

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

家庭用品中の有機リン系防炎加工剤の試験法及びその実態に関する研究

研究分担者 大嶋智子、大阪健康安全基盤研究所、主幹研究員

要旨

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律「（家庭用品規制法と略す）によって、有機リン系防炎加工剤のビス（2, 3-ジブロムプロピル）ホスフェイト（BDBPP）化合物、トリス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト（TDBPP）及びトリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド（APO）が有害物質に指定され、規制されている。

しかし、規制からすでに40年以上経過し、その分析法は現在の分析技術や機器のレベルに沿わなくなっていることが問題とされている状況にある。昨年度までにBDBPP化合物及びTDBPPについて市販の安全な誘導体化試薬や溶媒を用いたGC/MS分析法を開発し、今年度、論文化することができた。

また、今年度は、もう一つの有機リン系防炎加工剤で綿製品用として開発されたAPOのGC-MS分析法について検討した。その結果、APOは0.01-2.0 µg/mLの範囲で良好な検量線を示し、公定法の検出限界0.4 µg/g、定量限界0.8 µg/gの1/20に相当する0.04 µg/gの定量下限値が得られた。検出限界はS/N=5で0.008 µg/gとなり、公定法の検出限界の1/50まで低値であった。このことから、低い値で定量できることが明らかになった。精製前と精製後について分析法を検討したところ、精製しない分析法を検討するのが望ましい結果となった。

精製しない分析法では、アセトン溶液による検討を行い、分析時間の短縮を図った。その結果、サロゲート補正回収率は、素材によらず、良好であった。サロゲート回収率の低下は多くの試料で改善されるが、中にはサロゲート回収率の低い製品もみられた。現行の定量限界の1/20まで定量可能なことから、内標準補正及び絶対検量線法でもスクリーニング法としては十分分析可能と考えられた。

なお、毛100%素材では、APO-d₁₂の保持時間付近に夾雑物ピークがみられ、毛100%素材及び綿100%素材において、TDBPP-d₁₅及びTDBPPの保持時間付近にコレステロール及び植物ステロールに由来する妨害ピークがみられたが、定量/定性イオン比により、判別は可能であった。Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムによる精製を行うことで、妨害物質を除去することができた。今後、さらに、防炎加工繊維製品についてデータの蓄積を行い、本分析法の有用性を確認する。

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¹⁾ (家庭用品規制法と略す) によって、有機リン系防炎加工剤の BDBPP 化合物、TDBPP に動物実験で発がん性が確認され、APO (図 1) に動物実験で経口・経皮毒性及び造血機能障害が確認されたことから、いずれも有害物質に指定され、寝衣、寝具、カーテン及び床敷物への使用が禁止された。すでに 40 年以上経過したこれら 3 物質の規制では、前処理に有害な溶剤を使用し、分析には充填カラムによる炎光光度検出器 (FPD) 付き GC 法が用いられており、分析技術や現在汎用性の高い GC-MS 等の機器のレベルに沿わなくなっていることが問題とされている状況にある。そこで、まず、先行研究²⁾を通し、BDBPP 化合物及び TDBPP について、市販の安全な誘導体化試薬や溶媒を用いた選択的イオン (SIM) による高感 GC/MS 分析法を開発し³⁾、その成果を今年度、論文化することを目的とした。

また、昨年度より、もう一つの有機リン系防炎加工剤で綿製品用として開発されたトリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO) について SIM による GC/MS 分析法の検討を開始した。まず、検量線は 0.05-2 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が得られ³⁾、公定法の APO の検出限界 0.4 $\mu\text{g/g}$ 、定量限界 0.8 $\mu\text{g/g}$ ^{4,5)} を十分下回る 0.2 $\mu\text{g/g}$ の定量下限値が得られることから³⁾、低濃度分析が可能と考えられた。APO の公定分析法⁵⁾は、昭和 53 年 (1978 年) に施行されたもので、酸化アルミニウムカラムを用いた開放系での精製の際に、有

害なジクロロメタンを使用しており、充填カラム GC-FPD で分析する状況にある。すでに 1997 年に、石橋ら⁶⁾によるメガボアカラムによる GC-FPD 分析が報告された。それによる添加回収試験では、APO を 12.5 μg 添加し、有害な溶媒を使わずに、Sep-Pak フロリジルによる精製を行った結果、サロゲートも内部標準も使わずに 77% の良好な回収率が得られた。また、味村ら⁷⁾の報告では、前処理はほぼ石橋ら⁶⁾と同じであるが、サロゲート化合物を使用していること、GC-MS 分析を検討していることが刷新であった。添加回収試験では、添加量を 2、25、250 μg と幅を持たせた量で検討していた。そこでは、綿 100% 製品ではサロゲート補正回収率はどの濃度も概ね良好であった。しかし、内標補正回収率は、綿製品では 25、250 μg の添加で良好であったが、2 μg の低濃度の添加では良好な結果が得られなかった。そこで、既報^{6,7)}による前処理を行い、精製前と精製後に分けて、段階的に微量分析法の検討を始めることにした。

昨年度は、最終試験溶液中の APO 含有量が 0.5 $\mu\text{g/mL}$ となるように添加回収試験を行い、精製前の GC-MS 分析を行った。その結果、サロゲート補正回収率は素材によらず 93.8-113.3% (RSD 1.8-13.7%) の良好な結果を示した。一方、内部標準補正では、無加工の綿 100% 乳幼児肌着、ポリエステルとアクリル混紡防炎加工カーテンで APO 回収率は 60% を超過し概ね良好であったが、ポリエステル 100% 及びポリエステル綿混紡の防炎加工カーテンではそれぞれ 24.6、17.6% と低い回収率となった。精製後の GC-MS 分析は、綿 100% 乳

幼児肌着及びポリエステルとアクリル混紡カーテンでは概ね良好であったが、その他の素材では安定したデータが得られなかった。そこで、今年度は、GC-MSによるAPOの微量分析についてデータの蓄積を行うこと、さらに内標準補正による回収率低下について検討を行い、APO分析法を確立することを目的とした。

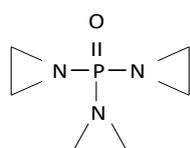


図 1 トリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO) の構造式

B. 研究方法

B1. 試薬等

APO 及び APO- d_{12} はトロントリサーチケミカル製を用いた。メタノール、*n*-ヘキサン、アセトン、エタノールは富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。内部標準物質には、富士フィルム和光純薬製の環境分析用標準品アセナフテン- d_{10} を用いた。精製には、Waters 製 Sep-Pak フロリジル Plus Long cartridge 910 mg, 50-200 μm (合成ケイ酸マグネシウムミニカートリッジカラム) を用いた。

B2. 試料

防災加工繊維製品カーテンは、ポリエステル 100%の 2 製品を、ポリエステル 65%綿 35%製品、ポリエステル 50%アクリル 50%製品の 4 試料を用いた。無加工繊維製品として、綿 100%肌着を試料とした。防災加工繊維製品の毛布は、綿 50%アクリル 50%混紡製品、毛 100%毛布の 2

製品を用いた。また、無加工布に相当する試料として、日本規格協会製、染色堅ろう度試験用添付白布の綿 (カナキン 3 号)、毛、ポリエステルの 3 素材を用いた。

B3. 装置及び分析条件

先行研究で開発した BDBPP 化合物及び TDBPP の分析条件を適用した⁴⁾。GC-MS 装置は、Agilent 製 HP6890GC/HP5973 を用いた。カラムは、HP-5MS UI (30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) を用いた。カラム昇温条件は、40°C で 2 分間保持し、毎分 20°C で 180°C まで昇温し、さらに毎分 10°C で 300°C まで昇温後、10 分間保持した。キャリアーガスにヘリウムガスを用い、1.0 mL/min で定流量モードにより分析した。注入口温度は、250°C、インターフェース温度 280°C、スプリットレス注入法で、1 μL を注入した。イオン源温度は 230°C、イオン化エネルギーは 70 eV であった。

SIM 分析では、APO (131, 90)、APO- d_{12} (139, 95)、アセナフテン- d_{10} (164, 162) を、定量/確認イオン (m/z) とした。

B4. 標準溶液の調製

APO は約 2 mg を、APO- d_{12} は 1 mg をそれぞれ正確に秤量し、メタノールを加え、10 mL とし、各標準原液を調製した。各標準原液をアセトンで希釈し、それぞれ 10 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製した。

検量線用には、APO 標準溶液 10 $\mu\text{g/mL}$ を段階的にアセトンで希釈して調製した。各段階 (0.1–2.0 $\mu\text{g/mL}$) の試験溶液 1 mL 中に APO- d_{12} が 0.2 μg 含有するように APO- d_{12} 標準溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$) を添加した。また、内標準溶液は、アセナフテン- d_{10} の

10 µg/mL をアセトン溶媒で調製した。各濃度の標準溶液をそれぞれ 1 mL 分取して、内標準溶液 10 µL を加え、GC-MS 用混合標準溶液とした。

また、添加回収用には、APO 及び APO-d₁₂ の各 50 µg/mL 混合標準溶液をメタノールで調製した。

B5. APO の試験溶液の調製

細切 (1×1 cm 程度) した試料を正確に 0.5 g 採取し、APO-d₁₂ の標準原液 (100 µg/mL) を 20 µL 添加して、メタノール 25 mL を加えて、70°C30 分還流抽出を行った。抽出溶液をガラスフィルターでろ過したものを受器に取った。還流に使用した容器をメタノール 5 mL で 2 回洗浄し、洗液も先の受器に合わせた。抽出溶液をロータリーエバポレーター (EV) により 40°C以下で、5 mL まで濃縮した後、アセトン 5 mL を加え混合してから、さらに EV で 1 mL 程度に濃縮した。この操作を再度行い、アセトンで 10 mL に定容した。この試験溶液 1 mL を分取して、内部標準 10 µL を加え、GC-MS 用試験溶液とした (ア)。

B6. 精製を含む試験溶液の精製^{6,7)}

既報^{6,7)}に従い試験溶液を調製した。B5 で示したメタノールによる還流抽出溶液を、EV により 40°C以下で溶媒を留去し乾固させた。ヘキサンで溶解し、2 mL に定容した (イ)。精製前後の APO 抽出量を確認するため、そのうちの 1 mL は精製前分析を行い、残りの 1 mL を精製に用いた。精製に使用する Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムは、あらかじめ、エタノー

ル、ヘキサン各 10 mL で洗浄し、コンディショニングを行った。そのカートリッジカラムに、ヘキサン溶解試験溶液 1 mL を通し、ヘキサン 10 mL、アセトン 10 mL で精製後、メタノール 10 mL で溶出させた。溶出液を EV により 40°C以下で、溶媒をほとんど留去してから、窒素を吹付け乾固した。アセトンで溶解して 1 mL に定容した。内標準溶液を 10 µL を加え、GC-MS 用試験溶液とした (ウ)。

C. 結果及び考察

C1. 検量線

先行研究で用いた BDBPP 及び TDBPP 分析時と同じ昇温条件を用いた。SIM による GC-MS クロマトグラムは図 2 に示すように、分離良好であった。昨年度、検量線下限を 0.05 µg/mL として検量線を作成したが、さらに低値で定量が可能かどうか確認した。その結果、GC-MS の SIM 分析で、APO の検量線は 0.01-2 µg/mL の範囲で、乖離度±20%以内の良好な直線性が得られたので、その範囲で定量することにした。公定法の APO の検出限界 0.4 µg/g、定量限界 0.8 µg/g を十分下回る 0.04 µg/g の定量下限値が得られた。また、検出限界は S/N=5 で 0.008 µg/g となり、公定法の検出限界の 1/50 の低値であった。

C2. 低濃度の添加回収試験

低濃度での定量が可能と考えられることから、APO 添加量 2 µg による添加回収率を確認した。方法 B6 に従い、精製せずに分析した場合 (B6 (イ)) と精製して分

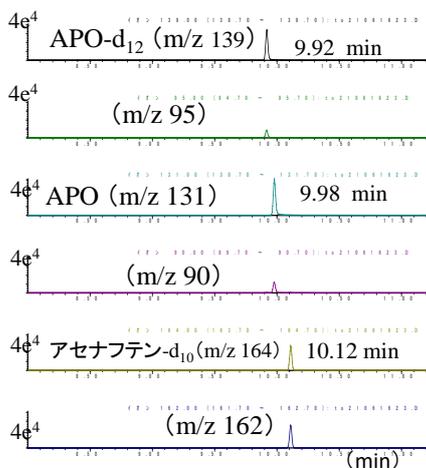


図2 APO、APO-d₁₂及びアセナフテン-d₁₀のGC-MSクロマトグラム

析した場合 (B6 (ウ)) を比較した。添加回収試験では、試料 0.5 g に添加回収用の APO 及び APO-d₁₂ の各 50 µg/mL 混合標準溶液を 40 µL 添加した。昨年度は B6 の通り、メタノール還流抽出後に EV で溶媒を留去し乾固させたが、APO の揮散等により回収率が変動する恐れがあることから、溶媒乾固を穏やかにするため、EV 濃縮では溶媒をわずかに残し、窒素気流下で乾固させて最終試験溶液をヘキサンで 2 mL とした。この前処理では、試験溶液中の APO-d₁₂ は 1 µg/mL 含有することになるため、標準溶液中の APO-d₁₂ は 1 µg/mL とするよう調製し、内標準溶液を加えて GC-MS 用試験溶液とした。また、精製後の分析では、昨年度、良好な結果が得られなかったことから、先と同様、精製によりメタノールで APO を溶出させた後、EV 濃縮で溶媒をわずかに残してから窒素気流下で穏やかに乾固した。図 3 に精製前と精製後の回収率を比較して示した。

精製前のサロゲート補正回収率は、素

材によらず、88.9-115.6% (RSD 0.10-7.7%) と良好であった。内標準補正による回収率は、綿 100% 製品、ポリエステル 100% 製品で 66.8、60.6% (RSD 13.3%、12.8%) とやや低めであるが概ね良好な回収率を示した。一方、ポリエステル 65% 綿 35% 混紡製品及びポリエステル 50% アクリル 50% 混紡製品では、それぞれ 6.5、46.6% (RSD はいずれも 40% 程度) と低くなった。定量下限値が従来法の 1/20 であることを考慮すると、内標準補正はスクリーニング法としての使用には有用と考えられた。サロゲート回収率はどの製品も内標準補正による回収率と同等であった。

次に、精製をした場合のサロゲート補正回収率は、図 3 に示すように、ポリエステル 100% 素材及びポリエステル 65% 綿 35% 混紡製品では、APO-d₁₂ が不検出となったため、サロゲート補正回収率及びサロゲート回収率は得られなかったが、綿 100% 製品及びポリエステル 50% アクリル 50% 混紡製品はそれぞれ 79.6% (RSD 3.1%) 及び 85.6% (RSD 5.7%) と良好な回収率を示した。また、内標準補正回収率は、ポリエステル 65% 綿 35% 混紡製品で 14.9% (RSD 26.3%) と低い値であったが、その他の素材では 37.8 (ポリエステル 100% 製品) - 51.6 (綿 100% 製品)%、RSD は 6.3-16.7% と若干低めの回収率が得られた。定量下限値が従来法の 1/20 であることを考慮すると、スクリーニング法での使用には有用と考えられた。

精製を行うことで、前処理工程が長くなり、素材によっては d-体が検出されない恐れがあることから、精製しない分析法を検討するのが望ましい結果となった。

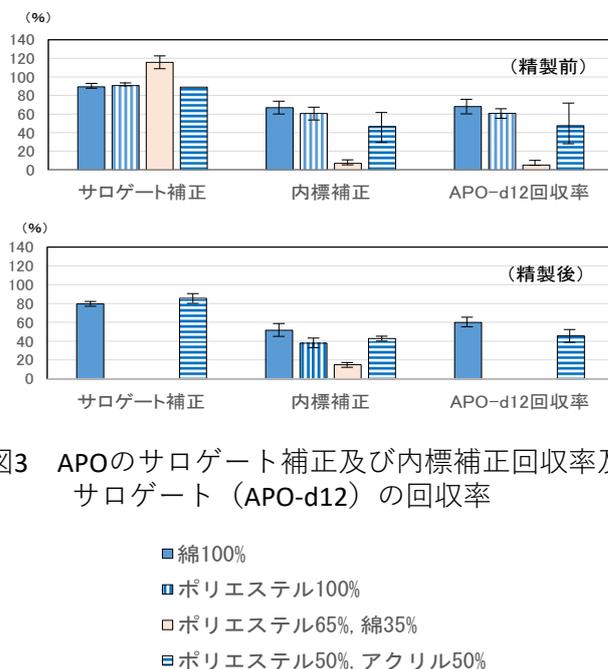


図3 APOのサロゲート補正及び内標補正回収率及びサロゲート (APO-d12) の回収率

C3. 精製しない前処理法についての検討

検討試料を追加し、防炎加工製品のポリエステル100%カーテンB、綿50%アクリル50%混紡毛布、毛100%毛布を用い、3試行による添加回収試験を行った。GC-MSのイオン源の汚染を減らすため、還流抽出後、窒素気流下で乾固してからヘキサンで最終試験溶液を2mlから4mLに変更し調製した。その1mLに内標準溶液を加えGC-MS分析を行った。追加試料のサロゲート補正回収率はいずれも113.6–115.9% (RSD 2.9–16.6%)と良好な結果が得られた(表1)。一方で、サロゲート回収率は、ポリエステル100%カーテンBで9.4% (RSD 33.3%)、綿50%アクリル50%カーテンでは24.2% (RSD 45.4%)、毛100%毛布では34.3% (RSD 79.9%)と低めでばらつきが大きい結果となった。製品によって染色等の様々な加工が施されて

いることから、それらの影響によりサロゲート回収率は低くなったと考えられた。

C4. サロゲート回収率の低下について

素材及び製品によるサロゲート回収率の低下の原因を確認するため、無加工布について検討を行った。すでに綿100%素材については乳幼児肌着のデータが得られているので、ポリエステル100%素材及び毛100%素材について、C3と同様の方法で検討した。その結果、表1に示すように、サロゲート補正回収率は、89.3(綿100%乳幼児肌着)–103.6(ポリエステル100%素材)% (RSD 2.6–8.7%)と良好であったが、サロゲート回収率は、ポリエステル100%素材で33.5% (RSD 31.4%)と低めとなり、毛100%素材及び綿100%乳幼児肌着で68.0及び70.1% (RSD 15.2及び28.2%)となり、いずれも内標準補正

表1. 無加工布及び防災加工繊維製品におけるAPOの回収率（ヘキサン溶媒）

素材及び試料	サロゲート補正回収率		内標補正回収率		サロゲート回収率	
	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)
防災加工繊維製品						
ポリエステル 100 %カーテンA	90.6	1.3	60.6	12.8	60.7	14.1
ポリエステル 100 %カーテンB	114.7	2.9	10.0	34.1	9.4	33.3
ポリエステル 65 % 綿 35%カーテン	115.6	7.7	6.9	44.9	5.1	52.2
ポリエステル 50 % アクリル50 %カーテン	88.9	0.1	46.6	40.9	47.4	41.3
綿 50 % アクリル50 %毛布	115.9	5.7	27.0	42.4	24.2	45.4
毛 100 %毛布	113.6	16.6	35.1	78.6	34.3	79.9
無加工布						
綿 100 %乳幼児肌着	89.3	2.6	66.8	13.3	68.0	15.2
ポリエステル 100 %	103.6	3.2	37.8	33.6	33.5	31.4
毛 100 %	97.2	8.7	74.4	31.7	70.1	28.2

試料0.5 g にAPO及びAPO-d12を各2 µg添加し、前処理を行い、最終試験溶液をヘキサンで4 mLとした。

なお、ポリエステル100 %カーテンA、ポリエステル65 %綿35 %カーテン、ポリエステル50 %アクリル50 %カーテンは図3のデータを再掲載しており、最終試験溶液をヘキサンで2 mLとした。(n=3)

回収率、絶対検量線法による回収率と同等であった。回収率はポリエステル素材で低くなる傾向があるが、無加工布であってもばらつき (RSD) が大きいことから、サロゲート回収率の低下は染色等の様々な加工によるとは限らない結果となった。

C5. アセトン溶媒への置換を検討

これまでの報告^{6,7)}では、GC-MSのイオン源を汚染しないように試験溶液を Sep-Pak フロリジルで精製する必要があり、ヘキサンに溶解させる作業を行ってきた。しかし、今回、APO分析法を検討する中で、精製しない分析法が望ましく、回収率の低下が種々の加工剤によるとは限らないことが明らかになった。APOは水溶性が高く⁸⁾、ヘキサンへの溶解が小さいことを考慮して、アセトンを試験溶液とする分析法を検討することにした。メタノール還流抽出後、EV濃縮をする際に、メタノールとアセトンを共沸させて濃縮する

ことにより、分析時間の短縮を図ることにした。

試料には、無加工布として、ポリエステル100 %素材、毛100 %素材、綿100 %素材 (カナキン3号を使用) を用いた。さらに、種々の加工が施された防災加工繊維製品カーテンのポリエステル100 %製品A、ポリエステル65 %綿35 %混紡製品及びポリエステル50 %アクリル50 %混紡製品を用いた。細切した試料0.5 gに添加回収用のAPO及びAPO-d₁₂の各50 µg/mL混合標準溶液を40 µL添加した。5分間風乾させてから、B5の方法を用いて試験溶液を調製した。メタノール還流抽出溶液をEVにより5 mLまで濃縮した。そこに、アセトン5 mLを加え混和した溶液を、EVにより共沸させて1 mL程度まで濃縮した。この操作を再度行い、試験溶液をアセトンで10 mLに定容した。この溶媒置換操作により、前処理工程を短縮すること

表2. 無加工布及び防炎加工繊維製品におけるAPOの回収率 (アセトン溶媒)

素材及び試料	サロゲート補正回収率		内標補正回収率		サロゲート回収率		絶対検量線法による回収率	
	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)
防炎加工繊維製品								
ポリエステル 100 %カーテンA	114.4	1.0	87.4	15.8	86.7	14.4	84.0	8.7
ポリエステル 65 % 綿 35%カーテン	136.4	7.3	25.0	14.9	22.6	20.5	30.8	18.2
ポリエステル 50 % アクリル50 %カーテン	110.8	0.5	104.5	5.8	106.7	5.8	119	8.5
無加工布								
綿 100 % (カナキン3号)	114.4	0.7	84.6	10.4	84.1	9.5	105.1	20.2
ポリエステル 100 %	113.6	2.2	105.7	6.0	105.3	7.9	136.4	11.9
毛 100 %	102.1	1.4	84.5	23.9	93.6	22.2	110.0	37.9

試料0.5gにAPO及びAPO-d12を各2 µg添加し、前処理を行い、最終試験溶液をアセトンで10 mLとした。(n=3)

ができた。試験溶液を 1 mL 分取し、内標準溶液を加え、GC-MS 分析した。その結果、サロゲート補正回収率は、表 2 に示すように、素材や加工の有無によらず、102.1 (毛 100%素材) - 136.4 (ポリエステル 65%綿 35%カーテン) % (RSD 0.5-7.3 %) と概ね良好な結果が得られた。

内標準補正回収率は、ポリエステル 65%綿 35%カーテンで 25.0% (RSD 14.9 %) と低めであったが、その他の試料は素材や加工の有無にかかわらず、いずれも 84.5 - 105.7 % (RSD 6.0 - 23.9 %) となり、毛 100%素材でばらつきが大きいながらも良好な回収率が得られた。絶対検量線法による回収率は、ポリエステル 65%綿 35%カーテンで 30.8 % (RSD 18.2 %) の低い値を示したが、その他の試料は 84.0-136.4 % (RSD 8.5-20.2 %) と若干ばらつきがみられるが良好な回収率が得られた。サロゲート回収率は、ポリエステル 65%綿 35%カーテンで 22.6 % (RSD 20.5 %) と低めであったが、その他の試料は素材や加工の有無にかかわらず、84.1 - 106.7 % (RSD 5.8 - 22.2 %) となり、毛 100%素材でややばらつきが良好な結果が得られた。

毛 100%素材については、APO-d₁₂ の保持時間付近にいくつかの妨害ピークがみられること、SIM 分析では、定量イオンと確認イオンの存在比からピークを同定し、定量可能であるが、夾雑物の影響を受け、ばらつきが大きくなったと考えられる。

これらの結果から、サロゲート補正回収率は素材や加工の有無によらず、良好な回収率が得られた。ポリエステル 65%綿 35%カーテンで、サロゲート回収率、内標補正回収率、絶対検量線法による回収率ともに、22.6-30.8%と低めとなり、加工剤による APO 回収率の低下が推測できた。定量下限値が従来法の 1/20 であることを考慮すると、スクリーニング法での使用には有用と考えられた。その他の試料については、サロゲート回収率、内標補正回収率、絶対検量線法ともに概ね良好な回収率が得られた。

また、毛 100%素材及び綿 100%素材については、SIM による GC-MS 分析において TDBPP-d 及び TDBPP 付近にピークが検出された。保持時間がいずれも 20 秒、40 秒遅いこと、定量イオンと確認イオンの存在比が異なることから誤認識するこ

とはないと思われるが、SCAN 分析で NIST ライブラリー検索の結果、それらピークがコレステロール（一致率 99 %）や植物ステロール（一致率 98 %）に由来することが判明した。

C6. アセトン溶媒の試験溶液の精製

C5 で、APO の分析妨害や誤認識の恐れのある毛 100%素材及び綿 100%素材について、アセトン溶解試験溶液からの精製を行うことにした。Sep-Pak フロリジルカラムで有機リン系防炎加工剤のほとんどがアセトンで溶出されるが⁶⁾、APO はメタノールでしか溶離されないことが報告^{6,7)}されている。そこで、アセトン試験溶液を Sep-Pak フロリジルカラムに負荷し、APO のみを保持させて、メタノールで溶離することができるかどうか検討した。

精製に用いた Sep-Pak フロリジルカートリッジカラムは、あらかじめ、エタノール、アセトン各 10 mL で洗浄し、コンデューションを行った。そのカートリッジカラムに、アセトン溶解試験溶液 1 mL を通し、アセトン 5 mL で精製後、メタノール 10 mL で溶出させ、受器に採った。その溶出液を、EV により 40°C 以下で 5 mL まで濃縮した。アセトン 5 mL を加え、EV により 1 mL まで濃縮し、この操作を再度行った。内溶液を定容容器に移し、受

器をアセトンで洗い込み、先の定容容器に合わせ、窒素気流下で 0.3 mL に濃縮してからアセトンで 1 mL に定容した。内標準溶液を 10 µL を加え、GC-MS 用試験溶液とした。

その結果、表 3 に示すように、サロゲート補正回収率は、綿 100%素材で若干高めの 126.6% (RSD 18.9%) となり、毛 100%素材で 87.3% (RSD 6.4%) と良好な結果が得られた。

内標準補正回収率、サロゲート回収率及び絶対検量線法による回収率は、いずれの素材もほぼ同等の 49.9–66.4% (RSD 5.0–37.4%) という結果が得られた。表 2 と比較して、約半分の回収率となったが、APO-d₁₂ 付近の妨害ピーク、TDBPP 及び TDBPP-d₁₅ 付近の妨害ピークを除去することができた。今後、防炎加工繊維製品についてデータの蓄積を行う。

D. まとめ

有機リン系防炎加工剤の TDBPP 及び BDBPP 化合物について、市販の安全な誘導体化試薬や溶媒を用いた GC/MS 分析法を開発し、今年度に論文化を行った。

もう一つの規制対象となっている有機リン系防炎加工剤 APO について、SIM による GC-MS 分析検討を行った。APO は

表3 アセトン溶媒の試験溶液を精製した場合のAPO回収率

無加工布	サロゲート補正回収率		内標補正回収率		サロゲート回収率		絶対検量線法による回収率	
	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)	(%)	RSD (%)
綿 100 % (カナキン3号)	126.6	18.9	51.2	17.1	49.9	5.0	58.9	17.5
毛 100 %	87.3	6.4	51.8	23.9	66.4	12.5	53.2	37.4

(n=3)

0.01-2.0 µg/mL の範囲で良好な検量線を示し、公定法の検出限界 0.4 µg/g、定量限界 0.8 µg/g^{4,5)} の 1/20 に相当する 0.04 µg/g の定量下限値が得られた。検出限界は S/N=5 で 0.008 µg/g となり、公定法の検出限界の 1/50 まで低値であった。このことから、低い値で分析検討できることが明らかになった。

精製前と精製後について既報^{6,7)}を参考に、試験溶液がヘキサン溶媒における検討を行ったところ、精製しない分析法を検討するのが望ましい結果が得られた。

精製しない分析法では、試験溶液をアセトン溶媒で検討を行い、分析時間の短縮を図ることとした。その結果、サロゲート補正回収率は、素材によらず 102.1-136.4 % (RSD 0.5-7.3 %) と良好であった。内標補正回収率、サロゲート回収率、絶対検量線法による分析では、ポリエステル 65 %綿 35 %カーテンで 22.6-30.8 % (RSD 14.9-20.5 %) の低い回収率となったが、それ以外のほとんどの試料で 84.0-136.4 % (RSD 5.8-37.9 %) の概ね良好な回収率が得られた。試験溶液をアセトン溶媒にすることが、APO 分析法で有用であった。回収率の低下は、染料等の加工剤による影響を受ける試料があることが明らかになった。現行の定量限界の 1/20 まで定量可能なことから、スクリーニング法としては、内標準補正及び絶対検量線法でも十分分析可能なことを確認した。

なお、毛 100 %素材では、APO-d₁₂ の保持時間付近に夾雑物ピークがみられ、毛 100 %素材及び綿 100 %素材において、APO の分析には影響しないが、TDBPP 近傍に妨害ピークがみられた。これら妨害

ピークは、精製によりいずれも除去することができた。精製は APO ピークの確認に有効であった。

次年度は、防災加工繊維製品について精製した場合のデータの蓄積を行う。あわせて、ヘリウムガスに頼らない分析法 (LC-MS/MS) についての分析検討を実施する。さらに、EU において、乳幼児玩具基準 (5 mg/kg 以下) が設けられているリン酸トリス (2-クロロエチル) (TECP)、リン酸トリス (2-クロロ-1-メチルエチル) (TCPP)、リン酸トリス[2-クロロ-1-(クロロメチル)エチル] (TDCP)、特に、TCEP は生殖毒性の観点から REACH (0.1%) 規制となっており⁹⁾、これら分析法についての検討を行う。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) 大嶋智子, 角谷直哉, 山口之彦, 河上強志: 繊維製品に含まれる防災加工剤のビス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェイト及びトリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェイトの GC-MS 分析法, *YAKUGAKU ZASSHI* 142, 279-287, 2022

E.2 学会発表

- 1) 大嶋智子・山口之彦・角谷直哉・河上強志: 家庭用品規制法における防災加工剤の試験法の検討 (IV)、第 58 回全国衛生化学協議会年 (2021.11.25-26) Web 開催
- 2) 大嶋智子: 抗菌加工繊維製品等の抗菌剤に関する調査、第 58 回全国衛生化学協議会年会 (2021.11.25-26) Web 開催

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

G. 引用文献

- 1) 厚生省令第 34 号：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則，昭和 49 年 9 月 26 日
- 2) 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究、平成 29 年度～令和元年度 総合研究報告書、令和 2 (2020) 年 5 月
- 3) 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）家庭用品中の有害物質の基準規制に関する研究、令和 2 年度 総括・研究報告書、令和 3 (2021) 年 5 月
- 4) 森謙一郎，西田茂一，原田裕文：家庭用品の衛生化学的研究（第 2 報）防炎加工布に含まれる Tris (1-aziridinyl) phosphine oxide (APO) の分析法，*東京都衛生研究所年報*，28-1，74-78，1977
- 5) 保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務便覧（加除式製本），技術編，2045 の 2-2045 の 14，第一法規出版，昭和 50 年
- 6) 石橋正博，真鍋静子，篠原純子，江口征夫，城戸浩三：繊維製品中の有機リン酸エステル系防炎加工剤の一斉分析
—有害な有機溶媒を用いない方法—，*北九州市衛生研究所報告* 25，56-57，1997
- 7) 味村真弓，中島晴信，河上強志，伊佐間和郎：繊維製品に含まれるトリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド（略称：APO）の分析法の改定に向けた検討，*大阪健康安全基盤研究所研究年報* 1，93-100 (2017)
- 8) The Merck Index 9587, Triethylene phosphoramidate, p1522, 11th Edition,
- 9) ECHA Screening Report, An assessment of whether the use of TCEP, TCPP and TCP in articles should be restricted, https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/screening_report_tcep_tcpp_td_cp_en.pdf/e0960aa7-f703-499c-24ff-fba627060698（ウェブサイトの内容を 2022 年 3 月 30 日に確認した）