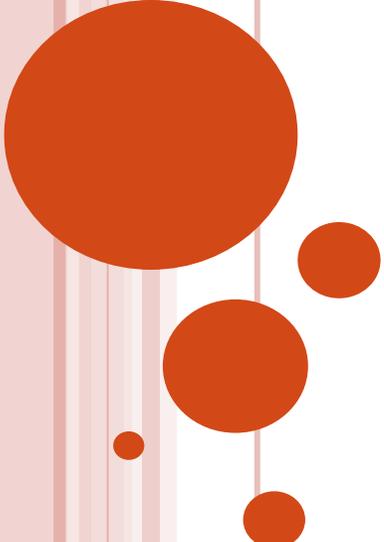


演題番号:79

PVA製冷感タオル中のイソチアゾリノン系 防腐剤について



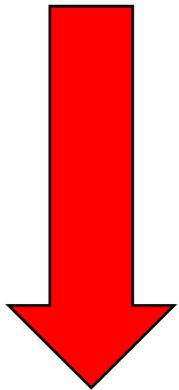
○河上強志・伊佐間和郎・五十嵐良明
国立医薬品食品衛生研究所
生活衛生化学部

背景および目的

冷感効果を謳ったポリビニルアルコール(PVA)製のタオルの使用による接触皮膚炎が国民生活センターより報告された。

(国民生活センター:平成24年1月19日報道発表資料)

その要因は、製品出荷時に使用されている、イソチアゾリノン系防腐剤と考えられている。



水滴が
付いている

- ①PVA製タオル中のイソチアゾリノン系防腐剤の使用実態を調査
- ②使用前洗浄による防腐剤の除去効果の検証

PVA製冷感タオル
(開封前)



①PVA製タオル中のイソチアゾリノン系防腐剤の実態調査

測定対象物質（イソチアゾリノン系防腐剤5種類）

- ・2-methyl-4-isothiazolin-3-one (MI)
- ・5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (CMI)
- ・2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT)
- ・4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (2Cl-OIT)
- ・1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT)

測定対象製品

インターネットサイト、東京都および埼玉県内の小売店で冷感を得られることを謳ったタオルおよびそれに類似した製品（27製品）を購入した。

2011年12月 …… 7製品

2012年5~6月 …… 20製品（1製品は乾燥状態で販売）



メタノール抽出してLC/MS/MSで濃度を測定した。



①PVA製タオル中のイソチアゾリノン系防腐剤の実態調査

MI: 0.29 ~ 154 $\mu\text{g/g-wet}$
CMI: 2.2 ~ 467 $\mu\text{g/g-wet}$ } (23製品/26製品・・・検出率88%)

→ このほか、乾燥状態で販売されていた1製品でもMI(132 $\mu\text{g/g-dry}$)およびCMI(401 $\mu\text{g/g-dry}$)が検出された。

OIT: 478 $\mu\text{g/g-wet}$ (1製品のみ)

2Cl-OITおよびBIT: 不検出

MIとCMIは同時に製品から検出された。

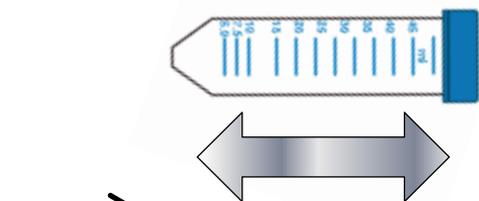
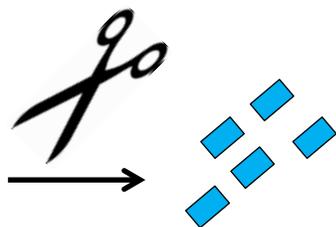
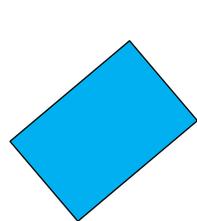
冷感タオル以外の用途のPVA製タオルからもMIおよびCMIが検出され、その濃度は冷感タオルと同程度であった。

同じ製品でも購入時期が異なる場合に、MIおよびCMI濃度が異なった(不検出)。

「イソチアゾリノン系防腐剤不使用」と表記されていた1製品で、MIおよびCMIが低濃度で検出された(MI: 6.9 $\mu\text{g/g-wet}$ 、CMI: 16 $\mu\text{g/g-wet}$)。

②使用前洗浄による防腐剤の除去効果の検証

実験1 (試験管内)



試験管内でMilliQ水を用いて繰り返し振とう



吸引ろ過

試料: B8 (OIT: 478 $\mu\text{g/g-wet}$)
B9 (MI: 129 $\mu\text{g/g-wet}$ 、CMI: 359 $\mu\text{g/g-wet}$)

3回繰り返す
→ろ液をLC/MS/MSで分析
→残渣をメタノール抽出して分析

実験2 (ボランティアによる洗浄)

試料

上記B8と同じ製品を新たに購入
→OITではなくMI/CMIが主に検出される製品があった



MI/CMIを主に含む5製品
OITを主に含む9製品
14名のボランティアが洗浄

MI: 99~141 $\mu\text{g/g-wet}$
CMI: 157~239 $\mu\text{g/g-wet}$
OIT: 208~531 $\mu\text{g/g-wet}$

ご使用前に: 初めてご使用されるときは、必ず水道水で水洗いをして軽く絞ってご使用ください。

ご使用方法:

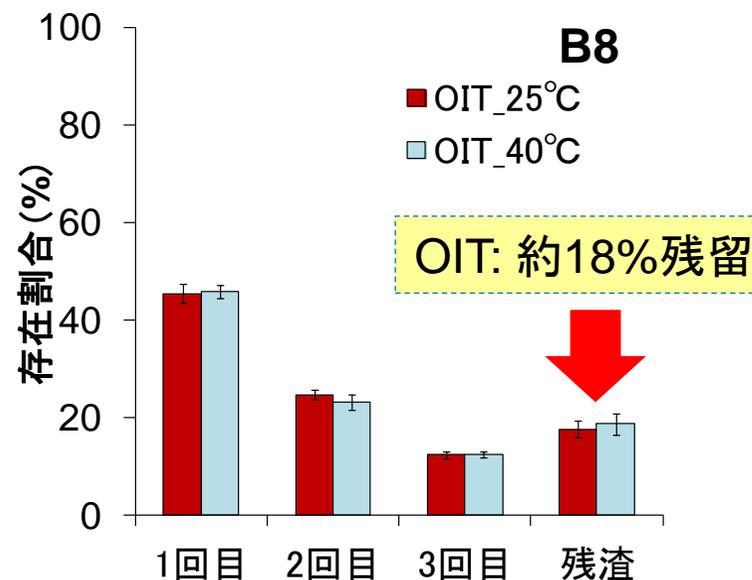
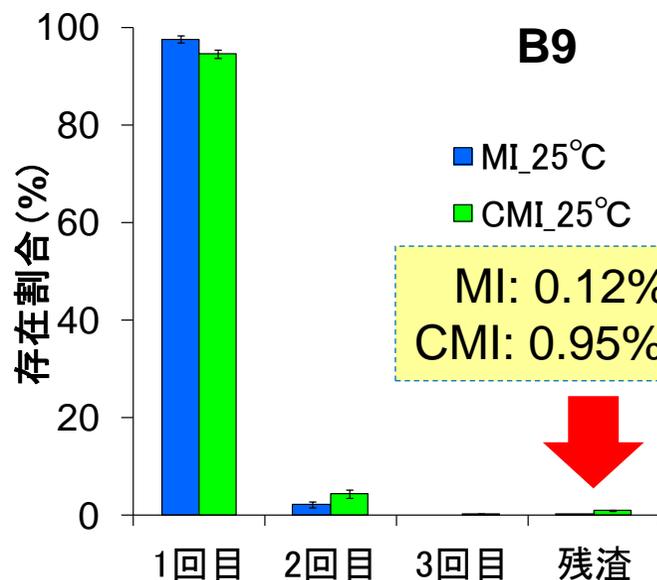
1. ご使用前にをお読みいただき、洗濯してからご使用ください。
2. タオルを水道水に浸してください。
3. タオルを軽く絞ってください。
4. 湿りが少し残っている状態でご使用ください。
5. ご使用後は軽く水洗いをしてから日陰干ししてください。
6. 携帯専用ケースに適度な大きさに折りたたみ、筒状に丸めて収納してください。

使用上の注意: ◆首周りご使用の際は締めすぎにご注意ください。◆洗濯は中性洗剤を使用し、水道水で軽く手洗いしてください。(洗濯機・乾燥機は絶対にご使用にならないでください。危移りする場合があります。◆濡

製品の注意表示→

②使用前の洗浄による防腐剤の除去効果の検証

実験1 (試験管内)



洗浄前の各化合物濃度を100%とした場合における、各洗浄回で得られた洗浄液および洗浄後の試料中の各化合物の存在割合(%)

・MIおよびCMIとOITには洗浄後の残留性に違いが認められた

オクタノール・水分配係数 (LogPow)
MI(-0.49) < CMI (0.53) < OIT (3.3)

➡ PVAへの親和性の違い

・洗浄液の温度の違いはOITの除去に影響を示さなかった

②使用前洗浄による防腐剤の除去効果の検証

実験2（ボランティアによる洗浄）

洗浄後のPVA製冷感タオル製品中のイソチアゾリン系防腐剤濃度

試料名	湿重量当たり濃度(μg/g-wet)			ゆすぎ回数	備考
	MI	CMI	OIT		
W-O1	- ^a	-	9.9	3	台所用中性洗剤使用
W-O2	-	-	82	10	
W-O3	-	-	83	3	
W-O4	-	-	146	1	温水使用
W-O5	-	-	14	3	
W-O6	-	-	49	3	
W-O7	-	-	93	4	
W-O8	-	-	281	2	
W-O9	-	-	195	3	
W-M1	2.6	14	0.24	3	温水使用
W-M2	16	37	0.12	1	流水で1分すすぐ
W-M3	7.4	18	-	5	
W-M4	11	26	-	2	軽めに絞る
W-M5	2.2	9.5	-	2	

OIT: 9.9~281 μg/g-wet

MI: 2.2~16 μg/g-wet
CMI: 9.5~37 μg/g-wet

^a 不検出

- ・OITの方がMIおよびCMIよりも残留しやすかった
- ・温水を使用した影響やゆすぎ回数の影響は認められなかった
- ・中性洗剤を使用した1例では、他に比べて残留しているOIT濃度が低かった
- ・感作誘導の可能性は低いですが、既感作者では皮膚炎が惹起される可能性が示唆された

まとめ

- ・PVA製冷感タオルへのイソチアゾリノン系防腐剤(MI、CMIおよびOIT)の使用とその濃度実態が把握できた。
- ・OITの方がMIおよびCMIよりも使用前の洗浄で除去されにくいことが明らかとなった。
- ・ボランティアによる洗浄試験でも試料にイソチアゾリノン系防腐剤は残留することが分かった。
- ・検出された濃度では新規に感作される可能性は低いが、既感作の患者で皮膚炎が惹起される可能性が示唆された。

対象製品の注意事項表示には、使用前の洗浄理由や方法、防腐剤使用の有無などが明示されていないものが多く、消費者が洗浄不足の製品を使用して接触皮膚炎を生じる可能性が考えられた。

そのため、製造・輸入・販売業者は表示の改善や、可能な範囲で皮膚感作性が明らかとなっている防腐剤の使用を避けることが望ましいと思われる。