
『クレーム事例から学ぶ革の特性18』

白い斑点の出現（2）

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

前回は革製品を使用中に白いものが革の表面に現れたというような現象について紹介した。今回は前回の事例に似て異なる事例を紹介する。これまでの報告¹⁾と同様にクレーム事例を示して、苦情の申出内容、外観観察、試験・分析等をとおして革の特性に基づく原因考察、並びに改善策などを考えてみたので参考にさせていただきたい。

2. 白や緑の粉末状の物質の出現

今回も製品使用中に白い粉状のものや緑色のものが付着していた、あるいは現れたという申し出があった事例を紹介する。

2.1. 革製品の苦情事例

(1) 白い粉末に関わる苦情事例

事例1：紳士靴の踵部分に白い粉末状のものが出てきていた（写真1-1、1-2）^{2,3,4,5)}

申出：ある日出勤時に、紳士靴（黒）を履こうとしたら、両足ともに踵部分に白い粉末状の物質が付着していて履けなかった。なぜこうなったか原因を知りたい。

何か有害物質が革から出ているのではないかと気になり販売店に相談を持ちかけた。相談を受けた販売店は対応に困り、直ちにメーカーに連絡し、現物を手渡し原因の究明を依頼した。販売店では、この靴は人気商品で定番であり、かなりの足数を販売してきたが、これまで

にこのような苦情を受けたことがないという。メーカーは、念のため安全が証明されるまでは同等品を全国の販売店の店頭から撤去したという。

外観観察：紳士靴の仕様は国産で、サイズ：25EEE、色：黒であった。足入れ口-踵部分を肉眼で観察すると、申出どおり紳士靴の踵部分と中敷き革の周囲にある穴の中には、写真1-1、1-2にあるとおりに明らかに白色の細かい粉末が両足ともに認められた。

原因：この白い粉末を採取して、No.206に紹介した白い粉末の見分け方⁵⁾とその表2に従って試験を試みた。その結果、この白い粉末は水には溶けなかった。温めても消えなかった。有機溶剤にも溶解しなかったため、ファットスプレー、ソルトスプレー、カビのいずれにも該当しなかった。

そこで、試料の白い粉末を蒸留水に溶かした水溶液に少量の濃硝酸を加えて煮沸したところ、黄色に呈色した。これを冷却してアンモニア水でアルカリ性にしたところ、橙黄色となった。この反応は、キサントプロテイン反応と呼ばれ、タンパク質の代表的な呈色反応である。以上の結果から、白い粉末はタンパク質であることが明らかとなった。また、写真1-3は、試料の白い粉末を光学顕微鏡で観察したものである。非常に細かいが大

きさ（粒径）はよく揃っていることがわかる。これに酸性染料 C.I. Acid Red 1 で染色したところ、全て赤く染色された（写真1-4）。これは、酸性染料がタンパク質のアミノ基に染着されたものと考えられた。

次に、この白い粉末を FT-IR（フーリエ変換赤外分光分析装置、赤外顕微鏡付）による顕微分析を行ったところ、図1に示すような赤外線吸収スペクトルが得られた。図中、(1)“白色粉”は試料の白い粉末で、(2)“皮膚”は対照として人体から採取した皮膚を測定したものである。吸収波長の位置がほとんど一致していることがわかる。この結果より、2つの試料のスペクトルは非常に近似しており、(1)の試料は(2)皮膚と同一の成分であることが確認できた。

以上より、試料の白い粉末は人体の皮膚の成分であることが明らかになった。その粉末が発見された場所から想定すると、この白い粉末は、おそらく足の皮膚表面の角質であると考えられた。すなわち、これは靴着用中の摩擦や摩耗によって踵部分の皮膚より剥離や脱落したもの（角質）が、靴下の繊維の間から抜け落ち、靴の隅に蓄積されたものと考えられた。すなわち、靴下の繊維の編み目が篩

いとなった。このため、篩いを通過できる大きさだけのものが通過して蓄積された。これが、ある一定の大きさ（粒径）のものが確認された所以である。着用者は革の中から出てきた何か有害物質ではないかと疑っていたようであるが、この分析結果によりその疑いは払拭された。通常、革から析出、あるいは、革に付着する白い粉末状の物質といえば、ファットスピーユ（fat spue）、ソルトスピーユ（salt spue）、カビなどが代表的である。スピーユは革の製造時の油脂や塩、あるいは着用時の発汗による汗の成分が蓄積されたものであり、万一出てくれば拭き取れば問題はない⁵⁾。このような角質の残留に関する事例は、繊維製品では時々発生しているようであるが、皮革製品では非常に珍しい。

(2) 緑色の粉末に関わる苦情事例

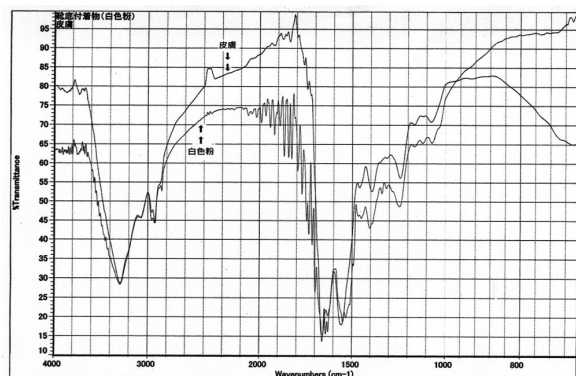
事例2：革ベルトの留め金付近の革が緑色に変色してきた（写真2-1, 2-2）^{6, 7, 8, 9)}

申出：ある日、袋物のショルダー革ベルトの断面付近が緑色に変色しているのに気づいた。よく観察してみると、革の断面から緑色の物質が出てきているように見えた。

いろいろと調べてみたところ、革はクロムなめしされるのが一般的であるという情報を得た。そこには、なめしに用いられるクロムは3価のクロムで緑色をしていると書かれていた。この緑色の物質はクロムなめしに使われたクロムが革の表面に出てきたのではないかと心配になった。クロムは身体に有害な物質だと聞いたことがあるので、これに触れても大丈夫かどうか心配になって購入店に相談した。

外観観察：持ち込まれた袋物の全体を観察

図1. FT-IR分析による赤外線吸収スペクトル、白い粉末と人の皮膚



したところ、緑色の変色部分は革ベルトの断面だけであった。革が緑色に変色しているというよりは緑色の物質が付着していた。緑色の部分は一部分だけであった。その周辺には金具が取り付けであった。

原因：この事例は以前No.199で紹介したものである。革の中から異物が析出してきたという苦情の中の一例として再度取り上げて紹介しておく。詳しくはそちらを参考にしてほしいが、ここでは概略を紹介しておきたい。

申出者本人は、バッグを使用中に気づいたのと、金具の間に見受けられたので外部からの汚染というよりきっと革の中から異物が出てきたものと思い驚いた。これが有害化学物質であった場合、身の危険があると考え、自分なりに書物やインターネットの情報を基に一生懸命調べたけれども原因を特定するに至らなかった。このため、止む無く販売店に相談した。

この緑色をした物質を採取し蛍光X線分析を行ったところ、銅、ケイ素、亜鉛そして微量の塩素が検出された。この結果からは申出者が心配していたクロムは全く検出されなかった。ケイ素や塩素は砂などを含む汚れ物質と思われた。銅と亜鉛が多量に検出されたことから、この革断面に付着した緑色の物質は、ベルトのバックルの真鍮（黄銅）が錆びたために生成された緑青^{ろくしょう}であると考えられた。この緑青が袋物を使用中にバックルから革ベルトの断面に移行して付着したものと思われた。この真鍮の錆びた原因は特定できていない。蛍光X線分析から塩素は微量であったことから、塩素を除外して錆びた原因を考察すると、次の①～⑤のようなことが考えられた。

タンナーサイド：①製革工程で使用した酸類が中和不足や水洗不足により革中に残留していた。②製革工程中に還元剤・中和剤として使用したイオウ化合物、特に、チオ硫酸ナトリウムが革中に残留していた。日本では水は豊富であるので水洗は十分に行える。一方、水が少ない国においては、水は非常に貴重であるので水洗をできるだけ簡単に済ませたい傾向にあると思われる。

製品メーカーサイド：③金具のメッキ不良。④使用した接着剤中に含まれるイオウ化合物の可能性も否めない^{6,7)}。

消費者サイド：⑤使用中に錆びを生じるような物質に触れた可能性も否めない。

なお、申出者が心配していたクロムについて少し触れておきたい。クロムには、主として3価（緑色）と6価（黄色）があるが、鞣し効果があるのは3価クロムであるので、鞣しに6価クロムを使うことはない。3価クロムには毒性はなく人間が生きていくために必要な微量必須元素である。一方、6価クロムは毒性が強く、その強い酸化作用から、6価クロムが皮膚や粘膜に付着した状態を放置しておくとう皮膚炎や腫瘍の原因となるので吸引や接触を避けなければならない。また、長期間の摂取は肝臓障害・貧血・大腸がん・胃がんなどの原因になると言われている¹⁰⁾。

3. まとめ

前回に引き続き、革製品を使用中に白い粉末状のものや緑色のものが付着、あるいは析出してきた事例を紹介した。これらは先の号で紹介したスプューやかびではなく、これらに非常によく似ているがそれ以外のものが原因となった事例であった。有害化学物質ではないかとの心配もあった

が、白い粉末については着用者自身の足の角質であった。また、革ベルトに付着していた緑色のものは付属金具の真鍮が錆びたために生じた緑青であった。先の号で紹介した白い粉末の見分け方で該当しないものについては、皮革専門の試験研究機関に相談されることをお勧めする。

4. 参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019)-No. 206(2023): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) 稲次俊敬:クレームの紹介,皮革科学, 50, (2), 104(2004)
- 3) 稲次俊敬:Technical sheet 靴の中から異物が出現 (析出)。人体にとって大丈夫?



写真1-1



写真1-2

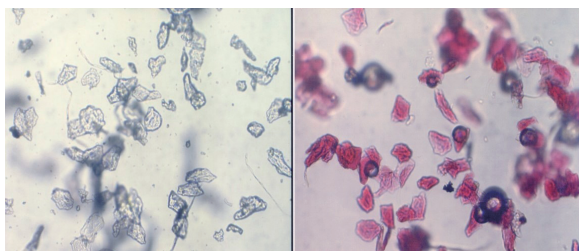


写真1-3

写真1-4

- No.07010(2007) 大阪府立産業技術総合研究所
- 4) 皮革ハンドブック, 310-313(2005): 日本皮革技術協会編
- 5) かわとはきものNo.206,27(2023): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 6) 稲次俊敬:講座 クレーム事例4, 皮革科学, 51(2), 53-55(2005)
- 7) かわとはきものNo.199,24(2022): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 8) 皮革工業No.11,9,(2000): 日本皮革技術協会,(社)日本タンナーズ協会編
- 9) 木原, 雀部ら:金属の百科事典, 丸善株式会社, 339, 604(1999)
- 10) <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%85%AD%E4%BE%A1%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%A0>



写真2-1



写真2-2