

## <5> 家庭用品中のホルムアルデヒドについて

### Determination of Formaldehyde in Household necessities.

理化学課 多田倫子 和田光正  
立野英嗣 水木徹生  
富所謙吉

#### 1. はじめに

近年、衣料品の加工剤による「かぶれ」、  
「湿疹」などの皮膚障害が問題になってきており、昭和49年9月26日付で「有害物質を含有する家庭用品の規則に関する法律施行規則」が公布された。我々は、公定法の公布以前に、家庭用品中のホルムアルデヒドについての分析法を検討するとともに、衣類など35点の市販品を測定した結果、若干の知見を得たので報告する。又、公定法との比較、「家庭用品による障害」についてのアンケート調査の結果についてもあわせて報告する。

#### 2. 実験方法

##### 1) アセチルアセトン法

(衛生試験法注解<sup>1)</sup> 準拠)

Sample 2~5g

↓ 50 ml 蒸留水, 60°C 30 min 抽出

10 ml

↓ 20% リン酸 1 ml

(水蒸気蒸留)

↓ 留液 190 ml, 200 ml にメスアップ

5 ml

↓ アセチルアセトン溶液 5 ml, 100°C 10 min

(冷却後)

↓

420 nm 1 cm セル

試薬:

アセチルアセトン溶液—酢酸アンモニウム 7.5g  
を蒸留水に溶かし、酢酸 1.5 ml 及びアセチルアセトン 1 ml を加え、500 ml とする。

ホルムアルデヒド標準原液—ヘキサミン 0.3112g  
を蒸留水に溶かし 1 l とし、この溶液 5 ml を希釈して 100 ml としこれを標準原液とする。

1 ml = 20 μg -HCHO

##### 2) 公定法

Sample (24ヶ月以下の乳幼児のもの) 2.5g

↓ 100 ml 蒸留水, 40°C 1 hr 抽出

(G2 フィルターでろ過)

↓

5 ml + アセチルアセトン 5 ml + H<sub>2</sub>O

↓

40°C 30 min 発色, 30 min 静置

412 ~ 415 nm の最大吸収波長で測定

↓

A

↓

A<sub>0</sub>

(A - A<sub>0</sub> が 0.05 を越えるとき、ジメドン・エタノールで確認)

Sample (乳幼児以外のもの) 1g

↓ 抽出

(ろ過)

↓

5 ml + アセチルアセトン 5 ml + H<sub>2</sub>O

発色，検量線により計算

(ホルマリン溶出量が  $75 \mu\text{g/g}$  をこえるときジメドン・エタノールで確認)

試薬：

アセチルアセトン溶液一同上

ホルムアルデヒド標準液—ホルマリン  $4 \text{g}$  を蒸留水で  $100 \text{ml}$  とし，これを希釈して  $1 \text{ml} = 4 \mu\text{g-HCHO}$  とする。但し，ホルマリンを標定し Factor をあきらかにする。

ジメドン・エタノール溶液—ジメドン  $1 \text{g}$  にエタノールを加えて溶かし  $100 \text{ml}$  とする。

用時調製する。

### 3. 結果及び考察

#### 1) 市販品の分析結果について

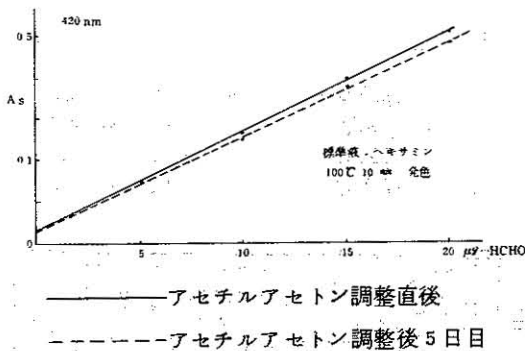


図. 1 ホルマリン検量線

図. 1 からわかるようにアセチルアセトン溶液は調整後5日目でも，ほとんど吸光度に差がないと言える。

次に，市販品35点について我々が行った分析の結果を示す。なお，水蒸気蒸留の回収率は93%であった。

表1 購入品目とホルマリン量

区 分	購入数	ホルマリン検出
下 着 類	27点	4 点
おむつかバー	2	1
ベビー帽子	2	2
ハノカチ	2	0
時計バンド	2	0

表2 測定結果

品 名	組 成	検出量
スリッパ	Cu: 70 N: 30 (%)	890 ppm
ベビーパンツ	C: 100	60
ベビー長パンツ	C: 80 N: 20	260
ブラジャー	N, P.U, etc	110
おむつかバー	N: 100	80
ベビー帽子	P.E: 65 R: 35	1,150
ベビー帽子	P.E: 65 C: 35	390

Cu: キュブラ N: ナイロン C: 綿 P.U: ポリウレタン P.E: ポリエステル R: レーヨン

なお，検出限界については  $S/N$  を2とすると採取量が  $2 \text{g}$  で  $90 \text{ppm}$  前後，  $3 \text{g}$  で  $60 \text{ppm}$  前後となる。

衣料品中のホルマリンを考えると，次の三つに大別して考えられる。2)

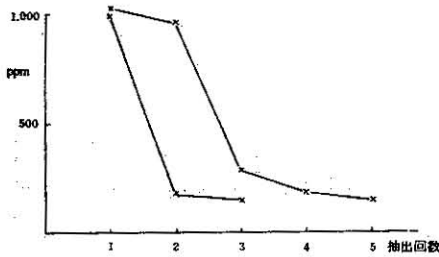
- (1) Free Formaldehyde—布中にホルムアルデヒドの形で保持されているもの
- (2) Liberated Formaldehyde—遊離ホルムアルデヒドと抽出中に分解して出てくるホルムアルデヒドとの合計
- (3) Total Formaldehyde—遊離ホルムアルデヒドと樹脂中の結合ホルムアルデヒドとの合計

以上3つの存在形態を考えると，抽出条件，(温度・時間・蒸留など)の違いによりホルマリ

ン検出量が大きく左右されることが予想される。

このことからわかるように、ホルマリン濃度の高いものでは、抽出を繰り返しても不検出とはならないものもある。次に抽出回数とホルマリン濃度を示す。

図2 抽出回数とホルマリン



2回目の抽出をすぐ行った場合と、日時をいって行った場合では、相当の差があり測定値は、前者が179ppm、後者が948ppmであった。

これは、樹脂加工布を洗たく後放置しておくとき遊離ホルムアルデヒド量は増大し、2~3週間でピークに達するという報告<sup>3)</sup>などから考えあわせると、放置している間に樹脂が分解して、遊離ホルムアルデヒドを発生することも考えられる。

2) 分析法の比較

表3 分析法によるホルマリン測定値の変化

品目	組成	40℃ 1 hr 抽出後		60℃ 30 min 抽出後	
		40℃ 30 min 発色	蒸留後 100℃ 10 min 発色	100℃ 10 min 発色	蒸留後 100℃ 10 min 発色
カーテン地	PE:100 (※)	ND	ND	ND	ND
カーテン地	R:70 A:22 PE:8	440 μg/g	6,710	2,620	9,120
畳地	Ac:100	ND	ND	ND	ND
畳地	Cu:100	639	3,940	1,730	3,540

P.E:ポリエステル R:レーヨン A:アクリル Ac:アセテート Cu:キュブラ 但しN.D:不検出

標準液としてホルマリンを使う場合には、発色温度による差異はほとんど認められないが、ヘキサミンを使う場合は、温度が低ければ検量線がねてしまい、実際には使えない。

図3 一公定法による検量線

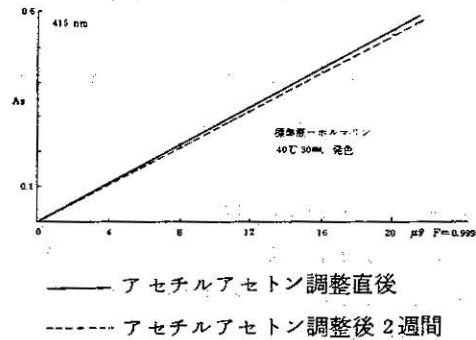
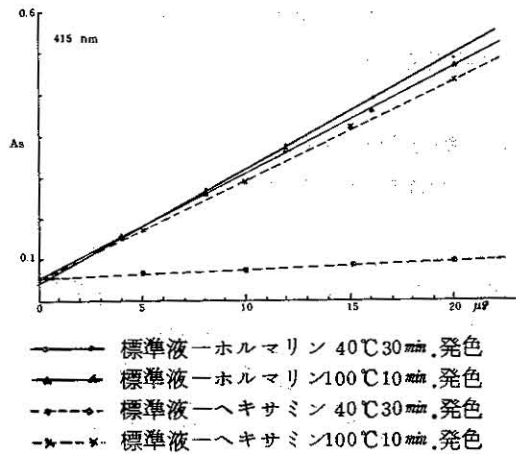


図4 標準液及び発色温度を変えたときの検量線



上に、分析法によるホルマリン検出量の違いを示す。

表からわかる通り、抽出温度、発色温度が高いほどホルムアルデヒドの検出量が多い。これは

脱落樹脂が、温度が高いほど分解してホルムアルデヒドを発生しやすいためであるとおもわれる。又、水蒸気蒸留操作を加えた場合の測定値は、蒸留操作を加えない場合の値より圧倒的に大きい。抽出液を直接定量する場合は、水溶性物質（染料糊料、界面活性剤、etc）の影響を受ける<sup>2)</sup>。一方、蒸留操作を加えた場合は、妨害物質が除去されるが、ホルムアルデヒドのみを測定することができ、脱落樹脂は蒸留中に分解してホルムアルデヒドを生成し、留液中に入ってきて高い値を示す。分解の程度は樹脂の種類で異なる。

次に、公定法では、定量試験で基準を越えた場合確認試験をしなければならないので、routineの検査の場合には検体数もかなり多く、抽出後、抽出液中のホルムアルデヒドの量が変化しなければ、大変都合がよい。それを確かめるために、抽出液の経時変化を調べた。

表からもわかるように、抽出液中のホルムアル

表からもわかるように、抽出液中のホルムアル

品 目	組 成	抽出直後	10日後	17日後
カーテン地	R:70 A:22 PE:8 (%)	440 $\mu\text{g/g}$	58	28
裏 地	Cu:100	639	47	N D

R:レーヨン A:アクリル P.E:ポリエステル Cu:キュプラ

デヒド量は日時がたつにつれて減少してゆく。この他にも、ホルムアルデヒド量は少ないながら、3~5日位でも減少するものもあった。抽出後は、できるだけすみやかに定量試験、確認試験を行わなければならない。

3) 家庭洗たくによる衣料品中のホルムアルデヒド量の減少について

家庭での洗たくによって、ホルムアルデヒド量がどれほど減少するかを調べるために若干の実験を行った。洗たくの条件は、水温 $-25^{\circ}\text{C}$ 、洗剤濃度 $-0.2\%$ （弱アルカリ性合成洗剤）、すすぎ5回である。又、水洗いのみ5回のものについても行った。その結果を次に示す。

表5 家庭洗たくによる影響

組 成	EE:65R:35%	Cu:100
洗たく前のホルマリン量	1,040 $\mu\text{g/g}$	624 $\mu\text{g/g}$
洗たく後のホルマリン量	210	130
水洗い後のホルマリン量	490	230

家庭洗たく後のホルマリンの値は、約 $1/5$ に

減少しており、水洗いのみの場合、約 $1/2 \sim 1/3$ に減少している。家庭洗たくによりホルマリンの量が約 $1/5 \sim 1/60$ に減少したという報告<sup>3)</sup>もあり、減少のしかたは樹脂により異なることである。我々が行ったものは検体数も少く、一概には結論づけられないが、家庭洗たくが可能な商品では、家庭洗たく後に着用した方が良さだろうと言える。特に、皮膚の弱い赤ちゃんの下着類には、その配慮が必要であろう。

#### 4. アンケート調査について

我々は、49年6月「家庭用品の身体に対する影響」について次に示すようなアンケート調査を市内小学校（2校）の父兄、保健所クリニックに來訪した母親、当所及び中央保健所職員合わせて、965人について行い、647人の回答を得たのでその結果について報告する。

i) 家庭用品により何らかの障害を受けたと答えた人……………30.3%

ii) 原因物質

衣服 80.7%  
 < 両方 20.4% >  
 その他 52.1%

iii) どんな衣服か………下着 約50%  
 その他、セーター、靴下、カーディガン、寝


家庭用品の身体に対する影響についてのアンケート

性別	年齢	氏名(さしつかえなければ書いて下さい。)
男・女	才	

札幌市衛生研究所  
 理化学課環境検査係

問いにより2つ以上に○印をつける場合もあります。

- 1) いままで家庭用品(衣服・洗剤など)で体や皮膚にかぶれなどの障害をうけたことがありますか。  
 (全員回答して下さい。)  
 1) ある                      2) な い
- 2) 「ある」に○印をつけた方のみ回答して下さい。  
 ○それは、どのような家庭用品ですか。  
 1) 衣服                      2) その他
- 3) 「衣服」に○印を記入した方  
 ○それは、どんな衣服でしたか。  
 1) 背広・スーツ・ワンピース    2) セーター・カーディガン    3) ブラウス・ワイシャツ  
 4) スカート・ズボン    5) 肌 着    6) ねまき・パジャマ    7) 靴下・足袋    8) 帽子  
 9) その他  
 ○それは、どんな材質ですか。  
 1) 羊 毛    2) 木 綿    3) 絹    4) 化学せんい    5) 混 織    6) 不 明  
 ○化学せんいに○印をつけた方は、それが何か答えて下さい。  
 1) ナイロン    2) アクリル    3) ポリエステル    4) アセテート    5) レーヨン
- 4) 2)で「その他」に○印を記入した方のみ回答して下さい。  
 ○何によって障害を受けましたか。  
 1) 時計バンド    2) サンダル・スリッパ    3) 洗 剤    4) 家庭用漂白剤    5) ワックス類  
 6) その他
- 5) 1)で「ある」に○印を記入した方のみ回答して下さい。  
 ○障害は、どんな症状でしたか。  
 1) めまい    2) 頭 痛    3) 皮膚の障害  
 ○皮膚の症状に○印をつけた方は次のどれですか。  
 1) 腫れた    2) かゆい    3) チクチクする    4) 赤くなった    5) カサカサになった。  
 6) ぶつぶつができた    7) かぶれた    8) その他

○それは、どの部位でしたか。右の図の該当部位を  で囲んで下さい。

○治療はどうしましたか。

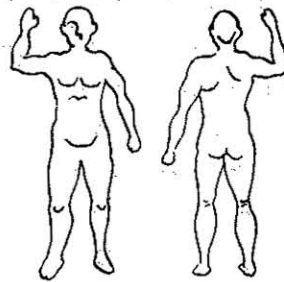
- 1) ほおっておいた    ロ) 売薬を使用した  
ハ) 医者にみせた

○障害を受けたのはいつ頃ですか。

- 1) 今年    ロ) 昨年    ハ) 2年前    ニ) それ以前

○アレルギー体質ですか。

- 1) じんましんがやすい    ロ) 湿疹が出やすい    ハ) センノク    ニ) 不明



6) 全員回答して下さい。

○あなたの家族の方で家庭用品で体や皮膚に被害を受けた方がありますか。

- 1) あ    る                      ロ) な    い

○被害の原因と考えられる家庭用品、症状などを書いて下さい。

7) 全員回答して下さい。

○家庭用品による体・皮膚などの障害について御意見があれば記入して下さい。

○家庭用品を使用して不安に思ったことがありますか。ありましたら具体的に書いて下さい。

着など。

IV) 材質 …… 化学繊維 約70%—特にナイロン

その他

V) 皮膚障害の部位で多かったもの ……

衣服によるもの 頸部・脛幹

その他の家庭用品によるもの—手

VI) 医師にかかった人 …… 20%

その他、家庭用品に不安をもっている人が相当数にのぼっている。

以上、本調査は全年令層にわたっての詳細な分類調査ではなく、対象が家庭用品に関心のある主婦層にかたよっているため、統計的に十分なもの

ではない。又、調査項目についても検討の余地があると考えられるが、家庭用品の身体に対する影響の一端はつかめたのではないと思われる。

## 5. むすび

1) アセチルアセトン法により市販品を測定した結果、スリッパ、ブラジャー、子供用帽子などからホルムアルデヒドが検出され最高値は1,150  $\mu\text{g/g}$ であった。

2) 分析法によるホルムアルデヒド検出量の違いを検討したところ、抽出温度、発色温度が高いほどホルムアルデヒド量が増大し、又、水蒸気蒸留操作を経たのちの分析値は、蒸留前の値に比較

して高い値を示した。これは、使用されている樹脂からホルムアルデヒドが生成する過程が、酸、加熱等により促進されるためと考えられる。

3) 家庭洗たくの遊離ホルムアルデヒドへの影響について調べたところ、ホルムアルデヒド量は家庭洗たく(洗剤使用)では約  $1/5$  に、水洗いのみでは約  $1/2 \sim 1/3$  に減少した。

4) 公定法では汗による影響などは考慮されていないが、日常の衣服の使用状態では、汗によりホルムアルデヒドが抽出されることも考えられるので、検討の余地があるだろう。更に、現在基準のない外衣、中衣、カーテン、家具、その他の日用品などの分析法も、日常の使用状態を十分考慮にいれた上で設定されなければならないと思われる。

最後に、アンケート調査に際して御協力下さった豊水小学校ならびに曙小学校父兄の方々、中央保健所および当所職員の方々に深謝致します。

本報は、昭和49年度札幌市研究費により行ったものである。又、第26回北海道公衆衛生学会において本報の一部を発表した。

#### 引用文献

- 1) 日本薬学会・衛生試験法注解, 223, 金原出版, (1973)
- 2) 近藤智史, 下村寿・繊維製品消費科学 14, 6, 219 (1973)
- 3) 近藤智史, 石橋博・繊維製品消費科学 13, 6, 226 (1972)