品等に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について. 食安発 1224 第 1 号, 平成 22 年 12 月 24 日, 2010
- 17) IPCS, Concise International Chemical Assessment Document No.13 Triphenyltin Compound (1999), <http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/full/no13/full13.pdf>, (2012/7/23)
- 18) 山本貴士, 小原 敦, 野馬幸生, 西澤克志, 安原昭夫, 酒井伸一. テトラフェニルスズの光分解挙動. 第 12 回環境化学討論会講演要旨集 2003
- 19) 大嶋智子, 尾崎麻子, 中島晴信, 伊佐間和郎, 土屋利江. ポリ乳酸プラスチック中の有機スズ化合物の分析. 阪市環科研報2009; 71: 21-25.