

分担研究報告

特定芳香族アミンを含有する家庭用品の規制基準に係る調査

伊佐間 和郎、河上 強志、広瀬 明彦

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究報告書

特定芳香族アミンを含有する家庭用品の規制基準に係る調査

研究分担者 伊佐間 和郎 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長
研究協力者 河上 強志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
研究協力者 広瀬 明彦 国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター
総合評価室 室長

研究要旨：繊維製品ならびに革製品中のアゾ染料由来の芳香族第一アミン類（Primary Aromatic Amines: PAAs）について、繊維製品 31 製品（41 検体）、革製品 23 製品（23 検体）の実態調査を行った。EU で規制対象となっている 22 種類の PAAs のうち、繊維製品からは 12 種類、革製品からは 11 種類が定量下限値以上で検出された。そのほとんどは 1.0 $\mu\text{g/g}$ 以下と低濃度であったが、繊維製品では綿製品（インド製）7 製品（8 検体）から benzidine が EU 基準値（30 $\mu\text{g/g}$ ）以上で検出され、その内訳はショールが 1 製品、シーツ・カバー類が 6 製品（7 検体）であった。一方、革製品では革細工用の端切れから o-toluidine、benzidine および 3,3'-dimethylbenzidine がそれぞれ 1 検体ずつ EU 基準値以上で検出された。EU の基準値を超過した各 PAAs の濃度は、繊維製品から検出された benzidine が 45~593 $\mu\text{g/g}$ 、革製品から検出された o-toluidine が 430 $\mu\text{g/g}$ 、benzidine が 31 $\mu\text{g/g}$ および 3,3'-dimethylbenzidine が 40 $\mu\text{g/g}$ であった。ショールやシーツなどは皮膚に直接接触する可能性があり、それらの製品からの benzidine の曝露量評価が必要と考えられた。

A. 研究目的

アゾ染料は世界中で広く用いられている染料の一つであり、繊維製品、紙製品および革製品など様々な製品の染色に用いられている。このアゾ染料は 19 世紀半ばごろから使用されるようになった。そして、その種類が豊富で安価であることから、現在では世界中で 3000 種類以上のアゾ染料が使用されており、染料市場全体に占める割合は実に 65% に達すると言われている¹⁾。

一方で、これらのアゾ染料の一部は皮

膚表面や腸内の細菌および肝臓などで還元的に分解され、発がん性を有するもしくは疑われる芳香族第一アミン類（Primary Aromatic Amines: PAAs）を生成する²⁻⁴⁾。このアゾ染料由来の発がん性を有する PAAs の事を、一般的に特定芳香族アミンと呼び、発がん性を有していない PAAs と区別している。これまでに合成されたアゾ染料の内、四分の一以上について発がん性 PAAs が含まれ、特に最も発がん性の高い PAAs の一つである benzidine を基本骨格とする染料は

250 種類を超えているとされている⁵⁾。

そのため、ドイツでは 1994 年に家庭製品規制令が改定され、特定のアゾ染料および顔料について繊維製品など皮膚に直接、長期間接触する製品への使用が禁止された。この改定より、それらのアゾ染料から還元的に生成する発がん性の確認された、もしくは疑いのある 20 種類の PAAs が初めて規制された (30 $\mu\text{g/g}$ 以下)⁶⁾。EU でも 2002 年 9 月に EU Council Directive 76/769/EEC (危険物質及び調剤の上市と使用の制限に関する理事会指令) の改正が発効した (EU Directive 2002/61/EC)。この EU 指令により、アゾ染料に由来する PAAs としてドイツで規制されていた 20 種類に加えて、o-anisidine (2-methoxyaniline) と 4-aminoazobenzene の 2 種類を加えた 22 種類が規制対象 (30 $\mu\text{g/g}$ 以下) となった⁷⁾。なお、化学物質管理に関する規則である REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 発効に伴い、現在ではこれら PAAs は REACH にて規制されている⁸⁾。

また、ヨーロッパを中心に繊維製品の安全性自主基準として Oeko-Tex[®] Standard 100 が用いられ、これら 22 種類に加えてさらに 2 種類 (2,4-xylylidine、2,6-xylylidine) を加えた 24 種類について自主基準を設けている (使用していないこと、定量下限値: 20 $\mu\text{g/g}$)⁹⁾。中国でも同じく 24 種類の PAAs が規制され、中華人民共和国国家標準 (GB/T 17592-2006) によって分析法が規定されている (20 $\mu\text{g/g}$ 以下)¹⁰⁾。また韓国及び

ベトナムでも PAAs は法規制されており、タイでは自主基準が運用されている¹¹⁾。我が国では、2008 年に自主基準として、衣類、家庭用繊維製品および工業用繊維製品についてエコマーク基準の導入がなされた (30 $\mu\text{g/g}$ 以下)¹²⁾。

EU では食料品、医薬品および医療機器以外の消費者製品について、域内の加盟国からの違反事例の報告を緊急警戒システム¹³⁾ (Rapid Alert System for non-food consumer products: RAPEX) にて週単位で集計して公開している。2010 年及び 2011 年に RAPEX で報告された PAAs 違反事例について、製品分類と製品名別の報告件数を表 1、違反製品の生産国を表 2、違反製品から検出された PAAs の種類を表 3 にそれぞれ示した。製品として違反報告件数が多いのは衣類やファッションおよびインテリア製品であり、特にスカーフが多い傾向を示していた。生産国別では中国とインドが多く、PAAs は中国産では様々な製品から検出され、インド産では主にスカーフから検出されている。また、違反製品中の PAAs 種類別の検出頻度は、benzidine、4-aminoazobenzene、3,3'-dimethoxybenzidine の順であり、その濃度範囲は基準値付近から最大で数千 $\mu\text{g/g}$ であった。また、インド産の製品では benzidine が主に検出され、中国産の製品では benzidine および 4-aminoazobenzene が共に検出されている。

このように、EU 圏内では家庭用品中の PAAs の現状が把握されているが、我が国に流通する繊維製品等における

PAAs の実態は不明であったことから、我々は我が国に流通する繊維製品中の PAAs についての実態調査を 2009 年 1 月～3 月にかけて、86 製品 121 検体について行った。その結果、綿製のランチョンマット（インド製）の一部から、EU 等の基準値を超える高濃度の benzidine を検出し、我が国に流通する繊維製品中にこれら発がん性 PAAs が存在していることを明らかにした¹⁴⁾。

EU では規制対象の繊維製品は、皮膚に直接接触する可能性のある製品とされており、ランチョンマットは直接皮膚に触れることを意図した製品ではない。そのため、より皮膚に触れる可能性の高い衣類およびシーツ類などについて集中的に調査を行う必要がある。また、EU では革製品についても、繊維製品同様に PAAs について規制しており、革製品でも PAAs の検出例が報告されている¹³⁾。しかし、我が国に流通している革製品中の PAAs の実態は不明である。そこで、過去の実態調査結果を踏まえて、綿製の衣類やシーツ等の皮膚に直接接触する可能性の高い繊維製品並びに革製品について実態調査を行ったので報告する。

今回調査対象とした PAAs は表 4 に示した 26 種類である。

B. 方法

B.1 試料

2011 年度後半に一般的な小売店で販売されている繊維および革製品を、東京都および埼玉県内の複数店舗にて購入した。購入した製品の種類、色、材質、生産国などについて、繊維製品は表 5、

革製品は表 6 にそれぞれ示した。繊維製品については、複数の色で構成されている試料について可能な限り色別に仕分けし、それぞれを分析用検体とした。最終的に調査製品数は繊維製品が 31 製品（41 検体）、革製品が 23 製品（23 検体）であった。なお、EU 基準値を超えて PAAs が検出された検体については、色をより正確に表現する為に Munsell color system による色分類を行った。

B.2 試薬

対象とした 26 種類の PAAs の購入先等を表 4 に示した。また、内部標準物質として、関東化学社製の naphthalene-d₈ および anthracene-d₁₀ 並びに和光純薬工業社製の 2,4,5-trichloroaniline を用いた。Methyl tert-butyl ether (MTBE)、メタノールおよびヘキサンは関東化学社製の残留農薬分析用を用いた。クエン酸緩衝液 (pH6.0、クエン酸として 0.06 mol/L) 用のクエン酸、還元剤のヒドロサルファイトおよび水酸化ナトリウムはシグマアルドリッチ製の特級試薬を用いた。塩化ナトリウムはナカライテスク製の特級試薬を用いた。標準溶液は各 PAAs が 1000 もしくは 100 µg/ml となるようにメタノールで調整した後、10 µg/ml となるように MTBE で希釈して混合標準溶液とした。

B.3 前処理方法

繊維製品については、EN 14362-1:2003 (天然繊維製品)¹⁶⁾ に準拠して行った。また、革製品については、試料の調製方法については、

ISO2418:2002¹⁷⁾に、PAAs 分析のための前処理は EN 17234-1:2010¹⁸⁾に準拠して行った。なお、4-aminoazobenzene については、EN 17234-2:2011¹⁹⁾に従い分析を行った。前処理方法の流れを繊維試料は図 1 に、革製品は図 2 にそれぞれ示した。

B.3.1 繊維試料の前処理方法

はじめに、適当な大きさに細切した繊維試料 1 g を精秤した。そして、試料とあらかじめ 70°C に加熱しておいたクエン酸緩衝液 17 ml を反応容器に入れ、70 ± 2°C、30 分間保温した。その後、還元剤として 3 ml のヒドロサルファイト溶液 (200 mg/ml) を加えた後、さらに 70 ± 2°C で 30 分保温した。30 分経過後、試料の入った反応溶液を 2 分以内に室温まで冷却した。冷却後、反応溶液を吸引濾過して繊維と分離し 100 ml 分液ロートへと移した。その後、20 ml の MTBE を加え、30 分間機械振とう抽出し、一定時間静置後に溶媒相を分取した。もう一度同様に抽出し溶媒相を分取した後、最初の溶媒相と合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水した。脱水後、湯浴温度が 30°C 以下の条件でロータリーエバポレーターにて約 1 ml まで濃縮した。濃縮後、10 ml のフラスコに MTBE を用いて移し定容した。この試験溶液から 1 ml 分取し、2 µg/ml の内部標準物質を含む MTBE 溶液を 50 µl 加えたものを測定溶液とした。

B.3.2 革試料の前処理方法

革試料を細切して目開き 4 mm の篩を通過させたものを分析用試料とした。篩

別した革試料 1 g を精秤して反応容器に入れた。そこに、ヘキサン 20 ml を加えて 40°C で 20 分間超音波処理を行った。その後、ヘキサン相をデカンテーションにて除去した後、もう一度ヘキサン 20 ml を加えて同様に超音波処理した後にヘキサン相をデカンテーションにて除去し、脱脂処理とした。その後、ドラフトチャンバー内で反応容器の口を開けた状態で一晩放置し、残留していたヘキサンを完全に除去した。

次に、革試料とあらかじめ 70°C に加熱しておいたクエン酸緩衝液 17 ml を反応容器に入れ、70 ± 2°C、25 分間保温した。次に、還元剤として 1.5 ml のヒドロサルファイト溶液を加え 10 分保温した。その後、もう一度 1.5 ml のヒドロサルファイト溶液を加えて 10 分間保温した後、室温まで冷却した。冷却後、繊維製品試料と同様に MTBE で抽出し測定溶液を調製した。

4-aminoazobenzene については前述のように脱脂処理を行った後、9 ml の 2% (重量%) 水酸化ナトリウム水溶液を加え、十分に試料が濡れるまで振とうした。その後、1 ml のヒドロサルファイト水溶液を加え十分振とうした後、40 ± 2°C で 30 分間保温した。30 分経過後、流水を用いて試料を 1 分以内に室温まで冷却した。次に、反応容器中の試料に、10 µg/ml の内部標準物質を含む MTBE 溶液を 50 µl と 5 ml の MTBE および 7 g の塩化ナトリウムを加えた後、45 分間振とう抽出した。冷却から抽出開始まで 5 分以内に処理した。振とう後、3000 rpm で 10 分間遠心分離した。そして、遠心分

離後に MTBE 相を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後に測定溶液とした。

B.4 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) による定量

PAA の定量は GC/MS にて行った。GC/MS は Focus GC/DSQ II (Thermo Fisher Scientific 社製) を用い、キャピラリーカラムは中極性カラム DB-35MS (長さ 30 m×内径 0.25 mm×膜厚 0.25 μm、Agilent 社製) を用いた。キャリアーガスには He を用い、流量は 1.0 ml/min に設定した。注入口、トランスファーラインおよびイオンソース温度はそれぞれ 250、250 および 230°C に設定し、スプリットレスモードで測定溶液を 1 μl 注入した。カラムオーブンプログラムは初期温度 55°C で 5 分間保持させた後、230°C まで 15°C/分 で昇温させた。その後、290°C までは 5°C/分 で、310°C までは 20°C/分 で昇温し、最終温度で 5 分間保持した。イオン化法は Electron Ionization (EI) 法、イオン化電圧は 70 eV とした。測定は Selected Ion Monitoring (SIM) モードにて行った。各測定対象物質の定量・定性イオンについては表 7 に記載した。

各化合物濃度が 0.01 μg/ml (但し 1,4-phenylenediamine、2,4-diaminotoluene、2,4-diaminoanisole については 0.1 μg/ml) の混合標準溶液を繰り返し 3 回測定した際の標準偏差の 3.3 倍を検出下限値²⁰⁾、10 倍を定量下限値²⁰⁾として実試料に換算した値を表 7 に示した。EU では検出下限値を 5 μg/g と設定しているが、今回の測定時の検出下限値はそれを十分に

下回っており、感度について問題はなかった。

回収率については、EN14362-1:2003¹⁶⁾ に準拠して以前の調査¹⁴⁾と同様に求め、革製品中の 4-aminoazobenzene は、EN17234-2:2011¹⁹⁾の方法に従った。回収率試験 (設定濃度 5 μg/g; n=5) の結果を表 7 に示した。2,4-diaminoanisole については、回収率が 19% と目標値である 20% に届かず変動係数も 24% と変動が大きかった。また、1,4-phenylenediamine は目標値設定されていないが、回収率は 10% と低かった。一方、4,4'-oxydianiline および 4,4'-methylenedianiline は回収率が 171 および 136% と高くなったが、変動係数は小さかった。それ以外の化合物については、回収率は 70~120% の範囲に入っており、変動係数も 10% 以内と良好であった。革製品中の 4-aminoazobenzene の回収率 (設定濃度 5 μg/g; n=5) は 99%、変動係数は 1.4% と良好であった。

C. 結果及び考察

C.1 繊維試料

綿製品 29 製品 (39 検体) およびシルク製品 2 製品 (2 検体) について PAA を測定した。それぞれの PAA について、製品および検体中の検出頻度および濃度範囲を表 8 に示した。また、検出された PAA について個々の検体中濃度を表 9 に示した。測定対象とした 26 種類の PAA のうち、12 種類が定量下限値以上で 1 検体以上検出された。このうち、EU で規制されている PAA は 10 種類であった。検出頻度の高い順に、aniline (定量下限値以上の検体数: 29/41)、

4-chloroaniline (同: 15/41)、o-toluidine (同: 11/41)、4-aminobiphenyl (同: 11/41)、benzidine (同: 11/41) であった (表 8)。Aniline については、問題となるアゾ系染料以外の染料等の化合物の構造中に多く含まれているため、その検出濃度・頻度ともに他のアミン類に比べて高くなったものと考えられた。4-chloroaniline については様々な種類の繊維製品から検出された。一方、o-toluidine、4-aminobiphenyl および benzidine については、スカーフ類およびシート・カバー類などから多く検出され、衣類からはほとんど検出されなかった。

繊維製品から検出された PAAs の濃度については、そのほとんどは 1.0 µg/g 以下であったが、benzidine については EU 基準値 (30 µg/g) を超える濃度が綿製のショールおよびシート・カバー類から検出され、基準値超過は 7 製品 (8 検体) であった (表 9)。それらはインド製が 5 製品、生産国が不明なものが 2 製品であった。Benzidine が検出された試料 (T-B3_O) のクロマトグラムおよび Scan 分析から得られたマススペクトルの例を図 4 に示した。Benzidine は国際がん研究所 (IARC) のカテゴリーで Group1 に属し、発がん性が確認されている¹⁵⁾。そして、ショールやシート・カバー類は皮膚に直接接触する可能性があり、かつ基準値を超えた benzidine 濃度は非常に高濃度 (45~593 µg/g) であることから、その曝露量評価などを行う必要があると考えられる。

以前に我々が行った繊維製品に関する

実態調査では、インド製の綿製品 (ランチョンマット) から benzidine、3,3'-dimethoxybenzidine および 2,4-diaminotoluene が基準値以上の濃度で検出されている¹⁴⁾。今回の調査では、2,4-diaminotoluene は検出されなかった。基準値以下の PAAs も含めて検出された PAAs を以前の実態調査の結果¹⁴⁾と比較すると、benzidine が検出された試料からは、どちらからも 4-aminobiphenyl、3,3'-dimethylbenzidine および 3,3'-dimethoxybenzidine が検出されている。これは、benzidine を基本骨格とする染料が使用されていることを示唆しているものと考えられる。また、今回調査した試料では、オレンジ、紫、茶色、紺色および青色の試料から EU 基準値を超える PAAs が検出されたが、分析操作で緩衝液を加えた段階でそれらの試料の染色堅牢性が低く、試料が色落ちするものが見受けられた。このような現象は、以前に benzidine が高濃度で検出されたランチョンマットでも認められており¹⁴⁾、これらの試料には染色堅牢性の低い直接染料が使用されている可能性が高いものと示唆された。

T-B3 および T-E7 (小売店 A)、T-E1~E4 および T-E5 (小売店 B)、T-E6、T-E8、T-E9 (小売店 C) はそれぞれ別々の小売店から入手したものである。このうち、小売店 C については、以前の実態調査で benzidine が高濃度で検出されたランチョンマットを購入した小売店と同一である。このように、別々の 3 つの小売店から入手した製品から EU 基準値以上の benzidine が検出されていることや、

RAPEX での報告でもインド製のスカーフから benzidine が検出されている¹³⁾ことから、これらの製品については、ある程度の頻度で benzidine を生成するアゾ染料が用いられている可能性が高いと考えられ曝露量評価が必要である。RAPEX では 4-aminoazobenzene の検出率が benzidine 同様に高いことが報告されている¹³⁾が、今回の繊維製品の実態調査では、分析操作で行っている還元処理過程において、4-aminoazobenzene は aniline と 1,4-phenylenediamine に分解するため測定できない¹⁶⁾。ただし、繊維製品から 1,4-phenylenediamine が検出されていないことから、今回調査した繊維製品には 4-aminoazobenzene は使用されていないものと考えられた。

C.2 革試料

革製品 23 製品 (23 検体) について PAAs を測定した。それぞれの PAAs について、製品および検体中の検出頻度および濃度範囲を表 10 に示した。また、検出された PAAs について個々の検体中濃度を表 11 に示した。測定対象とした 26 種類の PAAs のうち、11 種類が定量下限値以上で 1 検体以上検出された。このうち、EU で規制されている PAAs は 9 種類であった。検出頻度の高い順に、aniline (定量下限値以上の検体数: 23/23)、4-chloroaniline (同: 10/23)、3,3'-dimethylbenzidine (同: 7/23)、4-aminobiphenyl (同: 4/23)、benzidine (同: 4/23) および 1,4-phenylenediamine (同: 3/23) であり、aniline は全試料から検出された(表 10)。

また、4-aminoazobenzene については前述のように別の方法で測定したが、すべての試料から検出されなかった。検出された PAAs のうち、EU 基準値を超えたのは、o-toluidine、benzidine および 3,3'-dimethylbenzidine であり、それぞれ 1 製品ずつから検出された。o-toluidine が検出された試料 (L-C4) のクロマトグラムおよび Scan 分析から得られたマススペクトルを図 5 に示した。

革製品から EU 基準値を超えて検出された PAAs の濃度は、o-toluidine が 430 µg/g と非常に高く、benzidine は 31 µg/g、3,3'-dimethoxybenzidine は 40 µg/g であった。基準値以上の PAAs が検出された革製品はいずれも革細工用の端切れであり、同一小売店から入手した製品であった。また、それらの端切れは表面を毛羽立たせる処理であるヌバック処理を摸した製品で、革内部まで染色されていた。

革製品から検出された PAAs の種類を繊維製品と比較すると、1,4-phenylenediamine が革製品から高い濃度で検出された以外は、ほぼ同様であった。1,4-phenylenediamine については、革製品では 4-aminoazobenzene について、別の方法で分析し検出されていないことから、1,4-phenylenediamine は 4-aminoazobenzene 由来ではないものと考えられた。

D.まとめ

繊維製品ならびに革製品中のアゾ染料由来の PAAs について、繊維製品 31 製品 (41 検体)、革製品 23 製品 (23 検体) の実態調査を行った。EU で規制対

象となっている 22 種類の PAAs のうち、繊維製品からは 12 種類、革製品からは 11 種類が定量下限値以上で検出された。そのほとんどは 1.0 µg/g 以下と低濃度であったが、繊維製品では綿製品（インド製）7 製品（8 検体）から benzidine が EU 基準値(30 µg/g)を超えて検出され、その内訳はショールが 1 製品、シート・カバー類が 6 製品（7 検体）であった。一方、革製品では革細工用の端切れから o-toluidine、benzidine および 3,3'-dimethylbenzidine がそれぞれ 1 検体ずつ EU 基準値を超過して検出された。

EU の基準値を超過していた各 PAAs の濃度は、繊維製品から検出された benzidine が 45~593 µg/g、革製品から検出された o-toluidine が 430 µg/g、benzidine が 31 µg/g および 3,3'-dimethylbenzidine が 40 µg/g であった。ショールやシートなどは皮膚に直接触れる可能性があり、それらの製品からの benzidine の曝露量評価が必要と考えられた。

E. 研究発表

E.1. 論文発表

なし

E.2. 学会発表

なし

F. 知的所有権の取得状況

F1. 特許取得

なし

F2. 実用新案登録

なし

F3. その他

なし

G. 引用文献

- 1) Ahlström L-H., Sparr Eskilsson C. and Björklund E.: Determination of banned azo dyes in consumer goods, Trends Anal. Chem., **24**, 49-56, 2005
- 2) Collier S.W., Strom J.E. and Bronaugh R.L.: Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption, Toxicol. Appl. Pharmacol., **118**, 73-79, 1993
- 3) Hildenbrand S., Schmahl F.W., Wodarz R., Kimmel R. and Dartsch P.C.: Azo dyes and carcinogenic aromatic amines in cell cultures, Int. Arch. Occup. Environ. Health., **72**(Suppl 3),M52-56, 1999
- 4) Platzek T., Lang C., Grohmann G., Gi U-S. and Baltes W.: Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro, Hum. Exp. Toxicol., **18**, 552-559, 1999
- 5) Bafana A., Devi S.S., Chakrabarti T.: Azo dyes: past, present and future, Environ. Rev., **19**, 350-370, 2011
- 6) Second amendment to the German Consumer Goods Ordinance, Bundesgesetzblatt, Part 1, 1994, p.1670
- 7) European Union: European Commission Off. J. Eur. Commun. L 243/15, 2002
- 8) European Union: Commission regulation (EC) No 552/2009 of 22 June 2009, amending regulation (EC) No 1907/2006 of the European parliament and of the council on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals

- (REACH) as regards annex XVII
- 9) Oeko-Tex[®] Standard 100: http://www.oeko-tex.com/OekoTex100_PUBLIC/index.asp?cls=02 (最終アクセス日: 平成 24 年 3 月 28 日)
 - 10) 中華人民共和国国家品質監督検査検疫総局 中国国家標準化管理委員会: 繊維製品使用禁止アゾ染料の測定, 中国標準出版社, 北京, 2006
 - 11) 独立行政法人中小企業基盤整備機構: 平成 21 年度情報調査業務「繊維製品中の有害物質に関する調査事業」, http://www.smrj.go.jp/keiei/dbps_data/_material/_common/chushou/b_keiei/keieiseni/pdf/53201-1.pdf (最終アクセス日: 平成 24 年 3 月 28 日)
 - 12) 財団法人日本環境協会 エコマーク事務局: <http://www.ecomark.jp/nintei.html> (最終アクセス日: 平成 24 年 3 月 28 日)
 - 13) RAPEX: http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/rapex_archives_en.cfm (最終アクセス日: 平成 24 年 3 月 28 日)
 - 14) Kawakami T., Isama K., Nakashima H., Tsuchiya T., Matsuoka A.: Analysis of primary aromatic amines originated from azo dyes in commercial textile products in Japan, *J. Environ. Sci. Health, Part A.*, **45**, 1281-1295, 2010
 - 15) IARC (International Agency for Research on Cancer): <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> (最終アクセス日: 平成 24 年 3 月 28 日)
 - 16) European Union: EN14362-1:2003, Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants- Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible without extraction, 2003
 - 17) European Union: EN ISO 2418: 2002, Leather – Chemical, physical, mechanical and fastness tests – Sampling location, 2002
 - 18) European Union: EN17234-1:2010, Leather – Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers, Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants (ISO 17234-1:2010), 2010
 - 19) European Union: EN ISO 17234-2: 2011, Leather – Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers, Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene (ISO 17234-2: 2011), 2011
 - 20) 井上嘉則: 測定の信頼性と精度管理, 環境測定絵とき基本用語 (YAN 環境測定技術委員会編), オーム社, 東京, p52-65, 2001

表1. RAPEXにおける製品別のPAAs違反件数^a

報告年	製品分類(Category)	製品名(Products)	件数(製品数) ^b		
2010	Clothing, textiles and fashion items	Scarf	8(10)		
		Socks	2(4)		
		Men's shoes	2		
		T-shirt	1(2)		
		Baby sling	1		
		Baseball cup	1		
		Bed linen	1		
		Children's pyjamas	1		
		Children's outfit	1		
		Children's sweatshirt	1		
		Children's track suit	1		
		Cushion cover	1		
		Dress	1		
		Fleece blanket	1		
		Gloves	1		
		Jeans	1		
		Ladies' boots	1		
		Pullover	1		
		Purse	1		
		Sweatshirt for boys	1		
		Trousers	1		
		Women's blouse	1		
		Women's boots	1		
		Toys		Children's costume	1
				Children's pirate costume	1
				Finger puppet	1
		Childcare articles and children's equipment		Baby shoes	1
		Decorative articles		Christmas socks	1
		Hobby, sports equipment		Sleeping bag	1
			計	38(43)	
2011	Clothing, textiles and fashion items	Scarf	5		
		T-shirt	3		
		Dress	3		
		Hand bag	2		
		Boys' underwear	2		
		Blouse	2		
		Bed spreads, and cushion cover	1(3)		
		Pashmina-style scarf	1(2)		
		Baby shoes	1		
		Bag	1		
		Bed linen	1		
		Children's cardigan	1		
		Children's Jacket	1		
		Children's sweat shirts	1		
		Denim dress with belt	1		
		Jeans	1		
		Men's shorts	1		
		Sports shoes	1		
		Towel	1		
		Trilby hat	1		
		Women's Jacket	1		
		Women's Top	1		
		Toys		Fancy dress costume	1
Finger puppets	1				
			計	35(38)	

^a 製品分類(Category)および製品名(Products)の内訳表記は原文のまま

^b 1つの報告の中に複数の製品の記載があるため

表2. RAPEXにおける生産国別のPAAs違反件数

報告年	生産国	報告件数(製品数) ^a
2010	China	20(22)
	India	8(10)
	Philippines	2
	Bangladesh	1
	Bulgaria	1
	Guatemala	1
	France	1
	Unknown	4(5)
2011	China	17
	India	9(12)
	Bangladesh	3
	Greece	1
	Syria	1
	Unknown	4

^a 1つの報告の中に複数の製品の記載があるため

表3. RAPEXで検出が報告されたPAAsの種類別報告件数およびその濃度範囲^a

報告年	検出化合物	報告件数	濃度範囲($\mu\text{g/g}$)
2010	Benzidine	12	77 - 1571
	4-Aminoazobenzene	12	43 - 150
	3,3'-Dimethoxybenzidine	8	53 - 516
	3,3'-Dimethylbenzidine	5	110 - 640
	2,4-Diaminotoluene	3	48.0 - 530
	4-Chloro-o-toluidine	1	1471
	4,4'-Methylenedi-o-toluidine	1	64.1
	4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	1	92.4
	4,4'-Oxydianiline	1	210.8
	Azo dye ^b	5	34.1 - 1100
2011	Benzidine	20	48 - 4118
	4-Aminoazobenzene	15	66.3 - 1701
	3,3'-Dimethoxybenzidine	6	8.7 - 615
	4-Aminobiphenyl	5	6.14 - 83
	2,4-Diaminotoluene	3	51-160
	3,3'-Dimethylbenzidine	2	5.16 - 60
	4-Chloroaniline	1	33
	4,4'-Methylenedianiline	1	73.4
	o-Toluidine	1	5.02

^a 濃度の記載が無いもの等を除いた ^b 詳細不明

表4. 対象化合物の名称、CAS番号、化学構造など

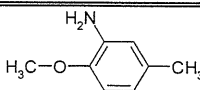
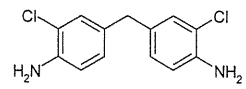
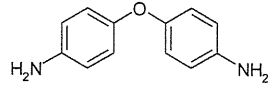
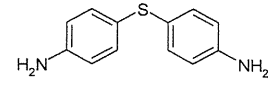
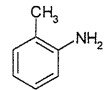
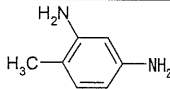
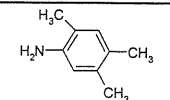
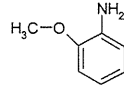
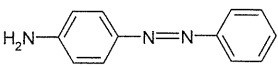
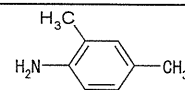
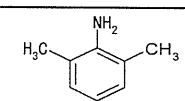
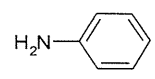
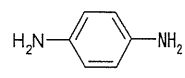
No.	Name	CAS No.	Chemical structure	REACH Annex XVII ^{a)}	IARC Group ^{b)}	Supplier ^{c)}
1	4-Aminobiphenyl	92-67-1		+	1	A
2	Benzidine	92-87-5		+	1	A
3	4-Chloro-o-toluidine	95-69-2		+	2A	B
4	2-Naphthylamine	91-59-8		+	1	A
5	o-Aminoazotoluene (Solvent Yellow 3)	97-56-3		+	2B	B
6	5-Nitro-o-toluidine	99-55-8		+	3	B
7	4-Chloroaniline	106-47-8		+	2B	C
8	2,4-Diaminoanisole	615-05-4		+	2B	D
9	4,4'-methylenedianiline	101-77-9		+	2B	D
10	3,3'-Dchlorobenzidine	91-94-1		+	2B	C
11	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4		+	2B	D
12	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7		+	2B	C
13	4,4'-Methylenedi-o- toluidine	838-88-0		+	2B	B

^{a)} REACH Annex XVIIによって指定されている化合物

^{b)} IARC classification groups: 1 = Carcinogenic to humans, 2A = Probably carcinogenic to humans, 2B = Possibly carcinogenic to humans, 3 = Not classifiable as to carcinogenic to humans ¹⁵⁾

^{c)} A: SUPELCO, B: Sigma-Aldrich, C: AccuStandard Inc., D: 和光純薬工業, E: Fulka, F: 東京化成工業

表4. 対象化合物の名称、CAS番号、化学構造など(続き)

No.	Name	CAS No.	Chemical structure	REACH Annex XVII ^{a)}	IARC Group ^{b)}	Supplier ^{c)}
14	p-Cresidine	120-71-8		+	2B	D
15	4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	101-14-4		+	1	B
16	4,4'-Oxydianiline	101-80-4		+	2B	B
17	4,4'-Thiodianiline	139-65-1		+	2B	D
18	o-Toluidine	95-53-4		+	1	D
19	2,4-Diaminotoluene	95-80-7		+	2B	C
20	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7		+	3	C
21	o-Anisidine	90-04-0		+	2B	D
22	4-Aminoazobenzene (Solvent Yellow 1)	60-09-3		+	2B	E
23	2,4-Xylidine	95-68-1		-	3	F
24	2,6-Xylidine	87-62-7		-	2B	F
25	Aniline	62-53-3		-	3	D
26	1,4-Phenylenediamine	106-50-3		-	3	F

^{a)} REACH Annex XVIIによって指定されている化合物

^{b)} IARC classification groups: 1 = Carcinogenic to humans, 2A = Probably carcinogenic to humans,

2B = Possibly carcinogenic to humans, 3 = Not classifiable as to carcinogenic to humans ¹⁵⁾

^{c)} A: SUPELCO, B: Sigma-Aldrich, C: AccuStandard Inc., D: 和光純薬工業, E: Fulka, F: 東京化成工業

表5. 繊維製品試料の用途、試料名、色、生産国および素材

用途	試料名 ^a	色 ^a	生産国	素材		
装身具	バンダナ	T-A1	赤	中国	綿	
		T-A2	青紫	中国	綿	
		T-A3	紺色	中国	綿	
		T-A4	赤	インドネシア	綿	
		T-A5	紫	インドネシア	綿	
	スカーフ	T-B1	オレンジ	不明	シルク	
		T-B2	青紫	不明	シルク	
	ショール	T-B3(SB、YG、O)	水色(SB)・黄緑(YG)・オレンジ(O)	不明	綿	
	衣類	T-シャツ	T-C1	赤	中国	綿
			T-C2	紺色	中国	綿
子供用半袖T-シャツ		T-C3	ピンク	中国	綿	
		T-C4	黄色	中国	綿	
		T-C5	紫	中国	綿	
		T-C6	青	中国	綿	
		T-C7	オレンジ	中国	綿	
		T-C8	薄紫	中国	綿	
子供服		T-C9	紺色	インド	綿	
		T-C10	ピンク	インド	綿	
男児ブリーフ		T-D1	黒	中国	綿	
		T-D2(BL、R)	黒(BL)・赤(R)	中国	綿	
トランクス		T-D3	赤	インドネシア	綿	
	T-D4	黒	インドネシア	綿		
シーツ・カバー類	マルチカバー	T-E1	オレンジ	インド	綿	
		T-E2	紫	インド	綿	
		T-E3	黄色	インド	綿	
		T-E4	赤	インド	綿	
	枕カバー	T-E5(V、O)	紫(V)・オレンジ(O)	インド	綿	
		T-E6(G、Y、B、V)	緑(G)・黄色(Y)・青(B)・紫(V)	インド	綿	
	シーツ	T-E7(DB、B、SB、ST)	こげ茶(DB)、青(B)、空色(SB)、スティールブルー(ST)	不明	綿	
		T-E8	オレンジ	インド	綿	
		T-E9	紺色	インド	綿	

^a 括弧内は色別に検体とした際の検体名

表6.革製品試料の用途、試料名、生産国、色および素材

用途		試料名	色	生産国	素材
小物類	グローブ	L-A1	黒	中国	羊革
		L-A2	ベージュ	中国	豚革
	ベルト	L-A3	赤	中国	天然皮革
		L-A4	明るい茶色	中国	天然皮革
	リストバンド	L-A5	赤	不明	革
		L-A6	水色	不明	革
	財布	L-B1	エンジ	タイ	牛革
		L-B2	オレンジ	タイ	牛革
	キーホルダー	L-B3	赤	韓国	革
	ベースネックホルダー	L-B4	オレンジ	不明	牛革
革細工用端切れ	ヌバック風革ハギレ	L-C1	赤	不明	牛革
		L-C2	深緑	不明	牛革
		L-C3	紺	不明	牛革
		L-C4	青紫	不明	牛革
	端革ハギレ	L-C5	こげ茶色	不明	革
		L-C6	黒	不明	革
		L-C7	エンジ	不明	革
		L-C8	青	不明	革
		L-C9	茶色	不明	革
		L-C10	濃緑	不明	革
		L-C11	こげ茶色	不明	革
		L-C12	紺	不明	革
		L-C13	黒	不明	革

表7. 対象化合物の保持時間、定量イオン、定性イオン、検出下限値、定量下限値および液々抽出による回収率

測定対象化合物	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)	検出下限値 ^a ($\mu\text{g/g}$)	定量下限値 ^a ($\mu\text{g/g}$)	液々抽出(n=5) ^b		目標回収率 ^b
						回収率(%)	変動係数(%)	
Aniline	9.27	93	66	0.0090	0.027	77	5.7	—
o-Toluidine	10.55	106	107	0.0086	0.026	76	6.3	50%
2,4-Xylidine	11.60	121	120	0.029	0.089	83	3.5	—
2,6-Xylidine	11.65	121	120	0.014	0.042	77	4.0	—
o-Anisidine	11.90	123	108	0.021	0.064	81	3.5	70%
4-Chloroaniline	12.26	127	129	0.021	0.064	75	3.9	70%
p-Cresidine	12.84	137	122	0.047	0.14	81	3.8	70%
2,4,5-Trimethylaniline	12.90	120	135	0.031	0.093	83	4.7	70%
1,4-Phenylenediamine	13.22	108	80	0.16	0.49	10	3.6	—
4-Chloro-o-toluidine	13.25	141	143	0.022	0.068	78	4.8	70%
2,4-Diaminotoluene	14.43	121	122	0.067	0.20	53	4.9	50%
2,4-Diaminoanisole	15.29	123	138	0.11	0.32	19	24	20%
2-Naphthylamine	15.93	115	143	0.021	0.063	86	4.5	70%
5-Nitro-o-toluidine	16.43	152	106	0.057	0.17	87	3.1	—
4-Aminobiphenyl	17.56	169	152	0.051	0.15	90	3.6	70%
4-Aminoazobenzene	21.29	197	120	0.070	0.21	104	1.7	—
4,4'-Oxydianiline	22.11	200	171	0.051	0.15	171	4.0	70%
4,4'-Methylenedianiline	22.25	198	197	0.047	0.14	136	5.1	70%
Benzidine	22.36	184	167	0.042	0.13	114	3.1	70%
o-Aminoazotoluene	23.38	225	106	0.059	0.18	93	1.8	—
4,4'-Methylenedi-o-toluidine	24.39	226	211	0.049	0.15	115	4.1	70%
3,3'-Dimethylbenzidine	24.79	212	196	0.036	0.11	99	2.5	70%
4,4'-Thiodianiline	26.28	216	184	0.088	0.27	118	3.5	70%
4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	26.87	266	268	0.026	0.079	85	3.3	70%
3,3'-Dichlorobenzidine	26.87	252	254	0.028	0.085	88	3.1	70%
3,3'-Dimethoxybenzidine	27.06	244	201	0.039	0.12	99	7.0	70%
Naphthalene-d ₈ ^c	11.75		136					
2,4,5-Trichloroaniline ^c	15.52		195					
Anthracene-d ₁₀ ^c	17.78		188					

^a低濃度(0.01 $\mu\text{g/ml}$: 1,4-phenylenediamine、2,4-diaminotolueneおよび2,4-diaminoanisoleについては0.1 $\mu\text{g/ml}$)標準溶液の繰り返し3回測定時の標準偏差に3.3および10を乗じて実試料換算した値を検出および定量下限値とした。

^bEN14362-1: 2003の方法に準拠(革製品中の4-aminoazobenzeneについては別途EN ISO 17234-2:2011に従い試験した[n=5、回収率99%、変動係数1.4%])

^c内部標準物質(naphthalene-d₈: aniline to 2,4-diaminotoluene, 2,4,5-trichloroaniline: 2,4-diaminoanisole and 2-naphthylamine, anthracene-d₁₀: 5-nitro-o-toluidine to 3,3'-dimethoxybenzidine)

表8. 繊維製品から定量下限値以上で検出された対象化合物の製品数、検体数および濃度範囲

対象化合物	繊維製品 ^a		
	製品数	検体数	濃度範囲 ($\mu\text{g/g}$)
Aniline	21	29	0.037 - 631
o-Toluidine	8	11	0.071 - 0.64
2,4-Xylidine	1	2	tr ^b - 0.95
2,6-Xylidine	0	0	— ^c
o-Anisidine	4	6	tr - 0.59
4-Chloroaniline	9	15	tr - 5.5
p-Cresidine	2	2	1.4 - 1.9
2,4,5-Trimethylaniline	1	1	0.18
1,4-Phenylenediamine	0	0	—
4-Chloro-o-toluidine	0	0	—
2,4-Diaminotoluene	0	0	—
2,4-Diaminoanisole	0	0	—
2-Naphthylamine	3	3	0.13 - 2.7
5-Nitro-o-toluidine	0	0	—
4-Aminobiphenyl	9	11	0.21 - 11
4-Aminoazobenzene	0	0	—
4,4'-Oxydianiline	0	0	—
4,4'-Methylenedianiline	0	0	—
Benzidine	9(7)	11(8)	0.23 - 593
o-Aminoazotoluene	0	0	—
4,4'-Methylenedi-o-toluidine	0	0	—
3,3'-Dimethylbenzidine	5	5	0.17 - 5.5
4,4'-Thiodianiline	0	0	—
4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	0	0	—
3,3'-Dichlorobenzidine	0	0	—
3,3'-Dimethoxybenzidine	2	2	0.40 - 2.3

^a括弧内はEU基準値(30 $\mu\text{g/g}$)を超えた製品数および検体数

^b tr: 検出下限値以上定量下限値未満 ^c—: 不検出

表9. 繊維製品中で検出されたPAAの濃度 (μg/g)^a

	Aniline	o-Toluidine	2,4-Xylidine	o-Anisidine	4-Chloroaniline	p-Cresidine	2,4,5-Trimethylaniline	2-Naphthylamine	4-Aminobiphenyl	Benzidine	3,3'-Dimethylbenzidine	3,3'-Dimethoxybenzidine	Munsell Color ^b
T-A1	0.037	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-A2	1.1	—	—	—	tr ^d	—	—	—	—	—	—	—	
T-A3	0.48	—	—	—	0.37	—	—	—	—	—	—	—	
T-A4	— ^c	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-A5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-B1	94	—	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-B2	0.25	—	—	—	—	—	0.18	—	—	—	—	—	
T-B3_SB	0.040	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-B3_YG	0.35	0.28	—	0.59	0.37	—	—	—	—	—	—	—	
T-B3_O	24	0.64	—	0.23	0.15	—	—	—	5.9	263	2.7	—	10YR 4/8
T-C1	0.079	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-C2	0.21	—	—	—	0.91	—	—	0.20	—	—	—	—	
T-C3	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-C4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-C5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-C6	—	—	—	—	tr	—	—	—	—	—	—	—	
T-C7	—	—	—	—	tr	—	—	—	—	—	—	—	
T-C8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-C9	—	—	—	—	2.1	—	—	2.7	—	—	—	—	
T-C10	631	0.18	—	—	—	—	—	—	0.43	—	—	—	
T-D1	1.1	—	—	—	5.5	—	—	—	—	—	—	—	
T-D2_BL	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	
T-D2_R	0.32	—	—	—	0.48	1.4	—	—	—	—	—	—	
T-D3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-D4	—	—	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—	
T-E1	17	0.29	—	—	—	—	—	—	1.2	141	3.6	—	2.5YR 5/8
T-E2	33	0.071	—	—	—	—	—	—	9.8	351	—	2.3	2.5PB 3/4
T-E3	13	0.35	—	0.076	—	—	—	—	0.21	2.5	0.17	—	
T-E4	6.3	0.19	tr	tr	—	1.9	—	—	2.8	413	5.5	—	5R 4/8
T-E5_O	0.10	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	—	—	
T-E5_V	0.28	—	—	—	0.30	—	—	—	—	0.23	—	—	
T-E6_B	0.36	—	0.12	0.072	0.18	—	—	—	—	—	—	—	
T-E6_G	0.23	—	0.95	0.12	0.072	—	—	—	—	—	—	—	
T-E6_V	0.50	—	tr	—	0.098	—	—	—	—	—	—	—	
T-E6_Y	0.78	—	tr	—	0.066	—	—	—	—	—	—	—	
T-E7_B	0.61	0.078	—	—	—	—	—	—	2.1	100	—	—	2.5PB 4/6
T-E7_DB	0.70	0.26	—	—	—	—	—	—	1.1	45	—	—	5PB 2/1
T-E7_SB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
T-E7_ST	0.33	—	—	—	—	—	—	—	0.76	30	—	—	
T-E8	3.3	0.082	—	—	—	—	—	—	1.1	134	2.8	—	10R 6/10
T-E9	130	—	—	—	—	—	—	0.13	11	593	—	0.40	2.5PB 2/4

^a 赤字はEU基準値(30 μg/g)を超えた検体 ^b Munsell color systemによる分類: 色相(Hue) 明度(Value)/彩度(Chroma) ^c —: 不検出 ^d tr:検出下限値以上定量下限値未満

表10. 革製品から定量下限値以上で検出された対象化合物の製品数、検体数および濃度範囲^a

対象化合物	革製品	
	製品数	濃度範囲($\mu\text{g/g}$)
Aniline	23	0.12 - 587
o-Toluidine	2(1)	0.064 - 430
2,4-Xylidine	0	— ^b
2,6-Xylidine	0	—
o-Anisidine	0	—
4-Chloroaniline	10	0.10 - 3.9
p-Cresidine	1	0.21
2,4,5-Trimethylaniline	0	—
1,4-Phenylenediamine	3	3.6 - 21
4-Chloro-o-toluidine	0	—
2,4-Diaminotoluene	0	—
2,4-Diaminoanisole	0	—
2-Naphthylamine	1	0.44
5-Nitro-o-toluidine	0	—
4-Aminobiphenyl	4	0.81 - 2.0
4-Aminoazobenzene	0	—
4,4'-Oxydianiline	0	—
4,4'-Methylenedianiline	0	—
Benzidine	4(1)	0.38 - 31
o-Aminoazotoluene	0	—
4,4'-Methylenedi-o-toluidine	0	—
3,3'-Dimethylbenzidine	7(1)	0.15 - 40
4,4'-Thiodianiline	1	0.66
4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	0	—
3,3'-Dichlorobenzidine	0	—
3,3'-Dimethoxybenzidine	1	15

^a括弧内はEU基準値(30 $\mu\text{g/g}$)を超えた製品数および検体数 ^b—: 不検出