

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）
R7 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

ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

研究協力者 河上 強志（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

要旨

日本におけるヘリウムのコストは依然として高止まりになっているため、ヘリウムをキャリアガスに用いるガスクロマトグラフィー (GC) が採用されている試験法は、ヘリウムを使用しない代替分析法の開発が求められている。本研究では、家庭用品規制法で有害物質に指定され、その試験法に GC が採用されている 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) およびヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン（ディルドリン）を対象とし、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS)、LC-MS および液体クロマトグラフ-フォトダイオードアレイ検出器 (LC-PDA) を用いた代替試験法の開発を検討した。ディルドリンは LC-PDA を、DTTB は LC-PDA、LC-MS および LC-MS/MS を用いても、現行基準値を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定が可能であった。本研究により、DTTB およびディルドリンの分析において、ヘリウム代替分析法として LC 法が利用可能であることが明らかになった。また、製品に含まれる DTTB およびディルドリンの残存性に関する情報はほとんどないため、GC を用いた現行試験法および本研究で確立した LC 法を用い、1970 年代に入手したウール製カーペット試料中の DTTB およびディルドリンを分析した。その結果、各分析装置における定量値は概ね同等であり、LC-PDA では DTTB は 4.93～142 $\mu\text{g/g}$ 、ディルドリンは 9.37～273 $\mu\text{g/g}$ で検出された。さらにこれらの定量値を 50 年前の分析結果と比較したところ、DTTB およびディルドリンは約 50 年前と変わらずに残存しており、これらの製品については廃棄やリサイクル等で注意が必要と示唆された。

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」（以下、家庭用品規制法）

¹⁻³⁾ において有害物質に指定されている 21物質群のうち、15物質群で試験法にガスクロマトグラフィー (GC) を採用、も

しくは採用することが予定されている。GCのキャリアガスはヘリウムが汎用されているが、近年、ヘリウムの生産施設トラブルや需要の急増に伴う世界的な供給不安定化が数年おきに起きており^{4,5)}、今後も安定的な入手が困難となり、価格の高止まりが続く可能性がある。そのため、家庭用品規制法においても、ヘリウムを使用しない代替試験法の開発が求められている。このような背景から、本分担研究では家庭用品規制法において有害物質に指定され、分析法にGCを採用している有害物質について、ヘリウムを使用しない代替試験法の開発を目的としている。

今年度は、過去に繊維製品用防虫加工剤として使用されていた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) およびヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン (ディルドリン) を対象とした²⁾。なお、DTTBは経皮および経口毒性が極めて強く肝障害を引き起こすとの報告から1982年に、ディルドリンは経皮吸収され体内に蓄積する可能性があるとの報告から1978年に、繊維製品等の家庭用品について規制基準がそれぞれ制定された。そのため、人体に直接接触する家庭用品にはこれらの化合物を使用させないことを目的とし、家庭用品規制法において繊維製品のうち、おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具及び床敷物、家庭用毛糸が対象家庭用品に指定され、現行の基準値は、30 ppm 以下 (試料 1 g あたり 30 µg 以下) に設定されている²⁾。現行の試験法における分析装置は、どちらも

ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) が示されている^{3,6,7)}。

ヘリウムを使用しない代替試験法として、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた分析法が考えられ、これまでにいくつかの報告がある⁸⁻¹²⁾。しかし、1980年に報告された紫外吸収スペクトル検出器付 HPLC を用いた定量では、定量下限値が 30 µg/g と高かった⁸⁾。また、1982年に報告された蛍光検出器付 HPLC を用いた定量では、定量下限値が 1.0 µg/g と低かったが、DTTB のみの分析法であった⁹⁾。さらに、2020年に西らがフォトダイオードアレイ検出器付 HPLC (LC-PDA) を用いた分析法を報告しているが、ディルドリンは 50 µg/L (製品濃度 10 µg/g、基準値の 1/3) 未満は十分な大きさのピークが得られていない¹⁰⁾。そこで本研究では、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS)、LC-MS および LC-PDA の LC 装置を用いた分析法の構築を検討し、それらの分析感度および精度の比較を行った。さらに、製品に含まれる DTTB およびディルドリンの残存性に関する情報はほとんどないため、GC を用いた現行試験法および本研究で確立した方法を用い、1970年代に入手したウール製カーペット試料中の DTTB およびディルドリンを分析した。

B. 研究方法

B1. 試薬

ディルドリンは Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製を、DTTB は和光純薬工業株式会社製家庭用品試験用を、内部標準物質 (Internal Standard, IS) の選定には関東化学

株式会社製環境分析用のアントラセン- d_{10} 、フルオランテン- d_{10} およびクリセン- d_{12} 、富士フイルム和光純薬株式会社環境分析用のクリセン、CDN Isotopes のトリクロサン- d_3 を検討した。標準物質の溶解、希釈には、関東化学株式会社製残留農薬試験・PCB 試験用 300 倍濃縮検定品の酢酸エチルおよび Sigma-Aldrich 社製残留農薬・PCB 分析用 300 倍濃縮検定品のメタノールを使用した。試料溶液の調製には、和光純薬工業株式会社製有害金属測定用の塩酸、関東化学株式会社製フタル酸エステル試験用の塩化ナトリウム、関東化学株式会社製残留農薬試験・PCB 試験用 300 倍濃縮検定品のヘキサンおよびアセトンを用いた。保持時間の確認として、Sigma-Aldrich のミチン FF を使用した。

GC-MS の測定において、試料溶液の調製には、ジーエルサイエンス株式会社製トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド溶液 (Phenyltrimethylammonium Hydroxide, PTAH) の 0.2 mol メタノール溶液を、試料前処理カラムのプロピルスルホンシリル化シリカゲルミニカラムはアジレント・テクノロジー株式会社製の Bond Elut PRS (充填剤量 1 g) を使用した。

B2. 装置

マントルヒーターは大科電器株式会社 AFR-5、ロータリーエバポレーターは BUCHI Rotavapor R-210 等、振とう機は TAITEC Recipro shaker SR-1 を用いた。

LC-MS はサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 Vanquish および TSQ Fortis Plus を、LC-PDA は株式会社島

津製作所製 LC-20AD および SPD-M20A を、GC-MS はサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 TRACE1310 および ISQ7000 を使用した。

B3. 標準溶液および試薬の調製

B3.1 標準溶液の調製

DTTB およびディルドリンを正確に 10 mg 量り採り、酢酸エチルを加えて正確に 10 mL とする。ここから適宜量り採り、酢酸エチルとメタノール 1:1 溶液で希釈したものを標準溶液とした。

LC 用 IS の選定で、IS は正確に 10 mg 量り採り、酢酸エチルを加えて正確に 10 mL とした。これを検討溶媒により 100 倍希釈し、10 mg/mL とした。検討溶媒は 0.1%ギ酸添加水/0.1%ギ酸添加アセトニトリル (1:1)、0.1%ギ酸添加水/0.1%ギ酸添加メタノール (1:1)、5 mM 酢酸アンモニウム添加水/5 mM 酢酸アンモニウム添加アセトニトリル (1:1)、5 mM 酢酸アンモニウム添加メタノール (1:1) の 4 種とした。

GC 用の IS のフルオランテン- d_{10} およびクリセン- d_{12} を正確に 10 mg 量り採り、酢酸エチルを加えて正確に 10 mL とする。これを酢酸エチルにより 1000 倍希釈し、1 mg/mL を内部標準液とした。

B3.2 試験溶液の調製

現行の試験法³⁾に基づき、下記の方法で抽出した。

基布を含めて細切した試料 0.5 g にメタノール 50 mL および濃塩酸 100 μ L を加えた後、還流抽出器を付けマントルヒーターを使用し、30 分間煮沸還流を行った。

この液をガラスろ過器でろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、これを10 mLにメタノールで定容し、その2 mLを50 mLの遠沈管に正確に量り採った。次いで、10%塩化ナトリウム水溶液10 mLおよびヘキサン4 mLを加え、10分間激しく振り混ぜた後、3000 rpmで10分間遠心分離を行った。ヘキサン層1 mLを正確に分取し、あらかじめアセトン5 mLおよびヘキサン10 mLで調製したミニカラムに流し込み、ヘキサン4 mLで洗浄した。その後、ミニカラムに10分間通気してカラム内に残存するヘキサンを除去し、酢酸エチル／メタノール溶液(1/1 v/v)5 mLで溶出した。溶出液を酢酸エチル／メタノール溶液(1/1 v/v)で5 mLに正確に定容したものを試料溶液とした。

B3.3 分析試料の調製

LC分析用は標準溶液または試料溶液を正確に0.5 mL量り採り、内部標準液(アントラセン-*d*₁₀, 10 mg/L, 0.1%ギ酸水溶液／0.1%ギ酸メタノール1:1溶液)0.5 mLを加えた。

GC分析用は標準溶液および試料溶液をそれぞれ正確に1 mL量り採り、内部標準液50 µLおよびPTAH 100 µLを加え、試料溶液とした。

B4. 分析条件

LCのカラムはサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 Accucore RP-MS (内径2.1 mm×長さ100 mm, 粒子径2.6 µm)、ジーエルサイエンス株式会社製 Inertsil ODS-P (内径4.6 mm×長さ150 mm, 粒子径5 µm)、InertSustain C18 (内径

2.1 mm×長さ150 mm, 粒子径3 µm)、InertSustain C8 (内径2.1 mm×長さ100 mm, 粒子径2 µm)の4種を検討し、移動相はA: 0.1%ギ酸水溶液と B: 0.1%ギ酸メタノール溶液のグラジエント条件で分析した。

現行法との比較として、GC-MSのカラムはDB-5MS (長さ30 m×内径0.25 mm, 膜厚0.25 µm)を使用し、Table 1 (a)の条件で分析した。

B5. 定量精度の比較

定量はいずれの方法においてもISによる内部標準法で検量線を作成した。15 µg/L (3 µg/g; 基準値の1/10) および150 µg/L (30 µg/g; 基準値)の5回繰り返し測定におけるISとの面積比の相対標準偏差(Relative standard deviation, RSD)を併行精度とした。また、15 µg/L (3 µg/g; 基準値の1/10)の5回試行の定量値の標準偏差(σ)より10σを装置定量下限値(Instrument Quantification Limit, IQL)として、各分析条件で基準値と比較した。

B6. ウールトップを用いた添加回収試験

添加回収試験には、1976年に入手したウールトップ(原毛を洗って繊維の向きを揃えた紡績前のウール原料)0.5 g (*n* = 2)を用い、30 µg/gとなるように添加した後、試験溶液の調製を行った。

B7. 実試料の分析

実試料の分析として、1975年～1978年に入手し、その当時の分析結果としてディルドリンおよびDTTBの定量値が算出しているウール製カーペット10製品(C1～10)を供した。基布を含めて細切

し、GC-MS、LC-PDA、LC-MS、LC-MS/MS で分析した。GC-MS における DTTB の N-メチル化体ピークは二つ認められるが、溶出時間の早い方を選択した。

C. 結果及び考察

C1. LC-MS および LC-MS/MS

C1.1 インフュージョンによるイオン化の検討

ディルドリンはエレクトロスプレー法 (Electrospray ionization; ESI) または大気圧化学イオン化法 (Atmospheric pressure chemical ionization; APCI) を用い、複数の溶解溶媒条件下でインフュージョンによるイオン化を検討したが、いずれの条件においても分析はできなかった。

DTTB は ESI および APCI ともにイオン化が可能であったことから、一般的に用いられる ESI を用い、選択イオンモニタリング (SIM) および選択反応モニタリング (SRM) の定量精度の検討を行った。LC 用の IS として、既報⁹⁾で採用されているクリセン、その重水素化体であるクリセン- d_{12} 、オクタノール/水分配係数が小さい芳香族炭化水素であるアントラセン- d_{10} 、DTTB およびディルドリンと同様、複数の塩素およびフェノール性を有する化合物であるトリクロサン- d_3 を選定し、イオン化を検討した。その結果、4 種全てイオン化したが、酢酸エチルへの溶解性の点からクリセンおよびクリセン- d_{12} には使用しなかった。また、DTTB はポジティブモードに対し、トリクロサン- d_3 はネガティブモードが最適だったため、同じポジティブモードが最適なアントラセン-

d_{10} を選定した。また、イオン化時の溶解溶媒は 0.1% ギ酸添加水/0.1% ギ酸添加アセトニトリル (1:1)、0.1% ギ酸添加水/0.1% ギ酸添加メタノール (1:1)、5 mM 酢酸アンモニウム添加水/5 mM 酢酸アンモニウム添加アセトニトリル (1:1)、5 mM 酢酸アンモニウム添加メタノール (1:1) の 4 種を検討した結果、0.1% ギ酸添加水/0.1% ギ酸添加メタノールが最適であった。

C1.2 分析条件の検討

分析条件の検討として、移動相を 0.1% ギ酸添加水および 0.1% ギ酸添加メタノールのグラジエントとし、4 種のカラムを検討した。その結果、Accucore RP-MS によるピーク形状が最も良好であり、DTTB およびアントラセン- d_{10} の保持時間は 16.89 分および 14.36 分であった。LC-MS/MS (SRM) および LC-MS (SIM) で構築した条件を Table 1 (b) に示す。

試料溶液濃度 10~800 $\mu\text{g/L}$ (試料濃度 2~160 $\mu\text{g/g}$; 基準値の 1/15~5.3 倍) の範囲における検量線を作成した結果、LC-MS/MS および LC-MS いずれも相関係数 0.998 以上となった (Fig. 1)。また、15 $\mu\text{g/L}$ および 150 $\mu\text{g/L}$ の 2 濃度の 5 回繰り返し測定における併行精度および IQL を Table 2 に示す。併行精度は LC-MS/MS および LC-MS いずれも高濃度、低濃度ともに 5% 未満であった。また、IQL は LC-MS より LC-MS/MS の方が低かったが、いずれも基準値の 1/10 未満であり、基準値を下回る濃度での定量が可能であった。ただし、高濃度 (注入溶液濃度 500 $\mu\text{g/L}$) の場合、LC-MS/MS および LC-MS いずれもイオン

強度の減少がみられた。この現象は既報¹¹⁾における DTTB の測定でも述べられていることから、検量線範囲の設定に注意が必要であると考えられた。

C2. LC-PDA を用いた分析条件の検討

LC-PDA の IS は MS と同様にアントラセン-*d*₁₀を使用した。LC-PDA では MS と同じカラムでは圧力が高く使用できなかったため、その他の 3 本を比較した。その際、LC-PDA は MS と比較すると選択性が低くなるため、同じ有機塩素系防虫加工剤で標準物質が入手できたミチン FF についても保持時間の確認を行った。ODS-P ではピーク形状が悪く、InertSustain C8 カラムではミチン FF とアントラセン-*d*₁₀ のピークの保持時間が 5.9 分と 6.2 分と分離できなかった。一方で、InertSustain C18 では、DTTB、ディルドリン、ミチン FF、アントラセン-*d*₁₀ の 3 化合物の保持時間が 13.6 分、11.7 分、9.6 分、11.0 分と分離が最も良好であった。構築した条件を Table 1 (c) に示し、InertSustain C8 カラムおよび InertSustain C18 カラムにおける 3 化合物のクロマトグラムを Fig. 2 に示す。

試料溶液濃度 10~10,000 µg/L (試料濃度 2~2,000 µg/g; 基準値の 1/15~333 倍) の範囲における検量線で DTTB およびディルドリンいずれも相関係数 0.9999 以上となった (Fig. 3)。併行精度は DTTB およびディルドリンいずれも高濃度、低濃度ともに 10%未満であり、IQL は基準値の 1/10 未満と基準値を下回る濃度での定量が可能であった (Table 2)。

C3 試料への添加回収試験結果

1970 年代の試料を分析するため、1976 年に入手したウールトップを用いて添加回収試験を行い、LC-MS/MS および LC-MS (DTTB のみ)、LC-PDA で分析した。添加濃度を基準値として添加回収した結果、102%~107%とどの分析方法を用いても良好な回収率が得られた (Table 2)。これらのことから、LC を用いた分析方法においても、対象製品の基準値の適合判定は可能であることが明らかとなった。

C4 実試料の定量

DTTB およびディルドリンはそれぞれ 1982 年と 1978 年に家庭用品の規制基準が制定された上に、ディルドリンは 1981 年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」の第一種特定化学物質に指定され、すべての用途で使えなくなった。そのため、主に繊維製品に使用されていたのは 1970 年代までと示唆される。我々の研究室には 1975 年~1978 年に入手し、当時ディルドリンまたは DTTB が検出された試料を保管している。カーペットは長期に使用されること、ウール製品はリサイクルされることが多いが、製品に含まれる DTTB およびディルドリンの残存性に関する情報はほとんどない。そこで、カーペット 10 試料について GC-MS、LC-PDA、LC-MS および LC-MS/MS で分析し、その残存性を評価した。その結果、各分析装置における定量値は概ね同等であった (Table 3)。また、試料で検出された DTTB およびディルドリンはそれぞれの標準物質のマススペクトルおよび UV スペクトルと一致していた (Fig. 3)。

1950～1970 年代のカーペットは伝統的な魅力を保ちつつ、現代のインテリアにも調和するセミアンティークとして、時を経てもなお受け継がれるものもある。一方で、保管が約 50 年経過しているにもかかわらず、LC-PDA の定量値では DTTB は 4.93～142 $\mu\text{g/g}$ 、ディルドリンは 9.37～273 $\mu\text{g/g}$ で検出された。既報においては^{9,13-16)}、カーペットの他、スーツやその他衣類、毛糸等で DTTB は 1.0～69.5 $\mu\text{g/g}$ 、ディルドリンは 0.310～175 $\mu\text{g/g}$ で検出されている。また、防虫加工剤の使用量はメーカーにより指定され、ディルドリン 100～300 $\mu\text{g/g}$ 、DTTB 250 $\mu\text{g/g}$ との報告もある¹⁴⁾。本研究での検出濃度は既報や使用量と同程度であり、50 年前の定量値と比較して 99%～200%であった。試験法が変更されていることや、基布を含めて測定しているためのばらつきを考慮すると、これらの化合物は当時からほぼ同程度の濃度で現在も残存していると考えられた。カーペットはヒトが接触する可能性が高く、洗浄する頻度が低いと示唆されるが、ウール糸中のディルドリンは洗浄でも著しく減少しないことが報告されていることから¹⁶⁾、これらの製品については、廃棄やリサイクル等で注意が必要と示唆された。

D. まとめ

家庭用品規制法において有害物質に指定されている DTTB およびディルドリンの試験法における、ヘリウムを使用しない代替試験法として LC 装置を用いた分析法の適用性について検討した。その結果、LC-PDA では DTTB およびディルド

リンのいずれも現行基準値を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定が可能であった。DTTB については GC-MS、LC-PDA、LC-MS および LC-MS/MS のすべてで分析可能であり、実試料を用いた各定量値は概ね同等であった。さらに 1970 年代の実試料の分析により、DTTB およびディルドリンは約 50 年前と変わらずに残存しており、これらの製品については、廃棄やリサイクル等で注意が必要と示唆された。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子・細江潤子・河上強志・内山奈穂子: qNMR を用いた撥水・防水剤中のフッ素テロマーアルコール 6:2FTOH の定量, 第 33 回環境化学討論会(第 4 回環境化学物質合同大会), 山形, 2025 年 7 月 15 日
- 2) 田原麻衣子・細江潤子・河上強志・内山奈穂子: 家庭用品中の有機フッ素化合物 PFAS の定量への ^{19}F -qNMR の適用, 第 7 回日本定量 NMR 研究会年会, 東京, 2025 年 11 月 5 日
- 3) 田原麻衣子・河上強志・森葉子・内山奈穂子: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応したトリフェニル錫化合物およびトリブチル錫化合物の試験法に関する検討, 第 62 回全国衛生化学技術協議会年会, 大阪, 2025 年 11 月 6 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) 昭和四十八年法律第百十二号：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 昭和四十九年厚生省令第三十四号：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別表第1（第1条関係）
- 3) 厚生労働省医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課：家庭用品中の有害物質試験法について，薬生薬審発0328第5号（令和4年3月28日）
- 4) 大家泉：ヘリウム需要の見通し，高圧力の科学と技術，22, 185-190, 2012.
- 5) 小泉善樹：ヘリウムの世界需給と日本の調達見通し，2019年度ISSPワークショップ「ヘリウム危機の現状と今後の課題」，<https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/koizumipp.pdf>
- 6) 西以和貴，佐藤学，仲野富美，辻清美，上村仁，河上強志：繊維製品中のディルドリン及び DTTB 分析法の開発，YAKUGAKU ZASSHI, 140(6), 809-818, 2020.
- 7) 西以和貴，上村仁，大嶋智子，菅谷なえ子，印南佳織，田畑佳世，河上強志：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（有害物質含有家庭用品規制法）における繊維製品中防虫加工剤試験法改定に係る検討．YAKUGAKU ZASSHI, 141(8), 1031-1040, 2021.
- 8) 萩原輝彦，寺島潔，吉原武俊，下平彰男：有害物質を含有する家庭用品の試験法に関する研究（第5報）繊維製品中の有機塩素系防虫加工剤の定量法（II）．東京衛研年報，31(1), 77-81, 1980.
- 9) 萩原輝彦，寺島潔，奥本千代美，長嶋真知子，秋山和幸：高速液体クロマトグラフィーによる羊毛繊維中の防虫加工剤 4,6-Dichloro-7-(2,4,5-trichlorophenoxy)-2-trifluoromethylbenzimidazole (DTTB) の定量法．衛生化学，28(3), 155-159, 1982.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jhs1956/28/3/28_3_155/_pdf/-char/ja
- 10) 西以和貴，上村仁，河上強志：ヘリウムガス不足に対応した繊維製品中防虫加工剤の分析法．神奈川県衛生研究所研究報告，50, 15-20, 2020.
- 11) 井上智，宮本紫織，岡裕三，小笠原光憲，大瀬戸光明，井上博雄：液体クロマトグラフィー質量分析による羊毛繊維中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) 分析法の検討．平成17年度愛媛衛研年報，8, 21-26, 2006.
- 12) 三好保，石川英樹，藤井正信，黒田弘之：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) の定量法．日衛誌，39(3), 640-646, 1984.

- 13) 大谷倫子, 盛田祐一, 平野孝二, 水木徹生, 青木襄: 10. 羊毛防虫剤オイラン U-33 の含有量実態調査. 札幌市衛研年報, 7, 112-115, 1980. <https://www.city.sapporo.jp/eiken/annual/no7/documents/80study10.pdf>
- 14) 寺島潔, 萩原輝彦, 奥本千代美, 長嶋真知子, 吉原武俊, 秋山和幸: 有害物質を含有する家庭用品の試験法に関する研究 (第 7 報) 繊維製品中の有機塩素系防虫加工剤の定量 (Ⅲ). 東京衛研年報, 33, 105-109, 1982.
- 15) 西岡千鶴, 石川英樹, 毛利孝明, 黒田弘之, 立道広康, 高橋和子, 菊地茂: 香川県で実施した家庭用品中の有害物質について. 香川県衛生研究所報, 12, 103-106, 1983.
- 16) Mikiya Ohto, Shuji Kodama, Yukio Saito, Atushi Yamamoto: Determination of dieldrin in wool products by gas chromatography with microwave-assisted extraction. J. Sep. Sci., 29, 2759-2764, 2006.

Table 1 分析条件 (a) GC-MS、(b) LC-MS/MS および LC-MS、(c) LC-PDA

(a)

Instrument	TRACE 1310 + ISQ7000 (Thermo Scientific)
Column	DB-5MS UI, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
Column temperature	100°C (1 min hold)→10°C/min→240°C →5°C/min→280°C (7 min hold)
Carrier gas	Helium, Constant flow 0.6 mL/min
Inlet temperature	240°C
MS transferline temperature	280°C
Ion source temperature	300°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Scan range (<i>m/z</i>)	50-500
Quantitative mode	Selected ion monitoring (SIM)

Table 1 (続き) 分析条件 (a) GC-MS、(b) LC-MS/MS および LC-MS、(c) LC-PDA

(b)

Instrument	Vanquish TSQ Fortis Plus (Thermo Scientific)				
Column	Accucore RP-MS (Thermo Scientific)				
(I.D.× length, particle size)	(2.1 mm× 100 mm, 2.6 μm)				
Column temperature	40°C				
Flow rate	0.3 mL/min				
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in water, B: 0.1% formic acid in methanol				
B concentration	30% (1 min) – (14 min)→95% (15 min hold)				
Injection volume	5 μL				
Scan range (<i>m/z</i>)	50-500				
Polarity	Positive, 3500 V				
Sheath gas	50 (arbitrary units)				
Aux gas	10 (arbitrary units)				
Sweep gas	1 (arbitrary units)				
Ion transfer tube temperature	325°C				
Vaporizer temperature	350°C				
	MS	MS/MS			
	Quantifier ion (<i>m/z</i>)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy (V)	Tube lens (V)
DTTB	451	451	269	27.77	115
Anthracene- <i>d</i> ₁₀	188	188	160	36.79	86

Table 1 (続き) 分析条件 (a) GC-MS、(b) LC-MS/MS および LC-MS、(c) LC-PDA

(c)

Instrument	LC-20AD, SPD-M20A (Shimadzu)
Column	InertSustain C18 (GL Sciences)
(I.D.× length, particle size)	(2.1 mm× 150 mm, 3 μm)
Column temperature	40°C
Flow rate	0.2 mL/min
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in water, B: 0.1% formic acid in methanol
B concentration	60% (1 min) – (14 min)→95% (15 min hold)
Injection volume	10 μL
PDA wavelength range	200-700 nm
Wavelength for quantification	DTTB: 265 nm, Dieldrin 214 nm MitinFF: 265 nm, Anthracene- <i>d</i> ₁₀ 248 nm

Table 2 各分析装置における DTTB およびディルドリンの併行精度および IQL の比較と
添加回収試験結果

Concentration	Method		DTTB	Dieldrin
High (150 µg/L)	LC-MS/MS	Ave. ^{a)}	158	— ^{c)}
		RSD ^{b)}	3.85	
	LC-MS	Ave.	149	—
		RSD	1.74	
	LC-PDA	Ave.	151	143
		RSD	0.64	4.61
Low (15 µg/L)	LC-MS/MS	Ave.	13.0	
		RSD	1.38	—
		IQL ^{d)}	0.358	
	LC-MS	Ave.	13.8	
		RSD	6.92	—
		IQL	1.90	
	LC-PDA	Ave.	16.2	12.5
		RSD	2.45	6.83
		IQL	0.79	1.71
RT (30 µg/g) ^{e)}	LC-MS/MS		102	—
	LC-MS		103	—
	LC-PDA		107	82.3

^{a)} Ave.: Average (µg/L, $n = 5$)

^{b)} RSD: Relative standard deviation (% , $n = 5$)

^{c)} — : Not analyzed

^{d)} IQL: Instrument quantification limit (µg/g)

^{e)} RT: Recovery test (% , $n = 2$ average)

Table 3 1970 年代のカーペットの定量結果

Sample	DTTB ($\mu\text{g/g}$)					Dieldrin ($\mu\text{g/g}$)		
	50 years ago	GC-MS	LC-PDA	LC-MS	LC-MS/MS	50 years ago	GC-MS	LC-PDA
C1	163	282	284	236	260	-	-	-
C2	225	251	222	236	251	-	-	-
C3	167	189	173	190	187	-	-	-
C4	116	142	148	124	138	-	-	-
C5	119	132	137	125	122	-	-	-
C6	99	119	132	111	131	-	-	-
C7	72.1	103	93.3	99.9	113	-	-	-
C8	24.2	28.0	30.7	26.7	29.3	15.3	8.69	18.7
C9	-	12.6	9.86	10.87	10.58	328	347	400
C10	-	-	-	-	-	176	300	352

—: Not detected

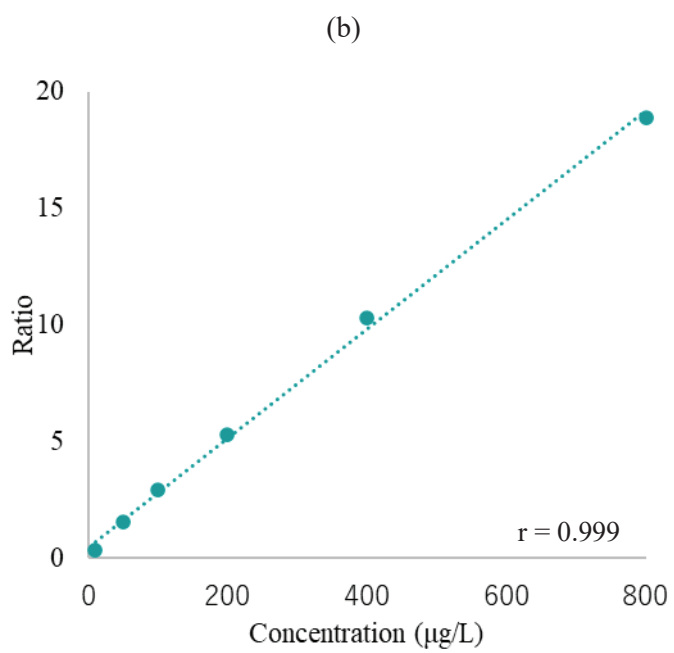
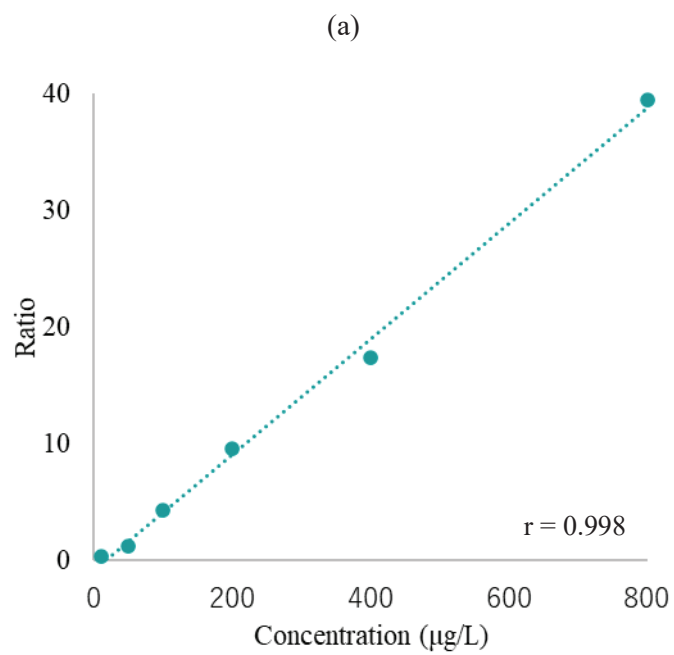


Fig. 1 DTTB の (a) SIM および (b) SRM モードにおける検量線および相関係数
検量線範囲: 10~800 $\mu\text{g/L}$ (2~160 $\mu\text{g/g}$)

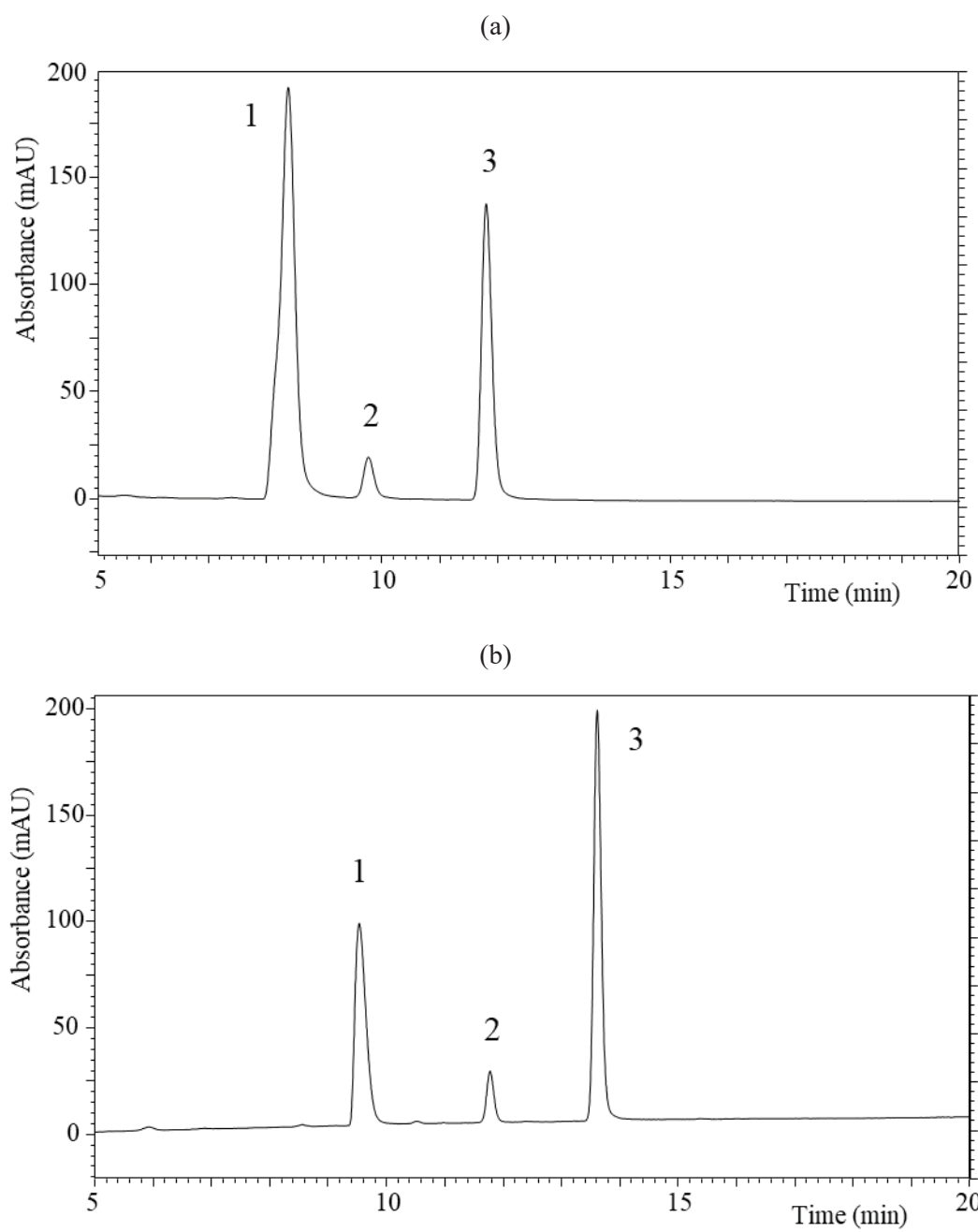


Fig. 2 (a) InertSustain C8 および (b) InertSustain C18 を用いた 3 種標準物質のクロマトグラム
ピーク 1: ミチン FF、2: デイルドリン、3: DTTB

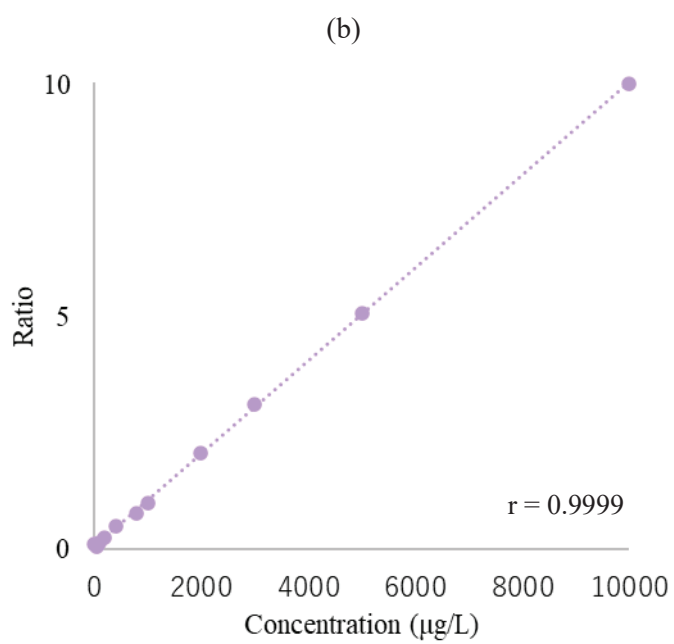
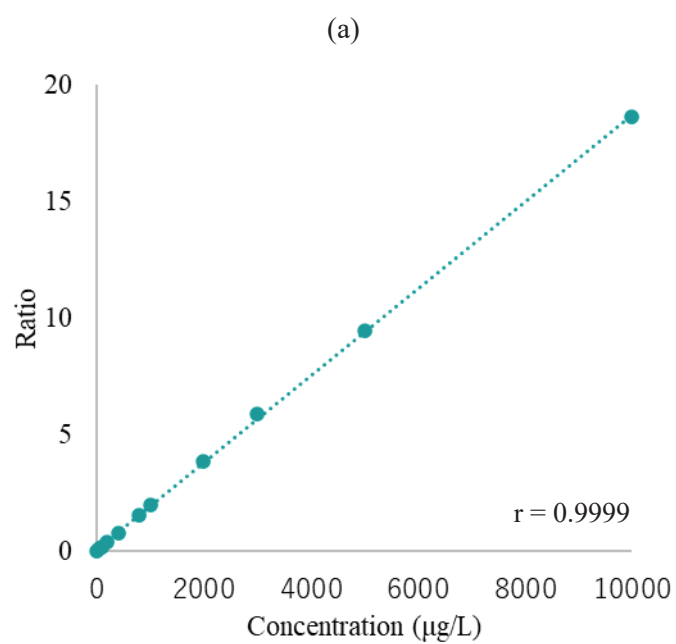
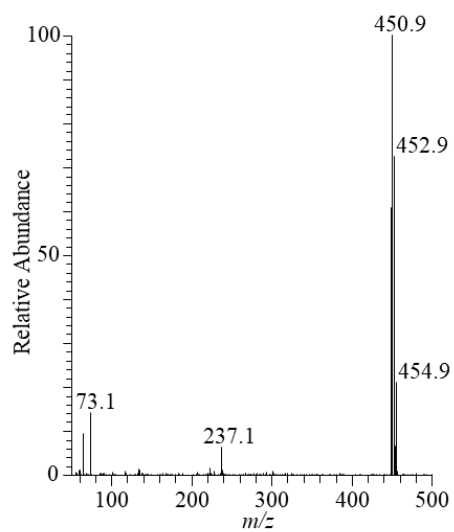
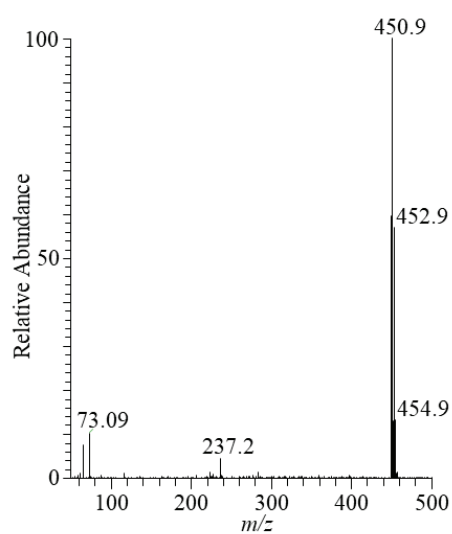


Fig. 3 LC-PDA における (a) DTTB および (b) ディルドリンの検量線および相関係数
検量線範囲: 10~10,000 $\mu\text{g/L}$ (2~2,000 $\mu\text{g/g}$)

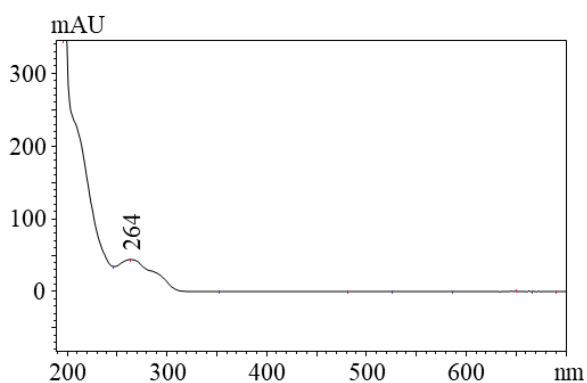
(a-1) DTTB 標準物質のマススペクトル



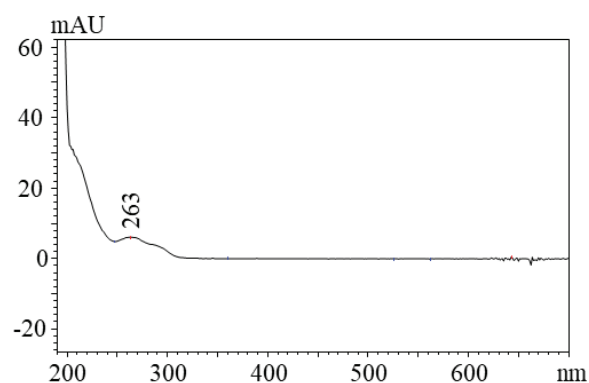
(a-2) C1 中 DTTB のマススペクトル



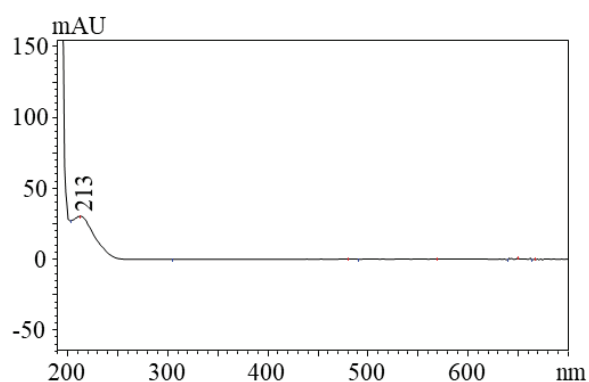
(b-1) DTTB 標準物質の UV スペクトル



(b-2) C1 中 DTTB の UV スペクトル



(c-1) ディルドリン標準物質の UV スペクトル



(c-2) C9 中ディルドリンの UV スペクトル

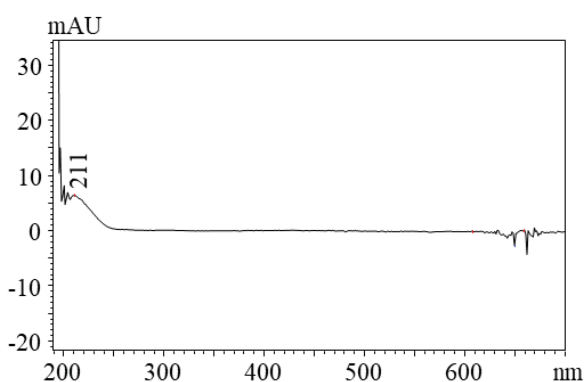


Fig. 4 標準物質および試料における MS スペクトルおよび UV スペクトル

1: 標準物質、2: 試料 (a) および (b) C1、(c) C9、
対象物質: (a) および (b): DTTB、(c) ディルドリン