

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）

R2～R4 年度年度終了報告書

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

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、有機水銀化合物試験法では、昭和 50 年に規定されてから改正されておらず操作が煩雑・有害試薬が使用されていることや、有機錫化合物では抽出、誘導体化及び精製の煩雑な操作があり、基準値はそれぞれ水銀量及び錫量で判定するにもかかわらず化学形態別分析法が規定され、多元素同時分析できない等の問題がある。令和二年度は、主要な国際規格等の水銀試験法の情報を収集し、「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。情報収集で得た前処理不要の加熱気化全自動水銀測定法について、認証標準物質を用いた妥当性評価を行い、同法は妥当であると判断できた。令和三年度は、マイクロ波分解-ICP-MS の前処理条件及び分析時の機器流路への水銀メモリー低減策を検討し、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸の分解条件と、Au 200 ppb もしくは塩酸 2%以上のメモリー低減条件が適当と判断した。また、市販家庭用品を用いた添加回収試験によって現行の有機水銀化合物試験法の有効性を検証し、抽出の際に四塩化炭素に着色やエマルジョンがあった製品で回収率が低くなり、改善が必要と考えられた。令和四年度は、マイクロ波分解 - ICP-MS によるスクリーニング分析法による市販家庭用品の実態調査と、現行法の四塩化炭素を代替溶媒に変更した添加回収試験でその有効性を評価した。市販家庭用品の実態調査では、家庭用塗料で全般的に金属類が高濃度であり、また、一部の繊維製品の Sb や靴クリーム of Cr で特異的に高濃度な傾向が認められた。また、本法により Hg は全てで、Sn も 19 試料中 15 製品で基準値未満との判定ができた。現行法の抽出溶媒をシクロヘキサン・酢酸エチル混液に替えて添加回収試験を実施し、ポジティブコントロール試料及び市販家庭用品を使った試験結果で現行法と代替法とで統計学的な有意差は認められず、代替溶媒で同等の性能が得られていると判断した

## 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）」<sup>1)</sup>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及び有機錫化合物（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、水銀の基準は、検出せず（バックグラウンド値としての1 ppmを越えてはいけない）（原子吸光法）、有機錫化合物はそれぞれ錫として1 ppm以下（ガスクロマトグラフ質量分析法）と規定されている。有機水銀化合物の試験法（図 R234-1）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。

令和二年度の研究では、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.1及びB.2）。

令和三年度の研究では、令和二年度に収集した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参考に、家庭用品規制法の試験法の改正を視野に、「B.3 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2」について検討した。また、現在流通している家庭用品製品への現行法の有効性を確認するために、添加回収試験を実施した（B.3及びB.4）。

令和四年度の研究では、簡単な前処理で各金属を一斉に定量できる、マイクロ波分解-ICP-MSによるスクリーニング分析法について、令和三年度に検討したマイクロ波分解時の酸条件及び水銀の測定機器流路へのメモリー低減策を採用した方法を用いて市販家庭用品における含有実態調査を行った。また、現行法の抽出溶媒を四塩化炭素から代替溶媒に変更して現行法に従った添加回収試験を行い、その有効性を評価した（B.5及びB.6）。

## 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1ppm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、1 L 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 を試料ボートに分取して測定したため、試料ボート当たりの水銀量は 20、50、100、200 及び 500 ng/boat となる。

## B.3 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 2

家庭用品中の有害元素の改正試験法の開発のため、水銀に関する国際規格や標準試験法を参考に食品や環境試料等の Au 属分析にも用いられている、マイクロ波分解法と誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を組み合わせたマイクロ波分解-ICP-MS による試験法を検討した。本試験法は、試料をマイクロ波による酸分解により溶液化し、ICP-MS 分析により複数元素について各溶液中総濃度が得られる方法である。本方法は、令和二度に検討した加熱気化全自動水銀測定法に比べ、試料を溶液化する酸分解処理等が必要になるが、多元素一斉分析が可能のため、水銀に加え、合計 7 種の金属類（As、Cd、Pb、Cr、Zn、Sn 及び Sb）も対象として検討し

た。

家庭用品規制法の有機水銀化合物の基準は検出せず（バックグラウンド値として 1 ppm を超えないこと）としているため、バックグラウンド値と同レベル（1 ppm）の濃度で水銀を認証している認証標準物質（CRM）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。本 CRM は、本研究で対象としている、いわゆる BIG 4 と呼ばれる有害元素（As、Cd、Pb、Hg）に加え、Cr、Zn、Sn 及び Sb も認証している。

使用した試薬・標準液及び主な装置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。
- ・塩酸：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。

#### 【標準液】

水銀標準液（Hg1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

クロム標準液（Cr1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

亜鉛標準液（Zn1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

ヒ素標準液（As1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

カドミウム標準液（Cd1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

スズ標準液（Sn1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

アンチモン標準液（Sb1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）を用いた。

鉛標準液（Pb1000）：富士フィルム和光純薬製（ICP 分析用）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 及び 10、20、50 及び 100ppb の標準液を調製した。

#### 【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）

マイクロ波分解の検討条件は、試料 0.1 g に対し、混酸条件①（硝酸 5 mL）、混酸条件②（硝酸 5 mL 及び塩酸 1 mL）及び混酸条件③（硝酸 5 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL）とし、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、各酸分解条件で共通とした。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、内部標準元素として

Rh、Te、Ir 及び Bi を用いて定量した。検討試料の ICP-MS 分析時の水銀メモリー低減操作は Au 200 ng/mL を用いた。

ICP-MS で水銀分析する際に必要となる ICP-MS の流路への水銀のメモリー低減対策の検討条件は、Au 200 ng/mL、塩酸 2% 及び 0.2% の 3 条件とし、検討の際は、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。

いずれの検討試験も、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。

#### B.4 家庭用品製品を用いた現行法の有効性の検証

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）に規定されている有機水銀化合物の試験方法に基づき、添加回収試験を実施した。測定方法は加熱気化-金アマルガム法を採用した。検討に用いた 10 製品は、繊維製品（下着：2 製品・靴下 1 製品）、家庭用接着剤（1 製品）、家庭用ワックス（2 製品）、家庭用塗料（2 製品）、靴クリーム（2 製品）である。試料溶液の調製について、各試料 1.0 g を分液ロートに入れた段階で、添加用標準溶液を 100 µL（水銀として 60 ng）添加し、以後、家庭用品規制法のとおり実施した。各製品から 1 回サンプリングし、各サンプリング試料について 3 回繰り返し測定した。

使用した試薬・標準液及び主な器具と装置は次のとおりである。

##### 【試薬】

・0.5 mol/L 塩酸：塩酸（有害金属測定用）富士フィルム和光純薬製を超純水で希釈して調製した。

・四塩化炭素：富士フィルム和光純薬製（和光特級）を用いた。

・システイン-アセテート溶液：L-システイン-水和物（試薬特級）富士フィルム和光純薬製を 1.0 g 酢酸ナトリウム（試薬特級）富士フィルム和光純薬製を 0.8 g 硫酸ナトリウム（残留農薬・PCB 試験用）富士フィルム和光純薬製を 12.5 g 超純水で全量を 100 mL とした。

##### 【標準液】

酢酸フェニル水銀 100 µg/mL in メタノール AccuStandard Inc. をシステイン-アセテート溶液を用いて希釈した（水銀としての濃度は 0.6 をかけた値となる。）。

##### 【添加回収試験液】

酢酸フェニル水銀 100 µg/mL in メタノール（AccuStandard Inc.）を超純水で 1 µg/mL になるよう希釈した。本液 100 µL（水銀として 60 ng；基準値の約 1/10 相当になるよう設定した）を各試料 1.0 g 中に添加した。

##### 【主な器具と装置】

100 mL 分液ロート

50 mL ポリプロピレン製容器

加熱気化水銀分析装置（日本インストルメンツ社製 MA3000）

その他ガラス器具（ピペット等）

試料溶液の調製は次のように行った。各試料 1.0 g、精製水 1 mL、0.5 mol/L 塩酸 50 mL、添加回収試験液 100 µL（1 µg/mL 酢酸フェニル水銀 (II) 液（水銀として 60 ng））を分液ロートに入れ 30 分放置した。四塩化炭素 10 mL を加えて 5 分間振り混

せて、四塩化炭素層をポリプロピレン製の容器に分取（本操作を合計2回）した。システイン・アセテート溶液 10 mL をホールピペットで加えて混和した。システイン・アセテート溶液層を分取し、試験溶液とした。試験溶液 100  $\mu$ L を添加剤とともにボートに入れて測定した。

なお、添加回収試験を実施する前に、10製品について、有機水銀化合物を含有しない（定量下限値 12 ng/g 未満）ことを確認した。

標準液の調製は次のように行った。システイン-アセテート溶液に溶かした酢酸フェニル水銀（II）液（0.1  $\mu$ g/mL 及び 0.01  $\mu$ g/mL）を用い、水銀として 0.12ng(0.01  $\mu$ g/mL を 20  $\mu$ L)、0.3 ng(0.01  $\mu$ g/mL を 50  $\mu$ L)、0.6 ng(0.01  $\mu$ g/mL を 100  $\mu$ L)、1.2 ng(0.1  $\mu$ g/mL を 20  $\mu$ L)、3 ng(0.1  $\mu$ g/mL を 50  $\mu$ L)、6 ng(0.1  $\mu$ g/mL を 100  $\mu$ L) になるように量り採り、BL を合わせた7点で検量線を作成した（図 R3-2）。

### B.5 マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中金属類スクリーニング分析法の検討

令和三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、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。市販家庭用品の実態調査の調査対象は、有機水銀化合物と有機錫化合物の規制対象家庭用品である家庭用塗料 6

製品、家庭用ワックス 3 製品、靴クリーム 3 製品及び繊維製品 7 製品の計 19 製品を購入して試験に供した。

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 R4-2～R4-4)。

#### 【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.6 家庭用品製品を用いた現行法の有効性の検証

家庭用品規制法に規定されている有機

水銀化合物試験方法に基づき、抽出溶媒を四塩化炭素から代替溶媒に変更し、家庭用品規制法で規定されている品目の市販家庭用品を用いた添加回収試験を実施した。

代替溶媒の選定には、Snyder の溶媒強度  $\epsilon^\circ$  (以下、溶媒強度) を基準とし、現行法の四塩化炭素の溶媒強度 0.18 と同程度となるように、混合溶媒の場合の溶媒強度式： $(A \text{ 溶媒の溶媒強度} \times \text{比率}) + (B \text{ 溶媒の溶媒強度} \times \text{比率})$  により、シクロヘキサン ( $0.04 \times 0.75 = 0.03$ ) と酢酸エチル ( $0.58 \times 0.25 = 0.145$ ) の合計 0.175 で四塩化炭素と同等の溶媒強度が得られる混合比を決定した。この場合、両溶媒の混合比はシクロヘキサン：酢酸エチル = 3 : 1 となるため、シクロヘキサン／酢酸エチル混液 (3 : 1、v/v) (以下、シクロヘキサン・酢酸エチル混液) を代替溶媒として用いることとした。検討に用いた 10 製品の家庭用品の詳細は、繊維製品 (下着 : 2 製品・靴下 1 製品)、家庭用接着剤 (1 製品)、家庭用ワックス (2 製品)、家庭用塗料 (2 製品) 及び靴クリーム (2 製品) であり、これらの市販家庭用品は令和三年度に行った「家庭用品製品を用いた現行法の有効性の検証」で用いて保存していたものを使用した。測定方法は加熱気化-金アマルガム法を採用し、各製品から日を変えて 3 回サンプリングし、各サンプリング試料について 1 回ずつ測定した。使用した試薬・標準液及び主な器具と装置等は次のとおりである。

#### 【試薬】

・シクロヘキサン・酢酸エチル混液、シクロヘキサン (残留農薬試験・PCB 試験用)

富士フィルム和光純薬製及び酢酸エチル（残留農薬試験・PCB 試験用）関東化学製を用いて調製した。

・四塩化炭素（和光特級）富士フィルム和光純薬製

・0.5 mol/L 塩酸、塩酸（有害金属測定用）富士フィルム和光純薬製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（試薬特級）富士フィルム和光純薬製 1.0 g、酢酸ナトリウム（試薬特級）富士フィルム和光純薬製 0.8 g 及び硫酸ナトリウム・無水（残留農薬・PCB 試験用）富士フィルム和光純薬製 12.5 g 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）  
・メルク社製 Milli-Q により精製した超純水を使用した。

#### 【標準液】

酢酸フェニル水銀メタノール溶液（100 µg/mL）（AccuStandard Inc.製）、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。）。

#### 【添加回収試験液】

酢酸フェニル水銀メタノール溶液（100 µg/mL）（AccuStandard Inc.製）、超純水で 1 µg/mL になるよう希釈した。

#### 【主な器具と装置】

100 mL ポリプロピレン製遠沈管（AGC テクノグラス株式会社製）

50 mL ポリプロピレン製遠沈管（アズワン株式会社製）

その他ガラス器具（ピペット等）

加熱気化水銀分析装置（日本インスツル

メンツ社製 MA3000）

#### 【試料溶液の調製】

試料溶液の図 R4-5 の操作フローに従って次のように調製した。各試料 1.0 g を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管（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、更にシクロヘキサン-酢酸エチル混液 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、シクロヘキサン-酢酸エチル混液層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管（II）に分取する。更に、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 10 mL を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、シクロヘキサン-酢酸エチル混液層を 50 mL ポリプロピレン製遠沈管（II）に分取する。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-アセテート溶液層を分取し、これを試験溶液とする。

なお、添加回収試験を実施する前に、10 製品について、有機水銀化合物を含有しないことを確認した（水銀量として 12 ng/g 未満）。

#### 【ブランク試料（BL）及びポジティブコントロール試料（ST）の調製】

超純水 1 mL を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管（I）に量り採り、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ブランク試料（以下、BL）とした。また、添加用標準液 100 µL、超純水 1 mL



を 100 mL ポリプロピレン製遠沈管 (I) に量り採り、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ポジティブコントロール試料(以下、ST) とした。

#### 【標準液の調製及び試験】

標準液の調製は次のように行った。システイン-アセテート溶液に溶かした酢酸フェニル水銀 (II) 液 (0.1 µg/mL 及び 0.01 µg/mL) を用い、水銀として 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) になるように量り採り、BL を合わせた 7 点で検量線を作成し、良好な直線性の検量線が得られた (図 R4-6)。

水銀の試験は加熱気化-金アマルガム法によった。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。

## 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 R2-1)。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/AMD1:2017<sup>2)</sup> 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 EN71-3:2019<sup>3)</sup> 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-6722-01<sup>4)</sup> 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 7473<sup>5)</sup> 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 R2-2 に加熱気化全自動水銀測定法の測定フローを、表 R2-2 に加熱気化水銀測定装置（MA-3000）の主な仕様及び表 R2-3 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（10～10000 ng）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 R2-3）。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 R2-4 及び R2-5）。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。

### C.3 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 2

添加回収試験を実施するにあたり、測定対象の金属類について検量線を作成、直線性を評価した結果、いずれも良好な直線性を示した（図 R3-3 及び R3-4）。マイクロ波分解条件については、硝酸、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸の 3 条件で、水銀メモリー低減に Au を用いて測定した。表 R3-1 に分解条件が硝酸 5 mL の結果を、表 R3-2 に分解条件が硝酸 5 mL 及び塩酸 1 mL の結果を、表 R3-3 に分解条件が硝酸 5 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL の結果を示す。硝酸のみで行った場合、水銀及び多くの金属で良好な結果が得られたものの、Sn 及び Sb でのみ低い真度（回収率）（37.2%、73.8%）や、併行精度及び室内精度が 10% を超えるばらつきが確認された。一般に、Sn、Sb、Te 及び Zr などは硝酸分解で不溶性塩として沈殿することが知られており、それが原因と考えられた。一方、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸で行った場合、両条件ともに全ての元素で真度（回収率）、併行精度及び室内精度で良好な結果が得られた。検討の結果、水銀のみであれば全ての混酸条件でも良好な結果が得られたが、家庭用品規制法で対象となっているスズ化合物の Sn や、Sb 等の他の元素も一斉分析するためには、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸以上の条件が必要と考えられた。

ICP-MS の試料溶液等の流路に水銀が吸着・残存するメモリーの対策に、一般に知見のある Au と塩酸について検討した。Au による水銀のメモリー低減効果の検討は、ICP-MS 分析に必要なすべての溶液を Au 濃度が 200 ppb となるように調製し、

検量線試料の最高濃度（1 ppb）の測定後にブランク試料を複数回測定して検出濃度で評価した。図 R3-5 に結果を示す。検討の結果、検量線の最高濃度試料測定後にブランク試料を 2 回程度測定することで、水銀の検出濃度が検量線試料の最低濃度（0.01 ppb）の 1/10 程度に低下することが確認でき、良好な低減効果が確認された。次に、塩酸による水銀のメモリー低減効果を評価した。検討した塩酸濃度は、市販試薬を 100%として、2%と 0.2%とし、ICP-MS 分析に必要なすべての溶液を同濃度に調製した。図 R3-6 に結果を示す。検量線試料の最高濃度（1 ppb）の測定後にブランク試料を複数回測定して検出濃度で評価した結果、塩酸濃度が 0.2%では、検量線試料の最低濃度（0.01 ppb）の 1/10 程度に低下するのに 5 回程度測定する必要があるのに対し、塩酸濃度が 2%では、3 回程度で同様に低下した。さらに、各塩酸濃度の条件にて添加回収試験を行った結果、Au 濃度が 200 ppb の時と同様にすべての対象元素について真度（回収率）、併行精度及び室内精度ともに良好な結果が得られていることを確認できた（表 R3-4 及び R3-5）。以上の結果から、実際の実験家庭用品試買等の検査時の操作効率等から、Au 200 ppb もしくは塩酸 2%以上の条件が適当と判断した。

マイクロ波分解での混酸条件と水銀メモリー低減効果の検討結果から、硝酸及び塩酸でマイクロ波分解し、その後塩酸濃度が 2%となるように定容し、希釈等が必要な場合は塩酸 2%の溶液を用いることが、ICP-MS による水銀を含む多元素分析において効率的な条件と考えられた。

一方、硝酸及びフッ化水素酸の分解条件は、硝酸及び塩酸と同様に良好な回収率等が得られているが、フッ化水素酸が ICP-MS のガラス製パーツを損傷するために別途 ICP-MS に高額なテフロン製のフッ化水素酸対応キットが必要になること、もしくは、フッ化水素酸対応キットが不要な酸濃度（市販試薬を 100%として 0.1%以下）まで希釈が必要となること、さらには、フッ化水素酸は検査室や検査員において特別な作業環境や安全性担保のためのハンドリング等が必要となること、等から、避けることが望ましいと考えられた。また、Au 200 ppb は水銀のメモリー低減に十分な効果があるが、反面、ICP-MS の流路に Au が残るため、Au を測定する可能性がある検査機関等では、王水等を用いた洗浄、もしくは、交換用パーツを別途用意する等対応が必要であるため、Au 200 ppb による条件の採用は難しいと考えられた。

#### C.4 家庭用品製品を用いた現行法の有効性の検証

実験結果を表 R3-6 に示す。今回実施した 10 製品における回収率は 39.3%から 90.4%の間であった。四塩化炭素で分配した層の性状は、無色透明な製品（試料番号 1～3、5）、着色した製品（試料番号 6～10）、エマルジョンした製品（試料番号 4）があった。無色透明な製品では、加えた四塩化炭素をほぼ全量回収できたのに対して、着色した製品とエマルジョンした製品では、加えた四塩化炭素を全量回収できなかった。このことが回収率低下に影響を及ぼしていると考えられる。公定法によ

る添加回収率を示す文献によると、サンプルとして水を使用した場合 92.3%、繊維製品（綿）：88.3%、革製品：80.6%であり<sup>6)</sup>、瀬村らの報告では、おしめ：76.7%、ワックス：82.3%、靴クリーム 69.3%、でんぷんのり：79.2%、靴墨：70.1%、衛生パンツ：71.8%であった<sup>7)</sup>。

### C.5 マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中金属類スクリーニング分析法の検討

マイクロ波分解法で前処理した試料溶液から、Cdを除く7金属類がいずれかの家庭用品試料1種類以上から検出された（表 R4-1）。各金属類の最高濃度で 100 µg/g 以上であったのは、Co (979 µg/g)、Sb (253 µg/g) 及び Cr (161 µg/g) であり、その他の金属類の最高濃度は 2.60 µg/g (Ni) ~10.4 µg/g (Sn) であった。最高濃度で 100 µg/g 以上であったこれらの金属類の中央値では、数十 µg/g であったのは Co (84.7 µg/g) のみであり、その他の金属類では 1.83 µg/g (Sb) 及び 2.26 µg/g (Cr) と最高値に比べて低値であり、特異的に高濃度に金属類を含む家庭用品が原因と考えられる。詳細については後述する。検出頻度では、Cr が 19 試料全てで検出された (100%) のに次いで、Ni (63%)、Sb (32%)、Sn (26%)、As (21%)、Co (16%)、Pb (11%) 及び Hg (5%) の順で高割合であった。

本研究で対象とした家庭用品試料は、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、おしめ及び下着）の製品カテゴリーに分類できる。各製品カテ

ゴリーで金属類の検出状況を評価した。その結果、家庭用塗料において、複数の金属類が高濃度で検出される製品が認められた（図 R4-7~R4-9）。該当金属類は Co、Sn、As、Ni 及び Pb で、Co については 1 製品にて 979 µg/g と極めて高濃度であった。当該製品 (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ある。一般に、オイル塗料には植物樹脂の酸化重合反応による乾燥を促進するため、金属触媒（金属ドライヤー）が配合されている。この金属ドライヤーには Co、Pb、Mn、Fe、Zn 及び Ca 等が含まれており、Co が高濃度であった原因と考えられた。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、本研究から Co の暴露源になりうることが明らかとなり、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。Co に次いで比較的高濃度試料が多く検出された金属類は Sn (3.82~10.4 µg/g) であった。家庭用品規制法で規制対象の有機錫化合物の基準値は錫として 1ppm 以下とされている。Sn が高濃度であった 4 試料の総錫濃度はいずれも 1 ppm 以上であるため、これらが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場合は、基準値超過となるため、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。Co と Sn 以外の As、Ni 及び Pb については、As では 4 試料で 1.34~10.0 µg/g と他の家庭用品 {定量下限値未満 (<0.05 µg/g)} に比べ

高く、Pb では1 試料で 7.36  $\mu\text{g/g}$  と他の家庭用品 {定量下限値未満 ( $<0.01 \mu\text{g/g}$ )} に比べ高く、Ni では濃度範囲は 0.706~2.60  $\mu\text{g/g}$  と他の製品カテゴリーに比べて相対的に高濃度であった。これらに想定される要因は不明である。

家庭用塗料以外の製品カテゴリーで特徴的に高濃度の傾向を示したのは、繊維製品の Sb と靴クリームの Cr であった(図 R4-10)。繊維製品の Sb はおむつカバーの 2 製品 (C-03 及び 04) で、それぞれ 253  $\mu\text{g/g}$  及び 194  $\mu\text{g/g}$  と他の製品に比べて極めて高値を示した。Sb の主な使用用途としては、熱可塑性樹脂の難燃化のための難燃剤や、ポリエステル繊維の重合触媒として使用が知られているが、他の繊維製品がすべて綿 100%であるのに対し、当該おむつカバーのみポリエステル、熱可塑性ポリウレタン (防水加工、外層) と成分情報にあり、それら由来の Sb であることが考えられた。米国毒性物質疾病登録庁 (ATSDR) の Sb に関するレポート<sup>8)</sup> では、子供の Sb 暴露、特に Sb 含有難燃剤で処理された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、とあり、日本国内状況についても、ポリエステル製の子供用家庭用品も含めて同様に調査する必要があると考えられた。靴クリームの Cr は、同じ製品の色違い 3 製品のうち 2 製品で高濃度であった。具体的には、低濃度 (0.652  $\mu\text{g/g}$ ) であったニュートラル色 (白系) に対し、高濃度の製品はレッドマホガニー色で 161  $\mu\text{g/g}$  及びコニャック色の 126  $\mu\text{g/g}$  の茶系 2 色であった。3 色ともに成分情報は、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 を高濃度を含むと考えられる成分は見当たらなかった。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、例えば、塗料においても、その表示には色関係では「顔料」とのみの表示である。本研究の靴クリームは 3 色ともに同じ成分表示であるため、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。茶系顔料 (ピグメントブラウン) で Cr の由来となる可能性があるものとして、クロームアイアンブラウン、クロム鉄マンガンプラウンスピネル等が考えられた。靴クリームでは前述のカシュー油性漆塗程ではないものの茶系 2 色で Co が 84.7  $\mu\text{g/g}$  及び 64.0  $\mu\text{g/g}$  と他の製品カテゴリーではいずれも定量下限値未満 ( $<0.005 \mu\text{g/g}$ ) であったに比べて高濃度であり、有色の靴クリームは重金属を高濃度に含んでいることが考えられた。これらについても今後試料を拡充して調査する必要がある。

本研究では、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 については前述したが、Hg については家庭用塗料で 1 試料のみ 0.0398  $\mu\text{g/g}$  で検出されたが、家庭用品規制法の有機水銀化合物の基準である「水銀としてバックグラウンド値としての 1 ppm を越えてはいけない」を超えていないため、本分析法により基準値未満であることが判定でき、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。

## C.6 家庭用品製品を用いた現行法の有効性の検証

代替溶媒による添加回収試験の回収率と代替溶媒のシクロヘキサン・酢酸エチル混液（有機層）の回収量の結果を表 R4-2 に示す。今回実施した 10 製品における回収率（平均値）は 13.7%～87.4%の範囲であった。シクロヘキサン・酢酸エチル混液で分配した層の性状は、無色透明なものが 4 製品（試料番号 1～3、5）、着色したものが 4 製品（試料番号 6～9）、エマルションを生成したものが 2 製品（試料番号 4 及び 10）であった。無色透明な 4 製品（試料番号 1～3、5）では、加えたシクロヘキサン・酢酸エチル混液量（20 mL）を BL 及び ST とほぼ同量（15 mL 程度）回収でき、1 製品（試料番号 1）以外、回収率は良好であった。試料番号 1（くつ下）の製品で回収率が 13.7%と低かった要因として、繊維が厚いために、シクロヘキサン・酢酸エチル混液で抽出しても浮力で浮き、塩酸層に沈まなく、シクロヘキサン・酢酸エチル混液層を分取する際に、有機水銀化合物が繊維に残留した可能性が考えられた。着色した 4 製品（試料番号 6～9）では加えたシクロヘキサン・酢酸エチル混液（20 mL）を BL 及び ST とほぼ同量（15 mL 程度）回収でき、回収率は比較的良好（58.3%～80.2%）であった。エマルションを生成した 2 製品（試料番号 4 及び 10）では、加えたシクロヘキサン・酢酸エチル混液（20 mL）のうち、試料番号 4 の水溶性接着剤製品では 20～25 mL、試料番号 10 の油性靴クリーム製品では 12～13 mL の回収量であった。試料番号 4 では、シクロヘキサン・酢酸エチル混液層

が泡の状態となり、採取するのが困難であり、塩酸層も多少採取した。加熱気化水銀測定装置では塩酸存在下において、測定に影響を及ぼすことがあるため、本製品で回収率が低下した原因と考えられる。試料番号 10 では、回収できたシクロヘキサン・酢酸エチル混液量が、他の製品と比べて少なかったことが、回収率が低下した要因と考えられた。

令和三年度に同じ製品で行った添加回収試験結果を表 R4-3 に、現行法と代替法との添加回収実験結果の比較を表 R4-4 に示す。現行法よりも代替法において回収率が大きく低下したものは 2 製品（試料番号 1 及び 4）であった。その他の製品では現行法と比べて同等もしくはより良好な回収率であった。なお、現行法及び代替法それぞれについて、ST の回収率を比較すると、公定法が 88.9%、代替法が 88.6%と同等であった。現行法と代替法とで得られた回収率について、対応のある t 検定を行った結果、両者の間に有意な差異は認められなかった ( $p=0.7261$ ) (図 R4-11)。代替法における変更点について、塩酸との液・液分配の際、現行法では四塩化炭素層が下層であったのに対して、代替法で用いたシクロヘキサン・酢酸エチル混液層は上層であった。分液ロートで上層を採取した場合、特に塗料の製品において、分液ロート壁面全体に塗料由来の塊状の物が残渣として付着することから、回収率に影響をすることが懸念されたため、分液ロートではなく、遠沈管を使用することとし、これにより実験の操作性が向上した。特に、エマルションを生成する製品において、遠心分離操作へ円滑に移

行することができた。

#### 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。

家庭用品中の有害元素の改正試験法の開発のため、国際規格や標準試験法を参考に食品や環境試料等の金属分析にも用いられている、マイクロ波分解-ICP-MSを検討した。マイクロ波分解条件を、硝酸、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸の3

条件で検討した結果、硝酸のみでは、水銀及び多くの金属で良好な結果が得られたものの、Sn及びSbでのみ低い回収率とばらつきが確認されたが、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸では、両条件ともに全ての元素で真度(回収率)、併行精度及び室内精度で良好な結果が得られ、家庭用品規制法で対象となっているスズ化合物のSnや、Sb等の他の元素も一斉分析するためには、硝酸及び塩酸、硝酸及びフッ化水素酸以上の条件が必要と考えられた。ICP-MSの試料溶液等の流路における水銀のメモリー対策に、Auと塩酸について検討した。Auではすべての溶液を200 ppbとすることで良好な低減効果が確認された。一方、塩酸では市販塩酸試薬を100%とした2%と0.2%を検討した結果、0.2%では、検量線試料の最低濃度(0.01 ppb)の1/10程度に低下するのに5回程度測定する必要があったのに対し、2%では、3回程度で同様に低下した。以上の結果より、実際の家庭用品試買等の検査時の操作効率等から、Au 200 ppbもしくは塩酸2%以上の条件が適当と判断した。

家庭用品規制法に規定されている有機水銀化合物試験方法に基づき、現在流通している製品(10製品)について添加回収試験を実施した。その結果、四塩化炭素による液々分配の段階で、着色やエマルジョンがあった製品で回収率が低い傾向が見られた。

マイクロ波分解-ICP-MSによる家庭用品中有機金属化合物スクリーニング分析法について、令和三年度に確立した条件により市販家庭用品を対象に含有実態調査を行った。その結果、金属類の検出状

況は、Cr (100%) と Ni (63%) で 50%以上の検出率で、検出値の中央値は、Co (84.7 µg/g)、Sn (6.37 µg/g) の順で高値を示したが、Cr のように一定濃度ですべての製品から検出されたのに対し、それ以外の金属類では一部の製品中で特徴的に高濃度である傾向が認められた。調査対象製品の製品カテゴリーごとでは、家庭用塗料のカシュー油性漆塗料の Co のような特異的に高濃度であるものもあったが、全般的に家庭用塗料で高濃度に金属類が検出される傾向が認められた。一方、家庭用塗料以外でも、繊維製品のおむつカバーの Sb や靴クリームの Cr 等の特異的に高濃度で検出される傾向も認められ、今後特徴的な傾向を示した製品カテゴリーを中心に試料を拡充して調査する必要性が考えられた。本研究では、家庭用品規制法で規制対象金属類の Hg と Sn を含む有害性を示す金属類のスクリーニング分析を行ったが、Hg では全てで、Sn でも 19 試料中 15 製品で基準値未満の判定ができた。Sn で判定基準を超過した 4 製品は現行法で再調査する必要はあるが、本スクリーニング分析法により、迅速・簡便に有機水銀化合物と有機錫化合物の基準超過判定及びその他の対象金属類の網羅分析が可能となり、基準値超過時のみ現行法で再判定することで試買調査の効率化及び今後の規制対象の可能性のある金属類の基礎情報の収集に期待できるといえる。

家庭用品規制法に規定されている有機水銀化合物の試験方法に基づき、抽出溶媒を現行法の四塩化炭素からシクロヘキサン・酢酸エチル混液の代替溶媒に替えて、添加回収試験を実施した。ポジティブ

コントロール試料での回収率は、現行法と代替法とで差はなく良好な回収率が得られた。また、市販家庭用品 10 製品を用いた試験では、2 製品で現行法に比べて代替法の回収率で低値を示したが、他の 8 製品では、現行法と代替法では同等若しくは代替法の回収率の方が良好であった。さらに、両者の結果には統計学的な優位な差異は認められず、シクロヘキサン・酢酸エチル混液の代替溶媒で現行法と同等の性能が得られていると判断できた。

## E. 研究発表

### E1. 論文発表

なし

### E.2 学会発表

久保田領志, 小峯宏之, 鈴木俊也, 河上強志, 五十嵐良明 (2022) : マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中水銀試験法の検討, 環境化学物質 3 学会合同大会 第 30 回環境化学討論会, 富山, 6 月 15 日, 講演要旨集, P-62.

久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明 (2022) : マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中水銀スクリーニング法の検討, 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会, 川崎, 10 月 31 日, 講演要旨集, 208-209.

久保田領志, 河上強志, 五十嵐良明 (2023) : マイクロ波分解-ICP-MS による家庭用品中金属類スクリーニング法の検討, 日本薬学会第 143 年会, 札幌, 3 月 26 日, 講演要旨集, 26P2-am1-004.

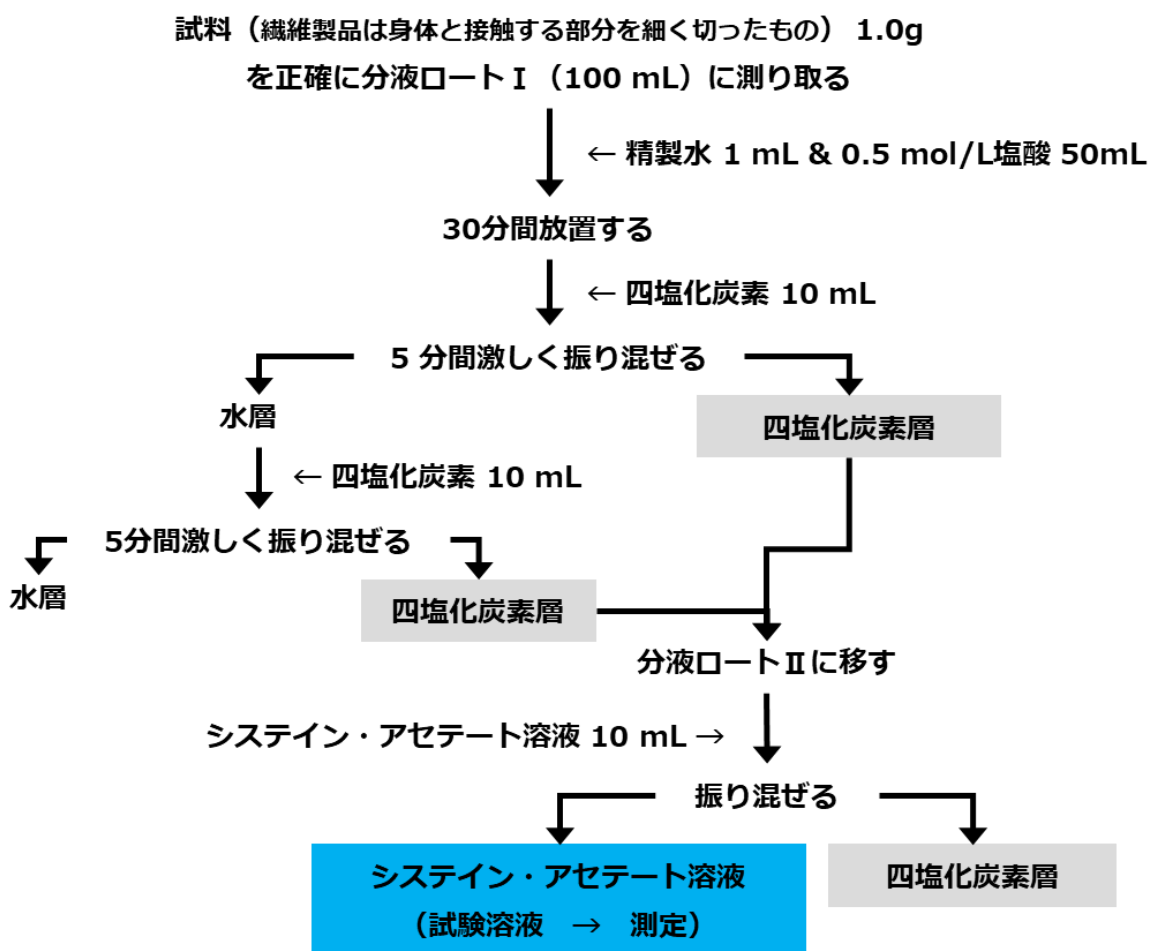
## F. 知的所有権の取得状況



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: Ammendment 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](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-](https://www.epa.gov/esam/epa-method-7473-sw-846-mercury-solids-and-solutions-thermal-decomposition-amalgamation-and)
- 6) 保健衛生安全基準 家庭用品規制関係実務便覧 技術編<家庭用品の基準> 有機水銀化合物 2072-2114
- 7) 瀬村俊亮ら「酸循環分解装置を用いた家庭用品中の有機水銀化合物の分析」京都市衛生環境研究所年報 No.78(2012)89-91
- 8) 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>

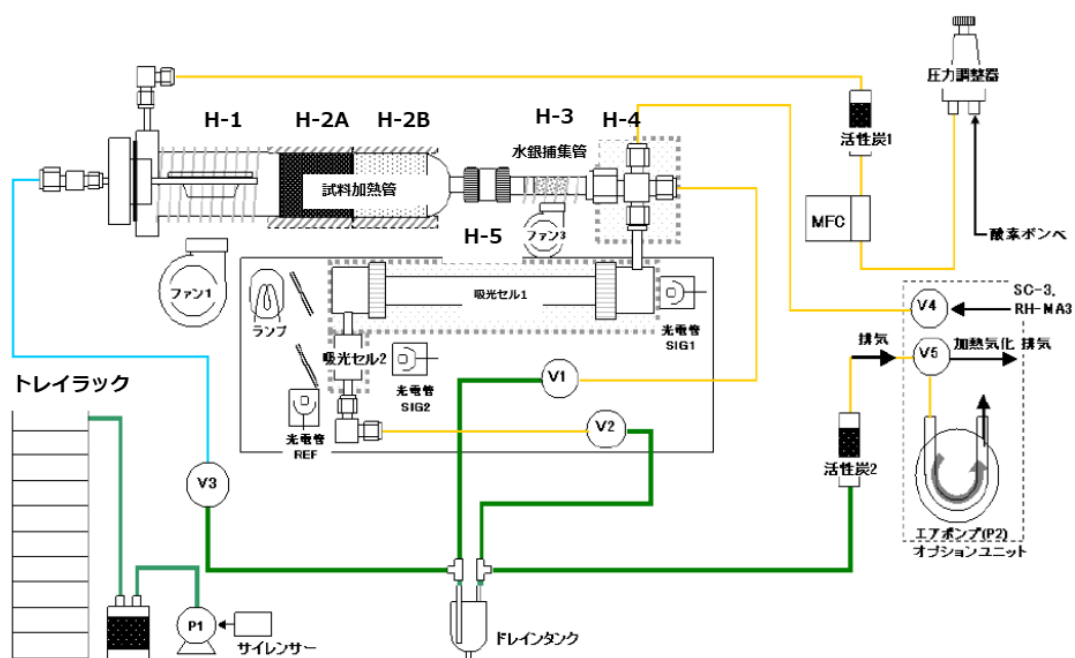


図R234-1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の現行法による操作フロー

表R2-1 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、加熱気化-金アマルガム-AAS*	ICP-MS、ICP-AES	加熱気化-金アマルガム-AAS*	加熱気化-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：還元気化原子吸光光度法、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。

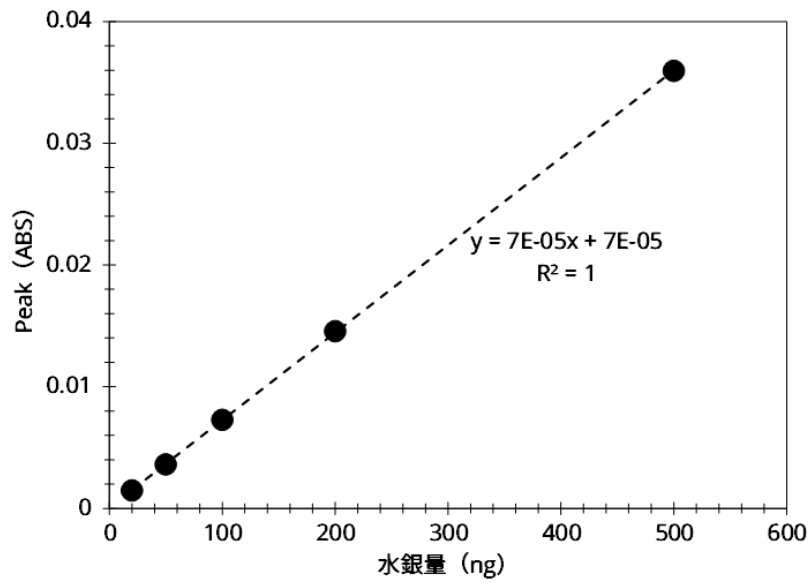
図R2-2 加熱気化全自動水銀測定法の測定フロー

表R2-2 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℃
水銀検出部	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
	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R2-3 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



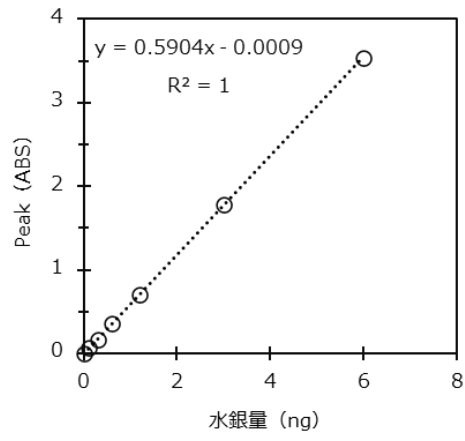
図R2-3 水銀の検量線

表R2-4 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		

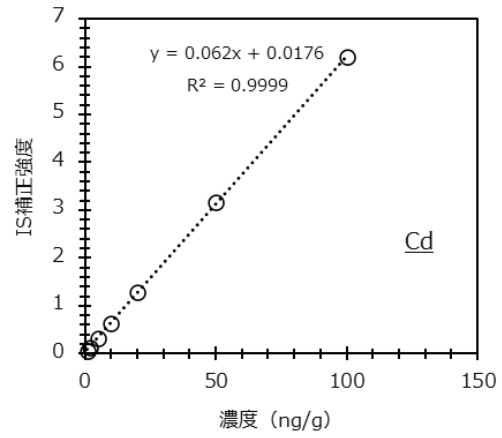
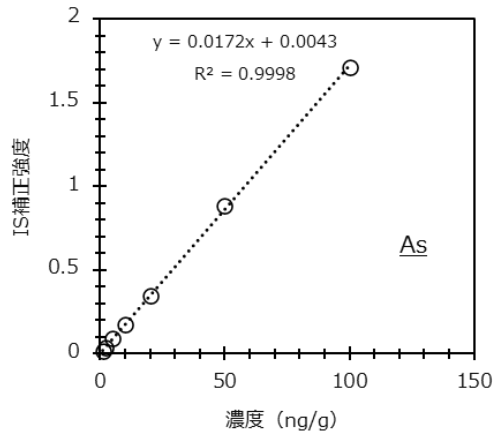
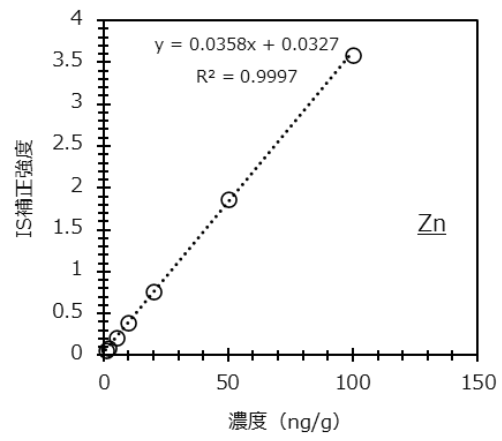
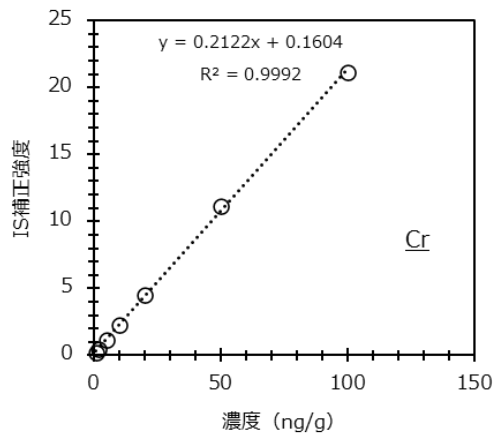
表R2-5 ERM-EC681mの添加回収試験結果（認証値：9.9ppm）

	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		

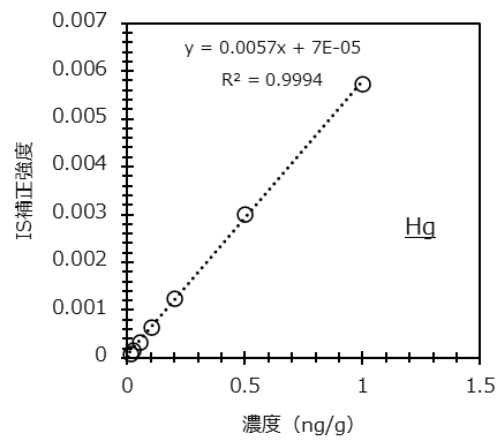
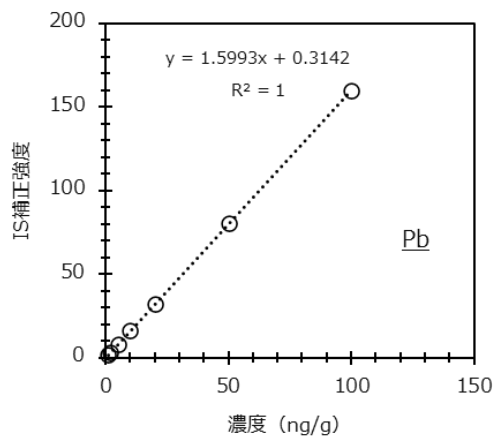
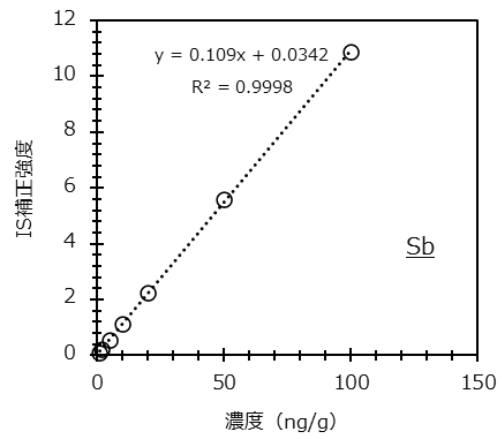
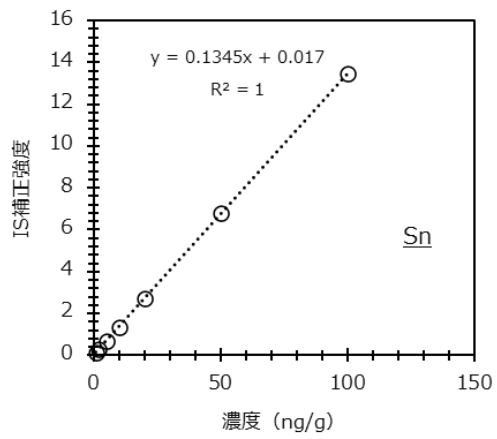


図R3-2 水銀の検量線





図R3-3 対象金属類の検量線①



図R3-4 対象金属類の検量線②

表R3-1 硝酸分解による添加回収試験の結果 (Au 200ppb使用)

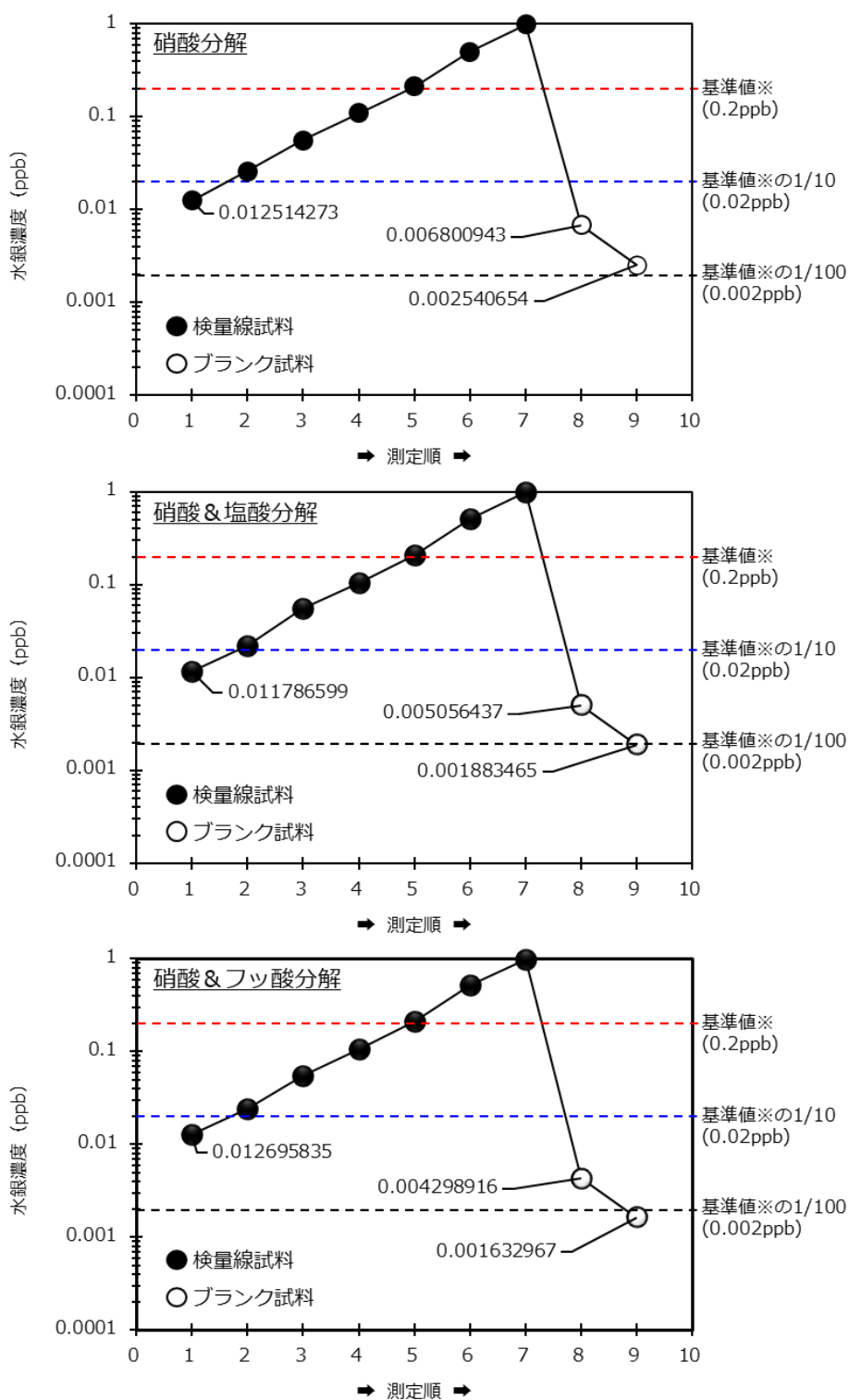
対象元素	#1 (n=5)		#2 (n=5)		#3 (n=5)		平均値	室内精度 (RSD%)
	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)		
Cr	113	3.6	119	4.4	113	5.3	115	3.2
Zn	100	2.8	103	1.7	101	2.3	101	1.5
As	90.5	3.8	93.6	2.2	91.8	3.1	92.0	1.7
Cd	97.9	3.2	101	2.3	98.8	3.1	99.3	1.7
Sn	31.9	2.1	44.8	1.6	34.9	1.1	37.2	1.8
Sb	77.8	8.9	68.0	8.9	75.6	1.1	73.8	7.0
Pb	94.2	3.6	96.6	3.0	96.1	3.2	95.6	1.4
Hg	100	3.2	102	2.1	101	3.1	101	0.8

表R3-2 硝酸及び塩酸分解による添加回収試験の結果 (Au 200ppb使用)

対象元素	#1 (n=5)		#2 (n=5)		#3 (n=5)		平均値	室内精度 (RSD%)
	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)		
Cr	103	2.1	104	1.5	104	2.1	104	0.31
Zn	100	2.5	101	0.89	102	2.1	101	0.99
As	93.9	3.5	94.5	1.6	96.4	2.5	94.9	1.4
Cd	100	2.4	102	1.1	102	2.7	101	0.83
Sn	101	2.7	102	1.4	103	2.9	102	0.71
Sb	99.8	2.6	102	0.81	102	2.7	101	1.2
Pb	99.8	2.3	101	1.3	101	3.4	101	0.70
Hg	100	2.5	101	0.77	103	2.7	101	1.4

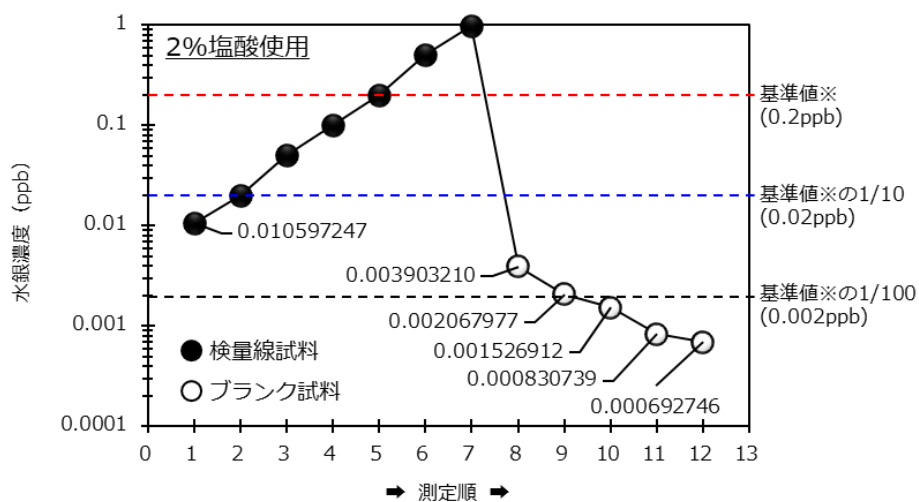
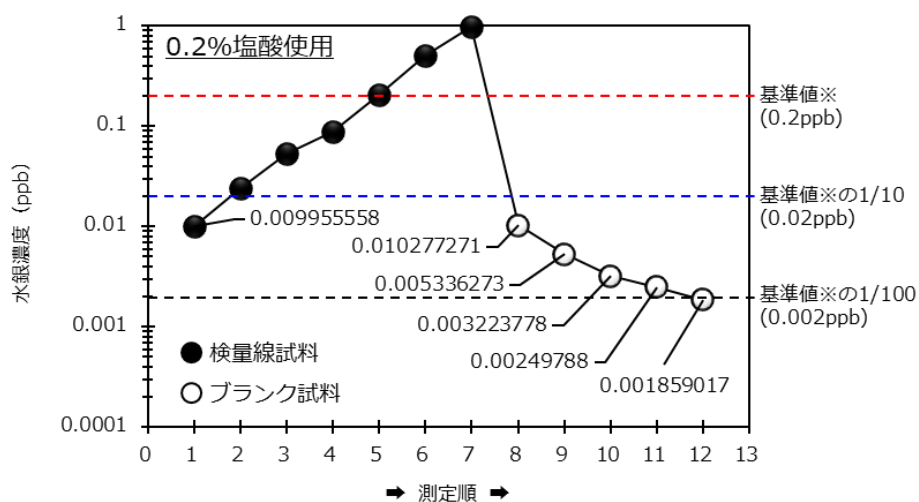
表R3-3 硝酸及びフッ化水素酸による添加回収試験の結果 (Au 200ppb使用)

対象元素	#1 (n=5)		#2 (n=5)		#3 (n=5)		平均値	室内精度 (RSD%)
	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)		
Cr	109	2.2	109	3.8	111	3.9	110	1.2
Zn	102	2.7	103	3.4	102	2.5	102	0.31
As	94.7	3.5	95.5	5.0	95.2	1.7	95.1	0.44
Cd	103	3.4	103	4.5	103	2.5	103	0.11
Sn	103	3.4	103	4.6	104	2.2	103	0.40
Sb	103	3.2	102	4.3	103	2.5	103	0.23
Pb	101	3.5	103	4.0	102	1.9	102	1.0
Hg	103	3.4	103	4.7	103	2.4	103	0.24



図R3-5 ICP-MSにおける流路の水銀メモリー低減効果の検討  
(使用条件：Au 200 ppb)

※基準値：≤1ppm (バックグラウンド値として1ppmを越えてはいけない)  
製品中濃度 1 ppm → 試料溶液中濃度0.2ppb (定容→1/10希釈後の濃度)



図R3-6 ICP-MSにおける流路の水銀メモリー低減効果の検討  
(使用条件：2%塩酸及び0.2%塩酸)  
※基準値： $\leq 1\text{ppm}$  (バックグラウンド値として1ppmを越えてはいけない)  
製品中濃度 1 ppm  $\rightarrow$  試料溶液中濃度 0.2ppb (定容 $\rightarrow$ 1/10希釈後の濃度)

表R3-4 硝酸及び塩酸分解による添加回収試験の結果（0.2%塩酸使用）

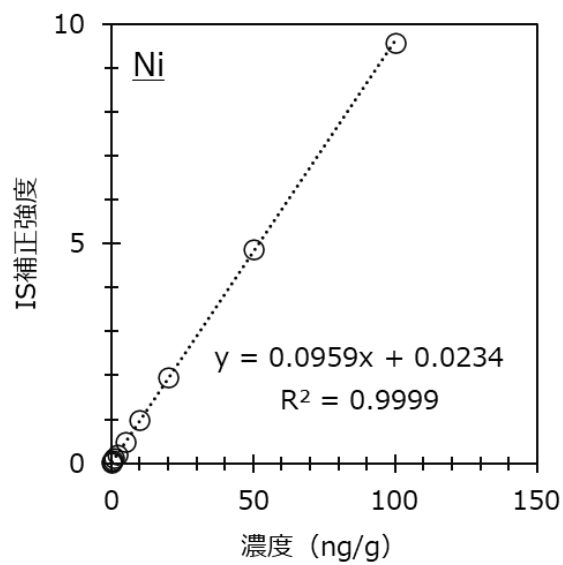
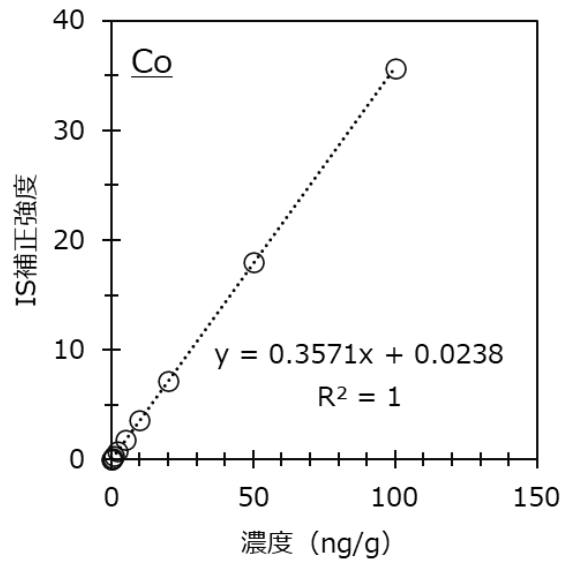
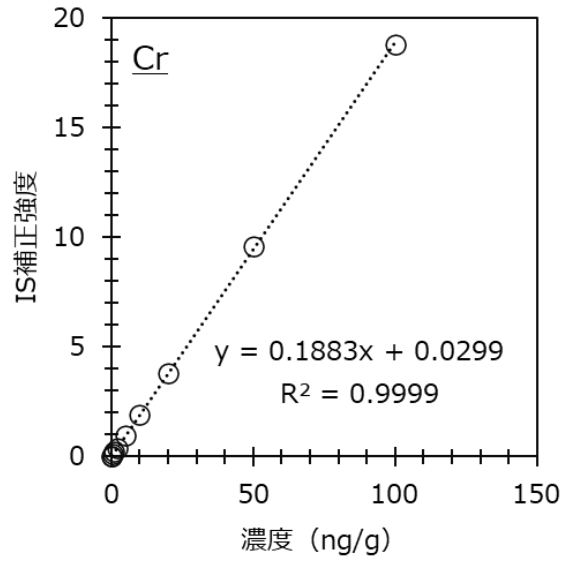
対象元素	#1 (n=5)		#2 (n=5)		#3 (n=5)		平均値	室内精度 (RSD%)
	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)		
Cr	103	3.8	103	2.5	104	2.6	103	0.95
Zn	102	3.6	104	2.4	105	2.7	104	1.5
As	96.5	5.3	98.2	2.0	101	4.3	98.4	2.1
Cd	96.2	2.6	97.9	0.40	100	3.2	98.0	1.9
Sn	94.7	2.1	96.3	0.69	98.5	3.4	96.5	1.9
Sb	95.7	2.6	97.5	0.31	99.6	3.0	97.6	2.0
Pb	97.7	2.8	99.8	0.79	102	3.8	100	2.1
Hg	106	4.4	108	3.2	110	4.2	108	1.5

表R3-5 硝酸及び塩酸分解による添加回収試験の結果（2%塩酸使用）

対象元素	#1 (n=5)		#2 (n=5)		#3 (n=5)		平均値	室内精度 (RSD%)
	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)	真度 (回収率%)	併行精度 (RSD%)		
Cr	106	4.9	102	2.2	100	2.5	102	3.0
Zn	103	3.2	102	1.2	101	2.4	102	0.85
As	94.6	5.3	93.9	2.0	94.6	4.0	94.4	0.43
Cd	100	2.7	99.7	1.0	100	2.8	100	0.29
Sn	99.5	3.0	99.6	1.4	99.6	2.7	99.6	0.049
Sb	98.9	2.8	99.0	1.3	99.9	2.8	99.3	0.56
Pb	101	3.8	98.7	1.3	99.2	3.1	100	1.4
Hg	102	3.6	102	1.3	103	3.2	102	0.10

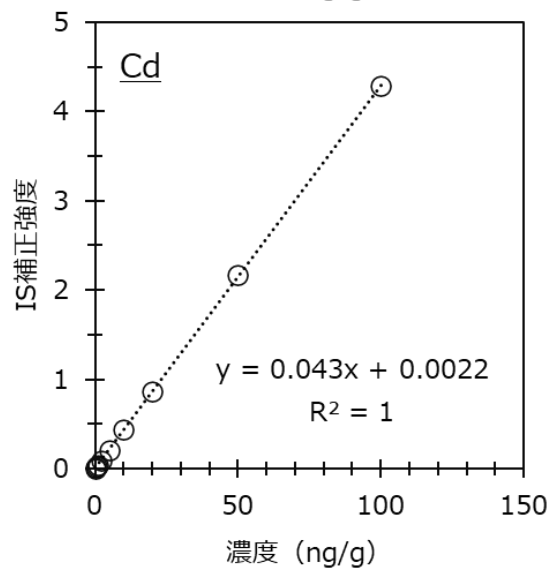
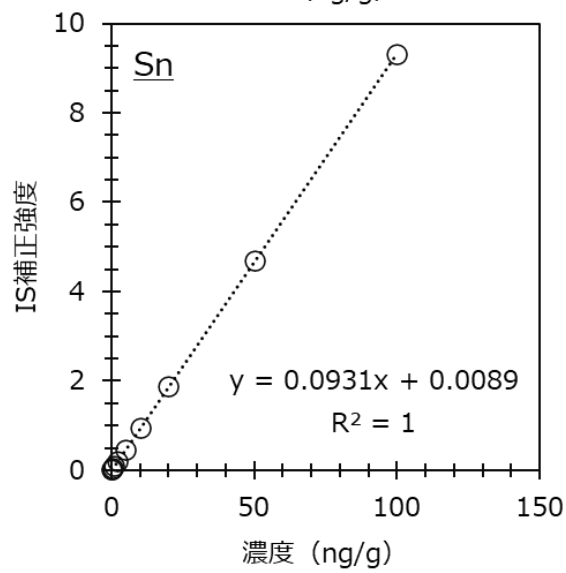
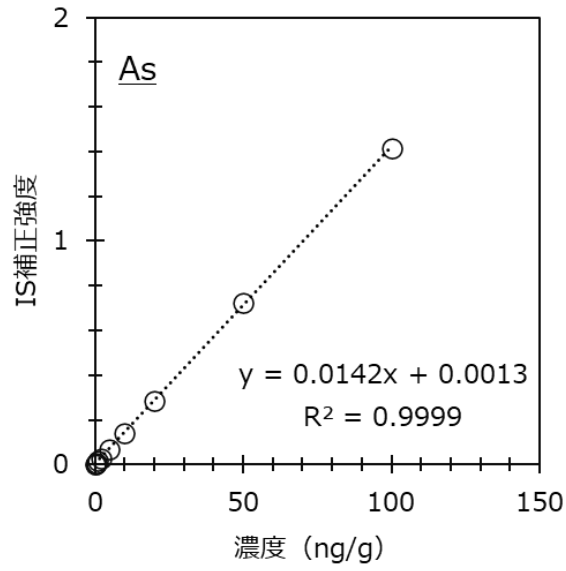
表R3-6 公定法による家庭用品の実試料を用いた有機水銀化合物添加回収試験の結果

試料番号	製品カテゴリー	回収率 (%)			平均	SD	RSD%
		#1	#2	#3			
1	くつ下	54.2	47.7	50.2	50.7	3.3	6.5
2	下着 (シャツ)	93.0	89.8	88.3	90.4	2.4	2.7
3	下着 (タンクトップ)	78.3	75.0	76.2	76.5	1.7	2.2
4	水性系接着剤	65.8	62.0	69.2	65.7	3.6	5.5
5	水性床用ワックス	64.2	60.7	61.0	62.0	1.9	3.1
6		55.7	51.0	54.5	53.7	2.4	4.5
7	水性合成樹脂塗料	53.0	46.2	49.7	49.6	3.4	6.9
8		80.7	76.5	78.5	78.6	2.1	2.7
9	油性靴クリーム	71.7	69.0	70.3	70.3	1.4	1.9
10		42.2	35.5	40.3	39.3	3.5	8.8

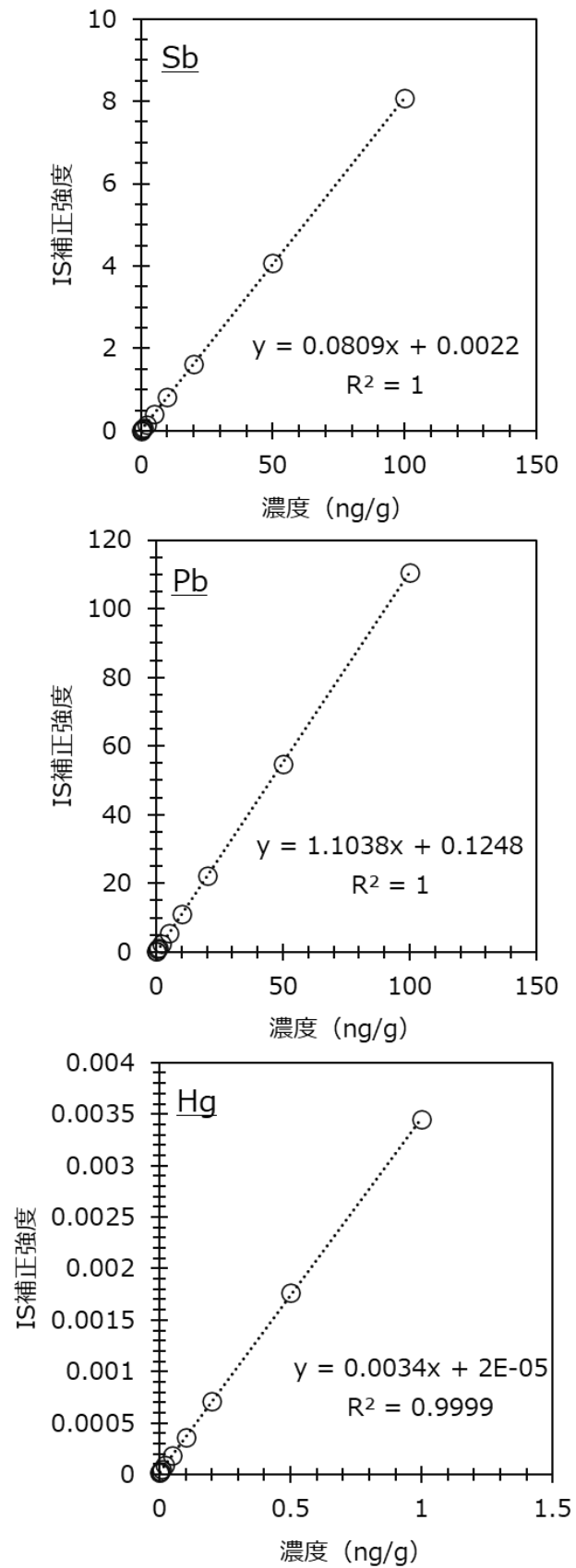


図R4-2 ICP-MSによる対象金属類の検量線①

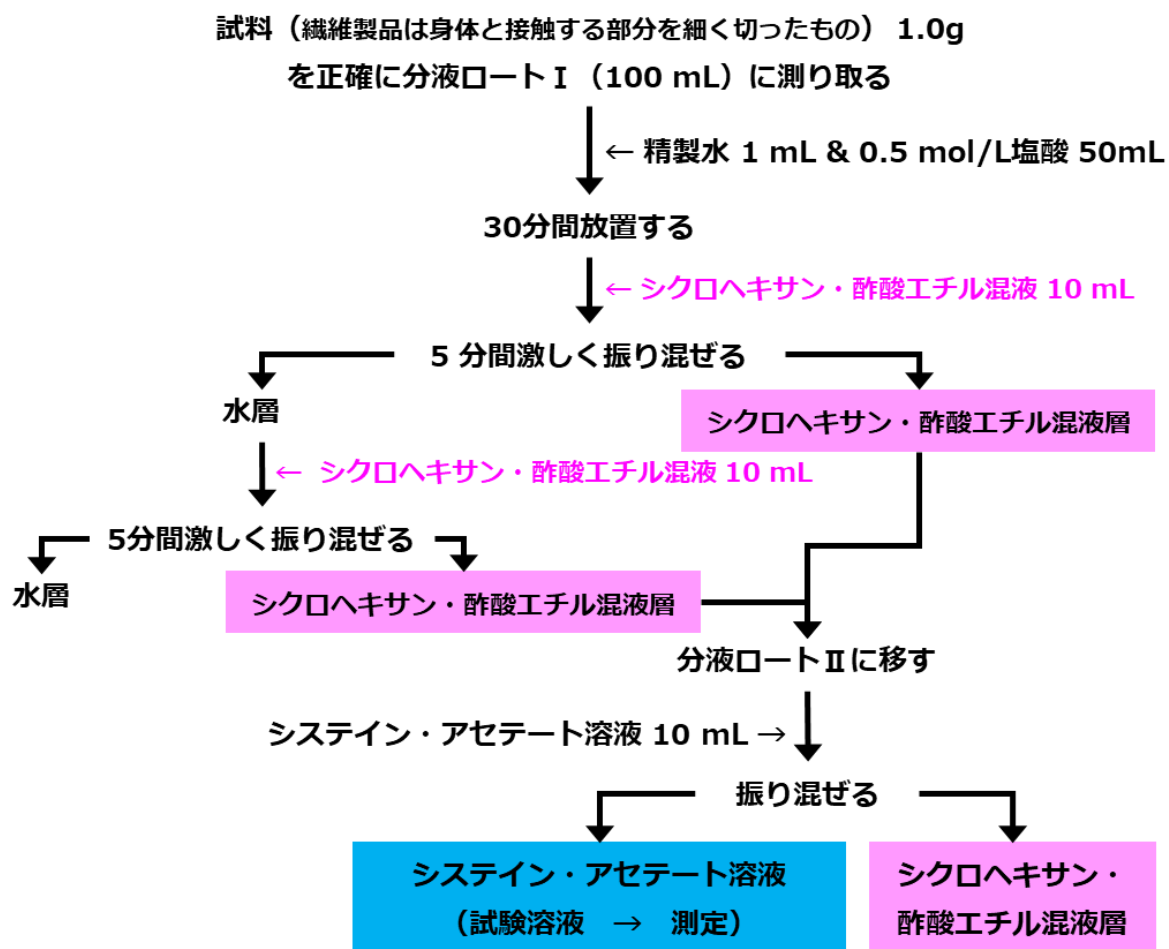




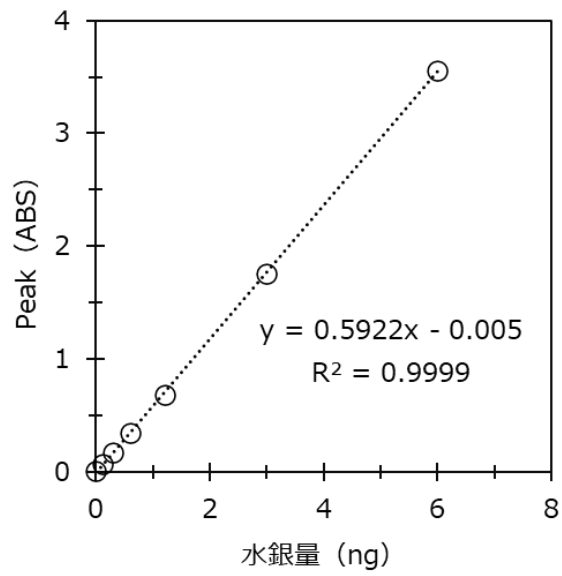
図R4-3 ICP-MSによる対象金属類の検量線②



図R4-4 ICP-MSによる対象金属類の検量線③



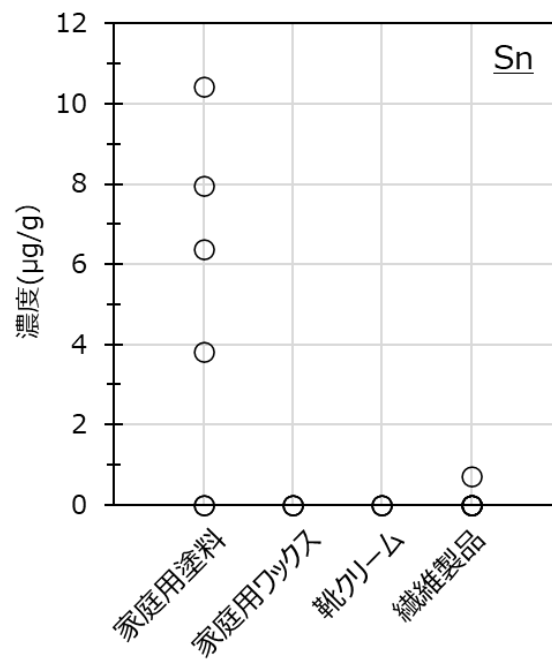
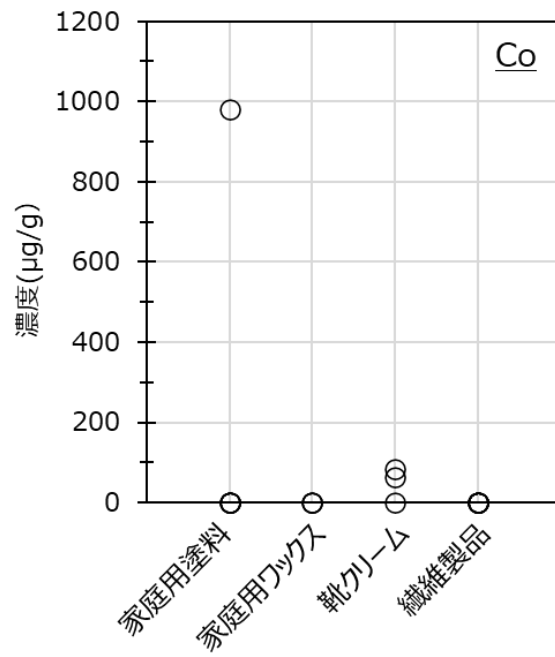
図R4-5 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の代替溶媒を用いた操作フロー



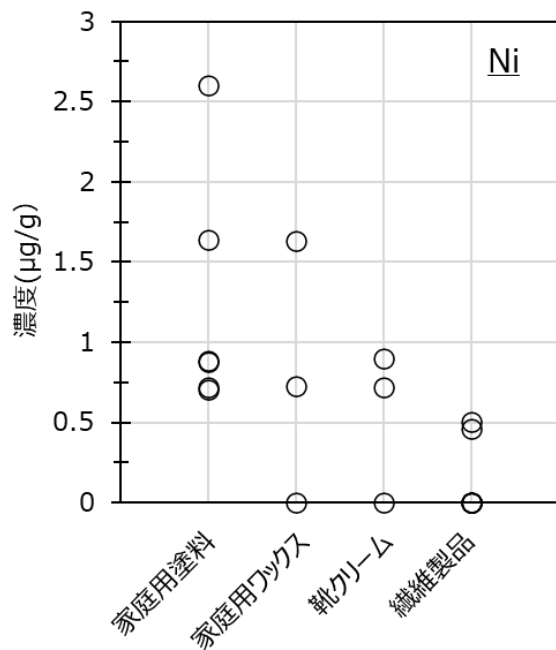
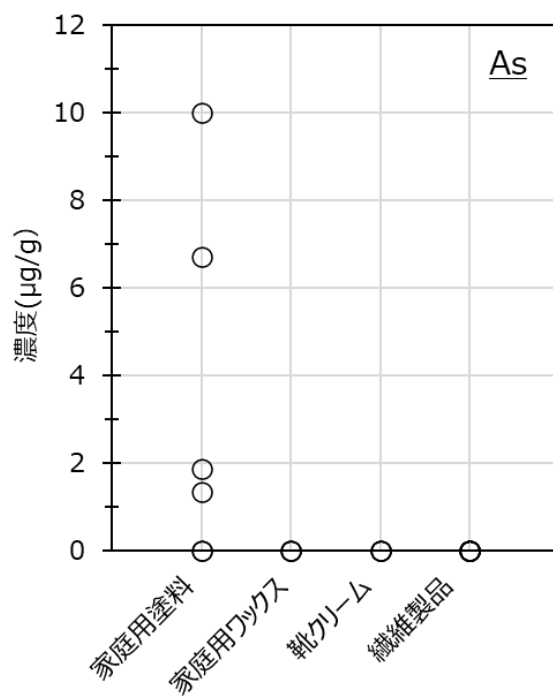
図R4-6 加熱気化－金アマルガム法による水銀の検量線

表R4-1 市販家庭用品を対象にした金属類の含有実態調査結果

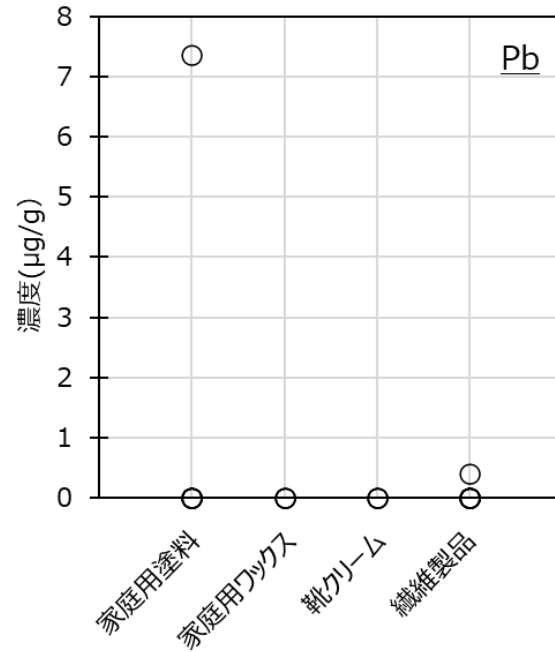
試料番号	製品カテゴリー	検出濃度 (µg/g)								
		Cr	Co	Ni	As	Cd	Sb	Sn	Pb	Hg
P-01	合成樹脂塗料	1.28	ND	0.877	10.0	ND	2.57	7.95	ND	ND
P-02	合成樹脂塗料	3.02	ND	1.64	1.88	ND	0.578	3.82	ND	ND
P-03	合成樹脂塗料	1.79	979	2.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P-04	合成樹脂塗料 (水性)	1.52	ND	0.887	6.71	ND	1.09	10.4	ND	ND
P-05	合成樹脂塗料 (水系)	1.38	ND	0.706	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P-06	合成樹脂塗料 (水系)	2.28	ND	0.721	1.34	ND	0.804	6.37	7.36	0.0398
W-01	床用ワックス	0.753	ND	0.724	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W-02	床用ワックス	1.48	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W-03	油性ワックス	5.43	ND	1.63	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-01	靴クリーム	161	84.7	0.898	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-02	靴クリーム	129	64.0	0.719	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SC-03	靴クリーム	0.652	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C-01	よだれかけ	0.486	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C-02	よだれかけ	1.73	ND	0.463	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C-03	おむつカバー	4.65	ND	ND	ND	ND	253	ND	ND	ND
C-04	おむつカバー	2.86	ND	ND	ND	ND	194	0.703	ND	ND
C-05	下着	3.67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C-06	下着	2.26	ND	0.505	ND	ND	ND	ND	0.405	ND
C-07	おしめ	2.78	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	最大値	161	979	2.60	10.0	ND	253	10.4	7.36	0.0398
	中央値	2.26	84.7	0.800	4.29	ND	1.83	6.37	3.88	0.0398
	最小値	0.486	64.0	0.463	1.34	ND	0.578	0.703	0.405	0.0398
	検出頻度(%)	100	16	63	21	0	32	26	11	5
	検出数 (n)	19	3	12	4	0	6	5	2	1
	定量下限値	0.025	0.005	0.1	0.05	0.01	0.025	0.025	0.01	0.005



図R4-7 家庭用品中金属の製品カテゴリごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類①

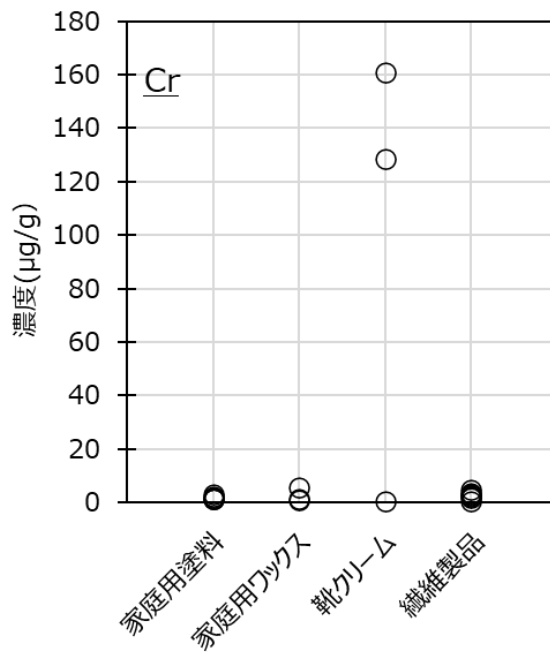
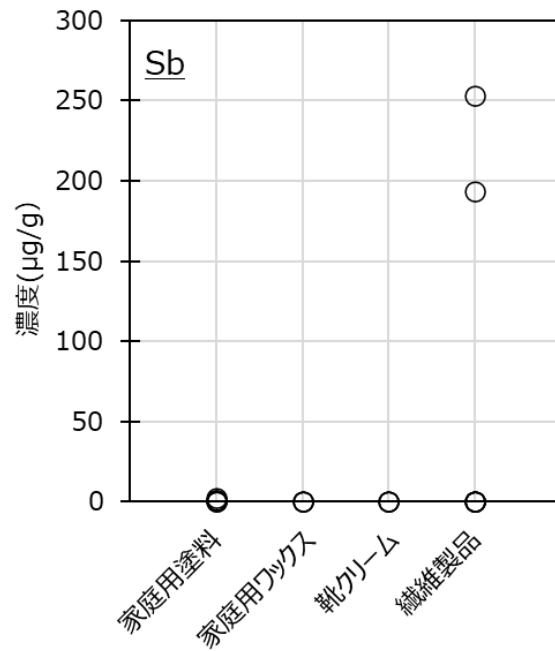


図R4-8 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類②



図R4-9 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類③





図R4-10 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料以外で高濃度の試料があった金属類

表R4-2 代替溶媒による家庭用品の実試料を用いた有機水銀化合物添加回収試験の結果

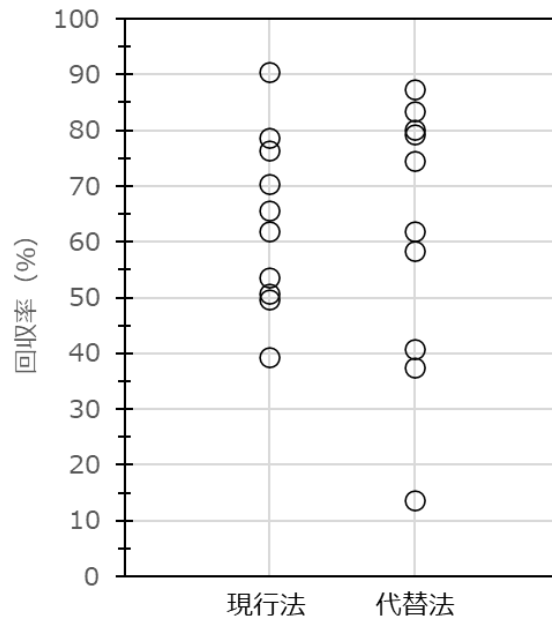
試料番号	製品カテゴリー	回収率 (%) (カッコ内は有機層の回収量)			平均	SD	RSD%
		#1	#2	#3			
1	くつ下	18.0 (10.0)	7.3 (15.0)	15.8 (15.0)	13.7 (13.3)	5.7	41.2
2	下着 (シャツ)	85.7 (15.0)	84.3 (15.0)	92.3 (15.0)	87.4 (15.0)	4.3	4.9
3	下着 (タンクトップ)	81.3 (15.0)	81.3 (15.0)	87.8 (15.0)	83.5 (15.0)	3.8	4.5
4	水性系接着剤	37.8 (23.0)	37.8 (20.0)	36.8 (25.0)	37.5 (22.7)	0.6	1.5
5	水性床用ワックス	74.5 (14.0)	71.7 (15.0)	77.3 (15.0)	74.5 (14.7)	2.8	3.8
6		57.5 (15.0)	60.0 (14.5)	57.5 (15.0)	58.3 (14.8)	1.4	2.5
7	水性合成樹脂塗料	58.7 (15.0)	61.5 (15.5)	65.8 (20.0)	62.0 (16.8)	3.6	5.8
8		80.5 (15.0)	76.5 (15.5)	81.0 (15.5)	79.3 (15.5)	2.5	3.1
9	油性靴クリーム	79.5 (16.0)	76.0 (16.0)	85.0 (16.0)	80.2 (16.0)	4.5	5.7
10		34.8 (13.0)	37.7 (12.5)	49.8 (12.0)	40.8 (12.5)	8.0	19.5
ST	ポジティブコントロール試料	84.3 (15.0)	87.2 (15.0)	94.3 (16.0)	88.6 (15.3)	5.2	5.8
BL	ブランク試料	— (16.0)	— (15.0)	— (16.0)	— (15.7)	—	—

表R4-3 現行法 (四塩化炭素) による家庭用品の実試料を用いた有機水銀化合物添加回収試験の結果

試料番号	製品カテゴリー	回収率 (%)			平均	SD	RSD%
		#1	#2	#3			
1	くつ下	54.2	47.7	50.2	50.7	3.3	6.5
2	下着 (シャツ)	93.0	89.8	88.3	90.4	2.4	2.7
3	下着 (タンクトップ)	78.3	75.0	76.2	76.5	1.7	2.2
4	水性系接着剤	65.8	62.0	69.2	65.7	3.6	5.5
5	水性床用ワックス	64.2	60.7	61.0	62.0	1.9	3.1
6		55.7	51.0	54.5	53.7	2.4	4.5
7	水性合成樹脂塗料	53.0	46.2	49.7	49.6	3.4	6.9
8		80.7	76.5	78.5	78.6	2.1	2.7
9	油性靴クリーム	71.7	69.0	70.3	70.3	1.4	1.9
10		42.2	35.5	40.3	39.3	3.5	8.8

表R4-4 現行法と代替法による家庭用品の実試料を用いた有機水銀化合物添加回収試験結果の比較

試料番号	製品カテゴリー	現行法の回収率		代替法の回収率	
		平均	RSD%	平均	RSD%
1	くつ下	50.7	6.5	13.7	41.2
2	下着 (シャツ)	90.4	2.7	87.4	4.9
3	下着 (タンクトップ)	76.5	2.2	83.5	4.5
4	水性系接着剤	65.7	5.5	37.5	1.5
5	水性床用ワックス	62.0	3.1	74.5	3.8
6		53.7	4.5	58.3	2.5
7	水性合成樹脂塗料	49.6	6.9	62.0	5.8
8		78.6	2.7	79.3	3.1
9	油性靴クリーム	70.3	1.9	80.2	5.7
10		39.3	8.8	40.8	19.5
ST	ポジティブコントロール試料	88.9	1.6	88.6	5.8



図R4-11 有機水銀試験法における現行法と代替法とで得られた回収率の比較