

繊維製品中の有機スズ化合物分析における妥当性評価およびスクリーニング調査 (2001-2013)

大嶋智子、角谷直哉、山野哲夫

Validation Study on a rapid simultaneous method for Organotin compounds in Textile Products, and Screening Researches (2001-2013)

Tomoko OOSHIMA, Naoya KAKUTANI, Tetsuo YAMANO

Abstract

The analytical method of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) was officially revised to the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method by the Japanese law on the regulation of household products containing harmful substances that is executed on April 2016. In the GC-MS method executed in the new regulation, the purification process of the object sample solution is set as a prior process before analyses.

We have already adopted the GC-MS method for simultaneous detection of TBT and TPT contained in textile products. In our process, however, the object-sample solution extracted from a textile product was not purified at all before analysis. Then, a validation study was conducted on our method for TBT and TPT extracted from textile products. As a result, the trueness of the method, relative repeatability and within-laboratory reproducibility showed sufficient values, namely 99.4%, 4.4%, 4.5% for TBT and 97.8%, 2.5%, 4.1% for TPT, respectively. This result showed that our method was valid for analyses of TBT and TPT at least from textile products and useful for the rapid analysis of textile products containing less contaminants.

In addition, the contents of plastic stabilizers, dibutyltin (DBT) and dioctyltin (DOT) were also analyzed for 81 kinds of textile products and followed from 2001 to 2013, because TBT and TPT might be detected as contaminants of those stabilizers. As a result, DBT and DOT were detected from 54 textile products (max. 940 $\mu\text{g/g}$), but TBT and TPT were not detected. This result means that TBT and TPT as contaminants from DBT and DOT are negligibly small or less. Recently, DBT- and DOT-content gradually decreased from year to year and recently came to no detection. The plastic stabilizer seems to be changed from DBT and DOT to tin octylate like tin 2-ethylhexalate.

Key words: textile products, TBT, TPT, GC-MS, validation study

I はじめに

殺菌効果のある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) は動物実験で皮膚刺激性があり、経皮吸収されやすく、長期間摂取することで生殖機能に障害を与えることが明らかとなったため、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (以降、家庭用品規制法と略す) [1] により、人体に直接接触する可能性のある家庭用品には使用させない目的で規制され、基準値はスズとして $1 \mu\text{g/g}$ と設定されている。対象となる家庭用品は、おしめカバーやよだれかけ等の繊維製品、塗料、接着剤やワックス等、殺菌や防腐効果を期待して TBT や TPT が使用されるおそれのあるものとなる。

家庭用品規制法による TBT および TPT 分析法については、これまで、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) によりスズを測定し、確認された場合、改めて二次元薄層クロマトグラフ法 (TLC) を用いて TBT 及び TPT の存在を確認する方法 [2-4] が採用されてきた。しかし、AAS では金属スズとしてしか定量できず、二次元 TLC 法ではジチゾン噴霧による黄色の発色がすぐに消失したり、夾雑物によるスポット位置の移動や拡散が問題点として指摘されてきた [5]。そのため、AAS による分析の他、TBT や TPT をアルキル誘導体化してガスクロマトグラフ (GC) [6-9] や高速液体クロマトグラフ (HPLC) [10, 11] によってそれらを同時分析するようになった。アルキル誘導体化の方法は、反応活性の高いグリニヤール試薬から、テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt_4) を用いた比較的安全で簡便な方法へと代り、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) による分析が用いられるようになった [5, 12-14]。家庭用品への分析対応では、苗床らに

より、接着剤中の TBT の検出が報告された[14]。我々も繊維製品中の TBT、TPT 分析にその方法を用い、分析適用できることを確認した[15]。

一方、平成 28 年 4 月 1 日より、家庭用品規制法において、TBT、TPT 試験法が改正され[16, 17]、 NaBEt_4 によるエチル誘導体化を行い、合成ケイ酸マグネシウムミニカートリッジによる精製の後、GC-MS 分析を行うこととなった[17, 18]。我々が以前に確認した分析法は、この改正試験法の精製工程を含まないものであるが、繊維製品では夾雑物の影響を受けることなく簡易に分析することができた[15]。今回、改めて簡易 GC-MS 法による TBT および TPT 分析法の妥当性評価を行ったので報告する。

また、おしめカバー等の防水に使用されるポリ塩化ビニルなどプラスチック素材の安定剤や重合触媒に、規制対象外のジブチルスズ化合物 (DBT) やジオクチルスズ化合物 (DOT) 等の有機スズ化合物が使用され[2, 19, 20]、その不純物として規制対象物質の TBT および TPT が検出されるおそれのあることから[2, 19]、家庭用品試買試験ではこれら有機スズ化合物についても確認してきた。そこで、過去 13 年間の家庭用品試買試験で検出された有機スズ化合物の検出傾向についても合わせて考察する。

II 実験方法

1) 試料

2001-2013 年に家庭用品試買検査を実施したおしめカバー、よだれかけおよび抗菌防臭繊維製品等、計 81 製品を試料とした。

2) 試薬

- (1) 有機スズ混合標準溶液: TBT および TPT の各塩化物を、*n*-ヘキサンでいずれも 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるよう混合標準溶液を調製した。
- (2) サロゲート混合溶液: TBT- d_{27} および TPT- d_{15} の各塩化物同位体をアセトンで 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるようサロゲート混合溶液を調製した。
- (3) 内部標準溶液: テトラブチルスズの同位体 (TeBT- d_{36}) を *n*-ヘキサンで 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製した。
- (4) 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH5.0): 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、pH5.0 に調整した。

3) 分析法

50 mL の遠沈管に予めアセトン 15 mL、塩酸 0.4 mL を混和し、繊維製品 1 g を精秤して加え、5 分間振とう抽出した。さらにサロゲート混合溶液 0.5 mL と *n*-ヘキサン 30 mL を添加し、30 分間振とう後、遠心分離を行い、上澄みを分取した。残さにアセトン:*n*-ヘキサン (3:7) 溶

液 30 mL で再度 5 分間振とう後、分取した上澄みを合わせた。上澄みをエバポレーターで数 mL まで濃縮した後、窒素気流下で溶媒を除去した。エタノール 2 mL を加え溶解し、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 5 mL を加え 50 mL 遠沈管に移した。5% NaBEt_4 水溶液 (用時調製) 1 mL および *n*-ヘキサン 2 mL を加え混和し、10 分放置後、*n*-ヘキサン 8 mL を加え 10 分間振とう抽出し、上澄みを分取した。さらに下層に *n*-ヘキサン 10 mL を加え、10 分間振とう抽出し、静置後に分取した上澄みを合わせ濃縮した。*n*-ヘキサンで正確に 5 mL とし、そのうちの 1 mL に内部標準溶液 20 μL を添加し、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) で分析した (Fig.1)。

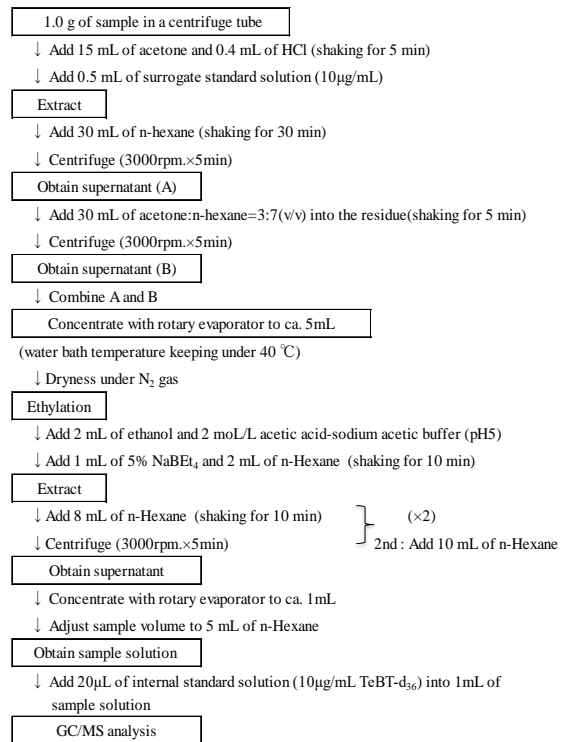


Fig. 1. Scheme of analytical method of TBT and TPT in textile products

4) 分析条件

(1) 装置

GC-MS は GC 部に HP6890、MS 部に HP5973 を装備したものを用いた。

(2) 条件

カラム: HP-5ms (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)、oven: 60°C (2min) → 20°C/min → 130°C → 10°C/min → 210°C → 5°C/min → 260°C → 10°C/min → 300°C (2min)、キャリアーガス: 1 mL/min (定流量モード)、注入口温度: 270°C、インターフェース温度: 280°C、注入法: スプリットレス、注入量: 1 μL 、イオン源温度: 230°C、イオン化エネルギー: 70 eV

(3) SIM モニターイオン

TBT (263, 261)、TBT-*d*₂₇ (318, 316)、TPT (351, 349)、TPT-*d*₁₅ (366, 364)、TeBT-*d*₃₆ (318, 316) (定量イオン、確認イオン)

5) 添加回収試験

乳幼児繊維製品(おしめカバー)に、TBT および TPT が試料濃度 5 µg/g となるように有機スズ混合標準溶液を 0.5 mL 添加して、添加回収試験を実施した。

6) 妥当性評価

方法 5) で示した添加回収試験を、分析者 1 名が 1 日に 4 試行、5 日間の枝分かれ実験を実施した。真度、併行精度および室内再現精度については、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」[21]に従って、一元配置の分散分析により求めた。目標値は、真度は 70~120%、併行精度は 10%未満、室内再現精度は 15%未満とした。

III 結果および考察

1) 検量線および添加回収率

TBT および TPT の定量は、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。TBT および TPT はいずれも 0.01~2.0 µg/mL の範囲で良好な直線性を示したので、その範囲で数値化した。添加回収試験では、家庭用品に殺菌効果を期待して TBT、TPT が含まれる場合には含有量が多いと予想されることから、添加量をやや多めに基準値の 2 倍に相当する量を用いた。方法 5 に従い、添加回収試験を行ったところ、

Table 1 に示すように分析日毎の TBT および TPT の回収率は 95~103%の範囲で、併行再現性の相対標準偏差(RSD)も 0.7~6.6%と非常に良好であった。また、サロゲート物質の回収率を確認するため、TeBT-*d*₃₆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求めた[18]ところ、分析日毎のサロゲート回収率は 56~138%とばらついたが、妥当性評価ガイドライン[21]で示される 40%以上を確保しており、RSD は 5.3~14%となり、おおむね安定した良好な結果が得られた。なお、TBT とそのジ体でプラスチック安定剤等に多量使用される可能性のある DBT は、SIM モニターイオンが一致するためピークの保持時間 (RT) が近すぎる場合に TBT 分析の妨害となることが懸念されたが、クロマトグラム (図示せず) で RT は、TBT で 10.8 分、DBT で 9.1 分と 1.7 分の差があり、TBT 分析へ影響しないと考えられた。同様のことが TBT-*d*₂₇、TeBT-*d*₃₆にもあてはまるが、RT はそれぞれ 10.5 分、12 分となり、RT 差 1.5 分あるため分析妨害はなかった。

2) 妥当性評価について

方法 6) に示すように、繊維製品中の TBT および TPT 分析法に関して、妥当性評価の検討を 1 濃度による 4 試行 5 日間の枝分かれ実験で実施した。その結果を Table 2 に示した。TBT および TPT をそれぞれ 5 µg/g 添加した時の真度(総平均回収率)は、いずれも 99%、98%、併行精度は、4.4%、2.5%、室内再現精度は 4.5%、4.1%となり、目標値を満たし、充分分析適用可能なことを確認した。本法は、改正試験法の精製工程

Table 1 Recoveries of TBT and TPT in textile products, and recoveries of surrogate standards

Day	Number	Spiked concentration (µg/g)	Corrected recoveries (%)						Recoveries of surrogate standards (%)					
			TBT			TPT			TBT- <i>d</i> ₂₇			TPT- <i>d</i> ₁₅		
			Average	± SD	RSD	Average	± SD	RSD	Average	± SD	RSD	Average	± SD	RSD
1	4	5	100.1	± 1.3	1.3	94.6	± 2.2	2.4	73.3	± 7.5	10.2	85.3	± 7.6	8.9
2	4	5	102.6	± 6.6	6.4	96.9	± 0.7	0.7	97.3	± 8.5	8.8	138.2	± 10.1	7.3
3	4	5	97.6	± 2.0	2.0	94.5	± 1.7	1.8	68.8	± 6.8	9.9	108.2	± 14.9	13.7
4	4	5	100.1	± 2.2	2.2	100.9	± 1.7	1.7	94.1	± 5.0	5.3	94.4	± 9.5	10.0
5	4	5	96.3	± 6.4	6.7	101.9	± 4.3	4.3	55.7	± 3.4	6.2	57.4	± 5.5	9.5

Table 2 Validation results of TBT and TPT for textile products

Compound	Spiked concentration (µg/g)	Trueness (%)	RSD ^{*1} (%)	RSD _{wr} ^{*2} (%)
TBT	5	99.4	4.4	4.5
TPT	5	97.8	2.5	4.1

n=4×5 days

*1 : RSD (%) of repeatability

*2 : RSD (%) of within-laboratory reproducibility

を含まないため、迅速なスクリーニング法であった。今後、基準値や定量下限値程度での標準添加データを蓄積して分析精度の充実にすすめていく。

3) 繊維製品中の有機スズ化合物の検出傾向

先述したように、繊維製品中のプラスチック素材に安定剤や重合触媒として DBT、DOT 等の有機スズ化合物が使用されることから、試買試験に際しては、家庭用品規制対象物質の TBT、TPT だけでなくこれら有機スズ化合物の含有について 2001～2013 年に亘り調査してきた。Table 3 に示すように、2001-2006 年までは炎光光度検出器付 GC (GC-FPD) を用いてスズフィルター (610 nm) により選択的に分離分析を行い、2007 年以降は分析対象物質のサロゲート標準による内部標準法を用いた GC-MS による定量を行った。GC-MS 分析においては、調査対象の DBT の SIM モニターイオン (m/z) は TBT と同じ 263, 261 を、DOT は 375, 373 を定量定性イオンとし、それらの d -体の DBT- d_{18} (281, 279)、DOT- d_{34} (409, 407) のサロゲートイオンを用いてスクリーニング調査を行った。2001～2013 年までの調査の結果、繊維製品 81 試料から規制対象物質の TBT および TPT はいずれも検出されなかった (下限値 S_n として 0.1 $\mu\text{g/g}$)。しかし、家庭用品規制対象外の DBT あるいは DOT が 54 試料 (67%) から最大 940 $\mu\text{g/g}$ (DOT) 検出された。2001、2002 年には DBT、DOT ともに 300 $\mu\text{g/g}$ を超えて検出されるものもみられたが、2005 年に DOT が 270 $\mu\text{g/g}$ 検出されて以降、DBT、DOT の 3 桁を超える検出はみられず、2011 年以降は定量下限以下のわずかな検出程度となった。一方で、2012 年の試料の多くから、テトラエチルスズの検出がみられた (定量せず)。すでに報告[22]したように、ポリ塩化ビニルの重合触媒とし

て、最近では 2-エチルヘキシルオクチル酸スズのようなオクチル酸スズ等が使用されてきており、それをエチル誘導体化して GC-MS 分析すると、テトラエチルスズとして検出されることがわかっている。したがって、2012 年の試料の多くから検出されたテトラエチルスズは、重合触媒がオクチル酸スズに替わってきていることを示唆するものであった。

IV まとめ

繊維製品に対して、平成 28 年 4 月 1 日より適用されている家庭用品規制法の TBT および TPT の改正試験法の精製工程を含まない分析法の適用を検討した。分析法の妥当性は、真度、併行精度および室内再現精度ともに、それぞれの目標値 70～120%、10%未満および 15%未満を満たし、充分分析適用可能であることを確認した。本法は、前処理時間を短縮できることから、夾雑物の影響の少ない繊維製品では有用な方法であった。また、2001～2013 年までの家庭用品中に含まれる TBT および TPT に対する試買試験の際に、検出される有機スズ化合物について調査した。その結果、繊維製品 81 試料から TBT、TPT の検出はみとめられず、繊維製品中のポリ塩化ビニル等のプラスチック素材の安定剤や重合触媒に使用されてきた DBT および DOT が最近では低いレベルで検出され、オクチル酸スズへと転換してきている傾向にあることが示唆された。

(この調査研究の一部は、第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014、別府市) および平成 26 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部 理化学部会研修会 (2014、神戸市) において発表した。)

Table 3 Screening researches of DBT and DOT in textile products (2001-2013)

Year	DBT or DOT		DBT		DOT		Analyzer	Internal standard	Derivation	Test volume (mL)
	Determined number	Detected number	Detected number	Detected (ug/g)	Detected number	Detected (ug/g)				
2001	7	7	6	0.3-3	6	430-890	GC-FPD	TeBT- d_{36}	propylation	10
2002	7	5	2	300, 600	4	330-940	GC-FPD	TeBT- d_{36}	propylation	10
2004	6	3	3	trace	0	-	GC-FPD	TeBT- d_{36}	propylation	10
2005	6	4	3	3-10	3	13-270	GC-MS	TeBT- d_{36}	propylation	10
2006	5	4	3	0.2-1.2	3	0.3-1.4	GC-MS	TeBT- d_{36}	propylation	10
2007	11	9	8	0.5-2.5	7	0.2-51	GC-MS	surrogate	ethylation	10
2008	6	5	4	0.8-2.2	4	1-42	GC-MS	surrogate	ethylation	10
2009	6	3	3	0.4-3.5	0	-	GC-MS	surrogate	ethylation	5
2010	7	5	2	1, 1.5	4	1-20	GC-MS	surrogate	ethylation	5
2011	6	5	3	trace	4	trace	GC-MS	surrogate	ethylation	5
2012	7	2	1	trace	1	trace	GC-MS	surrogate	ethylation	5
2013	7	2	2	0.5, 0.5	1	0.3	GC-MS	surrogate	ethylation	5
total	81	54	40	-	37	-				
	rate (%)	67	49		46					

limit of quantitation : 0.1 $\mu\text{g/g}$

limit of detection (S/N=3) : 0.002 $\mu\text{g/g}$

trace : detected under limit of quantitation

参考文献

- 1) 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. 厚生省令第 34 号(1974)
- 2) 家庭用品安全対策研究会. 保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務便覧. 東京: 第一法規出版; 1975. 2045 の 24-40.
- 3) 中島晴信, 松永一朗, 谷 直子. 家庭用品中の有機スズ化合物の分析法について. 大阪府立公衆衛生研究所報 1981; 労働衛生編 19: 45-49.
- 4) 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 1979; 25: 141-146.
- 5) 河上強志, 伊佐間和郎, 中島晴信, 大嶋智子, 土屋利江, 松岡厚子. ガスクロマトグラフィー質量分析計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 2010; 130: 223-235.
- 6) Woolins, A. and Cullen, W. R. Determination of Organotin Compounds Contained in Aqueous Samples Using Capillary Gas Chromatography. *Analyst*. 1984; 109: 1527-1529.
- 7) Arakawa, Y., Wada, O., Yu, T. H. and Iwai, H. Rapid Method for the Determination of Tetraalkyltin Compounds in Various Kinds of Biological Material by Gas Chromatography. *J. Chromatogr* 1981; 201: 237-244.
- 8) Arakawa, Y., Wada, O., Yu, T. H. and Iwai, H. Electron Capture Gas Chromatographic Determination of Trialkyltin Homologues in Various Kinds of Biological Material. *J. Chromatogr*. 1981; 216: 209-217
- 9) 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. 茨城県衛生研究所年報 1993; 31: 38-41.
- 10) Langseth, W. Speciation of Alkyltin Compounds by High Performance Liquid Chromatography with a Cyanopropyl-Bonded Silica Column. *J. Chromatogr*. 1984; 315: 351-357
- 11) Langseth, W. Determination of Diphenyltin and Dialkyltin Homologues by HPLC with Morin in the Eluent. *Talanta*. 1984; 31: 975-978.
- 12) 環境庁環境保健部環境安全課. 平成 10 年度化学物質分析法開発調査報告書(その1)1999. 1-31.
- 13) 大野浩之, 鈴木昌子, 中島重人, 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. *食品衛生学雑誌* 2002; 43: 208-214.
- 14) 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年会講演集, p206-207 (2004.11.18-19) 甲府市
- 15) 大嶋智子, 宮本伊織, 森 義明. 繊維製品中の有機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年会講演集, p291-292 (2007.11.15-16) 津市
- 16) 平成 27 年 7 月 9 日付, 薬食発 0709 第 1 号, 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の制定について, 2015
- 17) 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. 厚生労働省令第 124 号(2015)
- 18) 河上強志, 伊佐間和郎, 中島晴信, 吉田 仁, 大嶋智子, 大野浩之他. 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)及びトリブチル錫化合物(TBT)の試験法改定にかかわる検討. 薬学雑誌 2012; 132: 1197-1208.
- 19) Kojima, S. Separation of Organotin Compounds by Using the Difference in Partition Behaviour between Hexane and Methanolic Buffer Solution, Part 1. Determination of Butyltin Compounds in Textiles by Graphite Furnace Atomic absorption Spectrophotometry. *Analyst*. 1979; 104: 660-667
- 20) 15710 の化学商品, 東京: 化学工業日報社; 2010. 1044-1045, 1212-1215.
- 21) 平成 19 年 11 月 15 日付, 食安発第 1115001 号, 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 2007
- 22) 大嶋智子, 尾崎麻子, 中島晴信, 伊佐間和郎, 土屋利江. ポリ乳酸プラスチック中の有機スズ化合物の分析. 大阪市立環科研報告 2009; 71: 21-25.