

繊維製マスクに含まれるアゾ色素由来の特定芳香族アミン類の実態調査

喜名啓志 原和代 三枝成美 大村厚子 吉田栄充 石井里枝

Survey of primary aromatic amines derived from azo dyes in textile mask

Keishi Kina, Kazuyo Hara, Narumi Saegusa, Atsuko Omura, Terumitsu Yoshida and Rie Ishii

はじめに

アゾ色素は、繊維製品や食品、化粧品など多様な製品に使用されているが、一部のアゾ色素はヒトの皮膚や腸内細菌及び体内の酵素により還元され、発がん性を有する芳香族アミンを生成する。そのため、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）において、化学変化により容易に24種類の芳香族アミン（以下、特定芳香族アミン）を生成するアゾ化合物が有害物質に指定されている。規制の対象となる家庭用品はアゾ化合物を含有する繊維製品のうち、おしめ、おしめカバー、下着、寝衣などが対象となっており、基準値は特定芳香族アミンとして30 µg/g 以下となっている。

近年では新型コロナウイルス感染予防のため、マスクは生活に欠かせないものとなった。「医療用マスク」及び「家庭用マスク」は、医薬品医療機器等法に該当しない雑貨品であるため、さまざまな業種や個人が製造や販売を始めた。不織布製の白色が主だった頃とは異なり、カラフルな繊維製品のマスクが使用されるようになったが、これらの繊維製のマスクは家庭用品規制法において規制の対象となっていない。マスクは常に顔に当てており、そこにアゾ色素が含まれていると、汗や皮膚上の細菌や酵素の影響で特定芳香族アミンに還元され人体への影響は甚大なものとなり得る。

表1 繊維製マスク検体

検体番号	色	層別	素材	製造国名	試料調製法
1	黒	単層	ポリエステル95.7% スパンデックス4.3%	中国	抽出法
2	オレンジ	単層	ポリエステル87% ポリウレタン13%	韓国	抽出法
3	黒	単層	ポリエステル87% ポリウレタン13%	韓国	抽出法
4	グレー	単層	ポリウレタン	岐阜県	抽出法・直接法
5	黒	4層	不明	中国	抽出法
6	外:グレー 内:白	2層	不明	不明	抽出法・直接法
7	外:黄緑 内:白	2層	不明	不明	抽出法
8	黒	単層	綿	ベトナム	直接法
9	黒	単層	不明	中国	抽出法
10	黒	3層	綿	中国	直接法
11	黒	単層	ポリウレタン	不明	抽出法

そこで、繊維製マスクについて、特定芳香族アミンを生成するアゾ色素で染色された繊維が使用されているか、試買検査により実態調査を行った。

方法

1 試料

令和2年6月から7月に埼玉県内で販売されていた繊維製マスク11検体（表1）について分析を行った。なお、内側の繊維が白く、表側に色の繊維が重なっているマスクは、ゴムの部分を折り返して縫っており、色の繊維が頬に接触することから、表側の繊維部分を分析した。

2 測定対象物質

家庭用品規制法において規制されている特定芳香族アミン24物質とパラ-フェニルアゾアニリンが還元されて生成する可能性のあるアニリン及び1,4-フェニレンジアミンの合計26物質（表2）とした。

表2 測定対象物質

物質名	CASNo.
アニリン	62-53-3
オルト-トルイジン	95-53-4
2,4-ジメチルアニリン	95-68-1
2,6-ジメチルアニリン	87-62-7
オルト-アニシジン	90-04-0
パラ-クロロアニリン	106-47-8
2-メトキシ-5-メチルアニリン	120-71-8
2,4,5-トリメチルアニリン	137-17-7
1,4-フェニレンジアミン	106-50-3
4-クロロ-2-メチルアニリン	95-69-2
2,4-ジアミノトルエン	95-80-7
2,4-ジアミノアニソール	615-05-4
2-ナフチルアミン	91-59-8
2-メチル-5-ニトロアニリン	99-55-8
4-アミノジフェニル	92-67-1
パラ-フェニルアゾアニリン	60-09-3
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	101-80-4
4,4'-メチレンジアニン	101-77-9
ベンジジン	92-87-5
2-メチル-4-(2-トリルアゾ) アニリン	97-56-3
4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	838-88-0
3,3'-ジメチルベンジジン	119-93-7
4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	139-65-1
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	101-14-4
3,3'-ジクロロベンジジン	91-94-1
3,3'-ジメトキシベンジジン	119-90-4

3 試薬・試液等

標準溶液は関東化学社製の特定芳香族アミン類混合標準液(21種)各100 mg/L アセトニトリル溶液及びAccu Standard社製の4-アミノジフェニル1000 mg/L, 2-ナフチルアミン1000 mg/L, ベンチジン100 mg/Lアセトニトリル溶液, 関東化学社製環境分析用のアニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液各100 mg/Lアセトニトリル溶液を用いた。

内部標準物質に関東化学社製環境分析用ナフタレン-*d*₆及びアントラセン-*d*₁₀を用いた。ケイソウ土カラムはAgilent Technologies製 Chem Elut-20 mL, tert-メチルブチルエーテル(MTBE)及びキシレンは関東化学社製鹿特級, メタノール, クエン酸一水和物及び水酸化ナトリウムは関東化学社製特級, 亜ジチオン酸ナトリウムは関東化学社製, 塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬社製特級を用いた。

4 装置及び測定条件

表3及び表4に示す装置及び条件で測定を行った。

5 分析法

(1) 標準液の調製

各標準溶液をMTBEで希釈し, 10 µg/mLの26物質混合標準液を調製した。ナフタレン-*d*₆及びアントラセン-*d*₁₀をメタノールで溶解し, 1000 µg/mLを調製し, MTBEで希釈して20 µg/mLの内部標準液を調製した。10 µg/mLの26物質混合標準液をMTBEで希釈して, 0.5~5 µg/mLに調製し, その1 mLに内部標準液50 µLを加えて標準液とした。

(2) 試験溶液の調製

家庭用品規制法¹⁾及び「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, 第3部(JIS L 1940-1²⁾, 1940-3³⁾)」に準じて行った。

1) 家庭用品規制法及びJIS L 1940-1に準じて調製を行った。分散染料は合成繊維の着色に使われることが多く, 天然繊維には, 分散染料が使われていない。分散染料はキシレンで抽出されるので, 合成繊維は抽出法を行い, 天然繊維は直接法で処理し, GC-MSを用いて定量を行った。特定芳香族アミンが検出された場合は, GC-

MSによるスキャンモード測定を行った。

2) パラ-フェニルアゾアニリンの追加試験

アニリン又は1,4-フェニレンジアミンが試験溶液から5 µg/g以上検出された場合, 以下の追加試験を行った。

JIS L 1940-3に基づいて, 新しい試験片から試験溶液を調製し GC-MS/MSを用いて定量を行った。パラ-フェニルアゾアニリンが検出された場合は, GC-MSによるスキャンモード測定及びLC-MS/MSによるプロダクトイオンスキャン測定を行った。なお, LC-MS/MSは, 試験溶液1 mLを窒素ガスで乾固し, メタノール1 mLに溶解したものを測定した。

3) 偽陽性の可能性がある物質の確認試験

4,4'-メチレンジアニン又は2,4-ジアミノトルエンが, 試験溶液から検出された場合, JIS L 1940-1附属書Cにより, 以下の確認試験を行った。

亜ジチオン酸ナトリウムを加えて還元分解を行った試験溶液と亜ジチオン酸ナトリウムの代わりに水を加えた試験溶液の結果が同じだった場合は, 当該アミンはアゾ色素以外の供給源に由来する可能性がある。

したがって, 再度亜ジチオン酸ナトリウムで処理した試験溶液と水で処理した試験溶液を調製し, LC-MS/MSを用いて定量を行った。

(3) 添加回収試験溶液の調製

1) 添加回収1

JIS L 1940-1に基づいて, 0.06 mol/Lクエン酸緩衝液(pH=6.0) 15 mLに26物質各30 µgになるよう反応容器に入れ, 処理を行い, 添加回収1溶液とした。

2) パラ-フェニルアゾアニリンの添加回収(添加回収2)

追加試験を行う時, パラ-フェニルアゾアニリンの試薬をメタノールで1000 µg/mLに調製し, 50 µgになるよう反応容器に入れ, 追加試験と同様に還元処理を行い, 添加回収2溶液とした。

3) 偽陽性の可能性がある物質の確認試験の添加回収(添加回収3)

確認試験を行う時, 添加回収1溶液1 mLを窒素ガスで乾固し, メタノール1 mLに溶解し, 添加回収3溶液とした。

表3 装置及び測定条件

GC-MSの測定条件		LC-MS/MSの測定条件	
装置	Agilent GC-MS/MS 7000D/8890	装置	Waters LC-MS/MS ACQUITY UPLC/XevoTQD
カラム	Agilent DB-35MS(30 m×0.25 mm, 0.25 µm)	カラム	ACQUITY UPLC CSH C18 1.7 µm, 2.1×100 mm
キャリアーガス	He	移動相	A: 1 mM酢酸アンモニウム水溶液 B: 1 mM酢酸アンモニウム0.02%ギ酸メタノール
流量	1.0 mL/min	流速	0.5 mL/min
昇温条件	50°C 5min → 15°C/min → 230°C → 5°C/min → 290°C → 20°C/min → 340°C 5min(ポストラン340°C 1min)	グラジエント	0~0.5min(99:1) 3.5min(90:10) 9.5min(60:40) 11.5min(30:70) 13.0min(10:90) 14.0~19.0min(99:1)
注入口温度	250°C	カラム温度	45°C
注入量	1 µL(スプリットレス)	注入量	2 µL
インターフェース温度	280°C	イオン化モード	ESIポジティブ
イオン源	EI	(プロダクトイオンスキャン測定)	
イオン源温度	280°C	パラ-フェニルアゾアニリン	プロダクトイオン 198
		(MRM測定)	
		4,4'-メチレンジアニン	199>76, 199>106
		2,4-ジアミノトルエン	123>79, 123>105
<モニターイオン測定> 表4			

表4 分析の検討結果等

物質名	GC-MS 分析						LC-MS/MS 分析			JISL1940 回収率最低 要求基準	
	RT	モニター イオン	内部標準物質	検量線 0.5-5 μg/mL 相関係数	定量下限 (μg/g)	添加回収 1 回収率% N=6	添加回収 2 回収率% N=1	検量線 0.5-5 μg/mL 相関係数	定量下限 (μg/g)		添加回収 3 回収率% N=4
アニリン	9.357	93	ナフタレン-d8	0.99975	0.07	92.8	—	—	—	70%	
オルト-トルイジン	10.668	106	ナフタレン-d8	0.99976	0.07	91.2	—	—	—	50%	
2,4-ジメチルアニリン	11.724	121	ナフタレン-d8	0.99979	0.07	86.3	—	—	—	設定なし	
2,6-ジメチルアニリン	11.781	121	ナフタレン-d8	0.99980	0.06	94.7	—	—	—	設定なし	
オルト-アニシジン	12.029	123	ナフタレン-d8	0.99983	0.08	93.0	—	—	—	70%	
パラ-クロロアニリン	12.397	127	ナフタレン-d8	0.99983	0.08	93.2	—	—	—	70%	
2-メトキシ-5-メチルアニリン	12.984	137	ナフタレン-d8	0.99987	0.03	93.1	—	—	—	70%	
2,4,5-トリメチルアニリン	13.035	120	ナフタレン-d8	0.99990	0.07	94.7	—	—	—	70%	
1,4-フェニレンジアミン	13.351	108	ナフタレン-d8	0.99872	0.02	36.7	—	—	—	設定なし	
4-クロロ-2-メチルアニリン	13.385	141	ナフタレン-d8	0.99988	0.05	93.1	—	—	—	70%	
2,4-ジアミノトルエン	14.565	122	アントラセン-d10	0.99887	0.25	89.0	—	0.99763	0.04	101.7	50%
2,4-ジアミノアニソール	15.416	123	アントラセン-d10	0.99759	0.27	85.4	—	—	—	20%	
2-ナフチルアミン	16.059	143	アントラセン-d10	0.99957	0.12	104.6	—	—	—	70%	
2-メチル-5-ニトロアニリン	16.548	152	アントラセン-d10	0.99929	0.09	89.6	—	—	—	設定なし	
4-アミノジフェニル	17.675	169	アントラセン-d10	0.99944	0.09	101.4	—	—	—	70%	
パラ-フェニルアゾアニリン	21.324	197	アントラセン-d10	0.99895	0.16	—	91.5	—	—	60%	
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	22.137	200	アントラセン-d10	0.99373	0.26	91.1	—	—	—	70%	
4,4'-メチレンジアニリン	22.264	198	アントラセン-d10	0.99574	0.08	89.4	—	0.99947	0.03	102.1	70%
ベンジジン	22.374	184	アントラセン-d10	0.99803	0.10	88.1	—	—	—	70%	
2-メチル-4-(2-トリルアゾ) アニリン	23.374	225	アントラセン-d10	0.99865	0.06	94.9	—	—	—	設定なし	
4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	24.367	226	アントラセン-d10	0.99311	0.11	97.9	—	—	—	70%	
3,3'-ジメチルベンジジン	24.759	212	アントラセン-d10	0.99661	0.09	93.5	—	—	—	70%	
4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	26.230	216	アントラセン-d10	0.99082	0.23	88.0	—	—	—	70%	
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	26.811	231	アントラセン-d10	0.99742	0.09	93.9	—	—	—	70%	
3,3'-ジクロロベンジジン	26.817	252	アントラセン-d10	0.99874	0.07	90.7	—	—	—	70%	
3,3'-ジメトキシベンジジン	27.002	244	アントラセン-d10	0.99016	0.31	90.4	—	—	—	70%	
ナフタレン-d8(内部標準物質)	11.871	136	—	—	—	—	—	—	—	—	
アントラセン-d10(内部標準物質)	17.901	188	—	—	—	—	—	—	—	—	

結果及び考察

1 分析の検討結果 (表4)

(1) GC-MS

内部標準物質にナフタレン-d₈及びアントラセン-d₁₀を用いて、検量線の直線性を検討したところ、検量線は0.5~5 μg/mLの範囲で相関係数0.99以上の結果が得られた。保持時間の遅い物質ではアントラセン-d₁₀のほうが検量線において相関係数が良い傾向にあった。よって、保持時間が14分まではナフタレン-d₈, 14分以降はアントラセン-d₁₀を使用した。

定量下限は日本薬局方 JP17参考情報分析法バリデーシオン⁴⁾に基づき求めたところ、実試料換算で0.02~0.31 μg/gであったが、直線性を確認した検量線の最低濃度である5 μg/gとした。添加回収率はJIS L 1940-1, 1940-3に示された最低要求基準を満たした。

(2) LC-MS/MS

4,4'-メチレンジアニリンと2,4-ジアミノトルエンの検量線の直線性を検討したところ、検量線は0.5~5 μg/mLの範囲で相関係数0.99以上の結果が得られた。

定量下限は日本薬局方 JP17参考情報分析法バリデーシオンに基づき求めたところ、実試料換算で0.03~0.04 μg/gであったが、直線性を確認した検量線の最低濃度である5μg/gとした。

添加回収率はJIS L 1940-1に示された最低要求基準を満たした。

2 製品の分析結果 (表5)

(1) マスクは家庭用品規制法の対象製品ではないため、規制対象製品に対する特定芳香族アミン等の基準値を参

考基準値として比較した。

合成繊維及び製品表示のない試料(検体1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11)は抽出法を行った。抽出法試験溶液からアニリン及び1,4-フェニレンジアミンの保持時間に5 μg/gを超える面積のピークを検出した試料(検体1, 3, 5, 6, 9, 11)があった。

また、抽出法試験溶液から4,4'-メチレンジアニリンの保持時間にピークが検出された試料(検体1, 2, 3, 9, 11)と2,4-ジアミノトルエンの保持時間にピークが検出された試料(検体4)があった。参考基準値である30 μg/gを超える面積のピークを検出した試料はなかったが、4,4'-メチレンジアニリンが参考基準値に近い29 μg/gになる面積のピークを検出した試料があった。これらの試料については試験溶液と標準溶液をスキャンモード測定して比較し、スペクトルが一致することを確認した。

天然繊維及び抽出法で完全に脱色されなかった試料(検体4, 6, 8, 10)は、直接法を行ったが26物質は検出されなかった。

(2) パラ-フェニルアゾアニリンの追加試験結果

アニリン及び1,4-フェニレンジアミンを検出した試料については、パラ-フェニルアゾアニリンが還元されて検出されている可能性があるため、追加試験を行ったところ、検体6(図1)にパラ-フェニルアゾアニリンの保持時間にピークが検出され、定量値は43 μg/gであった。GC-MSによるスキャンモード測定及びLC-MS/MSによるプロダクトイオンスキャン測定を行い、検体6の試験溶液と標準溶液を比較し、スペクトルが一致することを確認した。(図2)

(3) 偽陽性の可能性がある物質の確認試験結果

4,4'-メチレンジアニリン及び2,4-ジアミノトルエンが

表5 製品の分析結果

検体番号	GC・SIM測定結果			追加試験検出値 (μg/g) GC・SIM測定	確認試験検出値 (μg/g) LC・MRM測定	
	検出成分	検出値 (μg/g)		パラフェニルアゾアニリン	還元	水
1	1, 4-フェニレンジアミン	29	追加試験	不検出	—	—
	4, 4'-メチレンジアニリン	14	確認試験	—	不検出	不検出
2	4, 4'-メチレンジアニリン	6	確認試験	—	不検出	不検出
3	1, 4-フェニレンジアミン	39	追加試験	不検出	—	—
	4, 4'-メチレンジアニリン	29	確認試験	—	不検出	不検出
4	2, 4-ジアミノトルエン	11	確認試験	—	不検出	8
5	1, 4-フェニレンジアミン	27	追加試験	不検出	—	—
6	アニリン	20	追加試験	43	—	—
7	不検出	—	—	—	—	—
8	不検出	—	—	—	—	—
9	1, 4-フェニレンジアミン	33	追加試験	不検出	—	—
	4, 4'-メチレンジアニリン	9	確認試験	—	不検出	不検出
10	不検出	—	—	—	—	—
11	1, 4-フェニレンジアミン	16	追加試験	不検出	—	—
	4, 4'-メチレンジアニリン	10	確認試験	—	不検出	不検出

検出された試料については、ポリウレタンポリマーが GC の注入口の高温によって分解して発生するなど、アゾ色素以外に起因する偽陽性である場合があるので、JIS L 1940-1附属書 C により確認試験を行った。

検体1, 2, 3, 9, 11の4, 4'-メチレンジアニリンは亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を加えた試験液と水で処理した試験液ともに定量下限値以下であった。検体4の2, 4-ジアミノトルエンは亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を加えた試験液は定量下限値以下となり、水で処理した試験液は8 μg/g 検出した。詳細は不明だが、検体4はポリウレタンを含む素材からできており、水で処理した試験液の値はポリウレタンの原料に由来するアミンと考えられた。よって、確認試験の結果から、検体1, 2, 3, 9, 11の4, 4'-メチレンジアニリンは不検出、検体4の2, 4-ジアミノトルエンも不検出であった。

3 考察

24種の特定芳香族アミンの中で偽陽性を生じる可能性がある物質は複数あるが、本調査では検体から検出された4, 4'-メチレンジアニリン及び2, 4-ジアミノトルエンについてのみ検討を行い、確認試験を実施した。偽陽性を生じる可能性がある他の物質については引き続き検討を行っていく予定である。

マスクは家庭用品規制法の対象外ではあるが、直接、皮膚に接触する製品であるので、一部のアゾ色素が汗や皮膚上の細菌や酵素の影響で特定芳香族アミンに還元され、人体に悪影響を及ぼすと考えられる。全国マスク工業会においては「衛生マスクの安全・衛生自主基準⁵⁾」を制定しており、家庭用品規制法に適合することを品質基準に設けて遵守生産されている。この調査結果により、新型コロナウ

イルスの影響で、工業会の会員団体以外の業界や個人の製造販売が増加し、家庭用品規制法に関する品質基準について考慮されていないマスクが市場に流通している可能性があると考えられた。

まとめ

市販されている繊維製マスク11検体について、アゾ化合物由来の特定芳香族アミン類の含有調査を行った。パラフェニルアゾアニリンを検出した検体6は、繊維部分について検査したところ、家庭用品規制法の参考基準値30 μg/g を超えていた。



図1 検体6

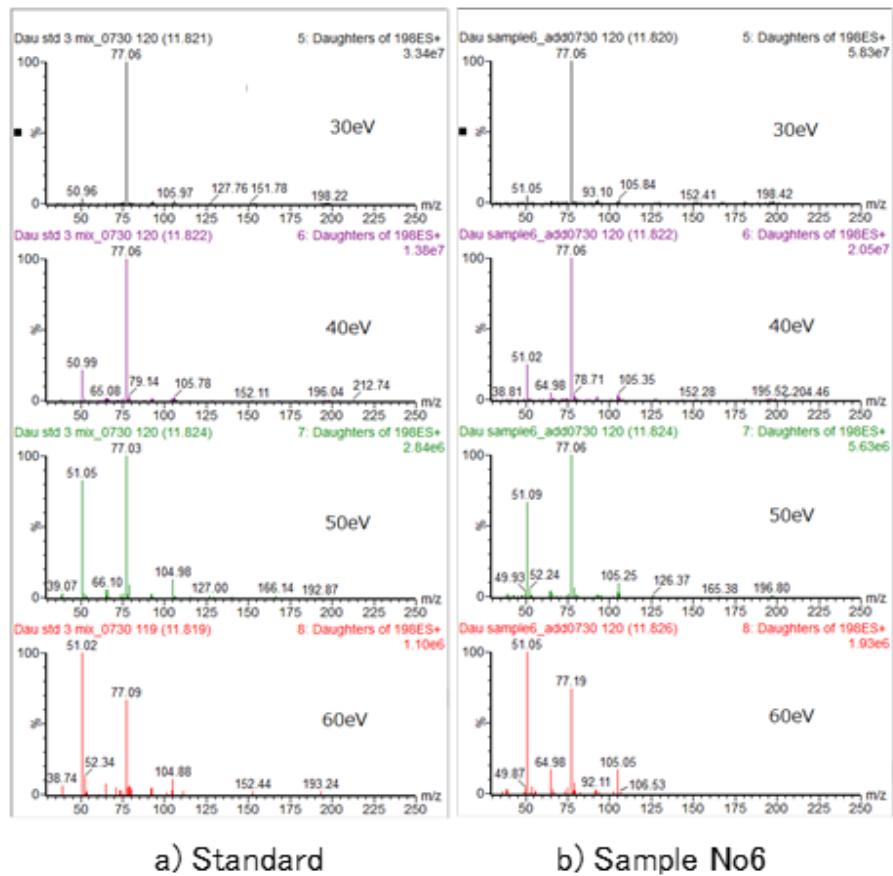


図2 パラ-フェニルアゾアニリン標準及び検体6のプロダクトイオンスペクトル

文献

- 1) 厚生労働省令第124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（平成27年7月9日）
- 2) 日本工業規格 JIS L 1940-1：2019：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
- 3) 日本工業規格 JIS L 1940-3：2019：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
- 4) 第十七改正日本薬局方解説書：廣川書店
- 5) 全国マスク工業会制定：衛生マスクの安全・衛生自主基準（2017年2月8日改訂）

