

塩蔵に代わる原皮保存法

北大農学部 大杉次男

集中と大型化はすでに一部の地域に水不足を発生させ、それに伴う自然回復力を上廻る河川、沼湖の汚濁は生態系の破壊を憂慮させる様相を呈し始めている。

動物皮は、タンパク質35%、水分60~70%を主成分とし、これに少量の脂質、炭水化物、鉱物質が加わる。この化学的組成から察せられるように、皮は腐り易い。屠体より得られる皮を有用な物質に転換する原料として確保するためには、剥皮後ただちに皮に防腐処置を施さねばならない。皮の保存のために、一部スキン（小動物の皮）は乾皮に仕立てられるものの、ハイド（成熟した大動物の皮）では塩蔵が一般的である。

塩蔵法の目的は皮の水分を少なくすると共に皮内の水分に食塩を飽和させて、細菌の作用から皮を守るにある。長期の保存に耐える健全な塩蔵皮の基準は、水分48%以下、灰分（塩分）14%以上、食塩飽和度で示せば80%以上である。

塩蔵コストの上昇を押えるために塩蔵方法は進歩してきているが、皮に岩塩を散布し皮を積み上げて塩蔵皮を仕立てる在来のソルトバック法にあっては、施塩量は生皮重量に対して米国では100%、欧州では60%が慣習的である。25kg重量の生皮（水分65%）に対して生皮重量の50%量の食塩（125kg）を施塩したとする。収縮率17%とみて、塩蔵皮重量は約21kg、水分48%の塩蔵皮中の水を飽和させるに必要な食塩量は $21\text{kg} \times 0.48 \times 0.36 \div 3.6\text{kg}$ で、施塩量全体の29%に過ぎない。また、塩蔵期間中に皮から滲出する水に溶失する塩量は $6.17\text{kg} \times 0.36 \div 2.2\text{kg}$ で、全施塩量の18%。残余の食塩は厳密な意味では塩蔵に直接役立っていない。皮から流失する飽和食塩水量に限ってみても、皮一枚当り6ℓ余である。これを $\text{NaCl } 1,000\text{mg}/\ell$ の濃度の排水量に換算するなら、塩蔵皮仕立場において牛皮一枚当り $\text{NaCl } 1,000\text{mg}/\ell$ の排水が約2トン発生する。また、塩蔵皮を使用する製革工場では、塩蔵皮一枚から $\text{NaCl } 1,000\text{mg}/\ell$ の排水

3.6トンが発生する。

我国では製革用に牛皮を年間1,100万枚消費する。その90%は輸入塩蔵皮である。したがって、我国製革業は塩蔵皮に由来する $\text{NaCl } 1,000\text{mg}/\ell$ の排水を年間3,600万トン流出する。実際の塩蔵皮には過剰の固型塩が附着しているから、食塩の流出量はさらに多くなる。

世界の原皮生産は推定成牛皮（含む小牛皮）2.8億枚、綿羊皮4.3億枚、山羊皮2億枚である。全部が全部塩蔵皮に仕立てられていないが、皮の塩蔵がもたらす水の食塩汚染は大きい。自然保護のため、製革工場排水中の可溶性固型物を極力少なくしなければならない。

食塩はすぐれた保存剤であり、塩蔵には複雑な設備、機械を要せず、塩蔵作業は単純で、しかも塩蔵皮は1~2年の長期保存に耐える。しかしながら、排水からの食塩の除去は技術的に手数を要し、経済的に成立しない。このような背景のもとに、塩蔵法に代わる皮の保蔵法が必要となる。原料皮の保存形態の変化は原料皮の流通機構に反映し、さらに、鞣製工程の変革を促す要因と考える。この意味から、塩蔵以外の原皮保蔵法の研究状況に注目したい。

1. 少量塩・防腐剤併用による保蔵法

長期間にわたって培われてきた塩蔵皮の保存性に対する安心感は固定観念化していると思える程に強固で、これを打破することは容易でない。また、現行製革工程の全面的組換えを伴うような新しい方法は、技術的にも経済的にも優れていることの証明なしには、現実に入入れられない。排水中の食塩量を少なくするために、できるだけ少ない施塩量で、製品革に悪影響をおよぼすことなく、原皮を保存しうる方法はないか、と考えるのは自然な成行きである。この観点から防腐剤を併用した少量塩保蔵法の研究がある。そこでは、半飽和までの4段階の食塩濃度に防腐剤を添加し、市販防腐剤8種類の保存効果を試験している。牛皮片

を皮重量の2倍量の溶液に20時間漬けた後3時間水切りし、これをビニール袋に入れて26℃で保存。0.5%防腐剤単独液に漬けた皮片の保存日数は平均7日間にすぎず、さらに防腐剤の種類によっては10%程度膨潤する。この結果は、市販防腐剤だけでは皮に一時的な保存性しか与えられないことを意味している。食塩単独液に漬けた皮片のヘアースリップを起こすまでの保存期間は、6%液では2日、12%液では2日、18%液(半飽和)では34日。半飽和の場合の皮片の水分は約55%、収縮率は7%程度で、脱水不十分となる。

防腐剤を0.5%濃度で食塩と併用すると、食塩濃度12%水準で処理皮片の保存日数は70日に延長。すなわち、この実験室規模の試験結果は防腐剤の併用により慣習的な施塩量を減らすことができる可能性を示す。静止状態での浸漬では保蔵処理皮の脱水が不十分なため、含水量を低くする意図でハイドロセツサーを使用し、実際規模で少量塩、防腐剤併用による保存試験を実施。その手順は、牛皮250枚収容能力のハイドロセツサーにフレッシュした新鮮皮を入れて水洗、30分間静止して水切り、防腐剤と食塩とを少量の水に溶かして添加、1分当り2回転の低速で1~1.5時間廻転、皮を引出して床上で水切り、網状ビニル製袋に入れてタンナーに輸送、大気温で所定期間保存して革に仕上げた。この方法で生皮重量に対して防腐剤1.0%と食塩15%とで保存処理した牛皮は7週間保存可能である。28℃(夏気温)における貯蔵期間4週間(涼しい季節では7週間)を目標とした短期保存では、防腐剤1%混用で食塩量を10%にまで減らすことができる。

2. 低温保蔵法

皮の冷蔵試験報告は少い。皮の低温保存費用は塩蔵より安くなる可能性があり、冷気温度を-1.0℃と-9.5℃、また、風速を100 m/分と225 m/分と定め、剥皮後2時間経過した牝牛皮片(厚さ5 mm)を-1.0℃まで冷却し、-1℃で4週間保存試験した報告がある。皮は皮質部の温度が-2℃になったときに氷り始める。冷却による氷戻し困難な過度の乾燥は認められていない。皮の温度降下は3℃まで直線的で、それ以降はゆるやかになる。風速の違いは冷却速度にほとんど影響しない

が、冷気温度が低いほど冷却速度は早い。しかし、-9.5℃の冷気温では、皮の厚い部分が3℃に達しないうちに薄い部分が凍結する。凍結を避けるために、冷気温-1.0℃、風速100 m/分の条件で3℃まで冷却し、その皮を肉面を内側に折りたたみ、-1.0℃の低温室に入れて保管する手順が実際的である。剥皮直後の皮(温度33~35℃)を上記の条件で3℃まで冷却するに要する時間は約24分。この冷却時間だと屠殺数300頭/日の屠場における皮の冷却に、牛皮25枚を吊るすことのできる冷却室を設備すればよい。この方法で3週間の保存が可能である。

冷凍による牛皮の保存に関して、剥皮後2~3時間経過の牛皮(20~30 kg、厚さ9~11 mm)を取扱い易い大きさ(90×60 cm)に肉面を肉側に折りたたみ、ビニールでくるんで、風速2~3 m/秒、温度-30℃および-10℃で冷凍した報告がある。皮の凍結開始時から終了時までの所要時間は-30℃で約10時間、-10℃では50時間、また、剥皮直後の皮の温度が-30℃に平衡するまでに約35時間、-10℃に平衡するのに90時間を要した。-30℃冷凍皮から製造した革質と塩蔵皮からの革質との間に有意差はない。-10℃での冷凍は-30℃での冷凍より経済的であるが、氷による皮組織の損傷が心配される。試験の結果、氷による銀面の損傷、弱化は認められていない。しかし、凍結皮からの革では、塩蔵皮からの革におけるよりも、線維が、ことに銀面層と真皮層との接合部における線維が細かく分離しているのを観察している。これが、冷凍皮からの革が塩蔵皮よりの革に比べて幾分柔軟かく、かつ、僅かに抗張力が弱い原因である。面積の歩止りや、その他の物理性、感触には有意差がない。毛付皮を冷凍しても、實際上製品革に悪影響がない、と結論している。解凍から鞣し始めるまでの時間は理想的には12時間以内、最大限48時間にとどめるべきである。パレットのまま冷凍皮を+10℃のコンテナ内で解凍する方法は解凍に20日を要し、内部の皮が解凍する以前に外側の皮が腐敗するので不適當。パドルで水漬すると24時間以内に完全に解凍する。塩蔵コストと同じ程度のコストの防腐剤処理では26℃で6日間の保存が精一杯である。現在の皮の流通状況のもとでは最

表1. 山羊皮に対する各種防腐剤の保存性⁴⁾

防 腐 剤	使用量 (皮重量に対する百分率)									
	0.5		1.0		2.0		3.0		5.0	
	皮の状態	保存日数	皮の状態	保存日数	皮の状態	保存日数	皮の状態	保存日数	皮の状態	保存日数
1. Zinc borate	P	1	P	1	P	2	G	7	VG	7
2. Zinc carbonate	P	1	P	1	P	1	P	1	P	1
3. Zinc chloride	P	4	P	4	G	7	G	7	VG	7
4. Zinc oxide	P	1	P	1	P	1	P	1	P	3
5. Zinc phosphate	P	1	P	1	P	1	P	3	P	3
6. Zinc sulfate	P	3	P	4	P	3	P	6	F	7
7. Sodium chloride	P	1	P	1	P	1	P	1	P	1
8. Sodium borofluoride	P	2	P	2	G	7	G	7	G	7
9. Sodium chlorite	P	3	F	7	G	7	G	7	G	7
10. Sodium silicofluoride	P	5	P	5	G	7	G	7	G	7
11. <i>para</i> -Chloro- <i>meta</i> -cresol	G	7	G	7	G	7	G	7	VG	7
<i>para</i> -Dihloro- <i>meta</i> -cresol (solvent)	G	7	G	7	VG	7	VG	7	VG	7
12. <i>para</i> -Dichlorobenzene	P	1	P	1	P	1	P	1	P	1
<i>para</i> -Dichlorobenzene (solvent)	G	7	G	7	G	7	G	7	G	7
13. D. C. M. X. (2% Solution)	P	1	P	1	P	1	P	1	P	1
14. Sodium pentachlorophenate	F	7	G	7	G	7	G	7	G	7
15. Sodium trichlorophenate	P	2	P	3	G	7	G	7	G	7
16. Sodium <i>ortho</i> -phenylphenate	P	1	P	1	G	7	G	7	G	7
17. Nickel chloride	G*	7	G*	7	VG	7	VG	7	VG	7
18. Mercuric chloride	F*	7	G*	7	VG	7	VG	7	VG	7
19. Phenyl mercuric nitrate	G	7	G	7	G	7	VG	7	VG	7
20. Zinc dimethyldithiocarbamate	P	7	P	7	G	7	G	7	G	7
21. Streptomycin	G*	7	G*	7	G	7	VG	7	VG	7
22. Boric acid	P	2	P	2	P	2	P	2	P	2
23. Benzalkonium chloride	P	1	G*	7	G*	7	G*	7	VG	7
24. Cetrimide (BP)	P	1	G	7	G	7	G	7	G	7
25. Cetyl pyridinium chloride	P	1	P	2	P	2	F	7	G	7
26. Cetyl trimethylammonium bromide	P	1	P	1	G	7	G	7	G	7

VG - Very Good ; G - Good ; F - Fair ; and P - Poor

* Colored stains developed.

少限3週間の保存期間が必要であり、休日や機械故障、同じ等級の皮の集荷、屠殺速度の遅速などを考慮すれば、3週間でも不足である。塩蔵法以外で、4週間以上皮を腐敗から守る保存法としては冷凍法しかない、と Heines³⁾は考えている。

3. 防腐剤による保蔵法

皮保存のための防腐剤の検討に当って、一般に知られている26種類の防腐剤の皮に対する保存効果についての試験結果⁴⁾が参考になる。表1は、皮重量の4倍量の溶液に24時間漬けた後、水切りした皮片を幾分湿気た環境のもとに30℃で7日間保管した場合における、防腐剤使用量と保存日数との関係、ならびに、その時点における皮の状態を示している。

この表では、最も効果的な防腐剤は11,14,17,18,19,21である。全く効果のない防腐剤は、2,4,5,6,7,12,13,22で、残りは温和な防腐性をもつ。この表にみられる相対的に細菌増殖阻止効果の強い防腐剤は毒性や価格の関係から実際に適用されていない。

防腐剤のみによる保蔵法の研究はかなりある。Cooper⁵⁾の報告についてみると、ソルトバック法にあつては、表2の施塩後の経過時間における皮内の食塩分布状況にみられるように、皮に散布した食塩は除々に肉面から内部に滲透すること、12時間経過後も銀面下部の食塩量は肉面層のその半分に達してないこと、がわかる。

他方、ある種のコラーゲン分解細菌は25℃、食

塩濃度24%の培地で3時間ごとに培増する。したがって、まだ塩が充分浸透していない塩蔵初期における皮の保護が重要であるとして、2種類の防腐剤を組合せた混合防腐剤による綿羊皮の保存試験を行っている。供試した混合防腐剤の中では、次の2種類、すなわち、(0.3% Na-Chlorite + 0.3% Na-pentachlorophenate) ならびに(1.0% Na-silicofluoride + 0.5% Na-pentachlorophenate)の防腐効果が良く、それらの保存処理羊皮は21℃で21日間保存可能であることを見出している。しかし、この革を衣料革に仕上げたところ、亜塩素酸ナトリウムは革の強度を弱める欠点が認められ、3週間の保存には無理がある。しかし、この防腐剤を肉面に噴霧、また、溶液をくぐらせて、新鮮なハイドを数日間細菌の作用から守る一時的な保存法としては実用性をもつ。

Money⁶⁾は、Na-chloriteでは1.0%液に皮を漬けるか、また、20%液を肉面に噴霧する、② Na-pentachlorophenateでは0.7%液を噴霧する、③塩化亜鉛では10%液を噴霧する、④安息香酸では0.5%液に漬ける、⑤アジ化ナトリウムでは5%を噴霧する、ことにより皮に6日間(25℃)の保存性が与えられたが、⑥硼酸では0.25%液に漬けた場合も、5.0%液を噴霧した場合も4日程度の保存性しか得られなかった、と報じている。このうち塩化亜鉛は高濃度(10%)で使用しないと効果がない。アジ化ナトリウムは価格が高い欠点のために除外し、実用性のある Na-chlorite と Na-penta

表2 ソルトバック法における食塩の皮内への滲透状況⁵⁾

層	塩蔵時間(時)	食塩の皮内層別分布量(塩蔵皮重量に対する%)						
		0	2	6	12	18	24	48
第1層(銀面)	1	1.4	2.4	3.9	8.1	10.0	12.7	14.4
	2	1.5	2.3	3.6	7.6	9.3	11.4	14.2
	3	1.3	2.4	3.5	7.3	8.9	10.4	12.7
	4	1.3	2.9	3.9	7.3	8.7	10.0	12.1
	5	1.0	3.5	4.9	7.5	8.7	9.9	12.3
	6	1.0	4.3	5.9	8.2	9.6	10.3	13.1
	7	2.0	5.4	7.3	9.5	10.8	11.4	13.8
	8	1.2	6.7	8.6	10.9	12.3	12.7	14.3
	9	1.1	8.9	10.7	12.9	13.8	14.5	14.5
第10層(肉面)	1.1	11.2	12.8	14.8	15.5	15.7	16.3	

chlorophenate の混液の保存効果を試験。6日間の短期保存法として、皮重量に対してNa-chlorite 0.375%, Na-pentachlorophenote 0.05%を浴比100%で使用し、皮をこの混液に16~24時間浸漬する方法を推奨している。

20%亜塩素酸ナトリウム溶液を肉面に噴霧する短期保存処置は、ハイドの場合には革質に悪影響しないが、緬羊皮の場合には革質を弱くするので亜塩素酸ナトリウムの代替品として開発された Vantocil IB の保存効果が緬羊皮について試験⁷⁾されている。その10%溶液を一枚400ml剥皮後4時間以内に緬羊皮の肉面に噴霧し、肉面を向い合せて皮を積めば、革質をいためることなく、3~5日間の保存が可能である。噴霧法では、亜塩素酸ナトリウムの代りに Vantocil IB を使用するよう推奨している。また、皮の劣化を予防して品質のよい原皮を確保するために、屠場に噴霧装置を導入し、ハイド、スキンいずれに対しても、剥皮後すぐ Vantocil IB を噴霧した後、20℃以下の温度に皮を冷やす作業を取入れるよう勧告している。

Benrud⁸⁾は、屠場からタンナーまで皮が運搬される期間の皮の腐敗進行を防ぐために、Benzalkonium chloride を皮に散布する提案を行っている。

安くて保存効果があり、かつ、入手し易い薬品による短期保存法として、硼酸による保存試験⁹⁾がある。生皮は30℃で2日、29℃で2.5日を越えると、製革用原料として不適当な状態にまで劣化する(揮発性N1% / 全N)。100%の浴比で、飽和硼酸溶液に15分間浸漬した皮は30℃で5日間の保存に耐え、上記硼酸液に食塩を飽和させた液に漬けると、その皮の保存日数は7.7日となる。

表3にみられるように、浸漬時間を延長すると保存性は増す。保存温度が低いと保存期間が長く

表3 浸漬時間と皮に吸収された硼酸量ならびに貯蔵可能日数の関係⁹⁾

浸漬時間 (分)	皮の吸収硼酸量 (%)	保存可能期間 (日)(27℃)
0		3.5
7.5	0.75	9
15	0.79	12
30	0.92	13
60	1.20	15

なることは言うまでもない。

14℃で29日間保存の後、革として異常のないことを見出している。現場では、剥皮後ただちに皮を水で冷やし、原皮処理場へ送って翌日、水洗、フレッシングして硼酸溶液に漬ける手順をとる。Money⁶⁾の試験で、硼酸の保存性がみとめられなかったのは低濃度(0.25%)で使用したためである。

亜塩素酸ナトリウムは、緬羊皮に適用した場合その革を弱める他、固体の形状で購入して原料倉庫に保管している場合には、有機物の共存で衝撃により爆発する危険がある。塩化亜鉛に防カビ剤として Na-pentachlorophenate を加えた系は懸濁液となり静置浸漬法には不向きである⁶⁾。しかし、ドラムなど攪動を伴う浸漬法には適用できる。次亜塩素酸カルシウムは亜塩素酸ナトリウムより酸化力が弱く、危険性が少ない。これらに Benrud⁸⁾が提案している Benzalkonium chloride を加え、亜塩素酸ナトリウムに代わる保蔵法として、塩化亜鉛、次亜塩素酸カルシウム、ベルザルコニウムクロライドによる保存試験¹⁰⁾が行われている。その結果、25℃で6日間の保存を可能にする方法として、次の処方がある。

①皮重量に対し塩化亜鉛 0.3~0.5%に Na-pentachlorophenate 0.05%加え、浴比 20~100%で2時間ドラミングする。排水に亜鉛が排出してはならない環境では、②液状の亜塩素酸ナトリウムを原料として、皮重量に対し亜塩素酸ナトリウム30%含有液1%に0.05%の Na-pentachlorophenate を加え、浴比 20~100%で2時間ドラミングする。あるいは、③純度70%の次亜塩素酸カルシウム0.4%に Na-pentachlorophenate 0.05%加え、同じ条件でドラミングする。これらのうち、コストは①の場合が安い。

現場の作業日程の面から言うなら、少なくとも3週間の保存性が必要である。この条件を満たす短期保存法を見出そうとして、市販防腐剤9種類とこれまで試験されている4種類の防腐剤の保存性が調べられている²⁾。

表皮細胞は崩壊しているが表皮および毛はいぜん真皮に付着している状態になるまでの、26℃における保存日数によっ

て保存性を比較。いずれの場合も目標の3週間保存を達成していない。8日間保存し得たのは、Vantocil:B (0.4%) + Vantoc CL (0.2%) の混液に浸漬した場合のみである。

6日間の保存が可能であった防腐剤として下記の処方方を挙げている。

噴霧法では、① Na-chlorite 5% 液、② Gloquat C (15%) + Glokill 77 (10%) の混液、浸漬法 (1時間浸漬、浴比100%) では、① Vantocil IB 0.4% 液、② Gloquat C (0.3%) + Glokill 77 (0.2%) の混液、③ Na-chlorite 0.4% 液、④ Na-pentachlorophenate 2%、⑤ Meta bisulphite 2% 液、⑥ Na-Sulphite + Acetic acid 2% 混液。上記に関連して、Na-pentachlorophenate 0.1% を含む Na-chlorite 0.75% (浴比50%) に16~24時間浸漬して、25℃で6日間保存できた、というMONEYの結果がある。^⑥

Na-pentachlorophenateはDL 50値211で、その毒性のために好ましくない。

Hopkins¹¹⁾は低コストの短期保存法を目的に、価格が安く防腐性のある亜硫酸水素塩に着目し、短浴ドラム処理による保存効果を検討している。皮重量に対し、①亜硫酸水素ナトリウム2%、②Na-bisulfite 1% + 酢酸2% または硫酸水素ナトリウム2%、③Dextraset UN (50% N.N. Bismethoxymethyl) 0.4% + 酢酸2% または硫酸水素ナトリウム2% 混合に、それぞれTergitol 15-S-9を0.03%添加した3種類の処方方で、浴比20%に定め、ドラムにより30分間15r. p. m. で廻転した皮の保存試験(室温)を実施。その結果、③の場合に脱毛後毛根の残存が認められたが、いずれの保存処理も、水洗ならびにフレッシュした皮では10日間の、また、剥皮したまゝの皮では14日の保存が可能であった。

続いて、食品の防腐剤である亜硫酸ナトリウムの皮に対する保存効果が試験されている。¹²⁾ 牛皮片を浴比20%、200 r. p. m.、15分間振騰、室温で33日間にわたって調べた皮の保存期間と亜硫酸ナトリウムの濃度との関係では、皮重量に対して0.25%と0.5%使用の場合は保存効果がない。1%で或る程度の保存性を示し、1.5%と2.0%の場合には1ヶ月間防腐した。酸性化剤として酸性硫酸ナトリ

ウムを2%加えると亜硫酸ナトリウムの濃度0.25%で7日間、また、1%で30日間の保存が可能となる。酢酸を1%加えると、亜硫酸ナトリウム0.25%で7日間、また、0.5%で30日間保存できる。この実験室規模の試験結果は酸性化剤の添加が亜硫酸ナトリウムの保存性を強化することを実証している。酢酸は硫酸水素ナトリウムより保存性強化効果が強いほか、SO₂ガス臭を少なくする利点がある。薬品価格の比較では亜硫酸塩・硫酸水素塩の系が相対的に安い。硫酸水素ナトリウムは酢酸より系のpHを低くして、亜硫酸をガス化し、保存性を弱められる。

亜硫酸ナトリウムの防腐効果は少量を(1.0%・1.5%)、短浴で使用した場合(浴比10% > 20%)が良い。重要な知見は、亜硫酸塩の保存性が亜硫酸水素塩よりすぐれていること、皮重量に対して、亜硫酸ナトリウム1.5%、酢酸1.0%、浴比20%、Tergitol 15-S-9 0.03%の処方により、10 r. p. m. で1時間ドラミング後、プラスチック製箱に密封保存すれば、大気温で28日間、皮の保存が可能となる、点にある。

上記の実験室における試験結果に基づいて、亜硫酸ナトリウム・酢酸系による牛皮の保存効果が鞣製工場で検討されている。¹³⁾ ①、半裁皮25枚を皮重量に対し亜硫酸ナトリウム1%、酢酸1%、浴比20%の処方方で、試験用ドラムにより1時間連続廻転し、それをそのままドラム内に1週間保存後甲革に仕上げ、塩蔵皮よりの甲革の品質と有意差のないこと②、また、丸皮250枚を浴比だけ2%に変えた同じ処方方で、コンクリートミキサー型ドラムにより2時間処理し、フレッシュ後皮を積上げて室温で1週間保存後、野球グローブ用革に仕上げ問題のないこと、③、①の処方方で剥皮後の皮をそのまま1時間ドラミングし、ビニール袋に入れて30日間保存後、衣料革に仕上げ、むしろ品質のよい革が得られたこと、が明らかにされている。上記処方による亜硫酸ナトリウム・酢酸保存法は実際に適用しうることを示している。また、細菌だけの試験結果ではあるが、上記皮片は1ヶ年の保存に耐えた。更に大規模実験において、¹⁴⁾ 皮2,000 kgを木製ドラムで、4,800 kgならびに6,800 kgをハイドロセッターで処理して、3日

間の保存性を確認するとともに、大量処理の場合には皮と浴液とを平衡に達せさせるための運転条件を見出すこと、SO₂ガスおよび酢酸が消散しない管理方法を考案する必要を指摘している。亜硫酸塩+酢酸による皮の保存法は1ケ年の長期保存の可能性を示しつつ、実際の試験では3日までの保存性が確認された段階にある。

SO₂ガスによる保蔵法が研究されている。^{15,16)} 亜硫酸ナトリウム・酢酸系の防腐成分は亜硫酸であるから、皮をSO₂ガスに直接さらして、皮に保存性を与えようとする考えが成立する。実験では、亜硫酸水素ナトリウムを希硫酸(2:1)に加えて発生するSO₂ガスを使用している。NaHSO₃ 1%はSO₂ 0.66%と対応する。

デシケーターによる実験結果によると、皮重量に対してNaHSO₃ 0.5%使用の場合、ガスに4時間接触させて保存期間は5日、接触時間をそれ以上延長しても保存期間は延びない。0.75%使用の場合、接触時間3時間における保存期間は28日、1%使用の場合、ガスに1時間接触させると、皮は新鮮皮と同じ状態で28日間保存できた。細菌試験とゼラチンフィルムテストの結果だけでは、

NaHSO₃ 10%、接触時間3時間で4ヶ月保存の可能性を示している。

丸皮を供試して箱による実験結果では、NaHSO₃ 1%から発生するSO₂ガスに3時間接触させて7日間の、また、6時間接触させて21日間の保存性であった。デシケーター内処理の場合に較べて、保存期間が短縮している。この原因は、ガス処理箱から貯蔵コンテナに移す際に細菌汚染したこと、また、皮からSO₂ガスが放散したこと、にあると考えられる。本法は気体を扱う意味で従来の方法と趣が異なる。気体処理であるため、ガス処理システム、貯蔵、運搬の方法についての工夫が今後の展開の鍵となる。

亜硫酸の強みは、従来の防腐剤のように単に細菌の増殖を阻止するだけでなく、皮に含まれている自己分解酵素の働きを失活させる点にある。しかし、pHが低いと亜硫酸ガスに、また高いと硫酸に変わるから、皮のpHのコントロールが重要である。

以上が1970年以降にみられる、塩蔵法に代わ

る、主な毛付原皮の短期保存法である。

タンナーにおける革製造コスト上昇要因は多い。よく言われる人件費の上昇は当然としても、原皮価格の最近の上昇は著しい。加えて、排水処理経費は今後益々増加してタンナーの経営に重圧を加える。経費上昇分をそのまま製品価格に転嫁すれば、業界全体としては合成品に対する、また、個々の企業としては国内外の他の企業に対する競争力を失って衰退することになる。可能な限り製革工程の合理化によって吸収せざるを得ない。その1つの対策として、屠場に近いタンナーは塩蔵皮の代りに塩蔵経費のかかっていない生皮を導入しようとする。その場合屠場に隣接していても、鞣製工程に入れるに必要な原料皮が種類、等級別にある一定量まとまるまで数日を要するし、工場の作業計画に合わせるために、剥皮後すぐ皮を鞣し始めることは実際上できない。剥皮してから鞣製工程に入れるまでどうしても時間差を生ずる。その期間、腐り易い皮を新鮮な状態に保つのが短期保蔵法の役割であり、目的でもある。したがって短期保存処理コストは塩蔵コストより低くしないとけない。

原皮生産国では、塩蔵皮を用いなくて、生皮から直接鞣し始める指向を強めてきている。これが短期保存法研究の背景であり、保存有効期間が長くなればそれだけ、屠場より遠距離にあるタンナーも生皮の導入が可能となる。

保存有効期間が1ヶ月以内の保存法を短期保蔵法と呼んでいる。塩蔵コストより安くて、しかも長期保存性を与える実用的な防腐剤による原皮保存法はまだ確立していない。原皮供給源から遠くはなれたタンナーに対する原料皮供給形態が問題となる。それには、屠場近くで生皮よりも安定な状態にまで製革工程の一部の作業を進めてはどうか、ということになる。この発想から、脱毛した裸皮状態での各種の保存形態が研究されている。その代表的なものが浸蔵皮であり、さらに軽く鞣を施したものがウェットブルー、クラストレザーである。これらについては割当紙数が尽きたので別の機会にゆずるが、環境保全を基軸とし、これに原皮生産国、輸入国の社会的、経済的情况が加わり、製革用材料皮は多様化して来ている事態に留意を要する。

文 献

- 1 Russell, A. E. and Galloway, A. C. : J. S. L. T. C., 64, 1 (1980)
- 2 Haffner, M. A. and Haines, B. M. : J. S. L. T. C., 59, 114 (1975)
- 3 Heines, B. M. : J. S. L. T. C., 65, 41, (1981)
- 4 Sivaparvathi, M. and Nandy, S. C. : J. A. L. C. A., 69, 349, (1974)
- 5 Cooper, D. R. : J. S. L. T. C., 57, 19 (1973)
- 6 Money, C. A. : J. A. L. C. A., 65, 64 (1970)
- 7 Heines, B. M. : J. S. L. T. C., 57, 84 (1973)
- 8 Benrud, N. C. : J. A. L. C. A., 64, 258, (1969)
- 9 Hughes, I. R. : J. S. L. T. C., 58, 100 (1974)
- 10 Money, C. A. : J. A. L. C. A., 69, 112 (1974)
- 11 Hopkins, W. J., Bailey, D. G., Weaver, E. A. and Korn, A. H. : J. A. L. C. A., 68, 426 (1973)
- 12 Hopkins, W. J. and Bailey, D. G. : J. A. L. C. A., 70, 248 (1975)
- 13 Bailey, D. G. and Hopkins, W. J. : J. A. L. C. A., 72, 334 (1977)
- 14 Hopkins, W. J. and Bailey, D. G. and Siegler, M. : J. A. L. C. A., 76, 134 (1981)
- 15 Hopkins, W. J. : J. A. L. C. A., 75, 389 (1980)
- 16 Hopkins, W. J., Bailey, D. G. and Siegler, M. : J. A. L. C. A., 76 (1981)