

ノート

熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然及び人工皮革の鑑別

関 川 義 明, 桑 田 信 一 郎, 門 坂 忠 雄, 森 野 博 之*

1 緒 言

最近, 人工皮革の製造技術が発達し, 外観的には天然皮革に非常に似通った人工皮革製品があり, 天然皮革製品と人工皮革製品との区別が困難な場合が多くなってきた。また, コンポジションレザーは, 税表分類上原料として革又は革繊維を用いたものかどうかを鑑別する必要があり, また皮革との判別が困難なものもある。これらの製品の鑑別方法としては, 顕微鏡試験, 赤外線吸収スペクトル法及び化学試験などがあるが, 製品により熟練を必要としたり, 試料調製が困難な場合が多い。

筆者らは, 極めて短時間で分解温度に到達し, 目的温度の保持が容易で, 再現性が良く, 二次反応も少ない, 優れた熱分解方法である高周波誘導加熱分解装置を用い, 熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然皮革製品, 人工皮革製品, コンポジションレザーの鑑別の可能性を検討するために基礎的な実験を行った。

2 実 験

2・1 装置及び条件

- (1)高周波誘導加熱分解装置: 日本分析工業 JHP-2 型
- (2)ガスクロマトグラフ: 島津 GC-5A型
- (3)条件: 測定条件は Table 1 に示すとおりである。

2・2 試 料

なめし処理された各種動物の皮革, 人工皮革製品, 天然及び人工スウェード, コンポジションレザー及び輸入製品。

Table 1 Analytical conditions

Column : Glass, 3mm ϕ $\times$ 2m
Support material : Chromosorb W AW DMCS, 80~100mesh
Liquid material : Silicone OV-101, 3%
Column temp. : 50~250 $^{\circ}$ C
Programming rate : 8 $^{\circ}$ C/min.
Detector : FID
Carrier gas : He
He flow rate : 60m ℓ /min.
H ₂ flow rate : 60m ℓ /min.
Air flow rate : 0.8 ℓ /min.
Pyrolysis temp. : 590 $^{\circ}$ C
Pyrolysis time : 7sec. H

3 結果及び考察

3・1 熱分解温度

なめし処理された牛皮を用いて, 熱分解温度を 358 $^{\circ}$ C, 460 $^{\circ}$ C, 590 $^{\circ}$ C, 650 $^{\circ}$ C と変えた時のパイログラムを Fig. 1 に示す。なお試料の量は, 各温度ともほぼ等量を用いた。

熱分解温度が 358 $^{\circ}$ C, 460 $^{\circ}$ C の場合は, それらのパイログラムから, 試料の分解が不十分と考えられるので, 以後の実験は 590 $^{\circ}$ C で熱分解を行った。

パイログラムの再現性を検討するために, 同一試料について 3 回実験を繰り返した結果, 再現性の非常に良いパイログラムが得られた。

3・2 各種天然皮革の熱分解ガスクロマトグラフィー

Fig. 2 は各種天然皮革のパイログラムを示す。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

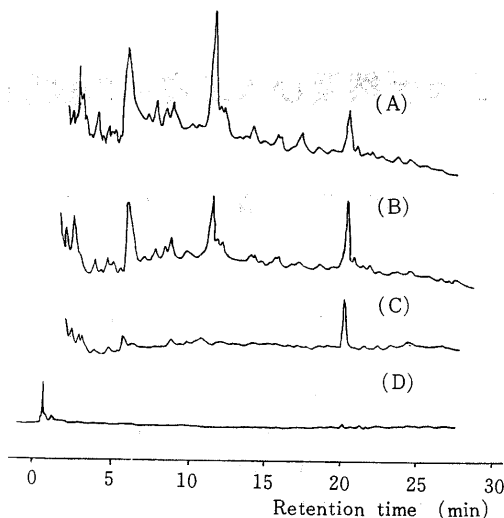


Fig. 1 Relationship between pyrolyzates and pyrolysis temperature of cattle leather

(A) 150°C, (B) 590°C, (C) 460°C,
(D) 358°C

動物の種類が異なっている、すべての天然皮革のバイログラムには、保持時間の11分程度の所に比較的にブロードなピーク及び保持時間の20分程度の所に大きなシャープなピークと小さなピークが現われている。これらのピークは、天然皮革の熱分解生成物の特徴的な成分と考えられる。動物の種類が異なっても、皮のアミノ酸組成は類似している、同じような熱分解生成物を生ずるものと考えられる。この天然皮革に特徴的なピークの成分についての検討は、今後の課題としていくつもりである。

天然皮革の種類によりそれぞれ異なったバイログラムを示しているが、パターンはそれぞれ比較的に近似している。実験例が少ないので明確な判断はできないが、バイログラムパターンからの天然皮革の種類の判定は、下記の理由により非常に困難であると考えられる。動物の皮革は同じ様なアミノ酸からなるたんぱく質であること、また、動物の体の部位、年齢、なめし処理による履歴の相違等を考慮する必要がある。

3.3 ポリペプチド化合物の熱分解ガスクロマトグラフィ

天然皮革と同様に、各種のアミノ酸がポリペプチド

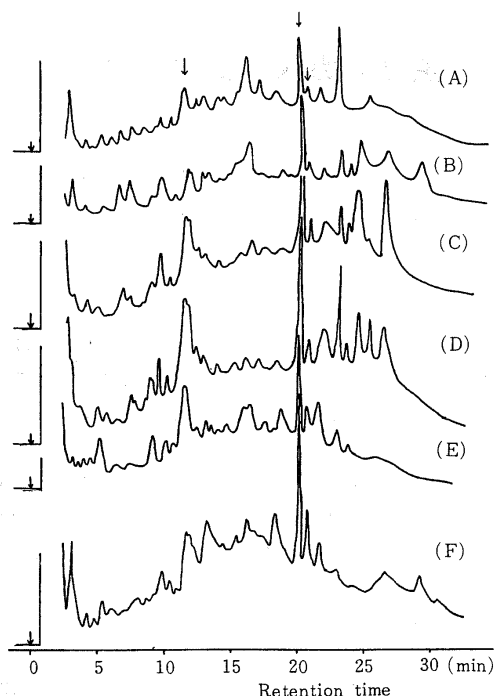


Fig. 2 Pyrograms of several leathers

(A) Deer, (B) Sheep, (C) Cattle, (D) Pig, (E) Hide powder (Wako pure chemical industries, Ltd.), (F) Cattle (raw hide)

↓ : Remarkably peaks for natural leather

結合してたんぱく質を構成している例として、絹、羊毛、ゼラチンについて実験を行った。比較のためポリアミド結合しているナイロン繊維もあわせて行った (Fig. 3)。

絹及び羊毛は、天然皮革と同様にポリペプチド結合をしているが、バイログラムパターンは全く異なっており、天然皮革に特徴的なピークも見られない。また、絹及び羊毛には、保持時間6分及び10分程度の所に2本の比較的に大きなピークが見られる。この2本のピークは、天然皮革には見られなかった。ゼラチンは、天然皮革とはほぼ同様のバイログラムパターンを示し、天然皮革の特徴的なピークもあらわれている。ナイロンは、絹、羊毛及びゼラチンとは全く異なったバイログラムパターンを示し、バイログラムパターンより6-

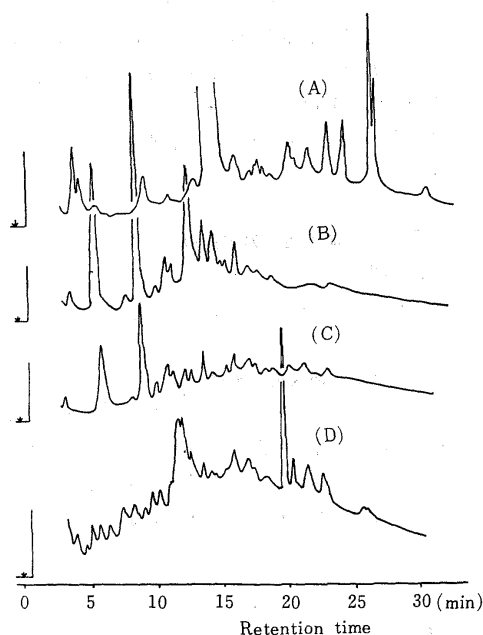


Fig. 3 Pyrograms of several polypeptides and polyamide

(A) Nylon, (B) Silk, (C) Wool, (D) Gelatin

ナイロンと推定される。

絹及び羊毛が、天然皮革と異なるパイログラムを示すのは、そのアミノ酸組成が絹ではグリシン、アラニン、セリン、チロシンを主とし、羊毛ではグルタミン酸、ロイシン、シスチン、アルギニンを中心とするが、天然皮革及びゼラチンは、グリシン、プロリン、アラニン、アルギニンを主としており、アミノ酸組成が異なっていること、絹及び羊毛のアミノ酸の配列様式が天然皮革と異なっていること等によると考えられる。

3・4 人工皮革の熱分解ガスクロマトグラフィー

人工皮革は天然皮革と同様に、銀面層及び繊維層からなり、構造のみならず外観も非常に天然皮革に似ており、区別が付きにくいものもある。

人工皮革は有機溶剤に不溶であり、赤外線吸収スペクトルを測定するには、試料調製が非常にむずかしいが、熱分解ガスクロマトグラフィーによれば容易に人工皮革か天然皮革かの区別がつく。Fig. 4は、人工皮

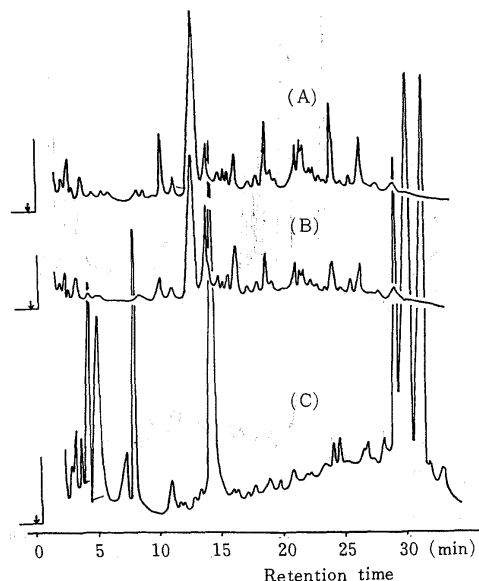


Fig. 4 Pyrograms of artificial leathers

(A) and (B) Polyurethane, (C) Polyvinylchloride

革のパイログラムの一例を示す。

人工皮革は、天然皮革とは全くパイログラムパターンが異なっており、短時間、少量試料で個人差もなく鑑別が行えると考えられる。

3・5 スウェードの熱分解ガスクロマトグラフィー

Fig. 5は、人工スウェード及び天然スウェードのパイログラムを示す。

この人工スウェードは、天然スウェードにそっくりの手ざわり、外観をしており、天然のものと容易に見分け難いものである。しかし、そのパイログラムは天然のものとは非常に異なったパターンを示す。

3・6 コンポジションレザーの熱分解ガスクロマトグラフィー

Fig. 6は、コンポジションレザーのパイログラムを示す。

(A)及び(B)の外観、性状は、非常に硬い厚手の段ボール紙のようであり、皮革を原料としたか否かを外観、性状より判断するのは全く困難である。顕微鏡観察を

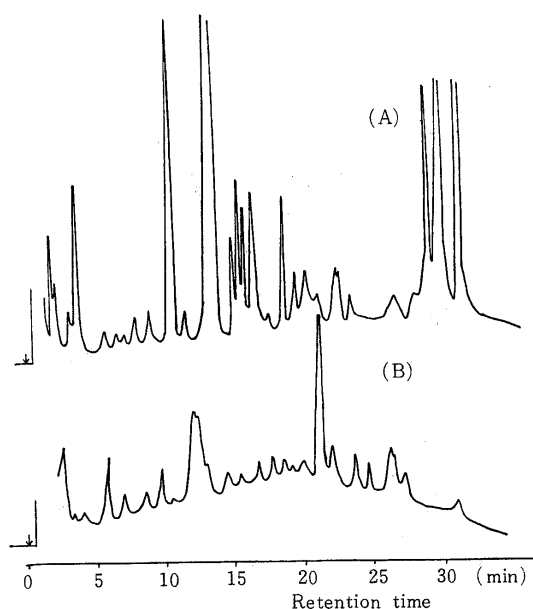


Fig. 5 Pyrograms of suede

(A) Artificial suede, (B) Natural suede

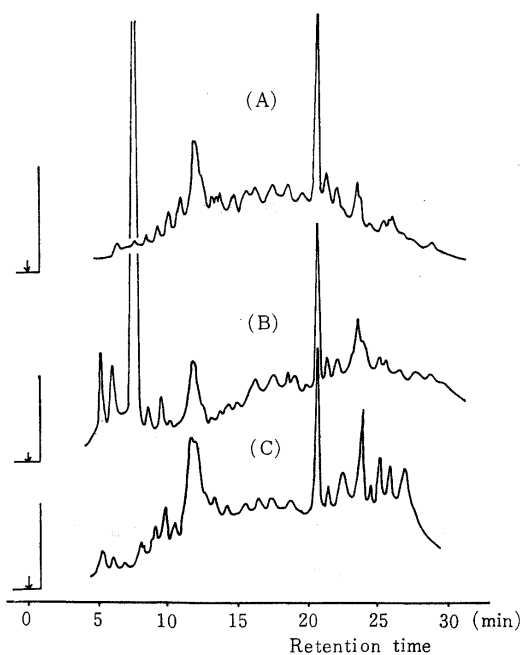


Fig. 6 Pyrograms of composition leather and leather

(A) and (B) Composition leather, (C) Leather

行ったが、同様の結果であった。しかし、パイログラムから容易に皮革を原料としていることがわかる。

(B)のものには、皮革には見られない大きなピークが保持時間8分程度の所にあらわれており、このピークは製造の際に使用された合成樹脂接着剤によるものと推定される。

3・7 輸入品への応用例

熱分解ガスクロマトグラフィーにより、実際の輸入品に応用して分析を行った実例を2, 3示す。

3・7・1 婦人用ハイヒール

Fig. 7は、婦人用ハイヒールのパイログラムを示す。(A)及び(B)は、外観、性状、構造はともに天然皮革に似ているが、パイログラムは天然皮革とは異なっており。容易に人工皮革であることがわかる。

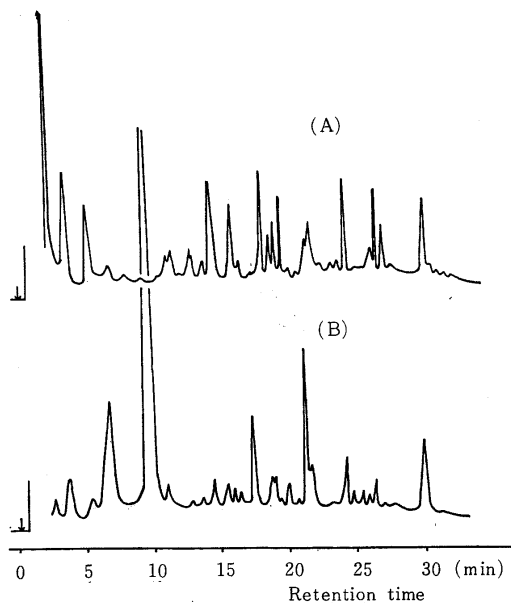


Fig. 7 Pyrograms of imported female high heels

(A) Shoes cover girl, (B) Man made shoes

3・7・2 婦人用サンダル

Fig. 8の(A)は足の甲に接触する層、(B)は表面層のパイログラムを示す。中間には、補強層が数層ある。

(A)層及び(B)層はともに、外観、性状、構造からは天

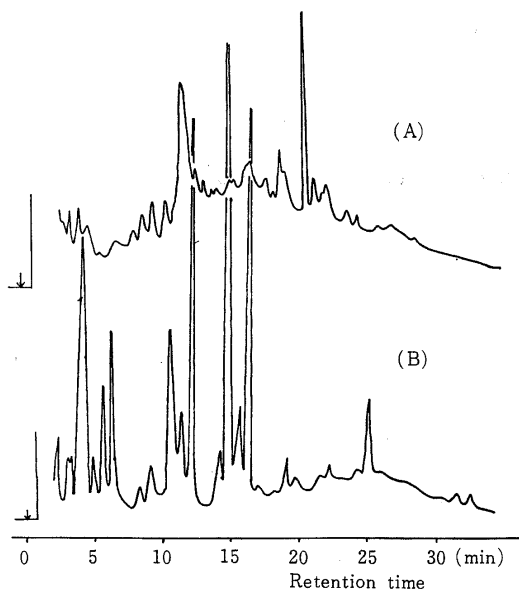


Fig. 8 Pyrograms of imported female sandal

(A) Upper layer

(B) Under layer

然皮革か人工皮革かの判定がむずかしいものであり、特に(A)層はむずかしいものである。しかし、パイログラムより容易に(A)層は天然皮革、(B)層は人工皮革であることがわかる。

3・7・3 ペット用玩具

Fig. 9は、ペット(犬)用の玩具のパイログラムを示す。(A)及び(B)はともに、非常に硬いものであり、水に浸すと形状の不均一な粒状物及び繊維状物にくずれる。動物の皮を原料としたか否かの判定はむずかしいものであるが、パイログラムより容易に動物の皮を原料としたものとわかる。

4 結 論

天然皮革と人工皮革のパイログラムは異なったパタ

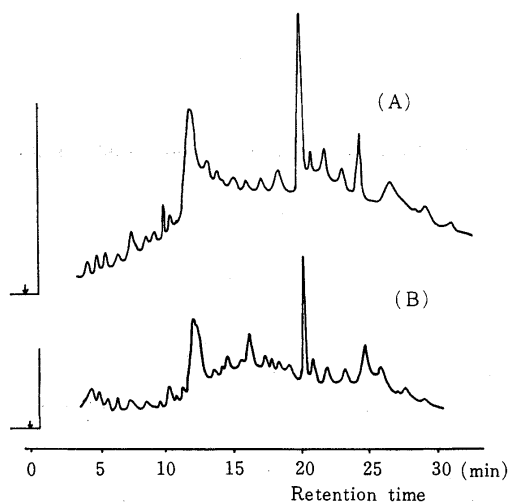


Fig. 9 Pyrograms of imported raw hide ware gums for dog

ーンを示し、鑑別に有効な方法と考えられる。天然皮革では、動物の種類が異なってもいずれのパイログラムにも、天然皮革に特徴的なピークが存在することがわかった。また、同じポリペプチド化合物でも、そのアミノ酸組成及び構造様式により異なったパイログラムを示す。コンポジションレザーについては、上記の方法により革を用いたものかどうかの判定が可能であると考えられ、またクロマトグラムの特徴的なピークにより合成樹脂接着剤の存在が推定できるので、コンポジションレザーと皮革との判別の一要素になると考えられる。

以上の結果より、皮革製品の分析に操作の非常に簡単な、熱分解ガスクロマトグラフィーを併用することは有効であると考えられるので、今後は人工皮革の種類の鑑別及び各種コンポジションレザーの分析、さらに天然皮革に特徴的なピークの成分についてもあわせて検討していきたい。

文 献

- 1) 奥本忠興, 武内次夫: 日化, **No.1, 71** (1972).

Identification of Natural and Artificial Leather by Pyrolysis Gas Chromatography

Yoshiaki SEKIKAWA, Shin'ichiro KUWATA, Tadao KADOSAKA and Hiroyuki MORINO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

A possibility of the identification of natural and artificial leather by pyrolysis gas chromatography equipped with high frequency heating pyrolyzer was investigated.

The pyrogram pattern of natural leather was remarkably different from that of artificial leather.

Three characteristic peaks which were derived from the pyrolyzate products of leather, were found in the pyrograms of all kinds of animal leather. These peaks were not found in the pyrograms of wool and silk having the same polypeptide linkage as leather.

This method was useful to discriminate between natural and artificial leather, and so it was also applied to the examination of imported leather articles.

— Received Sept. 1, 1978 —