

有害物質含有家庭用品規制法の ホルムアルデヒド試験方法の改定にかかわる検討

五十嵐良明[#], 鹿庭正昭, 土屋利江

Examination related to revised test method for determination of formaldehyde,
regulated by the law for the control of household products containing harmful substances

Yoshiaki Ikarashi[#], Masa-aki Kaniwa, Toshie Tsuchiya

In Japan, the amount of formaldehyde in textile products was regulated by the law for the control of household products containing harmful substances. Formaldehyde was determined by measuring the optical density of acetylacetone derivative of formaldehyde extracted from textiles. The household products law stated that the increase in the optical density of color development of the extract from the textile products for babies or infants within 24 months after birth should not be more than 0.05. Collaborative study decided the amount of formaldehyde equivalent to the increase in absorbance described above, and the amount was 16 ppm. There are some reports that formaldehyde causes an allergic reaction even at a very low concentration, so continuous regulation for formaldehyde in the textiles was desirable using this level of amount. We developed HPLC method for the determination of formaldehyde in textile products. Formaldehyde was determined by the direct injection of acetylacetone derivative of samples into the system equipped with ODS column and UV-VIS detector (detection wavelength 413 nm) using the mixture of acetonitrile and water as mobile phase. The linearity was obtained between a peak area or height and the concentrations of formaldehyde solution in the range of 0.0625-2 $\mu\text{g/ml}$. The regulation level was sufficiently detected by the present HPLC method. We recommended that the HPLC test was adopted as a reexamination method for the products may violate the regulation as well as a dimedone test.

Key Words: formaldehyde, regulation, acetylacetone, absorbance, HPLC

緒 言

ホルムアルデヒド (HCHO) は接着剤, 殺菌剤, 防黴加工剤として壁紙や建材, 様々な合成樹脂, 衣類などに使用されており, 吸入, 経口及び皮膚接触する機会が多い化学物質である。「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衣類加工剤としての使用を規制し, 繊維製品のうち下着, 寝衣, 手袋, くつした, たび, かつら, つけまつげ, つけひげ又はくつした止めに使用される接着剤中の含有量をアセチルアセトン法で 75 ppm以下 (試料 1 gあたり 75 μg 以下) としている。また, 繊維製品のうちおしめ, おしめカバー, よだれ掛け, 下着, 寝衣, 手袋, くつした, 中衣, 外衣, 帽子,

寝具であって生後24ヶ月以下の乳幼児用のものに対しては, 検出しないこと (吸光度差 $A \cdot A_0$ は 0.05 以下) としている¹⁾。1975年に本法令が施行されてから我が国におけるHCHOに対する感作は減少し, 規制値を含めて有効であることが確かめられているが, 測定機器の性能が向上していること, 試験方法についていくつか意見が出ていることから, 2002年に閣議決定された規制改革推進3か年計画 (改定) に基づき, 繊維製品を対象としたHCHOの測定方法について見直しすることが決定された²⁾。同時に, 内閣府に設置されている市場開放問題苦情処理体制 (Office of trade and investment ombudsman, OTO) には³⁾, 外国では日本の乳幼児用繊維製品中のHCHO量がゼロ規制であるとの認識が強いことから, 誤解を解消するような措置と国際的な整合性をもつ規制緩和を講ずるよう要望されている。本研究では, まず, 現行のHCHO公定法に対しての問題点についてアンケート調査を行った。次に, 乳幼児用繊維製品の規制を吸光度差から ppm単位で設定するため, いくつかの公的

[#]To whom correspondence should be addressed:

Yoshiaki Ikarashi; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501,
Japan; Tel: 03-3700-1141, Fax: 03-3707-6950;
E-mail: ikarashi@nihs.go.jp

機関と共同でクロスチェックするとともに、液体クロマトグラフ（HPLC）の試験法への採用について検討を行った結果を報告する。

実験方法

1. 試薬

HCHOは和光純薬工業製の水質試験用ホルムアルデヒド標準液1 mg/mlのメタノール溶液（Lot.No. 405F1464）を用いた。氷酢酸は非水滴定用をSigma・Aldrich社から購入した。アセトニトリルは和光純薬工業製液体クロマトグラフ用を、その他の試薬は市販特級品を用いた。アセチルアセトン試液は、酢酸アンモニウム15 g、氷酢酸0.3 ml、アセチルアセトン0.2 mlを精製水で用時溶解して100 mlとした。

2. 装置

紫外可視分光光度計：島津製作所製UV・160A

液体クロマトグラフ装置：島津製作所製LC6AD型ポンプに島津製作所製CTO・10A型カラムオープン、相馬光学製S・3702型UV・VIS検出器を接続して用いた。島津製作所製CLASS・LC10システムを用いて、システム制御及びデータ処理を行った。

3. アンケート調査及び各国規制値の調査

2000年～2001年に、地方衛生研究所の実務担当者に対し、家庭用品規制法で規定されている全試験対象物質について試験方法や規制値、規制対象品目に関するアンケートを実施し、そのうち、HCHOに関する意見を集積した。

国内における他の法律などで採用されているHCHOの分析法を調査するとともに、諸外国の繊維製品に対するHCHO規制値について、インターネットなどを通じて調査した。

4. 試験溶液の調製

HCHO標準液を精製水で希釈して2 μg/mlのHCHO溶液を調製し、これを更に順次希釈して各種濃度のHCHO溶液を作製した。繊維製品の場合、検体2.5 gに精製水100 mlを加えて密栓し、40 ℃の水浴中でときどき振り混ぜながら1時間抽出した。ガラスろ過器を用いて温時ろ過して試験溶液とした。

5. アセチルアセトン - 吸光度法¹⁾

試験溶液5 mlにアセチルアセトン試液5 mlを加え、40 ℃の水浴中で30分間加温し、30分間放置したのち、精製水、または精製水5 mlに対して同様にアセチルアセトン試液を加えて操作したものを対照として、412～415 nmにおける吸光度を測定した（A）。試験溶液に対

しアセチルアセトン試液の代わりに精製水を加えて同様に操作したものについて、精製水を対照として吸光度（A₀）を測定した

6. クロスチェック

5つの機関に同一Lot. NoのHCHO標準液を配布した。各機関において標準液を精製水で希釈し、アセチルアセトン試液と反応させて412～415 nmの波長における吸光度を測定した。極大の吸収が認められる検出波長を求めた後、この波長におけるHCHO濃度と吸光度の間で検量線を作成した。これより、HCHO 0 μg/mlの反応液との吸光度差が0.05を示すHCHO濃度を求め、繊維製品中の含有量を換算して比較した。

7. HPLC法

試験溶液とアセチルアセトン試液の反応液10 μlをそのままHPLCに注入して得られたクロマトグラムのピーク面積を測定した。

HPLC条件

カラム：CAPCELL PAK C18(4.6 mm i.d. × 150 mm, Shiseido)

カラム温度：35

移動相：アセトニトリル：水（15：85）

流速：1.0 ml/min

検出波長：413 nm

結果と考察

1. 家庭用品規制法のHCHO試験に対するアンケート結果

現行試験法に対する問題点、意見として、以下の事項が上げられた。

- (1) 製品からの抽出液が着色していたり、濁りがあったりした場合、分析値に誤差がでる。
- (2) 試験によって基準値以上の吸光度が得られた場合、確認試験としてジメドンによるピーク形状の変化では定性力に欠ける。
- (3) 「検出せず」を数値（ppm）として明確にできないか。限界値がはっきりしない。
- (4) 試験溶液の調製の際に濁りを生じた場合の対照液の取り方に間違いがある。
- (5) 再試験を行う際に、「繊維製品を硫酸デシケーター中に放置した後、行う」との記載は、その間にHCHOが空気中の水分を介しての移行もあるので、かえって誤差を生じやすい。
- (6) ワイシャツ、ブラウス、ズボンなどホルムアルデヒドの加工がされ、直接皮膚と接触するという実情を考えると、規制対象品目にこれらの製品も追加した方がいいのではないか。

本研究では、このうち(1)～(3)について検討することと

した。まず、HCHOの試験法としてどのような方法があるか、日本薬学会編衛生試験法⁴⁾を調査した。飲食物試験法中の食品汚染物試験法として4・アミノ・3・ヒドラジノ・5・メルカプト・1,2,4・トリアゾール(AHMT)法が、生活用品試験法の器具・容器包装および玩具試験でプラスチック用品、金属製品、ゴム製品、玩具、天然素材およびその加工品に対してアセチルアセトン法を適用することが記載されている。香粧品試験法では、アセチルアセトン法による定量に加え、アセチルアセトンポストカラム誘導体化検出法を用いるHPLC法がある。環境試験法の水質試験ではガスクロマトグラフ(GC)による定量、産業排水にはAHMT法、空気試験には2,4・ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)含有シリカゲル捕集管に吸引してHCHOをヒドラジン誘導体として捕集、アセトニトリルで抽出してHPLCで定量する方法が記載されている。食品衛生法検査指針にはアセチルアセトン法が使用され、試験溶液の呈色は肉眼的観察で対照液の呈する色より濃くはならないとしてHCHO含有量が規制される。本方法によるHCHOの検出限界は、呈色液の吸光度が0.021、試験溶液中では4 ppmとされている⁵⁾。

乳幼児衣類について、過去に違反例がどれくらいあったか、いくつかの地方衛生研究所から報告してもらった。例えば、A地区では1999年から2001年まで27件の違反例があり、うち吸光度差が0.05は3例、0.06が6例あった。B地区では6年間に15の不適合例が、C地区は平成12年度中乳幼児用検体151のうち5検体が違反となっている。D地区では平成12年度中、乳幼児用288検体中4件で違反があり、その吸光度差は0.06~0.08となっている。アンケートでは判定に困る事例があるとの意見が寄せられているが、こうした例は全体の中でごくまれと認識している。アセチルアセトン法は簡便でかつ多量の検体を試験するのに有用であり、したがって、現公定法の試験方法自体を大幅に変更する、あるいはアセチルアセトン法を他の試験法に変更する必要性はないと思われる。一方で、吸光度の測定では着色性物質による妨害や定性力が欠けるため、これを補う方法が望まれていることがわかった。

2. アセチルアセトン法における吸光度とHCHO量との関係

乳幼児用製品中のHCHO量を吸光度差から数値で規制するため、種々の濃度のHCHO溶液をアセチルアセトン法で操作して吸光度を測定し、HCHO濃度と吸光度との間の検量線を作成した。本検討は5機関で同一の標準液を用いてクロスチェックし、その結果を比較した(Table 1)。アセチルアセトン誘導体の極大吸収波長は413あるいは414 nmであった。検量線の作成に当たって

は、精製水を対照とした精製水(HCHO 0 $\mu\text{g/ml}$)とアセチルアセトンの反応液の吸光度 A_0 として、アセチルアセトン溶液自体による吸収を除いた。なお、水を対照とした、HCHO標準溶液と精製水とを操作したものの吸光度は0.00であった。極大吸収を示す波長での0.0625~2 $\mu\text{g/ml}$ の濃度のHCHOと反応液の吸光度との間には、良好な直線関係が得られた(Fig. 1)。検量線から吸光度差($A - A_0$)が0.05を示すHCHO濃度を求め、これを40倍(試験方法の希釈操作から逆算)して繊維製品中の含量を換算した。例えば、Table 2は機関Aにおける検量線から求めた結果であるが、吸光度差0.05を示すときの繊維製品中のHCHO量は16 ppm、差が0.07の 때가22 ppmであった。逆に、繊維製品中に30 ppm含有されているときの吸光度差は0.09を超えることとなり、この反応液はかなり黄色に色づき、はっきりHCHOがあることが確認できた。クロスチェックした結果のまとめをTable 3に示したように、吸光度差に相当するHCHO量はいずれの機関においても15~16 ppmとなった。したがって、最大値を採用すると、日本における乳幼児用製品中のHCHO量は、現行16 ppm未満で規制されていると見るのが妥当であると思われる。

3. 諸外国の規制基準との比較

ヨーロッパ共同体(EU)の各国では、繊維製品などにエコラベル(eco-label)をつけるために化学物質の残存量などを規制している。UNEP・Textile Working Groupのエコラベルに関するホームページ⁶⁾を参考に、各国のHCHOに対する主な基準値をTable 4にまとめた。ドイツでは、皮膚に接触しない製品中は300 ppm、皮膚と接触する製品は75 ppm、乳幼児用衣類では20 ppmとしている。EU全体のEU ecolabelは各国の設定値の最大値が収まるような値が採用されていたが(大人用製品では75 ppm、乳幼児用衣類では30 ppm)、2002年に改定され、直接皮膚に接触する製品は一律30 ppm未満とする規制になっている⁷⁾。我が国における大人の繊維製品の基準値(75 ppm)の根拠は、HCHOに感作したヒトに対するパッチテストでの最大無作用量がホルマリンとして0.2%(HCHO 740 ppm)であり、これに10分の1を乗じたことから決められた。乳幼児用製品に対しては、乳幼児が当外製品をなめることが予想されること、HCHOのアレルギー性強度の点、乳幼児の感受性の高さを考慮して、乳幼児用製品にはHCHOを使用させないという立場に立ちながらも、実際の繊維製品の抽出液には吸収が存在すること、並びにこの吸収がジメドン添加によって吸収が消失することを明確に判定するため等の理由から検出限界として従来の吸光度差による基準が決められていた¹⁾。先のクロスチェックの結果、我が国における乳幼児用製品の規制値(Table 3)はEUと

Table 1. Correlation between formaldehyde concentration and the absorbance: a comparison of results from 5 laboratories

Laboratory A					
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Optical density (A)				$\Delta A (A-A_0)$
	415 nm	414 nm	413 nm	412 nm	413 nm
0	0.005	0.005	0.005	0.005	0 (= A_0)
0.02	0.008	0.005	0.006	0.006	0.001
0.04	0.010	0.010	0.011	0.011	0.006
0.06	0.012	0.012	0.011	0.011	0.006
0.08	0.014	0.015	0.016	0.016	0.011
0.1	0.017	0.017	0.017	0.016	0.012
0.2	0.029	0.030	0.031	0.031	0.026
0.4	0.056	0.057	0.055	0.055	0.050
0.6	0.083	0.083	0.084	0.082	0.079
0.8	0.107	0.108	0.109	0.109	0.104
1	0.135	0.135	0.136	0.136	0.131
2	0.262	0.264	0.265	0.265	0.260
Laboratory B					
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Optical density (A)				$\Delta A (A-A_0)$
	415 nm	414 nm	413 nm	412 nm	414 nm
0	0.011	0.011	0.012	0.012	0 (= A_0)
0.05	0.019	0.020	0.020	0.020	0.009
0.1	0.026	0.026	0.026	0.026	0.015
0.2	0.040	0.040	0.040	0.041	0.029
0.4	0.068	0.068	0.068	0.068	0.057
0.8	0.122	0.122	0.122	0.122	0.111
1	0.147	0.148	0.148	0.148	0.137
2	0.282	0.282	0.282	0.282	0.271
4	0.546	0.546	0.547	0.546	0.535
Laboratory C					
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Optical density (A)				$\Delta A (A-A_0)$
	415 nm	414 nm	413 nm	412 nm	413 nm
0	N.D. ^{a)}	N.D.	0.000	N.D.	0 (= A_0)
0.1	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	0.009
0.2	N.D.	N.D.	0.022	N.D.	0.022
0.4	N.D.	N.D.	0.049	N.D.	0.049
0.6	N.D.	N.D.	0.078	N.D.	0.078
0.8	N.D.	N.D.	0.094	N.D.	0.094
1	N.D.	N.D.	0.129	N.D.	0.129
2	N.D.	N.D.	0.266	N.D.	0.266
Laboratory D					
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Optical density (A)				$\Delta A (A-A_0)$
	415 nm	414 nm	413 nm	412 nm	414 nm
0	0.001	0.001	0.001	0.001	0 (= A_0)
0.0625	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009
0.125	0.018	0.018	0.018	0.018	0.017
0.25	0.034	0.034	0.034	0.034	0.033
0.5	0.067	0.068	0.067	0.067	0.067
1	0.135	0.135	0.135	0.135	0.134
2	0.269	0.269	0.269	0.269	0.268
Laboratory E					
Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Optical density (A)				$\Delta A (A-A_0)$
	415 nm	414 nm	413 nm	412 nm	414 nm
0	0.072	0.072	0.069	0.069	0 (= A_0)
0.0625	0.078	0.078	0.076	0.075	0.006
0.125	0.094	0.094	0.087	0.085	0.022
0.25	0.107	0.107	0.102	0.100	0.035
0.5	0.135	0.135	0.133	0.132	0.063
1	0.199	0.200	0.197	0.197	0.128
2	0.323	0.324	0.324	0.324	0.252

^{a)} N.D. = not determined.

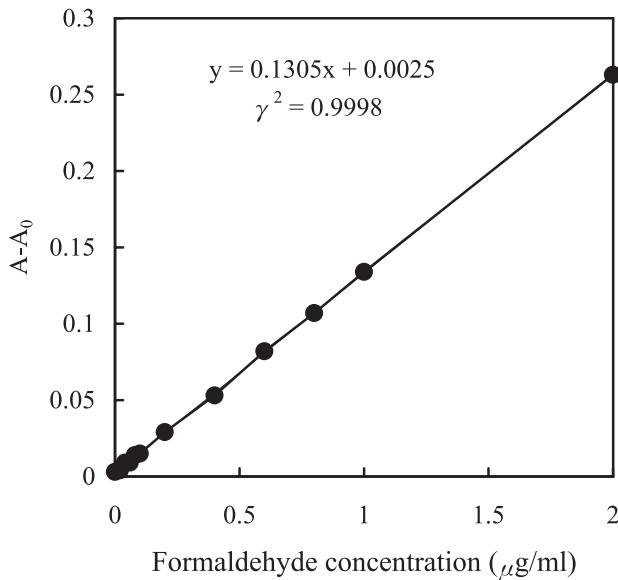


Fig. 1 Calibration curve for acetylacetone derivative of formaldehyde

比較するとかなり低い値であることがわかる。規制緩和、国際的整合性は必要であるが、現行の乳幼児用のHCHO規制値（16 ppmと仮定）をEUレベルに合わせるとした場合、大幅に基準が緩くなる。IPCSは1989年のEnvironmental Health Criteriaの中で、感作されたヒトであっても0.05%以下のHCHOではめったにアレルギー反応は起こらないこと、HCHOに対する感受性に地域差があること、日本では2%のHCHO溶液のパッチで

Table 2. Optical density of acetylacetone derivatives, concentrations and amounts of formaldehyde in products: calculation from results of laboratory A

Increase in optical density	Rate (%)	Concentration of formaldehyde (μg/ml)	Amount of formaldehyde in products (ppm)
0.05	→	0.389	→ 15.5
0.055	10	→ 0.427	→ 17.1
0.06	20	→ 0.465	→ 18.6
0.07	40	→ 0.542	→ 21.7
0.08	60	→ 0.619	→ 24.8
0.09	80	→ 0.696	→ 27.8
0.048	←	0.375	← 15
0.065	←	0.500	← 20
0.081	←	0.625	← 25
0.097	←	0.750	← 30

2.62%のヒトに遅延型の反応が起こったという報告を取り上げている⁸⁾。また、IPCSは2002年のConcise International Assessment DocumentでHCHOに強く感作されたヒトは0.003%という低濃度の暴露でも皮膚炎を起こすとしている⁹⁾。したがって、惹起濃度の閾値は個人差が大きく安全値を設定することが困難なことを示しており、現行の乳幼児用の基準を緩和することは健康被害の発生防止の保証を維持するためにも望ましいことではないといえる。一方、直接皮膚に接触する大人用衣類等に関しては、対象品目や規制値など今後検討が必要になるかもしれない。

4. HPLC法

HCHOの試験で最も問題となるのは抽出液の着色や濁りによる妨害であるが、基準値を超えているかどうか、

Table 3. A summary of interlaboratory trial of acetylacetone absorption method

Laboratory	UV spectrometer	Wavelength shows maximal absorption (nm)	Calibration curve	Formaldehyde concentration shows difference of 0.05 in absorbance (μg/ml)	Amount of formaldehyde textiles (calculated value, ppm)
A	Shimadzu UV-160A	413	$y = 0.1305x - 0.0005$	0.39	16
B	Hitachi U-1100	414	$y = 0.1333x + 0.0031$	0.35	14
C	Hitachi U-3000	413	$y = 0.1335x - 0.0042$	0.41	16
D	Shimadzu UV-2450	414	$y = 0.1339x + 0.0001$	0.37	15
E	Shimadzu UV-240	414	$y = 0.1249x + 0.0023$	0.38	15

Table 4. Limitation amount of formaldehyde in textile products to receive ecolabels in European Union

Countries	Ecolabelling standard	Products	Formaldehyde
European Union	EU Ecolabel	direct skin contact	30 ppm
Netherlands	Stichting Milieuiker	for garments	30 ppm
Germany	Toxproof	without skin contact	300 mg/l
	Toxproof	direct skin contact	75 mg/l
	Toxproof	baby clothing	20 mg/l
Germany	Oeko-Tex 103	without skin contact	300 ppm
	Oeko-Tex 103	direct skin contact	75 ppm
	Oeko-Tex 106	baby clothing	75 ppm
(Sweden, Norway, Iceland, Finland, Denmark)	Nordic Swan A,B	for garments	30 ppm

Data were quoted from the homepage of Textile Working Group (<http://www.emcentre.com/textile/Ecolabels.htm>).

試験で得られた値がHCHOによるものかどうかを確認するため、ジメドンによる吸収スペクトルの形状の変化を見ることとされている。近年ではHPLCなど定性及び定量的に優れた方法があり、こうした方法の採用が求められている。実際、空気中のHCHOはDNPH誘導体化してHPLCで定量するが、繊維製品にもこれを応用できるという報告もされている¹⁰⁾。ただ、別に反応溶液を調製する必要があること、従来の吸光度法と差が生じた場合に規制の判断に困ることが予想される。HCHOをアセチルアセトン誘導体化したものを直接HPLCに注入して分析できるとの報告¹¹⁾があるが、この方法では吸光度法と対比が明らかになること、新たな試験溶液の調製が必要ないことなどの利点がある。そこで、このアセチルアセトン反応物のHPLC分析法について検討した。

4.1 カラムの影響

移動相として、メタノール：水混液及びアセトニトリル：水混液について検討した。メタノール：水混液では目的物質のピークがすそを引いた形状となり、この形状を改善するため、塩の添加やpHを変化させたりしたが、十分な効果が得られなかった。一方、アセトニトリル：水混液では、塩の添加などしなくとも比較的良好なピーク形状を示したため、以下、移動相としてアセトニトリル：水混液を用いることとした。次に、HCHO 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液をアセチルアセトン誘導体化し、製造元の異なる4種のODSカラムで分析したときのHPLCクロマトグラ

ムを比較した (Fig. 2)。ピーク形状を比較した結果、カラムはエンドキャップがしっかり行われているCAPCELL PAK C18が最も適していると思われた。移動相としてアセトニトリル：水 (15 : 85 ~ 20 : 80) を用いた時に、HCHOのアセチルアセトン誘導体のピークは他のピークと分離して保持時間7 ~ 8分程度に溶出してくることがわかった。

精製水とアセチルアセトン試液との反応液のクロマトグラム上に、HCHOのアセチルアセトン誘導体のピーク付近 (わずかに後方) に小さなピークが見られる (Fig. 3)。本ピークはアセチルアセトン試液に由来しており十分な分離は困難であるが、乳幼児用の規制量のHCHOで得られるピークに比べ、はるかに小さく、判定には問題ないと考えた。

4.2 検量線

種々の濃度のHCHOを反応させHPLCに10 μl 注入したときのピーク高さあるいは面積と濃度との関係から検量線を作製したところ、0.0625 ~ 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で良好な直線が得られた (Fig. 4)。定量限界については、FUMI理論を用いたソフトTOCOで、ピークのシグナルとベースラインのノイズとの関係SN比から求めた¹²⁾。今回は1濃度1回の注入のものであるが、SN比10をHCHO溶液の定量限界濃度とした場合、高さ測定で0.047 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、面積測定では0.091 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

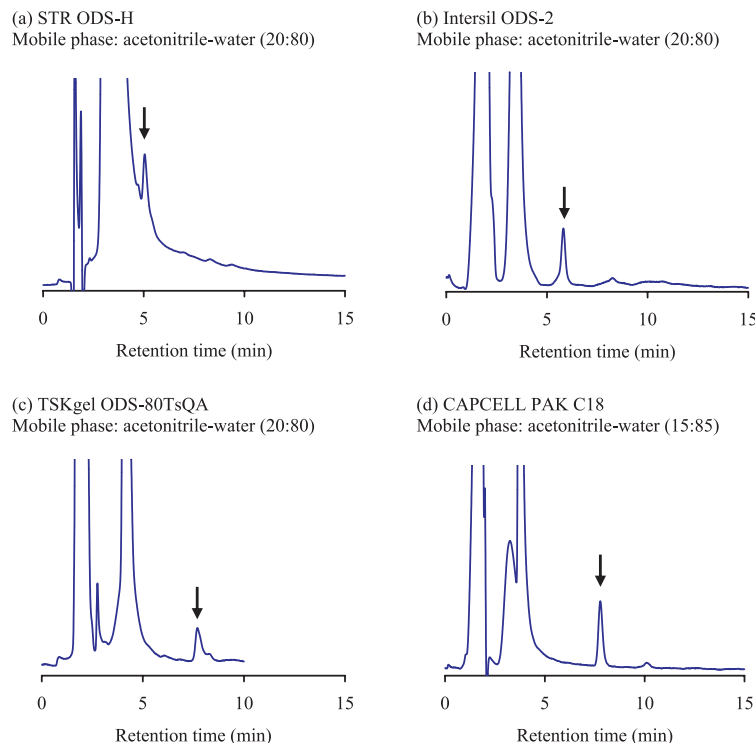


Fig. 2 Change in chromatogram of acetylacetone derivative of formaldehyde depending on the ODS column

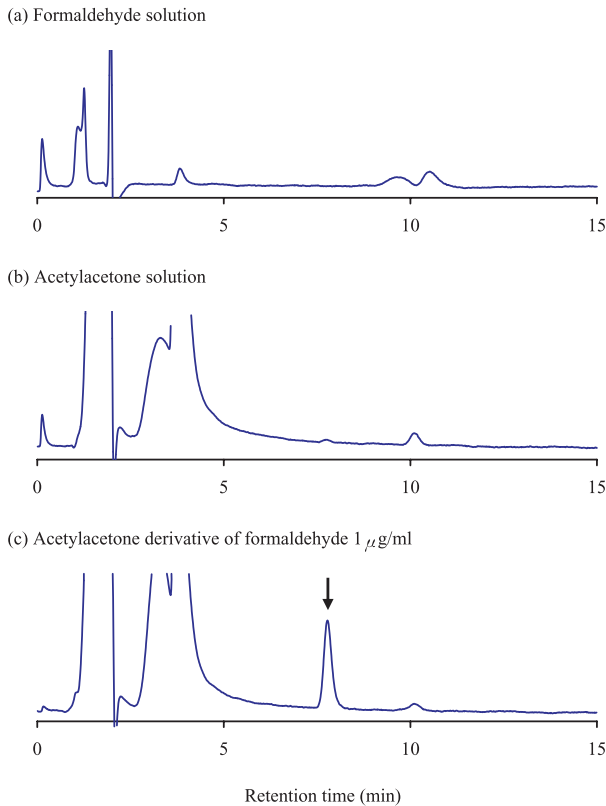


Fig. 3 HPLC chromatograms of formaldehyde solution (a), acetylacetone solution (b), and reaction mixture of formaldehyde and acetylacetone. Arrow shows the peak of acetylacetone derivative of formaldehyde.

4.3 市販製品への適用

市販繊維製品を公定法に従って抽出，アセチルアセトン試液と反応させたときのHPLCクロマトグラムをFig. 5に示した．今回試験した製品は大人用製品や規制対象外のものも含まれている．寝間着や毛布からの抽出液はピンクからオレンジに薄く色づいて吸光度法では規制値を超えるものもあったが，HPLCクロマトグラムからこれがHCHOによるものでないことを確認できた．このようにHPLC法では，規制レベルのHCHO量を妨害なく検出することができることがわかった．

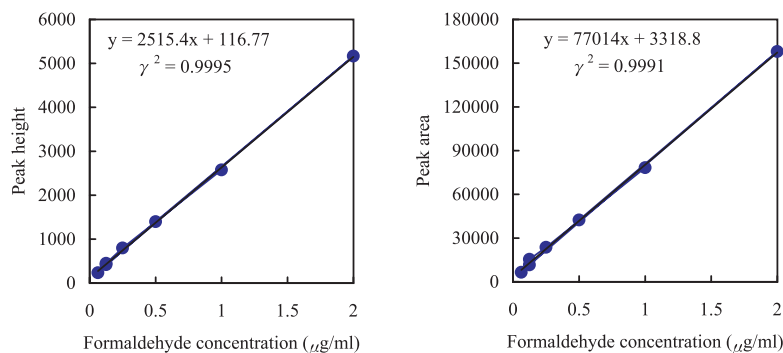


Fig. 4 Calibration curves for acetylacetone derivative of formaldehyde by HPLC

5. アセチルアセトン誘導体の経時変化

公定法ではアセチルアセトンと反応させて30分間経過後，吸光度を測定する．アセチルアセトン誘導体の経時変化を見るため，HCHO・アセチルアセトン反応液を各時間放置した後，吸光度及びクロマトグラム上のピークの高さを測定した．時間が経つにつれ，反応液の吸光度は増加した (Fig. 6)．増加の程度はHCHOを含まない水とアセチルアセトン試液の反応液の方が，HCHOとアセチルアセトン反応液よりも大きく，結果として試験溶液の吸光度差 ($A - A_0$) は小さくなることがわかった．HPLC法については，反応放置して30分後のピークの高さを100%としたところ，その後時間が経過するにつれてピーク高が減少した (Fig. 7)．HPLC法では吸光度法に比べ1検体あたりの分析時間がかかるので，吸光度法で規制値を超えたものや判定が困難な検体について，定量というよりはむしろ定性確認として行うのがよいと思われる．

6. まとめ

家庭用品規制法による乳幼児用製品中のHCHOの基準として上げられているアセチルアセトン法での吸光度差 ($A - A_0$) 0.05は，5機関のクロスチェックによって製品当たり16 ppmに相当することを確認した．EUにおける乳幼児製品に対するエコラベル添付の条件としてHCHOは30 ppm未満としているが，これと比較すると我が国は低いレベルで規制されている．近年の研究調査においてもHCHOがアレルギー反応を惹起する濃度はかなり低いことがわかっており，安全性の保障という意味でも，我が国は乳幼児用製品に対してこれまでと同じレベルで規制することが推奨される．HCHOのアセチルアセトン反応液をODSカラムとアセトニトリル溶液を移動相としたHPLCに注入して分析したところ，妨害なく分析できた．しかし，吸光度法に比べると，1検体あたりの分析時間がかかり，経時的に若干のピークの減少があった．また，これまで吸光度法で規制値を超えるものや妨害がある製品はわずかである．こうしたことから，本HPLC法は吸光度法で規制値を超える検体など

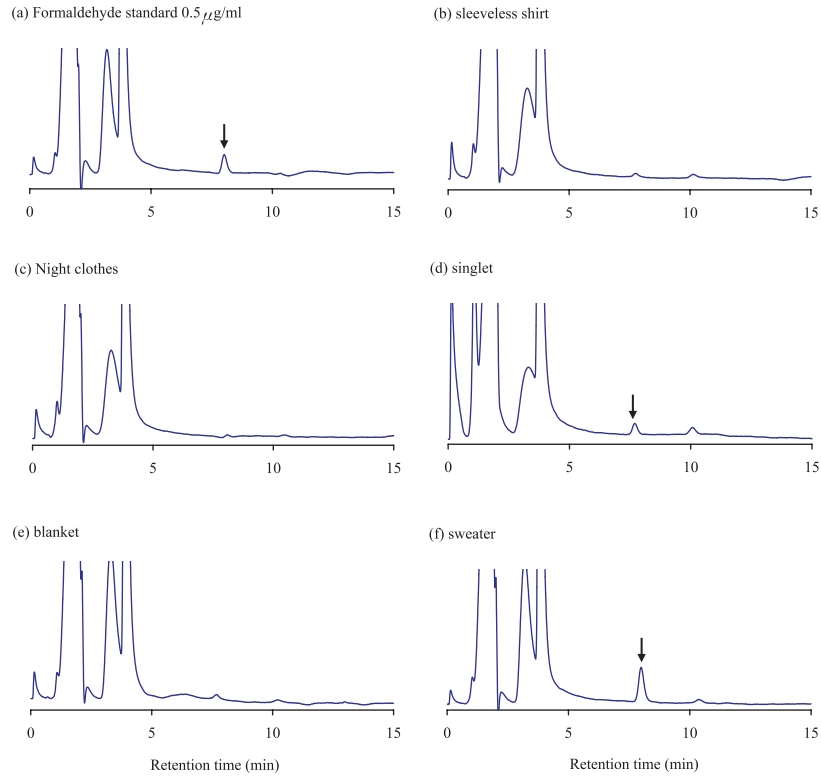


Fig. 5 Typical HPLC chromatograms of textile products

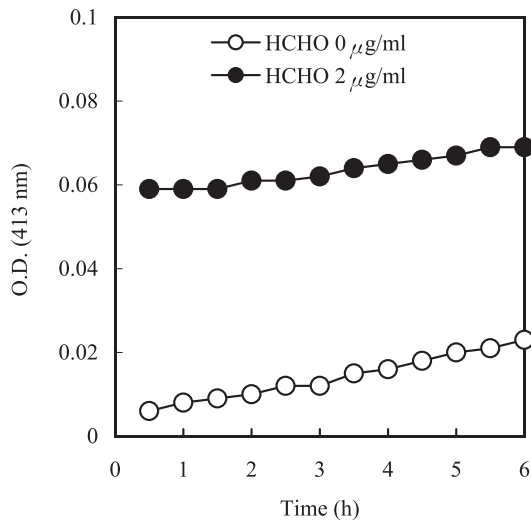


Fig. 6 Increase in absorbance of acetylaceton-formaldehyde reaction product with increasing in standing time

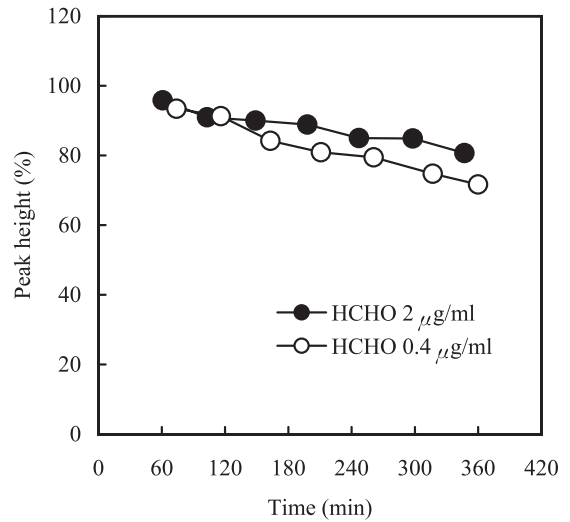


Fig. 7 . Decrease in peak height of acetylaceton-formaldehyde reaction product with increasing in standing time
For each concentration solution, peak height that observed after standing for 30 min was regarded as 100%.

に対する確認試験として、ジメドン法の別法としての採用が望ましいと考える。

謝 辞

家庭用品アンケート調査に協力していただいた大阪府立公衆衛生研究所，大阪市環境科学研究所，岐阜県保健環境研究所の家庭用品担当者の方々，さらにクロスチェ

ック試験に協力いただいた，東京都立衛生研究所 山野辺秀夫氏，神奈川県衛生研究所 長谷川一夫氏，伏脇裕一氏，辻 清美氏，名古屋市衛生研究所 岩間雅彦氏，福岡市保健環境研究所 中尾朱美氏に感謝致します。

文 献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (昭和48年)
- 2) 平成14年3月29日閣議決定：規制改革推進3か年計画 (改定)
<http://www8.cao.go.jp/kisei/siryo/020329/index.html>
- 3) OTO (Office of Trade and investment Ombudsman) Homepage
http://www5.cao.go.jp/access/japan/oto_main_j.html
- 4) "Methods of Analysis in Health Science 2000," ed. by the Pharmaceutical Society of Japan, Kanehara & Co., Ltd., Tokyo, Japan
- 5) Inoue, T., Ishiwata, H., Yoshihira, K.: *Bull. Natl. Inst. Hyg. Sci.*, **105**, 101-103 (1987)
- 6) Textile Working Group Homepage: Ecolabels,
<http://www.emcentre.com/textile/Ecolabels.htm>
- 7) Official Journal of the European Communities L133, 18.5.2002 Comission
<http://www.tid.gov.hk/textonly/english/aboutus/tradecircular/cic/eu/2002/files/ci10902a.pdf>
- 8) International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 89. Formaldehyde (1989)
- 9) International Programme on Chemical Safety (IPCS). Concise International Chemical Assessment Document 40. Formaldehyde (2002)
- 10) 赤木浩一, 西田政司: 第38回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 204-205 (2001)
- 11) 田口敏, 山本潔, 吉田優美, 吉村千鶴, 広瀬崇, 滝川宏司: 住友化学誌2000-II, 40-44 (2000)
- 12) Hayashi, Y., Matsuda, R.: "Precision of HPLC analysis," Hayashi Pure Chemical Ind., Ltd. Osaka, 1999