報 文

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

(平成 14 年 2 月 4 日受理)

大野 浩之^{*,†} 鈴木 昌子^{*} 中島 重人^{*} 青山 大器^{*} 三谷 一憲^{*}Determination of Organotin Compounds in Plastic Products by GC/MS
after Ethyl Derivatization with Sodium TetraethylborateHiroyuki OHNO[†], Masako SUZUKI, Shigehito NAKASHIMA, Taiki AOYAMA and Kazunori MITANI(Nagoya City Public Health Research Institute: 1-11, Hagiya-cho, Mizuho-ku,
Nagoya 467-8615, Japan; [†] Corresponding author)

A simultaneous determination method for 9 organotin compounds in polyvinyl chloride (PVC) and silicone products used as kitchen utensils and food packages was developed using ethyl derivatization with sodium tetraethylborate (NaBEt₄). Organotin compounds were extracted with acetone-hexane (3:7) from the samples after acidification and the extract was filtered and concentrated at under 40°C. After centrifugal separation, these compounds were derivatized with 2% NaBEt₄ solution and determined by GC/MS. This method was applicable for simple routine analysis. Recoveries of spiked compounds were 49.1~118.1% for 3 PVC products and 88.8~102.2% for a siliconized paper. Monoethyltin, diethyltin and triethyltin compounds were found in all PVC food containers at the levels of 123~1,380 µg/g, 1,770~13,200 µg/g and 6.6~139 µg/g, respectively. They also were found in 3 gloves, 5 spouts, 1 hose and 5 pipes. Some PVC products contained monomethyltin, dimethyltin, trimethyltin, monobutyltin and dibutyltin compounds at the levels of 97.3~433 µg/g, 96.5~5,120 µg/g, 8.5~24.9 µg/g, 1.2~852 µg/g and 1.2~29.4 µg/g, respectively.

(Received February 4, 2002)

Key words: 有機スズ化合物 organotin compounds; プラスチック製品 plastic products; ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride; 食品用器具・容器包装 kitchen utensils and food packages; エチル誘導体化 ethyl derivatization; テトラエチルホウ酸ナトリウム sodium tetraethylborate; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS

緒 言

有機スズ化合物は、ポリ塩化ビニル (PVC) の安定剤やシリコン樹脂の縮合触媒などに使用されている。特に、PVC 製品では、熱や光に対する分解防止などのために、1~1.5% 程度のジブチルスズやジオクチルスズ化合物が添加され、最近ではジメチルスズ化合物も使用されている。食品用器具・容器包装に関しては、食品衛生法でジブチルスズ化合物の含有量が 50 µg/g 以下に規制されている。

プラスチック製品中には、モノ及びトリアルキルスズ化合物が安定剤の不純物やプラスチック成形工程での分解物として残留することも知られており、食品衛生上、これらの含有量の把握が重要となっている。しかし、ジブチルス

ズ化合物の公定法では、抽出溶媒に四塩化炭素を使用していることや、共存成分の影響を受けやすいことなどの問題¹⁾があり、多成分を簡便かつ精度よく測定できる分析法が求められている。

食品用プラスチック製品の分析としては、高見ら²⁾、中島ら³⁾、Forsyth ら⁴⁾、高橋ら⁵⁾、河村ら⁶⁾が、容器やシリコン加工紙などからの検出例を報告している。このうち、メチルスズ、ブチルスズ及びオクチルスズ化合物のモノ、ジ及びトリ体をすべて測定しているのは河村らの報告のみで、その他はいずれも分析対象がジブチルスズ及びジオクチルスズ化合物などの一部に限られており、製品分析例も数少なく、十分な残留実態の把握には至っていない。

プラスチック製品中の有機スズ化合物の分析法は、溶媒抽出後、グリニヤル試薬によりアルキル化し、GC-FPD^{2),5)}で測定する方法が一般的に用いられているが、テーリング現象が起こりやすく²⁾、最近では、有機ス

[†] 連絡先^{*} 名古屋市衛生研究所: 〒467-8615 名古屋市瑞穂区萩山町 1-11

ズ化合物の検出に高感度で特異的な GC-ASS⁴⁾, GC/MS⁵⁾のほか、原子発光検出器⁶⁾も使用されている。また、グリニヤル試薬^{2), 4)~6)}による誘導体化は過剰の反応試薬の分解操作などに熟練を要し、脱水や抽出操作が煩雑である。一方、水質、底質及び生物試料中の分析法として、操作が簡易なテトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt₄) を用いるエチル誘導体化^{7)~9)}が報告されている。

本報では、NaBEt₄によるエチル化を応用し、誘導体化条件などを種々検討して、プラスチック製品中の有機スズ化合物9種類のGC/MSによる分析法の確立を図った。更に、食品用又は台所用具などとして使用されているPVC製品及びシリコン樹脂製品80検体の含有量を調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

名古屋市内の販売店などから収去又は購入した80検体。

1) PVC製品54検体

容器22検体(調味料、海苔、梅干し、いか乾製品、菓子などの容器及び食品用として販売されていた空容器)、手袋8検体(家庭用及び食品加工用)、注ぎ口6検体(急須又は土瓶用)、ホース3検体(家庭用)、パイプ6検体(水道用硬質管、耐衝撃性水道用硬質管及び給湯用耐熱性硬質管各2検体)、ラップフィルム4検体(家庭用)、マット類5検体(ランチョンマット、ノンスキッドマット、シンクマット)

2) シリコン樹脂製品26検体

シリコン加工紙製のクッキングシート8検体及びペーパーカップ3検体、シリコンゴム製のクッキングマット1検体、ヘラ3検体(料理用)、パッキング3検体(食品用容器又は弁当箱用)、乳首6検体(哺乳瓶用)及び注ぎ口2検体(急須用)

2. 試薬

有機スズ標準品及び標準原液: モノメチルスズ(MMT)、モノブチルスズ(MBT)、ジメチルスズ(DMT)、トリメチルスズ(TMT)の各塩化物はAldrich社製を、ジブチルスズ(DBT)及びトリブチルスズ(TBT)の塩化物は東京化成工業(株)製を、ジオクチルスズ(DOT)の塩化物はLancaster社製を、トリオクチルスズ(TOT)の塩化物はFluka Chemie社製を用い、各々40 mgをアセトン20 mLに溶解し、標準原液を調製した(2,000 µg/mL)。モノオクチルスズ(MOT)塩化物についてはモノオクチルスズオキサイド¹⁰⁾(和光純薬工業(株)製)31.3 mgをアセトン約15 mL及び濃塩酸1滴を加えて溶解した後、アセトンで20 mLとした(塩化物として2,000 µg/mL)。

有機スズ混合標準液: 各標準原液を適宜アセトンで希釈混合して2~100 µg/mLになるように調製した。

内部標準液: テトラブチルスズ(TeBT)(Merck社製)100 mgをヘキサンに溶解し、100 mLとした後、この溶

液1 mLを採り、ヘキサンで希釈して100 mLとした(10 µg/mL)。

ヘキサン、アセトン: 残留農薬試験用(和光純薬工業(株)製)

NaBEt₄溶液: NaBEt₄(Strem Chemicals社製)0.4 gを精製水20 mLに溶かし2%水溶液とし、調製後直ちに使用した。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0): 2 mol/L酢酸と2 mol/L酢酸ナトリウムを5.9:14.1の割合で混合して調製した。

粉末状ポリ塩化ビニル: Polyvinyl chloride ($n \approx 1,100$, 和光純薬工業(株)製)

3. 装置及び器具

GC/MS装置: Hewlett Packard社製HP6890型GCに同社製HP5973質量分析計を装備したもの。

ガラス繊維ろ紙: Whatman社製GF/B(5.5 cm)をアセトン20 mLで洗浄したもの。

4. 分析操作

1) 前処理(試験溶液の調製)

細切した試料0.5 gを精ひょうし、ねじ口試験管中でアセトン-ヘキサン(3:7)混液20 mL及び濃塩酸1滴を加えて密栓し、37°C恒温槽中で一晩静置した。これをガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、ろ液をナス型フラスコに採った。更に、ねじ口試験管及びろ紙をアセトン20~30 mLで洗浄して先のろ液と合わせた。ろ液をロータリーエバポレータで約1 mLになるまで減圧濃縮(40°C以下)し、目盛り付き遠沈管に移し、ヘキサンを加えて20 mLとした後、遠心分離(約840×g, 10分)を行い、得られた上澄み液を試験溶液とした。有機スズ化合物を高濃度含有する場合は、この溶液を適宜ヘキサンで希釈した。

2) エチル誘導体化

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0)5 mLと内部標準液0.25 mLを入れたねじ口試験管に試験溶液2 mL及び2% NaBEt₄1 mLを加え、直ちに密栓し、20分間激しく振とうして誘導体化を行い、室温で約1時間静置した。

3) GC/MS測定

ヘキサン層1 µLをTable 1に示したGC/MS条件で測定し、内部標準法により定量した。なお、含有量は各々の有機スズの塩化物として換算した。

検量線は、アセトン-ヘキサン(3:7)混液20 mLに有機スズ混合標準液を適宜添加し、上記の分析操作を行い、得られた標準物質及び内部標準物質のエチル誘導体のピーク面積比から作成した。

実験結果及び考察

1. 抽出方法及び遠心分離

河村ら⁶⁾は有機スズ化合物の抽出方法を検討し、アセトン-ヘキサン(3:7)混液が抽出効率及び簡便性の点で優れていると報告している。本法ではこの抽出方法を採用し、実試料を用いて各化合物の抽出効率について検討した。試

Table 1. GC/MS Conditions for Determination of Organotin Compounds

Column	: HP-5 ms (30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness)
Carrier gas	: He, 10.0 kPa
Temperature	
Oven	: 45°C (4 min)–15°C/min–300°C (4 min)
Injector	: 290°C
Interface	: 300°C
Ion source	: 230°C
Injection method	: splitless, purge off 1 min
Injection volume	: 1 μL
Ionization method	: EI
Ions measured for quantitation:	
MMT: 193 (191, 189), DMT: 179 (177, 175),	
TMT: 165 (163, 161), MBT: 235 (233, 231),	
DBT: 263 (261, 259), TBT: 291 (289, 263),	
MOT: 291 (289, 287), DOT: 375 (373, 371),	
TOT: 375 (373, 459), TeBT: 291 (289, 287)	

Mass numbers in the parentheses are ions used for confirmation.

Fig. 1. Extraction efficiency for MOT from 8 kinds of samples

■ 1st extract; ▨ 2nd extract; ▩ 3rd extract

験溶液を調製した後、ガラス繊維ろ紙に残った検体を用いて再度同様の抽出操作を合計3回行い、全抽出量から各抽出量の比率を求めた。試料には食品衛生法の規制対象となる食品用容器のうちで、材質が最も硬い No. 13 と多種類の有機スズ化合物が検出された No. 7 及び No. 16, DBT が検出された注ぎ口 No. 3 及びホース No. 3, 器具・容器包装の材質に比べて極めて硬い水道用及び給湯用の硬質パイプ3検体 (No. 3, No. 4, No. 6) を用いた。MMT, DMT, DBT, DOT 及び TOT はいずれも1回目ですべて抽出されたが、MBT と MOT については、硬質の食品用容器 No. 13 及びパイプの抽出率が 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。Fig. 1 に MOT の抽出効率を示した。しかし、本抽出方法は、極めて硬質の検体ではこれら化合物の抽出に注意が必要と思われるが、食品用容器をはじめ、様々な検体でおおむね良好な抽出効率が見られ、適応範囲の広い方法であることが分かった。

また、実試料の抽出溶液中には多種多様なきょう雑成分が含有されている。減圧濃縮後のヘキサン溶液中では、ほとんどすべての検体で共存物質の析出や懸濁が観察され

た。これらの共存物質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の汚染を著しく軽減することができ、かつ分離性能の低下も特に認められず、多試料分析に有効であった。

2. エチル誘導体化

NaBEt₄ による最適なエチル化条件を求めるため、緩衝液の pH, NaBEt₄ の添加量及び反応時間を種々変化させて検討した。pH 3.6～5.6 に調整した緩衝液に 100 μg/g 相当の試験溶液 2 mL 及び 0.2～2 mL の 2% NaBEt₄ を添加した後、5～60 分間激しく振とうさせ、ヘキサン層を分離後 GC/MS で測定した。誘導体化の pH については各ピーク面積比はいずれも pH 4.0 以下で低い値を示し、pH 4.6～5.6 ではほぼ一定となったため、pH 5.0 とした。NaBEt₄ の添加量は 0.2 mL では TOT のピーク面積比が小さい傾向を示したが、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 10 分以上ですべての化合物とも一定となり、特に大きな差は認められなかった。

したがって、本法の誘導体化条件は、以上の結果及びきょう雑成分などの影響を考慮し、2% NaBEt₄ 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、メチルスズ化合物が減少傾向を示した。

3. GC/MS 測定

Fig. 2 に示したように、9 種のエチル誘導体及び TeBT はいずれも良好に分離し、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 μg/g であった。メチルスズ化合物のピークが若干テーリングしたが、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 1.0～500 μg/g の広い範囲で良好な直線性 (相関係数: 0.9981～0.9999) を示した。ただし、この直線性範囲を超え、高濃度検出された場合は試験溶液を適宜希釈して再度分析を行った。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。

GC/MS 測定の定量イオン (Table 1) は、きょう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た TeBT を選んだ。

4. 添加回収試験

粉末状 PVC 及び実試料 3 検体を用い、10 μg/g 及び 100 μg/g の添加回収試験を行った (Table 2)。粉末状 PVC とクッキングシート No. 1 からの各有機スズ化合物の回収率は 83.2～107.7% 及び 88.8～102.2%、標準偏差は 0.7～8.6% 及び 0.5～4.0% となり 9 種化合物とも非常に良好で、グリニャール試薬による方法⁶⁾ に比べて高い回収率が得られた。一方、きょう雑成分が非常に多いラップフィルム No. 1 と手袋 No. 2 では、MMT のみが 49.1～63.3% と低い値を示した。MMT は分子量が小さく、揮

Fig. 2. Typical chromatograms of organotin compounds by GC/MS after ethyl derivatization

(A): Standard solution (100 µg/g as chloride of each), (B): Food container No. 7 (five times dilution),

(C): Hose No. 3 (two times dilution), (D): Pipe No. 3 (two times dilution)

1: Trimethyltin (TMT), 2: Dimethyltin (DMT), 3: Monomethyltin (MMT), 4: Monobutyltin (MBT), 5: Dibutyltin (DBT), 6: Tributyltin (TBT), 7: Monooctyltin (MOT), 8: Dioctyltin (DOT), 9: Trioctyltin (TOT), IS: Tetraethyltin (TeBT)

Table 2. Recoveries of Organotin Compounds from 4 Kinds of Spiked Samples

Sample	Added (µg/g)	Recovery (%)								
		MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT
Polyvinyl chloride (Powder)	10	90.4±8.6	107.7±2.8	94.0±2.3	90.4±4.7	96.6±1.2	99.9±0.7	95.4±5.0	100.7±3.8	95.5±1.1
	100	83.2±4.7	102.2±2.2	105.0±3.7	85.1±2.7	99.4±0.9	101.2±1.1	88.0±3.4	97.6±1.8	95.9±3.4
Wrapping film No. 1	10	49.1±5.2	99.8±2.3	95.9±4.3	75.8±4.7	97.3±0.9	98.4±1.2	118.1±5.2	102.0±1.5	108.3±4.0
	100	51.2±3.5	94.7±2.6	96.1±2.0	82.7±3.1	96.6±1.2	100.9±1.3	115.0±4.6	98.3±5.9	101.2±2.1
Gloves No. 2	10	61.7±5.7	91.1±2.8	92.3±2.8	76.6±3.8	99.0±2.9	98.3±1.9	96.7±4.3	105.5±5.2	116.3±4.2
	100	63.3±4.7	86.1±3.1	91.3±1.7	78.4±5.4	98.1±1.6	100.1±1.4	104.0±3.9	113.0±4.6	108.0±4.5
Cooking sheet No. 1	10	90.6±3.0	97.6±1.9	98.5±2.6	96.7±2.0	98.9±2.0	100.7±0.8	96.6±1.6	102.2±4.0	98.5±2.6
	100	88.8±2.4	99.5±1.7	98.9±1.1	94.3±2.1	98.5±0.5	99.7±0.7	99.1±2.3	97.9±0.6	102.0±1.8

Each value is the mean±S.D. of four determinations.

発性も高いため、前処理の過程できょう雑成分の影響を受けやすく、吸着や揮散などにより、回収率が低下したものと考えられる。しかし、その他の8種化合物は75.8～118.1%とほぼ良好な回収率が得られ、全体を通して回収率、標準偏差ともにほぼ満足のいく結果であった。

5. 実試料の含有量

PVC製品54検体及びシリコン樹脂製品26検体について、本法により有機スズ含有量を測定した (Table 3 及び Table 4)。

1) PVC製食品用容器

検査した22検体すべてからオクチルスズ化合物が検出され、DOTの含有量(1,770～13,200 µg/g)が最も高く、次いで、MOT(123～1,380 µg/g)、TOT(6.6～139 µg/g)の順であった。また、その中の4検体からはメチルスズ化合物がDMT(1,060～1,510 µg/g)、MMT(118～197 µg/g)、TMT(8.5～13.1 µg/g)の順で検出され、微量であるがDBT(1.2～10.4 µg/g)が4検体から、MBT(2.4

µg/g)が1検体から検出された。

以上より、すべての容器においてDOTが安定剤として使用され、その不純物又は分解物としてMOTとTOTが残留したものと考えられた。同時にDMTが検出された4検体は、DOT同様に意図的に添加された可能性が高く、その不純物又は分解物としてMMT及びTMTが残留したと思われる。ただし、DOTとMOTの含有量が同レベルであったNo. 8では、これらの混合物が添加されたものと推測された。また、DBTについては食品衛生法の材質規格に違反したものは認められず、同時に検出されたMBTも含め、いずれも含有量は低く、DOTの不純物又は分解物と考えられた。

2) PVC製手袋

検査した8検体中3検体からDOTが358～391 µg/g、MOTが40.7～113 µg/g、TOTが3.8～8.2 µg/g検出された。No. 1は薄手タイプ、No. 6は腕カバー付きの厚手タイプ、No. 7は裏毛付きの厚手タイプで、すべて同じ

Table 3. Contents of Organotin Compounds in PVC Products

Sample	No.	Content ($\mu\text{g/g}$)									Use
		MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT	
Food container	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	602	9,280	52.9	Worcester sauce
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	466	9,200	67.5	Worcester sauce
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	407	8,350	51.1	Worcester sauce
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	551	3,350	18.7	Tartar sauce
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	705	12,700	97.1	Soy sauce
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	n.d.	399	10,900	28.6	Laver
	7	176	1,220	13.1	n.d.	n.d.	n.d.	506	6,560	97.9	Laver
	8	n.d.	n.d.	n.d.	2.4	4.4	n.d.	1,380	1,900	13.9	Laver
	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	855	11,800	79.3	Laver
	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	474	12,600	31.3	Laver
	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	498	10,000	54.2	Laver
	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	564	10,900	86.6	Pickled ume
	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	642	13,200	139	Sesame seed
	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	405	8,800	64.1	Candy
	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	388	7,710	115	Candy
	16	197	1,510	10.0	n.d.	n.d.	n.d.	355	8,390	35.0	Rice cracker
	17	133	1,110	8.5	n.d.	n.d.	n.d.	391	7,310	47.5	Dried squid
	18	118	1,060	10.3	n.d.	n.d.	n.d.	394	7,260	50.0	Dried squid
	19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	364	11,500	28.0	Fried fish
	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	331	4,150	34.1	Tart
	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	925	5,030	27.4	Pudding
	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.4	n.d.	123	1,770	6.6	Salad
Gloves	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	113	391	8.2	Disposable
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	4	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	4.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40.7	358	4.6	
	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43.4	364	3.8	
	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Spout	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Teapot
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	953	839	25.9	Teapot
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22.7	n.d.	979	754	3.6	Teapot
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	266	5,160	50.8	Teapot
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	585	709	10.2	Earthen teapot
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.6	n.d.	866	790	24.7	Teapot
Hose	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Home use
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	97.3	560	n.d.	n.d.	29.4	n.d.	54.8	1,330	n.d.	
Pipe	1	102	96.5	n.d.	n.d.	1.7	n.d.	6.2	74.2	n.d.	Water supply
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Water supply
	3	n.d.	n.d.	n.d.	852	1.4	n.d.	131	2,320	13.0	Water supply
	4	n.d.	n.d.	n.d.	560	1.5	n.d.	165	2,880	12.1	Water supply
	5	433	5,120	24.9	n.d.	4.6	n.d.	n.d.	6.0	n.d.	Hot-water supply
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	411	5,120	33.9	Hot-water supply
Wrapping film	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Home use
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Home use
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Home use
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Home use
Mat	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Luncheon mat
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Luncheon mat
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Nonskid mat
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Nonskid mat
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Sink mat

Each value is the mean of two or three determinations, expressed as chloride form.

n.d.: $< 1.0 \mu\text{g/g}$

Table 4. Contents of Organotin Compounds in Silicone Products

Sample	No.	Content ($\mu\text{g/g}$)									Use
		MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT	
Cooking sheet ¹⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Paper cup ¹⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Cooking mat ²⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Cooking spatula ²⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Packing ²⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Food container
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Lunch box
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Lunch box
Nipple ²⁾	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Spout ²⁾	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Teapot
	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Teapot

Each value is the mean of two determinations, expressed as chloride form.

n.d.: $<1.0 \mu\text{g/g}$

¹⁾ Siliconized paper

²⁾ Silicone rubber

メーカーの製品であった。いずれも安定剤として DOT が使用され、その不純物及び分解物として MOT と TOT が共存したものと考えられた。また、すべり止め加工した厚手タイプの No. 4 から DBT ($4.0 \mu\text{g/g}$) と MBT ($1.2 \mu\text{g/g}$) が検出されたが、含有量が低いことやオクチルスズ化合物が全く検出されていないことから、製造過程での混入によると思われる。

3) PVC 製注ぎ口

検査した 6 検体中、No. 2～No. 6 の 5 検体から DOT が $709\sim5,160 \mu\text{g/g}$ 、MOT が $266\sim979 \mu\text{g/g}$ 、TOT が $3.6\sim50.8 \mu\text{g/g}$ 、同時に、No. 2、No. 3、No. 6 の 3 検体からは DBT も $1.6\sim22.7 \mu\text{g/g}$ 検出された。No. 4 は多くの食品用容器と同様に DOT の含有量が最も高く、DOT が安定剤として使用され、その不純物及び分解物として MOT と TOT が残留したものと推定された。他の 4 検体は DOT と MOT の含有量が $500\sim1,000 \mu\text{g/g}$ の範囲にあって同程度であったことから、DOT と MOT の混合物が安定剤として添加されたのではないかと考えられた。また、DBT はいずれの検体とも微量で、安定剤の不純物と推測された。

4) PVC 製ホース

測定した 3 検体は必ずしも食品用に限定されてはいなかったが、「食品衛生法に適合する」と表示されていたことから調査対象とした。検査した 3 検体中 2 検体からは何も検出されず、半透明で軟質ホースの No. 3 から含有量の高い順に DOT が $1,330 \mu\text{g/g}$ 、DMT が $560 \mu\text{g/g}$ 、MMT が $97.3 \mu\text{g/g}$ 、MOT が $54.8 \mu\text{g/g}$ 、DBT が $29.4 \mu\text{g/g}$ 検出された。DOT と DMT の含有量が高いことから、これらが安定剤として添加され、不純物及び分解物として MMT、MOT 及び DBT が残留したものと考えられた。

5) PVC 製パイプ

検査した 6 検体中、No. 2 を除く他の No. 1 及び No. 3～No. 6 の 5 検体から有機スズが検出された。No. 3 と No. 4 の耐衝撃性水道用硬質管ではよく似た傾向を示し、DOT が $2,320$ 及び $2,880 \mu\text{g/g}$ 、MBT が 852 及び $560 \mu\text{g/g}$ 、MOT が 131 及び $165 \mu\text{g/g}$ 、TOT が 13.0 及び $12.1 \mu\text{g/g}$ 、DBT が 1.4 及び $1.5 \mu\text{g/g}$ 検出された。DOT と MBT が安定剤として使用され、MOT と TOT が DOT の不純物及び分解物として、DBT が DOT 又は MBT の

不純物として残留したと考えられた。

給湯用耐熱性硬質管 2 検体については、検体によって全く異なった組成を示した。No. 5 では DMT が 5,120 $\mu\text{g/g}$ 、MMT が 433 $\mu\text{g/g}$ 、TMT が 24.9 $\mu\text{g/g}$ 、DOT が 6.0 $\mu\text{g/g}$ 、DBT が 4.6 $\mu\text{g/g}$ 検出された。安定剤には DMT が使用され、MMT はその不純物及び分解物、TMT、DOT、DBT は不純物と推定された。No. 6 では DOT が 5,120 $\mu\text{g/g}$ 、MOT が 411 $\mu\text{g/g}$ 、TOT が 33.9 $\mu\text{g/g}$ 検出され、DOT が安定剤、MOT がその不純物及び分解物、TOT が不純物と考えられた。

また、水道用硬質管 No. 1 では MMT、DMT、DOT、MOT 及び DBT が検出されたが、他の検体に比べて含有量は全体に低い値 (1.7~102 $\mu\text{g/g}$) であった。

6) PVC 製ラップフィルム及びマット類

市販の家庭用ラップフィルム 4 検体及び台所で使用するマット類 5 検体について測定したが、いずれの有機スズ化合物も検出されなかった。

7) シリコン樹脂製品

シリコン加工紙製のクッキングシート 8 検体、ペーパーカップ 3 検体及びシリコンゴム製のクッキングマット 1 検体、料理用ヘラ 3 検体、パッキング 3 検体、乳首 6 検体、注ぎ口 2 検体の合計 26 検体を分析したが、いずれの有機スズ化合物も検出されなかった。クッキングシートについては、DBT などの検出例^{5), 6)}が報告されているが、今回の検体からは検出されなかった。

結 論

食品用プラスチック製品中の有機スズ化合物 9 種類の一斉分析法として、 NaBeT_4 によるエチル化後、GC/MS (SIM) で測定する簡易な定量法を確立した。本法は従来法に比べて反応操作が極めて簡便である上、精度・回収率ともにほぼ良好で、汎用性の高い方法であった。

食品用器具・容器包装や台所用具などの 80 検体を分析した結果、DOT が PVC 製の食品用容器 22 検体、手袋 3 検体、注ぎ口 5 検体、ホース 1 検体及びパイプ 3 検体から、DMT が食品用容器 4 検体、ホース 1 検体及びパイプ 1 検体から、MBT がパイプ 2 検体から、それぞれ数百 $\mu\text{g/g}$ 以上検出され、安定剤として意図的に添加されたものと推測された。その他、MMT、TMT、DBT、MOT 及び TOT が、数多くの検体から数~数百 $\mu\text{g/g}$ 検出され、安定剤の不純物又は分解物及び製造工程での混入物として残留することが分かった。この中には、今まで分析例が極めて少なく、残留実態が不明であった注ぎ口、ホース、パイ

プなども含み、様々な製品中の含有量が明らかとなった。

文 献

- 1) Ohno, H., Suzuki, M., Iwama, M., Nakashima, S., Aoyama, T., Yamamoto, K., A comparison of analytical methods for dibutyltin compounds in polyvinyl chloride products. Nagoyashi Eiseikenkyusho Ho (Annual Report of Nagoya City Public Health Research Institute), **42**, 17-20 (1996).
- 2) Takami, K., Okumura, T., Yamasaki, H., Nakamoto, M., Determination of organotin compounds in polyvinyl chloride products by GC. Bunseki Kagaku, **37**, 117-122 (1988).
- 3) Nakashima, H., Hori, S., Nakazawa, H., Determination of dibutyltin and dioctyltin compounds in PVC food containers, wrappage and clothes by reversed phase HPLC with column switching. Eisei Kagaku, **36**, 15-20 (1990).
- 4) Forsyth, D. S., Dabeka, R., Sun, W. F., Dalglisch, K., Speciation of organotins in poly(vinyl chloride) products. Food Addit. Contam., **10**, 531-540 (1993).
- 5) Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H., Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. Environ. Pollut., **106**, 213-218 (1999).
- 6) Kawamura, Y., Maehara, T., Suzuki, T., Yamada, T., Determination of organotin compounds in kitchen utensils, food packages and toys by gas chromatography/atomic emission detection method. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 246-253 (2000).
- 7) Ashby, J. R., Craig, P. J., Speciation for analysis of organotin compounds by GC AA and GC MS after ethylation by sodium tetraethylborate. Appl. Organomet. Chem., **5**, 173-181 (1991).
- 8) Kuballa, J., Wilken, R., Jantzen, E., Kwan, K. K., Chau, Y. K., Speciation and genotoxicity of butyltin compounds. Analyst, **120**, 667-673 (1995).
- 9) Iwamura, T., Kadokami, K., Jin-ya, D., Tanada, K., Determination of organotin compounds in biological samples using ethyl derivatization and GC/MS. Bunseki Kagaku, **49**, 523-528 (2000).
- 10) Hasegawa, K., Utsunomiya, A., Setsuda, S., Determination of organotin compounds in textile products by gas chromatography/mass spectrometry. Kanagawaken Eiseikenkyusho Kenkyuhokoku (Bulletin of Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory), **24**, 38-42 (1994).