

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）
R4 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

家庭用品中の TDBPP 及び BDBPP 化合物試験法の妥当性に関する研究

研究分担者 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
研究協力者 大嶋智子 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 主任研究員
研究協力者 大山正幸 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 研究員
研究協力者 西以和貴 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員
研究協力者 菅谷なえ子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課 専門研究員
研究協力者 高居久義 川崎市健康安全研究所 水質・環境
研究協力者 若山貴成 名古屋市衛生研究所 生活環境部
研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所 生活環境部 部長
研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
研究協力者 五十嵐良明 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 部長

要旨

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和 48 年 10 月 12 日法律第 102 号、以下「家庭用品規制法」）において、繊維製品に防炎加工剤として用いられるトリス（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（BDBPP）化合物は有害物質に指定され（TDBPP：昭和 53 年 11 月 1 日、BDBPP 化合物：昭和 56 年 9 月 1 日）、寝衣、寝具、カーテン及び床敷物への使用が禁止されている。これらの有害物質の試験法では、有害な試薬を使用した煩雑な前処理が必要とされていたり、ガスクロマトグラフ（GC）分析時に分解能の低い充填カラムを使用したりしており、試験法の改正が求められている。そこで、我々は昨年度までに有害試薬を使用しない前処理法、並びに高分解能を有するキャピラリーカラムを GC に用いた質量分析法（GC-MS）による試験法を開発した。今年度は開発した試験法について、2 種類の繊維試料に各化合物を 3 段階（4、8、20 $\mu\text{g/g}$ ）の濃度で添加した試料を用いて、その妥当性を 6 機関で評価した。その結果、現行の TDBPP 及び BDBPP 化合物試験法の検出下限値（8 $\mu\text{g/g}$ 及び 10 $\mu\text{g/g}$ ）レベルを十分な精度で定量可能であり、現行法よりも安全かつ精度及び感度が高い試験法であると考えられ、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

A. 研究目的

我が国では、家庭用品を衛生化学的観点から安全なものにすることを目的として、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）が存在し、対象家庭用品に含まれる21種類の有害物質の含有量や溶出量について基準が定められている¹⁾。指定有害物質のうち、法律制定時から昭和58年までに指定された17種類の有害物質のほとんどは、指定当初から試験法が改正されていない。従って、現在の分析技術水準等から乖離した分析機器や有害な試薬の使用が問題となっている。そのため、現在の分析水準等に合わせた試験法の改正は喫緊の課題である。

有機リン系防炎加工剤のトリス（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（BDBPP）化合物（図1）は、動物実験で発がん性が確認されたことから、家庭用品規制法において有害物質に指定され（TDBPP：昭和53年11月1日、BDBPP化合物：昭和56年9月1日）、寝衣、寝具、カーテン及び床敷物への使用が禁止されている¹⁾。これらの有害物質の試験法では、有害な試薬を使用した煩雑な前処理が必要とされていたり、ガスクロマトグラフ（GC）分析時に分解能の低い充填カラムを使用したりしており、試験法の改正が求められている。そこで、我々は有害試薬を使用しない前処理法、並びに高分解能を有するキャピラリーカラムをGCに用いた質量分析法（GC-MS）による試験法を開発した²⁾。

本研究では、家庭用品規制法における

TDBPP及びBDBPP化合物の試験法改定にむけて、先に開発した試験法について、これら2種の有害物質を既知濃度添加した繊維試料を用いて、その妥当性を複数機関で検討したので報告する。

B. 研究方法

B1. 妥当性評価実施機関

国立医薬品食品衛生研究所、神奈川県衛生研究所、名古屋市衛生研究所、大阪健康安全基盤研究所、川崎市衛生研究所、横浜市衛生研究所の6機関で実施した（機関①～⑥）。

B2. 試薬類

BDBPP化合物は富士フィルム和光純薬製、TDBPP及びTDBPP-d₁₅並びにBDBPP-d₁₀はToronto Research Chemicals社製をそれぞれ用いた。Phenanthrene-d₁₀は富士フィルム和光純薬製の環境分析用を用いた。トリメチルシリルジアゾメタンは10%ヘキサン溶液をナカライテスクより購入した。これらの試薬は国立医薬品食品衛生研究所から各機関に配布した。ヘキサン、アセトン、メタノール及び酢酸エチル並びに無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を、塩化ナトリウムは特級試薬を各機関で購入し用いた。

TDBPP及びBDBPPは10mgを正確に秤り取り、アセトンで正確に10mLに定容して各標準原液(1000 µg/mL)を調製した。それぞれを0.5mLずつ正確に10mL容メスフラスコに採り、アセトンで定容し、50 µg/mL混合標準液を調製した。そこから1.0mLを採りアセトン5mLに定容した(10 µg/mL混合標準液)。BDBPP化

化合物の分析では、そこから 0.5 mL を採りアセトンで 5 mL に定容し、(1 µg/mL 混合標準液)、さらに 0.5 mL を採りアセトンで 5 mL に定容した (0.1 µg/mL 混合標準液)。TDBPP-d₁₅ 及び BDBPP-d₁₀ はそれぞれ 1 mg をアセトンで溶かし 10 mL とし、各 100 µg/mL の標準原液を調製し、それぞれ等量採取し混合したものを、サロゲート混合標準液 (50 µg/mL) とした。

Phenanthrene-d₁₀ を 10 mg 秤り取り、アセトンで正確に 10 mL に定容して内部標準原液とした。この原液を 0.1 mL 採り 10 mL に定容して内部標準液 (10 µg/mL) とした。

10%塩化ナトリウム水溶液は塩化ナトリウム 100 g を精製水に溶解し、1000 mL とした。

B3. 試料

現行の TDBPP 及び BDBPP 化合物の基準は通知試験法で分析した際に「検出されないこと」となっており、具体的な基準値は示されていない。一方、当時の記録には TDBPP 及び BDBPP 化合物の検出下限値は、それぞれ 8 µg/g 及び 10 µg/g と記載されている³⁾。そこで、ポリエステル 100%の無加工布 (試料 A) 及び防災加工処理された市販カーテン (試料 B) の 2 種類に、TDBPP 及び BDBPP 化合物を 4、8、20 µg/g となるように添加し風乾したものを試料とした。各濃度 4 枚ずつ各機関に配布し、分析に供した。

B4. 試験法

試験法のフローチャートを図 2 に示した。試料を細切し、その 0.5 g を 100 mL

ナスフラスコに入れた。サロゲート混合標準液を 50 µL 添加し、メタノール 25 mL 及び塩酸 0.5 mL を加え、70°C で 30 分還流抽出した。抽出液を、温時、ガラスろ過器 (G2 程度) でろ過し、ろ液を 100 mL ナスフラスコに捕集した。還流抽出容器内に残る試料をメタノール 5 mL で 2 回洗い、ろ液と合わせた。これをロータリーエバポレーターにて、40°C 以下で約 1 mL に濃縮後、50 mL の遠沈管に移し替え、酢酸エチル 15 mL 及び 10%塩化ナトリウム水溶液 10 mL を加えて 5 分間振とう抽出した。静置後、上澄みを別の 50 mL 遠沈管に移し替え、下層を酢酸エチル 10 mL で再度 5 分振とう抽出し、上澄みを先の上澄みと合わせた。なお、2 層が分離できていない場合は、3000 rpm で 5 分間遠心分離してから、上澄みを分取した。合わせた上澄みに 10%塩化ナトリウム水溶液 10 mL を加えて振とうし、下層を廃棄した (脱酸処理)。この脱酸処理を廃棄水溶液が pH4 以上になるまで行い (2 回程度: 回数が増えると BDBPP 化合物の回収率が低下する)、脱酸後の酢酸エチル抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ガラスろ過器等でろ過し、ろ液を 50 あるいは 100 mL のナスフラスコに捕集した。酢酸エチル 5 mL で遠沈管を 2 回洗い、洗液もろ過し、そのろ液も先の抽出液に合わせた。これをロータリーエバポレーターにより、40°C 以下で 1 mL 以下に濃縮した後、アセトンで 5 mL に定容し、試験溶液とした。

TDBPP は試験溶液から 1.0 mL を採取し、内部標準液 20 µL を加えて GC-MS にて分析した。BDBPP 化合物は試験溶液か

ら 2.0 mL を採取し、トリメチルシリルジ
アゾメタン 10%ヘキサン溶液を 0.1 mL 加
え混和し、1 時間室温放置後、ヘキサンで
5 mL に定容した。ここから 1 mL を採取
し、内部標準液 20 μ L を加えて GC-MS に
て BDBPP メチル化体 (BDBPP-Me) を分
析した。なお、BDBPP 化合物の誘導体化
の影響を TDBPP が受けることから、これ
らは別々に GC-MS 測定を行った。

B5. GC-MS 条件

以下を標準条件とし、各機関の機器状
況に応じて適宜条件変更可能とした。各
機関における GC-MS 条件を表 1 に示し
た。

GC 条件

- ・カラム：5%フェニルメチルシリコンが
コーティングされた溶融シリカキャピ
ラリーカラム (30m \times 0.25mm 膜厚 0.25
 μ m) (Agilent 社製 DB-5MS 相当)
- ・カラム温度条件：40 $^{\circ}$ C (2 分) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分
 \rightarrow 180 $^{\circ}$ C \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (10 分保持)
- ・注入口温度：250 $^{\circ}$ C
- ・注入法：スプリットレス
- ・注入量：1~2 μ L
- ・キャリアーガス流量：1.0 mL/分 (ヘリ
ウムガス：定流量モード)

MS 条件

- ・イオン化法：EI (70eV)
- ・インターフェース温度：280 $^{\circ}$ C
- ・イオンソース温度：230~250 $^{\circ}$ C
- ・測定イオン [m/z]
TDBPP：定量 119、定性 121, 419
BDBPP-Me：定量 231、定性 151
TDBPP-d₁₅：定量 123、定性 125, 430

BDBPP-Me-d₁₀：定量 237、定性 156

Phenanthrene-d₁₀：定量 188

B6. 検量線

各標準液を希釈し、TDBPP では 0.1~5
 μ g/mL、BDBPP 化合物では 0.1~2 μ g/mL
の濃度範囲内でメチル誘導体化を行い、
サロゲート物質で補正した検量線及び内
部標準物質を用いた検量線の二種類を作
成し、それぞれで定量した。

C. 結果及び考察

GC-MS 条件について、GC では機関①
のオープン昇温条件及び機関②の BDBPP
化合物分析時の注入口温度が標準条件と
異なっていた。また、機関⑥では妨害イオ
ンが確認されたため、定量イオンを
TDBPP [m/z=419]、BBPP-d₁₅ [m/z=430]及び
BDBPP-Me[m/z=151]とした。

検量線については、良好な直線性を示
した機関と二次曲線化した機関とがあり、
測定に用いた GC-MS 装置の違いや装置
の状態が影響していると考えられた。今
回は、各機関でそれぞれ適切な検量線を
用いて定量した。検量線例を図 3 に示し
た。また、標準溶液のクロマトグラム例を
図 4 に示した。

本研究における妥当性評価試験の結果
を厚生労働省の「食品中に残留する農薬
等に関する試験法の妥当性評価ガイドラ
イン」⁴⁾で示された基準(真度 70~120%、
RSD_r 10%未満、室内精度 15%未満)を参
考に検討した。なお、このガイドラインで
は分析の繰り返し回数を 5 回以上として
いるが、本研究では 4 回の繰り返し分析
の結果で評価した。はじめに、各機関の繰

り返し 4 回分析における各分析値及び回収率を表 2 に示した。また、機関別にそれぞれの試料における TDBPP 及び BDBPP 化合物の回収率の平均値（真度）を図 5 及び 6 にそれぞれ示した。さらに、各機関の各試験における回収率（%）併行精度（ RSD_r ）並びに各試験の室間精度（ RSD_R ）を表 3 に示した。そのほか、標準溶液及び資料溶液におけるサロゲート物質と内部標準物質との面積比から、サロゲート物質の回収率を算出した（表 4）。

TDBPP の各試料における真度をみると、試料 A では機関④の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で、試料 B では機関④～⑥の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料、並びに機関④及び⑥の 8 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で 70%を下回っていたが、それ以外は全て基準を満たしていた。次に、BDBPP 化合物について同様にみると、試料 A 及び B ともに、機関①、③及び④の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で 100%以上の回収率を示し、120%を超える場合も確認されたが、機関⑥を除きそれ以外の試料では基準を満たしていた。機関⑥では 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料では試料 A 及び B ともに基準を満たしていたものの、その他の試料で他の機関と比べて著しく回収率が低い傾向を示した。この理由として、機関⑥のサロゲート物質回収率は低い値を示していないことから（表 4）、分析操作上の損失ではないと考えられた。一方、機関⑥は定量イオンが他の機関と異なっており、GC-MS 分析時の挙動が何らかの影響を与えた可能性がある。また、BDBPP 化合物は機関⑥は他の機関と比べて 2 か月程度試験を実施するのが遅かったことから、何らかの理由で試料中の BDBPP 化合物が分解した可能性も示唆さ

れたが、いずれも詳細は不明である。

次に、TDBPP の RSD_r をみると、試料 A では機関④の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料、機関⑥の 8 $\mu\text{g/g}$ 添加試料及び機関③の 20 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で、試料 B では機関⑥の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料及び機関④の 8 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で基準を超えた。BDBPP 化合物では、機関②の試料 A の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料、並びに機関④の試料 A 及び B の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料で基準を超えていた。ただし、このうち機関③の試料 A の 20 $\mu\text{g/g}$ 添加試料、並びに機関④の試料 A 及び B の 4 $\mu\text{g/g}$ 添加試料については、10～11%と基準は超えていたがわずかであった。また、これら以外の試料については、全て 10%未満と基準を満たした。なお、機関⑥の BDBPP については、前述の通り真度は低い傾向を示したものの、 RSD_r は 1.2～5.9%と良好であり、再現性には問題なかった。

今回の試験では室内精度を求めなかったが、理化学試験において室間のばらつきは室内のそれよりも一般的に大きいとされており、先のガイドラインの Q&A⁵⁾でも RSD_R が室内精度の目標を満たしていれば、室内精度も目標を満たしていると判断してよいとされている。今回、TDBPP 及び BDBPP 化合物の RSD_R は 7.2～22%及び 18～24%と基準を超える場合が認められた。ここで TDBPP について、 RSD_r が 20%程度を示した試料のあった機関④の値を、BDBPP 化合物について真度が他機関に比べて低かった機関⑥の値をそれぞれ外した 5 機関で RSD_R を求めてみると、TDBPP 及び BDBPP ともに無加工布である試料 A では基準を下回る良好な精度が得られた。一方、防炎加工布である試

料 B では、4 µg/g 添加試料以外は基準である 15%を下回った (表 3)。そのため、低濃度添加では、染色や加工剤の影響を受けている可能性が示唆されたが、試験法全体としては室内精度も十分に確保されていると考えられた。

また、今回サロゲート物質を用いて定量を行っているが、重水素化合物は少量で高価である。そのため、phenanthrene-d₁₀を内部標準物質として用いた定量法が検討されており、精度や再現性はサロゲート物質には劣るものの、スクリーニング分析としては有効とされている²⁾。今回、各機関で内部標準物質を用いて定量した結果を表 5 に示した。その結果、機関④、⑥ではやや低め、その他の機関では特に BDBPP で高回収率を示す機関が多かった。これは、対象とした有機リン系化合物のような高極性化合物は、GC のガラスインサート内において吸着や分解が生じやすいため、標準溶液よりも夾雑物 (マトリックス) が多い試料では、吸着や分解が抑制され、時に数百%の高回収率を示すことが知られている^{6,7)}。このマトリックス効果は、使用機器の種類やその状態が影響するため、機関ごとに回収率に大きな差が生じたものと考えられた。実際に、これらの化合物について、先行研究では注入口で分解することが示唆されており、今回の試験においても、機関によっては感度の低下やピーク形状の悪化に伴い、ガラスインサートの交換やカラム先端の切断が必要であった。そのため、定量性を確保するにはサロゲート物質の使用が必要であり、内部標準物質を用いたスクリーニング分析については、対象化合物の存在の有無

を判定するには有効と考えられた。

現行試験法の TDBPP 及び BDBPP 化合物の検出下限値は、それぞれ 8 µg/g 及び 10 µg/g とされており³⁾、今回検討したサロゲート物質を用いる試験法は、この検出下限値レベルを十分な精度で定量可能であり、現行法よりも安全かつ精度及び感度が高い試験法であると考えられ、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

D. まとめ

TDBPP 及び BDBPP 化合物の改正試験法として開発した試験法について、2 種類の繊維試料に各化合物を 3 段階 (4、8、20 µg/g) の濃度で添加した試料を用いて、その妥当性を 6 機関で評価した。その結果、現行の TDBPP 及び BDBPP 化合物試験法の検出下限値 (8 µg/g 及び 10 µg/g) レベルを十分な精度で定量可能であり、現行法よりも安全かつ精度及び感度が高い試験法であると考えられ、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

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) 昭和 48 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) 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炎加工剤のビス(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, 薬学雑誌, 142, 279-287, 2022.
- 3) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室監修: 保健衛生・安全基準 家庭用品規制関係実務便覧, 2045 の 43-2045 の 55, 第一法規, 平成 3 年
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について (食安発 1224 第 1 号), https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tb6662&dataType=1&pageNo=1
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集 (Q&A) について, <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf>
- 6) 奥村為男: キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量 - 標準液の PEG 共注入法 -, 環境化学, 5, 575-583, 1995.
- 7) 松神秀徳・戸舘侑孝・滝上英孝: リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証, 環境化学, 24, 41-49, 2014.

表 1. 各機関におけるGC-MS条件

	Lab.1	Lab.2	Lab.3	Lab.4	Lab.5	Lab.6
Gas chromatograph	Trace 1310 (ThermoFisher Scientific)	7890B (Agilent technologies)	8890 (Agilent technologies)	8890 (Agilent technologies)	7890A (Agilent technologies)	7890B (Agilent technologies)
Injector temperature	250°C	230°C ^a 250°C ^b	250°C	250°C	250°C	250°C
Injection mode	Splitless	Pulsed splitless (20 psi, 1min)	Splitless	Splitless	Pulsed splitless (40 psi, 1min)	Splitless
Injection volume	1 µL	2 µL	1 µL	1 µL	2 µL	1 µL
Column	DB-5MS 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)	DB-5MS UI 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)	DB-5MS 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)	DB-5MS 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)	DB-5MS 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)	DB-5MS 30 mx0.25 mm, 0.25 µm (Agilent)
Oven program	40°C(2 min hold)-20°C/min-300°C (15 min hold)	40°C(2 min hold)-20°C/min-180°C- 10°C/min-300°C(10 min hold)				
Carrier gas	He (1 mL/min) Constant flow	He (1 mL/min) Constant flow	He (1 mL/min) Constant flow	He (1 mL/min) Constant flow	He (1 mL/min) Constant flow	He (1 mL/min) Constant flow
Mass spectrometer	ISQ 7000 (ThermoFisher Scientific)	5977B (Agilent technologies)	5977B (Agilent technologies)	5977B (Agilent technologies)	5975C (Agilent technologies)	5977B (Agilent technologies)
Transfer line temperature	280°C	280°C	280°C	280°C	280°C	280°C
Ion source temperature	250°C	230°C	230°C	250°C	230°C	250°C
Ionization	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)	EI (70 eV)

^a For BDBPP

^b For TDBPP

表2. 各機種のTDBPP及びBDBPP化合物の濃度及び回収率

	Lab.1			Lab.2			Lab.3			Lab.4			Lab.5			Lab.6																																												
	Concentration (µg/g)	Recovery (%)																																																										
Sample A	4.0	100	3.3	83	3.9	96	2.1	53	3.5	87	3.1	78	4.0	99	3.2	80	4.3	108	3.3	82	2.8	70	3.9	98	3.2	81	3.8	95	3.8	95	3.3	83	4.1	102	3.5	86	3.6	89	3.2	79	3.2	81	2.7	67																
	7.2	90	7.6	95	7.7	96	5.8	72	7.5	94	6.7	84	7.4	92	7.3	91	7.6	95	6.0	75	8.0	100	7.4	92	7.4	93	7.3	92	7.3	91	6.2	78	8.2	102	5.6	70	7.5	94	6.8	85	7.8	98	6.6	82	8.1	101	5.7	72												
	19	95	19	93	16	82	18	89	20	102	21	104	18	92	19	97	20	101	16	81	21	105	20	98	18	89	19	97	20	101	17	86	19	97	20	94	19	93	20	98	21	103	17	87	21	105	20	99												
	3.9	98	3.0	75	3.3	82	2.1	52	2.4	61	2.2	54	3.9	98	3.0	75	3.3	82	2.1	52	2.4	61	2.2	54	4.0	100	2.9	72	3.3	82	2.1	53	2.8	71	2.8	71	4.0	100	2.8	71	3.1	78	2.0	51	2.8	69	2.2	56	3.9	98	2.8	71	3.1	77	2.2	54	2.4	61	2.2	56
	7.4	92	5.8	72	6.2	78	4.8	60	5.8	72	4.8	60	7.4	92	5.8	72	6.2	78	4.8	60	5.8	72	4.8	60	7.4	93	5.6	70	6.5	81	4.8	60	5.9	74	4.7	58	7.4	92	6.1	76	6.1	77	6.5	81	6.4	80	4.7	59	7.4	93	5.8	72	5.9	73	4.4	55	5.9	74	5.6	70
	18	91	18	90	17	85	14	70	17	84	15	77	18	91	18	90	17	85	14	70	17	84	15	77	19	93	18	92	17	83	13	66	17	84	15	74	18	92	17	84	17	85	14	69	18	88	15	76	18	90	18	89	19	94	15	76	17	83	15	73
	5.6	141	4.5	113	4.9	122	5.5	137	4.5	113	4.5	113	5.6	142	4.6	114	5.0	124	4.2	105	4.3	108	3.3	82	5.7	142	3.7	92	5.1	128	4.6	114	4.6	114	3.3	82	5.9	146	3.2	80	3.2	127	4.9	122	4.3	108	3.5	88												
	9.7	121	8.4	105	8.6	108	8.8	111	8.2	102	8.2	102	9.7	121	8.4	105	8.6	108	8.8	111	8.2	102	8.2	102	9.8	122	8.9	111	8.4	105	8.5	107	8.7	108	5.1	64	9.8	120	8.2	103	8.2	107	8.2	106	8.2	102	5.3	66	9.5	119	8.0	100	8.8	110	8.7	109	7.9	99	5.0	63
	21	105	18	90	16	80	23	116	19	96	19	96	21	107	18	92	19	96	24	119	20	99	10	52	20	102	18	88	20	98	22	111	19	94	11	54	21	104	20	100	19	96	21	106	20	99	11	56												
	5.5	137	3.2	79	4.7	118	6.3	157	4.5	112	4.5	112	5.5	135	3.8	94	4.6	116	6.3	157	4.5	113	3.5	79	5.8	144	3.2	80	4.5	113	5.0	125	4.3	108	3.2	80	5.8	144	3.1	78	5.1	126	6.0	150	4.5	113	3.2	79												
	9.4	118	7.2	90	7.8	98	9.2	115	7.6	95	7.6	95	9.4	116	7.2	90	7.7	96	9.5	119	7.3	92	4.6	57	9.3	113	7.3	91	8.3	104	9.3	116	8.2	103	4.7	58	9.1	114	7.2	90	8.4	105	9.8	123	7.7	96	4.5	57												
	22	108	19	95	18	89	20	102	18	91	18	91	20	101	18	89	17	84	22	108	17	87	10	52	21	107	19	95	18	89	21	104	19	94	10	48	21	104	21	103	20	101	22	112	17	86	10	48												

表3. 各機関の各試料における並行精度 (RSD_r) 及び試験全体の 空間精度 (RSD_R)

	RSD _r (%)										RSD _R (%)		
	Lab.1	Lab.2	Lab.3	Lab.4	Lab.5	Lab.6	6 Laboratories	5 Laboratories	5 Laboratories ^a				
Sample A	4 µg/g	1.5	3.2	8.1	20	7.6	9.5	16	12				
	8 µg/g	1.8	4.8	3.0	5.5	4.0	13	11	9.2				
	20 µg/g	2.6	2.3	10	4.1	3.7	4.2	7.2	5.9				
TDBPP	4 µg/g	1.2	2.8	3.4	2.7	7.9	13	22	20				
	8 µg/g	0.41	3.7	4.2	19	4.9	9.3	16	14				
	20 µg/g	1.4	4.0	5.4	6.0	2.6	2.7	10	7.7				
Sample A	4 µg/g	1.8	17	2.2	11	3.0	5.9	18	14				
	8 µg/g	1.0	4.5	1.9	3.4	3.8	2.3	18	6.5				
	20 µg/g	1.9	5.7	9.2	5.0	2.4	2.9	21	9.4				
BDBPP	4 µg/g	3.4	9.3	4.8	10	1.9	4.8	24	21				
	8 µg/g	2.0	0.44	4.6	2.9	4.7	1.2	21	11				
	20 µg/g	3.2	6.1	7.7	4.1	4.2	4.2	22	8.6				

^a RSD_R of TDBPP and BDBPP are calculated with data from 5 laboratories except Lab.4 and Lab.6, respectively.

表4. 各機関のTDBPP及びBDBPP化合物のサロゲート物質回収率(%)

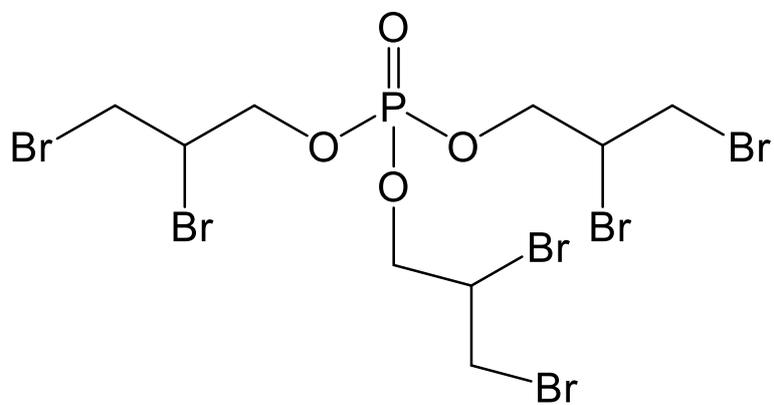
		Lab.1	Lab.2	Lab.3	Lab.4	Lab.5	Lab.6	
TDBPP	Sample A	4µg/g	101	161	104	94	170	71
			112	156	135	100	154	91
			189	178	141	86	140	90
			104	226	134	112	137	70
	Sample A	8µg/g	101	206	101	101	171	— ^a
			108	188	149	93	109	90
			185	205	157	91	84	120
			183	170	122	99	67	74
	Sample B	20µg/g	166	104	127	85	204	97
			127	138	128	94	161	103
			91	111	143	95	151	103
			110	150	146	96	152	99
	Sample A	4µg/g	101	104	101	117	322	78
			139	133	145	112	274	74
			131	169	237	114	225	69
			78	145	200	121	194	71
	Sample B	8µg/g	105	179	130	115	59	100
			150	184	169	120	50	92
			224	176	166	111	225	110
			115	151	141	125	218	102
Sample B	20µg/g	119	168	131	123	154	114	
		114	181	153	119	170	110	
		124	145	227	118	146	112	
		75	142	235	115	149	100	
BDBPP	Sample A	4µg/g	232	86	91	46	204	138
			363	97	99	61	186	115
			215	130	120	45	185	94
			263	143	18	70	155	88
	Sample A	8µg/g	304	165	110	51	244	53
			275	104	99	58	111	112
			248	160	152	57	56	110
			230	120	25	70	64	82
	Sample B	20µg/g	495	113	113	91	76	150
			265	115	117	67	67	133
			207	79	177	64	67	109
			232	141	20	50	86	125
	Sample A	4µg/g	272	105	63	59	330	100
			238	78	53	48	319	103
			227	106	125	64	223	122
			219	121	18	76	241	102
	Sample B	8µg/g	240	86	55	97	68	81
			214	82	56	97	60	97
			258	177	113	70	99	112
			178	85	27	86	83	94
Sample B	20µg/g	272	85	69	80	75	141	
		236	92	55	80	57	123	
		230	108	91	82	59	116	
		226	89	33	74	48	112	

^a Not calculated because part of the sample solution was lost.

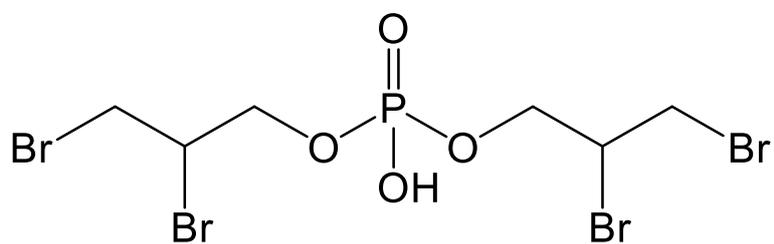
表5. 各機関のTDBPP及びBDBPP化合物の内部標準物質を用いて定量した濃度及び回収率

	Lab.1			Lab.2			Lab.3			Lab.4			Lab.5			Lab.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	Concentration (µg/g)	Recovery (%)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Sample A	4.6	114	5.3	133	3.6	91	2.0	50	5.7	142	2.1	53	4.7	117	5.2	130	5.8	146	1.30	146	3.2	80	5.6	140	2.5	63	5.5	138	5.9	147	5.9	148	5.2	55	5.0	124	3.0	75	4.8	120	7.1	178	1.41	88	3.5	88	4.6	114	1.8	44	6.4	80	15	182	7.1	89	5.9	74	10	130	— ^a	— ^a	6.6	82	14	170	9.7	121	14	173	14	173	7.4	92	9.7	121	14	175	10	126	5.8	72	13	163	7.4	93	8.5	106	11	143	9.7	121	6.6	83	11	143	4.6	57	17	84	20	99	19	97	16	79	29	146	20	100	14	71	24	119	20	100	16	79	25	126	20	99	13	64	21	105	22	112	17	85	23	116	19	95	14	69	26	128	27	135	17	87	29	143	19	96	4.2	104	3.3	81	3.0	75	2.4	60	7.1	177	1.5	38	4.9	123	3.8	95	5.0	126	2.4	59	6.6	165	2.0	50	5.6	141	4.6	115	6.8	170	2.3	57	5.6	140	1.3	33	3.9	98	4.0	100	6.5	163	2.6	64	4.6	115	1.4	35	7.7	96	9.8	122	7.3	92	5.6	69	8.7	109	5.2	65	8.1	102	9.7	121	9.3	116	5.7	72	9.0	112	4.6	58	8.9	112	10	127	9.1	114	7.3	91	13	161	5.7	71	5.9	74	8.5	106	8.5	107	5.5	68	12	150	6.4	79	12	59	25	126	21	103	17	87	24	120	13	64	15	77	27	135	20	98	16	79	26	128	11	56	16	80	21	107	29	143	18	82	24	122	10	49	10	51	22	111	38	192	18	88	24	118	11	57	15	382	4.5	112	4.9	122	4.6	115	13	316	4.2	106	15	380	5.0	126	4.3	108	4.5	112	12	289	3.4	86	9.9	248	5.6	141	5.2	131	4.2	104	12	301	3.1	78	13	317	5.5	139	4.9	123	5.3	131	10	258	3.2	80	27	340	13	161	9.2	115	4.7	58	18	228	3.3	41	27	336	9.2	115	7.1	88	5.1	63	11	138	5.0	63	28	346	12	154	10	125	5.4	67	5.8	73	5.1	64	25	313	9.5	119	9.7	121	6.2	77	6.3	79	4.1	51	57	283	18	92	17	84	21	106	16	79	11	54	45	224	19	94	18	92	16	80	14	72	10	52	31	154	14	68	26	128	14	71	14	70	11	54	34	169	24	119	17	86	11	54	17	86	11	56	11	282	3.5	87	3.9	97	5.1	128	14	357	3.1	78	10	244	3.8	95	2.8	71	4.7	118	14	351	3.4	85	10	257	6.7	168	4.8	120	4.6	114	11	276	3.4	86	10	250	3.4	85	4.9	122	5.5	138	12	291	3.1	78	23	293	6.5	81	5.1	64	9.2	115	6.4	80	3.7	47	22	269	6.9	87	4.2	53	9.5	119	5.6	69	4.2	52	22	273	8.0	100	7.7	96	7.5	94	8.9	111	4.6	58	19	241	6.8	84	10	127	9.0	112	7.3	91	4.1	51	47	235	18	90	12	61	16	82	14	71	12	59	40	201	14	68	8.3	42	17	86	11	54	10	52	44	218	18	90	13	67	17	86	12	59	9.3	47	34	171	22	108	28	140	17	84	9.2	46	9.1	45

^a Not calculated because part of the sample solution was lost.



TDBPP



BDBPP

図1. 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 (BDBPP) の構造式

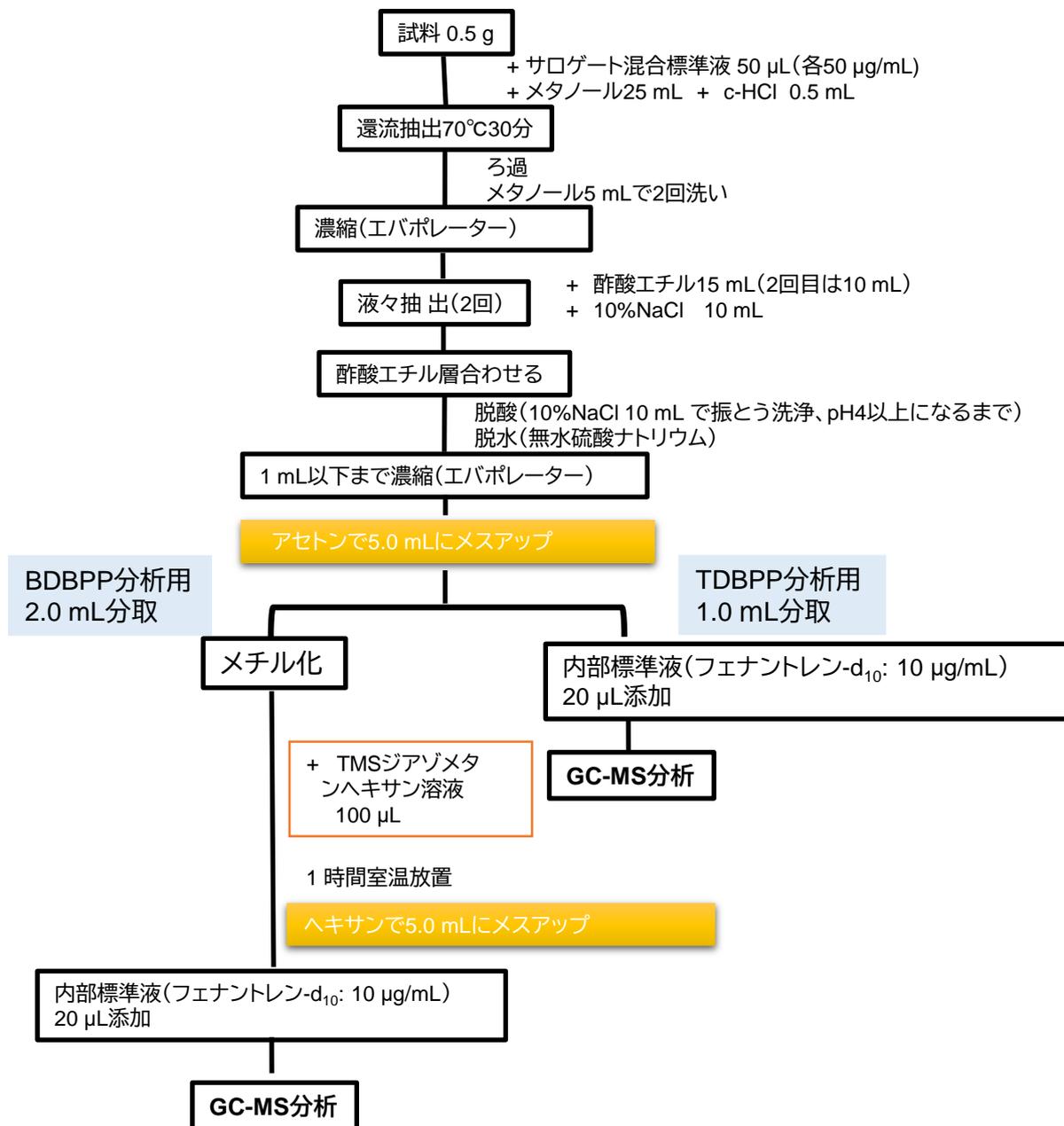


図 2. 分析フロー

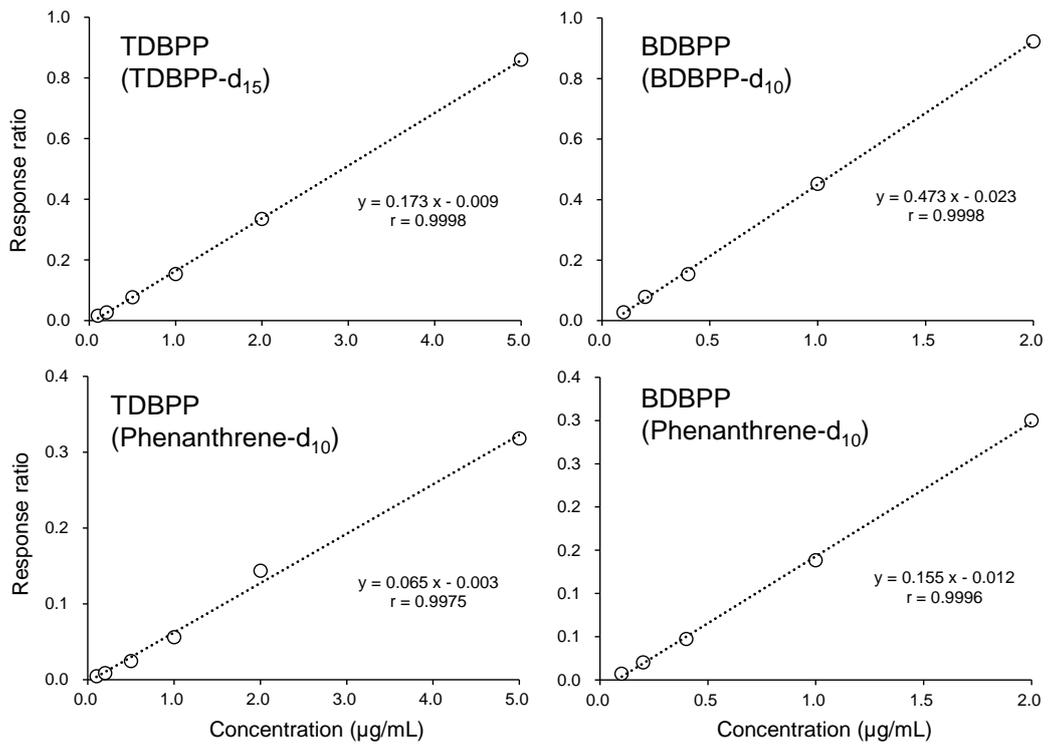


図 3. 検量線例 (機関③)

(上段：サロゲート物質使用、下段：内部標準物質使用)

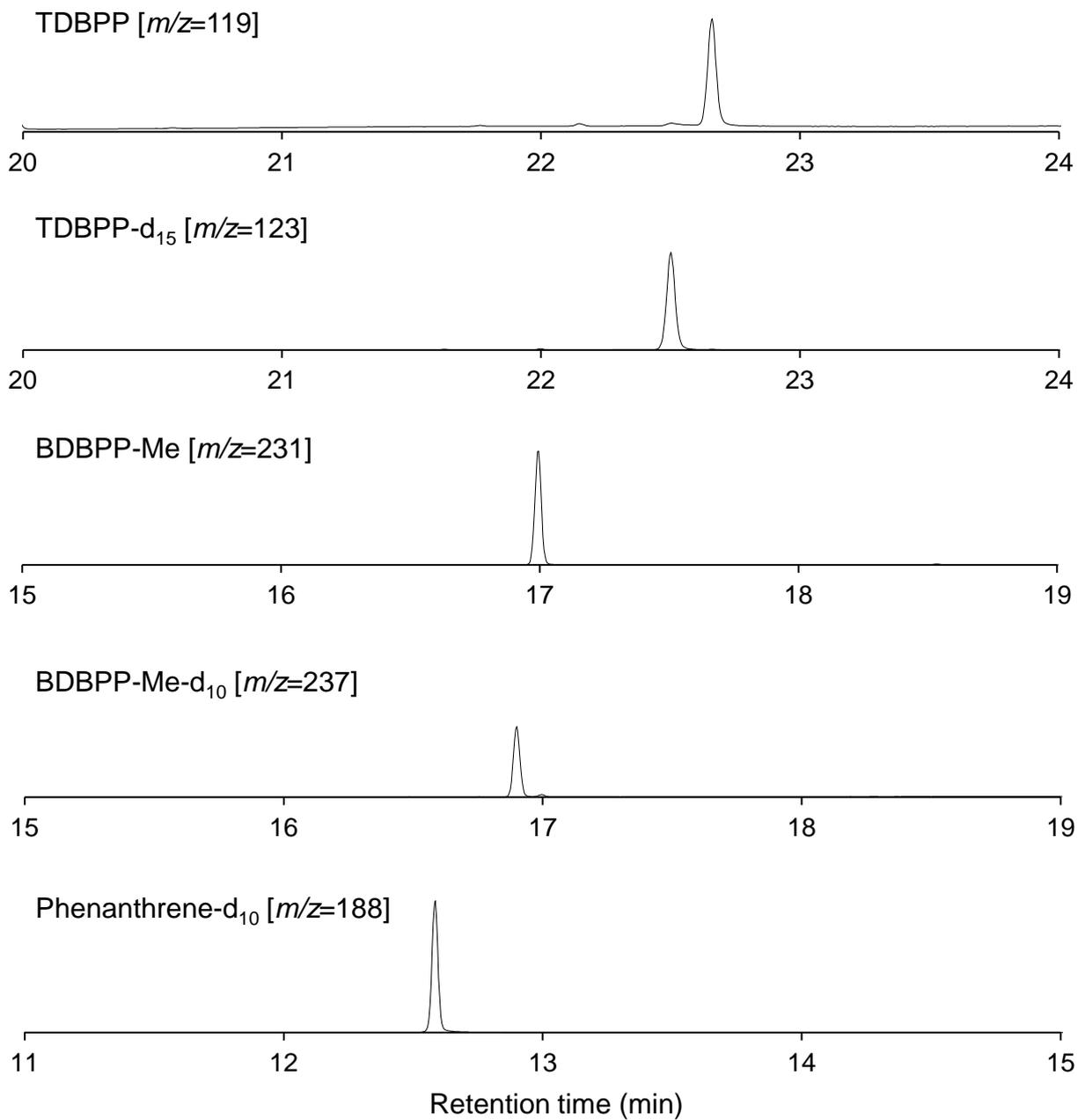


図4. 標準溶液のマスキングクロマトグラム例 (機関②)

(TDBPP 及び BDBPP 化合物: 1 $\mu\text{g/mL}$ 、TDBPP-d₁₅: 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、BDBPP-Me-d₁₀: 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、phenanthrene-d₁₀: 0.2 $\mu\text{g/mL}$)

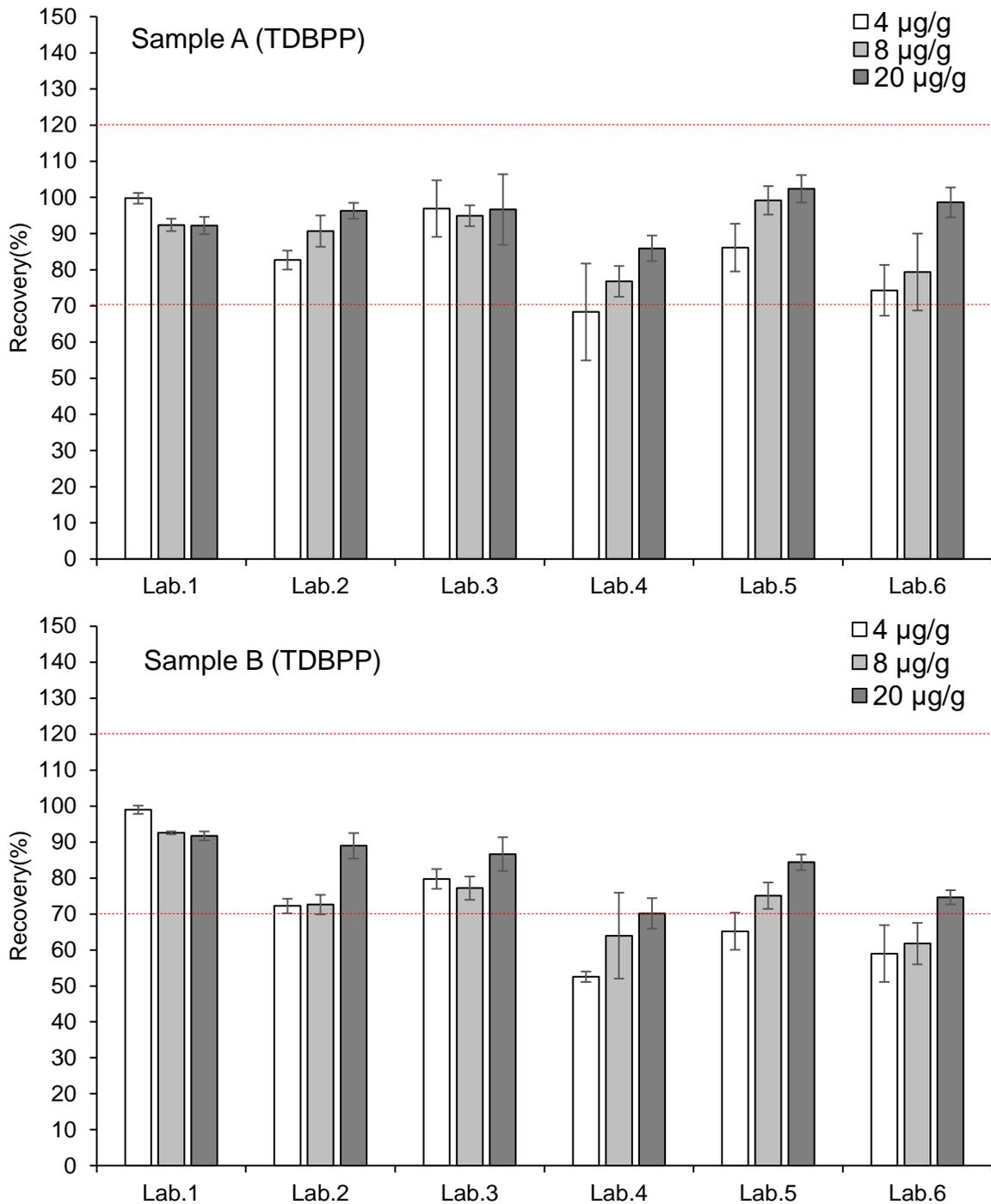


図5. 各機関における TDBPP 回収率の平均値 (%)
(エラーバーは標準偏差)

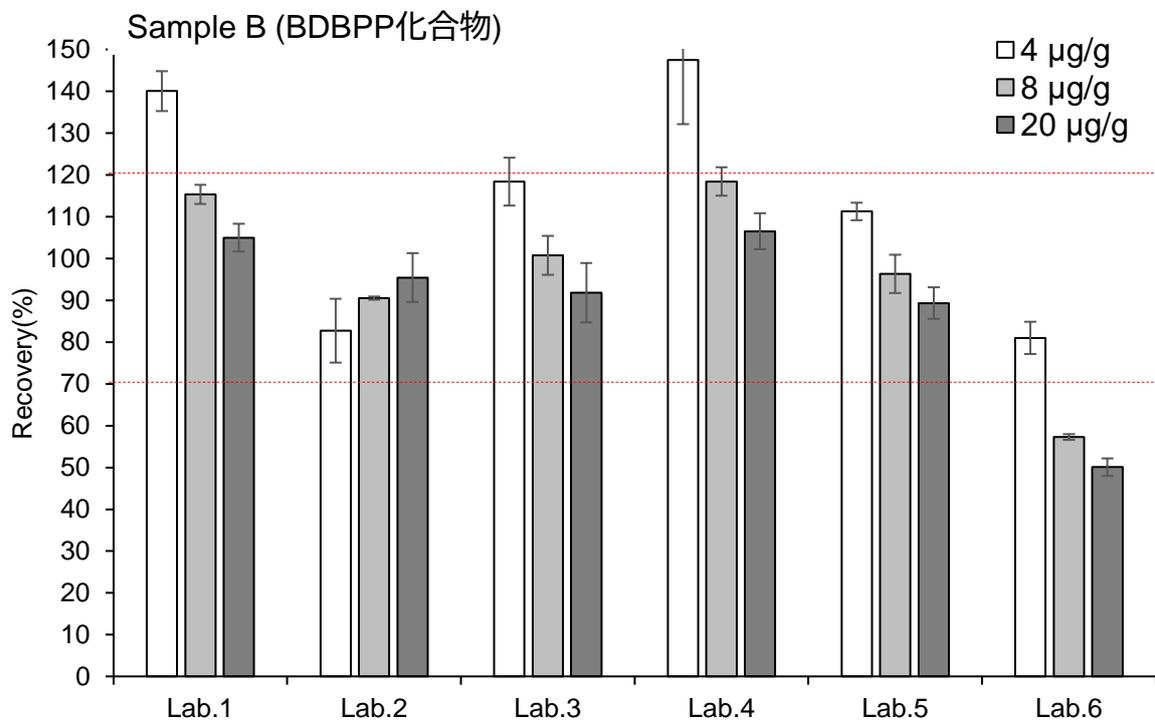
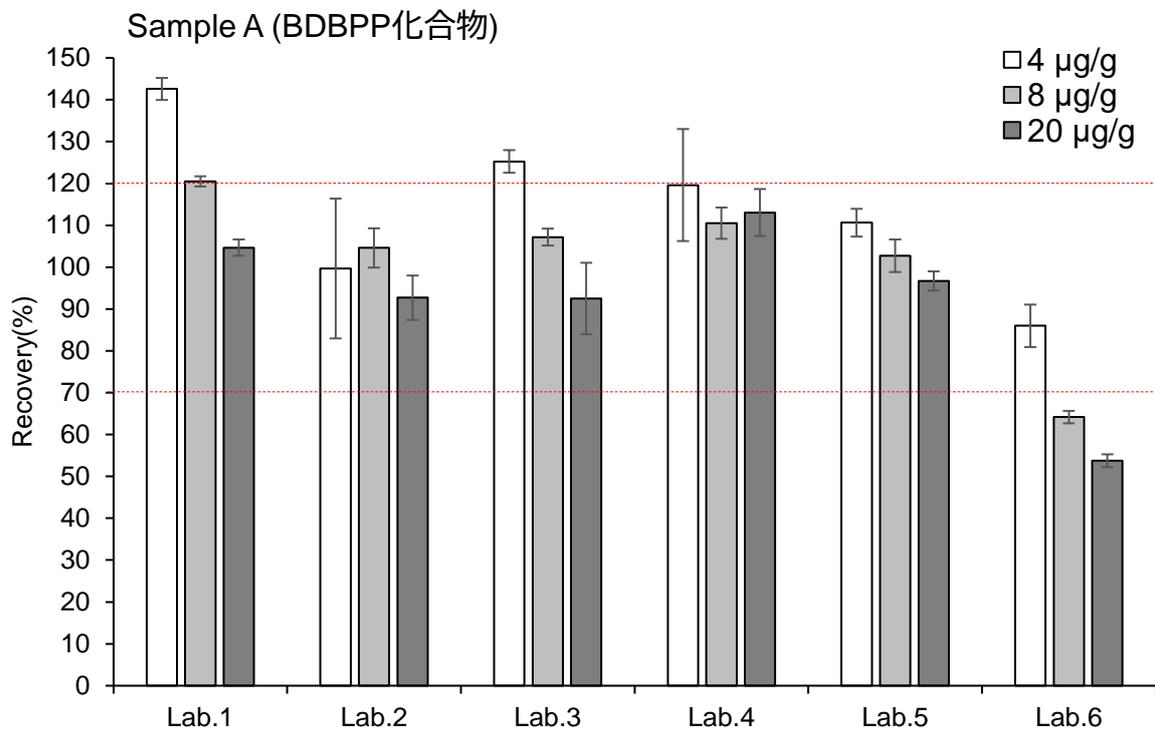


図 6. 各機関における BDBPP 化合物回収率の平均値 (%)
(エラーバーは標準偏差)