

トリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物の分析法改定にむけた ラウンドロビンテスト

— 大阪府立公衆衛生研究所の分析結果からの考察 —

中島 晴信* 吉田 仁* 岡山 文香*

According to the “Act on the Control of Household Products Containing Harmful Substances,” tributyltin compounds (TBT) and triphenyltin compounds (TPT) are banned from using at present. In order to introduce GC/MS method (gas chromatography mass spectrometry) as an official analytical method for TBT and TPT, a round-robin test, in which identical samples (textile products, water-based adhesives, and oil paints) are analyzed by several groups using the same method, was conducted. This institute also joined the project and examined its analytical results through comparison with the results obtained around three months before by National Institute of Health Sciences.

The results are as follows; (1)Both reproducibility and surrogate recovery rate were consistent, and measurement up to the precision of 0.1 µg/g was possible. This suggests the possibility of adoption as the official analytical method. (2)Regarding TBT, almost the same results were obtained on all samples. (3)Regarding TPT, almost the same results were obtained on water-based adhesives. However, a slight decreasing tendency was observed on textile products due to the elapse of time (three months), and a distinct decrease was observed on oil paints. These phenomena may have been caused by the dephenylation of TPT.

Although the setting concentrations of both substances were 0.1 µg/g, 1.0 µg/g, and 10 µg/g, these concentrations were lower than the figures of actual use. In addition, the case of detection of TBT is usually limited to the case as the impurity of dibutyltin (DBT), and TPT tended to show a time-dependent decrease. Apprehension is that when trace values of TBT and TPT are set as standard values for control, judgment for administrative measures may be difficult. It is considered that the standard values for control should be set in correlation with detailed up-to-date toxicological data.

キーワード : TBT、TPT、GC/MS、家庭用品、ラウンドロビンテスト

Key words : tributyltin compounds, triphenyltin compounds, GC/MS, household products, round-robin test

有機スズ化合物は、ポリ塩化ビニルの安定剤、重合触媒、防菌・防かび剤、船底塗料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⁾。神経障害の1つとして嗅覚障害の発症がある。最近、著者らは、その発症メカニズムを解明し、研究結果を報告した⁶⁾。

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、特に毒性が強いことから、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により、家庭用品には防菌・防かび剤として使用すること

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Round-robin Test toward the Revision of Analytical Method for Tributyltin Compounds and Triphenyltin Compounds - Examination on the Analytical Results Obtained by Osaka Prefectural Institute of Public Health -
by Harunobu NAKASHIMA, Jin YOSHIDA and Fumika OKAYAMA

が禁止され、公定分析法も定められた⁷⁾。公定法は、フレームレス原子吸光法(AAS)でスズ量を測定し、1 µg/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^{8,9)}。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、スズの種類が判定出来ない場合が多い。特に、使用禁止ではないジブチルスズ化合物(DBT)やジオクチルスズ化合物(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¹⁰⁻¹²⁾。

従って、現公定法は改定の必要がある。そのため、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による分析法を公定法として導入するために分析法の開発を行ってきた¹³⁻¹⁵⁾。今回、開発した分析法を検証するために、国立医薬品食品衛生研究所(国立衛研)が中心となり、同一方法、同一試料で分析を行うラウンドロビンテストを実施した¹⁶⁾。そこで、当所においても、予め国立衛研から配布された既知濃度試料に、サロゲート物質を添加し、所定の抽出・精製操作を行った後、エチル誘導体化して、GC/MSで測定した。その分析結果から、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

TBT及びTPTの濃度が、0.1、1.0、10 µg/g(3段階の設定値)となるように予め調製された繊維製品(綿製品を約1gの大きさに裁断した布)、水性接着剤(木工用接着剤(酢酸ビニル樹脂:40%、水:60%)に水を10%加えた製品)、油性塗料(木部用油性ニス(ウレタン樹脂、有機溶媒)を薄め液で適度に薄めた製品)を試験試料とした。各試料は、各々4試料を分析した。

2. 試薬

塩化トリブチルスズ(TBT)、塩化トリフェニルスズ(TPT)、重水素化塩化トリブチルスズ(TBT-d₂₇、サロゲート標準、50 mg)、重水素化テトラブチルスズ(TeBT-d₃₆、サロゲート物質の回収率確認用、50 mg)は、和光純薬製試薬を用いた。重水素化塩化トリフェニルスズ(TPT-d₁₅、サロゲート標準、50 mg)は、関東化学製を用いた。

ヘキサン、アセトン、エタノール、ジエチルエーテル、無水硫酸ナトリウムは、和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。塩酸、酢酸、酢酸ナトリウムは和光純薬製の特級試薬を用いた。テトラエチルホウ酸ナトリウム(NaBEt₄)は、和光純薬製試薬を用いた。

シリカゲルカートリッジカラムは、Waters社製のSep-Pak-Plus Silica 690 mg/1.6 mL (No. WAT020520)を、フロリジルカートリッジカラムは、Waters社製のSep-Pak-Plus Florisil 910 mg/1.4 mL (No. WAT020525)を用いた

2 mol/L 酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液(pH=5)は、2 mol/L酢酸および2 mol/L酢酸ナトリウム溶液を体積比5.9:14.1で混合してpH=5に調製した。

5%NaBEt₄水溶液は、用時調製として使い切りにした。

3. GC/MS装置及び条件

GC/MSは、Hewlett Packard製5890 Series II GCにMSD検出器(HP-5971)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、Inert Cap 5 MS/NP(0.25 mm φ×30 m、膜厚0.25 µm、GLサイエンス社製)を用いた。キャリアーガス流量は、He 1 mL/min、に設定した。カラム温度は、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、注入口温度は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、Splitless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。エチル化誘導体の定量イオン及び確認イオンのm/z値を順に示す。TBT-d₂₇(318, 316)、TBT(263, 261)、TPT-d₁₅(366, 364)、TPT(351, 349)、TeBT-d₃₆(318, 316)とした。

4. 標準液の調製及び検量線の作成

TBTおよびTPTは100 mgを秤量し、ヘキサン100 mLに定容して標準原液(1000 µg/mL)を調製した。その溶液をヘキサンで希釈し、TBTおよびTPTが各0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、2、5、10 µg/mLとなるような検量線用標準溶液を調製した。

各サロゲート物質は、全量50 mgをヘキサン100 mLで溶解し標準原液(500 µg/mL)を調製した。溶解前と

後の試薬瓶重量をはかり、内容重量が50 mgであることを確認した。繊維製品およ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ヘキサンで希釈定容し、サロゲート標準液(10 µg/mL)を作製した。

TeBT - d₃₆は50 mg全量をヘキサン100 mLで溶解し標準原液(500 µg/mL)を調製した。溶解前と後の試薬瓶重量をはかり、内容重量が50 mgであることを確認した。その溶液をヘキサンで正確に希釈して10 µg/mLとなるように調製した。

50 mL遠心管に、各濃度の検量線用標準液を1 mLずつ入れ、そこに10 µg/mLの濃度のサロゲート標準ヘキサン溶液100 µLを加えた。酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液5 mLを加え軽く攪拌した後に、5 %NaBEt₄溶液を1 mL加えて10分振とうして誘導体化した。誘導体化後、20 mLヘキサンにて2回抽出し、得られたヘキサン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。そこに、内部標準物質として10 µg/mLのTeBT-d₃₆ヘキサン溶液を100 µL加え、全体をヘキサンで5 mLに定容し、その溶液をGC/MSにて測定した。各サロゲート標準物質およびTeBT-d₃₆の濃度は0.2 µg/mLであり、0.01 ~ 2 µg/mLとなる検量線を作成した。

5. 試料溶液の調製と誘導体化

5-1. 繊維製品

繊維製品の配布試料(1 g)を細切し全て遠心管に入れた。その後、サロゲート標準アセトン溶液(濃度10 µg/mL)を100 µL、塩酸0.4 mL およびアセトン15 mLを加えて5分振とうした。さらにヘキサン30 mLを加えて30分振とうした後、遠心分離し、上清を採取した。次にアセトン/ヘキサン(3/7=v/v)混液30 mLを加えて30分振とうした後、ガラスフィルターで、ろ過して溶液を集めた。残渣もアセトン/ヘキサン混液で洗い込み、始めの上清と合わせて脱水した。その後、ロータリーエバポレーターで濃縮した後、約2 mLに定容して遠心管に移し誘導体化試料とした。

5-2. 水性接着剤

配布試料をガラス棒などで良く攪拌してから遠心管に1 g秤り取った。そこに、サロゲート標準アセトン溶液(濃度10 µg/mL)を100 µL、アセトン15 mL および塩酸0.4 mLを加えて5分振とうした。その後、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て上清を採取した。さらに、アセトン/ヘキサン

(3/7=v/v)混液30 mLを加えて30分振とうした後、遠心分離し上清を採取し、始めの上清と合わせて脱水した。その後、ロータリーエバポレーターで濃縮した後、約2 mLに定容して遠心管に移し誘導体化試料とした。

5-3. 油性塗料

配布試料を予めヘキサン20 mLの入っている遠心管に1 g秤り取った。そこに精製水20 mL、塩酸0.4 mLを加え、サロゲート標準ヘキサン溶液(各濃度10 µg/mL)を100 µLを加えて、振とうした。その後、遠心分離してヘキサン相10 mLを採取、脱水した。溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した後に、ヘキサン10 mLでコンディショニングされたシリカゲルカートリッジカラムに試料溶液を負荷した。カートリッジカラムをヘキサン30 mLで洗浄した後、80%エタノール含有ヘキサン80 mLで溶出した。溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、約2 mLに定容して遠心管に移し、誘導体化試料とした。

5-4. エチル誘導体化と精製

試料溶液が入っている遠心管に、酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液5 mLを加えた後、5%NaBEt₄溶液を1 mL加えて10分振とうして誘導体化した。誘導体化後、ヘキサン20 mLを加えて30分振とうした後、遠心分離して上澄みを採取した。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た後、2 mLに定容した。この溶液を予めヘキサン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ヘキサン溶液6 mLで溶出した。その後、得られたヘキサン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、内部標準物質としてTeBT-d₃₆を10 µg/mL含むヘキサン溶液100 µLを加え、ヘキサンで5 mLに定容し、GC/MSにて測定した。

結果及び考察

1. GC/MS測定及び検量線

GC/MS条件などは装置によって異なるので、当所では、以前に報告した条件を用いた¹⁵⁾。また、注入量も2 µLとした。4種類のエチル誘導体及び内部標準物質TeBT-d₃₆のトータルイオンクロマトグラム(TIC)をFig.1に示す。

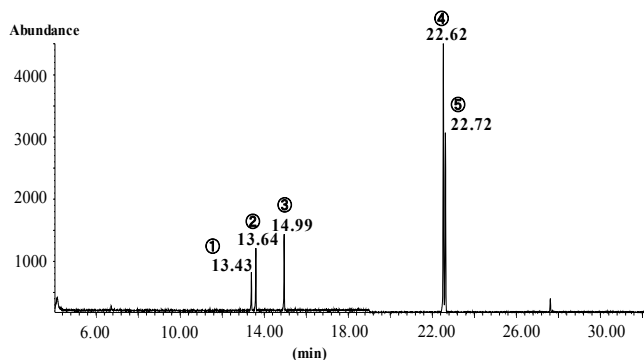


Fig.1. Total Ion Chromatogram (SIM Mode) of Five Types of Organotin Compounds

- a) Ethyl-derivatized compounds: ①TBT-d₂₇(0.2 µg/ml), ②TBT(0.1 µg/ml), ④TPT-d₁₅(0.2 µg/ml), ⑤TPT(0.1 µg/ml)
 b) Internal Standard: ③TeBT-d₃₆(0.2 µg/ml)
 c) For SIM, 10 ions were monitored (m/z 318 and 316 for TBT-d₂₇ and TeBT-d₃₆, m/z 263 and 261 for TBT, 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).

TBTのエチル誘導体 (TBTEt) の検出限界は、S/N=5として10 pg ($m/z=263$)、TPT (TPTEt) は2 pg ($m/z=351$)であった。各サロゲート物質 (TBT-d₂₇ ($m/z=318$))、TPT-d₁₅ ($m/z=366$) もほぼ同じ感度が得られた。各サロゲート物質 (TBT-d₂₇、TPT-d₁₅) により補正した検量線は、いずれも0.01 µg/mL～2 µg/mLの範囲で $R^2=0.999$ 以上の良好な直線性を示した (TBTは $R^2=0.9994$ 、TPTは $R^2=0.9997$)。0.01 µg/mL～2 µg/mLの範囲の検量線をFig.2(1)に、0.01 µg/mL～0.4 µg/mLの範囲の検量線をFig.2(2)に示す。また、各濃度における、3回繰り返し注入の再現性も良好であった。

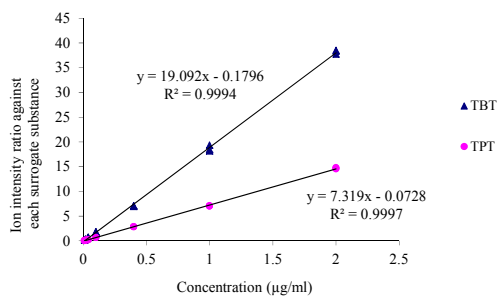


Fig.2(1). Caribration Curve for TBT and TPT (0.01~2 µg/ml)
 Each deuterium compound was used as a surrogate for correction.

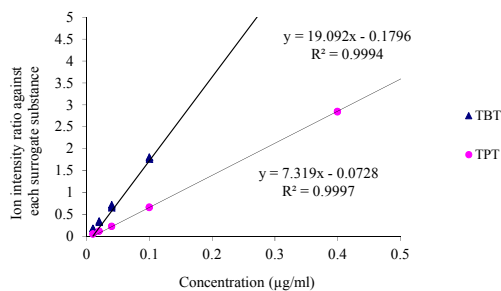


Fig.2(2). Caribration Curve for TBT and TPT (0.01~0.4 µg/ml)
 Each deuterium compound was used as a surrogate for correction.

2. 分析結果と考察

各試料の調製は国立衛研が行い、各試料を3回分析した後(n=3)、分析値と共に試料を送付した。各研究機関も各試料を3回分析し(n=3)、国立衛研は、それらの結果をまとめて報告することとなっている¹⁶⁾。当所では、繊維製品、水性接着剤、油性塗料について、各試料を4回分析した(n=4)。その結果をTable 1に示す。当所は、国立衛研の概ね3ヶ月後に分析を行った。国立衛研の分析値は後述するが、2機関の分析結果の再現性(変動係数、CV値)は、共に良好であった。また、0.1 µg/gまでの測定も可能であることが分かった。試料への標準品の添加方法(繊維製品)、試料からの採取方法(水性接着剤、油性塗料)、分析操作などの誤差を考慮すれば、これらは信頼性のあるデータと判断できる。そこで、双方のデータを比較して、分析結果を考察した。

Table 1. Analytical Results of Each Sample (n=4)

Set Concentration		Textile		Water-based Adhesive		Oil-based paint	
		TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT
0.1 µg/g	Average	0.16	0.08	0.15	0.15	0.17	0.10
	CV (% n=4)	12.32	10.56	4.93	4.14	4.23	4.66
1.0 µg/g	Average	0.95	0.50	1.00	0.96	1.08	0.43
	CV (% n=4)	3.04	5.20	1.91	2.66	3.39	0.92
10 µg/g	Average	9.39	7.40	9.91	9.64	10.58	3.65
	CV (% n=4)	2.24	7.39	4.11	3.15	1.15	1.27

The analysis value was corrected from ion intensity ratio with deuterated compounds used surrogate standard.
 CV: Coefficients of variation

2-1. 繊維製品

国立衛研が送付してきた繊維製品中のTBT分析値は、0.1 µg/g添加試料が0.12 µg/g (CV=0.1%)、1.0 µg/g添加試料が0.98 µg/g (CV=2.1%)、10 µg/g添加試料が、10 µg/g (CV=7.8%)であった。Table 1に示すように、当所での繊維製品中のTBT分析値は、どの濃度試料でも、国立衛研とほぼ同じ値、精度(CV値)が得られた。繊維製品中のTBTは、数年に亘って長期間残存することが分かっている^{15, 17-23)}。従って、同様の分析値が得られたものと考えられる。

一方、国立衛研のTPT分析値は、0.1 µg/g添加試料が0.1 µg/g (CV=1.9%)、1.0 µg/g添加試料が0.85 µg/g (CV=1.4%)、10 µg/g添加試料が8.4 µg/g (CV=3.0%)であるのに対し、当所の分析値は、国立衛研より全て低い値を示した (Table 1)。特に1.0 µg添加試料は60%以下であった。しかし、分析精度(CV値)は良好であることより、繊維製品中のTPTについては、経時(日)変化(減少傾向)が考えられた。これは、TPTからの脱フェニル化現象が起因していると考えられる²⁴⁻²⁶⁾。

次に、TeBT-d₃₆とのイオン強度比から算出した各サロゲート物質の回収率は、TBTの0.1 μg添加試料が100.4~74.9%、1.0 μg添加試料が97.0~66.5%、10 μg添加試料が106~97.4%であった。TPTの0.1 μg添加試料が98.3~58.3%、1.0 μg添加試料が82.7~61.5%、10 μg添加試料は100~84.2%であった (Table 2)。若干回収率が低い試料もあったが、概ね良好な回収率が得られた。また、TBT-d₂₇よりTPT-d₁₅の回収率が若干低かった。

TPT分析値の精度 (CV値) 及びTPT-d₁₅の回収率から考察すれば、TPTの減少は、分析操作中の損失ではなく、3ヶ月の保存中に分解 (脱フェニル) してきたものと考えられる²⁴⁻²⁶⁾。

Table 2. Recovery Rate of each Surrogate Substance from Textile Products

Sample No.	TBT-d ₂₇ (%)	TPT-d ₁₅ (%)
Addition of 0.1 μg/g	Sample 1	83.23
	Sample 2	58.33
	Sample 3	73.66
	Sample 4	98.28
Addition of 1 μg/g	Sample 1	65.94
	Sample 2	82.68
	Sample 3	61.47
	Sample 4	72.19
Addition of 10 μg/g	Sample 1	100.35
	Sample 2	92.17
	Sample 3	84.18
	Sample 4	96.08

2-2. 水性接着剤

国立衛研の水性接着剤中のTBT分析値は、0.1 μg/g添加試料が0.12 μg/g (CV=4.9%)、1.0 μg/g添加試料が1.1 μg/g (CV=9.0%)、10 μg/g添加試料が、13 μg/g (CV=13%)であった。Table 1に示すように、当所のTBT分析値は、どの濃度試料でも、国立衛研の分析結果とほぼ同じ値、良好な精度 (CV値) が得られた。接着剤中のTBTも、数年に亘って長期間残存する^{15, 27)}。逆に長期間保存しておく濃縮され、高濃度で検出されることがある¹⁵⁾。今回は、3ヶ月間だけの冷暗所保存であったので、同様の分析値が得られたものと考えられる。

また、国立衛研による水性接着剤中のTPT分析値は、0.1 μg/g添加試料が0.14 g/g (CV=0.88%)、1.0 μg/g添加試料が0.89 μg/g (CV=3.2%)、10 μg/g添加試料が、10 μg/g (CV=3.7%)であった。Table 1に示すように、当所のTPT分析値も、どの濃度試料もほぼ同じ値で、良好な精度 (CV値) を示した。この分析値からは、TBT

と同様に、濃縮や減少という経時 (日) 変化は観察されなかった。水中では脱フェニル化現象が起きるとの報告²⁶⁾もあるが、今回の試料ではその現象は観察されなかった。

次に、TeBT-d₃₆とのイオン強度比から算出した各サロゲート物質の回収率は、TBTの0.1 μg添加試料が99.26~98.24%、1.0 μg添加試料が98.65~98.45%、10 μg添加試料が98.70~98.46%であった。TPTの0.1 μg添加試料は99.93~99.82%、1.0 μg添加試料が99.90~99.83%、10 μg添加試料は99.90~99.79%であった (Table 3)。いずれもサロゲート回収率は良好であった。

Table 3. Recovery Rate of each Surrogate Substance from Water-based Adhesives

Sample No.	TBT-d ₂₇ (%)	TPT-d ₁₅ (%)
Addition of 0.1 μg/g	Sample 1	99.93
	Sample 2	99.83
	Sample 3	99.82
	Sample 4	99.85
Addition of 1 μg/g	Sample 1	99.84
	Sample 2	99.84
	Sample 3	99.83
	Sample 4	99.90
Addition of 10 μg/g	Sample 1	99.90
	Sample 2	99.79
	Sample 3	99.81
	Sample 4	99.87

2-3. 油性塗料

国立衛研の油性塗料中のTBT分析値は、0.1 μg/g添加試料が0.14 μg/g (CV=2.7%)、1.0 μg/g添加試料が1.0 μg/g (CV=2.1%)、10 μg/g添加試料が9.9 μg/g (CV=0.88%)であった。Table 1に示すように、当所のTBT分析値も良好な精度 (CV値) を示したが、国立衛研の分析値と比べて、いずれも若干高い値を示した。この結果から、油性塗料中のTBTも分解せずに残存するが、3ヶ月間の冷暗所保存中に、やや濃縮され、若干高い傾向の分析値となったものと考えられる。

一方、国立衛研のTPT分析値は、0.1 μg/g添加試料が0.15 μg/g (CV=5.0%)、1.0 μg/g添加試料が1.1 μg/g (CV=0.6%)、10 μg/g添加試料が7.6 μg/g (CV=0.53%)であるのに対し、当所の分析値は、分析精度 (CV値) は良好であるものの、どの濃度試料でも低い値を示した (Table 1)。特に1.0 μg添加試料は40%以下であった。TBTの分析値がほぼ同じであることを考えれば、この油性塗料中のTPTについては、経時 (日) 変化 (減少)

が考えられる。これは、明らかにTPTが分解している（脱フェニル化現象）ものと考えられる²⁴⁻²⁶。

また、TeBT-d₃₆とのイオン強度比から算出した各サロゲート物質の回収率は、TBTの0.1 µg添加試料が46.1～43.0%、1.0 µg添加試料が43.9～31.1%、10 µg添加試料が43.6～40.1%であった。TPTの0.1 µg添加試料が46.5～42.3%、1.0 µg添加試料が45.1～31.5%、10 µg添加試料は45.1～40.7%であった(Table 4)。これは、シリカゲルカラムによる精製操作過程で20 mLのヘキサン溶液のうち10 mLを採取して精製しているためであり、この方法から算出した回収率は50%以下になる。従って、回収率としては、この2倍となるので、いずれも良好な回収率であると考えられる。つまり、この操作過程での各サロゲート物質（TBT-d₂₇、TPT-d₁₅）の損失は少ない。

TPT分析値の精度（CV値）及びTPT-d₁₅の回収率から考察すれば、油性塗料中のTPTの減少は、分析操作中の損失ではなく、3ヶ月の保存中にTPTが分解（脱フェニル）されたものと考えられる²⁴⁻²⁶。

Table 4. Recovery Rate of each Surrogate Substance from Oil-based Paints

Sample No.	TBT-d ₂₇ (%)	TPT-d ₁₅ (%)
Addition of 0.1 µg/g	Sample 1	43.00
	Sample 2	46.17
	Sample 3	43.11
	Sample 4	43.51
Addition of 1 µg/g	Sample 1	43.88
	Sample 2	31.12
	Sample 3	42.93
	Sample 4	42.47
Addition of 10 µg/g	Sample 1	40.12
	Sample 2	43.56
	Sample 3	42.81
	Sample 4	41.53

3. 公定分析法の改定と基準値設定

家庭用品は、一般的に様々な物質から構成されている。また試料によって構成物質が異なる。従って、様々な共存物質の中から目的物質を測定する場合、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。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なることもしばしばある。その場合、ヘキサン相中の目的物質（TBT、TPT）が、濃縮されている可能性がある。逆に、塗料などでは、固形物が析出し、目的物質（TBT、TPT）がトラップされて回収率が低くなる場合もある。サロゲート物質を操

作の最初から添加することで、共存物質による回収率への影響を補正できるだけでなく、誘導体化（エチル化）の反応効率まで補正できる。今回の2機関の分析結果から、本法は、再現性は良好であり、0.1 µg/gまでの測定も可能であった。つまり、サロゲート物質により分析誤差を補正する本法は、優れた分析法であり、公定分析法として採用できると考えられる。加うるに、サロゲート補正すれば、家庭用品の様な多種多様な共存物質を含有する試料中の分析では、必ずしも全量を回収する必要はないと考える。すなわち、今回の油性塗料の操作法のように、サロゲート物質の回収率は参考程度とし、できるだけ共存物質の影響を避ける方が良いと考える。

防菌・防カビ剤としての、TBT及びTPTの使用濃度は、100 µg/g以上と言われている²⁸。実試料からのTBT検出事例は、DBTが使用され、その不純物としてのTBTが検出される場合である^{15, 17-23, 27}。従って、不純物としての極微量のTBTまで規制することには疑義が残る。また、今回分析した試料、特に油性塗料中のTPTには、経時（日）変化が観察された。つまり、TPT添加時からの分析時間が異なると分析値も違ってくる可能性がある。微量なTPT値を規制基準値として設定した場合、確実に基準違反と断定することが困難となる。家庭用品法による規制は、「TBT及びTPTを家庭用品に意図的に使用させない」ことを目的としている^{7, 28}。行政検査のための規制値設定の場合、詳細な最新毒性データとも照合して、規制基準値を設定していく必要があると考える。

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」により、使用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）の公定分析法としてGC/MS法を導入するため、同一試料（繊維製品、水性接着剤、油性塗料）を、同一の方法で行うラウンドロビンテストが実施された。当所も参加し、その分析値を、概ね3ヶ月前に分析した国立医薬品食品衛生研究所の分析値と比較考察した。

その結果、(1)再現性、サロゲート回収率共に良好であり、0.1 µg/gまでの測定も可能であった。つまり、公定分析法として採用できると考えられた。(2)TBTはど

の試料でもほぼ同じ値が得られた。(3)TPTは、水性接着剤でほぼ同じ値であったが、繊維製品で経時的(3ヶ月間)にやや減少傾向がみられ、油性塗料では明らかに減少していることが観察された。これは、TPTの脱フェニル現象に起因していると推察された。

今回設定した濃度は、0.1 µg/g、1.0 µg/g、10 µg/gであるが、両物質の実際の使用濃度はより高濃度である。TBT検出事例は、DBTの不純物として検出される場合であり、TPTには、経時的な減少傾向が観察された。つまり、微量なTBT、TPT値を規制基準値とした場合、行政措置のための判定が困難となる。詳細な最新毒性データとも照合して、規制基準値を設定していく必要があると考えられた。

ラウンドロビンテストの実施にあたり、分析法の設定や試料の調製などにご尽力頂いた国立医薬品衛生研究所生活衛生化学部の河上強志博士及び伊佐間和郎室長に深謝いたします。

文 献

- 1) Evans, C. J. and Karpel, S.: Organotin Compounds in Modern Technology, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, (1985)
- 2) 荒川泰昭, 室賀清美, 小石秀夫, 森田 亮, 岩崎 徹, 中島晴信, 堀 伸二郎: 胸腺における微量元素とT細胞の動態: 微量栄養素研究, **8**, 1-8 (1991)
- 3) 荒川泰昭, 栗山孝雄, 國友讓, 森田 亮, 岩崎 徹, 中島晴信, 堀 伸二郎: 胸腺における微量元素とT細胞の膜表面抗原の変化, *Biomed. Res. Trace Elements*, **3**(3), 319-329 (1992)
- 4) 荒川泰昭, 平野裕司, 村田純子, 中島晴信, 竹内孝之, 中野幸広: 亜鉛欠乏ならびに有機錫中毒誘発の脳障害における脳内微量元素の動態と副甲状腺ホルモン(PTH)との関連性, *微量栄養素研究*, **12**, 107-112 (1995)
- 5) 荒川泰昭: 有機スズの生体機能への襲来—免疫系・脳神経系・内分泌系—, *Biomed. Res. Trace Elements*, **11**(3), 259-286 (2000)
- 6) Tomiyama, KI., Nakashima, H., Arakawa, Y. and Kumagai, H.: Mechanism underlying olfactory disturbance induced by intraperitoneal injection of tributyltin chloride in rat, *Toxicology*, **276**, 110-114 (2010)
- 7) 昭和53年9月27日付厚生省令第64号および昭和54年12月18日付厚生省令第46号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律第二条第二項の物質を定める政令の一部を改正する政令及び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の一部を改正する省令
- 8) 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*, **25**, 141-146 (1979)
- 9) Kojima, S.: Separation of organotin compounds by using the difference in partition behaviour between hexane and methanolic buffer solution, *Analyst*, **104**, 660-667 (1979)
- 10) 中島晴信, 松永一朗, 谷 直子: 家庭用品中の有機錫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*, **19**, 45-49 (1981)
- 11) 野崎祐司, 平田泰久, 前田武: 家庭用品中の有機スズ化合物の定量法の検討, *宮崎県衛生環境研究所報*, **5**, 58-61 (1993)
- 12) 山野辺秀夫, 岸本清子, 石崎由美子, 観 照雄, 中村 弘: 家庭用品の衛生化学的研究(第32報) ガスクロマトグラフィーによる家庭用品中の有機スズ化合物の分析, *東京都衛生研究所年報*, **46**, 81-85 (1995)
- 13) 大嶋智子, 宮本伊織, 森 義明: 繊維製品中の有機スズ化合物分析へのテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル誘導体化の適用, 第44回全国衛生化学技術協議会講演要旨集, 291-292 (2007)
- 14) 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法による水性塗料および水性接着剤中の有機スズ化合物の分析, *薬学雑誌*, **130**(2), 223-235 (2010)
- 15) 中島晴信, 富山健一, 河上強志, 伊佐間和郎: 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—, *薬学雑誌*, **130**(7), 945-954 (2010)
- 16) 河上強志ら: 薬学雑誌, 投稿中.

- 17) 中島晴信, 堀 伸二郎, 岩上正蔵, 中澤裕之, 藤田昌彦: ポストカラム蛍光誘導体化を用いた逆相高速液体クロマトグラフィーによる繊維製品中のジアルキルスズ化合物の定量, 分析化学, **36**, 867-871 (1987)
- 18) 中島晴信, 堀伸二郎, 中澤裕之: カラムスイッチング法を利用した逆相HPLCによる塩ビ製食品用容器包装類及び衣類中のジブチルスズ及びジオクチルスズの定量, 衛生化学, **36**, 15-20 (1990)
- 19) 中島晴信, 松永一朗, 宮野直子: 有機錫化合物の分析法について (第2報) -主としてトリブチル錫化合物に関して-, 大阪府立公衆衛生研究所報 労働衛生編, **21**, 41-46 (1983)
- 20) 中島晴信, 松永一朗: 有機錫化合物の分析法について (第3報), 大阪府立公衆衛生研究所報 労働衛生編, **22**, 47-53 (1984)
- 21) 八木正博, 市橋彰厚: 家庭用品及び魚介類中のトリブチル錫化合物の簡易定量法, 尼崎市立衛生研究所報, **17**, 35-40 (1990)
- 22) 山田しげり, 大曾根圭子, 上野清一, 石崎陸雄: 錫フィルターを用いたGC-FPDによるおしめカバー中の有機錫化合物の分析, 茨城県衛生研究所報, **31**, 38-41 (1993)
- 23) 長谷川一夫, 宇都宮暁子, 節田節子: Gas Chromatography / Mass Spectrometry による繊維製品中の有機スズ化合物の分析, 神奈川県衛生研究所報告, **24**, 38-42 (1994)
- 24) 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, 大阪市立環科研報告, 第71集, 21-26 (2009)
- 25) 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)
- 26) <http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/full/no13/full13.pdf> 世界保健機関 国際化学物質安全性計画: 国際化学物質簡潔評価文書, No.13 Triphenyltin Compounds (1999).
- 27) 苗床江理, 山口理香, 樋口雅之, 大和康博, 高橋正規: 市販接着剤中の有機スズ類のスクリーニング調査, 第41回全国衛生化学技術協議会講演要旨集, 206-207 (2003)
- 28) 中村晃忠, 小嶋茂雄, 鹿庭正昭: 有機錫の分析上の問題点について, 第18回全国衛生化学技術協議会抄録, 94-95 (1981)