

環境対応革開発実用化事業の成果

日本皮革技術協会

わが国の皮革産業は長年にわたり厳しい状況におかれています。中国や東南アジア等からの輸入攻勢、FTA、EPA等の締結も増えており、加えて最近の原油高は薬品代、光熱水費等の値上げにつながり、生産コストの上昇にも影響を及ぼしています。その上、生産体制は少量多品種生産を余儀なくされ、経営を圧迫しています。

このような状況下で、皮革産業の不況脱却には様々な課題を克服していかなければなりません。何をすべきかを考える必要があります。輸入製品が急増している中で、国際競争力を高めることも必要でしょう。革の品質、機能、性能、価格、納期等の企業間の競争力の向上も必要でしょう。

最近の新聞、テレビ等の報道やコマーシャルを見ていると、やたらに「エコ」という言葉が飛び交っています。自動車産業でもエコカーでエコドライブ、新幹線に乗ればエコ出張、エコライフやエコスタイルというように、あらゆる分野で「環境にやさしい、人に優しい」製品開発が望まれている時代です。

本協会は、このような時代が到来することを予測し、平成14年から「環境対応革開発実用化事業」に取り組み、皮革産業の環境対応に対して様々な角度から試験、調査、条件等を検討してきました。その中で平成18年度に「エコレザー」の基準値として「日本版化学物質検査基準値」(Japan Schadstoff Geprüft) (以下JSG基準値という)を提案いたしました。このJSG基準値を適正に運用するシステムについては、JSG基準値諮問委員会において十分討議いたしましたが、まだ、運用する段階までには至っておりません。

しかしながら、幸いにも(財)日本環境協会が19年10月に「革製かばん類」について「エコマーク」の認定制度を設定し、その革素材はJSG基準値に適合していることが必須条件として採択いたしました。そのため必然的にJSG基準値は歩みはじめることになり、基準値に適合した革素材を用いた「エコマーク認定商品」(ランドセル)が市場に出回り消費者から好評を得ている状況となりました。

今後、消費者も環境意識が高まり「環境にやさしい」製品を選択する時代となるでしょう。その時には、このJSG基準値がクローズアップされることと思っております。

平成14年度から本事業を推進し、毎年報告書を作成しております。各年の報告書の「総括」部分を掲載いたしますので広くご活用いただきますようお願い申し上げます。

平成20年2月18日

環境対応革開発実用化事業 報告書

総括

わが国で消費される革背品の需要量は決して減少しておりませんが、海外からの輸入量が増え国産革の生産量は年々減少しています。このような状況を打破するためには「今、何をすべきか」を真剣に考える必要があるでしょう。

現在、循環型社会の築に向けて環境配慮型生産システムを推進しています。他産業では ISO 14000 シリーズを取得する企業も増え、中国でも「真の本革マーク」をつけるシステムも発表されました。また、消費者に安全・安心な革製品を提供するためエコテックス 100 基準、ドイツの SG ラベル、国際タンナーズ協会のエコトックスラベルなどが発表されており、革中の溶出ホルムアルデヒド、溶出重金属類 (Pb、Ni、Co、Cr、6 価 Cr、Hg など)、農薬、発がん性芳香族アミンを含むアゾ染料などの溶出基準が制定され“エコレザー”の開発について真剣に取り組まれています。

このような課題に対し、欧州では欧州タンナーズ協会と欧州の各国研究機関との強力な“Tannet” (タンナーのネットワーク) が構築され様々な課題に対応しています。

わが国においても皮革産業の持続的発展を期するためにも、業界等を含めた日本版“Tannet”システムを構築し、環境にやさしい革づくりを目指していく必要があるでしょう。日本皮革技術協会は、この目標に対し経済産業省の支援により平成 14 年度から「環境対応革開発実用化事業」を推進する計画です。本年度は、その初年度にあたり、皮革に関連するエコレザー基準値、市場に出回っている革の現状把握、市場革の性状分析、分析方法の検討、革中のクロムやホルムアルデヒドの挙動および環境対応革に関連する文献調査等を行った。その概要は下記のとおりである。

第1章 エコテックス 100 基準値と市場革の現状

1990 年代にヨーロッパでは環境問題や消費者への安全性に関する様々な法令や基準値が制定され、世界的な動きへと発展している。その中で繊維製品に対するエコテックス国際共同体的エコテックス 100 規格に基づく認証ラベルは代表例である。一方、皮革関連の認証ラベルとして、国際タンナーズ協会が制定しているエコトックスラベル、履物の製造時にかかわる連合エコラベル基準値、用途別履物資材の使用時にかかわる連合エコラベル基準値、ドイツ特定研究機関の SG (有害物質検査済み) ラベルなどが著名である。

そこで、先ずわが国で生産されている革素材が、エコテックス 100 基準値に対してどの程度適合するかについて市場調査を行った。

その結果、一部の市場革中には発がん性芳香族アミンを含むアゾ染料、重金属として鉛などが検出された。エコテックス 100 基準値では溶出クロム量が 2 mg/kg であるため、ほとんどの革からは基準値以上の量が検出された。しかし、ドイツの SG ラベルの基準値で検討すると、15 点中 7 点が染色摩擦堅ろう度で基準値以下となり、かなりの比率で適合することがわかった。

第2章 環境対応革および市場革の性状分析

調達した試料革の性状分析として、光に対する耐光性、化学組成と物性測定、揮発性成分などの測定を行うと共に、廃棄問題等を考えて革および廃棄靴の炭化試験を行った。

性状分析の結果では、特記すべき大きな課題は認められなかったので、革および廃棄靴の炭化試験の結果を要約する。

皮革屑の炭化による減容率及び減量率は、炭化温度が高くなるほど大きくなる。古靴の減量率は約 61%であった。

クロム鞣し皮革屑の炭化物中の全クロムは、炭化温度 400℃、600℃、800℃で 70,000mg/kg、83,000mg/kg、110,000mg/kg で処理温度が高くなるほど上昇したが、妨害イオン等の影響、その他の要因が考えられる。6 価クロムは検出限界以下であった。

古靴の炭化処理では炭化物中から鉛、亜鉛が検出されたが、靴に使用されている金属部材による影響が大きい。

第3章 革中のクロムやアルデヒドの挙動

革中のクロムとして、特に 6 価クロムが問題であることから、6 価クロムの分析方法について取りまとめた。また、ホルムアルデヒドの革中での挙動に取りまとめた。また、クロムおよびアルデヒドが人体に及ぼす影響に関する文献等を紹介した。

第4章 文献紹介

本章では、以下の項目別文献を紹介している

- 1) シープスキンにおける 6 価クロムの存在：皮革製造工程の影響
- 2) クロム革中の 6 価クロムの極微量生成、原因および最終検査
- 3) 6 価クロムの生成
- 4) 皮革燃焼時の 6 価クロム生成に及ぼす温度と保持時間の影響
- 5) グルタルアルデヒドによるタンパク質の架橋の型
- 6) 製革工場におけるクロム
- 7) IUC 法による皮革中の化学分析方法
- 8) Leather、World Leather、J. Soc. Leather Trades Chem.、J. Am. Leather Chem. Assoc. 及び皮革科学に掲載されている環境問題に関する文献名、6 価クロムに関する文献名、染料に関する文献名、革中のホルムアルデヒドに関する文献名、仕上げ、VOC 等に関する文献名、廃棄物および排水処理関連に関する文献名、工程管理、品質管理その他の文献名を紹介した。

平成15年度皮革産業振興対策補助事業

環境対応革開発実用化研究 報告書

平成16年3月31日
日本皮革技術協会

総 括

皮革産業を環境に優しい持続可能な産業とするとともに、消費者に安全な革を提供することを目的に本開発実用化研究を平成14年度から行っている。さらに環境に優しい革(環境対応革)を製造することで、主に開発途上国に対する競争力を強化することができ健全な皮革産業の育成に寄与することができる。

この目的を達成するために、先ず国内産市場革を収集し既存の環境基準(エコラベル)と照らし合わせ、現状を把握するとともに技術的課題を抽出することとした。技術的課題は個々の革種で異なるので、できる限り多くの革種を収集して技術的課題の普遍性を確保する必要がある。しかし、経費等の制約があるため全国製革企業数の約10%(45社)から革を収集することとし、平成14年度は15社から15種の市場革を収集した。また、環境対応革を目標として試作した革を7社から14種の革を収集し、合わせてエコラベルの1種であるエコテックス規格100に基づいて分析した。

その結果、技術的課題として「pHの調節、遊離ホルムアルデヒドの減少、溶出クロムの減少、染色堅ろう度の向上、有害物質を含む染料の不使用」があげられた。これらについて、15年度以後の研究課題として適するか否かを検討した結果、pHについてはエコテックス100の基準値そのものが一般的な皮革には適応しにくいこと、染色堅ろう度は商品により求められる基準が異なるため画一的な研究項目にはなりにくいこと、また、有害物質を含む染料については不使用の徹底により解決できる課題であることが指摘された。

そこで、15年度の事業として、市場革調査では、輸入革を含めた市場流通革を収集しエコテックス100とは異なる基準であるドイツのSG規格に基づく分析を行いSG規格との適合性を検討するとともに揮発性炭化水素(VOC)を分析することとした。検討課題として、14年度の調査結果からあげられた遊離ホルムアルデヒドおよび溶出クロムの減少方法とともに十分な安全性を確保するためにエコラベルの規制項目である6価クロムの抑制方法を検討する。さらに、環境対応革の優位性を立証するために、皮革廃棄物の炭化処理および環境対応革の機能解明を検討することとした。また、予備的に環境対応革の試作を行った。

その結果を、次にまとめた。

I. 市場流通革の分析

1. 市場流通革のエコラベル適合性

市場流通革をエコラベルの一つであるドイツのSGラベルと比較すると、国内産市場流通革の合格率は40.0%、輸入革が25.0%であったが、輸入革の分析試料数が少ないため国内産革が優れていると断定することはできない。SGラベル基準値を対象とした場合、不合格要因は国内産、輸入革とも染色堅ろう性が問題である。国内産市場流通革の46.7%が1～2級であり、輸入革は50.0%で、ほぼ同じ比率である。両者を合わせて23試料革中11試料革が1～2級であり、実に47.8%を占める。

この染色堅ろう性の向上には、もちろん染料の選択、染色方法及び仕上げ方法が大きく影響されるため今後の検討課題であるが、特に黒色の場合が大きな課題である。

pHの問題は、国内産市場流通革及び輸入革でそれぞれ1試料革が不合格要因となった

が、水場作業の最終 pH を調整することによって容易に解決される項目である。

溶出クロムについては全ての表示が <200 mg/kg となっており、分析結果の報告によると全て幼児用には適合しないこととなり、クロム鞣し革でもいかに溶出クロムを少なくするかについて検討を継続する必要がある。

遊離ホルムアルデヒドは国内産市場流通革で 4 件が 50 mg/kg 以上を検出し 36 ヶ月未満の幼児用には不適合と判定されたが、今後ノンクロム革が増大する状況で、使用するアルデヒド含有再鞣剤等の検討を十分行う必要がある。

国内産市場流通革の一つに 6 価クロムが検出されたため、鞣し工程、染色・加脂工程を精査する必要がある。また、禁止アゾ染料が国内産市場流通革では 3 件検出された。これらの染料の使用は企業自身の問題である。この問題は環境対応革開発以前の課題であるが、クロム革に対する様々な合成タンニン、植物タンニンの再鞣しが増加している中で、黒色度を増して染色堅ろう性を向上させる方法を早急に検討することが必要であろう。

SG ラベル基準値には水抽出物があるが、今回の試料革では輸入革のみが 3 件基準値をオーバーした。輸入革の鞣しがタンニン鞣し区分が多いことに起因すると考えられるが、わが国でも非クロム鞣し革が増加している状況において留意しなければならない課題でもあろう。

また、これらの項目に対する認定基準値、認定システム、国内での分析機関の問題も含めて総合的に検討していかなければならない。

14 年度の結果から、革の pH、溶出クロム、遊離ホルムアルデヒド及び染色堅ろう性が今後の課題となった。そのため、これらの分析項目について本研究担当機関において、同一試料革を用いて上記項目の分析を行った。

その結果、pH、遊離ホルムアルデヒド及び染色堅ろう性については、分析機関が異なってもほぼ同じ測定値が得られるものと判断する。しかしながら、溶出クロムについては、分析手段の相違等により、かなりの誤差が生じるものと推測され、今後分析機関設立に向け前処理条件及び分析方法の検討が必要であると考えられる。

2. 市場流通革の揮発性有機化合物 (VOC) の分析

各社の国内製造革および輸入革からは、種々の揮発性成分が検出された。

アルコール化合物、エステル化合物、ケトン化合物、芳香族炭化水素などは仕上げ剤に用いられるシンナーの構成成分であると推測される。脂肪族炭化水素化合物は加脂剤を、ポリシロキサンのようなシリコン化合物は撥水剤を、ブチレーテッドヒドロキシトルエンは酸化防止剤を構成する成分と推測される。アルデヒド化合物は加脂剤の酸化生成物と推測される。仕上げ剤由来の成分であると推測されるトルエンのような厚生労働省の示した「室内空気汚染に関わるガイドライン」に指定された化合物が数点の革で検出されたが、ごく微量であるため、製造工程で使用されたのではなく、他の製品から、或いは工場雰囲気からの移染の可能性がある。一方でアルコール化合物、グリコール類が数多く検出されたことから、環境に配慮したエマルジョンタイプの水性仕上げ剤を使用していることが推察された。

また、サンプル革から放散した揮発性有機化合物の濃度構成を検討したところ、数点の例外を除いていずれの革についてもアルコール化合物と脂肪族炭化水素で全濃度の約 80

～90%を占めており、このことから、革から揮発する有機化合物は鞣し後に添加される加脂剤と仕上げ剤が大部分であることが分かる。

揮発性有機化合物の濃度構成を基に、「におい単位 (Odor Unit)」と「におい寄与率」を検討したところ、アルコール化合物と脂肪族炭化水素のみが検出された革では、におい寄与率もその2成分で構成されるが、閾値の小さいエステル類やアルデヒド類が検出された革では、それらにおい寄与率が大きくなり、濃度としては割合の少ない物質がにおいの質に関係していることが明らかとなった。特にアルデヒド類は閾値が非常に低いので、においの質に大きく影響を与えることが予想される。

様々な化学物質を定性、定量する方法として質量分析計 (MS) は優れたツールであるが、検出器の検出下限値より嗅覚閾値が低濃度である硫黄系悪臭物質や低級脂肪酸、アルデヒド類は更に濃縮操作を行い分析する必要がある。また、におい物質が混合することにより閾値が変化するため、機器分析の結果が必ずしも革サンプルの臭気特性と良い相関があるといえない場合もある。そこで、GCの検出器として人間の嗅覚を利用するGC-O (嗅覚GC、におい嗅ぎGC) と呼ばれる手法が、サンプルの臭気要因物質の判断手法の一つとして注目されている。このような手法を用いて、今まで以上に、革から放散するVOCの定性分析だけでなく、VOC成分と革の「におい」との関連付けを行うことが望まれる。

小型チャンバー法により市場流通革から放散されるVOCを分析した結果、各社の国内製造革及び輸入革から発生する揮発性有機化合物 (トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカン) については、厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示したガイドライン値を超える革はなかった。また、総揮発性有機化合物 (TVOC) についても、他のVOC成分が揮発していたが、暫定目標値を上回る革はなかった。

テドラーバッグ法はスタティックヘッドスペース法であり、温度、試料負荷率、換気率が小型チャンバー法と異なり揮発性有機化合物の濃度が高くなるため、トルエンのようなシックハウスの原因化合物が検出される革があったが、小型チャンバー法により放散速度 (濃度) を測定すると、定量下限値以下となった。

II. 環境対応革への技術的対応

1. 遊離ホルムアルデヒドの減少方法

ステアウエットブルーを尿素-ホルムアルデヒド樹脂鞣剤 (レチンガン R7) で再鞣処理してホルムアルデヒドを遊離する試料を調製した。遊離ホルムアルデヒド量はレチンガン R7を10%使用したものでは105 mg/kg、30%使用したものでは250 mg/kgであった。

亜硫酸水素塩が遊離ホルムアルデヒドと反応することを原理として、革から遊離するホルムアルデヒド量を抑制する方法を検討した。抑制処理としては亜硫酸水素ナトリウムおよび遊離ホルムアルデヒド抑制効果があると言われている合成タンニン (例えば、タニガン SR) を用いた。その結果、亜硫酸水素ナトリウムを4%、あるいはタニガン SRを6%使用すると抑制処理直後にエコテックス100等の規制値である75 mg/kg以下になり、また2ヶ月間保存しても抑制効果の持続性が認められた。

今後は主鞣にホルムアルデヒドを用いた革について遊離ホルムアルデヒド量を75 mg/kg以下に抑制方法を検討する必要がある。

2. 溶出クロムの減少方法

クロム革の溶出クロム量分析方法に及ぼす要因、クロム鞣剤、再鞣し処理、加脂処理、水洗処理による溶出クロム量の削減方法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 溶出クロム量の暫定的分析方法は、200 mL三角フラスコに、粉碎試料約 2 g を精秤して入れ、人工酸性汗溶液 (ISO 105-E5) 100 mL を添加した後、20℃ で 1 時間振とう (振とう回数約 50 回/分) し、ガラスフィルター G2 でろ過し、ろ液中のクロム量を測定することとした。

(2) 溶出クロム量を削減する方法として、各工程後に十分な水洗処理を施すことが有効であった。

(3) 使用するクロム鞣剤量を減少すると、溶出クロム量は削減した。

(4) 今回使用した再鞣剤や加脂剤では、溶出クロム量削減に大きな効果のあるものはなかった。

なお、撥水防水処理により粉碎試料を湿潤しにくくすると、見掛けの溶出クロム量値は低くなった。

3. コンビネーション鞣による遊離ホルムアルデヒドおよび溶出クロム削減の検討

クロム鞣剤とホルムアルデヒド (FA) を併用したコンビネーション鞣しによる遊離 FA 及び溶出クロム削減とコンビネーション鞣し革の洗浄による遊離 FA 及び溶出クロム削減について検討した結果、今回行った実験範囲では、FA の効果がほとんど見られず、FA とのコンビネーション鞣しでは、目的とする結果が得られなかった。しかし、試験革の 1 つは対照革に近い評価が得られており、今後の研究により、より良い結果が得られる可能性もある。

また、洗浄処理の効果は、かなり強力な処理を行っても小さく、最終工程での洗浄処理のみでは目的とする結果を得ることは困難であると考えられる。

今回は、アルデヒドとして FA を用いたが、グルタルアルデヒドやこれを変性した鞣し剤とクロム鞣剤のコンビネーション鞣しも検討する必要があると考えられる。

4. 溶出 6 価クロム量の減少方法

ステアウエットブルーに重クロム酸ナトリウムを含浸させて強制的に 6 価クロム含有試料を作成し、還元処理による溶出 6 価クロム量の消滅を検討した。亜硫酸水素ナトリウムを 0.05%、タニガン SR を 2%、亜硫酸化ケブラチヨを 2% いずれか使用することにより革中に存在する 6 価クロムを検出下限以下にすることができた。

また、6 価クロムを含有するウエットブルーを乾燥状態および湿潤状態で保存したところ、湿潤状態では著しく 6 価クロムが減少した。

6 価クロム生成の要因に二重結合を含む加脂剤の使用と紫外線照射があるが、これらの要因による 6 価クロム生成を亜硫酸水素ナトリウム、タニガン SR および亜硫酸化ケブラチヨにより抑制する方法を検討した。6 価クロム含浸無加脂革ではタニガン SR を 2% あるいは亜硫酸化ケブラチヨを 2% 使用することにより 6 価クロム生成抑制効果を持続することができた。マッコウ代替亜硫酸化加脂剤で加脂した革では紫外線照射により 3.5 mg/kg の

6価クロムを検出したが、亜硫酸水素ナトリウム、タニガン SR、亜硫酸化ケブラチヨいずれかを 0.5%添加することにより検出下限以下に抑制することができた。

Ⅲ. 皮革廃棄物の炭化処理

昇温速度を遅くして炭化処理を行い、減量率、減容率、重金属濃度、CHN 元素分析、比表面積を測定して昨年度の高速で昇温した処理結果との比較を行った。実施設による実証試験では、窒素ガス封入および未封入による処理を繰り返し行い再現性の確認を行った。また、ランニングコストおよび廃棄物の処理費用の試算を行った。その結果、クロム革は全クロム含有量が多く有効利用に適さないため、高速で昇温して短時間の処理で減量化する方法が良いと思われる。非クロム革における本実験の結果は、木炭や活性炭等の性状には及ばなかったが賦活処理を行うことで炭化物の比表面積の向上が見られた。今後、賦活方法の検討や炭化物の細孔分析、工業分析を行うことで有効利用の可能性も高まるものと思われる。

Ⅳ. 環境対応革の機能解明

環境対応革の機能性を明らかにするために可及的に鞣し剤のみが異なる環境対応革と対照となるクロム革を調製した。そして靴着用時の快適性に影響を与える革の厚みや仕上げの影響を、主として水分特性を中心に評価した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 革の厚みによる機能性への影響

- 1) 環境対応革の吸湿量はクロム革よりも大きくなる傾向が認められた。また革は厚いほど吸湿量は増加するものの放湿に時間がかかることが明らかとなった。
- 2) 環境対応革の透湿度は、クロム革よりもやや低い傾向が認められた。厚みによる影響も著しく、厚みが大きいと透湿度は低くなる傾向が認められた。
- 3) 環境対応革の熱伝導率はクロム革に比べてやや高くなる傾向が認められた。革の厚み 0.4 mm では熱伝導率は著しく高く、0.8 mm 以上になると 1/2 程度低下することが明らかとなった。

2. 革の仕上げによる機能性への影響

- 1) 靴用甲革の環境対応革の放湿度は仕上げが厚くなると、素上げ革よりも放湿に時間がかかる傾向が認められた。この傾向は豚裏革も同様であった。
- 2) 透湿度は仕上げによる影響が認められ、靴用甲革の素上げ革の透湿度は仕上げ革よりも高くなる傾向が認められた。また、豚裏革の素上げの透湿度は靴用甲革の素上げよりも高かったが、仕上げをすることにより著しく低下することが明らかとなった。
- 3) 豚裏革の素上げ革の吸水度は仕上げ革よりも大きくなる傾向が認められた。
- 4) 靴用甲革において環境対応革の素上げの熱伝導率は、クロム革に比べて高かった。また豚裏革の熱伝導率は靴用甲革よりも高かった。豚裏革の素上げの熱伝導率は仕上げ革よりも高くなる傾向が認められた。

これらから革の厚みと仕上げは環境対応革の機能性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。環境対応革の優れた機能性を最大限に生かすような革の厚みの調整や仕上げの調製、そしてこれらの機能性を生かした靴の設計が必要と考える。

V. 環境対応革の試作

エコテックス 100 基準値では pH が 4.0 ～ 7.0、SG ラベル基準値では 3.5 ～ 7.0 であるため、一般的な革の場合、エコテックス 100 基準値では不適合革の比率が大きくなる要素がある。遊離ホルムアルデヒドは前者が検出限界以下 /75 mg/kg (幼児 / 成人)、後者が 50/150 mg/kg であり、溶出クロム (鞣剤) も前者が 1.0/2.0 mg/kg 以下、後者が 50/150 mg/kg となっているため、エコテックス 100 基準値では合格水準が非常に厳しくなる。

今後、わが国においてどの基準値に準じていくかは非常に大きな課題であるが、いずれにせよ遊離ホルムアルデヒド及び溶出クロム (鞣剤) の抑制技術については取り組んでいかなければならない課題であろう。また、14 年度、15 年度の市場流通革の分析・測定結果から、染色堅ろう性、特に黒色の染色堅ろう性については半数以上の不適合革が存在し非常に重要な項目となってくる。革の染色堅ろう性を向上させる技術開発を急ぐ必要がある。今回試作した革の分析結果が最終的に終了していないため、報告書をまとめる段階では結論的な考察ができないが、SG ラベル基準値をクリアすると予測される。

今後、皮革産業においても様々な角度から鞣し方法を検討すれば、SG ラベル基準値をクリアし、消費者に安全な革素材の提供が可能であると判断する。しかしながら、今回試験した鞣し方法は靴用または鞆用が主体であるため、染色堅ろう性に問題がなかったが、用途別鞣し試験を行い染色堅ろう性の向上に関する技術開発を行う必要がある。

平成16年度皮革産業振興対策補助事業

環境対応革開発実用化研究 報告書

平成17年3月31日
日本皮革技術協会

総 括

環境に優しい革を製造する技術を開発するとともに消費者に安全な革を提供し、さらに、主に発展途上国の革製品に対する競争力を強化し、我国において皮革産業を持続的な産業とすることを目的として本開発実用化研究を平成 14 年度から行っている。

この目的を達成するために、先ず国内流通革を収集し既存の環境基準（エコラベル）と照らし合わせ、現状を把握するとともに技術的課題を抽出することとした。平成 14 年度、15 年度の 2 年度に渡り国内流通革を収集し、平成 14 年度にはエコテックス 100 基準との適合性を、平成 15 年度にはドイツの SG ラベルとの適合性を検討した。その結果、エコテックス 100 基準には一般革の 1 試料と環境対応革の 4 試料が合格し、SG ラベルには 6 試料が合格した。不合格要因としては「pH、遊離ホルムアルデヒド、溶出クロム、6 価クロム、染色堅ろう度、有害物質を含む染料」であった。これらを解決するために、平成 15 年度の技術的課題として、遊離ホルムアルデヒド及び溶出クロムの低減、6 価クロムの抑制、揮発性有機化合物（VOC）の減少、炭化処理による皮革屑の減量化及び環境対応革の機能性の解明をとりあげ、これらについて対応策等を検討した。さらに、環境対応革の実用化を促進するため、ドイツの SG（有害物質検査済み）ラベル基準に適合する実践的な鞣製試験を行い、環境対応革の製造技術を確立した。

平成 16 年度は 3 年間の集大成として、国内産革の調査を継続するとともに主に発展途上国から輸入された革の状況を調査した。また、前年度までの未解決課題として、白革の遊離ホルムアルデヒドの減少方法、溶出クロムの削減、6 価クロム生成要因の解明と現場的対応、環境対応革の機能性解明をテーマとして検討し、さらに、用途別の環境対応革を試作してそれらの普及を図ることとした。その結果を次にまとめた。

I. 市場流通革の分析

1. 市場流通革のエコラベル適合性

国内産革 19 種類、東南アジアからの輸入革 8 種類について、化学組成分析、機械的性質の測定を行なうと共に、SG ラベル基準による項目について分析した。

平成 14 年度では国内産革の SG ラベルの適合率はほぼ半数あった。15 年度にはイタリアを中心に収集した輸入革の適合率は 25%であり、国内産革は 40%の適合率で輸入革よりも SG ラベル基準の適合率が高かった。16 年度は国内産革が SG ラベル基準の幼児用にも適合した比率は 26.3%であるが、染色堅ろう度で「36 ヶ月未満不適合」、「長期間直接肌に接しないこと」という条件を含めた成人用まで拡大した場合の適合率は 57.9%となり、ほぼ 60%の水準に到達している。

今年度の収集した試料革の 3 点から禁止アゾ染料が検出されたが、この問題は禁止されている染料を使用しなければ解決することであって、この課題が守られれば適合率は 73.7%まで上昇する。更に pH 及び溶出抽出物について 2 試料革が不適合となったが、これらの解決は困難な問題ではないため、適合率は更に向上するものと期待される。

6 価クロムは再試験の結果でも検出されたため、原因究明を行い適切な解決策を見出す必要がある。

芯通し染色の場合は肉面の染色堅ろう度も問題となるため、染色堅ろう度の向上に關す

る課題を解決しなければならない。特に衣料用等銀面の感触を重視する素材にあっては非常に困難な課題である。我国独自のエコラベル基準を検討する場合でも用途別基準が必要になるであろう。

一方、今回収集した輸入革は全て不適合となった。しかし8試料革中7試料革が染色堅ろう度の問題で87.5%が不適合となっている。しかも、全てが1～1.2級で非常に悪かった。また、6価クロムと溶出抽出物が各1試料検出したことから、将来にわたって革素材を輸入する場合でも、十分な検査を行なった上で輸入するというシステムの構築が必要であろう。

2. 種々の仕上げ処理をした革の揮発性有機化合物（VOC）の分析

種々の仕上げ処理をした革から発生した揮発性有機化合物を分析した結果、いずれの試料からもペンタナール及びヘキサナールなどのアルデヒド化合物が主成分であった。これらは加脂剤の酸化生成物と推察される。いずれの革からも同一成分が検出されていることから、下地のクロム革に使用された加脂剤に起因していることが分かる。

仕上げ剤成分として、トルエン、キシレンといった厚生労働省の示した「室内空気汚染に関わるガイドライン」に指定された芳香族化合物はほとんど検出されなかった。このことから、環境に配慮した仕上げが行われていることが推察された。

昨年の分析結果では厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示したガイドライン値を超える革はなかった。また、TVOCについても暫定目標値を上回る革はなかった。今回の分析においても、ガイドライン値を超える革はなかった。また、TVOCについても暫定目標値を上回る革はなかった。

総揮発性有機化合物の放散量を経時的に測定した結果、いずれの試料においても時間とともに放散量は減少した。このことから、仕上げ後、夏期の気候において、ある一定期間放置することで革から放散されるVOCを低減できることがわかった。しかし、放置空間に存在する他の成分が革に吸着する現象が観測されたことから、規制物質を揮発する恐れのある革は隔離して保存する必要があることが示唆された。

II. 環境対応革への技術的対応

1. 白鞣革から遊離ホルムアルデヒドを減少する方法

主鞣にホルムアルデヒドまたはりん系鞣剤を用いた白鞣革について遊離ホルムアルデヒド量を抑制する方法を検討した。抑制方法として、①還元漂白又は酸化漂白②合成タンニン処理③はっ水処理を試み、それぞれの効果を検証した結果、次の知見が得られた。

(1) ホルムアルデヒド鞣革に対して最も抑制効果があったのは、過マンガン酸カリウムによる酸化漂白であり、処理前の370 mg/kgを90 mg/kgまで低減することができた。

(2) りん系鞣革に対して最も抑制効果があったのは、亜塩素酸ナトリウムによる酸化漂白であり、処理前の120 mg/kgを66 mg/kgまで低減することができた。

(3) はっ水処理による抑制効果はいずれも認められたが、りん系鞣革よりホルムアルデヒド鞣革に対して効果が高かった。

(4) 酸化漂白、合成タンニン、はっ水処理を複合した処理ではホルムアルデヒド鞣革では目標とした75 mg/kg以下にすることはできなかったが、りん系鞣革では75 mg/kg以

下にすることができた。

2. 溶出クロムの削減に関する検討

クロム鞣し革から溶出するクロム量を低減させる目的で、実規模における水洗効果を検討した。さらに、各種再鞣剤の溶出クロム量に対する影響について検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 現在、製革工場において行われている方法でも、各工程が進行することによって溶出クロム量は減少する。しかし、工場によっては $< 50 \text{ mg/kg}$ 以下になる場合と $< 200 \text{ mg/kg}$ の場合がありかなり変動する。溶出クロム量を管理するためには正確な工程管理を行う必要がある。

(2) 実用規模で袋物革及び靴用革の製造試験を行い、同様に各工程の溶出クロム量を測定したが、袋物用革の場合は工程の進行とともに溶出クロム量は減少し、 $< 50 \text{ mg/kg}$ の基準値に適合した。クロム再鞣を行った靴用革の場合、クロム再鞣によって溶出クロム量は増加したが、クロム再鞣以降の工程では、前述と同様に溶出クロム量は減少した。しかし、クロム再鞣を行った場合は $< 200 \text{ mg/kg}$ 基準値内ではあったが、 $< 50 \text{ mg/kg}$ の基準値を上回った。これらの結果から、再鞣工程でクロム鞣剤を使用する場合は、特に水洗などを十分に行うこと、また、はっ水処理などを配慮した加脂を行うことが推奨される。

(3) クロム鞣剤などの再鞣を除き、再鞣処理を行うことによって、溶出クロム量は減少する。しかし、再鞣剤の種類によって効果が異なるため十分な管理が必要である。

(4) これらの試験結果から革からの溶出クロムに関しては、現状の処方をも十分に検討し、各工程の管理を適切に行うことにより、 $< 50 \text{ mg/kg}$ の基準値を遵守することができると考える。

3. コンビネーション鞣による遊離ホルムアルデヒド及び溶出クロム削減の検討

クロム鞣剤とホルムアルデヒドを併用したコンビネーション鞣しによる遊離ホルムアルデヒド及び溶出クロム削減について検討した結果、

(1) クロム鞣剤とホルムアルデヒドを併用したコンビネーション鞣しにより、溶出クロム量を削減できた。

(2) ホルムアルデヒド8%とクロム鞣剤3%を使用してコンビネーション鞣しを行えば、通常のクロム鞣剤8%で鞣しを行った革とほぼ同等の品質の革が得られると考えられる。

(3) 36ヶ月未満の乳幼児用における遊離ホルムアルデヒドの基準 50 mg/kg を満足するためには、ホルムアルデヒドの使用量を5%未満にする必要があり、通常のクロム鞣剤8%で鞣しを行った革と同等の品質の革を得るためには今後の検討が必要である。

(4) ホルムアルデヒドの使用がクロム吸着を改善している可能性が考えられる。

4. 不飽和脂肪酸と保存条件が6価クロム生成へ与える影響

不飽和脂肪酸と保存湿度条件を複合させてそれらが6価クロム生成に及ぼす影響を検証した。さらに、不飽和脂肪酸及び保存湿度が6価クロム生成に適する条件下でも6価クロムの生成を抑制する方法を検討した。その結果、次の知見が得られた。

(1) 不飽和脂肪酸等、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びラードを塗布し、低湿度条件で保存すると6価クロムが生成した。6価クロム生成量は不飽和脂肪酸等の塗布量に比例し、湿度が低いほど多く生成した。このことは、加脂工程でよう素価の高い加脂剤の使用及び不飽和脂肪酸成分の多い原皮では不十分な脱脂と低湿度での保存が複合すると6価クロムが生成しやすくなることを示唆している。逆にいえば、6価クロム生成を予防するには、地油を十分に脱脂し、加脂工程でよう素価の高い加脂剤の使用を避ける必要がある。

(2) 不飽和脂肪酸が存在し、低湿度で保存する条件でも、再鞣等で亜硫酸水素ナトリウムあるいはタニガンSRで処理すると6価クロム生成を抑制できることが示された。このことは、植物タンニン等の再鞣でも6価クロム生成を抑制できることが期待される。

(3) 不飽和脂肪酸を塗布したクロム含浸ろ紙を低湿度下に放置することにより6価クロムが検出された。このことは、革の存在とは無関係に不飽和脂肪酸の存在と低湿度環境下で3価クロムが6価クロムに変換することを示している。

Ⅲ. 非クロム革の熱・水分移動特性

靴着用時の状態をモデル化して、熱流量や靴内気候の測定など、靴用甲部材料の熱・水分移動特性の測定を行い、従来のクロム革を対照として非クロム革の特性を評価した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 革の厚さに伴って、熱流量は高く、靴内シミュレーション温湿度も高くなる傾向が認められた。この傾向は非クロム革がクロム革よりも著しかった。また非クロム革の熱伝導率はクロム革よりもやや高く、熱を伝えやすい傾向が認められた。

(2) 牛革の仕上げによる違いでは仕上げの塗膜が厚いと、放熱しにくく、靴内シミュレーション温湿度は高くなる傾向が認められた。熱伝導率は素上げ革が仕上げ革に比べて高く、熱を伝えやすい傾向を示した。

(3) 豚裏革では仕上げが厚いほど模擬発汗時の熱流量は低く、この傾向は非クロム革がクロム革よりも著しかった。靴内シミュレーション温湿度は塗膜が厚いと高くなる傾向が認められた。熱伝導率は非クロム革がクロム革よりも高く、塗膜が薄いほどやや高い傾向が認められた。

これらから、革の厚みに伴って靴内シミュレーション温度、湿度は高くなることが明らかとなった。塗膜の厚い仕上げ革は素仕上げよりも熱伝導率は低く、放熱しにくく靴内シミュレーション温湿度は高かった。非クロム革はクロム革よりも熱伝導率は高く、放熱しやすく、靴内シミュレーション温湿度は低いいため、靴内環境を快適に整えるものと考えられる。

Ⅳ. 環境対応革の試作

クロム鞣を主体にナツパタイプ革、靴甲革及びヘビーレタン革の黒色革と植物タンニン鞣を主体とした環境対応革の試作研究を行った結果を以下のように要約する。

(1) 黒色革の染色堅ろう度を飛躍的に向上させるまでには至らなかったが、乾式染色摩擦堅ろう度に関してはほぼ満足する結果であった。製品革で仕上げ処理を行うことによって、3級以上の染色堅ろう度が得られるものと期待している。しかし、湿式及びアルカリ性汗染色摩擦堅ろう度に関しては、再度検討しなければならない課題が残された。今後、

用途別試験及び仕上げ処方との関連性について重点的に検討すべきであろう。

(2) 溶出クロムに関して一部の試験革で $< 50 \text{ mg/kg}$ を超えるものがあったが、 $< 200 \text{ mg/kg}$ の基準値には全て適合した。

(3) 溶出6価クロムに関しては特に問題が見られなかった。

(4) 遊離ホルムアルデヒドに関しても特に問題がなかった。

(5) 環境対応革の製造を目標として、植物タンニン鞣革の液中熱収縮温度を上昇させる方法及びソフトさを強調させる試験処方を紹介した。

V. 製革工業薬品の調査

原料皮は皮中の不要な蛋白質等を除去し、革に必要なコラーゲン繊維を安定化させるため、また、革の特性・品質を向上させるために、製革工程中に様々な化学薬品で処理される。これらの化学薬品の鞣剤や染料、仕上げ剤等、革に吸着・塗布される化学薬品は革繊維と結合し繊維間に堆積するが、完全には吸着・塗布されず、一部は排水や大気に排出される。その他の薬品類はほとんど最終的に大気や排水に放出される。

製革工程で使用される薬品にはPRTR法の第一種指定化学物質（以降「PRTR指定化学物質」とする）を成分とするものもあるため、その年間取扱量や従業員数について所定の条件を満たす製革事業者は、PRTR指定化学物質の環境への排出量や廃棄物としての移動量を行政に届け出る義務が生じる。例えば、鞣し剤・再鞣し剤において一般的に使用されているクロム化合物、シンナーの成分となっているトルエン等はPRTR指定化学物質である。

製革工程とそこで使われる化学物質を把握する目的で、市場分析革製造時に使用された製革薬品（化学物質）について、MSDSより成分、危険性、有害性、環境状況を調査し報告した。

準備工程ではCOD削減のために硫化物の使用量を軽減する脱毛法、水戻しや脱脂工程で使用する助剤は生分解性の界面活性剤の使用が推奨される。

また、脱灰・酵解工程ではアンモニウム塩を抑制した脱灰法あるいはアンモニウム塩を使用しない脱灰法等が考慮されている。ピクル工程では食塩を使用せず、非膨潤酸を使用する例もある。

クロム鞣工程では、高吸着クロム鞣、省クロム鞣、ウェットホワイトへの転換等があり使用薬品の低減や変換が検討される項目である。

再鞣工程においても、高吸尽性再鞣剤、ポリマー鞣剤、低中性塩、低フェノール、低ホルムアルデヒド再鞣剤の採用などによって、環境への影響を低減する方法もある。染料もメタルフリーやホルムアルデヒドフリーの染料も検討されるべきであり、加脂工程では低COD、AOX（有機ハロゲン化合物）フリー加脂剤の採用などが推奨される。

仕上げ工程では使用する溶剤が課題となっているため、環境への配慮から水性仕上げ、低溶剤仕上げ法などが推奨される。

平成17年度皮革産業振興対策補助事業

環境対応革開発実用化研究 報告書

平成18年3月31日
日本皮革技術協会

総 括

現在、わが国には革および革製品の環境・人体の安全性に関する規制はごく僅かであり、国産・輸入品を問わずほとんどが無検査で流通している。一方、わが国から EU 等に革を輸出した場合には、当該国の環境・人体安全性に関する基準に適合することが求められている。さらにわが国の皮革市場には TQ 制度があるものの安価な革製品が大量に流入している。また、近年 FTA の導入により当該国から革および革製品が流入し、国産革製品との競合が激化することが予測される。

本協会では、環境に優しい革を製造する技術を開発すると共に、消費者に安全な革・革製品を提供することを目的に環境対応革開発実用化事業を平成 14 年度～ 16 年度の 3 ヶ年間行ってきたが、ドイツのエコラベル基準の一つである SG 基準に適合する国内産革はまだ 50% 程度であり、また、わが国では諸外国に通用するエコラベル基準も制定されておらず、国際競争力の観点から見ると弱い位置にある。

このような状況で、わが国皮革産業の持続的発展を期するためにも、高付加価値の革素材を製造し国際競争力を高めることが必須である。高付加価値の革の一つが環境・人体安全性を配慮した革であり、その指標がエコラベルである。革のエコラベルを制度化することが消費者に安全な革を提供し、さらに発展途上国の革・革製品に対する競争力を向上させることになる。

この目的を達成するために、既存のエコラベル基準に対する市場革の現状調査と技術的課題の把握、わが国市場に適したエコラベル基準項目に対する適切な分析方法および分析システムの確立、エコラベル革の特性把握、エコラベル革製造の基本的技術の確立、世界的な動向を把握するため皮革の人体への影響等について文献調査を行うとともに、わが国独自のエコラベル基準を制定し、実用化するためのシステムを確立することとした。その結果を次にまとめた。

I. 市場流通革の現状調査

市場革のエコレザー基準に対する現状を把握するため、国産革 21 点、主にイタリアから輸入した輸入革 10 点を収集し、SG ラベル基準を対象に分析した。

その結果、この基準に適合した国産革は 21 点中 4 点で 19% であり、平成 14 年の 60%、また、15 年度、16 年度と比べ最低の適合率となった。しかし、輸入革の適合率も 10% で国産革よりも低い比率である。

最も多い不適合要因は国産革、輸入革共に染色摩擦堅ろう度である。しかし、ドイツで測定した結果と JIS 規格（クロックメーターによる乾式、湿式、アルカリ性汗）の方法で測定した結果とかなり異なっており、今後染色摩擦堅ろう度の測定方法に対し十分検討する必要がある。しかし、黒色や濃色の場合で、しかもスエード、ヌバックタイプ、床革等の染色摩擦堅ろう度向上についてさらに検討することも必要である。

溶出ホルムアルデヒドは、特にノンクロム鞣しを基調とする場合は再鞣剤を含めて留意する必要があるが、不適合要因としての出現率は低い方である。

六価クロムは床革等において検出される場合が多い、過去 4 年間で 70 点中 5 点検出したが 3 点は床革である。この検出原因を早急に検討する必要がある。

17年度の試料革からは水抽出物が基準値を上回るものが多かった。用途の多様化、品質の向上を図る目的で様々な再鞣剤を多用するケースが増加している現状において、水抽出物の増加する場合は懸念される。植物タンニン剤による再鞣等については特に留意する必要がある。

その他、禁止アゾ染料も検出されるが、エコレザーの製造を目指すには禁止されているアゾ染料は使用すべきでない。pH等も不適合要因として出現する場合もあるが、鞣製工程、染色・加脂工程等を十分管理すれば適応させることは容易な要素である。

総合的に取りまとめると、エコレザーを製造する上で個々の項目についても十分留意しなければならないが、全く克服できないものではない。しかし、革の染色摩擦堅ろう度は比較的弱いため、染色摩擦堅ろう度を向上させる技術開発を行うとともに染色摩擦堅ろう度の測定方法についても検討する必要がある。

II. 分析方法の確立

エコレザー基準として制定が予想される革の試験法のうち、ISO法による染色摩擦堅ろう度試験方法、溶出クロム量試験方法、溶出ホルムアルデヒド量試験方法、六価クロム量試験方法、禁止アゾ染料測定方法およびペンタクロロフェノール試験方法を紹介した。さらに、溶出クロム量、溶出ホルムアルデヒドおよび溶出六価クロム量について試験機関による分析値の変動を検討した。その結果、溶出クロム量、溶出ホルムアルデヒド量でかなりの変動が見られた。今後、試験所間の変動を小さくするために、さらなる分析マニュアルの統一と合同実習が必要と思われる。また、染色摩擦堅ろう度試験方法についてISO法とJIS法の差異を検討した。

臭いを判断する嗅覚は臭い細胞と臭い物質との化学反応で感知し、感知する能力は個人差があり、種々の要因で変化することを紹介した。また数多い臭い物質は分子内の反応性に富む官能基によって臭いの強さや質が変化する。このため、臭いを評価するためには客観的な結果が必要である。

皮革の臭い成分は、主として皮革製造に使用する薬剤が原因で発生し、それらの中でも閾値の小さな物質の寄与率が高いことがわかっている。皮革製品の臭いの基準値は、繊維の規格であるエコテックス100の例として「異常な臭気が無いこと」がある。先に述べたように臭いの感じ方は個人差が大きく、臭い物質は多様性があり、客観性に欠ける基準と考える。皮革の臭い判定には、皮革が持っている臭い成分をあらかじめ知っておき、皮革が本来持っていない臭い成分による臭い（異臭）を判別する手段（機器分析）と臭いの強さを官能検査で評価する必要があるものとする。

III. 環境対応革の機能性—夏季における皮革の熱・水分移動特性

革の厚さや仕上げの影響を靴着用時の状態をモデル化した靴内シミュレーション装置を用いて、熱流量や靴内温度・湿度の測定などの靴用甲部材料の熱・水分移動特性の測定を31℃、60%RHの夏季の環境下で行なった結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 革の厚さが厚くなると熱流量は高く、靴内シミュレーション温度・湿度も高くなる傾向が認められた。熱伝導率はクロム革よりも非クロム革の方がやや熱を伝えやすい傾向が認められた。

- (2) 靴用甲革の仕上げによる違いでは、仕上げの塗膜が厚いと熱流量は低く、靴内シミュレーション温度・湿度は高くなる傾向が認められた。これらから塗膜が厚いと放熱しにくく、水分を放出しにくいいため塗膜が薄いものよりも靴内は不快な環境になるものと推察される。
- (3) 靴用裏革の仕上げによる違いでは、靴用甲革と同様に仕上げの塗膜が厚いと、熱流量は低く、靴内シミュレーション温度・湿度は高くなる傾向が認められた。
- (4) 合成皮革の熱流量は皮革に比べて著しく低く、シミュレーション温度・湿度は著しく高いことから、皮革が靴内の環境を快適に整える優れた素材であるものと考えられる。
- (5) 31℃、65% RH の夏季の環境下の測定値は 20℃、65% RH の環境下よりも熱流量は著しく低く、シミュレーション温度・湿度は高かった。夏季の環境下は体温との温度差が低く、さらに水分率が高いので靴内の汗や熱は外に放出しにくいものと考えられる。

IV. エコラベル革製造のための基本処方確立

市場分析革の中でエコレザー基準値に不適合となる項目としては染色摩擦堅ろう度が最も多い。特に黒色革の染色摩擦堅ろう度は非常に低いため、今回は黒色革の染色摩擦堅ろう度を向上させる目的で、再鞣、染色方法および固着処理の組み合わせについて検討した。

染色革の水浸漬試験では変退色、汚染ともに 3-4 級以上、酸性汗試験では革の変退色は 4-5 級以上、綿および毛汚染で一部 2 級があったがほとんどが 3 級以上、アルカリ性汗試験でも変退色は 4-5 級であるが、汚染は酸性汗試験よりも劣った。

一方、JIS K 6547 の I 型（クロックメーター）による染色革の染色摩擦堅ろう度は乾燥、湿潤およびアルカリ性汗試験で変退色、汚染とも 3-4 級以上であった。しかし、仕上げ革では変退色に関しては乾燥、湿潤およびアルカリ性汗試験で 4 級以上となり特に問題はなかったが、汚染では染色革よりも劣るものが見られ一部の革で 2 級となり仕上げ処方との関連性があるものと考えられる。染色後におけるクロム鞣剤およびシリコン処理は革の染色摩擦堅ろう度向上に寄与するものと考えられた。

クロム鞣剤とホルムアルデヒドを併用したコンビネーション鞣しについて、クロム鞣剤使用量の影響を検討した結果、

- (1) クロム鞣剤を 2% 使用すれば、クロム含有量は 1.1% であるが Ts はクロム鞣し甲革に必要な 100℃ を超える 106℃ となった。また、3% 使用するとクロム含有量は 1.6% で Ts は 108℃ となり、特に耐熱性が要求される用途にも使用可能と考えられる。
- (2) 溶出クロム量は、1% 使用時に 9 mg/kg、2% 時に 18 mg/kg、3% 時に 21 mg/kg と対照革の 40~50 mg/kg より大きく削減することができた。
- (3) 鞣し排水中のクロム濃度も大きく削減でき、2% 以下では、他の排水による希釈を考慮すると、排水規制値の 2 mg/L を満足できると考えられる。
- (4) クロム鞣剤を 2% 以上使用すると、通常のクロム革に近い風合いが得られ、本コンビネーション鞣し技術は実用化が可能であると考えられた。
- (5) 溶出ホルムアルデヒドは、クロム鞣剤使用量の影響は見られず 60~70 mg/kg で成人用の規制値である 75 mg/kg 以下であった。

グルタルアルデヒド鞣を主体とした靴用甲革のエコレザーの試作研究を行った結果を以

下のように要約すると、

(1) 色相の異なる試験革を用いて、水、汗による染色堅ろう度、染色摩擦堅ろう度について検討したが、やはり黒色革についてはアルカリ性汗堅ろう度が大きく向上するには至らず、製品革で仕上げ処理を行うことで、0.5 等級程度の染色堅ろう度の向上が得られた。

(2) 溶出ホルムアルデヒドに関しては、SG ラベル基準の乳幼児基準値 (<50 mg/kg) 以内の数値ですべて適合した。

(3) 化学組成、物性共に今回の試験において試験革間の大きな差異は認められなかった。

ホルムアルデヒドを溶出しない革を製造することを目的として化学工業における反応中間体や羊毛の改質剤として利用されているリン系化合物 THPP を皮革に応用した実験において、THPP 鞣し革は非クロムでホルムアルデヒドを溶出しない革を製造することができた。

市場革の染色摩擦堅ろう度を把握する目的で銀付き革およびは虫類の革について JIS 法に従って染色摩擦堅ろう度を測定した。なお、は虫類の革については JIS 法および ISO 法により測定した。また、直接染料を用いて JIS L 0801 標準染色濃度表に適合する濃淡色の革を調製した。その染色摩擦堅ろう度を測定し、染色革の濃淡色により染色摩擦堅ろう度の差異について検討した。

銀付き革を 8 点試験したが、I 型では全ての試験革で変退色、汚染ともに 3 級以下はなかったが、II 型では湿潤、酸性汗、アルカリ性汗で 3 級以下を示すものがあった。しかし、今回収集した試験革は比較的良好な結果であった。

一方、は虫類の革に関し、JIS 法では乾燥摩擦試験で 3 級以下が見られなかったが、ISO 法では一部の革で 2 級、1-2 級に低下した。特に乾燥摩擦試験では JIS 法、ISO 法間に大きな差が見られた。今回収集した試験革で乾燥摩擦試験では比較的良好であったが、湿潤およびアルカリ性汗摩擦試験ではかなり劣っていた。

革の染色摩擦堅ろう度は同系統の色調でも濃色と淡色では、かなり染色摩擦堅ろう度が異なることがわかった。

以上の結果から、エコラベル基準値を制定する上で、様々な革の染色摩擦堅ろう度について精査する必要があると同時に、染色、仕上げ方法による影響を検討し革の染色摩擦堅ろう度向上について検討する必要がある。さらに、染色摩擦堅ろう度の試験方法による差異についても十分検討すべきである。

V. 皮革製品に使用される有害成分に関する文献紹介

主として平成 15 年 (2003 年) 以降の皮革関連の文献および最近の有害物質の人体に対する毒性試験の結果に関するデータを紹介した。さらに、鞣し剤や仕上げ剤など比較的多量使用される物質として、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、六価クロム、グリオキサール、トルエンについての性質や毒性などのデータを紹介した。

VI. エコレザー基準値の策定およびシステムの確立

先発エコラベルおよび国産革・輸入革のエコラベル基準値適合率試験の結果を参考にし、消費者向け日本革に対する有害物質基準値を設定した。

先発エコラベルにおける有害物質の検査項目についての18種と、その細目の基準値項目についての50種を検討し、日本革に対する有害物質の検査項目として染色摩擦堅ろう度、臭気、ホルムアルデヒド、重金属、有機塩素化合物、染料の6種を選び、その細目として基準値項目13種を設定した。同時に、これらの適用範囲、検査法、設定理由および根拠を明らかにした。

表 日本革のエコラベル基準値設定

試験・検査項目	分析法・試験条件	エコラベル基準値
1. 染色摩擦堅ろう度	ISO 11640 (汚染等級), ISO 105 A02 (色濃度判定), BS 2780 (革・塗装仕上げの 定義)	24ヶ月以下乳幼児：成人皮膚接触：成人 非接触 (適用範囲)
摩擦乾燥試験	50回往復，用途使用面のみ 実施 但し，ナチュラル仕上げと は起毛，素上げ，アニリン 調をいう両面使いは濃色面 を行う	塗装仕上げ革 (3-4) ナチュラル仕上げ淡色革 (3-4) ナチュラル仕上げ濃色革 (2-3)
摩擦湿潤試験	20回往復，用途使用面のみ 実施 但し，ナチュラル仕上げと は起毛，素上げ，アニリン 調をいう両面使いは濃色面 を行う	塗装仕上げ革 (2-3) ナチュラル仕上げ淡色革 (2-3) ナチュラル仕上げ濃色革 (2)
2. 臭気	SNV 195 651, DIN 1095 (5段階等級官能法)	カビ・魚・石油・芳香臭などが ないこと (3) (適用全て)
3. ホルムアルデヒド	DIN ISO/TS 17226(mg/kg)	24ヶ月以下乳幼児：成人皮膚接触：成人 非接触 (17/75/300)
4. 重金属	抽出後，ICP-AES, ICP-MS (mg/kg)	
鉛(Pb)		24ヶ月以下乳幼児：成人 (0.2/0.8)
カドミウム(Cd)		24ヶ月以下乳幼児：成人 (0.1/0.1)
水銀(Hg)		24ヶ月以下乳幼児：成人 (0.02/0.02)
ニッケル(Ni)		24ヶ月以下乳幼児：成人 (1.0/4.0)
コバルト(Co)		24ヶ月以下乳幼児：成人 (1.0/4.0)
六価クロム(Cr(VI))	DIN CEN/TS 14495 (mg/kg)	適用全て 検出せず
5. 有機塩素化合物		
ペンタクロロフェノール (PCP)	DIN 38407, GC-MSD (mg/kg)	24ヶ月以下乳幼児：成人 (0.05/0.5)
6. 染料		
発がん性アミン	DIN 53316	適用全て 検出せず
発がん性染料	DIN 54231	適用全て 使用せず

平成18年度皮革産業振興対策補助事業

環境対応革開発実用化研究 報告書

平成19年3月31日
日本皮革技術協会

総括

平成17年2月に「京都議定書」が採択され、世界が協力して環境問題に取り組む時代となった。皮革産業の持続的発展を期するためにも、地球環境への負担を少なくし環境保全に積極的に関与していく必要がある。加えて消費者にも安全な革素材の提供が必要になってくると思われる。

現在、わが国には革及び革製品の環境・人体の安全性に関する規制はごく僅かであり、国産・輸入品を問わずほとんどが無検査で流通している。一方、わが国からEU等に革を輸出した場合には、当該国の環境・人体安全性に関する基準に適合することが求められている。さらにわが国の皮革市場にはTQ制度があるものの安価な革製品が大量に流入している。また、近年FTAの導入により当該国からの流入が一層増加し、国産革製品との競合が激化することが予測される。

このような状況で、わが国皮革産業の持続的発展を期するためには、高付加価値の革素材を製造し国際競争力を高めることが必須である。高付加価値の革の一つが環境・人体安全性を配慮した革であり、その指標がエコラベルである。革のエコラベルを制度化することが消費者に安全な革を提供し、さらに発展途上国の革・革製品に対する競争力を向上させることになる。

そこで日本皮革技術協会では平成14年度から環境対応革開発実用化事業として、エコレザーの開発研究を推進してきた。環境ラベルの代表的な基準として、繊維用エコテックス100、ドイツのSGラベル等があるが、当協会ではSGラベル基準を参考に検討し、昨年度にわが国独自のエコレザー基準項目及び基準値を提案した。

今年度は想定エコレザー基準に対する市場革の現状調査と技術的課題の把握、わが国に適した基準項目、特に染色摩擦堅ろう度に関する基準の検討、エコレザーの特性把握、エコレザー製造の基本的技術の確立、さらにエコレザー基準の実用化に向けた検討を行うこととした。その結果を次にまとめた。

I 市場流通革の現状調査

18年度にわが国におけるエコレザー基準値に対し、市場革の現状を把握する目的で国産革21点、スペインラムの輸入革10点を収集し、今回提案した革専用有害物質基準値検査済(JSG)項目を対象に分析した。

その結果、この基準値に適合した国産革は21点中、幼児用、成人用にも適合した試料革は8点で38.1%であった。しかし、成人用に限定すれば61.9%となる。非接触型を対象とすれば更に適合率は上昇する。17年度まではドイツのSGラベルの基準値を対象にしていた。この基準値では濃色、淡色、ナチュラル仕上げ、顔料仕上げ革の場合でも染色摩擦堅ろう度が3級以上となっている。しかし、制定しようとしている基準値は濃色、淡色、ナチュラル仕上げ、顔料仕上げ等により染色摩擦堅ろう度の基準値を変更したため、適合率が上昇したのかも知れない。

今回収集した21点の試料革中、10点が非クロム革であったため溶出ホルムアルデヒドを検出したものが多かった。非クロム鞣し革からエコレザーを試みる場合は、主鞣し及び再鞣しにおいてアルデヒド系鞣剤や合成タンニン等の十分な吟味が必要である。

禁止されているアゾ染料が2点検出された。消費者が安全で安心して使用できる革素材を提供することは、革製品市場で国際的競争力をつける最も重要な要素である。わが国の皮革産業の持続的発展を期するならば、また、国際的な指導的立場を向上させて行こうとするならば、遵守しなければならない要件は厳格に実行していかなければならないと思う。さもなければいつまでたっても皮革産業に明るい兆しが見えてこないのではと思う。

一方、輸入革の染色摩擦堅ろう度は国産革よりも全般的に劣っていると思われる。しかし、用途によっては革の見栄え、感触や風合いが重要視される市場であることから、染色摩擦堅ろう度の低い素材でも流通していると思われるが、これからの「魅力ある革素材」の開発、「環境に調和した革素材」の開発には基準値に達することが必要不可欠であろう。染色摩擦堅ろう度以外の項目では国産革に決して劣らない水準であることから、わが国で制定しようとしているエコレザー基準値の早急な運用体制を確立し、国産革の優位性を確保していくことが急務であると思われる。

II 分析方法の確立—色濃度と染色堅ろう度試験の関係

本年度の染色革の色彩測定と染色摩擦堅ろう度の試験及び過年度のデータを検討した結果、以下のような知見が得られた。

染色革の染色摩擦堅ろう度の適用規格を決めるための濃色淡色の物差しとしては、マンセル表色系のHVC値またはそれらから導かれる色濃度指数 (D_i^*)、とCIE表色系から選択するのが適当だと考えられる。

濃淡色の境界値の決定には、特に淡色の革を含む多数の革サンプルの測色データを用いる方がよいと考えられる。

III 環境対応革の性状

1. 冬季における皮革の熱・水分移動特性

環境対応革の性状を明らかにするために、革の厚さや仕上げの異なる試料革を用いて、靴着用時の状態をモデル化した靴内シミュレーション装置を用いて、熱流量や靴内温度・湿度の測定などの靴用甲部材料の熱・水分移動特性の測定を6℃、70%RHの冬季の環境下で行なった結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 革の厚さが厚くなると熱流量はやや高く、靴内シミュレーション温度・湿度も高くなる傾向が認められた。
- (2) 靴用甲革では、仕上げの塗膜が厚いと熱流量は低く、靴内シミュレーション温度・湿度は高くなる傾向が認められた。
- (3) 靴用裏革は、仕上げの塗膜が厚いほど、シミュレーション温度・湿度は高くなる傾向が認められた。
- (4) 合成皮革の熱流量は皮革に比べて低く、シミュレーション温度・湿度は著しく高かった。
- (5) 6℃、70%RHの冬季の環境下の測定値は20℃、65%RHの環境及び31℃、60%RHの夏季の環境下よりも熱流量は著しく高く、シミュレーション温度・湿度は低かった。冬季の環境下は体温との温度差が大きく、さらに水分率が低いので靴内の汗や熱は外に放出しやすいものと考えられる。

2. 環境対応革の性状—耐久性

- (1) ジャンダルテストによる革の機械的性質の低下と動的粘弾性測定から得られる指標(貯蔵圧縮弾性率(E'))の偏差($\Delta \log E'$)が良く相関することを見出した。動的粘弾性から得た指標($\Delta \log E'$)を活用して皮革の耐久性を予測する効率的な手法を提案した。
- (2) ジャンダルテストを経時的に行った結果、非クロム革の中にも耐久性に優れた革が存在することが分かった。

IV エコラベル革製造のための基本処方確立

1. リン酸化染料の試作

リン酸化染料の製造コストを低くするための検討を行った。コスト高の要因であるアミノベンゼンホスホン酸を使用せずにリン酸化染料を合成し、この染料による染色革は高堅ろう度が得られた。リン酸化染料の製造コスト削減が期待できることが明らかとなった。

2. リン酸化染料を用いた高染色堅ろう性革の開発のための染色条件の検討

内地産成牛クロム鞣し革に市販のリン酸化染料の内、黒、赤、青、黄の4色を用いて染色を行った。染料は、革のシェービング重量に対して0.5、1.0、2.0、3.0%使用して20種類の染色革を調製した。これら染色革の染色堅ろう度を評価するために、染色摩擦堅ろう度試験、汗試験、水試験、ウエットクリーニング試験ならびにドライクリーニング試験を行った。

その結果、染色摩擦堅ろう度試験結果から、黒色の3%染色革で汗試験が2-3級となり最も低い等級となったが、他の染色革は全ての項目で高い堅ろう度が得られた。全色共に染色後金属処理することで乾燥摩擦は0.5~1級低下したが、2種の汗試験を含む湿潤試験では逆に0.5~1級向上することが認められた。

汗試験では、青色革以外はほとんどの染色革が4級以上であった。

水試験は黒、赤、黄の革の全染色革で綿、ナイロン、毛、絹に対して5級を示し、全く汚染が認められなかった。青の革についてのみ染料使用量に従って堅ろう度の低下が認められた。

ウエットクリーニング及びドライクリーニング試験では、黒の革がドライクリーニング試験で非常に低い等級が得られた以外は、他の3色は非常に高い堅ろう度を示していた。

3. コンビネーション鞣しによるエコレザーの製造実験

クロム鞣剤とホルムアルデヒド(FA)を併用したコンビネーション鞣し技術の、最も耐熱性を要求されるダイレクト・バルカナイズ式製法で作られる防衛省用コンバットシューズと製靴時の水分の付与が多い通学靴とへの適用可能性について検討を行った結果、

- (1) FA使用量8%、クロム鞣剤使用量2%でのコンビネーション鞣しでは、Tsは98℃と低い結果となった。
- (2) FAを12%使用して鞣し実験を行ったが、Tsは目標とする100℃を超えなかった。
- (3) FA使用量8%、クロム鞣剤使用量2%でTsは101℃に達した。この鞣し革を用いて、防衛省用コンバットシューズ用革と通学靴用革まで加工したが、十分な品質の製品革は得られなかった。

以上のことにより、本コンビネーション鞣し技術を防衛省用コンバットシューズ革と通

学靴用革に適用するためには、今後研究を継続する必要があると考えられる。

4. リン化合物等による非クロム鞣し革の改良

昨年度行ったTHPPなめしの簡略化と白色度の向上を目的として、処方を変更した。すなわち、THPPを予め、ギ酸でpHを3.0～3.5に調整してから注入することとした。予備実験によりpH3.5に調節するギ酸（工業用76%）の所要量はTHPPの1/4量であることを確認した。さらに、純白を目指すことよりタラタンニンは使用せず、ジルコニウムを併用して鞣を行うこととした。その結果、Tdは前年度の80℃から84℃に向上した。また、クロム含有量及び溶出ホルムアルデヒドとも検出下限以下であった。色調はタラタンニンを使用しないことから白さが増加し、白顔料を併用すれば白色度はさらに向上すると期待される。この結果から改良処方では初期の目標である非クロムで非ホルムアルデヒドとともに作業性の改善、白色度の向上が達成でき十分に実用化できると考えられる。

5. 用途別環境対応革の試作

グルタルアルデヒド系鞣しを前鞣しに、高堅ろう性エコレザーの試作研究を行った結果、

- (1) 色相の異なる試験革を用いて、水、汗による染色堅ろう度、染色摩擦堅ろう度について検討し、反応染料タイプの黒革の水、汗、摩擦ともに堅ろう性が従来の酸性染料タイプの黒革に比べ大きく向上し、要求される製品革の堅ろう性の改善に寄与した。
- (2) 溶出ホルムアルデヒドに関しては、SGラベル基準の乳幼児基準値以内の数値であった。

V エコレザー基準値の策定及びシステムの確立—JSGラベル図案作成及び認定運用システムの検討—

わが国独自の革専用有害物質基準値検査済（JSG）ラベルの運用を作成した。まず、人体への安全性を考慮した革を消費者に知らしめるための指標となるJSGラベル意匠図案（マーク）を作成した。意匠登録されたレザーマークを利用し、検査内容を示す化学物質検査済ロゴ、権利範囲を示す認証番号、革生産国、革名称、登録製法、適用範囲、審査機関及び同連絡先を表示した。ついでJSGラベル認定手続き及び申請・登録書類の書き方をまとめた。これらに関連してJSGラベル基準値の変更が生じ、抽出金属鞣剤の内、全クロム量の基準値が追加され、申請・販売時の製法同一性の責務及び基準値変動に対処するようホルムアルデヒド、重金属、PCPの適用範囲など変更し、対象は全て成人のみとし、乳幼児は除外したが、適用範囲の製品区分では事業者の任意選択を認め、乳幼児用をエキストラ用に変更・表示するようにした。

JSGラベルを普及のための手順を明らかにし、革の定義、仕上げの定義、適用範囲の区分、なども明確にし、一層、信頼性の高い基準値となるよう改訂された。

表 JSG ラベル基準値の設定

検査項目	検査細目	基準値
01 臭気	革臭気・5段階官能等級	3級
02 ホルムアルデヒド	水抽出ホルムアルデヒド量	16/75/300 mg/kg (F1/F2/F3)
03 重金属	溶出鉛(Pb)量	0.2/0.8 mg/kg (M1/M2)
04 同上	溶出カドミウム(Cd)量	0.1/0.1 mg/kg (M1/M2)
05 同上	溶出水銀(Hg)量	0.02/0.02 mg/kg (M1/M2)
06 同上	溶出ニッケル(Ni)量	1.0/4.0 mg/kg (M1/M2)
07 同上	溶出コバルト(Co)量	1.0/4.0 mg/kg (M1/M2)
08 同上	溶出六価クロム(Cr(VI))量	検出せず*
09 金属鞣剤	溶出総クロム(Cr)量	200 mg/kg
10 有機塩素化合物	ペンタクロロフェノール(PCP)	0.05/0.5 mg/kg (P1/P2)
11 染料	発がん性芳香族アミン量	検出せず*
12 同上	発がん性染料(製法宣言項目)	使用せず*
13 染色摩擦堅ろう度	乾燥試験、フェルト汚染等級	3・4級(顔料仕上) 3・4級(ナチュラル仕上淡色) 2・3級(ナチュラル仕上濃色)
14 同上	湿潤試験、フェルト汚染等級	2・3級(顔料仕上) 2・3級(ナチュラル仕上淡色) 2級(ナチュラル仕上濃色)

適用範囲の製品区分は全て成人用のみとし、乳幼児用は除外した。すなわち、ホルムアルデヒドはFと略し、16 mg/kgはF1と示し、エキストラ用(旧乳幼児用)、次いで75 mg/kgはF2と示し、皮膚接触用、300 mg/kgはF3と示し、皮膚非接触用を意味する。重金属はM、PCPはP、と略し(本2物質をあわせてMPと表示する)、MPの内、M1及びP1はエキストラ用(旧乳幼児用)、M2及びP2は成人用を示す。

(表側)



(裏側)

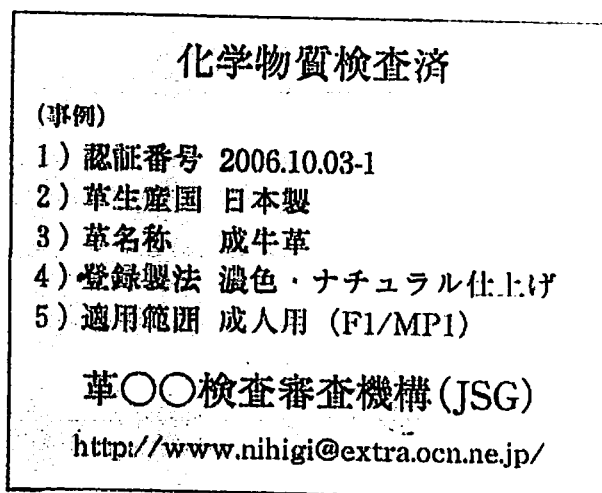


図 JSGラベル意匠図案(マーク)の表裏の様式