

繊維製品中のホルムアルデヒド実態調査および洗濯による低減について

大嶋智子、岸 映里、尾崎麻子、山野哲夫

Formaldehyde Contents of Textile Products and Its Reduction by Washing

Tomoko OOSHIMA, Eri KISHI, Asako OZAKI, Tetsuo YAMANO

Abstract

Formaldehyde (HCHO) is widely used for pharmaceuticals, paints, adhesives and preservatives, etc. HCHO is also used for shape-stabilization processing textile products. In the Japanese law on the control of household products containing harmful substances, HCHO is restricted to 16 ppm or less for clothes of babies and infants under 24 months and 75 ppm or less for adult underwear.

In this study, HCHO contents of 19 shape-stabilization processing textile products (11 dress shirts, 1 undershirt, 3 pants, 2 sheets and 2 curtains), and 15 textile toys for babies and infants (13 educational toys and 2 stuffed dolls) were analyzed. HCHO over 75 ppm was detected from 3 shape-stabilization processing textile products, namely 2 shirts and 1 pants for adults. The other 8 shape-stabilization processing textile products and all textile toys were under the restriction of 16 ppm for babies. Washing with detergents was effective for a decrease of HCHO contained in textile products.

Key words: formaldehyde, textile products, washing, detergent

I はじめに

ホルムアルデヒド(HCHO)は、医薬品、合成樹脂、接着剤、塗料などの原料をはじめとして、消毒剤、防腐剤等としても使用される工業的用途の広い化学物質である [1]。繊維製品へは防しわ・防縮目的の樹脂加工等に使用されている [1, 2]。また、干しいたけ [3] や鱈、塩辛等の食品に 30-700 μ g/g 程度含まれている [1, 4]。このように衣食住にかかわり家庭内に存在する HCHO は、アレルギー感作を起こしやすい物質であることから [1, 2]、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律(以降、家庭用品規制法と略す) [5] において、生後 24 ヶ月以下の乳幼児繊維製品では検出してはならないとして厳しい基準(所定の試験法で吸光度差 0.05 以下、または 16 ppm 以下)が設定され、大人用下着等にも 75 ppm 以下の規制がある。家庭用品規制法による違反事例では、乳幼児繊維製品中の HCHO によるものが最も多く、その原因として、繊維の樹脂加工や包装時に同封される板紙やタンスの合板等の接着剤に含まれる HCHO による繊維製品の汚染(移染)が考えられる [2]。移染による HCHO 違反は、濃度が低いことや発生源が多く存在するため、原因を特定できない事例も多数発生している。そのような状況から、繊維製品の HCHO 移染についての密封保管に関する調査研究

が報告されている [6, 7]。また、ワイシャツ等の形態安定加工繊維製品には HCHO が使用されていることが報告されている [8, 9]。家庭用品規制法では、大人用の繊維製品については下着を着用する中衣(ワイシャツ等)や外衣(ズボン等)には基準値はなく、経済産業省の HCHO 加工管理基準(中衣 300 ppm、外衣 1,000 ppm)が適用となる。これら基準は、家庭用品規制法に比べて 4-13 倍も高いため、家庭内で乳幼児繊維製品への HCHO の移染が懸念される。また、乳幼児が口に接触する可能性のある繊維製品おもちゃについては、日本では HCHO の規制はないが、世界的な自主規格であるエコテックス規格 100 では、ぬいぐるみは乳幼児用繊維製品と同じ分類となり 16 ppm 以下の規制が適用される [10]。そこで、形態安定加工繊維製品および繊維製品おもちゃについて HCHO の含有実態を調査した。さらに、HCHO を比較的高濃度含有する繊維製品を乳幼児用肌着に接触させて移染品を作成し、それを室内に吊るす風乾実験および洗濯実験を行い、HCHO の低減に関する検討を行った。

II 実験方法

1) 試料

繊維製品に含まれる HCHO 実態調査に、形態安定

加工繊維製品 19 試料(大人用のワイシャツ 11 試料、下着 1 試料、綿パンツ 3 試料、シーツとカーテン各 2 試料)をインターネットで、2010-2011 年に購入した。繊維製品の知育玩具 13 試料、ぬいぐるみ 2 試料は大阪市内の店舗で 2011 年に購入した (Table 1)。また、HCHO を含まない試料として乳幼児用肌着を購入した。

2) 試薬

HCHO 標準原液(メタノール溶液中 1 mg/mL)は関東化学製を用いた。アセチルアセトン、酢酸アンモニウムおよび氷酢酸は試薬特級を用いた。洗濯には、一般的な家庭用合成洗剤の(株)花王製ニュービーズ(成分: 界面活性剤(20%、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、水軟化剤(アルミノけい酸塩)、アルカリ剤(炭酸塩)、工程剤(硫酸塩)、分散剤(ポリアクリル酸ナトリウム)、漂白剤(過炭酸ナトリウム)、酵素) [11]を用いた。

3) 標準溶液および試薬の調製

HCHO 標準溶液は、その標準原液を蒸留水により 0.05-4 µg/mL まで段階的に希釈して調製した。アセチルアセトン試液は、酢酸アンモニウム 37.5 g に適量の蒸留水を加えて溶かし、氷酢酸 0.75 mL およびアセチルアセトン 0.5 mL を加え、さらに蒸留水を加えて 250 mL にしたものを用時調製した。

4) 繊維製品中の HCHO 含有量の測定

細切した繊維製品試料 0.5 g を正確に秤量した。蒸留水を 20 mL 加え密栓し、40°C の水浴中で時々振り混ぜながら 1 時間抽出し、温時ろ過したものを試験溶液とした(家庭用品規制法の 1/5 のスケールで試験溶液を調製)。家庭用品規制法に従い、試験溶液 5 mL およびブランクとして蒸留水 5 mL をとり、それぞれアセチルアセトン試液 5 mL を加えて、さらに 40°C の水浴中 30 分放置し反応させた。室温で 30 分放置後、分光光度計(島津製 UV-1700)により 412-415 nm の極大波長 413 nm で吸光度を測定し、ブランク値を差し引いて HCHO 含有量を求めた。

5) HCHO 移染品について低減効果の検討

(1) HCHO 移染品の作成

繊維製品等の HCHO 含有実態調査を行った試料のうち、綿パンツから 320 ppm 検出された(外衣の加工管理基準 1,000 ppm 以下)。その綿パンツを用いて、HCHO を含まない乳幼児用肌着(綿 100%)を接触させた状態で一緒にポリエチレン袋に入れて 1 年間保管し、移染品試料を作成した。

(2) 風乾による HCHO の低減効果

直射日光を受けない風通しの良い室内(40 m²)に 5) - (1) で作成した移染品を吊るし、吊るした直後(0 時間)、3、18、30、42 時間に移染品を 1 g 程度切り取り、ただちにポリエチレン袋に入れて個別に密封保管した。さらに、測定ポイントを吊るした直後から 3 時間おきに細かく 9 時間まで風乾実験を実施し、先と同様に採取試料を密封保管した。これら密封保管した試料中の HCHO 残留量を測定した。

(3) 洗濯による HCHO の低減効果

家庭用洗濯機(シャープ製 全自動洗濯機 ES-C60S) および水道水を用い、家庭用合成洗剤の使用は、繊維製品に汚れがないことから、岩間らの方法[9]と同様に、洗剤の標準使用量の 1/2 とした。洗濯方法は JISL0217-1995 No.103 の洗い方[12]を参考に、浴比 1:30 となる洗濯水量で洗濯実験を行った。すなわち、洗濯可能な最低水量の 11L に合わせて、乳幼児用肌着(移染品)約 40 g、形態安定加工綿パンツ約 320 g (いずれも製品の約 1/2 量に相当)を洗濯機に入れ、家庭用合成洗剤 4.6 g を加え、洗い 5 分、脱水、すすぎ 1 回目、脱水、すすぎ 2 回目、脱水 3 分を行った。洗濯後、直ちに直射日光の影響を受けない状態で、風通しの良い室内に吊り干した。乾燥した試料の一部を採取し、残留する HCHO 量を測定した。同様に 2 度洗濯して乾燥させたもの、3 度洗濯して乾燥させたものを試料とし、HCHO 残留量を測定した。

(4) 手洗い(水洗い)による HCHO の低減効果

乳幼児用肌着(移染品) 14 g を切り取り、水温 20 ± 1°C に調整した水道水 0.42 L (浴比 1:30 に相当)を用いて 20 回つかみ洗いし、手で絞った後、再度、水温調整した水道水 0.42 L を用いて 20 回つかみ洗いしてから、洗濯機で 5 分脱水した。直射日光の影響を受けない状態で、風通しの良い室内に吊り干し、乾燥させたものを手洗い 1 回目の試料とした。同じ要領で手洗いを行い、脱水した移染品の一部を切り取って乾燥させたものを手洗い 2 回目の試料とし、さらに手洗いを繰り返して、切り取った試料の一部を乾燥させたものを手洗い 3-5 回目試料とした。いずれも乾燥した試料について HCHO 残留量を測定した。

III 結果および考察

1) 形態安定加工繊維製品中の HCHO 含有量調査

HCHO 含有量の高い繊維製品が家庭内に持ち込まれる可能性があることを考慮し、インターネット販売される大人用の形態安定加工繊維製品 15 試料(ワイシャツ 11 試料、パンツ 3 試料、下着シャツ 1 試料)について、HCHO 含有量を測定した (Table 1)。ワイシャツ 10

試料から 7-128 ppm 検出され、no.7 の 1 試料からは検出されなかった。岩間ら [9] は、形態安定加工ワイシャツ中の HCHO は、1999 年の調査で 8 製品中 5 製品 (約 6 割に相当) が 75 ppm を超えていたが、2000、2002、2004 年の調査ではすべての製品で 75 ppm 以下であり、HCHO の低減化の傾向を報告している。今回、我々の調査 (2010-2011 年) 結果は、1999 年の調査 [9] に比べると HCHO の低減化傾向はみられるが、2 割に相当する試料で 75 ppm を超えており、製品によっては、下着の基準を超えるものがあると思われる。ワイシャツでは素材が綿 100% の 2 試料で大人用下着の基準値 75 ppm を超えた。ワイシャツは中衣として分類されるため違反ではないが、エコテックス規格 100 では、下着と同じ分類となり、HCHO は 75 ppm 以下の規制が適用される [10]。そのことを考慮すると、さらなる低減化が望ましい。

パンツの 3 試料は全て外衣の基準 1,000 ppm に適合していたが、綿 100% の 1 試料 (no.13) から比較的高濃度の 320 ppm 検出された。ズボン下を着用しない場合や大人に比べ皮膚防御機能の整っていない乳幼児を膝の上にさせる場合には、HCHO による健康被害が懸念され、乳幼児を抱く場合には、タオルを膝に敷くなどの配慮が必要と考えられた。

下着の綿 100% のシャツ (no.12) からは HCHO は基準値内の 26 ppm 検出された。綿 100% の形態安定加工シート 2 試料 (no.16、17) からは 4 ppm および 8 ppm が検出された。形態安定加工シャツと違って、シートは室内で広範囲の面積を占めることから、HCHO 含有量を低く抑え、健康への影響に配慮した製品であると推察された。ポリエステル製のカーテン 2 試料から HCHO は検出されず、シートと同様の推察ができるが、もともとポリエステルがしわになりにくい性質をもつことを考慮すると、HCHO による加工をしていない可能性も示唆された。このことは no.7 のシャツについてもいえることであった。

今回調査した形態安定加工繊維製品は、中国製が 19 試料中 12 試料 (63%) を占め、日本製は 4 試料 (20%) であった。日本製の綿 100% 製品は、中国製に比べ HCHO 含有量が低かった。HCHO による形態安定加工の方法には、縫製されたシャツに HCHO 等の混合ガスを用いる VP (Vaper Phase) 加工、生地を液体アンモニア処理後に樹脂加工を行う SSP (Super Soft Peach Phase) 加工、SSP 加工にナノテクノロジー技術が適用された Non Care 加工などがあるため [13]、その違いによるのかもしれない。

繊維製品の知育玩具やぬいぐるみからは、12 試料でわずかに 3-11 ppm、3 試料からは検出されない結果となった。これらは規制が適用されないが、いずれも家庭用品規制法の乳幼児繊維製品の基準以下であった。

今回調査した繊維製おもちゃは no.15 ぬいぐるみを除きすべて中国製であった。

2) HCHO 移染品中の HCHO の低減について

実態調査で HCHO が 320 ppm 検出された no.13 の綿パンツと乳幼児用肌着を接触させて移染品を作成し、それを用いて HCHO の低減効果について検討した。予め、綿パンツおよび移染品中の HCHO 含有量を各 3 試行で測定した。綿パンツは平均 260±70 ppm (2 試

Table 1 Contents of formaldehyde (HCHO) in shape-stabilization processing textile products for adults and textile toys for babies or infants

Sample	No.	Contents (ppm)	Country of origin	Material ¹⁾ (%)
shape-stabilization processing textile products				
Shirts	1	48	China	C55/P45
	2	22	China	C55/P45
	3	74	China	C100
	4	7	Indonesia	C35/P65
	5	94	China	C100
	6	128	China	C100
	7	ND	Japan	P100
	8	21	China	C50/P50
	9	8	China	P55/C40/PU5
	10	20	China	C100
	11	34	China	C78/P28
Undershirts	12	26	Japan	C100
Pants	13	320	China	C100
	14	56	Cambodia	C100
	15	2	China	P80/C15/PU5
Sheets	16	4	Japan	C100
	17	8	Japan	C100
Curtains	18	ND	China	P100
	19	ND	—	P100
textile toys				
Educational toys	1	3	China	P, A, PP
	2	11	China	C80/P20
	3	5	China	C, P
	4	3	China	P100
	5	ND	China	P
	6	11	China	PP
	7	11	China	C, P
	8	3	China	C, P
	9	ND	China	C
	10	4	China	P
	11	3	China	P
	12	ND	China	P
	13	4	China	C, P
Stuffed dolls	14	7	China	P
	15	3	Japan	—

1) C : cotton, P : polyester, PU : polyurethane, A : acrylic fiber, PP : polypropylene
ND : <2ppm, — : unknown

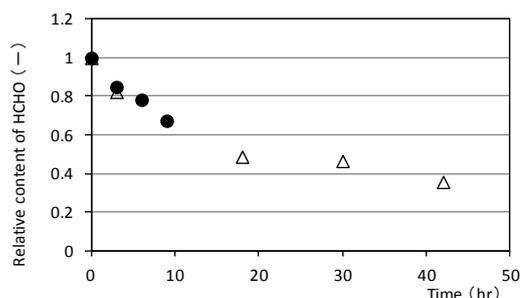


Fig 1 Changes in HCHO content of baby underwears by drying in an open room (40m²)

Run : △ 1 ● 2

行が 300 ppm であったが 1 試行で 180 ppm) と加工ムラがあったが、移染品は 120 ± 3 ppm となり一定であった。これらを実験に使用した。

(1) 風乾実験による HCHO の低減

風乾開始には HCHO を 120 ppm 含む移染品を用いた。Fig 1 に示すように、実験開始直後(0 時間)から 18 時間で移染品中の HCHO は約半分に、その後は 42 時間まで緩やかに減少したが、乳幼児の基準値 16 ppm に相当する初期値との比率 0.13 以下に減少しなかった。

(2) 洗濯実験による HCHO の低減

HCHO を 260 ppm 含有する形態安定加工綿パンツ 1 枚と乳幼児用肌着(移染品) 1 枚(重量比 8:1)を一緒に洗濯機で洗濯した後、直ちに室内で乾燥させたときを想定して HCHO の低減効果を調べた。Fig 2 に示すように、洗濯機による洗濯は、1 回の洗濯で移染品の HCHO 残留量を基準値以下の 15 ppm まで減少させた。洗濯は綿製品やポリエステル製品中の HCHO の低減には効果的だが、毛やアクリル製品では NH 基の含有量が多く、それに結合する HCHO 量も多い[14, 15]ため、低減効果が低いと、成瀬ら[14]によって報告されている。今回、綿製品について得られた結果は成瀬らと同様であったが、移染品の乳幼児肌着を、8 倍の重さの HCHO 含有綿パンツと一緒に洗濯しても、移染品の HCHO の低減に効果があったことを示した。家庭で、家族の衣類を分別せずに洗濯しても、移染品中の HCHO を低減できるといえる。

一方、一緒に洗濯した綿パンツは 1 回目の洗濯で HCHO は半分以下まで減少したが、それ以降の洗濯回で増減がみられた。HCHO で加工した繊維製品は試料を採取した部位の違いや加工ムラがあるため、値が変動したと考えられる。3 回程度の洗濯では、HCHO は低減せず、形態安定効果は維持されていると推察された。

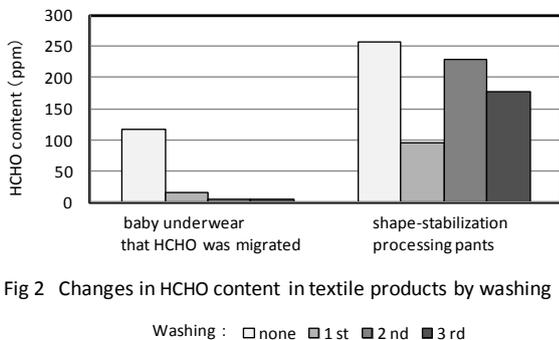


Fig 2 Changes in HCHO content in textile products by washing

(3) 手洗い(水洗)実験による HCHO の低減

乳幼児用肌着(移染品) 1 枚だけを洗面器で洗剤を使用せずに手洗い(水洗)した場合の HCHO の低減効

果を調べるため、実験方法 5)-(4)に従い、移染品 1/5 枚に相当する浴比 1:30 の水量で手洗いによる効果を検討した。Fig 3 に示すように、手洗い 1 回で移染品中の HCHO 残留量は、実験前の 60%、手洗い 2 回で 40%と減少したが、それ以降、残留量の減少傾向は小さく、手洗い 5 回目でも残留量は 26 ppm であった。手洗い(水洗)は HCHO の低減に効果があるものの、5 回の手洗いでも基準値の 16 ppm 以下にすることはできなかった。

今回の実験では、洗濯機および手洗い(水洗)とも、浴比 1:30 とし、すすぎ回数は同じであった。脱水回数は、洗濯機では洗いとすすぎ 2 回の後にそれぞれ脱水することから合計 3 回となり、手洗いでは毎回 1 回となった。そのため、洗濯機による洗濯 1 回は手洗い 3 回目と脱水回数が同じになるが、脱水回数に関係なく洗濯機による HCHO の低減効果は大きかった。したがって、移染品からのホルムアルデヒドの低減は、水量や脱水回数によるのではなく、洗剤の使用の有無によるものと考えられた。繊維に深く吸着した HCHO の溶出を容易にするためには、界面活性剤が必要であり、同じ洗濯液で形態安定加工綿パンツと洗濯しても、界面活性剤でコロイド状に溶け出した HCHO はミセルを形成し、乳幼児用肌着に再付着しなかったと考えられる。さらに、使用した合成洗剤は、漂白剤に過炭酸ナトリウムを使用していることから、それによる酸化作用によって HCHO の除去効果がさらに増したと推測された。

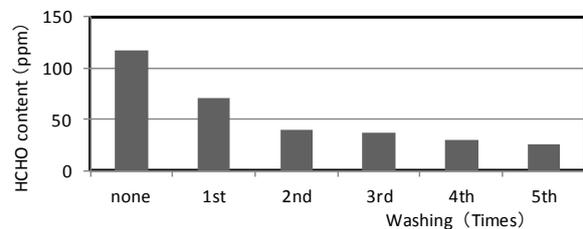


Fig 3 Changes in HCHO content of a baby underwear by handwashing

IV まとめ

インターネット購入した形態安定加工繊維製品 19 試料中の HCHO 含有量は、いずれも基準値(下着 75 ppm、中衣 300 ppm、外衣 1,000 ppm)の範囲内であった。しかし、中には HCHO を 320 ppm 含む製品(綿パンツ)もみられたので、健康被害を未然に防ぐ観点から、下着の着用や乳幼児を膝に乗せるときにはタオルを敷くなどの配慮が必要と考えられた。また、今回調査した乳幼児が口にする機会のある繊維製おもちゃおよびぬいぐるみの計 15 試料中の HCHO 含有量は、いずれも家庭用品規制法の乳幼児繊維製品の基準値以下であった。

HCHO の低減に関する検討結果より、HCHO 含有繊維製品と HCHO 移染品(綿素材)を、洗濯機で洗剤を使用して一緒に洗濯しても、移染品中の HCHO を乳幼児繊維製品の基準値以下まで低減できることがわかった。手洗い(水洗)は、移染品中の HCHO の低減に効果はあるものの、5 回洗っても基準値以下にすることができなかった。繊維製品中の HCHO の低減には、洗剤の使用がより効果的であった。洗濯機を用いた洗濯は、家庭内の洗濯ものをまとめて洗うことができ、家庭で簡単に対応できる HCHO 低減法として有効なことを確認した。

謝辞 本調査研究の家庭用品規制法の範疇に関することの一部は、大阪市健康局生活衛生課の平成 23 年度調査研究として実施したものである。ここに記し、深謝します。

(この調査研究の要旨は、第 49 回全国衛生化学技術協議会年会(2012、高松市)において、発表した。)

参考文献

- 1) 日本薬学会編. 衛生試験法・注解. 金原出版; 2005. 427-428.
- 2) 家庭用品安全対策研究会編. 保健衛生安全基準 家庭用品規制関係実務便覧. 第一法規; 1975. 2046-2064.
- 3) 岡田敏史, 伊賀宗一郎, 伊阪 博. シイタケより検出されるホルムアルデヒドに関する研究. 衛生化学 1972; 18: 353-357.
- 4) 谷 孝之. ホルムアルデヒドの健康影響. 神奈川衛研報告 1999; 29: 1-16.
- 5) 厚生労働省. 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. 厚生省令第 34 号, 昭和 49 年 9 月 26 日.
- 6) 椿 美代子, 相川充夫. 「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」の規制対象外製品におけるホルムアルデヒドについて. 福岡市衛生試験所報 1977; 3: 52.
- 7) 菊池洋子, 山野辺秀夫, 伊藤弘一. 家具類中のホルムアルデヒド量及びタンスに収納された繊維製品へのホルムアルデヒドの移染実態について. 東京健安研七報 2004; 55: 85-92.
- 8) Iwama M, Nakashima S, Aoyama T, Ohno H, Suzuki M, and Yamamoto K. Changes of free formaldehyde quantity in non-iron shirts by washing and strage. J. Health Sci. 1999; 45: 412-417.
- 9) 岩間雅彦, 鈴木昌子, 青山大器, 野口昭一郎, 三谷一憲, 中島重人. 形態安定加工シャツのホルムアルデヒドー最近の動向についてー. 名古屋市衛研報 2005; 51: 1-5.
- 10) エコテックス規格 100, https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/test_criteria/limit_values/limit_values.html (2015/07/15).
- 11) 花王株式会社, ニュービーズ [大], http://www.kao.com/jp/newsbeads/nbs_newbeads_00.html (2015/09/09).
- 12) 日本規格協会編. JIS ハンドブック 2012: 31 繊維; 2012. 408.
- 13) 岩間雅彦, 鈴木昌子. 形態安定加工シャツのホルムアルデヒドの最近の状況と 20 年間のまとめ. 名古屋市衛研報 2013; 59: 21-26.
- 14) 成瀬正春, 青山光子. ホルマリン樹脂加工布および移染布に含まれるホルムアルデヒドの洗濯による除去効果の検討. 名市大医誌 1980; 30: 515-521.
- 15) 小嶋茂雄, 中村晃忠, 鹿庭正昭, 飯田和子, 大場琢磨. 衣料品店における衣類へのホルムアルデヒドの移染について. 国立衛生研究所報告 1976; 94: 69-72.