

## 油なめし法の検討 其の二\*

松沢定五郎・上田 正

Considerations on Oil Tanning — II. \*

By

Jōgorō MATSUZAWA and Tadashi UEDA

Hydroshrinkage temperature (Ts) of the fatted skins are observed to shift to a higher or a lower temperature than the original skins'. Some factors, which effect to shift the treated skins' Ts, are researched by some simplified experiments. Their results are considered as follows;

- a) Ts of the samples, which are tanned with oils in quite dry and cold circumstances, shift to a lower temperature (Tables 1 and 7).
- b) Ts of the samples, which are treated with oils in a dry and warm condition, shift to a lower temperature still more (Tables 8 and 9).
- c) Ts of the samples, which are wet and treated in a little wet condition, shift to a lower temperature slightly or hold their original state (Table 4).
- d) Ts of the samples, which are wet and treated in a quite wet and warm condition, shift apparently to a higher temperature (Tables 3 and 7).
- e) Ts of the fatted samples, which are soaked in water for 18 hours, shift regularly to a little higher temperature (Table 2).
- f) The shift of Ts above mentioned is similarly observed in both cases of fish oils (sardine oil, cod liver oil) or their mixed fatty acids being applied in tanning. But, saturated, monoethenoid fatty acid, fish oil or its mixed fatty acids shifts the Ts of each fatted skin to a higher temperature in reverse order above mentioned, when treated in (e) condition (Table 14).
- g) Fatted skins, treated with  $K_2Cr_2O_7$  solution, heighten their Ts enormously. This heightening owes mainly to  $K_2Cr_2O_7$  reacted by air-blow with mixed fatty acids, and not to seem to be the mixed fatty acids configured with  $K_2Cr_2O_7$  (Tables 12—17).
- h) Some of oil, applied in oil tanning, are fixed in the skin for 6 days, and a large portion of them exists free during that period. A certain portion of the free oil exists to act as tanning agent in the following period of tanning (Table 11).
- i) Combination tanning of oil and formaline shifts Ts of its product to a wide range corresponding to the tanning agent applied in the last tanning. This fact is, however, observed in the case of dry skin being treated with mixed fatty acids

---

※ 水産講習所研究業績 第291号, 1959年11月2日受理  
 Contribution from the Shimomoseki College of Fisheries, No. 291.  
 Received November 2, 1959.

in a dry condition (Tables 18 and 19).

此論文に於ては油剤を滲透せしめた皮（以下油皮と記す）の水熱収縮温度（Ts）を上昇或は下降せしめる条件を探究することを目的とした。

先ず四季に於ける処理成績を求め、それを考察した結果原皮の含水状態、油種、処理温度及び湿度等の影響を検討することを主題した。併せて重クロム酸カリ酸化法とホルマリンとの複合なめしにも触れた。

## 実験と其考察

### (1) 塩乾皮を低温低湿の環境下で（加脂）—（風乾）を施行した場合

サメ塩干皮にイワシ油脂脂肪酸揮発油溶液を加脂し空気乾燥（風干）する。此両工程を10月21日より11月1日迄毎日繰返しその後はその油皮を室内に放置した。その間適宜に Ts を測定した。此成果は第一表の通り。

Table 1. Products' Ts, resulted with the different concentration of mixed fatty acids from sardine oil. (in dry cold state).

No.	Tanning agents	Date	Ts (°C)									
			21— Oct.	22— Oct.	24— Oct.	26— Oct.	29— Oct.	1— Nov.	6— Nov.	13— Nov.	22— Nov.	3— Dec.
1	Mixed fatty acids	1%	52.5	52.5	52.4	51.4	51.7	51.5	51.5	49.5	48.4	47.3
2	"	10%	52.5	52.5	48.5	48	46.2	44	40.8	44.1	41.3	42.5
3	"	25%	52.5	52.6	46.7	45.7	45.5	42.6	40.9	40.6	39.5	40.5
4	Petroleum		52.5	52.5	53.0	52.5	52.5	52.5	52.6	51	52	51.7
5	Liecithine (crude)		52.5	52.6	51.8	51.6	48.5	48.8	45.5	45.5	44	43

The samples are the salted and dried shark skins. These are tanned with new tanning agents every day. Tanning agents are used in petroleum solution.

この成績を見ると No. 4 の Ts は終始殆んど変化がない。このことは揮発油は皮質（コラーゲン）に何等の化学的変化を与えなかったものと考えられる。（此件については他に例証もあるが略す。）

No. 1, 2 及び 3 即混合脂肪酸処理せるものは処理の進むに従ってその Ts は漸次下降している。そしてその下降の傾度をその濃度別にみると高濃度程急である。

本処理条件を明記すると (イ) 秋冬季の低温低湿の環境下で (ロ) 原皮は塩干せるものを供用したのである。乾燥状態で魚油の混合脂肪酸を以て（加脂）—（風干）を反覆するとその油皮の Ts は下降するものと考えられる。

### (2) 半乾皮を高温低湿の環境下に於て（加脂）—（風干）及び（水浸）を施行した場合

此実験の牛皮床皮はその素干品を水戻しを為しそれに加塩脱水し、又サメ皮はその生皮に加塩脱水して供試した。

油剤としてはタラ肝油とその混合脂肪酸を、またその溶剤としてアセトンと揮発油との等容混液を用いた。

処理は（加脂）—（風干）を毎日繰返し、油剤を皮の内部に十分に滲透せしめた。最後の工程に於てその油皮を流水中に一夜浸漬（水浸）した。この処理期間は試料水分の蒸発が盛であった。

この成績を見ると（加脂）—（風干）工程中の Ts の移動は牛皮に於ては僅である。が、サメ皮に於ては下降の傾向がある。このことは油剤の種類による差がない。そして油皮を（水浸）する工程は原皮及び油剤の種類に関係なくその Ts を上昇せしめている。

本処理条件は夏季の (イ) 高温で低湿、(ロ) 原皮は塩皮即半乾の状態である。斯様な条件下で（加脂）—（

Table 2. Products'  $T_s$ , resulted with various tanning methods. (soaking in water).

No.	Date	Skin	Process	Tanning agent	$T_s(^{\circ}\text{C})$	References
6	2—July—58	Ox hide	...	Cod liver oil 10 part	52.0	The sample is the inner layer of the hide, and salted, not dried.
	3		Fatting—dry	Acetone 45 "	51.7	
	4		Fatting—dry	Petroleum 45 "	51.5	
	5		Fatting—dry		...	
	7		Soaked in running water overnight		56.0	
7	2—July—58	Shark skin	...	"	51.9	The sample is salted, not dried.
	3		Fatting—dry		49.8	
	4		Fatting—dry		49.7	
	5		Fatting—dry		...	
	7		Soaked in running water overnight		51.8	
8	2—July—58	Ox hide	...	Mixed fatty acids from cod liveroil 10	52.0	The sample is the inner layer of the hide, and salted, not dried.
	3		Fatting—dry	Acetone 45	51.5	
	4		Fatting—dry	Petroleum 45	52.2	
	5		Fatting—dry		...	
	7		Soaked in running water overnight		57.8	
9	2—July—58	Shark skin	...	"	51.9	The sample is salted, not dried.
	3		Fatting—dry		49.7	
	4		Fatting—dry		49.4	
	5		Fatting—dry		...	
	7		Soaked in running water overnight		50.7	

風干)を繰返すとその油皮の  $T_s$  は移動しないか或は幾分下降するものと考えられる。又(水浸)によって上昇することが見られる。この上昇は油脂の鞣剤化機構を考える時には注目に値する事実であろう。

### (3) 半乾皮を高温多湿の環境下に於て(加脂) — (湿干)を施行した場合

供試皮はサメ塩皮、油剤はタラ肝油とそれから製した混合脂肪酸とを用いた。

処理方法は二種で、その一は(加脂) — (風干)、その二は(加脂) — (湿熱乾燥)法である。(水浸)を何れの方法にも加えた。油剤と処理法と組合せて四種の試料を得た。

この成績を見ると四試料共処理の進行と共にその  $T_s$  は上昇している。そしてそれ等の上昇は油剤の又は処理方法の別による差は殆んどない。

又(水浸)工程によって明らかに  $T_s$  が上昇している。

本処理条件は梅雨季の(イ)高温多湿、(ロ)原皮は塩皮であるから半乾状態である。

斯様な条件下で皮に油剤を滲透せしめると(風干)によっても亦(熱湿干)によっても差がなく、何れも

Table 3. Products'  $T_s$ , resulted with the various tanning methods. (in rainy season)

No		10	11	12	13	
Date	Process	$T_s(^{\circ}\text{C})$				Process
		Cod liver oil	Fatty acids	Fatty acids	Cod liver oil	
24—Jure—58	Fatting—Air dry					Fatting—Dry in wet warm air
25	Fatting—Air dry	52.5	52.3	52.4	52.2	Fatting—Dry in wet warm air
26	Fatting—Air dry	53.3	54	55	54	Fatting—Dry in wet warm air
27	Fatting—Air dry	55.8	56.5	57.9	57	Fatting—Dry in wet warm air
	(set aside, rainy)	...	...	...	...	(set aside)
30	Fatting—Air dry	57.4	57.1	58.6	59	Fatting—Air dry
	(set aside)	...	...	...	...	(set aside)
2—July	(set aside)	58	58.3	58.5	58.9	(set aside)
3	Soaking in running water overnight	60.5	60	59.7	61.8	Soaking in running water overnight

Shart skin, salted: its  $T_s=52.2^{\circ}\text{C}$ 

Fatty acids—mixed fatty acids from cod liver oil.

油皮の  $T_s$  は上昇するものと考えられる。又この条件下に於いても（水浸）工程は明に  $T_s$  の上昇に役立っている。注目すべきことである。

#### (4) 半乾皮を高温中湿の環境下に於て（加脂）—（風干）を施行した場合

サメ皮は塩干皮、塩干皮より水戻ししたもの及びその水戻皮を加塩脱水した三種の状態のものを。牛床皮はその素干品より水戻ししたもの及びそれを加塩脱水した二種の状態のものを供試した。

油剤はイワシ油とその混合脂肪酸の二種とし、その溶剤にはアセトーンと揮発油を用いた。

Table 4. Products'  $T_s$ , resulted with various tanning methods. (in summer)

No.	Date	Skin	Tanning agent	$T_s(^{\circ}\text{C})$
14	26—Aug.—58	Shark skin, salted and dried	Mixed fatty acids in petroleum	49.0
	27			46
	28			44
	29			44
15	26—Aug.—58	Shart skin, refreshd from salted one	"	49
	27			50.8
	28			52.0
	29			48.1
	26—Aug.—58	Shark skin, salted	"	49
	27			49.2
	28			52
	29			43.5

16	26—Aug.—58	Ox hide, refreshed	"	51.5
	27			53.2
	28			54
	29			56.2
17	26—Aug.—58	Shark skin, salted and dried	Mixed fatty acids in acetone	49
	27			47.2
	28			44.1
	29			46.1
18	26—Aug.—58	Ox hide, salted	"	51.5
	27			56.5
	28			58.1
	29			56.9
19	26—Aug.—58	Ox hide, refreshed	"	51.5
	27			55
	28			57.2
	29			60.9
20	26—Aug.—58	"	Sardine oil	51.5
	27			54
	28			56
	29			50.3
21	26—Aug.—58	Shark skin, refreshed	"	49
	27			52
	28			51.8
	29			56.7

処理は(加脂) — (風干) を毎日繰返し油剤の滲透を充分ならしめた。その間適宜に試料の一部を切り取りその Ts を測定した。

この成績を見ると、油皮の Ts の移動は原皮の状態によって異っている。即ち塩干皮に於ては下降し、塩皮及び水戻し皮に於ては上昇しているか又は一旦上昇しその後下降している。

本処理条件は夏季の(イ) 高温で中湿、(ロ) 原皮は塩干の半乾皮及び水戻皮の湿皮である。斯様な条件下で(加脂) — (風干) を繰返すと乾皮の場合は Ts が下降するものと、又半乾皮の場合は Ts が上昇し、最後に下降する。更に湿皮の場合は大体上昇を続けるものと考えられる。

上昇後の Ts の下降は試料が過乾に至った結果と推定される。

## (5) 半乾皮を中温中湿の環境下に於いて(加脂) — (風干) を施行した場合

供試皮は犬生皮、犬塩干皮及び水戻しせるサメ皮である。油剤はイワシ油とその混合脂肪酸とである。前者はそのまま、後者は揮発油或はアセトーンを溶剤として使用した。

処理は(加脂) — (風干) を日日繰返して油剤の滲透を充分ならしめ、二十日以後は室内に放置した。その間適宜に  $T_s$  を測定した。

Table 5. Products'  $T_s$ , resulted with various tanning methods. (in autumn).

No.	Date	Skin	Tanning agent	$T_s(^{\circ}\text{C})$	References
22	10—Oct.—58	Dog skin, raw	...	61.3	Sardine oil; I.V. = 176.2 A.V. = 8.0~8.1
	13		Sardine oil	62.5	
	16			62.2	
	20			62.2	
	27			59.2	
23	10—Oct.—58	"	Mixed fatty acids in petroleum		Mixed fatty acids are obtained from sardine oil; I.V. = 182.1 A.V. = 187.1
	13			61.7	
	16			61.5	
	20			57.5	
	27			56.2	
24	10—Oct.—58	"	Mixed fatty acids in acetone	62.3	
	13			61.3	
	16			58.3	
	20			57.3	
	27			55.4	
25	10—Oct.—58	Dog skin salted and dried	Mixed fatty acids in petroleum	62.3	
	13			62.4	
	16			61.0	
	20			59.5	
	27			55.3	
26	10—Oct.—58	"	Mixed fatty acids in acetone		
	13			62.4	
	16			61.9	
	20			59.3	
	27			55.5	

27	10—Oct.—58	//	Sardine oil	
	13			62.4
	16			62.2
	20			59.5
	27			54.3
28	10—Oct.—58	Shank skin, refreshed from salted and dried	Sardine oil	51.4
	13			51.5
	16			51.3
	20			54.2
	27			49.2
29	10—Oct.—58	//	Mixed fatty acids in petroleum	51.4
	13			51.5
	16			51.8
	20			52.0
	27			49.2
30	10—Oct.—58	//	Mixed fatty acids in acetone	51.4
	13			48
	16			46.7
	20			46.5
	27			47.8

この成績を見ると水戻皮 (No. 28, 29) は処理中 Ts は幾分上昇の傾向を示し又二十日以後の放置によって下降している。その他の水戻皮及び生皮即 (No. 28, 29) 以外の全部は下降の傾向を示している。

本処理条件は秋季の (イ) 中温中湿 (ロ) 原皮及び湿皮である。斯様な条件下で (加脂) — (風干) を繰返すと大勢的にはその Ts の移動は下降の傾向にあるものと考えられる。

#### (6) 湿皮を昼間中温中湿夜間は低温低湿の環境下で (加脂) — (風干) を施行した場合

供試皮は塩干及びその水戻した犬皮で、油剤はイワン油をアセトーンとアルコールとエーテルの混液及び揮発油の三種の溶剤に溶かして使用した。

処理は (加脂) — (風干) を日日繰返して油剤の滲透を充分ならしめ、その間 Ts を測定した。唯 No. 39 のみは最後の処理に (水浸) を施行した。

この成績を見ると供試皮が干皮のものは皆処理の進むに従って Ts が漸次下降している。但し試料を一夜流水中に浸漬即 (水浸) するとその処理によって Ts は上昇し、又その後の処理によって他の同群と同様に下降している。

供試皮が湿皮の場合は皆等しく処理の初期に於て Ts は上昇し、後期に於て下降している。

Table 6. Products'  $T_s$ , resulted with various tanning methods. (in winter)

No.	Date	Skin	Tanning agent	$T_s$ (°C)	References
31	5—Nov.—57	Dog skin, refreshed from salted and dried ones	Sardine oil in acetone	63.0	
	6			64.7	
	10			63.4	
	13			60.2	
	18			58.2	
	24			57.7	
32	5—Nov.—57	"	Sardine oil in alcohole and ether	63.0	
	6			66.1	
	10			65.0	
	13			59.5	
	18			59.6	
	24			59	
33	5—Nov.—57	"	Sardine oil in petroleum	63.0	
	6			64	
	10			62.7	
	13			59.6	
	18			59.2	
	24			58	
34	5—Nov.—57	"	Sardine oil	63.0	
	6			63.6	
	10			63.9	
	13			60.5	
	18			58.6	
	24			56.4	
35	5—Nov.—57	Dog skin, salted and dried	Sardine oil in acetone	63.0	
	6			62.0	
	10			58.8	
	13			57.6	
	18			56.6	
	24			56.5	



36	5—Nov.—57	"	Sardine oil in alcohol and ether	63.0	
	6			62.5	
	10			59.1	
	13			59.5	
	18			60.3	
	24			59.2	
	37			5—Nov.—57	
6		59.5			
10		56.1			
13		55.1			
18		56.4			
24		57.3			
38		5—Nov.—57	"	Sardine oil	63.0
	6	62.2			
	10	59.5			
	13	59.5			
	18	61.5			
	24	60.7			
	39	5—Nov.—57			"
6		61.5			
10		64.0			
13		63.8			
18		61.0			
24		59.2			

本処理の条件は冬季ではあるが室内暖房の為、(i) 昼間は中温中湿夜間は低温低湿、(ii) 原皮は干皮及び湿皮である。斯様な条件下で(加脂) — (風干) を繰返すと乾皮の場合はその  $T_s$  が下降し、湿皮の場合は初め上昇し後に下降するものと考えられる。

(7) 湿皮を一定の高温多湿の環境下に於て(加脂) — (湿干) を施行した場合

供試皮は犬生皮とし、油剤はイワン油、そのアセトン液及び揮発油溶液の三つとした。

処理法は三つの方法によつた。その一は(加脂) — (湿湿干) — (水浸)、その二は(加脂) — (風干) — (水浸) 及びその三は(加脂) — (風干) である。

一定の温度及び湿度を得る為には特別の木箱を作り自動温度調節器を附属せしめた。調節精度は  $\pm 2^\circ\text{C}$

であった。

一定の湿度を得る為には下低の熱源と上部の試料柵との間に水盤を置きその水の蒸発によることとした。

Table 7. Products'  $T_s$ , resulted with various tanning methods. (warming & wetting)

Date	Process	$T_s$ (°C)			No.
		40	41	42	
		Sardine oil in acetone	Sardine oil in petroleum	Sardine oil	Tanning agent
8—Jan.—58	(Dog skin, raw)	61.0	61.0	61.0	
~9	Fatting—Dry in warm(30°C), wet air				
9~10	—Soaking in water(30°C) —Fatting				
10~12	—Soaking in water(30°C) —Dry in wet air(30°C)	66.5	67.0	66.5	
13~16	—Soaking in running water				
~16	—Air dry	69.0	69.0	70.0	
~17	—Dry in air(30°C)—Soaking in water(30°C)	70.5	70.5	71.5	
~20	—Air dry				
~23	—Soaking in water(30°C)	70.0	70.0	71.0	
		43	44	45	No.
~9	Fatting—Airdry				
9~10	—Soaking in water(30°C) —Fatting				
~12	—Soaking in water(30°C) —Air dry	64.0	66.0	65.0	
~13~16	—Soaking in water(30°C)	66.5	70.0	98.0	
~16	—Air dry				
~17	—Air dry				
~19	—Soaking in water	68.5	70.5	69.0	
~20	—Air dry				
~23	—Air dry	69.5	70.5	70.5	
		46	47	48	No.
~9	Fatting—Air dry				
9~10	— //				
10~12	—Airdry	63.5	62.0	63.5	
13~16	— //	61.0	60.0	61.0	
16~19	— //	61.0	59	61.0	
~23	— //	61.0	59	60.5	

この成績を見ると処理法その一(加脂) — (温湿干) — (水浸) 及びその二, (加脂) — (風干) — (水浸) によつたものは処理の進行と共にその  $T_s$  は上昇を続けている。その上昇度を比較すると略同一であるが強いといえばその一法が幾分高めである。その三, (加脂) — (風干) によつたものは  $T_s$  が下降している。

本処理条件は二種と見做される。その一は処理法(加脂) — (風干) の場合でこれは (イ) 低温低湿, (ロ) 原皮は湿皮である。その二は他の処理法の場合で (イ) 夏季の温度に近い30°C (ロ) 油皮を(水浸)すること及び (イ) 原皮は湿皮である。そして処理法その一の条件では  $T_s$  は下降する。処理法その二の条件では上昇す

るものと考えられる。

なお(加脂) — (温湿干) — (水浸)法と(加脂) — (風干) — (水浸)法との成績が酷似していることを考えると、この場合では30°C水浸が油皮のTsを上昇せしめる主要因と考えられる。

(8) 湿度を一定高温(30—36°C)低湿下に於て(加脂)(温乾)を施行した場合

供試皮は水戻皮、油剤はイワシ油、そのアセトーン或いは揮発油溶液の三種である。

処理法は次の三種の方法によつた。その一は(加脂) — (温干) その二は(加脂) — (風干) — (水浸)及びその三は(加脂) — (風干)を繰返した。但し温干は湿干箱中の水盤を去って行った。

Table 8. Products' Ts, resulted with various tanning methods. (warming to 36°C).

Date	Process	Ts(°C)			No.
		49	50	51	
		Sardine oil in acetone	Sardine oil in petroleum	Sardine oil	Tanning agent
11—Nov.—58	(Dogskin, refreshed)	61.0	61.0	61.0	
~12	Fatting—Dry in warm(30~36°C) air	58.0	58.8	61.5	
~15	— //	49.0	50.6	57.5	
~17	—Dry in warm air	49.0	47.0	54.0	
		52	53	54	No.
11—Nov.—58	Fatting—Air dry				
~12	— //	59.7	62.2	62.2	
~15	—Soaking in water—Air dry —Fatting	58.8	63.7	64.0	
~17	—Soaking in water—Air dry	61.0	63.5	64.5	
		55	56	57	No.
11—Nov.—58	Fatting—Air dry				
~12	— //	61.5	52.5	58.6	
~15	— //	62.5	61.5	58.7	
~17	—Air dry	59.5	59.5	59.0	

この成績を見ると処理法その一によつたものは何れもTsが下降している。その三即本実験以外の他の実験に於けると同様にTsが下降している。そしてその一とその三との下降度を比較するとその一の方が急である。

処理法その二によつたものはTsが漸次上昇している。

本処理条件は次の三類と見做される。その一類は冬季の低温低湿、(甲)原皮は湿皮。その二類は(イ)より低湿で高温、(乙)原皮は同じく湿皮、(ハ)油皮は(水浸)して吸水せしめてある。その三類は夏期の高温、低湿(丙)原皮は湿皮である。

夫々の条件下で皮質と油剤との接触を図るとその一類の条件下では油皮のTsが下降する。その三類の条件下では更に強く下降する。これは加温の為、油皮の乾燥が早められ過干状態になった為と考えられる。

その二類の条件下ではTsが上昇する。と考えられる。

(9) 湿皮を高温(40°C)低湿下で(加脂) — (温干)を施行した場合

前実験と異なる点は(温干)の温度を(40°C)に代えたことのみである。

Table 9. Products' Ts, resulted with various tanning methods. (warming to 40°C)

Date	Process	Ts(°C)			No.
		58	59	60	
		Sardine oil in acetone	Sardine oil in petroleum	Sardine oil	Tanning agent
2—Dec.—58	(Dog skin, refreshed)	61.0	61.0	61.0	
2~3	Fatting—Air dry	62.6	63.0	62.7	
4~5	—Soating in water—Air dry —Fatting	63.0	63.3	63.8	
~8	(set aside)	60.8	60.4	61.9	
		61	62	63	No.
2—Dec.—58	Fatting—Air dry				
~3	—Fatting—Air dry	63.5	60.7	62.0	
~5	—Fatting—Air dry	63.5	60.5	62.5	
~8	(set aside)	62.0	57.0	61.0	
		64	65	66	No.
2—Dec.—58	Fatting—Dry in air(40°C)	52.0	52.1	56.0	
~5	—Fatting—Dry in air(40°C)	43.3	43.4	47.3	
6~8	—(set aside)	41.1	42.5	44.8	

この成績を見ると(40°C温干)は(30~36°C温干)より強くTsを下降せしめている。

(10) 湿皮を一定高温、多湿下に於て(加脂) — (温干)を反復した場合

供試皮は犬生皮、油剤はイワシ油、そのアセトーン或は揮発溶液の三種である。

処理方法は三類である。その一は(加脂) — (40°C湿干) — (30°C水浸)、その二は(加脂) — (風干) — (30°C水浸)、その三は(加脂) — (風干)である。

この成績を見ると処理法その一及びその二類に属する試料は夫々の処理の進行に伴ってTsは上昇しおる。

Table 10. Products' Ts, resultd with various tanning methods. (warm wetling iardry)

Date	Process	Ts(°C)			No.
		67	68	69	
		Sardine oil in acetone	Sardine oil in petroleum	Sardine oil	Tanning agent
24—June—58	(Dog skin, raw)	61.5	61.5	61.5	
24~26	Fatting—Dry in wet air(40°C)				
~30	—Soaking in water(30°C) —Dry in wet air(40°C)	66.5	67.0	66.5	
~31	—	69.5	69.0	70.0	
~1—Aug.	—Soaking in water	70.5	70.5	71.5	
~2	—Air dry	70.0	70.0	71.0	

		70	71	72	No.
24~26	Fatting—Air dry—Soaking in water (30°C)				
~30	—Fatting—Air dry—Soaking in water (30°C)	64.0	66.0	65.0	
~31	—Air dry—Soaking in water (30°C)	66.5	70.0	68.0	
~1—Aug.	—Soaking in water	68.5	70.5	69.0	
~2	—Air dry	69.5	70.5	70.5	

  

		73	74	75	No.
24~26	Fatting—Air dry				
~30	—Fatting—Air dry	63.5	62.0	63.5	
~31	(set aside)	61.0	60.0	61.0	
~1—Aug.	(set aside)	61.0	59.0	61.0	
~2	(set aside)	61.0	59.0	60.5	

両法を比較すると大体同様であるが微差を求めるとその一類の方が幾分上昇度が高めである。その三類は他の三類の如く下降している。

(11) 油皮中の溶媒可溶性油のなめし能力

油皮中にある油脂は時日の経過と共にその一部は変性して油脂溶剤に不溶性となる。が、大部分は可溶性である。そしてこの可溶性油或不溶性油の何れが油皮のなめしに関連が深いかを考察する手掛として此実験を行った。

サメ塩干皮にイワシ油を以て(加脂) — (風干) を繰返して充分油剤を滲透せしめた。この所要日数は三日間である。この油皮を更に三日間放置した。この油皮をアセトーン或エーテルで連続抽出を行ってその可溶性油を遊離した。これ等の脱脂皮を(30°C) 水で処理(水浸)した。これ等の工程毎に Ts を測定した。

Table 11. Products' Ts, resulted by dissolving out their free fat.

No.	Process	76	77	78
Date		Ts(°C)		
		Controll	Fat removed by	
	Acetone		Ethe	
24—Feb.—57	Treated with warm water Set aside	49	48.5	47
26—		52.5	46.5	47
31—		53.5	46.5	47
23—	Original skin	55.5	55.5	55.5

sardine oil is used.

この成績を見ると対称品(脱脂処理をせぬ油皮)の最終生産品の Ts が高く脱脂試料のそれは低い。なお詳しく見ると処理の初期即脱脂直後に於ける差は僅かである。その後の(温水浸)により Ts の差が甚しくなる。即ちこの処理により対称品の Ts は上昇し脱脂品のそれは不変(エーテル)が或下降(アセトーン)する。更にその後の放置により対称品は上昇し脱脂品は元のままである。

この事実は遊離された油脂中にもなお皮質と結合する能力を持ち得るものが残存することを示すものであろう。従て更に長時間両者の接触を図れば此結果と異なる成績が得られる可能性がある。兎に角油剤が鞣剤化を完了するには相当の時日を要することも想定される。

又その他の考察については次報に譲る。

### (12) 重クロム酸カリの効果

油なめしに於て油皮に  $K_2Cr_2O_7$  液を適用すると、その生産品の  $T_s$  を著しく上昇せしめることは久保田穰氏が発表した所である。この法を実施してみると処理法は簡易で効果は確実に著しい。その生産品の性状は油ナメシ皮よりはクロム革に近い。注目すべき製法と考えて若干の検討を行った。

#### (I) 重クロム酸カリ液の濃度

イワシ油より採製した混合脂肪酸を以て充分に滲透せしめたサメ皮の油皮を作る。これを細断(巾3mm長3cm)して異濃度の  $K_2Cr_2O_7$  液に浸漬静置すること一夜にして(18h)後流水中で晒してその  $T_s$  を測定した。この成績は次表の通り。

Table 12.  $T_s$ , effected by soaking in the different concentration of  $K_2Cr_2O_7$ .

No.	1	2	3	4	5
$K_2Cr_2O_7\%$	0	0.1	0.5	1.0	5
$T_s(^{\circ}C)$	48.5	53.5	61.5	63.5	72.5

Original shark skin  $T_s=50.5^{\circ}C$

Soaking times=18h

Fatted shark skin  $T_s=48.5^{\circ}C$

Fatted shark skin's dimension=30mm×3mm×1.5mm (samples)

この成績を見ると各試料の  $T_s$  の差は驚く程大である。この実験は油皮の面積は略同一でありその他の処理条件は全く同一である。

本液処理による油皮の  $T_s$  の上昇は0.1%の如き低濃度に於ても  $5^{\circ}C$ 、5%では実に  $24^{\circ}C$  上昇せしめられる。

#### (II) 浸漬時間

重クロム酸カリ液の濃度を5%とし、同一の油皮の略同一面積のものを浸漬(前実験と同様に)し、その時間を変えて  $T_s$  を測定した。

Table 13.  $T_s$ , effected by the times of soaking in  $K_2Cr_2O_7$  solution(5%).

No.	6	7	8	9	10	11	12
Soaking times (h)	0	2.5	6.5	24	27	48	96
$T_s(^{\circ}C)$	48.5	67.5	69.5	76.5	78.5	82.5	88.5

Original shark skin  $T_s=50.5^{\circ}C$

Fatted shark skin  $T_s=48.5^{\circ}C$

Sample dimension=30×3×1.5 (mm)

この成績を見ると浸漬時間が長くなるに従て  $T_s$  は高くなっている。

96時間に至てなおその効果を増している点を考えるとその効力の完了には長時間を要するものと見做される。

#### (III) 油皮の大きさと油種

油皮をイワシ油。その混合脂肪酸、オレイン酸、及びステアリン酸の各で作成、得たる各種油皮の大きさを換え且つその浸漬時間を変えて、5%  $K_2Cr_2O_7$  液中に処理して夫々の  $T_s$  を測定した。

Table 14.  $T_s$ , effected by its dimension and times for soaking various fatted skins.

No.	13	14	15	16
Soaking Times (hour)	47	18	47	71
Tanned with				
Mixed fatty acids	85.5	73.5	78.5	84.5
Sardine oil	76.5	65.5	66.5	76.5
Oleic acid	66.5	61.5	61.5	64.5
Stearic acid	...	56.5	60.5	63.5
Dimension	Small piece 2 × 1.5 × 30 (mm)	Large piece 50 × 1.5 × 40 (mm)		

Original shark skin  $T_s = 50.5^\circ C$

この成績を見ると油皮の大きさの小さい方が大きいものより短時間で  $T_s$  が上昇している。即ち小片の47時間と大片の71時間浸漬のものが略近い上昇度を示している。

又油種別に見ると油皮の油種別に効果の程度が異っている。即ちイワシ油混合脂肪酸のものが最大でステアリン酸のものが最低である。又この順序はその油剤の可変性との序列と一致している。

#### (IV) なめし中の $T_s$ に対する $K_2Cr_2O_7$ の効果

油なめし処理中その処理工程毎にその油皮の通常  $T_s$  及び  $K_2Cr_2O_7$  液を以て処理した  $T_s$  を夫々測定してみた。

Table 15.  $T_s$ , observed in progressive stages of oil tanning process.

No. 17		22—June—59	25—June	30—June	9—July	15—July	27—July	8—Aug.
Date								
Process	Salted, dry shark skin	—Fattening —Air dry	—Dry by wet air	—Soaking —Dry by wet air	—Airdry —Fattening —Airdry	—Dry by wet air	—Dry by wet air	—Dry by wet air
$T_s$	ordinary	49.5	47.5	48.5	56.5	49.5	50.5	53.5
	Treated with $K_2Cr_2O_7$ 5%	...	...	...	...	64.5	69.5	76.5

Dimension of the samples treated with  $K_2Cr_2O_7$  sol. ... 2 × 1.5 × 30 mm

Soaking times ... 18 hours

Tanning agents ... Mixed fatty acids from sardine oil.

この成績を見ると、その処理毎の油皮の  $T_s$  は  $K_2Cr_2O_7$  処理後のものがその通常  $T_s$  より常に高い。このことは他の実験と同一傾向を示している。そして注目されることは両者の上昇度である。両者の上昇差は7月15日に於て  $15^\circ C$ 、27日  $19^\circ C$ 、8月8日では  $23^\circ C$  となって油皮のなめしが進むに従ってその差が大となっている。

#### (V) 新 $K_2Cr_2O_7$ 液と一度使用した残基の液

サメ塩干皮を新  $K_2Cr_2O_7$  液に又一度油皮の浸漬に使用した残基の  $K_2Cr_2O_7$  液に前記の皮を同様に浸漬してそれ等の  $T_s$  の移動を観察した。

Table 16.  $T_s$ , occurred in the soaking process with new  $K_2Cr_2O_7$  solution and its residual.

No.	18	19	20	21	22	23
Soaking	solution	New solution (5% $K_2Cr_2O_7$ )			Residual solution from the new(5%) solution used for soaking fatted skins	
	times (h)	0	18	18	0	6.5
$T_s(^{\circ}C)$	50.5	55.5	57.5	50.5	54.5	71.5
Sort of skins	Salted dry skin		Fatted skin	Salted dry skin (shark)		

この成績をみると興味深い。

サメ塩干皮を新  $K_2Cr_2O_7$  液中に浸漬したものが単にそれだけでその  $T_s$  は  $5^{\circ}C$  上昇している。これ等の供試皮は脱脂工程を経ていない。従て皮中に幾分の油脂が残留している筈である。この油脂によるものが或は他の要因によるものかは判らない。又油皮を新液に同時間浸漬したものはそれより僅  $2^{\circ}C$  高い過ぎない。

サメ塩干皮を残基液（一度油皮を処理した  $K_2Cr_2O_7$  液）に96時間浸漬したものはその  $T_s=71.5^{\circ}C$  で元の  $T_s$  より  $21^{\circ}C$  上昇している。このことは油皮と重クロム酸カリ液とを接触せしめるとその水性溶液中になめし能力のある物質が生成したことを示すものと考えられる。それで次の実験を行った。

(VI) イワシ油の混合脂肪酸と重クロム酸カリ液との反応液

10%  $K_2Cr_2O_7$  液とイワシ油の混合脂肪酸とを丸底フラスコに容れ空気吹込攪拌を (Jul. —1959) 20時間行た。その果成物を遠心分離 (1500 rev/m : 30 m) してその頂部の油脂部と底部の水性液部を分取する。中間の乳化部は揮発油を以て処理し再び遠心分離する。このものを乳化抽出液とする。この三種の液を以てサメ塩干皮を処理してその  $T_s$  を測定した。

Table 17.  $T_s$ , effected by the 3 parts of botutions, which resulted from  $K_2Cr_2O_7$  solution reacted by air blow with mixed fatty acids.

No.	24	25	26	27		
Tanning solution		Oily part	Aqueous part	Emulsion ext.	5% $K_2Cr_2O_7$	
$T_s(^{\circ}C)$	Tanning times (h)	0	50.5	50.5	50.5	50.5
		24	47.5	70.5	50.5	55.5
		72	lower than 41.0	78.5	47.5	...
		96	...	82.5	...	...

Oily part...Separated from the reacted solution by centrifuge(rev/m 1.500, 30m).

Aqueous part... //

Emulsion extract...Extracted by petroleum from the residual emulsion of the above separation.

この成績を見ると、供試皮の  $T_s$  は油脂部処理より低下し、乳化抽出部もその傾向を示したのに水性液処理によつては  $T_s$  を甚しく上昇せしめている。

このことは脂肪酸と重クロム酸カリとの反応によって果成した水性液部になめし能力のある物質が出来たことを示すものであろう。換言すれば重クロム酸カリの変性によつてなめし能力を生じたものであって脂肪酸の変性によるものでないと考えられる。

本実験では油性部は  $T_s$  上昇に対し負に働いているが、しかし油皮中であつて皮質と結合している油脂が  $K_2Cr_2O_7$  との反応により是と同じ作用をするか否かは別な問題であらう。



以上六つの実験成果から考えと久保田氏の指摘した如く、 $K_2Cr_2O_7$  を油なめしに使用するとその還元物がなめしに干与していることが明に想定され、そして干与の程度は100%に近いとも考えられる。

### (13) 油剤とホルマリンとによる結合なめしをした場合の $T_s$ の移動

供試皮はサメ塩干を用い、ホルマリンなめしは常法により、油なめしは塩干皮を(加脂) — (風干) 法によって施行した。処理品は二つで処理の順序はお互の逆とした。

Table 18.  $T_s$  changes where shark skin is tanned by formaline and followed with mixed fatty acids.

Tanning		$T_s$ (°C)
Agent	Duration	
Formaline	1 day	75
	4	77.5
	6	77.5
Mixed fatty acids	1	74.5
	8	63
	17	57

original skin's  $T_s=50.5^\circ\text{C}$

Table 19.  $T_s$  changes where shark skin is tanned by mixed fatty acids and followed with formaline.

Tanning		$T_s$ (°C)
Agent	Duration(day)	
Mixed fatty acids	8	39.5
(Soaking in water)	1	34.5
Formaline	1	49
	3	55
	13	63.5

original skin's  $T_s=50.5^\circ\text{C}$

この成績を見るとホルマリン処理によって  $T_s$  は上昇しその後の脂肪酸処理によって低下する。又初めの脂肪酸処理によって  $T_s$  は低下その後のホルマリン処理によって  $T_s$  は上昇している。即ち後のなめし剤によって生産品の  $T_s$  が決定されている。

## 総 括

油なめし工程を任意に変えて得た油皮の  $T_s$  を測定した。その結果から  $T_s$  を上昇或下降せしめる条件を検討した。その成果を総括すると次の通りである。

(a) 乾皮に乾燥した環境下で油剤を接的せしめるとその温度、油剤の種類及び溶媒の種類に関係なくその  $T_s$  は下降する。高温(30—40°C)にするとその下降は急になる。

(b) 湿皮に徐々に乾燥する環境下(湿潤状態)で油剤と接的せしめると  $T_s$  は下降しないかあるいは下降しても僅かである。油剤及びその溶媒には関係が薄い。

(c) 湿皮に高温(30—40°C)多湿の環境下皮と油剤とを接的せしめた場合には  $T_s$  は上昇する。

(d) 油皮を(水浸)すると  $T_s$  が上昇する。このことは乾燥或多湿の環境下に於ても起る現象である。又実験範囲内の油剤の種類溶媒の如何に関係がない。

(e) 油皮を  $K_2Cr_2O_7$  液処理すると著しく  $T_s$  を上昇せしめるが、この場合は油脂が鞣剤化したというよりは寧ろ  $K_2Cr_2O_7$  が鞣剤化したことによると思われる。この実験に於ては油剤種類と  $T_s$  との上昇度とは明に関連が見られる。

(f) 脂肪酸とホルマリンとの結合なめしに於てはその生産品の  $T_s$  は後の工程に用いたなめし剤の特性の影響を受ける。しかしこれは脂肪酸処理乾燥環境下で行った場合である。

## 文 献

- 1) 久保田 穰：1958. 油鞣に於ける反応規制因子の効果（第4報）. 日本皮革技術協会誌, **2** (6), 133~139.