

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

家庭用品中の有害元素の試験法及びその事態に関する研究

研究分担者 久保田 領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官

要旨

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）では、有害元素では有機水銀化合物のみが対象となっているが、昭和 50 年に規定されてから改正されていない試験法は、主要な国際規格等の水銀試験法と比べ、操作が煩雑・有害試薬が使用されていることや、多元素同時分析できない等の問題がある。また、基準が「検出されないこと」とされているため、基準値の設定が求められている。そこで、現在の主要な国際規格等の水銀試験法で採用されている方法等の情報を収集し、「家庭用品中水銀の迅速・簡便な最新試験法」について検討した。主要な国際規格等の水銀試験法では、総水銀を対象とした試験法が殆どで、多元素同時分析も可能な酸分解-ICP-MS 及び、前処理不要の加熱気化全自動水銀測定法が主な水銀試験法として用いられていた。また、同規格の試験法は対象試料中の無機及び有機水銀の全てを総水銀として定量する試験法であり、家庭用品規制法規定の試験法に比べてより安全側に立った測定法であるといえる。加熱気化全自動水銀測定法について妥当性評価を行った。検量線について、測定装置モード：HIGH で、0.2、0.5、1、2 及び 5 mg/L（20～500 ng/boat）の範囲で行った結果、相関係数（ r ）=1.000 の良好な直線関係が得られ、また、ポリエチレン製の 2 種類の認証標準物質を用いた添加回収試験の結果、100～106%の真度（回収率）、2.73～11.5%の併行精度、1.28 及び 2.81%の室内精度が得られ、妥当であると判断できた。

A. 研究目的

「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）」¹⁾は、有害物質を含有する家庭用品について保健衛生上の見地から必要な規制を行なうことで国民の健康の保護に資することを目的としており、指定の家庭用品に含ま

れる 21 種類の有害物質について含有量や溶出量を規制している。有害元素関係では有機水銀化合物のみが対象であり、その用途としては、防菌・防カビ剤であり、対象家庭用品としては、①繊維製品のうち、おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及び

くつした、②家庭用接着剤、③家庭用塗料、④家庭用ワックス、⑤くつ墨、及び⑥くつクリームであり、基準は、検出せず（バックグラウンド値としての1 ppm を超えてはいけない）（原子吸光法）と規定されている。有機水銀化合物の試験法（図1）は、昭和50年に規定されてから改正されておらず、現在の主要な国際規格等の水銀試験法と比較すると、操作が煩雑・有害試薬（四塩化炭素：2B（発がんの可能性があり、IARC）、第一種指定化学物質（PRTR法）、第二種特定化学物質（化審法））が使用されていることや、多元素同時分析できない等の問題があり、最新の知見を取り入れた試験法の改定が必要と考えられる。また、基準が「検出されないこと」とされているため、具体的な基準値の設定が求められている。本研究では、現在の主要な国際規格等の水銀試験法で採用されている方法等の情報を収集し、家庭用品規制法の試験法の改正を視野に、「家庭用品中水銀の迅速・簡便な最新試験法」について検討した。

B. 研究方法

B.1 家庭用品中有害元素の試験法改正のための情報収集

調査対象の水銀の試験法について、主要な国際規格や欧米で採用されている基準・規格を中心に調査した。現在の有機水銀化合物試験法は、昭和50年に規定されてから一度も改正されておらず、操作が煩雑で有害試薬が使用されていることや、多元素同時分析に対応できないため、それらの問題点を解消できる最新の試験法で迅速・簡便なものを中心に、水銀の化学

形態分析に限定せずに調査した。

B.2 家庭用品中水銀スクリーニング法としての総水銀試験法の検討

家庭用品中有害元素の試験法改正のための情報収集により得られた情報を参考に、加熱気化全自動水銀測定法について妥当性評価を行った。本分析法は、廃棄物、土壌、石炭、食品などの試料を、酸やアルカリ等による湿式前処理をせずに簡易迅速に直接測定できる試験法であり、試料中の有機及び無機水銀を合算した総水銀として測定するものである。現在の試験法は試料中の有機水銀化合物のみを有機溶媒で抽出した画分中の総水銀を原子吸光光度法で測定するものであるが、検討した加熱気化全自動水銀測定法は、無機及び有機水銀化合物の合算である総水銀を測定するものであり、前処理不要な迅速・簡便な水銀スクリーニング法であるため検討対象とした。家庭用品規制法では、有機水銀化合物の基準は検出せずであるが、バックグラウンド値として1 ppm を超えないこととしている。そのため、検討には、水銀濃度を認証している認証標準物質（CRM）で、同等の濃度レベルのERM-EC680m（認証値：2.56 mg/kg）及びERM-EC681m（認証値：9.9 mg/kg）（いずれもポリエチレン製）を検討用試料として選択した。評価には、両CRMについて、各5 併行試験を3 回行い、真度（回収率）、併行精度及び室内精度（参考値）を評価して、試験法の妥当性を確認した。

水銀標準溶液等の調製は、水銀濃度の変動を抑えるためにL-システイン溶液（100 mg/L）を用いた。L-システイン溶

液 (100 mg/L) の調製は、L-システイン 100 mg を測り取り、1L メスフラスコにて精製水及び硝酸 2 mL を加えて定容して行った。水銀標準液 (10 mg/L) は、水銀標準原液 (1000 mg/L、JCSS) を 1 mL 分取し、L-システイン溶液 (100 mg/L) を加えて全量を 100 mL にして調製し、0.2、0.5、1、2 及び 5 mg/L の水銀検量線試料は水銀標準液 (10 mg/L) から L-システイン溶液 (100 mg/L) で希釈して調製した。これらの検量線試料は各 100 µL を試料ポートに分取して測定したため、試料ポート当たりの水銀量は 20、50、100、200 及び 500 ng/boat となる。

C. 結果及び考察

C.1 家庭用品中有害元素の試験法改正のための情報収集

試験法の調査対象の水銀について情報収集した (表 1)。主要な国際規格等の水銀試験法では、まず、国際電気標準会議 (IEC) の規格 IEC 62321-4:2013/AMD1:2017²⁾ は、高分子材料、金属及び電子装置中の総水銀測定について、試料を酸で溶解し、還元気化原子吸光光度法 (CV-AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、または誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) の方法、もしくは、試料を直接測定可能な加熱気化金アマルガム-原子吸光光度法を用いるとしていた。次いで、欧州標準化委員会 (EN) の規格 EN71-3:2019³⁾ では、玩具指令の化学的安全性試験で、総水銀を含む 17 元素 19 物質が対象で、試料を人工胃液で溶出処理し、ICP-MS または ICP-AES を用いて測定するとしていた。ASTM イン

ターナショナルの規格である ASTM Method D-6722-01⁴⁾ では、石炭と石炭燃焼残渣中の総水銀の測定に直接燃焼法を、米国環境保護庁 (US.EPA) の US EPA Method 7473⁵⁾ では、熱分解、アマルガム化及び原子吸光分光法による固体・液体試料中の総水銀試験法が示されていた。ASTM 及び US.EPA の試験法は、いわゆる加熱気化全自動水銀測定法である。

調査の結果、試料中の総水銀を測定する試験法が殆どで、多元素同時分析も可能な酸分解-ICP-MS 及び、前処理不要の加熱気化全自動水銀測定法が主な水銀試験法として用いられていることが明らかとなった。家庭用品規制法では、無機水銀 (金属水銀及び無機水銀化合物) と有機水銀 (アルキル水銀及びアリル水銀) をそれぞれ分画し、有機水銀画分に含まれる水銀化合物のみを“総水銀”として定量する試験法が規定されている。主要な国際規格では、対象試料中の無機及び有機水銀の全てを総水銀として定量する試験法であり、家庭用品規制法規定の試験法に比べてより安全側に立った測定法であるといえる。

C.2 家庭用品中水銀スクリーニング法としての総水銀試験法の検討

家庭用品中の有害元素の改正試験法の開発のための情報収集により得られた情報を参考に、加熱気化全自動水銀測定法について妥当性評価を行った。加熱気化水銀測定装置 MA-3000 (日本インスツルメンツ株式会社) を用い、2 種類の CRM で添加回収試験を行った。図 2 に加熱気化全自動水銀測定法の測定フローを、表 2

に加熱気化水銀測定装置 (MA-3000) の主な仕様及び表 3 に加熱気化水銀測定装置 (MA-3000) の試料の詳細をそれぞれ示す。検量線試料の測定は、測定装置モード: HIGH (10~10000ng) で行った。その結果、検量線試料において相関係数 (r) =1.000 の良好な直線関係が得られた (図 2)。検量線範囲に収まるように両認証標準物質を約 20 及び 40 mg をセラミック製ボートに量り取り、5 併行試験を 3 回行った (表 4 及び 5)。その結果、真度 (回収率) は ERM-EC680m で 101~104%、ERM-EC681m で 100~106%、併行精度は ERM-EC680m で 4.74~9.85%、ERM-EC681m で 2.73~11.5%、室内精度 (参考値) は ERM-EC680m で 1.28%、ERM-EC681m で 2.81% となった。本検討で用いた CRM は、ポリエチレンのペレットであり、1 粒が約 20 mg の形状であった。そのため、ERM-EC680m では 2 粒、ERM-EC681m では 1 粒がそれぞれの分析量である。併行精度で 5%以上と、ややばらついたバッチの要因は、試料調製時のばらつきによると考えられた。以上、本検討により概ね良好な結果が得られていたことから、加熱気化全自動水銀測定法は妥当であると判断した。

D. まとめ

現在の主要な国際規格等の水銀試験法で採用されている方法等の情報を収集し、「家庭用品中水銀の迅速・簡便な最新試験法」について検討した。主要な国際規格等の水銀試験法では、総水銀を対象とした試験法が殆どで、多元素同時分析も可能な酸分解-ICP-MS 及び、前処理不要の

加熱気化全自動水銀測定法が主な水銀試験法として用いられていた。主要な国際規格の試験法は対象試料中の無機及び有機水銀の全てを総水銀として定量する試験法であり、家庭用品規制法規定の試験法に比べてより安全側に立った測定法であるといえる。加熱気化全自動水銀測定法について妥当性評価を行った。検量線については、測定装置モード: HIGH で、20~500 ng/boat で行った結果、相関係数 (r) =1.000 の良好な直線関係が得られ、ポリエチレン製の 2 種類の認証標準物質を用いた添加回収試験では、100~106% の真度 (回収率)、2.73~11.5% の併行精度、1.28 及び 2.81% の室内精度が得られ、妥当であると判断できた。今後は加熱気化全自動水銀測定法と同様に主要な試験法である、酸分解-ICP-MS についても水銀以外の有害元素を対象とした多成分同時分析について同様に評価する予定である。

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) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（法律第百十二号、昭和48年10月12日）
- 2) IEC 62321-4:2013/AMD1:2017:
Amendment 1 - Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS
<https://webstore.iec.ch/publication/32148>
- 3) EN 71-3:2019: Safety of Toys - Part 3: Migration of Certain Elements
https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=CE_NWEB:110:::FSP_ORG_ID,FSP_PROJE_CT:6036,40614&cs=1C83A668E1AC2686F57A56F6DE9A1BDA1
- 4) ASTM D6722 – 01: Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis
<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D6722-01.htm>
- 5) EPA Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry
<https://www.epa.gov/esam/epa-method-7473-sw-846-mercury-solids-and-solutions-thermal-decomposition-amalgamation-and>

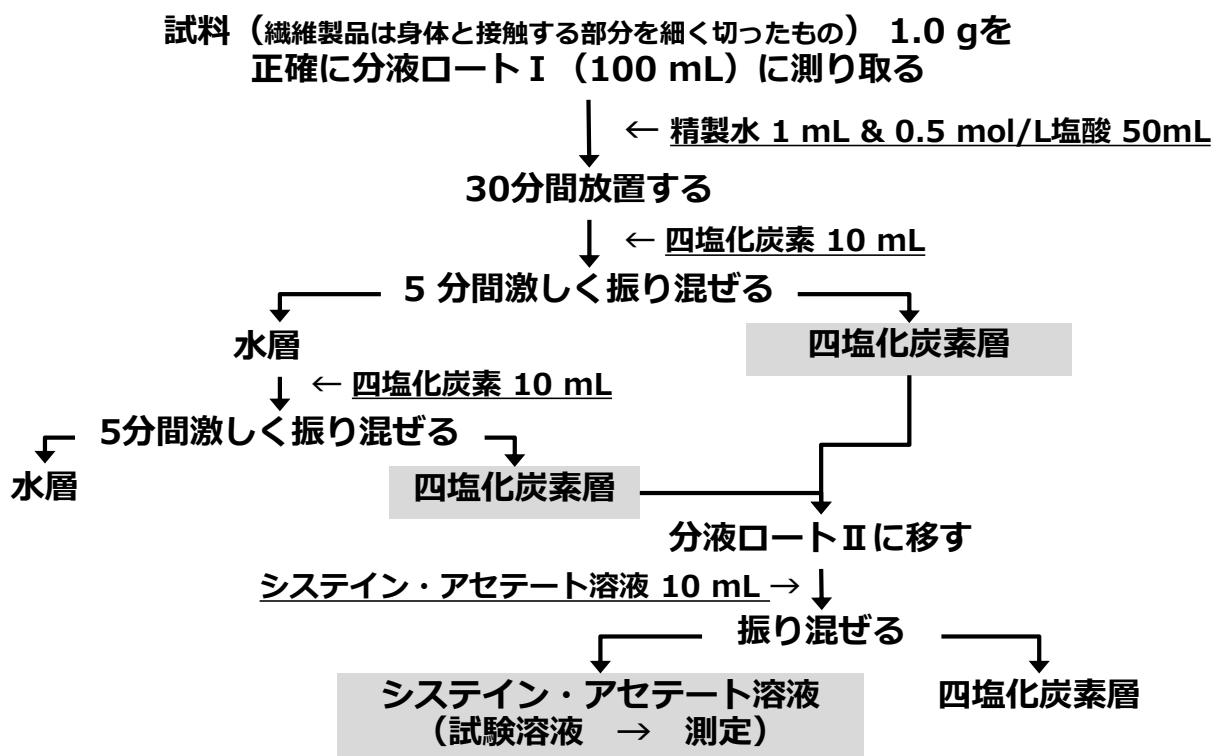
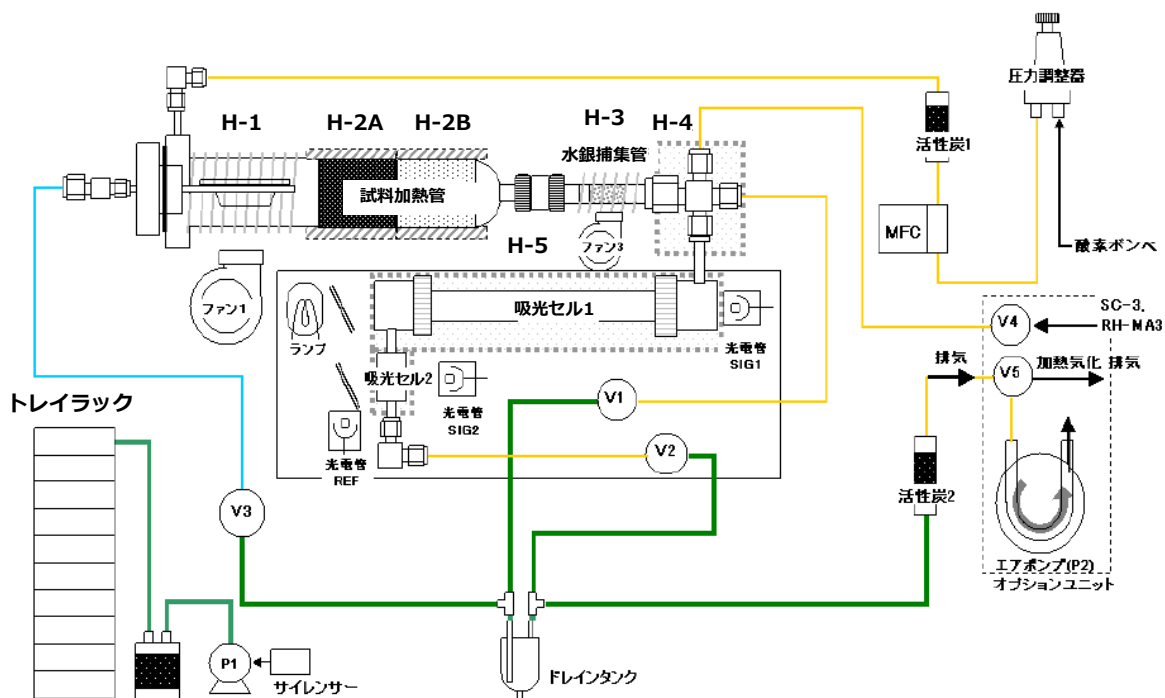


図 1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の操作フロー

表 1 主要な国際規格等の水銀試験法の比較

項目	IEC 62321-4:2013/AMD1:2017	EN71-3: 2013	ASTM Method D-6722-01	US EPA Method 7473
対象試料	ポリマー、金属、電気・電子機器	玩具	石炭、石炭燃焼残渣	固体、液体
対象金属類	Hg	Al、Sb、As、Ba、B、Cd、Cr*、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Se、Sr、Sn及びZn	Hg	Hg
前処理法	酸分解 (マイクロ波分解法等)	酸抽出 (人工胃液)	—	—
測定法	CV-AAS、ICP-MS、ICP-AES、加熱酸化-金アマルガム-AAS*	ICP-MS、ICP-AES	加熱酸化-金アマルガム-AAS* 加熱酸化-金アマルガム-AAS*	—
備考	*前処理を伴わない直接分析法	Crは3価と6価、Snは総スズと有機スズ (10物質) の化学形態分析を行う。	*前処理を伴わない直接分析法	*前処理を伴わない直接分析法

CV-AAS : 還元酸化原子吸光光度法、ICP-AES : 誘導結合プラズマ発光分光分析法、ICP-MS : 誘導結合プラズマ質量分析法、AAS : 原子吸光光度法



- ① 試料加熱炉 (H1) で、加熱してサンプル中の水銀化合物を気化させる。
- ② 酸化促進炉 (H2A、H2B) で、H1で発生したガス中の水銀化合物の分解および妨害成分の除去を行い、水銀を原子化する。
- ③ 水銀捕集炉 (H3) で、原子化された水銀ガスを金アマルガムとして捕集し、妨害成分を除去、濃縮・精製する。
- ④ 加熱分解シーケンス終了後に水銀捕集管を加熱し、水銀を再度水銀ガスとして遊離させてその吸光度を測定 (H5) する。

図 2 加熱気化全自動水銀測定法の測定フロー

表 2 加熱気化水銀測定装置 (MA-3000) の主な仕様

試料前処理部	試料加熱管	石英製 (触媒充填済)
	試料ポート	セラミックス
	最大加熱温度	1,000℃
	測定原理	非分散トリプルビーム冷原子吸光法
	波長	253.7nm
	検出器	光電管
水銀検出部	検出限界	<1pg (<0.001ng)
	測定範囲	~70,000ng (RSD<3%@0.1ng)
	測定時間	約5分

表 3 加熱気化水銀測定装置 (MA-3000) の試料による測定メソッド及び試料量の詳細

種類	メソッド	標準的な試料量
標準液、水 (河川)	標準液・液体試料	~200μL
尿、血液	尿・血液	~200μL
生体試料(固体)、魚肉・植物他	固体試料	~200mg
土壌、汚泥	土壌	~200mg、~100μL
鉱物、石炭・金属・鉱石	鉱石	~200mg
プラスチック	プラスチック	~100mg
排水	排水	~200μL

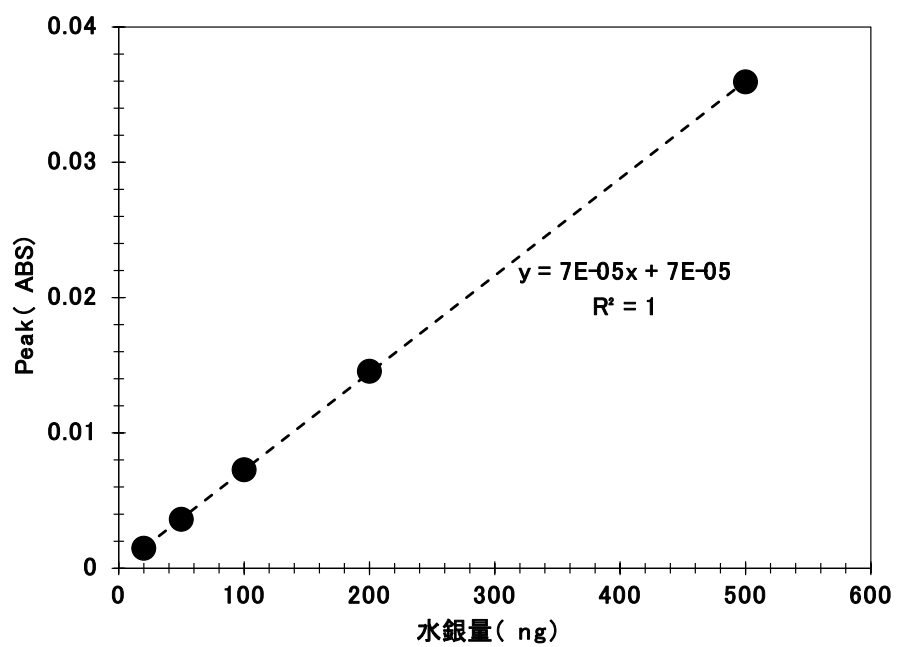


図 3 検量線

表 4 ERM-EC680mの添加回収試験結果 (認証値 : 2.56ppm)

	5併行分析の結果 (回収率%)					平均 (真度)	SD	併行制度 (RSD%)
	#1	#2	#3	#4	#5			
一回目	110	107	104	97.5	100	104	4.91	4.74
二回目	106	88.8	98.6	115	97.0	101	9.96	9.85
三回目	107	102	102	95.3	108	103	5.19	5.04
	平均					103		
	SD					1.31		
	室内精度 (RSD%)					1.28		

表 5 ERM-EC681mの添加回収試験結果 (認証値 : 9.9ppm)

	5併行分析の結果 (回収率%)					平均 (真度)	SD	併行制度 (RSD%)
	#1	#2	#3	#4	#5			
一回目	103	97.3	102	102	97.7	100	2.73	2.72
二回目	112	93.9	111	110	105	106	7.42	6.99
三回目	87.4	94.8	106	115	110	103	11.46	11.2
	平均					103		
	SD					2.90		
	室内精度 (RSD%)					2.81		