水産皮革の理化学的研究—XIII.

サメ皮の膨潤について (其の二)

高 橋 豊 雄

(東海区水産研究所)

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

Swelling of Shark Skin (2)

Toyo-o TAKAHASHI

In the previous paper¹⁾ it was reported that the shark skin in an acid solution swelled much more than the cattle hide. The present work deals particularly with the prevention of swelling and decomposition of the shark skin in the acid solution; the shark skin swelling in an alkaline solution and the effect of liming on the swelling in the acid solution were also studied.

(1) Swelling and dissolution of the shark skin in an acid solution (pH 2) containing NaCl decreased with increasing amounts of NaCl. In the presence of NaCl of concentration higher than 2%, the skin showed the same extent of swelling as in water, and a small amount of soluble nitrogen (1.3% of total nitrogen of the skin) was detected.

(2) In the shark skin pretreated for 24 hours with more than 0.2% formaldehyde solution, 20 volumes of the skin, the swelling degree did not increase in the acid solution.

(3) Stability of shark skin in about 10% HCl solution was greatly increased by employing above 4% NaCl in the acid solution or treating the skin with above 0.06% formaldehyde solution, while a considerable amount of soluble nitrogen (2.5% of total nitrogen of the skin with the formaldehyde treatment and 6–8% with the NaCl addition) was determined.

(4) No definite effect of liming on the swelling of shark skin in the acid solution was observed.

(5) In $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, the swelling started to increase when pH values reached 9–10, the maximum swelling being observed at a pH value of about 11.5. In NaOH solution, the swelling abruptly increased at a pH value of about 11. The skin swelled in NaOH solution much more than in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with the same pH values of above 11.

1) TAKAHASHI: *Bul. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 19, 1203 (1954).

序 論

皮の膨潤は、製革作業等に深い関係のあるものであるが、著者¹⁾は、先に、サメ皮の酸膨潤を研究し、サメ皮が牛皮に比して遙かに酸膨潤し易く、pH 1–3 の範囲にては、膨潤するのみならず、皮質が解膠、溶解し、特に pH 2 附近にて、著しいことを認めた。

製革操作に於いては、皮を酸性溶液に浸漬する必要がしばしばあるが、その際、皮質の溶解は勿論のこと、過度の膨潤も避けなければならない。従つて、上記のように、酸性溶液中にて容易に膨潤し、解膠するサメ皮は、これを酸性溶液に浸漬する際には、是非ともその膨潤、解膠を阻止するような手段を講じることが必要である。

なお、皮は pH 0.2 以下になると、膨潤することなしに分解するが、サメ皮にては、脱鱗を目的として、このような濃度の酸液に浸漬することがある。この際、どのようにして皮質の分解を阻止するかということとは、サメ皮製革上重要なことである。

著者は「サメ皮の膨潤について」の「其の二」として、先ず、上記のような酸膨潤及び酸分解の阻止ということ調べ、次に、製革予備作業として重要な石灰漬作業がサメ皮の酸膨潤に如何に影響するかを検し、最後に、皮の膨潤として、酸膨潤と共に当然考えられるアルカリ膨潤について、一応調べた。

実験 I. サメ皮の酸膨潤及び酸分解の阻止について

製革作業に於いて、皮が酸によつて過度に膨潤するような場合、これを阻止するためには、通常塩類をその溶液に加えている。滲酸液^{*}に於ける食塩は、この好例であり、一浴クロム鞣液に於ける硫酸ソーダ（或るいは食塩）、二浴クロム鞣の第一浴に於ける食塩（或るいは過剰の重クロム酸塩）もまた皮の過度の膨潤を阻止する役目をしている。なお、サメ皮の脱磷作業に於いて、塩酸に食塩を加え、或いは、予め皮を鞣剤にて処理するのは、皮の酸による分解を防ぐためである。

著者はこれらのことについて種々調べたが、先ず、食塩による酸膨潤及び酸分解の阻止についての実験結果を報告する。

(1) 酸性溶液に食塩を添加する効果

越智²⁾はサケ皮の浸酸処理を研究し、サケ皮の半截皮を 25 cc の硫酸溶液に浸漬(16°C, 2 時間)する際に、硫酸の濃度が 0.05~0.5 N の範囲にては、食塩を 5 g 以上加えると、皮を良好な状態に保つことができたと報告し、又、清水³⁾はサメ皮の脱磷作業を研究し、サメ皮 5 g を、食塩 2.92 g を含有する 2~3.6 N の塩酸 50 cc に 10 分間(30°C 以下)浸漬しても、皮は外観上何等の損傷も認めなかつたと報告している。なお、最近大城⁴⁾はツマジロザメ皮を用い、塩酸脱磷を研究し、塩酸溶液に 3~4 % の食塩を加えると、サメ皮の酸膨潤が阻止できることを認めている。

著者はサメ皮の浸酸及び脱磷作業の基礎試験として、サメ皮の酸膨潤及び酸分解が食塩によつて如何に防止できるかを知るため、次の二種類の実験を行つた。その一つは pH 2 附近に現われるサメ皮の大なる膨潤が食塩の共存によつて、どのように変化するかを調べ、他の一つは、サメ皮の脱磷作業に通常用いられる 10 % 程度の高濃度の塩酸液中に於けるサメ皮の分解が、食塩によつてどのように防止できるかを実験した。

在来、この種の実験は、処理した皮の外観、膨潤度、重量変化等を調べているが、著者は膨潤度（当初の重量を 100 とした重量変化）を測定すると共に、その際の溶出窒素量を測定して皮の分解程度を調べた。

a) 食塩を含有する pH 2 の塩酸溶液に於けるサメ皮の膨潤

先ず、種々の濃度の食塩溶液にサメ皮を 20°C にて、48 時間浸漬し、次に、この塩皮をそれぞれ同濃度の食塩を含有する pH 2 前後の塩酸溶液に一定時間浸漬し、この間に於ける皮重量の変化及び可溶性窒素の溶出状態を検した。

上記のように、皮を予め食塩溶液に浸漬し、それを塩酸・食塩混合液に浸漬したのは、もしも、皮を直接塩酸・食塩混合液に浸漬すると、この際塩酸と食塩とが同一速度、或るいは食塩が先に皮に浸透すれば問題は生じないが、もしも、塩酸が先に浸透すると、皮は当然浸漬の初期に於いて大なる膨潤を生じ、時には皮質が分解するとも考えられるので、予め、前記のように塩漬を行つた。サメ皮の脱磷作業に於いては、このような予備的な塩漬が一般に行われている。

食塩溶液に浸漬した際のサメ皮の重量変化： 上記のような目的にてサメ皮を種々の濃度の食塩溶液に浸漬したが、その実験方法及び結果は、次の如くである。0~30 % の種々の濃度の食塩溶液 1 l に 4 cm² 大のヨシキリザメ (*Prionace glauca*) 皮 10 枚(合計 12~13 g)を 20°C にて 48 時間浸漬し、この際の重量変化を検した。

なお、0~2 % 濃度の食塩水についても同様の実験を行つた。これら両実験の結果は、第 1 図 A, B の如くである。

図に見る如く、食塩の比較的低濃度(1~5 %)に於いて、皮は最高の重量をしめし、その後、食塩濃度が 10 % までは、急激に減少するが、その後は余り変化なく、塩漬前の重量と大約同様の重量をしめた。

このように、予め塩漬した皮の重量を基準として、酸液に浸漬した後の皮重量の変化を調べた。

食塩を 0~30 % 含有した pH 2 の塩酸溶液についての実験： 前記のように、予め種々の濃度の食塩溶

* クロム一浴法の予備処理に用いる酸と食塩の混合液

Fig. 1. Swelling of shark skin in NaCl solution.

液に浸漬した皮を、おのおの、同濃度の食塩水 400 cc に 1N 塩酸溶液 4 cc を添加した液に浸漬し、20°C にて、24 時間放置した後、皮重量の変化及び溶出窒素量を検した。

先ず食塩濃度 0, 2, 5, 10, 15, 20 及び 30 % のものについて実験を行つた。その結果は次の如くである。

食塩を含有しないものは、著しく膨潤し、膠化分解したが、2 % 以上食塩を含有するものは、外観及び重量に殆んど変化が認められない。溶出窒素量も、塩酸のみのものは、多量（皮の全窒素に対し約 7.5 %）に現われたが、食塩を含有する場合には、僅かに 0.3~0.5 %（全窒素に対し）程度である。各溶液の pH 値（浸漬処理後）は、食塩が濃厚になるにつれて、やゝ低下（pH 3→2）した。

食塩を 2 % 以下含有した pH 2 の塩酸溶液についての実験： 前実験のようにサメ皮は、2 % 以上の食塩が含有されている pH 2~3 の塩酸溶液中に於いて、安定であるということが解つたので、次に、食塩を 2 % 以下含有した pH 2 の塩酸溶液について実験した。

実験方法は前同様であり、その結果は第 2 図の如くである

Fig. 2. Effect of NaCl upon the swelling and dissolution of shark skin in HCl solution (pH 2).

●---swelling, ○---soluble nitrogen.

b) 食塩を含有する 9.5 % 塩酸に於けるサメ皮の行動

サメ皮は脱鱗を目的として、10 % 程度の濃厚塩酸に浸漬、処理されることがあるが、このような塩酸液に何等の処理も行わずにサメ皮が浸漬されると、既に述べたように、サメ皮は著しくその皮質が侵される。一般にはこの皮質の分解を防ぐため、塩酸液に食塩が加えられる。著者は脱鱗作業の基礎実験として、このような高濃度の塩酸溶液中に於ける皮質の安定に対する食塩の効果を確かめるため次のような実験を行つた。即ち前同様にヨシキリザメ皮を種々の濃度の食塩溶液 (300 cc) に浸漬し、24 時間後、これら食塩液に濃塩酸

図に見る如く、食塩を含有しない場合には、300~400 の膨潤度を示したが、食塩濃度の増加と共に膨潤度は低下し、2 % の食塩を含有する場合には、殆んど、重量の変化は認められなかつた。食塩を含有しない場合、溶出窒素量は全窒素に対し 7.5 % であつたが、膨潤度と同様に、食塩の濃度の増加と共に減少し、食塩濃度 2 % にては 1.3 % となつた。なお、食塩・塩酸混合液の pH 値は、大約 2.3~2.4 であつた。

前記二実験の結果から考えると、pH 2~3 の塩酸溶液にては 2 % 以上の食塩が共存すれば、これにヨシキリザメ皮を 20°C にて、24 時間浸漬しても、殆んど膨潤しない。なお、皮質の分解（溶出）は、このように食塩が含有されていても多少生じるようである。

Fig. 3. Effect of NaCl upon the decomposition of shark skin in concentrated HCl solution (9.5%).

●—weight of skin, ○—soluble nitrogen.

上存在すれば、皮は膨潤せず、皮質はかなり安全であつたが、上記の如く 10 % 程度の塩酸溶液にては、食塩が 4 % 存在すると、皮重量の減少は殆んどなく、外観も変化しないが、可溶性窒素は、更に多量の食塩が存在しても、多量に生じ、皮質がかなりに侵されていることが解る。

従つて、サメ皮の脱鱗を 10 % 程度の塩酸溶液にて行う場合には、少くとも 4~6 % の食塩を共存させる必要があり、なお、このようにしても、上記のように相当多量の皮質が分解溶出する故に、浸漬時間、温度等を充分注意することが必要であらう。

本実験にては、表皮附のものを試料として用いているので、この際生じる溶出窒素が革に必要な真皮以外から由来することも考えられ、もしもそうであるならば、脱鱗作業にとつて都合のよいことであるので、この点を確かめてみた。サメ皮の表皮をうすくすき取り、このようにして分けた真皮だけのものと表皮附の真皮とを前記と同様に実験(食塩含有量 10 %)した。その結果によると真皮のみの場合にも 5 % 程度(全窒素に対し)の窒素が溶出し、表皮付きのものは約 11 % 溶出した。このように食塩を含有する濃厚塩酸中にサメ皮を浸漬すると、表皮付きのものの方が真皮のみのものよりも多いということは、この際の溶出窒素のうちの多くのものが表皮組織及び鱗に由来するというようにも考えられるが、真皮層のみからも相当多量の窒素が溶出し、又表皮附のものから多いのは、表皮組織及び鱗によるのではなく、銀面(真皮層の表面)直下の真皮層に由来するとも考えられるから、濃厚塩酸にてサメ皮を処理する際には食塩が含有されている場合にも充分注意して処理すべきである。

(2) サメ皮を予めフォルムアルデヒドにて処理する効果

サメ皮の鱗を酸にて除去する際に、その皮質の分解を防ぐためには、実験(1)の如く酸性溶液に食塩を加える方法があるが、一方、予め皮質を適當の薬品にて処理し、酸に対する安定性を皮に与えてから、酸にて処理する方法がある。植物タンニンにて鞣した革を酸にて脱鱗する方法がこの種の方法の代表的のものである。著者もこれについて二、三実験したが、その結果は、後刻報告する予定である。

植物タンニンにて鞣製後酸処理する方法は、植物タンニン鞣革を目的とする場合には適當であるが、他の種類の鞣革、例えばクロム鞣革を目的とする時は、この方法を用いることはできない。

久しい以前に、深川¹⁰⁾が發明、特許を受けたフォルムアルデヒド($H \cdot CHO$)を塩酸及び食塩と併用する方法のようなものは、クロム鞣革を目的とする場合にも使用しうるものと考えられる。事実、優良な酸クロム鞣革を戦後に製造していた或る工場にては、この種の方法を用いていたようである。このように、 $H \cdot CHO$ にてサメ皮に安定性を与える方法は、特許法もあり、又実用もされていたようであるが、これについての研

100 cc を加え、再び 24 時間 ($20^{\circ}C$) 放置し、この間に於ける皮の重量変化及び溶出窒素量を検した。得た結果は第 3 図の如くである。

図示の如く、食塩を含有しない 9.5 % (2.8 N) 塩酸溶液にサメ皮を $20^{\circ}C$ にて 24 時間浸漬すると、皮の重量は浸漬前の 40~45 % に減少し、溶出窒素が著しく多量に生じ、皮の全窒素の約 70 % にも達する。然るに、食塩が 4 % 程度加えられると、皮重量は浸漬前の 90 % 程度になるのみである。なお、食塩が 4 % 以上になつても重量の変化には変りがない。溶出窒素量も大約同様の傾向を表わし、食塩が 4 % 前後までは食塩濃度の増加と共に減少し、その後一定となる。然し、溶出窒素量は前実験の pH 2 の場合に比して遙かに大で、15 % 程度の食塩が共存しても、 $20^{\circ}C$, 24 時間に皮の全窒素の約 8 % 程度の窒素が溶出した。

pH 2 附近の塩酸溶液中にては、食塩が 2 % 以上

究結果の発表されたことはないようである。この点について著者は次のような二、三の実験を行つてみた。

即ち、種々の濃度の $H\cdot CHO$ 溶液にサメ皮を浸漬処理した後、この皮をサメ皮脱磷に通常用いられる 10 % 程度の濃厚塩酸液に浸漬し、その際の可溶性窒素量を測定し、その分解程度を検した。なお、 $H\cdot CHO$ 処理皮の pH 2 の塩酸溶液に於ける酸膨潤についても測定した。

5 g 前後のヨシキリザメ皮を秤量し、この 8 枚ずつを 1 組とし、5 組を作り、その各々を 0.02~0.2 % の $H\cdot CHO$ 溶液 (約 20°C) 400 cc に浸漬した。なお、一組は対照として、水に浸漬した。24 時間後皮を取り出して、重量を測定した。秤量後、皮は各組とも、10 % 塩酸溶液 (100 cc) 及び pH 2 の塩酸溶液 (500 cc) に半数ずつ浸漬した。液温は両者とも約 20°C であった。24 時間後、皮重量及び溶出窒素量を測定した。

a) フォルムアルデヒド処理皮の酸分解

10 % 塩酸溶液に於ける皮重量の変化及び溶出窒素量は第 4 図の如くである。

Fig. 4. Effect of the formaldehyde treatment upon the decomposition of shark skin in concentrated HCl solution (10 %). ●...weight of skin, ○...soluble nitrogen.

液中にて収縮しないが、抗張力は低下した。0.06 % の $H\cdot CHO$ にて処理したものは、抗張力も殆んど変化しなかった。このような抗張力の変化は第 4 図の可溶性窒素量の溶出状態と関連すると思われる。

余り明瞭な結果ではないが、サメ皮のコラーゲン 100 g 当り $H\cdot CHO$ 0.7 g 弱が結合すると、その皮は 10 % 塩酸に対し安定になるようである。

b) フォルムアルデヒド処理皮の酸膨潤

前記の如く、 $H\cdot CHO$ 処理皮を pH 2 の塩酸溶液に 24 時間 (22°C) 浸漬した。酸に浸漬する前の $H\cdot CHO$ 処理皮の重量を基準として、酸にて処理した後の重量を測定し、常法の如く膨潤度を求めた。 $H\cdot CHO$ 処理皮を 24 時間浸漬した後の各塩酸溶液の pH 値は、2.4~2.6 であった。

このようにして得られた結果は第 5 図の如くである。

Fig. 5. Swelling and dissolution of shark skin treated with formaldehyde in HCl solution (pH 2). ●...swelling, ○...dissolution.

図の如く、ヨシキリザメ皮約 22 g を 0.06 % $H\cdot CHO$ 400 cc にて処理すると、この皮は約 10 % の塩酸溶液 (約 20°C, 24 時間) に対し比較的安定になる。然し、本実験に用いた程度の濃度の $H\cdot CHO$ にて皮を処理しても、皮からの窒素化合物の溶出は、なお比較的少量 (皮の全窒素に対し約 2.5%) に認められた。1.0 % 濃度の $H\cdot CHO$ についても実験したが、同程度の窒素の溶出が認められた。

この際溶出する窒素の由来について、実験 (I) と同様に調べてみたが、この際の溶出窒素も実験 (I) の食塩添加の場合と同様に、真皮に由来するものが相当多量に含まれている。

$H\cdot CHO$ にて処理しない対照皮は、10 % 塩酸溶液にて収縮し、抗張力は殆んど皆無となる。0.02 % の $H\cdot CHO$ 溶液にて処理したものは、10 % 塩酸溶液にて収縮しないが、抗張力は低下した。

0.06 % の $H\cdot CHO$ にて処理したものは、抗張力も殆んど変化しなかった。このような抗張力の変化は第 4 図の可溶性窒素量の溶出状態と関連すると思われる。

余り明瞭な結果ではないが、サメ皮のコラーゲン 100 g 当り $H\cdot CHO$ 0.7 g 弱が結合すると、その皮は 10 % 塩酸に対し安定になるようである。

図の如く、0.2 % $H\cdot CHO$ 溶液にて処理したサメ皮は、pH 2.4 の塩酸溶液にて、殆んど酸膨潤を表わさない。

実験 II, 酸膨潤に対する石灰漬の影響

長期間石灰漬を行つてもコラーゲンは溶解しないが、ゼラチン化しやすくなり⁶⁾ 皮の機械的強さが弱くなり、石灰漬したサメ皮は酸脱磷する際に酸によって侵され易くなる⁷⁾ のことである。又サメ皮の熱収縮温度は石灰漬によつて低下する⁷⁾。なお Bowes 等によると牛皮をアルカリにて予備処理すると、その膨潤が

広範囲の pH 値に亘つて促進されるとのことである。

第9報¹⁾に述べたように、サメ皮は牛皮に比し、遙かに膨潤し易いが、このようなサメ皮の酸膨潤が石灰漬によりどのように影響されるかにつき、次のような実験を行つた。水洗したヨシキリザメ皮を1%水酸化カルシウム液に20°Cにて8日間浸漬し、次に流水及び1%硫酸アンモニウム溶液にて脱灰し、再び水洗した。このように石灰漬、脱灰した皮をpH 3.4及び3.9の塩酸液に20°Cにて48時間浸漬し、その酸膨潤度(石灰漬前の水洗皮の重量を基準とした)を調べた。その結果は第6図の●印である。尙石灰漬以外全く同様にを行った対照試験の結果は同図の○印である。

Fig. 6. Effect of liming on the swell-のこことである^{8), 9)}.

ing of shark skin in acid solution.

●...treated with 1% lime liquor at 20°C. for 8 days, ○...non liming.

石灰漬の水酸化カルシウム液、及びホルマリン鞣液等はアルカリ性であり、従つて、これらの液中にては、皮は原皮よりも大なる膨潤をしめす。これらの液中に於ける皮の膨潤の多少は、その皮と鞣剤との反応に重要な関係があるが、魚皮についてアルカリ性側の膨潤を研究したのは、越智²⁾がサケ皮について一応研究している程度である。

著者は水酸化カルシウム及び苛性ソーダ溶液を用い、サメ皮のアルカリ性側に於ける膨潤をやゝ詳細に調べた。

(1) 水酸化カルシウムによる膨潤

水洗したヨシキリザメ皮から4cm²大の試料を切りとり、8枚を1組ずつとし、各種濃度の水酸化カルシウム溶液1lずつに浸漬(液温18~20°C, 防腐剤を加えた)し、1, 2, 3及び4日後に皮の重量変化及び液のpH値(水素-甘汞電極を用いた)を測定した。なお、これらを測定するたびごとに液を新にし、当初の濃度になるようにした。

得た結果は第7図の如くである。

図示の如く、水酸化カルシウム溶液中にてはヨシキリザメ皮は、pH 9~10にて膨潤を増加し始め、pH 11.5附近にて最大膨潤を現わす。これらの膨潤は比較的短時間にて平衡に達し、又その膨潤度は比較的

図に見る如く、著者の得た本実験の結果からはサメ皮の酸膨潤に対する石灰漬の効果は、正負いずれとも不明である。

なお、pH 3.4及び3.9の塩酸溶液に浸漬したものは、基準とした石灰漬直前の皮に比して、むしろ脱水しているが、これは石灰漬後の脱灰過程に皮がかなり脱水されることに原因するもので、酸に浸漬する直前の重量を基準とすれば、これよりも遙かに大きな膨潤度をしめす。

実験 III. アルカリ性側に於けるサメ皮の膨潤

牛皮はpH 4~7にて最少の膨潤をしめし、pH 2.5にて最大膨潤をしめすと共に、pH 12附近にても最大膨潤を現わすと

Fig. 7. Effect of pH value of lime liquor upon the swelling of shark skin.

小で、最大膨潤点に於いてすら僅かに 140 程度である。

(2) 苛性ソーダによる膨潤

FRITSCH¹⁰⁾によると、苛性ソーダは水酸化カルシュームよりも牛皮を烈しく膨潤させるとのことである。

Fig. 8. Effect of pH value of the different alkalin solutions upon the swelling of shark skin. ●...in lime liquor, ○...in NaOH solution.

著者はサメ皮についてこの点を調べた。

試料は前実験(1)と同様のものを用い、これを pH 9 ~ 12.5 の苛性ソーダ溶液に浸漬(24 時間, 19 ~ 22.5°C)した後、その膨潤度を測定した。得た結果は第 8 図の如くである。

即ち、pH 11 以下に於いては水酸化カルシュームの場合と余り変わらないが、pH 11 以上になると、急激に膨潤が増大した。

このように水酸化カルシューム溶液中に於ける生皮の膨潤が同一 pH 値の苛性ソーダ溶液中に於ける場合よりも小であるのは DONNAN の膜平衡の理論にて説明できないことであつて、OH イオンの外は陽イオンの影響が膨潤に対して影響のあることをしめすものである。

上記の諸結果から、サメ皮のアルカリ性側に於ける膨潤は、牛皮の場合と殆んど差異がないといえるようである。

考 察

先に報告¹⁾したように、サメ皮は酸性溶液中 pH 2 附近にて著しく膨潤、解膠し、更に pH 値が低下すると、一度安定となるが、pH 0.2 以下のような濃厚酸液中にては、再び皮質は不安定となり、分解、溶解する。然るに実験(1)に見る如く、比較的稀薄な塩酸溶液にても、又濃厚な塩酸溶液に於いても、ある濃度以上の食塩が共存すると、これらにサメ皮が浸漬されても安定である。このような皮質に対する食塩の安定効果の原因は塩酸溶液の濃厚な場合と稀薄な場合とで異なるように考えられる。この点二、三考察してみた。

著者は高濃度塩酸による皮質の分解溶出には、加水分解作用が関係しているのであろうと、先により推論したが、このような高濃度塩酸中に皮質の分解が比較的濃度の食塩にて阻止されるのは、どのような理由によるのであろうか。

高濃度塩酸溶液中に皮が浸漬されると、先ず著しい収縮が生じ、次に溶解が生じるようである。然るに食塩が共存すると、このような収縮がおこらない。従つて、食塩が高濃度塩酸溶液中にて皮を安定にさせているのは、この際に於ける皮質の変性の第一階段とも考えられる収縮を阻止することによるものと思われる。高濃度の塩酸による皮の収縮は塩酸の分子効果によるコラーゲン分子の側鎖結合の開裂によるものと考えられている¹¹⁾。このことから考えると、高濃度の塩酸中に於いて、食塩はコラーゲン分子の側鎖結合の開裂を防いで、皮を安定にさせているように思われる。

次に、比較的濃度の塩酸溶液中に於ける皮の酸膨潤を阻止する食塩の効果は、一般に¹²⁾ DONNAN の膜平衡の理論にて説明されているが、この他この効果の原因となりそうなものについて、二、三考察してみた。

先ず、食塩が塩酸溶液中に共存する際には共通イオンの影響にて、多少とも pH 値が増大し、これによつて酸膨潤が低下するというのも一応考えられるが、pH 2.41 の塩酸溶液に食塩が 2% (酸膨潤が完全に阻止される濃度) 添加されても、pH 2.48 になる程度であつて、従つて、食塩による酸膨潤の低下は、食塩による pH 値の低下とは無関係である。次に、食塩による脱水ということが酸膨潤の阻止ということと関係ありそうにも考えられるが、前記の如く(実験 1 の a)、2% 程度の食塩水中にてはサメ皮は殆んど脱水されず、又著者の実験は、予め塩漬した皮を塩酸・食塩混合液に浸漬し、塩漬皮重量に対する浸漬皮重量の変化を測定したのであるから、著者の実験結果に於いては食塩による脱水ということは影響しない。

なお、前記のように、濃厚塩酸の場合には、4%程度の食塩が共存すると、これに浸漬されたサメ皮のコラーゲン分子間の側鎖結合の開裂が防がれて、皮が安定になるようであり、従つて、サメ皮の酸膨潤を阻止する場合の食塩の効果もコラーゲン分子の鎖側結合と関係ありそうにも思われるが、然し一方2~4%程度の食塩水中にてはサメ皮コラーゲン分子の側鎖結合は弱まるようである¹³⁾から、酸膨潤に対する食塩の阻止効果の原因が側鎖結合に対する食塩の直接の強化作用ではないようにも思われ、食塩の酸膨潤阻止と食塩の側鎖結合に対する作用との関係については現在何んともいえない。

かくして、酸膨潤の阻止に対する食塩の効果については、DONNANの膜平衡による以外に適當のものを見出すことはできなかった。

サメ皮の酸分解に対するH・CHOの阻止効力は、H・CHOによるコラーゲンの分子間結合の強化によるものであろう。而して、皮のコラーゲンがH・CHOにて強化されると同様に、鱗のオセインも強化されるようで、余り濃いH・CHOにて処理すると、塩酸処理する際、鱗がとれ難くなる。本実験の条件下にては、0.1% H・CHO溶液にて処理したものが、皮も安定であり、脱鱗も比較的容易であつた。

なお、前記のように、酸膨潤に対する石灰漬(アルカリ処理)の影響に関しての著者の結果は、Bowes等の結果と異つて、影響が不明瞭であつた。これは氏等の用いたアルカリ性溶液が0.4%の水酸化カルシウムを含有した0.2Nの苛性ソーダ溶液(pH 13.3)であるのに反し、著者の用いたものが1%水酸化カルシウム懸濁液(pH 12.4)であるという事の差異が原因のように思われる。

結 果 の 要 約

(1) pH 2 附近の塩酸溶液中に食塩を添加すると、その溶液中に於けるサメ皮の膨潤及び溶出窒素量は、食塩濃度の増加と共に低下する。2%以上の食塩が共存すると、殆んど生皮と同程度の膨潤度をしめし、食塩を含有しない場合、皮の全窒素に対し7.5%程度の可溶性窒素が生じるが、2%以上の食塩が共存すると、0.5~1.3%程度に減少する。

(2) 9.5%(2.8N)塩酸溶液中に於いては、4%以上の食塩が共存すると、サメ皮は安定になる。然し20°C、24時間にて、6~8%(全窒素に対し)程度の可溶性窒素が生じる。

(3) サメ皮を20倍量の0.06%以上のフルムアルデヒド溶液にて処理すると、10%塩酸に対して安定になる。然しなお相当多量(全窒素に対し約2.5%)の可溶性窒素が認められる。

(4) サメ皮を0.2%以上のフォルムアルデヒド溶液(20倍量)にて処理すると、pH 2.4の塩酸溶液中にて殆んど酸膨潤をあらわさない。

(5) サメ皮の酸膨潤に対し、この皮を予め石灰漬したということの効果は不明である。

(6) サメ皮は水酸化カルシウム溶液中にてpH 値が9~10になると、膨潤を増大し始め、pH 11.5附近にて最大膨潤を表わす。苛性ソーダ溶液にては、pH 11附近より急激に膨潤を増大し、前者に比し遙かに大なる膨潤を表わす。

終りに臨み、本研究に対し御助言を賜つた右田正男先生に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) 高橋豊雄：日水会誌，19，1203 (1954).
- 2) 越智通秋：水産学雑誌，36，101 (1933).
- 3) 清水 誠：東工学報，8，370 (1939).
- 4) 大城善太郎：鹿児島水産専門報告，1，94 (1950).
- 5) 深川庫造：特許，128677 (1932).
- 6) 高野喜久男：日水会誌，10，79 (1941).
- 7) 高橋豊雄：日水会誌，19，603 (1953).
- 8) J. H. EOWES & R. H. KENTEN：Biochem. J., 43, 365 (1948).
- 9) J. A. WILSON & A. F. JR. GALLUN：J. Ind. Eng. Chem., 15, 71 (1923).
- 10) A. FRITSCH：J. Am. Leather Chem. Assoc., 23, 655 (1938).
- 11) K. H. GUSTAVSON：“Advances in Protein Chemistry”，5, 303 (1949).
- 12) 例えば……清水 誠：月刊皮革，3，27 (1950).
- 13) 高橋豊雄，田中武夫：日水会誌，19，193 (1953).