

横浜市における有機スズ（モノブチルスズ、ジブチルスズ、ジメチルスズ）化合物について

酒井学（横浜市環境科学研究所）

Determination of organotin compounds in aqueous samples

Manabu Sakai（Yokohama Environmental Science Research Institute）

キーワード：有機スズ、水質、GC/MS

要旨

現在使用されているモノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物、ジメチルスズ化合物は、環境リスクを評価する上で、全国的なばく露情報等が不足している。そこで、平成27年度に環境省の全国調査（化学物質環境実態調査）に参加し、市内水域3地点の実態把握を試みた。有機スズ化合物は、いずれも横浜市内水域から検出され、最高濃度はモノブチルスズ化合物の15 ng/L（鶴見川）であった。水生生物に対する予測無影響濃度（PNEC）が報告されているジブチルスズ化合物の場合、横浜市の最高濃度は3.1 ng/LとPNECより低い濃度であり、水生生物への影響は少ないと考えられた。

1. はじめに

モノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物、ジメチルスズ化合物（図1）は、有機スズ化合物の一種であり、「有機スズ化合物」として特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）の第一種指定化学物質に指定されている。経済産業省及び神奈川県環境科学センターのPRTRデータによると^{1,2)}、横浜市における環境への排出量は、平成16年度は200 kg以上であったが、平成26年度は1 kg未満と、環境への排出量は減少している。しかし、ジブチルスズ化合物の予測無影響濃度（PNEC）は、170 ng/Lとされ³⁾、微量でも影響を及ぼすおそれがある。更に、平成17年のモノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物の調査⁴⁾以降、最近は調査が行われていない。そこで、平成27年度環境省の全国調査（化学物質環境実態調査）に参加し、横浜市内の水環境中の実態把握に努めるとともに、他自治体との比較を行った。

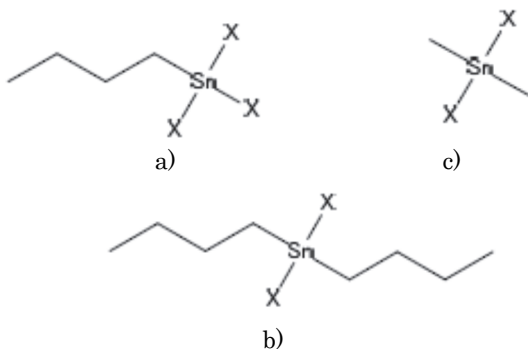


図1 有機スズ化合物

a) モノブチルスズ化合物、b) ジブチルスズ化合物、c) ジメチルスズ化合物

2. 分析

2-1 試料

試料の採取は平成27年10月21日に鶴見川（亀の子橋）、10月22日に横浜港、11月18日に恵比須運河で行った（図2）。分析法の報告書⁵⁾に従い、水試料は、あらかじめ塩酸-メタノール溶液、アセトン、ヘキサンで洗浄したガラス製ねじ口瓶に、0.4 mol/Lの塩酸6 mLを入れた容器（1L容）に採取し、冷暗所に保存した。

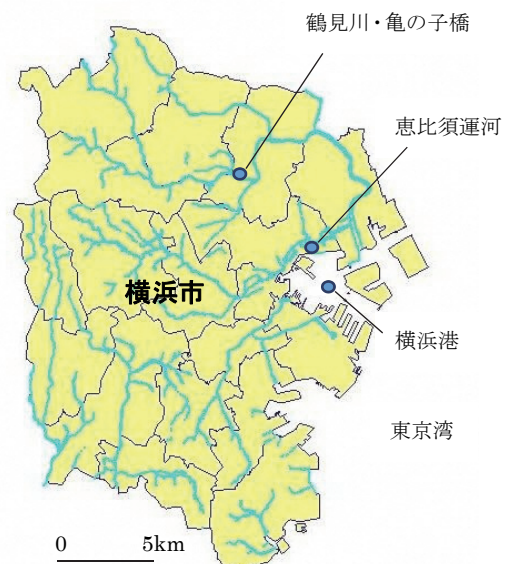


図2 調査地点

2-2 試薬類

二塩化ジメチルスズは、東京化成工業製、三塩化ブチルスズは、Sigma-Aldrich製、二塩化ジブチルスズは、和光純薬工業製を用い、各有機スズのサロゲート体は林

純薬工業製を用いた。テトラエチルホウ酸ナトリウムは、林純薬工業製のもの、ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノールは、和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用を用いた。フロリジルカートリッジは、Waters 製 Sep-pak Florisil Plus (910 mg) を用いた。

2-3 分析機器及び GC/MS 条件

島津製作所製の GC/MS QP-2010 Plus を使い、分析条件を表 1 に示した。有機スズの定量は、選択イオンモニタリング法 (SIM) (表 2) を用いた。

表 1 GC/MS の測定条件

GC/MS	島津製作所 2010 Plus
カラム	DB-5ms (J&W製、長さ60 m、内径0.25 mm)
昇温条件	40° C(5 min)→4° C/min→80° C→10° C/min→130° C→2° C/min→150° C→20° C/min→280° C(5 min)→10° C/min→300° C(1 min)
注入口温度	230°C
イオン源温度	230°C
注入方法	パルスドスプリットレス法(260 kPa, 0.8 min)
注入量	2 µL

表 2 GC/MS のモニタリングイオン

	定量イオン	確認イオン
ジメチルスズ化合物	179	177
2塩化ジメチルスズ-d6	185	183
モノブチルスズ化合物	233	235
3塩化ブチルスズ-d9	242	244
ジブチルスズ化合物	261	263
2塩化ジブチルスズ-d18	279	281
p-プロモフルオロベンゼン	174	

2-4 有機スズ化合物の誘導体化及び抽出

採取した水質試料 (約 1,000 mL) は、研究所にてサロゲート混合内標準を添加し (各サロゲート 100 ng)、冷暗所に保存した。

分析は、全量をあらかじめ 1 mol/L 塩酸-メタノール溶液及びアセトン、ヘキサンで洗浄した分液ロートに水試料を移し、ヘキサン 25 mL、塩化ナトリウム 30 g (海水の場合は不要)、2 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) 25 mL を加えてから、2 %テトラエチルホウ酸ナトリウム-エタノール溶液を 0.5 mL 添加、振とうにより、誘導体化を行った。静置後、水層を別のガラス容器に移し、ヘキサン層を分取した。再度移した水層を分液ロートに入れ、ヘキサン 10 mL を加えて振とうし、ヘキサン層を抽出して、先に分取したヘキサン溶液に合わせた。無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素ガス吹付けにより、ヘキサン抽出液を 10 mL 程度まで濃縮した。このヘキサン溶液をあらかじめヘキサン 10 mL でコンディショニングしたフロリジルカートリッジに負荷し、通過した溶液を集めた。更にヘキサン 5 mL をカートリッジに添加し、通過した溶液を先の通過した溶液に併せた。これを窒素ガス吹付けで、1.0 mL にしてから、シリジスパイク溶液 (p-プロモフルオロベンゼン 10 µg/mL) を 10 µL 添加し、GC/MS 分析用の試験液とした。

2-5 検量線及び装置検出下限値 (IDL)

ジメチルスズ化合物 (0~80 ng/mL)、モノブチルスズ

化合物 (0~50 ng/mL)、ジブチルスズ化合物 (0~50 ng/mL) の標準液に対して、各サロゲート物質を 100 ng/mL となるように添加し、シリジスパイク (p-プロモフルオロベンゼン) を 100 ng 加えた後、GC/MS を用いて分析を行った。

装置検出下限値 (IDL) の算出は、ジメチルスズ 4.0 ng/mL、モノブチルスズ 4.0 ng/mL、ジブチルスズ 4.0 ng/mL の標準液を使用し、「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度)」⁶⁾ に従って算出を行った。

2-6 空試験

精製水を用いて、試料同様に抽出・濃縮操作の後、GC/MS 測定を行った。

2-7 添加回収試験

水質試料 (海水：恵比須運河) に有機スズ化合物を 40 ng 添加後、誘導体化～抽出を行い、各物質の濃度を調べ、回収率 (=検出量/添加量×100) を求めた (n=3)。

3. 結果

3-1 有機スズ化合物の測定質量数

有機スズ化合物の標準液を誘導体化した試料を GC/MS のスキャンモードで測定したマススペクトルを図 3 に示した。付属のライブラリーや報告書⁵⁾ とほぼ同じマススペクトルであり、誘導体化が確認された。その中から特徴的で妨害の少ない表 2 のイオンを定量イオン、確認イオンとした。

3-2 検量線

今回の分析条件で、ジメチルスズ化合物、モノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物と各サロゲート体の混合溶液を測定してピーク面積を求め、面積比より検量線を作成した。その結果、今回の濃度範囲では、いずれも $r^2 > 0.99$ の検量線が得られた。

3-3 IDL

検量線の最低濃度を複数回連続測定し、IDL を求めたところ、試料換算で、ジメチルスズ化合物 0.29 ng/L、モノブチルスズ化合物 0.13 ng/L、ジブチルスズ化合物 0.17 ng/L となった。これは報告書の IDL⁵⁾ (ジメチルスズ化合物:0.49 ng/L、モノブチルスズ化合物:0.17 ng/L、ジブチルスズ化合物:0.20 ng/L) より低い数値であり、全国調査の要件⁶⁾ を満たすものであった。

3-4 空試験

精製水を用いて、誘導体化～ヘキサン抽出を行った試料を分析した結果、いずれの有機スズ化合物も定量下限値未満であった。

3-5 添加回収試験

添加回収試験の結果、ジメチルスズ化合物 104 %、モノブチルスズ化合物 123 %、ジブチルスズ化合物 83 % となり、いずれの有機スズ化合物も 70 % を超える結果が得られ、誘導体化からヘキサン抽出によって、回収が可能であった。

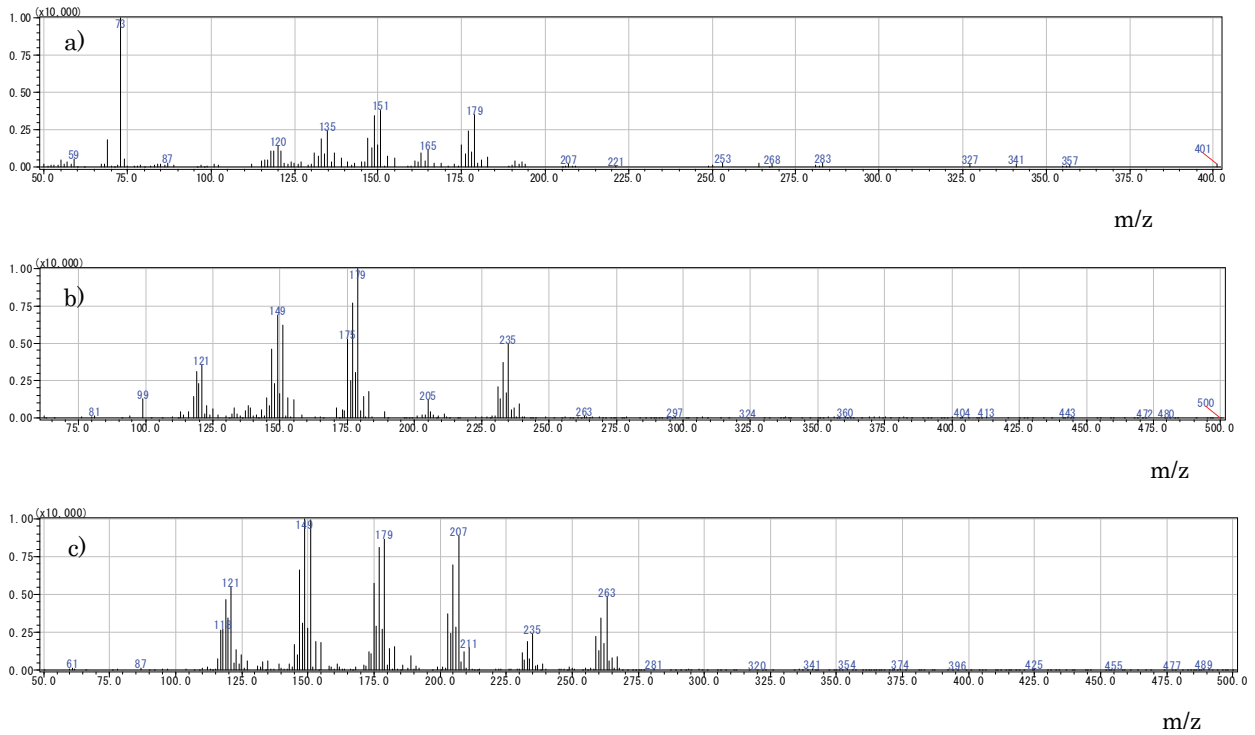
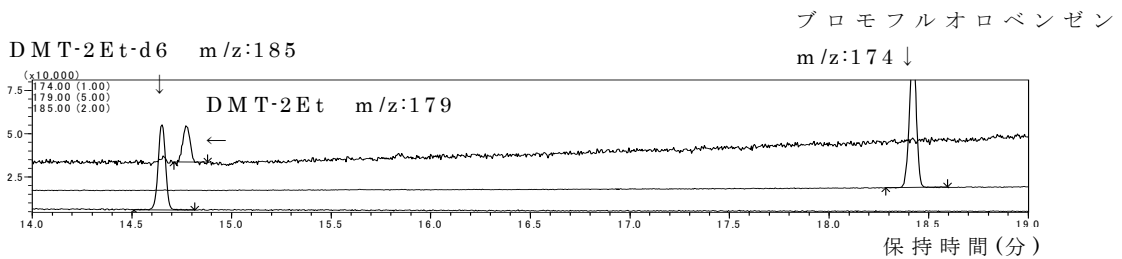


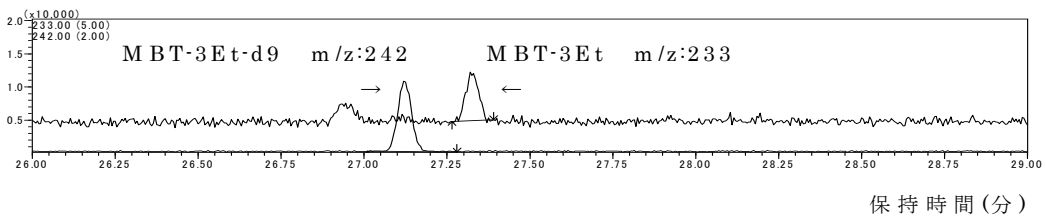
図3 有機スズ化合物のエチル化誘導体のマススペクトル

a) ジメチルスズ 2-エチル、b) モノブチルスズ-3-エチル、c) ジブチルスズ-2-エチル

a) ジメチルスズ-2-エチル (DMT-2Et)



b) モノブチルスズ-3-エチル (MBT-3Et)



c) ジブチルスズ 2-エチル (DBT-2-Et)

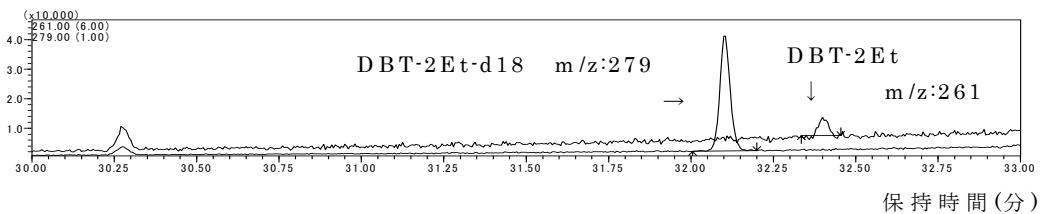


図4 有機スズ化合物のGC/MS クロマトグラムの例 (鶴見川・亀の子橋)

3-6 環境試料の分析

鶴見川、横浜港、恵比須運河の水質試料を分析したところ、図4に一部を示したように、各有機スズに対応するピークが認められ、検量線より表3の結果となった。なお、表3中の*は、定量下限値未満のため、参考値としての扱いである。

全国調査結果(表3、一部抜粋)³⁾と比較すると、ジメチルスズ化合物は、鶴見川・亀の子橋から14 ng/L 検出されたが、全国調査の最高濃度(埼玉県・中川道橋 110 ng/L)より低い濃度であった。横浜港、恵比須運河からも小さなピークが検出されたが、濃度は定量下限値(7 ng/L)未満であった。

モノブチルスズ化合物の場合、鶴見川・亀の子橋から15 ng/L 検出された。東京都の荒川河口や隅田川河口より高い濃度であるが、全国調査の最高濃度(埼玉県・中川道橋 220 ng/L)より低い濃度となった。

ジブチルスズ化合物は、恵比須運河で3.1 ng/L、鶴見川・亀の子橋で2.1 ng/L 検出されたが、横浜港は定量下限値(1.7 ng/L)未満であった。今回の調査で最も高い濃度は尼崎沿岸(兵庫県)の160 ng/Lと、恵比須運河の50倍以上高い濃度であった。なお、予測無影響濃度(PNEC)は170 ng/Lであり³⁾、今回の調査でこの濃度を上回る試料は認められず、水生生物への影響は少ないものと考えられた。また、平成17年に横浜港水質のモノブチルスズ化合物及びジブチルスズ化合物の調査を行っているが、いずれも不検出となっており⁴⁾、今回の横浜港の結果は、前回とほぼ同様となった。

表3 分析結果

	ジメチル スズ 化合物	モノブチ ルスズ 化合物	ジブチル スズ 化合物
	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
石狩川河口(北海道石狩市)	ND	ND	欠測等
秋田運河(秋田県)	ND	ND	ND
中川道橋(埼玉県加須市)	110	220	2.4
荒川河口(東京都)	11	ND	ND
隅田川河口(東京都)	9.0	ND	ND
鶴見川・亀の子橋(横浜市)	14	15	2.1
横浜港(横浜市)	3.0*	4.0*	1.4*
恵比須運河(横浜市)	2.9*	4.4	3.1
天竜川(静岡県磐田市)	ND	ND	ND
名古屋港潮見ふ頭北(名古屋市)	2.4*	ND	ND
犀川河口(石川県)	ND	6.9	5.2
四日市港(三重県)	ND	ND	ND
大川毛馬橋(大阪市)	3.5*	7.1	2.6
大阪港(大阪市)	5.8*	4.2	2.1
尼崎沿岸(兵庫県)	5.0*	45	160
萩沖(山口県)	1.1*	2.0*	ND
定量下限値(ng/L)	7.0	4.4	1.7
PNEC(予測無影響濃度)(ng/L)			170

ND：不検出

*：定量下限値未満の参考値

4. まとめ

水質試料中の有機スズ(ジメチルスズ化合物、モノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物)を、誘導体化してヘキサン抽出することにより、GC/MSで測定することが可能であった。

今回の方法では、空試験はいずれも定量下限値未満であり、添加回収試験では、回収率が70%を超えて、十分な回収結果となった。

横浜市内水質試料として、鶴見川・亀の子橋、横浜港、恵比須運河の試料を分析したところ、鶴見川・亀の子橋では、測定した3種類すべてが検出され、最も高い濃度はモノブチルスズ化合物の15 ng/Lであった。一方、横浜港の試料は、ピークが検出されたもののピーク面積が小さく、濃度としては定量下限値未満であった。

水生生物に対する予測無影響濃度が報告されているジブチルスズ化合物の場合、横浜市の試料中の濃度は、予測無影響濃度を大きく下回っており、生物への影響は少ないと考えられた。

補 足

今回の調査は、環境省化学物質環境実態調査の一環として横浜市が実施したものであり、全国調査の結果は、環境省の報告書³⁾から抜粋したものである。

謝 辞

調査を実施するに際してご協力いただいた環境創造局環境管理課に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 経済産業省：集計結果の公表、http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6.html (平成29年9月27日時点)
- 2) 神奈川県環境科学センター：かながわのPRTR、<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/prtr/H27data/hyouji6.asp> (平成29年9月15日時点)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成28年度版化学物質と環境、61-70(2017)。<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2016/index.html> (平成29年9月15日時点)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成18年度版化学物質と環境、135-280(2007)。<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2006/index.html> (平成29年9月15日時点)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：平成26年度化学物質分析法開発調査報告書、95-138(2015)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)、127pp。(2016)。<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf> (平成29年9月15日時点)