

油なめし法の検討 その六[※]

松 沢 定 五 郎

Considerations on Oil Tanning (6th) [※]

By

Jōgorō MATSUZAWA

In this paper, maturity of the oil agents is followed. In the previous papers, oil tanning progresses in the conditions: temperature 30~50°C, relative moisture 85%. Therefore the maturity of the tanning oils will occur in these conditions, if it occur.

As oil agents Japanese sardine oil, its mixed fatty acids in petroleum or in methanol were used for these experiments, and they were processed by above conditions.

The results of these experiments are able to be noted as follows.

1) About sardine oil, maturity for tanning was likely thought to reduce the tanning days more or less, or attain higher Ts of the oiled skins than ordinary oil agents.

2) No maturity of tanning agents, which was similarly developed by the ordinary oil agents and matured ones in day required to tan and Ts attained in the same tanning days, took place in its mixed fatty acids.

油剤の熟成について

油なめしにおいて油剤と皮と接触させると吸着が起る。そして両者の結合は吸着後直ちに進行するとも、また直ちには結合せず油剤が或る程度変性して後初めて結合を開始するとも考え得る。

仮りに油剤が或る程度の変性即ち熟成後結合するものであれば、油なめし法は当初から油剤と皮とを接触させる常法によらずに、油剤を熟成させて然る後接触させても目的を達し得る筈である。

既往の実験において油なめしの進行するのは大体温度30~50°C、関係湿度85%の環境下である。従って油剤の熟成という現象がありとするならばこの条件下において起るものと考えられる。

この項の実験においては上記の条件下に処理した油剤がなめしを進行させるか否かを検討することを主題とした。

(1) 方 法

各種の油剤を所定の温度および湿度の湿干箱中に静置してその変性を行なった。そしてその静置時間即ち熟成時間を変えたその油剤を以って試料皮の漬なめしを行ない、そのなめしの進行状況をTsの測定によって観察することにした。

試料皮は全実験を通じて次の処理を施したさめ皮である。即ち塩干皮を払鱗後流水中に一夜浴漬して脱塩

※ 水産講習所研究業績 第346号, 1961年10月25日 受理.
Contribution from the Shimomoseki College of Fisheries, No. 346.
Received Oct. 25, 1961.

し、次いで軽油中に漬もみを行ないながら乾燥し柔軟な乾皮とした。

(2) 実 験

各実験において測定したTsの移動は次表のとおり。

Table 1. Tanning ability of matured sardine oil.

No.	Date	Ts of the samples																Matur- ing days	Contai- ner	
		June 3	// 10	// 17	// 24	July 1	// 8	// 15	// 22	// 29	Aug. 12	// 19	// 27	Sept. 3	// 10	// 17	// 22			// 30
1		47.5	43.5	39.5	40.5	41.5	43.5	47.5	47.5	45.5	51.5	52.5	53.5	54.5	55.5	56.5	57.5	0	Beaker	
2			47.5	40.5	42.5	44.5	45.5	49.5	49.5	50.5	53.5	54.5	54.5	56.5	57.5	56.5	58.5	58.5		7
3				47.5	45.5	46.5	47.5	50.5	48.5	50.5	52.5	53.5	55.5	56.5	56.5	58.5	59.5	14		
4					49.5	47.5	47.5	49.5	50.5	49.5	51.5	53.5	53.5	53.5	54.5	56.5	59.5	58.5		21
5						48.5	49.5	50.5	49.5	49.5	52.5	52.5	54.5	54.5	55.5	58.5	57.5	28		
6							50.5	51.5	48.5	48.5	48.5	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	55.5	56.5		35
7								48.5	50.5	47.5	52.5	55.5	55.5	56.5	58.5	58.5	60.5	61.5		42
8									48.5	48.5	49.5	50.5	50.5	50.5	51.5	54.5	56.5	57.5		49
9										49.5	47.5	45.5	46.5	49.5	51.5	53.5	54.5	56.5		56
10									47.5	47.5	49.5	57.5	59.5	60.5	61.5	61.5	62.5	60.5		42
11										48.5	47.5	50.5	51.5	51.5	...	58.5	59.5	60.5	59.5	49
12											48.5	50.5	51.5	54.5	59.5	59.5	61.5	62.5	56	Petri dish

Skin...Dry, soft shark skins Temp. ...30°C, to Aug. 5
 Tanning Method...Dip tanning 35°C, to Sept. 3
 Moisture...85 % (about) 40°C, other days

Table 2. Tanning ability of matured sardine oil.

No.	Date	Ts of the samples																Matur- ing days	Container			
		July 12	// 15	// 19	// 22	// 26	// 29	Aug. 2	// 8	// 12	// 16	// 19	// 22	// 26	// 30	Se- pt. 2	// 10			// 16	// 22	// 30
13		49.5	43.5	45.5	48.5	50.5	51.5	53.5	55.5	56.5	57.5	57.5	57.5	57.5	59.5		59.5	60.5	61.5	61.5	0	Beaker
14			47.5	46.5	48.5	51.5	50.5	52.5	53.5	55.5	56.5	56.5	55.5	56.5	57.5		58.5	59.5	59.5	59.5	3	
15				48.5	46.5	46.5	46.5	47.5	49.5	50.5	53.5	51.5	51.5	52.5	54.5		55.5	57.5	58.5	59.5	7	
16					48.5	45.5	46.5	47.5	49.5	50.5	50.5	52.5	54.5	54.5	56.5		57.5	58.5	59.5	60.5	10	
17						48.5	47.5	46.5	46.5	48.5	49.5	49.5	50.5	50.5	52.5		53.5	54.5	57.5	58.5	14	
18							48.5	44.5	45.5	49.5	50.5	50.5	50.5	51.5	54.5		55.5	56.5	58.5	60.5	17	
19								47.5	45.5	46.5	48.5	47.5	49.5	51.5	52.5		54.5	55.5	58.5	59.5	21	
20									49.5	46.5	45.5	45.5	48.5	49.5	51.5		54.5	56.5	57.5	60.5	27	
21										48.5	44.5	...	45.5	46.5	47.5		49.5	52.5	55.5	57.5	31	
22											48.5	...	48.5	46.5	49.5		52.5	55.5	57.5	59.5	35	
23												50.5	50.5	50.5	55.5		57.5	59.5	61.5	61.5	38	
24														47.5	...		54.5	58.5	58.5	61.5	41	Petri dish

Skin...Dry, soft shark skins Temp. ...30°C for July 12~Aug. 3
 Tannig Method...Dip tanning 35°C for Aug. 4~Sept. 3
 Moisture...85 % (about) 40°C for other days

Table 3. Tanning ability of matured sardine oil and mixed fatty acids in petroleum.

No.	Date	Ts of the samples																			
		Oct. 3	// 5	// 7	// 10	// 12	// 14	// 17	// 19	// 21	// 24	// 26	// 28	// 31	Nov. 2	// 4	// 7	// 9	// 11	// 14	// 16
25		48.5	46.5	50.5	53.5	56.5	59.5	51.5	60.5	62.5	63.5	62.5	63.5	63.5	62.5	62.5	67.5	68.5	68.5		
26			50.5	48.5	50.5	53.5	55.5	56.5	55.5	56.5	55.5	55.5	54.5	57.5	58.5	58.5	58.5	...	58.5	...	58.5
27				48.5	49.5	50.5	51.5	54.5	53.5	55.5	55.5	57.5	56.5	55.5	56.5	57.5	57.5	57.5	60.5	59.5	59.5
28					48.5	50.5	50.5	53.5	53.5	53.5	54.5	54.5	53.5	54.5	54.5	53.5	52.5	53.5	55.5	56.5	57.5
29						49.5	47.5	50.5	50.5	53.5	54.5	54.5	56.5	57.5	57.5	57.5	58.5	59.5	52.5
30							49.5	52.5	52.5	53.5	54.5	55.5	53.5	55.5	56.5	57.5	59.5	59.5	59.5	56.5	57.5
31								49.5	50.5	48.5	49.5	51.5	50.5	53.5	53.5	50.5	50.5	49.5	50.5	50.5	52.5
32									46.5	47.5	50.5	...	46.5	50.5	51.5	51.5	48.5	50.5	49.5	53.5	54.5
33															46.5	48.5	56.5	59.5	61.5	62.5	61.5
34		49.5	46.5	44.5	46.5	48.5	50.5	52.5	55.5	57.5	61.5	63.5	63.5	65.5	66.5	64.5	64.5	69.5	71.5		
35						48.5	45.5	47.5	46.5	47.5	50.5	51.5	53.5	59.5	58.5	58.5	59.5	60.5	61.5	60.5	60.5
36															46.5	48.5	49.5	51.5	54.5	56.5	58.5

No.	Date	Ts of the samples							Maturing days	
		Nov. 18	// 21	// 23	// 25	// 28	// 30	Dec. 2		// 5
25									0	
26									2	
27									4	
28		55.5							7	
29		51.5	50.5						9	
30		58.5	57.5						11	
31		51.5	53.5	55.5	59.5				14	
32		54.5	52.5	54.5	60.5	57.5	54.5		16	
33		63.5	64.5	63.5	62.5	61.5	62.5	61.5	...	29
34									0	
35		61.5							9	
36		60.5	64.5	62.5	63.5	63.5	64.5	64.5	65.5	29

Skin...Dry, soft shark skins

Oil agents...Fatty acids in petroleum for No. 1~No. 9

Sardine oil for No. 10~12

Temp. ...30°C for the 1st and 2nd week

40°C for the 3rd week

50°C for the other weeks

Moisture...85%

Table 4. Tanning ability of matured sardine oil and its mixed fatty acids in methanol.

No.	Matured days	Ts of the samples											
		Original	Mar. 3	// 6	// 8	// 10	// 13	// 15	// 17	// 20	// 22	// 24	// 27
	57	51.5	48.5	51.5	54.5	57.5	64.5	59.5	62.5	62.5	62.5	69.5	69.5
	43	51.5	49.5	51.5	54.5	56.5	59.5	60.5	67.5	63.5	60.5	69.5	64.5
	29	51.5	49.5	51.5	54.5	57.5	63.5	61.5	63.5	67.5	68.5	68.5	68.5
	15	51.5	48.5	50.5	53.5	54.5	57.5	55.5	59.5	57.5	65.5	61.5	61.5
	0	51.5	44.5	52.5	56.5	58.5	59.5	60.5	60.5	61.5	62.5	60.5	59.5
	8	51.5	48.5	55.5	58.5	60.5	61.5	59.5	61.5	62.5	59.5	61.5	65.5
	6	51.5	47.5	53.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5	63.5	63.5	64.5	59.5
	4	51.5	47.5	55.5	59.5	61.5	62.5	64.5	65.5	65.5	63.5	66.5	61.5
	2	51.5	47.5	53.5	56.5	60.5	59.5	59.5	61.5	62.5	61.5	61.5	66.5
	80	51.5	54.5	61.5	64.5	65.5	66.5	65.5	65.5	66.5	66.5	66.5	61.5

Oil Agents...Mixed fatty acids in methanol for No. 6~10
 Sardine oil for No. 1~No. 5
 Temp. ...40°C
 Moisture...85% (about)

(3) 考 察

第1表より各試料の到達した最高 Ts および到達するに要した日数を表示すると次のようになる。
 第5表をみる。ピーカー容の試料についてはその油剤と皮との初めの接触日数7週間内において試料の到達した最高 Tsは49.5~58.5°Cの範囲でありNo. 6を除くと油剤の熟成の数の多いものがその最高 Tsは高い傾向にある。しかし各試料の受けた処理温度は同一でない。故にこの傾向は更に検討の必要があろう。
 シャーレー容の試料につき同様にみると、その最高Tsの範囲は60.5~62.5°Cの範囲でその数値は近接し

Table 5. (from Table 1).

No.	Maturing days	Highest Ts		Days required	Reference
		for 7 weeks	for all weeks		
1	0	49.5	57.5	112	} in beaker
2	7	53.5	58.5	98	
3	14	53.5	59.5	98	
4	21	53.5	59.5	84	
5	28	54.5	58.5	77	
6	35	52.5	56.5	77	
7	42	58.5	61.5	70	
8	49	56.5	57.5	63	
9	56	56.5	55.5	56	
10	42	61.5	62.5	63	} in Petri dish
11	49	60.5	60.5	56	
12	56	62.5	62.5	56	

Table 6. (from Table 2).

No.	Maturing days	Highest Ts		Days required	Reference
		for 1 month	for all days		
13	0	57.5	61.5	72	} in beaker
14	3	56.5	59.5	63	
15	7	53.5	59.5	72	
16	10	54.5	60.5	70	
17	14	52.5	58.5	66	
18	17	54.5	60.5	63	
19	21	54.5	59.5	59	
20	27	56.5	60.5	53	
21	31	55.5	57.5	49	
22	35	59.5	59.5	45	} in Petri dish
23	38	59.5	61.5	34	
24	45	61.5	61.5	34	

ている。

更に測定記録全体を見ると、いずれにおいても油剤の熟成日数の長いものが最高Tsに到達する日数の少ない傾向にある。

第6表を見る。ピーカー容資料において、油剤と皮との接触日数一カ月内の各試料の到達した最高Tsはその52.5~59.5°Cの範囲ではその序列と油剤熟成日数との間には相関関係が見られない。

また測定記録全体を通じてみると各試料の最高Tsに到達した日数の比較においては油剤の熟成日数の多いものは到達所要日数が少なくなる傾向にある。

第7表により油剤と皮と5週間の接触結果を見れば混合脂肪酸群においては最高Tsの範囲は52.5~63.5°Cの範囲でその序列と油剤と熟成日数との間には相関関係が認められない。

いわし油群においては最高Tsの範囲は61.5~66.5°Cの範囲であるが、その相関関係は明きらかにし難い。

上記の3実験は共に油剤の熟成開始時日を同一にしたのであるが、その処理温度は経日的に漸次高めた結果各試料の処理温度は同一でない結果を来たした。第4の実験は油剤箇々の熟成開始時日を異にし、油剤と皮との接触は同一時日より始めた。それで処理日時および温度等は全く同一条件になった。この成果は第8表に示される。

Table 7. (from Table 3).

No.	Maturing days	Highest Ts		Days required	Oil agents	
		for 5 weeks	for all weeks			
25	0	63.5	68.5	36	Mixed fatty acids in petroleum	
26	2	58.5	58.5	27		
27	4	57.5	60.5	34		
28	7	53.5	57.5	36		
29	9	59.5	59.5	27		
30	11	59.5	59.5	23		
31	14	52.5	59.5	20		
32	16	54.5	60.5	39		
33	26	62.5	64.5	42		
34	0	66.5	71.5	38		Sardine oil
35	9	61.5	61.5	36		
39	29	64.5	64.5	28		

Table 8. (from Table 4).

No.	Maturing days	Highest Ts	Days required	Oil agents
37	0	62.5	19	Sardine oil
38	14	65.5	19	
39	28	68.5	19	
40	42	69.5	21	
41	56	69.5	19	
42	0	66.5	21	Mixed fatty acids in methanol
43	2	66.5	23	
44	4	66.5	21	
45	6	64.5	21	
46	8	65.5	23	

第8表によるといわし油群においては各試料の最高Tsの範囲は62.5~69.5°Cの範囲である。油剤の熟成日数0~56日間の比較においては、そのTsの序列は熟成日数に大体相応していることが示されている。前記各実験においてこの関連が示されなかった理由は油剤の熟成の影響が処理温度等のそれに優先し得なかったことにあるものと考えられる。混合脂肪酸メタノール溶液群においては最高Tsの範囲は64.5~66.5°Cの範囲でその差は僅少である。

(4) 総 括

以上の考察を総合すると油剤がいわし油の場合にはその熟成日数と最高Tsとの関係は次のようになる。或る程度熟成日数を多くするとその最高Tsに到達する日数を少なくするか、或るいは同一接触期間内に列

達する最高 T_s を高めにする。然るに混合脂肪酸の場合においては両者の間に上記のような関連は見出し得ない。

従って、いわし油においては熟成と称し得る現象は認め得る。しかし記録の示すとおり実用的に効果のある程度ではない。混合脂肪酸においてはその現象は認め難い。即ち皮質と油剤との結合は接触時より開始するものと考えられる。