



Title	ビーバー・ラムの製造試験： . 製造工程における食塩と鞣質の消長について
Author(s)	先本, 勇吉; 近藤, 敬治; 浅井, 雅章
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 8(2), 91-97
Issue Date	1972-02-29
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/11826
Type	bulletin (article)
File Information	8(2)_p91-97.pdf



[Instructions for use](#)

ビーバー・ラムの製造試験

II. 製造工程における食塩と鞣質の消長について

先本 勇吉・近藤 敬治・浅井 雅章

(北海道大学農学部皮革製造学教室)

Studies on the manufacture of beaver lamb

II. The uptake and loss of common salts and tanning agents in process of manufacturing

Yukichi SAKIMOTO, Keiji KONDO
and Masaaki ASAI

(Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo, Japan)

Received April 20, 1971

毛皮のドレッシングにあたってはクロム革製造の場合と異なり、生毛のフェルティングを可能な限り避けるために太鼓を用いることが出来ない。また生毛の存在によって、所要薬量を皮質物の実量を測定することにより決定することが出来ない。したがって毛皮の種類に応じて浴比 (Flottenverhältniss, Flottenlänge, length of float) を定め、必要薬量はそれらの液についての濃度を規準にして工程管理を行なうのが通例である。

ビーバー・ラム製造を目標にした浸酸、ドレッシングにおいて、いくばくの食塩および鞣質を消費するかはまだ明らかにされてはいないので、まずこれを検討することにした。さらにかくして得られた生地毛皮はその後の貴化工程において、毛皮の革部からどの程度に食塩、鞣質、また施した脂質の流失を来し、最終製品の質に影響するかを検討した。

I. 浸酸、ドレッシング工程での食塩と鞣質の消費と得られた生地毛皮革部の分析組成

1. 供試材料および分析方法

試験に供した原皮は北海道立滝川畜産試験場産のコリダール系のめん羊皮 30 枚である。30 枚のめん羊毛皮を 4 ロットに分け、浸酸ならびにドレッシングを施した。浸酸に先立ちつぎの条件で脱脂洗浄を行なった。

ノイゲンP* 1g/l 液量 150ℓ
ネオゲン* 1g/l 液温 45°C

6 分間ドラムを回転処理した後脱水し、銚をかけて皮中の脂肪を流動せしめ、つぎの洗浄に移した。

ノイゲン P 1g/l 液量 150ℓ
ネオゲン 1g/l 液温 45°C

6 分間ドラムで洗浄を行ない、銚をかけた後、洗浄液中にノイゲン P を 1g/l 加溶し、更に 6 分間ドラムにて洗浄を行ない、その後流水にて洗浄した。なお上記の洗浄により得られた生地毛皮の革部には残脂を認めなかった。各ロットのめん羊毛皮の枚数および重量は表 1 のとおりである。

表 1 原料めん羊皮の供試枚数と重量

ロット番号	枚数	水漬、裏打、 洗上げ重量* (kg)
1	8	21.7
2	8	20.1
3	7	23.1
4	7	23.3

* 遠心脱水重量

革中の食塩、クロム、総灰分、コラーゲン、可溶性成分、脂質 (石油エーテル抽出分) などについての分析は Society of Leather Trades' Chemists の official method⁴⁾ に準じて行なった。ドレッシング液のアルミニウムの分析はキレート法⁵⁾ によった。革中のアルミニウムの分析は B. SMITHIES and S. WOLSTENHOLME

* 第一工業製薬社製品

などの方法³⁾の Wet oxidation 法によった。ドレッシング液のクロム定量の際、酸化促進のために K. KLAMFER u L. WEIDENFELD¹⁾に従って硝酸ニッケルを用いた。

2. 浸酸液中の食塩の消費に関する試験

浸酸はステンレス製バドルを用い、80% 蟻酸によって pH をおよそ 3 に調整し、室温で 24 時間行なった。浸酸液中の食塩含量は約 40 g/l となるように浸酸開始前に調整した。使用前後の浸酸液中食塩濃度の変化から算出した毛皮遠心脱水重量 1 kg の当りの食塩消費量は表 2 の通りである。

表 2 によると毛皮遠心脱水重量 1 kg 当り 15~31 g の

表 2 浸酸による皮 1 kg 当りの食塩消費量

液量: 150 l, 液温: 17~20°C, 時間: 24 時間

ロット番号	平衡 pH	消費食塩 絶対量 (g)	毛皮 1kg* 当り 食塩消費量 (g)
1	2.97	318	14.7
2	3.01	625	31.1
3	3.12	596	25.8
4	3.35	630	27.0

* 遠心脱水重量

され食塩が消費されており、浸酸液中の食塩濃度に影響されているように思われる。約 40 g/l の食塩濃度のもの 3 例の平均はおおよそ 28 g であった。この消費量は皮によって吸収される食塩の他に、毛皮が保有する水分によって稀釈されたために生ずる浸酸液の濃度低下も含まれるが、実際の浸酸にあたっての食塩の消費量を推定出来ると思われる。

3. ドレッシング液の Al, Cr, NaCl 消費に関する試験

浸酸終了後、毛皮を遠心脱水し、ドレッシングを行なった。連続反復使用のドレッシング液は毎回液量を 150 l とし、Cr₂O₃ は約 2 g/l, NaCl は約 40 g/l になるように調整した。Al₂O₃ だけは 4.45 g/l からドレッシングをはじめ、Al₂O₃ の消耗量が著るしくないので、ロット 2, 3, 4 は全く補充せずにドレッシングを行なった。革部の熱縮温度がおおよそ 80°C に達した状態でドレッシングを終了した。ドレッシング液の pH はロット 1: 3.40, ロット 2: 3.44, ロット 3: 3.18, ロット 4: 3.42 であった。浸酸液の場合と同様に、ドレッシング液の成分の濃度変化から、食塩、アルミニウム、クロムの毛皮遠心脱水重量 1 kg あたりの消費量を算出した。その結果は表 3 のとおりである。

表 3 ドレッシングによる皮 1 kg 当りの食塩、クロム、アルミニウムの消費量

液量: 150 l, 液温: 30°C, 時間: 24 時間

ロット番号	鞣し上り pH	消費絶対量 (g)			毛皮 1kg* 当り消費量 (g)		
		NaCl	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NaCl	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	3.40	28	31	34	1.31	1.45	1.57
2	3.44	-36	26	26	-1.79	1.27	1.31
3	3.18	161	37	42	6.95	1.62	1.82
4	3.42	48	36	29	2.06	1.55	1.25

* 遠心脱水重量

表 3 から食塩は浸酸液に比べて著るしく少量しか消費されていないことが解る。すなわち浸酸段階で既におおよそ 40 g/l の食塩溶液を保有した皮が食塩濃度おおよそ 40 g/l のドレッシング液に浸漬される結果、ある場合にはドレッシング液中に食塩が溶出されるような結果も得られている (ロット 2)。表 2 と表 3 の結果から、浸酸、ドレッシングを通じての消費食塩総量は 16~33 g で、平均約 30.4 g であった。

クロムの消費状況は反復使用の毎回、遠心脱水重量に対する浴比 1:7.5, Cr₂O₃ 濃度 12 g/l の条件において、毛皮遠心脱水重量 1 kg 当り 1.3~1.6 g の Cr₂O₃ が消費

た。この平均は 1.47 g であった。著るしく皮の厚いものでは、他の革の熱縮温度が目標とした 80°C に達しても、未だ 75~77°C の革もあった。

アルミニウムの消費状況は毛皮遠心脱水重量 1 kg 当り 1.3~1.8 g, 平均 Al₂O₃ 1.49 g であった。またロット 1 におけるドレッシング前の Al₂O₃ 濃度が 4.45 g/l であったものが反復使用によってロット 4 では 3.56 g/l となり、濃度にかなり差があった。しかしこの濃度差による消費の差異は認められなかった。消費された Cr₂O₃ と Al₂O₃ の比はおおよそ 1:1 であった。

4. 鞣し上がり毛皮革部の組成

表4 革部の組成

ロット番号	脂質 (%)	可溶成分 (%)	灰分 (%)	食塩 (%)	コラーゲン (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
1	10.38	14.30	10.53	10.19	72.55	1.13	1.55
2	8.63	13.15	9.83	9.43	75.02	0.97	1.35
3	18.26	10.60	8.52	8.00	67.34	0.54	1.22
4	18.77	10.64	8.19	7.83	68.08	0.43	1.10

%: Al₂O₃, Cr₂O₃はコラーゲンベース, その他は無水物ベース

浸酸, ドレッシングを終了した毛皮革部に各ロット共通でつぎの条件により加脂ならびに革部の補強を行なった。

Derminol¹⁾ 0.44 g/D.S.³⁾

Peramit²⁾ 0.22 g/D.S.

ドレッシング液 1.7 ml/D.S.

加脂, 革部補強を行なった鞣し上がり毛皮革部の分析結果は表4の通りである。

表4で脂質含量に大きな差があり, これは加脂が手びきによるため均一に行なうことが出来なかったためと思われる。ドレッシング液中の Al₂O₃ の濃度差によって革部のコラーゲンベースでの吸着 Al₂O₃ 量はかなりの影響を受けていると思われる。しかし表3によるとドレッシング液の Al₂O₃ 濃度差は Al₂O₃ の消費量には影響しない

結果が得られている。低濃度の Al₂O₃ 液でドレッシングを行なった場合, 高濃度のものに比べて革中のコラーゲンベースでの Al₂O₃ 含量は少ない。無水物における食塩含量は平均 8.86%, Cr₂O₃ はコラーゲンベースで 0.77%, Al₂O₃ はコラーゲンベースで 1.31% であった。この状態の革部の熱縮温度は 80°C 前後であった。

II. 貴化工程における食塩と鞣質の消長に関する試験

1. 供試材料と実験方法

試験 I. で得られた生地毛皮を改めて 4 ロットに分け, 表5の条件に従って貴化を行なった。

なお媒染を除くすべての処理の後に 5 分間水洗し, その後遠心脱水を行なった。

表5 各貴化工程の条件

(液量: 170 l)

ロット番号	生地単重 (kg)	キリリング条件	媒染条件	染色条件
1	6.85	ハイドロサルファイトソーダ 3 g/l ノイゲン P 1 g/l 28% アンモニア水 3 g/l (90 分, 38°C)		金属錯塩染料 0.8 g/l パラニル 8 g/l キャリアー ⁴⁾ ノイゲン P 0.4 g/l (60 分, 60°C)
2	6.65	無水炭酸ソーダ 5 g/l 28% アンモニア水 5 g/l (90 分, 38°C)	重クロム酸カリ 2 g/l 重酒石酸カリ 1 g/l 30% 酢酸 0.24 ml/l 食塩 20 g/l (120 分, 38°C)	酸化染料 0.9 g/l 30% 過酸化水素水 0.6 g/l (30 分, 38°C)
3	6.95	無水炭酸ソーダ 5 g/l 28% アンモニア水 5 g/l (60 分, 38°C)	重クロム酸カリ 2 g/l 重酒石酸カリ 1 g/l 食塩 20 g/l (60 分, 38°C)	酸化染料 0.8 g/l 30% 過酸化水素水 0.6 g/l (30 分, 38°C)
4	8.100	無水炭酸ソーダ 4 g/l 28% アンモニア水 4 g/l ノイゲン P 1 g/l (60 分, 38°C)	重クロム酸カリ 2 g/l 重酒石酸カリ 1 g/l 食塩 20 g/l (60 分, 38°C)	酸化染料 0.8 g/l 30% 過酸化水素水 0.4 g/l (30 分, 38°C)

1) Hoechst 社製品 2) Böhme 社製品 3) deci square 4) B. A. S. F. 社製品

図1, 図2に示す通り, キリング (Killing Tötung), 媒染, 染色を施した毛皮革部の一定部位と背線を中心としたそれぞれに対応する部位の生地毛皮の革部とを採取して分析に供した。分析方法は試験 I. の場合と同様である。

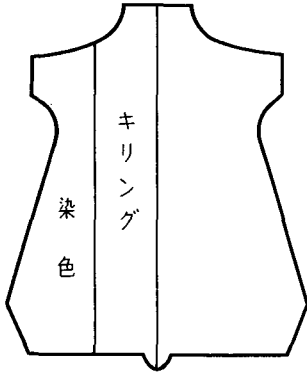


図1 毛皮試料採取部位 (ロット1)

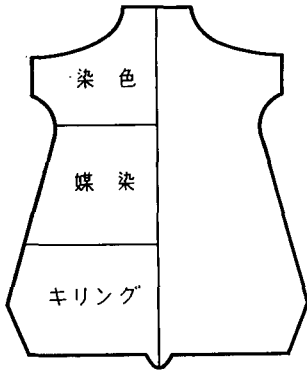


図2 毛皮試料採取部位 (ロット2, 3, 4)

2. 貴化試験の結果と考察

各貴化段階の毛皮の革部の組成に関する分析結果は、表6~9のとおりである。

表6 ロット1 各貴化段階革部の組成 (%)

組成	生地	キリング後	生地	染色後
脂質	10.56	9.92	9.13	7.36
可溶成分	11.85	2.20	11.20	0.94
灰分	9.85	2.89	9.79	2.80
食塩	8.23	0.43	7.77	0.33
コラーゲン	68.4	71.6	69.4	74.9
Al ₂ O ₃	1.10	1.39	1.06	1.10
Cr ₂ O ₃	1.35	1.33	1.21	1.10

%: Al₂O₃, Cr₂O₃ はコラーゲンベース, その他は無水物ベース

表7 ロット2 各貴化段階革部の組成 (%)

組成	生地	キリング後	生地	媒染後	生地	染色後
脂質	4.47	3.70	4.11	3.58	5.79	4.40
可溶成分	13.41	1.47	12.40	3.14	11.24	0.89
灰分	10.95	3.21	10.47	3.70	10.39	1.88
食塩	9.68	0.31	9.14	2.36	8.46	0.31
コラーゲン	79.5	86.1	73.4	86.0	71.3	87.8
Al ₂ O ₃	0.99	0.81	1.08	0.32	1.04	0.16
Cr ₂ O ₃	0.98	0.90	0.97	1.49	0.98	1.28

%: Al₂O₃, Cr₂O₃ はコラーゲンベース, その他は無水物ベース

表8 ロット3 各貴化段階革部の組成 (%)

組成	生地	キリング後	生地	媒染後	生地	染色後
脂質	9.32	8.53	9.11	7.69	8.60	8.02
可溶成分	11.11	1.48	12.00	2.49	13.25	0.47
灰分	9.41	3.34	10.42	4.07	10.75	2.20
食塩	8.22	0.31	9.06	2.02	9.94	0.38
コラーゲン	70.9	75.7	66.0	75.8	65.2	75.8
Al ₂ O ₃	1.10	0.79	1.18	0.75	1.36	0.65
Cr ₂ O ₃	1.04	0.99	1.03	1.85	1.04	1.50

%: Al₂O₃, Cr₂O₃ はコラーゲンベース, その他は無水物ベース

表9 ロット4 各貴化段階革部の組成 (%)

組成	生地	キリング後	生地	媒染後	生地	染色後
脂質	19.78	18.77	23.93	23.12	21.27	20.58
可溶成分	10.74	1.13	11.21	2.75	10.97	1.28
灰分	9.84	2.89	9.83	5.49	9.60	3.55
食塩	8.37	0.24	8.47	2.34	8.13	0.28
コラーゲン	61.1	71.2	56.5	65.0	58.1	65.6
Al ₂ O ₃	1.10	0.83	1.16	1.33	1.15	1.34
Cr ₂ O ₃	1.62	1.50	1.50	2.96	1.39	2.52

%: Al₂O₃, Cr₂O₃ はコラーゲンベース, その他は無水物ベース

以上の分析結果から各成分の貴化による消長を考察するため、生地革に含まれる各成分の量を100とした各貴化段階の対応成分量を算出し、以下比較検討する。

1) 脂質

各貴化工程による脂質含量の消長は表10のとおりである。

脂質含量は革の部位によって差があるため、貴化工程に伴う変化量は齊一でなかったが、貴化処理後の革に含まれる脂質は生地革に比して減少していた。

表 10 各貴化工程後の脂質の消長

ロット番号	生地革	キリング後	媒染後	染色後
1	100	94	—	81
2	100	83	87	76
3	100	92	84	93
4	100	95	97	97

2) 食 塩

各貴化工程による食塩含量の消長は表 11 のとおりである。

キリングによって、革中の食塩量の 95% 以上が流失し、媒染浴中に使用した食塩 (20 g/l) によって、媒染後の革に含まれる食塩量は平均 1.9% に増加し、これは生地革の食塩の 25% に相当していた。染色後の革に含まれる食塩量は再び減少し、キリング後の革に見出されたとはほぼ同量の 0.25~0.33% であり、これは生地革の食塩の 3~4% に相当していた。最終製品の革中の食塩含量が極めて少なかったが、食塩の低含量が革の品質におよぼす影響については今後より精密に検討する必要があると認められた。

表 11 各貴化工程後の食塩の消長

ロット番号	生地革	キリング後	媒染後	染色後
1	100	5	—	4
2	100	3	26	4
3	100	4	22	4
4	100	3	28	3

3) 鞣 質

a. アルミニウム

生地革に含まれるコラーゲンベースでの Al_2O_3 量を 100 として各貴化工程後の Al_2O_3 量を示すと表 12 のとおりである。

アルミニウムの流失量はキリングにより 20~30% 流失し、媒染時に醋酸を使用したロット 2 の場合、媒染後の革に含まれるアルミニウム量は生地革のその 30% に減少し、染色後にはコラーゲンベースで Al_2O_3 0.16%、

表 12 各貴化工程後の Al_2O_3 の消長

ロット番号	生地革	キリング後	媒染後	染色後
1	100	126	—	113
2	100	82	30	15
3	100	71	64	49
4	100	75	115	116

生地革のその 15% にすぎなかった。最終製品の革部に残存するアルミニウム量は予想以上に少なかったが、生地革に比べて感覚的には劣化したとは認められなかった。この点に関しても今後詳細に検討する必要がある。また、各貴化工程後にアルミニウム量が増加している例もみられたが、これについても精密な条件の下での検討が必要である。

b. クロム

生地革に含まれるコラーゲンベースの Cr_2O_3 量を 100 として各貴化工程後の Cr_2O_3 量を示すと表 13 のとおりである。

表 13 各貴化工程後の Cr_2O_3 の消長

ロット番号	生地革	キリング後	媒染後	染色後
1	100	98	—	87
2	100	92	154	130
3	100	95	180	144
4	100	93	197	181

生地革のクロム量は各ロットによって相違していたが、その熱縮温度は約 80°C であった。キリングにより失われた Cr_2O_3 の量はコラーゲンベースで 5~8% であった。媒染後クロム量が増加しているのは、媒染に使用した重クロム酸カリの Cr_2O_3 が革に吸収され、クロムの定量の際 Cr_2O_3 として算出されたためであるから、媒染、染色後の革のクロム量についてはこれ以上追求しない。媒染を行わないロット 1 の試験における染色後の革に含まれるクロム量はキリング後の革よりさらに低下し、生地毛皮の革部の 87% であった。

W. F. HAPPICH 等²⁾ のシェアリングの洗濯に対する耐久試験によると、革部のクロム含量 (コントロールの Cr_2O_3 量 2%) は洗濯によって減少し、その減少割合は 5~32% であり、脂質含量の変動は極めて大きく、洗濯回数と相関していなかったと報告している。著者等の試験結果と比較して見ると処理条件などの違いもあり、結果の完全な一致は認められないが、傾向としては良く似ていると思われる。

貴化に伴う革中成分の流失状況は上述のとおりであるが、良好な生地毛皮として仕上がった場合に革が構成されているコラーゲン繊維またさらに小繊維が既に十分解架されて柔軟な革部をもつならば、貴化工程でか様な食塩、鞣質のかかなりの流失をみても、最終製品の革部は著るしく硬化するものではないと認められる。

要 約

ビーバー・ラム製造について、30枚の原皮を4ロットに分け、それぞれ浸酸とドレッシング(カリ明ばんと塩基性クロム塩の混溶液)の試験を4回同浴で反復し、毎回どれだけの食塩、鞣質が消費されるかを浸酸液、ドレッシング液のそれらの濃度変化から検討すると共に、生地革中の食塩と鞣質の含量を定量し、これから浸酸、ドレッシングの工程における食塩と鞣質の消長を検討した。更に上記の試験から得られた生地毛皮を4通りに貴化、すなわちキリング、媒染、染色工程での食塩、鞣質、脂質などの流失状況を検討した。得られた試験結果の概要はつぎのとおりである。

1. 食塩は浸酸で洗い上げ遠心脱水重要1kgに対し28.3g, ドレッシングで2.1g消費された。
 2. カリ明ばんと塩基性クロム塩の混溶液のドレッシングにおいて、 Al_2O_3 は遠心脱水重量1kg当り1.49gが消費された。
 3. 革部のT.S. 80°Cを目標にドレッシングを行なった場合、皮1kg当り1.47gの Cr_2O_3 が消費された。
 4. ドレッシング液中の Al_2O_3 濃度は生地革部の Al_2O_3 含量に影響を与え、ドレッシング液中の濃度が高ければ革部の Al_2O_3 量も高かった。
 5. 生地毛皮の無水物に対する食塩含量は平均8.86%, コラーゲンベースで Cr_2O_3 は平均0.77%, Al_2O_3 は1.31%であった。この状態での革のT.S.は約80°Cであった。
 6. 貴化の各工程での脂質含量の減少について齊一な結果は得られなかったが、各貴化処理後の革に含まれる脂質は生地革のそれに比して減少していた。
 7. 食塩は各貴化処理毎に失なわれ、とくにキリング後にその大部分が失なわれた。最終製品の革部の食塩量は生地のその約4%であった。
 8. クロム、アルミニウム共に各貴化工程によって流失した。キリングによる流失クロム量は、生地のその約5~8%であったが、流失アルミニウム量は20~30%であった。アルミニウムはまた媒染、染色工程によっても失なわれ、とくに媒染時に酸を用いた場合に著るしく、染色後には酸を用いない場合の約1/4で、コラーゲンベースで Al_2O_3 量0.16%にすぎなかった。
- 貴化工程に伴う各成分の上記の流失にかかわらず、最終製品の品質は感覚的には著るしい影響を受けているとは思われなかった。

引用文献

- 1) FEIGH, F., KLAMFER, K. und WEIDENFELD, L. 1929. Collegium 589.
- 2) HAPPICH, W. F. HAPPICH, M. L., WINDUS, W. and NAGHSKI, J. 1969. J. A. L. C. A. 64: 227.
- 3) SMITHIES, B. and WOLTENHOLME, S. 1967. J. S. L. T. C. 51: 126.
- 4) Society of Leather Trades' Chemists. Official method of Analysis. 1957.
- 5) 上野景平 1961. キレート滴定法. 南江堂, 205.

Résumé

This experiments were carried out to make clear the uptake and loss of common salts and tanning agents during the processes of manufacturing the beaver lamb.

In the manufacture of beaver lamb, thirty sheep skins were divided into four lots, the experiments of pickling and dressing (the mixed solution of basic chromium sulfate and alum) were repeated four times in the same bath. On each experiment the consumption of common salts and tanning agents in each process of pickling and dressing were determined from differences in concentration of those liquor before and after each treatment. The uptake and loss of common salts and tanning agents in process of pickling and dressing were also determined from those contents in dressed wool-on leather. The dressed wool-on leather obtained from the above experiments were refined, that was killing, mordanting and dyeing, by four methods and the uptake and loss of common salts, tanning agents and fats in leather were determined from analyzing those components in leather.

The results obtained from these experiments are as follows.

- (1) The consumption of common salts were 28.3g per 1kg of skin dehydrated by centrifugation in pickling, and 2.1g in dressing.
- (2) In dressing, the consumption of aluminium oxide were 1.49g per 1kg of skin contrifuged.
- (3) When the dressing was done in order to obtain Ts 80°C, 1.47g chromium oxide per 1kg of skin centrifuged were consumed.
- (4) The concentration of aluminium oxide in dressing solution effected on its contents in leather, when the concentration of aluminium oxide in dress-

ing solution were higher, its contents in leather were higher.

(5) The contents of common salts in dressed leather on dry basis were average 8.86% ; the contents of chromium oxide on collagen basis were 0.77% ; the contents of aluminium oxide on collagen basis were 1.31%. In this condition, the shrinking temperature of leather was about 80°C.

(6) The fat contents of the leather after each refining process showed variation and no correlation with refining treatments, but it was considered that they were less than fat contents in dressed wool-on leather.

(7) Common salts decreased during refining process, especially after killing almost were lost. Com-

mon salts contents in the leather of final products were 4% of them in dressed wool-on leather.

(8) Both aluminium and chromium decreased during refining process. The amounts of chromium lost by killing were 5~8% of them in dressed wool-on leather, while the amounts of aluminium lost by killing were 20~30%. The aluminium contents of leather decreased markedly when acids were used in mordanting, after dyeing, those were a quarter of them which acids were not used in mordanting, and on collagen basis were 0.16%.

Each components of leather were lost by refining process, but the quality of final products in the sense of touch were not affected by the loss of them.