

海底堆積物中における有機スズ化合物の分析及び定量法の開発、及び主要湾域におけるトリブチルスズ化合物 (TBT) 汚染調査結果について

清水潤子：技術・国際課海洋研究室

野坂琢磨：環境調査課海洋汚染調査室

Examination for Analyzing Organotin Compounds and the Survey Result of Tributyltin (TBT) Pollution in the Major Bays of Japan.

Junko Shimizu : Ocean Research Laboratory

Takuma Nosaka : Marin pollution research laboratory

1 はじめに

トリブチルスズ化合物 (TBT) は有機スズ化合物の一種で、外因性内分泌攪乱物質の疑いがある物質として注目されている。TBT等の船舶への使用を規制する「二千一年の船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約」について、我が国は平成15年(2003年)に批准しているが、同条約発効の目処はまだ立っていない。同条約の採択以前の平成2年(1990年)から、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」によりTBT等の日本国内における製造・使用等は禁止されており、国内の底質中におけるTBT等の濃度は1990年代濃度の減少をみせていたが、2000年以降は濃度の減少が見られていない(環境省, 2004)。

海洋情報部では、平成13年よりわが国沿岸の主要湾域等(以下主要湾域と呼ぶ)の海底堆積物について、TBTの汚染モニタリングを開始している。本報では、現在海洋情報部におけるモニタリングで採用しているTBTの分析定量方法について、その開発過程で行った検討についてまとめる。また、平成13及び14年のTBT汚染モニタリング調査結果について紹介する。

2 分析定量法の開発

2-1 分析定量法開発の概要

分析定量方法の開発にあたって、これまで外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境庁、

1998)に準じて組み立てた分析法を元に、検討を行ってきた(清水, 2000; 清水, 2002; 岡野ら, 2004)。その結果、標準物質についてはガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により測定した場合、TBT、TPT(トリフェニルスズ化合物)を含む7種の有機スズ化合物について十分に測定できることがわかった(岡野ら, 2004)。しかしながら海底堆積物から抽出した試料の測定においては、GC-MSのクロマトグラムにおいて夾雑物ピークによる妨害がみられた(清水, 2002)。これまでの検討では当部における有機スズ汚染モニタリングに使用できる分析法には到達できなかったため、分析方法の基本的な部分の変更を行ってさらに分析定量法の検討を行った。

有機スズ化合物の定量では、有機スズ化合物を機器測定できる化学形に誘導体化する。これまで有機スズ化合物を、グリニヤール試薬である臭化n-プロピルマグネシウムによりプロピル化する方法(清水, 2002)を用いていたが、今回、有機スズ化合物をテトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化する方法に変更した。環境試料からの有機スズ化合物の回収率を調べるためのサロゲート物質として、これまでのトリペンチルスズ化合物(TPeT)を用いていたが、よりTBT及びTPTと化学的な性質に近い重水素化TBT及びTPTをサロゲート物質として用いる方法に変更した。これら分析法の変更は、岩村ら(1999)、北九州市環境科学研究所(1998)を参考に分析方法を組み立てた。また、測定機器については前報まではGC-MSについてのみ検討してきたが、今

回はガスクロマトグラフ-炎光光度計 (GC-FPD) の使用の可能性を検討した。

2-2 試薬

2-2-1 試薬の調整

試薬として、n-ヘキサン、メタノール、アセトン、エタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチル、及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用(関東化学製)を、塩酸は有害金属測定用試薬(関東化学製)を、酢酸、酢酸ナトリウム三水和物及び塩化ナトリウムは試薬特級(関東化学製)を、テトラエチルホウ酸ナトリウムは有機スズ化合物測定用(和光純薬製)を、フロリジルミニカラムはSep Pac Florisil (1 g/6 cc, Waters製)を使用した。また、精製水として蒸留水をn-ヘキサンで2回抽出洗浄したものを使用した。

標準物質として、有機スズ化合物標準セット(関東化学社製)の塩化トリブチルスズ(TBT)標準原液及び塩化トリフェニルスズ(TPT)標準原液(それぞれ1 mg/mL in toluene)を、それぞれn-ヘキサンで希釈して使用した。

内部標準物質として、テトラブチルスズ-d36 (TeBT-d36)及びテトフェニルスズ-d20 (TePT-d20)(それぞれ林純薬製, 安定同位元素標識標準品20mg入)を、それぞれn-ヘキサンに溶解して使用した。

サロゲート物質として、塩化トリブチルスズ-d27 (TBT-d27)及び塩化トリフェニルスズ-d15 (TPT-d15)(それぞれ林純薬製, 安定同位元素標識標準品20mg入)を、それぞれn-ヘキサンに溶解して使用した。

2-2-2 標準溶液の調整

標準溶液の調整は、文献(北九州市環境科学研究所, 1998)に準じて行ったが、その概略を記述する。3%食塩水30mlを50ml分液ロートにとり、対象物質(TBT, TPT)とサロゲート物質(TBT-d27, TPT-d15)のヘキサン溶液をはかり取り添加後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)1mlを加えて軽く振り混ぜた。次に2%テトラエチルホウ酸ナトリウム水溶液を添加して10分間振とうし、誘導体化を行った。これにヘキサン3mlを加えて2回抽出し、抽出

第1表 GC-MS測定条件

Table 1 The 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(30m×0.25mmΦ、膜厚0.25μm)
カラム昇温条件	60°C(2分間保持)、60-130°C(20°C/分)、130-210°C(10°C/分)、210-260°C(5°C/分)、260-300°C(10°C/分)、300°C(15分間保持)
注入法	スプリットレス法(1分後パージ)
キャリアーガス	高純度ヘリウム(99.99995%以上)、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: 263.10(263.10), TBT-d27: 318.30(316.30) TPT: 351.00(349.00), TPT-d15: 366.10(364.10) TeBT-d36: 318.30(316.30)

括弧内は参照イオン

第2表 GC-FPD測定条件

Table 2 The operating conditions for GC-FPD

機器	島津GC-17A、島津FPD-i7c(Snフィルター使用)
分離カラム	J&W社製DB-5(60m×0.25mmΦ、膜厚0.25μm)
カラム昇温条件	60°C(2分間保持)、60-130°C(20°C/分)、130-210°C(10°C/分)、210-260°C(5°C/分)、260-300°C(10°C/分)、300°C(15分間保持)
注入法	スプリットレス法(1分後パージ)
キャリアーガス	ヘリウム 350kPa(1分)-164kPa(流量2.4mL/分)
気化室温度	290°C
検出器温度	300°C

液を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、内部標準物質(TeBT-d36, TePT-d15)を添加して定容した。

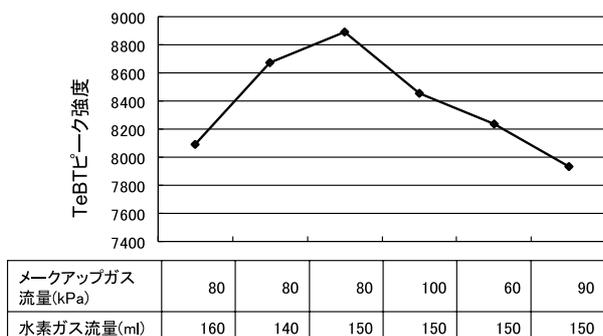
2-3 測定方法の検討

2-3-1 測定機器の設定

GC-MSの測定条件については、文献(北九州市環境科学研究所, 1998)を参考に設定した。設定の概要を第1表に示す。GC-FPDの測定条件については、文献(環境庁, 1998: 島津製作所, 2001)を参考に設定した。設定の概要を第2表に示す。FPDの水素ガス及びメークアップガスの流量については、異なる流量条件において10μg/lのテトラブチルスズ(TeBT)溶液を測定し、検討した(第1図)。TeBTのクロマトグラムピーク高が最大となった条件である、水素150ml及びメークアップガス80kPaの組合せを採用することにした。

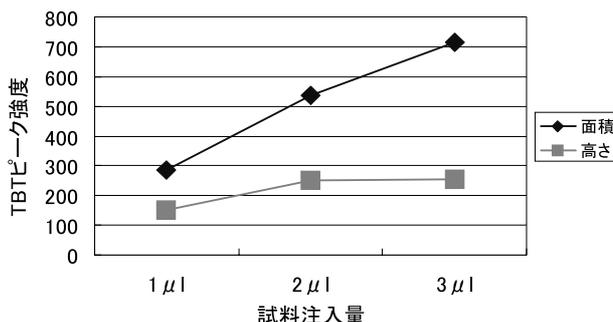
2-3-2 試料注入量の検討

測定時にGCに注入する試料溶液の量は、溶媒の気化に伴う膨張と、装置の試料気化室の体積の関係から、通常の注入方法では2μlが限界である。一方、高圧注入法を用いることで最大5μlまでの試料溶液を注入することが出来る。試料溶液注入量を



第1図 GC-FPD測定におけるメークアップガス及び水素ガス流量条件とピーク強度の関係

Figure 1 The variation of Tetrabutyltin (TeBT) peak strength relating to the flow conditions of make-up gas and Hydrogen gas on GC-FPD measurement.



第2図 GCへの高圧注入時における試料注入量とピーク強度の関係 (GC-FPD測定時)

Figure 2 The variation of Tributyltin (TBT) peak strength relating to the injection volume by high pressure injection on GC-FPD measurement (◆ means peak area, and ■ means peak height)

第3表 装置定量限界

Table 3 The identification limits and the quantification limits for GC-MS and GC-FPD

装置	標準物質 標準濃度 (μg/ml)	TBT-d27 0.005	TBT 0.01	TeBT-d36 0.1	TPT-d15 0.005	TPT 0.01	TePT-d20 0.1
GC-MS	検出限界 (μg/ml)	0.0048	0.0012	0.018	0.0017	0.00091	0.015
	定量限界 (μg/ml)	0.016	0.0039	0.059	0.0057	0.0030	0.050
GC-FPD	検出限界 (μg/ml)	0.0027	0.0024	0.0067	0.0022	0.0024	0.013
	定量限界 (μg/ml)	0.0090	0.0081	0.022	0.0074	0.0079	0.044

増やすことにより、測定感度を上げることが出来る可能性があることから、高圧注入法の取り入れについて検討した。GC-FPDに注入する試料溶液量を変化させてTBTのピーク高とピーク面積の比較した(第2図)。ピーク面積は試料注入量にほぼ比例して大きくなるが、ピーク高は2 μl以上で頭打ちであった。また、注入量が3 μl以上になると、ピークのリーディングが大きくなった。ピーク形状の乱れによってピーク面積の計算に支障を来すおそれがあるので、高圧注入法においても試料注入量は2 μlが適当と考えられた。この後の実験では全て、GC-MS、GC-FPDともに試料注入量を2 μlとして測定を行った。

2-3-3 検出限界の決定

GC-FPDとGC-MSの両装置について、次に示す方法で装置定量限界を求めた。検量線作成時に最低濃

度として使用する濃度を想定し、サロゲート物質0.005 μg/ml、対象物質0.01 μg/ml、内標準物質0.1 μg/mlの標準溶液を調整した。この標準溶液を繰り返し7回測定し、測定値の標準偏差Sを求めた。検出限界DをD=3S、定量限界QをQ=10Sとし、それぞれの測定値に対応する濃度に換算した値を第3表に示す。装置定量限界値はGC-MSによる測定においてそれぞれTBT; 0.0039 μg/ml及びTPT; 0.0030 μg/ml、GC-FPD測定においてそれぞれTBT; 0.0081 μg/ml及びTPT; 0.0079 μg/mlであった。GC-FPD測定においては比較的リテンションタイムに近いTBTのピークと重水素化TBTのピークが十分分離するかどうか問題であったが、一連の標準溶液の測定において両ピークは十分に分離した。以上から、TBT及びTPTの標準物質を測定する場合、GC-FPD測定はGC-MS測定とほぼ同等の検出下限及

第4表 標準溶液の濃度
Table 4 The concentrations of the standard solutions

	サロゲート物質 TBT-d27 TPT-d15	対象物質 TBT TPT	内部標準物質 TeBT-d36 TePT-d20
A	0.05	0.01	0.1
B	0.05	0.02	0.1
C	0.05	0.05	0.1
D	0.05	0.1	0.1
E	0.05	0.2	0.1
F	0.05	0.5	0.1

単位: $\mu\text{g/ml}$

びピーク分離ができるといえる。

2-3-4 検量線の作成

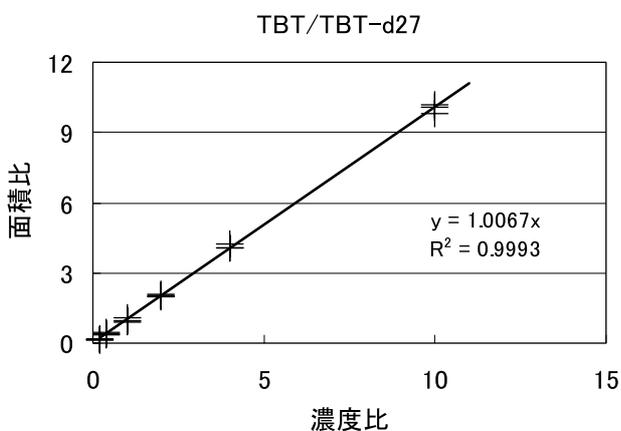
これまでの調査(清水,2002)から推定される有機スズ化合物の検出濃度範囲と2-3-3で調べた装置検出限界を考慮し,第4表に示すAからFまで6段階の濃度の標準溶液を作成した。2-3-3に記した実験において,サロゲート物質の定量限界が測定に使用した標準溶液中の濃度 $0.005\mu\text{g/ml}$ より高い値となったので,検量線作成に用いる標準溶液中サロゲート物質の濃度は $0.05\mu\text{g/ml}$ に変更した。各標準溶液をGC-MS, GC-FPD両測定装置によって3回ずつ測定した。検量線は横軸に濃度比(対象物質/サロゲート物質)を,縦軸にピーク面積比(対象物質/サロゲート物質)を取り作成した。GC-MS, GC-FPD両装置において, TBT, TPTとも検量

線に, $0.01-0.5\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で直線性があることがわかった。GC-FPD測定の検量線プロットを第3図a, bに示す。

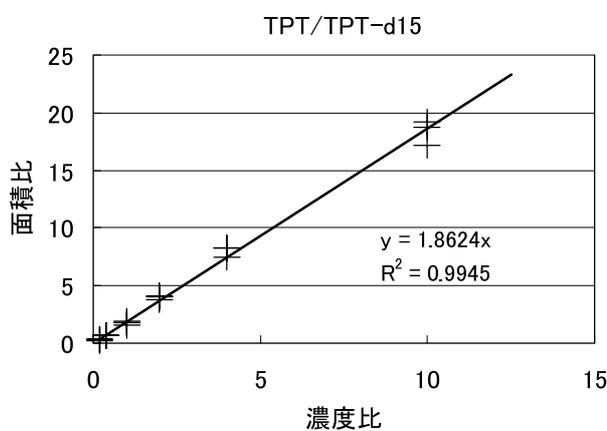
2-4 海底堆積物試料のクリーンアップ法の検討

2-4-1 分析試験

海底堆積物の分析におけるクリーンアップ法を検討するため,複数の主要湾海域において採取された堆積物試料を用いて分析試験を行った。堆積物試料のクリーンアップ方法は文献(北九州市環境科学研究所, 1998)に準じて行った。分析法の概略は次の通りである。湿泥で約2gの海底堆積物試料にサロゲート物質としてTBT-d27, TPT-d15それぞれ $0.1\mu\text{g}$ を含むアセトン溶液を添加した。試料に1M塩酸-メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液を加えて抽出した溶液を濃縮した。濃縮液に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液及びテトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて,有機スズ化合物を誘導体化した。ヘキサンを加えて誘導体化された有機スズ化合物を抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水・濃縮した。濃縮液をフロリジルミニカラムに添加し,5%ジエチルエーテル-n-ヘキサンで溶離し,溶離液を0.2mlまで濃縮した。濃縮液に内部標準溶液としてTeBT-d36, TePT-d20それぞれ $0.02\mu\text{g}$ を含有するn-ヘキサン溶液を添加した。試料溶液をGC-FPDで測定した。非常に低いサロゲート物質の回収率を示す試料が多数みられた。試料により回収率は異なった



第3図 a GC-FPD測定におけるTBTの検量線
Figure 3-a The calibration curve of TBT for GC-FPD measurement



第3図 b GC-FPD測定におけるTPTの検量線
Figure 3-b The calibration curve of TPT for GC-FPD measurement

が、例えば、東京湾奥に位置するT- 1で採取された試料について、TBT-d27の回収率が20%未満、TPT-d15の回収率が0%であった。

2-4-2 クリーンアップ法の改良

サロゲート物質の回収率が低い原因として、有機スズ化合物の誘導体化が十分に進んでいないことが考えられた。そこでテトラエチルホウ酸ナトリウム溶液の濃度を文献(北九州市環境科学研究所, 1998)と同じ2%から、より高濃度の5%に変更した。この変更により、サロゲート物質の回収率は多少上昇したが、まだ満足のいく回収率ではなかった。例えばT- 1試料でTBT-d27, TPT-d15とも50%前後であった。この原因として、夾雑物として金属やその他の化合物が抽出液中に多量に存在し、有機スズ化合物とテトラエチルホウ酸ナトリウムとの反応を妨害している可能性が考えられた。

そこで、抽出液を誘導体化する前に、さらにクリーンアップ操作を加えた。追加操作としては前報(清水2002)のクリーンアップ法を参考にした。海底堆積物試料から1M塩酸-メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液で抽出した液を、さらに酢酸エチル/n-ヘキサン(3:2)混合液で抽出し、10%水酸化ナトリウム溶液で洗浄した。すると、サロゲート物質の回収率はさらに改善し、T- 1試料について、TBT-d27の回収率は90%以上、TPT-d15についても70%前後となった。分析方法の変更による回収率の改善を、第4図に示す。変更後の分析法フ

ローチャートを第5図に示す。

3 分析精度等の検討

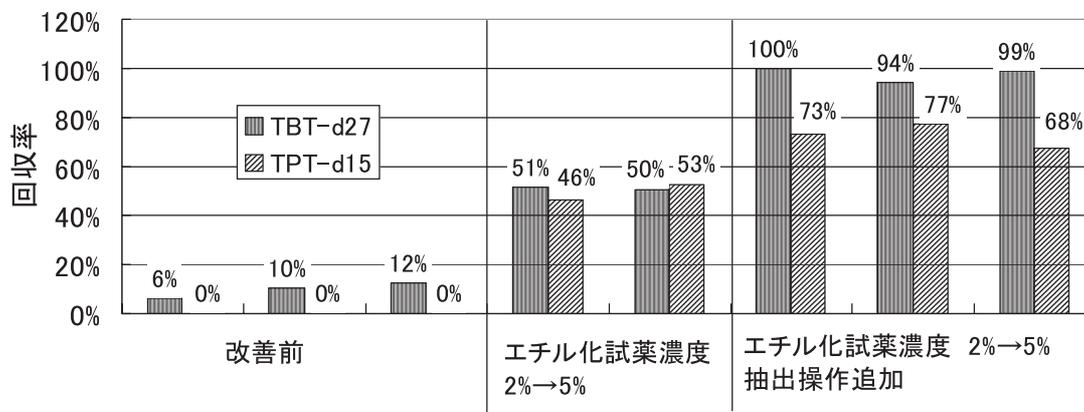
3-1 標準底質試料の分析

TBTを含む市販の標準底質試料であるCRM462 (European Communities) 及びPACS- 2 (National Research Council of Canada) の分析定量を行った。前項で作成した方法(第5図)に従って分析し、GC-FPD測定をおこなった。各試料について3回、およそ2gずつ分析定量を行った結果を第5表に示す。定量値の平均はCRM462については保証値0.061±0.017 μg/gに対して0.026 μg/g, PACS- 2については保証値2.69±0.36 μg/gに対して2.08 μg/gであった。CRM462については入手の際常温で船便輸送されてきたため、濃度変化が起こっていた可能性がある。PACS- 2は保冷剤とともに航空輸送されてきた。その点を考慮すると、ここで用いた分析定量法

第5表 標準底質試料の分析結果

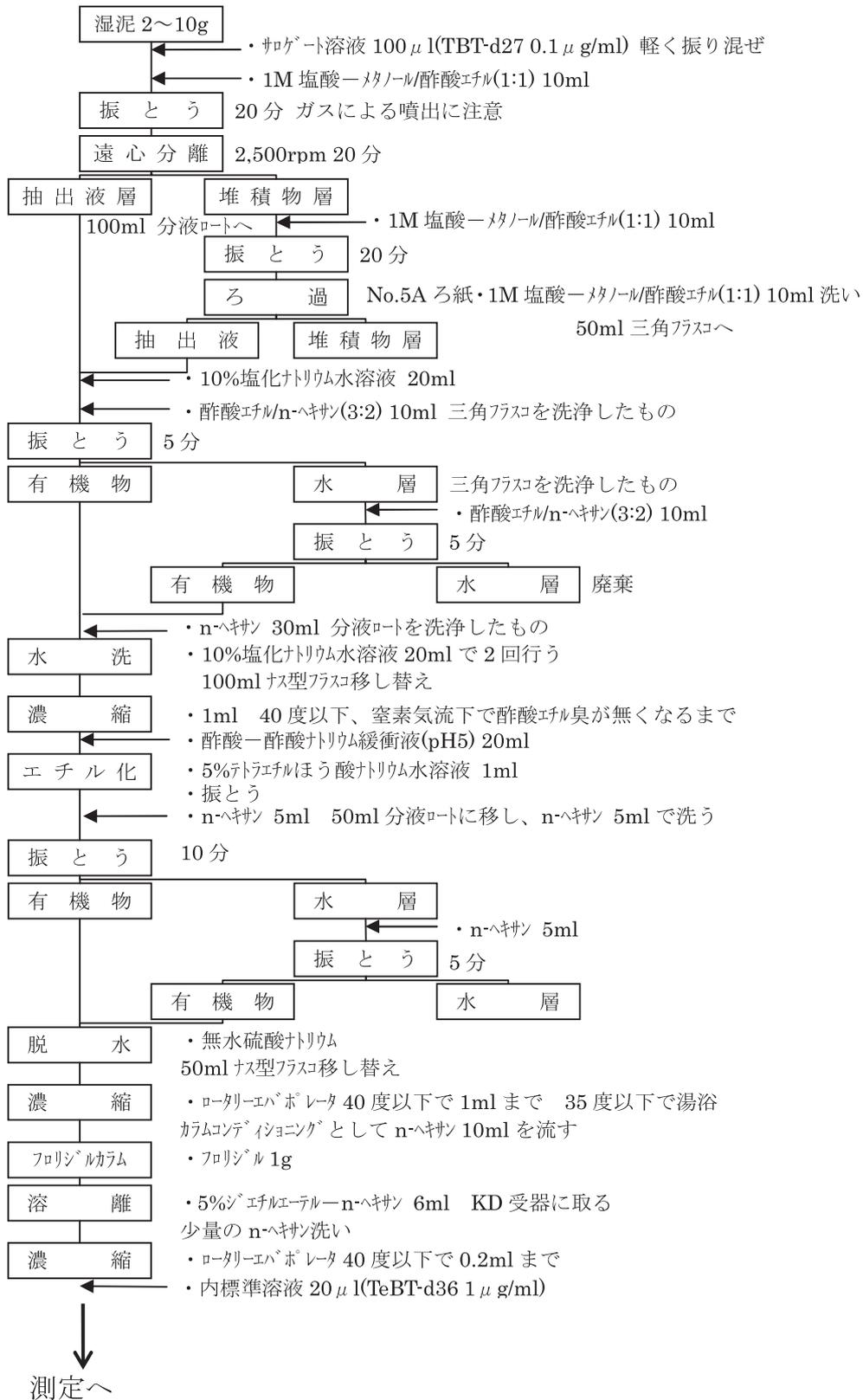
Table 5 The analyzing results of the standard sediments

	CRM642		PACS2	
	濃度(μg/g)	回収率	濃度(μg/g)	回収率
1回目	0.031	68%	2.10	86%
2回目	0.028	77%	2.10	73%
3回目	0.019	79%	2.03	86%
平均	0.026	75%	2.08	82%
保証値	0.061±0.017 μg/g		2.69±0.36 μg/g	



第4図 前処理方法の変更による回収率の改善

Figure 4 Improvement of the recoveries by modification of clean up method. Before modification, change the denser of the ethylation detergent, and add new extraction method.



第5図 分析法フローチャート
Figure 5 The flow chart of the analytical method

は標準底質試料の保証値をよく再現したといえる。回収率の平均は、CRM462で75%、PACS- 2で82%と良好であった。3回の繰り返し分析定量の平均値からの偏差の平均は、CRM462で17%、PACS- 2で1.6%であり、良い再現性が得られた。

3-2 主要湾堆積物試料の分析

平成13,14年採取試料について、TBTのサロゲート物質であるTBT-d27の回収率は、分析した90試料のうち、3%にあたる3試料でわずかに50%を割ったものの、7割近くが70%以上を示し、平均回収率は80%を超えていた。今回開発した分析定量法は、TBTについて十分な回収率を示すといえる。平成13年採取の試料について、TBTとTPTの定量分析を行ったが、TPTについては回収率及び繰り返し精度等が十分でなく、今回開発した方法で主要湾堆積物におけるTPT濃度の調査を行うのが適当でないことがかった。

3-3 GC-MS測定とGC-FPD測定結果の比較

平成13年及び14年採取の海底堆積物全試料について、GC-MS及びGC-FPD両方によるTBT濃度測定を行い、両測定機器の比較を行った。クロマトグラムにおいて夾雑物ピークの少ない試料の場合、同一試料を測定したGC-MSとGC-FPDの定量結果はほぼ同値となったが、夾雑物ピークが多い試料において不一致が見られた。

GC-FPDによる測定の場合、回収率の計算値が100%を大きく超える試料があり、TBT-d27のピークに妨害物質のピークが重なっていることが推定された。

GC-MSによる測定について、前報(清水, 2002)までの方法では、定量用のイオンピークに妨害ピークが重なり、TBT濃度を定量できない場合が多かったが、今回開発された方法を用いて分析及び測定した試料については、ピークの妨害によって測定不能となった試料は無かった。GC-MSによる測定においては、定量用イオンに対する参照イオンの面積比は理論的には120Snに対する118Snの比と同じ74%である。測定データにおけるこの面積比から、夾雑物ピークの影響の有無が推定出来る。平成13年、14年採取試料の分析結果においては、TBTが検出され

た79の試料のうち9割を超える72試料でピーク比が74±10%に収まっていた。

今回開発した分析定量法においては、夾雑物が少ない試料ではGC-FPDでの定量が可能であるが、GC-MSによる測定の方がよりデータの信頼性が高いと考えられる。

4 TBT調査結果(平成13及び14年採取試料について)

主要湾域における平成13及び14年調査結果の詳細は海洋汚染調査報告第29号(海上保安庁海洋情報部, 2003)及び海洋汚染調査報告第30号(海上保安庁海洋情報部, 2004)に掲載されているが、以下にこれまで2年間の調査で得られた傾向を記述する。報告書中TBTの濃度は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」において第一種特定化学物質に指定されているTBTO(トリブチルスズオキシド)濃度に換算した値で示しており、これ以降TBT濃度値としてはTBTO濃度を使用している。

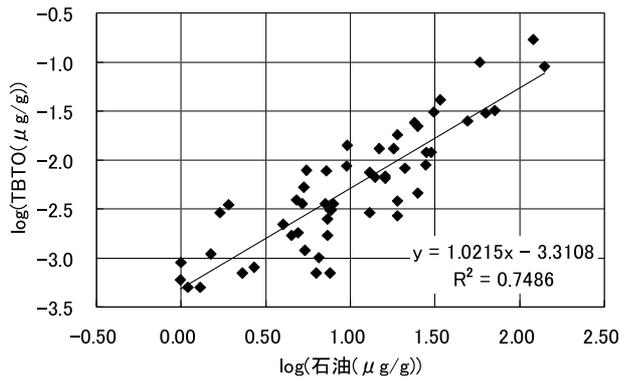
4-1 TBT濃度と他の汚染物質濃度との相関

TBT濃度値と、主要湾域で調査を行っている他の調査項目濃度等の値との相関を調べた。強熱減量を除く各項目の値の分布は対数分布的であったので、それらの値については対数に変換した値を用いて、相関係数の二乗(R²)を計算した。TBTと他の調査項目との間のR²を第6表にまとめる。平成14年の60調査点のうち、TBTの検出があった54調査点について、TBTと石油におけるR²は0.7486と高い正の相関を示した。TBTは、カドミウム及び亜鉛との間でも比較的高い相関を示したほか、水銀、銅、鉛

第6表 TBT濃度と他の分析項目濃度との相関(平成14年結果)

Table 6 The relation factors between TBT and the other pollutants (Results on 2002)

	R ²		R ²
中央粒径	0.4634	銅	0.5299
強熱減量	0.6306	カドミウム	0.6637
鉛	0.5980	水銀	0.5545
クロム	0.0862	石油	0.7486
亜鉛	0.6581	PCB	0.3973



第6図 TBTと石油濃度の相関
(平成14年調査結果)
Figure 6 Relationship between TBT and aliphatic hydrocarbon (Results on 2002)

及び強熱減量については正の相関を、中央粒径との間では負の相関を示した。PCB、クロムとの相関は小さかった。石油とTBTの相関を第6図に示す。

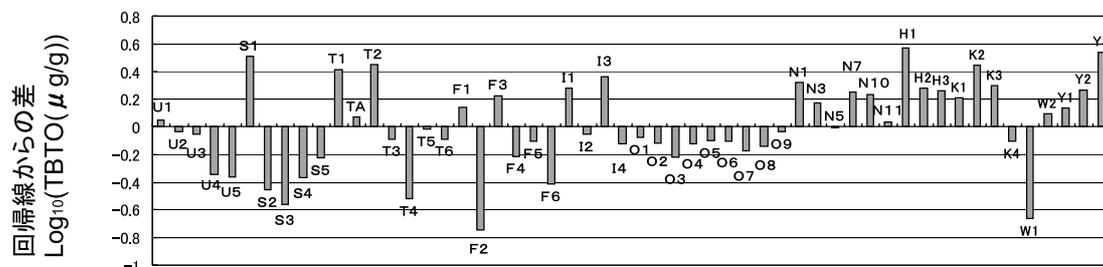
4-2 TBT濃度分布の特徴

これまでの主要湾域における汚染調査から、汚染物質の濃度は一般的に大都市に近接する閉鎖性海域（仙台湾、東京湾、伊勢湾、大阪湾など）で高めの値を示す傾向があることが分かっている。平成13及び14年の調査結果によれば、TBTについても同様の傾向であった。TBTの分布状況の特徴を把握するため、TBTと他の調査項目の比較を試みた。平成14年の調査結果について、石油との間の回帰線（第6図）から推定されるTBT濃度とそれぞれの調査点のTBT濃度の差を示したものが第7図である。仙台

湾、東京湾、駿河湾及び伊勢湾の各湾奥部、響灘及び鹿児島湾の一部で、TBTが石油から推定されるより高い濃度を、大阪湾及び紀伊水道で低い濃度を示していた。TBTと他の汚染調査項目の間の関係も、TBTと石油の場合と類似したパターンとなっていた。そのパターンの特徴は、湾奥または港湾の近くなど、特に陸に近い調査点においてTBTが他の汚染調査項目と比べて高めの濃度を示している点である。TBTが海水中から比較的早く海底堆積物中に移行する特徴をとらえていると考えられる。

5 まとめ

有機スズ化合物による海洋汚染調査に必要な分析法の開発に取り組んできたが、既存の有機スズ化合物分析法に工夫を加えることによって、TBTについて主要湾域の調査に使用できる分析法を完成させることができた。完成した分析法はマニュアルにまとめられ、平成13年採取試料より、海洋汚染調査室における主要湾域のTBT分析定量に使用されている。これまでに当部で行った平成13年、14年の主要湾域におけるTBT汚染調査から、汚染分布の特徴として、特に湾奥において高いTBT濃度を示している様子がとらえられた。今後、本分析定量法を用いてTBTの分析定量を行ってゆくが、その際試料採取点をより面的に配置し、分布状況について他の汚染物質と詳細な比較を行うことで、我が国沿岸域におけるTBT汚染の実態や変遷をつかむことができると期待される。



第7図 第6図における回帰線から推定されるTBTO濃度と、実際のTBTO濃度の差。(U；内浦湾，S；仙台湾，T；東京湾，F；駿河湾，I；伊勢湾，O；大阪湾及び紀伊水道，N；瀬戸内海，H響灘，K；鹿児島湾，W；若狭湾，Y；富山湾)
Figure 7 The Difference between each TBTO concentration and calculated concentration from fitting curve in Figure 6.

参 考 文 献

- 岩村幸美・門上希和夫・陣矢大介・花田善文・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優位スズ
化合物の一斉分析，BUNSEKI KAGAKU,
48, 6, 555-561, (1999)
- 岡野博文・清水潤子：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，海
洋情報部技報，22, 91-98, (2004)
- 海上保安庁海洋情報部：海洋汚染調査報告第29号，
(2003)
- 海上保安庁海洋情報部：海洋汚染調査報告第30号，
(2004)
- 環境省：化学物質環境汚染実態調査平成15年度版，
(2004)
- 環境庁水質保全局水質管理課：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)
- 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，
時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，(1998)
- 島津製作所分析機器事業部・応用技術部：キャピラ
リGC-FPDによる有機スズ化合物の分析，島
津アプリケーションニュースG190，(2001)
- 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，20, 19-
28, (2002)