

## 皮革表面に発生した白い物質の分析

### *Analysis of White Substance in Leather Surface*

佐藤 恭司\*

*Kyoji Sato*

(2000年7月7日 受理)

キーワード：皮革，スピュー，ファットスピー，ソルトスピー，ガスクロマトグラフィー，  
加脂剤，地脂，ウインタリング

#### 1、はじめに

皮革や皮革製品に寄せられるクレームは様々である。皮革や皮革製品に関する情報は繊維製品などと比較すると少なく、発生したクレームに対する誤解が見受けられる。その中で化学的な分析によって成分を明らかにすることが可能で、誤解を解き、発生原因と対処方法を明らかにすることができるクレームの一事例を紹介する。

#### 2、スピー

カビの胞子に似た粉末状や菌糸状のものが皮革表面に観察され、カビが発生したというクレームが業者や消費者から寄せられることがある。このクレームは特に気温が低下する冬場に多く寄せられる。クレームの革製品を観察すると、革全体に均一に発生したもの、部分的に発生したものなどがあり、衣料用革やバッグなどでは通常白色で、一見するとカビが発生したかのように見える。このようなカビのように見える物質を顕微鏡で観察した結果を図1、2に示す。図1の粉末状に見えるものは、光学顕微鏡で観察すると革表面に開いた微細な穴から絵の具を絞り出したときのように蛇行しながら、革の内部から革表面に出ているように見える。図2の菌糸状に見えるものは、電子顕微鏡で観察すると菌糸のようなものが表面を覆っているように



図1 粉末状スピーの光学顕微鏡写真

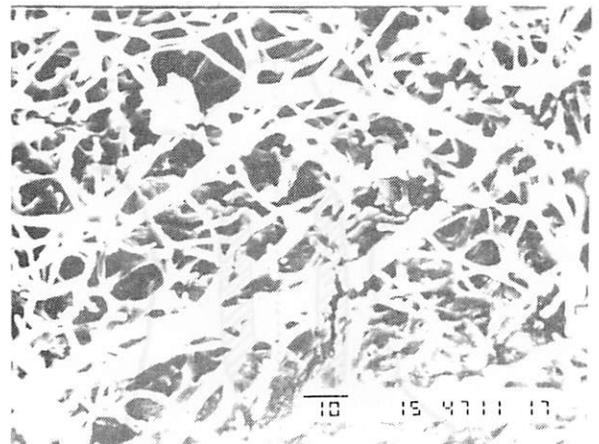


図2 菌糸状スピーの走査型電子顕微鏡写真

\* 皮革試験所 製革グループ

見える。これも革表面に開いた多数の微細な穴から連続的に出ており、一部で折れて切断されていることが観察され、このものはある温度以下では脆い性質のものであり、菌糸ではないことがわかる。この物質を加熱したり、有機溶剤を一滴落とすと溶解していったんは消失する。従ってこの物質は比較的到低分子量の有機物であることがわかる。皮革表面に現れるこれらの物質をスピュー (spue) という。これら温度や有機溶媒に対する性質は出現した物質がカビカスピューかを判定する方法にもなっている。このスピュー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の室温で固体の脂肪が主成分である。これらの脂肪の由来は皮革製造時に柔軟剤として使用される加脂剤中の脂肪と、もともと動物中に存在する地脂の二種類に大別される。動物の地脂中の脂肪酸組成は動物の種類によって固有の組成比を示すことから、スピュー発生原因を明らかにする手段となりうる。さらに図3に羊の革(ウールシープ、毛用種)の例に示すように、背中部分にスピューが偏在する場合がある。羊の皮では脱脂が困難で背中部分に残留しやすい傾向があるために発生しやすい。一方、加脂剤が原因によるスピューの場合は革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態の違いから発生原因を明らかにするときの判断材料の一つになる。

靴を着用中に雨に濡れた後、乾燥したときに主として濡れた部分の外周に発生する白い結晶状のものは先に述べたスピューとは多少外見や感触が異なっている。この場合も白い結晶状のものをスピューと呼んでいるが、加熱や有機溶剤で拭いても消えないで、水に濡らしたあと固く絞った布きれなどで拭くと消える。この場合のスピューの成分は皮革繊維間に存在する塩類が

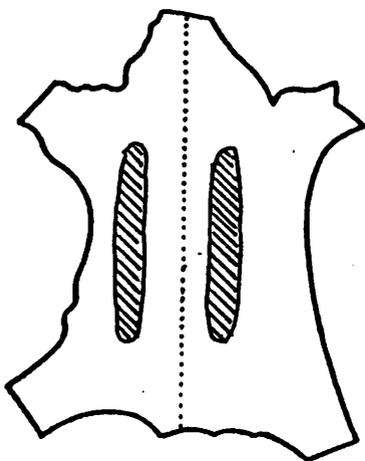


図3 羊革の地脂が原因で発生したスピューの分布

主成分である。これらの塩類は硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムなどが主成分で皮革製造工程中で生成または使用されるものが多く、着用中に皮膚表面から分泌される汗の成分も含まれる。前者の油脂類が主成分のスピューをファットスピュー、後者の塩類が主成分のスピューをソルトスピューと呼んでいる。クリームとしてはファットスピューが多く、ソルトスピューに関するクリームは少ない。

その他のスピューの例として、タンニン鞣し革の表面に茶褐色のスピューが発生することがある。これはタンニン中の成分である糖類が表面に析出することによるものである。このスピューのクリーム事例はほとんど無いが、今後タンニン鞣剤の使用量が増加する傾向があるので増える可能性がある。

表面を拭き取った後のスピューの再現試験は次のような方法で行っている。対象の革を25℃、90~100%RHの高湿度下に数日間放置して水分を吸収させ、その後4~10℃程度の低温下に放置しながら吸着した水分を脱着させる。以上の条件で再現することがあるが、短期間では再現しないことが多い。

スピューの発現には、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ことが考えられる。スピュー成分としてパルミチン酸(C16)やステアリン酸(C18)などの高級飽和脂肪酸が多く検出されるが、不飽和脂肪酸も同時に検出されることが多い。一般的に、不飽和脂肪酸は融点が低く、ある程度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。その他の重要な因子として皮革中の吸着水分の挙動が大きく関係していることが推測される。示差走査熱量計で求められた皮革中の不凍水分量は30~33g/100g乾燥革(23~25%)であることが報告<sup>1)</sup>されており、この吸着水分は約80%RH(25℃)における皮革の平衡吸着水分量に相当し、革繊維との相互作用力が強く、溶媒としての効果や運動性が低い。スピューの発生には不凍水分以上の移動しやすい水が存在する必要があることが考えられ、高い湿度と高い吸着水分量が発生の要因の一つと考えられる。しかしながら詳細なメカニズムは不明である。実際にはスピューはいったん拭き取った後もしばらく室内で放置しておくとも再び発生し、完全に止めることは難しい。

国内産加脂剤によるスピューの発生は、加脂剤原料油を冷却処理(ウインタリング)して生成した固形物を取り除いているためにほとんど認められない。

### 3、スピューの採取と分析法

ファットスピューは主として革衣料、革手袋、バッグ等の製品に発生し、クレームとして持ち込まれることが多い。今後の発生を止めさせるために発生要因を特定し、製造工程を改良したり、使用する加脂剤を変更しなければならない。そのためにスピュー成分を分析し、成分を明らかにする必要がある。ここではファットスピューの分析事例を紹介する。

スピューの分析には次のような条件を考慮しておく必要がある。発生したスピューはごく少量であるため、革製品に付着した汚染物や製造に使用した塗膜成分などを一緒に取り込まないように注意をして最大限のスピューを採取する。採取したスピューはそのままでは沸点が高い成分が多くガスクロマトグラフィー (GLC) では分析できないことが多い。このためメチル化処理を行って沸点を下げる。

以上の条件を考慮して次の方法で分析を行う。

(a) 脱脂綿で皮革表面を傷つけないように軽く拭き、スピューを脱脂綿に付着させる。溶剤は表面の仕上げ塗膜を溶解させ合成樹脂、顔料や染料などが付着しやすくなるので使用しない。

(b) 脱脂綿に付着したスピューを溶剤で溶出する。ガラスフィルターか三角ロート上に脱脂綿を置き、エタノール、酢酸エチルエステルの順に溶剤を滴下して溶出させる。受器に集めたスピュー溶液は脱脂綿の繊維や革繊維が混入したときはろ過して取り除いたあと、溶剤は減圧除去する。

(c) 三フッ化ホウ素-メタノール試薬で、得られたスピューをメチル化する<sup>2)</sup>。メチル化方法は日本油化学協会法に従って行い、メチル化したスピューをそのままGLCまたはGC-MSで分析する。

### 4、分析結果と対策

上記の方法で分析して得られた二、三の事例を紹介する。

図4には牛革衣料に発生したスピューをDEGSを充填したガラスカラムを使用したGLCで分析した結果を示す。スピュー成分は脂肪酸メチルエステルであり、牛脂と全く同じ組成比を示した。従って、このクレームの場合は牛の地脂が革中に残留しており、製革工程において脱脂処理が不十分であったことが原因と推測され、脱脂処理の改善を助言した。

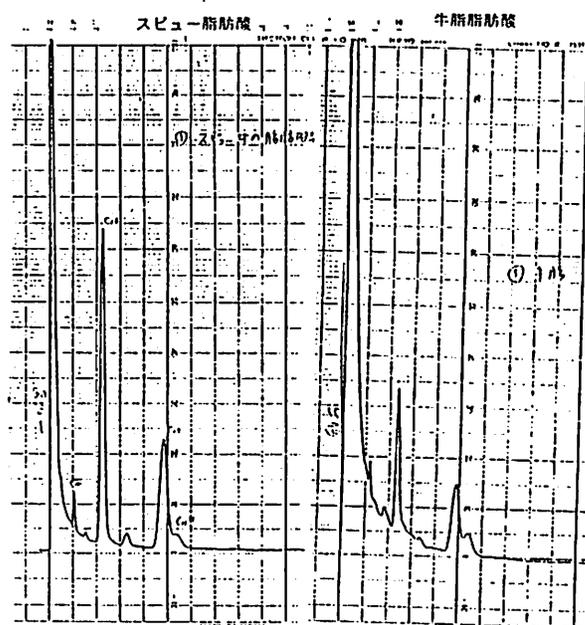


図4 牛革衣料に発生したスピューのガスクロマトグラム

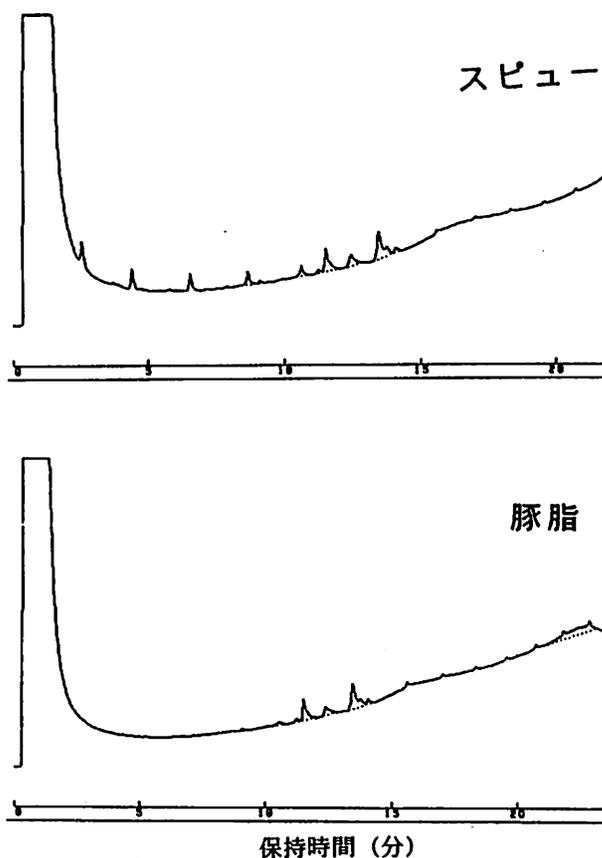


図5 豚革衣料に発生したスピューのガスクロマトグラム

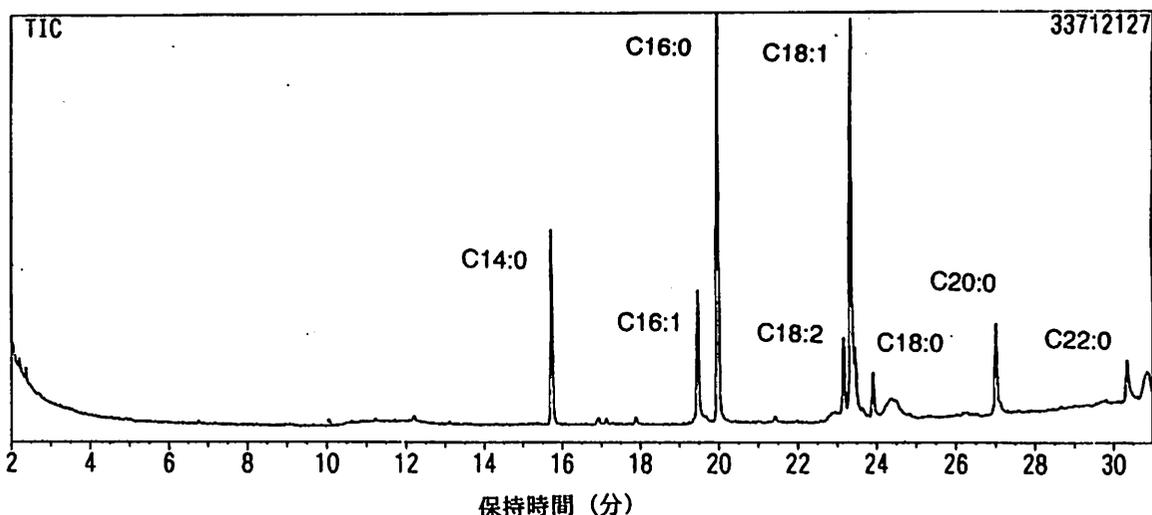


図6 牛革に発生したスピーアのGC-MSスペクトル

図5には豚革衣料に発生したスピーアの分析結果を示す。スピーア成分として脂肪酸メチルエステルと炭化水素化合物が検出された。脂肪酸組成は豚脂の脂肪酸組成と一致したが、炭化水素化合物は保持時間が短く融点の低い化合物も同時に検出された。これら炭化水素化合物は単に革表面に付着していた可能性が大きく、この場合のスピーアの原因物質として豚脂が最も可能性が高い。さらに使用された数種類の加脂剤を同様に分析したところ、ある加脂剤の成分とスピーアの炭化水素ピーク位置が一致し、原因となる加脂剤の特定も可能である。

図6にはGC-MSで牛革上に発生したスピーアを分析した例を示す。得られたピークはすべて脂肪酸であった。表1の脂肪酸組成比から考えると、牛脂に微量存在するC15:0の奇数炭素数脂肪酸の小さなピークが存在し、豚脂に存在するC18:3のピークが検出されないことから牛脂の脂肪酸組成比に近いと考えられる。しかしC16:0のピークに比べC18:1やC18:0が少なくなっており、牛脂や豚脂には痕跡程度しか存在しないC20

やC22などの長鎖脂肪酸が検出されたことから、他の油脂が混入している可能性がある。

加脂剤は主として動植物油などを硫酸化、亜硫酸化やスルホン化したものが使用される。不飽和脂肪酸の一部は二重結合部位に硫酸基やスルホン酸基が導入されるために、革繊維とイオン結合などにより結合しやすくなる。革中でスピーア成分とは分離されることになり、加脂剤で使用される原油とスピーアの脂肪酸組成は異なる。このため加脂剤成分がスピーアの原因となっている場合、その特定には使用した加脂剤すべてを同様の条件で分析する必要がある。特定した加脂剤を皮革製造から除外すればスピーアの発生はなくなる。

## 5、おわりに

皮革製品の表面に発生する白色物質の分析方法、成分および対策について二、三の事例とともに紹介した。発生機構については不明な点が多く、推測の領域をでることができなかった。

## 参考文献

- 1) Kyōji Sato, 4th Asia Int. Conf. of Leather Sci. and Tech. 予稿集, pp. 39 (1998)
- 2) 日本油化学協会編, 基準油脂分析法 (日本油化学協会, 2. 4. 20. 2-77 (1971))
- 3) 阿部芳郎監修, 油脂・油糧ハンドブック (幸書房), pp. 429 (1988)

表1 牛脂と豚脂の脂肪酸組成<sup>3)</sup>

炭素数	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
豚脂 %	1.5-2	21-23	2.8-3.7	11-13	43-46	9-12	0.8-1.5
牛脂 %	2-2.8	24-37	2-2.7	14-29	40-49	1-4	-