[農化 第 39 卷, 第 4 号, p.123~128, 1965]

革におよぼす γ 線照射の効果*

久保田稔, 平野敏行, 岡田郁之助 (東京水産大学生物化学研究室)

昭和 39 年 9 月 21 日 受 理

I. 緒 言

コラーゲンおよびそのなめし処理物である革に対する γ 線照射の影響を検討した知見は比較的少ない。J. Cassel⁽¹⁾はコラーゲンとして精製スティアハイドおよびカンガルー腱を用い、これらに $5\sim 220\times 10^6$ rad の範囲にわたり γ 線を照射し次の結果を得ている。すなわち低線量照射位においても明らかに熱収縮温度の低下および水溶性成分の増加が認められるが、この熱収縮温度の低下は空気存在の有無にかかわらず差異がなく、かつ腱の水分含有量に左右されない。アミノ酸構成に関しては 2×10^7 rad 以下では比較的僅かしか変化が認められない。アミノ酸成分は照射によりメチオニン、フェニルアラニンおよびスレオニン等は非常に変化を受け易いが、アラニン、グリシン、ヒドロキシプロリン、プロリンおよびアルギニン等はほとんど影響を受けない。そして照射は non-hydrolytic type of peptide chain scission を起こすことを示唆している。また水溶性成分区分は近紫外外部吸収を起こすが、これは光散乱によるよりもむしろ特殊で複雑な紫外線吸収基の生成に基づくものであると考えている。

V. G. Velly⁽²⁾は革および浸酸カーフスキンに ^{60}Co γ 線源による照射の影響を種々の水準で統計的に明らかにするように研究を行なっているが、その尺度として熱収縮温度、破壊強さおよび伸び等を取り matched-pair-scheme に従い選出された試料について照射と未照射の場合を比較した。革および浸酸カーフスキンの両試料とも物理的諸性質は 10^7 rep の適度水準の照射において有意差のある減少をきたし、 10^8 rep の高水準照射では

極めて著しい減少をあらわすことを認めている。

本報ではまず革の抗張性におよぼす γ 線照射の効果を検討した後、これらの革の化学組成におよぼす効果、タンニン剤として植物タンニンエキスの性状におよぼす効果を明らかにし、最後にカンガルー腱の微細構造におよぼす効果をX線回折より検討した。

II. 実験方法

1. γ 線照射 線源は 1000 c の ^{60}Co γ 線で試料の照射位置を数か所選び、一つは線源容器中央部分であり、他は線源容器外とした。この際線量率はその位置により異なるが $2.5\sim 25\times 10^4$ r/hr (Radocon による測定)であり、照射時間は $20\sim 40$ hr であり、照射線量は線量率 $\times$ 照射時間で算定した。

2. 革試料 被照射革試料としてクロム甲革、植物タンニン甲革、クロム・タンニン複合甲革およびぬめ革(いずれも牛スティアハイドより製造された)を用いたが、同一時期にそれぞれ同一工場において製造されたものである。また同一ロットから半載革6枚を抽出し JIS K 6550—1958 に基づいて革のA部(ほぼ腰背部に相当する位置)から背線に平行に試料打抜器によりダンベル型に打抜いたものを一束として γ 線を照射した。この際6枚のA部の方形革よりそれぞれ6このダンベル型試料を打抜きそして各方形革より各々1こずつとり6こを一束とした。各束に1, 2, 3, 5 および $10(\times 10^6 \text{ r})$ を照射したが、そのうち1束は未照射(コントロール)試料とした。

なめし剤の処理量と照射による脆化の関係をしらべた実験では次のようにして試料を調製した。豚皮を使用しそのパット部を 24×24 cm の大きさに切り取り(1頭分より2枚)36枚の方形原皮片を作りこれらを1口として所定の準備作業を行ない裸皮を製する。裸皮をさらに 24×4 cm の大きさに切取る。この際長辺の方向は背線

* Effect of Gamma Radiation on Leather.

By Minoru KUBOTA, Toshiyuki HIRANO and Ikunosuke OKADA (Laboratory of Biological Chemistry, Tokyo University of Fisheries)

方向と一致するようにした。これで合計 $36 \times 6 = 216$ の長方形試片を得るから、これらの中から無作為に 6 こずつ取り出し 1 組とし、合計 36 組の試料群を作り各種のなめし処理を行なった。クロムなめしは 3 種類、ホルムアルデヒドなめしは 2 種類、コントロールは 1 種類で合計 6 種類となる (γ 線照射は 5 種類であるからコントロールを合わせれば合計 6 種類となる)。

準備作業およびなめし作業の条件は次のことである。水漬 (1 日), 石灰漬 (CaO 8%, 10 日, 液比 1:10), 脱灰コワポン 1.0%, NH_4Cl 1.0%, 温度 30° , 時間 1.5 hr. クロムなめしの場合浸酸 NaCl 10%, H_2SO_4 1%, H_2O 100%, ドラム処理時間 2 hr.

なめし作業: クロムなめし; クロムパウダー (Chromasal B) を用い濃度は Cr_2O_3 0.5%, 1.0% および 2.0%, なめし終了時の pH 4.5 (ただし脱酸剤 NaHCO_3), 処理時間 5 hr, 中和 NaHCO_3 1.0%, 処理時間 1 hr, 水洗 30 min. ホルムアルデヒドなめし; ホルマリン 2.0% および 5.0%, なめし終了時の pH 4.5 (脱酸剤 NaHCO_3), 処理時間 5 hr, 水洗 30 min. 濃度は生皮重量を基礎として定めた。なめし後はい

ずれの革もロート油 5% を温度 40° の水で 1.5 hr 処理して革に加脂した。石灰漬は槽を用いたが他の操作はいずれもドラムを使用した。クロム革の Cr_2O_3 含有量は無水状態において 0.48%, 0.94% および 1.7% の実測値を示した。

革の試験方法: JIS K 6550 による。

タンニンエキス分析法: Löwenthal 法⁽³⁾ および S. L. T. C. 公定法⁽⁴⁾ による。

X線回折法: 自記録式ガイガーカウンター型 X 線回折装置 (理学電気株式会社製) を用い, カンガルー腱コラーゲンの回折線を求めた。

III. 実験結果

1. 革の物理的性質におよぼす効果

革の物理的性質として引張強さ, 伸びおよび熱収縮温度 (T_s) 等を取り上げたが革の形成に密接な関係のある化学成分としてクロム革では Cr_2O_3 , タンニン革ではなめし度 (結合タンニン/皮蛋白質 $\times 100$) を測定した。

クロム革, タンニン革, クロム・タンニン複合革, めめ革, 豚クロム革等に γ 線を照射した結果は第 1

第 1 表 革におよぼす照射効果

革の種類	照射線量 ($\times 10^6 \text{ r}$)	引張強さ (kg/mm^2)	伸び (%)	T_s ($^\circ\text{C}$)	Cr_2O_3 定着量 (%)	なめ し度 (%)
クロム 甲革	0	2.44	63.3	100以上	4.07	
	1	2.17	55.5	95.1	4.09	
	2	2.15	62.9	94.7	3.95	
	3	2.17	53.1	92.3	3.91	
	5	1.83	60.9	86.5	4.01	
	10	1.27	46.7	80.2	4.03	
タンニン 甲革	0	2.76	45.1	78.6		57.6
	1	2.73	50.9	78.0		
	2	2.65	47.1	77.5		
	3	2.54	49.6	76.6		
	5	2.46	44.8	71.9		
	10	2.32	54.2	71.0		55.2
クロム・ タンニン 複合革	0	2.73	51.9	100以上	2.64	25.8
	1	3.14	44.7	"	2.59	
	2	2.69	51.0	"	2.62	
	3	2.89	49.4	"	2.60	
	5	2.25	50.4	96.0	2.58	
	10	2.05	44.5	88.4	2.60	24.2
めめ革	0	2.89	41.4	80.2		65.0
	1	2.68	37.3	80.7		
	2.5	2.77	40.8	81.5		
	5.0	2.84	37.2	78.9		
	7.5	2.68	36.3	78.3		
	10	2.59	37.6	77.2		59.9
豚 クロム革	0	1.71	38.3	100以上	3.22	
	1	1.63	29.6	96.0	3.00	
	2	1.37	33.2	94.2	2.96	
	3	1.37	33.2	92.0	2.95	
	5	1.14	33.7	85.5	2.37	
	10	0.95	31.5	80.8	2.07	

表の通りである。ここで 3 つの物理的性質の測定は前記の通り 6 この試料の平均値をあらわすが, 化学組成は物理試験測定後の切断試料片を細切し十分混合したものを供試した。 T_s の測定試料は物理試験前のダンベル型試料の中央平行部を除く試料取付部より採取した。

革に γ 線を照射する場合, 引張強さ, 伸びおよび T_s はいずれも低下しいわゆる脆化をきたすが, その傾向は革の種類によって異っている。クロムなめししたものは牛革あるいは豚革のように原皮の種類を問わず脆化し, その傾向がタンニンなめししたものに比較して大である。供試革の引張強さの低下の順位は,

クロム革 > クロム・タンニン複合革 >

タンニン革 > めめ革

T_s の低下の順位は引張強さの場合と同様な傾向を示す。

これらの物理的性質の低下の理論的意義については考察の項にて論じたい。

2. 革の化学組成におよぼす照射効果

ここでは植物タンニン革を中心に皮革化学的組成, す

第2表 タンニン革の化学組成におよぼす照射効果

革の種類	照射線量 ($\times 10^6$ r)	水分 (%)	脂肪分 (%)	全灰分 (%)	可溶性成分 (%)	皮質 (%)	なめし度 (%)
タンニン 甲 革	0	13.9	13.5(31.1)	0.26(0.61)	4.40(10.2)	43.3	57.6
	1	14.6	12.0(29.1)	0.27(0.65)	5.74(13.9)	41.3	63.6
	5	13.9	13.2(31.0)	0.27(0.64)	5.23(12.3)	42.5	59.3
	10	14.9	12.5(28.4)	0.28(0.64)	4.63(10.6)	43.8	55.2
ぬめ革	0	16.9	4.96(11.1)	0.14(0.31)	4.49(10.1)	44.6	65.0
	10	16.8	4.06(8.73)	0.10(0.22)	4.64(9.97)	46.5	59.9

() 内の数字は (成分/皮質) $\times 100$ をあらわす。

なわち水分、脂肪分、可溶性成分、皮質等の γ 線照射による影響をしらべた。タンニン革およびぬめ革におよぼす照射効果は第2表の通りである。

化学組成に与える照射効果は第2表に明らかなようにそれほど著しい程度ではないが、第1表に示されるように一般に革の抗張性が著しい効果を受ける 10^7 rの照射の場合にはなめし度の低下が僅か認められる。可溶性成分(主として非タンニン)にはほとんど影響が認められない。皮質当りの脂肪量が 10^7 rの照射ではタンニン革の場合2.7%, ぬめ革の場合2.4%減少している。なめし度は前者の場合2.4%, 後者の場合は5.1%の減少を示すが可溶性成分にはほとんど変化が見られないのでなめし度の変動の起因が明確ではない。

2. 植物タンニンにおよぼす照射効果

皮革工業において一般になめし材料として使用されるミモザ、ケブラチヨおよびチェストナットの3種のタンニンエキスを供試した。前二者は縮合型タンニンであり、

第3表 植物タンニンエキスにおよぼす照射効果

1. Löwenthal 法

タンニン エ キ ス	未照射の場合の タンニン含有量 (%)	5×10^6 r 照射した 場合のタンニン含有 量 (%)
ミ モ ザ	56.5	55.6
ケ ブ ラ チ ヨ	56.3	52.8
チェストナット	56.1	61.8

2. 皮 粉 法

タンニン エ キ ス	未照射の場合		5×10^6 r 照射 した場合	
	タンニ ン分	非タン ニン分	タンニ ン分	非タン ニン分
ミ モ ザ	71.7 (81.4)	9.62 (12.2)	75.1 (86.9)	7.85 (9.08)
ケ ブ ラ チ ヨ	69.2 (80.3)	13.5 (15.8)	69.6 (81.4)	7.70 (9.01)
チェストナット	68.5 (79.3)	13.0 (15.2)	69.6 (76.7)	14.0 (16.6)

() 内は無水物に対する値。

後者は加水分解型タンニンである。照射線量は 5×10^6 rであった。Löwenthal法および皮粉法で純タンニン分を測定した結果は第3表に示す通りである。

タンニンにおよぼす照射の効果は両法により測定した結果が全く逆の関係を示すが、これは両分析法の本質的差異によるもの

と考えられよう。

3. タンニンの紫外外部吸収曲線

前記の3種類のタンニンの0.1%水溶液の吸収曲線からタンニンが照射により受ける性状の変化をしらべた。ミモザ、ケブラチヨおよびチェストナットエキスの各溶液について300~650 m μ の範囲にわたりベックマン分光光度計により吸収曲線を求めた。それらの結果は第1図に示す通りである。

ミモザおよびケブラチヨ等の縮合型タンニンは未照射の場合、極大吸収位置は305および310 m μ にあるが、 5×10^6 r照射後は310および325 m μ に移動し、かつ深色効果を見わしているが、チェストナットエキスの場合では極大吸収位置が未照射では340 m μ であり、前記照射後は315 m μ に移動しかつ浅色効果を見わしている。縮合型タンニンでは極大吸収位置が長波長側へ移動し、かつタンニン濃度の増大が認められるが、加水分解型タ

第1図 植物タンニン溶液の吸収曲線

—○— 未照射 ...×... 10^7 r 照射後

ンニンではこれとは全く逆に極大吸収位置の短波長側への移動ならびに濃度の低下が認められる。タンニンにおよぼす照射効果については別の研究において詳細に取扱う予定である。

4. クロム革の Cr_2O_3 定着量と照射による脆化の関係

III-1 項の実験結果より明らかなように, クロム革は 10^7r 程度の照射により明瞭な脆化をきたす。タンニン革ではクロム革ほど著しい脆化は認められない。そこでクロム革を豚皮より前に記した方法により製造し, その Cr_2O_3 定着を種々に変えた。照射線量は 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 および 10.0 ($\times 10^6 \text{r}$) であり, 皮および革の測定試料数は 6 個であった。測定項目は引張強さ, 伸びおよび T_s である。生皮試料は脱灰, 水洗後板張乾燥したもののバット部より採取したものである。

実験結果は第 4 表に示す通りである。また照射効果を統計的に明らかにするため未照射試料をコントロールとして照射試料の諸値に対する分散分析から有意差検定を行なった結果も表中に記した。

未照射の場合を基準として引張強さ, 伸びおよび T_s の諸値を整理すれば, 照射により諸量の低下の順位は次のようになる。

引張強さ低下の順位は, 生皮, Cr_2O_3 定着量 0.48% < Cr_2O_3 定着量 0.94% < Cr_2O_3 定着量 1.7% となり, Cr_2O_3

定着量のなるほど脆化は著しく, 定着量の少ないほど著しくない。

伸びは引張強さほど顕著ではないので照射効果を傾向づけることはむずかしい。

T_s の低下の順位は生皮に対し, 照射線量が $5 \times 10^6 \text{r}$ 以上になると T_s が測定不能になる。何となれば水漬した場合に膨潤状態となり, もはや顕著な熱収縮現象を呈さなくなる。これは皮蛋白の微細構造の崩壊を意味することに外ならない。そこで Cr_2O_3 定着量の異なる革に対する照射による T_s の低下の順位は, 生皮 > Cr_2O_3 定着量 0.47% > Cr_2O_3 定着量 0.94% > Cr_2O_3 定着量 1.7% となり, 引張強さ低下の順位と逆の関係にある。

照射効果に関する有意性の検定結果は, クロム革中の Cr_2O_3 定着量が増すほど有意性が顕著になることを示している。すなわち定着量が 0.48% の場合には 10^7r の照射で有意性が認められるが, 定着量が 0.94% 以上では $5 \times 10^6 \text{r}$ の照射で有意となる。

伸びについては照射効果は不明確である。

5. ホルムアルデヒド革におよぼす照射効果——ホルマリン処理量と照射による脆化の関係

試料革の HCHO 定着量は測定してないが, 豚裸皮重量 (水分量 68.2%) に対してホルマリン溶液 (HCHO 純度 38%) をそれぞれ 2 および 5% 使用して製した革を供試した。照射線量は III-4 項と同一であり, 実験結果は第 5 表に示す。

ホルマリン未処理の生皮は前項の実験において使用されたものと同じである。実験結果によれば $5 \times 10^6 \text{r}$ 以上の照射線量では未照射試料に比較して引張強さ, 伸びおよび T_s 等の低下することが認められる。

引張強さの低下順位は, 生皮 < 2% 処理試料 < 5% 処理試料。

伸びの低下順位は前項の場合と同様に照射効果を傾向づけることはむずかしい。

T_s の低下の低下順位は, 生皮 > 2% 処理試料 > 5% 処理試料。

T_s の低下の順位は引張強さ低下の順位と逆の傾向を示すことはクロム革の場合と同様な関係にあることは興味深い。

第 4 表 Cr_2O_3 定着量を異にするクロム革の物理的性質におよぼす照射効果

物理的性質	Cr_2O_3 定着量 (%)	照 射 線 量 ($\times 10^6 \text{r}$)					
		0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
引張強さ (kg/mm^2)	0	8.04 (1.97)	8.07 (1.84)	7.55 (1.16)	8.33 (2.14)	6.69 (1.21)	5.61* (2.11)
	0.48	3.75 (0.92)	4.13 (0.20)	3.75 (0.52)	4.27 (0.38)	3.25 (0.75)	2.69** (0.31)
	0.94	4.15 (0.76)	4.40 (0.75)	4.08 (0.44)	3.88 (0.71)	2.96** (0.53)	2.85** (0.67)
	1.70	3.37 (0.50)	3.21 (0.40)	3.33 (0.36)	2.63* (0.60)	2.54*** (0.24)	1.77** (0.30)
		18.1 (0.14)	15.6 (6.92)	16.1 (3.15)	14.3 (3.15)	15.7 (4.27)	10.1** (5.88)
伸 び (%)	0	21.6 (5.58)	24.0 (3.73)	20.0 (2.93)	21.3 (1.04)	17.1 (3.65)	14.7 (7.07)
	0.48	26.7 (3.63)	34.5 (13.3)	28.7 (8.13)	21.8* (4.06)	24.4 (2.95)	19.3*** (2.09)
	0.94	25.7 (2.72)	29.4 (3.61)	20.6 (3.80)	27.2 (5.36)	27.9 (4.71)	20.8* (4.42)
	1.70	67.9 (0.48)	66.9 (71.7)	66.8 (67.8)	63.6 (66.5)	測定不能 (55.2)	同左 (49.5)
T_s ($^{\circ}\text{C}$)	0	74.2 (0.94)	71.7 (87.3)	67.8 (84.0)	66.5 (83.1)	55.2 (69.6)	49.5 (62.6)
	0.48	89.4 (1.70)	87.3 (92.9)	84.0 (88.9)	83.1 (88.4)	69.6 (76.4)	62.6 (63.9)
	1.70						

() 内は標準偏差をあらわす。

* 印は有意差検定の有意水準を示し, *** は危険率 1.0% 以下, ** は 1~5%, * は 5~10% を意味する。

第5表 ホルムアルデヒド革の物理的性質におよぼす照射効果

物理的性質	ホルマリン処理量 (%)	照射線量 ($\times 10^6$ r)					
		0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
引張強さ (kg/mm^2)	0	8.04 (1.97)	8.07 (1.84)	7.55 (1.16)	8.33 (2.14)	6.69 (1.21)	5.61* (2.11)
	2	4.01 (0.64)	3.94 (0.68)	3.89 (0.44)	3.33* (0.54)	3.59 (0.70)	2.96*** (0.28)
	5	3.06 (0.41)	2.86 (0.34)	3.08 (0.60)	2.70 (0.46)	2.32** (0.37)	2.06*** (0.41)
伸 び (%)	0	18.1 (0.14)	15.6 (6.92)	16.1 (3.15)	14.3 (3.15)	15.7 (4.27)	10.1** (5.88)
	2	17.5 (2.62)	14.9 (3.61)	20.6 (3.80)	19.0 (5.36)	12.5* (4.71)	14.7 (4.42)
	5	22.8 (8.80)	2.44 (7.15)	16.7 (8.63)	15.4 (4.67)	17.3 (5.89)	18.3 (7.34)
T_s ($^{\circ}\text{C}$)	0	67.9	66.9	66.8	63.6	測定不能	同左
	2	76.1	70.4	69.8	67.9	58.7	49.5
	5	77.4	76.1	74.6	72.6	63.3	50.0

* 印は第4表の場合と同じである。

有意性の検定結果はなめし処理が進むほど 10^7 r で照射効果は高度に有意であることを示しているが、伸びの場合は不明確である。

6. 腱の微細構造におよぼす照射効果

これまでの物理的諸性質に γ 線は著しい効果をおよぼすので微細構造の変化をX線回折法により調べた。試料はカンガルー腱を使用し 10^7 r 照射したものと未照射試料の回折図形を比較した。実験は $\text{CuK}\alpha$ のX線を腱組織細軸に投射し 2θ -回折線強度の関係を求めたところ第2図のような結果を得た。

実験結果によれば回折角 2θ が 7° および 19° にピークが現われ、 7° では鋭い山形となっているが 19° の場

第2図 カンガルー腱のX線回折曲線

合はなだらかな丘形となっている。

2θ の値から格子間隔を算出すれば $12.6 \text{ \AA}$ および $4.7 \text{ \AA}$ となる。未照射および照射各試料は回折図において基本的差異はない。回折線の強度に幾分の差異は認められるが、ピークの位置に変化はないのであるから広角回折領域において結晶構造の全面的崩壊あるいは新しい結晶構造の発生ないしは転移の現象は認められない。

4. 考 察

皮蛋白主要構成成分であるコラーゲンがミセル構造をなすことは以前より知られることであり、長鎖状蛋白分子は相互に水素結合、イオン結合、極性結合等により架橋が形成されており、なめしによりさらに二次的に蛋白分子間に架橋が形成され熱抵抗性を高める。Flory ら⁽⁵⁾は熱収縮過程を融解現象として取扱い、(a) ポリペプチッド鎖間の水素結合の破壊、(b) 主ペプチッド鎖の分裂、(c) いわゆる塩結合とよばれるアミノ酸残基の極性残基間静電結合の変化等によって促進されるとしている。

Cassel⁽¹⁾は低線量照射ではアミノ酸残基に対しごく僅かしか変化をおよぼさないことをアミノ酸分析結果より認め、前記 (a) および (b) の現象が 2×10^7 rad 以下の照射の場合に支配的であるとしている。本報における

実験では最大照射でも 10^7 r であるから照射効果はコラーゲン構造の側鎖および主鎖に関するものといえよう。腱コラーゲンに対する照射線量が 5×10^6 r ですでに T_s の測定が不能になることを認めたが、Casselの実験では 9×10^7 rad の照射を行なった場合、腱コラーゲンは 1° の水浴中で 10 g の荷重を支持することができず破壊することを認めている。Weir⁽⁶⁾は熱力学的考察を行ない、熱収縮にともなう活性化定数を算出しているが、この論文によれば常温 25° において長さが半減する時間は腱コラーゲンの場合、 $\text{pH } 7.2$ において $5 \times 10^{12} \text{ min.}$ 、クロムなめし

3×10^{17} min., ホルムアルデヒドなめし 3×10^{17} min. となっており, なめし処理によりコラーゲンは熱的に安定してくることがいえる. γ 線エネルギーはコラーゲン分子系のエネルギー位を活性化し分子間の架橋結合および分子主鎖の切断を結果するが, ここに生成するフリーラジカルは近接する他のフリーラジカルと再結合するであろう. ただし湿度の異なる空气中で照射した場合は, T_s の低下にはほとんど差がないことから Cassel はコラーゲン中に存在する水分子のフリーラジカルはたいした影響を持たないと述べている.

またクロムあるいはタンニンのようななめし剤がコラーゲンの微細構造に変化をもたらすか否かについては従来多くの論義がある⁽⁷⁾が, Lloyd⁽⁸⁾はクロムおよびタンニンなめし理論の研究においてなめし剤がコラーゲンのX線回折図形の赤道面スペーシング(側鎖間隔)に変化を与え, これが失われるかあるいはばけてくる結果を認めている. そこで本報の実験結果(第4および5表)によれば引張強さは生皮の方がなめし処理の進んだものに比較して低下の程度が低いことは, なめし処理によりコラーゲンの微細構造において分子配列の多少乱れた状態となり, これより γ 線の影響を強く受け主鎖切断をきたすのであろう. 照射以前の状態においてもなめし処理により, 皮の引張強さは著しく低下することからも推察される. 蛋白分子主鎖の切断はX線回折の結果から考えて測定範囲の2~44 Åの領域には起こらず, さらに長い主鎖領域に生起すると考えられよう. 熱収縮現象より考えれば T_s はコラーゲン分子間の架橋度の一尺度と考えられるので γ 線はこの架橋結合を切断する. 分子間の架橋が多いほど γ 線エネルギーに対し防禦効果が大であるはずであるから本実験結果のようになめし処理が進むほど T_s の低下の程度が小となることは当然である. クロムなめしとホルムアルデヒドなめしはなめし機構が異なり, コラーゲンとなめし剤分子の結合が主として前者はイオン結合と配位結合に基づくが後者は共有結合に基づいていると考えられている⁽⁸⁾. このようになめし剤の結合様式の異なる両者の革が結合の切断においては著しい差異は認められない.

クロム革と植物タンニン革は照射の効果がかなり異なり, 後者の方が影響の受け方が小さいことは後者のタンニンとコラーゲンの結合が多点結合 multipoint binding であるため切断効果が分散されクロム革ほど強く受

けないことによるのであろう.

要 約

皮およびクロムなめし, 植物タンニンなめし, ホルムアルデヒドなめし皮等に γ 線を照射する場合 10^7 r の照射量において引張強さ, および熱収縮温度等の物理的性質は著しい低下を認めることができるが, 植物タンニンなめし皮(タンニン草およびぬめ革)はクロムなめし皮(クロム革)ほど著しくなかった. またクロムおよびホルムアルデヒドなめしにおいてなめし剤の処理量を種々に変えて照射の影響を調べた結果によればなめし剤の処理量が増すほど(なめし剤の皮による定着量が増すほど)照射による引張強さおよび伸び等の力学的性質の低下, すなわち脆化が著しくなるが, これに反し熱収縮温度すなわち熱的性質はなめし剤の処理量が増すほど照射に対し幾分皮蛋白は安定化することが認められる.

腱コラーゲンの微細構造におよぼす γ 線の照射効果をX線回折法により調べたところ, 4.7 Å および 12.6 Åの位置にスペーシングが現われる. しかし 10^7 r 程度の照射線量では未照射試料と比較して赤道面のスペーシングに変化を認め得なかったので実験回折領域(本実験では $2\theta: 2 \sim 40^\circ$ すなわち $44 \sim 2.25$ Å)では微細構造の変化をきたさなかったといえよう.

本研究を行なうに当りX線回折実験に種々便宜を賜った東京工業大学教授舟木好右衛門博士に深甚なる謝意を表する次第である.

- (1) J. Cassel : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **54**, 432 (1959).
- (2) V.G. Velly, N.D. Gallagher, M.B. Neher : *ibid.*, **55**, 202 (1960).
- (3) Löwenthal Method : "The Leather Chemists' Pocket Book", p. 204 (1937).
- (4) "Official Methods of Analysis", p. 16 (1951).
- (5) P. Flory, R. Garret : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4836 (1958).
- (6) C.E. Weir : *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **44**, 108 (1949).
- (7) G. D. McLaughlin, E. R. Theis : "The Chemistry of Leather Manufacture", p. 494, 603 (1945).
- (8) D.J. Lloyd : *J. Intern. Soc. Leather Trades' Chem.*, **19**, 336 (1935).
- (9) G. D. McLaughlin, E. R. Theis : "The Chemistry of Leather Manufacture", p. 332, 539 (1945).