

靴の革中から異物が出現（析出）。人体にとって大丈夫？

キーワード：赤外線吸収スペクトル、キサントプロテイン反応、角質、スプュー、カビ

概要

近年、中国玩具からの鉛検出問題やチャイナフリーという言葉に代表されるように、消費者は商品の安全性に対して敏感になっている。従って、従来に見られなかったようなクレームも発生する。ここでは、靴の内側から析出した異物が、実は、靴由来ではなく、皮膚の一部が堆積したものであることがわかったという、珍しい事例について紹介する。

事例：紳士靴の踵部分の革から白い粉末が出てきた

試料：紳士靴（国産、サイズ：25EEE、色：黒）

< 苦情の内容 >

紳士靴を着用中に踵部分に白い粉状の物質がついているのに気が付いた。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。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。

< 外観検査 >

足入れ口-踵部分を肉眼で観察すると、図1にあるように明らかに灰色の細かい粉末が両足ともに認められた。中敷き革の周囲にある穴の中にも同様の粉末が認められた。

< 試験・分析結果 >

白い粉末を採取して、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2に示すような赤

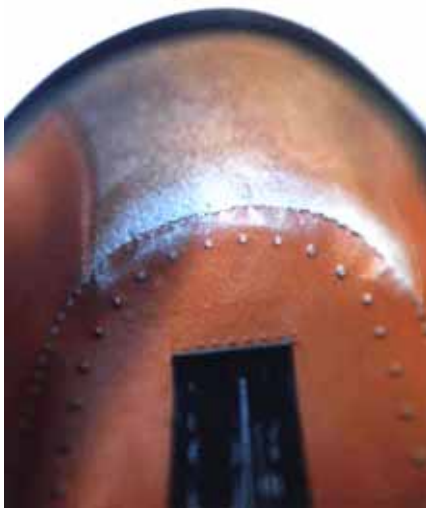


図1 靴踵部分の白い粉末

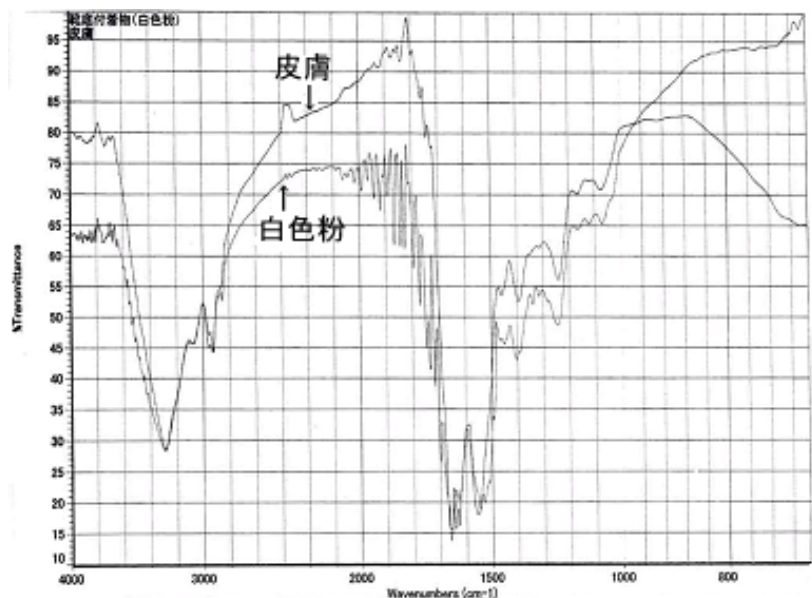


図2 白色粉末と皮膚の赤外線吸収スペクトル

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。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わかる。また、図3には、(1)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

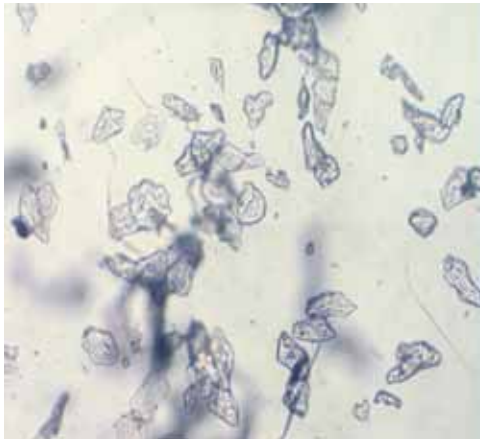


図3 白い粉末の顕微鏡写真

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る。すなわち、靴下の繊維の編み目が篩い(ふるい)となっており、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

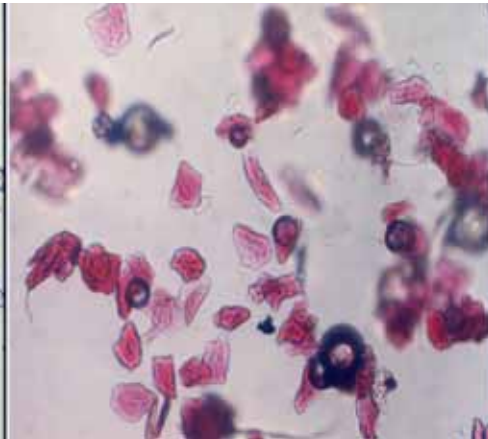


図4 白い粉末を酸性染料で染色

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(図4)。これは、酸性染料がタンパク質のアミノ基に染色されたものと考えられる。さらに、(1)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。この結果、白い粉末はタンパク質であることが明らかである。

< 結果・考察 >

以上より、(1)試料の白い粉末は人体の皮膚の成分、おそらく足の皮膚表面の角質であると思われる。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

ピュー(fat spue)、ソルトスピーュー(salt spue)、カビなどが代表的である。スピーュー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無い。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、皮革製品ではこのようなケースは非常に珍しい。

参考文献

- 1) 稲次俊敬: 皮革科学, 50, 104(2004)
- 2) 奥村 章: 皮革科学, 51, 119(2005)
- 3) 佐藤恭司: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.14, 39(2000)
- 4) Daniele Navaglio: LEATHER, 203, 44(2001)
- 5) 日本皮革技術協会編 皮革ハンドブック, 310(2005)
- 6) 日本皮革技術協会編 新版皮革科学, 261(1992)