

かわのはなし

12. 鞣し (2) 鞣し剤

川村通商株式会社 鍛治 雅信

今回はアルミニウム鞣しの話です。

アルミニウム鞣しの歴史は古く、植物タンニン鞣し革の場合は、全て有機物のために時間と共に分解されてしまいますが、アルミニウムは金属なので、革が分解されても残ります。

メソポタミアの遺跡から車輪が出土され、その周りに白い粉が発見されました。調べると、それはアルミニウムで、車輪に革が巻かれていたらしいことがわかりました。即ちアルミニウムで鞣した革が使われていたのです。

これは紀元前3,000年頃の遺跡です。

普通にアルミニウムと言えば1円玉を連想してしまいますが、皮の鞣しに使われたのはアルミニウム塩の一種でミョウバンと呼ばれるものです。

私は皮革業界に入るまで、ミョウバンという言葉は知っていましたが、これが一般的にはカリミョウバンのことで、正式には硫酸カリウムアルミニウムのこととは知りませんでした。

このミョウバンは立派な鉱物で、しかもクロム鞣剤のように人が化学知識を結集して作り上げたものではなく、自然に産出されるものです。

日本でも江戸時代から別府の明礬温泉あたりで産出されていたようです。

ミョウバンは可溶性の塩類なので水に溶けます。古代の人々はこのミョウバンを水に溶かした液に皮を漬けておくと、腐らない革に変化することを発見しました。

以前にも書きましたが、鞣しの最初は毛皮からなので、最初は毛皮での利用ではなかったかと思われまます。

現在でも、毛皮の鞣しにはミョウバンがよく使用されています。

薬局に行き「ミョウバン下さい」と言うと、このカリミョウバンを出してくれます。

これは食品添加物で、主に漬物用に使用す

るように説明書には書かれています。

塩とミョウバンを混ぜてナスビに塗り糠床に入れると、綺麗な紫色に発色したナスビの糠漬けができます。これは、ナスビの色素で、ポリフェノール的一种であるアントシアニンが、アルミニウムと反応してナスビの色落ちを防ぐという、一種の媒染染色が起こっているのです。

これは草木染めの発色と同じ原理です。

ミョウバンは食品添加物として認められているので、生ウニの表面処理などにも使用されています。つまり生ウニの表面を軽く鞣しているのですね。

勿論、皮革の鞣しにも古くから使用されてきていますが、毛皮や白い革以外ではあまり使用されていません。

その理由は、タンニンでは作れない白色の革はできるのですが、鞣し力が弱いので白色以外の場合は、タンニンで鞣す場合が多かったからです。

ミョウバンだけで鞣すことはできますが、できた革は扁平で硬く、しかも柔軟性に欠けます。

ミョウバン自体の産出場所や産出量が限定されていたのも一般化しなかった理由の一つで、各地で採れる植物を利用したタンニンの鞣しの方が一般化しました。

科学が発達し、アルミニウムについての研究が進むと、アルミニウムは我々の住む地球表面の地殻に、酸素、ケイ素に次いで3番目に多く含まれていることがわかりました。しかし、そのほとんどはアルミノケイ酸塩として存在しており、その結合が強いために精練が難しいこともわかりました。

しかし、長期間風化が進むとアルミノケイ酸塩からケイ酸が外れ、酸化アルミニウムを

多く含む鉱物ができます。これはボーキサイトと呼ばれ、これからアルミニウムを精練します。

ボーキサイトからアルミニウムが入手できるようになってからは、その軽さや加工し易さのために、色々な物に利用されています。

プラスチックが一般的でなかった私の学生時代の弁当箱は、全てアルミニウム製でした。

正確にはアルミニウムの表面をしゅう酸等で処理したアルマイト製の弁当箱です。

酸に弱いアルミニウムでもアルマイト処理してあるので、梅干を入れても穴はあきませんでした。

現在でもアルミニウム製品は熱伝導率が高いのでビールやコーラなどの飲料の缶に広く使用されています。

皮革の分野でも、クロム鞣しにアルミニウムを併用することで、伸びが無く硬い革を作るのに適していることがわかり、アルミニウム鞣剤が脚光を浴びるようになりました。

特に革の表面をサンドペーパーで削り、アクリル樹脂を中心とした分厚い塗装を施す「銀剥き革」が一般化してからは、ペーパー切れが良いとの理由から、アルミニウム鞣剤は沢山使用されるようになりました。

植物タンニン剤との併用により、高い耐熱性を持つミモサアルミニウムも開発され、アルミニウム鞣剤の用途はさらに広がりました。

前回の6価クロム問題で触れたように、クロムフリー革の需要が高まった時に、最初に候補に挙がったのもアルミニウム鞣剤です。

扁平で伸びが無い革ができるアルミニウム鞣剤でシート用のソフトな革を作るのは困難でしたが、クロム以外の薬剤を併用しながら開発を続けていました。その時、突然アルミニウム鞣剤の製造中止が発表されました。

理由はアルミニウムの特性です。

当時の私には食品添加物でもあるアルミニウムに問題があるとは驚きでした。

以前、アルミニウム製の鍋で調理したものを食べると、アルツハイマー症になると言う噂が広まったことがありましたが、これは腎

臓病患者の透析器具に使われていた部品から溶出したアルミニウムが排出されずに脳に溜まり、脳症を発症し、その症状がアルツハイマー症に似ていたために広まった噂でした。

実際、健康な人ではアルミニウムは体内に取り入れられることは無く、全て排出されますが、腎機能に問題のある人は、吸収して脳に沈着する可能性が高いと言われています。

私の常備薬の胃薬の主成分で2番目に多いのは合成ケイ酸アルミニウムですが、注意書きには「透析療法を受けている人は服用しないで下さい」と書かれています。

水生動物の場合、ppmで表示するLC50を用います。これはmg/kgで表示のLD50と同じ半数致死量です。

代表的なアルミニウム塩の硫酸アルミニウムのSDS（安全データシート）にはヒメダカのLC50が310ppm/24時間となっています。つまり1Lの水に310mgの硫酸アルミニウムを溶かした液にヒメダカを入れると24時間で半数が死ぬということです。

我々が鞣しに使用するためには、アルミニウムを水溶性にします。そして、廃液には未吸着のアルミニウムが水溶性となって大量に入っています。当時は廃液の浄化方法を考えるより、最初から使わない方を選びました。

結果、ヨーロッパの薬剤メーカーはアルミニウム鞣剤の製造を次々と中止しました。

それまでは鞣し機構があまりよく解明されていなかった、グルタルアルデヒドを用いたクロムフリー革の製造が開発されたのも、アルミニウム鞣剤が消えた理由の一つかもしれません。

現在では、クロムフリーの革や白い革といえばグルタルアルデヒド鞣しのものがほとんどになっています。

排水処理技術が向上した現在でも、アルミニウム鞣剤の製造会社は減少しています。

皮革製造用に開発された商品が少なくなったために、現在では硫酸バンドと呼ばれる硫酸アルミニウムなどの工業薬品を使用したアルミニウム鞣し革が少量流通しています。