

# 高速液クロマトグラフによる 繊維製品中のホルムアルデヒドの定量

赤木 浩一<sup>1</sup> ・ 西田 政司<sup>1</sup>

## Detection of Formaldehyde in Textile Goods by HPLC

Kouichi AKAKI, Seiji NISHIDA

### Summary

A simple method for the determination formaldehyde (FA) in textile goods by HPLC was developed, using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) as derivatization. FA in textile goods were extracted by water, 0.1% HCl and 1.0% HCl. It was found that 100% reaction in a 100ppm DNPH / 0.1% HCl-acetonitril (1:1) solution. RSD (n=8) of FA (0.1, 1.0, 10ppm) obtained by HPLC method were 1.90, 0.63, 0.34%.

The correlation coefficients of calibration curve were  $r=0.9999$  in the concentration range from 0.1ppm to 10ppm. FA obtained by spectrophotometric (SP) method using acethyle-acetone was influenced by coloring matter in extracted solution, but FA obtained by HPLC method was not influenced. There was good agreement between FA of the textile goods which detected FA in 1996 and 2000 obtained by SP method and the results obtained by HPLC method. This method can be used for FA in the textile goods.

**Key Words** : ホルムアルデヒド Formaldehyde, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン DNPH, 繊維製品 Textile

### I はじめに

繊維製品中のホルムアルデヒド (FA) の測定は、家庭用品規制法で FA をアセチルアセトン (AA) で発色させ UV 吸収を測定する方法 (以下 SP 法という) が採用されており、吸収 A-A<sub>0</sub> が ABS0.05 以上のものについては、ジメドンによる確認試験を行うこととされている。

しかしこの SP 法では FA が衣類の染料から溶出した場合、AA を加えないで同様に操作した対照の UV 吸収値を差し引かねばならない。また AA が溶出した染料等と反応した場合は正確な値が得られないという欠点がある。

そこで今回 FA を DNPH で誘導体化した後、HPLC で測定する方法 (以下 HPLC 法という) により繊維製品の FA の由来が製造時のものか移染によるものかを確認する塩酸抽出液への適応も含めた測定方法を検討し、SP 法と HPLC 法によって検出した FA 濃度の比較を行ったので結果を報告する。

### II 方法

#### 1. 試薬

DNPH ジーエルサイエンス社製 HPLC 誘導体調整試薬  
1000ppmDNPH 溶液 DNPH (含水率 50%) 2.0g を  
アセトニトリルに溶解し 1,000ml とした。

DNPH-FA 和光排ガス分析 HPLC 用  
ホルムアルデヒド 関東化学 標準原液  
塩酸 和光有害金属測定用  
アセトニトリル, 酢酸アンモニウム, 氷酢酸, アセチルアセトン 和光特級

AA 溶液 酢酸アンモニウム 150g を精製水に溶かし、氷酢酸 3ml およびアセチルアセトン 2ml を加えた後、精製水で 1,000ml とした。

#### 2. 検査方法

細切した繊維製品 2.5g を 100ml の水で水浴中 40℃ 60 分抽出し 1 回目抽出溶液とした。また繊維製品の FA が製造が原因であるか環境からの移染が原因であるかを調べるため、水 100ml で再び 40℃ 60 分間抽出し 2 回目抽出液、次に 0.1% 塩酸 100ml で 40℃ 60 分間抽出し 3 回目抽出液、更に 1% 塩酸 100ml で 40℃ 60 分間抽出し 4 回目抽出液とした。<sup>1)</sup>

1. 福岡市保健環境研究所理化学課  
(現所属: 衛生化学部門)

### III 結果と考察

#### 1) SP法

抽出液 5ml に AA 溶液 5ml を加え水浴中 40℃ 30 分で発色させ、室温で 30 分放置し分光光度計で測定した。

#### 2) HPLC法

抽出液 5ml に対し 1,000ppmDNPH/アセトニトリル溶液 1ml を加え、よく混和し室温で 60 分放置後、試験溶液とし、10 μl を HPLC に負荷した。水抽出液については、DNPH/アセトニトリル溶液を加える前に 5%塩酸を 0.1ml 加えた。なお、SP 法と HPLC 法のフローシートを (Fig.1) に示す。

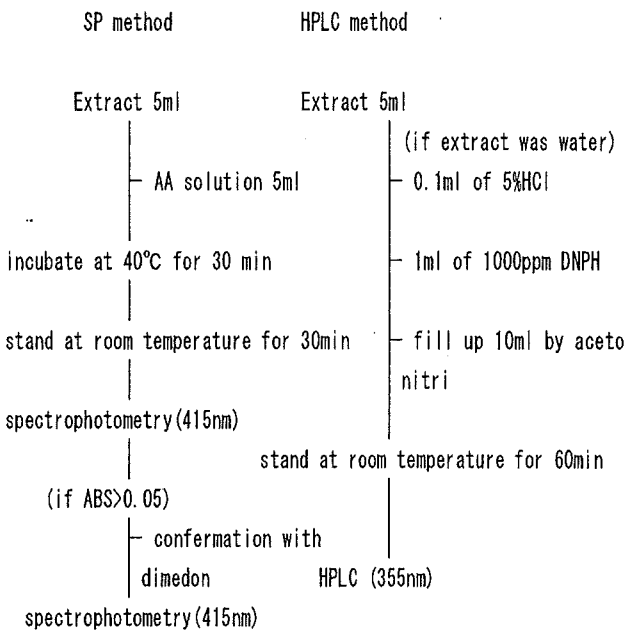


Fig.1 Analytical procedure for FA in textail goods by SP method and HPLC method

### 3. 装置及び測定条件

#### 1) 分光光度計

Shimazu UV240  
Wave length 415nm

#### 2) 液クロマトグラフ

HP1100  
Analytical column 4.6mm i.d. × 100mm (3C18MS)  
Mobile phase CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (50:50, v/v)  
Wave length 355nm  
Flow rate 1.0ml/min  
Amount of injection 10 μl

#### 1. 誘導体化試薬量の検討

空気試験法の FA 検査方法<sup>2)</sup>ではリン酸酸性下で誘導体化を行うが、加瀬ら<sup>3)</sup>の報告のように繊維製品中の FA 測定に流用すると Fig.2 に示すように誘導体化率が低いので、移染の確認に使用する塩酸酸性下で誘導体化する方法を検討した。

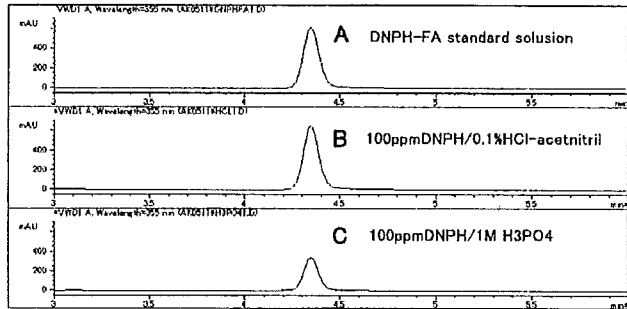


Fig.2 Chart of DNPH-FA std, added HCl and H3PO4

FA10ppm 水及び塩酸溶液 5ml に対し 1,000ppmDNPH/アセトニトリル溶液を 0.1 ~ 2.5ml 加えアセトニトリルで 10ml としたところ Fig.3 に示すように添加量は 1ml で水・塩酸溶液ともに 100%誘導体化した。

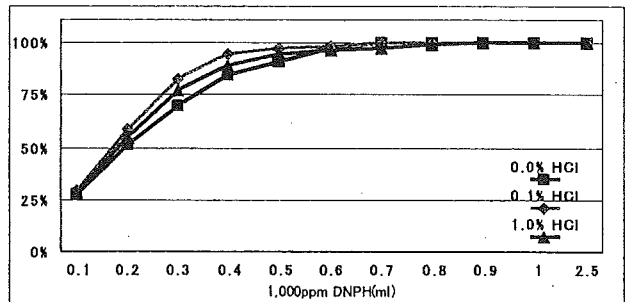


Fig.3 Effect of DNPH water, 0.1%HCl and 1.0%HCl

#### 2. 反応時間の検討

FA10ppm の水及び塩酸溶液 5ml に対し 1,000ppmDNPH/アセトニトリル溶液 1ml を加え 2分~1 日間反応させたところ Fig.4 のように塩酸溶液は、30 分以内に 100%反応したが水溶液では 180 分かかった。

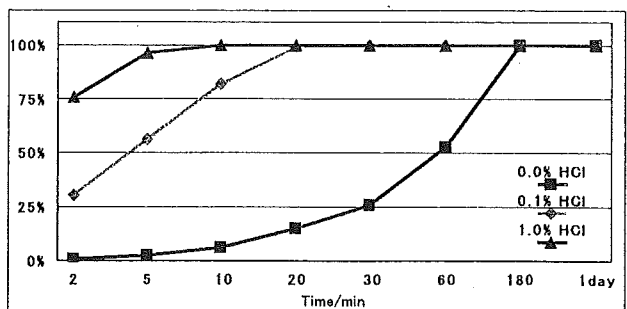


Fig.4 Relation reaction time in water, 0.1%HCl and 1.0%HCl

したがって抽出液に 5%塩酸 0.1ml を添加することとした。また、生成した DNPH-FA は 1 日経過しても分解しなかった。

### 3. 直線性と再現性

水 5ml に 5%塩酸 0.1ml, 1,000ppmDNPH/アセトニトリル溶液 1ml を添加することで比色法の基準を十分測定でき、過去の違反事例の濃度をカバーできる 0.1 ~ 10ppm の範囲で良好な直線性 (Fig.5) と再現性 (Table 1) が得られた。

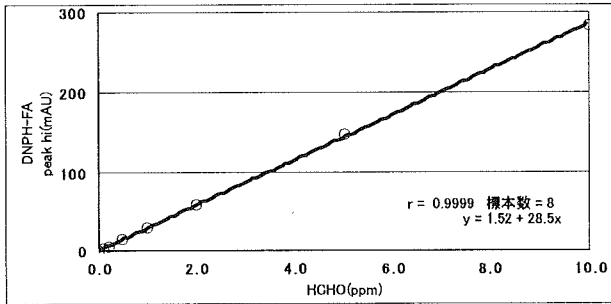


Fig. 5 Calibration curve of DNPH-FA from 0.1ppm to 10ppm of FA

Table 1 RSD (n=8) of DNPH-FA at 0.1, 1.0, 10ppm of FA concentration

	FA concentration (ppm)		
	0.1	1.0	10
RSD (%)	1.90	0.63	0.34

### 3. 法定タール色素添加によるFA濃度の比較

繊維製品を抽出するとき希に染料が溶出し着色することがある。そこで、色素が抽出された場合の比色法と HPLC 法との関係を調べるため食用赤色 3 号, 黄色 4 号, 黄色 5 号, 青色 1 号, キノリンイエローの 5 種類のタール色素 10ppm を含む FA 1ppm 濃度の水溶液を作り、両法で FA を測定した。

SP 法は, AA で発色した溶液の吸光度から AA を入れていない対照溶液の吸光度で補正を行っても FA 濃度測定に影響がなかったのは黄色 5 号だけで赤色 3 号, 黄色 4 号, キノリンイエローはそれぞれ 0.82, 0.76, 0.79 で約 20% 負の妨害を受け, 青色 1 号は 1.2ppm で約 20% の正の妨害を受けた。

一方 HPLC 法では, 何れの色素を含んだ溶液とも, FA 濃度は 1.0ppm で検出され, 今回添加した色素が FA 濃度測定に影響を及ぼすことはなかった。

繊維製品から溶出する色素は, 染料であり, 今回比較したタール色素が使用されることはないと考えられるが SP では, 妨害が生じることが多いことが推測された。

Table 2 Effect of coloring matter in extracts for FA concentrations obtained by SP method and HPLC method

Coloring matter	SP	HPLC
R 3	0.82	1.0
Y 4	0.76	1.0
Y 5	1.0	1.0
B 1	1.2	1.0
Quinoline Yellow	0.79	1.0

### 4. SP法とHPLC法による繊維製品中のFA濃度の比較

当市で試買した繊維製品中 1996・2000 年に FA が検出された 12 検体について SP 法と HPLC 法により FA 濃度の比較を行った。4 段階抽出の結果を Table 3 に示す。抽出液が着色しているもの(太字)が SP 法と HPLC 法との差が大きい場合があった。十分に洗浄されていない繊維製品の場合は, 染料などが溶出し AA の発色に正負の妨害が生じていることが推測された。

Table 3 Comparison of FA by SP method and HPLC method

- (1) First extract : water
- (2) Second extract : water
- (3) Third extract : 0.1% HCl
- (4) Forth extract : 1% HCl

Sample No	Analytical method		Color		
	SP	HPLC			
(1)	1	1.75	1.51	violet	
	2	1.91	1.73		
	3	0.87	0.83		
	4	1.27	1.12		
	5	0.71	0.69		
	6	0.13	0.11		
	7	0.15	0.14		
	8	0.28	0.28		green
	9	0.52	0.51		
	10	0.85	0.80		yellow
	11	3.07	2.02		orange
	12	1.24	0.86		yellow
(2)	1	0.37	0.32	violet	
	2	0.44	0.39		
	3	0.22	0.18		
	4	0.27	0.22		violet
	5	0.17	0.18		
	6	0.04	0.05		
	7	0.05	0.06		
	8	0.05	0.08		green
	9	0.13	0.14		
	10	0.41	0.42		yellow
	11	0.76	0.56		orange
	12	0.28	0.24		yellow

Table 3 continue

(3)	1	1.19	1.20	
	2	1.40	1.47	
	3	1.60	1.54	
	4	1.01	1.02	
	5	1.09	1.06	
	6	0.05	0.08	
	7	0.07	0.09	
	8	0.08	0.11	
	9	0.11	0.16	
	10	3.96	4.19	
	11	5.27	5.42	red
	12	2.93	2.85	
(4)	1	3.02	2.81	violet
	2	3.42	3.26	
	3	3.85	3.32	
	4	2.24	2.01	violet
	5	3.24	3.26	
	6	0.04	0.03	
	7	0.05	0.06	
	8	0.05	0.07	
	9	0.11	0.14	
	10	2.42	2.67	
	11	3.84	4.02	red
	12	1.89	1.85	

## IV まとめ

繊維製品中のFAをDNPHで誘導体化してHPLC法で迅速に精度良く、正確に測定することができた。

本法は家庭用品規制法による試験法で採用されているSP法に比べ定性がより確実であった。またジメドンを用いた確認や、FAと同時に色素が抽出されたときの対照を差し引く操作の必要がなく、しかも定量値は色素に影響されない。また測定は自動運転が可能であり、測定時の人手を省力化できる。

さらに繊維製品に含まれるFAが製造時由来か移染由来かを確認するときに用いる塩酸抽出液もpH調整の操作を行うことなく測定が可能であり、繊維製品中のFAの測定に有効な方法であることが確認された。

## 文献

- 1) 繊維製品中ホルムアルデヒドの樹脂加工/移染判別法(第3報)改良法(4回抽出試験法)の検討  
名古屋市衛研報 1996
- 2) 衛生試験法注解 1990 p1405 日本薬学会編
- 3) HPLCによる繊維製品中のホルムアルデヒド分析法の検討 千葉県衛生研究所 第35回全国衛生化学技術協議会年会講演集 p204