

市販アパレル製品、雑貨品中のホルムアルデヒドの定量

緒方美穂・牛腸ヒロミ・時森有希・上西朋子

生活環境学科 アパレル管理研究室

Are Formaldehyde Contents in 55 Daily-use Apparel Goods in Safe Zone? YES

Miho OGATA, Hiromi GOCHO, Yuki TOKIMORI and Tomoko UENISHI

Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University

Key words : apparel (衣料品), formaldehyde (ホルムアルデヒド), measurement (測定), acetylacetone method (アセチルアセトン法)

1. 目的

近年、安心して暮らすための環境づくりが注目されている。人々が生活するためにかかせない衣服や住まいづくりに用いられる建材から放出される化学物質、例えば、ホルムアルデヒドの健康被害¹⁾、皮膚障害や化学物質過敏症などが報告されている²⁾。2007年4月、大阪市中央区の衣類製造販売会社「コージコーポレーション」が販売した中国製の乳幼児用Tシャツ「ENJOY Tシャツ」から9,175ppmのホルムアルデヒドが検出された³⁾。また、兵庫県尼崎市の9カ月の幼児に、Tシャツの形に湿疹ができたという被害も報告された⁴⁾。本研究室の卒業研究でも、市販アパレル製品から厚生労働省の基準値75ppmを大きく上回るホルムアルデヒドが検出された⁵⁾。建材に関しても、シックハウス症候群になったのは購入した新築マンションの建材が原因である、として建材から放出されるホルムアルデヒドと健康被害の因果関係を認めた判決が先ごろ出された⁶⁾。市販合板からホルムアルデヒドをはじめとするアルデヒド類や揮発性有機化合物(以下VOCと略す)が測定されるという報告⁷⁾もある。合板製タンスに収納された衣類へのVOCの移行も考えられる。生活用品による健康被害⁸⁾も報告されている。例えば、2007年に30歳代の女性がネジと木工用ボンドによる組み立て式ベッドでアレルギー性の気道炎及び蕁麻疹に罹患した。原因は合成樹脂繊維板に含まれていたホルムアルデヒドと考えられた。

このように、皮膚障害、化学物質過敏症、アレルギー性気道炎、蕁麻疹など健康被害を引き起こすホルムアルデヒドは工業製品、生活用品に用いられるフェノール樹脂やポリアセタール樹脂、接着剤にも用いられるユリア樹脂やメラミン樹脂の原料として広範に用いられている。ホルムアルデヒドの37%水溶液であるホルマリンは安価なので防腐剤として建材に広く用いられている。衣料の分野でも防しわ加工や形態安定加工などセルロース繊維の改質に広く用いられている。濃度によっては健康被害を引き起こすホルムアルデヒドが身の回りの生活用品にどれほど含まれているかを知ることは重要である。そこで市場に出回る衣類や生活雑貨に含まれるホルムアルデヒドの定量を試みた。2009年から2011年にかけて市販アパレル製品や服飾雑貨品に含まれるホルムアルデヒドを定量した結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 方法

2-1. 試料

アパレル製品として、パーカー、カーディガン、ワイシャツ、Tシャツ、男性用下着、乳児用レギンス、帽子、靴下他など、服飾雑貨品として髪飾り、手袋など合計35品目55種類を用いた。詳細を表1に示す。

表 1 試料一覧

種類	分類	試料	色*1	メーカー	組成(%) ^{*2}
衣類	長袖パーカー	B	ユニクロ	R36, C32, PEs25, PU7	
			W	ユニクロ	R36, C32, PEs25, PU7
			R	ユニクロ	R36, C32, PEs25, PU7
			BL	ユニクロ	R36, C32, PEs25, PU7
			Y	ユニクロ	R36, C32, PEs25, PU7
			B	ユニクロ	C55, PEs40, PU5
		半袖パーカー	W	ユニクロ	C55, PEs40, PU5
			R	ユニクロ	C55, PEs40, PU5
			BL	ユニクロ	C55, PEs40, PU5
			Y	ユニクロ	C55, PEs40, PU5
			B	ユニクロ	C60, PEs35, PU5
			W	ユニクロ	C60, PEs35, PU5
	Tシャツ1	G	ユニクロ	C60, PEs35, PU5	
		R	ユニクロ	C60, PEs35, PU5	
		BL	ユニクロ	C60, PEs35, PU5	
		W	ユニクロ	C60, PEs40	
		B	ユニクロ	C60, PEs40	
		G	ユニクロ	C60, PEs40	
	Tシャツ2	B	ユニクロ	C60, A40	
		G	ユニクロ	C60, A40	
		O	ユニクロ	C60, A40	
		P	ユニクロ	C60, A40	
		B	ユニクロ	A60, C40	
		G	ユニクロ	A60, C40	
	カーディガン1	B	ユニクロ	W100	
		O	ユニクロ	Cu64, PEs27, PU9	
		G	ユニクロ	Cu64, PEs27, PU9	
		O	ユニクロ	N79, Cu17, PU4	
		P	ユニクロ	N79, Cu17, PU4	
		B	ユニクロ	C80, PEs20	
カーディガン2	W	大創産業	PEs65, C35		
	W/B	大創産業	PEs65, C35		
	W	大創産業	C100		
	B	大創産業	C100		
	P	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
カーディガン3	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
レギンス1	B	大創産業	PEs, C, PU		
	PU	ユニクロ	PEs, C, 麻その他		
	B	ユニクロ	C100		
	PU	ユニクロ	C100		
	B	ユニクロ	C100		
	PU	ユニクロ	C100		
レギンス2	W	青山	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
	W	大創産業	C100		
紳士 紳士 婦人 男児	形態安定加工ワイシャツ	W	青山	C80, PEs20	
	無加工ワイシャツ	W	大創産業	PEs65, C35	
	カットソー	W/B	大創産業	PEs65, C35	
	Tシャツ1	W	大創産業	C100	
	Tシャツ2	B	大創産業	C100	
	Tシャツ3	P	大創産業	C100	
	婦人 女児 女児	肌着1	W	大創産業	C100
		肌着2	W	大創産業	C100
		パンツ	W	大創産業	C100
		靴下1	B	大創産業	PEs, C, PU
		靴下2	W/P	大創産業	PEs, C, 麻その他
		チェックシャツ	R	サウザー	C100
婦人 婦人 婦人 男児	ラメTシャツ	G	サウザー	C100	
	ラグランTシャツ	G/PU	サウザー	C100	
	シャツ	B	サウザー	C100	
	キャップ1	B	カリンピア	PEs100	
	キャップ2	B	大創産業	PEs, EVA, PE	
	中敷き	P	大創産業		
服飾雑貨	タオル	P	大創産業	C100	
	腕時計	P	クレアーズ		
	ヘアアクセサリ	Y/BR	クレアーズ		
	カチューシャ	R	クレアーズ		
	ヘアバンド	B	スバル		
	軍手	W	スバル	PEs, A	
	軍手	B	スバル	C100	

*1 B: 黒, W: 白, R: 赤, BL: 青, Y: 黄, G: 灰, O: 橙, P: 桃, PU: 紫, BR: 茶

*2 C: 綿, PEs: ポリエステル, R: レーヨン, PU: ポリウレタン, A: アクリル, W: 毛, Cu: キュブラ, N: ナイロン, EVA: エチレンビニルアルコール, PE: ポリエチレン

2-2. 測定方法

2-2-1. 簡易法

試料 0.30g に、純水 2.0ml 加え、アセチルアセトン試薬 2.0ml を加え、ガスバーナーで 1 分間加熱する。ホルムアルデヒドが存在すると、溶液の色が黄変し、黄色の濃さで定性的にホルムアルデヒド量の多少がわかる。迅速で簡便な測定法である。

今回は $415 \pm 5 \text{ nm}$ に最大吸収波長があるものの吸光度を測定し、濃度を算出した。

2-2-1. アセチルアセトン法

JIS L 1096 に基付き、試料 2.5g を細かく切って 200ml の共栓付フラスコに入れ、水 100.0ml を加えて密栓する。これを $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ の水浴中でときどき振り混ぜながら 1 時間抽出し、ガラスフィルタでろ過して抽出液とする。この抽出液 5.0ml を共栓付試験管にとり、アセチルアセトン試液 5.0ml を加え、密栓して振り混ぜる。これを $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ の水浴中で 30 分間加温し、更に 30 分間放置する。次に水 5.0ml にアセチルアセトン試液 5.0ml を加えて、同様に操作したものを対照として、分光光度計 (Shimadzu UV-160A 島津製作所) を用いて 415 nm 付近の最大吸収波長での吸光度 A を測定する。別に抽出液 5.0ml を共栓付試験管にとり、アセチルアセトン試薬の代わりに水 5.0ml を加えて同様に操作した後、水を対照として吸光度 A_0 を測定した場合と同じ波長で吸光度 A_0 を測定する。

(1) 式により、試料 2.5g 中の遊離ホルムアルデヒドの吸光度を算出し、濃度既知のホルマリンを使って作成した検量線からホルムアルデヒド量を決定する。

$$A_f = A - A_0 \quad (1)$$

A_f : 試料 2.5g 中の遊離ホルムアルデヒド量に相当する吸光度

A : 抽出液をアセチルアセトン試液で操作したときの吸光度

A_0 : 抽出液を水で操作したときの吸光度

3. 結果と考察

簡易法は試料に含まれるホルムアルデヒドがアセチルアセトン試薬と反応し黄色く変色する。この目視による評価は、反応後、黄色の着色が濃い試料ほどホルムアルデヒドが多く含まれていることを定性的に示している。

表 2 試料中のホルムアルデヒド含有量

種 類	分 類	試 料	色*1	ホルムアルデヒド含有量*3		
				アセチルアミン法	簡易法	
				濃度 (ppm)	目 視	濃度 (ppm)
衣類	長袖パーカー	B	ND	若干黄色	ND	
			W	ND	若干黄色	ND
			R	ND	若干黄色	ND
			BL	ND	変化なし	ND
		Y	ND	少し黄色	0.397	
			B	ND	少し黄色	ND
			W	ND	変化なし	ND
			R	ND	変化なし	ND
		BL	ND	変化なし	ND	
			Y	ND	少し黄色	0.512
			B	ND	少し黄色	ND
			W	ND	若干黄色	ND
		T シャツ 1	G	ND	若干黄色	ND
			R	ND	変化なし	0.122
			BL	ND	変化なし	ND
			B	ND	少し黄色	1.637
	T シャツ 2	W	ND	変化なし	ND	
		G	ND	変化なし	0.108	
		B	ND	少し黄色	1.633	
		G	ND	少し黄色	0.934	
	カーディガン 1	O	ND	少し黄色	0.761	
		P	ND	変化なし	ND	
		B	ND	黄色	3.835	
		G	ND	若干黄色	0.636	
	カーディガン 3	B	ND	若干黄色	0.823	
		B	—	若干黄色	—	
	レギンス 1	PU	—	若干黄色	0.463	
		B	—	変化なし	—	
	レギンス 2	PU	—	若干黄色	0.422	
		紳士	形態安定加工ワイシャツ	W	0.85	とても濃い黄色
	紳士	無加工ワイシャツ	W	0.11	とても濃い黄色	0.985
	婦人	カットソー	W/B	ND	ほぼ無色	ND
男児	T シャツ 1	W	—	とても薄い黄色	ND	
	T シャツ 2	B	ND	—	—	
	T シャツ 3	P	ND	—	—	
婦人	肌着 1	W	0.87	濃い黄色	0.400	
	肌着 2	W	ND	とても薄い黄色	—	
女児	パンツ	W	ND	とても薄い黄色	ND	
紳士	靴下 1	B	ND	ほぼ無色	ND	
婦人	靴下 2	W/P	ND	—	—	
婦人	チェックシャツ	R	ND	とても薄い黄色	—	
婦人	ラメ T シャツ	G	ND	とても薄い黄色	ND	
婦人	ラグラン T シャツ	G/PU	ND	とても薄い黄色	—	
男児	シャツ	B	—	薄い黄色	ND	
服飾雑貨		キャップ 1	B	0.61	—	—
		キャップ 2	B	ND	薄い黄色	ND
		中敷き	P	ND	—	—
		タオル	P	ND	—	—
		腕時計	P	ND	—	—
		ヘアアクセサリー	Y/BR	ND	—	—
		カチューシャ	R	ND	—	—
		ヘアバンド	B	ND	—	—
		軍手	W	ND	—	—
		軍手	B	ND	—	—

* 1 B: 黒, W: 白, R: 赤, BL: 青, Y: 黄, G: 灰, O: 橙, P: 桃, PU: 紫, BR: 茶

* 3 ND: 検出されず

表2に簡易法による黄変の程度と吸光度測定により算出したホルムアルデヒドの濃度を示す。ユニクロ製品の試料中でもっとも黄色く変色したのはカーディガン3であった。次いで、少し黄色く変色した試料が、長袖パーカー黄色、半袖パーカー黒色、半袖パーカー黄色、Tシャツ1黒色、Tシャツ2黒色、カーディガン1黒色、カーディガン1灰色、カーディガン1オレンジであった。その他の試料では、肌着類の婦人用肌着、內衣類の形態安定加工ワイシャツ、無加工ワイシャツからホルムアルデヒドが検出された。雑貨類からは全く検出されなかった。

アセチルアセトン法では、ユニクロ製品からは全く検出されず、その他の製品3種からホルムアルデヒドが検出された。

今回使用した試料は、簡易法で黄色く変色しても、アセチルアセトン法では415nmにピークが出ず、ホルムアルデヒドは検出されなかった。

簡易法はJIS法であるアセチルアセトン法で定量を行う前に、ホルムアルデヒドが入っている可能性があるか否かを簡単に定性できる方法であり、分析試料量がアセチルアセトン法より多く、反応温度も100℃と高いため、より鋭敏にホルムアルデヒドを検出すると考えられる。従って、簡易法で黄色く変色し、ホルムアルデヒドが検出された試料でも、JIS法であるアセチルアセトン法では検出されない結果となるものもあった。

今回、35品目55種類の試料についてJIS法であるアセチルアセトン法でホルムアルデヒドが検出されたのは3試料で、それも厚生労働省の基準値75ppmを大幅に下回る0.1～0.9ppmであった。

今回の測定で、厚生労働省の基準値を上まわるホルムアルデヒドが検出されなかったのは、試料の半分が同一メーカー品であったこと、2007年にホルムアルデヒドにより皮膚障害を起こす事故が起きてから規制がより厳しくなったことが可能性として考えられる。今後は、より多くのメーカーの服飾雑貨品、プロダクト、インテリア材料、建材なども検査対象とすべきであろう。

4. 結論

35品目55種類の市販アパレル製品、雑貨品などに含まれるホルムアルデヒドの測定を行った結果、JIS法であるアセチルアセトン法で3種類、アセチルアセトン法よりも鋭敏に反応する簡易法で16種類の製品からホルムアルデヒドが検出された。しかしその量は厚生労働省が基準値と定めている75ppmの1/20から1/700で、現行法では問題ない値であった。

アパレル製品の製造工場、検査場が中国、ベトナム、カンボジアと国外に移っている現状を考えると、消費者側の立場で、絶えずこのような調査を行う必要があると考える。

謝辞

この研究を進めるにあたり、試料の提供や簡易法の測定方法を教えて下さった(財)元紡績検査協会((一財)現ボーケン検査機構)の中野麻子氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 成瀬正春, 日本衣服学会誌, 50, (1), 3-8 (2006)
- 2) 成瀬正春, 金城学院大学紀要, 2, 41-46 (1998)
- 3) コーゾコーポレーションホームページ
<http://www.cozygen.co.jp/> (2008年4月25日)
- 4) 読売新聞 2008年4月5日発行
- 5) 坂田絢香, 実践女子大学生生活科学部生活環境学科平成20年度卒業論文, 2008
- 6) 日経新聞 2009年10月2日発行
- 7) 塔村真一郎, 宮本康太, 井上明生, 木材学会誌, 51, (5), 340-344 (2005)