

女性用生理用品のDioxin分析

申正和、安允瓊、劉宣伶、洪宗基

韓國基礎科學支援研究院、有害物質分析研究チーム

Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in sanitary products of women

Jeoung Hwa Shin, Yun Gyong Ahn, Yoo Sun Young, Jongki Hong
Korea Basic Science Institute, Hazardous Substance Research Team
(jhshin01@kbsi.re.kr)

ABSTRACT : The analytical method for determination of PCDD/Fs in sanitary products on women clothing was development. It was compared and analyzed for 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) on sanitary products from country Korea, Japan(3 different brands). Experimental methods were consisted of comparison of extracting solvent and analysis of PCDD/Fs in sanitary products. The procedure was based on EPA method 1613. we need to set standards of measurement for harmful materials contained in textile goods.

I. 目的

近年、科學工業の急速な發達とその応用分野の擴大として多量の科學物質が色々な分野に応用され、健康及び環境汚染の問題が大きくなっている¹⁾。女性の社會進出と共に化學纖維の使用と一回用品の使用頻度が多くなり、女性の一回用生理用品の使用は普遍化されてきた。また、最近20-30年間、女性癌の發生率の中、子宮癌の増加が顯著に増え、女性の子宮關連の疾患中の子宮内膜症が若い女性にまでも幅廣く發生している²⁾。このような現象の原因は環境汚染と食生活から來ると思われるが、新生兒から一回用品のオムツの使用と共に大きくなって、また、生理の始まる時期から一回用品の生理用品を使用する現狀況でもまた原因になると思われ

る。洗濯が不可能³⁻⁴⁾で身体部位の重要な部位に直接に露出されることでその有害性の評価は必要である。本研究では韓國、日本で市販されている女性用の生理用品のダイオキシンを分析標準化の方法を開發することを目的とする。

II. 方法

1. 條件

1) Soxhlet抽出時の有機溶媒比較

試料は韓國で市販している3社を選んで購入し、Soxhlet抽出時の有機溶媒(A-Toluen e、B-Hexane:Dichloromethane=1:1)を変更した。

2) 韓國、日本の生理用品のDioxin分析

試料は韓国、日本で一般的に市販している各3社を選んで購入した。

2. 分析条件

1) 試料の抽出条件

試料処理は繊維製品の前処理方法としてアメリカのEPA Method 1613(Environmental Protection Agency)の試料前処理方法(Fig.1)に基にし実験1、実験2の各試料5gを有機溶媒 toluene (実験1ではtolueneまたはHexane:Dichloromethane=1:1)を使用し24時間のSoxhlet抽出した後、黄酸処理、多層シリカゲル clean up、アルミナ clean upの順序で行い分析した。

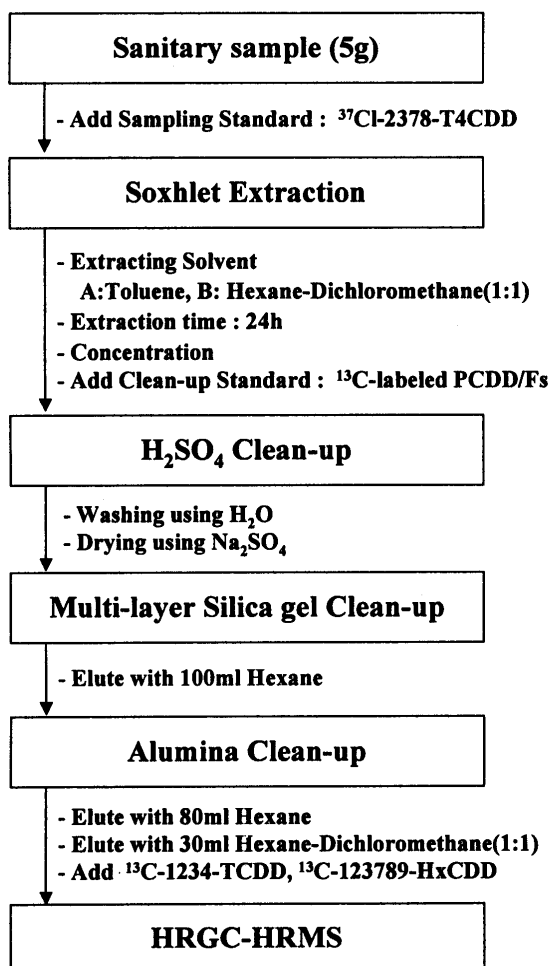


Fig. 1 Schematic diagram for analytical procedure

2) 高分解能気体クロマトグラフ-高分解能質量分析器 (HRGC-HRMS)

分解能10,000以上、JEOL MS700D (Akishima, Tokyo, Japan) を使用した。

(1) GC 分析条件

項 目	内 容
Instrument	HP 6890 PLUS
Column	SP-2331(60m×0.32mm×0.20 μ m)
Oven Temp.	start temp.:100 $^{\circ}\text{C}$, 3.0min hold 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 200 $^{\circ}\text{C}$, 0min hold, 2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 260 $^{\circ}\text{C}$, 25min hold
Injector Temp.	280 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	Constant flow 1.0mL/min, 10.0 psi

(2) MS 分析条件

項 目	内 容
Instrument	JEOL-MS700D
Ionizing mode	EI/SIM
Source Temp.	260 $^{\circ}\text{C}$
Ion current	500 μA
Ion Voltage	38eV

III. 結果及び考察

1. Soxhlet抽出時の有機溶媒比較

Table1は試料の前処理時、有機溶媒を toluene、hexane:dichloromethane=1:1で処理した結果である。Aの条件とBの条件いずれもすべての測定項目で検出以下だった。

実験中に添加する標準物質の回収率は試料の抽出から実験科程での損失の確認ができる一つの尺度になる。

試料抽出の標準物質($^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD)の回収率はA条件の場合35-50%、B条件の場合35-95%としてB条件の方が高かった。

精製用標準物質(^{13}C -labeled PCDD/Fs)の

Table 1 PCDD/Fs-TEQ in sanitary products

(pg · TEQ/g)

PCDD/F	K1		K2		K3	
	K1-A	K1-B	K2-A	K2-B	K3-A	K3-B
2,3,7,8-TeCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8-PeCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
OCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,7,8-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,4,7,8-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,6,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
OCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total	0	0	0	0	0	0

A-toluene B-hexane : dichloromethane (1:1) N.D- not detected

Table 2 PCDD/Fs-TEQ in sanitary products

(pg · TEQ/g)

PCDD/F	K			J		
	K1	K2	K3	J1	J2	J3
2,3,7,8-TeCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8-PeCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
OCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,7,8-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,4,7,8-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,6,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
OCDF	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Total	0	0	0	0	0	0

K : Korea J : Japan N.D- not detected

回収率はA条件の場合30-56%、B条件の場合30-106%としてB条件の方が高かった。全体的にB条件の方の回収率が高く、特にK 2のB条件では試料抽出の標準物質、精製用標準物質の回収率は各々89.7%、70-106%を示し、基準範囲の50-120%内に入った。それは、Soxhlet抽出後、有機的な妨害物質を除去するために行う黄酸処理の回数が少なかったためであると思われる。

2. 韓国、日本の生理用品のDioxin分析

Table 2 は韓国、日本の女性用生理用品のDioxin分析結果を示している。Soxhlet抽出時の有機溶媒はtolueneを使用した。Kは韓国の試料、Jは日本の試料を表している。

K、J いずれもすべての測定項目で検出以下だった。

試料抽出の標準物質の回収率はKの場合35-50%、Jの場合35-86.5%、精製用標準物質の回収率はKの場合30-56%、Jの場合35-114%、特にJ 1、J 2は50-114%を示し、基準範囲の50~120%内に入った。

以上の結果からSoxhlet抽出時の有機溶媒はtolueneで抽出するよりHexane : Dichloro-methane=1:1で抽出する方法が内部標準物質の回収率が高かった。試料別に比べるとKよりJの内部標準物質の回収率が高かった。

IV. まとめ

本研究では女性用の生理用品の試料のDioxins抽出とclean up過程を効果的にするため、Soxhlet抽出時に有機溶媒をtolueneの使用時とhexane:dichloromethane=1:1の使用時との比較の実験と韓国、日本で一般的に使用している試料を対象に発癌性の主要因になるダイオキシン分析を行った結果は次の通りである。

1. 有機溶媒の比較としてAの条件とBの条件いずれもすべての測定項目で検出以下だった。試料抽出の標準物質の回収率はAの条件35-50%、B条件が35-95%としてB条件の方が高かった。精製用標準物質の回収率はA条件30-56%、B条件30-106%としてB条件の方が高かった。
2. 韓国の場合、すべての測定項目で検出以下だった。試料抽出の標準物質の回収率、精製用標準物質の回収率は35-50%、50-56%を示した。
3. 日本の場合、すべての測定項目で検出以下だった。試料抽出の標準物質の回収率、精製用標準物質の回収率は35-86.5%、35-114%であった。

参考文献

- 1) Tae-Kee Hong, Young-Hoon Lee, Youn-Soo Shin, Sang-Jun Park and Sang-Kyu Nam, Evaluation of harmful substances in the selling underwears, korea society for environmental analysis, 3(2), 141-146, 2000
- 2) Gibbs, Lois Marie. Dying from Dioxin. South End Press, 116 Saint Botoph Street, Boston, 2001
- 3) Michael Horstmann and Michael S. McLachlan, Results of an initial survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDD) and dibenzofurans(PCDF) in textiles. Chemosphere, 31(2), 2579-2589, 1995
- 4) Jorg Klasmeier Anneke Muhlebach and Michael S. McLachlan. PCDD/Fs in textile- Part II: Transfer from clothing to human skin. Chemosphere, 38(1), 97-108, 1999