

皮革に施されたなめし剤の分析法の検討

松下 孝也*, 杉山 真士*, 榎本 康敬*

Study of method for analyzing tanning agent applied to leather

Takaya MATSUSHITA*, Masashi SUGIYAMA* and Yasuyuki ENOMOTO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Tanned cowhide and equine leather are classified into different HS codes depending on the exclusive usage of chromium tanning agents or non-chromium tanning agents. Therefore, for various leathers processed with different agents, discriminant analysis was investigated to determine the chromium content and to conduct qualitative analysis of vegetable tannins by ferric chloride.

As a result, it was determined that chromium tanned leathers contained more than 3% chromium (as Cr_2O_3) and do not show any color reaction of vegetable tannins. Leathers tanned with vegetable tannins contain almost no chromium and show color reaction of vegetable tannins. It was observed that combination tanned leathers processed with both chromium and vegetable tannins contain a certain amount of chromium and also show color reaction of vegetable tannins.

1. 緒 言

関税率表解説第41類において「なめし」とは、皮に腐朽抵抗性を与えるとともに、その防水性を増加させる工程のことである。なめした又はなめしを超える加工をした皮は、商取引において「革」として知られている。このなめし工程において使用する物質をなめし剤といい、クロムなめし剤や植物タンニンなめし剤を始め、合成タンニンなめし剤、アルデヒドなめし剤、アルミニウムなめし剤、油なめし剤等、多くの種類が知られている。この中でクロムなめし剤は他のなめし剤と比較して、優れた耐熱性、染色性、弾力性をもつ革を製造することが可能である。一方植物タンニンなめし剤は、可塑性、吸水性、耐摩耗性を付与する効果が大きい。このような性質から、現在のところクロムなめし剤と植物タンニンなめし剤が使用の大部分を占めている。さらに、複数のなめし剤を組み合わせて使用することにより、それぞれのなめし剤から得られる効果を付与することができる複合なめしも一般的になっている。

関税率表第41.04項に分類される牛又は馬類の動物のなめした皮は、「クロムなめしのもの」と「他のもの」では税率格差が非常に大きく、輸入申告された革がどのような「なめし」を経たものかを調べるのは重要である。なお、ここでいう「他のもの」とは、クロムなめし剤以外のなめし剤を用いた革をいい、例えば複合なめし革においてクロムなめし剤のほかに、植物タンニン等クロムなめし剤以外のなめし剤を組み合わせてなめしたもの

であれば「他のもの」に分類される。

従来の税関分析においては、なめした皮か否かの判別法としてクロムなめし剤由来の元素であるクロム (Cr) の定性試験を行ってきた。ところが近年の傾向として、環境問題への対応及び製品革の品質・性能に対する消費者の多様な要求への対応が重要視されていることから、クロム化合物の使用量が少ないわゆる“省クロムなめし革”と呼ばれるものやクロム化合物以外の化学物質でなめす“非クロムなめし革”と呼ばれるものが注目されている。また、クロムとクロム以外のなめし剤を組み合わせて製造した複合なめし革は、通常のクロムなめし革よりもクロム含有量が少ないと思われる。これらのことから、皮に使用したなめし剤の判別法としてクロムと同時にクロム以外のなめし剤の成分も確認する必要がある。

そこで本研究では、使用されたなめし剤の種類ごとに皮革のクロム含有量を定量し、その傾向を調べること及びクロム以外のなめし剤の成分を定性することによって、なめした革につきクロムなめし工程を経たものか、又はその他のなめし工程を経たものかを判別することができるかどうか検討したので報告する。なおクロム以外のなめし剤は数多く存在するが、ここではその中で最も多く使用される植物タンニンなめし剤を用いることとした。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

クロムなめし革：輸入品 2 種（試料 A,B）、市販品 5 種（試料 C-G）、

複合なめし革：クロムなめし剤と植物タンニンなめし剤による複合なめし革。市販品 3 種（試料 H-J）

植物タンニンなめし革：市販品 3 種（試料 K-M）、輸入品 2 種（試料 N,O）

白なめし革：アルミニウム、ジルコニウム及びホルムアルデヒドでなめした革。市販品（試料 P）

植物タンニンなめし剤及び合成タンニンなめし剤は Table 1,2 に示す。

Table 1 Vegetable tanning agents

Class of materials	Sample No.	Commercial name
Condensed tannins	1	Wattle
	2	Quebracho
	3	Gambier
Hydrolyzable tannins	4	Myrobolam
	5	Chestnut
	6	Tara

Table 2 Synthetic tanning agents

Sample No.	Commercial name	Ingredient
7	Blancotan W powder	Condensation product of phenol-urea with dehydroxydiphenyl-sulfonate
8	Blancotan BC powder	Condensation product of dihydroxydiphenyl-sulfonate
9	Forestan PS powder	Condensation product of naphthalenesulfonate
10	Forestan AT powder	Condensed buffer salt of naphthalenesulfonate
11	Redofil powder	Compound of protein and silicate

2.1.2 試薬

硝酸（和光純薬株式会社）

硫酸（和光純薬株式会社）

よう化カリウム（和光純薬株式会社）

でんぶん（溶性）（和光純薬株式会社）

0.1mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液（和光純薬株式会社）

塩化第二鉄（和光純薬株式会社）

過塩素酸（60%）（関東化学株式会社）

2.2 装置

凍結粉碎機：日本分析工業株式会社製（JFC-300）

2.3 実験方法

2.3.1 クロム含有量の定量（JIS K6550¹⁾）

面積約 1mm² 平方に細切した革試料 1.5—2.0g 又は凍結粉碎した革試料 0.8—1.0g をケルダールフラスコに量り取り、これに硝酸 5ml、過塩素酸（60%）10ml、硫酸 10ml を加え、加熱し溶液が赤色に変色するまで完全に酸化分解させる。放冷後、蒸留水を加え、乾固させないよう注意しながら、約 3 時間稳やかに沸騰させて塩素を駆逐する。再び放冷後、10% よう化カリウム溶液 10ml を加え、0.1% でんぶん溶液を指示薬として 0.1mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。クロム含有量（Cr₂O₃ として）は次の式によって算出する。

$$C = W \times 0.002533 / S \times 100$$

なお、C: クロム含有量（Cr₂O₃, %）

W: 0.1mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量（ml）

S: 革試料の質量（g）

滴定は各試料につき、3 回ずつ行った。

2.3.2 植物タンニンの定性

植物タンニンはポリフェノールを主体とする化合物であり、その組成は植物の種類、部位、生育状態により大きく異なる。また化学構造も不安定で一定せず、各種の混合物として得られ、分離も困難である。一般的な性質として、フェノール性水酸基は鉄イオンと配位して青色ないし緑色に呈色することが知られている。そこで本研究では、細切及び凍結粉碎した革試料を試験管に取り、1% 塩化第二鉄水溶液を加えて、溶液及び試料の呈色を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 クロムの定量結果

各革試料について、クロム含有量の定量結果を Fig.1 に示す。

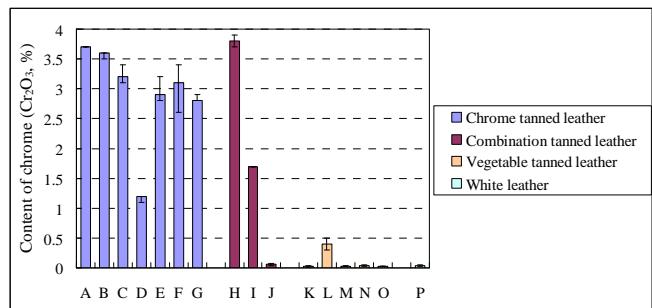


Fig. 1 Concentrations of chromium (as chromium (III) oxide) in the analyzed leathers whose data were grouped by their tanning agents (n=3). The upper and lower values of the narrow bar attached to each colored bar show the maximum and minimum values of chromium concentration.

Fig.1において、クロムなめし革（試料 A-G）は試料 D を除き、いずれもクロム含有量は約 3% 以上であった。試料 D のクロム含有量は、他のクロムなめし革の約半分量であった。植物タンニンなめし革（試料 K-O）及び白なめし革（試料 P）は、試料 L を除き、いずれも定量可能な量のクロムは含まれていなかった。試料 L に 0.4% のクロムが含まれているのは、後の製造工程において染料の定着を改善するため、または製品の引き裂き強度を上昇させ

るため等の理由が考えられる。複合なめし革（試料 H-J）のクロム含有量について、試料 H はクロムなめし革と同程度であり、試料 I は、クロムなめし革の半分程度であった。試料 J は植物タンニンを主成分とする複合なめしを施しているため、クロム含有量はごく少量であった。

3.2 植物タンニンの定性結果

3.2.1 なめし剤の呈色

革試料中の植物タンニンを定性するため、まず比較として植物タンニンなめし剤及び合成タンニンなめし剤について、塩化第二鉄溶液を添加し植物タンニンの呈色を確認した。その結果を Photo 1 に示す。

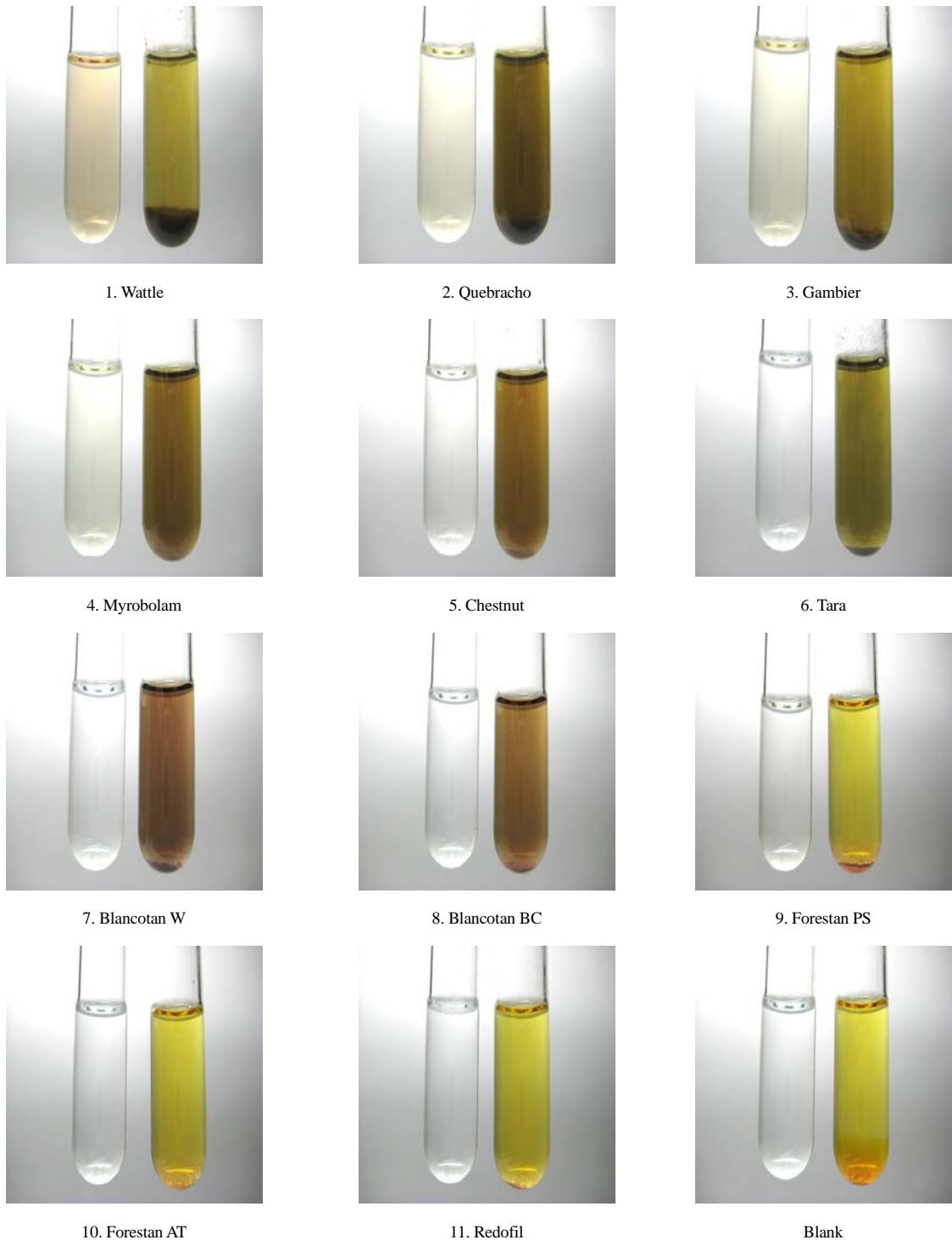


Photo 1 Color reaction of vegetable (No. 1-6) and synthetic (No. 7-11) tanning agents (left: water added, right: solution of iron (III) chloride added)

植物タンニンは酸または酵素によって分解される加水分解型と加水分解されない縮合型に分類される。一般的な性質として塩化第二鉄と反応すると、加水分解型は青色、縮合型は緑色に変色する²⁾。Photo 1において、No.1-3は縮合型であり、No.4-6は加水分解型である。なお、各写真的左の試験管は比較のために各なめし剤を水に溶かした溶液である。それぞれの呈色反応を確認すると、No.1-6はいずれも緑褐色または褐色に呈色した。また、合成タンニンについて、No.7はフェノール-尿素及びデハイドロオキシジフィニル-スルホンの縮合物、No.8はジヒドロキシジフェニル-スルホンの縮合物であり、どちらもフェノール性水酸基により褐色に呈色した。なお No.9 はナフタレンスルホン酸の縮合物、No.10 はナフタレンスルホン酸の緩衝塩縮合物、No.11 はたんぱく質とけい酸塩の混合物であり、いずれもフェノール性水酸基を持たないため呈色しなかった。

3.2.2 皮革試料の呈色
革試料 A-P について、塩化第二鉄による植物タンニンの定性を行った結果を Photo 2 に示す。

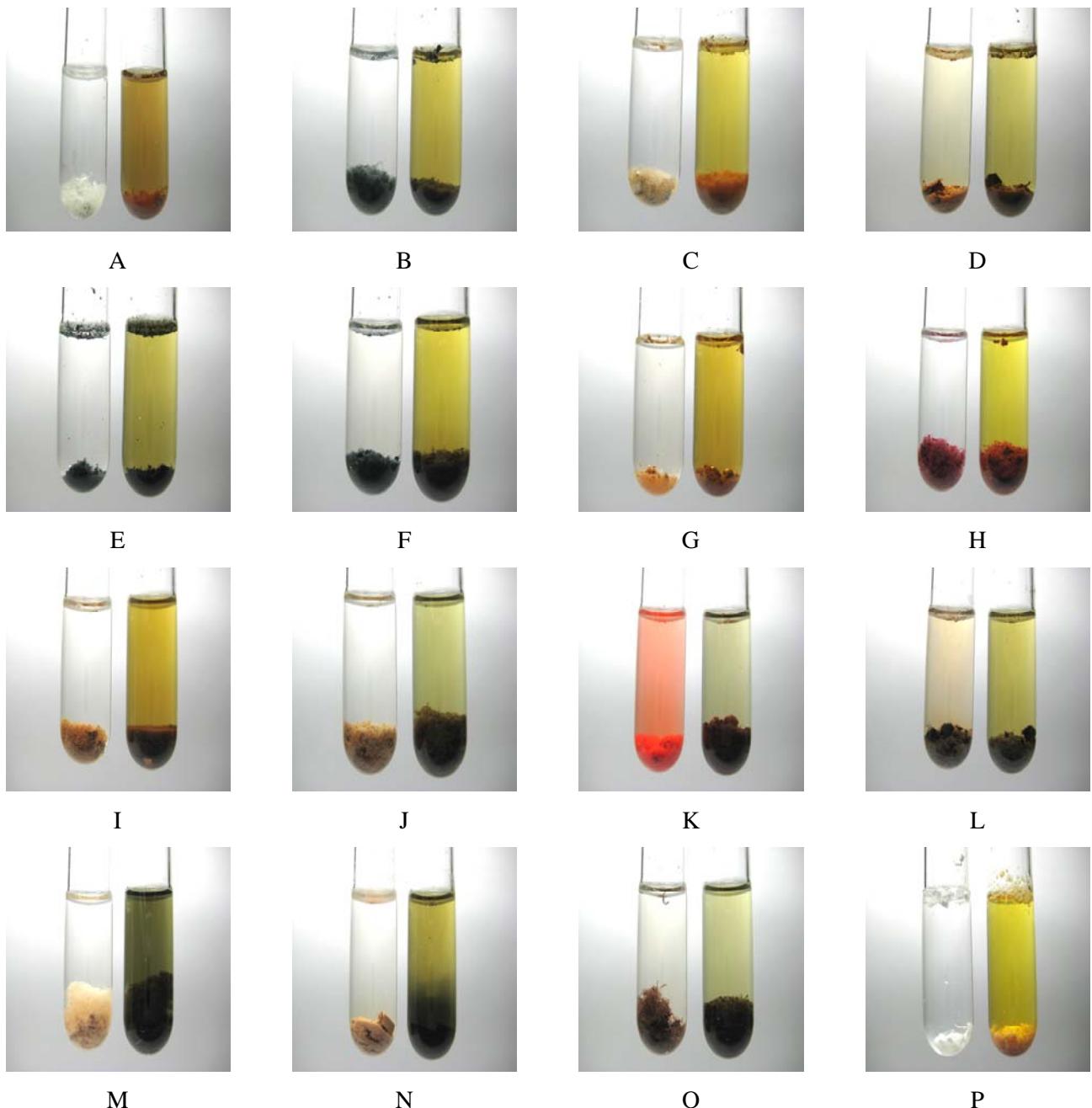


Photo 2 Color reaction of leathers (left: water added, right: solution of iron (III) chloride added)

A-G: chromium tanned leathers, H-J: combination tanned leathers using both chromium and vegetable tanning agents, K-O: vegetable tanned leathers, P: white leather

クロムなめし革（試料 A-G）のうち試料 A,C,D,G について、溶液及び試料は呈色しなかった。試料 B,E,F は、試料自体の色がクロムなめし特有の青色であったため、呈色の確認はできなかった。植物タンニンなめし革（試料 K-O）は、いずれも溶液は緑色、試料は黒色に呈色し、植物タンニンの存在を確認することができた。複合なめし革（試料 H-J）のうち試料 H は呈色しなかった。これは、植物タンニンの含有量が少なく、さらに試料自体が着色していることが原因だと考えられる。試料 I は溶液の色の変化は少なかったものの、試料は黒色に呈色した。試料 J は他の植物タンニンなめし革と同様に呈色した。白なめし革（試料 P）は、溶液も試料も呈色しなかった。

3.3 なめし剤の判別に対する考察

クロムの定量結果及び植物タンニンの定性結果より、クロムなめし革（試料 A-G）のうち、試料 D 以外はいずれもクロムが約 3%以上含まれ、塩化第二鉄により呈色しなかったため、これらに使用されたものはクロムなめし剤のみであると考えられる。植物タンニンなめし革（試料 K-O）及び複合なめし革である試料 J は、いずれもクロム含有量が 0.5%未満で、塩化第二鉄により呈色したため、これらの試料には植物タンニンなめし剤を使用していると考えられる。複合なめし革である試料 H は、クロムなめし革と同様の結果が得られたため、本研究のみではなめし剤の判別は困難

であり、別の判別方法も検討する必要がある。複合なめし革である試料 I は試料 D と同程度のクロム含有量であるが、試料 D は塩化第二鉄によって呈色しないのに対し、試料 I は呈色したため、この違いにより両者に使用されたなめし剤は判別可能である。白なめし革（試料 P）はクロムを含まず、塩化第二鉄により呈色しなかったため、クロムなめしも植物タンニンなめしも施していない革であることが確認できた。

4. 要 約

皮革のなめし工程について、クロム含有量の定量及び植物タンニンの定性の 2 つの方法を組み合わせることにより、簡易な判別方法を検討した。

その結果、クロムなめし革は、クロムが約 3%以上含まれており、かつ塩化第二鉄による植物タンニンの呈色は確認できない。植物タンニンなめし革は、クロム含有量が 0.5%未満で、かつ塩化第二鉄により植物タンニンが呈色した。クロムなめし剤と植物タンニンなめし剤の両方を用いた複合なめし革は、各なめし剤の使用量により、片方のなめし剤の判別が困難なことも予想されるが、塩化第二鉄による植物タンニンの呈色が確認できるならば、植物タンニンなめし工程を経たものであることが推測できる。

文 献

- 1) JIS K 6550, 革試験方法 (1994).
- 2) 岡村浩編：“新版 皮革科学”，P.53 (1992), (日本皮革技術協会).