

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 R5 年度終了報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び規制基準設定に関する研究

家庭用品中有害元素に関する改正試験法の妥当性評価・未規制元素の分析法開発と
実態に関する研究

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 室長
研究協力者 小峯 宏之 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 医薬品研究科
主任研究員

要旨

家庭用品規制法で規制対象の有機水銀化合物や有機錫化合物（トリフェニル及びトリブチル錫化合物）の有機金属化合物の試験法は、化学形態別分析で、抽出や精製の煩雑な操作があり、有機水銀化合物では有害試薬の使用が規定されているが、基準値はそれぞれ水銀量及び錫量で判定する。マイクロ波分解（MW 分解）-ICP-MS を用いた規制対象元素等を総量で評価するスクリーニング分析法により、規制対象家庭用品で特徴的な元素の傾向が明らかとなったため、本年度も引き続き市販家庭用品を対象に含有実態調査を行った。おむつカバー試料では、表面と裏面に分けて再調査及び新規試料を調査し、表面及び裏面素材から Sb が高濃度で検出され、共通の材質由来であること、合成樹脂塗料試料では、Co で極めて高濃度であった昨年調査試料の別色 4 色でも同様の濃度レベルで検出され、Sn、As 及び Pb では、検出傾向の違いは色材の種類によって元素組成に違いがある可能性が考えられた。また、靴クリーム試料では、今年度追加のブラックで Cr が昨年度調査試料に比べて高濃度であった。また、本調査により、Sn 及び Hg について基準超過の可能性や追加分析の必要の有無が判定でき、スクリーニング分析法の有用性が示された。有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の検討として、抽出溶媒を四塩化炭素からシクロヘキサン／酢酸エチル混液（3：1、v/v）に変更してその有効性を評価してきたが、昨年度行った有効性の検討に用いた試料のうち一部の繊維製品において現行法に比べて低回収率となったため、回収率が低値を示した番号 1_くつした（軍足）について、代替溶媒での抽出操作時に、5 つの改善策を検討し、添加回収試験を実施した。その結果、「②吸引ろ過」又は「③超音波処理＋吸引ろ過」で回収率が向上し、公定法より良好な回収率が得られた。「④遠心分離」では、代替溶媒の採取量は向上したが、回収率は、ばらつくことに加え、低下する傾向が見られた。繊維製品において、「②吸引ろ過」等の適切な処理を実施することにより、代替法は公定法と同等以上の有効性を示すことが明らかとなった。

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や有機錫化合物（トリフェニル及びトリブチル錫化合物）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、有機水銀化合物は水銀として1 ppm 以下、有機錫化合物のトリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物はともに錫として1 ppm 以下（GC/MS）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（発がんの可能性のある、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から労働衛生上の安全性の観点や、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。

本年度の研究では、マイクロ波分解（MW分解）-ICP-MSを用いた規制対象元素等について総量で評価するスクリー

ニング分析法により、昨年度の研究結果により一部の規制対象家庭用品で特徴的な元素の傾向が明らかとなったため、本年度も引き続き市販家庭用品における未規制有害元素の含有実態調査を行った。また、有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の検討として、抽出溶媒を四塩化炭素からシクロヘキサン／酢酸エチル混液（3：1、v/v）に変更してその有効性を評価してきたが、昨年度行った有効性の検討に用いた試料^{2,3)}のうち一部の繊維製品において現行法に比べて低回収率となったため、その改善策を検討した。

B. 研究方法

B.1 マイクロ波分解-ICP-MSによる家庭用品中未規制有害元素の含有実態調査

昨年度に検討の結果採用した条件によるマイクロ波分解-ICP-MSによるスクリーニング分析法を用い、引き続き市販家庭用品における含有実態調査を行った。

測定対象は、家庭用品規制法で規制対象のHg及びSnに加え、As、Cd、Co、Cr、Ni、Sb及びPbの合計9種とし、内部標準元素としてRh、Te、Ir及びBiを用いて定量した。昨年度の市販家庭用品の実態調査の調査結果で特徴的な元素の傾向が明らかとなった、おむつカバー、合成樹脂塗料及び靴クリームについて、複数試料を追加で購入し、試験に供した。

使用した試薬・標準液、検量線試料及び主な装置等は次のとおりである。

【試薬】

- ・硝酸：富士フィルム和光純薬製（超微量分析用）を用いた。
- ・フッ化水素酸：富士フィルム和光純薬製

(超微量分析用)を用いた。

・メルク社製 Milli-Q により精製した超純水を用いた。

【標準液】

水銀標準液：富士フィルム和光純薬製 (Hg1000) を用いた。

クロム標準液：富士フィルム和光純薬製 (Cr1000) を用いた。

コバルト標準液：富士フィルム和光純薬製 (Co1000) を用いた。

ニッケル標準液：富士フィルム和光純薬製 (Ni1000) を用いた。

ヒ素標準液：富士フィルム和光純薬製 (As1000) を用いた。

カドミウム標準液：富士フィルム和光純薬製 (Cd1000) を用いた。

スズ標準液：富士フィルム和光純薬製 (Sn1000) を用いた。

アンチモン標準液：富士フィルム和光純薬製 (Sb1000) を用いた。

鉛標準液：富士フィルム和光純薬製 (Pb1000) を用いた。

ロジウム標準液：富士フィルム和光純薬製 (Rh1000) を用いた。

テルル標準液：富士フィルム和光純薬製 (Te1000) を用いた。

イリジウム標準液：富士フィルム和光純薬製 (Ir1000) を用いた。

ビスマス標準液：富士フィルム和光純薬製 (Bi1000) を用いた。

【検量線試料】

検量線試料は、水銀が 100ppb、その他金属が 10ppm の混合標準液を調製し、それを段階希釈して水銀で 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 及び 1ppb、その他金属で 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100ppb

の標準液を調製した。水銀及び錫をはじめ、各金属類全てで良好な直線性 ($R^2=0.9999\sim 1$) の検量線が得られた (図 2~4)。

【主な装置】

マイクロ波分解装置 (CEM 社製、MARS6)

誘導結合プラズマ質量分析計 ((サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製、iCAP RQ)

【マイクロ波加熱条件】

マイクロ波酸分解条件は、試料 0.1 g に対し、硝酸 5 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を添加し、加熱条件は 3 段階の加熱プログラムで、1. 室温から 200°C まで 25 分間で昇温、2. 200°C で 20 分間維持、3. 50°C まで冷却、とした。放冷後、分解液はポリエチレン瓶に移し、超純水で分解容器を洗いこみして 50 mL に定容した。ICP-MS 分析時の水銀メモリー低減操作 Au 200 ng/mL を用い、試料溶液、検量線試料、流路洗浄液等すべてについてその濃度となるように調製した。

B.2 家庭用品製品を用いた有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の検討：代替溶媒で低回収率となった試料の回収率改善のための検討

番号 1_くつした (軍足) は繊維が厚いため、塩酸と代替溶媒との分配後に、繊維が代替溶媒層全体に浮いた状態であり、繊維の隙間に入り込んだ代替溶媒を採取するのが困難であった。そこで、図 5 の代替溶媒 10 mL を用いた抽出 (合計 2 回実施) 時に、代替溶媒の採取量の向上を目的として、以下の 5 つの条件による添加回収試験を実施し

た。

- ①超音波処理:5 分間実施後に上層を採取
(ヤマト科学製、3510J-MT)
- ②吸引ろ過:代替溶媒約 5 mL を用いて繊維を洗浄後、上層を採取
(ガラスろ過器 11G2)
- ③超音波処理+吸引ろ過(上記①+②)
- ④遠心分離:9,000 rpm 又は 3,000 rpm で
5 分間実施後、上層を採取
(トミー精工製、LCX-100)
- ⑤試料細切:試料を 1 mm 幅に細切して
実施

【装置】

加熱気化水銀測定装置(日本インスツルメンツ社製 MA3000)

【試料】

番号 1_くつした(軍足)を用いた。

【試薬】

- ・メルク社製 Milli-Q により精製した超純水を使用した。
- ・代替溶媒は、シクロヘキサン(富士フィルム和光純薬製、残留農薬試験・PCB 試験用)、酢酸エチル(関東化学製、残留農薬試験・PCB 試験用)を用いて調製した。
- ・四塩化炭素(富士フィルム和光純薬製、和光特級)
- ・0.5 mol/L 塩酸
塩酸(富士フィルム和光純薬製、有害金属測定用)を超純水で希釈して調製した。
- ・システイン-アセテート溶液
L-システイン-水和物(富士フィルム和光純薬製、試薬特級) 1.0 g、酢酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬製、試薬特級) 0.8 g、硫酸ナトリウム・無水(富

士フィルム和光純薬製、残留農薬・PCB 試験用) 12.5 g、これらを合わせて超純水で溶解し、全量を 100 mL とした。

- ・添加剤 B(日本インスツルメンツ社製)
- ・検量線用標準液
酢酸フェニル水銀メタノール溶液(100 µg/mL)(AccuStandard Inc.)をシステイン-アセテート溶液を用いて、0.01 µg/mL 及び 0.1 µg/mL になるよう希釈した(水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる。)
- ・添加用標準液
酢酸フェニル水銀メタノール溶液(100 µg/mL)(AccuStandard Inc.)を超純水で 1 µg/mL になるよう希釈した(水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる。)

5 器具等

- ・100 mL ポリプロピレン(PP)製遠沈管
(AGC テクノグラス株式会社製 IWAKI 2355-100)
- ・50 mL ポリプロピレン(PP)製遠沈管
(アズワン株式会社製 VIOLAMO VIO-50BN)

【試料溶液の調製及び試験】

試料溶液の調製

試料 1.0 g を 100 mL の PP 製遠沈管 (I) に量り採り、添加用標準液を 100 µL (水銀量として 60 ng ; 基準の約 1/10 相当) 添加し、超純水 1 mL 及び 0.5 mol/L 塩酸 50 mL を加え、30 分間放置し、更に代替溶媒 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜ、指定の抽出操作をした後、代替溶媒層を 50 mL の PP 製遠沈管 (II) に分取する。更に、100 mL の PP 製遠沈管 (I) に代替溶媒 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜ、指定の抽出操作をした後、代替溶媒層を 50 mL の PP 製遠沈管 (II) に分取する。50 mL の PP 製遠沈

管(II)にシステイン-アセテート溶液 10 mL を正確に加えて振り混ぜた後、静置し、更に必要があれば遠心分離を行った後、システイン-アセテート溶液層を分取し、これを試料溶液とする(図 5)。

試験

加熱気化一金アマルガム法

試験溶液 0.1 mL を正確に採り、添加剤を入れて、波長 253.7 nm における吸光度を測定した。

水銀量が 0 ng (システイン-アセテート溶液)、0.12 ng (0.01 µg/mL を 20 µL)、0.3 ng (0.01 µg/mL を 50 µL)、0.6 ng (0.01 µg/mL を 100 µL)、1.2 ng (0.1 µg/mL を 20 µL)、3 ng (0.1 µg/mL を 50 µL)、6 ng (0.1 µg/mL を 100 µL) の 7 点で検量線を作成した(図 6)。

C. 結果及び考察

C.1 マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中未規制有害元素の含有実態調査

昨年度の調査で対象とした家庭用品試料の家庭用塗料(合成樹脂塗料)、家庭用ワックス、靴クリーム及び繊維製品(よだれかけ、おむつカバー及びおしめ及び下着)の製品カテゴリーのうち、家庭用塗料(合成樹脂塗料)で複数の金属類が、繊維製品のおむつカバーで Sb が、及び靴クリームで Cr が、それぞれ高濃度で検出された。そこで本研究では、おむつカバーについては表面及び裏面に分けた調査を昨年度試料及び新規購入した試料について、家庭用塗料及び靴クリームについては同じ製品シリーズの別色試料について調査を行った。

おむつカバー試料については、昨年度分析結果(C-03 及び C-04、表と裏を合わせて分析)に加えてそれぞれの試料の表側(形

状:通常素材、C-03a 及び C-04a)及び裏側(形状:メッシュ素材、C-03b 及び C-04b)について個別に分析し、新規購入した C-08 についても同様の分類(C-08a:表側・通常素材、C-08b:裏側・フリース素材)で分析して評価した。図 7 におむつカバー試料の詳細及び表 1 におむつカバーの分析結果を示す。C-03 及び C-04 の表試料と裏試料について、検出された元素及びその濃度レベルは昨年度の分析結果と同様で、Sb が 173~294 µg/g ついで Cr が 1.01~1.63 µg/g であった。新規購入した C-08 についても Sb が 158 及び 184 µg/g で Cr が 1.22 及び 1.89 µg/g で、C-03 及び C-04 と同様の濃度レベルであった。これらの 3 試料の材質はいずれも成分情報にポリエステル、熱可塑性ポリウレタン(防水加工、外層)とあり、いずれも製造過程で Sb 化合物を使用するため、高濃度で検出された Sb はそれらに由来すると考えられた。米国毒性物質疾病登録庁(ATSDR)の Sb に関するレポート²⁾では、子供の Sb 暴露、とくに Sb 化合物で処理・材質として Sb を含む衣類や家庭用品から暴露される可能性があるため、乳幼児に対するモニタリング調査が必要である、とあるが、本研究の結果から、おむつカバーの表面素材及び裏面のメッシュ素材・フリース素材ともに Sb を高濃度で含んでいることが明らかとなり、とくに裏面のメッシュ素材は使用時や洗濯等による摩耗によって容易にハウスダスト等の微細な繊維くずとなることが推察され、乳幼児に対する Sb の暴露源となる可能性が考えられた。Cr については、すべての試料で数 µg/g の濃度レベルで検出され表及び裏ともに同程度であった。表面については赤(C-03)や黄色(C-04)や

ピンク色 (C-08) で、裏面は 3 試料ともに白色のメッシュの材質で、着色剤由来ではないと考えられる。Sn については、C-04 と C-08 の表面で 1.33 $\mu\text{g/g}$ 及び 2.14 $\mu\text{g/g}$ で検出され、それぞれの裏面の試料に比べて濃度が高かった。Sn については表面と裏面の濃度差が 11~16 倍程度あり、着色材や防水加工剤等に由来する可能性が考えられた。また、表面の試料の検出濃度はいずれも 1 $\mu\text{g/g}$ を超えているため、家庭用品規制法で規制対象のトリフェニルもしくはトリブチル錫化合物の両方もしくはどちらか一方の錫化合物であるか、家庭用品規制法の錫試験法にて再試験を行い、基準超過かどうか評価する必要がある。

合成樹脂塗料試料については、昨年度の分析結果から、Co、Sn、As 及び Pb で比較的高濃度であった P-01、P-03、P-04 及び P-06 の同じ製品の別色各 4 色 (黒、黄色、青及び赤) を購入して分析し、昨年度の結果と合わせて評価した。表 2 に合成樹脂塗料の結果を示す。Co について、979 $\mu\text{g/g}$ と極めて高濃度であった P-03 の別色 4 色 (P-03b、P-03c、P-03d 及び P-03e) では、P-03 と同様に 1290~1330 $\mu\text{g/g}$ と極めて高濃度で検出された。P-03 はカシュー油性漆塗料というカシューナッツ由来のオイルを原料とした塗料で、製造工程で使用する金属触媒 (金属ドライヤー) に Co、Pb、Mn、Fe、Zn 及び Ca 等が含まれていることが、Co が高濃度で含有される原因と推察したが、追加調査により色によらず Co が高濃度で含有されることが確認された。カシュー油性漆塗料は代替漆塗料として使われているが、使用者は使用時の暴露に対する注意や、カシュー油性漆塗料の塗布対象の使用用途、とく

に誤って食器等に使用しないように注意が必要と考えられた。Sn、As 及び Pb で比較的高濃度であった P-01、P-04 及び P-06 では、Sn について、P-01 と P-04 では追加 4 色のうち青系色 (スカイブルー) で 1 $\mu\text{g/g}$ を超過したが、昨年度に分析した試料 (両方ともホワイト) よりは P-01 系統で約 1/3、P-04 系統で約 1/10 と低濃度であった。一方、P-06 では黒系統のヨーロッパブラック以外の 3 色で 1 $\mu\text{g/g}$ を超過し、その濃度は P-06 (ホワイト) が 6.37 $\mu\text{g/g}$ に対して、2.66 $\mu\text{g/g}$ ~3.62 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲であった。昨年度に分析した P-01、P-04 及び P-06 に加え、本年度追加試料で 1 $\mu\text{g/g}$ を超過した 5 試料については、前述のおむつカバーと同様に家庭用品規制法の錫試験法にて再試験を行い、規制対象のトリフェニルもしくはトリブチル錫化合物について基準超過かどうか評価する必要がある。As 及び Pb については、As において、P-01 及び P-04 で Sn と同様に追加 4 色のうち青系色 (スカイブルー) でそれぞれ 3.53 $\mu\text{g/g}$ 及び 1.29 $\mu\text{g/g}$ で検出され、昨年度に分析した試料 (両方ともホワイト) よりは P-01 系統で約 1/3、P-04 系統で約 1/5 と低濃度であった。一方、Pb において、P-06 で Sn と同様に黒系色のヨーロッパブラック以外の 3 色で 3.43 $\mu\text{g/g}$ ~8.16 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲であった。P-01 及び P-04 では原色系のバリエーションに対し、P-06 ではパステルカラーのバリエーションであり、色材の種類によって元素組成に違いがある可能性が考えられた。P-06 では低濃度 (0.00501 $\mu\text{g/g}$ ~0.0413 $\mu\text{g/g}$) ではあるが Hg も検出されているが、いずれも家庭用品規制法における水銀の基準値未満であった。

靴クリーム試料については、昨年度の分

析結果から、同じ製品の色違い 3 製品のうち 2 製品で Cr が高濃度であったため、引き続きの同じ製品の別色 1 色（黒系統、ブラック）を購入して分析し、昨年度の結果と合わせて評価した。表 3 に靴クリームの結果を示す。追加のブラックにおいて、Cr は 641 $\mu\text{g/g}$ で検出され、昨年度の SC-01 及び SC-02 の約 4～5 倍も高濃度であった。昨年度の SC-01 及び SC-02 では、Co が 84.7 $\mu\text{g/g}$ 及び 64.0 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度であったが、追加のブラックにおいては 1.05 $\mu\text{g/g}$ と昨年度の試料に比べて低濃度であった。家庭用品品質表示法では、具体的な成分表示は要求されておらず、靴クリーム試料の成分情報は、パラフィン系ロウ、ワックス、アルコール、水のみを表示で、Cr を高濃度に含むと考えられる成分は見当たらなかったが、白系統のニュートラル、茶系統のレッドマホガニーとコニャック、そして黒系統のブラックでそれぞれ Cr の濃度レベルは異なり、表示のない色材関連の配合成分が Cr の由来ではないかと考えられる。

本研究では、昨年度に引き続き、家庭用品規制法で規制対象の金属類の Hg と Sn を含む有害性を示す金属類についてスクリーニング分析を行ったものであるが、Sn については追加試料のうち 5 試料で 1 $\mu\text{g/g}$ を超過したため家庭用品規制法の錫試験法にて再試験を行い、規制対象のトリフェニルもしくはトリブチル錫化合物について基準超過かどうか評価する必要があるが、Hg についてはすべてで 1 $\mu\text{g/g}$ を超過しなかった。このように、本分析法により Hg 及び Sn について本スクリーニング分析法の有用性を示すことができた。

C.2 家庭用品製品を用いた有害試験を用いない代替有機水銀化合物試験法の検討：代替溶媒で低回収率となった試料の回収率改善のための検討

代替法において、回収率が低下した番号 1_くつした（軍足）について、抽出操作を検討した結果を表 4 に示す。「抽出操作なし」の回収率が 13.7%であったのに対して、「④遠心分離」以外の全ての条件において、回収率の改善が見られた。特に、「②吸引ろ過」を実施した場合の回収率は 73.4%、「③超音波処理+吸引ろ過」を実施した場合の回収率は 81.1%と大きく改善した。本製品のよう繊維が厚く、塩酸と代替溶媒との振とう操作後に、繊維が代替溶媒（上層）全体に浮くような製品には、「②吸引ろ過」又は「③超音波処理+吸引ろ過」を実施すると効果的であり、公定法の回収率（50.7%）以上の結果が得られた。

「④遠心分離」による添加回収試験結果を表 5 に示す。1 日目について、遠心分離 9,000 rpm では、回収率のばらつきが大きく（RSD：61.8%）、遠心分離 3,000 rpm では、回収率のばらつきは小さかった（RSD：4.3%）が、回収率は 9.4%と低下した。1 日目では再現性に乏しかったため、さらに新しい試料を 3 つ追加し、試験日を変えて（2 日目）添加回収試験を実施した。その結果、遠心分離 9,000 rpm では、回収率が 7.2%であり、1 日目よりも低下した。遠心分離 3,000 rpm では、回収率が 25.2%となり、1 日目よりも回収率が向上した。「④遠心分離」では、9,000 rpm と 3,000 rpm の条件ではともに代替溶媒の採取量がポジティブコントロールと同程度の量（15 mL）まで向上したが、回収率は日によって大きくばらつき、かつ低下する場

合も見られ、良好な再現性を得ることはできなかった。代替溶媒と塩酸との振とう操作後、繊維は代替溶媒層（上層）全体に浮いており、繊維が代替溶媒を吸収している状態であった。この状態で、遠心分離を実施したことで、繊維が有機水銀化合物を付着させたまま、塩酸層（下層）に移行し、回収率が低下したと考えられる。なお、ポジティブコントロールにおいて、遠心分離として、より過酷な条件の方である 9,000 rpm を実施した結果、回収率は 92% であり、有機水銀化合物の検出において、遠心分離操作自体は、影響を及ぼさないことを確認した。

D. まとめ

マイクロ波分解 (MW 分解) -ICP-MS を用いた規制対象元素等について総量で評価するスクリーニング分析法により、昨年度の研究結果により一部の規制対象家庭用品で特徴的な元素の傾向が明らかとなったため、本年度も引き続き市販家庭用品における未規制有害元素の含有実態調査を行った。おむつカバー試料では、表面と裏面に分けて再調査及び新規試料を調査した結果、表面及び裏面素材からともに Sb が高濃度で検出され、3 試料の材質由来であることや、とくにおむつカバーの裏面のメッシュ素材は使用時や洗濯等による摩擦によって容易にハウスダスト等の微細な繊維くずとなることが推察され、乳幼児に対する Sb の暴露源となる可能性が考えられた。また、Sn では、一部試料で 1 µg/g 以上で検出され、現行の錫試験法にて再試験の必要があった。合成樹脂塗料試料では、Co で極めて高濃度であった昨年調査試料の別色 4 色でも同様の濃度レベルで検出さ

れ、色によらず Co が高濃度で含有されることが確認された。昨年調査試料で比較的高濃度であった Sn、As 及び Pb では、Sn が、追加 4 色のうち青系色で 1 µg/g を超過したが、昨年度調査試料より低濃度で、一方、黒系色以外の 3 色で 1 µg/g を超過し、その濃度は数 µg/g の濃度レベルで、超過 5 試料は現行の錫試験法にて再試験の必要があった。また、As は青系色で検出されたものの昨年度調査試料より低濃度で、Pb は Sn と同様に黒系色以外の 3 色で数 µg/g の濃度レベルで検出され、検出傾向の違いは色材の種類によって元素組成に違いがある可能性が考えられた。靴クリーム試料では、今年度追加のブラックで Cr が昨年度調査試料に比べて高濃度であった一方、Co は昨年度調査試料に比べて低濃度であった。白系統のニュートラル、茶系統のレッドマホガニーとコニャック、そして黒系統のブラックでそれぞれ Cr の濃度レベルは異なり、表示のない色材関連の配合成分が Cr 濃度に寄与しているものと考えられる。

本研究では、Sn は追加試料のうち 5 試料で 1 µg/g を超過したため現行の錫試験法にて再試験の必要が、Hg はすべてで 1 µg/g の基準値未満であると判定でき、Hg 及び Sn について本スクリーニング分析法の有用性を示すことができた。

昨年度行った代替法の有効性の検討に用いた試料のうち、回収率の低下した番号 1_くつした (軍足) について、代替溶媒での抽出操作時に、5 つの条件の改善策を検討し、添加回収試験を実施したところ、「②吸引ろ過」又は「③超音波処理+吸引ろ過」を実施すると効果的であり、公定法より良好な回収率が得られた。「④遠心分離」では、代替

溶媒の採取量は向上したが、回収率は、ばらつくことに加え、低下する傾向が見られた。繊維製品において、「②吸引ろ過」等の適切な処理を実施することにより、代替法は公定法と同等以上の有効性を示すことが明らかとなった。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E.2 学会発表

1)久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明: マイクロ波分解-ICP-MS を用いた市販家庭用品中金属類の含有実態調査, 第 60 回全国衛生化学技術協議会年会, 福島, 11 月 9 日, 講演要旨集, 188-189.

2)小峯宏之, 塩田寛子, 吉田正雄, 林 剛, 鈴木俊也, 猪又明子, 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明 (2023): 家庭用品における有機水銀化合物の試験方法の検討, 第 60 回全国衛生化学技術協議会年会, 福島, 11 月 9 日, 講演要旨集, 200-201.

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) 久保田領志、小峯宏之 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 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、令和 3 年度

3) 久保田領志、小峯宏之 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 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、令和 4 年度

4) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological Profile for Antimony and Compounds, Washington, DC, USA, 2019
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>

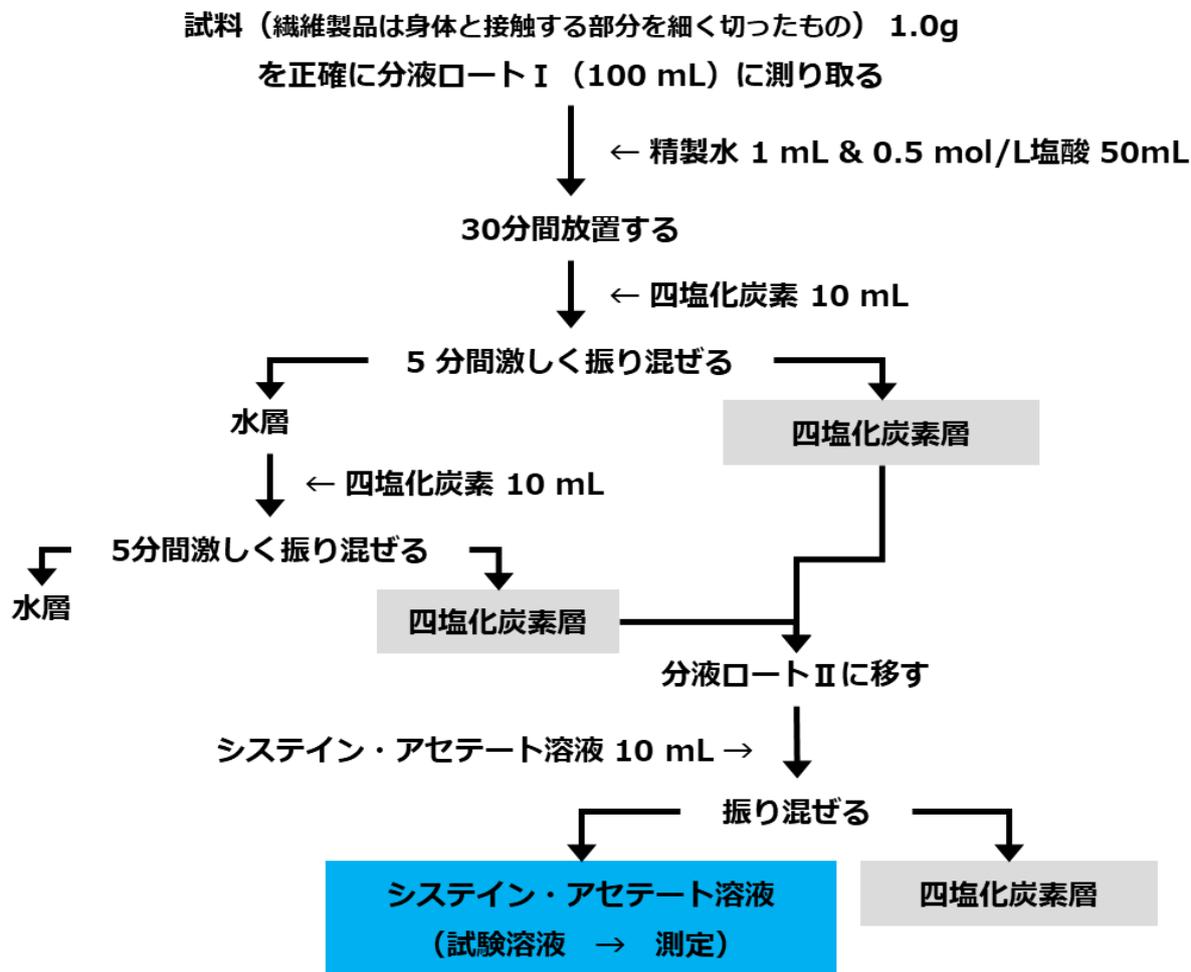


図1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の現行法による操作フロー

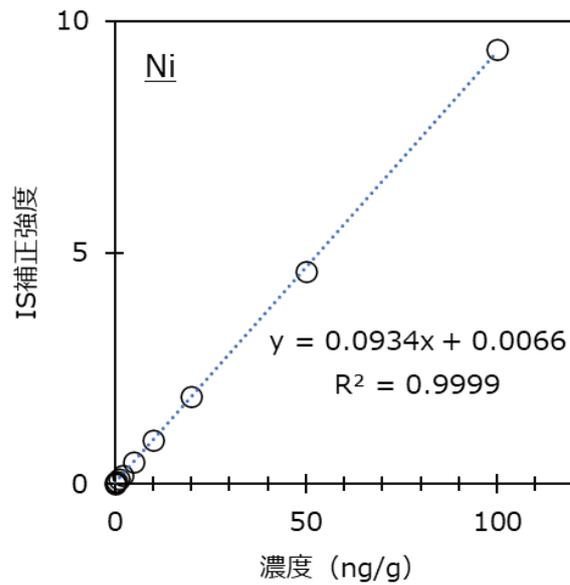
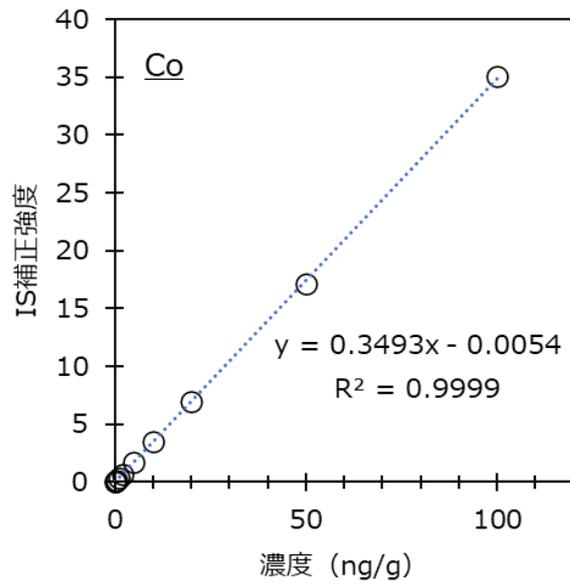
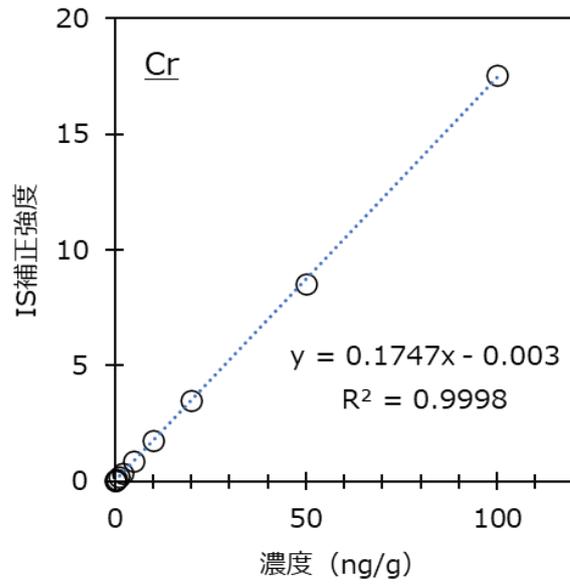


図2 ICP-MSによる対象金属類の検量線①

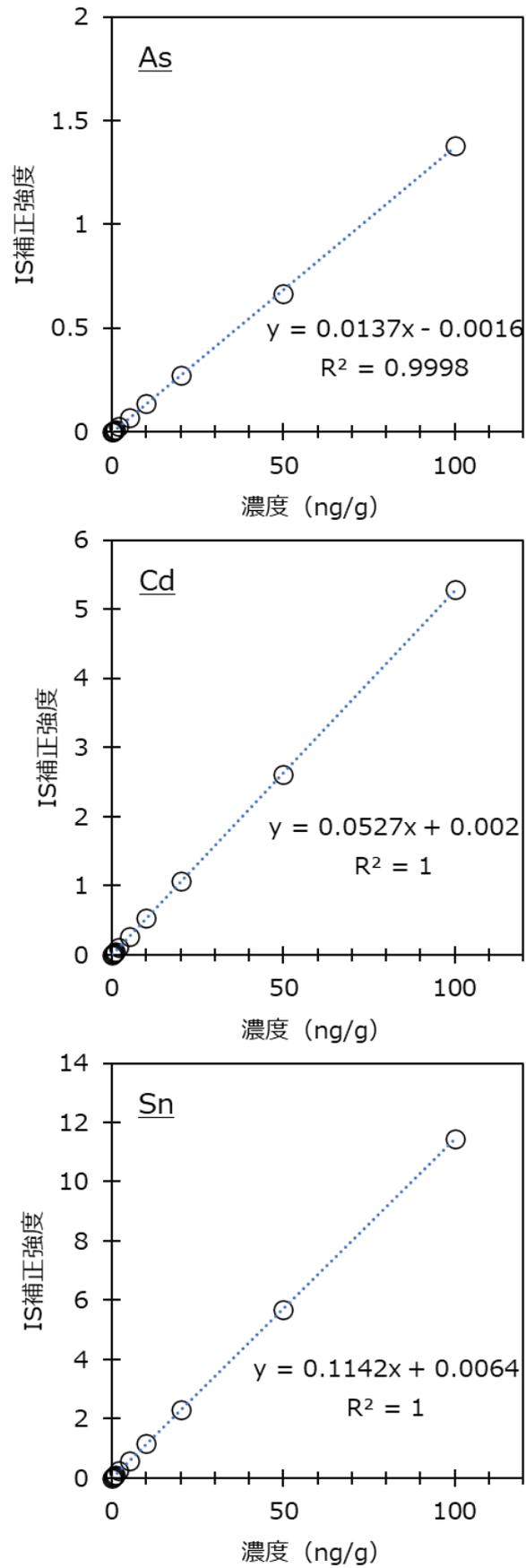


図3 ICP-MSによる対象金属類の検量線②

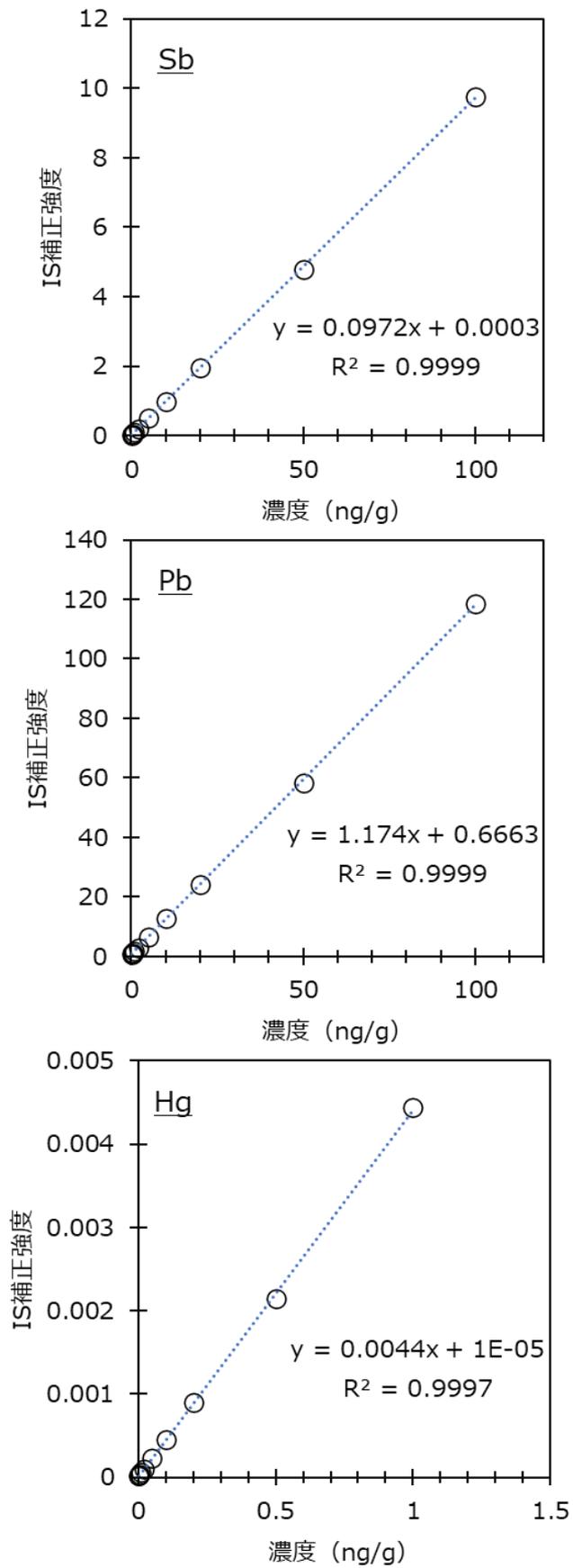


図4 ICP-MSによる対象金属類の検量線③

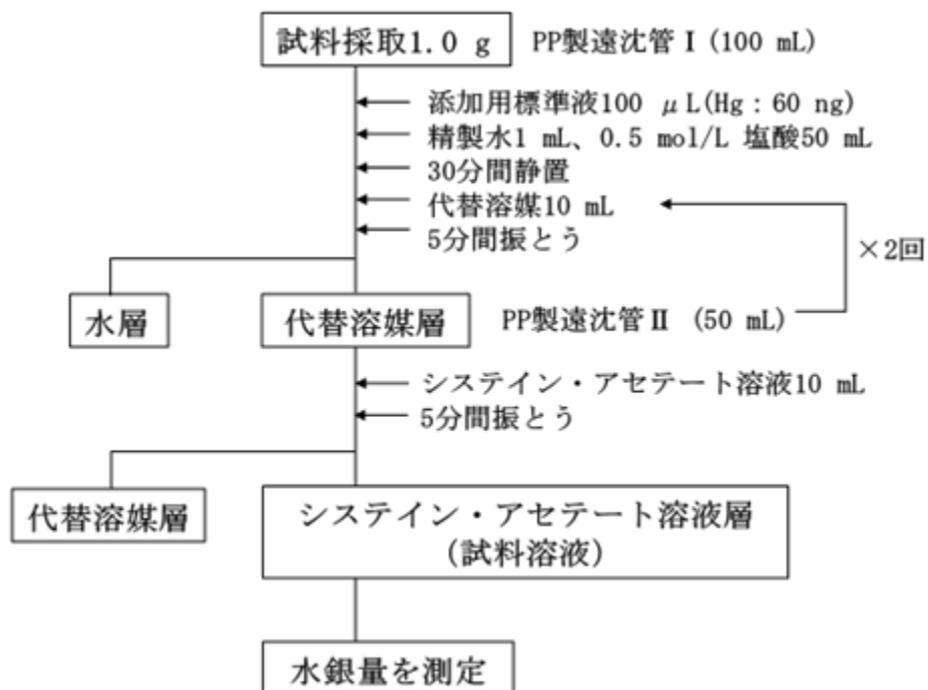


図5 代替法の試験手順

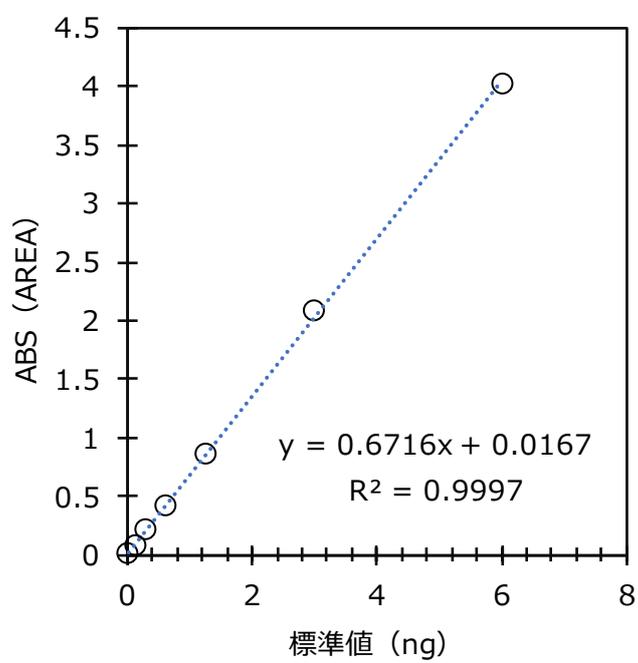


図 6 検量線

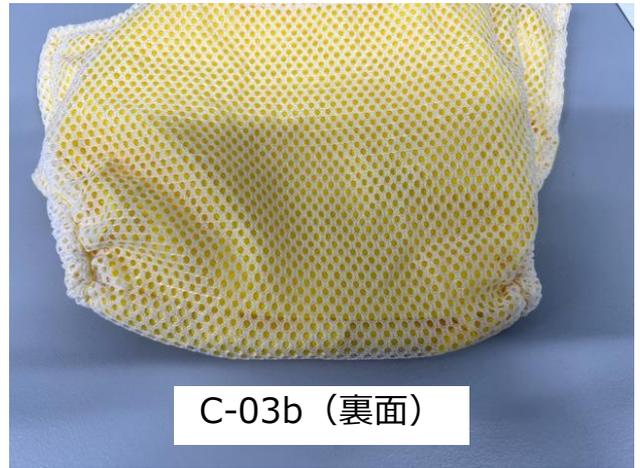
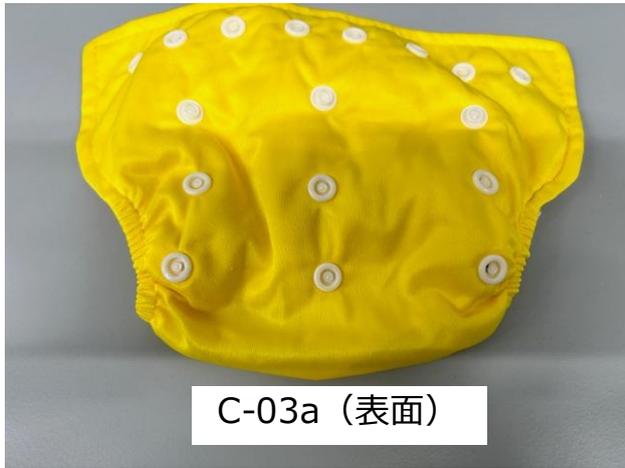


図7 おむつカバー試料の詳細

表1 市販家庭用品（おむつカバー）中金属類の検出濃度

試料番号	試料関連 情報	検出濃度 (μg/g)								
		Cr	Co	Ni	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Hg
C-03*	表+裏	4.65	ND	ND	ND	ND	ND	253	ND	ND
C-03a	表	1.28	0.0457	0.207	ND	ND	0.729	266	ND	ND
C-03b	裏	1.01	0.0509	2.08	ND	ND	0.0628	275	ND	ND
C-04*	表+裏	2.86	ND	ND	ND	ND	0.703	194	ND	ND
C-04a	表	1.63	ND	0.191	0.0600	ND	1.33	173	ND	ND
C-04b	裏	1.22	ND	0.852	ND	ND	0.0821	294	ND	ND
C-08a	表	1.89	0.0447	0.310	ND	ND	2.14	158	ND	ND
C-08b	裏	1.22	0.0517	0.281	ND	ND	0.189	184	ND	ND

*分担研究 R4 年度終了報告書より転記

表2 市販家庭用品（合成樹脂塗料）中金属類の検出濃度

試料番号	試料色情報	検出濃度 (µg/g)								
		Cr	Co	Ni	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Hg
P-01*	ホホワイト	1.28	ND	0.877	10.0	ND	7.95	2.57	ND	ND
P-01b	ブラック	4.16	0.3042	1.42	ND	ND	0.543	ND	0.60	ND
P-01c	イエロー	2.07	0.0747	0.730	ND	ND	0.316	ND	ND	ND
P-01d	スカイブルー	2.68	1.12	0.791	3.53	ND	2.29	0.402	ND	ND
P-01e	レッド	1.53	0.240	0.624	ND	ND	0.219	0.0829	ND	ND
P-03*	クリヤー	1.79	979	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P-03b	黒	1.19	1290	0.305	0.402	ND	0.237	ND	ND	ND
P-03c	黄	1.14	1290	0.321	0.418	ND	0.253	ND	ND	ND
P-03d	青	3.29	1320	1.72	0.646	ND	0.340	ND	ND	ND
P-03e	朱	0.913	1330	0.230	0.409	ND	ND	ND	ND	ND
P-04*	ホホワイト	1.52	ND	0.887	6.71	ND	10.4	1.09	ND	ND
P-04b	ブラック	3.93	5.96	2.27	ND	ND	0.626	ND	0.672	ND
P-04c	イエロー	1.53	0.108	ND	ND	ND	0.322	ND	ND	ND
P-04d	スカイブルー	4.21	6.49	0.821	1.29	ND	1.07	0.375	ND	ND
P-04e	レッド	3.37	0.919	ND	ND	ND	0.406	ND	ND	ND
P-06*	ホホワイト	2.28	ND	0.721	1.34	ND	6.37	0.804	7.36	0.0398
P-06b	ヨーロッパブラック	1.53	1.25	0.551	0.179	0.111	0.239	0.00	0.128	0.00501
P-06c	パステルイエロー	2.26	0.837	0.498	0.772	0.101	3.62	0.461	6.61	0.0413
P-06d	パステルブルー	2.71	0.0471	0.508	0.523	0.0910	2.66	0.325	3.43	0.0205
P-06e	パステルピンク	2.05	ND	0.372	0.886	0.0908	3.97	0.484	8.16	0.0551

*分担研究 R4 年度終了報告書より転記

表3 市販家庭用品（靴クリーム）中金属類の検出濃度

試料番号	試料色情報	検出濃度 (µg/g)								
		Cr	Co	Ni	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Hg
SC-01*	レッドマホガニー	161	84.7	0.898	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-02*	コニャック	129	64.0	0.719	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-03*	ニュートラル	0.652	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-04	ブラック	641	1.05	0.118	ND	ND	ND	ND	0.126	ND

*分担研究 R4 年度終了報告書より転記

表4 番号1_くつした（軍足）における抽出操作による添加回収率の結果（n=3）

抽出操作	定量値 平均(ng)	添加量 (ng)	回収率(%)	
			平均	RSD
抽出操作なし	8.2	60	13.7	41.1
①超音波処理	18.9	60	31.5	7.2
②吸引ろ過	44	60	73.4	19.1
③超音波処理 +吸引ろ過	48.6	60	81.1	4
④遠心分離			表5 参照	
⑤試料細切	21.7	60	36.1	4.8

表5 番号1_くつした（軍足）における遠心分離による添加回収率と代替溶媒の採取量の結果（n=3）

実施回数	回収率(%)			
	(使用した代替溶媒20 mLの採取量：mL)			
	遠心分離9,000 rpm		遠心分離3,000 rpm	
	1日目	2日目	1日目	2日目
1	93.3	7.2	9.3	25.2
	(15)	(15)	(15)	(15)
2	20	6.2	9.8	29.2
	(15)	(15)	(15)	(15)
3	66.8	8.3	9.0	21.2
	(15)	(15)	(15)	(15)
回収率平均(%)	60.0	7.2	9.4	25.2
RSD(%)	61.8	14.5	4.3	15.9