

**1-2.化学製品**：これは、「商品分類」の「中分類 88—化粧品、歯みがき、石けん、家庭用合成洗剤及び家庭用化学製品」に該当するものである。製品数が多いのもこれに分類される製品である。これらの製品は、抗菌・除菌・防カビ・防臭・消臭・芳香・防虫・防虫等と併記されている製品が多かった。そこで、これら製品を中分類する時に優先順位をつけた。まず、調査した洗剤・洗淨剤は、全て抗菌・除菌などと併記されていた製品である。そこで、洗剤・洗淨剤を中分類の優先順位 1 位にした。つまり、洗剤・洗淨剤は、抗菌・除菌などと併記されていても全て洗剤・洗淨剤に分類した。その次に、抗菌剤、除菌剤、防カビ剤、防臭・消臭・芳香剤、防虫剤、殺菌・殺虫剤の順に順位づけた。それに、塗料・シンナー、ワックス、その他の 3 項目を加えた 10 項目とした。

**1-3.家具**：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 83—家具」に相当する。現在までのところ調査製品の種類と件数が少ないため中分類は設けていない。

**1-4.寝具**：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 82—家庭用繊維製品」のうち、下位分類の寝具とこたつふとんに該当するものが主である。他に、「大分類 8」には含まれていない中間製品である布団わたと、「中分類 83」で分類されているマットレス（運動用を除く）を加えた。ただし、乳幼児用の寝具については、先に述べた理由からここでは対象としない。以上のことから、中分類として、布団、こたつ布団、毛布、タオルケット、シーツ・カバー（タオルシーツや枕カバーを含む）、枕、ベッドパッド、マットレス、布団わたの 9 つに分類した。

**1-5.インテリア**：これは、「商品分類」の「中分類 82」の下位項目である床

敷物やクッション、カーテン、テーブル掛け、バスマットを対象とする。中分類は、床敷物、その他の床敷物、室内装飾、クッションの 4 つとした。

**1-6.台所用品**：これは、「中分類 77—台所用品及び食卓用品（銀器、銀めっき品及び類似金属品を除く）」に該当するもので、その下位分類である調理用具、飲食器、食卓器具、食料貯蔵器具、調理器具を中分類とした。食卓用ナイフ・フォークや箸などは「商品分類」では別個の分類項目として扱われているが、本分類表では飲食器に含め、同様に包丁は調理用具に含めた。また、ガスコンロ等の家庭用調理機器は「商品分類」の「中分類 84—冷暖房用、食品調理用器具及び装置並びに衛生設備用品」に分類されているが、本分類表では台所用品に含め、調理器具として分類した。なお、ふきんはタオルやバスタオルと同じく「中分類 82」の中で分類されているが、飲食器に対して使用されることの多いふきんはタオルと区別し、台所用品に含めた。また、台所用品はその種類が非常に多いため上記以外の台所用品をその他とした。以上のことから、中分類は調理用具、飲食器、食卓器具、食料貯蔵器具、調理器具、ふきん、その他の 7 項目とした。

**1-7.電気製品**：これは、「商品分類」の「大分類 6—その他の機器」に含まれるもので、中分類は、冷暖房器具、台所器具、清掃器具、加湿・除湿器、空気清浄機、トイレ器具、理美容器具、その他の 8 項目に分類した。

**1-8.電気製品関連用品**：これには、電気掃除機で使用される紙パックのような消耗品や、パソコンやビデオ機器の付属品が含まれる。掃除機用紙パック、エアコン用フィルター、OA 用品、AV 用品、衛生材料の 5 つの中分類とした。

1-9.日用雑貨品：いわゆる日用雑貨品は、商品分類の「大分類 8」のいずれかの下位分類に含まれているが、本分類表では「日用雑貨品」としてまとめ、中分類を清掃用品、風呂用品、トイレ用品、衛生材料、収納袋、タオル、作業用手袋、袋物、ゴミ袋、文房具、化粧品小物、衛生用パッド、洗濯用ネット、おもちゃ、その他の 15 とした。

1-10.乳幼児用品：これは、先に述べた理由から設けた大分類項目であり、家庭用品規制法の対象となる製品に限らず、いわゆる乳幼児への使用が想定される乳幼児衣服とその他の乳幼児用品である。中分類は、衛生衣服、下着、外衣、中衣、化学製品、寝具、トイレ用品、乳幼児用小物、乳幼児用タオル、おもちゃ、の 10 分類とした。なお、家庭用品規制法で指定されている 9 種類の製品については、中分類と小分類のいずれかの項目に該当するようにしているが、床敷物についてはこれまで対象製品がない。そのため、未だ分類項目としては設けていない。

1-11.履物：これは、「商品分類」の「大分類 8」の中の「中分類 80—履物」に該当する製品に中敷などを加え、靴、スリッパ、履物付属品の 3 つの中分類とした。

1-12.ペット用品：ペット用品は、「商品分類」の「中分類 85—その他の住生活用品」の中の「鳥獣用品（家畜・家きん用品を除く）」に該当する。今後の増加が予想され、またヒト用の製品と区別するために大分類として扱うことにした。中分類は、ペット用品とペット用化学製品の 2 つに分類した。

## 2. 抗菌製品の推移と現状

前述したように、本調査は限られた 3 店舗での調査が主であり、全国規模の調査ではないが、抗菌製品の市販実態をある程度は反映していると考え

る。また、経年的に同一店舗で調査をしているので、抗菌製品の推移も推測できると思われる。

1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998、2002、2004 年度の 9 年間に予め定めた同一店舗（系列の異なる大手スーパー店舗）での定点調査を行った。色違い、サイズ違い等の類似製品は 1 件として集計した。年度毎の製品の種類は重複しないように集計した。しかし、経年変化を見るために年度の異なった場合には同一製品も重複して集計した。1995、1999、2000、2001、2003 年度は、定点調査を行わなかったが、この 14 年間の調査商品数はのべ 5168 品になった。表 2-1 に 14 年間の調査製品を大分類別、年度別に製品数を集計した結果を示した。

衣服に分類した製品は、定点調査としては行わず、毎年市販製品を購入し、その表示を調査した。従って衣服に分類される製品は製品数の推移を反映していない。しかし、抗菌製品の始まりは衣服からであり、SEK マーク表示などの自主規制も衣服から始まったように日常に定着した製品である。2002 年度及び 2004 年度は、衣服も他の製品と同様に、2 店舗での定点調査を行ったのでその数からも衣服に分類される抗菌製品は多いことが分かる。

次に、店舗ごとに調査した年度が少し異なっているので、衣服を除いた調査製品数を、調査店舗ごとに大分類別、年度別に集計した。定点調査方法は、各年度いずれも A 店、B 店、C 店の順に調査を行い A 店で調査した商品は、B 店、C 店で販売していても調査対象としなかった。同様に B 店で調査した商品は、C 店での調査対象としなかった。従って A 店での調査件数が多くなっている。A 店での調査は、1991、1993、1994、1996、1997、1998、2002、2004

年度の8年間、B店での調査は、1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998、2002、2004年度の9年間、C店での調査は、1991、1992、1993、1994、1996、1997、1998年度の7年間に行った。表2-2にA店、表2-3にB店、表2-4にC店での大分類別の調査結果(経年変化)を示す。

1996年度に勃発した病原性大腸菌O-157の感染事故の影響で抗菌製品が激増してきた。本調査でも、衣服を除いた調査製品数が1996年度には320品と種類が増加し、その後も1997年度に622品、1998年度には1191品と、抗菌製品の種類は激増していった(表2-1)。この3年間の増加は3店舗共に同様の傾向で増加している(表2-2、表2-3、表2-4)。特に、台所用品、日用雑貨品、電気製品、化学製品、寝具、インテリア、電気製品の種類は多く、増加もしていた。数は少ないが履物、電気製品関連製品も増加の割合が大きかった。それに伴い抗菌加工が必要と考えられない製品の種類はさらに増加してきていた。

C店が2000年に閉店したため、2002年度及び2004年度はA、B2店舗での調査となった。現状を把握するため、1996年度からの3年間と2002及び2004年度に調査したA、B2店舗での調査製品数を比較する(表2-5)。寝具・インテリア製品はやや減少し、日用雑貨品、特に台所用品は減少している。これらの製品は、大腸菌O-157の大流行後に激増したが、時間が経過した時点で、不必要な加工が減少してきたものと考えられる。しかし、まだ抗菌加工が必要とは考えられない製品は多い。反対に化学製品は益々増加し、数は少ないものの乳幼児用品、ペット用品の増加が目立つ。

さらに、市販抗菌製品の安全性を詳細に考察するため、14年間の調査製

品を年度別に中分類別まで集計し、どのような製品が多いかを比較検討示した(表2-6)。ここでは、最近(2002及び2004年度)の調査で増加している化学製品、乳幼児用品、ペット用品に関して考察した。

まず、製品の種類も多くさらに増加している化学製品では、洗剤・洗浄剤、抗菌剤、除菌剤、防臭・消臭・芳香剤に分類される製品が大部分である。化学物質・薬品を用いて清潔にしようという傾向が見られる。化学製品は、使用されている抗菌剤(化学物質)による直接高濃度暴露の危険性も高く、これら製品の安全性に関しては特に配慮する必要がある。ところが化学物質そのものを使用しているにも拘わらず、2002年度と2004年度に調査した化学製品の中で使用化学物質名を表示した製品の割合は35%と低かった。今後表示も含めてこれら製品の安全性を評価し、安易な化学製品の使用に歯止めを掛ける必要があると考える。

次に、乳幼児製品の増加も問題があると考える。皮膚バリアーが未完成で感受性の高い乳幼児が使用する製品に、安易に抗菌剤を使用するのは安全性に問題がある。乳幼児は製品を直接口に含み、経口暴露の可能性もある。繊維評価技術協議会(SEKマーク)は、乳幼児製品や口に入る可能性のある製品には抗菌加工を行わない事を安全性に関する申し合わせ事項としている。それにも拘わらず、乳幼児製品が増加してきている。さらに、衛生衣服、下着だけでなく、小物、化学製品などが増加しているため、乳幼児が様々な製品の形で暴露される事が多くなってくると思われる。従って、乳幼児製品にも何らかの歯止めが必要だと考える。

ペット用品の増加も今後注目すべき事だと考える。例えば、室内で飼っ

ているペットの臭いを防ぐために抗菌剤を使用すれば、ペットだけでなくヒトへも暴露し健康被害の可能性も考えられる。これも安易な化学製品の使用であり、注意書き等による消費者の啓発が必要だと思われる。

食品衛生法では、器具・容器の原材料の材質別規格や着色料等の溶出試験は定められているが、器具・容器に防カビ剤などで加工した場合の、加工薬剤に対する規制は実質的になく、表示義務もない。従って、表示法も含めて、これら製品の加工薬剤の安全性をチェックするための監視体制を設ける必要があると考えられる。

繊維製品に関しては、繊維評価技術協議会（繊維評価技術協議会と繊維製品新機能評価協議会(JAFET)が統合)が安全性や評価法に関する自主基準を設定しており、基準に適合をした製品にはSEKマークを表示することを許可している。SEKマーク表示には同時に使用薬剤を表示することになっている。表2-7にSEKマーク表示製品の集計結果を示す。2002年及び2004年度の集計からは繊維製品が主である衣服でも47.3%、寝具は・インテリア製品では38%の表示しかなかった。過去の調査と比較しても、殆ど増加していない。これは、自主規制に未加入の会社も多く、未だ安全性に対する取り組みが進んでいない会社が多いものと考えられる。技術協議会の安全性に関する申し合わせ事項に、乳幼児用製品や食器用ふきん等の口に入る可能性のある製品には加工は行わないことになっている。SEKマーク表示のある乳幼児用繊維製品はみられないが、マークのない乳幼児用寝具が1製品あり、加工薬剤表示も無かった。食器用ふきんは5製品あり、全製品に使用薬剤表示が無く、1製品にはSEKマーク表示があった。また、

マスクは8製品も有り、使用薬剤表示は1製品（キトサン）だけであった。

### 3. 抗菌薬剤分類表

市販製品に使用されている抗菌剤の使用実態を把握し、評価・解析するには、調査製品に表示の抗菌剤を分類する必要がある。そこで、薬剤を分類するために、抗菌薬剤分類表を作成した。まず、繊維評価技術協議会（繊維評価技術協議会と繊維製品新機能評価協議会(JAFET)が統合)が作成した「抗菌防臭並びに制菌加工剤分類一覧表」<sup>10,11)</sup>をもとに、無機系薬剤(Inorganic agents)、有機系薬剤(Organic agents)、天然有機系薬剤(Natural ingredients)と3つに大分類し、さらに中分類、細分類と3段階に分類した。次に、化学製品などに使用されている薬剤は、防菌防黴学会発行の「防菌防黴学会事典」<sup>12)</sup>に従って薬剤を分類した。さらに、既分類表にない物質は追加し、抗菌薬剤分類表を作成した<sup>7,8)</sup>。今年度も分類表を改訂した。この分類表を表3に示す。

### 4. 製品表示による使用抗菌剤の判明割合

市販製品の表示から製品に使用されている抗菌剤がどの程度判明するかを14年間の調査から算出した。まず、使用薬剤を表示してある製品（使用薬剤名表示製品）の数を集計したところ、細分類の薬剤まで表示があったのは1367製品(26.5%)であった。(表4-1)。中分類まで表示があったのは、1809製品(35%)であり(表4-2)、大分類までの表示製品でも1873製品(36.2%)であった(表4-3)。

加工薬剤を知るためには製品に表示してあるブランド名(Brand name)から加工薬剤を推定できる場合がある。ブランド名とは、各メーカーが加工薬剤(薬剤ブランド)や、加工方法(加工ブランド)につけた商標名

(Trade name)である。例えば無機系薬剤(金属系)のバクテキラーは薬剤ブランド名であり、その薬剤を使用した加工ブランド名として、リブフレッシュAやリブフレッシュN等がある。表4-4にブランド名表示製品数の経年変化を示す。前述したように、衣服に分類した製品は、2002と2004年度以外は定点調査としては行わず、毎年市販製品を購入して、その表示を調査した。従って衣服の製品数の割合は少ないが、ブランド名表示製品は衣服、寝具、インテリア製品に分類した繊維製品が多く、総計1215製品(23.5%)あった。次にそれらの製品の使用薬剤を知るために、参考資料<sup>12-17)</sup>のデータや企業のホームページからの情報を基にブランド名から加工薬剤もしくは薬剤系を推定した。その結果を表4-5に示す。薬剤ブランドと加工ブランドの区別はせず、各製品に表示されたブランド名で各々集計した。このようにして製品の薬剤を推定したところ、ブランド名表示製品1215製品のうち975製品の大部分薬剤までが推定できた(80.2%)。この結果から、繊維製品を中心としたブランド名表示の市販製品には、第四級アンモニウム塩系と無機系抗菌剤が汎用されているが、最近では天然系抗菌剤、特にキトサン系を使用した製品が著しく増加してきている。付け加えると、我々の既報で、ヒノキチオールと表示した製品には、ヒノキチオール加工ではなく殆どの製品がヒバ油加工であることを報告している。しかしながら、現在でもヒノキチオールと表示した製品は多い。表4-6に抗菌剤の大分類までが推定できた製品の大分類別の集計を示した。

次に、薬剤名表示製品またはブランド名から薬剤が推定できた製品総数(使用薬剤判明製品数)を求めた。さらに、これらの製品を大分類別に集計

し、薬剤の判明割合を算出した。調査した全製品5168品中細分類までの薬剤が判明した製品は1606製品(31.1%)であった(表4-7)。表中の( )内に示す数値が薬剤の判明した製品数であり、大分類別の使用薬剤判明割合もあわせて示した。同様に、中分類までの薬剤が判明した製品は2276製品(44.0%)であり(表4-8)、大分類までの薬剤が判明した製品は2356製品(45.6%)であった(表4-9)。細分類薬剤までの判明割合は、過去(1997年、1998年)より現在(2002年、2004年)の方が上がって40%前後であるが、これは、判明割合の低い台所用品や日用雑貨品の製品数が減ってきているためと考えられる。

## 5. 製品の種別使用薬剤の現状と推移

製品の種別によって使用薬剤は特徴があり、判明割合も異なっていた。そこで、2004年度までの過去14年間に調査した代表的な製品の使用薬剤を年度ごとに集計し、経年変化を観察した。表5に製品の中分類別に使用薬剤(細分類)が判明した製品数の推移を示す。

### 5-1. 衣服

2項で前述したように衣服に分類した製品は、2002年度及び2004年度以外は定点調査を行っていないので使用薬剤の推移を反映しているといえない。しかし、衣服への抗菌加工は日常に定着している。表5-1に調査製品数の多かった(1)下着、(2)靴下及び(3)寝衣の使用薬剤を示す。有機系の第四級アンモニウム塩使用製品が多かったが、天然有機系薬剤ではキトサンやヒノキチオールを使用した製品が多かった。また、繊維評価技術協議会(SEKマーク)は、細分類までの薬剤分類表を作成しているが、殆どの市販製品には中分類までしか表示され

ていなかった。今後、細分類まで表示すべきだと考える。

## 5-2.化学製品

調査製品数も判明数も多いのが化学製品である。前述したように(1-2項)、表示から製品を分類する際に、洗剤・洗浄剤、抗菌剤、除菌剤、防カビ剤、防臭・消臭・芳香剤、防虫剤の順に優先順位をつけた。優先順位1位の洗剤・洗浄剤は製品数が多く、当然界面活性剤や、酸・アルカリ使用が多い。酵素使用の製品も24製品あった。(1)抗菌剤、(2)除菌剤、(3)防カビ剤、(4)防臭・消臭・芳香剤、(5)防虫剤の使用薬剤を表5-2に示す。抗菌剤には有機系薬剤(ピレスロイド系、イミダゾール系等)が多く、天然有機系も多かった。除菌剤には有機系薬剤、特にアルコール類のエチルアルコールが多く、塩化ベンザルコニウムの使用も多い。最近では、天然有機系薬剤の添加も多くなっている。防カビ剤は防虫剤との併用が多く、有機系薬剤の防虫剤(ピレスロイド系、パラジクロロベンゼン等)を使用してある製品が多かった。イミダゾール系のチアベンダゾールの使用も多かった。防臭・消臭・芳香剤は、有機系及び天然有機系薬剤の使用が多く、有機系では界面活性剤とエチルアルコールが多かった。天然有機系薬剤の使用が増加してきている。防虫剤の製品数は41と少ないが、これは優先順位が低いため、実際に防虫と表示されていた製品は149製品あった。有機系薬剤が多く、やはりピレスロイド系のエンペントリンやフェントリン及びパラジクロロベンゼン等の防虫剤が使用されており、表示割合も高かった。

## 5-3.寝具

寝具は、同じ繊維製品である衣服と比べて薬剤判明割合は低いが、使用薬剤は有機系の第4級アンモニウム塩

使用製品が多かった。天然有機系薬剤もキトサンやヒノキチオールを使用した製品が多かった。表5-3に、製品数の多い(1)布団と、(2)シーツ・カバーの使用薬剤を示す。

## 5-4.インテリア

インテリア製品中で製品数の多い(1)床敷物と、(2)その他の床敷物の使用薬剤を表5-4に示す。以前は無機系抗菌剤の使用が多かったが、最近では天然有機系、特にキトサンの使用が増加している。

## 5-5.台所用品

表5-5に、製品数の多い(1)調理用具と(2)食料貯蔵器具、直接口に触れる(3)飲食器の使用薬剤を示す。これらの製品には無機系抗菌剤、特にゼオライトの使用が多い。

## 5-6.電機製品

製品数の多かった冷暖房器具の使用薬剤を表5-6に示す。最近の製品では、カーペット類に天然有機系特にキトサンの使用が増加している。

## 5-7.電機製品関連

電機製品関連の中で製品数の多かった掃除機用紙パックの使用薬剤を表5-7に示す。有機系薬剤の使用は多いが、無機系及び天然有機系薬剤の使用が増加してきている。

## 5-8.日用雑貨品

日用雑貨品の製品数は多いが、薬剤判明割合は低かった。表5-8に、製品数の多い(1)清掃用品、(2)風呂用品、(3)トイレ用品、(4)衛生材料、(5)収納袋と、製品増加傾向の(6)衛生用パッドの使用薬剤を示す。プラスチック製品には無機系が、繊維製品には有機系の第四アンモニウム塩の使用が多い。収納袋は防虫加工してある製品が多い。

## 5-9.乳幼児用品

乳幼児用品は最近になって急増してきている。表5-9に、(1)下着、(2)寝具、(3)小物、(4)化学製品への使用

薬剤を示す。下着、寝具、小物などの繊維製品には安全な天然系有機系薬剤キトサンやヒノキチオールを使用したと表示してある製品が多い。しかし、SEKの申し合わせ事項にあるように、乳幼児用製品には抗菌加工を施すべきではない。近年増加している化学製品には有機系薬剤、特に界面活性剤の使用が多く、乳幼児用の対策をしているとは考えられない。

#### 5-10. 履物

(1)靴や(2)中敷きなどの履物付属製品には、無機系や有機系の第四アンモニウム塩が多く使用されている(表5-10)。

#### 5-11. ペット用品

ペット用品も最近目につくようになってきている。表5-11にこれら製品の使用薬剤を示す。天然有機系使用製品が多いが、薬剤判明割合は13/70(18.6%)と低く、これら用品の加工薬剤もはっきりと表示する必要がある。

### D. 結論

抗菌製品の市販実態を把握するために、1991年度から2004年度まで、市販抗菌製品の表示内容の調査を行い、作成した「抗菌防臭データベース」に蓄積して評価・解析を行った。まず、調査製品を分類するために家庭用抗菌製品分類表の作成・改訂をし、分類表に基づいて調査製品を集計し抗菌製品の種類・数の推移を観察した。抗菌製品の種類は、1996年から3年間の調査では激増し、抗菌加工が必要と考えられない製品が多く見受けられた。現在は台所用品などが減少してきているものの、化学製品、乳幼児用品、ペット用品などの増加がみられ、新たな問題点が浮上してきていた。次に抗菌製品に使用されている抗菌剤の使用実態を明らかにするため3段階

(大・中・細)の抗菌薬剤分類表を作成した。その分類表に従って、製品別の使用薬剤を集計し、判明割合を算出した。製品表示の使用薬剤の判明率は余り進歩がなく、使用薬剤が不明な製品が多かった。

#### 参考文献

- 1) 中島晴信、大森裕子、伊佐間和郎、浅野陽子、寺地吉弘、松永一朗、宮野直子、鹿庭正昭：抗菌防臭加工剤の安全性評価に関する研究—大阪府下における抗菌加工製品の市場実態調査—、大阪府立公衆衛生研究所報告、35、109-117(1997)
- 2) 中島晴信、大森裕子、伊佐間和郎、松永一朗、宮野直子、浅野陽子、寺地吉弘、鹿庭正昭：抗菌防臭加工製品の市場調査手法の確立と調査結果、衛生化学 (Jpn. J. Toxicol. Environ. Health), 44(2), 138-149(1998)
- 3) 中島晴信、”抗菌のすべて、基礎編、第13章(13-3)”：抗菌加工剤の使用実態—大阪府における調査結果から—、繊維社(大阪)、1998、pp360-pp374、
- 4) 中島晴信、松永一朗、宮野直子、宮内留美、糴川日出男、増田ゆり、伊佐間和郎、五十嵐良明、鹿庭正昭：抗菌防臭加工剤の安全性評価に関する研究—大阪府下における抗菌製品の市場実態調査(1991年度から1999年度)—、大阪府立公衆衛生研究所報告、38、21-32(2000)
- 5) 中島晴信：抗菌製品による健康障害の原因究明と未然防止のための製品表示法の評価に関する研究、平成14年度厚生労働科学研究分担研究報告書(食品・化学物質安全総合研究事業)

- 6) 中島晴信、宮野直子、松永一郎、中島ナオミ：抗菌加工製品分類表の作成と市販製品の経年推移，大阪府立公衆衛生研究所研究報告，42，43-55(2004).
- 7) 中島晴信：「抗菌製品における安全性評価及び製品情報の伝達に関する研究」、平成16年度厚生労働科学研究分担研究報告書（化学物質リスク研究事業）
- 8) 中島晴信、宮野直子、松永一郎、中島ナオミ：抗菌製品の市販実態と製品表示の使用抗菌剤、大阪府立公衆衛生研究所研究報告、43，57-75(2005).
- 9) 総務庁統計局統計基準部監修：日本標準商品分類、全国統計協会連合会（東京）、1990
- 10) [http://www.sengikyo.or.jp/mark/kohkin\\_bunrui.pdf](http://www.sengikyo.or.jp/mark/kohkin_bunrui.pdf)
- 11) 岡嶋克也：抗菌防臭・制菌，繊維と工業，60(6)，335-342(2004).
- 12) 防菌防黴学会編：防菌防黴剤事典，防菌防黴学誌，22，(1993).
- 13) 弓削治監修：抗菌防臭、繊維社、大阪（1989）
- 14) 人にやさしい繊維と加工、繊維社、大阪（1995）
- 15) 国民生活センター編集：家庭用抗菌抗カビ加工商品について、1995
- 16) 弓削治監修：抗菌のすべて、繊維社、大阪（1998）
- 17) 東レリサーチセンター監修：抗菌・防カビ技術、東レリサーチセンター、東京(2004)

## II. 抗菌加工製品に使用されている抗菌剤の使用実態調査

### A. 目的

家庭用品に使用されている化学物質に関しては、製品に殆ど表示されておらず、製品中の含有濃度も不明な製品が多い。抗菌剤もその例に漏れない。しかし、抗菌剤が原因で、アレルギー性皮膚障害等の健康障害を引き起こしたとの報告もある。そこで、本研究では安全性に問題があると考えられた各種抗菌剤の分析法を開発し、市販製品における抗菌剤の使用実態を調査した<sup>1-6)</sup>。

なお、無機系抗菌剤に関する分析調査は、第V章で報告する。

### B. 方法

各種抗菌剤の GC 法、GC/MS 法、HPLC 法などの分離分析法による検出法、さらに液-液分配及びカラムクロマトグラフィー等による精製法を開発して市販製品の分析調査を行った。開発した方法及び分析結果の詳細は平成 15 年度に報告した<sup>7)</sup>。

### C. 結果及び考察

#### 1. 防ダニ加工製品及び家庭用塗料中の抗菌剤(フルオロフォルペット及びジクロフルアニド)の分析

プラスチックや塗料の防カビ剤として使用されている N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド(フルオロフォルペット、FPI と略す)と農薬や木材防腐剤、塗料防カビ剤、カビ防止剤として使用されている N-ジメチル-N'-フェニル-N''-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド(ジクロフルアニドと略す)の 2 種の抗菌剤の分析法を開発し、市販家庭用品の分析調査を行った。FPI の生体影響に関する文献報告は殆ど見あたらず、ジク

ロフルアニドは、低毒性の薬剤として販売されているが、ラット単離肝細胞の生存率を低下させ、DNA 合成阻害作用があるとの報告もある。そこで、FPI 及びジクロフルアニドを定量するために、FPD-GC 及び GC/MS による分析法を検討し、シクロヘキサン/水分配及びフロリジルカートリッジカラムによる前処理法で、良好な回収率をうる分析法を開発した。その方法で市販家庭用品 14 試料(防ダニ加工綿、家庭用塗料、スプレー式カビ防止剤)を分析した結果、防ダニ加工製品(綿) 8 試料中 2 試料から FPI を検出し、塗料 6 試料中 1 試料から多量のジクロフルアニドを検出した。FPI の化学構造は農薬として用いられているフォルペット(N-(トリクロロメチルチオ)フタルイミド)に酷似している。フォルペットは、変異原性を有し、催奇形性の報告もある。FPI はフォルペットと同様な毒性を発現すると考えられた。特に、長時間人と接する防ダニ加工製品(布団、枕)に FPI で加工することは安全性に問題があると考えられた。この薬剤は防ダニ用綿への使用が中止された。

#### 2. 家庭用品中の 2,3,3,3'-2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル(S-421)の定量

2,3,3,3'-2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル(商品名 S-421、以下、この名称で略す)は、アレスリン、ピレスリン、カーバメイトなどの殺虫剤の共力剤(効力増強剤)として広範に使用されている有機塩素系化合物であるが主剤よりも残留性がある。環境試料の調査からも残留性が指摘され、最近、世界中の魚介類から S-421 が検出されて海洋汚染が進行していることが示された。また、白アリ防除を施した家屋内では本物質が検出され、室内汚染もますます進行しているとの

報告がある。一方、本物質は、白アリ防除を行っていない家屋内からも検出される。その汚染源として、抗菌・防虫等を目的として加工された家庭用品由来が考えられる。そこで、S-421の家庭用品への使用実態を正確に把握するため、水・メタノール/*n*-ヘキサンでの液-液分配及びC<sub>18</sub>カートリッジカラムを用いた精製法によるS-421のECD-GC及びGC/MSによる分析法を確立した。確立した方法で家庭用空気清浄器のフィルター7試料及び掃除機の紙パックフィルター6試料を分析した結果、掃除機の紙パックフィルター6試料のうち5試料からS-421を検出した。この知見は紙パックフィルター中のS-421が室内環境中に放散され、その汚染源の1つとなっていることを示している。室内環境の汚染源としてこれら家庭用品があることを指摘した。

### 3. 壁紙用無ホルマリン接着剤中の抗菌剤の分析

ホルムアルデヒドによる室内環境汚染が問題となり、室内での低減化が図られ、壁紙用接着剤も安全でエコロジーを売り物に無ホルマリンのものが増加してきている。そこで、無ホルマリンの壁紙用接着剤に使用されているホルマリン代替の抗菌剤の使用実態を把握するため、使用されている可能性があり、過去に接触性皮膚炎などの健康被害事例が報告されている4種のイソチアゾロン系抗菌剤(2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(MIT)、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CI-MIT)、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(BIT)、2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン(OIT))及び2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル(TPN)に着目し、それら化合物のFPD-GC、ECD-GC及びGC/MSによる分析法を各々開発した。MIT及び

CI-MITはグラファイトカーボンカートリッジカラムによる抽出法と精製法を、BITは水/ジエチルエーテル・シクロヘキサン混液分配とシリカカートリッジカラムによる精製法を、OITは水/シクロヘキサン分配とシリカカートリッジカラムによる精製法を、TPNは水/シクロヘキサン分配とシリカカートリッジカラムによる精製法をそれぞれ確立した。さらに確立した分析法で、建築施行用に販売されている壁紙用無ホルマリン接着剤製品の分析を行った。その結果、これら製品には4種の抗菌剤(MIT, CI-MIT, OIT, TPN)が混合使用されており、1製品には非常に皮膚感作性の強い農薬TPNが高濃度(2480 µg/g)に使用されている事が分かった。

TPNは、有機塩素系殺菌剤の一種であり、クロロタロニルあるいはダコニール等の別名で農薬あるいは塗料・木材・壁紙用接着剤などの抗菌剤、防腐防かび剤として広く使用されている。木工職人・塗装工・園芸従事者などにアレルギー様症状が発症したことが報告されている。最近、モルモットマキシマイゼイションテスト(GPMT)による皮膚感作性試験で、TPNは非常に強い感作物質であることが報告された。TPNは、WHOの分類基準では半揮発性物質に分類され、気中から検出されたという報告もある。従って、高濃度にTPNを含有した試料を使用すると、先ず壁紙施行時に作業者が高濃度に経皮及び経気道暴露され、さらに壁紙は広い面積で使用されるため、居住者が経気道暴露された可能性もある。製品の説明書には安全で低毒性の薬剤使用と記載されていたが、使用化学物質の表示はなかった。TPNは、必ずしもホルマリンより安全とは考えられない。従って、

この様な TPN の高濃度使用は避けるべきである。

#### 4. 市販抗菌・防カビ剤中の有機ヨウ素系抗菌剤の定量分析

市販抗菌・防カビ剤として広範に使用されているにも拘わらず、毒性報告が殆どない3種の有機ヨウ素系抗菌剤3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメイト、1-ブromo-3-エトキシカルボニルオキシ-1,2-ジヨード-プロペン及び4-クロロフェニル-3-ヨードプロピギルフォルマル(CPIP)の家庭用品の使用実態を調査するため、FID-GC と GC/MS を用いた検出法を確立した。次に、水/n-ヘキサン分配及びカートリッジカラム(フロリジル又はアルミナ)による精製法を検討し、各々90%以上の良好な添加回収率を得る方法を確立した。確立した方法で使用薬剤表示のない市販抗菌・防カビ剤等のスプレー製品 11 試料、塗料 3 試料及び木材保存剤 4 試料の計 18 試料を分析したところ、防カビスプレー2 試料から IPBC が、木材保存剤 4 試料から BECDIP が、防カビ塗料スプレー1 試料から CPIP が検出された。この3種の化合物は低毒性で安全な物質とされているが、メーカーの毒性試験データ以外の報告は殆ど見あたらない。最近の皮膚アレルギー試験で、これらの抗菌剤は、感作性があり、互いに交差反応もあると報告された。CPIP は室内環境中から検出された報告もあり、経皮及び経気道暴露によるアレルギー試験等の評価の必要性が示唆された。

#### 5. 抗菌防臭加工繊維製品中のヒノキチオール含有量調査及びヒノキチオールの光分解性と抗菌効果について

ヒノキチオールやヒバ油は安全な天然抗菌剤として抗菌加工繊維製品に使用が急増している。しかし、ヒノ

キチオールによるアレルギー症例報告や催奇形性発現の報告、またヒバ油による感作性の陽性報告もあり、必ずしも安全性が確認された訳ではない。そこでまず、市販抗菌製品中のヒノキチオールの使用濃度を調査するための分析法を開発した。ヒノキチオールは光分解性、昇華性、金属との易錯体形成能等の性質のため、再現性ある分析法はなかった。そこで、フォトダイオードアレイ検出器を用いた HPLC 分析で  $\mu\text{g/ml}$  レベルの検出法を確立した。次に、ヒバ油加工布を作製し、メタノールでのヒノキチオールの抽出法、リン酸二水素ナトリウム緩衝液/シクロヘキサン分配及び  $\text{C}_{18}$  カートリッジカラムによる精製法を確立した。この分析法でヒバ油又はヒノキチオール加工と表示のある市販繊維製品を分析したが、すべてヒノキチオールが検出されなかった。

次に、その原因を明らかにするため、合成ヒノキチオール、ヒバ油、ヒノキ葉抽出物で加工した各標準加工布を作製し、加工布に耐光度試験を行い、HPLC 分析法で加工布中のヒノキチオール残存量の経時変化を観察した。その結果、ヒノキチオールの消失は光分解が主原因である事を明らかにした。さらに、並行して、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌及びグラム陰性菌である肺炎かん菌の2種類の試験菌を用いた新寒天平板法による抗菌力評価を行った。その結果、照射したヒノキチオール加工布は、黄色ブドウ球菌に対してより強い抗菌活性を発現する現象を見いだした。つまり、ヒノキチオールの光分解産物はより強い抗菌活性を発現すると考えられる。今後、光分解産物の安全性評価も必要であることが示唆された。

#### 6. ヒバ油加工指標としての抗菌防臭加工繊維製品中のツヨブセンの分

## 析

市販製品にはヒノキチオールが存在しないことを明らかにした。そこで次に、市販製品はヒバ油で加工されているのかを調査するための定量分析法を作成した。ヒバ油は、ヒバの心材部を水蒸気蒸留法で抽出することによって得られる淡黄色透明の精油である。ヒバ油の成分としては約 41 成分が確認されているが、香料として利用される中性油分（ツヨブセンなど）と、抗菌力を有する酸性油分（ヒノキチオール等）に分けられる。つまり、ヒバ油は多成分の混合物であるため、ヒバ油としての定量法を作成することは困難である。しかし、ヒバ油の主成分はツヨブセンであり、ヒバ油の 60-80% を占めると報告されている。繊維中のツヨブセンが分析できれば、ヒバ油加工の真偽を判定でき、ツヨブセンの分析値からヒバ油含有量が予測できる。そこで、ヒバ油の主成分ツヨブセンを指標とする定量分析法を作成した。ヒバ油加工布を作製し、ツヨブセンの GC/MS による検出法、布からのメタノール抽出法、水/n-ヘキサン分配及び C<sub>18</sub> カートリッジカラムによる精製法を確立し、ng/g レベルの分析法を確立した。次に、加工布に堅牢度試験を行い、ツヨブセンは布中に残存し続ける事を証明した。さらに、ヒバ油又はヒノキチオール使用と表示された市販製品中のツヨブセンの分析を行ったところ、殆どの製品からツヨブセンが検出された。このことから、ヒバ油又はヒノキチオール加工と表示の市販製品はヒバ油加工が殆どであることを明らかにした。今後、本法を毒性試験と併用し、ヒバ油加工量の安全性評価を行っていく必要があると考える。

## D. 結論

家庭用品に使用されている抗菌剤は製品に殆ど表示されておらず、製品中の含有濃度も不明なものが多い。そこで、現在あるいは近い将来問題となる各種抗菌剤を取り上げ、各々の分析法を開発して市販製品における抗菌剤の使用実態を調査した。その結果、健康被害を引き起こす可能性がある使用法が多々見受けられた。学会などを通じて使用中止を勧告したものもあるが、これらの製品を回収させる強制力はない。今後、表示法も含めて抗菌製品の安全性をチェックする機能を設けていく必要がある。

## 参考文献

- 1) 中島晴信、宮野直子、松永一朗：家庭用品中のフルオロフォルペクト並びにジクロフルアニドの定量、大阪府立公衆衛生研究所報告 労働衛生編, 33, 11-18 (1995)
- 2) 中島晴信、宮野直子、松永一朗：家庭用品中の 2,3,3,3'-2',3',3',3'-オクタクロロジプロピルエーテル (S-421) の定量, 大阪府立公衆衛生研究所報告 労働衛生編 34, 23-28 (1996)
- 3) Nakashima, H., Matsunaga, I., Miyano, N. and Kitagawa, M.: Determination of Antimicrobial Agents in Non-Formalin Adhesive for Wallpaper, *J. Health Sci.*, 46 (6), 447-454 (2000).
- 4) Nakashima, H., Matsunaga, I., Miyano, N. and Kitagawa, M.: Determination of Organiodine Antimicrobial Ingredients in Commercially Available Antimicrobial/Deodorant Agents. *J. Health Sci.*, 46 (6), 459-466 (2000).
- 5) Nakashima, H., Miyano, N., Sawabe, Y. and Takatuka T.: Photolysis and Antimicrobial

Activity of Hinokitiol in Antimicrobial / Deodorant Processed Textiles. *Sen'i Gakkaishi*, 58(4), 129-134(2002).

- 6) Nakashima, H., Onji, Y. and Takatuka T.: Analysis of Thujopsene in Antimicrobial / Deodorant Processed Textiles as an Index of Hiba Oil. *Sen'i Gakkaishi*, 59(4), 145-152(2003).
- 7) 中島晴信：「抗菌製品における安全性評価及び製品情報の伝達に関する研究」、平成 15 年度厚生労働科学研究分担研究報告書（化学物質リスク研究事業）

### Ⅲ. 市販抗菌加工繊維製品の抗菌力評価

#### A. 目的

現在、様々な製品に抗菌加工が施されているが、抗菌製品の始まりは、「におわない」を売り物にした繊維製品であり、今では日常生活に定着している。そのため、評価基準を統一するための繊維製品衛生加工協議会（SEK）も昭和 58 年(1983)発足と、早くから業界での自主規制も始まっている。直に肌に接触する繊維製品は、加工法によっては、皮膚常在菌のバランスを崩すなど、人体に悪影響を及ぼす可能性も考えられる。市販製品では、必要以上に高濃度に加工を行ったり、不必要な用途に用いたりする傾向もみられた<sup>1)</sup>。そこで我々は、1991 年より抗菌加工繊維の安全性を評価するための方法の一つとして、市販製品の抗菌力の評価を継続して行なってきた<sup>2-5)</sup>。

研究開始時の抗菌加工繊維上の細菌に対する定量的な抗菌力の評価方法としては、AATCC Test Method 100、細菌生育抑制試験法、菌数測定法、Shake Flask 法などがあった<sup>6,7)</sup>。しかし、抗菌剤、加工方法、抗菌作用等が製品によって多様なため、すべての抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力を同一基準で定量的に評価できる方法がなかった。そこで我々は、抗菌力を殺菌活性と静菌活性の2段階で評価でき、しかもより実際の着用状態に近い条件下で評価できると考えられる高麗らの新寒天平板法(NAP 法)<sup>1)</sup>に若干の改良を加え、市販繊維製品の抗菌力評価を行なった。現在では、繊維製品の抗菌力を同一基準で評価する方法として、統一試験法 (JIS1902)<sup>8)</sup>が作成され、我々もその方法で継続して抗菌力評価を行ってきた。現在まで行ってきた市販抗菌加工繊維製品の抗

菌力評価結果を報告する。

#### B. 方法

##### 1. 試料

1991年から2004年までの間に大阪府下で購入した抗菌防臭等の加工表示のある靴下類、下着類、寝具他の計155件(NAP法93件、統一法62件)を試料とした。抗菌力評価の対照布には綿かなきん(JIS 染色堅牢度試験用)を用いた。

##### 2. 試験菌

日本防菌防黴学会が作成した抗菌防臭加工を施した繊維製品の細菌生育抑制試験法に準じ、グラム陽性菌の *Staphylococcus aureus* IFO 12732 およびグラム陰性菌の 2 種 *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352 および *Escherichia coli* IFO 3301 の計3種類を用いた。

##### 3. 新寒天平板法による抗菌力の評価法

試験方法及び評価方法(殺菌活性値・静菌活性値)の詳細は、引用文献及び16年度の本研究の報告書に記載してあるので、今年度の報告では省略する。

##### 4. 統一試験法による抗菌力の評価法

新寒天平板法による抗菌力の評価法(殺菌活性値・静菌活性値)と同様に、詳細は、今年度の報告では省略する。

#### C. 結果及び考察

##### 1. 新寒天平板法(NAP法)による93製品への抗菌力評価結果

抗菌力評価の対象商品は、身近に長時間肌に接触するソックス類、下着類及び寝具類を主として行った。使用される加工薬剤としては、1990年代前半には、有機系抗菌剤(特に有機シリコン四級アンモニウム塩)と無機系抗菌剤の使用が殆どであった。近年は、

天然系抗菌剤の使用が増加してきている。有機系薬剤使用製品は、19 製品、無機系は 11 製品、天然有機系は 21 製品あった。

抗菌力評価の結果、抗菌力は有機系や無機系薬剤使用製品のほうが強く、天然系薬剤使用の製品は弱い傾向を示した。*S.aureus* に対して殺菌活性を示した製品は有機系が 5/19、無機系が 6/11、天然系は 2/21 であった。*K.pneumoniae* に対しては、有機系が 1/19、無機系が 4/11、天然系は 0/21 であった。特に嬌系抗菌剤使用製品は、*S.aureus* に対し高い抗菌力を示す製品が多かった。

次に、3 種の細菌間の加工薬剤に対する感受性を比較した。*S.aureus* に対して殺菌活性を示した製品は 13/51、*K.pneumoniae* には 5/51、*E.coli* には 1 製品だけであった。つまり、薬剤への感受性は *S.aureus* が最も高く、*S.aureus* > *K.pneumoniae* > *E.coli* の順であった。

抗菌防臭加工は繊維上の微生物を制御して、悪臭物質生成の原因（微生物）を除去するのが目的であり、皮膚常在菌のバランスを崩さない加工を行なうべきである。皮膚常在菌として、好気性菌は *S.aureus* の属する *Staphylococcus* 属が、嫌気性菌は *Propionibacterium* 属が大半を占めると言われる。従って、*S.aureus* が影響を受けやすいという事は、皮膚の好気性菌が影響を受け、皮膚常在菌のバランスを崩す可能性があると考えられる。

## 2. 統一法による抗菌製品 62 製品の評価結果

評価対象商品は、ソックス類、下着類及び寝具類を主として行った。*S.aureus*, *K.pneumoniae* の 2 菌に対し殺菌活性を示す製品は、寝具類が 4/14、靴下が 3/18、下着類が 6/28 で

あった。この方法での抗菌剤別の抗菌性を比較した。*S.aureus* に対して殺菌活性値 2 以上を示した製品は有機系が 4 製品で、無機系と天然系はなかった。*K.pneumoniae* に対しては、有機系が 2 製品で無機系と天然系はなかった。有機系薬剤使用製品が高い抗菌力を示した。また、2 菌間の感受性も、*S.aureus* がやや高い傾向を示し、皮膚常在菌のバランスを崩す可能性が示唆された。

## D. 結論

抗菌加工繊維の安全性評価研究の一環として、市販製品の抗菌力の評価を継続して行なってきた。新寒天平板法(NAP 法)で 93 製品を、統一試験法 (JIS1902) で 62 製品の抗菌力評価を行なった。抗菌力は有機系や無機系薬剤使用製品のほうが強く、天然系薬剤使用の製品は弱い傾向を示した。

双方の評価法で、皮膚常在菌の中で好気性菌の大半を占める *Staphylococcus* 属に属するグラム陽性菌、*S.aureus* が一番抗菌製品の影響を受けやすい(感受性が高い)という事が分かった。つまり、抗菌製品によって皮膚常在菌のバランスを崩す可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) 高麗寛紀、中河貴世：抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力新評価法、防菌防黴、16、49-57 (1998)
- 2) 宮野直子、中島晴信、松永一朗、梶村計志、坂上吉一：市販抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力評価、大阪府立公衆衛生研究所報告 労働衛生編、32 号、27-33(1994)
- 3) 宮野直子、中島晴信、松永一朗：市販抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力評価 (第 2 報)、大阪府立公衆衛生研究所報告、35 号、

- 53-57(1997)
- 4) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗, 梶村計志, 坂上吉一: メンブランフィルターを用いた抗菌力迅速評価法の検討と新寒天平板法との比較, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 36号, 45-50(1998)
  - 5) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗: 天然系薬剤使用の抗菌防臭加工繊維製品に対する抗菌力評価, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 37, 23-26(1999)
  - 6) 繊維製品衛生加工協議会: 衛生加工製品の加工効果評価試験方法 <マニュアル>
  - 7) 中島照夫: 繊維製品の抗菌防臭加工の効力評価法, 防菌防黴, 16, 249-260 (1988)
  - 8) JIS 繊維製品の抗菌性試験方法 抗菌効果, JIS L1902 (2002), 日本規格協会

#### IV. 抗菌加工製品が皮膚常在菌へ及ぼす影響

##### A. 目的

日常生活に定着した抗菌加工繊維製品は、直接肌に接触するため加工法によっては、皮膚常在菌のバランスを崩すなど、人体に悪影響を及ぼす可能性も考えられる。そこで我々は、抗菌加工繊維の安全性を評価する研究の一環として、市販製品の抗菌力評価を、新寒天平板法(NAP法)や統一試験法(JIS1902)により行なってきた<sup>1,4)</sup>。試験菌は、グラム陽性菌の *Staphylococcus aureus* IFO 12732 およびグラム陰性菌の2種 *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352 および *Escherichia coli* IFO 3301 の計3種類を用いた。その結果、*K.pneumoniae* や *E.coli* より、皮膚常在菌の大半を占める *Staphylococcus* 属 (*St* 属) の1種であるグラム陽性球菌 *S.aureus* がより影響を受けやすい(感受性が高い)ことが分かった。つまり、*S.aureus* が影響を受けやすいという事は、皮膚常在菌のバランスを崩す可能性があると考えられた。

そこで、健常成人足裏の皮膚常在菌の季節変動及び抗菌靴下着用による変動を観察した<sup>5,6)</sup>。さらに足裏の皮膚常在菌を採取し、常在菌に対する抗菌製品の抗菌力評価を行った。

##### B. 方法

1. 健常成人足裏の皮膚常在菌の観察  
皮膚常在菌の採取：健常成人男性の足裏より菌を採取した。0.2% tween80 + PBS (一) 分離液 5ml を滅菌綿棒付試験管にとり、湿らせた綿棒で足裏の1cm<sup>2</sup>を1分間こすった(Swab法)。同様の方法で計2ヶ所から採取した。菌数と菌種の同定：各分離液を緩衝生理食塩水で10~500倍に希釈後、一般

細菌数を測定するためにトリプトソイ寒天培地(BBL)の平板各3枚に0.1mlを塗布した。耐塩性菌数

(*Staphylococcus*属の菌数)の測定は、マンニット食塩寒天培地(日水)の平板各3枚に0.1mlずつ塗布した。トリプトソイ寒天培地では37℃ 2日間、マンニット食塩寒天培地では3日間培養した後、菌数を計測した。採取した2ヶ所の菌数を平均して、一般細菌数、耐塩性菌数とした。一般細菌数中の耐塩性菌数の比率を(耐塩性菌数/一般細菌数)×100(%)として算出した。

さらにトリプトソイ寒天培地から10~15個の菌を分離培養して菌種の同定を行った。まず、マンニット食塩培地での生育の有無や、カタラーゼ反応(3%過酸化水素水での気泡発生の有無)で*St*属を確認した。その後、*St*属の簡易同定キットであるN-IDテスト・SP18(日水)を用いて、18種類の生化学的性状パターンより*St*属の菌種分類を行った。なお、*St*属と誤同定しやすいマイクロコッカス属は、グラム染色、マンニット食塩培地での生育の有無、ポアメディアOF培地(栄研化学)での糖発酵の有無などを確認し、*St*属と判別した。

季節変動：成人男性の足裏から起床時と出勤直後の2回、Swab法を用いて菌を採取した。季節変動を見るために1~2月、5~6月および10~11月の3回、同様の方法で採取を行った。

靴下着用による変動：起床時と、靴下着用後の足裏の菌数と菌種を比較した。まず起床時の足裏菌を採取し、靴下着用後の午後4時に足裏菌を採取した。また、加工表示のない靴下(無加工靴下)を着用した場合と、抗菌加工靴下(SEK06J00 第4級アンモニウム塩)を着用した場合の菌数と菌種を比較した。

2. 市販抗菌加工製品の抗菌力評価

試料：大阪府下で抗菌防臭加工と表示のある男性用靴下9製品（加工靴下）と、加工表示のない靴下3製品（無加工靴下）を購入して試料とした。

試験菌：健常成人足裏より採取した皮膚常在菌2種（*Staphylococcus epidermidis*（*S.epidermidis*）と*Staphylococcus hycus*（*S.hycus*））と、黄色ぶどう球菌（*Staphylococcus aureus*IFO12732、*S.aureus*）及び肺炎かん菌（*Klebsiella pneumoniae* IFO13277、*K.pneumoniae*）を用いた。抗菌力評価：統一試験法（JIS1902）に準じて、抗菌力評価を行った。

### C. 結果及び考察

#### 1. 健常成人足裏の皮膚常在菌の観察

(1). 足裏より採取された皮膚常在菌：足裏から採取された細菌の割合では、70~100%が好気性菌である *St* 属（耐塩性菌）であった。採取できた菌種は、個人差があったが、優勢菌（採取できた菌の50%以上を占める菌種）として *S.epidermidis*、*S.capitis*B と *S.warneri*A が検出された。

(2). 起床時および出勤時の細菌数：起床時の一般細菌数は、個人差があるが、 $10^2 \sim 10^5$  個/cm<sup>2</sup> の菌数がみられた。また、1~2月に比して5~6月および10~11月に出勤時に増加した。今後、より多くの健常人でのデータの蓄積が必要と考えられる。

(3). 靴下着用による細菌の変化：一般細菌数は着用前より着用後の菌数が増える傾向が見られた。これは、着用後の生活活動による発汗などで、細菌数が増加してきたものと考えられる。しかし、加工靴下着用と無加工靴下着用における菌数の差はみられなかった。一般細菌数に占める耐塩性菌数の比率の変化は、皮膚常在菌種の変化の指標となると考えられる。やはり、細菌の大部分が *St* 属（耐塩性菌）

であった。個人によって菌種に若干の変動はあったが、明らかな変化は見られなかった。今後は例数を増やして詳細に検討していく必要があると考える。

#### 2. 市販抗菌加工製品の抗菌力評価

皮膚常在菌を含む *St* 属3菌と肺炎かん菌の静菌活性値（b-c）と殺菌活性値（a-c）を比較した<sup>7)</sup>。加工薬剤別に菌の感受性をみると、第4級アンモニウム塩加工靴下では、菌の感受性は *S.hycus* > *S.aureus* > *S.epidermidis* の順に低下し、*K.pneumoniae* は *S.epidermidis* と同程度の感受性であった。また、銀系化合物を用いた製品の□~□の内、□の製品は抗菌効果が高く、菌の感受性は *S.aureus* > *S.hycus* > *S.epidermidis* の順であった。一方 *K.pneumoniae* は *St* 属の3菌種に比して感受性は低かった。

□の通勤快足では *S.aureus* より *S.hycus*、*S.epidermidis* に感受性が高くみられた。イオウが使用された□では *S.hycus* の感受性が高くみられた。□のヒバ油加工靴下では3種の *St* 属菌に対しても抗菌力は低かった。一方 *K.pneumoniae* は通勤快足、イオウ、ヒバ油加工靴下に対しては感受性を全く示さなかった。また、抗菌加工と表示していない靴下□に対し *St* 属の3菌は高い感受性を示したが、*K.pneumoniae* は感受性を示さなかった。

本研究の目的は、抗菌剤による皮膚常在菌への影響を観察することである。JISや、繊維評価技術協議会が定めている抗菌試験に使用するグラム陽性菌は *St* 属の黄色ブドウ球菌（*S.aureus*）となっている。実際のヒトから皮膚常在菌を採取し、*S.aureus* 及びグラム陰性菌の *K.pneumoniae* と比較して抗菌製品の抗菌力評価を行った報告は見あたらない。皮膚常在

菌の種類は個人差があり、身体的部位により変化する。今回、抗菌靴下に対しては、*St*属3種の菌は、菌間での感受性の違いは有るものの、*K.pneumoniae* と比べると感受性が高い事が認められた。従って、ヒトの皮膚常在菌が入手できないときには、*S.aureus* を代替として使用しても、常在菌への影響を観察できる可能性が示唆された。今後、他の種類の常在菌についても検討していく予定である。

#### D. 結論

健常成人男性を対象として、足裏皮膚常在菌の菌数及び菌種の季節変動と、抗菌加工靴下着用による変化を観察した。その結果、明らかな季節変動は見られず、菌数は靴下着用後に菌数の増加傾向が見られたが、加工靴下着用での変化はなかった。靴下着用による菌種の変化（耐塩基性菌の比率の変化）も、明らかには認められなかった。足裏から採取された好気性菌は70~100%が *St* 属（耐塩性菌）であった。優勢菌（採取できた菌の50%以上を占める菌種）としては、*S.epidermidis*、*S.capitis*B及び*S.warneri*Aの3種の菌が確認できた。

次に、*Staphylococcus* 属(*St* 属)の菌3種 (*S.aureus* と足裏より採取した皮膚常在菌の *S.hycus* 及び *S.epidermidis*) と *K.pneumoniae* の4種の菌を用いて、市販靴下の抗菌力評価を行った。その結果、抗菌靴下に対しては、*St* 属3種の菌は、菌間での感受性の違いは有るものの、*K.pneumoniae* と比べると感受性が高い事が認められた。

#### 参考文献

- 1) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗, 梶村計志, 坂上吉一: 市販抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力評価, 大阪府立公衆衛生研究所報告 労働衛生編, 32号, 27-33(1994).
- 2) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗: 市販抗菌防臭加工繊維製品の抗菌力評価 (第2報), 大阪府立公衆衛生研究所報告, 35号, 53-57(1997).
- 3) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗, 梶村計志, 坂上吉一: メンブランフィルターを用いた抗菌力迅速評価法の検討と新寒天平板法との比較, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 36号, 45-50(1998).
- 4) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗: 天然系薬剤使用の抗菌防臭加工繊維製品に対する抗菌力評価, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 37, 23-26(1999).
- 5) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗: 健常成人足裏の皮膚常在菌の検討, 大阪府立公衆衛生研究所報告, 39, 19-23(2001).
- 6) 宮野直子, 中島晴信, 松永一朗: 抗菌防臭加工靴下の皮膚常在菌への影響, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 42, 9-13(2004).
- 7) 中島晴信: 「抗菌製品における安全性評価及び製品情報の伝達に関する研究」、平成16年度厚生労働科学研究分担研究報告書 (化学物質リスク研究事業)

## V. 無機系抗菌剤の安全性評価に関する研究

### A. 目的

抗菌加工製品に使用されている抗菌剤は、無機系、有機系、天然有機系に分類される。Ag、Cu、Zn等の無機系抗菌剤は抗菌性能と耐久性のバランスの良さから、また比較的安全な加工薬剤として生活・医療用品などの様々な製品に使用されてきている。しかし、Cu、Znによる金属アレルギーの症例も報告<sup>1-5)</sup>されており、金属アレルギー患者や乳幼児は高濃度の金属加工部位への接触を避けるべきである。さらに、繊維製品への抗菌加工剤の過剰使用により、皮膚常在菌のバランスが崩れ、皮膚炎さらには真菌症などの障害を引き起こす可能性も指摘されている。そのため、ヨーロッパでは繊維製品の安全性自主基準としてOEKOTEX Standardが用いられ<sup>6)</sup>、この基準では、人工汗や唾液での重金属(Hg, Cr, Cu, Ni等)の溶出量も規定しており、特に乳幼児用製品の基準は厳しい。現在、日本ではこのような基準はなく、この基準に準拠しようとする動きが始まっている。我々は、日本での暴露評価ガイドライン設定のための基礎資料作成を目的として、3年間の研究を行った。

抗菌製品の安全性は部位ごとの加工濃度から評価する必要があるが、市販製品には加工部位と加工濃度を明示していないものが大部分である。そこでまず、15年度度は、市販製品中の無機系抗菌剤の使用実態を調査するため、製品の金属濃度を部位ごとに簡便にスクリーニングする方法を検討した。つまり、非破壊の蛍光X線法による定性分析を行い、同一部位をICP発光分析法で定量分析して各々の分析値を比較した<sup>7,8)</sup>。16年度は、

抗菌ゼオライト及びそれを付着させた標準加工布を作製し、人工汗や唾液での重金属溶出量を測定した。また、15年度に分析した市販製品の高濃度金属検出部位にも同様の溶出試験を行った。さらに、作製した金属抗菌剤加工布の抗菌力評価を、統一試験法(JIS1902)で行なった<sup>9)</sup>。17年度は、人工汗・唾液中の金属濃度による細菌と真菌の最小発育阻止濃度(Minimum Inhibitory Concentration以下、MICと略)及び最小殺菌濃度(Minimum Bacterial Concentration以下、MBCと略)の違いを調べた。つまり、抗菌剤・加工布から人工汗・唾液によって溶出される金属量と皮膚常在菌への影響の関連を考察した。

### B. 方法

1.市販製品の部位別の金属濃度分析のためのスクリーニング法の検討と無機系抗菌剤の使用実態調査

#### 1-1.分析試料

抗菌防臭、消臭加工などと表示している抗菌製品40試料を購入し、分析試料とした。

#### 1-2. 蛍光X線による定性分析

蛍光X線装置は、精工舎社製SEA-2001型を用いた。定性分析は、装置のX線照射孔上に試料の測定対象部位を直接置いて測定した。測定時間300秒、照射径10mm、電圧50KV、電流 $2\cdot 10\mu A$ 、試料室条件 大気

#### 1-3.誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-AES)による定量分析

1) 装置及び条件: ICP-AES装置はサーモエレクトロン社(株)製IRIS 1000を用いた。分析条件: 高周波出力1150W、補助流量0.5l/min、ネブライザ圧力26.06psi、ポンプ回転数130rpm、分析線: 主にCu 324.757 nm、Ag 328.068 nm、Zn 213.856 nm、Cr 267.716 nm、Al 309.271 nm、Ni