

ホルムアルデヒドを含有する家庭用品の規制基準の改正について（案）

1. 規制基準改正の経緯

（1）規制基準制定等の経緯

ホルムアルデヒドは、繊維の加工等に用いられるが、特に樹脂加工に起因する遊離ホルムアルデヒドについては、抗原性が高く、皮膚障害の原因の一つとされていることから、昭和 50 年 10 月 1 日に「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」に基づき、皮膚に直接接触するおしめ等の繊維製品等の家庭用品について規制基準が制定された。

その後、平成 16 年 6 月 15 日及び平成 21 年 3 月 26 日に、繊維製品のうち、おしめ等であって、出生後 24 月以内の乳幼児のものの試験法等を変更する規制基準の一部改正が行われた。

（2）専門家からの指摘

今般、専門家より、ホルムアルデヒドの試験法について、吸光度を測定する際に、頻繁に濁りを生じるとの指摘があったことから、国立医薬品食品衛生研究所において、試験法の改正の検討を行った。

2. 試験法の主な変更点

吸光度を測定する一部の操作において、「精製水」に替えて、「酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液」を使用することとしたこと等

3. 規制基準改正案

- (1) 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、寝具であつて、出生後 24 月以内の乳幼児用のもの

○現行 (略)	○改正案 (略)
<p>2 試験</p> <p>試験溶液及びホルムアルデヒド標準液を正確にそれぞれ 5.0ml 採り、それぞれにアセチルアセトン試液 5.0ml を加えて振り混ぜた後、40°C の水浴中で 30 分間加温し、30 分間放置する。それぞれの溶液について、精製水 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、層長 1cm で 412~415nm における吸収の極大波長で試験溶液に係る吸光度 A 及びホルムアルデヒド標準液に係る吸光度 A_s を測定する。また、別に試験溶液 5.0ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに精製水 5.0ml を用いて同様に操作する。その溶液について、<u>精製水</u>を対照として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、$A-A_o$ の値が 0.05 以下又は次式により計算する試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量が $16\mu\text{g}$ 以下でなければならない。</p> <p>試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量 (μg) = $K \times ((A-A_o) / A_s) \times 100 \times (1 / \text{試料採取量}(\text{g}))$</p> <p>ただし、K: ホルムアルデヒド標準液の濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)</p>	<p>2 試験</p> <p>試験溶液及びホルムアルデヒド標準液を正確にそれぞれ 5.0ml 採り、それぞれにアセチルアセトン試液 5.0ml を加えて振り混ぜた後、40°C の水浴中で 30 分間加温し、30 分間放置する。それぞれの溶液について、精製水 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、層長 1cm で 412~415nm における吸収の極大波長で試験溶液に係る吸光度 A 及びホルムアルデヒド標準液に係る吸光度 A_s を測定する。また、別に試験溶液 5.0ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに<u>酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液</u> 5.0ml を用いて同様に操作する。その溶液について、<u>精製水 5.0ml に酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液 5.0ml</u> を加えて同様に操作したものを対照として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、$A-A_o$ の値が 0.05 以下又は次式により計算する試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量が $16\mu\text{g}$ 以下でなければならない。</p> <p>試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量 (μg) = $K \times ((A-A_o) / A_s) \times 100 \times (1 / \text{試料採取量}(\text{g}))$</p>

<p>(略)</p> <p>3 確認試験</p> <p>(2) 高速液体クロマトグラフ法</p> <p>2 試験によつて得られた試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液及びホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液をそれぞれ10 μl 採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液のクロマトグラム上に、ホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液におけるホルムアルデヒド-アセチルアセトン反応生成物のピークと保持時間が一致する<u>保持時間を持つ</u>ピークが存在しなくてはならない。</p> <p>(略)</p> <p>4 試薬、標準液等</p>	<p>ただし、K：ホルムアルデヒド標準液の濃度(μg/ml)</p> <p>(略)</p> <p>3 確認試験</p> <p>(2) 高速液体クロマトグラフ法</p> <p>2 試験によつて得られた試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液及びホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液をそれぞれ10 μl 採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液のクロマトグラム上に、ホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液におけるホルムアルデヒド-アセチルアセトン反応生成物のピークと保持時間が一致するピークが存在しなくてはならない。</p> <p>(略)</p> <p>4 試薬、標準液等</p> <p>(5) <u>酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液</u> <u>酢酸アンモニウム(日本工業規格試薬特級)150g に適量の精製水を加えて溶かし、氷酢酸(日本工業規格試薬特級)3ml を加え、更に精製水を加えて1,000ml としたものを</u>用いる。</p>
---	---

(2) 繊維製品のうち、下着、寝衣、手袋及びくつした（出生後 24 月以内の乳幼児用のものを除く。）、たび並びにかつら、つけまつげ、つけひげ又はくつしたどめに使用される接着剤

○現行	○改正案
(略)	(略)
2 試験	2 試験
(略)	(略)
<p>また、別に試験溶液 5.0ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに<u>精製水</u> 5.0ml を用いて同様に操作する。その溶液について、<u>精製水を対照</u>として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、次式により計算する試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量は $75 \mu\text{g}$ 以下でなければならない。</p>	<p>また、別に試験溶液 5.0ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに<u>酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液</u> 5.0ml を用いて同様に操作する。その溶液について、<u>精製水 5.0ml に酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液 5.0ml を加えて同様に操作したものを対照</u>として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、次式により計算する試料 1g についてのホルムアルデヒド溶出量は $75 \mu\text{g}$ 以下でなければならない。</p>
(略)	(略)
3 試薬、標準液等	3 試薬、標準液等
	<p>(6) <u>酢酸—酢酸アンモニウム緩衝液</u> <u>酢酸アンモニウム(日本工業規格試薬特級) 150g に適量の精製水を加えて溶かし、氷酢酸(日本工業規格試薬特級) 3ml を加え、更に精製水を加えて 1,000ml としたものをを用いる。</u></p>

【参考】現行の規制基準

- (1) 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、寝具であつて、出生後 24 月以内の乳幼児用のもの

基準

左に掲げる家庭用品は、次の試験法による試験に適合しなければならない。

1 試験溶液の調製

身体と接触する繊維の部分を細かく切つたものを試料とし、その 2.50 g を 200 ml の共せんフラスコに正確に量り採り、精製水 100 ml を正確に加えた後、密せんし、40℃の水浴中で時々振り混ぜながら 1 時間抽出する。次に、この液をガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号 G 2）に適合するもの）を用いて温時ろ過し、これを試験溶液とする。

2 試験

試験溶液及びホルムアルデヒド標準液を正確にそれぞれ 5.0 ml 採り、それぞれにアセチルアセトン試液 5.0 ml を加えて振り混ぜた後、40℃の水浴中で 30 分間加温し、30 分間放置する。それぞれの溶液について、精製水 5.0 ml にアセチルアセトン試液 5.0 ml を加えて同様に操作したものを対照として、層長 1 cm で 412 から 415 nm における吸収の極大波長で試験溶液に係る吸光度 A 及びホルムアルデヒド標準液に係る吸光度 A_s を測定する。また、別に試験溶液 5.0 ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに精製水 5.0 ml を用いて同様に操作する。その溶液について、精製水を対照として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、 $A - A_o$ の値が 0.05 以下又は次式により計算する試料 1 g についてのホルムアルデヒド溶出量が $16 \mu\text{g}$ 以下でなければならない。

試料 1 g についてのホルムアルデヒド溶出量 (μg)

$$= K \times (A - A_o) \div A_s \times 100 \times (1 \div \text{試料採取量 (g)})$$

ただし、 K : ホルムアルデヒド標準液の濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

3 確認試験

2 試験において、 $A - A_o$ の値が 0.05 を超えたとき又はホルムアルデヒドの溶出量が $16 \mu\text{g}$ を超えたときは、次の (1) 又は (2) のいずれかの試験により、吸光度 A を測定した波長における吸収がホルムアルデヒドによるものであることを確認しなければならない。

(1) ジメドン法

試験溶液 5.0 ml を共せん試験管に採り、ジメドン・エタノール溶液 1.0 ml を加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で 10 分間加温し、更にアセチルアセトン試液 5.0 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、試験溶液の代わりに精製水 5.0 ml を用いて同様に操

作したものを対照として吸収スペクトルを測定するとき、波長412から415 nmにおいて、吸光度A及びA_sを測定した場合と同様の吸収スペクトルを示してはならない。

(2) 高速液体クロマトグラフ法

2 試験によつて得られた試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液及びホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液をそれぞれ10 μl採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液にアセチルアセトン試液を加えた液のクロマトグラム上に、ホルムアルデヒド標準液にアセチルアセトン試液を加えた液におけるホルムアルデヒド-アセチルアセトン反応生成物のピークと保持時間が一致する保持時間を持つピークが存在しなくてはならない。

操作条件

カラム管 内径4.6 mm、長さ150 mmのステンレス管を用いる。

カラム充てん剤 粒径5 μmのオクタデシルシリル化シリカゲルを用いる。

カラム温度 35℃

検出器 紫外可視検出器

検出波長 412から415 nm

移動相 アセトニトリル：精製水（15：85から20：80）

流速 毎分1.0 ml

4 試薬、標準液等

(1) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(2) ホルムアルデヒド標準液

ア ホルマリンの標定

ホルマリン（日本薬局方ホルマリン）約1 gを精製水を入れたはかりびんで精密に量り、精製水を加えて正確に100 mlとする。その10 mlを正確に量り採り、0.05 mol/lヨウ素液（日本薬局方定量分析用標準液）50 mlを正確に加え、更に1 mol/l水酸化カリウム液（日本薬局方定量分析用標準液）20 mlを加えた後、15分間常温で放置する。更に希硫酸（日本薬局方試薬）15 mlを加え、過剰のヨウ素を0.1 mol/lチオ硫酸ナトリウム液（日本薬局方定量分析用標準液）で滴定する（指示薬：日本薬局方デンプン試液）。別に精製水10 mlを用いて同様の方法で空試験を行う。

ホルマリン中のホルムアルデヒド含有量C（%）は次式により求める。

$$C(\%) = 1.5013 \times ((V_0 - V)F) \div 1,000 \times (100 \div 10) \times (1 \div W) \times 100$$

ただし、

V₀：空試験における0.1 mol/lチオ硫酸ナトリウム液の滴定量（ml）

V : 本試験における $0.1 \text{ mol} / \text{l}$ チオ硫酸ナトリウム液の滴定量 (ml)

F : $0.1 \text{ mol} / \text{l}$ チオ硫酸ナトリウム液の力価

W : ホルマリンの採取量 (g)

イ ホルムアルデヒド標準液の調製

ホルマリン (日本薬局方ホルマリン) $400 / \text{C g}$ を正確に量り採り、精製水を加えて 100 ml とする。この溶液を用いて、 10 ml を正確に採り、精製水で 10 倍量に希釈する操作を 5 回繰り返してホルムアルデヒド標準液とする。

ホルムアルデヒド標準液 $1 \text{ ml} = 0.4 \mu \text{g HCHO}$

(3) アセチルアセトン試液

酢酸アンモニウム (日本工業規格試薬特級) 150 ml に適量の精製水を加えて溶かし、氷酢酸 (日本工業規格試薬特級) 3 ml 及びアセチルアセトン (日本工業規格試薬特級) 2 ml を加え、更に精製水を加えて $1,000 \text{ ml}$ としたものをを用いる。用時調製する。

(4) ジメドン・エタノール溶液

ジメドン (日本工業規格試薬特級) 1 g にエタノール (日本薬局方エタノール) を加えて溶かし、 100 ml としたものをを用いる。用時調製する。

- (2) 繊維製品のうち、下着、寝衣、手袋及びくつした（出生後 24 月以内の乳幼児用のものを除く。）、たび並びにかつら、つけまつげ、つけひげ又はくつしたどめに使用される接着剤

基準

1 試験溶液の調製

(1) 繊維製品の場合

身体と接触する繊維の部分を細かく切つたものを試料とし、その約 1 g を 200 ml の共せんフラスコに精密に量り採り、精製水 100 ml を正確に加えた後、密せんし、40℃の水浴中で時々振り混ぜながら 1 時間抽出する。次に、この液をガラスろ過器（日本工業規格のガラスろ過器（細孔記号 G 2）に適合するもの）を用いて温時ろ過し、試験溶液とする。

(2) 接着剤の場合

試料約 2 g を水蒸気蒸留装置のフラスコに精密に量り採り、精製水 50 ml 及びリン酸溶液 3 ml を加えた後、受器に精製水 10 から 20 ml を入れ冷却器のアダプターが精製水に浸るようにして水蒸気蒸留を行う。留液が 190 ml になったとき、蒸留をやめ、精製水を加えて正確に 200 ml とし、試験溶液とする。

2 試験

試験溶液及びホルムアルデヒド標準液を正確にそれぞれ 5.0 ml 採り、それぞれにアセチルアセトン試液 5.0 ml を加えて振り混ぜた後、40℃の水浴中で 30 分間加温し、30 分間放置する。それぞれの溶液について、精製水 5.0 ml にアセチルアセトン試液 5.0 ml を加えて同様に操作したものを対照として、層長 1 cm で 412 から 415 nm における吸収の極大波長で試験溶液に係る吸光度 A 及びホルムアルデヒド標準液に係る吸光度 A_s を測定する。また、別に試験溶液 5.0 ml を採り、アセチルアセトン試液の代わりに精製水 5.0 ml を用いて同様に操作する。その溶液について、精製水を対照として、吸光度 A 及び A_s を測定したときと同じ波長における吸光度 A_o を測定する。このとき、次式により計算する試料 1 g についてのホルムアルデヒド溶出量は 75 μ g 以下でなければならない。

試料 1 g についてのホルムアルデヒド溶出量 (μ g)

$$= K \times ((A - A_o) \div A_s) \times E \times (1 \div \text{試料採取量 (g)})$$

ただし、

K : ホルムアルデヒド標準液の濃度 (μ g/ml)

E : 繊維製品にあつては 100 とし、接着剤にあつては 200 とする。

ただし、ホルムアルデヒドの溶出量が 75 μ g を超えたときは、次の試験により、吸光度 A を測定した波長における吸収がホルムアルデヒドによるものであることを確認しなければならない。

試験溶液 5.0 ml を共せん試験管に採り、ジメドン・エタノール溶液 1.0 ml を加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で10分間加温し、更にアセチルアセトン試液 5.0 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、試験溶液の代わりに精製水 5.0 ml を用いて同様に操作したものを対照として吸収スペクトルを測定するとき、波長 412 から 415 nm において、吸光度 A 及び A_s を測定した場合と同様の吸収スペクトルを示してはならない。

3 試薬、標準液等

(1) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(2) リン酸溶液

リン酸（日本工業規格試薬特級）5 g を採り、精製水を加えて 25 ml としたものをを用いる。

(3) ホルムアルデヒド標準液

ア ホルマリンの標定

ホルマリン（日本薬局方ホルマリン）約 1 g を精製水を入れたはかりびんで精密に量り、精製水を加えて正確に 100 ml とする。その 10 ml を正確に量り採り、0.05 mol/l ヨウ素液（日本薬局方定量分析用標準液）50 ml を正確に加え、更に 1 mol/l 水酸化カリウム液（日本薬局方定量分析用標準液）20 ml を加えた後、15分間常温で放置する。更に希硫酸（日本薬局方試薬）15 ml を加え、過剰のヨウ素を 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム液（日本薬局方定量分析用標準液）で滴定する（指示薬：日本薬局方デンプン試液）。別に精製水 10 ml を用いて同様の方法で空試験を行う。

ホルマリン中のホルムアルデヒド含有量 C (%) は次式により求める。

$$C (\%) = 1.5013 \times ((V_0 - V) F) \div 1,000 \times (100 \div 10) \times (1 \div W) \times 100$$

ただし、

V₀ : 空試験における 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム液の滴定量 (ml)

V : 本試験における 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム液の滴定量 (ml)

F : 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム液の力価

W : ホルマリンの採取量 (g)

イ ホルムアルデヒド標準液の調製

ホルマリン（日本薬局方ホルマリン）400/C g を正確に量り採り、精製水を加えて 100 ml とする。この溶液を用いて、10 ml を正確に採り、精製水で 10 倍量に希釈する操作を 4 回繰り返してホルムアルデヒド標準液とする。

ホルムアルデヒド標準液 1 ml = 4 μg HCHO

(4) アセチルアセトン試液

酢酸アンモニウム（日本工業規格試薬特級）150 gに適量の精製水を加えて溶かし、氷酢酸（日本工業規格試薬特級）3 ml 及びアセチルアセトン（日本工業規格試薬特級）2 ml を加え、更に精製水を加えて1,000 ml としたものを用いる。用時調製する。

(5) ジメドン・エタノール溶液

ジメドン（日本工業規格試薬特級）1 g にエタノール（日本薬局方エタノール）を加えて溶かし、100 ml としたものを用いる。用時調製する。