

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～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

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

本研究では、家庭用品等に含有する有害元素について、分析法の検討並びに含有実態調査を行い、家庭用品の安全対策及びリスク管理に資する科学的知見の整備を目的として研究を実施した。令和 5 年度は、マイクロ波分解－誘導結合プラズマ質量分析法によるスクリーニング分析法により、市販家庭用品中の未規制有害元素の含有実態を調査した。試験に用いたおむつカバーの表面及び裏面素材からアンチモン（Sb）が比較的高濃度で検出され、裏面メッシュ素材は摩耗により微細繊維としてハウスダストへ移行し、乳幼児への暴露源となる可能性が示唆された。また、合成樹脂塗料ではコバルト（Co）が高濃度で含有される傾向が認められ、靴クリームでは色材由来と考えられるクロム（Cr）の濃度差が認められた。さらにスズ（Sn）は複数試料で 1 µg/g を超過し再試験の必要性が示された一方、水銀（Hg）はすべて基準値未満であり、本スクリーニング分析法の有用性が示された。令和 6 年度は、有機水銀化合物試験法について、代替溶媒を用いた抽出法の改良及び複数機関による妥当性評価試験を実施した。その結果、吸引ろ過等の処理により回収率が改善され、公定法と同等以上の分析性能が得られた。また、妥当性評価試験では真度、併行精度及び室間精度が目標値を満たし、本試験法の妥当性が確認された。さらに、6 歳以上を対象とする玩具について ISO 8124-3 に基づく金属元素溶出試験を実施した結果、セレンを除く 8 元素が検出され、特にスライムではホウ素（B）及びバリウム（Ba）が高頻度かつ高濃度で検出された。B については一部試料で ISO 限度値を超過しており、製品によっては規格を上回る元素の溶出が生じる可能性が示された。令和 7 年度は、ヨウ素を含有する家庭用品を対象に、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法による FP 法及び検量線法を用いてヨウ素含有量を調査した。製品カテゴリー及び剤形により含有量に一定の傾向が認められた。両分析法は対数変換後の解析で相対的に良好な一致を示し、FP 法がスクリーニング評価に有用であることが示された。吸入暴露を想定した検討では、含有量のみから直ちに高い暴露リスクは示唆されなかったが、高濃度製品については放散挙動や使用環境を考慮した追加的検討の必要性が示された。

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種類の有害物質群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1ppm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1ppm以下と規定されている。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。

令和5年度は、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、令和4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、令和5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、令和4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。

令和6年度は、これまで抽出溶媒を四塩化炭素から代替溶媒のシクロヘキサン/酢酸エチル混液(3:1、v/v)に変更し、添加回収試験にて一部の繊維製品で見られた低回収率が吸引ろ過を採用することで改善できた結果^{3,4)}をもとに標準作業手順書(SOP)を作成し、多機関での代替溶媒による有機水銀化合物試験法の妥当性評価を実施した。

また、我が国におけるおもちゃや中金属類の規制として、「食品衛生法」⁵⁾では乳幼児用おもちゃ(指定おもちゃ)の元素移行についてPb、As及びCdの3元素が規制されている。また、日本玩具協会の玩具安全基準(STマーク制度)⁶⁾では、Sb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg及びSeの8元素について基準が設けられている。一方、6歳未満を対象としたおもちゃは「食品衛生法」の対象であり、それ以外のおもちゃについては家庭用品規制法¹⁾の対象となるが、同法では玩具に対する有害物質の個別指定はないものの、事業者には含有

物質により健康被害を生じさせない責務が課されている。スライムは触感を楽しむおもちゃとして広く販売されているが、日本中毒情報センターによると誤飲相談件数は2022年153件、2023年173件と増加傾向にあり、その約8割が3歳以下の事故であると報告されている⁷⁾。令和6年度は、スライムを含む複数種類のおもちゃを対象に、「食品衛生法」及び「STマーク制度」で対象とされる金属類について調査を実施した。

家庭用品に使用される化学物質は、生活様式の多様化や輸入製品の増加等を背景に、国民が日常的に接触する機会が増大している。このため、家庭用品規制法の下では、健康影響が懸念される物質について、適切なリスク管理につなげる体制の整備が求められている。厚生労働省は、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での議論を踏まえ、有害性及び暴露ポテンシャルに基づくスクリーニング手順である「検討対象物質選定スキーム」を整理し、本スキームにより選定された物質から詳細評価を行うとされている⁸⁾。本スキームで選定された二ヨウ素 (I_2) は、消毒・殺菌を目的とした家庭用品に古くから使用されてきた物質であり、固体から容易に昇華する性質を有する。揮散したヨウ素蒸気への吸入暴露により眼、鼻及び咽頭等の粘膜刺激や皮膚への沈着が生じること、また皮膚接触による接触皮膚炎や刺激性反応が生じることが報告されている⁹⁾。そこで、令和7年度は、ヨウ素の分析法の検討及びヨウ素を含有する家庭用品を対象とした含有実態調査を実施した。

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

令和4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。令和4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：富士フイルム和光純薬製（超微量分析用）を用いた。
- ・フッ化水素酸：富士フイルム和光純薬製（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：富士フイルム和光純薬製（Hg1000）を用いた。
- ・クロム標準液：富士フイルム和光純薬製（Cr1000）を用いた。
- ・コバルト標準液：富士フイルム和光純薬製（Co1000）を用いた。
- ・ニッケル標準液：富士フイルム和光純薬製（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。

【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 2 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（富士フイルム和光純薬製、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（富士フイルム和光純薬製、和光特級）
- ・0.5 mol/L 塩酸
塩酸（富士フイルム和光純薬製、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-システインー水和物（富士フイルム和光純薬製、試薬特級）1.0 g、酢酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬製、試薬特級）0.8 g、硫酸ナトリウム・無水（富士フイルム和光純薬製、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 $\mu\text{g/mL}$ ）（AccuStandard Inc.）をシステイン-アセテート溶液を用いて、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 及び 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 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 $\mu\text{g/mL}$ ）（AccuStandard Inc.）を超純水で 1 $\mu\text{g/mL}$ 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 2）。

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。

B.3 有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の妥当性評価

代替溶媒による有機水銀化合物試験法について多機関での妥当性評価試験を実施した。以下に詳細について示す。

【妥当性評価試験の概要】

繊維製品を塩酸酸性下で抽出後、シクロヘキサン/酢酸エチル混液を用いた液々分配処理により、無機水銀と有機水銀とを分離し、シクロヘキサン/酢酸エチル混液からシステイン・アセテート溶液に有機水銀化合物を抽出した後、その溶液を測定する (図 3)。現行法からの主な変更点は、液々分配に用いる抽出溶媒を四塩化炭素からシクロヘキサン/酢酸エチル混液としたこと、及び液々分配処理を分液ロートからディスポーサブルなポリプロピレン製遠沈管を用いて遠沈分離する方法としたことである。今回、対象化合物を既知濃度添加した試験布を作製し、ポリプロピレン瓶に入れた状態で 2 濃度 (低濃度試料及び高濃度試料) 各 5 枚送付し、送付したポリプロピレン瓶をそのまま用いて 5 枚全て分析を依頼した。本妥当性評価試験は、東京都健康安全研究センター、川崎市健康安全研究所、堺市衛生研究所、横浜市衛生研究所、名古屋市衛生研究所及び国立医薬品食品衛生研究所の 6 機

関の参加により実施した。

【妥当性の判定】

本試験法の妥当性評価のフローチャートを図 4 に示す。妥当性評価試験の参加 6 機関に本試験法の標準作業手順 (SOP) を作成し、配布した。参加 6 機関において SOP に準じて試験を実施し、得られた結果を集計して、真度 (回収率)、併行精度 (各機関における試料 1~5 の測定結果の相対標準偏差 (併行精度: RSD_r (%)) 及び室内精度 (もしくは室間精度) (RSD_R (%)) を評価した。具体的には、低濃度試料 (酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 100 ng (100.2 ng) (基準の約 1/10 相当) となるように添加し風乾したもの。) 及び高濃度試料 (酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 1000 ng (1002 ng) (基準の約 1/1 相当) となるように添加し風乾したもの。) においてそれぞれ 5 試料で試験を行い、その検出濃度の平均値、標準偏差 (SD)、相対標準偏差 (RSD) の報告を求めた。妥当性評価の判定基準は、「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」¹⁰⁾ に準じた。本ガイドラインでは、妥当性評価の判定基準が添加回収試験の添加する試験物質濃度によって異なるように設定されている (表 1)。本研究における設定値は、水銀量として基準値の 1/1 相当 (約 1000ng) と 1/10 相当 (約 100ng) と、添加する試験物質濃度の区分の $0.1 < \sim \leq 1000$ に該当するため、真度 (回収率) は 70~120%、併行精度は $< 10\%$ 、室内精度 (もしくは室間精度) は $< 15\%$ をそれぞれのパラメータの判定基準とした。

【試薬及び主な器具と装置】

試薬

国立衛研が配布するもの

- ・ 100 µg/mL 酢酸フェニル水銀メタノール溶液

参加機関が準備するもの

- ・ 超純水
- ・ 塩酸（有害金属測定用）
- ・ シクロヘキサン（残留農薬試験・PCB 試験用）
- ・ 酢酸エチル（残留農薬試験・PCB 試験用）
- ・ L-システイン塩酸塩一水和物（試薬特級）
- ・ 酢酸ナトリウム（試薬特級）
- ・ 無水硫酸ナトリウム（試薬特級）

調製試薬

- ・ 0.5 mol/L 塩酸
塩酸を超純水で希釈して調製する。
- ・ シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3:1、v/v）

シクロヘキサンと酢酸エチルを体積比で3対1の割合で混合し調製する。

- ・ システイン-アセテート溶液
L-システイン塩酸塩一水和物 1.0 g、酢酸ナトリウム 0.8 g、無水硫酸ナトリウム 12.5 g これらを合わせて超純水で溶解し、全量を 100 mL とする。

主な器具と装置

国立衛研が配布するもの

- ・ 100 mL ポリプロピレン製遠沈管（AGC テクノガラス株式会社製 IWAKI 2355-100）
※試料が入っているもの（低濃度 5 本、

高濃度 5 本）、比較用標準試料用 6 本（低濃度用 3 本、高濃度用 3 本）を国立衛研から配布した。

※吸引ろ過受け用（低濃度 5 本、高濃度 5 本、比較標準試料用 6 本〈低濃度用 3 本、高濃度用 3 本〉）を国立衛研から配布した。

- ・ 50 mL ポリプロピレン製遠沈管（アズワン株式会社製 VIOLAMO VIO-50BN）

※低濃度試料用 5 本＋遠心分離用 5 本、高濃度試料用 5 本＋遠心分離用 5 本、比較用標準試料用 6 本（低濃度用 3 本、高濃度用 3 本）＋遠心分離用 6 本を国立衛研から配布した。

参加機関が準備するもの

- ・ その他ガラス器具（ピペット、パストゥール等）
- ・ 水銀測定装置等
- ・ 吸引ろ過装置

【試料】 国立衛研が配布するもの

試料は以下の布製品（おむつ）の試料（1.0g）に、下記のように添加して調製した。

- ・ 酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 100 ng（100.2 ng）（基準の約 1/10 相当、添加用標準液（メタノール溶液）10 µg/mL を 16.7 µL 添加、低濃度試料 No.L1～5）となるように添加し風乾したもの。
- ・ 酢酸フェニル水銀標準液を水銀量として 約 1000 ng（1002 ng）（基準の約 1/1 相当、添加用標準液（メタノール溶液）100 µg/mL を 16.7 µL 添加、高濃度試料 No.H1～5）となるように添加し風乾

したもの。

※各濃度 5 枚（全体で 2 濃度×5 試料＝10 枚）を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管に入れた状態で送付し、各試料は細切（1 cm×1 cm 程度）し、全量を用いるよう依頼した。

また、現行法では試料の無い状態で基準値相当の有機水銀化合物を添加し分析操作を行い、試料と比較して違反の有無を判定しているため、試料の無い状態での操作用に、以下の比較用標準試料を用意し、同様に分析操作を依頼した。

- ・標準液①（比較用標準試料①（低濃度）用）酢酸フェニル水銀メタノール溶液（100 µg/mL）（AccuStandard Inc.）をメタノールで 1 µg/mL になるよう希釈したもの（水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる）。
- ・標準液②（比較用標準試料②（高濃度）用）酢酸フェニル水銀メタノール溶液（100 µg/mL）（AccuStandard Inc.）をメタノールで 10 µg/mL になるよう希釈したもの（水銀量の濃度は 0.6 を乗じた値となる）。

【試料溶液の調製】

試料を細切した後、各試料が入った 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に超純水 1 mL 及び 0.5 mol/L 塩酸を 50 mL を加え、30 分間放置する。次に、シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、上澄液（シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）層及び一部境界層を遠心分離用 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 ①に分取し 1 分間 3,000 回転で 5 分間遠

心分離を行う。遠心分離後の上澄液（シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に分取し、残液は先ほどの 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に戻す。再び、100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) にシクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、先と同様に上澄液（シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）層及び一部境界層を遠心分離用 50 mL 遠沈管①に移し 1 分間 3,000 回転で 5 分間遠心分離を行う。遠心分離後の上澄液（シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に分取し、残液は先ほどの 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に戻す。100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) 中の残液及び繊維試料をガラスろ過器で吸引ろ過し、シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）5 mL 程度を用いて、ガラスろ過器内にある繊維を洗浄し、ろ液を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管に受ける。ろ液の上澄液（シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3：1、v/v）層を分取し、50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (II) に合わせる。50 mL ポリプロピレン製遠沈管 (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のち、静置し、更に必要があれば遠心分離を行ったのち、システイン-アセテート溶液層（下層）を分取し、これを試験溶液とする（図 3）。

【比較用標準試料①（低濃度）、比較用標準試料②（高濃度）の調製】

標準液①（比較用標準試料①（低濃度）

用) 及び標準液② (比較用標準試料② (高濃度) 用) を、それぞれ 0.167 mL、超純水 1 mL を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) にピペッターで量り採り、0.5 mol/L 塩酸 50 mL を加え、30 分間放置し、以下【試料溶液の調製】の場合と同様に操作したものを、それぞれ比較用標準試料① (低濃度)、比較用標準試料② (高濃度) とする。

※それぞれ $n=3$ での実施を依頼した。

B.4 未規制元素の分析法開発と実態に関する研究：おもちゃにおける規制有害元素の含有実態調査

測定対象試料は、対象年齢が 6 歳以上のおもちゃで、スライム及びフィンガーペイント等の計 20 試料を購入し、試験に供した。測定対象金属類は「食品衛生法」及び「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain elements (特定元素の移行)」^{11,12)} や「ST マーク制度」で対象の金属類のうちの B、Sb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg 及び Se の 9 種の金属類とした。

本研究の測定対象試料は対象年齢が 6 歳以上と「食品衛生法」の指定おもちゃに該当せず、また、「ISO 8124-3」も 6 歳未満の幼児用おもちゃを対象としているため、本研究のおもちゃは本来対象外であるが、前述の 3 歳以下の幼児の誤飲事故の背景から、「ISO 8124-3」等による乳幼児が誤飲して胃酸で金属類が溶出することを想定した溶出試験を行った。

【装置】

- ・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社製

iCAP RQ ICP-MS)

【試料】

市販のスライム 12 製品、ねんど 2 製品、チョーク 2 製品、クレヨン 1 製品及びフィンガーペイント 3 製品の合計 20 製品を購入し、分析に供した。詳細を表 2 に示す。

【試薬】

試薬

- ・塩酸 (富士フイルム和光純薬製、有害金属測定用)
- ・硝酸 (関東化学製、Ultrapur)
- ・汎用混合標準液 XSTC-622 (SPEX 社製)
- ・ベリリウム標準液 (Be100ppm) (富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用)
- ・ロジウム標準液 (Rh1000ppm) (富士フイルム和光純薬製、原子吸光分析用)
- ・テルル標準液 (Te1000ppm) (富士フイルム和光純薬製、JCSS)
- ・イリジウム標準液 (1000ppm) (Acros Organics 製、AAS 分析用)

調製試薬

- ・0.07 mol/L 塩酸
塩酸 (富士フイルム和光純薬製、有害金属測定用) を超純水で希釈して調製した。
- ・10%硝酸
硝酸 (関東化学製、Ultrapur) を超純水で希釈し、硝酸 (関東化学製、Ultrapur) を 100%とした濃度として調製した。
- ・検量線用混合標準液
汎用混合標準液 XSTC-622 (SPEX 社製) を 10%硝酸で最大希釈倍率を 100 倍と

して希釈し、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及び 100 ng/L に調製した。

・内部標準液

富士フイルム和光純薬製のベリリウム標準液、テルル標準液、ロジウム標準液及び Acros Organics 製のイリジウム標準液を調製し、それぞれ 5 µg/L、5 µg/L、0.005 µg/L 及び 0.005 µg/L となるよう 10%硝酸で調製した。

【試料溶液の調製及び試験】

試料溶液の調製

試料溶液の調製は「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain elements (特定元素の移行)」に準拠した。具体的な操作は下記の通りである。対象おもちゃ試料 0.4 g を秤量して 100 mL のポリプロピレン瓶に分取し、それに 37°C に加温した 0.07 mol/L 塩酸溶液を 20 mL 加え、静かに混和し、37°Cにて遮光して 1 時間、30rpm にて振とう後、さらに 1 時間 37°Cにて遮光して静置した。その後、直ちに 50 mL のポリプロピレン製遠沈管に全量移して 1000 xg にて遠心分離し、上清を 0.2 µm セルロースフィルターでろ過した。その後、ろ液を 10%硝酸溶液にて 5 倍希釈し、また、5 倍希釈では検量線の上限を超える場合はさらに高倍率の希釈を 10%硝酸溶液にて行い、試料溶液とした。(図 5)。

B.5 ニヨウ素の分析法の検討及び含有実態調査

測定対象試料は、配合成分としてヨウ素関連の表示のある市販製品の内、除菌消臭スプレー製品、加湿器用除菌剤製品、

空間除菌剤製品、洗濯機用除菌消臭剤製品、エアコン用洗浄剤製品、及び家庭用生活害虫防除剤等を選定・購入した。試料中のヨウ素化合物量については総ヨウ素で評価することとし、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (EDXRF) にて測定した。

【装置情報及び分析条件】

- ・エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (島津製作所製 EDX-7000)
- ・定量分析法: ファンダメンタルパラメータ法 (FP 法)
- ・測定対象元素: $_{11}\text{Na} \sim _{92}\text{U}$
- ・分析法: 薄膜 FP 法
- ・検出器: SDD 半導体検出器
- ・X 線管球: Rh ターゲット
- ・管電圧: 15kV (Na-S、Cl-V)
50kV (Cr-Co、Ni-Nb、As、Pb、Mo-Xe、Al-U)
- ・管電流: 自動制御
- ・一次フィルタ: なし (Na-S)、なし (Al-U)、
#2 (Cl-V)、#3 (Cr-Co)、#4 (Ni-Nb、As、Pb)、
#1 (Mo-Xe)
- ・雰囲気: 大気測定
- ・積分時間: 100 秒×2Ch (Na-S、Cl-V)
300 秒×3Ch (Cr-Co、Ni-Nb、As、Pb、Mo-Xe)

定量分析法: 検量線法

- ・測定対象元素: I
- ・材質補正: 散乱線内標補正
- ・検出器: SDD 半導体検出器
- ・分析線: $\text{I}k\alpha$
- ・X 線管球: Rh ターゲット
- ・管電圧: 50 kV
- ・管電流: 自動制御

- ・積分時間：100 秒
- ・分析径：10 mmφ
- ・雰囲気：大気測定

【試料】

測定対象としたヨウ素が使用されている市販家庭用品は、除菌消臭スプレー2 製品、加湿器用除菌剤 2 製品、エアコン用洗浄剤 1 製品、空間除菌剤 3 製品、洗濯機用除菌消臭剤 3 製品、忌避剤 2 製品の合計 13 製品を購入し、分析に供した。詳細を表 3 に示す。

【試薬】

試薬

- ・ヨウ化カリウム（関東化学（株）製、特級）

調製試薬

- ・検量線用標準液（高濃度用）

ヨウ化カリウム 2.614g を精密に秤量して 10mL メスフラスコに移し、少量の精製水で溶解後、精製水にて定容してヨウ素 20%標準液を調製した。これを、100 倍を最大希釈倍率として段階的に希釈し、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 及び 20%標準液を調製した。

- ・検量線用標準液（低濃度用）

検量線用標準液（高濃度用）の 10%標準液を対象に、これを、100 倍を最大希釈倍率として段階的に希釈し、20、50、100、200、500 及び 1000 mg/L 標準液を調製した。

【試料の調製及び測定】

試料の調製は、ポリプロピレン製フイ

ルムを底面に張った液体・粉体用ポリエチレン製容器に固体試料を必要な厚み（深さ）となる量を分取し、同じポリプロピレン製フィルムで封をして行った。

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

令和 4 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令和 4 年度及び新規に購入した試料のそれぞれについて行い、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、令和 4 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（布地、C-03a 及び C-04a）及び裏側（メッシュ地、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。表 4 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令和 4 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 $\mu\text{g/g}$ で Cr が 1.22 及び 1.89 $\mu\text{g/g}$ 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、ポリエステル製造時の触媒や熱可塑性ポリウレタンの難燃剤としてアンチモン化合物が使用されるため、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¹³⁾では、子供の Sb 暴露としては、とくに Sb 化合物で処理または材質として 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、今回試験に用いた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 $\mu\text{g/g}$ 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と考えられた。なお、これらの試料は、他の分担研究（ヘリウム代替試験法）において分析され、トリフェニル錫化合物及びトリブチル化合物は検出されなかった。

合成樹脂塗料試料については、令和 4 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、令和 4 年度の結果と合わせて評価した。表 5 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、令和 4 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ピアンブラック以外の 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。令和 4 年度に分析した P-01、P-04 及び P-06 に加え、令和 5 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と考えられた。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、令和 4 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ピアンブラック以外の 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、令和 4 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、令和 4 年度の結果と合わせて評価した。表 6 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、令和 4 年度の SC-01 及び SC-02 の約 4～5 倍も高濃度であった。令和 4 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 $\mu\text{g/g}$ と令和 4 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、令和 4 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と考えられるが、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

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

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 7 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。本製品のように繊維が厚く、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 8 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。

C.3 有害試薬を用いない代替有機水銀化合物試験法の妥当性評価

6機関による添加回収試験の結果を表 9 ～13 に示す。

表 9 に各参加機関における測定法等の詳細を示した。「家庭用品規制法」において、「家庭用品中の有害物質試験法」による有機水銀化合物の試験法はフレームレス原子吸光法（AAS）の加熱気化－金アマルガム法もしくは還元気化法と規定されている。本妥当性評価試験の参加機関においては、加熱気化－金アマルガム法が 2 機関、還元気化法が 3 機関、両方法とは異なる誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）が 1 機関であった。ICP-MS は AAS に比べて、極めて高い感度と検出限

界の低さ (ppt レベルまで測定可能、AAS は ppb レベル)、信号の安定性が高く再現性に優れる (AAS は試料溶液の加熱過程でばらつきが生じることがある)、試料中のマトリックスの干渉を抑制する方法や機構で高精度を維持できる (AAS はマトリックスの影響を受けやすい)、広いダイナミックレンジ (AAS は測定濃度範囲が狭い) という点等で全般的に AAS に比べて精度・感度で優位性がある。「家庭用品中の有害物質試験法」の通則にある、“2. 試験法各条に掲げる試験法 (以下「規定試験法」という。) に代わる方法で、それが規定試験法以上の精度のある場合には、その試験法を用いることができる。”から適合と判断し、本妥当性評価試験の評価対象から排除しないこととした。加熱気化一金アマルガム法を採用した 2 機関が使用した日本インスツルメンツ社製 MA-3000 及びマイルストーンゼネラル社製 DMA-80 とともにいわゆる全自動水銀測定装置で前処理を必要としない方法で本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液をそのまま測定可能であるのに対し、3 機関が採用した還元気化法は本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液をさらに JISK0102:2019 工場排水試験方法の 66.1.1 に準じた前処理が必要であり、前述の加熱気化一金アマルガム法に比べて、本妥当性評価試験で評価する代替溶媒の抽出効率以外の分析結果に影響する要因を内包している。また、ICP-MS については、本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液 (システイン-アセテート溶液) に高濃度に含まれる Na 及び S について、特に Na 濃度が通常の標準

的な導入システムの ICP-MS の上限の 0.2%未満となり、かつ、ICP-MS における Hg の検量線の上限を超えないように、10%硝酸+Au200ppb 溶液で 1000 倍に 2 段階希釈することで測定可能となる。3 方法の本妥当性評価試験の SOP に従って調製した試料溶液に対する追加処理による分析結果への影響は、加熱気化一金アマルガム法<ICP-MS<還元気化法の順で大きくなると考えられる。

表 10 及び 11 に添加回収試験における低濃度試料及び高濃度試料の検出値 (ng) を示す。表 10 の低濃度試料について各参加機関の検出値は、機関 A が 84.9 ng~95.1 ng、機関 B が 80.4 ng~87.9 ng、機関 C が 72.4 ng~84.2 ng、機関 D が 71.4 ng~81.1 ng、機関 E が 83.5 ng~90.7 ng 及び機関 F が欠測~88.8 ng であった。また、表 11 の高濃度試料について各参加機関の検出値は、機関 A が 853 ng~907 ng、機関 B が 760 ng~884 ng、機関 C が 782 ng~866 ng、機関 D が 773 ng~831 ng、機関 E が 819 ng~871 ng 及び機関 F が 13.6 ng~933 ng であった。

各機関の検量線については、いずれの機関とも決定係数(R²)0.9994~1 の良好な直線性が得られていた。表 12 に添加回収試験における低濃度試料及び高濃度試料の回収率 (%) を示す。低濃度試料の回収率については 57.7%~89.9%、高濃度試料については 44.6%~88.5%であった。両試料ともに回収率が低かった機関 F については、併行精度が低濃度試料で 63%、高濃度試料で 101%とばらつきが非常に大きく、分析結果に大きな影響を与える要因があることが予想され、また、当機関は

低濃度試料の 1 試料で欠測（未検出）があった。そのため、Smirnov-Grubbs 検定により、データの最大値や最小値が外れ値であるか検討した。その結果、低濃度試料では機関 F について最小値が外れ値であることが保留 ($p=0.1194$)、高濃度試料では機関 F について棄却 ($p=0.0024$) となり、低濃度試料では欠測、高濃度試料では外れ値と判定されたため、除外した。

表 13 に採用された 5 機関における添加回収試験の結果を示す。「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」¹⁴⁾ に準じて、添加する試験物質濃度の区分の $0.1 < \sim \leq 1000$ のクライテリアと比較した。その結果、真度 (%) は、低濃度試料で 74.9%~89.9%、高濃度試料で 79.9%~88.5%であり、いずれの試料とも真度 (%) の目標 (70%~120%) を満たした。併行精度は、低濃度試料で 3.5%~6.9%、高濃度試料で 2.6%~5.7%であり、いずれの試料とも併行精度の目標 (<10%) を満たした。室内精度及び室間精度の判定基準については、一般に、理化学分析において室内精度<室間精度であるとされていることから、室間精度が室内精度の判定基準を下回っていることが確認されれば、室内精度の判定基準を満たすと判断できる^{14,15)}。室間精度は、低濃度試料で 7.4%、高濃度試料で 3.9%であり、室内精度の目標 (<15%) を満たす結果となった。このことから、室内精度についても目標を満たすと判断した。

以上の本試験法の妥当性評価試験の結果より、真度 (回収率)、併行精度及び室内精度の全項目において目標を満たし、妥当性が確認された。

C.4 未規制元素の分析法開発と実態に関する研究：おもちゃにおける規制有害元素の含有実態調査

対象年齢が 6 歳以上のおもちゃで、スライム及びフィンガーペイント等の計 20 試料を購入し、「ISO 8124-3:2020 Safety of toys Part 3: Migration of certain elements (特定元素の移行)」や「ST マーク制度」で対象の金属類のうち、最も多い B、Sb、As、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg 及び Se の 9 種の金属類を対象とし、本研究の測定対象試料は対象年齢が 6 歳以上と「食品衛生法」の指定おもちゃに該当せず、また、「ISO 8124-3」も 6 歳未満の幼児用おもちゃを対象としているため本来対象外であるが、前述の 3 歳以下の幼児の誤飲事故の背景から、「ISO 8124-3」による乳幼児が誤飲して胃酸で金属類が溶出することを想定した溶出試験を行った。表 14 に対象金属類の検出状況を示した。

溶出試験による試料溶液から、Se を除く 8 金属類がいずれかのおもちゃ試料 1 試料以上から検出された (表 8)。検出頻度は 100%であった B 及び Ba が最も高頻度で、次いで 45% (Pb、9 試料/20 試料)、40% (Cr、8 試料/20 試料)、30% (As、6 試料/20 試料) と続き、Cd、Sb 及び Hg は 5% の 1 試料/20 試料のみの検出であった。検出濃度は中央値での評価で、B の 680 mg/kg が最も高値を示し、次いで Ba が 8.15 mg/kg であり、Cr、Pb 及び As はほぼ同等のそれぞれ 0.0583 mg/kg、0.0579 mg/kg 及び 0.0514 mg/kg であった。1 検体のみの検出の Sb、Cd 及び Hg はそれぞれ 0.165 mg/kg、0.0352 mg/kg 及び 0.00171

mg/kg であった。

表 15 にスライム試料の溶出試験による試料溶液における対象金属類の検出状況を示す。スライム試料においては、Se、Cd、Sb 及び Hg 以外の 5 金属類 (B、Cr、As、Ba 及び Pb) がスライム試料 1 試料以上から検出された (表 15)。検出頻度は 100% (12 試料/12 試料) であった B 及び Ba が最も高頻度であったが、その他の 3 金属類 (Pb、Cr 及び As) では 3 試料、2 試料及び 1 試料からの検出と低頻度であり、Cr と Pb は試料 No.12、As と Pb は試料 No.12 からの検出であった。検出濃度は中央値での評価で、B の 945 mg/kg が最も高値を示し、次いで Ba が 7.77 mg/kg であり、3 試料のみ検出の Pb では 0.0381 mg/kg、2 試料のみ検出の Cr では 0.0510 mg/kg 及び 0.0247 mg/kg、1 試料のみ検出の As では 0.0395 mg/kg であった。検出頻度及び中央値での検出濃度が高値を示した B の検出濃度の範囲は 245 mg/kg~2610 mg/kg で、次いで中央値が高かった Ba の検出濃度の範囲の 7.04 mg/kg~32.0 mg/kg に比べて最大値で約 80 倍も高く、主要な構成元素であった。スライムは市販品のほか薬局等で販売されている「ホウ砂」の水溶液と洗濯糊 (ポリビニルアルコール) 等でも手作りすることができる⁷⁾。ホウ砂は、鉱物 (ホウ酸塩鉱物) の一種で、化学組成は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (四ホウ酸二ナトリウム・十水和物) で、ガラスに混ぜると熱衝撃や化学的浸食に強いホウケイ酸ガラスとなるため、耐熱ガラスなどの原料となるほか、ホウ素がポリマー (ポリビニルアルコール) を架橋しゲル化する反応を利用し、理科の実験や自由研究などでスライムを

作るときによく用いられる。本溶出試験では、スライム試料の多くは溶出液の 0.07 mol/L 塩酸に溶解しているような性状を示しており、そのため、製造原料の組成を反映したものと考えられる。

表 16 に粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料の溶出試験による試料溶液における対象金属類の検出状況を示す。粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料においては、Se 以外の 8 金属類で、とくに、Cd はチョーク 1 試料、Sb はフィンガーペイント 1 試料及び Hg はクレヨン 1 試料から、その他の金属類は 5 試料以上から検出された (表 10)。検出頻度では 100% (8 試料/8 試料) は B 及び Ba で、次いで 75% (6 試料/8 試料) は Cr 及び Pb、63% (5 試料/8 試料) が As、そして 13% (1 試料/8 試料) の Cd、Sb、Hg であった。検出濃度は中央値での評価で、Ba の 9.16 mg/kg が最も高値を示し、次いで B が 2.48 mg/kg であり、6 試料検出の Cr 及び Pb でそれぞれ 0.0733 mg/kg 及び 0.0680 mg/kg で、5 試料検出の As で 0.0540 mg/kg であった。検出頻度及び中央値での検出濃度が高値を示した B の検出濃度の範囲は 1.09 mg/kg ~ 849 mg/kg で、849 mg/kg の試料 No.2 の粘土試料以外は、5 mg/kg 未満と、スライム試料とは異なる傾向を示した。一方、Ba については 7.32 mg/kg~17.5 mg/kg でスライム試料と同等の濃度範囲であった。濃度レベルは異なる元素もあったが、スライム同様両元素が主要な構成元素であった。

「ISO 8124-3」の限度値 (表 17) と比較した。本研究の対象おもちゃで該当するのはスライムと粘土であるが、スライム

の B についてのみ限度値超過が認められ、1250mg/kg の限度値に対し、1580 mg/kg (試料 No.7)、1580 mg/kg (試料 No.10) 及び 2610 mg/kg (試料 No.13) であった。これらはいずれも中国製で対象年齢 6 歳以上と明記されている。おもちゃのスライムからのホウ素の高い移行は、EU の RAPEX (Rapid Exchange of Information System; 緊急警報システムのための迅速な情報交換システム) を通じて報告されており、2018 年 1 月から 2020 年 6 月までの期間に、ホウ素が過剰に移行したおもちゃスライムの 100 件の RAPEX 通知が公表され、その内 22 件が 2000 mg/kg を超えており、そのうち 4 件は 6000 mg/kg を超えている¹⁶⁾。

C.5 ニヨウ素の分析法の検討及び含有実態調査

【FP 法によるヨウ素定量結果】

エネルギー分散型蛍光 X 線分析法 (EDXRF) は、酸分解等の化学的前処理を必要とせず、非破壊で元素分析が可能な分析法である。家庭用品は材質や形態が多岐にわたることから、実態調査においては迅速かつ簡便に適用可能な分析法が求められる。EDXRF は前処理工程を大幅に簡略化でき、短時間で測定が可能であることから、多数の試料を対象としたスクリーニング分析に適した分析法と考えられる。また、多元素同時測定が可能であること、固体・粉体・フィルム状試料等の多様な形態に対応できることは、本分析法の大きな利点である。とくにヨウ素は $K\alpha$ 線 (約 28.6 keV) を指標として測定可能であり、比較的高エネルギー側に特

性 X 線を有することから、樹脂等の有機材料主体のマトリックスにおいても吸収の影響を受けにくく、安定した検出が期待できる。このため、家庭用品中のヨウ素の含有実態の把握において、EDXRF は有用な分析手法であると考えられる。

本研究では、家庭用品中のヨウ素含有量を評価するため、まず FP 法を適用した。FP 法は、蛍光収率、質量吸収係数、二次励起効果等の物理定数に基づき理論的にマトリックス補正を行う定量法であり、標準試料を必要としないという特徴がある。家庭用品は樹脂、繊維、無機充填材等から構成される複雑なマトリックスを有するため、理論補正に基づく定量の妥当性を検証することは重要である。本研究では、試料の主成分組成を、水、ポリプロピレン、樹脂 (不明)、樹脂・寒天・水及びポリエチレン等製品情報から可能な範囲で入力し、密度は素材が不明なものは 1.0、ポリプロピレンは 0.91、ポリエチレンは 0.96 とした上で FP 演算を行い、ヨウ素の $K\alpha$ 線強度から含有量を算出した。

表 18 に FP 法によるヨウ素が使用されている市販家庭用品の分析結果を示す。分析の結果、試料番号 i-12 を除く全ての家庭用品についてヨウ素の定量値を得ることができた。ヨウ素の定量値は、最大値 12.7%、中央値 1.10% 及び最小値 0.00816% であり、試料間で広い濃度分布を示した。図 6 に FP 法によるヨウ素定量値の測定対象試料ごとのドットプロットを示す。図から、5% 以上の高濃度群 (4 試料)、中央値付近 (約 1%) の中濃度群 (3 試料) 及び約 0.1% 未満の低濃度群 (6 試料) の三群に大別できることが確認された。高濃

度群は、空間除菌剤 2 試料及び洗濯機用除菌消臭剤 2 試料であり、いずれもペレット状製剤であった。中濃度群は、洗濯機用除菌消臭剤 1 試料、加湿器用除菌剤 1 試料及び空間除菌剤 1 試料であり、性状は 2 試料がペレット、1 試料がペレットを含むゼリー状製剤であった。低濃度群は、忌避剤 2 試料、除菌消臭スプレー 2 試料、加湿器用除菌剤 1 試料及びエアコン用洗浄剤 1 試料であり、性状は液体が 3 試料、ペレット等が 2 試料であった。

ヨウ素含有量は製品カテゴリー及び剤形と一定の関連性を示した。

ペレット状製剤では比較的高濃度で配合される傾向が認められ、揮散や持続放散を目的とした製品設計が反映されている可能性が考えられた。とくに試料番号 i-02、i-06 及び i-13 では、ペレットの色に褐色及び白色の明確な差が認められ、それぞれの色のペレットを選択抽出して分析した（表 19）。その結果、褐色ペレットでは 0.859%～6.16%といずれも高濃度でヨウ素が検出されたのに対し、白色ペレットでは ND～0.0800%と低値を示した。これらの結果から、褐色ペレットにはヨウ素またはヨウ素を含有する成分が選択的に配合されている可能性が示唆された。ヨウ素は分子状あるいはヨウ素含有化合物として存在する場合に褐色を呈することが知られており、本試料においても外観上の色調差が含有状態を反映している可能性が考えられた。また、褐色及び白色いずれのペレットにおいても粒子径は不均一であり、同一製品内で粒子間のばらつきが認められた。粒子径及び成分分布の不均一性は、EDXRF 測定における照射

領域内の代表性に影響を及ぼす可能性がある。したがって、本試料のような分散系製剤では、測定部位依存性及び試料均質性が定量結果に与える影響についても考慮する必要がある。ただし、本分析法は照射領域内の平均組成のスクリーニング目的での評価においては一定の有用性を有すると考えられる。

スプレー剤や洗浄剤では低濃度域に分布しており、使用時の希釈や噴霧を前提とした製品設計との関連が示唆された。また、剤形及びマトリックス組成の差異は、FP 法における理論的マトリックス補正に影響を及ぼす可能性があり、とくに低濃度域では補正条件の設定が定量値に与える影響が相対的に大きくなることが考えられる。

ヨウ素が不検出であった i-12 は、ジェル状基材中に薬剤と推察される固体が分散した性状を示していた。EDXRF は照射領域内の平均組成を反映する分析法であることから、ヨウ素含有成分が局所的に偏在している場合には、測定部位に当該成分が十分に存在しなければ検出感度が低下する可能性がある。さらに、FP 法は試料を均質体と仮定して理論補正を行うため、分散系試料では実際の局所組成との乖離が定量値に影響を及ぼすことも考えられる。したがって、i-12 の不検出は、含有量が検出限界未満であった可能性に加え、試料内不均質性の影響による可能性も考えられた。

【検量線法によるヨウ素定量結果】

本研究では、ヨウ素標準液を用いて作成した検量線に基づき、家庭用品中のヨ

ヨウ素含有量を定量した。試料への標準液添加は行わず、散乱線内標準補正による材質補正を適用して定量値を算出した。

ヨウ素標準液を用い、低濃度範囲及び高濃度範囲に分けて検量線を作成した。各濃度点について測定を行い、最小二乗法により回帰式を求めた。低濃度範囲及び高濃度範囲のいずれにおいても良好な直線性が得られ、決定係数 (R^2) はそれぞれ 0.99 以上であった。

表 20 に検量線法による市販家庭用品中ヨウ素の分析結果を示す。検量線法においても試料番号 i-12 を除く全ての試料で定量値が得られた。ヨウ素含有量は 0.00416% から 14.4% の範囲に分布し、中央値は 0.717% であった。図 7 に検量線法によるヨウ素定量値のドットプロットを示す。高濃度試料は約 12~14% の範囲に分布し、FP 法と同様に明確な高濃度群が確認された。一方、低濃度及び中濃度試料は 0.00416%~1% 付近に分布し、FP 法で認められた三群構造と比較すると、群間の分離はやや不明瞭であった。

【FP 法と検量線法によるヨウ素定量値の比較】

FP 法及び検量線法により得られたヨウ素の定量結果の一致性を評価するため、両分析法の測定値について比較検討を行った。まず、測定値（絶対値）に基づきブランド-アルトマン解析を実施し、分析法間差の分布及び濃度依存性の有無を確認した（図 8）。その結果、高濃度域において差が拡大する傾向が認められ、濃度依存性の存在が示唆された。また、95% 一致限界を超過する試料が 2 例認められ、こ

れらはいずれも高濃度域に位置していた。本研究の対象試料のヨウ素含有量は 0.008% から 12.7% までと広い濃度範囲に分布しており、このような広範なレンジでは絶対差による評価は濃度水準の影響を受けやすいと考えられる。したがって、絶対値に基づく解析では高濃度試料の影響が一致限界の推定に反映された可能性がある。

そこで、濃度依存性の影響を考慮し、両分析法の測定値を対数変換 ($\log_{10}$) した上で再度ブランド-アルトマン解析を実施した（図 9）。その結果、差の分布に明確な濃度依存性は認められず、データは平均差周辺に概ね均一に分布した。対数変換後の平均差は 0.03254 であり、倍率換算では約 1.08 倍に相当した。また、差の標準偏差は 0.2162 であり、95% 一致限界は比較的狭い範囲に収まった。これらの結果から、両分析法間の差は絶対値としては濃度水準の影響を受けるものの、相対的には概ね一定の範囲内に収まり、実用上は良好な一致を示すことが確認された。

以上の結果より、FP 法と検量線法によるヨウ素の定量値は、絶対値としては濃度水準の影響を受けるものの、相対的には概ね良好な一致を示すことが確認された。したがって、家庭用品中ヨウ素のスクリーニング評価においては、FP 法は迅速な半定量的評価法として有用であり、濃度のオーダーを把握する目的には実用上十分適用可能であると考えられた。

【ヒト吸入暴露評価に向けた検討】

検量線法は、標準液に基づく濃度と蛍

光 X 線強度との実測関係により濃度を算出する方法である。このため、半定量法である FP 法と比較して、暴露評価等の定量値を用いた検討に適していると考えられる。そこで、検量線法による定量値を基に、通常使用時に吸入暴露が想定される製品（空間除菌剤、除菌消臭スプレー、加湿器用除菌剤及び忌避剤）について、含有濃度及び使用形態を踏まえて、今後実施する吸入暴露評価に向けて考慮すべき点を検討した。

空間除菌剤は一部で高濃度（約 12～14%）のヨウ素を含有していたが、これらは持続放散型製剤であり、短時間に全量が室内空气中へ移行する設計ではないと考えられる。一方、除菌消臭スプレー、加湿器用除菌剤及び忌避剤は、空間除菌剤より低濃度域に分布している。除菌消臭スプレー及び忌避剤は噴霧後の表面付着又は局所使用を前提とし、加湿器用除菌剤はタンク内水中で希釈された状態で使用されることから、室内空気質への寄与は相対的に限定的である可能性が高いと考えられる。また、加湿器用除菌剤については、タンク内水中に継続的に添加された状態で使用されるため、低濃度であっても加湿運転中に持続的な放散が生じる可能性がある。ただし、水中での希釈及び実際の放散割合を考慮すると、空气中濃度は一定程度抑制されると推察される。

以上より、含有量のみから直ちに高い吸入暴露リスクが示唆される状況は認められなかった。ただし、高濃度含有製品については放散速度や室内条件により一時的な濃度上昇が生じる可能性も否定できない。実際の吸入暴露量は製品設計や使

用環境等により変動し得ることから、暴露評価に向けて、必要に応じて使用実態や放散特性を踏まえた追加的検討も必要と考えられた。

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、令和 4 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、令和 5 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。また、Sn では、一部試料で 1 $\mu\text{g/g}$ 以上で検出され、現行の錫試験法にて再試験の必要があると考えられた。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。令和 4 年度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 $\mu\text{g/g}$ を超過したが、令和 4 年度調査試料より低濃度で、一方、黒系色以外の 3 色で 1 $\mu\text{g/g}$ を超過し、その濃度は数 $\mu\text{g/g}$ 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ると考えられた。また、As は青系色で検出されたものの令和 4 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 $\mu\text{g/g}$ 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、令和 5 年度追加のブラックで Cr が令和 4 年度調査試料に比べて高濃度であった一方、Co は令和 4 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 $1\mu\text{g/g}$ を超過したため現行のトリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物試験法にて再試験を実施する必要があるが、Hg はすべてで $1\mu\text{g/g}$ 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。

令和 4 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。

代替溶媒による有機水銀化合物試験法について 6 機関での妥当性評価試験を実施した。参加機関が用いた測定方法は、加熱気化—金アマルガム法が 2 機関、還元気化法が 3 機関、誘導結合プラズマ質量分析法が 1 機関で、検出値は、低濃度試料の検出値は機関 F の欠測～機関 A の 95.1 ng 、高濃度試料の検出値は、機関 F の 13.6 ng ～機関 F の 933 ng で、低濃度試料の設定値 100.2 ng 及び高濃度試料の設定値 1002 ng に対する回収率は、それぞれ 57.7% （機関 F）～ 89.9% （機関 A）及び 44.6% （機関 F）～ 88.5% （機関）であった。

低濃度試料における欠測及び高濃度試料における Smirnov-Grubbs 検定による外れ値として棄却より、機関 F を不採用とし、採用した残りの 5 機関の結果について添加する試験物質濃度の区分の $0.1 < \sim \leq 1000$ の真度（回収率）（ $70 \sim 120\%$ ）、併行精度（ $< 10\%$ ）、室内精度（ $< 15\%$ ）の目標を満たすか判定した。その結果、低濃度試料及び高濃度試料ともに、真度（回収率）及び併行精度の目標を満たし、また、室間精度の結果が室内精度の目標を満たしていることから室間精度も目標を満たしていると判断し、本試験法において、妥当性が担保されていることが確認された。

誤飲事故の背景から対象年齢が 6 歳以上のおもちゃについて 20 種類を購入し、「ISO 8124-3:2020」に基づいて特定金属元素の溶出試験を実施した。

溶出試験の結果 Se を除く 8 種類の金属元素が検出され、B と Ba が最も高頻度

で検出された。検出濃度の中央値では B が最も高く 680 mg/kg であった。

スライム試料の結果、スライム試料からは、B と Ba が高頻度かつ高濃度で検出された。特に B の検出濃度範囲は 245 mg/kg から 2610 mg/kg で、主要な構成元素であった。

その他のおもちゃの結果、粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料では、Se 以外の 8 種類の金属元素が検出された。B と Ba が主要な構成元素で、特に Ba の検出濃度が高かった。

「ISO 8124-3」の限度値と比較した結果、スライムの B についてのみ限度値超過が認められた。超過した 3 試料は中国製のスライム試料で、1250 mg/kg の限度値に対し、1580 mg/kg や 2610 mg/kg であった。

ヨウ素を使用した家庭用品中ヨウ素含有量について、EDXRF を用いた FP 法及び検量線法により定量した。その結果、製品カテゴリー及び剤形によりヨウ素含有量に一定の傾向が認められ、特にペレット状製剤では高濃度含有製品が存在する一方、スプレー剤や加湿器用除菌剤等では低濃度域に分布する傾向が確認された。

両分析法の比較では、絶対値に基づくブランド-アルトマン解析において高濃度域で差が拡大する傾向が認められ、濃度依存性が示唆された。一方、対数変換後の解析では差は概ね一定範囲内に収まり、平均 log 差は 0.03254 (約 1.08 倍) と小さく、相対的には良好な一致を示した。これらの結果から、FP 法は広い濃度範囲を有する試料においても、相対評価としては検量線法と実用上概ね同等の結果を与える可能性が示された。

通常使用時に吸入暴露が想定される製品についてスクリーニングレベルの評価を行ったところ、ヨウ素含有量のみから直ちに高い吸入暴露リスクが示唆される状況は認められなかった。ただし、高濃度製品については放散挙動及び使用環境により一時的な室内空气中濃度の上昇が生じる可能性も否定できないことから、必要に応じて放散特性及び使用実態の把握を通じた追加的検討が望まれる。

以上より、EDXRF は家庭用品を対象としたヨウ素含有量のスクリーニング評価において有用な分析法であり、適切な統計的評価及び製品特性の考慮の併用により、効率的かつ実用的な安全性評価に資することが示唆された。

E. 研究発表

E1. 論文発表

- 1) 小峯宏之, 久保田領志, 吉田正雄, 鈴木俊也, 五十嵐良明, 猪又明子, 河上強志 (2025) : 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) における有機水銀化合物試験の改良法、薬学雑誌、145(5)、469-477.

E.2 学会発表

- 1) 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明 (2023) : 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.

3) 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明, 内山奈穂子 (2024) : マイクロ波分解-ICP-MS を用いた家庭用品に含まれる微量元素の含有実態調査, 第 32 回環境化学討論会 (第三回環境化学物質合同大会, 広島, 7 月 4 日, 講演要旨集, P-132.

4) 久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明, 内山奈穂子 (2024) : 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 (第二報) , 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会, 堺, 11 月 22 日, 講演要旨集, 212-213.

5) 久保田領志, 東阪嘉子, 河上強志, 内山奈穂子 (2025) : スライム、粘土及びフィンガーペイント等の玩具における微量元素の含有実態調査, 第 33 回環境化学討論会 (第四回環境化学物質合同大会, 山形, 7 月 16 日, 講演要旨集, P-118.

6) 久保田領志, 小峯宏之, 菅谷なえ子, 高居久義, 元谷達矢, 藪谷充孝, 山本直美, 若山貴成, 五十嵐良明, 河上強志 (2025) : 有害物質含有家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法改定に係る検討, 第 62 回全国衛生化学技術協議会年会, 高崎, 11 月 7 日, 講演要旨集, 224-225.

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 (昭和 48 年法律第 112 号)
- 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) 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 5 年度

- 5) 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令（令和 6 年厚生労働省令第 115 号）
- 6) 一般社団法人日本玩具協会、玩具安全事業（ST マーク）について
https://www.toys.or.jp/jigyoush_top.html
- 7) 日本中毒情報センター、スライムやホウ砂の誤飲事故に注意しましょう（2022 年 7 月 28 日）
<https://www.j-poison-ic.jp/wordpress/wp-content/uploads/Slime20220728.pdf>
- 8) 厚生労働省（2024）．家庭用品における化学物質の検討対象物質選定スキームに関する資料
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001317560.pdf>
- 9) ATSDR (2004). Toxicological Profile for Iodine. U.S. Department of Health and Human Services.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp158.pdf>
- 10) 厚生労働省：厚生労働省健康・生活衛生局食品基準審査課課長・食品監視安全課長通知「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について（健生食基発 0308 第 1 号 健生食監発 0308 第 1 号）令和 6 年 3 月 8 日
- 11) ISO, International Standard ISO8124-3, Safety of toys —Part 3: Migration of certain element（2020 年 3 月）
- 12) ISO, International Standard ISO8124-3, Safety of toys —Part 3: Migration of certain elements, AMENDMENT 1: Limits for boron and other elements in slime, and barium in modelling clay（2023 年 3 月）
- 13) 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>
- 14) 厚生労働省：厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知「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に関する質疑応答集（Q&A）について」（食安基発 1208 第 1 号）平成 23 年 12 月 8 日（2011）
- 15) AOAC International, AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC International, Gaithersburg, MD, USA（2002）
- 16) Braver, M.W. den, Schakel, D.J., Hendriks, H.S., Schuur, A.G., Brand, W.,

Sijm, D.T.H.M., Bouma, K.: Monitoring
and risk assessment of hazardous
chemicals in toy-slime and putty in The

Netherland, Regul Toxicol Pharmacol
2021; 125: 105000.

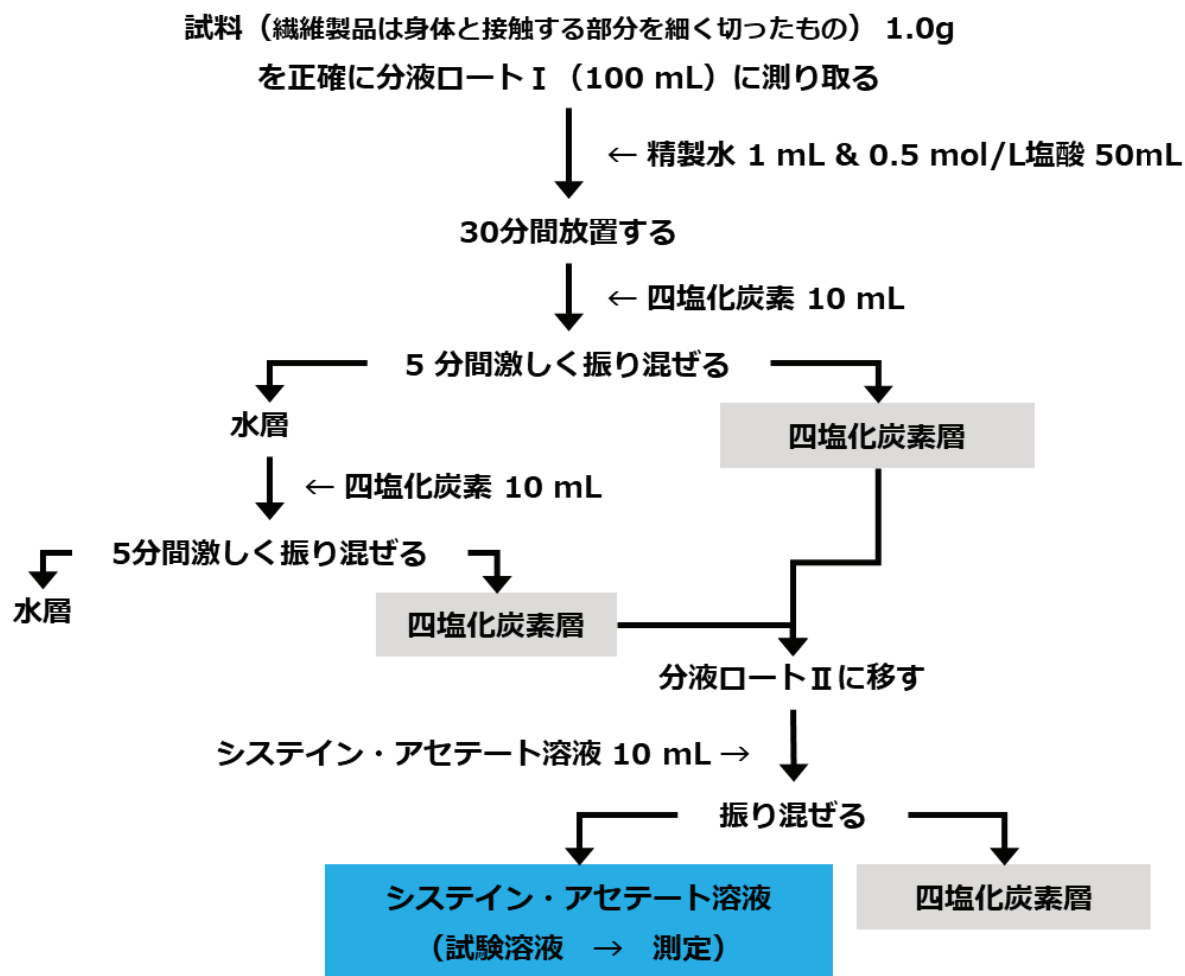


図1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の現行法による操作フロー

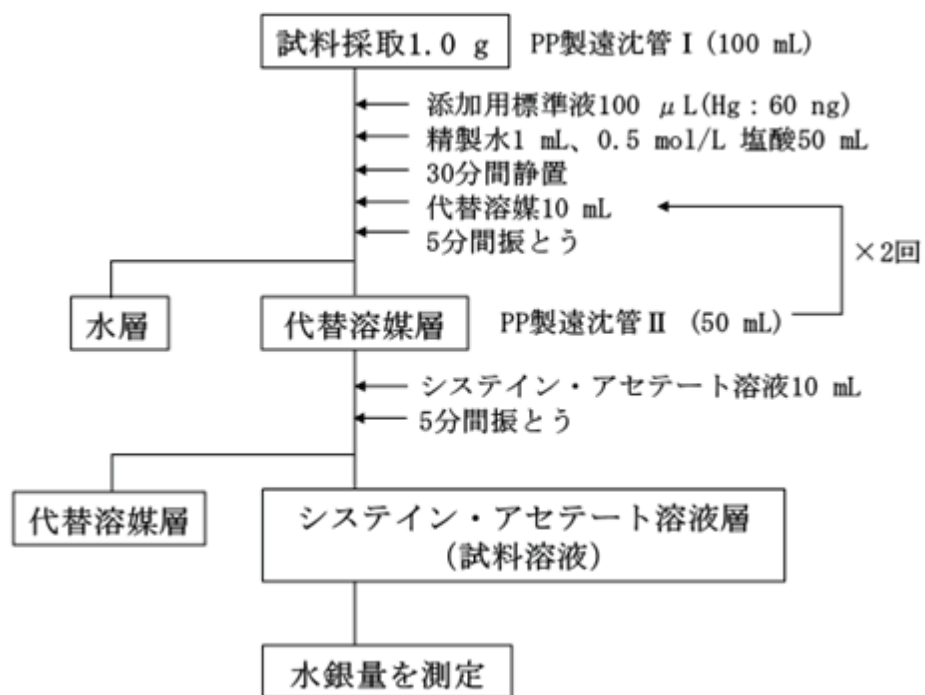


図 2 代替法の試験手順

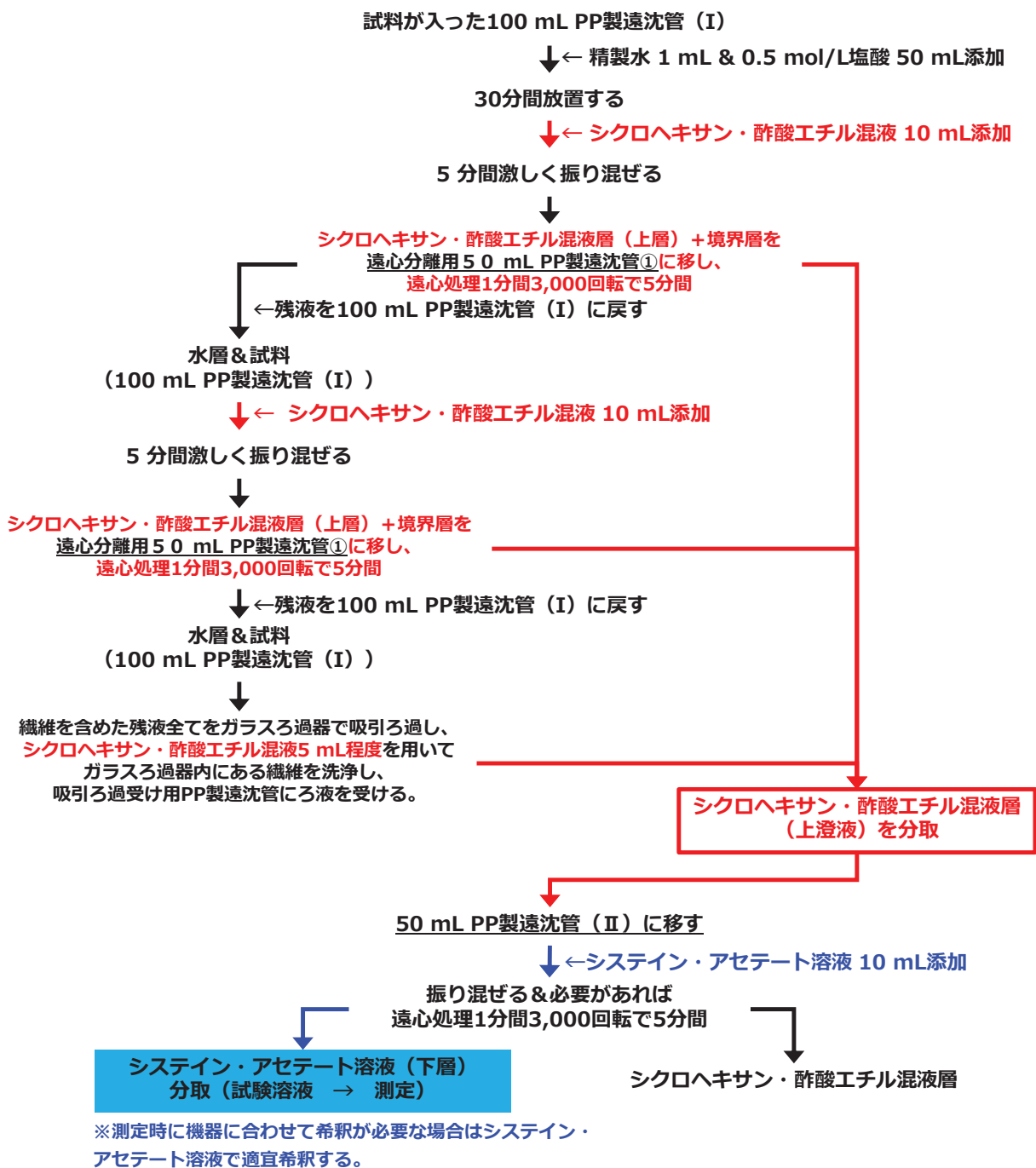


図3 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の代替溶媒を用いた操作フロー

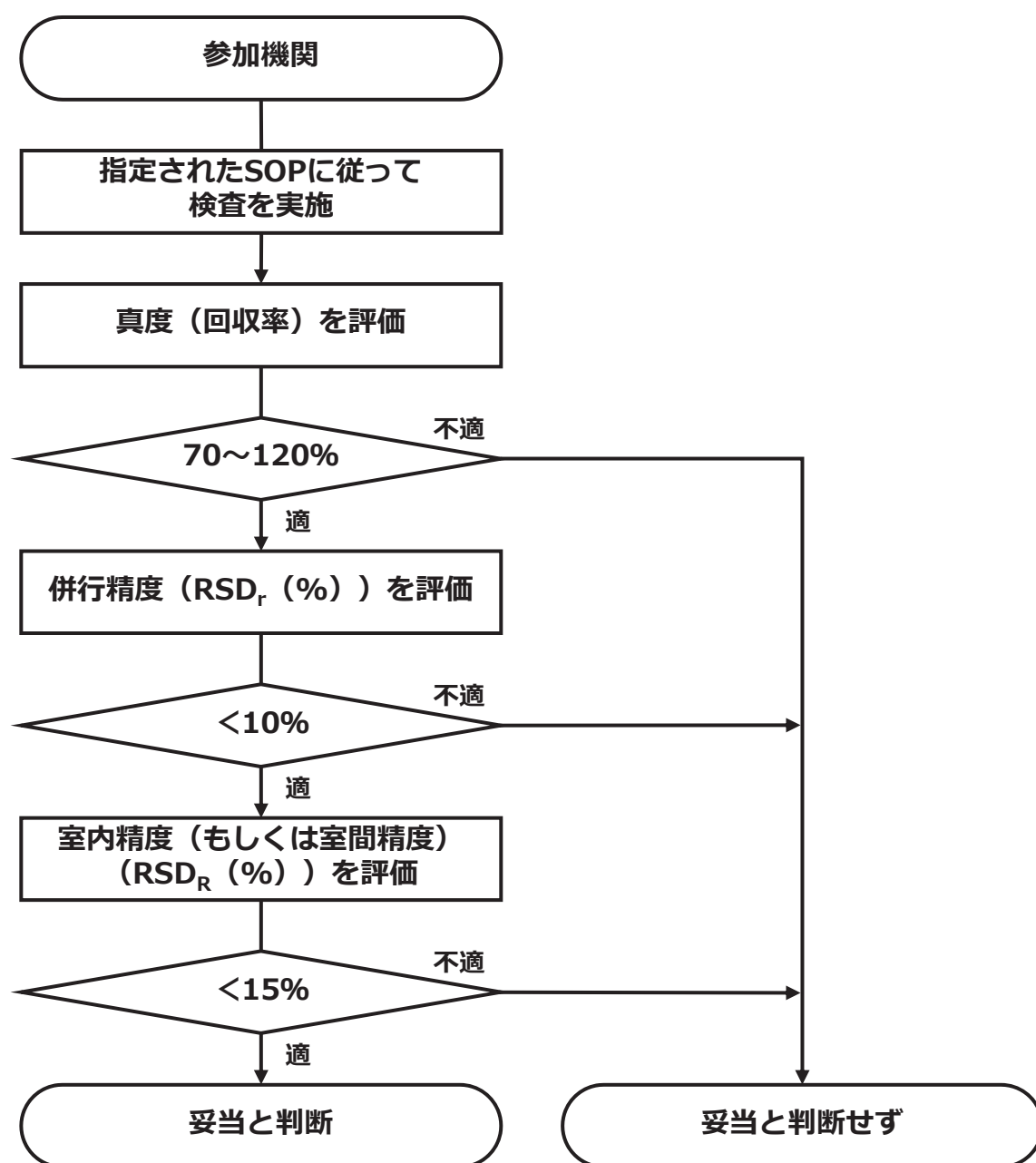


図4 試験方法の妥当性評価のフローチャート

表1 妥当性評価の判定基準

添加する試験物質濃度 (mg/kg)	真度 (%)	併行精度 (RSD _r %)	室内精度 (RSD _R %)
≤0.001	40 ~ 120	< 22	< 22
0.001 < ~ ≤0.01	60 ~ 120	< 22	< 22
0.01 < ~ ≤0.1	70 ~ 120	< 11	< 22
0.1 < ~ ≤1000	70 ~ 120	< 10	< 15
1000 <	70 ~ 120	< 10	< 15

表2 おもちゃ試料の詳細情報

No.	名称	種類	分析した試料の色
1	クツワ バケツ入りこむぎこねんど	粘土	水色
2	Kitwell シルキーサンドクッキー屋さん セット	粘土	青
3	LamPlanning ビーズスライム 伸びる スライム 粘土	スライム	青
4	クレヨラ 水でおとせる ジャンボチョーク ネオンカラー	チョーク	青
5	DAISO 水で落とせるお絵かきクレヨン	クレヨン	青
6	日本理化学工業 ダストレスチョーク 7色	チョーク	白
7	オンダ スライムキット フルーツぶるってい	スライム	緑
8	メガハウス スライム	スライム	緑
9	TecBillion DIY スライム セット	スライム	水色
10	Generic とろとろスライム	スライム	青
11	成近屋 スライム クリアジェル	スライム	青
12	ELMER'S コズミック シマー スライム	スライム	青 (ラメ)
13	ぶるぶるゼリースライム	スライム	赤
14	ふわふわスライム	スライム	緑
15	キッシーズ 韓国スライム ダイヤモンド	スライム	青
16	マシュマロスライミン	スライム	青
17	Hersil フィンガーペインティングセット	フィンガーペイント	水色
18	WadiRum フィンガーペインティングキット	フィンガーペイント	青
19	vamanny 指の塗り絵 - 7色の面白いフィンガー ペイント キット (子供用)	フィンガーペイント	水色
20	ラッキースライムねんど ふくまち 24個入	スライム	青

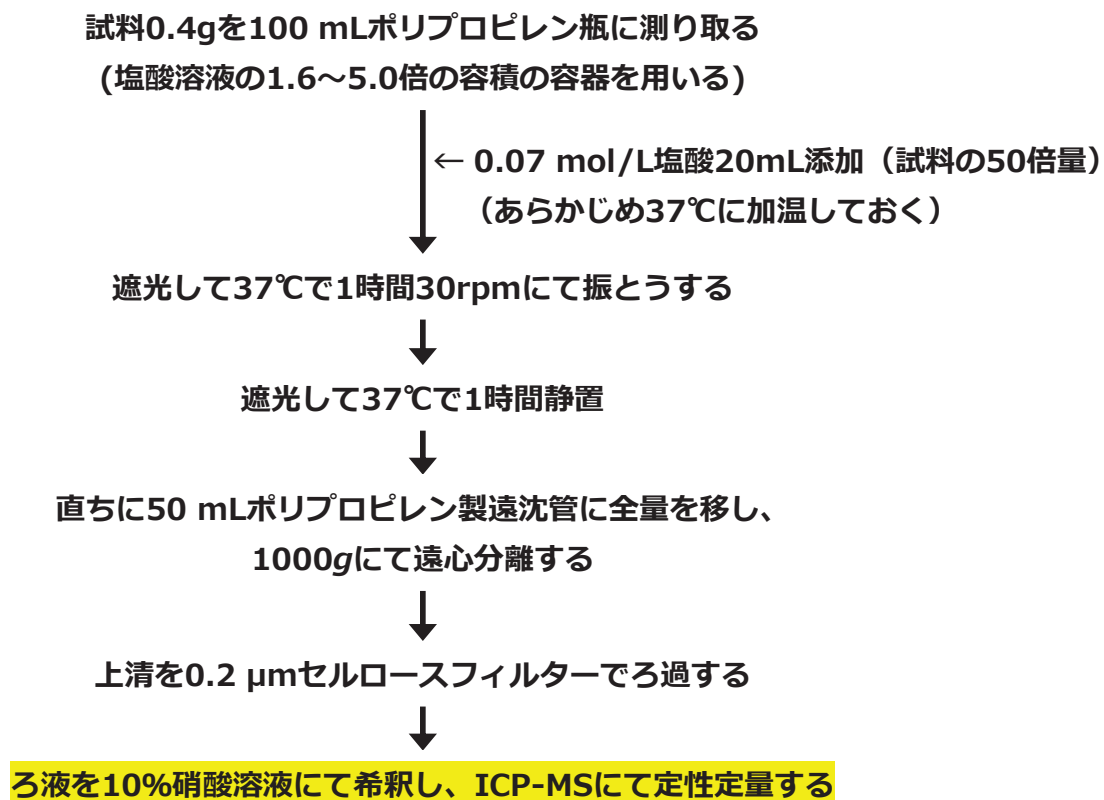


図5 ISO 8124-3による操作フロー

表3 測定対象としたヨウ素が使用されている市販家庭用品の詳細（下線：ヨウ素関連成分）

試料No.	商品カテゴリー	性状	配合成分情報（メーカー記載内容転記）
i-01	除菌消臭スプレー	液体	精製水、 <u>安定化ヨウ素</u> 、環状オリゴ糖、植物抽出エキス、ミネラルイオン、有機酸、除菌剤
i-02	加湿器用除菌剤	ペレット	<u>ヨウ素含有樹脂</u> 、PP樹脂、不織布
i-03	エアコン用洗浄剤	液体	ヒノキチオール、発酵乳酸、 <u>ヨウ素</u> 、エタノール、水
i-04	除菌消臭スプレー	液体	高度化処理された水に <u>ヨウ素</u> を加え環状オリゴ糖のシクロデキストリンでカプセル化
i-05	空間除菌剤	ゼリー状（含ペレット）	<u>ヨード含有樹脂</u> 、寒天、精製水
i-06	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	<u>ヨード含有樹脂</u> 、ポリエチレン樹脂、ポリエステル不織布、ポリエステル繊維
i-07	加湿器用除菌剤	ペレット	<u>ヨウ素系含有樹脂</u> 、PP樹脂
i-08	空間除菌剤	ペレット	<u>ヨード含有粒子</u>
i-09	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	<u>ヨウ素アニオン交換樹脂</u> 、ポリエチレン樹脂
i-10	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	<u>ヨウ素形イオン交換樹脂</u> 、PP樹脂
i-11	空間除菌剤	固体	<u>ヨード含有樹脂</u>
i-12	忌避剤	固体（ジェル）	吸水ポリマー、精製水、ミント油、ハッカ油、 <u>ヨード液</u>
i-13	忌避剤	ペレット&球体	珪酸カルシウム玉、クスノキ油、 <u>I3粒子</u> 、ヒノキ油、ハッカ油、木酢液、シトロネラ、ワサビ油、合成硫黄

表4 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5 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*	ホワイ	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*	ホワイ	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*	ホワイ	2.28	ND	0.721	1.34	ND	6.37	0.804	7.36	0.0398
P-06b	ヨーロピアンブラック	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6 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7 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	添加量	回収率(%)	
	平均(ng)	(ng)	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8 参照			
⑤試料細切	21.7	60	36.1	4.8

表8 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

表9 各参加機関における測定法等の詳細

参加機関	用いた測定方法	機用機器メーカー	用いた測定方法
機関A	加熱気化—金アマルガム法	日本インスツルメンツ	MA-3000
機関B	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-4300
機関C	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-5A,RD-5,SC-5
機関D	加熱気化—金アマルガム法	マイルストーンゼネラル	DMA-80
機関E	ICP-MS法	サーモフィッシャーサイエンティフィック	iCAP RQ
機関F	還元気化法	日本インスツルメンツ	RA-5100A

表10 添加回収試験の結果（検出値）（低濃度試料）

参加機関	添加量(ng)	検出値 (ng)					平均	標準偏差	相対標準偏差(%)	
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5				
機関A	100.2	84.9	87.4	91.2	92.0	95.1	90.1	4.00	4.4	✔
機関B	100.2	80.4	86.4	86.6	84.0	87.9	85.0	2.97	3.5	✔
機関C	100.2	84.2	72.4	84.0	74.4	77.9	78.6	5.41	6.9	✔
機関D	100.2	74.4	81.1	73.6	74.9	71.4	75.1	3.63	4.8	✔
機関E	100.2	86.6	90.7	90.4	83.5	83.6	86.9	3.49	4.0	✔
機関F	100.2	75.5	52.9	74.9	88.8	-3.24	57.8	36.4	63	✔

表11 添加回収試験の結果（検出値）（高濃度試料）

参加機関	添加量(ng)	検出値 (ng)					平均	標準偏差	相対標準偏差(%)	
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5				
機関A	1002	866	853	902	905	907	886	25.26	2.8	✔
機関B	1002	791	760	814	833	884	816	46.90	5.7	✔
機関C	1002	866	857	864	838	782	842	35.07	4.2	✔
機関D	1002	831	808	804	773	785	800	22.16	2.8	✔
機関E	1002	822	871	826	819	832	834	21.35	2.6	✔
機関F	1002	49.0	13.6	320	920	933	447	453.3	101	✔

表12 添加回収試験の結果（回収率％）（まとめ）

	低濃度試料（添加量:100.2ng）			高濃度濃度試料（添加量1002ng）		
	平均値	標準偏差	併行精度（RSD（％））	平均値	標準偏差	併行精度（RSD（％））
機関A	89.9	4.0	4.4	88.5	2.5	2.8
機関B	84.9	3.0	3.5	81.5	4.7	5.7
機関C	78.4	5.4	6.9	84.0	3.5	4.2
機関D	74.9	3.6	4.8	79.9	2.2	2.8
機関E	86.8	3.5	4.0	83.2	2.1	2.6
機関F	57.7	36.4	63	44.6	45.2	101
機関E*	79.9	0.32	0.40	79.0	1.1	1.4

*試料溶液を保存し後日再測定した

表13 採用された機関における添加回収試験の結果（回収率％）（まとめ）

試料	機関A	機関B	機関C	機関D	機関E	平均	SD	室間精度（RSD _R （％））	最大値	最小値
低濃度	89.9	84.9	78.4	74.9	86.8	83.0	6.16	7.4	89.9	74.9
高濃度	88.5	81.5	84.0	79.9	83.2	83.4	3.25	3.9	88.5	79.9

表14 おもちゃ試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
1	1.09	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	10.7	<0.00005	<0.005
2	849	0.259	0.0540	<0.005	<0.005	<0.005	10.8	<0.00005	0.0782
3	3.30	0.0866	0.0715	<0.005	<0.005	<0.005	9.30	<0.00005	0.187
4	2.48	0.0248	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	9.02	0.00171	0.0483
5	1.13	<0.005	0.0488	<0.005	0.0352	<0.005	17.5	<0.00005	<0.005
6	3.36	0.0991	0.107	<0.005	<0.005	<0.005	7.59	<0.00005	0.809
7	2.49	0.0599	0.0243	<0.005	<0.005	0.165	7.32	<0.00005	0.0579
8	2.11	0.0567	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8.48	<0.00005	0.0396
9	851	0.0510	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	11.1	<0.00005	<0.005
10	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	32.0	<0.00005	0.0381
11	245	<0.005	0.0395	<0.005	<0.005	<0.005	8.39	<0.00005	0.0936
12	1130	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.91	<0.00005	<0.005
13	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.90	<0.00005	<0.005
14	736	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
15	314	0.0247	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.2	<0.00005	0.0269
16	2610	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.64	<0.00005	<0.005
17	766	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.65	<0.00005	<0.005
18	1170	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.35	<0.00005	<0.005
19	624	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
20	1040	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.04	<0.00005	<0.005
最大値(mg/kg)	2610	0.259	0.107	—	0.0352	0.165	32.0	0.00171	0.809
中央値(mg/kg)	680	0.0583	0.0514	—	—	—	8.15	—	0.0579
最小値(mg/kg)	1.09	0.0247	0.0243	—	—	—	7.04	—	0.0269
検出数(<i>n</i>)	20	8	6	0	1	1	20	1	9
検出頻度(%)	100	40	30	0	5	5	100	5	45

表15 スライム試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
3	851	0.0510	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	11.1	<0.00005	<0.005
7	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	32.0	<0.00005	0.0381
8	245	<0.005	0.0395	<0.005	<0.005	<0.005	8.39	<0.00005	0.0936
9	1130	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.91	<0.00005	<0.005
10	1580	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.90	<0.00005	<0.005
11	736	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
12	314	0.0247	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	13.2	<0.00005	0.0269
13	2610	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.64	<0.00005	<0.005
14	766	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.65	<0.00005	<0.005
15	1170	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.35	<0.00005	<0.005
16	624	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.22	<0.00005	<0.005
20	1040	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	7.04	<0.00005	<0.005
最大値(mg/kg)	2610	0.0510	0.0395	—	—	—	32.0	—	0.0936
中央値(mg/kg)	945	—	—	—	—	—	7.77	—	0.0381
最小値(mg/kg)	245	0.0247	—	—	—	—	7.04	—	0.0269
検出数(<i>n</i>)	12	2	1	0	0	0	12	0	3
検出頻度(%)	100	17	8	0	0	0	100	0	25

表16 粘土、チョーク、クレヨン及びフィンガーペイント試料における対象金属類の検出状況

No.	濃度 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
1	1.09	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	10.7	<0.00005	<0.005
2	849	0.259	0.0540	<0.005	<0.005	<0.005	10.8	<0.00005	0.0782
4	3.30	0.0866	0.0715	<0.005	<0.005	<0.005	9.30	<0.00005	0.187
5	2.48	0.0248	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	9.02	0.00171	0.0483
6	1.13	<0.005	0.0488	<0.005	0.0352	<0.005	17.5	<0.00005	<0.005
17	3.36	0.0991	0.107	<0.005	<0.005	<0.005	7.59	<0.00005	0.809
18	2.49	0.0599	0.0243	<0.005	<0.005	0.165	7.32	<0.00005	0.0579
19	2.11	0.0567	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8.48	<0.00005	0.0396
最大値(mg/kg)	849	0.259	0.107	—	0.0352	0.1654	17.5	0.00171	0.809
中央値(mg/kg)	2.48	0.0733	0.0540	—	—	—	9.16	—	0.0680
最小値(mg/kg)	1.09	0.0248	0.0243	—	—	—	7.32	—	0.0396
検出数(<i>n</i>)	8	6	5	0	1	1	8	1	6
検出頻度(%)	100	75	63	0	13	13	100	13	75

表17 ISO 8124-3における玩具のカテゴリごとの対象元素の限度値

おもちゃのカテゴリ	限度値 (mg/kg)								
	B	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
粘土とパテ	3750	25	25	500	50	60	350	25	90
フィンガーペイント	—	25	10	50	15	10	350	10	25
スライム	1250	25	10	50	15	10	350	10	25

表18 FP法によるヨウ素が使用されている市販家庭用品の分析結果

試料No.	商品カテゴリ	性状	濃度 (%)	定量下限 (10σ) (%)
i-01	除菌消臭スプレー	液体	0.00816	0.001683
i-02	加湿器用除菌剤	ペレット	1.21	0.0099
i-03	エアコン用洗浄剤	液体	0.0549	0.002079
i-04	除菌消臭スプレー	液体	0.0339	0.00198
i-05	空間除菌剤	ゼリー状 (含ペレット)	0.997	0.0099
i-06	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	1.25	0.0099
i-07	加湿器用除菌剤	ペレット	0.095	0
i-08	空間除菌剤	ペレット	11.0	0.0396
i-09	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	7.94	0.0297
i-10	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	5.36	0.0198
i-11	空間除菌剤	固体	12.7	0.0396
i-12	忌避剤	固体 (ジェル)	ND	0
i-13	忌避剤	ペレット & 球体	0.14	0.0099

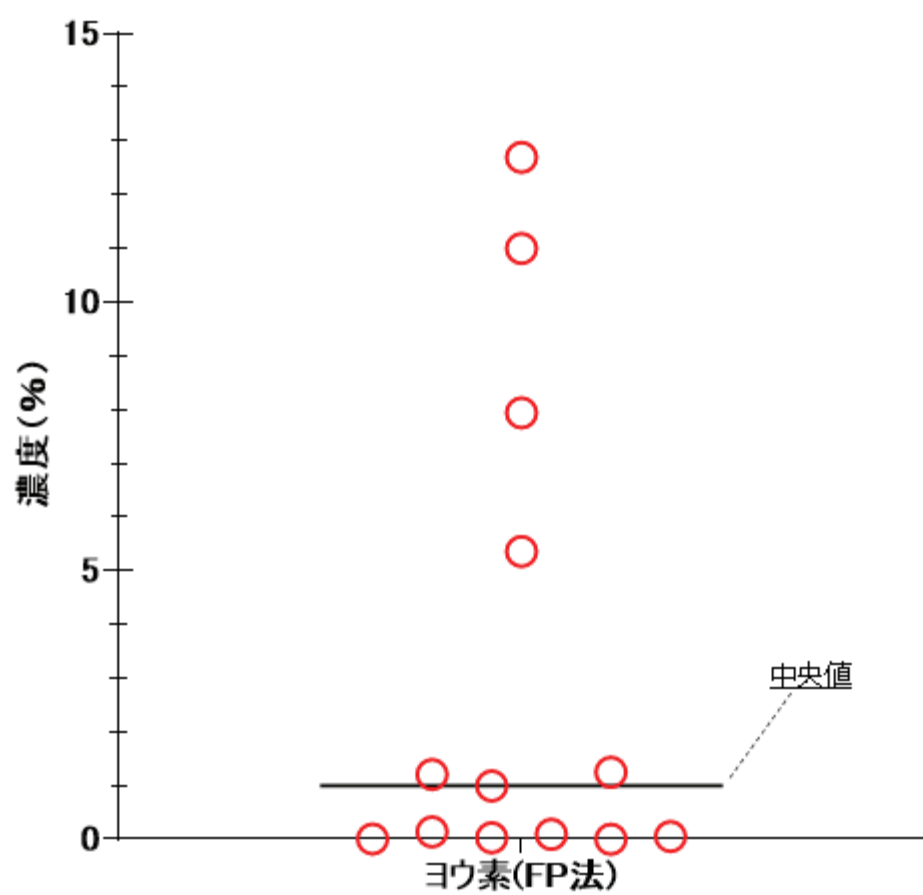


表19 FP法による製品性状がペレットであった試料の色別比較

試料No.	ペレットの色	濃度 (%)	定量下限 (10σ) (%)
i-02	褐色	6.16	0.0198
	白色	ND	ND
i-06	褐色	3.86	0.0099
	白色	ND	ND
i-13	褐色	0.859	0.0198
	白色	0.0800	0.0099

表20 検量線法によるヨウ素が使用されている市販家庭用品の分析結果

試料No.	商品カテゴリー	性状	濃度 (%)	定量下限 (10σ) (%)	適用した検量線
i-01	除菌消臭スプレー	液体	0.00416	0.00188	低濃度
i-02	加湿器用除菌剤	ペレット	1.06	0.0693	高濃度
i-03	エアコン用洗浄剤	液体	0.0343	0.00317	低濃度
i-04	除菌消臭スプレー	液体	0.0212	0.002376	低濃度
i-05	空間除菌剤	ゼリー状 (含ペレット)	0.475	0.0198	高濃度
i-06	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	0.959	0.0594	高濃度
i-07	加湿器用除菌剤	ペレット	0.0761	0.00604	低濃度
i-08	空間除菌剤	ペレット	12.3	1.37	高濃度
i-09	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	14.2	1.63	高濃度
i-10	洗濯機用除菌消臭剤	ペレット	11.9	1.33	高濃度
i-11	空間除菌剤	固体	14.4	1.68	高濃度
i-12	忌避剤	固体 (ジェル)	ND	0.00	低濃度
i-13	忌避剤	ペレット&球体	0.221	0.00	低濃度



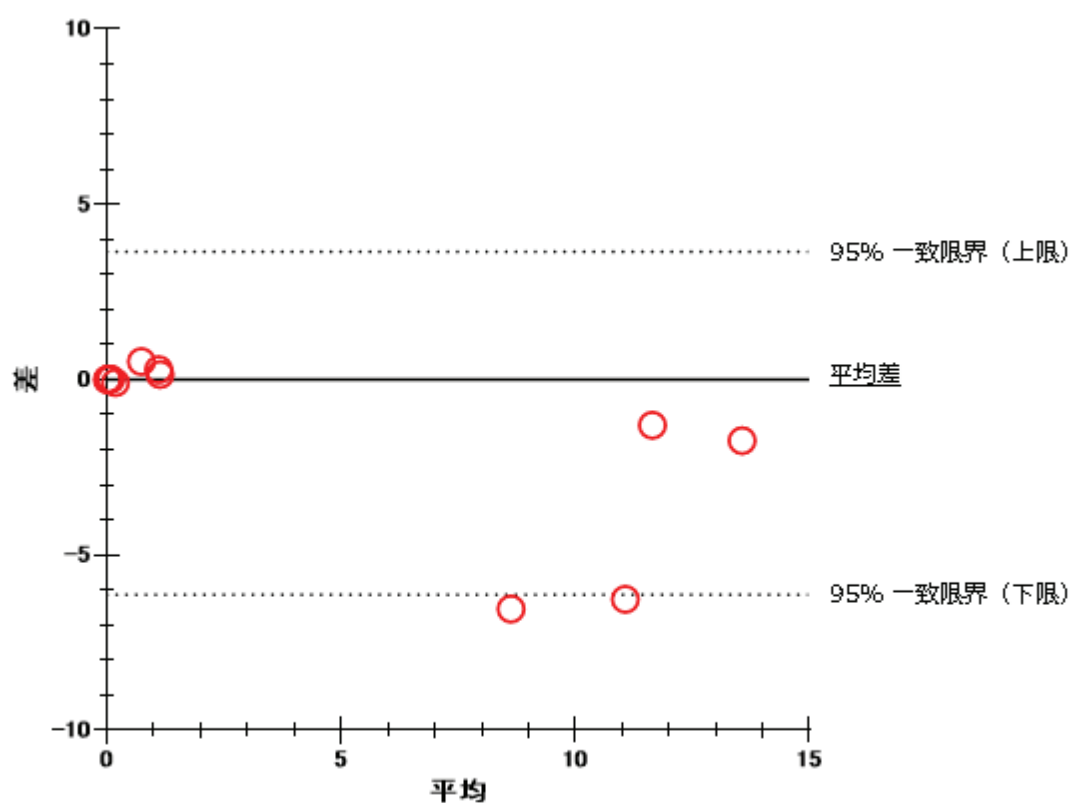


図8 ブランド-アルトマン解析によるFP法及び検量線法の定量値の絶対値の比較

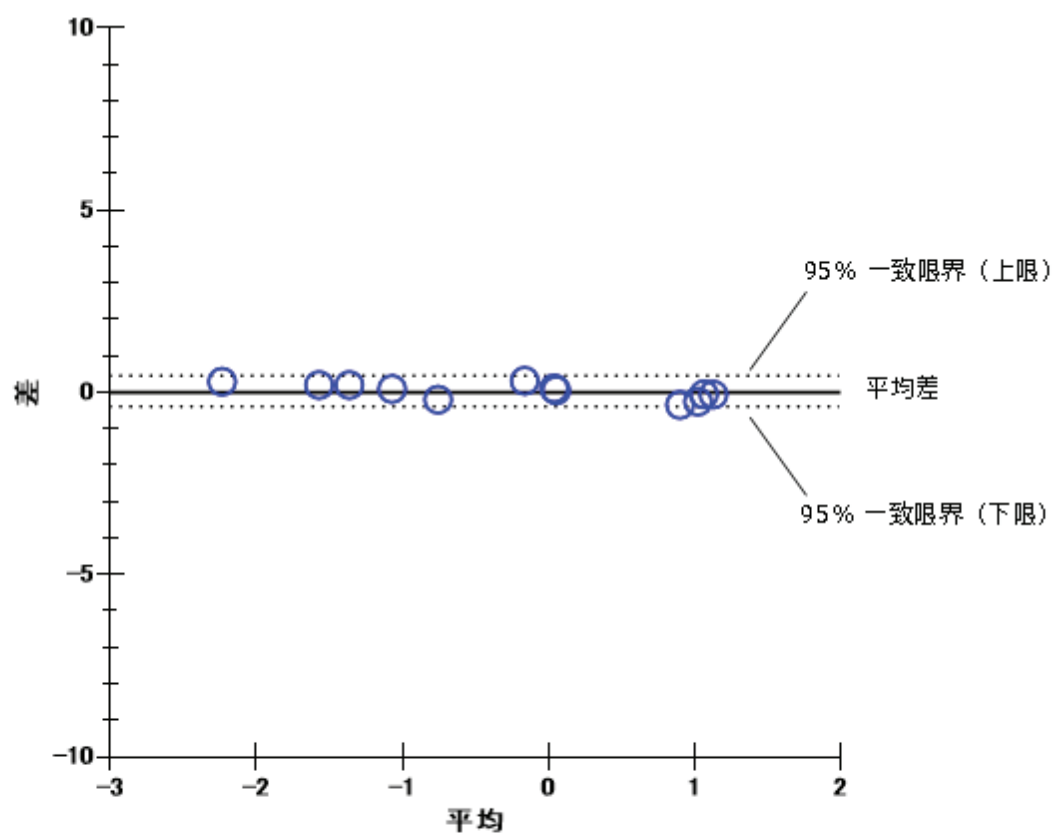


図9 ブランド-アルトマン解析によるFP法及び検量線法の定量値の対数変換値の比較

