

## 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～

宮本綾乃\*

(平成27年1月30日受理)

### A survey on quantitative analytical method of harmful substances in textiles ~Toward preparation for the regulation for the certain aromatic amines~

Ayano MIYAMOTO

#### Abstract

Harmful substances sometimes remain behind in the textiles after processing. For example, some azo pigments used for dyeing textiles can generate carcinogenic aromatic amines. Therefore, regulations concerning the harmful contaminants in textiles and the analytical methods for mainly specific aromatic amines have been investigated in this study. The ISO24362 series is used worldwide as an analytical method for the aromatic amines. However, there are some problems as a quantitative analytical method since it is mainly aiming at screening. A problem at its sample pretreatment stage is the low recovery yields of the certain aromatic amines due to their instability. Gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) are used mostly in Japan for quantification of the amines, however neither of them are sufficient methods; the separation of the regulated amines cannot be completed by GC. On the other hand distinction of isomers by HPLC is impossible. Furthermore, the instability of the amine standard solutions used for the calibration of instruments can cause inaccurate analysis. There are some possible solutions for these problems such as the derivatization of amines, the examination of chromatographic separation conditions, the application of the isotope dilution mass spectroscopy, and the direct detection of azo pigments.

#### 1. 序論

我々の生活において、繊維製品は最も身近な工業製品の一つと言える。日々身に纏っている衣服も、就寝時に入る布団も、床に敷かれているカーペットも全て繊維製品であり、一日のうちに繊維製品と触れていない時間はほとんど無いと言っても過言ではない。しかし多くの人は、体内に取り入れる食品や、肌に直接塗布する化

粧品などに比べて、繊維製品に対してはその安全性に対して懸念を持つことは少ない。繊維製品、特に下着などは、四六時中肌に触れる製品であり、そこに人体に有害な物質が含まれていれば、ヒトへの影響は甚大なものとなりうる。このため、近年、繊維製品に含まれる有害物質がヒトに与える影響について見直しがなされるようになり、世界各国・各地域で繊維製品に含まれる有害物質を規制する法律の制定の動きが加速している。

こうした有害物質の中で最近特に注目されているものに、特定芳香族アミンがある。芳香族アミンは、繊維製

\*物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ

品の染色などに使用されるアゾ色素が人体に存在する酵素などによって還元分解されることで生成することがあるが、このうちヒトに対して発がん性がある、又は発がん性が疑われているものを特定芳香族アミンと呼ぶ。

繊維製品に由来する特定芳香族アミンについては、EU や中国、韓国では既に法律による規制がなされており、現在日本でも法規制が進められている。しかし、規制のための法律を定めても、試験所や分析機関で正確な分析を行うことができなければ、基準は正しく守られない。そのため、技能試験などにより分析の精度管理を行う必要があり、これには技能試験用の繊維試料へ信頼性の高い参照値を付与することが不可欠である。そこで、本調査研究では繊維製品に関する様々な有害物質の分析法及び特定芳香族アミンの分析法の現状を調査し、特定芳香族アミンの分析法の信頼性向上について考察した。

## 2. 有害物質を含有する繊維製品の規制と分析法

### 2.1. 繊維製品の定義

繊維製品とは、衣料品や寝具のような繊維製の家庭用品である。家庭用品は、『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』)<sup>1)</sup> 第二条一項においては「主として一般消費者の生活の用に供される製品」と定義されている<sup>2)</sup>。また、『家庭用品品質表示法』<sup>3)</sup>によれば、家庭用品は表1のように定義された繊維製品、合成樹脂加工品、電気機械器具及び雑貨工業品に分類することができる<sup>4)</sup>。

『家庭用品品質表示法』によると、繊維製品とは家庭用品のうち、繊維を用いて作られた糸、その糸を使用して製造された織物やニット生地等の一次製品及び上衣やズボン等の二次製品合わせて35品目のことを指す。このうち『家庭用品規制法』での規制対象は物質によって異なるが、基本的に下着、寝衣、床敷物など、長時間肌に触れる可能性の高い製品が指定されている。繊維製品の元となる繊維は、『JIS L 0204-3』<sup>5)</sup> 3.1.1において「糸、織物などの構成単位で、太さに比べて十分の長さをもつ、細くてたわみやすいもの」と定義され、繊維を撻り合わせることで糸を作り、その糸を織るなどしてできた布地を縫い合わせたものが繊維製品である。繊維は表2のように分類することができ、用いられる繊維によって使用される染料などが異なる。なお、『家庭用品品質表示法』及び『家庭用品規制法』において、繊維そのものは繊維製品に含まれない。

表1 『家庭用品品質表示法』で指定されている繊維製品<sup>6) 7)</sup>

品目
1 糸(※1)
2 織物, ニット生地, レース生地 (上記1に掲げる糸を製品の全部又は一部に使用して製造したものに限る.)
3 衣料品等(※2)
(1) 上衣
(2) ズボン
(3) スカート
(4) ドレス及びホームドレス
(5) ブルオーバー, カーディガン, その他のセーター
(6) ワイシャツ, 開襟シャツ, ポロシャツその他のシャツ
(7) ブラウス
(8) エプロン, かつぼう着, 事務服及び作業服
(9) オーバーコート, トップコート, スプリングコート, レインコート, その他のコート
(10) 子供用オーバーオール及びロンパース
(11) 下着
(12) 寝衣
(13) 靴下
(14) 足袋
(15) 手袋
(16) ハンカチ
(17) 毛布
(18) 敷布
(19) タオル及び手ぬぐい
(20) 羽織及び着物
(21) マフラー, スカーフ及びショール
(22) ひざ掛け
(23) カーテン
(24) 床敷物 (パイルのあるものに限る.)
(25) 上掛け (タオル製のものに限る.)
(26) ふとん
(27) 毛布カバー, ふとんカバー, まくらカバー及びベッドスプレッド
(28) テーブル掛け
(29) ネクタイ
(30) 水着
(31) ふろしき
(32) 帯
(33) 帯締め及び羽織ひも

※1. 糸の全部または一部が綿, 毛, 絹, 麻 (亜麻及び苧麻に限る.), ビスコース繊維, 銅アンモニア繊維, アセテート繊維, プロミック繊維, ナイロン繊維, ビニロン繊維, ポリ塩化ビニリデン系合成繊維, ポリ塩化ビニル系合成繊維, ポリアクリルニトリル系合成繊維, ポリエステル系合成繊維, ポリエチレン系合成繊維, ポリプロピレン系合成繊維, ポリウレタン系合成繊維, ポリクラール繊維及びガラス繊維であるものに限る。

※2.1に掲げる糸や2に掲げる織物, ニット生地またはレース生地を製品の全部または一部に使用して製造または加工した繊維製品 (電気加熱式のものを除く.) に限る。

表2 繊維の種類<sup>8)</sup>

天然繊維	植物繊維	種子毛繊維	綿(木綿)
		鞣皮繊維	麻(亜麻, 苧麻), 大麻, 黄麻
葉脈繊維		マニラ麻, サイザル麻	
その他		やし繊維, バナナ繊維など	
動物繊維	獣毛繊維	毛(羊毛, カシミア, モヘヤ, アルパカ, アンゴラ, らくだ, ビキューナなど)	
	まゆ繊維	絹(家蚕, 野蚕)	
化学繊維	再生繊維	セルロース系	レーヨン(ビスコースレーヨン, ポリノジック)
			キュプラ(銅アンモニア法レーヨン)
			リヨセル(精製セルロース)
	半合成繊維	セルロース系	アセテート, トリアセテート
		タンパク質系	プロミックス
	合成繊維	ポリアミド系	ナイロン(ナイロン6, ナイロン66, ナイロン12), 芳香族ナイロン(アラミド)
			ポリエステル系
		ポリアクリロニトリル系	アクリル, アクリル系
		ポリビニルアルコール系	ビニロン
		ポリ塩化ビニル系	ポリ塩化ビニル(PVC)
		ポリ塩化ビニリデン系	ビニリデン(ポリ塩化ビニリデン)
		ポリオレフィン系	ポリエチレン, ポリプロピレン
		ポリウレタン系	ポリウレタン(スパンテックス)
		ポリフルオロエチレン系	ポリテトラフルオロエチレン(テフロン)
		フェノール系	耐火性フェノール繊維

## 2.2. 繊維製品と有害物質

有害物質は、『家庭用品規制法』第二条二項においては「家庭用品に含有される物質のうち、水銀化合物その他の人の健康に係る被害を生ずるおそれがある物質として政令で定める物質」と定義づけられている。繊維製品については、製品化の過程で行われる染色、樹脂加工、機能付与加工といった様々な化学処理に用いられる薬剤の一部が有害性を示すか、あるいは有害物質に変化しうることが判明しており、現在、世界中でそうした薬剤の使用を法律によって規制する動きが見られる<sup>9), 10)</sup>。

## 2.3. 各国・各地域における有害物質を含有する繊維製品の規制

繊維製品中の有害物質を規制するための法律について、

て、代表的な国や地域のもをを表3にまとめた。これらの法規制とは別に民間組織による自主基準も設けられており、特に欧州を中心として世界中に広まっている『エコテックス規格100』<sup>11) - 15)</sup>は、規制対象の有害物質が100種類を超える厳しいものとなっている。『エコテックス規格100』は、日本の一般財団法人ニッセンケン品質評価センターを含めた各国の試験・研究機関によって構成されたテキスタイル・エコロジー国際試験研究共同体によって行われている世界的に統一された試験・認証システムで、繊維の全加工段階における原料、半製品、最終製品が対象である。表3に示した法律及び『エコテックス規格100』において規制対象となっている有害物質を比較したものが表4である。

表4に示す通り、繊維製品に関する規制が進んでいる国や地域の多くで規制されている物質のうち、日本では規制対象になっていない物質として、フタル酸エステル6物質と特定芳香族アミンが挙げられる。フタル酸エステル6物質はプラスチックの可塑性や接着剤の添加剤として使われるもので、その有害性については意見が分かれるところであり、日本では繊維製品における規制は行われていないが、子どもが口に入れる可能性のあるおもちゃなどに対しては規制が行われている<sup>16)</sup>。一方、特定芳香族アミンについてはその有害性が認められ、現在日本でも法規制化が進められている。

表3 各国・各地域における有害物質を含有する繊維製品を規制する法律<sup>9), 17) - 21)</sup>

国・地域	法規制
E U	REACH 規則 付属書 XVII
アメリカ	消費者製品安全法 (CPSA), 消費者製品安全性改善法 (CPSIA)
中国	国家繊維製品 基本安全技術規範
韓国	品質経営及び工産品安全管理法
日本	有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (家庭用品規制法 昭和48年法律第112号)

表4 各国・各地域で繊維製品について規制の対象となっている有害物質<sup>9),17)-21)</sup>

規制物質	EU	アメリカ	中国	韓国	日本	エコテックス
ホルムアルデヒド			○	○	○	○
フタル酸エステル6物質	○	○		○		○
トリブチル錫化合物				○	○	○
トリフェニル錫化合物					○	○
ジブチル錫化合物				○		○
TDBPP	○			○	○	○
APO	○				○	○
BDBPP化合物					○	
鉛		○		○		○
6価クロム				○		○
デイルドリン					○	○
DTTB					○	
有機水銀化合物	○				○	○
特定芳香族アミン	○		○	○	△	○
その他	○			○		○

○：法規制されている △：法規制に向け準備中

2.4. 日本における有害物質を含有する繊維製品の規制

2.4.1. 規制対象物質

『家庭用品規制法』では、繊維製品、洗剤、接着剤などの家庭用品を対象に、表5に示す20の有害物質について試験法と基準値を定めて規制が行われている<sup>22)</sup>。これら20物質のうち、表5で太字になっている9物質が繊維製品に関するものである。それぞれの物質について、規制の対象となっている繊維製品、繊維製品の加工における用途、主な健康障害、規制日を表6に示した。表6のNo.1~8の8物質は、繊維製品に機能付与加工を施す

際に用いる薬剤で、薬剤そのものが有害物質である。一方、No.9のホルムアルデヒドは、そのまま接着剤中の防腐剤として用いられるほか、ホルムアルデヒドから作られた合成樹脂が樹脂加工等に使用される。ホルムアルデヒドそのものを製品に使用していなくても、こうした合成樹脂を使っている場合、合成原料の残留や、合成樹脂の加水分解などにより、最終製品からホルムアルデヒドが検出されることがある。

表5 『家庭用品規制法』で規制対象に指定されている有害物質

有害物質
塩化水素
硫酸
塩化ビニル
4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (DTTB)
ジベンゾ [a,h] アントラセン
水酸化カリウム
水酸化ナトリウム
テトラクロロエチレン
トリクロロエチレン
トリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO)
トリス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト (TDBPP)
トリフェニル錫化合物
トリブチル錫化合物
ビス (2,3-ジブロムプロピル) ホスフェイト化合物 (BDBPP化合物)
ヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン (デイルドリン)
ベンゾ [a] アントラセン
ベンゾ [a] ピレン
ホルムアルデヒド
メタノール
<b>有機水銀化合物</b>

表6 繊維製品に関する有害物質の規制<sup>23)-24)</sup>

No.	有害物質	対象繊維製品	用途	主な健康障害	基準	施行日
1	DTTB	おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具及び床敷物	防虫加工剤	経皮・経口急性毒性、肝機能障害、生殖機能障害	30 ppm 以下	昭和 57 年 4 月 1 日
2	APO	寝衣、寝具、カーテン及び床敷物	防炎加工剤	造血機能障害、生殖機能障害	検出しない	昭和 53 年 1 月 1 日
3	TDBPP	寝衣、寝具、カーテン及び床敷物	防炎加工剤	発がん性	検出しない	昭和 53 年 11 月 1 日
4	トリフェニル錫化合物	おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした	防菌防カビ剤	経皮・経口急性毒性、皮膚刺激性	検出しない	昭和 54 年 1 月 1 日
5	トリブチル錫化合物	おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした	防菌防カビ剤	経皮・経口急性毒性、皮膚刺激性	検出しない	昭和 55 年 4 月 1 日
6	BDBPP 化合物	寝衣、寝具、カーテン及び床敷物	防炎加工剤	発がん性	検出しない	昭和 56 年 9 月 1 日
7	デイルドリン	おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具及び床敷物	防虫加工剤	肝機能障害、中枢神経障害	30 ppm 以下	昭和 53 年 10 月 1 日
8	有機水銀化合物	おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、衛生バンド、衛生パンツ、手袋及びくつした	防菌防カビ剤	中枢神経障害、皮膚障害	検出しない	昭和 50 年 1 月 1 日
9	ホルムアルデヒド	おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具であって、出生後 2 4 月以内の乳幼児用のもの 下着、寝衣、手袋及びくつした (出生後 2 4 月以内の乳幼児用のものを除く)、たび	防しわ防縮加工剤、接着剤用防腐剤	粘膜刺激、皮膚アレルギー	アセチルアセトン処理の有無で吸光度差が 0.05 以下又は 16 ppm 以下 75 ppm 以下	昭和 50 年 10 月 1 日



### 2.4.2. 繊維製品中の有害物質の定量分析法

繊維製品中の有害物質の定量分析操作は、試験溶液の調製（前処理）と試験（定量）の2段階に分かれている。前者においては、繊維試料から有害物質を溶出・回収（抽出）し、必要に応じて試験に適した物質へと変え（誘導体化：N-メチル化など）、さらに定量を妨害する夾雑物を除く（精製）操作を、後者では分析機器による測定・定量の操作を行う。それぞれの物質について、『家庭用品規制法』で定められている分析操作の模式図を図1に示すが、9物質の試験に用いる定量方法は次の（1）から（4）の4つにまとめることができる。なお、それぞれの定量の際に分析機器の校正に用いる標準品として、表7のような標準物質及び市販試薬が存在する。

#### （1）電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフィー

防虫加工剤として使用される有機塩素化合物であるDTTBとディルドリンの試験には、この方法が用いられる。ガスクロマトグラフィー（GC）とは、試料を気化させてカラム内で成分を分離し検出器で検出するというもので、検出器の種類によって検出できる成分が異なる。そのため試験法には使用する検出器が指定されており、ここで指定されている電子捕獲型検出器（ECD）は、有機ハロゲン化合物など電子親和性の強い成分に対して高い選択性で検出を行うことのできる検出器である。ECDでは、β線源を用いてキャリアガス（通常は窒素）にβ線を当てることで放射線電離を起し、自由電子を生じさせる。電子親和性の強い試料成分が検出器に入り、この自由電子を吸着して陰イオンになると電離電流が減少するので、これを利用して試料成分の検出を行う。

#### （2）炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフィー

防炎加工剤として使用されるAPO, TDBPP, BDBPPはこの方法を用いて測定が行われる。ここで指定されている炎光光度型検出器（FPD）は、りんや硫黄を含む分子を検出器の還元炎で燃焼させて、放射される特有の炎光スペクトルを光学フィルターで分光して検出するというものである。りんと硫黄のどちらを検出するかは光学フィルターによって選択するが、有機りん化合物であるAPO, TDBPP, BDBPPの検出については、りん干渉フィルター、波長526 nmが指定されている。

#### （3）フレームレス原子吸光法

防菌防カビ剤として使用されるトリフェニル錫化合物

物、トリブチル錫化合物、有機水銀化合物はこの方法によって測定される。原子吸光法とは、試料を高温に加熱することで原子化し、そこに光を当てて特定のスペクトルの吸収から元素を定量する方法であり、主に金属元素をもつ物質の検出に使用される。この方法のうち、試料の原子化に化学炎を用いないものをフレームレス原子吸光法と言う。原子吸光法の欠点として、同じ金属元素をもつ物質の区別が出来ないことが挙げられる。例えばトリフェニル錫化合物とトリブチル錫化合物はどちらもこの方法では錫として検出されるため、この試験で検出された場合はどちらの物質であるか確認試験を行わなければならない。

#### （4）アセチルアセトン法（吸光光度法）

アセチルアセトン法はホルムアルデヒドを誘導体化して特異的に検出する方法である<sup>25)</sup>。ホルムアルデヒドとアセチルアセトンを反応させると、黄色く発色するので、この発色の度合いを吸光度として測定することでホルムアルデヒドの検出・定量を行う。逆に、アセチルアセトン法後の確認試験として指定されているジメドン法は、ジメドン・エタノール溶液とホルムアルデヒドを反応させることで無色のメチレンビスジメドンが生成し、その後アセチルアセトンを加えても黄色く発色しないことを利用して、アセチルアセトン法での発色がホルムアルデヒドに起因していることを確認するというものである。なお、ここで紹介した4つの試験法のうち、アセチルアセトン法だけはJIS規格が制定されており（JIS L 1041）<sup>26)</sup>、一般財団法人日本繊維製品品質技術センター（QTEC）によって技能試験も行われている<sup>27)</sup>。ただし、この技能試験は繊維製品の分析に限定されたものではなく、標準液を試料としたアセチルアセトン法によるホルムアルデヒドの定量が対象であって、繊維試料からの抽出についての技能は評価されない<sup>28)</sup>。

有害物質	試験溶液の調製	試験	確認試験
DTTB	抽出 → N-メチル化	電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフィー	
APO	抽出 → 精製	炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフィー	
TDBPP	抽出 → 精製	炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフィー	
トリフェニル錫化合物	抽出 → 精製 → 灰化	フレームレス原子吸光法	薄層クロマトグラフィー
トリブチル錫化合物	抽出 → 精製 → 灰化	フレームレス原子吸光法	薄層クロマトグラフィー
BDBPP化合物	抽出 → メチルエステル化	炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフィー	炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフィー
ディルドリン	抽出 → 精製	電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフィー	
ホルムアルデヒド	抽出	アセチルアセトン法	ジメドン法または高速液体クロマトグラフィー
有機水銀化合物	抽出	フレームレス原子吸光法	

図1 繊維製品中の有害物質の定量分析操作模式図

表7 校正に用いる標準物質・市販試薬

認証標準物質	ディルドリン標準液：NIST ホルムアルデヒド標準液：JCSS（国内試薬メーカー）
市販試薬	DTTB APO TDBPP 酢酸トリフェニル錫（Ⅳ） 酢酸トリブチル錫（Ⅳ） BDBPP化合物 酢酸フェニル水銀

### 2.4.3. 繊維製品を用いる定量分析の特徴

前述の9物質の分析に共通する特徴は、繊維試料から有害物質の抽出を行って試験溶液とした上で、それぞれの物質に特徴的な元素等をターゲットとした測定方法を用いることである。抽出操作には短いものでも30分、長いものでは3時間必要であり、目的成分の溶出が容易でないことがわかるが、その理由は品質の劣化に繋がる着用時や洗濯時における加工薬剤の溶出は不都合なため、それを避けるような加工がなされていることによると考えられる。

このように定量的な抽出が容易ではないという共通点があるにもかかわらず、どの物質の分析操作にも抽出（回収）率の評価は求められていない。そのため、これらの分析法では厳密な定量は不可能であるが、最終製品にそれぞれの物質が含まれていないことを証明することが重要であるため、スクリーニング検査としての性格が強いこれらの分析法でも、基本的には十分に機能していると考えられる。

## 3. 特定芳香族アミンの規制と分析法

### 3.1. 特定芳香族アミンの定義と生成

2.で紹介した通り様々な繊維製品中の有害物質が規制されている中で、近年その有害性が注目されるようになり、日本でも現在法規制化が進められているのが、アゾ色素から生成する特定芳香族アミンである。繊維製品の多くは、そのデザイン性を高めるために何らかの色に染色されている。この染色にはほとんどの場合染料が用いられており、染料は適用される染色法によって表8のように分類される。染料の他に、部分染めなどには顔料を用いることがあるが、顔料は繊維に親和性がないため、接着剤などを用いて付着させる。また、染色を行わない製品は、漂白剤や蛍光増白剤を使って白く仕上げるが多い。こうした色に関する処理は、繊維製品の製造の様々な過程で行われる。

染色に用いる染料や顔料といった色素のうち、最も多くの割合を占めているのがアゾ色素である。アゾ色素と

は、アゾ化合物の一種で、アゾ基（-N=N-）を持つ色素の総称であり、アゾ染料やアゾ顔料がこれに含まれる。はっきりとした発色が特徴で、色のバリエーションも豊富なため、現在最も多く使われている人工的な色素であり、赤から黄にかけての色が多い。用途としては、繊維や革、プラスチックなどの染料、インク、塗料、化粧品の色材、食品添加物（合成着色料）などが挙げられる。しかしアゾ色素の中には後述の通りヒトに対する発がん性や変異原性が知られているものも多く、このため日本では体内に摂取する食品添加物や皮膚からの吸収が考えられる化粧品の色材について、法律によって使用できる種類が制限されている<sup>29) -32)</sup>。更に近年では、皮膚に長時間接触するために皮膚からの色素の吸収が考えられるとして、衣料品などの繊維製品及び革製品についてもアゾ色素の使用を制限する動きが世界的に見られる<sup>33) -35)</sup>。

ヒトの皮膚や体内の酵素、微生物の働きなどによってアゾ色素中のアゾ基が還元分解されると、芳香族アミンを生成する（図2）ことが知られている<sup>36) -37)</sup>。この芳香族アミンの中にはヒトへの発がん性が知られているものがあり、これらをまとめて特定芳香族アミンと呼ぶ。国や地域によって異なるが、22または24の物質が特定芳香族アミンに指定されている。表9は特定芳香族アミンの一覧、表10はこれらの特定芳香族アミンを生成することが知られているアゾ色素の一覧である。特定芳香族アミンに指定されている芳香族アミンは、国際がん研究機関（IARC）による発がん性リスクのグループ分けで1から3に分類される。グループ1はヒトに対する発がん性が認められる物質、グループ2Aはヒトに対する発がん性がおそらくある物質、グループ2Bはヒトに対する発がん性が疑われる物質、グループ3はヒトに対する発がん性が分類できない物質と定められており、このうち最も危険なグループ1に分類されている特定芳香族アミンは5物質存在する。中でもベンジジンの危険性は世界的に有名で、1960年代以降、膀胱がんなどの原因となることが知られてからは、日本でも研究以外の目的での使用、製造、輸入等が法律で禁止されているが、このベンジジンはアゾ色素の原材料として用いられることが特に多い物質でもある。

表8 染料の種類<sup>8)</sup>

染料	用途 等
酸性染料 (アニオン)	毛, 絹, ナイロン染色用.
アゾイック染料 (ナフトール染料)	主に綿等セルロース系繊維染色用. カップリング成分を繊維にAaせ, 後からジアゾ成分を化学反応させて, 繊維上で色素を合成し, 染色する.
塩基性染料 (カチオン)	アクリル, アクリル系染色用.
直接染料	主に綿等セルロース系繊維染色用.
分散染料	アセテート, トリアセテート, ポリエステル, ナイロン染色用.
蛍光増白剤	各種繊維の白色化, 洗剤の添加剤.
媒染染料, 酸性媒染染料	主に綿, 羊毛染色用, 後から金属を加えて錯体として染色, 草木染め.
ピグメントレジンカラー (顔料)	ポリオレフィン系繊維の着色, 顔料捺染用.
反応染料	主に綿等セルロース系繊維や, 毛・シルク等の動物繊維染色用.
油溶染料	合成樹脂着色用. 一部, インクジェットプリント染色用.
硫化染料	主に綿等セルロース系繊維染色用. 染料を, 硫化ナトリウムで還元して染色する.
バット染料 (建染染料)	主に綿等セルロース系繊維染色用. 還元・酸化染色. インジゴ染色, 藍染め.

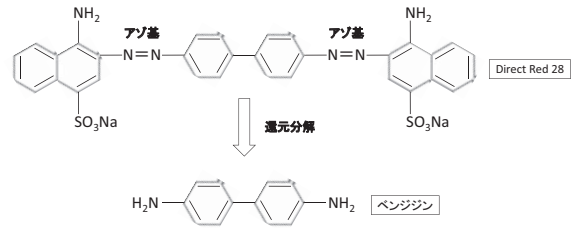


図2 アゾ色素の還元分解例

表9 特定芳香族アミン

No.	CAS番号	IARC分類	構造式	化学物質名
1	92-67-1	1		4-アミノビフェニル キセニルアミン
2	92-87-5	1		ベンジジン
3	95-69-2	2A		4-クロロ-o-トルイジン
4	91-59-8	1		2-ナフチルアミン
5	97-56-3	2B		o-アミノゾトルエン 4-アミノ-2,3-ジメチルアゾベンゼン 4-o-トルルアゾ-o-トルイジン
6	99-55-8	3		5-ニトロ-o-トルイジン 2-アミノ-4-ニトロトルエン
7	106-47-8	2B		4-クロロアニリン
8	615-05-4	2B		4-メトキシ-m-フェニレンジアミン 2,4-ジアミノアニソール
9	101-77-9	2B		4,4'-メチレンジアニン 4,4'-ジアミノジフェニルメタン
10	91-94-1	2B		3,3'-ジクロロベンジジン 3,3'-ジクロロビフェニル-4,4'-イレンジアミン
11	119-90-4	2B		3,3'-ジメチルベンジジン o-ジアニシジン
12	119-93-7	2B		3,3'-ジメチルベンジジン 4,4'-ビ-o-トルイジン

No.	CAS番号	IARC分類	構造式	化学物質名
13	838-88-0	2B		4,4'-メチレンジ-o-トルイジン
14	120-71-8	2B		6-メトキシ-m-トルイジン p-クレシジン
15	101-14-4	1		4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン) 2,2'-ジクロロ-4,4'-メチレンジアニン
16	101-80-4	2B		4,4'-オキシジアニン
17	139-65-1	2B		4,4'-チオジアニン
18	95-53-4	1		o-トルイジン 2-アミントルエン
19	95-80-7	2B		4-メチル-m-フェニレンジアミン 2,4-トルイレンジアミン 2,4-ジアミントルエン
20	137-17-7	3		2,4,5-トリメチルアニリン
21	90-04-0	2B		o-アニシジン 2-メトキシアニリン
22	60-09-3	2B		4-アミノアゾベンゼン
*23	95-68-1	3		2,4-キシリジン
*24	87-62-7	2B		2,6-キシリジン

\*: 22 物質の場合は含まれない.

表 10 特定芳香族アミン 22 物質を生成する色素<sup>38)</sup>

染料区分	染料名
酸性染料	Acid Black (5種類)
	Acid Brown (1種類)
	Acid Orange (2種類)
	Acid Red (18種類)
	Acid Violet (1種類)
塩基性染料	Basic Brown (2種類)
	Basic Orange (1種類)
	Basic Red (2種類)
分散染料	Disperse Orange (1種類)
	Disperse Red (1種類)
	Disperse Yellow (3種類)
溶剤染料	Solvent Orange (1種類)
	Solvent Red (2種類)
直接染料	Direct Black (8種類)
	Direct Blue (38種類)
	Direct Brown (24種類)
	Direct Green (7種類)
	Direct Orange (11種類)
	Direct Red (28種類)
	Direct Violet (16種類)
	Direct Yellow (6種類)

### 3.2 各国・各地域における特定芳香族アミンを含有する繊維製品の規制

特定芳香族アミンを含有する繊維製品について、表 4 に示すように EU、中国、韓国などでは法規制が行われている。EU では 22 物質、中国や韓国では 24 物質が特定芳香族アミンに指定されており、世界的な自主基準である『エコテックス規格 100』では中国などと同じように 24 物質が指定されている。これらの法規制及び自主基準の分析法の規格及び基準値について、表 11 に示した。それぞれの国や地域で分析法の規格が制定されているが、いずれも初めに法規制を行ったドイツの方法に倣っているため、基本的な手順などは同一である。

表 11 各国・各地域における特定芳香族アミンを含有する繊維製品の規制状況<sup>9)・39)・42)</sup>

国・地域	規制	規制物質	分析法の規格	基準
E U	REACH 規則 付属書 XVII	22 物質	EN 14362-1 EN 14362-3	30 mg/kg 以下
アメリカ	-	-	-	-
中 国	国家繊維製品 基本安全技術規範	24 物質	GB/T 17592 GB/T 23344	20 mg/kg 以下
韓 国	品質経営及び 工産品安全管理法	24 物質	KS K 0147 KS K 0734	30 mg/kg 以下
日 本	日本繊維産業連盟 による自主基準	22 物質	ISO 24362-1 ISO 24362-3	30 mg/kg 以下

### 3.3 日本における特定芳香族アミンを含有する繊維製品の規制

これまで日本では繊維製品中の特定芳香族アミンに関する法規制はなく、日本繊維産業連盟による自主基準だけが定められていた<sup>33)・43)・44)</sup>。しかし、現在では日本で

も特定芳香族アミンの危険性が重要視されるようになり、特定芳香族アミンを規制する法律の制定が進められている<sup>45)・47)</sup>。また、これに向けて平成 26 年の 6 月には特定芳香族アミンの分析法の規格として、ISO 24362 シリーズを翻訳する形で『JIS L 1940-1 (ISO 24362-1) 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の使用の検出』<sup>48)</sup>『JIS L 1940-3 (ISO 24362-3) 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 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』<sup>49)</sup> が制定された。

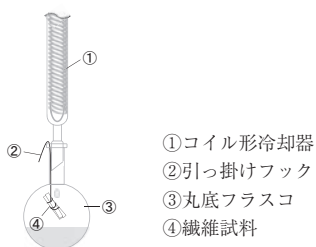
### 3.4 JIS L 1940 (ISO 24362) シリーズにおける特定芳香族アミンの定量分析法<sup>48)・49)</sup>

#### 3.4.1 試験溶液の調製

試験溶液の調製には、分散染料のための染料抽出法とその他の色素に対する直接還元法の 2 通りの方法がある。分散染料とは、高圧をかけることで繊維の分子の間にコロイド状の染料が入り込むことで染色されるタイプの染料で、アセテートやポリエステルなどの染色に用いる。表 8 に示す通り、繊維の種類によってある程度使用染料の見当がつくため、分散染料の使用の可能性を判定するためには、繊維組成の確認を行う。分散染料で染色された繊維試料は、図 3 の抽出装置に装着し、沸騰クロロベンゼン中で抽出を行う。そして、得られた抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、メタノールを加えた後、超音波浴によって色素を分散溶解したものを還元分解に用いる。これに対し、その他の色素は繊維試料に直接メタノールを加えて抽出し、還元分解に用いる。還元分解はクエン酸/水酸化ナトリウム緩衝液 (pH6.00) 中で、還元剤である亜ジチオン酸ナトリウムを加え 70℃で行い、アゾ色素から芳香族アミンを生成させる。還元分解の後、反応溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたものと t-ブチルメチルエーテルをけい藻土カラムに流し、芳香族アミンの夾雑物からの分離を行う。得られた溶離液をロータリーエバポレーターで濃縮し、適切な溶媒を加えたものを試験溶液とする。



図3 抽出装置



### 3.4.2. 試験

JIS L 1940 シリーズでは、特定芳香族アミンの検出・定量の方法は厳密には指定されていない。クロマトグラフ技術による検出が推奨されているが、正当性が立証されていればその他の方法も使用が許可されている。ここでは、JIS L 1940 シリーズで紹介されている4つのクロマトグラフ技術について説明する。

#### (1) 薄層クロマトグラフィー (TLC) / 高性能薄層クロマトグラフィー (HPTLC)

薄層クロマトグラフィーとは、担体を薄く塗付したガラス板上に試料をスポットし、ガラス板の縁から溶媒を吸わせて成分を展開・分離する方法である。高性能薄層クロマトグラフィーには粒径のそろった細かい担体を用いられており、通常の薄層クロマトグラフィーよりも分離は良好であるが、原理は薄層クロマトグラフィーと同じである。検出方法は共に適切な検出が可能であれば良いとされており、特に指定されていないが、一例として蛍光指示薬 F254 を配合したシリカゲルプレートと UV ランプを使用する方法が挙げられている。TLC 及び HPTLC は安価で簡便という利点があるが、定量分析は困難という問題がある。このため、実際に特定芳香族アミンの分析に用いられていることはほとんど無い。

#### (2) キャピラリー電気泳動 (CE)<sup>50)</sup>

緩衝液を満たした微小細管の末端から微量の試料を注入し、高電圧で電気泳動を行う方法である。分離は悪くないが感度が次に紹介する高速液体クロマトグラフィーに劣り、またあまり普及していない方法であるため、やはり特定芳香族アミンの分析に用いられることは稀である。検出器は吸光度検出器の一種で、幅広い波長を同時に検出できるダイオードアレイ検出器 (DAD) が指定されている。

#### (3) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)<sup>51) -55)</sup>

試料溶液をカラムに流し、分離した試料を検出器で検

出する方法である。分離がよく、特定芳香族アミン 24 物質を一斉に分析することが可能であるが、時間が掛かるという問題がある。また特定芳香族アミンについては HPLC に用いられる検出器感度が一般に低く、異性を区別できないため、特定芳香族アミンの一斉分析には向かず、多くの場合、ガスクロマトグラフィーで分離できなかった一部の成分の分析にのみ用いられる。検出器には DAD と、イオン化した試料を磁場・電場を用いて質量電荷比により分離・検出できる質量分析計 (MS) が指定されているが、多くは MS が使用される。なお、UHPLC を用い高圧で微小な粒径の担体を充てんしたカラムによって、特定芳香族アミン 24 物質を短時間で分離することに成功したという報告があるが<sup>56) -57)</sup>、この方法は使用する機器等が非常に高価なため、現段階では実用的とは言い難い。

#### (4) ガスクロマトグラフィー (GC)<sup>50) ,58) -61)</sup>

原理は 2.4.2. (1) に示した通りである。特定芳香族アミンについて短時間での一斉分析が可能であり、異性を区別することができるが、一部の成分については保持時間が近いために相互分離が不十分となるという問題がある。用いる検出器は物質を水素炎中で燃焼することで発生するプラズマ電子を検出する水素炎イオン化型検出器 (FID) と、MS が指定されている。FID は感度が良いが、ピークの重なる成分については個別の定量ができない。対して、MS は分子量の違いにより保持時間の近い成分を分離して定量できるが、感度は FID に劣る。

### 3.4.3. 現行の分析法における問題点と対応策についての考察

JIS L 1940 シリーズは分析値の精確さの確保ではなく、スクリーニングを主目的としているため、定量分析法としてはいくつかの問題点が存在する。まず、試験溶液の調製段階では、回収率の低さが挙げられる。すなわち、アゾ色素を還元分解して特定芳香族アミンとするため、比較的不安定なアミンは分離・濃縮の過程で酸化され、回収率が低くなってしまう。この点について、JIS では回収率のボーダーラインが設けられているが (表 12)、低いものでは 20 % でも許容されるとともに、定量値の算出には回収率の補正が求められないため、正確な定量が不可能な規格となっている。さらに、回収率は標準液について前処理操作を実施することによって算出することになっているので、実試料に存在する夾雑物によってアミン類の分解が促進される場合は、得られた分析値と真値の乖離がさらに広がる可能性がある。そこ

で、この問題を解決するために、次の二つの方法が考えられる。一つは、特定芳香族アミンを酸化されない安定な物質に変える誘導体化であり、例えばアミノ基のアシル化による回収率の改善が報告されている<sup>62)・63)</sup>。しかし、この方法も完璧ではなく、構造上、アシル化されない特定芳香族アミンには適用できない。もう一つ考えられる解決法は、同位体希釈質量分析 (ID-MS) 法の適用である。この方法を用いると、特定芳香族アミンの一部が酸化されても、内標準物質として添加した同位体標識体との比率から原理的には精確な含有量を計算することができる。しかし、この方法も現段階では入手可能な市販の特定芳香族アミンの同位体標識体の種類が少ないという問題がある。

試験段階での問題点は二つ挙げられる。一つは、特定芳香族アミン 24 物質をそれぞれ完全分離して定量することが困難であるということである。この問題の解決方法として、まずクロマトグラフィーにおける分離条件の再検討が考えられる。もう一つの問題点は、校正用標準液が不安定であるということである。現在、米国の試薬メーカー (米国試験所認定協会 (A2LA) 認定) の特定芳香族アミン標準液が市販されているが、安定性が低く、輸入中に変質することもある。国内で標準液を生産することができれば短時間での供給が可能となり、輸入品に比べて劣化の心配が少なくなるため、将来的には NMIJ の校正サービスなどによるトレーサビリティの確保と国内の供給体制の確立なども検討する必要があると考えられる。

表 12 JIS L 1940 シリーズにおける特定芳香族アミン回収率の最低要求水準

特定芳香族アミン (番号: 表 9 参照)	回収率
No.1 ~ No.4, No.7, No.9 ~ No.17, No.20, No.21	70 %
No.8	20 %
No.18, No.19	50 %
No.5, No.6, No.22	※
アニリン	70 %

※ No.5 及び No.6 は更に還元されて No.18 及び No.19 となる。No.22 はこの分析法条件下でアニリン及び 1,4-フェニレンジアミンを生産するが、検出限界からアニリンだけが検出される場合がある。

#### 4. 今後の展望

特定芳香族アミンの法規制化を行うためには、特定芳香族アミンの定量分析を行うことができる試験所の確保が必要となる。しかし、前述の通り、特定芳香族アミンの試験操作は難しく、試験所の能力によって分析結果に

差が生じることが懸念される。そこで、独立行政法人 製品評価技術基盤機構 (NITE) では、JIS に基づいた特定芳香族アミンの定量が可能な試験所の整備のため、工業標準化法に基づく試験事業者登録制度 (JNLA) の申請受付を開始するとともに<sup>64)</sup>、その分析能力の評価のため、特定芳香族アミンの定量分析に関する技能試験の準備を進めている。これに合わせて、QTEC では、技能試験用の繊維試料の開発が行われているが、この繊維試料に精確な参照値を付与するためには、特定芳香族アミンを精確に定量分析できる方法が必要となる。そこで筆者らは、本調査研究によって判明した現行の特定芳香族アミン分析法の問題点を解決し、特定芳香族アミンの信頼性の高い分析法を確立するために、今後、次の 4 つの事項について検討を行っていく予定である。

##### 4.1. 試験溶液の調製条件

JIS の分析法の問題点の一つである、試験溶液の調製段階での特定芳香族アミンの酸化による回収率の低下は、精確な定量を目指すために解決しなければならない重要な問題である。そこで、先にも述べた特定芳香族アミンの誘導体化について検討を行い、24 種類の特定芳香族アミン全てを誘導体化可能な方法の開発を目指す。またこれとは別に、試験溶液を調製する際に酸化が起こりやすい過程を特定し、JIS の分析法に準拠した条件下でも酸化を軽減させることができる方法も検討する。

##### 4.2. クロマトグラフィーの分離条件

JIS で定量方法として挙げられている LC と GC では、前者は特定芳香族アミン 24 物質を完全分離できるものの検出感度が低く、後者は感度が高いが一部の成分の分離ができない。そこで、GC について完全分離が可能な条件の検討を行っていく。またその際、検出器には MS に比べてより感度の高い FID を用い、より精確な定量のための条件を確立する。GC において完全分離が行えるようになれば、現在日本で最も使われている方法である GC と HPLC を組み合わせた分析のうち、HPLC の測定を省くことができ、必要な時間や手間が減ることも期待できる。

##### 4.3. ID-MS 法

ID-MS 法では、内標準物質として特定芳香族アミンの同位体標識体を添加する。実試料と同じように内標準物質も酸化されて回収率が下がるため、分析操作を通して実試料と内標準物質の比率は変わらないと考えられる。さらに内標準物質の添加量はあらかじめ分かっている。

るので、その回収量から繊維試料中の特定芳香族アミンの含有量を正確に求めることが可能となる。この方法は、基本的にJISの分析法そのままの分析操作を用いることができるという利点がある。前述の通り市販の同位体標識体の種類が少ないという問題があるが、入手可能なものについて予備的な検討を行い、その結果が良好であれば、市販されていないものは合成してすべての対象についてID-MS法の確立を図ることが考えられる。

#### 4.4. アゾ色素のスクリーニング法

ここまでの話は、全てアゾ色素を還元分解し特定芳香族アミンとして分析することが前提であった。しかし、そもそも不安定な特定芳香族アミンではなく安定したアゾ色素の状態での分析が可能になれば回収率の低さなどの問題は解決し、前処理の操作も簡単になる。アゾ色素で分析が行われない主な理由は、特定芳香族アミンを生成するアゾ色素の種類が非常に多いということである。しかしアゾ色素の構造から特定芳香族アミンが生成されるかどうかを判断することは可能なので、アゾ色素の同定法と併せて、アゾ色素の直接分析法の確立のための検討を行う。

#### 5. まとめ

本調査研究により、繊維製品中の有害物質の規制に関する現状が明らかになった。現在法規制されている9物質と特定芳香族アミンの定量分析法は、いずれも精確な定量ではなく、それぞれ生成しうる有害物質の使用の有無のスクリーニングを主目的としていた。しかし、有害物質の使用の有無、さらにはそのリスクを正しく評価するためには、信頼性の高い分析を行う能力が必要であり、その能力を評価するための標準試料が必要となる。特に繊維試料からの回収率が低い特定芳香族アミンについては、繊維試料からの抽出段階を含めた分析過程全体の技能評価を行うべきであるため、繊維の形の標準試料が求められる。しかし、そうした繊維試料に精確な値付けをするには、既存の定量分析法は不十分なものであった。

本調査研究を通して、既存の定量分析法の問題点の発見とその解決方法の提案を行うことができた。今後、これらの方法を検討していくことで、より信頼性の高い定量分析法を開発することができると考えられる。さらに、精確に値付けをした繊維試料を供給することができれば、国内の分析技術の向上にも繋がるものと期待される。

#### 謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導・ご助言をいただきました高津章子 物質計測標準研究部門副研究部門長、山田善郎 首席研究員、榎原研正 招聘研究員、沼田雅彦 有機組成標準研究グループ長、羽成修康 主任研究員、ならびに有機組成標準研究グループの皆様は厚く御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（昭和四十八年十月十二日法律第百十二号）
- 2) 家庭用品に関するQ&A 国立医薬品食品衛生研究所 平成23年3月28日版
- 3) 家庭用品品質表示法（昭和三十七年五月四日法律第百四号）
- 4) 家庭用品品質表示法施行令（昭和三十七年九月二十九日政令第三百九十号）
- 5) JIS L 0204-3:1988 繊維用語（原料部門）－第3部：天然繊維及び化学繊維を除く原料部門
- 6) 家庭用品品質表示法ハンドブック 消費者庁 経済産業省 2010年10月作成
- 7) 家庭用品品質表示法ガイドブック（2013年1月）消費者庁 経済産業省
- 8) 身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 家庭用衣料品 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター 改訂版 2012年9月4日
- 9) 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 成果報告書 平成22年2月 独立行政法人中小企業基盤整備機構
- 10) 染協ニュース 2013 vol.285 11-12 p.2-7 繊維製品における有害物質 瀧波浩治
- 11) OEKO-TEX® Standard 100 エコテックス® 規格100 認可のための共通及び特定の認可条件 テキスタイル・エコロジー国際試験研究共同体 (OEKO-TEX®)
- 12) Q&A エコテックス規格100 認証について テキスタイル・エコロジー国際試験研究共同体 (OEKO-TEX®)
- 13) エコテックス規格100 - 2014 規制値表（概要）一般財団法人ニッセンケン品質評価センター エコテックス事業所
- 14) エコテックス規格100 - 2014 規制物質（詳細）一般財団法人ニッセンケン品質評価センター エコ



- テックス事業所
- 15) 規制対象物質の用途／毒性 一般財団法人ニッセンケン品質評価センター エコテックス事業所
  - 16) フタル酸エステルの規格基準の取扱いに関する Q&A について 厚生労働省医薬食品局食品安全部 平成 22 年 11 月 11 日
  - 17) 欧州の化学品規則 (REACH/CLP) に関する解説書 社団法人産業環境管理協会 (2011 年 4 月作成)
  - 18) REACH 法規添付 XVII
  - 19) 付属書 XVII 物質リスト翻訳 三菱重工業株式会社 相模原 環境物質管理サポートセンター 2014 年 6 月更新
  - 20) 平成 22 年度 海外輸入制度調査 米国の消費者保護法について 2010 年 12 月 ジェトロ・ニューヨーク・センター
  - 21) 韓国内販の手引き 一般財団法人力ケンテストセンター 2013 年 4 月作成
  - 22) 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 (昭和四十九年九月二十六日厚生省令第三十四号)
  - 23) 家庭用品の安全 東京都福祉保健局ホームページ <http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kenkou/iyaku/anzen/index.html>
  - 24) 規制対象物質の種類と基準 群馬県前橋市保健総務課
  - 25) 加藤知理: 繊維のいろは 繊維製品の試験・検査 第 3 回 ホルムアルデヒド, The UNIFORM 2013 No.2 P.5 公益財団法人日本ユニフォームセンター
  - 26) JIS L 1041:2011 樹脂加工織物及び編物の試験方法
  - 27) JNLA 技能試験 4 ヶ年計画 (平成 22 年 9 月現在)
  - 28) 平成 23 年度 JNLA 技能試験実施手順書 (参加試験所用) 一般財団法人日本繊維製品品質技術センター 技能試験運営プロジェクト
  - 29) 指定添加物リスト (規則別表第 1) 平成 26 年 11 月 17 日改正 公益財団法人日本食品化学研究振興財団
  - 30) 医薬部外品添加物リスト 厚生労働省医薬食品局 審査管理課
  - 31) 宮越護, 早川ゆみ子, 永山富雄: 化粧品用アゾ系色素の変異原性に関する研究, 衛生化学 29(4)212-220(1983)
  - 32) 藤本圭一, 中村由美, 橋本誠一, 小塚雄民, 田代実, 中南元: 化粧品用アゾ色素の反応交叉性の検討, 皮膚・第 21 巻・第 3 号・昭和 54 年 8 月 297-300
  - 33) 繊維製品に係る有害物質の不使用方法に関する自主基準 (2012 年 9 月 10 日改訂) 日本繊維産業連盟
  - 34) 皮革製品に係る有害物質の不使用方法に関する自主基準 社団法人日本皮革産業連合会 平成 24 年 3 月 23 日
  - 35) 河上強志, 伊佐間和郎, 五十嵐良明: EU における繊維および革製品中のアゾ染料由来の特定芳香族アミン類の違反事例の特徴 Bull. Natl. Inst. Health Sci., 131, 66-74 (2013)
  - 36) S.W. Collier, J.E. Storm, R.L. Bronaugh: Reduction of Azo Dyes during in Vitro Percutaneous Absorption, Toxicology and Applied Pharmacology,(1993)118, 73-79
  - 37) S. Hildenbrand, F.W. Schmahl, R. Wodarz, R. Kimmel, P.C. Dartsch: Azo dyes and carcinogenic aromatic amines in cell cultures, Int Arch Occup Environ Health,(1999) 72 (Suppl 3): M52-M56
  - 38) 市販染料名資料 新潟県工業技術総合研究所
  - 39) ボーケントピック No.74 2010 年 5 月 15 日発行 財団法人日本紡績検査協会 (現 一般財団法人ボーケン品質評価機構)
  - 40) 特定芳香族アミン類の分析 一般財団法人力ケンテストセンターホームページ <http://www.kaken.or.jp/guidance/analysis/amin.html>
  - 41) BS EN 14362-1:2012 Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants - Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres
  - 42) BS EN 14362-3:2012 Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants - Part 3: Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene
  - 43) 「繊維製品に係る有害物質の不使用方法に関する自主基準」についての説明資料 日本繊維産業連盟
  - 44) 日本繊維産業連盟ホームページ <http://www.jtf-net.com/index.htm>
  - 45) News Release 繊維製品等の安全性の確保について～有害物質に変化し得る染料・顔料の使用自粛に向けた業界の自主基準に対する対応～ 経済産業省 平成 24 年 3 月 30 日
  - 46) 平成 24 年度第 1 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会家庭用品安全対策調査会



- 厚生労働省ホームページ  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002ngtu.html>
- 47) 平成 24 年度第 2 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会家庭用品安全対策調査会厚生労働省ホームページ  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002wrz3.html>
- 48) 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方法－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
- 49) 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方法－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
- 50) アゾ化合物から分解・生成する特定アミン類の分析 日鉄住金テクノロジー株式会社広畑事業所
- 51) 松下秀鶴, 塩崎卓哉, 半田隆, 田辺潔：逆相高速液体クロマトグラフィーによる芳香族アミンの分離定量 The Japan Society for Analytical Chemistry (1986 年 11 月 17 日受理)
- 52) J.W. Henderson Jr. and W.J. Long : Agilent ZORBAX Eclipse Plus Phenyl-Hexyl および StableBond Phenyl カラムの独特な選択性を用いた、有害アゾ色素アミンの分離, アプリケーション 5989-8542JAJP Agilent Technologies, Inc. July 10, 2008
- 53) M.C. Garrigós, F. Reche, M.L. Marín, A. Jiménez : Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products, Journal of Chromatography A, 976 (2002) 309–317
- 54) S.K. Mortensen, X.T. Trier, A. Foverskov, J.H. Petersen : Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1091 (2005) 40–50
- 55) M. Mattarozzi, F. Lambertini, M. Suman, M. Careri : Liquid chromatography–full scan–high resolution mass spectrometry–based method towards the comprehensive analysis of migration of primary aromatic amines from food packaging, Journal of Chromatography A, 1320 (2013) 96–102
- 56) M. Huang, R. Fu : Analysis of EU banned Azo colorants in textiles using Poroshell 120 and 1290 Infinity, Application Note 5990-7705EN Agilent Technologies, Inc. April 12, 2011
- 57) Waters Application Note No. 720001462J ACQUITY UPLCTM/PDA による発ガン性が疑われる芳香族アミン化合物の分析 日本ウォーターズ株式会社
- 58) GC-MS Application Datasheet No.29 アゾ染料・顔料から生成する特定芳香族アミン類の分析 株式会社島津製作所 分析計測事業部 応用技術部 2011 年 5 月発行
- 59) JEOL MS Data Sheet MS Tips No.069 アゾ化合物の測定 日本電子株式会社 分析機器 応用研究グループ
- 60) 中島晴信, 鹿庭正昭：乳幼児用繊維製品（衣服及び玩具）に使用されている染料成分中の芳香族第一アミン類の分析調査 大阪府立公衆衛生研究所報 第 47 号 平成 21 年（2009 年）
- 61) T. Kawakami, K. Isama, T. Nishimura : 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 Vol.22, No.4, pp.197-204, 2012
- 62) Technical News アゾ染料・顔料より生成する特定アミン類の定量分析 株式会社住化分析センター
- 63) 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 P.57-66
- 64) News Release 特定芳香族アミンの定量分析試験所の登録準備を開始 平成 26 年 2 月 14 日 独立行政法人製品評価技術基盤機構

