

油鞣法の検討(其の四)*

松 沢 定 五 郎

Considerations on oil tanning*

By

Jogoro MATUZAWA

In this report two problems are considered as follows.

1) Soaking.

It is noted in my previous paper that soaking the oiled skin results in hightening Ts of it. In this paper some deta are obtained in more details.

a) Soaking results in hightening Ts of the oiled skin only when it is applied to such a oiled skin as its oil agents (contained in the skin) has become non diffusable in water (see table 1).

b) Effect of soaking times in a day, or successive soaking times through the all tanning process are remarkable in eary stage of the process, but obscure in post (see tables 2, 3).

c) Soaking effects to Ts of the oiled skin in different degree as its tanning process differs (see table 6).

d) Soaking is seemed to more effective to such a tanning process as the loss of moisture of the oiled skin during its process is more (see table 6).

e) Two methods, namely soaking oiled skin in water and wetting oiled skin in saw dust, are compared to find the highest Ts of each (see table 7). From this deta soaking is seemed to supply not only moisture to the oiled skin but some other factors to highten Ts of it.

2) Esters.

f) Shift of Ts is affected in points of speed of tanning and the highest Ts to be attained by various esters respectively in dip tanning (see table 8).

(1) 水 浸

前報において油皮を水浸することにより確実にその油皮の Ts を上昇せしめることを記した。この項では次の区別に従って水浸工程の効果を検討してみた。

* 水産講習所研究業績 第321号, 1961年1月18日 受理.
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 321.
Received Jan. 18, 1961.

- ① 〔湿干一水浸〕法における水漬時期と回数
- ② 〔湿干一水浸〕法における油皮の湿潤化法
- ③ 漬鞣法における水浸
- ④ 油水漬

その経過次の如し。

- ① (i) 〔湿干一水浸〕法における水浸時期とその回数

実 験 一

方 法。塩干鯨皮を払鱗後鋸屑与湿して1月24日より同28日迄加油湿干(35°C 80%湿度)を反復して得た油皮を試料とした。

この試料を以て水浸の時期とその回数の効果を実験した。但し水浸時間は1回30分間とした。

成 果。第1表の通り。

Table 1. Effect of soaking times to Ts of the oiled skins

Date	24~28—Jan.	28—Jan.	29—Jan.	30—Jan.	31—Jan.	1—Feb.	2—Feb.
No		Ts	Times of soaking in water	Ts		Times of soaking in water	Ts
1	Salted, dry skins are wetted in wet saw dust, Skins are oiled every day, and stored in the box which is warmed to 35°C, and wetted by about 80% of relative moisture.	45.5	4	46.5
2		45.5	3	47.5
3		45.5	2	48.5
4		46.5	1	51.5
5		45.5	Stored in the box.	...	Stored in the box.	4	59.5
6		45.5		...		2	53.5

Skins...Salted, dry Shark skin, its original Ts=51.5°C

Tanning oil...Sardine oil

Water for soaking the oiled skins...warmed to 35°C±2°C

All samples are tanned in the box, which is warmed to 35°C, wetted by 80% moisture.

考 察。No. 1, 2, 3及び4の一群とNo. 5及び6の二群との水浸回数別 Tsの移動の方向は逆になっている。即ち一群は水浸回数の多いもの程その Tsは低く、二群では逆に高くなっている。

両群の処理品を見ると一群の含油量は総体的に少く、特に少い No. 1の如きは折り曲げると折損した。が二群は含油量が多かった。

このことから考えて一群の水浸時期においては油剤の変化がなお充分でなくまだ遊離性であったため水浸工程において油剤は皮組織より離脱したものと、又二群の水浸時期にはその油剤は既に固着性になっていたものと考えられる。

この故に油剤が遊離性である間はその油皮の Tsは水浸工程によって上昇すると少く、固定性になって初めて上昇するものと想定される。

- ②の (i) 〔湿干一水浸〕における水浸度数と湿潤化法

実 験 二

方 法。前実験において油皮の水浸は一度(1日間)の水浸回数を多く行った方がその Tsの上昇に役立つことを観察した。この項においては九度水浸回数を多くしたものと少くしたものの比較を主として行い、鋸屑与湿と対比した。

成 果。第2表の通り。

Table 2. Effect of successive soaking to Ts of the oiled skins.

No.	25-Jan.		26~31 -Jan.	1-Feb.		2-Feb.	3-Feb.		4-Feb.	5-Feb.		6-Feb.	7~8 -Feb.
	Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		
7	Wetted in saw dust	51.5	[Oiling-Drying in the box] is repeated	Soaking in water -Drying in the box	549.5	Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	551.5	Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	453.5	Oiling-Drying in the box	Drying in the box
8		51.5			447.5			451.5			455.5		
9		51.5			346.5			351.5			354.5		
10		51.5			245.5			250.5			253.5		
11		51.5		144.5	152.5		155.5						
12		51.5		...45.5	...48.5		...52.5						
13		51.5		...45.5	...49.5		...49.5						
14		51.5		...52.5	...50.5		...49.5						

9-Feb.		10-Feb.	11-Feb.		12,13,14-Feb.	15-Feb.		16,17-Feb.	18-Feb.		19~22-Feb.	23-Feb.	
Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts
Soaking in water -Drying in the box	558.5	Oiling-Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	458.5	Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	559.5	Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	558.5	Drying in the box	Soaking in water -Drying in the box	559.5
	458.5			458.5			459.5			459.5			
	359.5			459.5			358.5			357.5			
	256.5			357.5			257.5			258.5			
157.5	258.5		157.5	158.5									
...54.5	...52.5		...53.5	...53.5									
...52.5	...52.5		...53.5	...53.5									
...51.5	...50.5		...49.5	...49.5									

All conditions of this table are the same to those of the Table 1.

考 察。No. 7, 8, 9, 10 及び 11 の水浸群を見ると、第 1 回 (2 月 1 日) の測定においては水浸回数
の多い程 Ts は高くなっているが、その後の測定値を通観すると水浸回数別の Ts の移動傾向は明かでない。
そしてその差は少いから水浸回数の影響は殆んどないものと考えられる。

鋸屑給湿法のものを見ると、その油皮の Ts は漸増して第 6 の測定 (2 月 15 日) において最高に達している。

湿干単独法は第二測定 (2 月 1 日) で最高に至っている。

各法の最高 Ts を比較すると〔湿干-水浸〕法は 59.5°C 鋸屑給湿法は 54.5°C、湿干単独法は 52.5°C である。この成果から考えると油皮の Ts を高めるためには 80% 前後の気中に油皮を保蔵するのみではなお水分が不足していることが想像される。

②の (i) (i) 実験の再演

実 験 三

方 法。 (ii) 実験においては鋸屑給湿法及び湿干単独法の試料は脱塩工程を經過していない。即ち含塩のま

ま処理されたので、その Ts の上昇はこのために防げられた（前報摘要3を参照）ためにその最高 Ts は異常に低かったとも考えられるのでこの実験においてはそのことを又前実験の再現性を確めるために行った。

なお、湿干室温度は当初は 35°C 前後とし、2月17日以後は 42°C とした。

なお、本実験の2月26日以後のものは同一法によって処理し、その到達し得る最高 Ts を求めることとした。

成 果、第3表の通り。

考 察。水浸群において水浸回数と Ts の異動の傾向は前実験と同様である。

又〔湿干—水浸〕法、〔湿干—鋸屑給湿〕法及湿干単独法の三法のそれぞれ到達した最高 Ts の序列も前

Table 3. Effect of successive soaking to Ts of the oiled skins.

No.	1-Feb.	2,3 -Feb.	4-Feb.	5-Feb.		6,7 -Feb.	8-Feb.	9-Feb.		10 -Feb.	11-	12-Feb.		13,14 -Feb.	
					Ts				Ts			Soaking times	Ts		
18	Wetted in saw dust-Oiling-Drying in air	Oiling -Drying in air	Drying in the box	Drying in the box	45.5	Drying in the box	Drying in the box -Soaking in running water over night	Drying in the box	...	Drying in the box-Oiling-Drying in the box	Drying in the box	Drying in the box-Soaking in water	5	53.5	Drying in the box
19					46.5				44.5				4	53.5	
20					45.5				44.5				3	52.5	
21					47.5				47.5				2	51.5	
22					45.5				45.5				1	50.5	
23					46.5				43.5				
24					45.5				47.5				
	15-Feb.	16,17	18-Feb.		19,20, 21-	22-Feb.		23,24, 25-	26-Feb.		27,28 -Feb.				
	Soaking times	Ts	Soaking times	Ts		Soaking times	Ts		Soaking times	Ts					
	Drying in the box-Soaking in water	5	59.5	Drying in the box	Drying in the box	Drying in the box-Soaking in water	5	60.5	Drying in the box	Drying in the box-Soaking in water	5	60.5	Drying in the box		
		4	59.5				4	58.5			4	60.5		4	59.5
		3	58.5				3	59.5			3	62.5		3	61.5
		2	59.5				2	59.5			2	60.5		2	60.5
		1	58.5				1	...			1	58.5		1	60.5
	51.5	...	53.5	...	54.5	...	54.5	...	54.5	
	50.5	...	49.5	...	50.5	...	50.5	...	50.5	

29-Feb.		1-Mar.	2-Mar.	3-	4-Mar.		5,6-Feb.	7-Mar.	8~14	15-Mar.					
	Ts				Soaking times						Ts				
Drying in the box -Oiling-Drying in the box	59.5	Drying in the box	≡	≡	Drying in the box-Soaking in water	1	Drying in the box	Drying in the box-Soaking in water	Drying in the box	Drying in the box	60.5	Drying in the box-Soaking in water	59.5		
	61.5					1					61.5		63.5	61.5	61.5
	59.5					1					65.5		61.5	63.5	63.5
	63.5					1					63.5		64.5	63.5	63.5
...		
...		

実験と同様である。但し前実験の〔湿干—水浸〕法の最高 Ts は 59.5°C で本実験のそれは 65.5°C を示したのは湿干室温度が異なる。即ち前者は 33°C, 後者 35°C→42°C としたことに起因しているだろう。

更に、後二法によるものは流水脱塩を行たにかかわらず前実験成果とその Ts において殆んど差異を認め得ない。この点にかような少範囲 (51°C~54°C) においては試料の含塩の有無はその Ts の異動に重大には影響を与えないものと考えられる。

③ 漬鞣法における水浸

実 験 四

方 法。漬鞣法における水浸の効果を明かにするため漬鞣の条件を次のようにした。

- (a) 実験室内において大気中での漬鞣
- (b) 給湿熱せる湿干箱中における漬鞣、この方法においては水浸せるものとせぬものに分けた。
- (c) 給熱せる乾燥箱中における漬鞣この方法においても水浸せるものとせぬものに分けた。
- (d) 給熱せる乾燥箱中における油水漬鞣

油剤及原支は実験の三に同じ。

成 果。第 4 表の通り。

考 察。処理法別にその最高 Ts を列べると油水漬鞣給乾熱法 (d) 60.5, 漬鞣給乾熱法 (c) 60.5, 漬鞣大気法 (a) 62.5°C 漬鞣給湿熱法 (c) 63.5°C, 漬鞣給乾熱—水浸併用法 (b) 66.5°C, 漬鞣給湿熱—水浸併用法 (b) 67.5°C であって水浸法を併用せる試料の Ts は併用しないものに比べて高い。

大気中の漬鞣法の Ts が 62.5°C を示したのはこの処理時期が梅雨期で高温多湿の気象であったためで他、即ち低温乾燥の時期には期待し難い成果であろう。

油水漬鞣給乾熱法によるものの Ts は意外に低かったので次の実験を行った。

④ 油水漬鞣

上述の諸実験によって油鞣には水分を必要とすることが立証されている。その故に油剤と水とを同一容器内に容れ、その油剤層中に皮を置く。とその下底の水は蒸発して油剤及皮に水分を補給することが期待される。そうすれば前記各法による給湿法と略同様の鞣が予期し得るとも考えられたので、この当否を次の実験によって検討した。

Table 4. Effect of soaking in water for Dip tanning Method.

No.	Method	18~23	24~27	28-Apr.	29-Apr.	6-	7-May	8~11	12	
		-Apr.		Ts	~5-May		Ts			
25	Dipp tanning, in air	Dry, Salted skins are rubbed in petroleum.	Dipped in sardine oil	Desalted in running water-Dipped in the oil	45.5	Dipped, Dipped,	45.5			
26	Dipp tanning, wet heated				43.5	Dipped, Dipped,	51.5			
27	Dipp tanning, wet heated -Soaking				44.5	Dipped, Dipped,	48.5	Dipped, wet heated		Dip -Soaking
28	Dipp tanning, dry heated				45.5	Dipped, Dipped,	50.5	dry heated		
29	Dipp tanning, dry heated -Soaking				45.5	Dipped, Dipped,	50.5	dry heated		Dip -Soaking
30	Dipp tanning in Oil and water				45.5	Dipped in Oil and water, dry heated	48.5			

13-May		14, 15	16-	17-May		18, 19	20-	21-May		22-	23-	24, 25		26-	27-May	
	Ts				Ts				Ts							Ts
	..				48.5				51.5							51.5
	55.5				59.5				61.5							63.5
Soaking -Dip	50.5	Dipped, wet heated	-Dip Soaking	Soaking -Dip	56.5	Dipped, wet heated	Dip -Soaking	Soaking -Dip	62.5	Dipped, wet heated	Dip-Soaking -Dip	Dipped, wet heated				64.5
	56.5				58.5				56.5							60.5
Soaking -Dip	56.5	Dipped, dry heated	-Dip Soaking	Soaking -Dip	60.5	Dipped, dry heated	Dip -Soaking	Soaking -Dip	63.5	Dipped, dry heated	Dip-Soaking -Dip	Dipped, dry heated				63.5
	53.5				54.5				55.5							60.5

28,29	30-	31-	1-June	-2	3-	4-June		5,6-	7-	8,9-	10-	11-June		12,13,14
							Ts						Ts	
"	"	"	"	"	"	"	54.5	"	"	"	"	"	56.5	"
Dipped, dry heated	Dip-Soak -Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	65.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	62.5	Dipped, wet heated
"	"	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	66.5	"
Dipped, wet heated	Dip-Soak -Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	65.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	60.5	"
"	"	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	59.5	"
Dipped, dry heated	Dip-Soak -Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	65.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soaking	Soaking -Dip	65.5	Dipped, dry heated
"	"	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	61.5	"

15-	16-	17-	18-June		19,20,21-	22-	23-	24-	25-June		26,27,28-	29-	30-	1-July
				Ts						Ts				
"	"	"	"	57.5	"	"	"	"	"	58.5	"	"	"	"
Dip-Soak -Dip	Dip-Soak -Dip	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	58.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak
"	"	"	"	67.5	"	"	"	"	"	67.5	"	"	"	"
Dipped, dry heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak
"	"	"	"	65.5	"	"	"	"	"	66.5	"	"	"	"
Dipped, dry heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak
"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"
Dipped, dry heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak
"	"	"	"	65.5	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"
Dipped, dry-heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak
"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"
Dipped, dry heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak
"	"	"	"	60.5	"	"	"	"	"	60.5	"	"	"	"
Dipped, dry heated	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	60.5	Dipped, dry-heated	Dip-Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak

2-July		3,4,5-	6-	7-	8-	9-July		10,11,12, 13,14-July	15-	16-July	
	Ts						Ts				Ts
//	62.5	//	//	//	//	//	62.5	//	//	//	61.5
//	58.5	//	//	//	//	//	57.5	//	//	//	57.5
Soak-Dip	57.5	Dipped, wet heated	Dip- Soak-Dip	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	67.5	Dipped, wet heated	Dip-Soak	Soak-Dip	67.5
//	59.5	//	//	//	//	//	60.5	//	//	//	60.5
Soak-Dip	55.5	Dipped, dry heated	Dip- Soak-Dip	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	64.5	Dipped, dry heated	Dip-Soak	Soak-Dip	64.5
//	51.5	//	//	//	//	//	60.5	//	//	//	60.5

実 験 五

方 法。塩干皮をイワシ油中で揉み充分油の滲透した油皮を作った。

300 cc 容ビーカー中に水道水 40 cc, 油剤 160 cc を容れ, 油皮を油層に浸し, 比較的その層の上部に吊した。硝子板をビーカーに載せて蔽とした。

それを所定のところ, 即ち大気中, 乾熱中及湿熱中に置いて, その試料の Ts を経日的に観測した。

成 果。第 5 表の通り。

Table 5. Dip tanning in Oil and water.

No.	Oil agent	Original Ts	Ts of the samples												
			8-Apr.	15- Apr.	22-	7- May	9-	13-	17-	18-	27-	11- June	24-	9- July	16- July
31	Sardine oil (Wet heated→Dry heated)	51.5	Samples are hung in oil. wet heated to 32°C±2°C.	41.5	38.5	46.5	Desalted in running water	49.5	51.5	Wet heated to 45°C±3°C	62.5	64.5	66.5	66.5	67.5
32	Sardine oil (Wet heated only)	51.5		43.5	49.5	58.5		61.5	60.5		67.5	69.5	69.5	69.5	68.5
33	Sardine oil, air blown (Wet heated only)	51.5		50.5	52.5	51.5		52.5	54.5		56.5	57.5
34	Sardine oil (In air)	51.5		47.5	43.5	43.5		44.5	49.5		54.5	57.5	58.5	63.5	61.5

Skins...Salted dry shark skin

Samples(skins)are supported in oil layer which is contained in a beaker with water.

考 察。本実験には水浸工程は全く併用されていない。しかも最高 T_s は 69.5°C に達している。このことが先づ注目される。その次は湿熱の最高が 69.5°C で乾熱のそれが 67.5°C でその差が小さいことである。

前実験第4表の No. 30 の油水漬の最高 T_s は 60.5°C 本実験中の該当試料 No. 31 のそれは 67.5°C でその間大差がある。これは鞣中の温度とその期間の長さに関係があるものと思われる。

総 合 考 察

如上の成果を総合して考察すると次の通り。

- 1) 水浸工程は油皮中の油剤が水浸に対して固定性になった以後において効果を現わす。
- 2) 水浸回数は一度 (或は一日) の回数を 1 ~ 5 回又 9 度迄断続施行したが鞣の初期においては明かに効果が認められたが、後期においては回数或は度数効果は不明である。換言すればその数の多少は問題にならないと考えられる。
- 3) 鞣法 (油剤と皮との接触方法) 別に水浸効果を比較すると次のようになる。

Table 6. Summary

Tanning method	T_s , highest	Difference ($^{\circ}\text{C}$)	Original table
Drying in wet warm air-Soaking in water	59.5	} 8	} Table 2
Drying in wet warm air, only	51.5		
Drying in dry warm air-Soaking in water	61.5	} 11	} Table 3
Drying in dry warm air, only	50.5		
Dip tanning, wet heated-Soaking in water	67.5	} 4	} Table 4
Dip tanning, wet heated, only	63.5		
Dip tanning, dry heated-Soaking in water	66.5	} 6	
Dip tanning, dry heated, only	60.5		

水浸工程を併用するかせぬかによって乾熱乾燥法においては最高 T_s の差が 11°C 、湿熱乾燥法では 8°C 、浸鞣乾熱法では 6°C 、漬鞣湿熱法では 4°C の差が示されている。

これらの各鞣法における油皮の乾燥速度を常識的に見ると上記の序列で遅くなる。この観点からすると油皮の乾燥速度の早い鞣法における程水浸の効果は大となるといえよう。

4) 水浸の効果は油皮を水中に浸すことによるのみ期待し得るものか、或は単に水分を保有せしめればよいのかを検討した。即ち単に水分を保有せしめる方法として濡れ鋸鞣与湿を選んでこれを水浸法と比較した。この結果は次の通り。

Table 7. Moistening method.

Tanning method	Moistened by	T_s , highest	
		(Table 2)	(Table 3)
Drying in wet air, only	...	51.5	50.5
Drying in wet air-Soaking in water	Warm water	59.5	60.5
Drying in wet air-Wetting in saw dust	Wet saw dust	54.5	54.5

この表における最高 Ts の順から見ると、鋸鞣与湿法は湿干単独法より少し勝れているが、しかし、水浸法に対しては甚しく劣っている。

この数値の差から見ると水浸工程の効果は単に油皮に水分を補給することにのみあるとは考え難い。

(2) 機 能 度

脂肪酸は機能度説によると diester は直線的に tetraester は立体的に重合するという。かような重合様式のもの油皮の鞣化にどんな関係があるかを実験して見た。

実 験 六

方 法。いわし油より常法によって混合脂肪酸を作る。これを材料として常法（但し無触媒）により各種 Ester を作り過剰脂肪酸は除去した。

Monoester は CH_3OH , diester は ethylene glycol, triester としてはいわし油そのままを tetraester は pentaerythritol を採用した。

各 ester 共灯油で3倍に稀釈して油剤とした。

共試皮は塩干サメ皮を払鱗後一週間流水脱塩した後、灯油漬一揉一乾燥の三工程を繰返して柔軟な乾皮を作りこれを使用した。

接触条件（鞣法）は漬鞣給湿熱としその温度は初期 $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 中後期 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ とし、全期間に亘り湿度は 80~85% とした。

成 果。第8表の通り。

Table 8. Ts for various esters respectively.

No.	Esters	12-	14-	17-	19-	21-	24-	26-	28-	31-	2-	4-	7-	9-	11-	14-	16-	18-
		Oct.									Nov.							
		Ts of the oiled skin ($^\circ\text{C}$)																
32	Monoester	49.5	50.5	56.5	60.5	62.5	66.5	66.5	67.5	66.5	70.5	72.5	74.5	74.5	74.5
33	Diester	48.5	49.5	54.5	54.5	55.5	57.5	58.5	59.5	61.5	62.5	62.5	62.5	65.5	64.5	63.5	63.5	63.5
34	Triester	50.5	46.5	47.5	46.5	50.5	51.5	54.5	54.5	55.5	58.5	56.5	57.5	57.5	60.5	62.5	62.5	62.5
35	Tetraester	49.5	50.5	56.5	55.5	56.5	57.5*	57.5	55.5	56.5	57.5	57.5	57.5	56.5	57.5	56.5	57.5	57.5
36	Fatty acids	48.5	45.5	53.5	53.5	54.5	56.5	57.5	59.5*	59.5	59.5	59.5	60.5	61.5	63.5	64.5	63.5	64.5

All esters are diluted by pelroteum to 3 times by in volume
Skins...Shark skin, softened by petrokum and dried.

考 察。到達し得た Ester 別最高 Ts を見ると、

monoester— 74.5°C , diester— 65.5°C , mixed fatty acids— 64.5°C , triester— 62.5°C , tetraester— 57.5°C の順になっている。

Ts の上昇速度を見るとその序列は大体上記の通りであるが、tetraester は当初 monoester と同速度で上昇したが、油剤に沈澱が認められた前後よりその上昇はなくなった。混合脂肪酸は沈澱の生成の始まった頃その上昇は一度停止したが、その後又上昇を始めた。このことは前者においては有効成分全部が沈澱したか或いは不活性に後者においてその一部がそのようになった結果と想像される。従ってこれら油剤の鞣皮性は本法の条件とは別のもので実験して見なければその全体が明かでないと考えられる。

唯、monoester がその中に単に皮を漬けて静置するだけで20数度 Ts を上昇せしめたことは注目される。

摘 要

油鞣法における工程中水浸法とその油剤としての脂肪酸エステルに付若干の検討を行って次の結果を得た。
水浸法においては

1) 湿干一水浸法にあつては油皮中の油剤が水に対し固定性となつた以後に水浸するとその Ts 上昇に効果がある。がその油剤が水中で游離するような時期に行うとその効果はない。

2) 又この法による鞣製の初期においては水浸回数の多い方が効果は多い。その後期においては回数は多くても少くともその上昇度は変らない。勿論全く水浸せぬものと比べると到達する最高 Ts は甚しく高い。

3) 水浸工程の効果は鞣製法別に異なる。即ち油皮乾熱法では 11°C, 同湿熱法では 8°C, 漬鞣乾熱法は 6°C, 同湿熱法では 4°C を水浸工程併用によつて上昇する結果が見られた。即ち比較的乾燥状態にある製法において水漬効果は大であるようである。

4) 油反を湿潤化する方法として、油皮を水浸する法と油皮を濡鋸鞣中に埋めて湿潤せしめ方法と比較した。前法がより有効であつた。このことから水浸は単に水分を補給だけでなく、その以外に Ts 上昇の原因を作ることが予想される。

機能度の実験においては

5) いわし油脂脂肪酸から CH_3OH , Ethylene glycol, 及び pentaerythol で Ester を作りその性能を觸測した。ester 別最高 Ts のモノエステル 74.5°C, ディエステル 65.5°C 混合脂肪酸 64.5°C, いわし油, 62.5°C, テトラエステル 57.5°C であつた。

この値は漬鞣湿熱法によつたものであり、他に適当な鞣化方法あり、それによれば異なる結果が得られるかも知れない。

文 献

- 1) 浅原照三・榎場逸志, 1956: 油脂化学工業. pp. 49~50.
- 2) Klare S. Markley: Fatty Acids. pp. 254~292.