

## トリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物規制基準の改正について

### (1) 基準制定の経緯

トリフェニル錫化合物（TPT）及びトリブチル錫化合物（TBT）は防カビ剤・防菌剤として繊維製品、接着剤、塗料等に用いられてきたが、これらの化合物は皮膚刺激性を有しており、経皮吸収されやすく、生殖機能障害を引き起こすことが知られており、人体に直接接触する家庭用品にはこれら化合物を使用させないことを目的として、TBT は昭和 54 年 1 月 1 日、TPT は昭和 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、対象家庭用品の基準値が設定された。

### (2) 現状の問題点

家庭用品規制法で規定されている TPT 及び TBT の試験法は、家庭用品からこれらの化合物を溶媒抽出後に、活性アルミナカラムによる精製及び硝酸分解を経て、フレイムレス原子吸光法（AAS）によって錫量を測定する方法である。AAS で  $1\mu\text{g/g}$  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 及び TBT の存在を確認することが求められている。しかし、当該試験法について、以下の問題点が指摘されている。

- ①当該試験法ではフレイムレス AAS において「錫」としてしか定量できない
- ②2次元 TLC での定性確認時に行われるジチゾンの噴霧により生成したジチゾン錯体の黄色の発色が短時間に消失する
- ③夾雑物質により 2 次元 TLC におけるスポット位置が移動したり拡散したりする
- ④食品衛生法や環境における有機錫化合物の測定において GC/MS 等が用いられている

### (3) 改定試験法の検討の経緯

(2) の問題点を踏まえ、国立医薬品食品衛生研究所において、平成 20 年度に試験法改定案の検討を行い、平成 21 年度に当該試験法のラウンドロビンテストを大阪府立公衆衛生研究所、神奈川県衛生研究所、名古屋市衛生研究所、東京都健康安全研究センター、大阪市立環境科学研究所の協力を得て実施した。

#### (4) 改定試験法の主な変更点

##### ①抽出溶媒の変更

繊維製品・繊維製品以外で水性のもの：塩酸・メタノール → 塩酸・アセトン

繊維製品以外で油性のもの：ヘキサン+酢酸→ヘキサン+塩酸

##### ②サロゲート物質（TPT 及び TBT の重水素化体）を使用し、標準溶液と調査対象試料との比較により基準値超過を判定する「比較試験」としていること

(注) 報告書では、対照試料を用意しそこに基準値濃度となるよう対象化合物を添加し、調査対象試料と比較する方法を提案しているが、改正試験法ではサロゲート物質を用いているため、標準溶液との比較でも十分精度良く基準値の判定が可能であると考えられる。さらに、標準溶液との比較とした方が試験法の簡略化がなされ、労力及びコストの削減が可能である。

##### ③TPT 及び TBT を分析前にエチル誘導体化していること

##### ④分析法の変更（試験法：AAS、確認法：TLC →試験法・確認法：GC/MS）

なお、④分析法の変更に伴い、現行の基準では「フレームレス AAS において、286.3 nm に吸収を認めることがあってはならない。」とされていたところ、具体的な基準値の設定について議論が必要である。

なお、国立医薬品食品衛生研究所の改定試験法の検討においては、現行で求められているフレームレス AAS の検出限界値<sup>※</sup>レベルを問題なく測定できるように検討が行われた。

※ 錫として 0.2 µg/g、TPT 及び TBT として 0.65 及び 0.55 µg/g (TBT 及び TPT は塩化物換算としての値)

(参考1) 現行のトリフェニル錫規制基準

家庭用品：

繊維製品のうち、おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした  
家庭用接着剤  
家庭用塗料  
家庭用ワックス  
くつ墨及びくつクリーム

基準：

左に掲げる家庭用品は、次の試験法による試験に適合しなければならない。

1 試験溶液の調製

(1) 抽出

ア 繊維製品の場合

身体と接触する繊維の部分を細かく切つたものを試料とし、その1.0gを正確に量り採り、200mlのナス型フラスコに入れ、塩酸・メタノール溶液75mlを加えた後、還流冷却器を付け、70℃の水浴中で30分間抽出する。次に、この液をガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号G2）に適合するもの）を用いてろ過し、ろ液を300mlの分液漏斗に採る。還流冷却器、ナス型フラスコ及びガラスろ過器をメタノール25mlで洗い、洗液はろ液に合わせる。分液漏斗にリン酸・クエン酸緩衝液（pH2.0）50ml及び精製水100mlを加え、更にジクロロメタン30mlを加えて5分間激しく振り混ぜた後、ジクロロメタン層を分取する。更にジクロロメタン30mlを加えて5分間激しく振り混ぜた後、ジクロロメタン層を分取する。必要があれば遠心分離を行う。ジクロロメタン抽出液に硫酸ナトリウム（無水）5gを加えてよく振り混ぜた後、ガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号G2）に適合するもの）を用いてろ過し、ろ液を100mlのナス型フラスコに採る。ロータリーエバポレーターを用いて50℃でろ液を約10mlまで濃縮する。

イ 繊維製品以外で水性のものの場合

試料1.0gを50mlの遠沈管に正確に量り採り、メタノール20mlを加えてよくかき混ぜた後、塩酸1mlを加えて5分間激しく振り混ぜる。1分間3,000回転で5分間遠心分離を行い、上澄液を200mlの分液漏斗に分取する。残留物及び遠沈管をメタノール5mlで洗い、洗液は上澄液に合わせる。分液漏斗にリン酸・クエン酸緩衝液（pH2.0）25ml及び精製水50mlを加え、更にヘキサン30mlを加えて5分間激しく振り混ぜた後、ヘキサン層を分取する。更にヘキサン30mlを加えて5分間激しく振り混ぜた後、ヘキサン層を分取する。必要があれば遠心分離を行う。ヘキサン抽出液に硫酸ナトリウム（無水）2gを加えてよく振り混ぜた後、2時間放置する。ヘキサン抽出液を100mlのナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターを用いて50℃で抽出液を約1mlまで濃縮する。濃縮液にジクロロメタン10mlを加える。

ウ 繊維製品以外で油性のものの場合

試料1.0gを50mlの遠沈管に正確に量り採り、ヘキサン20mlを加えてよくかき混ぜた後、酢酸1mlを加えて5分間激しく振り混ぜる。1分間3,000回転で5分間遠心分離を行い、上澄液を100mlの分液漏斗に分取する。分液漏斗にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを含むリン酸・クエン酸緩衝液（pH8.5）20mlを加えて5分間激しく振り混ぜた後、

ヘキサン層を分取する。更にヘキサン 10ml を加えて 5 分間激しく振り混ぜた後、ヘキサン層を分取する。必要があれば遠心分離を行う。ヘキサン抽出液に硫酸ナトリウム（無水）2g を加えてよく振り混ぜた後、2 時間放置する。必要があればガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号 G3）に適合するもの）を用いてろ過する。

## (2) 精製

### ア 繊維製品の場合又は繊維製品以外で水性のものの場合

内径 10mm、長さ 300mm の吸着管に、カラムクロマトグラフ用酸化アルミニウム（中性）1.5g をジクロルメタンに懸濁して入れ、次いでその上に硫酸ナトリウム（無水）約 1g を入れ、カラムの上端に少量のジクロルメタンが残る程度までジクロルメタンを流出させる。1 試験溶液の調製(1) 抽出ア 繊維製品の場合又はイ 繊維製品以外で水性のものの場合によつて得た液をカラムに流し込み、更にジクロルメタン 10ml をカラムに流し込んだ後、全溶出液を 100ml のナス型フラスコに採る。

### イ 繊維製品以外で油性のものの場合

内径 10mm、長さ 300mm の吸着管に、カラムクロマトグラフ用酸化アルミニウム（中性）1.5g をヘキサンに懸濁して入れ、次いでその上に硫酸ナトリウム（無水）約 1g を入れ、カラムの上端に少量のヘキサンが残る程度までヘキサンを流出させる。1 試験溶液の調製(1) 抽出ウ 繊維製品以外で油性のものの場合によつて得た液にトリオクチルメチルアンモニウムクロリド溶液 1ml を加えた後、カラムに流し込み、ヘキサン溶出液は捨てる。更にヘキサン 10ml をカラムに流し込み、ヘキサン溶出液は捨てる。次に、ジクロルメタン 10ml をカラムに流し込み、ジクロルメタン溶出液の全量を 100ml のナス型フラスコに採る。

## (3) 灰化

1 試験溶液の調製(2) 精製によつて得た液をロータリーエバポレーターを用いて 50℃で液の全量が 1~2ml になるまでジクロルメタンを除去した後、空気又は窒素を吹きつけてジクロルメタンを全部除去する。残留物に硝酸 2ml を加えた後、還流冷却器を付け、5 分間直火で穏やかに加熱する。冷やした後、3%硝酸 10ml で還流冷却器を洗い、洗液をナス型フラスコに加える。これをガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号 G3）に適合するもの）を用いてろ過し、ろ液を 20ml のメスフラスコに採る。ナス型フラスコ及びガラスろ過器を 3%硝酸 5ml で洗い、洗液をメスフラスコに加える。メスフラスコに精製水を加え、全量を正確に 20ml としたものを試験溶液とする。

## 2 試験（フレームレス原子吸光法）

試験溶液 20ml を正確に採り、次の操作条件により試験を行うとき、286.3nm に吸収を認めることがあつてはならない。

ただし、吸収が認められたときは、3 確認試験法により、286.3nm における吸収がトリフェニル錫化合物によるものであることを確認しなければならない。

### 操作条件

乾燥条件 110℃、20 秒間

灰化条件 500℃、50 秒間

原子化条件 2,500℃、10 秒間

パーキングガス 高純度窒素を用いる。毎分 30ml の流速に調整する。

## 3 確認試験法

### (1) 試験溶液の調製

1 試験溶液の調製(2) 精製によつて得た液をロータリーエバポレーターを用いて50℃で液の全量が1~2mlになるまでジクロルメタンを除去した後、空気又は窒素を吹きつけてジクロルメタンを全部除去する。残留物を0.2mlのジクロルメタンに溶かし、これを試験溶液とする。

(2) 試験

シリカゲル薄層板の下端から20mm、左端から20mmの位置に試験溶液を、下端から20mm、右端から20mmの位置にトリブチル錫標準液を、下端から20mm、右端から40mmの位置にトリフェニル錫標準液をそれぞれスポットする。直ちにこのシリカゲル薄層板をジクロルメタンを展開溶媒とした展開槽そうの中で上昇法により100mm展開した後、風乾する。このシリカゲル薄層板の上端から20mm、左端から20mmの位置にトリブチル錫標準液を、上端から40mm、左端から20mmの位置にトリフェニル錫標準液をそれぞれスポットする。直ちにこのシリカゲル薄層板を左端を下にしてヘキサン・アセトン・酢酸(16:3.5:0.5)溶液を展開溶媒とした展開槽そうの中で上昇法により100mm展開した後、風乾し、ジチゾン溶液を噴霧してその展開位置をトリブチル錫標準液及びトリフェニル錫標準液と比較して同定する。トリブチル錫化合物は、退色の速やかな黄色のはん点を、トリフェニル錫化合物は、黄だいたい色のはん点を示す。

4 試薬、標準液等

(1) 塩酸・メタノール溶液

塩酸(日本工業規格試薬特級)1mlにメタノール(日本工業規格試薬特級)を加えて100mlとしたものを用いる。

(2) メタノール

日本工業規格試薬特級を用いる。

(3) リン酸・クエン酸緩衝液(pH2.0)

リン酸二ナトリウム(十二水塩)(日本工業規格試薬特級)1.43g、クエン酸(日本薬局方クエン酸)17.3g及び塩化ナトリウム(日本工業規格試薬特級)5.0gを精製水800mlに溶かし、1mol/l塩酸(塩酸(日本工業規格試薬特級))を10ml採り、精製水を加えて120mlとしたものでpHを2.0に調整した後、精製水を加えて1,000mlとしたものを用いる。

(4) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(5) ジクロルメタン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(6) 硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格試薬特級を用いる。

(7) 塩酸

日本工業規格試薬特級を用いる。

(8) ヘキサン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(9) 酢酸

日本工業規格試薬特級を用いる。

(10) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを含むリン酸・クエン酸緩衝液(pH8.5)

リン酸二ナトリウム(十二水塩)(日本工業規格試薬特級)42.3g、クエン酸(日本薬局方クエン酸)7.7g及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(日本工業規格試薬特級)2.0gを精製水800mlに溶かし、10mol/l水酸化ナトリウム液(水酸化ナトリウム(日本

- 工業規格試薬特級)40gに精製水を加えて100mlとしたもの)でpHを8.5に調整した後、精製水を加えて1,000mlとしたものを用いる。
- (11) カラムクロマトグラフ用酸化アルミニウム(中性)  
水分含量10%のものを用いる。  
カラムクロマトグラフ用酸化アルミニウム(中性)10gを精製水90mlに懸濁したとき、そのpHは6.0~8.0である。
- (12) トリオクチルメチルアンモニウムクロリド溶液  
トリオクチルメチルアンモニウムクロリド(純度85%以上のもの)20mgにヘキサンを加えて溶かし、100mlとしたものを用いる。
- (13) 硝酸  
次の試験に適合する硝酸を用いる。  
硝酸2mlを採り、この硝酸を用いて作った3%硝酸15mlを加え、更に精製水を加えて20mlとする。その20mlを採り、2 試験に準じて試験を行うとき、吸収を認めない。
- (14) 3%硝酸  
(13)の硝酸10mlに精製水を加えて200mlとしたものを用いる。
- (15) 高純度窒素  
日本工業規格の高純度窒素2級を用いる。
- (16) シリカゲル薄層板  
薄層クロマトグラフ用シリカゲル30gに精製水60mlを加え、ガラス板(200×200mm)に0.2~0.25mmの厚さに均一に塗る。105~110°Cで約3時間乾燥し、デシケーター中で放冷保存したものを用いる。
- (17) トリブチル錫標準液  
トリブチル錫アセテート(純度95%以上のもの)を10mg採り、100mlのジクロルメタンに溶かしたものを用いる。
- (18) トリフェニル錫標準液  
トリフェニル錫アセテート(純度95%以上のもの)を10mg採り、100mlのジクロルメタンに溶かしたものを用いる。
- (19) ヘキサン・アセトン・酢酸(16:3.5:0.5)溶液  
ヘキサン(日本工業規格試薬特級)96ml、アセトン(日本工業規格試薬特級)21ml及び酢酸(日本工業規格試薬特級)3.0mlをそれぞれ正確に量り採り、よく混ぜ合わせたものを用いる。
- (20) ジチゾン溶液  
精製水10mlにアセトン(日本工業規格試薬特級)を加えて100mlとしたものにジチゾン(日本工業規格試薬特級)0.1gを溶かしたものを用いる。

(参考2) 現行のトリブチル錫規制基準

家庭用品：

繊維製品のうち、おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした  
家庭用接着剤  
家庭用塗料  
家庭用ワックス  
くつ墨及びくつクリーム

基準：

左に掲げる家庭用品は、トリフェニル錫化合物の項基準の欄の試験法による試験に適合しなければならない。

この場合において、2 試験(フレイムレス原子吸光法)中「トリフェニル錫化合物」とあるのは「トリブチル錫化合物」と読み替えるものとする。