

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）

R5 年度～R7 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

ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

研究協力者 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）

要旨

近年、世界的なヘリウムガスの供給不足により、ヘリウムをキャリアガスに用いるガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) は代替キャリアガスを用いた分析法、または GC-MS を用いない代替分析法の開発が求められている。本研究では、「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）において分析法に GC-MS を採用している有害物質のうち、①ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]アントラセンおよびベンゾ[a]ピレンの3物質、②トリブチル錫化合物 (TBT) およびトリフェニル錫化合物 (TPT)、③4,6-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) および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）を対象とし、ヘリウム代替に対応した分析法を開発するため、①および②は GC-MS の代替キャリアガスとして水素および窒素の適用性について、③は液体クロマトグラフを用いた方法について検討した。その結果、①および②はキャリアガスを変更しても、試験法のカラム、オープン昇温条件等は変更することなく、対象物質が測定できる分析条件を構築できた。ただし、いずれの対象物質も、ヘリウムおよび水素使用時の感度は同程度であったが、これらに比べて窒素使用時は感度低下がみられた。③については液体クロマトグラフ-フォトダイオードアレイ検出器を用いた方法で2物質同時分析が可能な分析条件を構築できた。さらに、DTTB については液体クロマトグラフ-質量分析計を用いた分析法も構築した。①②③において構築したいずれの方法でも現行基準値（①木材防腐剤および木材防虫剤：10 µg/g 以下、防腐木材および防虫木材：3 µg/g 以下、②錫として1 µg/g 以下、③試料1 g あたり 30 µg 以下）を下回る濃度での定量が可能であり、各指定家庭用品における基準への適合判定は可能であった。これらのことから、家庭用品規制法の①②③の7項目の GC-MS 分析に、ヘリウム代替に対応した分析法を構築でき、家庭用品規制法の試験に利用可能であることが明らかになった。

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」（以下、家庭用品規制法）¹⁾において基準が策定されている有害物質21物質群のうち、13物質群で試験法にガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）を採用している（Table 1）²⁾。GC-MSはキャリアガスとしてヘリウムが汎用されているが、近年、ヘリウムの生産施設トラブルや需要の急増に伴う世界的な供給不安定化が数年おきに起きており^{3,4)}、今後も安定的な入手が困難となり、価格の高止まりが続く可能性がある。そのため、家庭用品規制法においても、ヘリウム不足に対応した分析法の開発が求められている。このような背景から、本分担研究では家庭用品規制法においてGC-MSを採用している有害物質について、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法、またはGC-MSを用いない代替分析法の開発を目的としている。

対象物質は当該研究3年間で、①クレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤および木材防虫剤、並びにクレオソート油およびその混合物で処理された家庭用の防腐木材および防虫木材中のジベンゾ[a,h]アントラセン（略称：DahA）、ベンゾ[a]アントラセン（BaA）およびベンゾ[a]ピレン（BaP）の3物質、②防菌剤・防カビ剤として繊維製品、接着剤および塗料等に用いられてきたトリフェニル錫化合物（TPT）およびトリブチル錫化合物（TBT）、③繊維製品に防虫加工剤として用いられていた、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（別名：ディルドリン）および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ゾイミダゾール（DTTB）の7項目を対象とした。①②の試験法については、現行の試験法における条件をなるべく変更せず、試験法へのヘリウム代替キャリアガスとしての水素および窒素の適用性について検討した。③については液体クロマトグラフ（LC）を用いた方法について検討した。本報告書では分析条件および分析精度の検討を中心に概要を示す。詳細は①令和5年度、②令和6年度および③令和7年度終了報告書を参照のこと。

B. 研究方法

B1. 測定対象物質

①はDahA、BaA、BaPの3物質を含む多環芳香族炭化水素類（PAHs）10物質を対象とした。②はTPTおよびTBTを対象とし、本報告書内でのTPTおよびTBTはすべて塩化物換算で表記する。③はディルドリンおよびDTTBを対象とし、保持時間の確認として、同じ有機塩素系防虫加工剤であるミチンFFを使用した。それぞれの標準溶液および試料溶液の調製は現行の試験法²⁾に基づき行った。

B2. ①②における装置および測定条件

GC-MSはアジレントテクノロジー株式会社製8890および5977Bを使用した。キャリアガスにはヘリウムガス（純度99.9995%以上）、AIR TECH製超高純度水素ガス発生装置NM plusを用いて発生させた水素ガス並びに窒素ガス（純度99.9995%以上）を用いた。

測定はスキャンモード（スキャン範囲：

m/z 50-500) および選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring, SIM) モードで実施し、定量は SIM モードにおける各定量イオンのピーク面積で行った。その他の主な分析条件は Table 2 に示す。内部標準物質 (Internal standard, IS) として、①はベンゾ[a]アントラセン- d_{12} およびベンゾ[b]フルオランテン- d_{12} 、クリセン- d_{12} およびベンゾ[a]ピレン- d_{12} を、②は塩化トリフェニルすず- d_{15} (TPT- d_{15})、塩化トリブチルすず- d_{27} (TBT- d_{27}) およびテトラブチルすず- d_{36} (TeBT- d_{36}) を使用した。

B3. ③における装置および測定条件

液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS)、液体クロマトグラフ-質量分析計 (LC-MS) および液体クロマトグラフ-フォトダイオードアレイ検出器 (LC-PDA) の LC を用いた分析法の構築を行った。IS 4 種、カラム 4 種、移動相およびそのグラジエント条件を検討した。水はミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した精製水を使用した。分析精度の検討においては、現行法である GC-MS と比較した。

B4. 検量線、相対標準偏差および装置定量下限値算出

検量線は基準値を挟んで 5 点以上となるよう範囲を設定し、標準溶液を希釈した。

検量線最下点付近の濃度の 5 回もしくは 3 回繰り返し測定における IS との面積比の相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) を併行精度とし、5 回もしくは 3 回の定量値の標準偏差 (σ) より 10

σ を装置定量下限値 (Instrument Quantification Limit, IQL) として、各測定方法で比較した。

B5. 実製品を用いた分析

①は製品への添加回収試験として、10 (基準値相当)、5、1 $\mu\text{g/g}$ となるように調製したクレオソート油試料 (OA、OB、OC)、並びに 3 (基準値相当)、1.5、0.3 $\mu\text{g/g}$ となるように調製したクレオソート油処理された木材試料 (WA、WB、WC) を用い、いずれも各試料 3 回試行した ($n=3$)。すべての試料を各キャリアーガスで測定した。

②は TPT および TBT が検出されないことを確認した水性塗料試料に、TPT および TBT がそれぞれ 1.0、10 $\mu\text{g/g}$ の 2 濃度となるよう添加し、各試料 5 回試行 ($n=5$) により添加回収試験を行った。いずれも各キャリアーガスで測定した。また、実製品からの抽出として、TBT が検出されることが既知のおむつカバーについて、身体に接触する繊維の部分を細断したものを試料とし、定量した。

③では 1976 年に入手したウールトップ (原毛を洗って繊維の向きを揃えた紡績前のウール原料) 0.5 g ($n=2$) を用い、30 $\mu\text{g/g}$ となるように添加して、添加回収試験を行った。さらに、1975 年～1978 年に入手し、その当時の分析結果としてディルドリンおよび DTTB の定量値が算出しているカーペット 10 製品について、GC-MS、LC-PDA、LC-MS、LC-MS/MS に供した。

B6. GC 分析カラムの検討²⁾

①では試験法に用いられるカラム DB-17ms では、クリセンと同 m/z を有するトリフェニレンのピークと分離ができないため、クリセンが検出された場合にはクリセンとトリフェニレンを分離できるカラムを用いて定量を行う。そのため、Sigma-aldrich 製 SLB-ILPAH (長さ 20 m×内径 0.18 mm, 膜厚 0.05 μm) を用いて、各キャリアガスにおける定量精度を検討した。

②では試験法に用いられるカラムと同性質の長さ 20 m のカラムを用いて、窒素および水素における分析条件および分析精度の検討を行った。

①および②における代替キャリアガスの検討

C. 結果および考察

C1. 各キャリアガスにおける GC-MS 分析条件の検討

ヘリウムガスにより測定条件を構築し、その条件 (Table 2) を用いてキャリアガスを水素および窒素に変更した。①および②を測定した結果、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、十分な分離が得られた。また、マススペクトルについては、一般的に物質によってヘリウムと水素でスペクトルパターンが異なることがある。すべての物質において、多少の強度比の大小はあるものの、フラグメンテーションパターンおよび基準ピークはどちらのキャリアガスを用いても①②ともに同様であった。

ただし、窒素使用時は感度不足からスキャンモードでの測定では明瞭なマス

ペクトルは得られなかった。定量においては通常のスプリットレスでも十分な感度が得られたが、パルスドスプリットレスを用いるとピーク面積が増大することがあるため、圧力と加圧時間を検討した。①ではヘリウムでは、圧力 70 kPa、170 kPa、350 kPa および 520 kPa、加圧時間 0.5、1 および 2 min と加圧注入した結果、どのキャリアガスでも感度の上昇が高かった 350 kPa 1 min に設定した。窒素使用時のピーク面積は、ヘリウムと比較して PAHs および IS の約 1/900～1/170 となった。②においても、①同様にパルスドスプリットレスについて検討を行ったが、ヘリウムでは物質毎に最適な圧力と加圧時間が異なり、水素ではピーク面積の増大にあまり効果は得られなかった。そのため、ヘリウムおよび水素では変更せずスプリットレスを用いた。一方で、窒素使用時のスプリットレスにおけるピーク面積は、ヘリウムと比較して約 1/100～1/40 であるため、ガス流量 (1.0 mL/min、0.8 mL/min、0.5 mL/min) とパルスドスプリットレスを検討した。その結果、窒素使用時は 1.0 mL/min のスプリットレスと比較して、0.5 mL/min で圧力 350 kPa、加圧時間 2 min のパルスドスプリットレスの方がピーク面積が 2.79～6.35 倍になったため、ガス流量 0.5 mL/min でパルスドスプリットレスの条件を採用した。各設定条件において得られたクロマトグラムを Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

C2. 検量線および IQL

得られた分析条件を用いて検量線を作成した。①ではヘリウムおよび水素は 10

～1000 ng/mL、窒素は 10 または 20～1000 ng/mL の範囲で検量線を作成した結果、相関係数はヘリウムで 0.9998～1.000、水素で 0.9999～1.000、窒素で 0.9946～0.9999 といずれも 0.994 以上の良好な直線性が得られた。ヘリウム、水素および窒素の併行精度 (RSD) はそれぞれ 2.01～4.52%、0.765～3.15%、2.34～19.5%といずれのキャリアーガスにおいても 20%未満の良好な結果が得られた (Table 3①)。また、IQL については、ヘリウムで 1.85～4.74 ng/mL、水素で 0.791～3.13 ng/mL、最も高い窒素で 15.0～98.4 ng/mL となり、窒素はヘリウムと比較して 3.4 倍～35 倍感度が低下した (Table 3①)。ただし、窒素の IQL は製品濃度に換算すると、クレオソート油で 0.301～1.97 µg/g、クレオソート油処理された木材で 0.150～0.984 µg/g と基準値 (10 µg/g および 3 µg/g) の約 1/5 および 1/3 を下回る濃度で定量が可能であった。家庭用品規制法で有害物質に指定されている 3 物質については、BaA の ILQ はクレオソート油および処理木材の両方の基準値の 1/10 未満であったが、BaP および DahA の ILQ はクレオソート油の基準値の 1/10 付近、処理木材の基準値の 1/5 付近であった。

②では、すべてのキャリアーガスにおいて、0.01～2 mg/L (製品濃度換算：0.05～10 µg/g, 基準値の約 1/100～3 倍相当) の範囲で検量線を作成した。その結果、TBT および TPT の相関係数はそれぞれ 0.9972～1.0000 および 0.9958～0.9999 といずれのキャリアーガスを用いても 0.995 以上の良好な直線性が得られた。併行精度は窒素の TBT のみ 23.8%であったが、それ

を除いた RSD は 0.886～5.40%と 20%未満の良好な結果が得られた。窒素については 0.2 mg/L の併行精度を算出した結果、TBT および TPT がそれぞれ 12.5%および 4.82%と 20%未満となった (Table 3②)。ヘリウムおよび水素の IQL は 0.00396～0.0118 mg/L と非常に低く、最も高い窒素で TBT が 0.191 mg/L、TPT が 0.101 mg/L となり、窒素はヘリウムと比較して約 20 倍感度が低下した (Table 3②)。ただし、窒素の IQL は製品濃度に換算すると、TBT は 0.956 µg/g、TPT は 0.504 µg/g と基準値 (3.25 µg/g および 2.75 µg/g) の約 1/3 および 1/6 付近の濃度で定量が可能であった。

C3. 実製品を用いた定量

①ではクレオソート油およびクレオソート油処理された木材を用いて添加回収試験を行った結果、ヘリウム、水素および窒素の回収率は、クレオソート油でそれぞれ 72.7～133%、71.4～124%、38.7～114%、クレオソート油処理された木材で 66.0～169%、75.3～123%、55.4～111%となった。OCおよびWCの添加濃度は基準値の 1/10 だったので、窒素では LOQ 未満となる物質が多かったが、ほとんどの結果は 70～130%の範囲に収まっていた。いずれのキャリアーガスを用いても同等の定量結果が得られていることから、キャリアーガスを変更しても、基準値の判定が可能であることが明らかになった。

②では水性塗料を用いて低濃度 1 µg/g および高濃度 10 µg/g の 2 濃度での添加回収試験を行った結果、各キャリアーガスにおける TBT および TPT の回収率は、それぞれ低濃度で 102～104%および 84.6～

113%、高濃度で 98.3~105%および 94.8~109%とどちらの濃度でも非常に良好であった。また、5 回試行の RSD は 1.81~6.28% とすべて 10%未満であった。添加濃度 1.0 $\mu\text{g/g}$ および 10 $\mu\text{g/g}$ は基準値の約 1/3 および 3 倍であり、いずれのキャリアーガスを用いても基準値の判定が可能であることが明らかになった。さらに、TBT が検出されることが既知のおむつカバーについて、各キャリアーガスで 3 回試行を測定した結果、どのキャリアーガスを用いても 0.807~0.959 $\mu\text{g/g}$ と同等の定量値が得られた。なお、検出濃度は基準値を下回っていたが、3 回試行の RSD が小さく、いずれのキャリアーガスを用いても精度の高い分析が可能であることが確認できた。

C4. 分析カラムの検討結果

①では、DB-17ms と同様、SLB-ILPAH におけるクリセンの各キャリアーガスにおける検量線、検量線最下点濃度の繰り返し測定における RSD、IQL を算出した。その結果、どのキャリアーガスを用いても検量線の直線性は 0.995 以上で良好であった。併行精度については、いずれのキャリアーガスにおいても 10%未満の良好な結果が得られた。また、IQL については現行基準値それぞれ 10 $\mu\text{g/g}$ および 3 $\mu\text{g/g}$ の約 1/50 および 1/30 を下回る濃度での定量が可能であった (Table 3①)。

②では一般的に窒素および水素使用時にガス流量をなるべく少なくする方が真空度や試料成分のイオン化効率の低下が抑えられ、感度は良くなることから、試験法²⁾と同性質の長さ 20 m のカラムを用い

て、窒素におけるガス流量およびパルスドスプリットレスについて検討した。その結果、流量 0.2 mL/min、圧力 350 kPa および加圧時間 2 min が最も感度よく測定でき、30 m 使用時と比較してマススペクトル全体のノイズが減ってベースが下がり、主なフラグメントイオンを観察することができた。水素についてはガス流量を検討した結果、0.4 mL/min まで下げることが可能であった。20 m カラムを用いた窒素および水素の検量線の相関係数は 0.995 以上、併行精度 10%以内であり、窒素使用時の TBT および TPT の IQL が現行基準値の約 1/20 および 1/75 の濃度まで定量が可能と、30 m カラムより良好であった (Table 4)。

③における LC を用いた検討

C. 結果および考察

C1. LC-MS および LC-MS/MS を用いた分析条件の検討

ディルドリンはエレクトロスプレーイオン化法 (Electrospray ionization; ESI) または大気圧化学イオン化法 (Atmospheric pressure chemical ionization; APCI) を用い、複数の溶解溶媒条件下でインフュージョンによるイオン化を検討したが、いずれの条件においても分析はできなかった。DTTB は ESI および APCI とともにイオン化が可能であったことから、一般的に用いられる ESI を用い、SIM および選択反応モニタリング (SRM) の測定条件の検討を行った。その結果、IS はアントラセン-*d*₁₀、分析カラムは Accucore RP-MS、移動相は 0.1%ギ酸添加水および 0.1%ギ酸添加メタノールが最適であった。構築した

条件を用い、10～800 µg/L（試料濃度 2～160 µg/g; 基準値の 1/15～5.3 倍）の範囲における検量線を作成した結果、LC-MS/MS および LC-MS いずれも相関係数 0.998 以上となった。また、2 濃度における併行精度および IQL を Table 5 に示す。併行精度は LC-MS/MS および LC-MS いずれも高濃度 150 µg/L、低濃度 15 µg/L とともに 5% 未満であった。また、IQL は LC-MS より LC-MS/MS の方が低かったが、いずれも基準値の 1/10 未満であり、基準値を下回る濃度での定量が可能であった。

C2. LC-PDA を用いた分析条件の検討

LC-PDA では MS と同じカラムでは圧力が高く使用できなかったため、その他の 3 本を比較した。その際、LC-PDA は MS と比較すると選択性が低くなるため、同じ有機塩素系防虫加工剤であるミチン FF も併せて保持時間の確認を行った。その結果、InertSustain C18 を用いた分離が最も良好であった (Fig. 3)。構築した条件 (Table 6) を用い、10～10,000 µg/L（試料濃度 2～2,000 µg/g; 基準値の 1/15～67 倍）の範囲における検量線で DTTB およびディルドリンいずれも相関係数 0.9999 以上となった。併行精度は DTTB およびディルドリンいずれも高濃度、低濃度ともに 10% 未満であり、IQL は基準値の 1/10 未満と基準値を下回る濃度での定量が可能であった (Table 5)。

C3. 実製品を用いた定量

1976 年に入手したウールトップを用い、添加濃度を基準値として添加回収した結果、102%～107%とどの分析方法を用いて

も良好な回収率が得られた。これらのことから、LC を用いた分析方法においても、対象製品の基準値の適合判定は可能であることが明らかとなった。また、1975 年～1978 年に入手し、当時ディルドリンまたは DTTB が検出されたカーペット 10 試料について分析し、その残存性を評価した。その結果、各分析装置における定量値は概ね同等であり、LC-PDA の定量値では DTTB は 4.93～142 µg/g で検出された。本研究での検出濃度は既報や使用量と同程度であり、50 年前の定量値と比較して 99%～200%であった。

D. まとめ

①クレオソート油を含有する家庭用の木材防腐剤および木材防虫剤、並びにクレオソート油およびその混合物で処理された家庭用の防腐木材および防虫木材中の DahA、BaA および BaP の 3 物質、②繊維製品、接着剤および塗料中の TPT および TBT、③繊維製品中のディルドリンおよび DTTB の 7 項目の試験法である GC-MS 分析について、①および②は代替キャリアガスとして水素および窒素の適用性について、③は LC を用いた方法について検討した。その結果、①および②はキャリアガスを変更しても、試験法のカラム、オープン昇温条件等は変更することなく、対象物質が測定できる分析条件を構築できた。③については LC-PDA を用いた方法で 2 物質同時分析が可能な分析条件を構築できた。さらに、DTTB については LC-MS および LC-MS/MS を用いた分析法も構築した。

以上のことから、①② 5 項目の各キャリアーガスにおける GC-MS 分析、③ 2 項目の LC-PDA 分析において、現行基準値（①木材防腐剤および木材防虫剤：10 $\mu\text{g/g}$ 以下、防腐木材および防虫木材：3 $\mu\text{g/g}$ 以下、②錫として 1 $\mu\text{g/g}$ 以下、③試料 1 g あたり 30 μg 以下）を下回る濃度での定量が可能であり、各指定家庭用品における基準値の適合判定は可能であった。これらのことから、家庭用品規制法の①②③の 7 項目の GC 分析に、ヘリウム代替に対応した分析法を構築でき、家庭用品規制法の試験に利用可能であることが明らかになった。

本分担研究のこれまでの検討結果に基づき、令和 5 年度～令和 7 年度の家庭用品安全対策調査会⁵⁻⁷⁾において、家庭用品規制法の 8 物質群の試験法へのヘリウム代替キャリアーガスによる測定法の追加が審議され、了承された。代替キャリアーガスにおける試験法が未検討な 2 物質については、GC を用いない代替分析法と併せて、対応していく必要がある。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami, Yoshiaki Ikarashi: GC-MS analysis of primary aromatic amines originated from azo dyes in commercial textile or leather products using helium alternative carrier gases. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 107(1), 61-68 (2023).

E.2 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応した繊維製品中のディルドリンおよび DTTB の試験法に関する検討. 第 60 回全国衛生化学技術協議会年会, 福島 (2023.11)
- 2) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明: 繊維製品中のディルドリンおよび DTTB の GC-MS 分析におけるヘリウム代替キャリアーガスの利用. 日本薬学会第 144 年会, 神奈川 (2024.3)
- 3) 田原麻衣子, 河上強志, 西以和貴, 内山奈穂子: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応した多環芳香族炭化水素類の試験法に関する検討. 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会, 大阪 (2024.11)
- 4) 田原麻衣子, 細江潤子, 河上強志, 内山奈穂子: qNMR を用いた撥水・防水剤中のフッ素テロマーアルコール 6:2FTOH の定量, 第 33 回環境化学討論会 (第 4 回環境化学物質合同大会), 山形 (2025.7)
- 5) 田原麻衣子, 細江潤子, 河上強志, 内山奈穂子: 家庭用品中の有機フッ素化合物 PFAS の定量への 19F-qNMR の適用, 第 7 回日本定量 NMR 研究会年会, 東京 (2025.11)
- 6) 田原麻衣子, 河上強志, 森葉子, 内山奈穂子: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応したトリフェニル錫化合物およびトリブチル錫化合物の試験法に関する検討, 第 62 回全国衛生化学技術協議会年会, 大阪 (2025.11)

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) 昭和四十八年法律第百十二号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 厚生労働省医薬局 医薬品審査管理課:
「家庭用品中の有害物質試験法について」の一部改正について, 医薬薬審
発 0420 第 9 号 (令和 8 年 4 月 20 日)
- 3) 大家泉: ヘリウム需要の見通し, 高圧
力の科学と技術, 22, 185-190, 2012.
- 4) 小泉善樹: ヘリウムの世界需給と日本
の調達見通し, 2019年度ISSPワークシ
ョップ「ヘリウム危機の現状と今後の
課題」, [https://yamashita.issp.u-
tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/kou
izumipp.pdf](https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/kouizumipp.pdf)
- 5) 厚生労働省医薬局 医薬品審査管理課:
令和 5 年度 第 1 回 薬事・食品衛生審
議会 薬事分科会 化学物質安全対策部
会 家庭用品安全対策調査会 (令和 5 年
12 月 25 日)
- 6) 厚生労働省医薬局 医薬品審査管理課:
令和 6 年度 第 2 回 薬事審議会 化学
物質安全対策部会 家庭用品安全対策
調査会 (令和 7 年 2 月 6 日)
- 7) 厚生労働省医薬局 医薬品審査管理課:
令和 7 年度 第 1 回 薬事審議会 化学
物質安全対策部会 家庭用品安全対策
調査会 (令和 8 年 2 月 18 日)

Table 1 家庭用品規制法の有害物質および各分析装置

有害物質	分析装置
アゾ化合物	GC-MS
ジベンゾ (a,h) アントラセン	GC-MS
ベンゾ (a) アントラセン	GC-MS
ベンゾ (a) ピレン	GC-MS
トリフェニル錫化合物	GC-MS
トリブチル錫化合物	GC-MS
ディルドリン	GC-ECD → GC-MSへ改正
DTTB	GC-ECD → GC-MSへ改正
メタノール	GC-FID → GC-MSへ改正
テトラクロロエチレン	GC-ECD → GC-MSへ改正
トリクロロエチレン	GC-ECD → GC-MSへ改正
TDBPP	GC-FPD → GC-MSへ改正
BDBPP化合物	GC-FPD → GC-MSへ改正
塩化ビニル	赤外分光装置
APO	GC-FPD
塩化水素	中和滴定
硫酸	中和滴定
水酸化カリウム	中和滴定
水酸化ナトリウム	中和滴定
ホルムアルデヒド	分光光度計
有機水銀化合物	フレイムレス原子吸光光度計

GC-ECD:

Gas Chromatography-Electron Capture Detector (ガスクロマトグラフ-電子捕獲型検出器)

GC-FID:

Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器)

GC-FPD: Gas Chromatograph-Flame Photometric Detector (ガスクロマトグラフ-炎光光度検出器)

Table 2 ①②の各対象物質におけるヘリウムガス使用時の測定条件

①

1) 分析条件

Column	DB-17MS, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.15 μm)
Column temperature	100°C (0.5 min hold) → 30°C/min → 230°C → 2°C/min → 310°C (5 min hold)
Injection volume	1 μL
Carrier gas	Helium, Constant flow 1.0 mL/min
Inlet temperature	300°C
MS transferline temperature	300°C
Ion source temperature	300°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV

2) 測定対象物質名および SRM モニターイオン

	PAHs	abbr.	CAS No.	IS	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Qualification ion (<i>m/z</i>)
1	Benz[a]anthracene	BaA	56-55-3	BaA- <i>d</i> ₁₂	228	226
2	Chrysene	CRY	218-01-9	BaA- <i>d</i> ₁₂	228	226
3	Benzo[b]fluoranthene	BbF	205-99-2	BbF- <i>d</i> ₁₂	252	250
4	Benzo[k]fluoranthene	BkF	207-08-9	BbF- <i>d</i> ₁₂	252	250
5	Benzo[j]fluoranthene	BjF	205-82-3	BbF- <i>d</i> ₁₂	252	250
6	Benzo[e]pyrene	BeP	192-97-2	BaP- <i>d</i> ₁₂	252	250
7	Benzo[a]pyrene	BaP	50-32-8	BaP- <i>d</i> ₁₂	252	250
8	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	193-39-5	BaP- <i>d</i> ₁₂	276	274
9	Dibenz[a,h]anthracene	DahA	53-70-3	BaP- <i>d</i> ₁₂	278	139
10	Benzo[ghi]perylene	BghiP	191-24-2	BaP- <i>d</i> ₁₂	276	274
IS-1	Benz[a]anthracene- <i>d</i> ₁₂	BaA- <i>d</i> ₁₂	1718-53-2	—	240	236
IS-2	Chrysene- <i>d</i> ₁₂	CRY- <i>d</i> ₁₂	1719-03-5	—	240	236
IS-3	Benzo[b]fluoranthene- <i>d</i> ₁₂	BbF- <i>d</i> ₁₂	93951-98-5	—	264	260
IS-4	Benzo[a]pyrene- <i>d</i> ₁₂	BaP- <i>d</i> ₁₂	63466-71-7	—	264	260

Table 2 (続き) ①②の各対象物質におけるヘリウムガス使用時の測定条件

②

Column	DB-5MS UI, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
Column temperature	60°C (2 min hold) → 20°C/min → 130°C → 10°C/min → 210°C → 5°C/min → 260°C → 10°C/min → 300°C (5 min hold)
Injection volume	1 μL
Carrier gas	Helium, Constant flow 1.0 mL/min
Inlet temperature	270°C
MS transferline temperature	280°C
Ion source temperature	230°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Quantitative ion (<i>m/z</i>)	TBT: 263, TPT: 351, TBT-d27: 318, TeBT-d36: 318, TPT-d15: 366

Table 3 ①②の各キャリアガスにおける RSD および IQL の比較

①検量線最下点濃度の測定における RSD および IQL（ヘリウムおよび水素は 10 ng/mL の 5 回試行、窒素は 20 または 50 ng/mL の 3 回試行により算出）

PAHs	He		H ₂			N ₂		
	RSD ^{a)} (%)	IQL ^{b)} (ng/mL)	RSD (%)	IQL (ng/mL)	Ratio ^{c)}	RSD (%)	IQL (ng/mL)	Ratio
1 BaA	4.52	4.41	0.983	0.904	0.21	2.34	15.0	3.4
2 CRY	4.46	4.15	2.36	2.36	0.57	13.1	40.5	9.8
3 BbF	3.71	3.72	1.28	1.22	0.33	16.4	98.4	26
4 BkF	2.01	1.85	1.50	1.42	0.77	15.2	65.5	35
5 BjF	3.58	3.11	2.09	1.92	0.62	11.4	67.9	22
6 BeP	2.46	2.39	1.75	1.88	0.79	14.0	41.3	17
7 BaP	2.46	3.19	3.15	3.13	0.98	14.7	53.1	17
8 IcdP	3.40	3.73	2.19	2.21	0.59	8.22	59.1	16
9 DahA	2.54	2.58	1.69	1.48	0.57	19.5	44.1	17
10 BghiP	4.34	4.74	0.765	0.791	0.17	14.1	62.2	13
2 ^{d)} CRY	1.92	2.39	2.74	4.08	1.71	5.65	9.96	4.2

^{a)} RSD: Relative standard deviation (%)

^{b)} IQL: Instrument Quantification Limit (μg/g)

^{c)} Ratio of He IQL to 1

^{d)} Results of analysis using SLB-ILPAH

②標準溶液濃度（ヘリウムおよび水素は 0.02 mg/L、窒素は 0.2 mg/L）の 5 回試行における RSD および IQL

	He		H ₂			N ₂		
	RSD ^{a)}	IQL ^{b)}	RSD	IQL	Ratio ^{c)}	RSD	IQL	Ratio
TBT	5.40	0.0118	1.68	0.00436	0.37	12.5	0.191	16
TPT	1.27	0.00471	0.886	0.00396	0.84	4.82	0.101	21

^{a)} SD: Relative standard deviation ($n = 5$, %)

^{b)} QL: Instrument Quantification Limit (mg/L)

(RSD and IQL were calculated from repeat measurements

of 0.02 mg/L for He and H₂ and 0.2 mg/L for N₂)

Ratio of He IQL to 1

Table 4 20 m カラムを用いた際の水素および窒素使用時の
②の RSD、IQL および添加回収試験の比較

		H ₂		N ₂	
		TBT	TPT	TBT	TPT
RSD ^{a)}		0.133	0.907	6.60	2.66
IQL ^{b)}		0.000894	0.00432	0.0295	0.00863
Recovery ^{c)}		101	84.5	103	91.2
RSD	1 µg/g	4.80	2.49	1.22	2.24
Recovery		98.9	101	99.0	84.0
RSD	10 µg/g	4.15	3.54	0.782	6.85

^{a)} RSD: Relative standard deviation ($n = 5$, %)

^{b)} IQL: Instrument Quantification Limit (mg/L)

(RSD ^{a)} and IQL ^{b)} were calculated from repeat measurements of 0.02 mg/L)

^{c)} Additive recovery test at two concentrations ($n = 5$, %)

Table 5 各分析装置における③DTTB およびディルドリンの併行精度および IQL の比較

Concentration	Method		DTTB	Dieldrin
High (150 µg/L)	LC-MS/MS	Ave. ^{a)}	158	— ^{c)}
		RSD ^{b)}	3.85	
	LC-MS	Ave.	149	—
		RSD	1.74	
	LC-PDA	Ave.	151	143
		RSD	0.64	4.61
Low (15 µg/L)	LC-MS/MS	Ave.	13.0	
		RSD	1.38	—
		IQL ^{d)}	0.358	
	LC-MS	Ave.	13.8	
		RSD	6.92	—
		IQL	1.90	
	LC-PDA	Ave.	16.2	12.5
		RSD	2.45	6.83
		IQL	0.79	1.71

^{a)} Ave.: Average (µg/L, $n = 5$)^{b)} RSD: Relative standard deviation (% , $n = 5$)^{c)} — : Not analyzed^{d)} IQL: Instrument quantification limit (µg/g)

Table 6 ③の対象物質における測定条件

Instrument	LC-20AD, SPD-M20A (Shimadzu)
Column	InertSustain C18 (GL Sciences)
(I.D.× length, particle size)	(2.1 mm× 150 mm, 3 µm)
Column temperature	40°C
Flow rate	0.2 mL/min
Mobile phase	A: 0.1% formic acid in water, B: 0.1% formic acid in methanol
B concentration	60% (1 min) – (14 min)→95% (15 min hold)
Injection volume	10 µL
PDA wavelength range	200-700 nm
Wavelength for quantification	DTTB: 265 nm, Dieldrin: 214 nm MitinFF: 265 nm, Anthracene- <i>d</i> ₁₀ : 248 nm

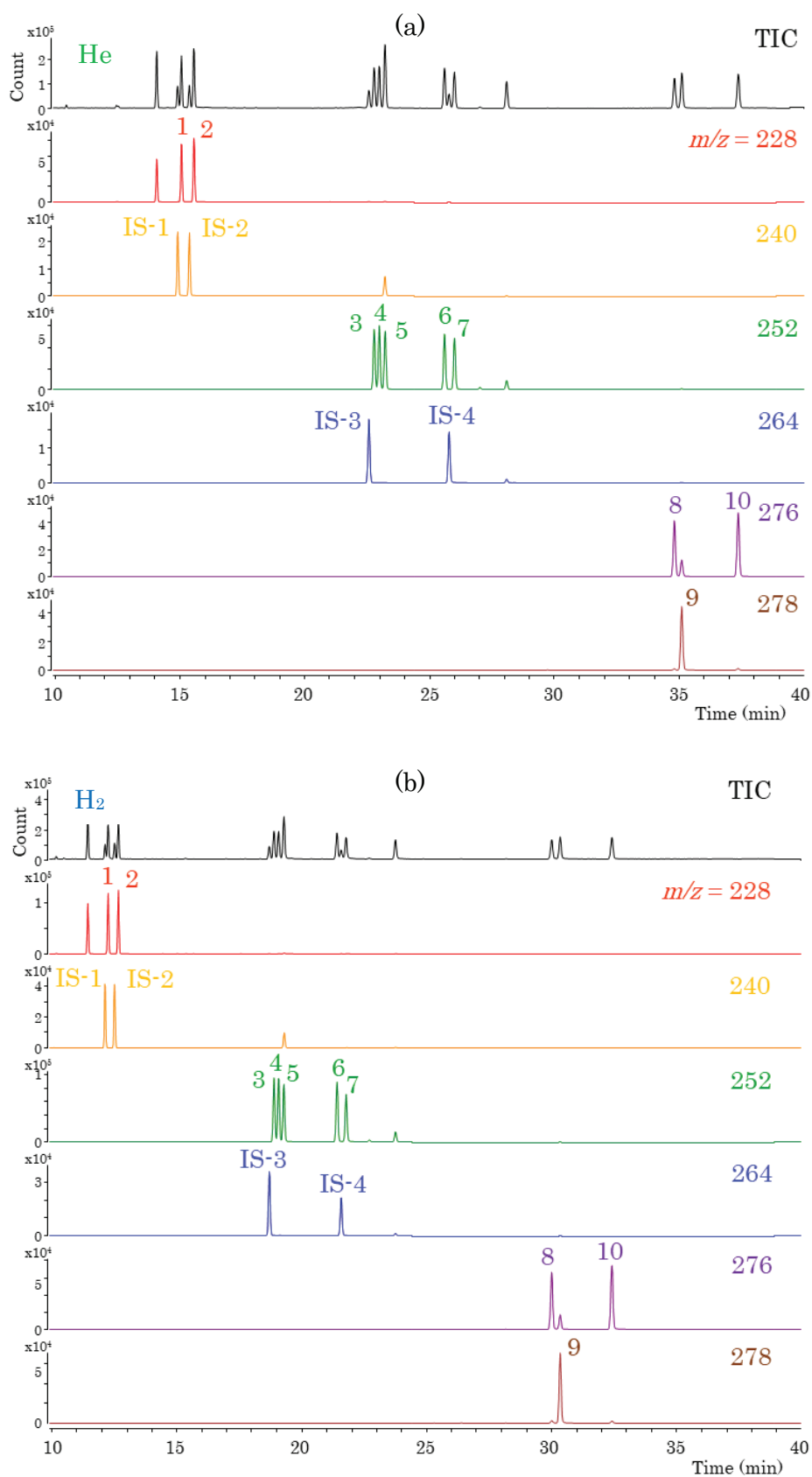


Fig. 1 各キャリアーガスにおける①PAHs のクロマトグラム

(a) ヘリウム、(b) 水素および (c) 窒素

上から順に、スキャンモードの TIC、SIM モードの各定量イオン (番号は Table 2①に対応)

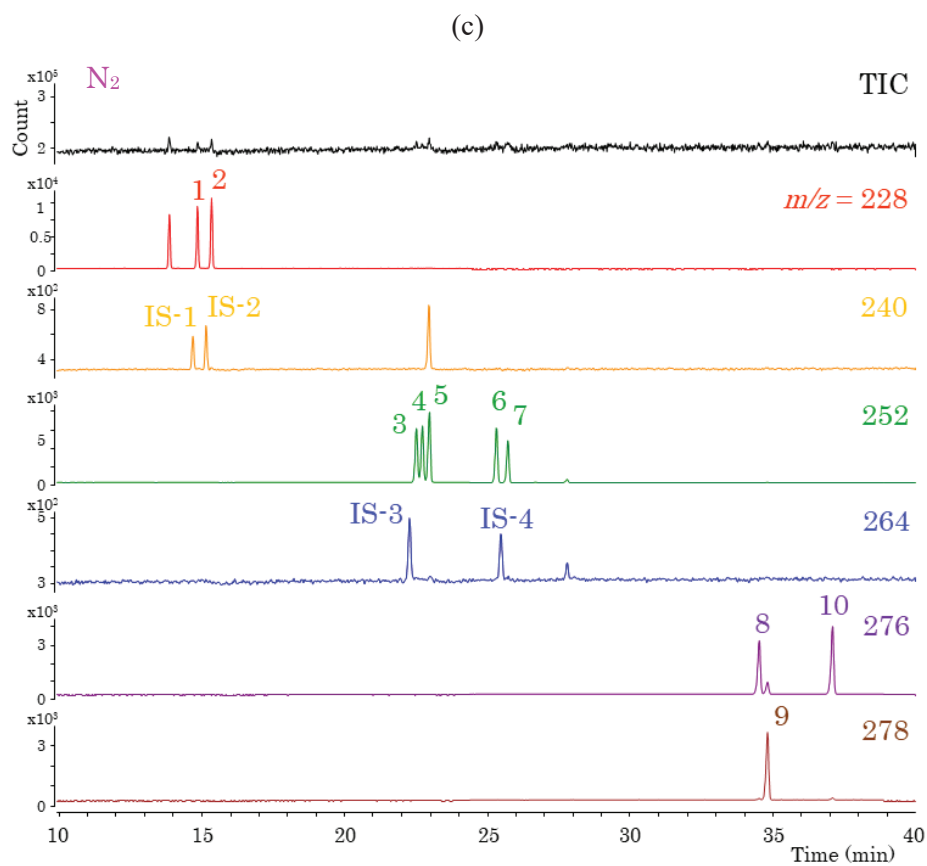


Fig. 1 (続き) 各キャリアガスにおける①PAHs のクロマトグラム

(a) ヘリウム、(b) 水素および (c) 窒素

上から順に、スキャンモードの TIC、SIM モードの各定量イオン (番号は Table 2①に対応)

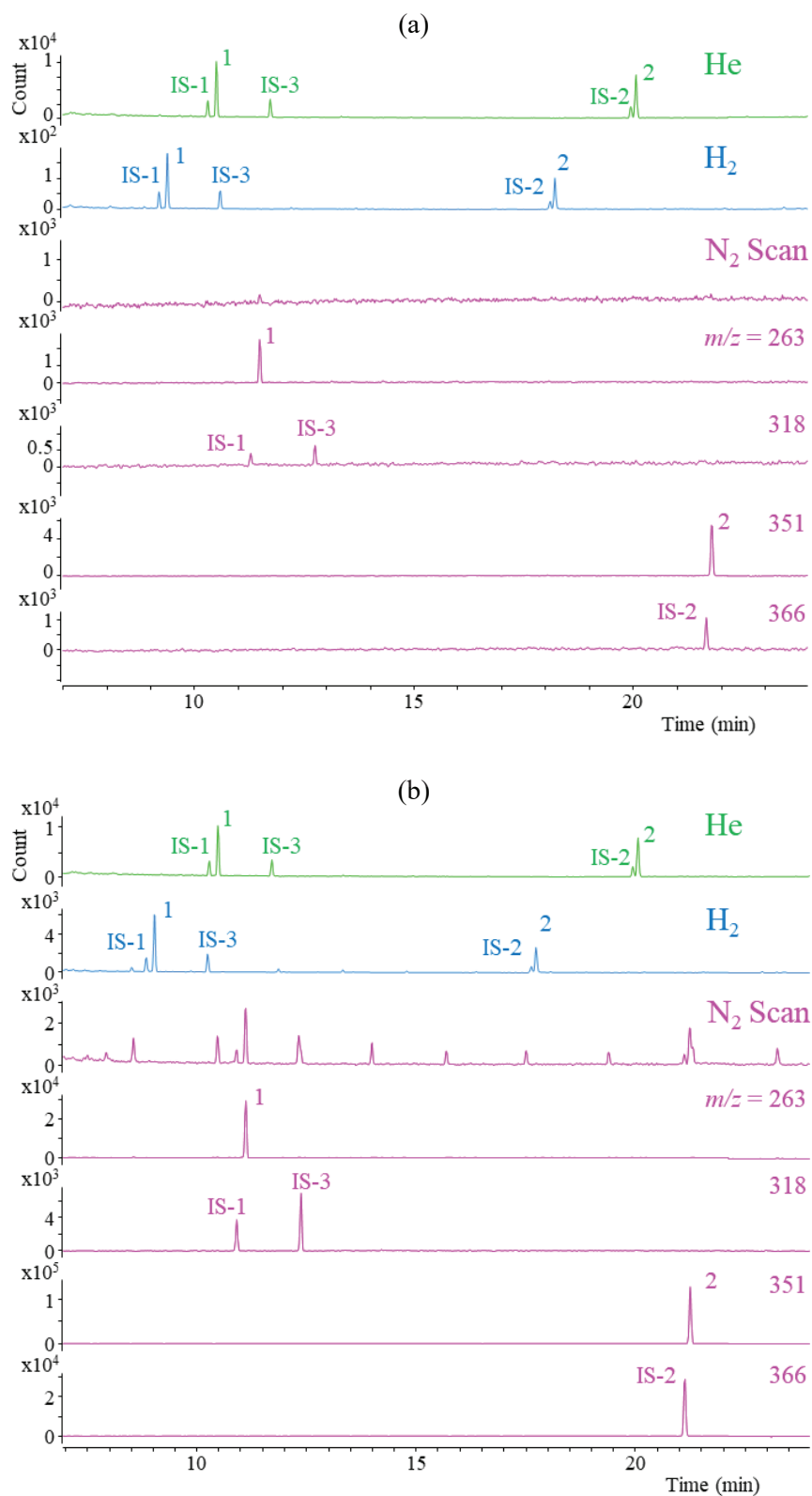


Fig. 2 DB-5ms UI (長さ 30 m) における各キャリアガスの②のクロマトグラム
上から順に、スキャンモードのヘリウム、水素および窒素の TIC クロマトグラム、
SIM モードの各定量イオン

ピーク 1: TBT、2: TPT、IS-1: TBT-d27、IS-2: TPT-d15、IS-3: TeBT-d36

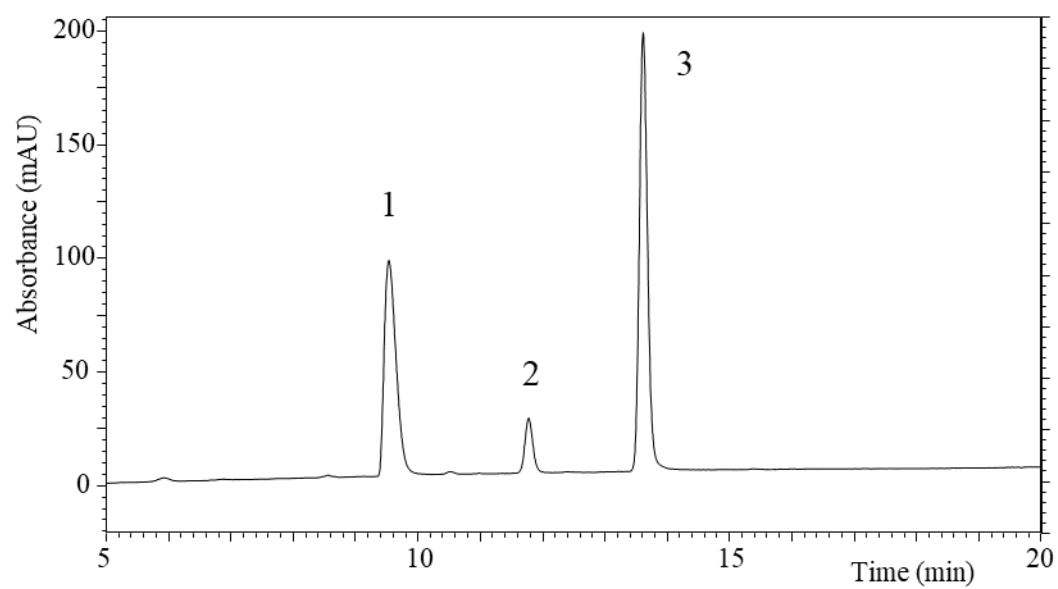


Fig. 3 LC-PDA を用いた③3 種標準物質のクロマトグラム
ピーク 1: ミチン FF、2: デイルドリン、3: DTTB

