

革製スマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップの 特定芳香族アミン含有量に関する調査

小川 麻萌^a, 小峯 宏之^a, 吉田 正雄^a, 鱈 正弘^a, 鈴木 俊也^a, 猪又 明子^b

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」は、有害物質を含有する家庭用品について保健衛生上の見地から必要な規制を行っており、東京都では、健康被害の未然防止のため家庭用品規制法の対象外の製品について試買調査を毎年実施している。令和6年度の調査では、25製品の革製のスマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップを試買し、それぞれ、24種の特定芳香族アミン類の含有量を調査した。その結果、すべての製品において基準を超える特定芳香族アミン類は検出されなかった。また、今回の調査から、これら検体の夾雑物によるイオン源の汚染が懸念されたため、ガスクロマトグラフ質量分析計のキャリアガスをヘリウムガスから水素ガスに替えた条件を予備的に検討したところ、MRM条件下において良好な結果が得られた。

キーワード：家庭用品，特定芳香族アミン，革製品，ガスクロマトグラフ質量分析計

はじめに

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」¹⁾ (以下家庭用品規制法と略す)は、有害物質を含有する家庭用品について保健衛生上の見地から必要な規制を行うことにより、国民の健康の保護に資することを目的とし、有害物質の含有量の基準を定めている。繊維製品や革製品(毛皮製品を含む)において、染色に用いられるアゾ染料から生成される24種の特定芳香族アミン類(以下PAAsと略す)には発がん性またはそのおそれが指摘されている²⁻⁴⁾ことから、含有量が規制されている。

東京都では健康被害の未然防止の観点から、先行調査として家庭用品規制法の規制対象外の製品について試買調査を毎年実施している⁵⁾。

市場に流通しているスマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップは、長時間にわたり身体に接触するものであるが、法規制の対象外⁶⁾であるため、PAAsの含有の有無や含有量についての実態が不明である。令和6年度においては、革製スマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップを試買し、PAAs含有量を調査したので、その結果を報告する。

また、PAAs含有量の分析にはガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MSおよびGC-MS/MSと略す)を使用する⁶⁻⁹⁾。GC-MSおよびGC-MS/MSによる分析においては、規制対象となる24種のPAAs以外に*p*-フェニルアゾアニリンからの分解により生成するアニリンおよび1,4-フェニレンジアミンを追加した26種を測定対象とした。今回、革製品の試験検査時において、試験溶液に試料由来の夾雑物が多く含まれていた。このような検体を連続して測定した際、イオン源の汚染が要因と考えられる混合標準溶液測定結果

の再現性低下が見られた。そこで、水素ガスの還元作用によるイオン源の汚染抑制効果を期待し、GC-MSおよびGC-MS/MSのキャリアガスをヘリウムガスから水素ガスに替えた条件を検討した。

実験方法

1. 試料

令和6年7月に、東京都家庭用品衛生監視員が家電量販店および通信販売ウェブサイトから試買した25製品を省令¹⁰⁾に基づく特定芳香族アミン類の試験方法に準拠して試験を実施した。表1に各試料の情報を記す。

2. 試薬等

特定芳香族アミン類26種混合標準液(各1000 μg/mL メタノール溶液)(Dr. Ehrenstorfer GmbH製)を用いた。また、内部標準物質としてアントラセン-*d*₁₀(関東化学株式会社製)を用いた。その他の試薬類は特級を使用した。ケイソウ土カラムはChem Elut S(20 mL)(Agilent Technologies社製)を使用した。

3. 標準溶液

特定芳香族アミン類26種混合標準液をアセトニトリルで20 μg/mLに希釈した後、メチル-*tert*-ブチルエーテル(以下MTBEと略す)で6 μg/mL, 3 μg/mLおよび1 μg/mLに希釈し、検量線用混合標準溶液とした。内部標準溶液にはアントラセン-*d*₁₀を用い、メタノールで1099 μg/mLに調製した後、MTBEで希釈して44 μg/mLに調製したものをを使用した。各検量線用混合標準溶液1 mLに内部標準溶液50 μLを加えてGC/MS用混合標準溶液とした。GC/MS/MS用にはGC/MS用混合標準溶液を10倍希釈して使用した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

表1. 各試料の情報

番号	採取部位	種類	色	素材	製造国
1	黒色部分	スマートフォン用ケース	黒	牛革	中国
	赤色部分		レッド	牛革	中国
2	全体	スマートフォン用ケース	エトープ	牛革	-
3	全体	スマートフォン用ケース	パープル	牛革	中国
4	全体	首・肩掛けストラップ	トープ	牛革	日本
5	全体	スマートフォン用ケース	プルシアンブルー	牛革	-
6	全体	スマートフォン用ケース	ターコイズ	牛革	-
7	全体	スマートフォン用ケース	ライトピンク	子牛革	-
8	外側 内ポケット	スマートフォン用ケース	コバルトブルー	牛革	韓国
			黒	牛革	韓国
9	全体	首・肩掛けストラップ	ゴールド	牛革	中国
10	白色部分	首・肩掛けストラップ	白	牛革	インド
	黄色部分		レモンイエロー	牛革	インド
11	全体	スマートフォン用ケース	ライチグレー	牛革	-
12	全体	首・肩掛けストラップ	レトログリーン	牛革	-
13	全体	首・肩掛けストラップ	ブラック	本革	中国
14	全体	スマートフォン用ケース	アクア	牛革	中国
15	全体	スマートフォン用ケース	モスグリーン	牛革	日本
16	全体	首・肩掛けストラップ	クランベリー	牛革	日本
17	全体	首・肩掛けストラップ	ブラウン	牛革	日本
18	全体	スマートフォン用ケース	ダークグリーン	牛革	-
19	サイドポケット	スマートフォン用ケース	ブラウン	本革	-
	サイドポケット 以外		ブラウン	オーストリッチ (ダチョウ)	-
20	全体	首・肩掛けストラップ	ダークネイビー	牛革	中国
21	全体	首・肩掛けストラップ	クリーム	本革	-
22	全体	スマートフォン用ケース	ブラック	牛革	中国
23	全体	スマートフォン用ケース	レッド	本革	中国
24	全体	スマートフォン用ケース	オリーブ	牛革	韓国
25	全体	首・肩掛けストラップ	パープル	本革	韓国

4. 試験溶液の調製

1) 試料の採取および脱脂処理

スマートフォン用ケースは、ケースを覆っている革部分のみを剥がした。革の色や素材が異なるものは素材および色ごとに分けられた。革部分を約1 mm²以下に細切した。

細切試料を1.0 gはかり取り、*n*-ヘキサン20 mLを加え、40°Cで20分間超音波処理を行った後、ヘキサンを除去した。この操作をもう一度行い、反応容器の口を開けた状態で局所排気装置内で一晩放置した。

2) 試験溶液の調製

ヘキサンによる脱脂処理を終えた試料について、省令¹⁰⁾の方法に従い試験溶液を調製した。

なお、PAAsのうち、*p*-フェニルアゾアニリンはアニリンおよび1,4-フェニレンジアミンへと分解される。そのため、両化合物の一方が5 µg/g以上検出された場合には、還元条件が穏やかな方法（追加試験）で*p*-フェニルアゾアニリンの分析を行った。GC/MS/MS測定時には、試験溶液を

10倍希釈して測定した。

3) 添加回収試験

添加回収試験はISO 17234-1¹¹⁾およびISO 17234-2¹²⁾に準じて行った。特定アミン類が30 µgとなるように反応容器に採り（混合標準溶液20 µg/mLを1.5 mL）試験した。

5. 装置および測定条件

GC-MS : 7890B GC-5977A MSD (Agilent Technologies社製)

測定条件 カラム : DB-35MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 µm, Agilent Technologies社製), キャリアガス : ヘリウムガス, 注入量 : 1.0 µL, スプリット比 : 10:1, イオン化法 : EI, イオン源温度 : 230°C, イオン化電圧 : 70 eVとし, その他の条件は省令¹⁰⁾の通りとした。

カラム : DB-35MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 µm, Agilent Technologies社製), キャリアガス : 水素ガス, 注入量 : 1.0 µL, スプリット比 : 25:1, 注入口温度 : 250°C,

イオン化法: EI, イオン源温度: 230°C, イオン化電圧: 70 eV, 定性: SCAN, 定量: SIM

GC-MS/MS: 8890 GC-7010B GC/TQ MSD (Agilent Technologies社製)

測定条件 カラム: DB-35MS (0.18 mm i.d.×20 m, 膜厚 0.18 μm, Agilent Technologies社製), キャリアガス: 水素ガス, 注入量: 1.0 μL, スプリット比: 10:1, 注入口温度 240°C, イオン化法: EI, イオン源温度: 280°C, イオン化電圧: 70 eV, コリジョンセルガス: 窒素ガス, 定量: MRM

MRM条件において測定する際のプリカーサーイオン, プロダクトイオンを表2に示す.

結果および考察

1. 革製スマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップのPAA含有量

家庭用品規制法¹⁾においては, 製品中の24種のPAA含有量がそれぞれ30 μg/g以下であると定めており, 今回の調査においては, 試買した25製品すべてについて, 30 μg/gを下回った. また, 25製品中1製品において*o*-トルイジンと見られるピークが30.95 μg/g検出された. そこで, NIST検索を実施したところ, 異なる化合物と考えられた (図1).

さらに, 同法¹⁾において, アニリンまたは1,4-フェニレンジアミンが5 μg/g以上検出されたものについては*p*-フェニルアゾアニリン含有の有無を確認するための追加試験を実施することとなっており, 今回は25製品のうち, 1, 2, 4, 8, 13, 15, 18, 19, 20, 22および25の合計11製品 (12検体) が該当した. 11製品12検体について追加試験を実施したところ, *p*-フェニルアゾアニリンは検出されなかった.

以上のとおり, 今回試買した革製スマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップからはPAAの基準を超えるものは検出されなかった.

2. GC/MSおよびGC/MS/MSのキャリアガスの検討

革製品の試験検査時において, 試験溶液に試料由来の夾雑物が多く含まれていた. このような検体を連続して測定した際, イオン源の汚染が要因と考えられる混合標準溶液測定結果の再現性低下が見られた. そこで, 水素ガスの還元作用によるイオン源の汚染抑制効果を期待し, GC/MSおよびGC/MS/MSのキャリアガスをヘリウムガスから水素ガスに替えた条件を予備的に検討した.

1) 混合標準溶液のSCANモードによる定性

各PAAについて, SCANモードによる定性が可能か測定したところ, すべてのPAAについて確認ができ, NIST検索においてもライブラリと一致した.

2) 混合標準溶液のSIM条件下における測定

基準値に相当する6 μg/mLの混合標準溶液をSIM条件下において測定したところ, 水素ガス使用時の面積値はヘリウムガス使用時の1/10程度に低下した. また, 2,4-ジメチ

表2. 測定対象化合物 (PAA) のモニターイオン*

番号	対象化合物	CAS番号	プリカーサー	プロダクト
			イオン	イオン
			(<i>m/z</i>)	(<i>m/z</i>)
1	アニリン	62-53-3	93	66
			93	78
2	<i>o</i> -トルイジン	95-53-4	106	77
			107	89
3	2,4-ジメチルアニリン	95-68-1	121	106
			121	91
4	2,6-ジメチルアニリン	87-62-7	121	106
			121	91
5	<i>o</i> -アニシジン	90-04-0	123	80
			123	108
6	<i>p</i> -クロロアニリン	106-47-8	127	92
			127	100
7	2-メトキシ-5-メチルアニリン	120-71-8	122	94
			137	94
8	2,4,5-トリメチルアニリン	137-17-7	135	120
			120	103
9	1,4-フェニレンジアミン	106-50-3	108	80
			108	63
10	4-クロロ-2-メチルアニリン	95-69-2	141	106
			141	89
11	2,4-ジアミノトルエン	95-80-7	122	94
			121	105
12	2,4-ジアミノアニソール	615-05-4	138	123
			138	95
13	2-ナフチルアミン	91-59-8	143	115
			143	89
14	2-メチル-5-ニトロアニリン	99-55-8	152	106
			152	94
15	4-アミノジフェニル	92-67-1	169	115
			169	141
16	アントラセン- <i>d</i> ₁₀	1719-06-8	188	160
			188	184
17	<i>p</i> -フェニルアゾアニリン	60-09-3	197	92
			197	120
18	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	101-80-4	200	108
			200	171
19	4,4'-メチレンジアニリン	101-77-9	198	180
			198	106
20	ベンジジン	92-87-5	184	156
			184	167
21	2-メチル-4-2-トリルアゾアニリン	97-56-3	225	106
			225	134
22	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	838-88-0	226	211
			226	196
23	3,3'-ジメチルベンジジン	119-93-7	212	196
			212	180
24	4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	139-65-1	216	184
			216	199
25	3,3'-ジクロロベンジジン	91-94-1	252	154
			252	181
26	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	101-14-4	266	231
			266	195
27	3,3'-ジメトキシベンジジン	119-90-4	244	201
			244	186

※上段: 定量用イオン, 下段: 確認イオン

ルアニリンと2,6-ジメチルアニリンのクロマトグラムピークが重なり, 自動積分で分離することができなかった.

3) 混合標準溶液のMRM条件下における測定

6 μg/mLの混合標準溶液をMRM条件下で測定したところ, 2)の1/10濃度でも十分に測定可能であった (図2). また, 2)と同様に2,4-ジメチルアニリンと2,6-ジメチルアニリンのクロマトグラムピークが重なったが, 自動積分で分離することができた.

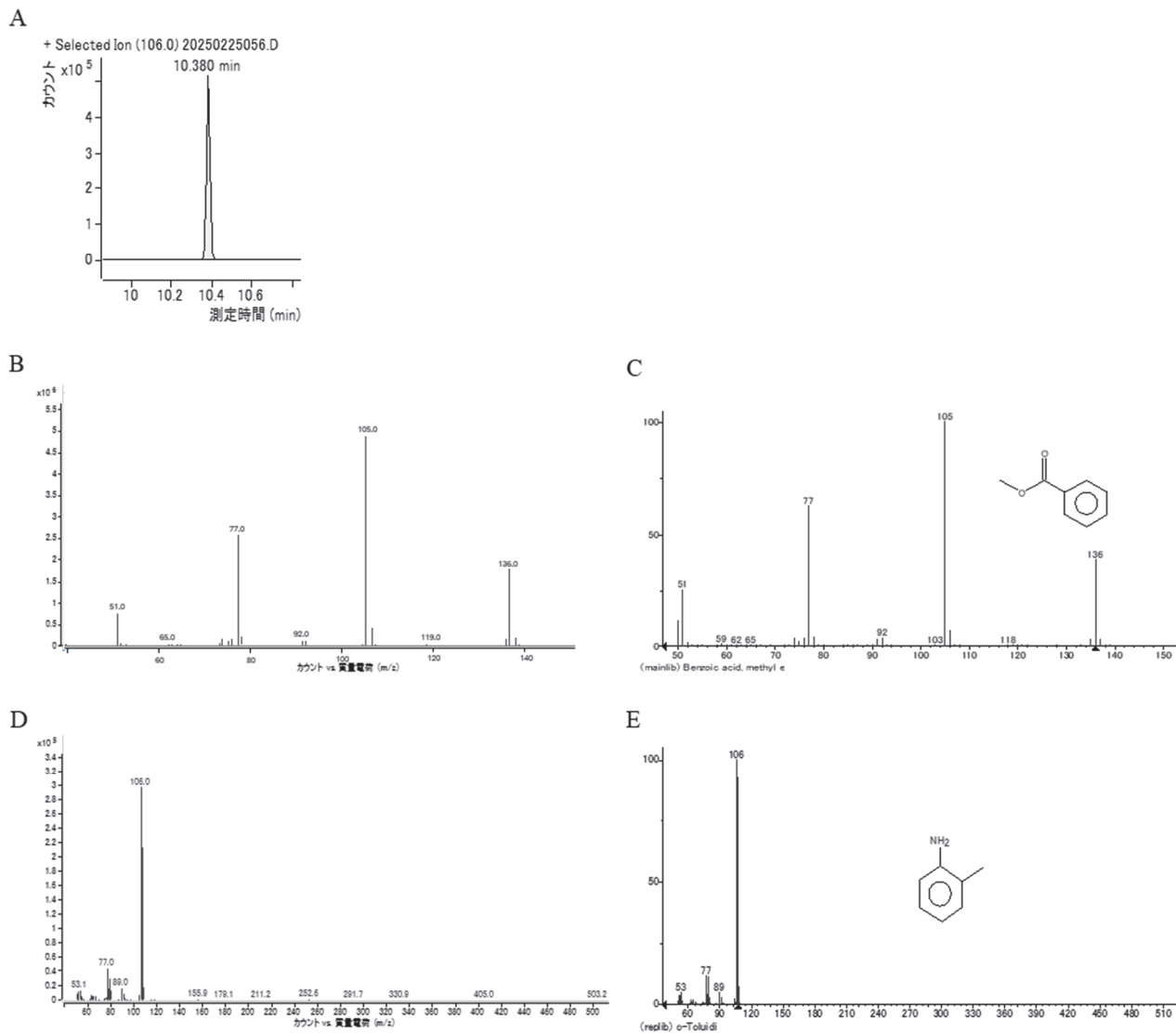


図1. A : *o*-トルイジンと同じ保持時間に検出されたピークのGC-MSクロマトグラム

B : Aのマススペクトル

C : BのNIST検索結果

D : *o*-トルイジン標準品のマススペクトル

E : DのNIST検索結果

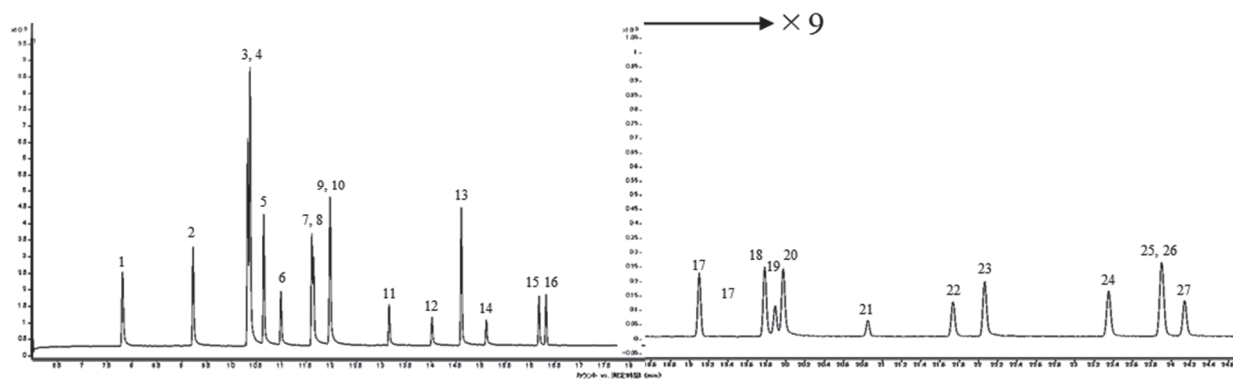


図2. MRM条件下におけPAAsのクロマトグラム

ピークのNo.は表2を参照

表3. SIM法およびMRM法におけるPAAの添加回収率, 検出限界および定量限界

化合物	SIM法			MRM法		
	回収率 平均値※ (%)	検出限界 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限界 ($\mu\text{g/mL}$)	回収率 平均値※ (%)	検出限界 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限界 ($\mu\text{g/mL}$)
アニリン	86	0.76	2.53	121	0.05	0.18
<i>o</i> -トルイジン	82	0.55	1.85	112	0.04	0.14
2,4-ジメチルアニリン	92	0.41	1.36	114	0.04	0.14
2,6-ジメチルアニリン	82	0.63	2.09	112	0.07	0.22
<i>o</i> -アニシジン	92	0.67	2.23	115	0.06	0.20
<i>p</i> -クロロアニリン	91	0.53	1.77	116	0.03	0.10
2-メトキシ-5-メチルアニリン	94	0.71	2.36	108	0.11	0.35
2,4,5-トリメチルアニリン	87	0.51	1.69	113	0.01	0.05
1,4-フェニレンジアミン	84	1.15	3.84	118	0.03	0.09
4-クロロ-2-メチルアニリン	91	0.66	2.20	114	0.04	0.13
2,4-ジアミノトルエン	67	1.65	5.51	96	0.10	0.33
2,4-ジアミノアニソール	42	1.01	3.35	82	0.11	0.36
2-ナフチルアミン	97	1.07	3.56	117	0.03	0.11
2-メチル-5-ニトロアニリン	79	1.12	3.73	105	0.17	0.56
4-アミノジフェニル	103	1.08	3.60	123	0.04	0.15
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	59	0.59	1.97	88	0.14	0.47
4,4'-メチレンジアニリン	63	0.80	2.67	101	0.09	0.29
ベンジジン	73	0.85	2.82	102	0.04	0.12
2-メチル-4-2-トリルアゾアリン	86	0.57	1.91	99	0.20	0.68
4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	63	1.18	3.95	95	0.21	0.70
3,3'-ジメチルベンジジン	71	0.61	2.04	104	0.11	0.36
4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド	67	0.74	2.47	99	0.17	0.57
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	84	0.78	2.59	116	0.05	0.16
3,3'-ジクロロベンジジン	89	0.50	1.67	106	0.17	0.57
3,3'-ジメトキシベンジジン	66	1.33	4.42	104	0.18	0.59
<i>p</i> -フェニルアゾアリン	103	0.78	2.61	102	0.21	0.69

※添加濃度: 3 $\mu\text{g/mL}$

4) SIMおよびMRM条件下における混合標準溶液の検量線直線性

混合標準溶液1 $\mu\text{g/mL}$, 3 $\mu\text{g/mL}$, 6 $\mu\text{g/mL}$ の3点についてSIMおよびMRM条件下で測定したところ, すべてのPAAで良好な直線性が得られた。

5) SIMおよびMRM条件下における混合標準溶液測定結果の再現性

キャリアガスにヘリウムガスを使用し, 試験溶液の連続

分析中に6 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を3回測定したところ, 相対標準偏差は2.6~28.5%となり, 再現性の低下が見られた。一方, キャリアガスを水素ガスに替え, 試験溶液連続分析中における6 $\mu\text{g/mL}$ の混合標準溶液を3回測定したところ, SIM条件下においてはすべてのPAAについて再現性が比較的良好であり, 相対標準偏差は0.3~5.9%であった。MRM条件下においては保持時間の遅いPAAについて, ばらつきが大きく, 相対標準偏差は0.7~13.8%であったが,

ヘリウムガスをキャリアガスに使用した時よりは再現性が低下しなかった。これは、キャリアガスを水素ガスに替えたことで水素ガスの還元作用によりイオン源の汚染が抑制され、試験溶液のような夾雑の多い試験溶液の測定時においても混合標準溶液測定結果の再現性が低下しなかったためと考えられる。

6) SIMおよびMRM条件下における検出限界および定量限界

各PAAsのSIM法およびMRM法における検出限界および定量限界を、表3に示す。すべてのPAAsにおいて、定量限界は基準値に相当する6 µg/mLより低く、十分な感度が得られた。

7) 革製スマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップのPAAs含有量

本条件で、試験溶液を測定したところ、ヘリウムガスをキャリアガスとして測定した結果とほぼ同等の結果となった。

8) 夾雑物質存在下でのSIMおよびMRM条件における測定

キャリアガスを水素ガスに替え、試験溶液に混合標準溶液を添加し、夾雑物質存在下において各PAAsが測定可能かを検討した。測定濃度が基準値の1/2相当の3 µg/mLとなるように混合標準溶液を添加し、回収率を算出した。ただし、MRM条件で用いた装置はSIM条件で用いた装置よりも感度が高いため、試験溶液を10倍希釈して測定した。

SIM条件下においては、各PAAsの回収率の平均値が42～103%となり、一部のPAAsの回収率が低下した。MRM条件下においては、各PAAsの回収率の平均値が88～123%となり、SIM条件下で回収率の低かったPAAsの回収率が向上し、良好な回収率を示した(表3)。

ま と め

令和6年度先行調査において、革製のスマートフォン用ケースおよび首・肩掛けストラップのPAAsについて試験を実施したところ、すべての製品で基準を超えるPAAsは

検出されなかった。また、夾雑物によるイオン源の汚染が考えられたため、ヘリウムガスの代わりに水素ガスをキャリアガスに用いたGC/MSおよびGC/MS/MS条件を検討したところ、MRM条件下において良好な結果が得られた。

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48年10月12日，法律第112号。
- 2) Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., *et al.*: *Hum. Exp. Toxicol.*, **9**, 552–559, 1999.
- 3) Helena, N.: *Occupational Medicine*, **62(3)**, 232, 2012.
- 4) Hildenbrand, S., Schmahl, F. W., Wodarz, R., *et al.*: *Int Arch Occup Environ Health*, **72**, M52–M56, 1999.
- 5) 林 剛, 小峯宏之, 塩田寛子, 他: 東京健安研七年年報, **74**, 143–148, 2023.
- 6) 大嶋智子, 宮本京子, 角谷直哉, 他: 大阪健康安全基盤研究所年報, **4**, 110–122, 2020.
- 7) 印南佳織, 吹譯友秀, 山崎翠, 他: 千葉県衛研年報, **68**, 52–56, 2019.
- 8) Maiko, T., Tsuyoshi, K., Yoshiaki, I.: *J. AOAC INT.*, **107(1)**, 61–68, 2024.
- 9) 宮本道彦, 宮崎悦子: 福岡市保環研年報, **42**, 104–111, 2017.
- 10) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長: 薬食監麻発第1017001号, 指定薬物の新規指定に伴う薬事監視指導の強化について(通知), 平成19年1月1日。
- 11) ISO 17234-1: 2024” Leather-Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers-Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants”, International Organization for Standardization.
- 12) ISO 17234-1: 2011” Leather-Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers-Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene”, International Organization for Standardization.

Contents of Specific Aromatic Amines in Leather Smartphone Cases and Neck/Shoulder Straps

Asamoe OGAWA^a, Hiroyuki KOMINE^a, Masao YOSHIDA^a, Masahiro MOTAI^a,
Toshinari SUZUKI^a, and Akiko INOMATA^a

The “Act on Control of Household Products Containing Harmful Substances” regulates household products containing harmful substances for health and hygiene purposes. We preliminarily surveyed various household products circulating in Tokyo and not regulated under this act to prevent their potential health hazards. In our 2024 survey, we analyzed 24 primary aromatic amines in the extracts of 25 products (leather smartphone cases and neck/shoulder straps). As revealed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) in the selected ion monitoring mode (SIM), the contents of primary aromatic amines were within the standard values in all products. Moreover, we investigated new GC/MS and gas chromatography/tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) experimental conditions with hydrogen as the carrier gas instead of helium. The results obtained by GC/MS/MS in the multiple reaction monitoring (MRM) mode were favorable.

Keywords: household product, primary aromatic amines, leather product, gas chromatograph-mass spectrometer

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan