メタ磷酸塩のゼラチンによる固定度と植物鞣製に対するプレタンニングに就て

先 本 勇 吉

(北海道大学農学部畜産学科)

On the P_2O_5 fixative by gelatine and metaphosphate pretanning
at vegetable-metaphosphate combination tannage

YUKICHI SAKIMOTO

(Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

緒 言

メタ磷酸塩が蛋白質を沈澱せしめることは古くから知られているが鞣剤として之を研究するに至つたのは比較的最近のことである。その鞣皮性に関しては、J. A. WILSON¹⁾, C. RIESS²⁾, A. KÜNTZEL³⁾, K. LINDNER⁴⁾, THEIS-BLUM⁵⁾, その他の研究がある。その鞣剤としての効用に対し希望をもつ者と、THEIS-BLUM の如く完全な鞣剤ではないと称する者がある。メタ磷酸塩単独鞣製革は勿論商品的価値を有していない現状ではあるが、著しく強靱な物理性を有することは事実であつて著者はこのものとの複合鞣製によつて2種の鞣製法の長短相補つた独特の性能を有する革の製造或は本剤との複合鞣製に當つて組合せる鞣製法の鞣製工程の改善に資し度いと考えこの研究を始めたものである。先づ複合鞣製に當つてメタ磷酸塩プレタンニングの最適条件即皮質物による P_2O_5 固定度が最大である条件は皮粉又は皮片を以て之を求めることが実際に則した方法であろうが、煩雑性を避るためにゼラチン溶液を用い、メタ磷酸塩とゼラチンの反応時の pH、メタ磷酸塩の反応濃度、ゼラチンの反応濃度、反応温度の効果を試験し、得られた諸条件の下で皮粉をプレタンニングし更に植物タンニンによるレタンニングを行つて皮粉の P_2O_5 固定度の変化と天然タンニン吸着の関係を試験した結果を茲に報告する。

実験の部

1 メタ磷酸塩の調製

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ を亜鉛引き鉄板の容器に入れてマツフル内でアロメルクロメルのパイロメーターを用い650~720°Cの温度で完全に熔融して後之を急冷して $(NaPO_3)_x$ を得て供試した。 $(NaPO_3)_x$ の理論 P_2O_5 量は69.62%であるが第1磷酸ソーダ各1kg 3回の調製で P_2O_5 は夫々69.95, 69.44, 64.95%であり定性的に PO_4''' を検出しなかつた。

2 メタ磷酸塩中 P_2O_5 の定量

最初予備的に調製した試料中には可成の PO_4''' が含まれたので PO_3' 態及 PO_4''' 態 P の混溶液から PO_4''' の分別定量の必要が生じ之に就て実験を繰りかえした結果石橋法に於る Mg 混液の塩化物を硫酸塩に替えて好結果が得られたが前項の如く PO_4''' を含まない供試料が得られるに至つたのでこの方法の適用も不要となつた。 PO_3' 態 P は硝酸酸性溶液を加熱水加反応せしめ PO_3' を悉く PO_4''' に変えた上石橋法によつて P_2O_5 として定量した。水加条件は実験の結果メタ磷酸の P_2O_5 で0.05モル20ccに対し20% HNO_3 15cc, 3時間加熱の方法をとつた。

3 ゼラチンによる P_2O_5 の固定度

HCl を以て pH を1.52とした2%ゼラチン液と HCl で pH を調整した $(NaPO_3)_x$ を混合して1夜放置反応せしめ沈澱を分別し溶液に就て P_2O_5 を定量し又溶液中のゼラチンをセミ・マイクロ・ケルダール法によつて N 量を求め之に5.62を乗じて算出し、沈澱したゼラチン100に対して結合した P_2O_5 の割合を固定度として求め、使用した全ゼラチンに対する沈澱ゼラチンの割合を沈澱率としてメタ磷酸塩プレタンニングの最適条件を求めた。

(1) P_2O_5 固定に及ぼす pH の影響 P_2O_5 69.44% 含有 $(NaPO_3)_x$ の P_2O_5 として0.5モル溶液調製時に10% HCl の変量を加えて全容を50ccに調製し、この20cc と pH 1.52の2%ゼラチン20ccを加え全容を100ccとした時の混液の pH を測定し夫々の pH に於る固定度及沈澱率を試験した結果は図の通りである。従つて反応濃度は P_2O_5 0.1モル、ゼラチン0.4%で温度は16.5°Cであつた。

図によれば pH が1.75より固定度は急激に高まり2.35~3.5で殆ど一定最高の10を示し pH 3.6で急激に下降し4.5以上で次第に0に近接する。之に応じて沈澱率も固定度の最高で50%で最大を示した。従つてメタ磷酸塩鞣製に於る重要事項は鞣製時の鞣液の pH であり皮粉又は皮片による従来の研究結果とゼラチンによる本結果はよく一致している。

(2) P_2O_5 固定度に及ぼす $(NaPO_3)_x$ の濃度の影響

ゼラチンによるメタ磷酸塩固定に及ぼすpHの効果

反応濃度 P_2O_5 0.1モル — P_2O_5 固定度
 ゼラチン 0.4% 沈澱率
 温度 16.5°C — 加へたHCl量

P_2O_5 69.44%の $(NaPO_3)_x$ を用い、 P_2O_5 夫々 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0モル各50ccを調製時に変量のHClを加えてそれらの夫々20ccと pH 1.52 2%ゼラチン20ccを加え全容を100ccとした時のpHを2.35—2.40に調整して $(NaPO_3)_x$ の濃度が P_2O_5 固定度及沈澱率に及ぼす効果を試験した結果は第1表の通りである。

第1表 P_2O_5 固定に及ぼすメタ磷酸塩濃度の効果

反応条件 ゼラチン 0.4%
 pH 2.35—2.40
 温度 18°C

メタ磷酸塩の反応濃度 (P_2O_5 モル)	100cc当り P_2O_5 固定量 (g)	固定度	ゼラチン沈澱率 (%)
0.002	0.0029	0.14	1.26
0.01	0.2031	10.09	77.05
0.025	0.2050	10.18	71.62
0.05	0.2187	10.86	61.64
0.1	0.2145	10.65	45.23
0.15	0.0284	1.41	7.46
0.20	0.0077	0.38	0.17

即固定度は0.01~0.1モルの間で殆ど一定最高で10, 沈澱率はメタ磷酸塩濃度の低い程大きく45~77%であつた。従つてこの範囲の濃度即 69.44% P_2O_5 の $(NaPO_3)_x$ の0.2~2%では鞣製に於る濃度効果は殆ど同一と考えられる。尚固定度と沈澱率は完全に比例したものではなく当量関係は見出せない。

(3) P_2O_5 固定に及ぼすゼラチン濃度の効果 P_2O_5 69.44%の $(NaPO_3)_x$ を用い0.125及0.25モル P_2O_5 の溶液50ccを調製時に変量のHClを加えこれらの各20ccとpH 1.52%ゼラチン液夫々10~80ccを加え全容を100ccとした時のpHを2.2—2.4に調整しゼラチンの濃度効果を試験した結果は第2表の通りである。

第2表 P_2O_5 固定に及ぼすゼラチンの濃度効果

反応条件 P_2O_5 濃度 0.05及0.025モル
 pH 2.2—2.4
 温度 18°C

ゼラチンの反応濃度 (%)	P_2O_5 0.05モル		P_2O_5 0.025モル	
	100cc当り P_2O_5 固定量 (g)	固定度	100cc当り P_2O_5 固定量 (g)	固定度
0.2	0.0144	7.40	—	—
0.4	0.0431	11.07	0.0436	11.18
0.8	0.0935	12.01	0.0946	12.15
1.2	0.1458	12.48	0.1402	12.00
1.6	0.1956	12.56	0.1780	11.40

P_2O_5 反応濃度0.05モルではゼラチン0.4%以上で固定度は11—12.5を示し、ゼラチンの反応濃度の高い程稍々増大し沈澱率は90—94%であつた。 P_2O_5 0.025モルではゼラチン濃度が1.6%となると固定度は稍々低下している。

(4) P_2O_5 固定に及ぼす温度効果 P_2O_5 69.44%の $(NaPO_3)_x$ の P_2O_5 0.125モル20ccと pH 1.52 2%ゼラチン液80ccを合し振盪 11~41°Cの恒温器内に1夜放置し夫々該温度で濾過、固定に及ぼす温度効果を検し第3表の結果を得た。

第3表 P_2O_5 固定に及ぼす温度効果

反応濃度 P_2O_5 0.025モル
 ゼラチン 1.6%
 pH 2.0

反応温度 (°C)	P_2O_5 0.025モル100cc当り P_2O_5 固定量 (g)	P_2O_5 固定度	沈澱率%
11	0.1851	11.15	97.05
20	0.1668	10.04	88.52
25	0.1642	9.89	84.39
31	0.1455	8.76	76.25
35	0.1421	8.56	74.87
41	0.1277	7.69	70.18

即温度の低い程固定度は大きく沈澱率も大であつた。これは沈澱物が熱によつて溶解する性質が大きいためと考えられる。

4 皮粉による P_2O_5 固定度と植物鞣製に対するプレタ

ンニング。

以上のゼラチンによる試験結果に基いて、pH 1.8のHCl-KCl緩衝液を気乾皮粉7gにつき200ccの割合で3時間浸漬しその100ccを更新し翌日使用時のpHが2.6となる様調整した73%含水皮粉24gに対し、HClを以てpHを2.4に調整した69.95% P_2O_5 含有 $(NaPO_3)_x$ の P_2O_5 0.2モル100ccを以て6時間振盪しプレタンニングを行つた。斯して皮粉による P_2O_5 固定度を検すると共にプレタンした皮粉を、タンニン濃度1%のリグニン（苫小牧王子工場の亜硫酸パルプ濃縮廃液）、可溶性ケブラチヨ、ワットル、チエストナツトの各液で30分振盪しレタンニングを行つた。用いたタンニンエキスのタンニン含量及1%タンニン液のpH、プレタン皮粉によるレタン後の非タンニン液及対照として行つた無処理皮粉の同一タンニン液により除タンニンした非タンニン液のpHを第4表に示した。

第4表 使用植物タンニンエキスとレタンニング前後の鞣液のpH

タンニンエキス	公定法 タンニン含 量 (%)	タンニン 1%液の pH	73%含水 無処理皮 粉による 非タンニ ン液の pH	$(NaPO_3)_x$ プレタン 皮粉による 非タンニ ン液の pH
リグニン	24.08	4.8	6.2	3.3
ワットル	69.16	4.4	6.2	3.3
ソリユブル ケブラチヨ	68.01	4.9	6.5	3.0
チエストナツト	62.55	3.0	5.4	2.8

(1) 植物鞣剤レタンニングによる皮粉の P_2O_5 固定度の変化 皮質物は鞣製皮粉をケルダール法によつてN量を求め之に5.62を乗じて算出し、結合磷酸塩は鞣製皮粉7gに対し濃硝酸25ccと水50ccを加え3時間加熱、灰化と併せて PO_4^{3-} の水加を行つて植物鞣剤レタンニングによる P_2O_5 の変化を試験し第5表に示した結果を得た。

第5表 植物鞣剤レタンニングが P_2O_5 固定度に及ぼす効果

$(NaPO_3)_x$ プレタンニングの条件 P_2O_5 0.2モル
pH 2.4
温度 11°C
時間 6 hrs.

植物鞣剤	使用皮粉の P_2O_5 固定度	レタン後の P_2O_5 固定度	レタン前の固定 度に対する指数
リグニン	8.98	7.38	82.1
	9.17	7.43	81.1
チエスト	8.49	7.53	88.7
ナツト	8.85	7.85	88.8
	7.14	6.90	96.6
ワットル	7.42	7.11	95.8
ソリユブル	7.52	6.83	90.5
ケブラチヨ	7.88	7.12	90.4

本表によつてみるとレタンニングによつて P_2O_5 固定度は0.24~1.73だけ減少を示し、リグニンの場合最も低下し次でチエストナツト、ケブラチヨ、ワットルの順であ

つた。

(2) タンニン吸着に及ぼすプレタンニングの影響 タンニン吸着に及ぼすプレタンニングの影響を試験するため対照として無処理73%含水皮粉による同条件下の鞣製を併せ行い第6表の結果を得たが数字は使用タンニンエキスに対する吸着タンニン量%である。

第6表 タンニン吸着に及ぼすプレタンニングの影響
レタンニングの条件 各タンニシ1%液 100cc
73%含水皮粉 24g

タンニン エキス	無処理皮粉 (%)	$(NaPO_3)_x$ プレ タン皮粉 (%)	無処理皮粉を 100とする指数
リグニン	15.65	19.59	125.2
	17.13	20.43	119.3
ワットル	67.88	62.66	92.3
	67.89	62.60	92.2
ケブラチヨ	62.81	60.19	95.8
	62.71	55.41	88.4
チエストナツト	56.19	49.61	88.3
	56.04	45.13	80.5

無処理73%含水皮粉による謂はば自然条件の植物鞣製の際よりもタンニンの吸着量はリグニンを除いて総て減少を示した。その程度はチエストナツトが最も著しく次でケブラチヨ、ワットルの順である。リグニンの場合の増大はプレタン皮粉によつてリグニン液のpHが低下し吸着を増大させたものと考えられる。更に $(NaPO_3)_x$ プレタンニングを施して植物鞣剤レタンニングを行つた皮粉の鞣皮度即皮質物100に対する結合タンニンの割合はタンニン吸着量の少い丈に低いことが予想されるのであるがその状態を検して第7表の通りの結果を得た。

第7表 皮粉鞣皮度に及ぼす $(NaPO_3)_x$ プレタンニングの影響

タンニン エキス	無処理皮粉に よる鞣皮度%	プレタン皮粉 の鞣皮度%	無処理皮粉鞣皮 度に対する指数
リグニ	15.83	15.43	97.4
ニ	15.31	18.38	120.0
ワットル	15.32	13.68	89.3
	17.54	14.22	81.1
ケブラチヨ	13.99	8.55	61.1
	15.62	10.42	66.7
チエスト	14.39	10.32	71.8
ナツト	13.84	11.10	80.2

本第4項の試験から $(NaPO_3)_x$ プレタン皮粉の P_2O_5 固定度は植物鞣レタンニングにより低下し一方植物鞣剤レタンニングに於て鞣皮度が $(NaPO_3)_x$ プレタンニングによつて低下することから一度固定されたメタ磷酸塩が植物タンニンと一部置換されるものと考えられるがその詳細に就ては更に検討の必要がある。

要 約

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ を650~720°Cで完全に熔融し之を急冷して $(NaPO_3)_x$ を調製供試料となし、複合鞣製の一法としてメタ磷酸塩プレタンニングの最適条件を2%ゼラ

テン液を用いて決定し、それらの条件下で皮粉をプレタンして植物鞣剤レタンニングした際の、皮粉の P_2O_5 固定度の変化並に植物鞣剤レタンニングに於るタンニン吸着乃至はレタン皮粉の鞣皮度について試験し次掲の結果を得た。

- 1 ゼラチンによる P_2O_5 固定に対する pH 効果は 2.3～3.6 で最大であつた。
- 2 ゼラチンによる P_2O_5 固定に対する $(NaPO_3)_x$ の反応濃度効果は P_2O_5 の 0.01～0.1 モル即 $(NaPO_3)_x$ の 0.2～2% の間の濃度で殆ど一定であつた。
- 3 P_2O_5 固定に対するゼラチンの濃度効果は濃度の高いほど固定度は大であつた。
- 4 ゼラチンによる P_2O_5 固定に対する反応温度効果は 10～41°C で低温ほど固定度は大きい。
- 5 $(NaPO_3)_x$ のプレタン皮粉を植物鞣剤レタンニングを行うと P_2O_5 固定度は低下する。
- 6 $(NaPO_3)_x$ プレタンニングの後植物鞣剤レタンニングを行えばリグニン以外の鞣剤ではレタン皮粉の鞣皮度はプレタンニングによつて減少し、固定 P_2O_5 は一部タンニンと置換される現象が認められた。

附記 本研究は文部省科学研究費によつて行つた。

(1953.9.19 受付)

文 献

- 1) WILSON, J. A. (1937) : J. A. L. C. A., **32**, 113
- 2) RIESS, C. (1937) : Handb. d. gerbereichem. u. Lederfab. II/2, 339, (1939)
- 3) KÜNTZEL, A (1937) : Ibid.
- 4) LINDNER, K (1938) : Collegium, 145
 " (1950) : Das Leder, 1, 203, Abst.
 J. A. L. C. A. (1951), **46**, 336
- 5) THEIS-BLUM (1942) : J. A. L. C. A., **37**, 553
- 6) SCHNEIDER, C. G. (1950) : J. A. L. C. A. **45**, 670

7) SCHMITT, F. O. (1951) : J. A. L. C. A., **46**, 546

8) SALO, T. P. (1950) : J. A. L. C. A., **45**, 752

Résumé

The metaphosphate $(NaPO_3)_x$ used in this study was prepared from $NaH_2PO_3 \cdot H_2O$ by fusing at 650–720°C in my laboratory. The best conditions at the metaphosphate combination tannage were sought by using the 2% gelatine solution. Under thus determined conditions the hide powder which was pretanned with metaphosphate, was retanned with natural tannin solution. Then the changes of degree of P_2O_5 fixation of natural tannin retanned hide powder and absorption of tannin by $(NaPO_3)_x$ pretanned powder were examined.

The results obtained were summerized as follows :

- 1 At the metaphosphate-gelatine reaction the effect of pH value on P_2O_5 fixation by gelatine was the greatest and nearly constant at pH 2.3–3.6.
- 2 The metaphosphate concentration effect on P_2O_5 fixation by gelatine was the highest and nearly constant at the concentration of 0.01–0.1 mol P_2O_5 i. e. 0.2–2% $(NaPO_3)_x$.
- 3 The P_2O_5 fixation increased with gelatine concentration.
- 4 The higher reaction temperature arose, the lower P_2O_5 fixation decreased.
- 5 The degree of P_2O_5 fixation of natural tannin retanned hide powder decreased by the retanning.
- 6 The amount of absorbed tannin by metaphosphate pretanned hide powder decreased and the tanning degree of vegetable retanned powder also decreased by metaphosphate pretanning.