[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health]
衛生 化学
40 (5) 461-466 (1994)

キャピラリーガスクロマトグラフィーによる防災加工繊維製品中の トリブチルフォスフェートの分析

中島晴信, 宮野直子, 松永一朗
大阪府立公衆衛生研究所

Analysis of Tributyl Phosphate in Flame Retardant Textiles by Capillary Gas Chromatography

HARUNOBU NAKASHIMA, NAKO MIYANO and ICHIRO MATSUNAGA
*Osaka Prefectural Institute of Public Health, 3-69, Nakamichi 1 chome,
Higashinari-ku, Osaka 537, Japan*

(Received May 16, 1994)

Tributyl phosphate (TBP) in flame retardant textiles was analyzed by capillary gas chromatography using a flame photometric detector (FPD). A successfully cleaned up preparation using the difference in liquid-liquid partition behaviour and a florasil cartridge column has been developed for the determination. The detection limit by this method was 10 pg.

For the determination of TBP in textiles, TBP was extracted from samples with methanol under reflux at 70°C. For the removal of polar materials, distilled water was added to the extract, and TBP was reextracted into dichloromethane from the methanolic phase. After evaporating the extract, the residue was dissolved in *n*-hexane, and applied to the florasil cartridge column. After washing nonpolar materials with *n*-hexane, TBP was eluted with *n*-hexane containing 10% methanol. After evaporating the elute, the residue was dissolved in *n*-hexane, and applied to the GC.

The recoveries of TBP added to textiles at the amounts of 2, 20, 200, 2000 µg were 93-96% on the average.

TBP was detected in 3 out of 8 brands in textiles finished as flame retardant by this proposal method.

Keywords — tributyl phosphate; TBP; analysis; determination; flame retardant textile; capillary gas chromatography

緒 言

トリブチルフォスフェート (以下, TBP と略す) は, 有機リン酸トリエステル類の 1 種であり, 繊維の難燃剤, セルロースや塗料, ゴムなどの添加剤, プラスチックやビニル樹脂の可塑剤及び金属の抽出溶剤などとして広範に使用されている物質である。さらに近年は, 核燃料の再処理用抽出剤としての需要が伸びてきている。¹⁾ そのために, TBP は, 大気, 水, 魚などの環境試料中からもしばしば検出されており,²⁻⁶⁾ それら環境試料に対する分析法の報告

例⁶⁻¹¹⁾ も多い。

TBP の生体影響に関しては多くの研究がなされており報告も多い。ラットに対する LD 50 は, 1.4-3.0 g/kg と低毒性であるが,^{12,13)} 皮膚刺激性を有し,¹⁴⁾ 経口投与で膀胱に病理形態学的変化が誘導されとの報告や,¹⁵⁾ 細胞毒性を有するとの報告もある。¹⁶⁾ したがって, 特に家庭内においては, 本物質による高濃度暴露には注意すべきと考えられる。そのためには, TBP の家庭用品における使用実態を把握する必要がある, 家庭用品に対する分析法が必要となる。しかし, TBP の家庭用品に対する分析法

に関しては報告例が少ない。そこで今回、防災加工繊維製品に対する分析法を検討し、その確立した方法を用いて、市販製品の TBP を分析したので報告する。

実験方法

1. 試料 防災加工表示のある市販繊維製品 8 試料を購入し、試験試料とした。

2. 試薬 標準試薬：トリブチルフォスフェートは和光純薬工業製の試薬を用いた。トリアリールフォスフェート、トリクロロエチルフォスフェート、トリクロロプロピルフォスフェート、トリアミルフォスフェート、トリジクロロプロピルフォスフェート及びトリフェニルフォスフェートは東京化成工業製の試薬を用いた。いずれも試薬特級に相当する純度のものを用いた。

メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。

フロリジルカートリッジカラムは、Waters 社製 SEP-PAK PLUS を用いた。

3. 器具及び装置 FPD-ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカード社製 5890 シリーズ II 型に FPD 装置 (P フィルター) を取り付けしたもの。

記録計：島津製作所製インテグレーター CR-5 A 型。

GC/MS 装置：ヒューレットパッカード社製 5890 シリーズ II 型 GC にヒューレットパッカード社製 5971 シリーズ型 MS 装置を取り付けたもの。

4. FPD-ガスクロマトグラフ条件 カラム：フューズドシリカメガボアカラム DB-1 (0.53 mm ϕ ×12 m, Film Thickness 1.5 μ m) J & W 社製。

カラム温度：140°C (1 min) — (5°C/min) → 260°C (10 min)。

キャリアーガス流量：He 8.5 ml/min。

メイキャップガス流量：He 17 ml/min。

水素流量：74 ml/min。

空気流量：96 ml/min。

注入口温度及び検出器温度：280°C。

5. GC/MS 条件 カラム：フューズドシリカキャピラリーカラム DB-1 (0.25 mm ϕ ×15 m, Film Thickness 0.1 μ m) J & W 社製。

カラム温度：80°C (1.5 min) — (8°C/min) → 280°C (3.5 min)。

キャリアーガス流量：He 1 ml/min。

注入方式：スプリットレス。

パージ時間：1 min。

注入口温度：250°C。

検出器温度：280°C。

イオン化電圧：70 eV EI 法。

6. 試験溶液の調製 細切した試料 2 g を 200 ml ナスフラスコに採り、75 ml メタノールを加え 70°C で 1 時間還流抽出した。抽出液をガラスフィルター (G-2) でろ過し、300 ml の分液ロートに採った。メタノール 25 ml でガラス器具を洗浄し、洗液はろ液とあわせた。これに、精製水 100 ml、ジクロロメタン 50 ml を加え、5 分間振とうした。ジクロロメタン相を 200 ml の三角フラスコに移した後、メタノール相にジクロロメタン 50 ml を加えもう一度抽出した。あわせた抽出液を無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、ガラスフィルター (G-2) でろ過し 200 ml ナスフラスコに採った。ろ液をロータリーエバポレーターで留去後、*n*-ヘキサン 10 ml で溶解した。その溶液を、フロリジルカートリッジカラムに負荷し、さらに *n*-ヘキサン 10 ml で洗浄した。次に、10% エタノール-*n*-ヘキサン 40 ml を流して、TBP を溶出させた。その溶出液をロータリーエバポレーターで留去し、10 ml の *n*-ヘキサンに溶かして試験溶液とした。濃度が濃い場合には適宜希釈し、FPD-GC で測定した。TBP が検出された試料については GC/MS で確認した。

結果及び考察

1. 検出法の検討

1) ガスクロマトグラフ条件の検討 家庭用品には他の有機リン酸エステル類も使用されている場合が考えられる。そこで、TBP 分析への妨害をなくし、しかもどのような物質が使用されているのかを調べる目的で、他の有機リン酸エステル類と相互分離するガスクロマトグラフ条件を検討した。

著者らは数種のパックドガラスカラム (OV-1, OV-17 等) を用いて 21 種類の有機リン酸エステル類の相互分離を検討したことを報告している。^{17,18)} そのなかで 15% OV-1 (2.6 mm i.d.×50 cm) を用いた場合が各エステル類の相互分離が良かったと報告した。そこで、OV-1 とおなじ極性を持ちしかも分離能の良いフューズドシリカメガボアカラム DB-1 を用いて、TBP に近い保持時間を持つ 6 種類のリン酸トリエステル類と相互分離の良い条件を検討した。その結果、Fig. 1 に示すような良好な相互分離が得られた。

2) 検量線 0.1 $\mu\text{g/ml}$ の TBP ヘキサン標準溶液 2 μl を GC に供し, 10 回繰り返し実験により精度を求めたところ, 変動係数はピーク面積で 5.02%, ピーク高さで 4.5% であり, ピーク高さの方がやや再現性が良かった。そこで, ピーク高さによる検量線を作成したところ, 0.04–2 ng の範囲で直線性を示す検量線が得られた。0.02–0.1 $\mu\text{g/ml}$ の範囲での検量線は相関係数 $r=0.985$ の直線性を, 0.2–1.0 $\mu\text{g/ml}$ の範囲での検量線は相関係数 $r=0.988$ の直線性を示した。検出限界は $S/N=3$ として 0.005 $\mu\text{g/ml}$ (0.01 ng) であった。

2. 繊維製品に対する前処理法の検討

1) 抽出法の検討 TBP が繊維製品の難燃剤として用いられるとすれば, ポリエステル等の合成繊維に %オーダーでトリス (2,3-ジブロムプロピル) フォスフェート (TDBPP) と同じ方法により加工されていると考えられる。^{19,20)} そこで, TDBPP の抽出法²¹⁾ に準拠し, 繊維製品からの抽出には, メタノールを用いることとした。TBP を検出した試料 2 及び試料 3 から各々 2 g を採り, 70°C の水浴上でメタノール 75 ml を用いて還流抽出し, 抽出液から得た TBP の GC におけるピーク高さを比較し抽出時間の検討をした。その結果, 両試料とも 1 時間以上で一定のピーク高さを示した。そこで, 抽出時間は 1 時間にした。次に, 多量に共存する極性物質の除去のために, メタノール溶液から TBP を抽出する溶媒を検討した。TBP 2 μg , 20 μg , 200 μg , 2000 μg と各濃度の TBP をメタノール 100 ml に添加し, 精製水 100 ml 及び *n*-ヘキサン 50 ml を加え 5 分間振とうしたところ, 40–50% しか TBP はヘキサン相に移行しなかった。そこで次に, ジクロロメタン 50 ml を加え 5 分間振とうしたところ, 98–100% の TBP がジクロロメタン相に移行した。したがって, ジクロロメタンで 2 回抽出を行うこととした。

2) フロリジルカートリッジカラムによる精製法の検討 試料中に含有される共存物質の除去のためにフロリジルカートリッジカラムによる精製法を検討した。2 μg , 20 μg , 200 μg , 2000 μg と各濃度の TBP ヘキサン溶液 1 ml をカラムに負荷し, その後 *n*-ヘキサン 20 ml をカラムに流したところ, どの濃度の TBP でも *n*-ヘキサン相には溶出しなかった。そこで, *n*-ヘキサン洗浄による共存非極性物質の除去を行うこととした。次に, 10% エタノール含有 *n*-ヘキサンによるカラムからの溶出条件を検討したところ, 20 ml で各濃度 60–70% の TBP が, 40 ml で 95–99% の TBP が溶出した。そこで, 40 ml

の 10% エタノール含有 *n*-ヘキサンでカラムから TBP を溶出させることとした。

3) 添加回収実験 試料 No. 5 に各濃度の TBP を添加し, 風乾後, 操作法に従って添加回収実験を行ったところ 93–96% の回収率が得られた。

3. 市販防災加工繊維製品の分析結果

防災加工と表示のある繊維製品 8 試料に対し前述の分析操作を行ったところ, 3 試料からトリブチルフォスフェート (TBP) が検出された。また, 6 試料から, トリフェニルフォスフェート (TPP) が, 1 試料からトリジクロロプロピルフォスフェート (TDCPP) が検出された (Table I)。

試料 No. 1 や No. 3 のように TBP と TPP を検出した製品もあった (Fig. 2)。防災加工製品の中には, このように数種の防災加工剤を併用している製品もあると考えられる。

著者らは以前に TPP, TBP 及び TDCPP が防災加工繊維製品から検出したと報告¹⁸⁾ しているが, 現在でもこれらのリン酸トリエステル類は防災加工剤

Fig. 1. Gas Chromatogram of a Mixture of the Typical Triester Phosphates Using DB-1 Fused Silica Capillary Column

Other conditions of gas chromatography are given in text. Compounds: 1=triallyl phosphate (0.2 ng); 2=tributyl phosphate (0.2 ng); 3=tris(2-chloroethyl)phosphate (0.3 ng); 4=tris(chloropropyl)phosphate (0.3 ng); 5=triethyl phosphate (0.6 ng); 6=tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate (1.2 ng); 7=triphenyl phosphate (0.6 ng).

TABLE I. Analytical Results of Commercial Flame Retardant Textiles

Sample No.	Use	Materials	Concentration of TBP ($\mu\text{g/g}$)	Other retardant agents
1	Carpet	Not indicated	2.07	TPP ^{a)} detected
2	Carpet	Wool 100%		
	Pile		4.07	N.D.
	Boundary cloth		47.40	N.D.
3	Socks	Acryl, Nylon	2.57	TPP detected
		Wool, Polyuretan		
4	Curtain	Acryl 100%	trace	TPP detected
5	Curtain	Acryl 100%	N.D.	TDCPP ^{b)} detected
6	Curtain	Acryl 100%	N.D.	TPP detected
7	Curtain	Acryl 100%	N.D.	TPP detected
8	Curtain	Acryl 100%	N.D.	TPP detected

a) triphenyl phosphate, b) tris (1, 3-dichloroisopropyl) phosphate.

N.D.: Not detected.

Fig. 2. Typical Gas Chromatogram of Sample (No. 3, Socks) Using DB-1 Fused Silica Capillary Column

Operating conditions of gas chromatography are the same as Fig. 1.

(1) = tributyl phosphate; (2) = triphenyl phosphate.

として一般に用いられていると考えられる。なお、TBPを検出した試料については、すべてGC/MS法で確認を行った。その例をFig. 3に示す。試料No. 3についてはTPPの確認も行った。

試料No. 2についてはパイル (pile) 生地部分と基

布 (バックング, boundary cloth) の部分について各々分析したところ、基布の部分の方が高濃度のTBPが検出された。

今回、TBPを検出した試料は加工時の薬剤使用量から考えると検出された濃度は低い。その理由は加工方法によるものと思われる。防災加工剤の繊維に対する加工法は、繊維の材質により異なり、また各メーカーのノウハウがあるため多種多様であり、各製品の加工法については詳細にはつかめないが、TBPの加工法としては、大別すると「後(あと)加工」又は「練り込み」で行われていると考えられる。

「後加工」とは、200°C近い高温で加熱し、繊維内部に加工剤を強引に浸透させて、耐洗濯性を持たせる方法であり、この場合は加工操作で加工剤の構造は変化せず、繊維中にかなりの防災加工剤が含有されていると考えられる。本分析法では、繊維からの抽出溶媒に繊維に対する膨潤作用が大で、かつTBPを十分溶解できるメタノールを用いているので、この方法で加工されていたなら高濃度のTBPが検出される。したがって、この加工法で加工した製品はなかったものと考えらる。

次に「練り込み」とは、合成繊維の紡糸時にすでに防災性を持たせるやり方で、たとえばポリエステルでは高温で溶融したポリエステルと加工薬剤を混ぜ合わせ、その混合物を糸にする方法である。したがって、この方法では高温が必要で、加工薬剤が分解する率が高く数%の薬剤を使用しているても、製品中の薬剤量は数十から数PPMしか存在しないで、ほとんどが別化合物に変化してしまう。したがって、今回TBPが検出された試料は、この方法で加工さ

Fig. 3. Typical Mass Spectra Using DB-1 Fused Silica Capillary Column

Operating conditions of gas chromatography are given in text.

(A) mass spectrum of sample No. 2 (pile of carpet).

(B) mass spectrum of TBP standard solution.

れていたものと考えられる。つまり、この方法で加工されているならば、繊維に存在する TBP 量はもとも微量で、しかも分解せずに糸の内部に残っている TBP は抽出できていないと思われる。よって、今回の試料からの TBP の検出レベルが分析値の程度であっても、やはり意図的に TBP を使用していたものと考えられる。

本実験の目的は、市販の加工製品に実際に存在し、しかも放出される遊離 TBP の量を知ることが目的であり、分解したリンの量や糸の内部に残っている TBP の量までも知ることが目的ではない。本法によれば、微量の TBP でも分析が可能なので、本法は市販製品における TBP の使用実態調査や暴露量予測のための分析法として適用できると考える。

防炎加工製品は、カーテン、床敷物、寝具等の限られた用途の製品が主であったが、近年着衣の着火による子供や高齢者の死傷事故が頻発し、日常的に着衣する衣服類（例えば今回の靴下等）への加工が

増加してきている。²²⁾ それらの製品は、長時間じかに接触するため加工剤の安全性審査も厳しい。²²⁾ さらに、加工薬剤の放出を低減した加工方法が開発されることが望まれる。

ま と め

繊維製品中に使用されているトリブチルフォスフェート (TBP) の FPD ガスクロマトグラフィーによる分析法を検討し、液-液分配及びフロリジルカートリッジカラムによる前処理法で、93—96% の回収率を得る分析法を確立した。さらにその方法で防炎加工表示のある市販繊維製品 8 試料を分析したところ、3 試料からトリブチルフォスフェート (TBP) が検出された。また、6 試料から、トリフェニルフォスフェート (TPP) が、1 試料からトリジクロロプロピルフォスフェート (TDCPP) が検出された。TBP と TPP を併用していると考えられる製品もあった。TBP は防炎加工剤として一般に用いら

れている加工薬剤と考えられる。なお、TBPを検出した試料については、すべてGC/MS法で確認を行った。

謝辞 繊維加工技術に関して、ご助言を頂きま

した大阪府立産業技術総合研究所（繊維加工技術研究室）高塚 正主任研究員、清水堆右主任研究員、さらにGC/MS測定にご協力頂きました大阪府立公衆衛生研究所村田 弘主任研究員に深謝いたします。

引用文献

- 1) WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION) 監修, "International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 112, Tri-*n*-Butyl Phosphate, Geneve, (1991).
- 2) 飯田勝彦, 安部明美, 杉山英俊ら, 神奈川県環境科学センター研究報告, **14**, 16 (1992).
- 3) M.P. De Silva, K. Hiche, W. Thiemann, *Aqua.*, **40**, 217 (1991).
- 4) 東海明宏, 吉田多摩夫, 菊池幹夫, 若林明子, 日本化学会誌, **9**, 982 (1990).
- 5) 原口公子, 山下俊郎, 重森伸康, 大気汚染学会誌, **20**, 407 (1985).
- 6) 剣持堅志, 松永和義, 石田立夫, 食衛誌, **21**, 18 (1980).
- 7) 剣持堅志, 岡本泰明, 萩野泰夫, 松永和義, 石田立夫, 岡山県環境保健センター報告, **9**, 160 (1985).
- 8) S.R. Huchins, M.D. Tompson, C.H. Ward, *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, 195 (1983).
- 9) G.L. LeBel, D.T. Williams, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 691 (1983).
- 10) L.H. Rogers, H.W. Mahood, *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Science*, **1135**, (1982).
- 11) G.L. LeBel, D.T. Williams, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 991 (1981).
- 12) G. Dave, U. Lidman, *Hydrometallurgy*, **3**, 201 (1978).
- 13) K. Eastman, TSCA 8(d) 06284 (2), EPA, Washington DC, (1986).
- 14) H.F. Smyth, C.P. Carpenter, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **26**, 269 (1944).
- 15) S. Laham, G. Long, *Arch. Environ. Health.*, **40**, 301 (1985).
- 16) 持田 恭, 五明田まなぶ, 島根県衛生公害研究所報, **31**, 64 (1989).
- 17) 松永一朗, 中島晴信, 宮野直子, 大阪府立公衆衛生研究所報告労働衛生編, **22**, 33 (1984).
- 18) 松永一朗, 中島晴信, 宮野直子, 大阪府立公衆衛生研究所報告労働衛生編, **22**, 41 (1984).
- 19) 石川欣造編集 "JIS 使い方シリーズ, 繊維製品使い方マニュアル, 加工特性, 難燃性," 日本規格協会.
- 20) B.C. Childress, R.H. Baker, *Proc. Int. Conf. Fire Saf.*, **16**, 233 (1981).
- 21) 厚生省生活環境局企画課生活化学安全対策室監修, "家庭用品規制関係実務便覧," 第一法規, 東京.
- 22) 遠藤哲子, 洗濯の科学, **35**, 30 (1990).