

乳幼児用セーターより検出されたホルムアルデヒドの原因物質について

石川 英樹・西岡 千鶴・毛利 孝明
黒田 弘之・立道 広康*・菊地 茂*

I 緒 言

昭和48年に「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が公布されて以来、今日までに13種の有害物質が定められている。これらの有害物質の中でホルムアルデヒド(HCHO)については、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、出生後24月以内の乳幼児用のものについては、アセチルアセトン比色法による吸光度の値が0.05以下でなければならないことが定められている。

今回、24月以内の乳幼児用外衣(セーター)から、吸光度の値が0.347 および0.355 という規制値をはるかに上まわるものが検出された。その原因物質が、セーター製造用毛糸に使用された染料中に含まれていた、ロンガリット(HOCH₂SO₂Na・2H₂O)であることを確認したので報告する。

II 試験方法

1. HCHOの分析法

1) A法: 公定法による定性

検体を40℃の水浴中で水浸出し、得た水溶液をアセチルアセトン試液で発色させ、その吸光度を測定する方法である。

2) B法: 公定法による定量

検体をリン酸々性下水蒸気蒸留を行ない、得た留液についてアセチルアセトン比色法で定量する方法である。

3) C法: ガスクロマトグラフィー(GC)(城戸らの方法²⁾)による定量

検体の水浸出液を塩酸々性下2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させ、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンに導きジクロロメタンで抽出する。ここに得たジクロロメタン抽出液をGC-FIDにより定量する方法である。

2. 二酸化イオウ(SO₂)の定量

D法: 通気蒸留法による方法

検体をリン酸々性下通気蒸留し、留出するSO₂を過酸

化水素溶液中に導入して硫酸に酸化し、水酸化ナトリウム溶液で適定する方法である。

3. ロンガリットの定量

1) E法: J I Sによる定量⁴⁾

検体の水溶液にヨウ素溶液を加えて酸化し過剰のヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で逆滴する方法である。

2) F法: 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による方法

HPLC条件

装置: 島津LC-2型

紫外分光光度計: 島津SPD-2A型

検出波長: 230 nm

カラム: Zipax SAX(φ4.6 mm×50 cm)

移動相: 0.01 M Na₂HPO₄(pH 9.0)

流量: 0.5 ml/min

感度: 0.02 AUFS

III 結果及び考察

表1に、今回HCHOが検出されたセーターを製造した同一の製造メーカーで作った、24月以内の乳幼児セーターのHCHOの試験結果を示した。表1に示すように、HCHOは有色のセーターからは検出されず、白色のセーターのみ検出された。当製造所では、乳幼児用セーターについてはホルムアルデヒドによる処理をしていないことであったので、このHCHOが何に由来するのかを検討した。

表1 乳幼児用セーター中のホルムアルデヒドの試験結果¹⁾

種 類	吸光度 ¹⁾	種 類	吸光度 ¹⁾
12月用セーター	白 0.347	24月用セーター	白 0.355
	青 ND		青 ND
	ベージュ ND		ベージュ ND
	ピンク ND		ピンク ND
	赤 ND		赤 ND
			グレー ND

1) 試験法はA法, ND: 0.02以下

* 香川県業務食品課

白色のセーターのみHCHOが検出されたことから、白色のセーターを製造する際に使用した染色剤等の薬品類にHCHOの原因物質が存在すると推定されたので、これらの薬品類のHCHOの定量を行い、その結果を表2に示した。表2に示すように、処理薬品中の染料にHCHOの原因物質があることが認められた。

表2 白色セーター用毛糸の処理薬品中のホルムアルデヒド含量

薬品名	HCHO (mg/g) ¹⁾
pH調整剤	N D
染料	5.0
静電防止剤	N D

1) 試験法はA法(ただし標準添加), ND:0.01以下

次いで、この染料中のHCHOの含量を3種類の方法で求めたところ、表3に示すようにそれらの値が大きく異っていた。すなわち、40℃の水浴中(A法)、塩酸溶液中(C法)、加熱蒸留法(B法)の順に、分析条件が強くなる順にHCHOの定量値が大きくなっていることが認められた。このことから、染料中のHCHOは遊離の状態で存在しているのではなく、何らかの化合物として存在していることが推定された。

表3 染料中のホルムアルデヒドの含量

分析法	HCHO (mg/g)
A法 ¹⁾	5.0
B法 ¹⁾	76
C法	22

1) 標準添加法による

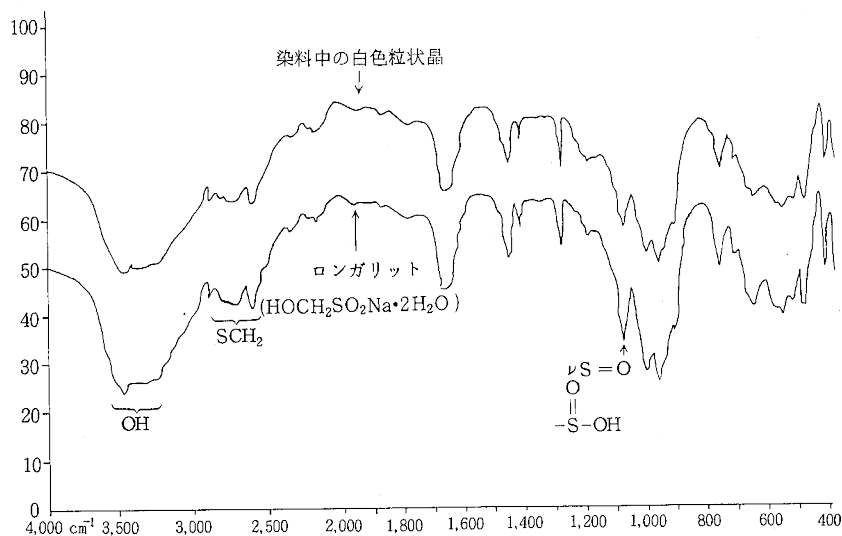


図1 染料中の白色粒状晶とロンガリットの赤外線吸収スペクトル(KBr)

表4 セーターおよび染料中の二酸化イオウ含量

検体名	SO ₂ (mg/g) ¹⁾
12月用乳幼児用白色セーター	0.048
24月用乳幼児用白色セーター	0.051
染料	57

1) 試験法はD法による

また、B法で得た蒸留液から強いSO₂臭が認められたので、染料およびHCHOが検出されたセーター中のSO₂の含量を測定したところ、表4に示すように、染料並びにセーターからSO₂が検出された。

これらのことから、染料中にはHCHOとSO₂の結合した一般に還元剤として使用されているロンガリット等の物質が存在していると推定した。

そこで、この染料を詳細に観察したところ、黄色粉末に混じて白色粒状晶が認められた。この白色粒状晶は融点が62℃を示し、この融点はロンガリットの融点の文献値約65℃とよく一致していた。そこで、ロンガリットの標品(和業純薬工業㈱製)と混融試験を行ったところ、融点降下を示さなかった。また、この白色粒状晶とロンガリットの標品との赤外線吸収スペクトルを比較したところ、図1に示す通り全く一致した。また、ロンガリットの標品についてHCHOとSO₂の定量を行ったところ、表5に示すようにHCHOとSO₂の発生が認められた。

これらのことより、白色セーターより検出されたHCHOは染料中に使用されていたロンガリットが分解して生じたものであることが判明した。

次に、染料中のロンガリットの含量をJIS法および、HPLC法により測定を行った。ロンガリットの紫外部の

表5 ロンガリット中のホルムアルデヒドと二酸化イオウの含量

試験項目	分析法	含量(μg/g)
HCHO	A法 ¹⁾	6.3
HCHO	B法 ¹⁾	126
SO ₂	D法	101

1) 標準添加法による

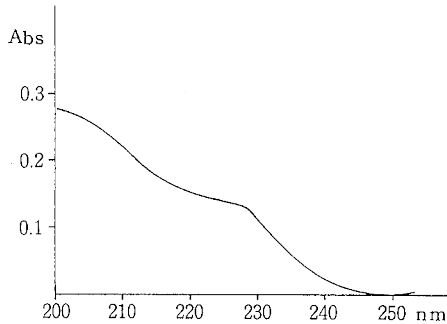


図2 ロンガリットの吸収スペクトル

Hitach 124
Solvent: 0.01M Na₂HPO₄ (pH 9.0)
Conc.: 0.01μg/ml

表6 染料中のロンガリットの含量

分析法	ロンガリット(%)
E法	62
F法	63

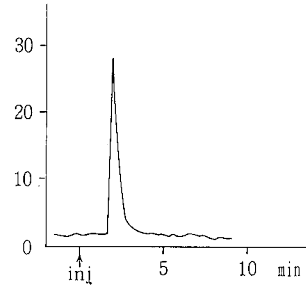


図3 ロンガリットのHPLC

Shimadzu LC-2
Column: Zipax SAX (4.6φ×500mm)
Solvent: 0.01M Na₂HPO₄ (pH 9.0)
Flow rate: 0.5ml/min
Wave length: 230nm

吸収は図2に示すように、247nm付近からより低波長側にあることが認められたので、HPLCの検出波長を230nmに設定し、強陰イオン交換用カラムを使用して、HPLC法による測定を行った。そのチャートを図3に示す。

JIS法およびHPLC法による染料中のロンガリットの値は表6に示したが、両分析法ともよく一致した値を示した。

IV 結 論

24月以内の乳幼児用セーターから高濃度のHCHOが検出されたが、これはセーター用毛糸を染色する際に使用した染料中に約60%ほど含有していたロンガリット(HOCH₂

SO₂Na・2H₂O)が、原因物質であることを確認した。本研究の要旨は第19回全国衛生化学技術協議会年会(昭和57年9月21日、京都)において発表した。

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施行規則(昭和49年9月26日厚生省令第34号)。
- 2) 城戸浩三, 作間忠道: 衛生化学, 25(1), 39-43 (1979)。
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解(1980年版), P 319, 全原出版。
- 4) JIS-K1476-1980: ハイドロサルファイト系抜染剤, 漂白剤。
- 5) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典, 9, P1004, 共立出版(昭和50年3月10日縮刷版第79刷)。