

繊維製品中の防炎加工剤 BDBPP 及び TDBPP の分析について

生活衛生部門

Determination of BDBPP and TDBPP ,flame retardants, in textiles

Division of Food and Environment Hygiene

Abstract

Bis(2,3-dibromopropyl)phosphate(BDBPP) and tris(2,3-dibromopropyl)phosphate (TDBPP) must not be used as flame retardants to textiles.It has been reported about methods which these substances were determined by FPD-gaschromatography easily and simultaneously,but we studied about the method of determination in addition.The recoveries of BDBPP was not enough,but that of TDBPP was good.We determined BDBPP and TDBPP in commercial textiles,so we found that it was not detected these substances in all samples.

Key Words : ビス (2,3 - ジブロムプロピル) ホスフェイト bis(2,3-dibromopropyl)phosphate, トリス (2,3 - ジブロムプロピル) ホスフェイト tris(2,3-dibromopropyl)phosphate, 防炎加工剤 flame retardant, 繊維製品 textile, 炎光光度型検出器付ガスクロマトグラフイー FPD-gaschromatography

1 はじめに

防炎加工剤のビス (2,3 - ジブロムプロピル) ホスフェイト (以下 BDBPP) 及びトリス (2,3 - ジブロムプロピル) ホスフェイト (以下 TDBPP) は発癌性を有するため、現在家庭用品のうち寝衣、寝具、カーテン、床敷物に対して使用が禁止されている。

両物質の公定法は個別に検査をすることとなっており、有害な有機溶媒を用いる上に、分析操作は煩雑で長い時間を要するなど問題点がある。

両物質を簡易かつ、迅速に同時分析する方法はこれまでも報告例¹⁾があるが、今回当所で分析方法についてさらに検討を重ね、多少の知見が得られたので報告する。

2 方法

(1) 試料

京都市内で過去4年間(平成16~19年度)に試買した繊維製品

(2) 標準品

BDBPP は和光純薬工業社製, TDBPP は Riedel-deHaën 社製を用いた。

各標準品をアセトンに溶解して、1000 μ g/ml の標準原液を調製し、混合及び希釈を行い、添加回収試験用に10 μ g/ml の標準混合溶液を調製した。

検量線を作成するとき用いる標準溶液については、1000 μ g/ml のBDBPP標準原液をトリメチルシリルジアンブメタン(以下TMSD)によりメチル化し、その後TDBPP標準原液と混合及び希釈を行って、10 μ g/ml の標準混合溶液を調製した。

(3) 試薬等

メタノール, 酢酸エチル, エタノール, n-ヘキサン, アセトンは残留農薬分析用を, 塩酸は試薬特級のものを用いた。フロリジルミニカラムカートリッジは Waters 社製の Sep-Pack Plus を用いた。

(4) 装置及び分析条件

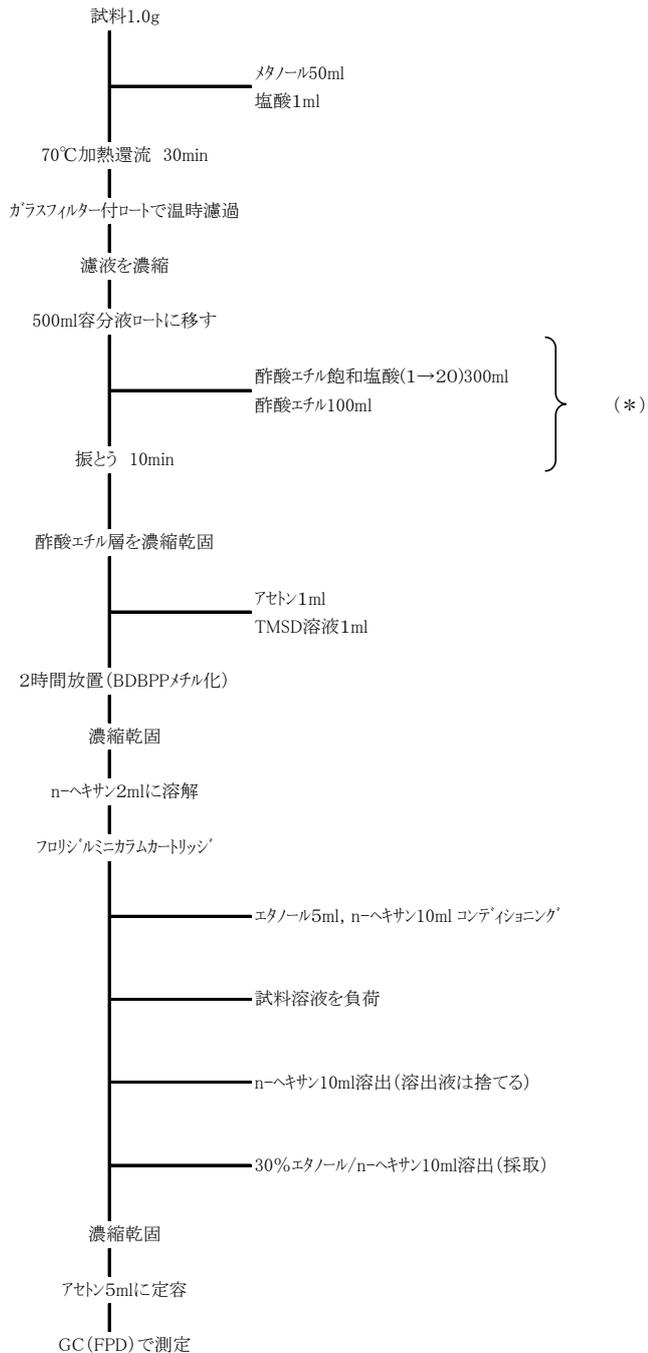
表1に示すとおりである。

(5) 前処理方法

図1に前処理方法のフローチャートを示す。BDBPP 及び TDBPP の抽出は、公定法及び大竹ら¹⁾が報告した方法を参考にし、BDBPP のメチル化は TMSD を用いて行った。その後、石橋ら²⁾が報告した方法に従い、フロリジルミニカラムカートリッジを用いて試験溶液の精製を行い、最終的にアセトン5ml に溶かして、GC (FPD) で測定した。

表1 装置及び分析条件

装置	炎光光度検出器(FPD)付ガスクロマトグラフ 島津製作所製 GC-15A
カラム	DB-1 (0.53mm Φ \times 15m, 膜厚1.5 μ m) J&W社製
カラム温度	100 $^{\circ}$ C (2min) - (20 $^{\circ}$ C/min) - 290 $^{\circ}$ C (4min)
注入口温度	290 $^{\circ}$ C
検出器温度	290 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウムガス1.3 Kg/cm ²
メイクアップガス	窒素ガス30ml/min
注入方法	スプリット注入法, 注入量3 μ l



(*) 振とう後酢酸エチル層を採取し、塩酸層に新たに酢酸エチル100mlを加えて再び振とうこの操作を3回繰り返す

図1 前処理方法

3 結果と考察

(1) 検量線

BDBPP (メチル化体) 及びTDBPP の混合標準溶液を1~4 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で調製し、GC-FPDで測定した。得られたクロマトグラムよりピーク高さを求め、絶対検量線法により検量線を作成した。その結果、検量線については図2に示すように、BDBPP (メチル化体) 及びTDBPP ともに、相関係数 R^2 が0.999以上と良好な直線性を示した。

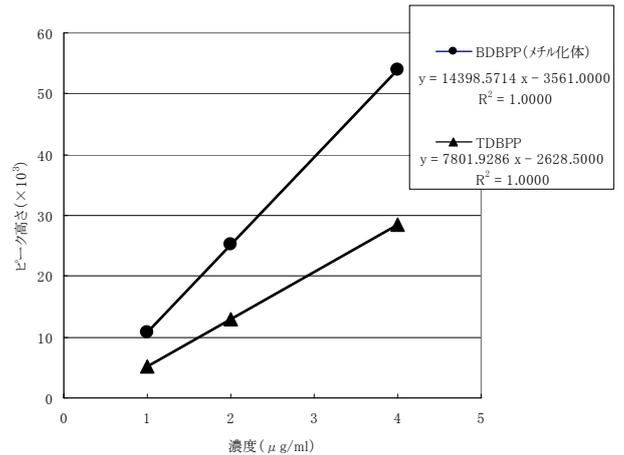


図2 検量線

(2) 添加回収試験

公定法の確認限界値 (BDBPP $10\mu\text{g/g}$, TDBPP $8\mu\text{g/g}$) を参考にして、市販のカーテン1.0g (n=3) に対してBDBPP 及びTDBPP の各標準品を $10\mu\text{g}$ 添加した (両物質の試料中濃度はともに $10\mu\text{g/g}$)。

添加回収試験の結果は、表2に示すとおりである。添加回収率については、BDBPPが53.3%と低かったのに対し、TDBPPは98.1%と良好な結果であった。BDBPPの回収率の低さについては、抽出効率またはメチル化の反応効率が十分ではなかったのが原因と思われる。これらの問題点を考慮して、今後さらに分析方法を検討する必要があると思われる。

表2 添加回収試験結果 (n=3)

	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%) \pm 標準偏差
BDBPP	10.0	53.3 \pm 5.5
TDBPP	10.0	98.1 \pm 2.4

* 回収率 (%) \pm 標準偏差については、n=3の平均値を示している。

(3) 製造メーカーの異なるTMSDによるメチル化の検討

TMSDを用いたBDBPPのメチル化の方法は、従来のジアンメタンによるメチル化に比べて簡便であり、分析操作時間を短縮できる利点がある。

添加回収試験の試料に、2種類の製造メーカーの異なるTMSDを加えてBDBPPのメチル化を行った。図3にBDBPP (メチル化体) 及びTDBPP標準混合溶液、A社及びB社製のTMSDでメチル化した添加試料のクロマトグラムを示した。

B社のTMSDでメチル化した試料には、クロマトグラム上に多数の夾雑ピークが出現し、BDBPP及びTDBPPを定量するのが困難であった。一方、A社のTMSDでメチル化した試料には夾雑ピークがほとんど見られず、BDBPP及びTDBPPを容易に定量することができた。以上のことから、BDBPPのメチル化にはA社のTMSDを使用することが適当であると考えられた。

(4) 試料（繊維製品）の試験結果

過去4年間（平成16～19年度）、京都市内で市販されていた繊維製品を毎年度ごとに5件ずつ試験した。その品目別試験数を表3に示した。試験結果については、全ての試料からBDBPP及びTDBPPは検出されなかった。

表3 試料（繊維製品）の過去4年間の品目別試験数

品目	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度
寝衣	2	—	1	1
寝具	—	—	2	1
カーテン	2	3	1	2
床敷物	1	2	1	1
合計	5	5	5	5

4 まとめ

BDBPP及びTDBPPを簡易かつ、迅速に同時分析する方法を検討した。

- (1) 添加回収試験(n=3)について、BDBPPの回収率は53.3%と低かったのに対し、TDBPPの回収率は98.1%で良好な結果となった。BDBPPの回収率をさらに向上させるため、抽出効率またはメチル化反応の点を考慮に入れて、今後もさらに分析方法の検討を進めていく必要があるが、スクリーニング試験としては適用できると思われる。
- (2) TMSDを用いてBDBPPのメチル化を行ったが、製造メーカーの異なるメチル化剤によって、同一試料のGCクロマトグラムに明らかな違いが見られた。従って、両物質の定量に影響のないTMSDを用いることが必要である。
- (3) 過去4年間（平成16～19年度）、京都市内で市販されていた繊維製品を毎年度ごとに5件ずつ試験したが、全ての試料からBDBPP及びTDBPPは検出されなかった。

5 参考文献

- (1) 大竹正芳, 他: 繊維製品中のBDBPP及びTDBPPの同時分析の検討について, 第34回千葉県公衆衛生学会, 88 (1996)
- (2) 石橋正博, 他: 繊維製品中の有機リン系防炎加工剤の一斉分析—有害な溶媒を用いない方法—, 第34回全国衛生化学協議会年会講演集, 176-177 (1997)

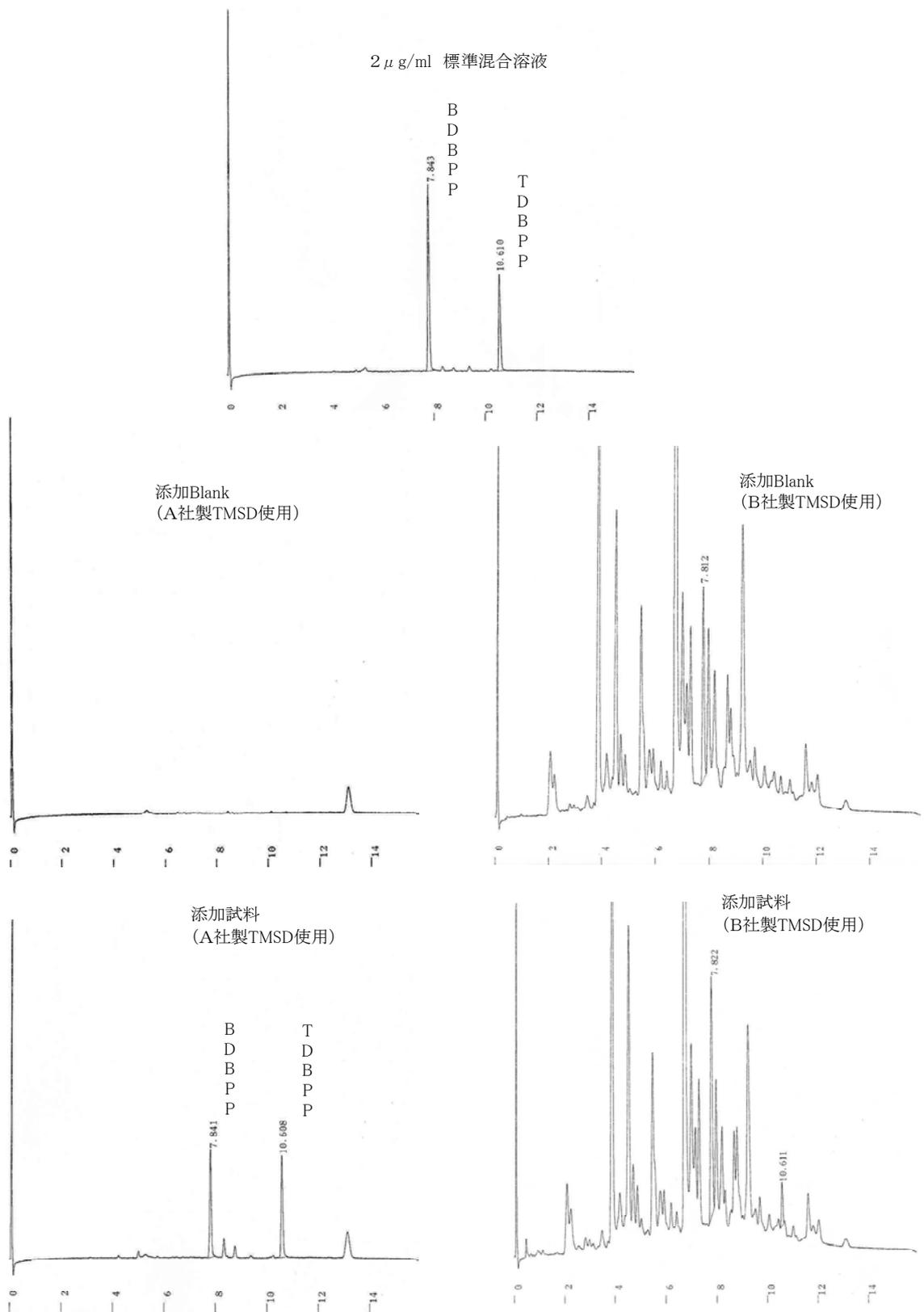


図3 クロマトグラム (横軸は保持時間 (min) を表している。)