

衣類中のホルムアルデヒドについて

Formaldehyde Contents in Clothing

本 間 正 一 北 山 正 治

Shōichi Honma and Masaharu Kitayama

目 的

近年家庭用品による被害がいろいろな形で発生しており、なかでも衣類による皮膚の刺激、かぶれ、目の刺激などの被害が多く問題となっている。衣類による被害状況について、いくつかの調査報告が報告されているが、衣類に防炎性、防皺性、防縮性、防黴性などを付与する目的で使用されている化学薬品が、その一因となっているものが多いともいわれている。

防縮、防皺の目的でホルマリン系樹脂が用いられていることから、市販の衣類についてホルムアルデヒド含有の実態を調査し、試験法についても若干検討を加えたので報告する。

方 法

市販の婦人用肌着、スリッパ、ブラジャー、パンティストッキング、紳士用ソックス、乳児用衣類などを購入し

て、ホルムアルデヒドを定量した。

衣類中のホルムアルデヒドの定量法として、衛生試験法のアセチルアセトン法、クロモトロブ酸法、JIS L 1041のプロログルシン法などが用いられているが、つぎのようにおこなった。

1) 試料を細切して1~5gをとり、水100mlを加えて、一定温度で一定時間ときどき混ぜながら放置して抽出したのち、ガラスフィルター(3G3)で温時ろ過する。ろ液10~50mlを正確にとり、20%リン酸1mlを加えたのち水蒸気蒸留を行なう。留液が190mlになったとき蒸留をやめ、水を加えて200mlとして試験溶液とする。試験溶液5mlをとり、アセチルアセトン溶液5mlを加えて混和し、60°の恒温水槽中で10分間加熱して冷後420nmで吸光度を測定する。(アセチルアセトン法)

2) 前1)の抽出後のろ液5mlにアセチルアセトン溶液5mlを加えて混和したのち、以下前1)と同様に操作して測定する。(アセチルアセトン直接法)

表1 市販衣類中のホルムアルデヒド(60°C, 30分抽出)

検体 No.	品 名	織 維	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)		検体 No.	品 名	織 維	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)	
			アセチルアセトン法	直接法				アセチルアセトン法	直接法
1	スリッパ	キュプラ65%, ナイロン35%	11.2	—	16	スリーマー	綿100% (バラシンク加工)	5.4	—
2	"	表ナイロン, 裏綿各100%	0	—	17	"	表アクリル100%, 裏綿70%, アクリル30%	0	2.1
3	"	ナイロン100%	0	5.5	18	ショーツ	表ナイロン, 裏綿各100%	4.6	8.0
4	"	キュプラ65%, ナイロン35%	44.2	—	19	"	綿100%(バラジュリンク加工)	12.7	—
5	ブラジャー	ナイロン, ポリウレタン	274.6	289.6	20	"	綿100% (防縮加工)	0	—
6	"	"	182.3	97.7	21	パンテー	アクリル30%, 綿100%	2.3	—
7	"	"	355.8	229.9	22	"	"	4.6	3.9
8	"	ポリエステル, ポリウレタン 綿	285.6	193.6	23	"	綿100% (防縮加工)	5.1	—
9	"	"	267.1	258.0	24	オムツカバー	綿100%	10.4	—
10	"	"	301.5	322.9	25	"	"	6.7	6.0
11	"	ナイロン, ポリウレタン	195.8	157.2	26	"	アセテート90%, ポリエステル10%	27.6	24.8
12	スリーマー	アクリル100%	2.3	3.3	27	ベビー肌着 (上衣)	"	11.9	13.0
13	"	アクリル30%, 綿70%	1.5	—	28	" (下衣)	"	14.2	14.4
14	"	表ナイロン, 裏綿各100%	0	2.7					
15	"	綿100%	24.0	28.5					

表2 市販衣類中のホルムアルデヒド (37°C, 60分抽出)

検体 No.	品名	繊維	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)			検体 No.	品名	繊維	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)		
			アセチルアセトン法	直接法	フロログルシン法				アセチルアセトン法	直接法	フロログルシン法
29	スリッパ	キュブラ70%, ナイロン30%	706.6	737.0	371.4	36	パンティストッキング	ナイロン100%	0	18.1	—
30	"	ナイロン100%	146.6	174.3	114.3	37	"	"	4.5	7.5	—
31	"	上綿100%, 下キュブラ70%, ナイロン30%	1336.0	1329.9	374.0	38	紳士用ソックス	綿, ナイロン, ポリエステル	0	10.6	—
32	"	"	159.6	135.6	151.9	39	"	"	0	—	—
33	ガードル	ナイロン, ポリウレタン他	15.4	59.3	—	40	"	"	0	9.4	—
34	パンティストッキング	ナイロン100%	0.7	6.4	—	41	"	綿, ポリエステル	1.5	—	—
35	"	"	10.5	15.9	—	42	"	ベンゾエイト100%	0	6.7	—
						43	"	"	0	—	—

3) 前1)の抽出後のろ液 50 ml にフロログルシン溶液 0.3 ml を加えて、25±1° で10分間放置したのち、480 nm における吸光度を測定する。(フロログルシン法)

結果および考案

1) 市販衣類中のホルムアルデヒド

市販の衣類について、抽出温度 60° で30分間抽出、アセチルアセトン法およびアセチルアセトン直接法によって行なった結果は、表1に示したとおりである。また、抽出温度 37° で60分間抽出し、3種の方法によって行なった結果は表2に示したとおりである。

試験法によって測定値に大きな差があったが、ブラジャー、スリッパなどのファンデーション類から高濃度のホルムアルデヒドが検出された。低濃度ではあったが、ベビー用品からも検出されたことは注目されてよいであろう。こ

れら高濃度のホルムアルデヒドが検出された衣類の多くは、繊維としてポリエステル、ポリウレタン、キュブラ、ナイロンが使われていた。

衣類からホルムアルデヒドが検出されることは、主として化学繊維製品で防皺、防縮などの目的で使われているホルマリン系樹脂の分解によって、ホルムアルデヒドが発生するためと考えられる。したがって、試験法によって測定値に差が生じたことは、すでに樹脂が分解して発生した遊離のホルムアルデヒドとともに樹脂も抽出され、反応温度によってさらに分解してホルムアルデヒドが発生するため、その反応温度差によるものと考えられる。

ホルムアルデヒドの濃度分布を調査するため、スリッパを上下に分けて採取した試料について試験した。その結果は表3に示したとおりで、同一検体の上下で測定値に大きな差を示したのもあって、採取部位によって有意の差が

表3 スリッパの部位別測定値 (37°C, 60分抽出)

検体 No.	採取部位	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)			検体 No.	採取部位	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)		
		アセチルアセトン法	直接法	フロログルシン法			アセチルアセトン法	直接法	フロログルシン法
29	上	568.5	873.0	358.4	31	上	641.6	1352.2	176.6
	下	844.6	601.0	384.4		下	2030.4	1307.6	571.4
30	上	17.0	49.2	57.1	32	上	288.3	239.5	267.5
	下	276.1	300.5	171.4		下	30.8	31.6	36.3

認められた。検体によって違いがあるが、上部より下部に高い値を示したものが多かった。

洗濯によるホルムアルデヒドの消長を検べたところ、その結果は表4に示したとおりで、洗濯の回数を重ねるにしたがって減少することが認められたが、1~2回の洗濯では皆無とはならなかった。また、ホルムアルデヒドの減少率は検体によって差があった。樹脂は繊維の防縮などの目的で使われているため、1~2回の洗濯で皆無となることは、その目的を達しないことにもなるので、樹脂が残って

いる限りホルムアルデヒドは減少しながらも検出されるものと考えられる。なお、洗濯は洗濯石鹸を用いて、手洗いによって行なった。

2) 試験法の検討

抽出温度、抽出時間による変化および抽出溶媒による相違について、アセチルアセトン直接法を用いて検べたところ、その結果は表5に示したとおりである。

抽出温度については、衛生試験法では60°、JIS では25±1°で行なっているが、衣類による被害は着衣の状態が多

表4 洗濯によるホルムアルデヒドの消長
(スリッパ, 37°, 60分抽出)

検体 No.	採取 部位	洗濯 回数	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)		
			アセチルアセトン法	直接法	フロログルシン法
29	上	前	568.5	873.0	358.4
		1	261.6	210.9	168.4
	下	前	844.6	601.0	384.4
		2	359.4	255.5	179.6
30	下	前	276.1	300.5	171.4
		1	39.4	49.3	42.1
31	上	前	641.6	1352.2	176.6
		1	67.7	63.6	58.9
	下	前	2030.4	1307.6	571.4
		2	417.7	304.0	247.0
32	上	前	288.3	239.5	267.5
		1	14.1	19.9	19.6
	下	前	30.8	31.6	36.3
		1	13.3	19.5	22.4

くおこっているもので、60°, 37°, 25°について調べた。その結果、抽出温度が高くなるにしたがって測定値も高い値を示した。抽出温度が高ければ、必要以上に樹脂を分解してホルムアルデヒドを測定することになると考えられるので、実状に応じた37°で抽出すべきではないかと考える。

抽出時間については、抽出温度の場合と同様に時間が長くなれば測定値も高くなる傾向を示した。衛生試験法では30分、JISでは60分抽出を行なっているが、この抽出時間は抽出温度との関係から設定されたものと考えられるので、37°で抽出する場合は実験結果から60分が適当でないかと考える。

抽出溶媒については、水と非イオン系浸透剤として Tween 20 の0.01% 溶液について調べたところ、検体、抽出温度、抽出時間によって若干測定値に違いがみられた。しかし、37° 60分の抽出では有意の差は認められなかったもので、水による抽出で十分ではないかと考える。

抽出温度、抽出時間の如何にかかわらず、抽出液が濁ったり、着色してきて、水蒸気蒸留によるアセチルアセトン法以外では測定できない検体があった。抽出液の濁ったものについてろ過、遠心分離などの操作を試みたが、濁りが減ずることがあっても澄明とならないものもあった。着色した試料はストックキング、ソックスなど色付きのもので、抽出液の色は微黄色であった。アセチルアセトン直接法、

表5 抽出温度・時間による変化および抽出溶媒による相違 (アセチルアセトン直接法)

試料 No.	ホルムアルデヒド検出量 (ppm)									
	水 抽 出					非イオン系浸透剤抽出				
	25°C, 30分	25°C, 60分	37°C, 30分	37°C, 60分	60°C, 30分	25°C, 30分	25°C, 60分	37°C, 30分	37°C, 60分	
11	66.5	40.1	127.3	172.4	289.6	48.3	114.6	81.9	174.1	
12	41.4	66.9	57.4	57.0	97.6	30.2	33.0	43.6	51.5	
13	112.8	108.7	157.9	221.1	229.9					
14	33.4	29.7	39.3	47.5	193.6					
15	29.7	31.0	54.7	59.6	258.0	28.1	36.7	54.0	53.0	
16	16.9	16.1	32.3	53.9	322.9	19.2	20.0	36.5	48.5	
23	86.8	102.9	171.5	112.4	157.2					

フロログルシン法の測定波長が 420, 480 nm であるため、抽出液が黄色に着色したものは測定値に影響すると考えられる。そこで、フロログルシン法を用いて吸収曲線をとったところ、図1に示した吸収曲線がえられた。すなわち、フロログルシンによる発色前と発色後の極大吸収が 480 nm で一致していた。

抽出液の濁りは、繊維屑、糊付けの糊などの溶出によるものと考えられ、抽出液の着色は靴下類の色素によると考えるが、水蒸気蒸留によるアセチルアセトン法以外の比色法では測定不能なため、濁り、着色による影響除去について検討されなければならない。

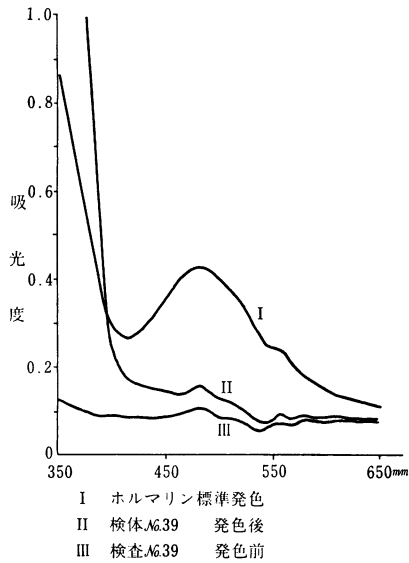
要 旨

近年、衣類による皮膚障害などが多く発生して問題となっている。衣類の防縮、防皺の目的でホルマリン系樹脂が用いられていることから、市販の衣類についてホルムアルデヒド含有の実態を調査するとともに、試験法についても若干の検討を行なった。

試験材料として、市販の婦人用肌着、スリッパ、ブラジャー、パンティストッキング、紳士用ソックス、乳児用衣類などを用いた。

試験に供したほとんどの検体からホルムアルデヒドが検出されたが、ブラジャー、スリッパなどファンデーション

図1 フロログルシン発色による吸収曲線



類から高濃度に検出された。高濃度に検出された衣類の多くはポリエステル、ポリウレタン、キュブラ、ナイロン繊維が用いられていた。同一検体の試料採取部位によって、ホルムアルデヒド測定値に有意の差が認められた。

洗濯によるホルムアルデヒドの消長は、1～2回の洗濯ではホルムアルデヒドは減少するが、皆無とはならなかった。

試験法は、衛生試験法のアセチルアセトン法、JISのフロログルシン法を主体として行なったが、試験法によってホルムアルデヒド測定値に差が認められた。

ホルムアルデヒドの抽出条件を検討した結果、抽出温度の上昇とともに、また抽出時間が長くなればホルムアルデヒド測定値も高くなった。抽出は水、非イオン系浸透剤(Tween 20)溶液でおこなったが、37°60分の抽出でホルムアルデヒド測定値に有意の差は認められなかった。検体によっては、抽出液に濁りが生じたものがあり、ろ過、遠心分離などを試みたが、除去できないものもあった。また、抽出液が衣類の色素の関係から着色し、定量を妨害するものもあった。