

婦人用下着に含有される有害物質の調査について

清水 源 治 久保田寿々代 金杉 幸 則*

はじめに

—現在市販されている衣類等の繊維製品は、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」に基づきホルムアルデヒドなど7項目の有害物質について基準値が設けられている。これら有害物質の基準違反件数は法が施行されて以来急減しており、昭和54年度末の全国集計では従来違反率の高かったホルムアルデヒドでも1%まで減少した¹⁾。本県においても昭和53年度以降基準値を超える製品は見つかっていない²⁾。

本県では繊維製品の監視にあたりこれまで下着、中衣、外衣、寝衣などそれぞれ5～10製品ずつ合計60～100製品を試買してきた。しかし市販されている製品は多岐にわたり、また試買できる製品数にも限りがあって効果的な監視が困難であった。そこで今回、繊維製品による被害調査³⁾の中で被害の最多事例を数えた婦人用下着だけを重点的に買い上げて集中監視を試みた。

婦人用下着は昭和56年3月現在、尿素樹脂に由来するホルムアルデヒド、衛生加工剤として用いられる有機水銀化合物、トリフェニル錫化合物およびトリブチル錫化合物、また毛を含む下着についてはディルドリンが規制されている。今回はこのうちディルドリンを除く4項目を監視項目に想定し、あわせて衛生加工剤として使用されることのある³⁾フェノール類、メチレンブルー活性物質(以下MBASと略す)、重金属とけい光増白剤、pHの5項目を調査した。なおこれら5項目は現在、法の規制対象外に置かれている。

方 法

1. 試 料

昭和55年7月から12月までに県下12店舗で試買した35メーカー103製品を試料とした。内わけはショーツ類(ショーツ、ズロース、衛生パンツ)21メーカー67製品、スリッパ類(プラスリッパ、スリッパ、ペチコート)10メーカー18製品、ブラジャー9メーカー12製品、ガードル類(ガードル、ボディスーツ)6メーカー6製品であった。それぞれの素材、色柄を表1,2に示したが、同一メーカー同一記号の製品はなかった。

試料はショーツ類、ガードル類は尻の部分、ブラジャーはカップと肩ひもを除いた部分、スリッパ類はすその部分から5～10gを取り、細切りにした(図1)。

表1 婦人用下着の素材

	綿	化学繊維	混紡	繊維以外のものを含む	不明	総数
ショーツ類	33	14	15	1	4	67
スリッパ類	4	11	3	0	0	18
ブラジャー	1	4	1	6	0	12
ガードル類	1	0	2	3	0	6

表2 婦人用下着の色柄

	白	ベージュ	ピンク～赤	橙～黄	緑～青	紫	黒	その他
ショーツ類	22	17	6	6	3	7	5	1
スリッパ類	5	5	0	1	1	2	4	0
ブラジャー	3	7	0	0	0	0	2	0
ガードル類	1	4	0	0	0	0	1	0

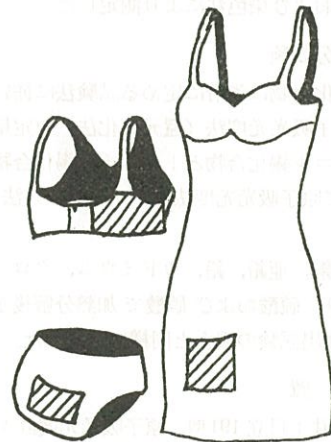


図1 婦人用下着の試料部分(斜線部分)

* 厚生部環境衛生課

2. 試験方法

(1) 抽出試験

試料2gに100mlの水を加え、40°Cの水浴中で1時間抽出し、ガラス濾過器G2で温時濾過して試験溶液を得た。この試験溶液を用いて次の試験を行った。

ホルムアルデヒドは試験溶液5mlをとり省令に定める試験法に従い、アセチルアセトンで比色定量した。

フェノール類の定量は4-アミノアンチピリンによる比色法⁴⁾によった。すなわち、試験溶液20mlをとってアンモニア緩衝液でアルカリ性とし、4-アミノアンチピリンとフェリシアン化カリウムの各溶液を加えてよく混和し、クロロホルム10mlで抽出した。このクロロホルム層を空試験液を対照に460nmの吸光度を測定した。なお標準溶液は試薬特級フェノール1gを水に溶かして1lとしたものを使用のつど標定し希釈して用いた。

MBASの定量はメチレンブルー法⁴⁾によった。すなわち、試験溶液20mlをとってアルカリ性リン酸一水素ナトリウム溶液、中性メチレンブルー溶液を加え、クロロホルム15mlおよび10mlで2回抽出した。このクロロホルムに水および酸性メチレンブルー溶液を加えて振とうし、静置後クロロホルム層を空試験液を対照に654nmで吸光度を測定した。標準溶液はABS測定用n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品から1,000ppm溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

重金属(銅、亜鉛、鉛、カドミウム、クロム)は試験溶液10mlをとって1N塩酸で2倍に希釈し、直接原子吸光光度法で定量した。この時D₂ランプを用いてバックグラウンドを補正した。標準溶液は市販されている1,000ppm溶液を適宜希釈して用いた。

pHおよびけい光増白剤は残りの試験溶液を用いてガラス電極法および染色法により測定した。

(2) 成分試験

有機水銀化合物は省令に定める試験法に従い、試料1gをとって原子吸光光度法(還元気化法)で定量した。またトリフェニル錫化合物とトリブチル錫化合物も同様に1gをとって原子吸光光度法(フレームレス法)で定量した。

重金属(銅、亜鉛、鉛、カドミウム、クロム)は試料0.5gをとり、硫酸および硝酸で加熱分解後水を加えて50mlとし抽出試験の場合と同様に定量した。

(3) 装置

分光光度計：日立191型、原子吸光光度計：日電バリオンAA775+CRA90、日立170-50A型、pH計：東亜電波工業HM-12A型

結果および考察

婦人用下着103製品の調査結果の最高値を表3に示した。なお各項目の定量下限は次のとおりであった。ホルムアルデヒド、MBAS 10ppm、フェノール5ppm、銅、亜鉛、鉛、クロム1ppm、カドミウム、有機水銀化合物0.1ppm、トリフェニル錫化合物、トリブチル錫化合物0.1ppm(スズとして)。また全製品とも定量下限を超えるもののなかった項目は表から除いた。

表3 調査結果の最高値(μg/g)

試験項目		ショー ツ類	スリッ プ類	ブラジ ャー	ガード ル類
溶 出 試 験	ホルムアルデヒド	70	≤10	≤10	≤10
	フェノール類	≤5	10	50	10
	M B A S	860	780	80	170
	pH(最高)	8.5	7.1	7.1	6.4
	pH(最低)	3.9	4.4	5.6	4.9
	銅	4	≤1	≤1	≤1
	亜鉛	8	≤1	5	≤1
クロム	≤1	2	≤1	≤1	
成 分 試 験	銅	420	150	6	12
	亜鉛	210	42	100	26
	鉛	16	4	2	≤1
	クロム	580	1400	560	490

1. ホルムアルデヒド

試買した製品は包装されていないものが多く十分に移染され得る状況にあったが、調査では法の基準値75ppmを超える製品はなかった。ショーツ2製品、衛生パンツから各々20, 50, 70ppmが検出されたが他の製品はすべて定量下限以下であり、製造工程での品質管理が行き届いていることをうかがわせた。

2. 有機水銀化合物

基準値1ppmが定められているが、調査では定量下限(0.1ppm)を超える製品はなかった。

3. トリフェニル錫化合物、トリブチル錫化合物

トリフェニル錫化合物は基準値1ppm(スズとして0.3ppm)、トリブチル錫化合物は1ppm(スズとして0.4ppm)が定められているが、ともに定量下限(スズとして0.1ppm)を超える製品はなかった。

4. フェノール類

ブラジャー12製品中8製品、ガードル4製品中3製品およびプラスリップ1製品から定量下限を上回るフェノール類が検出され、最高値は50ppmであった。フェノール系化合物は防菌、防カビの目的で衛生加工剤として繊維製品に使用されることがある。しかし今回の調査では検出された部位が引っ張り力に対する強度が要求される部分に集中し、またショーツなど他の製品からは検出されなかった。したがって溶出したフェノール類は衛生加工剤に由来するのではなく、これを原料とする樹脂または遊離する樹脂に由来することが予想された。なおフェノールおよびその誘導体はホルムアルデヒド同様皮膚毒性のあることが知られている⁵⁾。

5. メチレンブルー活性物質

陰イオン界面活性剤はその測定方法からMBASと呼ばれている。図2に調査結果をヒストグラムで示した。全製品中定量下限を超えたのは57製品で、ショーツ、ブラジャーなど下着の種類による違いは見られなかった。陰イオン界面活性剤は未反応樹脂を除くソービングの工程で用いられる。尿素樹脂で加工した場合未反応樹脂の残留はホルムアルデヒドの発生原因となるためソービングは重要な工程であるが、工業用洗剤は一般家庭用洗剤とは成分が異なる場合が多く皮膚毒性の強いものも少なくない。また陰イオン界面活性剤は繊維の柔軟加工剤に用いられることがあり、今回MBASとして860ppmにも

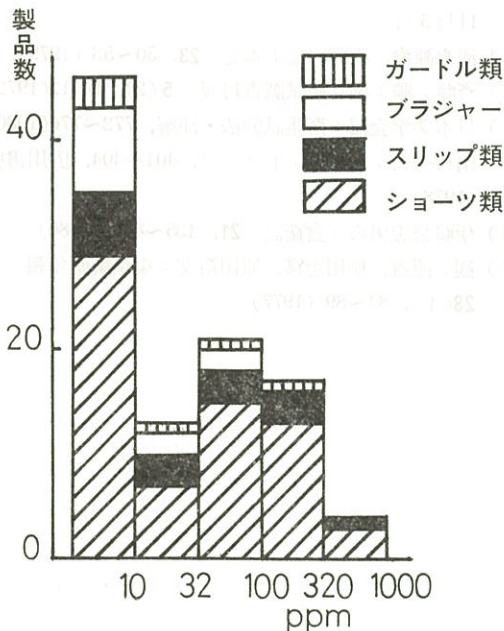


図2 婦人用下着のMBAS濃度の分布

及ぶ製品が見つかったがこれは残留したのではなく添加されたとも考えられる。

6. けい光増白剤

色柄に白が用いられていた35製品中、29製品からけい光増白剤が溶出した。けい光増白剤は種類が多く現在でもなお同定の困難な場合が多い⁶⁾。またその毒性も知られていないものが多く、この分野での研究の成果が待たれる。

7. pH

試験に用いた精製水のpHは5.5~5.8の間で変動があった。測定値の範囲は3.9~8.6で酸性側に偏ったが、これは精製水のpHによるもので現在のところ問題はないと思われる。

8. 重金属

繊維製品に含まれる重金属は染料や衛生加工剤など人為的に加えられる場合と不純物として混入する場合とが考えられる。今回行った調査ではクロムを含有する製品は黒の色柄のものに限られ、その濃度も高いことから衛生加工剤ではなくクロムブラックのような染料として用いられた可能性が強い。なおクロムを含んでいた12製品のうち溶出試験で定量下限を上回ったのは1製品にとどまった。しかし塩基性人工汗を溶出試験に用いると溶出量は時間とともに急激に増加し、この中には皮膚毒性の強い六価クロムも含まれることが観⁷⁾によって報告されている。

銅、亜鉛はフェノール系化合物やナフテン酸の金属塩の形で衛生加工剤に用いられることがある⁸⁾。また銅は染料として用いられることも多い。さらに緑色系の色どめの目的で銅化合物がフィックス剤として用いられることがある。銅は30製品に定量下限を上回る量が含まれていたが、これを色柄が緑~青の製品とその他に分けると図3のようになった。このヒストグラムは3~10ppmと100~300ppmとに中心を持つ二つの分布が重なっており、後者は染料またはフィックス剤に由来する分布といえよう。また亜鉛は72製品から定量下限を上回る量が検出された。その概要は図4に示したが、銅と同様に3~10ppmに中心を持つ分布になっている。これらの金属は単に混入したものと思われるが、重金属はその化学形態によって毒性も異なるためその混入源をつきとめておくことは必要であろう。なお溶出試験では銅が4製品から、亜鉛が3製品から定量下限を上回る量で検出された。

鉛はショーツ2製品、スリッパ、ブラジャー各1製品に定量下限を超える量で含まれていた。このうち3製品は銅を100ppm以上含む製品であることから、銅化合物の不純物として混入した可能性もある。カドミウムは定

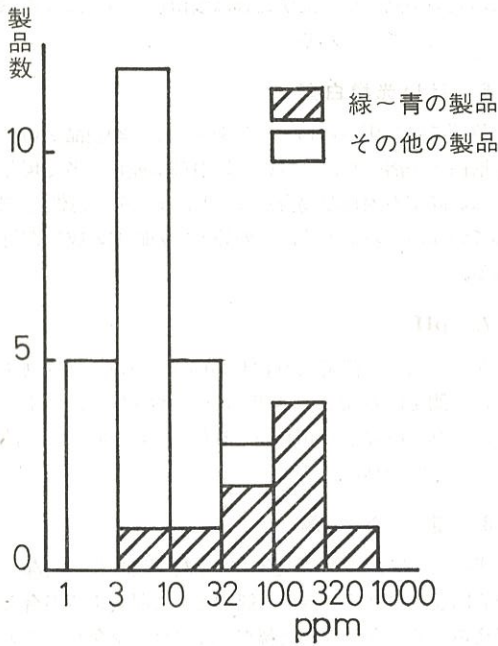


図3 婦人用下着の銅濃度の分布
(1 ppm以下は除く)

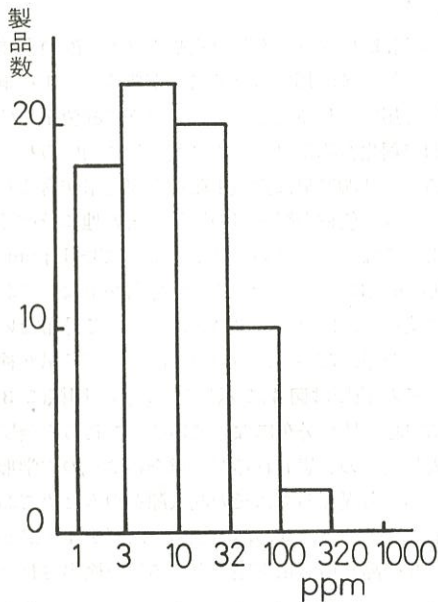


図4 婦人用下着の亜鉛濃度の分布
(1 ppm以下は除く)

量下限を超える量を含む製品はなかった。

以上の調査結果から、現在県下に流通している婦人用下着は法で規制される各項目で問題になる製品はないと思われた。しかし、ブラジャー、ガードルのフェノール類、白い色柄製品のけい光増白剤、黒い色柄製品のクロム、緑～青の色柄製品の銅および全般にわたりMBAS(陰イオン界面活性剤)については注意が必要であろう。

なお本研究は別途行った行政試験の試料を用いたものである。

ま と め

婦人用下着を対象にホルムアルデヒド、有機水銀化合物、トリフェニル錫化合物およびトリブチル錫化合物の集中監視を試行したが、これらの項目については問題になる製品は見つからなかった。しかし、法の規制外にあるフェノール類はブラジャー12製品中8製品、ガードル4製品中3製品から5 ppmを超える量が溶出し、またMBASは103製品中57製品から10 ppmを超える量で、けい光増白剤は白い色柄の35製品中29製品から溶出した。重金属は、クロムが黒い色柄の12製品すべてに、銅が緑～青の色柄製品に高い濃度で含まれていたが、共に溶出量は少なかった。また亜鉛が103製品中72製品に1 ppmを超える量で含まれていたが、溶出する製品は少なかった。pHについては問題がないと思われた。

文 献

- 1) 厚生省：家庭用品安全対策係長会議資料 昭和55年11月5日
- 2) 清水源治、深澤喜延：本誌 23, 50～53 (1979)
- 3) 齊藤 勲：国立衛試調査月報 5(2), 1～12(1972)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解, 772～776(1980)
- 5) 山村秀夫：中毒ハンドブック, 401～404, 広川書店(1978)
- 6) 伊藤誉志男ら：食衛誌 21, 435～441 (1980)
- 7) 舘 照雄, 植田忠彦, 原田裕文：東京衛研年報 28(1), 84～89 (1977)