

色付きのマスクに含まれるホルムアルデヒド及び特定芳香族アミンに関する調査

林 剛^a, 小峯 宏之^a, 塩田 寛子^a, 吉田 正雄^a, 齋藤 友里^b, 稲葉 涼太^c,
鈴木 俊也^a, 猪又 明子^d

東京都では、健康被害未然防止の観点から先行調査として、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」（以下、家庭用品規制法と略す）の規制対象外の製品について試買試験を実施している。令和3年度の先行調査では、COVID-19の感染拡大で数多くのマスクが流通している背景があることから、製品の安全性に関する実態を把握する目的で、色付きのマスクに含まれるホルムアルデヒド及び特定芳香族アミンを調査した。家庭用品規制法に準じ、東京都内に流通している色付きのマスク22製品について試験検査を実施したところ、家庭用品規制法の基準である75 µg/gを超えるホルムアルデヒド及び30 µg/gを超える特定芳香族アミンを含有する製品はなかった。

キーワード：マスク，家庭用品，ホルムアルデヒド，アゾ染料，特定芳香族アミン

はじめに

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」¹⁾（以下、家庭用品規制法と略す）では、指定された家庭用品について、有害物質の含有量や溶出量の基準を定めている。ホルムアルデヒドは、アレルギー性の接触皮膚炎^{2,3)}や喉及び鼻粘膜への刺激症状⁶⁾を惹起することから、また、特定芳香族アミンは、皮膚表面においてアゾ染料から生じ、発がん性又は発がんの可能性を有する^{7,8)}ことから、規制対象物質となっている。

COVID-19の感染拡大以降、マスクは生活必需品となり、マスク市場の拡大がみられている。白色の不織布マスクのほか、色付きの繊維製マスクなど多くの製品が流通しており、感染症対策だけではなく、アクセサリ感覚で製造されるものも増えてきた。マスクは日本産業規格の「JIS T 9001: 2021 医療用マスク及び一般用マスクの性能要件及び試験方法」⁹⁾（以下、JISと略す）及び全国マスク工業会の「マスクの安全・衛生自主基準」¹⁰⁾（以下、自主基準と略す）において、家庭用品規制法と同等のホルムアルデヒド及び特定芳香族アミンの品質要件が定められている。一方で、昨今の需要拡大に伴う海外からの輸入やマスクメーカー以外の事業者の参入が拡大している背景があり、現在流通している製品がJISや自主基準に準拠しているかなど、安全性に関する実態は不明である。

東京都では、健康被害未然防止の観点から、先行調査として家庭用品規制法の規制対象外の製品や項目について、試買試験を毎年実施している。平成18年度¹¹⁾及び平成24年度は白色のマスクに含まれるホルムアルデヒドを調査した。現在では、白色のマスクだけでなく色付きのマスクも数多く市販されており、以前とは流通している製品の種類が異

なっている。

そこで、令和3年度の先行調査では、東京都内で流通している色付きのマスクに含まれるホルムアルデヒド及び特定芳香族アミンに関する実態を調査したので、その結果を報告する。

実験方法

1. 試料

令和4年1月に、業務課の家庭用品衛生監視員が東京都内の店舗で購入した色付きのマスク22製品（表1）について、家庭用品規制法に準じて試験検査を行った。製品表示について、JIS表示は1製品、自主基準表示は8製品にみられた。JIS表示があった製品には、自主基準表示もみられた。

2. 試薬

1) ホルムアルデヒド試験

ホルムアルデヒド標準液（水質分析用、1000 mg/L メタノール溶液、関東化学製）、エタノール（99.5）（高速液体クロマトグラフ用、富士フィルム和光純薬製）を用いた。その他の試薬類は特級品を使用した。

2) 特定芳香族アミン試験

特定芳香族アミン類24種分析用混合標準液（各1000 µg/mL メタノール溶液）、2,4-ジアミノアニソール（1000 µg/mL メタノール溶液）、1,4-フェニレンジアミン（1000 µg/mL メタノール溶液）（いずれもSPEX製）及びパラフェニルアゾアニリン（Dr. Ehrenstorfer GmbH製）を用いた。また、内部標準物質としてアントラセン-d10（関東化学製）を用いた。その他の試薬類は特級品を使用した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科

^c 東京都健康安全研究センター精度管理室

^d 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

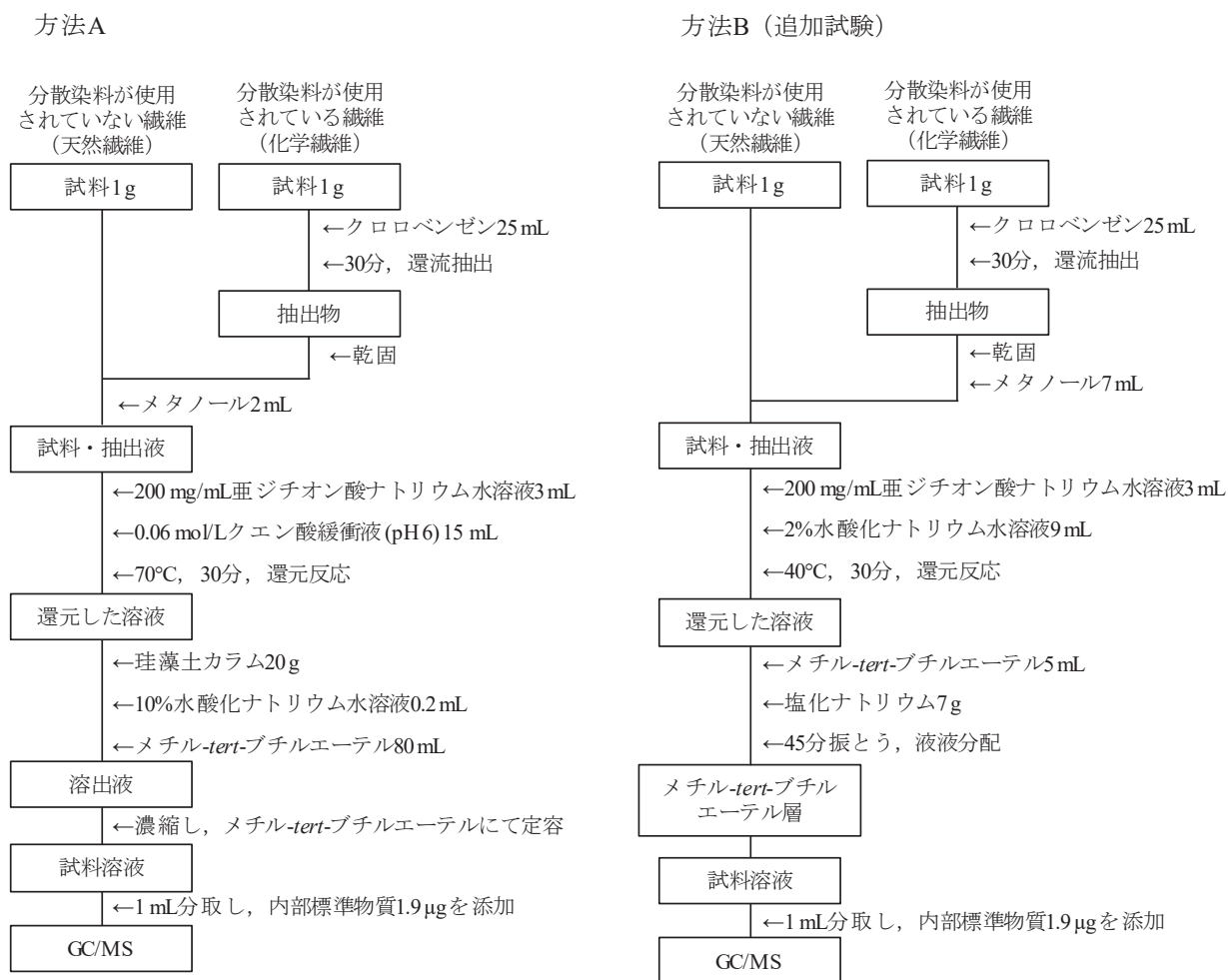


図1. 家庭用品規制法における特定芳香族アミンの分析フロー
 方法A：パラ-フェニルアゾアニリン以外の成分に対する分析手順
 方法B（追加試験）：パラ-フェニルアゾアニリンに対する分析手順

3. 標準溶液

1) ホルムアルデヒド試験

ホルムアルデヒド標準液を、精製水で4 µg/mL、0.8 µg/mL及び0.4 µg/mLに希釈したものを、ホルムアルデヒド試験で使用する標準溶液とした。

2) 特定芳香族アミン試験

特定芳香族アミン類24種分析用混合標準液、2,4-ジアミノアニソール及び1,4-フェニレンジアミンを混合し、アセトニトリルで20 µg/mLに希釈した後、メチル-*tert*-ブチルエーテルで6 µg/mL、3 µg/mL及び1 µg/mLに希釈した。希釈した溶液各1 mLに内部標準物質1.9 µgを加え、方法A（図1）で使用する標準溶液とした。

また、パラ-フェニルアゾアニリン10 mgをメタノールに溶解させ100 µg/mLの溶液を調製し、メチル-*tert*-ブチルエーテルで20 µg/mL、6 µg/mL、3 µg/mL及び1 µg/mLに希釈した。希釈した溶液各1 mLに内部標準物質1.9 µgを加え、方法B（追加試験）（図1）で使用する標準溶液とした。

4. 試料溶液の調製

1) ホルムアルデヒド試験

製品を約5 mm四方に細切りし、均一となるように混和した試料を、200 mL共栓試験管へ約1 g精密に量りとった。そこへ精製水100 mLを正確に加え、40°Cの水浴中で時々振り混ぜながら1時間抽出した。抽出後、溶液が冷める前にガラスろ過器（細孔記号G2）を用いてろ過を行い、得られたろ液を試料溶液とした。

2) 特定芳香族アミン試験

はじめに、製品を部位別に切り分けた。各製品の切り分けた部位及び素材を表1に示す。

分散染料が使用されていない繊維（天然繊維）からなる部位は、製品を約5 mm四方に細切したものを試料とした。分散染料が使用されている繊維（化学繊維）からなる部位は、約5 mm×約15 mmの短冊状に切ったものを試料とした。

試料溶液は、図1に示す省令¹²⁾の方法に従い調製した。なお、特定芳香族アミンのうち、パラ-フェニルアゾアニ

表 1. 試験したマスク製品

製品 番号	製造 国名	製品表示 ^{*1}		部位 ^{*4}	色 ^{*5}	素材表示	還流実施 の有無と 変化 ^{*6}	測定結果	
		JIS ^{*2}	JHPIA ^{*3}					ホルム アルデヒド ^{*7}	特定芳香族 アミン ^{*8}
1	日本	-	○	全体	茶	ポリエステル90% ポリウレタン10%	×	N.D.	N.D.
				本体外側		綿100%	-		N.D.
2	ベトナム	-	-	耳ひも	黒	綿50% レーヨン39% ポリエステル11%	×	N.D.	N.D.
3	ベトナム	-	○	本体	薄ピンク	ポリエステル ポリウレタン	×	N.D.	N.D.
				耳ひも	ピンク	ナイロン ポリウレタン	×		N.D.
4	日本	-	-	本体		綿100%	-		N.D.
				耳ひも	黒	ナイロン95% ポリウレタン5%	×	N.D.	N.D.
5	中国	-	-	表地	ベージュ	アクリル100%	×	N.D.	N.D.
				耳ひも	薄ベージュ	表示なし	×		N.D.
6	日本	-	-	本体	薄ピンク	ポリエステル ナイロン ポリウレタン	×	N.D.	N.D.
				耳ひも	ピンク	ウレタンフォーム	×		N.D.
7	日本	-	-	本体外側	ベージュ	綿100%	-	N.D.	N.D.
				本体内側	薄ベージュ	キュアテックス [®] 100%	×		N.D.
8	中国	-	-	本体	ピンク	ナイロン90% ポリウレタン10%	×	N.D.	N.D.
				耳ひも			×		N.D.
9	中国	-	-	本体		ナイロン90% ポリウレタン10%	×		N.D.
				耳ひも	ベージュ	ポリエステル75% ポリウレタン13% キュブラ12%	×		N.D.
10	中国	-	○	本体		ポリプロピレン	○		N.D.
				耳ひも	ベージュ	ナイロン ポリエステル ポリウレタン	×	N.D.	N.D.
11	中国	-	-	本体		ポリプロピレン	○		N.D.
				耳ひも	ベージュ	アクリル ポリエステル	×	N.D.	N.D.
12	日本	-	○	本体	ピンクベージュ	ポリオレフィン	○	N.D.	N.D.
				耳ひも			○		N.D.
13	中国	-	-	本体	薄ベージュ	ポリプロピレン	○	N.D.	N.D.
				耳ひも	ベージュ	ポリウレタン	×		N.D.
14	韓国	-	-	本体		不織布, MB不織布	○		N.D.
				耳ひも	黒	ナイロン スパンデックス	×	N.D.	N.D.
15	中国	-	○	本体		ポリプロピレン	○		N.D.
				耳ひも	黒	ポリウレタン ポリエステル	×	N.D.	N.D.
16	ベトナム	-	-	本体外側	ピンク	綿100%	-	N.D.	N.D.
				本体内側	ベージュ		-		N.D.
17	台湾	-	-	本体	ネイビー	ポリプロピレン不織布 メルトブローン不織布	○	N.D.	N.D.
				耳ひも		ポリエステル ポリウレタン	×		N.D.
18	中国	-	-	本体	ベビーピンク	ポリプロピレン	○	N.D.	N.D.
				耳ひも		ポリウレタン	×		N.D.
19	韓国	-	-	本体		ポリプロピレン	○		N.D.
				耳ひも	ラテベージュ	ナイロン ポリウレタン	×	N.D.	N.D.
20	中国	-	○	本体外側	ピンク・黄・水色 薄茶・緑	ポリエステル	×	N.D.	N.D.
21	フィリピン	-	○	本体外側	黄	ポリプロピレン	○	N.D.	N.D.
22	フィリピン	○	○	本体外側	ミント	ポリプロピレン ポリエチレン	○	N.D.	N.D.

*1 ○:製品に表示があった -:製品に表示がなかった

*2 JIS T 9001: 2021 (医療用マスク及び一般用マスクの性能要件及び試験)への適合表示

*3 一般社団法人日本衛生材料工業連合会 (Japan Hygiene Products Industry Association: JHPIA) が定める自主基準への適合表示

*4 特定芳香族アミン試験は, 着色している部位に対してのみ実施した.

*5 3色以上ある場合は, 3色をひとまとめにして試料溶液を調製した.

*6 還流抽出は, 天然繊維からなる製品は実施せず, 化学繊維からなる製品のみ実施した.

○: 還流抽出を実施し, 製品が溶けた ×: 還流抽出を実施し, 製品が溶けなかった -: 還流抽出を実施しなかった

*7 N.D.: 検出せず (製品中のホルムアルデヒド含有量 $\leq 75 \mu\text{g/g}$)*8 N.D.: 検出せず (製品中の各特定芳香族アミン含有量 $\leq 30 \mu\text{g/g}$)

リンは方法Aにおいてアニリン及び1,4-フェニレンジアミンへと分解される。そのため、両化合物の一方が5 µg/g以上検出された場合には、還元条件が穏やかな方法B（追加試験）でパラ-フェニルアゾアニリンの分析を行った。

5. 測定条件

1) ホルムアルデヒド試験

(1) 発色 試料溶液、標準溶液及び精製水各5.0 mLを共栓試験管にとり、アセチルアセトン試液5.0 mLを加えて振り混ぜた後、40°Cの水浴中で30分間加温して発色させ、室温で30分間放置した。また、試料溶液の着色や濁りによって生じる吸光度への影響を補正するため、別に試料溶液及び精製水5.0 mLをとって、アセチルアセトン試液の代わりに酢酸・酢酸アンモニウム緩衝液を入れて同様の操作を行った。

(2) 測定及び条件 アセチルアセトン試液を入れた試料溶液及び標準溶液について、アセチルアセトン試液を入れた精製水を対照として、413 nmにおける吸光度を測定し、それぞれA及びAsとした。また、酢酸・酢酸アンモニウム緩衝液を入れた試料溶液について、酢酸・酢酸アンモニウム緩衝液を入れた精製水を対照として、413 nmにおける吸光度を測定し、A₀とした。測定には分光光度計 U-3900H（日立製）を用い、すべてシッパを使用した。

試料中のホルムアルデヒド含有量は以下の式に従い求めた。

$$\text{ホルムアルデヒド量 (}\mu\text{g/g)} = K \times \frac{A - A_0}{A_s} \times 100 \times \frac{1}{W}$$

K：ホルムアルデヒド標準溶液の濃度 (µg/mL)

W：試料採取量 (g)

2) 特定芳香族アミン試験

分析にはガスクロマトグラフ質量分析計：7890B GC-5977A MSD（アジレント・テクノロジー製）を用いた。GCの条件について、カラム：DB-35MS（0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 µm, アジレント・テクノロジー製）とし、その他の条件は省令の通り¹²⁾とした。また、MSの条件について、イオン化法：EI, イオン源温度：230°C, イオン化電圧：70 eVとし、その他の条件は省令の通り¹²⁾とした。

結果及び考察

1. ホルムアルデヒド試験

JIS及び自主基準において、ホルムアルデヒドの品質基準は75 µg/g以下と定められており、これは家庭用品規制法において子供・大人用繊維製品に適用される基準と同じである。今回の試験検査において、製品中のホルムアルデヒド含有量が75 µg/g以下であった場合、「検出せず」とした。

今回、試験検査を実施した22製品からは、ホルムアルデヒドは検出されなかった（表1）。

2. 特定芳香族アミン試験

JIS及び自主基準において、特定芳香族アミンの品質基準は30 µg/g以下と定められており、これは家庭用品規制法において繊維製品及び革製品に適用される基準と同じである。今回の試験検査において、製品中の各特定芳香族アミン含有量が30 µg/g以下であった場合、「検出せず」とした。

令和2年に喜名らが行った調査において、繊維製マスクから30 µg/gを超える特定芳香族アミンを検出した事例を報告している¹³⁾が、今回、試験検査を実施した22製品（40部位）からは検出されなかった（表1）。

1) 還流抽出で溶けた製品について

試験検査を実施した製品のうち、21製品（35部位）は化学繊維でできていた（表1）。これらについて、クロロベンゼンを用いた還流抽出を実施したところ、11製品（12部位）が還流抽出中に溶けた（表1）。

溶けた製品のうち、素材が特定されたものについてはすべてポリプロピレンが使用されていた。ポリプロピレンは、還流抽出で用いるクロロベンゼンに対する耐溶剤性が高くないことが知られており、これが溶けた原因と考えられる。

また、溶けた製品のうち、製品12及び製品14は素材の詳細が不明であった。製品12のポリオレフィン、炭化水素の二重結合を持った樹脂の総称であり、ポリプロピレンはポリオレフィンの一種に分類される。製品14のMB不織布は、製品17と同じくメルトブローン不織布のことを指している。これは、ポリプロピレンやナイロンなどの原料を高压で押し出し、熱風で吹き飛ばす製法により作られる不織布であり、ソフトで肌触りが良い特性から、衛生材料や保湿材等に用いられる¹⁴⁾。製品12及び14について、還流抽出で溶けたことから、記載はなかったものの、素材にポリプロピレンを使用している可能性が考えられる。

2) 還流抽出で溶けた製品における試料溶液の調製

還流抽出で溶けた製品の試料溶液の多くは懸濁していた（図2-B）。省令では、試料が完全に脱色されていない場合には、乾燥させたのち、細切して反応容器に加えると規定されている¹²⁾。今回、還流抽出で溶けた製品のうち、懸濁液に色が残っているものについては、適当な方法で懸濁物を集め、反応容器に加えることとした。

懸濁した試料溶液（図2-B）について、そのままの状態ですら溶媒を除去したところ、還流抽出を行った容器の壁面に懸濁物が多量に残り、集めるのが煩雑であった。そこで、定量ろ紙（JIS P 3801¹⁵⁾：5種B）によるろ過を行い、ろ液（図2-C-1）の溶媒除去と懸濁物（図2-C-2）の乾燥を別々に実施したのち、還元反応を行う容器に合わせたところ、従来の操作と比較して、懸濁物を容易に集めることができた。今後、同様の試験を行う際には、ろ紙によるろ過を行うことが有効である可能性が示唆された。

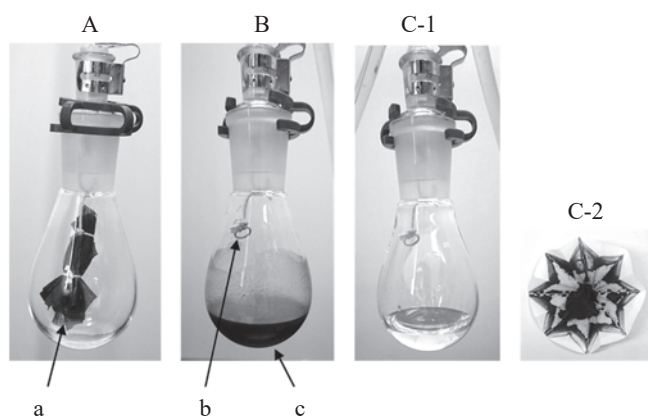


図2. 還流抽出で溶けた製品における試料溶液

A: 還流抽出前の試料溶液 (a: 試料)

B: 還流抽出後の試料溶液

(b: 試料は溶解していた c: 懸濁した試料溶液)

C-1: ろ紙によるろ過後の試料溶液

C-2: ろ紙上の懸濁物

3) 方法B (追加試験) を実施した製品

方法Aを実施した22製品 (40部位) のうち、製品15 (採取部位: 耳ひも) について、1,4-フェニレンジアミン標準溶液と保持時間及びマススペクトルが一致するピークを認め (図3), その含有量が5 $\mu\text{g/g}$ を超えていたため、方法B (追加試験) を実施した. その結果、パラ-フェニルアゾアニリンは検出されなかったことから、方法Aで検出した1,4-フェニレンジアミンはパラ-フェニルアゾアニリン由来である可能性は低いことが分かった. 1,4-フェニレンジアミンは染毛剤やゴム添加剤の原料として用いられる染料¹⁶⁾であり、当該製品の染色や、耳ひもの添加剤として使用されている可能性が考えられる.

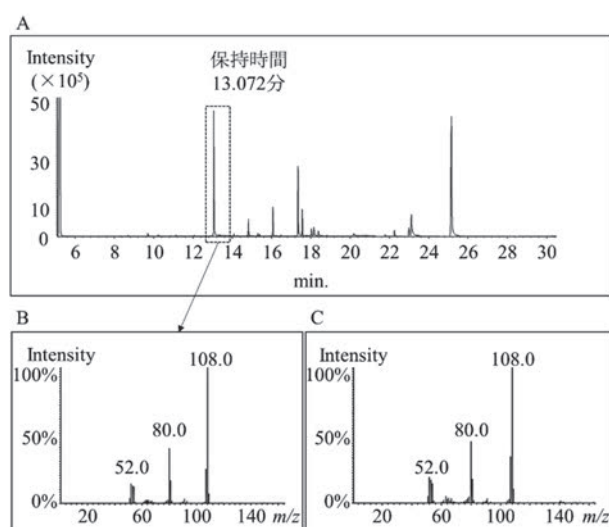


図3. 製品15 (採取部位: 耳ひも) の測定結果

A: 製品のトータルイオンクロマトグラム

B: 保持時間13.072分のピークのマスペクトル

C: 1,4-フェニレンジアミン標準溶液のマスペクトル

ま と め

令和3年度の先行調査として、色付きのマスクに含まれるホルムアルデヒド及び特定芳香族アミンについて試験を実施したところ、すべての製品において検出されなかった. また、今回調査した22製品のうち、JISに適合する表示は1製品、自主基準に適合する表示は8製品にみられた. 本調査では、市場に出回っている多種多様なマスクのうち一部の製品のみでの結果ではあるものの、今回得られた知見は、色付きのマスクに関する実態を把握する上で有用と考える.

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、昭和48年10月12日、法律第112号.
- 2) Kadivar, S., Belsito, D.V.: *Dermatitis*, **4**, 177–183, 2015.
- 3) Zemtsov, A., Taylor, J.S., Evey, P., et al.: *Cleveland Clin. J. Med.*, **57**, 301–303, 1990.
- 4) Rudzki, E.: *Dermatol. Beruf Umw.*, **27**, 112–115, 1979.
- 5) Donovan, J., Skotnicki-Grant, S.: *Dermatitis*, **1**, 40–44, 2007.
- 6) 水城まさみ, 津田富康: アレルギー, **50**, 21–28, 2001.
- 7) Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., et al.: *Hum. Exp. Toxicol.*, **9**, 552–559, 1999.
- 8) Brüscheweiler, B.J., Küng, S., Bürgi, D., et al.: *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2**, 263–272, 2014.
- 9) 日本産業標準調査会: JIS T 9001: 2021 医療用及び一般用マスクの性能要件及び試験方法, 1–24, 2021, 日本規格協会, 東京.
- 10) 全国マスク工業会: マスクの安全・衛生自主基準, 一般社団法人日本衛生材料工業連合会, 2021.
- 11) 菊池洋子, 山野辺秀夫, 塩田寛子, 他: 東京健安研七 年報, **62**, 125–130, 2011.
- 12) 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の一部を改正する省令, 平成29年10月27日, 厚生労働省令第118号.
- 13) 喜名啓志, 原 和代, 三枝成美, 他: 埼衛研所報, **55**, 113–118, 2021.
- 14) 小西武四: 繊維学会誌, **49**, 56–60, 1993.
- 15) 日本産業標準調査会: JIS P 3801: 1995 ろ紙 (化学分析用), 1–6, 1995, 日本規格協会, 東京.
- 16) 環境省 大臣官房環境保健部 環境安全課: 化学物質フ ァクトシート, 1629–1633, 2023.

Investigation on Formaldehyde and Primary Aromatic Amines Content in Colored Masks

Tsuyoshi HAYASHI^a, Hiroyuki KOMINE^a, Hiroko SHIODA^a, Masao YOSHIDA^a, Yuri SAITO^a, Ryota INABA^a,
Toshinari SUZUKI^a, and Akiko INOMATA^a

From the perspective of health hazard prevention, we conducted a preliminary investigation of products that are not subject to the “Act on Control of Household Products Containing Hazardous Substances.” The mask market has expanded since the spread of COVID-19. Therefore, we conducted a preliminary survey on the content of formaldehyde and primary aromatic amines in colored masks in January 2022. We tested 22 products distributed in Tokyo based on the “Act on Control of Household Products Containing Hazardous Substances.” None of the products contained over 75 µg/g of formaldehyde and 30 µg/g of primary aromatic amines stipulated by “Act on Control of Household Products Containing Hazardous Substances.”

Keywords: mask, household product, formaldehyde, azo compound, primary aromatic amine

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan