

油脂鞣製法の検討*

上田 正・松沢定五郎・谷村重忠

Considerations on Oil Tanning

By

Shigetada TANIMURA, Tadashi UEDA and Jōgorō MATSUZAWA

In this work we have considered oil tanning basing it on point of shrinkage temperature mainly treating shark skin. The results are as follows :

1) The shrinkage temperature of shark skin varies with its species, but in the same species. It does not vary, if the skin is processed by its drying, salting or pickling (Table 1.).

2) As for Tanning:

The skin is gradually tanned by simply dipping it in oil, for the shrinkage temperature of the dipped samples becomes higher gradually as the tanning time prolongs. (Table 2.)

Oil tanning heightens the shrinkage temperature of tanned one to 9—10°C higher than that of raw skin (Table 2, 8.). The oil tanned samples, if processed preliminary with formaline, do not heighten, but hold or decrease the shrinkage temperature.

3) As for oils:

Shrinkage temp. of the samples tanned by sardine oil, skipper oil, whale oil and mekajiki (a kind of tuna) oil is higher in the order given above (Table 10.).

We have made an experiment on tanning by means of refined whale oil, hardened one, sulphonated one and one with its fatty acid, the sample tanned by refined oil is a little higher than the one by original oil, no change of the temperature by hardened oil, the one by sulphonated oil is a little lower, the one by original oil with fatty acid is much lower: and the one by fatty acid is the lowest. The same tendency is seen in the experiment by means of transformed skipper oils.

The samples tanned by blown skipper oil decrease the shrinkage temp. of its original skin (Table 10.).

Fatty acids are rapidly absorbed by the skin (Table 11.), but tanning

* 水産講習所研究業績 第233号, 1957年7月25日 受理

with fatty acid from animal or vegetable oil decrease the shrinkage temperature of its original skin (Table 10).

4) As for tanning technique:

To apply fish oil directly to raw shark skin often makes the skin dry to stiff when the oiled skin is exposed to air. To raw skin, emulsified oil by water is good for tanning (Table 5.). To salted skin many various kinds of oil can be easily used for tanning and preliminary drying of skin is unnecessary (Table 6.).

When oiled skin (tanned partially) is processed with formalin, its shrinkage temp. is 63°C, but when it contains much moisture it may shrink at 45°C (Table 7.). But dried oil skin endures 60°C in dry heat (Table 7.).

Heating dried oil skin does not heighten its shrinkage temp. of the tanned one (Table 8.) but wetting the skin heightens the temp (Table 7.).

The samples even if dried by the sun or by air, and exposed to ultra violet ray will have little or no effect on their shrinkage temperature.

本実験の分担は油脂関係は谷村，所要器具の作製及収縮温度の測定は上田，鞣作業は松沢が主として担当し全般の計画及其実施については三者の協議によつた。

緒 言

皮革鞣製法には色々あるが油脂鞣は其工程及資材の両点に於いて，最簡易なものである。諸外国には相当利用されているが我国には一般化していないようである。我国の如く魚油を多産する所では特に活用すべき鞣法と考えられる。

油脂鞣の作業の一般方法は次のように要約される。「原料皮を予備処理して精皮とする。幾分乾燥した後適當の油脂で揉み油皮とする。これを展開し再び油揉みをする。展開油揉を4，5回繰返して得た油皮を加温して鞣化皮を得る。」¹⁾ 又米国のオットセイ毛皮の其も同じ趣旨のもので鞣製全工程（染色も含む）は90日を要す²⁾ と記されてある。

油脂鞣に関する諸説は次の通りである。

油脂の種類と用法……種類に就いては魚油及鞣獣油は共に確然と其使用効果が認められている。植物油に就いては「菜種油と綿実油とは良好であり，大豆油ヒマシ油桐油及アマニ油は不適當である。」¹⁾ とするものと「植物油や陸棲動物油には眞の鞣皮性がない。…卵黄油バター脳漿脊髄も鞣皮力を持つ。」³⁾ とするものがある。

油質に就いては「沃度価の高いものを選ぶのであるが其他にも重要な性質がある。即ち可酸化性脂肪酸の含量の大きいものが強い鞣皮性を持つ。」³⁾ 又「沃度価が120乃至160の間にある油がシエーム革の鞣製に適し，120以下であると油鞣は緩漫に過ぎ160以上であると急速で強力に過ぎ共に不適當である。」³⁾

油脂の使用法に就いては「単独に用いるよりは適當の乳化剤と混合した乳化油を用いることが皮に対する油の滲透な酸化分解等の作用を頗る迅速ならしめることが知られ，乳化油を用いることが多くなつた。」¹⁾

処理温度……皮質の鞣化には加温することが必要であると一般に認められている。「油鞣中の温度は20°Cを適當とする。…油揉皮は20°Cの屋内に3～4日吊し，次いで30～40°Cの加温

室にはほぼ10時間吊し、最後に 50~55°C の室にはほぼ3時間吊す¹⁾ 又オットセイ油脂鞣に於いては「各工程中皮は数回乾すか又は加温する。加温は周到の注意を以て 48.9°C 以上にならぬようにする。それ以上になると皮は悪変する²⁾」以上の所見は実際上の結論と見られる。然し理論的実験に次のものがある。「皮粉を用いて結合油量を測定した成績は 30°C 30 日間の処理ではタラ、アザラシ、サメ、イワシ、ニシン及びクヂラの各油では大差がないが 60°C 15 日間の処理をするとイワシ油の結合油量が著増する。」³⁾

鞣化……是に就いては次の仮説がある。「油鞣に於いては皮質と不飽和酸基との間に化学変化を起し、生皮は耐久性の鞣皮となる。」⁴⁾ 又「魚油の如き高度不飽和脂肪酸を含む油が、油鞣に適当な理由は脂肪酸が先づ酸化して過酸化物を生ずる。…これがコラーゲンと結合し…更にラクトン化する為に煮沸に対しても抵抗となるものと考えられる⁵⁾」等の如く、皮質と結合するものは不飽和酸基、或は過酸化物とするものがある。別に「油鞣に於いては分子量の大きい fatty glyceride aldehyde や各種のアルデハイドの重合物が大きな力を持つ。」とする高分子化学的な推測も行われ初めている。

一般に「コラーゲンヒ鞣剤との結合は先づ物理的に吸着し然る後化合するものと推定される。」⁶⁾ コラーゲンの化学構造が決定されていない現在、その結合に就いて明確な説明を求めることは困難であろう。然し他の鞣製法、例へばクローム鞣に於いては塩基性クローム分子が高分子構造をとり、コロイド性が高くなるに従つて、其鞣皮力を増す事実が確認されているが、油脂鞣に於いては油脂の分解生産物がそのまま、或は重合して鞣化に参与すると推察されているに過ぎない。

検討の方法

この論文に於いては鞣製条件を変えて得た油脂鞣皮について、その熱収縮状況を観測して、その観測値を基準として鞣法を考究することとした。

鞣皮の収縮温度を以て考究の基準とした理由は次の二つにある。其一は鞣化度の検定にこの熱収縮が古くから慣用された為である。其二は近年に於けるコラーゲンの化学研究に熱収縮がとりあげられ、その収縮機構が深く考察されて居り、且「魚皮の熱収縮は魚種別には差異がある。同種の場合は魚体の大小部位及切断の方向によつては差異がない⁷⁾」ことが明かにされている。又本実験に於いても其所説と同じ結果を示し又其値の精度が甚だよいことを確認出来た。斯様な実状は実験操作上甚だ都合のよい性格であり、又その値は信頼出来るものである。

鞣皮の熱収縮については此実験の進行中二種あることに気がついた。其一は熱収縮は同時に鞣皮としての性質を失う、例えば固化悪変して冷却後も復元しないようになるものである。其二は冷却後硬化等が消失し鞣皮としての諸性質を復元するものである。そして其一に属するものは収縮温度が原皮のそれより低下した場合に多く、其二は上昇したものに多い。従つて収縮温度は依然鞣化の重要な指針と考え得る。

鞣皮の性質として熱収縮以外の重要な実用的性質例えば柔軟性等に就いては適当な科学的表現法が見当らない為止むを得ぬ場合の外は省略することとした。

実 験

(1) 収縮温度の測定法

この測定装置は第1図の通りで、其原理は高橋氏⁹⁾によつた。

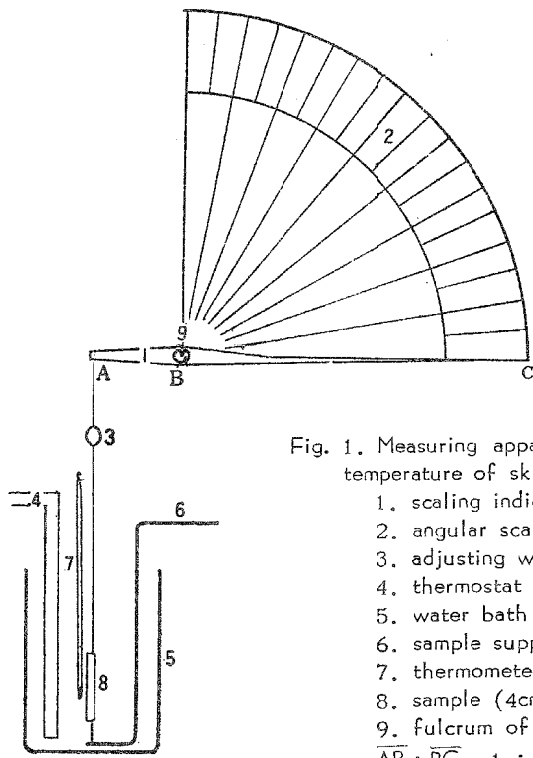


Fig. 1. Measuring apparatus for shrinkage temperature of skins.

- 1. scaling indicator
 - 2. angular scale
 - 3. adjusting weight
 - 4. thermostat
 - 5. water bath
 - 6. sample supporter
 - 7. thermometer
 - 8. sample (4cm)
 - 9. fulcrum of angular scale
- $\overline{AB} : \overline{BC} = 1 : 4$ ($\overline{BC} = 20\text{cm}$)

測定する皮は湿潤状態にあらしめて後供用した。即ち原料皮及塩皮は水洗后，乾皮及鞣皮は5時間以上1夜流水中に浸漬して使用した。

所定の長さに切断した供試品を水中に容れ，その水を加温して温度を上昇せしめ，或は温度に達すると供試品は僅かに伸長する。次いで僅かな温度上昇と共に収縮を開始する。後の温度点を以て収縮温度とした。

(2) 原皮の収縮湿度

この実験に使用した皮の種類クロサメ，アオサメ，ヤジフカ及牛皮床皮（ゼラチン原料用として輸入したもので軽く石灰処理し且乾固せるもの）の4つである。測定の結果これらの収縮温度は夫々48.0；51.0；55.5及53.5°C と見做される。そして

Table 1. Shrinkage temperature of skins.

No.	Shrinkage temp. (°C)	Skin
1	48.0	Kuro shark, raw
2	47.5	" , salted
3	52.0	" , shagreen dissolved off by HCl, tanned slightly with formaline
4	52.5	" , shagreen dissolved off by HCl, tanned slightly with formaline, and salted
5	69.8	" , shagreen dissolved off by HCl, tanned heavily with formaline
6	44.8	" , Thick skin adjacent dorsalfin shagreen dissolved off by HCl
7	50.5	Blue shark, Dorsal skin, raw
8	56.4	" , Thick tail skin, raw
9	51.0	" , Dorsal skin, raw Shagreen dissolved off by HCl
10	51.4	" , Belly skin, raw Shagreen dissolved off by HCl
11	63.0	" , Shagreen dissolved off by HCl, tanned heavily with formaline
12	54.0~57.0	Yaji shark, raw
13	54.0~56.5	" , dried
14	55.3	" , salted
15	55.0	" , grain side
16	54.8	" , meat side
17	53.0~54.0	Ox hide, meat side, slightly limed and dried

この数値は塩蔵，乾燥，或は塩酸脱鱗等の処理をうけても異動していない。然しホルマリン処理は著しく異動せしめている。クロザメ皮に於いては約21°C アオサメ皮に於いては11°C 高

T. C thermal curve

S. C shrinkage curve

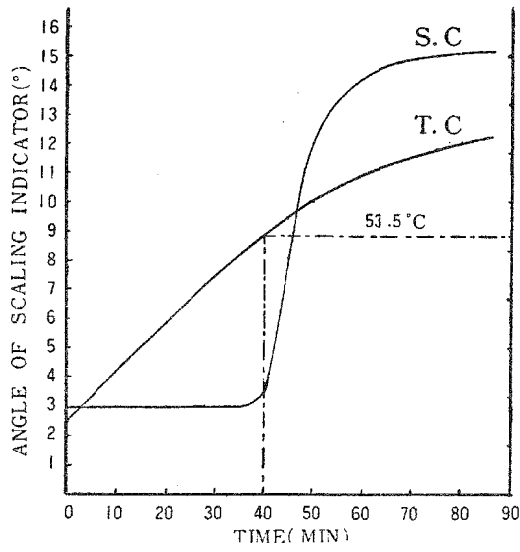


Fig. 2. Dry ox hide.

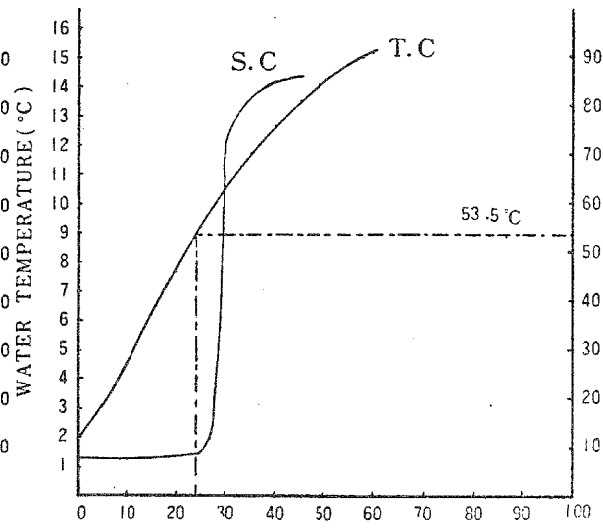


Fig. 3. Dry ox hide.

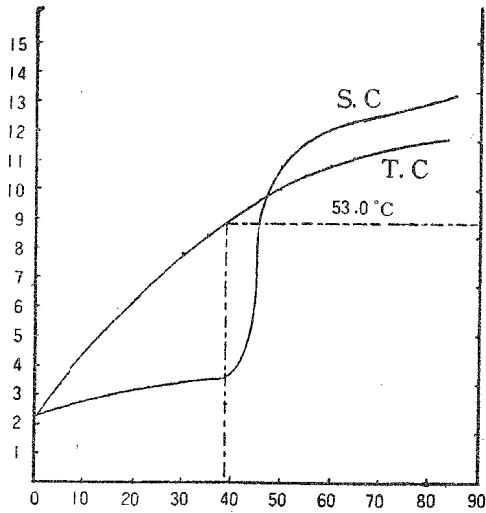


Fig. 4. Shark skin, raw.

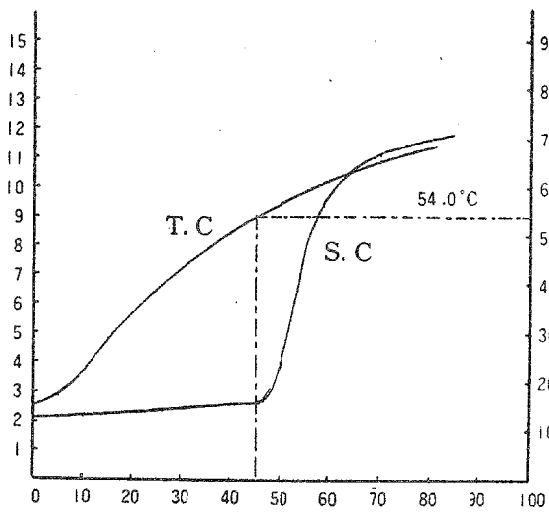


Fig. 5. Shark skin, dry.

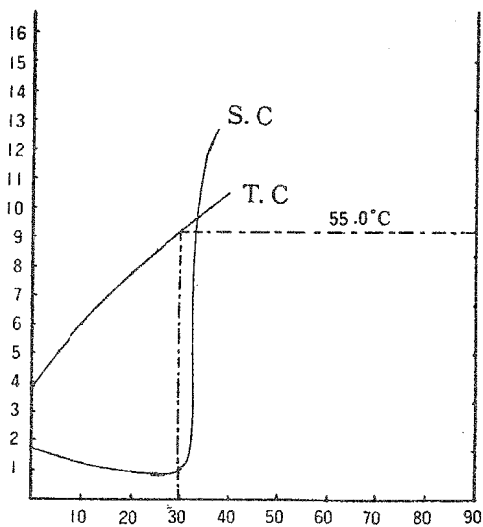


Fig. 6. Shark skin, salted.

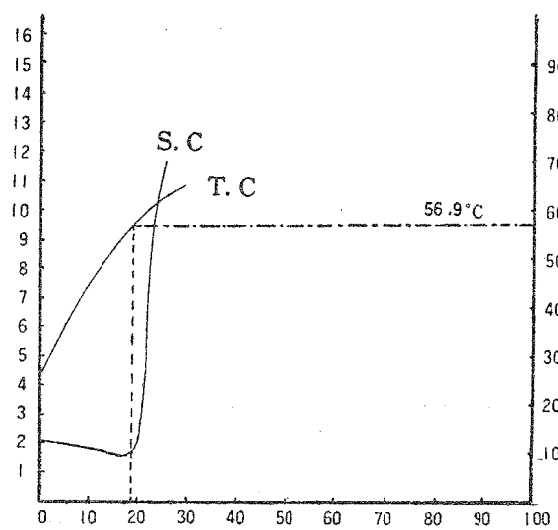


Fig. 7. Shark skin, tanned with refined whale oil.

めている。

皮の収縮温度は同種の場合其部位によつて差異のないことが明かにされて⁸⁾ いるが特種の部位即ち第1表 No. 6, No. 8 の如く甚だ肥厚した部位のものは相当の差異を示した。No. 6 の異常に低いのは厚さの関係で酸脱鱗後の中和が適当に行われなかつた為かも知れない。このもの及び No. 8 は特種構造の部位に当てをり、通常の皮と見做すことは妥当でないと思われる。兎に角此後の実験にはこの種の異常部位は供用しないこととした。

(3) 油漬のみによる油脂鞣

油脂鞣の一般法は前記の如く精皮を油揉みし、これを展開即乾燥する作業を繰返すことである。この項の実験に於いては、展開作業の意義を知る為、全くこの作業を行わず可検品を油脂中に浸漬するだけで鞣化が進行するか否かを調べてみた。

Table 2. Development of shrinkage temperature during the oil tanning.

Time	No.	Shrinkage temperature		
		1	2	3
0		52.5~54.0	〃	〃
5 day		56.0	55.0	54.5
8		56.5	56.5	55.0
15		58.0	57.5	* 45.5
22		—	61.0	42.5
29		—	62.0	—
36		—	62.5	—
44		—	64.0	—
50		—	65.5	—
56		—	64.0	—
63		—	61.0	—
Tanning oil		Skipper oil	〃	Mackerel oil
Tanning method		Usual method	Dipped in oil, no drying	〃
Remarks	Samples are ox hide (meat side layer, not quain), slightly limed and dried to store. Dipped in running water, milled and squeezed moisture out by dry cloth and then tanned.			

* Sample is decayed.

皮片は収縮温度の測定後 94.2°C の熱水処理を行つてみたが、鞣皮の特質を具備して柔軟であつた。要するに其二是油中に浸漬するだけでも鞣化は進行すること示すものである。(経済的な鞣法であるか否かは別問題とする。)そして収縮温度の上昇が最高では10°Cに近いことは注目に値しよう。

(4) 原皮の急速脱水と油脂鞣

鮫皮は乾燥により固化し易い。特に気温の高い季節に迅速である。そして固化したものは水或は界面活性剤等によつても復元し難い。この現象は油鞣作業に於いて第1回の展開の際起り勝である。この悪変が起るとその後の工程が順調に進行しない。この予防法の一として無水硫酸ソーダ或酸性白土を生皮に添着もしめて更に槌で叩き皮内の水分の吸出しを強制して急速脱

この実験は二通りの成績を示し、其一是鯖油浸漬の場合である。即浸漬後10日頃より変質部が観察され日日その部の面積が拡大した15日目にはその部の中央は張力を失つていた。検言すれば油漬中に腐敗したのである。其二是 No. 2 で供試皮の悪変は全く現われず、皮の色調の変化其他より鞣化が順調に進行しているものと観察され、又略1週間毎に其供試皮の一部を切取つて収縮温度を測定した。その成果は第2表の如く漸次上昇して50日目には 65.5°C を示した。然るに56日目には 64.0°C、63日目には 61.0°C と下降し、この測定で試料の全部を費消した為、その後の観測は出来なかつた。最後の供試

水を行つた所大体20~30%, 原皮重量を減少せしめ得た。斯く脱水した皮は固化し易いが固化せぬ中に油脂に接着せしめると、当初から吸油量が多くなり、鞣製中に固化の現象が全く見られなかつた。

Table 3. Dehydrating.

No.	Dehydrating				Shrinkage temp.
	Tanning period	Dehydrating	Oil	Skin	
4	May 7~16	Deprived moisture off by tapping the skin with anhydrous Na ₂ SO ₄	Whale oil	Blue shark, raw	56.4
5	"	" "	"	"	56.5
6	May 10~15	" with Japanese clay	"	Kuro shark, raw	47.3
7	"	" "	"	"	47.4
8	"	" with anhydrous Na ₂ SO ₄	"	"	52.3
9	"	" "	"	"	52.0
10	May 15~28	" "	Sardine oil	Yaji shark, salted	55.0
11	"	" "	"	"	54.5
12	"	" "	"	"	54.8
13	"	" "	"	"	54.5
14	May 10~15	" "	"	Kuro shark, formaline tanned	62.0
15	"	" "	"	"	61.4

急速脱水皮を所定の油脂鞣処理をして得た鞣皮につき、収縮温度を測定した成績は第3表の

Table 4. Wetting in the progress of tanning.

Tanning process		Sample wt.		Tanning process		Sample wt.	
Process	Period	No.15	No.16	Process	Period	No.17	No.18
—	May 15	10.0	10.0	—	—	10.0	10.0
Drying	May 15~17	5.7	5.5	Drying	May 15~17	5.6	5.7
Oiling	May 17~20	9.0	9.4	Oiling	May 17~20	8.4	8.3
Drying	May 20 10h~15h	8.7	9.4	Drying	May 20, 10h~15h	8.0	8.0
Wetting	May 20, 15h~21, 10h	10.7	10.0	Wetting	May 20, 15h~21, 10h	9.9	9.9
Drying	—20, 10h~22, 10h	7.4	7.2	Drying	—21, 10h~26, 10h	7.4	7.6
Oiling	—22, 10h~23, 10h	9.2	9.0				
Drying	—23, 10h~26, 10h						
Shrinkage temp.		58.0	58.1			59.4	58.5

通りである。

アオザメ生皮の収縮温度は 51.0°C であるから No. 4, 5 に於て約 5°C 上昇し、クロザメ生皮 (No. 6, 7) に於いては略同様で (No. 8, 9) に於いては 4°C 上昇し、ヤジ塩皮の場合は殆んど同様の値を示している。クロザメのホルマリン処理皮の場合 (No. 14, 15) 7~8°C 下降している。

要するにこの急速脱水法は応用の可能性を認め得る。

Tanning process		Sample wt.	
Process	Period	No.19	No.20
—	—	10.0	10.0
Drying	May 15~17	5.7	7.7
Oiling	May 17~20	8.6	8.3
Drying	May 20, 10h~26, 10h	8.7	8.0
Shrinkage temp.		56.5	56.4

Samples...Yaji shark skin, salted
Tanning oil...Sardine oil

(5) 鞣化中の給湿

この実験にはヤジフカの塩皮を使用した。この目的は鯨皮の乾固を予防し得るか否かを知るためである。又この実験全体の目的は鞣化工程中の給湿の影響を見ることにある。

実験成績は第4表の通りである。即鞣化工程中に給湿しなかつた No.19及 No.20の熱収縮温度は 56.4°C であり、これはヤジフカ塩皮の 55.0 に比し 約 1°C の上昇である。そして給湿を行つた No. 15, 16, 17, 18は 58~59.4°C であり、 3~4.4°C の上昇を示している。この事実から給湿は鞣化により影響を与えるものと考えられる。

(6) 界面活性剤の利用

油脂鞣に界面活性剤を適用することの効果は既に認められている所である。その方法は魚油等を乳化剤を以て乳化するが、この実験では、その自身乳化性のある油脂を試用してみた。この成果は第5表の通り。

Table 5. Surfactants.

No.	Sample	Surfactant for tanning	Shrinkage temp.
21	Blue shark, raw	Lecithine + water	53.5
22	"	"	53.7
23	"	At beginning to [Lecithine + water], thereafter to whale oil	53.1
24	"	"	53.5
25	"	Whale oil emulsified with soapless soap	55.9
26	"	"	56.3
27	"	Lecithine in petroleum	53.0
28	"	"	52.8
29	Blue shark, salted	Sulphonated whale oil	48.9
30	"	"	49.9
31	"	Whale oil (control)	53.5
32	"	"	54.2
33	Kuro shark, formaline tanned	Lecithine + water	68.9
34	"	"	69.5
35	"	Whale oil emulsified with soapless	67.0
36	"	"	69.8
37	"	Lecithine in petroleum	65.7
38	"	"	65.6
39	"	Sulphonated whale oil	66.5
40	"	"	68.2
41	"	Whale oil (control)	66.4
42	"	"	65.0

試用した界面活性剤の鯨生皮及塩皮に対する効果は No. 29, 30の硫酸化油鞣製品が原皮のそれより稍低い。その他の可検品は皆収縮温度を上昇させている。その中ソープレスソーブ水液で乳化した鯨油が約 6°C を高めて最高を示している。又硫酸化油 (No. 29, 30) 及レシチン石油液の両処理品 (No. 27, 28) は対称品の鯨油 (No. 31, 32) より劣る。

ホルマリン処理皮に対する効果はソープレスソーブ水乳化鯨油及水乳化レシチンが原皮とほぼ同じであり、他は皆収縮温度を下降せしめている。その中レシチン石油液が最低である。

レシチンの影響は生皮に対しては水乳化したもの (No. 21, 22) も石油液のもの (No. 27,

28) (後者が幾分低い傾がある。)も大体同じと見られる。然るにホルマリン処理皮に対しては水乳化物は約5°Cの差を以て石油液のものに勝っている。

硫酸化油は塩皮及ホルマリン処理の何れの皮に対してもNo. 40を除く外はよい効果を示していない。レシチンの用法や鯨油の乳化等の例から考えると、その本験実のように硫酸化油をそのまま使用したことが妥当でなく、加水乳化后使用したならば或は上記の成果と異たものが得られたかも知れない。

(7) 原皮の乾燥

油揉工程に移る前皮を乾燥すると油脂の皮組織内への滲透が促進される。この事は当然油脂鞣に好影響を与えるであろうと考えて、この実験を行つたのであるが、この成果は第6表の如く約14%乾燥したのも、又24%乾燥したのも共に全く乾燥をしないものとその収縮温度に於いて差異が見られない。この成績は塩皮を使用したことが相当大きく影響したもので生皮を供用したならば或は乾燥の効果があらわれたかも知れない。

Table 6. Drying

Tanning process		Sample wt.		Tanning process		Sample wt.	
Process	Period	No.43	No.44	Process	Period	No.45	No.46
—	—	10.0	10.0	—	—	10.0	10.0
Drying	May 20, 11h~21,8h	7.8	7.5	Drying	May 20, 11h~15h	8.2	8.6
Oiling	21,8h~21,9h	10.2	10.0	Oiling	20, 15h~21,9h	10.5	10.8
Drying	21,9h~13h	8.9	10.1	Drying	21,9h~13h	10.3	10.7
Oiling	21, 13h~22,9h	11.7	12.3	Oiling	21, 13h~22,9h	11.7	12.3
Drying	22,9h~23,9h	10.7	11.5	Drying	22,9h~23,9h	10.8	11.3
Oiling	23,9h~24, 11h	12.6	13.6	Oiling	23.9h~24, 11h	12.7	13.0
Shrinkage temp.		56.0	56.5			56.5	57.4

(8) 油脂鞣中の加温

鞣化中の油揉皮を加温することは禁じられている。D2) 然しこれらは何れも生皮を原料とした場合である。ホルマリン処理皮のように耐熱性の高い場合はどうなるかを実験した。この成績は第7表の通りである。

可検品の乾燥度は59~72%でこれに赤外線熱射を行つた。16分後の観察にNo.51, 52は形が大きく歪曲し、其中心が凝固していた。これを測温した所45°Cを示した。

照射を止めてその後は常法により鞣製して得た製品につき収縮温度を測定した。この数値を見ると対照区61.4~61.6に対し56.5~59.6であつて、乾燥度の高いものの収縮温度が高い。乾燥70%のものも熱凝固を起し、又起きなくても共にその収縮温度が低い。乾燥歩留が対称区より小でも収縮温度は低い。この事実は耐熱性の高いホルマリン処理皮の場合でも含水量の多い間

Tanning process		Sample wt.	
Process	Period	No.47	No.48
—	—	10.0	10.0
Drying	...		
Oiling	May 20, 11h~21,9h	11.1	10.0
Drying	21,9h~13h	10.6	10.5
Oiling	21, 13h~22,9h	12.0	12.3
Drying	22,9h~23,9h	10.4	10.5
Oiling	23,9h~24, 11h	13.4	12.8
		56.7	56.4

Sample...Yaji shark skin, salted.
Oil...Sardine oil.

Table 7. Warming

No.	Sample wt.		Exposed to ultra red ray	Shrinkage temp.	Remarks
	May 8	May 14			
49	10.0	5.9	16m	59.6	Tanning period...May 8~21
50	10.0	6.4	"	59.0	Sample...Shark skin, tanned
51	10.0	7.0	" partially coagulated at 45°C	56.5	heavily with formalin
52	10.0	7.0	" partially coagulated at 45°C	57.0	Tanning oil...Sardine oil
53	10.0	7.2	"	57.5	
54	10.0	6.4	None (control)	61.4	
55	10.0	6.4	" (")	61.6	

に加温処理を行うことは甚だ危険である事を示すものであろう。

別の事項を考えてみる。もともとアオザメのホルマリン処理皮は63.0°Cで初めて熱収縮を起すものである。その油揉皮が此実験で僅か45°Cで熱収縮を初めている。この事実は加温により、コラーゲンを凝固せしめる物質の生成を想定しなければ理解出来ない所である。

Table 8. Heating

No.	Exposed to heat			Shrinkage temp.	
	Date	Temp.	Time		
56	June 5	35~42	1h	57.0°C	Shrunked during sundrying on June. 7 (46°C)
	6	35~44	2		
57	14	40~45	3	56.5	
	15	50	6		
58	17	60	5	56.5	
	June 5	35~42	2		
59	13	40	6	56.5	
	14	40	6		
60	15	50	6	56.5	
	17	60	5		
61	June 5	35~42	1	56.0	
	14	40~45	3		
62	15	50	6	56.5	
	17	60	2		
63	June 5	35~42	2	56.5	
64	15	50	4	56.5	
65	"	"	"	56.5	
64	Not heated (control)			57.5	
65	"			55.5	

Manufacturing period...June 5~17
 Sample...Kuro shark skin, salted
 Tanning oil...Skipper oil
 Heating...In drier with electric coil.

(9) 油脂鞣中の加熱

この実験に於いて実験室のドライヤーを用い鞣製の初期には温度を低く鞣製の進むに従つて加温温度を高める方法によつた。ドライヤーが利用出来ない時は大気乾燥をした。(No. 59は6月7日の日干中に熱収縮を起した。) これらの成果は第8表の通り。

最高60°C 5時間の加熱処理を行つたのであるが全く熱処理をしないものと同じくその熱収縮温度は56.5°Cと見做される。換言すれば油揉皮を熱処理(乾熱)しても製品の熱収縮温度には影響がないことになる。

又 No. 59は45°Cで熱収縮を起し60°C 処理の6試料は皆熱収縮を起していない。これは試料の乾燥度によるものである。

ドライヤー中では60°Cに耐え、測定器中で約56.5°Cで収縮することは勿論乾熱と湿熱の

差に基因するものであろう。この事例は多くの有機物に見られる所である。

クロザメ塩皮の熱収縮温度は47.5°Cである。この試製品のそれは56.5°Cである。鞣製によつて約9°Cの上昇を来したのである。この事は注目すべきであろう。

(10) 乾燥方法

天日乾燥と風乾と比較してみた。前者は、できるだけ直射日光に当て、後者は日光を全く避けて室内で乾燥した。前者の最高温度は42°C、後者は24°Cであつた。この結果は第9表の如く両者の収縮温度には殆んど差が見られない。

Table 9. Drying method

No.	Drying method	Shrinkage temp. (°C)
66	Dried by sun	55.5
67	"	57.0
68	Dried by air in the room	55.5
69	"	55.0

Manufacturing period...May 21~June 1
Sample...Shark skin, salted
Tanning oil...Skipper oil

(11) 紫外線照射

この実験では試料を油揉毎に、その油皮に紫外線を照射し其影響を見た。この成果は第10表の通りである。即ち照射4日間(実時間32時間)に及んでも、その影響は現れていない。但、

Table 10. Ultra violet ray

No.	Time, exposed to the ray	Shrinkage	Remarks
70	4 days=32 h	Temp. 55.2	The sample is exposed to the ray every every after the milling wth oil.
71	"	55.4	"
72	2 days=16 h	55.0	The sample is exposed to the ray after 1st and 2 nd milling.
73	"	55.4	"
74	None (control)	55.0	The sample is dried in the room avoid direct sun shine.
75	"	55.6	"

Manufacturing period...May 21~27 Sample...Yaji shark skin, salted. Tanning Oil...skipper oi.

No.71の最終状態をみると、その発色は表裏の薄層にのみあつて内層に及んでいなかった。この点から或は照射が不充分であつたか他に欠ける所があつた為に、この結果を致したのかも知れない。

(12) 油脂の種類

この実験では多くの動植物油を比較するというよりは同一種の油脂を形を変えてその影響を見ることを主とした。実験成績は第11表の通り。

油種別に収縮温度の最高をみるとイワシ油59.4, サンマ油57.0, 鯨油56.9, メカデキ油55.0であつた。大体沃度価順である。(この試料のヤジフカ塩皮のそれは55.3°Cである。)

脂肪酸鞣製品の収縮温度は皆低い。即ちサンマ油脂肪酸は45.0~47.0°C, 鯨油脂肪酸は42.0°C, 植物油脂肪酸は42~43の範囲である。

加工油について見る。即ち鯨油関係では脱酸精製したものはせぬものより稍高い。精製しない鯨油にその脂肪酸を添加すると、その製品の収縮温度は低下する。脂肪酸のみで処理すると更に低下する。この現象はサンマ油の場合も全く同一である。この現象を第12表と対照すると

Table 11. Oils

No.	Manufacturing period	Oil for tan			Skin	Shrinkage temp. (°C)
		name	acid Value	Iodine value		
76	May 30~June 10	Whale oil	2.55	119.0	Yaji shark skin, salted	55.0
77	"	"	"	"	"	56.0
78	June 3~17	Whale oil, refined	0.15	118.3	"	56.5
79	"	"	"	"	"	56.9
80		Whale oil, polymerized	3.53	91.8	"	55.0
81		"			"	56.0
82		Whale oil, handened			"	55.0
83		"			"	54.4
84	May 30~June 10	Fatty acid from whale oil	170.51	123.0	"	42.0
85	"	"	"	"	"	42.0
86		[Whale oil]+[its Fatty acid]	27.00	119.4	"	54.7
87		"	"	"	"	54.0
88	June 5~17	Skipper oil	3.21	172.4	"	56.5
89	"	"	"	"	"	57.0
90	May 24~June 6	Sastane added to above	"	"	"	53.0
91	"	"			"	54.0
92	May 30~June 10	Fatty acid from skipper oil.			"	47.0
93	"	"			"	45.0
94	June 3~17	{ [Skipper oil]	58.72	173.8	"	51.0
95	"	{ + [its Fatty acid]	"	"	"	50.5
96	"	Skipper oil, blown	3.26	163.9	Kuro shark skin, salted	51.5
97		"	"	"	"	53.4
98	May 20~26	Sardine oil	—	—	Yaji shark skin, salted	56.4~57.4
99	May 15~25	"	—	—	"	56.4~59.4
100	May 30~June 10	sword fish oil	5.18	121.9	"	55.0
101	"	"	—	"	"	55.0
102	May 29~June 10	Oleic acid	—	—	"	42.0
103	"	"	—	—	"	41.3
104	"	Fatty acid from rapeseed oil	—	—	"	40.7
105	"	"	—	—	"	40.7
106	"	Fatty acid from castor oil	—	—	"	43.0
107	"	"	—	—	"	44.2
108	"	Petroleum	—	—	"	55.0
109	"	"	—	—	"	55.0

興味が深い。同表によるとサンマ油を浅い容器に容れ空気に曝して放置すると元の酸化3.21が増加して4.58となつた。その同じ油を同じ状態に置き鞣製に使用した。それ故その油は少なくとも放置油と同じ位の酸価の増加はあるべき筈であるのに、分析の結果は3.78であつた。サステンを加えて酸化を予防し乍ら鞣製に使用した油は酸価2.34を示した。斯様な鞣製中に脂肪酸が減少する事実は脂肪酸が選択的にコラーゲンに吸着されたと考へるべきであろう。又前記の如く鯨油サンマ油に於いては酸価の少いものが、その鞣皮の収縮温度を高めている。その反対にサステンの如き抗酸化剤を混用して脂肪酸の生成を予防した油脂の鞣皮は収縮温度を低下して

いる。一見相反するよう
なこの二つの事実を解明
することが油脂鞣製の本
質の一部を解決すること
にならう。

又鯨油を 270~280°C
で2時間重合した重合油
及鯨硬化油は元の油と略
同じ収縮温度を示し、そ
の硫酸価油 (Table 6)
は低下している。

石油処理のそれは原皮と同じである。然し加熱 60°C 后その処理皮は熱凝固を起し変質した
ので鞣皮性は認められない。原皮の性質をそのまま保持したと考えるべきであろう。

Table 12. Analysis for oil

	Treatment		
	Before	After	
Acid value	3.21	4.58	} Setaside
Iodine value	172.4	164.8	
Acid value	3.21	3.78	} Tanned No. 88,89
Iodine value	172.4	155.7	
Acid value	3.21	2.34	} Mixed with sastane, (antioxydant)
Iodine value	172.4	170.4	

要 約

此実験に於いては鯨皮を主として、その油脂鞣製法を熱収縮温度の点から検討してみた。その
成果を摘録すると次の通りである。

1) 鯨皮も種類によつて熱収縮温度に差異がある。同種の場合部位により又は乾燥塩蔵及酸
脱鱗等の処理によつて差異を生じない (表1)。

2) 鞣化に就いては皮を油中に漬けたままでも鞣化は進行する。即ちその熱収縮温度は徐々
であるが上昇する (表2)。

油脂鞣製による熱収縮温度の上昇はこの実験では最高9°C~10°Cであつた (表8, 2)。

ホルマリン処理皮を油脂鞣製すると、その熱収縮温度を上昇せしめない。その温度を保持す
るか或は多くの場合低下せしめる (表5)。

3) 鞣製用油脂についてはイワシ油、サンマ油鯨油及メタカヂキ油の別に見ると、その順で
収縮温度が高い。

鯨油関係では、脱酸硬化、硫酸化及び特にその脂肪酸を加えたものを作製して検討した。元
の油より脱酸精製油のものが稍高い。硫酸化油は低い。脂肪酸を加えたものは更に低く脂肪酸
のみの場合はより低く最低を示した。脂肪酸の含有度の影響はサンマ油も全く同様である。

サンマ油に空気吸込 (100~110°C 2時間) したものは収縮温度を低下せしめている (表10)。
脂肪酸は速に吸着されるが動物性植物性何れの油脂の場合も収縮温度が低下する (表10,
11)。

石油は鞣化に関係がなく、又皮の元の収縮温度をそのまま保持する (表10)。

4) 鞣製作業については

生皮に魚油等を直接使用すると展開の時に乾固し易い。水性乳化油がよい (表5)。又生皮
を脱水剤で急速脱水すると広い範囲の油脂を直接使用出来るが作業が面倒である (表3)。

塩皮にすると用油の範囲も広なり且予備乾燥の必要もない (表6)。

油揉皮は含水量の多い場合その原皮の熱収縮温度が63°Cのものも45°Cで熱収縮を起すこと
がある (表7)。含水量の少ない場合は 60°C 5時間の乾熱に耐え得る。然しこの熱処理によつ
て収縮温度は上昇していない。

油揉皮が或は乾燥度に達した時給湿すると収縮温度少しく上昇する。

日乾は温度過度に上昇することがありその為に皮質の熱凝固を含水量の多い時に起すことがあり、又風乾のみのものと熱収縮温度には差がない(表9)。

紫外線照射には大きな影響は見られない。

文 献

- 1) 村田 喜一：1947. 毛皮鞣製法. 北方出版社, 札幌.
- 2) DONALD, K. Tressler : 1923. Marine Products of Commerce. The Chemical Catalog Co., New York.
- 3) 沢山 智：1952. 鞣製学. 共立出版株式会社, 東京.
- 4) 土屋知太郎：1956. 実用油脂便覧. 産業図書株式会社, 東京.
- 5) 田中芳雄, 喜多源逸：1949. 有機工業化学. 丸善出版株式会社, 東京.
- 6) 川村 亮：1953. 皮の鞣し方. 天然社, 東京.
- 7) 水島三一郎, 赤堀四郎：1956. 蚤白化学(4). 共立出版株式会社, 東京.
- 8) 高橋豊雄, 田中武夫：1953. 魚皮革の耐熱性について. 日本水産学会誌, 4 (19).
- 9) 高橋 豊雄：1946. 魚皮革の耐熱性について. 日本水産学会誌, 1 (12).