

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究総合報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

家庭用品中の防虫剤試験法に関する研究

研究分担者 神奈川県衛生研究所 理化学部 西 以和貴

要旨

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和 48 年 10 月 12 日法律第 102 号、以下「家庭用品規制法」）において、繊維製品に防虫剤として用いられるディルドリン及び 4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール（DTTB）が規制対象となっている。これらの物質に対する試験法は家庭用品規制法施行規則（昭和 49 年 9 月 26 日厚生省令第 34 号）で定められているが、ディルドリンは昭和 53 年、DTTB は昭和 57 年の規制導入当初から試験法が改正されていない。これらの試験法は有害な試薬の使用や、今や主流ではない測定機器の使用、これら 2 物質の試験法が別々に規定されている非効率性などの問題がある。本研究では、これらの諸問題を解決し、安全かつ効率的な新試験法を開発した。

現行の試験法では DTTB の誘導體化に発がん性のおそれのあるジメチル硫酸を用いているが、より簡便な操作で安全に誘導體化が可能な PTAH が利用可能であることを明らかにした。また、ディルドリン及び DTTB の現試験法は個別に規定されているが、これらを同時抽出法・精製法を開発することで、試験を効率化することができた。

開発した新試験法の多機関バリデーションを行ったところ、参加 6 機関のうち、1 機関はマトリックス効果の影響とみられる低回収率となったが、その他 5 機関で算出した現行基準値(30 µg/g)における平均回収率は 95~110%の間に入っており、併行精度は 5%未満、室間精度は 15%未満と、良好な結果が得られた。

また、1 機関で問題となったマトリックス効果についてその軽減方法を検討したところ、ポリエチレングリコール 300 を用いれば GC/MS の測定条件に依らず良好な結果が得られることを確認できた。

さらに、昨今のヘリウム不足に対応するため、水素キャリアガス-GC/MS 及び HPLC/PDA を用いた分析法の検討を行ったところ、いずれも感度の面でヘリウムキャリアガス-GC/MS に劣るものの、現行基準値である 30 µg/g を下回る定量下限値が得られることがわかった。

## A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和 48 年 10 月 12 日法律第 102 号、以下「家庭用品規制法」）において、繊維製品に防虫剤として用いられるディルドリン（図 1）及び 4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール（DTTB）（図 2）が規制対象となっている。これらの物質に対する試験法は家庭用品規制法施行規則（昭和 49 年 9 月 26 日厚生省令第 34 号）で定められているが、ディルドリンは昭和 53 年、DTTB は昭和 57 年の規制導入当初から試験法が改正されていない。試験法制定当時から約 40 年が経過していることから、現在の分析技術水準から乖離した分析機器や有害な試薬を使用しなければならないことが問題となっている。

現在のディルドリン及び DTTB の試験法の問題点及び改良が期待できる点には次のようなものがあると考えられる。

### ①パックドカラムの使用

キャピラリーカラムを使用することでピークがシャープになり、それに伴い妨害物質からの分離及び感度の向上が期待できる。

### ②電子捕獲検出器（ECD）の使用

ECD ではプラスチック可塑剤に用いられるクエン酸アセチルトリブチルがディルドリンに近い保持時間に検出され、確認が困難であった事例が報告されている<sup>3)</sup>。そこで、検出器に質量分析装置（MS）を用いることで、定性的な情報がより多く得られ、確認試験が容易になると考えられる。

### ③精製におけるカラムクロマトグラフ

現試験法ではカラムを自ら充填して作成しなければならないが、市販のミニカラム等を用いることにより、精製操作が容易になり、試験の再現性も高くなると考えられる。

### ④発がんのおそれのある試薬の使用

現在の試験法で DTTB の誘導体化に用いられるジメチル硫酸は発がん性があるおそれがあることから、より安全性の高い別の方法を検討すべきと考えられる。

### ⑤ディルドリンと DTTB が別試験法

鹿庭ら<sup>4)</sup>により同一検体から両物質を抽出する方法が示されていることから、これらを同一の試験法とし、効率化を図ることができると思われる。

以上の点を改善、改良することを目的とし、本研究ではキャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ/質量分析装置（GC/MS）を用いた測定条件及び精製・抽出条件の検討を行い、新試験法の開発を行った。また、多機関バリデーションを実施し、開発した試験法の妥当性を評価した。

さらに、昨今、ヘリウム供給不安が問題となっていることから、ヘリウムを使用せずに分析可能な水素キャリアガス-GC/MS 及び高速液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ検出器（HPLC/PDA）の利用可能性について検討を行った。

## B. 研究方法

### B1. 試薬及び使用器具

ディルドリンは Dr.Ehrenstorfer 社製、DTTB は富士フィルム和光純薬製のものを用いた。これらの純度はいずれも 98%

以上であった。また、内部標準物質として用いたフルオランテン-d<sub>10</sub>はC/D/N isotope社、クリセン-d<sub>12</sub>は関東化学製を用いた。内部標準溶液として、フルオランテン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>の1 µg/mL 酢酸エチル溶液を調製した。誘導体化試薬である Phenyltrimethylammonium Hydroxide (PTAH) の0.2 mol/L メタノール溶液はジューエルサイエンス製を用いた。ポリエチレングリコール 300 は和光純薬工業製の1級を用いた。塩化ナトリウム、リン酸、リン酸水素二ナトリウム・2水和物は富士フィルム和光純薬製の特級を用いた。また、塩酸は富士フィルム和光純薬製のアミノ酸自動分析用を用い、その他溶媒はすべて富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB試験用のものを用いた。

Sep-pak silica (sorbent 690 mg)、Sep-pak vac Florisil (sorbent 1 g)はWaters社(Milford, U.S.A.)から購入した。InertSep SAX (sorbent 1 g)、InertSep NH<sub>2</sub> (sorbent 1 g)、InertSep PSA (sorbent 1 g)、及び InertSep PRS (sorbent 1 g)はGLサイエンス社(Tokyo, Japan)から購入した。

## B2. 試料

測定時における試料マトリックスの影響の確認及び添加回収試験のための試料として、市販の毛糸(100%ウール及び50%アルパカ/50%ウール)を用いた。多機関バリデーションにおける添加回収試験用の試料は、100%ウールのフェルトを用いた。

また、ディルドリン及びDTTBの規制前後(1975~1978年)に入手し、それらの含有が確認されているカーペットなど6点(試料a~f)の繊維製品を試料として使用

した。(表1)

## B3. PTAHによる誘導体化法及びGC-MS条件の検討

DTTBを1 µg含むメタノール1 mLに、0.2 mol/L PTAH メタノール溶液を10、50、又は100 µL加えた後、GC-MSで測定し生成物を確認した。また、PTAH添加量が100 µLの条件で、GCの注入口温度を240~280°Cの間で変化させ、そのクロマトグラム上のピークを比較した。

ディルドリン及びDTTBについて、0.003、0.010、0.030、0.100、0.200 µg/mLの標準溶液をそれぞれ3回測定し、その検量線における直線性、各点の真度及び精度を確認した。なお、ディルドリン測定時にはPTAH溶液を加えず、内標準物質にはfluoranthene フルオランテン-d<sub>10</sub>を用い、DTTB測定時にはPTAH溶液を加え、内部標準物質にはchrysene クリセン-d<sub>12</sub>を用いた。DTTBのメチル誘導体化生成物は2種確認されたが、保持時間の早い生成物をMe-DTTB-1とし、もう一方をMe-DTTB-2とした。定量はMe-DTTB-1の面積値を用いて定量を行った。

## B4. 精製方法の検討

試料の精製に用いる固相カートリッジとして、Sep-pak silica、Sep-pak vac Florisil、InertSep SAX、InertSep NH<sub>2</sub>、InertSep PSA、Bond Elut PRSを用いた。これらについて、ディルドリン及びDTTBの挙動を観察した。

各カートリッジをアセトン5 mL、ヘキサン10 mLでコンディショニングした後、ディルドリン・DTTB混合標準液(1 µg/mL

ヘキサン溶液) 1 mL を負荷し、ヘキサン 4 mL で洗浄した。ミニカラムに窒素を通気してヘキサンを除去後、酢酸エチル/メタノール=(1/1 v/v) 5 mL で溶出し、同溶媒で 10 mL に定容した。これらの溶液を GC-MS にて測定した。検討は各固相カートリッジにつき、n=2 で行った。

精製に用いるカートリッジの効果を確認するため、次の手順で調製した試料について、添加回収試験を行った。試料として毛糸 (100%ウール) を用い、DTTB 現行試験法で試料を抽出後、メタノール 20 mL に定容した溶液に、ディルドリン及び DTTB を各 10 µg 添加して用いた。これを窒素気流下で約 2 mL に濃縮し、クエン酸緩衝液(pH 2) 10 mL を加えた。その後、ヘキサン 10 mL を添加して、10 分振とう後に 10 分遠心分離した後、そのヘキサン相 1 mL を最終的に選択した Bond Elute PRS カートリッジに負荷した。本検討は n=3 で行った。

#### B5. 抽出法の検討

現ディルドリン試験法：試料 0.5 g にメタノール 125 mL を加え、70 °C の温浴中で 30 分間煮沸還流抽出した。なお、現行試験法では、試料 1 g に対しメタノール 250 mL を加えることとなっているが、溶媒量削減の観点から、本研究では 1/2 スケールに変更して試験を行った。

現 DTTB 試験法：試料 0.5 g に 10% (w/v) 水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加え、2 時間溶解させた。その後、ジエチルエーテル 10 mL を加えて振とう後、遠心分離し、ジエチルエーテル相を採取した。この操作を 4 回繰り返す、各ジエチルエー

テル相を合わせた後、硫酸ナトリウムで脱水した。

既報ディルドリン・DTTB 同時抽出法 (鹿庭法)<sup>4)</sup>：試料 0.5 g に 10%水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加え、2 時間溶解させた。その後、ジエチルエーテル 10 mL で 4 回液々抽出し、さらにヘキサン 10 mL で 4 回液々抽出した。合わせたジエチルエーテル相及びヘキサン相は硫酸ナトリウムで脱水した。

新規ディルドリン・DTTB 同時抽出法 (塩酸-メタノール抽出法)：試料 0.5 g にメタノール 50 mL 及び濃塩酸を 100 µL 加えた後、70 °C の温浴中で 30 分間煮沸還流抽出した。

抽出法の比較：上記の各抽出を行った後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、メタノールで 10 mL に定容した。現行 DTTB 試験法及び鹿庭法については、乾固後にメタノール 10 mL に溶解した。これらの溶液 2 mL に 10% (w/v) 塩化ナトリウム水溶液を加え、さらに現行ディルドリン試験法、DTTB 試験法及び鹿庭法の試料には濃塩酸を 20 µL 加えた。これにヘキサン 4 mL を加えた後、10 分間振とう、10 分間遠心処理した。そして、ヘキサン相 1 mL を B4 に示した条件に従い、Bond Elut PRS で精製した。本検討は各試料につき n=4 で行った。

#### B6. 防虫加工剤試験法 (図 3)

試料 0.5 g にメタノール 50 mL 及び濃塩酸 100 µL を加えた後、70°C、30 分間で還流抽出した。抽出液をガラスろ過器 (細孔記号 2) でろ過し、ロータリーエバポレーターで濃縮後、メタノールで 10 mL とした。

この2 mLを採り、10% (w/v) 塩化ナトリウム水溶液 10 mL 及びヘキサン 4 mL を加えて振とう後、遠心処理を行った。ヘキサン相 1 mL を採り、予めアセトン 5 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした Bond Elut PRS に負荷した。さらにヘキサン 4 mL で洗浄後、空気または窒素を用いてカラムに残存する溶媒を除去した。酢酸エチル/メタノール=(1/1 v/v) 5 mL で溶出し、同溶媒で 5 mL に定容した。

#### B7. 新試験法の添加回収試験

B6 に示した試験法について、添加回収試験を行った。添加回収試験用の試料は、市販の毛糸 (100%ウール) 及び毛糸 (50% アルパカ) 0.5 g にディルドリン・DTTB 混合標準液 10 µg/mL または 100 µg/mL メタノール溶液を 100 µL 添加し、一晚室温で風乾して作製した。これらの作製した毛糸中の対象化合物濃度は、それぞれ 2 µg/g、20 µg/g である。作成した試料 0.5 g にメタノール 50 mL 及び濃塩酸 100 µL を加えた後、70°C30 分間で還流抽出した。次に抽出液をガラスろ過器 (細孔記号 2) でろ過し、ロータリーエバポレーターで濃縮後、メタノールで 10 mL とした。そして、この 2 mL を採り、10% (w/v) 塩化ナトリウム水溶液 10 mL 及びヘキサン 4 mL を加えて振とう後、遠心処理を行った。その後、ヘキサン相 1 mL を前述の条件で Bond Elut PRS で精製し、測定溶液を調製した。各濃度につき、2 種の毛糸 (100%ウール及び 50%アルパカ) で各 3 試料の合計 6 試料を調製し、それぞれを試験した。定量下限値は 2 µg/g 試料の試験結果 (n=6)

の標準偏差の 10 倍とした。

#### B8. バリデーション

昨年度までの研究で開発した試験法が他の機関でも適用可能か確認するために、国立医薬品食品衛生研究所、大阪府健康安全研究所、堺市衛生研究所、横浜市衛生研究所、千葉県衛生研究所及び神奈川県衛生研究所の合計 6 機関においてバリデーションを行った。

試料は B2 に示したフェルト約 0.5 g に 15 µg/mL 及び 150 µg/mL のディルドリン・DTTB 混合標準溶液を各 100 µL 添加し、1 晩ドラフト内で風乾した。これらの試料中濃度はそれぞれ 3 µg/g 及び 30 µg/g となる (試料 A 及び B)。また、加工剤で処理された試料からはディルドリンが抽出されにくいという報告<sup>5)</sup>があることから、表 2 に示した試料も各機関に配布した (試料 C~E)。

さらに、試料と同時にディルドリン及び DTTB の標準品、フルオランテン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub> (B1 に記述)、Agilent Technologies DB-5ms UI (30 m × 0.25 mmID、膜厚 0.25 µm)、Bond Elut PRS を各機関に配布した。

#### B9. GC/MS 測定条件

測定用試料 1 µL をパルスドスプリットレス方式で GC/MS に注入し、SIM 法を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置 : Agilent Technologies 7980B GC System, 5977B MSD

カラム : Agilent Technologies DB-5ms

UI (30 m × 0.25 mmID、膜厚 0.25 μm)

注入方式：パルスドスプリットレス、1 μL、注入パルス圧 10 psi 1 分間

注入口温度：240°C

カラム温度：100°C(1 分)→(10°C/分)→240°C →(5°C/分) →280 °C(7 分)

トランスファーライン温度：280°C

キャリアガス：ヘリウム (カラム流量 0.6 mL/分 定流量モード)

イオン源温度：300°C

定量イオン： デイルドリン m/z 263

メチル化 DTTB-1 m/z 392

メチル化 DTTB-2 m/z 429

フルオランテン-d<sub>10</sub> m/z 212

クリセン-d<sub>12</sub> m/z 240

確認イオン： デイルドリン m/z 277

メチル化 DTTB-1 m/z 464

メチル化 DTTB-2 m/z 414

DTTB の定量はメチル化 DTTB-1 (Me-DTTB-1) のレスポンスを用いて行った。

また、ポリエチレングリコールを用いた検討時には、注入口温度を 270°C、カラム最終温度を 310°C (10 分)、トランスファーライン温度を 300°Cに変更した。

#### B10. 水素キャリアガス-GC/MS を用いた分析の検討

分析機器は Agilent Technology 社の 7890B GC/5977B MS を用いた。キャリアガス流量は、水素キャリアガス使用開始後 4 日目までは 0.6 mL/min、4 日目以降は 0.4 mL/min とした。カラムは Agilent Technology 社の DB-5MS UI (length, 20 m; inner diameter, 0.18 mm; film

thickness, 0.18 μm)を用い、カラムオーブンプログラムは 100°C(0.5 分)→26°C/min→240°C→13°C/min→280°C(5 分)に設定した。試料注入は 2 μL をパルスドスプリットレスモード (50 psi, 1 min) で行った。注入口、トランスファーライン及びイオン源温度はそれぞれ 240°C、280°C、300°Cとした。定量イオン(m/z)は 263 (デイルドリン)、392 (Me-DTTB-1)、212 (フルオランテン-d<sub>10</sub>)、240 (クリセン-d<sub>12</sub>) とし、確認イオン(m/z)は 277 (デイルドリン)、464 (Me-DTTB-1)、106 (フルオランテン-d<sub>10</sub>)、236 (クリセン-d<sub>12</sub>) とした。水素キャリアガス使用開始後 3 日目にオートチューニングを行い、チューニングファイルを作成した。以降は同じチューニングファイルを用いて検討を行った。

#### B11. HPLC/PDA を用いた分析の検討

分析機器は島津製作所の Nexera X2 を用いた。カラムは化学物質評価研究機構の L-column 3 C18 (5 μm, 4.6×150 mm)及びジーエルサイエンス社の InertSustain Phenyl (5 μm, 4.6×150 mm)を用いた。InertSustain Phenyl は確認試験の用途に用いた。溶離液は A:50mM リン酸緩衝液(pH 2.6)、B:アセトニトリルを用い、流速 1 mL/min のグラジエントモードで通液した。溶離液の組成は、試料注入から 5 分間で A:B=50:50 から 20:80 まで直線的に変化させ、その組成を 15 分まで維持し、その後 20 分までに 50:50 へ直線的に変化させた。定量に用いた波長はデイルドリンで 215 nm、DTTB で 265 nm とした。B6 の方法で抽出した試料溶液については、窒素気

流下で乾固後、溶離液 (A:B=50:50) に溶解したものをを用いた。

## B12. 水素キャリアガス-GC/MS 及び HPLC/PDA における添加回収試験及び定量下限値の算出

B10 及び B11 の各分析において、 $3\mu\text{g/g}$  及び  $30\mu\text{g/g}$  における添加回収試験 ( $n=6$ ) を行った。試料調製は B8 に示したとおりに行った。定量下限値は、原則  $3\mu\text{g/g}$  添加試料における分析結果の標準偏差の 10 倍から求めた。なお、HPLC/PDA におけるディルドリンの定量下限値のみ  $30\mu\text{g/g}$  の結果を用いて算出した。

## C. 結果及び考察

### C1. PTAH による誘導体化法及び GC-MS 条件の検討

本研究では、DTTB の誘導体化の安全性及び簡易化を目的に、測定溶液に添加し GC 注入口で誘導体化する PTAH について検討を行った。その結果、 $0.2\text{ mol/L}$  PTAH メタノール溶液を添加することで既報<sup>1)</sup>のジメチル硫酸誘導体化時と同様に、2 種類の誘導体 (Me-DTTB-1、Me-DTTB-2) の生成が確認された (図 4)。

メチル化 DTTB は 2 種生成したが、Me-DTTB-2 より Me-DTTB-1 の方がノイズの影響が少なかったことから、定量には低濃度まで精度良く分析できる Me-DTTB-1 のレスポンスのみを用いた方がよいと考えられた。

Me-DTTB-1 の検量線は  $0.003\sim 0.200\mu\text{g/mL}$  の範囲で良好な直線性が認められ ( $R^2=0.99$ )、各濃度点の真度及び相対標準偏差 (RSD) が  $95.7\sim 107\%$  及び  $5\%$  未満と

良好な精度が得られた (図 5)。以上のように PTAH の誘導体化試薬としての有用性が確認でき、PTAH を用いることで現行の DTTB 試験法よりも安全かつ簡易な試験法となると考えられた。

ディルドリンについては、DTTB との同時分析が可能か確認するために PTAH の影響を検討したところ、PTAH の共存により GC-MS 面積値の低下が認められた (データ不掲載)。さらに、試料マトリックス共存の有無等によってその影響が異なっていたことから、定量値の正確性への影響が懸念された。このことから、ディルドリンについては、定量時の試験溶液に PTAH は添加しないこととした。これにより、ディルドリンと DTTB の試験溶液を分けて分析をする必要があるが、後述する両物質の同時抽出・精製法によって現行法に比べて効率化は十分に図られると考えられた。

ディルドリンの検量線について、 $0.003\sim 0.200\mu\text{g/mL}$  の範囲で良好な直線性が認められた (図 6、 $R^2=0.99$ )。また、各濃度点の真度及び RSD は  $98.3\sim 103\%$  及び  $5\%$  未満と良好であった。

現在の DTTB 試験法のジメチル硫酸を用いた方法では 4 回の液々抽出を行う必要があり、操作が煩雑である。誘導体化試薬を PTAH にすることで、操作は試験溶液に添加するのみとなり、非常に簡便になった。

### C2. 精製方法の検討

現在の試験法では、ディルドリンはフロリジルを用いたカラムクロマトグラフィー、DTTB は誘導体化後に行う 4 回の

液々抽出により試料の精製を行っていると考えられる。このカラムクロマトグラフィは、フロリジルをカラムに自ら充填し、溶出に 15%ジエチルエーテル/ヘキサンを 250 mL 使用することとなっており、煩雑であり有機溶媒の使用量も非常に多い。そこで本研究では、市販の固相カートリッジを用いた簡易かつ溶媒使用量の少ない精製方法を検討した。

本研究では、6 種類の固相カートリッジについて、その利用可否をスクリーニング的に検討した。その結果、各両物質とも回収率が良好であったのは Bond Elut PRS 及び Sep-pak silica であった (表 3)。以降は、回収率が最も良好であり、かつ極性相互作用に加えて陽イオン交換作用による精製効果も期待できる Bond Elut PRS を用いることとして、検討を行った。

Bond Elut PRS は順相の充填剤であることから、試験溶液負荷時の溶媒は非極性溶媒であるヘキサンが望ましい。しかし、試料抽出液を乾固しヘキサンに溶解させると、DTTB が十分に溶解しなかった。これはヘキサン不溶性のマトリックス側に DTTB が存在しているためと考えられた。そこで、抽出溶液 (溶媒: メタノール) をクエン酸緩衝液 (pH 2) に混和後、液々分配によりヘキサンに転溶する方法を用いた。

この液々分配及び Bond Elut PRS による精製により、妨害物質を大幅に減少させることができた (図 7)。さらに、この精製法の回収率 (n=3) 及び RSD はディルドリンが 95.8% 及び 1.3%、DTTB が 107% 及び 3.2% と良好であった。本精製法で用いる有機溶媒の量は 1 試料あたり合計で 28 mL であり、現在のディルドリン試験法

の 250 mL よりも大幅に使用量を少なくすることができた。

### C3. 抽出方法の検討

Ohto et al<sup>5)</sup>は、加工剤に含まれる界面活性剤の効果によりディルドリンがより強力に繊維に吸着されるため、加工剤を用いた試料からのディルドリンの抽出は、標準液を添加して調製された試料よりも困難であると報告している。そのため、本研究では、加工剤で処理されていると考えられる、ディルドリン及び DTTB の規制前後 (1975~1978 年) に入手された繊維製品を用いて抽出法の検討を行った。

本研究では、ディルドリン現行試験法で採用されているメタノール還流抽出法をベースに同時抽出法の検討を行った。

DTTB は酸性物質である<sup>4)</sup>ため、酸性条件下で抽出することが望ましい。したがって、ディルドリン現行試験法で採用されているメタノール還流抽出法で用いられるメタノールに、塩酸等の酸を加えれば DTTB が十分に抽出されることが考えられた。しかしながら、ディルドリンは構造内にエポキシ基を有するため、酸によって加水分解するおそれがある<sup>6)</sup>。そこで、塩酸の最適な添加量を検討するため、試料 a を用いて検討を行った。その結果、塩酸を添加して抽出を行うことで、塩酸非添加時より多くの DTTB が抽出できた (図 8)。一方、濃塩酸を 500  $\mu$ L 以上加えた場合は、ディルドリンの抽出量が低下する傾向が認められた。次に、濃塩酸を 100  $\mu$ L 添加した場合の塩酸-メタノール抽出法について、現行のディルドリン及び DTTB 試験法と比較したところ、ディルドリン及び



DTTB のいずれも現行試験法と同等に抽出できることが確認できた(図9)。また、試料 a~f について、この塩酸-メタノール抽出法を用いて1回目の抽出を行った後、残渣を鹿庭法<sup>4)</sup>でもう一度抽出をしたところ、検出されたディルドリン及びDTTB濃度は1回目に抽出された濃度の2%未満であった(表1)。このことから、塩酸-メタノール抽出法で繊維製品中のディルドリン及びDTTBをほぼ完全に抽出できることが分かった。

現在の試験法では、ディルドリン及びDTTBの抽出は別々の方法で行わなければならない。本研究で用いた塩酸-メタノール抽出法により、同時抽出が可能であることが明らかとなった。この方法を採用することにより、試験法の大幅な効率化が可能になると考えられた。

#### C4. 新試験法の添加回収試験

これまでの検討結果を踏まえ、B6に示した新試験法を考案し、その添加回収試験(n=6)を設定濃度2 µg/g及び20 µg/gで行ったところ、ディルドリン及びDTTBの回収率は94%以上104%未満、RSDが7%未満と良好な結果を得ることができた(Table 4)。また、定量下限値を算出したところディルドリンが1.3 µg/g、DTTBが0.72 µg/gとなり、基準値(30 µg/g)を十分に下回っていた。

#### C5. バリデーション結果

バリデーションは6機関で行った。各機関におけるGC/MSの分析条件を表4に示した。イオン源温度は230~300°Cに設定されており、各機関で様々であった。試

料注入量は5機関で1 µLとしていたが、機関②では感度不足を補うために5 µLとしていた。また、機関⑥の注入口ライナーは他の機関とはやや構造の異なり、ライナー中間部にウールのあるスプリット/スプリットレス兼用のものを用いていた。さらに、機関⑤ではマトリックス効果による増感現象が認められたため、B2に示したフェルトの抽出物をマトリックスとしたマトリックス検量線を用いて定量していた。

試料 A,B について、各機関の回収率を図10,11に示した。機関⑥が回収率60~80%程度の結果となっているが、その他5機関は全て80%以上の良好な回収率が得られていた。併行精度及び室間精度の計算を行ったところ、ディルドリンについては試料Aが3.1%及び15.2%、試料Bが3.5%及び17.7%であった。同じくDTTBについては、試料Aが3.8%及び19.9%、試料Bが2.7%及び16.5%であった。併行精度はいずれも5%を下回る良好な結果であった。室間精度は概ね15~20%と、やや高い値となったが、回収率の低かった機関⑥の結果を除くと、すべての試料で15%未満となり、良好な結果が得られた。

試料 C~E は過去にディルドリン及びDTTBが検出された試料であり、加工剤を用いて処理されていると考えられる。加工剤で処理すると、ディルドリンが強固に羊毛に吸着され、抽出されにくくなるという報告<sup>4)</sup>があることから、このような試料でも精度良く分析可能かを確認するために試料 C~E についても各機関に分析を依頼した。

試料 C~E については、各機関の定量値を図 12,13 に示した。試料 A,B と同様に機関⑥で低値となっていた。併行精度及び室間精度の計算を行ったところ、ディルドリンについては試料 D が 3.3%及び 15.5%、試料 E が 2.7%及び 20.3%であった。DTTB については、試料 C が 4.1%及び 14.5%、試料 E が 4.7%及び 17.2%であった。こちらも室間精度が 15%を超えるやや高い値が多かったが、試料 A,B の時と同様に、定量値が低値であった機関⑥の結果を除くと、すべての試料で 15%未満となった。このことから、加工剤による処理があっても本分析法は精度良く分析可能であると考えられた。

6 機関における室間精度は 15%を超えるやや高い値となったが、全体的に報告値が低かった機関⑥の数値を除外すると、表 5 に示したとおり、良好な結果となった。これらの値は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」<sup>7)</sup>に示された最も厳しい基準である真度 70~120%、併行精度 10%未満、室内精度 15%未満を満たしていた。このことから、本研究で開発した試験法は、真度・精度ともに良好な性能を有していると考えられた。

一方で、機関⑥は全ての試料及び項目で他の機関より明らかに低値であった。各分析におけるばらつきが小さかったことと、ディルドリン・DTTB の両者とも概ね同様の回収率であったことから、試料の前処理工程ではなく、分析機器による測定が原因の可能性が考えられた。

## C6. 機関⑥における低回収率等に関する

## 検討

回収率の低かった機関⑥の分析データを確認すると、試料溶液と標準溶液の内部標準物質のレスポンスの比が最大 200%となる、大きな正のマトリックス効果を受けていることが分かった。また、その効果はクリセン-d<sub>12</sub> よりもフルオランテン-d<sub>10</sub> で大きかった。そこで、分析対象物質のレスポンスのみによる絶対検量線法で定量を行うと、回収率が 80~120%となり、改善された。これらのことから、機関⑥における回収率等の低値は GC/MS 分析におけるマトリックス効果が主たる原因と考えられた。

機関⑥の GC/MS 条件は当所のものから 1.注入口ライナーの種類、2.高圧注入の有無、3.カラム流速、4.イオン源温度において違いがあったことから、これらがマトリックス効果に与える影響を検討した。まず、当所と機関⑥の条件において、マトリックスを添加した標準溶液 (0.1 µg/mL) を定量し、マトリックス効果の有無を確認した。マトリックスはバリデーション試料 A,B の調製に用いたフェルトの抽出物を使用した。

検討の結果、当所の条件よりも機関⑥の条件でマトリックス効果が大きいものが多く、マトリックス添加標準溶液の定量値真度がディルドリン及び DTTB で、137.2 及び 120.6%であった。当所の分析条件では、定量値真度は 106.1 及び 97.6%で良好なものの、各物質のレスポンスはマトリックス効果により 130~170%程度の大きな増感現象が認められた。

機関⑥の分析結果は、内部標準物質のみが大きなマトリックス効果を受けてい

たように見られるが、当所の検討では分析対象物質のマトリックス効果の方が大きく、同様の結果とならなかった。マトリックス効果は普段測定している試料由来の汚れ等、機器の状態に依存して変わる可能性が高いため、このような差異が生じたと考えられた。

マトリックス効果の程度は機器の状態に影響を受けると考えられるため、検査結果の精度確保のためにその対策が必要と考えられた。マトリックス効果の影響を軽減するためには、マトリックス検量線の作成やアナリティカルプロテクタント (AP) の使用が効果的ということが知られている。マトリックス検量線は、機関⑤がそれを用いることで良好な結果を報告してきていることから、有効な方法であることが示されたと考えられた。また、当所において代表的な AP であるポリエチレングリコールを用いた分析法について検討を行った。検討にあたっては、ポリエチレングリコール 300 を標準溶液及び試料溶液に 500 µg/mL になるように添加し、当所及び機関⑥の条件を用いて分析を行った。その結果、標準溶液と試料溶液のレスポンスの差がほとんど無く、かつマトリックス添加標準溶液の定量値真度が最大でも 110.6%と、良好な結果が得られることが分かった。特に、当所の条件ではディルドリンの真度が 104.3%、DTTB が 98.4%であり、レスポンスの増感比も 100.9~109.2%と、非常に良好な結果であった。

以上のことから、本研究で開発した試験法は概ね良好な真度及び精度が得られる試験法と考えられたが、一方でマトリ

ックス効果により異常値を与える可能性が示唆された。したがって、公定法への摘要に当たっては、各試験機関でマトリックス効果の検証及び対策を行うことが必要であると考えられた。対策の例として、マトリックス検量線やポリエチレングリコールを用いた分析法が対策として効果的であることが示唆された。

## C7. 水素キャリアガス-GC/MS を用いた分析の検討

水素キャリアガス-GC/MS の検討に当たっては、これまで使用してきた GC/MS のヘリウムのラインに 3 方コックで水素のラインを取り付け、水素をキャリアガスとして使用できるようにした機器を用いた。キャリアガスを水素に切り替えた後 3 日目において、窒素 ( $m/z28$ ) の値が十分に下がったことを確認し、オートチューニングを行ってから検討を始めた。

アジレント・テクノロジー社の資料<sup>8)</sup>によると、水素の還元作用によってガス配管の汚れが溶出される等の原因により、水素キャリアガスへの切り替え後、1 週間程度ベースラインが高い状態が続く場合があると報告されている。今回は 10 日目でベースラインの低下が落ち着いたことを確認できた。当所の装置は設置の都合上、ガス精製管以降の配管が長くなっていることから、ベースラインが高い状態が長く続いてしまったと考えられた。

ベースライン安定化の検討と併行して、分析対象物質のアバンダンスの変化に関する検討を行った。今回の分析対象物質はディルドリン及び DTTB である

が、DTTBは測定にメチル誘導体化が必要であり、誘導体化試薬と水素の複合的な影響が不明であることから、DTTBはディルドリンの検討後に検討することとした。また、合わせてこれらの内標準物質であるフルオランテン-d<sub>10</sub>及びクリセン-d<sub>12</sub>についても検討を行った。

水素キャリアガス変更から3日目にディルドリン 0.03 µg/mL 及び、フルオランテン-d<sub>10</sub> 0.5 µg/mL、クリセン-d<sub>12</sub> 0.5 µg/mL の標準液を分析したところ、ディルドリンのピークは積分が困難なほど小さく、クリセン-d<sub>12</sub>のピークにはヘリウムキャリアガスの時には認められなかった顕著なテーリングが認められた。クリセン-d<sub>12</sub>のテーリングは定性イオン m/z236 が定量イオン m/z240 より顕著であり、4日目においてもその傾向に変化はなかった(図14)。この現象は水素によるイオン化への影響と考えられたことから、質量分析計に到達する水素の量を減らすため、カラム流量を当初の 0.6 mL/min から 0.4 mL/min に減らした。その結果、テーリングがやや小さくなり、m/z236 と m/z240 のピーク形状の差が小さくなった。さらに、その後の7日目にはテーリングはほぼ認められなくなった(図14)。この結果から、このテーリングには、水素によるイオン化への影響に加え、配管等から溶出されてきた汚れも影響していると考えられた。以上のことから、水素キャリアガスを用いる際は、ピーク形状を確認する必要があり、テーリング等が認められた場合は水素ガスの流量を下げるのが有効であることが示唆された。

キャリアガス流量を 0.4 mL/min にした4日目以降の、ディルドリン、フルオランテン-d<sub>10</sub> 及びクリセン-d<sub>12</sub> のレスポンスの変化を図15に示した。フルオランテン-d<sub>10</sub> 及びクリセン-d<sub>12</sub> は7日目にほぼ安定化していたのに対し、ディルドリンは7日目から8日目に急激にレスポンスが上昇し、以降10日目まで上昇し続けた。前述のとおり、ベースラインも10日目以降に安定化が認められたことから、以上のレスポンスの変化はベースラインによる影響が大きいと考えられた。また、今回の結果から、化合物ごとに安定化までの挙動が異なる、すべての分析対象物質の測定の安定化を確認するまでは定量分析を行うのを控えるべきであることが示唆された。

ディルドリンの測定の安定化が確認できた後に、ディルドリンの検量線を作成したところ、R<sup>2</sup>=0.99以上の直線性の高い検量線が得られた。また、本研究で開発した新試験法を用いて添加回収試験をn=6で行った。その結果、回収率及びRSDは、基準値 30 µg/g で 98.5%及び1.0%、基準値の1/10である 3 µg/g で 88.7%及び6.8%であった。3 µg/g での添加回収試験における定量値の標準偏差の10倍にて定量下限値を算出したところ、1.8 µg/g であった。ヘリウムキャリアガス時の定量下限値は 1.3 µg/g であり、そこからやや数値は上昇したものの、基準値より十分に低い値であることが分かった。以上より、繊維製品中のディルドリンの分析に水素キャリアガス-GC-MSは利用可能と考えられた。

DTTBはベンゾイミダゾール骨格を有

することから、GC測定に当たっては誘導体化が必要である。今回の新試験法では、注入口でメチル化反応が進行する Phenyltrimethylammonium Hydroxide (PTAH) を用いている。これまで、PTAH を水素キャリアガスで用いた事例は報告されておらず、その影響は未知であったが、検討の結果、ヘリウムキャリアガス時と同様に誘導体化反応が起きることが分かった。そこで、DTTB の検量線を作成したところ、ディルドリンの時と同様に良好な直線性が得られた ( $R^2=0.99$  以上)。また、添加回収試験の結果、回収率及び RSD は基準値 30  $\mu\text{g/g}$  で 105.6% 及び 3.3%、基準値の 1/10 である 3  $\mu\text{g/g}$  で 89.1% 及び 4.5% であった。3  $\mu\text{g/g}$  での添加回収試験における定量値の標準偏差の 10 倍にて定量下限値を算出したところ、1.3  $\mu\text{g/g}$  であった。ヘリウムキャリアガス時の定量下限値は 0.72  $\mu\text{g/g}$  であり、そのおおよそ 2 倍の値となったものの、基準値より十分に低い値であることが分かった。以上より、繊維製品中の DTTB の分析にも水素キャリアガス-GC-MS は利用可能と考えられた。

以上の検討により、ヘリウムの代替として水素をキャリアガスとして用いた GC-MS が利用可能であり、誘導体化試薬 PTAH も問題なく使用可能であることが分かった。

#### C8. HPLC/PDA を用いた分析の検討

ヘリウム不足時に水素キャリアガス-GC/MS の使用が困難な検査機関も存在すると考えられることから、HPLC/PDA を

用いた代替分析法についても検討を行った。

ディルドリンの UV 吸収極大波長は 215 nm であった。このことから、ディルドリンの定量に用いる波長は 215 nm が適切であると考えられた。0.05-2  $\mu\text{g/mL}$  における検量線を作成したところ、 $R^2=0.99$  以上の直線性の高い検量線が得られた。

一方、DTTB の UV 吸収極大波長は 203 nm、265 nm であった。三好ら<sup>7)</sup> は DTTB 分析に波長 220 nm を用いていたが、添加回収試料の試料溶液のクロマトグラムを確認すると、波長 265 nm において妨害ピークが少ない良好なクロマトグラムが得られることがわかった (図 16)。したがって、DTTB の定量に用いる波長は 265 nm とした。0.01-2  $\mu\text{g/mL}$  における検量線を作成したところ、 $R^2=0.99$  以上の直線性の高い検量線が得られた。

ディルドリンの添加回収試験を 30  $\mu\text{g/g}$  添加試料で行ったところ、回収率は 103.5%、RSD は 1.7% と良好な結果が得られた。また、DTTB の添加回収試験は 3  $\mu\text{g/g}$  及び 30  $\mu\text{g/g}$  添加試料で行ったところ、回収率はそれぞれ 105.9% 及び 100.6%、RSD は 4.2% 及び 2.1% と良好な結果が得られた。ディルドリンは 30  $\mu\text{g/g}$ 、DTTB については 3  $\mu\text{g/g}$  における添加回収試験の結果を用いて定量下限値を算出したところ、5.2  $\mu\text{g/g}$  及び 1.3  $\mu\text{g/g}$  であった。これらの値は基準値より十分に低い値であった。

しかしながら、HPLC は GC/MS での分析よりも得られる定性情報が少ないことから、別途確認方法が必要と考えられた。本研究で用いた PDA 検出器は UV スペク

トルを同時に得ることが可能であるため、標準溶液と試験溶液のスペクトルを比較することで、確認が可能と考えられる。実際に前述の添加回収試験の試料で比較を行ったところ、図 17 の様に良好な一致が認められた。また、更なる確認手法として、異なる保持メカニズムのカラムを用いた時の保持時間を比較する手法を検討した。本研究では、芳香族化合物に特異性の高い InertSustain Phenyl カラムを用いて分析を行ったところ、図 18 に示したようにクロマトグラムは大きく変化したが、標準溶液と添加回収試験試料溶液の各物質の保持時間はよく一致した。このことから、異なるカラムでの確認試験も可能であることが示唆された。

以上のことから、GC/MS での分析よりも感度の面で不利はあるものの、HPLC/PDA も代替分析法として利用可能であると考えられた。

#### D. まとめ

本研究では、約 40 年にわたって改正していなかった繊維製品中の防虫剤試験法を安全かつ効率的なものにするための検討を行った。

現行の試験法では DTTB の誘導体化に発がん性のおそれのあるジメチル硫酸を用いているが、より簡便な操作で安全に誘導体化が可能な PTAH が利用可能であることを明らかにした。

また、ディルドリン及び DTTB の現試験法は個別に規定されているが、これらを同時抽出法・精製法を開発することで、試験を効率化することができた。

開発した新試験法の多機関バリデーシ

ョンを行ったところ、参加 6 機関のうち、1 機関はマトリックス効果の影響とみられる低回収率となったが、その他 5 機関で算出した現行基準値(30 µg/g)における平均回収率は 95~110%の間に入っており、併行精度は 5%未満、室間精度は 15%未満と、良好な結果が得られた。

また、1 機関で問題となったマトリックス効果についてその軽減方法を検討したところ、ポリエチレングリコール 300 を用いれば GC/MS の測定条件に依らず良好な結果が得られることを確認できた。

さらに、昨今のヘリウム不足に対応するため、水素キャリアガス-GC/MS 及び HPLC/PDA を用いた分析法の検討を行ったところ、いずれも感度の面でヘリウムキャリアガス-GC/MS に劣るものの、現行基準値である 30 µg/g を下回る定量下限値が得られることがわかった。以上の結果から、これらによる分析法がヘリウム不足時の代替法として利用可能であると考えられた。

#### E. 研究発表

##### E1. 論文発表

- 1) 西以和貴、佐藤学、仲野富美、辻清美、上村仁、河上強志. (2020) 繊維製品中のディルドリン及び DTTB 分析法の開発, YAKUGAKU ZASSHI, in press.

##### E2. 学会発表

- 1) 西以和貴: 繊維製品中の防虫剤試験法改定に向けた試みについて, 平成 29 年度神奈川県内衛生研究所等連絡協議会理化学情報部会(2018.3)

- 2) 西以和貴、上村仁、河上強志：家庭用品規制法における繊維製品中の防虫加工剤試験法改正に向けた検討，第 55 回全国衛生化学技術協議会年会（2018.11）
- 3) 西以和貴：繊維製品中のディルドリン及び DTTB 試験法改定に向けた検討，平成 30 年度神奈川県内衛生研究所等連絡協議会理化学情報部会（2019.3）
- 4) 西以和貴、上村仁、河上強志：繊維製品中のディルドリン及び DTTB 試験法の開発，日本薬学会第 139 年会（2019.3）
- 5) 西以和貴、上村仁、河上強志：繊維製品中防虫加工剤の改正分析法検討において得られた抽出法に関する知見，第 56 回全国衛生化学技術協議会年会（2019.12）
- 6) 西以和貴、上村仁、河上強志：水素キャリアガス-GC-MS を用いた繊維製品中のディルドリン及び DTTB の分析法について，令和元年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第 32 回理化学研究部会・研究会（2020.2）
- 1) U.S. National Library of Medicine: PubChem  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>  
(2020.3.28 閲覧)
- 2) U.S.EPA: Chemistry Dashboard  
<https://comptox.epa.gov/dashboard>  
(2020.3.28 閲覧)
- 3) 田邊英子,肥塚加奈江,山本淳,北村雅美,山辺真一,今中雅章: 有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例, 岡山県環境保健センター年報, 31, 143-147, 2007
- 4) 鹿庭正昭・小嶋茂雄・中村晃忠・佐藤洋子: 羊毛防虫加工剤の系統別分析法, 衛生化学, 25, 80-95, 1979
- 5) Ohto, M., Kodama, S., Saito, Y., & Yamamoto, A. (2006). Determination of dieldrin in wool products by gas chromatography with microwave - assisted extraction. *Journal of separation science*, 29(18), 2759-2764.
- 6) 上田祐子, 本田克久. (2010). ドリン系農薬の分析過程におけるいくつかの問題点とその検討. *環境化学*, 20(1), 9-14.
- 7) 厚生労働省 (2007) . 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン

## F. 知的所有権の取得状況

10. 特許取得  
なし
11. 実用新案登録  
なし
12. その他  
なし

## G. 引用文献

- 8) 代島茂樹, 水素キャリアーガスによる GC/MS 分析の基礎 2013.2.22 GC 研究懇談会  
[http://www.jsac.or.jp/group/GC/doc\\_files/323GCMScarriergas.pdf](http://www.jsac.or.jp/group/GC/doc_files/323GCMScarriergas.pdf)
- 9) 三好保, 石川英樹, 藤井正信, 黒田弘之. (1984). 高速液体クロマトグラフィーによる羊毛繊維製品中の防虫加工剤 4, 6 - ジクロロ - 7 - (2, 4, 5 - トリクロ

ロフェノキシ)-2-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール (DTTB) の定量法. 日本衛生学雑誌, 39(3), 640-646.



表 1 1975~1978 年に入手したディルドリン及び DTTB が含有される試料  
(記載の濃度は、神奈川県衛生研究所での測定結果)

試料名	試料 形態	ディルドリン					DTTB				
		抽出一回目*		抽出二回目**		二回目/ 一回目 (%)***	抽出一回目*		抽出二回目**		二回目/ 一回目 (%)***
		濃度 (µg/g)	SD	濃度 (µg/g)	SD		濃度 (µg/g)	SD	濃度 (µg/g)	SD	
a	じゅうたん	5.8	0.4	<LOQ	-	-	8.1	0.4	<LOQ	-	-
b	じゅうたん	158.8	19.2	3.0	0.5	1.9	<LOQ	-	<LOQ	-	-
c	じゅうたん	156.5	18.4	2.9	0.4	1.9	<LOQ	-	<LOQ	-	-
d	じゅうたん	1.4	0.1	<LOQ	-	-	52.8	2.1	0.7	0.3	1.4
e	ドスキン	318.0	13.7	2.5	0.2	0.8	<LOQ	-	<LOQ	-	-
f	毛布	1.9	0.1	<LOQ	-	-	<LOQ	-	<LOQ	-	-

\* 抽出一回目：塩酸-メタノール抽出法による抽出結果

\*\* 抽出二回目：抽出一回目を終えた試料をさらに鹿庭法により抽出した結果

\*\*\* 二回目/一回目：抽出二回目の結果/一回目の結果 × 100

表 2 バリデーションにおいて各機関に配布した試料

- ・試料 A,B は神奈川県衛生研究所で標準液をフェルトに所定濃度になるよう添加した試料
- ・試料 C-E は 1975～1978 年に入手したディルドリン及び DTTB が検出される試料。記載の濃度は、神奈川県衛生研究所での測定結果

記号	試料タイプ	ディルドリン ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD%	DTTB ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD%
A	フェルト	3.0	-	3.0	-
B	フェルト	30.0	-	30.0	-
C	じゅうたん	<LOQ	-	51.8	4.5
D	ドスキン	5.3	0.4	<LOQ	-
E	じゅうたん	5.8	7.5	8.1	4.8

表 3 各種市販ミニカラムにおける回収率の比較

(ディルドリン・DTTB 各 1 µg/mL ヘキサン溶液 1 mL を負荷)

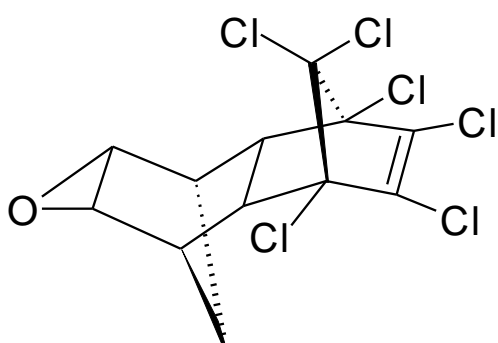
ミニカラム名 (充填剤量)	回収率 (%)	
	ディルドリン	DTTB
Bond Elut PRS (1 g)	100.1	102.3
Sep-pak silica (690 mg)	118.2	101.1
Sep-pak vac Florasil (1 g)	99.4	78.5
InertSep PSA (1 g)	1.2	1.6
InertSep NH2 (1 g)	80.1	1.6
InertSep SAX (1 g)	113.9	20.1

表4 バリデーション参加機関の使用機器及び分析条件 (①)は当所の条件。(②)はB5に示された条件から変更されたことが多かったもののみ記載

機関記号	①	②	③	④	⑤	⑥
機器	Agilent 7890B/5977B	Agilent 6890N/5973	Agilent 7890B/7000D	Agilent 7890B/5977B	ThermoFisher Scientific FocusGC/DSQ II	Agilent 7890B/5977B
注入量 ( $\mu$ L)	1	5	1	1	1	1
注入口ライナー	スプリットレスライナー、 ウールあり	スプリットレスライナー、 ウールなし	スプリットレスライナー、 ウールあり	スプリットレスライナー、 ウールなし	スプリットレスライナー、 ウールなし	スプリットレスライナー、 兼用ライナー、 ウールあり
高圧注入の有無	あり	あり	あり	あり	なし	なし
カラム流速 (mL/min)	0.6	0.6	0.6	0.6	1	1
イオン源温度 ( $^{\circ}$ C)	300	250	280	300	250	230

表 5 バリデーション結果一覧（参加 6 機関中、報告値が低かった 1 機関を除外して計算）

対象物質	試料	真度 (%)	併行精度 (%)	室間精度 (%)
ディルドリン	A	104.6	3.0	11.4
	B	97.2	3.4	9.7
	C	-	-	-
	D	-	3.2	7.4
	E	-	-	-
DTTB	A	107.0	3.6	8.6
	B	96.1	2.6	9.8
	C	-	4.3	13.1
	D	-	-	-
	E	-	4.4	11.5



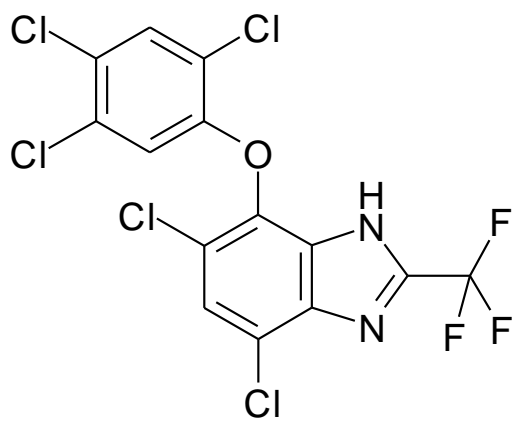
Cas No.: 60-57-1

Molecular Weight: 380.912

Boiling Point: 330°C

LogPow: 5.4

図1 ディルドリンの構造式及び物性値等<sup>1)</sup>



Cas No.: 63405-99-2

Molecular Weight: 450.44

Boiling Point: 409°C(Predicted)

LogPow: 6.1 (Predicted)

図2 DTTBの構造式及び物性値等<sup>2)</sup>

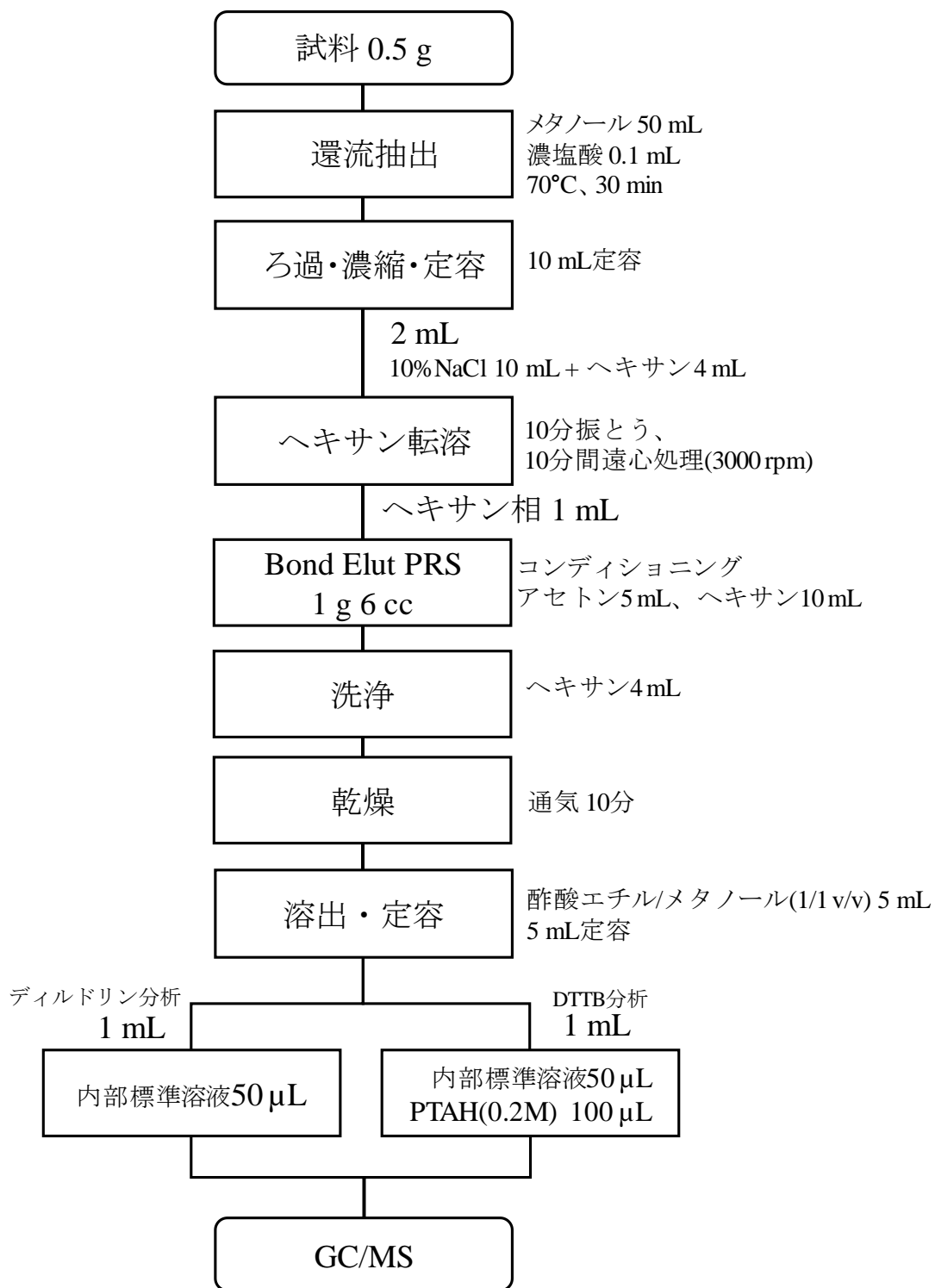


図 3 試験法のフロー



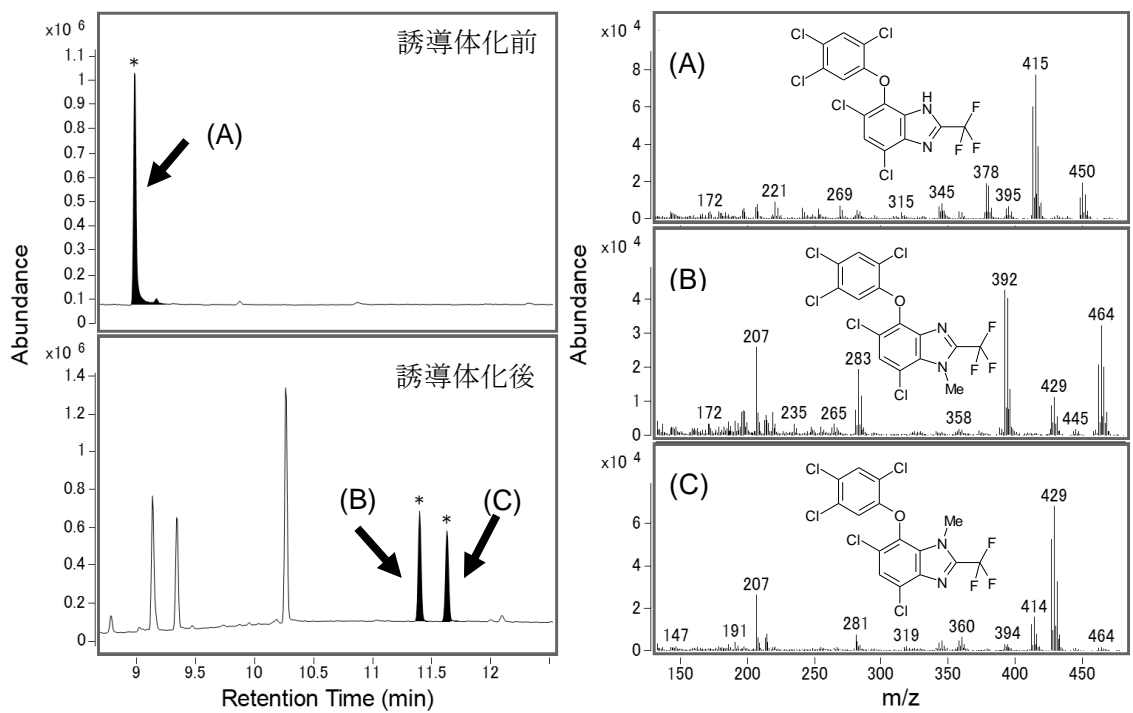


図 4 PTAH による DTTB の誘導体化前後のクロマトグラム及びマススペクトル  
 (A) DTTB、(B) Me-DTTB-1、(C) Me-DTTB-2

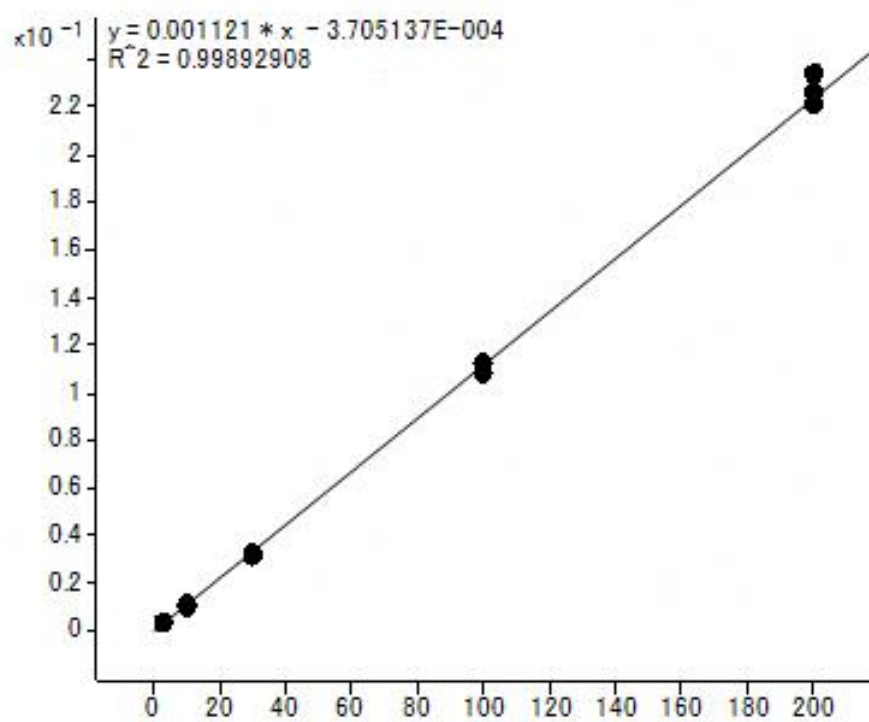


図5 Me-DTTB-1の検量線 (0.003~0.2 μg/mL、各点 n=3)

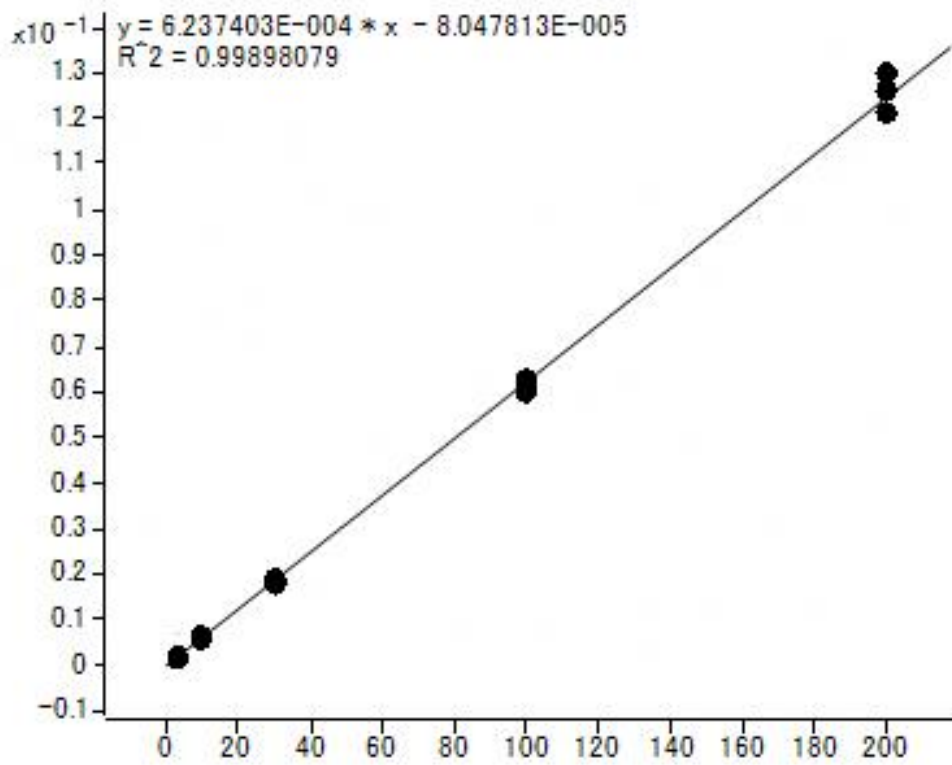


図6 ディルドリンの検量線 (0.01~0.2 μg/mL、各点 n=3)

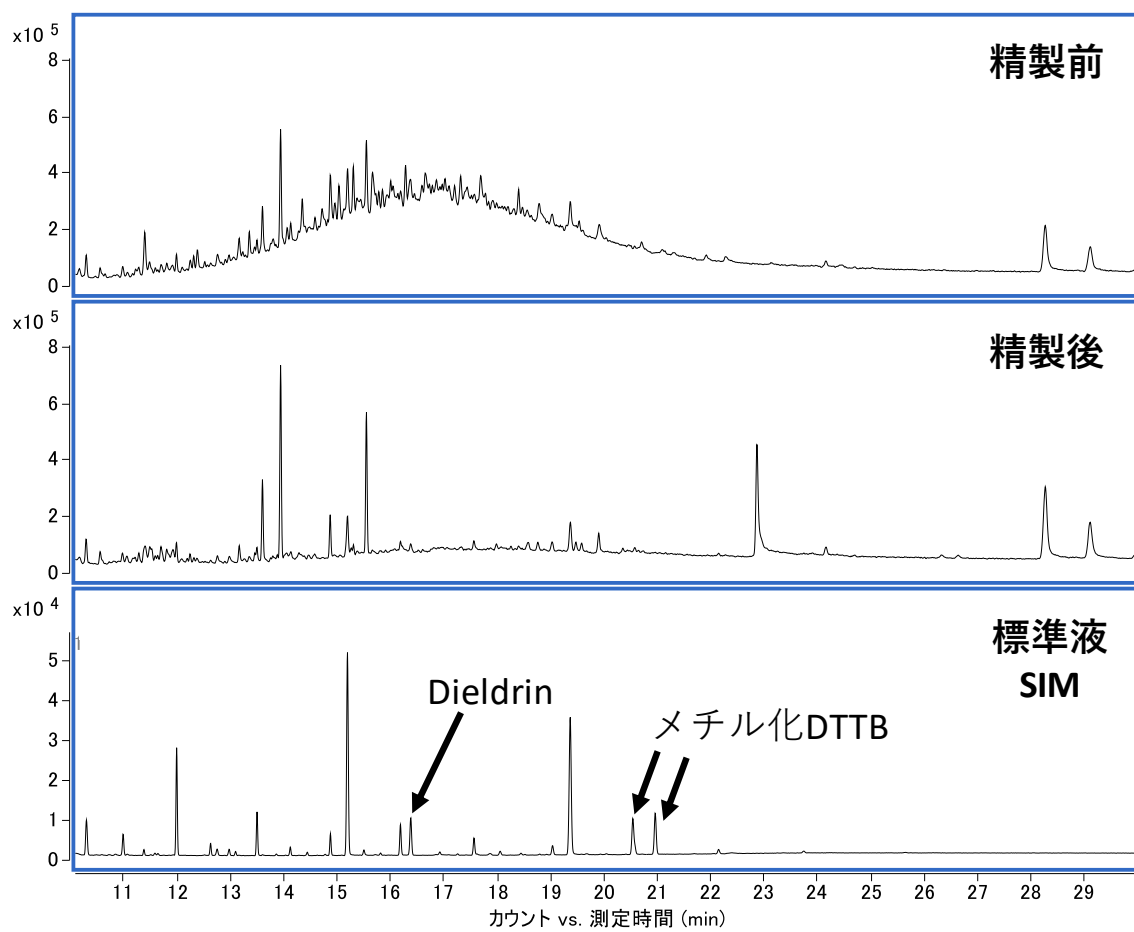


図 7 試料抽出液の精製前後のスキャンクロマトグラム及び標準液の SIM クロマトグラム (標準液濃度 : 100 ng/mL)

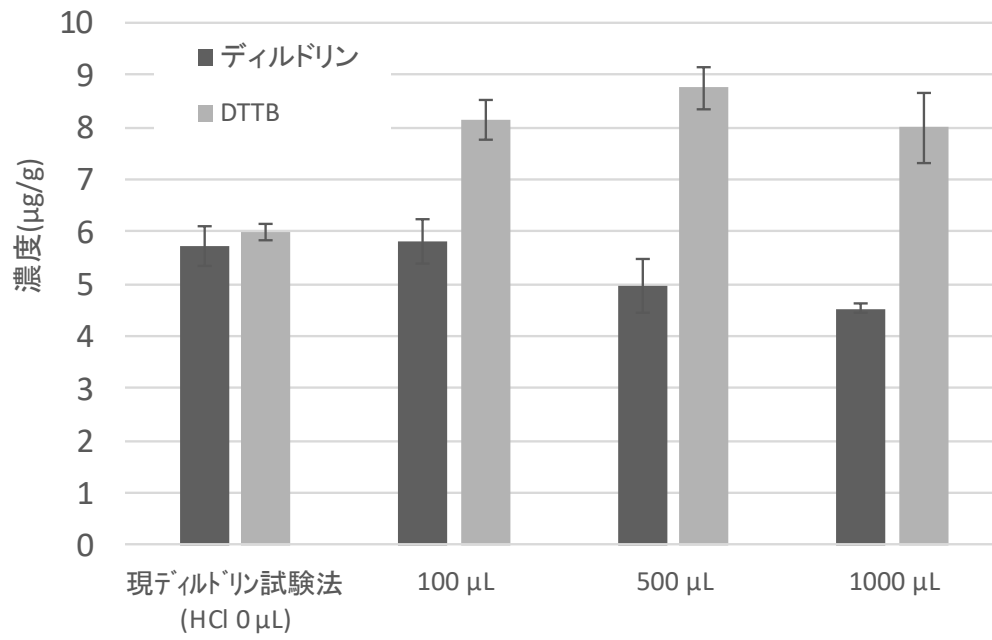


図 8 塩酸添加量による抽出効率の比較 (試料 a、各 n=4)

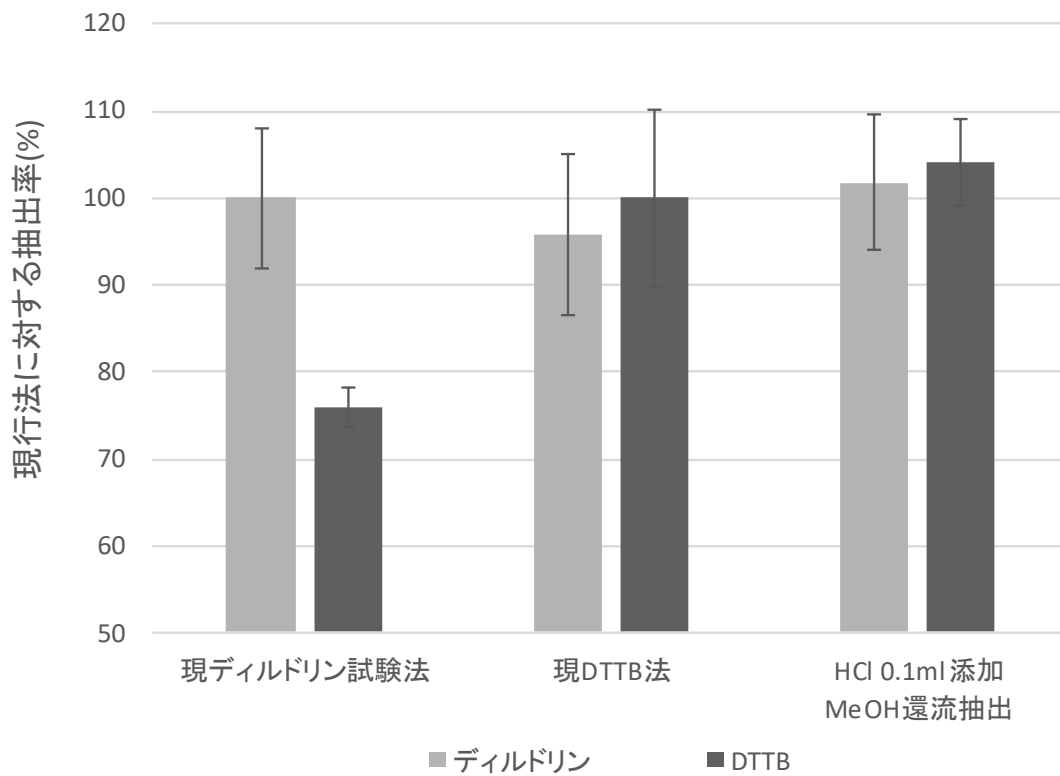


図9 現行法に対する抽出率の比較  
 (デイルドリン、DTTBの現行試験法で抽出された濃度を100とした)

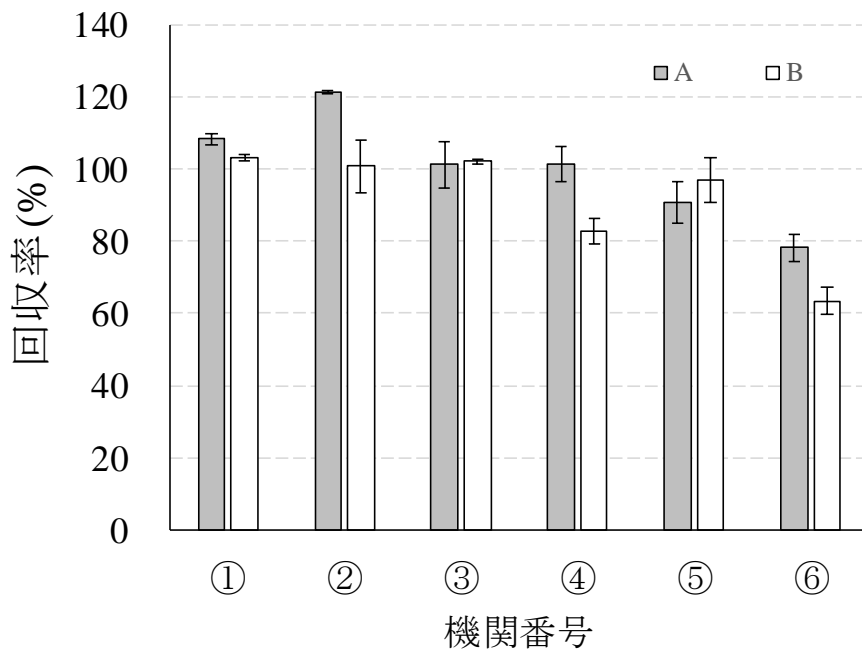


図 10 試料 A (3 µg/g 添加試料) 及び試料 B (30 µg/g 添加試料) における各機関のディルドリンの回収率

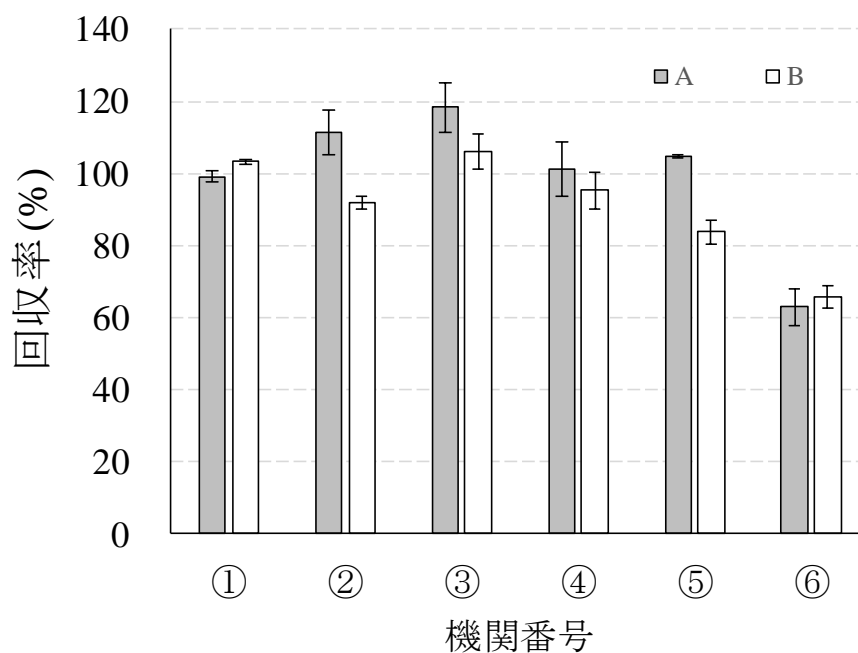


図 11 試料 A (3 µg/g 添加試料) 及び試料 B (30 µg/g 添加試料) における各機関の DDTB の回収率

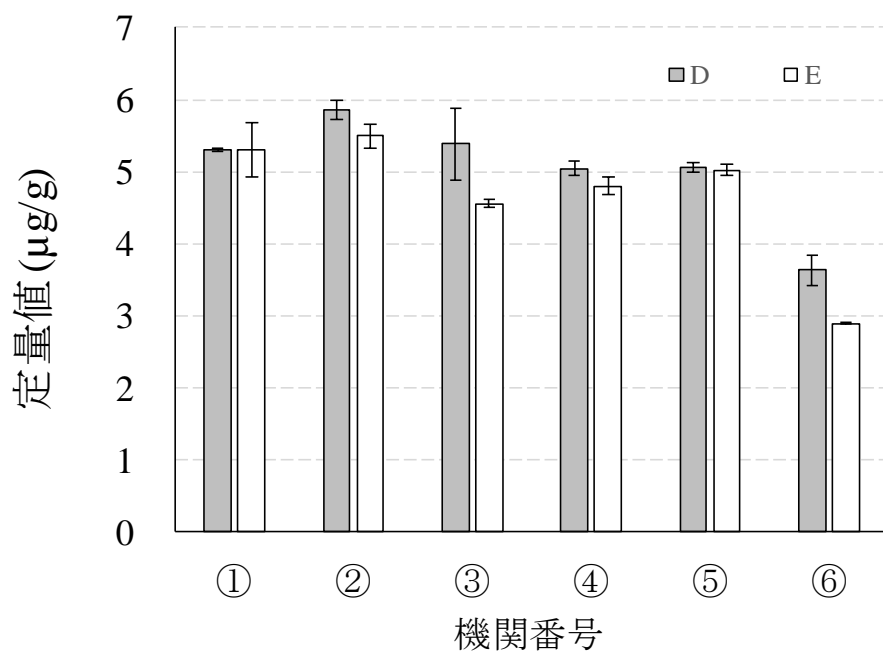


図 12 試料 D、E における各機関のディルドリンの定量値 (C は不検出)

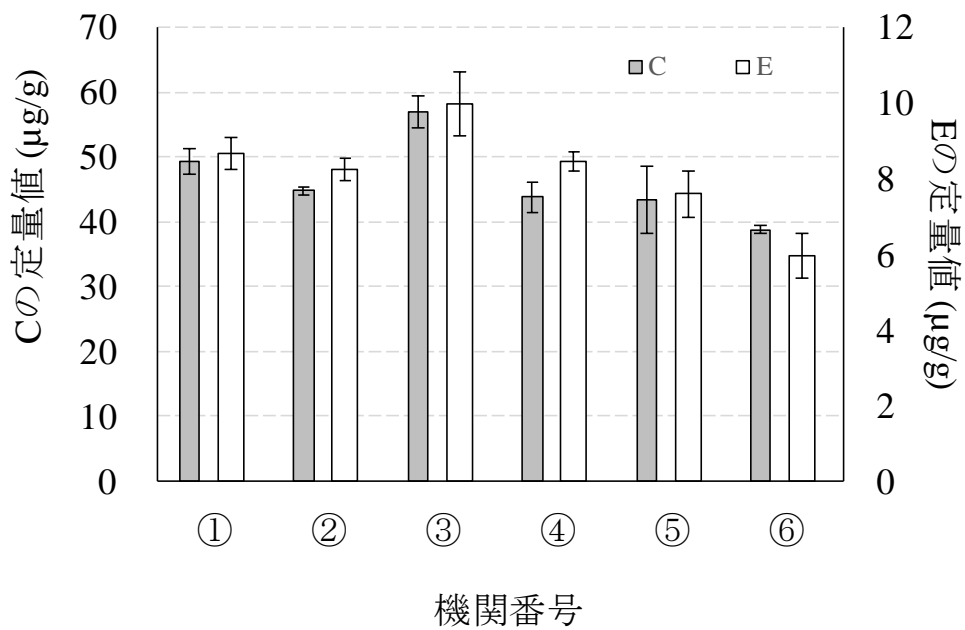
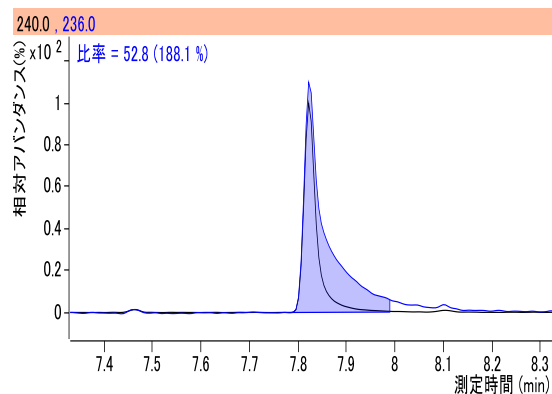


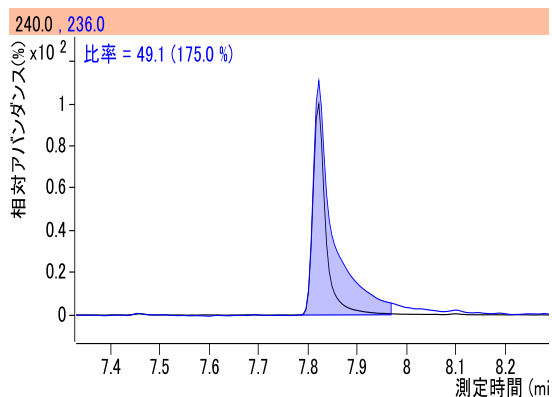
図 13 試料 C、E における各機関の DTTB の定量値 (D は不検出)



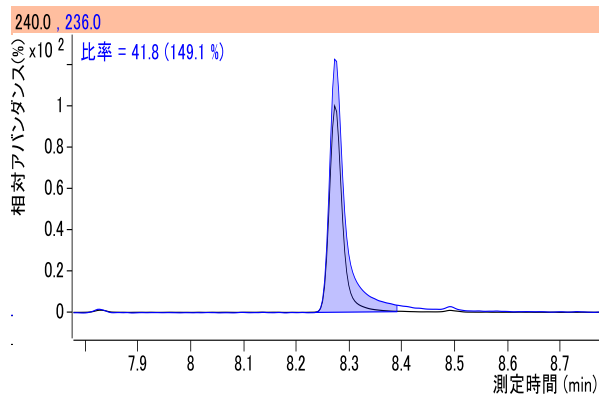
3日目 (流量0.6ml/min)(クリセン)



4日目 (流量0.6ml/min)



4日目 (流量0.4ml/min)



7日目 (流量0.4ml/min)

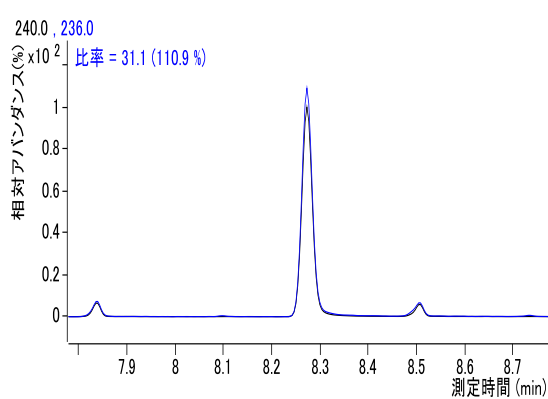


図 14 水素キャリアガス切り替え後の経過時間及び流量によるクリセン-d<sub>12</sub>のピーク形状の変化

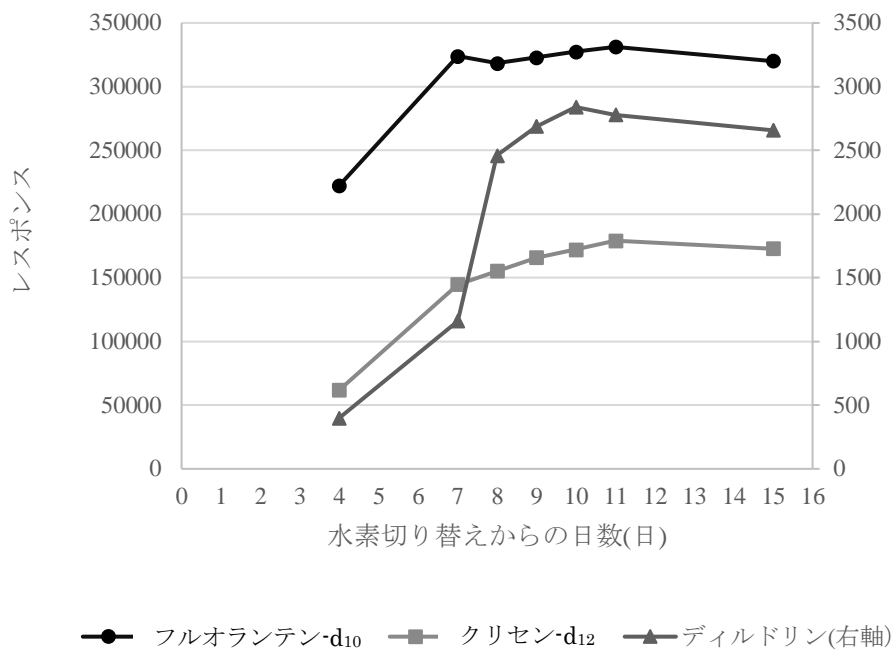


図 15 水素キャリアガス切り替え後の各分析対象物質のレスポンスの変化

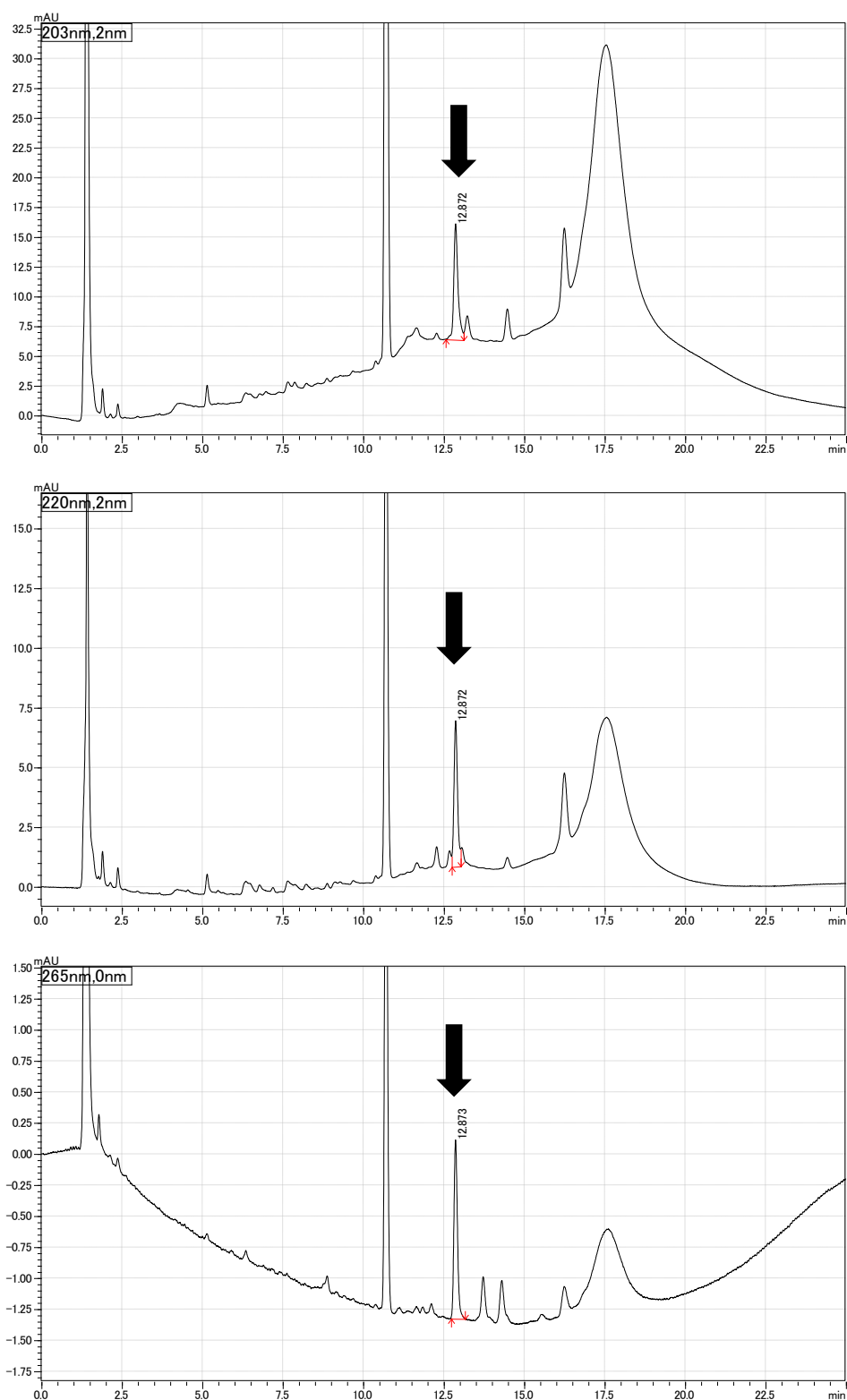


図 16 測定波長ごとの DTTB のクロマトグラムの比較  
 (上：波長 203 nm、中：波長 220 nm、下：波長 265 nm)

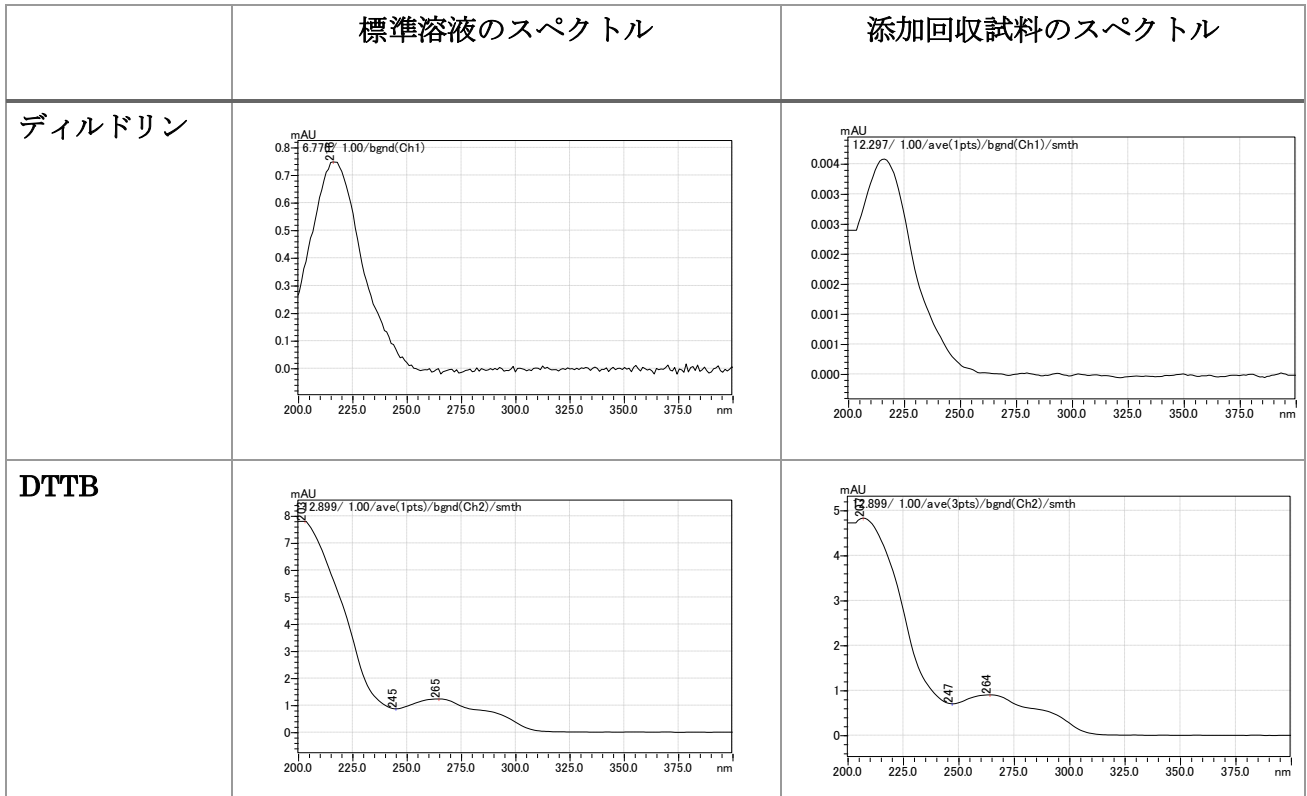


図 17 標準溶液と添加回収試料におけるスペクトルの比較

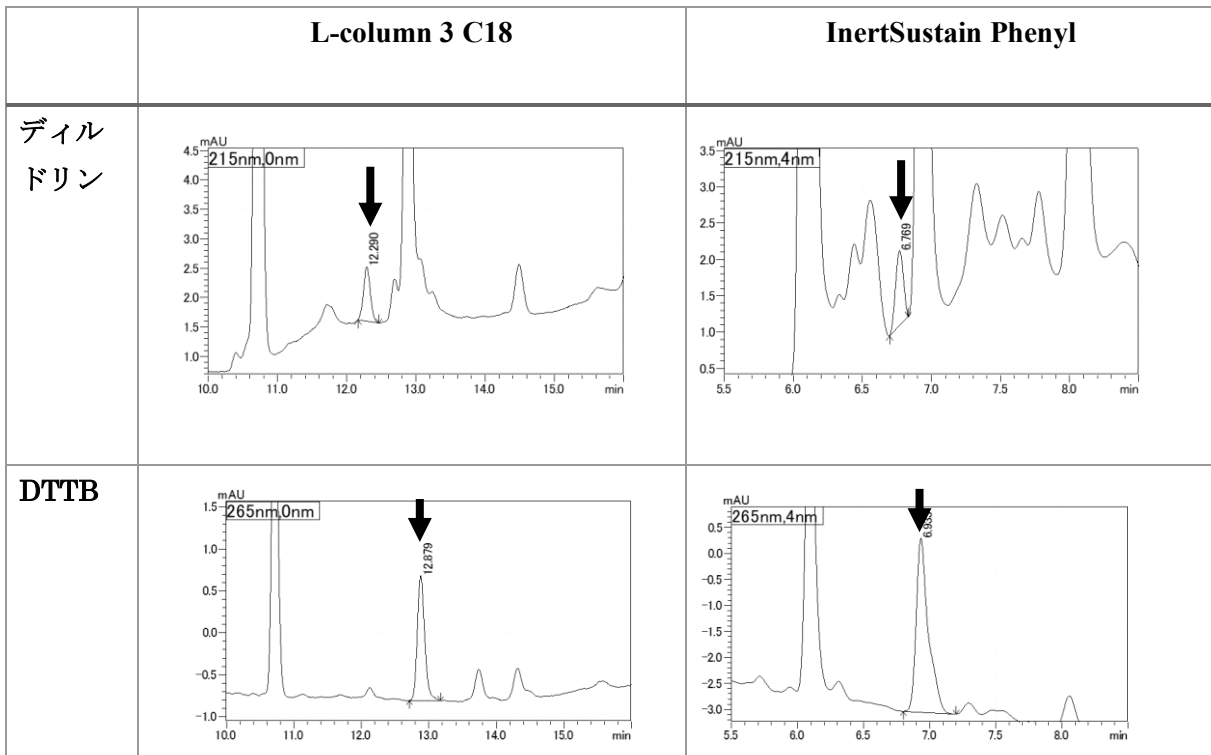


図 18 Phenyl カラムにおける標準溶液と添加回収試料のクロマトグラムの比較