

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 R4 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、化学形態別分析で、抽出や精製の煩雑な操作があり、有機水銀化合物では有害試薬の使用が規定されているが、基準値はそれぞれ水銀量及び錫量で判定する。本年度の研究では、昨年度検討し確立した、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を用いた市販家庭用品の実態調査を行い、また、現行法の四塩化炭素を代替溶媒に変更して添加回収試験を行い、代替溶媒の有効性を評価した。スクリーニング分析法による市販家庭用品の実態調査では、家庭用塗料で一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 等の特異的に高濃度な傾向も認められ、今後特徴的な傾向が認められ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があると考えられた。本スクリーニング分析によって、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。Sn で基準超過した 4 製品では現行法で再調査する必要はあるものの、本法により、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判断できた。現行の有機水銀化合物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て添加回収試験を実施した結果、ポジティブコントロール試料では現行法と同等の良好な結果を得た。また、実際の市販家庭用品でも添加回収試験を実施した結果、10 製品中 2 製品で代替法での回収率が低値を示したが、他の 8 製品では同等若しくは代替法の方が良好であった。さらに、両者の試験結果の間には統計学的な有意差は認められず、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。

## 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）、有機錫化合物のトリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物はともに錫として1 ppm以下（GC/MS）と規定されている。有機水銀化合物の試験法（図1）は、昭和50年に規定されてから改正されておらず、現在の主要な国際規格等の水銀試験法と比較すると、操作が煩雑・有害試薬（四塩化炭素：2B（発がんの可能性がある、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。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。

本年度の研究では、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. 研究方法

### B.1 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

昨年度に検討の結果採用した条件によるマイクロ波分解-ICP-MSによるスクリーニング分析法を用い、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、くつクリーム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 2～4）。

#### 【主な装置】

マイクロ波分解装置（CEM 社製、MARS6）

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

#### 【マイクロ波加熱条件】

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

## B.2 家庭用品製品を用いた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昨年度に行った「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  $\mu\text{g/mL}$ ) (AccuStandard Inc.製)、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)。

#### 【添加回収試験液】

酢酸フェニル水銀メタノール溶液 (100  $\mu\text{g/mL}$ ) (AccuStandard Inc.製)、超純水で 1  $\mu\text{g/mL}$  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 テクノガラス株式会社製)

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 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  $\mu\text{L}$  (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）。

【blank 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 blank 試料(以下、BL) とした。また、添加用標準液 100  $\mu$ L、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  $\mu$ g/mL 及び 0.01  $\mu$ g/mL) を用い、水銀として 0.12 ng (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、良好な直線性の検量線が得られた (図 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 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 1)。各金属類の最高濃度で 100  $\mu$ g/g 以上であったのは、Co (979  $\mu$ g/g)、Sb (253  $\mu$ g/g) 及び Cr (161  $\mu$ g/g) であり、その他の金属類の最高濃度は 2.60  $\mu$ g/g (Ni) ~10.4  $\mu$ g/g (Sn) であった。最高濃度で 100  $\mu$ g/g 以上であったこれらの金属類の中央値では、数十  $\mu$ g/g であったのは Co (84.7  $\mu$ g/g) のみであり、その他の金属類では 1.83  $\mu$ g/g (Sb) 及び 2.26  $\mu$ g/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7~9)。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事が明らかとなり、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1ppm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 µg/gと他の家庭用品{定量下限値未満(<0.01 µg/g)}に比べ高く、Niでは濃度範囲は0.706~2.60 µg/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 µg/g及び194 µg/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>2)</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 µg/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 µg/g及びコニャック色の126 µg/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、水のみでの表示で、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。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 µg/g及び64.0 µg/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 µg/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 µg/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.2 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。

昨年度同じ製品で行った添加回収試験結果を表 3 に、現行法と代替法との添加回収実験結果の比較を表 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 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

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、昨年度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  $\mu\text{g/g}$ )、Sn (6.37  $\mu\text{g/g}$ ) 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おいて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) Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological Profile for Antimony and Compounds, Washington, DC, USA, 2019  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>

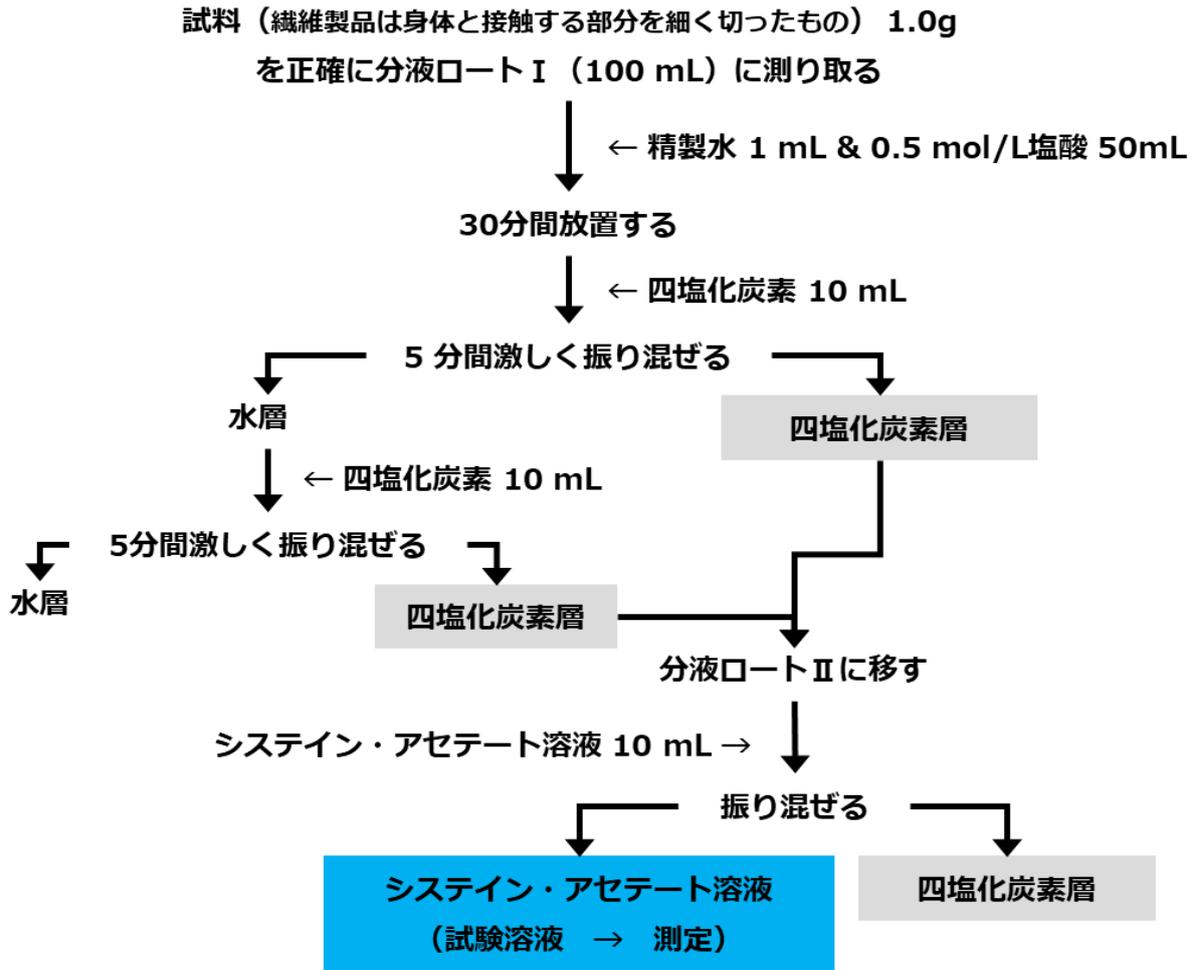


図1 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の現行法による操作フロー

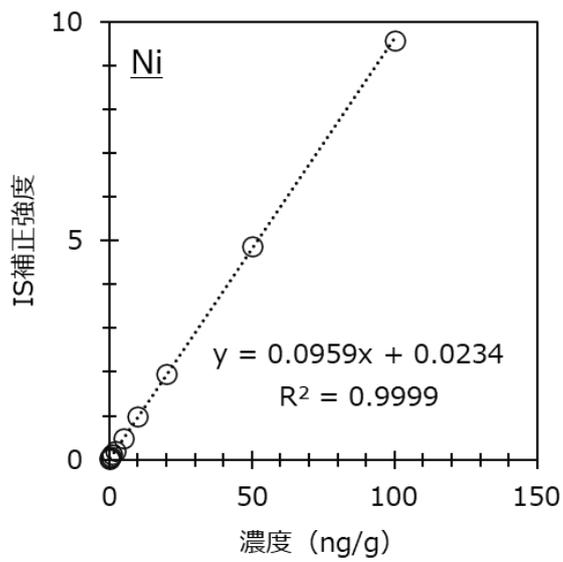
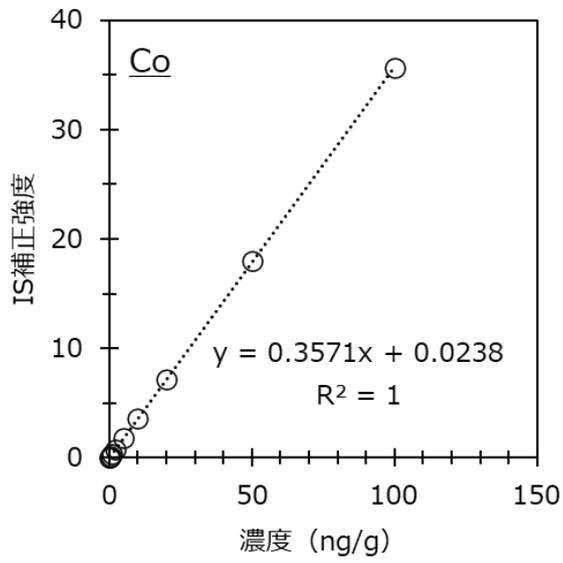
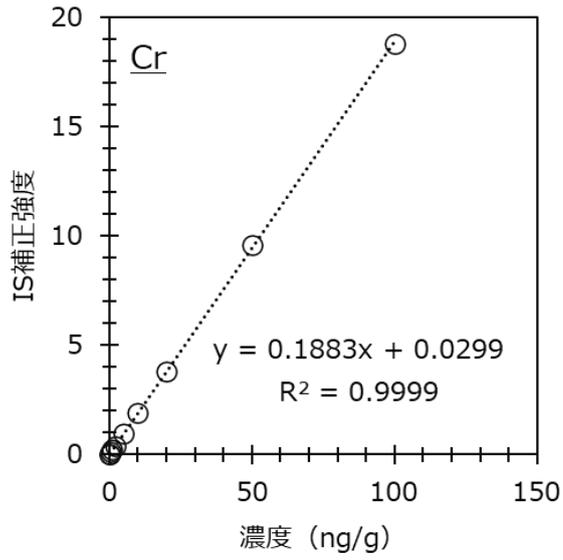


図2 ICP-MSによる対象金属類の検量線①

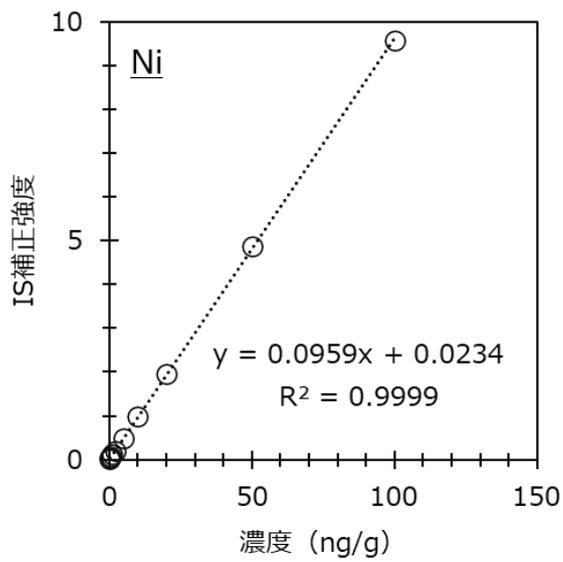
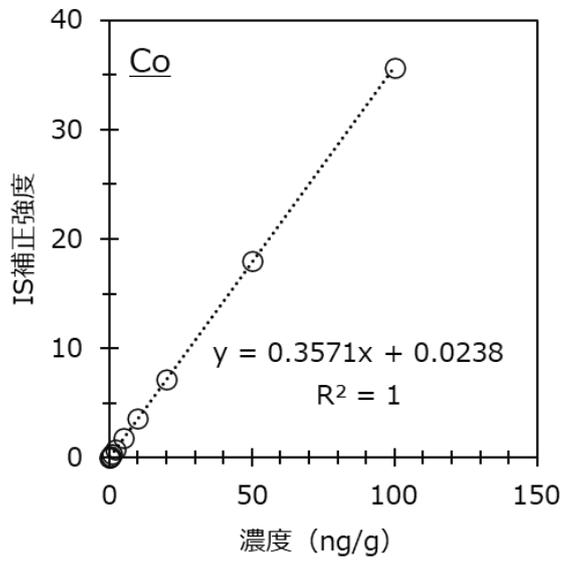
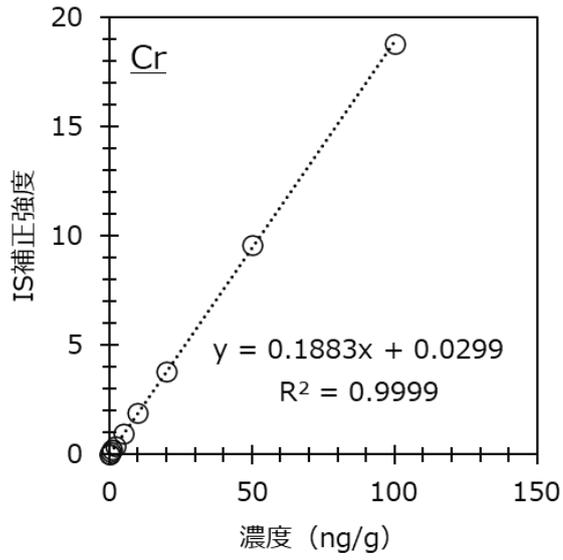


図2 ICP-MSによる対象金属類の検量線①

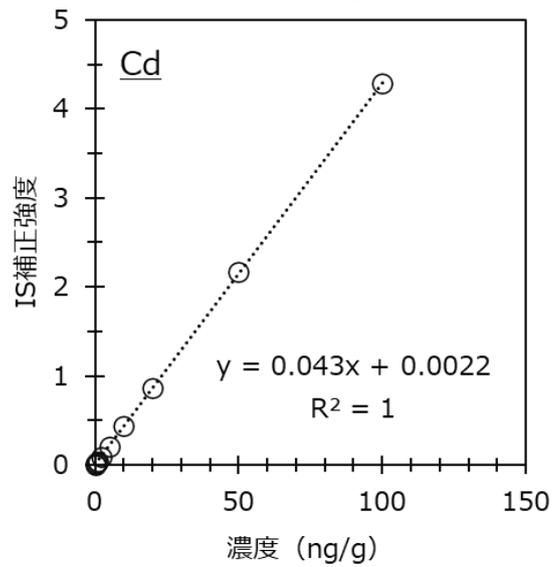
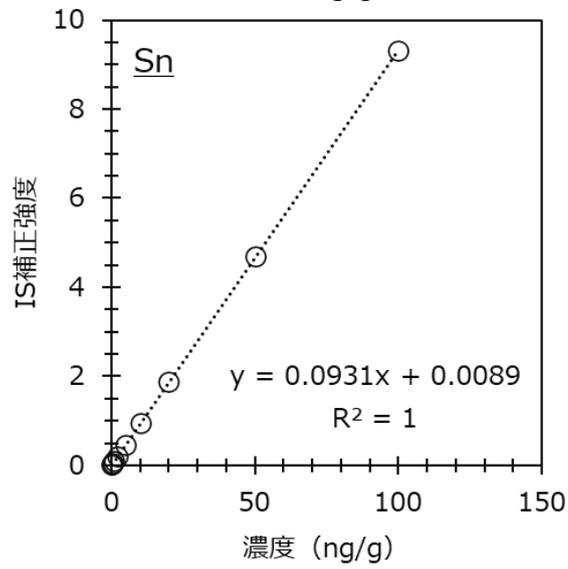
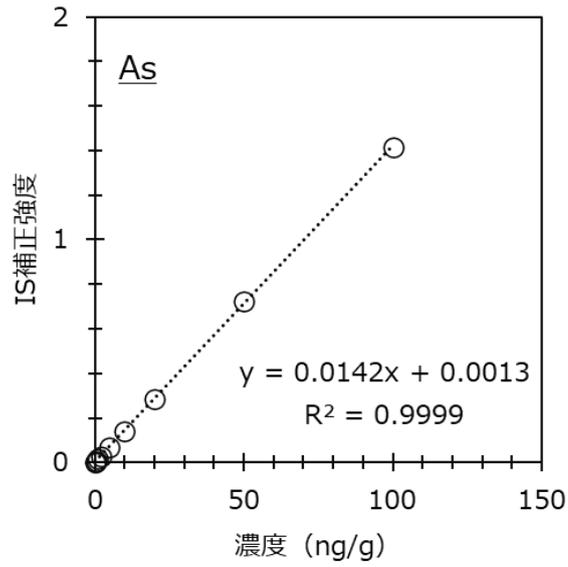


図3 ICP-MSによる対象金属類の検量線②

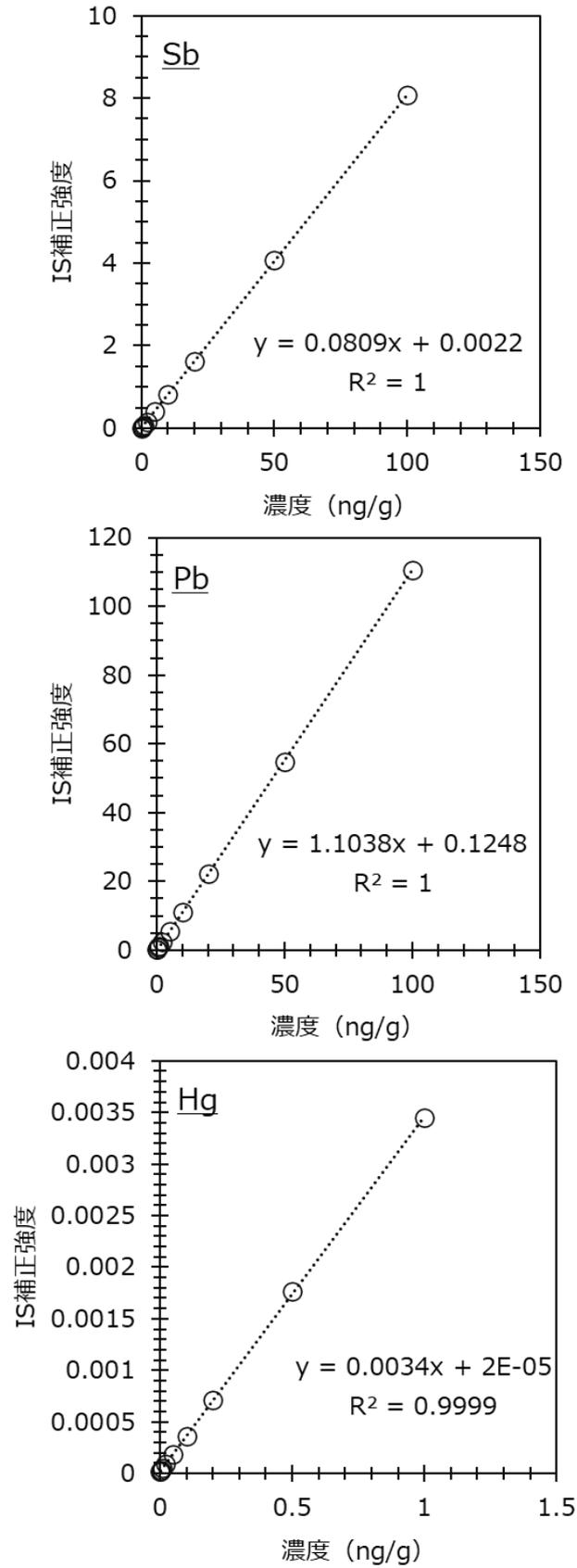


図4 ICP-MSによる対象金属類の検量線③

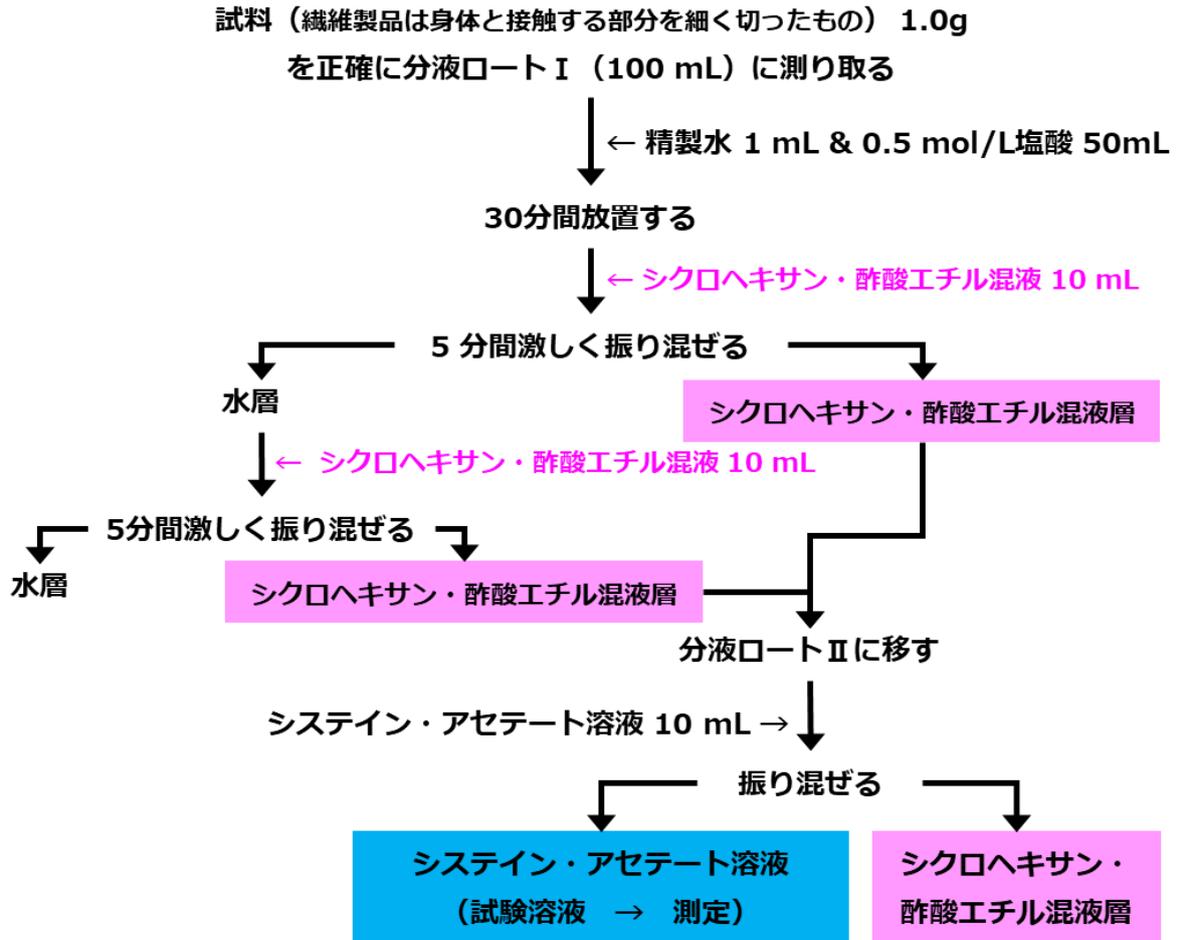


図5 家庭用品規制法における有機水銀化合物試験法の代替溶媒を用いた操作フロー

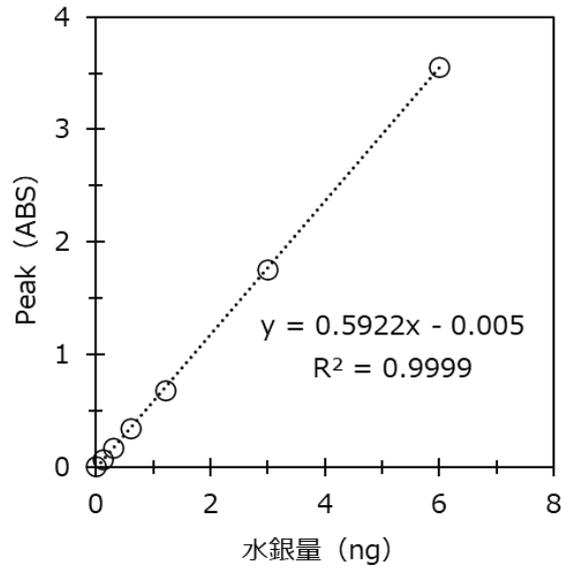


図6 加熱気化－金アマルガム法による水銀の検量線

表1 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	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

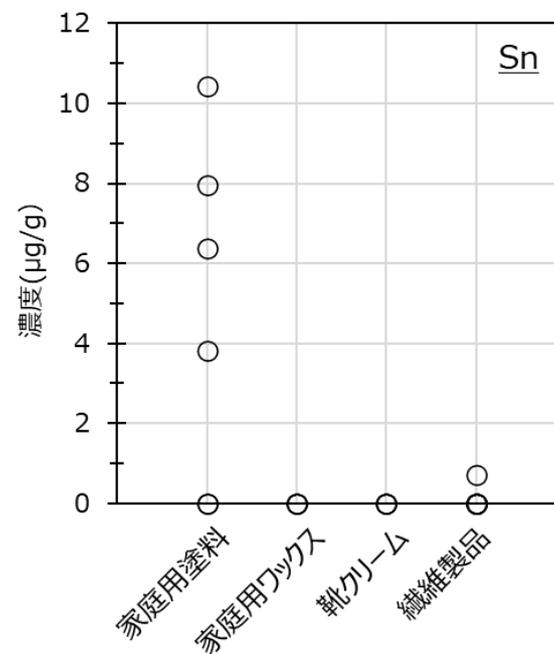
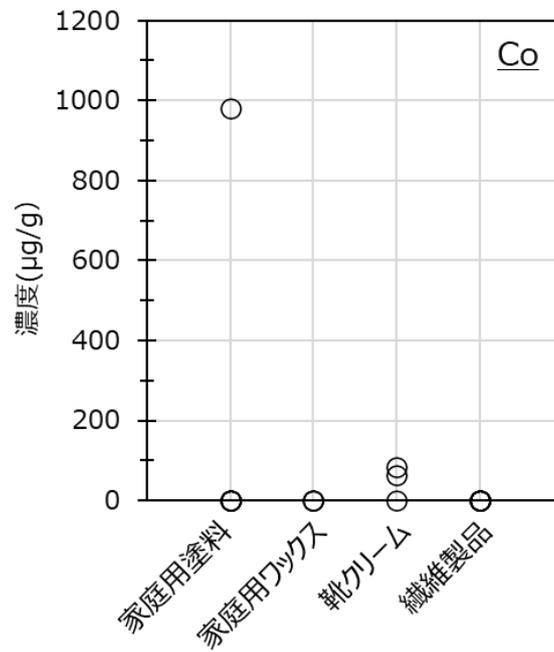


図7 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類①

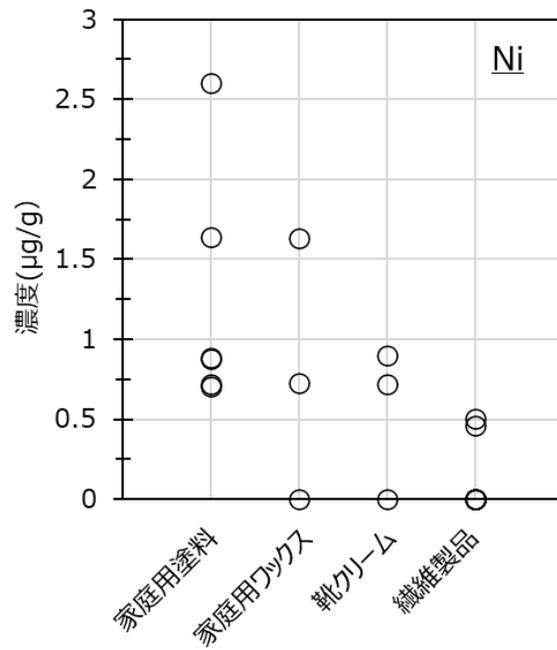
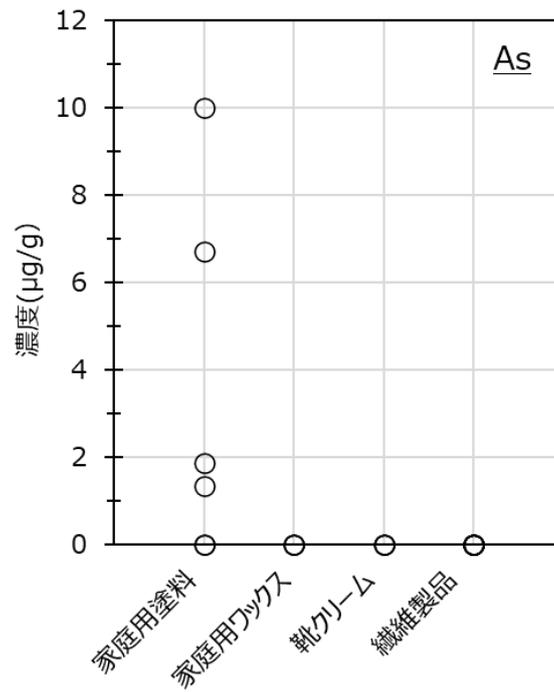


図8 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類②

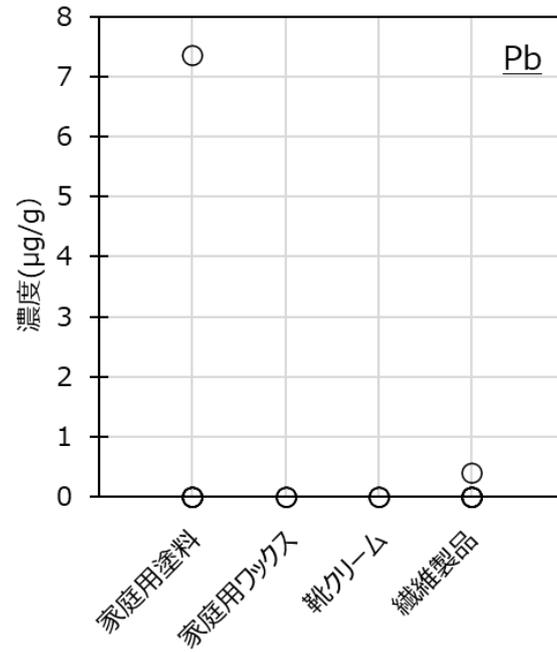


図9 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料で高濃度の試料があった金属類③

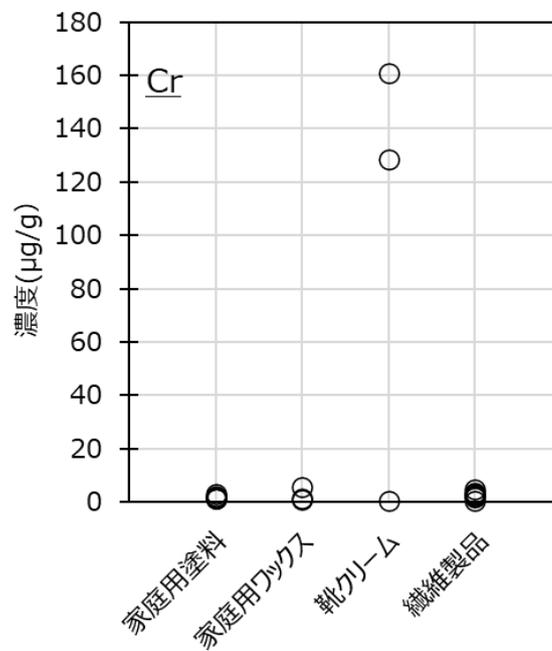
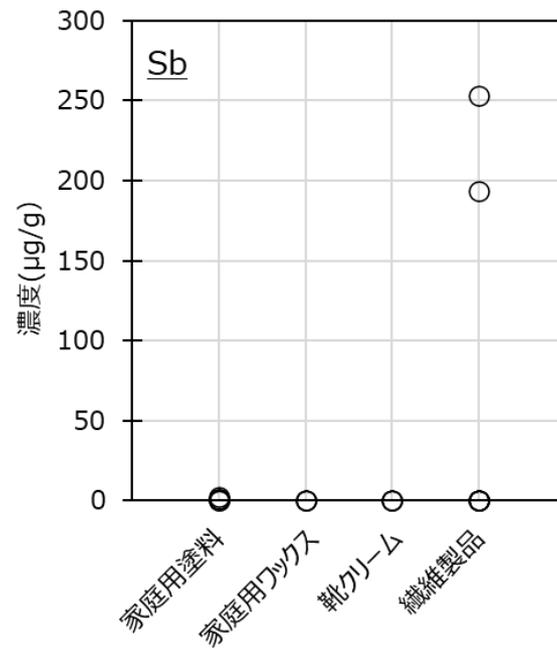


図10 家庭用品中金属の製品カテゴリーごとの比較：家庭用塗料以外で高濃度の試料があった金属類

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

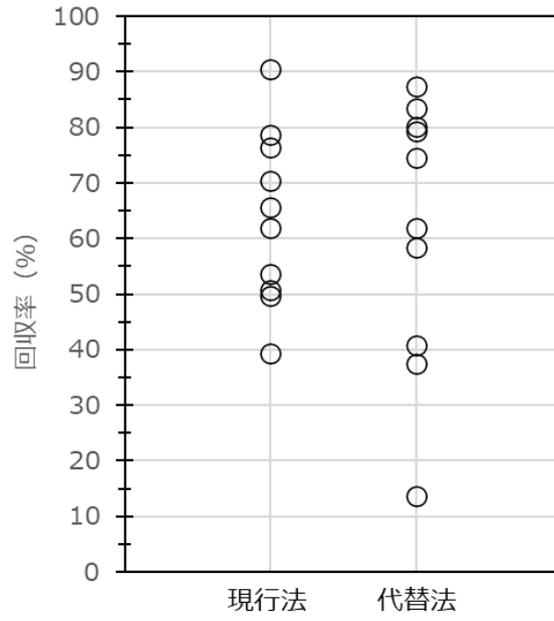


図11 有機水銀試験法における現行法と代替法とで得られた回収率の比較