

特定芳香族アミンに対する分析手法の調査

材料技術グループ 繊維系材料チーム 緒方規矩也, 上坂 貴宏, 吉村 央
加工技術グループ 染色加工チーム 谷 啓史

要 旨

現在、我が国では各種危険物質についての規制強化の動きが加速している。本事業は、市内中小企業の技術支援を旨とする京都市産業技術研究所として、繊維製品に使用されている物質のうち規制が予想されるものの分析技術を確認し、それらが含まれない製品開発について技術支援を行うために必要となる分析知識・技術を習得することを目的としている。第一報として、まずは分析対象となる物質を特定芳香族アミンに絞り、その分析前処理を検討した。その結果、染料製品単体及び染色布から得られた種々の特定芳香族アミンの定性分析に成功し、また高濃度のサンプルを扱う際に起こる問題の対処法を案出した。

1. はじめに

近年の安心・安全に対する消費者の関心の高まりを受けて、衣服等繊維製品に含まれる物質に対して規制や自主規制が世界規模で進んでいる。特に欧州では非常に厳しい規制となっており、最近では日本でも、各種有害物質について規制強化の動きが加速している。例として特定芳香族アミン、フッ素系撥水剤、ハロゲン系難燃剤、高分子可塑剤等が挙げられる。特に構造中に特定芳香族アミンを含む染料については近く法規制される可能性が高く、対策が急がれている。

特定芳香族アミンとは、アゾ色素が還元的に分解することで生成する芳香族第一アミン類のうち、「発がん性を有する」又は「発がん性が疑われる」24種類のことである。アゾ色素は分子内にアゾ結合(-N=N-)を持つ合成色素の総称であり、鮮やかな発色で色落ちしにくく、安価で種類も豊富であるため、現在世界中で3000種類以上が使用されており、染料市場全体におけるシェアは約65%に達するといわれている¹⁾。Colour Indexのデータベースには6000種類以上の染料・顔料等が登録されているが、特定芳香族アミンを生成する可能性のあるアゾ色素(染料・顔料)は、その内の3%程度であることが報告されている²⁾。

本研究では特定芳香族アミンの分析技術の習得を目的とし、今後日本における公定法のモデルになると予想されるEUでの試験法³⁾及び厚生労働省薬事・食品衛生審議会家庭用品安全対策調査会で配布された資料等^{4,5)}に倣いながら分析法を検討した。

2. 情報収集

各種文献^{2),6-7)}をもとに規制対象となるアゾ色素をリストアップし、染料・顔料の商品便覧である染色ノートと比較した。その結果、規制対象色素の記載数は30年前に発行された染色ノートでも50種程度と少なく⁸⁾、年代を経るごとに減少していることがわかった⁹⁻¹⁰⁾。このことから、現状新たに国内で生産され市場に出回っている規制対象色素はごく僅かであると考えられる。

しかしながら、市場での実態調査において海外製品から複数の特定芳香族アミンが検出されたという報告もあり¹⁾、国内に流通する製品がすべて安全とは言い切れない。

3. 実験

作業手順としては試料の調製(染料ストック液の調製、布からの染料抽出など)、測定前処理(還元分解、エーテルによる抽出、濃度調整など)、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)測定の流れとなる。

3.1 測定対象

本研究では特定芳香族アミンを有する染料として直接染料 Direct Deep Black XA (C.I. Direct Black154 特定芳香族アミン:O-トリジン) および分散染料 Miketon Polyester Orange 3GSF (C.I. Disperse Yellow56 同:4-アミノアゾベンゼン)を用い、染料製品単体での試験を行った(図.1)。

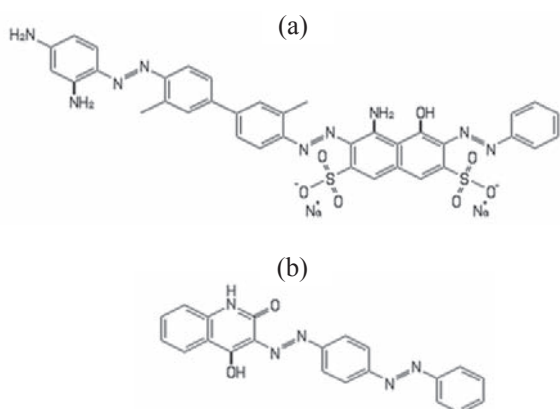


図.1 使用した染料
(a) Direct Black154 (b) Disperse Yellow56

染料製品単体を試験対象とした理由は、生産現場の支援を想定した場合、染工場にストックされている染料の定性的な安全確認が必要と考えられるからである。

また、分散染料に関しては4.2で述べる理由により、布帛を染色しての試験も行った。布帛は明確な測定結果を得るため、濃色に染色した。

3.2 試料の調製

染料製品単体はメタノールを溶媒とした任意の濃度のストック液を作り、1mLを分取し3.3に示す測定前処理を行った。

分散染料で染色した布帛は、前処理の効率を高めるため、モノクロロベンゼンによる抽出操作を行った。試料布帛を細長い短冊状に裁断し1.0g量り取った。試料を還元装置内に吊りし、ナス型フラスコに抽出溶媒として30mLのモノクロロベンゼンを加え沸騰するまで加熱した。30分間還元抽出を行った後、抽出液を室温まで冷却し、50℃で減圧濃縮し、得られた濃縮物に対して測定前処理を行った。

3.3 測定前処理

3.2で調整した試料を50mLナス型フラスコに入れ、1mL(布帛から抽出した場合は2mL)のメタノール、70℃15mLのクエン酸緩衝液(クエン酸濃度0.06mol/L pH6.0)を加え、70℃で30分加熱した。そこへ0.2g/mLのヒドロサルファイトナトリウム水溶液を3mL加えさらに30分加熱を継続した。加熱終了後は2分以内に室温まで冷却し、tert-ブチルメチルエーテル20mLで還元分解した芳香族アミンを有機層に抽出した。同様の抽出操作を再度繰り返し、得られた有機層を約1mLに

なるまで減圧濃縮した。得られた濃縮液は10mLになるまでtert-ブチルメチルエーテルでメスアップし、この液をGC-MSで測定した。

3.4 GC/MS

還元分解処理を行った試料に対して以下の条件でGC/MS測定を行った。

- ・カラム:DB-35 MS (内径0.25mm長さ30m膜厚0.25 μ m:アジレント製)
- ・カラム温度:55℃で5分間保持→15℃/minで230℃まで昇温→5℃/minで290℃まで昇温→20℃/minで310℃まで昇温→310℃で5分間保持
- ・試料注入口温度:250℃
- ・キャリアーガス:ヘリウム(純度:99.99%)
- ・流速: α -トリルジンを10~11分で流出する流量
- ・注入方法:スプリットレス注入

4. 結果

4.1 直接染料

濃度2.5g/Lのストック液を用いて問題なく測定することができた。そこで濃度を0.1g/Lまで希釈して測定を行ったところ、SCANモードでは同定できなかったが、SIMモードの分子イオンピークの結果とGCの保持時間から特定芳香族アミンのひとつであるO-トリルジンの存在を確認することができた(図.2)。

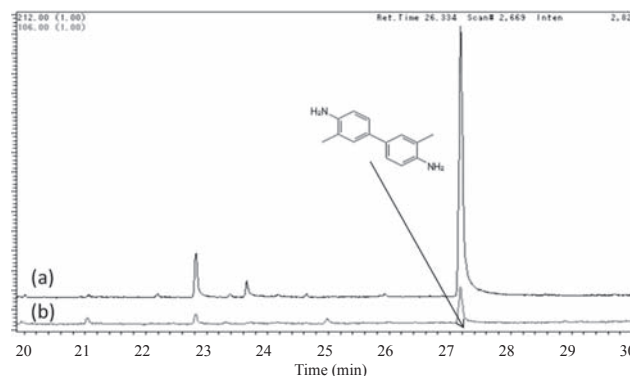


図.2 直接染料(0.1g/L)のトータルイオンクロマトグラム(SIMモード)
(a)m/z = 212 (b)m/z = 106

4.2 分散染料

2.5g/Lの高濃度ストック液の場合でもピークを確認する事が出来なかった。理由として、分散染料には染料以外の助剤が複数含まれるため、エーテル抽出の際に分解生成物の水層から有機層への移動が阻害されたことが考えられる。

そこで助剤の影響を除去するため、染色したポリエステル布帛を用いて試験を行った。その結果、4-アミノアゾベンゼンおよびその分解物の一つであるアニリンの分子イオンのマススペクトルピークがはっきりと確認できた(図.3)。しかしながら、アニリンと同様に4-アミノアゾベンゼンを分解して得られる1,4-フェニレンジアミンのピークは非常に小さかった。これは、分解生成物の酸化が原因と考えられている¹¹⁾。

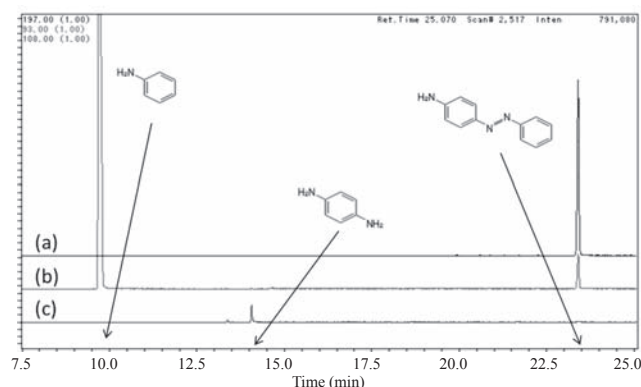


図.3 分散染料のトータルイオンクロマトグラム (SIMモード)
(a)m/z = 197 (b)m/z = 93 (c)m/z = 108

今回の実験では、布帛から抽出した試料を還元分解後にエーテル抽出する際、有機相と水相の間に分解物と同色のモヤモヤとした浮遊物が見られた。種々の条件を変え実験を行ったところ、この浮遊物は染料濃度が低い条件では確認できず、回収した浮遊物にエーテルをかけると少しずつ溶解したため、有機層に溶けきらなかった試料の分解物が原因だったと推測される。このことから、一定以上の色素濃度を有するサンプルに関しては、公定法で得られた定量値が実際の値よりも低く算出されてしまうことが考えられる。

この問題を解決し、より正確な結果を得るためには、布に染着している染料の濃度が著しく高い場合、採取する試験片の量を減らすことが望ましい。

5. まとめ

種々のアゾ色素の定性分析に成功した。分散染料は、染料製品単体の状態では助剤の影響もあり上手く分析する事が出来なかったが、布に染着して助剤を洗い流すことにより、この問題が解決できることが分かった。また、染料が高濃度のサンプルを使用する場合、抽出液が飽和して正確な値が定量出来ないという問題が起こったが、これは試験に供するサンプル量を減ずることで解決した。今後、より精度の高い定量分析が可能となるよう研究を継続していく。

参考文献

- 1) 伊佐間和郎他：“厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）分担研究年度終了報告書特定芳香族アミンを含有する家庭用品の規制基準に係る調査”，p.3, 厚生労働省（2012）
- 2) 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」についての説明資料”，p.4-5, 経済産業省（2012）
- 3) EN14362-1:2012
- 4) 厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室：“調査審議に当たってのポイント及び基準案（骨子）について”，p.3, 厚生労働省（2012）
- 5) Kawakami et al. : J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng., 45, 1281-1295 (2010)
- 6) The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products：“The Safety Review of The Use of Certain AZO-DYES in Cosmetic Products.”, p.25-39, European Commission (2002)
- 7) U. S. Environmental Protection Agency：“Materials Balance for Dyes and Pigments from Benzidine and Three Benzidine Derivatives.”, p.3-8 - 3-11, Bibliogov (1981)
- 8) 皆木弘：“染色ノート 第14版”, p.1 - 202, 色染社(1980)
- 9) 皆木弘：“染色ノート 第19版”, p.1 - 183, 色染社(1991)
- 10) 皆木弘：“染色ノート 第20版”, p.1 - 166, 色染社(1993)
- 11) 特開 2010-236874.