

[事例・資料]

家庭用品のアゾ化合物検査結果(平成 28 年度)

理化学課 環境衛生担当 大窪かおり 吉村博文

1 はじめに

平成 28 年 4 月 1 日から「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 28 年 4 月 8 日付け薬食発 0408 第 1 号厚生労働省医薬食品局長通知、以下「通知」)等で示された新基準が施行された。これに基づいて本県でも家庭用品の検査項目にアゾ化合物を追加し、新たに行政検査(試買検査)を実施することとなった。

2 検査方法

1) 検体

主に子供向けの繊維製品で、分散染料を使用していないと考えられる綿 100%のものを選んで購入した。これらの検体は色別に身体と接触する部分を細かく切り、チャック付ポリ袋に入れて保管した。(表 1)

表 1 検体の概要

No.	製造国	品名	色
1	カンボジア	パジャマ(ズボン)	桃色
2-A	カンボジア	ロンパース(本体)	水色
2-B		ロンパース(リブ)	青
3	バングラデシュ	長袖 T シャツ	黒
4	カンボジア	半袖 T シャツ	紺
5	バングラデシュ	長袖シャツ(デニム)	青

2) 検査項目

染料に使用されているアゾ化合物から還元等の化学反応により生成する特定芳香族アミン類 24 物質を対象とした。(表 2)

3) 試料の調製

検体は「通知」の第 1 に示された方法に従い、JIS L 1940-1 を参考に試料調製を行った。すなわち、検体 1.0g を容器(50mL ねじ蓋付試験管)に採取し、メタノール(関東化学社製、残留農薬試験用) 2mL 及びあらかじめ 70℃に加熱したクエン酸緩衝液 15mL を加えて密栓し、70±2℃で 30 分加熱した。次に亜ジチオン酸ナトリウム水溶液(東京化成社製) 3mL を加えて密栓し激しく振り混ぜた後、70±2℃で 30 分加熱し、反応後 2 分以内に容器を流水で 20~25℃まで冷却した。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液 0.2mL を加えて激しく振り混ぜ、ケイソウ土カラム(ジーエルサイエンス社製、K-Solute)に流し込み 15 分放置後、メチル-tert-ブチルエーテル(関東化学社製、残留農薬試験用) 10mL で容器を洗い込み残留物ごとカラムに流し込んで溶出液を 200mL ナス型フラスコに分取した。この

[事例・資料]

操作を再度繰り返した後、メチル-tert-ブチルエーテル 60mL をカラムに流し込んで溶出液を分取した。これをロータリーエバポレータで乾固させないように約 1mL まで濃縮し、10mL 試験管に移してメチル-tert-ブチルエーテルで 10mL に定容した。標準液および測定用試料は各 1mL を分取し、内標準溶液を 50 μ L 添加して混合したものを測定に供した。

回収試験については、JIS L 1940-1 の記載通り還元反応を省略して固相抽出操作以降を検体と同様に実施した。

4) 測定

測定装置は Agilent 7890GC/5977MSD を下記の条件で使用した。

カラム :DB-35ms (30m \times 0.25mm, 0.25 μ m)

温度 :55 $^{\circ}$ C (5min)-15 $^{\circ}$ C/min-230 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C (5min)

注入口温度:250 $^{\circ}$ C、インターフェイス温度:280 $^{\circ}$ C、イオン源温度:230 $^{\circ}$ C

キャリアガス:ヘリウム、流量 1.0mL/min

注入方法:パルスドスプリットレス、注入量:1 μ L

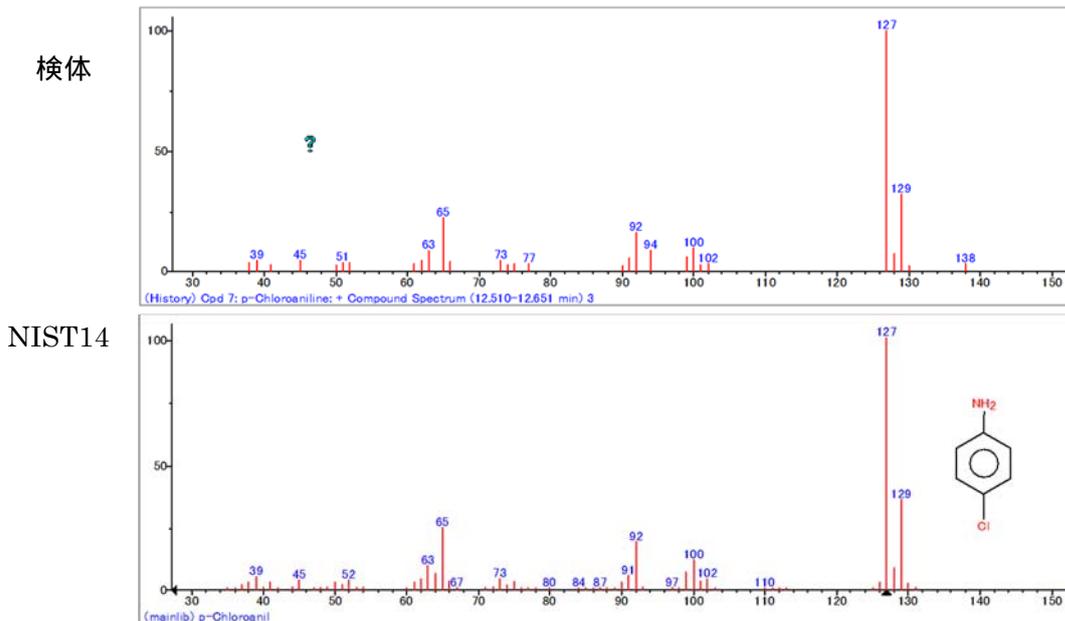
3 結果

1) 検体

結果を表 3 に示す。No.3 の検体でパラクロロアニリンが 4.5 μ g/g 検出されたが基準値(30 μ g/g)未満であった。No.3 ではほかに測定時にオルト-アミノアゾトルエンのリテンションタイムに重なる m/z106 のピークが出現した。これは確認イオンが検出されなかったことから別の物質の可能性が高かったが、念のため GC/MS でスキャン測定を行い、デコンボリューション解析とマススペクトルライブラリ(NIST14)検索により確認した。

その結果、パラクロロアニリンはスペクトル一致度からも確認できた。(図 1)

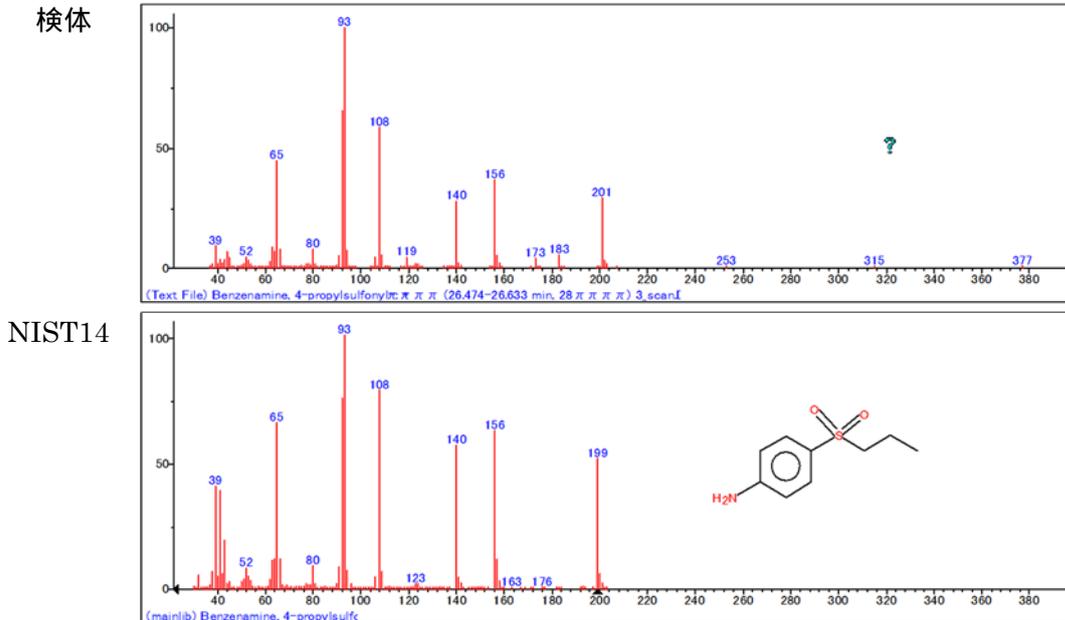
図 1 マススペクトル比較:パラクロロアニリン



[事例・資料]

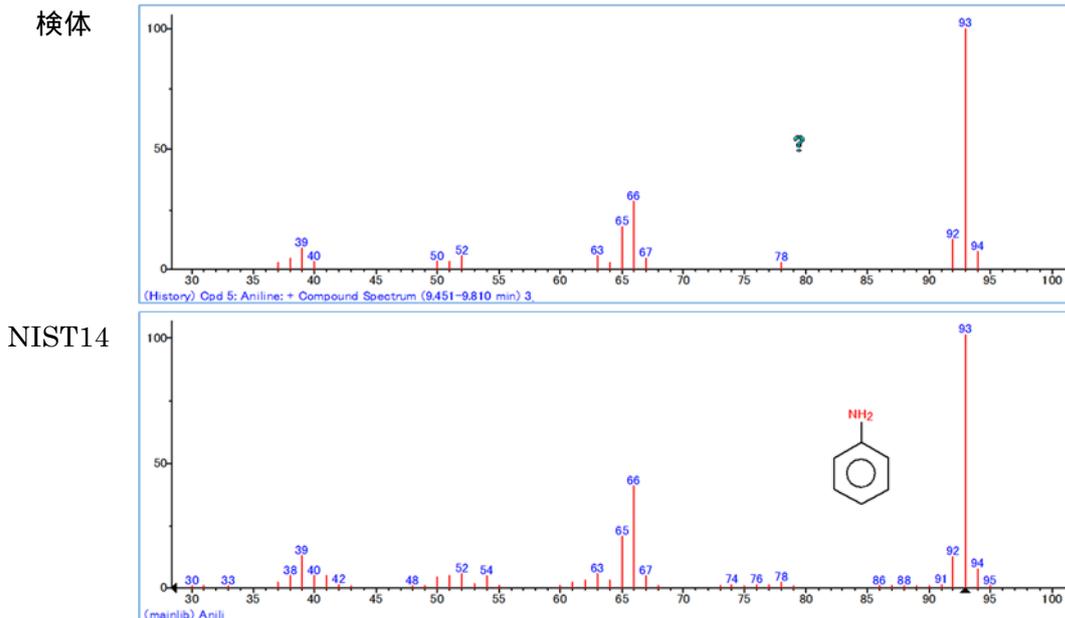
しかし、RT26.6 分付近、 m/z 106 のピークはスペクトルも一致せず、4-プロピルスルフォニルベンゼンアミンのスペクトルと一致度が高かった(図 2)が、分子イオンの m/z 199 は一致せずこれ以上の確認は行わなかった。

図 2 マススペクトル比較： RT26.6 分のピーク



また、基準値はないが同時測定が記載されているアニリン(図 3)も検索にヒットした。通知法では確認試験を液体クロマトグラフ法と定めているが、簡便な確認法として GC/MS のスキャン測定とデコンボリューション解析も利用できると考える。

図 3 マススペクトル比較： アニリンとして同定されたピーク



[事例・資料]

2) 回収試験

結果を表 4 に示す。回収率は 56～96%で物質により差があった。この結果では、RT の早い物質は比較的回収率が良好であった点が特徴的ではあるが、2,4-ジアミノアニソール等当てはまらない物質もあった。これらの原因については、まだ十分なデータがないことから、今後もデータを蓄積して検討する必要がある。

表 4 各物質の回収率とリテンションタイム

No.	物質名	回収率%	RT (分)
1	オルト-トルイジン	96	10.82
2	2,4-ジメチルアニリン	95	11.88
3	2,6-ジメチルアニリン	96	11.93
4	オルト-アニシジン	95	12.18
5	パラ-クロロアニリン	94	12.55
6	2-メトキシ-5-メチルアニリン	94	13.14
7	2,4,5-トリメチルアニリン	93	13.19
8	4-クロロ-2-メチルアニリン	96	13.55
9	2,4-ジアミノトルエン	74	14.73
10	2,4-ジアミノアニソール	56	15.58
11	2-ナフチルアミン	90	16.24
12	4-アミノジフェニル	91	16.73
13	2-アミノ-4-ニトロトルエン	78	17.96
14	4-アミノアゾベンゼン	79	23.42
15	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	74	24.71
16	4,4'-メチレンジアニリン	75	24.91
17	ベンジジン	73	25.07
18	オルト-アミノアゾトルエン	85	26.58
19	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	74	28.00
20	3,3'-ジメチルベンジジン	75	28.51
21	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	68	30.39
22	3,3'-ジクロロベンジジン	81	31.13
23	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	80	31.14
24	3,3'-ジメトキシベンジジン	69	31.41

[事例・資料]

表 2 検査対象の特定芳香族アミン類

No.	名称	構造式	CAS No.	労働安全衛生法
1	4-アミノジフェニル (別名:4-アミノビフェニル)		92-67-1	製造等禁止物質
2	オルト-アニシジン		90-04-0	SDS対象
3	オルト-トルイジン		95-53-4	SDS対象
4	4-クロロ-2-メチルアニリン (別名:4-クロロ-o-トルイジン)		95-69-2	SDS対象
5	2,4-ジアミノアニソール		615-05-4	SDS対象
6	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (別名:4,4'-オキシジアニリン)		101-80-4	SDS対象
7	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド (別名:4,4'-チオジアニリン)		139-65-1	SDS対象
8	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン (別名:3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルメタン)		838-88-0	SDS対象
9	2,4-ジアミノトルエン (別名:2,4-トルイレンジアミン)		95-80-7	SDS対象
10	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (別名:4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン))		101-14-4	特定第2類、特別管理物質、SDS、表示対象
11	3,3'-ジクロロベンジジン		91-94-1	製造許可物質、SDS、表示対象
12	2,4-ジメチルアニリン (別名:2,4-キシリジン)		95-68-1	SDS対象
13	2,6-ジメチルアニリン (別名:2,6-キシリジン)		87-62-7	SDS対象
14	3,3'-ジメチルベンジジン (別名:オルト-トリジン)		119-93-7	製造許可物質、SDS、表示対象

[事例・資料]

No.	名称	構造式	CAS No.	労働安全衛生法
15	3,3'-ジメトキシベンジジン		119-90-4	製造許可物質、 SDS、表示対象
16	2,4,5-トリメチルアニリン		137-17-7	なし
17	2-ナフチルアミン (別名:ペーターナフチルアミン)		91-59-8	製造等禁止物質
18	パラ-クロロアニリン		106-47-8	SDS対象
19	パラ-フェニルアゾアニリン (別名:4-アミノアゾベンゼン)		60-09-3	SDS対象
20	ベンジジン		92-87-5	製造等禁止物質
21	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン (別名:o-アミノアゾトルエン)		97-56-3	SDS対象
22	2-メチル-5-ニトロアニリン (別名:2-アミノ-4-ニトロトルエン)		99-55-8	なし
23	4,4'-メチレンジアニリン (別名:4,4'-ジアミノピフェニルメタン)		101-77-9	SDS対象
24	2-メトキシ-5-メチルアニリン (別名:p-クレシジン)		120-71-8	SDS対象

表 3 検査結果

物質名	検体 No.	1	2A	2B	3	4	5
オルト-トルイジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2,4-ジメチルアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2,6-ジメチルアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
オルト-アニシジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
パラ-クロロアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	4.5	<3.0	<3.0
2-メトキシ-5-メチルアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2,4,5-トリメチルアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4-クロロ-2-メチルアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2,4-ジアミノトルエン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0

[事例・資料]

物質名	検体 No.	1	2A	2B	3	4	5
2,4-ジアミノアニソール		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2-ナフチルアミン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4-アミノジフェニル		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
2-アミノ-4-ニトロトルエン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4-アミノアゾベンゼン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4,4'-メチレンジアニリン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
ベンジジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
オルト-アミノアゾトルエン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
3,3'-ジメチルベンジジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
3,3'-ジクロロベンジジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
3,3'-ジメトキシベンジジン		<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0

単位：μg/g