

平成 21 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
改定試験法のラウンドロビンテスト

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部	河上 強志
	伊佐間和郎
	西村 哲治
国立医薬品食品衛生研究所医療機器部	松岡 厚子
大阪府立公衆衛生研究所	中島 晴信
	吉田 仁
大阪市立環境科学研究所	大嶋 智子
名古屋市衛生研究所	大野 浩之
神奈川県衛生研究所	上村 仁
東京都健康安全研究センター	塩田 寛子
	菊地 洋子

平成 21 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改定試験法のラウンドロビンテスト

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部 河上 強志

伊佐間和郎

西村 哲治

同所医療機器部 松岡 厚子

大阪府立公衆衛生研究所 中島 晴信

吉田 仁

大阪市立環境科学研究所 大嶋 智子

名古屋市衛生研究所 大野 浩之

神奈川県衛生研究所 上村 仁

東京都健康安全研究センター 塩田 寛子

菊地 洋子

要旨

「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）およびトリブチル錫化合物（TBT）試験法の改定に向けて、これまでに開発してきた分析法を基に改良を加えた試験法を考案し、6機関で繊維製品、水性接着剤および油性塗料について既知濃度（0.1、1.0、10 µg/g）の同一試料を用いたラウンドロビンテストを行った。その結果、TPT について繊維試料および油性塗料試料では、試料保管時に脱フェニル分解したと考えられ、試料作製時に比べてその濃度が大幅に低下していた。一方、水性接着剤試料中の TPT 分析値については配布時の濃度と比べて概ね 80～110%の範囲内であった。また、各機関の TPT 分析値の変動係数（CV）はそのほとんどが 10%以下となり、分析法の精度は問題ないと考えられた。TBT の分析値については、配布試料と比べていくつかの 0.1 µg/g 試料で 120%を超えたり 70%未満となったりしたが、それ以外の試料では 70～120%の範囲内となり、CV 値についてもそのほとんどが 10%以下と精度も問題ないと考えられた。今回、試験に用いた試料中の TPT および TBT の濃度範囲

は、現行法の基準値を下回っており、本試験法は現行法よりも低濃度まで測定できた。一方で、改正試験法は、夾雑物質や測定機器の状態等が分析値に影響すると考えられたことから、サロゲート物質を使用すると共に、定量試験としてではなく、対照試料に基準値濃度を添加し調査対象試料との比較によって基準値超過を判定する、比較試験とする事が望ましいと考えられた。また、TPT については繊維試料および油性塗料試料中での分解が考えられたことから、実際の検査では試料入手後に速やかに分析することが望ましいと思われる。

1. 目的

トリフェニル錫化合物 (TPT) およ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、接着剤及び塗料などに用いられてきた。一方で、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 (有害物質含有家庭用品規制法)」によって、対象家庭用品の基準値が設定された¹⁾。

この法律で規定されている TPT および 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および硝酸分解し、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。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 の存在を確認することが求められている¹⁻³⁾。しかしながら、この方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こと、2 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ことや、夾雑物質によりスポット位置が移動したり拡散したりすること等、多くの分析上の問題点が指摘され続けてきた^{4,7)}。

一方、家庭用品以外でも、例えば、ポリ塩化ビニル (PVC) およびシリコン樹脂等には安定剤として有機錫化合物が使用されてきた。PVC 製の食品用器具および容器包装については、現在、食品衛生法によってジブチル錫化合物 (DBT) 含有量が規制されているため、ジオクチル錫化合物 (DOT) が主流となっており、DBT や DOT について様々な分析法が検

討されている⁸⁻¹²⁾。また、船舶や漁網の塗料や防汚剤として TPT および TBT が利用されてきたが、低濃度の有機錫化合物による巻貝等への悪影響が明らかとなったことから、水、底質および生物試料中の有機錫化合物の分析法が検討されてきた¹³⁻¹⁵⁾。これらの分析法は主に、有機錫化合物の分離にガスクロマトグラフ (GC) を用い、検出器には電子捕獲型検出器 (ECD)^{4,6,16-18)}、原子発光検出器 (AED)⁹⁾、炎光光度検出器 (FPD)^{5,8,19)} および質量分析計 (MS)^{7,11-13, 14,15,20-23)} を用いている。また、TPT および TBT などの有機錫化合物の GC 分析には誘導体化が必要となるが、その誘導体化法については Grignard 試薬を用いるプロピル化^{5,9,13,19,20)}、テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt₄) によるエチル化^{7,9-12,15,16,21-23)} および水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) による水素化^{5,7,8,18)}等が検討されてきた。さらに、試料溶液の精製には活性アルミナ^{1,2,4,5,24)}、シリカゲル^{7,18,19)}、フロリジル^{6,7,15,16,23)} および陽イオン交換樹脂^{13,17)}などが検討されている。これらの既存研究については詳細を表 1 (平成 20 年度家庭用品健康被害防止調査報告書²⁵⁾より引用・一部改変) にまとめた。

このように、家庭用品以外の TPT および TBT をはじめとした有機錫化合物の試験法は有害物質含有家庭用品規制法における分析法に比べて、様々な点で改良されているのに対して、有害物質含有家庭用品規制法ではこれまでに問題点が指摘されてはいるものの、現在でも前述のようにフレームレス AAS および 2 次元 TLC を用いる公定法が未だに採用されている。有害物質含有家庭用品規制法で対象とされている家庭用品は、おしめ、おしめカバー、下着などの繊維製品、家庭用接着剤および塗料、家庭用ワックス、くつ墨およびくつクリームであり、繊維製品、水性および油性製品の 3 つに大きく分類して分析法が規定されている¹⁾。そこで、我々は家庭用品中の TPT および TBT について、誘導体化試薬に NaBEt₄ を、分離および定量に GC/MS を用いて、繊維製品、水性接着剤および塗料、油性接着剤および塗料の分析方法を開発し報告してきた^{7,22,23)}。今回、有害物質含有家庭用品規制法における TPT および TBT の試験法改定にむけて、それらの今までに開発した分析法を基に改良を加えた新たな試験法を考案し、複数の機関で繊維製品、水性接着剤および油性塗料について既知濃度の同一試料を用いたラウンドロビンテストを実施したので報告する。

2.方法

2.1 実施機関

国立医薬品食品衛生研究所、大阪府立公衆衛生研所、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6機関（機関 No.A～F）で行った。

2.2 試薬等

塩化トリブチル錫、塩化トリブチル錫-d₂₇（サロゲート物質）、塩化トリフェニル錫およびテトラブチル錫-d₃₆（TeBT-d₃₆：内部標準物質）については和光純薬工業製、塩化トリフェニル錫-d₁₅（サロゲート物質）については関東化学工業製の同一ロットを各機関に配布した。また、配布試料の作製には東京化成工業製の塩化トリフェニル錫および塩化トリブチル錫を用いた。有機錫化合物以外の試薬類については下記の規格に沿ったものを各機関で使用し、製造元は特に指定しなかった。

- ・ヘキサン、アセトン、エタノール、ジエチルエーテル（JIS規格：残留農薬試験用）
- ・塩酸、酢酸、酢酸ナトリウム（JIS規格：特級試薬）
- ・無水硫酸ナトリウム（JIS規格：特級試薬）
- ・テトラエチルホウ酸ナトリウム（NaBEt₄：一般試薬）

その他、2 mol/L 酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液は、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 で混合後、pH=5 に調整した。また、5%NaBEt₄ 溶液は NaBEt₄ 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、ともにカートリッジタイプのシリカゲルカラム（Waters Sep-Pak[®] Plus Silica 690 mg/1.6 mL）およびフロリジルカラム（Waters Sep-Pak[®] Plus Florisil[®] 910 mg/1.4 mL）を用いた。

2.3 試料

添加用の TPT および TBT 標準溶液は繊維および水性接着剤試料ではアセトンで、油性塗料試料ではヘキサンでそれぞれ 1000 µg/mL となるように調製し、それぞれの試料に設定濃度が塩化物として 0.1、1.0 および 10 µg/g となるように添加した。

繊維試料は綿布を約 1 g の大きさに裁断した後、設定濃度になるように上記のアセトン標準溶液を添加した。その後、アセトンを揮発させてから試料を 1 枚ずつアルミホイルで包んだ後に配布した。水性接着剤試料は木工用接着剤（酢酸ビニル樹脂：40%、水：60%）に攪拌時の均一性を向上させるために水を 10%（w/w）加えた物を用いた。この水性接着剤試料に、設定濃度となるようにアセトン標準溶液を添加し、攪拌機（HEIDON-BL3000）を用いて均一になるまで十分に攪拌した。この試料を 50 mL 容ネジロガラスバイアルに入れ配布した。油性塗料試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）で適度に薄めた物に、設定濃度となるように有機錫化合物のヘキサン標準液を添加し、水性接着剤と同様に均一になるまで十分に攪拌した。この試料を 50 mL 容ネジロガラスバイアルに入れ配布した。これらの配布試料は国立医薬品食品衛生研究所で TPT および TBT を測定した後に、各機関に配布され、配布後 3~5 カ月以内に試験が実施された。配布試料はそれまで、暗所・室温で保管し、特に水性接着剤および油性塗料に関しては試料が乾燥しないように注意した。

2.4 標準溶液の調製

TPT および TBT は、それぞれ 10 mg を正確に秤り取り、ヘキサンで正確に 10 mL に定容して標準原液(1000 µg/mL) を調製した。それぞれを 0.5 mL ずつ正確に 10 mL 容メスフラスコに移して混合し、ヘキサンで定容した（50 µg/mL）。その溶液をヘキサンで希釈し、TBT および TPT が各 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下記の通り調製した。なお、TPT および TBT の濃度はすべて塩化物換算で表記した。

- 10 および 5 µg/mL : 50 µg/mL 溶液から 1 および 0.5 mL 採り 5 mL に定容
- 2 µg/mL : 10 µg/mL 溶液から 1 mL 採り 5 mL に定容
- 0.5 µg/mL : 5 µg/mL 溶液から 0.5 mL 採り 5 mL に定容
- 0.2 µg/mL : 2 µg/mL 溶液から 0.5 mL 採り 5 mL に定容
- 0.1 および 0.05 µg/mL : 0.5 µg/mL 溶液から 1 および 0.5 mL 採り 5 mL に定容

各サロゲート物質は、それぞれ 1 mg を正確に秤り取りヘキサンで 10 mL に定容して標準

原液 (100 µg/mL)を調製した。ただし、1 mg を正確に秤量することが困難な場合には 10 mg を秤り取り、適宜希釈して用いても良いとした。各標準原液を、0.5 mL ずつ正確に 5 mL 容量メスフラスコに移して混合し、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、サロゲート物質混合標準溶液とした(10 µg/mL)。

TeBT - d₃₆ は 10 mg を正確に秤り取り、ヘキサンで正確に 10 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正確に希釈して 10 µg/mL となるように調製した。

2.5 分析操作

2.5.1 繊維試料

繊維試料の分析操作を図 1 に示した。繊維試料は約 1 g の試料に所定濃度の有機錫標準液を既に添加してあるので、この試料を細切して全て遠心管に入れた(試料重量については、最後の定量値計算の際には 1 g とした)。その後、サロゲート物質が 10 µg/mL の濃度で含まれるように調製されたアセトン溶液 100 µL、塩酸 0.4 mL およびアセトン 15 mL を加えて 5 分間振とうした。さらに、ヘキサン 30 mL を加えて 30 分間振とうした後に遠心分離し、繊維部分を採らないように上澄みを採取した。次に、アセトン/ヘキサン (3/7=v/v) 混液 30 mL を加えて 30 分間振とうした後、ガラスフィルター付き漏斗(例: 3G) で吸引ろ過して溶液を集めた。残渣をアセトン/ヘキサン混液で洗い込み、始めの上澄みと合わせて無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。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、誘導体化を行った。

2.5.2 水性接着剤試料

水性接着剤試料の分析操作を図 2 に示した。配布試料をガラス棒などでしっかりと攪拌してから遠心管に 1 g 秤り取り入れた。そこに、サロゲート物質が 10 µg/mL の濃度で含まれるように調製されたアセトン溶液 100 µL、アセトン 15 mL および塩酸 0.4 mL を加えて 5 分間振とうした。その後、ヘキサン 30 mL を加えてさらに 30 分間振とうした後に遠心分離して上清を採取した。もう一度、アセトン/ヘキサン (3/7=v/v) 混液 30 mL を加えて 30 分間振とうした後、遠心分離し上清を採取し始めの上清と合わせて無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。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、誘導体化を行った。

2.5.3 油性塗料試料

油性塗料試料の分析操作を図 3 に示した。配布試料をガラス棒等でしっかりと攪拌してから、予めヘキサン 20 mL の入っている遠心管に 1 g を秤り取った。そこに精製水 20 mL および塩酸 0.4 mL を加えた。さらに、サロゲート物質が 10 µg/mL の濃度で含まれるように調製されたヘキサン溶液 100 µL を加えた後に 30 分間振とう抽出した。その後、遠心分離してヘキサン相 10 mL を採取し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。そして、ロータリーエバポレーターで濃縮し、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ラムに試料溶液を負荷した。この試料を負荷したシリカゲルカラムをヘキサン 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。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、誘導体化を行った。

2.5.4 誘導体化および GC/MS 試験用溶液の調製

試料溶液が入っている遠心管に、2 mol/L 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 分間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 分間振とうした後、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 加え、全体をヘキサンで 5 mL に定容し、その溶液の一部を GC/MS にて測定した。

2.6 検量線

各濃度の検量線用標準溶液を 1 mL ずつ 50 mL 容遠心管にそれぞれ移し、そこにサロゲート物質が 10 µg/mL の濃度で含まれるように調製した溶液（繊維および水性接着剤試料ではアセトン溶液、油性塗料試料ではヘキサン溶液）100 µL を加えた。そして 2 mol/L 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 分間振とうして誘導体化した。その後、ヘキサン 20 mL で 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 となるようにヘキサンで希釈調製された TeBT-d₃₆ 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。このとき、注入時濃度として検量線範囲は 0.01~2 µg/mL となり、各サロゲート物質および TeBT-d₃₆ 濃度は 0.2 µg/mL である。なお、誘導体化以降の操作はフロリジルカラムによる精製を除き試料と同様である。

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て行った。また、サロゲート物質の回収率を確認するため TeBT-d₃₆ 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²³⁾。

2.7 GC/MS 条件

各機関で、下記の条件を統一して分析を行った。ただし、各機関では使用した装置がそれぞれ異なっており、装置によっては GC のカラム温度条件等で同一条件の設定が出来ない場合があったため、そのような場合は適宜装置に適した条件に変更した。

GC 条件

- ・カラム: 5%フェニルメチルシリコンがコーティングされた熔融シリカキャピラリーカラム (30m×0.25mm 膜厚 0.25µm) (Agilent Technologies 社製 J&W DB-5MS 相当)
- ・カラムオープン温度条件: 60°C (2分) →20°C/分→130°C→10°C/分→210°C→5°C/分→260°C→10°C/分→300°C (10分保持)
- ・注入口温度: 270°C (ホットニードル法では 250°C)
- ・注入法: スプリットレス
- ・注入量: 1 µL
- ・キャリアーガス流量: 1 mL/分 (ヘリウムガス: 定流量モード)

MS 条件

- ・イオン化法: EI

- ・イオン化電圧：70 eV
- ・インターフェース温度：280°C
- ・イオンソース温度：250°C

測定イオン (m/z)

- ・ TBT : 定量 263 定性 261
- ・ TBT - d₂₇ : 定量 318 定性 316
- ・ TPT : 定量 351 定性 349
- ・ TPT - d₁₅ : 定量 366 定性 364
- ・ TeBT - d₃₆ : 定量 318 定性 316

3. 結果および考察

3.1 試験法の改良

本報告で用いた分析方法は、これまでに報告されている繊維製品、水性接着剤および塗料、油性接着剤および塗料中の有機錫化合物の分析法^{7,22,23)}を基にしている。これらの報告では、溶媒量や振とう時間等が異なっていたことから誘導体化以降の操作を統一した。また、油性接着剤および塗料に関しては、既報⁷⁾では過去の使用実態に合わせて20~200 µg/gで添加回収試験を行っているが、今回は、現行法で求められているフレームレス AAS の検出限界値（錫として0.2 µg/g、TPT および TBT として0.65 および0.55 µg/g)²⁶⁾以下の濃度に関して検討するために、最少濃度を0.1 µg/gとした。そこで、予備試験として既報⁷⁾の油性試料のシリカゲルカラムを用いた精製法（20%エタノール含有ヘキサン 20 mL で溶出）について0.1 µg/g 試料を分析することを想定して、標準溶液でシリカゲルカラムからの回収率を調べたところ、TPT および TBT 共に、ほとんど回収できなかった。そこで、溶出溶媒のエタノール組成および溶出液量を変化させて検討したところ、80%エタノール含有ヘキサン 80 mL で TPT および TBT 共に90%以上の回収率を得ることができた。その際、TPT は0-40 mL、TBT は20-80 mL の画分にそれぞれ溶出した。このシリカゲルカラムによる精製は誘導体化前に実施しており、TPT および TBT は極性が比較的強い塩化物として存在しているため、低濃度の TPT および TBT はシリカゲルカラムから溶出しにくかったと考えら

れた。この結果を踏まえて油性塗料試料の分析では溶出溶媒に 80%エタノール含有ヘキサン 80 mL を用いた。

3.2 試験結果

今回用いた試料は、試料作製後すぐに国立医薬品食品衛生研究所（機関 A）において測定した（表 2）。その結果、繊維および油性塗料試料の 10 $\mu\text{g/g}$ の分析値は 8.4 および 7.6 $\mu\text{g/g}$ とやや低い値を示したものの、試料作製方法等を勘案すると概ね設定濃度と一致していると考えられた。また、その変動係数（CV）も水性接着剤の 10 $\mu\text{g/g}$ 試料の 13%を除けば全ての試料で 10%以下となり、試料の均一性には問題は無かった。なお、各試料は繰り返し 3 回測定した。

各機関の分析値の一覧を表 2 に示した。また、サロゲート物質の回収率を表 3 に示した。検量線については、注入時濃度 0.01~2 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性を示した機関と、2 次曲線化した機関とがあった。これは、測定に用いた GC/MS 装置の違いおよびその状態が影響していると考えられた。今回は、各機関でそれぞれ適切な検量線を用いて定量した。

繊維試料の分析に関して、TBT では配布前の濃度に対して機関 B および F の 0.1 $\mu\text{g/g}$ 試料でそれぞれ 123%および 66%となったが、それ以外は 70~120%以内であり、CV 値も低濃度で若干 10%を超える値があったものの、全体的には 10%以下となり良好な精度が得られた。一方で、TPT については各試料のほとんどで 70%未満となり、配布前に比べて濃度が低下する傾向が認められた。ただし、繊維試料中の TPT の CV 値は 0.1 $\mu\text{g/g}$ 試料では機関 B および E、1.0 $\mu\text{g/g}$ 試料では機関 F で 10%を超えたものの、全体的には 10%以下となり、良好な精度が得られた。

水性接着剤試料の分析に関して、TBT では配布前の濃度に対して機関 B および C の 0.1 $\mu\text{g/g}$ 試料で 120%を若干超えたが、それ以外は 70~120%以内であった。また、その CV 値も 2 検体のみ 10%をやや超える値があったものの、ほとんどは 5%以下となり、非常に良好な精度が得られた。また、TPT についても機関 C および D の 0.1 $\mu\text{g/g}$ 試料で、配布前と比べて 146%および 202%となったが、それ以外では 80~110%以内であった。そして、TPT の CV 値は全ての機関で 5%以下となり非常に良好な精度が得られた。

油性塗料試料の分析に関して、TBT では配布前の濃度に対して機関 B および F の 0.1 $\mu\text{g/g}$

試料で 120%を若干超えたが、それ以外は 80~120%以内であった。また、その CV 値も機関 F の 0.1 µg/g で 15%となったもののそれ以外は 5%以下となり、非常に良好な精度が得られた。一方で、TPT については繊維試料と同様に、ほとんどの機関で配布前に比べて濃度が大幅に低下していた。ただし、その CV 値は全ての機関で 10%以下となり、分析精度は良好であった。

全体を通して、繊維および油性塗料中の TPT について配布前よりも分析時の濃度が低下する傾向が認められたが、水性接着剤中の TPT および全試料の TBT については概ね配布前の濃度と同じ値を得ることができた。また、濃度が低下した TPT の分析値も含め、繰り返し 3 回分析時の変動係数はそのほとんどが 10%以下と小さく、本試験法は十分な精度が確保できると考えられた。

一方、前述のように繊維および油性塗料試料の TPT 濃度について、試料配布前の濃度に比べて大幅に低下する傾向が認められた。特に、その傾向は油性塗料で顕著に認められ、配布前と最も差が大きい場合では 10 分の 1 以下まで低下した。各機関でブランク試料に対する添加回収率試験を行ってはいないが、サロゲート物質の回収率を検量線作成時のサロゲート物質と TeBT-d₃₆ との面積比に対する試料中のそれらの面積比から求めたところ（表 3）、機関 A および C で非常に高いかまたは低い値がいくつかあったものの、その他は良好な回収率を示した。そのため、分析操作中に TPT が大幅に損失した可能性は低いと考えられた。また、本試験法ではサロゲート物質による補正を行っているため、各機関間での回収率の差異による影響は軽減されていると考えられる。TPT は脱フェニルして分解しやすいことが報告されている^{14, 23, 27)}。今回の配布試料の保管は実際の家庭用品の保管と同様に室温・暗所にて行い、各機関での分析時期も配布前の分析時から 3~5 カ月経過していたことから（表 2）、繊維および油性塗料中の TPT 濃度の低下は、試料保存中に TPT が脱フェニル分解したためと考えられた。一部機関では GC/MS 分析時に TPT および TBT 以外の有機錫化合物についてモニターしたところ、繊維試料中にジフェニル錫化合物（DPT）の存在が確認された。一方、油性塗料試料では DPT の存在は確認されなかったが、油性塗料の分析では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、DPTの方が TPT および TBT よりも極性が強く、カラムに保持され溶出されていないと推測され、油性塗料試料についても TPT の脱フェニル分解とそれに伴う DPT 生成の可能性は否定できない。

分析操作に関して、油性塗料試料のシリカゲルカラムによる精製では 80 mL の溶出溶媒を用いるため、ミニカラムではなくオープンカラムの方が操作しやすいとの指摘があった。また、衛生試験法における器具・容器包装および玩具中の DBT 分析²⁸⁾では、DBT のガラス壁面への吸着を防ぐために、標準溶液をアセトンで調製する際に塩酸を数滴加えており、本試験法におけるアセトンでの標準品調製時にも同様の操作を行う方が良いとの指摘があった。その他、同一機関でメーカーの異なる 2 台の GC/MS を比較したところ、片方の機器では検量線の一番下の濃度（注入時：0.01 µg/mL）の測定が困難であった。そのため、分析機器の状態などによっては安定して測定できる濃度まで試料溶液を濃縮する必要があると考えられる。

3.3 公定法の改正

有害物質含有家庭用品規制法で TPT および TBT が規制されている家庭用品は、おしめ、おしめカバー、下着などの繊維製品、家庭用接着剤および塗料、家庭用ワックス、くつ墨およびくつクリームと多岐にわたる。そのため、繊維、水性および油性製品の 3 つに大きく分類して試験法が規定されている¹⁾。今回、試験法の改正のために検討した方法も、現行法と同様に抽出方法を 3 つに分けて行った。これらの家庭用品では、夾雑する物質が製品ごとに大きく異なり、それらの影響によって TPT および TBT の回収率に差が生じるため、サロゲート物質として TPT および TBT の重水素化体を用いた定量法が検討され、その有効性が報告されている^{7,22,23)}。本試験法でもそれらと同様に、サロゲート物質を分析操作の第一段階から添加することで夾雑物質の影響が補正され、各機関の分析値の CV 値が小さく抑えられて良好な精度（再現性）が得られ、サロゲート物質が非常に有効であることが示された。

現行法では 2 次元 TLC 分析時の検出限界値が試験法全体の検出限界値として採用されている²⁶⁾。これは錫として 1.0 µg/g であり、TPT および TBT としてそれぞれ 3.25 および 2.75 µg/g となる。また、フレイムレス AAS の検出限界値は錫として 0.2 µg/g とされ²⁶⁾、TPT および TBT としてはそれぞれ 0.65 および 0.55 µg/g である。今回の試験法はこれらの値を下回る試料でも定量可能であった。特に、過去に油性塗料中で TBT が高濃度（1240～1380 µg/g）で検出されている¹⁷⁾にも関わらず、現行法では油性塗料中の TPT および TBT の定量・定

性は困難である²⁶⁾とされてきたが、今回の試験法では定量分析が可能であった。また、有機錫化合物の誘導体化に関していくつかの方法が存在するが（表 1）、NaBEt₄を用いる方法は比較的簡易であり有効であると言える。以上から、NaBEt₄で対象化合物を誘導体化し、サロゲート物質を用いてGC/MSで測定する本法は改正試験法として有効であると考えられた。

ただし、今回の試験では一部で夾雑物質等の影響や分析操作中の損失によると推測されるサロゲート物質の回収率のばらつきが認められた。そのため、基準値超過を正確に判定するためには、定量試験ではなく比較試験が望ましいと考えられた。すなわち、予め対象化合物を含まないことが確認された対照試料に、基準値と同じ濃度の対象化合物を添加し、所定の操作で分析して各対象化合物とサロゲート物質とのピーク面積比を求めておき、試料中の各対象化合物とサロゲート物質とのピーク面積比を比較し基準値超過の有無を判定する方法である。また、繊維試料および油性塗料では試料保存中にTPTが分解する可能性があることから、試料入手後速やかに分析することが望ましいと思われる。

4. まとめ

有害物質含有家庭用品規制法におけるTPTおよびTBT試験法の改定に向けて、これまで開発してきた分析法を基に改良を加えた試験法を考案し、6機関で繊維製品、水性接着剤および油性塗料について既知濃度（0.1、1.0、10 µg/g）の同一試料を用いたラウンドロビンテストを行った。その結果、TPTについて繊維および油性塗料試料では、試料保管時に脱フェニル分解したと考えられ、試料作製時に比べて濃度が大幅に低下していた。しかしながら、分析値のCV値は概ね10%以下であり分析法の精度には問題ないと考えられた。TBTの測定値については、配布試料と比べていくつかの0.1 µg/g試料で120%を超えたり70%未満となったりしたが、それ以外の試料では70~120%の範囲内となり、CV値についてもそのほとんどが10%以下と精度も問題無いと考えられた。今回、試験に用いた試料中のTPTおよびTBTの濃度範囲は、現行法の基準値を下回っており、本試験法は現行法よりも低濃度まで測定できた。一方、改正試験法としては、夾雑物質や測定機器の状態等が分析値に影響すると考えられたことから、サロゲート標準物質を使用し対照試料を用いた比較試験とする事が望ましいと考えられた。また、TPTについては繊維および油性塗料試料中での

分解が考えられたことから、実際の検査では試料入手後に速やかに分析することが望ましいと思われる。

5. 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
- 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) 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向けて - ，薬学雑誌，**130**，945-954，
2010
- 8) 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
- 9) 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

- 10) 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體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
- 11) 大野浩之、鈴木昌子、青山大器、三谷一憲：エチル誘導體化-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
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 岩村幸美、門上希和夫、陣矢大助、棚田京子：エチル誘導體化/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
- 16) 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
- 17) 斉藤穰、仲村智子、大宮季宏、山田明男：家庭用品中の有害物質に関する研究 - イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーを用いたトリブチル錫化合物の分析について, 生活衛生, **32**, 11-17, 1988
- 18) 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
- 19) 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
- 20) 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

- 21) 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
- 22) 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
- 23) 河上強志、伊佐間和郎、中島晴信、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及び水性接着剤中の有機スズ化合物の分析，薬学雑誌，**130**，223-235，2010
- 24) 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
- 25) 河上強志、伊佐間和郎、土屋利江、松岡厚子、中島晴信：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，平成20年度家庭用品健康被害防止調査報告書
- 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40，第一法規，平成3年
- 27) 環境省水・大気環境局水環境課：有機スズ化合物の分析法，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>
- 28) 日本薬学会編：ジブチルスズ化合物，衛生試験法・注解，616-618，2010，金原出版

表1 有機錫化合物に関する既存研究例

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	TBT, TPT	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%)	小嶋ら ²⁾	1979	
	繊維製品・水性塗料・水性接着剤	TBT, TPT	塩酸-メタノール	活性アルミナ	TLC/AAS	61.3-73.5%	中島ら ²⁴⁾	1981	
	繊維製品・塗料・接着剤	TBT	塩酸-メタノール	塩素化	GC/ECD		中島ら ¹⁶⁾	1983	
	繊維製品・靴クリーム	TBT	塩酸-メタノール	塩素化	GC/ECD/MS		中島ら ⁴⁾	1984	
	繊維製品・塗料・靴クリーム	TBT	塩酸-メタノール、ベンゼン-水酢酸	塩素化	GC/ECD	91-96%	齊藤ら ¹⁷⁾	1988	
	水性塗料・繊維製品	TBT	塩酸-メタノール	NaBH ₄ ・塩素化	GC/ECD	81-95%	八木ら ¹⁸⁾	1990	
	繊維製品・水性塗料・水性接着剤	TBT, TPT	塩酸-メタノール	NaBH ₄ ・プロピル化	GC/FPD	77.1-97.6%	野崎ら ⁹⁾	1993	
	おしめかパナ	DBT, TBT, DOT, TPT	塩酸-メタノール	プロピル化	GC/FPD		山田ら ¹⁹⁾	1993	
	繊維製品	MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, TOT	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%)	長谷川ら ²⁰⁾	1994	
	靴クリーム・接着剤	TBT, TPT	塩酸-メタノール		GC/ECD	80.4-104.2%	山野辺ら ⁶⁾	1995	
	水性・油性接着剤	MBT, DBT, TBT, DPT, TPT	塩酸-アセトン	NaBEt ₄	GC/MS	TBT: 49.7-99.0% 全体: n.d-121%	苗床ら ²¹⁾	2003	
	繊維製品	MBT, DBT, TBT, MP, T, DPT, TPT, DOT	塩酸-アセトン	NaBEt ₄	GC/MS	97.2-135.6%	大嶋ら ²²⁾	2007	
	水性塗料・水性接着剤	DBT, TBT, DPT, TPT	塩酸-アセトン	NaBEt ₄	GC/MS	81-118% (TBTおよびTPT)	河上ら ²³⁾	2010	
	繊維製品・塗料・接着剤	TBT, TPT	塩酸-メタノール、塩酸-ヘキサン、水、塩酸-ジクロロメタン	NaBEt ₄ ・NaBH ₄	フロリジル・シリカゲル	GC/MS	TBT: 94.5-118.6% TPT: 86.6-110.1%	中島ら ⁷⁾	2010
	食品容器・包装	PVC食品容器	DBT	NaBH ₄		GC/FPD		大野ら ⁸⁾	1996
玩具・食品容器・容器包装		MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, 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 含)	河村ら ⁹⁾	2000	
PVC製品・シリコン製品		MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, 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 含)	大野ら ¹⁰⁾	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	31.9-98.0% (MMT, MBT 含)	大野ら ¹¹⁾	2003	
PVC玩具		MMT, DMT, TMT, MBT, DBT, TBT, MOT, DOT, 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%	大野ら ¹²⁾	2003	
海水・底質・魚		TBT, TPT		プロピル化	GC/MS/MS		中牟田ら ¹³⁾	1999	
水・底質		MBT, DBT, TBT, MP, T, DPT, TPT		NaBEt ₄	GC/MS	水: 10.4% 底質: 98.1%	岩村ら ¹⁴⁾	1999	
魚		MBT, DBT, TBT, MP, T, DPT, TPT		NaBEt ₄	GC/MS	103-142%	岩村ら ¹⁵⁾	2000	
環境		海水・底質・魚	TBT, TPT		陽イオン交換樹脂	GC/MS/MS		中牟田ら ¹³⁾	1999
		水・底質	MBT, DBT, TBT, MP, T, DPT, TPT		フロリジル	GC/MS	水: 10.4% 底質: 98.1%	岩村ら ¹⁴⁾	1999
	魚	MBT, DBT, TBT, MP, T, DPT, TPT		フロリジル	GC/MS	103-142%	岩村ら ¹⁵⁾	2000	

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

^{b)} NaBEt₄ (テトラエチルホウ酸ナトリウム), プロピル化およびエチル化 (グリニヤード試薬), NaBH₄ (水素化ホウ素ナトリウム)

^{c)} TLC: 薄層クロマトグラフィー, AAS: 原子吸光法, GC: ガスクロマトグラフィー, ECD: 電子捕獲型検出器, FPD: 炎光検出器, AED: 原子発光検出器, MS: 質量分析計

表2 各機関(A~F)における各試料の分析値(n=3, $\mu\text{g/g}$)^a

試料	設定濃度	機関A			機関B			機関C			機関D			機関E			機関F				
		TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT		
繊維	0.1 $\mu\text{g/g}$	Ave	0.12	0.10	0.15	0.078	0.13	0.12	0.13	0.20	0.091	0.0071	0.079	0.017							
		Stdv	0.00011	0.0020	0.0094	0.0083	0.0054	0.0015	0.0033	0.0040	0.013	0.0027	0.015	0.0012							
		CV	0.095	1.9	6.4	11	4.0	1.2	2.5	2.1	1.5	3.8	19	6.7							
	1.0 $\mu\text{g/g}$	Ave	0.98	0.85	0.93	0.48	0.86	0.35	0.94	0.48	0.90	0.32	0.85	0.33							
		Stdv	0.020	0.012	0.012	0.0092	0.021	0.011	0.019	0.0072	0.010	0.010	0.066	0.042							
		CV	2.1	1.4	1.2	1.9	2.5	3.0	2.0	1.5	1.1	3.1	7.8	13							
	10 $\mu\text{g/g}$	Ave	10	8.4	9.5	7.6	8.8	5.1	9.4	5.9	9.3	5.8	11	5.6							
		Stdv	0.79	0.25	0.066	0.26	0.50	0.084	0.075	0.084	0.22	0.15	0.33	0.09							
		CV	7.8	3.0	0.69	3.4	5.7	5.0	0.80	1.4	2.4	2.6	3.2	1.7							
	分析日		H22.10.20 - 21			H23.1.21 - 26			H23.2.22			H23.2.28 - H23.3.4			H23.2.7			H23.3.24 - 28			
水性接着剤	0.1 $\mu\text{g/g}$	Ave	0.12	0.13	0.15	0.14	0.15	0.19	0.14	0.26	0.10	0.14	0.091	0.12							
		Stdv	0.0061	0.0012	0.00096	0.0019	0.0016	0.0023	0.0021	0.0032	0.0035	0.0060	0.013	0.00067							
		CV	5.2	0.92	0.65	1.3	1.1	1.2	1.5	1.2	3.4	4.2	15	0.57							
	1.0 $\mu\text{g/g}$	Ave	1.1	0.89	1.0	0.97	1.0	0.93	1.0	0.90	0.97	0.93	1.0	0.80							
		Stdv	0.10	0.028	0.013	0.012	0.014	0.012	0.0070	0.0081	0.026	0.0079	0.0078	0.0082							
		CV	9.0	3.2	1.3	1.3	1.4	1.3	0.70	0.90	2.6	0.85	0.75	1.0							
	10 $\mu\text{g/g}$	Ave	13	10	10	9.5	10	8.4	10	9.1	9.4	8.5	9.9	8.3							
		Stdv	1.7	0.38	0.0070	0.22	0.22	0.19	0.095	0.079	0.30	0.12	0.14	0.084							
		CV	13	3.7	0.069	2.3	2.2	2.3	0.94	0.87	3.2	1.4	1.4	1.0							
	分析日		H22.10.6 - 7			H23.1.30 - 2.1			H23.2.21			H23.2.16 - H23.2.19			H23.2.7			H23.3.25 - 29			
油性塗料	0.1 $\mu\text{g/g}$	Ave	0.14	0.15	0.17	0.10	0.16	0.13	0.16	0.18	0.11	0.0071	0.17	0.039							
		Stdv	0.0037	0.0077	0.0039	0.0039	0.0029	0.0034	0.0033	0.0016	0.0030	0.00066	0.026	0.0015							
		CV	2.7	5.0	2.3	3.9	0.18	2.5	2.0	0.92	2.7	9.2	15	4.0							
	1.0 $\mu\text{g/g}$	Ave	1.0	1.1	1.1	0.43	0.97	0.27	1.0	0.36	0.96	0.32	1.0	0.21							
		Stdv	0.021	0.0064	0.017	0.0044	0.043	0.015	0.014	0.0036	0.016	0.00070	0.040	0.00076							
		CV	2.1	0.60	1.6	1.0	4.4	5.3	1.3	1.0	0.22	3.9	0.35	0.35							
	10 $\mu\text{g/g}$	Ave	9.9	7.6	11	3.7	8.6	1.3	10	2.2	10	1.4	10	1.5							
		Stdv	0.087	0.040	0.045	0.047	0.24	0.0064	0.16	0.019	0.17	0.018	0.19	0.15							
		CV	0.88	0.53	0.42	1.3	2.8	0.49	1.6	0.86	1.7	1.3	1.9	0.9							
	分析日		H22.10.13 - 14			H23.2.7 - 2.9			H23.2.23			H23.3.8 - H23.3.12			H23.1.26			H23.3.29 - 30			

^a 試料作製日: 繊維(H22.10.19)、水性接着剤(H22.9.28)、油性塗料(H22.9.27-28)

表3 各機関における各試料のサロゲート物質回収率(n=3, %)^a

試料	設定濃度	機関A			機関B			機関C			機関D			機関E			機関F						
		TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT	TBT	TPT				
繊維	Ave	92	74	85	77	86	99	82	68	91	75	105	76	91	63	93	80	91	75	105	76		
	Stdv	2.0	4.8	13	20	4.2	41	9.4	17	6.8	11	4.6	6.4	4.1	17	6.2	16	4.1	20	6.2	16	4.8	
	CV	2.2	5.3	16	26	4.9	42	12	24	7.4	14	4.4	8.5	4.4	14	6.7	20	4.4	14	6.7	20	6.0	
	Ave	86	74	80	72	84	122	89	82	93	63	93	80	84	82	89	80	84	82	89	80	80	
	Stdv	0.88	6.9	15	11	2.3	10	1.5	4.1	2.0	6.2	4.1	6.2	4.8	4.1	2.0	6.2	4.1	2.0	6.2	4.1	6.2	4.8
	CV	1.0	9.3	19	15	2.7	8.2	1.7	5.0	2.2	25	2.2	6.0	6.0	2.2	2.2	25	2.2	2.2	2.2	2.2	25	6.0
水性接着剤	Ave	93	100	100	91	70	67	72	53	95	64	94	76	70	72	95	64	94	76	94	76	76	
	Stdv	3.8	4.1	2.9	6.1	30	55	4.6	5.6	3.2	8.5	14	5.0	5.0	4.6	3.2	8.5	14	5.0	14	5.0	5.0	
	CV	4.0	4.1	2.9	6.7	43	83	6.4	11	3.4	13	15	6.6	6.6	6.4	3.4	13	15	6.6	15	6.6	6.6	
	Ave	92	92	99	100	66	102	91	84	100	98	96	97	97	66	100	98	96	96	100	98	96	97
	Stdv	2.0	4.8	0.52	0.015	2.7	10	2.5	2.1	2.6	11	17	4.1	4.1	2.7	2.5	2.6	11	17	2.6	11	17	4.1
	CV	2.2	5.3	0.53	0.015	4.1	10	2.7	2.5	2.6	11	18	4.2	4.2	2.7	2.5	2.6	11	18	2.6	11	18	4.2
油性塗料 ^b	Ave	86	74	99	100	75	106	90	84	100	97	95	97	75	90	100	102	106	100	97	95	97	
	Stdv	0.88	6.9	0.12	0.0058	4.6	9.2	1.2	1.9	4.1	9.2	11	6.3	4.6	1.2	4.1	9.2	11	4.1	9.2	11	6.3	
	CV	1.0	9.3	0.12	0.0058	6.2	9.5	1.4	2.2	4.1	9.5	11	6.5	6.2	1.4	4.1	9.5	11	4.1	9.5	11	6.5	
	Ave	93	100	99	100	68	96	90	85	100	102	106	90	68	90	100	102	106	100	102	106	90	
	Stdv	3.8	4.1	0.12	0.042	0.95	6.6	1.2	1.0	3.4	4.0	10	11	0.95	1.2	3.4	4.0	10	3.4	4.0	10	11	
	CV	4.0	4.1	0.13	0.042	1.4	6.9	1.3	1.2	3.3	3.9	9.4	12	1.4	3.3	3.9	9.4	12	3.3	3.9	9.4	12	
油性塗料 ^b	Ave	158	225	43	43	39	80	39	47	44	53	49	55	39	43	47	44	49	44	53	49	55	
	Stdv	6.3	6.6	0.27	2.3	1.4	1.1	0.16	0.88	1.1	1.6	1.8	6.5	1.4	2.3	1.1	0.16	0.88	1.1	1.6	1.8	6.5	
	CV	4.0	3.0	0.62	5.4	3.5	1.4	0.42	1.9	2.4	2.9	3.7	12	3.5	5.4	1.4	0.42	1.9	2.4	2.9	3.7	12	
	Ave	63	90	39	39	5.6	20	40	49	45	54	51	60	39	39	40	45	49	45	54	51	60	
	Stdv	11	11	6.7	7.1	2.2	8.9	0.66	0.41	1.6	0.34	0.34	2.3	2.2	7.1	0.66	0.41	1.6	0.34	0.34	0.34	2.3	
	CV	18	12	17	18	40	45	1.7	0.83	3.5	0.63	0.68	3.9	40	18	1.7	0.83	3.5	0.63	0.63	0.68	3.9	
サロゲート回収率(%)=100×(B/A)	Ave	55	80	42	45	11	30	40	50	44	53	46	54	42	45	50	44	46	44	53	46	54	
	Stdv	11	16	1.8	1.1	6.6	17	0.46	0.84	0.59	1.7	0.74	5.2	1.8	1.1	0.46	0.59	0.74	0.59	1.7	0.74	5.2	
	CV	21	21	4.3	2.4	57	56	1.1	1.7	1.3	3.1	1.6	9.7	4.3	2.4	1.1	1.3	1.6	1.3	3.1	1.6	9.7	

^a サロゲート回収率(%)=100×(B/A)

A=(検量線サロゲート物質面積/検量線シリジンスパイクTeBT-d₃₆面積)

B=(試料分析時のサロゲート物質面積/試料分析時のシリジンスパイクTeBT-d₃₆面積)

^b 油性試料は分析操作上でTPTおよびTBTの絶対量が半分のため、理論値は50%となる

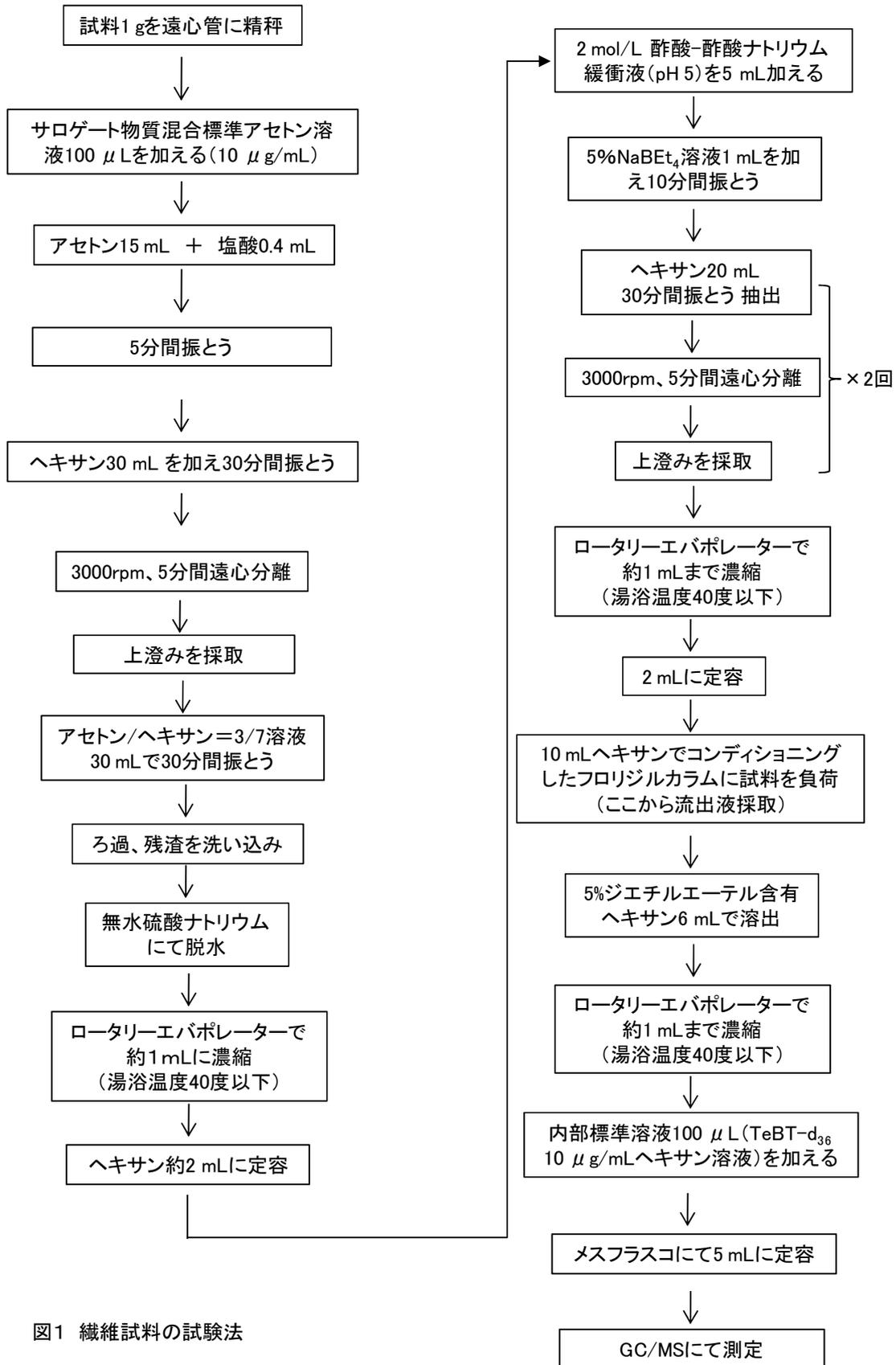


図1 繊維試料の試験法

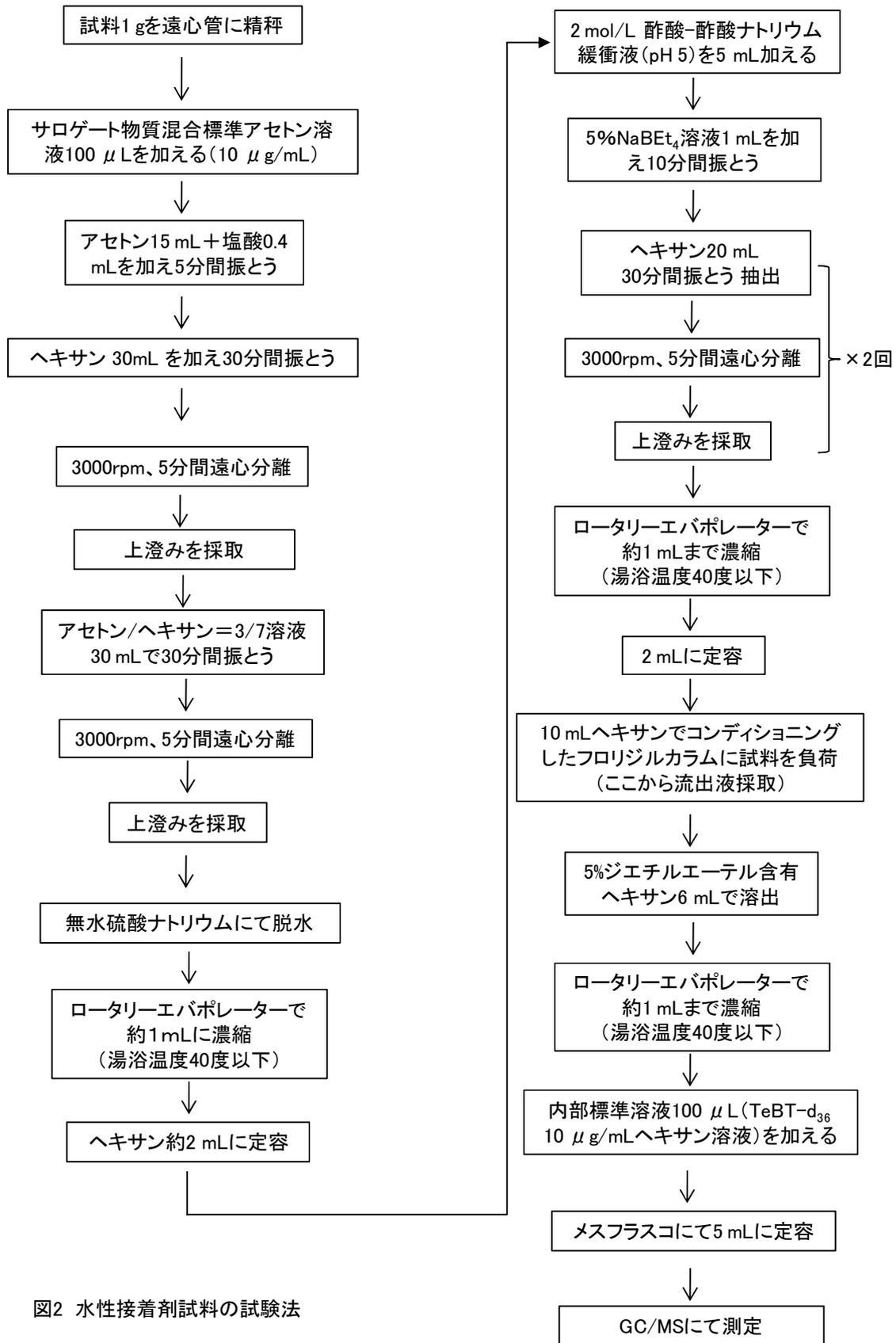


図2 水性接着剤試料の試験法

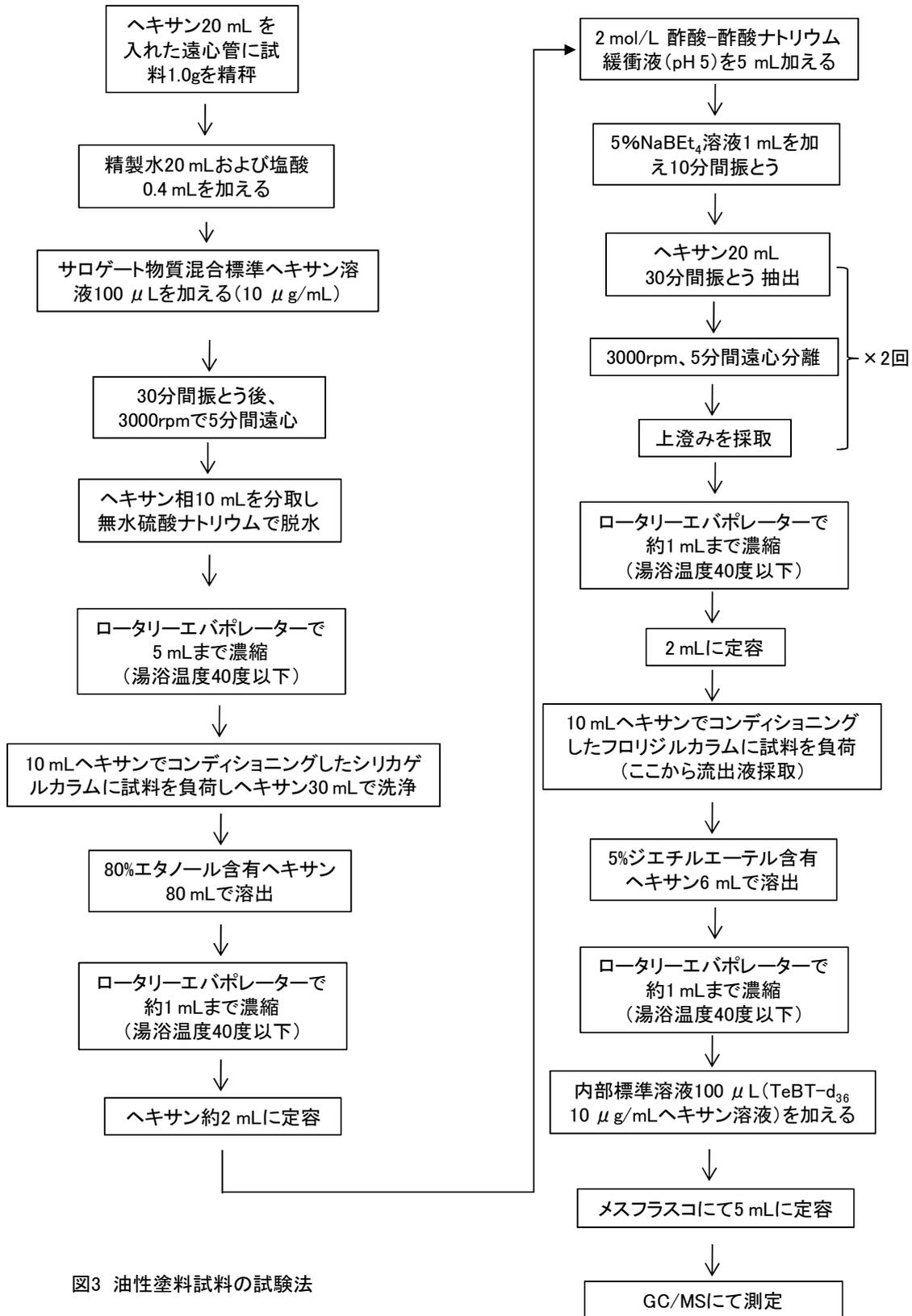


図3 油性塗料試料の試験法