

天然繊維製品におけるアゾ染料由来の特定芳香族アミンの定量分析

印南佳織、松田卓也¹⁾、高橋和長、山崎翠、松尾千鶴子²⁾、吹譯友秀、吉田智也

Kaori INNAMI, Takuya MATSUDA¹⁾, Kazunaga TAKAHASHI, Midori YAMAZAKI, Chizuko MATSUO²⁾,
Tomohide FUKIWAKE and Tomoya YOSHIDA

A Quantitative Measurement of Carcinogenic Aromatic Amines Derived from Azo Dyes in Natural Fiber Textile Products

要旨

平成28年度より、特定芳香族アミンを生ずるおそれのあるアゾ染料を含有する繊維製品の規制が始まり、本県においても試買調査等により対応を行っている。分散染料が使用されていない天然繊維製品について含有量を分析した結果、2製品において特定芳香族アミンが検出されたが、基準値を超過した製品はなかった。

キーワード：家庭用品、アゾ染料、特定芳香族アミン、天然繊維製品

Keywords: household product, azo dye, carcinogenic aromatic amine, natural fiber textile product

(平成30年6月13日受付 平成30年7月19日受理)

はじめに

繊維製品等の染料として用いられるアゾ染料の中には、発がん性を有するまたはその恐れのある特定芳香族アミンを容易に生成するものがある。それら特定芳香族アミン24物質について、平成28年4月1日付で「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」という。）の施行規則が一部改正され、繊維製品等における基準値が定められると共に試験法が示された¹⁾。当該試験法においては、製品中の分散染料の使用又は不使用により分析方法が異なるが、JIS L1940-1 付属書 D²⁾によれば、分散染料は天然繊維（綿、羊毛等）には使用されない。

また、試験を実施するにあたっては、JIS L 1940²⁾を参考に特定芳香族アミンの添加回収試験を予め実施し、規定の回収率を満たしていることが求められている⁴⁾。

今回、特定芳香族アミンの分析をするに当たって添加回収試験を実施した。また、千葉県内で販売されている繊維製品のうち、分散染料が使用されていない天然繊維製品について、特定芳香族アミンの定量分析を行ったのでその結果を報告する。

実験方法

1. 試料

平成28年4月から10月に千葉県内の販売店で試買した天然繊維製品（綿100%と表記されたもの）8製品を対象試料とした。

2. 試薬及び標準品

1) 試薬

クエン酸一水和物及びメチル-*tert*-ブチルエーテルは関東化学製の特級、亜ジチオン酸ナトリウムは関東化学製を用いた。水酸化ナトリウム及びメタノールは、和光純薬製の特級を用いた。ケイソウ土カラムは、

Agilent 製 Chem Elut 20 mL を用いた。

2) 標準品

特定芳香族アミン類混合標準液（21種）、アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液は関東化学製の環境分析用を、4-アミノジフェニル、ベンジジン及び2-ナフチルアミンは Accustandard 製を用いた。内部標準物質のアントラセン-d₁₀は、関東化学製の環境分析用を用いた。

3. 測定対象とした特定芳香族アミン

規制対象である特定芳香族アミン24物質及びパラ-フェニルアゾアニリン（No.22）の分解により生じる2物質を表-1に示した。

No.22は、家庭用品規制法施行規則別表第一に示された試験操作によって還元され、アニリン（No.25）及び1,4-フェニレンジアミン（No.26）が生じる。よって、試料より No.25 及び No.26 が 5 µg/g 以上検出された場合は、家庭用品規制法施行規則別表第一に記載された別の反応条件で追加試験を行い、No.22の存在を確認することが規定されている¹⁾。

2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン（No.5）と2-メチル-5-ニトロアニリン（No.6）については、試験操作により還元され、別の特定芳香族アミン（No.18及びNo.19）に変化するため、No.5及びNo.6は測定対象外とした⁵⁾、⁶⁾。

4. 標準液の調製

環境分析用特定芳香族アミン類混合標準液（21種）、4-アミノジフェニル、ベンジジン及び2-ナフチルアミンを混合し、メタノール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルで希釈し、特定芳香族アミン類24種混合標準液（3 µg/mL）を調製した。また、アントラセン-d₁₀をメタノール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルで希釈して内部標準液（80 µg/mL）を調製した。

特定芳香族アミン類24種混合標準液1 mLを正確

1) 現：千葉県長生健康福祉センター 2) 元千葉県衛生研究所

表-1 測定対象物質

No.	化合物名	モニターイオン
1	4-アミノジフェニル	169
2	ベンジジン	184
3	4-クロロ-2-メチルアニリン	141
4	2-ナフチルアミン	115
5	2-メチル-4-(2-トリルアゾ) アニリン	—
6	2-メチル-5-ニトロアニリン	—
7	パラ-クロロアニリン	127
8	2,4-ジアミノアニソール	123
9	4,4'-メチレンジアニリン	198
10	3,3'-ジクロロベンジジン	252
11	3,3'-ジメトキシベンジジン	244
12	3,3'-ジメチルベンジジン	212
13	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	226
14	2-メトキシ-5-メチルアニリン	137
15	3,3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン	266
16	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	200
17	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	216
18	オルト-トルイジン	106
19	2,4-ジアミノトルエン	121
20	2,4,5-トリメチルアニリン	120
21	オルト-アニシジン	123
22	パラ-フェニルアゾアニリン	197
23	2,4-ジメチルアニリン	121
24	2,6-ジメチルアニリン	121
25	アニリン	93
26	1,4-フェニレンジアミン	108

に採り、内部標準液を正確に 50 μ L 加えたものを特定芳香族アミン類 24 種定量用標準液とした。

環境分析用アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液をメタノール及びメチル-*tert*-ブチルエーテルで希釈し、アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液 (0.5 μ g/mL) を調製した。これを正確に 1 mL 採り、内部標準液を正確に 50 μ L 加えたものをアニリン・1,4-フェニレンジアミン定量用標準液とした。

5. 装置及び測定条件

装置として、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用いた。GC 部は、Agilent 製 6890 ガスクロマトグラフを、MS 部は同 5975 質量分析計を用いた。

1) GC 条件

カラム : DB-35MS (0.25 mm i.d.×30 mm, 0.25 μ m) 、
カラム温度 : 55 $^{\circ}$ C (5 分) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 230 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 290 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分昇温 \rightarrow 310 $^{\circ}$ C (5 分) 、キャリアガス : 高純度ヘリウム (99.999 %) 、流量 : 1 mL/分、注入量 : 1 μ L、注入方法 : スプリットレス、注入口温度 : 250 $^{\circ}$ C

2) MS 条件 (SIM/SCAN モード同時測定)

イオン化法 : 電子衝撃イオン化 (EI) 法

(1) SCAN 条件

測定質量範囲 : m/z 60-300

(2) SIM 条件

モニターイオン : 表 1 を参照

6. 試験溶液の調製

家庭用品規制法施行規則別表第一に示された特定芳香族アミンの試験法¹⁾に基づいて、試験溶液を調製した。なお、エバポレーターの減圧条件については、小泉らの報告⁷⁾を参考に、340 hPa 程度とした。試験溶液を正確に 1 mL 採り、内部標準液 50 μ L を正確に加えたものについて GC-MS で分析した。併せて、特定芳香族アミン類 24 種定量用標準液及びアニリン・1,4-フェニレンジアミン定量用標準液についても分析を行い、各特定芳香族アミン、アニリン及び 1,4-フェニレンジアミンの面積値と内部標準の面積値との比を用いて、繊維製品中の特定芳香族アミンの定量を行った。

結果及び考察

1. 添加回収試験

繊維製品を分析するに当たり、予め添加回収試験を実施した。各々の特定芳香族アミンの添加量が 10 μ g となるよう標準液を添加し、家庭用品規制法施行規則別表第一に示された試験操作¹⁾に基づいて実施した。No.22 については、別の反応条件¹⁾による追加試験の操作方法に基づいて回収率を求めた。いずれも、繊維製品等の試料は用いず、反応容器に標準液を添加した。

JIS L 1940 に記載された目標回収率及び添加回収試験の実施結果について、表-2 に示した。いずれも、目

表-2 添加回収試験結果

No.	化合物名	回収率 (%)	目標回収率 (%)
1	4-アミノジフェニル	97.8	70
2	ベンジジン	89.1	70
3	4-クロロ-2-メチルアニリン	95.7	70
4	2-ナフチルアミン	87.3	70
7	パラ-クロロアニリン	93.1	70
8	2,4-ジアミノアニソール	31.0	20
9	4,4'-メチレンジアニリン	84.9	70
10	3,3'-ジクロロベンジジン	99.2	70
11	3,3'-ジメトキシベンジジン	113.1	70
12	3,3'-ジメチルベンジジン	106.1	70
13	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	102.1	70
14	2-メトキシ-5-メチルアニリン	96.3	70
15	3,3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン	104.1	70
16	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	80.3	70
17	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	98.2	70
18	オルト-トルイジン	143.2	50
19	2,4-ジアミノトルエン	92.3	50
20	2,4,5-トリメチルアニリン	94.2	70
21	オルト-アニシジン	94.6	70
22	パラ-フェニルアゾアニリン	91.5	60
23	2,4-ジメチルアニリン	96.2	未設定
24	2,6-ジメチルアニリン	94.0	未設定
25	アニリン	87.3	70
26	1,4-フェニレンジアミン	不検出	未設定

表-3 試料から検出された特定芳香族アミン類

試料	検出された 特定芳香族アミン類	含有量 ($\mu\text{g/g}$)
帽子	パラ-クロロアニリン	0.501
	アニリン	2.29
手袋	パラ-クロロアニリン	1.41

含有量は、有効数字3桁で表示した。

標回収率を達成した。しかし、No.18 及び No.19 については、添加した標準液における No.5 及び No.6 が還元された生成した分も含まれる。よって、No.18 及び No.19 については、今後、単品の標準品を用いた添加回収試験が必要である。また、2,4-ジメチルアニリン (No.23) 及び 2,6-ジメチルアニリン (No.24) については目標回収率が設定されていないが、参考として回収率を計算したところ、それぞれ 96.2% 及び 94.0% と良好な結果が得られた。

アニリン及び 1,4-フェニレンジアミンについて、添加量を 5 μg として同様に試験操作を行い、別途添加回収試験を実施した。アニリンは、設定された目標回収率を達成した (表-2)。1,4-フェニレンジアミンについては目標回収率が設定されておらず、添加回収試験の結果、不検出となった。

2. 繊維製品の分析結果

中衣 1 製品、外衣 1 製品、手袋 2 製品、帽子 1 製品

(出生後 24 ヶ月以内の乳幼児用のもの)、下着 1 製品、手袋 1 製品、寝衣 1 製品 (出生後 24 ヶ月以内の乳幼児用のものを除く) 計 8 製品について分析を行った結果、乳幼児用の帽子からパラ-クロロアニリンが、乳幼児用ではない手袋 (アームカバー) からアニリン及びパラ-クロロアニリンが検出された (表-3)。パラ-クロロアニリンについて、いずれの製品においても、特定芳香族アミン類の基準値である 30 $\mu\text{g/g}$ を超過しなかった。また、アニリンについても追加試験の基準値となる 5 $\mu\text{g/g}$ を超過しなかったため、追加試験は実施しなかった。

まとめ

添加回収試験を行った結果、目標回収率を達成した。県内で買い上げを行った天然繊維製品 8 製品のうち、2 製品から特定芳香族アミンが検出されたが、基準値を超過しなかった。今後は、分散染料が使用され

ている製品について分析法を検討し、家庭用品規制法への対応を図る予定である。

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施行規則別表第一,厚生労働省令第124号,平成27年7月9日
- 2) JIS L 1940-1 : 2014(ISO-24362-1 : 2014) 繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量法—第1部 : 繊維の抽出及び非抽出による特定アゾ色素の使用の検出
- 3) JIS L 1940-3 : 2014(ISO-24362-3 : 2014) 繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量法—第3部 : 4-アミノアゾベンゼンを放出する特定アゾ色素の使用の検出
- 4) 化学的变化により容易に特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物を含有する家庭用繊維製品等について,薬生化発0620第10号,平成28年6月20日改正
- 5) 安田匡志,佐藤徳子,大久保祥嗣,八木正博 : 特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物を含有する家庭用品の試験法に係る検討,神戸市環境保健研究所報,45,41-43(2017)
- 6) 狩野真由子,東海敬一,毛利淳子,佐藤修一 : 特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物検査方法の検討,仙台市衛生研究所報,46,96-100(2017)
- 7) 小泉義彦,吉田俊明,味村真弓,大山正幸 : 第53回全国衛生化学技術協議会年会講演集,226-227(2016)