

皮革製品の匂い物質について II. 種々の皮革中の匂い物質

日本皮革技術協会 技術スタッフ 佐藤 恭司

1. はじめに

前報では匂いについて基礎的な問題である嗅覚や匂い物質の特徴および評価方法などを紹介した。近年、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) 分析による極微量の揮発性成分の分析法が進歩して、皮革から発生する揮発性物質の組成が比較的簡単にわかるようになってきている。そこで一般的な革素材や製品から発生する揮発性物質の組成を明らかにするために、鞣製工場において同一ロットまたは同一処方処理した革を工程別に抽出した皮革および市販の革素材や靴などの皮革製品それぞれの揮発性物質を分析した。その分析方法と結果を紹介する。

これらの一般的な皮革製品から発散する揮発性物質の組成を明らかにしておくことは、工程中の不都合や製品革に異臭が発生したときの原因解明の手段の一つとして有効である。

2. 皮革から放散される揮発性物質

2.1 分析方法

皮革素材は15cm×15cmに裁断したものを1枚ずつ使用し、気密性の高いガス試料分析用袋でシリコンキャップの付属した一口スリーブ付3Lテドラーパック[®]内に入れて、熱シーラーで密封した。アスピレーターで真空引きしてから、漏れがないか確認し、1Lの空気をテドラーパック[®]に充填後、

50℃の恒温槽に3時間静置し揮発性物質を放散させた。テドラーパック[®]内の空気(500mL)に含まれる揮発性有機化合物をTenax TAカートリッジにて採取し、加熱脱着装置付GC-MSにより分析した。GC-MSにより検出されたピークは検索ソフト (NIST) によりそれぞれの成分を同定し、確度の高い物質を表示した。

2.2 GC-MS分析条件

捕集管：Tenax TAカートリッジ (パイレックスガラス管、直径5mm、長さ180mm) に、吸着剤である粉末のTenax[®]を先端より約80mmまで充填したものを使用した。

ガスクロマトグラフ-質量分析計：(株)島津製作所製 GC-MS QP-5000、熱脱着温度：200℃、キャピラリーカラム：DB-5MS、長さ50m、直径0.25mm、温度条件：50℃ (1min)～230℃ (4min)、昇温速度：10℃ / min、スプリット比：1/16、インジェクション部温度・検出部温度：230℃、イオン化電圧：70eV。



写真1 Tenax[®] とテナックスカートリッジ

2.3 分析結果

2.3.1 工程別に採取した試料中の揮発性物質

石灰漬けから製品革まで同一処方皮革から発生する揮発性物質の分析を行い、それらの結果を以下に紹介する。

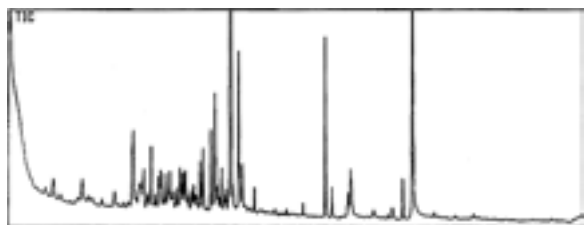


図1 石灰漬け直後の裸皮から検出した揮発性物質のGC-MSスペクトル

石灰漬け後の裸皮は、アルカリ性で硫黄化合物を使用して毛を溶解することによって脱毛するため特有の匂いがする。裸皮から検出された揮発性物質は表1の通りである。主要な匂い成分として種々の窒素化合物

物や硫黄化合物が考えられる。全体的に、多種類の化合物が検出された。芳香族化合物の一部は原皮の防虫剤として使用されていた薬剤である可能性がある。

シェービング革からは多種類の揮発性物質が検出されたが、裸皮の揮発性物質より少なくなった。裸皮と同様、窒素化合物や硫黄化合物も検出されたが、これらは石灰漬けで生じたものが残留したことが考えられる。アルデヒドやケトン化合物は地油の酸化生成物である可能性が大きい。

素上げ革からは依然として窒素化合物や硫黄化合物が検出された。加脂剤成分である炭化水素化合物やその酸化生成物やアルデヒド化合物などが多種類検出された。

図2と表4のように、製品革であるクロム革からの揮発性物質は、裸皮と比べると大幅に数や量が減少した。成分としてはアルコール化合物、有機酸や窒素化合物な

表1 石灰漬け直後の裸皮から検出した揮発性物質

アルコール化合物	：1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、2-エチルヘキサノール
アルデヒド化合物	：ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、ペンタナール
ケトン化合物	：2-ブタノン、5-ヘキセン-2-オン
エステル化合物	：2-ブトキシエチルアセテート
窒素化合物	：3-アミノ-1-プロパノール、2-ブタナミン、2-ペンタナミン、 1,2-プロパンジアミン、ピペラジン、N-エチルアセトアミド、メチルピペリジン
硫黄化合物	：ジメチルジサルファイド、ジメチルトリサルファイド、ベンゾチアゾール
炭化水素化合物	：3-メチルペンタン、2-メチルオクタン、2,3,4-トリメチルペンタン、ノナン、 3-メチルノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2,4ジメチルウンデカン
芳香族化合物	：p-ジクロロベンゼン、1,4ジエチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、 2-エチル-1,4ジメチルベンゼン

表2 クロム鞣しシェービング革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	：2-ブトキシエタノール、2,4ジメチルペンタノール、2-エチルヘキサノール、 1-ドデカノール、3-メチルシクロペンタノール、1-ブトキシ-2-プロパノール
有機酸	：ギ酸、酢酸
アルデヒド化合物	：ヘキサナール、ヘプタナール、ノナナール、オクタナール、ペンタナール、 ベンツアルデヒド
ケトン化合物	：2-ブタノン、5-メチル-2-ヘキサノン
エステル化合物	：2-ブトキシエチルアセテート
窒素化合物	：メチルピペリジン、2-ペンタナミン
硫黄化合物	：ジメチルジサルファイド、ジメチルトリサルファイド、ベンゾチアゾール
炭化水素化合物	：デカン、ウンデカン
芳香族化合物	：1,3,5-トリメチルベンゼン

表3 素上げクロム革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブチル-1-オクタノール、1-トリデカノール
アルデヒド化合物	；ペンタナール、ヘキサナール、ノナナール
エステル化合物	；2-メトキシ-2-プロピルアセテート、2-エトキシエチルアセテート
窒素化合物	；2-ペンタナミン、フェニルプロパノールアミン
硫黄化合物	；ベンゾチアゾール
炭化水素化合物	；ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、1-テトラデセン、2,5-ジメチルヘプタン、1-ブチルシクロヘキサン、4-メチルウンデカン

表4 クロム甲革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブトキシエタノール、2,4-ジメチルペンタノール、2-エチルヘキサノール、1-ブトキシ-2-プロパノール
有機酸	；ギ酸、酢酸
エステル化合物	；2-エチルヘキシルアセテート
窒素化合物	；メチルピペリジン
硫黄化合物	；ベンゾチアゾール
炭化水素化合物	；デカン、ウンデカン
芳香族化合物	；1,3,5-トリメチルベンゼン

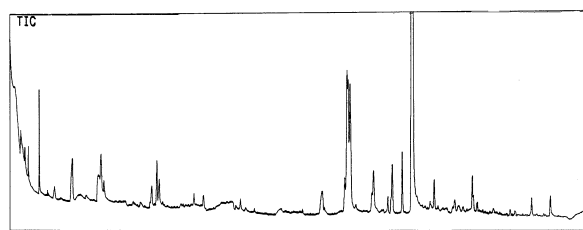


図2 クロム甲革から検出した揮発性物質のGC-MSスペクトル

などが検出された。硫黄と窒素の化合物であるチアゾール化合物や窒素化合物であるピペリジン化合物などが検出された。これらは微量であり、通常甲革からは人の鼻では感知が困難であるが、加熱したことによって検出されたものと考えられ、石灰漬けの際に発生した成分が残留した可能性が大きい。ギ酸や酢酸のような有機酸は各製造工程で、ブトキシエタノールやブトキシプロパノールなどは水性の仕上げ剤の溶剤としてそれぞれ使用されたものであることが考えられる。今回、分析に使用した甲革は製造後、時間がたっていないため、加脂剤の酸化によるアルデヒド化合物は検出されなかったが、一般の皮革製品からは加脂剤やその酸化生成物である多種類の炭化水素化

合物やアルデヒド化合物、および仕上げ工程で使用された有機溶剤などが検出される。

2.3.2 製革工程中の匂い成分の変化

皮革製造中で、工程が進むにしたがって変化する皮革の匂い成分の数と量について測定した結果を紹介する。図3には、GC-MSスペクトルから得られたピーク数とピーク面積（イオン数）の工程別の変化

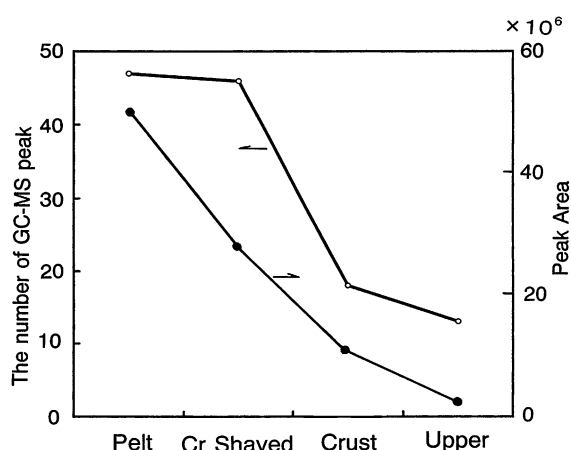


図3 工程別に採取した皮革中の揮発性物質の種類と量の変化

Pelt：裸皮、
Cr Shaved：クロム鞣しシェービング革、
Crust：クラスト革、
Upper：甲革（製品革）

を示している。製革工程が進んで製品革に近づくに従って揮発性成分の種類と量が減少していることがわかる。これは各工程中で実施した洗浄や乾燥に起因すると思われる。さらに、揮発性成分の組成も各工程で異なっており、石灰漬けで発生した硫黄や窒素化合物などは工程が進むにしたがって減少したが、製品革でも加熱すると微量であるが検出され、皮革製品の匂いの一部を構成している可能性がある。

2.3.3 種々の市販革の揮発性成分

市販の皮革素材、皮革製品などの揮発性物質のGC-MSによる分析結果を紹介する。

水性ウレタン仕上げ革から発生する揮発

性物質の組成は比較的ピーク数が少なかった。ブタンジオールのようなアルコール化合物は主として仕上げ剤に由来することが推測される。アルキルアルデヒド化合物は、加脂剤の酸化生成物であり、炭化水素化合物も加脂剤由来の化合物で、一般的な皮革製品の匂い成分の主要な構成成分である。

水性のタンパク質仕上げ剤を使用するアニリン革の揮発性物質は、加脂剤に由来するアルデヒド化合物、炭化水素化合物などが主な成分であった。炭化水素化合物の種類が多く石油系の加脂剤を使用していることが推測される。

豚スエード革の揮発性物質は組成が単純であった。加脂剤に由来すると思われる炭

表5 水性ウレタン仕上げ革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；1,3-ブタンジオール、2-ブトキシエタノール、オクタデカノール
有機酸	；ギ酸
アルデヒド化合物	；ヘキサナール、オクタナール、ノナナール
エステル化合物	；2-エトキシエチルアセテート
窒素化合物	；1-メチル-2-ピロリドン
炭化水素化合物	；デカン、ウンデカン

表6 アニリン仕上げ革から検出した揮発性物質

アルデヒド化合物	；ヘキサナール、ノナナール、デカナール
ケトン化合物	；ジメチルヘキサノン
エーテル化合物	；2-メトキシ-2-メチルプロパン
エステル化合物	；1-メトキシ-2-プロピルアセテート
炭化水素化合物	；ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、1-ヘキセン

表7 豚スエード革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブトキシエタノール
ケトン化合物	；シクロヘキサノン
エステル化合物	；1-メトキシ-2-プロピルアセテート
炭化水素化合物	；デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、1-ヘキセン、2-メトキシ-2-メチルプロパン

表8 素上げ植物タンニン鞣し革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブトキシエタノール、
フェノール化合物	；フェノール、
有機酸	；イソ吉草酸
エステル化合物	；酢酸-2-エチルヘキシルエステル
炭化水素化合物	；3-メチルペンタン、メチルシクロペンタン、2、4ジメチルヘプタン、デカン、2-メチルオクタン、ウンデカン、ドデカン

表9 イタリア製家具用革から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-エチル-1-ヘキサノール、テトラデカノール
アルデヒド化合物	；ヘキサナール、ヘプタナール、ノナナール、テトラデカナール
ケトン化合物	；5-ノナン
エステル化合物	；酢酸オクチルエステル、
窒素化合物	；1-メチルピロリドン、2-メチルピペリジノン、2-メチルピペラジノン
炭化水素化合物	；3-メチルペンタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン
芳香族化合物	；トルエン、2-ペンチルフラン

表10 紳士靴（未使用）から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブトキシエタノール、2-エチル-1-ヘキサノール
エステル化合物	；2-ブトキシアセテート
炭化水素化合物	；2,4,6-トリメチルペンタン、ノナン、ドデカン、トリデカン、エイコサン
芳香族化合物	；トルエン、アセトフェノン、 <i>α,α</i> -ジメチルベンゼンメタノール

表11 紳士靴（約130万歩着用後）から検出した揮発性物質

アルコール化合物	；2-ブトキシエタノール、2-エチル-1-ヘキサノール
有機酸	；酢酸
アルデヒド化合物	；ヘキサナール、ノナナール
ハロゲン化合物	；ジクロロベンゼン
炭化水素化合物	；ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、 ペンタデカン、ヘキサデカン
芳香族化合物	；トルエン、アセトフェノン

炭化水素化合物が主な成分であった。この革も炭化水素化合物の種類が多く、石油系加脂剤の使用が推測される。

タンニン革には、フェノールが含まれたタンニン革特有の匂いの原因になっている。イソ吉草酸は、蒸れた靴下の匂い成分でもあり、タンニン浴槽の管理が不十分のため微生物の繁殖による代謝産物であると考えられる。最近ではピット（植物タンニン水溶液を入れた浴槽）の使用が少なくなり、イソ吉草酸の存在するタンニン革は減少した。炭化水素化合物が多種類検出され匂い成分の一端を担っている。ブトキシエタノールは、仕上げ剤の溶剤として使用されるものであるが、分析に使用した試料革は素上げ革であり、移染した可能性がある。

イタリア製家具用革からは比較的多数の揮発性物質が検出された。アルデヒドや炭化水素化合物などは加脂剤に起因することが考えられる。アルコールやトルエンのよ

うな芳香族化合物は仕上げ剤成分である。窒素化合物は脱毛工程の残留物質であり、水洗など後処理が不十分であることが推測される。

未使用の紳士靴からはトルエン、アセトフェノンなど靴製造に使用された接着剤の溶剤と思われる芳香族化合物が検出された。アルコール化合物や炭化水素化合物は、甲革の水溶性仕上げ剤や加脂剤に起因することが考えられる。

表10の紳士靴を約130万歩試履きした靴から検出された揮発性物質は表11の通りである。

未使用の靴と同様にトルエン、アセトフェノン、2-ブトキシエタノールが検出されたが、これらのピーク面積は大幅に減少していた。また全体に揮発性物質の量（ピーク面積）は減少していたが、油脂の酸化生成物であるヘキサナールやノナナールのようなアルデヒドのピークが増加した。酢酸

の由来は不明である。

まとめ

皮革製品から放散される揮発性物質は多種類であるが、アルコール、炭化水素やアルデヒドなど限られた化合物で比較的到低分子量の成分が多いことがわかる。これらは毒性が低く、皮革特有の匂い成分を構成していると思われる。揮発性物質は製革工程で使用する薬品によって異なるが、加脂剤およびその酸化生成物、仕上げ剤成分などが主要な原因物質であることがわかる。製革工程では石灰漬け裸皮の揮発性物質の組成が最も複雑で、窒素化合物、硫黄化合物、アルデヒド化合物など悪臭成分が多かった。工程が進むにしたがって、これらの悪臭化合物は減少して検出されなくなる場合が多い。

文 献

- 1) 日本皮革技術協会編：環境対応革開発
実用化研究報告書、p.42 (2001)
- 2) 日本皮革技術協会編：環境対応革開発
実用化研究報告書、p.42, p.47 (2005)