

環境負荷低減のための顔料染色教材の有用性 — 土顔料の成分分析と安全性評価 —

小松 恵美子¹・森田 みゆき²・岡村 聡²

¹ 天徳大学 (非常勤講師) ² 北海道教育大学札幌校

Usefulness of the Pigment Dyeing Teaching Material for Environmental Loading Reduction: Analysis of Component and Safety Assessment of the Clay Pigment

Emiko KOMATSU¹, Miyuki MORITA² and Satoshi OKAMURA²

¹Tenshi College (Part-time Lecturer) 065-0013, Japan

²Hokkaido University of Education, Sapporo 002-8502, Japan

Summary

For the purpose of the reduction in the environmental loading, the soil pigment utilized for the teaching material of dyeing, crayon, paint is developed. 4 kinds of clay pigments (green, brown, red, yellow) were analyzed in order to clarify the composition and the safety. As a result of analyzing by the fluorescence X-ray equipment, it was proven that the clay pigment were 7 kinds of components : Fe₂O₃, CaO, SO₃, SiO₃, Al₂O₃, MnO, MgO. For the evaluation of the safety, the toxic element in the eluate was analyzed by atomic absorption analysis. As the result, the following were slightly detected from the eluate of the clay pigment : Arsenic, barium, selenium, antimony. However, the safety of 4 kinds of clay pigments was confirmed, because the concentration of toxic element was smaller than the quality standard of JIS.

Key words : clay pigment, teaching material, safety, atomic absorption analysis, XRF analysis

1. はじめに

水溶性染料を用いた染色は方法が比較的簡便であり、学校や家庭でも一般的に行われている。染料は堅牢なものが良いとされるが、堅牢であるがゆえに生分解しにくいものが多い。染料の廃水処理が困難なことも問題となっており、生分解性を高める研究が種々検討されている^{1)~3)}。染色終了後に残る染料や助剤・媒染剤を含んだ染色廃液を生活排水中に廃棄すると、水環境への影響は無視できないが、水に溶解している物質を回収することは難しく、そのまま

生活排水と一緒に放出されているのが現状である。

環境負荷の少ない染色教材として、泥状の土顔料を布にもみ込んで染色を行い、染色廃液中の顔料をろ過で回収し、クレヨンや絵の具等に再利用して全て使い切る教材の検討を行っている⁴⁾。北海道各地でも様々な色をした土が見られるが、身近な土を顔料として利用することができれば、地域での土さがし、土顔料染め、土顔料染色布と回収土顔料を活用した創作活動という流れで授業が展開できる。また、土顔料染めをきっかけとして着色現象に注目させ、染色化学・洗浄科学から環境科学まで大きく広がりを持った

表1 各元素の測定条件

	Analytical element		Crystal	Detector	kV	mA	Angle (° 2θ)	Counting time (s)
	Kα	Lα						
1	Mo-Pr		LiF 200	Scint.	60	50	9.5-21	115
2	Zn-Mo	Re-Am	LiF 220	Scint.	60	50	27.5-62	345
3	V-Cu	Pr-W	LiF 220	Duplex	50	60	61-126	650
4	K-V	In-Ce	LiF 200	Flow	24	125	76-146	175
5	P-Cl	Zr-Ru	Ge 111	Flow	24	125	91-146	22
6	Si-Si	Rb-Sr	PE 002	Flow	24	125	100-115	5
7	Al-Al	Br-Br	PE 002	Flow	24	125	130-147.04	5.68
8	Na-Mg	Zn-Se	PX1	Flow	24	125	20-30.05	2.68

Scint.; ; シンチレーション検出器,

Duplex ; ガスフロー検出器と Xe シールド型のタンデム型検出器,

Flow ; ガスフロー検出器

教材に発展させることも可能であると考ええる。

地域の土を顔料教材として用いるに当たっては、含有成分を分析して、既に使用されている土顔料の成分と比較し、顔料用途への適不適を検討すべきである。現在筆者らが使用している土顔料はイタリアのオークル事業団製で、色の種類も豊富でヨーロッパでは古くから使われているものである。だが、組成についてはまだ詳しい分析が成されていないため、成分分析を行って基礎データを得る必要がある。また、教材に使用するためには安全性も重要である。既に一般的に使われている土顔料であっても、有害物質含有の有無が明らかになっていなければ、分析を行って安全性を確認しなければならない。

本研究では、オークル事業団製の No.5 (緑系)、No.12 (茶系)、No.18 (赤系)、No.21 (黄系) の4種の土顔料を試料とし、蛍光 X 線による土顔料の成分分析と、原子吸光分析による土顔料溶出液中の有害物質の定量を行った。

2. 実験

2-1. 試料及び試薬

土顔料はイタリアのオークル事業団製のものをアースネットワークから購入した。原子吸光分析用金属標準液及び有害金属測定用の塩酸、硝酸は和光純薬製のものを使用した。pH メーターは HORIBA pH /ION METER F-23 を用いた。水は蒸留水を更に MILLIPORE Milli-Q Jr. で精製して使用した。

2-2. 蛍光 X 線分析

分析装置及び条件: 分析には北海道教育大学札幌校のフィリップス社製蛍光 X 線分析装置 MagiX を使用した。各元素の分析条件は表 1 に示した。X 線管球はエンドウィンドウ型の Rh 管球を用いた。測定環境はヘリウム環境中で測定している。測定時間は一試料につき約 23 分である。

試料及び定量操作: 土顔料は未処理のものをそのまま測定試料とした。試料測定用プラスチック製カップに、二重にしたポリプロピレンフィルムを装着し、底面を十分に覆い隠す量の土顔料を入れた。中の土顔料が動かないようにフタをして、金属ホルダーに入れ試料室にセットし測定を行った。定量分析はフィリップス社製のソフト IQ+ を用いファンダメンタルパラメータ法 (FP 法) によって行った。

2-3. 原子吸光分析

試料の調製: 原子吸光分析用の試料調製は、JIS S 6026: 2001 「クレヨン及びパス」⁵⁾ の「6.6 有害物質」に準拠した。100ml のバイアル瓶に土顔料 5.5g と 5×10^{-3} M 塩酸水溶液 50ml を入れ、1 分間振り混ぜた後、溶液の pH が 1.0 から 1.5 の間となるように塩酸で調整した。37±2°C で 1 時間インキュベーションを行った後、さらに同温度で 1 時間放置したものをメンブレンフィルターで濾過し、試料溶液とした。

検量線の作成と試料の測定: 原子吸光光度計には日立 Z-8270 を用いた。アンチモン (Sb)、ひ素 (As)、バリウム (Ba)、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、セレン (Se) について、原子吸光分析用金属標準液を用意し、有害金属測定

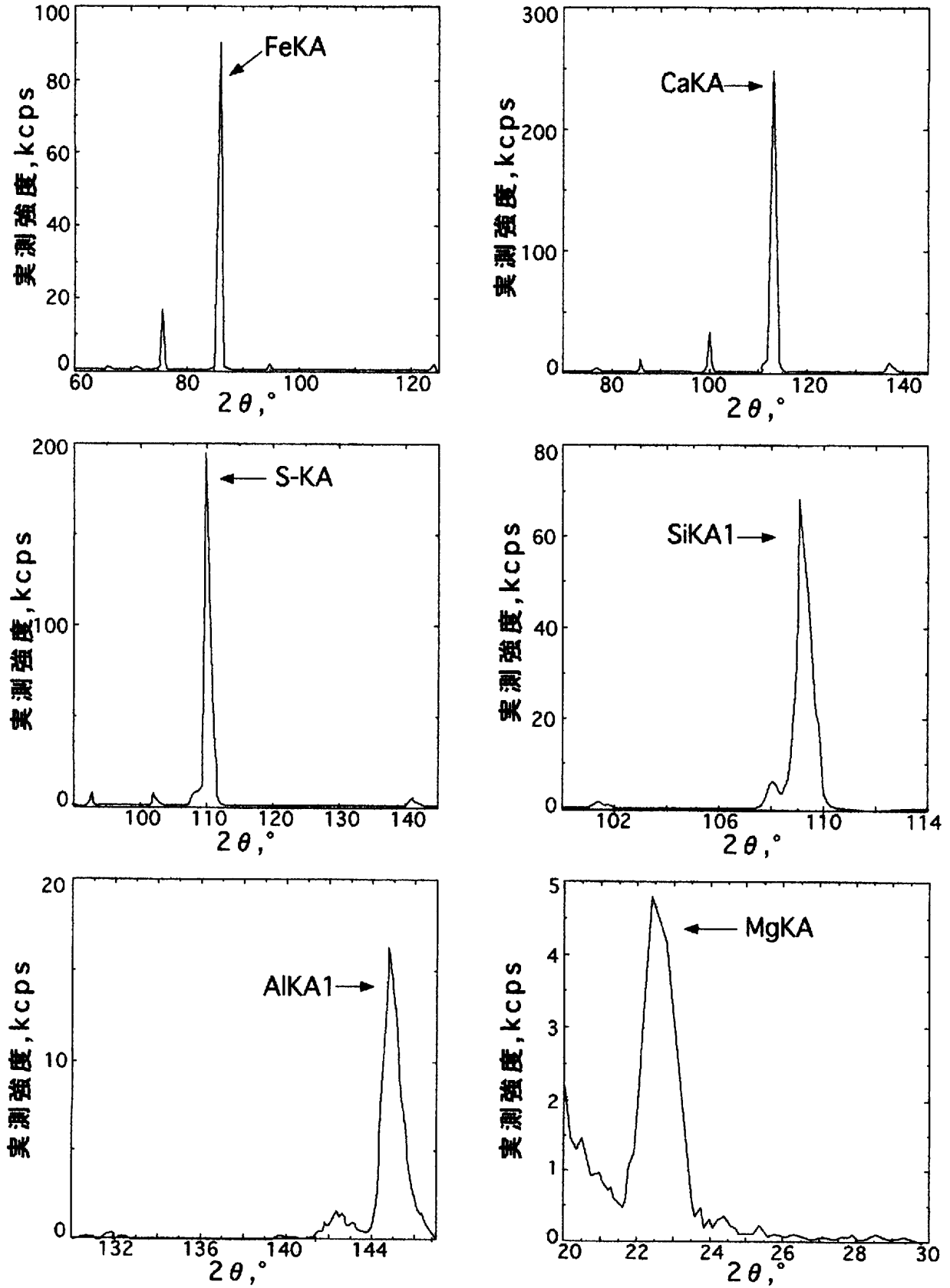


図1 No.5 (緑系) の蛍光 X 線分析スペクトル

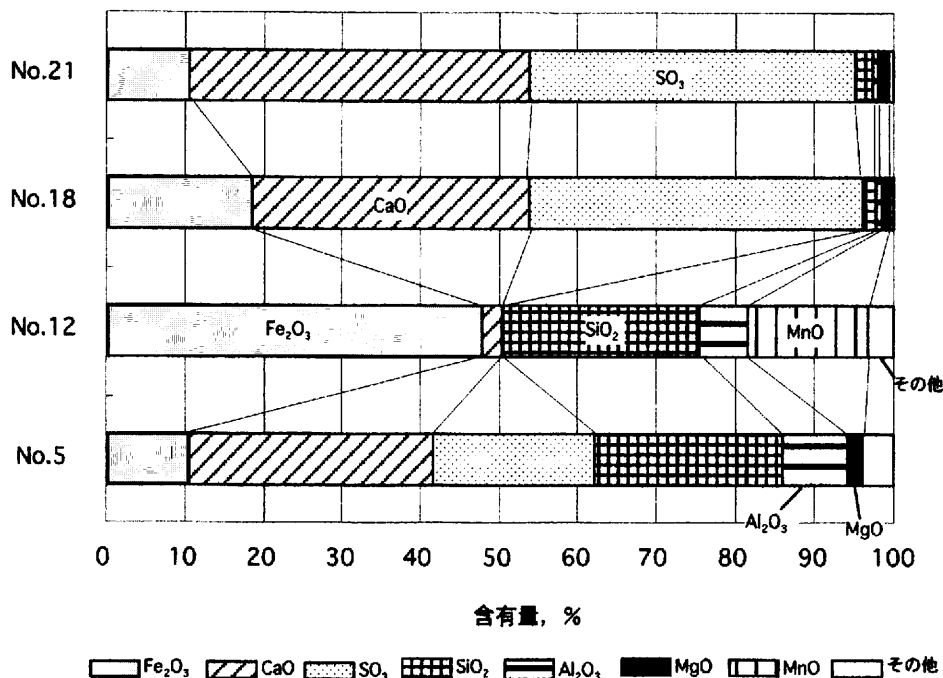


図2 土顔料の主な含有成分

用の塩酸または硝酸を用いて所定濃度に希釈した。希釈溶液で検量線を作成した後、試料溶液の測定を行った。バリウムの検量線の相関係数は 0.98 となり、他の元素についても良好な検量線が得られた。

3. 結果と考察

3-1. 蛍光 X 線による土顔料の成分分析

No.5 (緑系) の蛍光 X 線分析スペクトルを図 1 に示す。元素に応じて適宜フルスケールを変えて測定した結果、土顔料に含まれる主要元素は Fe, Ca, S, Si, Al, Mn, Mg の 7 種類であることが明らかとなった。土顔料の成分割合を図 2 に示す。土顔料に含まれる主要成分は Fe₂O₃ * (全鉄を Fe₂O₃ に換算), CaO, SO₃, SiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO であり、それらで全体の 95%以上が占められていることがわかった。また土顔料の種類によって各成分の含有率には特徴が見られ、No.21 (黄系) と No.18 (赤系) の組成は非常に良く似ており、含有量が 10%を越えるのは Fe₂O₃ *, CaO, SO₃ の 3 種だけであった。No.12 (茶系) は CaO と SO₃ の含有量が 3%未満と少ないのに対して、SiO₂ は 25%含有していた。さらに、No.5 (緑系), No.18 (赤系), No.21 (黄系) の土顔料には 0.2%未満しか含まれていない MnO が No.12 (茶系) には 15%含まれているのが特徴的であった。No.5 (緑系) は MnO 以外の 6 種の主成分を最も偏り無く含んでいることがわかった。また含有量は少な

いが、上述の 7 種類以外にも Ti, K, Sr 等の元素が微量に検出された。

土の色には、腐植や鉄がどれだけ含まれるかが大きく関与していると考えられる。三価の鉄があるときは赤、黄、褐色などとなり、二価鉄の存在によって青系統の色になる。酸化鉄の含水量が多くなると、赤色から黄褐色か黄色・褐色になる。また、粒子の大きさも色を左右する。例えばヘマタイト (Fe₂O₃) は結晶が大きいときは濃紫色で、小径のものは明るい赤色となり、ゲータイト (FeOOH または Fe₂O₃ · H₂O) は小さく分割されるほど、褐色から黄色に移ることがあるといわれている⁶⁾。

蛍光 X 線分析の結果、No.5 (緑系), No.12 (茶系), No.18 (赤系), No.21 (黄系) のすべての土顔料に鉄が含まれていることが明らかとなった。しかしながら、蛍光 X 線分析では、試料に含有する鉄等の元素を検出することはできるが、それが二価であるのか、三価であるのかまでは特定できない。そのため本論文では、存在すると推測される化合物を仮定して、含有量を求めた。図 2 に示した化合物の酸化状態は仮定のものであり、実際には異なる酸化状態の化合物が混在する可能性があることから、各土顔料中に存在する鉄化合物の総含有量だけでなく、鉄の酸化状態の違いや、粒子径の違いなども、それぞれの土顔料の色に大きな影響を与えていると予想される。

3-2. 原子吸光による土顔料溶出液中の有害元素の定量

有色の土や岩石は古来から顔料として使われているが、毒性を有するものもある。紀元前から使われていた代表的な顔料として、白色顔料では塩基性炭酸塩が主成分の鉛白、赤色顔料では硫化水銀の朱などがあげられる。これらは有毒であるため現在使用されていない⁷⁾。

無機顔料等の有色物質の構成成分元素とその化合物には、人体に影響を与えるものがあることが知られている⁸⁾。可溶性のアンチモン化合物には有害なものがあり、またひ素は単体・化合物とも猛毒である。バリウム化合物は安定なものは常に酸化数2のイオン性化合物であるが、Ba²⁺が有毒であるため、水に不溶な塩以外は体内に取り込まないように注意を要する。カドミウムは粉末や煙を吸い込むと猛毒であり、また硫化物は色材に用いられるが、毒性を示すこともある。クロム(VI)化合物の中の可溶性化合物には、毒性を示すものがあり、また鉛も水溶性化合物の中には毒性を示すものがある。水銀は単体・無機化合物は猛毒であり、有機化合物も大部分が有毒である。セレン化水素とセレン酸は猛毒である。

表2 JIS S 6026 2001「クレヨン及びパス」び品質基準

有害物質	含有濃度
アンチモン	60ppm以下
ひ素	25ppm以下
バリウム	1000ppm以下
カドミウム	75ppm以下
クロム	60ppm以下
鉛	90ppm以下
水銀	60ppm以下
セレン	500ppm以下

クレヨンの日本工業規格(JIS)では、JIS S 6026:2001「クレヨン及びパス」の「4. 品質」で、有害物質としてアンチモン、ひ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレンの含有濃度の上限値を定めている(表2)⁵⁾。

北海道消費者センター(現北海道消費生活センター)では、平成7年度に27銘柄の市販クレヨンについてJIS規格に準じて品質検査を行い、結果を公表した⁹⁾。各銘柄につき赤、青、黄の3色を測定した結果、鉛、カドミウム、ひ素、クロム、セレンが1〜10数銘柄から検出され、何れも品質基準を下回り問題はなかった。だが、バリウムはほぼ全銘柄から検出され、JISの品質基準を大きく越えたものが2銘柄(何れも赤)あったことが報告書に記されている。

蛍光X線分析により、土顔料の主要な構成成分には有

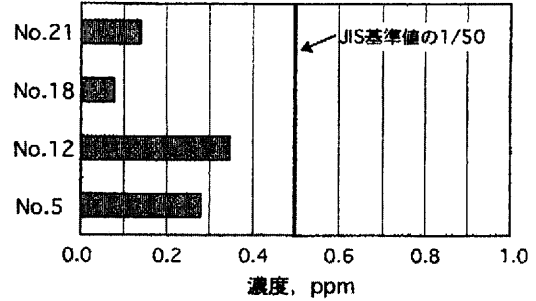


図3 土顔料溶出液のひ素含有量

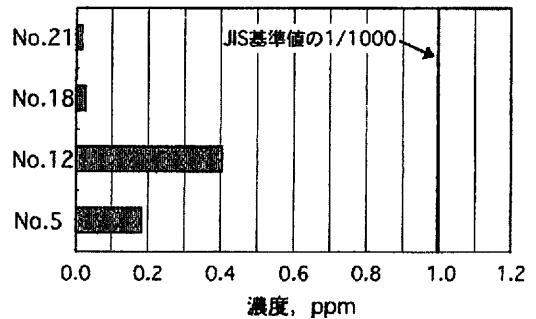


図4 土顔料溶出液のバリウム含有量

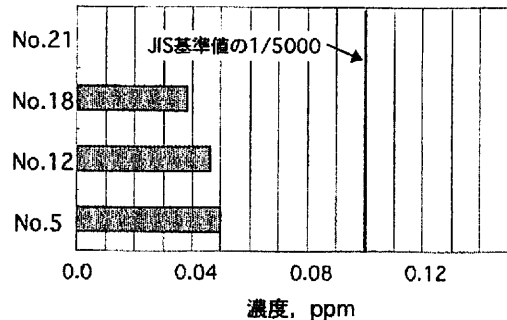


図5 土顔料溶出液のセレン含有量

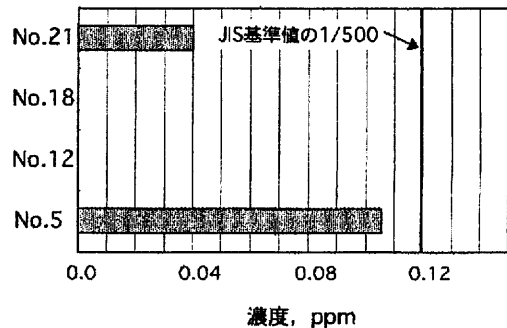


図6 土顔料溶出液のアンチモン含有量

毒物質は含有されていないことが明らかとなったが、微量に含有している可能性もある。土顔料の安全性を判断する場合、何を基準とすべきかは重要である。本教材では土顔料を染色、絵の具、クレヨンの素材として使用する。クレヨンは幼児期から使われる一般的な画材であることから、

顔料の安全性の基準としてクレヨンの日本工業規格 (JIS) を用いることとした。

その結果、鉛とカドミウムはどの試料からも検出されなかった。一方、ひ素とバリウムは全ての試料から検出された (図 3, 4)。ひ素は 0.08ppm から 0.35ppm の範囲で検出され、No.5 (緑系) と No.12 (茶系) が No.18 (赤系)、No.21 (黄系) に比べて高い値となった。しかし、ひ素の JIS 品質基準値は 25ppm であることから、JIS 品質基準値の 1/50 未満の値であった。また、バリウムは 0.014ppm から 0.40ppm が検出された。ひ素と同様に No.5 (緑系) と No.12 (茶系) が多かったが、どちらもバリウムの JIS 品質基準値 10000ppm の 1/1000 未満であった。セレンの結果を図 5 に示す。セレンは No.21 (黄系) からは検出されなかった。No.5 (緑系) と No.12 (茶系)、No.18 (赤系) からは 0.04ppm 前後が検出されたが、いずれもセレンの JIS 品質基準値 500ppm の 1/5000 未満であった。アンチモンは No.5 (緑系) から 0.11ppm、No.21 (黄系) から 0.04ppm が検出され、これらはアンチモンの JIS 品質基準値 60ppm の 1/500 未満の値であった。No.12 (茶系) と No.18 (赤系) からは検出されなかった (図 6)。

以上の結果から、土顔料からの溶出液中には数種の有害な元素が含まれている事が明らかとなったが、その濃度は JIS の品質基準値と比較すると微量であり、安全性には問題がないことが確かめられた。

4. 結論

環境負荷が小さく、染色やクレヨン、絵の具等の教材に有用な土顔料の組成と安全性を明らかにするために、緑系、茶系、赤系、黄系の 4 種の土顔料について、成分分析を蛍光 X 線分析で、溶出液中の有害物質の分析を原子吸光分析で行った。蛍光 X 線による成分分析の結果、土顔料に含まれる主な成分は Fe_2O_3^* 、 CaO 、 SO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 MgO の 7 種類であり、それらで全体の 95% が形成

されていることがわかった。各成分の含有率は土顔料の種類によって特徴があることも明らかとなり、今後地域の土等を教材化するための基礎資料が得られた。また原子吸光分析による有害物質の定量の結果、土顔料からの溶出液にはひ素、バリウム、セレン、アンチモンが含まれているものがあつたが、その濃度は JIS の品質基準値と比較すると微量であり、安全性には問題がないことが確かめられた。

本研究を行うにあたりご協力くださいました、(社) 北海道消費者協会商品テスト部の皆様に深謝致します。

引用文献

1. 片山倫子・飯本時子・今村和枝・岩崎日和・別府輝彦, 1997, 銅フタロシアン染料の生分解, 家政誌, **48**, 407-413
2. 片山倫子・佐藤裕子・田口香織・田代昌子・前川原貴子, 2003, アントラキノン系染料のビリルビンオキシダーゼによる脱色, 家政誌, **54**, 485-490
3. 片山倫子・佐藤裕子・田口香織・前川原貴子, 2003, ビリルビンオキシダーゼによるアゾ染料の脱色, 家政誌, **54**, 529-535
4. 小松恵美子・森田みゆき, 環境に配慮した地域の天然素材を利用した染色教材の開発—土顔料による綿布の染色—, 北海道教育大学へき地教育研究, 投稿中
5. JIS S 6026 : 2001 「クレヨン及びパス」
6. 大政正隆, 1984, NHK ブックス 274 土の科学, 日本放送出版協会, 128pp
7. 前田雨城, 1985, ものと人間の文化史 38・色 染めと色彩, 法政大学出版局, pp284-296
8. 岩波理化学辞典 第五版, 1998, CD-ROM
9. 北海道消費者センター商品テスト報告書 平成7年度, 1995, pp303-329