

## 魚皮鞣製の脱灰剤に魚類酵素を用いる研究

越智通秋

Studies on Fish-enzyme as Deliming-reagent, Applying  
for Tanning of Fish-hide

Michitoshi OCHI

水産皮中の魚皮特に鮫革の粗硬な性質を控除せしめ皮革としての条件を一層満足せしめる目的で、その鞣製経過中に於て最も大きく此の効果に関係があると想はれる脱灰作用に酵素力を試用することゝ、一方鞣法に於ても緻密で軟柔な製革に適するクローム鞣製法を施すことに就いて研究した。

試料としては先づその硬粒鱗の脱除が相当困難な且つ皮質重厚である大型虎鮫を選び、又酵素は最も強力であると謂はれるサバの内臓を用ひ実験した。

## I. 試料調製

1. 試料は虎鮫皮(体重 90 kg のものを剥皮)、冷凍貯蔵し、適宜解凍し水戻を行ひ、魚体の各部位中均一な部位を選びすべて  $10 \times 5 \text{ cm}^2$  の大きさに(体長に垂直な方向に)切り、更に之を対照試料を取るために常に縦に二分を行い  $10 \times 2.5 \text{ cm}^2$  の 2 試料とした。

2. 脱鱗 試料の生皮は脱鱗前処理として予め飽和食塩水に 2 時間余浸漬し、強酸使用の脱鱗時に於ける膨化を防止し得る様手当したる後塩酸(3 N)一食塩飽和溶液中に投入して約 20 分を経て引揚ぐ。之を更に鈍器を用い鱗面を擦り脱鱗を完了す。以下脱酸、水洗をなす。脱酸時にも尙膨化を防止するため脱水用として食塩水を用い酸を稀釈した後更に炭酸曹達で中和して水洗した。之を石灰漬に進めた。

3. 酵素液はサバの胃壁及び幽門垂を各尾より採り此の原料 1 kg に対して水 2 kg を加え之に塩酸を以て pH 4 となし、更にトルオール 1% 量(30 g)を添加した。而して予備冷蔵庫(8-15°C)に貯蔵して 3 週間熟成せしめたものを実験の都度稀釈し pH を測定して用ふ。

## 使用酵素量の測定

上記酵素液につき「酵素量単位を 1 g 又は 1 cc の酵素試料が 1 g のカゼインを 40°C、1 時間にて完全に消化したるときその試料の蛋白分解酵素量を 100 とす」に従ひ 0.1% カゼイン溶液 5 cc に対して各稀釈別酵素液を用いて測定し第 1 表の結果を得た。

第1表 鯖内臓酵素の消化力

(500倍稀釈液, 40°C, pH 6.0)

酵素液使用 cc		0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	算出消化力
作用時間	1	—	+	≡	≡	≡	500 単位
	4	+	≡	≡	≡	≡	1250 //

(本酵素液はトリプシンを相当含んでいると予想して実験に用いた)。

4. 生皮の秤量 生皮の秤量は切り取りたる試料に濾紙を十分に用いて水を除き更に手にて壓しても水分が滲出せざるを度として行つた。石灰皮, 脱灰皮共に同様処理せり。

## II. 実験前処理

## 1. 石灰漬の適度測定

脱灰作用に前記酵素を用いるためにはその前処理に属する石灰漬につき予め測定をする要ありと認め、液温、浸漬時間による主として生皮石灰漬中の重量変化を求め、且つ変質はその感觸、外観を以てし、試料への石灰漬適度測定の資とした。

固より石灰漬中、試料に対する作用の緩急、分解溶出量の多少は液温が最も関係する。又鮫生皮と雖その種類別により異り、同一魚でもその体部位によつて相当異なる状況を示すことは既知のことであるが、特に本実験用の生皮は脱鱗のために既に強酸処理を経ているものであるから、仮令脱酸は行つたもの、当然單なる生皮とは著しく異つた重量変化を示す(第2表)

第2表 生皮及脱鱗皮の石灰漬重量変化 (pH 12 虎鮫)

浸漬日数		0	2時間	1	2	3	4	5	6	7
A	生皮 g	4.2	—	3.8	3.8	3.8	4.0	3.8	3.6	3.4
	同上 %	100	—	91	90	92	95	90	86	81
B	脱鱗皮 g	14.9	17.4	18.0	18.2	17.7	17.6	14.3	14.2	
	同上 %	100	116	120	124	116	116	96	88	

(試料大き 5 cm<sup>2</sup>, 数字 A 部は試料 10 枚の平均量, B 部は 6 枚の平均量, 液温 27~31°C)

試料 A 組の経過: 4 日目に最高膨化を來し以後漸減した。その減量は皮質の分解溶出に基くものと考え、最高膨化以前の 3 日間を以て脱灰を行ふが適當として取扱つた。

試料 B 組は強酸による脱鱗の経過を持つてゐるから A 組生皮と異り石灰漬 2 日目に既に最高量を示し以後膨化を継続し遂に漸減する。脱鱗皮が石灰漬直後急に膨化するの

(1) 脱鱗により上皮からの石灰の浸透も多少は容易になり得たことも想像されるが (2) 脱鱗時使用した食塩の脱水収縮効力が未だ残つて居たのが急激に消滅する結果の塩基性膨化現象とも、(3) 脱鱗処理が一種の酸鞣製の効果を致した変質に基づくこの此の三点が思考されるが審かでない。

併し此際脱鱗生皮も亦生皮同様に最高膨化量の直前である2日間は好適ならずやと考えた。勿論此点は更に脱灰試験後の結果にも徴してみた。尚鮫の種類によつても相当石灰漬による経過が異なることは第3表の通りである。

第3表 鮫生皮の石灰漬に於ける重量変化

鮫種		日数		0	1	2	3	4	5	6	7
		生皮 g (%)	脱鱗皮 g (%)								
ヨシキリ	生皮 g (%)	16.0 (100)	13.4 (84)	11.9 (75)	10.8 (68)	10.0 (63)	9.0 (56)	分解開始	表層剝離		
	脱鱗皮 g (%)	10.6 (100)	12.0 (113)	12.4 (117)	10.6 (100)	10.6 (100)	表層剝離				
ヤ	生皮 g (%)	6.6 (100)	6.4 (97)	7.1 (107)	7.2 (109)	7.8 (118)	8.1 (122)	8.3 (125)	8.5 (130)		
	脱鱗皮 g (%)	5.3 (100)	6.7 (126)	6.3 (119)	6.5 (122)	6.2 (117)	6.2 (117)	6.2 (117)	6.2 (117)		

(各試料の重量は 10 枚分平均、液温 25~30°C) 即ちヨシキリは頗る分解し易く、ヤジは 10 日間を経過するも尙試料たり得る程度であつた。何れにしても生皮と脱鱗皮との対比重量変化は全く第2表の本試料用とすべきものと一致した傾向を示す。

2. 石灰漬による Ca の吸着量

脱灰の目的が單に生皮中に吸着された Ca 量の脱除のみが目的でないとは明かであるが一応石灰漬に依り今次生皮中に吸着せられた Ca 量の測定は使用酵素の効果を見る対象として必要である。

第4表 生皮及石灰漬皮中の Ca 量 (虎鮫)

試料番号	生皮			石灰漬後生皮			石灰漬により増加せる Ca 量 生皮 1g 当 mg
	水皮重量 g	Ca 量 mg	水皮 1g 当 Ca 量 mg	水皮重量 g	Ca 量 mg	水皮 1g 当 Ca 量 mg	
1	8.6	6.8	7.9	6.6	8.2	12.4	
2	8.6	7.0	8.1	8.9	8.6	9.6	
3	8.7	7.2	7.2	8.7	7.8	8.9	
4	8.7	6.9	7.9	8.2	7.4	9.0	
平均			(1) 7.77			(2) 9.97	2.2 (2)-(1)

試料面積 2.5×5.0 cm<sup>2</sup>, 石灰漬 47 時間, 液温 20°C)

試料は有鱗生皮を用い相隣接部を切半し、一つは生皮固有の Ca 量を他は石灰漬後生皮中の Ca 量を定量せし結果は第 4 表である。

即ち生皮固有の Ca 量はその 1g 当 7mg 見当である結果を得たが、之は主として硬粒鱗の主成分たる磷酸石灰と関係ある量と考えられる。従て魚体部位により皮層の厚薄に伴い 1g 当の量は相当変る筈であるから此際は寧ろ試料の表面積による 1cm<sup>2</sup> 当の量(7.7mg/2.5×5.0cm<sup>2</sup>) 0.61mg と示す方が脱鱗処理時の Ca 溶解用としての用酸量決定等の上からより適當ではないかと考えた。

又石灰漬約 2 日間にして生皮 1g 当の Ca 平均吸着量が 2mg 見当 (CaO として 2.8mg) であることは酵素使用脱灰後の対照基数として参考にした。

### III. 脱灰剤として酵素使用の効果

#### 1. 脱灰剤塩化アンモニア、同酵素液使用による含有 Ca 量の脱灰効果の対比試験

脱灰剤としては種々あり、殊に薬剤にては醋酸アンモニア等の有機酸アンモニア塩類は成績も亦良好とされているが現在尙広く使用せられてゐるものは塩化アンモニアであるから今次対照試験用としては之を用いることにした。

(1) 試料は虎鮫水皮、試料調製の項に準ず。

(2) 石灰漬は 48 時間、液温 28~30°C にて終了し後軽く水洗を行い脱灰操作に移した。

(3) 脱灰用塩化アンモニアは (CaO 100g に対し 191g の起算から) 2% 溶液として 500cc を用い、之に供試料全部を同時浸漬し室温 (30°C 前後) 4 時間の処理をした。

(4) 脱灰用酵素液は之を 1/10~1/500 の稀釈液の 6 種とし、夫々 200cc 宛を各試料に充て消化時間 4 時間、温度 39°C、pH 6.6~7.0 にて処理しその両端 4 種につき定量した。

第 5 表 脱灰せる生皮中の Ca 含有量

試料番号	塩化アンモニア脱灰分 (1)				酵素液脱灰分 (2)				水皮 1g 当 Ca (1)-(2) mg
	水皮重量 g	NH Cl 濃度 %	Ca 含有量 mg	水皮 1g 当 Ca 量 mg	水皮重量 g	NH Cl 濃度 %	Ca 含有量 mg	水皮 1g 当 Ca 量 mg	
1	7.5	2	9.0	12.0	7.7	1/10	7.2	9.3	2.7
2	7.1	2	9.0	12.6	7.3	1/20	8.0	10.9	1.7
5	7.3	2	7.0	9.5	8.3	1/200	7.6	9.1	0.4
6	8.4	2	8.2	9.7	9.2	1/500	7.6	8.2	0.5
平均				10.2				9.2	1.0

上表結果では塩化アンモニアの脱灰よりも酵素液による脱灰の方が其の効果は通じて良好であることを示し、併も酵素液の濃度に比例することが認められる。

而して此の Ca 量は勿論生皮固有量をも含む量である。故に石灰漬で吸着した Ca 量は

塩化アンモニヤによる脱灰後に於ても尙 Ca の残量は水皮 1g 当 2.5 mg (10.2—7.7 (第 4 表)) であり、酵素液による脱灰後残量は同様 1.5 mg (9.2—7.7) となる。

従て單に數字上についてのみ計算すると Ca の脱除量は塩化アンモニヤ使用に対する酵素使用の効果は 3:5 となる。

故に生皮に吸着された Ca 量はその全部を脱除することは困難なことを示してゐる、此点は弱性脱灰酸の作用効果と似たものと思ふ。

又敍上の酵素液による脱灰効果はその反面皮質主成分コラーゲン等の消耗を増して來る筈で塩化アンモニヤ脱灰皮との差異が認められねばならぬと考へ、同上試料について次の第 6 表の様に各処理後の重量比を求めた。

(又上表酵素 1/10 稀釈液が多少成績が不良なのは該液は濃厚に過ぎて酵素液自体の活性がその限度に達していないためではないかと思考している。以下の実験結果に徴しても斯る傾向が相次で窺はれる)

第 6 表 水皮より脱灰後に到る迄の重量変化

試料 番号	水皮重量		石灰渣量		NH <sub>4</sub> Cl 脱灰後 重量 (1)		水皮重量		石灰渣量		酵素液 稀釋	酵素液後 重量 (2)		(1)-(2) %
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%		g	%	
	1	7.5	100	6.8	30.6	6.3	84.0	7.7	100	7.2		92.7	1/10	
2	7.1	〃	6.6	91.5	6.2	87.3	7.3	〃	6.6	90.4	1/20	5.9	81.5	5.8
3	7.9	〃	7.6	96.2	6.7	84.8	6.3	〃	6.4	101.7	1/50	4.8	76.4	8.4
4	7.1	〃	6.9	97.4	6.0	84.5	7.0	〃	6.3	90.0	1/100	5.7	81.4	3.1
5	7.3	〃	6.9	94.5	6.6	90.3	8.3	〃	7.6	91.5	1/200	6.8	82.0	8.3
6	8.4	〃	7.9	94.0	7.6	89.2	9.2	〃	8.4	93.1	1/500	7.7	85.8	3.4
平均	7.6	〃			6.6	86.2	7.6	〃				6.2	81.1	5.6

即ち上表は粗秤量ではあるが酵素による脱灰皮は塩化アンモニヤによる脱灰皮よりも平均 5.6% 少量を示している。

従て之は当然鞣製後に於て革の厚度、張力等に影響を及ぼす筈であらう。

## 2. 鞣製後に於ける脱灰剤別成績比較

以上にて酵素と塩化アンモニヤを夫々使用した脱灰成績について比較測定をしたが更に之が鞣製後即ち皮革となつたときの結果について比較検討を要することは当然であらう。

従て下記諸点につき脱灰剤別各試料を夫々鞣製した革につき測定した。

(1) 革の耐熱収縮度及びクローム吸着量。

(2) 張力、伸張度及び厚度、(3) 皮革歩留及び其他皮革条件について。

## A. 酵素脱灰 12 時間の鯨革について

(1) 試料既述に準じ脱鱗、水皮平均重量約 7g のもの 4 組 (対照試料を含め) 計 8 枚、石灰漬 50 時間、同液温 26 - 30°C にて処理す。

(2) 脱灰用酵素液は 1/20 - 1/200 迄の 4 種稀釈液を各 100cc 宛用い pH 6.2 7.0, 12 時間 35°C で処理した。

(3) 対照試料には塩化アンモニア 2% 液 500cc を用い全試料同時投入、処理時間酵素液の場合と同様、液温は室温 (30°C 前後)。

(4) 浸酸法は後述実験後処理 1 に準ず但し此のときの添加食塩量は 5% で 1 日間浸漬後引揚て 10 時間懸垂す。

(5) 鞣液も後述実験後処理 2 に準ず該液に浸漬 12 日間 (液温室温) 以後中和し少量加脂して鞣了す (仕上げせず)

## a, 耐熱収縮温度

実験後処理 3 に準じ行つた結果は次表の通りである。

第 7 表 耐熱収縮温度 (°C)

試料番号	1	2	3	4
稀 釋 度	1/20	1/50	1/100	1/200
酵素使用分	94	90	98	98
塩化アンモニア使用分	96	96	96	96

右表は酵素脱灰処理時間長きに失したる結果鞣製成績は多少低下したことを示すと思ふ、尙他種類の皮革の耐熱度と照合するために次表を示す

市販皮革 °C	クローム牛	100以上	試製皮革 °C	クローム山羊	100以上	クローム鯨	
	〃	92		〃 兔皮革	78	〃 うつぼ	82
	〃	90		〃 鯨	80	〃 青鯨	94
	〃	82		〃 海豹	79	〃	86
	タンニン鯨	100以上				〃	68
	〃	84				〃 やじ鯨	96

即ち上表に徴し試料は何れもクローム鞣製完了せるものと認め得る。

## b, 張力, 伸張度及び厚度

鞣了試料につき実験後処理 4 に依り測定し各單位に換算, 更に百分比を併せ記せば第 8 表の通りである。

第8表 12時間脱灰のクローム絞革

試料番号	塩化アンモニア脱灰分							酵素脱灰分							酵素稀釋
	伸張度		張力	厚度			張力/Cm <sup>2</sup>	伸張度		張力	厚度			張力/Cm <sup>2</sup>	
	Cm	%	kg	mm	%	kg	%	Cm	%	Kg	mm	%	Kg	%	
1	3.2	100	48	2.7	100	117	100	2.3	72	5	1.7	63	18	15	1/20
2	2.9	//	46	2.6	//	130	//	3.0	103	6	1.6	61	24	18	1/50
3	2.3	//	46	2.5	//	121	//	2.4	104	6	1.6	64	25	21	1/100
4	2.3	//	41	2.9	//	95	//	2.8	121	7	1.3	44	32	34	1/200
平均	2.68	//		2.8	//	116	//	2.6	98.0		1.6	58	25	21	

以上の結果では

(1) 酵素液脱灰時間長過ぎたため皮質内容の分解溶失著しく、ために厚度は塩分アンモニア脱灰皮に比して42%の減少を示しあり。従て張力も亦平均21%に低下し用をなさざる不良革とす。斯る革の性質として伸張度だけは徒らに増大する。

(2) 又その張力、厚度も使用酵素の濃度に比例して減少す。

(3) 外観及び感觸は上皮面(銀面に相当)は酵素使用分は明かにクローム固有の青藍色が一般と淡色で、柔軟伸展性に富むが極めて弾性に乏しい所謂紙の如く革の充実を欠いている。

#### B, 酵素脱灰6時間の絞革について

(1) 試料既述通り脱鱗, 12組(対照試料を含む)24枚, 石灰漬40時間, 同液温35°Cにて処理す。

(2) 使用酵素液は1/10 -1/500の6種の稀釈液を各100cc宛用い, pH 6.2 -7.0, 6時間, 35°Cで処理した。

(3) 対照試料には塩化アンモニア2%液を1L(A)と同様に使用する。

(4) 浸酸法及び鞣製は共に後述実験後処理1及び2に準ず。但し鞣製時間は36時間に於て終了せしむ。

#### a, 耐熱収縮温度(°C)

第9表

試料番号	1	2	3	4	5	6
稀釋度	1/10	1/20	1/50	1/100	1/200	1/500
酵素使用分	98 100	100 96	98 98	98 98	96 100	100 98
塩化アンモニア使用	96 96	98 98	98 98	98 98	94 100	98 98

右表に於て100°Cと示せるはB.P. 98°Cにても変化なき耐熱度である。本結果は前実験Aに比して遙かに良好順調である

之は石灰漬が前試料より10時間短かかつたこと及び特に酵素による脱灰時間を半減の6時間としたこと以外に処理上の差異はなかつた。即ち此の鞣製度は両者共差等をつけ難い。

b, 張力, 伸張度及び厚度

鞣了試料各々につき実験後処理4に依り測定せる結は前 A の b と同様である。

第10表 6時間脱灰のクローム絞皮

試料番号	塩化アンモニヤ脱灰分							酵素脱灰分							
	伸張度		張力	厚 度		張力/Cm <sup>2</sup>		伸張度		張力	厚 度		張力/Cm <sup>2</sup>		酵素稀釋
	Cm	%	kg	mm	%	kg	%	Cm	%	kg	mm	%	kg	%	
1	3.0	100	55	2.1	100	172	100	2.8	93	48	2.0	96	160	93	1/10
2	2.8	〃	53	1.8	〃	136	〃	3.3	122	41	1.6	89	176	90	1/20
3	2.2	〃	38	1.8	〃	133	〃	3.5	159	33	1.6	89	135	85	1/50
4	3.7	〃	49	2.4	〃	136	〃	3.9	105	40	2.1	88	126	97	1/100
5	2.8	〃	40	1.5	〃	175	〃	3.5	125	37	1.5	100	167	95	1/200
6	2.6	〃	49	1.9	〃	176	〃	2.6	100	38	1.4	74	178	101	1/500
平均	2.9	〃		1.9	〃	166	〃	3.9	115		1.7	89	157	95	
1	3.0	100	32	1.5	100	144	100	3.0	100	28	1.3	87	143	99	1/10
2	3.8	〃	38	1.7	〃	149	〃	4.8	126	36	1.7	100	145	97	1/20
3	3.4	〃	36	1.5	〃	157	〃	3.6	106	30	1.7	113	138	90	1/50
4	2.5	〃	37	1.3	〃	186	〃	3.0	120	33	1.3	100	164	88	1/100
5	2.8	〃	33	1.6	〃	140	〃	3.8	136	33	1.8	113	122	87	1/200
6	2.5	〃	49	1.6	〃	201	〃	3.5	140	48	1.6	100	200	100	1/500
平均	3.0	〃		1.5	〃	163	〃	3.7	122		1.6	103	152	93	

(1) 張力は酵素使用脱灰皮は塩化アンモニヤ脱灰皮に比し總平均94%に減じ、之を細分檢察すれば酵素液濃厚なるもの程張力低下の傾向は当然だと思ふが意外にも稀薄濃度のもの、効果も濃度以上に認められるのは酵素力と使用時間に未だ研究余地があるところと思ふ。

(2) 伸張度は反対に酵素脱灰皮の方が15~20%増大を示している。之は革の柔軟性が相当増したことになるが一律に良い結果とは言へない。

(3) 厚度は酵素脱灰皮の方は總平均96%で(103%の平均量は不審に属する)一般に明かに薄くなつたと直感し、酵素の消化力は充分認め得る。

(4) 革のクローム色度も酵素濃度高きもの程淡色の傾向であつた。

(5) 以上の如く優劣がある程度認められるが皮革としては酵素液1/50, 1/100のものをを用いたものは塩化アンモニヤ脱灰皮よりも明かに良い成績のものとして外観、感觸的にも判断したが1/10, 1/20のものは「腰がなく」脆弱感を伴い1/200, 1/500のものは厚度等には変化ある測定数を示したが実物についての差異は認め難かつた。



## C, 酵素脱灰4時間の鮫革について

(1) 試料は魚体の肛門部以下の重厚皮質部を選び背, 中, 腹部より夫々採り18組(対照試料を含め)36枚, 何れも脱鱗後石灰漬36時間, 液温30°C前後で処理した。

(2) 使用酵素液濃度はBの場合と同様に6種としてpH7.0~7.8, 4時間, 40°Cで処理す。

(3) 対照試料には塩化アンモニア2%液を用いたこと前と同じく4時間室温処理をなす

(4) 浸酸法及び鞣製法は共に之も前同様とす。但し浸酸を24時間実施して引揚げ予備冷蔵室内に1夜懸垂した。鞣製は4日間行ふ。

## a, 耐熱収縮温度

36試料全部その耐熱度は沸騰点に達するも収縮せず従て何れも100°C以上充分のものと認めた。(併も後記クローム吸着量測定の結果に徴して何れも同等と思惟す)

## b, 張力, 伸張度及び厚度

鞣了試料各々につき前記同様に測定す。

第11表 4時間脱灰のクローム鮫革

試料番号	塩化アンモニア脱灰分							酵 素 脱 灰 分							酵 素 稀 釋
	伸 張 力		張 力	厚 度		張 力/Cm <sup>2</sup>		伸 張 力		張 力	厚 度		張 力/Cm <sup>2</sup>		
	Cm	%		kg	mm	%	kg	%	Cm		%	kg	mm	%	
1	5.0	100	185	4.4	100	280	100	3.7	74	156	3.8	86	271	97	1/10
2	4.5	//	189	4.3	//	293	//	3.3	73	169	4.0	93	284	97	1/20
3	5.1	//	211	4.5	//	316	//	4.7	92	197	4.3	96	307	97	1/50
4	3.7	//	164	4.5	//	245	//	3.8	103	154	4.3	96	236	96	1/100
5	3.9	//	167	4.2	//	265	//	3.6	92	159	4.0	95	262	99	1/200
6	4.0	//	162	4.1	//	262	//	4.2	105	166	4.3	105	256	98	1/500
平均	4.4	//		4.3	//	277	//	4.0	89		4.1	94	269	97	
1	5.3	100	138	3.1	100	296	//	3.7	72	89	2.7	87	222	75	1/10
2	6.0	//	139	3.5	//	265	//	4.7	78	115	3.3	94	252	95	1/20
3	5.0	//	119	4.0	//	197	//	4.9	98	111	3.7	93	199	101	1/50
4	4.7	//	117	3.3	//	236	//	4.5	96	117	3.2	97	243	103	1/100
5	4.6	//	134	3.1	//	288	//	4.5	98	112	2.6	84	290	101	1/200
6	4.1	//	108	2.8	//	257	//	3.4	83	98	2.8	100	234	91	1/500
平均	4.9	//		3.3	//	257	//	4.7	88		3.1	92	240	94	
1	5.3	100	156	3.2	100	328	100	4.1	77	108	2.3	72	315	96	1/10
2	4.0	//	96	3.2	//	203	//	3.8	95	82	2.8	88	193	95	1/20
3	3.2	//	136	3.6	//	249	//	3.5	109	118	3.3	92	238	96	1/50
4	3.7	//	137	3.4	//	271	//	3.7	100	134	3.1	91	277	102	1/100
5	4.0	//	152	3.4	//	298	//	4.2	105	153	3.4	100	297	100	1/200
6	3.3	//	96	3.4	//	186	//	4.0	105	87	3.3	97	176	96	1/500
平均	4.0	//		3.4	//	256	//	4.0	97		3.0	90	249	97	

上記結果につき

(1) 張力は酵素脱灰皮は塩化アンモニア脱灰皮に比し總平均 96% に減じているが、1/100 ~ 1/500 稀釈液に依れるものはその減量は極めて僅少 2% に達しない(前 6 時間脱灰の成績は 5% 減であつた)

(2) 伸張度は塩化アンモニア脱灰皮に対して 10% 減の總平均 91% を示し前実験に於て増大を表した結果とは反対現象で硬度を保有していると考えた。

(3) 厚度は酵素脱灰皮は總平均 92% を示し前実験の 96% に比し 4% 低位である。

(4) 特に酵素脱灰皮の上皮面(銀面)は滑沢を欠ぐと雖順調な淡クローム色を呈し、弾性は剛直でなく柔軟性を有することは従前試料に比し良好であると思つた。

(5) 以上に於て酵素作用がその至適温度、pH 等に近づいたため、その界面に於ける消化作用も短時間に拘らず促進せられたと考へること及皮質條件(主として弾力纖維による張力)に關係少き細胞間を充填する可溶性成分の喪失は脱灰作用開始後比較的速かに行はれるものと想像される。

(6) クローム吸着量について

尚クローム吸着量の概量差を求めためズ比色計を用い使用後の鞣液示数を 100 とし、クローム原液の対比示数を求めた。

試料番号	1	2	3	4	5	6	平均
(1) 塩化アンモニア脱灰皮に対し	63.2	63.0	63.0	63.7	62.1	63.0	63.0
(2) 酵素脱灰皮に対し	68.7	67.8	68.0	68.7	67.7	68.0	68.1

即ち上表では鞣製クロームの吸着量は酵素脱灰皮の方が平均約 5% の低位を示している。

而して使用鞣液は 0.3% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 溶液として 200 cc 宛を用いたのであるから

脱灰処理別	クローム	吸着量平均	算出経過
(1)	塩化アンモニア分	0.411 g	$0.3g \times 2 - 0.3g \times 63.0/100$
	同上 水皮 1g 当	11.4 mg	$0.411g/36$
(2)	酵素分	0.396 g	$0.3g \times 2 - 0.3g \times 68.1/100$
	同上 水皮 1g 当	11.0 mg	$0.396/36$
(3)	(1) - (2)	0.015 g	
	同上 水皮 1g 当	0.4 mg	

0.3% 量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が確實であつた場合平均 15mg だけ酵素脱灰皮は少量の吸着をしたことになる。而して之を更に試料水皮重量当に換算すれば(上表)、

i 試料水皮重量は平均12gにしてその3枚計平均36gを200cc鞣液中に投入す。

従て水皮1g当吸着量は(1)塩化アンモニア脱灰皮11.4mg, (2)酵素脱灰皮11.0mgと算出せられ0.4mg丈け(2)の吸着量は少いことになる。

ii 次に第6表の通り水皮より脱灰後に到る迄の重量変化は3.4%量酵素脱灰皮は多く減耗している。此の結果と総合せしむれば $0.396g/36 \times (100 - 3.4) = 11.4mg$ と概算し得る如く、実際は兩種脱灰皮共そのクローム吸着量には差異なきものと看做し得べし、(水皮の秤量が困難であるためクロームの含有量を定量し比較することも従て困難とされる)之は又第8, 10, 11表の厚度に於て約8%減量せること及耐熱度が同様100°C以上あつたことにもよく附会すると考へた。

iii クロームの浸潤吸着の状況

クローム鞣液の特徴として皮は多少収縮する。鮫皮の場合上皮よりも肉面に著しい傾向を呈するのはその浸潤による吸着が上皮層(鱗の有無に関せず)からは困難で真皮よりの吸着が旺盛に行はれるからだと思はれる。即ち鞣製途中の皮の切断面を視るとき上皮及その上皮下が最も遅きこと(之は染色に当つても同様)が明かに判明し結局は組織密なる上皮層吸着量は少くなる筈であるし収斂現象が上皮には影響が少いためだと考ふ。

iv 虎鮫皮ククローム鞣製による歩留

試料水皮(魚体背部の最重厚部)を有鱗のまま $1.5 \times 10.0cm^2$ に採り之を石灰漬(48時間)後脱灰に酵素液を用い(4時間, 40°C, pH 7.0~7.8)た後クローム鞣製( $Cr_2O_3$ , 3%溶液として2週間浸漬)した。

その水皮に対する歩留は下表の如くであつた。

試料番号	1	2	3	4	5	6
酵素稀釋	1/10	1/20	1/50	1/100	1/200	1/500
水皮重量g	11.3	11.4	11.3	11.3	11.4	11.3
製革重量g	4.20	4.45	4.45	4.35	4.60	4.82
歩留%	37.2	38.1	39.3	38.5	40.1	42.6

即ち有鱗水皮に対し約40%留となる。而して上表は当然酵素液濃厚な程收量が減少を來していることは敘上実験結果と一致する。

(但し皮革としての條件は斯る厚革に於ては試料番号1.2及び3が良好であると思つた。)

v 鯖内臓酵素を脱灰剤に使用する適量

脱灰剤としての使用適量を含有Ca量(CaO量(Ca量 $\times 1.4$ )にて示す)を中和するに要する酸及塩類について算出するのであるが、特にこゝにては以上に供試せる酵素液と試料皮の関係から算出することにした。

i 各種稀釈酵素液 100 cc, ii 水皮 36g (平均 12g のもの 3 枚分), iii 以上にて試料に対する各酵素液量は約 3 倍に相当する。

尙本酵素液 100 cc 中の固形物量は 3.2588 g と秤量した。

酵素稀釈液	1/10	1/20	1/50	1/100	1/200	1/500
各酵素液 100 cc 中の固形物量g	0.325	0.163	0.065	0.032	0.016	0.006
試料水皮 100 g 当の固形物量g	0.903	0.451	0.180	0.090	0.045	0.018

以上を市販の含強力酵素脱灰剤 (陸産動物臓器酵素に主として塩化アンモニアを混和せるもので通常用いられる) オロポン (Oropon), エロデン (Eroden) は水皮重量に対し, 0.4~0.8% (32~38°C, 4~12時間) とされているものと比較すれば, 上表鱈内臓酵素は更に精製等の要ありと雖概略 (魚類酵素をして斯る比較の実はないが) その使用%については 1/20 稀釈液程度でも充分該当するのではないかと想像される。尤も本実験にては 1/50 1/100 のものが成績良好であつたことに或程度適合するのは普通オロポン 2 に対し塩化アンモニア 1~2 を併せ用いることも行はれているのである。

斯る点は将来酵素の抽出精製と混和剤の配合等につき魚酵素脱灰剤としての別途研究を要するものと思ふ。

## vi 実験後処理

### 1. 浸酸液について

普通クローム鞣製には硫酸又は塩酸による浸酸操作を前処理とするが予備実験の結果, 本実験の試料は既に強酸処理による脱鱗生皮であるから 1% 加里明礬—7% 食塩溶液を生皮重量の 2 倍量用い複合鞣法に似た浸酸法を実施した (食塩量は 5% にて可であるが 7% が安全と認めた)

### 2. 鞣製クローム液について

重クローム酸加里の硫酸水溶液を次亜硫酸曹達で還元した一浴式クローム原液を作り之を稀釈して用いた。使用濃度は何れも  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量 0.3% 溶液に稀釈して使用液量生皮重量に対し 3 倍量に対して 3% の食塩を加へ鞣液とした。(尤も鞣液濃度は獸皮の場合には普通 0.5% 溶液が用いられるが本実験試料は鞣製前に強酸処理, 明礬浸酸を經ていたから以上にて充分鞣製し得た) 鞣製後の酸中和には硼砂を適宜用い (本來生皮重量に対し 2~3%) 長時間に亘り少量宛注加して遂に鞣液に白濁を生じて鞣製力が停止するまで行い完了し, 少量のカストール油を加脂して鞣了試料とした。

### 3. 耐熱収縮温度の測定について

主に試料鞣製の程度を察知するためと, 皮質へのクローム吸着 (各種説あり) 量に関係す

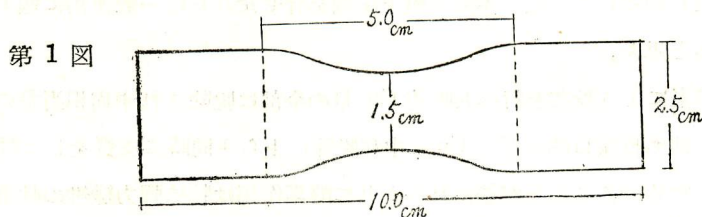
るといふ説に従い試料の薄片を水中で加熱し先づ熱変化の脱水による硬化捲縮を開始するときの温度を求めた。特に本試料に於けるクローム鞣製の場合はBp. 以上は測定出来なかつたが100°C以上ならば申分なく80°C以上あれば革として差支へないと云ふ一般の條件に従つた。

その鞣製途中に於ても測定したがその温度は次表の通り変化する。

鹿 鮫 生 皮	46~52	クローム液	92~93	クローム液	92~94
各 部 位 °C		中 和 前	90~93	中 和 後	92~98

#### 4. 張力, 伸張度及び厚度測定について

張力測定にはヤーンテスターを用いた。試料は図示の寸法に採り切断予定部の幅を1.5 cmとした。(第1図)。切断時の数字を張力 (kg) とし, 尙厚度はマイクロメーターを用い夫々の張力を切断面積 cm<sup>2</sup> 当に換算表示した。伸張度は切断時に到る迄の革 5 cm 当の伸張をそのまま示した。而して何れも塩化アンモニア脱灰試料と対比せしむるため之を 100 とする比数を酵素脱灰試料に附記した。



#### 結 言

1. 魚類酵素により脱灰処理した後鞣製したものと, 塩化アンモニアで脱灰後鞣製をした革との総平均成績を脱灰処理時間別に分ち比較対照すると次表となる。(但し塩化アンモニア脱灰皮を 100 として)

時間別	4	6	12
総平均			
張 力 %	96.0	94.0	21.3
伸張力 %	91.4	119.1	98.0
厚 度 %	91.4	95.7	58.1

即ち何れも塩化アンモニア処理皮よりは低位に属する。殊に張力は作用時間の長きに伴い著しく低下するが, 伸張度は大いなる減少をせず中には増加の場合も生じた。

又張力の低下と同率に厚度が減少すべしと考へたが実際の測定結果では 6 時間の処理までは両者並行の減少をみるが 12 時間に到つては張力に対し 2 対 1 の減少度を示した。即ち張力 (張力繊維) に関与少き皮質内容が脱灰中に相当消化溶出するものと考へられること及び皮質コラーゲン等が強酸又は強塩基中に於て長時間処理をなせば低温にてもよく加水分解をするとの説の如く既に本試料が脱鱗時に短時間と雖強酸処理を行へる経過にも関係

あるものと考へる。

2. 酵素使用の脱灰時間は本実験に於ては4時間の場合が、又温度は40°Cがそれ以下より好結果であり、pHは6.2~7.0よりは7.0~7.8の方が特に著しい作用をなしたと考へる。(諸説ではpHの影響はペプシンにあつては1.7~2.0に於て最高効果を示し、同様にトリプシンにては7.5~8.5と述べられてもあるが、是等に従へば本実験では後者の成績に觸れかゝつたとも考へている)

次に使用酵素稀釈別の試料に対する成績は全般を通じて1/50及び1/100の場合のものが塩化アンモニヤ脱灰皮と大差なく併も酵素利用の効を致しているものと判断し、一方市販強力含酵素脱灰剤に比するときは1/20(含有固形物量0.45%)のものならば充分匹適し得る酵素力ありと考ふ。

向後は以上のほかに中性塩の存在が酵素作用を促進する現象ありと説かれるところをも併せ研究したい。

3. 鯖の内臓(胃壁及幽門垂)酵素は相当活力強きものであること(鮮魚時自己消化の強烈)が本実験で良く判明した。従て本酵素剤と薬剤を合せたならば一般使用に適する脱灰剤が調製せられると思ふ。

4. 然して斯く酵素による脱灰を行へ共吸着Ca量の全部は脱除されず尙相当量の残留結着が認められる。即ち脱灰目的が單にCaの中和脱除に止らず同時に皮質をして鞣製への前提条件を整えるためであることが頷かれると共に酵素作用は特に弾力繊維の軟柔化に役立ち塩化アンモニヤ使用よりも此の両点に於て勝れた効果を致し得べし。

5. 鞣剤クロームの吸着成績は意外にも両者殆ど同様と考へる。又クローム鞣製は多少繁煩に渉るが鮫皮にも充分実施し得て耐熱性も張力をも具備し得る。(尙浸酸法には明礬を用ふるが可と考ふ)

6. 革の条件としては酵素脱灰によるものは低稀釈液を用いたものに於ても遙かに塩化アンモニヤ脱灰のものより優れていると思ふ。但し銀面保持のため脱鱗には一層の研究を要すると考へる。

畢竟本実験により魚皮鞣製に魚類内臓酵素を用いるときは皮革としての内容、条件を一層向上助長し得ること及び生魚に対する製造処理への示唆を得た。

### Résumé

It has been known widely that the aquatic animal leather is more hard than that of terrestrial.

Author used the leather of Tiger-shark and the extracted enzyme of Mackerel intestines as the samples of this experiment.

The fundamental research on the enzyme action to render the leather softer and smoother was performed.

It was ascertained that the effect of deliming was to be influenced by the enzyme-concentration, treating-times and temperature.

It was proved that 50% of constituents of aquatic animal leather to be digested by being treated for 12 hrs under the presence of 50-500 times diluted enzyme-solution and most desirable effect was to be got under 50-100 times diluted solution.

#### 文 献

- 1) C. H. Stevenson: Aquatic products in Arts and Industries. 1903.
- 2) Rudolf Krause: Mikroskopische Anatomie der wilbeltiere in Einzeldarstellungen. 1923.
- 3) 沢 山 智: 工化, 339. (1925)
- 4) 高 田 幸 二: 生化学の研究, 4. 1. (1931)
- 5) 越 智 通 秋: 水産学誌, 36. (1933)
- 6) 高 橋 豊 雄: 日水誌, 12. (1943)
- 7) 清 水 誠: 水産皮革, 工業化学全集II (1940)
- 8) 沢 山 智: 皮革鞣製学 (1948)
- 9) 高 橋 豊 雄: 日水誌, 14. 239. (1949)
- 10) 村 田 喜 一: 皮革鞣製学, 畜産学全書II (1949)