

鞣し剤の最後はアルデヒド鞣しの話です。最も古い鞣し法の一つである燻煙鞣しも、煙の中に含まれるホルムアルデヒドやフェノール類によるものです。

ホルムアルデヒドと言っても、あまり聞きなれない名前ですが、ホルマリンと言えばよく聞く名前ですね。このホルマリンというのはホルムアルデヒドの水溶液で、37%の濃度のものが一般的です。

最近ではシックハウス症候群の原因物質としてその毒性が広く知られていますが、ついこの前までは皮の鞣し剤としてよく使用されていました。

野球の硬式ボールなどの白革の鞣しには、ホルマリンを使うのが普通でした。

ホルムアルデヒドは架橋性が強く、皮のコラーゲンタンパク質と結合して鞣します。

正確には植物タンニンと同じく、コラーゲン線維のアミノ基と結合します。

しかし、この結合はpHに大きく影響を受けます。pHが高いと強く結合し、低いと結合は弱くなります。

鞣された革の色は白く、非常に柔軟性があり扁平です。耐熱性は低く、日光堅ろう性に乏しくすぐに黄変します。

私の子供の頃、やっと手に入れた真っ白な野球のサインボールを部屋に飾っていると、知らない間に焦げ茶色に変色してしまい、何故だろうって思っていました。

ホルマリンは、手袋用や衣料用革の鞣し剤としてクロム鞣し剤と併用して使用されていました。

野球のボールや武具などには、ホルマリンの単独鞣しを行っていました。

また、タンパク質との結合性が強いので、卵白やミルクカゼインを用いたグレージング

仕上げの固着液として、ホルマリンの10%溶液をスプレーで使用していました。今思えば、なんという恐ろしいことをしていたのでしょうか。ホルマリンの10%溶液をなんの防御もせず、ハンドスプレーで革に塗装していたのです。ホルマリンの刺激のために涙は止まらず、吸い込むと咽^{むせ}るので顔を背けて一気にスプレーをしていたのを思い出します。

当時は使用薬剤の危険性や毒性に関する情報も少なく、先輩達から教えられた通りに作業するのが普通でした。

現在では安全データシートをはじめとする情報が入手できるので、毒性の強い薬剤を使用する際は、それなりの防御がなされています。

毒性が問題となったホルムアルデヒドは、色々なところで規制が始まっています。

繊維関係では昭和49年から肌着など直接体に触れる物や、乳幼児用の衣類への規制が始まりました。

当時は繊維の樹脂加工が盛んに行われ、ワイシャツやズボンのパーマネントプレスといったものが発売され、主婦の嫌いな家事仕事で常に上位を占めていた、アイロン掛けからの解放ということで、ブームにもなりました。

木綿やウール、絹などは樹脂加工の必要はありませんが、合成繊維や再生繊維などは吸水性や防縮性を高めるために樹脂加工が必要なのです。

この樹脂加工に使用されていたのがホルムアルデヒドです。本来必要なかったはずの繊維製品にまで撥水、防縮、形状安定などの機能を付加するために樹脂加工が施されました。しかし、この樹脂加工によるホルムアルデヒド臭が問題になり始め、ついに当時の厚生省から規制が発令されました。

対象は24か月未満の乳幼児用と直接肌に着ける下着・寝衣・手袋・足袋で、アセチルアセトン法での検査で乳幼児用は検出されず（測定限界として吸光度差0.05以下）、肌着は75ppm以下でした。

しかしホルムアルデヒドという物質は最も簡単な構造のアルデヒドで、色々な樹脂の原料として使われており、最近の研究では我々の体の中でも生産されることが解ってきました。しかし、その生成・代謝機能については不明な点が多く残っています。

ちなみに、酒を飲みすぎた時の二日酔いの原因は血液中のアセトアルデヒドの増加で、ホルムアルデヒドではありません。

また、ホルムアルデヒドは移行しやすく、近くの物質にくっつきます。

以前、革中の6価クロムの還元植物タンニン剤を使用すると効果があると書きましたが、ホルムアルデヒドの吸着にも植物タンニン剤は有効です。

植物タンニン剤の特徴の一つに、ホルマリンと共に酸を加えて加熱すれば樹脂化するというのがあります。いわゆるフェノール樹脂です。そのため、接着剤の原料に植物タンニン剤を加えて作った物を壁紙の接着に使うと、室内のホルムアルデヒドを吸着するとして使用されています。

皮革業界でも日本エコレザー基準は、繊維の規制に準じた基準値を定めています。

私もエコレザー用の革を作ることがありますが、ホルムアルデヒドが検出されないはずの革から、ホルマリン鞣しを行ったドラムや革からの移行により、基準値以上のホルムアルデヒドが検出されたことがあります。

皮革の場合は繊維製品と違い、直接肌に着けることはないので関係ないと思い、ホルマリンを使用している場合もあります。しかし、前にも書いたように世界のスポーツメーカーの多くが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に加

入し、RSL (Restricted Substances List = 制限物質リスト) に基づいた規制を強めている現在では、業界全体としてホルマリンの使用を再考する時だと思います。

この問題の多いホルマリンに代わって登場したアルデヒド鞣し剤がグルタルアルデヒドです。これはホルムアルデヒドよりも皮への浸透は遅いですが、結合力は非常に強く、一度結合すると簡単には外れません。

また、ホルムアルデヒド同様に殺菌消毒剤としてや、細胞組織の固着剤として使われてきましたが、毒性に関しては同じです。

グルタルアルデヒド自体の毒性は強いですが、使われた革から遊離、移行することは無く、ホルムアルデヒド規制にも合格します。

しかし、使用時の注意が重要となります。

皮革業界ではBASF社がRelugan GT50という名前でグルタルアルデヒドの50%溶液を発売しました。しかしその後、毒性を緩和するために、色々な薬剤メーカーからポリアルデヒドや変性アルデヒドなどの商品が開発されていますが、グルタルアルデヒドの詳しい鞣し理論は未だ発表されていません。

アルデヒド鞣し革の一般特性は、柔らかく伸張性に富みますが、扁平で耐水性に乏しく黄変しやすいというものです。

アルデヒド鞣しの一つにセーム革という種類の革があります。

鹿などの繊維の細かい皮を原料として、タラ肝油などの魚油で処理するのですが、魚油が酸化するときに生じるアルデヒド類で鞣されます。タラ肝油などの主原料の入手が困難なために、現在ではグルタルアルデヒドを用いた製品が作られています。

この革は洗濯できることから、昔はガラス拭きなどに多く使用されていましたが、今では合成繊維に取って代われ、めったに見ることはありません。

アルデヒド鞣しは、タンニン鞣し、金属塩鞣しと並び、現在使用されている鞣し法の一つですが、まだ研究の余地がある鞣し法です。