
『クレーム事例から学ぶ革の特性11』

収縮・硬化・変色（1）

NPO法人日本皮革技術協会 稲次俊敬

1. はじめに

今回は革製品の革が変性して収縮、硬化、そして変色したとして苦情となった事例を紹介する。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、現状観察、再現試験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. 収縮・硬化・変色

様々な収縮・硬化に関する相談を多く受けたが、そのほとんどが革に対する知識不足による取り扱い上の問題である場合が多いので、各々の事例を示してそれぞれについて解説する。(1)化学薬品が原因と思われる事例と(2)熱など他の原因と思われる事例を2回に分けて紹介する。今回は(1)について取り上げる。

2.1. 革製品の収縮・硬化・変色に関わる苦情事例

(1) 化学薬品が原因と思われる事例

事例 1：ハンドバッグが使用中に突如収縮・変形した²⁾(写真1)

申出：ハンドバッグを劇場の床に置いて観劇をしていた。帰宅すると、ハンドバッグが収縮して変形していたので驚いた。出かける前には、このような変形には気づかなかった。何かに触れたとか、日頃の手入れでも、特に手入れ剤等は使

用していない。革って使っているうちにこのように変形してくるものなのでしょうか？それともこのハンドバッグに使われている革が悪いのでしょうか？高額商品でもあり、大変気に入って購入したので、購入店に相談したが、これまでにこのような経験は全くなく原因はわからないという。このような申し出は今のところ、この1点だけであるという。

外観観察：革はオーストリッチで素上げ調の物である。ハンドバッグ全体を観察したところ、バッグは申出どおり収縮・硬化し大きく変形している。

原因：原因究明のためには破壊試験をしてもいいということであったので、収縮・硬化・変形（以下異常部位）した箇所と正常な箇所からそれぞれ革を採取し、蛍光X線による定性分析を行ったところ、正常部位の革に比べて異常部位からは塩素(Cl)とカルシウム(Ca)の元素が著しく多いことが認められた。このことから、異常部位には塩化カルシウム(CaCl₂)の多量な存在が認められた。

親水性の高い革に塩化カルシウムが触れると、革中に塩化カルシウムが吸収され、これによって革中の水分が脱水し、同時に革タンパク質が変性するために収縮・硬化することが知られている^{2,3,4,5,6,7,8,9,10)}。この現象を塩縮という²⁾。この事故事例についても同様のことが考えら

れ、塩化カルシウムによる革の収縮・硬化が起こったものと考えられる。一旦変性した革タンパク質は元どおりに修復することはできないので、このバッグは直せない。どういう状況でこのハンドバッグが塩化カルシウムに接触したかは定かではない。この物質は、乾燥剤としては非常に安価で取扱い易いことが好評で近年普及が進んでいる。また、冬季には融雪剤、凍結防止剤として使用されており路面には充満している。この物質は、このように気づかないところで、身の回りにはいくらかでも存在している。

聞き取り調査によると、2月の出来事であることと、「劇場の床に直接置いていた」という。このことから、路面の融雪剤が靴や傘、衣類に付着したまま劇場内に持ち込まれ、床上に溶液状態で存在していた。しかし、暗がりでは気づかずにその上にハンドバッグを置いてしまった。このため、この溶液が革に吸収されて、その結果、先に述べたような化学反応が起こったとも考えられる。あるいは、電車の床の上やバス停などのベンチに付着していた塩化カルシウムを含む溶液に接触したのかもしれないし、車等の泥はねによるものかも知れない。雪国に関わらず、凍結の可能性のある橋の上やカーブ、高速道路などには、凍結防止のためにこの塩化カルシウムが使用されることが多い。

対策：このような素上げの革を使用したデリケートな革製品を安易に床やベンチなどに置かないことである。また、道路維持管理者には、凍結防止剤として環境配慮型塩類への切り替え、すなわち、無塩凍結防止・融雪剤が普及することを望みたい。

事例 2：革手袋が保管中に収縮・硬化・変色した^{8,9,10)}(写真 2-1)

申出：タンスに保管していた赤色鹿革手袋が収縮・硬化・変色・変形して使用できなくなった。特に寒い日に使用したが、たき火などしたこともないし、熱いものを触ったような覚えもない。非常にソフトな手触りのいい革手袋で非常に温かく大変気に入っていたのでこのようになってショックだ。購入した百貨店に相談したが、このような経験はないという返事であったが、今後のために原因究明に協力してもらえることになった。

外観観察：申出どおり革は鹿革素上げの手袋であった。火気などに触れた形跡は認められない。手袋の左手(写真左側)に比べて、右手の手袋は全体に縮んでしわが多くなっている。また、黒く変色して硬く変形している。

原因：収縮・硬化した部位の革を事例 1 と同様に蛍光 X 線分析したところ、カルシウムと塩素が多量に検出され、塩化カルシウムによる現象と想定された。聞き取り調査から、タンスの中に塩化カルシウム系の除湿剤の使用が確認された。このことにより、塩化カルシウム系の除湿剤の溶液が何らかの原因で漏れ出してこの革手袋に触れた。その結果、事例 1 と同様の現象が生じたものと思われた。

対策：革製品のようなデリケートなものとしての除湿剤には、塩化カルシウム系の物は避ける。乾燥すれば繰り返し使用ができるシリカゲル系のものの利用をおすすめする。類似の事例として、写真 2-2 に財布(黄色)、写真 2-3 にクロコダイルのバッグ(黒)の収縮硬化事故事例を紹介しておく。

事例 3：羊革の銀付きコートをクリーニ

ングに出したところ、一部分が収縮硬化した状態で納品された²⁾ (写真3)

申出：皮革製品を専門に取り扱っているクリーニング店である。革衣料をクリーニングして納品したところ、部分的に収縮硬化しているとクレームが寄せられた。クリーニング工程中で起こったことかどうか、また、素材である革に原因があって生じた現象かどうか知りたい。いずれにせよ、何が原因でこのようになったのかを知りたい。

外観観察：革衣料の後ろ衿ぐり部が収縮・硬化し、銀面模様（毛穴）も見当たらない。この革衣料のその他の部分では同様の現象は全く見られない。

原因：収縮・硬化した部位の革を事例1、2と同様に蛍光X線分析したところ、カルシウムと塩素の元素が多量に検出され、この収縮・硬化現象は塩化カルシウムによるものと考えられた。クリーニング工程において、塩化カルシウムを使用することはなく、工場内にはこれに関連する薬剤はない。クリーニング後の保管場所には、空調設備を備えており、塩化カルシウム系の除湿剤を用いることもないので、工場内でこれに触れることは考えられない。したがって、この革衣料が所有者の下にあるとき（クリーニングに出す前まで）に、例えば、保管中に塩化カルシウム系の除湿剤の溶液に革衣料が触れた可能性がある。収縮・硬化部位が後ろ衿ぐりという隠れた場所であり、クリーニング店の店頭での受付時とクリーニング前の検品時において、衿の後ろ側の革が変形していることの確認を怠り、この革衣料の異常に気付かなかった可能性がある。

対策：所有者は保管中には除湿剤の管理を十分に行うこと。できれば、塩化カルシ

ウム系の除湿剤の使用は避け、シリカゲル系の除湿剤を使用すること。また、どうしても塩化カルシウム系の除湿・乾燥剤を使用する場合には、交換時期（新品時は顆粒の個体である。吸湿するとその水分をベースとした水溶液の中に溶解する。この完全に溶解した時期）を誤らずに適宜交換することと、交換時に吸湿した塩化カルシウム溶液を革に絶対に接触させないように注意すること。一方、クリーニング店においては、受付時やクリーニング前の検品を厳密に行い、何か異常が見つければ、所有者にそのことを伝えて確認を取ること。また、この状況を写真に残す等詳しい情報を記録しておくことも必要である。

なお、類似の事例を事例4、5、6として下記のとおりで紹介しておく。

事例4：牛革の銀付きスカート（黒）を保管中にファスナーの横部分が収縮・硬化した²⁾ (写真4)

事例5：羊革のスエードハーフコート（茶色）を保管中に、一部分が収縮硬化した状態で見つかった (写真5)

事例6：紳士ロングコート（グレー）を保管中に収縮して硬化した (写真6)

申出：事例4、5、6は、ほぼ同等の申出であった。寒くなってきたので使用しようと思ってタンスの中に畳んでしまっていたスカートやコートを取り出したところ、お尻の部分や背中部分が円形状に収縮して硬くなっていた。伸ばしたり引っ張って見たが元どおりにはならない。これでは着て出られないので、何とか直したい。同時に、なぜこのようになったのか原因を知りたい。

外観観察：事例4、5、6共通して円形の部分を中心に放射線状に革は収縮硬化して

いる。また、光沢が無くなり、周りを引きつったようなしわができ銀面模様（毛穴）も確認できない。

なお、原因と対策は事例 2 と同様である。

事例 7：靴の中に靴用の乾燥剤を入れて保管しておいたら靴が収縮・硬化した²⁾（写真 7-1）

申出：シーズンが過ぎたので、汚れを取り保革油などを使って手入れを入念に行った上で、靴の中に、靴用の乾燥剤を入れてしまっておいた。半年後、着用しようと思って靴を取り出したところ変形していて驚いた。

原因：保管中にかびなどが繁殖しないように乾燥剤を靴の中に入れていた。乾燥剤は靴用の塩化カルシウム系の除湿剤であった。このタイプの乾燥剤は吸湿後の水溶液が飽和状態になり、その結果漏水し、それを革が吸収したために収縮硬化現象を起こしたものと考えられる。

同様の事例として、写真 7-2 を紹介する。左足の甲部分は右足の同様の部分と比べて明らかに艶が無くなり縮んでいることが認められる。また、縮んで反り返っている。この事例も事例 2 と同様に塩化カルシウム系の除湿剤を使用していたことが事前の聞き取り調査からわかっている。

対策：塩化カルシウム系の除湿剤を使用する時には、適宜交換することを忘れないようにする。

事例 8：紳士靴の本革底に大きな穴が開いて破損した²⁾（写真 8）

申出：雪国であるが、本革の靴底（アウトソール、表底ともいう）の紳士靴を濡れた路上で繰り返し着用したところ、底革

に大きな穴が開いて水が靴の中に浸入してきた。驚いて靴底を確認したところ、本革底は擦り減り大きな穴が開いていることに気づいた。何かを踏みつけて穴が開いたのであれば、足裏に違和感やけがをするなど気づいたと思うが、そのような経験もない。

外観観察：靴全体を観察すると、靴そのものはかなり履き古されたものであることがわかる。申出のとおり本革底はかなり擦り減り、中心に穴が開くほど著しい破損が確認された。破損個所の底革は硬くなっていて非常に乾いた状態に感じられ、枯れた木製品か紙のような感触であった。

原因：靴底の破損個所から革を採取し、蛍光 X 線分析を行ったところ、この破損部からも塩化カルシウムの存在が確認された。歩行中の摩耗・摩擦に加え、雪国の路上に蓄積された塩化カルシウム溶液を革が吸収し、先に示した種々の事例と同様に革の中で革タンパク質と塩縮という化学反応が生じたものと考えられた。この塩縮箇所には歩行による体重が付加され、また、日頃の着用による摩耗摩擦（劣化）との相乗効果によって革の損傷度合いが促進されて靴底の革が急激に破損したものと思われた。

対策：冬季は、路上にある塩化カルシウムに接触する機会が増えるので、この季節は合成底の靴の着用を薦める。

事例 9：バッグを押し入れにしまっておいたところ、革製の肩紐（茶色）が硬くなって濃い茶に変色して縮んでいた（写真 9）

申出：有名ブランドの大形のバッグを押し入れにしまっておいたところ、革製の肩紐が硬くなって変色して縮んでいて驚い

た。保管中に革が劣化したのでしょうか？革って、耐久性の優れた素材だと信じていたので、ブランドに裏切られたような気持ちだ。

外観観察：バッグは大形ではあるが、手提げタイプとリュックタイプの2種類の使い方のできる仕様である。バッグの全体を観察したところ、本体の素材には全く異常は見られず、収縮・硬化している箇所は、申出どおり肩紐に使用されている革の部分だけであった。この革は植物タンニン鞣しきなりの生成(素上げ)革である。

原因：この事例についても、収縮硬化部分の革に関して蛍光X線分析を行ったところ、先の事例と同様に塩素とカルシウムが著しく検出された。その結果、塩化カルシウムによる革の塩縮と結論付けられた。何らかの原因で、押し入れに入れた塩化カルシウム系除湿剤が吸湿した水溶液にこの革が触れたものと思われた。対策は事例7と同様である。

3. 塩化カルシウムの特性

ここで、改めて塩化カルシウムの特性について触れておくと、この物質の化学式は CaCl_2 で表され、海水など自然環境の中に広く存在する毒性の少ない物質である。無水物は白色で水やエタノールによく溶ける。水に溶けると発熱する。この性質を利用して道路の凍結防止剤として利用される。積雪に備え橋梁の両端に備蓄されている。また、潮解性と強い吸湿力を持つので、乾燥剤の利用がある。さらには、この性質を利用してグラウンドや未舗装の道路に散布して塵や埃の舞い上がるのを防ぐために用いる。クレーやアンツーカーのテニスコートや野球のマウンドの土などに適量散布して固めることにも利用されている。豆腐の凝固剤としてにがりが使われる。こ

のにがりの成分が塩化カルシウムや塩化マグネシウムであり、これらが大豆から得られた豆乳タンパク質(グリシニン)と架橋反応してゲル状の豆腐ができる。この時に、脱水と凝固が生じる。

また、塩化カルシウムの塩化物イオンが金属を強く腐食させる性質もあるので廃棄の時には容器も含めて要注意である^{11,12)}。

塩化カルシウム系の除湿剤はプラスチックのボックス型密閉容器の中に塩化カルシウムが固体(粒状)の形で入っている。上部には吸湿シートが張っており、ここから吸湿する。水蒸気は通すが水は通さない構造のシートである。塩化カルシウムには潮解性があるので、空気中の水分(水蒸気)を吸湿するとその水分に徐々に溶け込み水溶液になる。その吸湿水分によって個体が完全に溶解して水溶液になった時が交換時期となる。この容器の透湿シートは転倒しても逆流しない構造になっているが、事故事例から検証すると、場合によっては漏れ出すことがあるようだ。なお、この漏れ出した塩化カルシウム溶液に触れた革は全て塩縮を生じる訳ではない。革の中に浸入(浸透)して初めて、革タンパク質と反応するのであり、その結果、革は変性し収縮硬化するのである。すなわち、濡れやすい(親水性の高い)革の場合にのみ生じる現象である。要するに、革が濡れなければこのようにはならない。濡れやすい革といえば、素肌感覚の革、すなわち、素上げ革やアニリン仕上げ革、植物タンニン鞣し革などが該当する。革製品でいえば革らしい革、高級素材を用いた製品が被害を受けやすく、これらは、特に要注意ということになる^{8,9,10)}。因みに、事故事例で紹介したような革手袋、革衣料、財布・小物、本革底の靴、オーストリッチやワニのようなエキゾチックレザーを用いた製品が要注意である。

なお、万一、塩化カルシウム溶液が革に付着した直後なら、できるだけ早く水洗いし、乾かしながら、途中何度も軽く伸ばし変形を最小限に抑えることを勧める。この際、手に直接触れないようにゴム手袋をして取り扱うことが肝要である。手に触れたら、よく水で洗い流すことである。同時に、金属製の容器の中での作業は錆を生じさせるので厳禁である。ただし、塩化カルシウム溶液に革が触れてから長時間経過したものは、元どおりに修復することはできない。

4. まとめ

今回は革製品が化学薬品に起因して収縮・硬化・変色した事例を紹介した。今回取り上げた塩化カルシウムは融雪剤・除湿剤として身近にあり、極めて多くの種類の革製品で事故を引き起こしている。収縮・硬化・変色部分は塩化カルシウムによって革タンパク質の一部が変性したためである。乾燥剤にはシリカゲル系除湿剤が推奨される。融雪剤も環境配慮型塩類の切替えを一日も早く進めてほしい。

このような事故を防ぐために、今後、皮革製品の取扱い冊子には必ず乾燥剤に関する注意書きが必要である。以上、皮革製品の取扱方法や保管方法の参考にしていただければ幸いである。

5. 参考文献

- 1) かわとはきものNo.189(2019)-No.199(2022): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 2) 皮革ハンドブック, 303~305(2005): 日本皮革技術協会編
- 3) 新版皮革科学, 264(1992): 日本皮革技術協会編
- 4) 総合皮革科学, 242(1998): 日本皮革技術協会編
- 5) 皮革工業No.11, 8, 10, 38(2000), 日本皮革技術協会, (社)日本タンナーズ協会共編
- 6) 倉田彰夫: Q&A 梅雨時の革靴の手入れ法, 皮革科学, 39(1), 115(1993)
- 7) 寺嶋真理子: Q&A 押入れ乾燥剤による革衣料のダメージ, 皮革科学, 39(1), 28(1993)
- 8) 皮革に関する応用講習会テキスト(2017): 皮革消費科学研究会編
- 9) 皮革の知識講習会テキスト(2018): クレーム事例から学ぶ革の基本的な特性: 東京都立皮革技術センター編
- 10) 稲次俊敬: 皮革の知識講習会テキスト(2021): 革の特性(染色堅ろう度・構造・水分・熱)と取扱方法の関係を学ぶ: NPO法人日本皮革技術協会編
- 11) 科学大辞典 第2版, 159-160(2005): 財団法人国際科学振興財団編
- 12) オックスフォード科学辞典, 88(2009): (株)朝倉書店



写真1



写真2-1

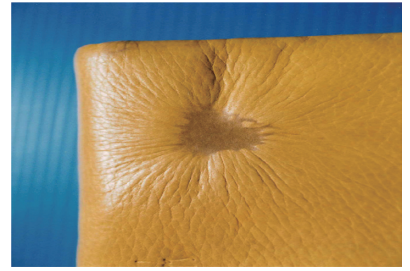


写真2-2



写真2-3



写真3



写真5



写真4



写真7-2



写真6



写真7-1



写真8



写真9