

<回答いただいたあなたについて>

F1 性別について:

- 1 男性 2 女性

F2 年齢について:

- 1 9歳以下 2 10歳代 3 20歳代 4 30歳代
5 40歳代 6 50歳代 7 60歳代 8 70歳以上

F3 家族構成について:

- 1 単身所帯 2 小学生以下の子供あり 3 小学生以下の子供なし

F4 職業について:

- 1 給与生活者 2 自営・自由業 3 家事従事
4 学生 5 無職 6 その他

F5 病歴について:

- 1 刺激性皮膚炎 2 アレルギー性皮膚炎 3 アトピー性皮膚炎
4 喘息 5 化学物質過敏症 6 シックハウス症候群
7 シックスクール症候群 8 その他

アンケートに最後までご協力いただき、どうもありがとうございました。今回のアンケートによって得られた結果を参考にしながら、「家庭用品の安全確保マニュアル作成の手引き」などを通じて、製品の安全性評価、製品表示、化学物質等安全データシートなどについて、実際に役に立つ内容になるように見直しを実施し、より安全性の高い市販製品づくりを推進して、健康被害の発生防止が実現できるように取り組んでいきたいと考えています。今後とも、ご協力をお願い致します。なお、今回のアンケートについての質問だけでなく、関連資料がほしい場合などにも、鹿庭までお問い合わせいただければ幸いです。

鹿庭正昭(かにわまさあき)

国立医薬品食品衛生研究所療品部第二室

158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

TEL 03-3700-9243; FAX 03-3707-6950;

E-mail kaniwa@nihs.go.jp

[資料2]

消費者アンケート調査：平成15年度、抗菌加工製品

		NACS (335名)		子ども (100名)		アトピッ子 (120名)	
Q1	健康被害に遭った	11/335	3.30%	36/100	36.00%	8/119	6.70%
Q3	皮膚障害	8	73%	28	77.80%	4	50.00%
	呼吸器障害	2	18.20%	13	36.10%	1	12.50%
	化学物質過敏症	1	9.10%	15	41.70%	4	50.00%
	その他	1	9.10%	3	8.30%	0	0%
Q4-1	<原因製品>						
	衣類	2		22		2	
	家具・建材	2		8		1	
	台所・浴室・トイレ用品	3		6		2	
	その他	1		9		0	
Q4-2	<健康被害の種類>						
	皮膚障害	7		86		9	
	呼吸器障害	2		25		1	
	化学物質過敏症	4		49		8	
Q5	苦情相談	0	0.00%	4	11.10%	0	
	病院にかかる	2	18.20%	20	55.60%	1	
	自分で手当する	4	36.40%	7	19.40%	0	
Q9	<表示の決め手>						
	メーカー名	164/335	49.00%	22/100	22.00%	35/117	29.20%
	製品表示	289	86.30%	75	75.00%	95	79.20%
	値段	288	86.00%	57	57.00%	83	69.20%
	デザイン	235	70.10%	39	39.00%	59	49.20%
Q10	<表示を読む>						
	全体を読む	70/335	20.90%	27/100	27.00%	37/117	30.80%
	一部を読む	167	49.90%	39	39.00%	43	35.80%
Q11	<注目する表示内容>						
	材質表示	298/335	89.50%	68/100	68.00%	95/112	79.20%
	成分表示	257	77.20%	69	69.00%	81	67.50%
	使用上の注意	252	75.70%	43	43.00%	66	55.00%
Q12	表示は役に立った	115	34.30%	18	18.00%	21	17.50%
Q13	<役に立った表示内容>						
	連絡先	30		2		2	
	材質表示	81		20		18	
	成分表示	90		19		18	
	使用上の注意	90		7		14	
	有害性情報	43		7		3	
	健康被害事例	38		2		3	
Q14	<MSDS>						
	理解できた	7/335	2.10%	6/100	6.00%	0/120	0%
	理解できなかった	25	7.50%	23	23.00%	6	0.50%
	読んだことがない	153	45.70%	29	29.00%	34	28.30%
	知らない	142	42.40%	37	37.00%	66	55.00%
Q16	<改善点>						
	全成分表示	115/335	34.30%	51/100	51.00%	57/114	47.50%
	化合物名	38	11.30%	33	33.00%	16	13.30%
	有害性情報(数値)	188	56.10%	65	65.00%	65	54.20%
	健康被害事例	261	77.90%	15	15.00%	77	64.20%
	引用文献	17	5.10%	35	35.00%	8	6.70%
F5	皮膚疾患	95/335	28.40%	87/100	87.00%	93/120	77.50%
	呼吸器疾患	15	4.50%	17	17.00%	30	25.00%
	化学物質過敏症	7	2.10%	37	37.00%	7	5.80%
	シックハウス症候群	5	1.50%	10	10.00%	2	1.70%
	シックスクール症候群	0	0.00%	8	8.00%	0	0%

表4 アレルギー性接触皮膚炎の原因解明のためのシステム

患者	症状、発症部位などの説明 原因製品の情報（商品名、メーカー名、表示内容） 原因製品の確保
製造・加工・輸入・販売メーカー	製品、加工法、加工剤に関する情報 製造フローシート（製造工程で用いられた加工法、加工剤について） 安全性データシート（加工剤の物理・化学的性質、毒性データ）
皮膚科医	患者の問診（症状、発症部位、原因製品の確認） パッチテスト（患者のアレルギー状態を知る） 原因製品、原因化学物質の特定（既知アレルゲンのみ）
毒性学者	感作動物を用いたアレルゲン検索 原因製品中の既知アレルゲン、未知アレルゲンの確認
分析化学者	原因製品の抽出、分離、定性・定量分析 原因製品に含まれる化学物質の確認 (加工剤、不純物、分解生成物、反応生成物など)

表5 抗菌製品によるアレルギー事例

原因化学物質	アレルギー症状	用途	報告年
<第四アンモニウム塩系抗菌剤>			
塩化ベンザルコニウム	A C D	手指殺菌剤	1990
塩化ベンゼトニウム	A C D	手指殺菌剤	1991
<アミノ酸系抗菌剤>			
アルキルジアミノグリシン塩酸塩 (テゴー51)	A C D	手指殺菌剤	1989
<ピグアナイド系抗菌剤>			
グルコン酸クロルヘキシジン (ヒビテン)	A C D	手指殺菌剤	1986,1991
アナフィラキシー			
接触じんましん		手指殺菌剤	1989
アナフィラキシー		抗菌カテーテル	1997
<フェノール系抗菌剤>			
2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル (イルガサンDP-300, トリクロサン)	A C D	手指殺菌剤	1980
<イソチアゾリノン系抗菌剤>			
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (MCI) (ケーソンCG)			
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (MI)	A C D	殺菌防腐剤 (香粧品)	1987,1989 1990,1991 1992
2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン (OIT, ケーソン893)	A C D	殺菌防腐剤 (塗料、接着剤)	1992,1996 (スペイン、ドイツ)
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (BIT)	A C D	殺菌防腐剤 (切削油、塗料)	1990

A C D : アレルギー性接触皮膚炎

表5 抗菌製品によるアレルギー事例（続）

原因化学物質	アレルギー症状	用途	報告年
<第四アンモニウム塩系抗菌剤>			
第四アンモニウム塩	ACD	繊維用抗菌剤（液剤） （洗濯時使用）	1999
<アルデヒド系抗菌剤>			
α -ブロモシンナムアルデヒド（BCA）			
	ACD	湿気取り（防カビマット）	1987
	ACD	靴のにおいとり（防カビシート）	1998
<有機ヒ素系抗菌剤>			
10,10'-オキシ-ビス(フェノキシ)アルシン			
	ACD	椅子（PVCレザー製表地）	1997
<ピリジン系抗菌剤>			
2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン			
	ACD	椅子（PVCレザー製表地）	1998
	ACD	デスクマット（PVC）	2002
<アニリド系抗菌剤>			
3,4,4'-トリクロロカルバニリド（トリクロカルバン）			
	ACD	白衣（襟）	2000

ACD：アレルギー性接触皮膚炎

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

抗菌加工製品の市販実態調査と抗菌剤の使用実態調査に関する研究

分担研究者 中島晴信 大阪府立公衆衛生研究所 主任研究員

研究要旨 抗菌製品の安全性評価のために、本年度は、以下の3つのテーマに沿って研究を進めた。

1. 抗菌製品の市販実態調査

報告者らは、1991年から現在まで13年間、抗菌製品の市販実態を把握するため、製品表示の店頭調査を継続して行ってきた。本年度は、今までの調査製品を分類するため、新たな家庭用抗菌製品分類表を改訂した。その分類表に基づいて調査製品を集計した結果、抗菌製品の種類は1996年から3年間に激増したが、現在（2002年度）は製品の種類がやや減少してきていた。これは台所用品、日用雑貨品等に分類される抗菌製品が減少していたためである。しかし、化学製品、乳幼児用品、ペット用品等の増加がみられ、新たな問題点が浮上してきていた。

2. 家庭用品に使用されている抗菌剤の使用実態調査

家庭用品に使用されている抗菌剤などの化学物質は、市販製品に殆ど表示されておらず、製品中の含有濃度も不明な製品が多い。しかし、抗菌剤が原因で、アレルギー性皮膚障害等の健康障害を引き起こしたとの報告もある。そこで、本研究では安全性に問題があると考えられた各種抗菌剤の分析法を開発し、市販製品における抗菌剤の使用実態を調査した。その結果、健康被害を引き起こす可能性がある使用法が多々見受けられた。今後、抗菌製品の安全性をチェックする機能を設けていく必要がある。

3. 市販抗菌加工製品に使用されている無機系抗菌剤の分析調査

Cu、Zn、Ag等の無機系抗菌剤は、比較的安全な加工剤として使用されている抗菌加工製品の種類も多い。しかし、金属アレルギーの患者や乳幼児等は、高濃度使用製品、特に高濃度加工部位に接触することは避けなければならない。ところが、市販製品には加工部位と加工濃度を明示していないものが大部分である。そこでまず、製品の部位ごとの金属濃度を簡便に測定するために、蛍光X線法によるスクリーニング法を検討した。即ち、蛍光X線法による定性分析値とICP発光分析法による定量分析値を比較した。その結果、蛍光X線法はCu及びZnに関しては、スクリーニング法として有効であった。さらに、市販抗菌加工繊維製品に使用されている無機系抗菌剤を含む8種の金属の分析調査を行った結果、安全性に問題があると考えられる幾つかの製品があった。

A. 研究目的

1. 抗菌製品の市販実態調査

我々は、1991年度から2003年度まで抗菌製品の市販実態を把握するために、製品の表示内容を継続して調査し、作成した「抗菌防臭データベース」に蓄積し結果を評価・解析している。本年度は、今までの調査製品を分類するため、新たに「家庭用抗菌製品分類表」を改訂した。その分類表に基づき、13年間の調査製品を集計して抗菌製品の推移と現状の問題点を考察した。

2. 家庭用品に使用されている抗菌剤の使用実態調査

家庭用品に使用されている化学物質に関しては、製品に殆ど表示されておらず、製品中の含有濃度も不明な製品が多い。抗菌剤もその例に漏れない。しかし、抗菌剤が原因で、アレルギー性皮膚障害等の健康障害を引き起こしたとの報告もある。そこで、本研究では安全性に問題があると考えられた各種抗菌剤の分析法を開発し、市販製品における抗菌剤の使用実態を調査した。

3. 市販抗菌加工製品に使用されている無機系抗菌剤の分析調査

抗菌加工製品に使用されている抗菌剤は、無機系、有機系、天然有機系に分類される。Cu、Zn、Ag化合物等の無機系抗菌剤は比較的安全な加工薬剤として知られており、使用されている製品の種類も多い。しかし、金属アレルギーの患者はこれら

の抗菌剤使用製品、特に加工部位に接触することは気をつけなければならない。さらに、ヨーロッパでは繊維製品の安全性基準として、OEKO-TEX Standard が用いられ、日本でもこの基準に準拠しようとする動きが始まっている。この基準では、人工唾液での重金属 (Hg, Cr, Cu, Ni 等) の溶出量も規定しており、特に乳幼児用製品には厳しい。製品の安全性を評価するには、部位ごとの加工濃度から評価する必要もある。ところが、市販製品には加工部位と加工濃度を明示していないものが大部分である。そこでまず、製品の金属濃度を部位ごとに簡便にスクリーニングするために、非破壊の蛍光X線法による定性分析がスクリーニング法として有効かを検討した。そのため、まず蛍光X線法による定性分析を行い、同一部位をICP発光分析法で定量分析して各々の分析値を比較した。さらに、市販抗菌加工繊維製品に使用されている無機系抗菌剤濃度の分析調査を行った。

B. 研究方法

1. 抗菌製品の市販実態調査

1-1 調査方法: 試料を購入して製品表示を調査するだけでなく、年度によっては、予め定めた同一店舗 (系列の異なる大手スーパー3店舗、A店、B店、C店) での定点調査を行った。
1-2 調査対象製品: 抗菌防臭、除菌、消臭、衛生、防カビ、防虫、防ダニ

加工などと表示されている家庭用抗菌製品を対象に、表示の店頭調査を実施した。抗菌防臭剤そのものを製品としたもの、例えばスプレー式の消臭剤や除菌剤なども対象とした。薬事法に規定された医薬品、医薬部外品、化粧品、及び食品衛生法に規定された食品、添加物は調査対象外としたが、それらの法律に規定されない歯ブラシ、ふきん、たわしなどの雑貨や、衛生材料は対象とした。主に業務用であっても対象とした。完成品に限らず半製品のものも対象とした。

1-3 調査項目:製品に表示してある情報(商品名、製品分類、製造者、販売者、主組成、組成表示、ブランド名、SEK番号、薬剤分類、使用薬剤等の項目)を「抗菌防臭加工データベース」に蓄積した。

1-4 抗菌製品分類表:調査結果を解析するため抗菌製品分類表を作成し調査製品を分類した。その表に基づいて集計した。

2. 家庭用品に使用されている抗菌剤の使用実態調査

各種抗菌剤のGC法、GC/MS法、HPLC法などの分離分析法による検出法、さらに液-液分配及びカラムクロマトグラフィー等による精製法を開発して市販製品の分析調査を行った。

3. 市販抗菌加工製品に使用されている無機系抗菌剤の分析調査

3-1 分析試料:抗菌防臭、消臭加工などと表示している抗菌製品 40 試

料を購入し、分析試料とした。

3-2 試薬:金属標準溶液は、測定対象金属を含む SPEX 社製 カスタムマルチエレメントスタンダード XSTC-13 を用いた。硝酸は、関東化学(株)製の有害金属測定用を用いた。

3-3 装置及び条件:使用した装置及び測定条件などを以下に記す。

①蛍光X線による定性分析:蛍光X線装置は、精工舎社製 SEA-2001 型を用いた。定性分析は、装置のX線照射孔上に試料の測定対象部位を直接置いて測定した。測定条件を以下に示す。測定時間 300 秒, 照射径 10mm, 電圧 50KV, 電流 $2\cdot 10\mu\text{A}$, 試料室条件 大気

②マイクロウェーブによる試料の酸分解:マイクロウェーブサンプル分解装置は、マイルストーンゼネラル(株)社製 ETOS 900 型を用いた。

酸分解は以下のように行った。硝酸洗いをしたマイクロウェーブ用の 50ml テフロン分解容器に細切(約 3mm 角)した試料 100mg を秤量し、濃硝酸 5ml を加え、マイクロウェーブサンプル分解装置により、出力 300W で 4 分間、400W で 6 分間、800W で 15 分間続けて分解した後、15 分間冷却し、圧力解放した。残留物があれば濃硝酸 4~5ml を追加し、再びマイクロウェーブによる分解を行った。

③誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-AES)による定量:装置はサーモエレクトロン社(株)製 IRIS 1000 を用いた。分析条件及び主に用

いた分析線を以下に示す。

分析条件：高周波出力 1150W、補助流量 0.5l/min、ネブライザ圧力

26.06psi、ポンプ回転数 130rpm、

分析線：主に Cu 324.757 nm、Ag

328.068 nm、Zn 213.856 nm、Cr

267.716 nm、Al 309.271 nm、Ni

231.604 nm、Co 238.892 nm、Mg

279.553 nm を用いたが、試料により適宜妨害の少ない波長を用いた。

3-4 ICP 測定用試験溶液の調製：酸分解したものを冷却後、洗液とともにビーカーに移し、ホットプレート上で乾固させた 0.1N 硝酸 5ml を加えて 10 分間加熱した後、試験管に移し 0.1N 硝酸を加え 20ml とし、試験溶液とした。不溶物がある場合には、孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過した。

C. 結果及び考察

1. 抗菌製品の市販実態調査

1-1 製品分類表の作成

本調査の対象となる製品の種類は多く、調査結果を検討するためには製品分類表が必要となる。現在、わが国の製品を対象とする分類基準としては、1990年に総務庁が監修した「日本標準商品分類（以下、「商品分類」と略す）」がある。これは粗原料から製品まで、また業務用の大型設備機器から家庭用の台所用品などの小物までといった日本国内で流通しているあらゆる商品を分類するためのものである。7段階の分類系列から成り、まず 10 の大分類があり、

次いで 97 の中分類に下位分類され、さらに次々と細分化される大規模な分類基準である。そのため、その分類をそのまま適用すると分類が細分化されすぎて、我々の調査製品の分類基準としては適さなかった。そこで、「商品分類」に準拠しつつ一部を修正して、調査製品に対応した 3 段階の分類からなる「家庭用抗菌製品分類表（以下、「分類表」とする）」を新たに作成してきた。昨年度までに改訂した「分類表」は、9 の大分類、54 の中分類、251 の小分類からなっていた。しかしながら、調査開始以来 13 年経過し、その間に抗菌製品の種類が増加したので、今回これまでの「分類表」を改訂し 12 の大分類、74 の中分類、291 の小分類からなる新たな「分類表」を作成した。その「分類表」を表 1.1 に示す。

調査対象となった製品の多くは、「商品分類」の「大分類 8—生活・文化用品」（19 の中分類）に該当する。以下に、「分類表」の大分類ごとに、「商品分類」と比較対照しながら分類法について述べる。

①衣服：これは、「商品分類」の「大分類 8—生活・文化用品」の中にある「中分類 78—衣服（履物及び身の回り品を除く）」にほぼ該当する。「商品分類」の衣服は外衣、下着、寝衣（和装を除く）、和服、靴下、足袋、帽子、手袋（ゴム製を除く）、その他の衣服の 9 種に分類され、さらに素材や形状、用途などに応じて細かく下位分類されている。ワイシャツや

開襟シャツなどは、「商品分類」では外衣の下位分類として扱われているが、分類表では外衣から独立させ、中衣として中分類項目とした。他に、生理用ショーツや失禁パンツなどの特殊な下着も衛生衣服として中分類に加えた。また、ハンカチーフなどは「商品分類」では「中分類 79—身の回り品」として扱われているが、この分類に該当する調査製品はハンカチーフのみであるので、本調査表では「大分類—衣服」の中分類項として身の回り品を扱うことにした。

ところで、「商品分類」では乳児用や幼児用の衣服も「中分類 78」の系列で扱われているが、生後 24 ヶ月以下の乳幼児用の繊維製品（おむつカバー、下着、寝衣、手袋、靴下、中衣、外衣、寝具、床敷物）には「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）」の適用がある。それ故、分類表では独自に大分類に「乳幼児用品」を設け、家庭用品規制法の適用を受ける乳幼児用品に限らず、乳児や幼児への使用が想定される調査製品を分類した。

以上のことから、中分類を外衣、下着、寝衣、靴下、帽子、手袋、中衣、衛生衣服、身の回り品の 9 項目にした。

②化学製品：これは、「商品分類」の「中分類 88—化粧品、歯みがき、石けん、家庭用合成洗剤及び家庭用化学製品」に該当するもので、中分類は用途や形状で、除菌・防黴・防虫・

除湿・防臭剤、洗剤・洗浄剤、塗料・シンナー、ワックスの 4 項目にその他を加えた 5 項目とした。

③家具：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 83—家具」に相当する。現在までのところ調査製品の種類と件数が少ないため中分類は設けていない。

④寝具：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 82—家庭用繊維製品」のうち、下位分類の寝具とこたつふとんに該当するものが主である。他に、「大分類 8」には含まれていない中間製品である布団わたと、「中分類 83」で分類されているマットレス（運動用を除く）を加えた。ただし、乳幼児用の寝具については、先に述べた理由からここでは対象としない。

以上のことから、中分類として、布団、こたつ布団、毛布、タオルケット、シーツ・カバー（タオルシーツや枕カバーを含む）、枕、ベッドパッド、マットレスの 9 つに分類した。

⑤インテリア用品：これは、「商品分類」の「中分類 82」の下位項目である床敷物やクッション、カーテン、テーブル掛け、バスマットを対象とする。中分類は、床敷物、室内装飾、クッションの 3 項目である。ところでこれまでは、寝具とインテリアに関しては、「寝具・インテリア」として一つの大分類項目として扱ってきたが、今回からはそれぞれの製品特性を考慮し二つに分けた。

⑥台所用品：これは、「中分類 77—

台所用品及び食卓用品（銀器、銀めっき品及び類似金属品を除く）」該当するもので、その下位分類である調理用具、料理用具、飲食器、食卓器具、食料貯蔵器具、料理器具を中分類とした。食卓用ナイフ・フォークや箸などは「商品分類」では別個の分類項目として扱われているが、本分類表では飲食器に含め、同様に包丁は料理器具に含めた。また、ガスコンロ等の家庭用調理機器は「商品分類」の「中分類 84—冷暖房用、食品調理用器具及び装置並びに衛生設備用品」に分類されているが、本分類表では台所用品に含め、調理器具として分類した。なお、ふきんはタオルやバスタオルと同じく「中分類 82」の中で分類されているが、飲食器に対して使用されることの多いふきんはタオルと区別し、台所用品に含めた。また、台所用品はその種類が非常に多いため上記以外の台所用品をその他とした。以上のことから、中分類は調理用具、料理用具、飲食器、食卓器具、食料貯蔵器具、調理器具、ふきん、その他の 8 項目とした。

⑦電気製品：これは、「商品分類」の「大分類 6—その他の機器」に含まれるもので、中分類は、冷暖房器具、台所器具、清掃器具、加湿・除湿器、トイレ器具、空気清浄機、その他の 7 項目である。

⑧電気製品関連用品：これには、電気掃除機で使用される紙パックのような消耗品や、パソコンやビデオ機

器の付属品が含まれる。これまでは、電気製品の中分類として扱ってきたが今回からは大分類とし、掃除機用紙パック、OA 用品、AV 用品、エアコン用フィルター、衛生材料の 8 つの中分類を設けた。

⑨日用雑貨品：いわゆる日用雑貨品は、商品分類の「大分類 8」のいずれかの下位分類に含まれているが、本分類表では「日用雑貨品」としてまとめ、中分類を清掃用品、風呂用品、トイレ用品、衛生材料、収納袋、タオル、作業用手袋、袋物、ゴミ袋、文房具、化粧小物、衛生用パッド、おもちゃ、その他の 14 とした。

⑩乳幼児用品：これは、先に述べた理由から設けた大分類項目であり、家庭用品規制法の対象となる製品に限らず、いわゆる乳幼児への使用が想定される乳幼児衣服とその他の乳幼児用品である。中分類は、衛生衣服、下着、外衣、寝具、おもちゃ、トイレ用品、乳幼児用化学製品、乳幼児用小物の 8 つとした。なお、家庭用品規制法で指定されている 9 種類の製品については、中分類と小分類のいずれかの項目に該当するようにしているが、床敷物についてはこれまで対象製品がない。そのため、未だ分類項目としては設けていない。

⑪履物：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 80—履物」に該当する製品に中敷などを加え、靴、スリッパ、履物付属品の 3 つの中分類とした。

⑫ペット用品：ペット用品は、「商品

分類」の「中分類 85—その他の住生活用品」の中の「鳥獣用品（家畜・家きん用品を除く）」に該当する。これまでは、件数や種類が少ないため大分類項目として扱ってこなかった。しかし、今後の増加が予想され、またヒト用の製品と区別するために今回から大分類として扱うことにした。ただし、中分類は設けていない。

1-2 抗菌製品の推移と現状

前述したように、本調査は限られた3店舗での調査が主であり、全国規模の調査ではないが、抗菌製品の市販実態をある程度は反映していると考えられる。また、経年的に同一店舗で調査をしているので、抗菌製品の推移も推測できると思われる。

1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998、2002年度の8年間に予め定めた同一店舗（系列の異なる大手スーパー店舗）での定点調査を行った。色違い、サイズ違い等の類似製品は1件として集計した。年度毎の製品の種類は重複しないように集計した。しかし、経年変化を見るために年度の異なった場合には同一製品も重複して集計した。1995、1999、2000、2001、2003年度は、定点調査を行わなかったが、この13年間の調査商品数はのべ3983品になった。表1.2に13年間の調査製品を大分類別、年度別に製品数を集計した結果を示した。

衣服に分類した製品は、定点調査としては行わず、毎年市販製品を購入し、その表示を調査した。従って

衣服に分類される製品は製品数の推移を反映していない。しかし、抗菌製品の始まりは衣服からであり、SEK マーク表示などの自主規制も衣服から始まったように日常に定着した製品である。2002年度は、衣服も他の製品と同様に、2店舗での定点調査を行ったのでその数からも衣服に分類される抗菌製品は多いことが分かる。

次に、各店舗ごとに調査した年度が少し異なっているので、衣服を除いた調査製品数を、調査店舗ごとに大分類別、年度別に集計した。定点調査方法は、各年度いずれもA店、B店、C店の順に調査を行いA店で調査した商品は、B店、C店で販売していても調査対象としなかった。同様にB店で調査した商品は、C店での調査対象としなかった。従ってA店での調査件数が多くなっている。A店での調査は、1991、1993、1994、1996、1997、1998、2002年度の7年間、B店での調査は、1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998、2002年度の8年間、C店での調査は、1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998年度の7年間に行った。表1.3にA店、表1.4にB店、表1.5にC店での大分類別の調査結果（経年変化）を示す。

1996年度に勃発した病原性大腸菌 O-157 の感染事故の影響で抗菌製品が激増してきた。本調査でも、衣服を除いた調査製品数が1996年度には320品と種類が増加し、その

後も 1997 年度に 622 品、1998 年度には 1191 品と、抗菌製品の種類は激増していった(表 1.2)。この 3 年間の増加は 3 店舗共に同様の傾向で増加している(表 1.3、表 1.4、表 1.5)。特に、台所用品、日用雑貨品、電気製品、寝具・インテリア製品の種類は多く、増加もしていた。数は少ないが履物、乳幼児用品も増加の割合が大きかった。それに伴い抗菌加工が必要と考えられない製品の種類はさらに増加してきていた。

C 店が 2000 年に閉店したため、2002 年度は A、B2 店舗での調査となった。現状を把握するため、1996 年度からの 3 年間で 2002 年度に調査した A、B2 店舗での調査製品数を比較する(表 1.6)。寝具・インテリア製品はやや減少し、日用雑貨品、電気製品、特に台所用品は減少している。これらの製品は、大腸菌 O-157 の大流行後に激増したが、時間が経過した時点で、不必要な加工が減少してきたものと考えられる。しかし、まだ抗菌加工が必要とは考えられない製品は多い。反対に化学製品は増加し、数は少ないものの乳幼児用品、ペット用品の増加が目立つ。

さらに、市販抗菌製品の安全性を詳細に考察するため、13 年間の調査製品を年度別に中分類別まで集計し、どの様な製品が多いかを比較検討示した(表 1.7)。ここでは、2002 年度の調査で増加している化学製品、乳幼児用品、ペット用品に関して考察した。

まず、製品の種類も多くさらに増加している化学製品では、除菌・防黴・防虫・除湿・防臭剤及び洗剤・洗浄剤に分類される製品が大部分である。化学物質・薬品を用いて清潔にしようという傾向が見られる。化学製品は、使用されている抗菌剤(化学物質)による直接高濃度暴露の危険性も高く、これら製品の安全性に関しては特に配慮する必要がある。ところが化学物質そのものを使用しているにも拘わらず、2002 年に調査した化学製品には使用されている化学物質名を表示した製品の割合は 35%と低かった。今後表示も含めてこれら製品の安全性を評価し、安易な化学製品の使用に歯止めを掛ける必要があると考える。

次に、乳幼児製品の増加も問題があると考えられる。皮膚バリアーが未完成で感受性の高い乳幼児が使用する製品に、安易に抗菌剤を使用するのは安全性に問題がある。乳幼児は製品を直接口に含み、経口暴露の可能性もある。繊維評価技術協議会(SEK マーク)は、乳幼児製品や口に入る可能性のある製品には抗菌加工を行わない事を安全性に関する申し合わせ事項としている。それにも拘わらず、乳幼児製品が増加してきている。さらに、衛生衣服、下着だけでなく、小物、化学製品などが増加しているため、乳幼児が様々な製品の形で暴露される事が多くなってくると思われる。従って、乳幼児製品にも何らかの歯止めが必要だと考

える。

ペット用品の増加も今後注目すべき事だと考える。例えば、室内で飼っているペットの臭いを防ぐために抗菌剤を使用すれば、ペットだけでなくヒトへも暴露し健康被害の可能性も考えられる。これも安易な化学製品の使用であり、注意書き等による消費者の啓発が必要だと思われる。

2. 家庭用品に使用されている抗菌剤の使用実態調査

2-1 防ダニ加工製品及び家庭用塗料中の抗菌剤(フルオロフォルペット及びジクロフルアニド)の分析

プラスチックや塗料の防カビ剤として使用されている N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド(フルオロフォルペット、FPI と略す)と農薬や木材防腐剤、塗料防カビ剤、カビ防止剤として使用されている N-ジメチル-N'-フェニル-N''-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド(ジクロフルアニドと略す)の 2 種の抗菌剤の分析法を開発し、市販家庭用品の分析調査を行った。FPI の生体影響に関する文献報告は殆ど見あたらず、ジクロフルアニドは、低毒性の薬剤として販売されているが、ラット単離肝細胞の生存率を低下させ、DNA 合成阻害作用があるとの報告もある。そこで、FPI 及びジクロフルアニドを定量するために、FPD-GC 及び GC/MS による分析法を検討し、シクロヘキサン/水分配及びフロリジルカートリッジカラムによる前処理法で、良好な回収率を

うる分析法を開発した(図 2.1)。その方法で市販家庭用品 14 試料(防ダニ加工綿、家庭用塗料、スプレー式カビ防止剤)を分析した結果、防ダニ加工製品(綿) 8 試料中 2 試料から FPI を検出し(表 2.1.1)、塗料 6 試料中 1 試料から多量のジクロフルアニドを検出した(表 2.1.2)。FPI の化学構造は農薬として用いられているフォルペット(N-(トリクロロメチルチオ)フタルイミド)に酷似している。フォルペットは、変異原性を有し、催奇形性の報告もある。FPI はフォルペットと同様な毒性を発現すると考えられた。特に、長時間人と接する防ダニ加工製品(布団、枕)に FPI で加工することは安全性に問題があると考えられた。この薬剤は防ダニ用綿への使用が中止された。

2-2 家庭用品中の 2,3,3,3'-2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル(S-421)の定量

2,3,3,3'-2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル(商品名 S-421、以下、この名称で略す)は、アレスリン、ピレスリン、カーバメイトなどの殺虫剤の共力剤(効力増強剤)として広範に使用されている有機塩素系化合物であるが主剤よりも残留性がある。環境試料の調査からも残留性が指摘され、最近、世界中の魚介類から S-421 が検出されて海洋汚染が進行していることが示された。また、白アリ防除を施した家屋内では本物質が検出され、室内汚染もますます進行しているとの報告がある。

一方、本物質は、白アリ防除を行っていない家屋内からも検出される。その汚染源として、抗菌・防虫等を目的として加工された家庭用品由来が考えられる。そこで、S-421の家庭用品への使用実態を正確に把握するため、水・メタノール/n-ヘキサンでの液-液分配及びC₁₈カートリッジカラムを用いた精製法によるS-421のECD-GC及びGC/MSによる分析法を確立した(図2.2)。確立した方法で家庭用空気清浄器のフィルター7試料及び掃除機の紙パックフィルター6試料を分析した結果、掃除機の紙パックフィルター6試料のうち5試料からS-421を検出した(表2.2)。この知見は紙パックフィルター中のS-421が室内環境中に放散され、その汚染源の1つとなっていることを示している。室内環境の汚染源としてこれら家庭用品があることを指摘した。

2-3 壁紙用無ホルマリン接着剤中の抗菌剤の分析

ホルムアルデヒドによる室内環境汚染が問題となり、室内での低減化が図られ、壁紙用接着剤も安全でエコロジーを売り物に無ホルマリンのものが増加してきている。そこで、無ホルマリンの壁紙用接着剤に使用されているホルマリン代替の抗菌剤の使用実態を把握するため、使用されている可能性があり、過去に接触性皮膚炎などの健康被害事例が報告されている4種のイソチアゾロン系抗菌剤(2-メチル-4-イソチアゾリン

-3-オン(MIT)、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CI-MIT)、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(BIT)、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン(OIT))及び2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル(TPN)に着目し、それら化合物のFPD-GC、ECD-GC及びGC/MSによる分析法を各々開発した。MIT及びCI-MITはグラファイトカーボンカートリッジカラムによる抽出法と精製法を、BITは水/ジエチルエーテル・シクロヘキサン混液分配とシリカカートリッジカラムによる精製法を、OITは水/シクロヘキサン分配とシリカカートリッジカラムによる精製法を、TPNは水/シクロヘキサン分配とシリカカートリッジカラムによる精製法をそれぞれ確立した(図2.3)。さらに確立した分析法で、建築施行用に販売されている壁紙用無ホルマリン接着剤製品の分析を行った。その結果、これら製品には4種の抗菌剤(MIT,CI-MIT,OIT,TPN)が混合使用されており、1製品には非常に皮膚感作性の強い農薬TPNが高濃度(2480 µg/g)に使用されている事が分かった(表2.3)。

TPNは、有機塩素系殺菌剤の一種であり、クロロタロニルあるいはダコニール等の別名で農薬あるいは塗料・木材・壁紙用接着剤などの抗菌剤、防腐防かび剤として広く使用されている。木工職人・塗装工・園芸従事者などにアレルギー様症状が発症したことが報告されている。最近、

モルモットマキシマイゼーションテスト(GPMT)による皮膚感作性試験で、TPNは非常に強い感作物質であることが報告された。TPNは、WHOの分類基準では半揮発性物質に分類され、気中から検出されたという報告もある。従って、高濃度にTPNを含有した試料を使用すると、先ず壁紙施行時に作業者が高濃度に経皮及び経気道暴露され、さらに壁紙は広い面積で使用されるため、居住者が経気道暴露された可能性もある。製品の説明書には安全で低毒性の薬剤使用と記載されていたが、使用化学物質の表示はなかった。TPNは、必ずしもホルマリンより安全とは考えられない。従って、この様なTPNの高濃度使用は避けるべきである。

2-4 市販抗菌・防カビ剤中の有機ヨウ素系抗菌剤の定量分析

市販抗菌・防カビ剤として広範に使用されているにも拘わらず、毒性報告が殆どない3種の有機ヨウ素系抗菌剤 3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメイト、1-ブロモ-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨードプロペン及び 4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルフォルマル(CPIP)の家庭用品の使用実態を調査するため、FID-GCとGC/MSを用いた検出法を確立した。

次に、水/n-ヘキサン分配及びカートリッジカラム(フロリジル又はアルミナ)による精製法を検討し、各々90%以上の良好な添加回収率を得る方法を確立した(図2.4)。確立

した方法で使用薬剤表示のない市販抗菌・防カビ剤等のスプレー製品 11試料、塗料 3試料及び木材保存剤 4試料の計 18試料を分析したところ、防カビスプレー2試料からIPBCが、木材保存剤 4試料からBECDIPが、防カビ塗料スプレー1試料からCPIPが検出された(表2.4)。この3種の化合物は低毒性で安全な物質とされているが、メーカーの毒性試験データ以外の報告は殆ど見あたらない。最近の皮膚アレルギー試験で、これらの抗菌剤は、感作性があり、互いに交差反応もあると報告された。CPIPは室内環境中から検出された報告もあり、経皮及び経気道暴露によるアレルギー試験等の評価の必要性が示唆された。

2-5 抗菌防臭加工繊維製品中のヒノキチオール含有量調査及びヒノキチオールの光分解性と抗菌効果について

ヒノキチオールやヒバ油は安全な天然抗菌剤として抗菌加工繊維製品に使用が急増している。しかし、ヒノキチオールによるアレルギー症例報告や催奇形性発現の報告、またヒバ油による感作性の陽性報告もあり、必ずしも安全性が確認された訳ではない。そこでまず、市販抗菌製品中のヒノキチオールの使用濃度を調査するための分析法を開発した。ヒノキチオールは光分解性、昇華性、金属との易錯体形成能等の性質のため、再現性ある分析法はなかった。そこで、フォトダイオードアレイ検出器

を用いた HPLC 分析で $\mu\text{g/ml}$ レベルの検出法を確立した。次に、ヒバ油加工布を作製し、メタノールでのヒノキチオール抽出法、リン酸二水素ナトリウム緩衝液/シクロヘキサン分配及び C_{18} カートリッジカラムによる精製法を確立した(図 2.5)。この分析法でヒバ油又はヒノキチオール加工と表示のある市販繊維製品を分析したが、すべてヒノキチオールが検出されなかった。

次に、その原因を明らかにするため、合成ヒノキチオール、ヒバ油、ヒノキ葉抽出物で加工した各標準加工布を作製し、加工布に耐光度試験を行い、HPLC 分析法で加工布中のヒノキチオール残存量の経時変化を観察した。その結果、ヒノキチオールの消失は光分解が主原因である事を明らかにした。さらに、並行して、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌及びグラム陰性菌である肺炎かん菌の2種類の試験菌を用いた新寒天平板法による抗菌力評価を行った。その結果、光照射したヒノキチオール加工布は、黄色ブドウ球菌に対してより強い抗菌活性を発現する現象を見いだした。つまり、ヒノキチオールの光分解産物はより強い抗菌活性を発現すると考えられる。今後、光分解産物の安全性評価も必要であることが示唆された。

2-6 ヒバ油加工指標としての抗菌防臭加工繊維製品中のツヨプセンの分析

市販製品にはヒノキチオールが存在

しないことを明らかにした。そこで次に、市販製品はヒバ油で加工されているのかを調査するための定量分析法を作成した。ヒバ油は、ヒバの心材部を水蒸気蒸留法で抽出することによって得られる淡黄色透明の精油である。ヒバ油の成分としては約41成分が確認されているが、香料として利用される中性油分(ツヨプセンなど)と、抗菌力を有する酸性油分(ヒノキチオール等)に分けられる。つまり、ヒバ油は多成分の混合物であるため、ヒバ油としての定量法を作成することは困難である。しかし、ヒバ油の主成分はツヨプセンであり、ヒバ油の60-80%を占めると報告されている。繊維中のツヨプセンが分析できれば、ヒバ油加工の真偽を判定でき、ツヨプセンの分析値からヒバ油含有量が予測できる。そこで、ヒバ油の主成分ツヨプセンを指標とする定量分析法を作成した。ヒバ油加工布を作製し、ツヨプセンのGC/MSによる検出法、布からのメタノール抽出法、水/n-ヘキサン分配及び C_{18} カートリッジカラムによる精製法を確立し、 ng/g レベルの分析法を確立した(図 2.6)。次に、加工布に堅牢度試験を行い、ツヨプセンは布中に残存し続ける事を証明した。さらに、ヒバ油又はヒノキチオール使用と表示された市販製品中のツヨプセンの分析を行ったところ、殆どの製品からツヨプセンが検出された(表 2.6)。このことから、ヒバ油又はヒノキチオール加工と表示の

市販製品はヒバ油加工が殆どであることを明らかにした。今後、本法を毒性試験と併用し、ヒバ油加工量の安全性評価を行っていく必要があると考える。

3. 市販抗菌加工製品に使用されている無機系抗菌剤の分析調査

抗菌防臭を目的として用いられている無機系抗菌剤には、Cu、Ag、Zn化合物がある。蛍光X線による定性分析では、抗菌を目的とするCu、Ag、Znの他にTi、Fe、Cr、Ca、S、Niなどの金属を定性分析した。ICP測定では、Cu、Ag、Znの他に抗菌性ゼオライトを構成するAl、接触皮膚炎の原因となるNi、Crに加えCo、Mgの8種類の金属を測定した。

3-1 蛍光X線法による定性値の基準

分析に供した試料は照射する表面の状態も平坦でなく、X線の透過状態も各々異なる。また、共存元素も多様であるためこの様な試料の測定結果を評価する基準は見あたらない。従ってとりあえず検出した元素の濃度を、測定強度つまりCPS値(カウント・パー・セカンド)によりランクづけた。そのランクづけを、表3.1に示す。また、各試料の測定結果を表3.2に示す。

3-2 誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-AES)による定量

測定対象金属は、殺菌性を有するCu、Ag、Zn、Cr、抗菌性ゼオライトを構成するAl、接触皮膚炎の原因となるNiのほか、Co、Mgの8種

類とした。これら金属について0~1.0 μ g/mlの範囲で5点検量線を作成したところ、相関係数0.991~1.000の良好な直線性が得られた。マイクロウェーブによる灰化処理の適当な試料量を検討すると共に、各金属の添加回収率を調べた。その結果、試料は100mgで十分灰化できること、添加回収試験では8種類の金属はいずれも94~101%の良好な回収率が得られた。次に、蛍光X線法で測定した抗菌製品の各部位96点中の金属を定量した。

3-3 蛍光X線法による定性値とICP分析による定量値との比較

前述したように、蛍光X線測定では9種の金属を定性し、ICP分析では8種の金属の定量を行った。この結果を比較するためのデータを表3.3に示す。抗菌を目的として添加されているCu、Ag、Zn及びCrは、双方のデータを掲載した。Al及びMgは蛍光X線では測定できないが、ICP分析は可能であり、特にAlは抗菌性ゼオライトの成分なので、両金属のICP分析による定量値を掲載した。Tiは合成繊維に汎用される元素なので、蛍光X線測定値を掲載した。

①Cuについて;+++にランクした2試料(4部位)は342~231 μ g/gとやはり高濃度のCuを含有していた。++にランクした試料の中には最高246 μ g/gのCuを含有しているものから検出しないものまでのばらつきがあった。+以下にランクした試料

からは Cu は検出しなかった。従って、++以上にランクした試料を分析すれば良く、さらに高濃度加工部位をスクリーニングする目的では、+++にランクした部位を ICP 分析すれば良いと考える。

②Ag について；この金属については、+と±しかランづけできなかった。しかし、5 試料（11 部位）から Ag が検出された。今回の検出濃度レベルでは、蛍光 X 線装置に使用されているロジウムや繊維のバックグラウンドによる影響が大きいいため、蛍光 X 線法はスクリーニング法として適用困難と考えられた。ただ、Ag が検出された試料には全て銀使用と表示があった。また、Ag による金属アレルギーの報告はなく、Ag は高濃度に使用されていても安全だと思われる。

③Zn について；Zn は生活環境中に常時存在しているため、全ての試料から検出され、蛍光 X 線法でも全て+以上の CPS 値を示した。++++にランクした 9 試料（16 部位）からは、いずれも 20,180 μ g/g から 510 μ g/g と高濃度の Zn が検出された。+++にランクした 9 試料（16 部位）からは、最高 1,080 μ g/g をはじめとして全ての部位（16 部位）から意図的加工量の Zn が検出された。++にランクした部位からも意図的加工と考えられる Zn（最高 126 μ g/g）が検出されたが、他は比較的低濃度であった。+では意図的加工の製品はなかった。従って、++以上の部位を

ICP 分析すれば良いが、高濃度加工部位をスクリーニングするという目的では、++++及び+++にランクされた部位を持つ製品を定量分析すれば良いと思われる。

3-4 市販製品の金属含有量からの考察

市販製品の分析結果から以下のようなことが分かった。

①無機系加工剤で加工していると考えられる、製品は 21 製品であった（試料 No.1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13,14,15,19,20,26,29,30,34,35）。しかし、無機系抗菌剤で加工と表示している製品は、11 製品しかなかった（試料 No.1,2,5,6,9,10,11,12,13,14,26）。

②抗菌ゼオライトを用いた製品には、Al も高濃度で検出する（試料 No.1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13,14,15,26,29,30,34,35 の 19 製品）。しかし Zn 又は Cu が検出したが、Al が低濃度の製品（試料 No.19,20）もあった。

③Cu が検出した製品は、6 製品（試料 No.4,7,13,14,19,26）あった。5 製品（試料 No.4,7,13,14,26）は抗菌ゼオライトを使用していると考えられた。2 製品（No.4,19）は Cu だけで、4 製品（試料 No.7,13,14,26）は Zn と併用して抗菌効果を出す製品だと考えられる。

④Zn を抗菌剤として使用している製品は、19 製品（試料 No.1,2,3,5,6,7,9,10,11,12,13,14,15,20,26,29,30,34,35）あった。18 製品（試料 No.1,2,

3,5,6,7,9,10,11,12,13,14,15,26,29,30,34,35)は抗菌ゼオライトを使用していると考えられた。

⑤Agで加工と表示した製品は、5製品(試料 No.5,9,10,11,26)であり、全てAgが検出した。4製品は、より高濃度のZnとAlを含有していた。ZnとAgを併用して、抗菌効果を発揮するゼオライトを使用していると考えられる。また、1製品(試料 No.26)は、Cuとの併用が主と考えられる。

⑥試料 No.28 から No.40 までの 13 製品は乳幼児製品である。繊維評価技術協議会(SEK マーク)の申し合わせに、乳幼児製品には加工しないとなっている。従ってこれらの製品には、SEK マークはなかった。使用薬剤も安全な天然系抗菌剤のキトサンやヒバ油(ヒノキチオール)使用と表示してある製品(11 製品)が多い。しかし、4 製品(試料 No.29,30,34,35)が無機系抗菌剤を使用していた。2 製品(試料 No.29,30)は、キトサン使用と表示しているにも拘わらず Zn が検出された。Zn との併用(部位により)で抗菌効果を発揮させる製品だと考える。また、2 製品(試料 No.34,35)は、消臭加工との表示で加工薬剤はなかった。この製品は、Zn を含有する抗菌ゼオライトを用いていると考えられる。元来、乳幼児用製品には抗菌加工を施すべきでないと考える。

⑦また、ソックス 3 製品(試料 No.5,15,18)から高濃度の Cr が検

出された。Cr は OEKOTEX Standard における人工唾液での溶出量は、1ppm(乳幼児用製品)から 2ppm と規定されおり、今後溶出実験を行う予定である。

D. 結論

1. 抗菌製品の市販実態調査

1991 年から現在まで 13 年間、抗菌加工製品の市販実態を把握するため、製品表示の店頭調査を継続して行ってきた。調査製品を集計し評価・解析するために、新たな家庭用抗菌製品分類表を改訂した。抗菌製品の種類は、1996 年から 3 年間の調査では激増し、抗菌加工が必要と考えられない製品が多く見受けられた。現在(2002 年)の調査では抗菌製品の種類はやや減少してきていた。しかし、化学製品、乳幼児用品、ペット用品の増加がみられ、新たな問題点が浮上してきていた。

2. 家庭用品に使用されている抗菌剤の使用実態調査結論

家庭用品に使用されている抗菌剤は製品に殆ど表示されておらず、製品中の含有濃度も不明なものが多い。そこで、現在あるいは近い将来問題となる各種抗菌剤を取り上げ、各々の分析法を開発して市販製品における抗菌剤の使用実態を調査した。その結果、健康被害を引き起こす可能性がある使用法が多々見受けられた。これら製品の幾つかは学会などを通じて使用中止を勧告したものもあるが、安全性に問題があると考えられ