

鹿革からのゼラチン抽出技術の検討

井上ゆみ子^{*1)}，植田直隆^{*1)}

An Attempt at Extracting Gelatin from Deerskin Leather

INOUE Yumiko^{*1)}，UEDA Naotaka^{*1)}

鹿革は奈良県の特産品で、武道具やセーム皮、印伝材料などに利用されている。商品にならない低品質のキズ革、あるいは加工成形段階での革屑などの処理は鹿革製造コストを押し上げる要因の一つである。これらのキズ革や革屑をゼラチン原料とすることができれば、皮革産業のコスト削減等に寄与するものと考え今回の検討を行った。なめした鹿革は、タンパク変性により生皮と同じ処理法ではゼラチン成分を抽出できないが、酸により加水分解することでゼラチン成分を抽出することができた。しかしながら、実用的なゼラチン原料として利用するには、品質や残留化学物質などの課題があることも明らかとなった。

1. 緒言

奈良県には武道具および印伝材料となる鹿革なめし産業が地場産業として存在しており、主に中国やニュージーランド産の鹿を原料として高品質の鹿白革を生産している。しかしながら、低品質の革や加工段階で発生する革屑などとして廃棄される割合が高く、その処理は皮革製造コストを押し上げる要因となっている。そこで、コストおよび廃棄物の削減を目的として、なめされた鹿革から工業的に利用可能なゼラチン成分を抽出する方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 革の分解法の検討

生皮は水分とともに高pHまたは低pH状態にするとコラーゲン組織がほぐれて膨潤することが知られている。伝統的なにかわ製造の工程では、生皮に石灰（水酸化カルシウム）粉末をまぶして高pH状態におき水を加えて加熱することによりコラーゲン分解物であるゼラチンを抽出することが行われてきた¹⁾。しかし、なめした革ではなめし剤に

よるコラーゲンタンパク変性作用により生皮と同じ方法ではゼラチン抽出ができない。そこで、変性したコラーゲンタンパクを何らかの方法で分解することが必要である。われわれは、なめした鹿革について高pHおよび低pHそれぞれの状態で膨潤あるいは加水分解の可能性を検索した。使用した試薬は、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウムおよび炭酸水素ナトリウムで、低pH条件ではリン酸および硫酸である。

各試薬の0.5から1%水溶液を調整し、2～5%(w/v)の細切した鹿革(5mm角)を加えて80℃から100℃にホットプレート上で加熱した。中和および水洗いの後、新たに水を加えて加熱抽出を試みた。抽出物にタンパク成分が含まれているかは、ビウレット法で確認した²⁾。

2.2 抽出条件の検索と回収率の測定

加水分解が可能な試薬を用い、ゼラチン成分抽出に適する試薬および温度等の条件検索を探るため、異なる加水分解試薬濃度および加熱時間に対する回収率を測定した。200mL三角フラスコ中に試薬水溶液100mL、鹿革10g(5mm角に細切したもの)を入れ、恒温槽中で100℃に加熱

表1. 鹿革の処理法とタンパク抽出の可否

分解試薬	炭酸Na(1%)	硫酸(0.5%)	リン酸(1%)	リン酸(1%)	リン酸(1%)	リン酸(1%)
鹿革(w/v%)	5	10	2	2	5	5
分解方法	100℃ 30分	100℃ 1時間	100℃ 30分	100℃ 1時間	100℃ 30分	80℃ 2.5時間
分解後の処理	ギ酸で中和	—	0.25%水酸化Ca水溶液に浸漬後ギ酸で中和	炭酸水素Naで中和	炭酸Naで中和	炭酸水素Naで中和
抽出方法	—	—	60℃ 6時間	加熱60℃ 6時間 残渣に水添加し 加熱80℃ 6時間	75℃ 7時間	75℃ 6時間
革の状態	加熱時に革収縮 その後変化なし	溶解し白濁	黄白色寒天状	ほぼ溶解し白濁	残渣を水酸化Ca水溶液に浸漬すると紙粘土状	ゼラチン状物質を回収
ゼラチン抽出	×	×	×	×	×	○

*1) ライフマテリアルグループ（現 繊維・毛皮革・高分子グループ）

した。試薬の濃度は0.2%、0.5%、1.0%、2.0%および3.0%で、加熱時間は30分、1時間、2時間、3時間および4時間である。最も回収率が良い抽出条件を用いて繰り返し試験を実施した。加水分解での溶出成分、抽出で得られるゼラチン成分回収率および残渣の重量を測定し、再現性を確認した。

2.3 ホルムアルデヒド含有量の測定

材料とした鹿なめし革はホルムアルデヒドなめしにより製造されており、抽出物にもホルムアルデヒドが含まれる可能性がある。今回、検討した抽出条件により得たゼラチン成分0.2gを水100mLに溶解し、アセチルアセトン法によりホルムアルデヒド濃度を測定した。比較対照として、鹿なめし革1.0gからの溶出量も測定した。

3. 結果および考察

3.1 革の分解試薬および方法

各条件での革処理方法とそれぞれのタンパク成分抽出の有無を表1に示す。試みた条件のうち、1%リン酸水溶液に鹿革を浸して加熱し、炭酸水素ナトリウムで中和のち抽出する条件でゼラチン状のタンパク成分の抽出ができ、これがコラーゲン分解物であることを後に確認をした。炭酸ナトリウムを用いた高pH条件下では革の分解がみられず、低pHでも硫酸では加熱分解の段階で革が溶解してしまい、コラーゲン分子が過剰に分解したものと推察された。リン酸による分解ではゼラチン状の物質を回収でき、濃度と加熱時間の調整により適当な分解が可能と判断した。分解後の処理についても検討を重ね、1.0%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和したのち70℃、3時間および100℃、3時間の2段階抽出を行うこととした。

表2. 試薬濃度、分解時間に対するゼラチン回収率

分解時間 (時間:分)	リン酸濃度(%)				
	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
0:30	-	-	-	-	17.7
1:00	-	-	11.1	13.4	19.2
2:00	-	9.4	26.7	11.2	-
3:00	1.1	14.7	19.1	-	-
4:00	5.6	-	-	-	-

(単位:%)

表3. 鹿革抽出成分の平均回収率(試験回数:5)

鹿革構成物	重量比(%)	標準偏差
水	17.5	-
分解後ろ液	34.8	1.8
70℃抽出物	11.5	0.4
100℃抽出物	22.1	0.8
残渣	11.7	1.4
合計	97.6	-

3.2 抽出時間および温度条件の検索

上の結果をふまえて分解試薬としてリン酸を用い、加熱分解における試薬濃度と分解時間を段階的に変化させて抽出物の回収率を測定した(表2)。実験した範囲では、リン酸濃度が1.0%、分解時間が2時間の場合に最も高い回収率を得ることがわかった。この条件を用いて5回の繰り返し実験を行い、各段階で測定した鹿革抽出物および残渣の量の平均および標準偏差を表3に示した。70℃と100℃の2回の抽出ともにはばらつきが小さく、良い再現性を示した。抽出物の性状は、70℃抽出ではやや白濁した液体で濃縮すると室温でやや軟らかいゼリー状になった。100℃抽出では黄色みのある白濁液であり、70℃のものと同様に濃縮することでゼリー状に固まった。いずれも室温では軟らかく、ゼラチン強度測定を行うことは困難と判断した。

3.3 抽出物のホルムアルデヒド濃度

70℃および100℃における抽出物0.2gあたり溶出したホルムアルデヒド濃度はそれぞれ260 μ gおよび153 μ gで、除去されないことが判明した。対照とした鹿革1gからの水100mLに対する溶出量は335 μ gであった。加熱してもなお高いホルムアルデヒド量を示したのは、皮のコラーゲンタンパクに存在する多種類の官能基と結合してなめし効果を発現していたホルムアルデヒドが、タンパク分解により遊離して抽出物中に残留したものと考えている。

4. 結言

なめした鹿革を原料とするゼラチン抽出技術の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) リン酸を用いた加熱分解でゼラチン抽出が可能である。
- (2) 抽出したゼラチンは室温で固まるものの軟らかく、コラーゲンタンパクの分解程度が大きいと考えられた。
- (3) 抽出物にはホルムアルデヒドが含まれる。

以上、今回の検討により、なめした鹿革からゼラチンを抽出することが可能であることが示された。しかしながら、実用化には課題があることも明らかとなった。

最後に、本研究の実施にあたりご協力いただきました奈良県毛皮革工場団地のみなさまに感謝いたします。

参考文献

- 1)安孫子義弘,にかわとゼラチン,日本にかわ・ゼラチン工業組合,1987
- 2)菅原潔,副島正美,蛋白質の定量法,学会出版センター,1990