

我々が革の話でクロムと呼んでいるものには2種類あります。3価と6価のクロムです。

クロム化合物はその酸化数により1価から6価までありますが、2, 3, 6価が一般的です。

これ等はクロムメッキに使われたり、種々の顔料の原料として使用されています。

しかし、このクロムも3価と6価では、その毒性に大きな違いがあります。

薬剤の毒性を調べる方法にLD50という方法があります。

これは一定数のラットなどの動物の餌に測定する薬剤を混入し、その半数が死ぬ添加薬剤量をラットなどの動物の体重で割ったものです。LD50は「Lethal Dose, 50%」の略で、半数致死量という意味です。なんとも残酷な測定方法ですが、安全データシートなどにもこの方法で得た数値が書かれています。

このLD50を見ると3価のクロム薬剤は3,000～4,000mg/kgです。つまり体重60kgの人間が180～240gの3価のクロム薬品を口に入れると、半数が死に至るということです。因みに食塩のLD50は3,000mg/kgです。

一方、6価のクロムはというと、46mg/kgです。同じ人間が2.76gで半数が死に至るということです。

同じクロムといっても3価と6価とでは毒性に大きな違いがあるのです。

日本で6価クロムによる土壌汚染問題が大きく取り上げられたのが昭和48年です。当時、東京都は汚染地域の土壌、地下水、大気中のクロム濃度を測定し、近隣住民の健康調査を行っています。私も工場テストなどでクロム鞣剤を使用していましたので、毎年の健康診断時には、器具を鼻の穴に差し込まれ、鼻腔内壁に穴が無いかの検査をされていました。

クロム鞣剤を長期間に渡り吸い込んでいると鼻腔内壁に穴が開くこともあるようです。

前回にも書きましたが、我々が皮の鞣しに使用しているのは、安全な3価のクロム鞣剤です。

自家還元法で6価のクロムを使用していた日本のタンナーも、6価クロムの管理が厳格化された1960年代半ばには、6価クロムフリーの安全な3価のクロムに切り替えています。しかし安全な3価クロムでもタンパク質と結合し易いため、その粉末を長期間吸入すると皮膚に感作作用を起こします。私の鼻の穴の検査も、このためだったようです。

ところが、1990年頃に安全なはずの3価のクロムが条件により6価に変わり、発がん性を持つとの論文が発表されました。

確かに、元は6価のクロムを還元して3価にしているのですから、条件によっては6価に戻る可能性はあります。

すると、世界中の研究者は3価のクロム鞣剤が6価に変わる可能性の論文を出し始めました。

燃焼温度、アルカリ添加、酸化、紫外線、バクテリアなどにより6価のクロムが発生する可能性が出てきました。

当時は百貨店などから、販売しているハンドバッグの革にクロムが含まれているらしいが、安全なのか？という問い合わせが来たこともあります。

なかには、革製の時計バンドをしていたら手首が赤くなったのでクロムの影響か？というものまであり、対応に苦慮しました。

しかし革のクロムでの健康被害の報告も無く、その内に世間も革のクロム騒ぎを忘れたのか、誰も問題視しなくなりました。

ところが2000年10月にEU内で自動車や電化製品のリサイクル性を高めるために重金属規制が期限付きで発表されました。2007年登録車より6価クロム使用禁止の実施です。

当時、ヨーロッパでは車のシートに革を使うのがステータスで、メルセデスやアウディー、ボルボ、BMWなどに多く使用されていました。

ところが車のシートは経年劣化を起こしているためにリサイクルは難しく、また焼却すると革に含まれている3価のクロムが6価に変わることがあります。

困り果てた車メーカーが辿り着いたのはクロムフリーの革です。

これにはアルミニウム、鉄、チタン、アルデヒドなど種々の鞣剤が研究され、現在はアルデヒドとタンニンの組み合わせが主流となっています。

しかし、クロム鞣し革と比べると種々の物理特性に問題が起こり、特にメンテナンスを十分に行わないと経時劣化が起こり易い問題から、最近ではクロム鞣し革への回帰も起こっています。しかし、この場合は、燃焼処理した灰に含まれるクロムの処理が必要となります。

車のリサイクルだけではなく、環境問題からも6価のクロムに関する規制は起こっています。1996年に国際タンナーズ協会が定めたEco-Tox Labelでは5mg/kgでしたが、翌年にドイツの定めたSG Labelではn.d.【検出されず】です。

日本でも日本皮革技術協会が中心となり、日本エコレザー基準の制定に動き出しました。2006年に日本エコレザー基準を制定し、6価クロムはn.d.【検出されず】ですが、検出限界としてIUC18/DIN53314の分析法で3mg/kgとしています。

現在は一般社団法人日本皮革産業連合会によって認定作業が行われています。

衣料や靴業界でも環境問題が大きくクロムアップされ、AFIRM (Apparel and

Footwear International RSL Management Group) という国際的な規制化学物質リスト管理団体を立ち上げています。

このRSL (Restricted Substances List = 制限物質リスト) は毎年更新され、最新の情報により使用制限物質が増えてゆきます。

AFIRMにはアディダス、ナイキ、プーマなどの世界的な有名企業が参加し、日本でもアシックスやミズノなどのメーカーが名を連ねています。

これ等の企業向けの革は、RSLに基づいた試験が行われ、特に起毛革で6価クロムの検出が問題となっています。

銀付き革と比べ、銀浮きの心配が無い起毛革には、浸透染色時に多量のアンモニアを使用して染料の浸透を行います。これにより革中の3価のクロムが6価に変わり易くなります。

また、豚や和牛の原皮には地脂が多く含まれており、そこに含まれる不飽和脂肪酸が革中の3価クロムを酸化して6価に変えることがあります。勿論、他の革でも魚油などの不飽和脂肪酸を多く含む加脂剤を使用することで、同様の事が起こりえます。

クロム鞣しが一般化してからは、原皮での売買以外にウエットブルーでの売買が一般化しています。

日本でも原皮の輸入量よりウエットブルーでの輸入量の方が多くなっています。そのウエットブルー中のクロムをコントロールするのは非常に難しいことです。そこで発想を変え、6価のクロムを3価に還元して鞣剤として使用しているので、種々の原因により6価になるのなら、もう一度還元して3価にすればいいのです。

つまり還元剤の使用により、種々の原因により6価になってしまった革中のクロムを3価にする方法です。

革の特性への影響を考え色々試しましたが、植物タンニン剤が効果的で、それもタラパウダーが革の特性に大きな影響を与えない事が解り、現在はこの方法を推奨しています。