

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）

H29～R1 年度分担研究総合報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

有害物質のハザード及び曝露評価並びに
規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する研究

研究分担者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長

研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官

本研究では、家庭用品規制法の中で試験法の改正を検討している有害物質のハザードに関する新たな知見及び曝露に関する情報収集と、その基準値について検討すること、並びに現行規制基準では対象外の家庭用品及び有害物質に対する規制基準設定に資する情報を収集することを目的としている。

家庭用品規制法で有害物質と指定されている、溶剤 3 種類 [メタノール・トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン]、防虫剤 2 種類 [ディルドリン・4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (DTTB)] 及び防炎加工剤 3 種 [トリス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (TDBPP)・ビス (2, 3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (BDBPP) 化合物・トリス (1-アジリニジル) ホスフィンオキシド (APO)] について、ハザード情報や曝露情報の収集を行った。収集した情報を元にリスク評価を実施した結果、現在基準値が定められている溶剤 3 種類及び防虫剤 2 種類のうち、DTTB についてはリスク評価に資する十分なハザード情報を得る事が出来なかったが、ディルドリンと同等として検討した。その結果、これら 5 種類の有害物質については、現行基準値の改正は必要ないと考えられた。また、現在「検出されないこと」とされている防炎加工剤 3 種のうち、TDBPP 及び BDBPP 化合物について、後者はリスク評価に資する十分なハザード情報を得る事が出来なかったため、TDBPP と同等として検討した。その結果、これらの有害物質は現行試験法における検出下限値を基準値として設定することが望ましいと考えられた。一方、APO はハザード及び曝露情報が十分に得られなかったが、その使用方法及び現在の使用状況並びにこれまで健康被害の報告がないことから、APO についても現行試験法の検出下限値を基準値として設定することが望ましいと考えられた。今回検討した有害物質の基準値については、今後、新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を検討することが必要と考えられた。

規制対象外の有害物質等について、欧米の動向を調査した。EU における違反状況調査では、トルエンやクロロホルムで毎年違反が報告されていたり、フマル酸ジメチ

ルでは違反件数は減少したが、以前とは異なる製品で検出されたりしていることを確認した。そのため、今後、これらの物質について注目していく必要があると考えられた。さらに、有機リン系難燃剤や PAHs、繊維製品中の発がん性染料について、EU における規制状況の現状を把握した。また、米国の動向としてジクロロメタンの規制に関する情報を入手した。欧州で規制された 3 種類の発がん性染料を含む 12 種類の染料について、繊維製品中の実態調査を実施した結果、対象とした製品からは発がん性染料は検出されなかった。

A. 研究目的

我が国では、家庭用品を衛生化学的観点から安全なものにすることを目的として、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(家庭用品規制法)」(昭和 48 年法律第百十二号)が存在する¹⁾。家庭用品規制法では指定家庭用品に含まれる有害物質の含有量や溶出量について基準を定めており、現在までに 21 種類の有害物質が指定されている。

この 21 種類の有害物質のうち、17 種類が法律制定時から昭和 58 年までに指定され、残り 3 種類が平成 16 年に、1 種類が平成 27 年にそれぞれ指定された。これら 17 種類の有害物質のほとんどは、指定当初から試験法が改正されていないため、現在の分析技術水準から乖離した分析機器や有害な試薬を使用して試験しなければならないことが問題となっている。そのため、現在の分析水準等に合わせた試験法の改正が求められている。また、基準値は当時の知見に基づいて設定されており、対象有害物質について新たなハザード情報や曝露に関する知見を加えることで、必要に応じて、現行基準値の見直しを検討したり、現行の「検出されないこと」

とされている有害物質の基準に対して、基準値を設定したりする必要がある。さらに、指定有害物質が当初想定されていなかった家庭用品に含有されていたり²⁾、生活様式の多様化に伴って新たな形態の家庭用品の創出や新たな化学物質が使用されたりするため、新たな健康被害が発生することが懸念される。

このような背景から、本研究では、現行の家庭用品規制法における有害物質の改正試験法の開発及び規制基準値改正、並びに現行規制基準では対象外の家庭用品及び有害物質に対する規制基準設定に資する情報収集を目的とした。

本研究では、①有害物質のハザード及び曝露情報の収集、②規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する情報収集を行う。①では、試験法の改正を検討している有害物質について、規制基準値設定のためのハザード情報や曝露情報の収集を行う。②では、新規に対象とすべき家庭用品又は有害物質について、諸外国の規制基準、健康被害状況等について調査し、規制基準設定の是非を検討するのに必要な情報を提供する。

家庭用品規制法で有害物質と指定され

ている有害物質のハザード及び曝露情報の収集として、溶剤 3 種類 [メタノール・トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン]、防虫剤 2 種類 [ディルドリン・4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (DTTB)] 及び防炎加工剤 3 種 [トリス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (TDBPP)・ビス (2, 3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (BDBPP) 化合物・トリス (1-アジリニジル) ホスフィンオキシド (APO)] について、ハザード情報や曝露情報の収集を行った。また、諸外国で規制基準の設定されている化合物を中心に、その違反状況等について調査を実施した。

規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する情報収集では、諸外国で規制基準の設定されている化合物を中心に、その違反状況、試験法及び最新動向等について調査を実施した。最終年度には、それまでの情報収集を踏まえ欧州連合 (EU) で規制された繊維製品中の発がん性染料³⁾について、我が国での実態を調査した。対象としたのは、REACH Annex XVII の制限物質リストに Entry No. 72 として追加され、2020 年 11 月 1 日以降に制限濃度を越えて含有する繊維製品の上市が禁止された、Disperse Blue 1、Basic Red 9 及び Basic Violet 3 の 3 種類に加え、ISO16373^{4,6)}に記載のある 14 種類の発がん性染料のうち前者との重複を除き、測定可能であった 9 種類の計 12 種類とした (表 1 及び図 1)。

B. 研究方法

B-1. 有害物質のハザード情報及び曝露情報の収集

ハザード情報については、国際的な研究機関等 (OECD、EHC、NIOSH、EPA) の評価文章を中心に、体内動態・代謝、ヒト及び実験動物に対する毒性情報 (特に吸入曝露による影響) 並びに許容濃度等について収集・整理した。曝露情報については、使用状況、用途等について調査した。それらの詳細は各年度の分担報告書及びそれらに添付した参考資料を参照のこと。本報告書では、各有害物質の発がん性分類、許容濃度等について記載する。

曝露評価に関しては、溶剤 3 種については製品技術評価基盤機構 (NITE) の「消費者製品リスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方」⁷⁾を、防虫剤 2 種及び防炎加工剤 3 種については家庭用品規制法における繊維製品中のアゾ化合物規制の基準設定時のリスク評価法⁸⁾を参考に曝露評価を実施し、ハザード情報と比較して基準値について検討した。

B-2. 規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する情報収集

我が国の家庭用品において未規制で、複数の国や地域で規制されている物質のうち、揮発性有機化合物 (VOCs) 及びフマル酸ジメチルについて、EU における違反状況等を調査した。さらに、有機リン系難燃剤や多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の規制に関する EU の動向について情報収集した。近年、EU を中心に繊維製品中の有害物質について規制基準設定の動きがあることから、その動向についても併せて調査した。また、米国における溶剤の規制状況も調査した。

B-3. 繊維製品中の発がん性染料の実態調査

B-3.1 対象製品

肌に直接触れる可能性のある繊維製品として、Tシャツ、フェイスタオル、ストール及び靴下等をインターネットサイト及び埼玉県内の小売店から購入した（表1）。その際、ポリエステル、綿、ナイロン及びアクリル等様々な材質及び赤、青、紫、紺等様々な色の製品を選択した。最終的に26製品を購入したが、試料番号 No.22の靴下については、青、紺、赤の3色で構成されていたことから、それぞれの色で染色された部分を試料とした。そのため、28試料を調査対象とした。

B-3.2 試薬類

測定対象とした染料の購入先を表2に示した。メタノールはSigma-Aldrich社製の残留農薬試験用、酢酸アンモニウムはMerck社製、酢酸、トリエタノールアミン及びアセトニトリルは富士フィルム和光純薬製の特級及び液体クロマトグラフィ用をそれぞれ用いた。試験には、ミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10で製造した水を使用した。

各染料は1000 µg/mLとなるようにメタノールで調製し、分析時に保持時間が重ならない物ごとに50 µg/mL混合標準溶液を2.5%トリエタノールアミン含有メタノールにて調製した。その際、10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液は、酢酸を用いてpHを3.6に調製した。

B-3.3 分析方法

ISO16373-3 “Method for determination of

certain carcinogenic dyestuffs (method using triethylamine/methanol)”⁶⁾に従い、一部改変して実施した。

ねじロガラス試験管に細切した試料0.5 gを入れ、0.25%トリエタノールアミン含有メタノール溶液を50 mL加え密栓した。そして、超音波発生装置（Branson製 Model 1800）にて50±2°Cで3時間超音波抽出した。試料残差を分離した後、抽出した溶液を40°Cの湯浴温度でロータリーエバポレーターを用いて1 mL以下まで濃縮した。そして、メタノールを用いて5 mLに定容し、試料溶液とした。この試料溶液を孔径0.20 µmのPTFE製フィルター（DISMIC: ADVANTEC）でろ過し、高速液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ検出器（HPLC/PDA）を用いて測定した。

B-3.3 HPLC/PDA 分析

HPLC/PDAにはLC-30ADポンプ(2台)、SIL-30ACオートサンプラ、SPD-M30Aフォトダイオードアレイ検出器、CTO-30AカラムオープンおよびCBM-20Aコミュニケーションバスモジュールから構成される島津製作所製NexeraX2システムを使用した。システムの制御およびデータ解析には島津製作所製Lab Solutions (ver. 6.11)を使用した。カラムにはInertsil ODS-3（粒子径5 µm、内径3.0 mm、長さ150 mm: ジーエルサイエンス）を用い、カラムオープン温度は45°Cとした。移動相に10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液（A液）およびアセトニトリル（B液）を用い、流速は0.8 mL/分でB液5%→B液60%（30分リニアグラジエント）→B液60%（10

分保持) →B 液 5% (1 分リニアグラジェ
 ント) →B 液 5% (9 分保持) のグラジェ
 ント条件とした。試料注入量は 10 μL、測
 定波長の範囲は 200~700 nm とした。

C. 結果及び考察

C-1. 有害物質のハザード情報及び曝露 情報の収集

C-1.1. メタノール

(1)ハザード評価

・発がん性分類等

各評価機関等における発がん性分類は
 下記のとおり。

評価機関	分類結果	設定年	出典
IARC	情報なし	2014	IARC 2018
EPA IRIS	情報なし	—	IRIS 2013
NTP	情報なし	—	NTP 2016
ACGIH	情報なし	2008	ACGIH 2017
ECHA CLP	情報なし	—	ECHA 2018
DFG	情報なし	—	DFG 2016
日本産業 衛生学会	情報なし	—	産衛 2017

IARC: 国際がん研究機関

EPA IRIS: 米国環境保護庁統合リスク情報システム

NTP: 米国 国家毒性プログラム

ACGIH: 米国産業衛生専門家会議

ECHA CLP: 欧州化学品庁 分類・表示・包装に関する規則

DFG: ドイツ学術振興会

ユニットリスク等の情報は得られなかつた。

・許容濃度等

各評価機関等における許容濃度は下記
 のとおり。

評価機関	設定値	設定年	出典
ACGIH	TWA : 200 ppm STEL : 250 ppm	2008	ACGIH 2017
DFG	MAK : 200 mL/m ³ (ppm)、 270 mg/m ³ (経皮吸収あり)	—	DFG 2016
NIOSH	TWA : 200 ppm (260 mg/m ³) STEL : 250 ppm (325 mg/m ³) (経皮吸収あり)	—	NIOSH 2016
OSHA	TWA : 200 ppm (260 mg/m ³)	1989	OSHA 2018、 NIOSH 2016
UK HSE	TWA : 200 ppm (266 mg/m ³) STEL : 250 ppm (333 mg/m ³) (経皮吸収あり)	—	UK HSE 2011
日本産業 衛生学会	200 ppm (260 mg/m ³) (経皮吸収あり)	1963	産 衛 2017

NIOSH: 米国国立労働安全衛生研究所

OSHA: 米国労働安全衛生局

UK HSE: 英国 HSE (安全衛生庁)

TWA: 時間加重平均

(1 日 8 時間、週 40 時間での許容濃度)

STEL : 短時間曝露限度

(15 分間の時間加重平均許容濃度)

MAK : 最大職場濃度

この他、EPA IRIS では、吸入による発
 生毒性試験 (NEDO 1987) の結果に基づ
 いて慢性吸入曝露における RfC
 (Reference Concentration) が 2×10^1 mg/m³
 と設定されている (IRIS 2013)。

(2) 曝露評価

NITEの「消費者製品リスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方」⁷⁾を参考に曝露評価を実施した。メタノールを含有される可能性のある家庭用エアゾル製品として、家庭用室内芳香剤を想定した。曝露期間が長くなる状況を想定し、6 畳間の寝室にて就寝前に現行基準値濃度のメタノールを含有する製品を1度使用したと仮定した。噴霧直後にメタノールが全て揮散すると仮定し、曝露シナリオは「瞬間蒸発モード・単調減少」シナリオを選択して次の式にて算出した。

$$Ca_t = \frac{\left[\frac{Ap \times W_r}{V} \right]}{N} \times \frac{[1 - \exp(-N \times t)]}{t}$$

Ca_t: 曝露期間中の平均室内空気中濃度 (mg/m³)

Ap: 使用製品重量 (mg)

W_r: 対象化学物質含有率 (無次元)

V: 空間体積 (m³)

N: 換気回数 (回/h)

t: 曝露時間 (h)

Apについては、国民生活センターの資料⁹⁾に、1回の使用量が0.9~2.1gとあることから、2.1gを採用した。W_rは現行基準値0.05(5w/w%)とした。また、V、N及びtは6畳間(20m³)、0.2回/h及び6hとそれぞれ仮定した。その結果、製品使用後の室内空気中の平均メタノール濃度Ca_tは3.1mg/m³と算出された。

(3) 基準値について

メタノールについて、各機関による発

がん性分類に関する情報は無く、動物試験でも発がん性は認められていなかった。また、非発がん影響に関するハザード評価値としては、職業曝露を想定した許容濃度や一生涯その濃度に曝露されても悪影響を及ぼさないとされるRfCがある。今回、室内芳香剤を想定した曝露シナリオでは、職業性曝露よりも一生涯を想定した曝露の方が適していると考えられる。現行基準値濃度のメタノールを含有する製品を使用した場合の平均室内空気中濃度3.1mg/m³は、メタノールのRfC2×10¹mg/m³と比較したとき、リスク比(平均室内空気中濃度/RfC)は0.155と1を十分に下回った。そのため、現行基準値を改正する必要は無いものと考えられる。

C-1.2.トリクロロエチレン

(1)ハザード評価

・発がん性分類

各評価機関等における発がん性分類は次のとおり。

評価機関	分類結果	設定年	出典
IARC	1 ヒトに対して発がん性を示す	2014	IARC 2018
EPA IRIS	Carcinogenic to humans ヒト発がん性物質	2011	EPA 2011
NTP	Known to be Human Carcinogens ヒト発がん性があることが知られている物質	2016	NTP 2016
ACGIH	A2 人に対する発がん性が疑われている物質	2006	ACGIH 2017

ECHA CLP	カテゴリー1B ヒトに対してお そらく発がん性 がある物質	—	ECHA 2018
DFG	1 ヒトにおいて発 がん性を示す物 質	—	DFG 2016
日本産 業衛生 学会	1 ヒトに対して発 がん性があると 判断できる物質	2015	産 衛 2017

ユニットリスクについて、WHOは吸入曝露のユニットリスクの値を 4.3×10^{-7} per $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている (WHO 2000)。EPAはユニットリスクの値を、吸入曝露について 2×10^{-2} per ppm (4×10^{-6} per $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、経口曝露について 5×10^{-2} per mg/kg 体重/日と記載している (EPA 2011)。

・許容濃度等

各評価機関等における許容濃度等は下記のとおり。

評価 機関	設定値	設定年	出典
ACGIH	TWA : 10 ppm STEL : 25 ppm	2006	ACGIH 2017
DFG	設定なし	—	DFG 2016
NIOSH	TWA (10 時間) : 25 ppm	—	NIOSH 2016
OSHA	TWA : 100 ppm 天井値 : 200 ppm	—	OSHA 2018、 NIOSH 2016
UK HSE	TWA : 100 ppm ($550 \text{ mg}/\text{m}^3$) STEL : 150 ppm	—	UK HSE 2011

評価 機関	設定値	設定年	出典
	($820 \text{ mg}/\text{m}^3$) 経皮吸収あり		
日本産 業衛生 学会	TWA : 25 ppm ($135 \text{ mg}/\text{m}^3$)	2015	産 衛 2017

この他、EPAは吸入RfCを0.0004 ppm ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、経口RfD (Referential dose) を0.0005 mg/kg 体重/日としている (EPA 2011)。

(2) 曝露評価

メタノールと同様に曝露評価を実施した。トリクロロエチレンを含有する可能性のある家庭用エアゾル製品として、金属製家庭用品の防錆剤・洗浄剤を想定した。現行基準値濃度のトリクロロエチレンを含有する製品を、6畳間の広さの部屋で1時間作業した際に1度使用したと仮定した。曝露シナリオは、噴霧直後にトリクロロエチレンが全て揮散したと仮定し「瞬間蒸発モード・単調減少」シナリオを選択して次の式にて算出した。

$$C_a = \frac{\left[\frac{A_p \times W_r}{V} \right] \times [1 - \exp(-N \times t)]}{N \times t}$$

C_a : 曝露期間中の平均室内空気中濃度 (mg/m^3)

A_p : 使用製品重量 (mg)

W_r : 対象化学物質含有率 (無次元)

V : 空間体積 (m^3)

N : 換気回数 (回/h)

t : 曝露時間 (h)

Ap は米国 EPA の調査¹⁰⁾による 1 回の使用量 24 g を採用した。Wr は現行基準値 0.001 (0.1 w/w%) とした。また、V、N 及び t は 6 畳間 (20 m³)、0.2 回/h 及び 1 h とそれぞれ仮定した。その結果、製品使用後の平均室内空气中トリクロロエチレン濃度 Ca は 1.1 mg/m³ と算出された。

(3) 基準値について

トリクロロエチレンの毒性として、発がん性及びその他の毒性 (中枢神経毒) が考えられる。発がん性評価におけるユニットリスク値が報告されているが、これは一生涯に渡って 1 µg/m³ 曝露された際の発がん確率を表している。従って、今回のような防錆・洗浄剤を用いた短期・低頻回曝露条件での曝露評価との比較には適さない。吸入 RfC についても、一生涯の曝露を想定しており同様である。そこで、労働環境の基準であるが、ACGIH がトリクロロエチレンの中枢神経系影響及び腎毒性とがんを含む他の影響の可能性からの保護を目的として設定した TWA (時間加重平均、1 日 8 時間、週 40 時間での許容濃度) 値 (54 mg/m³ (10 ppm)) と、現行基準値濃度の製品を使用したと仮定した曝露評価で得られた平均室内空气中濃度 (1.1 mg/m³) とを比較した。その結果、TWA の方が十分に大きい値となった。そのため、現行基準値を改正する必要は無いものと考えられる。

C-1.3. テトラクロロエチレン

(1) ハザード評価

・発がん性分類

各評価機関等における発がん性分類は下記のとおり。

評価機関	分類結果	設定年	出典
IARC	2A ヒトに対しておそらく発がん性を示す	2014	IARC 2018
EPA IRIS	Likely to be carcinogenic to humans ヒト発がん性の可能性が高い物質	2012	EPA 2012
NTP	Reasonably Anticipated to be Human Carcinogens ヒト発がん性があると合理的に予測される物質	2016	NTP 2016
ACGIH	A3 人との関連性は未知であるが、確定した、動物に対する発がん性がある物質	1990	ACGIH 2017
ECHA CLP	カテゴリー 2 ヒトに対する発がん性が疑われる物質	—	ECHA 2018
DFG	3B In vitro 又は動物実験で他の分類には不十分な証拠あり	1988	DFG 2016
日本産業 衛生学会	2B ヒトに対しておそらく発がん性があると判断できる物質	1991	日本産業 衛生学会 2017

EPA は、吸入曝露についてのユニットリスクの値を 2×10^{-3} per ppm (3×10^{-7} per µg/m³)、経口曝露についてのスロープファクターを 2×10^{-3} per mg/kg 体重/日と記載している (EPA 2012)。

・許容濃度等

各評価機関等における許容濃度等は下

記のとおり。

評価機関	設定値	設定年	出典
ACGIH	TLV(TWA) : 25 ppm STEL : 100 ppm	1990	ACGIH 2017
DFG	MAK : 10 ppm (69 mg/m ³)	—	DFG 2016
NIOSH	設定なし	—	NIOSH 2016
OSHA	TWA : 100 ppm 天井値 : 200 ppm	—	OSHA 2018 NIOSH 2016
UK HSE	TWA : 50 ppm (345 mg/m ³) STEL : 100 ppm (689 mg/m ³)	—	UK HSE 2011
日本産業衛生学会	設定なし	—	産衛 2017

EPA は吸入 RfC を 0.04 mg/m³、経口 RfD を 6×10⁻³ mg/kg 体重/日としている (EPA 2012)。

(2) 曝露評価

トリクロロエチレンと同様に、自転車等の防錆剤・洗浄剤を想定し、曝露シナリオ等も全てトリクロロエチレンと同じとし、製品使用後の平均室内空気中濃度 Ca を 1.1 mg/m³ とした。

(3) 基準値について

曝露評価と同様に、トリクロロエチレンと同様に考え、労働環境の基準を用いて検討した。収集した情報の範囲内では、ドイツの最大職場濃度 (MAK) が 69 mg/m³ (10 ppm) と最も低い値であった。この値と、現行基準値濃度の製品を使用したと

仮定した曝露評価で得られた平均室内空気中濃度 1.1 mg/m³ とを比較した。その結果、MAK の方が十分に大きい値となり、現行基準値について改正の必要は無いものと考えられる。

C-1.4. ディルドリン

(1) ハザード評価

・発がん性分類

各評価機関等における発がん性分類は下記のとおり。

評価機関	分類結果	設定年	出典
IARC	2A ヒトに対しておそらく発がん性がある物質 (代謝物としてディルドリンを生じるアルドリリンを含む)	準備中	IARC 2018
EPA IRIS	B2 ヒトに対しておそらく発がん性がある物質	1988	US EPA 2003b
NTP	ヒトに対しての発がん性は評価されていない	—	NTP 2016
ACGIH	A3 動物に対する発がん性が確認されたがヒトへの関連性が不明である物質	2009	ACGIH 2017
ECHA CLP	カテゴリー 2	—	ECHA 2018

IARC: 国際がん研究機関

EPA IRIS: 米国環境保護庁統合リスク情報システム

NTP: 米国 国家毒性プログラム

ACGIH: 米国産業衛生専門家会議

ECHA CLP: 欧州化学品庁 分類・表示・包装に関する規則

また、EPA は吸入曝露について、ユニットリスクの値を $4.6 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ としており、経口曝露によるスロープファクターは $1.6 \times 10^1 (\text{mg}/\text{kg 体重}/\text{日})^{-1}$ としている (US EPA 2003b)。

・許容濃度等

各評価機関等における許容濃度は下記のとおり。

評価機関	設定値	設定年	出典
ACGIH	TWA 0.1 mg/m ³ (IFV)	2009	ACGIH 2017
DFG	0.25 mg/m ³ [H]	1966	DFG 2018
NIOSH	Ca TWA 0.25 mg/m ³ [skin]	—	NIOSH 2016
OSHA	TWA 0.25 mg/m ³ [skin]	—	OSHA 2018、NIOSH 2016
UK HSE	設定なし	—	UK HSE 2011
日本産業衛学会	設定なし	—	日本産業衛学会 2017

DFG: ドイツ学術振興会

NIOSH: 米国国立労働安全衛生研究所

OSHA: 米国労働安全衛生局

UK HSE: 英国 HSE (安全衛生庁)

TWA: 時間加重平均

(1日8時間、週40時間での許容濃度)

IFV: 吸引性画分及び蒸気

H: 皮膚吸収による危険性あり

Ca: 発がん性

Skin: 皮膚吸収があることを示す

この他、我が国の食品安全委員会農薬専門調査会は2013年にディルドリンの評価を行い、ラットを用いた慢性毒性/発がん性併合試験の無毒性量 $0.005 \text{ mg}/\text{kg 体重}/\text{日}$ を根拠とし、不確実係数を100として $0.00005 \text{ mg}/\text{kg 体重}/\text{日}$ を耐容一日摂取量 (TDI) と設定した (食品安全委員会 2013)。

(2) 曝露評価

家庭用品規制法における繊維製品中のアゾ化合物規制の基準設定の際に実施した、リスク評価法⁸⁾を参考に下記の式(1)を用いて曝露評価を実施した。

$$\text{皮膚曝露量}(\text{mg}/\text{年}) = \text{製品購入数}(\text{個}/\text{年}) \times \text{羊毛製品割合} \times \text{ディルドリン含有確率} \times \text{製品重量}(\text{kg}) \times \text{製品中濃度}(\text{mg}/\text{kg}) \times \text{接触頻度} \times \text{年間着用割合} \times \text{溶出率} \times \text{吸収率} \dots \text{式(1)}$$

なお、羊毛製スーツに現行基準値濃度 (30 mg/kg) のディルドリンが使用された際の、体重 50 kg の成人男性の曝露量を推定した。製品購入数、羊毛製品割合及び製品重量は衣料の使用実態調査¹¹⁾より 0.3、50% 及び 1.5 kg とした。ディルドリンの含有確率については、平成 27 年度に実施された全国の家庭用品検査¹²⁾で 300 件を超える件数を実施し、違反事例が報告されていないことから、1/300 とした。接触頻度は Y シャツのように直接肌には触れないと考えコート裏地と同等として 0.19⁸⁾に、年間着用割合は平日全てとして 260/365 とした。溶出率は鹿庭らの報告¹³⁾では、2 時間で 1.5% が溶出するとされていること

から、1日に10時間着用として7.5%とし、製品の繰り返し着用による減少率は考慮しなかった。吸収率は十分なデータが入手できなかったので100%とした。これらの値から年間皮膚曝露量を求め、さらに単位体重あたりの一日曝露量を求めると、 4.6×10^{-6} mg/kg 体重/日と算出された。

(3) 基準値について

ディルドリンの毒性として、肝毒性や発がん性が考えられる。食品安全委員会では、肝毒性(肝重量の増加)を根拠にTDIを設定している。また、発がん性についてはEPAからスロープファクターが示されている。そこで、今回推定した曝露量と、それらの値とを比較した。その結果、TDIは十分に下回っていた。また、過剰生涯発がんリスクは 2.9×10^{-7} と算出された。我が国における大気環境基準の設定にあたり、当面生涯リスクレベル 10^{-5} が目標とされていることを勘案すると、本リスクは受容しうるものであると考えられた。そのため、現行基準値を改正する必要は無いものと考えられた。

C-1.5. DTTB

(1) ハザード評価

本物質の有害性は各国規制当局または国際機関において評価されておらず、調べた範囲で参照できる評価書はなかった。そのため発がん性分類や許容濃度等についても、調べた範囲では情報は得られなかった。

なお、DTTBの規制が開始された当時の文献¹⁴⁾には、DTTBの毒性や製品への使用濃度はディルドリンとほぼ同程度との

記載があったが、その根拠文献等についてはわからなかった。

(2) 曝露評価

DTTBは羊毛製品へと使用されることから、前述のディルドリンと同様に式(1)を用いて曝露評価を実施した。そのうち、DTTB含有確率については、平成27年度に実施された全国の家用品検査¹²⁾で100件を越える件数を実施し、違反事例が報告されていないことから、1/100とした。また、ディルドリンのオクタノール・水分配係数が6.2に対して、DTTBでは6.87(計算値)¹⁵⁾となることから、汗への溶出率は同程度としてディルドリンと同じ値を用いた。その他の値もディルドリンと同様とし、求められた年間皮膚曝露量から単位体重あたりの一日曝露量を算出したところ、 1.4×10^{-5} mg/kg 体重/日であった。

(3) 基準値について

DTTBについては、リスク評価に資する十分な毒性情報を得る事が出来なかった。一方で、規制当時の文献¹⁴⁾には毒性に関して根拠は明確ではなかったが、ディルドリンと同程度との記載があった。そこで、ディルドリンのTDI及びスロープファクターと比較した。その結果、一日曝露量はTDIを下回っていた。また、過剰生涯発がんリスクは 8.6×10^{-7} と算出され、 10^{-5} を下回っていたことから、発がんリスクは許容内と考えられた。

本物質は国内において長年規制されており、従来基準値による規制下において、これまで健康被害に関する報告はな

い。そのため、現行基準値を改正する必要は無いものと考えられた。ただし、DTTBの毒性に関する新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を含めて検討することが望ましいものと思われる。

C-1.6. TDBPP

(1)ハザード評価

・発がん性分類

各評価機関等における発がん性分類は下記のとおり。

評価機関	分類結果	設定年	出典
IARC	2A ヒトに対する発がん性がおそらくある	1999	IARC 2018
NTP	ヒトに対して発がん性のあることが合理的に予想される。	2000	NTP 2016
日本産業衛生学会	2A 疫学研究からの証拠が限定的であるが、動物実験からの証拠が十分ある。	1991	産衛誌 2018
ECHA	ハーモナイズされた結果はない		ECHA 2018

米国カリフォルニア州 EPA は、経口投与による雄ラットの腎腫瘍発生の結果から Cancer Potency を 2.3 (mg/kg 体重/日)¹と報告している (Cal EPA 1992)。

・許容濃度等

調査した範囲では情報はなかった。

(2) 曝露評価

家庭用品規制法における繊維製品中のアゾ化合物規制の基準設定の際に実施したリスク評価法⁸⁾を参考に下記の式(2)を用いて曝露評価を実施した。

$$\text{皮膚曝露量(mg/年)} = \text{製品購入数(個/年)} \times \text{TDBPP 含有確率} \times \text{製品重量(kg)} \times \text{製品中濃度(mg/kg)} \times \text{製品使用時間} \times \text{接触頻度} \times \text{溶出率} \times \text{布地透過係数} \times \text{吸収率} \dots$$

式(2)

寝具(シーツ)に TDBPP が 8 mg/kg 含有している場合の、体重 50 kg の成人男性の曝露量を推定した。なお、TDBPP は現在の基準では「検出されないこと」とされているが、試験における検出下限値として 8 mg/kg (8 μg/g) が報告¹⁶⁾されており、この値は実質的な基準値に相当している。

製品購入数は¹⁸⁾、TDBPP 含有確率は平成 27 年度に実施された全国の家用品検査¹²⁾で 50 件を越える件数を実施し、違反事例が報告されていないことから、1/50 とした。製品の重量は 400 g⁸⁾、製品使用時間は睡眠時を想定して 7 時間¹⁷⁾とし、接触頻度は 0.19⁸⁾とした。溶出率については、TDBPP に関する情報は得られなかったが、TDBPP の臭素が塩素に置換し、構造及び化学的性質が類似していると考えられるトリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェイト(TDCPP)について、繊維製品から汗への溶出に関する情報¹⁸⁾が得られたのでそれを用いた。すなわち、TDCPP を含有する 4 種類の繊維製品について汗を用いた溶出試験を 3 時間実施し、最も溶出率の高かった 1.94% (1 時間あたり

0.65%) を採用した。なお、製品の繰り返し着用による減少率は考慮しなかった。布地透過係数及び吸収率は ECHA の評価書¹⁹⁾より、TDCPP の 0.1 及び 30% とした。これらの値から求められた年間皮膚曝露量から単位体重あたりの一日曝露量を算出すると、 3.3×10^{-7} mg/kg 体重/日であった。

(3) 基準値について

TDBPP は発がん性を根拠として、家庭用品規制法では基準が策定されている。そして、米国カリフォルニア州 EPA は、TDBPP の Cancer Potency を 2.3 (mg/kg 体重/日)¹⁾ と設定している。今回、実質的基準値として検出下限値 (8 mg/kg) を含有する製品を使用したとして推定した曝露量と、Cancer Potency とを比較した。その結果、過剰生涯発がんリスクは 1.4×10^{-7} と算出された。我が国における大気環境基準の設定にあたり、現段階では当面生涯リスクレベル 10^{-5} が目標とされていることを勘案すると、本リスクは受容しうるものであると考えられた。そのため、これまでの定量下限値である $8 \mu\text{g/g}$ を基準値するのが望ましいと考えられた。

C-1.7. BDBPP 化合物

(1) ハザード評価

・発がん性分類

IARC、日本産業衛生学会、EU、NTP、ACGIH、EPA 及び DFG では発がん性評価はされていなかった。

・許容濃度等

調査した範囲では情報はなかった。

(2) 曝露評価

TDBPP と同様に、成人男性及び寝具を対象として式 (2) を用いて曝露量を算出した。BDBPP 化合物は現在の基準では「検出されないこと」とされているが、試験時の検出下限値として 10 mg/kg ($10 \mu\text{g/g}$) が報告¹⁶⁾されており、この値が実質的な基準値に相当している。そこで、BDBPP 化合物の含有濃度は 10 mg/kg とした。平成 27 年度に実施された全国の家用品検査¹²⁾で 50 件を超える件数を実施し、違反事例が報告されていないことから、1/50 とした。通常、BDBPP 化合物は塩として使用されており、マグネシウム塩では不溶性、アンモニウム塩では水に易溶となる。遊離状態での水への溶解度は計算値で 1.4 g/L (25°C)¹⁵⁾ となり、TDBPP のそれ (0.63 g/L) と比べて 1 オーダー高い。そこで、TDBPP の溶出率を 10 倍して、曝露量を計算した。その結果、年間皮膚曝露量から単位体重あたりの一日曝露量を求めると、 4.1×10^{-6} mg/kg 体重/日と算出された。

(3) 基準値について

BDBPP 化合物について、リスク評価に資する十分な毒性情報を得る事は出来なかった。一方、BDBPP 化合物は TDBPP と同様に、発がん性を根拠の一つとして、家庭用品規制法で規制されている。また、BDBPP は TDBPP の主要代謝物である。そこで、米国カリフォルニア州 EPA が設定している TDBPP の Cancer Potency (2.3 (mg/kg 体重/日)¹⁾) と算出した曝露量とを比較した。その結果、過剰生涯発がんリス

クは、 1.8×10^{-6} と算出された。我が国における大気環境基準の設定にあたり、現段階では当面生涯リスクレベル 10^{-5} が目標とされていることを勘案すると本リスクは受容しうるものであると考えられた。この結果は TDBPP のハザードを指標としているが、本物質は国内において当該定量下限値の下で長年規制されており、これまで健康被害に関する報告もないことから、 $10 \mu\text{g/g}$ を基準値とするのが望ましいと考えられた。

ただし、BDBPP 化合物の曝露や毒性に関する新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を含めて検討することが望ましいものと思われる。

C-1.8.APO

(1)ハザード評価

・発がん性分類

唯一の種及び経路で試験されたラットにおいて、APO の経口投与による良性及び悪性腫瘍の発生率は低く、利用可能なデータが不十分であるためこの化合物の発がん性の評価はできない (IARC 1975)。

日本産業衛生学会、EU、NTP、ACGIH、EPA 及び DFG では発がん性評価はされていない。ユニットリスク等の情報も得られなかった。

・許容濃度等

調査した範囲では情報はなかった。

評価機関	分類結果	評価年	出典
IARC	3 ヒトに対する発がん性について分類できない。	1975	IARC 2018

(2) 曝露評価

APO について、曝露評価に有用な情報は得ることはできなかった。また、TDBPP や BDBPP 化合物とは化学構造も大きく異なることから、それらと同様に評価することはできない。ただし、APO は繊維製品に処理されたのち、アジリニジル環が開環し重合し、その毒性は生じなくなるとされている²⁰⁾。また、繊維製品中に残留しても水溶解度が高い (364 g/L)¹⁵⁾ ことから、洗浄により除去され曝露の可能性はほとんどないと考えられる。

(3) 基準値について

前述のように APO について、ハザード及び曝露評価に資する十分な情報は得られなかった。APO の規制は昭和 53 年 (1978 年) より開始されたが、その当時の文献には公定法で使用されている GC-FPD における検出下限値 ($5 \mu\text{L}$ 注入で 2 ng) が記載されている²¹⁾。その値を元に現行試験法における製品中の検出下限値を計算すると、 $0.8 \mu\text{g/g}$ となる。また、APO は防炎加工剤として製品中に 5%以上使用する必要がある²²⁾。そして、本物質は国内において当該定量下限値の下で長年規制されており、これまで健康被害に関する報告はない。また現在、防炎加工としての商用生産も確認されていない。そこで、APO の基準値を $0.8 \mu\text{g/g}$ とするのが望ましいと考えられた。

ただし、APO の曝露や毒性に関する新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を含めて検討することが望ましいものと思われる。

C-2. 規制対象外の家庭用品及び有害物質に関する情報収集

EU では食料品、医薬品及び医療機器以外の消費者製品について、域内の加盟国からの違反事例の報告を緊急警戒システム (Rapex: Rapid Alert System for non-food consumer products)²³⁾にて週単位で集計して公開している。そこで、VOCs 及び防カビ剤のフマル酸ジメチルについて、2011年から2017年までの違反状況を調べた(表3)。その結果、トルエン及びクロロホルムは毎年報告されているのに対して、ベンゼン及びフマル酸ジメチルは、近年報告数が減少しており、報告の無い年もあった。また、ジクロロメタン及び1,2-ジクロロエタンの2種類はそれらに比べて報告数は少なく、2-メトキシエタノール及びエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートは報告されていなかった。

また、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) について、家庭用品規制法ではベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン及びジベンゾ[a,h]アントラセンの3種類について、クレオソート油を含む木材防腐剤及び木材防虫剤並びにそれらで処理された家庭用防腐木材及び防虫木材について、含有量が規制されている。一方、EU では2015年12月27日から、REACHで、前述の3種類に、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン及びベンゾ[e]ピレンを加えた8種類のPAHsに関して、直接皮膚や口腔に長期間もしくは短期間に繰り返し接触する可能性のある成形品(主にゴムやプラスチック製品)中の各PAH含有量

を1mg/kg以下とするように規制した²⁴⁾。この対象には、スポーツ用品、工具、繊維製品及び時計バンド等が該当している。

EUにおける繊維製品の動向としては、有機リン系難燃剤であるリン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル) (TCPP)及びリン酸トリス[2-クロロ-1-(クロロメチル)エチル](TDCEP)について、乳幼児玩具において規制基準(5mg/kg以下)が設定されており²⁵⁾、TCEPについては生殖毒性の観点から化学物質の登録、評価、認可及び制限に関する規則 (REACH) の附属書XIVに収載されていた(0.1%以下)²⁶⁾。近年、EUでは乳幼児に対する発がん性及び生殖毒性の観点から、育児用品及び家庭用家具に使用される軟質ポリウレタンフォーム中のこれらの難燃剤について、健康リスク評価が実施された。この評価では、経口曝露(ダスト、マウジング等)、経皮曝露(チャイルドシート、乳幼児用マットレス及び抱っこ紐(スリング)から人工汗への溶出等)及び吸入曝露(大気、放散量等)による曝露量を推定し、育児用品及び家庭用家具からのこれらの難燃剤曝露は小児に対して健康リスクが生じると結論付けられた¹⁹⁾。なお、これらの難燃剤について、REACH附属書XV制限書の作成が提案されていたが、米国NTPによる発がん性に関する試験データが入手できるまで取り下げとなっている。

繊維製品について2018年10月12日に欧州委員会はCommission Regulations (EU) 2018/1513を公表し、Appendix 12に記載された33種類の物質をREACH Annex XVII制限物質リストにEntry No. 72とし

て追加することを公表した³⁾。これら 33 物質 (表 4) は CMR 物質 (Carcinogenicity, Mutagenicity, Reproductive toxicity) の 1A または 1B に分類されており、2020 年 11 月 1 日以降、制限濃度を超過して含有する繊維製品の上市は禁止された。これらの物質のうち、重金属類は金属もしくはその化合物とされているが、実際には製品から金属としての溶出量が規定されている。また、PAHs については、前述のように欧州では繊維製品に先行して樹脂製家庭用品で類似の規制が実施されている²⁴⁾。ホルムアルデヒドについては、対象製品の範囲が少し異なる部分もあるが、既に我が国では欧州基準の 75 µg/g 以下とする規制を行っており、さらに我が国では 2 歳以下の乳幼児用繊維製品については、16 µg/g 以下とより厳しい基準を設けている。フタル酸エステル類について、5 種類が規制されることになったが、既に REACH annex XVII の Entry No.51 ではフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP) 等、4 種類が玩具や育児用品について規制対象とされている。これら 4 種類についても、2018 年 12 月 18 日に Commission Regulations (EU) 2018/2005 により、REACH に関する Regulation (EC) No 2907/2006 の Annex XVII の改正を公表し、2020 年 7 月 7 日以降、玩具や育児用品以外の製品についても、規制されたフタル酸エステル類を 0.1 重量%以上含有する可塑化された材料の使用を禁止した²⁷⁾。この制限には、繊維製品も含まれており、どちらで規制されているフタル酸エステルについても、単独又は合計して制限濃度を超過してはならないとされている。その

他、3 種類の発がん性染料が規制されているが、その分析法について調査した。ISO には繊維製品中の染料に関する規格 (ISO 16373) があり、Part 1⁴⁾では繊維製品中の染料について、素材別に使用される染料種及びその定性確認方法等について記載されている。一方、Part 2⁵⁾及び 3⁶⁾では繊維製品中の各染料の定量分析法が記載されている。Part 2 及び 3 に記載されている発がん性染料の一覧を表 1 に示した。なお、これらの染料の発がん性評価は、GHS 及び CLP 規則における分類が基になっている。これらの ISO 規格では、欧州で規制された 3 種類の発がん性染料のうち、Basic violet 3 については分析対象とされていない。

欧州以外の動向として、米国 EPA は 2019 年 3 月 15 日に、塗料やコーティング用剥離剤へのジクロロメタンの使用を禁止した²⁸⁾。これは、ジクロロメタンの急性曝露に伴う、めまい、意識消失及び中枢神経障害による死亡等を防止するためとされている。この規制は、2019 年 5 月 28 日に発効する。

C-3. 繊維製品中の発がん性染料の実態調査

ISO16373^{4,6)}には繊維製品中の 14 種類の発がん性染料について、いくつかの分析法が記載されている。今回、ISO16373 に参考情報として掲載されている HPLC 条件を一部改変し、各染料を分析した。その結果得られたクロマトグラムを図 2 に、各染料のピークから得られた紫外可視吸収スペクトルを図 3 にそれぞれ示した。Acid Red 114、Direct Black 38 及び

Direct Brown 95 については、非常にブロードとなるか、もしくはピークが確認できなかったため、それらの定性及び定量が難しいと判断された。そのため、これら3種については測定対象から除外した。なお、ISO16373 には今回採用した条件以外の抽出及び HPLC 分析条件が記載されており、これらの染料については別条件が好ましいと考えられた。また、前項で述べた通り、REACH Annex XVII の制限物質リストに追加された3種の発がん性染料のうち、Basic Violet 3 は ISO16373 には記載されていない。Basic Violet 3 について測定したところ、小さなピーク (①) と大きいピーク (②) の二つが認められたが、ピーク形状は良好で分析可能であった。そのため、12種類の染料を測定対象とした (表1)。

各染料の紫外可視吸収スペクトルを確認し、できるだけ高波長側で吸収の強い波長を選択して、各染料の測定波長とした。Basic Violet 3 及び Basic Violet 14 については、複数のピークが確認された (図2)。Basic Violet 3 で認められた2つのピークについて、その紫外可視吸収スペクトルは一致したが、保持時間の早いピーク①のほうがはるかに小さく、ピーク②が主となるピークと考えられた。Basic Violet 14 では、4つの大きなピークが認められているが、試薬には純度30%と記載され、その analytical certification には4つのピークが確認されていた²⁹⁾。この analytical certification では、保持時間2つ目のピークが Basic Violet 14 とされていたが、その分析条件と本調査でのそれは異なっていることや、それぞれピークの紫外可視吸

収スペクトルが一致する (図3) ことから、全てのピークを測定対象とした。各化合物の保持時間及び測定波長を表5に示した。

各染料について2~50 µg/mL の範囲で検量線を作成したところ、ピーク形状のブロードな Direct Blue 6 及び Disperse Blue 1 では5 µg/mL から、それ以外は2 µg/mL から直線性のある検量線が作成できた (図4)。そこで、各検量線の最低濃度を実濃度に換算した値を定量下限値としたところ、20~50 µg/g であった。REACH では3種類の発がん性染料の規制値を50 µg/g としており、本調査では規制値を十分に測定可能であった。

各試料について分析を実施したところ、いずれの染料についても検出されなかった。

D. まとめ

家庭用品規制法で有害物質と指定されている、溶剤3種類 (メタノール・トリクロロエチレン・テトラクロロエチレン)、防虫剤2種類 (ディルドリン・DTTB) 及び防炎加工剤3種 (TDBPP・BDBPP 化合物・APO) について、ハザード情報や曝露情報の収集を行った。収集した情報を元にリスク評価を実施した結果、現在基準値が定められている溶剤3種類及び防虫剤2種類のうち、DTTB についてはリスク評価に資する十分なハザード情報を得る事が出来なかったが、ディルドリンと同等として検討した。その結果、これら5種類の有害物質については、現行基準値の改正は必要ないと考えられた。また、現在「検出されないこと」とされている防炎

加工剤 3 種のうち、TDBPP 及び BDBPP 化合物について、後者はリスク評価に資する十分なハザード情報を得る事が出来なかったため、TDBPP と同等として検討した。その結果、これらの有害物質は現行試験法における検出下限値を基準値として設定することが望ましいと考えられた。一方、APO はハザード及び曝露情報が十分に得られなかったが、その使用方法及び現在の使用状況並びにこれまで健康被害の報告がないことから、APO についても現行試験法の検出下限値を基準値として設定することが望ましいと考えられた。今回検討した有害物質の基準値については、今後、新たな知見が得られた場合は、当該基準値の見直し等を検討することが必要と考えられた。

規制対象外の有害物質等について、欧米の動向を調査した。EU における違反状況調査では、トルエンやクロロホルムで毎年違反が報告されていたり、フマル酸ジメチルでは違反件数は減少したが、以前とは異なる製品で検出されたりしていることを確認した。そのため、今後、これらの物質について注目していく必要があると考えられた。さらに、有機リン系難燃剤や PAHs、繊維製品中の発がん性染料について、EU における規制状況の現状を把握した。また、米国の動向としてジクロロメタンの規制に関する情報を入手した。

欧州で規制された 3 種類の発がん性染料を含む 12 種類の染料について、繊維製品中の実態調査を実施した。その結果、対象とした製品からは発がん性染料は検出されなかった。

E. 研究発表

E.1. 論文発表

- 1) 味村真弓・中島晴信・河上強志・伊佐間和郎：繊維製品に含まれるトリス（1-アジリジニル）ホスフィンオキシド（略称：APO）の分析法の改定に向けた検討，大阪健康安全基盤研年報，1，92-99，2017.
- 2) 河上強志：ポリ塩化ビニル（PVC）製手袋による接触皮膚炎の原因物質，Monthly Book Derma，277，20-25，2018.
- 3) Kawakami T., Isama K., Ikarashi Y. Determination of benzotriazole UV absorbers in textile products made of polyurethane fibers by high-performance liquid chromatography with a photo diode array detector, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 41, 831-838, 2018.
- 4) Kawakami T., Isama K., Ikarashi Y.: Chromium and cobalt concentrations in textile products and the amounts eluted into artificial sweat, J. Environ. Chem., 30, 23-28, 2020.

E.2. 学会発表

- 1) 河上強志：家庭用品の規制に関する最新情報，第 54 回全国衛生化学技術協議会年会部門別研究会（環境・家庭用品部門）（2017.11）
- 2) 大嶋智子・角谷直哉・山口之彦：大阪市内で購入した繊維製品中のアゾ染料に係る規制対象特定芳香族アミン等の実態調査，第 54 回全国衛生化学協議会年会，（2017.11）
- 3) 河上強志：家庭用品の規制に関する最新情報，第 54 回全国衛生化学協議会年会，（2017.11）

- 4) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法で指定されている溶剤3種の基準値に関する検討, 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 5) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：多環芳香族炭化水素類のGC-MS分析条件の検討と諸外国規制状況等について, 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11)
- 6) 河上強志・田原麻衣子・大村玲奈・五十嵐良明：接触皮膚炎の要因とされた家庭用創傷パッド中のロジン関連化合物の化学分析, 日本薬学会第139年会, (2019.3)
- 7) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討－溶剤－, 第5回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 8) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討－防虫剤－, 第5回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 9) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法における有害物質の試験法改正に伴う基準値に関する検討－防炎加工剤－, 第5回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2019.9)
- 10) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品等に含まれる感作性物質の実態調査－眼鏡及びゴム手袋における事例－, 第48回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会 (2019.11)
- 11) 岩渕千雅子・栗田昂幸・日野治子・関東裕美・岩本正照・河上強志・田原麻衣子・松永佳世子：グルコースセンサーFreeStyle リブレ接着部テープによる接触皮膚炎3例, 第48回日本皮膚免疫アレルギー学会総会学術大会 (2019.11)
- 12) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法で有害物質に指定されている防虫剤2種の基準値に関する検討, 第56回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)
- 13) 河上強志・田原麻衣子・五十嵐良明：家庭用品規制法で有害物質に指定されている防炎加工剤3種の基準値に関する検討, 第56回全国衛生化学技術協議会年会 (2019.12)

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

G. 引用文献

- 1) 昭和48年法律第百十二号：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 大貫文・斎藤育江・瀬戸博・上原眞一・藤井孝：室内空気汚染発生源の推定事例－靴用捕集剤からのテトラクロロエチレンの発生－, 東京衛研年報, 52, 217-220, 2001.

- 3) European Commission: Commission Regulation (EU) 2018/1513 of 10 October 2018 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards certain substances classified as carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction (CMR), category 1A or 1B, OJEU, L256, 2018.
- 4) ISO 16373-1: 2015: Textiles - Dyestuffs - Part 1: General principles of testing coloured textiles for dyestuff identification, 2015.
- 5) ISO 16373-2: 2014: Textiles - Dyestuffs - Part 2: General method for the determination of extractable dyestuffs including allergenic and carcinogenic dyestuffs [method using pyridine-water], 2014.
- 6) ISO 16373-3: 2014: Textiles - Dyestuffs - Part 3: Method for determination of certain carcinogenic dyestuffs [method using triethylamine / methnaol], 2014.
- 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE), GHS 表示のための消費者製品のリスク評価手法の ガイダンス-付属書 1 消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方, http://www.nite.go.jp/chem/risk/ghs_risk_consumer_exposure.pdf
- 8) 平成 24 年度第 2 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会家庭用品安全対策調査会: 資料 1-2 「繊維製品及び革製品に含まれる特定芳香族アミン類について (案)」, <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200002wrz3-att/2r9852000002ws43.pdf>
- 9) 国民生活センター: スプレータイプの消臭剤の商品テスト結果 (2001 年 6 月 6 日 発表資料), http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20010606_1.pdf
- 10) United States Environmental Protection Agency (USEPA): EPA Document# 740 - R1 - 4002, TSCA work plan chemical risk assessment Trichloroethylene: Degreasing, spot cleaning and arts & crafts uses, https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/tce_opptworkplanchemra_final_062414.pdf
- 11) 一般社団法人日本衣料管理協会: 平成 21 年度衣料の使用実態調査
- 12) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室: 家庭用品試買等検査状況年度別推移 (規制有害物質別), <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/PDF/kiseiyugaibusituh29.pdf>
- 13) 鹿庭正昭・小嶋茂雄・中村晃忠: 防虫加工羊毛製品からのディルドリンの溶出および発散について- 繊維加工剤の有害性評価に関する一考察, 衛生化学, 23, 87-94, 1977.
- 14) 西沢元仁: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律について - DTTB, ビス (2,3-ジブロモプロピル) フォスフェイト等の追加指定他一, 織消誌, 23, 13-17, 1982.
- 15) Scifinder®, <https://sso.cas.org/as/KiTuJ/resume/as/authorization.ping>

- 16) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室監修: 保健衛生・安全基準 家庭用品規制関係実務便覧, 2045 の 43-2045 の 55, 第一法規, 平成 3 年
- 17) 厚生労働省: 平成 27 年度国民健康・栄養調査報告, <https://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/eiyoudl/h27-houkoku.pdf>
- 18) DANISH Environmental Protection Agency: Chemical substances in car safety seats and other textile products for children, 2015, <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93352-07-0.pdf>
- 19) European Chemicals Agency: Screening report “An assesment of whether the use of TCEP, TCPP and TDCP in articles should be restricted.”, 2018, https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/screening_report_tcep_tcpp_tdcp_en.pdf/e0960aa7-f703-499c-24ff-fba627060698
- 20) 根本嘉郎・浜村保・小川吉克: 柔軟剤・防炎加工剤のその後の安全対策, 織消誌, 13, 250-251, 1972.
- 21) 森謙一郎・西田茂一・原田裕文: 家庭用品の衛生化学的研究 (第 2 報) 防炎加工剤に含まれる Tris(1-aziridinyl) phosphine oxide (APO)の分析法, 東京衛研年報, 28-1, 74-78, 1977.
- 22) 中村晃忠・小嶋茂雄・鹿庭正昭: Tris(1-aziridinyl) phosphine oxide (APO)で防炎加工した綿製品の新鑑別法, 国立衛研報, 96, 42-46, 1978.
- 23) European Commission: Rapid Alert System for dangerous non-food products, https://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/?event=main.search
- 24) European Chemical Agency (ECHA): Annex XVII to reach – Conditions of restriction, Entry 50, <https://echa.europa.eu/documents/10162/176064a8-0896-4124-87e1-75cdf2008d59>
- 25) European Union: COMMISSION DIRECTIVE 2014/79/EU of 20 June 2014 amending Appendix C of Annex II to Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards TCEP, TCPP and TDCP, Off. J. European Union, L 182/49, 2014
- 26) European Chemical Agency (ECHA): Draft screening report - An assessment of whether the use of TCEP, TCPP and TDCP in articles should be restricted, <https://echa.europa.eu/documents/10162/df7715f2-e413-8396-119b-63f929bcde0c>
- 27) European Commission: Commission Regulation (EU) 2018/2005 of 17 December 2018 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP) and diisobutyl phthalate (DIBP), OJEU, L322, 2018
- 28) USEPA: EPA-HQ-OPPT-2016-0231 Methylene chloride; Regulation of paint and coating removal for consumer use under TSCA Section 6(a)

29) LGC Standards: Certification of Basic
Violet 14 Hydrochloride (Dr. Ehrenstofer),
<https://hybris-static-assets-production.s3-eu->

[west-1.amazonaws.com/sysmaster/pdfs/hb2/
h82/10135925162014/en_ST-WB-CERT-
2653630-1-1-1.PDF](https://west-1.amazonaws.com/sysmaster/pdfs/hb2/h82/10135925162014/en_ST-WB-CERT-2653630-1-1-1.PDF)

表1. 調査対象とした発がん性染料とそのCAS番号、化学式等

染料種	発がん性染料	CAS RN.	化学式	購入先 ^a	REACH Annex XVII	ISO 16373-2	ISO 16373-3	本研究
分散染料	Disperse Blue 1	2475-45-8	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂	Dr	○	○	○	○
	Disperse Yellow 3	2832-40-8	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N ₃	Dr	- ^b	○	○	○
	Disperse Orange 11	82-28-0	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	T	-	○	○	○
ソルベント染料	Solvent Yellow 1 (1,4-diminoazobenzene)	60-09-4	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	F	-	○	-	○
	Solvent Yellow 2	60-11-7	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	SA	-	○	-	○
	Solvent Yellow 3 (6-aminoazobenzene)	97-56-3	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	SA	-	○	-	○
	Basic Red 9	569-61-9	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ Cl	T	○	○	○	○
塩基性染料	Basic Violet 3 with ≧0.1% of Michler's ketone (crystal violet/ gentian violet)	548-62-9	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	SA	○	-	-	○
	Basic Violet 14	632-99-5	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ Cl	Dr	-	○	○	○
	Acid Red 26	3761-53-3	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	SP	-	○	○	○
酸性染料	Acid Red 114	6459-9-5	C ₃₇ H ₂₈ N ₄ Na ₂ O ₁₀ S ₃	T	-	○	○	-
	Direct Black 38	1937-37-1	C ₃₄ H ₂₅ N ₉ Na ₂ O ₇ S ₂	Dr	-	○	○	-
直接染料	Direct Blue 6	2602-46-2	C ₃₂ H ₂₄ N ₆ O ₁₄ S ₄ Na ₄	T	-	○	○	○
	Direct Red 28	573-58-0	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₈ S ₂	T	-	○	○	○
	Direct Brown 95	16071-86-6	C ₃₁ H ₁₈ CuN ₆ Na ₂ O ₉ S	Dr	-	-	○	-

^a Dr: Dr.Ehrenstorfer, T:東京化成工業, F:フルカ, SA: シグマアルドリッチ, SP: スペルコ

^b 対象外

表2. 調査対象製品

番号	分類	色	材質	国
No.1	Tシャツ	赤	ポリエステル	ベトナム
No.2	Tシャツ	青	ポリエステル	ベトナム
No.3	Tシャツ	紫	ポリエステル	ベトナム
No.4	Tシャツ	紺	ポリエステル	日本
No.5	Tシャツ	赤	ポリエステル	中国
No.6	フェイスタオル	ピンク	綿	中国
No.7	フェイスタオル	青	綿	中国
No.8	フェイスタオル	紺	綿	中国
No.9	カバー	オレンジ	綿	インド
No.10	カバー	ピンク	綿	インド
No.11	カバー	紫	アクリル65%ナイロン30%ウール5%	日本
No.12	カバー	茶	アクリル65%ナイロン30%ウール5%	日本
No.13	ストール類	赤	ウール・ポリエステル繊維	不明
No.14	ストール類	紺	綿	インド
No.15	ストール類	黒	綿	インド
No.16	ストール類	紺	ポリエステル55% 綿40% ポリウレタン5%	中国
No.17	ストール類	青	ポリエステル	中国
No.18	ストール類	ピンク	ポリエステル	中国
No.19	バンダナ	赤	綿	中国
No.20	バンダナ	青	ポリエステル	中国
No.21	バンダナ	赤紫	ポリエステル	中国
No.22 ^a	靴下	青・紺・赤	ポリエステル70% 綿25% レーヨン5%	中国
No.23	靴下	赤	ポリエステル70% 綿25% レーヨン5%	中国
No.24	靴下	青	ポリエステル・ポリウレタン	中国
No.25	靴下	黄	ポリエステル・ポリウレタン	中国
No.26	手袋	黄	ポリエステル・ポリウレタン・アクリル	中国

^a No.22については青、紺及び赤のそれぞれを試料とした。

表3. EUにおける各物質の年別違反件数(2011年～2017年)

物質名	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	主な製品
フマル酸ジメチル	12	10	3	2	0	3	0	繊維製品・靴類
ベンゼン	14	3	5	2	2	1	0	接着剤・タイヤ修理キット・塗料
トルエン	10	1	3	4	5	2	7	接着剤・タイヤ修理キット・塗料
ジクロロメタン	0	1	0	3	0	0	0	接着剤・タイヤ修理キット・塗料
1,2-ジクロロエタン	1	1	0	1	2	2	1	接着剤・タイヤ修理キット
クロロホルム	8	7	5	9	3	5	5	接着剤・タイヤ修理キット

表4. 欧州で新たに繊維製品について規制される物質リスト

Classification	Substances	CAS No.	Concentration limit by weight
Heavy metal	Cadmium and its compounds (listed in Annex XVII, Entry 28, 29, 30, Appendices 1-6)	—	1 mg/kg after extraction (expressed as Cd metal that can be extracted from the material)
	Chromium VI compounds (listed in Annex XVII, Entry 28, 29, 30, Appendices 1-6)	—	1 mg/kg after extraction (expressed as Cr VI that can be extracted from the material)
	Arsenic compounds (listed in Annex XVII, Entry 28, 29, 30, Appendices 1-6)	—	1 mg/kg after extraction (expressed as As metal that can be extracted from the material)
	Lead and its compounds (listed in Annex XVII, Entry 28, 29, 30, Appendices 1-6)	—	1 mg/kg after extraction (expressed as Pb metal that can be extracted from the material)
Benzene	Benzene	71-43-2	5 mg/kg
Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs)	Benzo[a]anthracene	56-55-3	1 mg/kg
	Benzo[e]acephenanthrylene	205-99-2	1 mg/kg
	benzo[a]pyrene	50-32-8	1 mg/kg
	Benzo[e]pyrene	192-97-2	1 mg/kg
	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	1 mg/kg
	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	1 mg/kg
	Chrysene	218-01-9	1 mg/kg
Chloro toluene	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	1 mg/kg
	<i>p</i> -chlorobenzotrithloride	5216-25-1	1 mg/kg
	benzotrithloride	98-07-7	1 mg/kg
Formaldehyde	benzyl chloride	100-44-7	1 mg/kg
	Formaldehyde	50-00-0	75 mg/kg
	Phthalate	1,2-benzenedicarboxylic acid; di-C 6-8-branched alkylesters, C 7-rich	71888-89-6
Bis(2-methoxyethyl) phthalate		117-82-8	1 000 mg/kg (individually or in combination with other phthalates in this entry or in other entries of Annex XVII that are classified in Part 3 of Annex VI to Regulation (EC) No 1272/2008 in any of the hazard classes carcinogenicity, germ cell mutagenicity or reproductive toxicity, category 1A or 1B)
Diisopentylphthalate		605-50-5	1 000 mg/kg (individually or in combination with other phthalates in this entry or in other entries of Annex XVII that are classified in Part 3 of Annex VI to Regulation (EC) No 1272/2008 in any of the hazard classes carcinogenicity, germ cell mutagenicity or reproductive toxicity, category 1A or 1B)
Di- <i>n</i> -pentyl phthalate (DPP)		131-18-0	1 000 mg/kg (individually or in combination with other phthalates in this entry or in other entries of Annex XVII that are classified in Part 3 of Annex VI to Regulation (EC) No 1272/2008 in any of the hazard classes carcinogenicity, germ cell mutagenicity or reproductive toxicity, category 1A or 1B)
Di- <i>n</i> -hexyl phthalate (DnHP)		84-75-3	1 000 mg/kg (individually or in combination with other phthalates in this entry or in other entries of Annex XVII that are classified in Part 3 of Annex VI to Regulation (EC) No 1272/2008 in any of the hazard classes carcinogenicity, germ cell mutagenicity or reproductive toxicity, category 1A or 1B)
Solvent	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)	872-50-4	3 000 mg/kg
	<i>N,N</i> -dimethylacetamide (DMAC)	127-19-5	3 000 mg/kg
	<i>N,N</i> -dimethylformamide; dimethyl formamide (DMF)	68-12-2	3 000 mg/kg
Dye	1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone C.I. Disperse Blue 1	2475-45-8	50 mg/kg
	Benzenamine, 4,4'-(4-iminocyclohexa-2,5-dienylidene)methylene)dianiline hydrochloride C.I. Basic Red 9	569-61-9	50 mg/kg
	[4-[4,4'-bis(dimethylamino)benzhydrylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]dimethylammonium chloride C.I. Basic Violet 3 with ≥ 0,1 % of Michler's ketone	548-62-9	50 mg/kg
Others	4-chloro- <i>o</i> -toluidinium chloride	3165-93-3	30 mg/kg
	2-Naphthylammoniumacetate	553-00-4	30 mg/kg
	2,4-diaminoanisole sulphate	39156-41-7	30 mg/kg
	2,4,5-trimethylaniline hydrochloride	21436-97-5	30 mg/kg
	Quinoline	91-22-5	50 mg/kg

表5. ISO 16373に記載されている発がん性染料一覧

発がん性染料	保持時間(分)	測定波長(λ)
Direct Blue 6	10.57	593
Basic Red 9	10.93	542
Basic Violet 14 ^a	①11.00	547
	②12.44	
	③13.86	
	④15.26	
Disperse Blue 1	12.75	618
Acid Red 26	14.68	507
Direct Red 28	21.21	505
Basic Violet 3 ^b	①21.54	591
	②23.05	
Solvent Yellow 1	23.87	382
Disperse Orange 11	25.55	477
Disperse Yellow 3	25.63	355
Solvent Yellow 3	29.59	386
Solvent Yellow 2	33.33	415

^a 4つのピークが存在した

^b 2つのピークが存在した

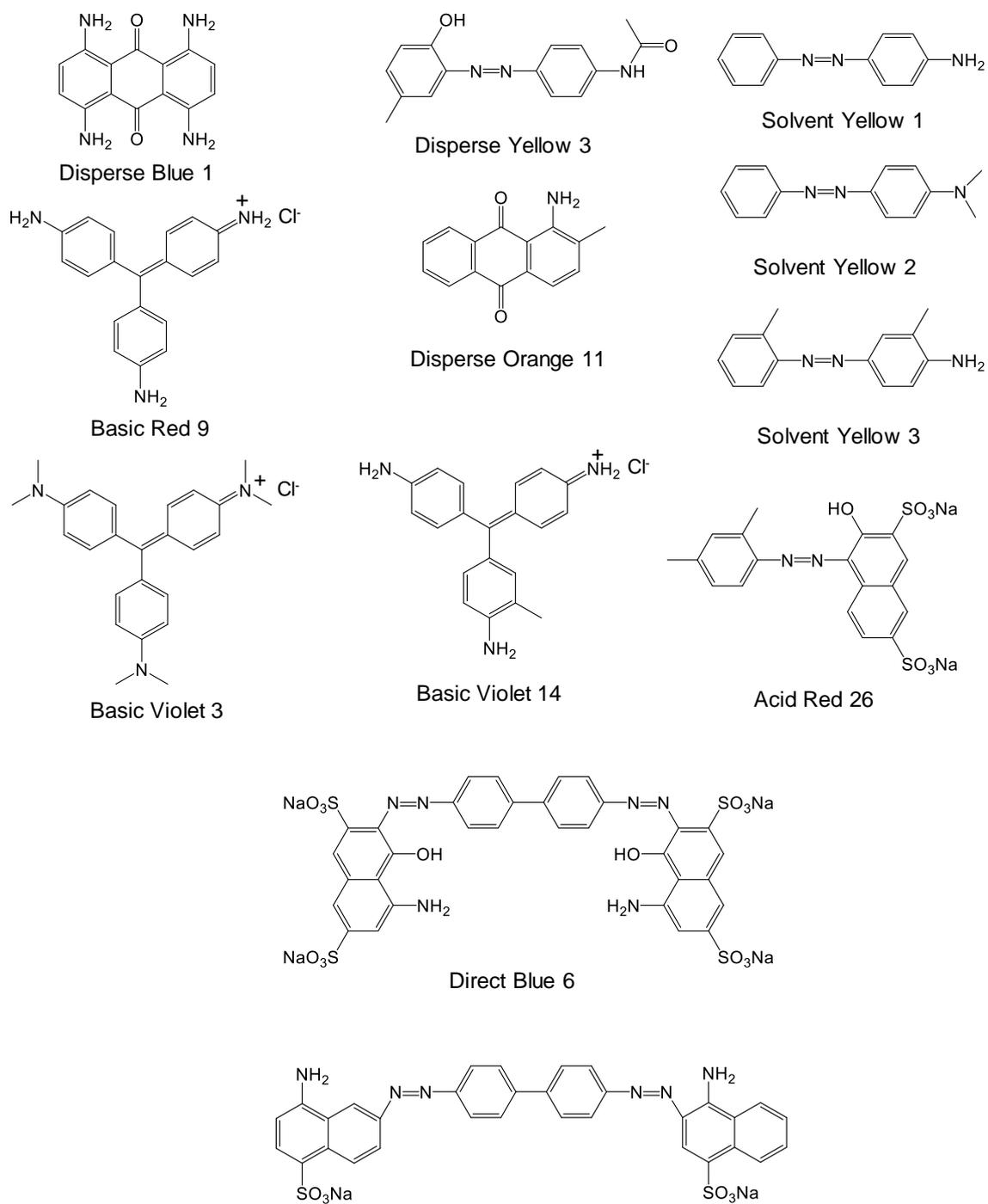


図 1. 測定対象とした染料

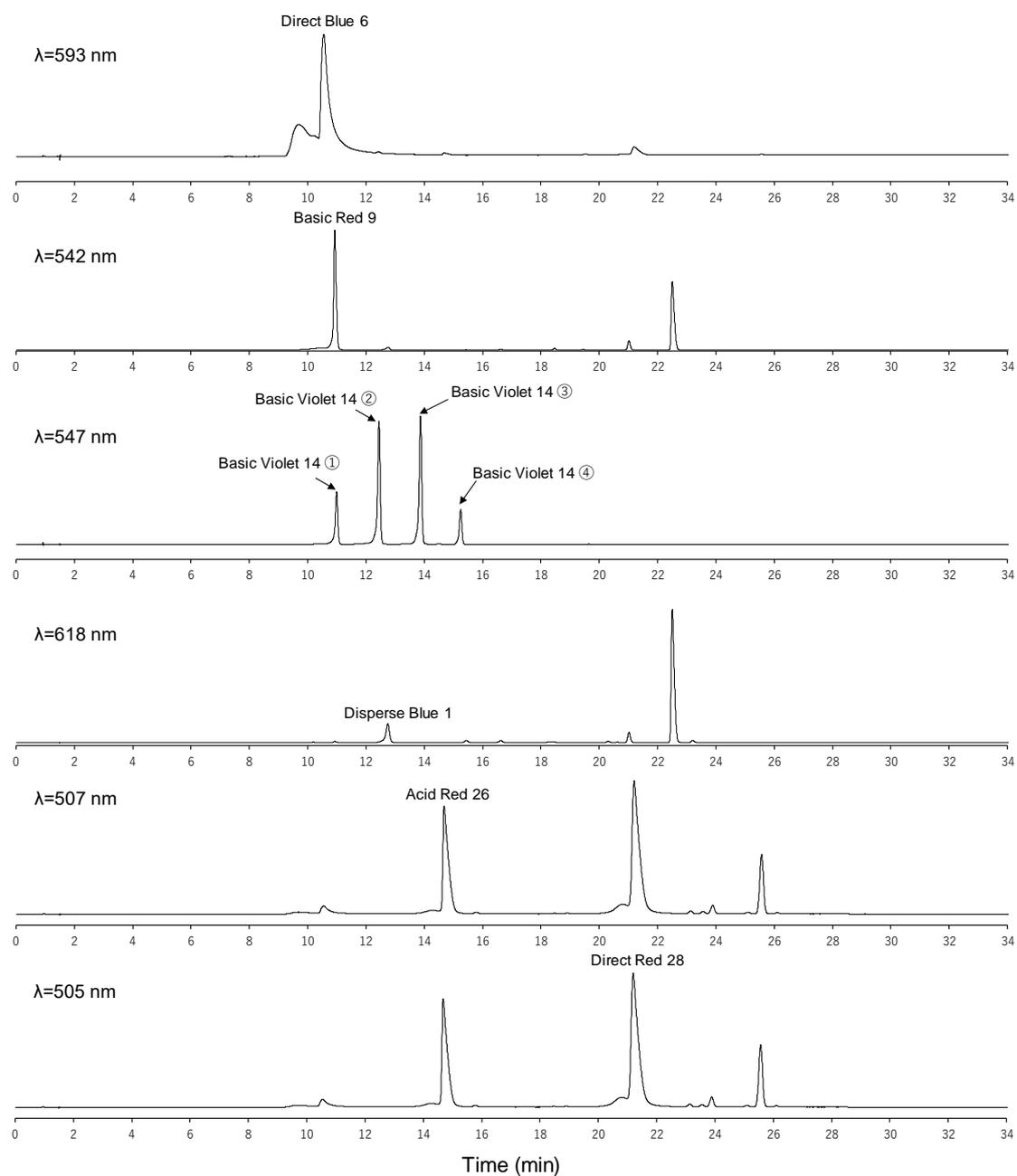


図 2. 混合標準溶液 (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の HPLC/PDA クロマトグラム

保持時間の重なりを避けて下記の A~C の 3 種類の混合標準液を調製して測定した

A: Disperse Blue 1, Disperse Yellow 3, Solvent Yellow 2, Solvent Yellow 3, Basic red 9, Basic Violet 3

B: Disperse Orange 11, Solvet Yellow 1, Acid Red 26, Direct Blue 6, Direct Red 28

C: Basic Violet 14

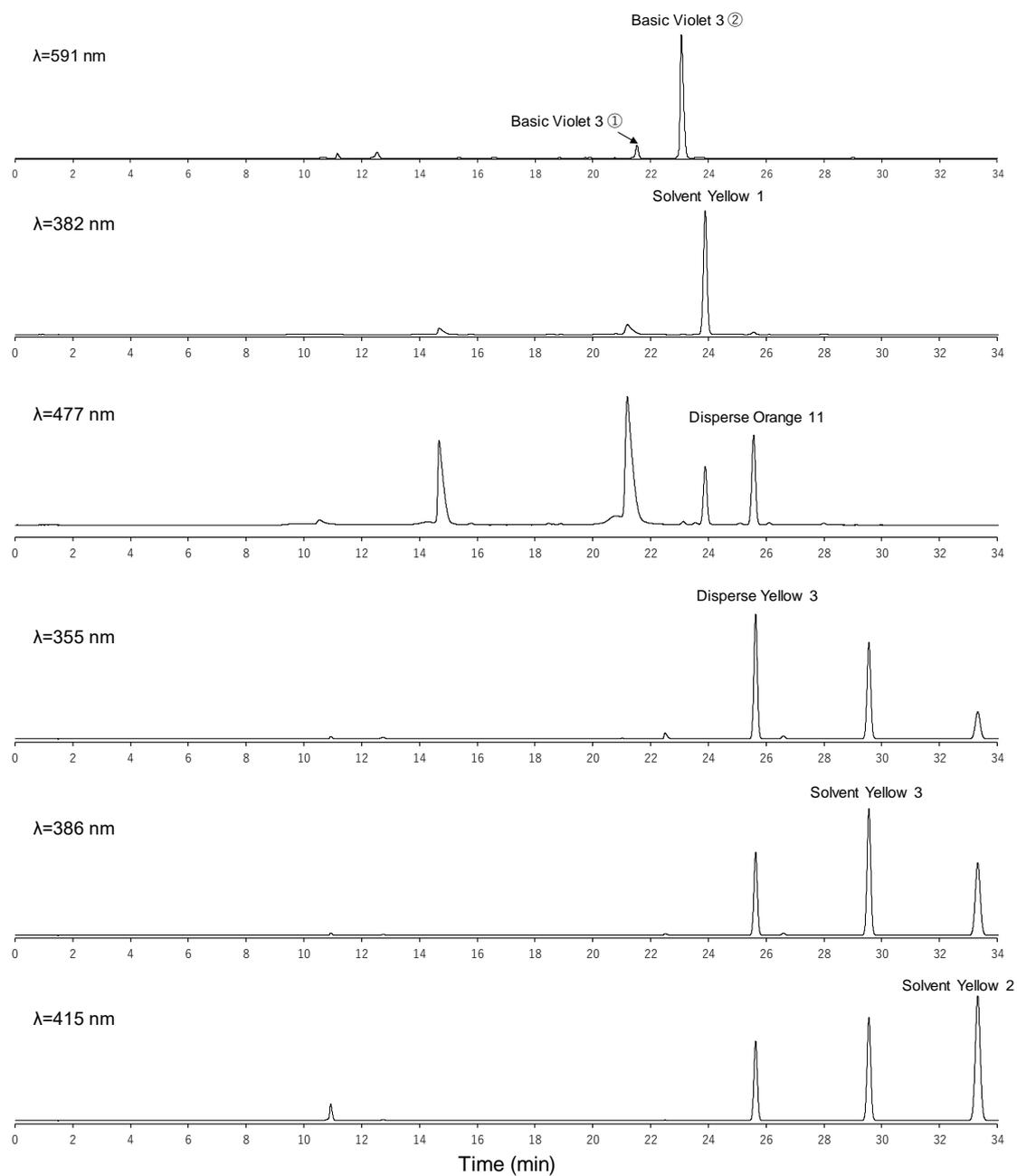


図2. 混合標準溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$) の HPLC/PDA クロマトグラム (続き)

保持時間の重なりを避けて下記のA~Cの3種類の混合標準液を調製して測定した

A: Disperse Blue 1, Disperse Yellow 3, Solvent Yellow 2, Solvent Yellow 3, Basic red 9, Basic Violet 3

B: Disperse Orange 11, Solvet Yellow 1, Acid Red 26, Direct Blue 6, Direct Red 28

C: Basic Violet 14

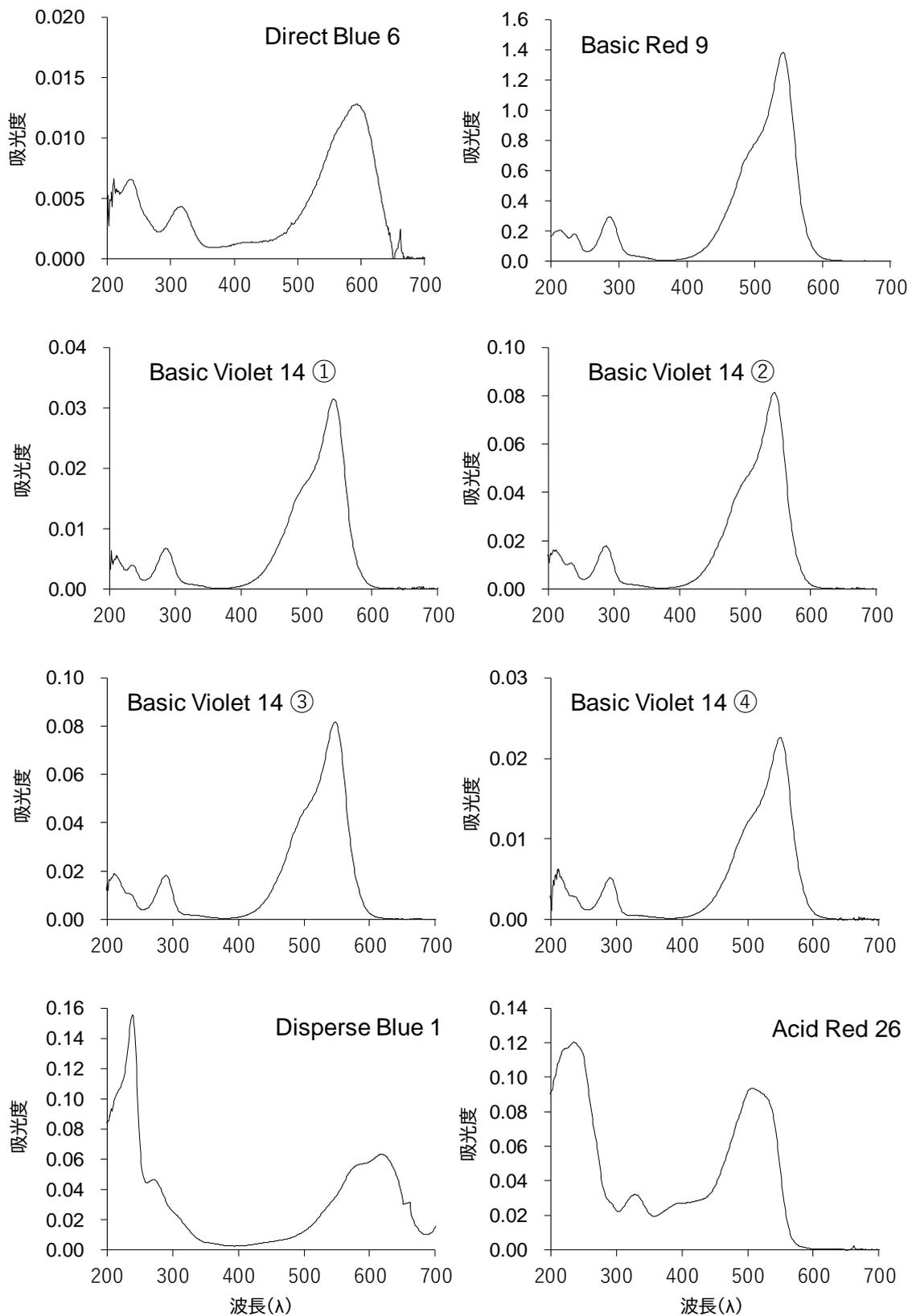


図 3. 各染料の紫外可視吸収スペクトル

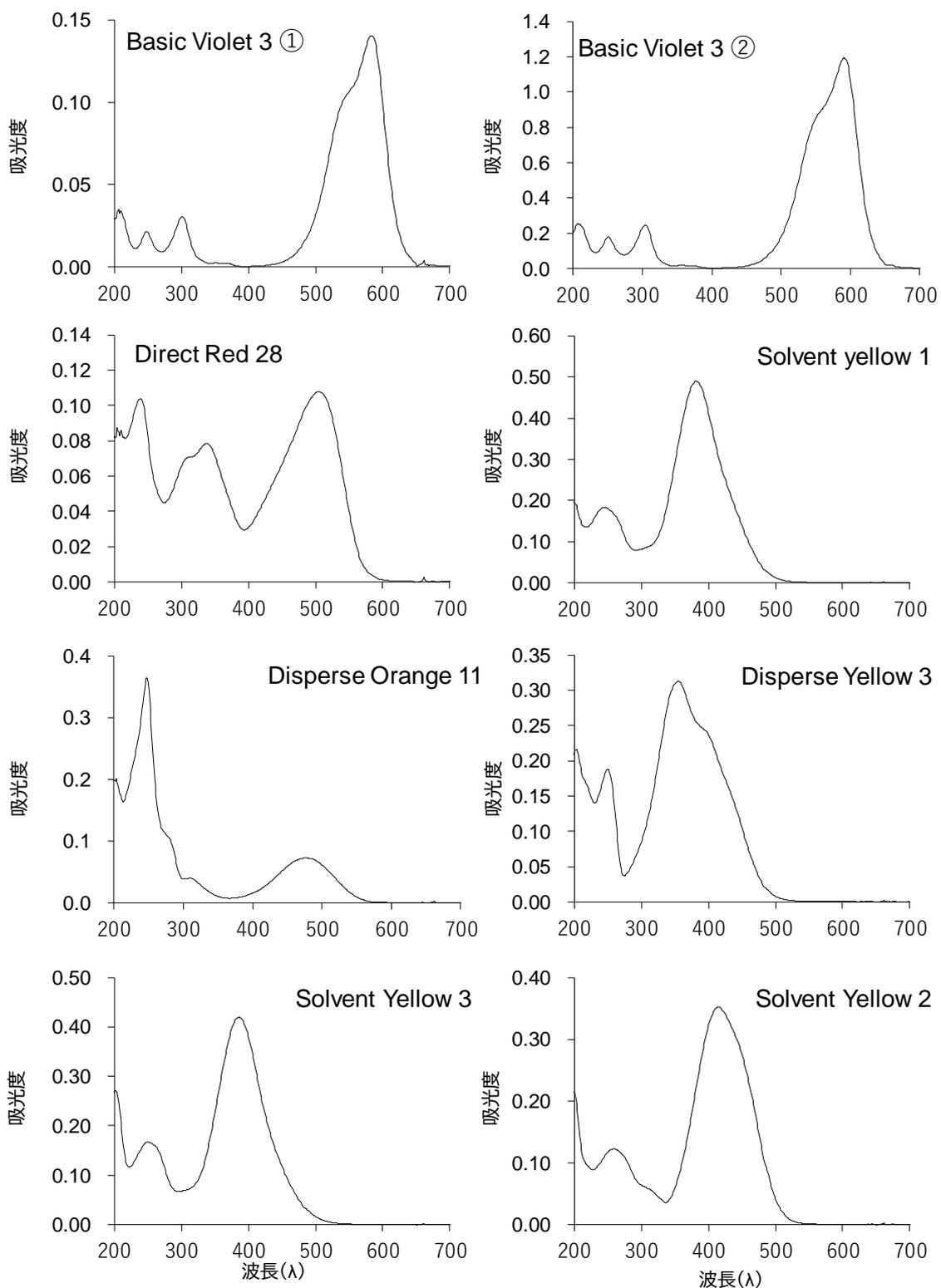


図 3. 各染料の紫外可視吸収スペクトル (続き)

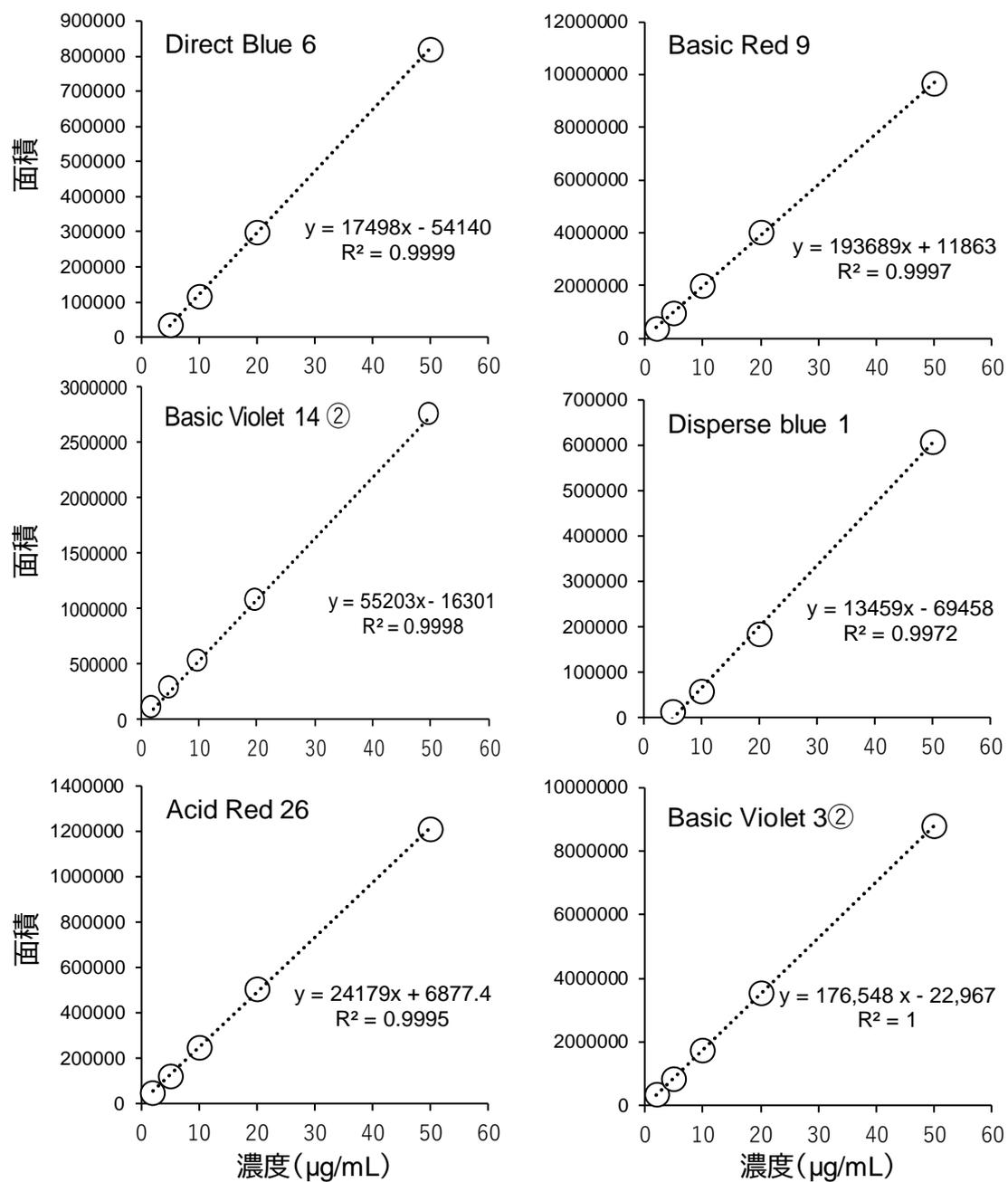


図 4. 各染料の検量線

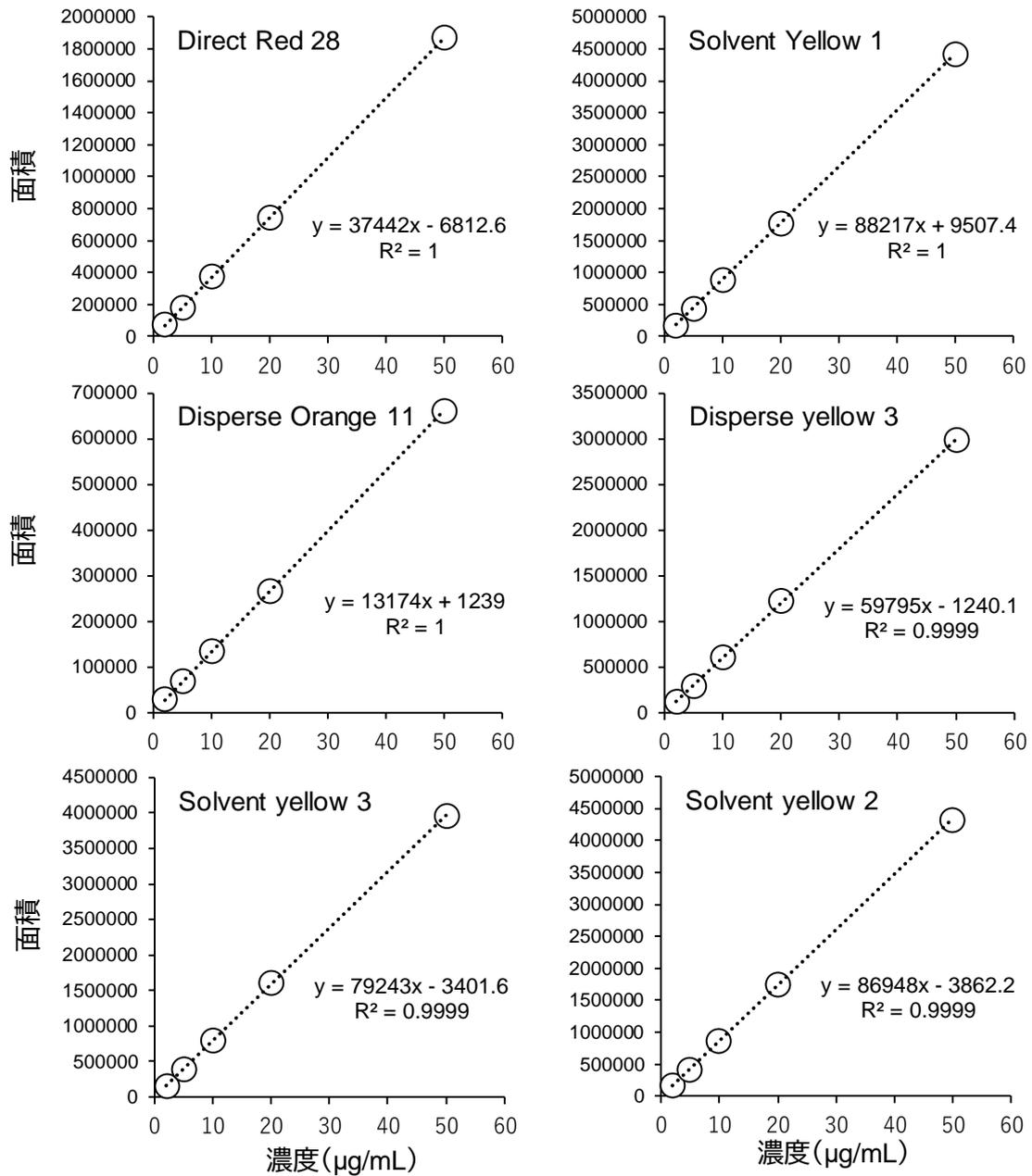


図 4. 各染料の検量線 (続き)