

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

清水潤子：海洋汚染調査室

Analysis of Organotin Compounds in Sea Bottom Sediment Using Gass Chromatography/
Mass Spectrometry

Junko SHIMIZU : Marine Pollution Research Laboratory

1 はじめに

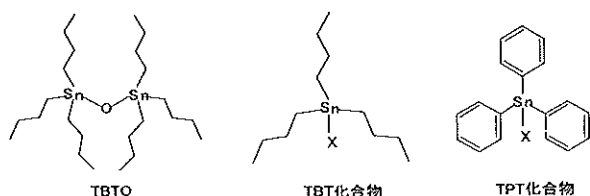
有機スズ化合物の一種であるトリブチルスズ (TBT) 化合物及びトリフェニルスズ (TPT) 化合物は、主に船底防汚剤や漁網防汚剤として使用されてきた。これらは、内分泌攪乱化学物質 (いわゆる環境ホルモン) である疑いがあるとして環境省によりリストアップされた60あまりの化学物質に含まれており、中でも TBT 化合物については平成12年度に優先してリスク評価が行われた。その報告によると、これまでの文献調査・信頼性評価の結果からは、内分泌攪乱作用を有するかどうかの判断は、現時点では困難とされているが、ごく低濃度でも生物に影響を与えているという研究例は多数報告されていることから、今後さらに汚染状況の改善が望まれることは明らかである (環境省総合環境政策局環境保健部, 2001)。

日本では1990年から「化学物質の審査および製造等に関する法律」によりビス (トリブチルスズ) = オキシド (TBTO) が第一種特定化学物質に、TBTO 以外の13種の TBT 化合物及び7種の TPT 化合物

が第二種特定化学物質に指定され、使用や製造等が禁止または規制されている。各物質の構造式を第1図に示す。これを受け、現在日本では造船業等の関係業界の使用自粛により、現在船底塗料や漁網防汚剤としては使用されていない。また、2001年10月には国際海事機関 (IMO) において「船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約 (仮称)」が採択された。本条約が発効すると、TBT 等を含む有機スズ系船底塗料等の使用が国際的に禁止される。

水路部においては有機スズ化合物を新たに海洋汚染調査項目として加えるために、海水及び海底堆積物中の TBT 化合物や TPT 化合物の分析法を検討している。これまでに調査を行った駿河湾奥及び島根沖日本海では TBT 化合物が検出されており、TPT 化合物はいずれの測点においても検出されなかった (清水, 2000)。TBT の濃度については、十分に信頼性のある分析値ではなかった。水路部が汚染調査を行う海域 (主要湾域及び日本周辺海域) における海水中の TBT 化合物及び TPT 化合物濃度は非常に小さく、従来の同方法を用いて信頼性のある値を出すことは困難であると考えられる。近年高感度・高分解能の分析法が報告されているが (Hir-oaki Tao, *et al.*, 1999), 特殊な測定機器 (GC/ICP-MS: ガスクロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析計) を使用するため、水路部において同方法を取り入れることは困難であると思われる。

今回の報告では、海底堆積物中における有機スズ化合物の GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) を用いた定量法について検討を行ったので、その結果について報告する。



第1図 TBTO, TBT 及び TPT 化合物の構造式。図中 X- は陰イオン原子又は陰イオン性の無機若しくは有機分子

Fig. 1 Structural formula of TBTO, TBT and TPT. X- means anionic ligand.

2 分析方法の概要

今回の実験における分析方法は、主に「外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル」を参考に組み立てた(白石寛明, 1998)。すなわち海底堆積物試料に、サロゲート物質としてトリペンチルスズ(TPeT)塩化物を添加した後溶媒抽出し、抽出液を陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂により精製を行った。これをグリニヤール試薬によりプロピル化した。この操作で、試料中のTBT, TPT及びTPeT化合物はそれぞれトリブチルプロピルスズ, トリフェニルプロピルスズ及びトリペンチルプロピルスズとなる。フロリジルカラムにより精製した溶液を濃縮し内標準物質としてテトラブチルスズ(TeBT)を加え、GC/MS-SIM法で定量を行った。また、回収率はサロゲート物質の回収率より推定した。本報告では、TBT, TPT及びTPeT化合物の濃度についてはすべて塩化物換算である。

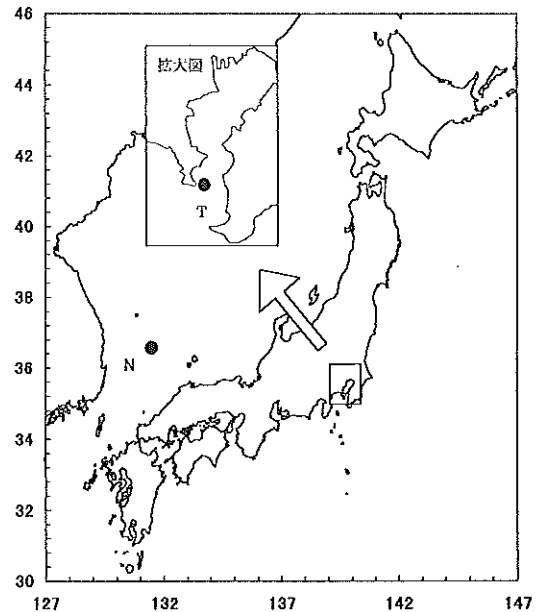
3 試料採取

本実験に供した海底堆積物試料は、1999年8月23日から同9月16日までの水路部測量船拓洋の航海において海洋汚染調査及び放射能調査のために採泥された試料の一部を分取したものである。採泥は、スミス・マッキンタイヤ型採泥器を用いて行った。

試料保存容器には、洗剤、水、1 M 塩酸-メタノール、蒸留水、n-ヘキサンの順で洗浄した250 mL 共栓付広口ガラス瓶(以下、「ガラス瓶」と呼ぶ)を使用した。

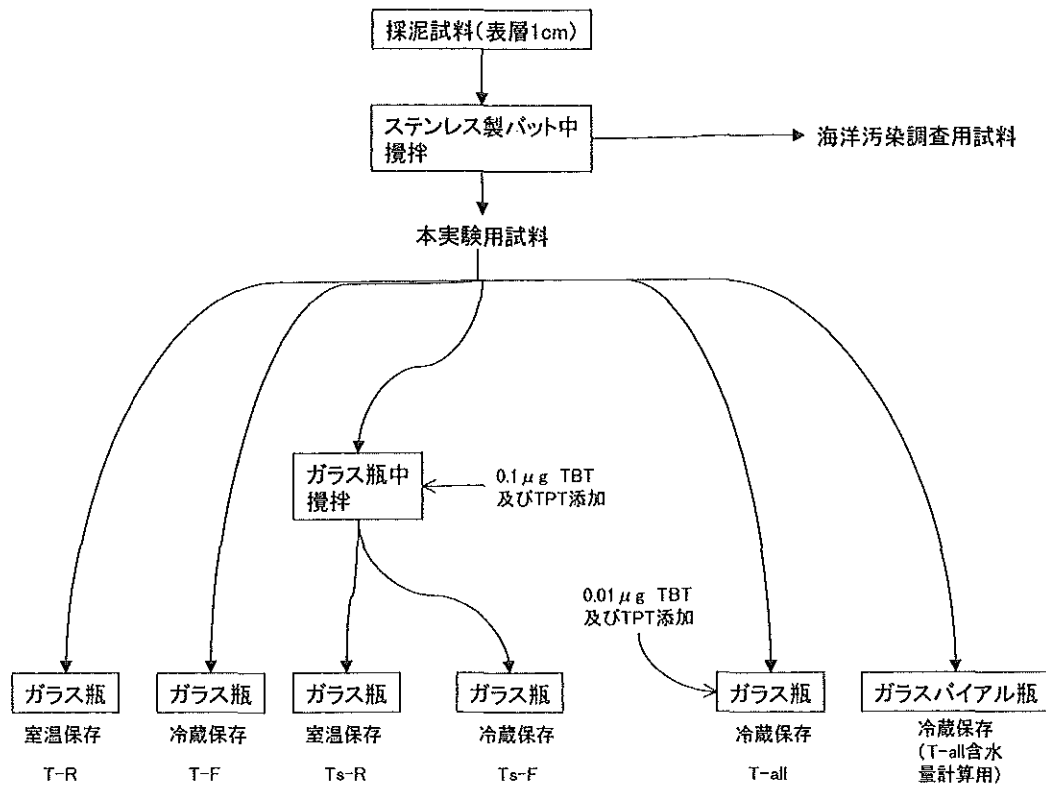
試料採取点を第2図に示す。東京湾湾口部採取点をT(35-09.2N, 139-44.5E, 8月23日採取)、島根沖日本海をN(36-34.4N, 131-29.8E, 8月28日採取)とする。

試料採取点Tの試料は、スミス・マッキンタイヤ型採泥器により採取された海底堆積物表層の1 cmをステンレスバッドに取り均一になるように攪拌したものをガラス瓶に分取、保存した。採取試料の分取のフローチャートを第3図に、試料の一覧を第1表に示す。試料採取から分析までの間の保存状態によるTBTおよびTPT化合物の濃度変化の差を調べ



第2図 海底堆積物試料採取点、東京湾口(T)及び島根沖日本海(N)
Fig. 2 Sampling points. Tokyo Bay (T) and Japan Sea (N).

るため、採取した試料を室温(T-R)と冷凍(T-F)に分けて保存した。この実験では採取した試料に十分な濃度のTBT及びTPTが含まれていなければ結果の検討ができない。そこで採取試料の環境中におけるTBT及びTPTの濃度が小さい場合に備え、試料約10 gに標準試料(TBT塩化物及びTPT塩化物それぞれ0.1 µg/mLを含むアセトン溶液)1 mLを加えたのち均一になるように攪拌した。それから別途用意した二つのガラス瓶へ分け取り、室温(Ts-R)と冷凍(Ts-F)に分けて保存した。また、冷凍状態で、試料中のTBT及びTPTがどれだけ保存されるのかを調べるため、全量抽出分析用として試料約10 gをガラス瓶に入れ、これに標準試料(TBT塩化物及びTPT塩化物それぞれ0.01 µg/mLを含むアセトン溶液1 mL)を添加して密栓し、冷凍保存とした(T-all)。また、全量抽出分析用試料の含水量を計算するため、同時に50 mL ガラスバイアル瓶に海底堆積物試料を詰め、密栓して冷凍保存した。試料採取点Nの試料は、表層の2 cmについて試料採取点Tと同様に試料を処理した。



第3図 船上における海底堆積物試料の分取及び標準添加フローチャート (東京湾口)
Fig. 3 Flow chart of sediment sample partitioning.

第1表 試料一覧
Table 1 Samples.

試料採取点	TBT, TPT 添加	保存状態	試料名
東京湾口	無し	冷蔵	T-F
		室温	T-R
	0.1 μg	冷蔵	Ts-F
		室温	Ts-R
	0.01 μg	冷蔵	T-all
島根沖 日本海	無し	冷蔵	N-F
		室温	N-R
	0.1 μg	冷蔵	Ns-F
		室温	Ns-R
	0.01 μg	冷蔵	N-all

4 実験

4.1 試薬

n-ヘキサン, アセトン, メタノール, エタノール, ジエチルエーテル, 酢酸エチル, シクロヘキサン及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用試薬 (関東化学社製) を, 硫酸及び塩酸は有害金属測定用試薬

(関東化学社製) を, 臭化 n-プロピルマグネシウムは 1 M 臭化 n-プロピルマグネシウムテトラヒドロフラン溶液 (関東化学社製) を使用した.

陰イオン交換カラムは, セップバックプラス Accel QMA 360mg/cartridge (Waters 社製) を用い, 使用する直前に 0.2M 水酸化ナトリウム 10mL, 精製水 20mL, エタノール 20mL を流して調製した. 陽イオン交換カラムは, TOYOPAK IC-SP M (東ソー社製) を用い, 使用する直前に 1 M 塩酸 10mL, 精製水 20mL, エタノール 20mL を流して調製した. フロリジルカラムは, Sep Pac Florisil 1 g / 6 cc (Waters 社製) を用い, 使用直前に n-ヘキサン 10 mL を流して調製した.

また, 精製水として蒸留水 1 L を n-ヘキサン 100 mL で 2 回抽出したものを使用した. 10% 塩化ナトリウム水溶液は塩化ナトリウム試薬特級 (関東化学社製) と蒸留水から調製した溶液 1 L を n-ヘキサン 100mL で 2 回抽出したものを使用した.

標準試薬は, 有機スズ化合物標準試薬セット (関東化学社製) の塩化トリブチルスズ (TBT) 標準原

(1 : 1 v/v) 5 mL を加えて5分間振とう抽出を行った。n-ヘキサン-シクロヘキサン(1 : 1 v/v) 5 mL で再度抽出し、有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後なす型フラスコに移し、ロータリエバポレーターで約 5 mL まで40°C以下の水浴中で減圧濃縮した。さらに25mL 共栓付試験管に移し、ミニペーパーで40°C以下の水浴中で約 1 mL まで減圧濃縮した。

濃縮した溶液に、臭化 n-プロピルマグネシウム溶液を 1 mL 加え、室温で30分放置してプロピル化を行った。共栓付き試験管を水冷しながら0.5M 硫酸 10mL を徐々に加え、過剰の臭化 n-プロピルマグネシウムを分解した。溶液を分液ロートに移し、メタノール10mL、精製水10mL を加えた。これを 5% ジエチルエーテル含有 n-ヘキサン2.5mL で 2 回抽出した。抽出液をあらかじめ調製したフロリジルカラムに流し、5% ジエチルエーテル含有 n-ヘキサン 10 mL で溶出した。溶出液をミニペーパーによる減圧濃縮、窒素ガスの吹きつけにより溶媒をすべて除いた後、内標準物質として 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の TeBT を含む n-ヘキサン溶液を 1 mL 加え、測定用試料溶液とした。

4.3 標準溶液の調製

TBT, TPT, 及び TPeT 塩化物のそれぞれ 1 μg ずつを含む n-ヘキサン溶液 1 mL に臭化 n-プロピルマグネシウム溶液 1 mL を加えプロピル化反応を行った。0.5M 硫酸10mL、メタノール10mL、及び精製水10mL を加え、n-ヘキサン2.5mL で 2 回抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水した後、TeBT 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の n-ヘキサン 1 mL を加え、n-ヘキサンで 10mL に定容した。この溶液は、TBT, TPT 及び TPeT 塩化物がそれぞれ0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、TeBT が 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に相当する。

4.4 GC/MS による測定

GC/MS による測定は第 2 表に示した条件で行った。検量線は、上記標準溶液 2 μL を測定した一点検量線とし、TeBT に対する TBT, TPT 及び TPeT の相対ピーク面積比を濃度比に対してプロットして作成した。標準溶液は、試料溶液を測定する日毎に測定した。

第 2 表 GC/MS 測定条件

Table 2 Operating conditions for GC/MS.

機器	島津 GC-17A, 島津 GCMS-QP5050A	
分離カラム	J&W社製 DB-1 (60m x 0.25mm ϕ , 膜厚 0.25 μm)	
カラム 槽昇温条件	60°C (2分間保持), 60-200°C (20°C/分), 200-300°C (5°C/分), 300°C (2分間保持)	
注入法	スプリットレス法 (1分後バージ)	
キャリアーガス	高純度ヘリウム, 流量 1.2ml/分	
気化室温度	280°C	
インターフェース温度	300°C	
イオン源温度	240°C	
イオン化エネルギー	70eV	
検出器電圧	1.5kV	
SIM モニターイオン	TBT: 277.10(275.10) TPT: 351.00(349.00)	TPeT: 305.15(303.15) TeBT: 291.10(289.10)

4.5 試料中濃度の計算

測定用試料溶液 2 μL を GC/MS に注入し、TeBT に対する TBT, TPT 及び TPeT の相対ピーク面積比を求め、検量線から TBT, TPT 及び TPeT と内標準物質 (TPeT) との濃度比を求めた。この濃度比より、次式により試料中の TBT 及び TPT の濃度を求めた。

$$\text{TBT 又は TPT 濃度 } (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{濃度比} \times \text{TeBT 添加量 } (\mu\text{g})}{\text{試料量 } (\text{g})}$$

また、サロゲート物質 (TPeT) の回収率を次式により求め、TBT 及び TPT の回収率による濃度補正に使用した。

$$\text{TPeT 回収率 } (\%) = \frac{\text{濃度比} \times \text{TeBT 添加量 } (\mu\text{g})}{\text{TPeT 試料添加量 } (\mu\text{g})} \times 100$$

5 結果

5.1 測定用試料溶液の調製について

有機スズ化合物は溶液の状態では長期間保存すると、スズイオンに結合しているアルキル基が置換し、分解することから、試料の分析開始後は速やかに測定用試料溶液まで調製し、測定することが必要である。今回の実験では、分析開始から陰・陽イオン交換カラム処理までで 2 日、プロピル化に半日を要し、測定終了まで少なくとも 3 日を要した。そのため分析中の試料は極力濃縮した状態で冷蔵保存した。また、プロピル化した試料はすべて同日中に測定を行った。

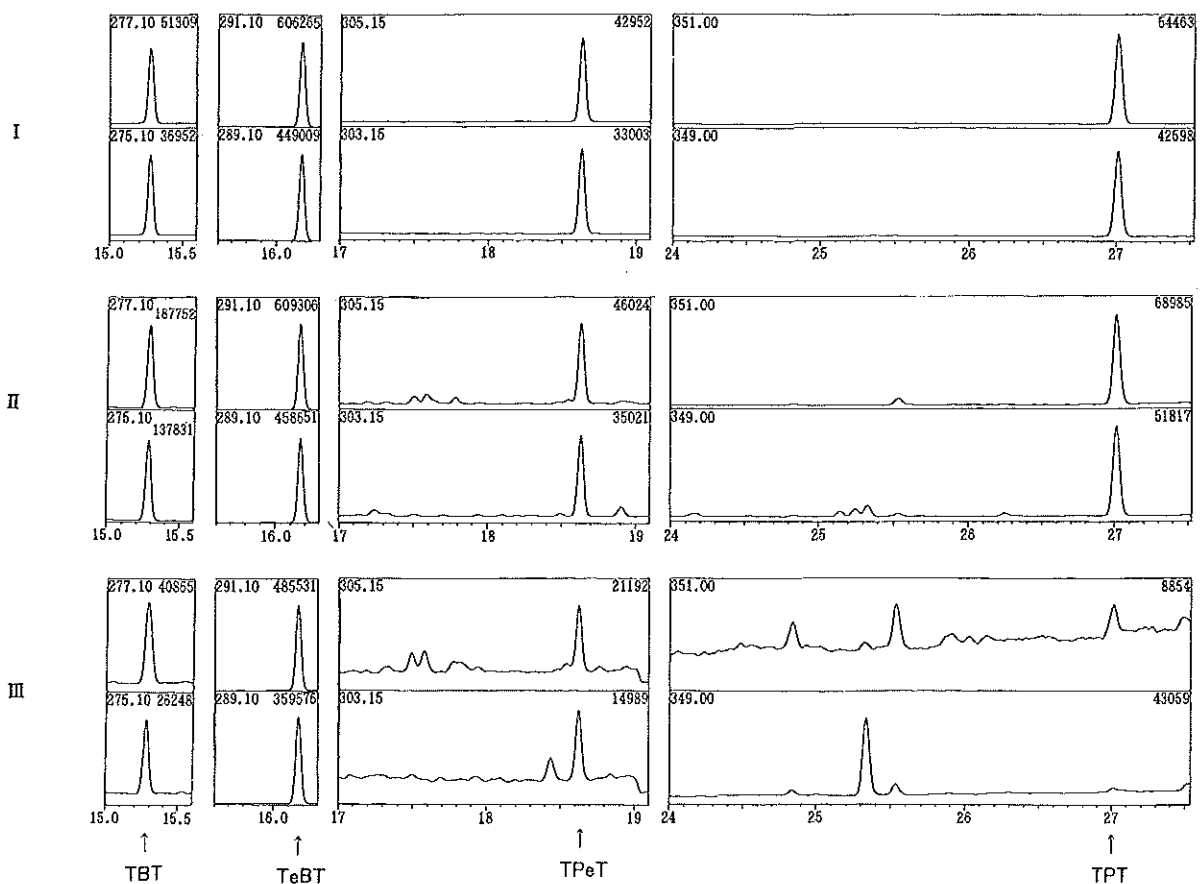
5.2 試料の分析結果

GC/MS-SIM 測定の代表的なクロマトグラムを第5図に示す。いくつかの試料で TBT の定量用イオンピーク ($m/z=277.10$) 及び TPT ($m/z=351.00$) の定量用イオンピークに夾雑物が重なった。各試料溶液中の TBT 化合物及び TPT 化合物濃度を乾泥重量あたりの濃度に換算し、回収率による補正を行った値を第3表に示す。夾雑物で定量用イオンピーク面積が読みとれなかったものには第3表中 i.r.と記したが、参照イオンピークを代わりに用いて濃度計算を行ったものについては括弧書きで濃度値を記した。検出されなかったものについては n.d., 分析の誤操作のため結果が得られなかった試料については横線 (—) を記した。これらの値を試料保存瓶毎にグラフにまとめたものが第6図である。

6 考察

6.1 海底堆積物中の有機スズ濃度について

試料採取点 T 及び N における標準試料を添加していない海底堆積物中の TBT 化合物濃度は、それぞれ14ng/g 及び4.4ng/g, TPT 化合物濃度は4.7 ng/g 及び0.1ng/g であった。他機関による調査(環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, 2001)において、横浜港及び清水港における海底堆積物中 TBT 濃度が140-270ng/g 及び32-42ng/g, TPT 濃度が8-19ng/g 及び4-25ng/g (いずれも1999年調査) であることと比較して、港湾よりも一般的に汚染レベルの低い湾口部及び沖合であることを考慮すれば妥当なレベルであると考えられる。今回分析に供した試料は8-13g (乾泥重量で2-5 g) であったが、測定用試料溶液中における TBT 及び TPT の

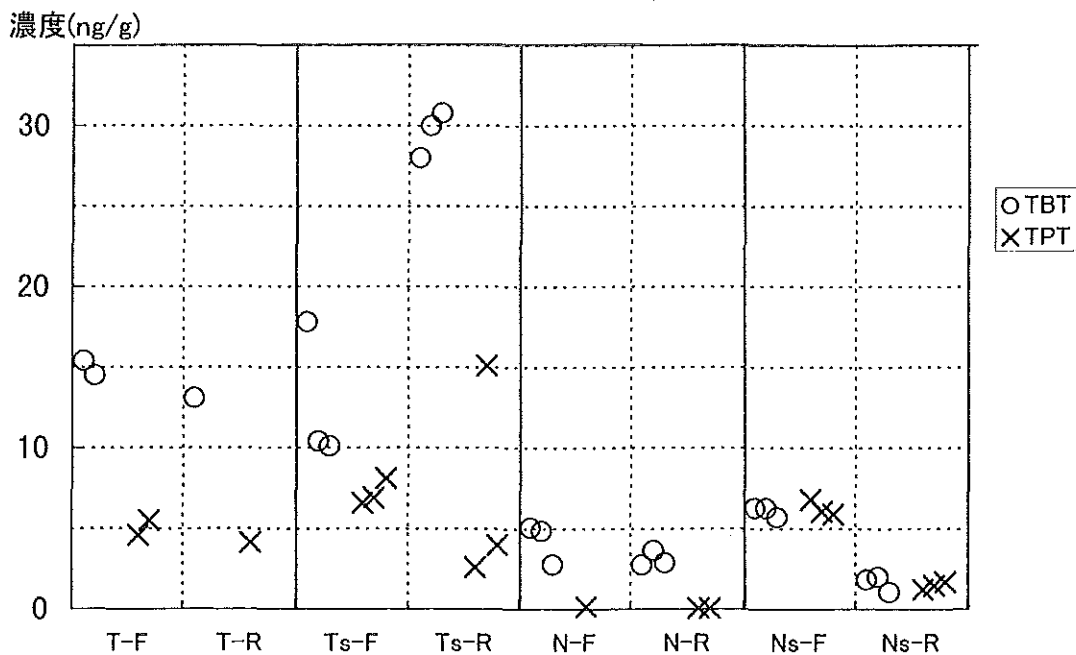


第5図 GC/MS 測定によるイオンクロマトグラム。I ; 標準溶液(0.1 μ g/ml), II ; 東京湾海底堆積物試料 (T-F), 及びIII ; 島根沖日本海試料(N-F)

Fig. 5 GC/MS ion chromatogram. I ; standard(0.1 μ g/ml), II ; sample of Tokyo Bay (T-F), and III sample of Japan Sea (N-F).

第3表 海底堆積物中 TBT 及び TPT 化合物濃度測定結果及び分析に供した試料量
 Table 3 Concentration of TBT and TPT compounds in sea bottom sediment.

試料名	乾泥重量あたり濃度 (回収率補正済み)			相対標準偏差		試料量	
	TBT (ng/g)	TPT (ng/g)	回収率 (%)	TBT (%)	TPT (%)	湿泥 (g)	乾泥 (g)
T-F	15.4	4.6	96	3	9	8.75	2.84
	14.5	5.5	91			8.49	2.75
	-	-	-			8.71	2.82
T-R	13.1	4.1	87	-	-	10.5	3.66
	-	-	-			10.3	3.53
	-	-	-			12.2	4.17
Ts-F	17.8	6.6	54	28	9	8.15	4.43
	10.4	6.9	60			6.75	3.67
	10.1	8.1	53			6.60	3.59
Ts-R	28.0	2.6	74	4	77	3.49	0.433
	30.0	15.1	73			4.89	0.607
	30.8	4.0	63			4.73	0.587
T-all	10.7	4.9	68	-	-	19.4	6.13
N-F	(5.1)	0.16	40	24	-	13.1	3.96
	(4.9)	n.d.	68			12.2	3.67
	(2.8)	i.r.	132			9.69	2.92
N-R	(2.7)	0.07	95	13	2	9.89	3.05
	(3.6)	0.07	57			11.9	3.65
	(2.9)	n.d.	60			10.0	3.09
Ns-F	6.3	6.8	91	4	6	2.52	0.800
	6.3	6.1	86			2.32	0.737
	5.7	5.9	84			3.81	1.21
Ns-R	1.8	1.2	89	26	13	2.97	0.951
	2.0	1.5	82			3.35	1.07
	(1.1)	1.7	88			3.66	1.17
N-all	(1.4)	1.3	44	-	-	21.5	6.85



第6図 海底堆積物中 TBT 及び TPT 濃度の比較。○；TBT，×；TPT。
 Fig. 6 Concentration of TBT and TPT. ○；TBT，×；TPT.

濃度を考慮して、GC/MS による測定を行うには、試料採取点 T については今回の試料量で十分であるが、N については数倍の試料量が必要であった。なお、全量抽出用試料の分析値は、標準無添加の試料の分析値から当試料中に含まれると推定される TBT 化合物及び TPT 化合物の量に比べて値が小さく、添加した標準の回収率を計算することはできなかった。

6.2 試料の保存状態の分析値への影響について

Ts-R 及び Ts-F (東京湾標準添加試料) を以外の試料では、冷凍保存の試料の方が室温保存の試料よりも高い濃度を示した(第 6 図)。冷凍保存した試料の方が海底堆積物中の有機スズ化合物の分解が抑えられていると考えられる。なお、Ts-R 及び Ts-F については、他の試料に比べて繰り返し精度も悪いことから、標準添加後の攪拌が不十分であったと考えられる。

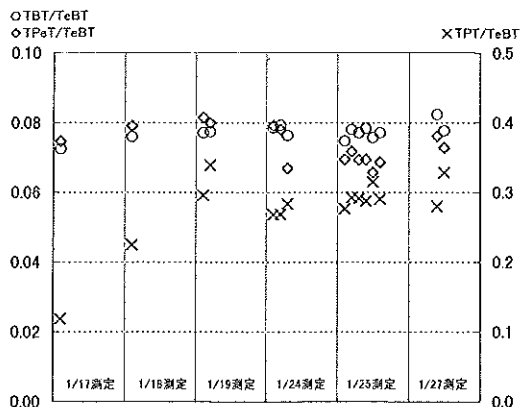
6.3 測定の精度について

標準溶液については、原則として測定用試料溶液を測定する日毎に調製し、測定を行った。試料測定のために、5 回標準溶液を調製したが、これらの標準溶液を冷凍庫保存し、他の測定を行った日にも測定を行った。標準溶液のピーク面積の一覧を第 4 表に、TBT, TPeT, 及び TPT の TeBT に対するピーク面積比を標準溶液測定日毎にまとめたグラフを第 7 図、標準溶液調製日(または回)毎にまとめたグラフを第 8 図に示す。これらの比較から、試料溶液

第 4 表 標準試料溶液の GC/MS 測定によるピーク面積

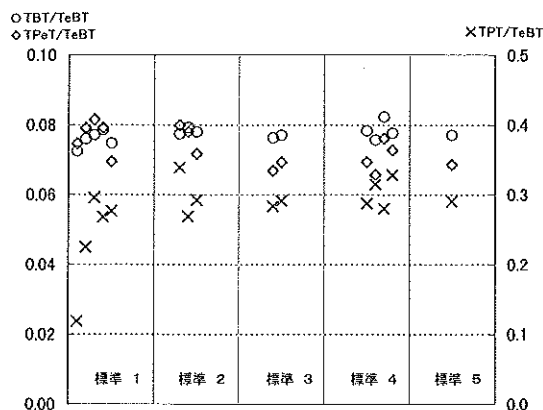
Table 4 Peak areas of standard solution measured with GC/MS.

試料名	調製日	測定日	ピーク面積			
			TBT	TPT	TPeT	TeBT
標準 1	1月17日	1月17日	90,781	148,908	93,526	1,251,955
		1月18日	107,915	319,478	112,313	1,419,006
		1月19日	105,954	406,547	111,997	1,373,361
		1月24日	88,927	303,198	89,501	1,130,183
		1月25日	94,379	349,052	87,708	1,261,877
標準 2	1月19日	1月19日	109,824	481,178	113,367	1,418,070
		1月24日	90,199	305,744	88,785	1,136,861
		1月25日	92,239	345,584	84,771	1,181,535
標準 3	1月24日	1月24日	91,858	341,612	80,558	1,202,991
		1月25日	92,279	349,091	83,028	1,196,903
		1月25日	90,514	332,275	80,135	1,154,442
標準 4	1月25日	1月25日	91,157	379,423	79,138	1,203,127
		1月27日	82,287	279,830	76,076	997,726
		1月27日	93,283	394,195	87,413	1,199,696
		1月25日	86,996	327,869	77,431	1,127,051



第 7 図 標準溶液測定値の比較、TeBT に対する TBT (○), TPeT (◇) 及び TPT (×) のピーク面積比を、標準溶液の測定日毎に比較。

Fig. 7 Area ratio of standard solution measurement. TBT/TeBT (○), TPeT/TeBT (◇) and TPT/TeBT (×) for the date of standard solution measurement.

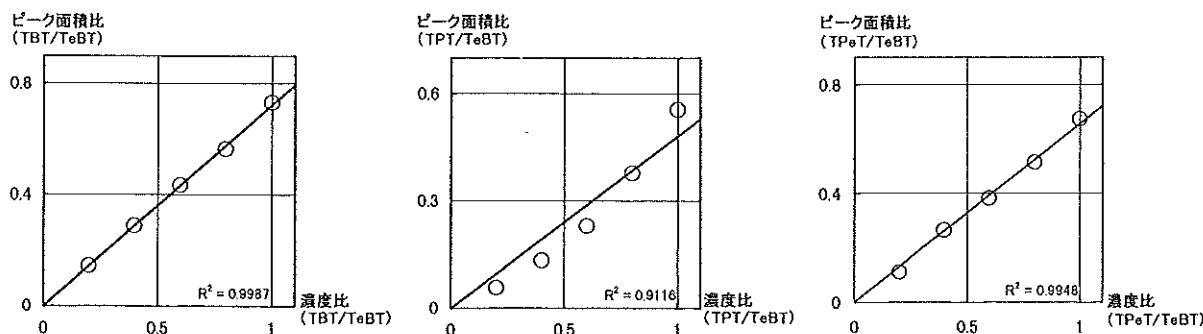


第 8 図 標準溶液測定値の比較、TeBT に対する TBT (○), TPeT (◇) 及び TPT (×) のイオン強度比を、標準溶液の調製日毎に比較。

Fig. 8 Area ratio of standard solution measurement. TBT/TeBT (○), TPeT/TeBT (◇) and TPT/TeBT (×) for the date of standard solution preparation.

調製後の日数の経過による強度の減少等は特に認められなかった。ピーク面積比については、標準試料調製日毎のばらつきよりも、測定日毎のばらつきの方が大きかった。これらの結果から、標準溶液調製の操作による誤差や標準溶液溶液中の有機スズ化合物の分解による誤差はあまり大きくないが、GC/MS の感度の変動が大きいと考えられる。

また、低濃度範囲(0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10



第9図 低濃度範囲におけるGC/MS-SIM測定の見量線
Fig.9 Calibration curve for GC/MS measurement.

μg/mL)における見量線を第9図に示す。TBT及びTPeTについては良い直線性を示したが、TPTについては見量線が曲線となった。TPT化合物がGC/MS測定の際に試料気化室等経路の途中で吸着していることが考えられる。標準溶液の繰り返し測定においても、TeBT、TBT及びTPeTのピーク面積が比較的一定であるのに比べ、TPTはばらつきが大きい。これらのことから、試料からのTPT化合物の回収率の推定にTPeTを用いるのはあまり適当でないと考えられる。

7 まとめ

東京湾湾口部と島根沖日本海において採取した海底堆積物中について、GC/MS-SIM法を用いたTBT及びTPT化合物の定量を試みた結果、得られた知見と定量方法を確立する上で今後検討が必要と思われる事項を以下にまとめる。

(1) 分析に供する試料量

東京湾口部及び島根沖日本海の各海底堆積物試料からTBT及びTPT化合物が検出された。それぞれの濃度から考えて、湾域において10g(湿泥)、沿岸から離れた周辺海域においてその数倍程度の試料量が適当であると考えられる。

(2) 試料の保存方法

冷凍保存試料と室温保存試料のから得られた濃度の差から、採取試料は冷凍して保存する事が望ましいことがわかった。

(3) 標準溶液の測定

標準溶液の測定結果から、GC/MSの感度の変動

による標準溶液の繰り返し測定値の差が大きかったため、標準溶液の測定は測定用試料溶液の測定の前後に行い、GC/MS感度の変動を考慮した定量計算を行うことが望ましい。

(4) GC-FPD使用の検討

GC/MSによる測定では、いくつかの試料について定量用ピークに夾雑物が重なった。MS(質量分析計)は物質の検出に選択性がないため、夾雑物のピークが出やすく、定量が妨害されやすい。一方FPD(炎光光度型検出器)を用いて有機スズ化合物の測定を行えば、スズフィルターを用いて有機スズを選択的に検出することができ、定量をする際の夾雑物の問題はほとんどないと考えられる。GC-FPDの感度はGC/MSに比べて一桁ほど劣るが、夾雑物の問題も含めた場合にはGC/MSよりも海底堆積物中の有機スズを定量するのに適する場合も考えられるので、今後GC-FPDを用いた定量についても検討したい。

(5) アルキル化の方法の変更

今回の実験では、TBT及びTPT化合物のアルキル化の方法としてグリニヤール試薬によるプロピル化法を用いて測定用試料溶液を調製したが、テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いてエチル化する分析法も報告されており(北九州市環境科学研究所, 1998)、検出限界がプロピル化法よりも低い(TBT及びTPTについてそれぞれ0.0008μg/g-dry及び0.001μg/g-dry)とされている。この方法は今回用いたプロピル化法に比べて分析操作が簡易であり環境省の委託を受けた地方自治体の分析方法も、これに

移行しつつあることから、今後水路部において有機スズ化合物汚染の調査を行うに当たっても、テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いたエチル化法による試料調製方法を検討する必要がある。

(6) サロゲート物質の選択

今回の実験では、サロゲート物質として TPeT 化合物を用いたが、より正確な回収率の推定には重水素標識された TBT 及び TPT 化合物を用いる方法が好ましいため、これらの使用についても検討を行いたい。ただし、一般的に測定対象化学物質と重水素化された化合物とのガスクロマトグラフのカラム保持時間による分離が難しいため、測定機器が GC/MS に限られる可能性がある。

今後は上記の検討を行うとともに、今回の実験で行わなかった分析の繰り返し精度や回収率の検討も実施し、水路部において海底堆積物中における有機スズ化合物の継続的調査を行うための定量方法を早期に確立させたい。

8 謝辞

本報告及び前報（清水：2000）は、いずれも著者が平成11年度に海洋研究室在職中に行った実験結果を元にまとめました。試料採取及び試料の冷蔵保存等に協力をいただいた、測量船「拓洋」の船長及び乗組員の皆様方、実験の計画、実施及び両報告の作成にご協力いただいた海洋汚染調査室の皆様方に感謝の意を表します。

参 考 文 献

Hiroaki Tao, Ramaswamy Babu Rajendran, Christophe R. Quetel, Tetsuya Nakazato, Mamoru Tominaga, and Akira Miyazaki: Tin Speciation in the Femtogram Range in Open Ocean Seawater by Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Shield Torch at Normal Plasma Conditions, *Anal. Chem.*, **71**, 4208-4215 (1999)

環境省総合環境政策局環境保健部：トリブチルスズ (TBT) が魚類に与える内分泌攪乱作用の試

験結果に関する報告 (2001)

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成11年度有機スズ化合物に関する環境調査結果，平成12年版 (2000年版) 化学物質と環境，247-265 (2001)

北九州市環境科学研究所：「ジブチルスズ化合物，トリブチルスズ化合物，フェニルスズ化合物，ジフェニルスズ化合物，トリフェニルスズ化合物」，平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 (増補・改訂版)，環境庁環境保健部環境安全課，1-34 (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)

白石寛明：「水質，底質，生物試料中の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 (水質，底質，水生生物)」，外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル，環境庁水質保全局水質管理課，X-1-X-7 (1998)