

皮革中のクロム()含有量測定方法(IUC 18) に関する一考察



A Study on the Analytical Method for Hexavalent Chromium in Leather (IUC 18)

西村 正之^{*}, 原 孝志

Masayuki NISHIMURA^{*} and Takashi HARA

現在, 皮革中の 6 価のクロム(以下 Cr())の測定は国際規格 IUC 18 が採用されているが, 実際には Cr()が存在しないにもかかわらず存在するかの様な結果が報告される可能性があることが指摘されている。我々はこの原因を明らかにする目的で吸光度曲線を検討することにより, IUC 18 は Cr()に対して選択性が不十分であることを確認した。

はじめに

鞣しは, 皮をより強くして安定な革にする方法で, 使用される鞣剤によって主にクロム, アルミニウム等の鉱物鞣しや植物タンニン, 合成タンニンを使用したタンニン鞣し等がある。鞣剤の中でもクロム鞣剤は安価で品質, 供給が安定しており, 現在では一般的に使用されている。クロム鞣した皮革は更に加脂剤及び染料等の多種の薬剤で処理されることにより, 特有の風合いを持たせた皮革となる。皮革は我々の生活にとって身近なものであるが, 近年, 環境問題が取り上げられる中, 皮革業界もその影響を受けている。特にヨーロッパを中心に皮革から Cr()が検出されてはならないといった考えが強まっており, 皮革中の Cr()の測定法として, DIN 53314 に準拠した国際規格 IUC 18 法が国際皮革技術者科学者連合会で 1994 年に制定された¹⁾²⁾。この測定法については提唱者である G. Nickolaus を始め, 各研究者により実際には Cr()が存在しないにもかかわらず存在するかの様な結果が報告される可能性があることが指摘されている³⁾⁴⁾⁵⁾。国産の鞣剤を用いて製造した皮革をヨーロッパへ輸出しようとしたところ, 他の分析手法では Cr()が検出されないにもかかわらず, 基準値 3 mg/kg 以上の Cr()が検出されたとして返品される事態が発生している。鞣剤メーカーとして早急にこの測定法の信頼性の確認が必要になり, これまでの報告をもとに IUC 18 法について検討を行った。

1 IUC 18 法とその問題点

1.1 IUC 18 法の概要

細かく粉砕した皮革から, 可溶性の Cr()をリン酸水素 2 カリウム溶液で抽出し, 抽出液をリン酸酸性として 1,5 - ジフェニルカルバジド(以下 DPC)溶液を加え発色させた後, 吸光度法で 540 nm の吸光度を測定する²⁾。

1.2 問題点

IUC 18 法のこれまで報告されている問題点として

- (1) 抽出条件(pH, 時間等)により測定結果が大きく変動する²⁾。
- (2) 抽出液が有色の場合, 測定に影響を及ぼす²⁾。
- (3) IUC 18 法で Cr()が検出された場合でも, 抽出溶媒として水や人工汗を使用した場合には Cr()は検出されない⁴⁾。
- (4) IUC 18 法で Cr()が検出された場合でも, イオンクロマトグラフ法では検出されない⁴⁾。
- (5) DIN 53314 では, フレーム原子吸光法に比較し Cr()測定値が高めとなる⁵⁾。等が指摘されている。

2 測定方法の検討

2.1 クロム鞣剤中の Cr()の測定

皮革中の Cr()測定方法を検討する前に, まず鞣剤

中のCr()の確認を行った。

(1) イオン交換水(以下水)抽出 - 吸光度法

鞣剤 1.0 g を水 50 mL に溶解後加温, pH 9 になるようにアンモニア水(1+1)を添加し, 生成した水酸化クロムの沈殿を No.5A のろ紙でろ過した。ろ液を 100 mL メスフラスコに移し入れ, (1+5)硫酸 5 mL を加えた。更に DPC 溶液 1 mL を加えて直ちに振り混ぜ, 水を標線まで加えよく混合して約 10 分間放置, 波長 540 nm の吸光度を測定した。ブランク溶液については, DPC 溶液を加えないで同様の操作を行ったものを使用した。

(2) 有機溶媒抽出 - 吸光度法

鞣剤 1.0 g を水 50 mL に溶解後, トリオクチルアミン 1 mL に抽出させた。次にジエチルエーテル 25 mL を添加, 混合後, ジエチルエーテル層を No.5A ろ紙でろ過し, ろ液の吸光度を測定した。ブランク溶液については DPC 溶液を加えないで同様の操作を行ったものを使用した。

(1)(2)の測定の結果, いずれも Cr()は検出されなかった。

2.2 皮革中のCr()の測定

国産の鞣剤を使用した皮革(外国で鞣し問題となった皮革及び国内で鞣した皮革)と, 外国の鞣剤を使用して国内で鞣した皮革について Fig.1 の方法で測定した。

なお, 有機溶媒抽出では IUC 18 法による抽出液に希硫酸を加えて pH 7 に調整後, 塩析剤として 40^W/_V% 硫酸アンモニウム 20 mL, 1 mol 硫酸 20 mL を加え, トリオクチルアミン・メチルイソブチルケトン(TOA・MIBK 溶媒: TOA 0.3 mL を MIBK 100 mL に溶解)20 mL を加え 10 分間振り混ぜた後, MIBK 層を試料溶液とした⁶⁾。

Table 1 には, 各々の皮革中の Cr()を IUC 18 法(方法①)とイオンクロマトグラフ法(方法②)で測定し比較した結果を示した。すべてのサンプルにおいて IUC 18 法では最大 50 mg/kg の Cr()が検出されたのに対して, イオンクロマトグラフ法では Cr()は検出されなかった。

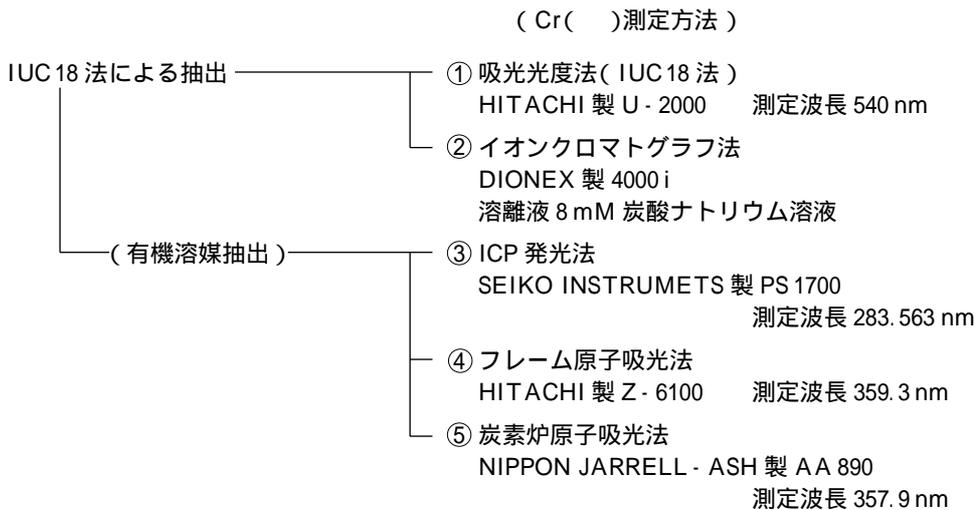


Fig. 1 Analytical methods for Cr()

Table 1 Difference in concentration of Cr() determined by analytical methods ① and ②.

leather		analytical method	
Tanning agent	Tanner	IUC 18 ①	Ion chromatography ②
domestic	foreign	3 ~ 50	< 5
domestic	domestic	ND ~ 43	< 5
foreign	domestic	ND ~ 43	< 5

ND : < 3

Table 2 には、国産の皮革サンプル 4 点中の Cr() を IUC18 吸光光度法(方法①), ICP 発光法(方法③), 原子吸光法(方法④,⑤)で比較した結果を示した。IUC18 吸光光度法では Cr() が 15 ~ 34 mg/kg の範囲で検出されたのに対し他の方法ではほとんどが不検出であった。

2.3 測定結果のまとめ

(1) 鞣剤については国産, 外国品のいずれからも Cr()

は検出されなかった。

(2) 皮革中の Cr() は IUC18 法では検出されたが, イオンクロマトグラフ法, ICP-発光法, 原子吸光法では検出されなかった。

これより, IUC18 法による結果は Cr() が存在しないにもかかわらず別の信号を Cr() と誤認したものと考えられる。

Table 2 Difference in concentration of Cr() determined by analytical methods ①, ③, ④ and ⑤.

leather	analytical method			
	IUC18 ①	ICP-AES ③	Flame AA ④	Furnace AA ⑤
A(hide black)	34	ND	ND	ND
B(hide black)	22	ND	ND	ND
C(hide black)	15	ND	ND	ND
D(pig brown)	26	ND	3	ND

mg/kg
ND : < 3

3 検討と考察

これまでの測定法の検討結果から IUC18 法によれば実際には Cr() が含まれていない皮革から染料や加脂剤等の他の物質が Cr() として誤認される可能性がある。そこで, IUC18 法のベースとなっている吸光光度法を中心に検討を行った。

3.1 クロム革での検討

Fig.2 は Cr()-DPC の吸光度曲線であるが, 540 nm を最大吸収波長 max としたほぼ左右対称の形を示す。

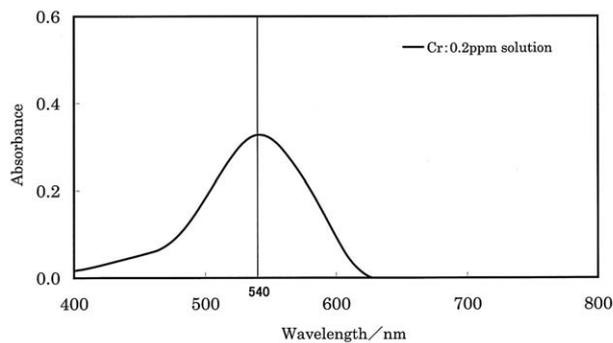


Fig.2 Absorption spectrum of Cr()-DPC.

Fig.3 は国産の皮革で, IUC18 法の抽出液をリン酸性にしたもの(X), これに DPC を添加したもの(Y)の

各波長における吸光度及び, 両者の差(Z)をプロットしたもので Cr() が検出されたと誤認される場合である。IUC18 法では, 吸光度曲線 Z の 540 nm における吸光度から Cr() が測定される。しかしながら, 吸光度曲線 Z での max は, 540 nm ではなく 500 nm 付近であり, Fig.2 の Cr()-DPC の吸収曲線とは全く異なる。従って, 吸光度曲線 Z の 540 nm の吸収は Cr() によるものではなく, 他の物質の影響を受けたものと考えられる。

更に, Fig.3 に IUC18 法の基準値(3 mg/kg)に相当する濃度の Cr()-DPC の吸光曲線 A を加えてみると図のようになり, IUC18 法による判定が他の物質の影響を受ける領域で行われていることを示している。このように, IUC18 法では着色した抽出液について正しい測定を行うことは困難である。

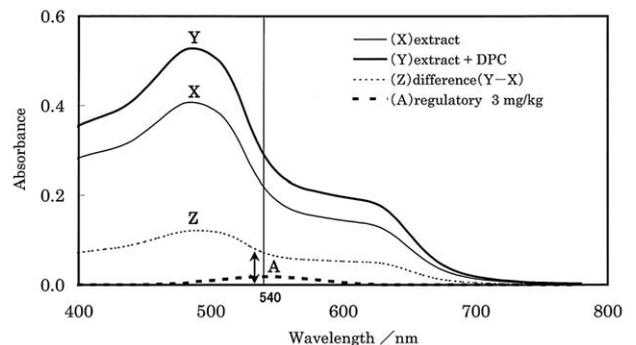


Fig.3 Absorption spectra of extracts by IUC18.

次に Fig. 4 に IUC 18 法で Cr() が検出されない皮革の場合、すなわち DPC の添加によって吸光度に変化がない場合の吸光度曲線を示した。

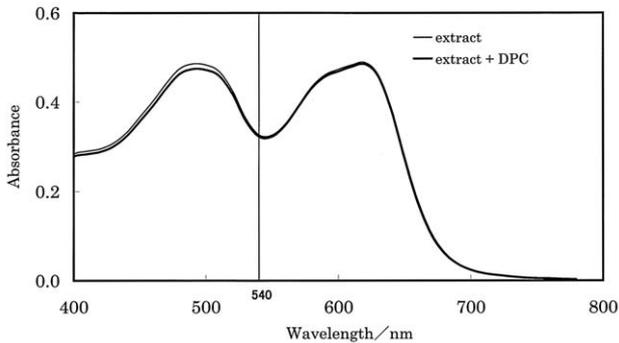


Fig. 4 Absorption spectra of extracts by IUC 18.

この抽出液に一定量の Cr() を標準添加した場合、当然その吸光度差が Cr() に相当する。この吸光度の差をプロットすると Fig. 5 のようになり、Cr()-DPC の吸光度曲線と一致することが確認できた。

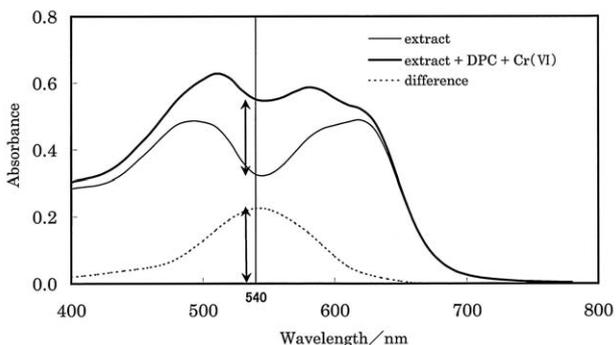


Fig. 5 Absorption spectra of extracts by IUC 18.

3.2 タンニン革での検討

タンニン革の場合、IUC 18 法の抽出液とそれに DPC を添加したものの吸光度に変化のないものもあるが、Fig. 6 のように吸光度に変化が見られるもの(タンニンのみで鞣した国産の黒色牛革)があった。

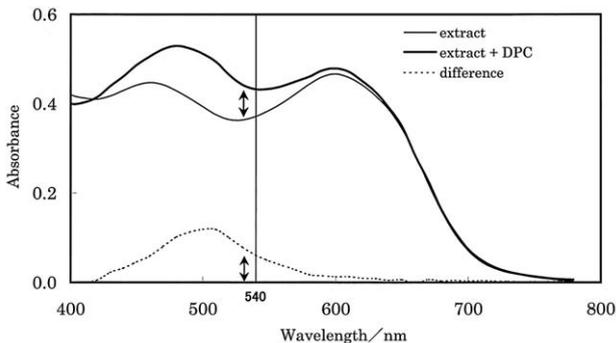


Fig. 6 Absorption spectra of extracts from vegetable tanned leather.

この吸光度の差の曲線は一見 Cr()-DPC の吸光度

曲線に似ているが、max が 500 nm 付近であり、Cr()-DPC の吸光度曲線ではないことがわかる。

しかしながら、540 nm でも吸収があるため、540 nm のみの吸光度測定では誤って Cr() を含有する皮革として判断されてしまう可能性がある。このようなケースは、他の国産の茶色牛タンニン革にも見られた。

4 結 論

IUC 18 法について、抽出液とそれに DPC を添加した液の吸光度の差に着目しながら検討した結果は次の通りである。

- (1) 抽出液とそれに DPC を添加した液の吸光度に差がある場合は、この吸光度の差が Cr() でなくてもすべて Cr() として評価されてしまう。
- (2) 有色革を測定する場合には抽出液が着色し、有害物質検査の基準値(3 mg/kg)の吸光度が極めて小さいので、有色物質の吸光度の影響を受け信頼性に問題がある。
- (3) 540 nm の吸光度を測定するだけでなく、DPC の添加で変化した吸光度曲線が Cr() のものであるか否かの検証が必要である。

すでに報告されている指摘と今回の結果より国際規格として皮革の Cr() 測定に一律に適用されていることには問題があることが分かった。今後は、より信頼性のある測定方法を早急に確立することが望まれる。

おわりに

本テーマは日本電工株式会社との共同研究として、日本皮革技術協会主催 第 47 回皮革研究発表会(2000. 5. 19, 東京都立食品技術センター)で報告したものであります。本報告書作成にあたり各関係者の皆様には、ご協力をいただき厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) DIN53314 Bestimmung des Chrom() Gehaites in ledern, April(1996)
- 2) G. Nickolaus, *J. S. L. T. C.*, 79, 57(1995)
- 3) G. Nickolaus, *J. A. L. C. A.*, 92, 211(1997)
- 4) K. Nakagawa, *皮革科学*, 45, 210(1999)
- 5) R. Milacic, J. Scancar and M. Urbanc, *J. S. L. T. C.*, 82, 91(1998)
- 6) 岩島 清, 葛原 由章, “環境汚染分析法 4”, 大日本図書(1973) p. 77.

Abstract

Currently, the International Standard IUC18 defining as the analytical method of Cr() in leather has been generally adopted. However, it is pointed out that Cr() might be detected in leather although the substance actually does not exist in it. Therefore, we checked the absorption spectra to clear up this problem, and found that the analytical method IUC18 is inadequate for the selectivity of Cr().



著 者
氏名 西村 正之*
Masayuki NISHIMURA*
所属 西淀川工場
環境安全・品質保証課



著 者
氏名 原 孝志
Takashi HARA
所属 徳山工場
製造課