

dye used for these blue-colored products might be a direct dye (for example, CI. Direct Red 28, CI. Direct Blue 15, CI. Direct Blue 1, etc.).^[21] To ascertain the kind of azo dye used for these products, it is necessary to perform extraction without a reduction process and to perform analysis using LC/MS, because direct dyes are polar compounds.

On the other hand, 2,4-diaminotoluene was detected in DI5, which was purchased from Store C ($92 \mu\text{g g}^{-1}$) (Table 5). In addition, 2,4-diaminoanisole and 5-nitro-*o*-toluidine were detected (17 and $0.83 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively) (Table 5). A total ion chromatogram of DI5 (full-scan mode; $m/z = 60\text{--}300$) and mass spectra of 2,4-diaminotoluene and 2,4-diaminoanisole are shown in Figures 2, 3d, and 3e, respectively. Because 2,4-diaminotoluene might have been generated from 5-nitro-*o*-toluidine during the reduction process,^[14,15] 2,4-diaminotoluene detected in DI5 might have been generated not only from the azo dye but also from 5-nitro-*o*-toluidine in the reduction process. The types of the PAAs in DI5 were different from those in the other red-colored samples such as DI2-R and DI9-R, which indicates the use of different manufacturing and distributing processes for these textile products.

Concentrations of PAAs in textile samples with solvent extraction

Forty samples made of synthetic fibers such as polyester were analyzed by means of solvent extraction using chlorobenzene. The frequencies of detection and concentration ranges of each aromatic amine in the samples are listed in Table 4. Ten kinds of PAAs were detected at concentrations that exceeded the LOD in these samples. In particular, the following compounds were detected at a high frequency: aniline (29/44), 1,4-phenylenediamine (18/44), and 4-chloroaniline (15/44). Low concentrations of benzidine, 4,4'-methylenedianiline, *o*-anisidine, and 4-aminobiphenyl were also detected. In KC1, benzidine ($6.7 \mu\text{g g}^{-1}$), 4-aminobiphenyl ($2.9 \mu\text{g g}^{-1}$), and 4,4'-oxydianiline ($4.7 \mu\text{g g}^{-1}$) were detected at relatively high concentrations. 4,4'-Methylenedianiline was detected in the samples made of polyurethane fiber (CC3, FC6, and OC1) and other fibers (GC1, KC5, LC4-BLA, and ZC5-BLA). It was considered that 4,4'-methylenedianiline detected in CC3, FC6, and OC1 was an impurity found in polyurethane products and that detected in other samples was a contaminant from different materials. In none of the samples did the concentration of PAAs exceed the regulation value.

Although a trace amount of 1,4-phenylenediamine was detected in the textile samples made of cellulose and protein fiber, it was detected at a relatively high frequency and in high concentrations in the textile samples made of polyesters (Table 4). Aniline and 1,4-phenylenediamine are generated from 4-aminoazobenzene by azo cleavage during the reduction process.^[14,15] 4-Aminoazobenzene is an azo dye known as "Solvent Yellow 1". Since this type of dye is soluble in organic solvents, it is gener-

ally used for the dyeing of textile products made of synthetic fibers such as polyesters. For this reason, it was thought that 4-aminoazobenzene was used in the sample in which 1,4-phenylenediamine was detected. However, aniline and 1,4-phenylenediamine also originated from another type of dye that has not been banned.^[14,15] Further investigation is therefore needed to confirm the presence of 4-aminoazobenzene, using, for example, an extraction method involving no reduction process.

Comparison of sample preparation methods with and without solvent extraction

In this study, two sample preparation methods were employed for 11 samples made of mixed fibers, including cotton, nylon, acryl, polyurethane, and polyester fibers. The results obtained for these 11 samples are summarized in Table 6. 4,4'-Methylenedianiline (CC3 and FC6) and 4,4'-methylenedi-*o*-toluidine (IC3) were detected by each method. Their concentrations as analyzed by the method with solvent extraction were higher than those analyzed by the method without solvent extraction. In addition, 4,4'-methylenedianiline in OC1 was detected only by means of solvent extraction. The samples that contained 4,4'-methylenedianiline were mixtures of polyurethane and other fibers. Thus, it may be considered that the method with solvent extraction was more efficient than the method without solvent extraction at detecting 4,4'-methylenedianiline present in polyurethane fiber as an impurity. In the results of the two methods, the decolorized parts of FC4 and OC1, which were products made of mixtures of cotton, polyester, and polyurethane, were different from one another. For this reason, textile products in which it is difficult to separate the component materials should be analyzed by both methods.

Conclusion

Twenty-six kinds of carcinogenic primary aromatic amines (PAAs) originated from azo dyes in commercial textile products (86 textile products; 117 samples) that are used in Japan were analyzed. Twenty-one kinds of PAAs were detected in the samples and almost all the PAAs were detected at low concentrations. However, the concentrations of benzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, and 2,4-diaminotoluene ($56\text{--}440 \mu\text{g g}^{-1}$) in placemats made of cotton were found to exceed EU regulation limits ($30 \mu\text{g g}^{-1}$). Finally, 7 placemat products (8 samples) contained PAAs at concentrations that exceeded the regulation limits. Two sample preparation methods (with and without solvent extraction) were performed on the same sample in order to compare the PAAs in samples in which it is difficult to separate the component materials. In a comparison of the results obtained from the two methods, it was observed that the concentrations and/or kinds of PAAs detected in the samples were

different. Therefore, it was thought that textile products that present this particular challenge should be analyzed by both methods.

Acknowledgments

The authors wish to thank Mr. Toshiki Tasaka (Japan Textile Products Quality and Technology Center), Dr. Masaaki Kaniwa (Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Science), and Dr. Yuji Haishima (Division of Medical Devices, National Institute of Health Science) for their helpful advice during this study.

References

- [1] Ahlström, L.-H.; Eskilsson, C.S.; Björklund, E. Determination of banned azo dyes in consumer goods. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 49–56.
- [2] Collier, S.W.; Strom, J.E.; Bronaugh, R.L. Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1993**, *118*, 73–79.
- [3] Hildenbrand, S.; Schmahl, F.W.; Wodarz, R.; Kimmel, R.; Dartsch, P.C. Azo dyes and carcinogenic aromatic amines in cell cultures. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* **1999**, *72* (Suppl 3), M52–56.
- [4] Platzek, T.; Lang, C.; Grohmann, G.; Gi, U.-S.; Baltes, W. Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Hum. Exp. Toxicol.* **1999**, *18*, 552–559.
- [5] Second amendment to the German Consumer Goods Ordinance, *Bundesgesetzblatt*, Part 1, **1994**, 1670.
- [6] Amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (azocolourants), European Commission, *Off. J. Eur. Commun.* **2002**, L 243/15.
- [7] Standardization Administration of the People's Republic of China, GB/T 17592–2006: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, **2006**.
- [8] Oeko-Tex Standard, <http://www.oeko-tex.com/OekoTex100-PUBLIC/index.asp?cls=02> (accessed January 26, 2010).
- [9] Eco Mark Office, Japan Environmental Association, <http://www.ecomark.jp/nintei.html> (accessed January 26, 2010).
- [10] Mutsuga, M.; Lee, Y.K.; Kawamura, Y.; Tanamoto, K. Analysis of primary aromatic amines in paper products. *J. Food. Hyg. Soc. Japan* **2009**, *50*, 160–166.
- [11] Mortensen, S.K.; Trier, X.T.; Foverskov, A.; Petersen, J.H. Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* **2005**, *1091*, 40–50.
- [12] Brede, C.; Skjevraak, I.; Herikstad, H. Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* **2003**, *983*, 35–42.
- [13] International Agency for Research on Cancer (IARC), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php> (accessed January 26, 2010).
- [14] European Committee for Standardization, 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. Brussels.
- [15] European Committee for Standardization, EN14362-2:2003, Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants - Part 2: Detection of the use of certain azo colorants accessible by extracting the fibers. 2003. Brussels.
- [16] Hayashi, Y.; Matsuda, R. Deductive prediction of measurement precision from signal and noise in liquid chromatography. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2874–2881.
- [17] Isama, K.; Kaniwa, M.; Tsuchiya, T. Analysis of sodium ion, potassium ion and monoethanolamine in alkaline cleaners by capillary electrophoresis. *Bull. Nalt. Inst. Health Sci.* **2008**, *126*, 71–75 (in Japanese with English summary).
- [18] Yamagami, T. Gas chromatograph and related equipment. In *Analytical methods for pesticides and other organic chemicals by GC/MS and LC/MS*; Kobayashi H., Nakamura K., Eds.; Soft Science: Tokyo, 2008; 1–41 (in Japanese).
- [19] Sutthivaiyakit, P.; Achatz, S.; Lintelmann, J.; Aungpradit, T.; Chanwirat, R.; Chumanee, S.; Kettrup, A. LC-MS/MS method for confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 268–276.
- [20] Borros, S.; Barbera, G.; Biada, J.; Agullo, N. The use of capillary electrophoresis to study the formation of carcinogenic aryl amines in azo dyes. *Dyes Pigms.* **1999**, *43*, 189–196.
- [21] Abeta, S.; Imada, K.; *Dyes Chemistry*; Abeta, S.; Imada, K.; Eds.; Shikisensya, Osaka, 1988; 1–373 (in Japanese).

(資料2)

特定芳香族アミン類の家庭用品への使用状況及び

暴露評価に関する調査業務報告書

日本エヌ・ユー・エス株式会社

特定芳香族アミン類の家庭用品への
使用状況及び曝露評価に関する
調査業務

報告書

平成24年3月

日本エヌ・ユー・エス株式会社

目 次

概要	i
1. 調査対象物質	1
2. 対象物質の家庭用品への用途、使用状況の把握	2
2. 1 文献調査結果	2
2. 1. 1 4-アミノビフェニル	2
2. 1. 2 ベンジジン	3
2. 1. 3 2-ナフチルアミン	5
2. 1. 4 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	6
2. 1. 5 o-トルイジン	11
2. 2 インターネットによる関連情報の調査結果	14
2. 2. 1 ウレタン樹脂等の硬化剤（鎖延長材、架橋材）の関連情報	14
2. 2. 2 染料・顔料の関連情報	15
2. 2. 3 自主取組み（主に繊維製品関連）	16
2. 2. 4 海外の関連情報（警告情報など）	16
2. 3 関連企業・団体への聞き取り調査結果	17
2. 3. 1 ウレタン樹脂、エポキシ樹脂（接着剤）の硬化剤	17
2. 3. 2 染料・顔料	19
2. 4 調査対象物質を含有する家庭用品（推定される用品を含む）	20
3. 特定芳香族アミン類の毒性情報及び曝露評価に資する情報の収集・整理	24
3. 1 4-アミノビフェニル	25
3. 2 ベンジジン	30
3. 3 2-ナフチルアミン	40
3. 4 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	45
3. 5 o-トルイジン	56
3. 6 調査対象物質の発がん性のスロープファクター	62
4. 曝露モデルについての情報収集・整理及び曝露モデルによる試算	64
4. 1 曝露評価の事例	64
4. 2 各評価事例の概要等	64
4. 2. 1 塗料・接着剤中に含まれる化学物質の経皮曝露	64
4. 2. 2 衣類（寝具類を含む）に含まれる化学物質の経皮曝露	65
4. 2. 3 カーペット上で遊ぶ子供への経皮曝露	69

4. 3 経皮曝露量の試算	71
4. 3. 1 衣類からの経皮曝露に関する曝露評価の試算	71
4. 3. 2 寝具類からの経皮曝露に関する曝露評価の試算	72
4. 3. 3 発がんリスク評価 (参考)	74
添付資料	93
添付資料-1 調査対象以外の特定芳香族アミン類の用途・使用状況等の概要	95
添付資料-2 Chemical of the Carcinogenic Potency Database (CPDB)による TD ₅₀ 一覧	108

概要

1. 調査テーマ

特定芳香族アミン類の家庭用品への使用状況及び曝露評価に関する調査

2. 調査実施期間

平成 23 年 2 月 20 日 ～ 平成 23 年 3 月 26 日

3. 調査目的

特定芳香族アミン類 ※1 の用途や家庭用品への使用状況を把握するとともに、特にヒトに対する発がん性が認められる特定芳香族アミン類について毒性情報及び曝露評価に資する情報を収集し、曝露評価モデルを適用して経皮曝露量を試算することを目的とする。

※1：アゾ基の還元分解により生成される芳香族アミン類。ここでは、EU の REACH 規則に順じたものを指す。

4. 調査内容

4. 1 調査対象物質

特定芳香族アミン類のうち、特にヒトに対する発がん性が認められる下記 5 物質（IARC の分類で Group 1）を対象として調査を実施する。

No.	名称	CAS No.
1	4-アミノビフェニル	92-67-1
2	ベンジジン	92-87-5
3	2-ナフチルアミン	91-59-8
4	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	101-14-4
5	σ トルイジン	95-53-4

4. 2 調査項目及び方法

4. 2. 1 対象物質の家庭用品への用途、使用状況の把握

4. 1 に示す化学物質の使用状況に関する情報を集約し、使用形態（染料、硬化剤など）、含有化学品（化学商品名など）、主たる使用製品、開発/実用の段階、出典等を整理した。

調査の対象とする家庭用品については、食品衛生法の適用品（食器類、乳児用の玩具等）以外で、家庭内で使用される塗料（ペンキ類）、コーティング材（防水剤等）を含め、現在使用されている/使用が見込まれる用途を整理した。

なお、対象物質を含む製品を特定できなかった場合には、含有する可能性のある製品をリストアップした。また、情報が得られない場合には、その旨を記載した。

さらに、主たる使用製品/使用形態（繊維製品の染料に使用等）における、使用状況（混入率等）の情報についてもできる限り収集・整理した。

情報の収集方法は以下のとおりとした。

○文献調査

- ・化学工業日報社 化学商品
- ・各機関（IARC、EU など）の評価文書
- ・化学便覧
- ・エコマーク認定基準書等、

○インターネット調査

- ・特定芳香族アミン類の製造業者・使用製品製造業者等の公式HP
- ・検索エンジンによる調査

○ヒアリング

特定芳香族アミン類の製造業者・輸入業者、特定芳香族アミン類の使用製品製造業者（塗料・染料・顔料、接着剤、硬化剤製造業者等）および関連団体等から、調査対象物質の輸入及び販売先、調査対象物質を含む製品の製造・販売状況の聞き取りを実施した。

4. 2. 2 特定芳香族アミン類の毒性情報及び曝露評価に資する情報の収集・整理

対象物質について、各機関（IARC、EU など）の評価文書を使用し、物理化学的情報、体内動態・代謝、ヒト及び実験動物の毒性情報（特に経皮曝露による影響）を収集・整理した。また、評価文書等から、曝露評価モデルに必要なパラメータ（経皮吸収速度など）に関する情報についても収集・整理した。

4. 2. 3 曝露評価モデルについての情報収集・整理

消費者を対象とした曝露評価の検討のため、主に経皮曝露に関して評価を実施している国内外の公表資料を収集し、出典ごとにモデル／曝露シナリオの概要、前提条件等（規定値としてのパラメータ値等）及び曝露評価に必要な入力パラメータ（製品中濃度等）等を整理した。

対象の資料としては、以下のものを使用した。

- 製品評価技術基盤機構「消費者製品のリスク評価に用いる推定ヒト曝露量の求め方」
- The National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)の各種評価文書
- U.S.EPA「Dyes Derived from Benzidine and Its Congeners」
- HERA「Human & Environmental Risk Assessment on Ingredients of Household Cleaning Products」

4. 2. 4 曝露評価モデルによる試算

対象物質について、(2)の調査結果に基づいて曝露シナリオ等を設定し、(1)及び(2)に基づいて入力パラメータを設定し、曝露評価を試行した。当該物質のパラメータ値が得られない場合には、類似物質のパラメータで代用することも検討した。

1. 調査対象物質

欧州連合の REACH 規則 1907/2006 付属書 X VII 及びドイツ食品・日用品法令、並びに中国で国家繊維製品基本安全技術規範の対象となっている芳香族アミン類を表 1 に示した。このうち、IARC の分類が 1（ヒトに対して発がん性を示す）の 5 物質が本業務の調査対象である。

表 1 特定芳香族アミン類の一覧

番号	物質名	CAS No.	IARC 分類			
			分類	巻	(年)	
●	1	4-アミノビフェニル	92-67-1	1	100 F	(2012)
●	2	ベンジジン	92-87-5	1	100 F	(2012)
●	3	2-ナフチルアミン	91-59-8	1	100 F	(2012)
●	4	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	101-14-4	1	100 F	(2012)
●	5	oトルイジン	95-53-4	1	100 F	(2012)
	6	4-クロロ-2-メチルアニリン	95-69-2	2A	99	(2010)
	7	oアミノアゾトルエン	97-56-3	2B	Sup.7	(1987)
	8	4,4'-メチレンジアニリン	101-77-9	2B	Sup.7	(1987)
	9	3,3'-ジクロロベンジジン	91-94-1	2B	Sup.7	(1987)
	10	3,3'-ジメトキシベンジジン	119-90-4	2B	Sup.7	(1987)
	11	3,3'-ジメチルベンジジン	119-93-7	2B	Sup.7	(1987)
	12	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	838-88-0	2B	Sup.7	(1987)
	13	6-メトキシ-mトルイジン	120-71-8	2B	Sup.7	(1987)
	14	4,4'-オキシジアニリン	101-80-4	2B	Sup.7	(1987)
	15	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	139-65-1	2B	Sup.7	(1987)
	16	4-メチル-m-フェレンジアミン	95-80-7	2B	Sup.7	(1987)
	17	4-アミノアゾベンゼン	60-09-3	2B	Sup.7	(1987)
	18	pクロロアニリン	106-47-8	2B	57	(1993)
	19	oアニシジン	90-04-0	2B	73	(1999)
	20	2,4-ジアミノアニソール	615-05-4	2B	79	(2001)
	21	2,4,5-トリメチルアニリン	137-17-7	3	Sup.7	(1987)
	22	5-ニトロ-oトルイジン	99-55-8	3	48	(1990)
※	23	2,4-キシリジン	95-68-1	3	Sup.7	(1987)
※	24	2,6-キシリジン	87-62-7	2B	57	(1993)

注 1) 調査対象物質(●)

注 2) REACH 規則 1907/2006 付属書 X VII、ドイツ食品・日用品法令は番号 1~22 (22 物質) が規制対象となり、規制値は 30 ppm である。定量分析方法は ISO/TS 17234:2003、EN14362-1,2、LMBG82.02.2、LMBG82.02.3 等による。

注 3) 中国の国家繊維製品基本安全技術規範は番号 1~24 (REACH 規則の対象 22 物質に※印の 2 物質が追加された 24 物質) が規制対象となり、規制値は 20 ppm (定量分析方法は GB/T 17592-2006 など) である。

2. 対象物質の家庭用品への用途、使用状況の把握

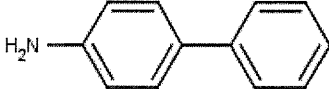
調査対象 5 物質についての家庭用品への用途、使用状況の把握を目的として、文献調査、Web による関連情報の収集、関連企業・団体への聞き取り調査を行い、これらで得られた情報をとりまとめた。

2. 1 文献調査結果

調査対象 5 物質について、用途、生産量、輸出入等の情報を整理した。また、5 物質以外の特定芳香族アミン類 19 物質についても、用途、使用状況の概要を添付資料-1 にまとめた。

2. 1. 1 4-アミノビフェニル

(1) 基本的な情報

物質名	4-アミノビフェニル (4-aminobiphenyl)										
CAS	92-67-1										
分子式	C ₁₂ H ₁₁ N										
構造式											
化審法	官報公示整理番号：－										
化管法	政令番号：－										
許容濃度など	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>許容濃度</th> <th>発がん性評価</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>日本産業衛生学会</td> <td>－</td> <td>1^{*1}</td> </tr> <tr> <td>ACGIH</td> <td>－ (L) ^{*2}</td> <td>A1^{*3}</td> </tr> </tbody> </table> <p>※1 1：人間に対して発がん性のある物質 ※2 (L)：Exposure by all routes should be carefully controlled to levels as low as possible. ※3 A1：ヒトに対して発がん性が確認された物質</p> <p>IARC 1 (Vol.100F)</p>			許容濃度	発がん性評価	日本産業衛生学会	－	1 ^{*1}	ACGIH	－ (L) ^{*2}	A1 ^{*3}
	許容濃度	発がん性評価									
日本産業衛生学会	－	1 ^{*1}									
ACGIH	－ (L) ^{*2}	A1 ^{*3}									

(2) 用途

- ・ 従来は、ゴムの老化防止剤、染料中間体、硫酸塩の検出試薬として使用された (IARC, 2010)。
- ・ 本物質は、染料の製造に使用される 2-アミノビフェニルの不純物となる可能性がある。また、本物質はアニリン、薬剤、化粧品着色料 (D&C Yellow No.1)、食品着色料 (FD&C Yellow No.6)、髪染め剤から検出されたことがある (IARC, 2012)。
- ・ 本物質はジフェニルアミン (リンゴなどの殺菌剤) の不純物と報告されている (IARC, 2010)。
- ・ 変異原性試験または発がん試験で、モデル発がん物質として使用される (IARC, 2010)。

(3) 原料、製法

調査した範囲では、情報は得られなかった。

(4) 生産量/輸出入量/排出・移動量

- ・ 労働安全衛生法で製造等が禁止されている物質（重量>1%）である。
- ・ 本物質は発がん性があるため、米国では 1950 年代半ばから市場向けの生産はされていない。本物質は、薬剤や化粧品の着色料である D & C Yellow No.1 に含まれていたが、この着色料は 1970 年代後期に中止された（IARC, 2010）。
- ・ 本物質の研究用途の生産及び/もしくは供給を行っている国は、中国、ドイツ、香港特別行政区、インド、スイス、米国である（IARC, 2010）。

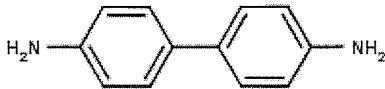
参考文献：

IARC (2010) IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 99.

IARC (2012) IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 100F.

2. 1. 2 ベンジジン

(1) 基本的な情報

物質名	ベンジジン (Benzidine)										
CAS	92-87-5										
分子式	C ₁₂ H ₁₂ N ₂										
構造式											
化審法	官報公示整理番号：－										
化管法	政令番号：－										
許容濃度など	<table border="1"><thead><tr><th></th><th>許容濃度</th><th>発がん性評価</th></tr></thead><tbody><tr><td>日本産業衛生学会</td><td>－</td><td>1^{※1}</td></tr><tr><td>ACGIH</td><td>－ (L) ^{※2}</td><td>A1^{※3}</td></tr></tbody></table> <p>※1 1：人間に対して発がん性のある物質 ※2 (L) : Exposure by all routes should be carefully controlled to levels as low as possible. ※3 A1：ヒトに対して発がん性が確認された物質</p> IARC 1 (Vol.100F)			許容濃度	発がん性評価	日本産業衛生学会	－	1 ^{※1}	ACGIH	－ (L) ^{※2}	A1 ^{※3}
	許容濃度	発がん性評価									
日本産業衛生学会	－	1 ^{※1}									
ACGIH	－ (L) ^{※2}	A1 ^{※3}									

(2) 用途

- ・ ベンジジンは、1850年代から、染料原料として使用され、特にウール、綿、皮革のためのアゾ染料として用いられた (IARC, 2010)。
- ・ ベンジジン基剤の染料としては、Direct Black38、Direct Blue 6、Direct Brown 95 など 300 種以上がある (IARC, 2012)。
- ・ 臨床検査 (潜血) の試薬、ゴムの配合剤、プラスチックフィルム、ミルクの過酸化水素の検出、ニコチンの定量分析。
- ・ 鏡検に用いる染料の不純物 (IARC, 2010)

(3) 原料、製法

調査した範囲では、情報は得られなかった。

(4) 生産量/輸出入量/排出・移動量

- ・ 労働安全衛生法で製造等が禁止されている物質 (重量 >1%) である。
- ・ ベンジジンの製造は、日本、韓国、カナダ、スイスや EU の法律で禁止されている (IARC, 2010)。
- ・ 米国では、1976 年以降、商業目的の大規模な製造はなかったが、診断テスト等の利用のために少量が製造されている (IARC, 2010)。ドイツ、香港と区別行政区、インド、中国、スイス、米国では、ベンジジンの研究用途の製造及び/もしくは供給がなされている (IARC, 2010)。
- ・ 染料製造のためのベンジジンの製造及び使用は開発途上国の一部で行われており、ヨーロッパ諸国から、旧セルビア及びモンテネグロ、韓国に生産が移ったとされる (IARC, 2010)。

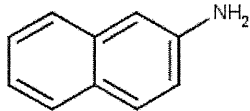
参考文献：

IARC(2010). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 99.

IARC(2012). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 100F.

2. 1. 3 2-ナフチルアミン

(1) 基本的な情報

物質名	2-ナフチルアミン (2-Naphthylamine)										
CAS	91-59-8										
分子式	C ₁₀ H ₉ N										
構造式											
化審法	官報公示整理番号：－										
化管法	政令番号：－										
許容濃度など	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>許容濃度</th> <th>発がん性評価</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>日本産業衛生学会</td> <td>－</td> <td>1^{※1}</td> </tr> <tr> <td>ACGIH</td> <td>－ (L) ^{※2}</td> <td>A1^{※3}</td> </tr> </tbody> </table> <p>※1 1：人間に対して発がん性のある物質 ※2 (L) : Exposure by all routes should be carefully controlled to levels as low as possible. ※3 A1：ヒトに対して発がん性が確認された物質</p> <p>IARC 1 (Vol.100F)</p>			許容濃度	発がん性評価	日本産業衛生学会	－	1 ^{※1}	ACGIH	－ (L) ^{※2}	A1 ^{※3}
	許容濃度	発がん性評価									
日本産業衛生学会	－	1 ^{※1}									
ACGIH	－ (L) ^{※2}	A1 ^{※3}									

(2) 用途

- ・ アゾ染料中間体として使用されていたが、原則として製造等が禁止されている（NITE 調査）。
- ・ 本物質は染料の中間体、ゴムの老化防止剤、2-クロロナフタレン（CAS No.91-58-7；別名 トリレンジイソシアネート）の原料として使用されていた（IARC, 2012）。2-クロロナフタレンは、ポリウレタン、エラストマー、ポリウレタン塗料、ポリウレタン接着剤等の原料（事務局註：ポリウレタンプレポリマーと考えられる）である（化学工業日報社，新化学インデックス 2008 年版）。

(3) 原料、製法

調査した範囲では、情報は得られなかった。

(4) 生産量/輸出入量/排出・移動量

- ・ 本物質は、EU では 1998 年に製造・使用が禁止された。米国では、発がん物質として OSHA によって規制されている。日本では本物質を含有する染料の製造・使用が 1972 年に禁止された（IARC, 2012）。
- ・ 本物質を研究用途で生産及び/もしくは供給している国は、ベルギー、ドイツ、香港特別行政区、中国、スイス、米国である(IARC, 2010)。

参考文献：

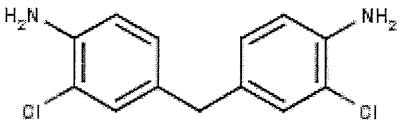
IARC(2010). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 99.

IARC(2012). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 100F.

化学工業日報社，新化学インデックス 2008 年版.

2. 1. 4 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン

(1) 基本的な情報

物質名	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (4,4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline))										
CAS	101-14-4										
分子式	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂										
構造式											
化審法	官報公示整理番号： 4-95；4-96；4-275										
化管法	政令番号：－										
許容濃度など	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>許容濃度</th> <th>発がん性評価</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>日本産業衛生学会</td> <td>0.005 mg/m³</td> <td>2A^{※1}</td> </tr> <tr> <td>ACGIH</td> <td>TWA 0.01 ppm</td> <td>A2^{※2}</td> </tr> </tbody> </table> <p>※1 2A：人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質（証拠がより十分な物質）</p> <p>※2 A2：ヒトに対して発がん性が疑われる物質</p> <p>IARC 1 (Vol.100F)</p>			許容濃度	発がん性評価	日本産業衛生学会	0.005 mg/m ³	2A ^{※1}	ACGIH	TWA 0.01 ppm	A2 ^{※2}
	許容濃度	発がん性評価									
日本産業衛生学会	0.005 mg/m ³	2A ^{※1}									
ACGIH	TWA 0.01 ppm	A2 ^{※2}									

(2) 用途

- 化学工業日報社「16112の化学商品」によれば、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（MBOCA）の用途及び製造業者は以下のとおりである。

用途：ウレタンエストラマー、防水剤・床材・全天候型舗装材用等のウレタン樹脂硬化剤、エポキシ樹脂硬化剤、染料中間体

製造業者：イハラケミカル工業、和歌山精化工業、DIC

- ・ 本物質は、エポキシ樹脂の硬化剤として使用される。ジイソシアネート基材料のプレポリマー樹脂に混ぜると、硬く、抵抗性のあるポリウレタン製品になる。ポリウレタンのプレポリマーは、注型用のウレタンゴムの製品（衝撃吸収材、コンベヤーのベルトなど）に使用される（IARC, 2010）。
- ・ 化学物質の排出経路データシート（NEDO）によれば、製造されたMBOCAのほとんどが化学工業で使用され、工業製品として、ウレタン防水剤、ウレタン床材、全天候型舗装材（陸上競技場など）が製造されている。

以上から、MBOCAの主な用途は、ウレタンエストラマー、防水剤・床材・全天候型舗装材用のウレタン樹脂硬化剤であると考え、以下にウレタン原料工業会（2010）「ポリウレタン原料工業の概要、第4版。」に基づき、本物質が添加されるウレタン製品の概要及び用途をまとめた。

ポリウレタンエストラマーの概要・用途

概要：

- ・ ポリウレタンエラストマーは、ゴムとプラスチックとの中間領域を埋める製品で、反発弾性、耐摩耗性、機械強度、耐油性、耐薬品性、耐候性などの諸特性を持っている。
- ・ ポリウレタンエラストマーは、液状成形されるもの（注型タイプ）、固形成形されるもの（混練タイプ、熱可塑性タイプ）などに分けられるが、架橋や硬化手段などから、熱硬化性タイプと熱可塑性タイプに通常、大別される。ポリウレタンエストラマーは長鎖ポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤を反応させて得られ、ハードセグメント（硬い剛直ポリマー鎖部分）及びソフトセグメント（柔軟な可撓ポリマー部分）からなるブロックポリマーであり、原料の選択により線状ポリマーから三次元網目状ポリマーまで得られ、また、軟質から硬質までの種々の性質をもった製品が得られる。
- ・ MBOCAは、注型エラストマー等の鎖延長剤として使用される。なお、鎖延長剤は、短鎖の多官能化合物であり、イソシアネート（ポリウレタンの原料）と反応して、組成、分子量、架橋密度を調整し、ポリウレタンに変化を与える。
- ・ 注型（熱硬化）タイプのポリウレタンエラストマーの使用原料は下記のとおりである。

イソシアネート：

トリレンジイソシアネート（TDI）
ジフェニルメタンイソシアネート（MDI）
ナフタレンジイソシアネート（NDI）
トリジンジイソシアネート（TODI）

長鎖ポリオール：

ポリエーテル
ポリエステル
ポリカーボネート
ポリブタジエン

鎖延長剤・架橋剤：

- 1,4-ブタンジオール
- トリメチロールプロパン
- 1,3-ブタンジオール
- 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MBOCA)

用途：製紙用ロール、鉄板圧延用ロール、ソリッドタイヤ、タイミングベルト、スノーブレード（ワイパーの拭取りゴム部）、OA 機器用ロール

- ・ MBOCA が鎖延長剤・架橋剤として用いられる注型（熱硬化）タイプのポリウレタンエラストマーは、建築用途の塗膜防水剤、床材、シーリング材、スポーツ舗装材などに分派・発展している。

防水材の概要・用途

概要：

- ・ 防水材には、一液硬化型（材料中のイソシアネート基が空気中やコンクリート中の水分と反応して硬化するタイプ）と主剤・硬化剤からなる二液硬化型がある。MBOCA が使用されるのは、二液硬化型の防水材である。
- ・ 二液硬化型の防水材は手塗りで、コンクリートやモルタル等の建築構造物上に塗布する。最近では、専用の二液混合スプレーマシンで 2 成分を別々に高圧圧送し、スプレーガンの部位で混合・吹付塗装するタイプのものもできた。
主剤は、長鎖ポリオールとこれに過剰のジイソシアネートを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーである。硬化剤は、ポリオール、ポリアミン（MBOCA を含む）などの架橋剤に、副資材（無機充填剤、可塑剤、沈降防止剤、消泡剤、触媒など）を配合混練したものである。主剤と硬化剤の混合比は、一般に 1：1 あるいは 1：2 である。
- ・ 二液硬化型は、主剤中のイソシアネート基と硬化剤中のポリオール、ポリアミンが反応して硬化し、防水層を形成する。

用途：ビル、マンション等の屋上、ベランダ、開放廊下等の防水

床材・弾性舗装材の概要・用途

概要：

- ・ 床材、弾性舗装材に使用する原料は、二液硬化型防水材と基本的に同じである。
- ・ 床材は、高強度、高耐磨耗性が要求されるため、防水材に比べて、主剤のウレタンポリマー中のイソシアネート基含有率量が多く、これと反応してハードセグメントとなる硬化剤中のポリアミンの量も多くなる。配合比は一般に、主剤：硬化剤=1：1 である。
- ・ 弾性舗装材は、適度な弾性と耐磨耗性を持った床材の応用商品であり、防水材と床材の中間的な性質を持つ。

用途：床材は、学校、病院、事務所、化学・食品工場の床や廊下等
弾性舗装材は、体育館、テニスコート、陸上競技場のスポーツ施設

(3) 原料、製法

化学物質の排出経路データシート (NEDO) によれば、MBOCA の原料は、*o*-クロロアニリンである。

製法は、ホルムアルデヒドに *o*-クロロアニリンを反応させて製造する (IARC, 2010)。

(4) 生産量/輸出入量/排出・移動量

生産量：推定 6,000 t (化学工業日報社 16112 の化学商品/新化学インデックス (2012))

化審法監視化学物質届出：平成 19 年度 2,696 t；平成 20 年度 2,477 t；平成 21 年度 2,062 t

排出・移動量 (化管法) (平成 21 年度)：移動量 33,169 kg；排出移動量 9,600 kg

化学物質の排出経路データシート (NEDO, 平成 15 年度) による製造・輸入量等：

原料から MBOCA の製造まで：

o-クロロアニリンの輸入量 (4,000 t)

⇒製造・輸入量 (4,000 t)

⇒国内使用量 (樹脂架橋剤原料：4,000 t)

⇒ 化学工業

⇒工業製品 (MOCA、ウレタンエストラマー用硬化剤等)

MBOCA から製品まで：

MBOCA の製造量 (4,000 t)

⇒製造・輸入量 (4,000 t)

⇒国内使用量 (ウレタン樹脂硬化剤：4,000 t)

⇒ほとんどが化学工業、一部がゴム製品製造業・プラスチック製品製造業

⇒工業製品 (ウレタン防水剤、ウレタン床材、全天候型舗装材 (陸上競技場など))

MBOCA を含有すると考えられるポリウレタン製品の出荷量 (ウレタン原料工業会 (2010) 「ポリウレタン原料工業の概要. 第 4 版.」)：

MBOCA 硬化のプレポリマーの年間出荷量 (t/年)

タイプ	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年	2003年
PPG系	1,156	1,172	1,277	1,219	1,068	1,043	1,207	1,162	1,171	1,235
PTMG系	1,364	1,532	1,602	1,659	1,512	1,531	1,522	1,396	1,441	1,592
PPG/PTMG系	90	100	107	106	114	111	81	87	96	91
ポリエステル系	763	871	934	833	822	873	940	913	973	1,031
合計	3,373	3,675	3,920	3,817	3,516	3,558	3,750	3,558	3,681	3,949

建築・土木用ウレタンの出荷量 (t/年)

用途例	2000年	2001年	2002年	2003年
防水材	39,613	38,742	36,795	38,580
床材	6,570	5,211	5,321	5,029
シーリング材	11,726	10,910	10,914	12,262
外装材	122	136	143	107
その他	7,276	7,050	7,798	7,451
建築向け 計	65,307	62,049	60,971	63,429
舗装材	5,011	5,057	4,670	4,002
土木向け 計	5,011	5,057	4,670	4,002
合計	70,318	67,106	65,641	67,431

参考文献：

(独) 製品評価技術基盤機構. 化学物質総合情報提供システム.

化学工業日報社(2012). 16112 の化学商品 (2012 年度)

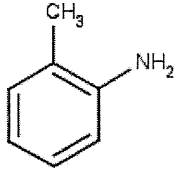
IARC(2010). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Vol. 99.

ウレタン原料工業会(2010). ポリウレタン原料工業の概要. 第4版. (平成17年7月).

化学物質の排出経路データシート.平成15年度 NEDO「化学物質のリスク評価及びリスク評価手法の開発」プロジェクト

2. 1. 5 o-トルイジン

(1) 基本的な情報

物質名	o-トルイジン (o-toluidine)										
CAS	95-53-4										
分子式	C ₇ H ₉ N										
構造式											
化審法	官報公示整理番号：3-186										
化管法	政令番号：1-299										
許容濃度など	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>許容濃度</th> <th>発がん性評価</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>日本産業衛生学会</td> <td>1 ppm</td> <td>2A^{※1}</td> </tr> <tr> <td>ACGIH</td> <td>TWA 2 ppm</td> <td>A3^{※2}</td> </tr> </tbody> </table> <p>※1 2A：人間に対しておそらく発がん性があると考えられる物質（証拠がより十分な物質）</p> <p>※2 A3：動物に対して発がん性が確認された物質であるが、ヒトへの関連性は不明</p> <p>IARC 1 (Vol.100F)</p>			許容濃度	発がん性評価	日本産業衛生学会	1 ppm	2A ^{※1}	ACGIH	TWA 2 ppm	A3 ^{※2}
	許容濃度	発がん性評価									
日本産業衛生学会	1 ppm	2A ^{※1}									
ACGIH	TWA 2 ppm	A3 ^{※2}									

(2) 用途

- ・ o-トルイジンの9割が染料・顔料の中間体原料として使用されている。その他にはエポキシ樹脂硬化剤の原料としても使用されている（製品評価技術基盤機構，2004）。
- ・ o-トルイジンから製造される染料・顔料の主要な中間体として以下が挙げられる（IARC，2010）。

アセトアセト-*ortho*-トルイジン

3-ヒドロキシ-2-ナフトイル-*ortho*-トルイジン

2-トルイジン-5-スルホン酸

*ortho*アミノ・アゾ・トルエン

このうち、アセトアセト-*ortho*-トルイジン（別名：o-アセトアセトトルイジド (AAOT)；CAS 93-68-5）については日本においても生産されている。生産量は、2001年では1,000～1,500 t(OECD SIDS)、2007年では700 t(推定；化学工業日報社，15509の化学商品(2009年版))であった。製造業者として紀和化学工業、大日精化学工業、三星化学工業が挙げられている（化学工業日報社，15509の化学商品(2009年版)）。

AAOT は、 σ トルイジンのアミノ基がアシル化された化学構造を有し、 σ トルイジンとジケテンから合成され、ハンザエロー、ベンジジンエローなどのアゾ顔料の合成原料として用いられる物質とされる(化審法データベース)。また、OECD SIDS(2003)によれば、Pigment Yellow 9、14、16、174、Orange 1 の顔料に使用されており、これらの顔料はインク、塗料、文房具、着色剤(樹脂、繊維、皮革、紙、ゴムなど)として使用されるとのことである。

- σ トルイジンから製造されるエポキシ樹脂の硬化剤として、メチレン-ビス-2-メチルシクロヘキシルアミン(methylene-bis-2-methylcyclohexylamine)が挙げられる(IARC, 2010)。
- 特定芳香族アミン類の一つである 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン(CAS No. 838-88-0)は、 σ トルイジンを原料とする物質で、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂用硬化剤、合成樹脂中間体として使用される(化学工業日報社, 15509 の化学商品)。しかしながら、生産量等の情報は得られなかった。
- σ トルイジンは、除草剤の中間体、ゴムの老化防止剤に使用される(IARC, 2010)。

(3) 原料、製法

ニトロトルエンを原料として、鉄と塩酸による還元で得られる(化学工業日報社, 15509 の化学商品(2009年版))。

(4) 生産量/輸出入量/排出・移動量

化審法監視化学物質届出：製造・輸入量 509 t (平成 21 年度)

化学工業日報社(16112 の化学商品)/新化学インデックス 2012)：

2010 年 輸出 320,342 kg ; 輸入 5,132,332 kg

(輸出入ともトルイジンおよびその誘導体ならびにこれらの塩)

製造業者：住友化学

輸入業者：エス・エヌ・ピー・イー・ジャパン(SNPE グループ)、BASF ジャパン(BASF)、三井物産、ランクセス(ランクセス)クラリアントジャパン(クラリアント)

排出・移動量(化管法)(平成 22 年度)：移動量 370,313 kg ; 排出量 5,084 kg

化学物質の排出経路データシート(NEDO, 平成 16 年度)による製造・輸入等：

σ トルエンの製造・輸入量(557 t)

⇒合成原料(557 t)

⇒化学工業

⇒工業製品(染料・顔料中間体、エポキシ樹脂製品)