

鞣製用鮫生皮の塩酸脱鱗に就いて

大 城 善 太 郎

Studies on the Hydrochloric acid-scaling of Shark Green Hide for Tanning

Zentaro OOSHIRO

緒 言

水産皮革中、魚皮としては鮫皮が資源的にも豊富で大型なため、古くから研究利用されている。而しその硬鱗を除去することは、陸上動物皮の脱毛処理よりは困難で、且つ鞣製への影響も大きい。

鮫皮硬鱗の脱除についての報告、特許は内外共に多数あり、現今行はれている方法としては一旦タンニン鞣製に依つた革を濃塩酸食塩混液に浸漬し、鱗面を摩擦して脱除するか或は生皮に対し同様強酸処理して溶解脱除している。

然し濃塩酸処理の革は抗張力、伸長度を減じ脆弱化するので、是等の欠点を補うため種々研究が行はれている。

筆者は低濃度の塩酸食塩混液による脱鱗試験を行い、特にその用塩量と酸膨化について検討し、従來の食塩濃度よりも低濃度に於て脱鱗目的を達し得ることを認めたのでその概要を報告する。

1] 生皮の酸膨化に対する食塩の影響

試料： 皮質に対する塩酸の影響を知るためには予め硬鱗を除去して置くことが適當と考えられたのでツマジロ (*Carcharinus Albimarginatus*) 皮鱗面部を剝離したものをを用いた。

実 験 I

pHの異なる塩酸各200ccに対し、夫々異なる量の食塩を添加し、之に試料約10g宛を浸漬、28°Cで3時間処理したものと、食塩無添加のものとの膨化程度を比較した結果は第1表に示す通りである。(表中の数字は浸漬前の重量を100としたときの浸漬後の値である。)

第1表 生皮の酸膨に対する食塩の防止効果

食塩量% \ pH	pH							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	116.1	140.2	272.3	105.4	100.2	98.5	96.6	95.6
3	91.0	100.7	118.8	114.8	119.4	105.8	103.8	101.3
10	85.2	98.3	94.3	111.8	121.8	109.0	104.8	104.7

上表に見られるように酸膨化の最も大きい点は pH = 2 で重量は浸漬前の生皮の 270 % 以上になり糊化現象の膨水状況を呈していた。

pH 0-2 では膨化が著しいが、これに 3% 量の食塩を添加すればその膨化は略々阻止され、更に 10% 量を添加したものでは収縮 (脱水) することが認められた。

依て 1N 以下の稀塩酸処理に依る生皮の酸膨化を防止する食塩添加量は 3-10% 量が適当と考えられた。尙食塩の皮質酸膨化防止効果即ち食塩の脱水効果は酸濃度の異なる場合は顯著であるが中性の場合にはそれ程著しくない。

実 験 II

実験 I の生皮酸膨化と食塩濃度を一層限定しその最適濃度を確認する爲本実験を行った。

即ち、一定濃度の塩酸溶液に夫々異なる量の食塩を添加した場合と、異なる濃度の塩酸溶液に夫々一定量の食塩を添加した場合について、夫々皮質の酸膨化度を測定し、併せて食塩透過量、塩酸吸着量を定量し第 2, 3 表の成績を得た。尙ほ試料番号 8 及 16 は対照のため掲示する。但し供試液は 100cc で浸漬時間は 28°C で 3 時間である。

実験方法は実験 I に準じた。

第 2 表 生皮酸膨化に及ぼす食塩添加量の影響

試料番号	A 試料重量 g	供用塩酸量 mg	塩酸吸着量 mg	添加食塩量 %	供用食塩量 mg	食塩透過量 mg	B 浸漬後の生皮重量 g	膨化度 $\frac{B}{A} \times 100$
1	10	1540	168.0	10	8956	234.5	8.6	86.0
2	9.8	〃	163.0	7	6325	225.4	9.5	92.5
3	11.2	〃	162.5	5	4630	210.2	10.7	95.6
4	10.5	〃	163.5	4	3890	190.0	10.7	102.8
5	10.7	〃	164.0	3	2359	172.0	11.2	104.7
6	11.3	〃	162.0	2	1585	126.0	13.4	118.7
7	9.6	〃	166.0	1	885	104.5	12.1	126.3
8	9.3	〃	665.0	0	0	0	12.6	135.7

第 3 表 塩酸濃度による生皮の膨化度

試料番号	A 試料重量 g	供用食塩量 mg	食塩透過量 mg	塩酸濃度 N	供用食塩量 mg	塩酸吸着量 mg	B 浸漬後の生皮重量 g	膨化度 $\frac{B}{A} \times 100$
9	10.3	3880	165.4	1	3420.5	243.5	8.8	85.4
10	10.5	〃	189.0	1/2	1547.0	168.0	9.7	91.9
11	10.6	〃	234.2	1/5	690.5	162.5	10.5	99.2
12	10.7	〃	260.5	1/10	351.3	158.2	11.3	105.7
13	9.8	〃	300.2	1/20	161.1	140.3	10.4	106.2
14	10.6	〃	308.0	1/100	36.7	34.8	12.6	118.9
15	10.0	〃	315.6	1/200	24.0	21.5	11.5	115.0
16	10.2	〃	316.8	0	0	0	10.5	103.0

即ち生皮の酸膨化は3—4%程度の食塩添加に依りて阻止出来る。それ以上多量の添加を却つて生皮の収縮を來たす結果となる。

而し実際に操作する際には安全性を考慮して5%量前後を用いるのが適當と思われる。尙ほ生皮の酸膨化に対する食塩の脱水効果は添加加食塩量に比例する如く考えられるが、塩酸の濃度が高くなるに伴い食塩の滲透量は減少の傾向を示しているので、食塩の脱水効果はその滲透量のみを以て論ずることは困難である。而し塩酸の吸着量は食塩濃度の如何に拘らず略々一定している。

斯る点については將來研究の要があり、之等の関係について後報で発表の予定である。

II] 生皮脱磷効果に対する塩酸濃度と処理時間との関係

試料： ツマジロ (*Carcharinus Albimarginatus*) 新鮮皮の肉面を裏漉したものを $4 \times 4 \text{ cm}^2$ に採り、よく洗滌し附着水分を濾紙を以て充分吸水させ秤量して用いた。

実 験

各異なる濃度の塩酸 100 cc に対し食塩 5 量添加した溶液に試料を投入時々攪拌して放置し、一定時間 (表示する) 毎に Ca の溶出量及残留量を定量して脱磷度を求めた。(Ca の定量は容量法に依つた。)

結果は第4表に示す通りである。

第4表 濃度別脱磷表

塩酸濃度	試料番号	浸漬温度 °C	試料重量 g	脱磷時間 min	(1) 溶出Ca量 mg	(2) 皮中残留 Ca量	脱磷度 $\frac{(1)}{(1)+(2)} \times 100$
1 N	1	28	5.3	5	41.6	16.0	71.90
	2	"	7.3	10	50.0	10.0	83.33
	3	"	7.2	30	47.5	6.0	88.78
	4	"	7.5	60	50.0	5.5	90.09
	5	"	5.2	120	53.0	4.0	92.38
	6	"	6.8	180	46.5	2.5	94.89
	7	"	5.4	300	57.5	1.2	97.93
	8	"	3.6	600	55.0	2.0	96.49
N/10	9	29	5.4	5	29.0	86.0	25.20
	10	"	5.4	10	30.0	60.1	33.30
	11	"	4.8	30	36.0	45.9	41.40
	12	"	6.3	60	41.0	31.0	58.50
	13	"	5.8	120	49.0	16.0	75.30
	14	"	5.3	180	58.0	12.1	82.80
	15	"	5.4	300	64.0	8.0	88.80
	16	"	5.5	600	70.0	4.1	94.00

	12	27	3.8	5	8.0	46.0	14.80
	18	//	4.5	10	10.0	41.0	19.20
	19	//	4.3	30	12.0	38.0	24.00
N/100	20	//	4.2	60	16.0	38.1	23.60
	21	//	3.8	120	18.0	34.0	34.60
	22	//	4.6	180	20.0	32.1	38.40
	23	//	4.9	300	22.0	32.0	40.20
	24	//	5.6	600	42.0	28.1	58.30

上表の脱鱗成績から 1N 塩酸処理の場合には、約30分で殆んど脱鱗されるが、それ以下の濃度では3時間以上を要するので徒らに皮質の消化変質を招来する結果となり、又 1N 以上の場合には脱鱗効果は更に大きくなると思うが、皮質は塩酸過剰吸着をなし爾後の脱酸処理が完全に行われ難い。(皮質の酸結着現象と推察される。)

依つて実際の脱鱗用としての塩酸濃度は 1N 前後のものが適當と思われる。

摘 要

- 1) 脱鱗に 1N \sim $\frac{N}{100}$ の塩酸を使用する場合には、之れに 5% 量の食塩を添加すれば塩酸使用による生皮の膨化を防止し得る。
 - 2) 生皮の酸膨化防止に及ぼす食塩の効果と食塩濃度及滲透量について実験の結果、添加食塩量の増大に伴い酸膨化は減少の傾向を示し、酸濃度の増大に伴い食塩の滲透量は減少の傾向を示した。
 - 3) 鞣製用生皮の脱鱗に用いる塩酸濃度は 1N 前後の溶液が適當と考えられた。
 - 4) 皮質の食塩に依る脱水効果は皮質の酸性状態に於いて著しいことが認められた。
- 之は水産食品の塩蔵処理の場合にも関係ある事項である。

終りに臨み本実験に対し終始御指導を賜つた越智通秋教授に深厚なる感謝の意を表する

Résumé

It was ascertained that

- 1) the scaling of raw-hide was to be performed most effectively by being added 5% NaCl, provided that the concentrations of hydrochloric acid were 1N \sim N/100
- 2) it was proved that in the effects and concentrations of NaCl closely related with the prevention of the acid-swelling of the raw hide, the acid swelling was apt to decrease in proportion to the increment of the volume of added NaCl; and as to the penetrating volume of NaCl, it showed a decreasing tendency in proportion to the increment of the acid concentration.
- 3) it was perceived that about 1N solution should be applied most properly at the scaling of raw hide in the case of tannage,

4) it was noticed that the effect of dehydration of hide by NaCl was greatest when the hide quality maintained acid reaction, and this phenomenon was considered to have not a little relation with the salt preserving method of marine provisions.

文 献

- 1) 越智通秋：水産学誌, 36 (1933)
- 2) 山田紀作：日水誌, 13, 35 (1947)
- 3) 同上：同上, 13, (1948)
- 4) 高橋豊雄：横山知吉：同上, 14, 223 (1949)