

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）
R5 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

未規制有機リン系防炎加工剤試験法等に関する研究

研究分担者 千葉真弘 北海道立衛生研究所・生活科学部生活衛生グループ・主査

要旨

防炎加工剤は、プラスチック、電子機器類および繊維等に幅広く使用されており、ハウスダストや河川等の環境中からの検出例も報告されている。中でも有機リン系防炎加工剤はハロゲン系防炎加工剤の代替物質として近年使用されているが、家庭用品中における使用実態は不明である。そこで本研究では、主に繊維製品のうち防炎加工品として市販されている寝具 8 検体、カーテン 16 検体および床敷物 12 検体に加え、子供用衣類を含む衣類 10 検体の 46 検体について、製品中に含まれる有機リン系防炎加工剤の使用実態を調査した。対象とした有機リン系防炎加工剤はトリス(2-クロロエチル)ホスファート(TCEP)、トリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスファート(TCPP)およびトリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)ホスファート(TDCP)とした。はじめに添加回収試験を行った結果、平均回収率はそれぞれ 81.3%、82.8%および 44.5%であった。TDCP の平均回収率は 70%未満であったが、サロゲートによる補正を行ったところ 85.7%と改善したことから、本研究ではサロゲートを用いることとした。この分析条件で対象とした 46 検体中の有機リン系防炎加工剤含有量を調査したところ、寝具では 2 検体、カーテンでは 7 検体、床敷物では 4 検体、衣類では 7 検体からいずれかの物質が検出され、その濃度は TCEP で 0.0056~0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPP で 0.032~0.51 $\mu\text{g/g}$ 、TDCP で 0.0054~25 $\mu\text{g/g}$ であった。特に衣類の 1 検体からは TDCP は 25 $\mu\text{g/g}$ 検出され、防炎加工剤としての使用が強く示唆された。

研究協力者
柿本洋一郎 北海道立衛生研究所 生活科学部薬品安全グループ主査

A. 研究目的

防炎加工剤は、プラスチック、電子機器

類および繊維等に幅広く使用されており、ハロゲン系および有機リン系化合物等により構成される有機系防炎加工剤や、アンチモン等により構成される無機系防炎加工剤がある。有機系防炎加工剤のうちハロゲン系防炎加工剤の一部の物

質は、国内においては化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）で、国際的には有害物質使用制限指令（RoHS指令）や残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）等で規制されていることから、近年ではハロゲン系防炎加工剤にかわり有機リン系防炎加工剤が代替使用されている¹⁾。有機リン系防炎加工剤の使用量が増加するのに伴い排出も増加していると考えられ、ハウスダストや河川等、環境中からの検出事例も報告されている²⁻⁶⁾。

一方家庭用品中の防炎加工剤は、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）の中で繊維製品のうち寝衣、寝具、カーテン及び床敷物について、トリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド(APO)、トリス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト(TDBPP)およびビス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト化合物（BDBPP化合物）が規制されている。その他の防炎加工剤については規制対象となっていないことから、実際の使用実態は不明である。

そこで本研究では、家庭用品規制法の対象外である防炎加工剤のうち有機リン系防炎加工剤に着目し、国内におけるその使用実態を調査することを目的とした。

B. 研究方法

B1. 試薬類

アセトンは関東化学製（残留農薬・PCB試験用、5000倍濃縮検定品）、メタノールは関東化学製（LC/MS用）および酢酸ア

ンモニウムは関東化学製特級を使用した。トリス（2-クロロエチル）ホスファート(TCEP)およびトリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）ホスファート(TDCP)は東京化成製を、トリス（1-クロロ-2-プロピル）ホスファート(TCPP)は和光純薬製を、トリス（ジメチルフェニル）ホスファート(TXP)はCombi-Blocks製を、トリス（イソプロピルフェニル）ホスファート(PIP)はAK Scientific製をそれぞれ使用した。またTDCP-*d*₁₅はWellington Laboratories製50 µg/mLトルエン溶液を使用した。

B2. 対象物質と対象試料

有機リン系防炎加工剤としての対象物質はヨーロッパのRegistration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical (REACHs) やアメリカの有害物質規制法(TSCA)等で規制対象物質とされ、日本では家庭用品規制法において規制対象とされていない化学物質のうちTCEP、TCPP、TDCP、TXPおよびPIPとした。

実態調査における試料は、主に繊維製品のうち防炎加工品として市販されている寝衣、寝具、カーテンおよび床敷物に加えて子供用衣類とした。対象とした試料は、寝具8検体（ポリエステル製品5検体、アクリル製品1検体、綿・アクリル系難燃繊維混合製品1検体、綿・ポリエステル・アクリル系難燃繊維混合製品1検体）、カーテン16検体（ポリエステル製品13検体、塩化ビニル樹脂1検体、不明2検体）、床敷物12検体（ポリプロピレン製品8検体、ウール製品1検体、ポリエステル製品1検体、ポリエステル・アクリル樹脂混合製品検体、ポリエステル・塩化ビ

ニル樹脂混合製品 1 検体) および子供用衣類を含む衣類 10 検体 (綿製品 5 検体、ポリエステル製品 4 検体、綿・アクリル系難燃繊維混合製品 1 検体) の計 46 検体とした。寝衣は防炎加工品を入手できなかったため対象外とした。対象とした試料の詳細を Table 1 に示す。試料は 10 g 程度を採取した後、1 cm 以下に細切した。細切した試料は、その 1 g を採取して分析に供した。試料からの抽出は、ISO 17881-2 (2016) International Standard を参考にアセトンを用いて行い、ろ過および濃縮の後 LC-MS/MS で分析した⁷⁾。分析におけるフローを Fig. 1 に示す。

B3.分析装置と使用機器

液体クロマトグラフー質量分析計 (LC-MS/MS) は島津製作所製 LCMS-8030 を使用した。抽出は、アズワン製超音波洗浄機 MCS-6 で行い、ろ過は柴田科学製、ガラスろ過器 11GP160 を使用して行った。実験に使用した水はアドバンテック東洋製超純水製造装置 RFD270NC で作製した。メンブランフィルターはアドバンテック東洋製 DISMIC 25JP020AN (0.2 μm) を使用した。

B4.標準溶液と検量線

TCEP、TDCP、TCPP、TXP および PIP は、それぞれ 10 mg 精秤した後メタノールで 10 mL とし、標準原液を調製した。これら標準原液を混合の後メタノールで定量値に応じて 0.001~5 μg/mL の範囲内の濃度に段階的に希釈し、検量線溶液を作製した。サロゲート溶液は、50 μg/mL トルエン溶液をメタノールで 1 μg/mL に希

釈して作製した。

B5.定量下限値の算出と添加回収試験

機器の検出下限値および定量下限値は検量線の最低濃度における定量値 (5 併行) の標準偏差を算出し、その 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とした。また設定した分析条件をもとに、あらかじめ添加回収試験を行った。添加回収試験の評価は、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインにおける有機物の真度 70~130%、併行制度 20%以下を指標とした⁸⁾。

C. 結果及び考察

C1. LC-MS 分析条件の検討

測定機器やカラム等の条件は、中山らの報告を参考にした⁴⁾。対象とした 5 物質のうち、TXP および PIP については検量線や十分な検出感度が得られない等の問題から今回の分析対象からは除外し、今後の検討課題とすることとした。一方残りの 3 物質については、はじめに LC-MS/MS による分析条件の検討を行った。分析条件および MS 条件を Table 2 および 3 に示す。有機リン系防炎加工剤を LC-MS/MS で分析する際、一部の物質では操作ブランク値が確認されることが報告されている^{1,5)}。操作ブランク値は、リテンションギャップカラムの使用により改善するとの報告があることから、本研究においてもリテンションギャップカラムを使用して実験を行った¹⁾。しかしながら対象とした 3 物質のうち TCPP は、ブランクであるメタノールにおいてもピークが確認された。このピークはメタノールの測定のために観測されたことから、装置

由来のブランクとして本研究を進めることとした。

次に設定した分析条件をもとに機器の検出下限と定量下限を算出した。検量線は0.001~0.05 µg/mLの範囲で作製し、繰り返し測定における添加濃度は0.001 µg/mLとした。その結果、検出下限値および定量下限値はTCEPでは0.00077、0.0026 µg/mL、TCPPでは0.0018、0.0059 µg/mL、TDCPでは0.00071、0.0024 µg/mLであった。一方TCPPでは0.002 µg/mL相当のブランクが確認されたことから、この約10倍の濃度にあたる0.02 µg/mLを添加濃度とした際の検出下限値および定量下限値を算出した。その結果、検出下限値および定量下限値はそれぞれ0.0044、0.0148 µg/mLであった。そこで本研究における定量下限値は、TCEPでは0.0026 µg/mL、TCPPでは0.015 µg/mLおよびTDCPでは0.0024 µg/mL、試料中における定量下限値は、TCEPでは0.0052 µg/g、TCPPでは0.030 µg/gおよびTDCPでは0.0048 µg/gとすることとした。

C2. 添加回収試験

添加回収試験は、分析対象とした3物質(TCEP、TCPPおよびTDCP)について、市販の乳児用寝具(綿製品、防災加工品とされていないもの)に標準品0.1 µgを添加し、5併行で行った。TCEPとTCPPにおける平均回収率は81.3%および82.8%と良好であったが、TDCPでは44.5%と低かった(Table 4)。そこで、堤らの報告を参考に抽出前にTDCP-*d*₁₅ サロゲート溶液を100 µL (0.1 µg)添加した後に抽出操作を行い、回収率の補正を行った⁹⁾。その結果、

平均回収率は85.7%と改善し、ガイドラインにおける真度を満たしたことから本研究ではTDCP-*d*₁₅をサロゲートとして使用することとした。またTCEP、TCPPおよび補正後のTDCPにおける併行精度は、それぞれ5.3%、8.2%および5.7%であり、ガイドラインにおける併行精度を満足したことから、本研究ではこの分析条件を用い、試料中における各防災加工材の濃度を測定することとした。

C3. 実態調査

Table 1に示した試料を分析した結果を、Table 5~8に示す。寝具では8検体中2検体から定量下限値以上のTCPPが0.032~0.045 µg/g検出され、素材は、それぞれポリエステルおよび綿、アクリル系難燃繊維であった。残りの6検体はいずれも検出下限値未満で、アクリル系難燃繊維を素材として含む検体でも定量下限値未満であった。カーテンでは16検体中7検体から定量下限値以上の対象物質が検出された。そのうち3検体からはTCEPが、1検体からはTCPPが検出され、検出濃度はそれぞれ0.0056~0.012 µg/gおよび0.038 µg/gであった。一方、TDCPは5検体から検出され検出濃度は0.035~0.18 µg/gであった。検出された検体うち7検体はポリエステル素材、1検体は不明であり、素材不明の1検体については、すべての物質が検出された。残りの9検体は、いずれも検出下限値未満であった。床敷物では12検体中4検体から定量下限値以上のいずれかの物質が検出された。そのうち1検体から0.0067 µg/gのTCEP、同じ検体から0.081 µg/gのTCPP、4検体か

ら 0.019~0.080 $\mu\text{g/g}$ の TDCP が検出され、素材はウール、ポリエステルおよびポリプロピレンであった。残りの 8 検体は、いずれも検出下限値未満であった。衣類では対象物質が 10 検体中 7 検体から定量下限値以上の濃度で検出され、TCEP は、1 検体から 0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPP は、4 検体から 0.035~0.51 $\mu\text{g/g}$ 、また TDCP は 5 検体から 0.0054~25 $\mu\text{g/g}$ であり、素材は綿、ポリエステルおよびアクリル系難燃繊維であった。このうち 1 検体はいずれの物質も検出されており、検出濃度もその他に比べて高かったことから、防炎加工剤の使用が強く示唆された。残りの 3 検体は、いずれも検出下限値未満であった。

一方実態調査における抽出では、いくつかの検体において濃縮後の転溶の際に沈殿等が確認された。添加回収試験の結果から対象とした防炎加工剤は溶媒のメタノールに溶解していると考えられるが、検体の素材により抽出や精製方法にも注意する必要があると考えられた。また本研究では、LC-MS/MS 分析における MRM のプリカーサーイオン (m/z) の値が他の文献値と比べて大きかった。これは対象物質が塩素原子を含んでおり同位体が存在することに由来しており、分析時に最も感度の高いプリカーサーイオンを選択していなかった可能性もあった。本研究における寝具の調査では、アクリル製難燃繊維を素材とした検体でも定量下限値未満となったものがあったことから、本研究で対象としてない防炎加工剤が使用されていた可能性はあるものの、より感度の高い条件で確認をする必要があると考えられた。また本研究では検体における

様々な部位をまとめて抽出したが、まくらや衣類等では検体表面の素材と中綿等内面の素材が異なる場合もある。したがって必要に応じて部位別の抽出を行うことで、防炎加工部位や素材も詳細に把握できると考えられた。

D. まとめ

本研究では、現在国内では未規制のリン系防炎加工剤に着目し、国内における使用実態調査を行った。はじめに分析条件の検討を行い、アセトンを用いて超音波抽出した後に溶媒をメタノールに転用する方法で行うこととした。実態調査に先立った添加回収試験の結果、TCEP と TCPP の平均回収率は 81.3%、82.8% と良好だったが、TDCP では 44.5% と低かった。この回収率は抽出の際にサロゲート溶液を添加して補正することで改善したことから、本研究ではサロゲートを使用することとした。実態調査は寝具 8 検体、カーテン 16 検体、床敷物 12 検体および衣類 10 検体の 46 検体について行った。その結果 20 検体からいずれかの物質が検出され、その濃度は TCEP では 0.0056~0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPP では 0.032~0.51 $\mu\text{g/g}$ および TDCP では 0.0054~25 $\mu\text{g/g}$ であり、衣類 1 検体からは特に高い濃度で検出されたことから、有機リン系防炎加工剤で処理された繊維を使用していた可能性が示唆された。本研究ではアセトンで抽出を行ったが、今後は実際の使用を想定した人工汗を使用した溶出実験等も検討していく予定である。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E.2 学会発表

なし

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) 松神秀徳, 戸舘侑孝, Sico H. Brandsma, Pim E. G. Leonards, 滝上英孝, 環境化学, 24, 41-49 (2014)
- 2) 斎藤育江, 大貫 文, 矢口久美子, 小縣昭夫, 東京都健康安全研究センター研究年報, 59, 27-38 (2008)
- 3) 戸次加奈江, 令和 2 年度厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書, 3. 全国の一般家庭から採取した床ダスト中のリン系難燃剤に関する汚染実態調査
- 4) 中山駿一, 黒澤のりあ, 長谷川敦子, 神奈川県環境科学センター研究報告, 45, 44-48 (2022)
- 5) 宮尻久美, 坂 雅宏, 京都府保環研年報, 64, 24-29 (2019)
- 6) 鈴木義浩, 山根尚子, 江原 均, 喜内博子, 川崎市環境総合研究所年報, 8, 57-60 (2020)
- 7) ISO: ISO 17881-2 (Textiles- Determination of certain flame

retardants -Part 2: Phosphorus flame retardants), 2016

- 8) 厚生労働省健康局水道課長通知 健水発 0906 第 1 号, 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて (平成 24 年 9 月 6 日), 別添 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン
- 9) 堤 智昭, 令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 (食品の安全確保推進研究事業) 食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究分担研究報告書
(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究 (3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

Table 1 対象とした検体一覧

寝具			
	品目	素材	生産国
ネ-1	毛布	ポリエステル	中国
ネ-2	ブランケット	ポリエステル	中国
ネ-3	まくら	アクリル	日本
ネ-4	ベットパッド	ポリエステル	日本
ネ-5	毛布	ポリエステル	日本
ネ-6	シーツ	綿、アクリル系難燃繊維	中国
ネ-7	シーツ	綿、ポリエステル、アクリル系難燃繊維	中国
ネ-8	フットスロー	ポリエステル	日本
カーテン			
カ-1	カーテン	ポリエステル	中国
カ-2	カーテン	ポリエステル	日本
カ-3	カフェカーテン	ポリエステル	日本
カ-4	カーテン	ポリエステル	日本
カ-5	カーテン	ポリエステル	中国
カ-6	カーテン	ポリエステル	中国
カ-7	カーテン	ポリエステル	日本
カ-8	カーテン	不明	日本
カ-9	カーテン	ポリエステル	中国
カ-10	カーテン	ポリエステル	中国
カ-11	カーテン	ポリエステル	日本
カ-12	レースカーテン	不明	日本
カ-13	カーテン	ポリエステル	インドネシア
カ-14	のれん	ポリエステル	日本
カ-15	バスカーテン	塩化ビニル樹脂	インドネシア
カ-16	ロールスクリーン	ポリエステル	台湾
床敷物			
シ-1	カーペット	ポリプロピレン	エジプト
シ-2	タイルマット	表面:ポリエステル、裏面:アクリル樹脂	日本
シ-3	タイルカーペット	表地:ポリプロピレン、裏地:塩化ビニル樹脂	中国
シ-4	ラグマット	ポリプロピレン	エジプト
シ-5	ギャベマット	ウール	インド
シ-6	カーペット	ポリエステル	日本
シ-7	パンチカーペット	ポリプロピレン	日本
シ-8	パンチカーペット	ポリプロピレン	不明
シ-9	玄関マット	ポリプロピレン	エジプト
シ-10	カーペット	ポリプロピレン	日本
シ-11	ラグマット	ポリプロピレン	日本
シ-12	玄関マット	ポリプロピレン	ベルギー
衣類			
フ-1	防災帽子	綿、ポリエステル(あごひも)	中国
フ-2	防災帽子	ポリエステル	日本
フ-3	防災頭巾	ポリエステル	中国
フ-4	防災頭巾	ポリエステル	中国
フ-5	ブルゾン	綿	中国
フ-6	防災頭巾	綿	中国
フ-7	防災頭巾	ポリエステル	中国
フ-8	エプロン	アクリル系難燃繊維、綿	日本
フ-9	オーバーオール	綿	中国
フ-10	エプロン	綿	中国

Table 2 分析条件

LCMS条件	
LC部	島津製作所製 Prominence LC-20AD
分離カラム	Waters製 CORTECS C18 (2.7 μ m, 3.0 \times 100 mm)
リテンションギャップカラム	Waters製 CORTECS C18 (2.7 μ m, 3.0 \times 50 mm)
移動相	A : 5 mM酢酸アンモニウム水溶液 B : メタノール (0 - 0.25 min) A : 98%、B : 2% (0.25 - 12.25 min) A : 98% \rightarrow 1%、B : 2% \rightarrow 99% (12.25 - 21.0 min) A : 1%、B : 99% (21.0 - 21.5 min) A : 1% \rightarrow 98% B : 99% \rightarrow 2% (21.5 - 30.0 min) A : 98%、B : 2%
流速	0.2 mL/min
カラムオープン温度	40°C
試料注入量	10 μ L
MS部	島津製作所製 LCMS-8030
イオン化モード	ESI(+)
インターフェイス電圧	
インターフェイス温度	300 °C
ヒートブロック温度	400 °C
DL温度	250 °C
ネブライザーガス流量	3.00 L/min
ヒーティングガス流量	10.00 L/min
ドライイングガス流量	10.00 L/min

Table 3 MS 条件

MSMS条件							
化合物	<i>m/z</i>						
	定量			定性			
TCEP	286.50	>	63.25	286.50	>	160.90	285.49
TDCP	432.50	>	98.95	432.50	>	320.95	430.90
T CPP	328.50	>	98.90	328.50	>	174.95	327.57
TDCP- <i>d</i> ₁₅ (サロゲート)	446.90	>	216.95	446.90	>	217.90, 102.00	446.00

Table 4 添加回収試験結果

	平均回収率(%)	S.D.	C.V.(%)
TCEP	81.3	0.00430	5.3
TCPP	82.8	0.00676	8.2
TDCP	44.5	0.00607	14
TDCP- d_{15} 補正值	85.7	0.00490	5.7

Table 5 寝具の分析結果

($\mu\text{g/g}$)	ネー1	ネー2	ネー3	ネー4	ネー5	ネー6	ネー7	ネー8	定量下限
TCEP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0052
TCPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.045	<LOQ	0.032	0.030
TDCP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048

Table 6 カーテンの分析結果

($\mu\text{g/g}$)	カー1	カー2	カー3	カー4	カー5	カー6	カー7	カー8	カー9	カー10	カー11	カー12	カー13	カー14	カー15	カー16	定量下限
TCEP	<LOQ	0.0067	0.012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0056	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0052
TCPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.030
TDCP	0.18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.083	0.035	0.037	0.065	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048

Table 7 床敷物の分析結果

($\mu\text{g/g}$)	シー1	シー2	シー3	シー4	シー5	シー6	シー7	シー8	シー9	シー10	シー11	シー12	定量下限
TCEP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0067	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0052
TCPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.081	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.030
TDCP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.080	0.027	<LOQ	0.027	0.019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048

Table 8 衣類の分析結果

($\mu\text{g/g}$)	フー1	フー2	フー3	フー4	フー5	フー6	フー7	フー8	フー9	フー10	定量下限
TCEP	<LOQ	<LOQ	0.056	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0052
TCPP	<LOQ	<LOQ	0.51	0.079	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.035	0.037	0.030
TDCP	0.013	0.027	25	0.037	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0054	<LOQ	<LOQ	0.0048

家庭用品検査試験溶液調製法(難燃剤)

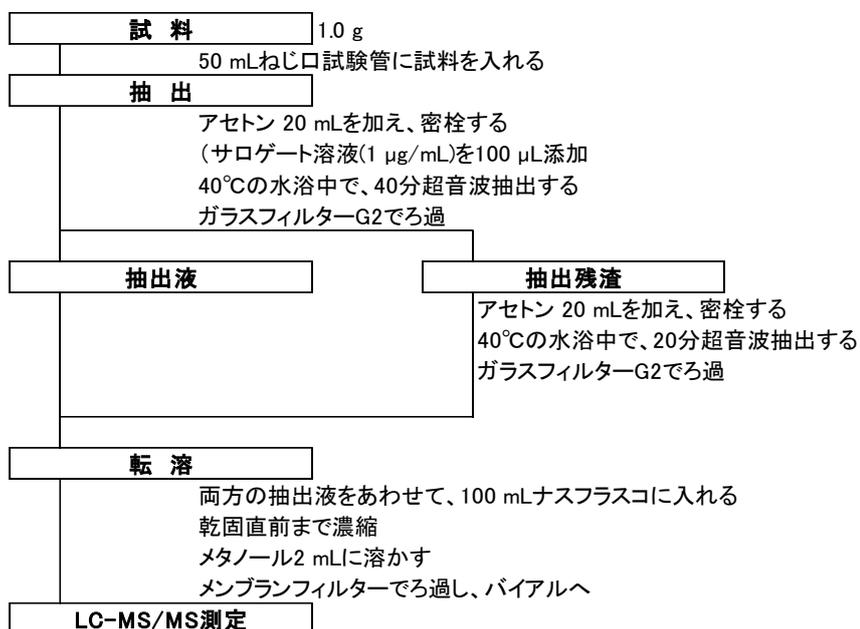


Fig.1 分析のフロー