水産皮革の理化学的研究—V* サメ皮の圧出水分について

高 橋 豊 雄

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—V.

On the Expressible Water in Shark Skin

TOYOO TAKAHASHI

It is found that when the green skin of shark is pressed, there exists the following relation between pressure and expressible water;

$$\frac{dW}{dP} = K \frac{W_0 - W}{P} \dots\dots\dots (A)$$

where W_0 =initial water content in the skin, W =expressible water, P =pressure and K =constant.

P-W curve has a transition point at pressure 5~7 kg./cm.²

Shark skin seems to become transparent under a certain pressure and the values of P and W at this point almost coincide with those of transition point on the P - W curve.

Methylene blue dissolves when placed on the green skin, but not on the pressed skin which has become transparent.

The equation A holds good also in the case of a watery cotton cloth under pressure but in this case a transition point does not seem present on the P - W curve.

According to the results obtained, water expressible seems to exist between the fiber bundles of the skin before the transition point, and after the point, in the space among the individual fibers of the bundle.

序 論

前報¹⁾に記載したようにサメ皮は他の動物皮よりも多量の水分を有し、このことはサメ皮を保蔵し難いものとなしている一つの原因と考えられる。即ち塩蔵に際してサメ皮が獣皮よりも多量の食塩を必要とし、又日乾が困難であると言われるのはこれが一つの原因をなすものと思われる。

著者はこの水分の多いサメ皮の保蔵性を増加させる一手段として圧搾して水分を除くと言う事を考えた。

前報に二、三ではあるがサメ皮を圧搾した際に除去される水分の量を報告し、その際圧出し難い水分があることを一応ながら認めたが、本実験に於いて著者はサメ皮の水分を圧出除去して、その保蔵性を増大させようと考え、その基礎資料を得るために皮を圧搾する際の圧出水分量と圧力との関係について実験し、更には圧力の小さい場合に圧出される水分と圧力の大きい場合に圧出される水分とが皮の中のどのような所にあるのかを考えてみた。

* 1953 年 1 月 5 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 97 号 (印刷費負担)

上記の目的のためにサメ皮について実験すると共にその結果を考察するための一資料として木綿等の布を用いて実験した。

実験の部

(1) サメ皮を圧搾する場合

肉をのぞき水洗したサメ皮を大約2握平方に切り、濾紙にて軽く拭い秤量し、濾紙にはさんで、スプリング式圧力計のついた圧搾機にて徐々に圧搾し、一定圧力にて暫らく放置した後に圧搾機から取り出し、その重量を秤量する。このようにして次第に圧力を増加させながら皮重量の減少を検して、圧出される水分量と加えた圧力との関係をみた。

アオザメ *Isurus glaucus* の腹皮及びヨシキリザメ *Prionace glaucus* の脊皮についての代表的結果を図示すると第1図の如くである。

Fig. 1 Relation between pressure and expressible water of shark skins.
 ● Dorsal skin of great blue shark.
 ○ Ventral skin of bonito shark.
 ↓ Transition point.

図に見るように圧出水分は圧力の増加と共に次第に増加し、ヨシキリザメの脊皮にては 12 kg/cm^2 程度にて圧出水分量は大約平衡に達するようである。然しアオザメの腹皮にては 12 kg/cm^2 では尙平衡には達していないようである。

而してこれらの曲線を注意してみると 6 kg/cm^2 前後に折れ曲がりがあるようである。尙サメ皮は圧搾前には白色不透明であるが、これを圧搾して水分を除去すると次第に透明となり、表皮が黒色の場合にはこれを肉面から見ると次第に白色から黒色に変化する。多くの場合 $5 \sim 7 \text{ kg/cm}^2$ にて透明となる。前記のように圧力と圧出水分量との関係をしめす曲線に認められる折れ曲がりが大約 6 kg/cm^2 前後であつて、皮が透明になる圧力と大約一致している。

(2) 布を圧搾する場合

サメ皮を圧搾する場合に圧力と圧出水分量との関係曲線(今後 PW 曲線と略称する)に折れまがりが生じるのはその組織が複雑で、含有される水分が組織の異つた場所に別れて存在し、これらの水が圧出される

際に異つた様子を現わすためであるとも考えられる。

もしもこの考え方が正しいならばサメ皮に比して組織が単純な布類にては $P-W$ 曲線に折れまがりが表われないと考えられる。この点を確認するため晒、カナキン、フェルトの三種の布を用いて実験した。即ちこれらの布を2匁平方大となし、適當の厚さに積み重ね、水を60%程度含ませて、サメ皮の場合と同様に圧搾して $P-W$ 曲線を求めた。

得た結果は第2図の如くである。

Fig. 2 Relation between pressure and expressible water of the cotton cloth.

-A, cotton cloth (Sarashi).
-B, closely woven cotton (Kanakin).
- ⊕.....Felt.

測定値の数が少いためか折れ曲がりの存否が不明瞭であるが、兎に角サメ皮の場合のような明瞭な折れ曲がりは存在しない。

(3) 圧力と圧出水分量との関係式

前記の如くサメ皮を圧搾する際に圧力と圧出水分量との関係曲線 ($P-W$ 曲線) に折れまがりが認められたが、著者はこの折れまがりの表われる原因を前記の如く次のように考えた。即ちサメ皮中の水はそのすべてが同様な場所に存在するのではなく、組織の異つた場所に分れて存在し、圧搾に際してはその出易いものから逐次圧出され、そのために $P-W$ 曲線に折れまがりが表われるものと考えられる。

而して $P-W$ 曲線に認められる折れまがりは圧力と圧出水分量との間に存在する関係式を求め、この関係式により両者の関係を図示すれば一層その折れまがりが明瞭に表われるものと考えられる。このように考えて圧力と圧出水分量との関係式を求めてみた。

此等両者の関係式については星野及び東⁽²⁾が圧搾圧力と圧出液量とを自記装置にて記録し、その自記図から圧力と圧出液量の関係について実験式を与え、圧搾時間の比較的に長い場合には次のような式になると報告している。

$$W = \frac{P}{r + qP}$$

W …圧出液量, P …圧力, r, q …常数

著者は先ず圧力と圧出水分量との間に一次反応に於ける反応時間と反応量との間の関係と同様な関係があるものと予想して次のような式を考えた。

$$\frac{dW}{dP} = K(W_0 - W) \dots \dots \dots (1)$$

P …圧力, W …圧出水分量, $(W_0 - W)$ …残存水分量

(1) 式を積分してとくと

$$-\log(W_0 - W) = KP + C$$

$$\log \frac{W_0}{W_0 - W} = KP$$

$$\frac{W_0}{W_0 - W} = e^{KP}$$

となり, 従つてもしもこの関係が著者の実験結果にあてはまるならば圧力を横軸にとり, その際の残存水分量の対数を縦軸にとるならば両者の間に負の比例関係を示す直線が得られるはずである。

尙サメ皮については $P-W$ 曲線と同様に折れまがりが見られ, その表われる圧力 (従つてその際の圧出水分量も) が $P-W$ 曲線の場合と同一であるはずである。

前記のサメ皮及び布類についての結果を P と $\log(W_0 - W)$ にて図示すると第3図及び第4図の如くである。

Fig. 3 Relation between pressure and $\log(W_0 - W)$ of shark skins

* $(W_0 - W)$ …Unexpressible water (% of the initial water content)
○…Dorsal skin of great blue shark
●…Ventral skin of bonito shark
↓…Transition point

ヨシキリサメの脊皮にては $2 \sim 12 \text{ kg/cm}^2$ の間, 又アオサメの腹皮にては $2 \sim 17 \text{ kg/cm}^2$ の間にて各々直線関係を表わした。

而してこれらは各々一つの折れまがりを見わしたが, この折れまごりは $P-W$ 曲線の折れまごと一致しない。(第1表参照)

尙布類にては第4図の如く直線関係が得られなかつた。

斯くして著者の実験結果に対しては, 圧力と圧出水分量との関係を表わす式として (1) 式は不適當である。

次に著者は膨潤水が圧力の増加と共に圧出し難くなるという事が知られているので, これを参考として (1) 式を次のように改めた。

Fig. 4 Relation between pressure and $\log(W_0 - W)$ of cotton clothes

* $(W_0 - W)$ …Unexpressible water (% of the initial water)
○…A, cotton cloth (Sarashi)
●…B, closely woven cotton (Kanakin)
⊕…Felt

Table 1 The Values of P and W at the transition point on the P - W curve and the P - W curve and the P - $\log(W_0-W)$ curve.

Sample	Values on P - W curve		Values on P - $\log(W_0-W)$ curve	
	P	W	P	W
Skin of great blue shark	5.0 kg./cm. ²	72 %	2.0 kg./cm. ²	62 %
Skin of bonito shark	7.0 "	55 "	2.8 "	49 "

P ...Pressure, W ...Expressible water, (W_0-W) ...Unexpressible water

$$\frac{dW}{dP} = K \frac{W_0 - W}{P} \quad (2)$$

これを積分してとくと

$$-\log(W_0 - W) = K \log P + C$$

$$\log \frac{W_0 - W_1}{W_0 - W} = K \log P$$

$$\frac{W_0 - W_1}{W_0 - W} = P^K$$

W_1 ... $P=1$ kg/cm² に於ける W

前記と同様の考えで実験結果を $\log P$ と $\log(W_0 - W)$ とにて図示すると第5図及び第6図の如くなる。

図に見る如く (2) 式によるとヨシキリザメの脊皮にては 1~15 kg/cm², アオサメの腹皮にては 5~17.5

Fig. 5 Relation between $\log P^*$ and $\log(W_0 - W)^{**}$ of shark skins.

* P ...Pressure (kg./cm.²)

** $(W_0 - W)$...Unexpressible water (% of the initial water content)

●...Dorsal skin of great blue shark

○...Ventral skin of bonito shark

↓...Transition point

Fig. 6 Relation between $\log P^*$ and $\log(W_0 - W)^{**}$ of cotton cloths.

* P ...Pressure (kg./cm.²)

** $(W_0 - W)$...Unexpressible water (% of the initial water content)

●...A, cotton cloth (Sarashi)

○...B, closely woven cotton (Kanakin)

⊕...Felt

Table 2 The values of P and W at the transition point on the P - W curve and the $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ curve.

Sample	Values on P - W curve		Values on $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ curve	
	P	W	P	W
Skin of great blue shark	5.0 kg./cm. ²	72 %	5.3 kg./cm. ²	73 %
Skin of bonito shark	7.0 "	55 "	7.3 "	57 "

P ...Pressure, W ...Expressible water, $(W_0 - W)$...Unexpressible water

kg/cm² の範囲にて各々直線（一つの折れまがりのある）関係をしめしている。

又第 2 表の如く $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ 直線の折れまがりは P - W 曲線の折れまがりと一致している。

尙布類は第 6 図に見る如く $\log P$ と $\log (W_0 - W)$ との間には直線関係が認められ、 P - W 曲線にて折れまがりが見られなかつたと同様に、この場合にも折れまがりが見られない。

かくして著者の実験結果に対しては (2) 式を用いる事が出来る。

考 察

前記のようにサメ皮は圧搾前に於いては白色不透明であり、これを圧搾すると 2 kg/cm² 前後までは外観上変化が認められないが、その後次第に透明となる。表皮が黒色の場合には肉面からこれを見ると黒色を呈するようになる。

このような透明な感じを現わすのは 5~6 kg/cm² 前後で、約 10 kg/cm² にては殆んど完全に透明となる。数例についてその状態を図示すると第 7 図の如くである。

Fig. 7 Gradual change of light scattering of shark skin during pressing.

布類にてはこのような現象は全く認められない。

生皮を圧搾した際にこのように透明になる原因は次のような事も考えられる。即ち不透明に見えるものでもこれを薄くすぎ割ると透明になるものがある。皮もこれを圧搾するとその厚さが薄くなるが、ヨシキリザメ皮を 5 kg/cm² 程度に圧搾すると当初の厚さの約 0.4, 20 kg/cm² 前後にて約 0.3 になる程度であつて、不透明なものが透明になる程の厚さの減少とは思われない。更に又この圧搾によつて 0.4 或いは 0.3

に薄くなるのは実質分の減少によるのではなく、水が圧出除去されて薄くなるものである。本実験に用いた皮は充分水洗したもので、圧出される水分は 30 mg% 程度の窒素分を僅かに含んだ殆んど無色透明のものであつて、このような透明な水分がのぞかれる事に原因する厚さの減少が透明度を増加させるとは考えられない。

斯くして著者は透明になる原因として次のような事を考えた。生皮中に存在する水は勿論のことコラーゲン繊維束も元々は透明なものであるが、光がこの皮の中を通過する際に繊維束の表面にて乱反射を生じ、このために皮が不透明に見えるのであつて、これを圧搾して繊維束間の水分をのぞくと繊維束同士が密着し、上記のような乱反射が生じなくなり、従つて皮が透明になるのであろう。

前記のように皮を圧搾する際にその $P-W$ 曲線或るいは $\log P - \log (W_0 - W)$ 直線に折れまがりが認められるのは存在場所の異つた水分が出易いものから逐次圧出されてくる事に原因するものと考えられ、即ち折れまがりの現われる圧力以下にては繊維束間の広い空隙に存在する比較の出易い水分が圧出され、それ以後には繊維束内の狭い空隙に存在する比較の出難い水分が圧出されると考えられる。

このような考え方は圧搾皮が透明になる事についての説明と類似するものであるが、 $P-W$ 曲線に折れまがりの現われる際の皮の水分含有量が 47% 程度であり、圧搾して皮が透明になる際の水分含有量が 45~48% (第3表参照) にて両者が一致する。

Table 3 The water content of the shark skin turned transparent under pressure.

No. of sample	Water content	Appearance
1	46.2%	Transparent in the most parts
2	47.2 "	
3	46.0 "	More transparent than 1, 2 and 8
4	46.2 "	"
5	48.3 "	"
6	42.3 "	Completely transparent
7	42.4 "	"
8	45.5 "	Transparent in the most parts
9	42.8 "	More transparent than 1, 2 and 8

Sample 1~7...Bonito shark (Aozame)

" 8, 9...Great blue shark (Yoshikirizame)

これらの事から考えると圧搾によつて $P-W$ 曲線に折れまがりの表われるようになった皮及び透明になつた皮は繊維束間の水分が除去されたものと考えられる。

又圧搾により繊維束間の水分が除去されるという事は皮の中の所謂自由水の大部分が除去されるという事で、圧搾皮が例え尙相当多量の水分を有していても色素、塩類等が溶解しがたくなるものと考えられる。この事をメチレン・ブリーを用いて確かめてみた。生皮は水分 70~80% で、これにメチレン・ブリーの小粒を乗せると容易に溶解し、拡散して円型に色づくが、5 kg/cm² 程度に圧搾され透明になつた皮(水分 45% 程度を含有)はこの上にメチレン・ブリーを乗せても殆んど溶解しない。

の実験からも圧搾されて透明になつた皮は繊維束間の水分が除去されたものと考えられる。

斯くして上記の考察からサメ皮を圧搾する場合 $P-W$ 曲線及び $\log P - \log (W_0 - W)$ 直線に折れまがりの表われる圧力以下にては繊維束間の水分が圧出され、それ以上の圧力にては繊維束内の水分が圧出されると云えると思う。

終りに本研究に際し御指導を賜つた右田正男先生に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) 高橋, 塩川: 日水会誌, **18**, 333 (1953).
- 2) 星野, 東: 水産試験場調査資料, **8**, 33 (1941).