

魚皮鞣製に関する基礎的研究

越 智 通 秋

Studies on the Tannage of Fish skin

Michitoshi OCHI

Summary

What the present paper deals with, of chiefly the researching-results concerning the properties of shark-skin put under the tanning process.

I. Effect of liming on the fish-skin.

The amount of the nitrogenous compounds dissolved out into the lime-water from the shark skin in the liming, increased in parallel with the time of liming, with no relation with the volume of lime-water.

The amount of ammonia-N and amide-N dissolved out from the shark skin was about two times as much as that from the cattle hide. The contents of amide-N and diamino-N in the limed shark-skin were less than those of raw skin, while the contents of mono amino-N showed increasing tendency.

The detection of almost every kind of amino acid was possible in the lime-water used for liming. In general, the amino acids in the shark-skin dissolved out faster than those in the cattle-hide. Glycine, aspartic acid and alanine were apt to become free from the skin. The release existence of proline and hydroxyproline suggesting the decomposition of collagen was observed revealed in case of the shark-skin on the 7th and 10th day in the liming, while in case of the cattle-hide it was marked on the 17th day weakly. The contents of hydroxyproline and arginine in the shark-skin decreased and those in the lime-water increased gradually, after the 7th day. Accordingly, it was clarified that the liming of shark-skin should be kept in the period from 7 to 10 days at about 23°C.

Before the occurrence of rapid decrease in the contents of hydroxyproline in the limed skin collagen, no change the hydrothermal shrinking temperature (Ts) could be observed.

Ts. of limed skin and that of delimed skin were observed to be not so high as that of raw skin, but Ts. of leather was always considerably higher than that of raw skin. From the above mentioned results it was presumed that the liming process should have considerable effects on the skin, namely, the removal of unavailable protein; the swell and exposure of collagen; the increase of reactivity of skin to tan agent and the elevation of Ts of leather. In addition, it was confirmed that the day needed for the liming of shark-skin were far shorter than those for cattle hide.

II. Changes of lipid in fish skin.

The changes in the contents of lipid in the skin under the tanning process, especially the pickling process, were studied, mainly, with blue-fin-tuna-skin having much lipid.

Lipid contents in the skin under the liming process decreased in parallel with the time of liming. Only about 15% of lipid in tuna-skin was removed by liming, though, about another 40% of lipid was exuded by beaming, additionally. Moreover, a part of residual lipid was to be eliminated by the dehydro-shrinking in the pickling process. The contents of the phospholipid in the skin decreased during the pickling.

Clear Schiff's reaction was seen in the waste-liquor of pickling. The more decreased were the lipid contents in the pickled skin, the higher the contents of volatile compounds in the skin. The acidic tanning effect of pickling may be attributed to the tanning activity

of these carbonyl-compounds,

Chrome tanning, accompanied by pickling, was assumed to be an excellent method for the tanning of fish-skin containing much lipid.

III. Condition of chrome tanning.

It was ascertained that the skin was almost nearly stable in the process of deliming and peckling. The pH value and the percentage of sodium-thiosulfate to chrom-alum in the best chrome-tanning-liquor were about 3.0 and 60% respectively.

There was no proportional relationship between the amount of chrome combined with the leather and Ts of the leather. The combined chrome and Ts of the leather prepared by the double tanning with K-alum, was (found to be) far more increased than of the leather prepared through the sulfuric acid pickling, though inferior physical properties were ascertained in such leather.

The amount of chrome combined with the skin was in proportion to the concentration of chrome liquor, and that in diluted chrome-liquor was larger than in case of the undiluted one. When the combined chrome was over 2% per the leather weight, the tention of the leather decreased gradually.

IV. Reactivity of skin-protein to chrome ion in chrome tanning.

In order to make clear the relation of carboxyl group of skin-protein and its reactivity towards chrome ion, the influence of esterification of limed skin upon the amount of the combined chrome, sulfuric acid and Ts of the leather was investigated.

Every value of the leather subjected to esterification was considerably lower than that of the one subjected to no esterification, the value being almost constant from the first, having no relation with the liming period. The reactivity of carboxyl group of skin-protein towards chrome ion was clearly ascertained by these results. Furthermore, it was concluded that the liming treatment played a important role for the binding of skin with chrome.

目 次

緒 言	72
第 1 章 魚皮の石灰漬について	73
I 石灰漬中における溶出窒素量	74
II 石灰漬中における形態別窒素量の変化	77
III 石灰漬中に溶出するアミノ酸	81
IV 石灰漬中におけるオキシプロリンおよびアルギニン	84
V 石灰漬による熱収縮温度の変化	87
VI 小 括	89
第 2 章 鞣製工程中における魚皮中の脂質の変化について	以下次号
I 石灰漬処理中における脂肪量の変化	
II 浸酸処理による脂肪量の変化	
III 浸酸処理による燐脂質およびカルボニール体含量の変化	
IV 小 括	
第 3 章 クロム鞣製における鞣製条件の検討	
I 脱灰および浸酸時に溶出するアミノ酸	
II クロム鞣液の還元度および pH が鞣革に及ぼす影響	
III 鞣液濃度および液量が鞣革に及ぼす影響	
IV 小 括	
第 4 章 クロム鞣法における魚皮とクロムイオンとの 反応についての一考察	
I 石灰漬処理による鞣革の性質の変化について	
II エステル化された石灰皮とクロムイオンとの反応について	
III 小 括	
第 5 章 総 括	
参 考 文 献	

緒 言

およそ水産物は、主としてその可食部が利用されてはいるが、資源活用上それに伴う副産物的不可食部の利用もまた重要であることは言うまでもない。本来原始産業に属する水産業が産業として安定ないしは発展し、他の産業に比肩して行くためには、水産物が余すところなく資源視され、かつそれが十分に活用されるようにならなければならないことは、何れの原始産業の場合でも同様であると言えよう。不可食部の副産物としての利用または活用慣習としての主なるものを挙げると、それは農用魚粉、魚肥^{1), 2), 3)} 工用魚油および薬用素材としてであるが、なおその他の副産物的資源の相当量は、その利用法が開拓されないままに、止むなく廃棄にも等しい処理のままになっていることは衆知のことである。

そこでこの様な資源の一つである魚皮による皮革および魚膠製造^{5)~10)}、特に魚皮の皮革としての利用のために、すでに著者¹¹⁾は魚皮についての物理的・化学的な基礎研究¹¹⁾を行ない、主な皮蛋白であるコラーゲンの性質その他を解明し水産資源の活用の一助にしたいと考えた。ひるがえって広く皮革について考えてみると、勿論陸上動物皮特に牛皮に対する必需性は圧倒的に大きく、その秀れた特長、特質^{15), 16), 17)}は現代なお如何に化学的に進歩した擬革ないしは代用化工品をもってしても、及ぶことの出来ない長所として貴ばれ、その需要は増大して来たのである。しかし魚皮においても、その長所を十分に発揮させることが出来れば、陸上動物皮と同様に大いに利用価値があると思われる。

由来海洋資源に属する動物皮の利用^{18), 19)} についての実際および研究は、陸上皮に準じて古くよりなされ、20世紀頭初には STEVENSON (1903)²⁰⁾ の成書があるが、その内容の大部は海獣についての毛皮および革についてであった。WILLSON (1923)²¹⁾ の成書が発行された頃にはサメ皮等の利用について数々の研究報告^{22)~37)} が続出したが、なお幾多の研究余地を残したままになっている。そしてこの研究余地は主として基礎的な化学的解明に俟たねばならない点が多いと考えられその点最近において注目されるのは、高橋豊雄ら (1957)⁴⁾ による製革原料としてのサメ皮の諸性質についての研究報告であって、代表的魚皮であるサメ皮についての知見が一段と発展せしめられている。魚皮が従来ほとんど利用されていない一つの理由は魚皮が廃棄物として放置されたまま、進んでその利用面に着目されなかったため、研究対象として疎んぜられがちであったためとも考えられる。

戦時中我が国においては、皮革が欠乏したため魚皮の利用が考えられたが、魚皮についての基礎的知見のないままにサメ皮の集荷や利用が奨励され、サメ皮に対しては臨時日本皮革標準規格が制定されて、大いにその量産がなされた。しかし戦後、哺乳動物皮革の入手が容易になるにおよび、魚皮は次第に影を没した。すなわちサメ皮の生産量は1941年には2350 tであったものが1948年には516 tに減少している。このことは水産資源としての魚皮利用にたづさわった研究者^{38)~50)} および水産関係の研究者の一人として魚皮利用についての新生面を開かねばならぬことを痛感させる。

ところで幸い、タンパク質化学の研究が躍進するに伴ない動物皮のタンパク質の構造の解明が行なわれ、皮に関する基礎的研究が進歩し、ことに最近の4~5年間ににおいては、哺乳動物皮に関して克明な報告がなされており、現在ではコラーゲンとエラスチンとの区別が判然としかねる等と指摘される域にまで進歩していることは実に注目に値する。

陸上動物皮とともに、魚皮についても、特に大量集荷が割合可能なサメ皮を取り扱ったものが多く報告されている。中でも高橋豊雄ら (1957)⁴⁾ および EASTOE (1957)³⁵⁾ は多くの研究を総合の上、追試をも重ねて、魚皮の化学的解明に一段の成果をあげている。これらの研究者の説から考えれば、従来筆者 (1933)¹¹⁾、山田紀作 (1942)¹²⁾、高橋他 (1957)⁴⁾ からおよその他の研究者による憶測、すなわち哺乳動物皮に比らべて、魚皮革の品質について、その感触が粗放、剛直であったようなこと、ないしは、耐熱度が低いと言う様な数々の劣点は、本来魚類の生活生理に基くものではないかとの憶測が正しいのではなからうかと考えられる。GUSTAVSON ら (1942)⁶⁰⁾ は、魚皮と哺乳類皮とを対比して、皮の本質であるコラーゲンを構成するアミノ酸の種類、含有量、およびその結合状態には両者間に差違が認められることを指摘している。そこでこれらの差異に基づく特質を考慮しながら魚皮の性質を一段と攻究し、あわせて実際技術面からの条件等を考究すれば、必ずや魚皮革としての新生面を拓き得るであろうと信じられる。こうした点については高橋ら (1957)⁴⁾ も独特な嗜好に合致する魚皮革製造について示唆している。この様な意図から、一つには水産物の硬タンパク質の性状解明を試みる必要を痛感し、一方では実際的水産物加工に応用出来るような基礎的知見を求める目的で、魚皮についての研究を進めて来た。すなわち鞣製法の過程に順応しながら、特にクローム鞣法において、その諸工程中重要であろうと考えられる部分について、検討を試みた結果をここにまとめてみた。

この一論文が水産資源である魚皮利用のために、少しでも役立つものであれば幸いと思う次第である。

第1章 魚皮の石灰漬について

哺乳動物皮およびその鞣製処理過程における諸問題のうち鞣製上の重要な処理操作である石灰漬については、従来数多くの研究^{4), 21), 55), 57)} がなされており、石灰漬による哺乳動物皮の皮タンパク組成の変化に関しては THEIS ら (1941)⁵³⁾ および豊田 (1951)⁵⁸⁾ により詳細に研究されている。しかしながら魚皮については特殊性があるためか、あるいは等閑視されているためか、これに関する研究は多くない。このことは清水 (1940)⁵⁹⁾ が啓蒙の力を注ぎ、また高橋ら (1957)⁴⁾ は鮫皮について詳細な研究報告をしている。GUSTAVSON (1942)⁶⁰⁾ は魚皮の化学的性質について基礎的な示唆をしている。すなわち牛皮コラーゲンにおいては、そのポリペプチド鎖に存在するペプチド結合が、隣接するポリペプチド鎖のペプチドとの間に水素結合を形成して、その集合体を強化しているが、魚皮コラーゲンのペプチド結合は牛皮のように多くの水素結合を作らず、したがってその集合体は不安定であるとしている。そこで高橋ら (1957)⁴⁾ は獣皮コラーゲンと魚皮コラーゲンとの差異がそれらの側鎖結合の差によるということが事実ならば、兩種コラーゲンのポリペプチド鎖を構成するアミノ酸の種類、含有量およびその配列順序等に何等かの差異がありそうに思われると述べている。

石灰漬についての従来の解釈によれば、その目的は一般に微アルカリ可溶性タンパクを溶出除去し、脂肪を鹼化し、脱毛を促進せしめ、鞣製に好都合ならしめるという説明が多い。そして本質の変化についての研究は少なく、ひいては鞣製工程への影響などについても基礎的な解明や検討は少ないようである。

先に、筆者 (1950)⁶¹⁾ 魚皮革が牛皮皮革が牛皮皮革等に比して、すこぶるその感触において粗剛であり、豊感を欠ぎ、張力はあってもなお耐熱温度が低いことなどはすべて魚皮本来の性質

によるのであろうと考えた。しかし石灰漬中において皮コラーゲンの分解が考えられるからその分解の程度如何によって、ある程度魚皮の短所をおぎない得るかもしれないとの予想を持ちつけて来た。そこで筆者は、生皮が石灰漬中において、その皮タンパク質組成の変化すなわち構造の変移を来たし、皮としての性質が変化し、ひいては鞣剤との結合にも何等かの影響がみられるものと推測し、前述のような諸研究を基として；魚皮についての基礎的研究を始めるに当り、先ず石灰漬が生皮本質におよぼす効果を知ることが特に重要であろうと考え、検討することにした。試料には魚皮のうち、代表的なものであり、かつ入手しやすい鮫皮を主として用いた。

I 石灰漬中における溶出窒素量⁶²⁾

実験方法

I. 試料皮の調製

新鮮なアオザメ *Isuropsis glauca* (MÜLLER & HENLE), シュモクザメ *Sphyrna zygaena* (LINE), キハダマグロ *Neothunnus macropterus* (LOWE), およびシイラ *Coryphaena hippurus* (LINNE) の皮を銚打ちし、十分に水洗後各魚皮を約 5g (3 × 5 cm) に切断し、これを乾布でおおい手で押し水気を拭い去って用いた。比較対照するための陸上動物皮には牛皮を用いた。牛皮は頸部皮で屠場より入手した。この牛皮を手入れして水洗し、飽和石灰液に 3 日間浸漬後脱毛し、石鹼で脱脂し、充分水洗した後乾布で水気を拭い去り魚皮と同じように切断して用いた。

2. 石灰漬および石灰液中の窒素の測定

石灰液は生石灰を用いて調製し、広口瓶に入れて用いた。石灰漬はこの石灰液に試料皮を投入し、密栓して 23°C 前後の水槽中に放置して行ない、時々振盪して 72 時間後試料をとり出し、充分水洗し、この洗液と石灰液とを合わせ、東洋瀆紙 No. 2 で瀆過して一定容とした。この一部を採ってケールダール法で窒素量を測定し、生皮に対する % で表わした。同時に試料皮中の窒素量をもあわせて測定した。(石灰漬の温度は不適であろうことは承知して行った)。

3. 石灰液中に存在する窒素化合物の揮発

1% 塩化アンモニア溶液 200ml 中に CaO- を 1, 5, 10, 20 および 40g 含有させ、23 ± 1°C で 24 時間放置した後液中の窒素量を求め生石灰液中に存在する窒素の揮発程度を測定した。

実験結果および考察

実験 A. 試料皮の組成

石灰漬処理前の試料皮の一般組成および乾燥皮に対する鱗の重量% はそれぞれ Table 1 および Table 2 に示す通りであった。サメ皮のコラーゲン含有量は 12% 前後であって高橋ら (1954)⁶⁸⁾ と同様な結果を得た。牛皮コラーゲン量は測定しなかったが、一般に 31~33% とされており⁴⁾、さめ皮コラーゲン量は牛皮より非常に少ない。

実験 B. 石灰液濃度および石灰漬処理日数による溶出窒素量の変化

実験 B-1

種々の濃度の石灰液 200ml を用いて石灰液濃度と溶出窒素との関係をみた結果は、Fig. 1 のようであって CaO 濃度が 3~5g/L 溶液では溶出窒素が増加し、石灰濃度がそれ以上になると溶出窒素量は減少した。これは豊田 (1951)⁵⁸⁾ が兎皮を用いて行なった結果とは異なっている。すなわち豊田は、3g/L 附近までは石灰濃度が増加するに伴って溶出窒素量も次

Table 1. Composition of several fish skins

Sample skin	Moisture (%)	Ash (%)	Total-N (%)	Collagen* (%)
Blue shark** skin	67.92	14.62	12.42	11.74
Hammer-head shark§ skin	64.45	17.14	13.06	12.84
Yellow fin tuna§§ skin	58.55		12.17	
Dolphine-fish† skin	64.47		10.85	
Cattle hide	70.34		17.76	

* determined by FIRCH's method⁽¹²⁾.

** *Isoropsis glauca* (MÜLLER & HENLE)

§ *Sphyrna zygaena* (LINNE)

§§ *Neothunnus macropterus* (LOWE)

† *Coryphaena hippurus* (LINNE)

Table 2. Per cent of placoid scale of fish skin.

Sample skin	scale (%)*
Blue shark skin	14.85
Hammer-head shark skin	17.71

* showed as per cent of dried skin

第に増加するが、それ以上石灰量が増加しても溶出窒素量はほとんど増加せずほぼ一定の値をとることを見ている Fig. 2 の皮中の窒素含量変化をみると、CaO 5g/L までは減少し、それ以上の濃度においてはほとんど一定となり、豊田の結果と一致する。しかし CaO 5 g/L 以上では溶出窒素量が減少することは、Fig. 2 の結果との相関性からみて不合理である。すなわち CaO 5 g/L 以上では皮中の窒素量はほとんど一定値を示しているのに溶出窒素量は減少する結果を示している。このため同一試料について再度実験を行なったが、その結果は同様であった。このことについては、過剰の石灰中に窒素成分が附着したまま残ったのではないか、またはアルカリ性 (pH 12) であ

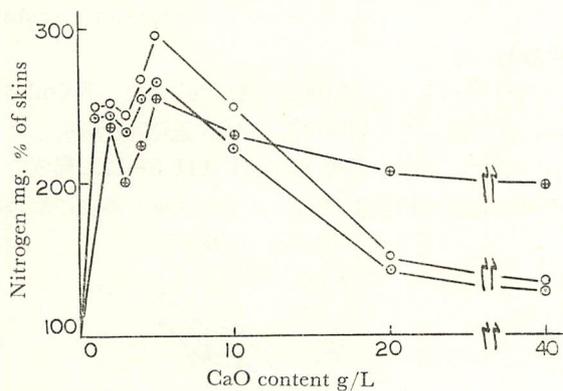


Fig. 1. Relation CaO content g/L in lime water and the nitrogen dissolved in to lime water from skin.

○, ⊙ Blue shark skin. ⊕ Hammer-head shark skin.

る石灰液中の窒素化合物の一部が揮発逸散するため減少するのではないかと推定される。この推定を確認するための実験を行ったがその結果はともに否定的であった(後者の結果を Table 3 に示した。)従がってその原因は今の所明らかでない。いずれにしても Fig. 1 および Fig. 2 より CaO 5 g/L で溶出窒素量は最大となり、それ以上の濃度ではほぼ一定となるものと思われるから、石灰液の生石灰濃度は 5 g/L 前後を用いるべきであり、また実際製革上 5 g/L 以下のような低濃度のものは用いられていない。

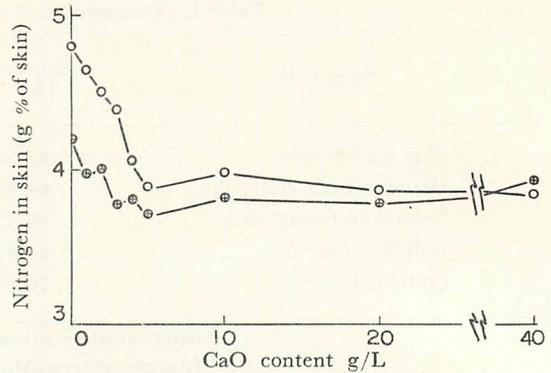


Fig. 2. Relation between CaO content in lime water and the nitrogen in skin.
○ Blue shark skin. ⊕ Hammer-head shark skin.

Table 3. Volatility of $\text{NH}_4\text{Cl-N}$ in liming water.

CaO content (g./200ml. of 1% NH_4Cl)	Nitrogen (mg./200ml.)
0	420
1	408
5	394
10	412
20	422
40	420

Nitrogen was determined after incubation for 24 hrs. $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

実験B-2

CaO 5 g/L の溶液100ml, 200ml および 500ml を各々広口瓶にとり、これに試料皮を浸漬し実験B-1と同様にして溶出窒素量を測定した。また石灰液の pH を試験紙で調べた。石灰漬中における石灰液の pH は 11.8~12.2 程度であって余り変化を認められなかった。溶出窒素量は、Fig. 3 に示すように液量の多少にかかわらず処理日数をともに増加した。これ

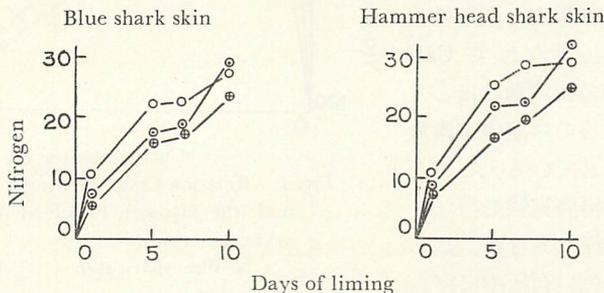


Fig. 3. Changes in the nitrogen dissolved out into lime water from skin.
The volume of lime water was 100ml. (○), 200ml. (⊙) and 500ml. (⊗) respectively.
The nitrogen was showed as mg. per 5 g. of skin.

をさらに検討すると5日目まで傾斜の急な溶出カーブを示し、5～7日目にはやや緩慢となり、さらに7～10日目になると再び溶出カーブは急傾斜となる傾向が見られた。これは初めの5日間においては易溶性の窒素成分が溶出し、5～7日では一応易溶性窒素がほとんど溶出して平衡の状態になっているのであると考えられる。豊田 (1951)⁵⁸⁾も兎皮の石灰漬について同様なことを報告をしている。7～10日目になると容易に溶出し難い成分の分解が起るため、再び溶出カーブが急変化を示すのであると老えられる。石灰液量により溶出窒素量がどのように変るかを処理日数別にみると Table 4 に示すように溶出窒素量に対する液量の影響は少なかった。この結果はタンパク態窒素を石灰水にて抽出する場合の液量、時間、振盪程度について佐藤 (1955)⁷²⁾が得た結果と同様であった。

Table 4. The nitrogen in the shark skin which was immersed in various volume of lime water.

Kind of skin	Volume of lime water (ml.)	Nitrogen (mg. % of raw skin)			
		Days of liming			
		1	5	7	10
Blue shark skin	100	211.4	438.0	452.2	541.8
	200	174.2	356.4	377.6	561.0
	500	124.2	337.0	379.0	470.6
Hammer-head shark skin	100	205.8	513.6	393.6	606.4
	200	192.2	436.0	453.8	644.2
	500	165.0	330.4	406.4	509.6

II 石灰漬中における形態別窒素量の変化⁶³⁾

実験方法

1. 試料の調製

新鮮なアオザメ皮を十分に水洗し銼打したものをを用いた。比較対照として牛皮を用いた。処理は1のIと同様である。この試料皮をCaO 20g/Lの溶液200ml中に入れて密栓し25°C水槽中に入れ時々振盪し、一定時間後試料皮をとり出し充分水洗した。その洗液と石灰液とを合わせて東洋沄紙No. 2を用いて沄過し一定容とした。

2. 定量方法

上記試料を用いて石灰液への溶出窒素成分および皮中に残留している成分の変化を夫々次のごとき方法によって形態別に分析定量した。

- (1) 溶出全窒素量：ケルダール法により石灰液中の窒素量を求め、試料皮組成中の全窒素量に対する%として示した。
- (2) アンモニア態窒素：常法にしたがい⁹⁴⁾定量し、試料皮全窒素量および溶出窒素量に対する%で表わした。
- (3) メタプロテイン態窒素：試料に10%三塩化醋酸溶液を加えて生ずる沈澱を分解定量した。
- (4) 各種アミノ態窒素：試料の一定量を20%塩酸で加水分解して常法に従い定量した⁹⁵⁾。
- (5) 処理皮中に残存する成分の分析：石灰漬を終った試料皮の窒素を定量し、処理前の試料皮の全窒素量に対する%を求め、また一部を20%塩酸で加水分解した後、常法にしたがいアミド、フミン、ジアミノ、およびモノアミノ態窒素を定量した⁹⁵⁾。

実験結果および考察

実験A. 石灰漬処理中における皮中窒素量および溶出窒素量の変化

魚皮に対する石灰漬の適度を検討するとともに、魚皮の性質を明らかにする目的で、まず石灰漬による皮蛋白質の分解程度をみるため、試料皮全窒素量および石灰液中への溶出窒素量を定量した。

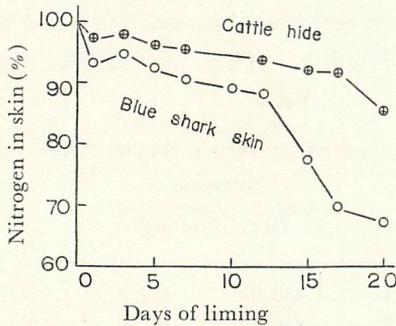


Fig. 4. Changes in the amount of the nitrogen in blue shark skin and cattle hide.

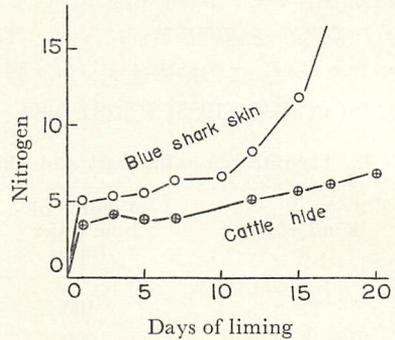


Fig. 5. Changes in the amount of the nitrogen dissolved out into lime water from blue shark skin and cattle hide.

The nitrogen was expressed as per cent of total nitrogen in the skin.

Table 5. Composition of blue shark skin and cattle hide.

Kind of skin	Moisture (%)	Total-N (%)	Ammonia-N* and amino-N	Humin-N*	Diamino-N*	Mono-amino-N*
Blue shark skin	71.22	12.38	3.4	1.2	27.4	71.7
Cattle hide	70.34	17.76	2.9	2.1	27.6	67.5

* showed as per cent of total-N

Fig. 4 および Fig. 5 にその結果を示す。なお試料皮の一般組成は Table 5 のようであった。皮に残存する窒素量は石灰漬処理日数とともにサメ皮でも牛皮でも減少するがサメ皮では12日目頃から牛皮では17日目当たりから可成り減少する傾向を示した。一方溶出窒素量は増加した。木塚 (1954)⁶⁴⁾によれば犢皮は石皮漬により難溶性タンパク質も僅かずつ分解するが、石灰漬が長期にわたれば、その溶出量は増加し、コラーゲンの主要含有アミノ酸の溶出が認められるので、石灰漬は18°Cにおいて20日前後が好適であると結論し、かつ好適な石灰漬期間は物理的条件の影響、すなわち処理温度の差に基く影響が大きいと述べている。本実験の石灰漬温度は25°Cであって木塚の場合とは異なるがサメ皮は10日前後、牛皮では17日前後が好適であった。石灰漬中における魚皮と牛皮の差は明らかに認められた。すなわち牛皮の場合窒素量の変化は緩慢な経過をたどるがサメ皮においては急変化の傾向が認められた。これらのことからサメ皮はおそらくタンパク質組成または構造が牛皮とは異なるのであろうと想像され、明らかに魚皮は牛皮よりその性質が劣り、石灰液の影響を著しく受けやすいものと思われる。

実験B. 溶出窒素成分の性状

石灰漬処理中における蛋白分解の程度を目安として溶出したアンモニヤ態窒素およびメタプロテイン態窒素の測定を行った。その結果は Table 6 および Table 7 のごとくである。

Table 6. The ammonia-N content in the lime water which was used for the liming of skin.

Fraction Days of liming	I		II	
	A	B	A	B
1	0.69	20.3	0.31	36.0
3	0.70	14.7	0.74	31.6
5	0.92	13.7	0.82	31.2
7			1.20	30.6
10	1.10	14.1		
12	1.07	9.0		
15	1.50	8.7	1.67	28.7

I: Blue shark skin was used for liming.

II: Cattle hide was used for liming.

A: showed as per cent of the total nitrogen in skin.

B: showed as per cent of the nitrogen in lime water.

Table 7. Change of the metaprotein-N content in the lime water which was used for the liming of skin.

Fraction Days of liming	I	II
	1	1.4
3	2.4	0
5	4.5	0
7	5.7	0
10	8.9	0
12	8.8	0
15	10.8	0

Figures was showed as per cent of the total nitrogen in skin.

I, II: see Table 6.

Table 6 よりアンモニヤ態窒素量は処理日数とともに増加し、一方溶出全窒素量に対しては次第に減少しており、その程度は牛皮よりサメ皮にはななはだしい。メタプロテイン態窒素は牛皮を石灰漬した石灰液中には全然認められなかった。これは前処理の相違によるのであるかもしれないが、牛皮とサメ皮の著しい相違点の1つである。

以上の結果からして皮コラーゲンは、木塚 (1954)⁶⁴の推論のごとくある種の窒素、主としてコラーゲン蛋白分子中の酸アミト基が加水分解を受けてアンモニヤを生成するのであらうと思われる。

実験C. 石灰漬処理によるコラーゲン窒素の変化

石灰漬処理をした皮の窒素および石灰液中へ溶出した成分の窒素の形態をしらべ、元の試

料組成と比較を行ない、皮コラーゲンの窒素分布の変化を調べた。その結果は Table 8 および Table 9 のごとくであった。

Table 8. Distribution of the nitrogen in the shark skin which was subjected to liming and the nitrogen dissolved out into lime water from the skin.

Fraction	Form of nitrogen	Nitrogen (% of the nitrogen in the skin) Days of liming							
		0	1	3	5	7	10	12	15
Nitrogen in skin	Ammonia-N and amido-N	3.4	3.1	3.3	2.8	2.8	2.5	2.2	2.0
	Humin-N	1.2	1.4	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.2
	Diamino-N	27.4	25.5	28.7	23.1	24.5	24.2	22.6	20.6
	Monoamino-N	71.7	70.5	71.2	73.2	72.5	72.3	73.5	76.4
Nitrogen in lime water	Ammonia-N and amido-N		5.4		14.9	17.4	17.4		
	Humin-N		1.5		1.6	1.7	1.4		
	Diamino-N		20.2		20.1	20.0	26.3		
	Monoamino-N		69.2		69.0	65.4	55.9		

Table 9. Distribution of the nitrogen in the cattle hide which was subjected to liming and the nitrogen dissolved out into lime water (from the skin.)

Fraction	Form of nitrogen	Nitrogen (% of the nitrogen in skin) Days of liming				
		0	3	7	10	15
Nitrogen in skin	Ammonia-N and amido-N	2.9	2.2	2.1	1.9	2.1
	Humin-N	2.1	1.6	1.6	1.7	1.9
	Diamino-N	27.6	25.9	22.3	20.0	21.6
	Monoamino-N	67.5	71.2	75.1	76.3	74.8
Nitrogen in lime water	Ammonia-N and amido-N			10.0	9.8	9.8
	Humin-N			2.3	2.3	2.5
	Diamino-N			22.2	23.2	23.7
	Monoamino-N			69.1	70.2	70.4

これらの結果は、皮コラーゲンが石灰漬によって僅かづつではあるが分解していることを示している。皮中のアンモニヤおよびアミド態窒素量は減少し、反対に石灰液中に溶出した成分の中アンモニヤおよびアミド態窒素量は増加した。STUBBING (1949)⁶⁵も皮中のアミド態窒素がその処理時間とともに減少することを報告している。BEEK 等 (1953)⁶⁶は石灰漬処理によってコラーゲンの酸アミド基が著しく水解され、その結果活性のカルボキシル基と遊離のアンモニヤが生成されることを証明している。アンモニヤ態窒素量とアミド態窒素量の和は、量的にサメ皮の方が牛皮より多く、その石灰液中への溶出量も魚皮では牛皮の約2倍量であった。フミン態窒素量はサメ皮よりも牛皮の方が約50%多い。ジアミドの態窒素量では、その変化は少ないようであり、僅かに魚皮中の残存量が牛皮のそれより多い。このように皮の各種形態窒素の溶出には難易があるが、難溶性蛋白質も僅かづつ分解することを示し

ている。

III 石灰漬中に溶出するアミノ酸⁶³⁾

すでに記したように魚皮のコラーゲンのペプチド結合は牛皮のように多くの水素結合をつくらぬため、その集合体は不安定であると GUSTAVSON (1942)⁶⁰⁾ は述べており、さらに高橋ら (1957)⁴⁾ は、両者の差異が、それらに存在する側鎖結合の差によるならば、これらのポリペプチド鎖を構成するアミノ酸の種類、含有量および配列順序等に何等かの差異がありそうに思われると指摘している。本来サメ皮等についてのアミノ酸の組成に関する報告には最近高橋ら (1957)⁴⁾ のものがあり、さらに EASTOE (1957)⁵⁴⁾ により哺乳類肺魚、および魚類のコラーゲン構成アミノ酸について総括的に報告されている。また GUSTAVSON (1942)⁶⁰⁾ はタラ等について魚皮コラーゲンは牛皮コラーゲンより不安定であるとみている。牛皮から石灰液中に分解遊離するアミノ酸については菊地等 (1953)⁶⁷⁾ の詳細な報告があり、また犢皮石灰漬中における、アミノ酸分布の変化については木塚 (1954)⁶⁴⁾ の克明な報告もあるが、サメ皮等魚皮石灰漬中における溶出アミノ酸の分布変化についての報告は今のところ見当らない。よってこの点につきペーパークロマトグラフィにより検討を加えてみた。

実験方法

1. 材料皮および分解試料

アオサメ皮および牛皮を用いた。

2. サメ鱗の採取および分解試料の調製

アオサメ皮に5倍量の水を加えて、加熱しながらガラス棒で皮を摩擦して鱗を剝離し、熱水で数回洗滌した後分解し、試料とした。

3. 石灰漬

CaO 5 g/L の石灰液を用い、これにアオサメ皮または牛皮約 5 g (3 × 4 cm) を浸漬して、23 ± 1°C に放置した。

4. 石灰液および石灰処理した皮からの試料調製

一定経過日数ごとに石漬液中の試料皮を取り出し、石灰液を東洋汙紙 No. 2 で汙過した汙液およびその汙液を 6 N 塩酸で加水分解したものをそれぞれ濃縮して試料とした。

5. ペーパー・クロマトグラフィ

汙紙は東洋汙紙 No. 50 を用い二次元展開を行った。展開剤としては一次元に 25% 水添加フェノール次いでブタノール：酢酸：水 = 4 : 1 : 1 を用い、15 ± 3°C で 24 時間展開した。発色は水飽和ブタノールに溶解したニンヒドリン 0.2% 溶液を用いた。R_f は予じめ Ca イオンの影響を検討して決定した。

実験結果

実験 A. サメ皮および鱗のアミノ酸分布

先ず試料の基本調査として、サメ皮とその鱗についてその構成アミノ酸を調べた。その結果は、Table 10 のごとくであって、サメ皮からは大部分のアミノ酸が検出されたが、鱗からは高橋および横山 (1954)⁶⁸⁾ の報告と同様にプロリン、アルギニンは見られなかった。

実験 B. 石灰漬処理中にアオサメ皮から溶出するアミノ酸の消長および石灰液量がアミノ酸溶出におよぼす影響。

Table 10. Detected amino acid in hydrolyzed blue shark skin and its placoid scale.

Amino acid	skin	scale
Glycine	++	++
Glutamic acid	++	++
Cystine	++	++
Alanine	++	++
Leucine	++	+
Serine	++	++
Valine	++	±
Tyrosine	++	+
Aspartic acid	++	++
Lysine	++	++
Arginine	++	-
Phenylalanine	++	-
Proline	++	-
Hydroxyproline	++	-

Two dimensional paper chromatography was used.

Solvent: 1, phenol : water = 75 : 25

2, butanol : acetic acid : water = 4 : 1 : 1

Colour reagent: water saturated butanol 0.2% ninhydrin solution.

Table 11. Detected amino acids in the lime water which was used for the liming of blue shark skin

Volume of lime water (ml)	100				200				500												
	Days of liming		Fraction		Days of liming		Fraction		Days of liming		Fraction										
Amino acid	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B							
Glycine	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+		
Glutamic acid	-	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+
Cystine	-	-	-	±	±	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	±	±		±	
Alanine	-	-	±	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	±	+	+	+	
Leucine	-	-	±	+	-	+	-	±	-	±	+	-	+	-	-	+	+	+	±	+	
Serine	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	
Valine	-	-	-	+	-	±	±	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	±	+	±	+
Tyrosine	-	-	±	+	+	+	±	±	-	-	+	+	+	+	-	-	+	±	+	+	+
Aspartic acid	-	-	-	+	±	+	±	+	-	-	+	+	+	+	-	±	+	+	+	+	+
Lysine	-	-	-	-	±	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	±	
Arginine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	-	-	
Phenylalanine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Proline	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	±	-	+	-	-	-	-	-	+	
Hydroxyproline	-	-	-	-	-	±	-	±	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	
Unknown	-	-	3	1	3	1	1			2	2	2	3	1	1		3	1	2	2	3

A: Sample which was subjected to no hydrolysis.

B: Hydrolyzed sample.

See Table 10. on the method of paper chromatography.

アオサメ皮を100, 200および500mlの石灰液中に1, 5, 7, および10日間浸漬した石灰液について、アミノ酸を検出した結果は Table 11 のごとくであり、大部分のアミノ酸が検出された。全般的に各種アミノ酸の溶出に対する石灰液量の影響はほとんど認められなかった。このことは1実験Bの結果と一致している。溶出アミノ酸の消長については、第一日目の水解しない試料中には全くアミノ酸は検出されなかったが、これを加水分解したものからは明瞭にグリミン、グルタミン酸およびシスチンが認められた。5日目の遊離アミノ酸は、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、ロイミンおよびチロジンであり、これらの皮よりの溶出が比較的速やかであることが分かる。7日目に及んで加水分解物中に皮タンパク構成アミノ酸でできるプロリンおよび、不明瞭ながらアルギニンが現われた。このことはペプチッド状のものが遊離し、皮の本質そのものが徐々に分解され始めていることを示すものと考えられる。10日目にはプロリンおよびオキシプロリンが明りょうに検出されたがこれは皮の分解が相当に進み、皮コラーゲンが犯されてきたとみなされる。

実験C. アオサメ皮および牛皮から石灰液中に溶出するアミノ酸の消長

アオサメ皮と牛皮とを用い、石灰液200ml中に25ないし30日間浸漬し、石灰液中に溶出するアミノ酸の消長を調べた。

アオサメ皮および牛皮についての実験結果をそれぞれ Table 12および Table 13に示す。両者につき比較対照してみると全体的には、サメ皮の方が初期において強固のようにみえるが、7日目以後には、急に分解が増加することを示している。すなわちサメ皮7日目の方が、牛皮の12日目のものよりも遙かに多くのスポットが検出されている。特にプロリン、オキシプロリンおよびアルギニンについてみると、プロリンはサメ皮では、7日目から検出さ

Table 12. Detected amino acids the lime water which was used for the liming of blue shark skin.

Days of liming Fraction Amino acid	1		3		5		7		10		12		15		17		20		25		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Glycine	-	++	+	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Glutamic acid	-	++	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Cystine	-	++	-	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Alanine	-	-	-	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Leucine	-	+	-	-	-	-	+	++	-	++	-	++	-	+	++	++	++	++	++	++	++
Serine	-	-	-	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Valine	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	++	-	++	-	++	++	++	++	++	++	++
Tyrosine	-	-	-	-	-	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	±
Aspartic acid	-	-	++	-	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Lysine	-	-	-	-	-	++	-	++	-	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Arginine	-	-	-	-	-	±	-	±	-	-	-	+	-	+	+	++	+	++	++	++	++
Phenylalanine	-	-	-	-	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Proline	-	-	-	-	-	-	-	+	-	++	-	++	-	++	+	++	++	++	++	++	++
Hydroxyproline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	++	+	++	++	++	++	++	++
Unknown	+		+				+														

A, B: see Table 11.

See Table 10. on the method of paper chromatography.

Table 13. Detected amino acids in the lime water which was used for the liming of cattle hide.

Days of liming Fraction Amino acid	1		5		12		15		17		20		25		30	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Glycine	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Glutamic acid	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Cystine	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Alanine	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Leucine	+	+	++	++	+	++	++	++	++	++	++	±	+	+	+	+
Serine	+	+	++	±	++	++	++	++	++	++	++	±	-	±	-	-
Valine	±	-	-	-	+	+	+	+	++	++	++	±	++	±	+	+
Tyrosine	+	++	++	++	+	+	++	+	++	++	++	+	-	±	-	-
Aspartic acid	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+
Lysine	-	-	+	±	++	+	++	+	++	++	++	+	-	-	-	-
Arginine	-	-	-	-	+	+	+	+	++	++	++	+	++	++	++	++
Phenylalanine	-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	++	+	+	+	+	+
Proline	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	++	+
Hydroxyproline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	++	+
Unknown	+		+													

A, B : see Table 11.

See Table 10 on the method of paper chromatography.

れたが牛皮では17日目に現われている。オキシプロリンはサメ皮では12日目に現われ、一方牛皮では、17日目に現われ、30日目には明りょうに現われている。この牛皮についての結果は木塚 (1954)⁶⁴が犢皮について得た結果と同様である。ちなみに木塚 (1954)⁶⁴は犢皮の適当な石灰漬日数は約18日であるとしている。サメ皮では牛皮と異なり約23°Cで7~10日間が適当と考えられる。アルギニンについてはプロリンおよびオキシプロリンと同様サメ皮の方が早く検出されてはいるが、定量的になを検討の余地があるように考えられるので後で更に検討を加えることにした。

IV. 石灰漬中におけるオキシプロリンおよびアルギニン

前述のⅢに引き続き、皮組織からのオキシプロリン (以下 H.P. と略記) および アルギニン (以下 Arg. と略記) の溶出経過について定量的に検討することにした。とくに H.P. はコラーゲン構成アミノ酸のうち中軸的存在と考えられており、かつ H.P. 量が皮の熱水に対する安定度と関係のあることが EASTOE (1957)⁵⁴その他によっていわれているので、コラーゲンに対する石灰漬の効果についての知見が H.P. を追求することにより得られるのではないかと考えた。

実験方法

1. 試料の調製

アオサメ皮と銚打ちし、水洗後、1.5×5 cm (約2g) の大きさに切断した。これを高橋等 (1954)^{68, 69}の処理法にしたがい、pH 9.5の硼砂緩衝液 (M/5 Na₂B₄O₇およびN/10NaOH) に24時間 (10±2°C) 浸漬し、アルブミン、グロブリンを除き、水洗し水切り後、エラ

スチンを除去するために0.1%トリプシン溶液 (pH 7.8~8.0) を用いて20°Cで24時間消化させた。処理したものはCaO 5 g/Lの石灰液200ml中に浸漬して23±3°Cに放置し一定経過時間ごとにとり出して実験に供した。石灰液より引上げた皮は水洗し、100°Cで約8時間乾燥し、6N-HClを20倍量加え、20時間加水分解をした後、湯浴上でHCl-ガスを出れるだけ逸散せしめ、中和後一定量として試料液とした。

2. H.P. の定量

NEUMAN& LOGAN 法の変法である銭谷 (1956)⁷⁰⁾の方法により定量した。すなわち検液 1 ml (H.P. 5~15r含有) に0.01MuSO₄ 1 ml, 2.5N-NaOH 1 ml, および6% H₂O₂ 1 ml とを加え、5分間振盪し次いで80°Cで5分間激しく振盪しつつ加温する。これを15°C以下に急冷し、3N-H₂SO₄ 4 mlと*n*-プロピルアルコール5%*P*-ジメチルアミノベンツアルデヒド溶液 2 mlを加え、充分混和し、正確に65°Cで10分間加熱する。次に25°C以下に冷却後オクチールアルコール 2 mlを混和、静置した後色層を採り汙過後日立製作所製光電比色計EPO-A型によりS-53のフィルターを用い比色する。

3. Arg. の定量

坂口反応を応用する方法 (1954)⁷¹⁾によった。すなわち、検液 5 ml (Arg. 1~10r/ml含有) を氷冷し、10% NaOH 1 mlおよび0.1% α -ナフトール 1 mlを加え、よく混和し、5~10分水冷後、予め氷冷した、次亜臭素酸ソーダ0.2mlを加えて発色せしめ、15~20秒後、40尿素 1 mlを加え、1分間後に日立製作所製光電比色計 EPO-A 型でS-50フィルターを用いて比色する。

実験結果および考察

実験の結果を Table14 および Fig. 6 に示す。なを参考の為生皮を種々処理した際における重量の変化を Table15に示す。

Fig. 6 よりサメ皮の H.P. 量は大体7日目当りまで変化は少ないが、それ以後は急激に減少し、10日目には最初の約1/3量に減少した。この結果は EASTOE (1957)⁵⁴⁾ および NEUMAN (1950) による結果と一致し前述のペーパー、クロマトグラフィーによる実験においても

Table 14. Change in the amounts of hydroxyproline (H. P.) and arginine (Arg.).

Days of liming	Hydroxyproline (% of green skin)			Arginine (% of green skin)	
	H. P. in limed skin	H. P. in lime water	H. P. in limed, dried skin	Arg. in limd skin	Arg. in lime water
0	5.20		12.57 (50.6)	2.77	
1	5.00		12.21	2.87	
5	4.63	0.005	12.33	2.00	0.07
7	4.10	0.002	9.56	1.88	0.06
10*	1.54	0.254	8.04	0.89	0.47
15**	0.37	0.643		0.12	1.54

Blue shark skin was used.

* Sample skin decomposed slightly.

** Sample skin decomposed.

Moisture was showed in parentheses.

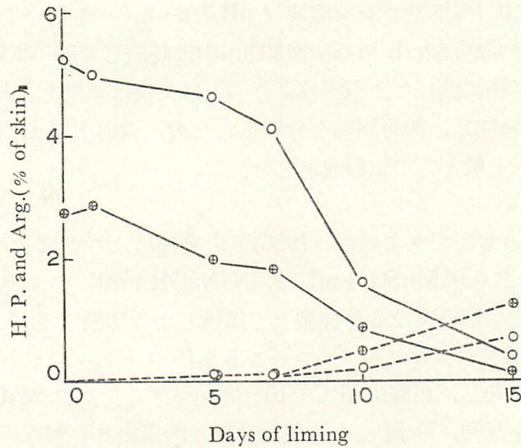


Fig. 6. Changes in the amount of hydroxyproline (H. P.) and arginine (Arg.) in blue shark skin or in lime water.

—○— H. P. in skin --○-- H. P. in lime water
 —⊕— Arg. in skin --⊕-- Arg. lime water

Table 15. Change in the weight of blue shark skin by various treatments.

Sample	Weight of skin (g.)			
	green skin	dressed*	after liming	dried after liming
1	1.488			0.693
2	1.628			0.754
3	1.710	2.155		0.742
4	1.927	2.419		0.762
5	2.102	2.657	2.810	0.858
6	1.601	1.893	1.931	0.657
7	1.561	1.861	2.130	0.620
8	1.905	2.375	2.359	0.676
9	2.007	2.380	2.621	0.719
10	1.399	1.911	2.689	0.641
11	2.010	2.543	1.456	0.280
12	1.694	2.114	2.002	0.410
13	1.664	2.022	0.321	0.039
14	1.579	2.010	0.334	0.041

* beam worked and treated with 0.1% trypsin at 20°C. for 24 hrs.

H.P. は10日目の石灰液加水分解液中に検出されている。Arg. は H.P. と同様7日目あたりまでは変化は少ないが、それ以後は減少程度は H.P. 程ではないが減少し、また H.P. 同様前述のペーパー。クロマトグラフィによる定性的結果を確認し得た。哺乳動物皮に比べて魚皮の熱収縮温度 (Ts) が低いのは、特にコラーゲン組織中の H.P. 量が少ないことにも関係が深いという説を支持する報告が BEVERIDGE & LUCUS 等 (1944), GUSTAVSON (1955), EASTOE (1955) および DAMODARAN (1956) 等によりなされている。Table 14 に示すように、

乾燥皮重量に対する H.P. 量は、石灰皮の実質そのものについての量的表示をしたものであるが、5日以後からは急激に減少した。したがって前述の諸説のように H.P. の含有量が減少するにしたがってその Ts は低下することが予期される。ゆえに魚皮においては、石灰漬によって Ts の低下を防ぐとともに上昇を期待するためには、コラーゲンが分解する以前に石灰漬を終了すべきである。

Table 16 は石灰漬日数とともにアオサメおよびシヌモクサメ皮の Ts が如何に変化するかを示す。すなわち Ts は7日までほとんど変化ないがその後漸減し、上述の皮中の H.P. と Arg. の減少、従って石灰液中への溶出の増加と関係あることが分る。これより石灰漬の好適期間は、このような温度（約23°C）では約7日間見当であると推定される。

Table 16. Change in the hydrothermal shrinkage temperature of raw skin during liming process.

Kind of skin	Hydrothermal shrinkage temperature. (°C.)					
	Days of liming					
	0	1	5	7	10	15
Blueshark skin	55	53	50	49	47	46
Hammer-head shark skin	53	52	48	45	44	43

V 石灰漬による熱収縮温度 (Ts) の変化

魚皮の Ts が低いことは、その中に含まれているオキシプロリンの量が獣皮に比べて少量であることに関係すると THEIS ら (1941)⁵³⁾ は主張している。このため前実験IVにおいてサメ皮の H.P. と Arg. を定量しかつ石灰漬中におけるその変化をも追求した。その結果 H.P. 量は、石灰漬温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ の条件下において7日を経過する頃から減少し始め、その後急減し15日目頃にはほとんど失われ、同時に皮体は崩壊に近い外観を呈した。従って H.P. および Arg. がコラーゲンの中軸的構成成分であろうとの説を支持し、そしてまた石灰漬によっては Ts の向上は望み難いことを推論した。

高橋ら (1957)⁷³⁾ は各種の魚皮について、その Ts の問題を攻究し、独得の測定装置を発案して、腐敗、自家消化、塩蔵あるいは石灰漬した場合における Ts と H.P. との相関性の有無について詳細に検討し、H.P. 以外に結締組織に存在するコンドロイチン硫酸がコラーゲンのポリペプチド鎖の束を結合させていることが Ts に関係するという JAKSON (1953)⁹³⁾ の説にも考慮の要があるとし、コラーゲンの分子間結合に H.P. が重要な関係がありそうだと慎重な考察を行なっている。そこで本実験では前実験と同様にサメ皮を用い、石灰漬、脱灰およびクロム鞣製を行ない石灰漬による影響を Ts について追求し、前実験での皮中の H.P. および Arg. 量の変化との関係を考察した。

実験方法

1. 試料皮および石灰漬

アオサメ皮を用い、その試料差を少なくするため大きさ $1.5 \times 7.0\text{cm}$ (約2.5~3.0g) に切断した銚打皮10枚を1組として、 $18 \pm 3^\circ\text{C}$ の飽和石灰液に石灰漬した。

2. 脱灰

石灰漬してある皮を所定の経過日数ごとにとり出して塩化アンモニア2%液中に浸漬して

約30分間脱灰処理をした。

3. 浸酸およびクローム鞣製

脱灰した皮を2%硫酸、食塩5%溶液を用いて浸酸し1夜放置した試料をクローム鞣液に5日間浸漬(液温は $18^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$ で特に加温しなかった)し、重曹で中和して鞣革とした。クローム鞣液は皮重量の5倍量を用いた。鞣液濃度は Cr_2O_3 として0.304%で食塩を5%になるよう加えた。そのpH値は約3.0であった。

4. Tsの測定

石灰漬してある皮を所定経過日数ごとに取り出して、そのままのもの、脱灰したものおよび脱灰後クローム鞣製したものとをそれぞれ薄片状に切り採り、さらに銀面と肉付面とを又状に分岐せしめたものを試料とし、これを水中に懸垂し、徐々に加熱して、皮片の先端又状部薄片が、彎曲し始める直前の温度をTsとして表わした。(勿論高橋も指摘しているように温水あるいは温度の急昇を行った場合はTsの一定は認め難いことを承知して行った。)

実験結果および考察

Table 17に示すように、石灰漬した皮のTsは12日間までは変化しないが以後下降した。このことは前実験ⅢおよびⅣにおいてTsに関係があるとされているH.P.量が石灰漬処理

Table 17. Change in the hydrothermal shrinkage temperature.

Kind of skin	Hydrothermal shrinkage temperature ($^{\circ}\text{C}$)												
	Days of liming												
	0	1	3	5	7	10	12	14	17	21	30	35	37
Limed skin	58		56	57	58	58	58	56	53	51.5	50	50	49
Delimed skin			48	53	53	53	53	53	52	51.5	51	51	51
Delimed, chrome tanned leather		78	84	84	84	84		84					

のある期間までは余り変化が認められなかったこととも一致する。なお脱灰皮のTsは石灰皮よりは常に $4 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 低かった。従って石灰漬によりTsを上昇させることは望み難い。浸酸処理後クローム鞣製された革のTsは、生皮のそれよりも約 30°C も上昇した。またTable 18はアオサメ皮を石灰漬した後クローム鞣装した皮のTsを示すが(張力および伸長さの変化については後述する)、これによると明らかに石灰処理が鞣革のTs上昇に効果のあることが認められる。これは従来一般に推論されているように石灰漬が夾雑タンパク質を除去し皮のコラーゲンを構成するポリペプチドの束を膨化、露出せしめクロームとの反応を行われ易

Table 18. Effect of liming on the physical properties of chrome tanned blue shark leather.

Days of liming		0	1	3	5	7	10	14
Ts ($^{\circ}\text{C}$)		58	78	84	84	84	84	84
Strength (kg./cm^2)		10.22	12.12	13.40	15.80	15.92	14.52	9.10
Elongation (%)		38.9	44.3	48.0	45.9	45.9	42.6	38.2

The pH of the chrome tanning liqure was 2.8 - 3.4.

くしたためであると思われる。

V. 小 括

鞣製上生皮に対する石灰漬の影響を知ることが重要であろうと考え、魚皮主としてサメ皮と牛皮の場合について比較対照した。

I 窒素成分の溶出について

(a) 石灰漬中に皮から溶出する窒素量は、石灰液が飽和液であるとほとんど一定であり、液量とは関係なく処理経過日数にしたがって増加した。

(b) サメ皮および牛皮から溶出した窒素成分の一部はアンモニアとして石灰液中に存在した。またアンモニアおよびアミノ態窒素の溶出量はサメ皮では牛皮の約2倍であった。

(c) 石灰皮中のアンモニアおよびアミド態窒素量、ならびにジアミノ窒素量は僅かではあるが減少し、一方モノアミノ態窒素量は増加の傾向を示した。

(d) サメ皮中のジアミノ態窒素残存量は牛皮より僅かに多かった。

II 溶出するアミノ酸について

(a) 石灰液中には大部分のアミノ酸が検出され、分布は石灰液量にはほとんど関係しなかった。

(b) グリシン、アスパラギン酸およびアラニンは石灰漬の初期から顕著に現われ、これらが皮から遊離し易いことを示している。石灰漬処理日数がある程度経過すると、コラーゲン特有のオキシプロリンも検出されるようになり、皮コラーゲンが分解し始めている事を示した。

(c) プロリンおよびオキシプロリンは石灰液の加水分解物中に、サメ皮の場合には7~10日目に検出されたが一方牛皮の場合には17日目に不明瞭ながら検出された。すなわち牛皮に比しサメ皮のコラーゲンは犯され易い。

(d) 溶出アミノ酸の分布はサメ皮も牛皮も同様であるが全体的にみて、アミノ酸は牛皮からよりもサメ皮から短時日後に溶出した。

(e) サメ皮の好適石灰漬日数は放置温度約23°Cにおいて7~10日間であった。

III オキシプロリンおよびアルギニンの溶出ならびに皮革の熱収縮温度について

(a) 石灰漬中のサメ皮のオキシプロリンおよびアルギニン含量ならびに石灰液中への溶出量の測定結果から前項ペーパー・クロマトグラフィによった結果が確認された。石灰液処理中のサメ皮のオキシプロリン量は7日を経ると急激に減少しアルギニン量も減少した。

(b) オキシプロリンは皮コラーゲンが分解するまでは、皮中に存在しており、石灰液中へはほとんど溶出しなかった。

(c) オキシプロリン量が熱収縮温度(Ts)に関係が深しと推論される通り、コラーゲンが分解しない間はTsは変化しなかった。

(d) 石灰漬がTsにおよぼす効果について、生皮を石灰漬した皮、脱灰した皮およびクローム鞣革についてのTsを測定した結果、石灰漬した皮のTsは生皮より低下した。一方鞣製革のTsは、生皮、石灰皮よりも約30°C高かった。

(e) 石灰漬の効果は夾雑タンパク質の除去および皮コラーゲンを構成するポリペプチドの束の膨化および露出にあると推定した。