
『クレーム事例から学ぶ革の特性17』

白い斑点の出現（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. 白い斑点の出現

今回は、製品使用中に白い斑点や粉状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) ソルトスピーユに関わる苦情事例

事例1：紳士靴の踵部分が白く変色して履けない（写真1）

申出：ある日出勤時に、いつも通勤に使っている紳士靴（黒）を下駄箱から取り出すと踵の部分が白く変色していて履けなかった。愛用しているので何とか修理ができるなら直してほしい。

事例2：カジュアルシューズ（茶、男性用）の甲部分に白い粉状のものが付着していた（写真2-1）²⁾

申出：早朝のウォーキングを日課としている。この革靴は足にフィットして非常に履き心地がいいので毎日のように履いて

楽しんでる。少々雨天であっても歩かないと気持ちが悪く傘を差さずに雨合羽を着てでもこの靴を履いて歩いている。しかし、ある日、靴の甲部分に白い粉が付いていることがあることに気づいた。最初は、ウォーキング中に路上の汚れが付いたものと思って拭き取っていたが、度々同じような白い粉状のものが同じ所についているので気になって購入店に相談した。

外観観察：事例1については、紳士靴は申出どおり踵部分を中心に白くなっていた。実体顕微鏡で観察すると、変色というより何か白い粉末状のものが付着していることを確認した。事例2も実体顕微鏡で観察すると甲部に何か白い粉末状のものが付着していたので、このいずれの事例もカビが原因であることが疑われた。

原因：事例1は、聞き取りによると、数日前に土砂降りの雨の中帰宅した。靴下もびしょびしょになるくらい靴はかなり濡れていたため、翌日は別の靴を履いて出勤したという。また、この靴は、ひどく濡らしてしまったので表面の水滴や靴の中底などを乾いたタオルでよく拭き取った後、翌日、中敷を取り外して風通しの良いところで陰干しをした後、よく確認をせず下駄箱にしまっておいたということであった。

事例2も聞き取りをすると、事例1と同様に雨降りの日に履いたために靴が濡れてしまったという。靴はそのままにして乾くのを待っていたところ、数日後完全に乾いたら白い粉状のものが残っていたということであった。

デジタルマイクロスコープ（写真2-2）や走査型電子顕微鏡（SEM）（写真2-3）を用いて、事例1、2両方の白い粉末状のものについて観察すると、白い粉末状のものからはカビの菌糸・胞子に該当するようなものは見当たらなかった。また、SEM写真2-3からはこの粉末は針状や斜方状の結晶であった。

靴が雨などによって濡れると、革の中に浸透した水分が革中に存在する塩を溶解する。そして、この水分が蒸発するとき、水に溶解したこれらの塩類が革繊維の中を毛細管現象で伝わって革表面に運ばれる。乾燥後、革表面にこの塩類だけが残る。これらが原因物質である白い粉末である。これらをソルトスピー（salt spue, salt spew）と呼んでいる^{2,3,4,5,6,7}。この塩の由来は製革工程中で使用された塩類が主で硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムなどである。また、靴を着用中の発汗による塩分が日々革中に蓄積されてきた塩分もそれに該当するものと思われる⁸。

対策：ソルトスピーを除去するには、タオルなど布を水で濡らした後よく絞ってからよく拭き取り、もう一度靴を良く乾かす。乾燥後、乳化クリーム（靴墨等）を塗って手入れをしておくといよい。これは濡れなければ起こらない現象である。要するに、このタイプの革靴は濡らさないことが原則である。しかし、日常生活において靴を全く濡らさないことは非現実的で避けようがないので、このような

現象が起きた場合には、先に述べた手順でこまめに手入れをすれば問題はない⁷。このような現象を引き起こす革は、靴のみに関わらずアニリン仕上げ革や素上げ革を用いた、いわゆる高級な革製品で起こるので要注意である。

（2）ファットスピーーに関わる苦情事例

事例3：服装ベルト（茶系）が白ぼけてきて使えない（写真3）

申出：服装ベルト（以下ベルト）を使用中に何か白ぼけてきて色の鮮明さがなくなってきた。また、ベルト表面を触ると少し脂っぽく蠟のような感触がある。蠟のようなものを塗ったことも触れたこともないし、何か汚れが付いたとも思えない。購入店に相談したが、全くこのような相談を受けた経験がないのでよくわからないという。その一方、私の使い方に問題があったのではないかと言われたが思い当たる節もないので、そのような回答には納得がいかない。特に、ベルト以外に使用したこともなければ油まみれになるような特殊な環境に出かけた記憶もない。これまで使っていたベルトではこのようになったことはない。また、休日出かけるときにカジュアルな服装に合わせて使用しているだけなので、使用頻度はそれほど多くないと思う。日ごとにだんだん白ぼけた感じがひどくなるようで気持ちが悪い。私の使い方が悪かったのでしょうか。何が原因かわかれば教えてほしい。

外観観察：ベルトは申出どおりベルトの表面部分に白い粉が付いたような状態であった。

実体顕微鏡で観察しようとする、白い粉末は消失して少なくなる傾向があり実態がよくつかめなかった。これは顕微

鏡に付属する照明から発する熱によって消失したものと思われた。

事例4：革製婦人コート（紺色）の革表面に線状に白いものがついていて除去できない（写真4-1）²⁾

申出：洋服ダンスに保管していた革製婦人コートを取り出したところ、コート全体に亘って革表面全体に白いものがあるのを見つけた。カビかと思ったので慌ててダンスの中の他の衣類について調べてみたが、ほかの衣類にはカビのようなものは一切見当たらなかった。このコートだけこのようになったようなので何とか取り除こうと、乾いた布で拭き取ろうとしたが取れなかった。そこで、中性洗剤を加えたぬるま湯に付けた布を固く絞って拭き取ろうとしたが革表面が水をはじいて除去できなかった。何か撥水が効いているように思われた。一体全体、これは何なのでしょう。革の中から何かが出てきたようで気持ち悪い。これは有害化学物質ではないかと心配である。

外観観察：このコートは成牛銀付き革であった。申出どおり革表面の全体に亘って白いものが付いたような状態であった。革表面に付着した白いものを実体顕微鏡で観察したところ、開いた微細な穴から革表面に何かが出ているように見えた。まるで絵の具をチューブから絞り出したときのように革の内部から蛇行して革表面に出ているように見えた。これをエトキシエタンで脱脂した脱脂綿を用いて軽く拭き取って採取した。それをSEMで観察すると、写真4-2のようであった。それによると樹脂のようなものが蜘蛛の巣を張ったように展開していることが認められた。これらは連続しており、一部では折れて切断している状態が

観察された。また、これらは少し加熱すると溶解した。また、有機溶剤を一滴滴下すると溶解して一旦消失する性質があった。これがカビであれば加熱や有機溶剤で溶解することはない。これらの結果から、また、SEM観察からも菌糸・孢子などは認められなかったのでカビではないことは明らかであった。

事例5：保管中の革コート（黒）が白く変色して売りにならない（写真5-1）

申出：販売の時期が迫って来たので、保管していた倉庫から革コートを出してきたら革表面全体が白くなっていて驚いた。これらは半年前に納品され、倉庫に保管する前に製品を入念にチェックしたが、その時にはそのようなものは見当たらなかった。保管中に、カビが生えたのではないかと疑ったがカビのようでもないように思えた。一体何が付いているのでしょうか。販売に間に合わせたいので、取り除くなど直すことはできるのでしょうか。

外観観察：このコートは豚革スエード製であった。全数確認したがいずれも程度の差はあるものの申出どおり革表面に白いものが付いたような状態であった。ただ、過剰に付着している部分、軽度である部分、全く認められない部分などさまざまであった。

原因：事例3~5の白い粉末を分析すると、ワックス、高級脂肪酸、シリコン化合物や石油系パラフィンなど室温で固体の脂肪が主成分であることがわかる³⁾。これらの脂肪の由来は、もともと動物の生体中に存在する地脂（じあぶら）と呼ばれる脂肪と皮革製造時に使用される加脂剤中の油脂の2種類ある。このように油脂

が主成分のスピューをファットスピュー (fat spue, fat spew) と呼んでいる^{2,3,4,5,6,9,10,11,12}。

写真5-2は、羊(ウールシープ、毛用種)の革の背筋にファットスピューが析出した例である²⁾。写真の上側が頭部で下側が尻部で白くなっているところは背部である。この白くなっているものは羊の地脂である。生体中に脂肪を多く含む羊や豚の皮では、準備作業における脱脂が非常に困難で、写真に示すとおり背筋を中心に地脂が残留しやすい傾向がある。このため、スピューの原因が地脂の場合、革製品の中で局所的に発生する。一方、加脂剤が原因の場合は、革製品全体に均一に発生する傾向がある。このようなスピューの発生状況の違いから発生原因を明らかにするときの判断材料になる。したがって、この判断指標に従うと、事例3、4は加脂剤が、事例5は地脂が原因と推測された。

ファットスピューの発生には、スピュー成分である遊離固形脂肪分の量的な問題や物理的特性が大きな影響を及ぼしていると考えられる。スピュー成分としてパルミチン酸やステアリン酸などの高級飽和脂肪酸が多く検出されるが、同時に不飽和脂肪酸も検出されることが多い。一般に、不飽和脂肪酸は融点が低く、ある程度ファットスピュー中に存在することにより低温下でスピューの物理的性質に影響を及ぼして移動性を高める効果を与えている可能性がある。また、最も重要な要因として、高い湿度や濡れなどによる革中の吸着水分いわゆる自由水の挙動が大きく関与していると考えられる。この水分が蒸発するときスピューと一緒に革繊維の中を抜けて革表面に移動する。乾燥後、革表面にこのスピュー(油

脂)だけが残るものと考えられる³⁾。このファットスピューは高湿度になる梅雨時と空調設備の普及による寒暖差が結露を生じやすい冬季に発生しやすい傾向がある。

この現象は革衣料やベルトだけに生じるのではなく、鞆、袋物などでも多く経験している。要するに、ソルトスピューの場合と同様に素上げ革やアニリン仕上げ革のような革で起きることが多い。

対策：地脂が原因の場合、脱脂を十分に行うことが必要である。近年、これまで有効な脱脂剤が規制化学物質に指定され使用できなくなった。このため、代替の脱脂剤を適用しているのも、特にこれまでどおりの効果が期待できているかどうかの確認の必要がある。脱脂が完全に行われているかを確認するためには、脱脂工程後の皮中の脂肪分の測定を行うことで確認することができる。

現在、食肉市場において、グルメ志向から牛肉も霜降りの肉の需要が高まり、その要望に応えるような肥育や品種改良がなされる傾向にあるといわれている。このため、これらから産出される牛皮も当然多脂になっている傾向があると考えられ、牛皮を扱うタンナーにおいても脱脂工程ではこれまでとは異なる対応、すなわち羊や豚の皮を扱うような脱脂方法を考えていかななくてはならないと思われる。

ファットスピューは完全に防ぐことは困難であるが、対処方法として、ドライクリーニングによって遊離脂肪分を取り除くこと、あるいは低融点の油剤を添加して固形脂肪を溶解することなどによって軽減できる場合もある²⁾。

(3) カビに関わる苦情事例

事例6：紳士靴の甲革全体に白い粉末状のものが見られる（写真6-1）²⁾

申出：この紳士靴は非常に履きやすくて大変気に入っていたので、同じ仕様の靴を3か月前にもう1足購入した。靴は2日交替で履くと蒸れにくいと何かで読んだことがあるので、そのように交互に履くようにしていた。5月のゴールデンウィーク明けに、出勤時に靴を下駄箱から取り出したところ、後から購入した方の靴の甲革全般が白くなっていた。他方の靴にはこのような状態は全く見当たらなかった。最近購入した方の靴の革が異常ではないか。

外観観察：メーカーの情報を調べてみると、紳士靴の素材は成牛銀付き革であった。新旧2足の靴が持ち込まれていたため、それぞれの仕様を確認したところ、同一の仕様であることが確認できた。新しい方の靴の甲部全体に申出どおりの白い粉末状のものが認められた。

原因：この靴の甲部から白い粉末状のものを採取し、SEMで観察したところ、写真6-2のようなカビの菌糸・胞子を確認した。この結果、この靴の甲革全体に存在する白い粉末状のものはカビであることがわかった。同じ仕様の靴であっても使用環境や使用条件が異なると全く別の挙動を示す。例えば、先に購入した方の靴は晴天時に主に着用していていつも乾燥状態であった。一方、新しい方の靴は、雨天に使用后、特に手入れなどせずに長期に放置していた。このためにカビが繁殖したものと考えられた。

対策：1) 革製品の保管には、できるだけ乾燥した部屋を選び、革衣料のような製品は折りたたんだりしないよう大きめのハンガーなどに掛け、ゆったりと保管す

る。表面処理をしていない紙や通気性のある不織布などで簡単に包装することを薦める。製品によってはビニル袋に包んで保管することもあるが、ビニル袋表面で結露して生じた水滴を革が吸水してカビが生えることがあるので、この方法はお薦めできない。やむを得ずビニル袋の中に保管する場合には、袋を密閉し、市販の除湿剤を入れておく。除湿剤としては吸湿容量は小さいがシリカゲル系除湿剤を使用する。塩化カルシウム系除湿剤を用いると、吸湿後の除湿剤溶液が溶出して革に付着した後、革の中に浸透する可能性がある。このとき、この溶液は革を変性させて革製品が収縮硬化して再生不能となってしまうので、このタイプのものは使ってはいけない。この事例は「かわとはきものNo.200」に紹介しているので参考にしてほしい¹³⁾。

2) 革製品が濡れた時には、乾いた布やタオルで表面の水分を速やかに取り除く。例えば、靴の場合には、靴の中の水分を取り除くために、新聞紙、ティッシュペーパーやキッチンペーパーなどを詰め込みこれらの紙などに水分をできるだけ吸水させる。そのあと、シューキーパーをして風通しの良い日陰でゆっくりと乾かすことが肝要である。できれば、半乾きの時を見計らって足入れをし、少し歩行をして形を整えてやると革の収縮や硬化を防ぐことができる。すなわち、革中の水分が乾燥するとき、革繊維間において革繊維同士が付着して固まる。この現象を革繊維の膠着というが、半乾きの時に足入れをして革繊維をもみほぐすことができれば、この膠着現象を防ぎ、その結果生じる革の縮みを防ぐことになる。このような手入れ方法は、靴のみに限らず、革手袋や革衣料などが濡れた時にも

有効である。

カビが発生しやすい条件は、例えば表1のとおりで、カビの繁殖には、季節は無関係で水分と栄養、空気、最適温度が満たされる限り繁殖し続ける。また、革中には、植物タンニン、油脂、仕上げ剤、汗などを含んでいるので、これらを栄養源として繁殖する可能性もある。日本の気候は高温多湿でカビの繁殖には最適な環境であるともいわれている。さらに、エアコンの普及により室内は年中表1にあるような温湿度環境になることが多いため、カビにとっては絶好の生活空間といえる。

表1. カビが発生しやすい条件

温度	20℃～30℃	季節に無関係
湿度	70%以上	湿度が上がるほど増殖しやすい
栄養	食べかす、 皮脂、埃	特に、有機物が栄養素となる
酸素	空気	

したがって、カビを繁殖させないためには、表1の条件を満たさなければいけないことになる。革製品に付着した皮脂や食べこぼしなど汚れを拭き取り手入れを入念に行った後、低湿度、低温の環境下に保管すること。できれば、何らかの方法で脱酸素状態が保てれば完璧となる。カビの除去方法は、銀付き革の場合、布を使って拭き取り、十分陰干しして乾燥させる。その後、ブラシで縫い目や合わせ目に残ったカビを丁寧に払い落とす。起毛革の場合にもスエード用のブラシを用いて丁寧に払い落とす。製品にキズをつけないようにできれば掃除機を使っても良い。作業するときには、必ず戸外でマスクとゴーグルをつけて風上に立って行う。作業後は衣服を着替えて手や顔に付着したカビを洗い落とすことを忘れてはならない。また、カビの除去に有機溶剤

や漂白剤を使用すると、塗膜剥離、塗膜の劣化、シミ、変色などの損傷を及ぼす可能性があるため、それらの使用は絶対に避けなければならない。

新聞紙上などで「牛乳を使って拭き取るとカビの除去と同時に革に栄養を与えるのでよい」というような記述を見かけることがあるが、この方法は誤りである。この方法によると一見カビの除去ができたように見えるが、実際には、革の毛穴の隅々まで牛乳が浸入し、カビに栄養を与えることになり再繁殖の原因となるので、このような方法は決して行ってはいけない。

以上、革表面に現れる白い粉末には、(1)、(2)、(3)で紹介したソルトスピュー、ファットスピュー、カビ以外に汚れの付着の場合もある。革表面に現れたこれらの白い粉末を区別する方法として表2に従うとよい。水拭きして消えるのがソルトスピュー、初期のかび、浸透していない水性汚れで、消えないのがファットスピュー、油性汚れである。加熱して消えるのがファットスピューの特徴である。有機溶剤を浸した綿棒などで拭いても消えないのがソルトスピューと水性汚れである。但し、スエードなどの起毛革の場合、これらの判定は難しい。

要するに、ファットスピューまたはソルトスピュー、あるいはカビの発生を抑えるためには、革を濡らさないようにすることと湿度の高い所に置かないことである。もし、濡れたら素早く革から水分を除去することが重要である。

革に防・撥水処理を施すことによって革が濡れにくくなり、また、早く乾燥させる効果が期待できる。

表2 白い粉末の見分け方

白い粉末種類	水ぶき	加熱	有機溶剤 (石油、シンナー)
ファットスピーユ	×	消失	消失
ソルトスピーユ	消失	×	×
カビ	消失 ^{*1}	×	消失 ^{*1}
汚れ	油性	×	×
	水性	消失 ^{*1}	×

×：除去不能、あるいは変化のないことを表す

*1：起毛革や革の奥深くに浸透したもの、長期に亘って放置したものには適さない。

カビや水性汚れの軽度なもののみに該当。

3. まとめ

革製品を使用中に白い粉末状のものが付着、あるいは析出してきた事例を紹介した。いずれの事例も水分が介在して起こる現象である。我が国は高温多湿環境にあることを忘れず、それにうまく順応することが大切である。すなわち、革製品の使用時に濡らさないこと、濡れたら即座に水分を拭き取ること、食べこぼしなど汚れを除去し手入れを行うこと、保管中には乾燥状態を保つことなどが大切である。なお、革製品が濡れた時には決して急激な熱を掛けることで乾かさなことを忘れてはならない。

事例のような現象の発生を防ぐには、消費者サイドに革の特性と取扱い方の正確な情報提供が必要である。

4. 参考文献

- 1) かわとはきものNo.189 (2019) -No.205 (2023): 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, 310-313 (2005): 日本皮革技術協会編
- 3) 佐藤恭司, 皮革表面に発生した白い物質の分析, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 14, 39-42 (2000)
- 4) 新版皮革科学, 240-241 (1992): 日本皮革技術協会編
- 5) 総合皮革科学, 237-238 (1998): 日本皮革

技術協会編

- 6) Jean J. Tancous: SKIN, HIDE AND LEATHER DEFECTS, 270-275 (1986): Leather Industries of America Laboratory University of Cincinnati
- 7) 皮革工業No.2, かわと技術の疑問, 52(1989), 社団法人日本タンナーズ協会、日本皮革技術協会編
- 8) 奥村章, クレーム事例5 靴のソルトスピーユの成分に関する検証事例, 皮革科学, 51, 3, 119-120 (2005)
- 9) Kyoji.Sato, The Proceeding of 4th Asia Int. Conf.of Leather Sci. and Tech.39 (1998)
- 10) Daniele Nayglio, Mechanisms involved in the formation of fatty spues, Leather, 203, May,44-48 (2001)
- 11) Jean J. Tancous, A study of fat spew by Gas Chromatography, Journal of the American Leather Chemists Association, 69, 66-85 (1974)
- 12) 皮革工業No.11, 革がわかるQ&A150選, 8 (2000), 社団法人日本タンナーズ協会、日本皮革技術協会編
- 13) かわとはきものNo.200, 20-26 (2022): 東京都立皮革技術センター台東支所編
- 14) 皮革ハンドブック, 254 (2005): 日本皮革技術協会編
- 15) 総合皮革科学, 242 (1998): 日本皮革技術協会編
- 16) 皮革ハンドブック, 317-319 (2005): 日本皮革技術協会編



写真1



写真2-1

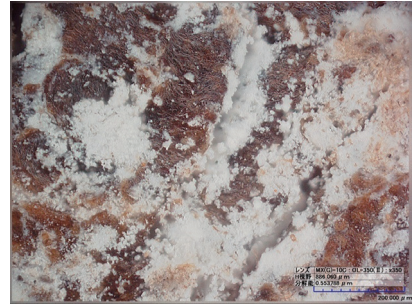


写真2-2

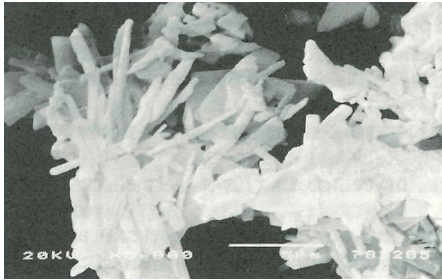


写真2-3

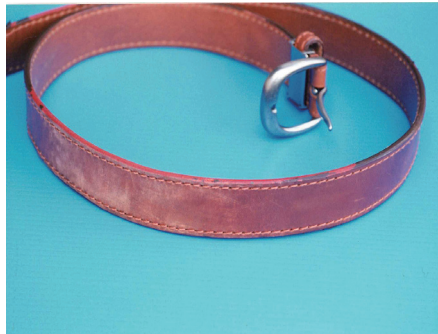


写真3



写真4-1

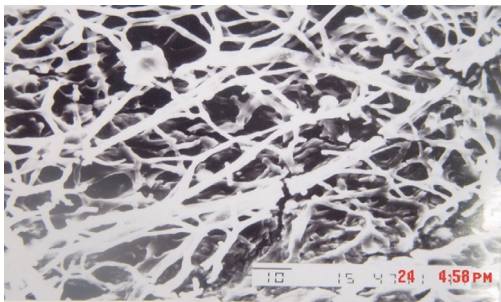


写真4-2

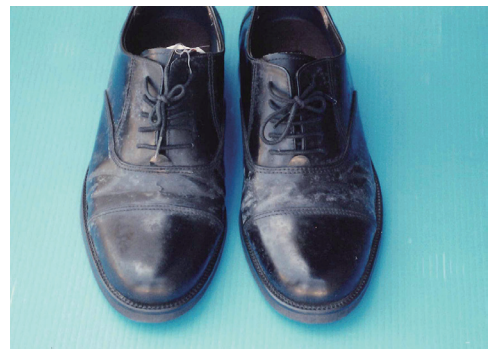


写真6-1



写真5-1



写真5-2



写真6-2