



## 環境配慮型染色のための土顔料の組成分析

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 北海道教育大学 公開日: 2014-03-13 キーワード: 作成者: 塚崎, 舞, 小松, 恵美子, 森田, みゆき, 岡村, 聡 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.32150/00006211">https://doi.org/10.32150/00006211</a>

## 環境配慮型染色のための土顔料の組成分析

塚崎 舞・小松恵美子\*・森田みゆき・岡村 聡\*\*

北海道教育大学教育学部札幌校生活環境工学研究室

\*北海道教育大学教育学部旭川校衣生活学研究室

\*\*北海道教育大学教育学部札幌校地学研究室

## Chemical Analysis of Clay Pigments for Environment-friendly Dyeing

TSUKAZAKI Mai, KOMATSU Emiko\*, MORITA Miyuki and OKAMURA Satoshi\*\*

Department of Engineering of Life and Environment, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education, Sapporo, 002-8502

\*Department of Clothing Life, Asahikawa Campus, Hokkaido University of Education, Asahikawa, 070-0825

\*\*Department of Earth Sciences, Sapporo Campus, Hokkaido University of Education, Sapporo, 002-8502

### ABSTRACT

Clay pigments are non-water-soluble, and it is possible to collect and reuse the pigments. In that respect, clay pigments dyeing will be one of the dyeing methods that will decrease the environmental load. We purchased 57 kinds of clay pigments from Ogres de France. To identify safety and pigments' properties, composition of pigments was analyzed by using XRF. Dangerous materials—such as cadmium, and lead were detected from many pigments. There are 11 pigments that have non-harmful compositions such as iron, and magnesium. Among those 11 pigments, the chief element of ocher and reddish brown pigments was ferric oxide. Pale yellow and blue and all those pigments have mainly magnesium oxide, silicon dioxide and calcium oxide. Very brilliant red and yellow pigments were compounded of calcium oxide of 90% or more. So it was supposed that brilliant color pigments contain azo dyestuff.

### 1. 緒言

染色技術が発展し被服需要が拡大、多様化する中、染色工業では、染色後の廃液による水質汚染が問題となっている。染料は水溶性の色素であり、染色しやすい等の利点はあるが、廃液からの回収

は困難である<sup>1)</sup>。そのため、処理されず環境中に放出された場合、水生生物へ生態的悪影響を及ぼすことや、生体濃縮を繰り返すことが懸念される。廃液排出基準の緩い一部の海外では、染色廃液による環境汚染と健康被害が深刻化している現状がある<sup>2)3)</sup>。

そこで本研究では、鉱物粒子である土顔料を用いた染色方法に注目した。土顔料は水不溶性のため、廃液からの回収と再利用が可能となり、染色廃液の縮小化が期待される。土顔料による染色は、衣服の泥汚れと同様、鉱物粒子が繊維の表面に付着、または繊維の隙間に入り込むことで成されると考えられている<sup>4)</sup>。

土による染色の例は、日本や一部のアジア圏に記録が残っているが<sup>5)</sup>、その染色方法は伝統や職人の勘に基づくものであり、染色機構の詳細はわかっていない。土を使用した染色方法の報告はいくつかあるが、実験者により方法が異なるといった問題が残る<sup>6)7)</sup>。土顔料を用いた環境配慮型の染色方法を確立するため、科学的知見に基づいた検討が必要である。

本稿では、土顔料として建材用オークルを購入、蛍光X線分析装置(XRF)を用いて組成分析を行った。オークルには赤、青、黄色といった多様な色があり、漆喰塗料や絵具、化粧品添加物等幅広い用途で使用されている鉱物顔料である。組成分析から安全性を確認するとともに、土顔料染色を検討する上の基礎データとした。

## 2. 実験

### 2-1 土顔料

土顔料として、フランス製建材用オークルを57種購入した。土顔料の番号および名称を Table 1 に示す。土顔料製造販売企業である Ogres de France から、日本輸入企業 Bereder 株式会社が輸入したものである。

色彩は、赤茶系16種、青緑系15種(うち青色7種、緑色8種)、黄土系19種、白黒系7種(うち白色1種)に分類でき、赤茶系と黄土色については顔料数が多い。また、岡村ら<sup>8)</sup>、瀬戸ら<sup>9)</sup>の研究に見られる土顔料と比較すると、未加工未処理の状態でも粒子が細かいという特徴がある。

### 2-2 XRF による組成分析

蛍光X線分析はパナリティカル社製の Magi X を使用した。X線管球はエンドウィンドウ型の Rh 管球を用い、測定環境はヘリウム環境中とした。分析プログラムは、パナリティカル社製ソフト IQ+を用いた。標準試料を必要としない、ファンダメンタル・パラメータ (FP) 法による半定量

Table 1 Number and Names of Clay Pigments.

1	Light Yellow Ochre	20	Ultramarine Purple	39	Nicosia Green Earth
2	Cyprus Limonite	21	Lemon Yellow	40	Pistachio Green
3	Dark Yellow Ochre	22	920 Yellow	41	Turquoise Green
4	Yellow India	23	960 Orange	42	Sky Blue
5	Natural Sienna	24	110 Red	43	Lavender Blue
6	Havana Ochre	25	130 Red	44	Pewter Grey
7	Dunkel Ochre	26	140 Red	45	Ivory Black
8	Brown Ochre	27	SF Red	46	Emerald Green
9	Red Ochre	28	Porto Red	47	MC Green
10	Red India	29	Ultramarine Pink	48	GN Green
11	Burnt Sienna	30	Magenta Pink	49	S.O.F Green
12	Burnt Umber	31	Curry Yellow	50	4 FR Green
13	Light Sienna	32	Apricot	54	318 Black
14	Natural Umber	33	Rose Wood	55	Titanium White
15	Black India	34	Zement Red	56	USA Yellow Ochre
16	Ultramarine Blue	35	Brick Red	57	Cyprus Umber
17	Charron Blue	36	Black Currant Red	58	Slate
18	S.O.F Blue	37	Plum	59	Cassel Earth
19	MC Blue	38	Clay Brown	60	Venitian Red

Table 2 Spectrometer conditions used in XRF analysis.

	Analytical element		Crystal	Detector	kV	mA	Angle ( $^{\circ}2\theta$ )	Counting time (s)
	K $\alpha$	L $\alpha$						
1	Mo-Pr		LiF200	Scint.	60	50	9.50-21.00	115.00
2	Zn-Mo	Re-Am	LiF220	Scint.	60	50	27.50-62.00	345.00
3	V-Cu	Pr-W	LiF220	Duplex	50	60	61.00-126.00	650.00
4	K-V	In-Ce	LiF200	Flow	24	125	76.00-146.00	175.00
5	P-Cl	Zr-Ru	Ge111	Flow	24	125	91.00-146.00	22.00
6	Si-Si	Rb-Sr	PE002	Flow	24	125	100.00-115.00	5.00
7	Al-Al	Br-Br	PE002	Flow	24	125	130.00-147.04	5.68
8	Na-Mg	Zn-Se	PX1	Flow	24	125	20.00-30.05	2.68

a) Scintillation Counter, b) Tandem type (Gas Flow and Xe Shield type Proportional Counters), c) Gas Flow type Proportional Counter.

プログラムを採用し、検量線の作成はしなかった。組成分析結果の合計を100重量%に補正、主成分元素の相対的な含有量を算出し、土顔料の主な構成元素を決定した。測定条件の詳細を、Table 2に記載する。分析する土顔料は未処理のものをそのまま、試料として用いた。

土顔料中に、人体に接触すると有害な物質が含まれている場合を想定し、有害物質基準をJIS S 6062 2001「クレヨンおよびパス」に準拠して決定した。有害物質の元素には、アンチモン(Sb)、ヒ素(As)、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)、バリウム(Ba)、水銀(Hg)、セレン(Se)の8種が挙げられる。この基準は、小松らが述べているように、染色後に回収できた土顔料をクレヨン等に再利用できる可能性を考慮したものである<sup>10)</sup>。

なお、土顔料の特性に関する「化学物質安全データシート(Technical Documents, 以下データシート)」がこれら企業より公開されていたため、分析データの参考とした。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 土顔料57種の組成分析と有害物質判定

57種の土顔料のうち有害元素8種が含まれているものは45種であった。Fig. 1に示すように、検出された土顔料数が最も多かったのは、クロムで27種、次いでヒ素が25種から検出された。

そのほか、鉛が14種、バリウムが11種、カドミ

ウムが8種、アンチモンが3種から検出された。水銀およびセレンは検出されなかった。

クロムにおいては、青色以外の全ての色で検出されているが、組成重量%は0.02~0.05%の顔料がほとんどであった。しかし、緑色顔料の一部においては5~10%検出されたものがあり、濃緑のNo.48においては99%であった。クロムは緑色染料に使用され、処理の過程で人体に有害な六価クロムになることが知られている。このことから、緑色の土顔料の中には、他の色系の土顔料と比較し多量にクロムが含まれている可能性が考えられた。

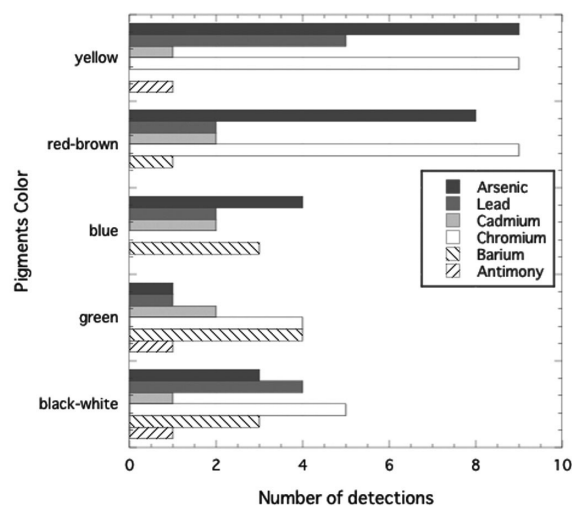


Fig.1 Number of detections of injurious material in Soil Pigments.

**Table 3** Bulk chemical analysis of Clay pigments detected no injurious material.

No.4 Yellow India		No.21 Lemon Yellow		No.22 920 Yellow		No.32 Apricot	
Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)
SiO <sub>2</sub>	3.70	SiO <sub>2</sub>	0.18	SiO <sub>2</sub>	0.08	SiO <sub>2</sub>	29.5
TiO <sub>2</sub>	0.24	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	TiO <sub>2</sub>	0.03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.3	MgO	0.47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.3	CaO	97.8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.1	MgO	37.8
CaO	0.23	SO <sub>2</sub>	0.13	MnO	0.06	CaO	27.8
K <sub>2</sub> O	0.04	Cl	0.87	CaO	0.02	SO <sub>2</sub>	0.01
SO <sub>2</sub>	0.02	Sr	0.05	SO <sub>2</sub>	0.60	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22	I	0.29	Co	0.07	Ni	0.01
Zr	0.01					Sr	0.01
						I	0.07
No.10 Red India		No.27 SF Red		No.33 Rose Wood			
Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)		
SiO <sub>2</sub>	4.65	SiO <sub>2</sub>	0.14	SiO <sub>2</sub>	32.0		
TiO <sub>2</sub>	0.16	TiO <sub>2</sub>	0.19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.85		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	MgO	38.0		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.0	CaO	99.4	CaO	25.0		
MnO	0.10	SO <sub>2</sub>	0.07	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02		
MgO	0.26	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	Sr	0.01		
CaO	0.06	Cl	0.10				
K <sub>2</sub> O	0.17	Sr	0.04				
SO <sub>2</sub>	0.05						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07						
No.16 Ultramarine Blue		No.18 S.O.F Blue		No.43 Lavender Blue		No.44 Pewter Grey	
Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)	Elements	wt. (%)
SiO <sub>2</sub>	34.6	SiO <sub>2</sub>	12.3	SiO <sub>2</sub>	36.0	SiO <sub>2</sub>	36.7
TiO <sub>2</sub>	0.05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	TiO <sub>2</sub>	0.03	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.27	MnO	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	MnO	0.03	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	MgO	39.9
CaO	0.11	MgO	40.5	MgO	30.8	CaO	22.2
K <sub>2</sub> O	1.00	CaO	45.5	CaO	14.8	SO <sub>2</sub>	0.01
Na <sub>2</sub> O	23.6	K <sub>2</sub> O	0.18	Na <sub>2</sub> O	5.23	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	SO <sub>2</sub>	0.04	K <sub>2</sub> O	0.33	Ni	0.01
SO <sub>2</sub>	17.5	Cl	0.03	SO <sub>2</sub>	5.30	Sr	0.01
Ni	0.01	Ni	0.02	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	Nb	0.05
Rb	0.01	Cu	0.52	Zr	0.01		
Sr	0.01	Sr	0.01	Sr	0.01		
Zr	0.03						

ヒ素もクロムと同様、全ての色から検出されたが、組成重量%はすべて0.03%以下と微量であった。また、青と緑色土顔料の一部に、バリウムが50%以上含まれていた。青および緑色は、天然の土顔料として存在することは稀であるために、人工的に生成する際に、バリウム等を混合していると考えられた。ヒ素は単体・化合物ともに猛毒性を示し、バリウムはBa<sup>2+</sup>が猛毒である。

なお、鉛については黄土色系と黒白系色から多く検出され、すべて0.8%以下であった。クロムは青色系以外のすべての色の顔料から検出されたが、含有量は0.2%以下だった。アンチモンは黄土色、緑色、黒白系色各1種ずつに確認され、最も検出数は少なく、含有量は0.05%以下と微量であった。

以上のことから、カドミウムおよびバリウムは他の色の土顔料と比較し、青緑系の色鮮やかな土顔料に多く含まれていることがわかった。また、ヒ素およびクロムはほぼ全ての色彩の土顔料に、微量に含まれている可能性が明らかとなった。

土顔料を染色に用い、さらにクレヨンなどに再利用することを考慮し、人体への安全性を確保するため、組成重量%およびJIS基準値に関わらず有害元素を含む土顔料は、染色材料として扱わないこととした。その結果、有害物質が一切検出されず、染色材料として検討する土顔料は11種となった。

### 3-2 土顔料11種の組成分析

有害物質が検出されなかった土顔料11種は、Table 3に示す通りである。黄土色系は、No.4 インディアンイエロー、No.21レモンイエロー、

No.22 920イエロー、No.32 アプリコットの4種。赤茶色系はNo.10 インディアンレッド、No.27 SFレッド、No.33 ローズウッドの3種。青緑色系からは青色のNo.16 ウルトラマリブルー、No.18 ソフブルー、No.43 ラヴェンダーブルーの3種と、黒白系から灰色のNo.44 ピューターグレイとなった。以上の土顔料のデータシートにおける組成を、Table 4に示す。

これら顔料を分類すると、中心的な組成がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOおよびSiO<sub>2</sub>、CaOで構成されている、3タイプに分けることができる。

No.4、No.22とNo.10は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が80%以上含まれており、これらは酸化鉄主体の、天然土顔料または合成無機顔料と考えることができる。データシートの組成では、酸化鉄と他の鉱物が混合された顔料、酸化鉄のみの顔料、水酸化鉄(乾燥)の顔料に大別される。同じ酸化鉄主体の顔料でも他の鉱物との混合比、鉄の酸化数により色味や染色性が異なると考えられ、今後さらなる検討が必要となるだろう。

同様に、No.32、No.33とNo.16、No.43、No.44はMgOおよびSiO<sub>2</sub>が主体であり、No.18とNo.21、No.27はCaOが主体の顔料である。

天然土顔料の場合、赤や黄色の色彩は酸化鉄によるものが一般的だが、No.32、No.33ともにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は約5%しか含有していない。これは、有機色素が含まれている可能性を示唆するものである。また、データシートにおけるNo.32とNo.33の組成を比較した際、No.33には水酸化鉄が含まれていないことから、No.32の黄色は水酸化鉄のものであることが示唆された。

No.21、No.27の2種に関しては、酸化カルシ

Table 4 Compositions of each Soil Pigment on Technical Documents

Soil Pigment	Compositions of Soil Pigment	Soil Pigment	Compositions of Soil Pigment
No.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No.27	-
No.10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No.32	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> Ca + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeOOH
No.16	Sodium Aluminosilicate polysulfide	No.33	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> Ca + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
No.18	(Magnesium carbonate, Calcium carbonate)	No.43	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> Ca + Al
No.21	-	No.44	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> Ca + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
No.22	FeOOH		

ウムが全組成の97%以上を占めることから、何らかの色付けをされていると推測される。データシートによると「アゾ色素含有」とされており、組成も記載されていないことから、これら2種はアゾ色素で着色された顔料と考えられた。

#### 4. 総括

土顔料を用いた環境配慮型の染色方法を検討するため、フランスのオークル製造販売企業より購入した土顔料57種の組成分析を行った。

57種の土顔料のうち45種から、JISクレヨンおよびパスに準拠して決定した有害元素である、アンチモン、ヒ素、鉛、カドミウム、クロム、バリウムが検出された。検出された有害元素の多くは微量であったが、緑色顔料の一部からクロムが5～99%含まれていた。カドミウム、クロムおよびバリウムは他の色の土顔料と比較し、青緑系の色鮮やかな土顔料に多く含まれていると推測された。

有害元素が検出されなかった11種の土顔料を分類すると、主成分が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ の3タイプであった。酸化鉄が主成分の顔料には黄土系色、赤茶系色があり、データシートの記載から $\text{FeOOH}$ が黄色みを発現させていると考えられた。 $\text{MgO}$ と $\text{SiO}_2$ タイプの顔料は青色系が多かった。

また、鮮やかな色彩のNo.21とNo.27に関しては、90%以上が $\text{CaO}$ であること、データシートの記載事項より、アゾ染料で着色された顔料である可能性が示唆された。

#### 引用文献

- 1) 堀 照夫；染色—過去、現在、未来—, 第50回染色化学討論会：29-35(2011)
- 2) フレッド・ピアス；水の未来～世界の川が干上がる時, 日経BP社：66-88(2008)
- 3) 石 弘之；岩波科学ライブラリー141地球・環境・人間II, 岩波書店：97-102(2008)
- 4) 木村光雄；古代の色彩と染色, 繊維学会誌, 55(7)：

226-229(1999)

- 5) Jinyeon Hwang and Hyomin Lee; The Applications and Mineral composition of Rosidual soils distributed in South Korea, 粘土科学, 14：253-262(2010)
- 6) 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, へき地教育研究：43-48(2003)
- 7) Jong sun and Motoko Komaki; Coloration of cotton with Clay used for Ryukyuhanezu and Oudo Plaster in Japan, 繊維学会誌, 67(3)：66-71(2011)
- 8) 岡村好美, 深水文代, 藤田英子；天然セルロース繊維の土粒子を用いた染色—繊維幅系と土粒子サイズの関係, 日本家政学会誌, 56(6)：399-404(2005)
- 9) 瀬戸房子；天然土による綿布染色, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 自然科学編, 58：29-37(2007)
- 10) 小松恵美子, 森田みゆき, 岡村 聡；環境負荷低減のための顔料染色教材の有用性—土顔料の組成分析と安全性評価—, 北海道教育大学環境教育情報センター, 環境教育研究, 6：73-78(2003)

(塚崎 舞 札幌校大学院生)

(小松恵美子 旭川校准教授)

(森田みゆき 札幌校教授)

(岡村 聡 札幌校教授)