

魚皮鞣製に関する基礎的研究（続）

越 智 通 秋

Studies on the Tannage of Fish Skin (Continued)

Michitoshi OCHI

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 以上前巻
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	65
I 石灰漬処理中における脂質量の変化	66
II 浸酸処理による脂質量の変化	70
III 浸酸処理による磷脂質およびカルボニール体含量の変化	75
IV 小 括	81
第3章 魚皮のクロム鞣製における鞣製条件の検討	82
I 脱灰および浸酸時に溶出するアミノ酸	82
II クロム鞣液の還元度および pH が鞣革に及ぼす影響	83
III 鞣液濃度および液量が鞣革に及ぼす影響	90
IV 小 括	93
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	94
I 石灰漬処理による鞣革の性質の変化について	95
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	99
III 小 括	103
第5章 総 括	103
参 考 文 献	107

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

鞣皮について脂質に関する研究の多くは、アルデヒドに関する効用についてのこと以外は、主に加脂剤について行われ、鞣製助剤として扱われているものについてなされている。

そして述べられた内容の多くは、その組織間に介在する脂質そのものが、その組織に対して補強的な潤滑性を付与するとか或は、その脱除によって細胞間隙への鞣剤滲透作用を助長するとかないしは、その過剰存在は、物理的阻害作用に関係がある等との推察に止まり、その解明は余り行われていないようである。

また粗脂質中には複合脂質の含有される場合が普通で、脂質の変質と蛋白質変性について相互関係ありとも称せられ、あるいは多脂肪は特に蛋白質の変性を保護するとき作用

が認められる等のことがあげられていることは、鞣製経過における生皮とその含有脂質との間に相当な化学的意義が伏在することを想像せしめるものである。

すなわちこうした意味からしても、本来生皮中の脂質について、その鞣製過程においての脂質、複合脂質等の変化に関する研究は見当らないようである。

殊に魚皮についての場合、一般にサメ皮を除いては、真皮層中の脂肪組織は発達しており、著しく多量の脂質を含有していることは、牛皮等と異なる点である。

さらに魚皮の脂質は、その生活環境に順応するためか、又エネルギー代謝にも関係するためか、高度不飽和酸よりなり、複合脂質も多い。従って酸化等の変化を来し易く、時日の経過とともに酸化物または過酸化物を作り、それが更に分解して、アルデヒド、ケトン、オキソ酸等の生成に関連し、鞣製後に及んでも、これらが特臭、異臭ないしは、spewのごときを発生せしめ易いものと思われられるから、この種の研究は獣皮にも増して、魚膠製造にも、当然必要なことである。

I. 石灰漬処理中における脂質量の変化

牛皮等の石灰漬処理の目的の一つは、その鞣製の前提として、組織の弱アルカリによる膨潤、弛緩とそれに伴う可溶性物質の除去、脱毛、乳頭層の露出および脱脂等が挙げられる。そして鞣剤の浸透吸着および結合等に資する目的であることは、第1章にて述べてきた。しかし特に脂質等に関しては触れなかった。

石灰漬の効果についても魚皮も獣皮と同様に、サメ皮のごとき硬粒鱗⁷⁴⁾を有するものを除いては、脱鱗にも大いに関係している。特に、サメ皮を除いては一般に多脂であることから、牛皮等とは趣を異にして、その脱脂目的を一段と重要視せざるを得ないと思う。

本来魚油が高度不飽和酸を多量に有することについてもそれらを準備作業時において、脱除に力めない限り、引いては鞣剤に対しての親和性の関係、あるいは鞣革となった後の製品の良否に影響を及ぼすことも考えられる。

こうした考えの下に石灰漬処理、あるいは物理的な処理工程においての皮中の脂質、その量および変質などについて検討し、その脱脂の経過等を求めて対処する基礎とするために実験を行うことにした。

実験A 粗脂質の抽出定量法について筆者変法の検定

魚油は多くの複合脂質を含んでいる。

そして魚油の構成々分である脂肪酸として多くの高度不飽和酸を含んでいる特質からして、脂質抽出液から溶剤を除去乾燥する時に脂質が受ける酸化の影響等を特に考慮に入れ、短時間に生鮮皮より総脂質を脱水後抽出することの出来る直接法とも言うべき方法を選ぶことが必要であると考えた。

そこで TARR (1947)⁷⁵⁾による鮮肉中の脂質を、その細切試料に無水硫酸ソーダを用いて脱水後、クロロホルムを用いて抽出する方法、および露木等 (1958)⁷⁶⁾による無水硫酸ソーダを用いてエーテルに浸漬した試料を従来のように加熱還流法で抽出して、窒素ガス気流中で溶剤を除去する方法等について吟味した。筆者は主に TARR 法に従い、かつ脱水処理と抽出剤については複合脂質の抽出をも考慮に入れ、以下に示すように一部改変して実施した。

抽出定量法—(変法)

魚皮を出来るだけ細切し、試料の約2倍重量の無水硫酸ソーダを加え、さらに海砂を少量加えて乳鉢中にて磨碎し、これを三角フラスコ中に移し脱水目的を一層助長せしめる目的で、試料が潤う程度に少量の純アルコールを加え、これを約1時間暗所に静置した後石油エーテル (B. P. 30~70°C) を試料の約5~10倍容量用いて30~60分間再び暗所に密栓静置して抽出を行った。

これを予め石油エーテルで潤した濾紙で濾過し、なお残存試料を石油エーテルで洗った液と合せて、湯浴上にて溶媒を逸散せしめた後、80°C 恒温槽中で乾燥し、その恒量を秤量した。

抽出剤は原法のクロロホルムを石油エーテルに代えた。

検 定 試 験

試料としては、前述のようにサメ皮は含有脂量が僅少（シュモクザメ皮で0.2~0.5%）なので、他の魚皮を用い検定することにした。すなわち各種魚油中でその脂肪酸の安定度が比較的高いとされているブリ、マグロ類等のうち、バショウカジキを選んでその皮を用いた。魚体（約30kg）の側線部上位の背部を切り採り、予め脱鱗を行って水洗し、乾布を用い水気をよく圧して拭い、これを細切して上記の通りに抽出したが、クロロホルムと石油エーテルの抽出剤による検定結果は次の Table 19 のようである。

Table 19. Comparison of solvents for extracting lipids and the amount of extracted lipids from raw sailfish skin.

Solvent	Amount of lipids (g/g chopped skin)	
	Petroleum ether	Chloroform
Lot No.; a	0.063	0.058
b	0.067	0.059
c	0.067	0.059
d	0.068	0.061
e	0.069	0.061

実験結果および考察

以上 Table 19 の結果では、エーテルの抽出物中には脂質のほか、その酸化物および複合脂質も存在することが考えられるから、クロロホルムによったものよりは増量結果が得られたことは当然であろう。

しかも生体脂は脂質として純粹に存在するか又はその他と共存するものであろうから、実験素材とするためには、この石油エーテル法（変法）の方法が妥当であると考えられる。

実験B 石灰漬処理における粗脂質量の変化

実 験 方 法

1. 試料調製および石灰漬処理

バショウカジキ皮の側線上位背部を選んで切除し、これを脱鱗して、水洗したものを切断し、乾布を用い手で圧して水気を十分に拭ったものを秤取し、これを CaO 50g/L の溶液 200ml 中に浸漬、密栓を施し、20~24°C に放置し、所定経過時間ごとに引上げて試料とし

た。

試料は石灰液から引上げて水洗し、水気を拭い去ること前記同様にしたものを、さらに鋭利な小刀で細切した。

2. 抽出法

これは前記 TARR 法を改変した石油エーテル抽出法を用い、抽出物を粗脂質とした。以上の結果は Table 20 および Fig. 7 のごとくである。

実験結果および考察

Table 20 および Fig. 7 の結果によれば、石灰漬中に皮から減少する粗脂質量は案外少量

Table 20. Changes in the amount of lipids in raw sailfish skin during the liming process.

Duration of liming (days)	Weight of sample skin when raw (g)	Amount of lipids		
		Extracted (g)	Percentage	Percentage to the initial value
0	2.93	0.16	5.7	100.0
1	3.91	0.21	5.5	96.5
2	2.86	0.16	5.6	96.8
3	2.66	0.14	5.3	91.6
4	3.12	0.16	5.1	89.3
5	2.65	0.13	5.1	89.5
6	2.17	0.11	5.1	88.4
7	3.51	0.17	5.0	87.4
8	2.07	0.10	4.9	85.0
9	2.46	0.12	5.0	86.3
10	1.99	0.10	4.8	84.3

Extraction was made with petroleum ether. Each value represents a mean on two samples;

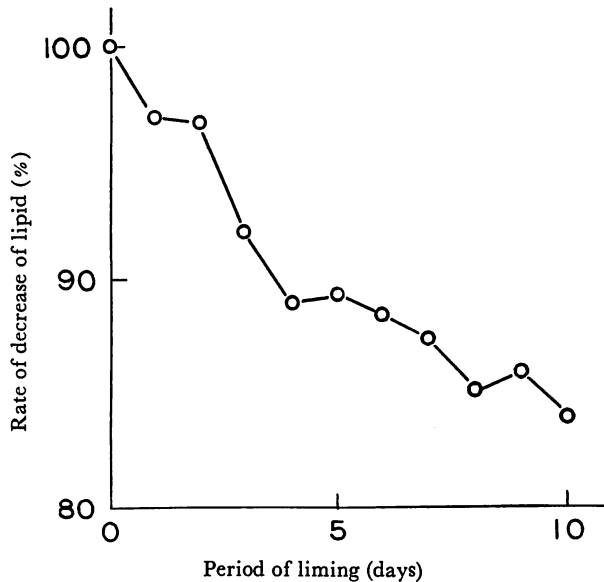


Fig. 7. Decrease in the lipid content in the sail fish skin during liming.

であることがうかがえる。（もっとも皮中の脂肪量の絶対量の多少による変化はあろう）。そのうちで、著しい減少をみたのは、石灰漬4日間までのようで、（この頃皮の膨潤は進む）以後は徐々に減少をつづける。

そしてこのことは、鹼化作用が主であるようには首肯しかねる。そして石灰漬8日間において生皮中の粗脂質量が約15%の減耗をみるが、10日目に及ぶも大した変化を示して来ない。

これらの結果は先きの実験（第1章I）石灰量が溶出室素に及ぼす影響での、石灰量と溶出室素量の増大を示したところの成績と関連符合するような経過だと思われるのである。

すなわち真皮および表皮間の組織が膨潤をきたし、可溶性物質の溶出等に伴って露出し、細胞間質油脂および細胞内質油脂がともに石灰液の作用をうける。しかして石灰液は弱アルカリ性であるために鹼化作用も弱く、そのため徐々に減少するものと考えられる。

すなわち一般に想像されているようには脱脂の効果は進まず従ってこれに物理的操作等を加えることによる減量の方が遥かに多いのではないかと思われる。

換言すると、特にカルシウム石鹼の水溶性の小さいこと、あるいはその鹼化作用を助成するための加熱等が行われぬ限り、頗る徐々に少量であろう。それ故に石灰漬処理は、脱脂効果を期待するよりむしろ脂質の酸化を防ぐ状態のまま、組織から脂肪を物理的に脱除せしめるに好適な前提処理だとも言えよう。

すなわち銚打ち、漉きないしは石摺等のごとき、物理的な脱脂に頼ることが必要だろうと考えられる。

実験C 石灰漬皮についての物理的脱脂成績

前実験Bにおいて、石灰漬処理による脱脂成績を求めたのであるが、石灰漬中の脂質溶出量は意外に少量であった。

勿論、脂質量の多少により、その減耗率は異なるであろう。そこで鞣製準備作業時における人力の労作を必要とする操作の一つである銚打ちの物理的処理による脱脂成績をも検討することにした。

すなわち銚打ちに類似する方法を石灰皮に行ってその結果を調べてみた。

実験方法

1. 試料調製および石灰漬処理

試料には多脂ではあるが比較的油脂が酸化等に対して安定良質だとされているマグロ皮を選んだ。これを脱鱗して水洗したのちCaO 25g/Lの溶液500ml中に3日間 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で浸漬した。

2. 脂肪抽出法および測定

粗脂質の抽出法は前実験Bの場合と全く同様にした。石灰皮に対しての物理的処理としては、硝子板上にて銚打ちに準ずる圧出を行い、その圧出油も採取し、洗滌して秤量した。その結果はFig. 8のごとくである。

実験結果および考察

以上の結果よりして、明らかに石灰皮の脂肪は銚打ち等の物理的処作によって目的に適する状態を現出するものであるといい得る。このことは、石灰漬時における漉き、銚打ちまた

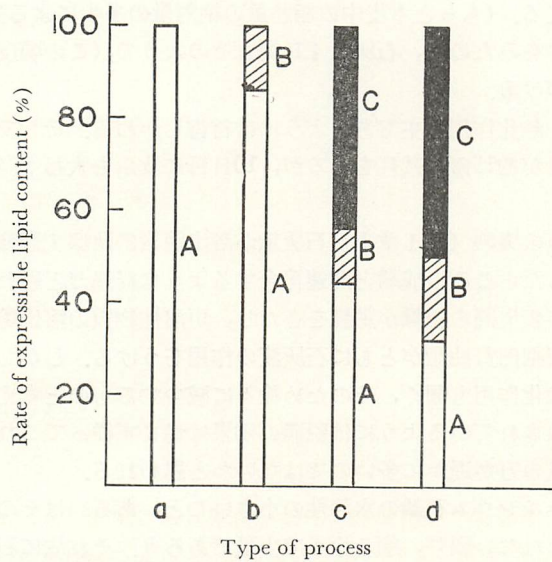


Fig. 8. Expression of lipid by beaming.

a, Raw skin. b, Limed skin. c, Limed skin, once beamed. d, Limed skin, twice beamed. A, Content of lipid in the raw skin. B, Decrease of lipid during the liming. C, Expressible lipid by the beaming.

は石摺等の手工処理が単に可溶性物質の圧出、脱毛等に関与する重要操作であるのみならず、脱脂面でも重要なことを改めて指摘し得ると思う。

II. 浸酸処理による脂質量の変化

鞣製に関して生皮中の脂質に関する研究は獣皮については至って少ないことは前述した。沢山 (1942)⁴⁹⁾ の成書の引用にも、McLAUGHLIN および THEIS のものを挙げているに過ぎない。そして去勢牛 0.76%、犢皮 0.13% とあるが、これを魚皮の場合、サメ類 (すなわちシュモクザメ 0.2%)、タラ類以外のものと比較してみると著しい差異が認められる。一般の魚皮中の脂質量は 4~5% のものが多く、生食用とされる例えばマグロ皮 (本実験試料に供した) のごときでは、20% を超える量をも有しているのである。

従って鞣皮、製膠原料としてこれらの魚皮をみると、獣皮とはこの点でも異って、一段と考慮を払わねばならぬようである。殊に、この魚皮中の脂肪が脱除不十分で残存するときには、その構成脂肪酸は本来不飽和度が高く、それに複合脂質の含有も考えられるので、鞣製後においても好しからぬ結果を伴うと考えられる。

そこで、この脱脂の経過については、前実験 (I-B および C) において石灰漬皮および同処理中のものについて、物理的操作を加えると、含有粗脂質量の大半が脱除される成績を示したのであるが、なお相当量の脂質が残存している。

その残存脂質は以後、一体如何なる過程において、如何なる量的および質的な消長、変化を来すかについて、改めて追求してみることにした。

実験方法

先ず常法に則り、水皮時に対して、石灰皮、脱灰皮および浸酸皮のそれぞれについて、粗

脂質量の変化を調べた。

1. 試料調製

試料は前実験 I と同様な理由でマグロ皮を選んだ。それを脱鱗して水洗後、乾布を用いて手で圧して水気を拭き取り、もはや水気が濡紙にも移らない程度にして秤取した。石灰漬皮は石灰液より引上後、水洗を行って以上と同様に処理し、浸酸皮は浸酸後引上げて1晩放置後のものを試料とした。以上の試料は何れもさらに小刀にて細切し、その一定量を秤取した。

2. 粗脂質としての抽出法は前実験（I-A）同様、TARR法の筆者変法により、アルコール、石油エーテル法によった。

3. 石灰液はCaO 10g/200ml溶液とし、試料投入後密栓を施し、 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ で3日間処理した。脱灰には塩化アンモン2%溶液を20ml宛用いた。浸酸液は硫酸（95%）2.5%（食塩5%）液を各試料に20ml宛用い、3時間浸漬処理後引上げて1夜放置した。

実験A 水皮より浸酸処理における粗脂質量の変化（その1）

水皮中の脂質含有量の絶対量に基づく結果の影響を考へて、大約10%量を含有すると見込んだマグロ皮を選定して、上記の方法に従い定量した。その結果はTable 21 および22のごとくである。

Table 21. Decrease in the lipid content of water-soaked tunny tuna skin during subsequent processes of liming, deliming and pickling.

Type of skin	Weight of soaked skin (g)	Lipid content		
		Extracted (g)	Computed for 100 g skin (g)	Percentage
Water-soaked	3.29 2.89	0.335 0.321	10.64	100.0
Water-soaked and limed for 3 days	3.67 2.44	0.302 0.176	7.92	74.4
Water-soaked, limed for 3 days, delimed and pickled	3.44 2.81	0.159 0.125	4.53	42.4

Table 22. Changes in the lipid content of limed skin during subsequent processes of deliming and pickling.

Weight of limed skin* (g)	Lipid content				
	Limed skin (g)	Delimed skin (g)	Pickled skin (g)	Computed for 100 g skin (g)	Percentage
2.26 2.37	0.22		0.17	9.71 7.08	100.0 72.0
2.00** 2.00** 2.00**	0.19	0.19	0.09	9.58 9.51 4.42	100.0 99.9 46.1

*, Limed for 7 days.

***, Chopped.

実験結果及び考察

Table 21 によれば、水皮中の粗脂質量は、石灰漬中において74.4%となり、浸酸処理を経ると42.2%と著しく減少した。Table 22 上段の場合は石灰漬処理後のものと、脱灰を行わず直ちに浸酸処理したものについての結果を求めたが、Table 21 と同様に72.0%の近似を示した。このことは膨潤石灰皮が浸酸（硫酸（95%）2.5%、食塩5%液）により石灰が中和された結果収縮作用を受けて含有水の生皮外への滲出および硫酸による脂肪酸の酸化消失に基づくものではないかと思われる。

脱灰時には、その粗脂質量の変化はほとんど認められないことは Table 22 の下段の成績でみることができよう。すなわち石灰皮は浸酸時にある程度の皮の収縮作用に基づいて、その生皮中の粗脂質を滲出せしめると共に、酸により脂肪酸が分離溶出されるものと思われる。

実験B 水皮より浸酸処理における粗脂質量の変化（その2）（マグロ皮）

生皮中における脂肪含有量の多少による影響を検討する意味で、前実験Aにおける試料の約2倍量の粗脂質量を含有すると見込まれたマグロ生皮を選定して試用することにした。

1. 試料調製

魚皮の部位差を小さくするためマグロ生皮（pH 5.8）の側線下位部の3ヶ所を選んで、1部皮を更に3切して、各部皮を組合せて1組に編成し、これをA、BおよびC区分とした。

2. 試料区分

A区よりは水皮中の粗脂質量を、B区のもの水皮をそのまま（石灰漬を行わず）直ちに浸酸処理をして粗脂質量を、C区は常法通りに石灰漬・脱灰処理を経て浸酸して粗脂質を抽出定量することにした。

又この場合、浸酸液中に溶出する粗脂質量をも測定した。

3. 抽出または採油法

皮よりの粗脂質の抽出方法は、前記同様にTARR変法により、浸酸液中の粗脂質は遠心によって浮上油を集め、これを洗滌、乾燥後恒量として秤量した。

その結果はTable 23のごとくである。

Table 23. Changes in the lipid content of water-soaked tunny tuna skin by pickling and by liming, deliming and pickling.

Type of skin	Lipid content (g/100 g water-soaked skin)		
	In skin (g)	In pickling liquor (g)	Total (g)
A; Water-soaked	24.12		24.12
B; Water-soaked and pickled	22.63	0.47	23.10
C; Water-soaked, limed (3 days), delimed and pickled	16.05	5.72	21.77

The lipid content of each type was computed from data on three lots of skin.

実験結果及び考察

以上 Table 23 によれば、前実験 A において、定量しなかったところの浸酸液中へ生皮

より滲出する筈である粗脂質量をも求めたのであるが、それはB区のごとくで、直接石灰漬を行わず浸酸処理を行っても、その滲出量は僅少（0.47%）であるのに、C区のように石灰漬および脱灰処理した後浸酸した場合には、B区に比べ著しい滲出量（5.72%）を示した。

このことは、石灰漬の影響は、他の何れの過程にも関係して来るのであろうが、脱脂についても好条件を作る前処理であることが明らかに認められよう。

すなわち生皮よりの脱脂量が、浸酸処理時に多量であることは、前述推察の通りで、石灰漬によりアルカリ膨潤、可溶性物質の溶出が行われ、それと共に組織が弛緩し、次いで浸酸により収縮作用をうけて、油水の滲出分離が容易となる結果だと思われる。

次に注目すべきは、粗脂質の総量が皮中残存量と浸酸液中への滲出量との和が合致をみないことである。これは試料皮中の粗脂質量には本来多寡があろうが、これまでの実験成績によっても常に大体一定量の不足をみて来ている。

これはそうした意味で実験誤差ではないようである。この解明については、浸酸時等において粗脂質の酸化分解乃至は複合脂質等に関係するのではないかと予想されるるのであって、さらに此の点は後に追試することにした。

実験C 浸酸処理による粗脂質の滲出量

前実験A及びBにおいて生皮中の粗脂質が浸漬液中へ分離したことは、石灰漬中に、皮の膨潤に因る組織の弛緩（可溶性物質の溶出等に伴う）を来たし、浸酸（食塩5%溶液）により皮が収縮することが主因であると想像したが、さらにこの点を追試することにした。

実験方法

1. 試料は前実験Bと同一なマグロ皮を用意し、かつ同様方法で調製した。
2. 石灰漬時間も同様3日間とし、浸酸液も同様に処理時間も3時間として秤量した。
3. 膨潤、収縮の程度は重量比で求めることにした。

その結果は Table 24 のごとくである。

Table 24. Amount of lipids dissolved out from the tunny tuna skin in the pickling liquor and swelling and shrinkage of the skin during liming, deliming and pickling processes.

Sample	Weight of water-soaked skin (g)	Weight of limed (3 days) skin (swelling) (g)	Weight of delimed and pickled skin (shrinkage) (g)	Amount of lipids in pickling liquor (g)
Lot No.; A	1.390	1.514	0.642	0.072
B	1.240	1.352	0.574	0.064
C	1.170	1.282	0.542	0.061
Average	100%	109.0%	46.0%	5.16%

実験結果及び考察

Table 24 によれば、一応石灰漬処理による膨潤度（重量比）は可溶性物質等の溶出にも拘らず、水皮重量の1.09倍であり、これが浸酸処理によると（脱灰時の溶出物質量の減を考

えず) 0.46 倍に収縮をみた結果であるから、結局 0.42 倍強という顕著な収縮を示したことになる。従って生皮中よりは、この際脱水とともに粗脂質が逸出するのであろうと思われる。

実験D 鞣製後に残存する粗脂質量

前実験A及びBにおいて、それぞれ生皮中の粗脂質量の変化を、その処理別にみたのであるが、浸酸後においてもなお相当量の脂質が残存するという結果を得たので、念のため準備操作の部から飛躍して鞣製時における粗脂質量についても検討を試みておくことにした。

実験方法

(1) 試料調製：マグロ皮を脱鱗後水洗し、乾布を用いて水分を圧拭すること実験Aと同様に行い、これを細切して各1g宛を秤取した。

(2) この細切水皮を準備処理を何等行わず直ちに浸酸（硫酸（95%）2.5%，食塩5%液，20ml）を行い引上げて1夜放置後、クロム鞣液（次亜硫酸ソーダ還元クロム液，水皮重量に対し3%クロム酸カリ濃度，pH 2.7）10ml中に浸漬し、液温最初35°C以降23°±2°Cにて2日間および4日間鞣製した。鞣液より引上時中和は除外した。

(3) 粗脂質の抽出法は前記同様 TARR の変法によった。その結果は Table 25 のごとくである。

Table 25. Amount of residual lipids in the tanned tunny tuna leather.

Type of skin	Content of lipids	
	(g/100 g soaked skin)	Percentage
Water-soaked	13.5	100.0
Water-soaked and pickled*	12.5	92.4
Water-soaked, pickled* and chrome-tanned for 2 days	11.4	84.4
Water-soaked, pickled and chrome-tanned for 4 days	11.1	82.2

*, Kept in the air for 12 hours after the pickling.

実験結果および考察

以上 Table 25 によると浸酸処理を経た皮中の粗脂質量は、鞣液中において約10%の減量を示したことになる。しかもなおこの鞣革中には水皮時脂質量の80%余を残存含有している。すなわち原皮における脂質含有量の多少によって、この成績には差異を生ずるものと思うが、一般には準備作業時に脱脂処理をしておかない限り、浸酸時に脱脂される以外、鞣液中にての脱脂量は少量であって、当然残存脂質は鞣革中に相当量そのまま存在することが判る。

実験E 水皮および鞣革までの重量変化

前実験Dにおいて鞣革中にも水皮時の粗脂質量が相当残存する成績を得た。勿論実際には、鞣製準備加工によって脱脂処理が行われることは明らかである。（実験II-B石灰漬皮についての物理的脱脂成績の部で示した）

また実験Cにおいては準備作業と関連して浸酸処理によるところの脱脂について実験し、その量的変化の原因を膨潤と収縮現象による結果だとした。そこで重ねて本実験では、鞣液中にても膨潤、収縮の経過があるものか重量比を以て求めてみた。

実験方法

(1) 試料調製：アオザメ皮を脱鱗して用い前実験Dと全く同様になし、魚体部位差を考慮して、10点を選んで秤取し、細切せず用いた。

(2) 処理法：石灰漬はCaO 20g/200ml溶液を用い密栓し、 $20^{\circ} \pm 2^{\circ}C$ で10日間行い、脱灰には2%塩化アンモニウム溶液を、浸酸は2.5%硫酸(95%)—5%食塩液混合液50mlを用いクローム鞣製は実験Dと全く同様に処理した後、重炭酸ソーダで中和、鞣了せしめた。

(3) 秤量は乾布を用いて水分を圧拭すること従前と同様にした。ただし、鞣革重量中には鞣剤の結合重量を含めたままとして重量比を求めた。

その結果はTable 26のごとくである。

Table 26. Changes in weight of the water-soaked blue shark skin in a sequence of processes to leather.

Step processes in order	Weight (g)	Variation in weight (%)
Soaking	31.295	100.00
Liming	34.460	110.11
Deliming	30.115	96.19
Pickling	26.905	85.97
Chrome-tanning	27.115	86.74

The figures represent an average of ten measurements.

実験結果および考察

以上Table 26のごとく、水皮重量に対して石灰皮は10%の増大を示し、反対に浸酸処理では約25%近くの収縮結果を示している。もっともこの試料は10日間の石灰漬を経た関係上、その間における成分の溶出量も当然考えられるし、また鞣製によったものは勿論鞣剤クローム量の増加をも当然厳密に測定しなくてはならぬのであるが、皮の実質量の重量比を概算することは出来ると思う。何れの処理中においても、生皮よりの可溶性物質の溶出はあるが、その結果では石灰皮と脱灰皮は大差なく、浸酸直後皮は鞣製皮と差のない重量比を示している。

すなわち石灰漬処理によりアルカリ膨潤した石灰皮は浸酸時において急激な収縮作用を示すことを明らかにし得た。

III. 浸酸処理による磷脂質およびカルボニール体含量の変化

浸酸の目的は脱灰作用を補足し、主に皮本質の帯電性を賦活して、クロームの吸着または結合に対処せしめることであると説かれている。また、酵素作用の制止のためにも必要と考えられる。

しかし、浸酸による物理的脱脂現象や浸酸が一種の酸なめしであると称されつつもその作

用の解明については以上の見解のほか余り見当らないようである。

筆者は(1)浸酸による脱脂現象については前実験(II)において、石灰皮は浸酸時に脱水収縮の物理的影響により脱脂作用を受けると考察し、そして又粗脂質中の脂肪酸ないしは、複合脂質の一部も浸酸の影響をうけて消耗をみるので浸酸時に粗脂質の絶対量が減少するのではあるまいかと思考した。

(2)次いで浸酸時に溶出するアミノ酸についても後述第3章の実験〔魚皮のクローム鞣製における鞣製条件の検討〕にて検討したのであるが、その結論としては、脱灰時には皮の本質はほとんど影響を受けないことを認めたのである⁶⁹⁾。然し脂質の受ける影響については触れなかった。

(3)以上(1)および(2)の検討と併行して、当然油脂、複合脂質について検討することは必要であろう。すなわち当然油脂の酸化分解過程、複合脂質の存在変化についても検討すべきであろう。こうした点に検討を集約し、これを予め実験したのであったが脂質の分解については重ねて検討を試みることにして、その生成物としての揮発性カルボニル化合物への分解変化等を考えて簡易に SCHIFF の試薬を浸酸処理液に試みたところ顕著な呈色をみたのである。

(4)しかし、浸酸による脂質の分解過程については、油脂の自働変化による脂肪酸の分解とは著しく条件も異り、速度も異なることであろうから、あるいは浸酸という酸処理による特異な分解過程に属するのではないかと考えた。すなわち強酸の影響による脂質の分解、複合脂質の変化についての解明を先ず求めることを必要とするに到った。

(5)そこで、古川利夫等⁷⁷⁾の成書により“油脂に対して脱水性触媒(硫酸、塩化亜鉛、磷酸ソーダ等)を加えて加熱すると、分解して、無水醋酸とアルデヒドになる”および赤松茂(1949)⁷⁸⁾の成書では、“動物組織にある Plasmalogen から酸または昇汞の作用によって Plasmal なる高級脂肪酸のアルデヒドを生ずる”とのことから進んで実験を行うことにした。最近 GRAY (1958)⁸⁰⁾もその成績を示している。

(6)従って本実験の対象に主として粗脂質中の燐脂質を取材することは勿論偏狭のうらみは充分であろうが、これは一般に脂質が単なる自働酸化においても、その構成脂肪酸の酸分解生成物として揮発性カルボニル化合物があげられ、各基ケトン・アルデヒドを生ずることからして、浸酸について、その分解生成物に到達する経過を、一部燐脂質に究明点を限定しても、この目的の一つには副うものと思われる。

(7)そこで先づ実験の予察としては、浸酸の効果には、一般に承知せられていることの外に、脂質と関係ある一種の Plasmal の作用も有力に参加して、酸なめしの効果を助長分担しているのではなからうか。

こうした思考のもとに Plasmal を構成する燐脂質およびアルデヒドの検出、測定を試みた。

実験A 魚皮粗脂質中の燐量

先づ石油エーテル抽出法による魚皮粗脂質中に複合脂質である燐脂質の有無を確かめる目的で卒直にその燐量の測定を行うことにした。

試料；マグロ皮から前述(第2章I実験A)の TARR 法の筆者変法によって抽出した粗脂質を用いた。

Table 27. Phosphorus content of the lipids extracted from tunny tuna skin.

Sample No.	Amount of phosphorus g/100 g lipids
A	0.057
B	0.108

Extraction of lipids was made with ether.

実験方法

抽出粗脂質（油）に硫酸 10ml, 硝酸 2 ml を加え, ケルダール分解瓶中で分解し, 分解物を 100 ml として, その一定量につき Fiske-Subbarow 法で燐量を定量した. その結果は Table 27 のごとくである.

実験結果および考察

この結果から, 粗脂質中には明らかに燐脂質が存在することを察知し得る.

実験B 魚皮中の複合脂質および燐脂質について

魚皮およびその抽出粗脂質中には複合脂質も含まれていることは想像がつく. これらは化学反応には鋭敏であり, 魚油では高度不飽和酸によって構成せられているものも多いだろうから, 自働酸化ないしは蛋白質等と共存の場合, 一層その変性にも関係が生ずると考えられている.

ここでは, 魚皮中の複合脂質とその一つである燐脂質の含有状態を調べることにした. それは, 燐脂質等を構成する脂肪酸等も当然他の脂質の脂肪酸とともに, 浸酸時においては何等かの化学的作用を受けるのではないかと考えたからである.

すなわち浸酸の意味を新たに一つ加える目的の前提として魚皮およびその抽出油中の複合脂質および燐脂質の定量, 検討を行うことにした.

燐脂質については, GRAY 等 (1958)⁸⁰⁾の報告がある.

実験方法

タラの塩蔵物から燐脂質を抽出し, これより構成脂肪酸を分離した CARDIN 等 (1958)⁸⁶⁾の方法に従い定量することにした. ただし塩蔵による脱水の代りに無水硫酸ソーダを用いた.

1. 試料調製

脱鱗処理をしたキハダマグロの尾部皮を採り, 銼打ちしたものを乾布で水分を圧拭すること前記何れの実験の場合と同様に行って;

A区では生皮および浸酸皮用の2区分試料を秤量し, さらにこれを細切した.

B区は生皮を予め細切して, これを生皮および浸酸皮用に秤取した.

C区は, シュモクザメ皮をA区同様にして生皮, 脱鱗皮とした.

浸酸液は硫酸 2.5% (食塩 5%) 溶液 10ml 宛を用い 3時間処理後, A区のもの引上げて常法通りに1夜放置して試料とし, B区のは浸酸後直ちに抽出試料とした.

2. 抽出定量法

試料に対して約3倍重量の無水硫酸ソーダを用い, 乳鉢中でよく磨砕し, これを三角フラスコに移し, アセトンを試料の約5倍重量加え還流冷却装置で4時間, 50°Cで抽出し, この抽出液を除去して, 残渣にアルコール 20ml を加え前同様に抽出を行った後, その抽出液を前のアセトン抽出液と合せて湯浴上で溶媒を除き, これに石油エーテル (B.P. 50°C) を 20ml 加え再抽出した後溶媒を留去し, その乾燥物重量を複合脂質とみなして測定した.

次に磷脂質は、この複合脂質にエーテル；アセトン（1：10容）液を20ml加えて、これを0°Cの冷蔵庫に1夜放置後遠沈し、さらに予め冷却しておいたエーテル、アセトン溶液で2回洗滌遠沈した。遠心分離は0°Cで行った。

遠沈物はこれを乾燥して磷脂質として測定した。

その結果は Table 28 のごとくである。

Table 28. Compound lipid and phosphatide content of fish skin.

Type of sample		Weight of water-soaked skin (g)	Compound lipids		Phosphatides		
			Weight (g)	Wt. % to raw skin (%)	Weight (g)	Wt. % to compound lipid (%)	
Yellow-fin tuna skin:	A	Raw	3.160	0.601	19.0	0.218	36.2
		Pickled	3.542	0.567	15.9	0.170	30.0
	B	Raw	3.192	0.400	12.5	0.141	35.2
		Pickled	3.133	0.375	11.9	0.109	29.0
Hammer-head shark skin:	C	Raw	7.231	0.020	0.2	0.005	27.7
		Pickled	8.320	0.019	0.2	0.005	28.6

Supplement Table 1. Lipid content of Hammer-head shark skin.

Type of sample	Weight of soaked raw skin (g)	Amount of lipids	
		Weight (g)	Wt. % to skin
Scale layer intact	1.227	0.006	0.50
Scale layer removed	1.623	0.003	0.20

実験結果および考察

Table 28 によれば：

(1) 魚皮中には複合脂質が存在しその複合脂質（粗）の中キハダマグロ皮では約35~36%、シュモクザメ皮では約27%が磷脂質であった。

(2) その磷脂質は浸酸皮ではA区、B区ともに無処理の生皮より少量であった。

(3) 浸酸皮と無処理生皮中の全複合脂質に対する磷脂質の比率はA、B区ともに浸酸皮の方が約6%少なかった。

このことは、浸酸時において硫酸と食塩の作用による結果ではないかと考えられる。すなわち磷脂質は1%硫酸、エタノール溶液で容易に（3時間の還流で）加水分解されること（HAWKE (1955)⁸⁷⁾）等からして、浸酸作用で一部脂肪酸の分離あるいは揮発性カルボニル化合物への分解変化、高度不飽和酸の重合等による消耗ではないかと考えられる。

また磷脂質中の高度不飽和酸が生魚におけるよりも、塩魚の場合が少ないということは、不飽和度の高い脂肪酸がその塩蔵中に分離する（CARDIN 等 (1957)⁸⁸⁾）結果、前記と同様な化学変化に基き減耗すると考えられるのである。

(4) C区では Supplement table 1 のごとくサメ皮中には粗脂質は本来過少なるにもかかわらず、水皮重量の0.2%余の全複合脂質が抽出され、その約27%が磷脂質であることを知った。

実験C 生皮および浸酸皮の Carbonyl value

生皮より抽出した粗脂肪中には燐脂体そのものも含まれており前実験Aにおいて、その燐量を測定してみた。

そこでこれら燐を含有する複合脂質の構成脂肪酸が、浸酸中硫酸の作用をうけその一部は Plasmal⁷⁸⁾ に変化するのではないかと思え (SCHIFF の反応よりも推察) 実験を行うことにした。そしてその検定法としては先づ Carbonyl value を求めてみることによって解明の緒につかんとした。

実験方法

(1) 試料調製

キハダマグロ皮を脱鱗処理したものをを用い、水皮を乾布にて水分を圧拭して秤取すること前記の各実験の場合と同様にした。

これをA区——生皮のまま、B区——生皮を直ちに浸酸 (2.5% 硫酸, 5% 食塩溶液) 処理した皮、C区——石灰漬 (5日間処理) 皮およびD区——石灰漬 (5日間) —脱灰 (2% 液塩化アンモニウム液) —浸酸 (上記同様液) した皮の以上4区の試料を調製した。

かつ各区それぞれ試料の粗脂肪含有量をも求めるために対照用試料をも用意した。

(2) 燐脂質の抽出

江上不二夫等 (1953)⁷⁹⁾ の成書および GRAY (1958)⁸⁰⁾ の報告に従い、アルコールに易溶性である Cholin, Lecithin および Plasmalogen, 並びにアルコールに難溶性でエーテルに可溶性である Cephalin および Plasmalogen をともに溶存して燐脂質の純粋分離に応じ得る素材液とされる抽出液を得て、これを蒸気蒸留して、その留出液についての Carbonyl value を求めることにした。

すなわち試料皮約 1g 余を秤取細切し、等量の海砂とともに乳鉢中にて充分に磨砕し、これを内容 200ml の三角フラスコ中に移す。これに 40ml のアルコール：エーテル (3:1) 混液を加え、還流冷却器により 50°C の水浴中にて30分間加温する。抽出液は傾斜或は、濾過により 100ml メスフラスコ内に移し、残渣は更らに 20ml のアルコール・エーテル混液にて2回抽出を繰返し、抽出液を前の分と合せて 100ml とし、Carbonyl value 測定 of 素液とした。

(3) Carbonyl value の測定

この測定法は太田冬雄 (1955)⁸¹⁾ の改変法に従った。すなわち(2)の抽出液 20ml をとりこれを蒸気蒸留し、その留液を 100ml となし、その留出液 5ml に 2,4-Dinitrophenyl-hidrazin 液 (2N-HCl 中に 0.5% 量溶解) 0.2ml を加え 100°C にて2分間加熱し、直ちに冷却し、さらに氷水中にて5分以上冷却してこれに予め氷冷しておいた 5% NaOH 1ml を混和し、そのまま氷水中におき、その後5~10分間の間にフィルター BG. (500m μ) にて比色した。その吸光値を表照してホルムアルデヒド量とした。

(4) SCHIFF の呈色比色値

(2)において抽出した素液一定量に SCHIFF 試薬の一定量を加えて呈色時間を同時にしたものを用いて光電比色し、その結果については(3)の実験にて求めた空試料 (アルコール・エーテル混液の蒸気蒸留による Carbonyl value) の値より起算して、(3)の実験結果の補足に供した。

その結果は Table 29 および Fig. 9 のごとくである。

Table 29. Carbonyl value (C. V.) in the raw skin and the pickled skin*.

Type of skin	Weight of skin when raw (g)	Carbonyl value (C. V.)			Lipid content	
		C. V. (mcg)	C. V. per 100 g of skin (mg)	Relative value by SHIFF's coloration	Extracted amount (g)	Per 100g of skin (g)
(A) Raw	1.185	225	19.5	23.0	0.076	6.27
	1.207	225	18.8			
(B) Pickled fresh skin	1.145	570	49.7	43.6	0.046	3.52
	1.202	570	39.1			
	1.290					
(C) Limed skin	1.231	170	13.8	15.6	0.071	5.82
	1.158	170	14.7			
	1.204					
(D) Limed, delimed and pickled	1.360	570	44.2	65.3	0.038	2.85
	1.203	535	41.9			
	1.339					

*, Yellow fin tuna

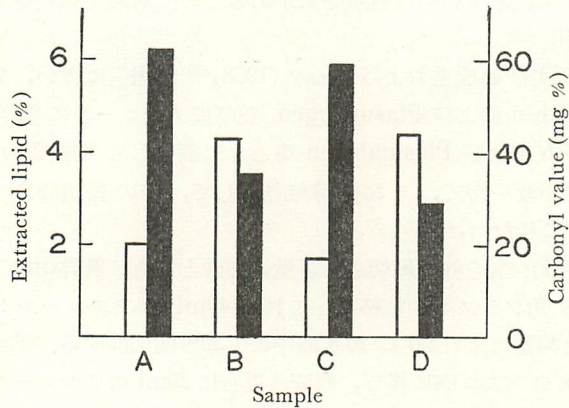


Fig. 9. Carbonyl value and lipid content in the raw and the pickled yellow fin tuna skin.

A, Raw skin. B, Pickled skin without liming. C, Limed skin. D, limed, delimed and pickled skin.

□, Carbonyl value. ■, Lipid content.

実験結果および考察

以上の結果によると、先づ Carbonyl value (C.V.) の定量法については、アルコール・エーテル混液にて抽出した素液では、これをさらに蒸気蒸留して測定した値と、素液そのものについて行った SCHIFF 試薬による呈色の比色度とは大体一致するようである。

次に(1) Table 29 および Fig. 9 によると、その C.V. はA区(生皮基準)と比較して、B区(生皮を直ちに浸酸)の場合は2倍余を示した。こうした成績は同様にA区とD区(石灰漬脱灰後浸酸)との比較についても認められた。そこでこのことは、明らかに浸酸処理は C.V. を著しく増大せしめる結果を招来するとみるべきであろう。

その逆証としては、一方浸酸処理を行わなかった C区(石灰漬)は A区と相似の結果

を示したに過ぎない。

(2) また各区ごとの皮中の粗脂質量の消長について観察するとその含有量が少量となったもの程、反対に C.V. が増大傾向を示してきている。以上の考察については、それは脂質が脂肪酸に分解し、消耗する経過を推理することが妥当であろう。

そこでこうした観点から C.V. と皮中残存脂質量との相関性の有無について吟味してみると。

(1) C.V. ではA区とB区の比は19.25(mg%) : 44.40(mg%)で約1 : 2であり、

(2) 皮中脂質量ではA区とB区の比は6.27(g%) : 3.52(g%)で約2 : 1である。

すなわち大体 C.V. (1)と残存粗脂質量(2)との関係は全く逆比の結果を示している。同様な比率がA区とD区についても言えるようである。

すなわち本実験の場合、燐脂質を含む粗脂質量の減量に伴い、反対に C.V. は増大を示すという特異な相関性が認められる。

これらの事実から、従来浸酸の必要なる理由が説かれてはいるが、浸酸についての今一つの重要事項として浸酸の効果は以上のように粗脂質量の減少という特異的な変化と関連して、C.V. が増大してくる経過により二次的にそのカルボニール基が相当効果を及ぼしているものと考慮される。そしてこうした意味で浸酸処理が一種の酸なめしの効果を生ずるであろうことに附会せしめたい。

すなわちこのことは、さらに吟味すべき点は多々あろうが、既述実験において粗脂質中の燐脂質についてのみの範囲であったが、油脂の減耗についての一考察として、明らかに皮の組織およびその脂質中の燐脂質が、硫酸の作用を受けて、かつは浸酸液より引上後、大体一夜程度の放置を行う条件下で、空中曝露、酸が脱水乾燥に伴って濃縮をきたす等のことから、たとえ加熱を行わずとも徐々に脂質、脂肪酸の分解が当然促進され、それと同時に Plasmal 化の作用が助長されて行くのであろうと考えられる。

勿論浸酸時においても、その作用が営まれていることは SCHIFF の反応等にも充分首肯されるところであろう。

そしてアルデヒドの鞣皮力は、極めて強いために、少量にて足りるところから、この Plasmal 化によって、構成されたアルデヒド基が二次的に鞣皮性を表わしてクロム鞣製の前提を司る一つとなっていると思われる。

これらのことから魚皮のごとく一般に多脂であり、かつその構成脂肪酸が不飽和度の高いものについては、その性質を利用して鞣製の対象とする場合は、特に浸酸処理を経るクロム法が好適なように考えられる。

IV. 小 括

魚皮の鞣製に関して、その生皮中の脂質量の消長および浸酸等による化学的影響をマグロ皮およびサメ皮について調査した。

1. 生皮中の脂質は石灰漬時、可溶性物質とともに滲出するが、その量は意外に少量で、むしろ物理的操作により大半が除去される。

また残存脂質は浸酸処理による脱水収縮作用によって物理的に滲出減少した。

2. 魚皮のエーテル抽出剤による粗脂質中には複合脂質も含まれており、燐量を定量して

磷脂質の存在を察知した。

3. 魚皮中の複合脂質を定量し、その約35%は磷脂質であることを知った。
4. 魚皮中の複合脂質中の磷脂質量は浸酸時約6%減少する。
5. 浸酸皮処理液は明瞭な SCHIFF 反応を示す。
6. 浸酸処理液について Carbonyl value (C.V.) を検討したところ、明確に定量し得た。そしてその値は概して皮中含有脂肪量の減少したもの程逆比的に増大した。
7. これらのことは、硫酸の作用によって脂肪酸および複合脂質が Plasmal なる高級脂肪酸のアルデヒドを生じた結果だと推察せられる。
8. 以上経過の Plasmal の作用によって、すなわちアルデヒド、ケトンの鞣皮性が生じて浸酸処理が一種の酸なめしの効果を収めるものようである。
9. 魚皮が一般に陸産皮より含脂肪量が大きであるだけ、その脂肪および複合脂質に影響を与える浸酸処理は好都合で、魚皮鞣製にはクロム法が好適である。

第3章 魚皮のクロム鞣製における鞣製条件の検討⁶³⁾

魚皮鞣製の基礎的条件の研究は筆者 (1933)^{11), 40)}、清水 (1940)⁵⁹⁾ および高橋等 (1954)⁶⁸⁾ のほかは余り見当たらない。

しかもクロム鞣法に関する条件は全く省みられていないので検討を試みることにした。

I. 脱灰および浸酸時に溶出するアミノ酸

皮革鞣製の前処理として石灰漬、脱灰およびクロム法によるときは浸酸が行われるが、石灰漬については、その際の窒素量等の変化について既の実験した^{62), 63)}。そこでここでは脱灰時および浸酸時において溶出するアミノ酸について試験し、クロム鞣製の際の諸条件が鞣革に及ぼす影響について検討を行うことにした。

先に石灰漬時において、その溶出するアミノ酸をペーパークロマトグラフィによって検出⁶²⁾ (I—III) したのであるが、脱灰、浸酸時における溶出をも確かめることにした。

実験方法

試料調製

アオサメ皮を 5×1.5cm に切断し、水洗後、水切を行い、石灰漬4日間 (23°±1°C) 後、この皮を引上げて水洗し、生皮重量の5倍量の2%塩化アンモニウムを用いて15分間脱灰処理し、浸酸は2%硫酸に5%食塩溶液となるよう調製した浸酸液を皮重量の5倍量用いて60分間処理をした。

アミノ酸の定性試験

これは前記 (I—III) ペーパークロマトグラフィ⁶³⁾と同様に行った。蛋白質およびペプチドの検出はビュウレット反応⁸²⁾によった。

実験結果および考察

1) 脱灰について

脱灰すると暫時にして白濁を生じてくるが、これは浸酸によって白色沈澱を生ずるので、Caであろうと推定された。そして脱灰操作終了後、その脱灰液にビュウレット反応を試みたところ陰性であった。

又脱灰液濃縮物にニンヒドリンを反応せしめたところ陽性を示したので、これの二次元ペーパークロマトグラフィを行ったが、アルギニンおよびグルタミン酸と思われる spot のみを得られた。

2) 浸酸について

酸性溶液に浸漬すると皮は膨潤することは知られているが^{40),74)} 高橋氏等 (1957)⁷³⁾ は pH 3.0~3.2で溶出窒素の急増することを認め、食塩の添加によって、溶出窒素量が著しく少なくなることを指摘している⁷³⁾。

本実験でも上記のような食塩量を添加した浸酸溶液中へ溶出したアミノ酸の有無をペーパークロマトグラフィによってみたところ、チロシンおよびアスパラギン酸と思われる spot が僅かながら呈色した。

以上の結果から考えると、脱灰、浸酸時においては皮は殆んど安定であって、皮の本質の損耗はないものと思われる。

II. クローム鞣液の還元度および pH が鞣革に及ぼす影響

クローム鞣液の pH は皮の凝膠、膨潤および解膠に重大な影響を及ぼすものと思われる。又鞣皮効果を著しく左右するものである。この種の研究には沢山 (1937)⁸³⁾ の塩基性クローム塩の吸着と塩基度についてのものがあるが、なお、その還元の種類による pH の変化を求めておくことは、鞣液調製上からも極めて必要なことであるのでクローム鞣製の基礎条件の一つとして実験を試みた。

実験 A クローム鞣液の還元度と pH との関係

クローム鞣液の調製には重クロム酸カリを還元して用いる場合が多い。ここではその調製条件を簡単にす目的で Cr-alum を用い、還元は次亜硫酸ソーダ（ハイポ）によることにした。

実験方法

鞣液の調製

クローム鞣液の Cr_2O_3 濃度は生皮の1.5~2.0%が適当とされている^{83),50)} ので、一応これを基準として、次の如く処方した。

Cr-alum 5g に 20ml の水を加え煮沸し、完全に溶解せしめ、ハイポをそれぞれ0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5および5g 宛徐々に投入し、30分間煮沸した (SO_2 ガス発生) 後、これを 50ml とした。これによって Cr-alum は10%液となり、ハイポは Cr-alum 量に對し、それぞれ10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90および100%W/V となる。

pH の測定

ガラス電極 pH メーター（東洋理化機 K.K. G-A型）を使用し、同時に東洋沱紙 K.K. の pH テストペーパーをも参考用いて測定した。

その結果は Table 30 および Fig. 10 の如くである。

Table 30. Relation between the reduction degree of chrome tanning liquor and the pH value.

Reduction degree*	PH value	
	Electrode	paper
0	1.05	1.2
10	1.41	2.0
20	1.89	2.6
30	2.47	3.4
40	2.87	3.9
50	3.00	4.4
60	3.08	4.6
70	3.27	4.6
80	3.29	4.6
90	3.30	4.4
100	3.36	4.4

*, Expressed as wt. % of added $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to chrome alum.

実験結果および考察

以上の結果によると、ハイポ量が Cr-alum の 70% に到達するまでは、pH は徐々に上昇して行くが、80% 以上では殆んど一定の値を示している。又 pH は約 1.0 から 3.0 附近までの巾があるが、ハイポ量 10~40% における pH 3.0 以下というところでは、当然皮が損傷を受けるのではないかと思われるので、これに対して鞣液使用時に於いて通常 5% 前後の食塩を使用していることも首肯し得る。

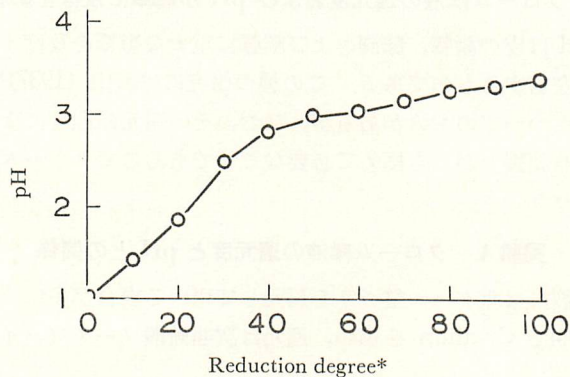


Fig. 10. Relation between the reduction degree of chrome tan liquor and its pH value.

*, Expressed as wt. % of added $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to chrome alum.

実験B クローム鞣液の還元度が鞣革に及ぼす影響

クローム鞣液使用に当り、クローム剤の還元度、クローム濃度或は液温等は何れも鞣製効果に大きい影響を及ぼす。中でもクローム剤の還元度に基づく影響は軽視できないものであるが、実際にも還元鞣液調製に当っては、その還元程度の微妙な点に腐心されている。

さらに又クローム鞣製の前提処理とされる浸酸の影響も鞣液に及ぶであろう。

本実験では鞣液の還元度の適否を検討すると共に浸酸による影響をも求めてみることにした。

浸酸の影響については浸酸皮と対照せしめるため複鞣法の形式による Cr-alum 浸皮を用いた。

実験B-1 硫酸を含む浸酸液にて処理した皮に及ぼす影響

実験方法

試料調製；アオサメ皮約 3g (1.5×7.0cm) を石灰液 (CaO 25g/L) に5日間浸漬 (16° ± 2°C) し、皮重量に対して5倍量の2%塩化アンモニヤで15分間脱灰、ついで2%硫酸 (5%食塩を含む) 溶液を浸酸液として皮重量の5倍用い20分間攪拌して処理した後、この皮を引上げ一夜放置し、前実験 (クロム剤還元度と pH との関係) において調製したところの鞣液各 45ml (食塩 5%量を加える) に試皮 2 枚宛を浸漬し、6 日後に引上げ、1%重炭酸ソーダ液で中和して製革した。

測定方法；

(1) Cr₂O₃ の結合量の算出は、鞣液を過酸化ソーダにて酸化し、塩酸酸性ならしめ、10%沃度カリ液を加えて遊離せる沃度を N/10 次亜硫酸ソーダ液で滴定し、鞣製前後における鞣液中の Cr₂O₃ 量の差により算出した。

(2) 熱収縮温度 (Ts) の測定はビーカーに水を入れ、革の薄片を投入して静かに熱し、革片が彎曲し始める時の温度計の読みを以て表わし凡その Ts を知ることにした。

(3) 張力および伸張度測定にはヤーンテスターを用いた。張力は試料皮 7cm のうち両端 1cm をはさみ 5cm について切断時の数字を張力 (kg) とし、伸長度も 5cm 当をそのまま示すことにした。

(4) pH の測定は、ガラス電極 pH メーター (前実験同様) を使用した。

以上の結果は Table 31, Fig. 11, Fig. 12 および Fig. 13 の如くである。

実験結果および考察

Table 31. Changes in pH of tan liquor by tanning blue shark skin pickled in sulphuric acid-sodium chloride solution and physical properties of the chromated leather in relation to the concentrations of sodium thiosulphate in tan-liquor.

Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O in Cr-alum tan-liquor (wt. % to Cr-alum)	Weight of raw skin (g)	PH of tan liquor		Combined Cr ₂ O ₃ (mg/g skin)	Tensile strength (Kg)	Elongation (cm/5 cm leather)	Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) (°C)
		Before tanning	After tanning				
0	2.62	1.05	0.85	13.8	120	2.1	72
	3.09						
10	3.19	1.40	1.37	14.5	143	1.5	80
	3.08						
20	2.70	1.89	1.80	20.7	139	1.6	87
	3.01						
30	2.81	2.46	2.35	26.8	162	1.8	88.5
	2.81						
40	3.01	2.86	2.55	27.5	150	1.7	90
	2.81						
50	2.83	3.00	2.76	31.5	130	2.2	84
	2.99						
60	2.89	3.02	2.85	33.9	130	2.2	84
	3.13						
70	3.18	3.26	2.84	28.0	162	2.5	81
	2.79						
80	3.10	3.24	2.89	26.6	149	2.2	81.5
	2.74						
90	3.03	3.30	2.86	23.6	150	2.4	81
	2.76						
100		3.37	2.95		75	2.2	72

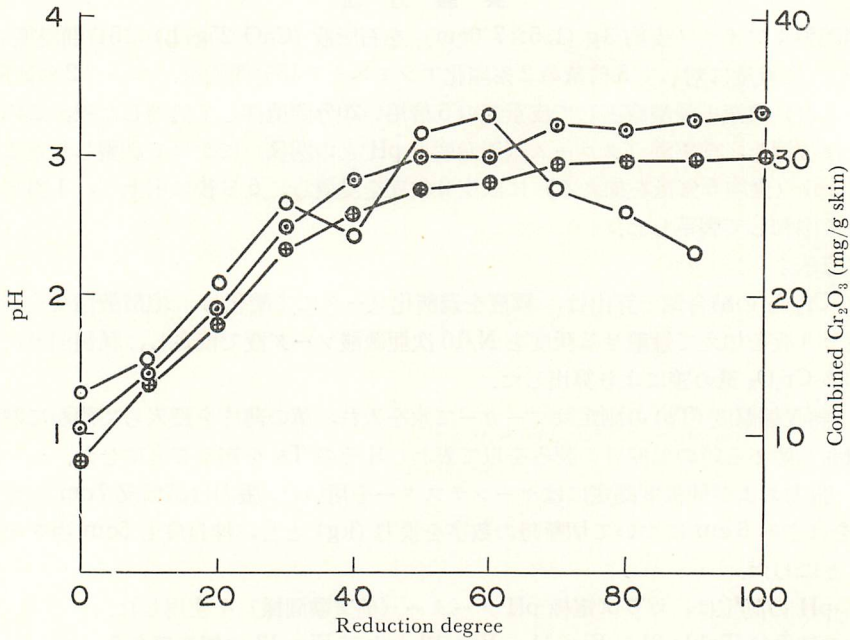


Fig. 11. Change in the amount of combined chrome in the leather relating to the reduction degree and pH value of chrome tan-liquor.

○, Combined chrome as Cr_2O_3 . ⊕, pH of tan liquor before liming.
⊕, pH of tan liquor after liming.

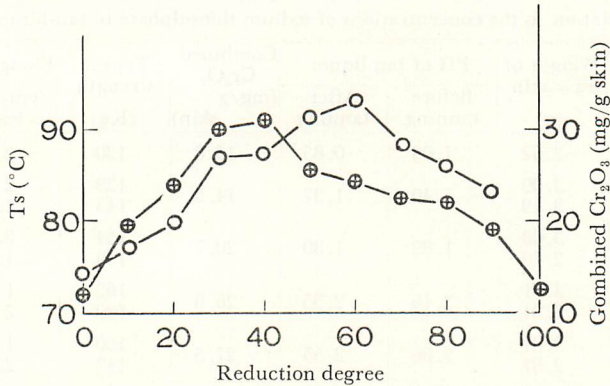


Fig. 12. Relation between the amount of chrome (Cr_2O_3) combined to blue shark leather and its hydrothermal shrinkage temperature (T_s).

○, Cr_2O_3 . ⊕, T_s .

1) pH の影響については (Fig. 11), 鞣液の pH は鞣製後低下することが認められている。鞣製中 pH 3.0 以下で処理される場合が多いから皮は当然酸膨潤を起すのであろうが、越智(1933)⁴⁰、高橋(1957)⁷³ および BOWES, MITTON (1955)等⁸⁴ がいうように食塩を添加することによって、殆どみとめられなかったことは食塩の効果が相当あるものと云える。

2) Cr_2O_3 の結合量は (Fig. 11) 次亜硫酸ソーダ(ハイポ)60%を用いて還元した鞣液の場合

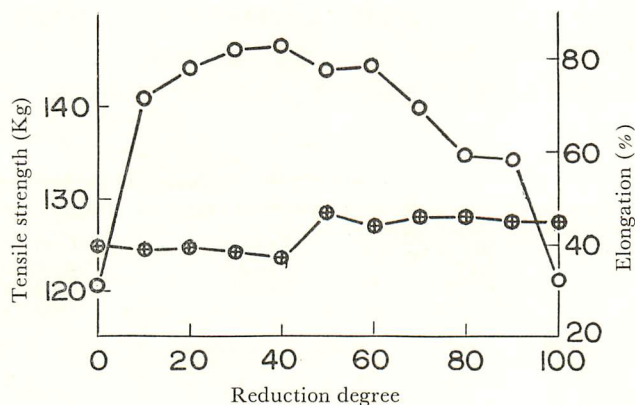


Fig. 13. Tensile strength and elongation of shark leather tanned in sodium thiosulphate-chrome alum solution.

○, Tensile strength ⊕, elongation

合が最高であり、（ここまでは大体 pH の上昇に順応するような傾向を示す）ハイポ量が50～60%で pH 3.0 前後に調製された鞣液が、結合量の点では良好のようである。

3) Ts の部 (Fig. 12) で判断すると、ハイポ30～40%を還元を使用したものが良く、50～60%までクロムの結合量は増大して行くのに反してハイポ量が40%を越えると Ts は明らかに下降する。この場合クロムの結合量と Ts の関係は、鞣液の還元度の影響の方が明らかに大きいと思われるのであるが、更らにこの点は後に吟味する。

4) 張力 (Fig. 13) については pH の低い程大きい傾向を示し、ハイポ60%以上の場合から急に下降をつづけて行く。

又クロムの結合量が増大しても、増力を示さず、反って pH の低い方、即ち還元度の低い方が大きい張力を示している。

5) 伸張の度合 (Fig. 13) はハイポ量10%の場合から40%までは原皮よりも小で、これは明らかに酸の影響による極く軽度の凝膠性を表したものと考えられる。50%の場合からは一時増大を示し、以後 pH の上昇にもかかわらず大体一定値を示した。

而して伸張度は張力とは相対関係を示すようである。即ち張力増大の部では伸張度は低下を示している。

以上1)～5)までを総合してみると、大体 pH 3.0 即ちハイポの使用量50%のものが、Cr-alum 還元の場合において全般条件を通じて良好のようである。

従ってその使用目的に応じて、剛直なもの、伸びの良きもの、或は Ts の高いもの等と適当な pH を選ぶべきであろう。

実験B-2 K-alum を浸酸代用とした皮に対する影響

ミョウバンなめしを先行して、次に他の鞣法を併用する複合鞣法の処理法をとり、ここでは浸酸の代りに K-alum なめしを施した試料を用いて、実験A同様にクロム鞣液の還元度が鞣革に及ぼす影響を求めると共に、浸酸による影響と対比してみるため実験することにした。

実験方法

試料調製；前実験B-1においての硫酸による浸酸液の代わりに，“2% K-alum (5%食塩を含む) 溶液 20ml を用いて1日間処理” 以外は全く同様に調製した。

測定方法；これも実験Aの場合と同様にした。その結果は Table 32, Fig. 14, 15および16のごとくである。

Table 32. Changes in pH of the tan-liquor and physical changes of the chromated blue shark leather. (Tanning by potassium alum liquor was employed in place of pickling)

Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O in Cr-alum solution wt. % to Cr-alum	Weight of raw skin (g)	PH in tan liquor		Combined Cr ₂ O ₃ (mg/g skin)	Tensile strength (Kg)	Elongation of 1cm wide leather(cm /5cm leather)	Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) (°C)
		Before tanning	After tanning				
0	3.08	1.15	1.43	23.3	30	1.2	73
10	3.11	1.40	2.10	19.9	36	1.0	96~97
	3.05				33		
20	2.85	2.05	2.50	32.1	34	0.8	92~97
	2.83				32		
30	3.39	2.60	2.90	33.3	44	1.3	93~95
	3.06				42		
40	3.09	3.00	3.00	39.0	48	1.4	94~97
	3.50				48		
50	2.90	3.10	3.23	46.2	48	1.1	90~97
	3.00				44		
60	2.75	3.25	3.20	63.9	48	0.7	90~95
	2.98				40		
70	2.73	3.28	3.28	69.4	48	0.8	87
	2.63				40		
80	3.09	3.30	3.25	58.2	42	0.6	83
	2.87				40		
90	2.71	3.35	3.35	46.1	36	0.6	79~81
	3.31				44		
100	2.87	3.35	3.35	9.0	34	0.6	79

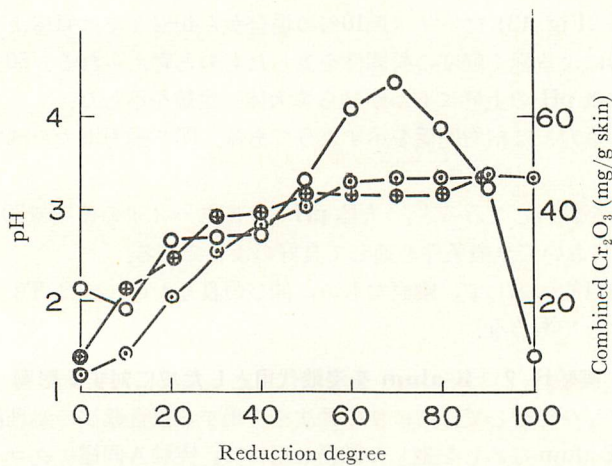


Fig. 14. Change in the amount of combined chrome in the leather and the pH value of chrome tan-liquor.

○, Amount of combined chrome (Cr₂O₃). ⊙, pH of tan liquor before tanning.
⊕, pH of tan liquor after tanning.

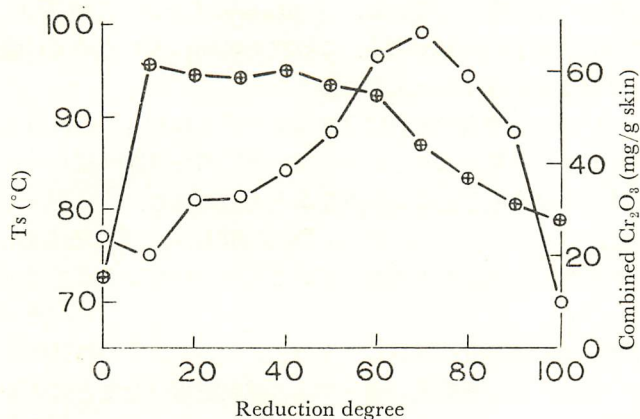


Fig. 15. Relation between the amount of combined chrome (Cr_2O_3) and the hydrothermal shrinkage temperature (T_s) of blue shark leather. (Tanning by potassium alum liquor was employed in place of pickling.)
○, Cr_2O_3 . ⊕, T_s .

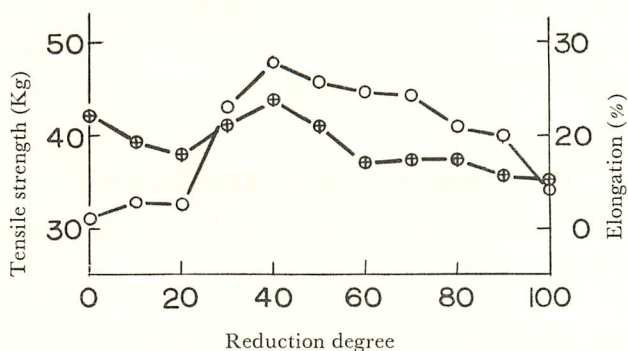


Fig. 16. Tensile strength and elongation of blue shark leather tanned in sodium thiosulphate-chrome alum solution.
○, Tensile strength. ⊕, Elongation.

実験結果および考察

以上の如く K-alum 溶液にて浸酸に代えた皮をクロム鞣製した結果については、

1) pH の影響について (Fig. 14), 鞣液の pH は浸酸皮鞣製の場合 (実験A) と異なっており、鞣製後の pH が高い傾向を示すが、ハイボ量40%以上を用いて還元したものは何れも鞣製前後の pH 変化は殆ど認められない。

そして pH 3.0~3.25においてクロム結合量の山が見られた。

2) Cr_2O_3 の結合量 Fig. 14 は、前の浸酸皮を用いた場合 (Fig. 11) と比べて大体2倍量以上を示した。このことは本実験では皮重量に対して、約2倍量の鞣液量を用いたことにもよるものであろうが、それによる結合のほかに皮そのものが、K-alum という複塩による微酸性を保有し、一方ではクロム鞣液の pH は3.0以上であるので、或は Al と Cr の置換作用が行われるのではないかと思考される。

3) T_s の部 (Fig. 15) では、ハイボ量が10%, 20%でもその T_s は90°C を越えて、浸酸

皮による場合とは著しく趣を異にしている。又 pH 3.0 以下のときが 90°C 以上となっているが、それ以上ではやや低下を示して来る。これはその間に Cr の錯塩が種々できるので、これらが影響するのではなからうかと思われる。

一般にクロームの結合量が適当であれば良好な革が得られるといわれるが、Fig. 16 を参照してみても、クローム結合量と Ts との間には、比例的な関連は認められなかった。このことは或は鞣液濃度又は鞣液量などによる影響かと考えられる。

又 K-Alum で処理した皮によるものはその Ts が 90°C 以上となるものが多いのに反して、浸酸皮によるものは、それよりも遥かに低いことは、浸酸は皮に相当損傷を及ぼすものと推察される。

4) 張力 (Fig. 16) は、浸酸皮を鞣製した場合と比較して、その約 $\frac{1}{3}$ 程度の脆弱さを示した。このことについては、或は製革後の過乾による試料を用いたことによるかとも考えたが遥かに劣ることは明かである。その成績はハイボ量40%を用いた場合に最高を示し、以後、ハイボ量を増すに伴って漸減する。このハイボ量40%使用の部では pH 3.0 附近であって、それ以下の pH ではクロームの結合量が増大を示すのと反対のようである。

5) 伸張の度合 (Fig. 16) は、これも張力の場合と同様にハイボ量40%の時が、最高を示し、大体張力に順応する傾向を示している。しかし伸張性はミョウバンなめしの性質からみて、もっと大きいものとの予想に反した結果である。

そして浸酸皮の場合よりも遥かに劣る。その傾向はクロームの結合量の少ない前半の方が著しい。

III. 鞣液濃度および液量が鞣革に及ぼす影響

前実験 (II-A) では、鞣液の鞣皮性等に関して、鞣剤の還元度について求めた。その結果のうちで、クロームなめしは耐熱性をも有すべき特長については、特筆すべき結果は窺えなかった。

その理由としては、鞣液の濃度および液量等が、相当支配的条件となるのではないかと考えられる。そのために従来この種の報告が多いが本実験では、クロームの結合量と Ts との関係に重きをおいて検討することにした。

実験A 鞣液中のクローム量を一定とし、液量を変化せしめた場合、革の性質の変化

鞣液中のクローム量を一定とし、その液量を異にして用いた場合の鞣革の物理的性質の変化を求めることにした。

そして Ts について、前実験 (II-B-2) では浸酸皮よりの鞣製結果が、K-alum によった浸酸代用皮鞣製結果よりも低位にあったことについての再検討にも資したいと思う。

実験方法

試料調製；アオサメ皮を 7.0×1.5cm に切断し、6日間石灰漬を行い、水洗後 1%塩化アンモニヤ液で脱灰、2%硫酸 (5%食塩を含む) 液で浸酸処理を 5時間行い、これを引上げて一夜放置した。

鞣液調製；鞣液は前実験では、Cr-alum 重量に対し、ハイボをその 30~40%量用いて還元した鞣液で浸酸皮を処理したときの Ts が高く、革としても良好だったので、本実験でも Cr-Alum 10g にハイボ 4g を用いて還元を行った後これを 50ml として原液とした。原液

の Cr_2O_3 量はその 100ml 中 2.5225g である。

この原液 10ml ずつに水を加えて次のごとく鞣液を調製した。即ちその液量をそれぞれ皮重量の2, 10, 20および50倍容量となし, その中の Cr_2O_3 量は 252.25mg と一定にし, 食塩を 5%液となるよう加えた。

測定法；鞣液浸漬を3日間行い, 重炭酸ソーダにて中和を行って革としたものについて前実験同様にして物理的測定をした。

その結果は次の Table 33, Fig. 17 および 18のごとくである。

Table 33. Effect of the volume of tan liquor on the tannage*.

Weight of raw skin (g)	Tan liquor			pH	Combined Cr_2O_3 (mg/g skin)	Tensile strength (Kg)	Elongation** (cm)	Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) (°C)
	Volume (ml)	Relative volume to weight of skin	Cr_2O_3 (mg/ml)					
3.075 2.720	0					16.3	3.5	35
2.224 2.564	9.5	2	26.6	3.18	9.9	31.3	4.5	82
2.645 2.494	51.4	10	4.9	3.10	19.0	23.8	4.0	78
2.476 2.475	99.0	20	2.5	3.10	20.5	28.0	3.8	71
2.736 2.281	250.5	50	1.0	3.10	25.7	24.0	3.8	64

*, Blue shark leather

** The figures represent the stretch in 5cm × 1cm leather.

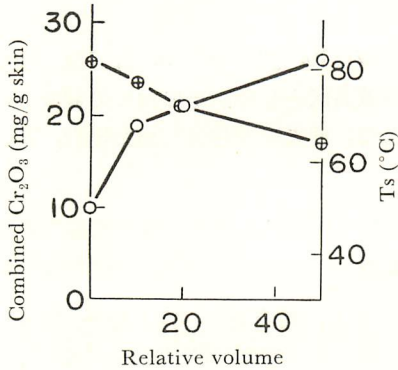


Fig. 17. Amount of the combined chrome and hydrothermal shrinkage temperatures (Ts) of blue shark leather tanned in the various volumes of tan liquor.

○, Cr_2O_3 . ⊕, Ts.

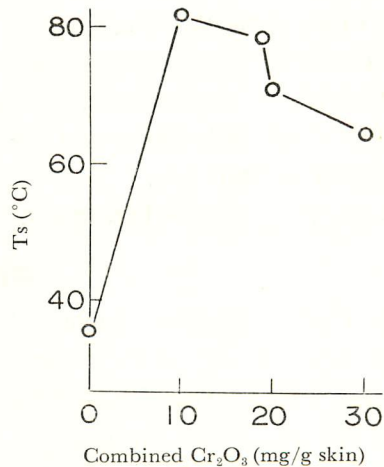


Fig. 18. Amount of the combined chrome (Cr_2O_3) and hydrothermal shrinkage temperature (Ts) of blue shark leather.

実験結果および考察

1) Cr_2O_3 結合量は Table 33および Fig. 17 に示すように, 鞣液容量の倍数2, 10, 20, 50倍量の順を追うて増加を示した。鞣液中のクロム鞣剤の絶対量は何れも一定であるから,

倍数が大であるだけ、稀薄鞣液であるにもかかわらず、その結合量が増大を示すことは、濃厚なものによりも、濃度の小さいものに浸漬する方が Cr_2O_3 は吸着され易いものと考えられる。

2) Ts と Cr_2O_3 結合量との関係は Fig. 18 のごとく、結合クローム量が多くなるに従い、反って Ts は漸次低下の傾向を示した。この現象は前実験 (II-B-1) においてもみられたところである。

従ってこれは、浸酸時における酸の影響、鞣液の pH および鞣液濃度等に関係ある結果だとのみは決して考えられない。

SYKES (1955)⁸⁵⁾ は、コラーゲンのカルボキシル基とクロームの関係、それに関連して耐熱性について実験し、さらにクロームの結合量にはクローム錯塩の配位子の数および種類が著しい影響を及ぼすと報告している。このことから皮の本質であるコラーゲンが、反応塩基のクロームに対する挙動が大きく影響するものと考えられる。

実験B 鞣液濃度 (Cr_2O_3) が鞣革の性質に及ぼす影響

前実験Aで鞣液の Cr_2O_3 含有量は一定とし、液量を変化せしめて、それが鞣革に及ぼす影響を調べ、液量が多くなると Cr_2O_3 の結合量が増大し、 Ts は低下することを観察した。ところで鞣液量が一定で、その Cr_2O_3 量が増加した場合には、如何なる結果をみるかについて検討することにした。

実験方法

試料調製；アオサメ皮を $7.0 \times 1.5 \text{ cm}$ に切断し、石灰漬、脱灰および浸酸処理のすべては前実験Aと同じ。

鞣液調製；Cr-alum をその 40% に相当するハイポにて還元したものを原液とした。原液中の Cr_2O_3 量は 2.94% である。

鞣液使用量を皮重量の 20 倍容と定め、その濃度は原液は 10、次いで 7, 5, 2, 1 倍と逆に水で稀釈して、それに 5% 液となるよう食塩を加えて鞣液各区とした。その他皮の鞣液への浸漬等すべて前実験A (鞣液中のクローム量を一定として、液量を変化せしめた場合、革の性質の変化) と同様にした。

その結果は Table 34, Fig. 19 および Fig. 20 のごとくである。

実験結果および考察

1) Cr_2O_3 の結合量は、Table 34 および Fig. 19 の如く、鞣液量が一定の場合、 Cr_2O_3 量が多くなるに従って、鞣皮の結合量は多くなって行くが、ある程度、 Cr_2O_3 量が多くなると (すなわち 3.0% 前後までは——本実験では 2.94%) 減少の傾向である。

2) Ts については、耐熱温度 (Ts) とクローム結合量との関係では、(Fig. 19) 結合量が増大すると、 Ts も高くなって行くが、これも鞣皮中の Cr_2O_3 量が 3.0% 位に達すれば僅かながら低下する。

3) 張力および伸張の度合については、クローム結合量 2.0% 時よりは徐々に低下を示すようである。

以上を総合すると沢山等 (1937)⁸³⁾ は、1.5~2.0% 量の Cr_2O_3 が結合せられたものが良好な革として得られると述べているが、魚皮の場合も同様のようである。

Table 34. Effect of the chrome concentration of tan liquor on the tannage*.

Weight of raw skin (g)	Volume of liquor (20 times of skin weight) (ml)	Tan liquor		Combined Cr ₂ O ₃ (mg/g skin)	Tensile strength (Kg)	Elongation** (cm)	Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) (°C)
		Cr ₂ O ₃ (mg)	Cr ₂ O ₃ (mg/ml)				
2.511	85	294.2	3.46	9.8	25.0	2.0	87~94
2.101		(a)			28.5	2.0	
2.199	90	588.4	7.31	17.7	22.0	4.0	88~99
2.313		(2 a)			32.0	4.8	
2.183	85	1471.0	17.3	44.1	34.5	3.5(7.1)	96
2.097		(5 a)			36.0	6.8	
1.913	88	2059.4	23.4	61.4	28(38)	2.1(4.1)	99
2.533		(7 a)			43.0	4.1(7.2)	
2.297	93	2736.1	29.4	50.7	35.0	4.1	93~99
2.377		(9.3 a)			32.0	3.1	

*, Blue shark skin

** The figures show the stretch of leather of 5 cm x 1 cm. a in parentheses shows the relative unit of volume.

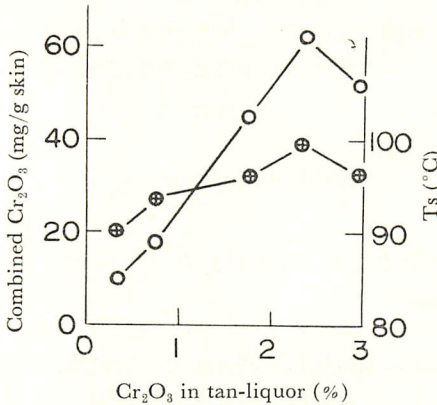


Fig. 19. Combined Cr₂O₃ and hydrothermal shrinkage temperature (Ts) of blue shark leather in relation with Cr₂O₃ concentrations in tan-liquor.

○, Combined Cr₂O₃. ⊕, Ts.

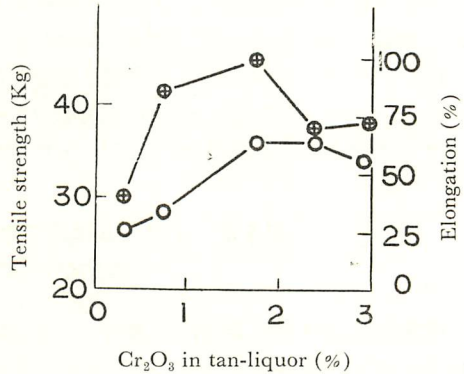


Fig. 20. Tensile strength and elongation of shark leather tanned with various concentrations of chromate.

○, Elongation ⊕, Tensile strength

IV. 小 括

魚皮クローム鞣製における鞣製条件を検討した結果を小括すれば；

1. 脱灰および浸酸時に溶出するアミノ酸について、

a. 脱灰液に対するビュウレット反応は陰性であった。脱灰液の濃縮物にニンヒドリンを反応せしめたところ陽性であったが、二次元ペーパークロマトグラフィで調べたところ、アルギニンおよびグルタミン酸と思われるスポットのみが得られた。

b. 浸酸液中の溶出アミノ酸もペーパークロマトグラフィで調査したが、僅かにチロシンおよびアスパラギン酸と思われる呈色をみた。

以上の結果から脱灰及浸酸時において皮は殆んど安定だと思われる。

2. クローム鞣法におけるクローム剤の還元度と pH との関係について
Cr-alum を、ハイポにて還元した鞣液を試料としたが、ハイポ量が Cr-alum に対し70% (重量比) に達するまでは、pH は徐々に上昇する。
ハイポ量80%以上では殆ど一定値を示した。
3. クローム鞣液の還元度が鞣革に及ぼす影響について
クローム鞣液は Cr-alum をハイポで還元して調製した場合、ハイポ量60%を用いて還元した pH 3.0~3.25 が諸条件を検討した結果最も好適のようである。但しクローム結合量と Ts (耐熱温度) との間には比例的関連は認め難い。
又 K-alum を浸酸代用とした複鞣法による場合はクローム結合量および Ts は硫酸浸漬皮よりは、増大したが、反対に革としての物理的な性質は劣った。
4. 鞣液濃度および液量が鞣革におよぼす影響について
鞣液量が一定の場合、 Cr_2O_3 量が多くなるに従って鞣皮の結合量は増大するが、その限度は鞣皮中の Cr_2O_3 量約3.0%までである。
Ts も Cr_2O_3 が鞣皮中に約3.0%に達すると僅かに低下を示す。
張力および伸張の度合は Cr_2O_3 結合量2.0%時より徐々に低下する。
特にクローム鞣液量および濃度が鞣革におよぼす影響については、結局浸酸時のコラーゲンの解膠すなわち Cr_2O_3 に対する活性基の挙動が大きく影響するように考えられ、 Cr_2O_3 の結合の経過あるいは Ts の関係は明確な結論は得られなかったが、今まで獣皮について云われていたことが魚皮についても適用できるようである。
以上を総合すると鞣皮中に 1.5~2.0%量クロームの結合した革が良好である。

第4章 クロー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^{63), 89)}

従来鞣製化学特に鞣製理論についての研究は不断に重ねられ日進月歩をみている。しかし、その化学的解明については、皮の主体をなすコラーゲンの構造が推定の域を脱していない今日、さらにその研究の要に迫られている。

筆者もまた、魚皮鞣製についての基礎的な研究をつづけて来たが、その基礎的研究もクロームの鞣皮性についての解明を必要とする段階に当然達した。

これらの解明に努力せられた先覚の集積については、最近先本 (1958)⁹⁰⁾ の主としてタンニン鞣についての詳細なる検討示唆があるが、クローム鞣についても夙に、STIASNY (1908) を初めとし、以来長年に亘って先覚諸権威によって試みられつつあるところで、WOOD (1908) は、クロームはコラーゲンの $-\text{COOH}$ 基と、タンニン $-\text{NH}_2$ 基と結合すると考え、THOMAS および KELLY (1926) は脱アミノ化を行った皮質はクロームの結合量が減少することにより、アミノ基がクロームを固着する重要な部分であると指摘し、又 GUSTAVSON (1926), (1942)⁵²⁾ も STIASNY 一派の考えの、クロームと皮との反応は、クローム錯塩中の水酸基とコラーゲンのペプチドの副価結合であることに大体同様な見解を有し、正の錯塩が $-\text{COOH}$ 基と負の錯塩は $-\text{NH}_2$ 基と結合するとしている。

これらの研究者の諸説は、何れも筆者既往の凡ての実験結果について肯定感を抱かしめるものであるが、その諸説の云うところの皮の本質であるコラーゲン体への影響を及ぼす所作

は、鞣液浸漬前の所作すなわち、前提所作中の石灰漬、脱灰および浸酸処理について概観するとき、既往の実験結果に徴しても、石灰漬時においての影響が最も大きいものと考えられる。

すなわち筆者の魚皮の安定性に関する実験⁶³⁾においても、石灰漬による皮蛋白質窒素形態の変化について検討した結果、生皮の石灰漬処理中にその皮蛋白質が、その構造の変化をきたし、鞣剤との結合に最も大きい何らかの影響を与えるものと推論してきたことに従い、改めて本実験を行うことにした。

そこでサメ皮および兎皮等を用いて、石灰漬処理をなし、アミド態窒素の変化を調べると同時に、鞣剤の結合量および熱収縮温度 (Ts) 等について検討し、併せて石灰皮にエステル処理を施して、これが実証を試みた。

従って以下は石灰漬処理による鞣革の性質の変化についておよび石灰皮のエステル処理によるクロム・イオンの反応について実験考察を記すのである。

I. 石灰漬処理による鞣革の性質の変化について

実験方法

1 試料調製および石灰漬

新鮮なる青サメ皮を用い、十分に水洗し適当な大きさに切断して、飽和石灰液に各区分（浸漬日数別）に分けて、 $18 \pm 2^\circ\text{C}$ に浸漬放置した。

石灰漬を終った皮は十分に水洗を行った。

2 アミド態窒素

水洗した皮は、塩酸による加水分解後常法に従って定量を行い、生鮮物として表わした。

3 鞣製操作

石灰漬を終った皮を水洗、脱灰（1%塩化アンモニアによる）後、クローム濃度 (Cr_2O_3) 約1%の鞣液（重クローム酸カリをハイポにて還元した鞣液 (pH 3.2)）に5%液となるよう食塩を加えて浸漬し、 25°C 恒温函中にて5日間の鞣製を行った。

なお又補試の目的からクロム・アラムのハイポ還元鞣液 (pH 2.8) をも用いた。

以上による鞣革について、次の如き実験を行った。

(a) クロームの結合量⁵⁰⁾

鞣製の終った液の一定量を採り、過酸化ソーダにて酸化後、濃塩酸、沃度カリを加え、澱粉液を指示薬としてハイポ溶液で滴定し、革1gに対する結合 Cr_2O_3 量を測定した。

(b) 硫酸量 (SO_4)

(a)同様に鞣製後の液を用い、村田 (1943)⁵⁰⁾ の方法に従い、革1gに結合した硫酸量を算定した。

(C) 熱収縮温度 (Ts)

種々測定法が示されているが、ここでは、薄い革の一片をビーカーの中に懸垂せしめて、これを静かに熱し、革が収縮彎曲し始めんとする時の温度をもって表わすことにした。

それらの結果は次の如くである。

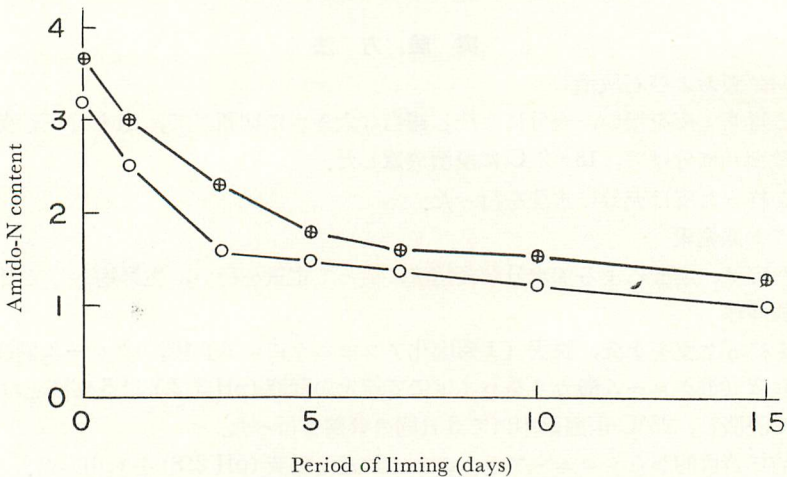
実験結果および考察

1. 石灰漬処理による皮中のアミド態窒素の変化

Table 35. Change of amido-N content in the skin during the process of liming.

Period of liming (days)	Amido-N content		
	Blue shark skin		Rabbit hide
	A	B	
0	3.2	2.8	3.7
1	2.5	2.5	3.0
3	1.6	2.0	2.3
5	1.5	1.8	1.8
7	1.4	1.5	1.5
10	1.3	1.0	1.5
15	1.0	1.0	1.3

$$*, \text{ Amido-N} = \frac{\text{Amido-N}}{\text{Total-N in raw skin}} \times 100$$

Fig. 21. Change of amido-N content during the process of liming. The amount of amido-N is expressed as amido-N/total-N in raw skin $\times 100$.

○, Shark skin. ⊕, Rabbit hide.

先きに魚皮の石灰漬による皮蛋白質窒素形態の変化については、1-II-C⁶³の部で、石灰漬処理によるコラーゲン窒素の変化について検討した如く、石灰漬によって、石灰液中のアンモニヤが増加し、皮中のアミド態窒素が減少することを示した。

Table 35 ならびに Fig. 21 に示すごとく、皮のアミド態窒素は初めは約3% (アミド態窒素/全窒素 $\times 100$) 位であるが、石灰漬の処理日数と共に次第に減少 (約1%となる) することを重ねて認めた。

又これは陸上皮即ち兎皮についても同様な傾向を示した。

このことは、コラーゲンのデカルボン酸残基のアミド結合の水解を意味するものと考えられる。

またアルカリ処理によって、アスパラギン酸、グルタミン酸およびフェニルアラニンが、

末端基として現われて来ると BOWES等 (1953)⁹¹⁾が報告しているように、極めて僅かではあるがアミノ酸の結合に変化のあることからして、皮繊維構造の結合も当然破壊乃至は変形することが想像される。

2. 石灰漬処理による鞣革のクローム結合量、硫酸量並びに熱収縮温度の変化

a) クロームの結合量および硫酸量について、Table 36, Fig. 22, Table 37 および Fig. 23の各々について考察すると、石灰漬処理日数と共にクロームおよび硫酸の結合は何れも増加することが認められた。このことは、石灰漬(アルカリ)処理によって、既述のアミド態窒素の減少との関連からして、ヂカルボン酸残基のアミド結合が水解され、より一層活性的な $-COOH$ になるために三価のクローム・イオンに対して正の反応性を示す結果ではないかと推量した。

b) 熱収縮温度 (Ts) について；

一方 Ts については、Table 38 および Fig. 24 によれば、左程の変化は認められなかったが、処理日数が1週間以上経過すると、クローム量をはじめ Ts も共に下降する傾向を示した。

このことは、皮コラーゲン蛋白質の崩壊の惹起を示唆するものと思し、兎皮、サメ皮と

Table 36. Changes in the amount of combined chrome in the leather with respect to the length of liming time.

Period of liming (days)	Combined Cr_2O_3 (mg/g skin)		
	Blue shark skin		Rabbit hide
	A	B	
0	12.0	18.0	8.0
1	19.5	22.0	9.0
3	20.0	24.5	12.0
5	20.0	28.0	14.5
7	23.0	30.0	16.5
10	20.0	28.0	22.0
15	21.5	28.0	25.0

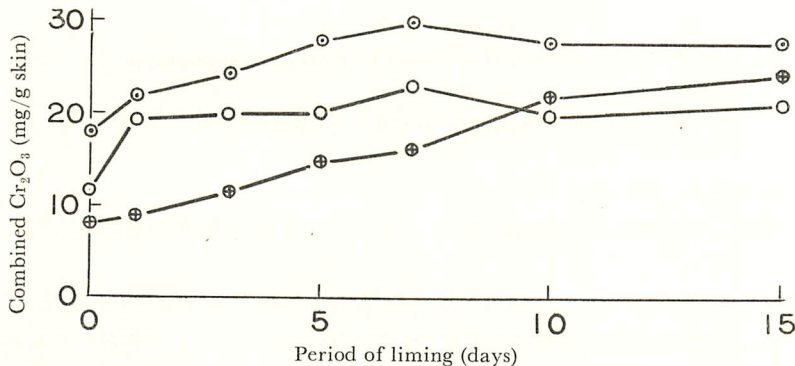


Fig. 22. Change in the amount of combined chrome during the process of liming.

○, Shark skin (A). ⊙, Shark skin (B). ⊕, Rabbit hide.

Table 37. Changes in amount of sulphuric acid in the leather relating to the length of liming time.

Period of liming (days)	Fixed SO_4' (mg/g skin)		
	Blue shark skin		Rabbit hide
	A	B	
0	35.0	47.5	49.5
1	38.0	50.0	52.0
3	41.0	50.0	63.0
5	45.0	53.0	76.0
7	49.0	52.5	80.0
10	50.0	47.0	80.0
15	48.0	47.0	78.0

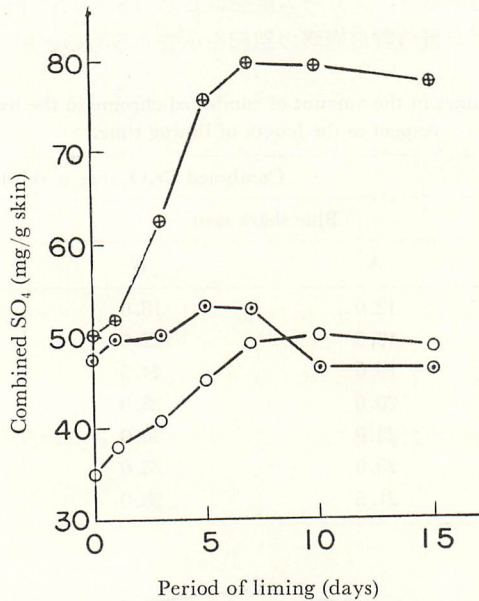


Fig. 23. Relation between the amount of combined sulphuric acid in the leather and the period of liming.

○, Shark skin (A). ⊙, Shark skin (B). ⊕, Rabbit hide.

も略同様な傾向を示している。

もっとも兔皮とサメ皮とは少異はあるが、これは組織的な相異に基くものだと考えられる。

以上のことから石灰漬は、クロームの結合を増大せしめるのに大きな役割を果すものと認められ、従ってこのような意味で魚皮についても石灰漬の重要性を強調するものである。

しかし乍ら、既述のように生皮特にサメ皮にあっては、長時間の石灰漬により、コラーゲン蛋白質が影響を受け易いから、その処理日数も、こうした意味から或る程度の制限を加えて、適切な日数としなければならない。

Table 38. Changes in hydrothermal shrinkage temperature relating to the length of liming time.

Period of liming (days)	Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) (°C)		
	Blue shark skin		Rabbit hide
	A	B	
0	85	79	84
1	85	79	84
3	87	80	87
5	87	82	87
7	88	84	89.5
10	86	80	87
15	86	80	84

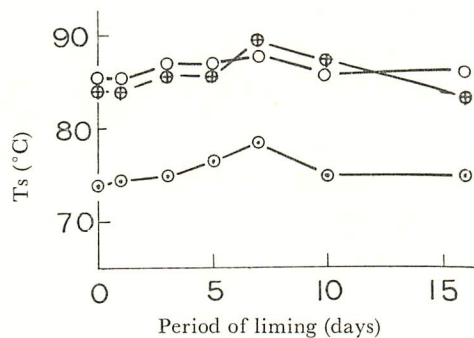


Fig. 24. Relation between the hydrothermal shrinkage temperature (Ts) of chrome-tanned leather and the period of liming.

○, Shark skin (A). ●, Shark skin (B). ⊕, Rabbit hide.

II. エステル化された石灰皮とクローム・イオンとの反応について

前記 I の結果では、石灰漬処理によって、皮に統合されるクローム量および硫酸量は共に増加する経過を認めた。

これは石灰漬によりコラーゲンのデカルボン酸残基のアミド結合等が水解された結果だと推定したのである。

即ち諸説のように、遊離カルボキシル基が三価のクローム・イオンに対して正の反応性を示すものであろうと推定した。さらにそれでは、カルボキシル基をエステル化することによってこうした推定がある程度実証し得るのではないかと想定して本実験を行うことにした。

実験方法

1. 試料調整および石灰漬

前実験 A の場合と同様に処理した。

2. エステル化法

石灰漬を所定時間終了した皮を、水洗、脱灰（1%塩化アンモニウム液処理）、これを水洗後濾紙を用いて手で圧拭して、できるだけ水分を除き、皮 1g にメタノール 100ml、濃塩酸 1ml と皮の膨化を防ぐため、食塩 5g を加え、3°C にて 3 日間放置した。この皮を取

出して10%食塩水で膨潤を防ぎ乍ら数回洗滌した後、鞣製に移した。

3. 鞣製操作

従来筆者の実験結果⁶³⁾ (3-III) から魚皮の場合クロームが皮と結着し易くするためにクローム鞣液の濃度は或る程度稀薄な方が良く、革中に結合された Cr_2O_3 量は、生皮重量に対して1.5~2.0%のものが、Ts および張力等も良好なようであったので、本実験の鞣液濃度は約1% Cr_2O_3 、pH 3.2 のものを前実験 I 同様使用することにした。そしてエステル化皮は前記のように石灰皮を脱灰し、エステル化を施して、前記クローム鞣液(食塩5%液)に浸漬して鞣製した。鞣製期間は5日間、25°C 恒温函中で行い、これをエステル区処理革と表示する。

一方その対照とするため、石灰皮を普通クローム鞣法に従って鞣製した対照革を普通区処理革として表示することにした。

4. クローム量 (Cr_2O_3)、硫酸量 (SO_4) および熱収縮温度 (Ts) の測定

全て前実験 I の場合と同様にして測定した。但し補助実験の目的で鞣液を異にした。但し補助実験の目的で鞣液を異にした場合のものおよび漬浸時間等を変えた場合のものについては、それぞれ註記して表にした。

実験結果および考察

Table 39~41 ならびに Fig. 25~27 に示す如く、エステル化後鞣製したものは、クロームおよび硫酸の結合量は全く変化がなく、殆んど一定値を示した。しかも低い値に終始した。

一方 Ts においても、普通区処理革に比べてエステル処理区革の方は可成り低く、それが

Table 39. Changes in the amount of combined chrome on the esterified blue shark leather.

Period of liming (days)	Combined Cr_2O_3 (mg/g skin)			
	Normally processed leather		Esterified leather	
	A	B	A	B
0	12.5	12.0	10.0	10.4
1	16.5	16.0	10.0	10.0
3		16.2		10.5
5	17.0	16.0	11.0	11.2
7	18.0	18.0	12.5	8.7
10	24.0	24.0	10.0	8.6
13		25.0		9.8
15	25.0		10.0	

A, Tanned in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution that was reduced with sodium thiosulphate. (pH 3.2)

B, Tanned in Cr-alum solution which was reduced with sodium thiosulphate. (pH 3.2)

石灰漬処理日数とは関係なく、同じ様な傾向を示した。

このことは先に行った実験 (1-V) (1956)⁶²⁾ のオキシプロリンおよびアルギニンの石灰液中の変化の結果として、石灰漬経過に伴うと推察された Ts の変化の結果と符合するところで、これはコラーゲンの基本構造に関係する興味ある事柄と思考せられる。

以上の実験結果については、さらに一段と検討吟味すべきことは特に重複実験したとは

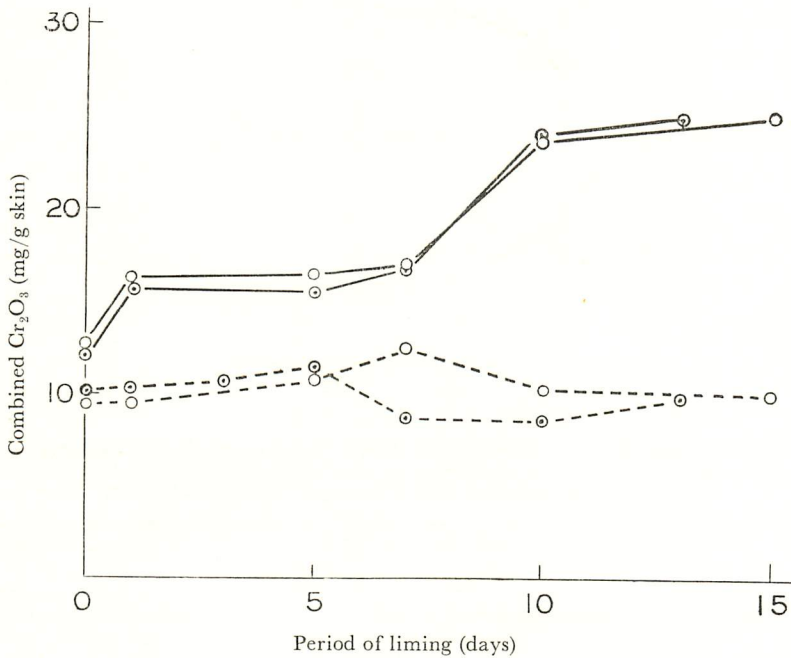


Fig. 25. Change in the amount of combined chrome in the esterified leather relating to the period of liming.

—○—, Normally processed leather A. —●—, Normally processed leather B.
 --○--, Esterified leather A. --●--, Esterified leather B.
 A, Tanned in potassium bichromate solution reduced with sodium thiosulphate.
 B, Tanned in chrome alum solution reduced with sodium thiosulphate.

Table 40. Change of sulphuric acid content in the esterified blue shark leather.

Period of liming (days)	Fixed SO ₄ ' ₄ (mg/g skin)	
	Normally processed leather	Esterified leather
0	40	24
1	45	24
5	49	18
7	49	18
10	50	18
15	50	18

謂え、完全にエステル化が行われたか否か、又その操作、処理方法等についても一段の検討を行うと共に、メトキシ基等を定量すること等尚ほ究明の余地を多々残すものと思う。

何れにしても、本実験からカルボキシル基が三価のクロムイオンに対して、正の反応性を示すことが明らかに推察される。

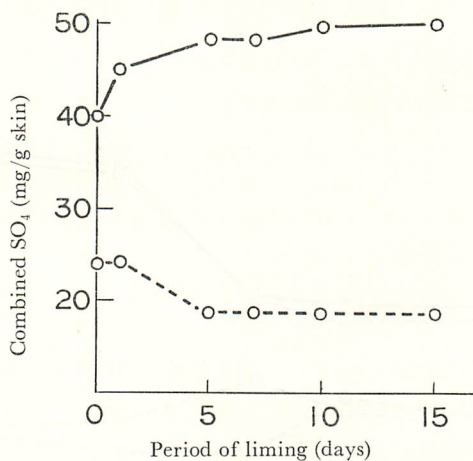


Fig. 26. Amount of combined sulphuric acid in the normally tanned leather and the esterified leather relating to the period of liming.

—○—, Normally processed leather. - -○- -, Esterified leather.

Table 41. Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) of the esterified blue shark leather.

Period of liming (days)	Ts (°C)			
	Normally processed leather		Esterified leather	
	A	B	A	B
0	70.1		50.0	
1	71.5		48.5	
5	70.0	64.0	47.0	48.0
7	75.0	65.0	47.0	48.0
10	70.0	68.0	46.5	46.0
13		68.5		44.0
15	69.0		46.5	

A, Tanned in $K_2Cr_2O_7$ solution that was reduced with sodium thiosulphate. (pH 3.2)

B, Tanned in Cr-alum solution that was reduced with sodium thiosulphate. (PH 3.2)

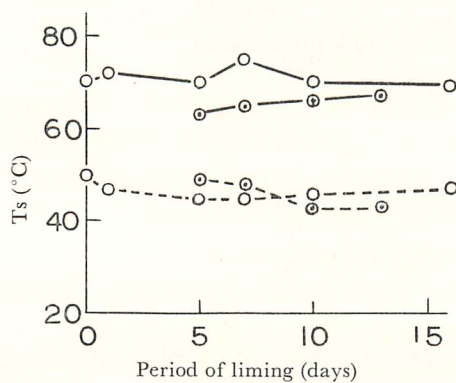


Fig. 27. Hydrothermal shrinkage temperature (Ts) of normally tanned leather and esterified leather relating to the period of liming.

—○—, Normally processed leather A. —●—, Normally processed leather B.

- -○- -, Esterified leather A. - -●- -, Esterified leather B.

A, Tanned with potassium bichromate solution. B, Tanned with chrome alum solution.

III. 小 括

魚皮について、その石灰漬による皮蛋白質窒素形態の変化について検討した結果、生皮の石灰漬処理中に、その皮蛋白質が、構造変化をきたし、鞣製剤との結合に最も大きい何らかの影響を与えるものと思われられる。

このことから、石灰漬をすることによって、皮中のアミド態窒素の減少がみられた。このアミド態窒素の減少との関連からして、チカルボン酸残基のアミド結合（ $-\text{CONH}_2$ ）が水解され、より一層活性な $-\text{COOH}$ になるために、三価のクロームイオンに対して正の反応性を示すのではないかとの推察から、これをエステル化処理によって検討してみることにした。

即ち魚皮（サメ皮）の石灰漬を行い、アミド態窒素量の変化を調べると共に、この石灰皮をエステル化して、これをクローム鞣製に導き、鞣剤（ Cr_2O_3 ）の結合量、結合硫酸量および熱収縮温度を求めて検討を行った。

その結果は、

1. 石灰漬処理をすることによって、皮中のアミド態窒素は最初は急に減少を示し、以後徐々に減少した。一方結合されたクローム量および硫酸量も最初は少々急に増大を示し、以後緩徐な傾向を示した。

2. エステル処理後の鞣製革はクローム（ Cr_2O_3 ）結合量、硫酸量（ SO_4 ）および熱収縮温度も、共に普通処理革に比べて相当低い値を示した。殊にその値は石灰漬日数の経過には関係なく、殆んど当初より一定値に近かった。

このことは明らかにカルボキシル基が凡そクローム・イオンとの結合に重要な役割を果していると思われる。

即ちカルボキシル基が三価のクロームイオンに対して、正の反応性を示すことが、本結果から察知し得られる。

第5章 総 括

水産皮はわが国にとって豊富な資源であるにもかかわらず、現在いたずらに廃棄にも近い処理が行われている。これを工用的に有効に利用するためには魚膠採取のほかに鞣革があげられる。

魚革資源としては、高橋豊雄等（1957）⁴⁾の調査のようにサメ皮についても、1940年834屯、1941年（開戦時）2350屯、そして1948年516屯という資源利用を示している。

その魚皮について化学的並びに物理的に基礎研究を行い硬蛋白質研究の一部に資し、有効かつ独自の製革方法を確立し、かつ水産物加工の理念にも副うことが必要だと考えて、これに役立つような数多くの知見を得たいと思って研究を進めた。

このような目的で魚皮、特に水産皮革資源として代表的なサメ皮を主としその諸性質およびこれらに関連する本源を鞣製工程に順応して考察した。

行った研究は次の4項目である。

1. 魚皮の石灰漬について
2. 鞣製工程中における魚皮中の脂質の変化について
3. クローム鞣製における鞣製条件の検討

4. クローム鞣製における魚皮とクローム・イオンとの反応についての一考察
以上の結果を総括すると;

I. 魚皮の石灰漬について

(1) サメ皮を石灰漬中、皮より分解溶出する窒素量は、液量にかかわらず処理時間に比例して増加する。その分解溶出窒素成分について、陸産皮である牛皮と対比して検討したが、両者とも蛋白質の一部はアンモニヤとして溶出する。

(2) アンモニヤ量の増加およびアミド態窒素の減少量については、魚皮は牛皮の2倍量に近い。

(3) 石灰皮中のアミド態窒素量、ジアミノ態窒素量は、僅かではあるが、減少を示し、モノアミノ態窒素量は増加の傾向を示した。サメ皮中のジアミノ態窒素残存量は、牛皮よりは僅かに多い。

(4) 石灰漬液中に分解溶出するアミノ酸の分布およびその消長を魚皮と牛皮を対照して、ペーパークロマトグラフィで定性したが、その石灰液中には大部分のアミノ酸が現われそのアミノ酸の分布は魚皮も牛皮も同様であることを明らかにした。

このことは先きに(第I章緒言)で述べた GUSTAVSON (1940)⁶⁰ の見解について高橋 (1957)⁴ が指摘するところの「牛皮と魚皮についての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、含有量或は配列順序等に何等かの差異がありそうに思われる」ことについては、そのアミノ酸の種類のみでは差がないものと思われる。(含有量には差がある様に推察される)

その溶出の消長は石灰漬の初期からグリシン、アスパラギン酸およびアラニンが顕著に現われこれらは遊離し易いことを明瞭に示した。皮コラーゲンの分解を示していると考えられるプロリンおよびオキシプロリンは、サメ皮では7~10日目では検出されたが、対照の牛皮では17日目において僅か乍ら検出された。このことは、牛皮に比してサメ皮の蛋白質は、極めて犯され易いことを明示した。

以上によればサメ皮の石灰漬期間は、7~10日迄が適当だと思われる。

溶出アミノ酸の分布はサメ皮も牛皮も同様ではあるが、検出成績から全体的にみて、サメ皮からは牛皮より速かに溶出する傾向にある。

(5) サメ石灰皮中のオキシプロリンおよびアルギニン量およびそれらの石灰液中への溶出量の定量結果からペーパークロマトグラフィによった定性結果が確認され、それらの皮中量は、EASTOE 等 (1957)⁵⁴ の結果と略一致した。そしてサメ石灰皮中のオキシプロリンおよびアルギニン量は7日目から急激に減少を示した。

(6) オキシプロリン量が Ts (熱収縮温度) に関係深しと推論せられている通り、コラーゲンが分解しない限り Ts の変化はない。又オキシプロリンは、石灰皮の崩壊寸前まで頑強に存在する。

(7) 石灰漬の効果を Ts に関係づけて、その Ts を鞣革まで追及してみたが、石灰皮の Ts は生皮よりは向上をみなかったし、脱灰皮はさらに低下を示したが、鞣製革の場合、その生皮、石灰皮よりも常に 30°C 以上の上昇結果を示し、複合鞣法によったものでは 100°C 近くを示した。

以上(1)~(7)のことは、石灰漬処理の効果は、アルカリ処理による夾雑蛋白質を除去し、将

来鞣剤の使用にあたり（第4章において考察）皮の本質コラーゲン体，即ちポリペプチッドの束を膨化，露出せしめ，やがてその側鎖ペプチッドに変化を与えて，鞣剤クローム等の反応，結合，吸着等に適するような重要素地をつくり，そして将来 Ts も向上する前提条件をなすものだと思われる。

即ち魚皮の場合は，牛皮よりも遥かに石灰漬の期間が短少で足りることを明かに示し得た。

II. 鞣製工程中における魚皮中の脂質の変化について

鞣皮についての脂肪に関する研究の多くは，アルデヒドの鞣皮性以外は主に鞣製助剤について行われている。

本来生皮中に存在する脂質，複合脂質の鞣製過程における変化等に関する研究は見当らないようである。

しかも魚皮の脂肪については，その生活に順応するためか，或はエネルギー代謝等にも関係があるためか一般に多脂であり且つ，高度不飽和酸よりなるもの多く，複合脂質も多いので，その酸化物または過酸化物をつくり，さらに分解してアルデヒド，ケトン，オキシ酸等の生成にも関連することが容易に推理される。このことが鞣製にまた魚膠の製造に影響をおよぼすものと考えて，こうした面の調査を行った。その結果は；

(1) 魚皮の鞣製に関して，その生皮中の脂質量の消長と浸酸処理等による化学的な影響について，主として多脂でその脂質が比較的安定と考えられるマグロ皮を用いて検討した。

a) 量的変化について；

生皮中の脂質類の量的な変化は，石灰漬中においては勿論，その石灰漬時間に比例するけれども，多脂のマグロ皮では，10%余程度の溶出しかみられず，意外にも少量であったが，石灰漬による膨潤皮は銚打ち等の物理的操作によって，さらに40%見当が脱除される結果をみた。

そしてなお皮中に残存する脂質類は，次ぎの浸酸処理時において脱水，収縮作用により，さらに滲出減少を来すことを明らかにした。

b) 燐脂質について；

魚皮のエーテル抽出剤による脂質中には，複合脂質も含まれていて，その複合脂質の約35%は燐脂質であった。そしてこの燐脂質の量は浸酸処理時に約6%の減耗をみた。

(2) この浸酸処理液は，明瞭な SCHIFF 反応を示した。又浸酸処理皮について Carbonyl value (C.V.) を検討した。そして明確に定量することができた。

その C.V. 定量値は，通じて皮中脂肪の含有量が減少をみたもの程逆に増大した。

(3) Plasmal の作用について

以上のことは，浸酸処理中に硫酸の作用によって燐脂質等の複合脂質から，Plasmal なる高級脂肪酸のアルデヒドを生じた結果だと推察した。

以上の経過の Plasmal の作用によって，即ちアルデヒド・ケトンの鞣皮性が生じて，一種の“酸なめし”としての効果を収めているものと思う。

この Plasmal 化の効果が得られることは，浸酸によるクローム鞣法が特に多脂である魚皮には好適であろうと思われる。

III. クローム鞣製における鞣製条件の検討

(1) 脱灰および浸酸時に溶出するアミノ酸は、ペーパークロマトグラフィで調査したところ、脱灰液においては、アルギニンおよびグルタミン酸の呈色を認めただけであり、浸酸液については、僅かにチロシンおよびアスパラギンと思われる呈色をみた。

これは要するに脱灰および浸酸時においては、皮は殆ど安定であることを示している。

(2) クローム鞣液の還元度と pH との関係は、Cr-alum をハイポにて還元せる鞣液については、ハイポ量が、Cr-alum 量に対し70%に達するまで pH は徐々に上昇する。ハイポ量80%以上では殆ど一定値を示した。

(3) クローム鞣液の還元度が鞣革に及ぼす影響については

a) クローム鞣液は Cr-alum をハイポにて還元した場合には、ハイポ量60%を用いて還元した pH 3.0~3.25 が最も好適のようである。

b) クロームの結合量と Ts (耐熱湿度) との間には比例的な関連は認め難い。この点については、SYKES (1955)⁸⁵⁾ による報告説明が首肯される。

c) K-alum を浸酸代用とした複鞣法によるときは、硫酸浸酸皮よりは、クロームの結合量および Ts は共に増大したが、革としての物理的性質は反対に劣った。このことは究明の余地を残した。

(4) 鞣液濃度および液量が鞣革におよぼす影響については

a) 鞣液の液量が一定である場合、Cr₂O₃ の量が多くなるに従ってクロームの結合量は増大するが、その限度は鞣皮中に Cr₂O₃ 量が3.0%までである。

b) 鞣液中の溶存鞣皮性クローム量を一定にした場合は、これを稀釈した鞣液に浸漬した方が、即ち濃度を低くした方が、クロームは皮に結合され易い。

c) 張力および伸張の度合は、Cr₂O₃ 結合量2.0%時より徐々に低下する。

以上を総合するときクロームの結合量は、鞣皮に対し、Cr₂O₃ として1.5~2.0%量結合した革が良好であって、これは獣皮の場合と同様である。

IV. クローム鞣法における魚皮とクロームイオンの反応についての一考察

魚皮(サメ皮)の石灰漬において、皮蛋白質窒素形態の変化を検討したが、皮中のアミド態窒素の減少がみられた。

このアミド態窒素の減少をみる関連からして、デカルボン酸残基のアミド結合が水解せられ、より一層活性な-COOHになるために、三価のクロムイオンに対して、正の反応性を示す結果が生ずるのではないかとの推察から、これを皮のエステル化処理によって検討した。

(1) エステル化処理について

石灰皮をエステル処理して、これをクローム鞣製に導き、鞣剤(Cr₂O₃)の結合量、結合硫酸量および熱収縮温度(Ts)を求めた。

その結果は、石灰漬処理により、皮中のアミド態窒素は、最初は急に減少を示し、以後徐々に減少した。

一方結合されたクローム量および硫酸量も最初はやや急に増大を示し、以後ゆるやかな傾向を示した。

エステル化処理後の革は、クローム(Cr₂O₃)結合量、硫酸量およびTsもともに普通処理の革に比べて相当低い値を示した。

殊にその値は、石灰漬日数の経過には全く関係なくほとんど最初より一定値に近かった。

(2) このことは明らかに、カルボキシル基が、凡そクローム・イオンに対して、有役な役割を果しているものと思われる。

即ち、カルボキシル基が、凡そ三価のクローム、イオンに対して、正の反応性を示すということは、本実験から察知し得られる。

以上の通り、魚皮鞣製の基礎的な研究も帰るところは、クローム鞣製の場合、クロームの鞣皮性およびその鞣製についての化学的説明を必要とする。

即ち石灰漬中におけるコラーゲン窒素の変化は、皮蛋白質の構造変化を示し、クローム・イオンの結合に有役なる結果をもたらすものと解明した。

本研究を遂行するに当り終始実験に御努力を頂いた永吉秀夫氏および西元諄一氏、それに御支援を頂いた大城善太郎氏、太田冬雄氏および大山重信氏ならびに原料皮を供与された前迫米吉氏の各位に深甚なる謝意を表す。なお、研究費の一部は文部省科学研究費および財団法人鹿児島大学援助会援助金より支弁した。付記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) KELLY, J. P. (1920) : *Pacific Fisherman*, **18** (12), 24-42.
- 2) TURRENTINE, J. W. (1913) : *U. S. Dept. Agr. Bull.*, **2**.
- 3) TURRENTINE, J. W. (1915) : *U. S. Dept. Agr. Bull.*, **150**.
- 4) 高橋豊雄外4名 (1957) : 東海区水産研究所報告, (15), 95-238.
- 5) 五十嵐彦仁 (1943) : 北海道水試旬報, **567**, 7-10.
- 6) 菊地 健 (1914) : 水産講習所報告, **10**(2).
- 7) KNUDSEN, H. (1885) : *U. S. Fish. Comm.*, **5**.
- 8) PROLLIUS, F. (1883) : *Dingle. Polyt. J.*, (249), 425.
- 9) SIMMONDS, P. L. (1883) : "Industry and Art", (London).
- 10) OKUDA, Y. (1916) : *J. Coll. Agr. Imp. Univ.*, **5**, 355-363.
- 11) 越智通秋 (1933) : 水産学雑誌, (36), 101-116.
- 12) 山田紀作 (1942) : 南洋水産叢書, 第10輯.
- 13) RUDOLF, K. (1923) : *Mikroskopische Anatomie Wirbeltiere*, **5**, 611, 641, 659-669.
- 14) 寺尾 新 (1941) : 日本学術協会報告, **16**(1), 88.
- 15) 田所哲太郎・西田正男 (1940) : 工業化学会誌, **43**(9), 678-9.
- 16) 田所哲太郎・西田正男 (1940) : 工業化学会誌, **43**(10), 762-3.
- 17) 田所哲太郎・西田正男 (1941) : 化学と機械, (7).
- 18) COBB, J. N. (1915) : *Bureau Fisheries Rept.*, (4).
- 19) GREEN, E. H. and R. W. TOWER (1901) : *U. S. Fish. Comm. Bull.*, (21), 97-102
- 20) STEVENSON, C. H. (1903) : "Aquatic Products in Arts and Industries", (New York).
- 21) WILSON, J. A. (1923) : "The chemistry of leather manufacture", (New York).
- 22) BENNET, H. G. (1910) : "The manufacture of leather", (London).
- 23) LAMB, M. C. (1907) : "Leather Dressing", (London).
- 24) PROCTER, H. R. (1922) : "The principles of leather manufacture", (London).
- 25) ROGERS, A. (1918) : *J. Am. L. L. C. A.*, **13**, 528-530.
- 26) ROGERS, A. (1919) : *Chem. Eng., U. S. A.*, **27**, 135-6.
- 27) ROGERS, A. (1922) : *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 293.
- 28) ROGERS, A. (1922) : "Practical Tanning", (New York).
- 29) 丸山文夫 (1919) : 水産学雑誌, (19), 32-37.
- 30) 藤村誠太郎 (1921) : 台湾水産誌, (63), 27-33.
- 31) 深山義道 (訳) (1924) : 水産研究誌, **19**(6), 240-42.

- 32) 深山義道 (訳) (1924) : 水産研究誌, 19(11), 401-4.
- 33) 松尾靈彦 (1926) : 水産界, (518), 49-52.
- 34) 松尾靈彦 (1911) : 水産研究誌, 6(2), 3-8, (3), 1-3.
- 35) 松尾靈彦 (1912) : 水産動物皮製革法, 水産文庫, 7(2).
- 36) 森川喜作 (1919) : 札幌農林学会報, 11(50), 123.
- 37) 寺田重雄 (1922) : 水産学雑誌, (25), 1-4.
- 38) 平松基治郎 (1930) : 兵庫水試報, (43), (44).
- 39) 越智通秋 (1933) : 水産公論, 21(7), 10-17.
- 40) 越智通秋 (1933) : 北海道鮭鱒彙報, 5(3), 513.
- 41) 深山義道・小坂部勇 (1935) : 水産製造学会誌, 3, 10-15.
- 42) 大田 広 (1938) : 南洋水産, 4(7), 27-29.
- 43) 大田 広 (1938) : 愛媛水産事報.
- 44) 大田 広 (1939) : 愛媛水産事報.
- 45) 大田 広 (1940) : 愛媛水産事報.
- 46) 越智通秋 (1939) : 水産学雑誌, (43), 31-60.
- 47) 海原伊予・新井農夫男 (1941) : 京都市工業研究部報告, 23.
- 48) 山田紀作 (1941) : 水産試験調査報告, 8, 59-62.
- 49) 沢山 智 (1942) : “鞣製工業実験法”, 205, (共立出版社).
- 50) 村田喜一 (1943) : “皮革実験法”, 374, (弘道閣).
- 51) McLAUGHLIN, G. H. and E. R. THEIS (1924) : *J. A. L. C. A.*, 19, 428.
- 52) GUSTAVSON, K. H. (1942) : *J. Soc. Leather Trades Chem.*, 33, 332.
- 54) EASTOE, J. E. (1957) : *Biochem. J.*, 65, 363.
- 55) 半沢 洵 (1911) : 札幌農林学会報, 1(10), 26.
- 56) 菊地 健・谷村重忠 (1914) : 水産講習所試報, 10(2).
- 57) 域生朝来 (1934) : 札幌農林学会報, 30(148), 527.
- 58) 豊田春和 (1951) : 東京工試報, 46(2), 62.
- 59) 清水 誠 (1940) : 東京工大学報, 9(129).
- 60) GUSTAVSON, K. H. (1942) : *Sartryck ur Suensh Kemish Tidskrift*, 54, 74.
- 61) 越智通秋 (1950) : 鹿児島水専研究報告, 1, 79-93.
- 62) 越智通秋 (1956) : 日本水産学会大会 (広島) 発表.
- 63) 越智通秋 (1957) : 日本水産学会 (東京) 発表.
- 64) 木塚静雄 (1954) : 日畜誌, 25, 212.
- 65) STUBBING, R. L. and E. R. THEIS (1949) : *J. Am. L. C. A.*, (44), 178.
- 66) BEEK, J. and A. M. SOOKNEL (1953) : *J. A. L. A.*, 54, 641.
- 67) 菊地真一・伊藤芳雄・川崎成武 (1953) : 東京工試報, 48, (8).
- 68) 高橋豊雄・横山和吉 (1954) : 日本水産学会誌, 20, 525.
- 69) 高橋豊雄・竹井 誠 (1954) : 日本水産学会誌, 20, 421.
- 70) 銭谷武平・山北 博 (1956) : 長崎大水産研究報告, 4.
- 71) 赤堀四郎・水島三一郎 (編) (1954) : “蛋白質化学”, II, 235, (共立出版).
- 72) 佐藤 泰 (1955) : 日畜誌, 26, 3, 183.
- 73) 高橋豊雄外4名 (1957) : 東海区水研報告, (15), 131.
- 74) 大城善太郎 (1950) : 鹿児島水専報告, 1, 94-98.
- 75) TARR, H. L. A. (1947) : *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 7(1), 137.
- 76) 露木英男外2名 (1958) : 油化学, 7(4), 189.
- 77) 古川利夫外5名 (1958) : “有機化学通論”, 77.
- 78) 赤松 茂 (1949) : “生化学”, 51, (共立出版).
- 79) 江上不二夫外6名 (1953) : “標準生化学実験”, 50, (文光堂).
- 80) GRAY, G. M. (1958) : *Biochem. J.*, 70(3), 409, 425.
- 81) 太田冬雄 (1955) : 日農化, 北海道支部大会発表.
- 82) 大城善太郎・越智通秋 (1955) : 日本水産学会 (長崎) 発表.
- 83) 沢山 智 (1937) : “鞣製化学”, 111, 254, (共立社).
- 84) BOWES, J. H. and R. G. MITTON (1955) : *J. S. L. T. C.*, 39, 36.
- 85) SYKES, R. L. (1955) : *J. S. L. T. C.*, 39, 56.

- 86) CARDIN, A., M. A. BORDELEAU and A. L. LAFRAMBOISE (1958) : *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **15**(4), 555-58.
- 87) HAWKE, J. G. (1955) : *Nature*, **176**, 882.
- 88) CARDIN, A. and M. A. BORDELEAU (1957) : *J. Fish. Res. Bd. Canada, Atlantic Prog. Rept.*, **66**, 16-17.
- 89) 越智通秋 (1958) : 日本水産学会 (東京) 発表.
- 90) 先本勇吉 (1958) : 日本皮革技術協会誌, **4**(3), 142.
- 91) BOWES, J. H. and J. A. MOSS (1953) : *Biochem. J.*, **55**, 735.
- 92) FITCH, S. M. and M. R. HARKNESS (1955) : *Nature*, **163**, 176.
- 93) JACKSON, D. S. (1953) : *Biochem. J.*, **54**, 638.
- 94) 東京大学農学部農芸化学教室 (1952) : “実験農芸化学”, 108, (朝倉書店).
- 95) 京都大学農学部農芸化学教室編 (1951) : “農芸化学実験書”, 534, (産業図書).