

表8. 国際労働機関国際安全衛生情報センター危険表示に基づく対象製品の危険表示と禁忌の処置

製品	経口	吸入	皮膚	眼球粘膜	禁忌の処置
殺虫剤(くん煙剤・全量噴射型エアゾール)	R25	R20	R43		牛乳
殺虫剤(スプレータイプ)	R25, R65	R37			催吐・牛乳・水
殺虫剤(液体タイプ):うじ殺し	R25, R65, R39*	R26, R39*	R34, R39*	R36	催吐・牛乳・水
殺虫剤(ベイト剤)	R22				催吐
防虫剤	R22			R36	催吐・牛乳
しょうのう製剤					催吐・牛乳
ナフタリン製剤	R22				牛乳
パラジクロロベンゼン製剤				R36	牛乳
カビとり用洗浄剤	R35		R35	R35	催吐
漂白剤	R35	R20	R35	R35	催吐
トイレ用洗浄剤	R35	R23	R35	R35	催吐
排水パイプ用洗浄剤	R35		R35	R35	催吐
ポット用洗浄剤			R38	R36	
溶剤類:シンナー等	R25, R65, R39*	R23, R39*, R48, R67	R24, R39*	R36	催吐・牛乳・水
家庭用油性塗料	R25, R39	R23, R39*, R48, R67	R24, R39*	R36	催吐・牛乳・水
マニキュア除光液		R67		R36	催吐・牛乳・水
染毛剤	R25	R23	R35	R36	催吐
パーマ液	R25	R23	R34	R34	
義歯洗浄剤	R22	R37	R38	R36	
芳香剤類		R67	R38	R36	
ポータブルトイレ用消臭剤				R36	
生石灰乾燥剤					催吐
廃油処理剤(廃油と混合して石鹼をつくるタイプ)	R34	R37	R34	R34	

*メタノール含有品に対応.

表9. 国際労働機関国際安全衛生情報センター 危険表示に基づいた家庭内応急処置と指導内容

番号	摂取経路	人体に及ぼす影響	家庭内家庭内応急処置	指導内容
R26 R23 R20 R37 R42	by inhalation	Very toxic Toxic Harmful Irritating to respiratory system May cause sensitization	新鮮な空気を吸わせて下さい。	必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 病院で一度診察を受けましょう。
R35 R34 R27 R24 R21 R38 R43	in contact with skin	Causes severe burns Causes burns Very toxic Toxic Harmful Irritating to skin May cause sensitization	服を脱いで、大量の水で洗い流して下さい。	必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 病院で一度診察を受けましょう。 病院で一度診察を受けましょう。
R41 R36	眼球粘膜	Risk of serious damage to eyes Irritating to eyes	原則： 眼をこすらないで下さい。 10分以上大量の水で洗い流して下さい。 目の痛みがなくなるまで水道水で洗い流して下さい。	必ず病院を受診してください。
R28 R25 R22 R35 R34 R65	if swallowed	Very toxic Toxic Harmful Causes severe burns Causes burns Harmful; may cause lung damage	可能なら吐かせてください。* コップ一杯の水か牛乳を飲ませてください。*	必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 病院で一度診察を受けましょう。 必ず病院を受診してください。 必ず病院を受診してください。 病院で一度診察を受けましょう。
R39 R40 R68		Danger of very serious irreversible effects Possible risk of irreversible effects Possible risks of irreversible effects		必ず病院を受診してください。

* 禁忌を除く

表10. 表示例

<p>I 原則 ・大量に服用または接触した場合は症状にかかわらず必ず病院を受診して下さい。 ・病院には本製品をご持参下さい。</p>	
<p>II 経口摂取した場合 1) 催吐をしてもよい場合 可能な限り吐かせて下さい。 コップ一杯の水か牛乳を飲ませて下さい。</p>	<p>義菌洗浄剤/R22</p>
<p>2) 催吐禁忌の例 吐かせてはいけません コップ一杯の水か牛乳を飲ませて下さい。 必ず病院を受診して下さい。</p>	<p>力ピとり用洗浄剤・漂白剤・トイレ用洗浄剤・排水パイプ用洗浄剤/R35、染毛剤/R25、生石灰乾燥剤/-</p>
<p>3) 牛乳禁忌の例 吐かせてはいけません コップ一杯の水を飲ませて下さい。 必ず病院を受診して下さい。</p>	<p>防虫剤：樟脳/-</p>
<p>4) 催吐と牛乳・水飲用禁忌の例 吐かせてはいけません 何も飲まさないで下さい。 必ず病院を受診して下さい。</p>	<p>殺虫剤（スプレータイプ）・殺虫剤（液体タイプ）：うじ殺し・有機溶剤（シンナー等）・家庭用油性塗料/R25</p>
<p>III 吸入した場合 新鮮な空気を吸わせて下さい。 必ず病院を受診して下さい。</p>	<p>殺虫剤（くん煙剤・全量噴射型エアゾール）、漂白剤/R20</p>
<p>IV 皮膚に付着した場合 服を脱いで、大量の水で洗い流して下さい。 病院で一度診察を受けましょう。</p>	<p>有機溶剤（シンナー等）・家庭用油性塗料/R24</p>
<p>V 眼球粘膜に付着した場合 眼をこすらないで下さい。 すぐに、眼の痛みがなくなるまで水道水で洗い流して下さい</p>	<p>ボット用洗浄剤・防虫剤：パラジクロルベンゼン製剤・殺菌洗浄剤・芳香剤類・ポータブルトイレ用消臭剤/R36</p>

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

家庭用ゴム・プラスチック・繊維製品に起因するアレルギー性接触皮膚炎等の慢性的な健康被害に関する原因究明及び発生防止のための情報提供手段としての製品表示の評価に関する研究

分担研究者 鹿庭正昭 国立医薬品食品衛生研究所 療品部室長

研究要旨 消費者でのアンケート調査、文献検索、分析調査、アレルギー性接触皮膚炎(ACD)事例の原因究明を実施した結果、①家庭用ゴム製品(手袋等)、家庭用繊維製品(衣類等)、身の回り品(装身具、めがね部品等)による健康被害として、刺激性皮膚炎、アレルギー性接触皮膚炎(ACD)が主なものであったこと、②ほとんどの場合、健康被害の原因はわからないままであったこと、③健康被害の原因となりうる化学物質と製品の関連性や健康被害事例等が具体的に製品表示として記載されておらず、製品表示、化学物質等安全データシート(MSDS)が健康被害の発生防止のための情報提供の手段として、ほとんど有効に活用されてなかったこと等を明らかにできた。今後、健康被害の原因究明、MSDSの充実、具体的でわかりやすい製品表示の記載等を系統的に実施し、製品情報の伝達機能を質量ともに高めるとともに、製品表示、業界・メーカーのホームページ等を通じて、幅広く製品情報を公開して、消費者の理解度を高めていくことが重要である。

A 研究目的

昭和54年より実施されてきた「家庭用品に係る健康被害病院モニター報告制度」により、皮膚科・小児科における健康被害、吸入事故について情報収集が進められており、例年、装飾品、ゴム・ビニール手袋、衣類がアレルギー性接触皮膚炎(ACD)等の慢性的な健康被害の主要な原因製品として挙げられてきた。

そこで、厚生労働科学研究費補助金・化学物質リスク研究事業(H14-食品・化学物質-032)として、「家庭用品における製品表示と理解度との関連及び誤使用・被害事故との関連の検証に関する研究」(3年計画)の一環として、平成14年度では家庭用ゴム製品(手袋等)、平成15年度では家庭用繊維製品(衣類等)、平成16年度では身の回り品(装身具、めがね部品等)を調査対象として、ACD等の慢性的な健康被害に関して調査研究を実施した。

B 研究方法

1 製品情報の消費者の理解度に関するアンケート調査

1.1 調査対象

アンケート調査は、消費生活アドバイザー・コンサルタント協会(「NACS」、東京)、アトピッ子・地球の子ネットワーク(「アトピッ子」、東京)、子どもの健康と環境を守る会(「子ども」、北海道江別市)の3つのグループの会員を対象に実施された。

グループの特徴としては、「NACS」は、消費生活アドバイザー・コンサルタントの資格を有する会員から構成される消費者団体の1つである。「アトピッ子」は、アトピー患者の支援グループで、アトピーに関連するセミナー・勉強会の開催、電話相談等を実施している。「子ども」は、シックスクール症候群、化学物質過敏症を有する子ども、父母等から構成されるグループである。「NACS」は健常者グループ、「アト

ピッツ」及び「子ども」は化学物質に対する感受性の高いハイリスクグループとして今回の調査対象とした。

1.2 調査方法

アンケート調査において、①どのような家庭用品（家庭用ゴム製品、家庭用繊維製品、身の回り品）によって、どのような健康被害を受け、どのような症状を示したことがあるか、②製品情報、特に健康被害の発生防止のための情報として、製品表示（成分表示、使用上の注意等）、化学物質等安全データシート（MSDS）がどこまで理解され、活用されたかについて調査した。

アンケート調査に際しては、アンケート調査票とともに、今回のアンケート調査の目的等を解説した趣意書を添付した。まず趣意書を読み、今回の調査研究の目的等を理解していただいたうえで、アンケートに回答していただくこととした。アンケート結果は、今回の調査研究においてのみ活用し、他の目的に流用することはないこととした。また、回答者の健康被害の履歴等の個人情報漏洩することがないように、アンケート調査は無記名で実施した。

2 家庭用品による健康被害の原因究明

ACDにおける原因究明では、患者の問診、患者での皮膚テスト（ACDではパッチテスト、ラテックスアレルギーではプリックテスト）（皮膚科医）、感作動物等での皮膚テスト（毒性学者）、製品情報（メーカー）、原因製品の化学分析（分析化学者）等、異なる専門分野間での共同研究を効率的に進めるためのシステムを確立するとともに、その手順に沿って、家庭用品による健康被害事例について原因究明に取り組むこととした。

3 家庭用品の製品表示及びMSDS

市販製品における製品表示の内容を比較・検討した。また、MSDSをメーカーより

入手し、有害性情報、緊急時の対処法等の記載内容を比較・検討した。

4 家庭用品による健康被害防止策

家庭用品による健康被害防止策として、法規制、業界、学会等において、どのような取り組みが進められているかを調査した。

C 研究結果及び考察

1 消費者アンケートの調査結果

1.1 要約

家庭用ゴム製品（手袋等）、身の回り品（装身具、めがね等）では、健康被害として皮膚障害が主であった。これらの2製品に比べて、家庭用繊維製品（衣類等）では、特に皮膚障害の発生件数が多く、病院にかかった例数も多かった。

健康被害を受けた場合にも、苦情相談を受けたり、原因究明を実施した事例は少なく、ほとんどの場合健康被害の原因はわからないままであった。また、製品表示、MSDSが健康被害防止のための情報手段として有効に活用されていなかった。

3つのグループいずれにおいても、製品表示のうち、使用上の注意、緊急時の対処法、成分表示等について関心が高く、消費者にとって、「理解しやすい（わかりやすい）」、「具体的な」内容であることが最も重要であると指摘されていた。

一方、MSDSについては、いずれのグループにおいても、「知らない」、「見たことがない」という回答がほとんどであった。MSDSが消費者の目に触れることがいかに少ないかが明らかにされた。一部、「見たことがある」という回答でも、「MSDSの内容はわからなかった」というものであった。

1.2 家庭用ゴム製品

アンケート調査の回収数／配布数（回収率）は、「NACS」では 315 / 500 (63.0%)、「アトピッツ」では 136 / 300 (45.3%)、「子ども」では 105 / 105 (100%)であった。

健康被害の発生状況について、「NACS」では、皮膚障害（ACD等）34件（有症率、約10%）のみで、手袋が主な原因製品であった。「アトピッ子」では、皮膚障害27件（有症率、約20%）で、手袋が主な原因製品であった。いずれも、原因究明はほとんど実施されていなかった。それに対して、「子ども」では、皮膚障害（30件）だけでなく、呼吸器障害（8件）、化学物質過敏症（22件）も発生しており、有症率は50%を超えていた。主な原因製品としては、皮膚障害ではゴム手袋（16件）、ゴムはきもの（長靴等、6件）、呼吸器障害ではゴムはきもの（長靴・スニーカー、4件）、ゴム風船（2件）、化学物質過敏症（22件）ではゴムはきもの（長靴・スニーカー、12件）、ゴムホース（2件）、ゴムマット（3件）等が挙げられていた。

1.3 家庭用繊維製品

アンケート調査の回収数／配布数（回収率）は、「NACS」では339／500（67.8%）、「アトピッ子」では119／300（9.7%）、「子ども」では101／101（100%）であった。

健康被害の発生状況について、「NACS」では、被害件数52件、有症率15.3%であった。皮膚障害（ACD等）が52件と高頻度で発生しており、衣類（下着・ワイシャツ、スーツ・セーター、靴下・ストッキング等）が主な原因製品であった。「アトピッ子」では、被害件数31件、有症率26.1%であった。皮膚障害が28件と主で、衣類が主な原因製品であった。それに対して、「子ども」では、被害件数56件、有症率55.4%と高頻度で発生していた。皮膚障害49件だけでなく、呼吸器障害7件、化学物質過敏症21件も発生していた。いずれの場合も衣類が主な原因製品になっていた。

家庭用繊維製品の場合、第1年度の家庭用ゴム製品と比較して、健康被害のうち、特に皮膚障害の発生件数が多く、病院にかかった例数も多かった。しかし、苦情相談を受けたり、原因究明を実施した事例が少

なかったという点では、家庭用ゴム製品の場合と同様であった。

1.4 身の回り品

アンケート調査の回収数／配布数（回収率）は、「NACS」では354／500（70.8%）、「アトピッ子」では145／300（48.3%）、「子ども」では102／102（100%）であった。

健康被害の発生状況について、「NACS」では、被害件数110件、有症率31.1%であった。皮膚障害（ACD等）が102件と高頻度で発生しており、めがね部品（24件）、時計（51件）、装身具（79件）が主な原因製品であった。「アトピッ子」では、被害件数46件、有症率31.5%であった。皮膚障害が45件と主で、化学物質過敏症10件も発生していた。めがね部品（15件）、時計（17件）、装身具（26件）が主な原因製品であった。また、「子ども」では、被害件数60件、有症率58.8%と高頻度で発生していた。皮膚障害55件が主で、化学物質過敏症10件も発生していた。めがね部品（23件）、時計（19件）、装身具（51件）が主な原因製品であった。

身の回り品の場合、第1年度の家庭用ゴム製品、第2年度の家庭用繊維製品と比較して、第2年度の家庭用繊維製品と同様に、健康被害のうち、特に皮膚障害の発生件数が多かった。しかし、苦情相談を受けたり、原因究明を実施した事例が少なかったという点では、家庭用ゴム製品、家庭用繊維製品の場合と同様であった。

2 家庭用品による健康被害の発生状況及び原因究明

2.1 要約

装飾品での主要な原因化学物質としては、代表的な金属アレルギーのニッケルだけでなく、最近ではピアスによる事例等、金による事例が増えてきたことが注目されている。

一方、ゴム・ビニール手袋、衣類等によるACD等については、原因製品メーカーへ

の問い合わせ、皮膚科医による患者でのパッチテスト、原因製品の化学分析により原因究明を進めた(表1)。その結果、家庭用ゴム製品では加硫促進剤・老化防止剤等、家庭用繊維製品では染料等、身の回り品(プラスチック製めがね部品)では着色剤等がACDの主要な原因化学物質となっていたことを確認できた。

2.2 金属製品

ニッケルは世界的に最も陽性頻度が高い金属アレルギーである。厚生労働省による「家庭用品に係る健康被害病院モニター報告制度」(皮膚科)の報告でも、例年、ニッケルを含む装身具によるACDが上位に入っている。ステンレス製の時計バンドや眼鏡フレーム、金メッキの装身具、特に最近流行のピアス等が原因製品である。歯科金属のニッケル・クロム合金、食品中の金属成分が原因となった例も報告されている。

なお、患者用代替品として、チタン合金製の時計バンド、金製の装身具やピアスが出回っている。ただし、金は感作されにくいものの、アレルギーになると症状は極めて強い。最近、金アレルギーが増えてきており、金製品だからと安心できない。少しでも異常を感じたら、皮膚科医できちんとした手当を受けることが大切である。

2.3 家庭用ゴム製品

2.3.1 ゴム製品によるアレルギー

天然ゴム製品の場合、IV型アレルギーであるACDとともに、天然ゴムラテックスに由来含まれている水溶性蛋白によって、I型アレルギーであるラテックスアレルギーが発生する可能性がある。ラテックスアレルギーが世界的に注目されるようになったのは、1991年に、米国で医療用具である注腸用カテーテル(バリウムエネマ、天然ゴ

ム製のバルーン部分が付いている)による死亡例が発生したのがきっかけである。

日本では、1992年に日本接触皮膚炎学会がラテックスアレルギーを特別講演で取り上げたのが最初である。1996年に臨床医(皮膚科、小児科等)が中心となって「日本ラテックスアレルギー研究会」が、また1998年に業界団体である日本ゴム協会の技術フォーラムの1つとして「ラテックスアレルギーフォーラム」が発足し、臨床医(皮膚科、小児科等)、行政、業界等、関連分野の専門家が情報交換したり、具体的な安全対策を討議する場として機能してきた。なお、ラテックスアレルギーフォーラムは6年間の活動後、2004年に活動を休止した。

アレルギー対策品(天然ゴム製品)として、熱水処理や酵素処理による除蛋白、塩素での表面処理、ウレタン樹脂やシリコン樹脂での表面コーティング等を行った製品、さらに従来からのパウダータイプとともにパウダーフリータイプも市販されている。一方、感作レベルが高く、低蛋白量の天然ゴム対策品にも反応してしまうような患者用として、非天然ゴム製品、たとえばクロロブレンゴム、ニトリルゴム、熱可塑性樹脂の製品が市販されている。

ラテックスアレルギーのハイリスクグループとして、病院関係者(医師、看護婦等)、手術を繰り返し受けた人だけでなく、主婦も含めて、天然ゴム製品を日常的に使用・接触する人は要注意である。特に手術を受ける場合には、事前にラテックスアレルギーの有無をチェックすべきである。また、ラテックスアレルギーはバナナ・アボガド・キウイ・栗等の果物アレルギーと交叉反応を示す可能性が高いため、食生活にも十分気をつける必要がある。

ところが、ラテックスアレルギー患者が代替品として使用していたニトリルゴム手袋によってIV型アレルギーが生じたと報告されている。ラテックスアレルギー代替品について、最低限、IV型アレルゲンを含んでいないことを事前に確認しておく必要がある。

家庭用ゴム製品によるACDについて原因究明を実施した結果、老化防止剤、加硫促進剤等のゴム添加剤が主要な原因化学物質であったことを確認できた(表3)。その概要を以下に示す。

2.3.2 老化防止剤によるACD

重作業用ゴム手袋、自動車用ゴム部品、縫製工場における電動ミシンのゴム部品による事例3例では、代表的なゴムアレルゲンであるアミン系老化防止剤のN-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, IPPD)が原因化学物質となっていた。また、農作業用ゴム長靴による事例3例では、IPPDだけでなく、同じアミン系老化防止剤のN-1,3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, DMBPPD)、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン(6-Ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, ETMDQ)が原因化学物質となっていた。さらに、鮮魚商が使用するゴムエプロンによる事例では、エプロンからIPPD, DMBPPD, ETMDQが検出され、患者がIPPDに陽性反応を示したことから、これらのアミン系老化防止剤がACDの原因となったものと推定された。その他、瓦工場における作業用ゴム手袋によ

る事例ではジオキシジフェニル(dioxydiphenyl, DOD)、スニーカーによる事例ではスチレネーティッドフェノール(styrenated phenol, SP)が原因化学物質と考えられた。

2.3.3 ジチオカーバメート(DTC)系加硫促進剤およびアミン類によるACD

家庭用、作業用、医療用手袋いずれも、フェノール系老化防止剤の2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), MBMBP)、2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)(2,2'-isobutylidene-bis(4,6-dimethylphenol), IBBDMP)、SPが主に含まれていた。ほとんどのゴム手袋からDTC系加硫促進剤及びアミンが検出され、チウラム系化合物は全く検出されなかった。

作業用、医療用ゴム手袋によるACD事例5件において、DTC系化合物のジメチルジチオカーバメート亜鉛(zinc dimethyldithiocarbamate, ZDMC)、ジエチルジチオカーバメート亜鉛(zinc diethyldithiocarbamate, ZDEC)、ジブチルジチオカーバメート亜鉛(zinc dibutyldithiocarbamate, ZDBC)、エチルフェニルジチオカーバメート亜鉛(zinc ethylphenyldithiocarbamate, ZEPC)、アミンのジメチルアミン(dimethylamine, DMA)、ジエチルアミン(diethylamine, DEA)、ピペリジン(piperidine, PIP)が原因化学物質であり、従来から注目されてきたチウラム系化合物は真の原因化学物質ではないことを明らかにできた。

2.3.4 メルカプトベンゾチアゾール (MBT) 系加硫促進剤による ACD

市販ゴムはきものの分析調査では、ゴム手袋同様、SP、2,6-di-tert-ブチル-4-メチルフェノール (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT) のフェノール系老化防止剤が主に使用されていた。一方、MBT 系加硫促進剤はゴム加硫工程において熱によって分解して、2-メルカプトベンゾチアゾール (2-Mercaptobenzothiazole, MBT)、2,2'-ジベンゾチアジルジスルフィド (2,2'-Dibenzothiazyl disulfide, MBTS) およびアミンに変化するといわれている。ほとんどの製品から MBT、MBTS が検出された。DTC 系化合物のうち ZDMC、ZDEC が分離式中の数 3 点、靴 1 点から検出された。ゴムはきもの (ゴム長靴、ズック靴、スニーカー) による ACD 事例 3 例において、MBT、MBTS が原因化学物質となっていた。

さらに、ゴム長靴による ACD 事例 (原因化学物質: MBT) について、感作性モルモットによるアレルギー検索を実施した。すなわち、ゴム長靴の抽出物および MBT を用いて、モルモットマキシミゼーション法 (GPMT) により感作モルモットを調製した。抽出物、そのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画について、成分分析とともに、感作モルモットでの皮膚テストを行った結果、既知アレルギーの MBT、

MBTS だけでなく、製品中で生成した S-置換 MBT 系化合物、老化防止剤の SP も新規アレルギーとして確認できた。

2.3.5 チオウレア系加硫促進剤による ACD

チオウレア系加硫促進剤は、欧米ではかなりの数の報告例があり、新しいゴムアレルギーとして注目されている。一方、日本では、ACD 事例はほとんど報告されておらず、輸入された膝装具による ACD 事例において、ジエチルチオウレア (Diethylthiourea, DETU) が原因化学物質であったことを明らかにできた 1 例のみであった。

しかし、DETU だけでなく、ジブチルチオウレア (Dibutylthiourea, DBTU)、ジラウリルチオウレア (Dilaurylthiourea, DLTU)、ジフェニルチオウレア (Diphenylthiourea, DPTU) 等、いずれのチオウレア系加硫促進剤も、GPMT により強いアレルギー性物質であることが確認されていることから、今後の用途に注目していく必要がある。

2.3.6 p-tert-Butylphenol formaldehyde resin (PTBP-FR) による ACD

p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂 (p-tert-Butylphenol formaldehyde resin, PTBP-FR) は、ゴムはきものからは、接触皮膚炎事故を起こしたスニーカー (内張り) 1 点から検出されただけであった。しかし、ゴム・皮革用接着剤のほとんどから PTBP-FR が検出されたことから、日本においても、PTBP-FR が配合された接着剤がゴム・皮革製品に使用されている可能性は高い。

スニーカーによる ACD 事例において、綿布の内張りに付着した靴底接着用の接着剤中の PTBP-FR が原因化学物質であった。テーピングテープ、膝装具 (パッド、アンダークッション)、マーカーペン、ウェットスーツ等による ACD 事例において、PTBP-F

Rが原因化学物質となっていたことを確認できた。なお、PTBP-FRが原因と考えられる革製サンダルによる事例も報告されている。

2.4 家庭用繊維製品

2.4.1 要約

家庭用繊維製品によるACDの原因化学物質として、家庭用品法における最初の規制物質となった、樹脂加工剤由来のホルムアルデヒド(HCHO)がまず挙げられる。染料もまた、天然繊維、合成繊維と繊維の材質によって捺染染料、分散染料等、タイプの違う染料が使用されている。そうした使用実態を反映して、種々の繊維製品において染料成分によるACD事例が報告されている。さらに、繊維加工剤(紫外線吸収剤、防ダニ加工剤等)によるACD事例も報告されている。

2.4.2 ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒド(HCHO)は繊維製品における代表的なIV型アレルゲンである(表4)。HCHOは、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(家庭用品法)」(1975年)による第一号の規制物質で、大人用下着類では75ppm以下、乳幼児用品では不検出と規定されている。現在では、20年余にわたる家庭用品法による規制の結果、国産品にはほとんど違反例は見当たらず、輸入品や外国からの土産品等による違反品が時折見受けられる程度になっている。

ところが、繊維製品における新機能加工の一つとして登場してきた形態安定加工品(中衣、外衣)において、遊離HCHO量が75ppmを越えるものが確認されている。特に、ワイシャツやブラウス等は商品分類上中衣であるため、家庭用品法の規制対象外とな

っているが、袖や衿部分は皮膚と直接接触しているし、最近ではワイシャツを素肌に直接着る人も多くなってきたことから、メーカーにおいては遊離HCHO量を低減化させるために努力すべきである。とともに、消費者においても買ってきたものをそのまま着ることは避け、一度洗濯して、加工時に使用した油剤や酸性物質、遊離HCHO等を除いてから着るようにする等の自衛策を取るようにすべきである。

2.4.3 染料

染料もまた、衣類等の繊維製品における代表的なIV型アレルゲンとして知られている(表4)。たとえば、綿ネル寝間着に使用された捺染染料のナフトールAS、AS-Dによる事例、綿セーターに使用された黄色染料を塩素系漂白剤で脱色した際に生成した塩素化ホスゲン化合物による事例、最近ではブラウスに使用されたアゾ系分散染料のディスパースブルー106、ディスパースブルー124による事例等が報告されている。

染料成分について、化学構造等の情報はほとんど公開されていない。したがって、原因製品中の染料成分の確認は容易ではない。そのため、既知、新規を問わず染料アレルゲンについて化学構造、皮膚感作性、過去のACD事例等の情報をデータベース化し、染料アレルゲンによるACDの原因究明を効率的に行い、かつACDの再発防止を図っていく必要がある。

2.5 身の回り品(プラスチック製品)

2.5.1 要約

繊維製品における染料と同様に、プラスチック製品では着色剤として、酸化チタン(白)、酸化鉄(ベンガラ、赤)、カーボンブ

ラック(黒)等の無機系顔料とともに、有機系の染料や顔料が使用されている。

家庭用プラスチック製品に着色剤成分として使用された染料によるACDも発生している。たとえば、眼鏡のプラスチック部品(フレーム、先セル)によるACDにおいて、着色剤成分のうち有機系の染料、すなわちストッキング皮膚炎等の代表的アレルギーであるアゾ系分散染料のディスパースイエロー3、ディスパースオレンジ3、ディスパースレッド17とともに、ペリノン系油溶性染料のソルベントオレンジ60、ソルベントレッド179が原因化学物質となっていたことが新規アレルギーとして確認できた(表5)。

プラスチック製品に配合される着色剤には色調を整えるために複数の無機系顔料、有機系染料が混合して使用されることが多いが、その使用実態はほとんど明らかにされていない。着色剤についても、染料アレルギーと同様に、ACDの原因究明を効率的に行い、かつACDの再発防止を図っていくために、化学構造、皮膚感作性、過去のACD事例等の情報をデータベース化していくことが必要がある。

2.5.2 めがね部品によるACD

(1) はじめに

めがねは、一日の使用時間が長く、かつ連続して使用するもので、使用期間も長期にわたる。使用時に、こめかみ、耳の後部など、めがねのフレーム、先セルなどに直接接触する部位には物理的な圧迫や擦れが生じる可能性も高い。したがって、めがね部品(フレーム、先セルなど)中に含まれる化学物質に皮膚を通じて暴露され、ACDなどの皮膚障害を引き起こす可能性が高い。

(2) めがね部品の材質と原因化学物質の関連性：文献情報

「家庭用品に係る健康被害病院モニター報告制度」(皮膚科)によると、めがねによるACDは例年10-20例報告されており、そのほとんどが金属製めがねフレームによるもので、ニッケルが主要な原因化学物質となっている。

欧米では、めがねによるACDにおいて金属製めがねフレーム、特にニッケルが原因化学物質となった事例数は、1985年以前の12件に比べて、1985年以降では52件と大幅に増えていた(表6)。

日本においても、めがねによるACDにおいて、金属製めがねフレーム中のニッケルが主要な原因化学物質となっているという点では欧米と共通した傾向を示している。最近ではチタン合金など特殊合金製フレームが金属アレルギー対策品として流通している。

一方、めがねによるACDにおいて、プラスチック製めがね部品(フレーム、先セル)中の有機化合物が原因化学物質となっていた事例としては、欧米では、1985年以前では、プラスチック樹脂成分(5件)、プラスチック添加剤(可塑剤、紫外線吸収剤)(11件)、染料成分(7件)、溶剤(1件)と全体の2/3に相当する24件が報告されていたのに対して、1985年以降では7件と、全体の約1割に減少していた(表6)。

日本においては、1985年以前ではプラスチック添加剤2件だったのに対して、1985年以降ではプラスチック添加剤3件、染料

成分では分散染料 1 件、油溶性染料 6 件、計 7 件であった(表 5, 7)。

すなわち、めがねの ACD において、プラスチック樹脂成分による事例は欧米と同様に減少傾向にあるといえる。その減少傾向は、最近、プラスチック製めがね部品(フレーム、先セル)の材料として、アレルギー性を示さないとされている酢酸セルロース(CA)、プロピオン酸セルロース(CP)が主に使用されるようになってきたことも一因と考えられる。

(3) プラスチック製めがね部品(先セル)中の染料成分による ACD: 原因究明の手順

これまでほとんど注目されてこなかった耳後部に生じた、めがねのプラスチック部品(先セル)による ACD 事例について検討を進めた。

その際のポイントとして、分析対象となる先セルはサイズが小さいために、患者が使用し、ACD の原因となっためがねの 1 双の先セルだけでは、原因究明のために患者でのパッチテスト、化学分析を行うために必要な抽出物量を得ることはできなかった。

したがって、原因となった先セルと同等なものをメーカーから入手して原因究明に必要なサンプル量を確保するとともに、先セルに配合された個々の配合剤(着色剤・染料成分など)を入手して標準物質として患者でのパッチテスト、化学分析を効率的に行えるようにすることが重要である。

と同時に、メーカーから、原因となっためがねのフレーム・先セルの材質、着色剤・染料成分などの配合剤について化学物質等安全データシート(MSDS)を入手し、皮膚感

作性(皮膚アレルギー性)、皮膚刺激性データを確認しておくことが重要である。

(4) 先セル中の着色剤(染料成分)の分離・確認法

先セル中の着色剤(染料成分)として一般的に使用される分散染料、油溶性染料いずれも、非揮発性化合物で、熱分解されやすい化合物もある。また、着色剤として、複数の染料成分が混合された形で使用されることが多いため、染料成分の確認を行う上で分離操作は不可欠である。

したがって、染料成分の分離法としては、分析サンプルを加熱してガス化させることが必要なガスクロマトグラフィー(GC)ではなく、加熱操作がない薄層クロマトグラフィー(TLC)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた。TLC は、HPLC よりも分離能は劣るが、分析サンプル中の全成分の分離挙動が確認でき、色彩を肉眼で確認できる点から、染料成分の分離・確認法として HPLC よりも優れている。

染料成分の確認法としては、可視部吸収を有している特性を生かすうえで、紫外部吸収・可視部吸収(UV-VIS)検出が適している。また、染料成分の化学構造を特定するうえでは、単離成分を直接導入する測定法(DI-MS)、HPLC と組み合わせた測定法(LC-MS)など、マススペクトロメトリー(MS)を用いた。

(5) ACD 事例への応用

[事例 2] 66 歳男性。1995 年に、めがねの先セルによると考えられる掻痒性紅斑を伴う湿疹症状が耳介背部に発生した。1996 年に、先セル、着色剤及びその配合成分

についてパッチテスト、化学分析を実施した結果、ソルベント オレンジ 60 を原因化学物質として特定できた。

【事例 9】 61 歳女性。1995 年頃に眼鏡を変え、1997 年 5 月頃からめがねの先セルによると考えられる湿疹様変化が両耳介後部に発生した。先セル、着色剤についてパッチテスト、化学分析を実施した結果、ソルベント レッド 179 を原因化学物質として特定できた。

(6) 原因究明の結果及び考察

プラスチック製めがね部品（先セル）に配合される着色剤には、通常複数の色素成分が配合されており、また着色剤の配合成分に関する情報がほとんど公開されていない場合が多い。したがって、メーカーへの問い合わせを行うとともに、TLC、HPLC、MS 等により、着色剤成分について化学構造の確認等を行う必要がある。

先セルの着色剤中の染料成分について、文献情報はほとんど得られず、メーカー情報及び化学分析の結果より確認するしかなかった。症例 2 では、先セルの着色剤には、酸化鉄、カーボンブラック、ステアリン酸カルシウムとともに、油溶性染料のソルベント オレンジ 60、ソルベント レッド 151 が、症例 9 では、先セルの着色剤には、油溶性染料のソルベント レッド 179、ソルベント レッド 151 が配合されていた。

症例 2、9 いずれも、患者でのパッチテストにおいて、先セル、先セルに配合されていた着色剤に陽性反応を示した。油溶性染料 3 種については、症例 2 ではソルベント オレンジ 60、症例 9 ではソルベント レッド 179 にのみ陽性反応を示し、原因化学物質となっていたことを確認できた。なお、症例 2 において陽性反応を示した着色剤 3 種いずれにもソルベント オレンジ 60 が含まれており、着色剤の色調と皮膚反応性は無関係と考えられた。

化学物質等安全データシート (MSDS) 等のメーカー情報により、ソルベント オレンジ 60 のアレルギー性は Guinea Pig Maximization Test (GPMT) により確認できなかったのに対して、ソルベント レッド 151、ソルベント レッド 179 のアレルギー性は検討されていなかった。染料のアレルギー性を評価する場合、GPMT 法では、モルモット皮膚が染色され、紅斑が確認しづらくなるため、弱い染料アレルギーを見逃してしまう可能性がある点を念頭に入れておく必要がある。十分な検出感度をもった GPMT 法の代替試験法の開発が待たれる。

プラスチック製めがね部品（先セル）による ACD の原因化学物質として、既知の染料アレルギーであるアゾ系分散染料のディスパース イエロー 3、ディスパース オレンジ 3、ディスパース レッド 17 とともに、新規の染料アレルギーとして油溶性染料のソルベント オレンジ 60、ソルベント レッド 179 についても、皮膚に直接接触する可能性の高いプラスチック製めがね部品（先セル）等へ配合することは要注意であることを確認できた。

3 製品表示、MSDS による情報伝達

化学物質の MSDS については、製造物責任法が施行された 1995 年以降、主に毒性試験データが有害性情報として記載されてきた。一方、化学物質に比べて、製品に関する MSDS はほとんど作成されていなかった。

ACD の発生防止策については、「使用上の注意」として、「体質によっては、かゆみ・かぶれ・発疹等を起こすことがあります。異常を感じたら、使用を止めてください」という常套句が製品表示として記載されているばかりで、ACD の原因究明の成果、MSDS の記載内容が具体的に製品表示に生かされていなかった。すなわち、ACD の原因化学物質と製品の関連性、ACD 事例の発生実態、配合成分の表示、症状、緊急の対処法等が具体的に記載されていない等、効

果的な ACD の発生防止対策が実施されていない実態が明らかにできた。

4 家庭用品による健康被害の発生防止策

家庭用品による健康被害の発生防止のために、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」（家庭用品法）による法規制と並行して、健康被害の発生状況、原因究明の取り組み、新たな健康被害の可能性等を収載した「家庭用品・安全確保マニュアル作成の手引き」が業界における自主基準（ガイドライン）作成の参考マニュアルとして刊行されている。

業界レベルでは、自主基準の策定に加えて、独自の安全対策が取り組まれている。

すなわち、日本ゴム協会では、衛生問題研究分科会を中心に、ゴム製品による ACD における具体的な原因化学物質-製品情報を要約・収載したデータシートの作成、日本ゴム協会ホームページでの公開等が進められている。

また、日本環境協会では、エコマーク認定基準として、①ホルムアルデヒド残留値について、直接皮膚に接触する下着とともに中衣（ワイシャツ、ブラウス等）についても大人用では 75ppm とすること、②天然ゴム製品では、従来からの使用上の注意に加えて、「ラテックスアレルギー」の症状、注意事項等を製品表示として追加・記載することを義務づけている。

学会レベルでは、日本接触皮膚炎学会において、国内で発生した家庭用品等による ACD 事例の原因化学物質-製品情報等が収載された「アレルゲン解説書」が刊行されている。また、日本職業・環境アレルギー学会、日本接触皮膚炎学会を中心に、「危険有害性の分類・表示に関する国際調和システム（GHS）」に対する国内対応の一環として、日本における呼吸器・皮膚感作性物質のリスト化が進められている。

D 結論

消費者でのアンケート調査、市販製品における製品表示・MSDS の実態調査から、家庭用ゴム製品、家庭用繊維製品、身の回り品による ACD 等の慢性的な健康被害に関して、製品表示、MSDS が消費者への製品情報の伝達手段として十分に生かされていない現状が確認できた。

今後、行政機関・業界団体・メーカー・消費者団体・NPO のホームページ等を通じて、ACD 等の慢性的な健康被害に関する製品情報を幅広く公開して消費者の理解度を高めていくことが重要である（表 8）。リスク評価、リスク管理、リスクコミュニケーションに関する具体的な取り組みについて、以下に例示する。

<リスク評価>

- ・健康被害の発生実態の把握：原因製品-化学物質の関連性を明らかにする。
- ・健康被害：症状の種類、症状の強度
- ・原因化学物質：毒性試験データ（ハザード情報）
- ・原因製品：用途、曝露ルート、曝露量、曝露頻度、曝露期間（リスク情報）
- ・ヒト情報：パッチテスト、プリックテスト、感作&惹起

<リスク管理>

- ・法規制：家庭用品法、化審法、PL 法、PRTR 法等
- ・ガイドライン：公的、業界
- ・家庭用品の安全確保マニュアル作成の手引き
- ・ネガティブリスト（管理物質）、ポジティブリスト（推奨物質）

<リスクコミュニケーション（情報伝達）>

- ・MSDS（化学物質等安全データシート）
- ・製品表示：成分表示、材質表示、使用上の注意、警告表示等
- ・ホームページ：メーカー、業界、行政等

参考文献

1. 鹿庭正昭：家庭用品に使用される化学物質による健康被害の原因究明について

その1 健康被害に対する安全対策の現状、製品と安全 73:10-16, 1999; その2 健康被害(1)皮膚障害, 製品と安全 74:9-17, 1999; その3 健康被害(2)呼吸器障害, 製品と安全 75:13-23, 1999

2. Shono M, Kaniwa M-A: Allergic contact dermatitis from a perinone-type dye C.I. Solvent Orange 60 in spectacle frames, Contact Dermatitis 41:181-184, 1999

3. 角田孝彦, 鹿庭正昭: めがねの先セル・フレームによる接触皮膚炎の1例, 第25回日本接触皮膚炎学会にて発表, 名古屋市, 2000

4. 鹿庭正昭: 化学物質による皮膚障害(7) 総論7. 接触アレルギー解明の手順, 医薬ジャーナル 36(4): 5-9, 2000; 化学物質による皮膚障害(18) 各論11. 接触アレルギー解明の実際(1)~ゴム製品によるアレルギー性接触皮膚炎~, 医薬ジャーナル 37(3): 5-13, 2001; 化学物質による皮膚障害(19) 各論12. 接触アレルギー解明の実際(2)~プラスチック製品(めがね部品)によるアレルギー性接触皮膚炎~, 医薬ジャーナル 37(4): 5-16, 2001; 化学物質による皮膚障害(57) 各論50. P-tert-butylphenol formaldehyde resinによるアレルギー性接触皮膚炎~, 医薬ジャーナル 40(6): 5-13, 2004

5. 鹿庭正昭: 求められる製品の化学物質情報: 家庭用品の化学物質情報の現状と課

題、化学物質と環境 No. 45: ppl-4, 2001

E 健康危機情報

なし

F 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 研究発表

1. 鹿庭正昭, 五十嵐良明: 市販製品における製品表示、化学物質等安全データシート(MSDS)の実態調査—家庭用ゴム製品—第40回全国衛生化学技術協議会(2003)

2. 鹿庭正昭, 五十嵐良明: 健康被害の発生実態と製品表示の理解度に関する消費者アンケート調査—家庭用ゴム製品—第40回全国衛生化学技術協議会(2003)

3. 鹿庭正昭, 五十嵐良明: 市販製品における製品表示、化学物質等安全データシート(MSDS)の実態調査—身の回り品—第41回全国衛生化学技術協議会(2004)

4. 鹿庭正昭, 五十嵐良明: 健康被害の発生実態と製品表示の理解度に関する消費者アンケート調査—身の回り品—第41回全国衛生化学技術協議会(2004)

G 知的所有権の取得状況

なし

表1 家庭用品によるアレルギーの原因究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（アレルギー性接触皮膚炎：患者のアレルギー状態を知る） プリックテスト（ラテックスアレルギー：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及び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2 家庭用品による健康被害事例：原因製品と原因化学物質

原因製品	原因化学物質	曝露経路	備考（症状）
[中毒事故（急性毒性）]			
たばこ		経口	誤食
塩素系洗浄剤	塩素、塩酸	経口	誤飲
[刺激性接触皮膚炎]			
洗剤／衣類	界面活性剤	皮膚	化学熱傷
衣類	クリーニング溶剤	皮膚	
[アレルギー性接触皮膚炎]			
金属製品	ニッケル／金	皮膚	
衣類	染料／ホルムアルデヒド	皮膚	
ゴム製品	老化防止剤／加硫促進剤／接着剤	皮膚	
プラスチック製品	着色剤／紫外線吸収剤／抗菌剤	皮膚	

表3 ゴム製品によるアレルギー性接触皮膚炎 (ACD) 事例：原因製品と原因化学物質

原因化学物質	アレルギー症状	用途	報告年
<ジチオカーバメート系加硫促進剤>			
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	ACD	医療用ゴム手袋	1989, 1991
ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛	ACD	医療用ゴム手袋	1989
ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	ACD	医療用ゴム手袋	1989
エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛	ACD	作業用ゴム手袋	1987
<アミン>			
ジメチルアミン	ACD	医療用ゴム手袋	1991
ジエチルアミン	ACD	医療用ゴム手袋	1986, 1987
ピペリジン	ACD	医療用ゴム手袋	1986, 1987
<メルカプトベンゾチアゾール系加硫促進剤>			
2-メルカプトベンゾチアゾール	ACD	ゴムはきもの	1982, 1983 1990
	ACD	膝装具 (ゴムパット)	2000
2, 2'-ジベンゾチアジリジルスルフィド	ACD	ゴムはきもの	1983, 1990
<チオウレア系加硫促進剤>			
ジエチルチオウレア	ACD	膝装具 (パッド)	1999
<P-フェニレンジアミン系老化防止剤>			
N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	ACD	作業用ゴム手袋	1980
	ACD	工業用ゴム製品	1990
	ACD	農作業用ゴム長靴	1996
	ACD	イヤホン (ゴムリング)	2001
N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	ACD	農作業用ゴム長靴	1996
6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン	ACD	農作業用ゴム長靴	1996
<クロロプレナム系接着剤、固着剤樹脂>			
p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂	ACD	靴用接着剤	1985
	ACD	テーピングテープ	1987
	ACD	スニーカー	1987
	ACD	膝装具	1990, 1992
	ACD	マーカーペン	1990
	ACD	ウェットスーツ	2000

表4 繊維製品によるアレルギー性接触皮膚炎(ACD)事例：原因製品と原因化学物質

原因化学物質	アレルギー症状	用途	報告年
<繊維製品：樹脂加工剤>			
ホルムアルデヒド	ACD	繊維製品	
<繊維製品：染料>			
黄色染料分解生成物 (塩素化ホスゲン化合物)	ACD	綿セーター	1989
ナフトール AS	ACD	綿ネル寝間着	1986
ナフトール AS-D	ACD	綿ネル寝間着	1995
分散染料 ブルー106, 124	ACD	ワンピース (アセテート)	1996
<プラスチック製品：着色剤>			
分散染料 イエロー3	ACD	プラスチック製めがね (フレーム)	1994
分散染料 オレンジ3			
分散染料 レッド17			
油性染料 オレンジ60	ACD	プラスチック製めがね (先セル)	1996-2000
油性染料 レッド179	ACD	プラスチック製めがね (先セル)	1998
<繊維製品：紫外線吸収剤>			
チヌピンP	ACD	Tシャツ (ポリウレタンテープ)	1991
<繊維製品：防ダニ加工剤>			
ジブチルセバケート	ACD	ふとん側地 (綿)	2002

表5 プラスチック製めがねによるアレルギー性接触皮膚炎の原因究明：
新規の染料アレルゲンのソルベント オレンジ 60 及びソルベント レッド 179 の確認

事例	原因製品	原因化学物質	発生場所	報告年
<油溶性染料>				
1	先セル	ソルベント オレンジ 60	広島市	1992
2	先セル	ソルベント オレンジ 60	東京都	1996
3	先セル	ソルベント オレンジ 60	東京都	1996
4	先セル	ソルベント オレンジ 60	東京都	1998
5	先セル	ソルベント オレンジ 60	福井市	1998
6	先セル	ソルベント オレンジ 60	愛知県	2000
7	先セル	ソルベント オレンジ 60	新潟市	1999
8	先セル	ソルベント オレンジ 60	札幌市	2000
9	先セル	ソルベント レッド 179	山形市	1998
<分散染料（アゾ系）>				
10	フレーム	ディスパース イエロー3 ディスパース オレンジ 3 ディスパース レッド 17	横浜市	1996
<その他>				
11	先セル	不明	東京都	1998
12	先セル	不明	堺市	1999