

家庭用品試買試験検査結果について -平成23年度～平成28年度-

佐藤真由美，石神左重子，柳岡知子

要旨

県内で試買された家庭用品について、当所では「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」¹⁾に基づきホルムアルデヒドやメタノール等の有害物質の試験を実施している。平成23年度から28年度の6年間に繊維製品やエアゾル等1101検体について試験検査を実施した。その結果、平成26年度にまつげ用接着剤から、基準値を超えるホルムアルデヒド301.6 μ g/gが検出された。

キーワード：家庭用品，メタノール，ホルムアルデヒド

はじめに

衣料品やスプレー式製品、住宅用洗浄剤など、日常生活で使用されている家庭用品については、含有する化学物質による健康被害を未然に防止するため、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」¹⁾によって規制されている。特に安全対策が必要なものとして、厚生労働大臣が指定する家庭用品については有害物質の含有量等の基準²⁾が定められている。有害物質としては、平成27年にアゾ化合物が追加され、現在21物質が指定されている。

茨城県では、県内に流通する家庭用品のうち年間150検体について試買試験検査を実施している。ホルムアルデヒド、メタノール、テトラクロロエチレン等に加え、平成28年度からはアゾ化合物を対象物質に追加し検査を行っている。今回、平成23年度から28年度にかけて、実施した検査結果について報告する。

方法

1 試料

平成23年度～28年度に保健所が試買した家

庭用品1101検体について検査を行った。年度別の検体数は以下のとおりである。

平成23年度～24年度：おしめやよだれ掛けなど生後24か月以内の幼児用繊維製品72検体、下着など24か月以内幼児用除く（以下、その他の繊維製品）等39検体、消臭剤などエアゾル製品12検体、家庭用接着剤等27検体の計150検体。

平成25年度～27年度：24か月以内幼児用繊維製品84検体、その他繊維製品等48検体、エアゾル製品9検体、家庭用接着剤等9検体の計150検体。

平成28年度：24か月以内幼児用繊維製品84検体、その他の繊維製品等48検体、エアゾル製品9検体、アゾ化合物を含有する染料が使用されている（疑）繊維製品9検体の計150検体。

2 試験方法

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則²⁾に準じた方法で試験した。主な試験手順を、図1～図6に示した。

3 装置及び測定条件

1) ホルムアルデヒド

紫外可視分光光度計：(株) 島津製作所
UV-1700
測定波長：414nm

2) メタノール

ガスクロマトグラフ分析計：(株) 島津製作所 GC-2014(FID)
カラム：PorapakQ 80-100mesh
φ3mm*2000mm ガラス管
カラム温度：130°C
注入口及び検出器温度：160°C

3) テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン

ガスクロマトグラフ分析計：(株) 島津製作所 GC-2014(ECD)
カラム：silicon DC-20 10% Uniport HPS
80-100mesh φ3mm*3000mm ガラス管
カラム温度：70°C
注入口及び検出器温度：180°C

4) トリブチル錫, トリフェニル錫

フレームレス原子吸光：Thermo
FisherScientific 製 iCE3000

5) アゾ化合物

ガスクロマトグラフ質量分析計：(株) 島津製作所 GCMS-TQ8300
カラム：DB-35MS
カラム温度：55°C(5min)-15°C/min-230°C-5°C/min-250°C-0.5°C/min-257°C-20°C/min-310°C(5min)
注入口温度：250°C
キャリアガス：ヘリウム
流量：1ml/min
測定対象及び測定条件：表1のとおり

結果と考察

対象項目にて試験を行い、検出されたものについては、各試験項目の確認試験法に従い検査を行った。検出と判定された数を表2に示した。

1 ホルムアルデヒド

生後24か月以内用繊維製品について、平成23年度～24年度は72検体、平成25年度～28年度は84検体、計480検体を試験した。基準の16μg/gを超えた溶出量となった1検体につき、ジメドン法を用い確認試験を行ったところ、吸収スペクトルが標準品と一致しなかったため、不検出と判断した。

生後24か月以内用を除く繊維製品について、平成23年度～24年度は39検体、平成25年度は46検体、平成26年度は35検体、平成27年度は46検体、平成28年度は45検体、計250検体を試験した結果、すべて検出であった。

まつげ用接着剤について、平成25年度は2検体、平成26年度は15検体、平成27年度は2検体、平成28年度は3検体、計22検体を試験した結果、基準の75μg/gを超えた溶出量となった検体は1検体であった。ジメドン法を用い確認試験を行った結果、標準品と同様の吸収スペクトルが確認されたため、ホルムアルデヒドの301.6μg/g検出と判断した。(図7)

なお、同一商品の別ロット製品2検体について、後日同様に試験を行ったところ、不検出であった。検出検体は開封時に有機溶剤用のおいを感じたが、これら別ロット2検体については開封時に前述のようなおいは感じられなかった。

2 メタノール

平成23年度～24年度は12検体、平成25年度～28年度は9検体、計60検体を試験した結

果、すべて不検出であった。

3 テトラクロロエチレン・トリクロロエチレン

平成23年度～24年度は12検体、平成25年度～28年度は9検体、計60検体を試験した結果、すべて不検出であった。

4 有機錫

平成23年度～24年度は27検体、平成25年度～27年度は9検体、計36検体を試験した結果、すべて不検出であった。

5 アゾ化合物

基準が施行された平成28年度から試験を開始し、28年度は繊維製品9検体について試験した。分散染料が使用されていない繊維製品1検体から、1,4-フェニレンジアミンが8.9 μg/g

検出された。この検体について、公定法に従い追加試験を行ったところ、指定物質である p-フェニルアゾアニリン (4-アミノアゾベンゼン) は検出されなかったため、この検体は適合とした。

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(昭和四十八年十月十二日法律第百十二号)
- 2) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則(昭和四十九年九月二十六日厚生省令第三十四号)
- 3) 「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則の一部を改正する省令の制定について」(平成27年7月9日付け薬食発0709第1号)

表1 アゾ化合物測定対象及び測定条件

測定対象	モニターイオン	保持時間	測定対象	モニターイオン	保持時間
アニリン	93	9.3	2-ナフチルアミン	143	17.9
o-トルイジン	106	10.7	アントラセン-d10	188	18.1
2,4-キシリジン	121	11.8	4-アミノアゾベンゼン	197	21.7
2,6-キシリジン	121	11.9	4,4'-オキシジアニリン	200	22.7
o-アニシジン	123	12.1	4,4'-ジアミノビフェニルメタン	198	22.9
p-クロロアニリン	127	12.5	ベンジジン	184	23.0
p-クレジジン	137	13.1	o-アミノアゾトルエン	106	24.4
2,4,5-トリメチルアニリン	120	13.1	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル	226	25.9
1,4-フェニレンジアミン	108	13.5	3,3'-ジメチルベンジジン	212	26.6
4-クロロ-o-トルイジン	141	13.5	4,4'-チオジアニリン	216	29.5
2,4-トルイレンジアミン	121	14.7	4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)	266	30.8
2,4-ジアミノアニソール	123	15.6	3,3'-ジクロロベンジジン	252	30.8
4-アミノビフェニル	169	16.2	3,3'-ジメトキシベンジジン	244	31.4
2-アミノ-4-ニトロトルエン	152	16.7			

表2 アゾ化合物測定対象及び測定条件

検査項目	ホルムアルデヒド			メタノール	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	トリフェニル錫	トリブチル錫	アゾ化合物
	生後24か月以内用繊維製品	生後24か月以内用を除く繊維製品	接着剤						
平成23年度	0/72	0/39	-	0/12	0/12	0/12	0/27	0/27	-
平成24年度	0/72	0/39	-	0/12	0/12	0/12	0/27	0/27	-
平成25年度	0/84	0/46	0/2	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	-
平成26年度	0/84	0/35	1/13	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	-
平成27年度	0/84	0/46	0/2	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	-
平成28年度	0/84	0/45	0/3	0/9	0/9	0/9	-	-	0/9
計	0/480	0/250	1/20	0/60	0/60	0/60	0/81	0/81	0/9

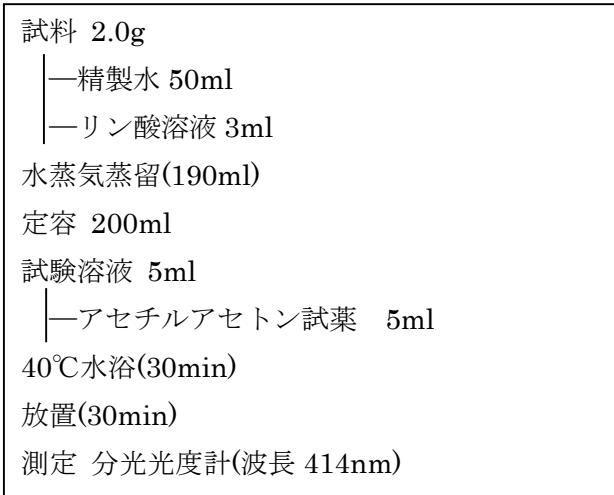


図1 接着剤製品中のホルムアルデヒド
試験フローチャート

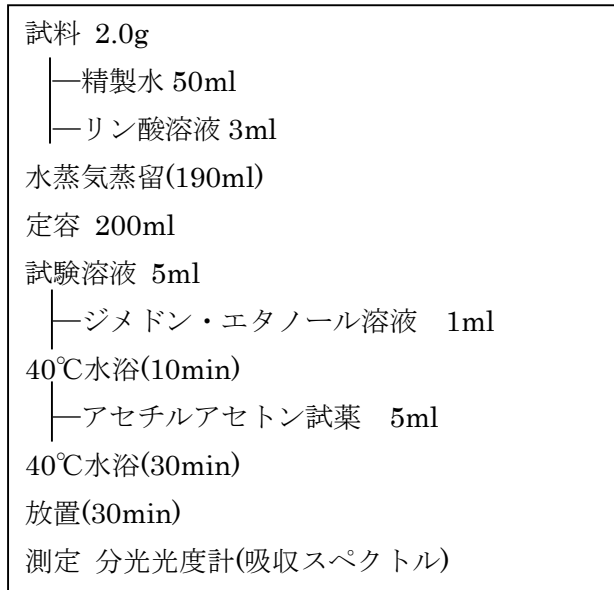


図2 接着剤製品中のホルムアルデヒド
確認試験(ジメドン法)フローチャート

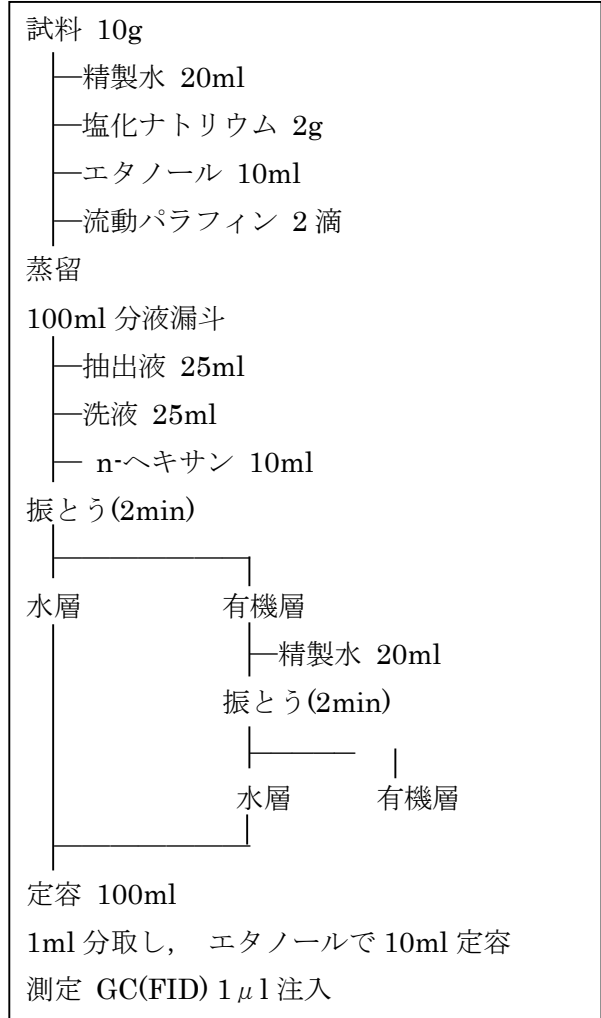


図3 メタノール試験フローチャート

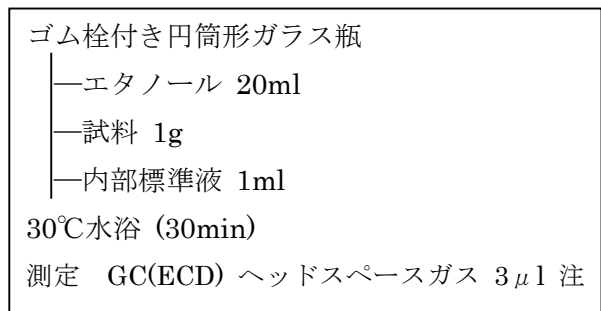


図4 テトラクロロエチレン・トリクロロエチレン試験フローチャート

試料 1.0g
 |—メタノール 2ml
 50ml 遠沈管
 |—クエン酸緩衝液 15ml
 70°C水浴(30min)
 |—亜ジチオン酸ナトリウム溶液 3ml
 70°C水浴(30min)
 冷却
 |—10%水酸化ナトリウム溶液 0.2ml
 ケイソウ土カラム
 |—メチル-t-ブチルエーテル 10ml 溶出
 |—メチル-t-ブチルエーテル 10ml 溶出
 |—メチル-t-ブチルエーテル 60ml 溶出
 濃縮
 定容 メチル-t-ブチルエーテル 10ml
 測定 GC/MS 1 μ l 注入

図 5 分散染料が使用されていない繊維製品中のアゾ化合物試験フローチャート

試料 1.0g
 50ml 遠沈管
 |—2%水酸化ナトリウム溶液 9ml
 |—亜ジチオン酸ナトリウム溶液 1ml
 40°C水浴(30min)
 冷却
 |—メチル-t-ブチルエーテル 5ml
 |—塩化ナトリウム 7g
 振とう(45min)
 メチル-t-ブチルエーテル層を分取
 測定 GC/MS 1 μ l 注入

図 6 p-フェニルアゾアニリン(4-アミノアゾベンゼン) 追加試験フローチャート

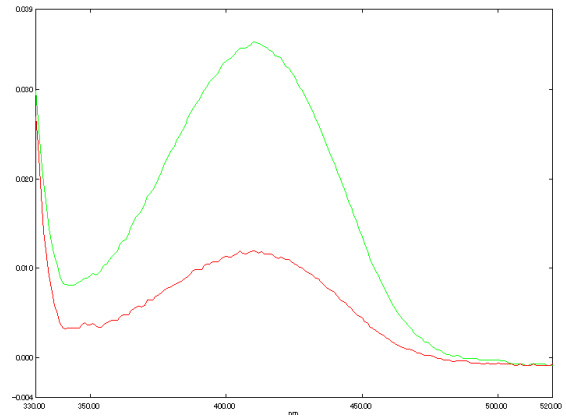


図 7 まつげ用接着剤のホルムアルデヒド
 確認試験吸収スペクトル
 (上：基準値を超過した溶出液)
 (下：ホルムアルデヒド標準液 4 μ g/ml)