

商品テスト報告

発行 高知県立消費生活センター
平成11年6月

32

金属製時計バンド

1. はじめに

金属性の時計バンドやアクセサリ - 等の着用により金属アレルギー - になり、悩んでいる方が増えているようです。

アレルギー - とは、それまで体内に侵入しても拒絶しなかった物質をある日突然拒絶するようになり、皮膚や粘膜に炎症や湿疹などの症状が現れることをいい、その原因物質が金属である場合に金属アレルギー - と言われています。

金属アレルギー - を起こしやすい金属としては、水銀、ニッケル、コバルト、スズ、パラジウム、クロム等の順に多いといわれています。

特にニッケルは汗に溶け出しやすく、また、ニッケルを含む商品が数多く出回っているため、症例も多い様です。

そこで老若男女を問わず、1年中着用していることの多いと思われる腕時計の金属バンドについて、成分金属、ニッケルの表面露出、汗によるニッケルの溶出等を調べましたのでお知らせします。

2. テスト内容等

(1) 試料の購入日及び購入方法

購入日 : 平成11年1月12 ~ 13日

購入方法 : 高知市内の百貨店、量販店、時計小売店で購入

購入品等 : バンド裏側に金メッキを施した取り替え用金属バンドで3千円前後から6千円前後のものを6銘柄、比較参考品として、バンド裏面にメッキの施されていないものを1銘柄(「金属製時計バンド購入品一覧表」のとおり)

(2) テスト期間

平成11年1月 ~ 3月

(3) テスト内容

表示(材質・表面加工・アレルギーに関すること)、金属構成元素、表面露出ニッケルの検出、汗によるニッケルの移染等

(4) テスト方法

テスト箇所は皮膚に接触するバンド裏面とする。

金属構成元素及び金メッキの厚さ

エネルギー - 分散型蛍光 X 線分析装置によりバルク F P 法及び薄膜 F P 法で測定

使用機器：日本電子株式会社製 JSX - 3220

検出可能元素：Na ~ U

表面露出ニッケルの検出

ジメチルグリオキシムによるニッケルの呈色反応（以下「DMGテスト」という。）

(試薬) A：1% ジメチルグリオキシム・エチルアルコール溶液

B：10%水酸化アンモニウム溶液

(試験方法) 上記A, Bの試薬溶液を木綿ガゼにそれぞれ2滴滴下し、試験品表面を一定の動作で30秒間擦る。赤色の呈色(淡いバラ色から暗赤色まで範囲)の有無を調べる。

汗によるニッケル移染

白布を人間の皮膚に見立て、酸性汗、アルカリ性汗を含浸させた白布へのニッケルの移染をDMGテストにより調べる。

(試験方法) 6cm四方の木綿白布に各人工汗液を含浸させ、布表面に密着するようにテスト品を固定し、ポリ袋に密閉し、室温に静置して1週間後、白布にニッケルが移染していないかどうかをDMGテストにより調べる。

(人工汗液の調整)

- ・酸性人工汗液は、L - ヒスチジン塩酸塩一水和物 0.5 g、塩化ナトリウム 5 g、及びりん酸二水素ナトリウム二水和物 2.2 g を水に溶かし、これに 0.1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液約 15 ml と水を加えて pH が 5.5 で全容が約 1L になるようにする。
- ・アルカリ性人工汗液は、L - ヒスチジン塩酸塩一水和物 0.5 g、塩化ナトリウム 5 g 及びりん酸水素二ナトリウム・12 水和物 5 g を水に溶かし、これに 0.1 mol / l 水酸化ナトリウム溶液約 25 ml と水を加えて pH が 8.0 で全容が約 1L になるようにする。

3. テスト結果

「金属製時計バンドテスト結果一覧表」のとおりです。

4. まとめと考察

(1) 表示について

材質・表面加工・アレルギーについての表示がされていた物は、6 銘柄中 5 銘柄で、残る 1 銘柄は何の表示もありませんでした。内容としては

材質について

材質は、5 銘柄のうち 3 銘柄が「黄銅」で 2 銘柄が「ステンレス鋼」でした。

表面加工について

表面加工は、材質が黄銅の3銘柄が「金」メッキでした。材質がステンレス鋼の2銘柄が「チッカチタン・金」メッキでした。

アレルギーについて

表示のあった5銘柄全てケース内のしおりに取り扱い注意事項と共に「金属製時計バンドテスト結果一覧表」に記載した事項の表示がされていました。

金属製の時計バンドについては、従来、家庭用品品質表示法で材質・表面処理等についての表示義務がありましたが、同法施行令が改正（平成9年10月1日）され、表示義務の対象品から除外されました。しかし、消費者としては引き続き材質・表面加工・金属アレルギー関係等について、自主表示されることが望まれます。

（2）金属構成元素について

蛍光X線分析装置により、メッキ層を含む表面に近い部分の元素を測定したところ、「金属製時計バンドテスト結果一覧」に記載したとおり、表示された材質、表面加工に間違いのないものと思われました。また、表示の無かった1銘柄の材質は「黄銅」、表面加工は「金」メッキであると推定されました。

ニッケルについては、全銘柄から検出されました。特に、黄銅に金メッキをしたものは、メッキの定着をよくするためにニッケルが使われたものと思われま

す。金メッキの厚さは、1銘柄が0.36 μmで、残る5銘柄は0.03 μm～0.06 μmでした。

（3）表面露出ニッケルについて

全銘柄からニッケルが検出されましたので、表面露出ニッケルについて未使用状態でDMGテストをしたところ、4銘柄は表面露出ニッケルは認められませんでした。残る2銘柄のうち、1銘柄は表面露出ニッケルが明らかに認められ、1銘柄は痕跡が認められました。

また、（4）の人工汗液による白布へのニッケルの移染テスト後に再度DMGテストをしたところ、未使用時には痕跡であった1銘柄に表面露出ニッケルが明らかに認められました。

（4）汗によるニッケルの移染

酸性及びアルカリ性の人工汗液による白布へのニッケルの移染テストをしたところ、酸性の人工汗液では6銘柄中4銘柄に移染が認められました。このうち1銘柄（試料番号1）は、時計との接続金具（成形加工の端）部で一点の移染でした。これについて（3）のDMGテストをしたところ使用したガーゼに呈色は認められませんでした。マイクロビデオスコープで金具を拡大観察すると金具に点状の呈色がありました。

アルカリ性の人工汗液では6銘柄中2銘柄に移染が認められました。

汗の中の塩素イオンは、ニッケルを溶出する作用が強く、金メッキの厚さが薄いと、金メッキの定着をよくするための下地メッキのニッケルが溶出しやすいものと思われました。

(3)、(4)のテストで全て(-)反応であった2銘柄に含まれているニッケルは、ステンレス成分のニッケルと思われます。

なお、参考品として購入した時計バンド(材質:ステンレス鋼、表面処理:金メッキ、但し裏面にはメッキを施していない)についても同様にDMGテスト、ニッケル移染テストを実施しましたが、全て(-)反応でした。

5. 消費者へのアドバイス

(1) 花粉症や食物、薬物などのアレルギー被験者ほど、金属アレルギーになりやすい傾向があるそうです。皮膚炎などの症状が出たら、皮膚科専門医の診断を受けましょう。金属アレルギーであった場合、その原因金属に対するアレルギーは治らないとも言われていますので、その金属に接触しないなどの注意が必要です。

(2) ニッケルは、金メッキの定着をよくするためにしばしば使われますが、汗に溶出しやすいため、メッキのはげたものや、大量の汗をかくような運動をするときなどは身に着けないようにしましょう。

同じ物を身に付けていても汗をかくことの少ない冬場は何ともなく、汗をかきやすい夏場に皮膚炎の症状が出る場合など、本人は身に着けた物が原因と気づかないこともあります。

(3) 革製の時計バンドによる皮膚炎などでは、見た目には金属が含まれていなくても革なめしに使われたクロムが原因での金属アレルギーの場合もあります。専門医のパッチテスト等で原因を確かめてからその後の対策を考えることが大切です。

参考文献

- (1) 暮らしの中の皮膚障害 アレルギーのいろいろ : 国民生活センター
- (2) 暮らしの危険 No. 114、178 金属アレルギー : 国民生活センター
- (3) たしかな目 No. 88 1993.11
オシャレ気分を台なしにしないためのピアス絶対常識 : 国民生活センター
- (4) 試買テスト・シリーズ(7-3) 金属製のアクセサリ・時計バンド
- 金属アレルギーを考える - : 東京都消費者センター
- (5) 平成8年度商品テストレポート 金属製アクセサリ : 福井県生活科学センター

金属製時計バンド購入品一覧表

試料番号	銘柄	表示				購入価格 (税込み)
		金属アレルギーに関する事項	材質	表面加工	表示者	
1	OSCAR	体質・体調等によりまれに肌あれをおこすこともありますので、その場合はしばらくご使用を止めて下さい。	黄銅	金メッキ	東京美装商 工業協同組合	6,300円
2	パルシカ	体質・体調等によりまれに肌あれをおこすこともありますので、その場合はしばらくご使用を止めて下さい。	ステン ス鋼	メッキ (チッカ チタン ・金)	東京美装商 工業協同組合	3,780円
3	BEAR	(無)	(無)	(無)	(無)	2,800円
4	Bambi	体質・体調等によりまれに肌あれをおこすこともありますので、その場合はしばらくご使用を止めて下さい。	ステ レン ス鋼	メッキ (チッカ チタン ・金)	東京美装商 工業協同組合	4,300円
5	maruman	アレルギー体質の方、お肌の弱い方、又は体調をくずされている場合など、かゆみ、かぶれを生じる場合がありますので皮膚に異常を感じた時は、ご使用を止めていただき専門医にご相談下さい。	黄銅	メッキ (金)	BN - 1002	4,200円
6	M&B	アレルギー体質の方、お肌の弱い方、又は体調をくずされている場合など、かゆみ、かぶれを生じる場合がありますので皮膚に異常を感じた時は、ご使用を止めていただき専門医にご相談下さい。	黄銅	メッキ (金)	BN - 1002	3,465円
比較参考品	M&B	アレルギー体質の方、お肌の弱い方、又は体調をくずされている場合など、かゆみ、かぶれを生じる場合がありますので皮膚に異常を感じた時は、ご使用を止めていただき専門医にご相談下さい。	ステ レン ス鋼	メッキ (金) *バンド 裏面は メッキ 無し	BN - 1002	3,360円

金属製時計バンドテスト結果一覧表

試料番号	銘柄	構成金属の種類 * 1 (1%以上) (原子番号順) (留め金部を除く)	DMGテスト * 2					金 * 3 メッキ厚 (単位) μm
			未使用状態	汗液によるニッケルの溶出				
				移染テスト後		白布への移染		
				酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性	
1	OSCAR	ニッケル, 銅, 亜鉛, 金	-	-	-	+	-	0.36
2	パルシカ	チタン, クロム, マンガン, 鉄, ニッケル, 金	-	-	-	-	-	0.05
3	BEAR	ニッケル, 銅, 亜鉛, 銀, 金	+	+	+	+	+	0.03
4	Bambi	チタン, クロム, マンガン, 鉄, ニッケル, 金	-	-	-	-	-	0.06
5	maruman	ニッケル, 銅, 亜鉛, 銀, 金	-	-	-	+	-	0.03
6	M&B	ニッケル, 銅, 亜鉛, 銀, 金	±	+	+	+	+	0.04
比較参考品	M&B	クロム, マンガン, 鉄, ニッケル	-	-	-	-	-	バンド裏面はメッキ無し

* 1 構成金属の種類は、比較的表面付近の結果を表す。

* 2 DMGテスト結果の - はニッケル反応の呈色なし、+ はニッケル反応の呈色あり、± はニッケル反応の呈色が痕跡程度を示す。

* 3 金メッキの厚さは、時計との接続金具部、止め金具部を除く。