

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

河上強志[#], 伊佐間和郎, 五十嵐良明

Characterization of cases contravening of regulations regarding primary aromatic amines originating from azo dyes in commercial textile products and leather products in European Union

Tsuyoshi Kawakami[#], Kazuo Isama, Yoshiaki Ikarashi

Contraventions of regulations regarding primary aromatic amines (PAAs) originating from azo dyes in commercial textile products and leather products in European Union (EU), notified in the period between 2006 and 2012 were collected from the Rapid Alert System for non-food consumer products (RAPEX), were characterized. Various types of products (clothes, footwear, bedding, etc.) and their raw materials (cotton, silk, viscose, leather, etc.) were reported to have contravened the regulations. The contravention frequencies for products made in China and India were higher than those for other countries. Ten percentage of the country in which the reported products were produced was unknown. The notification frequencies for benzidine and 4-aminoazobenzene were higher than those for other PAAs. Contravention of regulations regarding benzidine, 4-aminoazobenzene, and 3,3'-dimethoxybenzidine were notified every year. Contraventions of regulations regarding five PAAs – classified as IARC group 1 – were notified one or several times. Since the scale of the survey conducted in Japan were small compared with RAPEX, it is necessary that many kinds and number of products should be surveyed in Japan. In addition, it is also necessary to pay attention to 4-aminoazobenzene, while it has not been detected in the previous studies conducted in Japan.

Keywords: primary aromatic amine, azo dye, textile and leather product, EU, RAPEX

1. 背景および目的

アゾ染料は世界中で広く用いられている染料の一つであり、繊維製品、紙製品および革製品など様々な製品の染色に用いられている。一部のアゾ染料は皮膚表面、肝臓および腸内細菌などで還元的に分解され、芳香族第一アミン類 (Primary Aromatic Amines: PAAs) を生成する¹⁻³⁾。このアゾ染料に由来するPAAsのうち特に発がん性を有するPAAsの事を、一般的に特定芳香族アミンと呼び区別している。

European Union (EU) では、2002年9月にEU Di-

rective 2002/61/EC により、特定芳香族アミンとして22種類のPAAs (Table 1) を指定し、皮膚に直接触れる可能性のある繊維製品および革製品に対して、これらのPAAsを生成する可能性のあるアゾ染料の使用を禁止した⁴⁾。現在これらのアゾ染料は「化学物質の登録、評価、認可および制限に関する規則 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals: REACH)」により規制されている⁵⁾。この22種類のPAAsは、国際がん研究機関 (International Agency for Research on Cancer: IARC) による分類⁶⁾では、グループ1 (ヒトに対して発がんである) に5種類、グループ2A (ヒトに対しておそらく発がんである) に1種類、グループ2B (ヒトに対して発がん性がある可能性がある) に14種類、グループ3 (ヒトに対する発がん性については分類できない) に2種類がそれぞれ分類される (Table 1)。EUでは、亜ジチオン酸ナトリウムを用いた還元処理によりアゾ基を開裂し、PAAsを生成させ測

[#] To whom correspondence should be addressed:

Tsuyoshi Kawakami; Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: +81-3-3700-1141 ext. 367; Fax: +81-3-3700-6950; E-mail: tkawa@nihs.go.jp

Table 1 List of PAAs banned in EU

No.	Name	CAS No.	Chemical structure	IARC Group ^{a)}
1	4-Aminobiphenyl	92-67-1		1
2	Benzidine	92-87-5		1
3	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	95-69-2		2A
4	2-Naphthylamine	91-59-8		1
5	<i>o</i> -Aminoazotoluene (Solvent Yellow 3)	97-56-3		2B
6	5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	99-55-8		3
7	4-Chloroaniline	106-47-8		2B
8	2,4-Diaminoanisole	615-05-4		2B
9	4,4'-Methylenedianiline	101-77-9		2B
10	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1		2B
11	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4		2B
12	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7		2B
13	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine	838-88-0		2B
14	<i>p</i> -Cresidine	120-71-8		2B
15	4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	101-14-4		1
16	4,4'-Oxydianiline	101-80-4		2B
17	4,4'-Thiodianiline	139-65-1		2B
18	<i>o</i> -Toluidine	95-53-4		1
19	2,4-Diaminotoluene	95-80-7		2B
20	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7		3
21	<i>o</i> -Anisidine	90-04-0		2B
22	4-Aminoazobenzene (Solvent Yellow 1)	60-09-3		2B

^{a)} IARC classification groups: 1 = Carcinogenic to humans, 2A = Probably carcinogenic to humans, 2B = Possibly carcinogenic to humans, 3 = Not classifiable as to carcinogenic to humans ⁶⁾

定している (Fig. 1). しかし, 実際にはこの還元処理によって測定できないPAAsが存在する⁷⁾. 一つは, 5-nitro-*o*-toluidineであり, 還元操作によって同じく規制対象PAAである2,4-diaminotolueneに変換する. もう一つは, *o*-aminoazotolueneであり, 還元操作によってアゾ基が開裂し, 規制対象である*o*-toluidineと規制対象外の2,5-diaminotolueneが生成する. 4-Aminoazobenzeneについても還元処理によってアゾ基が開裂し, anilineと1,4-phenylenediamineが生成するため, 規制当初はanilineまたは1,4-phenylenediamineの検出に加え, 製造者への使用染料の聞き取り調査などから違反かどうか判断していた⁷⁾. しかし, 還元処理条件などが改定された別法が革製品には2011年⁸⁾に, 繊維製品では2012年⁹⁾に適用され, 現在では4-aminoazobenzeneとして測定することが可能となった.

中国をはじめとしたアジア諸国でも同様の規制もしくは自主基準が運用されている¹⁰⁾. 我が国では, 2012年3月に日本繊維産業連合会および日本皮革産業連合会から自主基準の策定と運用が公表された^{11, 12)}. 我々はこれまでに我が国に流通する繊維製品および革製品中のアゾ染料由来のPAAsについて実態調査を行い, 一部の製品から高濃度のPAAsが検出されることを明らかにした^{13, 14)}. この結果をもとに, 現在「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(昭和48年10月12日法律第112号, 家庭用品規制法)に基づくPAAsの規制に関して, 薬事・食品衛生審議会化学物質安全対策部会および家庭用品安全対策調査会で審議が行われている.

先行して規制が実施されているEUでは, 食料品, 医薬品および医療機器以外の消費者製品について, 域内の加盟国からの違反事例の報告を緊急警戒システム¹⁵⁾ (Rapid Alert System for non-food consumer products: RAPEX) にて週単位で集計しウェブ上で公開しており, 特定芳香族アミンについても違反の報告が掲載され

ている. RAPEXでは違反製品の種類, 生産国, 検出されたPAAsなどの情報も報告されており, 違反事例の特徴を把握することは, 今後我が国での規制基準策定および運用時に有用な情報となり得ると考えられる. そこで, RAPEXに報告されたPAAs違反データを収集し解析して, 若干の考察を行ったので報告する.

2. 方法

EUのRAPEXサイト¹¹⁾での報告の一例をFig. 2に示した. この報告フォーマットでは, カラム左から報告年と週, リファレンス番号, 違反を通報した国, 製品情報, 違反となった事項, 対応, 別の国から同じ違反が報告されているかなどが記載されている (Fig. 2). まず, 2006年から2012年までの7年間に繊維製品および革製品での特定芳香族アミンの違反に該当した報告をRAPEXサイトよりダウンロードし, 年単位で集計した. 次にこれをカテゴリー別 (Clothing, textiles and fashion items, Toys など) に集計した後, さらに製品別 (Scarf, Gloves, Puppet など) に分類した. その際に, PAAsを検出した製品の素材や色について記載があった場合には, それについても記録した. また, 製造国別およびPAAsの種類別の集計も年単位で行った. なお, 一つの報告の中に複数の製品が記載されている場合 (Fig. 2では赤色と紫色の2製品) があったが, その場合はそれぞれ一件とカウントして違反製品件数とした. 同一製品の複数の部位からPAAsが検出されている場合には, 製品としての報告件数は一件としてカウントし, 個々のPAAsの検出数としてはそれぞれカウントした.

3. 結果および考察

各年毎のカテゴリー別の違反製品件数および違反製品名とその件数をTable 2に, 素材, 色および検出されたPAAsの種類と報告件数をTable 3に示した. 製造国別

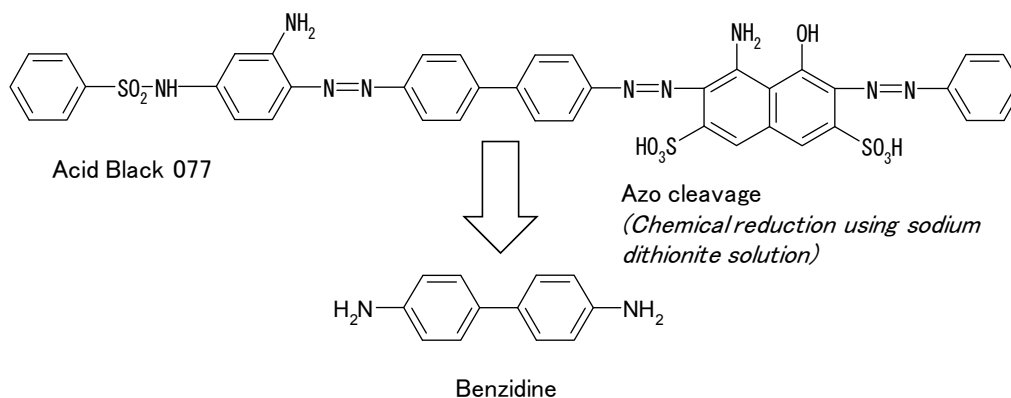


Fig. 1 Formation of benzidine from azo dye by reduction reaction during analytical process

Year - Week	No. Ref.	Notifying country	Product (Click on the photo to enlarge)	Danger	Measures adopted by notifying country	Products were found and measures were taken also in:
2010 - 4	33 0113/10	Finland	Category: Clothing, textiles and fashion items Product: Scarves Brand: L'assessor Type/number of model: 1. Art No AF-4671 2. Art No AF-4671 Description: 1. a red silk scarf. Size 50x180 cm; 2. a purple silk scarf. Size 50x180 cm. Country of origin: India 	Chemical The product poses a chemical risk because it contains banned azocolourants. The colour on the red scarf released 77 mg/kg of benzidine and the colour on the purple scarf released 96 mg/kg of benzidine which both exceed the limit of 30 mg/kg. The products do not comply with the REACH Regulation.	Import rejected by the customs authorities.	

Fig. 2 RAPEX report notified on week 4 (2010)¹⁵⁾

の違反製品件数をTable 4に、PAAsの種類別違反件数とその濃度範囲をTable 5にそれぞれ示した。なお、カテゴリー、製品、素材および色の表記については原文に準じて記載した。また、同一報告中の製品でも、素材や色などが異なっている場合があるため、各項目間の合計件数は必ずしも一致していない。

3.1 カテゴリー、製品種および素材別の違反製品件数

2006年から2012年の7年間で185件の違反製品が報告されており、平均すると年間で26件であった。ただし、各年の違反製品件数は変動が大きく、2007年は最も少なく10件であったのに対して、2009年から2011年にかけては36～43件と違反製品件数が多かった（Table 2）。カテゴリー別では、“Clothing, textiles and fashion items”および“Toys”が毎年報告され、年間の違反製品件数に占める割合も大きかった。特に、“Clothing, textiles and fashion items”は2007年を除き、全ての年で最も違反製品件数が多く、2010年には37件の報告があった。一方、“Toys”は2007年および2008年で違反製品件数が6件ずつと多かったが、その後は年間1～3件で推移している。その他のカテゴリーは年によって数件の報告があるのみであった。“Clothing, textiles and fashion items”については、本カテゴリーに分類される製品の種類が多いことも、報告件数が多い要因であると思われる。

違反製品の種類を詳しく見てみると、違反製品件数の多かった2009年から2011年にかけては、スカーフの占める割合が大きかった（Table 2）。子供用、男性用および女性用の製品は毎年ほぼ必ず報告されており、その内訳は下着およびTシャツの様な衣類、靴およびブーツの様な履物をはじめ手袋や寝具などと多岐にわたっていた。

違反が報告された製品の素材についての記載は、ほとんどの場合無かったが、繊維製品では、主に綿、絹、羊毛、ビスコースおよびポリエステルなどが報告されている（Table 3）。また、革製品ではグローブやリストバンドで違反が報告されている。我々がこれまでにに行った我が国での実態調査では、繊維製品では綿または絹製のランチョンマット、シート・カバーおよびショールから、革製品では革細工用の端切れからのみ基準値を超える濃度のPAAsが検出された^{13, 14)}。今後、家庭用品規制法において規制基準が策定された場合には、様々な種類および素材の製品を調べる必要があるものと思われる。

3.2 製造国別の違反製品件数

違反製品の製造国として報告されたのは18カ国あり、中国で製造された製品の違反件数（89件）が最も多く、全報告数の半数近くを占めた（Table 4）。また、中国製の製品はどの年においても、最も違反製品の報告件数が多かった。次いで報告件数が多いのはインド製の製品で44件の報告があり、全体の4分の1程度であった。インド製の製品の場合には2009年から2011年までの報告が突出しており、この時期にインド製スカーフの違反が多く報告されていることが影響していた。その他は、バングラディッシュ製の製品が6件報告され、残りは1～3件以内であった。また、製造国不明の製品も7年間で23件報告され、全体の1割強を占めていた。これまでにに行った我が国の実態調査では、インド製の製品からはEU基準値を超えるPAAsを検出しているが、中国製の製品からはEU基準値を超えるPAAsは検出されていない^{13, 14)}。しかしながら、EUでの違反報告の状況を鑑みると、中国製の製品について今後も調査を行う必要があるものと思われる。

Table 2 Summary of notifications of PAAs contravention in consumer products (Categories, products and countries)^{a)}

Year	Categories	Products
2006 (21)	Clothing, textiles and fashion items (16)	Baby sling (2), Children's briefs (2), Boy's boxer shorts (1), Boy's briefs (1), Girl's dress (1), Gloves (1), Lingerie (1), Leather gloves (1), Men's shirt (1), Men's flannel shirt (1), Silk Scarf (1), Scarf (1), Peaked cap (1), Workman's cap (1)
	Toys (2)	Toy Santa (1), Rag doll (1)
	Hobby/sports equipment (2)	Boy's tracksuit (1), Cycling gloves (1)
	Jewellery (1)	Textile necklace (1)
2007 (10)	Toys (6)	Vicky doll (2), Devil glove puppet (1), Finger puppet "devil" (1), Glove puppet (1), Textile baby book (1)
	Clothing, textiles and fashion items (2)	Children's jeans (1), Underpants (1)
	Hobby/sports equipment (1)	Cycling gloves (1)
	Protective equipment (1)	Working gloves (1)
2008 (22)	Clothing, textiles and fashion items (15)	Scarf (3), Bikini (1), Black dress (1), Children's boots (1), Children's pyjamas (1), Children's underpants (1), Corduroy jeans for girls (1), Fleece gloves (1), Leather key wallet (1), Riding gloves (1), Shoes for men (1), Strap nightdress (1), Women's briefs (1)
	Toys (6)	Rag doll (4), Devil puppet (1), Doll (1)
	Jewellery (1)	Bracelet (1)
2009 (36)	Clothing, textiles and fashion items (32)	Scarf (18), Baseball cap (1), Bedspread (1), Black leather gloves (1), Brassiere (1), Briefs (1), Children's boots (snow boots) (1), Children's costume witch (1), Jeans (1), Ladies' suit (1), Ladies' trousers (1), Ladies' T-shirt (1), Men's shoes (1), Microfibre fitted sheet (1), Wallet (1)
	Childcare articles and children's equipment (2)	Set four baby bibs (2)
	Proactive equipment (1)	Work gloves (1)
	Toys (1)	Wooden theatre playset (1)
2010 (43)	Clothing, textiles and fashion items (37)	Scarf (12), Men's shoes (2), Baby sling (1), Baseball cap (1), Bed linen (1), Body (1), Children's outfit (1), Children's pyjamas (1), Children's sweatshirt (1), Children's track suit (1), Cushion cover (1), Dress (1), Fleece blanket (1), Gloves (1), Jeans (1), Ladies' boots (1), Men's socks (1), Overall (1), Purse (1), Pullover (1), Socks (1), Sweatshirt for boys (1), Trousers (1), T-shirt (1), Women's boots (1), Women's blouse (1)
	Toys (3)	Children's costume (1), Children's pirate costume (1), Finger puppets (1)
	Childcare articles and children's equipment (1)	Baby shoes (1)
	Decorative articles (1)	Christmas sock (1)
	Hobby/sports equipment (1)	Sleeping bag (1)
2011 (38)	Clothing, textiles and fashion items (36)	Scarf (5), Boy's underwear (2), Handbag (2), Bedspreads (2), Pashmina-style scarf (2), Bag (1), Bed linen (1), Baby's shoes (1), Blouse (1), Children's cardigan (1), Children's jacket (1), Children's sweatshirt (1), Children's T-shirt (1), Cushion cover (1), Denim dress with belt (1), Dress (1), Girl's dress (1), Jeans (1), Ladies' dress (1), Long-sleeved T-shirt (1), Men's shorts (1), Men's T-shirt (1), Sports shoes (1), Towel (1), Trilby hat (1), Women's blouse (1), Women's jacket (1), Women's top (1)
	Toys (2)	Fancy-dress costume (1), Finger puppet (1)
2012	Clothing, textiles and fashion items (13)	Men's leather wristband (3), Baseball cap (2), Bed linen sets (1), Children's sports shoes (1), Girls' shorts (1), Ladies' suede glove (1), Men's jeans (1), Scarf (1), Shorts (1), Socks (1)
	Protective equipment (1)	Work gloves (1)
	Toys (1)	Play mat (1)

^{a)} The number of parentheses denote the number of products notified.

Table 3 Summary of notifications of PAAs contravention in consumer products (Materials, colour and PAAs)^{a)}

Materials	Colour	PAAs
Unknown (113)	Black	4-Aminoazobenzene (13), Benzidine (5), 3,3'-Dimethoxybenzidine (3), 3,3'-Dimethylbenzidine (1)
	Red	3,3'-Dimethylbenzidine (4), 4-Aminoazobenzene (3), 4-Chloro- <i>o</i> -toluidine (3), Benzidine (3), 2,4-Diaminotoluene (3), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1), 4-Aminobiphenyl (1), 4-Chloroaniline (1), <i>o</i> -Toluidine (1)
	Brown	4-Aminoazobenzene (4), 2,4-Diaminotoluene (1), Benzidine (1), [Aromatic amine (2)]
	Blue	3,3'-Dimethoxybenzidine (4), Benzidine (3), 4-Aminoazobenzene (1)
	Dark blue	3,3'-Dimethoxybenzidine (5), 4-Aminoazobenzene (1), Benzidine (1)
	Orange	4-Aminoazobenzene (4), Benzidine (1)
	Yellow	4-Aminoazobenzene (4), [Azo dye (1)]
	Grey	4-Aminoazobenzene (2), Benzidine (1)
	Light green	4-Aminoazobenzene (2)
	Red/orange	4-Aminoazobenzene (2)
	Beige brown	4-Aminoazobenzene (1)
	Blue-black	[Azo-dye (1)]
	Dark green	Benzidine (1)
	Dark red	Benzidine (1), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Gold	4-Aminoazobenzene (1)
	Green	Benzidine (1)
	Grey black	4-Aminobiphenyl (1), Benzidine (1), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Light brown	4-Aminoazobenzene (1)
	Olive green	4-Aminoazobenzene (1)
	Shiny dark brown	4-Aminoazobenzene (1)
	Shiny grey	4-Aminoazobenzene (1)
	Silver	4-Aminoazobenzene (1)
	Unknown	4-Aminoazobenzene (13), benzidine (12), 3,3'-Dimethoxybenzidine (6), 2,4-Diaminotoluene (5), 3,3'-Dimethylbenzidine (2), 4-Chloroaniline (2), 4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline) (2), 2-Naphthylamine (1), 4,4'-Methylenedianiline (1), 4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine (1), 4,4'-Oxydianiline (1), <i>o</i> -Toluidine (1), [Aniline (1), Azo dye (2)]
Cotton (21)	Black	Benzidine (2), 4-Aminobiphenyl (1)
	Dark blue	3,3'-Dimethoxybenzidine (2)
	Green	Benzidine (2), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Blue	3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Navy blue	Benzidine (1)
	Olive-green	4-Aminobiphenyl (1), Benzidine (1), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Purple	3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Red	Benzidine (1)
	Unknown	Benzidine (8), 2,4-Diaminotoluene (2), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1), [Aniline (2)]
Viscose (18)	Blue	Benzidine (4), 3,3'-Dimethoxybenzidine (3), 3,3'-Dimethylbenzidine (1)
	Red	4-Aminobiphenyl (1), Benzidine (4)
	Black	Benzidine (3), 4-Aminobiphenyl (1), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Dark blue	Benzidine (2), 3,3'-Dimethoxybenzidine (2)
	Green	4-Aminobiphenyl (1), Benzidine (1)
	Grey	Benzidine (1)
	Orange	Benzidine (1)
	Turquoise blue	Benzidine (1), 3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
	Turquoise colour	Benzidine (1)
	Unknown	Benzidine (1)
	Unknown	Benzidine (1)
Leather (11)	Black	Benzidine (9), 4-Aminobiphenyl (2), [Aniline (1)]
	Fuchsia rose	4-Aminoazobenzene (1)
	Red	4-Aminoazobenzene (2)
	Unknown	Benzidine (1)
Silk (7)	Red	3,3'-Dimethylbenzidine (5), Benzidine (3)
	Black	4-Aminobiphenyl (1), Benzidine (1), [Aniline (1)]
	Purple	Benzidine (1)
Polyester (4)	Black	[Azo-dye (2)]
	Dark brown	4-Aminoazobenzene (1)
	Orange	4-Aminoazobenzene (1)
	Red	4-Aminoazobenzene (1)
Wool (3)	Brown	4-Aminoazobenzene (2)
	Unknown	4-Aminoazobenzene (1)
Cotton(80%), polyester(20%) (1)	Red	Benzidine (1)
	Violet	Benzidine (1)
Acryl (1)	Black	Benzidine (1)
Elastic cotton (1)	Unknown	3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
Knitted [polyester] (1)	Black	4-Aminoazobenzene (1)
Knitted[wool(70%), angora(20%), polyamide(10%)] (1)	Red	Benzidine (1)
Linen (1)	Blue	3,3'-Dimethoxybenzidine (1)
Nylon (1)	Grey	4-Aminoazobenzene (1)
Synthetic fibres (1)	Unknown	4-Aminoazobenzene (1)
Polyester(65%), cotton(35%) (1)	Dark blue	4-Aminoazobenzene (1)
Viscose(91%), silk(9%) (1)	Black	Benzidine (1)

^{a)} The number of parentheses denote the number of product or PAA notified.

Table 4 Number of notifications by country of origin of the notified product

Year	Country	Number
2006	China	9
	Thailand	2
	Turkey	2
	Bangladesh	1
	France	1
	India	1
	Pakistan	1
	Unknown	4
2007	China	7
	Hong Kong	1
	Pakistan	1
	Unknown	1
2008	China	11
	India	2
	Bangladesh	1
	Denmark	1
	Taiwan	1
	Unknown	6
2009	China	15
	India	15
	Bulgaria	2
	Vietnam	1
	Unknown	3
2010	China	21
	India	12
	Philippines	2
	Bangladesh	1
	Bulgaria	1
	France	1
	Guatemala	1
	Unknown	4
2011	China	17
	India	12
	Bangladesh	3
	Greece	1
	Syria	1
	Unknown	4
2012	China	9
	India	2
	Germany	1
	Serbia	1
	Turkey	1
	Unknown	1

3.3 検出が報告されたPAAの特徴

2006年から2012年までの7年間で、benzidine、4-aminoazobenzeneおよび3,3'-dimethoxybenzidineは毎年検出が報告された (Table 5)。最も多く報告されたのはbenzidineで84件、その次に多かったのは4-aminoazobenzeneで69件であった。3,3'-Dimethoxybenzidineについては35件の報告があった。IARCの発がん性分類でグループ1に分類される5種類のPAA (Table 1) は、それぞれ1回以上の検出報告があった。検出された

PAA濃度は、EU基準値 (30 µg/g以下) レベルから数千µg/gレベルの範囲となっており、概ね数百µg/gレベルで検出されることが多かった。

Benzidineは製品中で単独で検出されるだけではなく、同一製品から4-aminobiphenylや3,3'-dimethoxybenzidineおよび3,3'-dimethylbenzidineと一緒に検出される事が多かった。また、3,3'-dimethoxybenzidineは黒、青および紫系統の色を用いた製品から主に検出され、3,3'-dimethylbenzidineは赤色を用いた製品から主に検出されており、使用された染料の化学構造の違いが反映されているものと考えられる (Table 3)。これらのPAAは綿やビスコースのようなセルロース系繊維を用いた製品から主に検出され、これらの繊維に使用するアゾ系染料である直接染料、アゾイック染料および反応染料 (ビスコースのみ)¹⁶⁾ に由来する可能性が高いと考えられた。我が国に流通する製品を対象としたこれまでの実態調査でも、benzidine、3,3'-dimethoxybenzidine、3,3'-dimethylbenzidineおよび2,4-diaminotolueneが綿製品および革 (端切れ) 製品からEU基準値以上で検出され^{13, 14)}、製品の色によって3,3'-dimethoxybenzidineと3,3'-dimethylbenzidineの検出傾向が異なることも認められている。そのため、セルロース系繊維を用いた製品については、EUと我が国とで同様のPAAの検出傾向を示す可能性が示唆された。

一方、4-aminoazobenzeneは単独で検出され、特にポリエステルなどの合成繊維を用いた製品から検出される場合が多かった (Table 3)。4-Aminoazobenzeneはそれ自体も分散染料 (Solvent Yellow 1) であり、疎水性繊維の染色に用いられるためと考えられた。我が国ではこれまでに繊維製品および革製品中から4-aminoazobenzeneが検出された事例は報告されていないが、EU諸国では報告が非常に多いことから、今後も注視していく必要があるものと思われる。

4. まとめ

繊維製品および革製品中に含まれるアゾ染料由来のPAAについて、2006年から2012年までの7年間のEUにおける違反製品の種類、生産国、検出されたPAAなどの情報をRAPEXを用いて収集した。その結果、違反製品の種類は衣類から履物、寝具に至るまで多岐にわたること、その素材については、綿、絹、ビスコース、ポリエステルや革など様々であることなどがわかった。また、中国で製造された製品について違反件数が最も多く、次いでインドで製造された製品であったが、製造国が不明なものも全体の1割程度を占めていた。これまで我々が行った実態調査でEUの基準値を超えるPAAが検出されていなかった製品および素材からも、RAPEX

Table 5 Number of notifications by each PAA and their concentrations

Year	PAAs	Number	Concentration (µg/g)
2006	Benzidine	12	60-1007
	3,3'-Dimethoxybenzidine	5	82-1288
	3,3'-Dimethylbenzidine	3	52-1000 ^{a)}
	4-Chloroaniline	2	39-246
	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	2	305-575
	2,4-Diaminotoluene	1	220
	4-Aminoazobenzene	1	750
	4-Aminobiphenyl	1	44
	<i>o</i> -Toluidine	1	174
2007	4-Aminoazobenzene	4	315-372
	3,3'-Dimethoxybenzidine	2	745
	Benzidine	2	450-504
	2,4-Diaminotoluene	2	330-860
	4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	1	- ^{b)}
	Azo-dye	1	-
2008	4-Aminoazobenzene	12	140-1400
	Benzidine	11	30-1123
	3,3'-Dimethoxybenzidine	2	140-156
	3,3'-Dimethylbenzidine	1	270
	Aniline	1	-
	Azo dye	1	-
2009	Benzidine	22	1,504-880
	4-Aminoazobenzene	14	39-1000 ^{a)}
	3,3'-Dimethoxybenzidine	10	45-590
	4-Aminobiphenyl	3	41-177
	2,4-Diaminotoluene	2	55.2-156
	3,3'-Dimethylbenzidine	1	121
	Aniline	2	1,367-100 ^{c)}
	Azo dye	2	-
2010	Benzidine	14	77-1571
	4-Aminoazobenzene	12	43-150
	3,3'-Dimethoxybenzidine	6	30 ^{d)} -496
	3,3'-Dimethylbenzidine	6	30 ^{d)} -640
	2,4-Diaminotoluene	3	48.0 - 530
	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	1	1471
	4,4'-Methylene-bis-(2-chloro-aniline)	1	92.4
	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine	1	64.1
	4,4'-Oxydianiline	1	210.8
	Aniline	2	1100-1200
	Azo dye	2	97-287
	Aromatic amine	2	34.1-209.5
2011	Benzidine	19	48-4500
	4-Aminoazobenzene	16	66.3-1000
	3,3'-Dimethoxybenzidine	6	8.7-615
	4-Aminobiphenyl	5	6.14-83
	2,4-Diaminotoluene	3	51-160
	3,3'-Dimethylbenzidine	2	5.16-60
	4-Chloroaniline	1	33
	4,4'-Methylenedianiline	1	73.4
	<i>o</i> -Toluidine	1	5.92
2012	4-Aminoazobenzene	10	101-765
	Benzidine	4	48.9-801.6
	3,3'-Dimethoxybenzidine	4	64-140
	4-Aminobiphenyl	1	88.5
	2-Naphtylamine	1	142.2

^{a)} > 1000 µg/g, ^{b)} No data, ^{c)} >100 µg/g, ^{d)} >30 µg/g

では基準値を超えるPAAの検出が報告されていることから、我が国でもそれらの製品について注意が必要と考えられた。PAAの種類では、benzidineおよび4-aminoazobenzeneの件数が非常に多く、3,3'-dimethoxybenzidineを含めた3種類のPAAは毎年必ず違反が報告されていた。また、IARCグループ1に属する5種類のPAAは、7年間でそれぞれ1回以上違反が報告されていた。4-Aminoazobenzeneについては、これまで我が国の実態調査では検出が報告されていないが、今後も注視していく必要があるものと思われる。

5. 引用文献

- 1) Collier SW, Strom JE, Bronaugh RL: *Appl Pharmacol*. 1993;118:73-9.
- 2) Hildenbrand S, Schmahl FW, Wodarz R, Kimmel R, Dartsch PC: *Int Arch Occup Environ Health*. 1999;72 (Suppl 3): M52-6.
- 3) Platzeck T, Lang C, Grohmann G, Gi U-S, Baltes W: *Hum Exp Toxicol*. 1999;18:552-9.
- 4) European Union: *Off J Eur Commun*. 2002;L243:15-8.
- 5) European Union: 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, authorization and restriction of chemicals (REACH) as regards annex XVII
- 6) International Agency for Research on Cancer (IARC): <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- 7) EN14362-1: 2003 "Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants- Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible without extraction"
- 8) EN17234-2:2011 "Leather - Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers, Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene (ISO 17234-2: 2011)"
- 9) EN14362-3: 2012 "Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants- Part 3: Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene"
- 10) 独立行政法人中小企業基盤整備機構: 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」; http://www.smrj.go.jp/keiei/dbps_data/_material/_common/chushou/b_keiei/keieiseni/pdf/53201-1.pdf
- 11) 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; <http://www.jtf-net.com/news/120329VSNHS.htm>
- 12) 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; http://www.jlia.or.jp/index.php?pg=news_release.detail&get=483
- 13) Kawakami T, Isama K, Nakashima H, Tsuchiya T, Matsuoka A: *J Environ Sci Health Part A*. 2010;45: 1281-95.
- 14) Kawakami T, Isama K, Nishimura T: *J Environ Chem*. 2012;22:197-204.
- 15) Rapid Alert System for non-food consumer products (RAPEX): http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/rapex_archives_en.cfm
- 16) 安部田貞治, 今田邦彦: 染料総論, 解説 染料化学, pp.1-13, 色染社, 大阪市, 1988