

## 油なめし法の検討 その七<sup>\*</sup>

松 沢 定 五 郎

Considerations on Oil Tanning (7th) <sup>\*</sup>

By

Jōgorō MATSUZAWA

In this report some solvents for tanning oils were experimented to attain high Ts of oiled shark skins.

Japanese sardine oil, its mixed fatty acids and its methyl- and ethylesters were used as tanning oils. As solvents, light petroleum, acetone, benzene, methanol, ethanol, and ethylene glycol were compared for this purpose.

These experiments display the undernoted results.

- 1) Methanol and ethanol are superior to other solvents for the purpose.
- 2) Methanol and ethanol are effective when they are applied in the former half of tanning, but not in the latter half.
- 3) And their effect is observed in the 1st addition and not in 2nd and after additions.
- 4) In case of washing the oiled skins with methanol the 1st, 2nd and after washing are all effective in attaining high Ts of the oiled skins.
- 5) Applying of the alcohols to tanning oil makes the tanning speed up, but the highest Ts (ultimately attained) of the oiled skins is almost the same as the ordinary oils only.

### 油剤の溶媒について

魚油、その混合脂肪酸またはそのエステル等の油剤は温度変化によりその物理的性状を異にし、なめし進行中変性して皮膜或るいは沈澱を形成する。

油剤の物理的性状はその滲透性等に関連し、また皮膜或るいは沈澱はそのなめし能力に影響のあることが予想される。

従って油剤を適当溶媒で稀釈してその物理的性状を改善し、または皮膜或るいは沈澱の形成を有効に遅滞せしめることが可能となれば油なめしは更に円滑にまたは強力に進行することが期待される。この企図によ

<sup>\*</sup> 水産講習所研究業績 第347号, 1961年10月25日 受理.

Contribution from the Shimane College of Fisheries, No. 347.

Received Oct. 25, 1961.

り若干の溶媒の性能を検討した。

### 実験 1 各種溶媒の比較

方法 油剤としては、いわし油の混合脂肪酸とそのメチールおよびエチールエステルの3種を用い、溶媒としては軽油、ベンゼン、エタノール、メタノールおよびアセトンの5種を比較した。

原皮は軟化せしめた鯨干皮を使い、なめし法は湿熱中の漬なめし法を採用した。

成果 なめし進行中の試料の移動は第1表のとおり。

Table 1. Solvents for mixed fatty acid and esters.

No.	Oil agents	Solvents	Ts (°C) of the oiled skins														
			Nov. 28	// 30	Dec. 2	// 5	// 7	// 9	// 12	// 14	// 16	// 19	// 21	// 23	// 26	Jan. 4	// 6
1	Fatty acids	Peteroleum	46.5	42.5	45.5	49.5	51.5	54.5	59.5	60.5	61.5	62.5	62.5	63.5	64.5	64.5	63.5
2	Fatty acids	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	45.5	41.5	48.5	50.5	52.5	56.5	57.5	59.5	60.5	62.5	61.5	62.5	62.5	64.5	62.5
3	Fatty acids	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	45.5	49.5	57.5	60.5	61.5	64.5	62.5	62.5	62.5	63.5	...	64.5	62.5	...	62.5
4	Fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	45.5	49.5	54.5	59.5	62.5	65.5	66.5	67.5	67.5	68.5	66.5	68.5	68.5	67.5	...
5	Fatty acids	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	46.5	43.5	47.5	52.5	54.5	58.5	59.5	59.5	61.5	61.5	63.5	62.5	62.5	64.5	62.5
6	Ethyl esters	Peteroleum	45.5	47.5	49.5	53.5	58.5	62.5	62.5	61.5	60.5	63.5	63.5	63.5	62.5	63.5	62.5
7	Ethyl esters	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.5	47.5	53.5	54.5	57.5	60.5	61.5	61.5	62.5	61.5	60.5	60.5	60.5	64.5	66.5
8	Ethyl esters	CH <sub>3</sub> OH	47.5	47.5	52.5	54.5	58.5	61.5	62.5	63.5	62.5	62.5	59.5	64.5	62.5	64.5	63.5
9	Methyl esters	Peteroleum	45.5	42.5	45.5	49.5	55.5	58.5	56.5	58.5	56.5	60.5	61.5	63.5	64.5	59.5	59.5
10	Methyl esters	CH <sub>3</sub> OH	45.5	45.5	53.5	54.5	58.5	60.5	64.5	63.5	64.5	67.5	66.5	66.5	67.5	70.5	67.5

Mixed fatty acids...from Japanese sardine oil; by cold saponification process.

Esters...Esterified under refluxation for 1.5 hrs.

Skins...Salted, dry shark skin, desalted in running water, softend in petroleum, and dried.

Tanning...by dipping method, under 28~40°C and relative moisture 85%.

### 考察 脂肪酸群について見ると

(1) 溶剤別 Ts の初期移動が複雑に現われている。この点のみを第1表より抜き書きすると第2表となる。

Table 2. The highest Ts for solvents (from Table 1).

No.	Solvents	Ts		
		Nov. 28 Original	Nov. 30	Difference
1	Petroleum	46.5	42.5	-4
2	Benzene	45.5	41.5	-4
5	Acetone	46.5	43.5	-3
4	Methanol	45.5	49.5	+4
3	Ethanol	45.5	49.5	+4

軽油ベンゼンおよびアセトンを溶媒とする場合には Ts の初期低下が見られ、メタノールおよびエタノールの場合にはそれがないことが注目される。

既報の実験において脂肪酸を単用し或るいは魚油に配合して併用した場合にこの初期低下が現われている。

(2) 到達した最高Tsを列記すると第3表となる。

Table 3. The highest Ts in order (from Table 1) (solvents).

No.	Solvent	Highest Ts	Days lapsed
4	Methanol	68.5	21
3	Ethanol	64.5	11
1	Petroleum	64.5	28
2	Benzene	64.5	27
5	Acetone	64.5	37

この表からメタノールおよびエタノールはその最高 Ts が高いか或るいはそれに達する日数が他の溶媒のものに比べて少ないことが看取される。

エステル群について見ると

(3) 初期Tsの低下はNo. 9に $-30^{\circ}\text{C}$ が記録され、他には現われていない。既往の実験においてはエステルを油剤とした場合にはこの初期低下はなかったもので本例は異例に属する。

(4) 最高Tsを比較すると第4表のようになる。

Table 4. The highest Ts in order (from Table 1) (oil agents and solvents).

No.	Oil agent	Solvent	Highest Ts	Days required
10	Methyl ester	Methanol	70.5	37
7	Ethyl ester	Ethanol	66.5	39
9	Methyl ester	Petroleum	64.5	28
8	Ethyl ester	Methanol	64.5	25
6	Ethyl ester	Petroleum	63.5	21

この表により、メタノールおよびエタノールのものは軽油のそれに比べその最高 Ts は同じか或るいは高く現われている。

(5) 上記の結果からメタノールおよびエタノールは油剤の溶媒としては他より勝れたものとい得る。

## 実験 2 メタノールとエタノールの効果

Table 5. Comparative effect of methanol and ethanol solvents to various oil agents, tanning conditions are same to Table 1.

No.	Tanning oil	Alcohol	Ts ( $^{\circ}\text{C}$ ) of the oiled skins															
			May 8	" 10	" 12	" 15	" 17	" 19	" 22	" 24	" 26	" 29	" 31	June 2	" 5	" 7	" 9	
11	Sardine oil	...	48.5	45.5	47.5	48.5	52.5	52.5	...	54.5	56.5	58.5	...	61.5	61.5	...	62.5	
12	Sardine oil	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	48.5	49.5	50.5	53.5	55.5	58.5	61.5	62.5	65.5	65.5	...	67.5	68.5	...	68.5	
13	Sardine oil	$\text{CH}_3\text{OH}$	48.5	49.5	51.5	54.5	55.5	57.5	61.5	63.5	64.5	63.5	...	66.5	66.5	...	65.5	
14	Mixed fatty acids	...	49.5	48.5	49.5	53.5	56.5	56.5	57.5	58.5	57.5	58.5	...	61.5	62.5	...	65.5	
15	Mixed fatty acids	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	49.5	52.5	60.5	62.5	63.5	65.5	65.5	65.5	66.5	66.5	...	69.5	75.5	...	70.5	
16	Mixed fatty acids	$\text{CH}_3\text{OH}$	48.5	50.5	57.5	62.5	63.5	65.5	65.5	66.5	65.5	65.5	...	66.5	70.5	...	67.5	
17	Ethyl ester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	49.5	54.5	58.5	62.5	...	61.5	62.5	62.5	62.5	61.5	...	64.5	66.5	...	70.5	
18	Ethyl ester	$\text{CH}_3\text{OH}$	49.5	57.5	60.5	63.5	62.5	63.5	64.5	65.5	64.5	65.5	...	65.5	66.5	...	63.5	
19	Methyl ester	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	48.5	54.5	57.5	59.5	60.5	59.5	64.5	63.5	62.5	62.5	...	66.5	62.5	...	68.5	
20	Methyl ester	$\text{CH}_3\text{OH}$	48.5	50.5	55.5	56.5	62.5	65.5	65.5	65.5	66.5	65.5	...	66.5	66.5	...	70.5	
21	Methyl ester	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	49.5	50.5	49.5	53.5	57.5	56.5	55.5	54.5	55.5	55.5	...	58.5	60.5	...	62.5	

**方法** いわし油, その混合脂肪酸およびエステル等の油剤に対しアルコールを併用してその効果を求めた。原皮, なめし法等は同前。

**成果** 第5表のとおり

**考察** 第5表より各試料の最高 Ts を列記すると次表となる。

Table 6. The highest Ts for oil agents and solvents (from Table 5).

No.	Oil agents	Solvent	Highest Ts	Days required
15	Fatty acids	Ethanol	75.5	28
16	Fatty acids	Methanol	70.5	28
17	Ethyl ester	Ethanol	70.5	32
20	Methyl ester	Methanol	70.5	32
12	Sardine oil	Ethanol	68.5	28
19	Methyl ester	Ethanol	68.5	32
13	Sardine oil	Methanol	66.5	35
18	Ethyl ester	...	66.5	28
14	Fatty acids	...	65.5	32
11	Sardine oil	...	62.5	32
21	Methyl ester	Ethylene glycol	62.5	32

この表によると, メタノールおよびエタノールを溶媒として使用した試料の Ts は75.5~66.5°C を示し, その溶媒を併用しない, 即ち対称区は66.5~62.5°C を示している。

メタノールとエタノールの比較はその成績が錯雑していて明確な判定は困難である。ただ2価アルコールのエチレングリコールは Ts 上昇には無力であることは明瞭である。

### 実験 3 なめし温度

**方法** 油剤としては混合脂肪酸およびそのエステルまた溶媒としてはエタノールおよびメタノールを用いた。このなめしは早く行なわれるので処理温度を40°Cより始め, 連日2~3°C宛上昇させめ55°Cに至らせた。

**成果** 第7表のとおり

Table 7. Effect of temperature on tanning.

No.	Tanning agent		Ts (°C) of the oiled skins							18
	Oil	Alcohol	Jan. 10	// 11	// 12	// 13 14	// 15	// 16	// 17	
22	Mixed fatty acids	Methanol	49.5	...	56.5	...	...	63.5		Culred
23	Mixed fatty acids	Ethanol	49.5	...	53.5	...	...	53.5		Culred
24	Methyl ester	Methanol	50.5	...	57.5	...	...	58.5		Culred
25	Methyl ester	Ethanol	48.5	...	58.5	...	...	59.5		57.5
26	Ethyl ester	Methanol	49.5	...	56.5	...	...	55.5		55.5
27	Ethyl ester	Ethanol	49.5	...	54.5	...	...	54.5		54.5
Temperature, in the tanning box			40°C	42	45	47	50	55	55	55

**考察** No. 22試料は55°Cで変調を来した。他の47~50°Cで Ts 上昇速度が鈍化した。

この現象から見ると, 処理温度は最初を除くと10°C程度試料皮の Ts より低くすることが安全である。

実験 4 アルコール添加回数の効果

油剤にアルコールを併用すると油皮の Ts 上昇速度を早める結果を得た。そしてこのアルコールは処理温

Table 8. Effect of methanol addition times on oil tanning.  
Temp. of tanning Box...30~38°C

No.	Tanning agents		Ts of the oiled skins (°C)										
	Oil	CH <sub>3</sub> OH	Mar. 27	// 29	// 31	Apr. 3	// 5	// 7	// 10	// 12	// 14		
36	Mixed fatty acids	...	48.5	50.5	60.5	...	65.5	67.5	67.5	...	69.5	...	...
37	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	61.5	65.5	...	66.5	65.5	67.5	...	66.5		
38	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	58.5	63.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	66.5	67.5	67.5	...	65.5		
39	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	60.5	61.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	64.5	65.5	65.5	Add. 3 <sup>rd</sup>	64.5		
40	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	60.5	63.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	65.5	65.5	65.5	Add. 3 <sup>rd</sup>	66.5		
41	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	60.5	63.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	65.5	65.5	66.5	Add. 3 <sup>rd</sup>	66.5		
42	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	61.5	63.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	65.5	65.5	65.5	Add. 3 <sup>rd</sup>	66.5		
43	Sardine oil	CH <sub>3</sub> OH	48.5	63.5	66.5	Add. 2 <sup>nd</sup>	66.5	67.5	69.5	Add. 3 <sup>rd</sup>	69.5		
44	Sardine oil	...	48.5	51.5	58.5	...	61.5	63.5	65.5	...	66.5		
45	...	CH <sub>3</sub> OH	48.5	54.5	...	...	...	...	...	...	...		

No.	Apr. 17	// 19	// 21	// 24	// 26	// 28	May 1	
36	71.5	...	70.5	...	...	69.5	...	68.5
37	67.5	...	67.5	...	...	68.5	...	68.5
38	67.5	...	67.5	...	...	68.5	...	68.5
39	67.5	...	65.5	...	...	67.5	...	68.5
40	68.5	Add. 4 <sup>th</sup>	66.5	...	...	70.5	...	66.5
41	67.5	Add. 4 <sup>th</sup>	67.5	Add. ... 5 <sup>th</sup>	...	68.5	Add. ... 6 <sup>th</sup>	66.5
42	69.5	Add. 4 <sup>th</sup>	66.5	Add. ... 5 <sup>th</sup>	...	68.5	Add. ... 6 <sup>th</sup>	66.5
43	72.5	Add. 4 <sup>th</sup>	71.5	Add. ... 5 <sup>th</sup>	...	71.5	...	68.5
44	67.5	...	70.5	...	...	69.5	...	68.5
45	...	...	...	...	...	...	...	...

度下では1~4日間殆んど全部は揮散する。よってなめし期間中アルコールを補給すればどんな結果を得るかを検討してみた。

**方法** 大体の方法は前記実験と同じであるが、第9表のようにアルコールを0~6回補給した点が異なる。

**成果** 第9および10表のとおり。

Table 9. Effect of methanol addition times on oil tanning.  
Temp. of tanning box...30°C±2°C

No.	Tanning agents		Ts of the oiled skins (°C)															
	Oil	CH <sub>3</sub> OH	Apr. 10	// 12	// 14	// 17	// 19	// 21	// 24	// 26	// 28	May 1						
28	Mixed fatty acids	...	48.5	48.5	...	50.5	...	51.5	...	57.5	...	63.5	...	65.5	...	...	66.5	...
29	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	47.5	56.5	...	57.5	...	59.5	...	60.5	...	62.5	...	62.5	...	...	63.5	...
30	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	54.5	Add. 2nd	55.5	...	63.5	...	62.5	...	62.5	...	63.5	...	...	62.5	...
31	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	56.5	Add. 2nd	58.5	Add. 3rd	62.5	...	63.5	...	63.5	...	65.5	...	...	65.5	...
32	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	47.5	57.5	Add. 2nd	58.5	Add. 3rd	62.5	Add. 4th	63.5	...	62.5	...	65.5	...	...	65.5	...
33	Mixed fatty acids	CH <sub>3</sub> OH	48.5	56.5	Add. 2nd	60.5	Add. 3rd	57.5	Add. 4th	62.5	...	64.5	...	67.5	Add. 5th	...	66.5	Add. 6th
34	Sardine oil	CH <sub>3</sub> OH	48.5	53.5	Add. 2nd	54.5	...	60.5	Add. 3rd	61.5	...	63.5	...	67.5	Add. 4th	...	68.5	Add. 5th
35	Sardine oil	...	48.5	49.5	...	49.5	...	56.5	...	54.5	...	52.5	...	64.5	...	...	65.5	...

No.	May 3	// 5	// 8	// 10	// 12
	28	...	...	67.5	...
29	...	...	64.5	...	66.5
30	...	...	63.5	...	68.5
31	...	...	67.5	...	67.5
32	...	...	67.5	...	68.5
33	...	...	68.5	...	69.5
34	...	...	70.5	...	71.5
35	...	...	68.5	...	69.5

**考察** 第1回のアルコール添加の効果は著明に現われている。即ち第9表においては無添加群の上昇は0~1°C, 第10表においては2~3°Cであり、添加群のそれはそれぞれ5~10°C, 10~15°Cとなっている。然るに第2回以後の添加効果は認められない。

また各試料の最高 Ts を見てもその序列とアルコール添加回数との間には関連がない。

なお、第9表のメタノール処理のみでTsが6°C上昇している。そしてこれに対する油剤にメタノールを添加した試料は10~15°Cの上昇があり大体の2倍に当たっている。

この事実から考えると、メタノール効果は当初においては累加的とも思い得るが、最高Tsを比較すると累加的とするよりは促進的である。

### 実験 5 アルコールの添加時期その他

メタノールは油脂の過酸化物の一部を溶解する性質がある。そして漬なめし中油剤は時日の経過に従って過酸化物の量を累増する。終には沈殿する。これの適当時期にメタノールを加えてその沈殿化を遅滞させた場合、そのなめしがどうなるか。またその反対に漬なめし中油皮に吸着された過酸化物をメタノールで洗い落す場合は、そのなめしがどうなるか。その2点を主題とした。

**方法** 油剤(脂肪酸)へのメタノール添加時期を当初第1, 2, 3および4週後とやるものと、試料を当初1回および毎週メタノール処理する。

その他は前実験法による。

**成果** 第10表のとおり。

Table 10. Effect of alcohol addition method.  
Tanning temp. ...40°C

No.	Tanning oil	Methanol addition	Skin	Ts of the oiled skins						
				June 14	// 16	// 19	// 21	// 23	// 26	// 28
46	Fatty acids	...	Air dried	48.5	47.5	53.5	55.5	55.5	59.5	62.5
47	Fatty acids	at beginning	Air dried	48.5	65.5	61.5	65.5	64.5	67.5	67.5
48	Fatty acids	after a week	Air dried	48.5	49.5	51.5	59.5	60.5	62.5	62.5
49	Fatty acids	after 2 weeks	Air dried	48.5	49.5	50.5	54.5	56.5	58.5	58.5
50	Fatty acids	after 3 weeks	Air dried	48.5	49.5	51.5	53.5	56.5	59.5	60.5
51	Fatty acids	after 4 weeks	Air dried	48.5	49.5	51.5	52.5	57.5	58.5	60.5
52	Fatty acids	...	Air dried, processed with methanol	48.5	54.5	51.5	52.5	56.5	58.5	61.5
53	Methyl ester	at beginning	Air dried	48.5	51.5	56.5	58.5	59.5	62.5	62.5
54	Methyl ester	...	Air dried, processed with methanol	48.5	52.5	55.5	54.5	56.5	58.5	57.5
55	Sardine oil	at beginning	Air dried	48.5	49.5	58.5	57.5	58.5	58.5	61.5
56	Fatty acids	...	Air dried, processed with methanol every week	48.5	49.5	51.5	56.5	59.5	59.5	63.5
57	Methyl ester	...	Air dried	48.5	45.5	50.5	51.5	51.5	53.5	54.5
58	Methyl ester	at beginning in room temp.	Air dried	48.5	49.5	54.5	54.5	55.5	55.5	58.5

No.	June 30	July 3	// 5	// 7	// 10	// 12	// 14	// 19
46	65.5	62.5	64.5	65.5	69.5		82.5	...
47	67.5	68.5	69.5	70.5	70.5		69.5	...
48	63.5	64.5	65.5	67.5	69.5		70.5	...
49	60.5	62.5	63.5	62.5	65.5		68.5	...
50	60.5	63.5	60.5	60.5	65.5		65.5	...
51	61.5	62.5	63.5	64.5	66.5		68.5	...
52	64.5	62.5	64.5	64.5	67.5		71.5	...
53	63.5	63.5	65.5	65.5	68.5		71.5	70.5
54	59.5	64.5	62.5	62.5	65.5		66.5	...
55	62.5	63.5	65.5	66.5	68.5		70.5	...
56	66.5	68.5	70.5	72.5	70.5		71.5	69.5
57	55.5	57.5	56.5	59.5	60.5		61.5	...
58	60.5	60.5	61.5	62.5	66.5		67.5	64.5

**考察** 混合脂肪酸へのメタノール添加時期については当初および第1週後の添加が明きらかにTsを上昇せしめる効果を現わしているが、第3および4週後の添加にはその効果が認められない。

試料皮をメタノール処理したものは、その当初に行なったものも、また毎週行なったものも共にTs上昇に役立っている。従って油脂の過酸化物がなめしに関係があるとすれば、これに対するメタノールの効果はそれを溶存させるためでなく、溶出する点にあるものといえよう。

なお、No. 46が漬なめし30日において突如82.5°CのTsを示したことは注目される。

## 要 約

1. この実験には油剤として、いわし油、その混合脂肪酸およびその1価アルコールエステルを、また溶剤としては軽油、ベンゼン、アセトーン、メタノール、エタノールおよびエチレングリコールを共試した。

2. 1価アルコールは他の溶剤より著しく油皮のTsを上昇せしめる結果を示した。

3. アルコールの添加はなめしの初期には明きらかに効果がある。後期には効果がない。

また連続添加する場合、第2回以後は効果がない。

4. 然るに、皮或るいは油皮の連続してアルコール処理すると、その都度Ts上昇に効果がある。

5. アルコールの効果は当初においては累加的と考えられる点もあるが、その最高Tsの点より見ると促進



的である。

6. なめし温度は油皮のTsより10°C以上低くすることが安全である。

7. 最高Ts 82.5°Cを示した試料があり、他一般のそれより約10°C高い。このことは、なめし条件を今一層精査する必要があることを示すものであろう。