

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）

R6 年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

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

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存在実態は不明である。昨年度の研究では、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、カーテン、床敷物および衣類等の計 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実態を調査し、1 検体でトリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）ホスファート(TDCP)を検出した。今年度は昨年度未調査であるトリス（ジメチルフェニル）ホスファート(TXP)およびトリス(イソプロピルフェニル)ホスファート(PIP)に着目し、昨年度と同様の試料 46 検体における実態調査を行った。また昨年度 TDCP が検出された試料については人工汗液を用いた溶出試験を行い、その溶出量を調査した。実態調査では寝具 6 検体、床敷物 6 検体、衣類等 8 検体およびカーテン 14 検体からいずれかの物質が検出され、濃度は TXP で 0.0036～0.55 µg/g、PIP で 0.0021～2.5 µg/g であった。またカーテンの 1 検体から PIP が 2.5 µg/g 検出され、防炎加工剤としての使用も考えられる結果であった。全体 (Crude)試料の人工汗液による溶出試験では TDCP が 1.7～23 µg/g（酸性）、2.3～6.3 µg/g（アルカリ性）とバラツキはあるものの液性に関係なく人工汗液への溶出が確認された。部位別試料の人工汗液による溶出試験では、3.8～12 µg/g（全体(Crude)および表面布）であったが、中綿や内側布では 0.27～1.9 µg/g と全体(Crude)や表面布に比べて小さな値となりアセトンによる抽出実験の結果とほぼ一致した。

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
市村 天 北海道立衛生研究所 生活科学部生活衛生グループ研究職員

A. 研究目的

防炎加工剤は、種々の材料を難燃化する目的で繊維製品だけではなく建築材料や電子機器等、多様な製品に使用されている。防炎加工剤のうち特にハロゲン系防炎加工剤の一部物質は、化審法、RoHS

指令およびストックホルム条約（POPs条約）等国内外で規制されており、近年ではハロゲン系防炎加工剤に代わり有機リン系防炎加工剤が使用されている¹。一方有機リン系防炎加工剤は、その使用に伴いハウスダストや河川等環境中からの検出されている²⁻⁶⁾。

国内における家庭用品中の防炎加工剤の規制では、「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）において繊維製品のうち寝衣、寝具、カーテン及び床敷物中のトリス（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）が対象となっているが、その他の防炎加工剤については対象外である。昨年度の研究では、規制対象外である防炎加工剤のうちトリス（2-クロロエチル）ホスファート(TCEP)、トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）ホスファート(TDCP)およびトリス（1-クロロ-2-プロピル）ホスファート(TCPP)について、寝具、カーテン、床敷物および衣類等 46 検体における存在実態を調査したところ、延べ 20 検体からいずれかの物質が検出された。そのうち特に衣類等の 1 検体から、TDCP が、防炎加工剤としての使用を示唆される濃度で検出された。

そこで本研究では、昨年度に引き続き家庭用品規制法の対象外である有機リン系防炎加工剤に着目し、その実態を調査することを目的とした。また昨年度の調査において防炎加工剤の使用が示唆され

た試料については、人工汗液による溶出試験を行い、その溶出量について調査した。

B. 研究方法

B1. 試薬類

アセトンに関東化学製（残留農薬・PCB 試験用、5000 倍濃縮検定品）、酢酸アンモニウムは関東化学製および SIGMA-ALDRICH 製特級を、メタノールは関東化学製（LC/MS 用）を、また人工汗液は武藤化学製の酸性人工汗液およびアルカリ性人工汗液を使用した。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（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 およびリン酸トリス（2-ブトキシエチル）-¹³C₂ (TBEP-¹³C₂) は Wellington Laboratories 製 50 µg/mL トルエン溶液を、トリス（3-イソプロピルフェニル）ホスファート-*d*₃₃ (PIP-*d*₃₃)は林純薬工業製を使用した。

B2. 対象物質と対象試料

B2.1. 実態調査とアセトンによる抽出

実態調査における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、昨年度測定対象外とした TXP および PIP とした。試料は、昨年調査した試料を使用し、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等 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(Table 1)。

試料は 10 g 程度を採取した後 1 cm 以下に細切し、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⁾。抽出操作のフローを Fig. 1 に示す。

B2.2. 人工汗液による溶出試験

人工汗液による溶出試験は、昨年度の実態調査において TDCP の使用が示唆された衣類等の試料 1 検体について行った。試料は、実態調査と同様に 1 cm 以下に細切して分析に供した。試料からの溶出は Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency の方法を参考とし、試料 1 g に人工汗液 20 mL (固液比 1:20) を加え、37°C の定温恒温器で 3 時間行った⁸⁾。また河上らの報告を参考に、長時間の使用も想定した 6 時間の溶出試験もあわせて行った⁹⁾。人工汗液による溶出試験のフローは Fig. 2 に示したとおりである。

B2.3. 部位別による検討

部位別による検討では、部位による存在量や溶出量の差異を確認するため、アセトンによる抽出および人工汗液による溶出試験を行った。試料は全体 (Crude) の他に表面布、中綿および内側布に分別し、それぞれ実態調査と同様に 1 cm 以下に細切して分析に供した。アセトンによる抽出は実態調査と同様に Fig. 1 に示した方法で行った。人工汗液による溶出では、独立行政法人製品評価技術基盤機構によるペルフルオロオクタン酸及びその関連物質の人工唾液溶出試験を参考とし、サロゲートの添加時期を溶出後に変更して検討した¹⁰⁾。人工汗液による部位別の溶出試験におけるフローは Fig. 3 に示したとおりである。

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-8050 を使用した。試験に使用した超純水はアドバンテック東洋製超純水製造装置 RFD270NC で作製し、溶離液として分析に供した。

実態調査および部位別試料のアセトンによる抽出は、アズワン製超音波洗浄機 MCS-6 を使用し、ろ過は柴田科学製ガラスろ過器 11G P160 で行った。メンブランフィルターはアドバンテック東洋製 DISMIC-25JP (0.2 μm) を使用した。

人工汗液による溶出では、柴田科学製ガラスろ過器 11G P160 で試料を取り除いた後、溶出液をアドバンテック東洋製メンブランフィルター (DISMIC-25HP, 0.2 μm) でろ過して分析に供した。

B4. 標準溶液と検量線

TDCP、TXP および PIP は、それぞれ 10 mg を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 0.001~1.0 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 に希釈して使用した。定量の際に検量線の範囲を超える試料は、検量線を外挿して定量した。

B5. 定量下限値の算出と添加回収試験

機器の定量下限値は検量線の最低濃度 (0.001 µg/mL) における 5 併行の定量値について標準偏差を算出し、その 10 倍に相当する濃度とした。

添加回収試験は、市販のポリエステル製カーテン 1 g に TXP および PIP をそれぞれ標準品 0.1 µg、サロゲートとして TBEP-¹³C₂ および PIP-*d*₃₃ をそれぞれ 0.1 µg 添加し、5 併行で行った。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%、併行精度 20%以下を指標とした¹¹⁾。

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、昨年度と同様に中山らの報告を参考にした⁴⁾。分析条件を Table 2 および 3 に示す。今年度は、昨年度より長い分離カラムと同じカラムをリテンションギャップカラムとして使用することにより、ブランクによる妨害ピークを明確に分離することが可能となった。

設定した分析条件をもとに機器の定量下限を算出した。検量線を 0.001~0.02 µg/mL の範囲で作製し、繰り返し測定を行ったところ、定量下限値は TDCP では 0.0007 µg/mL、TXP および PIP では 0.0006 µg/mL および 0.0008 µg/mL となったことから、検量線の最低濃度である 0.001 µg/mL を機器の定量下限値とすることとした。

C2. 添加回収試験

添加回収試験の結果を Table 4 に示す。サロゲートを使用しない場合の TXP および PIP の平均回収率は、44.6 % および 60.0 % と低く、設定した指標における真度を満たさなかった¹¹⁾。そこで、堤らの報告を参考に抽出前にサロゲートとして加えた TBEP-¹³C₂ および PIP-*d*₃₃ による回収率の補正を行ったところ、平均回収率は 104.4 % および 116.8 % となり指標とした真度を満たしたことから、本研究では TBEP-¹³C₂ および PIP-*d*₃₃ をサロゲートとして使用することとした¹²⁾。またサロゲート補正後におけるそれぞれの併行精度は 6.7 % および 1.7 % であり、指標とした併行精度を満足した。そこで本研究では、この分析条件を試料中における各防炎加工剤濃度の測定に用いることとした。

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。寝具では定量下限値以上の PIP が 8 検体中 6 検体から 0.0022~0.016 µg/g、うち 1 検体から TXP が 0.0036 µg/g 検出された。残りの 2 検体はいずれも定量下限値未満であった。検出された検体の素材はポリエステルおよび綿、ア

クリル系難燃繊維であった。床敷物では 12 検体中 6 検体から 0.0021~0.098 µg/g の PIP が検出され、素材はウールおよびポリプロピレンであった。TXP はいずれの検体でも定量下限値未満であった。衣類等では対象物質が 10 検体中 8 検体から 0.0021~0.017 µg/g の PIP が検出されたが、TXP はいずれの検体でも定量下限値未満であった。検出された検体の素材は綿、ポリエステルおよびアクリル系難燃繊維であった。昨年度の実態調査において TDCP の使用が示唆された試料は、PIP および TXP とともに定量下限値未満であった。カーテンでは 16 検体中 14 検体から 0.0024~2.5 µg/g の PIP が、3 検体からは 0.0049~0.55 µg/g の TXP が検出された。これらの素材は主にポリエステルであった。このうち 1 検体からは PIP が他の検体に比べて高い濃度で検出されており、防炎加工剤としての使用も考えられる結果となった。他の 45 検体については、定量下限値未満か痕跡量であった。

C4. 人工汗液による溶出試験

人工汗液による溶出は、汗堅ろう度試験 (JIS L 0848) を参考に酸性およびアルカリ性の 2 種類について行った¹³⁾。昨年度 TDCP の使用が示唆された検体のうち全体(Crude)の試料について、Fig. 2 に示す手順で人工汗液による溶出試験を行った。試験はすべて 5 併行で行ったが、酸性人工汗液による 6 時間の溶出では、1 試料でサロゲートを含めたピークが検出されなかったため、検討から除外し 4 併行での検討とした。その結果を Table 9 に示す。酸性人工汗液による溶出試験では、溶出

時間が 3 時間の場合 4.5~23 µg/g、6 時間の場合 1.7~5.5 µg/g、アルカリ性人工汗液による溶出試験では、溶出時間が 3 時間の場合 2.3~4.2 µg/g、6 時間の場合 2.9~6.3 µg/g となり、すべての試料で一定量の溶出が確認され、また酸性人工汗液における 3 時間の溶出では 10 µg/g を越える溶出も確認された。この結果から、溶出量の差は見られるが、すべての試料中での溶出が確認されており、TDCP は液性に関係なく人工汗液中に溶出すると考えられた。一方で溶出試験における繰り返しの変動係数は 26.8~66.6%であり、溶出量にはバラツキが見られた。バラツキの詳細な原因は不明であるが、これまでは表面布、中綿および内側布を部位別に分別せず検討しているため、仮に表面布、中綿および内側布における TDCP 含有量に差がある場合は、採取部位や表面布、中綿および内側布の採取の割合により TDCP の濃度が変動する可能性も考えられた。そこで次に表面布、中綿および内側布の各部位についてアセトン抽出による TDCP の存在実態を確認することとした。

C5. アセトン抽出による部位別の TDCP 濃度

部位別に分けた試料を実態調査と同様に Fig. 1 に示す手順でアセトン抽出した際の結果(n=1)を Table 10 に示す。TDCP は全体(Crude)では 12、表面布では 18 µg/g 検出されたが、中綿および内側布からはそれぞれ 0.14 および 0.22 µg/g であった。したがって TDCP は主に表面布に存在すると考えられ、製品仕様に記載の「表地は防炎コーティング加工」の標記とも一致し

た。一方今回の結果は、人工汗液による溶出結果の最大値と比べて小さい値となった。本実験では、試験を 1 併行で行ったことから試料による存在量の差を確認することは出来なかったが、表面布への防炎加工が均一ではない可能性も考えられた。

しかしながら、いずれの場合においても TDCP は表面布に多く存在することが明らかとなったことから、部位別の試料について人工汗液による溶出試験を行うこととした。また本実験では、サロゲートを人工汗液による溶出前に添加していることから、サロゲートが試料に吸着する等の影響により定量値が変化する（大きく評価される）可能性もあり、これもバラツキの一因となりうることから、サロゲートの添加時期を溶出後として検討を行った。

C6. 部位別試料の人工汗液による溶出

部位別試料について、サロゲートの添加時期を溶出後とした際の人工汗液による溶出試験の結果を Table 11 に示す(Fig. 3)。なお試験はそれぞれ 3 併行で行った。全体(Crude)の試料では、溶出時間が 3 時間の場合酸性で 3.8~5.3 $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ性で 6.1~7.7 $\mu\text{g/g}$ 、6 時間の場合酸性で 5.2~6.1 $\mu\text{g/g}$ 、およびアルカリ性で 7.7~12 $\mu\text{g/g}$ であった。変動係数は、溶出時間 3 時間でそれぞれ 16.8 %および 11.6 %、溶出時間 6 時間でそれぞれ 7.8 %および 23.7 % とサロゲートを溶出前に添加した際と比べて小さいもののバラツキは見られる結果となったが、時間や液性に関係なく概ね同程度の TDCP が溶出していると考え

られた。一方サロゲートの添加時期については、サロゲートを溶出前に添加している方が大きな値を示した結果もあるが、ほとんどの試料で溶出量は数 $\mu\text{g/g}$ ~10 $\mu\text{g/g}$ 程度であり、概ね一致していると考えられることから、定量値のバラツキの詳細は不明であるものの、サロゲートの添加時期による定量値への影響は少ないと考えられた。表面布の試料における溶出試験では、酸性の場合 3 時間の溶出で 4.8~5.0 $\mu\text{g/g}$ 、6 時間の溶出で 4.6~4.7 $\mu\text{g/g}$ 、変動係数はそれぞれ 1.9 %および 2.0 % とバラツキも少なかった。同様にアルカリ性の場合も溶出量は 3 時間の溶出で 6.2~6.8 $\mu\text{g/g}$ 、および 6 時間の溶出で 6.0~7.3 $\mu\text{g/g}$ 、変動係数はそれぞれ 4.6 %および 9.5 %であり、いずれの条件でもほぼ同程度の溶出量となった。一方アセトン溶出で TDCP 存在量が少なかった中綿および内側布における人工汗液による溶出量は、中綿では酸性の場合 0.51~1.2 $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ性の場合 0.41~1.9 $\mu\text{g/g}$ 、内側布では酸性の場合 0.27~0.87 $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ性の場合 0.46~0.92 $\mu\text{g/g}$ といずれの場合も全体(Crude)や表面布に比べて小さな値となり、アセトンによる抽出の結果と一致した。一方中綿および内側布からの溶出量がアセトン抽出に比べて大きくなっているが、これは本検討における試料採取の際、試料の都合で TDCP が存在する表面布と接する部位を採取したものが含まれたことが影響したためと考えられた。

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

実態調査を行った。また、昨年度の調査において防炎加工剤の使用が示唆された試料については、人工汗液による溶出試験を行い、その溶出量について調査した。TXP および PIP の実態調査において調査に先立ち添加回収試験を行った結果、TXP および PIP の平均回収率が 44.6 % および 60.0 % と設定した指標を満たさなかったが、抽出の際にサロゲート溶液を添加して補正することにより、それぞれ 104.4 % および 116.8 % となり指標を満足したことから、本研究では定量の際に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 検体および衣類等 10 検体の 46 検体について行った。その結果のべ 34 検体からいずれかの物質が検出され、PIP では 0.0021~2.5 $\mu\text{g/g}$ 、TXP では 0.0036~0.55 $\mu\text{g/g}$ の濃度であった。多くの試料においては痕跡量程度の検出量であったが、カーテン 1 検体からは PIP が他の検体に比べて高い濃度で検出されており、防炎加工剤としての使用も考えられる結果となった。

全体(Crude)試料を用いた人工汗液による溶出試験では、TDCP が酸性人工汗液では 1.7~23 $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ性人工汗液では 2.3~6.3 $\mu\text{g/g}$ とバラツキはあるものの液性に関係なく人工汗液へ溶出することわかった。部位別試料のアセトン抽出では、TDCP が全体(Crude)および表面布の試料から検出され、中綿および表面布からはほとんど検出されなかったことから、TDCP は表面布に多く存在することが示唆された。部位別試料の人工汗液による溶出試験では、全体(Crude)の試料および

表面布から 3.8 $\mu\text{g/g}$ ~12 $\mu\text{g/g}$ とバラツキはあるものの液性や溶出時間に関係なく概ね同程度の量が溶出していると考えられた。中綿や内側布についても同様にバラツキはあるものの 0.27 $\mu\text{g/g}$ ~1.9 $\mu\text{g/g}$ といずれの場合も全体(Crude)や表面布に比べて小さな値となり、アセトンによる抽出の結果と一致した。一方中綿および内側布からの溶出量がアセトン抽出に比べて大きくなっているが、これは本検討における試料採取の際、TDCP が存在する表面布と接する部位を採取したものが含まれたことが影響したためと考えられた。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E2. 学会発表

千葉真弘, 柿本洋一郎, 河上強志: 家庭用品中の未規制有機リン系防炎加工剤に関する実態調査, 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会, 堺, 令和 6 年 11 月 22 日

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) Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, Chemical substances in car safety seats and other textile products for children - Survey of chemical substances in consumer products (2015)
- 9) Tsuyoshi KAWAKAMI, Kazuo ISAMA, Yoshiaki IKARASHI, Journal of Environmental Chemistry, 30, 23-28 (2020)
- 10) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 製品安全センター 化学物質管理センター, 化審法第一種特定化学物質の指定に関する試験報告書, 溶出試験, 令和元年8月
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 日本工業規格: JIS L 0848:2004, 汗に対する染色堅ろう度試験方法

Table 1 対象とした試料一覧

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
衣類等			
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 Nexera X2
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 $\times$ 100 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 : 70%、B : 30% (0.25 - 12.25 min) A : 70% $\rightarrow$ 1%、B : 30% $\rightarrow$ 99% (12.25 - 21.0 min) A : 1%、B : 99% (21.0 - 21.5 min) A : 1% $\rightarrow$ 70% B : 99% $\rightarrow$ 30% (21.5 - 35.0 min) A : 70%、B : 30%
流速	0.2 mL/min
カラムオープン温度	40°C
試料注入量	2 μ L
MS部	島津製作所製 LCMS-8050
イオン化モード	ESI(+)
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 MRM 条件

化合物	m/z			
	定量		定性	
TDCP	430.85	> 99.15	430.85	> 209.05
PIP	453.00	> 369.25	453.00	> 327.15
TXP	410.90	> 179.20	410.90	> 194.25
TDCP- d_{15} (サロゲート)	447.10	> 102.10	447.10	> 218.00
TBEP- $^{13}\text{C}_2$ (サロゲート)	405.50	> 47.20	405.50	> 201.15
PIP- d_{33} (サロゲート)	486.50	> 342.25	486.50	> 438.45, 390.30

Table 4 添加回収試験結果

	平均回収率(%)	標準偏差	併行精度(%)
PIP	60.0	0.0031	5.2
TXP	44.6	0.0022	5.0
PIP(PIP- d_{33} 補正後)	116.8	0.0020	1.7
TXP(TBEP- $^{13}\text{C}_2$ 補正後)	104.4	0.0070	6.7

Table 5 寝具の分析結果 (μg/g)

	ネ-1	ネ-2	ネ-3	ネ-4	ネ-5	ネ-6	ネ-7	ネ-8	定量下限(LOQ)
PIP	0.016	0.0084	<LOQ	0.013	0.016	0.0022	0.0049	<LOQ	0.0020
TXP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0020

Table 6 床敷物の分析結果 (μg/g)

	シ-1	シ-2	シ-3	シ-4	シ-5	シ-6	シ-7	シ-8	シ-9	シ-10	シ-11	シ-12	定量下限(LOQ)
PIP	0.013	<LOQ	<LOQ	0.0033	0.098	<LOQ	<LOQ	0.0037	<LOQ	<LOQ	0.0022	0.0021	0.0020
TXP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0020

Table 7 衣類等の分析結果 (μg/g)

	フ-1	フ-2	フ-3	フ-4	フ-5	フ-6	フ-7	フ-8	フ-9	フ-10	定量下限(LOQ)
PIP	0.0045	0.0081	<LOQ	0.0021	0.0075	0.0075	<LOQ	0.0041	0.0075	0.017	0.0020
TXP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0020

Table 8 カーテンの分析結果 (μg/g)

	カ-1	カ-2	カ-3	カ-4	カ-5	カ-6	カ-7	カ-8	カ-9	カ-10	カ-11	カ-12	カ-13	カ-14	カ-15	カ-16	定量下限(LOQ)
PIP	2.5	0.0044	0.062	0.0082	0.0078	0.0091	0.0024	0.0055	0.0048	0.0044	0.0044	0.031	0.0045	<LOQ	<LOQ	0.0075	0.0020
TXP	0.55	0.0085	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0049	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0020

Table 9 全体(Crude)の人工汗液による溶出結果 (μg/g)

液性	溶出時間	1	2	3	4	5	平均	変動係数(%)
酸性	3時間	23	19	7.6	7.1	4.5	12	66.6
	6時間	—	1.7	5.1	1.9	5.5	3.5	58.0
アルカリ性	3時間	2.6	4.2	3.0	2.3	2.4	2.9	26.8
	6時間	2.9	3.5	4.4	5.0	6.3	4.4	30.3

Table 10 部位別試料のアセトンによる抽出結果 (n=1, μg/g)

(μg/g)	全体(Crude)	表面布	中綿	内側布
TDCP	12	18	0.14	0.22

Table 11 部位別試料の人工汗液による溶出結果 (μg/g)

	液性	溶出時間	1	2	3	平均	変動係数(%)
全体 (Crude)	酸性	3時間	3.8	4.6	5.3	4.6	16.8
		6時間	5.2	5.9	6.1	5.7	7.8
	アルカリ性	3時間	6.1	7.7	6.9	6.9	11.6
		6時間	12	7.7	8.3	9.3	23.7
表面布	酸性	3時間	4.8	4.8	5.0	4.9	1.9
		6時間	4.6	4.7	4.7	4.7	2.0
	アルカリ性	3時間	6.8	6.5	6.2	6.5	4.6
		6時間	6.0	7.3	6.9	6.7	9.5
中綿	酸性	3時間	1.1	1.1	1.1	1.1	2.9*
		6時間	0.94	1.2	0.51	0.87	38.2
	アルカリ性	3時間	0.41	0.62	0.56	0.53	20.5
		6時間	1.9	1.1	1.3	1.5	29.1
内側布	酸性	3時間	0.87	0.82	0.48	0.73	29.2
		6時間	0.32	0.31	0.27	0.30	9.1
	アルカリ性	3時間	0.64	0.46	0.92	0.67	33.7
		6時間	0.62	0.50	0.73	0.62	18.3

*：小数第2位以下の定量値による数値

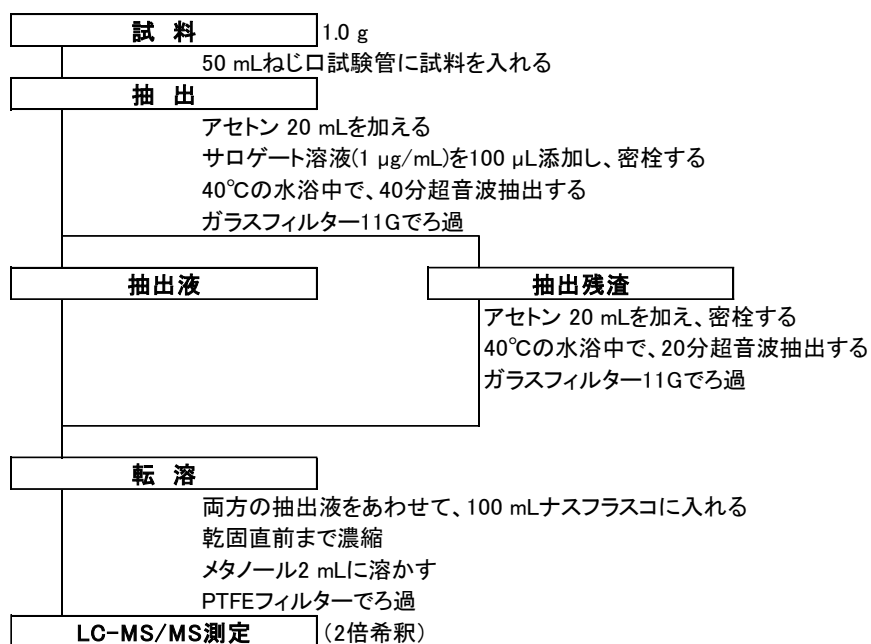


Fig.1 アセトン抽出のフロー図

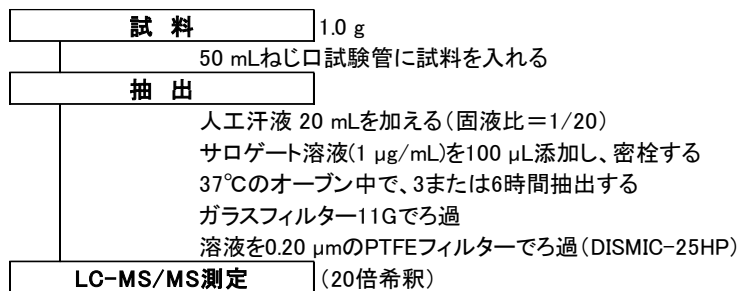


Fig.2 人工汗液による溶出試験のフロー図

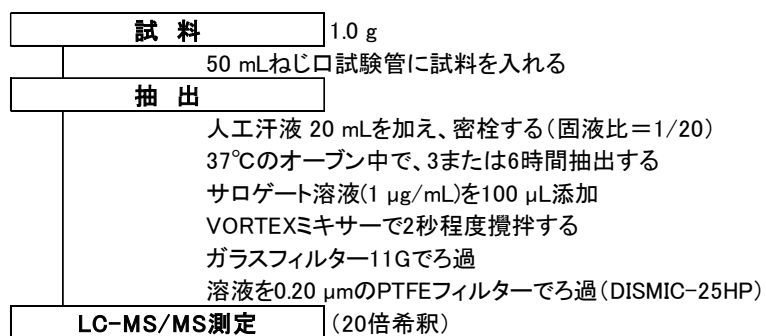


Fig.3 部位別試料の人工汗液による溶出試験のフロー図