

撥水性繊維製品中のホルムアルデヒド測定における界面活性剤の応用検討と 道内で市販されているマスクのホルムアルデヒド実態調査

Study on the Determination of Formaldehyde from Water-repellent Fabrics Using Surfactant and Investigation of Formaldehyde from Face Masks Commercially Available in Hokkaido

兼俊 明夫 千葉 真弘 藤本 啓 大泉 詩織

Akio KANETOSHI, Masahiro CHIBA, Toru FUJIMOTO and Shiori OIZUMI

Key words : water-repellent fabrics (撥水性繊維製品) ; formaldehyde (ホルムアルデヒド) ; surfactant (界面活性剤) ; face mask (マスク) ; Tween 80 (ツイーン 80)

緒 言

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（家庭用品規制法）では、現在人体に健康被害を与える恐れがある有害物質として21の化学物質群の使用が規制されている¹⁾。そのひとつホルムアルデヒド（HCHO）は各種樹脂原料として汎用され、HCHO系樹脂は繊維製品のしわ、縮み防止等の目的で使用されている。しかし、樹脂から遊離するHCHOは粘膜刺激や皮膚アレルギーを引き起こすことで規制され、身体に直接接触する度合の大きい下着、寝衣、靴下などの子供用・大人用製品では75 ppm以下、特に皮膚の感受性が高い生後24カ月以下の乳幼児用の製品は検出されてはならない（アセチルアセトン法における吸光度差0.05以下または16 ppm以下）という厳しい規制になっている。

著者らは前報²⁾において道内で販売されている家庭用品規制法対象外繊維製品（サポーター、マスク、ワイシャツなど）についてHCHO溶出量の実態調査を行い、紳士用シャツからHCHOの溶出を認め、襟や袖の芯材にHCHO系の樹脂加工がされていたことなどを報告した。

一方、繊維加工技術の発展により、繊維製品への撥水加工技術や撥水性を有した不織布の開発が進み³⁾、高い撥水性能を持つ各種マスク製品及び大人・乳幼児のおむつカバーなどが生産されている⁴⁾。家庭用品規制法では繊維製品中のHCHOの溶出は精製水で40℃、1時間振とうすることで行うと規定されているため、高い撥水性を有する繊維製品の試験では細切しても水面上に浮遊し続け、振とう後でも精製水の浸潤はほとんど認められない。

今回、羊毛毛糸及び不織布製マスクを用いて界面活性剤の添加による繊維製品中のHCHO溶出試験法改良の検討を行った。ついで前報²⁾に引き続いて、道内で市販されて

いるものの規制対象外繊維製品であるため実態が明らかとなっていない不織布製及び布製マスクについて、HCHO実態調査を進めたので報告する。

方 法

1. 試料

道内で入手したメーカーもしくは製品表示の異なるマスク（大人用・子供用）30試料を調査試料とし、平成30～令和2年度の行政検査として試買された羊毛製品（毛糸）の一部を実験用試料とした。マスクは構成素材の別を問わず各試料一点を1検体とし、繊維部分をおおよそ1 cm角程度に細切したものを試料として試験を行った。羊毛毛糸は3～5 cm程度の長さに切断し試料とした。

2. 試薬

試験に供した界面活性剤 Tween 20 及び Tween 80 は ICN Biochemicals Inc. 製を用いた。また、10% Tween 20 溶液は Bio-Rad Laboratories Inc. 製を、ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノオレート (Tween 80 相当品) は和光純薬工業(株)製を用いた。

HCHO 標準液は水質試験用 HCHO 標準メタノール溶液 (和光純薬工業(株) : 1 mg/mL) をメタノールで希釈して、50 µg/mL の HCHO 溶液を調製し、これを精製水に添加して各種濃度の HCHO 標準溶液を作製した。

アセチルアセトン (AcA) 試液は酢酸アンモニウム 150 g を精製水に溶解し、氷酢酸 3 mL 及び AcA 2 mL を加えた後、精製水で 1 L とした (調製後冷暗所保存)。

酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液は酢酸アンモニウム 150 g を精製水に溶解し、氷酢酸 3 mL を加えた後、精製水で 1 L とした (調製後冷暗所保存)。

アセトニトリルは、和光純薬工業(株)製 LC/MS 用を用い、その他の試薬はすべて和光純薬工業(株)製特級品を用

いた。

3. 装置

紫外可視分光光度計：UV-160 A、160 L（標準形）シッ
パーユニット（(株)島津製作所）

HPLC：L-6000 型ポンプ（(株)日立製作所）、SPD-10 AV
型 UV-VIS 検出器、CTO-10 ASVP 型カラムオー
プン、DGU-12 A デガッサー、CR-5 A 型クロマ
トパック（(株)島津製作所）

カラム：TSK-GEL ODS 80 TS（4.6×250 mm、5 μ m、
東ソー(株)）

移動相：アセトニトリル/水/酢酸（30：70：0.1）

流速：1 mL/min

カラム温度：40℃

測定波長：415 nm

4. 試験法

1) 抽出法

試料（繊維製品大人用は 1.0 g を乳幼児用は 2.5 g）を
200 mL 共栓フラスコに精秤し試験に供した。抽出液には、
公定法（家庭用品規制法の HCHO の項；平成 27 年一部改
正）では精製水を、樹脂加工/移染判別法^{5,6)}では 1% 塩酸
(HCl) を、また本報における界面活性剤の添加効果の検
討では、0.5% Tween 20、各種濃度の Tween 80 溶液及び
0.25% Tween 80 含有 1% HCl 溶液を用いた。各抽出液
100 mL を加えた後に密栓して 1 時間、水浴温度 40℃ \pm 1℃
で振とう後、この液を G2 ガラスフィルターで温時ろ過し、
試験溶液とした。

2) 試験操作

各試験溶液を正確にそれぞれ 5.0 mL 採り、それぞれに
AcA 試液 5.0 mL を加えて振り混ぜた後、40℃ の水浴中
で 30 分間加熱し、30 分間放置した。これを精製水 5.0 mL
に AcA 試液 5.0 mL を加えて同様に操作したものを対照
として、415 nm における吸光度 A を測定した。

別に各試験溶液 5.0 mL を採り、AcA 試液の代わりに酢
酸/酢酸アンモニウム緩衝液 5.0 mL を用いて同様に操作
した。その溶液について、精製水 5.0 mL に酢酸・酢酸ア
ンモニウム緩衝液 5.0 mL を加えて同様に操作したものを
対照として 415 nm における吸光度 A_0 を測定した。吸光
度 A と吸光度 A_0 との吸光度差 ($A-A_0$) を求め、各濃度の
HCHO 標準液を同様に操作して作成した検量線より HCHO
濃度を求めた。

AcA 法は HCHO と AcA 試液との反応の結果、生成する
ルチジン誘導体の吸光度を 412~415 nm で測定するもの
であるが、公定法では確認試験法として HPLC 法も採用
している。本報では HPLC 法による HCHO ルチジン誘導
体の測定を定量法としても検討した。すなわち、吸光度法
で検量線用に作製した HCHO 標準液と AcA 試液との反応
液の各 10 μ L を 2 回 HPLC に注入し、ルチジン誘導体の
ピークを波長 415 nm で測定し、その面積強度の平均値か
ら検量線を作成した。各試験溶液の AcA 試液との反応液
も同様に操作し HCHO 濃度を求めた。吸光度 A 測定時の

対照として作製した各抽出液と AcA 試液の反応液も同様
に操作し、試薬由来の面積強度を補正した。

3) 微量検量線

公定法では HCHO 濃度 0.4 μ g/mL を乳幼児用の標準液
として、また 4 μ g/mL を大人用の標準液として、それら
の吸光度 A_s を求め、試験溶液の吸光度差 ($A-A_0$) から試
験溶液中の HCHO 濃度を算出している。本報ではより低
い値までの検出・定量を目的として、吸光度法では 0.1~
0.4 μ g/mL、HPLC 法では 0.05~0.4 μ g/mL の微量検量
線を作成し、HCHO の検出・定量を試みた。

結果及び考察

1. 界面活性剤の種類と添加濃度の検討

界面活性剤としては、汎用される Tween 20 及び Tween
80 について検討した。これらの界面活性剤の添加濃度は
一般的な生化学実験において 0.005~0.5% である⁷⁾ こと
から、まず、高い撥水性を示す不織布製マスク試料を用い
て精製水、0.5% Tween 20、0.5% Tween 80 で抽出液の浸
潤性を比較した。図 1 に見られる様に精製水では 40℃、1
時間の振とう後でも細切した試料（1.0 g）のほとんどが
水面上に浮遊していた。しかし、0.5% Tween 20、0.5%
Tween 80 では完全に水没しており、十分な抽出効果が期
待された。特に Tween 20 はその浸潤性が高く、繊維切片
のほとんどに抽出液が浸透していた。

次に、HCHO と AcA 試液との反応における Tween 20
及び Tween 80 の影響について検討した。表 1 にその結果
を示した。0.5% Tween 20 及び 0.5% Tween 80 はいずれ
もルチジン誘導体の生成を妨害しなかった。しかし 0.5%
Tween 20 と AcA 試液との反応液では HCHO 無添加でも
若干の呈色が認められた。そのため、その吸光度を測定し
たところ 0.029 を示し、 A_0 の 0.004 を差し引いた吸光度
差は 0.025 となった。一方 0.5% Tween 80 と AcA 試液と
の反応液の吸光度は 0.005 であり、 A_0 の 0.004 を差し引
いた吸光度差は 0.001 となることと比較すると 0.5% Tween
20 と AcA 試液の反応液の吸光度は明らかに大きいもので



図 1 0.5% Tween 含有抽出液の浸潤性

40℃、1 時間振とう後の状態。左から精製水、0.5% Tween 20、0.5%
Tween 80。不織布製マスクを細切し、1.0 g を精秤し試料とした。

表1 ホルムアルデヒド (HCHO) とアセチルアセトン試液 (AcA 試液) の反応に及ぼす Tween 20 と Tween 80 の影響

	吸光度 (415 nm)*		
	精製水	0.5% Tween 20	0.5% Tween 80
(A ₀)**	—	(0.004)	(0.004)
無添加	—	0.029	0.005
HCHO 0.4 μg/mL	0.052	0.079	0.057
	0.053	0.083	0.058
HCHO 0.8 μg/mL	0.106	0.131	0.102
	0.113	0.135	0.126
HCHO 1.6 μg/mL	0.209	0.234	0.212
	0.208	0.240	0.215

*精製水と AcA 試液の反応液を対照として各濃度の HCHO を添加した抽出液と AcA 試液の反応液の吸光度 (A) を測定した。

**精製水と酢酸アンモニウム緩衝液の混液を対照として測定した各抽出液と酢酸・酢酸アンモニウム緩衝液の混液の吸光度 (A₀)。

表2 各試薬の HCHO 夾雑濃度の HPLC による測定結果

	HCHO 濃度
AcA 試液*	c.a.0.02 μg/mL
Tween 20 (ICN Biochemicals Inc.)	38 ppm
10% Tween 20 (Bio-Rad Inc.)	74 ppm
Tween 80 (ICN Biochemicals Inc.)	N.D.**
ポリオキシエチレン (20) ソルビタン	
モノオレート (和光純薬 Tween 80 相当品)	N.D.**

*AcA 試液における HCHO 夾雑濃度は、HPLC による定量限界以下のため、下限値 0.05 μg/mL から外挿した値。

**N.D.: 検出しない (<10 ppm)。Tween 80 とポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノオレートの各 0.5% 溶液を調製し AcA 試液と反応後 HPLC にて HCHO の夾雑量を測定した。

あった。このバックグラウンド値の分だけ 0.5% Tween 20 での各 HCHO 標準液の吸光度は精製水や 0.5% Tween 80 での吸光度よりも高い値になった。この原因を確認するために HPLC 法により各試液・試薬における HCHO 夾雑量の測定を試みた。その結果を表2に示した。

HPLC による分析により、HCHO のルチジン誘導体は AcA 試液中にも極微量含有しており、AcA、酢酸アンモニウム、酢酸の各試薬に極微量の HCHO が夾雑している可能性が考えられた。しかし、Tween 20 の HCHO 夾雑量は Tween 20 1g 当たり 38 μg (38 ppm) とかなり多く、比較のために検討した Bio-Rad Inc. 製の 10% 溶液ではさらに Tween 20 1g 当たり 74 μg (74 ppm) の HCHO の夾雑が認められた。乳幼児用繊維製品では吸光度差が 0.05 以下または 16 ppm 以下 (検出せず) という判定基準が設定されている。その測定に影響するようなレベルの HCHO が夾雑することは避けるべきであることから、高い浸潤性を示したものの Tween 20 は HCHO 濃度の測定には適さないと判断された。

一方、Tween80ではICN製及び和光純薬製ともに、HCHOの夾雑が認められなかった (HPLC における測定値は 10 μg/g 以下)。従って、Tween 80 が抽出液に添加する界面活性剤として適していると考えられ、その濃度別の浸潤性を



図2 Tween 80 の浸潤性

40℃、1時間振とう後の状態。左から精製水、0.1% Tween 80、0.25% Tween 80、0.5% Tween 80。不織布製マスクを細切し、1.0gを精研し試料とした。

表3 各抽出液での HCHO 微量検量線

HCHO 濃度 (μg/mL)	吸光度 (415 nm)*		
	精製水	1% HCl	0.25% Tween 80/1% HCl
0.05	0.007	0.006	0.007
0.1	0.015	0.015	0.015
0.2	0.027	0.028	0.028
0.4	0.054	0.054	0.056

*各抽出液と AcA 試液との反応液を対照として HCHO を添加した抽出液と AcA 試液との反応液の吸光度を測定。水質試験用 HCHO 標準メタノール溶液 (和光純薬工業(株): 1000 μg/mL) をメタノールで希釈して、50 μg/mL の HCHO 溶液を調製し、これを精製水に添加して各種濃度の標準溶液を作製した。

検討した。図2に示すように 40℃、1時間振とう後では、0.25% 及び 0.5% で十分な浸潤性が認められたことから、Tween 80 の添加濃度は 0.25% とした。

2. 0.25% Tween 80 及び 1% HCl の添加が HCHO 微量検量線へ及ぼす影響と HCHO の検出・定量限界

樹脂加工/移染判別法^{6,7)}に用いられる 1% HCl が HCHO の AcA 試液との反応を妨害しないことは猪子及び中村⁵⁾も明らかにしているが、本報でもその確認を行った。各抽出液と AcA 試液との混液の pH は、精製水で 6.05、0.25% Tween 80 で 6.06、1% HCl で 5.33、0.25% Tween 80 含有 1% HCl では 5.37 であり、彼らの報告⁶⁾とよく一致していた。また、Tween 80 が HCHO 濃度 0.4~1.6 μg/mL でルチジン誘導体の生成を妨害しないことは既に表1で確認済みである。ここでは 0.4 μg/mL 以下の微量検量線における影響について調べた。表3に示すように、1% HCl も 0.25% Tween 80 含有 1% HCl も 0.05~0.4 μg/mL の範囲で AcA 試液との反応に影響は認められず、精製水による検量線同様に良好な直線性を示した。しかし、0.05 μg/mL における吸光度値が小数点第3位のみ有効数字1桁となってしまうため、着色や濁りの影響を受ける吸光度法においては、0.1 μg/mL が検出・定量の限界と考えられた。吸光度法で抽出液中 HCHO の検出限界を 0.1 μg/mL と設定した場

面積強度 ($\mu V \cdot Sec$)

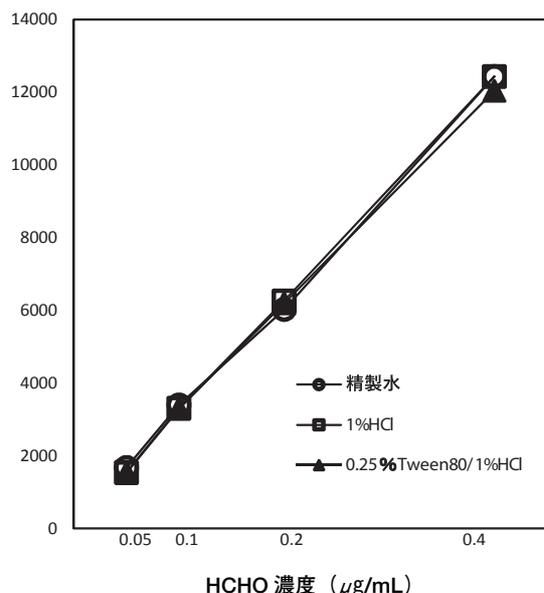


図3 HPLC 法による HCHO 微量検量線

各濃度試料を2回 HPLC に注入し、面積強度の平均値を求めた。また各ブランクの面積強度も求め、補正した。

合、大人用繊維製品では 10 ppm が、乳幼児用繊維製品では 4 ppm が HCHO の検出限界となる。

図3に示すように HPLC 法では 0.05~0.4 $\mu g/mL$ の範囲で検量線が良好な直線性を示した。HPLC 法は吸光度法に比べて分析時間を要するため、発色後の経時変化が懸念された。神山ら⁸⁾は HCHO のルチジン誘導体の経時変化について、室温で 24 時間放置した場合、0.4~3.2 $\mu g/mL$ の検量線の吸光度が 10~15% 減少し、HPLC 法による分析でも同様に測定値が 10~15% 減少したことを報告している。そこで、微量検量線の反応液を吸光度測定後直ちに HPLC で測定し、ついで冷暗所 (4°C) で 24 時間及び 48 時間の保存後に HPLC で測定したところ、0.05~0.4 $\mu g/mL$ での HCHO ルチジン誘導体の残存率は 92.1 \pm 5.3% ($n=12$) 及び 89.8 \pm 3.1% ($n=12$) であった。従って、冷却装置の付属したオートサンプラーであれば終夜分析も可能と思われる。HPLC 法での HCHO 検出限界は大人用繊維製品で 5 ppm、乳幼児用繊維製品で 2 ppm であった。

現在、公定法では、大人用は 75 ppm 以下を適合とし、乳幼児用では吸光度差 0.05 または 16 ppm を検出限界値としている。しかし近年、化学物質に過敏な症状を示す事例の報告が数多くある⁹⁾ことから、将来はより低い規制値や検出限界値が設定されることも考えられる。現在公定法に適用されている AcA 法は簡便で有用性が高いことから、仮に規制値が引き下げられた場合でも、吸光度法及び HPLC 法を組み合わせれば、本法は公定法として適用可能であると思われた。

3. 0.25% Tween 80 による羊毛毛糸中の HCHO 抽出効果の検討

HCHO の繊維への移染・吸着量は繊維の素材により大

表4 0.25% Tween 80 による羊毛毛糸の HCHO 抽出効果

試料	吸光度 ($A-A_0/415nm$)		HPLC での定量値 (ppm)		表示
	精製水	0.25% Tween 80	精製水	0.25% Tween 80	
毛糸 1	0.006	0.006	N.D.*	N.D.*	毛 100%
毛糸 2	0.010	0.011	2.8	2.8	毛 100%
毛糸 3	0.030	0.122	7.9	35.6	毛 100%
毛糸 4	0.029	0.034	8.8	9.4	毛 100%
毛糸 5	0.003	0.004	N.D.*	N.D.*	毛 100%
毛糸 6	0.010	0.008	2.5	2.5	毛 100%
毛糸 7	0.008	0.008	2.1	2.0	毛 100%
毛糸 8	0.009	0.010	N.D.*	2.1	毛 100%
毛糸 9	0.004	0.005	N.D.*	N.D.*	毛 100%
毛糸 10	0.013	0.014	3.8	3.7	毛 100%

*N.D.: 検出しない (<2 ppm)。

試料各 2.5 g を採取し 40°C、1 時間、精製水及び 0.25% Tween 80 で抽出した。

表5 羊毛試料 (毛糸 3) 中の HCHO 段階抽出の検討

抽出条件	HCHO 溶出量	
	吸光度 (415 nm)*	HPLC (ppm)
操作 1		
①精製水	0.033	9.1
② 2 回目精製水	0.016	4.2
③ 1% HCl	0.035	9.7
④ 2 回目 1% HCl	0.015	4.1
操作 2		
①精製水	0.029	8.2
② 0.25% Tween 80	0.069	18.6
③ 0.25% Tween 80/1% HCl	0.082	23.4
④ 2 回目 0.25% Tween 80/1% HCl	0.025	6.6

*各対照との吸光度差 ($A-A_0$)

試料 2.5 g を精秤し、200 mL の共栓三角フラスコで①から④まで各 100 mL の抽出液で順次抽出を行った。各抽出液はガラスフィルターでろ取し、さらに残存する抽出液を駒込ビレットでできるだけ取り除いた後、次の抽出液に交換した。

きく変わり、羊毛・絹などに多く移染し、ポリエステルなどではほとんど移染しないことが報告されている⁵⁾。そこで、HCHO の規制対象外であるウール 100% の毛糸試料を用いて、乳幼児用繊維製品を想定した Tween 80 による抽出効果の検討を行った。すなわち、羊毛毛糸 10 試料の各 2.5 g を精秤し、精製水及び 0.25% Tween 80 で HCHO 抽出を行い、HCHO 溶出量の測定を行った。なお、その結果を表 4 に示した。

毛糸試料は数回強く振り混ぜることで精製水でも完全に水没したので、見かけ上撥水性は認められなかった。しかし、毛糸 3 の試料において、精製水抽出での吸光度差 0.030 が 0.25% Tween 80 抽出では 0.122 と大きく増加し、その HCHO 溶出量は 35.6 ppm (HPLC 法) であった。もしこの毛糸を用いて乳幼児用の帽子、手袋、靴下などを作製した場合、公定法では適合とされるものの、抽出条件によっては基準値を上回る HCHO 量が溶出することになる。また、毛糸 4 でも 0.25% Tween 80 での吸光度差が精製水よ

表6 道内で市販されているマスクのHCHO実態調査

検体 番号	HCHO 溶出量 (ppm)		製品分類	主な素材	表示製造国
	精製水	0.25% Tween 80/1% HCl			
1	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリエステル、ポリプロピレン	日本
2	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
3	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン、ポリエステル	中国
4	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン、ポリエステル	中国
5	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
6	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	表記なし	中国
7	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	日本
8	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
9	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	表記なし	中国
10	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
11	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
12	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
13	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリプロピレン	中国
14	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	ポリオレフィン、ポリエステル	日本
15	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	表記なし	中国
16	ND	ND	不織布 (使い捨て)*	表記なし	ベトナム
17	ND	ND	布製 (洗濯可)	ポリエステル	日本
18	ND	ND	布製 (洗濯可)	綿 100%	日本
19	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン	日本
20	ND	ND	布製 (洗濯可)	綿 100%	ベトナム
21	ND	ND	布製 (洗濯可)	ナイロン、ポリウレタン	日本
22	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン、綿	日本
23	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン	中国
24	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン	中国
25	ND	ND	布製 (洗濯可)	表記なし	不明
26	ND	ND	布製 (洗濯可)	ポリエステル、ポリウレタン	韓国
27	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン	中国
28	ND	ND	布製 (洗濯可)	ポリエステル	日本
29	ND	ND	布製 (洗濯可)	綿 100% (子供用)	中国
30	ND	ND	布製 (洗濯可)**	ポリエステル、ポリウレタン	中国

*高撥水性 **一部もしくは全体が撥水性
ND：検出しない (<10 ppm：吸光度法)

りわずかに増加したが、その他の8試料においては両抽出液における吸光度及び溶出量の違いはほとんど認められなかった。毛糸3については、さらに樹脂加工の有無を判定するため、精製水、1% HCl、0.25% Tween 80、0.25% Tween 80 含有 1% HCl を用いて段階抽出を行った。その結果を表5に示す。

樹脂加工/移染判別法^{5,6)}を参考にした操作1では①及び②の精製水抽出で順次吸光度が低下し、③1% HClでの吸光度が増加して樹脂加工を示唆する結果となったが、明確な判定はできなかった。しかし、Tween 80を途中から添加した操作2では①精製水抽出の後、②0.25% Tween 80で吸光度が増加し、さらに③0.25% Tween 80 含有 1% HClでより多くのHCHOの溶出が認められた。

近藤及び石橋¹⁰⁾は気相液相抽出法による分析で、6種のHCHO系樹脂で加工された各布試料からのホルムアルデヒド放散量が蒸留水よりもpH 8.0のアルカリ性人工汗に浸漬した場合で最も低くなったことを報告している。0.25%のTween 80のpHは8.48であったことから、Tween 80

の添加がHCHO樹脂の分解を促進することはないと考えられる。従って、操作2における②の段階までは試料に吸着していたHCHOが抽出され、③の段階で残っていたHCHO樹脂の分解が進みHCHOが遊離してきたものと推測された。しかし、前報²⁾において10,000 ppm以上のHCHO溶出量が認められたシャツの襟、袖口の芯材と比較すると、そのHCHO溶出量は操作2の①から④までを足しても57 ppm程であった。従って、形態安定などの目的でシャツの芯材に高い含有率でHCHO樹脂が加工されていた事例とは異なり、羊毛から毛糸までの加工工程で使用されたHCHO樹脂の汚染や残存などの可能性が考えられた。

羊毛は油脂を含有するため羊毛自体が若干の撥水性を有すると考えられるが、同時に撥水加工をはじめとする様々な加工処理が行われることも報告されている¹¹⁾。今回試験に供した羊毛毛糸試料では、不織布製マスクのような高撥水性を示すような試料はなく、目視では撥水性を確認できなかった。しかし、1試料のみではあったが、0.25% Tween 80の添加により、精製水では抽出されないHCHOの溶出

が認められたことから、Tween 80 の添加は撥水性を有するか、もしくは撥水加工されている繊維製品の HCHO の溶出量を正確に把握するためには有用であると思われた。また、樹脂加工の判定方法として簡便かつ有効な希塩酸抽出法^{5,6)}においても、樹脂分解のためには希塩酸の浸潤が重要であり、撥水性を有する繊維製品の樹脂加工の有無を正確に判定するには、Tween 80 の添加は有効であることが示唆された。

4. 道内で試買したマスク製品の HCHO 溶出量実態調査

道内で試買したマスク 30 試料について HCHO 溶出量実態調査を行った結果を表 6 に示した。細切した試料 1.0 g を精秤し、公定法に準じて検査を行ったところ、吸光度法による検量線最小値 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (大人用繊維製品として 10 ppm) を超える試料は認められなかった。公定法での精製水抽出では不織布製品 16 試料すべてが高い撥水性を示し、1 時間の振とう後でも細切した試料は殆ど水没せず精製水上に浮遊していた。また、布製と見られるマスク製品の中にも 6 試料で撥水性が認められた。そのため、すべてのマスク試料について 0.25% Tween 80 含有 1% HCl による抽出操作を試みたところ、1 時間の振とうで細切した試料は完全に水没し、抽出液の浸潤も十分に認められた。しかし、精製水抽出の場合と同様に HCHO 溶出量 (吸光度法) が繊維製品として 10 ppm を超える試料は認められなかった。

以上の結果から、強い撥水性により抽出液の浸透を困難にしていたポリエステル・ポリプロピレンなどの不織布製のマスクについて、Tween 80 の添加により抽出液を浸潤させることが可能となった。しかし、今回実態調査に供した 30 試料については、前報²⁾におけるマスク 26 試料の測定結果と同様に、不織布製・綿 100% のマスクのいずれからも HCHO の溶出は認められず (10 ppm 以下)、HCHO 系樹脂加工も確認されなかった。近年、感染症の予防のため長時間マスクを着用することが必須の状態になっているが、これまでの調査に供したマスクについては着用による HCHO の皮膚障害は少ないものと考えられる。

本報では前報²⁾に引き続いて、道内で市販されている家庭用品規制法対象外繊維製品としてマスクの HCHO 実態調査を続けるにあたり、公定法の抽出液である精製水に全く水没しない高撥水性繊維に抽出液を浸潤させる方法として Tween 80 添加法を考案した。

家庭用品規制法における繊維製品の HCHO 試験法は、人の発汗を想定した HCHO の溶出試験と思われるが、撥

水性の高い繊維製品からの抽出が精製水で十分なのか、規制値や検出限界値の設定が妥当なのかなど、幾つかの検討されるべき点を残しているといえよう。本報で確認された Tween 80 添加効果については、より浸潤・抽出効果の高い界面活性剤の検索などを行って、今後試買検査される乳幼児用繊維製品や規制対象外繊維製品などの HCHO 溶出試験に適用を検討して行きたい。

文 献

- 1) 厚生労働省ホームページ：家庭用品の安全対策，有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律に定める規制基準概要，<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/katei/kijyun.html> (確認：令和 3 年 3 月 9 日)
- 2) 藤本 啓，兼俊明夫，小林 智：道内量販店で市販されている家庭用品中のホルムアルデヒド実態調査—家庭用品規制法対象外繊維製品について—。道衛研所報，**65**，15-19 (2015)
- 3) 林 茂樹：超撥水不織布用複合繊維について。NONWOVENS REVIEW，**15**(4)，25-27 (2005)，<http://www.nonwovens-review.com/ubedat/ubenittokasei15-4P25-27.pdf> (確認：令和 3 年 3 月 9 日)
- 4) 矢井田修：不織布の技術開発動向と用途展開。織消誌，**43**(12)，788-797 (2002)
- 5) 猪子忠徳，中林 喬：遊離ホルムアルデヒド：測定上の問題点の検討と移染試験。織消誌，**17**(6)，198-203 (1976)
- 6) 岩間雅彦，中島重人，青山大器，大野浩之，鈴木晶子，山本勝彦：繊維製品中ホルムアルデヒドの樹脂加工/移染判別法 (第 3 報) 改良法 (4 回抽出試験法) の検討。名古屋市衛研報，**42**，11-16 (1996)
- 7) SIGMA-ALDRICH, Japan ホームページ：P9416-TWEEN20，<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p9416?lang=ja®ion=JP> (確認：令和 3 年 1 月 19 日)
- 8) 神山恵里奈，梶川正勝，南谷臣昭，吉田 勲，羽賀新世，出屋敷喜宏，多田裕之，河村 博：アセチルアセトン法によるホルムアルデヒド測定における留意点について—アセチルアセトン誘導体の吸光度及び HPLC 測定値の経時変化—。岐阜県保健環境研究所報，**18**，5-8 (2010)
- 9) 厚生労働省ホームページ：科学的エビデンスに基づく「新シックハウス症候群に関する相談と対策マニュアル (改訂版)」の作成研究班編，科学的根拠に基づくシックハウス症候群に関する相談マニュアル (改訂新版)，平成 29 年 3 月 16 日，<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzendu/0000155147.pdf> (確認：令和 3 年 5 月 17 日)
- 10) 近藤智史，石橋 博：樹脂加工布の遊離ホルムアルデヒド (第 1 報)。織消誌，**13**(6)，226-230 (1972)
- 11) 津田 真：羊毛・獣毛の種類と加工方法，改質について。織消誌，**45**(5)，351-357 (2004)