

家庭用抗菌加工商品に関する調査（第1報） 抗菌加工表示された家庭用品中の加工剤の測定及び 金属溶出試験について

白木康一，古沢 幸，奥村直尊*，中屋謙一

要 旨

ここ数年細菌の増殖を押さえる目的で抗菌加工された家庭用品が市販されているが，使用抗菌加工剤名あるいはその効果，安全性について十分表示されている商品は少ない．これら抗菌加工商品について無機金属抗菌加工剤使用実態を中心に金属量を測定し，使用金属の推定を試みた．あわせてその他の抗菌加工剤についても検討した結果，無機金属系抗菌剤は，銀，銅，亜鉛単独あるいは銀－銅，銀－亜鉛の複合での使用が推定された．有機系のヒノキチオール加工商品からヒノキチオールは，検出されなかった．金属系抗菌剤使用判明商品を除いた使用抗菌剤不明商品について，チアベンダゾール，ヒノキチオールの測定を行ったが，いずれの製品からも検出されず抗菌剤の特定はできなかった．

金属溶出による皮膚障害の懸念から無機金属抗菌加工剤使用の衣料品について人工汗による溶出試験を行った結果，微量ではあるが銅等の金属が溶出するものがみられた．

キーワード：抗菌加工商品，無機金属系抗菌加工剤，ヒノキチオール，チアベンダゾール

1 はじめに

最近，清潔感，快適性を求める傾向にある社会において，衣類や台所用品等の抗菌防臭加工を施した商品が市販されるようになった．

これら抗菌防臭加工された商品は，付加価値を高めた差別化商品として市販されているようである．

抗菌防臭加工剤¹⁾は，金属系のもの，有機シリコン第4級アンモニウム塩系及び天然のヒバ抽出オイル等の有機系のものがある．しかし，抗菌防臭加工剤使用商品の表示には，加工剤の明記されていないものが多く，これらの加工剤の種類や使用実態については明らかではない．このため安全性への懸念とともに消費者に誤った認識や過度の期待感を与える可能性が懸念される．今回金属系加工剤の使用実態を中心にこれら加工商品についての試買調査によりその実態を明らかにするため各種金属量を測定し，検出した金属から使用されている加工剤の推定を試みた．またその他の抗菌加工剤の使用についても併せて検討した．

更に，無機系抗菌剤使用が推定された衣料品については，金属溶出による皮膚障害²⁾が懸念されることか

ら人工汗による金属溶出試験を行った．併せてまな板等の合成樹脂製品についても食品衛生法規格基準による金属の溶出試験を行った．

2 実験方法

2.1 試 料

市販の抗菌加工表示された家庭用品のうち繊維製品として，靴下（21検体），下着（15検体），タオルとふきん（11検体），おしめカバーとよだれかけ（3検体）並びにプラスチック製品としてまな板（4検体），ラップ類（4検体）の計6品目（58検体）を試料とした．内訳を表1に示した．

2.2 試 薬

硫酸，硝酸及び酢酸：有害金属測定用（和光純薬工業製）を用いた．

銀（Ag），亜鉛（Zn），銅（Cu），アルミニウム（Al）標準試薬：原子吸光分析用（和光純薬工業製）を用いた．

ヒノキチオール標準品：東京化成工業製を用いた．

アセトニトリル及びメチルアルコール：液体クロマ

岐阜県保健環境研究所：504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘1-1

*岐阜県食肉衛生検査所：503-0015 大垣市林町3-167-1

表1 測定対象抗菌剤加工表示製品一覧表

試料名	No	表示抗菌剤	試料名	No	表示抗菌剤
靴 下	1	不明	下 着	33	有機シリコン第4アンモニウム塩
	2	第4級アンモニウム塩		34	セム加工
	3	無機系抗菌剤		35	ヒノキチオール
	4	不明		36	不明
	5	不明		37	キチン、キトサン
	6	酸化銅		38	ヒノキチオール
	7	セム加工		39	不明
	8	不明		40	不明
	9	有機シリコン第4アンモニウム塩		41	不明
	10	EMバイオ酵素加工		42	金属含有セラミック
	11	不明		43	レモンユーカリオイル
	12	有機シリコン第4アンモニウム塩		44	青森ヒバオイル
	13	不明		45	青森ヒバオイル
	14	不明		46	青森ヒバオイル
	15	抗菌性ゼオライト		47	青森ヒバオイル
	16	不明		48	青森ヒバオイル
	17	不明	よだれかけ おむつカバー	49	青森ヒバオイル
	18	青森ヒバオイル		50	青森ヒバオイル
	19	不明	ま な 板	51	無機系抗菌剤
	20	青森ヒバオイル		52	無機系抗菌剤
	21	青森ヒバオイル		53	不明
	22	ヒノキチオール		54	無機系抗菌剤
ふ き ん タ オ ル	23	不明	ラ ッ プ 等	55	銀系抗菌剤
	24	青森ヒバオイル		56	不明
	25	不明		57	銀系抗菌剤
	26	有機シリコン第4アンモニウム塩		58	無機系抗菌剤
	27	ラベンダー、ヒノキチオール			
	28	アロエ、ヒノキチオール			
	29	青森ヒバオイル			
	30	青森ヒバオイル			
	31	天然セラミック			
	32	青森ヒバオイル			

トグラフィー用（和光純薬工業製）を用いた。

チアベンダゾール（TBZ）：残留農薬試験用（和光純薬工業製）を用いた。

ラウリル硫酸ナトリウム：イオンペアー用（ナカライテスク製）を用いた。

2.3 装 置

ICPは、日本ジャーレルアッシュ社製IRIS-APを使用した。

原子吸光光度計は、日立製作所製日立Z-6100を使用した。

液体クロマトグラフィー（HPLC）は、島津製作所製LC10Aシステムを使用した。

2.4 分析条件

2.4.1 金属測定条件

ICP：高周波出力1150W，補助ガス流量0.5L/min，ポンプ回転100RPM，アルミニウム測定波長396.1nm

原子吸光光度計測定波長：Zn：328.1nm，Ag：309.3nm，Cu：324.8nm，

2.4.2 ヒノキチオール HPLC 測定条件

中島等³⁾の方法の測定条件に従った。

2.4.3 TBZ 測定条件

観等⁴⁾の方法の測定条件に従った。

2.5 金属試験溶液の調製

試料を細切し，その0.5gを精秤してケルダールフ

表2 金属系抗菌加工及び加工剤不明製品中の金属含量

試料名	No	表示抗菌剤	金 属 名 ($\mu\text{g} / \text{g}$)				推定される 金属系抗菌剤
			A g	C u	Z n	A l	
靴 下	1	不明	ND	ND	3.6	19.4	
	3	無機系抗菌剤	910	6640	7.3	14.8	Ag-Cu
	4	不明	ND	240	2.0	18.9	Cu
	5	不明	ND	ND	185	19.5	Zn
	6	酸化銅	ND	372	5.0	10.3	Cu
	8	不明	ND	ND	3.1	9.6	
	1 1	不明	ND	ND	2.0	5.3	
	1 3	不明	ND	ND	1.0	26.8	
	1 4	不明	ND	ND	14.4	8.4	
	1 5	抗菌性ゼオライト	10.4	ND	2.3	100	Ag
	1 6	不明	ND	ND	39.0	Nd	
	1 7	不明	ND	ND	195	8.2	Zn
	1 9	不明	ND	ND	4.4	14.4	
ふ き ん	2 3	不明	ND	ND	2.9	18.0	
	2 5	不明	ND	ND	1.2	4.7	
	3 1	天然セラミック	ND	ND	1.3	7.4	
下 着	3 4	セム加工	ND	ND	0.4	3.5	
	3 6	不明	ND	ND	0.3	7.7	
	3 9	不明	ND	ND	0.5	2.6	
	4 0	不明	ND	ND	0.8	4.9	
	4 1	不明	ND	ND	1.0	4.3	
	4 2	金属含有セラミック	4.8	ND	528	18.1	Ag-Zn
ま な 板	5 1	無機系抗菌剤	140	ND	135	5.8	Ag-Zn
	5 2	無機系抗菌剤	125	ND	163	18.5	Ag-Zn
	5 3	不明	ND	ND	6.8	2.5	
	5 4	無機系抗菌剤	7.4	ND	126	72.0	Ag-Zn
ラ ッ プ 等	5 5	銀系抗菌剤	8.8	ND	203	ND	Ag-Zn
	5 6	不明	79.5	ND	239	ND	Ag-Zn
	5 7	銀系抗菌剤	33.0	ND	138	ND	Ag-Zn
	5 8	無機系抗菌剤	3.2	ND	22.9	ND	Ag-Zn

ND : 不検出

ラスコにとり、硫酸 1 mL 及び硝酸 5 mL を加えておだやかに加熱分解を行った。フラスコ内容物を 20 mL 試験管に移し、次いでフラスコ内を少量の蒸留水で洗って先の試験管に加えた後、蒸留水で 20 mL にしたものを試験溶液として原子吸光分析及び ICP 分析に供した。必要があれば遠心分離あるいはろ過し試験溶液とした。

2.6 ヒノキチオール試験溶液の調製

中島等³⁾の方法に従って、以下のように試験溶液の調製を行った。

細切した試料 5 g を 300 mL ナス型フラスコに採り、メタノール 200 mL を加えて 70℃ で 1 時間加熱還流抽出した。抽出液をガラスフィルター (G 2) でろ過後、

10 mL に濃縮して 50 mL 遠沈管に移した。これに 20 mM リン酸二水素ナトリウム (pH 2.4) 15 mL 及びシクロヘキサン 10 mL を加え 5 分間振とうした後、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。その上澄液をナス型フラスコに採り、再度遠沈管にシクロヘキサン 10 mL を加え同様の操作を 2 回繰り返す。その上澄液を先のナス型フラスコに合わせシクロヘキサンを減圧濃縮した後メタノール 10 mL に溶解した。その溶液をあらかじめ調製した C18 カートリッジカラムに負荷し、次いでメタノール 20 mL を流してヒノキチオールを溶出させた。溶出液を 2 mL に減圧濃縮してフィルターでろ過したものを試験溶液とし、HPLC 分析に供した。標準溶液についても同様の操作を行った。

2.7 T B Z試験溶液の調製

観等⁴⁾の方法に従い、以下のように試験溶液を調製した。細切した試料1 gを200mLナス型フラスコに採り、メタノール150mLを加えて80℃で1時間加熱還流抽出した。抽出液をガラスフィルター（G2）でろ過した後、50℃で減圧濃縮した。残渣に0.05N硫酸を加えてよくふりまぜた後、300mL分液ロートに移し、再度フラスコに0.05N硫酸50mLを加えて同様の操作をした。分液ロートに5N水酸化ナトリウム5mL、酢酸エチル75mLを加えて5分間振とう抽出し、酢酸エチル層を分取した。さらに水層に酢酸エチル75mLを加えて同様に抽出を行い、先の酢酸エチル層に合わせてから無水硫酸ナトリウムで脱水してから減圧濃縮して内部標準溶液5mLを加えて試験溶液とし、HPLC分析に供した。

標準溶液についても同様の操作を行った。

2.8 金属系抗菌加工処理製品の溶出試験溶液の調製

2.8.1 合成樹脂製品

食品衛生法の器具及び容器包装の試験方法に従って、試料の表面積1cm²あたり2mLの4%酢酸溶液を用い60℃で30分間静置して金属溶出を行い、試験溶液としてICP及び原子吸光分析に供した。

2.8.2 繊維製品

JIS（L 0848-1996）の酸性及びアルカリ性の人工汗調製法に従って両液を調製した。試料をビーカーに採り、試料の表面積1cm²あたり2mLの人工汗をそれぞれ加え、室温にて8時間放置した後、ガラスフィルター（G2）でろ過したものを試験溶液としてICP及び原子吸光分析に供した。

3 結 果

3.1 金属系抗菌加工剤含量について

金属系抗菌剤使用表示のある製品及び使用抗菌剤不明の製品についてAg, Cu, ZnおよびAl含量を測定し、無機系抗菌剤の使用の有無及び推定を行った。その結果を表2に示した。

ラップを除きほとんど全ての検体からアルミニウムが検出されたことより担体であるゼオライトが使用され、これにAg, Cu, Znのいずれかを単独で、あるいは各々を組み合わせたものを保持させた抗菌剤の使用が推定された。

そのうち、Cu系、Zn系が各々2例、Ag系が1例、Ag-Zn系が4例、Ag-Cu系が1例であった。またラップ等では、Ag-Znの組み合わせが特徴的であった。その他の試料では検出された金属が少量であったことが

表3 ヒノキチオール加工表示製品及び加工剤不明製品中のヒノキチオール含有量

試料名	No	表示抗菌剤	ヒノキチオール ($\mu\text{g/g}$)
靴 下	1	不明	ND
	8	不明	ND
	11	不明	ND
	13	不明	ND
	14	不明	ND
	16	不明	ND
	18	青森ヒバオイル	ND
	19	不明	ND
	20	青森ヒバオイル	ND
	21	青森ヒバオイル	ND
ふ き ん タ オ ル	22	ヒノキチオール	ND
	23	不明	ND
	24	青森ヒバオイル	ND
	25	不明	ND
	27	ラベンダー、ヒノキチオール	ND
	28	アロエ、ヒノキチオール	ND
	29	青森ヒバオイル	ND
	30	青森ヒバオイル	ND
	32	青森ヒバオイル	ND
	35	ヒノキチオール	ND
下 着	36	不明	ND
	38	ヒノキチオール	ND
	39	不明	ND
	40	不明	ND
	41	不明	ND
	44	青森ヒバオイル	ND
	45	青森ヒバオイル	ND
	46	青森ヒバオイル	ND
	47	青森ヒバオイル	ND
	48	青森ヒバオイル	ND
よだれかけ おむつカバー	49	青森ヒバオイル	ND
	50	青森ヒバオイル	ND
まな板	53	不明	ND

ND：不検出

ら有機系の抗菌剤かあるいはその他の抗菌剤を使用しているものと思われる。

3.2 ヒバオイル（ヒノキチオール）抗菌加工剤について

ヒバオイル（ヒノキチオール）使用が表示された製品及び使用抗菌剤不明の製品についてヒノキチオールの測定を行った。本法によるヒノキチオール標準品の10ppmでの添加回収率は約20%、100ppmでは約

40%と低回収率ではあったが、数 μg 程度のヒノキチオールを測定することが可能なので本法で測定を行った。その結果を表3に示した。

いずれの製品からも、ヒノキチオールは検出されなかった。

3.3 チアベンダゾール (T B Z) 抗菌加工剤について

T B Zが繊維製品に使用されている報告があることから、使用抗菌剤が不明な製品のうち金属系の抗菌剤と推定されたもの以外の製品 (No. 1, 8, 11, 13, 14, 16, 19, 23, 25, 36, 39, 40, 41, 53) について T B Z の測定を行った。

該当製品すべてから T B Z は検出されなかった。

3.4 金属系抗菌加工処理製品の金属溶出について

合成樹脂製品について Ag, Cu, Zn, Al の溶出試験を行った結果を表4に示した。また繊維製品は、人工汗 (酸性, アルカリ性) による Ag, Cu, Zn, Al の金属溶出試験を行った。溶出時間は、身体に着用している時間を約12時間とし、その2/3の8時間を活動時間と考えて設定した。その結果を表5, 表6に示した。

表4に示した測定結果から合成樹脂製品では、いずれの試料からも Ag, Cu, Zn, Al の溶出は認められなかった。

表4 合成樹脂製品の金属溶出試験 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

試料名	No	Ag	Cu	Zn	Al
まな板	5 0	ND	ND	ND	ND
	5 1	ND	ND	ND	ND
	5 2	ND	ND	ND	ND
	5 3	ND	ND	ND	ND
	5 4	ND	ND	ND	ND
ラップ等	5 5	ND	ND	ND	ND
	5 6	ND	ND	ND	ND
	5 7	ND	ND	ND	ND

ND : 不検出

繊維製品では、酸性及びアルカリ性の人工汗のどちらによっても Ag 以外の金属の溶出がみられる例が多い傾向にあった。酸性, アルカリ性とも Cu 系抗菌剤加工製品 (No. 3, 4, 6) からは, Cu が $0.2 \sim 11.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。Zn 系抗菌剤加工製品 (No. 5, 17, 42) からは, Zn が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。また, 酸性人工汗では, すべての製品から Al の溶出が認められた。

表5 繊維製品の人工汗 (酸性) による金属溶出試験 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

試料名	No	Ag	Cu	Zn	Al
くっ下	3	ND	11.6	0.1	1.0
	4	ND	0.3	ND	7.6
	5	ND	ND	0.2	1.0
	6	ND	0.8	ND	0.9
	1 5	ND	ND	ND	0.4
	1 7	ND	ND	0.4	0.9
下 着	4 2	ND	ND	0.5	0.9

ND : 不検出

表6 繊維製品の人工汗 (アルカリ性) による金属溶出試験 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

試料名	No	Ag	Cu	Zn	Al
くっ下	3	ND	10.3	0.1	0.1
	4	ND	0.2	ND	ND
	5	ND	ND	0.3	0.2
	6	ND	4.0	0.1	ND
	1 5	ND	ND	ND	ND
	1 7	ND	ND	0.2	0.1
下 着	4 2	ND	ND	0.4	0.4

ND : 不検出

4 考 察

抗菌防臭加工表示された市販製品に使用されている抗菌剤の検出, 同定を試みた。金属系抗菌剤については, その金属含有量を測定することにより抗菌防臭の目的で添加された金属のおおよその推定はできた。繊維製品は, Ag, Cu, Zn を単独あるいは, Ag-Cu, Ag-Zn といった複合の抗菌剤が使用されていると推定された。またラップ, まな板製品では, Ag-Zn の複合の抗菌剤の使用が特徴的に使用されていると推定された。一方有機系抗菌剤の推定は, 困難であった。ヒノキチオールでは, 添加回収率が低回収率であったことに若干の問題があることを考慮しても, 市販のヒノキチオール使用の製品からヒノキチオールが検出されなかった理由として, 中島⁵⁾, 小川⁶⁾等が指摘しているように、ヒノキチオールが分解しやすいということ, あるいは製品から昇華した可能性や繊維中の金属と錯体を形成して抽出されなかったことなどが考えられる。

ヒノキチオール以外で考えられる抗菌剤として T B Z がある。金属系と判明したものとヒノキチオールの表示のあるもの以外の抗菌剤不明の製品について分析を行った結果, いずれの検体からも検出されず, T B Z は使用されていないことが判明したが, 抗菌剤の同定までには至らなかった。

人体アレルギーの影響²⁾が少ない金属類ではあるが着用時の汗により溶出して影響がでる懸念もあり、人工汗による溶出試験を行った結果、酸性、アルカリ性で若干の差はあるが微量のCu, Zn, Alの溶出がみられ、皮膚の弱い人に対する金属アレルギーも心配される。まな板等の合成樹脂製品の金属溶出試験では、溶出は認められなかったことから比較的安全性は高いように思われる。しかしながら従来からの先人の知恵である日光消毒、熱湯消毒等を行わなくなるおそれから抗菌能力を超えた場合の細菌繁殖による不衛生さも心配される。

現在抗菌加工された家庭用品の表示は、基準がなく業界でもその対応はまちまちである。また、抗菌加工処理表示はあるものの、種類、性状等の明確な表示がなされていないものも多く、取り扱いや、抗菌能力有効期間なども示されていない現状では、消費者に誤った認識や、過度の期待感を抱かせる可能性が懸念される。このような理由からも明確で消費者にわかりやすい表示の設定が早急に望まれる。

文 献

- 1) 坂上末治, 抗菌のすべて, 繊維社、117, 1997
- 2) 日本接触皮膚学会第16回学術シンポジウム “金属アレルギー” 皮膚, 34, 30-73, 1992
- 3) 中島晴信, 宮野直子, 松永一朗, 沢辺善之, 高塚正: 抗菌防臭加工剤の安全性評価 (15) 抗菌加工製品中のヒノキチオール分析, 第34回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 182-183, 1987
- 4) 観照雄, 岩崎由美子, 山辺秀夫, 上原真一, 中村弘: 家庭用品の衛生学的研究 (第34報) 抗菌・防臭等衛生加工表示された家庭用品中のチアベンダゾール (T B Z) の定量, 東京都衛生研究所報, 47, 53-56, 1996
- 5) 中島晴信, 宮野直子, 松永一朗, 沢辺善之, 高塚正: 抗菌防臭加工剤の安全性評価 (18) 抗菌加工布中のヒノキチオールの光分解性と抗菌効果, 第35回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 194-195, 1998
- 6) 小川仁志, 勝木康隆, 鈴木敬子, 松本ひろ子, 鈴木仁, 安田和男, 友松俊夫: 食品中のヒノキチオールの分析法, 東京都衛生研究所年報, 48, 129-134, 1997

Survey of Antimicrobial Processed Products in Household Necessities (1) —Elution of Metals and Measurement of Antimicrobial Agents in Household Necessities—

Kouichi SHIRAKI, Miyuki FURUSAWA, Naotaka OKUMURA*, Ken-ichi NAKAYA

*Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences : 1-1, Naka-fudogaoka,
Kakamigahara, 504-0838, Gifu, Japan*

**Present Address : Gifu Prefectural Office of Meat Inspection : 3-167-1 Hayasi-machi,
Ogaki, 503-0015, Gifu, Japan*