

(4)衛生材料:製品数116 判明数30 判明割合25.9%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系	1	3					2						3	9	
金属塩	1	3					2						3	9	
銀ゼオライト													1	1	
ゼオライト		1						1					2	2	
抗菌性セラミック							1						1	1	
有機系		1											2	3	
ビグアナイト													1	1	
クロロヘキシジン													1	1	
第四アンモニウム塩		1											1	2	
塩化ベンザルコニウム													1	1	
有機シリコーン第四級アンモニウム塩		1											1	1	
天然有機系						1	1	3					5	13	23
糖質								3					4	12	19
キトサン								2					4	12	19
キチン													1	1	
トロボロン							1							1	
ヒバ油							1							1	
その他(天)								1					1	1	3
カテキン								1					1	1	1
緑茶カテキン													1	1	2

(5)収納袋:製品数99 判明数25 判明割合25.3%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計	
無機系						1		1							2	
金属塩						1		1							2	
銀・抗菌性セラミック								1							1	
有機系	4	1	1	2		7	6	12				10		11	54	
第四アンモニウム塩												1		2	3	
スルファミド							1	1							2	
チアゾリルスルファミド化合物							1	1							2	
フェノール						1							1		1	3
パラクロールメタキシレノール(PCMX)						1								1	1	2
ブチルパラベン													1		1	
ビレスロイド系	4	1	1	1		6	5	12				9		11	50	
エトフェンプロックス		2		1								2		2	4	
エムペントリノ		1						1						1	1	
フェノトリノ														1	1	
ベルタリノ												2		2	4	
イミダゾール系	2						2	1				1		1	7	
ベンツイミダゾール		2					2	1							5	
その他(有)								1					3		2	6
ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム														1	1	
シラフルオフェン														1	1	
アルテヒド								1							1	
α-ブロムシンナムアルテヒド								1							1	
天然有機系													1		1	
その他(天)													1		1	
活性炭													1		1	

(6)衛生用パッド:製品数27 判明数6 判明割合22.2%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計	
無機系													1		1	
金属塩													1		1	
銀・亜鉛ゼオライト													1		1	
有機系													5		5	
天然有機系													2		3	5
テルペン													1		1	
ヨモギエキス													1		1	
その他(天)													2		3	5
カテキン													1		1	
緑茶カテキン													1		1	
活性炭													1		2	2
シソエキス													1		1	

表5-9 乳幼児用品に使用されている抗菌剤

(1)下着:製品数24 判明数23 判明割合95.8%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
有機系								1							1
界面活性剤								1							1
天然有機系				1	2				3	3	3	7	4	23	
テルペン ヨモギエキス													1	1	
糖質											1	2	2	4	9
キトサン											1	2	2	4	9
キチン											1	2	2	4	9
トロボロン					1	2				3	1	1	5		13
ヒノキチオール					1						1	1	3		6
ヒバ油						2					1	1	1		4
青森ヒバ油														4	
ひのき抽出成分													1		1
その他(天)											1	1		3	5
アロエ												1		2	4
備長炭												1		1	1

(2) 寝具: 製品数13 判明数6 判明割合46.2%

使用農薬	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
有機系	1														1
第四アンモニウム塩	1														1
有機シリコン第四級アンモニウム塩		1													1
天然有機系							1						1	1	3
テルペン														1	1
ヨモギエキス														1	1
トロボロン									1				1	1	3
ヒノキチオール												1		1	1
ヒバ油													1		1
ひのき抽出成分									1				1		2

(3) 嬰幼兒小物：製品數14 判明數10 判明割合71.4%

(4) 化学製品: 製品数23 判明数19 判明割合82.6%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系											2	1	1	3	
その他(無)											2	1	1	3	
過炭酸ナトリウム												1		1	
次亜塩素酸ナトリウム												1	1	2	
炭酸塩												1		1	
有機系	1					1					5	8	15		
第四アンモニウム塩	1					1								2	
塙化セチルピリジニウム		1					1							2	
界面活性剤												3	4	7	
アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム												1	1	2	
ポリオキシエチレンアルキルエーテル												1	2	3	
脂肪酸アルカノールアミド												1	1	2	
レッド脂肪酸エステル												1	1	2	
純石けん分(脂肪酸カリウム)												2		2	
アルコール	1												2	3	
エチルアルコール												2	2	2	
イソプロピルグリコール		1												1	
エステル												1	1	2	
グリセリン脂肪酸エステル												1	1	2	
カルボン酸													1	1	
クエン酸													1	1	
クエン酸ナトリウム													1	1	
安息香酸ナトリウム													1	1	
フェノール								1					1	2	
エチルパラベン													1	1	
プロピルパラベン													1	1	
その他(有)	1												1	2	4
エデト酸塩		1											1		1
ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム													2	3	
アミン												1	2	3	
アルカノールアミン												1	2	3	
天然有機系								1							1
糖質									1						1
キトサン										1					1

表5-10 履物に使用されている抗菌剤

(1)靴:製品数84 判明数20 判明割合23.8%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系	2		1		1	1	1	1			1		2	8	
金属塩	2		1			1	1						2	8	
銀化合物	1				1		1							1	
抗菌性セラミック													2	2	
銀						1	1						2	4	
有機系			2			1	6				3		6	18	
第四アンモニウム塩			2			1	6				2		1	12	
有機シリコーン第四級アンモニウム塩			2			1	6				2		2	11	
ピリジン											1		4	5	
天然有機系											2		1	3	
糖質													1	1	
キチジン													1	1	
キトサン													1	1	
その他(天)													2	2	
樹脂炭													1	1	
竹炭													1	1	

(2)履物付属品:製品数88 判明数28 判明割合31.8%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系			1	1	1	3	4				5	2	4	21	
金属塩			1	1			3	4			5		2	4	20
抗菌性ゼオライト				1	1			2			2		2	4	
ゼオライト					1	1		1					2	2	10
銀							1							1	
銀系セラミック														1	1
酸化チタン														1	1
有機系	2		3				1	2			7		9	24	
第四アンモニウム塩	2		2				1	1			4		3	13	
有機シリコーン第四級アンモニウム塩	2		1					1					1	5	
アルコール								1					2	4	6
ピリジン													1	2	3
アミン													1	2	3
脂肪族アミン系													2	3	
その他(有)			1											1	
天然有機系	2	1	1					4			2		4	14	
トロポロン													1		1
ヒノキオール		1	1										1		1
その他(天)	2	1	1										1	4	13
カテキン														1	1
竹炭														1	1
活性炭	2	1	1										1	2	11

表5-11 ペット用品に使用されている抗菌剤

(1)ペット用品:製品数36 判明数5 判明割合13.9%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系													2	2	
金属塩													2	2	
抗菌性セラミック													1	1	
銀													1	1	
有機系												1		1	2
アルコール													1		1
フェノール													1		1
その他(有)													1	1	2
エチト酸塩													1		1
ザリチル酸													1		1
クロルキシレノール													1		1
天然有機系													5	5	
トロポロン													1		1
ひのき成分													1		1
フットチップ													3	3	
その他(天)													1	1	
緑茶カテキン													1		1

(2)化学製品:製品数34 判明数8 判明割合23.5%

使用薬剤	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	総計
無機系						1							1	2	
金属塩													1	1	
ミョウバン													1	1	
有機系													2	1	3
界面活性剤													1		1
アルコール													2	1	3
エチルアルコール													2	1	3
天然有機系													3	7	10
その他(天)													2	2	4
緑茶乾留物													1		1
フラボノイド系													1		2
活性炭													1		1
植物抽出液													1	4	5

表1 蛍光X線測定とICP測定による測定結果比較

No.	品目	測定No.	検出元素						使用薬剤分類	加工のブランド	
			蛍光 X線	ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)	Cu ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)	Zn ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)	Cr ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)	Ti 蛍光 X線 ($\mu\text{g/g}$)	Al ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)		
01	パンツ	01*1	+	N.D.	+	43.3	±	N.D.	±	630.0	92.6
		01*2	+	N.D.	+	43.0	±	N.D.	±	524.5	81.3
		01*3	+	N.D.	+	44.6	±	N.D.	±	382.2	75.4
		01*4	+	N.D.	+	71.9	±	N.D.	±	469.8	94.1
02	ソックス	02*1	+	N.D.	±	2495.0	±	N.D.	±	649.1	82.0
		02*2	+	N.D.	+	2536.6	+	N.D.	+	668.5	82.7
03	ソックス	03*1	+	N.D.	+	6.7	+	N.D.	+	69.8	22.0
		03*2	+	N.D.	+	510.0	+	N.D.	+++	317.2	292.0
04	ソックス	04*1	++	N.D.	++	14.2	+	30.4	++	327.6	25.6
		04*2	++	N.D.	+	13.0	±	30.0	+	297.2	29.9
05	ソックス	05*1	+	N.D.	+	6.7	+++	194.2	++	316.0	94.3
		05*2	+	N.D.	+	2.4	+++	143.2	+	N.D.	±
06	トイレカバー	06*1	+	N.D.	±	N.D.	++++	2221.4	+	N.D.	+++
		06*2	++	N.D.	+	N.D.	++++	2174.5	+	N.D.	+++
07	トイレカバー	07*1	++	N.D.	+	N.D.	+++	148.7	+	N.D.	+
		07*2	++	N.D.	+	39.7	+	N.D.	+	129.2	44.9
08	パンティストッキング	08*1	++	N.D.	±	N.D.	++++	2221.4	+	N.D.	+++
		08*2	++	N.D.	+	N.D.	++++	2174.5	+	N.D.	+++
08	シート	08*3	++	N.D.	+	N.D.	+++	10.7	++	N.D.	++
		09*1	++	N.D.	+	4.1	++	31.8	+	N.D.	++
09	シート	09*2	++	N.D.	+	7.7	+++	30.7	+	N.D.	++
		09*3	++	N.D.	+	7.7	+++	42.0	+	N.D.	++
10	シャツ	10*1	+	N.D.	+	46.2	+++	195.1	+	N.D.	++
		10*2	+	N.D.	+	52.3	+++	214.9	±	N.D.	++
11	シャツ	11*1	+	N.D.	+	50.0	+++	195.3	±	N.D.	+
		11*2	+	N.D.	+	55.5	+++	204.6	±	N.D.	+
12	ソックス	12*1	++	N.D.	+	N.D.	++++	1114.8	+	N.D.	+
		12*2	++	N.D.	+	N.D.	++++	1131.7	+	N.D.	++
13	中敷	13*1	++	N.D.	+	21.4	±	N.D.	+	5075.7	19.7
		13*2	++	N.D.	+	5.4	±	N.D.	+	179.0	5.0
14	中敷	14*1	++	N.D.	+	246.2	±	N.D.	+	649.6	3.1
		14*2	++	N.D.	+	76.5	±	N.D.	+	137.8	41.1
15	ソックス	15*1	+	N.D.	±	N.D.	++++	5075.7	±	N.D.	+
		15*2	+	N.D.	+	N.D.	++++	18146.0	±	N.D.	+
16	パンティストッキング	16*1	++	N.D.	+	N.D.	++	20180.0	±	N.D.	+
		16*2	++	N.D.	+	N.D.	++	18300.0	±	N.D.	+
17	ソックス	17*1	+	N.D.	+	3.3	+	N.D.	+	3354.0	4.3
		17*2	+	N.D.	+	N.D.	++	3200.0	+	369.6	5.0
18	ソックス	18*1	++	N.D.	+	4.7	+	N.D.	+	380.4	31.4
		18*2	++	N.D.	+	3.1	+	N.D.	+	429.6	32.2
19	ソックス	19*1	++	N.D.	+	N.D.	+	N.D.	+	15295.1	19.3
		19*2	++	N.D.	+	290.4	+	N.D.	+	92760.0	66.6
20	ソックス	20*1	+	N.D.	+	N.D.	++++	1017.8	+	N.D.	+
		20*2	+	N.D.	+	N.D.	++++	1083.2	+	N.D.	+

天然有機系キトサン
無機系(金属酸化物)

無機系(抗菌性ゼオライト)
カネボウ ビオソフティ

天然系イオウ抗菌剤
セキュリテ

リブレッシュユンネオ
カネボウ
リブレッシュユンネオ

リブレッシュユンネオ
カネボウ
リブレッシュユンネオ

無機系(銀系化合物)

無機系(銀系ゼオライト)

銀イオン含有ゼオライト

銀イオン配合、銀含有ゼオライト、重
金アンモニア、銀複合置換型ゼオ
ライト

スーパーアニエール

銀イオン含有ゼオライト

銀イオン含有ゼオライト

天然有機系(ワラボノイド系)、
無機系(金属酸化物)

スーパーラフレスキュ舍有

ウルトラフレッシュユンネオ

消臭剤:ゼオライト系

抗菌剤:脂肪族アミン系

ゼオライト

オグリーン

Soft fresh L

無機系

N-セム加工

第四級アンモニウム塩

No.	品目	測定No.	検出元素								加工のブランド	
			蛍光 X線 ($\mu\text{g/g}$)	ICP測定 X線 ($\mu\text{g/g}$)	蛍光 X線 ($\mu\text{g/g}$)	ICP測定 X線 ($\mu\text{g/g}$)	蛍光 X線 ($\mu\text{g/g}$)	ICP測定 X線 ($\mu\text{g/g}$)	Ti X線 ($\mu\text{g/g}$)	Al X線 ($\mu\text{g/g}$)	Mg ICP測定 ($\mu\text{g/g}$)	
21	ソックス	21*1 21*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	9.4 8.3	+	N.D. N.D.	46.0 46.4	45.0 38.4
22	ソックス	22*1 22*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	11.1 12.2	+	N.D. N.D.	268.6 240.8	21.0 17.4
23	枕バー	23*1 23*2	++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	5.1 2.5	++ ++	10.7 4.7	528.8 74.5	74.5
24	パンティストッキング	24*1 24*2 24*3	++ ++ ++	N.D. N.D. N.D.	+	N.D. N.D. N.D.	++ ++ ++	15.2 12.4 10.5	+	N.D. N.D. N.D.	53.0 27.1 44.3	15.3 7.3 7.5
25	掛け布団	25*1 25*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	23.7 21.2	+	N.D. N.D.	19.9 18.7	261.2 276.2
26	ベッドパッド	26*1 26*2 26*3 26*4	++ ++ ++ ++	24.2 233.4 21.7 231.0	+	N.D. 149.1 N.D. 151.4	++ ++ + ++	8.2 20.6 7.9 19.6	+	N.D. N.D. N.D. N.D.	539.2 1164.9 159.6 1157.0	809.7 28.4 770.4 24.6
27	シャツ	27*1 27*2	++ ++	6.0 6.2	+	N.D. N.D.	++ ++	5.6 5.2	+	N.D. N.D.	561.2 36.5	25.4 23.5
28	手袋	28*1	++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	2.2 2.2	+	N.D. N.D.	18.6 154.5	56.0 33.5
29	手袋	29*1 29*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	125.9 133.8	+	N.D. N.D.	177.2 177.2	キトサン 36.7
30	靴下	30*1 30*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	193.7 1080.0	+	N.D. N.D.	501.0 42.9	キトボリイ 252.7
31	ガーゼマスク	31*1 31*2	++ ++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	2.7 2.2	++ ++	N.D. N.D.	177.7 173.0	キトサン 6.5
32	シーツ・カバー	32*1 32*2	++ ++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	9.5 14.8	+	N.D. N.D.	521.4 187.5	ヒノキチオール 41.4 42.0
33	おむつ	33*1 33*2	++ ++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	1.1 1.9	+	N.D. N.D.	363.4 509.2	天然ヒノキオイル 3.8 4.2
34	シーツ・カバー	34*1	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++++	2328.0	+	N.D. N.D.	628.4 628.4	29.8
35	シーツ・カバー	35*1 35*2	++ ++	N.D. 36.5	+	N.D. N.D.	+++ +++	333.9 294.2	+	N.D. N.D.	841.6 678.0	51.4 49.2
36	ガーゼハンカチ	36*1 36*2	++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	2.6 1.9	+	N.D. N.D.	390.6 26.7	ヒノキチオール (ヒノキチオール含有)
37	ガーゼ入浴布	37*1 37*2	++	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	1.9 8.3	+	N.D. N.D.	163.9 452.8	17.2 33.2
38	乳幼児下着	38*1 38*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	3.4 2.9	+	N.D. N.D.	329.8 164.7	ヒノキチオール (ヒノキチオール含有)
39	乳幼児下着	39*1 39*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	2.2 5.1	+	N.D. N.D.	14.5 25.5	37.2 39.9
40	乳幼児下着	40*1 40*2	+	N.D. N.D.	+	N.D. N.D.	++ ++	4.2 4.0	++ ++	N.D. N.D.	164.4 110.2	ヒノキチオール (ヒノキチオール含有)
											14.2 121.4	

表2-1 無機系抗菌剤加工布中の金属濃度(ICP-AES測定)

No.	加工布の種類	測定元素及び濃度(μg/g)			
		Ag	Cu	Zn	Cr
1	Agゼオライト (1%加工布)	① ② ③ 平均	445 423 562 477	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	15.6%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	406 557 680 547	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	25.1%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. 564 560 566	N.D. N.D. N.D. N.D.
2	Cuゼオライト (1%加工布)	CV(%)	0.6%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. 590 785 594	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	17.0%		
		① ② ③ 平均	231 196 157 195	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	19.1%		
3	Znゼオライト (1%加工布)	① ② ③ 平均	1166 1142 954 1087	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	1056 1536 1601 1398	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	21.3%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	1179 1384 1271 1278	N.D. N.D. N.D. N.D.
4	Crゼオライト (1%加工布)	CV(%)	8.1%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	941 1165 1047 1051
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	318 403 277 333	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	19.4%		
5	ノバロンAG300 (1%加工布)	① ② ③ 平均	195	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	19.1%		
		① ② ③ 平均	1087	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	1166 1142 954 1087	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
6	Agゼオライト (2%加工布)	CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	1166 1142 954 1087	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	1056 1536 1601 1398	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	21.3%		
7	Cuゼオライト (2%加工布)	① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	21.3%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	1179 1384 1271 1278	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	8.1%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
8	Znゼオライト (2%加工布)	CV(%)	8.1%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	8.1%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	8.1%		
9	Crゼオライト (2%加工布)	① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	941 1165 1047 1051
		CV(%)	10.7%		
		① ② ③ 平均	318 403 277 333	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
10	ノバロンAG300 (2%加工布)	CV(%)	19.4%		
		① ② ③ 平均	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	19.4%		
		① ② ③ 平均	318 403 277 333	N.D. N.D. N.D. N.D.	N.D. N.D. N.D. N.D.
		CV(%)	19.4%		

表2-2 人工汗・唾液による標準加工布からの金属溶出量（単位: $\mu\text{g/g}$ ）

No.	加工布の種類	元素	酸性汗液	アルカリ汗液	人工唾液	純水
1	Agゼオライト (1%加工布)	Ag	2.12	8.95	6.21	1.26
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	Cuゼオライト (1%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	514.95	353.09	530.70	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	Znゼオライト (1%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	77.82	404.14	741.97	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	Crゼオライト (1%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	3.37	N.D.
5	AG300 (1%加工布)	Ag	2.30	10.08	4.61	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	Agゼオライト (2%加工布)	Ag	5.38	8.28	8.39	2.49
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	Cuゼオライト (2%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	1295.82	793.09	1229.09	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8	Znゼオライト (2%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	74.83	752.49	1364.84	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	Crゼオライト (2%加工布)	Ag	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	5.55	N.D.
10	AG300 (2%加工布)	Ag	1.57	19.87	4.72	N.D.
		Cu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cr	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(N.D. : 0.01 $\mu\text{g/g}$ 以下)

表2-3 人工汗・唾液による市販製品からの金属溶出

No.	品目	元素	製品の金属含有量		製品からの金属溶出量(ICP-MS)				製品からの金属溶出濃度(ICP-MS)			
			ICP-AES ($\mu\text{g/g}$)※1		酸性汗液 ($\mu\text{g/g}$)※2	アルカリ汗液 ($\mu\text{g/g}$)※2	人工唾液 ($\mu\text{g/g}$)※2	純水	酸性汗液 ($\mu\text{g/ml}$)※3	アルカリ汗液 ($\mu\text{g/ml}$)※3	人工唾液 ($\mu\text{g/ml}$)※3	純水 ($\mu\text{g/ml}$)※3
1	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	2495.0	678.530	798.188	1258.270	20.054	33.9265	39.9094	62.9135	1.0027	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		75.5	4.856	3.545	5.695	N.D.	0.2428	0.1772	0.2848	N.D.
		Zn		14.2	7.558	10.845	16.699	0.309	0.3779	0.5422	0.8349	0.0154
		Cr		30.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	トイレカバー	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	2221.4	68.574	73.005	544.608	6.928	3.4287	3.6503	27.2304	0.3464	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	トイレカバー	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		26.5	2.223	1.461	3.228	N.D.	0.1111	0.0731	0.1614	N.D.
		Zn	148.7	11.418	11.270	24.858	3.515	0.5709	0.5635	1.2429	0.1757	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	1114.8	655.542	828.746	1076.308	45.386	32.7771	41.4373	53.8154	2.2693	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	中敷	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		21.4	1.027	2.073	0.882	N.D.	0.0514	0.1037	0.0441	N.D.
		Zn	5075.7	912.270	1345.146	2903.360	85.751	45.6135	67.2573	145.1680	4.2876	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	中敷	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		246.2	N.D.	0.371	N.D.	N.D.	N.D.	0.0185	N.D.	N.D.
		Zn	20180.0	1032.856	1449.168	7798.520	106.223	51.6428	72.4584	389.9260	5.3111	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		342.6	10.674	12.098	19.922	N.D.	0.5337	0.6049	0.9961	N.D.
		Zn		2.1	6.845	8.817	14.224	1.193	0.3423	0.4409	0.7112	0.0597
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	1017.8	51.730	22.179	57.408	N.D.	2.5865	1.1089	2.8704	N.D.	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	ペットパット	Ag		149.1	0.563	2.052	2.055	0.443	0.0281	0.1026	0.1027	0.0221
		Cu		233.4	1.703	2.624	10.881	N.D.	0.0852	0.1312	0.5440	N.D.
		Zn		20.6	2.826	7.425	13.671	N.D.	0.1413	0.3712	0.6835	N.D.
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	靴下	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	1080.0	90.364	102.638	151.259	12.118	4.5182	5.1319	7.5629	0.6059	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	シーツ・カバー	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	2328.0	2.521	2.988	111.183	N.D.	0.1260	0.1494	5.5591	N.D.	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	シーツ・カバー	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		36.5	2.952	0.920	5.860	1.498	0.1476	0.0460	0.2925	0.0749
		Zn	294.2	4.787	3.197	16.539	3.490	0.2393	0.1598	0.8270	0.1745	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14	ソックス	Ag		4.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	168.7	145.735	130.489	240.622	0.455	7.2868	6.5245	12.0311	0.0227	
		Cr		316.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	3354.0	987.300	1139.802	2572.000	27.654	49.3650	56.9901	128.6000	1.3827	
		Cr		380.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	3200.0	980.426	1178.128	2498.280	40.369	49.0213	58.9064	124.9140	2.0184	
		Cr		369.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn		5.0	3.447	3.448	3.862	0.556	0.1723	0.1724	0.1931	0.0278
		Cr		378.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	ソックス	Ag		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn		3.6	2.752	1.645	4.318	N.D.	0.1376	0.0822	0.2159	N.D.
		Cr		375.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
19	シャツ	Ag		49.3	1.220	2.749	1.653	N.D.	0.0610	0.1374	0.0826	N.D.
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	205.0	152.663	212.484	347.996	6.403	7.6332	10.6242	17.3998	0.3202	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	シャツ	Ag		52.8	1.646	3.172	1.635	0.005	0.0823	0.1586	0.0818	0.0003
		Cu		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Zn	200.0	142.496	245.482	332.412	9.044	7.1248	12.2741	16.6206	0.4522	
		Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

※1(N.D. : 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下)※2(N.D. : 0.001 $\mu\text{g/g}$ 以下)※3(N.D. : 0.0001 $\mu\text{g/ml}$ 以下)

表4-1 細菌・真菌に対する金属溶液(人工汗・唾液等)の発育阻止濃度(MIC)

細菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	純水	50mg/L	800mg/L	200mg/L	800mg/L
	人工唾液	25mg/L	800mg/L	400mg/L	800mg/L
	酸性人工汗液	25mg/L	800mg/L	400mg/L	400mg/L
	アルカリ性人工汗液	50mg/L	800mg/L	800mg/L	800mg/L
大腸菌	純水	25mg/L	800mg/L	200mg/L	800mg/L
	人工唾液	50mg/L	800mg/L	400mg/L	400mg/L
	酸性人工汗液	25mg/L	400mg/L	400mg/L	400mg/L
	アルカリ性人工汗液	25mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L
表皮ブドウ球菌	純水	100mg/L	200mg/L	800mg/L	400mg/L
	人工唾液	800mg/L	200mg/L	800mg/L以上	400mg/L
	酸性人工汗液	100mg/L	800mg/L	800mg/L以上	400mg/L
	アルカリ性人工汗液	200mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L
アクネ菌	純水	800mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L以上	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	400mg/L	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
真菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	純水	50mg/L	400mg/L	200mg/L	200mg/L
	人工唾液	12.5mg/L	400mg/L	400mg/L	400mg/L
	酸性人工汗液	25mg/L	400mg/L	400mg/L	400mg/L
	アルカリ性人工汗液	100mg/L	800mg/L	800mg/L	800mg/L
白癬菌	純水	6.25mg/L未満	800mg/L	400mg/L	100mg/L
	人工唾液	6.25mg/L未満	400mg/L	100mg/L	200mg/L
	酸性人工汗液	50mg/L	400mg/L	400mg/L	400mg/L
	アルカリ性人工汗液	100mg/L	800mg/L	800mg/L	800mg/L
アスペルギルス	純水	50mg/L	800mg/L以上	800mg/L	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

表4-2 細菌・真菌に対する金属溶液(人工汗・唾液等)の最小殺菌濃度(MBC)

(1) 2時間接触時の最小殺菌濃度(MBC)

細菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	純水	6.25mg/L未満	50mg/L	800mg/L以上	400mg/L
	人工唾液	800mg/L	400mg/L	800mg/L	400mg/L
	酸性人工汗液	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L
大腸菌	純水	6.25mg/L未満	800mg/L以上	800mg/L以上	400mg/L
	人工唾液	200mg/L	200mg/L	800mg/L	400mg/L
	酸性人工汗液	200mg/L	400mg/L	800mg/L	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	100mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L
表皮ブドウ球菌	純水	6.25mg/L未満	200mg/L	400mg/L	200mg/L
	人工唾液	100mg/L	400mg/L	800mg/L	800mg/L
	酸性人工汗液	200mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	100mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L
アクネ菌	純水	6.25mg/L未満	800mg/L以上	800mg/L以上	200mg/L
	人工唾液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	200mg/L
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L
真菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	純水	6.25mg/L未満	50mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
白癬菌	純水	6.25mg/L未満	800mg/L以上	800mg/L	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	100mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
アスペルギルス	純水	6.25mg/L未満	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

(2) 24時間接触時の最小殺菌濃度(MBC)

細菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	純水	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	100mg/L	6.25mg/L未満
	人工唾液	50mg/L	12.5mg/L	400mg/L	100mg/L
	酸性人工汗液	400mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L
	アルカリ性人工汗液	50mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L
大腸菌	純水	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	200mg/L	200mg/L
	人工唾液	50mg/L	50mg/L	400mg/L	100mg/L
	酸性人工汗液	200mg/L	400mg/L	800mg/L	800mg/L
	アルカリ性人工汗液	50mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
表皮ブドウ球菌	純水	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満
	人工唾液	12.5mg/L	50mg/L	400mg/L	400mg/L
	酸性人工汗液	100mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L
	アルカリ性人工汗液	50mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
アクネ菌	純水	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満	6.25mg/L未満
	人工唾液	50mg/L	100mg/L	800mg/L	50mg/L
	酸性人工汗液	100mg/L	50mg/L	800mg/L	25mg/L
	アルカリ性人工汗液	6.25mg/L未満	800mg/L	800mg/L	400mg/L
真菌	溶解液	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	純水	6.25mg/L未満	12.5mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
白癬菌	純水	6.25mg/L未満	12.5mg/L	800mg/L	800mg/L以上
	人工唾液	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	100mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
アスペルギルス	純水	6.25mg/L未満	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	人工唾液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	酸性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
	アルカリ性人工汗液	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

表4-3-(1) 人工唾液中で24時間接触させた時の最小殺菌濃度(MBC)

細菌	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	50mg/L	12.5mg/L	400mg/L	100mg/L
大腸菌	50mg/L	50mg/L	400mg/L	100mg/L
表皮ブドウ球菌	12.5mg/L	50mg/L	400mg/L	400mg/L
アクネ菌	50mg/L	100mg/L	800mg/L	50mg/L
真菌	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	800mg/L	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
白癬菌	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
アスペルギルス	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

表4-3-(2) 酸性人工汗液で24時間接触させた時の最小殺菌濃度(MBC)

細菌	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	400mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L
大腸菌	200mg/L	400mg/L	800mg/L	800mg/L
表皮ブドウ球菌	100mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L
アクネ菌	100mg/L	50mg/L	800mg/L	25mg/L
真菌	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	800mg/L以上	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
白癬菌	100mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
アスペルギルス	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

表4-3-(3) アルカリ性人工汗液中で24時間接触させた時の最小殺菌濃度(MBC)

細菌	Ag	Cu	Zn	Cr
黄色ぶどう球菌	50mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L
大腸菌	50mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
表皮ブドウ球菌	50mg/L	400mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
アクネ菌	6.25mg/L未満	800mg/L	800mg/L	400mg/L
真菌	Ag	Cu	Zn	Cr
カンジダ	800mg/L	800mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上
白癬菌	200mg/L	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上
アスペルギルス	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上	800mg/L以上

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

抗菌剤の優先順位リストの作成及びそのための基礎データの収集

分担研究者 五十嵐良明 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部室長

研究要旨

バイオサイド指令に基づき、欧州では既存抗菌性物質の調査が行われ、今後とも抗菌剤としての使用を継続する物質については届け出が必要となった。木材防腐剤と殺鼠剤として使用される化学物質はその詳細なデータの提出が求められ、現在は第2次審査のリストが提示されている。本研究では抗菌加工製品の安全性確保のため、抗菌剤の優先順位リストを作成することを目的とした。家庭用品の曝露経路としては皮膚接触によるものが多く、健康被害ではアレルギー接触皮膚炎が問題となる。そこで、これまで症例の原因となった抗菌剤を取り上げ、それぞれの毒性情報を検索した。細胞毒性試験に関しては、ほとんどの物質が強い毒性を示し、眼刺激性を有する可能性が高いことが予想された。皮膚感作性や遺伝毒性等については分担研究者の結果から強度を推定した。急性毒性、眼及び皮膚刺激性生殖毒性及び遺伝毒性情報を Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)から、分析法に関しては Hazardous Substances Data Bank (HSDB)からデータを収集した。市場調査の結果、著しく抗菌化率が拡大している製品は肌着及び下着であり、包丁、冷蔵庫、便器及びふきんも多い。繊維製品には有機系抗菌剤としてはヒノキチールやヒバ油、無機系では銀、ゼオライトでの加工が確認されている。しかし、抗菌加工製品中の抗菌剤あるいは化学物質名が開示されている例は皆無であった。壁紙やじゅうたん、及びそれらに使用される塗料や接着剤等には FPI、DMPFS、TPN、IPBC、CPIP 及び BECDIP が、木材防腐剤には BECDIP、IPBC、CPIP 等が検出された。塗料や繊維製品の業界団体あるいは認証団体は、使用する抗菌剤に対して自主基準を作成し安全性に関して注意を払う方向にある。欧州では、DMPFS 及び TPN は木材防腐剤及び防汚剤として、IPBC は木材防腐剤、殺虫剤、殺ダニ剤として、TCMTBT は防汚剤として評価のために早急な審査書類の提出が求められている。こうした抗菌剤については、我が国でも安全性評価を早急にする必要があると思われる。

抗菌剤のリスクの評価には、その毒性強度や抗菌剤加工製品中の含有量とともに、それらとの接触頻度及びその溶出挙動についても知る必要がある。そのためには、使用実態に近い曝露状況を反映するような溶出試験系の確立が望まれる。本研究では、繊維製品中の 3,3',4-tichlorocarbanilide (TCC) を対象物質として選び、各種溶媒での溶出性を検討した。TCC 加工布の加工残留量はメタノールでの溶出量とした。TCC の水、酸性人工汗、アルカリ性人工汗への溶出量はこれらの溶媒間で著しい差はなかった。20%エタノール溶液では人工汗と比べると TCC の溶出量は多くなり、人工唾液及び 4%酢酸溶液では少なかった。ヘキサン抽出では製品や条件による差があるものの、水系溶媒よりは検出量が多かった。天然唾液による溶出量と比較すると、人工唾液や人工汗等での溶出量はいずれも低値であり、20%エタノール溶液やヘキサンでの溶出量の方が近い値を示した。また、タンパク含有溶液として牛血

清アルブミン(BSA)溶液を用いて試験した結果、BSA濃度が増加するにつれてTCC溶出量は増加するが、0.2~0.5%のBSA溶液が天然唾液と同レベルの溶出性を示すことがわかった。

A. 研究目的

抗菌加工製品の安全性確保のためには、抗菌加工製品の使用分野と使用状況の把握、それらの製品に使用されている抗菌剤の定性と定量、放散あるいは溶出による曝露量の推定、並びに抗菌剤自体の毒性に関する情報を得る必要がある。本研究は抗菌剤の優先順位リストを作成することを目的として、抗菌剤の細胞毒性試験を行うとともに、他の急性毒性、刺激性や遺伝毒性などの毒性試験結果を毒性データバンクから収集してまとめる。

欧州においては、バイオサイド指令¹⁾に基づいて既存抗菌性物質の調査が行われ、今後とも抗菌剤としての使用を継続する物質については届け出が必要となった。^{2,3)}現在、その申請期間が終了し、既存活性物質が公表されている。^{4,5)}このうち、木材防腐剤と殺鼠剤として使用される物質は第1次の審査対象となり、2004年3月までに化学物質の詳細なデータの提出が求められ、2005年11月からの第2次審査のため要求されている化学物質のリストも提示されている。⁵⁾

家庭用品の曝露経路としては皮膚接触によるものが多く、健康被害ではアレルギー接触皮膚炎が問題となる。そこで、これまで症例の原因となつた抗菌剤を取り上げ、急性毒性、眼及び皮膚刺激性生殖毒性及び遺伝毒性情報を Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)⁶⁾から、分析法に関しては Hazardous Substances Data Bank (HSDB)⁷⁾からデータを収集した。また、それぞれの細胞毒性強度、及び各分担研究者から報告された変異毒性及び感作性データ等を欧州での分類表⁵⁾にしたがってまとめ直した。さらに、各国の規制法、業界における抗菌剤の使用に関するガイドライン、抗菌剤の使用量や使用実態についての情報や資料を調査した。

抗菌剤に接触することによる健康リスクを評価するためには、その毒性強度に加えて、抗菌剤加工製品中の抗菌剤の含有量、並びにそれらの溶出挙動についても知ることが重要である。そのためには、使用実態に近い曝露状況を反映するよう

溶出試験系の開発が望まれる。

木材防腐剤として使われているクレオソート油は動物試験で皮膚発ガンが報告され、その原因物質として高濃度に含まれている benzo(a)pyrene 等の多環芳香族炭化水素類 (PAH) が上げられている。クレオソート油のリスク評価では動物実験の発ガン頻度とクレオソート油量及び PAH 含有量とが相関することから、欧米ではクレオソート油中の benzo(a)pyrene がリスク評価の指標として有用とされ、規制値が決められている。^{8,9)}一方、抗菌剤の多くは製品に加工処理されることが多い、木材に浸みこませただけのクレオソート油とは違い、必ずしも製品の含有量に比例して溶出し、リスクが上がるような単純な評価はできない。

抗菌加工製品のうち繊維製品は日常生活の中で最も皮膚接触の頻度が高く、それらからの溶出によるリスク評価は重要である。3,3',4-Trichlorocarbanilide (トリクロカルバン、TCC)は繊維製品等の抗菌剤として用いられているが、光感作などアレルギーの症例が知られて、^{7,10,11)}化粧品へは配合量が制限されている。¹²⁾また、繊維製品については乳幼児がなめることも予想され、これによる曝露も考える必要がある。

ここでは、この TCC を対象物質として選び、繊維製品の各種溶媒での溶出性について検討することによって曝露モデルを考察する。

B. 研究方法

B-1. ニュートラルレッド(NR)細胞毒性試験^{13,14)}

牛胎児血清を 5% 含有する Eagle's MEM 培地に浮遊させた V79 細胞を、9000 個/100 μl ずつ 96 穴プレートの各穴に入れ、37°C、5% 炭酸ガス培養器で 24 時間培養した。次に、上清を除き、種々の濃度の試験溶液 200 μl (1 濃度当たり 4 穴) と交換して、さらに 24 時間培養した。培養終了後、培地を除き、50 μg/ml のニュートラルレッド(NR) 溶液 200 μl を加えて、炭酸ガス培養器中で 3 時間静置した。NR 溶液を除き、2.5% ホルマリン - 1%

塩化カルシウム溶液 280 μ l を加えて 1 分間静置して細胞を固定、洗浄後、1%酢酸-50%エタノール溶液 100 μ l を加えて、細胞内に取り込まれた NR を抽出した。試験物質を添加しない培地で培養した時の 540 nm における吸光度を 100%として換算し、各試験物質を加えた場合について、吸光度を 50%に減少させる濃度(IC50 (μ g/ml))を求めた。実験は 4 回繰り返し行い、その平均値を得た。

B-2. 抗菌剤の毒性データの収集

日本防菌防黴学会から刊行された防菌防黴剤事典-原体編-¹⁵⁾をもとに、皮膚感作性が報告されているもの、あるいは皮膚感作性が不明な物質を調査対象品とし、欧州の既存活性物質リスト⁶⁾に従って、以下のデータを分類した。

毒性データは、Micromedex 社が開発した環境保全、労働衛生関連のデータ・法令集検索システム TOMES Plus®を用いて、¹⁶⁾ 抗菌剤の CAS No. からそれぞれの毒性試験結果などが収載されるデータバンクを検索した。今回は、我が国の化審法に対応できる Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS®)⁶⁾の中から、急性毒性、眼及び皮膚刺激性、遺伝毒性、生殖毒性及びその他複合的毒性試験データを収集した。

B-3. 分析法及び分析事例の調査

抗菌剤の分析方法については、先と同様に TOMES Plus®システム¹⁶⁾を用いて検索した National Library of Medicine の Hazardous Substances Data Bank (HSDB®)⁷⁾を調査して、まとめた。各種検出器を装着したガスクロマトグラフ装置(GC)、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC-MS) 及び高速液体クロマトグラフ装置(HPLC)を用いて、国内の市販家庭用品を分析した文献を調査した。

B-4. 国内外の各業界における自主基準の調査

RETCS⁶⁾から各国および米国の規制状況を調べた。抗菌製品認証団体及び各抗菌製品工業会のホームページを検索し、それぞれ認証を受けるための基準を調査した。

B-5. 溶出試験

TCC 加工纖維製品、白色で綿 100%素材、黒色の毛 100%素材、灰色でポリエステル(素材不明確)の 3 品を入手した。試料を細切り約 0.25~0.50 g を 50 ml のナス型フラスコに正確に量りとり、

各種溶媒 20 ml を加えた後、還流冷却管を取り付け、70°Cの水浴中で 30 分間加熱して抽出した。または、試料 0.25~0.50 g を 30 ml スクリューキャップガラス管にとり、5~20 ml の各種溶媒を加え、指定条件で静置または振とうして抽出した。次に、この液をガラスろ過器(細孔番号 G2)を用いて温時ろ過し、50°C水浴上、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。水を溶媒として抽出した場合は、ろ液に等量の酢酸エチルを加えて 10 分間振とうして、必要に応じて 1000 rpm で 5 分間遠心した後、上層の酢酸エチル層を分取した。この液一液分配による抽出を更に 2 回行い、得られた酢酸エチル層をエバポレートして濃縮した。20%エタノールを溶媒として抽出した場合は、ろ液をナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターを用いてエタノールを除去した後、酢酸エチルを加えて振とうして、酢酸エチル層を分取した。残留物はメタノール 1~2 ml に溶かして試験溶液とし、10 μ l を下記条件の HPLC に注入し、TCC の保持時間に相当するピークの面積を測定し、検量線から試料 1 g 当たりの溶出量を求めた。クロマトグラム上で妨害ピークがあり定量が困難である場合は、抽出物にヘキサン 2 ml を加えて溶かし、あらかじめコンディショニングしておいた Sep-Pak Plus Silica カートリッジに入れ、ヘキサン 10 ml を流して溶出液は捨てた。次に、抽出物の入ったフラスコにアセトン:ヘキサン(20:80)を加え、フラスコを洗いながら溶液を Sep-Pak Plus Silica カートリッジに入れ、アセトン:ヘキサン(20:80)10 ml を流して、溶出液を分取し、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去し、残留物をメタノールに溶解して試験溶液とした。

HPLC 条件

カラム : TSKgel ODS-80TsQA(4.6 mm i.d. × 150 mm、東ソー)

カラム温度 : 35°C

移動相 : メタノール : 水 (75:25)

流速 : 1.0 ml/min

検出波長 : 264 nm

C. 研究結果と考察

C-1. 既存抗菌剤の調査

防菌防黴剤事典に収録されている物質を構造別

に分類し、表 1 に示した。同時に事典に記載のある別名も一緒に併記した。また、これらを含む家庭用品等による皮膚感作性の事例がある等で、毒性試験の調査が必要と思われた物質を候補物質として選択し、表 2 に示した。

欧州議会は、1998 年にバイオサイド製品の上市に関する指令(Directive 98/8/EC)を採択し、抗菌剤に対して統一した法律管理をとり、物質及び製品をポジティブリストとして登録するにあたり認可手続を求めることとした。¹⁾ まず 2000 年の 5 月 14 日時点で EU 市場に既に存在する biocidal product 中のすべての活性物質を再調査し、この時点で市場にない物質については新規活性物質として扱い、ポジティブリストに入る前に認可を受けなければならないとした。^{2,3)} 2000 年及び 2002 年の委員会規則では既存活性物質の届け出方法について通知し、評価を受けて今後とも活性物質として使用したい物質については 2003 年 1 月 31 日までに届け出をさせた。^{4,5)} 2003 年 11 月に、先の調査結果でわかった既存化学物質を付属書 I で示し、このうち再審査請求の届け出があった物質を付属書 II、届け出がなかったものを付属書 III に記載して公表した。届け出のあった既存物質については、その適用分野での評価に必要な文書の提出期限を決め、Part A から D に分類した(付属書 V では Part A または Part B のいずれかにそれぞれ分類されている)。⁵⁾

表 3 は抗菌剤の用途先を 23 の分野に分けて示した。表 4 には、欧州の調査で既存活性物質として確認され、使用の継続が届けられた物質について、その一般名と CAS No. および用途を示した。本研究で対象とした抗菌剤を、これに従って分類した(表 5)。その結果、付属書 I に入らない物質が 7 物質あり、これらは新規物質、もしくは EU においては未使用か、日本独特の使用剤である可能性があった。また、既存物質にも係わらず今後の使用を積極的に求めず、再調査請求がされない付属書 III に分類される物質は 3 物質あった。

木材防腐剤と殺鼠剤については 2004 年 3 月 28 日までに認可審査のための書類を提出するよう通知され、DMPFS、TPN 及び IPBC がこのリストに入っている。また、軟体動物(特にナメクジ)駆除剤、殺虫剤、殺ダニ剤及び他の節足動物駆除剤、忌避剤、防虫剤及び誘引薬、及び防汚剤も第 2 次

審査対象となっており、2006 年 4 月 30 日までに書類を提出するよう通知している。⁵⁾ IPBC は殺虫剤、殺ダニ剤及び他の節足動物駆除剤、DMPFS、TPN 及び TCMTBT は防汚剤としてこのリストに入っている。

C・2. 抗菌加工製品の市場動向

海外では気候や文化の違いから日本ほど抗菌加工に対する関心やニーズは高くない。しかし、中国では SRARS の発生からニーズが高まりつつあると言われ、タイルや塗料といった建材、家電の分野で抗菌化が進んでいる。抗菌製品の輸入状況は増加傾向にあるものの、海外での需要が少ないと、管理技術の面から見て海外生産はあまり進んでいない。そのため、輸入製品中に使用される抗菌剤は日本で使用しているものとほとんど相違ないとされている。

抗菌剤は有機系抗菌剤と無機系抗菌剤及びこれら 2 つの配合剤に分類される。有機系抗菌剤は持続性で無機系抗菌剤に劣るもの、即効性があり、加工し易く、低コストである。繊維製品や電子体温計のように一定程度の抗菌作用が要求される製品、水切りネットなど人体に直接触れることがない製品に採用されている。無機系抗菌剤は人体に与える影響が少ないという点から、食品に関する製品や、口に入れたり人体に触れる製品、樹脂素材などに採用される。

細見はいくつかの文献を使って市場実態をまとめている。¹⁷⁾ 国内の製紙業界の殺菌剤としては、昭和 50 年ごろまではメチレンビスチオシアネートが主であったが、現在は 3-イソチアゾロン、プロモニトロアルコール、ジチオールが主要化合物であるとの資料を上げている。全世界的な資料として World Guide to Industrial Biocides (Paint Research Association, 1995) を上げて、5-chloro-2-methyl-4-isothiazolone-3-one (MCT) + 2-methyl-4-isothiazolone-3-one (MIT) が最も広く使用されていたとしている。その他、金属材料への抗菌性を与える原体として、16 種の油溶性原体を上げている。

The Freedonia Group 社は、米国の消毒薬と抗菌剤の市場について詳細に調査・分析し、2002 年までの歴史的データに加え、2007 年および 2012 年までの製品タイプ/機能/市場別の将来予測をした。米国における消毒薬と抗菌剤への需要は、

2007 年には 7 億ドルを超える、環境への脅威がほとんどなく人体にも安全である上、強い消毒・抗菌効果を持つヨード系薬剤が最も成長するものと予測している。¹⁸⁾

抗菌剤加工製品の市販実態については、単行本¹⁹⁾や中島らの報告²⁰⁾にまとめられている。通商産業省による調査では、抗菌加工製品の市場は年々増加しており、2003 年は 8603 億円と推定している。²¹⁾この中で著しく拡大している市場分野の製品は、肌着、下着であり、1996 年から 1295.3% の成長をとげている。また、包丁、冷蔵庫、便器及びふきんといった製品への抗菌化率も伸びており、その要因として、ユーザーの清潔志向や衛生面への意識と関心の高まりとともに、温水洗浄便器のように標準仕様の位置付けが確立された市場自体の拡大がある。

製品別の抗菌加工率について見ると住設機器では、温水洗浄便器(99.2%)に続いてクッショングロア(37.1%)や洗面化粧台(35.9%)がある。キッチン用品については、手袋、水切り品、スポンジの抗菌化が標準化している一方、ラップフィルムや保存用密閉容器については低い。これは、抗菌化の効果が実感しにくいこと、ニーズの減少、コストが高い、エコマーク取得のためには抗菌剤処理が施せないなどの要因が考えられる。全般的にバス、トイレ製品の抗菌化率は高いが、繊維製品については他分野に比べると低い。肌着、下着が 15.0% で最も高く、カーペット(11.0%)、靴下(7.7%)という順である。しかし、全体としては製品の差別化を図るために付加機能として抗菌加工は増加傾向にある。家電製品では洗濯機や冷蔵庫を初めてとして基本機能として位置付けられるようになっている。衛生用品ではマスクや体温計で抗菌化率が高い。一方、塗料、電動歯ブラシ、ボールペンなどは抗菌化率が低い。原因として、高コストであることやこれらへのユーザーの関心が薄れたことが原因と考えられている。

家庭用品のうち、人体への接触するという意味で最も健康被害のリスクを考慮しなければいけないものとして繊維製品がある。繊維製品の有機性抗菌剤としては、天然抗菌成分のヒノキチール、ヒバ油及びキトサンがよく用いられている。無機系抗菌剤としては、銀、ゼオライトでの加工が一般的であり、メーカー独自のブランド名で表示が

されている。²⁰⁾

次に考慮すべき家庭製品は、比較的広い面積を占め、そこからの発散が問題となる壁紙やじゅうたん、及びそれらに使用される塗料や接着剤等である。これらには、FPI、DMPFS、TPN、IPBC、CPIP、BECDIP 等が検出されている。²²⁾日本木材保存協会は保存剤として使用できる薬剤を認定しているが、市販製品に確認できたものは BECDIP、IPBC 及び CPIP であった。DMPFS、TPN、IPBC は欧州で既存活性物質として届け出が行われており(表 4)、第 1 次審査物質に当てられている。したがって、これらについては、安全性評価の優先順位を高くする必要があると思われる。

C-3. 分析法及び分析実態の調査

HSDB⁷⁾には候補物質のうち 7 種について分析法の記載があった。表 6 に文献の参考先、分析対象物及び手法を示した。いくつかの抗菌剤については環境汚染物質として水中の分析が行われているが、加工製品中の分析をしたという事例は少ない。これは、抗菌加工によって抗菌力が発揮されるかどうかを考えているためで、安全性の面から考えることがなく、許容値が設定されていないためである。米国では調査会社による報告書¹⁸⁾があるが国内においては抗菌剤の種類の表示などが義務付けられていないこともあり、情報の開示がなく、生産量や使用先など市場状況を把握する資料がない。抗菌製品中の抗菌剤の分析例については、その時に対象とした物質についての結果であり、他の抗菌剤が含有されている可能性もある。また、その抗菌剤がそのときに選んだ分析対象製品以外のものに使用されている可能性も否定できない。

日本における実態調査研究として、抗菌加工製品を分析した例を表 7 に示した。²³⁻²⁵⁾ 対象品目としては、繊維製品、紙製品、塗料や木材防止剤、油、ポリビニル製品、さらには化粧品と多岐にわたり、GC 及び HPLC を用いて分析している。しかし、ほとんどの物質については、家庭用品中の含有量など十分な調査及び分析法の確立は行われていない。また、家庭用品に対する抗菌剤を網羅的に分析した例もない。製品によって分析のための前処理方法が異なるため、困難な点も多い。そういう意味でも、抗菌剤がどういった製品に適

用されるのかといった情報が望まれる。それによって、曝露状況を把握し、リスク管理ができると思われる。抗菌剤のおおまかな分類だけではなく、薬剤名の表示が望まれる。

C-4. 細胞毒性試験

24種の抗菌剤について NR 細胞毒性試験を行った。細胞毒性試験での IC₅₀ 値は Draize ウサギ眼刺激性と相関があるため、^{13,14)}これをもとに、それぞれの毒性強度を 3段階に分類し、眼刺激性を判定した（表 8）。最も細胞毒性強度が強いものは zinc bis(2-pyridylthio-1-oxide) で、シャンプーなどにふけ防止剤として使用されているものである。以下、TPN、TCMSP と続くものの、試験したほとんどの物質が strong と判定され、眼刺激性を有する可能性が高いことが予想された。逆に、TCC 及び TCMTBT は高い IC₅₀ 値を示し、細胞毒性は弱かった。一部の例外はあるものの、欧州の継続使用を申請した既存活性物質の方が請求されなかつた物質に比べてわずかに細胞毒性強度が弱い物質が多いように見受けられた。しかし、早急に書類の提出が求められた物質は、TCMTBT を除いていずれも、既存活性物質の中では強い細胞毒性を示した。

RTECS⁶⁾で実験動物に対する眼刺激性を調べた結果を見ると、PCM_X は 100 mg で moderate の反応が表れたとしている。しかし、細胞毒性試験で最も毒性の弱かつた TCMTBT は 30% 含有物 100 mg で moderate との反応を示し、相違が認められた。ZPT と BNPD は投与量については記載があるが反応の報告がない。

一方、細胞毒性試験と皮膚刺激性との相関は高くなっていることが知られている。^{13,14)} 皮膚刺激性について、BNPD、BIT 及び TMTBT は mild～moderate と判定され、OBTA はモルモットに対し連続塗布したところ、severe な反応を示したとある。しかし、これら Draize 刺激試験では、実験者によって適用量が違うこと、用量反応関係を示していないこともあり、in vitro 細胞毒性試験と違って、表れた反応強度だけをもとに濃度反応性を考慮した強度順位を付けることは難しいと思われる。

C-5. 毒性データの集約

欧州において既存活性物質が抗菌剤として認可されるために受ける再調査に必要な書類には、

化学物質としての性状の他、毒性データも記載することとなっている。²⁾ その書類に必要とされる毒性試験項目を表 9 に示した。

RTECS 上の急性毒性、眼及び皮膚刺激性、遺伝毒性、生殖毒性及びその他毒性試験データを調査した。表 10 は急性毒性、表 11 は刺激性、表 12 は生殖毒性、表 13 は遺伝毒性データを示し、表 14 にはその他、一般毒性試験試験による臓器や血清学的変化、並びに病理学的データを示した。試験ごとに各物質の試験条件（動物種、投与経路、投与量、投与期間）及び反応をまとめた。RTECS 以外の代表的な毒性データ集について調査した結果を表 15 にまとめた。

分担研究者の試験報告も合わせて、毒性情報をまとめたものを表 16 に示した。RTECS 上で最も多くのデータがある試験項目は急性毒性試験で、次に遺伝毒性試験であった。生殖毒性試験データがあるものは 5 物質、皮膚または眼刺激性に関しては 4 物質と少なかった。多くの種類の毒性試験データが取られているのは PCM_X と TPN で、BNPD、TCMTBT 及び ZPT も刺激性試験が行われており比較的多くの情報が得られる。一方、BBIT、IPBC、FPI、CPIP、BECDIP のように RTECS 中には何の毒性情報もない物質もあった。

変異原性試験としては、細菌を用いる突然変異試験、哺乳類細胞を用いる染色体異常試験、及びマウスリンゴーマ TK 試験があるが、今回の抗菌剤についてはその性質上、哺乳類細胞を用いる試験の方が正確な評価ができると思われる。実際、細菌の試験と細胞の試験では違う結果も得られることが示されている。申請既存活性物質については、いずれも陽性と判定された。

In vivo での皮膚や眼刺激性データは少なかつたが、経口等による急性毒性試験の値は IPBC を除いて既存物質のほとんどが文献等で知ることが可能であった。一方、既存活性物質として確認が取れなかつた物質についてはそうしたデータはなかつた。日本繊維評価技術協議会の自主基準では急性経口毒性試験の LD₅₀ の基準値が 1000 mg/kg とされているが、²⁶⁾ ラットのデータをもとに基準内とされるものは、PCM_X、TPN、BIT、MBIC 及び TCMTBT だけであった。よって、いずれも配合量や溶出量を考慮して添加する必要があると思われる。

皮膚感作性に関しては代表的にモルモット法でのデータを基にした。BNPD の感作率は低いものの、他はいずれも感作率が高かった。最低惹起濃度から強度を見ると、TPN、TCNTBT は極めて強いと思われた。一方、最低感作濃度は低いが惹起濃度が高いものは、製品からの溶出性について十分考慮することで適用できる可能性がある。

C-6. 自主基準の調査

日本では、使用する抗菌性の安全性を示すために、エコマーク、纖維評価技術協議会及び抗菌製品技術協議会が、それぞれの製品を対象として、種々の毒性試験データを求め、基準値を定めている。²⁶⁻²⁹⁾

我が国においてエコマーク商品としての認定を受けるためには、使用する抗菌剤が指定の法律の有害物質でないこと、並びに安全性試験の結果が基準に合うこと、さらに食品衛生法に規定される製品からの溶出試験の結果が基準を満たすこととしている。安全性の基準については、急性経口毒性試験で LD50 が 1000 mg/kg 以上、変異原性試験は陰性、皮膚刺激性試験で弱刺激(PII 値が 2.00 未満)、皮膚感作性試験は陰性、細胞毒性試験の IC50% 値を求め、PII 値と併せて判断することとしている。LD50 が基準値未満の場合の溶出試験では、最高加工濃度における抗菌防臭または制菌加工生地に、溶媒として 20% エタノール水溶液、4% 酢酸溶液、水を液比 20 ml/g で加え、40℃ で 10 日間浸漬した時、抽出液中の抗菌成分の濃度が 1% 未満でなければならないとしている。²⁷⁾

日本塗料工業会は抗菌塗料製品管理のためのガイドラインを作製し、塗料製品に使用する抗菌剤原体物質の有害性情報を収集することとし、その毒性強度によって含有量を定めている。例えば、急性毒性試験でラットへの経口による LD50 値が 50 mg/kg 未満の物質では塗膜固形分当たりの含有量は 0.01% 以下とすることとし、50 以上 300 mg/kg 未満のものは 0.1% 以下、300 以上 2000 mg/kg 未満では 1% 以下、2000 mg/kg 以上では制限なしとしている。発ガン性に関しては IARC 基準で 1 または 2A の強度のものは 0.1% 以下とし、その他、感作性、腐食性、刺激性、変異原性、生殖毒性があるものについては含有量を毒性が出ない濃度または 1% 以下とし、感作性の表示をするように求められている。その際の毒性情報の入手

先として、全般的には ICSC、RTECS、発ガン性に関しては IARC、感作性に関しては EU 指令などがあるとしている。²⁸⁾

纖維評価技術協議会 (Japan Textile Technology Council, JAFET) は、抗菌防臭加工纖維製品などの表示方法、評価方法・基準、安全性基準に自主基準を設け、これに合格した製品に Textiles Sen'i Evaluation Kino (SEK) マーク認証を与えており、SEK マーク使用許諾のための安全性基準は、対象範囲抗菌防臭加工及び制菌加工は、生後 24 ヶ月以下の乳幼児については加工しないこと、抗菌剤の急性経口毒性試験で LD50 値が 1000 mg/kg、Ames テストによる変異原性試験が陰性であること、加工製品はレプリカ法又は閉鎖式貼布試験で陰性または準陰性であることとしている。²⁶⁾

抗菌製品技術協議会 (Society of Industrial Technology for Antimicrobial Articles, SIAA) は抗菌剤、防カビ剤の品質と安全性に関する自主基準を設けている。急性経口毒性において、ラットまたはマウスに対する雌雄両方による単回投与試験での LD50 は 2000 mg/kg 以上であること、ウサギを用いる皮膚一次刺激性試験で刺激反応を認めない、または弱い刺激性程度であること (P.II(一次刺激性指数) : 2.00 未満)、変異原性は、Ames 試験(労働安全衛生法における Preincubation 法または Plate 法)を原則として、突然変異誘起性は陰性であること、皮膚感作性は Adjuvant and Patch Test または Maximization Test で陰性であるとする安全性基準を作成している。²⁹⁾

C-7. 溶出試験

抗菌剤の曝露実態に応じたリスクを予測するため、加工製品からの溶出試験を行い、汗や唾液を通してどの程度の量が皮膚等を経由して体内に入るかを検討する必要がある。以前、クレオソート油処理木材について、メタノール、ヘキサンまたは生理食塩水に 37℃ で 24 時間浸漬したときの PAH 溶出はメタノールではある程度認められるものの、生理食塩水ではほとんど溶出しないことを明らかにしている(表 17)。³⁰⁾ 木材にクレオソート油を浸透させた比較的単純なモデルにも係わらず、溶出量は溶媒によって差が認められている。抗菌剤は製品へ練りこみ等加工されている場合が

ほとんどで、製品への配合量及び含有量だけでは実際の皮膚曝露状況を把握するのに十分ではない。汗は製品からの添加剤の溶出に関与するとされている。抗菌性金属の加工布の溶出試験では、Cu や Zn が人工汗や人工唾液で溶出することが確認されているが、Ag の溶出量は少ないとされている。²²⁾しかし、一方、有機系抗菌剤については発汗等による製品からの溶出については明らかではない。抗菌加工製品のうち纖維製品は日常生活の中で最も皮膚接触の頻度が高く、それらからの添加剤の溶出量の把握はリスク評価に重要である。今回は、纖維製品用抗菌剤として TCC を選択し、その加工布を用いて擬似汗等の水系溶媒への溶出性を調べた。

TCC の UV スペクトルを測定したところ、264 nm に極大波長が認められたことから、これを HPLC の検出波長とした。ODS カラムを用い、メタノール－水混液を移動相としたところ、TCC の保持時間は約 7.6 分であった。TCC は 0.014～1045 μg/ml の濃度範囲でピーク面積との間に良好な直線性が得られた。TCC の検出限界濃度は 0.014 μg/ml、定量限界濃度は 0.048 μg/ml であった。

Sep-Pak Silica カートリッジを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、TCC はアセトン：ヘキサン(2:8)で溶出した。TCC 10.45 μg についてカラムからの回収試験を行った。ヘキサン 10 ml で洗浄した後、アセトン：ヘキサン(2:8) 10 ml での溶出画分中の TCC を定量した。7 回繰り返し試験したところ、回収率は 92.1±7.6% と良好であった。

試料 A に対し、メタノールを加えて加熱還流したとき、製品 1 g 当たりの TCC の定量値は 409 μg となった(表 2)。同試料に対しメタノールを加えて 37°C で浸漬した場合、1 時間抽出したときの TCC 検出量は 450 μg/g、24 時間で 453 μg/g、また室温で 10 分振とう抽出した場合は 436 μg/g であった。いずれの条件でもほとんど同等の値となることから、メタノール抽出では加工量のほぼ全量を検出していると思われた。他の試料についてもメタノール抽出して定量したところ、1200～1500 μg/g の割合で TCC が含有されていることがわかった(表 18)。

水系溶媒での溶出液をそのまま HPLC に注入

して TCC を分析できるかどうか検討した。各溶媒に TCC 標準液を添加して、これを HPLC に注入したところ、標準液に比べてピーク高さが低く、回収率が悪かった。よって、他溶媒への転溶や濃縮が必要と考え、酢酸エチルを選択して検討したところ、10 分間振とうによる液一液分配を 3 回行うことによって、酢酸エチル相に TCC を良好に回収することができた(83.3%)。

試料量と溶媒量との比を変えて抽出した時の定量値を見た。試料 0.25 g または 0.5 g に、水 5 ml または 10 ml を加えて抽出した。試料 1 g 当たりの TCC 溶出量は 0.25 g に 10 ml を加えたときが最も多くなった。しかし、纖維製品からの曝露を考えた場合、汗をかいた時のように液量としては少ない方が実際の状態に近いと思われる。よって、以降の実験では 0.25 g に対し 5 ml の割合で溶媒を入れ溶出することにした。

試料から各種溶媒への TCC 溶出量を表 19～21 に示した。短時間の振とう抽出と、37°C での中～長時間の静置抽出とではほとんど差はなかった。纖維の材質によって若干 TCC の溶出性に差を認めた。試料 A 及び B では水よりも人工汗への溶出が多いのに対し、試料 C では逆に少なくなった。しかし、全体としては、これらの水系溶媒への溶出量は溶媒間でほとんど差がなかった。20%エタノール溶液では上述の溶媒よりは多く溶出し、人工唾液と 4%酢酸溶液では少なめであった。ヘキサン抽出では製品や条件による差があるものの、水系溶媒よりは検出量が多かった。今回は天然汗を用いての試験を行っていないため、これらの溶媒のうちどれが適切かは明らかではないが、いずれにしても、纖維製品からの抗菌剤の発汗による溶出は大きくないと考えられた。

天然唾液と比較すると、人工水系溶媒での溶出量はいずれも低値であり、20%エタノール溶液やヘキサンでの溶出量が近い値を示した。タンパク含有溶液として牛血清アルブミン(BSA)を入れた水溶液を用いたところ、BSA 濃度が増加するにつれて TCC 溶出量は増加した。BSA 濃度は 0.2～0.5% のものが天然唾液と同レベルの溶出性を示すことがわかった(図 1)。

抗菌防臭加工／制菌加工製品が SEK マーク使用許諾を得るためには急性毒性試験や皮膚感作性試験が要求されるが、その試験溶液としては 20%

エタノール、4%酢酸、及び水で40°C、10日間浸漬した抽出液を用いるとしている。²⁶⁾本条件で溶出したTCC量は先の条件での値とほとんど差はなかった(表22)。よって、10日間という長期間抽出したとしても、有機性抗菌剤で加工された製品ではその抗菌剤の溶出量は変化せず、毒性実験の結果も変化しないと思われた。

繊維製品の抗菌剤は汗等での溶出後、皮膚へ浸透するという2段階の経路をとって曝露される。今回の繊維製品中のTCCに関しては、(人工)汗への抗菌剤の溶出は少なく、発汗によって皮膚曝露量は大きく増加しないと考えられた。一般には、溶出量が多いほど曝露量としては多くなるが、皮膚吸収についても検討する必要があるかもしれない。一方で、溶出過程は必要でなく、直接、皮膚脂質による抽出と吸収も考えられるのかもしれない。

乳幼児がなめることによって経口的に摂取する系を考える場合、製品からの抗菌剤の溶出性を推測する溶媒としては、人工唾液よりも20%エタノールまたはBSA溶液の方が天然唾液との同等性が認められた。しかし、BSA溶液はロットごとに多少の変化があり分析に手間がかかるため、エタノール溶液の方が代替溶媒としてはより適当と考えられる。

D. 結論

抗菌加工製品の安全性確保のためには、抗菌加工製品の使用分野と使用状況の把握、それらの製品に使用されている抗菌剤の定性と定量、放散あるいは溶出による曝露量の推定、並びに抗菌剤自体の毒性に関する情報を得る必要がある。本研究は抗菌剤の優先順位リストを作成することを目的として、抗菌剤の細胞毒性試験を行うとともに、他の急性毒性、刺激性や遺伝毒性などの毒性試験結果を毒性データバンクから収集し、抗菌剤加工製品中の抗菌剤の汗や唾液等の各種溶媒へ溶出挙動について検討した。

抗菌加工製品の市場調査の結果、著しく抗菌化率が拡大している製品は肌着及び下着であり、包丁、冷蔵庫、便器及びふきんにも抗菌加工が多くなった。繊維製品には有機系抗菌剤としてはヒノキチールやヒバ油、無機系では銀、ゼオライトでの加工が確認された。しかし、抗菌加工製品中の抗

菌剤あるいは化学物質名が開示されている例は皆無であった。壁紙やじゅうたん、及びそれらに使用される塗料や接着剤等にはFPI、DMPFS、TPN、IPBC、CPIP及びBECDIPが、木材防腐剤にはBECDIP、IPBC、CPIP等が検出されている。欧洲では、DMPFS及びTPNは木材防腐剤及び防汚剤として、IPBCは木材防腐剤、殺虫剤、殺ダニ剤として、TCMTBTは防汚剤として使われているが、認可のため安全性に関する評価のために早急な審査書類の提出が求められている。こうした抗菌剤については、我が国でも安全性評価の優先順位を高くする必要があると考えられる。

塗料や繊維製品の業界団体あるいは認証団体については、使用する抗菌剤に対して自主基準があり、安全性に関して注意を払う方向にある。細胞毒性試験に関しては、ほとんどの物質が強い毒性を示し、眼刺激性を有する可能性が高いことが予想された。急性毒性、眼及び皮膚刺激性生殖毒性及び遺伝毒性情報をRTECSから、分析法に関してはHSDBからデータを収集した。皮膚刺激性及び感作性については分担研究者の結果から強度を推定した。

使用実態に近い曝露状況を反映するような溶出試験系の確立のため、繊維製品中のTCCを対象物質として選び、各種溶媒での溶出性を検討した。加工布中のTCCの水、酸性人工汗、アルカリ性人工汗への溶出量はこれらの溶媒間で著しい差はなかった。20%エタノール溶液では人工汗と比べるとTCCの溶出量は多くなり、人工唾液及び4%酢酸溶液では少なかった。ヘキサン抽出では製品や条件による差があるものの、水系溶媒よりは検出量が多かった。いずれにしても、繊維製品からの抗菌剤の発汗による溶出は大きないと考えられた。乳幼児がなめることによって経口的に摂取する系を考える場合、製品からの抗菌剤の溶出性を推測する溶媒としては、人工唾液よりも20%エタノールまたはBSA溶液の方が天然唾液との同等性が認められた。しかし、BSA溶液はロットごとに多少の変化があり分析に手間がかかるため、エタノール溶液の方が代替溶媒として適当と思われた。

E. 参考文献

1. Directive 98/8/EC of the European