

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～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

TDBPP 及び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、電子機器類及び繊維製品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。そのうち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、その使用実態は不明である。一方、家庭用品中における有害化学物質の試験法は、現在の機器等に対応した試験法の改良や開発が行われており、有機リン系防炎加工剤では、TDBPP 及び BDBPP 化合物の試験法が通知・施行されている。本研究では、有機リン系防炎加工剤に着目し、国内未規制物質の使用実態調査及び通知試験法のさらなる改良に関する検討を行った。

寝具 8 検体、カーテン 16 検体、床敷物 12 検体及び衣類等 10 検体を対象とした使用実態調査では、TCEP が 0.0056～0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPP が 0.032～0.51 $\mu\text{g/g}$ 、TDCP が 0.0054～25 $\mu\text{g/g}$ 、PIP が 0.0021～2.5 $\mu\text{g/g}$ 及び TXP が 0.0036～0.55 $\mu\text{g/g}$ 検出され、衣類等の 1 検体は、特に高い濃度の TDCP が検出された。この試料について人工汗液への部位別溶出試験を行ったところ、TDCP は液性や溶出時間に関係なく溶出し、全体及び表面布における溶出量は、3.8 $\mu\text{g/g}$ ～12 $\mu\text{g/g}$ であった。一方、中綿や内側布は、バラツキはあるものの 0.27 $\mu\text{g/g}$ ～1.9 $\mu\text{g/g}$ となり、いずれの場合も全体や表面布に比べて小さな値であった。

通知試験法の改良に関する検討では、代替サロゲート及び内部標準物質の検討を行った。3 併行の添加回収試験における回収率は、P3IP- d_{33} 及び TDCP- d_{15} をサロゲートとした場合、寝具 1 試料を除き 70～130%内であったが、それ以外の代替サロゲート及び内部標準物質では、寝具 1 試料を除き 130%を超える結果となった。添加回収試験における過大な回収率は、検量線の直線性が良好ではないことが要因の 1 つとして考えられたことから、2 次曲線を検量線として定量を行った。その結果、回収率は P3IP- d_{33} をサロゲートとした場合 5 試料中 4 試料で、TDCP- d_{15} をサロゲートとした場合 5 試料中 3 試料で 70～130%内となり、これらの物質が代替サロゲートとして利用できる可能性が示唆された。一方、回収率が大きな値を示す別の要因として、マトリックス効果も考えられた。そこで、疑似マトリックスとして PEG300 を使用した

検討を行ったところ、回収率は、防災カーテン 4 試料のうち 1 試料で 126.4～156.7%、他の防災カーテン及び寝具では、21.0～82.2%と検量線の直線性は改善したものの、いずれも良好な結果は得られなかった。一方で PEG300 の共注入における TDBPP のピーク面積値は、測定回数に従い減少する傾向が確認され、PEG300 が注入ロインサート及び分離カラムに吸着することで、分解を促進している可能性も示唆された。

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
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

防災加工剤は、プラスチック、電子機器類及び繊維製品等に幅広く使用されており、ハロゲン系及び有機リン系化合物等により構成される有機系防災加工剤や、アンチモン等により構成される無機系防災加工剤がある。有機系防災加工剤のうちハロゲン系防災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災加工剤にかわり有機リン系防災加工剤が代替使用されている¹⁾。有機リン系防災加工剤は、そ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⁾。

国内における家庭用品中の防災加工剤は、「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）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)及びビス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト化合物(BDBPP化合物)が規制の対象となっているが、その他の防災加工剤については対象外であり、実際の使用実態や曝露量は不明であるため、未規制物質の使用実態を把握することは重要であると考ええる。そこで本研究では、家庭用品規制法の対象外である防災加工剤のうち有機リン系防災加工剤について、国内における使用実態を調査し、防災加工剤の使用が示唆された試料は、人工汗液への溶出量も調査した。

一方、防災加工剤の試験法については、現在の機器等に即した改良や開発を行う必要がある。本研究班では、改良試験法の検討を行っており、TDBPP及びBDBPP化合物の試験法が令和6年7月31日付け医薬品審査0731第4号で通知され、令和7年4月1日に施行された⁷⁾が、その後サロゲートとして使用するTDBPP-*d*₁₅が製造国から

の輸出が禁止されたことから入手困難となり、定量値補正に使用する代替物質の検討が必要となった。そこで本研究では、その検討についても併せて行った。

B. 研究方法

B1. 試薬類

B1.1. 使用実態調査と人工汗液への溶出試験

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）、酢酸アンモニウムは関東化学製及び 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及びアルカリ性人工汗液を使用した。トリス（2-クロロエチル）ホスファート（TCEP）及びトリス（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} 及びリン酸トリス（2-ブトキシエチル）- $^{13}C_2$ （TBEP- $^{13}C_2$ ）は Wellington Laboratories 製 50 $\mu\text{g/mL}$ 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} （P3IP- d_{33} ）は林純薬工業製を使用した。

B1.2. 試験法の検討

メタノール、酢酸エチル及び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）を、塩酸（有害金属測定用）、硫酸ナトリウム（残留農薬・PCB 試験用）及びポリエチレングリコール 300

（PEG300、和光一級）は富士フイルム和光純薬製を、塩化ナトリウムはナカライテスク製特級を使用した。また、TDBPP は AccuStandard 製または Dr.Ehrenstorfer 製を、リン酸トリフェニル- d_{15} （TPhP- d_{15} ）、リン酸トリス（3-イソプロピル）フェニル- d_{33} （P3IP- d_{33} ）及びフェナントレン- d_{10} は林純薬工業製を、リン酸トリブチル- d_{27} （TBP- d_{27} ）は CDN Isotope 製を、リン酸トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）- d_{15} （TDCP- d_{15} ）は Wellington Laboratories 製 50 $\mu\text{g/mL}$ トルエン溶液を、フルオランテン- d_{10} 及びクリセン- d_{12} は関東化学製を、ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12} は Cambridge Isotope Laboratories 製を、またペリレン- d_{12} は富士フイルム和光純薬製をそれぞれ用いた。

B2. 実態調査の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 やアメリカの有害物質規制法等で規制対象物質とされているが、日本では家庭用品規制法で規制対象とされていない化学物質のうち TCEP、TCPP、TDCP、TXP 及び PIP とした（Fig.1）。

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、カーテン及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、カーテン 16 検体、床敷物 12 検体及び子供用衣類を含む衣類等 10 検体の計 46 検体とし、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。使用実態調査における試料は、全体（Crude）から 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。部位別による溶出試験では、試料を表面布、中綿及び内側布に分別し、それぞれ使用実態調査と同様に 1 cm 以下に細切して分析に供した。

B3. 試験方法

B3.1. 使用実態調査

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、ろ過及び濃縮の後 LC-MS/MS で分析した⁸⁾。分析におけるフローを Fig.2 に示す。

B3.2. 人工汗液による溶出

人工汗液への溶出は 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℃ の定温恒温器で 3 時間行った⁹⁾。また河上らの報告を参考に、長時間の使用も想定した 6 時間の溶出試験も併せて行った¹⁰⁾。サロゲートの添加は、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¹¹⁾を参考に溶出後に行った。人工汗液による溶出試験のフローは Fig.3 に示したとおりである。

B3.3. 試験法の検討

試験法の検討は、通知された改正試験法⁷⁾に準じて行い、また試験法の評価は、添加回収試験により得られた回収率から行った (Fig.4)。サロゲートは、TDBPP-*d*₁₅ と類似の構造を有する TDCP-*d*₁₅ 及び保持時間が TDBPP-*d*₁₅ と近接すると考えられる P3IP-*d*₃₃ に加え、堤らの報告¹²⁾を参考に TPhP-*d*₁₅ 及び TBP-*d*₂₇ を含めた 4 種類

とした。内部標準物質は、大嶋ら¹³⁾が報告したフェナントレン-*d*₁₀ に加え、類似の芳香族炭化水素のうち、保持時間がフェナントレン-*d*₁₀ に比べて遅いと考えられる、フルオランテン-*d*₁₀、クリセン-*d*₁₂、ベンゾ[b]フルオランテン-*d*₁₂ 及びペリレン-*d*₁₂ とした。

添加回収試験では、大嶋ら及び河上らの報告^{13,14)}を参考に、市販の防災カーテン及び寝具 (Table 2) に TDBPP を 8 µg/g (基準値相当濃度) となるように添加した後、抽出及び精製等の操作を行った。検量線の作製及び回収率の算出には、TDBPP の面積値を各種サロゲートまたは内部標準の面積値で除した値を使用し、補正を行った。回収率の評価は、水道水質の妥当性評価ガイドライン (有機物) を参考に、回収率 70~130% を評価値として行った¹⁵⁾。

B4. 分析装置と使用機器

B4.1. 使用実態調査と人工汗液への溶出

液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS/MS) は島津製作所製 LCMS-8030 及び LCMS-8050 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 で行った。水はアドバンテック東洋製超純水製造装置 RFD270NC で作製した超純水を使用した。メンブランフィルターは、アセトンにはアドバンテック東洋製 DISMIC-25JP (0.2 µm) を、人工汗液へは DISMIC-25HP (0.2 µm) 使用した。

使用実態調査における LC-MS/MS の分析条件を Table 3 のとおりである。

B4.2. 試験法の検討

GC-MS は島津製作所製 GCMS-QP2020 NX を、オートサンプラーは AOC-6000

Plus を使用した。GC-MS 測定における使用カラム及び昇温等の分析条件を Table 4 示す。超純水は、アドバンテック東洋製超純水製造装置 RFD270NC で作製した。還流抽出にはヤマト科学製ウォーターバス BS660 を使用し、ろ過は柴田科学製ガラスろ過器 11G P160 または AGC テクノグラス製ガラスろ過器 11G2 で行った。

B5. 標準溶液と検量線

B5.1. 使用実態調査と人工汗液への溶出

TCEP、TDCP、TCPP、TXP 及び PIP は、それぞれ 10 mg 精秤した後にメタノールで 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。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。

B5.2. 試験法の検討

TDBPP 標準原液は、TDBPP を 10 mg 精秤した後、メタノールで 10 mL として調製した。TPhP-*d*₁₅、P3IP-*d*₃₃ 及び TBP-*d*₂₇ は、それぞれ 10 mg を精秤し、メタノールで 10 mL として 1,000 µg/mL 標準原液を調製した。サロゲート標準混合溶液は、TPhP-*d*₁₅、P3IP-*d*₃₃ 及び TBP-*d*₂₇ の 1,000 µg/mL 標準原液を混合した後、メタノールで希釈して 50 µg/mL として作製した。フェナントレン-*d*₁₀、フルオランテン-*d*₁₀ 及びクリセン-*d*₁₂ 標準原液は、それぞれ 10 mg を精秤し、アセトンで 10 mL として、それぞれ 1,000 µg/mL アセトン溶液に、またペリレン-*d*₁₂ 標準原液は、10 mg を精秤し、

トルエンで 10 mL とし、ベンゾ[b]フルオランテン-*d*₁₂ 標準原液は、1 mg を精秤した後トルエンで 1 mL に溶解し、それぞれ 1,000 µg/mL トルエン溶液とした。混合内部標準溶液は、フェナントレン-*d*₁₀、フルオランテン-*d*₁₀、クリセン-*d*₁₂、ベンゾ[b]フルオランテン-*d*₁₂ 及びペリレン-*d*₁₂ の標準原液を混合した後、アセトンで希釈して 10 µg/mL として作製した。PEG300 は、100 mg を精秤した後、アセトンで 10 mL に溶解し、1%PEG300 溶液として使用した。

検量線溶液は、TDBPP 標準原液を適宜希釈した後、サロゲート標準混合溶液及び TDCP-*d*₁₅ を加えて作製し、検量線溶液中の濃度は、TDBPP が 0.1、0.2、0.4、1、2 及び 5 µg/mL、サロゲートである TPhP-*d*₁₅、P3IP-*d*₃₃、TBP-*d*₂₇ 及び TDCP-*d*₁₅ はいずれも 0.5 µg/mL となるようにした。調製した検量線溶液は、1 mL を分取し、混合内部標準溶液 20 µL、及び必要に応じて疑似マトリックスである 1%PEG300 溶液 50 µL を添加し、分析に供した。

C. 結果及び考察

C1. 使用実態調査

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 TCPP が 0.032~0.045 µg/g、PIP が 8 検体中 6 検体から 0.0022~0.016 µg/g、1 検体から TXP が 0.0036 µg/g 検出された。床敷物では 12 検体中 1 検体から 0.0067 µg/g の TCEP 及び 0.081 µg/g の TCPP が、4 検体から 0.019~0.080 µg/g の TDCP が、6 検体から 0.0021~0.098 µg/g の PIP が検出され、TXP はいずれの検体

でも定量下限値未満であった。カーテンでは 16 検体中 3 検体から TCEP が、1 検体から TCPP が、5 検体から TDCP が、14 検体から PIP が、3 検体から TXP が検出され、検出濃度はそれぞれ 0.0056~0.012 $\mu\text{g/g}$ 、0.038 $\mu\text{g/g}$ 、0.035~0.18 $\mu\text{g/g}$ 、0.0024~2.5 $\mu\text{g/g}$ 及び 0.0049~0.55 $\mu\text{g/g}$ であった。このうち 1 検体は、PIP が他の検体に比べて高い濃度で検出されており、防災加工剤としての使用も考えられる結果となった。衣類等では TCEP が 1 検体から 0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPP が 4 検体から 0.035~0.51 $\mu\text{g/g}$ 、PIP が 8 検体から 0.0021~0.017 $\mu\text{g/g}$ 検出され、TXP はいずれの検体でも定量下限値未満であった。一方、TDCP は 5 検体から 0.0054~25 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、うち 1 検体は、検出濃度が他の検体に比べて高く、防災加工剤としての使用が示唆された。この試料については、部位別の溶出試験から溶出部位の推定を行った。

TDCP が高く検出された衣類等の試料(フ-3)を部位別に分け、使用実態調査と同様に Fig.1 に示す手順でアセトン抽出した際の結果 ($n=1$) を Table 9 に示す。その結果、TDCP は全体 (Crude) では 12 $\mu\text{g/g}$ 、表面布では 18 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、中綿及び内側布からはそれぞれ 0.14 $\mu\text{g/g}$ 及び 0.22 $\mu\text{g/g}$ 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、製品の仕様に記載された「表地は防災コーティング加工」の標記とも一致した。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、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

試験を行った。

C2. 人工汗液による溶出試験

部位別試料について行った、人工汗液による溶出試験の結果を Table 10 に示す。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 $\mu\text{g/g}$ 、及びアルカリ性で 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 % 及び 11.6 %、溶出時間 6 時間でそれぞれ 7.8 % 及び 23.7 % とバラツキはあるものの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。表面布では、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 % 及び 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 $\mu\text{g/g}$ 、及び 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 % 及び 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、アセトンによる部位別の溶出試験で TDCP 存在量が少なかった中綿及び内側布では、3 時間及び 6 時間の溶出で、中綿が酸性の場合 0.51~1.2 $\mu\text{g/g}$ 、アルカリ性の場合 0.41~1.9 $\mu\text{g/g}$ 、内側布が酸性の場合 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、アセトンによる溶出試験の結果と一致した。一方中綿及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。

C3. 試験法の検討

C3.1. 添加回収試験

3 種類のカーテン A、C、D 及び 2 種類の寝具 E、F について 3 併行による添加回収試験を行ったところ、カーテン A の回収率は、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の検量線で定量した際は 98.8~139.8%、5 点 (0.1~2 µg/mL) の検量線では 112.2~183.7% であり、いずれも P3IP-*d*₃₃ 及び TDCP-*d*₁₅ をサロゲートとした場合はクライテリア (70~130%) 内であったが、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) における検量線の直線性は良好では無く、決定係数が 0.9705~0.9766 であった (Table 11)。一方、添加サンプル内の併行精度は 5% 未満と良好であり、バラツキは少なかった。カーテン C における回収率は、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) で定量した際は 100.9~156.2%、5 点 (0.1~2 µg/mL) では 105.4~176.9%、5 点 (0.2~5 µg/mL) の場合は 107.1~162.1% であり、いずれも P3IP-*d*₃₃ 及び TDCP-*d*₁₅ をサロゲートとした回収率は、70~130% 以内であった (Table 12)。一方で、検量点 5 点 (0.1~2 µg/mL) における検量線の決定係数は 0.99 から大きく外れ、下に凸の曲線状となる傾向が見られた (Fig.5)。カーテン D における回収率は、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) で 66.9~132.9%、5 点 (0.1~2 µg/mL) で 63.2~152.3%、また 5 点 (0.2~5 µg/mL) で 74.2~139.0% となり、こちらも P3IP-*d*₃₃ 及び TDCP-*d*₁₅ をサロゲートとした場合は、いずれも 70~130% 以内であったが、検量線の直線性は良好ではなかった (Table 13)。

寝具 E における回収率は、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の検量線で定量した際は 94.8~166.0%、5 点 (0.1~2 µg/mL) では 104.2~212.7%、5 点 (0.2~5 µg/mL) の場合は 104.4~173.6% となり、検量線の決定係数はいずれも良好ではなかったが、TBP-*d*₂₇、フェナントレン-*d*₁₀、フルオランテン-*d*₁₀、TDCP-*d*₁₅、TPhP-*d*₁₅ 及び P3IP-*d*₃₃ を補正に用いた際の回収率は 70~130% 以内であった (Table 14)。寝具 F における回収率は、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) では 75.8~189.6%、5 点 (0.1~2 µg/mL) 及び 5 点 (0.2~5 µg/mL) ではそれぞれ 74.6~255.1%、85.8~196.8% となり、フルオランテン-*d*₁₀ 及び 6 点検量における P3IP-*d*₃₃ 以外の回収率は 70~130% を満たさず、また検量線の決定係数も良好では無かった (Table 15)。一方、併行精度は、カーテン C、D、寝具 E 及び F のいずれの場合も概ね 10% 以下であり、添加サンプル内でのバラツキは少なかったことから、回収率のバラツキは検量線に起因するのではないかと考え、検討を行うこととした。

添加回収試験における回収率が大きくなる要因の 1 つとして、検量線の直線性が良好ではないことにより、正確な定量値が得られていないことが考えられた。本実験では、検量線溶液測定の際、TDBPP のピーク強度が小さくなり、特に低濃度領域においてはピークが確認出来なくなることがあった。またピークが確認出来た場合でも、低濃度の検量線溶液は、TDBPP のピークが潰れることにより、濃度に対応した正確なピーク面積値が得られていなかった可能性が考えられた。そ

ここで定量に用いる検量線を、1 次回帰直線から 2 次曲線へと変更し、回収率を算出した。検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の 2 次曲線を用いて算出した回収率を Table 16 に示す。P3IP-*d*₃₃ は寝具 F 以外で、また TDCP-*d*₁₅ は、カーテン A 及び寝具 F 以外で回収率が 70~130%以内となり、他のサロゲート及び内部標準物質に比べ良好な結果であった。したがって、P3IP-*d*₃₃ 及び TDCP-*d*₁₅ は、代替サロゲートとして利用できる可能性があると考えられた。

また、定量値が大きくなる要因としては、試料マトリックスの影響も考えられた。松神らはリン酸エステル系難燃剤の分析において、試料マトリックスの影響により回収率が 100%から大きく外れる場合があることを報告している¹⁾。この原因は、検量線用標準液では試料マトリックスが存在しないため、試料が GC 部で熱分解や吸着を起こすことにより検出感度が低下するが、添加回収試料溶液は、試料マトリックスが GC 部に吸着することで検出感度の低下が抑制されたことに由来するとしており、実際に奥村の報告¹⁶⁾に基づき、疑似マトリックスを検量線用標準液及び添加回収試料溶液に用いることで、正常な回収率を示したとしている¹⁾。そこで疑似マトリックスであるポリエチレングリコール 300 (PEG300) を絶対量で 500 ng 共注入して添加回収試験を行い、その効果について検討した。

C3.2. PEG300 を使用した添加回収試験

はじめにカーテン C について検討を行った。測定試料に PEG300 を加え、検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) で算出した回収率と検量線の決定係数を Table 17 に示す。検

量線の決定係数は 0.9865~0.9961 となり、PEG300 が無い場合に比べ直線性が改善しているが、一部のサロゲート及び内部標準物質以外では直線性が良好な結果とはならなかった。一方回収率は、126.4~156.7%となり、すべての物質で 100%を超過していたが、検量線の決定係数が 0.99 以上である TBP-*d*₂₇、TPhP-*d*₁₅ 及び P3IP-*d*₃₃ では、それぞれ 126.4、129.0 及び 127.7%と 70~130%以内であったことから、検量線の直線性が回収率に影響している可能性が示唆された。併行精度は 1.1~5.4%であり、添加試料内でのバラツキは少なかった。続いてカーテン A、B、D 及び寝具 E についても同様の検討を行った (Table 18)。決定係数はどのサロゲート及び内部標準物質を使用した際も良好な結果であった。一方で回収率は、カーテン A で 61.5~75.7%、カーテン B で 64.1~82.2%、カーテン D で 46.9~63.1%及び寝具 E で 21.0~25.7%と 100%を超過するものは無く、PEG300 の効果や検量線の直線性による改善も示唆されたが、カーテン C の定量の際とは逆に、すべての回収率が 100%未満となった。併行精度は、寝具 E を除いて 10%未満であり、バラツキが少なかったが、寝具 E では 20%前後と回収率がばらつく結果となった。

大嶋ら¹³⁾及び味村ら¹⁷⁾は、BDBPP化合物との同時分析を行った際、BDBPP化合物の分析に使用するメチル化剤により注入口インサート及び分離カラムが汚染され、TDBPPのピーク面積値が減少し、分解生成物のピークが出現することを報告しており、その確認としてGC-MSのスキャンモードによる分解生成物の測定を行っ

ている。本実験では、スキャンモードによる測定を行っていないため詳細は不明だが、TDBPPのピーク面積値は、Fig.6に示すように測定回数に従い減少した。一方、一例として示したP3IP- d_{33} 及びTDCP- d_{15} のピーク面積値は、測定回数による変動が小さかった。したがって、本実験で使用したサロゲート及び内部標準物質は、TDBPP- d_{15} を使用する場合とは異なりTDBPPと同一の挙動を取らないため、定量値に影響を与えることが示唆された。

また、疑似マトリックスとして使用したPEG300は、通常GC部に吸着することで検出感度の低下を抑制するが、逆に注入口インサート及び分離カラムを汚染することによりTDBPPの分解を促進している可能性も考えられた。

D. まとめ

本研究では、有機リン系防炎加工剤に着目し、国内未規制物質の使用実態調査及び通知試験法における代替サロゲートや内部標準物質の検討を行った。

使用実態調査は、寝具8検体、カーテン16検体、床敷物12検体及び衣類等10検体の46検体について行い、検出濃度はTCEPが0.0056~0.056 $\mu\text{g/g}$ 、TCPPが0.032~0.51 $\mu\text{g/g}$ 、TDCPが0.0054~25 $\mu\text{g/g}$ 、PIPが0.0021~2.5 $\mu\text{g/g}$ 及びTXPが0.0036~0.55 $\mu\text{g/g}$ であった。衣類等の1検体は、特に高い濃度のTDCPが検出され、防炎加工剤としての使用が示唆された。また部位別の調査から、TDCPは表面布に多く存在することが明らかとなった。

人工汗液への溶出試験の結果、TDCPは液性や溶出時間に関係なく溶出した。全

体(Crude)及び表面布における溶出量は、3.8 $\mu\text{g/g}$ ~12 $\mu\text{g/g}$ であり、バラツキはあるが、概ね同程度であった。一方、中綿や内側布からの溶出量は0.27 $\mu\text{g/g}$ ~1.9 $\mu\text{g/g}$ となり、こちらもバラツキはあるが、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、アセトン抽出による使用実態調査の結果と一致した。

通知試験法における代替サロゲートや内部標準物質の検討では、3 併行による添加回収試験の結果、P3IP- d_{33} 及びTDCP- d_{15} をサロゲートとした場合、寝具1試料を除き回収率が70~130%内であり、添加試料内におけるバラツキも少なかったが、それ以外の代替サロゲート及び内部標準物質では、寝具1試料を除き130%を超える結果となった。添加回収試験における回収率の結果が大きくなる要因の1つとしては、検量線の直線性が良好ではないことにより、濃度に対応した正確なピーク面積値が得られていなかった可能性が考えられた。2次曲線を検量線とした場合、回収率はP3IP- d_{33} をサロゲートとした場合5試料中4試料で、TDCP- d_{15} をサロゲートとした場合5試料中3試料で70~130%内となり、これらの物質が代替サロゲートとして利用できる可能性が示唆された。一方、回収率が大きくなる要因としてマトリックス効果も考えられたことから、疑似マトリックスとしてPEG300を使用した検討を行った。その結果、添加回収試験における回収率は、防炎カーテン4試料のうち1試料で126.4~156.7%、他の防炎カーテン及び寝具では、21.0~82.2%と検量線の直線性は改善したものの、いずれも良好な結果は得られなかった。一

方で PEG300 の共注入における TDBPP のピーク面積値は、測定回数に従い減少しており、PEG300 が注入口インサート及び分離カラムに吸着することで、分解を促進している可能性も示唆された。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E2. 学会発表

- 1) 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
- 2) 千葉真弘、柿本洋一郎、市村 天、森 葉子、田原麻衣子、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 (2)、第 62 回全国衛生化学技術協議会年会、高崎、令和 7 年 11 月 7 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) 厚生労働省医薬局医薬品審査管理課長通知：医薬品審発 0731 第 4 号, 「家庭用品中の有害物質試験法」の一部改正について, 令和 6 年 7 月 31 日
- 8) ISO: ISO 17881-2 (Textiles-Determination of certain flame retardants -Part 2: Phosphorus flame retardants), 2016
- 9) 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)
- 10) Tsuyoshi KAWAKAMI, Kazuo ISAMA, Yoshiaki IKARASHI, Journal of Environmental Chemistry, 30, 23-28 (2020)
- 11) 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

- 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) 大嶋智子，角谷直哉，山口之彦，河上強志，薬学雑誌, 142, 279-287 (2022)
- 14) 河上強志，大嶋智子，大山正幸，菅谷なえ子，西以和貴，吉富太一，高居久義，若山貴成，大野浩之，田原麻衣子，五十嵐良明，薬学雑誌, 144, 463-471 (2024)
- 15) 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
- 16) 奥村為男，環境化学, 5, 575-583 (1995)
- 17) 味村真弓，中島晴信，吉田 仁，吉田俊明，河上強志，伊佐間和郎，薬学雑誌, 134, 259-268 (2014)

Table 1 使用実態調査における対象試料

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	モダクリル繊維	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（カイン縦縞防災）	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	カーベット	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	タイルカーベット	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	カーベット	ポリエステル	日本
シ-7	パンチカーベット	ポリプロピレン	日本
シ-8	パンチカーベット	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	カーベット	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 添加回収試験における対象試料

種類	試料	品目	素材	生産国
カーテン	カーテンA	防災カーテン	ポリエステル	日本
	カーテンB	防災カーテン	ポリエステル	日本
	カーテンC	防災カーテン	ポリエステル	日本
	カーテンD	防災レースカーテン	不明（カイン縦縞防災）	日本
寝具	寝具E	防災シート	綿、アクリル系難燃繊維	中国
	寝具F	防災毛布	モダクリル繊維	日本

Table 3 LCMS の分析条件

a) TDCP、TCEP、TCPP の LC 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 $^{\circ}$ 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(+)
インターフェイス温度	300 $^{\circ}$ C
ヒートブロック温度	400 $^{\circ}$ C
DL温度	250 $^{\circ}$ 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

b) TDCP、TXP、PIP の LC 条件

LC部	島津製作所製 Nexera X2
分離カラム	Waters製 CORTECS C18 (2.7 μm, 3.0×100 mm)
リテンションギャップカラム	Waters製 CORTECS C18 (2.7 μm, 3.0×100 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% → 1%、B : 30% → 99% (12.25 - 21.0 min) A : 1%、B : 99% (21.0 - 21.5 min) A : 1% → 70% B : 99% → 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℃
試料注入量	2 μL
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

c) MS/MS 条件

化合物	<i>m/z</i>			
	定量		定性	
TCEP	286.50	> 63.25	286.50	> 160.90
TDCP (LCMS-8030)	432.50	> 98.95	432.50	> 320.95
TDCP (LCMS-8050)	430.85	> 99.15	430.85	> 209.05
TCPP	328.50	> 98.90	328.50	> 174.95
PIP	453.00	> 369.25	453.00	> 327.15
TXP	410.90	> 179.20	410.90	> 194.25
TDCP- <i>d</i> ₁₅ (LCMS-8030)	446.90	> 216.95	446.90	> 217.90, 102.00
TDCP- <i>d</i> ₁₅ (LCMS-8050)	447.10	> 102.10	447.10	> 218.00
TBEP- ¹³ C ₂	405.50	> 47.20	405.50	> 201.15
PIP- <i>d</i> ₃₃	486.50	> 342.25	486.50	> 438.45, 390.30

Table 4 GCMS の分析条件

GC-MS条件	
機器	島津製作所製 GCMS-QP2020NX
分離カラム	Agilent製 DB-5MS (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)
(ガードカラム)	Agilent製 不活性化フューズドシリカ (0.25 mm)
昇温条件	40°C (3 min) — 20°C/min — 180°C — 10°C/min — 300°C (5 min) — 20°C/min — 310°C (5 min)
注入口温度	250°C
注入モード	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム (1 mL/min)
イオン源温度	230°C
インタフェース温度	280°C
測定モード	SIM
モニターイオン	
TDBPP	121, 419, 119
TBP- d_{27}	103, 167
TDCP- d_{15}	217, 197
TPhP- d_{15}	341, 339
PIP- d_{33}	485, 419, 359
フェナントレン- d_{10}	160, 186
フルオランテン- d_{12}	208, 210
クリセン- d_{12}	240, 120, 236
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{10}	264, 265
ペリレン- d_{12}	260, 236, 264

Table 5 寝具における使用実態調査結果 (μg/g)

	ネ-1	ネ-2	ネ-3	ネ-4	ネ-5	ネ-6	ネ-7	ネ-8	定量下限(LOQ)
TCEP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0052
TCPP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.045	<LOQ	0.032	0.03
TDCP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048
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 床敷物における使用実態調査結果 (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)
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	0.03
TDCP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.080	0.027	<LOQ	0.027	0.019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048
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 カーテンにおける使用実態調査結果 (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)
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	0.03
TDCP	0.18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.083	0.035	0.037	0.065	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0048
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 8 衣類等における使用実態調査結果 (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)
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	0.03
TDCP	0.013	0.027	25	0.037	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0054	<LOQ	<LOQ	0.0048
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 9 アセトンによる部位別の抽出結果（フ-3、 $\mu\text{g/g}$ ）

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

Table 10 人工汗液を用いた TDCP の溶出結果（フ-3、 $\mu\text{g/g}$ ）

		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

Table 11 カーテン A における添加回収結果と検量線の決定係数

補正に使用した物質	検量点6点 (0.1~5 µg/mL)			検量点5点 (0.1~2 µg/mL)		
	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	129.2	0.2	0.9705	167.8	0.5	0.9940
フェナントレン- d_{10}	137.5	2.6	0.9751	175.9	5.9	0.9910
フルオランテン- d_{10}	139.8	2.5	0.9723	183.7	6.1	0.9919
TDCP- d_{15}	108.9	1.3	0.9756	128.7	2.4	0.9948
TPhP- d_{15}	128.7	1.8	0.9757	160.8	3.9	0.9932
クリセン- d_{12}	134.6	2.7	0.9766	169.1	5.9	0.9899
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	133.1	2.9	0.9746	169.3	6.5	0.9913
ペリレン- d_{12}	121.6	2.5	0.9756	149.2	4.9	0.9903
PIP- d_{33}	98.8	1.6	0.9753	112.2	2.6	0.9954

Table 12 カーテン C における添加回収結果と検量線の決定係数

補正に使用した物質	検量点6点 (0.1~5 µg/mL)			検量点5点 (0.1~2 µg/mL)			検量点5点 (0.2~5 µg/mL)		
	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	140.2	4.5	0.9928	152.3	4.9	0.9705	145.9	4.2	0.9947
フェナントレン- d_{10}	156.2	9.1	0.9909	176.9	10.2	0.9767	162.1	8.6	0.9931
フルオランテン- d_{10}	155.0	8.7	0.9906	176.1	9.8	0.9777	160.9	8.2	0.9928
TDCP- d_{15}	113.7	4.4	0.9926	120.8	5.0	0.9710	119.9	4.1	0.9946
TPhP- d_{15}	131.4	5.4	0.9913	144.5	6.1	0.9747	137.6	5.0	0.9935
クリセン- d_{12}	150.9	7.7	0.9903	172.2	8.7	0.9836	156.8	7.2	0.9924
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	148.4	7.1	0.9908	167.7	8.0	0.9809	154.3	6.7	0.9929
ペリレン- d_{12}	131.3	6.9	0.9929	142.4	7.7	0.9760	137.1	6.5	0.9947
PIP- d_{33}	100.9	4.6	0.9932	105.4	5.3	0.9764	107.1	4.3	0.9951

Table 13 カーテン D における添加回収結果と検量線の決定係数

補正に使用した物質	検量点6点 (0.1~5 µg/mL)			検量点5点 (0.1~2 µg/mL)			検量点5点 (0.2~5 µg/mL)		
	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	129.8	2.5	0.9944	140.2	2.8	0.9891	134.9	2.4	0.9958
フェナントレン- d_{10}	116.4	1.8	0.9882	130.2	2.2	0.9918	123.0	1.7	0.9900
フルオランテン- d_{10}	66.9	0.6	0.9892	63.2	0.8	0.9925	74.2	0.5	0.9910
TDCP- d_{15}	104.3	1.2	0.9928	110.7	1.4	0.9900	110.1	1.1	0.9943
TPhP- d_{15}	128.8	2.8	0.9932	140.5	3.2	0.9888	134.2	2.7	0.9948
クリセン- d_{12}	132.9	1.8	0.9885	152.3	2.1	0.9934	139.0	1.6	0.9902
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	127.7	1.9	0.9893	144.2	2.3	0.9913	133.9	1.8	0.9911
ペリレン- d_{12}	117.0	2.2	0.9887	130.2	2.7	0.9887	123.5	2.1	0.9906
PIP- d_{33}	101.8	4.4	0.9949	106.1	5.0	0.9879	107.2	4.1	0.9963

Table 14 寝具 E における添加回収結果と検量線の決定係数

補正に使用した物質	検量点6点 (0.1~5 µg/mL)			検量点5点 (0.1~2 µg/mL)			検量点5点 (0.2~5 µg/mL)		
	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	103.2	6.6	0.9789	115.9	8.9	0.9514	112.4	5.9	0.9826
フェナントレン- d_{10}	98.9	4.5	0.9758	111.2	6.4	0.9576	108.6	4.0	0.9796
フルオランテン- d_{10}	102.1	4.7	0.9773	115.3	6.5	0.9541	111.4	4.2	0.9810
TDCP- d_{15}	94.8	6.2	0.9769	104.2	8.7	0.9559	104.4	5.5	0.9806
TPhP- d_{15}	110.0	5.5	0.9785	126.7	7.2	0.9564	119.0	4.9	0.9820
クリセン- d_{12}	114.2	6.1	0.9780	133.4	8.0	0.9533	123.2	5.5	0.9816
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	113.0	6.4	0.9774	132.0	8.5	0.9546	122.1	5.8	0.9811
ペリレン- d_{12}	166.0	11.5	0.9781	212.7	13.8	0.9556	173.6	10.7	0.9817
PIP- d_{33}	99.1	6.1	0.9792	109.6	8.2	0.9530	108.4	5.4	0.9829

Table 15 寝具 F における添加回収結果と検量線の決定係数

補正に使用した物質	検量点6点 (0.1~5 µg/mL)			検量点5点 (0.1~2 µg/mL)			検量点5点 (0.2~5 µg/mL)		
	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	172.7	2.2	0.9789	220.5	2.6	0.9514	180.1	2.1	0.9826
フェナントレン- d_{10}	189.6	7.6	0.9758	255.1	9.0	0.9576	196.8	7.2	0.9796
フルオランテン- d_{10}	75.8	1.8	0.9773	74.6	2.9	0.9541	85.8	1.6	0.9810
TDCP- d_{15}	153.4	2.7	0.9769	195.5	3.4	0.9559	161.4	2.5	0.9806
TPhP- d_{15}	182.6	2.3	0.9785	237.1	2.7	0.9564	189.6	2.2	0.9820
クリセン- d_{12}	187.7	5.2	0.9780	245.7	6.1	0.9533	194.7	4.9	0.9816
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	182.5	4.7	0.9774	239.3	5.5	0.9546	189.7	4.4	0.9811
ペリレン- d_{12}	166.1	5.5	0.9781	212.8	6.6	0.9556	173.7	5.2	0.9817
PIP- d_{33}	128.8	2.5	0.9792	154.3	3.1	0.9530	137.4	2.3	0.9829

Table 16 検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の 2 次曲線で定量した際の回収率

補正に使用した物質	回収率 (%)					
	カーテンA	カーテンC	カーテンD	寝具E	寝具F	
TBP- d_{27}	178.7	139.0	131.1	○ 110.9	205.3	
フェナントレン- d_{10}	178.6	166.2	○ 129.0	○ 113.1	236.4	
フルオランテン- d_{10}	188.5	165.7	57.2	○ 115.9	○ 71.2	
TDCP- d_{15}	137.8	○ 107.4	○ 103.3	○ 102.5	187.7	
TPhP- d_{15}	167.3	133.6	133.3	○ 124.8	221.3	
クリセン- d_{12}	171.9	163.9	150.9	132.6	229.0	
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	174.2	159.0	141.4	131.3	223.4	
ペリレン- d_{12}	154.9	131.2	○ 127.0	201.2	201.8	
PIP- d_{33}	○ 122.3	○ 91.6	○ 95.2	○ 102.4	146.4	

○は回収率が 70~130%内であることを示す

Table 17 PEG300 を使用した際のカーテン C における回収率と検量線の決定係数

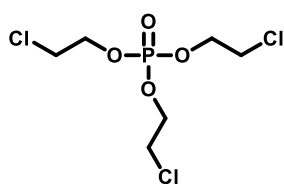
補正に使用した物質	回収率 (%)	併行精度 (%)	決定係数
TBP- d_{27}	126.4	1.1	0.9929
フェナントレン- d_{10}	141.3	3.2	0.9865
フルオランテン- d_{10}	141.5	3.6	0.9876
TDCP- d_{15}	156.7	1.3	0.9868
TPhP- d_{15}	129.0	2.3	0.9955
クリセン- d_{12}	140.2	4.2	0.9872
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	142.1	4.8	0.9876
ペリレン- d_{12}	146.2	5.4	0.9876
PIP- d_{33}	127.7	3.1	0.9961

検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の 1 次回帰直線で定量

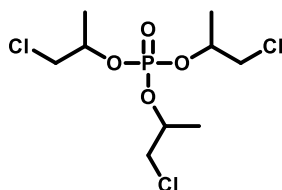
Table 18 PEG300 を使用した際の回収率と検量線の決定係数

補正に使用した物質	カーテンA		カーテンB		カーテンD		寝具E		検量線の 決定係数
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)	
TBP- d_{27}	65.9	1.1	72.0	2.9	54.5	5.7	25.7	18.9	0.9995
フェナントレン- d_{10}	67.3	3.5	75.9	1.7	57.3	4.7	23.1	24.7	0.9993
フルオランテン- d_{10}	65.7	3.6	73.5	1.6	55.1	4.4	23.7	23.0	0.9993
TDCP- d_{15}	75.7	2.0	82.2	4.0	63.1	7.6	24.1	25.0	0.9997
TPhP- d_{15}	64.9	2.2	69.4	3.2	52.7	7.0	24.3	19.8	0.9993
クリセン- d_{12}	63.0	2.9	69.1	1.9	52.9	4.2	23.7	22.6	0.9994
ベンゾ[b]フルオランテン- d_{12}	63.8	3.7	68.8	1.9	52.5	4.3	23.6	22.9	0.9994
ペリレン- d_{12}	69.8	7.9	69.4	2.3	54.4	3.6	22.8	23.1	0.9993
PIP- d_{33}	61.5	2.0	64.1	4.0	46.9	7.0	21.0	20.4	0.9992

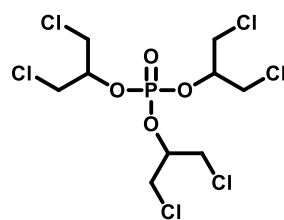
検量点 6 点 (0.1~5 µg/mL) の 1 次回帰直線で定量



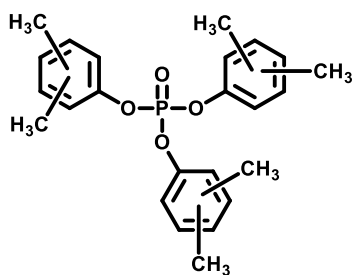
TCEP



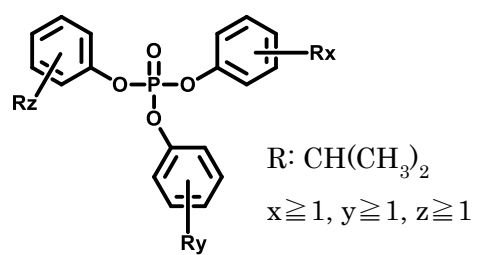
TCPP



TDCP



TXP



PIP

Fig.1 実態調査の対象物質

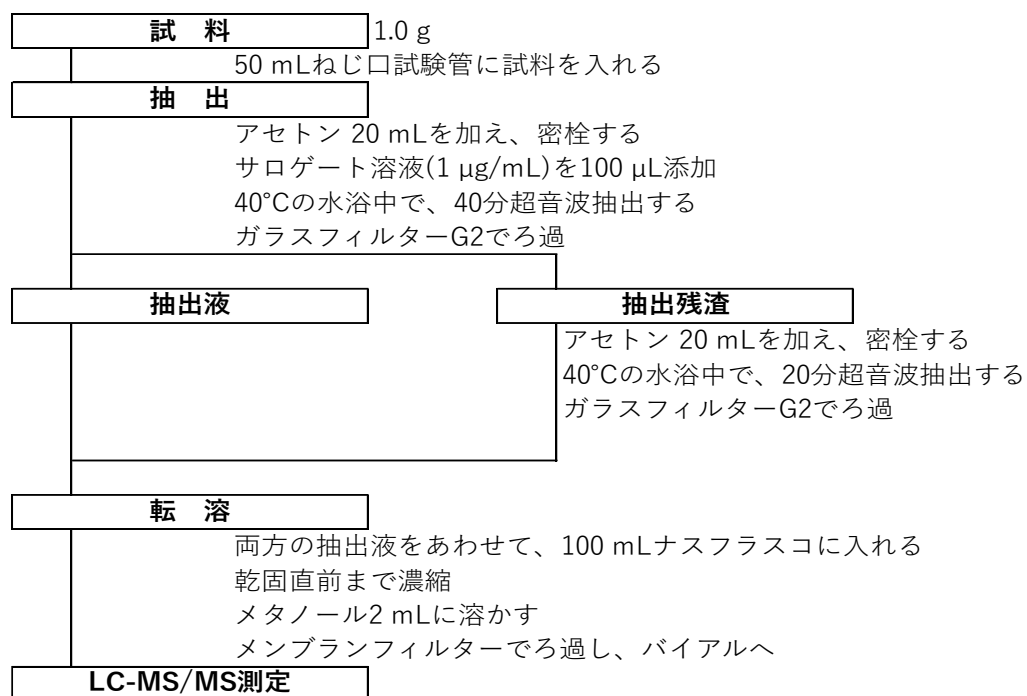


Fig.2 実態調査におけるアセトン抽出のフロー図

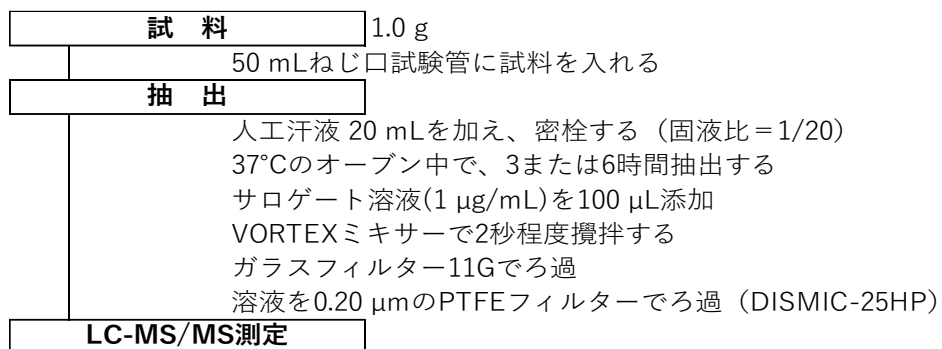


Fig.3 部位別試料における人工汗液への溶出のフロー図

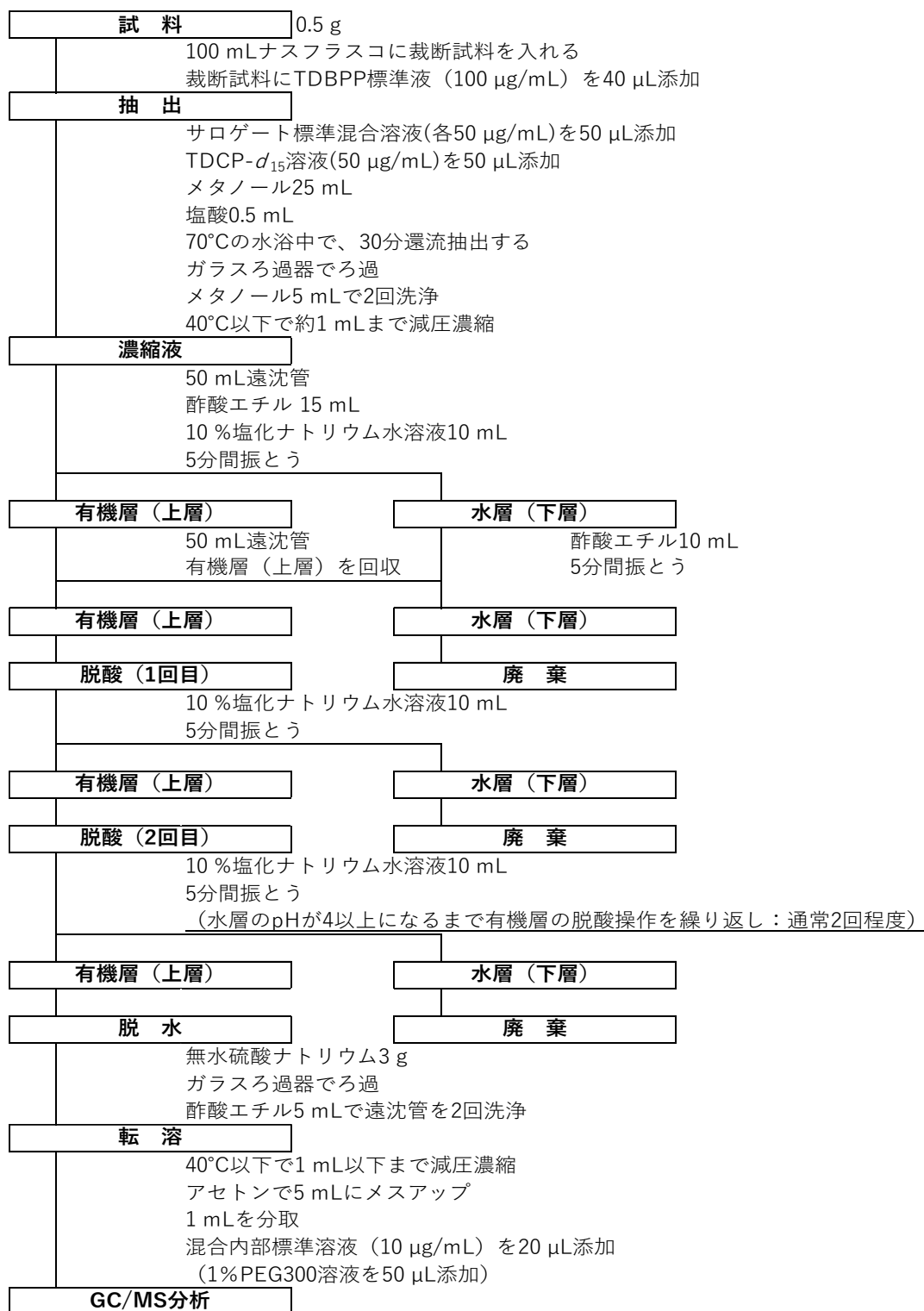


Fig.4 試験法の検討における添加回収試験のフロー図

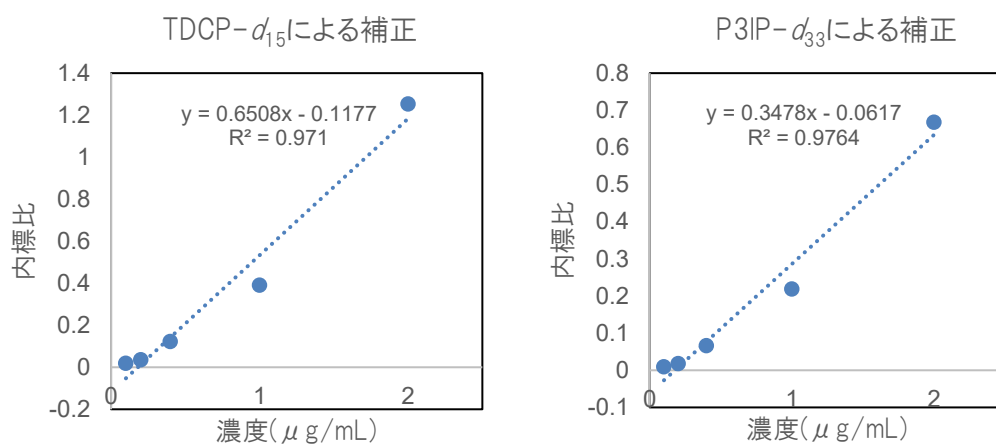


Fig.5 カーテン C の定量における検量線の一例 (PEG300 無し)

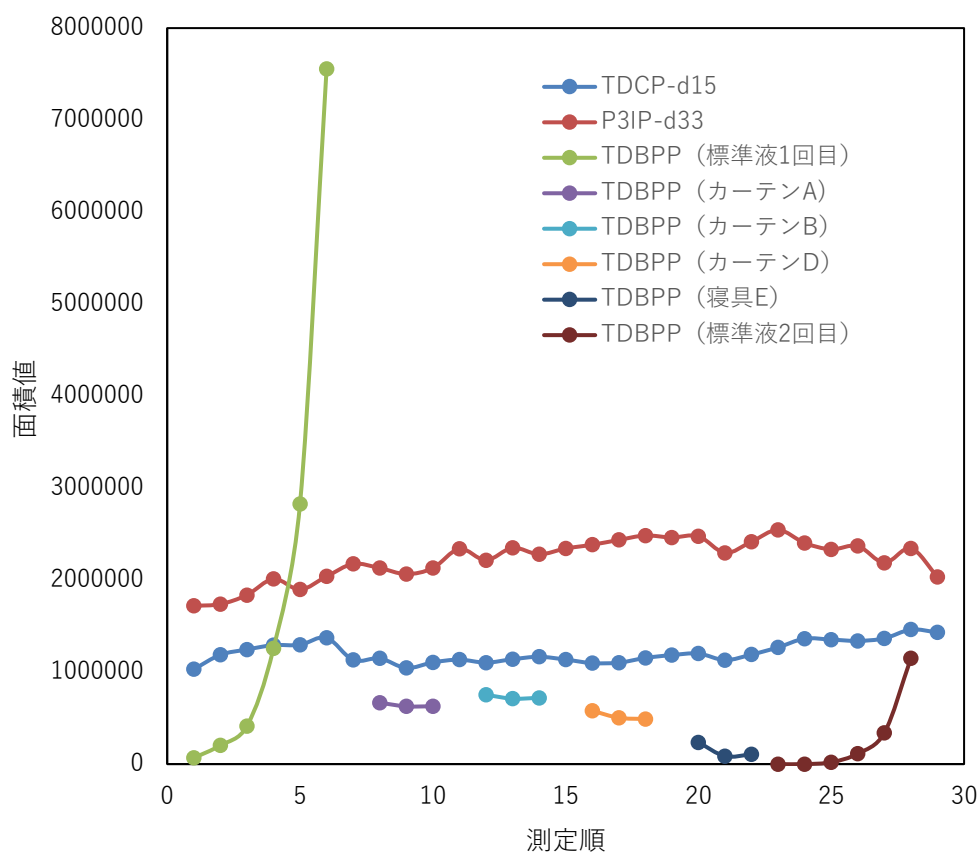


Fig.6 測定時における TDBPP 面積値の変化