

蛍光増白剤の
ヒト健康影響と環境影響に関する
リスク評価の結果について

2007年10月



Japan Soap and Detergent Association

日本石鹼洗剤工業会

まえがき

化学物質はそれぞれ様々な特徴を有しており、我々はそれらの特徴を上手に利用することで、便利でかつ、より豊かな生活を作りあげています。一方、多種多様な化学物質が多量に生産され、使用されることで、ヒトの健康や環境への影響が懸念されるようになりました。化学物質の総合管理では、化学物質の特徴を理解し、悪影響が生じないように適正な使い方と管理方法を決定することを目指します。

化学物質を適正に管理し、地球環境問題を解決するための国際的な取り組みとして、1992年のいわゆる地球サミットで採択されたアジェンダ 21 第 19 章には、経済発展と環境保全の両立を目指した持続可能な発展のための人類の行動計画として、6 つの提案がなされています。その 10 年後に開催された「持続可能な開発に関する世界首脳会議」では、地球環境問題の解決に向けた実施計画も採択されました。そして具体的な行動計画を示すものとして、2006年には国際化学物質管理会議において「国際的な化学物質に関する戦略的アプローチ (SAICM : Strategic Approach to International Chemical Management)」が採択されました。これらに従い、国際機関ならびにその加盟国が具体的な取り組みを行っていますが、産業界もレスポンシブルケアの観点からその責任を果たすべく様々な活動を自発的に行っています。

本報告書は、欧州化学工業会 (CEFIC) と欧州石鹼洗剤工業会 (AISE) が中心となって、1999年より協働して開始した HERA (Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products) プロジェクトにて作成されたリスク評価書を基に、わが国の衣料用合成洗剤への蛍光増白剤の配合量や暴露評価等を加味して、日本石鹼洗剤工業会／環境・安全専門委員会が技術資料として取りまとめたものです。本報告書において、国内の衣料用合成洗剤に配合されている蛍光増白剤の FWA-1 と FWA-5 は、ヒトの健康および環境に対して影響を及ぼすリスクは低いことが明らかとなっています。蛍光増白剤の安全性について、理解を深めていただければ幸いです。

2007年10月

日本石鹼洗剤工業会
環境・安全専門委員会
委員長 聳城 豊

執筆：三浦千明、西山直宏

環境・安全専門委員会メンバー

ライオン株式会社	聳城 豊、三浦千明、吉田浩介
花王株式会社	笠井 裕、西山直宏、山根雅之
P&G ジャパン株式会社	山本昭子
日油株式会社	松尾 武
ユニリーバ・ジャパン株式会社	佐藤 伸
株式会社資生堂	松本浩子
株式会社 ADEKA	川崎秀夫

目 次

○蛍光増白剤のヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価の結果について	1
○蛍光増白剤 FWA-1 ヒト健康影響および環境影響に関するリスク評価結果について	2
1. はじめに	2
2. 蛍光増白剤 FWA-1 のヒト健康リスク評価	3
3. 蛍光増白剤 FWA-1 の環境リスク評価	5
4. まとめ	6
5. 参考文献	6
添付資料（FWA-1 の環境ばく露解析）	8
○蛍光増白剤 FWA-5 ヒト健康影響および環境影響に関するリスク評価結果について	11
1. はじめに	11
2. 蛍光増白剤 FWA-5 ヒト健康リスク評価	11
3. 蛍光増白剤 FWA-5 環境リスク評価	13
4. まとめ	15
5. 参考文献	15
添付資料（FWA-5 の環境ばく露解析）	16

○蛍光増白剤のヒト健康影響と環境影響 に関するリスク評価の結果について

蛍光増白剤は、繊維や紙などを白色にするために用いられる化学物質の総称です。一部の衣料用合成洗剤には、繊維から脱落した蛍光増白剤を補い、衣類などの元々の白さを保つこと目的にして、FWA-1 と FWA-5 の2種類の蛍光増白剤を配合しています。日本石鹼洗剤工業会では、FWA-1 と FWA-5 について文献¹⁾を参考にし、ヒト健康影響と環境影響のリスク評価を行いました。各物質の評価結果は次頁以降に示し、ここではその概要を説明いたします。

化学物質の安全性に関するリスク評価は、化学物質の有害性評価とヒトあるいは環境生物のばく露評価に基づいて行われます。FWA-1 と FWA-5 については、公表された科学論文や企業が保有する未公表資料を収集して作成された文献¹⁾が公表され、それぞれの有害性情報とばく露情報がよく整理されています。その文献に採用されている数多くの情報に加えて、わが国の衣料用合成洗剤への蛍光増白剤の配合量や洗剤の使用法、日本人の体格、国内河川における蛍光増白剤濃度の調査結果などを用いて、リスク評価を行いました。なお、両物質には、評価に用いることのできる情報（経皮吸収率などの仮定値や有害性情報の一部など）に相違点があるために、評価方法が同一でない部分がありますが、リスク評価の結論に影響を及ぼすことのないことが確認できたため、参考にした文献¹⁾の情報をそのまま用いて評価を行いました。

FWA-1 と FWA-5 のヒト健康影響は、皮膚に洗剤が触れる可能性のある2つの場面（洗濯作業時と洗濯した衣類の着用時）を基本的に想定しました。洗濯液から皮膚に移行する量、着用時に衣類から皮膚に移行する量、そして皮膚を通した体内への吸収率を見積って、ヒトのばく露量を算出しました。一方、安全性試験の結果から耐容一日摂取量（TDI；生涯にわたり毎日摂取しても、影響を生じないと推定される摂取量）を求め、ばく露量と比較しました。その結果、FWA-1 と FWA-5 は、ヒトの健康に対して影響を及ぼすリスクは低いことがわかりました。

環境影響は、公表されている国内河川の蛍光増白剤濃度と水生生物毒性試験から求めた予測無影響濃度（PNEC）を比較することにより評価しました。その結果、環境影響についても FWA-1 と FWA-5 のリスクは低いことがわかりました。

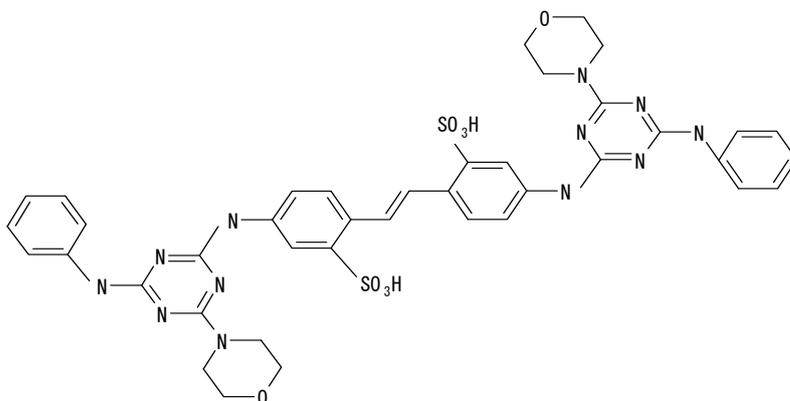
- 1) HERA (Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products ; 欧州化学工業会(CEFIC)と欧州石鹼洗剤工業会(AISE)が中心となって推進しているプロジェクト) によるリスク評価書
 - ・ Fluorescent Brightener FWA-1 (CAS 16090-02-1), 2004
 - ・ Fluorescent Brightener FWA-5 (CAS 27344-41-8), 2003

○蛍光増白剤 FWA-1 のヒト健康影響および環境影響 に関するリスク評価結果について

1. はじめに

蛍光増白剤は、繊維や紙などを白色にするために用いられる化学物質の総称です。日本国内では約 50 種類が上市され、目的ごとに異なる種類の蛍光増白剤が用いられております(化成品工業会、平成 16 年)。衣料用合成洗剤に用いられる代表的な蛍光増白剤は、FWA-1 と FWA-5 と呼ばれる 2 種であり、わが国で市販されている衣料用粒状合成洗剤の場合、FWA-1 は最大 0.3% 程度が配合されています。衣料用合成洗剤に蛍光増白剤を配合する目的は白色の衣類が着用や洗濯を繰り返すことなどによって生じた変色や予め繊維に処理されていた蛍光増白剤の脱落(特に木綿繊維からの脱落)を補うためです。FWA-1 の日本国内における流通量は約 300 トンと見積もられています。

FWA-1(Disodium 4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl) amino] stilbene-2,2'-disulphonate;CAS 16090-02-1) は下記のような化学構造を有し、「ジアミノスチルベン型」蛍光増白剤と呼ばれ、木綿に対して高い親和性を持っています。



FWA-1 の化学構造

衣料用合成洗剤に配合した FWA-1 のヒト健康と環境影響に関するリスクを評価した結果をご紹介します。ヒト健康影響については FWA-1 と接触(ばく露)する可能性のある場面を想定して総ばく露量を求めて、有害性の評価によって求めたヒトの耐容一日摂取量(TDI)を比較することによってリスクを評価しました。環境影響については水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)と河川水中の FWA-1 濃度測定結果を比較することによってリスク評価を行いました。

欧州における蛍光増白剤 FWA-1 のヒトと水生生物に対するリスク評価が欧州のプロジェクトでなされており(HERA,2004)、有害性(ハザード)が詳細に検討・評価されています。ここでは、日本国内の状況と河川水中濃度を考慮したリスク評価結果を紹介します。

2. 蛍光増白剤 FWA-1 のヒト健康リスク評価

<ハザード評価>

ヒト健康にかかわるハザードについては、経口急性毒性、急性経皮毒性、皮膚刺激/腐食性、眼刺激性/腐食性、皮膚感作性、光毒性、反復投与毒性、遺伝毒性、発がん性、生殖発生毒性など幅広く評価されています。急性毒性試験による半数致死量（LD50）は経口が 5000mg/kg 体重以上、経皮が 2000mg/kg 体重以上でした。混餌投与による慢性毒性試験では最高投与区でも毒性作用は見られず、この結果を基に最大無毒性量（NOAEL）はラット雄で 524mg/kg 体重/日、雌で 791 mg/kg 体重/日と報告されています。

1%溶液 4 日間のパッチ試験でも刺激性は観察されないなど刺激性は弱く、感作性、光毒性は陰性、遺伝毒性や発がん性、生殖発生毒性もみられませんでした。また、構造活性相関およびヒトエストロゲン受容体結合試験の結果からは FWA-1 のエストロゲン活性は無視できる程度と判定されています（HERA,2004）。

また、生体内での動態に関するトキシコキネティクスについても検討されています。その結果、FWA-1 はエタノール溶液で微量の透過が観測されましたが合成洗剤水溶液中ではほとんど皮膚透過せず、強制的に経口投与された FWA-1 はほとんどが糞便中に排泄され、0.1% 程度が吸収されて尿中に比較的速やかに排泄されることが報告されております。

<ヒトばく露評価>

ヒトが FWA-1 にばく露される可能性がある経路としては洗濯作業時（予浸および手洗いまたは洗濯物の移し替え）および衣類着用時の経皮ばく露と食品や飲料水を通じた経口ばく露が考えられます。それぞれの経路でのばく露量を体重 1kg 当たりに換算して推定した結果を以下に示しました。

洗濯作業では予浸（洗濯の前に衣類を予め洗剤液に浸漬してより高い洗浄効果を期す操作）と手洗いでのばく露が想定されます。洗剤への FWA-1 の配合量を 0.3%、洗濯液での洗剤濃度を 20g/5L（4.0mg/cm³；30L の洗濯機での洗浄物を 5L の容器で予浸した場合を想定）、手洗い洗濯時の濃度は 3g/4L と仮定、予浸時の接触面積を 840cm²（手指）、手洗い時は 1980cm²（手指と前腕）、接触時の洗剤液の厚さを 0.01cm、皮膚を経由した FWA-1 の吸収率を 100%（トキシコキネティクスの知見では、洗剤水溶液中の FWA-1 の透過率は皮膚吸収率 0.1% 程度と極めて低いリスク評価の安全上の見地から最悪の例を想定）、洗濯回数を一日 1 回、ヒトの体重を 50kg とした場合のばく露量を求めると次のようになります。

予浸時

洗剤配合率×洗剤濃度×洗剤液厚×接触面積×吸収率/体重

$0.003 \times 4.0(\text{mg}/\text{cm}^3) \times 0.01(\text{cm}) \times 840(\text{cm}^2) \times 1 \times 1/50(\text{kg}) = 0.00202(\text{mg}/\text{kg}/\text{日}) ; 2.02\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$

手洗い洗濯

洗剤配合率×洗剤濃度×洗剤液厚×接触面積×吸収率/体重

$$0.003 \times 0.75(\text{mg}/\text{cm}^3) \times 0.01(\text{cm}) \times 1980(\text{cm}^2) \times 1 \times 1/50(\text{kg}) = 0.00089(\text{mg}/\text{kg}/\text{日}) ; 0.89\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$$

蛍光増白剤が配合された洗剤によって洗濯された衣類を着用した場合のばく露量を求めると次のようになります。FWA-1の配合量を0.3%、洗剤の使用濃度を20g/30L、洗濯衣類量を1kg/30L、衣類への吸着率を5%、単位面積当たりの衣類(繊維)重量を10mg/cm²、衣類の皮膚への接触面積を13530cm²(体重50kg、身長160cm)、着替え頻度を1回/日、衣類から皮膚への移行率を1%、皮膚の透過率を100%と仮定して算出しますと次のようになります。

洗剤配合率×洗剤用量×吸着率×{衣類重量(mg/cm²)/単位換算(mg/kg)}×接触面積×着替え頻度×衣類から皮膚への移行率×皮膚透過率/体重

$$0.003 \times 20000(\text{mg}) \times 0.05 \times \{10(\text{mg}/\text{cm}^2)/1 \times 10^6(\text{mg}/\text{kg})\} \times 13530(\text{cm}^2) \times 1 \times 0.01 \times 1 \times 1/50(\text{kg}) \\ = 0.0000812(\text{mg}/\text{kg}/\text{日}); 0.0812\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$$

食品経路の摂取(ばく露)量としては、環境水中に放出されたFWA-1が魚介類に蓄積されて摂食した場合が考えられます。河川水中の濃度(利水目的に「水産」を含むC類型水域;BOD 5mg/Lの95パーセンタイルである1.16μg/Lが海域で1/10に希釈され、FWA-1の生物濃縮係数28に従って魚体内に残留し、この魚を体重50kgのヒトが一日に120g摂取(摂取量は国民栄養調査データから引用)した場合を想定すると、次のようなばく露量が推定されます。ここでの推定は化学物質の初期リスク評価書 作成マニュアル(製品評価技術基盤機構,2007)に従って実施しました。

河川水中濃度×海水による希釈率×生物濃縮係数×摂取量/体重

$$1.16(\mu\text{g}/\text{L})/10 \times 28(\text{L}/\text{kg}) \times 0.12(\text{kg})/50 = 0.078(\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}) ; 0.0000078\text{mg}/\text{kg}/\text{日}$$

水道水経路では表流水を水源とし、浄水処理によって除去されないと仮定してばく露量を推定しました。表流水の濃度として水道水源となる可能性のあるB類型(BOD:3mg/Lを想定)の95パーセンタイルである0.67μg/Lを用い、飲料水(水道水)の摂取量を2L/人/日、体重を50kgとすると次のようになります。

水中濃度(B類型)×飲料水一日摂取量/体重

$$0.67(\mu\text{g}/\text{L}) \times 2(\text{L})/50(\text{kg}) = 0.0268(\mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}) ; 0.0000268\text{mg}/\text{kg}/\text{日}$$

この結果、経皮ばく露量は0.00299mg/kg/日、経口ばく露量は0.0000346mg/kg/日、総計で0.00302 mg/kg/日と推定されました。

<ヒト健康リスク評価>

このばく露量とヒトに対する耐容一日摂取量 (TDI) とを比較して FWA-1 のヒト健康へのリスクを評価します。TDI は上記のハザード評価の結果から求められた無毒性量 (NOAEL) の 524mg/kg/日に対してヒトと動物との種差と個体差についてそれぞれ 10、掛け合わせて 100 の不確実性係数を考慮して求めると 5.24mg/kg/日となります。

FWA-1 のばく露量 0.00302mg/kg/日は TDI 5.24mg/kg/日 (524/100) に比較して充分小さく、ヒト健康に対して影響を及ぼすリスクは低いと考えられました。

3. 蛍光増白剤 FWA-1 の環境リスク評価

蛍光増白剤 FWA-1 は環境に放出された場合、日光の照射によって光分解され、この分解生成物は引き続き微生物の作用を受けて分解されることが確かめられています (HERA,2004)。また、コイでの試験では生物濃縮係数は 1.4~28 で、低濃縮性と判定されています (製品評価技術基盤機構・既存化学物質安全性点検データ)。

<ハザード評価>

FWA-1 の水生生物に対する影響評価として、藻類の生長阻害試験、ミジンコに対する急性毒性及び繁殖阻害性、魚に対する急性毒性及び延長毒性試験 (14 日) が報告されています。報告されている中では環境省が報告しているミジンコ繁殖阻害試験での無影響濃度 (NOEC) の 0.42mg/L が最も感受性の高い値でした。藻類とミジンコに対する長期毒性データ得られており、ヒメダカに対する延長毒性試験での NOEC は 14mg/L と強い毒性作用は観測されていません (環境省) ので、ここでは、EU のテクニカルガイダンス (TGD,2003)に従って評価係数 (不確実係数) として 50 を採用して環境省が報告しているミジンコの繁殖阻害試験での NOEC の 1/50 の 8.4µg/L を予測無影響濃度 (PNEC) としてリスクを評価します。

<環境ばく露評価>

1997 年~1998 年における東京近郊の河川水中の FWA-1 濃度が概ね 1µg/L 程度に分布していたことが報告されています (Hayashi et al,2002)。その後、2004 年に全国の 18 河川、20 か所での FWA-1 の濃度が測定されています (真名垣ら,2005) ので、蛍光増白剤の使用状況の変化をも考慮してここでは直近の 2004 年の測定値を基に環境ばく露を解析しました。報告されている最大値は 0.85µg/L、95 パーセンタイルは 0.51µg/L でした。ここに得られている FWA 濃度は全国的な範囲で調査された結果ですが、限られた地点での結果であることから、調査されていない水域についても FWA 濃度を推定する方法を検討しました。その結果、水域の BOD と FWA 濃度の間に一定の相関関係があることが見い

だされました。この相関関係を基に年平均 BOD が 5mg/L (利水目的に「水産」を謳っている C 類型水域の水質基準；やや汚れた河川) の水域の FWA-1 濃度を推定しますと 95 パーセンタイル 1.16、幾何平均濃度が 0.12µg/L と推定されました。さらに、水質汚濁が進んだ BOD10mg/L の水域 (E 類型の水質基準) を想定した場合の 95 パーセンタイルと幾何平均はそれぞれ 2.37 及び 0.30µg/L と推定されました (添付資料)。ちなみに、環境省の調査結果によりますと、全国の河川 (2554 ヶ所) の BOD は約 96%が 5mg/L 以下でした (環境省,2006)。

<環境リスク評価>

観測されている FWA-1 の河川水中の最大濃度である 0.85µg/L は予測無影響濃度 8.4µg/L に比較して小さいことから、調査された範囲では河川水中で水生生物に影響を及ぼす可能性が小さいことが示唆されます。

また、FWA-1 が調査された以外の汚濁が進んだ河川を想定した場合でも FWA-1 の濃度は PNEC 未満であることが推定され、生態系に影響を及ぼすリスクは低いと考えられました。

4. まとめ

衣料用合成洗剤に配合されている蛍光増白剤 FWA-1 のヒト健康と環境影響に関するリスク評価を行った結果、現在の使用状況でいずれのリスクも低いことが確かめられました。

謝辞： Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Fluorescent Brightener FWA-1(CAS 16090-01-1),(2004) (HERA) の日本語訳を行なって頂きましたチバスペシャルティケミカルズ株式会社に謝意を表します。

5. 参考文献

- ・ Hayashi Y, S. Managaki, H. Takada, Fluorescent whitening agents in Tokyo Bay and adjacent rivers: Their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 3556-3563,(2002).
- ・ HERA : Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Fluorescent Brightener FWA-1(CAS 16090-01-1),(2004)
[http://www.heraproject.com/files/23-F-04-HERA-FWA1\(Version%203_1%20\).pdf](http://www.heraproject.com/files/23-F-04-HERA-FWA1(Version%203_1%20).pdf)
- ・ Technical Guidance Document on Risk Assessment (2003) (<http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>)

- ・化成品工業会資料「蛍光増白剤の安全性について」2004年
- ・環境省 化学物質の生態影響試験について
(<http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/seitai.html>)
- ・環境省 平成17年度公共用水域水質測定結果
(<http://www.env.go.jp/water/suiiki/h17/index.html>) 2006.12
- ・製品評価技術基盤機構・既存化学物質安全性点検データ(<http://www.safe.nite.go.jp/>)
- ・製品評価技術基盤機構、化学物質評価研究機構、化学物質の初期リスク評価書 作成マニュアル Ver. 2.0 (2007)
- ・真名垣 聡,小島 早和香,原田 新,中田 典秀,田中 宏明,高田 秀重,高速液体クロマトグラフィ質量分析計による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および分解産物の分析方法の開発と環境試料への応用,水環境学会誌,**28**,621-628(2005)

添付資料

FWA-1 の環境ばく露解析

特定の排出源が存在しない限りにおいて、河川等の環境水中の蛍光増白剤のほとんどは家庭用の衣料用合成洗剤に由来すると想定されること、河川の BOD 排出源も家庭排水が大きいとされている現状に鑑みて、両者の間には相関性があることが推定される。そこで、真名垣らの蛍光増白剤調査結果とこの調査における調査地点の BOD との相関解析を実施した。蛍光増白剤の調査は 2004 年に実施されたが BOD は公表されている値で蛍光増白剤の調査時期に最も近い 2003 年度測定結果の公表値（国立環境研究所・環境数値データから転載）を参照した。測定時期が一致していないが各地点の BOD は経年的な変化は小さく今回の解析に参照可能と判断した。

参照した BOD は年間の平均値であるが、蛍光増白剤の測定はGrabサンプルの測定であることから、大きな変動要因を包含していると考えられた。そこで、得られている測定値を BOD の範囲別に区分して、この区分ごとにそれぞれの幾何平均と 95 パーセンタイルを求めて相関解析を実施した。この手法によってGrabサンプルの持つ偶然性と変動を吸収することが出来ると考察した（三浦ら,2005）。

解析に用いた蛍光増白剤調査結果と BOD を付表-1 に示す。

付表-1 河川水中の FWA-1 濃度（真名垣ら,2005）

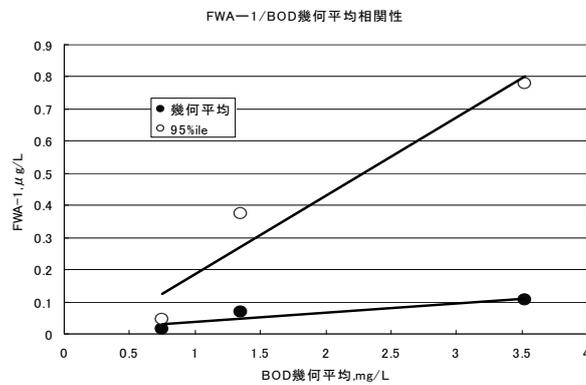
都道府県	河川名	地点	FWA-1 濃度	BOD(平均値)*
北海道	留萌川	16 線橋	0.002 µg/L	0.7 mg/L
	石狩川	石狩大橋	0.02	0.9
宮城県	北上川	登米	0.02	0.8
山形県	赤川	浜中(新川橋)	0.01	0.9
茨城県	利根川	佐原(水郷大橋)	0.14	2.1
神奈川県	鶴見川	大綱橋	0.85	5.8
東京都	多摩川	拝島橋	0.03	1.0
	多摩川	関戸橋	0.16	1.7
	多摩川	田園調布堰	0.49	1.2
長野県	信濃川	平成大橋	0.02	1.1
静岡県	菊川	高田大橋	0.09	1.5
岐阜県	木曾川	能美大橋	0.04	0.6
大阪府	淀川	柴島	0.12	0.6
福井県	北川	高塚	0.01	0.6
島根県	江の川	桜江大橋	0.05	0.6
広島県	小瀬川	両国橋	0.01	1.7
徳島県	吉野川	高瀬橋	0.01	0.8
香川県	土器川	丸亀橋	0.01	3.6
福岡県	筑後川	瀬の下	0.04	1.2
長崎県	本明川	旭町	0.06	1.2
幾何平均			0.04	1.2
95 パーセンタイル			0.51	3.7

* BOD は 2003 年度測定結果の公表値（国立環境研究所・環境数値データから転載）
幾何平均及び 95 パーセンタイルは日本石鹼洗剤工業会が算出

得られている測定値を BOD の範囲ごとに、BOD の幾何平均、FWA-1 の幾何平均及び 95 パーセンタイルを求めた値と相関解析の結果を付表-2、付図-1 に示す。

付表-2 BOD と FWA-1 濃度との相関性

BOD, mg/L		FWA-1, µg/L	
範囲	幾何平均	幾何平均	95%ile
1 以下	0.75	0.015	0.046
1.1~2 以下	1.35	0.067	0.375
2.1 以上	3.53	0.106	0.779
Slope (回帰式傾斜)		0.0288	0.2427
Intercept(回帰式 y 切片)		0.009	-0.055
r (相関係数)		0.9213	0.9669
r ²		0.8488	0.9349



$$\text{FWA-1 (幾何平均)} = 0.0288 \times (\text{BOD 幾何平均: mg/L}) + 0.009 \quad r^2: 0.849$$

$$\text{FWA-1 (95\%ile)} = 0.2427 \times (\text{BOD 幾何平均: mg/L}) - 0.055 \quad r^2: 0.935$$

付図-1 蛍光増白剤 FWA-1 と BOD の相関性

相関解析結果を基に BOD 値ごとに推定した FWA-1 濃度を付表-3 に示す。想定 BOD は公共用水域の種類の基準に沿って選定した。

この解析によって限られた範囲での調査結果を普遍的で広範囲での FWA-1 の濃度分布として解釈し、環境リスク評価において参照可能であると理解する。

付表-3 BOD に対応した FWA-5 推定濃度

想定 BOD mg/L	BOD 対応 類型*	FWA-5 $\mu\text{g/L}$	
		幾何平均	95%ile
1	AA	0.04	0.19
2	A	0.07	0.43
3	B	0.10	0.67
5	C	0.12	1.16
8	D	0.24	1.89
10	E	0.30	2.37

以上より、やや汚れた河川（類型 C）及び、さらに水質汚濁が進んだ河川（類型 E）における FWA-1 濃度は、それぞれ、 $1.16 \mu\text{g/L}$ 、 $2.37 \mu\text{g/L}$ と推定される。

* 公共用水域の類型指定

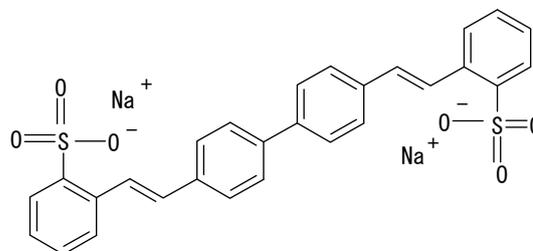
公共用水域の内、河川は利水目的に合わせて AA,A,B,C,D,E の 6 種類の類型に分類されており、AA~B が上水道水源(水道 1 級~3 級)、AA~C が水産用水(水産 1 級~3 級)として指定されている。

○蛍光増白剤 FWA-5 のヒト健康影響および環境影響 に関するリスク評価結果について

1. はじめに

蛍光増白剤は、繊維や紙などを白色にするために用いられる化学物質の総称です。日本国内では約 50 種類が上市され、目的ごとに異なる種類の蛍光増白剤が用いられています（化成品工業会、平成 16 年）。衣料用合成洗剤に用いられる代表的な蛍光増白剤は、FWA-1 と FWA-5 と呼ばれる 2 種であり、FWA-5 はわが国で市販されている衣料用粉末合成洗剤に最大 0.4% まで配合されています。衣料用合成洗剤に蛍光増白剤を配合する目的は、白色の衣類が着用や洗濯を繰り返すことなどにより生じた白色の低下や予め繊維に処理されていた蛍光増白剤の脱落（特に木綿繊維からの脱落）を補うためです。

FWA-5 (Benzenesulfonic acid, 2,2'-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diylbis-, disodium salt ; CAS No. 27344-41-8) は右のような化学構造を有する化合物です。ビスチリルビフェニル型あるいは、ビフェニル型という名称で呼ばれることもあります。国内流通量は約 300 トン（2006 年）であり、そのほとんどが衣料用合成洗剤に使用されています。



衣料用合成洗剤に配合した FWA-5 のヒト健康と環境影響に関するリスクを評価した結果をご紹介します。ヒト健康影響については、FWA-5 にばく露する可能性のあるいくつかの場面を想定し、総ばく露量とヒトの耐容一日摂取量（TDI）を比較して、リスク評価を行いました。環境影響に関するリスク評価は、河川などで実測した FWA-5 の環境濃度と水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)を比較して、リスク評価を行いました。

欧州における蛍光増白剤 FWA-5 のヒトと水生生物に対するリスク評価が欧州のプロジェクトでなされており（HERA, 2003）、有害性（ハザード）が詳細に検討・評価されています。ここでは、日本国内の使用状況と河川水中濃度を考慮したリスク評価結果を紹介します。

2. 蛍光増白剤 FWA-5 のヒト健康リスク評価

<ハザード評価>

ヒト健康にかかわるハザードデータは、HERA リスク評価書（2003 年）に詳しく書かれています。急性毒性（経口、吸入、経皮）、皮膚腐食性／刺激性、眼腐食性／刺激性、皮

膚感作性、慢性毒性、遺伝毒性、発がん性、生殖発生毒性、エストロゲン受容体結合性などの安全性評価項目について、幅広く検討されています。

急性毒性試験による半数致死量 (LD50) は、経口/経皮投与ともに 2000 mg/体重 kg 以上でした。皮膚腐食性/刺激性は認められず、眼に対しては 10%以上の高濃度では刺激性が認められるものの腐食性はなく、1%溶液では刺激性が認められませんでした。皮膚感作性、遺伝毒性は陰性、生殖発生毒性はみられず、エストロゲン受容体結合性も認められないことが確認されています。ラットに対して混餌投与した慢性毒性試験 (一生涯投与試験) では、無毒性量 (NOAEL) は、雄 190 mg/体重 kg/日、雌 226 mg/体重 kg/日と報告されています。この試験では、FWA-5 を高用量 (雄 2300 mg/体重 kg/日、雌 2620 mg/体重 kg/日) で投与した動物の脾臓に腫瘍が認められましたが、詳しい検討の結果によると、FWA-5 による刺激が脾臓に対して生涯にわたり加わったことが発生の原因であり、遺伝毒性により発生する腫瘍とは異なることが分かりました。すなわち、この腫瘍発生には閾値があり、前述の無毒性量以下の用量では腫瘍は発生しないと考えることができます。さらに、FWA-5 は経皮吸収性が低いこと、経口投与されたもののほとんどが糞中に排泄され、体内へ蓄積しないことが明らかになっています。

<ヒトばく露評価>

ヒトが FWA-5 にばく露される可能性のある代表的な経路として、洗濯中の経皮ばく露、衣類着用中の経皮ばく露、食品や飲料水を介した経口ばく露の 3 つのルートが考えられます。各経路からのばく露量を見積もり、以下に示しました。

洗濯中の経皮経路は、手洗い時あるいは 2 槽式洗濯機使用時 (洗濯槽から脱水槽への移替) に手指および前腕部の皮膚に対して洗濯液が接触するケースを想定しました。洗剤への FWA-5 の配合率 0.4 %、洗濯液中での洗剤濃度 3 g / 4 L (= 0.75 mg/cm³)、洗濯液に接触する皮膚面積 1980 cm²、接触時に洗濯液が皮膚表面上を覆う厚さ 0.01 cm、頻度 1 回/日、経皮吸収率 1 %、体重 50 kg として計算したところ、一日当りの FWA-5 のばく露量は、0.000012 mg / 体重 kg/日 (= 0.012 μg/体重 kg/日) となります。

[洗濯液に接触する皮膚表面上の液量]*[合成洗剤の使用時濃度]*[FWA-5 の配合量]*[経皮吸収率]*[使用頻度 (回/日)]*1/[体重]

$$19.8 \text{ cm}^3 \times 0.75 \text{ mg/cm}^3 \times 0.004 \times 0.01 \times 1 \text{ 回/日} \times 1 / 50 \text{ kg} = 0.000012 \text{ mg / 体重 kg/日} \\ (= 0.012 \text{ } \mu\text{g/体重 kg/日})$$

* : 手及び前腕皮膚 (表面積 : 1980 cm²) が 0.01 cm の厚さの薄い膜に様に覆われたと仮定して算出したもの (EU TGD, 1996)

着衣の接触による経皮経路は、洗濯時に衣類に吸着した FWA-5 が着用中に皮膚に移行するケースを想定しました。洗剤への FWA-5 の配合率 0.4%、衣類から皮膚への移行量

ズの生存率などを調べた試験では LC50 値が 1000 mg/kg 以上、最大無影響濃度が 1.67 mg/kg でした。FWA-5 は、環境中で生分解しやすいかどうかを判断する試験（易分解性試験）では、生分解性を示しませんでした。河川や湖沼の水中で太陽光により光分解することがわかり、その生成物（benzaldehyde-2-sulphonic acid salt と dihiphenyl-4,4'-dialdehyde）は易分解性であることが分かりました。

また、環境省による生態毒性評価事業において、FWA-5 の水生生物毒性が調べられています（1996 年）。藻類生長阻害性は 72 時間 ErC50 値が 35 mg/L 以上、72 時間無影響濃度 (NOEC) が 35 mg/L 以上、ミジンコ毒性は急性遊泳阻害性 48 時間 EC50 が 21 mg/L、21 日間繁殖毒性の最大無影響濃度 (NOEC) が 1.8 mg/L、魚毒性は急性毒性 96 時間 LC50 値 100 mg/L 以上、14 日間延長毒性 NOEC が 100 mg/L 以上と報告されています。

<環境ばく露評価>

FWA-5 を含む生活排水の大部分は、下水処理施設にて汚水処理を受けています。しかしながら、平成 17 年度末の汚水処理人口普及率は 80.9 % であり、生活排水の約 20 % は汚水処理を受けずに公共用水域に流れ出しています。公共用水域では、FWA-5 は光分解し、その生成物が生分解することが知られていますが、最近の調査でも実際の環境水系から微量の FWA-5 が存在していることが確認されています。1997 から 1998 年に行われた関東地方の多摩川と隅田川の調査では、FWA-5 は 1~6.4 µg/L の範囲で検出されました(林ら、2002)。2004 年には全国 18 河川で調査が行われ、0.002~3.66 µg/L の範囲で検出されました(真名垣ら、2005)。これらの調査では、最高濃度は 6.4 µg/L でした。河川水以外では、多摩川河口域や東京湾からも検出されていますが、河川水よりも低い濃度になっています。

これらの測定値は、全国的な調査により得られたものですが、あくまでも限られた地点での結果であるため、調査されていない水域についても、FWA-5 の環境水中濃度を添付資料のように推定いたしました。その結果、やや汚れた河川では 5.04 µg/L、さらに水質汚濁が進んだ河川では 10.86 µg/L と推定され、実際の調査結果と大きな隔たりはありませんでした。

<環境リスク評価>

FWA-5 について、実測された環境濃度と水生生物に対する予測無影響濃度を比較して、リスク評価を行いました。公共用水域の FWA-5 濃度は、最高で 6.4 µg/L でした。一方、水生生物に対する慢性毒性影響の中で最も小さい無影響濃度はミジンコ 21 日間繁殖毒性の 1.8 mg/L であり、不確実係数 50 (EU-TGD に従い) を用いると、予測無影響濃度 (PNEC) は 36 µg/L になります。

環境水系の最高濃度 6.4 µg/L は、PNEC を下回っているため、この調査範囲では FWA-5 が生態系に影響を与えるリスクは低いと考えられました。

4. まとめ

衣料用合成洗剤に配合されている蛍光増白剤 FWA-5 のヒト健康と環境影響に関するリスク評価を行いました。現在の使用状況において、ヒト健康と環境に対して影響を及ぼすリスクは低いことが確認されました。

謝辞： Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Fluorescent Brightener FWA-5 Draft(CAS 27344-41-8),(2003) (HERA) の日本語訳を行なって頂きましたチバスペシャリティケミカルズ株式会社に謝意を表します。

5. 参考文献

- ・ 化成品工業協会資料「蛍光増白剤の安全性について」2004 年
- ・ HERA : Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, Fluorescent Brightener FWA-5 Draft(CAS 27344-41-8),(2003)
<http://www.heraproject.com/files/11-F-04-HERA%20FWA5%20Full%20web%20wd.pdf>
- ・ 環境省生態毒性評価事業 (NITE データベース)
(http://www.safe.nite.go.jp/japan/kizon/KIZON_start_hazkizon.html)
(<http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/seitai.html>)
- ・ Hayashi Y, S. Managaki, H. Takada, Fluorescent whitening agents in Tokyo Bay and adjacent rivers: Their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments, Environ. Sci. Technol. 36, 3556-3563,(2002).
- ・ 真名垣 聡,小島 早和香,原田 新,中田 典秀,田中 宏明,高田 秀重,高速液体クロマトグラフィ質量分析計による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および分解産物の分析方法の開発と環境試料への応用,水環境学会誌,28,621-628(2005)
- ・ 環境省 平成 17 年度公共用水域水質測定結果
(<http://www.env.go.jp/water/suiiki/h17/index.html>)
- ・ Technical Guidance Document on RiskAssessment(2003)
(<http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>)

添付資料

FWA-5 の環境ばく露解析

特定の排出源が存在しない限りにおいて、河川等の環境水中の蛍光増白剤のほとんどは家庭用の衣料用合成洗剤に由来すると想定されること、河川の BOD 排出源も家庭排水が大きいとされている現状に鑑みて、両者の間には相関性があることが推定される。そこで、真名垣らの蛍光増白剤調査結果とこの調査における調査地点の BOD との相関解析を実施した。蛍光増白剤の調査は 2004 年に実施されたが BOD は公表されている値で蛍光増白剤の調査時期に最も近い 2003 年度測定結果の公表値（国立環境研究所・環境数値データから転載）を参照した。測定時期が一致していないが各地点の BOD は経年的な変化は小さく今回の解析に参照可能と判断した。

参照した BOD は年間の平均値であるが、蛍光増白剤の測定はGrabサンプルの測定であることから、大きな変動要因を包含していると考えられた。そこで、得られている測定値を BOD の範囲別に区分して、この区分ごとにそれぞれの幾何平均と 95 パーセントイルを求めて相関解析を実施した。この手法によってGrabサンプルの持つ偶然性と変動を吸収することが出来ると考察した（三浦ら,2005）。

解析に用いた蛍光増白剤調査結果と BOD を付表-1 に示す。

付表-1 河川水中の FWA-5 濃度（真名垣ら,2005）

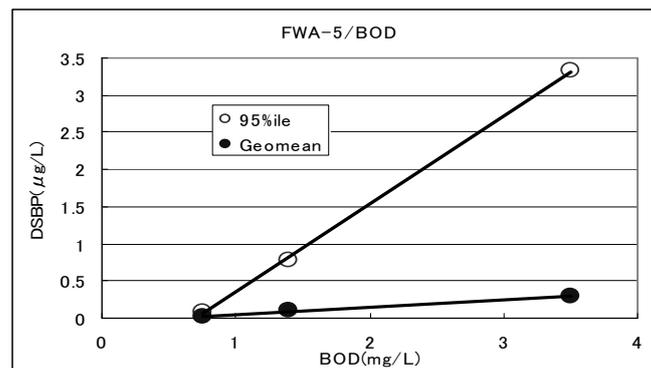
都道府県	河川名	地点	FWA-5 濃度	BOD(平均値)*
北海道	留萌川	16 線橋	0.002 μ g/L	0.7 mg/L
	石狩川	石狩大橋	0.10	0.9
宮城県	北上川	登米	0.06	0.8
山形県	赤川	浜中(新川橋)	0.002	0.9
茨城県	利根川	佐原(水郷大橋)	0.33	2.1
神奈川県	鶴見川	大綱橋	3.66	5.8
東京都	多摩川	拝島橋	0.04	1.0
	多摩川	関戸橋	0.06	1.7
	多摩川	田園調布堰	1.06	1.2
長野県	信濃川	平成大橋	0.04	1.1
静岡県	菊川	高田大橋	0.27	1.5
岐阜県	木曾川	能美大橋	0.04	0.6
大阪府	淀川	柴島	0.08	1.3
福井県	北川	高塚	0.01	0.6
島根県	江の川	桜江大橋	0.08	0.6
広島県	小瀬川	両国橋	0.03	1.7
徳島県	吉野川	高瀬橋	0.01	0.8
香川県	土器川	丸亀橋	0.02	3.6
福岡県	筑後川	瀬の下	0.03	1.2
長崎県	本明川	旭町	0.14	1.2
幾何平均			0.05	1.2
95 パーセントイル			1.19	3.7

*BOD は 2003 年度測定結果の公表値（国立環境研究所・環境数値データから転載）
幾何平均及び 95 パーセントイルは日本石鹸洗剤工業会が算出

得られている測定値を BOD の範囲ごとに、BOD の幾何平均、FWA-5 の幾何平均及び 95 パーセンタイルを求めた値と相関解析の結果を付表-2、付図-1 に示す。

付表-2 BOD と FWA-5 濃度との相関性

BOD, mg/L		FWA-5, µg/L	
範囲	幾何平均	幾何平均	95%ile
1 以下	0.75	0.019	0.092
1.1~2 以下	1.35	0.096	0.78
2.1 以上	3.53	0.289	3.33
Slope (回帰式傾斜)		0.095	1.164
Intercept(回帰式 y 切片)		-0.043	-0.784
r (相関係数)		0.9973	1.000
r ²		0.9945	1.000



$$\text{FWA 5(幾何平均)} = 0.0969 \times (\text{BOD 幾何平均:mg/L}) - 0.048 \quad r^2:0.9969$$

$$\text{FWA 5(95\%ile)} = 1.190 \times (\text{BOD 幾何平均:mg/L}) - 0.844 \quad r^2:0.9998$$

付図-1 蛍光増白剤 FWA-5 と BOD の相関性

相関解析結果を基に BOD 値ごとに推定した FWA-5 濃度を付表-3 に示す。想定 BOD は公共用水域の種類の基準に沿って選定した。

この解析によって限られた範囲での調査結果を普遍的で広範囲での FWA-5 の濃度分布として理解し、生態リスク評価において参照可能であると解釈する。

付表-3 BOD に対応した FWA-5 推定濃度

想定 BOD mg/L	BOD 対応 種類*	FWA-5 $\mu\text{g/L}$	
		幾何平均	95%ile
1	AA	0.05	0.38
2	A	0.14	1.54
3	B	0.24	2.71
5	C	0.43	5.04
8	D	0.72	8.53
10	E	0.91	10.86

以上より、やや汚れた河川(種類 C) 及び、さらに水質汚濁が進んだ河川(種類 E)における FWA-5 濃度は、それぞれ、 $5.04 \mu\text{g/L}$ 、 $10.86 \mu\text{g/L}$ と推定される。

* 公共用水域の種類指定

公共用水域の内、河川は利水目的に合わせて AA,A,B,C,D,E の 6 種類の種類に分類されており、AA~B が上水道水源(水道 1 級~3 級)、AA~C が水産用水(水産 1 級~3 級)として指定されている。

真名垣 聡,小島 早和香,原田 新,中田 典秀,田中 宏明,高田 秀重,高速液体クロマトグラフィ質量分析計による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および分解産物の分析方法の開発と環境試料への応用,水環境学会誌,28,621-628(2005)

三浦 千明,西山 直宏,山本 昭子,家庭洗剤用界面活性剤の生態リスク評価,化学生物総合管理,1,259-270(2005)

蛍光増白剤の
ヒト健康影響と環境影響に関するリスク評価の結果について

日本石鹼洗剤工業会
環境・安全専門委員会

2007年(平成19年) 10月初版発行

〒103-0027 東京都中央区日本橋 3-13-11

T E L 03-3271-4301

F A X 03-3281-1870

禁無断転載