

pH を 3.6 ~ 5.6 に調整して反応させたところ、各有機スズ化合物のテトラブチルスズに対するピーク面積比はいずれも同じような傾向を示し pH4.0 以下では低く、pH4.6 ~ 5.6 ではほぼ一定となった。そこで pH5.0 の緩衝液を用いることとした。

次に 2%テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量を 0.2 ~ 2 ml に変化して反応させたところ、0.2 ml では TOT のピーク面積比が小さくなる傾向を示したが、0.5 ml 以上ではすべてのピーク面積比が平衡に達した。また、反応時間も 5 ~ 60 分間で変化させたところ、10 分以上ですべての化合物が一定となり、特に大きな差は認められなかった。そこで、2%テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量を 1 ml、反応時間を 20 分とした。

また、得られた誘導体は冷蔵庫内保存で 5 日目まですべて安定であったが、それ以降、メチルスズ化合物は減少傾向を示した。

(3) アルキル化反応の比較

グリニャール試薬によるプロピル化とテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化をポリ塩化ビニル粉末を用いた 7 種類のアルキルスズ化合物の添加回収試験により比較検討した (表 5)。

グリニャール試薬によるアルキル化では DBT の回収率は 10 μ g/g 添加で 77.1%、100 μ g/g 添加で 90.3% とほぼ良好であった。また、TBT、DOT 及び TOT も 62.0 ~ 92.3% とほぼ良好な結果であった。しかし、分子量の小さい DMT、TMT 及び MBT では 46.0 ~ 66.8% と低かった。一方、テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化では、7 種類のアルキルスズ化合物すべてで 85.1 ~ 107.7% と極めて良好な回収率が得られた。

このようにグリニャール法で低分子アルキルスズ化合物の回収率が低いのは、アルキル化の工程が長いことガラス器具等に吸着が起こりやすく、また、加温時や試薬除去時のバ

リング等により揮散が生じるためと考えられる。また、反応操作もテトラエチルホウ酸ナトリウムの方がはるかに簡便であった。

以上のことから、アルキル化法としてはテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化が適当と考えられた。

5. 添加回収試験

以上の結果からポリ塩化ビニル中の DBT 及びその他のアルキルスズ化合物の分析法として、アセトン - *n*-ヘキサン (3:7) 混液により抽出を行い、テトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化した後 GC/MS を用いて測定を行うという分析法を構築した。

そこでこの分析法を機関 A 及び B の 2ヶ所において添加回収試験を行った。機関 A では 9 化合物、機関 B では 5 化合物を対象とした。その結果、表 6 に示すように機関 A では DBT は 96.6 ~ 99.4% と極めて良好な回収率が得られ、MMT を除く 7 化合物についても 75.8 ~ 118.1% と良好な回収率であった。ただし、MMT についてはきょう雑物が多量に含まれるラップフィルム及び手袋で 49.1 ~ 63.3% とやや低かった。一方機関 B では 72.0 ~ 112.5% と機関 A より低いもののほぼ良好な回収率であった。機関 A ではこの方法の開発を行い分析に熟知していたのに対し、機関 B ではこの分析法をはじめに行ったがほぼ良好な結果が得られたことから、本法は多くの人が行う規格試験法として適当であることが示された。

また、以上の試験法検討に際しては内部標準を用いて定量を行ったが、DBT については GC/MS による測定値の変動が小さく、規格値の濃度も高いことから、絶対検量線でも十分に定量可能であった。

D. 結 論

現在のジブチルスズ化合物試験法は、抽出

に有害試薬である四塩化炭素を用いているほか、抽出溶媒を酸性にしていなかったため回収率が十分でなく、測定は分離能が低い紙クロマトグラフィーを用いる等問題が多い。そこで四塩化炭素を用いず、しかも分析精度の優れた方法を検討した。

その結果、ポリ塩化ビニルを塩酸酸性下、アセトン-*n*-ヘキサン(3:7)混液で抽出を行い、テトラエチルホウ酸ナトリウムでエチル化し、GC/MSで測定する試験法を確立した。本法はDBTの回収率が84.0~99.4%と極めて良好であり、その他に8種類のアルキルスズ化合物も同時に測定可能である。また定量限界も1.0 µg/gと高感度であり、検出された化合物をGC/MSのスペクトルにより確認することができる。しかも、操作が簡便で安全性が高い等の利点がある。

そこで、本法を用いた食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装」におけるポリ塩化ビニル材質試験のジブチルスズ化合物試験法の改正案を以下に示す。

ジブチルスズ化合物改正案

「B 器具又は容器包装一般の試験法」を以下のように改正する。

5 添加剤試験法

ジブチルスズ化合物

(1) 定性試験

試験溶液及びジブチルスズ標準溶液をそれぞれ2.0 mlを採り、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液5.0 ml及び2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液1 mlを加えて直ちに密栓し、20分間激しく振り混ぜる。これを室温で約1時間静置した後、*n*-ヘキサン層を分取する。これらを1 µlずつ用いて、次の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行い、試験溶液のガスクロマトグラムと標準溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間

を比較する。

操作条件

カラム 内径0.25 mm、長さ30 mのケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフ用0~5%ジフェニルポリシロキサン含有ジメチルポリシロキサンを0.25 µmの厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 45 °Cで4分間保持した後、毎分15 °Cで昇温し、300 °Cに到達後10分間保持する。

試験溶液注入口温度 250 °C

検出器 ジブチルスズ誘導体は質量数263で検出する。

キャリアーガス ヘリウムを用い、ジブチルスズ誘導体が約13分で流出する流速に調節する。

(2) 定量試験

(1)定性試験において試験溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間とジブチルスズ標準溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間が一致するときは、次の試験を行う。

(1)定性試験の操作条件の下で得られた試験結果を基とし、試験溶液中のジブチルスズ誘導体についてピーク高さまたはピーク面積により定量を行い、ジブチルスズ化合物の含量を求める。

「C 試薬、試液等」の各項を以下のように追加もしくは改正する。

(追加)

1 試薬

テトラエチルホウ酸ナトリウム(C₂H₅)₄BNa 本品はテトラエチルホウ酸ナトリウム98%以上を含む

2 試液

2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液 : テトラエチルホウ酸ナトリウム 0.4 g を水に溶かして20 mlとする。調製後

は直ちに使用する。

酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液 第 1 液：酢酸 11.4 ml を採り、水を加えて 100 ml とする。

第 2 液：酢酸ナトリウム 16.4 g を水に溶かして 100 ml とする。

第 1 液 3 容量と第 2 液 7 容量とを混和する。

(改正)

4 標準溶液、標準原液

ジブチルスズ標準溶液：二塩化ジブチルスズ 12.5 mg を採り、アセトンに溶かし塩酸を 2～3 滴加えて 100 ml とする。この液 1 ml を採り、*n*-ヘキサン及び塩酸 2～3 滴を加えて 100 ml とする。

「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」を以下のように改正する。

2 合成樹脂製の器具又は容器包装

(2) 個別規格

2. ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

a. 材質試験

① ジブチルスズ化合物

試料を細切又は粉碎し、その 0.5 g を正確に量り、50 ml の共栓付フラスコに入れる。アセトン及び *n*-ヘキサンの混液 (3 : 7) 20 ml 及び塩酸 1 滴を加え、密栓をして約 40 °C に保ちながら時々振り混ぜて一晩放置する。冷後、この液をろ過し、ろ液及び洗液を合わせ、減圧濃縮器を用いて

40 °C 以下で約 1 ml まで濃縮する。次いで、*n*-ヘキサンを用いて 20 ml のメスフラスコに移し、*n*-ヘキサンを加えて 20.0 ml とする。毎分 2,500 回転で、約 10 分間遠心分離を行い、上澄液を試験溶液として添加剤試験法中のジブチルスズ化合物の試験を行うとき、その量は 50 ppm 以下でなければならない。

E. 文献

- 1) 河村葉子、前原玉枝、鈴木隆、山田隆：食品衛生学雑誌、41、246-253 (2000)
- 2) 大野浩之、鈴木昌子、岩間雅彦、中島重人、青山大器、山本勝彦：名古屋市衛生研究所報、42、17-20 (1996)
- 3) 大野浩之、鈴木昌子、中島重人、青山大器、三谷一憲：食品衛生学雑誌、43、208-214 (2002)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000、587 (2000)
- 5) 塩ビ食品衛生協議会編：“塩化ビニル樹脂製品などの食品衛生に係る自主規格第 12 版” (1999)
- 6) 塩ビ食品衛生協議会 会報、112、1-11 (1995)
- 7) 馬場二夫、佐々木清司：食品衛生学雑誌、30、321-323 (1989)
- 8) Suzuki, T., Matsuda, R., Saito, Y., Yamada, H., J. Agric. Food Chem., 42, 216-220 (1994)

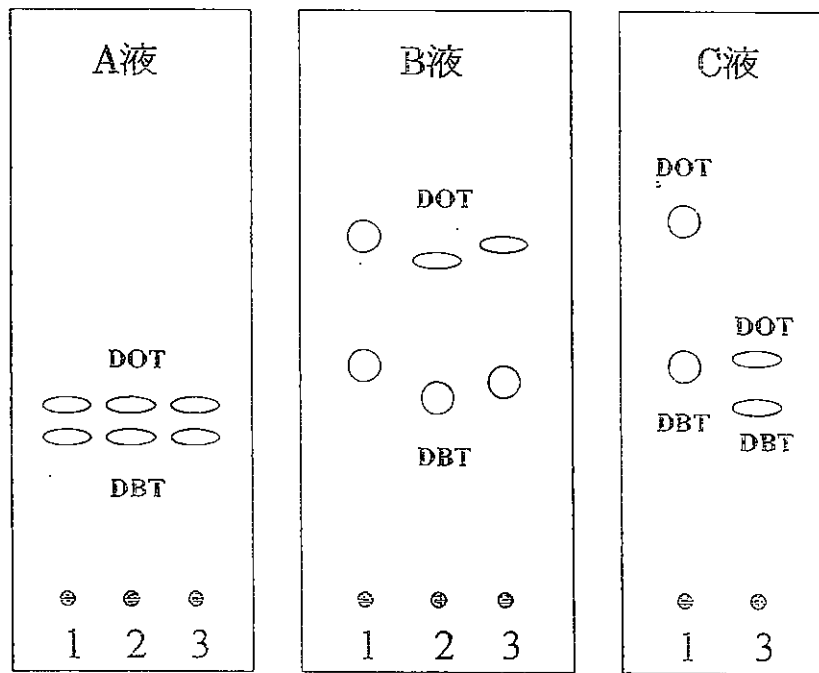


図1 各展開溶媒における添加回収試験 (50 $\mu\text{g/g}$) 溶液のTLC

展開溶媒 ; A液 : *n*-ヘキサン-酢酸 (8 : 1)

B液 : *n*-ヘキサン-2-プロパノール-酢酸 (7 : 3 : 0.1)

C液 : アセトン-酢酸 (100 : 1)

試料 ; 1 : 標準品 (絶対量 50 $\mu\text{g/g}$ 相当) 、 2 : ラップフィルム、 3 : 手袋

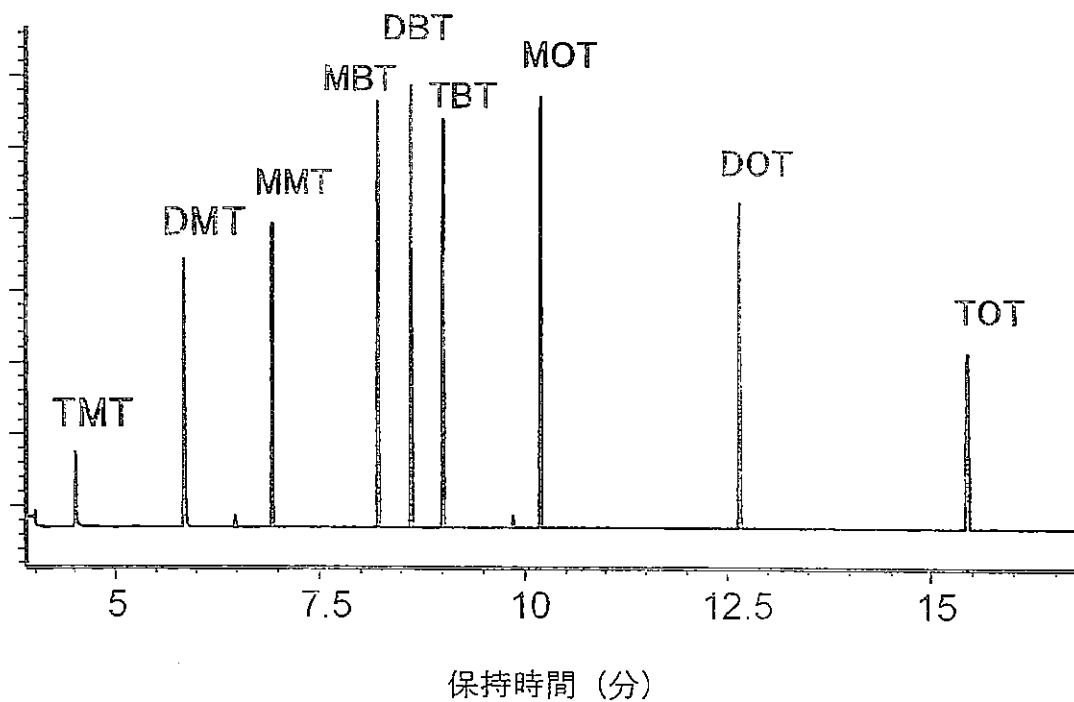


図2 GC/AEDによる有機スズ化合物標準溶液

(絶対量 50 $\mu\text{g/g}$ 相当) のクロマトグラム

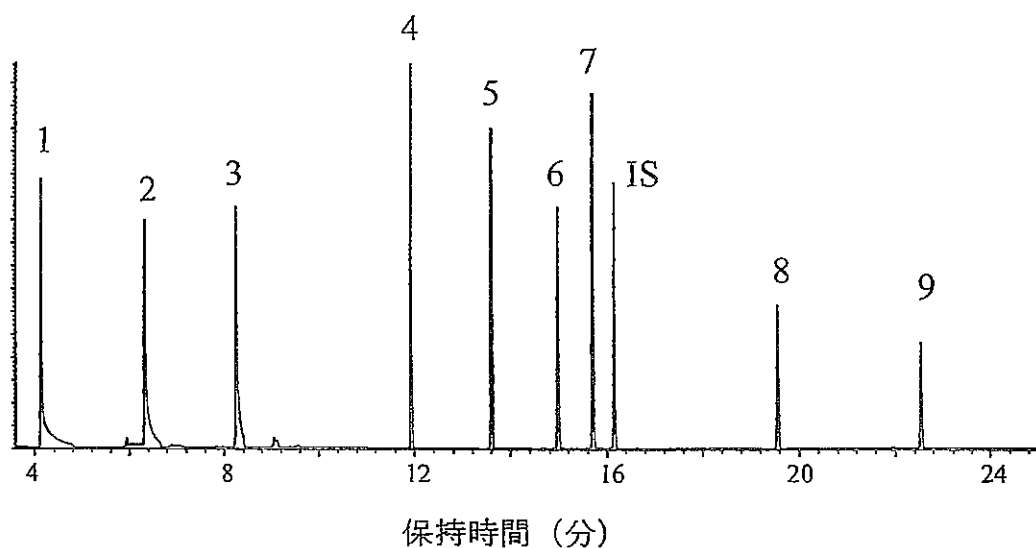


図3 GC/MSによる有機スズ化合物標準溶液

(絶対量 100 $\mu\text{g/g}$ 相当) のSIMクロマトグラム

1:TMT, 2:DMT, 3:MMT, 4:MBT, 5:DBT, 6:TBT, 7:MOT, 8:DOT, 9:TOT

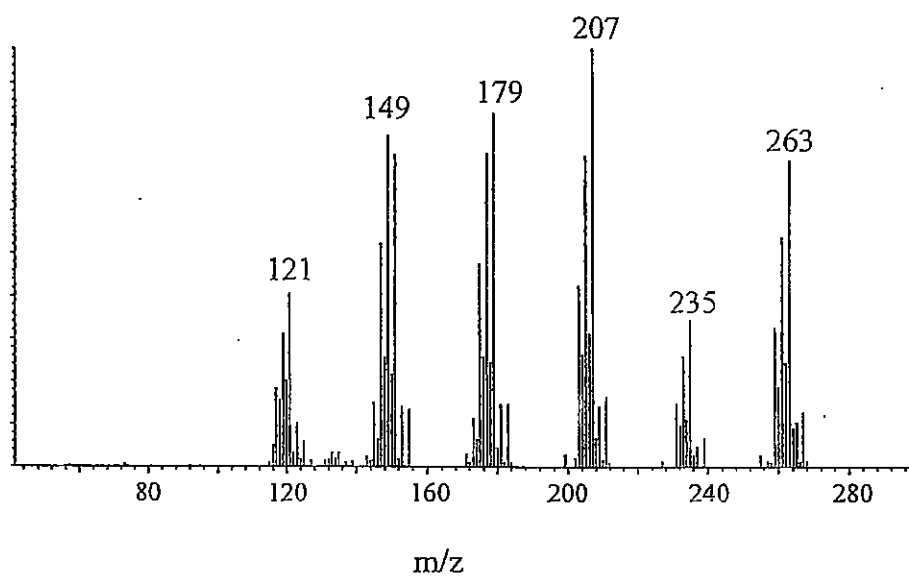


図4 ジブチルスズ化合物 (DBT) のエチル誘導体のマススペクトル

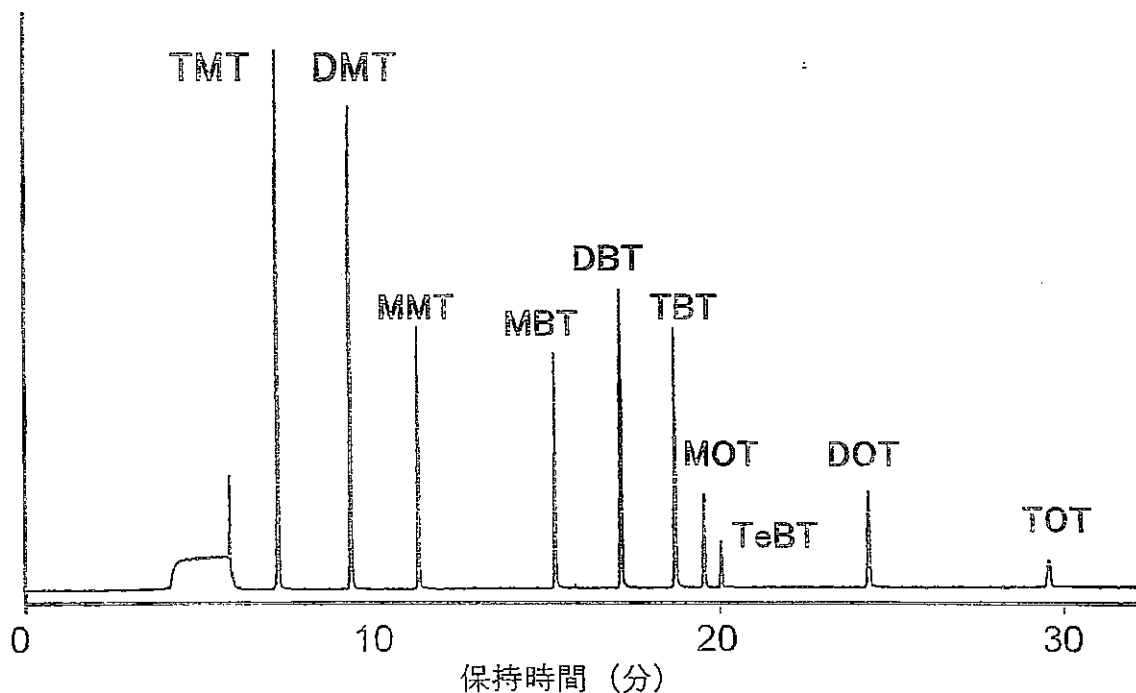


図5 GC-FPDによる有機スズ化合物標準溶液
(絶対量 50 $\mu\text{g/g}$ 相当) のクロマトグラム

表1 GC/MS測定における有機スズ化合物の定量イオン

化合物	定量イオン	確認イオン
Monomethyltin (MMT)	193	191, 189
Dimethyltin (DMT)	179	177, 175
Trimethyltin (TMT)	165	163, 161
Mono- <i>n</i> -butyltin (MBT)	235	233, 231
Di- <i>n</i> -butyltin (DBT)	263	261, 259
Tri- <i>n</i> -butyltin (TBT)	291	289, 263
Mono- <i>n</i> -octyltin (MOT)	291	289, 287
Di- <i>n</i> -octyltin (DOT)	375	373, 371
Tri- <i>n</i> -octyltin (TOT)	375	373, 459
Tetra- <i>n</i> -butyltin (TeBT)	291	289, 287

表2 ポリ塩化ビニル中の有機スズ化合物に対する抽出方法の比較

化合物	抽出量(μg/g)	
	溶解法	抽出法
MMT	81.4	85.0
DMT	305	280
DBT	18.6	20.5
MOT	162	182
DOT	6300	9750
TOT	67.0	91.2

溶解法:テトラヒドロフランによる溶解

n=2 or 3

抽出法:アセトン-*n*-ヘキサン (3:7) による抽出

表3 TLC法における展開溶媒とRf値の比較

展開溶媒	Rf値			
	標準溶液		添加試料(手袋)	
	DBT	DOT	DBT	DOT
<i>n</i> -ヘキサン-酢酸(8:1)	0.29(O)	0.34(O)	0.29(O)	0.34(O)
<i>n</i> -ヘキサン-2-プロパノール-酢酸(7:3:0.1)	0.44(O)	0.72(O)	0.41(O)	0.63(Δ)
アセトン-酢酸(100:1)	0.42(O)	0.61(O)	0.33(Δ)	0.44(Δ)

DBT, DOT: 25 μg/g相当, スポット量: 5 μl, 展開距離: 約10 cm

(): 検出感度の評価、O: はっきり確認可能、Δ: かろうじて確認可能

表4 検出器によるDBTの定量限界の比較

検出方法	注入量 (μl)	標準溶液 (ng/ml)	材質濃度 (μg/g)	アルキル化法
GC/AED	1	1	1.0	グリニャール試薬によるプロピル化
GC/MS	1	10	1.0	テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化
GC-FPD	5	100	10	テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化
TLC法	5	5,000	25	アルキル化なし

表5 グリニヤール試薬によるプロピル化とテトラエチルホルボウ酸ナトリウムによるエチル化の添加回収率の比較

試薬	誘導体	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)							
			DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	DOT	TOT	
グリニヤール試薬	プロピル化	10	66.8 \pm 4.3	46.0 \pm 7.0	47.6 \pm 2.8	77.1 \pm 5.1	62.0 \pm 7.8	89.2 \pm 2.2	92.2 \pm 4.5	
		100	46.5 \pm 5.8	58.0 \pm 8.8	50.7 \pm 4.3	90.3 \pm 10.3	92.3 \pm 8.8	85.8 \pm 13.2	87.5 \pm 15.7	
テトラエチルホルボウ酸ナトリウム	エチル化	10	107.7 \pm 2.8	94.0 \pm 2.3	90.4 \pm 4.7	96.6 \pm 1.2	99.9 \pm 0.7	100.7 \pm 3.8	95.5 \pm 1.1	
		100	102.2 \pm 2.2	105.0 \pm 3.7	85.1 \pm 2.7	99.4 \pm 0.9	101.2 \pm 1.1	97.6 \pm 1.8	95.9 \pm 3.4	

回収率: アルキルスズは塩ビパウダーに添加し, 4~5試行の平均値 \pm S.D.で示した。

表6 テトラエチルホルボウ酸ナトリウムによりエチル化したアルキルスズの添加回収率

測定機関	試料	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)								
			MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT
機関A	ポリ塩化ビニルパウダー	10	90.4 \pm 8.6	107.7 \pm 2.8	94.0 \pm 2.3	90.4 \pm 4.7	96.6 \pm 1.2	99.9 \pm 0.7	95.4 \pm 5.0	100.7 \pm 3.8	95.5 \pm 1.1
		100	83.2 \pm 4.7	102.2 \pm 2.2	105.0 \pm 3.7	85.1 \pm 2.7	99.4 \pm 0.9	101.2 \pm 1.1	88.0 \pm 3.4	97.6 \pm 1.3	95.9 \pm 3.4
機関B	ラップフィルム	10	49.1 \pm 5.2	99.8 \pm 2.3	95.9 \pm 4.3	75.8 \pm 4.7	97.3 \pm 0.9	98.4 \pm 1.2	118.1 \pm 5.2	102.0 \pm 1.5	108.3 \pm 4.0
		100	51.2 \pm 3.5	94.7 \pm 2.6	96.1 \pm 2.0	82.7 \pm 3.1	96.6 \pm 1.2	100.9 \pm 1.3	115.0 \pm 4.6	98.3 \pm 5.9	101.2 \pm 2.1
機関B	手袋	10	61.7 \pm 5.7	91.1 \pm 2.8	92.3 \pm 2.8	76.6 \pm 3.8	99.0 \pm 2.9	98.3 \pm 1.9	96.7 \pm 4.3	105.5 \pm 5.2	116.3 \pm 4.2
		100	63.3 \pm 4.7	96.1 \pm 3.1	91.3 \pm 1.7	78.4 \pm 5.4	98.1 \pm 1.6	100.1 \pm 1.4	104.0 \pm 3.9	113.0 \pm 4.6	108.0 \pm 4.5
機関B	ポリ塩化ビニルパウダー	10	112.5 \pm 9.7	72.0 \pm 11.4			90.5 \pm 6.0	105.0 \pm 2.0		84.5 \pm 1.9	
		100	75.6 \pm 4.3	76.7 \pm 5.3			91.4 \pm 0.2	88.9 \pm 0.6		96.5 \pm 2.3	
機関B	ラップフィルム	10	106.0 \pm 3.7	83.5 \pm 3.4			84.0 \pm 2.8	104.5 \pm 1.9		85.5 \pm 1.0	
		100	81.3 \pm 3.8	72.3 \pm 2.3			89.2 \pm 3.1	92.8 \pm 3.4		89.3 \pm 4.0	
機関B	手袋	10	107.5 \pm 4.1	86.0 \pm 4.3			88.5 \pm 1.0	105.0 \pm 1.2		89.0 \pm 2.6	
		100	83.5 \pm 4.0	72.7 \pm 1.8			86.7 \pm 1.8	89.7 \pm 0.9		97.9 \pm 3.0	

回収率: アルキルスズは塩ビパウダーに添加し, 3~4試行の平均値 \pm S.D.で示した。

＜その2＞ポリエチレンテレフタレート（PET）におけるアンチモン、 ゲルマニウムの溶出試験法の改良

研究協力者 柿本幸子 池辺克彦 大阪府立公衆衛生研究所

A. 研究目的

ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate、PET）は、熱可塑性ポリエステルの一つであり、テレフタル酸またはそのジメチルエステルとエチレングリコールの縮重合物である。PETは強靱性、耐薬品性、透明性に優れており、繊維、フィルム、食品用途では中空成形容器、トレーなどに、ガラス繊維を加えた強化PETは電子部品、自動車などに使用されている。また、我が国のPETの生産量は約70万トン（2000年）で年々需要が増える傾向にある^{1,2)}。

透明度の高い製品を製造する場合には、触媒としてアンチモン、ゲルマニウムが使用されるが、製品中にごく微量であるが残留する。アンチモンの経口中毒として、激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、ゲルマニウムの毒性として、著しい体温低下、下痢、チアノーゼなどが観察される。そのため、食品衛生法では溶出試験でアンチモン0.05 ppm以下、ゲルマニウムでは0.10 ppm以下と定められている。食品衛生法で定める規格試験³⁻⁶⁾ではゲルマニウムは回収率、相対標準偏差ともに優れているが、アンチモンの回収率は決して良好とはいえない。また、溶出液の灰化時間に約4時間、更にゲルマニウムでは抽出操作に約2時間と長時間を必要とし、さらにゲルマニウムでは人体に有害で規制の対象となっている四塩化炭素を使用している。そこで、広く試験研究機関で汎用されているフレームレス原子吸光度計、また高感度、高精度に多元素を同時に分析できる高周波誘導結合プラズマ発光分析

装置、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置を使用して、簡単、迅速に精度よく、しかも四塩化炭素を使用しない安全な方法でアンチモン及びゲルマニウム試験法を確立することを目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のPET製無色透明のボトル10試料：A社（果実・野菜ミックスジュース930g、清涼飲料水500mL）、B社（炭酸飲料500mL、30%混合果汁入り飲料500mL）、C、F、G社（清涼飲料水500mL）、D社（炭酸飲料500mL）、E社（ウーロン茶飲料500mL）、H社（30%混合果汁入り飲料500mL）、PET原材料のペレット3試料、PETの原材料ペレットパウダー1試料、PET繊維からできたネット1試料

2. 試薬及び試液

アンチモン、ゲルマニウム、ケイ素はいずれも和光純薬工業（株）製1000 ppm原子吸光分析用標準液を使用した。硝酸、硫酸、塩酸は和光純薬工業（株）製有害金属測定用、酢酸は和光純薬工業（株）製試薬特級を、水素化ホウ素ナトリウムは和光純薬工業（株）製原子吸光分析用を使用した。酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム・6水和物は和光純薬工業（株）製試薬特級を使用した。水は使用用途によってイオン交換水、または超純水を使用した。水素化物発生装置には、1 mol/L塩酸、1%水素化ホウ素ナトリウム（1 mol/L水酸化ナトリウム溶液）を使用した。

3. 装置

フレームレス原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ（株）製 AA-855 フレームレスアトマイザ FLA-100 型

高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）：セイコーインスツルメンツ（株）製 SPS-1200A

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：島津製作所（株）製 ICPM-8500

水素化物発生装置：セイコーインスツルメンツ（株）製 HYDRIDE GENERATOR MODEL THG-1200

分光光度計：日立製作所（株）製 U-3210 形自記分光光度計

蛍光 X 線分析装置：日本電子（株）製 ELEMENT ANALYZER JSX-3201

電気炉：ヤマト科学（株）製 Muffle Furnace FP41

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）：日本分光（株）製 FT/IR-350

純水製造装置：ヤマト科学（株）Autostill WA53/73

超純水製造装置：Millipore（株）製 MILLI-QLabo

4. フレームレス原子吸光光度計測定条件

アンチモン 測定波長：217.6 nm、感度：0.25；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：220 A、時間：5 s

ゲルマニウム 測定波長：265.2 nm、感度：0.3；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：300 A、時間：5 s

アンチモン、ゲルマニウム共にランプ電流値：12 mA、アルゴン流量：2.0 L/min、サンプル量：10 μ L

5. 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置測定条件

高周波出力：1.2 kW、アンチモン測定波長：231.147 nm、ゲルマニウム測定波長：265.118 nm、キャリアガス：Ar 1 L/min、プラズマガス：Ar 16 L/min、補助ガス：Ar 0.5 L/min

6. 高周波誘導結合プラズマ質量分析装置測定条件

高周波出力：1.2 kW、サンプリング深さ：5.0 mm、クーラントガス：Ar 7.0 L/min、プラズマガス：Ar 1.5 L/min、キャリアガス：Ar 0.56 L/min、測定質量数：アンチモン（121、123）、ゲルマニウム（72、73、74）

7. 試験溶液の調製

PET 容器は 4%酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出を行い、その溶出液を試験溶液とした。合成樹脂などでは、表面積 1 cm^2 当たり 2 mL の割合で調製した試験溶液の濃度で示しているが、液体を満たせる試料については、下記に示す換算溶出量として求めた。

$$\text{換算溶出量} = \text{試験溶液の濃度} \times \text{溶出溶媒量} / \text{表面積} \times 2$$

PET 製品の原材料となるペレットの表面積は測れないので、1 g を 1 cm^2 と考え、1 g あたり 2 mL の溶媒で溶出することとした。ネットは、ゴム芯の周りを PET 繊維で覆ってある製品のため、繊維とゴムそれぞれの重量を測定し、繊維 1 g に溶出溶媒 2 mL の割合になるように溶出量を換算して算出した。

PET 原材料のペレット、ペレットパウダー、ネットは溶出液に浮遊物が見られたので、溶出液を濾過し試験溶液とした。

8. 添加回収実験

PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの標準溶液を含んだ 4%酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験（ $n=5$ ）を行い、本法に従い試験操作を行った。