

有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例

田邊英子，肥塚加奈江，山本 淳*，北村雅美，山辺真一，今中雅章（衛生化学科）

*水質第一科

【資 料】

有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例

Three Suspected Volative Cases in the Inspection for Household Products Containing Toxic Substances

田邊英子, 肥塚加奈江, 山本淳*, 北村雅美, 山辺真一, 今中雅章 (衛生化学科)

*水質第一科

Eiko Tanabe, Kanae Koeduka, Jun Yamamoto, Masami Kitamura,
Shinichi Yamabe and Masaaki Imanaka

要 旨

有害物質を含有する家庭用品検査において、違反と疑われる事例が3件あった。

- (1)検査項目「塩化水素・硫酸」において、中和滴定で「試料1mLを中和するのに消費する0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液は30mLを超過したが、イオンクロマトグラフによって無機イオンである「リン酸」が16%含まれていたためと判明した。
- (2)検査項目「ディルドリン」において、ディルドリンとほぼ同じ保持時間のピークを検出した。ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析したところ、このピークは可塑剤である「クエン酸アセチルトリブチル(ATBC)」であると判明した。
- (3)検査項目「メタノール」において、ガスクロマトグラフ(GC)でメタノールとほぼ同じ保持時間のピークを検出した。カラム変更等によりこのピークはエアゾル製品の噴射剤として使われるジメチルエーテル(DME)と推定された。

[キーワード：家庭用品, 有害物質]

[Key words : Household Products, Toxic Substances]

1 はじめに

家庭用品では「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が定められており、この法律に基づいて岡山県においても毎年約160検体の検査を実施しているところである。今年度実施した検査で違反と疑われる事例が3件あった。いずれも「違反」ではなかったが、疑義事例を解決するにあたって若干の知見を得たので報告する。

2 疑義事例1 住宅用洗剤(酸性)

この事例の検査項目は「塩化水素・硫酸」で、その基準は「塩化水素又は硫酸の含有量が10%以下、あるいは、塩化水素と硫酸とを合せて10%以下」である。

検体は平成18年7月にM保健所管内で購入された。検査方法は公定法どおりに0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液で中和滴定した(指示薬: BTB溶液)。基準では「試料1mLを中和するのに消費する0.1mol/L水酸化ナトリウム

溶液は30mL以下」とされているが、滴定値は30mLを超過した(表1)。

表1

	0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液 消費量 (mL)
1 回 目	53.9
2 回 目	54.9
3 回 目	53.6
平 均	54.1

また、この検体を10倍希釈したもののpHを測定したところ、1.5以下であった。

この事例のように酸性住宅用洗剤で滴定値30mLを超過する事例を大嶋¹⁾が報告しており、原因は塩化水素・硫酸以外の無機酸(リン酸等)や有機酸(スルファミン酸, グリコール酸, 乳酸等)が含まれるためとのことであった。

この検体をイオンクロマトグラフによって無機アニオンの測定を実施した。

イオンクロマトグラフの条件

機種：Dionex DX-320

導入量：25.0 μ L

カラム：IonPac AS12A 200 mm \times 4 mm ϕ

測定時間：15分

表2

塩素イオン	8.56%
硫酸イオン	ND
リン酸イオン	16.40%

表2のとおり、塩素イオンから推定される塩化水素および硫酸イオンから推定される硫酸はいずれも10%以下で、その和も10%以下であった。また、水酸化ナトリウムを消費したのは16%も含まれるリン酸によるものと考えられた。

3 疑義事例2 繊維製品（乳児用靴下）

この事例の検査項目は「デイルドリン」で、その基準は「試料1g中のデイルドリン含有量30 μ g以下」である。

検体は平成18年7月にT保健所管内で購入された。検査方法は公定法の一部を改変して行った（図1）。0.5gをサンプリングしてメタノールで抽出後5mLとし、そのう

【ヘキサクロロエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン】
（別名デイルドリン）

繊維製品のうち、おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具及び床敷物、家庭用毛糸

試料：身体と接触する繊維の部分を細かく切ったもの 約0.5g 精密に量る

- 300 mL ナス型フラスコ
- メタノール 125 mL
- 還流冷却器を装着
- 70 $^{\circ}$ Cの水浴中、30分間抽出
- 温時、ガラスろ過器（G2）でろ過
- メタノール 50 mL で還流冷却器、ナスフラスコ、ガラスろ過器を洗い込み

ろ液 300 mL のナス型フラスコ

- ロータリーエバポレーター（50 $^{\circ}$ C）でメタノール除去
- 15%エチルエーテル・ヘキサン溶液 5 mL

カラム スペルコ製フロリジルミニカラム 1g/6 mL 容量 ヘキサンで平衡化

- 試料液 5 mL のうち 1 mL を流し込む
- 15%エチルエーテル・ヘキサン溶液 2 mL でナスフラスコを2回洗い込み
- 15%エチルエーテル・ヘキサン溶液 20 mL

最初の流出液約 24 mL 分取

- ヘキサンで 25 mL とする（正確に）

25 mL 溶液

- 1 mL 分取（正確に）

10 mL とする：試験溶液

基準：試料 1 g についてのデイルドリン含有量は 30 μ g 以下でなければならない。

試験溶液のピーク面積：P

デイルドリン標準液のピーク面積：Ps

デイルドリン標準液の濃度（ μ g/mL）：K

※試料 1g についてのデイルドリンの含有量（ μ g）

$$= K \times (P / Ps) \times 1250 \times (1 / \text{試料採取量 (g)})$$

図1

ちの1mLをフロリジルミニカラム（1g/6mL容量）で、15%エーテル・ヘキサンで、24mL溶出分を分取し、ヘキサンで25mLに定容し、10倍希釈したものをGC（ECD）で測定した。

GC（ECD）の測定条件

使用機種：HP5980

使用カラム：DB-5MS 60m × 0.32mmφ，膜厚0.25μm

昇温条件：50℃（2分）→20℃/min→220℃→5℃/min→300℃（5分）

注入口温度：250℃，注入量：1μL

キャリアガス：窒素（99.999%），流速：1.5mL/min

検出器：ECD，Ni検出器温度：330℃

この検体では、ディルドリンの保持時間19.278分とほぼ同じ保持時間19.789分に基準を超える大きなピークを検出した。

この検体は乳児用の靴下ですべり止めが付いたものであった（図2）。そのためすべり止め部分から可塑剤等の成分が溶出していると考えられた。フロリジルミニカラムから溶出した15%エーテル・ヘキサン25mLのうち5mLについて再度フロリジルミニカラムによる精製を試みたが、このピークは除去されなかった。GC/MSで測定したところディルドリンは15.99分、サンプルは16.31分付近にピークが見られた。SIMでもサンプルにディルドリンのピークはみられなかった。16.31分のピークのマススペクトルから、ライブラリー検索により、これは「クエン酸アセチルトリブチル（ATBC）」という最近よく使われる可塑剤の可能性が高いことが分かった。

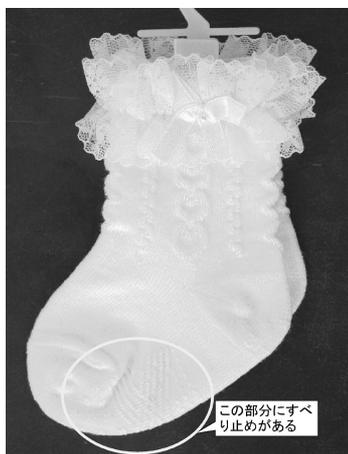


図2

ATBC標準品をGC（ECD）で測定したところ、ディルドリンとほぼ同じ保持時間（ATBC：19.07分，ディルドリン：19.06分）にピークを検出した。ATBCは、約19.07付近の直前の17.98分にも比較的大きなピークが見られた。このサンプルにも同様にディルドリンより約1分程度前に大きなピークが見られ、ATBCと特徴が一致した。さらにATBCおよびこのサンプルをGC/MSで測定したところ、保持時間とマススペクトルが一致した。このことからGC（ECD）でみられたディルドリンの保持時間19.278分とほぼ同じ保持時間19.789分に基準を超える大きなピークは、ATBCと同定された。

GC（ECD）測定でATBCは0.5～2ppmで良好な直線性が見られ、検量線から求めたサンプルからのATBC溶出量は46.8mg/g（4.68W/W%）であった。

4 疑義事例3 エアゾル（静電気防止剤）

この事例の検査項目は「メタノール」で、その基準は「5W/W%以下」である。

検体は平成18年6月にI保健所管内で購入された。検査方法は公定法の一部を改変して行った（図3）。アルミホイルで作った器を水中で冷やしながらかサンプルを噴射し、穏やかに振り混ぜ0.1gをサンプリングした。これをエタノールで10mLに定容し、GC（FID）に1μL注入し、測定した。このサンプルからメタノール保持時間約3.6分とほぼ同じ保持時間3.9分に基準を超えるピークを検出した。

GC（FID）の測定条件

使用機種：島津GC-14A

使用カラム：Porapak Q 80/100mesh 2m × 3.0mmφ

昇温条件：120℃（10min）-25℃/min-200℃（13min）

注入温度：150℃，注入量：1μL

キャリアガス：窒素窒素（99.999%），流速50mL/min

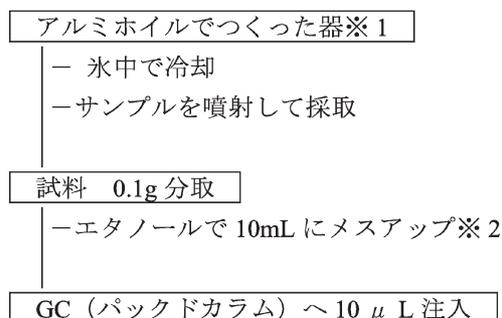
検出器：FID，検出器温度：200℃

メタノールの添加回収を行ったが、ピークが重なり、分離できなかった。

さらに公定法に示されたとおり、蒸留後GC（FID）で測定したところ、基準値を下回ったが、やはりメタノール保持時間約3.6分とほぼ同じ保持時間3.9分にピークを検出した。

この事例のようにエアゾル製品の分析で見られる妨害

○家庭用エアゾル製品
 <スクリーニング法>



※1：ビーカーを型にしてアルミホイルで容器をつくる。

※2：添加回収を行う

<基準：メタノールの含有量は5W/W%以下でなければならない>
 =サンプル0.1g中にはメタノール5mg以下でなければならない

図3

ピークの事例について中島ら²⁾、伊藤ら³⁾などが報告しており、妨害物質はジメチルエーテル (DME), tert-ブタノールとのことであった。

ジメチルエーテル (DME), tert-ブタノールをGC (FID) で測定したところ、このサンプルのピークはジメチルエーテルの保持時間と非常に近いことが分かった (表3)。中島らによるとPorapak Q 80/100meshカラムを用いた場合、ジメチルエーテル (DME) が妨害物質となると報告しており、今回のケースとよく一致した。

表3

	RT(min)
メタノール	3.708
サンプル (前処理：蒸留)	3.888
tert-BuOH	15.182
DME	3.909

さらにメタノールとDMEの分離が可能と考えられるShimalate TPA 60-80meshのパックドカラムで測定した。

Shimalate TPA 60-80meshではメタノールとエタノールを分離することができなかったが、DMEとは分離することができた。サンプルで見られたピークは保持時間からジメチルエーテルと考えられた。

表4

	RT(min)
サンプル (蒸留あり)	0.362
サンプル (蒸留なし)	0.361
メタノール (原液)	1.313
エタノール	1.625 ~ (1.633, 1.663, 1.69) ~ 1.725
2-プロパノール (原液)	1.762 ※エタノールのピークの範囲に含まれる
tert-BuOH (in エタノール)	1.691 ※エタノールのピークの範囲に含まれる
DME	0.387
ジエチルエーテル	0.591
ジオキサン	4.927

4 まとめ

疑義事例1のように近年、酸性住宅用洗剤に塩化水素・硫酸以外の酸が含まれるケースは近年数多く報告されている。また、全国衛生化学協議会 家庭用品部門で「塩化水素・硫酸」のみならず「水酸化カリウム・水酸化ナトリウム」も合わせて、分析法の改訂について議論されているところである。現在の中和滴定では、塩化水素・硫酸に由来する酸のみを測定することができないため、キャピラリー電気泳動による測定が検討されている。当セ

ンターにおいてもこのような事例に対応するため、イオンクロマトグラフやキャピラリー電気泳動で測定できる体制を整備するべきと思われる。

疑義事例2では、靴下に付いていた「すべり止め」がこのような現象を引き起こしていた。検査の対象は「身体と接触する繊維の部分」とされており、このすべり止め部分は含まれないと解釈できる。このような検体の場合は、すべり止めを含まないようにサンプリングすべきであることが分かった。なお、検出されたクエン酸アセチルトリブチルは、環境ホルモンとして知られる「フタル酸エステル類」の代用品として、現在広く使用されている安全性の高い可塑剤として知られている⁴⁾。

メタノールの分析は2種類のパックドカラムでのGCが規定されているが、疑義事例3のように妨害ピークが検出されるケースがある。DMEはエアゾルの噴射剤として添加されているもので、今後も検出されるケースも想定される。公定法の分析ではエタノール溶液を用いるためエタノールのピークが非常に大きく分析をより困難にしていると思われる。ヘッドスペース法などの分析法^{3,5)}も報告されていることから、今後採用を検討する

必要がある。

文 献

- 1) 大嶋智子：住宅用洗剤中の塩化水素および硫酸の定量におけるイオンクロマトグラフ法およびキャピラリー電気泳動法の有用性，生活衛生 Vol.51 No.1 11-18 (2007)
- 2) 中島重人他：家庭用エアゾル製品中のメタノール分析法における妨害物質について，名古屋市衛生研究所報，39，24-26 (1993)
- 3) 伊藤裕子他：家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における妨害物質とヘッドスペースガスクロマトグラフィー法の検討，衛生化学 Vol.42 No.4 348-353 (1996)
- 4) 阿部有希子他：軟質玩具の表示及びポリ塩化ビニル製品中の可塑剤の調査，食衛誌 Vol.44 No.3 168-174 (2003)
- 5) 大嶋智子：家庭用エアゾル製品中のメタノールについて，第43回全国衛生化学技術協議会年会講演集，p265-266，平成18年