

厚生労働行政推進調査事業補助金（化学物質リスク研究事業）

平成29年度～令和元年度総合研究報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

研究代表者 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）

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基準値改正、並びに現行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ている。具体的には、溶剤 3 種類（メタノール [MeOH]、トリクロロエチレン[TCE]、テトラクロロエチレン[PCE]）、防炎加工剤（難燃剤） 3 種類（トリス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト[TDBPP]、ビス（2, 3-ジブロムプロピル）ホスフェイト[BDBPP]化合物、トリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド[APO]）及び防虫剤 2 種類（ディルドリン、4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール [DTTB]）について、キャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を用いた改正試験法を検討した。また、家庭用洗剤中の有害物質である、塩酸及び硫酸（酸）、並びに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム（アルカリ）について、確認試験の開発及び諸外国における規制情報の収集を行った。

有害物質の改正試験法の開発では、溶剤 3 種及び防虫剤 2 種について、キャピラリーカラム GC-MS 法による有害試薬を用いない試験法が開発できた。これらの試験法は、安全性だけでなく精度及び感度も向上し、分析操作の統一による効率化も達成した。この試験法について複数機関による妥当性評価試験を実施した結果、再現性及び精度ともに十分な結果が得られ、改正試験法として有効であると考えられた。今後、これらの試験法を家庭用品安全対策調査会に提案し、試験法の改正を目指す予定である。また、防虫剤についてはヘリウムガス不足に対応した代替キャリアガス（水素ガス）を利用した GC-MS 法や高速液体クロマトグラフィーによる測定法も検討した。防炎加工剤では、TDBPP 及び BDBPP 化合物について、現行試験法よりも安全性や精度及び感度の向上した試験法が開発できたので、妥当性評価試験を実施して試験法の検証を行っていく予定である。APO については、別法の開発を行う予定である。酸・アルカリでは、イオンクロマトグラフを用いたアニオン、カチオン、有機酸の計 23 種が同時分析可能な確認試験法を開発した。また、諸外国におけるそれらの規制状況についても情報収集した。

試験法の改正を検討している有害物質について、ハザード情報や曝露情報の収集を行った。溶剤 3 種類及び防虫剤 2 種はリスク評価の結果、これらの現行基準値を改正する必要は無いと考えられた。防炎加工剤については現行試験法の検出下限値

を基準値とすることが望ましいと考えられた。ただし、防虫剤及び防炎加工剤の一部の物質では、ハザード及び曝露情報が十分に得られなかった。それらについて新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を検討することが必要であると考えられた。

複数の国や地域で規制され、わが国では未規制の物質について、情報収集を行った。その結果、欧州ではフマル酸ジメチル (DMF) は規制導入以降、違反率は大幅に低下したが、現在でも違反が確認されること、履物中の DMF 試験法が提案されている等の有用な情報を入手した。また、ベンゼンやトルエン等の揮発性有機化合物についても毎年一定数の違反が報告されていることを確認した。有機リン系難燃剤について、欧州では育児製品について規制が検討され、米国でも自粛要請されていることや、多環芳香族炭化水素類について、欧州で規制が開始されたこと等の情報を収集した。さらに、米国の動向としてジクロロメタンの規制に関する情報を入手した。そして、欧州における衣類等の繊維製品に含まれる有害物質に関する新たな規制に関する情報を入手し、そのうち 3 種類の発がん性染料を含む 12 種類の染料について、繊維製品における実態を調査したところ、いずれの製品についても対象化合物は検出されなかった。

研究分担者: 大嶋智子 (大阪健康安全基盤研究所 主幹研究員)、西 以和貴 (神奈川県衛生研究所 主任研究員)、田原麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 主任研究員)

研究協力者: 菅谷なえ子 (横浜市衛生研究所 専門研究員)、味村真弓 (大阪健康安全基盤研究所 主任研究員)

A. 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。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、家庭用品規制法に基づく検査時に、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なければならないこと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となっている。また、試験法の改正に伴い、「検出されないこと」等の現行基準値について、基準値の改正が必要になる。

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、有害性が懸念される代替物質が使用されていたりすることも報告されている。そして、生活様式の多様化に伴い新たな形態の家庭用品の創出、及び新たな化学物質の使用可能性もあり、健康被害の発生が懸念される。

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。

試験法の改正を行う有害物質は、試験法の精度、効率及び安全性の観点から、充填カラムを用いたガスクロマトグラフを用いている溶剤 3 種類 [メタノール (MeOH)、テトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE)]、防炎加工剤 3 種類 [トリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO)、ビス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (BDBPP) 化合物、トリス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (TDBPP)] 及び防虫剤 2 種類 [4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (DTTB)、ヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン (ディルドリン)] の計 8 物質を選択し、キャピラリーカラムを用いた GC-MS 法への改正を念頭に試験法を検討した。その際、試験法の開発を効率よく行うために、用途別に各分担研究者が測定条件や前処理方法を検討して試験法を開発し、その後、研究代表及び分担者並びに協力

地方衛生研究所が連携して、妥当性評価を実施した。そのほか、防虫剤ではヘリウム供給不足問題への対策として、代替キャリアガス用いた GC-MS 法等を検討した。

さらに、家庭用洗浄剤中の有害物質である、塩酸及び硫酸 (酸)、並びに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム (アルカリ) について、現行試験法では、洗浄剤の pH を滴定法によって測定し違反の判定をしている。しかし、この方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となっている。そこで、洗浄剤中の酸及びアルカリの確認試験法の開発及びそれらの諸外国での規制状況調査を実施した。

規制基準値改正の是非を検討するために、各有害物質のハザード情報や曝露情報の収集を行った。さらに、新規に対象とすべき家庭用品又は有害物質についても、諸外国の情報などを収集した。最終年度には、それらの中から発がん性染料について実態調査を実施した。

B. 研究方法

B.1 有害物質の改正試験法の開発及び規制基準値改正のための情報収集

B.1-1 家庭用品中の溶剤試験法に関する研究

3 種類 (Aquatic、Rxi-624Sil MS、VF-WAXms) のカラム及び試料溶解溶媒 4 種類 (N-メチル-2-ピロリジノン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1-ブタノール (BtOH) 及び乳酸エチル (EL)) について、ヘッドスペース (HS) /GC-MS 法を

用いて、MeOH、PCE 及び TCE を含む 31 種類の揮発性有機化合物 (VOCs) の一斉分析法を検討した。

開発した試験法の妥当性評価試験のために、対象有害物質を現行基準値及びその 1/10 濃度含有する 2 種類のエアゾル試料を作製した。それらの試料には、妨害物質として存在する可能性のある 12 種類の揮発性有機化合物も添加した。そして、作製した試料を用いて 7 機関で妥当性評価試験を実施した。

B.1-2. 家庭用品中の防炎加工剤試験法に関する研究

現行試験法では、充填カラムを用いた GC 分析にて BDBPP 化合物を分析する際に、発がん性及び爆発性のあるジアゾメタンによる誘導体化が必要である。そこで、キャピラリーGC-MS 法による BDBPP 化合物の直接分析、並びにトリメチルシリル (TMS) ジアゾメタンヘキサン溶液及び *N,O*-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) によるメチル化及びシリル化の 2 種類の誘導体化法を検討した。塩酸メタノール還流抽出法による同時抽出、一斉分析法の開発を試みるとともに、サロゲート物質の使用を検討した。その際、防炎加工されたカーテンを試料に用い、抽出溶媒を現行試験法で使用されている発がん性のあるベンゼンから酢酸エチルに変更して検討を行った。

B.1-3. 家庭用品中の防虫剤試験法に関する研究

DTTB は現行試験法では発がん性のあるジメチル硫酸によるメチル誘導体化が

必要である。そこで、GC-MS 分析時の誘導体化法として、BSTFA+1% chlorotrimethylsilane (TMCS)、trifluoroacetic anhydride (TFAA) 及び phenyltrimethyl ammonium hydroxide (PTAH) を検討した。測定時における試料マトリックスの影響確認には市販の毛糸を、実際の製品からの抽出効率の検討には、規制以前にディルドリン及び DTTB が使用されたカーペットをそれぞれ用いた。また、ディルドリン及び DTTB の抽出法を検討すると共に、夾雑物の精製法を 6 種類のカートリッジカラムを用いて検討した。その際、ディルドリン及び DTTB を同一操作で分析できる方法を検討した。

開発した試験法の妥当性評価試験のために、対象有害物質を現行基準値及びその 1/10 濃度含有する 2 種類の羊毛試料を作製した。さらに、規制基準策定当時に試買され、対象有害物質の含有が確認されている 3 種類の製品についてもそれぞれ試料とした。これらの試料を用いて、6 機関で妥当性評価試験を実施した。

さらに、ヘリウム不足対策として、水素ガスをキャリアとした GC-MS 法及び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) による分析法について検討した。

B.1-4. 家庭用洗剤 (酸・アルカリ) の試験法に関する研究

電気伝導度検出器及び紫外検出器を備えたイオンクロマトグラフを用いて、6 種のカチオン (リチウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイ

オン) 及びモノエタノールアミンを陽イオン分析で、7種のアニオン(フッ素イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン) 及び9種の有機酸(乳酸、グリコール酸、酢酸、スルファミン酸、ギ酸、リンゴ酸、コハク酸、シュウ酸、クエン酸) を陰イオン分析により、それぞれ一斉分析法を検討した。

また、市販洗浄剤5製品(酸性3製品およびアルカリ性2製品) について、現行試験法(滴定法) 及びイオンクロマトグラフによる測定を行った。

さらに、欧州、米国、中国及び韓国の4つの国や地域における、洗浄剤中の酸及びアルカリに関する規制の有無並びに規制根拠や方法等についても調査した。

B.1-5. 規制基準値改正のための情報収集

試験法の改正対象となっている有害物質について、用途別に情報収集を実施した。ハザード情報については、国際的な研究機関等の評価文章を中心に、体内動態・代謝、ヒト及び実験動物に対する毒性情報並びに許容濃度等について収集・整理した。曝露情報については、使用状況、用途及び曝露シナリオ等について調査した。

B.2 規制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

我が国の家庭用品において未規制で、複数の国や地域で規制されている物質のうち、7種類のVOCs及び防カビ剤のフマル酸ジメチル(DMF) について、2011年から2017年までのEUにおける違反状況を緊急警戒システム(RAPEX) にて調べ

た。また、有機リン系難燃剤のリン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル)(TCPP) 及びリン酸トリス[2-クロロ-1-(クロロメチル) エチル](TDCP)、多環芳香族炭化水素類(PAHs) 及び発がん性染料等の規制に関するEUや米国の動向及び繊維製品のEUでの規制強化及び国際自主規格等について情報収集した。そのうち、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。分析は、ISO16373-3 “Method for determination of certain carcinogenic dyestuffs (method using triethylamine/methanol)” に従い、一部改変して実施した。

C. 結果及び考察

C.1 有害物質の改正試験法の開発及び規制基準値改正のための情報収集

C.1-1. 家庭用品中の溶剤試験法に関する研究

キャピラリーカラム3種を検討したところ、キシレン異性体を除く30種類の揮発性有機化合物を全て分離して測定可能であったのはRxi-634Sil MSであった。試料溶解溶媒については、DMSOはヘキサン等の疎水性溶媒が不溶であり、NMP及びEtOHについては、溶解性に問題は無いがNMPが2018年4月から欧州にて生殖毒性のため規制され、EtOHは爆発性気体を生じる可能性があることから、有害性及び危険性の観点で適していないと考えられた。一方、毒性や爆発性等が報告さ

れていない EL では、対象溶媒を全て溶解する事が出来たことから、試料溶解の溶媒には EL を用いることとした。実際の製品から捕集した噴出物に、3 種の溶剤を基準値濃度となるように添加し、MeOH 及び TCE の重水素化物を内部標準物質に用いて測定したところ、回収率は 99~105% と良好で再現性にも問題なかった。以上から、有害物質に指定されている 3 種類の溶剤について、十分な精度及び感度を有し同時に分析できる試験法が開発できた。

開発した試験法について 7 機関で妥当性評価試験を実施した。参加した 7 機関のうち、4 機関で HS 専用サンプラー、3 機関でシリンジを用いる複合型サンプラーを使用し、1 機関では専用サンプラーと分析カラムを直接接続して分析した。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」で示された基準（真度 70~120%、併行精度 10%未満、室内精度 15%未満）で検討した。その結果、真度について TCE 及び PCE の基準値の 1/10 濃度試料で 1 機関のみ 120%をわずかに超えたものの、その他の機関では 70~120%の範囲であった。また、80%を下回った機関については、試料捕集後の噴射剤の除去がやや不十分であったことが影響していたと考えられた。各機関における併行精度は 10%を下回っていた。室内精度については、今回の試験では各機関において求めているが、先のガイドラインの Q&A において室間精度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。そこ

で、室間精度を算出したところ 15%を下回っていたことから、室内精度についても十分に確保されていた。以上から、本法は改正試験法として有効であると考えられた。

また、本試験法では多くの未規制 VOCs についても同時測定可能であり、今後の規制基準策定への応用が期待できる。

C.1-2.家庭用品中の防炎加工剤試験法に関する研究

BDBPP 化合物のメチル誘導体化に、家庭用品規制法では爆発の恐れや発がんの可能性のあるジアゾメタンエーテル溶液を用いるが、市販の取り扱いが簡便で安全な TMS ジアゾメタンヘキサン溶液によるメチル化が、低濃度でも良好に反応が進むことがわかった。GC-MS の SIM 分析により、BDBPP-methyl 及び TDBPP は、いずれも 0.5-8 µg/mL の良好な検量線が得られ、定量下限値（各 1 µg/g）は家庭用品規制法の検出限界（各 10 及び 8 µg/g）を充分下回った。抽出溶剤を、発がん性のあるベンゼンから酢酸エチルへの変更が可能であった。サロゲート補正による添加回収試験の結果、メチル化の有無や酢酸エチル抽出回数にかかわらず、両化合物は良好に分析できることが明らかになった。GC-MS 分析において、BDBPP 化合物の存在疑いや夾雑物による妨害が見られる場合には、メチル化により夾雑物の影響を排除することができた。内部標準法及び絶対検量線法のいずれも、酢酸エチル 2 回抽出を行い、TDBPP はメチル化せずに、BDBPP 化合物はメチル化して GC/MS-SIM 分析することにより、おおむね良好な回収率が得られた。以上の結

果から、TDBPP 及び BDBPP 化合物の分析法は、分析者の健康影響に配慮した GC-MS による高感度分析法が確立され、分析する際の留意点も明らかになった。今後、TDBPP 及び BDBPP 化合物については、妥当性評価試験の実施に向けた準備を進めていく予定であり、その際、欧州で規制が検討されている有機リン系難燃剤の同時分析についても検討する。また、APO については抽出時に分解する現象が認められたことから、別法の開発が必要である。

C.1-3. 家庭用品中の防虫剤試験法に関する研究

現行法では、DTTB は有害なジメチル硫酸にてメチル化をしている。本研究で、別の誘導體化を検討したところ、BSTFA+1%TMCS 及び TFAA では誘導體化されなかったが、PTAH では DTTB は定量的にメチル化された。PTAH は試薬を添加し、GC-MS に導入するのみで誘導體化でき、安全かつ簡易であることから、DTTB の誘導體化試薬として PTAH を採用した。一方、ディルドリンは PTAH の存在下で分解する現象が認められた。抽出法について幾つかの条件を検討し、塩酸-メタノールによる還流抽出により、どちらの防虫剤も抽出可能であることを明らかにした。試料の精製では、強陽イオン交換カラム (Bond Elut PRS) を用いることで GC-MS 分析時の夾雑物質を除去する事が出来た。以上から、抽出や精製過程を統一し、効率的で安全な試験法を開発した。これらの方法を用いて添加回収試験を実施したところ、十分な精度及び感度を有し同時に分析できる試験法が開発

できた。

妥当性評価試験に参加した 6 機関のうち、1 機関は GC/MS 分析におけるマトリックス効果の影響とみられる低回収率となったが、その他 5 機関で算出した現行基準値 (30 µg/g) における平均回収率 (真度) は 95~110%、併行精度は 5%未満、室間精度は 15%未満であった。溶剤類と同様に「食品中に含有する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」にて評価すると、いずれの基準も満たしていた。そのため、有害物質に指定されている 2 種類の防虫剤について、十分な精度及び感度を有し同時に分析できる試験法が開発できた。また、ディルドリン及び DTTB が含有される実際の試料 (1975~1978 年入手) を各機関に配布し、試験を依頼したところ、併行精度 5%未満、室間精度 15%未満となり、実試料においても精度良く分析可能であることが示唆された。なお、1 機関で問題となったマトリックス効果について、その影響を軽減する方法として、ポリエチレングリコール 300 を測定溶液に加える手法を検討したところ、GC-MS の測定条件に依らず良好な結果が得られることを確認できた。

水素キャリアガス-GC/MS では、測定条件を検討した結果、ディルドリン及び DTTB とともに基準値 30 µg/g の 1/10 以下を十分に測定可能とする条件を見いだすことができ、水素をキャリアガスとしても GC-MS 法にて試験が可能であると確認できた。HPLC-PDA では、ディルドリンの感度が GC-MS 比べて低かったものの、ディルドリン及び DTTB とともに定量下限値は基準値を下回った。以上の結果

から、これらの測定法はヘリウム不足時に代替測定法として利用できる可能性が示された。

C.1-4. 家庭用洗剤 (酸・アルカリ) の試験法に関する研究

測定対象としたアニオン、カチオン、有機酸の計 23 種が同時分析可能となった。対象有害物質である塩酸 (塩化物イオン)、硫酸 (硫酸イオン)、水酸化ナトリウム (ナトリウムイオン) 及び水酸化カリウム (カリウムイオン) については、妨害となりうる成分と十分に分離していることが確認でき、現行試験法で違反の疑いがある場合に、それらのイオンを定量することで違反の是非を確認することが可能であると考えられた。一方、アンモニウムイオンとモノエタノールアミン、乳酸とグリコール酸、グリコール酸と酢酸、スルファミン酸とギ酸、コハク酸とシュウ酸については、定性分析は可能であるが、完全にはピーク分離しないため、それらの化合物が同時に使用された場合に個々の物質について定量は難しいと考えられた。

市販洗剤を分析した結果、一部の製品について現行試験法では違反疑いと判定される結果となった。それらをイオンクロマトグラフで測定したところ、塩酸以外にリン酸の含有が確認され、塩化物イオンの定量から塩酸含有量としては違反では無いことが確認でき、開発した分析法は確認試験法として有効であると考えられた。

洗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。欧州では洗剤について、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。

C.1-5. 規制基準値改正のための情報収集

試験法の改正を検討している有害物質について、ハザード情報 (生体内動態、急性及び慢性毒性、発がん性等) 及び物理化学的情報、並びに規制対象外製品への使用状況等について情報収集した。特に、発がん性に関する情報や、各公的機関の示している許容値等について整理した。

溶剤 3 種については、製品技術評価基盤機構 (NITE) の「消費者製品リスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方 (瞬間蒸発モード・単調減少)」を参考に、製品使用時の曝露濃度を推定した。そして、推定曝露濃度とハザード情報とを比較し、現行基準値の改正は必要ないことを示した。防虫剤について、ディルドリンについては推定曝露濃度とハザード情報とを比較し、現行基準値の改正は必要ないことを示した。一方、DTTB については十分な情報は得られなかった。そこで、規制時に毒性及び曝露挙動がディルドリンと同等

とされていることから、ディルドリンと同様にリスク評価を実施したところ、現行基準値の改正は必要無いと考えられた。防炎加工剤については、現行では「検出されないこと」とされていることから、現行試験法の定量下限値を製品中濃度としてリスク評価を実施した。TDBPPでは推定曝露濃度とハザード情報とを比較し、現行試験法の定量下限値を基準値とすることが望ましいと考えられた。BDBPP化合物については、十分なハザード及び曝露情報は得られなかったが、TDBPPの主要代謝物であることから、曝露情報を修正してTDBPPに準じてリスク評価したところ、現行試験法の定量下限値を基準値とすることが望ましいと考えられた。APOはハザード及び曝露情報が十分に得られなかったが、その使用方法及び現在の使用状況並びにこれまで健康被害の報告がないことから、APOについても現行試験法の検出下限値を基準値として設定することが望ましいと考えられた。これらの、情報が十分に得られなかった有害物質の基準値については、新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を検討することが必要であると考えられた。

C.2. 規制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

欧州において、DMFは規制導入以降、違反率は大幅に低下したが、現在でも違反が確認されること、履物中のDMF試験法(ISO/TS 16186:2012)が提案されている等の有用な情報を入手した。また、ベンゼ

ンやトルエン等のVOCsについても毎年一定数の違反が報告されていることを確認した。有機リン系難燃剤について、欧州では育児製品について規制が検討され、米国でも自粛要請されていることや、PAHsについて、欧州で規制が開始されたこと等の情報を収集した。さらに、米国の動向としてジクロロメタンの規制に関する情報を入手した。そして、欧州における衣類等の繊維製品に含まれる有害物質に関する新たな規制に関する情報を入手した。

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、HPLC-PDAを用いて実態調査を実施した。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。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。我が国で流通している繊維製品26製品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対象化合物は検出されなかった。

D. まとめ

有害物質の改正試験法の開発では、溶剤3種及び防虫剤2種について、キャピラリーカラムGC-MS法による有害試験を用いない試験法が開発できた。これらの試験法は、現行試験法と比べて安全性

の向上だけでなく、精度及び感度も向上し、分析操作の統一による効率化も達成した。妥当性評価試験を実施したところ、再現性及び精度ともに十分な結果となり、改正試験法が開発できた。今後、これらの試験法を家庭用品安全対策調査会に提案し、試験法の改正を目指す予定である。また、防虫剤についてはヘリウムガス不足に対応した代替キャリアガスを利用したGC-MS法等も検討した。防炎加工剤では、TDBPP及びBDBPP化合物について、現行試験法よりも安全性や精度及び感度の向上した試験法が開発できた。今後、妥当性評価試験を実施して試験法の検証を行っていく予定である。また、APOについては同一操作での分析が難しいことがわかったことから、別法の開発を行う予定である。酸・アルカリについては、アニオン、カチオン、有機酸の計23種が同時分析可能な確認試験法が開発できた。また、諸外国におけるそれらの規制状況についても情報収集した。

試験法の改正を検討している有害物質について、ハザード情報や曝露情報の収集を行った。溶剤3種類及び防虫剤2種はリスク評価の結果、これらの現行基準値を改正する必要は無いと考えられた。防炎加工剤については、現在「検出されないこと」とされていることから、現行試験法の検出下限値を用いてリスク評価を実施した。その結果、検出下限値を基準値とすることが望ましいと考えられた。ただし、防虫剤及び防炎加工剤の一部の物質では、ハザード及び曝露情報が十分に得られていないことから、それらについて新たな知見が得られた場合は、当該基準

値の見直し等を検討することが必要であると考えられた。

また、複数の国や地域で規制され、わが国では未規制の物質について、情報収集を行った。その結果、欧州ではDMFは規制導入以降、違反率は大幅に低下したが、現在でも違反が確認されること、履物中のDMF試験法が提案されている等の有用な情報を入手した。また、ベンゼンやトルエン等のVOCsについても毎年一定数の違反が報告されていることを確認した。有機リン系難燃剤について、欧州では育児製品について規制が検討され、米国でも自粛要請されていることや、PAHsについて、欧州で規制が開始されたこと等の情報を収集した。さらに、米国の動向としてジクロロメタンの規制に関する情報を入手した。そして、欧州における衣類等の繊維製品に含まれる有害物質に関する新たな規制に関する情報を入手した。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、我が国で流通している繊維製品26製品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対象化合物は検出されなかった。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

F1. 論文発表

- 1) 味村真弓・中島晴信・河上強志・伊佐間和郎：繊維製品に含まれるトリス(1-アジリジニル)ホスフィンオキシド(略称：APO)の分析法の改定に向けた検討，大阪健康安全基盤研年報，1，92-99，

- 2017.
- 2) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tanaka N., Okubo I., Kawakami T.: J. AOAC Int., 101, 1328-1340, 2018.
 - 3) 河上強志: ポリ塩化ビニル (PVC) 製手袋による接触皮膚炎の原因物質, Monthly Book Derma, 277, 20-25, 2018.
 - 4) Kawakami T., Isama K., Ikarashi Y.: Determination of benzotriazole UV absorbers in textile products made of polyurethane fibers by high-performance liquid chromatography with a photo diode array detector, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol., 41, 831-838, 2018.
 - 5) 吉田俊明・味村真弓・大嶋智子・山口進康: 室内空气中 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート及び 2-エチル-1-ヘキサノールの分析法の検討, 大阪健康安全基盤研究所研究年報, 3, 89-95, 2019.
 - 6) 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.
 - 7) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tahara M., Kawakami T.: Headspace GC/MS analysis of residual solvents in dietary supplements, cosmetics, and household products using ethyl lactate as a dissolution medium, J. AOAC Int., in press.
 - 8) 西以和貴・佐藤学・仲野富美・辻清美・上村仁・河上強志: 繊維製品中のデ

イルドリン及び DTTB 分析法の開発,
YAKUGAKU ZASSHI, in press.

F.2 学会発表

- 1) 河上強志: 家庭用品の規制に関する最新情報, 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会部門別研究会 (環境・家庭用品部門) (2017.11)
- 2) 大嶋智子・角谷直哉・山口之彦: 大阪市内で購入した繊維製品中のアゾ染料に係る規制対象特定芳香族アミン等の実態調査, 第 54 回全国衛生化学協議会年会 (2017.11)
- 3) 西以和貴: 繊維製品中の防虫剤試験法改定に向けた試みについて, 平成 29 年度神奈川県内衛生研究所等連絡協議会理化学情報部会 (2018.3)
- 4) 味村真弓・中島晴信・河上強志・伊佐間和郎: 繊維製品に含まれるトリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (略称: APO) の分析法の改定に向けた検討, 日本薬学会第 138 年会, 金沢 (2018.3)
- 5) 大嶋智子・味村真弓・山口之彦・河上強志: 家庭用品規制法における防炎加工剤の試験法の検討について, 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 6) 西以和貴・上村仁・河上強志: 家庭用品規制法における繊維製品中の防虫加工剤試験法改正に向けた検討, 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 7) 菅谷なえ子・大嶋智子・田原麻衣子・河上強志: 家庭用品規制法における溶剤 3 種類 (テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びメタノール) の

- 試験法の検討について、第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 8) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品規制法で指定されている溶剤 3 種の基準値に関する検討, 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会, (2018.11)
- 9) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 多環芳香族炭化水素類の GC-MS 分析条件の検討と諸外国規制状況等について, 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 10) 西以和貴・上村仁・河上強志: 繊維製品中のディルドリン及び DTTB 試験法の開発, 日本薬学会第 139 回年会 (2019.3)
- 11) 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, 東京都港区 (2019.9)
- 12) 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, 東京都港区 (2019.9)
- 13) 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, 東京都港区 (2019.9)
- 14) 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, 横浜 (2019.11)
- 15) 菅谷なえ子・田原麻衣子・河上強志: 家庭用品規制法における溶剤 3 種の試験法について - 試験法改正に向けた妥当性評価試料の検討 -, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会, 広島 (2019.12)
- 16) 西以和貴・上村仁・河上強志: 繊維製品中防虫加工剤の改正分析法における抽出効率の評価, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会, 広島 (2019.12)
- 17) 大嶋智子・角谷直哉・山口之彦・河上強志: 家庭用品規制法における防炎加工剤の試験法の検討 (II), 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会, 広島 (2019.12)
- 18) 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, 広島 (2019.12)
- 19) 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, 広島 (2019.12)
- 20) 河上強志: 家庭用品規制法の改正に向けた動きと最新の話, 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会部門別研究会 (環境・家庭用品部門), 広島 (2019.12)
- 21) 西以和貴・上村仁・河上強志: 水素キャリアガス-GC-MS を用いた繊維製品中のディルドリン及び DTTB の分析法について, 令和元年度地方衛生研究所全

国協議会関東甲信静支部第32回理化学
研究部会総会・研究会 (2020.2)

F.3 著書

- 1) 五十嵐良明・河上強志：第7章 化学分析を要する場合とその方法 2. 化学分析を要する場合とその方法 - 医療機器, 化粧品等：「接触皮膚炎とパッチテスト」監修 松永佳世子, 編集 伊藤明子, 関東裕美, 鈴木加余子, 学研メディカル秀潤社, 2019年3月 (分担執筆：全著者26名) (全ページ数：255頁 担当箇所 208～218頁)

G. 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