

博士（農 学）砂 原 正 明

学 位 論 文 題 名

豚革製造における準備作業の低公害化に関する研究

学位論文内容の要旨

日本の皮革産業を取り巻く環境は年々厳しさを増している。長期に渡る不況による国内需要の低迷、発展途上国の圧力、革製品の貿易自由化による国内市場の縮小、労働力の不足と高齢化、後継者の不在、そして公害規制の強化等により、日本の皮革産業は窮地に追い込まれている。特に世界的に環境問題が注目されるようになった 1980 年代後半から、高汚濁負荷排水を排出する皮革工場に対する風当たりはますます強くなる傾向にある。日本の皮革産業が 21 世紀に向けて生き抜くためには、製革工程の低公害化が不可欠である。本論文では、我国で唯一の国産原皮である豚皮を対象として、豚革の製造における準備作業の低公害化について検討した。

1. 脱毛工程の改善

準備作業は水漬、脱毛、石灰漬、脱灰、ベーチングの各工程に分けられる。これらのうち脱毛工程の排水の汚濁負荷が最も高く、製革工程より排出される総汚濁負荷量のおよそ 30 ~ 40%を占める。その原因是、現在日本のほとんどの皮革工場で、硫化ナトリウムと水酸化カルシウムで毛を還元的に溶解する脱毛法が用いられていることがある。製革工程の低公害化を図るには脱毛工程の改善が必要である。第 1 章では、毛を溶解せずに固体物として回収する脱毛法の検討を行った。

第 1 節では酵素脱毛法の検討を行った。塩蔵豚皮(以下原皮と記す)をアルカリ前処理し毛に硫化物に対する免疫性を付与することで不溶化してから、塩化アンモニウムにより原皮の pH をパンクレアチン系酵素の至適 pH まで下げ、次いでパンクレアチン系酵素で毛根を緩めてから硫化ナトリウムと水酸化カルシウムで脱毛し、毛を回収した。毛を固体物として回収することで脱毛排水の循環利用が可能となった。脱毛排水を回収し、薬品を補充して次の脱毛工程に再利用することで、通常法と比べ COD が約 30%、懸濁物質(SS)が約 47%、全蒸発残留物(TS)が約 21%減少したが、BOD と油分の増加が認められ問題点として残された。

第 2 節から第 4 節では牛革製造のために開発された SIROLIME 脱毛法を改良し豚革製造への応用を検討した。本法は硫化水素ナトリウムを毛根部に浸透させる第 1 段階、水酸化カルシウムによって硫化水素ナトリウムを活性化させ毛根部を緩めると同時に毛を免疫化する第 2 段階、硫化ナトリウムと水酸化カルシウムにより毛根部から脱毛させ毛を回収する第 3 段階から成る。この 3 段階からの排水を循環利用することで通常法と比べ COD が約 59%、SS が約 40%、TS が約 19%削減された。さらに、第 1 節の酵素脱毛法で課題とされた BOD と油分もそれぞれ約 35%および約 28%削減された。また、硫化ナトリウムおよび水酸化カルシウムの使用量は通常法に比べおよそ半分に削減された。第 1 章で検討し

たいずれの脱毛法においても、衣料用スエードに仕上げた製品革は、通常法で得られた製品革と比べ機械的性質、化学的成分および官能検査の結果において、大きな差は見られず、品質上問題となる点は全くなかった。

2.炭酸ガス脱灰法の検討

脱毛・再石灰漬を経た裸皮は強アルカリ性を呈しており、直接鞣しに供することはできない。裸皮の pH を 7 ~ 9 に調整し水酸化カルシウムを溶出除去するために行われる工程が脱灰である。現在、日本のほとんどの皮革工場では、塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムのようなアンモニウム塩が脱灰に用いられている。この脱灰法はコストが低い、工程管理が容易であるという利点を有するが、排水中の多量の窒素化合物の排出、アンモニアガスの発生による作業環境の悪化などの問題点がある。これらの問題点を克服する代替法として、第 2 章では炭酸ガス脱灰法の豚革製造への応用を試みた。その結果、炭酸ガス量：石灰裸皮重量に対して 1% (= 原皮重量に対して約 1.4%)、時間：120 分間、温度：35 ℃、浴量：原皮重量に対して 200% の条件で石灰裸皮が脱灰されることがわかった。炭酸ガス脱灰排水中の全窒素分(TN)は通常法から排出される脱灰排水中の TN の約 10% であった。炭酸ガス脱灰法は脱灰排水中の TN 削減に効果的であった。炭酸ガス脱灰法で製造した衣料用スエードの品質は通常法で得られたものと比べ機械的性質、化学的成分においてほとんど差がなく、官能検査の結果では柔軟性で優れていた。

3.爆碎処理による回収豚毛の可溶化に関する検討

毛を回収する脱毛法により得られる豚毛の有効利用法を確立することは、毛を回収する脱毛法を実用化するために重要な課題である。回収毛の幅広い用途への有効利用を考えると、まず回収毛を可溶化する必要がある。回収豚毛を効果的に可溶化する方法として穀類の加工に利用されている加熱膨化(爆碎)処理法の応用を検討した。第 1 章で述べた脱毛法で得られた回収豚毛を試料として爆碎処理による可溶化条件を検討した結果、回収豚毛を初期温度 100 ℃、最終温度 200 ℃、最終圧力 11 気圧の条件で爆碎処理すると、水および過ギ酸に対する溶解率はそれぞれ約 60% および約 100% となり、溶解性が爆碎処理前のそれぞれ約 30 倍および約 6 倍に上昇した。上記の条件で爆碎処理した回収豚毛のアミノ酸組成から化学的栄養を評価した結果、タンパク価は第一制限アミノ酸がメチオニン+シスチンで 60、アミノ酸価は第一制限アミノ酸がリジンで 92 であった。また、豚原毛、未処理の回収豚毛、爆碎処理後の回収豚毛には、ヒトおよび成熟ラットの必須アミノ酸 9 種、成長期ラットの必須アミノ酸 10 種、トリの必須アミノ酸 11 種が全て含まれていた。回収豚毛、特に爆碎処理したそれは、水に対する高い溶解性から、食料・飼料にとってのタンパク質資源となる可能性を有するものと考えられる。しかし、実際に回収豚毛を食料や飼料として利用するためには動物実験が必要である。

以上の結果から、豚革製造における準備作業から排出される汚濁負荷量は大幅な削減が可能であり、また副産物として得られる回収豚毛は貴重なタンパク質資源として有効利用の可能性があることがわかった。

学位論文審査の要旨

主査 教授 近藤敬治
副査 教授 葛西隆則
副査 教授 松田徳三
副査 教授 服部昭仁

学位論文題名

豚革製造における準備作業の低公害化に関する研究

本論文は序論、3章からなる本論、総括から構成された頁数98の和文論文で、図26、表38、引用文献96を含んでいる。他に、参考論文10編が添えられている。

日本の皮革産業は近年、様々な要因によって停滞を余儀なくされている。それら要因には経済的、社会的なものもあるが、技術的解決を迫られているものも多い。技術的課題の中、最大のものは皮革工場の高汚濁排水への対応である。製革工程は準備作業、鞣し作業、仕上げ作業からなる。それらのなかでも準備作業からの排水の汚濁負荷が最も高く、皮革工場の公害源となっている。本研究はわが国唯一の自給国産原皮である豚皮の製革工程、特に準備作業の低公害化技術を追究したものである。

得られた研究成果は以下のように要約される。

1. 脱毛工程の改善。準備作業は水漬、脱毛、再石灰漬、脱灰、ペーチングの各工程に分けられる。これらのうち脱毛工程排水の汚濁負荷が最も高く、皮革工場が排出する総汚濁量の30-40%を占める。その原因是皮革工場が硫化ナトリウムと水酸化カルシウムによって毛を還元的に溶解する脱毛法を採用していることがある。第1章では毛を溶解せず固形物として回収する脱毛法を提案している。第1節では汚濁負荷削減に対する酵素脱毛法の有効性について検討した。豚原皮をアルカリで処理し毛に硫化物に対する免疫性を付与することで不溶化し、ついで、パンクレアチン系酵素で毛根を緩めた後、水酸化カルシウムと硫化ナトリウムによって脱毛し、毛を回収した。本脱毛法は排水の汚濁負荷量の削減に有効で、従来法に比べCODを30%、懸濁物質（SS）を47%、全蒸発残留分（TS）を21%減少させたが、BODと油分の増加が認められ問題点として残された。第2節から第4節では牛革製造のために開発されたSIROLIME脱毛法を豚革製造へ応用し、より簡便な脱毛技術の確立に成功した。本法は硫化水素ナトリウムを毛根部に浸透させる第1段階、水酸化カルシウムによって硫化水素ナトリウムを活性化させ毛根部を緩めると同時に毛を免疫化する第

2段階、硫化ナトリウムと水酸化カルシウムによって毛根部より脱毛させ毛を回収する第3段階からなる。上記3段階からの排水を循環利用することで、薬品使用量は半減している。さらに、従来法に比べCODを59%、SSを40%、TSを19%削減でき、第1節の酵素脱毛法で課題とされたBODと油分についてもそれぞれ35%，28%削減できることを示した。また、製品革の品質は従来法で得られたものと比べ遜色ないことを明かとした。

2. 炭酸ガス脱灰法の検討。脱毛・再石灰漬工程を経た裸皮は強アルカリ性を呈しており、直接鞣しに供する事は出来ない。裸皮のpHを7-9に調整し、水酸化カルシウムを溶出除去するために行われる工程が脱灰である。現在、脱灰にはアンモニウム塩が用いられているが、排水中の多量の窒素化合物の排出およびアンモニアガスの発生による作業環境の悪化が指摘されている。第2章では炭酸ガスによる脱灰法を提案している。炭酸ガスによる脱灰は、35°C、2時間の条件下で裸皮重量に対して1%の炭酸ガスを加えることによって達成された。また、脱灰排水中の全窒素分は従来法の1/10に減少することを示した。さらに、得られる製品革の品質は従来法よりも優れた側面をもつことを初めて明かにした。

3. 爆碎処理による回収豚毛の可溶化に関する検討。第1章で述べた毛を回収する脱毛法では原皮重量の約5%に相当する毛が固体物として回収される。この回収豚毛の有効利用を図ることは製革工程の低公害化技術を追究する上で重要な課題である。第3章では回収豚毛の爆碎処理による可溶化について検討している。回収豚毛を初期温度100°C、最終温度200°C、最終圧力11気圧の条件で爆碎すると、爆碎前には2%に過ぎなかった水に対する溶解性が60%に高められることを明かにした。また、爆碎処理した回収豚毛のアミノ酸組成から、回収豚毛にはヒト、ラット、トリの必須アミノ酸の全てが含まれていること、そのタンパク質価は60、アミノ酸価は92であることを示した。利用効率は動物実験の結果にまたねばならないが、爆碎処理豚毛は水に対する高い溶解性およびアミノ酸組成から食料・飼料資源としての利用を期待できるとしている。

以上のように本研究は皮革工場排水の汚濁負荷の削減に関する課題に取り組み、多くの学術的新知見を提供すると共に、汚濁負荷を大幅に削減できる低公害化技術を確立しており実用上からも高く評価される。

よって審査委員一同は砂原正明が博士（農学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと認めた。