

〔資 料〕

繊維製品中のホルムアルデヒド定量試験について

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 宮川 茂樹・宮本 麻美・砺波 和子

キーワード：繊維製品, ホルムアルデヒド

1 はじめに

ホルムアルデヒド(HCHO)は繊維製品に防皺加工剤として広く使用されており、皮膚接触する機会が多い化学物質である。昭和48年に制定された「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」では、HCHOによるアレルギー性接触皮膚炎の防止を目的として、昭和50年10月1日より、衣類等繊維製品中におけるHCHO量を規制している。しかしながら、安価な繊維製品はそのほとんどが海外からの輸入品であり、HCHOについての違反が絶えないのが現状である。

HCHOの分析法は、溶出液中のHCHOとアセチルアセトンとを反応させ、その吸光度を分光光度計で測定するアセチルアセトン法(以下「AA法」という)が公定法¹⁾として定められている。平成16年7月9日の施行規則の改正により、生後24ヶ月以下の乳幼児用繊維製品に対する確認試験として、これまでのジメドンによる吸収消失による確認に加え、HCHOとアセチルアセトンの反応液を高速液体クロマトグラフ(HPLC)によって分析する方法(以下「HPLC法」という)が追加され、より精度よく測定することが可能となった。しかしながら、AA法もHPLC法もHCHOとアセチルアセトンとを反応させ、その412nm付近の吸光度を測定するものであり、繊維の加工方法が多様化する現在では、溶出液の着色や濁りによる吸光度測定時における妨害や、特殊加工成分の溶出によってHCHOとアセチルアセトンの反応が阻害される等、正しく定量できない場合も懸念される。

一方、寺内ら²⁾は水試料中HCHOを誘導体化後溶媒抽出し、GC/ECDにより測定する方法を報告している。さらに平成16年4月施行された水道法³⁾ではHCHOに

ついて新たに基準が設けられ、その測定は同様に誘導体化後溶媒抽出し、GC/MSで測定する方法が採用されている。

今回、水試料中のHCHO定量法として有用とされたこれらの試験法、すなわち誘導体化してGC/MSで測定する方法(以下「GC/MS法」という)、GC/ECDで測定する方法(以下「GC/ECD法」という)が繊維製品溶出液中のHCHO量の定量法として適用可能であるか検討した。併せて、AA法やHPLC法で定量試験を行う際の注意点について、若干の知見を得たので報告する。

2 方 法

2・1 試 薬

HCHO標準液は関東化学(株)水質試験用ホルムアルデヒド標準液1mg/mLメタノール溶液を、氷酢酸は和光純薬工業(株)非水滴定用、酢酸アンモニウムアセチルアセトンは和光純薬工業(株)特級、HPLC移動相調製に使用したアセトニトリルは和光純薬工業(株)HPLC用、水は超純水を用いた。ヘキサンと無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)残留農薬試験用、ペンタフルオロベンジルヒドキシルアミン(PFBOA)塩酸塩は和光純薬工業(株)水質試験用を用いた。

2・2 試薬の調製

アセチルアセトン溶液は酢酸アンモニウム15g、氷酢酸0.3mL、アセチルアセトン0.2mLを精製水で溶解して100mLとした(用事調製)。吸光度測定の際の対照液(Ao)は酢酸アンモニウム15g、氷酢酸0.3mLを精製水で溶解して100mLとした酢酸緩衝液を用いた。

PFBOA溶液はPFBOA塩酸塩0.1gを精製水100mLに溶解したものを用いた。

Quantitative determination of formaldehyde in textile products. by MIYAKAWA Shigeki, MIYAMOTO Asami and TONAMI Kazuko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Textile products, Formaldehyde

表 1 試験用繊維製品

	品 名	分 類	色	成 分	規 制
検体 1	くつした	くつした	黒	綿100%	対象（乳幼児以外）
検体 2	オムツカバー	おしめカバー	白	ポリエステル100%	対象（乳幼児）
検体 3	トレーニングパンツ	おしめ	青	綿80%, ポリエステル20%	対象（乳幼児）
検体 4	フェルト	家庭用毛糸	灰	毛100%	対象外
検体 5	擦糸	---	桃	不明（プラスチックコーティング）	対象外

2・3 試験用繊維製品

溶出液が着色するものや濁るもの、繊維に特殊加工（プラスチック蒸着と考えられるが詳細は不明）が施されているもの5種を選択した。

各製品の詳細は表1のとおりである。

2・4 標準溶液の調製

HCHO標準液を精製水で希釈して40 μ g/mLのHCHO溶液を調製し、これを更に精製水で順次希釈して0.2～8.0 μ g/mLの各種濃度のHCHO標準溶液を調製した。

2・5 試験用溶出液の調製

乳幼児製品の公定法では、まず繊維製品を細かく切り、その2.5gを共栓付フラスコに秤りとり。これに精製水100mLを加えて40℃の水浴中でときどき振り混ぜながら1時間溶出を行い、ガラスろ過器を用いて温時ろ過したものを試験用溶出液としている。

今回、2・6で調製する添加回収試験溶液として、製品由来の溶出成分が2.50g相当になるように、繊維製品を3.13g秤りとり、公定法に従って試験用溶出液を調製した。

2・6 添加回収試験溶液の調製

試験用溶出液を4mLずつとり、1.0、2.0、8.0 μ g/mLのHCHO標準溶液をそれぞれ1mLずつ加え、添加回収試験溶液とした。HCHO 2.0 μ gを添加した場合、乳幼児製品の基準である試料1gあたりHCHOが16 μ g含有に相当する。

添加回収試験溶液とは別に精製水を1mL加えた試料ブランク溶液もあわせて調製した。

2・7 測定溶液の調製

AA法及びHPLC法の測定溶液は、公定法に従い、添加回収試験溶液にアセチルアセトン溶液を加え、30分40℃で加温し発色させた。

GC/MS法及びGC/ECD法用の測定溶液は、水道法に基づくホルムアルデヒド試験法に準じた。100mL比色管中で添加回収試験溶液及び試料ブランク溶液を調製し、水を加えて50mLとした。これに誘導体化試薬であるPFBOA溶液3mLを混和し、2時間静

置した。次に硫酸（1+1）0.8mLとNaCl 20gを加えて混合した。これを分液ロートに移し、ヘキサン5mLを正確に加えて5分間振とうした。静置後ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。上澄み液0.5mLを分取しヘキサンで5mLにして、GC/MSとGC/ECD測定用溶液とした。検量線作成用の標準溶液は、各種濃度のHCHO標準溶液5mLを同様の操作により誘導化後抽出操作を行い、測定に用いた。

水道法に基づくホルムアルデヒド試験法のGC/MS測定²⁾では内部標準法を採用しているが、今回はピークの面積値から得られた絶対検量線法により定量を行った。

2・8 装置及び測定条件

(1) AA法

測定は(株)島津製作所製UV-1600PC分光光度計を用いた。1cm石英セルを用い、411～413nmの間の4.0 μ g/mL標準溶液での吸収極大波長で測定を行った。

(2) HPLC法

測定は(株)島津製作所製LC-10Aシリーズ（システムコントローラー；SCL-10A、ポンプ；LC-10AD、カラムオーブン；CTO-10A、UV-VIS検出器；SPD-10AV）を用いた。測定条件は表2のとおり。

(3) GC/MS法

(株)島津製作所製GC-17A+QP-5000を用いた。測定条件は表3のとおり。

(4) GC/ECD法

(株)島津製作所製GC-17Aを用いた。測定条件は表4のとおり。

表 2 HPLC 測定条件

移動相	20%アセトニトリル/水	流速 1.0mL/min
カラム	TSK-GEL ODS-80™	15cm×4.6mm 5 μ m
カラム温度	35℃	
測定波長	412nm	
注入量	10 μ L	
保持時間	約8分	

3 結果と考察

3・1 標準溶液における 各測定法の比較

各測定法の検量線の例を図1に示す。法基準を考慮して0.1~4.0 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液において測定を行ったが、いずれの測定法においても直線性の良い検量線が得られた。

(1) AA 法

吸光度の下限を $A - A_0 = 0.01$ とした場合の検出下限値は、測定液で0.09 $\mu\text{g/mL}$ 、検体換算で1 g あたり HCHO が4 μg であった。また、検量線から算出される吸光度 $A - A_0 = 0.05$ における HCHO 濃度は検体換算で1 g あたり HCHO が15 μg であった。

生後24ヶ月以下の乳幼児用繊維製品に対する基準は $A - A_0 = 0.05$ 以下又は検体1 g あたり HCHO が16 μg

表3 GC/MS 測定条件

キャリアガス	ヘリウム(ヘッド圧 100kpa)
カラム	J&W DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μm
注入口温度	200°C
カラム温度	50°C(4 min)→10°C/min→150°C(0 min)→30°C/min→300°C(0 min)
イタライ温度	250°C
注入方法	スプリットレス(バージョフ時間2分)
測定方法	SIM
測定質量数(m/z)	定置イオン 181, 確認イオン 195, 161
保持時間	約8分

表4 GC/ECD 測定条件

キャリアガス	ヘリウム(ヘッド圧 30kpa)
カラム	J&W DB-1 30m×0.53mm, 1.5 μm
注入口温度	200°C
カラム温度	60°C(2 min)→10°C/min→150°C(0 min)→30°C/min→280°C(0 min)
検出器温度	300°C
注入方法	スプリットレス(バージョフ時間2分)
保持時間	約9分

以下となっており、今回の測定条件では $A - A_0 = 0.05$ と16 $\mu\text{g/g}$ は等しくはなかった。どちらの基準を採用するかは行政的な判断にもよるが、これまでの試験結果

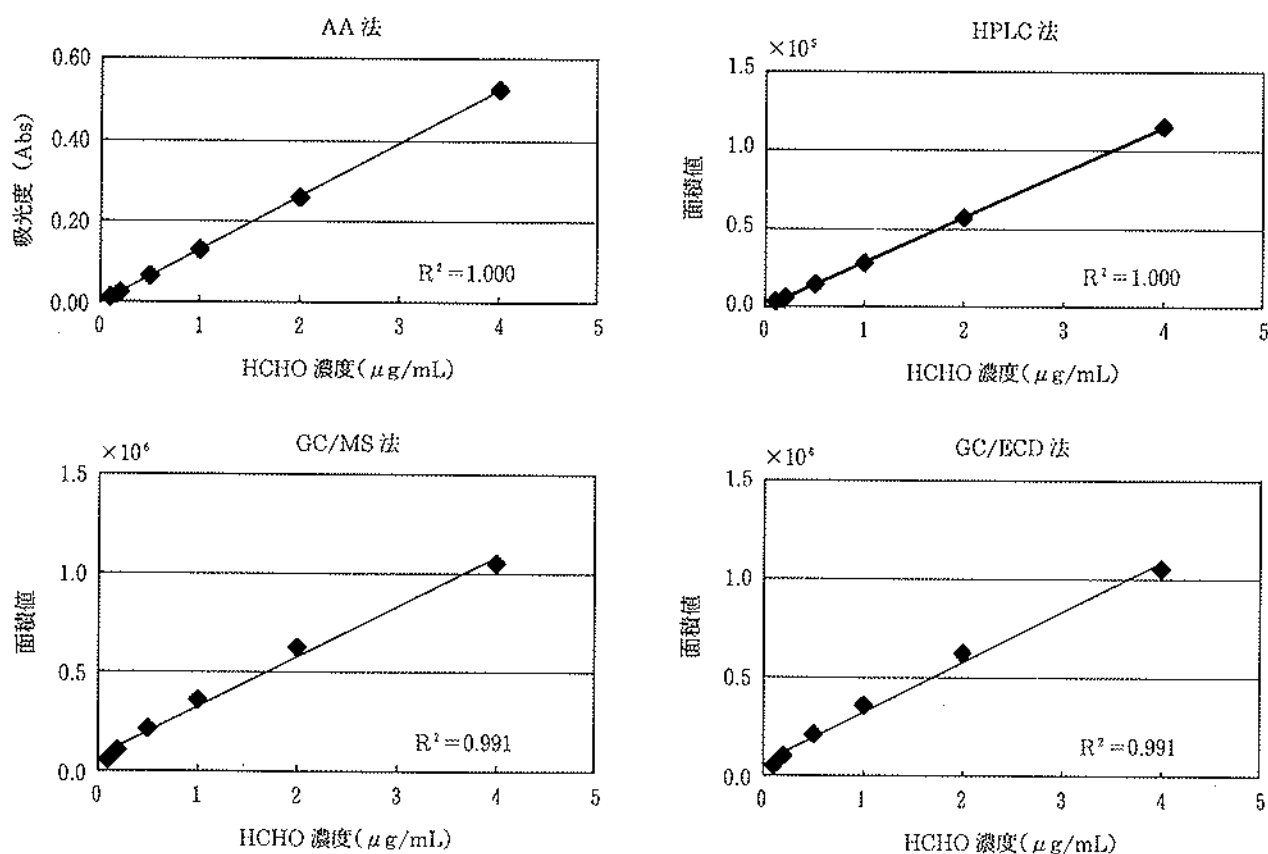
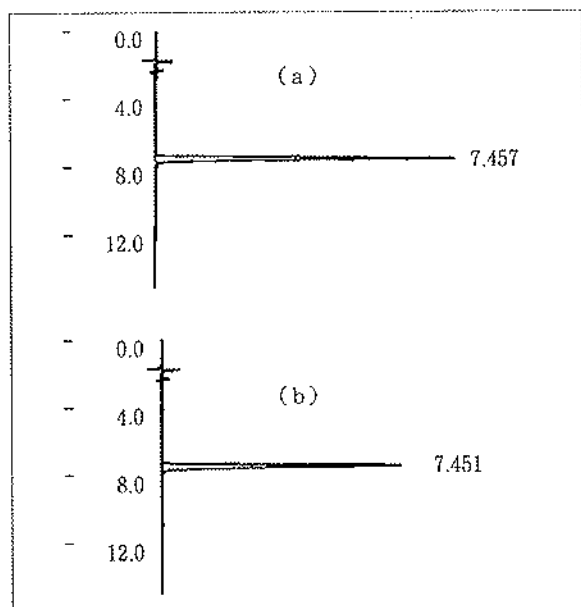


図1 検量線の例



(a) 標準試料(HCHO 0.5 µg/mL)
(b) 検体1 + 添加(HCHO 2 µg)

図2 HPLC クロマトグラム

を継続させること、さらに「乳幼児用繊維製品の基準は検出されないこと」との解釈⁹⁾からも、より厳しい $A_{0.05}$ 以下をあてはめることが好ましいと考えられる。

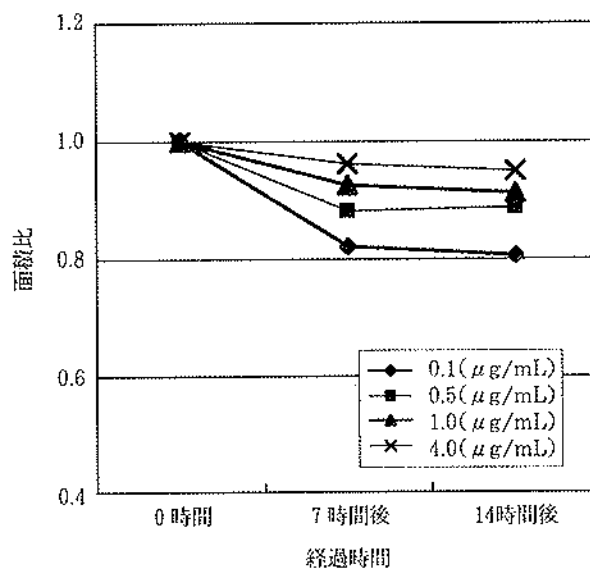
(2) HPLC 法

HPLC 分析のクロマトグラムを図2に示す。妨害となるピークもほとんど確認されず、AA法の分光光度計よりさらに低濃度まで測定可能であった。しかしながら、HCHOとアセチルアセトンの反応液は時間とともにその吸光度が減少し、図3に示すとおり、反応後30分後放置した時のピークの面積を1とした場合、7時間後には0.8~0.95になり、また低濃度になるほどその減少割合が高かった。五十嵐ら⁵⁾の報告では0.4 µg/mLの標準溶液で120分後に0.9前後となっていることもあり、法基準の適否判定に際しては、多点検量線からの精密な定量結果を求めるのではなく、迅速な測定がより重要と考えられる。

(3) GC/MS 法

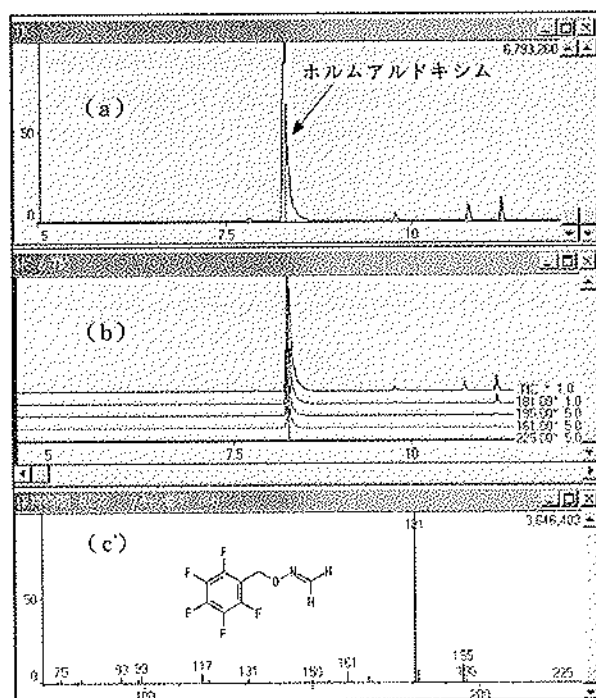
HCHOはPFBOAと反応し、ホルムアルドキシムへ誘導体化される。図4にGC/MS測定でのクロマトグラム及びマススペクトルを示す。ホルムアルドキシムは m/z 181にベースピークがみられ、ほかに m/z 195, 182, 161のフラグメントピークが認められた。測定はSIMで行い、定量イオンとして m/z 181を、確認イオンとして m/z 195と161を選択した。

(4) GC/ECD 法



(注) 反応放置して30分後のピークの面積を1.0とした

図3 HCHOとアセチルアセトンの反応液の経時変化 (HPLCで測定)



(a) トータルイオンクロマトグラム
(b) マスクロマトグラム
(c) ホルムアルドキシムのマススペクトル

図4 GC/MS クロマトグラム
(HCHO 標準試料 4 µg/mL)

ホルムアルドキシムはフッ素を多く含む化合物であることから、GC/ECDで非常に感度良く測定可能である。図5にクロマトグラムを示す。

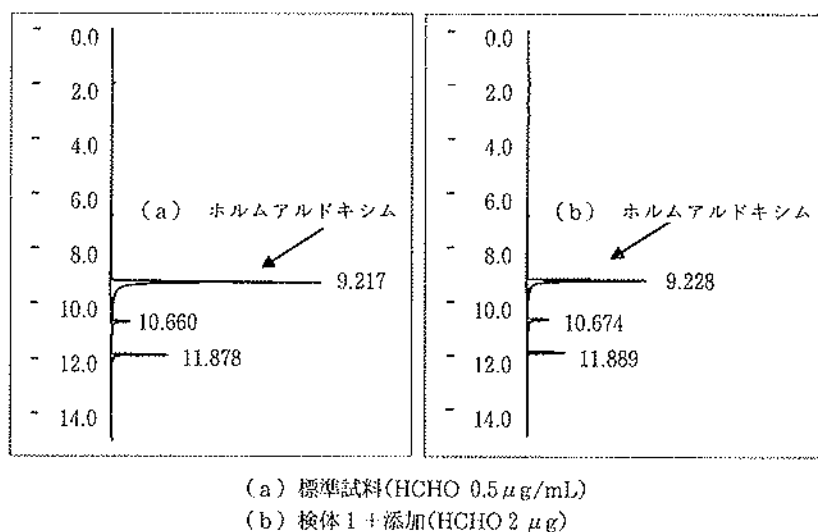


図5 GC/ECD クロマトグラム

図1で示したとおり0.1~4.0 µg/mLの標準溶液においては直線性の良い検量線が得られたが、これより濃い濃度では検量線の傾きが小さくなることが確認された

る2.0 µg 添加検体2及び検体5における1.0 µg 添加, 2.0 µg 添加であった。

AA法において検体1と2は、HCHO標準溶液を添

加していない試料ブランク溶液において吸光度 $A - A_0 = 0.02$ であり、2.0 µg 添加した場合、吸光度 $A - A_0 = 0.05$ であった。このように検出下限が高い ($A - A_0 = 0.01$) 分光光度計での測定では、HCHO が低濃度であった場合、吸光度に影響を及ぼす繊維由来の溶出物に注意する必要がある。

GC/ECD法での測定では全般的に添加回収結果が100%以上となった。GC/ECD法は非常に感度よく検出可能である一方、定量を行う場合には実際の濃度より高くなる傾向がある点に注意が必要である。

HPLC法とGC/MS法は、溶出液の着色や濁り、繊維の特殊加工物質の影響を受けず、いずれの検体においても良好な回収率を示した。GC/MSによる水道水中のHCHO分析において、内部標準の添加量が定量結果に大きな影響を与えるという報告³⁾もあることから、今回は面積値による絶対検量線法に定量計算を行った。今後の課題として、内部標準法による

表5 添加回収試験溶液5 mL中のHCHO定量値と回収率

	添加量	AA法		HPLC法		GC/MS法		GC/ECD法	
		定量値 (µg)	回収率 (%)	定量値 (µg)	回収率 (%)	定量値 (µg)	回収率 (%)	定量値 (µg)	回収率 (%)
検体1	0	0.78		0.22		0.17		0.02	
	1.0	0.94	16	1.0	85	1.1	93	1.2	120
	2.0	2.0	60	2.2	99	1.9	90	2.4	122
	8.0	7.8	88	7.8	95	8.5	105	8.2	102
検体2	0	0.66		0.21		0.11		0.01	
	1.0	1.1	41	1.0	84	0.93	85	1.3	128
	2.0	2.1	73	2.0	92	1.9	89	2.4	121
	8.0	7.9	91	7.8	96	6.7	82	7.1	89
検体3	0	0.07		0.19		0.15		0.00	
	1.0	1.1	99	1.1	89	0.96	84	1.1	111
	2.0	2.0	98	2.0	93	1.6	73	2.2	110
	8.0	8.0	100	7.9	97	6.7	82	8.1	101
検体4	0	0.14		0.23		0.17		0.00	
	1.0	1.1	96	1.1	87	0.99	86	1.1	106
	2.0	2.1	99	2.0	91	1.6	72	2.1	106
	8.0	8.0	99	7.8	95	6.7	82	8.7	109
検体5	0	0.01		0.00		0.07		0.00	
	1.0	1.0	97	1.0	100	0.92	86	1.2	121
	2.0	1.9	95	1.9	97	1.7	83	2.6	129
	8.0	8.0	100	7.9	99	6.6	82	8.9	112

定量を検討する必要がある。

溶出液の着色や濁り、繊維の特殊加工物質の溶出が懸念される検体においては、確認試験として HPLC での測定とあわせて、誘導体化後 GC/MS、GC/ECD で測定することも有用であることが分かった。

4 ま と め

繊維製品中のホルムアルデヒド (HCHO) の定量試験について、公定法である AA 法と HPLC 法の他に、GC/MS 法、GC/ECD 法の 4 法について比較検討を行った。

(1) 0.1~4 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液において、いずれの測定法においても直線性の良い検量線が得られた。

(2) HPLC 法や GC/MS 法、GC/ECD 法は AA 法と比較して HCHO を感度よく測定することができた。

(3) HPLC 法で定量する際には、速やかな測定が重要である。

(4) HCHO 標準溶液の添加回収試験において、AA 法では HCHO が低濃度である場合、繊維由来の溶出物

による吸光度の影響があった。また GC/ECD 法では実際の濃度より高くなる傾向があった。一方、HPLC 法と GC/MS 法はいずれの検体においても良い回収率を示した。

(5) GC/MS 法、GC/ECD 法も確認試験として有用であることが分かった。

文 献

- 1) 厚生省令第34号：有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則，昭和49年9月26日
- 2) 寺内正裕，桑山 勝，井手吉範久，上堀慎也：広島県保健環境センター研究報告，10，35—38 (2002)
- 3) 厚生労働省令第101号：水質基準に関する省令，平成15年5月30日
- 4) 家庭用品安全対策研究会編集：保健衛生安全基準家庭用品規制関係実務者便覧，2046—2064，第一法規
- 5) 五十嵐良明，鹿庭正昭，土屋利江：国立衛生研究所報，121，16—24 (2003)