

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 年度総括研究報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

研究代表者 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

本研究は、現行の家庭用品規制法における有害物質の改正試験法の開発や未規制物質の実態解明、ヘリウムを使用しないガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）の代替試験法の開発、及び規制基準値設定のためのハザード情報の収集を目的としている。改正試験法では、噴射剤（塩化ビニル: VC）、防炎加工剤 3 種類（トリス（2,3-ジブロムプロピル）ホスフェイト[TDBPP]、ビス（2, 3-ジブロムプロピル）ホスフェイト[BDBPP]化合物、トリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド [APO]）、木材防腐・防虫剤及び有機水銀化合物を対象とした。有害物質の改正試験法開発では、噴射剤、防炎加工剤 3 種、木材防腐・防虫剤 2 種及び有機水銀化合物について、現行試験法よりも安全性かつ精度及び感度が向上した試験法が開発できた。また、その類縁物質等も統一した分析操作で測定可能とし、効率化も達成した。TDBPP 及び BDBPP 化合物については、複数機関による妥当性評価試験を実施し、再現性及び精度ともに十分な結果が得られ、改正試験法として有効と考えられた。また、VC では開発した試験法を用いてスプレー塗料等の実態調査を実施し、低濃度の VC が検出されること、その検出濃度がヒト健康影響のないレベルであることを確認した。未規制物質調査では、9 種類の揮発性有機化合物についてエアゾール製品 56 試料を対象に調査を行い、ジクロロメタンやトルエン等が検出されることを確認した。木材防腐・防虫剤ではクレオソート油や処理木材を調査し、未規制の多環芳香族炭化水素類（PAHs）が 2 製品から検出されることを明らかにした。未規制有害元素は、家庭用塗料、ワックス等の 9 種類の有害金属を調査し、Cr、Ni、Sb 等が検出されることを確認した。ヘリウム不足に対応した試験法では、先行研究で開発した溶剤 3 種及び防虫剤 2 種、並びにアゾ化合物の試験法について、水素及び窒素ガスがキャリアガスに使用可能であることを確認した。基準設定に関する研究では、TDBPP 及び BDBPP については、TDBPP のげっ歯類における腎発がん性に基づく 10^{-5} 発がんリスクレベルを、塩化ビニルモノマーについては、化審法の評価 II において導出された吸入経路の有害性評価値を、APO については、類似物質と考えられた Thio-TEPA のラット及びマウスを用いた発がん性試験で認められた造血系腫瘍の発生頻度に基づく 10^{-5} 発がんリスクレベルを、有機水銀化合物については、有害性情報が唯一得られた酢酸フェニル水銀のラットにみられた非発がん影響（腎毒性）に基づく値を、各物質の有害性評価値案として提案することができた。

研究分担者: 大嶋智子 (大阪健康安全基盤研究所 主幹研究員)、西以和貴 (神奈川県衛生研究所 主任研究員)、久保田領志 (国立医薬品食品衛生研究所 主任研究官)、田原麻衣子 (国立医薬品食品衛生研究所 主任研究官)、井上薫 (国立医薬品食品衛生研究所 室長)

研究協力者: 菅谷なえ子 (横浜市衛生研究所 専門研究員)、吉富太一 (神奈川県衛生研究所 主任研究員)、高居久義 (川崎市健康安全研究所)、若山貴成 (名古屋市衛生研究所)、大野浩之 (名古屋市衛生研究所)、五十嵐良明 (国立医薬品食品衛生研究所)

A. 研究目的

我が国では、家庭用品を衛生化学的観点から安全なものにすることを目的として、「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)」(昭和48年法律第百十二号)が存在する。家庭用品規制法では指定家庭用品に含まれる有害物質の含有量や溶出量について基準を定めており、現在までに21種類の有害物質が指定されている。この21種類の有害物質のうち、17種類が法律制定時から昭和58年までに指定され、残り3種類が平成16年に、1種類が平成27年にそれぞれ指定された。これら17種類の有害物質のほとんどは、指定当初から試験法が改正されていない。そのため、家庭用品規制法に基づく検査時に、現在の分析技術水準から乖離した分析機器や有害な試薬を使用しなければならないことが問題となっている。そのため、現在の分析水準等に合わせた試験法の改正は喫緊の課題となっている。また、試験法の改正に伴い、「検出

されないこと」等の現行基準値について、基準値の改正が必要になる。このような背景から、先行研究(H29-化学-指定-002)では溶剤、防炎加工剤及び防虫剤について改正試験法の開発や基準値の検討、並びに現行では対象外の家庭用品及び有害物質に対する規制基準設定に資する情報収集を実施した。溶剤及び防虫剤では試験法開発と妥当性評価を実施すると共に、その基準値は改正の必要が無いことを示した。防炎加工剤では、2種類について試験法の大枠が開発できた。

本研究では、先行研究から引き続き防炎加工剤について試験法開発及び妥当性評価並びに基準値設定に関する研究を継続して実施した。また、先行研究では対象外であった有害物質並びに未規制物質として、噴射剤及び揮発性有機化合物(VOCs)、木材防腐・防虫剤、有機水銀化合物及び有害元素について、改正試験法の開発並びに実態調査を実施した。また、一部の有害物質については、基準値改正に資するハザード情報や曝露情報の収集を実施した。さらに、分析に用いるガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で使用するヘリウムは世界的に供給不足となっており、ヘリウムを使用しない代替試験法の開発も実施した。なお、改正試験法の開発では、はじめに対象化合物の測定条件や前処理方法を検討して試験法を開発し、その後、研究代表及び分担者並びに協力地方衛生研究所が連携して、妥当性評価を実施することとしている。

B. 研究方法

B.1 有害物質の改正試験法の開発及び未

規制物質調査

先行研究から引き続き、有害試薬を使用せず分析操作を効率化及び高精度化した試験法の開発を目指す。対象は、先行研究から継続する防炎加工剤 3 種類 [トリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO)、ビス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (BDBPP) 化合物、トリス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (TDBPP)] に加え、エアゾール製品の噴射剤 (塩化ビニルモノマー: VC)、木材防腐・防虫剤及び有機水銀化合物を対象とする。このうち、防炎加工剤及び噴射剤は現行試験法よりも高精度の分析が可能なキャピラリーカラムを用いた GC-MS による試験法を開発する。また、木材防腐・防虫剤の現行試験法はキャピラリーカラムを用いた GC-MS 法であるが、有害物質の使用と妨害物質の存在が指摘されており、その問題点を考慮した改正試験法を開発を行う。有機水銀化合物については有害試薬を使用しない試験法を開発すると共に、より高感度及び高精度な誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いた試験についても検討する。試験法を開発を効率よく行うために、用途別に各分担研究者が担当した。そのほか、ヘリウム供給不足問題への対策として、代替キャリアを用いた GC-MS 法等を検討した。

揮発性有機化合物類 (VOCs) :

GC-MS 分析のため、Wall Coated Open Tubular (WCOT) カラム 3 種と Porous Layer Open Tubular (PLOT) カラム 4 種を検討した。VC の捕集方法は、標準溶液を気体洗浄瓶に注入し、窒素を通気してバブラ

一内の溶媒に捕集した。捕集溶媒は、乳酸エチル (EL)、氷冷 EL 及び DMSO を検討した。最終的に化学結合型 PLOT カラムを分離に用い、ヘッドスペース (HS) -GC-MS 法にて VC を測定した。

開発した試験法を用いて、スプレー塗料を中心に 39 製品について VC の実態調査を実施した。実態調査にて VC が検出された試料について、製品評価技術基盤機構 (NITE) の「GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法のガイダンス」を参考に、吸入曝露量を推定した。

未規制 VOCs については、欧州の Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical (REACHs) で規制対象物質とされ、家庭用品規制法の規制対象外の 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,1,2-トリクロロエタン、1,4-ジクロロベンゼン及び 1,2,4-トリクロロベンゼンの 9 物質を選定し、エアゾール式塗料 23 製品、並びに消臭剤及び剥離剤等 33 製品の計 56 製品について、それらの実態を調査した。その際、エアゾール製品の内容物をフラスコ内に噴射させ氷冷捕集後、HS-GC-MS 法を用いて対象 VOCs を測定した。

防炎加工剤: 繊維製品中の TDBPP、BDBPP 化合物分析について、先行研究ではポリエステルについて試験法を開発した。本研究では、材質の異なる製品について、開発した試験法の適用性を検討した。APO については、APO が使用される可能性のある防炎加工繊維製品や無加工布を用い、サロゲート物質 (APO-d₁₂) を添加

した後、繊維試料をメタノール還流抽出し濃縮後、GC-MSにて測定した。低濃度添加回収試験を実施するとともに、フロリジルカートリッジカラムによる精製を検討した。また、アセナフテン-d₁₀を内部標準物質として使用し、サロゲート物質を用いた場合と比較した。その他、液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いた測定も検討した。

木材防腐・防虫剤:我が国で有害物質に指定されている、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン及びジベンゾ[a,h]アントラセンの3種を含む、欧州で規制されている8種類の多環芳香族炭化水素類（PAHs）について、6種類のキャピラリーカラムにおけるGC-MS分析時の分離を検討した。木材からの抽出効率の検討のため、現行法のジクロロメタン並びにそれより毒性が低いと考えられるアセトン、ヘキサン及びその混合溶媒にて実試料を抽出し、現行法と比較した。クレオソート油の抽出試料について遠心処理並びに Sep-Pak Silica、InertSep SAX 及び InertSep PSR の3種類の固相カラムを用いた精製方法を検討した。また、我が国で未規制のクリセンはGC-MSでの分析時に、妨害物質であるトリフェニレンとの分離が困難であることが知られている。そこで、イオン液体を担体に用いた SLB-ILPAH カラムの分離特性とクリセンの定量法を検討した。確立した分析法を用い、市場に流通するクレオソート油中 PAHs の実態調査を行った。

有機水銀化合物及び有害元素: 改正対象

である有機水銀化合物の試験法の参考とするため、水銀の試験法について、主要な国際規格、欧米で採用されている基準・規格を中心に調査した。試験法の情報収集を参考に、水銀濃度が保証されている認証標準物質を用いて加熱気化全自動水銀測定法のスクリーニング法としての妥当性を評価した。現行の有機水銀化合物の試験方法では、有害な抽出溶媒を使用しており、抽出溶媒の変更が求められている。そこで、繊維製品、接着剤、ワックス及び塗料等10製品を対象に、シクロヘキサン/酢酸エチル混液（3:1, v/v）の抽出溶媒としての有効性を検討した。家庭用品中の有害元素試験法開発のため、マイクロ波分解-高周波誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）による試験法を検討した。その際、ICP-MSの流路への水銀のメモリー低減対策について Au 及び塩酸添加を検討した。開発したマイクロ波分解-ICP-MSを用いて、塗料、ワックス、くつクリーム及び繊維製品の計19製品について、As、Cd、Co、Cr、Hg、Ni、Sb、Sn 及び Pb の合計9種の有害元素の実態調査を行った。

妥当性評価試験:開発した有機リン系防炎加工剤の TDBPP 及び BDBPP 化合物試験法について、妥当性評価試験のために、現行試験法の測定下限付近を中心に各化合物を3段階（4、8、20 µg/g）の濃度で2種類の繊維試料に添加した試料を作製し、その妥当性を6機関で評価した。

ヘリウム不足に対応した試験法に関する

研究: 2023年3月末にGC-MSを使用する改正試験法が施行となる溶剤3種（メタノール、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン）及び防虫加工剤2種（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ズイミダゾール[DTTB]）、並びにアゾ化合物（化学的変化により容易に24種の特定芳香族アミンを生成するものに限る）を対象とした。これらの有害物質について、ヘリウム代替キャリアガスとして水素および窒素ガスの適用性を検討した。

B.2 家庭用品中の有害物質の基準値設定に関する研究

家庭用品規制法で基準が「検出されないこと」とされているTDBPP、BDBPP化合物、APO、VC及び有機水銀化合物について、有害性情報を収集し、有害性評価値を検討した。TDBPP及びBDBPPのマグネシウム塩及びアンモニウム塩の毒性情報は、化審法のスクリーニング評価における有害性情報の収集方法に従って、信頼性が担保された国際機関及び国内外のリスク評価機関から公表された評価資料を情報源として収集した。VCは化審法の評価IIにおいて詳細評価が行われ、経口及び吸入経路の有害性評価値が導出されている。そこで、評価II以降に公表された有害性情報を新たに検索・収集し、有害性情報の信頼性評価を行った上で、有用と考えられた毒性試験等の情報を、評価IIの評価書を附属資料として扱いながら整理した。

APOや有機水銀化合物は「政府向けGHS分類ガイダンス（令和元年度改訂版

(Ver. 2.0)）」に記載されている「List 1の情報源リスト」を情報源として収集した。情報が少ない場合には、上記GHS分類ガイダンスの「List 2の情報源リスト」、ECHAのREACH登録情報等を調査し、情報収集を行った。

C. 研究結果及び考察

C.1. 有害物質の改正試験法の開発及び未規制物質調査

VOCs: VC捕集溶媒については、VCの分析に影響を及ぼさない安全性の高い高沸点溶媒であるEL及びDMSOを検討し、室温での回収率が高く、測定時のVCのピーク面積値が高いDMSOを捕集溶媒に選定した。キャピラリーカラムの検討では、PoraBOND Q PT（パーティクルトラップ一体型、50 m、0.32 mm、5 µm）が噴射剤との分離、VCのピーク形状及び保持時間の安定性において優れていた。VC-d₃を内部標準物質に用い、窒素、ジメチルエーテル（DME）及び液化石油ガス（LPG）の存在下で調製した標準ガスを基に検量線を作成した結果、0.16～80 µg/mLの範囲で相関係数0.9994以上と良好な直線性を示した。

エアゾール式塗料を中心とした39製品についてVCの実態を調査した結果、3製品から0.095、0.098及び0.28 µg/LのVCが検出された。検出された製品はいずれも成分に塩化ビニル樹脂（PVC）が表示されていた。検出されたVCを製品に使用されたPVCの残存VCと仮定して既報のPVC中の残存VC量と比較した結果、検出されたVCはPVCの残存VCである可能性が示唆された。また、検出されたVC

濃度は大気や室内空気中の濃度の数千倍に及んでいた。0.28 µg/L の VC が検出された製品の吸入経路における曝露量を推定し、発がん性に対する有害性評価値との比較によるリスク評価を行った結果、ハザード比は 0.0012 と十分に低く、検出された濃度に基づく推定曝露量では人への健康影響はないと考えられた。

未規制 VOCs では、ジクロロメタンは 19 製品、クロロホルムは 2 製品、シクロヘキサンは 41 製品、ベンゼンは 33 製品、トルエンは 50 製品から検出され、その他の VOCs は検出されなかった。ジクロロメタン、クロロホルム及びベンゼンは検出されたが、REACH 規制の基準を満たしていた。一方、シクロヘキサンはクロロブレンを基剤とした接着剤 1 製品、トルエンは接着剤 3 製品及び塗料 4 製品で REACH 規制の基準を満たしていなかった。今後、これらの化合物について曝露評価等を実施する必要があると考えられる。

防炎加工剤：

TDBPP 及び BDBPP 化合物について、ポリエステル以外の材質について試験法を適用したところ、ポリエステルと比べて、同等かあるいは夾雑物がやや多めであった。サロゲート補正分析では、酢酸エチル抽出回数及び素材の違いによらず、BDBPP 化合物及び TDBPP は良好な回収率が得られ、分析者への安全性にも配慮した試験方法が確立できた。この試験法について、別項に記載の通り妥当性評価を実施した。

APO は、GC-MS 分析で 0.01-2 µg/mL の範囲で検量線は良好であった。APO 分析

法として、メタノール還流抽出後、アセトンに置換し、フロリジル精製する必要があることがわかった。APO が使用される可能性のある綿製品を主とし、低濃度での回収率を検討した。その結果、APO-d₁₂ 補正回収率は良好であった。また、ほとんどの試料では、内標補正回収率及び APO-d₁₂ 自体の回収率も良好であった。このように、有害溶剤を用いずに、分析者の健康に配慮した APO の GC-MS による微量分析法を開発した。また、LC-MS/MS 測定でも GC-MS 分析と同様の結果が得られた。

木材防腐・防虫剤：

分析対象とした 8 種の PAHs について、汎用カラムではクリセン及びトリフェニレンの分離等、幾つかの PAHs について分離が困難であった。一方、PAHs 専用カラムである SLB-ILPAH 及び Rxi-PAH では、全 PAHs の分離が可能であったが、前者は実試料分析で保持時間がずれる現象が確認され、後者は保持担体（液相）が公開されていなかった。そのため、改正試験法では Rxi-PAH 以外のいずれかのカラムを用い、複数種のカラムによる確認分析が必要と考えられた。クレオソート油処理木材からの PAHs 抽出法の検討では、アセトンが代替抽出溶媒として適していると考えられた。クレオソート油の精製では、ヘキサンを加えて遠心分離したところ、非常に多くの夾雑物を除くことが可能であることを見出した。そして、この上清をさらに精製するため、性質の異なる 3 種類の固相を検討し、Sep-Pak Silica または InertSep SAX カラムを用いることで、GC-MS 分析時の妨害物質が大幅に削

減できることが確認できた。開発した精製法を用いて、クレオソート油への添加回収試験を行った結果、良好な結果が得られ、定量下限値は現行の基準値 $10\ \mu\text{g/g}$ を $1/10$ 以上下回る $0.14\sim 0.29\ \mu\text{g/g}$ となった。そのため、本法は改正試験法として必要な性能を有していると考えられた。また、SLB-ILPAH カラムについて、ベンゾ[a]アントラセン- d_2 及びクリセン- d_2 を保持指標として用いる方法で、十分な感度及び精度のある分析が可能であることを示した。開発した試験法を用いて、クレオソート油及びそれらで処理された木材の実態調査を行った結果、2 試料から現行規制対象のベンゾ[a]アントラセンが検出され、木材製品からは分析した 5 試料すべてからベンゾ[a]アントラセンが、その内 1 試料からは分析対象の 8 種 PAHs がすべて検出された。これらの検出された濃度はすべて現行基準値を下回っていた。

有機水銀化合物及び有害元素： 主要な国際規格等の水銀試験法を調査したところ、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に用いられていた。加熱気化全自動水銀測定法について認証物質を用いて妥当性評価を行った結果、概ね良好な結果が得られた。現行試験法の抽出溶媒をシクロヘキサン-酢酸エチル混液に替え、添加回収実験を実施した。添加用標準液のみでは、現行法と同等の回収率が得られた。一方、10 製品の平均回収率は $13.7\sim 87.4\%$ であった。これは、抽出液による液々分配の際に抽出溶媒が十分に製品に

浸透しなかったり、抽出液に着色やエマルジョンが生じ回収が困難となったりしたことが原因と考えられた。現行法と回収率を比較した結果、代替法では 2 製品（繊維製品及び家庭用接着剤）で現行法より回収率が低下したが、その他は現行法と同等もしくは良好であった。MW 酸分解条件は、水銀以外に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 等の他元素の一斉分析への適用性並びに安全性の面から、硝酸及び塩酸の使用が適当と考えられた。メモリー低減対策では、Au 200ppb もしくは塩酸 2% 以上の添加条件が適当と判断した。未規制有害元素の実態調査では、家庭用塗料で全般的に高濃度の傾向が認められたが、家庭用塗料以外でも、おむつカバーの Sb や靴クリームの Cr 等が特異的に高濃度な傾向が認められ、今後注目すべき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あると考えられた。また、本分析法は迅速・簡便に家庭用品規制法における有機水銀化合物と有機錫化合物の基準超過判定、並びに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が期待できると考えられた。

妥当性評価試験： 低濃度試料を中心に、GC 注入口における夾雑物質によるマトリックス効果が認められた。一方、現行の TDBPP 及び BDBPP 化合物試験法の検出下限値 ($8\ \mu\text{g/g}$ 及び $10\ \mu\text{g/g}$) レベルは十分な精度で定量可能であり、現行法よりも安全かつ精度及び感度が高い試験法であると考えられ、本法は改正試験法とし

て有効であると考えられた。

ヘリウム不足に対応した試験法に関する研究:

溶剤 3 種については、いずれのキャリアガスを用いても、カラム、オープン昇温条件等を変更することなく、ガス流量のみを変更するだけで、現行基準値を下回る濃度で分析できた。アゾ化合物について、水素ガスは分離及び感度はヘリウムガスと同程度であったが、ピークが若干テーリングすることが認められた。窒素ガスは、ヘリウムガスおよび水素ガスに比べ 1/300~1/100 程度の感度であったが、検量線は概ね良好な直線性が得られた。また、キャリアガスを変更しても、カラム、ガス流量、オープン昇温条件等を変更することなく十分な分離が得られ、実試料分析でも特に問題は認められず、現行基準値の 30 µg/g を下回る濃度まで定量可能であった。防虫剤 2 種については、いずれのキャリアガスを用いても、カラム、オープン昇温条件等を変更することなく、ガス流量のみを変更するだけで、現行基準値 (30 µg/g) が分析可能であった。以上から、溶剤 3 種、アゾ化合物及び防虫剤 2 種について、いずれも現行試験法での代替キャリアガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが確認できた。

C.2 家庭用品中の有害物質の基準値設定に関する研究

TDBPP 及び BDBPP 化合物は、変異原性を有し動物において発がん性を示すことから、有害性評価値案は発がん性に基づき導出することとした。TDBPP では、

ラット及びマウスを用いた経口経路の発がん性試験で認められた腎腫瘍の発生頻度データに基づき、 10^{-5} 発がんリスクレベルを評価値案として導出した。BDBPP については、妥当な発がん性試験結果がないため、BDBPP の発がん性試験データに基づく有害性評価値を導出することができなかったが、TDBPP の代謝等を踏まえると、BDBPP と TDBPP の発がん性に基づく有害性評価値は同じでもよいと考えられた。VC は、化審法の評価IIの評価結果及び有害性評価値を活用するのが良いと考えた。VC のヒトへの主要な曝露経路は吸入経路であると考えられ、そのリスク評価には吸入経路の有害性評価値 0.010 mg/m³ (一日摂取量 4.0×10^{-3} mg/kg/day に相当) を活用し、推定曝露量との比 (ハザード比) を求めるのが良いと考えた。

APO については、WHO 国際がん研究機関 (IARC) によるモノグラフ (1975) しか有害性情報が無く、有害性評価値を導出するには不十分な内容だったため、類似物質と考えられた Tris(aziridin-1-yl)phosphane sulfide (Thio-TEPA) の有害性情報を収集し整理した。その結果、APO 及び Thio-TEPA は遺伝毒性発がん物質であることが示唆されていたことから、Thio-TEPA のラット及びマウスを用いた発がん性試験で認められた造血系腫瘍の発生頻度に基づく有害性評価値案を、化審法の評価IIでの方法に従って導出した。

有機水銀化合物では 5 物質の有害性情報を探索し、情報を得ることができたのは酢酸フェニル水銀のみで、一部の毒性項目ではヒト影響に関する情報は得ることができたが、定量的評価に資する情報

は無かった。動物の慢性曝露影響では経口経路の情報があり、米国 EPA IRIS が設定した腎毒性を根拠とした Reference Dose (RfD) 8×10^{-5} mg/kg bw/day (酢酸フェニル水銀として) が、唯一の既存の有害性評価値であった。酢酸フェニル水銀の有害性評価値案として 8×10^{-5} mg/kg bw/day を提案した。

D.まとめ

有害物質の改正試験法の開発では、予定していた防炎加工剤 3 種、噴射剤、木材防腐・防虫剤及び有機水銀化合物について、現行試験法の問題点を改善した試験法が開発できた。これらの試験法は、現行法よりも安全性だけでなく精度及び感度の向上を図ることができた。さらに、その類縁物質も統一した分析操作で測定可能とし、効率化も達成した。このうち、TDBPP 及び BDBPP 化合物については、複数機関による妥当性評価試験を実施した結果、再現性及び精度ともに十分な結果が得られ、改正試験法として有効であると考えられた。VC では開発した試験法を用いてスプレー塗料等 39 製品の実態調査を実施し、低濃度の VC が検出されること、その検出濃度がヒト健康影響のないレベルであることを確認した。未規制物質調査では、9 種類の揮発性有機化合物についてエアゾール製品 56 試料を対象に調査を行い、ジクロロメタンやトルエン等が検出されることを確認した。木材防腐・防虫剤ではクレオソート油 6 製品を調査し、未規制の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) が 2 製品から検出されることを明らかにした。未規制有害元素は、家庭用

塗料、ワックス等 19 製品について 9 種類の有害金属を調査し、Cr、Ni、Sb 等が検出されることを確認した。ヘリウム不足に対応した試験法では、先行研究で開発した溶剤 3 種及び防虫剤 2 種、並びにアゾ化合物の試験法について、水素及び窒素ガスがキャリアガスに使用可能であることを確認した。基準設定に関する研究では、防炎加工剤 3 種、VC 及び有機水銀化合物について有害性評価情報の収集を行い、有害性評価値案の提案を行った。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

F.1. 論文発表

- 1) 河上強志・菅谷なえ子・田原麻衣子・大嶋智子・西以和貴・上村仁・塩田寛子・鈴木郁雄・田畑佳世・五十嵐良明: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (有害物質含有家庭用品規制法) におけるメタノール、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン試験法改定に係る検討, 薬学雑誌, 140, 1485-1494, 2020.
- 2) 西以和貴・上村仁・河上強志: ヘリウムガス不足に対応した繊維製品中防虫加工剤の分析法, 神奈川衛研報告. 50, 15-20, 2020.
- 3) 西以和貴・佐藤学・仲野富美・辻清美・上村仁・河上強志: 繊維製品中のディルドリン及び DTTB 分析法の開発, 薬学雑誌, 140, 809-818, 2020.
- 4) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai K., Tahara M., Kawakami T.: Headspace GC/MS

analysis of residual solvents in dietary supplements, cosmetics, and household products using ethyl lactate as a dissolution medium, J. AOAC Int., 103, 407-412, 2020.

- 5) 大嶋智子, 宮本京子, 角谷直哉, 山口之彦: 革製品等のアゾ染料由来の特定芳香族アミン等の分析検討、大阪健康安全基盤研究所研究年報, 4, 110-122 (2020)
- 6) 西以和貴・上村仁・大嶋智子・萱谷なえ子・印南佳織・田畑佳世・河上強志: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(有害物質含有家庭用品規制法)における繊維製品中防虫加工剤試験法改定に係る検討, 薬学雑誌, 141, 1031-1040, 2021.
- 7) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明: 家庭用洗剤中の酸及びアルカリにおける確認試験法の確立, 国立衛研報, 139, 51-58, 2021.
- 8) 河上強志: 家庭用品中の有害物質規制並びに繊維製品による健康被害事例, 繊維学会誌, 78, 62-66, 2022.
- 9) 大嶋智子・角谷直哉・山口之彦・河上強志: 繊維製品に含まれる防炎加工剤のビス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェイト及びトリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェイトのGC-MS分析法, 薬学雑誌, 142, 279-287, 2022.
- 10) 河上強志: 繊維製品に含まれるアレルギー物質, Visual Dermatology, 21, 1138-1144, 2022.
- 11) Sugaya N., Inoue K., Tahara M., Kawakami T.: Analysis and risk assessment of vinyl chloride emitted from aerosol products, J Environ Sci Health Part A, 58, 284-294, 2023.

F.2. 学会発表

- 1) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: アレルギー性接触皮膚炎の原因究明のための化学分析事例, フォーラム 2020 衛生薬学・環境トキシコロジー (2020.9)
- 2) 西以和貴・上村仁・大嶋智子・萱谷なえ子・印南佳織・田畑佳世・河上強志: 家庭用品試験法における防虫剤改正試験法の妥当性評価, 第 57 回全国衛生化学技術協議会年会 (2020.11)
- 3) 大嶋智子・山口之彦・角谷直哉・河上強志: 家庭用品規制法における防炎加工剤の試験法の検討(Ⅲ), 第 57 回全国衛生化学技術協議会年会 (2020.11)
- 4) 河上強志・萱谷なえ子・田原麻衣子・大嶋智子・西以和貴・上村仁・塩田寛子・鈴木郁雄・田畑佳世・五十嵐良明: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(有害物質含有家庭用品規制法)におけるメタノール、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン試験法改定に係る検討, 第 57 回全国衛生化学技術協議会年会 (2020.11)
- 5) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明: 家庭用品等に含まれる感作性物質の実態調査ー水性塗料及び玩具中の防腐剤ー, 第 51 回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会, (2021.11)
- 6) 萱谷なえ子・田原麻衣子・河上強志: 家庭用品規制法における噴射剤(塩化ビニルモノマー)試験法の検討について, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 7) 大嶋智子・角谷直哉・山口之彦・河上強志: 家庭用品規制法における防炎加工

- 剤の試験法の検討 (IV) , 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 8) 大嶋智子 抗菌加工繊維製品等の抗菌剤に関する調査, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 9) 西以和貴・吉富太一・上村仁・河上強志 クレオソート油及びその処理木材中多環芳香族炭化水素類試験法の検討—GC 分析条件及び抽出法—, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 10) 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エアゾール製品中の溶剤の試験法に関する検討, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 11) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明 イオンクロマトグラフィーを用いた家庭用洗剤中の酸およびアルカリのイオン種確認方法, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 12) 河上強志・小濱とも子・酒井信夫・高木規峰野・高橋夏子・大嶋直浩・田原麻衣子・五十嵐良明 家庭用マスクに含まれるホルムアルデヒドの実態調査, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会, (2021.11)
- 13) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明 ヘリウム代替キャリアガスを用いたエアゾール製品中のメタノール、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの GC-MS 分析, 第 30 回環境化学討論会 (環境化学物質 3 学会合同大会) , (2022.6)
- 14) 久保田領志・小峯宏之・鈴木俊也・河上強志・五十嵐良明 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, 第 30 回環境化学討論会 (環境化学物質 3 学会合同大会) , (2022.6)
- 15) 河上強志・田原麻衣子・石原三枝・五十嵐良明 家庭用品中のアレルギー性染料に関する調査, 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 16) 河上強志・井上薫・田原麻衣子・五十嵐良明 家庭用品規制法における有害物質候補の順位付け方法に関する検討, 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 17) 菅谷なえ子・井上薫・田原麻衣子・河上強志 家庭用品規制法におけるエアゾール製品中塩化ビニルモノマー試験法の検討, 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 18) 大嶋智子・角谷直哉・河上強志 家庭用品規制法における防炎加工剤の試験法の検討 (V) , 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 19) 西以和貴・吉富太一・田原麻衣子・河上強志 クレオソート油及びその処理木材中多環芳香族炭化水素類試験法の検討—精製法及び改正試験法の添加回収試験—, 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 20) 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および革製品中のアゾ化合物試験法に関する検討, 第 59 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)
- 21) 久保田領志・河上強志・五十嵐良明 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 回全国衛生化学協議会年会, (2022.11)

- 22) 田原麻衣子: 家庭用品の規制に係る試験法へのヘリウム代替ガスの適用, 第59回全国衛生化学協議会年会, 川崎, 2022年11月1日.
- 23) 西以和貴・上村仁: 地方衛生研究所の状況報告—神奈川県の事例—, 第59回全国衛生化学協議会年会, 川崎, 2022年11月1日.
- 24) 河上強志: ヘリウム代替ガスの使用の利点と欠点の整理, 第59回全国衛生化学協議会年会, 川崎, 2022年11月1日.
- 25) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明 家庭用品等に含まれる感作性物質の実態調査—家庭用マスク中のホルムアルデヒド、紫外線吸収剤及び分散染料—, 第52回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会, (2022.12)
- 26) 久保田領志・河上強志・五十嵐良明 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, 日本薬学会第143年会, (2023.3)
- 27) 田原麻衣子・河上強志・石原三枝・五十嵐良明 家庭用品に含有されるビスフェノール類の実態調査, 日本薬学会第143年会, (2023.3)

G. 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