

薄層板上に、試験溶液及びジブチルスズ標準溶液 5 µl をそれぞれスポットし、展開溶媒を加えた展開槽に入れた。約 10 cm 展開させた後薄層板を取り出し、十分風乾させた後、発色試薬を噴霧した。試料、DBT 標準溶液及び DOT 標準溶液のスポットの *R_f* 値を比較し判定した。

7. 試験溶液の調製法

(1) 抽出液

①アセトン-*n*-ヘキサン抽出法

細切又は粉碎した試料 0.5 g、1 g 又は 2 g を共栓フラスコにとり、アセトン-*n*-ヘキサン (3 : 7) 混液 20 ml (1 g の場合は 40 ml、2 g の場合は 50 ml) 及び塩酸 1~2 滴を加え、密栓して約 40 °C で一晩浸漬した後ろ過し、ろ液と洗液をあわせて抽出液とした。

②テトラヒドロフランによる溶解法

試料 1 g を精ひょうして三角フラスコに入れ、テトラヒドロフラン 30 ml 及び塩酸 1~2 滴を加え溶解した後、*n*-ヘキサン 100 ml を徐々に滴下して樹脂を析出させた。ろ過後、ろ液を抽出液とした。

(2) 試験溶液

① TLC 法

試料 2 g から得られた抽出液を 1 ml 弱まで減圧濃縮 (40 °C 以下) した後、アセトンを加えて 1.0 ml としたものを試験溶液とし、TLC で測定した。

②グリニャール試薬によるプロピル化法

試料 1 g から得られた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後約 1 ml に減圧濃縮 (40 °C 以下) し、スクリュウキャップ付試験管に移して、エーテルを加え 20 ml とした。グリニャール試薬によるプロピル化を行った後、*n*-ヘキサンで 100 ml に定容した。その一部をフィルターろ過して亜硫酸ナトリウム約 0.05 g を加え試験溶液とし、GC/AED で測定した。

③テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化法

試料 0.5 g から得られた抽出液をナス型フラスコに採り、約 1 ml になるまで減圧濃縮 (40 °C 以下) した。目盛り付き遠沈管に移し、*n*-ヘキサンを加えて 20 ml とした後、遠心分離 (約 900 × g、10 分) を行った。得られた上清 2 ml を用いてテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化を行った後、*n*-ヘキサン層を採った。これを試験溶液とし、GC/MS 及び GC-FPD で測定した。有機スズ化合物を高濃度含有する場合は、上清を適宜 *n*-ヘキサンで希釈し、再度エチル化を行い試験溶液を調製した。

8. 添加回収試験

(1) TLC 法

ポリ塩化ビニルパウダー及び細切したポリ塩化ビニル製手袋、ラップフィルムそれぞれ 2 g を精ひょうし、DBT 及び DOT 標準溶液を 25 µg/g 及び 50 µg/g となるように添加し、30 分放置後、本法に従い試験操作を行った。

(2) ガスクロマトグラフィー法

グリニャール試薬によるプロピル化法ではポリ塩化ビニルパウダー、テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化法ではポリ塩化ビニルパウダー及び細切したポリ塩化ビニル製手袋、ラップフィルムを 0.5 g 精ひょうし、有機スズ化合物を 10 µg/g 及び 100 µg/g となるように添加して、30 分放置後、各方法に従い試験操作を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 抽出法の検討

ポリ塩化ビニル中の有機スズ化合物の抽出法として、食品衛生法では四塩化炭素を含む溶媒で 4 時間の還流抽出を行っているが、有害試薬を使用しており、また操作が極めて煩

雑で回収率にも問題がある。一方、衛生試験法⁴⁾及び塩ビ食品衛生協議会自主基準⁵⁾等では、テトラヒドロフランによりポリ塩化ビニルを溶解した後 *n*-ヘキサンを滴下してポリマーを析出させて除去する溶解法が用いられている。また、我々はポリマーから溶媒抽出により目的成分を抽出する方法を用いて、ポリ塩化ビニル中の各種添加剤の分析を行ってきた。そこで、テトラヒドロフランによる溶解法⁶⁾とアセトン-*n*-ヘキサン (3:7) 混液による抽出法について、有機スズ化合物を含有する試料を用いて抽出量及び操作法を比較検討した。

抽出を行うに際し、プラスチックに添加される有機スズ化合物は、ジアルキルスズの各種誘導体であるが、酸性下では結合が切れて遊離のアルキルスズになること及び遊離のアルキルスズはガラス等に極めて吸着されやすいが酸性下では吸着が抑制されることから、塩酸酸性下で抽出を行うこととした。抽出時に 4 mol/l 塩酸 2 ml または塩酸 2 滴を添加したところ、水分の混入が少ない後の方が抽出液の脱水が容易であり、また抽出率も良好であったことから抽出時には塩酸を数滴添加することとした。

表 2 に示すように、DBT の抽出量は溶解法と抽出法でほぼ同程度で、やや抽出法の方が高かった。その他の化合物も抽出法の方が高いものが多く、特に分子量の大きい DOT や TOT では抽出法の方が 1.5 倍程度高かった。これは溶解法において分子量の大きい化合物が *n*-ヘキサン添加により析出したポリマーに取り込まれて沈殿し、抽出量が低下したものと推定された。また、抽出法の方が操作はるかに簡便であることから、アセトン-*n*-ヘキサン (3:7) 混液による抽出法を用いることとした。

次に抽出法における抽出回数と抽出効率について比較検討した⁷⁾。試料にはポリ塩化ビ

ニル製の食品用容器 3 検体、急須の注ぎ口及びホース各 1 検体、これらに比べて材質が極めて硬い水道用及び給湯用の硬質パイプ 3 検体を用いた。このうち、容器は急須の注ぎ口は DBT の含有が確認されたものであり、また、容器は MMT、DMT、MOT、DOT 及び TOT、硬質パイプは MBT、MOT、DOT 及び TOT の含有が確認されたものを使用した。DBT は 1 回目で 94%以上が抽出され、1 回の抽出操作で十分抽出できた。また、MMT、DMT、DOT 及び TOT も 1 回目ではほぼ全量が抽出されたが、MBT と MOT については、硬質の食品用容器及びパイプにおける抽出率が 70.8 ~ 80.9%と若干低い値を示し、材質の硬さが抽出率低下の原因と考えられた。そこで硬質で厚手の製品については粉末状に粉碎することとした。

また、抽出液を減圧濃縮後 *n*-ヘキサンに溶解すると、溶存していたポリマーの析出や懸濁が観察された。この簡易な除去方法として遠心分離を行ったところ、GC/MS 分析における注入口及びカラムの汚染を著しく軽減することができた。

2. TLC 法による測定

展開溶媒は文献^{2,5,7)}等から *n*-ヘキサン-酢酸 (8:1) (A 液)、*n*-ヘキサン-2-プロパノール-酢酸 (7:3:0.1) (B 液)、アセトン-酢酸 (100:1) (C 液) の 3 種類を用い、DBT 及び DOT 標準溶液と添加回収試験溶液について、感度及び分離を比較検討した (表 3)。その結果、標準溶液においては B 液で展開したものが発色強度が強く、DBT (R_f : 0.44) と DOT (R_f : 0.72) の R_f 値の差も大きかった。しかし、試料によっては含有される大量の可塑剤の影響を受け、 R_f 値が変動して標準溶液と一致しなかった。これは C 液でさらに顕著であった。一方、A 液で展開したものはスポットのまとまりが極めてよく、

しかも可塑剤の影響を全く受けなかった。DBT (R_f : 0.29) と DOT (R_f : 0.34) の R_f 値の差が小さかったが、スポットのまとまりがよいため DBT と DOT の判別は十分可能であった (図1)。

発色試薬については 0.5%ヘマトキシリン-エタノール溶液と 0.1%ピロカテコールバイオレット-エタノール溶液を比較検討した。前者により有機スズ化合物は薄い青色の背景の中に赤みがかかった青色のスポットを呈し、後者ではややまだらな黄褐色の背景の中に空色のスポットを呈した。背景とスポットの色彩の関係からヘマトキシリンで発色させた方がスポットを確認しやすかったが、両者の検出感度はほぼ同等であった。

一方、発色試薬噴霧の際、薄層板に酢酸が残っていると発色が不安定になるため、ドライヤー等で十分に揮散させる必要があった。

以上の結果から、展開溶媒として n -ヘキササン-酢酸 (8:1)、発色試薬には 0.5%ヘマトキシリン-エタノール溶液の組み合わせが最適と考えられた。この条件で標準溶液及び添加回収溶液を展開したところ、検出限界は試験溶液として 50 $\mu\text{g/ml}$ 、試料の材質あたり 25 $\mu\text{g/g}$ であり、食品衛生法で定める規格値の 50 $\mu\text{g/g}$ を超えているか否かは十分に判別可能であった。

しかし、TLC 法では定量や確認が不十分であることから、スクリーニング法としては適当であるが、規格試験法としては、ガスクロマトグラフィー法の方が優れていると考えられた。

3. ガスクロマトグラフィー法による測定

誘導体化してできたテトラアルキルスズのガスクロマトグラフィーによる測定法として、GC/AED、GC/MS、GC-FPD の 3 種類を比較検討した (図2~5、表4)。

(1) GC/AED による測定

GC/AED はマイクロ波で誘導したプラズマ発光を各元素固有の波長で測定する方法で、有機スズ化合物の分析については特に選択性が高く、極めて高分解能で高感度である。鈴木らの方法⁹⁾に準じて GC/AED の測定条件を設定し、9 種類の有機スズのグリニャール反応によるプロピル化標準溶液を測定した。図2に示すように、9 種類いずれもプロピル化体のピーク形状は極めてシャープで、良好な分離を示した。標準溶液による検出感度は、トリ体でやや低い、すべての化合物で 1 ng/ml まで定量可能であり、極めて高感度であった。また、いずれの検量線も、1 ~ 1,000 ng/ml と広範囲にわたり良好な直線性を示した。

GC/AED は有機スズ化合物に対して極めて高感度であることから、材質試験では希釈をして最終液量を 100 ml とした。この場合の試料当たりの定量限界は、9 種類の有機スズすべてで 1.0 $\mu\text{g/g}$ であった。測定に際しては試験溶液を必要に応じてさらに希釈して測定した。

(2) GC/MS による測定

表1に示した定量イオンを用いて、9 種類の有機スズ化合物のテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化標準溶液を測定した。GC/MS 測定の定量イオンは、夾雑成分の妨害を軽減するため、できる限り高質量域のイオンを用い、同時に 2 個のイオンを確認用として測定した。内部標準物質には規制対象物質の DBT や、検出頻度の高い MOT 及び DOT のピークに比較的近い位置に出現し、また環境中にほとんど存在しない TeBT を選んだ。

図3に示したように、9 種のエチル誘導体及び TeBT はすべて良好に分離し、標準溶液における DBT の定量限界は 10 ng/ml であり GC/AED に次いで高感度であった。最終の試験溶液量が少ないため、試料中の定量限界は

いずれの化合物とも塩化物換算で 1.0 $\mu\text{g/g}$ であり GC/AED と同様であった。メチルスズ化合物のピークが若干テリングしたが、定量に支障はなかった。各誘導体の検量線は試料中の含有濃度として 10 ~ 5,000 ng/ml の広い範囲で良好な直線性を示した。ただし、5,000 ng/ml を超えると直線性が得られないので、高濃度検出された場合は上清を適宜希釈して再度アルキル化を行い定量する必要がある。食品用容器中の DOT では数十倍の希釈が必要な場合も見られた。また、GC/MS では SCAN モード測定により得られたマススペクトル (図 4) により化合物の確認も可能である。

(3) GC-FPD による測定

GC-FPD にスズフィルターを装着したものはアルキル化した有機リンの測定法として最もよく使われている。GC/MS と同じ 9 種のエチル誘導体及び TeBT を GC-FPD により測定したところ、すべて良好に分離したが (図 5)、GC/MS に比べ感度が悪く、5 μl と 5 倍量を注入しても DBT の標準溶液における定量限界は 100 ng/ml であった。そのため、試料中の定量限界は塩化物換算で 10 $\mu\text{g/g}$ であった。検量線は測定溶液中の含有濃度として 100 ~ 500 ng/ml の範囲で直線性が確認できたが、GC/AED や GC/MS と比べて直線範囲は狭く、定量時にはこの範囲内に試験溶液を調製する必要があり煩雑であった。

(4) ガスクロマトグラフィー法の比較

表 4 に示すように定量限界はそれぞれ GC/AED が 1.0 ng/ml、GC/MS が 10 ng/ml、GC-FPD が 100 ng/ml であり、3 種類の検出器のいずれも DBT の規格値である 50 $\mu\text{g/g}$ を定量するには十分な感度であった。標準溶液において最も定量感度が良く、かつ選択性が良かったのは GC/AED であるが、測定機器としてあまり普及していない。また、GC-FPD は検量線の直線範囲が狭い。そこで

普及率が高く、SCAN モードにより検出されたピークの確認も可能である GC/MS が測定方法として最も妥当と考えられた。

4. アルキル化反応

モノ、ジ及びトリアルキルスズ化合物は、ガスクロマトグラフィー測定時にカラムに吸着しやすいことから、テトラアルキルスズとした後定量する方法が一般的である。そこでアルキル化反応として最も一般的なグリニャール試薬によるプロピル化と最近用いられるようになったテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化について比較検討した。

(1) グリニャール試薬によるプロピル化

グリニャール試薬による誘導体化は最も一般的なアルキル化反応であり、試薬も安価で入手しやすい。グリニャール反応によるアルキル化としては、一般にメチル化からペンチル化が行われるが、メチル化及びブチル化では安定剤として使用されるメチルスズ化合物やブチルスズ化合物のアルキル基と識別できないことから、エチル化、プロピル化又はペンチル化が適当である。しかし、エチル化は反応が遅いが暴走が起こりやすく、ペンチル化は反応が極めて緩やかだが加熱等により反応を促進させる必要がある。そこで反応が緩やかでしかも室温程度で反応が進むプロピル化を行うこととした。

(2) テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化

テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いたエチル化法は、近年、水質、底質及び生物試料中の有機スズのアルキル化法として用いられるようになった方法である。そこでポリ塩化ビニル中の有機スズのエチル化反応条件の検討を行った。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の pH、テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量及び反応時間を種々変化させて検討した。緩衝液の