

繊維製品に含まれるアゾ化合物由来の特定芳香族アミン類の試験法に関する検討

宮本道彦・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Study on testing method of primary aromatic amines (PAAs) derived from azo compounds contained in textile products

Michihiko MIYAMOTO and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

平成 28 年 4 月 1 日「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律第 2 条第 2 項の物質を定める政令」が改正, 施行され, 有害物質として新たに 24 種の芳香族アミンを生成するアゾ化合物が指定されるとともに, 基準及び試験法が定められた. これに伴い, 検査体制を整備するため, GC-MS による定量分析法及び HPLC-PDA による定性分析法における分析条件の検討を実施した. GC-MS 分析による検出下限は実試料換算で 0.004~0.03 $\mu\text{g/g}$, 定量下限は実試料換算で 0.02~0.06 $\mu\text{g/g}$ であった. HPLC-PDA 分析では対象成分が概ね分離した良好なクロマトグラムが得られた. 添加回収試験において, JIS L 1940-1:2014 の最低要求基準を満たしたものは半数程度に留まったため, 今後, 前処理の各工程における影響を検証する必要がある.

Key Words: アゾ化合物 azo compound, アゾ染料 azo colorant, 特定芳香族アミン類 primary aromatic amines (PAAs), 家庭用品 household products, 繊維製品 textile products, ガスクロマトグラフ質量分析計 GC-MS, フォトダイオードアレイ検出器付き高速液体クロマトグラフ HPLC-PDA

1 はじめに

アゾ色素は工業分野では染料や顔料として, 食品や化粧品分野では着色料として用いられる等, 産業において広く用いられている色素である. しかし, 一部のアゾ色素は, 体内及び体表面の常在細菌, 生体内酵素により還元分解され, 発がん性を有する特定芳香族アミン (以下「特定 PAAs」という.) を生成する恐れがあることが報告されている.

このため EU や中国をはじめとした諸外国では既に規制されてきたが^{1, 2)}, 我が国においても平成 21 年に日本繊維産業連盟が, 平成 24 年に日本皮革産業連合会が自主基準を策定し運用してきた^{3, 4)}.

平成 27 年 4 月 8 日付け厚生労働省医薬食品局長通知「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律第 2 条第 2 項の物質を定める政令の一部を改正する政令の制定について」により, 有害物質として新たに化学的变化により容易に 24 種の芳香族アミンを生成するアゾ化合

物が指定されるとともに, 平成 27 年 7 月 9 日付け厚生労働省医薬食品局通知「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の制定について」により, アゾ化合物に係る基準及び試験法が定められた. 改正政令及び施行規則は, 平成 28 年 4 月 1 日より施行されている^{5, 6)}.

この改正を受け, 施行規則に定められた試験法を基に, ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) による定量分析法及び特定 PAAs が基準値を超えて検出された場合に用いるフォトダイオードアレイ検出器付き高速液体クロマトグラフ (HPLC-PDA) による定性分析法の分析条件の検討を行い, 併せて添加回収試験を実施したので, その結果を報告する.

2 実験方法

2.1 測定対象物質

GC-MS による分析では、測定対象物質を「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」で規制されているアゾ化合物由来の特定 PAAs 24 物質及び *p*-フェニルアゾアニリンの還元分解により生成するアニリン並びに 1,4-フェニレンジアミンの計 26 物質とした。

HPLC-PDA による分析では、上記からアニリン及び 1,4-フェニレンジアミンを除いた計 24 物質とした。測定対象物質の詳細を表 1 に示す。

表 1 測定対象物質

No.	Compound name	CAS No.
1	4-Aminodiphenyl	92-67-1
2	<i>o</i> -Anisidine	90-04-0
3	<i>o</i> -Toluidine	95-53-4
4	4-Chloro-2-methylaniline	95-69-2
5	2,4-Diaminoanisole	615-05-4
6	4,4'-Diaminodiphenyl ether	101-80-4
7	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	139-65-1
8	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	838-88-0
9	2,4-Diaminotoluene	95-80-7
10	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	101-14-4
11	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
12	2,4-Dimethylaniline	95-68-1
13	2,6-Dimethylaniline	87-62-7
14	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
15	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
16	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
17	2-Naphthylamine	91-59-8
18	<i>p</i> -Chloroaniline	106-47-8
19	<i>p</i> -(Phenylazo)aniline	60-09-3
20	Benzidine	92-87-5
21	2-Methyl-4-[(2-tolyl)azo]aniline	97-56-3
22	2-Methyl-5-nitroaniline	99-55-8
23	4,4'-Methylenedianiline	101-77-9
24	2-Methoxy-5-methylaniline	120-71-8
25	Aniline	62-53-3
26	1,4-phenylenediamine	106-50-3
I.S.1	Naphthalene-d ₈	1146-65-2
I.S.2	2,4,5-Trichloroaniline	636-30-6
I.S.3	Anthracene-d ₁₀	1719-06-8

2.2 試薬等

2.2.1 標準品

特定芳香族アミン類混合標準原液：関東化学社製 特定芳香族アミン類混合標準液（21 種）（環境分析用、各 100mg/L アセトニトリル溶液）

4-アミノジフェニル標準液：AccuStandard 社製 4-アミノジフェニル標準液（環境分析用、100mg/L アセトニトリル溶液）

ベンジジン標準原液：AccuStandard 社製 ベンジジン標準液（環境分析用 100mg/L アセトニトリル溶液）

2-ナフチルアミン標準原液：AccuStandard 社製 2-ナフチルアミン標準液（環境分析用 100mg/L アセトニトリル溶液）

アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準原液：関東化学社製 アニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液（環境分析用、各 100mg/L アセトニトリル溶液）

2.2.2 内部標準物質

ナフタレン-d₈ 標準品：関東化学社製 ナフタレン-d₈ 標準品（環境分析用）

2,4,5-トリクロロアニリン標準品：関東化学社製 2,4,5-トリクロロアニリン標準品（環境分析用）

アントラセン-d₁₀ 標準品：関東化学社製 アントラセン-d₁₀ 標準品（環境分析用）

2.2.3 その他の試薬等

メチル-tert-ブチルエーテル (MTBE)：関東化学社製 残留農薬試験・PCB 試験用（5,000 倍濃縮検定品）

メタノール：関東化学社製 残留農薬試験・PCB 試験用（5,000 倍濃縮検定品）

10%水酸化ナトリウム水溶液：水酸化ナトリウム（和光純薬工業社製 特級）2g を超純水 98mL に溶解させたものを用いた。

クエン酸緩衝液：クエン酸一水和物（和光純薬工業社製 特級）12.526g 及び水酸化ナトリウム 6.320g を超純水に溶解し、1,000mL としたもの（pH6.0）を用いた。

亜ジチオン酸ナトリウム水溶液：亜ジチオン酸ナトリウム（関東化学社製 特級）20g を超純水に溶解し、100mL としたものを用いた。

ケイソウ土カラム：ジーエル・サイエンス社製 InertSep K-Solute 20mL

HPLC 移動相 A：リン酸二水素カリウム（和光純薬工業社製 特級）0.68g を超純水に溶解して 1,000mL としたものに、メタノール（和光純薬工業社製 高速液体クロマトグラフィー用）150mL を加えたものを用いた。

HPLC 移動相 B：メタノール（和光純薬工業社製 高速液体クロマトグラフィー用）

2.3 機器等

GC-MS：島津製作所社製 GCMS-QP2020

HPLC-PDA：島津製作所社製 Nexera XR シリーズ（ポンプ①：LC-20ADXR, ポンプ②：LC-20ADXR, デガッサー：DGU-20A5R, オートサンプラー：SIL-20ACXR, カラムオーブン：CTO-20AC, PDA 検出器：SPD-M30A（85mm 高感度セル））

超純水製造装置：オルガノ社製 PURERAB flex-UV 及びその前処理装置としてオルガノ社製 PURELITE

PRB-002A を用いた。

ロータリーエバポレーター：ビュッヒ社製 R-210, B-491, V-700, V-850 及び R-100, B-100, V-100, I-100 を用いた。冷却循環装置として柴田化学社製 CoolMan PAL C-331 を用いた。

2.4 GC-MS による分析

2.4.1 標準溶液の調製

ナフタレン- d_8 標準品, 2,4,5-トリクロロアニリン標準品及びアントラセン- d_{10} 標準品をそれぞれメタノールに溶解し, 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。これらを等容量混合したものに MTBE を加えて希釈し, 各 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。さらにこれを MTBE で希釈し, 各 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ としたものを内部標準溶液とした。

特定芳香族アミン類混合標準原液, 4-アミノジフェニル標準原液, ベンジジン標準原液, 2-ナフチルアミン標準原液及びアニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準原液を等容量混合したものに MTBE を加えて希釈し, 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液 (26 種) とした。この 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液 (26 種) を MTBE で適宜希釈し, その 1mL を正確に採り, 内部標準溶液 50 μL を正確に加えたものを標準溶液とした。

2.4.2 GC-MS 測定条件

GC-MS 測定条件は, 施行規則に示される試験法に基づき, 以下の表 2 のとおりとした。

表 2 GC-MS 測定条件

カラム	Rtx-35MS 内径0.32mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μm (レステック社製)
キャリアガス	He
流速	1.0mL/min
昇温条件	55 $^{\circ}\text{C}$ (5min)-15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -230 $^{\circ}\text{C}$ (0min)- 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -290 $^{\circ}\text{C}$ (0min)-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -
注入口温度	280 $^{\circ}\text{C}$
注入量	2 μL
注入方法	スプリット(10:1)
インターフェース温度	280 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
イオン化法	EI

2.4.3 検量線の直線性の検討

0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製した標準溶液を測定, 得られた測定対象物質と内部標準物質のピーク面積比から検量線を作成し, その決定係数 (r^2) を確認した。

2.4.4 検出下限及び定量下限の検討

0.0075, 0.01, 0.02, 0.05, 0.075 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液を測定し, 得られた測定対象物質と内部標準物質のピーク面積

比から検量線を作成した。0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液を 10 回繰り返し測定した定量値の標準偏差 (σ) から, 以下に示す式により算出した下限値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) を実試料の下限値 ($\mu\text{g}/\text{g}$) に換算した。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) : LOD = 3\sigma$$

$$\text{定量下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) : LOQ = 10\sigma$$

2.4.5 添加回収試験

50mL 容ガラス製ねじ口びんを反応容器とし, 細切した無着色の綿製品 1.0g を入れた反応容器に特定芳香族アミン類混合標準原液, 4-アミノジフェニル標準液, ベンジジン標準原液及び2-ナフチルアミン標準原液を特定 PAAs 各 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように入れ, 施行規則に示される試験法に従い前処理を行い, MTBE で 10mL に定容したものを試験溶液とした。試験溶液 1mL を正確に採り, 内部標準溶液 50 μL を正確に加えたものを GC-MS 分析に供した。操作フローを図 1 に示す。

今回の添加回収試験では, 前処理の還元工程により 2-メチル-5-ニトロアニリンは 2,4-ジアミノトルエンに, 2-メチル-4-[2-トリルアゾ]アニリンは *o*-トルイジンに, *p*-フェニルアゾアニリンはアニリン及び 1,4-フェニレンジアミン分解されるため, これら 7 物質を除いた 19 物質を対象とした。

2.5 HPLC-PDA による分析

2.5.1 標準溶液の調製

特定芳香族アミン類混合標準原液, 4-アミノジフェニル標準原液, ベンジジン標準原液及び2-ナフチルアミン標準原液を等容量混合したものにメタノールを加え 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液 (24 種) とした。これをメタノールで希釈し, 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ としたものを標準溶液とした。

2.5.2 HPLC-PDA 測定条件

HPLC-PDA 測定条件は, 施行規則に示される試験法に基づき, 以下の表 3 のとおりとした。

表 3 HPLC-PDA 測定条件

カラム	Zorbax Eclipse XDB-C18 内径4.6mm, 長さ150mm, 粒径3.5 μm (アジレント・テクノロジー社製)
カラム温度	32 $^{\circ}\text{C}$
グラジエント条件	10%B(0min)-(22.5min)-55%B(0min)- (5min)-95%B(1min)-(0.5min)-
流速	0.6mL/min(27.5min)-(1min)- 2mL/min(0min)-(2.5min)-
注入量	5 μL
測定波長	240, 260, 280, 380nm (200~600nm)

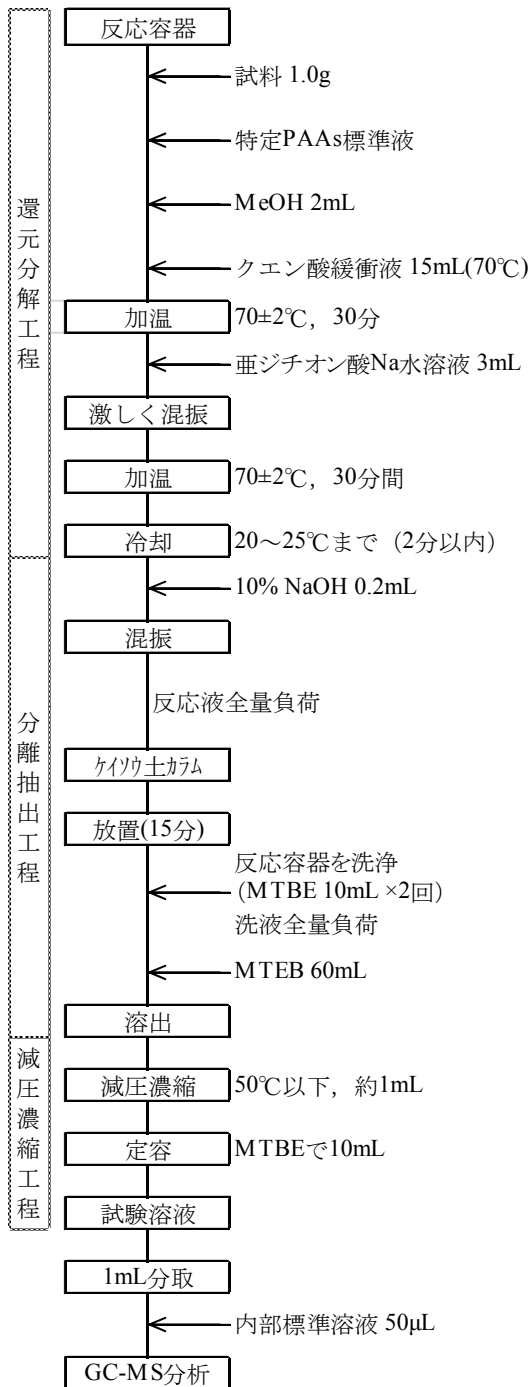


図1 添加回収試験操作フロー

3 結果及び考察

3.1 GC-MS 分析の結果

3.1.1 MS 条件の検討

施行規則に示される試験法では、各測定対象物質について SIM モードでモニターすべきイオンが各測定対象物質につき 1 種のみ示されているが、改めて確認を行った。電子イオン化 (EI) 法により各測定対象物質を SCAN モード (m/z 40~400) で測定し、得られた MS スペクト

ルを基に施行規則に示される試験法、河上らの報告⁷⁾、菅谷らの報告⁸⁾を参考に定量イオン及び確認イオンを決定した。なお、SIM モードでの検出感度向上を目的とし、保持時間を基に 8 つのタイムセグメントに区切り、各タイムセグメントの走査時間を 0.20 秒として測定した。各測定対象物質及び内部標準物質の保持時間及び MS 条件を表 4 に示す。内部標準物質添加 0.1μg/mL 混合標準溶液 (26 種) を SIM モードで測定したトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 2 に示す。

3.1.2 検量線の直線性

2.4.3 により各測定対象物質について作成した検量線の決定係数 (r^2) は 0.996~0.999 であり、良好な直線性を示した。

3.1.3 検出下限及び定量下限

2.4.4 により、検出下限及び定量下限を求めた結果、検出下限は実試料換算で 0.004~0.03μg/g、定量下限は実試料換算で 0.02~0.06μg/g であり、基準値の 30μg/g に対し、十分な感度が得られた。各測定対象物質の下限値は表 5 に示す。

3.1.4 添加回収試験

2.4.5 により添加回収試験を実施した結果、JIS L 1940-1 にある回収率の最低要求基準⁹⁾ (最低要求基準が示されていない物質については 70% とした。) を満たした測定対象物質は、19 物質中 11 物質であった。JIS L 1940-1 に「制御されていない状態で溶剤の除去を行った場合は、かなりの量のアミンが損失する可能性がある」との注記があり、減圧濃縮工程における設定条件が回収率に影響していると考え、当初の設定条件 (45°C, 100hPa) より緩やかな条件 (40°C, 350hPa) で再度、同様の添加回収試験を行ったが、回収率の改善は認められなかった (表 7)。

2,4-ジアミノトルエンや 2,4-ジアミノアニソール等のような比較的不安定なアミンは、分離・濃縮の過程でアミノ基が酸化されることが報告されており、これが低回収率となった原因の 1 つと推察される。酸化による回収率の低下の改善策として、特定 PAAs のアミノ基をアシル化し、酸化を受けない安定な誘導体として分析する方法^{10, 11)} や同位体標識された特定 PAAs を内部標準物質として用いる同位体希釈質量分析 (ID-MS) 法¹²⁾ が報告されている。しかし、前者の方法では、測定対象となる特定 PAAs の全てがアシル化できるものではないという点、後者の方法では、市販されている同位体標識された特定 PAAs が限定されている点から、現時点では課題が残るものとなっている。

今回検討した試験法の前処理は大きく 3 つの工程に分かれており、順に亜ジチオン酸ナトリウムによるアゾ色素の還元分解工程、ケイソウ土カラムによる水の除去及び特定 PAAs の分離抽出工程、エバポレーターを用いた減

圧濃縮工程が挙げられるが、酸化が原因の損失である場合、特に注意を要する工程は、還元工程後の抽出工程と減圧濃縮工程であると推察できる。まずは現行の試験法の各工程が回収率に与える影響を詳細に検証し、特定PAAsの損失につながる工程を特定した上で、改善を図ることが必要である。

3.2 HPLC-PDA による分析の結果

2.5.2 で示した方法により、各測定対象物質が概ね分離されたクロマトグラムが得られた。4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドと2,4-ジメチルアニリン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタンと2,4,5-トリメチルアニリンについては、十分な分離が得られなかったが、溶離液中の溶媒の変更やカラムの変更により分離が可能であると考えられる。また、施行規則に示される試験法では、検出波長として240, 280, 305, 380nm等と例示されているが、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドについてはUV吸収スペクトルの吸収極大から260nmでの検出が適切であると考えられた。3 μ g/mL混合標準液(24種)を測定した保持時間及び検出波長を表6に、PDAクロマト

グラムを図3に示す。

4 まとめ

アゾ化合物に由来する特定PAAs24種、アニリン及び1,4-フェニレンジアミンの計26物質について、GC-MSによる定量分析及びHPLC-PDAによる定性分析における分析条件の検討を実施した。条件検討の結果、GC-MS分析における検量線の決定係数(r^2)は0.996~0.999であり、良好な直線性を示した。また、検出下限は実試料換算で0.004~0.03 μ g/g、定量下限は実試料換算で0.02~0.06 μ g/gであり、基準値の30 μ g/gに対し、十分な感度が得られた。HPLC-PDA分析では対象成分が概ね分離した良好なクロマトグラムが得られた。添加回収試験では、JIS L 1940-1:2014にある回収率の最低要求基準を満たした測定対象物質は、19物質中11物質であった。前処理の各工程における回収率への影響を検証し、改善を図る必要がある。

表4 GC-MS分析パラメーター

No.	Compound name	M.W.	Segment Group	I.S. Group	R.T. (min)	Monitor Ion (m/z)		
						Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2
25	Aniline	93	1	1	9.66	93	66	65
3	<i>o</i> -Toluidine	107	2	1	10.93	106	107	79
12	2,4-Dimethylaniline	121	3	1	11.94	121	106	120
13	2,6-Dimethylaniline	121	3	1	12.00	121	106	120
I.S.1	Naphthalene-d ₈	136	3	1	12.09	136	108	137
2	<i>o</i> -Anisidine	123	3	1	12.28	123	108	80
18	<i>p</i> -Chloroaniline	127	3	1	12.63	127	129	92
24	2-Methoxy-5-methylaniline	137	3	1	13.19	122	137	94
16	2,4,5-Trimethylaniline	135	3	1	13.23	120	135	134
26	1,4-phenylenediamine	108	3	2	13.59	108	80	107
4	4-Chloro-2-methylaniline	141	3	2	13.61	106	141	140
9	2,4-Diaminotoluene	122	4	2	14.80	122	121	94
5	2,4-Diaminoanisole	138	4	2	15.65	123	138	95
I.S.2	2,4,5-Trichloroaniline	196	4	2	15.86	195	197	124
17	2-Naphthylamine	143	4	2	16.27	143	115	116
22	2-Methyl-5-nitroaniline	152	4	2	16.73	152	106	77
1	4-Aminodiphenyl	169	5	3	17.91	169	168	141
I.S.3	Anthracene-d ₁₀	188	5	3	18.03	188	94	80
19	<i>p</i> -(Phenylazo)aniline	197	6	3	21.61	92	197	120
6	4,4'-Diaminodiphenyl ether	200	6	3	22.53	200	108	171
20	Benzidine	184	6	3	22.65	184	185	156
23	4,4'-Methylenedianiline	198	6	3	22.68	198	106	197
21	2-Methyl-4-[(2-tolyl)azo]aniline	225	6	3	23.67	106	225	134
8	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	226	7	3	24.48	226	211	225
14	3,3'-Dimethylbenzidine	212	7	3	25.05	212	106	196
7	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	216	8	3	26.67	216	184	80
11	3,3'-Dichlorobenzidine	252	8	3	27.08	252	254	127
10	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	266	8	3	27.20	231	266	195
15	3,3'-Dimethoxybenzidine	244	8	3	27.36	244	201	229

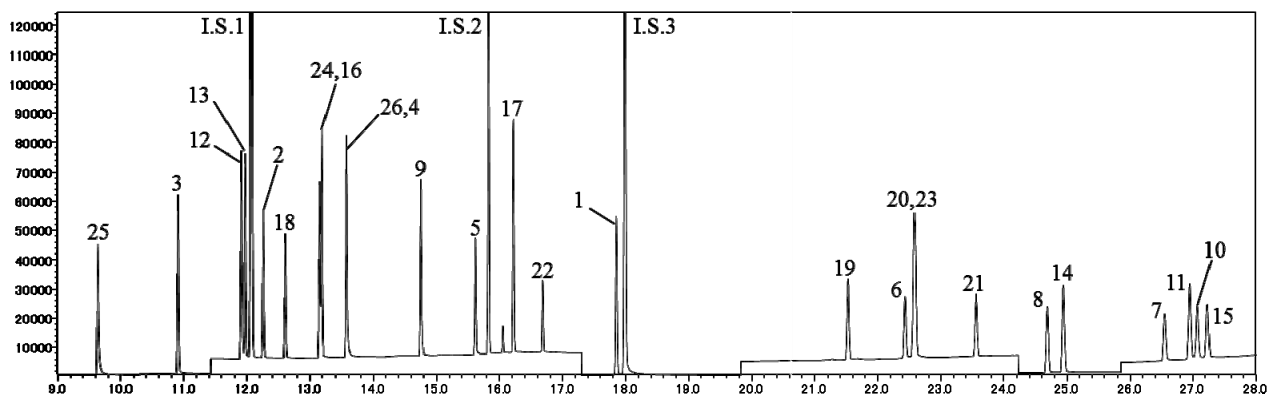


図2 GC-MS SIMトータルイオンクロマトグラム (内部標準物質添加0.1 μ g/mL混合標準溶液 (26種))

表5 GC-MS検出下限及び定量下限

No.	Compound name	LOD (μ g/g)	LOQ (μ g/g)
1	4-Aminodiphenyl	0.004	0.02
2	<i>o</i> -Anisidine	0.009	0.03
3	<i>o</i> -Toluidine	0.006	0.02
4	4-Chloro-2-methylaniline	0.02	0.05
5	2,4-Diaminoanisole	0.02	0.04
6	4,4'-Diaminodiphenyl ether	0.02	0.05
7	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	0.02	0.06
8	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	0.02	0.04
9	2,4-Diaminotoluene	0.009	0.03
10	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	0.02	0.04
11	3,3'-Dichlorobenzidine	0.02	0.05
12	2,4-Dimethylaniline	0.01	0.04
13	2,6-Dimethylaniline	0.01	0.04
14	3,3'-Dimethylbenzidine	0.02	0.04
15	3,3'-Dimethoxybenzidine	0.02	0.05
16	2,4,5-Trimethylaniline	0.009	0.03
17	2-Naphthylamine	0.005	0.02
18	<i>p</i> -Chloroaniline	0.007	0.03
19	<i>p</i> -(Phenylazo)aniline	0.02	0.04
20	Benzidine	0.02	0.04
21	2-Methyl-4-[(2-tolyl)azo]aniline	0.02	0.06
22	2-Methyl-5-nitroaniline	0.02	0.05
23	4,4'-Methylenedianiline	0.03	0.07
24	2-Methoxy-5-methylaniline	0.007	0.03
25	Aniline	0.02	0.04
26	1,4-phenylenediamine	0.02	0.06

表6 HPLC-PDA 保持時間及び検出波長

No.	Compound name	R.T. (min)	λ (nm)
5	2,4-Diaminoanisole	3.84	240
9	2,4-Diaminotoluene	4.66	240
20	Benzidine	10.93	280
6	4,4'-Diaminodiphenyl ether	11.57	240
2	<i>o</i> -Anisidine	12.86	240
3	<i>o</i> -Toluidine	14.10	240
23	4,4'-Methylenedianiline	16.76	240
18	<i>p</i> -Chloroaniline	17.72	240
22	2-Methyl-5-nitroaniline	18.04	240
15	3,3'-Dimethoxybenzidine	18.49	280
14	3,3'-Dimethylbenzidine	18.81	280
24	2-Methoxy-5-methylaniline	19.14	240
7	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	19.74	260
12	2,4-Dimethylaniline	19.83	240
13	2,6-Dimethylaniline	20.23	240
17	2-Naphthylamine	21.58	240
4	4-Chloro-2-methylaniline	23.19	240
8	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	24.30	240
16	2,4,5-Trimethylaniline	24.55	240
1	4-Aminodiphenyl	26.71	280
11	3,3'-Dichlorobenzidine	27.45	280
19	<i>p</i> -(Phenylazo)aniline	27.87	380
10	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	27.98	240
21	2-Methyl-4-[(2-tolyl)azo]aniline	28.67	380

表7 GC-MS添加回収試験における回収率, 変動係数 (CV%) 及び回収率の最低要求基準

No.	Compound name	45°C, 100hPa (n=6)		40°C, 350hPa (n=6)		Minimum requirement for recovery(%)
		Recovery(%)	CV%	Recovery(%)	CV%	
12	2,4-Dimethylaniline	86.0	5.4	79.6	4.5	-
13	2,6-Dimethylaniline	100.0	2.2	91.0	3.4	-
2	<i>o</i> -Anisidine	98.5	1.9	89.1	3.4	70
18	<i>p</i> -Chloroaniline	86.7	7.7	73.3	7.4	70
22	2-Methoxy-5-methylaniline	98.1	2.6	88.0	3.3	70
16	2,4,5-Trimethylamine	83.8	6.7	75.6	6.1	70
4	4-Chloro-2-methylaniline	85.1	3.9	80.9	4.0	70
5	2,4-Diaminoanisole	0.0	0.0	1.7	156.2	20
17	2-Naphthylamine	66.2	10.4	67.2	6.9	70
1	4-Aminodiphenyl	75.5	6.5	67.3	9.1	70
6	4,4'-Diaminodiphenyl ether	7.2	67.5	9.9	67.5	70
20	Benzidine	11.5	48.7	20.2	44.0	70
23	4,4'-Methylenedianiline	34.4	183.2	17.5	50.3	70
8	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	37.7	35.6	44.2	16.9	70
14	3,3'-Dimethylbenzidine	32.1	37.8	44.6	15.8	70
7	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	54.2	11.0	51.0	10.5	70
11	3,3'-Dichlorobenzidine	93.6	4.6	81.7	4.0	70
10	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	91.9	4.9	80.4	4.4	70
15	3,3'-Dimethoxybenzidine	49.7	27.1	61.0	6.7	70

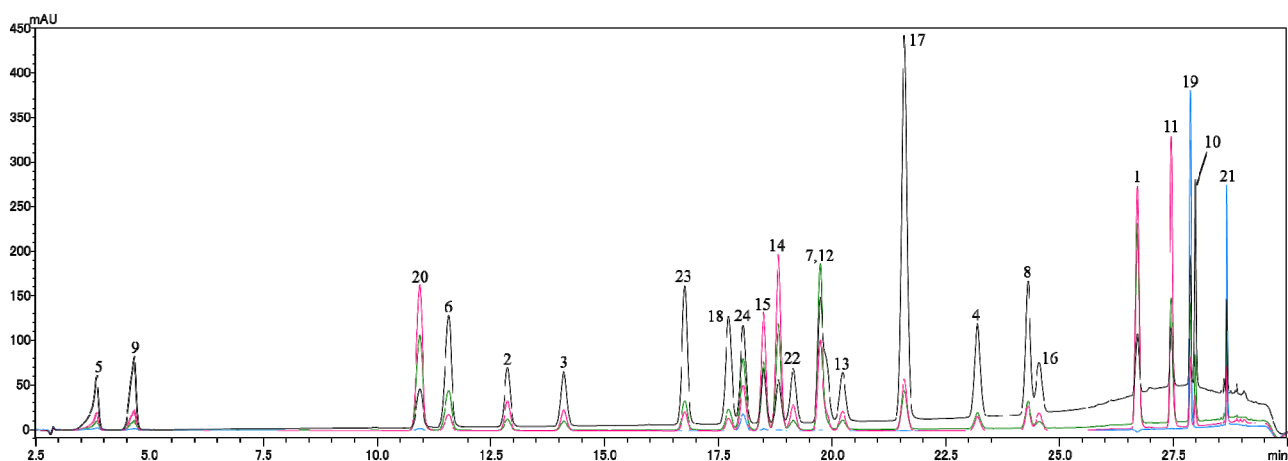


図3 HPLC-PDA クロマトグラム (3µg/mL混合標準溶液 (24種))

文献

- European Commission, 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, Official Journal of the European Union, L 164/23, 26.6.2009
- 中華人民共和国国家質量監督檢驗檢疫総局 中国国家標準化管理委員会, 中華人民共和国国家標準 GB18401-2010 国家紡績產品基本安全技術規範, 中国標準出版社, 2011
- 日本繊維産業連盟, 繊維製品に係る有害物質の不使用に関する自主基準, 平成21年12月22日
- 社団法人 日本皮革産業連合会, 皮革製品に係る有害物質の不使用に関する自主基準, 平成24年3月23日
- 厚生労働省医薬食品局長通知 薬食発0408第1号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律第2条第2項の物質を定める政令の一部を改正する政令の制定について, 平成27年4月8日
- 厚生労働省医薬食品局長通知 薬安発0709第1号: 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の制定について, 平成27年7月9日
- 7) Kawakami,T.,Isama,K.,Nishimura,T. : Survey of primary aromatic amines originating from azo dyes in commercial textile products in direct contact with skin and in commercial leather products in Japan., *Journal of Environmental Chemistry*, 22, 197-204, 2012
- 8) 菅谷なえ子, 佐藤芳樹, 高橋美津子, 桜井克巳, 河上強志 : 繊維製品に含まれるアゾ色素由来の特定芳香族アミンの分析及びその原因色素の探索, *薬学雑誌*, 137(1), 95-109, 2017
- 9) 日本工業規格 JIS L 1940-1:2014 : 繊維製品 - アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量方法 - 第1部: 繊維の抽出及び非抽出による特定アゾ色素使用の検出
- 10) 大西雅之 : 工業製品中の欧州規制対象物質試験法, *住友化学*2009-II, 57-66, 2009
- 11) 株式会社住化分析センター : アミン類の分析方法, 特開2010-236874, 2010
- 12) 宮本綾乃 : 繊維製品に含まれる有害物質の定量分析法に関する調査研究～特定芳香族アミンの法規制化に向けて～, *産業技術総合研究所計量標準報告*, 9(3), 341-353, 2016