

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）
分担研究年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する研究

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 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

欧州で規制された Disperse Blue 1、Basic Red 9 及び Basic Violet 3 の 3 種類の発がん性染料を含む 12 種類の染料について、T シャツやストール等の繊維製品 26 製品を対象に実態調査を実施した。その結果、対象とした製品からは発がん性染料は検出されなかった。

洗浄剤の酸及びアルカリに関する規制について、米国、カナダ、欧州、中国及び韓国の状況について調査した。米国や中国では pH についての規制は存在しなかったが、米国では塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量による製品への表示、中国では総酸度の規定が存在した。カナダでは腐食性に関して、pH により分類し製品への表示が求められていた。韓国では、家庭用の洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量規定が存在した。EU では洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量や pH に関する規定は調べた限りでは見つからなかった。

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）」（昭和 48 年法律第百十二号）が存在する¹⁾。家庭用品規制法では指定家庭用品に含まれる有害物質の含有量や溶出量について基準を定めており、現在までに 21 種類の有害物質が指定されている。

この 21 種類の有害物質のうち、17 種類

が法律制定時から昭和 58 年までに指定され、残り 3 種類が平成 16 年に、1 種類が平成 27 年にそれぞれ指定された。これら 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。そのため、現在の分析技術水準から乖離した分析機器や有害な試薬を使用して試験しなければならないことが問題となっており、現在の分析水準等に合わせた試験法の改正が求められている。また、基準値は当時の知見に基づいて設定されており、

対象有害物質について新たなハザード情報や曝露に関する知見を加えることで、必要に応じて、現行基準値の見直しを検討したり、現行の「検出されないこと」とされている有害物質の基準に対して、基準値を設定したりする必要がある。さらに、指定有害物質が当初想定されていなかった家庭用品に含有されていたり²⁾、生活様式の多様化に伴って新たな形態の家庭用品の創出や新たな化学物質が使用されたりするため、新たな健康被害が発生することが懸念される。

このような背景から、本研究では、現行の家庭用品規制法における有害物質の改正試験法の開発及び規制基準値改正、並びに現行規制基準では対象外の家庭用品及び有害物質に対する規制基準設定に資する情報収集を目的とした。

本研究では、①有害物質のハザード及び曝露情報の収集、②規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する情報収集を行う。①では、試験法の改正を検討している有害物質について、規制基準値設定のためのハザード情報や曝露情報の収集を行う。②では、新規に対象とすべき家庭用品又は有害物質について、諸外国の規制基準、健康被害状況等について調査し、規制基準設定の是非を検討するのに必要な情報を提供する。

令和元年度はこれまでに情報収集した規制対象外の有害物質の中から、欧州で規制された繊維製品中の発がん性染料³⁾について、我が国での実態を調査した。対象としたのは、REACH Annex XVII の制限物質リストに Entry No. 72 として追加され、2020年11月1日以降に制限濃度を越

えて含有する繊維製品の上市が禁止された、Disperse Blue 1、Basic Red 9 及び Basic Violet 3 の3種類に加え、ISO16373^{4,6)}に記載のある14種類の発がん性染料のうち前者との重複を除き、測定可能であった9種類の計12種類とした(表1-1及び図1)。

また、洗浄剤中の有害物質に指定されている塩酸及び硫酸、並びに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムは、現行の滴定法による試験法では、有害物質に指定されていない酸及びアルカリを使用している場合に、違反判定ができないことが問題点として指摘されている⁷⁻⁹⁾。そこで、洗浄剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制を調査した。

B. 研究方法

B-1. 繊維製品中の発がん性染料の実態調査

B-1.1 対象製品

肌に直接触れる可能性のある繊維製品として、Tシャツ、フェイスタオル、ストール及び靴下等をインターネットサイト及び埼玉県内の小売店から購入した(表1-2)。その際、ポリエステル、綿、ナイロン及びアクリル等様々な材質及び赤、青、紫、紺等様々な色の製品を選択した。最終的に26製品を購入したが、試料番号No.22の靴下については、青、紺、赤の3色で構成されていたことから、それぞれの色で染色された部分を試料とした。そのため、28試料を調査対象とした。

B-1.2 試薬類

測定対象とした染料の購入先を表1-1に示した。メタノールはSigma-Aldrich社

製の残留農薬試験用、酢酸アンモニウムは Merck 社製、酢酸、トリエタノールアミン及びアセトニトリルは富士フィルム和光純薬製の特級及び液体クロマトグラフィ用をそれぞれ用いた。試験には、ミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した水を使用した。

各染料は 1000 µg/mL となるようにメタノールで調製し、分析時に保持時間が重ならない物ごとに 50 µg/mL 混合標準溶液を 2.5%トリエタノールアミン含有メタノールにて調製した。その際、10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液は、酢酸を用いて pH を 3.6 に調製した。

B-1.3 分析方法

ISO16373-3 “Method for determination of certain carcinogenic dyestuffs (method using triethylamine/methanol)”⁶⁾に従い、一部改変して実施した。

ねじ口ガラス試験管に細切した試料 0.5 g を入れ、0.25%トリエタノールアミン含有メタノール溶液を 50 mL 加え密栓した。そして、超音波発生装置 (Branson 製 Model 1800) にて 50±2°C で 3 時間超音波抽出した。試料残差を分離した後、抽出した溶液を 40°C の湯浴温度でロータリーエバポレーターを用いて 1 mL 以下まで濃縮した。そして、メタノールを用いて 5 mL に定容し、試料溶液とした。この試料溶液を孔径 0.20 µm の PTFE 製フィルター (DISMIC: ADVANTEC) でろ過し、高速液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ検出器 (HPLC/PDA) を用いて測定した。

B-1.3 HPLC/PDA 分析

HPLC/PDA には LC-30AD ポンプ (2 台)、SIL-30AC オートサンプラ、SPD-M30A フォトダイオードアレイ検出器、CTO-30A カラムオープンおよび CBM-20A コミュニケーションバスモジュールから構成される島津製作所製 NexeraX2 システムを使用した。システムの制御およびデータ解析には島津製作所製 Lab Solutions (ver. 6.11)を使用した。カラムには Inertsil ODS-3 (粒子径 5 µm、内径 3.0 mm、長さ 150 mm: ジーエルサイエンス) を用い、カラムオープン温度は 45°C とした。移動相に 10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (A 液) およびアセトニトリル (B 液) を用い、流速は 0.8 mL/分で B 液 5%→B 液 60% (30 分リニアグラジエント) →B 液 60% (10 分保持) →B 液 5% (1 分リニアグラジエント) →B 液 5% (9 分保持) のグラジエント条件とした。試料注入量は 10 µL、測定波長の範囲は 200~700 nm とした。

B-2. 洗浄剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制に関する調査

B-2.1 対象製品、項目及び地域

調査対象製品は家庭用品規制法で指定されている酸又はアルカリの規制のある家庭用洗浄剤とし、トイレ、ふろ場及び台所の油污れなどの掃除に使用されるものとした。これらを「洗浄剤」と記載し、本調査の対象外である食器用洗剤や洗濯用洗剤等については、「洗剤」と記載し、区別した。また、家庭用品規制法の適用外で、食品衛生法に規定されている「洗浄剤」、薬機法に規定する「医薬部外品」、「化粧品」は調査の対象外とした。

調査項目は製品の液性（pH）に関する規制とし、対象地域は米国、カナダ、欧州連合（European Union: EU）、中国及び韓国とした。

B-2.2 調査方法

調査対象地域における家庭用洗剤の規制状況について調査を行うために、まず、家庭用洗剤の全体像の把握を行った。その中で pH に関する規制の有無及びその内容について調査を行った。また、酸性物質や塩基性物質の含有量に関する規制が存在する場合には、それについて調査を行った。なお、家庭用洗剤を含む消費者製品規制であっても、環境保護を目的とする法律は調査対象外とした。

C. 結果及び考察

C-1. 繊維製品中の発がん性染料の実態調査

ISO16373^{4,6)}には繊維製品中の 14 種類の発がん性染料について、いくつかの分析法が記載されている。今回、ISO16373 に参考情報として掲載されている HPLC 条件を一部改変し、各染料を分析した。その結果得られたクロマトグラムを図 2 に、各染料のピークから得られた紫外可視吸収スペクトルを図 3 にそれぞれ示した。Acid Red 114、Direct Black 38 及び Direct Brown 95 については、非常にブロードとなるか、もしくはピークが確認できなかったため、それらの定性及び定量が難しいと判断された。そのため、これら 3 種については測定対象から除外した。なお、ISO16373 には今回採用した条件以外の抽出及び HPLC 分析条件が記

載されており、これらの染料については別条件が好ましいと考えられた。また、REACH Annex XVII の制限物質リストに追加された 3 種の発がん性染料のうち、Basic Violet 3 は ISO16373 には記載されていない。Basic Violet 3 について測定したところ、小さなピーク (①) と大きいピーク (②) の二つが認められたが、ピーク形状は良好で分析可能であった。そのため、12 種類の染料を測定対象とした (表 1-1)。

各染料の紫外可視吸収スペクトルを確認し、できるだけ高波長側で吸収の強い波長を選択して、各染料の測定波長とした。Basic Violet 3 及び Basic Violet 14 については、複数のピークが確認された (図 2)。Basic Violet 3 で認められた 2 つのピークについて、その紫外可視吸収スペクトルは一致したが、保持時間の早いピーク①のほうがはるかに小さく、ピーク②が主となるピークと考えられた。Basic Violet 14 では、4 つの大きなピークが認められているが、試薬には純度 30%と記載され、その analytical certification には 4 つのピークが確認されていた¹⁰⁾。この analytical certification では、保持時間 2 つ目のピークが Basic Violet 14 とされていたが、その分析条件と本調査でのそれは異なっていることや、それぞれピークの紫外可視吸収スペクトルが一致する (図 3) ことから、全てのピークを測定対象とした。各化合物の保持時間及び測定波長を表 3 に示した。

各染料について 2~50 µg/mL の範囲で検量線を作成したところ、ピーク形状のブロードな Direct Blue 6 及び Disperse Blue 1

では 5 µg/mL から、それ以外は 2 µg/mL から直線性のある検量線が作成できた (図 4)。そこで、各検量線の最低濃度を実濃度に換算した値を定量下限値としたところ、20~50 µg/g であった。REACH では 3 種類の発がん性染料の規制値を 50 µg/g としており、本調査では規制値を十分に測定可能であった。

各試料について分析を実施したところ、いずれの染料についても検出されなかった。

C-2. 洗浄剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制に関する調査

C-2.1 米国

米国において広く洗浄剤 (洗浄剤の構成成分、並びに用途及び家庭用/業務用の区別を問わず洗浄剤; 医薬品、化粧品も含む) は、表 2-1 に示したように、多数の法令や基準類の対象となっている。このうち消費者用の洗浄剤は、消費者製品安全委員会が所管する消費者製品安全法 (CPSA)、並びにその下にある連邦有害物質法 (FHSA) 及び中毒防止包装法 (PPPA) の規制対象となり得る。

FHSA では、特定の危険有害性を有する家庭用品に警告ラベルを付すことを要求している。また、一部製品は流通が禁止されている。特定の有害危険性とは、毒性、腐食性、引火性又は可燃性、刺激性、もしくは強い感作性、又は特定条件下での圧力発生を指しており、pH についての言及はない。家庭用洗浄剤関連で禁止されている製品としては、水酸化ナトリウム/水酸化カリウムを 10%以上含有している排水管洗浄剤 (ただし PPPA におけるチャイ

ルドレジスタント包装がなされているものは除く) がある。なお、禁止の対象は具体的な物質又はそれを含有する製品であり、特定の有害性や pH などの物理化学的な性状を対象とした包括的な指定はない。そのほか、上記の危険有害性を有する消費者用洗浄剤は、警告ラベルを付さねばならない。さらに、塩酸や硫酸 (10%以上)、水酸化ナトリウム/カリウム (10%以上) など、いくつかの化学物質含有製品については、「有毒 (poison)」の表示を付すことが求められている。

これらの危険有害性についてはそれぞれ試験法が設定されているが、消費者製品の安全を所管する消費者製品安全委員会 (CPSC) は、動物試験に対するポリシーを明確にしており、動物試験を実施する前に、既存データの活用や、*in vitro/in silico* の代替試験法、物理化学性状などを含めた証拠の重み付けアプローチをとることを勧告している。pH との関連が考えられる危険有害性は、皮膚や眼の腐食性・重大な損傷・刺激性が挙げられる。これらの試験法の規定では、非動物試験アプローチに含める項目の中に、皮膚腐食性又は皮膚刺激性である可能性を示す物理化学的性状の一つとして、低 pH や高 pH (≤ 2 又は ≥ 11.5) を挙げており、刺激性ありとみなすとまではされていないが、pH は考慮すべき要素の一つとして位置づけられている。

PPPA では、指定物質を含有する製品 (医薬品を含む) に対し、特別な包装 (チャイルドレジスタント包装) を義務付けるものである。洗浄剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸、一部の

溶剤などを含有する製品が対象となる。本法の対象は化学物質であり、pH への言及はない。

その他、消費者製品安全法関連法令以外で洗浄剤一般に適用される法令に、pH を規制する規定はない。一方、米国環境保護庁が推進する環境適合製品を認定する Safer Choice Program では、認定基準の独立した項目として、「製品の pH は 2 以上かつ 11.5 以下でなければならない」としている。

C-2.2 カナダ

カナダにおいて洗浄剤（洗浄剤の構成成分、ならびに用途および家庭用/業務用の区別を問わず洗浄剤製品）は、表 2-2 に示したように、多数の法令や基準類の対象となっている。このうち家庭用洗浄剤は、カナダ消費者製品安全法（CCPSA）、カナダ消費者包装ラベル法（CPLA）、カナダ環境保護法（CEPA）及びこれらの下位の規則の規制対象となり得る。

CCPSA の下位規則である Consumer Chemicals and Containers Regulations（CCCR）では、pH に応じて、腐食性、刺激性のカテゴリ分類が行われ、それに応じて、表示の義務が定められている。このうち、腐食性製品については、pH 及び「酸リザーブ」、「アルカリリザーブ」に基づき「corrosive」と「irritant」に細分類し表示義務を課している。pH 及び酸リザーブ又はアルカリリザーブによる細分類の基準を表 2-3 に示す。

なお、酸リザーブとは液体酸性物質 100 mL 又は固体、ペースト状、ゲル状の酸性物 100 g を、pH 4.00±0.05 にするために

必要な水酸化ナトリウムのグラム量で表されるアルカリ量を意味し、アルカリリザーブは液体塩基性物質 100 mL、又は固体、ペースト状、ゲル状の塩基性物質 100 g を pH 10.00±0.05 にするのに必要な塩酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウムのグラム数で表わすアルカリ量を意味する。

CCCR では、製品の pH 測定法としてガラス電極法を用いた ASTM D1293 が、酸またはアルカリリザーブの測定法として滴定法がそれぞれ記載されている。

C-2.3 EU

EU における洗浄剤（洗浄剤の構成成分、ならびに用途および家庭用/業務用の区別を問わず洗浄剤製品）の対象となる法令を表 2-4 に示す。このほか、関連しうる法令として EUNo 1297/2014：カプセル状洗剤規制、バイオサイド規制（EU）528/2012、廃棄物規制（2008/98/EC）が挙げられる。表 2-4 に示した規制等を確認したが、いずれも pH あるいは酸性・塩基性物質の含有量等を基準とした規制は、調べた限りでは確認できなかった。

C-2.4 中国

中国では家庭用洗浄剤を含む消費者製品を規制する法令は見つからなかった。一方、法令ではないが中国国家標準が定められており、この標準が実質的に規制として機能しているとされている。本調査では、家庭用洗浄剤に係る中国国家標準を対象として調査を行った。表 2-5 に、家庭用洗浄剤及び洗剤の中国国家標準をまとめた。このうち、食品洗浄用の「野菜

果物用洗剤」、身体用洗剤の「特種液体ハンドソープ」、「液体ハンドソープ」は、それぞれ日本の食衛生法の「洗剤」、薬機法の「化粧品」に該当すると考えられ、今回の調査対象外である。

「洗剤用品安全技術規範」には、pH 値及び酸、塩基性物質の含有量に関する規制が認められなかった。一方、「衛生陶器洗剤」については、総酸度、塩酸の含有量に関する規制があった。

GB/T21241-2007「衛生陶器洗剤」(衛生陶器洗剤：Toilet bowl and ceramic cleansers) は推奨標準とされており、衛生陶器洗剤の技術的要件、試験方法、検査規則と標識、包装、輸送、保管等の要件を規定している。無機酸、有機酸、界面活性剤及びその他助剤等を主原料としての配合される液体洗剤に適用される。pH 規制ではないが総酸度での規制があり、本標準内で定められている。フェノールフタレイン指示薬を用いて、サンプル溶液に 0.2 mol/L 標準滴定溶液(水酸化ナトリウム水溶液)を用いた滴定により総酸度を計算する。便器とトイレ専用型で塩酸として 12%以下、通用型で 5%以下とされている。

C-2.5 韓国

韓国において家庭用洗剤はその用途により、「衛生用品管理法」の下位にあたる「衛生用品の基準及び規格」及び「生活化学製品及び殺生物剤の安全管理に関する法律」の下位にあたる「安全確認対象生活化学製品指定及び安全表示基準」により規制されている。

「衛生用品の基準及び規格」は、加工器具、調理器具などの食品器具(自動食器洗

い機を含む)・容器を洗うために使用される洗剤又は洗剤についてのものであり、本調査の対象外である。ここでは pH6.0～10.5 とする基準が定められ、この基準に合わないものは、販売・貸与又は販売・貸与する目的で、製造・加工・小分け・輸入・衛生処理・貯蔵・陳列・運搬または営業に使用してはならないことが定められている。そして、pH は別途規定がない限り「リトマス試験紙又は pH メーター(ガラス電極)を用いて試験する」とされている。

「安全確認対象生活化学製品指定及び安全表示基準」では、洗剤製品(洗剤・除去剤)について、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの含有濃度基準が定められている。本調査での対象外ではあるが、洗濯製品についても漂白剤で水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの含有量基準、繊維柔軟剤で塩酸、硫酸の含有量基準が定められている。また、塩酸又は硫酸が使用されている洗剤には、注意書きが義務付けられており、洗剤製品と洗濯製品については、液性(pH)の表示も義務付けられている。

ここで定義されている洗剤とは、家庭、オフィス、複数の利用設備、車両などのように、日常的な生活空間で化学物質を利用して、物体に付着した垢と異物を拭き、水で濯ぐ過程などを経る製品で、表 2-6 の用途に使用する化学製品である。ただし、次の各項目に該当する製品などは含まない。

- 1) 「薬事法」第 2 条第 7 号に基づく医薬外品(コンタクトレンズケア用品など)
- 2) 「衛生用品管理法」第 2 条第 1 号の規定による衛生用品(洗剤、濯ぎ補助剤な

- ど)
- 3) 「化粧品法」第2条第1号の規定による化粧品(乳幼児用、入浴用製品類、人体洗浄用製品類)
 - 4) 人体に直接付着または挿入、接触などで人体に危害が懸念される製品の洗浄剤(かつら用洗浄剤、生理カップ洗浄剤など)
 - 5) 日常的な生活空間ではなく、病院内の医療行為などに関連して使用される洗浄剤(医療機器洗浄剤など)

表2-7の物質は、製品内の原料として使用していなくても、該当物質別に提示された含有量基準値に適合しなければならない。

除去剤については、家庭、オフィス、多重利用施設などの日常的な生活空間で化学物質を利用して、物体の表面に付着した汚れ、異物を除去するために使用する化学製品であり、汚れ除去用、シリコン除去用、接着剤除去用、タール・油除去用、血痕除去用、その他除去用(詳細用途を併せて記載しなければならない)とされている。ただし、衣類などの繊維の汚れを除去する製品などは含まない。これらの製品では表2-7の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムと同じ含有量基準値に適合しなければならない。

「安全確認対象生活化学製品指定及び安全表示基準」では液性の洗浄製品への表示方法が定められており、原液を基準にして、pHより表2-8に基づいて「原液(液性)」などの方法で表示しなければならない「例、液性：原液(アルカリ性)」。

ただし、標準的な使用量がある製品の場合には、原液と標準使用量を基準にして、

pHをそれぞれ表示することができる「例、液性：原液(アルカリ性)、標準使用量(弱アルカリ性)」。

また、液性の区分があいまいな場合には、該当するすべての液性を示すものとし、pHの範囲の値を一緒に表示することができる「例、液性：原液(中性、弱アルカリ性、pH7.0~10.0)」。

水溶性に該当しない製品は、「油性」などの表示で代替することができる。

以下に、韓国で定められている水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム並びに塩酸及び硫酸の標準試験手順の抜粋を参考情報として示す。

水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム

- ・主成分が過炭酸ナトリウムの製品

主成分が過炭酸ナトリウムの場合には、3%過酸化水素水で処理した後、滴定を行う。指示薬としてブロモフェノールブルーを用い、試験溶液を0.1 mol/L塩酸で滴定する。この時、滴定に必要な0.1 mol/L塩酸の消費量をV (mL)とする。試験溶液が色を帯び、指示薬で試験が困難な場合には、pHメーターを使用して試験溶液がpH5.4±0.2になるまで滴定する。試料中に含有された水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの含有量を次の(1)式にてNaOH換算する。

$$\text{NaOH}(\%) = \frac{0.1 \times (V - V_0) \times f \times (40.00/1000)}{S \times (10/50)} \times 100 \dots (1)$$

ここで、

V : 0.1 mol/L HCl 消費量 (mL)

V₀ : 3%過酸化水素水を沸騰させた後、0.1 mol/L HCl で滴定したときの消

費量 (mL)

f : 0.1 mol/L HCl ファクター

S : 試料重量 (g)

・主成分が過炭酸ナトリウム以外の場合
フェノールフタレイン溶液を用いて
0.1 mol/L 塩酸溶液で滴定し、淡い赤色が
消滅する点を終点とする。試験溶液が色
を帯び、指示薬で試験が困難な場合には、
pH メーターを使用して試験溶液が pH 8.3
±0.2 になるまで滴定する。試料中に含有
された水酸化カリウムまたは水酸化ナト
リウムの含有量を次の (2) 式にて NaOH
換算する。

$$\text{NaOH}(\%) = \frac{0.1 \times (V - V_0) \times f \times (40.00/1000)}{S \times (20/500)} \times 100 \dots(2)$$

ここで、

V : 0.1 mol/L HCl 消費量 (mL)

V₀ : 空試験溶液の滴定に使用された
0.1 mol/L HCl 消費量 (mL)

f : 0.1 mol/L HCl ファクター

S : 試料採取量 (g)

塩酸及び硫酸

ブロモクレゾールグリーン試薬 2 滴を
添加し、0.1 mol/L 水酸化ナトリウムで色
が黄色から青色に変わるまで滴定する。
試験溶液が色を帯び、指示薬で試験が困
難な場合には、pH メーターを使用して試
験溶液が pH 5.4±0.2 になるまで滴定する。
試料中に含有された塩酸の含有量を次の
(3) 式より、硫酸の含有量を (4) 式より
算出する。

$$\text{HCl}(\%) = \frac{V \times 0.003646 \times 100}{m} \times 100 \dots(3)$$

ここで、

V : 滴定中に使用された 0.1 mol/L 水酸化
ナトリウムの体積 (mL)

m : 試料の質量 (g)

0.003646 : 正確に 0.1 mol/L 水酸化ナトリ
ウム 1 mL に相当する塩酸の質量(g)

$$\text{HCl}(\%) = \frac{V \times 0.004904 \times 100}{m} \times 100 \dots(4)$$

ここで、

V : 滴定中に使用された 0.1 mol/L 水酸化
ナトリウムの体積 (mL)

m : 試料の質量 (g)

0.004904 : 正確に 0.1 mol/L 水酸化ナトリ
ウム 1 mL に相当する硫酸の質量(g)

C-2.6 洗浄剤に関するまとめ

洗浄剤の酸及びアルカリに関する規制
について、米国、カナダ、欧州、中国及び
韓国の状況について調査した。米国や中
国では pH についての規制は存在しなかつ
たが、米国では塩酸及び硫酸または水
酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含
有量による製品への表示、中国では総酸
度の規定が存在した。カナダでは腐食性
に関して、pH により分類し製品への表示
が求められていた。韓国では、家庭用の洗
浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸
化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有
量規定が存在した。EU では洗浄剤につい
て、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウ
ム及び水酸化カリウムの含有量や pH に
関する規定は調べた限りでは見つからな
かった。塩酸及び硫酸または水酸化ナト
リウム及び水酸化カリウムの含有量測定

法については、ガラス電極法を用いた pH メーターによるものと、酸・塩基滴定によるもののが存在した。

D. まとめ

欧州で規制された 3 種類の発がん性染料を含む 12 種類の染料について、繊維製品中の実態調査を実施した。その結果、対象とした製品からは発がん性染料は検出されなかった。また、洗浄剤の酸及びアルカリに関する規制について、米国、カナダ、欧州、中国及び韓国の状況について調査した。米国や中国では pH についての規制は存在しなかったが、米国では塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量による製品への表示、中国では総酸度の規定が存在した。カナダでは腐食性に関して、pH により分類し製品への表示が求められていた。韓国では、家庭用の洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量規定が存在した。EU では洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量や pH に関する規定は調べた限りでは見つからなかった。

E. 研究発表

E.1. 論文発表

- 1) Kawakami T., Isama K., Ikarashi Y.: Chromium and cobalt concentrations in textile products and the amounts eluted into artificial sweat, J. Environ. Chem., 30, 23-28, 2020.

E.2. 学会発表

- 1) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討 - 溶剤 -, 第 5 回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 2) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討 - 防虫剤 -, 第 5 回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 3) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討 - 防炎加工剤 -, 第 5 回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 4) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品等に含まれる感作性物質の実態調査 - 眼鏡及びゴム手袋における事例 -, 第 48 回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会 (2019.11)
- 5) 岩渕千雅子・栗田昂幸・日野治子・関東裕美・岩本正照・河上強志・田原麻衣子・松永佳世子: グルコースセンサー FreeStyle リブレ接着部テープによる接触皮膚炎 3 例, 第 48 回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会 (2019.11)
- 6) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法で有害物質に指定されている防虫剤 2 種の基準値に関する検討, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 7) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法で有害物質に指定されて

いる防炎加工剤 3 種の基準値に関する検討, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

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) 大貫文・斎藤育江・瀬戸博・上原眞一・藤井孝: 室内空気汚染発生源の推定事例 -靴用捕集剤からのテトラクロロエチレンの発生-, 東京衛研年報, 52, 217-220, 2001.

3) European Commision: Commission Regulation (EU) 2018/1513 of 10 October 2018 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards certain substances classified as carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction (CMR), category 1A or 1B, OJEU, L256, 2018.

4) ISO 16373-1: 2015: Textiles - Dyestuffs - Part 1: General principles of testing coloured textiles for dyestuff identification, 2015.

5) ISO 16373-2: 2014: Textiles - Dyestuffs - Part 2: General method for the determination of extractable dyestuffs including allergenic and carcinogenic dystuffs [method using pyridine-water], 2014.

6) ISO 16373-3: 2014: Textiles - Dyestuffs - Part 3: Method for determination of certain carcinogenic dyestuffs [method using triethylamine / methnaol], 2014.

7) 佐藤洋子, 矢沢篤子, 北爪稔: 家庭用アルカリ洗剤のアルカリ成分について. 第 23 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 1986, 152-153.

8) 大嶋智子: 住宅用洗剤中の塩化水素および硫酸の定量におけるイオンクロマトグラフ法およびキャピラリー電気泳動法の有用性. 生活衛生, 2007, 51, 11-18.

9) 伊佐間和郎, 鹿庭正昭, 土屋利江: キャピラリー電気泳動法によるアルカリ性洗剤中のナトリウムイオン、カリウムイオン及びモノエタノールアミンの分析. 国立医薬品食品衛生研究所報告, 2008, 126, 71-75.

10) LGC Standards: Certification of Basic Violet 14 Hydrochloride (Dr. Ehrenstofer), https://hybris-static-assets-production.s3-eu-west-1.amazonaws.com/sys-master/pdfs/hb2/h82/10135925162014/en_ST-WB-CERT-2653630-1-1-1.PDF

表1-1. 調査対象とした発がん性染料とそのCAS番号、化学式等

染料種	発がん性染料	CAS RN.	化学式	購入先 ^a	REACH Annex XVII	ISO 16373-2	ISO 16373-3	本研究
分散染料	Disperse Blue 1	2475-45-8	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂	Dr	○	○	○	○
	Disperse Yellow 3	2832-40-8	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃	Dr	- ^b	○	○	○
	Disperse Orange 11	82-28-0	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	T	-	○	○	○
ソルベント染料	Solvent Yellow 1 (4-aminoazobenzene)	60-09-4	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	F	-	○	-	○
	Solvent Yellow 2	60-11-7	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	SA	-	○	-	○
	Solvent Yellow 3 (o-aminoazotoluene)	97-56-3	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	SA	-	○	-	○
	Basic Red 9	569-61-9	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ HCl	T	○	○	○	○
塩基性染料	Basic Violet 3 with ≧0.1% of Michler's ketone (crystal violet/ gentian violet)	548-62-9	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	SA	○	-	-	○
	Basic Violet 14	632-99-5	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ HCl	Dr	-	○	○	○
酸性染料	Acid Red 26	3761-53-3	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	SP	-	○	○	○
	Acid Red 114	6459-9-5	C ₃₇ H ₂₈ N ₄ Na ₂ O ₁₀ S ₃	T	-	○	○	-
	Direct Black 38	1937-37-1	C ₃₄ H ₂₅ N ₅ Na ₂ O ₇ S ₂	Dr	-	○	○	-
直接染料	Direct Blue 6	2602-46-2	C ₃₂ H ₂₄ N ₆ O ₁₄ S ₄ Na ₄	T	-	○	○	○
	Direct Red 28	573-58-0	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	T	-	○	○	○
	Direct Brown 95	16071-86-6	C ₃₁ H ₁₈ CuN ₆ Na ₂ O ₉ S	Dr	-	-	○	-

^a Dr: Dr.Ehrenstorfer, T: 東京化成工業, F: フルカ, SA: シグマアルドリッチ, SP: スペルコ

^b 対象外

表1-2. 調査対象製品

番号	分類	色	材質	国
No.1	Tシャツ	赤	ポリエステル	ベトナム
No.2	Tシャツ	青	ポリエステル	ベトナム
No.3	Tシャツ	紫	ポリエステル	ベトナム
No.4	Tシャツ	紺	ポリエステル	日本
No.5	Tシャツ	赤	ポリエステル	中国
No.6	フェイスタオル	ピンク	綿	中国
No.7	フェイスタオル	青	綿	中国
No.8	フェイスタオル	紺	綿	中国
No.9	カバー	オレンジ	綿	インド
No.10	カバー	ピンク	綿	インド
No.11	カバー	紫	アクリル65%+ポリエステル30%ウール5%	日本
No.12	カバー	茶	アクリル65%+ポリエステル30%ウール5%	日本
No.13	ストール類	赤	ウール・ポリエステル繊維	不明
No.14	ストール類	紺	綿	インド
No.15	ストール類	黒	綿	インド
No.16	ストール類	紺	ポリエステル55% 綿40% ポリウレタン5%	中国
No.17	ストール類	青	ポリエステル	中国
No.18	ストール類	ピンク	ポリエステル	中国
No.19	バンドナ	赤	綿	中国
No.20	バンドナ	青	ポリエステル	中国
No.21	バンドナ	赤紫	ポリエステル	中国
No.22 ^a	靴下	青・紺・赤	ポリエステル70% 綿25% レーヨン5%	中国
No.23	靴下	赤	ポリエステル70% 綿25% レーヨン5%	中国
No.24	靴下	青	ポリエステル・ポリウレタン	中国
No.25	靴下	黄	ポリエステル・ポリウレタン	中国
No.26	手袋	黄	ポリエステル・ポリウレタン・アクリル	中国

^a No.22については青、紺及び赤のそれぞれを試料とした。

表1-3. ISO 16373に記載されている発がん性染料一覧

発がん性染料	保持時間(分)	測定波長(Å)
Direct Blue 6	10.57	593
Basic Red 9	10.93	542
Basic Violet 14 ^a	①11.00	547
	②12.44	
	③13.86	
	④15.26	
Disperse Blue 1	12.75	618
Acid Red 26	14.68	507
Direct Red 28	21.21	505
Basic Violet 3 ^b	①21.54	591
	②23.05	
Solvent Yellow 1	23.87	382
Disperse Orange 11	25.55	477
Disperse Yellow 3	25.63	355
Solvent Yellow 3	29.59	386
Solvent Yellow 2	33.33	415

^a 4つのピークが存在した

^b 2つのピークが存在した

表 2-1 米国における洗浄剤関連の法令

法令	所管	対象となる洗浄剤／規制内容
有害物質管理法 (TSCA)	環境保護庁 (EPA)	・洗浄剤のすべての構成成分、その原料と中間体 ・化学物質としての登録、報告、制限
連邦殺虫剤殺菌剤殺鼠剤法 (FIFRA)		・殺菌・抗菌用洗浄製品（有害生物の予防・駆除・忌避・低減を効能とする製品） ・殺虫剤としての登録、表示・包装に関する基準
食品品質保護法 (FQPA) (FFDCA を修正する法律) 21 CFR 180.940		・食品と接触する表面（食器、調理器具、食品加工装置など）の殺菌用洗剤 ・残留基準（一定の基準を満たせば残留基準を適用除外する）
連邦食品・医薬品・化粧品法 (FFDCA)	食品医薬品局 (FDA)	・医療機関で使用する殺菌・抗菌洗浄剤 ・医療器具殺菌用洗浄剤は、事前認可、表示
連邦食品・医薬品・化粧品法 21 CFR Parts 201, 207, and 211		・化粧品、及び/又は医薬品に該当する洗浄剤 ・GMP 準拠の製造 ・表示
連邦食品・医薬品・化粧品法の下での、GMP、危害要因分析、リスクに基づく危害予防に関する規則 21 CFR 117.35 Sanitary operations.		・食品加工設備で使用する洗浄剤 ・安全性（具体的な記載なし）、洗浄効果
連邦食肉検査法、連邦家禽製品検査法の下での規則 9 CFR 416.4 Sanitary operations	農務省 (USDA)	・畜産加工設備で使用する洗浄剤 ・安全性、洗浄効果、記録保存
消費者製品安全法 (CPSA) 16 CFR 1500	消費者製品安全委員会 (CSPC)	・消費者向け洗浄剤（有害性を有するもの；EPA、FDA の規制非対象物質） ・表示
連邦有害物質法 (FHSA)		・特定の有害危険性を有する家庭用品 ・警告ラベル表示 ・禁止、制限
中毒防止包装法 (PPPA)		・特定洗浄剤（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸、一部の溶剤などの指定物質を含有する洗浄剤） ・特別包装（チャイルドレジスタント包装）
職業安全衛生法 29 CFR 1910.1200 Hazard Communication	労働安全衛生局 (OSHA)	・職場で使用する洗浄剤（有害性を有するもの） ・表示、SDS 交付

表 2-2 カナダにおける洗浄剤関連の法令

	法律 (Act)	規則 (Regulations)
消費者 関連	<p>Canada Consumer Product Safety Act (S.C. 2010, c. 21)</p> <p>https://lawslois.justice.gc.ca/eng/acts/C-1.68/</p>	<p>Consumer Chemicals and Containers Regulations, 2001 (SOR/2001-269)</p> <p>https://lawslois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2001-269/index.html</p> <p>pH の範囲に関する記載あり。 有害性カテゴリ別に容器への表示内容も規定。</p>
	<p>Consumer Packaging and Labelling Act (R.S.C., 1985, c. C-38)</p> <p>https://lawslois.justice.gc.ca/eng/acts/C-38/</p> <p>○消費者製品の包装・表示に関する一般的な要求事項を記載。</p>	<p>Consumer Packaging and Labelling Regulations (C.R.C., c. 417)</p> <p>https://lawslois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,_c._417/index.html</p> <p>○消費者製品の包装・表示に関する一般的な詳細要求事項であって、特に洗浄剤等に限定された要求事項は無い。</p>
危険物	<p>Hazardous Products Act (R.S.C., 1985, c. H-3)</p> <p>※ 「Canada Consumer Product Safety Act の適用に該当するものは適用除外。</p>	<p>家庭用の洗浄剤は、この規制の対象にならない。</p>
環境・ ヒト 影響	<p>Canadian Environmental Protection Act, 1999</p> <p>https://lawslois.justice.gc.ca/eng/acts/C-15.31/</p> <p>○「パート 5 有害性物質の管理」において、環境、生物、人間に影響を及ぼし得る物質の特定、情報収集、物質に関する規則及び有毒物質の排出に関する規則を定めることを記載している。</p>	<p>Concentration of Phosphorus in Certain Cleaning Products Regulations (SOR/89-501)</p> <p>https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-89-501/index.html</p> <p>○家庭用及び業務用洗浄剤中のリン化合物の濃度に関する規制であり、pH や腐食性・刺激性に関する記述は無い。</p>

表2-3 腐食性製品の細分類(カナダ)

液性	Item	State	Properties	Sub-category
酸性	1	Liquid	(a) a pH of not more than 1.0	Corrosive
			(b) a pH of more than 1.0 but not more than 3.0, and an acid reserve of 5.0 or more	Corrosive
			(c) a pH of more than 1.0 but not more than 3.0, and an acid reserve of 3.0 or more but less than 5.0	Irritant
	2	Solid, paste or gel	(a) a pH of not more than 1.0	Corrosive
			(b) a pH of more than 1.0 but not more than 3.0, and an acid reserve of 10.0 or more	Corrosive
			(c) a pH of more than 1.0 but not more than 3.0, and an acid reserve of 5.0 or more but less than 10.0	Irritant
アルカリ性	1	Liquid	(a) a pH of 13.0 or more	Corrosive
			(b) a pH of less than 13.0 but not less than 11.0, and an alkali reserve of 5.0 or more	Corrosive
			(c) a pH of less than 13.0 but not less than 12.0, and an alkali reserve of less than 5.0	Irritant
	2	Solid, paste or gel	(d) a pH of less than 12.0 but not less than 11.0, and an alkali reserve of less than 5.0 but not less than 3.0	Irritant
			(a) a pH of 13.0 or more	Corrosive
			(b) a pH of less than 13.0 but not less than 11.0, and an alkali reserve of 10.0 or more	Corrosive
			(c) a pH of less than 13.0 but not less than 12.0, and an alkali reserve of less than 10.0	Irritant
			(d) a pH of less than 12.0 but not less than 11.0, and an alkali reserve of less than 10.0 but not less than 5.0	Irritant

表 2-4 欧州連合における洗剤に関する法令

	REACH 規則	CLP 規則	洗剤規制
法令番号	(EC) No 1907/2006	(EC) No 1272/2008	(EC) No 648/2004
対象	化学物質	化学物質・混合物	法令の定義による洗剤類*
法の目的	欧州における化学品による人の健康と環境保護、化学産業競争力の向上	化学品（単一）と混合物の危険有害性の分類と安全な取り扱いに関する情報伝達方法の統一	欧州における洗剤の自由な移動、人の健康と環境の保護
法の概要	上市される化学物質の登録・評価・認可・制限	化学物質と混合物の危険有害性の分類・ラベル表示方法を定める	生分解性がない(低い)洗剤の制限 原材料の表示内容と基準を定める

*洗剤規制における定義

洗剤（Detergent）とは、石鹼もしくは界面活性剤を含む、洗濯とクリーニングの過程で使用される物質もしくは調剤である。その他、洗濯の補助剤、衣類や家庭用リネンの浸漬・リンス・漂白の目的で使用される物質もしくは調剤も対象となる。

柔軟剤、あらゆる物（機械類を含む）の表面等の洗浄に使用される物質もしくは調剤

表 2-5 中国現行家庭用洗剤の国家標準

標準番号	標準名称(中国語)	標準名称(日本語)	確認状況
GB/T 9985-2000	手洗餐具用洗剤	手洗い食器用洗剤	pH値指定あり確認
GB/T21241-2007	卫生洁具洗剤	衛生陶器洗剤	総酸度HCL規定あり確認
GB/T 26396-2011	洗滌用品安全技术规范	洗剤用品安全技术規範	pH値、酸塩基関連規定なし確認
GB/T 13171.1-2009	洗衣粉(含磷型)	粉末衣類洗剤(有リン)	pH値指定あり確認
GB/T 13171.2-2009	洗衣粉(无磷型)	粉末衣類洗剤(無リン)	pH値指定あり確認
GB/T24691-2009	果蔬洗剤	野菜果物用洗剤	食品洗浄用除外
GB 19877.1-2005	特种洗手液	特種液体ハンドソープ	身体用洗剤除外
GB/T 34855-2017	洗手液	液体ハンドソープ	身体用洗剤除外

表 2-6 洗剤の用途（安全確認対象生活化学製品指定及び安全表示基準：韓国）

一般用	オープン用、レンジフード用、浴室用、トイレ用、カーペット用、洗濯槽用、排水管用、 建物床用、靴用、家具用、楽器用、その他の表面洗浄用（1）
自動車用	室内用、外部用(2)

表 2-7 製品内含有物質含有量基準 (単位 : mg/kg) (韓国)

物質名	一般用(1)		自動車用	
	噴射型	非噴射型	室内用	外部用
塩酸または硫酸 (2)	HCl として 0.04% 未満	HCl として 10% 未満	HCl として 0.04% 未満	HClとして2% 未満
水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム(3)	NaOH として 5% 未満	NaOH として 5%未満	NaOH として 5%未満	NaOH として 5%未満

注 (1) 自動車用の専用製品以外のすべての製品をいう

(2) 塩酸または硫酸を含有する洗浄剤に適用され、基準は、製品自体の最大許容酸濃度である

(3) 水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを含有する洗浄剤に適用され、基準は、製品自体の最大許容塩基濃度である

表 2-8 水素イオン濃度(pH)による液性の表示文句

水素イオン濃度(pH)	液性
11.0 以上	アルカリ性
8.0 以上 ~ 11.0 以下	弱アルカリ性
6.0 以上 ~ 8.0 以下	中性
3.0 以上 ~ 6.0 未満	弱酸性
3.0 未満	酸性

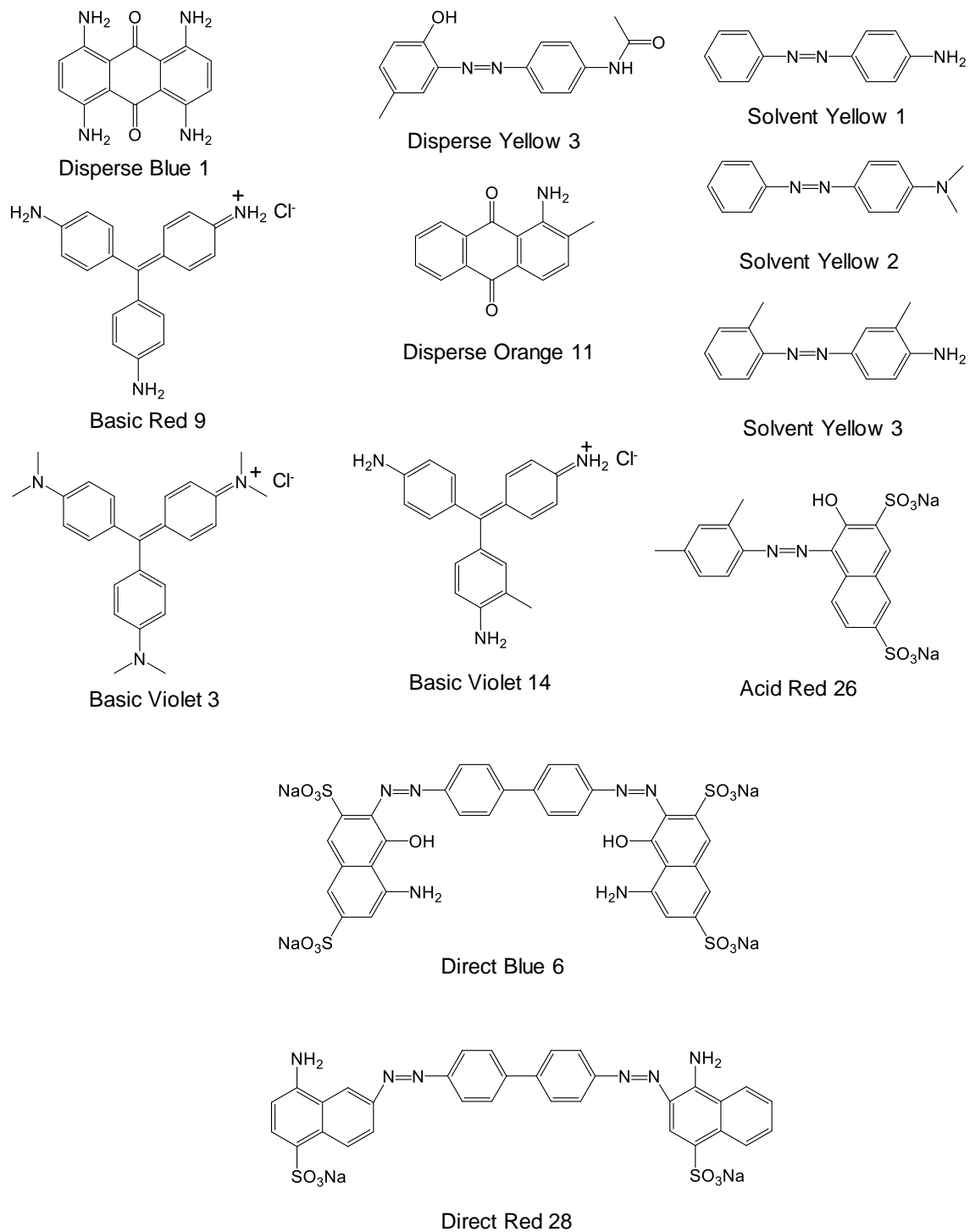


図 1. 測定対象とした染料

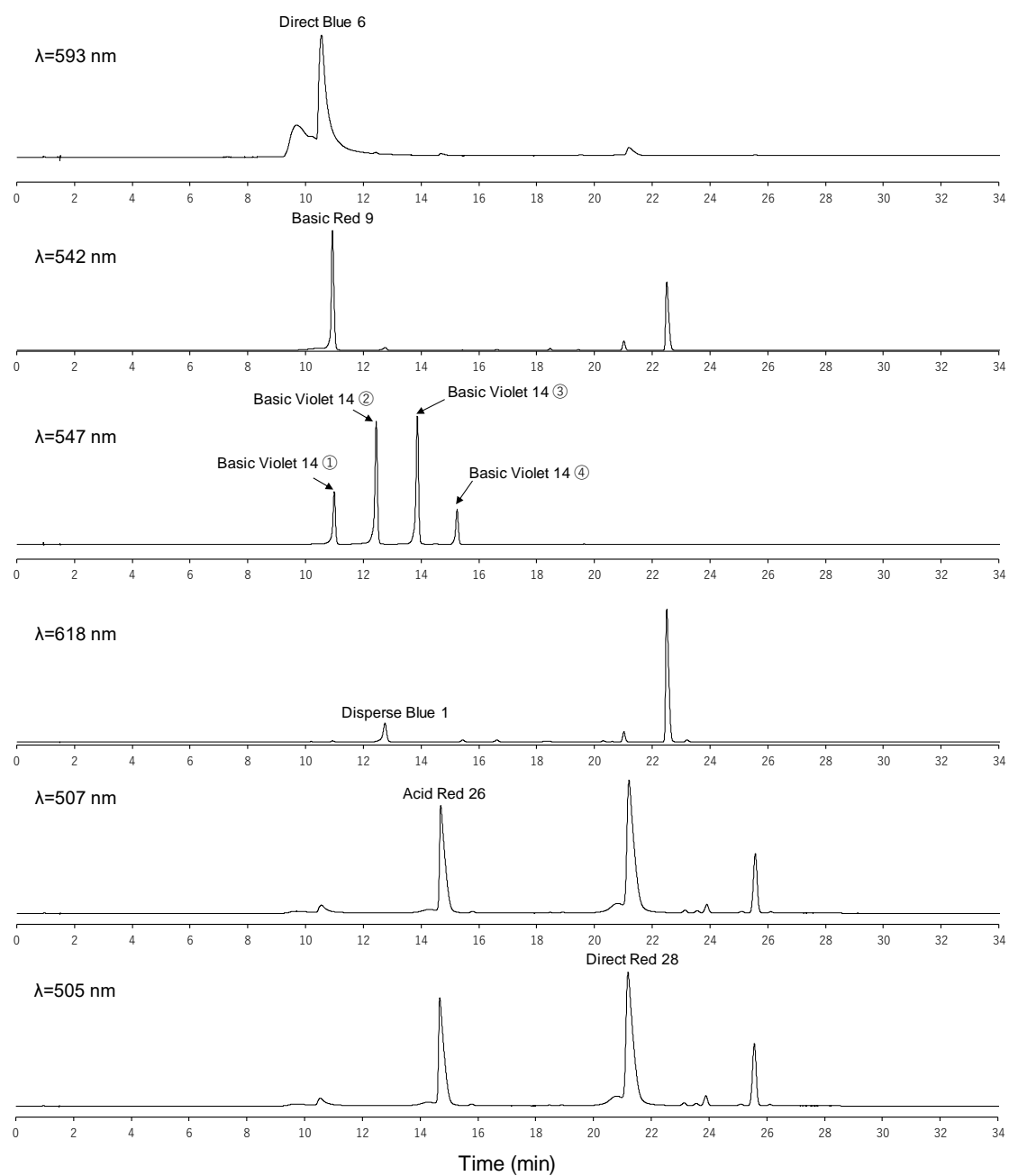


図 2. 混合標準溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$) の HPLC/PDA クロマトグラム

保持時間の重なりを避けて下記の A~C の 3 種類の混合標準液を調製して測定した

A: Disperse Blue 1, Disperse Yellow 3, Solvent Yellow 2, Solvent Yellow 3, Basic red 9, Basic Violet 3

B: Disperse Orange 11, Solvet Yellow 1, Acid Red 26, Direct Blue 6, Direct Red 28

C: Basic Violet 14

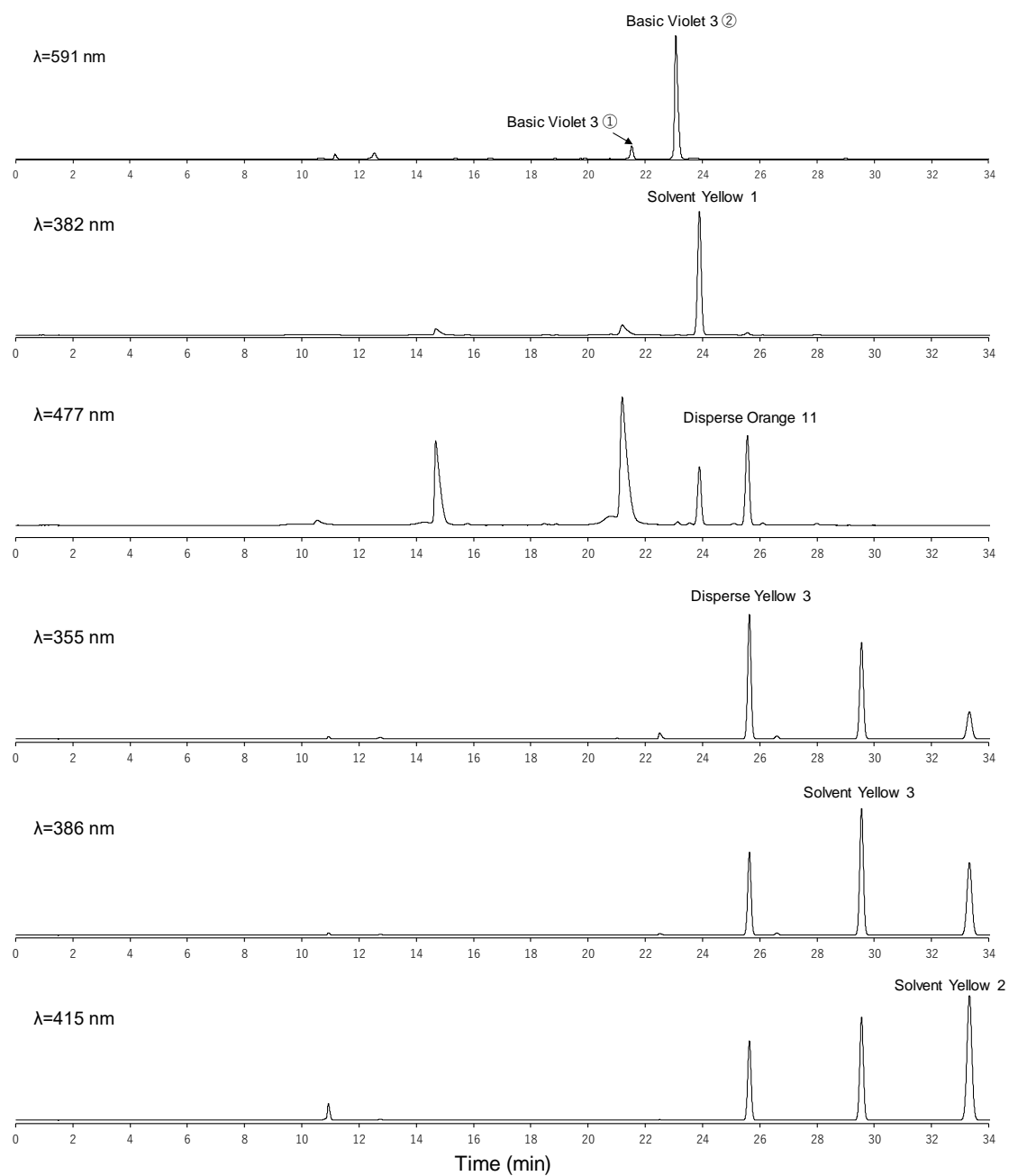


図2. 混合標準溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$) の HPLC/PDA クロマトグラム (続き)

保持時間の重なりを避けて下記のA~Cの3種類の混合標準液を調製して測定した

A: Disperse Blue 1, Disperse Yellow 3, Solvent Yellow 2, Solvent Yellow 3, Basic red 9, Basic Violet 3

B: Disperse Orange 11, Solvet Yellow 1, Acid Red 26, Direct Blue 6, Direct Red 28

C: Basic Violet 14

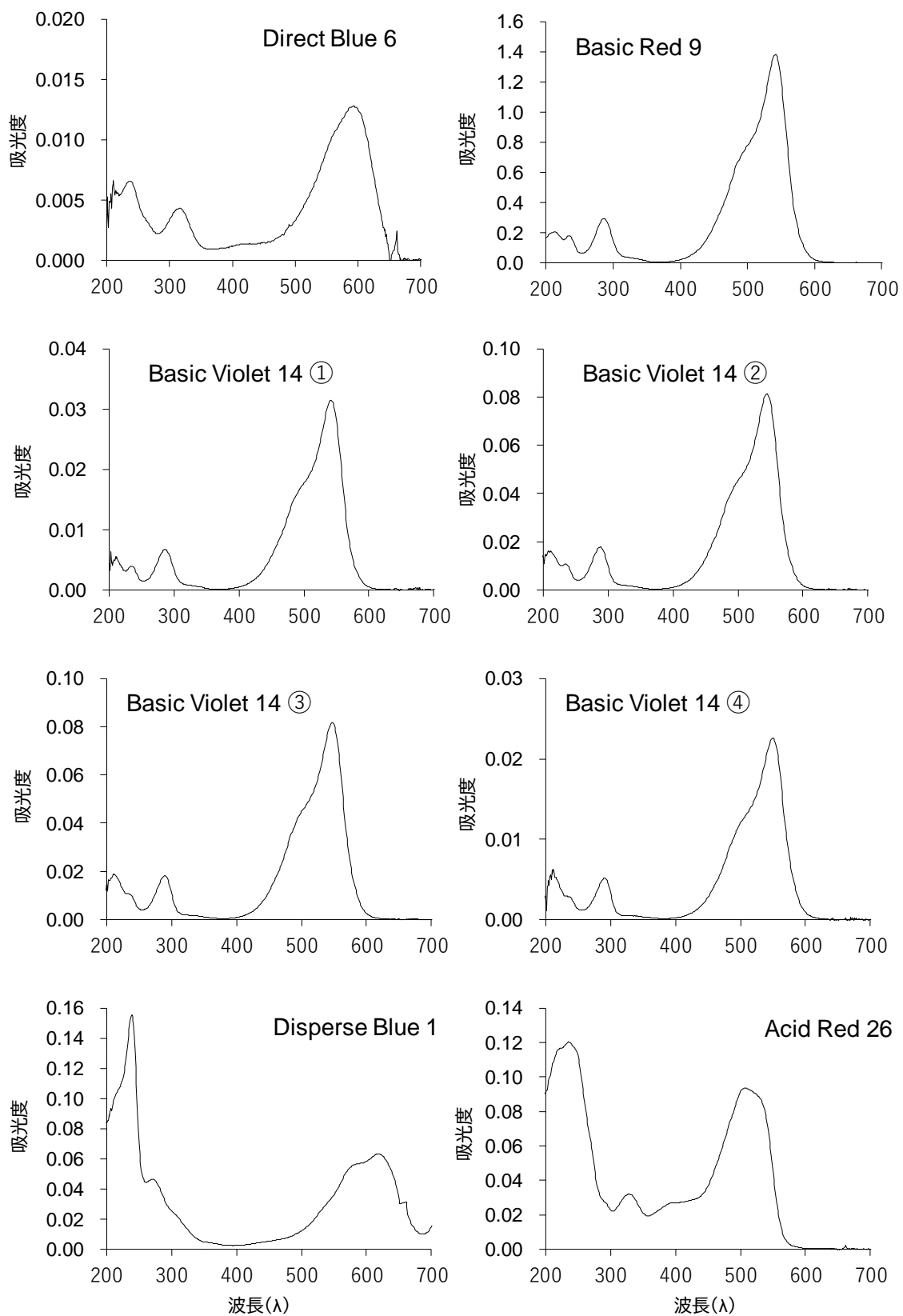


図 3. 各染料の紫外可視吸収スペクトル

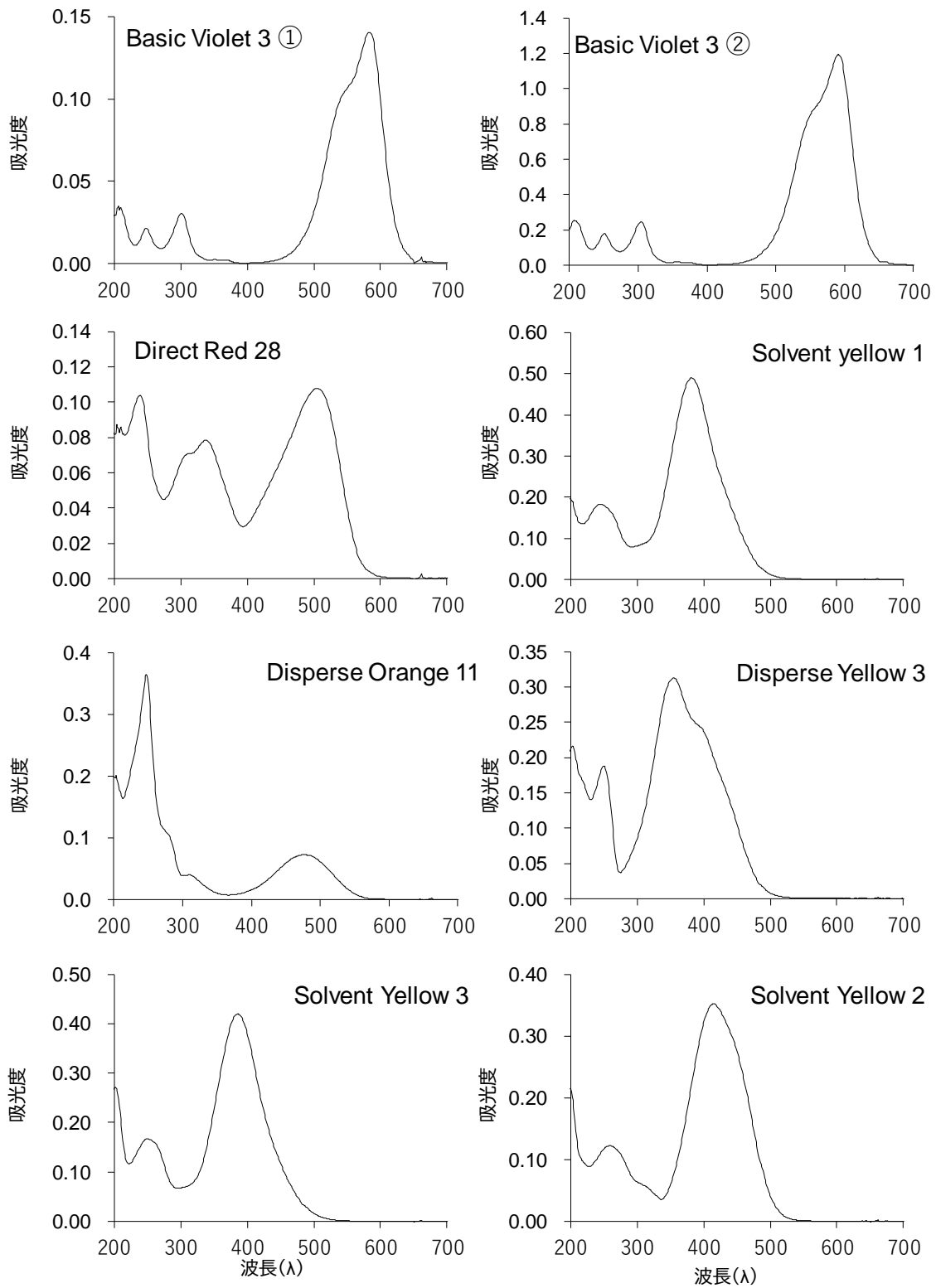


図 3. 各染料の紫外可視吸収スペクトル (続き)

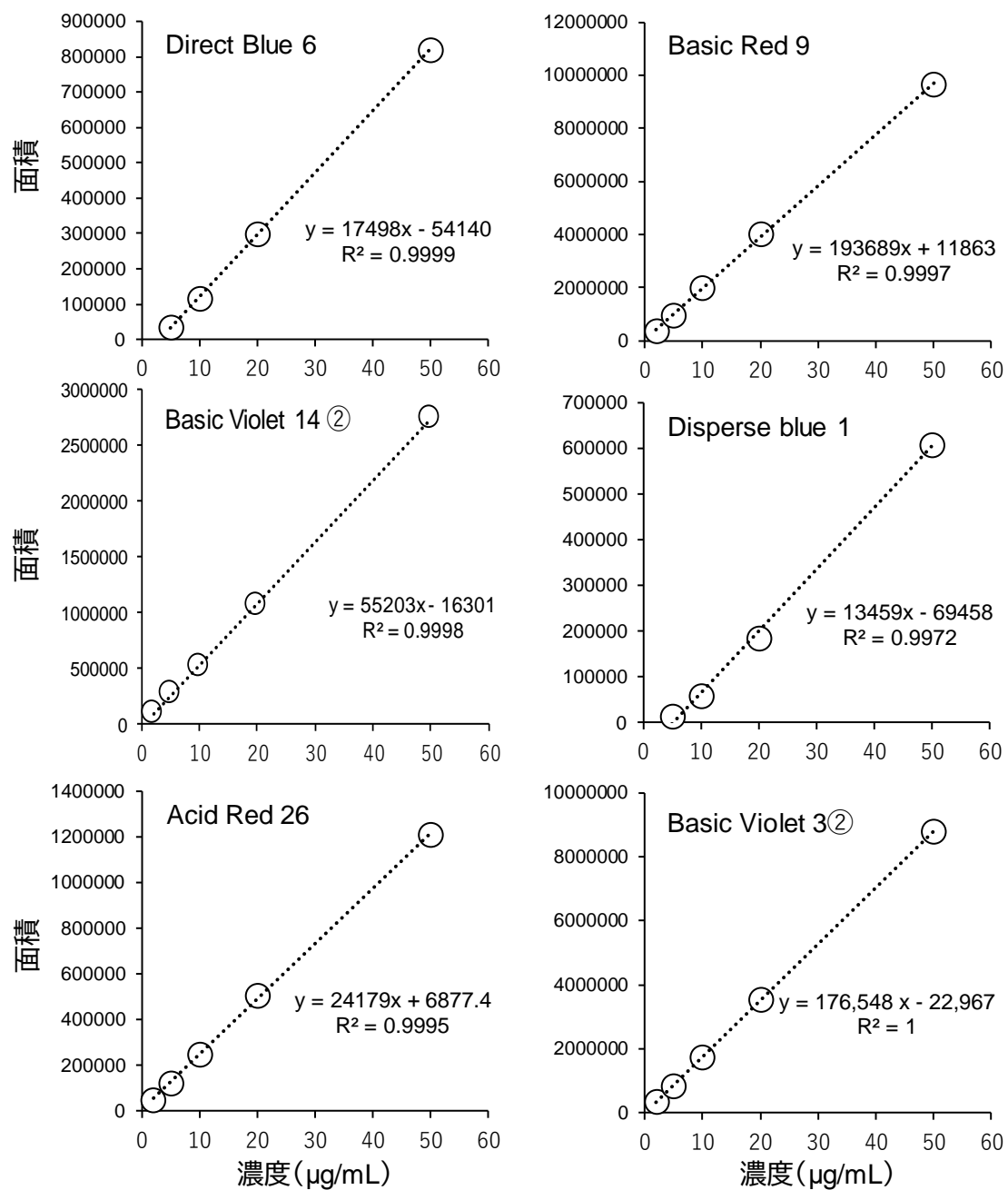


図 4. 各染料の検量線

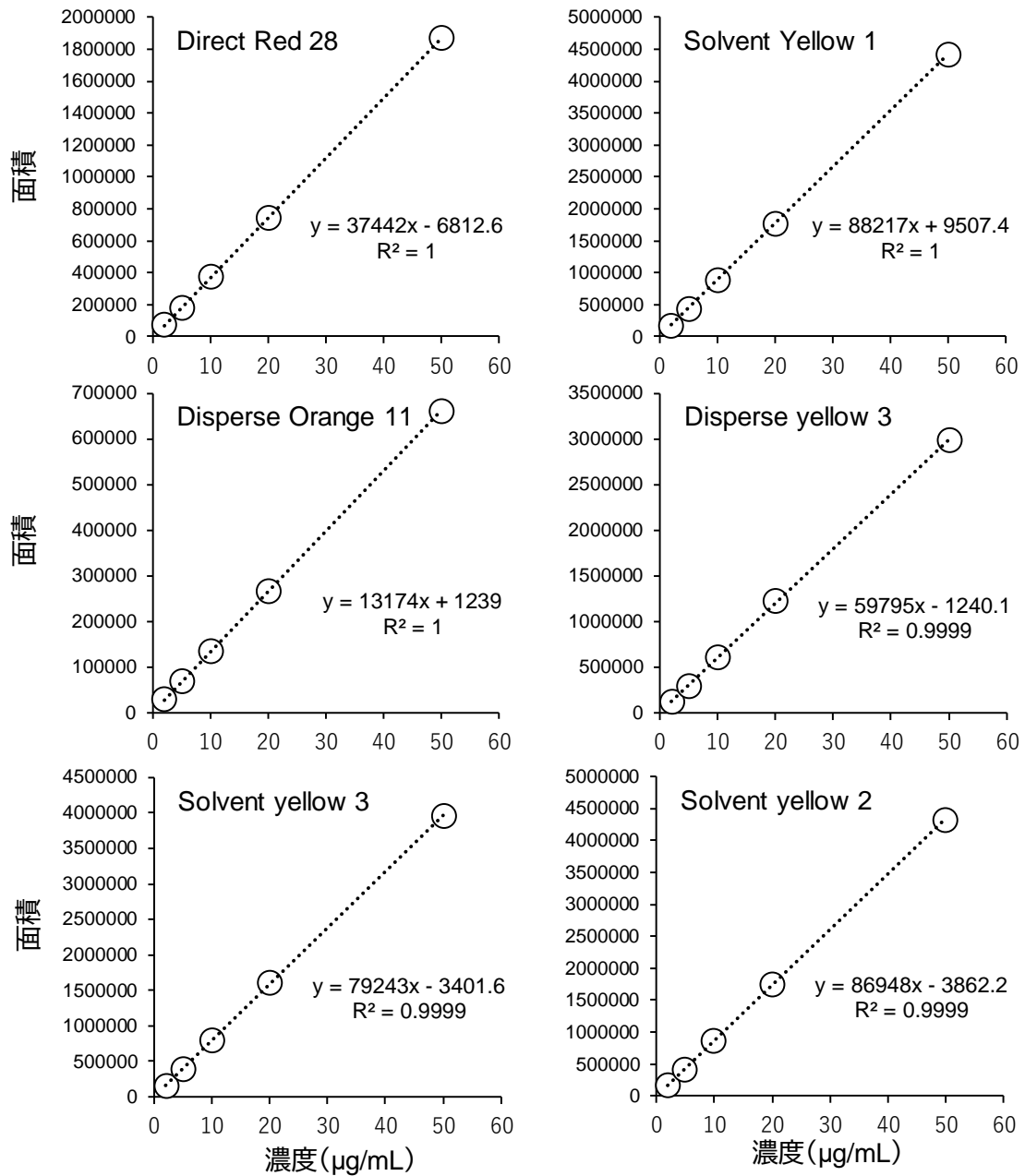


図 4. 各染料の検量線 (続き)