

繊維製品のホルムアルデヒド加工判別法のバリデーション

五十嵐良明^{1*}, 鹿庭正昭¹, 岩間雅彦², 山野辺秀夫³, 辻 清美⁴,
長谷川一夫⁴, 中尾朱美⁵, 土屋利江¹

¹ 国立医薬品食品衛生研究所, ² 名古屋市衛生研究所,
³ 東京都健康安全研究センター, ⁴ 神奈川県衛生研究所, ⁵ 福岡市保健環境研究所

Validation of a method for discrimination of formaldehyde processing on textile products

Yoshiaki Ikarashi^{1*}, Masa-aki Kaniwa¹, Masahiko Iwama², Hideo Yamanobe³, Kiyomi Tsuji⁴,
Kazuo Hasegawa⁴, Akemi Nakao⁵, Toshie Tsuchiya¹

It is important to investigate a cause of formaldehyde contamination exceeding a regulation limit value in a textile product. If formaldehyde was released from a textile product itself by treatment or processing with formaldehyde, an administrative guidance is given to a manufacture. On the other hand, when the formaldehyde migrated from other textile products or a furniture stand during displaying, an improvement instruction is performed to the store. Iwama *et al.* [*Ann. Rep. Nagoya City Public Res. Inst.*, **42**, 11–16 (1996)] developed a method for distinguishing fabric processing and migration by additional hydrolytic extraction using hydrochloric acid solution. This study was to confirm the reliability and stability of the method for knowing formaldehyde processing on textiles. Five laboratories evaluated three samples: unprocessed textile, processed textile and unprocessed but formaldehyde-migrated textile. For a processed textile sample, amounts of formaldehyde increased by additional extractions with acidic solution, so all laboratories judged that the sample had been treated with formaldehyde. In the cases of the other two samples, such increases were not observed in the extracts using acidic solution. All laboratories reported that these samples were not processed using formaldehyde but had absorbed a different level of formaldehyde by migration. In a series of experiments, the judgement about the existence of formaldehyde processing or migration is comparatively consistent among all laboratories. This validation study concluded that the distinguishing method adopting additional extractions with acidic solution is useful to find formaldehyde processing of textile, and to deal with processing and migration separately as a cause of formaldehyde contamination.

Keyword: formaldehyde, textile, processing, migration

緒 言

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」¹⁾で規定されている物質のうちホルムアルデヒド(HCHO)については、各地方衛研や保健所等で最もよく検査されている。綿などのセルロース繊維製の衣類には防しわ性や防縮性を与えるためHCHOと反応させる樹脂加工が行われるが、温度、湿度及び酸などの影響でこの樹脂が分解してHCHOが遊離する。また、対象とする繊維製品には樹脂加工がされていないにもかかわらず、流通、販売の際に、包装、陳列棚に使用された接着剤及び他繊維製品から遊離したHCHOにより汚染(移染)が起こることがある。加工、移染にかかわらず、行政検査によってHCHOが基準値を超えた場合は違反事例として対処することになるが、指導すべき対象が製造業者で

あるのか、あるいは販売店などにあるかを定めるには、検出されたHCHOがどこから由来するのかを判別する必要である。しかし、現行の抽出法だけでは、検出されたHCHOが樹脂加工によるのか、移染によるのかを区別することはできない。岩間らは、繊維製品の樹脂加工と移染の判別のため、塩酸加水分解による段階的抽出による試験法を開発し、その判別基準を提案している²⁻⁵⁾。ここでは、本試験法がHCHO汚染の原因を明らかにし、行政指導を行うべき対象の特定を可能にするのに有用であることを明らかにするため、実際の検体について適用するとともに、いくつかの機関において同一検体を用いたクロスチェックを行った。

実験方法

1. 実施機関

国立医薬品食品衛生研究所, 名古屋市衛生研究所, 東京都健康安全研究センター, 神奈川県衛生研究所, 福岡市保健環境研究所の5試験研究機関(No. 1～5)で実施した。

2. 試薬

* 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

ホルマリン：特級品（HCHO 含量 36.0～38.0%）を用いた。

ホルムアルデヒド標準液：関東化学製，水質試験用ホルムアルデヒド標準原液 1 mg/ml を精製水で希釈して 4 μg/ml の HCHO 溶液を調製し，これをさらに順次希釈して各種濃度の HCHO 溶液を作製した。

アセチルアセトン試液：酢酸アンモニウム 150g を精製水に溶かし，氷酢酸 3 ml 及びアセチルアセトン 2 ml を加えた後，精製水で 1000 ml とした（用時調製）。

0.1% 及び 1% 塩酸：市販塩酸（HCl 含量 35%）を精製水で希釈して 10% 塩酸を調製し，さらに精製水で希釈して，1% 及び 0.1% 塩酸を調製した。

3. 試料

神奈川県のスーパースーパーから成人用ワイシャツ（白色，綿 100%）を購入して試験用の繊維製品とした。加工処理されていない，すなわち形態安定または形状記憶加工の記載のないワイシャツを未加工繊維製品とした（サンプル A）。一方，形態安定または形状記憶加工の記載のあるワイシャツを HCHO 加工繊維製品とした（サンプル B）。HCHO が移染した繊維製品は標準品がないため，機関 1 で次のように自作した。ホルマリン 0.5 ml を入れた直径 50 mm のガラスシャーレをデシケータ（中板直径 150 mm，フランジ外径 225 mm）の底部に置き，中板を入れ，この中板の上に同程度の大きさに切った上質紙を 1 枚載せた。次に，デシケータ中に，10 cm 程度の正方形に切った上記の未加工繊維製品を 10 枚程度入れ，ふたをして密閉し，30 分間，室温で静置した。デシケータから繊維製品を取り出し，1 時間以上室温で放置した後，密封できるポリエチレン（PE）製の袋に入れて保存した（サンプル C）。各繊維製品は，お互い移染しないよう，別々に PE 製の袋に入れて，他の 4 機関に配布した。また別に，メーカーからホルムアルデヒド・尿素樹脂加工されていると情報を得た繊維（ポリエステル）についても試験した。

4. 装置

紫外可視分光光度計：島津製作所製 UV-160A，島津製作所製 UV-2450，日立製 U-3000，島津製作所製 UVmini 1240 及び島津製作所製 UV-240 をそれぞれの試験機関で使用した。

5. 試験

5-1. 試験溶液の調製

公定法¹⁾及び岩間らの方法^{3,4)} に準じて操作した。繊維製品 1.0 g を 200 ml の共栓フラスコに正確に量り採り，以下のように，順に抽出溶媒を加えて，4 回抽出した。今回のバリデーションは乳幼児用繊維製品の移染を考え，繊維 1 g に対して 40 ml の割合で抽出溶媒を加えた。

1 回目（公定法相当）：フラスコに精製水を加えたのち密栓し，40℃の水浴中で 1 時間抽出した。この液を G2 ガラス

ろ過器を用いて温時ろ過し，試験溶液①とした。ろ過の際に，繊維がフラスコから流出しないように注意し，残っている繊維は 2 回目の抽出に再使用した。

2 回目：繊維の残ったフラスコに 1 回目と同量の精製水を加え，同様の温度と時間抽出し，ろ液を試験溶液②とした。

3 回目：2 回目抽出と同量の割合で，試料に対して 0.1% 塩酸を加えて抽出，ろ過し，試験溶液③とした。

4 回目：先と同様の割合で，試料に 1% 塩酸を加えて抽出してろ過し，試験溶液④とした。

別に，ホルムアルデヒド・尿素樹脂加工されている可能性のある成人用製品については，公定法どおり，1 g に対して水 100 ml で抽出した後，判別法として，上記割合で 2 回目以降の抽出を行った。

5-2. アセチルアセトンとの反応及び吸光度の測定

各試験溶液 5 ml に対し，アセチルアセトン試液 5 ml を加えて振り混ぜ，40℃の水浴中で 30 分間加温し，30 分間放置した後，精製水 5 ml にアセチルアセトン試液 5 ml を加えて同様に操作したものを対照とし，412～415 nm における吸収の極大波長で吸光度 A を測定した。同時に，種々の濃度（0～4 μg/ml）の HCHO 標準液をアセチルアセトン試液と反応させて，同様の波長における吸光度（A_s）を測定し，HCHO 濃度と吸光度の間で検量線を作成した。別に，試験溶液 5 ml に精製水 5 ml を加えて同様に操作した後，精製水を対照として，吸光度 A₀ を測定した。

5-3. 樹脂加工と移染の判別

各試験溶液について吸光度差（A - A₀）を求めた。HCHO 標準液で作成した検量線を用いて，この吸光度差から試験溶液中の HCHO 濃度（μg/ml）を求め，繊維製品 1 g 当たりの HCHO 溶出量（μg/g）に換算した。あるいは HCHO 標準液の吸光度差（A_s）と比較して，下式により繊維製品 1 g 当たりの HCHO 溶出量を求めた。

繊維製品 1 g 当たりの HCHO 溶出量（μg/g） =

$$K \times \frac{A - A_0}{A_s} \times E \times \frac{1}{\text{試料採取量 (g)}}$$

K: HCHO 標準液の濃度（μg/ml）

E: 抽出液の量（ml）

まず，試験溶液①の結果から公定法に違反かどうかを判定した後，各試験溶液②，③及び④から得られたそれぞれの吸光度差の値を用いて移染と加工の有無を判別した。試験溶液③及び④のいずれか高い方の値から試験溶液②の値を差し引き，この値が 0.05 を超える場合に，試験した製品は HCHO を用いた加工がされたと判定した。一方，試験溶液③及び④のいずれとも試験溶液②の値を差し引いたときの値が 0.02 以下の場合，検出された HCHO は製品が加工されたことによるものではなく，他からの移染による可能性があるとした^{4,5)}。

結果と考察

1. 操作法の改良

岩間らは、試験する繊維製品が乳幼児用製品かどうかにかかわらず、1 回目の水抽出は繊維 1g に対し 40ml の精製水で抽出している^{3,4)}。これは、乳幼児用製品の場合に移染か加工かを区別する必要があることから、乳幼児用製品を主とした液比設定をしたものと考えられ、乳幼児用製品以外の製品には言及していない。乳幼児用以外の繊維製品では、高濃度の HCHO の検出が確認された場合、一般にその原因として加工が考えられるが、移染によって生じることもある。公定法においては、乳幼児用以外の繊維製品では 1g について 100 ml で水抽出することになっているため、その場合、岩間らの方法^{3,4)}では違反かどうか試験した後、判別のために別にサンプルを採取し、再度抽出液を調製する必要がある。そこで、公定法で判定した後、そのまま判別操作に連続的に移行できるよう、1 回目の抽出については、公定法のとおり材料と液比、すなわち、乳幼児用繊維製品では 1g について 40 ml、乳幼児用以外の繊維製品では 1g について 100 ml の精製水で抽出して規制に違反かどうか検査した後、判別が必要な場合は、同フラスコに残存した試料について、繊維 1g に対し 40 ml の割合で次の溶媒を加えて抽出を行うことを提案する。乳幼児用以外の製品での 1 回目の水量の違いは後の吸光度に影響せず、判別法自体の液比についても岩間らの原法^{3,4)}と変更はないため、判定基準は変わらない。これによって、乳幼児用及び乳幼児用以外の製品とも公定法から判別法へと連続的に操作ができ、手間と時間の短縮が図られる。

岩間らの判別法^{3,4)}は、抽出液とアセチルアセトン試液とを反応させる際の液量が 10 ml であること、あるいは吸光度測定のための対照液として精製水の代わりに緩衝液を用いることが、公定法の同段階での操作と違っている。しかしながら、反応の際の試験溶液とアセチルアセトン試液の割合は公定法と同じであり、検量線も同様の操作で作るので、得られた吸光度は変化しないはずである。よって、公定法と同様に判別法においても、アセチルアセトン試液と抽出液をそれぞれ 5ml ずつ反応させることとした。

吸光度測定のための対照液として緩衝液を用いることについて、公定法では抽出液に濁りなどが生じた場合に精製水の代わりに用いるとある¹⁾。最初から緩衝液を用いて、濁りなどの影響を考えずに試験できる点は良いが、実際にはこうした妨害例は少ない。よって、判別における吸光度の測定においても、公定法と同様に精製水で測定可能な場合はこれを対照とし、必要な場合のみ緩衝液を対照とすることでよいのではないと思われる。

2. 判別基準と違反原因

試験溶液①は、公定法¹⁾に沿った精製水での抽出液である。本試験溶液には移染や樹脂の自然分解から生じた

HCHO のように、繊維と結合せずに存在する遊離 HCHO が抽出される。試験溶液①について、乳幼児用製品の場合は吸光度差が 0.05 以下あるいは繊維 1g 当たりの HCHO 含有量が 16 μ g 以下、乳幼児用以外の製品の場合は繊維 1g 当たりの HCHO 含有量が 75 μ g 以下とするよう規制されている^{1,6)}。判別法では、水で再度抽出すること（試験溶液②）によって抽出しきれなかった残存 HCHO 分を除いた後、濃度の異なる塩酸によって樹脂加工を積極的に加水分解しながら抽出する。繊維製品が HCHO の移染だけであれば、試験溶液③及び④の HCHO 値は水抽出のさらに残分となり試験溶液②より低い値となる。一方、HCHO を含む樹脂加工がされていれば、樹脂が塩酸によって加水分解され HCHO が遊離するため、試験溶液③及び④の値は試験溶液②より高くなる^{2,4)}。また、樹脂加工によっては塩酸濃度が高くないと加水分解が進まない場合もあるため、試験溶液④のように 1%塩酸でさらに分解し、その値がさらに高くなるかどうかで判定を確実にした⁴⁾。

岩間らは多くの市販製品に判別法を適用した経験から、加工と移染の区別についての基準を設けた^{3,4)}。乳幼児用製品の場合、塩酸抽出による吸光度差の増加が 0.02 以下の場合は「加工なし」、0.05 を超える場合は「加工あり」と判別するのが適当としている。吸光度差が 0.03～0.05 になる例は比較的少ないが、その場合、「加工なし」である可能性が高いが、保管実験など種々の状況を勘案して判別することが望ましいとしている⁵⁾。一般に、加工（樹脂加工のみならず、染料や顔料の固着剤、付属品の接着剤など）が繊維製品に施されている場合は、保管中に樹脂の自然縮合や加水分解が進行して遊離 HCHO が増加し、吸光度差の増加が見られるとしている。逆に、「移染」の大部分は、密封保管しても吸光度差がほとんど増加しないとされる。

基準違反の原因について、「加工なし」の製品の場合は「移染である」と断定することができるが、HCHO 加工された製品では、加工樹脂の劣化による HCHO の遊離と、他からの移染が同時に起こっている可能性がある。したがって、「加工あり」で基準違反という場合、その原因は「加工である」ことが多いと思われるが、正確を期するため「基準違反の原因は、加工の可能性が高い」と表現するのが妥当としている⁵⁾。サンプル B のような形態安定加工ワイシャツの場合、通常は HCHO が遊離しないように特別に固着、洗浄されているので通常は違反とならない。したがって、こうした製品で基準値を超えた場合は、通常は「移染」が原因ということになるが、何らかの事故で加工に用いた遊離 HCHO が除去されずに残留したのであれば、違反の原因は「加工」にあるとされる。このように、判別法は加工の有無を知るものであって、移染を断定するものではない。

3. バリデーション結果

実際の市販製品で HCHO が移染していたとしても、その

量はそれほど多くないと報告されている⁵⁾。したがって、樹脂加工と移染との判別が難しいのは、HCHOの規制値が低い乳幼児用製品と考えられる。本研究では成人用のワイシャツを検討用の繊維製品として選んだが、先の理由から、乳幼児用製品と見なして評価した。

まず、機関1で、購入したサンプルA、Bの2つの製品について加工の有無について調べた。形態安定加工の表示がなく、そのような加工はないと売り場でうたわれていたサンプルAを試験した結果、試験溶液①での吸光度差は0.05、溶出量は15 µg/gであり、乳幼児用製品を対象とした規制値に対して違反はない(適合)と判定された。これを引き続き0.1及び1%塩酸で抽出した試験溶液③及び④でも吸光度差は増加しなかったことから、サンプルAは樹脂加工されておらず、検出されたHCHOは他からの移染によると考えられた(Table 1)。サンプルBは形態安定加工と表示されている製品で、試験溶液①については乳幼児用製品の規制値に対して違反なしと判定された。しかし、0.1及び1%塩酸での抽出液は著しく高い吸光度を示し、試験溶液③では吸光度差が0.2をはるかに超えて、溶出HCHO量は100 µg/g程度と換算された。また、試験溶液④にも検量線の範囲を超えるよう

な量のHCHOが溶出した。このことから、サンプルBはHCHOを用いた加工がされていることがわかった。

サンプルCはHCHOの移染がある繊維製品として想定した。今回は移染法の確立は目的としておらず、決まった量を吸着するような条件の検討は行わなかった。デシケータの大きさや放置時間を変化させたり、HCHO発生源としてホルマリン量を変化させたり、あるいはホルマリンの代わりに接着剤等を使った合板を使うといった方法により、移染量を変えることができると思われる。サンプルCにおける試験溶液①の吸光度差は0.2となり、乳幼児用基準を超えると判定した。一方、試験溶液③及び④では吸光度の増加は認められず、試験溶液①で検出されたHCHOは移染による可能性が高いと考えられた。判別試験の結果は、加工表示の有無や移染処置によってそれぞれのサンプルについて期待された結果とよく合致することから、機関1では、本加工判別法は有用であるとした。

次に、それぞれのサンプルを密封できるPE製の袋に別々に入れて、加工の有無など繊維についての情報は明かさずに、操作法だけを詳しく書いたマニュアルを同封して、残りの4機関に郵送で配布した。各機関から、試験法に対する

Table 1. Results of discrimination test performed on each laboratory

(a) Laboratory 1									
Instrument: Shimadzu UV-160A, Detection wavelength: 413 nm									
Sample	Extraction solvent	No.	Absorbance		Subtracted absorbance		HCHO amount (µg/g textile)	HCHO processing	
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (-2%)			
A	Water	①	0.056	0.004	0.05	-	15	No	
	Water	②	0.010	0.001	0.01	-	2		
	0.1%HCl	③	0.009	0.000	0.01	0.00	2		
	1%HCl	④	0.007	0.000	0.01	0.00	1		
B	Water	①	0.034	0.004	0.03	-	8	Yes	
	Water	②	0.014	0.002	0.01	-	3		
	0.1%HCl	③	0.464	0.000	0.46	0.45	141		
	1%HCl	④	2.498	0.001	2.50	2.49	765		
C	Water	①	0.201	0.001	0.20	-	61	No	
	Water	②	0.030	0.001	0.03	-	8		
	0.1%HCl	③	0.020	0.000	0.02	-0.09	5		
	1%HCl	④	0.013	0.000	0.01	-0.17	3		

(b) Laboratory 2									
Instrument: Shimadzu UV-2450, Dectection wavelength: 414 nm									
Sample	Extraction solvent	No.	Absorbance		Subtracted absorbance		HCHO amount (µg/g textile)	HCHO processing	
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (-2%)			
A	Water	①	0.058	0.005	0.05	-	15	No	
	Water	②	0.010	0.004	0.01	-	3		
	0.1%HCl	③	0.016	0.001	0.02	0.01	6		
	1%HCl	④	0.012	0.001	0.01	0.01	3		
B	Water	①	0.031	0.002	0.03	-	9	Yes	
	Water	②	0.014	0.003	0.01	-	3		
	0.1%HCl	③	0.403	0.001	0.40	0.39	120		
	1%HCl	④	2.530	0.001	2.50	2.49	750		
C	Water	①	0.192	0.003	0.19	-	57	No	
	Water	②	0.030	0.004	0.03	-	9		
	0.1%HCl	③	0.031	0.001	0.03	0.00	9		
	1%HCl	④	0.022	0.001	0.02	-0.05	6		

(c) Laboratory 3									
Instrument: Hitachi U-3000, Detection wavelength: 413 nm									
Sample	Extraction solvent	No.	Absorbance		Subtracted absorbance		HCHO amount (µg/g textile)	HCHO processing	
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (-2%)			
A	Water	①	0.056	0.010	0.05	-	14	No	
	Water	②	0.011	0.005	0.01	-	2		
	0.1%HCl	③	0.011	0.002	0.01	0.00	3		
	1%HCl	④	0.006	0.000	0.01	0.00	2		
B	Water	①	0.040	0.009	0.03	-	10	Yes	
	Water	②	0.018	0.005	0.01	-	4		
	0.1%HCl	③	0.324	0.002	0.32	0.31	100		
	1%HCl	④	2.147	0.005	2.14	2.13	665		
C	Water	①	0.168	0.010	0.16	-	50	No	
	Water	②	0.031	0.004	0.03	-	9		
	0.1%HCl	③	0.024	0.003	0.02	-0.01	6		
	1%HCl	④	0.012	0.001	0.01	-0.02	3		

(d) Laboratory 4									
Instrument: Shimadzu UVmini 1240, Detection wavelength: 413 nm									
Sample	Extraction solvent	No.	Absorbance		Subtracted absorbance		HCHO amount (µg/g textile)	HCHO processing	
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (±2%)			
A	Water	①	0.051	0.003	0.05	-	14	No	
	Water	②	0.012	0.002	0.01	-	3		
	0.1%HCl	③	0.016	0.000	0.02	0.01	5		
	1%HCl	④	0.011	0.001	0.01	0.00	3		
B	Water	①	0.027	0.002	0.02	-	7	Yes	
	Water	②	0.016	0.002	0.01	-	4		
	0.1%HCl	③	0.337	0.001	0.34	0.32	101		
	1%HCl	④	2.397	0.001	2.40	2.38	743		
C	Water	①	0.174	0.003	0.17	-	52	No	
	Water	②	0.030	0.002	0.03	-	8		
	0.1%HCl	③	0.032	0.002	0.03	0.00	9		
	1%HCl	④	0.018	0.001	0.02	-0.01	5		

(e) Laboratory 5									
Instrument: Shimadzu UV-240, Detection wavelength: 414 nm									
Sample	Extraction solvent	No.	Absorbance		Subtracted absorbance		HCHO amount (µg/g textile)	HCHO processing	
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (±2%)			
A	Water	①	0.061	0.011	0.05	-	14	No	
	Water	②	0.019	0.004	0.02	-	3		
	0.1%HCl	③	0.016	0.002	0.01	0.00	3		
	1%HCl	④	0.000	0.001	0.00	-0.02	0		
B	Water	①	0.055	0.020	0.04	-	9	Yes	
	Water	②	0.026	0.005	0.02	-	5		
	0.1%HCl	③	0.412	0.002	0.41	0.39	123		
	1%HCl	④	2.858	0.003	2.86	2.83	865		
C	Water	①	0.235	0.019	0.22	-	64	No	
	Water	②	0.046	0.005	0.04	-	11		
	0.1%HCl	③	0.029	0.001	0.03	-0.01	7		
	1%HCl	④	0.006	0.002	0.00	-0.04	0		

Sample (1.0 g) was extracted with 40 ml of water for 1 h at 40°C. Five ml of each extraction solution was mixed with 5 ml of acetylacetone reagent, and heated at 40°C for 30 min. After standing for 30 min at room temperature, the absorbance (A) of reaction mixture was recorded at the wavelength of absorption maximum in the region 412 - 415 nm in contrast with the blank that is prepared in the same way from purified water and acetylacetone reagent. Separately, the wavelength (A₀) of reaction mixture of test solution and water was measured against water, and the value of A-A₀ was derived for each test solution. In addition, the amount (µg/g) released from textile product with extraction with water was obtained in comparison with subtracted absorbance of HCHO standard solution. The textile products was next extracted with hydrochloric acid solution, and the presence of HCHO processing was judged by the increase in absorbance by the hydrochloric acid extraction. When the increased value by the extracting with hydrochloric acid solution was over 0.05, the sample itself contained HCHO-producing factor, such as fabric processing. In contrast, when the increased value was less than 0.02, the amount of HCHO exceeding the standard value detected in the product was expected to be caused by migration (contamination of the product as a result of absorption of HCHO released from nearby other HCHO-containing products).

質問や判別に迷うなどの意見はなかった。公定法では412～415 nmの間で極大吸収が得られる波長を測定波長としているが、参加した機関では413あるいは414 nmのいずれかであった。各サンプルに対する試験回数は機関によって1～3回とまちまちであった。各機関からサンプルごとに平均値を報告してもらい、結果をまとめた。使用する試薬や紫外可視分光光度計のメーカーや測定者の違いはあるものの、それぞれのサンプルについてばらつきが少なく、ほぼ同様の値が得られた(Table 1)。サンプルAの公定法による試験溶液①について5機関の平均値をとると、吸光度差は0.05前後、繊維当たりのHCHO量は約15 $\mu\text{g/g}$ と換算され、いずれの機関も乳幼児用製品の基準値を超えていないと判定した。塩酸抽出での吸光度の増加は試験溶液③の方が試験溶液④よりもわずかに高く、その増加率は0.01以下であったため、いずれの機関とも検出されたHCHOは加工によるものではなく、移染による可能性が高いと判定した。サンプルAは形態安定非加工製品であり、これらの結果はいずれも予想されたものと一致した。

サンプルBの試験溶液①で検出されたHCHO量は、すべての機関で乳幼児用製品の規制値を下回るものであった。この値はサンプルAと比べても低いレベルであり、HCHO遊離が厳しく制限された製品と思われた。判別抽出では塩酸濃度が高い試験溶液の方が吸光度値は大きく、試験溶液③での吸光度差が0.3、試験溶液④では2.5以上となった。いずれの機関ともサンプルBについては形態安定加工の表示でありHCHOを用いた加工がされていると判定した。

サンプルCについて他の4機関での結果は、機関1と同様の結果が得られた。すなわち、試験溶液①の吸光度差の値は乳幼児用基準に違反する高い値を示し、試験溶液③及び④では吸光度差の増加は0.02以下であった。よって、このサンプルCで検出されたHCHOは加工によるものではなく、移染による可能性が高いと判定した。このことは、サンプルCに対しHCHOの移染処理を施したという事実と良く一致した。

4. 樹脂加工による基準違反製品への適用

機関1において、ホルムアルデヒド-尿素樹脂加工されたと思われる成人用繊維製品について本判別法が適用可能かどうか調べた。公定法に従って、繊維1gを水100 mlで抽出した溶液では、繊維1g当たりのHCHO量が279 $\mu\text{g/g}$ となり、乳幼児用以外の繊維製品における基準値を超えていることがわかった(Table 2)。本製品は、入手当時、水抽

出液ではHCHO 931 $\mu\text{g/g}$ と定量されており、今回の水抽出液の値はこれに比べると少ない。この原因として、本繊維は長期間密閉されることなく保管されており、その間に樹脂の加水分解が進み、遊離HCHOが多量に大気中に放散してしまったためと思われる。試験溶液③及び④における吸光度差は0.05をはるかに超え、数千 $\mu\text{g/g}$ という多量のHCHOの溶出を検出した。このことは、製品中に塩酸によってHCHOを遊離するようなものがあることを示唆する。すなわち、試験した繊維製品にはHCHOを用いた樹脂加工がされており、その分解によって遊離したHCHOが規制値を超えるまでの汚染量になったことがわかった。よって、本製品の基準違反の原因はHCHO加工と判別でき、メーカーからの樹脂加工との情報と一致した。

以上のように、それぞれのサンプルを用いた判別結果はいずれの機関でも一致しており、本試験法は繊維製品のHCHO加工の有無を区別できる判別法として確かなものであると結論し、これを用いて違反事例に対して適切な指導をとることが可能になると思われる。

文 献

- 1) Law for the Control of Household Products Containing Harmful Substances (1974)
- 2) Iwama, M., Nakajima, S., Aoyama, T., Tsuyama, A.: *Ann. Rep. Nagoya City Public Res. Inst.*, **37**, 66-69 (1991)
- 3) Iwama, M., Nakajima, S., Aoyama, T., Ohno, H., Suzuki, M., Tsuyama, A.: *Ann. Rep. Nagoya City Public Res. Inst.*, **37**, 70-74 (1991)
- 4) Iwama, M., Nakajima, S., Aoyama, T., Ohno, H., Suzuki, M., Yamamoto, K.: *Ann. Rep. Nagoya City Public Res. Inst.*, **42**, 11-16 (1996)
- 5) Iwama, M., Nakajima, S., Aoyama, T., Ohno, H., Suzuki, M., Yamamoto, K.: *Ann. Rep. Nagoya City Public Res. Inst.*, **49**, 1-6 (2003)
- 6) Ikarashi, Y., Kaniwa, M., Tsuchiya, T.: *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **121**, 016-024 (2003)

Table 2. Absorbance of extracts obtained from formaldehyde (HCHO)-urea resin-processed textile product

Extraction Solvent	No.	Dilution	Absorbance at 413 nm		Subtracted absorbance		HCHO amount ($\mu\text{g/g}$ textile)	HCHO Processing
			A	A ₀	A-A ₀	Increment (-②)		
Water	①	-	0.367	0.001	0.37	-	279	
Water	②	-	0.247	0.002	0.25	-	74	
0.1% HCl	③	×10	1.564	0.002	1.56	(>2.5)	4780	Yes
1% HCl	④	×10	1.128	0.001	1.13	(>2.5)	3447	