

# トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の GC/MS/MS を用いた分析法の検討

中牟田啓子<sup>1</sup>・木下誠<sup>1</sup>・松原英隆<sup>1</sup>

Study on Analytical Method of TBT and TPT compound by GC/MS/MS

Keiko NAKAMUTA, Makoto KINOSITA, Hidetaka MATUBARA

## 要 旨

トリブチル化合物及びトリフェニル化合物は、内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンとして注目を集めており、かなり低濃度まで（水試料で 0.001 $\mu\text{g/l}$  程度）定量することが要求されてきた。今回、これらの化合物を、グリニャール試薬でアルキル化した後、GC/MS/MS 法で分析することにより試料の妨害ピークを除去することが可能となり、より低濃度試料の定性（マススペクトルの比較）及び定量分析が可能となった。

**Key Words** : トリブチル化合物 TBT compound, トリフェニル化合物 TPT compound , 環境ホルモン（内分泌攪乱化学物質） Endocrine Disrupting Chemicals, GC/MS/MS Gaschromatography-Tandem mass spectrometry

## I はじめに

トリブチルスズ化合物（以下 TBT とする）及びトリフェニル化合物（以下 TPT とする）は、船舶塗料や漁網の防汚剤として広く使用されてきた。しかし、非常に低濃度（0.001 $\mu\text{g/l}$  程度）においても、イボニシ等の巻き貝のメスのオス化を誘発する環境ホルモンであることが明らかとなり、生態系への影響及びバイ貝等の漁獲量の減少といった面から重大な物質であることが指摘されている。

また、TBT, TPT の分析法については、平成 10 年 7 月 24 日付けで環境庁水質保全局水質管理課より通知（「環境ホルモンのモニタリング手法について」）されたが、有機スズ化合物の水試料に関する目標検出限界は GC-FPD で 0.01 $\mu\text{g/l}$ 、GC/MS-SIM で 0.001 $\mu\text{g/l}$  となっている。しかし、この方法は、グリニャール試薬でアルキル化した後、GC/FPD または GC/MS-SIM で分析するため、妨害ピークおよび感度の面から、GC/FPD や四重極タイプの GC/MS で非常に低濃度の海水や底質試料を分析することは困難であった。

そこで、イオントラップ型の小型の GC/MS 装置を用いた GC/MS/MS 分析による選択制を高めた高精度分析法について検討を行った。

## II 実験方法

試料の前処理は、環境庁昭和 63 年度化学物質分析方法開発調査報告書<sup>1)</sup>に準拠した。すなわち、水試料については塩酸酸性とした後、TBT, TPT を酢酸エチルで抽出後、陽イオン交換樹脂に吸着させた。また、底質試料及び生物試料は、1N 塩酸メタノール/酢酸エチル (1:1) で TBT, TPT を抽出後、10%食塩水を加え、酢酸エチル/ヘキサン (3:2) で抽出後、陽イオン交換樹脂に吸着させた。吸着した TBT, TPT は 1N 塩酸・メタノールで溶離し、ヘキサン/シクロヘキサ (1:1) で抽出した後濃縮し、グリニャール試薬でプロピル化して分析用試料とした。内標は、トリブチルヘキシルスズを用いた。次に分析条件を示す。

使用機器 : サイエツ社製 GCQ

カラム : HP 社製 ultra 1 (0.2mm  $\times$  25m, 0.33 $\mu\text{m}$ )

カラム温度 : 80  $^{\circ}\text{C}$  (2min) - 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  - 300  $^{\circ}\text{C}$  (0min)

注入口温度 : 300  $^{\circ}\text{C}$  注入量 : 1 $\mu\text{l}$  (スプリットレス)

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

### III 結果及び考察

#### 1. MS/MS 分析条件の検討

MS/MS 分析で用いる励起電圧とモニターイオンを求めるため、それぞれの有機スズ化合物の1次励起(70eV)スペクトルの高質量高感度ピークについて2次励起エネルギーを変化させながら最も高感度に分析できるモニターイオンを求めた。そこで、TBT では、1次励起スペクトルの m/z 277 (図1) を 0.5 ~ 1.0eV で励起させた時に生じる m/z 221 の強度を比較したところ、0.67V で励起させた場合が最も感度良く測定できることが分かった(図2~4)。ここで、TBT については1次励起スペクトルの m/z 291 (図5) についても、励起エネルギーを変えて検討を行ったが、m/z 277 を励起させた方が

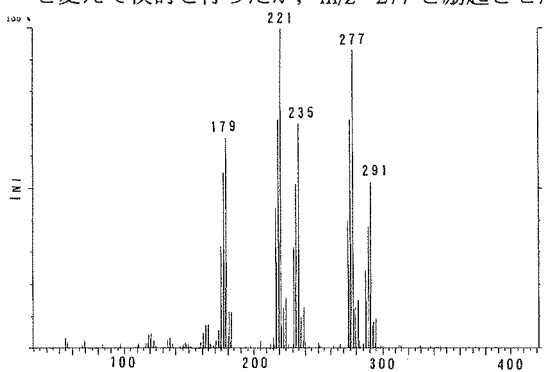


図1 TBTの1次励起スペクトル

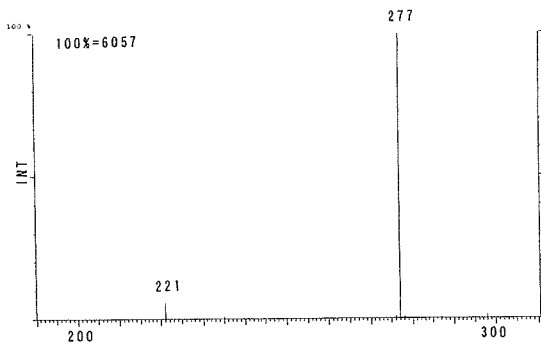


図2 フラグメントイオン 277 の2次励起スペクトル (励起エネルギー : 0.5eV)

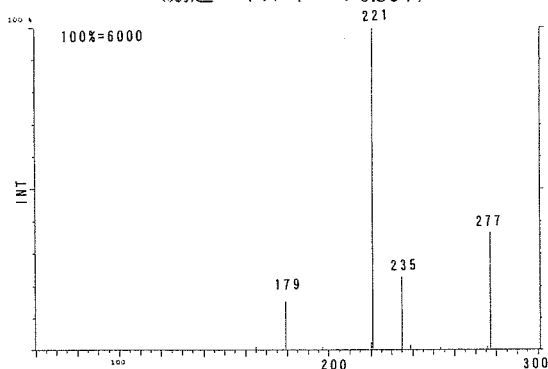


図3 フラグメントイオン 277 の2次励起スペクトル (励起エネルギー : 0.67eV)

感度良く測定できた。TPT については、1次励起スペクトルの m/z 351 を励起エネルギーを変えて検討を行った結果、1.2V で励起させたときに生じる m/z 197 をモニターイオンとすることで感度良く測定できることが分かった。

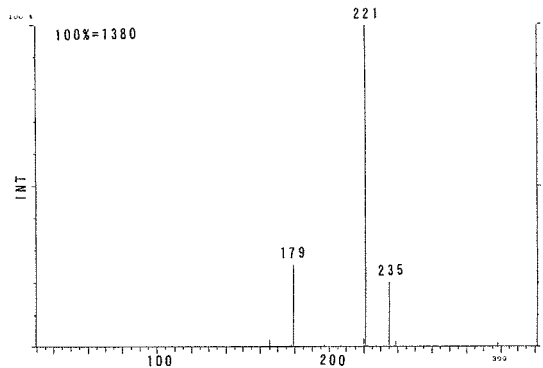


図4 フラグメントイオン 277 の2次励起スペクトル (励起エネルギー : 1.0eV)

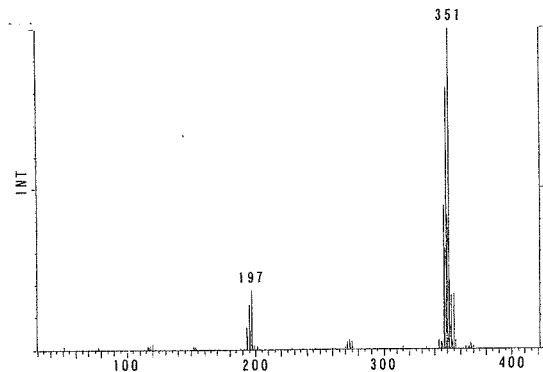


図5 TPTの1次励起スペクトル

#### 2. 標準試料の分析結果

内標の濃度を 0.1mg/l とし、標準物質の濃度を 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5mg/l としたときの検量線を図6に示す。TBT および TPT の相関係数はそれぞれ 0.999 および 0.988 でよい直線性を示している。また、内標の濃度を 0.1mg/l、標準物質の濃度を 0.01mg/l としたときの変動係数(CV%)は、7回連続測定で、TBT は 9.1%、TPT は 7.6%であり、定量値のばらつきも少なかった。

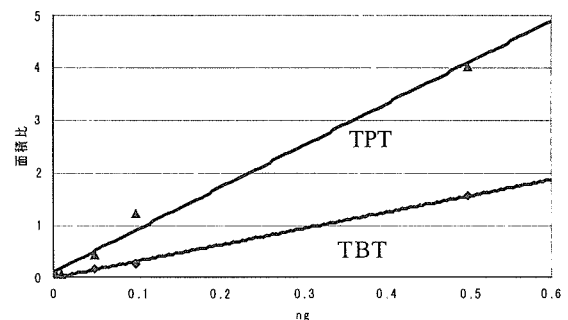


図6 TBT 及び TPT 化合物の検量線

3. 海水試料の Full Scan 分析, SIM 分析及び MS/MS 分析の比較

博多湾の海水の MS/MS 分析のチャート及び海水中の濃度が 0.001 $\mu$ g/l 増加するように標準物質を添加した分析チャートを図 7, 8 に示す(10000 倍濃縮). 添加前は TBT, TPT いずれも明らかなピークは確認されなかったが, 添加後は, TBT, TPT のピークが検出されそれぞれのピークの S/N 比は TBT は 10, TPT は 4 であった. この結果から 0.001 $\mu$ g/l 程度の海水試料は分析できることがわかった. 添加後の試料については Full Scan 分析及び SIM 分析も試みたが図 8-2, 図 8-3 に見られるように MS/MS 分析と異なり, TBT, TPT の明らかなピークは検出されなかった.

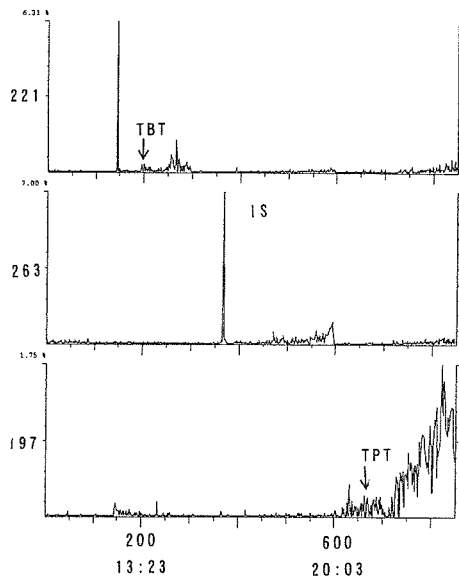


図 7 博多湾海水中の TBT, TPT の GC/MS/MS チャート

5. 底質及び生物試料の Full Scan 分析, SIM 分析及び MS/MS 分析の比較

博多湾底質の実試料 (TBT:0.0069 $\mu$ g/g, TPT 0.0014 $\mu$ g/g) について, Full Scan 分析, SIM 分析及び MS/MS 分析を行った (図 9). その結果, Full Scan 分析では, ピークがやっと確認される程度であったものが, SIM 分析では分析精度が上がり TBT, TPT のピークの S/N 比は TBT は 10, TPT は 80 となった. そして MS/MS 分析では, 更に精度が上がり TBT は 300, TPT は 100 となった.

また, 生物試料としてスズキ (TBT 0.026 $\mu$ g/g, TPT 0.015 $\mu$ g/g) について分析を行った結果, 図 10 に示すように, Full Scan 分析ではピークの S/N 比は TBT は 20, TPT は 4, SIM 分析では, TBT は 20, TPT は 50 であったが, MS/MS 分析では, TBT は 450, TPT は 2000 と飛躍的に分析精度が上がった.

以上の結果より, MS/MS 分析は, Full Scan 分析及び SIM 分析と比較して非常に精度良く分析できることが明らかとなった.

IV まとめ

イオントラップ型の小型 GC/MS 装置を用いた GC/MS/MS 分析法について検討した結果, 以下のことが明らかとなった.

1. プロピル化した TBT 及び TPT 化合物について MS/MS 分析の条件を検討した結果, TBT は, 1次励起

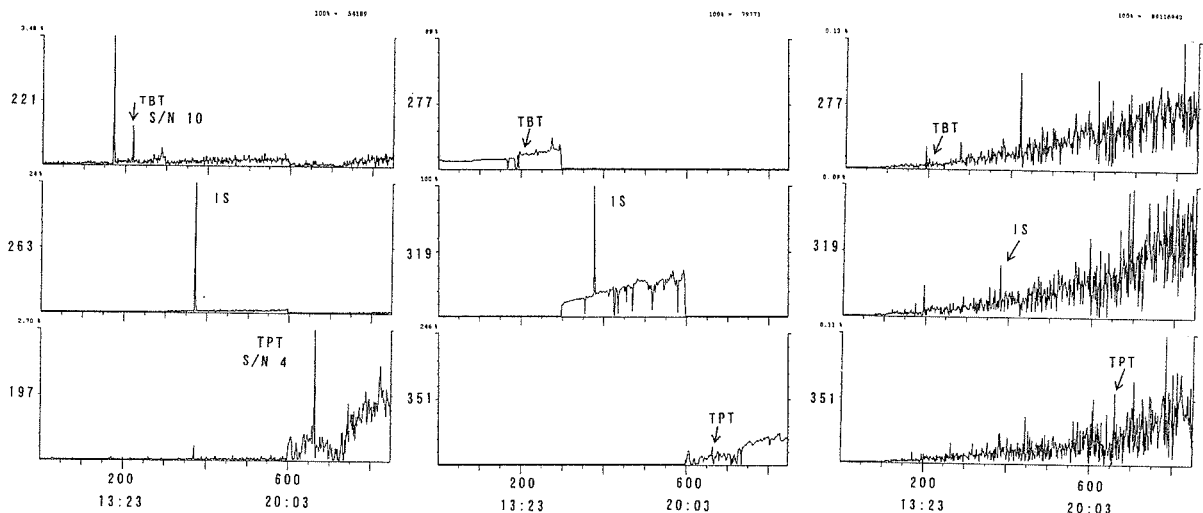


図 8-1 GC/MS/MS 分析

図 8-2 GC/MS-SIM 分析

図 8-3 GC/MS-full scan 分析

図 8 博多湾海水に TBT, TPT が 0.001 $\mu$ g/l 増加するように添加した試料の GC/MS/MS, GC/MS-SIM, GC/MS-full scan 分析

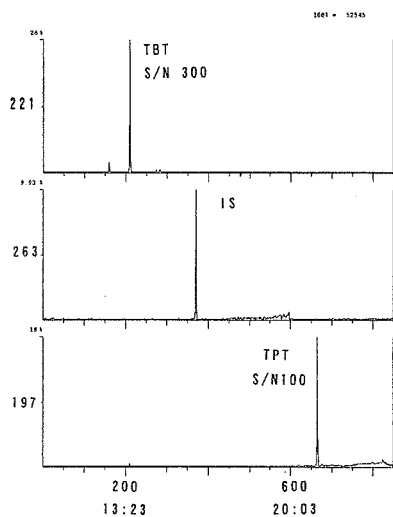


図 9-1 GC/MS/MS 分析

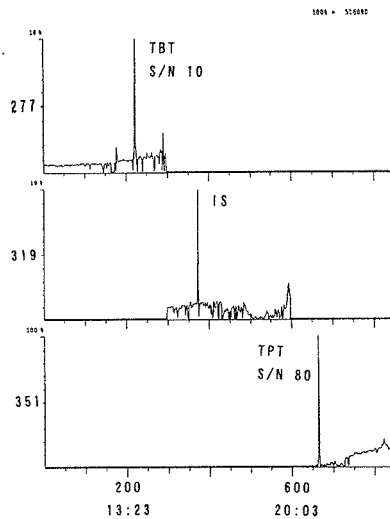


図 9-2 GC/MS-SIM 分析

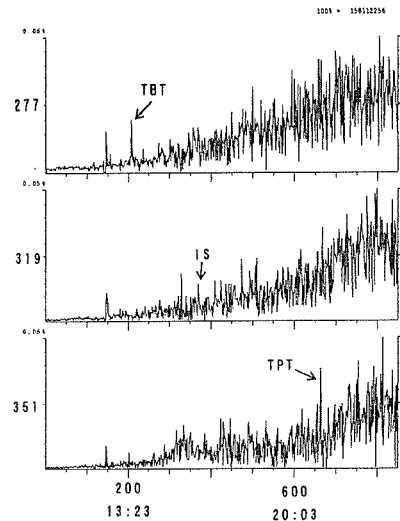


図 9-3 GC/MS-full scan 分析

図 9 底質試料の GC/MS/MS, GC/MS-SIM, GC/MS-full scan 分析

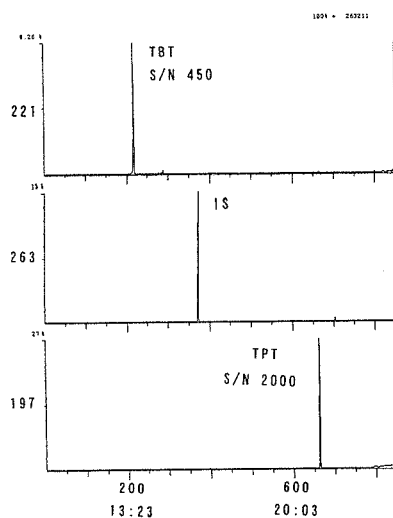


図 10-1 GC/MS/MS 分析

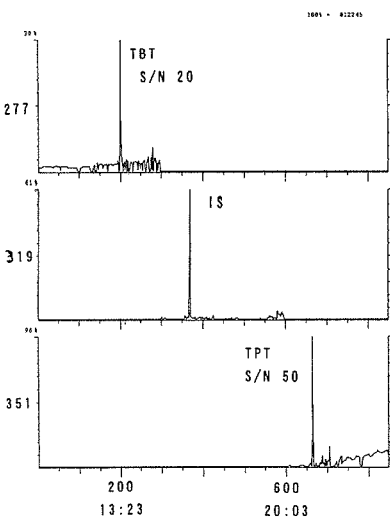


図 10-2 GC/MS-SIM 分析

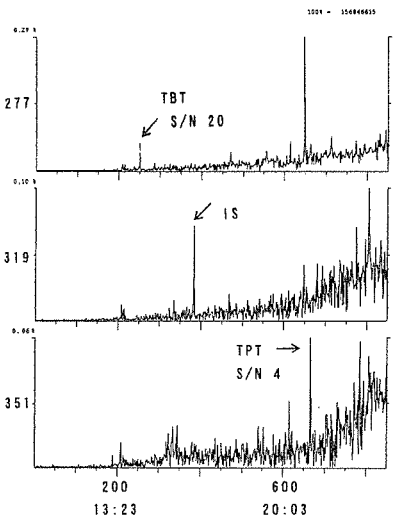


図 10-3 GC/MS-full scan 分析

図 10 生物試料の GC/MS/MS, GC/MS-SIM, GC/MS-full scan 分析

スペクトルの  $m/z$  277 を 2 次励起エネルギー 0.67eV で励起させた時に生じる  $m/z$  221 をモニターイオンとし、TPT については、1 次励起スペクトルの  $m/z$  351 を 1.2V で励起させたときに生じる  $m/z$  197 をモニターイオンとすることで感度良く測定できることが分かった。

2. 水質の実試料について GC/MS/MS 分析を行った結果、0.001 $\mu\text{g/l}$  程度の試料の分析は可能なことが分かった。

3. 底質の実試料（濃度 TBT 0.0069 $\mu\text{g/g}$  TPT 0.0014 $\mu\text{g/g}$ ）の分析を行った結果、TBT は S/N 比 300、

TPT は S/N 比 100 で分析することができた。また、生物（魚）の実試料（濃度 TBT 0.026 $\mu\text{g/g}$  TPT 0.015 $\mu\text{g/g}$ ）の分析を行った結果、TBT は S/N 比 450、TPT は S/N 比 2000 で分析することができた。

## 文 献

1) 環境庁昭和 63 年度化学物質分析法開発調査報告書 80 ~ 100