

トリフェニル錫・トリブチル錫の検出が疑われた繊維製品の事例について

山口玲子

1 はじめに

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律では、トリブチル錫（以下 TBT という）及びトリフェニル錫（以下 TPT という）の基準は『検出せず』である。今回、TBT 及び TPT の検出が疑われる事例が発生したので報告する。

2 事例の概要

検体は布おむつカバーで表地・裏地ともに毛 100%、縁取り部分がポリエステル 80%・ポリウレタン 20%の製品であった。検査は千葉市環境保健研究所標準作業書（以下標準作業書という）に基づいて行った。

誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下 ICP という）で、無機化した錫を測定したところ、定量下限値以上の値（ $0.625 \mu\text{g/mL}$ ）を検出した。確認試験として薄層クロマトグラフ法（以下 TLC という）を行ったところ、TBT 及び TPT を疑わせるようなスポットが検出されたが同定は出来なかった。そこで更に分析を進め検出物質を同定した。

3 錫の検出

3.1 試薬

メタノール：試薬特級
 酢酸エチル：残留農薬試験用
 ヘキサン：残留農薬試験用
 硝酸：有害金属分析用
 塩酸：有害金属分析用
 塩化ナトリウム：試薬特級
 無水硫酸ナトリウム：試薬特級
 リン酸二ナトリウム（十二水塩）：試薬特級
 クエン酸：試薬特級
 塩化トリフェニル錫標準原液（ $1000 \mu\text{g/mL}$ ）：関東化学
 塩化トリ-n-ブチル錫標準原液（ $1000 \mu\text{g/mL}$ ）：関東化学
 錫標準液（ $1000 \mu\text{g/mL}$ ）：和光純薬
 イットリウム標準液（ $1000 \mu\text{g/mL}$ ）：和光純薬

3.2 分析

3.2.1 抽出方法

試験溶液作製は、標準作業書に基づき公定法を一部改変した方法で行った。

試料 1.0g をなす型フラスコに量りとり、塩酸メタノール 75mL を加えてよく攪拌後、還流冷却器を付け、70 の水浴中で 30 分間加温した。この液をろ過して分液ロートに移し、クエン酸緩衝液（pH2.0）50mL 及び 20%塩化ナトリウム液 100mL 加え、酢酸エチル：ヘキサン（3:1）50mL で 2 回抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 1~2 mL まで濃縮し、なす型フラスコに移して酢酸エチル：ヘキサン（3:1）を除去した。残留物に硝酸 2mL と沸騰石を加え、還流冷却器を付けて 5 分間直火で穏やかに加温した。冷却後 3%硝酸で器具を洗い込み、ろ過してから 20 mL に定容して試験溶液とした（図 1）。

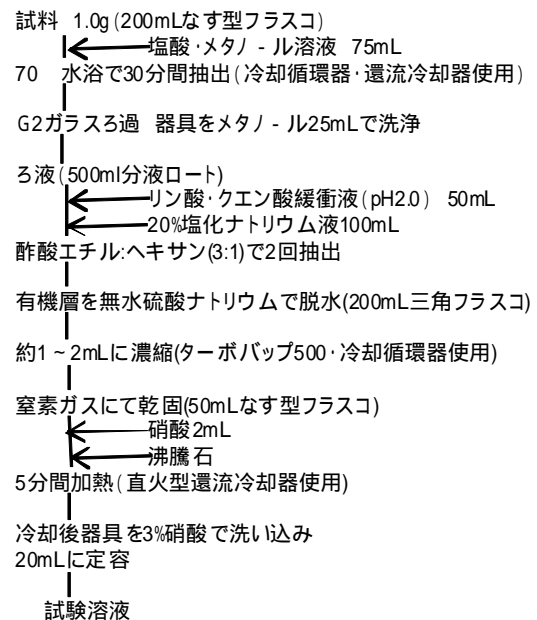


図 1 抽出方法

3.2.2 試験

検量線は、錫標準液を適宜希釈したものに、内部標準物質としてイットリウム標準液を加えて測定し作製した。試験溶液にも検量線の作製と同様に内部標準物質を加えて測定した。検量線作製の標準液、試験溶液を ICP に導入し、錫の測定波長である 189.2nm とイットリウムの測定波長である 360.1nm の 2 波長で発光強度

を測定し、その内標比から錫の濃度を求めた。

3.3 結果

無機錫は試験溶液の濃度で 0.625 $\mu\text{g/mL}$ 検出され、検体 1g 当たりでは 11.9 μg であった (表 1)。なお、添加回収試験には事前に無機錫が検出されない事を確認した繊維製品を使用した。

この無機錫が TBT 及び TPT に由来する場合、家庭用品の基準に違反する為、確認試験 (TLC) を行った。

表 1 無機錫検出量

検量線	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	内標比	Sn強度	内標強度
std1	0.05	0.00035	174.806	498639
std2	0.1	0.00068	338.815	496876
std3	0.5	0.00303	1496.33	493413
std4	1	0.00638	3157.54	495167

	計算濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	内標比	採取量 (g)	錫 ($\mu\text{g/g}$)	Sn強度	内標強度
布おむつカバー	0.625	0.00395	1.05	11.9	1923.72	487217
添加回収試験TBT	0.091	0.00061			307.845	500870
添加回収試験TPT	0.091	0.00061			304.226	499520

添加量 : 2 μg (錫として)
 最終濃度 : 0.1 $\mu\text{g/mL}$ (錫として)
 添加回収率 : TBT 91 %
 添加回収率 : TPT 91 %
 添加回収率 (%) = (計算濃度(ppm) - 検体の計算濃度(ppm)) ÷ 最終濃度(ppm) × 100

4 TLC

4.1 試薬

錫の検出に使用した試薬以外に以下の試薬を使用した。

エタノール : 残留農薬試験用

ジクロロメタン : 残留農薬試験用

Sep Pak Plus Alumina N

アセトン : 残留農薬試験用

酢酸 : 試薬特級

ジチゾン : 試薬特級

シリカゲル薄層板

ジクロロジフェニル錫 () : 和光純薬

ジブチル錫 () = ジクロリド : 和光純薬

ジ-n-オクチル錫 () = ジクロリド : 和光純薬

ジクロロジフェニル錫 ()、ジブチル錫 () = ジクロリド、ジ-n-オクチル錫 () = ジクロリドはヘキサンで 1000 $\mu\text{g/mL}$ に溶解し、標準原液とした。(これらの物質については、過去に家庭用品からの検出事例がある 1).2))

4.2 分析

4.2.1 抽出方法

試料採取から抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、約 1~2 mL まで濃縮後、なす型フラスコに移して酢酸エチル:ヘキサン (3:1) を除去するまでの操作は錫の検出と同様に行った。残留物をジクロロメタン 10mL で溶解し、Sep Pak Plus Alumina N に無水硫酸ナトリウム約 1g を重層し、ジクロロメタンでコンディショニングしたものに負荷した。さらにジクロロメタン 10 mL を流し込み全量をなす型フラスコに採取した。約 1~2 mL まで濃縮しジクロロメタンを除去後、残留物をジクロロメタン 0.2 mL で溶解して試験溶液とした (図 2)。

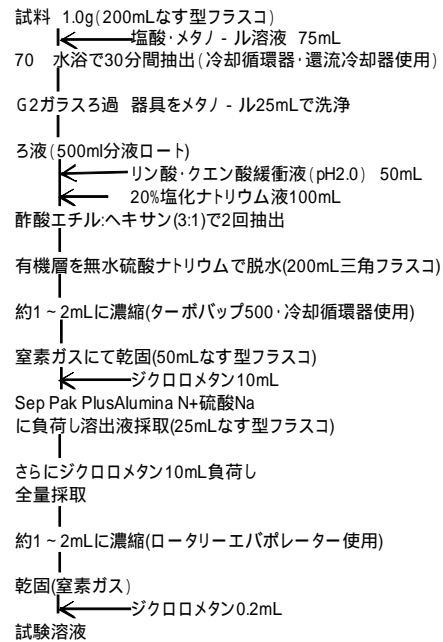


図 2 抽出方法

4.2.2 試験

図 3.1 のように試験溶液と TBT 及び TPT 標準液を塗布し、ジクロロメタンを展開溶媒として下端から 100 mm 展開し (一次展開) 風乾した。図 3.2 のように新たに TBT 及び TPT 標準液を塗布し、ヘキサン・アセトン・酢酸 (16:3.5:0.5) 溶液を展開溶媒として左端から 100 mm 展開し (二次展開) 風乾した後、ジチゾン溶液を噴霧して試験溶液と標準液の展開位置及び発色を比較して判定した。

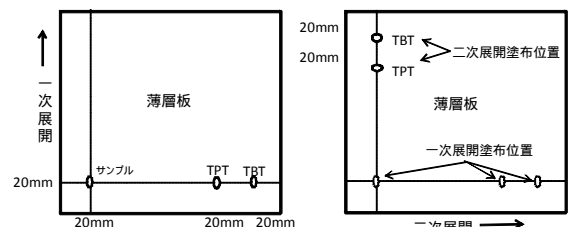


図 3.1

図 3.2

図 3 塗布位置と展開方向

4.3 結果

4.3.1 TBT 及び TPT 標準液との比較

TBT 及び TPT 標準液は一次展開では展開されず、二次展開で展開され、TBT は黄色、TPT はやや赤みがかった黄色に発色した。試験溶液は展開位置、発色共に TBT 及び TPT を疑わせるような位置にスポットが見られたが、RF 値及び発色の微妙な違いから同定出来なかった (図 4)。

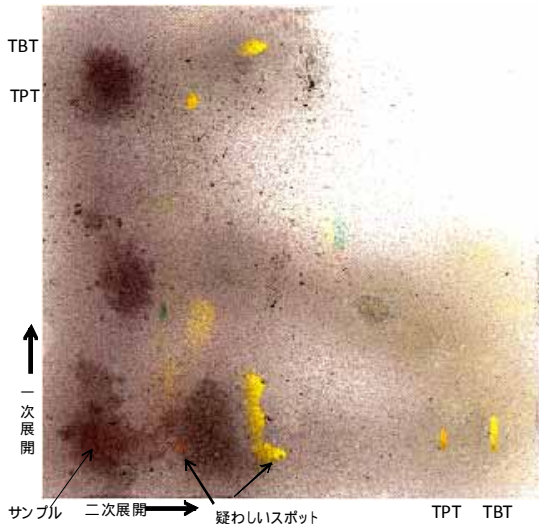


図4 TBT・TPT標準液との比較

この為、新たにジブチル錫(以下DBTという)、ジフェニル錫(以下DPTという)、ジオクチル錫(以下DOTという)の標準液を加えて再びTLCを行った。

4.3.2 5種類の標準液との比較

5種類の標準液は一次展開では展開されず、二次展開で展開され、DBT、DPT、DOT標準液は橙色から朱色に発色した。試験溶液のスポットは展開位置とその色からTPT、DBT、DPT、DOTのどの物質かを同定することは困難だった。スポットは展開位置と発色からTBTであることも考えられたが、この結果からは同定できなかった(図5)。

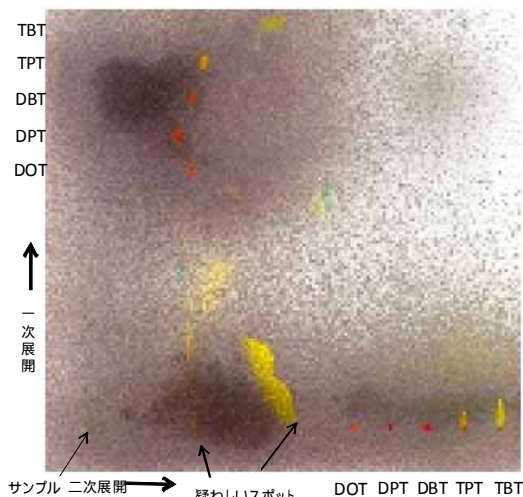


図5 5種類の標準液との比較

この為、ガスクロマトグラム質量分析計(以下GC-MSという)を用いて分析した。

5 GC-MS法

有機錫化合物を抽出後、テトラエチルほう酸ナトリウムで誘導体化する方法³⁾で行った。

5.1 試薬

錫の検出及びTLCで使用した試薬以外に以下の試薬を使用した。

Sep Pak Plus Silica

テトラエチルほう酸ナトリウム(以下 NaBEt_4 という)

酢酸: 試薬特級

酢酸ナトリウム: 試薬特級

Sep Pak Plus Florisil

ジエチルエーテル: 残留農業試験用

塩化トリブチル錫- d_{27} : 関東化学

塩化トリフェニル錫- d_{15} : 関東化学

塩化トリブチル錫- d_{27} 、塩化トリフェニル錫- d_{15} はヘキサンで $1000 \mu\text{g/mL}$ に溶解し標準原液とし、適宜希釈して内部標準物質として使用した。

5.2 分析

5.2.1 抽出方法

試料 1.0g をなす型フラスコに量りとり内部標準物質を添加し、塩酸メタノール 75mL を加えてよく攪拌後、還流冷却器を付け、70 の水浴中で 30 分間加熱した。この液をろ過して分液ロートに移し、クエン酸緩衝液 (pH2.0) 50mL 及び水 100mL を加え、ヘキサン 30mL で 2 回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 1~2 mL まで濃縮した。Sep Pak Plus Silica をヘキサンでコンディショニングし、濃縮した液を負荷した後カラムをヘキサン 30mL で洗浄した。20%エタノール含有ヘキサン 20mL でなす型フラスコに溶出し濃縮、乾固した(図6)。

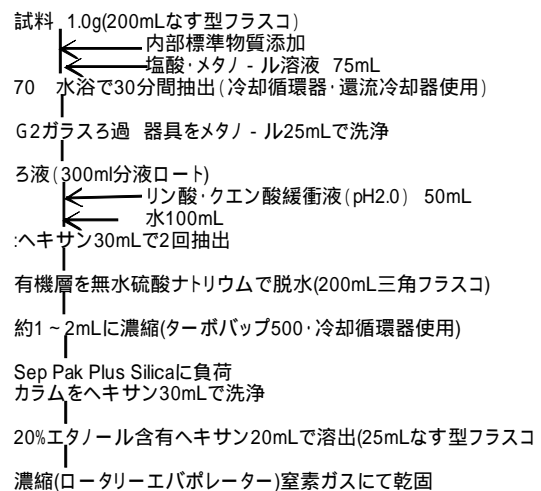


図6 抽出方法

5.2.2 誘導体化

残留物にヘキサン 2mL を加え溶解後、5% NaBEt_4 エタノール溶液 1mL、酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH5.0) 5mL を加えて、激しく振とうし室温で 30 分間反応させた。ヘキサン 8mL を加え 10 分間振とう後遠心しヘキサン層を分取して約 2mL まで濃縮した。Sep Pak Plus Florisil に無水硫酸ナトリウム約 2g を重層しヘキサンでコンディショニングしたものに濃縮した液を負荷し、5%ジエチルエーテルヘキサンで溶出した。溶出液を全量採取し 20mL に定容したものを試験溶液とした(図7)。

検量線は TBT、TPT、DBT、DPT、DOT 標準原液を混合し適宜希釈後、内部標準物質を添加して誘導体化し作製した。

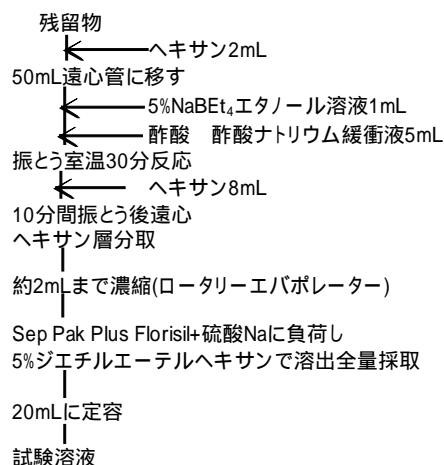


図7 誘導体化

5.2.3 試験

試験溶液及び検量線用標準液を GC-MS にて測定した。GC-MS 分析条件を以下に示す。

GC-MS：島津製作所 QP2010

カラム：DB-5MS

(内径 0.25mm 長さ 30m 膜厚 0.25 μm)

カラム温度：50 (1min) (10 /min) 220

(5 /min) 260 (20 /min)

280 (5min)

インジェクタ温度：270

イオン源温度：200

インターフェイス温度：230

He 流量：1.2mL/min

注入量：2 μL

スプリットレス分析

Scan・SIM 同時測定

各物質の定量イオンと確認イオンの m/z を以下に示す (表 2)。

表 2 定量イオンと確認イオンの m/z

	定量イオン	確認イオン
TBT	263	261
TPT	351	349
DBT	261	263
DPT	303	301
DOT	375	373
TBT-d ₂₇	318	316
TPT-d ₁₅	366	364

5.3 結果

TBT 及び TPT は検出されなかった (表 3)。なお、添加回収試験には事前に無機錫が検出されない事を確認した繊維製品を使用した。クロマトグラムで DOT が確認された (図 8、9)。

DOT は内部標準物質が入手出来なかった為、絶対検量で概算値を求めた。18.7 μg/g 検出された (表 4)。

表 3 TBT・TPT 結果

AREA	μg/mL	TBT d ₂₇	TBT	TPT d ₁₅	TPT
STD	1	16765	120234	121462	597253
STD	0.5	19198	57669	90690	233912
STD	0.25	22507	30568	90130	117762
STD	0.1	15677	10642	80466	40714
STD	0.05	23739	6220	120378	26022
	BL	23333	0	119060	0
	布おむつカバー	18945	0	60282	0
	添加回収試験	23828	11185	97548	45307

IS比	μg/mL	TBT	TPT
STD	1	7.1717	4.9172
STD	0.5	3.0039	2.5792
STD	0.25	1.3582	1.3066
STD	0.1	0.6788	0.5060
STD	0.05	0.2620	0.2162
	BL	0	0
	布おむつカバー	0	0
	添加回収試験	0.4694	0.4645

μg/mL	TBT	TPT
布おむつカバー	0	0
添加回収試験	0.102	0.088

添加濃度	0.1 μg/mL	TBT	TPT
添加回収試験 (%)		102	88

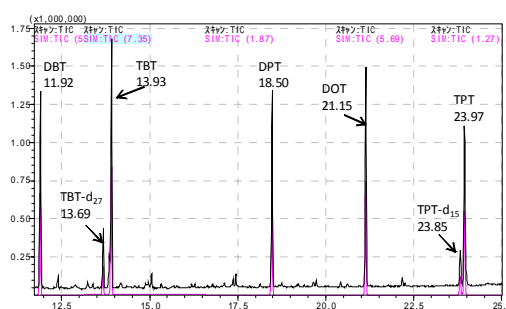


図 8 STD1.0 μg/mL のクロマトグラム

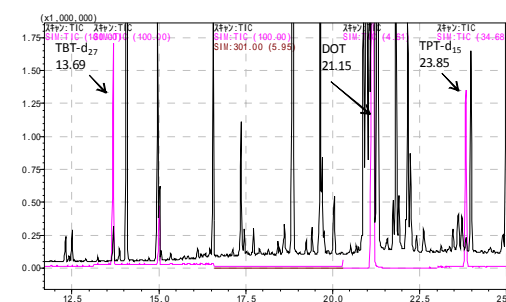


図 9 布おむつカバーのクロマトグラム

表 4 DOT 概算値

AREA	μg/mL	DOT
STD	1	119696
STD	0.5	60053
STD	0.25	22985
STD	0.1	9637
STD	0.05	6370
	BL	0
	布おむつカバー	407610
	10倍希釈	20870

μg/mL	DOT
布おむつカバー	3.348
10倍希釈	0.193

μg/g	DOT	採取量
布おむつカバー	32.50	1.03
10倍希釈	18.74	1.03

6 考察

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 (以下公定法という) では、TBT 及び TPT の測定はフレームレス原子吸光法で行い、確認試験は TLC とされている。今回の事例では TLC で TBT 及び TPT の検出が疑われたが RF 値及び発色の微妙な違いから同定する事は出来なかった。このような場合、公定法の分析だけでは判定不能となる為、TBT 及び TPT が検出

された場合でも見逃される可能性がある。GC-MS 法は公定法の改正に向けて検討されている方法であり³⁾、今回の分析でも有機錫化合物の同定と定量に有用であった。公定法の改正も想定して検討する必要があると考えられた。

千葉市では、有害物質を含有する家庭用品の分析について GLP 制度を採用しており、標準作業書が作製されている。一方、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律は、制定されてからかなりの年月が経過し、改正もほとんど行われていない為、現状とは乖離した部分が多く見られる。このため当所の標準作業書は、試薬の安全性や機器の更新などを考慮して、公定法よりも精密度、感度ともに優れた方法を採用している項目がある。

これらを踏まえ、今回の事例から次のような問題点が考えられた。

1) 今回の分析では、公定法の確認試験である TLC を行っても検出物質を同定することが出来なかった。検出物質を確認しなかった場合や、GC-MS 法で TBT 及び TPT が検出された場合、分析結果の取り扱いに問題がある。

2) 基準値超過を見逃さない為には、精密度、感度が公定法よりも優れている分析法を標準作業書に採用することも必要ではないかと考えられる。妥当性評価をしたうえで、公定法とは異なる分析法を標準作業書に採用した場合、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」と「GLP 制度」との間には矛盾がある。

TBT 及び TPT の検出が疑われた繊維製品から GC-MS 法で DOT を検出した。DBT、DPT、DOT は家庭用品に対する基準値が設定されていない為、今後も検出される可能性がある^{1),2)}。基準値超過を見逃さず、検出物質を同定出来るように、今回明らかになった問題点について検討課題としたい。

参考文献

- 1) 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 回全国化学技術協議会年会講演集 291-292 (2007)
- 2) 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(2) 223-235 (2010)
- 3) 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むけて
薬学雑誌 130(7) 945-954 (2010)
- 4) 保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務便覧