印伝革の基礎的研究

伊藤, 和彦
中川, 成男

(Citation)

神戸大学農学部研究報告, 16(2):537-546

(Issue Date)

1985-01-31

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/00225576>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00225576>

印伝革の基礎的研究

伊藤和彦*・中川成男*

(昭和59年8月10日受理)

BASIC RESEARCH ON THE INDEN LEATHER

Kazuhiko ITOH and Shigeo NAKAGAWA

Abstract

Japanese ancient Inden leather has been made from a white leather tanned with the extract from rotten cattle brain. This leather has an unique touch and very good softness.

Dried deer skin is soaked and fleshed, followed by shaving the greater part of grain layer with hair follicles. The resultant pelt is dried and staked before tanning with the extract from rotten cattle brain. After tanning it is staked again as drying. Finally, the leather having a smooth grain is obtained when the grain surface is burnt by a heated plate after stretching.

Some histological investigation on this white leather and chemical analysis of components in the rotten cattle brain having tanning effects were undertaken. The chief points in the results will be described below.

1. It was observed by light microscope and scanning electron microscope that collagen fibre bundles in the reticular layer of the white leather get loosed while the skin is staked before and after tanning.
2. We could microscopically find some decomposed components of neutral fat and phospho lipids in several vertical sections of the white leather. But the total fat contents in the white leather was unexpectedly very little.
3. It was clear from the results of the solvents separation of lipids and gas chromatography of aldehydes in the rotten cattle brain that the lipids of the cattle brain were decomposed and oxidized to produce fatty acids, lower molecular aldehydes and others during a storage of about one year.

However, the tanning effect of aldehydes in the rotten brain appeared doubtful as judged by the tests of shrinkage temperature, solubility of collagen to hot water, acid and alkaline solution, and trypsin treatment for this leather.

The shrinkage temperature of this leather was 50.0 °C and aldehydes content (% HCHO) was 0.03 based on dry weight.

It seems that loosening of collagen fibre bundles is an important factor for the good softness of the white leather, while the unique touch of the white leather is due to the presence of some decomposed components of phospho lipids penetrated into the white leather.

緒 言

日本の伝承皮革には、印伝革と姫路白粗（以下姫路白革と記す）とがある。印伝革は1年以上ウシ脳を腐敗させてえられ、脳漿と俗称される白色及び褐色のペースト状分解産物で鹿皮を処理した脳漿なめし白革から製られる。一方姫路白革は酵素脱毛した牛皮をなたね油でなめした革で、何れも原始的ななめし法であって、生皮に

油脂分を入れて、もんで柔らかくする基本的な製造法に共通点がある。

姫路白革に関しては杉田ら¹⁻⁷⁾の一連の研究報告があるが、脳漿なめしに関連する研究はわずかに清水ら⁸⁾の1報が見られるだけである。

脳漿なめしの研究で、清水ら⁸⁾は浸酸牛皮を用い、腐敗したウシ脳でなめして、五酸化リンの収着量から、メタ型リン酸塩のなめし効果と、アルデヒドの定量結果か

* 畜産製造学研究室

ら酸化脂肪のなめし効果について推論している。

著者らは口伝でしか伝えられていない印伝革の古来の製造法を出口と共に調査して、その概要は出口⁹⁾が報告した。この報文では、古来の製造法で鹿皮から製造した脳漿なめし白革について、まず走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡によって、革の線維構造の分離の状態と脳漿脂質の分布を観察し、ウシ脳脂質の酸敗による変性は溶剤分画法によって分解産物の概要を知り、特になめし成分と考えられるアルデヒド類については、ガスクロマトグラフィーによって検討した。更にこの脳漿なめし白革の特性を知るために、革の熱収縮温度、熱水溶脱窒素量、耐酸耐アルカリ性、耐酵素消化性などから、なめしの程度を姫路白革、セーム革など他の類似した革と比較し、革の機械的強度についても、セーム革と比較して検討した。

印伝革は脳漿の刺激的な異臭と前近代的な作業性ことから、古来から伝承されたままの製法ではこの10年来製造されることがなくなった。この時機を逸すると現在日本だけにしか残存していない脳漿なめしの機構を解明することが困難となると考えてこの研究を行った。

試料及び試験方法

1. 脳漿なめし白革の調製

原料皮は中国産鹿皮を用いた。鹿皮原料皮は一昼夜水漬して吸水軟化させ、その後肉面の脂肪及び皮下結合組織を裏打によって除去して、せん刀で毛根と共に乳頭層の大部分を削り取る、いわゆる“銀落し”を行った。水漬をして、生皮の状態乾燥する前に、へら掛けを行い、皮の線維構造を機械的にもみほぐしてから、脳漿なめしを行った。鹿乾燥皮重量に対して10%の脳漿を200%の温水(40℃)に溶解して、30分間ドラムを回転した。革は乾燥の過程で再びへら掛けを行ない、乾燥した。

2. 試料の採取

検鏡用試料は原料皮と、脳漿なめし前と後の段階で、背線にそって、バット部から直径16mmの円形試料を順次打抜き、試料皮片を採取した。

機械的強度測定のため試料は、左右のバット部から12×22cmの試料革片を採取し、機械的強度を測定後の試料は革の一般組成分析のための試料として使用した。

熱収縮温度測定のため試料はバット部より、背線に平行な方向で1×6cmの試料革片として採取した。

また革の各種溶解性の試験には、バット部から採取した試料をワイレーミルで粉碎し、2mm目のふるいを通して使用した。

3. 走査型電子顕微鏡による観察

脳漿なめし白革の製造過程で、鹿皮網状層組織及びコラーゲン線維束の分離の状態を観察するために、走査型電子顕微鏡による観察を行った。前記の採取した試料皮片を約5×10mmの大きさに切断し、真空蒸着装置(日本電子製JEE3B型)で炭素及び金の二重蒸着をした。使用した走査型電子顕微鏡は日本電子製U3型である。

4. 光学顕微鏡による観察

鹿皮網状層組織の線維の分離の状態は、光学顕微鏡によって観察し、また脳漿なめし後の中性脂質成分及びリン脂質成分の分布状態をそれぞれ観察した。

試料皮片を10%ホルムアルデヒド液中で一夜固定した後、ゼラチン包埋し、氷結用マイクロトームで20~30μの厚さに切った。染色法としてエラスチン線維はWeigert法の緒方氏変法¹⁰⁾を用い、中性脂質はスダンブラック、リン脂質はジフェニルカルバゾンを用いる岡本らの方法¹¹⁾を用いた。

5. ウシの脳脂質の酸敗による変性

脂質の抽出はクロロホルム、メタノールの2:1混液で行った。新鮮ウシ脳及び脳漿に20倍量の溶剤を加え、ブレンダーでホモジナイズし、これを遠心分離した。この残さに溶剤を加えて再抽出を2回行った。脂質を抽出した溶剤中に混在する非脂質成分はFolch法¹²⁾で除いた。脂質の収量は新鮮脳から10.3%、脳漿からは7.7%であった。これらの脂質抽出の操作は窒素気流中で行った。

1) 新鮮ウシ脳及び脳漿の一般組成と脂質の特数

新鮮ウシ脳と脳漿の一般組成の分析はJIS K6550に準じて、水分、タンパク質、脂肪及び全灰分を測定して、脂肪分を測定した後の試料について、白井ら¹³⁾の方法で結合脂肪を測定し、前者を遊離脂肪分、後者を結合脂肪分とした。また全灰分測定後の試料を6N塩酸で溶解して、BARTLETT法¹⁴⁾でリンを定量し、アルデヒド類はHIGHBERGERら¹⁵⁾の方法で試料を蒸留して、流出液についてLAPPINIら¹⁶⁾の方法で2,4-DNPH誘導体として比色定量した。アンモニア態窒素は水蒸気蒸留法¹⁷⁾で測定した。

次に脳漿脂質の加脂効果に関係がある脂質の特徴を新鮮脳脂質と対比して測定した。酸価、ケン化価、ヨウ素価などは日本油脂化学会の標準分析法¹⁸⁾で測定し、遊離脂肪酸はDOLE法¹⁹⁾で測定した。

2) 溶剤分画法による脂質の分離

アセトン、エチルエーテル及びピリジンを用いて、新鮮ウシ脳及び脳漿から抽出した脂質を分画した。

アセトンに可溶のレシチン、ケファリンのようなグリセロリン脂質及びピリジン可溶の糖脂質とピリジン不溶

のスフィンゴミエリンなどを分離測定し²⁰⁾、新鮮ウシ脳から脳漿へと、脂質の酸化変性の状況を検討した。

3) 脳漿のアルデヒド成分

脳漿中には、ウシ脳脂質が1年間の貯蔵中に空気酸化又は自己酸化によって生成したアルデヒド類が含有され、その量が多ければこれらによるなめし効果が考えられる。それで脳漿及び脳漿なめし白革から BLOOM の方法²¹⁾でアルデヒド類を抽出し、清水らの方法²²⁾でガスクロマトグラフィーを行って、アルデヒドの種類を同定し、またアルデヒドを 2,4-DNPH誘導体として定量した結果から、アルデヒド類のなめし効果を検討した。

6. 脳漿なめし白革の特性

脳漿なめし白革及び同じ鹿皮から製られるセーム革について、一般組成及び機械的強度を測定して比較し、更に熱収縮温度(Ts)、熱水溶解性、耐酸、耐アルカリ性、及びトリプシンによる消化性についても試験を行ったが、これらの試験の試料は、脳漿なめし白革の外に、姫路白革、セーム革など脳漿なめし白革と類似した革と鹿生皮及びセーム革の前なめしとしてのホルマリン革などを用いた。

1) 試料革の一般組成

鹿生皮と前記の4種類の革について、前記脳漿の分析で述べた方法で、水分、皮質分、遊離脂肪、結合脂肪、全灰分、ホルムアルデヒドとして表したアルデヒド類及びリンの含量を定量した。

2) 革の熱収縮温度(Ts)及び各種溶解性

革のTsはALCA公定法によって測定した。

熱水に対する溶解性は、十分吸水させた革を50, 60, 70及び80℃で2時間振とうし、急冷して濾紙(Toyo No 101)で濾過した。濾液の全窒素をケルダール法で定量し、試料の全窒素に対する百分率で示した。

酸、アルカリに対する溶解性は0.1, 0.5, 1.0及び2.0Nの塩酸又は水酸化ナトリウム溶液中で、25℃で2時間振とうし、濾紙(Toyo No101)で濾過した。濾液の全窒素を試料の全窒素に対する百分率で示した。

3) トリプシンによる革の消化性

トリプシンによる消化性は、粉末トリプシン(和光純薬社製)を ATKINS.PANTIN のホウ酸塩緩衝液に溶解して作製した最終 pH8.25の0.1%トリプシン溶液中で、革の粉末試料を25℃で1, 4, 8及び24時間振とう処理した。濾紙(Toyo No101)で濾過し、0.1%トリプシン溶液の窒素量を差引いた溶脱窒素量を試料の全窒素量に対する百分率で表わした。

なお供試トリプシン標品の力価はカゼインに対して、萩原法²³⁾によって測定した。本酵素1g当りの力価

$\text{Pu} \begin{matrix} \text{cas} & 2714 \\ 7 & \text{Tyr} \end{matrix}$ は約1.250であった。

結果及び考察

1. 組織学的観察

鹿皮原料皮及び脳漿なめし白革を走査型電子顕微鏡で観察した結果をPlate 1~4に示した。Plate 1に示した原料皮の網状層の線維束は銀面に平行に走る傾向が見られる。脳漿なめし前のPlate 2では、なめし前にへら掛けをして乾燥するへら掛けの効果が、線維束の分離の状態にすることが出来る。脳漿なめし後も乾燥前にへら掛けが行われるが、銀面の状態を示したPlate 2及び線維束を拡大撮影したPlate 4からも、繰返したへら掛けによる線維束の分離の状態が認められる。

次に光学顕微鏡による観察から得られた写真はPlate 5~8に示した。鹿皮原皮及びなめし前にへら掛けをした皮のエラスチン線維を染色したPlate 5および6は、走査型電子顕微鏡で見られた線維の分離の状態を一層明確に示している。またPlate 5の原料皮では毛包の周辺に特にエラスチン線維が多く見られる。鹿皮の硬い銀面はこのエラスチン線維の分布に原因があると思われ、印伝革ではこの部分を削り取って柔らかい革にする。

中性脂肪として染色されたものはPlate 7に見られる通り、皮の外層から特に銀面から多く浸透し、十分に拡散されていない。これに反してリン脂質として染色されたものは、乳化分散する力が強いいためか、皮中に均一に分布している。これらの脳漿脂質は、中性脂質もリン脂質も1年以上の貯蔵によって変性されていると考えられるので、次にこの点に関する化学的な検討を行った。

2. ウシ脳脂質の酸敗による変性

新鮮ウシ脳と脳漿白色部及び褐色部について、その一般組成を分析した結果をTable 1に示す。

新鮮脳と脳漿とを比較すると、タンパク質は新鮮脳に対して脳漿白色部が1/3、同褐色部が1/2に減少し、遊離脂肪及び結合脂肪も、新鮮脳に対して脳漿では1/2から1/4まで減少した。脂肪中のリンの量も同じく激減している。これらの結果はウシ脳のタンパク質や脂肪が1年間の貯蔵中に分解変性した結果を示すもので、アンモニア態窒素及びホルムアルデヒドとして表したアルデヒド類の増量としても表れている。

ウシ脳がドラム缶中で貯蔵されると、その際表面に近い処は空気にふれて、褐色の脳漿となり、深部は嫌氣的に酵素分解されて白色の脳漿となる。この白色部が脳漿なめしには良質の材料であると言われている。

Table 1 General Composition of the Cattle Brain

	Moisture %	Protein %	NH ₃ -N %	Ash %	Fat (free) %	Fat (combined) %	HCHO %	P %	P (in fat) %
Fresh brain	76.1	10.3	0.001	1.5	13.4	0.4	0.012	0.27	0.27
Rotten brain (white)	88.2	3.2	0.18	2.4	5.4	0.1	0.033	0.26	0.002
Rotten brain (brown)	84.5	5.1	0.07	4.9	3.8	0.2	0.061	0.83	0.002

Table 2 Specific Character of Lipids in the Cattle Brain

	Lipid of fresh cattle brain	Lipid of rotten cattle brain
Acid value	24	90
Saponification value	117	276
Iodine value	56	42
Free fatty acid (%)	8.9	28.3

Fig. 1 Solvent separation of lipids in the cattle brain

次に新鮮ウシ脳脂質及びその酸敗変性した脳漿脂質の酸価、ケン化価及びヨウ素価等の特数及び遊離脂肪酸とリン脂質などを測定した結果を Table 2 に示す。

脳漿脂質の酸価は新鮮ウシ脳脂質の酸価の3.75倍で、遊離脂肪酸を測定した結果も、脳漿では新鮮ウシ脳の3.18倍となり、ケン化価は2.36倍となっている。これらは新鮮ウシ脳の脂質が酵素による分解、変性をして、分子が小さくなったものと考えられる。

また脳漿のヨウ素価も新鮮脳の75%に減少している。

次に溶剤分別法によって、新鮮ウシ脳及び脳漿から脂質を分離した結果を Fig. 1 に示した。

新鮮ウシ脳脂質のアセトン画分は27%であったが、脳漿脂質ではこれが91%となり、3.37倍に増加している。

アセトン画分は中性脂肪、コレステロール及び遊離脂肪酸を含む²⁰⁾ものであり、前二者の増加は考え難いので大部分は脳脂質の分解による遊離脂肪酸の増加による値であると考えられる。またこれは Table 2 に示した DOLE 法による遊離脂肪酸量の測定結果とも近い値である。

レシチン、ケファリンなどのグリセロリン脂質に相当するエーテル可溶部及びスフィンゴミエリンに相当するピリジン不溶部は、新鮮脳から脳漿へ著しく減少し、ピリジン可溶部の糖脂質もかなり減少した。

Fig. 2 Gas chromatograms of 2,4-DNPH derivatives of low molecular weight aldehydes in rotten cattle brain

Condition :Collum (3 mm× 2 m) packed with 15% Silicone SF-96 on Chromosorb WAW (60/80me). Temperature, injection temp. 270 °C, column temp. 220 °C, Carrier gas N₂ (1.1 kg / cm²) FID : H₂ 0.6 kg / cm Air 0.6 kg / cm². Apparatus, HITACHI K-53 type.

3. 脳漿のアルデヒド成分

脳漿褐色部に含有されるアルデヒド成分の内、比較的分子量アルデヒドの2,4-DNPH誘導体について、ガスクロマトグラフィーによって検出した結果を Fig. 2Aに、また脳漿白色部についてえられた結果を Fig. 2Bに示す。

比較的分子量の各アルデヒド標品についてガスクロマトグラフィーを行い、標品毎の保持時間を測定した結果から、Fig. 2の各ピークは次のアルデヒドと考えられる。A 1)ホルムアルデヒド 3)アセトアルデヒド?

4)アクロレイン及びプロピオンアルデヒド 5)ブチルアルデヒド 6)グリセルアルデヒド 7)カプロンアルデヒド 2)は不明 B 1)ホルムアルデヒド 3)アセトアルデヒド 4)グリオキザル 5)アクロレイン及びプロピオンアルデヒド 7)ブチルアルデヒド 8)グリセルアルデヒド 9)カプロンアルデヒド 2) 6) は不明

試料を長期間腐敗させた脳漿で、アルデヒド以外に多種類の分解産物を含有するためか、ガスクロマトグラム上のアルデヒドの分離が良くないが、低級アルデヒド類の概要は知ることが出来た。

4. 脳漿なめし白革の特性

1) 脳漿なめし白革の一般組成

脳漿なめし白革と鹿生皮、姫路白革、セーム革及びセーム革の前なめしとしてのホルマリン革について、それぞれ水分、皮質分、遊離及び結合脂肪、灰分、アルデヒド及びリン(P)を測定した結果を Table 3に示す。

試験に用いた革は一般的な製革工程上の加脂は行っていない。前記の革は比較のための鹿生皮及びホルマリン革は別として、その他は油なめし革とこれに類似の革であるから、効果は別としてなめし工程で油脂を用い、脳漿のように予め酸化分解させたものを使うか、革中で油を酸化させるものである。したがって用いた油脂が酸

Table 3 General Composition of Skin and Leathers

	Moisture %	Hide * substance %	Fat * (free) %	Fat * (combined) %	Ash * %	HCHO * %	P * %
Deer skin	17.4	99.6	0.2	—	0.1	0.01	—
Brain tanned white leather	17.8	96.4	1.0	2.2	0.3	0.03	0.04
Himeji white leather	15.8	98.3	1.2	—	0.5	0.05	—
Formaldehyde leather	18.4	98.4	0.2	—	0.6	0.89	—
Chamois leather	18.4	92.9	1.8	2.5	1.7	1.16	0.05

* based on dry weight

Table 4 Shrinkage Temperature of Leathers

	pH	Ts °C	Ts (neutralized leathers) °C
Deer skin	5.90	63.5	65.8
Brain tanned white leather	3.32	50.0	55.0
Himeji white leather	3.58	54.5	55.5
Formaldehyde leather	3.82	76.6	76.3
Chamois leather	6.66	80.5	79.3

化変性しているためか、脂肪含量として抽出、定量される量が非常に少なかった。

またホルムアルデヒドとして表したアルデヒド類の量は脳漿なめし白革及び姫路白革も共に、予想される量よりも著しく少なかった。脳漿は保存中に揮発性のアルデヒド類が相当量消失し、姫路白革ではなたね油を皮に塗布して日に干すだけで、油なめしの様に油の酸化に好適な温度まで加温をしないので、十分にアルデヒドまで分解が進まないためではないかと考えられる。

2) 革と熱収縮温度及び各種溶解性

前記の各種革の熱収縮温度 (Ts) を測定した結果を Table 4 に示す。

脳漿なめし白革と姫路白革は何れも、60°C以下で鹿の生皮より低かった。革のpH値は両者ともに4以下であったので、革のpH値がTsに及ぼす影響を考慮して、ピリジンで中和してTsを測定したが、やはり生皮より高くならなかった。しかし脳漿なめし白革のTsは清水ら⁸⁾の結果と、また姫路白革のTsは杉田ら²⁾の結果と合致する。

油なめし革のTsは一般に低く、60°C前後と報告されているが²⁴⁾、これは油なめし中に皮のTs以上に加熱されるからであると説明されている²⁵⁾。この研究で使用したセーム革はこのような障害をさけるために行われているホルマリン前なめしをしたセーム革を使用したもので、Table 1 に示したアルデヒド含量も多く、Table 4 に示したTsも高かった。

次にこれらの革の熱水安定性を50°Cから80°Cの間で溶脱する窒素量で比較した結果を Fig. 3 に示す。

50°Cの温度では溶脱窒素量に大きな差はなかったが、60°Cを越えると明らかな差を示し、溶脱窒素量は鹿生皮、脳漿なめし白革、姫路白革、セーム革及びホルマリン革の順に少なくなった。80°Cになるとこの差は一層

明らかで、セーム革とその前なめしとしてのホルマリン革は、50°Cの溶脱窒素と殆んど変らなかったが、脳漿なめし白革、鹿生皮及び姫路白革は明らかな相違を示し、この順で溶脱窒素が多かった。

これらの革に塩酸と水酸化ナトリウム溶液中に溶脱する窒素量から、耐酸、耐アルカリ性を測定した結果は Fig. 4 に示した。塩酸に対する溶脱窒素量は1Nまでは鹿生皮、脳漿なめし白革と姫路白革がセーム革とホルマリン革より僅かに多い程度であるが、これが2Nになると明らかな差を示し、脳漿なめし白革、姫路白革及び鹿生皮の順に溶脱窒素量が多く、セーム革とホルマリン革は塩酸濃度の増加による溶脱窒素量の増加は殆んど認められなかった。水酸化ナトリウムの場合にはこれらの結果が更に強調された。

トリプシンに対する消化性を処理時間と溶脱窒素量の函数で求めた結果を Fig. 5 に示した。1時間の処理で、溶脱窒素量に明らかな差を示し、脳漿なめし白

Fig. 3 Solubility of leathers to hot water at various temperatures

△ Deer raw skin ● Brain tanned leather
○ Himeji white leather ▲ Formaldehyde leather
■ Chamois leather

Fig. 4 Solubility of leathers to acid and alkali solution

△ Deer raw skin ● Brain tanned leather
○ Himeji white leather ▲ Formaldehyde leather
■ Chamois leather

Fig. 5 Digestive action of trypsin to leathers

革と姫路白革の溶脱窒素量が特に多く、鹿生皮、セーム革及びホルマリン革の順に減少した。

以上述べた熱水、酸、アルカリ及びトリブシン等に対する溶脱窒素量から、鹿生皮、脳漿なめし白革、姫路白革、セーム革及びホルマリン革の特性を比較すると、姫路白革だけが牛皮を原料とするなど条件が異なるので、完全には一致しないが、全般的にはコラーゲン線維に対するなめし剤の架橋形成のありかたを反映するものと考えられているTsの測定結果と合致する結果をえた。

3) 脳漿なめし白革の機械的強度

最後に脳漿なめし白革の引張強さ、伸び、引裂強さ、見かけの比重及び剛軟度をセーム革との対比で測定した結果を Table 5 に示した。脳漿なめし白革は感觸的にはセーム革とよく似た革で、滑らかで柔らかく伸びのある性状は測定結果によく現れているが、セーム革と比較すると、引張強さが僅かに大きく、伸び、引裂強さは少し小さく、見かけの比重は殆んど変らないが、剛軟度は柔らかいと言ってもセーム革と比較すると明らかに低かった。

以上の結果を脳漿なめし白革のなめし効果について総括すると、Tsは50.0℃で、アルデヒド含量はHCHOとして0.03%であり、耐熱水、耐酸、耐アルカリ性及び酵素に対する消化性などを見ると、鹿生皮、姫路白革などと類似して、なめし効果は極めて低い。

この事は脳漿なめしの前と後に乾燥しながらへら掛けをする独特の製法と合せて考えると、皮の軟化はコラーゲン線維束のほぐれが主な要因であり、このへら掛けを容易にし、しかも印伝革に特有の優れた感觸を与えているのが脳漿の貯蔵中に分解して生じた比較的低分子の脂肪酸及びアルデヒド類で、特にリン脂質分解物の影響がその組成からみても大きいものと考えられる。

耐水性及び安定な染料の染着が要求される現在の製革法では考えられないが、油脂を用いて、単に機械的に皮線維をもんで柔らかくするのが原始的製革法の一つのあり方である。

要 約

印伝革の素材となる脳漿なめし白革はどのような革か、走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡で皮線維の分離及び脂質の分布状態を観察した。なめし剤となるウシ脳については、新鮮脳を1年間貯蔵して腐敗させた脳漿について、これらの一般組成と共に、貯蔵中の酸敗による脂質の变性成分を溶剤分画法によって分離すると共に、特に低分子のアルデヒド成分についてはガスクロマトグラフィーによって分離同定した。脳漿なめし白革の特性に関して

Table 5 Mechanical Properties of Leathers

	Thickness		Tensile strength		Elongation at break		Tongue tear strength		Apparent density		Stiffness	
	$\bar{X}$	S.D.	$\bar{X}$	S.D.	$\bar{X}$	S.D.	$\bar{X}$	S.D.	$\bar{X}$	S.D.	$\bar{X}$	S.D.
Brain tanned white leather	1.2	0.16	4.1	0.75	61	17	3.0	0.63	0.51	0.05	693	268
Chamois leather	0.7	0.14	2.6	0.76	66	20	4.1	0.72	0.48	0.2	273	44

は、この革と類似の姫路白革、セーム革などと比較して、熱収縮温度、熱溶脱窒素、耐酸、耐アルカリ性、トリプシン消化性などの相違から検討し、最後に革の機械的強度についても試験を行った。得られた主な結果は次の通りである。

1) 脳漿なめし前後のへら掛けの効果が、皮線維の分離の状態から認められた。2) 新鮮脳と脳漿との比較で、一般分析、脂質の特数、脂質の溶剤分画及びアルデヒドの同定などの結果から、ウシ脳の脂質は酸敗により、低分子のアルデヒド、遊離脂肪酸などに変性されているのが認められた。3) 脳漿なめし白革の特性を、これと類似の姫路白革、セーム革などと比較すると、耐熱、耐酸、耐アルカリ、耐酵素性などから、姫路白革、鹿生皮とよく似た性状で、これらの結果からみて、なめしの効果はかなり少ない。

印伝革の柔軟性は鹿皮線維の特別な性状とコラーゲン線維束のはぐれによるものであり、特有の滑らかな感触は脳の貯蔵中に生じたリン脂質分解産物の影響が大きいものと思われる。特に有効な鞣皮成分はなく、油脂を用いて、単に機械的に皮線維をもんで柔らかくするのが原始的製革法の一つのあり方である。

謝 辞

この研究を行うに当り、脳漿なめし白革の製造にご協力を頂いた藤岡勇吉本店社長の藤岡昭氏に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 杉田正見・服部裕, 皮革化学, **15**: 60-62, 1969
- 2) 杉田正見・服部裕, 皮革化学, **16**: 32-43, 1970
- 3) 杉田正見・服部裕, 皮革化学, **16**: 166-174, 1970
- 4) 杉田正見・服部裕, 皮革化学, **19**: 140-147, 1973
- 5) 杉田正見, 兵庫県皮革工業指導所業務報告書, 36-45, 1978
- 6) 杉田正見, 皮革化学, **25**: 16-19, 1979

- 7) 杉田正見・伊藤和彦, 日畜会報, **54**: 437-443, 1983
- 8) 清水誠・久保田穰, 工化, **54**: 201-202, 1951
- 9) 出口公長, 皮革技術, **15**: 36-46, 1973
- 10) 佐野豊, 組織学研究法, 274, 南山堂, 東京, 1965
- 11) 佐野豊, 組織学研究法, 499, 南山堂, 東京, 1965
- 12) FOLCH, J., I. ASCOLI, M. LEES, J. A. MEATH and F. N. LEBARRON: *J. Biol. Chem.*, **191**, 833-836 (1951)
- 13) 白井邦郎・岡村浩, 皮革化学, **17**: 7-17, 1971
- 14) 東大農学部農芸化学教室編, 実験農芸化学別巻9, 朝倉書店, 東京, 1961
- 15) HIGHBERGER, J. H. and C. E. RETZSH: *Am. Leather Chemists' Assoc.*, **33**, 341-344, (1938)
- 16) LAPPIN, G. R. and L. C. CLARK: *Anal. Chem.*, **23**, 541-542 (1951)
- 17) 京大農学部農芸化学教室編, 農芸化学実験書, 新改版, 133, 産業図書, 東京, 1957
- 18) 東大農学部農芸化学教室編, 実験農芸化学別巻, 211, 朝倉書店, 東京, 1961
- 19) DOLE, V. P.: *J. Clin. Invest.*, **35**, 150-153 (1956)
- 20) 山川民夫・西沢一俊・寺山宏・安藤鋭郎, 生化学研究法, 56-57, 朝倉書店, 東京, 1973
- 21) BLOOM, E.: *J. Soc. Leather Trade's Chemists.*, **52**, 204-207 (1968)
- 22) 清水康夫・松任茂樹・伊藤保元・岡田郁之助, 農化, **43**: 211-216, 1969
- 23) 赤堀四郎編, 酵素研究法2巻, 237, 朝倉書店, 東京, 1956
- 24) 清水誠・久保田穰, 工化, **56**: 420-421, 1953
- 25) NAYUDAMMA, Y. "Chemistry and Technology of Leather", Vol.2, p.48, Reinhold Pub. Co. (1958)

Plate 1.

Plate 2.

Plate 3.

Plate 4.

Explanation of Plates

Plates 1-4 are scanning electron micrographs and Plate 5-8 are photomicrographs.

Plate 1. Cross-section of dry deer skin	× 100
Plate 2. Cross-section of deer skin after 1 st. staking	× 100
Plate 3. Grain surface of the white leather	× 300
Plate 4. Collagen fibre in the white leather	× 300
Plate 5. Elastin fibre of a deer skin	× 100
Plate 6. Reticular layer of a deer skin after 1 st. staking	× 100
Plate 7. Neutral fat in the white leather	× 100
Plate 8. Phospholipid in the white leather	× 100

Plate 5.

Plate 6.

Plate 7.

Plate 8.