

油なめし法の検討—9*

松沢定五郎・佐々木昭男・安部 護

Considerations on Oil Tanning—9

By

Jōgorō MATSUZAWA, Akio SASAKI and Mamoru ABE

Previous works in this series have shown that (a) aqueous solution (the tanning solution) obtained between potassium bichromate solution and fish oil have tanning ability for shark skin, but that residual oily liquid has little ability, and that (b) the tanning solution yielded with higher unsaturated fatty acid from fish oil has more tanning ability.

In the present investigation, the relation of basic chromium complex content in the tanning solution and their tanning ability were determined.

From the results obtained, it may be concluded that the tanning solution yielded with higher unsaturated fatty acid has more basic chromium complex content and higher tanning ability (Table 3).

既報¹⁾において重クロム酸塩溶液と魚油との反応液についてその水性部になめし能力がありその油性部にはほとんどないことを、また、前報²⁾においては魚油よりの混合脂肪酸をヨウ素価別に分別し、そのおののと重クロム酸塩溶液との反応液をつくり、それらのなめし能力を比較したところ、高ヨウ素価の脂肪酸によるものがなめし能力の大きいことを記載した。

このなめし能力の発生原因には2つが考えられる。すなわち、(1)この反応液中においては重クロム酸塩が高度不飽和脂肪酸を酸化分解して低分子のアルデヒドなどのなめし剤を生成し、これが水性部に溶存しその結果なめし能力が出現する。(2)重クロム酸塩は脂肪酸を酸化することによりそれ自体は還元されて塩基性クロムが出来、このものはなめし剤であるので当然そのなめし能力に関連する。筆者らはその製品の色相や性状よりみて塩基性クロムに関係が深いものと予想した。

この予察を確かめるため本報においては重クロム酸塩溶液とヨウ素価別脂肪酸数種との反応液をつくり、それらの塩基性クロム含有量を定量するとともに、それらのなめし能力を観察して次の成果を得た。

* 水産大学校研究業績 第435号, 1964年3月1日受理
Contributions from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 435
Received March 11, 1964

実 験

1) 魚 油 この実験に使用したものは2年間貯蔵しておいたサンマ油であって、その特数は第1表のとおりである。

2) エステル化 上記のサンマ油を常法によりケン化分解して混合脂肪酸をつくり、さらにエステル化した。その特数は第1表のとおりである。

Table 1. Properties of skipper oil and methyl ester of its fatty acids.

Properties	Skipper oil	Methyl ester of fatty acids of skipper oil
Acid value	9.0	0.4
Iodine value	155.8	135.6
Saponification value	188.5	174.6

3) ヨウ素価別に分別 上記の混合脂肪酸メチルエステルを尿素付加法によって分別し、第2表のとおりヨウ素価別の脂肪酸エステルを得た。

Table 2. Fractionation of methyl ester of fatty acids from skipper oil by urea adduct.

Fraction	Yield (%)	Iodine value
1	73	66.1
2	13	64.8
3	4	131.7
4	2	229.2
5 (residue)	8	218.5

4) 重クロム酸塩溶液と各種脂肪酸エステルとの反応 5%重クロム酸カリウム溶液 40ml に対し各種脂肪酸エステルのおのおのの5gを配合して60°Cで2時間かきまぜ反応させた。その後遠心分離して浮上し

Table 3. Variation of T_s ($^{\circ}\text{C}$) value with content of basic chromium complex for tanning of shark skin.

Methyl ester of fatty acid used for tanning solution	Content of basic chromium complex (%) **	Duration for tanning (day)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fraction 1	6.4	70.0	74.0	75.7	77.0	77.5	77.6	80.5	82.2*	82.0
Fraction 3	7.2	71.0	75.5	82.0	77.1	77.9	82.7	84.4	86.0*	85.7
Fraction 5	14.4	80.4	81.0	82.7	86.0	87.2*	86.5	86.8	86.2	87.2
Oleic	2.4	63.2	69.0	70.4	67.0	72.5	73.0	76.1	76.5*	71.2
Stearic	3.2	62.0	65.0	66.2	68.0	68.0	68.8	70.0	71.0*	69.6
Myristic	1.6	62.5	68.0	67.5	67.5	68.2	69.5	72.2*	—	71.4
Capric	2.4	64.8	64.2	62.9	67.2	67.8	63.3	67.7	69.5*	68.5

* Maximum T_s value

** Percentage of reduced $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ by fatty acid to initial $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ content

た油性部を除去し、水性部のみをなめし液として使用した。

5) なめし液中の塩基性クロムの定量 上記のようにしてつくったなめし液の一定量を取り、常法³⁾により反応前後の重クロム酸カリウムの量の差から塩基性クロムを間接定量して、その結果を第3表中に示した。

6) なめし液のなめし能力 4) で作製した各種なめし液を使ってサメ脱鱗皮をなめして第3表の成果を得た。ただし、なめしの環境条件は既報のものと同じで、温度は40°C、関係湿度は85%、接触法は浸漬法とした。

考 察

5) の実験成績(第3表)を見てわかることは、重クロム酸カリウム溶液と反応した場合、不飽和度の高い脂肪酸ほど多量の塩基性クロムを生成していることである。そして、クロム化合物のうち、この塩基性クロムのみがなめし能力を持つものであるから高度不飽和脂肪酸との反応液に大きいなめし能力のあることが予期される。

6) の実験成績(第3表)は上記の予期を実証し、かつ、その状態を示すものである。塩基性クロム含有量の高いなめし液はなめし程度およびなめし速度の2点においてすぐれた性能を示している。

また、第3表の塩基性クロムの生成量を見ると、オレイン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸およびカプリン酸よりのものは大差ないがヨウ素価66~131のものは前者の2倍を示し、ヨウ素価218のものは約5倍に達している。この差異はあまりに大きすぎるようにも思われる。

以上の結果から、高度不飽和脂肪酸と重クロム酸塩とが反応して塩基性クロムを生成し、大きいなめし能力を発揮することが大体立証されたものといえよう。また、このなめし能力にアルデヒド類の関連があるかどうかについては今後の研究にまつ。

要 約

1. サンマ油よりの混合脂肪酸を不飽和度別に分別した。そのおのおのを重クロム酸カリウム溶液と反応せしめ、得た溶液の水性部をなめし液として実験に使用した。
2. このなめし液の塩基性クロム含有量を定量するとともにそのなめし能力を実験観察した。この結果判明したことは次のとおりである。
3. 重クロム酸塩溶液と脂肪酸とを反応させると塩基性クロムを生成する。そして、高度不飽和脂肪酸との反応においてはその生成量が特異的に大きかった。
4. このようにしてつくられた反応液は塩基性クロム含有量の高いものほどなめし能力が大きかった。

文 献

- 1) 松沢定五郎・上田 正, 1960: 本報告, 9, 79.
- 2) 松沢定五郎・武田吉弘・今田晴三, 1963: 本報告, 13, 7.
- 3) 沢山 智, 1952: “鞣製学”, 共立出版, p. 283.
- 4) MARKLEY, K. S., 1947: “Fatty Acids”, Interscience Pub..