

平成 20 年度家庭用品検査費報告書

トリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物の試験法の改定

国立医薬品食品衛生研究所療品部

河上 強志

伊佐間和郎

土屋 利江

松岡 厚子

大阪府立公衆衛生研究所

中島 晴信

平成 20 年度家庭用品規制基準調査報告書

トリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物の試験法の改定

国立医薬品食品衛生研究所療品部 河上 強志

伊佐間和郎

土屋 利江

松岡 厚子

大阪府立公衆衛生研究所 中島 晴信

要旨

「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。本報告は 2 章に分かれており、I 章では家庭用品全般、II 章では水性塗料および接着剤の分析法を検討した。

I 章では前処理法について、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・油共に難溶性) と、分析対象品によって異なる方法を検討し、誘導体化後に GC/MS で検出する方法とした。市販製品の分析は、エチル誘導体化法で行った。各製品への添加回収実験では、良好な回収率が得られない製品もあったが、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 µg/g) を超過する 13.2 µg/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 µg/g) が検出されると共に、1000 µg/g 以上の高濃度 DBT が検出され、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。

II 章では酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂およびクロロプレンゴムが主成分の水溶性塗料並びに接着剤について、塩酸 - アセトン抽出後、さらにヘキサンにて抽出し、エチル誘導体化およびフロリジルカラムによる精製を行い GC/MS にて測定した。この方法では、TBT および TPT について十分な回収率と再現性を得ることができた。また、天然ゴム系接着剤は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、ヘキサン相からアセトニトリルに有機スズ

化合物を抽出しエチル誘導体化後、フロリジルカラムで精製し GC/MS にて測定した。その結果、TBT および TPT は十分な回収率と再現性が得られた。それぞれの方法について、サロゲート物質を内部標準物質として使うことでより精度良く測定することが出来た。そして、これらの分析方法のサロゲート物質を用いた 5 $\mu\text{g/g}$ 添加時の TBT および TPT の回収率は 81~118% であり、変動係数は 0.84~4.3% であった。また、その定量限界値は 0.0090~0.025 $\mu\text{g/g}$ (塩化物換算) であった。さらに、TBT および TPT に加えて、4 種類の有機スズ化合物 (MBT、DBT、MPT、DPT) についてもこれらの分析法を検討したところ、酢酸ビニル樹脂等では DBT および DPT が、天然ゴム系接着剤では DBT が分析可能であった。今回確立した分析法を用いて実際の試料 (水性塗料 6 種、水性接着剤 7 種) を測定したところ、一部試料で DBT が低濃度 (不検出~0.19 $\mu\text{g/g}$ 、塩化物換算) で検出されたが、TBT および TPT についてはすべての試料で検出されなかった。

本報告で開発されたこれらの方法は、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。

目次

I. 繊維製品、塗料および接着剤中の有機スズ化合物の分析法	4
II. 水性塗料および水性接着剤中の有機スズ化合物の分析法	25
III. 謝辞	49

I. 繊維製品、塗料および接着剤中の有機スズ化合物の分析法

目的

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 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^{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⁾。著者らは、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²⁶⁻²⁸⁾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。

そこで、今回、公定分析法改定のため、TBT及びTPTを誘導体化(水素化、エチル化)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、分析法の報告は殆ど見あたらない。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・油共に難溶性)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 1,000 µg/ml の n-ヘキサン標準原液を作製し、ヘキサンで用時希釈調製した。

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、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、ウオーターズ社製セップパックプラスを用いた。

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 に調製した。

n-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（HP MSD5971）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 mm φ × 25 m、膜厚 0.25 µm、J&W 社製）を用いた。キャリアーガス流量は、He 2 ml/min に設定した。カラム温度（水素化及びエチル化誘導体の測定）は、50°C（1min）-10°C/min-220°C -5°C/min-260°C-20°C/min-280°C（5min）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 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。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）。また、エチル化誘導体の 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)

4. 試験溶液の調製

4-1 繊維製品：分析方法の流れを図 1 に示した。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 を加えサロゲートを添加した後、30 分間 70°C で還流抽出した。抽出液をガラス濾過器で濾過し、300 ml の分液ロートに採った。25 ml のメタノールでガラス器具を洗浄して、洗液と濾液をあわせた。リン酸・クエン酸緩衝液 (pH 2.0) 50 ml 及び精製水 100 ml、n-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、n-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、ガラス濾過器で濾過した。濾液をロータリーエバポレーターで 10 ml に濃縮し、予め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採り、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 10 ml 遠沈管にとり、テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液 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 (エチル化)。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：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、水素化ホウ素ナトリウム溶液 2 ml を加え、静かに振とうして、室温で 15 分間反応させた (水素化)。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：分析方法の流れを図 2 に示した。予め精製水 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、内部標準物質としてサロゲートを添加した。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 (上層) 10 ml を分取して、硫酸ナトリウムで脱水し、ガラス濾過器で濾過した。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、予め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。流出液をナス型フラスコに採り、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮（40℃以下）し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、上述のエチル化又は水素化を行い GC/MS 測定試料とした。

4-3 油性塗料やワックスなどの油性製品：分析方法の流れを図 2 に示した。予めヘキサン 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、内部標準物質としてサロゲートを添加した。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（上層）10 ml を分取して、硫酸ナトリウムで脱水後、ガラス濾過器で濾過した。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、予め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採り、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮（40℃以下）し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、上述のエチル化又は水素化を行い GC/MS 測定試料とした。

4-4 接着剤

4.4.1 水溶性の接着剤：水性塗料と同様の調製法を行った（図 2）。

4.4.2 アセトン可溶の接着剤：分析方法の流れを図 2 に示した。予めアセトン 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、内部標準物質として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（上層）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。その溶液を無水硫酸ナトリウムにて脱水した後、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮し、予め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採り、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮（40℃以下）し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、上述のエチル化又は水素化を行い GC/MS 測定試料とした。

4.4.3 ゴムなどを主成分とする有機溶剤系接着剤

分析方法の流れを図 2 に示した。予めジクロロメタン 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、内部標準物質としてサロゲートを添加した後、ヘキサン 30 ml、濃塩酸 4 滴（400 µl）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採った。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、予め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。流出液をナス型フラスコに採り、ロータリーエバポレーターで数 ml まで減圧濃縮（40℃以下）し、アルゴン気流下で溶媒を留去した。その後、上述のエチル化又は水素化を行い GC/MS 測定試料とした。

結果及び考察

1.有機スズ化合物の GC/MS 分析

GC/MS 測定対象としては、塩化トリブチルスズ (TBT)、塩化トリフェニルスズ (TPT)、内部標準物質としての TBT-d₂₇、TPT-d₁₅ の他に、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測定を検討した。また、測定するための誘導体化法として、水素化法とエチル化法を検討した。

水素化反応は簡便であるが、水素化誘導体は安定性が良くない。しかし、水素化ホウ素ナトリウムは安価であり、試薬瓶開封後も薬品（水素化ホウ素ナトリウム）の長期保存が可能である。エチル化誘導体は、誘導体後は比較的安定である。しかし、テトラエチルホウ酸ナトリウムは高価であり、試薬瓶（アンプル）開封後は、分解（黄変）し易く長期保存に適さない。

7 種のエチル誘導体化物（5 µg/ml）と水素誘導体化物（10 µg/ml）の TIC（定量イオン+確認イオン）を図 3 に示す。また、定量目的である TBT と TPT 及び各サロゲート物質のエチル誘導体化物（5 µg/ml）と水素誘導体物（5 µg/ml）の TIC（定量イオン+確認イオン）を図 3 に示す。同一濃度および同一 GC/MS 条件で得られたピーク面積を比較したところ、水素誘導体物は TBT-d₂₇ と TBT ではエチル誘導体化以上の高感度（6 倍）が得られたが、TPT-d₁₅ と TPT の感度は、エチル誘導体化物と比べて低感度（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が得られた。しかし、誘導体の安定性及び TPT の測定感度を考慮すれば、エチル誘導体化のほうが優れている。そこで、市販製品（実試料）の分析値はエチル誘導体化物の値を用いることとした。次に、エチル誘導体化試薬である高価なテトラエチルホウ酸ナトリウム溶液の保存法の検討を行った。テトラエチルホウ酸ナトリウム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。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。また、7種の有機スズ化合物の検量線は、いずれも0.01 µg/ml ~ 2 µg/mlの範囲でR²=0.99以上の良好な直線性を示し、1 µg/mlの5回繰り返し注入の再現性も良好であった。

詳細なデータは後述するが、サンプル調製時に各サロゲート物質(TBT-d₂₇、TPT-d₁₅)を内部標準物質として用いると、良好な回収率が得られた。各サロゲート物質(TBT-d₂₇ (m/z=318)及びTPT-d₁₅ (m/z=366))を内部標準物質として用いた検量線はいずれも0.01 µg/ml ~ 2 µg/mlの範囲でR²=0.99以上の良好な直線性を示した。0.5 µg/mlのTBT-d₂₇およびTPT-d₁₅を内部標準物質として用いたTBTおよびTPTの検量線を図4に示す。

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、これら成分が共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80~70%が、アセトニトリル相に移行した。TPTの分析法としては有用であるが、TBTは80~70%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。1000 µg/ml、100 µg/ml、10 µg/ml の TBT 及び TPT をカラムに負荷し、30 ml のヘキサンで洗淨したところ、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 100~80%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にした。

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、10 ~ 1000 µg の TBT と TPT をエチル化後に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

7 種の有機スズ化合物(DBT、TBT-d₂₇、TBT、DPT、DOT、TPT-d₁₅、TPT)は、まず、エチル誘導体化物にして定量した。各々実験方法の部に記載した定量イオンによる検量線を作成し、DBT、TBT-d₂₇、DPT、DOT、TPT-d₁₅は、その検量線から定量値(検出値)を算出した。TBT は定量イオン m/z 263 と、内部標準物質(サロゲート) TBT-d₂₇ の m/z 318 イオンとの強度比の検量線を作成した。TPT は、定量イオン m/z 351 と、内部標準物質(サロゲート) TBT-d₁₅ の m/z 366 イオンとの強度比の検量線を作成した。各々作成した検量線から TBT、TPT の定量値を算出した。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。

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。その結果を表 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 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 及び各サロゲートの 4 種の標準品 1 µg と 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、各サロゲートもほぼ同じ回収率が得られ、サロゲート物質を内部標準物質として補正を行うと、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。その結果を表 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。その結果を表 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 及び各サロゲートの 4 種の標準品 10 µg と 100 µg を、全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 µg ~ 100 µg）では、妨害物質の影響も殆ど見られなかった。図 5 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。

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 4 までは、水性塗料と同様に水に溶解し、4.4.1 に記載の調製法を行って分析した。No.5 から 11 までの 7 製品はアセトンに溶解し、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 4.4.3 の調製法を行って分析した。その結果を表 4 に示す。全ての製品から TPT は検出されなかったが、TBT は、No.6、No.10、No.11 の 3 製品から検出された。No.6 の接着剤には 13.2 µg/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 µg/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。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 µg/g) 及び DBT (5153 µg/g) と共に 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、アセトン可溶接着剤 No.5~No.11 までの全 7 製品及び有機溶剤系接着剤 No.12 に TBT、TPT 及び各サロゲートの 4 種の標準品 10 µg 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、各サロゲート物質での補正を行うと、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~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うと、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 150.0~152.73%、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。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。その結果を表 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 TBT-d₂₇ (サロゲート) を 10 µg/g 添加して、内部標準補正を行った値である。参考として、表-5 には内部標準物質 TBT-d₂₇ の回収率も記載した。表 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 (10.2~10.8 µg/g) 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事が確認できた。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。図 6 に試料 No.14 の TIC を示す。

次に、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 試料から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一致した。上記のように公定法の場合、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、操作が煩雑であり、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、繰り返し測定が可能である。従って、早急に公定分析法の改定が必要と考えられる。

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」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 (水素誘導体化法とエチル誘導体化法) し、GC/MS で検出する方法を検討した。TPT では、エチル誘導体化物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・油共に難溶性) 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、エチル誘導体化法で行った。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 µg/g) を超過する 13.2 µg/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 µg/g) が検出されると共に、1000 µg/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。

参考文献

- 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) 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
- 7) 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).
- 8) Kojima, S.: Separation of organotin compounds by using the difference in partition behaviour between hexane and methanolic buffer solution. *Analyst*, **104**, 660-667 (1979) .
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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

- 12) 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) .
- 13) 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
- 14) 中島晴信, 松永一郎, 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
- 15) 中島晴信, 松永一郎: 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
- 16) 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
- 17) 山田しげり, 大曾根圭子, 上野清一, 石崎睦雄: 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
- 18) 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
- 19) 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
- 20) 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
- 21) 大野浩之, 鈴木昌子, 岩間雅彦, 中島重人, 青山大器, 山本勝彦: 塩化ビニル樹脂製品におけるジブチルスズ化合物の測定法の比較検討, 名古屋市衛生研究所報, **42**, 17-20, 1996
- 22) 河村葉子, 前原玉枝, 鈴木隆, 山田隆: ガスクロマトグラフィー/原子発光検出法 (GC/AED) による食品用器具・容器包装及び玩具中の有機スズ化合物の分析, 食品衛生学会誌, **41**, 246-253, 2000
- 23) 大野浩之, 鈴木昌子, 中山重人, 青山大器, 三谷一憲: テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いるエチル誘導体化によるプラスチック製品中の有機スズ化合物の一斉分析, 食品衛生学会誌, **43**, 208-214, 2002

- 24) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：エチル誘導体化-GC/MSによるポリ塩化ビニル製食品用容器中のブチルスズの分析，名古屋市衛生研究所報告，**49**，19-22，2003
- 25) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：ポリ塩化ビニル製玩具中の有機スズ化合物の分析，食品衛生学会誌，**44**，208-212，2003
- 26) 中牟田啓子、木下誠、松原英隆：トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物のGC/MS/MSを用いた分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，**24**，135-138，1999
- 27) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、花田喜文、鈴木學：同位体希釈/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による水質及び底質中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**48**，555-561，1999
- 28) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、棚田京子：エチル誘導体化/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による生物試料中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**49**，523-528，2000

表1 繊維製品の分析結果

試料No.	用途	TBT(μg/g)	TPT(μg/g)	備考(その他の有機スズ)
1	おしめカバー	N.D.	N.D.	DBT 0.2 μg/g、DOT 0.6 μg/g
2	外衣	N.D.	N.D.	
3	よだれ掛け・表地	N.D.	N.D.	DOT 0.3 μg/g
4	よだれ掛け・裏地	N.D.	N.D.	DOT 0.6 μg/g
5	下着	N.D.	N.D.	
6	おしめカバー	N.D.	N.D.	
7	タンクトップ	N.D.	N.D.	DOT 0.3 μg/g
8	おしめカバー	11.6	N.D.	DBT 455 μg/g、DOT 2.1 μg/g
9	おしめカバー	N.D.	N.D.	DBT 0.2 μg/g、DOT 469 μg/g

*N.D. not detected

表2 水性塗料の分析結果

試料No.	用途	TBT(μg/g)	TPT(μg/g)	成分
1	屋根用	N.D.	N.D.	合成樹脂(アクリル)、顔料、水
2	かべ・浴室用	N.D.	N.D.	合成樹脂(アクリル)、顔料、水
3	鉄部・建物用	N.D.	N.D.	合成樹脂(シリコン変性)、顔料、水
4	屋外木部用	N.D.	N.D.	合成樹脂(アクリル、アルキド)、顔料、防 腐剤、防カビ剤、防虫剤、水

*N.D. not detected

表3 油性塗料の分析結果

試料No.	用途	TBT(μg/g)	TPT(μg/g)	成分
1	靴墨	N.D.	N.D.	ろう、油脂、有機溶剤
2	靴墨	N.D.	N.D.	ろう、油脂、有機溶剤
3	家具・皮革用つや出し油	N.D.	N.D.	植物精油、パラフィン系炭化水素
4	靴墨	N.D.	N.D.	ろう、油脂、有機溶剤
5	床用ワックス	N.D.	N.D.	ろう、油脂、有機溶剤
6	防腐防虫塗料	N.D.	N.D.	木材用防腐、防虫剤、顔料(#101カラレスは含 みません)、有機溶剤
7	木工用着色ニス	N.D.	N.D.	合成樹脂(ウレタン樹脂)、顔料、有機溶剤

*N.D. not detected

表4 接着剤の分析結果

試料No.	用途	TBT(μg/g)	TPT(μg/g)	備考(その他の有機スズ)	成分
1	水性スティックのり(水溶解)	N.D.	N.D.		PVP
2	水性のり(水溶解)	N.D.	N.D.		
3	水性のり(水溶解)	N.D.	N.D.		PVAL
4	水性ボンド(水溶解)	N.D.	N.D.		酢酸ビニル樹脂(55%)、水(45%)
5	水性接着剤(アセトン溶解)	N.D.	N.D.		セルロース(20%)、酢酸ビニル樹脂(5%)、有機溶剤(75%)、アセトン、エタノール、イソプロパノール、酢酸ブチル
6	水性接着剤(アセトン溶解)	13.2	N.D.	DBT 2671 μg/g、DOT 4.4 μg/g	シリル化ウレタン樹脂(100%)
7	水性接着剤(アセトン溶解)	N.D.	N.D.	DOT 3.0 μg/g	シリル化ウレタン樹脂(100%)
8	水性接着剤(アセトン溶解)	N.D.	N.D.	DBT 0.3 μg/g、DOT 4.9 μg/g	シリル化ウレタン樹脂(100%)
9	水性接着剤(アセトン溶解)	N.D.	N.D.	DOT 7706 μg/g	アクリル変成シリコーン樹脂(98%)
10	水性接着剤(アセトン溶解)	0.1	N.D.	DOT 594 μg/g	アクリル変成シリコーン樹脂(65%)、合成樹脂(30%)、無機物(5%)
11	水性接着剤(アセトン溶解)	104.8	N.D.	DBT 5153 μg/g、DOT 22 μg/g	特殊シリコーン変成ポリマー(70%)、無機物(30%)
12	有機溶剤系接着剤(ジクロロメタン溶解)	N.D.	N.D.		クロロブレンゴム(30%)、有機溶剤(70%)、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、酢酸イソプロピル、アセトン

*N.D. not detected

表5 GC/MS法と公定法の比較

試料No.	製造年	GC/MS法				公定法 TBT
		TBT含有量(μg/g)	TBT-d ₂₇ 回収率(%)	DBT検出量(μg/g)	DOT検出量(μg/g)	
13	2008	10.8	50.2	1652.0	2.6	検出
14	2008	10.8	87.6	2125.6	4.4	検出
15	2008	10.8	87.4	2365.1	3.4	検出
16	2008	10.2	87.3	2256.2	3.5	検出
17	2009	N.D.	81.9	N.D.	4.1	検出せず
18	2009	N.D.	82.7	N.D.	4.0	検出せず
19	2009	N.D.	77.7	0.7	3.5	検出せず
20	2009	N.D.	70.8	N.D.	3.8	検出せず

*N.D. not detected

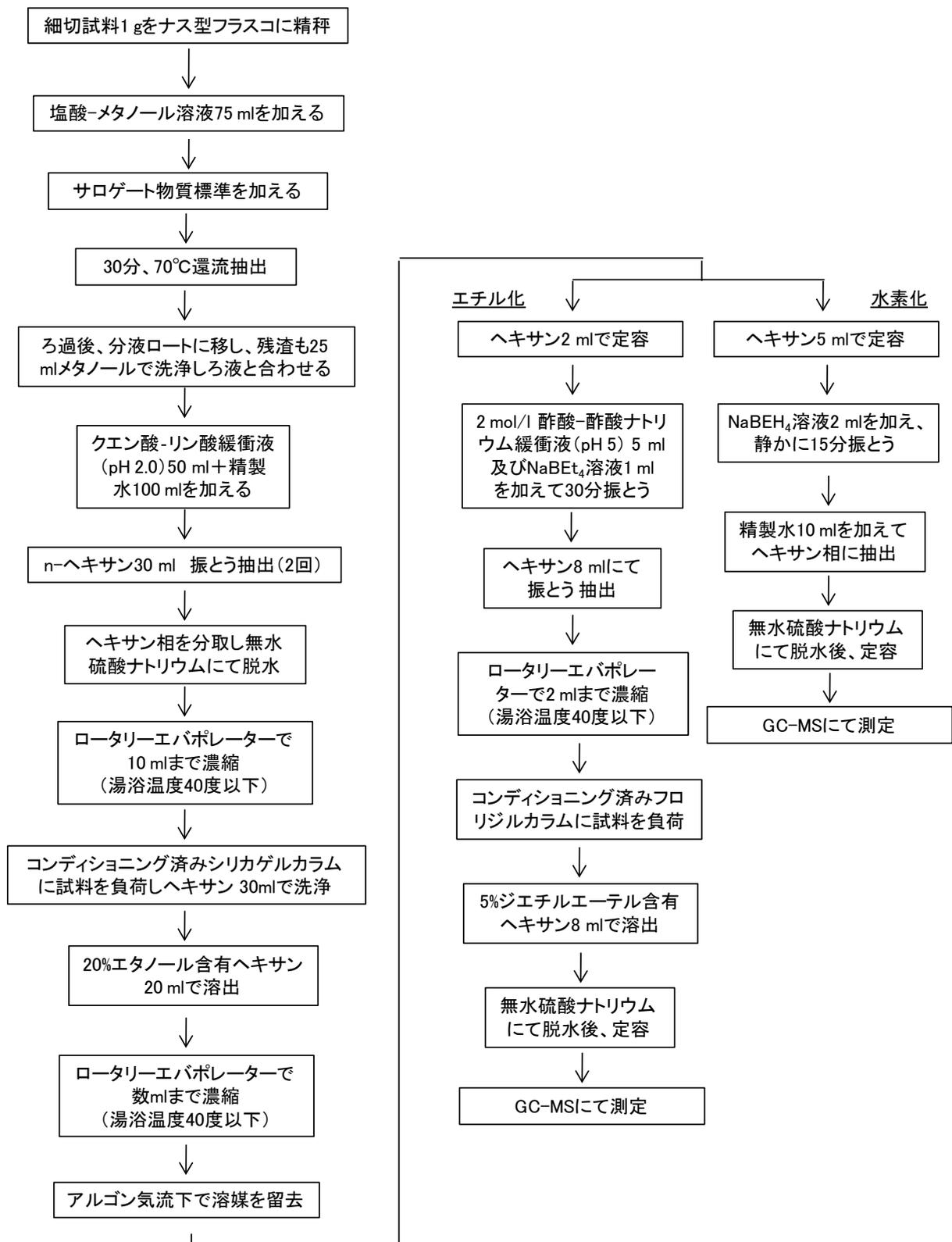


図1. 繊維製品中の有機スズ化合物分析方法

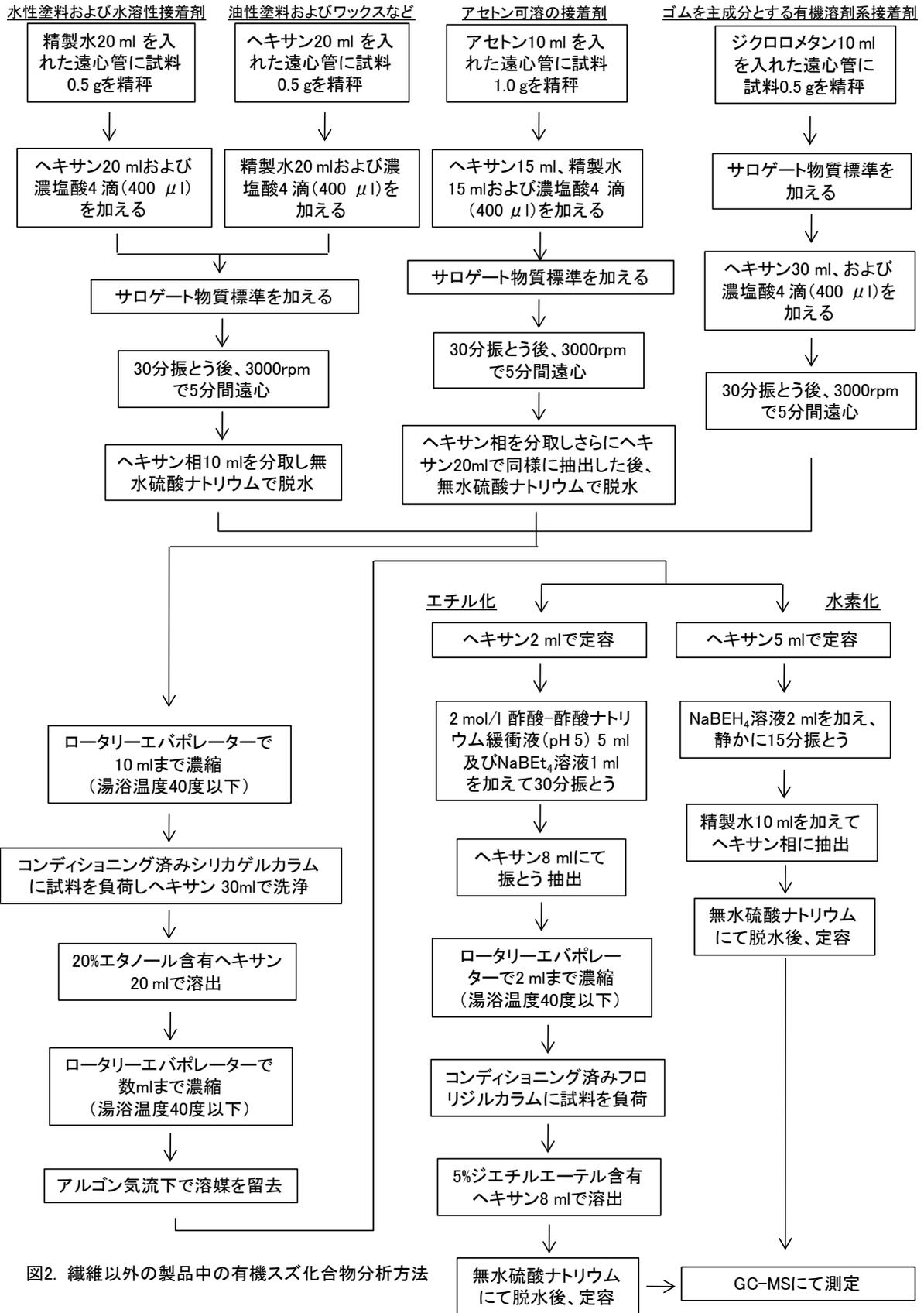


図2. 繊維以外の製品中の有機スズ化合物分析方法

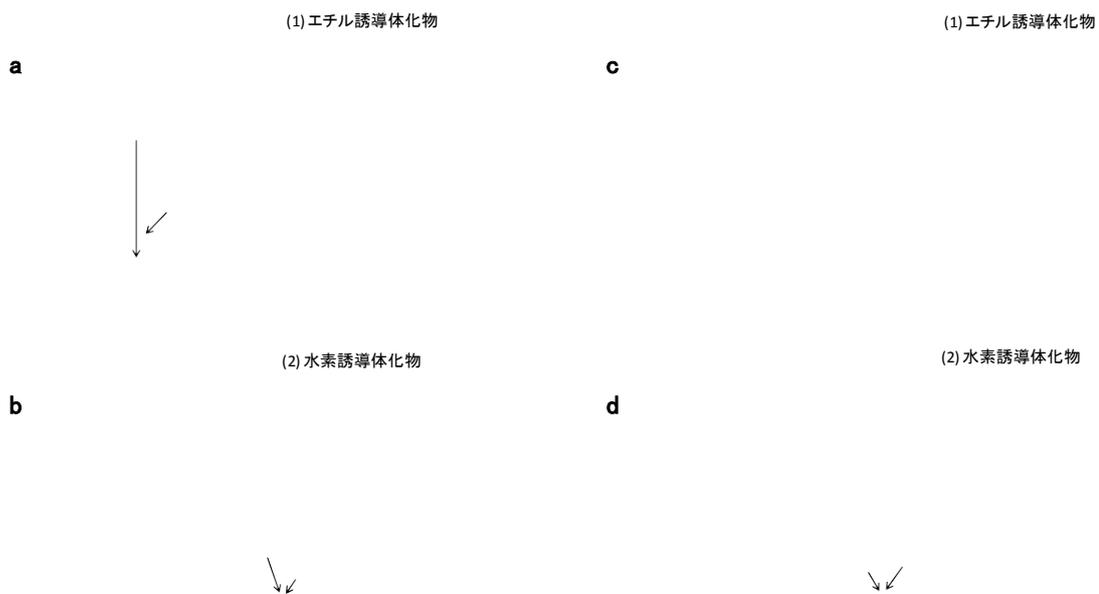


図3. 7種(aおよびb)、および4種(cおよびd)の有機スズ化合物のトータルイオンクロマトグラム (SIMモード)
 (1) エチル誘導体化物(5 $\mu\text{g/ml}$) (2) 水素誘導体化物(5 $\mu\text{g/ml}$)

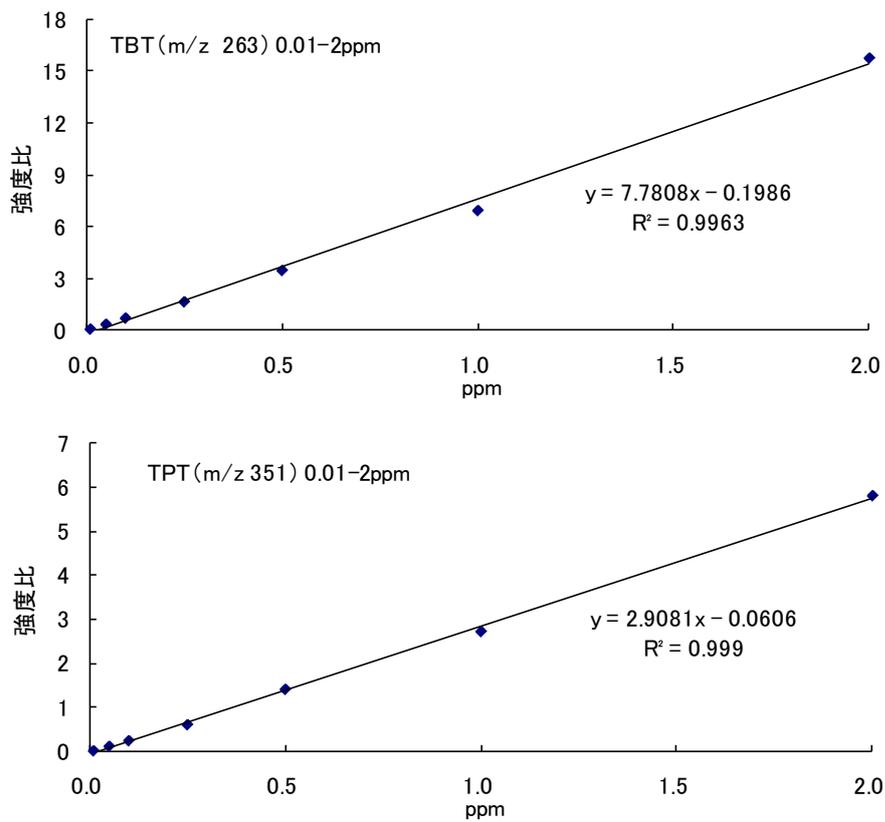


図4. TBTおよびTPTの内部標準補正検量線

TBT: m/z 263	TPT: m/z 351
TBT-d ₂₇ : m/z 318	TPT-d ₁₅ : m/z 366

図5. 油性木工用着色ニス(No.7)に4種の有機錫を10 µg添加した回収実験のトータルイオンクロマトグラム(SIMモード)

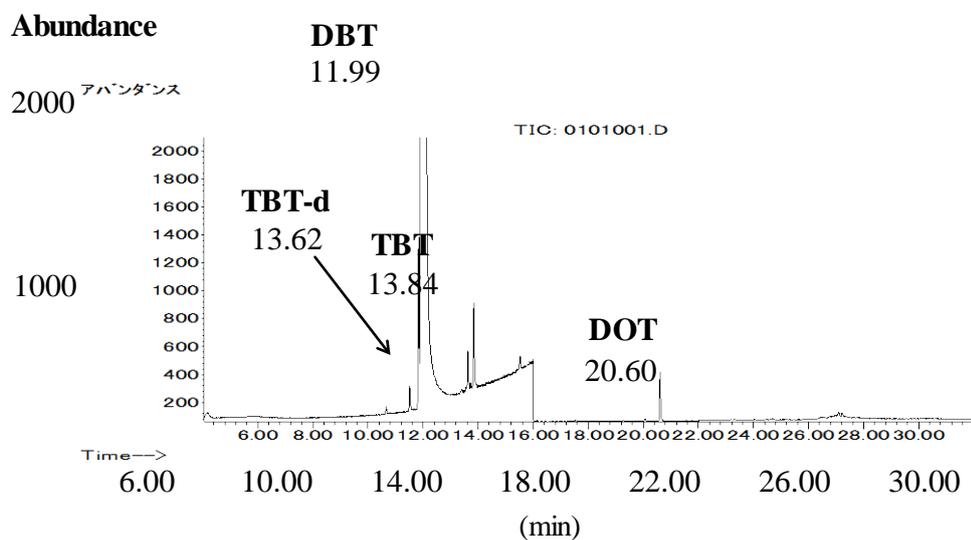


図6. 収去した接着剤製品(No.14)のトータルイオンクロマトグラム(SIMモード)

II. 水性塗料および水性接着剤中の有機スズ化合物の分析法

緒言

トリブチルスズ化合物 (TBT) およ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、接着剤およ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、経皮吸収されやすく生殖機能障害を引き起こすため、TBT および TPT はそれぞれ昭和 54 年 1 月 1 日および昭和 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¹⁾。

家庭用品規制法に規定されている TBT および 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 および TPT の存在を確認する方法が採用されている¹⁻³⁾。しかしながら、この方法は 2 次元 TLC で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⁴⁻⁶⁾。

一方、ポリ塩化ビニル (PVC)、シリコンおよ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 製の食品用器具およ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⁷⁻¹¹⁾。また、TBT および 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事が明らかとなり、水、底質および生物試料中の有機スズ分析法が検討されてきた¹²⁻¹⁴⁾。

これまでに報告されている家庭用品、食品用器具・容器包装および環境水・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)^{4,6,15,16)}、炎光光度検出器 (FPD)^{5,7,17)}、原子発光検出器 (AED)⁸⁾ および質量分析計 (MS)^{9-11,13,14,18-20)} が最終的な定性・定量方法として用いられてきた。また、TBT および TPT を GC で分析するには誘導體化が必要となるが、それについても Grignard 試薬を用いるプロピル化や^{5,8,12,17,18)}、テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt₄) によるエチル化などが検討されてきた^{9-11,13,14,19,20)}。さらに、試料の精製については、活性アルミナ^{1,2,4,5,21)}、シリカゲル^{16,17)}、フロリジル^{6,13,14)} および陽イオ

ン交換樹脂¹²⁾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・定量方法などを表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 および 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 法および 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 および 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²⁰⁾。今回、家庭用品規制法で規制されている水性塗料および水性接着剤中の TBT および 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¹⁸⁾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出来ると考えられる。また、現在 EU では TBT や TPT のみならず DBT についても規制が検討されている²³⁾。そのため、TBT および 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 および TPT のみならず、それらのモノ体およ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合わせて報告する。

実験方法

1. 試料

分析法の条件確認およ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 製品および水性接着剤 7 製品を購入した。それらの性状などについては表 2 に示した。

2. 試薬

モノ、ジおよびトリブチルスズ化合物 (MBT、DBT、TBT) 並びに、モノ、ジおよ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、およ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-d₃₆) の購入先を表 3 に示した。誘導体化に用いた NaBEt₄ は和光純薬製を用いた。ヘキサン、アセトンおよびジエチルエーテルは、関東化学、シグマアルドリッチおよ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。和光純薬製の酢酸およ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 (pH5.0) を作成した。また、和光純薬およびシグマアルドリッチ製のリン酸およ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 (pH2.0) を作成した¹⁾。

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成し、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%NaBEt₄ 溶液は必要に応じて調製し、調製後はただちに使用した。

検量線の作成は、まず各有機スズ化合物を 50 µg/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 µg/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%NaBEt₄ 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-d₃₆ を 2 µg/ml 含むヘキサン溶液を 50 µl 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および接着剤からの TBT および TPT の抽出を塩酸 - メタノールにて行っている^{1,5,6,16,21)}。公定法では、その抽出液をクエン酸 - リン酸 (pH2.0) 緩衝液に加えヘキサンによる液々抽出を行い、脱水、濃縮し精製を行い分析している。今回、始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。実験方法の詳細は図 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^{13,14)} 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^{19,20)}。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。実験方法の詳細は図 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およびイオンソース温度はそれぞれ 230、280 および 230 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、スプリットレスモードで試料溶液を 1 μl 注入した。カラムオーブンプログラムは初期温度 60 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間保持させた後、130 $^{\circ}\text{C}$ まで 20 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温させた。その後、210 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}$ /分、260 $^{\circ}\text{C}$ まで 5 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温した後、300 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}$ /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表 3 に記載した。

内部標準物質 TeBT-d₃₆ を用いた各有機スズ化合物の検量線は、MBT および 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 μl 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 (表 4)。なお、回収率を内部標準物質 TeBT-d₃₆ およ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、検量線および試料について TeBT-d₃₆ と各サロゲート物質の面積比を計算し、それをもとに各サロゲート物質の回収率を算出した (表 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) およ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表 4 に示した。TeBT-d₃₆ を内部標準物質として用いた場合、TBT および TPT はそれぞれ回収率 78~81% および 69~87%、変動係数 0.69~3.2% および

0.3~4.9%と比較的良好な結果を得ることが出来た。一方、その他の有機スズ化合物の回収率を見ると、MBT、MPT および 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 および TPT の回収率はそれぞれ 105~120%および 69~98%、変動係数はそれぞれ 2.1~2.3%および 2.3~2.7%と、TeBT-d₃₆を用いた時よりも若干の改善が認められた(表 4)。MBT、MPT および 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 および TPT については、それぞれ 61~76%および 102~111%と TBT でやや低いものの良好な値を得ている(表 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 および TPT では回収率は 87%および 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、もしくは回収されなかった。そのため、この方法による TBT および 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 および TPT のみを規制物質としており¹⁾、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および TLC による定性操作上好ましくなく^{2,3)}、この液々抽出操作によって TBT および 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) および酢酸ビニル樹脂 (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表 4 に示した。まず TeBT-d₃₆を内部標準物質として用いた場合、TBT および TPT では回収率がそれぞれ 66~108%および 45~87%、変動係数が 1.7~8.3%および 1.8~6.1%という結果を得ることが出来た。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出来た。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 および MPT は回収率が低く、再現性も良くなかった。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けにく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 および TPT では回収率はそれぞれ 94~116%および 81~106%となり、変動係数は 0.86~2.4%および 0.83~1.6%と非常に良い結果を得ることが出来た（表 4）。また、DBT についても回収率 79~117%、変動係数 0.92~2.7%と TeBT-d₃₆ を用いた時よりも良い値となった。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 および 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 および TPT では 74~80%および 57~83%と若干低い値となっており、この数字は TeBT-d₃₆ を用いた際の回収率とおおむね同傾向であった（表 5）。そのため、より詳細な分析を行う際には、TBT および 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-d₃₆ 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）およびウレタン樹脂接着剤（B5）でサロゲート回収率はあまり良くないが、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 および 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掛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 - メタノールおよび塩酸 - 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 および 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出来た。その際、サロゲート物質を用いることで、より精度良く分析することが出来ると考えられた。また、それら以外の有機スズ化合物について、DBT は PVC 製品をはじ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¹⁸⁾。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うえで必要であり、DBTの回収率および再現性の良い塩酸-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および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およびTPTのみであり、MBTおよび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、ウレタン樹脂およびクロロプレンゴムが主成分である水性塗料およ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および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出来なかった。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出来た。そのため、水性の天然ゴム系接着剤には、前述の塩酸-メタノールおよび塩酸-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出来なかった。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僅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。その結果を図2に示した。TPTおよびDPTでは2回目までに90%以上の回収率が得られたが、DBTおよびTBTではあまり回収率は良くなかった。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出来た。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図3に示した。

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表4に示した。TeBT-d₃₆を内部標準物質に用いた場合、TBTおよびTPTでは回収率がそれぞれ82%および84%、変動係数が2.0%および14%という結果を得ることが出来た。変動係数がTPTで若干大きいものの良好な結果であるといえる。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、これはおそらく分配時に何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およびDPT-d₁₀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およびMPT-d₅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およびTPTでは回収率はそれぞれ118%および106%となり、変動係数は4.3%および3.2%と、TBTの回収率が若干高めではあるが良い結果を得ることが出来た。また、DBTについても回収率113%、変動係数4.6%と良い値となった。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および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見ると、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(表5)。これはTeBT-d₃₆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およびTPTについて回収率およ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出来ることが確認出来た。MBT、MPTおよび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およびTPTのみであり、MBT、MPTおよび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およ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 および 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) および定量限界値 (MQL : Method Quantification Limit) について

検出およ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) およ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²⁴⁾ によると低濃度試料の分析値の標準偏差 α および検量線の傾き a 、およ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 α の 10 倍とされている²⁵⁾ ことから、今回はそれらに従って MDL および MQL を算出した。低濃度添加回収試験による回収率を表 6 に、MDL および MQL を表 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 および 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見ると、TeBT-d₃₆ を内部標準物質として用いた際の TBT および TPT の回収率は 84~79% および 90~101% と良好であり変動係数も 0.034~1.3% および 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良い値となり、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、再現性が良いという点等から、サロゲート物質を用いることが望ましいといえる。

サロゲート物質を用いて算出した MQL をみると、TBT および 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 $\mu\text{g/g}$ および 0.0090~0.014 $\mu\text{g/g}$ と低濃度での測定が可能であった (表 7)。ところで、家庭用品規制関係実務便覧では、TBT および TPT のフレームレス AAS および 2 次元 TLC での検出限界値は、スズとしてそれぞれ 0.2 $\mu\text{g/g}$ および 1.0 $\mu\text{g/g}$ 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²⁶⁾。このフレームレス AAS の検出限界値を TBT および TPT の塩化物に換算すると、それぞれ 0.55 $\mu\text{g/g}$ および 0.65 $\mu\text{g/g}$ 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見てみると、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²⁷⁾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²⁸⁾。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および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¹⁸⁾。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。その結果を表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および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および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²⁷⁾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 µg/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

水性塗料ならびに水性接着剤中のTBTおよび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_4 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 および 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 および 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 および 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 - メタノールおよび塩酸 - アセトンの両抽出法ともに不適であった。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 および TPT は回収率および再現性よく分析することが出来た。しかし、MBT、MPT および 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_{36} 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良く測定することが出来た。サロゲート物質を用いた際の $5 \mu\text{g/g}$ 添加時の TBT および 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 および 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 $0.0090\sim 0.025 \mu\text{g/g}$ 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 および TPT を低濃度まで測定できることが確認出来た。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. $\sim 0.19 \mu\text{g/g}$ ）で検出されたが、TBT および TPT についてはすべての試料で検出されなかった。

引用文献

- 1) 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 No. 112 of 1973
- 2) 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
- 3) Kojima Shigeo：Separation of organotin compounds by using the difference in partition behavior between hexane and methanolic buffer solution. Part 1: Determination of butyltin compounds in textiles by graphite furnace atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst*, **104**, 660-667, 1979

- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 大野浩之、鈴木昌子、岩間雅彦、中島重人、青山大器、山本勝彦：塩化ビニル樹脂製品におけるジブチルスズ化合物の測定法の比較検討，名古屋市衛生研究所報，**42**，17-20，1996
- 8) 河村葉子、前原玉枝、鈴木隆、山田隆：ガスクロマトグラフィー/原子発光検出法（GC/AED）による食品用器具・容器包装及び玩具中の有機スズ化合物の分析，食品衛生学会誌，**41**，246-253，2000
- 9) 大野浩之、鈴木昌子、中山重人、青山大器、三谷一憲：テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いるエチル誘導体化によるプラスチック製品中の有機スズ化合物の一斉分析，食品衛生学会誌，**43**，208-214，2002
- 10) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：エチル誘導体化-GC/MS によるポリ塩化ビニル製食品用容器中のブチルスズの分析，名古屋市衛生研究所報告，**49**，19-22，2003
- 11) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：ポリ塩化ビニル製玩具中の有機スズ化合物の分析，食品衛生学会誌，**44**，208-212，2003
- 12) 中牟田啓子、木下誠、松原英隆：トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の GC/MS/MS を用いた分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，**24**，135-138，1999
- 13) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、花田喜文、鈴木學：同位体希釈/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による水質及び底質中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**48**，555-561，1999
- 14) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、棚田京子：エチル誘導体化/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による生物試料中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**49**，523-528，2000
- 15) 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
- 16) 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
- 17) 山田しげり、大曾根圭子、上野清一、石崎睦雄：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
 - 18) 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
 - 19) 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
 - 20) 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
 - 21) 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
 - 22) 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
 - 23) EU: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/ia_organotins_2009_0705_2_en.pdf
 - 24) JIS K0123 : ガスクロマトグラフ質量分析通則
 - 25) 環境省水・大気環境局水環境課：要調査項目等分析マニュアル（水質・底質・水生生物）, 平成 14 年 3 月, <http://www.env.go.jp/water/chosa/h14-03/413.pdf>
 - 26) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室監修：保健衛生・安全基準 家庭用品規制関係実務便覧, 2045 の 24-2045 の 50, 第一法規, 平成 3 年
 - 27) Goh C.L. : Irritant dermatitis from tri-N-butyl tin oxide in paint. Contact Dermatitis, **12**, 161-163, 1985
 - 28) Wax M. Paul and Dockstader Luanne : Tributyltin use in interior paints: A continuing health hazard, Clinical Toxicology, **33**, 239-241, 1995

表1.有機スズ化合物の既存研究例

測定対象試料	対象有機スズ化合物 ^{a)}	抽出法	誘導体化法 ^{b)}	精製法	定性・定量法 ^{c)}	回収率	出典	発表年
家庭用品	水性塗料・従来法	塩酸-メタノール		活性アルミナ	TLC AAS	TBT(87.1-90.1%) TPT(74.7-82.1%)	小嶋 ²⁾	1979
	繊維製品・水性接着剤	塩酸-メタノール		活性アルミナ	TLC AAS	61.3-73.5%	中島 ²⁾	1981
	繊維製品・塗料・接着剤	塩酸-メタノール	塩素化	活性アルミナ	GC-ECD		中島 ⁴⁾	1983
	繊維製品・靴クリーム	塩酸-メタノール	塩素化	活性アルミナ	GC-ECD(MS)		中島 ⁴⁾	1984
	水性塗料・繊維製品	塩酸-メタノール	塩素化・塩素化	シリカゲル	GC-ECD	81-95%	八木 ⁴⁾	1990
	PVC食品容器・容器包装・繊維製品	四塩化炭素-メタノール(PVC)塩酸-メタノール(繊維)	塩酸-メタノール	ホストカラム蛍光誘導体化	HPLC-FD	98-100%(乾固させる)50-70%	中島 ²⁾	1990
	繊維製品・水性接着剤	塩酸-メタノール	塩酸-メタノール	プロピル化	GC-FPD	77.1-97.6%	野崎 ⁵⁾	1993
	おしめかばー	MMT,DMT,TMT,MBT,DBT,TBT,IMOT,DO,TOT,TOT	塩酸-メタノール	プロピル化	GC-FPD		山田 ¹⁷⁾	1993
	繊維製品	TBT,TPT	塩酸-メタノール	プロピル化・エチル化	GC-MS	88.6-108.9%(MPT,DPT)=64.6,27.9%	長谷川 ¹⁸⁾	1994
	靴クリーム・接着剤	TBT,TPT	塩酸-メタノール	NaBEt ₄	GC-ECD	80.4-104.2%	山野 ¹⁹⁾	1995
環境	水性・油性接着剤	MBT,DBT,TBT,DPT,TPT		GC-MS	TBT:49.7-89.0%	全体:α,β=121%	苗床 ¹⁹⁾	2003
	繊維製品	MBT,DBT,TBT,MPT,DPT,TPT,DOT		GC-MS	97.2-135.6%		本嶋 ²⁰⁾	2007
	PVC食品容器・容器包装・繊維製品	DBT,DOT	四塩化炭素-メタノール(PVC)塩酸-メタノール(繊維)	ホストカラム蛍光誘導体化	HPLC-FD	99-100%(乾固させる)50-70%	中島 ²²⁾	1990
	PVC食品容器	DBT	塩酸	水素化	PC-TLC-GC-FPD		大野 ⁷⁾	1996
	玩具・食品容器・容器包装	MMT,DMT,TMT,MBT,DBT,TBT,IMOT,DO,TOT	塩酸-(アセトン/ヘキサン=3/7) 37°C 一晚	プロピル化	GC-AED	46.0-109.6%(DMT,TMT)舎)	河村 ⁸⁾	2000
	PVC製品・シリコン製品	MMT,DMT,TMT,MBT,DBT,TBT,IMOT,DO,TOT	塩酸-(アセトン/ヘキサン=3/7) 37°C 一晚	NaBEt ₄	GC-MS	49.1-118.1%(MMT)舎)	大野 ⁸⁾	2002
	食品容器	MMT,DMT,TMT,MBT,DBT,TBT	塩酸-(アセトン/ヘキサン=3/7) 37°C 一晚	NaBEt ₄	GC-MS	31.9-93.0%(MMT,MBT)舎)	大野 ¹⁰⁾	2003
	PVC玩具	MMT,DMT,TMT,MBT,DBT,TBT,IMOT,DO,TOT	塩酸-(アセトン/ヘキサン=3/7) 37°C 一晚	NaBEt ₄	GC-MS	74.7-116.5%	大野 ¹¹⁾	2003
	海水・底質・魚	TBT,TPT	塩酸	プロピル化	GC-MS/MS		中牟田 ¹²⁾	1999
	水・底質	MBT,DBT,TBT,MPT,DPT,TPT		NaBEt ₄	GC-MS	水:104% 底質:98.1%	岩村 ¹³⁾	1999
魚	MBT,DBT,TBT,MPT,DPT,TPT		NaBEt ₄	GC-MS	103-142%	岩村 ¹⁴⁾	2000	

^{a)} Mono-, Di-, Tri-, methyltin (MMT,DMT,TMT),butyltin(MBT,DBT,TBT), phenyltin(MPT,DPT,TPT), Triethylhexyltin(TCT)

^{b)} NaBEt₄(ナトリウムエチルボウ酸ナトリウム), プロピル化およびエチル化(グリニャード試薬)

^{c)} TLC:薄層クロマトグラフィー, AAS:原子吸光法, PC:ペーパークロマトグラフィー, GC:ガスクロマトグラフィー, ECD:電子捕獲型検出器, FPD:蛍光光度検出器, AED:原子発光検出器, MS:質量分析計, HPLC:液体クロマトグラフィー, FD:蛍光光度計

表2 試買試料の生産国および組成など

用途	試料番号	生産国	組成	色	備考
塗料・インク	P1	中国	不明	黒	ミニ万年筆用・交換カートリッジ
	P2	不明	アクリル樹脂・顔料・防カビ剤・マイカ・水	コーヒーブラウン	水性・ガーデニング木部用
	P3	不明	アクリル樹脂・顔料・防カビ剤・水	ミルキーホワイト	屋外用ペイント
	P4	不明	アクリル樹脂・顔料・木材防虫剤・防カビ剤・防カビ剤・水	マズタードイエロー	木・鉄・コンクリート用
	P5	不明	アクリル樹脂・顔料・水・有機溶剤	白	水性スプレー
	P6	不明	アクリル樹脂・顔料・防カビ剤・水	白	工作用カラー
接着剤	B1	中国	酢酸ビニル樹脂(60%)・フタル酸ジブチル(5%)・水(35%)	—	木工用
	B2	日本	エチレン-酢酸ビニル樹脂(55%)・水(45%)	—	木・皮・紙・布など、速乾タイプ
	B3	日本	酢酸ビニル樹脂(41%)・水(59%)	—	ボンド、木工用
	B4	日本	酢酸ビニル樹脂(55%)・水(45%)	—	壁紙補修用
	B5	日本	ウレタン50%・水	—	布用接着剤
	B6	日本	天然ゴム(52%)・アンモニア・水	—	布用接着剤
	B7	日本	クロロプレンゴム(68%)・水(32%)	—	ボンド、皮革、布、木、発泡スチロール用

表3 測定対象とした有機スズ化合物およびサロゲート物質、内部標準物質のGC-MS条件および購入先

化合物	保持時間(分)			定量イオン(m/z)		定性イオン(m/z)	購入先
	MBT	DBT	TBT	235	261		
三塩化ブチルスズ	MBT	7.30		235		233	シグマアルドリッチ
二塩化ジブチルスズ	DBT	8.95		261		263	シグマアルドリッチ
塩化トリブチルスズ	TBT	10.57		263		261	和光純薬
三塩化モノフェニルスズ	MPT	10.05		255		253	林純薬
二塩化ジフェニルスズ	DPT	14.75		303		301	林純薬
塩化トリフェニルスズ	TPT	20.33		351		349	和光純薬
テトラブチルスズ-d ₃₆	TeBT-d ₃₆	11.80		318		316	和光純薬
三塩化モノブチルスズ-d ₉	MBT-d ₉	7.24		244		242	林純薬
二塩化ジブチルスズ-d ₁₈	DBT-d ₁₈	8.83		281		279	林純薬
塩化トリブチルスズ-d ₂₇	TBT-d ₂₇	10.37		318		316	和光純薬
三塩化モノフェニルスズ-d ₅	MPT-d ₅	10.03		260		258	林純薬
二塩化ジフェニルスズ-d ₁₀	DPT-d ₁₀	14.69		313		311	林純薬
塩化トリフェニルスズ-d ₁₅	TPT-d ₁₅	20.21		366		364	和光純薬

表 4 各抽出法による有機スズ化合物の回収率とその変動係数(CV%)^{a)}

抽出法	定量法	MBT		DBT		TBT		MPT		DPT		TPT	
		Recovery (%) ^{c)}	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV
塩酸-メタノール	TeBT-d ₉₆ ^{d)}	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
		n.d. ^{e)}	- ^{b)}	11±1.1	9.9	78±0.54	0.69	n.d.	-	0.98±0.058	6.0	87±0.26	0.30
		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
		n.d.	-	187±6.3	3.4	120±2.7	2.3	n.d.	-	n.d.	-	98±2.7	2.7
塩酸-アセトン		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
		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
		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
		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
		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
天然ゴム系		103±4.9	4.7	116±2.3	2.0	116±1.5	1.3	102±2.2	2.2	144±1.5	10	106±1.5	1.4
		119±5.8	4.9	117±1.8	1.5	114±2.8	2.4	100±1.0	10	137±1.6	1.2	105±1.6	1.6
		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
		43±2.8	6.6	62±2.6	4.2	82±1.6	2.0	57±1.6	28	16±0.44	2.7	84±1.1	1.4
	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)} 各有機スズ化合物およびそのサロゲート物質の添加量(5 μg/g および 0.5 μg/g)

^{b)} 純水中に分散させた後、塩酸で酸性にし、ヘキサン抽出を行った

^{c)} 平均 ± 標準偏差

^{d)} TeBT-d₉₆を内部標準物質として用いて定量 (n=3)

^{e)} サロゲート物質による補正値 (n=3)

^{f)} n.d.: 不検出

^{g)} -: 未計算

表5 各抽出法による各サロゲート物質の回収率とその変動係数(CV%)^{a)}

抽出法	試料番号	MBT		DBT		TBT		MPT		DPT		TPT	
		Recovery (%) ^{c)}	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV
塩酸-メタノール	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	nd. ^{d)}	- ^{e)}	4.5±2.3	51	61±5.0	8.2	0.060±0.018	29	0.034±0.046	135	102±11	11
塩酸-アセトン	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
天然ゴム系 ^{b)}	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
	B6	49±5.8	12	52±2.1	4.1	100±8.2	8.2	205±7.0	34	30±3.9	13	75±9.0	12

^{a)} 各サロゲート物質の添加量(0.5 μg/g)。回収率は検量線の面積との比で算出 (n=3)

^{b)} 純水中に分散させた後、塩酸で酸性にし、ヘキササン抽出を行った

^{c)} 平均 ± 標準偏差

^{d)} nd.: 不検出

^{e)} -: 未計算

表 6 各抽出法による低濃度添加時の回収率とその変動係数(CV%)^{a)}

定量法	抽出法	試料 番号	DBT		TBT		DPT		TPT	
			Recovery (%) ^{b)}	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV	Recovery (%)	CV
TeBT-d ₃₆ ^{c)}	塩酸-アセトン	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. ^{e)}	- ^{f)}	101±0.91	0.90
サロゲート補正 ^{d)}	塩酸-アセトン	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) 各有機スズ化合物およびサロゲート物質の添加量 (0.25 μg/g および 0.5 μg/g)

b) 平均 ± 標準偏差

c) TeBT-d₃₆ を内部標準として用いて定量 (n=3)

d) サロゲート物質による補正 (n=3)

e) n.d.: 不検出

f) -: 未測定

表 7 各抽出法の検出限界値 (MDL: Method detection limits) および定量限界値 (MDL: Method quantification limits)^{a)}

定量法	抽出法	DBT			TBT			DPT			TPT		
		MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL	MDL	MQL
TeBT-d ₃₆ ^{b)}	塩酸-アセトン	0.0048	0.034	0.0043	0.026	0.0021	0.073	0.00040	0.032				
	天然ゴム系	0.0070	0.018	0.00030	0.0038	- ^{d)}	-	0.00056	0.023				
サロゲート補正 ^{c)}	塩酸-アセトン	0.0057	0.027	0.0042	0.019	0.0017	0.010	0.0047	0.014				
	天然ゴム系	0.0049	0.024	0.0055	0.025	-	-	0.0029	0.0090				

^{a)} 単位: $\mu\text{g/g}$ (塩化物換算), MDL: (3.3 × 標準偏差) / (検量線の傾き × 相対感度), MQL: 10 × 標準偏差

^{b)} TeBT-d₃₆ を内部標準物質として使用 (n=3)

^{c)} サロゲート物質による補正 (n=3)

^{d)} -: 未測定

表 8 実試料の分析結果 (塩化物換算: $\mu\text{g/g}$)^{a)}

用途	試料番号	DBT	TBT	DPT	TPT	
塗料	P1	n.d. ^{b)}	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. ^{c)}	n.d.	n.d.	n.d.	
	P6	0.19	n.d.	n.d.	t.r.	n.d.
接着剤	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.	n.d.	- ^{d)}	n.d.
	B7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

a) サロゲート物質による補正

b) n.d.: 不検出

c) t.r.: 検出限界以上定量限界未満

d) -: 未測定

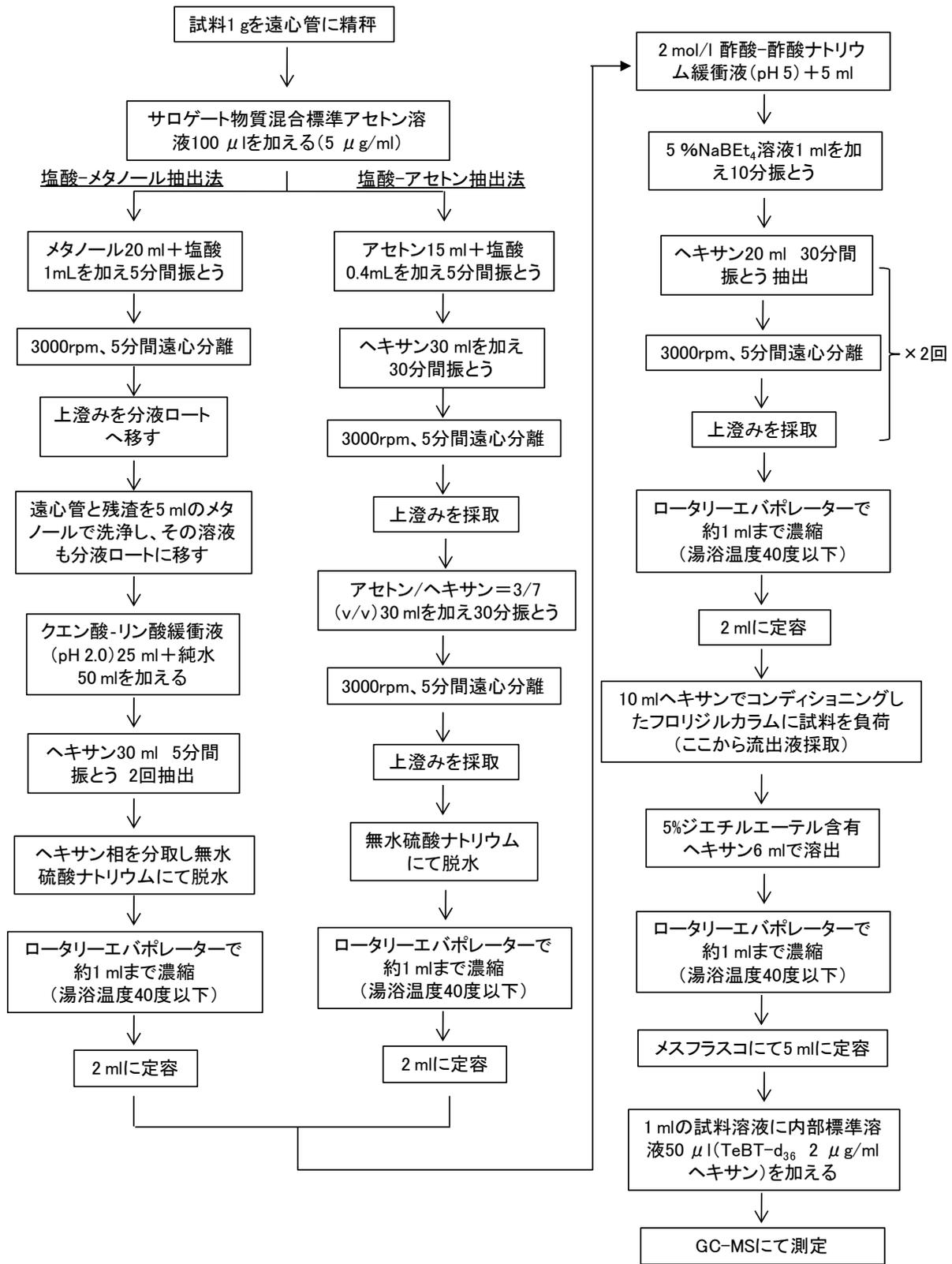


図 1 水性塗料および接着剤中の有機スズ化合物分析方法 (天然ゴム系を除く)

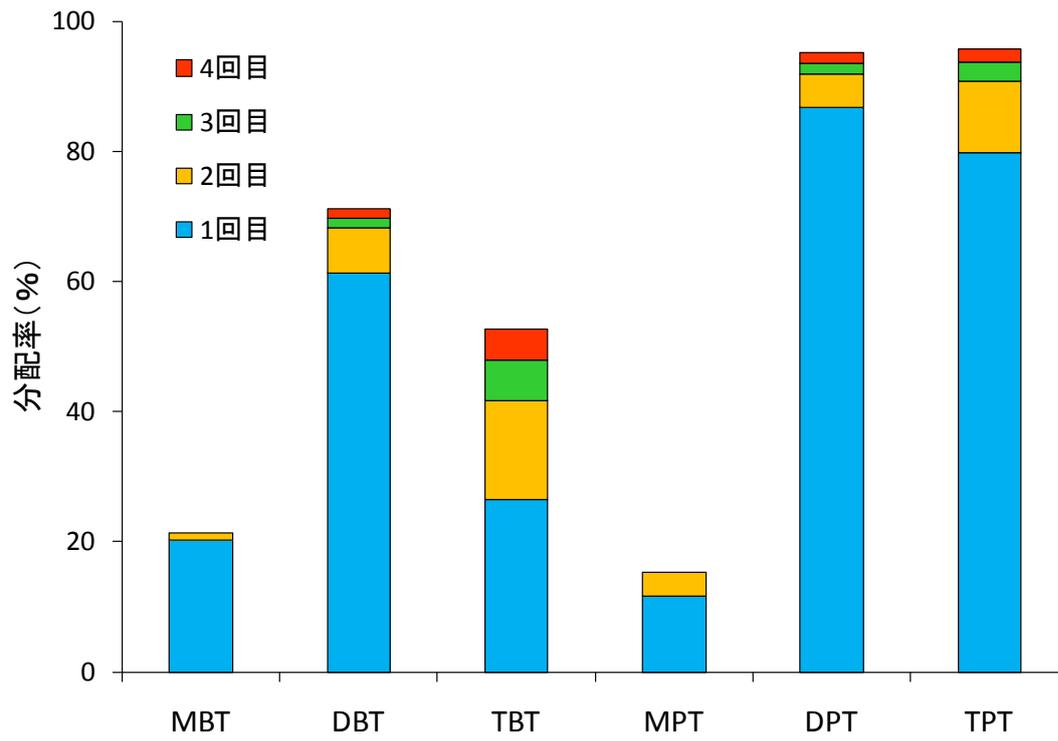


図2 ヘキサンからアセトニトリルへの分配率(n=3)

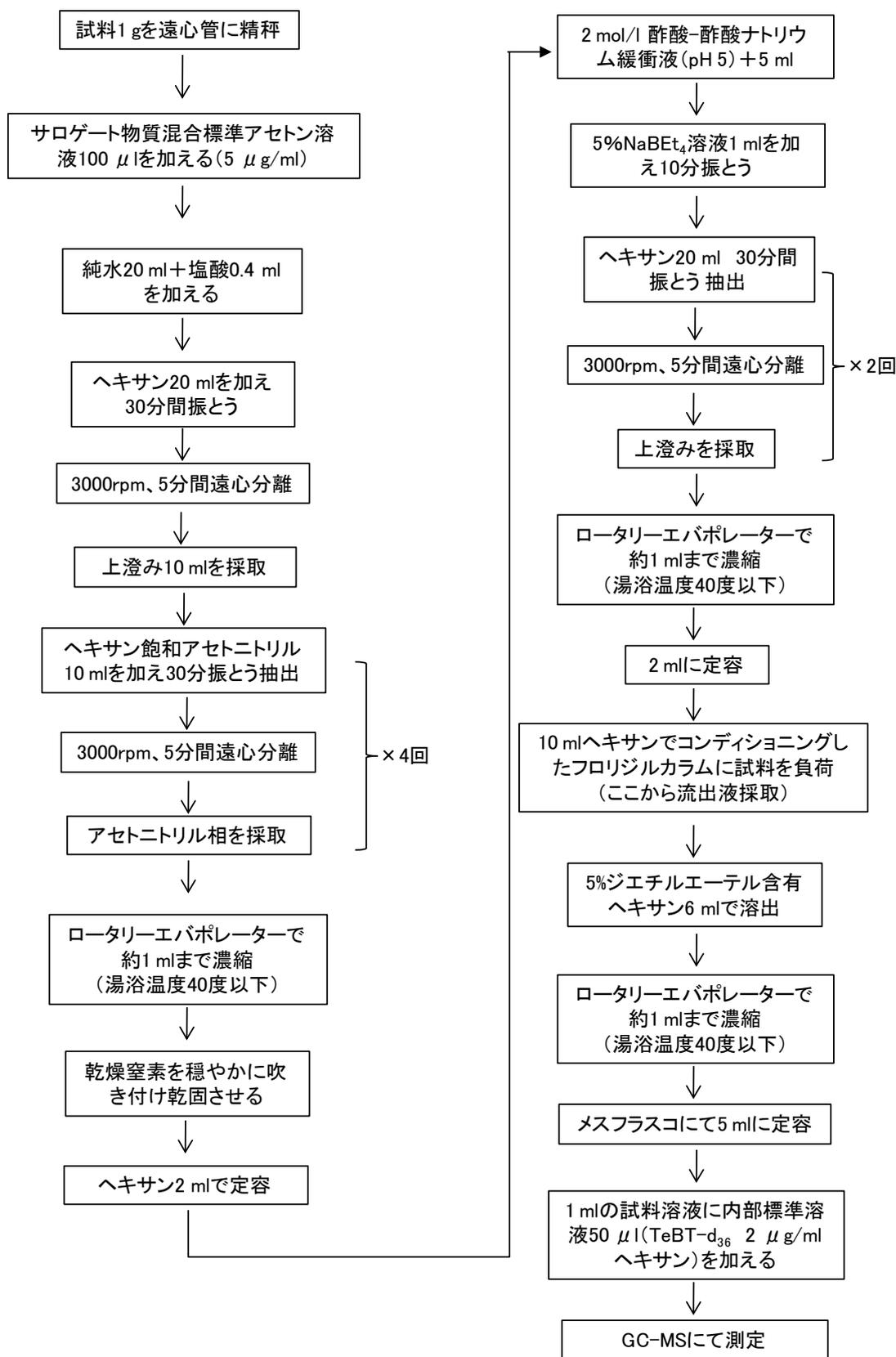


図3 天然ゴム系水性接着剤中の有機スズ化合物分析法

III.謝辞

公定分析法の実施にあたり、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。また、御助言等を頂きました国立医薬品食品衛生研究所の齧島由二博士並びに鹿庭正昭博士、北九州市立大学の岩村幸美博士、大阪府立環境科学研究所の大嶋智子副主幹、過去に TBT を検出した接着剤（I 章 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。