

皮革防黴に関する研究

土屋 則子 神野 節子

Study of Fungi-proofing on the Leather

Noriko Tsuchiya, Setsuko Kanno

緒 言

近年、消費生活の向上とともに衣生活の面においても豊かさが感じられ繊維製品と並んで皮革製品も従来の靴、かばん、ベルト、ケースの類に限らず上着、スカート、ズボン、コートなどの衣服類、帽子、手袋その他種々の装飾品等々かなり豊富に出まわって来ている。それにともない、身近に、皮革製品の“かびている”のを目にすることも稀ではなくなった。梅雨時ともなると暗い下駄箱の奥の靴に、あるいは押入れの中のかばんにかびがはえていたというようなことはしばしば経験することである。繊維製品と同様に、皮革製品にかびが繁殖すると、その後には汚斑や臭いなどが残り外観をそこなうばかりでなく、かびの作用あるいはそれらが産生する酵素の作用により皮革の構造組織が損傷され、品質の低下を来すものと考えられる。また皮革製品の製造業者にとっては、原料皮革の保存中あるいは製品とするまでの過程におけるかびの繁殖は、製品の商品的価値低下につながる大きな問題であろうと思われる。

他方、有機化学の発達にもなって数多くの防菌防黴剤が市販されて来っており、それらの加工剤の繊維製品に対する防黴効果については数多くの研究報告がなされているが、皮革防黴に関する研究報告はあまり見ない¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。そこでわれわれは、皮革に防黴効果をもたらせる各種防黴剤の加工濃度(量)の基準、加工方法、すなわち皮革製品として仕上るまでの過程においてどのように加工すべきか、あるいは加工剤の耐水性の問題等を明らかにすべく、本実験に着手した。今回は、市販されている防菌防黴剤の数種類について原料皮革に対する防黴効果を試験し、結果を得たので報告する。

なお、皮の構造は、表皮層、真皮層、皮下層から成っており、皮革として用いられているのは、皮の大部分を占めている真皮層である。真皮層はさらに2層に分けられ、表皮層に近い層を銀面層、皮下層に近い層を網状層という。本実験において、供試皮革の銀面とは銀面層のことであり、肉面とは網状層をさしている。

実 験 の 部

I 防黴剤サナ TC およびランタイズの皮革防黴効果について

実験材料および方法

1. 供試菌 供試菌は JIS 規格の試験菌 *Aspergillus niger* ATCC 6275 および *Penicillium citrinum* ATCC 9849 の2種類を用いた。

2. 培養基 培養基はツァペックドックス寒天を用いた。その組成は次の通りである。

ブドウ糖 30g, 硝酸アンモニウム 3.0g, リン酸一カリウム 1.0g, 硫酸マグネシウム 0.5g, 塩化カリウム 0.25g, 硫酸第一鉄 0.002g, 寒天 20g, 水 1*l*。

3. 供試皮革防黴試料の調整

(1) 供試皮革 供試皮革は牛皮クロムなめしの衣料用薄皮で、25mm 角片に切りとって用いた。

(2) 防黴剤 防黴剤としてサナ TC およびランタイズを用いた。サナ TC の主成分は有機錫化合物である。

(3) 防黴剤の加工法 防黴剤の加工は次のとおり行なった。供試皮革 25mm 角片を、サナ TC 加工の場合は皮革重量に対して 0.1% 濃度の溶液、ランタイズ加工の場合は皮革重量の 1% 濃度の溶液、各々浴比 1:20 の中に、常温にて 20 分間浸漬し、のち濾紙上において自然乾燥させた。

4. 培養試験方法

供試菌の孢子懸濁液 1cc を滅菌ピペットで滅菌シャーレ中に滴下し、その中に、あらかじめ溶解して 45°C 位の温度になったツァペックドックス培養基を混和して平板培地を作製しておき、その上に、供試皮革を無菌的に接皮した。同時に、対照として無加工皮革を供試した。

培養は 26°C で 7 日間 (10 日間) 行なった。

5. 結果の観察

結果は、肉眼的にシャーレ上の供試菌の生育の有無を観察した。

実験成績

実験成績は第 1 表に示した。

Table 1 Effect of SANA TC and RANTAIZU on checking the growth of fungi on the leather

Test material	Kind of Test Fungi	Aspergillus niger ATCC 6275	Penicillium citrinum ATCC 9849
SANA TC 0.1% treatment leather	surface	—	— (+)*
	other side	—	— (±)
RANTAIZU 1% treatment leather	surface	—	± (+)
	other side	±	± (++)
None treatment leather	surface		+++ (###)
	other side		+++ (###)

Mark; — no fungus growth
 ± negligible fungus growth
 + very slightly fungus growth
 ++ abvious fungus growth
 +++ very much fungus growth

Czapek Dox Agar medium
 26°C, 7 days culture
 * 10days culture

実験結果

防黴剤サナ TC およびランタイズの皮革防黴効果は次のとおりであった。

1. サナ TC 0.1% 加工皮革は、表・裏面共に供試菌の生育を阻止した。

2. ランタイズ 1% 加工皮革は、Aspeirgillus niger ATCC 6275 に対し、皮革表面は菌の生育を完全に阻止、皮革裏面はほぼ完全に近く菌の生育を阻止したが周辺の一部に僅少菌生育、Penicillium citrinum ATCC 9849 に対し、皮革表面はほぼ完全に近く菌を阻止したが周辺の一部にほんの僅少菌生育、皮革裏面は周辺部部位に若干菌生育を認めたが無処理皮革と比較して防黴効果があった。

3. サナ TC, ランタイズ加工皮革共, 無加工皮革と比較していずれも防黴効果は認められた。

II 防黴剤 Pentachlorophenol (P. C. P.) の皮革防黴効果について (その1)

実験材料および方法

1. 供試菌 供試菌は次の5種類を用いた。

Aspergillus niger ATCC 9642

Penicillium citrinum ATCC 9849

Penicillium sp.

Aspergillus sp. 1 } 皮からの分離菌

Aspergillus sp. 2 }

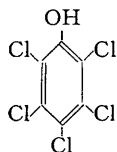
2. 培養基 培養基はポテトデキストロース寒天を用いた。その組成は次のとおりである。

ポテト浸出液 200g, デキストロース 20g, 粉末寒天 15g, 水 1l, pH 5.6±0.1

3. 供試皮革防黴試料の調整

(1) 供試皮革 供試皮革はクロムなめし中和直後 (pH 4.05) の成牛甲皮の肉面で 25mm 角片に切りとって用いた。

(2) 防黴剤 防黴剤として Pentachlorophenol (以下 P.C.P. と略す) を用いた。P.C.P. はフェノール系誘導体でその構造式は次のとおりである。



(3) 防黴剤の加工法 防黴剤の加工は次のとおり行なった。供試皮革 25mm 角片を皮革重量に対して 0.1%, 0.5%, および 1% の濃度に石油ベンジンに溶解した P.C.P. 溶液, 浴比 1:20 の中に常温 (16°C) で 20 分間浸漬したのち, 濾紙上において自然乾燥させた。

4. 培養試験方法

供試菌の孢子懸濁液 1cc とポテトデキストロース寒天培養基とを混合した平板培地を作製しておき, その上に供試皮革を無菌的に接皮した。同時に, 対照として無加工皮革を同様に接皮した。培養は, 28°C で 7 日間行なった。

5. 結果の観察

結果は, 供試菌の生育の有無を肉眼的に観察した。

Table 2 Effect of Pentachlorophenol (P.C.P.) on checking the growth of fungi on the leather

Kind of Test Fungi	Asp. niger ATCC 9642					P. citrinum ATCC 9849					P. sp.					Asp. sp. 1					Asp. sp. 2								
	Concentration of Treatment %		Incubation period, days		3	4	5	6	7	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
0.1					-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	±	+	+	+	+
0.5					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.0					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
control					-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Mark; Potato Dextrose Agar medium, 28°C, 7 days culture

実験成績

実験成績は第2表に示した。

実験結果

防黴剤 P.C.P. の皮革防黴効果は、0.5%および1%加工濃度においてはいずれの供試菌をも完全に生育阻止し得たが、0.1%加工濃度においては無加工皮革に比較して若干菌の生育阻止効果が認められたに過ぎなかった。

Ⅲ 防黴剤 Pentachlorophenol (P. C. P) の皮革防黴効果について (その2)

実験材料および方法

1. 供試菌 供試菌は次の7種類を用いた。

Aspergillus niger ATCC 9642

Penicillium citrinum ATCC 9849

Penicillium citrinum

Aspergillus sp.

Cladosporium herbarum

Aspergillus niger

Penicillium sp.

} 皮からの分離菌

2. 培養基 培養基はポテトデキストロース寒天を用いた。組成はⅡ-2に示したとおりである。

3. 供試皮革防黴試料の調整

(1) 供試皮革 供試皮革は、クロムなめし中和直後 (pH 4.35) の成牛甲皮の銀面および肉面で25mm角に切りとって用いた。

(2) 防黴剤 防黴剤として P.C.P. を用いた。

(3) 防黴剤の加工法 供試皮革25mm角片を、皮革重量に対して0.1%、0.2%および0.4%の濃度にメタノールに溶解した P.C.P. 溶液、浴比1:5の中に、常温にて20分間浸漬したのち濾紙上において自然乾燥させた。なお、0.1%濃度の P.C.P. 溶液のみ、硫酸銅 (CuSO₄) を0.1%混和して加工を行なった。

同時に、防黴剤の耐水性を試験するために、各濃度における加工皮革を18時間常温にて水洗し、のち自然乾燥させて試験に供した。

なお、対照としてメタノールに浸漬した皮革、およびさらに水洗した皮革を用意した。

4. 培養試験方法

ポテトデキストロース寒天の平板培地を作製しておき、その上に供試皮革を無菌的に接皮し、供試菌の孢子懸濁液 1cc を供試皮革上および培地表面上に出来るだけ均一にまきかけた。

培養は、28°C で7日間行なった。

5. 結果の観察 結果は供試菌の生育の有無を肉眼的に観察した。

実験成績

実験成績は第3表に示した。

実験結果

防黴剤 P.C.P. の皮革防黴効果は次のとおりであった。

1. P.C.P. の皮革防黴効果は、0.1%+CuSO₄ 0.1%、0.2% および0.4%のいずれの加工濃度においても認められ、銀面皮革は、すべての供試菌の生育を完全に阻止した。肉面皮革もほぼ完全

Table 3 Effect of Pentachlorophenol on checking the growth of fungi on the leather

Kind of Test Fungi Treatment technique, %	Asp. niger	P. citrinum	P. citrinum	Asp. sp.	Cl. herbarum	Asp. niger	P. sp.	7 species mixture
	ATCC 9642	ATCC 9849	P. citrinum	Asp. sp.	Cl. herbarum	Asp. niger	P. sp.	
0.1 + CuSO ₄ 0.1	- ¹ ± ²	-	-	-	-	-	-	-
0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Put in water for 18hrs	0.1 + CuSO ₄ 0.1	-	-	-	-	-	-	-
	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Control	Put in methanol	+	-	-	±	-	+	+
	Put in water	± ‡	± +	± ‡	± ‡	± ‡	± ‡	± ‡

Mark; 1. Grain side of corium layer 2. Fresh side of corium layer
Potato Dextrose Agar medium, 28°C 7 days culture

に近く菌の生育を阻止したが、0.1%+CuSO₄ 0.1%において *Aspergillus niger* ATCC 9642, *Penicillium citrinum*, *Aspergillus sp.* が僅少生育、0.2%においては *Penicillium sp.* が若干生育した。それらは無視し得る程度であった。

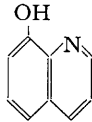
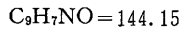
2. P.C.P. 加工皮革は、無加工皮革と比較して、銀面、肉面共防黴効果が大きく、とりわけ肉面皮革においては防黴効果が顕著であった。
3. 耐水性試験の結果は、銀面および肉面皮革とも、いずれの濃度においてもすべての供試菌の生育を阻止した。無加工皮革に比べて加工皮革は極めて防黴効果が高かった。防黴加工後18時間水洗処理をしてもなお防黴効果は十分残存していることが認められた。
4. 0.1%濃度における P.C.P. の防黴効果についてはすでにⅡに示したとおり、無加工皮革と比較して防黴効果はほとんど認められなかったが、硫酸銅CuSO₄を0.1%混和することによって、防黴効果ははるかに増加した。

すなわち、P.C.P. は単独に用いるよりも CuSO₄ と混和して用いた方がより防黴効果が高くなるものと思われる。殊に、低濃度で防黴効果を期待する場合には、CuSO₄ との併用が有利と考えられる。

Ⅳ 8-hydroxyquinoline (8-oxine) の皮革防黴効果について

実験材料および方法

1. 供試菌 供試菌はⅢ—1に示した7種類の菌を用いた。
2. 培養基 培養基はポテトデキストロース寒天を用いた。組成はⅡ—2に示したとおりである。
3. 供試皮革防黴試料の調整
 - (1) 供試皮革 供試皮革は、Ⅲ—3—(1)に示したと同質のものを用いた。
 - (2) 防黴剤 防黴剤としては 8-hydroxyquinoline (8-oxine) を用いた。



(3) 防黴剤の加工法

防黴剤の加工法は、Ⅲ—3—(3)に示したと同様に、8-oxine をトルエンにて所要濃度に溶解し、加工した。対照としてはトルエン浸漬皮革および蒸留水浸漬処理皮革を用意した。

4. 培養試験方法

培養試験方法はⅢ—4に示したと同様である。培養は 28°C で7日間行なった。

5. 結果の観察 結果は供試菌の生育の有無を肉眼的に観察した。

実験成績

実験成績は第4表に示した。

実験結果

8-oxine の防黴効果は次のとおりであった。

1. 8-oxine 0.1% + CuSO₄ 0.1%加工銀面皮革は、*Penicillium citrinum* ATCC 9849, *Penicillium citrinum* および *Cladosporium herbarum* に対し、菌の生育を完全に阻止し、*Aspergillus* sp. 1 および *Penicillium* sp. に対して少しく菌の生育を阻止した。

同濃度加工の肉面皮革は、いずれの菌をも完全には生育阻止し得なかったが、*Penicillium citrinum* ATCC 9849 においては若干防黴効果が認められた。

2. 0.2% 加工銀面皮革は、*Penicillium citrinum* ATCC 9849, *Penicillium citrinum*, および *Aspergillus* sp. 1 に対し、菌の生育を完全に阻止、*Cladosporium herbarum* の生育を若干阻止した。

肉面皮革は、*Penicillium citrinum* ATCC 9849 の生育を完全に、*Penicillium citrinum* の生育を若干阻止、その他の菌に対しては防黴効果は認められなかった。

3. 0.4%加工銀面皮革は、*Penicillium citrinum* ATCC 9849, *Penicillium citrinum*, *Aspergillus* sp. 1 および *Cladosporium herbarum* に対し、菌の生育を完全に阻止、他の3種類の菌に対しても若干阻止した。

肉面皮革は、*Penicillium citrinum* ATCC 9849 の生育を完全に阻止、*Cladosporium herbarum* の生育を若干阻止したが、他の菌に対しては防黴効果は認められず、0.2%加工肉面皮革と大差はなかった。

4. 対照は、トルエンおよび蒸留水浸漬処理皮革であったが、両者の間では、トルエン浸漬処理皮革の方が多少菌の生育はし難かった。トルエン浸漬処理皮革は、銀面においては *Penicillium citrinum* ATCC 9849, *Aspergillus* sp. 1 および *Cladosporium herbarum* 等の生育を完全に阻止した。肉面皮革においても *Penicillium citrinum* ATCC 9849 および *Cladosporium herbarum* は生育し難かった。トルエン自体に防黴効果が認められるので、総じて 8-oxine 加工皮

Table 4 Effect of 8-hydroxyquinoline on checking the growth of fungi on the leather

Kind of Test Fungi		Asp. niger ATCC 9642	P. citrinum ATCC 9849	P. citrinum	Asp. sp.	Cl. herbarum	Asp. niger	P. sp.	7 species mixture
Treatment technique, %	0.1	++ ¹	-	-	±	-	++	±	++
	+ CuSO ₄ 0.1	+++ ²	±	+	+++	+	+++	++	+++
0.2		++	-	-	-	±	++	+	++
		+++	-	±	+++	+	+++	+++	+++
0.4		±	-	-	-	-	±	±	±
		+++	-	++	+++	±	+++	+++	+++
Put in water for 18 hrs	0.1	++	±	-	±	±	+++	++	
	+ CuSO ₄ 0.1	++	++	++	+++	+	+++	+++	
	0.2	--	±	±	-	-	++	++	
		++	+	+++	+++	++	+++	+++	
Control	Put in Toluene	+	-	±	-	-	++	±	+
		++	±	+	+++	±	+++	+++	+++
	Put in water	++	±	±	±	±	++	+	
		+++	+	+++	+++	++	+++	+++	
0.25		-	-		-		-	-	
	+ CuSO ₄ 0.25	-	-		-		-	-	
0.1		-	-		-		-	-	
	+ CuSO ₄ 0.4	-	-		-		-	-	
0.2		-	-		-		-	-	
	+ CuSO ₄ 0.3	-	-		-		-	-	
0.3		-	-		-		-	-	
	+ CuSO ₄ 0.2	-	-		-		-	-	
0.4		-	-		-		-	-	
	+ CuSO ₄ 0.1	-	-		-		-	-	

Mark; 1. Grain side of corium layer 2. Fresk side of corium layer
Potato Dextrose Agar medium, 28°C, 7 days culture

革は本実験の濃度範囲では注目に値するほどの防黴効果は認められなかったといえる。

- 耐水性試験の結果は、0.1%加工濃度において、水洗しなかったものに比して、多少防黴効果は劣ったが、各濃度の処理皮革とも、いずれの供試菌においても、水洗処理の有無による防黴効果の差はあまり認められなかった。
- 8-oxine の防黴加工に際して、CuSO₄ を混和する試験の結果は、第4表に示したとおり、いずれの供試菌に対しても菌の生育を阻止し、CuSO₄ が 8-oxine の防黴効果を著しく高めることを認めた。

8-oxine 0.1%加工の場合でも CuSO_4 を 0.4%混和すればいずれの菌の生育も完全に阻止し得るし、8-oxine 0.25%においてさえ CuSO_4 0.25%混和によって菌の生育を完全に阻止した。

附記 本実験にあたり、心よく実験資料を提供して下さった日本皮革株式会社に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 井上吉之・飯塚義富・田島隆： 日本皮革技術協会誌 3, 95~167 (1957)
- 2) 坂田ヤス子： 山口女子短期大学研究報告 16, 31~35 (1957)
- 3) Dorothy DAY： Leather Chemists Associations pp 558~572 (1949)
- 4) 神野節子・土屋則子： 日本家政学会総会発表 (10月9日) 要旨集 pp 38 (1965)
- 5) 神野節子・土屋則子： 日本家政学会関東支部会発表 (7月9日) 要旨集 pp 7 (1966)