

GC-MS を用いた有機スズ化合物分析における基本的な分析条件の検討

岡野博文：海洋研究室

清水潤子：環境調査課

Analytical Condition of Organotin Compounds by GC-MS

Hirofumi OKANO : Ocean Research Laboratory

Junko SHIMIZU : Environmental and Oceanographic Research Division

1 はじめに

金属元素の1つであるスズ(Sn)は、古来より青銅の主要成分として使われ、人に対する毒性が比較的到低い金属元素であるとされてきた。

近代においては、スズと有機化合物から作られた有機スズ化合物が、防腐剤、農薬、防汚塗料などとして利用されるようになり、1960年代半ば頃からは、付着性海洋生物に対する防汚効果があることから漁網防汚剤や船底防汚塗料として各地で大量に使われるようになった。

しかし、1980年代後半に、養殖いけすにおいて漁網防汚剤として大量に使用されていた有機スズ化合物の一種TBTO(tributyltin oxides)の養殖魚に対する催奇性の疑いが一時的に社会問題化し(その後この原因は有機スズではなく使用されていた溶媒によるものであったとして騒動は沈静化した)、また1990年代初頭には、船底防汚塗料として使用されていたTBT(tributyltin)やTPT(triphenyltin)などの一部の有機スズ化合物が巻き貝に対するインボセックスの原因物質の疑いがあるとの報告があり、外因性内分泌攪乱化学物質(別名:環境ホルモン)の1つとして疑いのある物質として大きく問題化されてきた。このため有機スズ化合物は、使用自粛の行政指導が行われ、また化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律によって、TBTOが第1種特定化学物質に指定され製造・輸入が禁止となり、その他のTBT化合物やTPT化合物は第2種特定化学物質に指定されたこと等による規制の強化、関係業界による使用自粛や代替物質の開発などが進み、現在では、一部の外航船等を除き使用されていない。このた

め今後は環境中に負荷される有機スズ化合物の量は小さくなっていくと考えられる。

ところで海上保安庁においては、有機スズ化合物問題に対処するために、海上保安試験研究センターと海洋情報部による取り組みが行われている。

海上保安試験研究センターにおいては、船底防汚塗料の取り締まり(鑑定等)に関する研究が行われている(柴ほか、2003)。

海洋情報部においては、海洋の科学的調査の一環として、主要湾域の海洋汚染調査において、海底堆積物中のTBTが新たに調査項目に加わることが決定し、これに伴い有機スズ化合物をはじめとする、多くの有機汚染物質の高感度分析に不可欠なガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)が初めて導入され、清水(2000:2002)によりGC-MSを用いた有機スズ化合物の分析例が報告されている。

しかし、海洋情報部におけるGC-MSに関する基本的な技術・知識の集積はまだまだ少ない。そこで本報では、GC-MSを用いて有機スズ化合物の分析を行う際に必要な基本的な分析条件の検討を行い、標準溶液の分析を行った例を紹介する。

2 実験

2.1 分析装置

今回使用したGC-MSは、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-17A、卓上型質量分析計GCMS-QP5050Aとオートインジェクターから構成されており、GC-17AにJ&W社製キャピラリーカラムDB-1(30m×内径0.25mm、膜厚0.25μm)を取り付けて使用した。

2.2 使用器具・試薬

使用したガラス器具は、中性洗剤による洗浄・すすぎの後に、2N 硝酸に一晩以上漬け、水道水と純水で順次すすいだ後に、十分に乾燥して使用した。

n-ヘキサン、メタノール、ジエチルエーテル、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を、また硫酸は有害金属測定用の試薬を使用した。1M 臭化n-プロピルマグネシウム/THF 溶液及びMBT(monobutyltin), MPT(monophenyltin), DBT(dibutyltin), DPT(diphenyltin), TBT, TPT, TPET(tripentyltin), TeBT(tetrabutyltin)の各有機スズ化合物は、関東化学社製の試薬を使用した。

2.3 基本条件

2.3.1 基本溶液

一般に TBT や TPT などの有機スズ化合物はガスクロマトグラフ(GC)中のカラムへの吸着により、このままの状態では GC での分析に不向きである。このため Grignard 試薬(一般式 $RMgX$: R はアルキル基, X は Br や I など)やテトラエチルホウ酸ナトリウム($NaBEt_4$)などのアルキル化剤によって誘導体化処理を行った後に GC 分析に供される(環境庁, 1998: 岩村ほか, 1999)。

しかし、分析条件検討のために、mono-体, di-体, tri-体の有機スズ化合物(一般式 $R_{4-n}SnX_n$: R はアルキル基, X は陰性基, $n = 1 \sim 3$)に毎回誘導体化処理を行うことは、実験操作の上で非常に煩雑であり、実験効率が悪い。そこで誘導体化処理を行った場合に生成する tetra-体(一般式 R_4Sn : R はアルキル基)の有機スズ化合物を代表的な有機スズ化合物に選び、基本的な分析条件の検討を行った。

実験に使用した tetra-体として、入手が容易なテトラブチルスズ(TeBT:tetrabutyltin)を選び、 $10 \mu g/ml$ の n-ヘキサン溶液を調製して使用した。

2.3.2 GC パラメータ

GC-MS による分析を行うには、GC 部の各基本パラメータを設定する必要がある。今回は清水(2000)で使用されたパラメータに準じて設定を行った。この時の各パラメータの初期設定を第 1 表

に示す。

2.3.3 オートインジェクター

試料を GC に高い精度で安定して注入するためにオートインジェクターを使用した。この時のオートインジェクターの設定を第 2 表に示す。

2.3.4 MS パラメータ

GC-MS 分析において、同一機器を用いても、

第 1 表 ガスクロマトグラフの基本パラメータ。

Table 1 The parametric condition of GC.

項目	設定値
カラム温度	60
平衡時間	2min.
気化室温度	280
インターフェース温度	300
サンプリング時間	1.00min.
スプリット/スプリットレス	スプリットレス
キャリア圧力	71.8kPa
カラム流量	1.2mL/min.
線速度	39.9
全流量	11.6mL/min.
キャリアガス流量	13.7mL/min.

第 2 表 オートインジェクターの設定。

Table 2 The parametric condition of auto injector on GC.

項目	設定値
試料洗浄回数	3
溶媒洗浄回数	3
吸入後待ち時間	0.2sec.
注入速度	高速
注入後待ち時間	0.3sec.
ソルベントフラッシュ	0
ポンピング回数	5

第 3 表 質量分析計の基本パラメータ。

Table 3 The parametric condition of MS.

項目	設定値
走査開始質量数	50
測定終了質量数	450
走査間隔	0.5sec.
しきい値	1000count
走査速度	1000amu/sec.
溶媒溶出時間	7min.
測定開始時間	9min.
GCプログラム時間	31.0min.
測定終了時間	31.0min.
表示形式	スペクトル
検出器電圧	1.5kV

分析条件を変化させた場合には，分析対象物質のピークが出てくる時間（保持時間：retention time）が変動するので，retention time が変動しても分析結果が得られるスキャンモードで計測を行った．質量分析計（MS）のスキャンモード測定時における初期設定を第 3 表に示す．

2.3.5 スプリットモード

スプリット法は，注入された試料が気化室内で気化した後に定温に保ったカラムに導入される基本的な注入法であるが分析感度が低い特徴がある．

一方，スプリットレス法は，カラムを低い温度に設定し，注入した試料を気化室内で気化した後に，低温のカラムに導き，カラム先端に試料成分を凝縮させ，その後にカラム温度を上昇することで，凝縮した試料成分を一気に遊離する方法で（一種の濃縮効果による）分析感度の高い結果が得られる方法である．微量の有機スズ化合物を分析するために，GC のスプリットモードは，スプリットレス法に設定した．

2.3.6 昇温プログラム

スプリットレス法は，段階的なカラム温度の設定（昇温プログラム）が必要不可欠な方法である．

そこで，高橋（1997），島津製作所（1998），環境庁（1998），清水（2000）で例示されている昇温プログラムを使用して，昇温プログラムの検討を行った．各昇温プログラムの概要を第 4 表に示す．

第 4 表 各昇温プログラムの概要．

Table 4 The parametric condition of temperature control on column in GC.

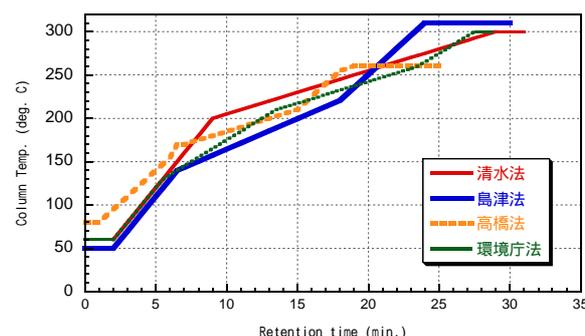
出典	設定した気化室温度	昇温プログラム
高橋(1997)	200	80 (1min.) (15 /min.) 170 (1min.) (5 /min.) 210 (15 /min.) 260 (7min.)
島津製作所(1998)	280	50 (2min.) (20 /min.) 140 (7 /min.) 220 (15 /min.) 310 (6min.)
環境庁(1998)	270	60 (2min.) (20 /min.) 130 (10 /min.) 210 (5 /min.) 260 (10 /min.) 300 (2min.)
清水(2000)	280	60 (2min.) (20 /min.) 200 (5 /min.) 300 (2min.)

3 考察

3.1 昇温プログラムの検討

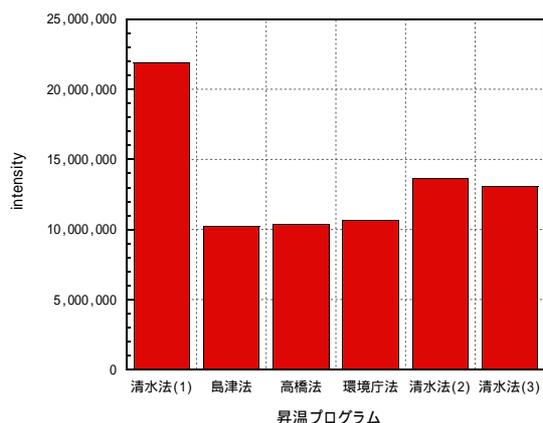
有機スズ分析の際に昇温プログラムの違いによる GC-MS の応答の知見を得るために，GC パラメータ，オートインジェクター，MS パラメータ，スプリットモードの設定を固定し，4 つの昇温プログラムについて，10 μg/ml の TeBT 溶液に対する GC-MS の応答をピーク高さで比較してみた．

まず今回試みた各昇温プログラム（第 4 表）における retention time とカラム温度の関係を第 1 図に示す．第 1 図から，各昇温プログラムとも試料注入後 1～2 分間は初期温度を保ち，その後 15～20 /min で急速に昇温し，カラム温度 130～200 付近から 5～7 /min. で比較的穏やかに昇



第 1 図 各昇温プログラムにおける保持時間とカラム温度の関係．

Fig. 1 Column temperature plotted against retention time at 4 methods as indicated.



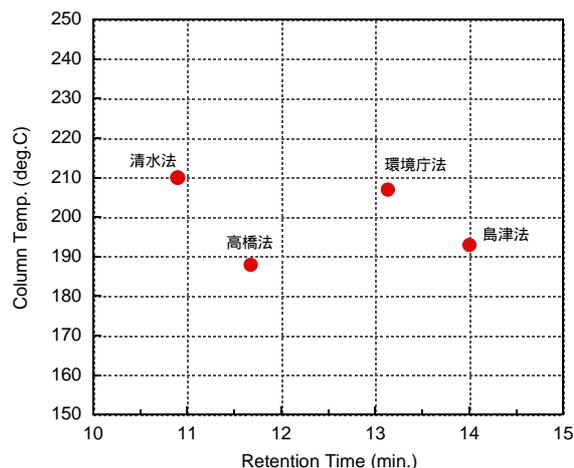
第 2 図 各昇温プログラム条件下における TeBT 標準溶液のピーク高さ .

Fig. 2 Peak height of TeBT standard solution under the condition each temperature programs.

温後, カラム温度 260~300 まで昇温し, この温度で 2~7 分間保ち, 設定した分析時間が終了後, 最初のカラム温度 50~80 にまでカラムは冷却される. なお GC-MS の状態の変化を小さくするように, 同じ日に清水法, 島津製作所法 (島津法), 高橋法, 環境庁法, 清水法, 清水法の順で各昇温プログラムでの分析を行った.

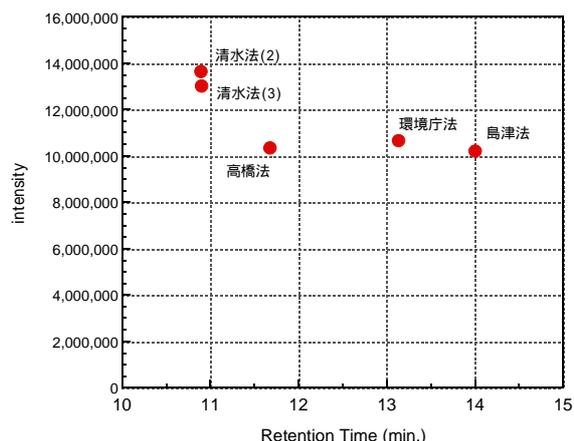
ピーク高さの比較にあたっては, 昇温プログラムの変更毎に生じるベースラインの変動を補正するため, 得られたピーク高さとの差で比較を行った. この結果を第 2 図に示す.

第 2 図において, 最初に分析を行った清水法(1)における正味のピーク高さ (Intensity) が, 2 つ目以降の分析に比べて, 非常に高い値が得られた. そこで, 環境庁法での昇温プログラムによる分析後に, 清水法 (清水法(2)と清水法(3)) を再度行ったところ, 清水法(1)よりもピーク高さが小さい値が得られた. これまでも度々, 一日の最初に GC-MS に注入した試料の有機スズのピーク高さが予想よりも高く出た場合があった. また, 一日の最初に GC-MS に注入する試料が, 本来なら有機スズ化合物を全く含まない 1000 倍濃縮検定済みの n-ヘキサンの場合であっても有機スズのようなピークが検出される場合もあった. このことは, 実験室雰囲気 GC-MS が長時間暴露され



第 3 図 各昇温プログラム条件下における TeBT 分析時の Retention time とカラム温度の関係 .

Fig. 3 The column temperature plotted against the retention time of TeBT under the condition each temperature programs.



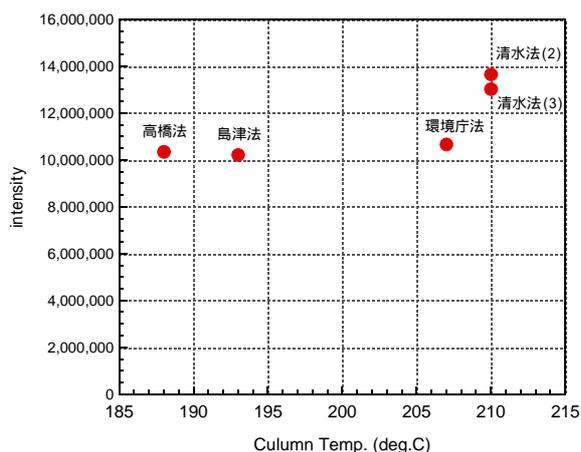
第 4 図 各昇温プログラム条件下における TeBT 分析時の retention time とピーク高さの関係 .

Fig. 4 The intensity of peak plotted against the retention time of TeBT under the condition each temperature programs.

たことによる汚染によって, 一日の最初の試料に有機スズのようなピークが表れたのか, それとも前の分析の影響なのか, 原因については今後の検討課題である. この様なことが過去にあったことから, 一日の最初に注入した試料の分析結果である清水法(1)のピークは, TeBT 標準溶液に含まれる有機スズ化合物量を正しく反映したピークではないと判断し, 清水法(1)の結果を除外して考えた. しかし, それでも 4 つの昇温プログラムの中では,

清水法のピークが高かった。

TeBT ピーク検出時の retention time と、第 1 図に TeBT ピーク検出時の retention time を当てはめて算出した、昇温プログラム上で設定しているカラム温度との関係を第 3 図に示す。また TeBT ピーク検出時の retention time とピーク高さの関係を第 4 図に示す。それから、TeBT ピーク検出時の retention time を第 1 図に当てはめて算出した昇温プログラム上で設定しているカラム温度とピーク高さの関係を第 5 図に示す。TeBT ピーク検出時間は、清水法 > 高橋法 > 環境庁法 > 島津法の順で早くなっている。第 3 図から、ピーク検出時の retention time とカラム温度の間には、高橋法を例外として、残りの清水法、環境庁法、島津法の間では、カラム温度の高い場合にピーク検出時間が早い傾向が見られた。TeBT ピーク検出時間が早ければ、試料当たりの分析時間が短くてできる可能性が高い。このことは、多数の試料を分析する場合に作業時間短縮の観点から有利となる。第 4 図から TeBT のピーク高さは、清水法 > 環境庁法 > 高橋法 > 島津法の順である。一般的にはピーク高さが高い方が分析感度の点で有利である。第 5 図から TeBT ピーク検出時のカラム温度が高い方が、より高いピークが得られる傾向にあった。



第 5 図 各昇温プログラム条件下における TeBT ピーク検出時のカラム温度とピーク高さの関係。

Fig. 5 The intensity of peak plotted against the column temperature as detecting TeBT peak under the condition each temperature programs.

つまり昇温プログラムの設定において、ピーク検出時のカラム温度が高い方がより高いピークが得られる可能性が高い。そこで、今回検討した 4 つの昇温プログラムにおいて、分析の早さ、ピーク高さの点から最も良い結果を示した清水法を採用することにした。

3.2 繰り返し分析の結果

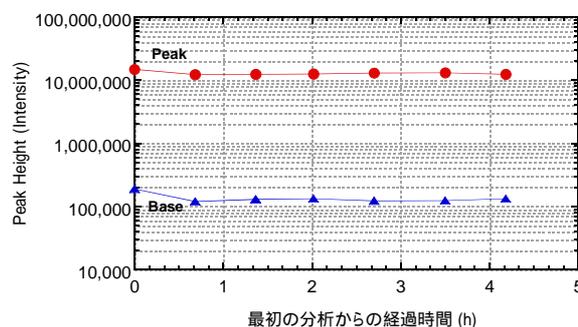
清水法を用いた場合の繰り返し分析の精度を検討するために、TeBT 標準溶液 (10 μg/ml) の繰り返し分析 (n=7) を行った。第 5 表に繰り返し分析の結果を、第 6 図に繰り返し分析を行ったときの、最初の分析後の経過時間に対するピークとベースの Intensity をプロットした結果を示す。

第 5 表と第 6 図に示したように、今回の分析でも、前述 3.1 と同様に、最初の TeBT 標準溶液分

第 5 表 TeBT 標準溶液の繰り返し分析結果。

Table 5 The result of repeat analysis of TeBT standard solution.

No.	Peak Ht.	Base Ht.	Peak Ht.
1	14869530	189773	14679760
2	12201230	120240	12080990
3	12413890	129895	12283990
4	12481530	131834	12349700
5	13036420	122772	12913650
6	13128260	123749	13004510
7	12336010	132126	12203880
Average of No.1 ~ 7			12788069
SD of No.1 ~ 7			839099
RSD (%) of No.1 ~ 7			6.6
Average of No.2 ~ 7			12472787
SD of No.2 ~ 7			354424
RSD (%) of No.2 ~ 7			2.8



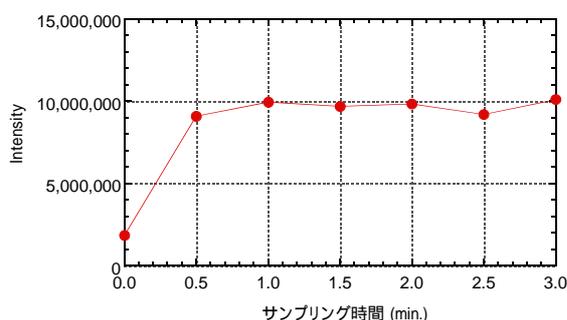
第 6 図 最初の分析後の経過時間に対するピークとベースの Intensity の変化。

Fig. 6 The height (Intensity) of peak and base plotted against the passage time after the first analysis.

析時のピークが高い値を示した。またベースの値も高い値であった。しかし、2回目以降の分析では、ピークとベース共に安定している。そこで、最初のピークは本来の値を示していないと考えられることから、2回目以降の分析値を採用すると、TeBT標準溶液の繰り返し分析(n=6)における精度は、相対標準偏差(RSD)で2.8%であった。

3.3 サンプル時間の検討

試料注入後のキャピラリーカラムへの試料導入のためのサンプリング時間を検討するために、サンプリング時間を0~3min.の範囲で変化させ、この時のTeBT標準溶液に対するピーク高さの変化を第7図に示す。サンプリング時間が0min.から、0.5min., 1.0min.と増加するに従ってピーク高さも高くなるが、1.0min.以降のピーク高さは横ばい状態となった。ピーク高さの安定性と分析時間を考慮し、以後のサンプリング時間は1.5min.に設定することにした。



第7図 キャピラリーカラムへの試料導入のためのサンプリング時間に対するピーク高さの変化。

Fig. 7 The peak height (Δ Intensity) plotted against the sampling time.

4 標準溶液の分析例

上記で検討した分析条件を用いて、GC-MS-SIM (SIM: Selected Ion Monitoring) による有機スズ化合物標準溶液の分析を行った。

4.1 有機スズ化合物標準溶液の調製

有機スズ化合物標準溶液は、清水(2000)に準じて、 $100 \mu\text{g/ml}$ のDBT, TBT, DPT, TPT, TPET, TeBTの各n-ヘキサン溶液及び $1000 \mu\text{g/ml}$ の

MBT, MPTの各n-ヘキサン溶液を調製し、これを貯蔵用標準原液として冷暗所に保存した。この貯蔵用標準原液は、使用時にn-ヘキサンにより $10 \mu\text{g/ml}$ に希釈して分析に使用した。

4.2 有機スズ化合物標準溶液の分析

調製した有機スズ化合物標準溶液の分析は、清水(2000)の方法を一部変更して、以下の手順で行った。

共栓付試験管(容量15~20ml)に、前述4.1で希釈調製した $10 \mu\text{g/ml}$ の各有機スズ化合物標準溶液を1mlずつ適宜取り(STD-AについてはMBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT, TPETの各標準溶液を、STD-BについてはTBT, TPT, TPETの各標準溶液を試験管に取った)、ロータリーエバポレーターによる減圧濃縮(40以下の条件)と窒素ガス吹き付けにより1ml程度にまで濃縮を行い、1mlの臭化n-プロピルマグネシウムのTHF溶液(1M)を加え、30分程度放置の後に、水冷を行いながら10mlの0.5M硫酸を徐々に加える。その後に全量を分液ロートに採り、メタノール(10ml)、精製水(10ml)、5%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン(2.5ml)を加え、抽出を行い、残った水層に5%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン(2.5ml)を加え、再び抽出を行う。2回の抽出で得られた有機層を合わせて、精製水(10ml)で2回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水を行った後に、メスフラスコ(容量10ml)に全量を取り、内部標準として $10 \mu\text{g/ml}$ のTeBT標準溶液を1ml加え、n-ヘキサンにより標線まで希釈して、GC-MS-SIMの分析に供した。

4.3 有機スズ化合物標準溶液の分析結果

内部標準(TeBT)のみを含んだn-ヘキサン(300倍濃縮検定済み)、前述の7種類の有機スズ化合物(各 $1 \mu\text{g/ml}$ の濃度)と内部標準を含んだSTD-A及び3種類の有機スズ化合物(TBT, TPET, TPT)の3種類が各 $1 \mu\text{g/ml}$ の濃度)と内部標準を含んだSTD-Bの分析を行った際のピーク検出結果を第6(a), 6(b), 6(c)表に示す。

第 6(a)表 STD-A 分析でのピーク検出結果 .

Table 6(a) The result of peak detection on STD-A analysis.

Sample	Peak No.	NAME	M/Z	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	ID No.	備考
STD-A	1	MBT	263	9.083	9.043	9.127	1.18	307399	260593	1	
	2		261	9.083	9.043	9.127	1.15	245515	213474		
	3	DBT	277	9.667	9.643	9.703	1.272	19236	15123	2	
	4		275	9.669	9.643	9.7	1.245	15707	12620		
	5	TBT	277	10.264	10.23	10.293	1.277	21002	16449	3	
	6		275	10.266	10.227	10.293	1.391	15884	11417		
	7	TeBT	291	10.882	10.843	10.92	1.357	27111	19977	4	内部標準
	8		289	10.879	10.85	10.917	1.348	19965	14807		
	9	MPT	283	11.04	10.99	11.093	1.523	281664	184931	5	
	10		281	11.039	10.997	11.077	1.52	210905	138784		
	11		281	11.093	11.077	11.12	1.286	5926	4610		
	12	TPeT	305	12.622	12.59	12.673	1.66	17730	10678	6	
	13		303	12.626	12.59	12.667	1.498	14246	9508		
	14	DPT	317	14.582	14.53	14.637	2.117	95144	44940	7	
	15		315	14.583	14.53	14.64	2.089	67994	32542		
	16	TPT	351	19.282	19.223	19.357	2.707	87562	32345	8	
	17		349	19.285	19.22	19.35	2.696	67188	24923		

第 6(b)表 n-ヘキサン分析でのピーク検出結果 .

Table 6(b) The result of peak detection on n-hexane analysis.

Sample	Peak No.	NAME	M/Z	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	ID No.	備考
n-hexane	1		263	8.982	8.97	8.987	0.415	49	119		
	2		263	9.127	9.12	9.193	1.487	229	154		
	3		277	9.567	9.55	9.577	0.672	91	136		
	4		277	9.588	9.577	9.63	1.373	196	143		
	5		277	9.68	9.63	9.687	0.875	172	196		
	6	TeBT	291	10.892	10.857	10.927	1.296	22586	17431	4	内部標準
	7		289	10.893	10.857	10.93	1.369	16663	12171		
	8		283	11.02	11.01	11.07	2.487	240	96		
	9		283	11.089	11.07	11.123	1.63	767	470		
	10		281	11.096	11.063	11.127	1.315	3926	2986		
	11		305	13.812	13.77	13.83	1.211	151	125		
	12		303	13.309	13.293	13.317	0.635	76	120		
	13		317	16.412	16.397	16.423	0.699	91	130		
	14		315	17.435	17.42	17.487	0.976	143	147		
	15		315	17.533	17.487	17.543	0.435	76	175		
	16		351	24.975	24.96	24.997	0.55	60	110		
	17		351	28.113	28.11	28.16	1.579	67	42		
	18		351	29.537	29.533	29.54	0.221	11	51		
	19		351	30.232	30.217	30.24	0.429	59	137		

第 6(c)表 STD-B 分析でのピーク検出結果 .

Table 6(c) The result of peak detection on STD-B analysis.

Sample	Peak No.	NAME	M/Z	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	ID No.	備考
STD-B	1	TBT	277	10.281	10.253	10.323	1.291	16361	12672	3	
	2		275	10.283	10.25	10.317	1.321	12671	9591		
	3	TeBT	291	10.905	10.873	10.94	1.262	21265	16849	4	内部標準
	4		289	10.905	10.87	10.94	1.23	16310	13256		
	5		283	11.077	11.073	11.08	0.195	33	170		
	6		283	11.102	11.08	11.133	1.646	1035	629		
	7		281	11.108	11.083	11.137	1.178	3881	3295		
	8	TPeT	305	12.643	12.607	12.683	1.756	13484	7677	6	
	9		303	12.644	12.603	12.687	1.651	11112	6731		
	10	DPT	317	14.58	14.577	14.623	1.279	260	203	7	
	13		315	14.589	14.563	14.607	0.907	184	203		
	14		315	15.13	15.127	15.15	1.114	62	56		
	11		317	17.638	17.623	17.647	0.379	44	116		
	12		317	18.755	18.753	18.763	0.263	28	107		
	15	TPT	351	19.305	19.243	19.373	2.479	62411	25181	8	
	16		349	19.306	19.243	19.37	2.543	46629	18337		

第 7 表 STD-B の定量結果 .

Table 7 The result of STD-B analysis.

ID	NAME	M/Z	R.TIME	AREA	IS RATIO	CONC. ($\mu\text{g/ml}$)	備考
1	MBT	263	不定	-	-	-	
2	DBT	277	不定	-	-	-	
3	TBT	277	10.281	16361	0.77	0.99	
4	TeBT	291	10.905	21265	1.00	1.00	IS: 内部標準
5	MPT	283	不定	-	-	-	
6	TPeT	305	12.643	13484	0.63	0.97	
7	DPT	317	14.58	260	0.01	0.00	
8	TPT	351	19.305	62411	2.93	0.91	

不定: GC-MS によってピークが同定されなかった意味 .

ここで, STD-A と n-ヘキサン の 2 つの分析データを用いて, STD-B 中に含まれる 3 種類の有機スズ化合物 (内部標準の TeBT は除く) を定量した結果を第 7 表に示す. なお STD-B は, 前述のとおり TBT, TPeT, TPT の 3 種類 (内部標準は除く) を含み, MBT, DBT, MPT, DPT の 4 種類は含まれていない n-ヘキサン溶液である. 第 7 表の定量結果を見ると, MBT, DBT, MPT の 3 種類について, GC-MS でピークが同定されていないが, これは元々 STD-B 中にこの 3 種類の有機スズ化合物が含まれていないことから当然の結果である. しかし, 元々含まれていない DPT が極微量ながら検出されたことは, STD-A と STD-B での DPT ピークは質量 (M/Z) 317 をモニタリングしている SIM 分析であり, かつ DPT ピークの R. TIME (retention time) もほぼ同じ時間であり, しかも元々 STD-A と STD-B 共に n-ヘキサンベースの溶液であることから, 夾雑物によるゴーストピークではなく,

各 $1 \mu\text{g/ml}$ 濃度で調製していた TBT, TPeT, TPT の 3 種類は $0.99, 0.97, 0.91 \mu\text{g/ml}$ の各値を示しており, 本来の値と良く合っていた.

今回の TeBT を内部標準とした分析によって, MBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT, TPeT の 7 種類の有機スズ化合物の良好な分析ピークが得られ, 分析が可能であることが分かった.

5 まとめ

海洋情報部に導入された GC-MS を用いて, 有機スズ化合物を分析する際に必要な GC 部の基本的な分析条件の検討を行い, 検討した分析条件を

有機スズ化合物標準溶液の GC-MS-SIM 分析に適用した. 今回検討した分析条件を用いることにより, 7 種類の有機スズ化合物に対して十分に分析が可能であることが分かった. 今後は, 今回の結果を実試料分析に適用し, 更なる分析技術・知見を蓄積していく必要がある.

なお, 今回の検討に際して, 愛媛大学沿岸環境科学研究センター (当時) の高橋真博士に貴重な資料等を提供していただいた. ここに感謝の意を表します.

参考文献

- 岩村幸美・門上希和夫・陣矢大助・花田喜文・鈴木學: 同位体希釈/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による水質及び底質中の有機スズ化合物の一斉分析, BUNSEKI KAGAKU, 48, 6, 555-561, (1999)
- 環境庁: トリブチルスズ化合物, トリフェニルスズ化合物の分析法 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物), (1998)
- 柴多喜男・青木繁・鈴木僚: 船底防汚塗料中の有機スズ化合物の分析方法等に関する研究, 平成 14 年度研究成果報告書, (2003)
- 島津製作所島津環境ホルモン分析情報センター: 環境ホルモン分析資料集 (外因性内分泌攪乱化学物質), 6-11, (1998)
- 清水潤子: GC/MS を用いた海水中における有機スズ化合物の定量法の検討, 水路部技報, 18, 36-41, (2000)
- 清水潤子: GC/MS を用いた海底堆積物中における有機スズ化合物の定量法の検討, 水路部技報, 20, 19-28, (2002)
- 高橋真: 沿岸海洋生態系における有機スズ化合物汚染とその蓄積特性, 愛媛大学農学研究科修士論文, (1997)