水産皮革の理化学研究—Ⅶ.

サメ皮の保藏について

高橋豊雄・田中武夫

(東海区水産研究所)

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

On the Preservation of Shark Skin

Toyo-o TAKAHASHI and Takeo TANAKA

In the previous paper ¹⁾, we suggested that a green shark skin is not a suitable material for preservation experiments, and that such experiments are practicable only for the skin washed free from urea.

The present work deals with the effects of water content upon the bacterial decomposition of the washed shark skin which has been either pressed, or dehydrated by brining. The results obtained are as follows:

(1) The pressed skin is more or less prevented from the putrefaction depending upon water content in the skin. This effect is most remarkable in accordance with the decrease of water content down to about 40 to 45 per cent, but very little when water content depletes below that extent (cf. Fig. 2).

As previously reported ²⁾, water content in a shark skin ranges from 42 to 46 per cent when water present between fiber-bundles has been removed as completely as possible by pressing. Consequently it seems that propagation of bacteria in the shark skin depends on the amount of water between fiber-bundles, but hardly on the water in the spaces among individual fibers of the bundle and bound-water.

(2) The skin treated with 5 to 10 per cent brine was successfully stored as long as a week. Whereas the one treated with 10 per cent brine was found rather difficult to be kept for two weeks at 30°C. without being putrefied.

(3) When treated with brine of lower concentration, the skin could be satisfactorily preserved for one to three weeks at 30°C. The success may be due to some action or actions other than dehydration of NaCl. The actions are supposed to attain a maximum effect at the concentration of 5 per cent of NaCl.

(1) TAKAHASHI, T., and TANAKA, T.: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., **19**, 185 (1953).

(2) TAKAHASHI, T.: Ibid., **18**, 341 (1953).

先に著者等が第6報¹⁾に於いて報告したようにサメ皮の腐敗過程に於ける揮発性塩基窒素, トリメチールアミン, 揮発性脂肪酸等及び皮の熱収縮温度がサメ皮の腐敗の指標として用いる事が不可能であり, 又仮

りに細菌による汚染という事を対象として保蔵方法を研究するとしても、その保蔵処理によりサメ皮中のエキス成分特にサメ皮に特有な尿素の含有量に差異を生じ、この際一般に皮の腐敗の指標として用いられる揮発性塩基窒素を測定すると、その消長が保蔵処理による細菌の繁殖状態の変化によるものか、或るいは保蔵処理による尿素含有量の変化によるものか、区別し得ない場合が多い。尙この事は揮発性脂肪酸を測定する場合にも同じような事が言えるようである。

このようにサメ皮の保蔵について研究しようとする際上記のような支障が生じるが、その原因となるものはサメ皮中に存在する尿素を主とするエキス分によるもので、水洗したサメ皮については通常のように保蔵試験を行う事が出来ると考えられる。

勿論このような水洗皮の保蔵試験は実際の保蔵とは種々異つた結果が得られると思われ、このような試験は単に基礎的なモデル試験ともいふべきものである。然し兎に角サメ生皮の保蔵試験が不可能であるので著者等は水洗皮について試験を行い、その結果から実際面に利用出来るような成果を得たいと考えた。

牛皮等の畜産動物皮の保蔵については多くの研究が報告されているが、サメ皮については山田³⁾が食塩と芒硝との保蔵効果を比較し、西沢⁴⁾がサメ皮の塩蔵中に生ずる赤サビの防止方法を報告しているのみである。

著者等はサメ皮の水分と保蔵性との関係及びサメ皮の塩蔵について実験し、二、三結果を得たので茲に報告する。

其の 1 サメ皮の保蔵性に於ける水分含有量の影響

物質に細菌が発育するためにはその物質が一定量以上の水分を有していることが必要で、その水分含有量は研究者によつて種々異つた値が報告されている。

TEOM 及び LE FEVRE⁴⁾によると搾粕、その他の飼料に於いて細菌の発育を阻止するためにはその水分含有量が 18 乃至 20 % 以下である事が必要であると報告している。一方木俣⁵⁾は細菌が培養基の表面にて発育するためには培養基の水分が 60% 以上である事が必要である事を見ている。又 WOLF 及び JONES⁶⁾は上記の水分は 50% 程度であると報告している。

サメ皮の保蔵が比較的困難であると言われるのは第 4 報⁷⁾に報告したように他の獣皮に比して多量の水分(約 70 乃至 85%)を有する事に原因するものと考えられる。而して第 5 報⁸⁾に記載したようにこの水分の内には皮を 5 乃至 10 kg/cm² の圧力にて圧搾する際に圧出される水分と、このような圧力にては尚圧出されない水分とがあり、これ等は各々皮の中の異つた場所に存在するようである。即ち前者は繊維束間の比較的広い間隙に存在する水分であり、後者は繊維束内の狭い間隙にある水分と所謂結合水であると考えられる。

サメ皮を 10 kg/cm² 程度に圧搾すると尚水分は 40 乃至 45% 程度存在するが、この皮の上にメチレンブルーのような水溶性色素を乗せても殆んど溶解しない。これはこのように圧搾された皮の水分が前記のように繊維束内の狭い間隙の水と結合水分であるために色素が溶解しないものと考えられる。

このように繊維束内の狭い間隙の水分が水溶性色素を溶解しないと言う事から考えると、これ等水分は細菌の繁殖に協力する事が少く、従つて繊維束間の広い間隙の水分が除かれた皮は腐敗し難いものとなるのではなからうか。

この事を確かめるため水洗した生皮を圧搾脱水して水分含有量の種々異つた試料を作り、これ等を放置腐敗させて、皮の水分量と腐敗速度との関係を検した。

実験 1 圧搾脱水皮の腐敗状態

(1) 5.5 kg/cm² にて圧搾、脱水した皮

先ず繊維束間の圧出され易い水分が大部分出たと考えられる圧力、5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮*を一

* 充分水洗してエキス分をのぞいたアオザメ *Isuropsis glauca* の皮を用いた。

定日数, 30 乃至 32°C に放置し, 可溶性窒素の生成を検した。尚水洗皮にて対照試験を行つた。得た結果は第1図 (A) の如くである。

図に見る如く圧搾しない皮は 30 乃至 32°C に放置すると日数の増加と共に可溶性窒素を増加し, 放置前, 皮 100 g 当り 20 mg 程度であつたものが, 1 週間後には 550 mg 程度にも増加した。

圧搾脱水した皮は放置後 2 日目まで殆んど可溶性窒素を増加せず, 4 日目によりやく対照皮の場合の 1/3 程度を生じ, 7 日目に対照皮に近い値をしめた。

(2) 12.5 kg/cm² にて圧搾した皮

次に繊維束間の水分を殆んど完全に除いたと考えられるものについて (1) と同様の試験を行つた。即ち 12.5 kg/cm² にて皮を圧搾脱水し, この皮の腐敗状態を検した。

得た結果は第1図 (B) の如くで, 対照皮の可溶性窒素の増加は前試験に於けるよりも速かであつたが, 圧搾脱水皮は非常に腐敗しがたく, 10 日後によりやく可溶性窒素量が 80 mg 程度に達したのみである。

実験 2 含有水分量と腐敗との関係

実験 1 に於いて認められるように 5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮も対照のものに比して腐敗しがたいものとなるが, 30 乃至 32°C に放置すると 3 日目後より腐敗し始め, 1 週間にて対照皮と大略同様に腐敗する。然るに 12.5 kg/cm² にて圧搾脱水したものは 10 日間にも殆んど腐敗しない。

これは含有水分量の差異に原因するものと考えられるが, その水分は著者が先に予想したように皮の水分全体を意味するものではなく, 繊維束間の広い間隙にある水分ではなかろうか。

この点を確かめるために圧搾して水分の種々異つた試料を作り, これらを一定日数放置しその腐敗程度を比較した。即ち水洗したアオザメ皮を圧搾し, これを細切し, その半分にて水分を測定し, 他の半分を 30°C にて 10 日間放置し, 可溶性窒素及び揮発性塩基窒素を検した。

殆んど同様の試験を 2 回 (実験 A 及び B) 行い, 得た結果は第2図の如くである。

実験 A 及び B 共に水分含有量が 40~45% 以下の場合には水分の増減は細菌による可溶性窒素及び揮発性塩基窒素の生成に余り影響がないが, 40~45% 以上にては水分の増減はこれらの生成に対し大なる影響を生じた。

保蔵性と水分量との関係に就ての考察及び結論

第5報⁸⁾に記載したようにサメ皮を圧搾すると次第に透明となるが, 完全に透明となつた際に繊維束間の広い間隙の水分が殆んど除去されると著者は考え, そしてその際の圧搾皮の水分量が 42~46% である事を認めた。

本実験に於いても圧搾されて水分が 42.3% になつた皮は完全に透明であつた。尙前記のように 40~45% 以上に於ける水分の増減は腐敗速度に大きな影響を現し, 40~45% 以下にては余り影響が認められなかつた。

(A) Pressure...5.5 kg./cm².

(B) Pressure...12.5 kg./cm².

Fig. 1. Effect of pressing on the soluble nitrogen formation in washed shark skin during storage.

○.....Non-pressed skin ●.....Pressed skin

Fig. 2. Influence of water content on the bacterial decomposition of washed shark skin.

○ Soluble nitrogen ● Volatile basic nitrogen

上記の事を併せ考えると繊維束間の水分が減少すると考えられる 40~45% 迄の水分の圧脱と共に皮は顕著に腐敗しがたくなり、繊維束内の水分が減少すると考えられる 40~45% 以下の低下は皮の腐敗に対し前者の場合のような大きな影響を表わさないと言う事になり、従つて当初著者が予想したように繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く、細菌の繁殖に関係するのは繊維束内の広い間隙に存在する水分であるという事が言えるものと思う。

本実験条件のように 30 乃至 32°C にて 10 日間程度放置する場合には、皮を圧搾脱水し水分量を 32% 程度にすると殆んど腐敗しないが、このような水分にするのには 27 kg/cm² 程度に圧搾する事が必要であり、実用は困難であろう。尚細菌の繁殖に関係が深いと考えられる繊維束間の水分の大部分を除くにも 10 kg/cm² 程度の圧力が必要である。従つて圧搾による水分の除去という事を実際上の保蔵に利用するのは塩蔵と併用するのがよいと思う。

尙本実験に認められたような現象の起るのは、前記のように細菌が繁殖するための生理作用に利用しうる水分が圧出されて減少する事に原因すると考えられるが、又このような生理作用に対する以外に細菌の侵入経路である繊維束間の比較的広い間隙が圧搾されて狭くなり、細菌の侵入を困難となし、従つて細菌が表面のみに繁殖し腐敗し難くなるという事も一応考えられるが現在の所何とも言えない。

其の 2 サメ皮の塩蔵についての一試験

一般にサメ皮を保蔵するためには塩蔵が行われ、主として撒塩漬法が用いられている。撒塩漬に際して大切な事と言われているのは充分に水切れした塩皮を得る事のようにである。これに就いては先に実験を行い、第 4 報⁷⁾ に報告した。

本実験は塩蔵方法の改良を目的とし、その基礎的な試験を行つた。特に前実験に於いて得られた結果、即ち皮がその水分量の減少と共に腐敗し難くなるという事に關連して、一般に云われているような塩蔵の保蔵効果に対し食塩の脱水作用が大きな役割をなしているものであるか否かに就いて実験した。

脱水の影響を知るためには種々水分量の異つた塩皮を得る事が必要であるが、それには立塩漬法によるのがよさそうに思われたので立塩漬処理した塩皮について実験した。

サメ皮の立塩漬の保蔵試験は在来全くなく、撒塩漬法について山田²⁾、西沢³⁾の二報告があるのみである。牛皮の塩漬については多くの研究があり、KAYE⁹⁾によると牛皮の立塩漬には 27 乃至 33% の食塩水が必要であるとの事で、又 GRASSMANN, HAUSAM¹⁰⁾ は 25% の食塩水を用いては結果が不良であると報告している。

又塩皮の保蔵性に対する含有水分の影響については STUART, FREY¹¹⁾ の報告がある。氏等によると水分が 49.5% 以下であると食塩は 13.9% にて安全に保蔵出来るとの事である。

実験 3 立塩漬処理したサメ皮の保蔵性

(1) 水洗したヨシキリザメ *Prionace glauca* の皮を 0~30% の食塩水に浸漬、冷所に放置し、2 日後にこれを取り出し、水切りした各々を密封容器に入れ 30°C に保存し、1 週間後にその揮発性塩基窒素量を測定した。

用いた試料の水分がその原料魚の個体及び魚種によつて異り、又同一魚体の試料にてもこれを塩漬するとその食塩濃度の差異により水分と食塩含有量に差異を生じ、このような塩皮をそのまま揮発性塩基窒素の値を表わす規準として用いると、腐敗の本体である皮質の量のまちまちなものを規準とする事になる。斯くして著者等は各試料について食塩をのぞいた固型物 100 g 当りの揮発性塩基窒素量を計算して結果を表わした。

尚塩漬後試料の一部についてその水分含有量及び食塩含有量を測定した。

塩皮の保蔵についての結果は第 3 図の如くであつて、使用した食塩液の濃度が 10% 以上であると 30°C にて 1 週間は安全のようであり、5% 以下になると急激に保蔵性が低下する。

塩皮の水分含有量は第 4 図の如くである。今この曲線を一応脱水曲線と略称すると、この脱水曲線と第 3 図の腐敗曲線とは 0 乃至 30% の広い範囲にてはそれらの傾向が異つている。

Fig. 3. Effect of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin. (Stored at 30°C., 1 week)
○..... Sample No. 1 ●..... Sample No. 2

Fig. 4. Water content in shark skin treated with brine.
○..... Sample No. 1 ●..... Sample No. 2

* 第 5 図に見るように、このような条件で浸漬した皮はその水分中の食塩の濃度が使用した食塩水の濃度と大略一致している。従つてこのような条件にて食塩の皮への浸透はほぼ完了したものと思われる。

即ち試料 1 及び 2 の腐敗曲線は共に食塩濃度 5% 附近にて急激にその傾斜を変化し、一方脱水曲線にては試料 1 の場合幾分同様な傾斜の変化がありそうにも思われるが、試料 2 の場合には全く認められない。又試料 1 及び 2 はその脱水曲線が食塩濃度 10% 以上にて顕著な低下をしめすが、腐敗曲線は 5% 以上にて殆んど低下を認めない。

然し一方食塩濃度 3% 以下にては試料 1 及び 2 の各々について上記両曲線がその型を多少類似し合うようである。即ち試料 2 に於いてはその腐敗曲線が食塩濃度 1.5% の場合に最大値をしめし、一方脱水曲線は 1.5~3% にて最小値をしめし、濃度に多少のづれはあるがその型が類似しているようである。

試料 1 は脱水曲線も腐敗曲線も試料 2 のような最大或いは最小値をしめていない。

第 5 図は塩皮の食塩含有量についての結果であるが、使用した食塩水の濃度と塩皮の食塩含有量とはほぼ比例し、又塩皮の食塩量をその水分に対して換算すると使用した食塩水の濃度と大約一致する。

(2) 前実験の諸結果を確めるため更に実験を行った。即ち 0 乃至 10% の食塩水にて、アオザメ皮 1 試料及びヨシキリザメ皮 2 試料を処理し、保蔵試験を行った。保蔵期間は 3 日、7 日、14 日及び 24 日の 4 区について行つた。

第 6 図はその保蔵試験の結果であり、第 7 図はこれら食塩水にて処理した皮の水分量である。

此等 2 図に見るように本実験の 3 試料の腐敗曲線は一、二例外はあるが、その脱水曲線と類似している。尚試料 3 (青ザメ皮) 及び試料 4 (ヨシキリザメ皮) には食塩濃度 5%, 試料 5 (ヨシキリザメ皮) には 3% 附近にて腐敗曲線の傾斜が急激に変化している。此等は前実験の結果と大約同様である。

保蔵期間が 1 週間の場合には 5~10% の食塩水処理にて一応の保蔵効果が得られるが、2 週間保蔵するのは 10% 食塩水にて処理してもやや困難のようである。

塩蔵試験についての考察及び結論

通常塩蔵の主要効果の一つとして食塩による脱水という事が言われているが、前記の著者等の実験結果にても 10% 以下の低濃度の食塩液にて処理した場合にはその腐敗曲線の型と脱水曲線のそれとが類似し、塩皮の保蔵皮に対し脱水が影響するようである。然し広い範囲の濃度について見ると腐敗曲線と脱水曲線とはその傾向を異にしている (第 3 図参照)。

又低濃度の場合についても食塩の保蔵性の一半は脱水によると考えられるが、その大半は食塩の他の性質によるように思われる。即ち実験 1. (其の 1) に見るように皮を圧搾し、その水分を除く事によつて 30°C にて 1 週間腐敗しないようにするには 63% 程度の水分のものを 45% 迄低下させなければならないが、立塩漬処理により防腐するには 5~10% 食塩水にて処理すれば前者と同様の目的が達せられ、その際の水分の低下は 67% が 65% に低下するのみである。

又ヨシキリザメ皮の一試料 (No. 4) が 1% 食塩水に漬けられた場合その水分は 87% をしめし、又ヨシキリザメ皮の他の一試料 (No. 5) が 5% 食塩水に漬けられた場合前者 (No. 4) と大約同程度の水分 (87%) を有しているが、後者は前者に比して遙に腐敗し難い。ヨシキリザメ皮とアオザメ皮にてこの点を比較すれば一層明瞭になる。

Fig. 5. NaCl content in brined shark skin.
(A) Percent of water in brined skin
(B) Percent of brined skin
○□ Sample No. 1 ●■ Sample No. 2

Fig. 6. Influence of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin.
(Stored at 30°C. for 3~24 days)

Fig. 7. Water content in brined skin.

従つて食塩水にて処理した皮を著者等の行つたような実験条件にて保蔵する際は、その保蔵効果は食塩の脱水効果によるよりも、食塩の他の性質によるものと考えられる。

食塩の脱水効果は上記のようにその保蔵性は余り大なる影響を有していないようであるが、本実験のすべての試料に於て大約ながら 10% 程度まではその脱水曲線と腐敗曲線とがその傾向を類似し、試料 2,3 及び 4 は 1 乃至 2% 附近にてその両曲線が共に最小及び最大値を表わしている。

このような脱水の最小値（これは寧ろ吸水の最大値と云うべきものである）及び腐敗の最大値とが大約同濃度に表われるのは何故であろうか。

コラーゲンの分子間結合が稀薄食塩水にて開裂し、その開裂が食塩水のある濃度にて最大であるという事が知られているが¹²⁾、この事が原因してこの濃度にて最大の吸水が表われ又この場合に腐敗し易くなるという事も考えられる、然し著者等の実験によると第 8 図の如くヨシキリザメ皮のコラーゲンの分子間結合の最も開裂（熱収縮温度の低下より推定）するのは食塩水濃度が 3 乃至 5% 程度であるから、前記脱水及び腐敗の両曲線の最小及び最大値の表われた 1 乃至 2% とは大分その濃度が異り、上記のような考えにてはこれ等両曲線の最小及び最大値の表われる事は説明出来ないようである。

前記の如く KAYE, GRASSMANN 等によると立塩漬にて牛皮を完全に保蔵する為には殆んど飽和に近い食塩水が必要とするとの事であるが、著者等の結果によると水洗したサメ皮は 5 乃至 10% 食塩水にて処理すると 30°C にて 1 週間程度は保蔵出来る。

このように著者等の場合に前記研究者の結果よりも遙に稀薄な食塩水にて一応保蔵の目的を達する事が出来たのは保蔵期間が短かつた事も考えられるが、尙著者等の用いた皮が充分水洗されたものでエキス成分が殆んどなく、又試料に当初附着した細菌が少い事等により低濃度の食塩水にて保蔵出来た¹³⁾とも考えられる。

尙本実験の諸結果に見るごとく食塩水にて処理したサメ皮に於ける食塩の保蔵効果は、食塩水のある濃度にて最小値をしめした後濃度の増加と共に顕著に増大するが、食塩濃度 5% 以上にてはこの効果は濃度の増加により余り増加しない。

摘 要

(1) 水洗したサメ皮を圧搾すると水分が 45% 前後に減少するまでは水分の減少と共に皮は顕著に腐敗し難くなるが、水分が 45% 以下の場合には水分の増減は皮の腐敗に対し前者のような顕著な影響を現わさない。この結果を第 5 報にて得た結果（圧搾脱水し繊維束間の広い間隙の水分を殆んど完全に除いたサメ皮の水分量は 42 乃至 45% である）と併せ考えると次のような事が言えるであろう。即ち皮の繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く、細菌の繁殖に関係するのは繊維束間の広い間隙に存在する水分であるようだ。

(2) 水洗したサメ皮は 5 乃至 10% の食塩水にて処理すると 30°C にて 1 週間程度はやゝ完全に保蔵出来るが、2 週間保蔵する為には 10% 食塩水にて処理してもやゝ困難である。

(3) 比較的低濃度の食塩水にて処理したサメ皮に対する食塩の保蔵効果は少くとも本実験条件下（保蔵温度 30°C, 期間 1 乃至 4 週間）にては食塩の脱水作用によるよりも食塩の他の性質によるものと考えられる。

Fig. 8. Change of shrinkage temperature of shark skin in NaCl solution.

(4) 上記のような食塩の保蔵効果は食塩濃度5%にて最高に達するようである。

終りに本研究に際し御助言を賜った東海区水産研究所右田正男先生、京都大学木俣正夫先生及び実験に御助力を賜った有賀富美子氏に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) 高橋, 田中: 日水会誌, **19**, 185 (1953).
- 2) 山田: 水産試験調査資料, **8**, 59 (1941).
- 3) 西沢: 南洋水産情報, **4** (4), (1940).
- 4) THOM and LeFEVRE: *J. Agr. Res.*, **22**, 179 (1921).
- 5) 木俣: 日水会誌, **3**, 139 (1934).
- 6) WOLF and JONES (木俣: 食品保蔵学, pp. 253 (1949) より)
- 7) 高橋, 塩川: 日水会誌, **18**, 1 (1953).
- 8) 高橋: 同 上 **18**, 9 (1953).
- 9) KAYE (1929) (HAUSAM: *Collegium*, **814**, 55 (1938) より)
- 10) GRASSMANN and HAUSAM (同 上)
- 11) STUART and FREY: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **29**, 630 (1934).
- 12) THEIS and STEINHART: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **37**, 433 (1942).
- 13) SLEMMONS: *J. Bact.*, **11**, 88 (1926).