

特定芳香族アミンをはじめとする 繊維製品に含まれる物質の法規制への対応

②：特定芳香族アミンに対する分析手法の確立

色染化学チーム 緒方規矩也, 上坂 貴宏, 吉村 央,
谷 啓史

要 旨

現在、我が国では各種有害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、平成28年度より施行される特定芳香族アミン規制¹⁾について対象となる物質の分析技術を確立し、蓄積した情報を業界支援に活かすことを目的としている。

分析は日本工業規格が定める方法²⁾に倣い染料を還元分解させ、分解物を溶媒抽出し、その抽出物をGC/MS測定することによって行った。本稿では「染色した布帛および染料製品単体での試験結果の違い」及び「染色濃度と特定芳香族アミン検出量の関係」について分析を行い、以下の結果を得た。

- ・染色布帛と染料製品単体の試験結果の比較では、両試料に共通して染料構造に由来すると考えられるクロマトピークが検出された。他方で、片方の試料でしか見られないピークも検出されており、これらは染色助剤や繊維加工薬剤などの不純物に起因すると考えられる。
- ・特定芳香族アミンの一種であるベンジジンを含む染料Direct Black 38を用いて染色した絹布において、布帛の染色濃度と検出されたベンジジン濃度との間に強い相関が認められた。また、布帛の染色濃度が淡色(0.1%o.w.f.)でも、規制値である30ppmに達するベンジジンが検出された。

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する自主規制や法規制が世界規模で進んでいる。主な規制対象物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、高分子可塑剤などが挙げられる。特に構造中に特定芳香族アミンを含む染料については平成28年度に法規制が施行される¹⁾ため、対策が急がれている。

京都市産業技術研究所では、この法規制に対応するため分析装置であるガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を導入し、特定芳香族アミン分析技術の向上と依頼試験の新設にむけて努めている。本稿では「染色した布帛および染料製品単体での試験結果の違い」及び「染色濃度と特定芳香族アミン検出量の関係」について分析した結果を報告する。

生産現場へ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中で購入履歴の解らないものについて、特定芳香族アミン規制対象物を含むしているの

かを確認する必要がある。そこで、染料製品単体での試験が可能であれば、布を扱う際に必要になる前処理工程を省略できるため、迅速に結果を出せるようになる。しかしながら、染料製品には、染色用助剤や合成時における副生成物が含有されている。これらは染色する際には布に定着せず洗い流されてしまうが、染料製品をそのまま扱う際には不純物として混入したままの状態となり、結果に何らかの悪影響を与える可能性がある。そこで染色した布帛および染料製品単体での試験結果の違いを比較することでその影響について検討した。

また今回の法規制では、「特定芳香族アミンが30ppmを超えて検出されてはならない」という基準がある。特定芳香族アミンの検出量は、その染色濃度と関係するため、その具体的な関係性を知る事が出来れば、どの程度の濃度で基準値を超過するのかなどの情報が得られ、染工場など現場への指導に役立てられるのではないかと考えた。本研究では構造中に特定芳香族アミンを含むことが既知の染料を用いて、その関係性を検

討した。

2. 実験

2.1 使用染料

構造中に特定芳香族アミンを含む染料として、Direct Black 38(図1)を用いた。

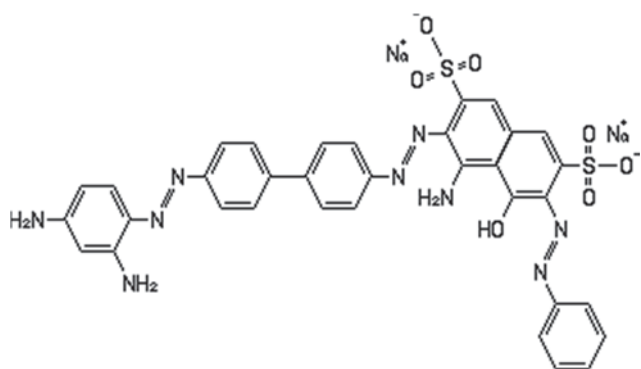


図1 Direct Black 38

このDirect Black 38は絹の黒染めに古くより使用されていた染料であり、還元分解により特定芳香族アミンの一種であるベンジジン(図2)を生成する。

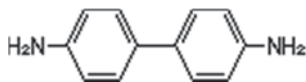


図2 ベンジジン

また、今回アミンを構造中に含むかを問わず種々の染料について測定を行った。構造中に特定芳香族アミンを含まない染料としてトリアセテート用分散染料 Disperse Blue 102(図3)を用いた。

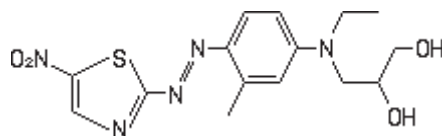


図3 Disperse Blue 102

2.2 布帛の染色

直接染料Direct Black 38での絹布の染色条件は以下のとおりである。

所定濃度に調整した染浴に染色助剤として10%o.w.f.の無水硫酸ナトリウム及び10%o.w.f.の無水炭酸ナトリウムを添加した。浴比は1:30とし、絹布を90℃で60分間染色を行った。染色後十分に水洗を行い乾燥したものを試料とした。

次に、トリアセテートを対象とした分散染料 Disperse Blue 102での染色条件を示す。

浴比1:30の染浴に1g/Lのディスパー TL水溶液及び10%o.w.f.の染料を加え、トリアセテート布を追加して80℃で60分処理することで染色した。染色後は3g/LのノイゲンHC水溶液で布帛を90℃で20分間ソーピングし、十分に水洗、乾燥したものを試料とした。

2.3 試料の調製

染料製品単体は200mgを精秤し、次に2.4に示す測定前処理を行った。これは布帛1gに対する染色濃度に換算して20%o.w.f.に相当する。

ポリエステルやトリアセテートなど分散染料で染色した布帛は、細長い短冊状に裁断し1.0g量り取った。試験片を還流装置内に吊るし、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(図4)。30分間還流抽出を行った後、抽出液を室温まで冷却し、40℃で減圧濃縮し、得られた濃縮物に対して2.4に示す測定前処理を行った。

絹や綿など分散染料以外の染料で染色した布帛は、2~5mm角程度に切断し1gを精秤して2.4に示す測定前処理を行った。

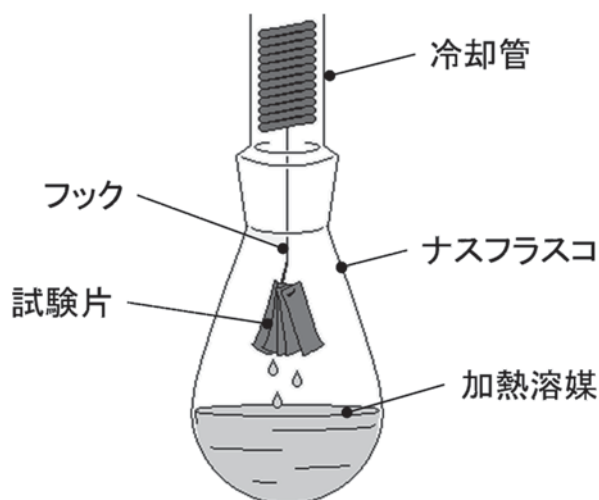


図4 分散染料用抽出装置の例

2.4 測定前処理

2.3で調整した試料をスクリーコックのサンプル管に入れ、2mlのメタノール、70℃に加熱したクエン酸緩衝液(クエン酸濃度0.06mol/L pH6.0)8ml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、塩化ナトリウム7g、40%水酸化ナトリウム水溶液0.5ml、内部標準として15ppmのD8-ナフタレンを含むtert-ブチルメチルエーテル5mlを加え、振幅30mm、300rpmで15分間震盪することによって特定芳香族アミンを有機相へ抽出した。この液を5000rpmで10分間遠心分離にかけ、上澄みをGC/MS測定した。

2.5 GC/MS測定

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。

- ・GC/MS装置：日本電子株式会社 JMS-Q1050GC
- ・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)
- ・温度設定：100℃で2分、100℃～310℃で15℃/min、310℃で2分
- ・試料注入口温度：250℃
- ・キャリアガス：ヘリウム(純度：99.9999%)
- ・注入方法：スプリット注入(スプリット比1：15)

2.6 アミンの定量

濃度が既知(10 μ g/mL)の特定芳香族アミン混合標準溶液(AccuStandard, Inc.製 Carcinogenic Aryl Amine Mix)を2.5で示した条件でGC/MS測定を行い、そのピーク強度と試料溶液のピーク強度の比によってサンプル中のアミンの含有量を求めた。

定量のために用いた式を(1)に示す。

$$\rho_s = \rho_c \times \frac{A_s}{A_c} \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

ρ_s ：試料溶液中の当該アミン濃度(μ g/mL)

ρ_c ：標準溶液中の当該アミン濃度(μ g/mL)

A_s ：試料溶液中の当該アミンのピーク面積

A_c ：標準溶液中の当該アミンのピーク面積

V ：前処理を終えた試料溶液の最終容量(ml)

M ：繊維試料の重量(g)

3. 結果

3.1 布帛と染料製品単体での結果の相違について

Direct Black 38を用いて2%o.w.f.で染色した絹布帛及び染料製品単体を測定した結果を図5に示す。布帛はピーク面積が小さかったため、細かなピークの確認をするためにY軸を染料製品単体のものと比較して10倍拡大している。

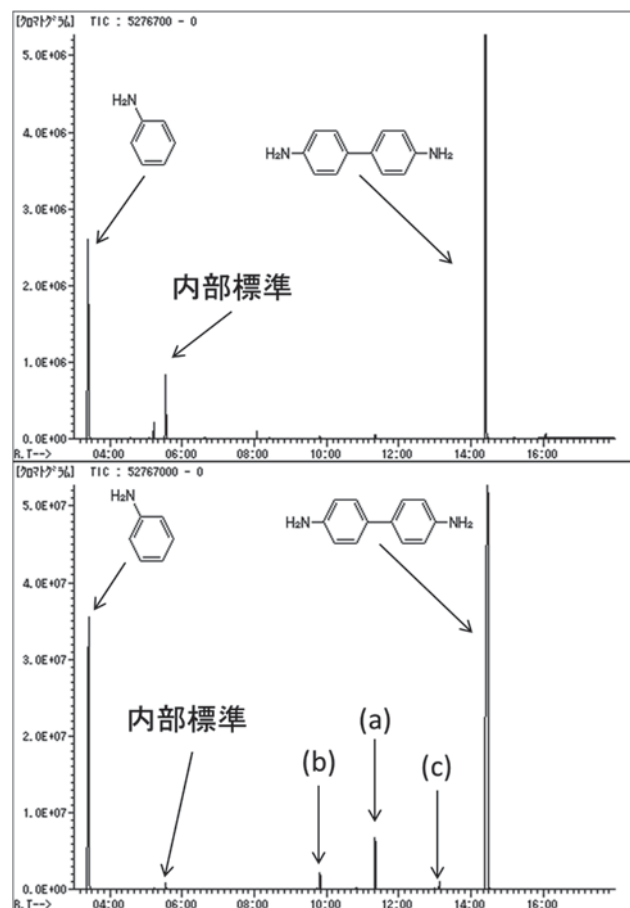


図5 Direct Black 38のガスクロマトグラム
布帛(x10, 上) 染料製品単体(x1, 下)

図5において染色布帛及び染料製品単体で共通してみられるピークについて、標準物質との比較により、3分23秒付近のピークはアニリン、14分24秒付近のピークは特定芳香族アミンの一種であるベンジジンと結論付けた。アニリン及びベンジジンはDirect Black 38を構成するアミンの一部であり、これらの検出は還元分解などの前処理が正常に行われたことの指標となる。

また、染料製品単体では11分20秒付近に検出されたピーク(a)を筆頭に、(b),(c)のような細かなピークが複数

確認できるが、布帛では縮尺を拡大してもそれらがほぼ確認できなかった。先述の通り染料製品には、染色助剤や染料を合成する際の副生成物が不純物として含まれており、今回検出された複数のピークはそれらに由来するものと考えられる。一方、布帛においてそれらピークが減少した理由は、染色の工程で不純物が洗い流されたためと考えられる。

次に図6に示すクロマトグラムは、分散染料 Disperse Blue 102をトリアセテートに染色したものと染料製品単体とを比較したものである。この図より染色布帛と染料製品単体の間に共通するピークは内部標準のものを除いて見られなかった。今回行った前処理方法やGC/MSの測定条件は特定芳香族アミンの分析に特化したものであるため、性質がそれらと大きく異なる物質は検出されない。2.1で述べた通り、Disperse

Blue 102は特定芳香族アミンを構造中に含まない染料であるため、染料本体に由来する成分が検出されず、このような結果になったと考えられる。

(D),(E),(F)など、染料製品単体のみ見られるピークは、先ほどの場合と同様に染色助剤や不純物に由来するものと考えられる。他方、今回のケースでは染色布より抽出した染料にも(A)(B)(C)のような染料製品単体にはない特有のピークが見られる。このピークの原因を考察するため、我々は染色していないブランクのトリアセテート布および染色時に使用した薬剤(ディスパー TL, ノイゲンHC)の測定を行った。図6(上)の特徴的なピーク(A),(B),(C)が出現した付近を拡大した結果を図7に示す。

①のトリアセテート染色布に特徴的なピーク, (A), (B), (C)について, ②のブランク布でもよく似たピー

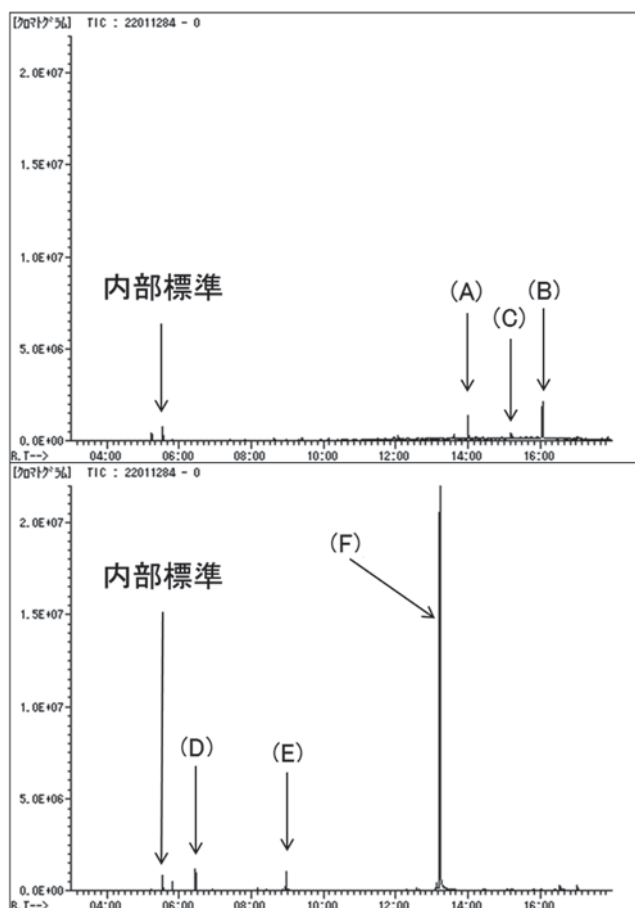


図6 Disperse Blue 102のガスクロマトグラム
染色布から抽出した試料(上)
染料製品単体(下)

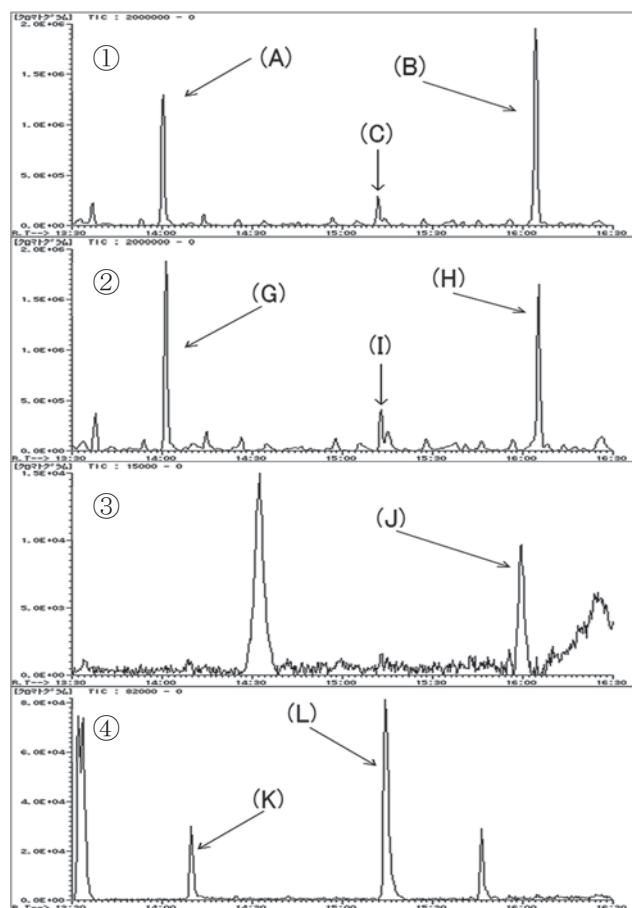


図7 ガスクロマトグラム
①:トリアセテート染色布(図6(上)の拡大図)
②:ブランク布(未染色のトリアセテート布)
③:ディスパー TL ④:ノイゲンHC

ク(G), (H), (I)が検出された。このうち、染色布およびブランク布に共通して14分1秒付近に出現したピーク(A)と(G)を比較したマススペクトルを図8に示す。

図8より(A)および(G)のマススペクトルは強度が最大となる $m/z=129$ を筆頭に、 $m/z=241$, 147, 112, 101, 83, 70など主要なピーク位置およびそれぞれの強度の比において、非常に高い類似度を示した。また、今回は掲載を割愛するが、図7のピーク(B)と(H)および(C)と(I)を比較した場合でも、(A)と(G)同様、互いに類似度の高いマススペクトルが検出された。

他方で、図7において③のディスパー TLでは(B)に近いリテンションタイムを持つ(J)が、④のノイゲンHCからは(A)に近い(K)および(C)に近い(L)がそれぞれ見られたが、マススペクトルを比較したところ、得られたピークの m/z 値や強度比が大きく異なったため、同一の物質によるものでは無いと結論付けた。

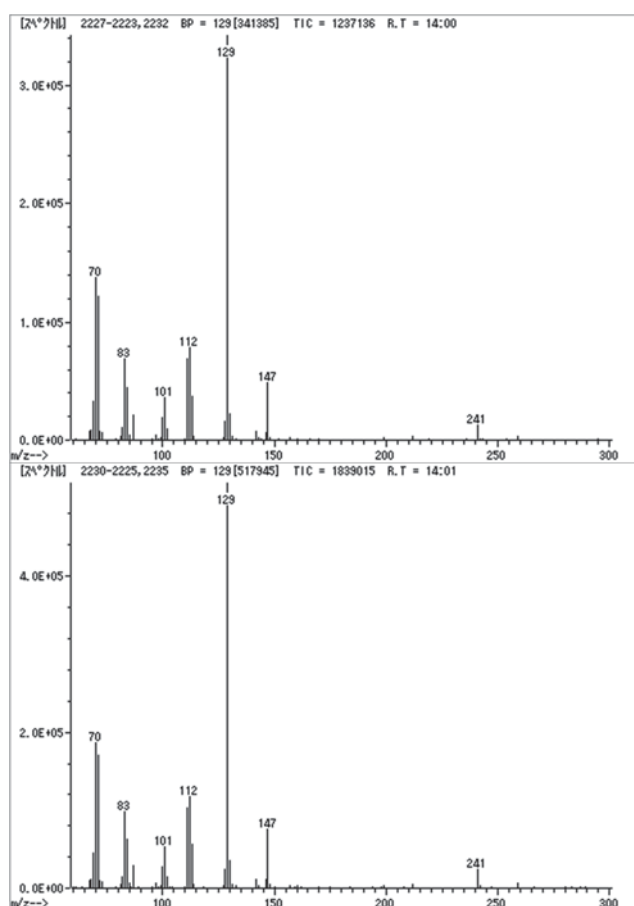


図8 染色布とブランク布の14分1秒付近に出現したピークのマススペクトル
染色布(A)のマススペクトル(上)
ブランク布(G)のマススペクトル(下)

これらの結果から、染色布から検出されたピークは、トリアセートの布帛に含まれる成分に起因するものであると考えられる。

今回得られた結果は、染料の構造に由来するもの以外にも染色助剤や染料合成時の副生成物、布帛に対する繊維加工剤など種々の不純物がクロマトグラムのピークとして検出され得ることを示している。そのため、検出された各々の成分の帰属には注意を要する。

3.2 染色濃度と特定芳香族アミン検出量の関係

Direct Black 38を用いて絹布を0.1, 0.5, 1.0, 3.0%o.w.f.の濃度でそれぞれ染色した写真を図9に示す。



図9 Direct Black 38で染色した絹
左から、0.1, 0.5, 1.0, 3.0%o.w.f.

写真より、Direct Black 38で染色した絹布は、特に淡色では黒というより緑色のような印象を受ける。今回用意した試料の中では一番濃色である3%o.w.f.のもでも黒ではなく深緑色に近い。そのため、黒く染めるための実用染色濃度はさらに高濃度である考えられる。

染色濃度とアミン検出量の関係を調べるため、これらの染色布を測定した結果、低濃度側から順におよそ30, 150, 300, 850ppm程度のベンジジンが検出された。染色濃度とベンジジン検出量の関係をグラフ化したものを図10に示す。

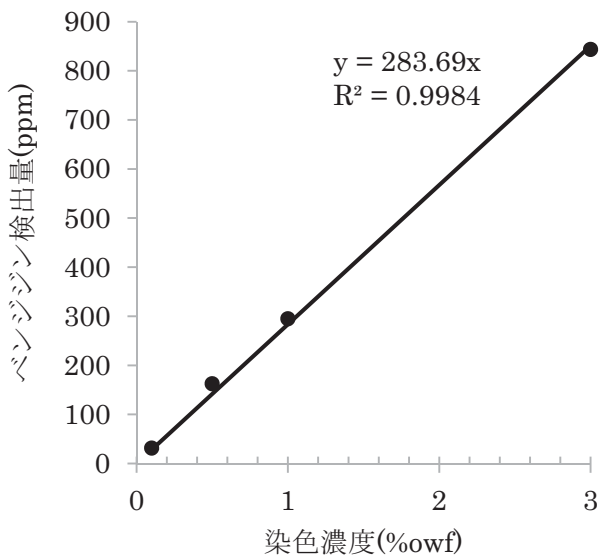


図10 染色濃度とベンジジン検出量

染色を行っていない絹ではベンジジンが検出されなかったため、直線近似式の切片は0としてある。グラフより、相関係数が0.9984となり、非常に強い相関を示していることがわかる。

ここでさらに重要な点として0.1%o.w.f.という淡色でも規制基準値となる30ppmに到達しているということが挙げられる。このことから、特定芳香族アミンが構造中に含まれる染料は使用量が極少量でも基準値を超過する恐れがあるため、注意が必要となる。

4. まとめ

染色した布帛および染料製品単体での試験結果の違い及び染色濃度と特定芳香族アミン検出量の関係について検討した。

染色した布帛と染料製品単体での試験結果を比較したところ、Direct Black 38では両試料に共通して染料構造に由来すると考えられるピークが検出された。他方で、染料により染色した布帛と染料製品単体のどちらか一方でしか見られないピークがあり、これらは繊維素材が有する加工剤や染料製品に含まれる染色助剤、染料合成時の副生成物などに起因するものと考えられる。そのため、検出された各々の成分の帰属には注意を要する。

今回用いた染料Direct Black 38の場合、染色濃度と検出された特定芳香族アミンの一種であるベンジジン濃度との間に強い相関が認められた。また、今回の染

料では0.1%o.w.f.という極めて薄い色でも基準値に到達した。この件については今後、他の染料での結果など、情報を蓄積していく必要がある。

今後、平成28年度に施行される繊維製品中に含まれる特定芳香族アミン規制について、業界支援に資する有効な技術情報を蓄積するとともに、研究を継続していく。

5. 引用文献

- 1) 独立行政法人国立印刷局：“官報 第6509号”，p.3, 内閣府(2015).
- 2) JIS L 1940-1:2014.