

铬鞣皮渣脱铬及其在肉鸡饲养中的应用

邱文革

王守清 赵志恭

张建云

(张家口草原畜牧研究所, 张家口)(内蒙古农牧学院, 呼和浩特)(张家口农业专科学校)

摘要 本研究采用了物理、化学方法对铬鞣皮渣进行不同处理, 根据脱铬效果、蛋白回收率及工艺流程的实用性筛选出最理想脱铬方法。然后, 用脱铬皮渣溶解滤液和骨粉以 1:2(脱铬皮渣:骨粉;干物质计)制成含蛋白 42.6% 的脱铬皮渣骨粉, 饲喂罗曼肉鸡。通过饲养、代谢试验研究了铬鞣皮渣和脱铬皮渣骨粉的营养与经济价值。

结果表明:用 5%Ca(OH)₂ 对铬鞣皮渣进行 30 分钟煮沸处理是理想脱铬方法, 脱铬率达 99.99%, 蛋白回收率达 74.95%。脱铬皮渣骨粉可代替肉鸡饲料中的全部鱼粉(6%), 以代替鱼粉量的 60% 效果最好, 此时饲料成本低, 鸡增重快, 经济效益也高。铬鞣皮渣不经脱铬处理直接饲喂肉鸡, 其在饲料中含量为 3%(饲料此时铬含量为 230.81ppm)时, 即影响鸡的生长发育, 不仅增重慢, 且有 5.1% 的鸡出现铬中毒, 随着饲料中铬鞣皮渣的增多, 鸡所受危害加大。

关键词 铬鞣皮渣 铬 肉鸡

随着畜牧业的迅速发展, 蛋白质饲料日趋紧缺, 这已成为世界性问题, 开发非常规蛋白质饲料资源势在必行。皮渣工业的下脚料——铬鞣皮渣含 65%—80% 的蛋白质和一定量的其它营养物质, 而且该蛋白质中的氨基酸种类齐全, 含量丰富, 是一种优质的高蛋白饲料。但目前多被作为农肥使用或以垃圾弃置, 很少在畜牧业上应用。究其原因:一、铬鞣皮渣中含大量胶原蛋白, 致使畜禽对其消化吸收率较低;二、铬鞣皮渣中含铬 3%—4%, 长期饲喂, 会对畜禽的肝、肾、肺等内脏器官造成损害, 为此, 要使铬鞣皮渣饲料化, 必须考虑上述两个问题。所以, 本研究的目的在于:探索铬鞣皮渣脱铬的最佳方法, 研究脱铬前后铬鞣皮渣的营养与经济价值, 为合理利用铬鞣皮渣, 开发新的蛋白质饲料资源提供科学的理论依据。

1 材料与方 法

试验所用铬鞣皮渣来源于呼市皮革厂。整个试验由两部分组成。首先, 采用物理、化学方法对铬鞣皮渣进行不同处理, 从中筛选出最佳脱铬方法;之后, 分别用脱铬和未脱铬的皮渣产品代替肉鸡日粮中的鱼粉, 通过饲养、代谢试验评定其营养与经济价值。

1.1 铬鞣皮渣脱铬方法的筛选

关于毛皮进行铬鞣的机制, 目前普遍认为是分两个阶段进行的。首先, 通过吸附作用、铬鞣液进入皮组织内, 然后, 碱式铬盐与蛋白质发生化学反应, 使蛋白质的羧基进入铬络合物内界,

占据配位点,原来铬络合物内界的加成体被取代,从而复杂的铬络合物就和大分子的蛋白质结合在一起^[1]。现已研究表明,蛋白质的羧基以离子状态进入铬络合物内界,胶原和铬鞣剂的反应产物在 PH 值为 2—7 范围内较稳定,否则,络合物将受到破坏而生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,使革脱鞣^[2]。

基于上述原理,本研究采用不同类型、不同浓度的酸、碱溶液对铬鞣皮渣进行不同时间的浸泡和煮沸处理,以其产物中的铬残留量及蛋白回收率为指标,从中筛选出最佳脱铬方法。铬含量的测定采用二苯碳酰二肼比色法^[3],均以干物质为基础,其中,

$$\text{铬含量} = \frac{\text{相当于标准的微克数}(\mu\text{g})}{\text{称样重}(\text{g})} \quad (\text{ppm})$$

$$\text{脱铬率}(\%) = \frac{\text{铬鞣皮渣中铬含量} - \text{脱铬后皮渣中铬含量}}{\text{铬鞣皮渣中铬含量}} \times 100$$

1.1.1 浸泡处理的工艺、条件(表1)

1.1.2 煮沸处理的工艺、条件

将铬鞣皮渣和所用溶液按 1:5 的比例装入容器后,加热,煮沸时开始计时,一定时间后,停止加热,并趁热过滤,得到滤液即告完成。本研究在九种溶液、五个时间内进行筛选。九种溶液分别是:1%,2%硫酸溶液和 NaOH 溶液;2%,3%,5%,8%,10%的石灰溶液。时间分别是 10,20,30,40 和 50 分钟。

1.2 饲养试验

用所筛选出的最佳脱铬方法处理铬鞣皮渣,然后以其产品代替日粮中不同量的鱼粉,进行为期八周的肉鸡饲养试验。

将 490 只 1 日罗曼肉用雏随机分为五组,每组两个重复,分别采食以不同量脱铬或不脱铬皮渣产品代替等量鱼粉的配合饲料,饲料配方见表 2。在试验期内的第 4,8 周龄,分别进行两次代谢试验,测定氮代谢^[4]。

据生物统计方法^[5]对所得试验数据进行分析处理。

表1 浸泡处理的工艺条件(小时、%)

时 间	草酸浸泡	H_2SO_4 浸泡	NaOH 浸泡	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浸泡	2% H_2SO_4 浸泡 24 小时后, 3% NaOH 浸泡	2%草酸浸泡 24 小时后, 3% NaOH 浸泡
24	0	1	0.75	5	3	3
	2	2	1.5	8		
	0	3	3	10		
36	0	1	0.75	5	—	—
	2	2	1.5	8		
	0	3	3	10		
48	0	1	0.75	5	—	—
	2	2	1.5	8		
	0	3	3	10		

注: 1、上述试验均在室温、常压下进行,皮渣:水=1:5,间隔 4 小时搅拌 20 分钟。

2、浸泡后的皮渣均用水冲洗至 PH=7;风干后测铬。

表2 各组鸡饲料配方及营养成分%

组别	对照	TLM1 组	TLM2 组	DLBM1 组	DLBM2 组	组别	对照	TLM1 组	TLM2 组	DLBM1 组	DLBM2 组
玉米	59.5	59.5	59.9	60.5	60.4	磷酸氢钙	/	/	1.00	/	/
麸皮	2	3.4	4	/	/	蛋 AA(g/kg)	0.13	0.16	0.19	0.16	0.19
鱼粉	6	3	/	2.4	/	赖 AA(g/kg)	0.01	0.08	0.17	0.08	0.14
豆饼	24.5	25.1	24.0	25.5	27.7	ME(兆卡/kg)	2.93	2.94	2.94	2.94	2.93
麻饼	3.0	2.0	2.1	2.5	2.4	CP(%)	21.08	21.09	21.08	21.08	21.09
葵饼	1.5	/	/	3.0	2.0	Ca(%)	1.37	1.52	1.48	1.51	1.58
铬鞣皮渣	/	3	6	/	/	TP(%)	0.87	0.98	0.92	0.92	1.01
脱铬皮渣骨粉	/	/	/	3.65	6.0	蛋 AA(%)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
骨粉	0.50	3.63	2.63	1.33	1.13	赖 AA(%)	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09
石粉	0.63	/	/	0.80	/	铬测定值(ppm)	1.62	230.81	466.06	2.56	3.34
食盐	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37						

注: TLM—铬鞣皮渣(Tannery Leather Meal), DLBM—脱铬皮渣骨粉(Detannery Leather and bone Meal)

2 结果与分析

2.1 铬鞣皮渣脱铬工艺的筛选

2.1.1 各种脱铬处理的效果与分析

2.1.1.1 浸泡处理

结果见表3。由表可知,试验所用36种处理均有一定脱铬作用,以“2%草酸浸24小时后再用3%NaOH浸泡24小时”效果最好,脱铬率达85.27%,但此时铬残留量仍为5845.42ppm,远大于畜禽对铬的最大耐受量^[6],故用酸或碱浸泡处理难以使铬鞣皮渣中铬脱至满意水平。

造成该结果的原因在于:铬络合物内界中存在不同配位体,鞣皮时与胶原中的许多基团如羧基、氨基等形成配位键或电价键。酸或碱溶液对铬鞣皮渣进行浸泡时,即使阴离子与 Cr^{3+} 的结合能力较大,也只能结合上与胶原结合不牢的铬,导致脱铬不安全^[7]。

2.1.1.2 煮沸处理

由表4可知,本试验所设计的煮沸处理均有一定脱铬作用。以2%~10%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对铬鞣皮渣进行10—50分钟煮沸处理的效果较理想,所得物质的铬含量均小于或等于39.99ppm,在常规饲料铬的范围内^[8]。之所以如此,因为经酸、碱煮沸处理后,皮革中相邻肽键之间的交联键被破坏,使与 Cr^{3+} 结合能力最强的 OH^- 与之发生反应,生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,致使皮革退鞣;而水解后的蛋白质水解盐则溶于水溶液中,从而达到 Cr^{3+} 、蛋白分离的目的^[9]。但 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀仅在PH为7—11范围内稳定,否则呈溶解状态,而 H_2SO_4 、 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液对铬鞣皮渣进行煮沸处理后,仅 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使溶液PH保持在7—11范围内,且不溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又有一定吸附作用,因而脱铬效果良好。

表3 浸泡处理铬鞣皮渣结果分析 $n=6, \text{ppm}, \%$

方法	24 小时		36 小时		48 小时	
	铬残留量	脱铬率 (绝干基础)	铬残留量	脱铬率 (绝干基础)	铬残留量	脱铬率 (绝干基础)
1% H_2SO_4 浸泡	36261.27	8.57	31503.52	20.61	31420.18	20.82
2% H_2SO_4 浸泡	32971.75	16.91	30809.08	22.36	30491.63	23.16
3% H_2SO_4 浸泡	32880.48	17.14	30166.23	23.98	30114.65	24.11
2%草酸浸泡	16241.83	59.07	12150.62	69.38	11309.36	71.50
0.75%NaOH 浸泡	25928.2	34.66	15523.59	60.38	15126.77	61.88
1.5%NaOH 浸泡	16418.32	58.60	11749.83	70.39	11257.77	71.63
3%NaOH 浸泡	14075.19	64.53	11416.5	71.23	11039.52	72.18
5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浸泡	28217.85	28.89	26154.39	34.09	25654.39	35.35
8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浸泡	23404.43	41.02	22702.05	42.79	22281.43	43.85
10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浸泡	23575.16	40.09	22317.14	43.76	22217.97	44.01
2% H_2SO_4 浸泡 24 小时, 3%NaOH 浸泡	13479.96	66.03	/	/	/	/
2%草酸浸泡 24 小时, 3%NaOH 浸泡	5845.16	85.27	/	/	/	/

注: 铬鞣皮渣含铬 39681.97ppm。

表4 煮沸处理铬鞣皮渣结果分析 ($n=6$) ppm

方法	10 分		20 分		30 分		40 分		50 分	
	滤液 PH	铬含量	滤液 PH	铬含量	滤液 PH	铬含量	滤液 PH	铬含量	滤液 PH	铬含量
1% H_2SO_4 煮沸	1.5	25615.76	/	/	/	/	/	/	/	/
2% H_2SO_4 煮沸	1.2	26237.72	/	/	/	/	/	/	/	/
1%NaOH 煮沸	11.5	13601.19	/	/	/	/	/	/	/	/
2%NaOH 煮沸	11.9	16844.42	/	/	/	/	/	/	/	/
2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸	10.2	1.87	10.0	1.84	9.8	1.77	10.2	2.16	10.2	2.17
3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸	10.0	1.76	9.6	1.71	9.2	1.69	10.2	2.21	10.6	2.75
5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸	10.4	1.67	9.6	1.62	9.4	1.60	10.6	2.65	10.6	2.72
8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸	10.6	1.68	9.4	1.60	9.4	1.55	10.8	10.23	11.2	27.68
10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸	10.8	1.59	9.4	1.51	9.8	1.81	11.0	15.52	11.4	39.99

注: 铬鞣皮渣铬含量为 39681.97ppm; 2%—10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煮沸处理的脱铬率在 99.89%—99.99% 之间。

2.1.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液对铬鞣皮渣煮沸处理后的蛋白回收效果与分析

将铬鞣皮渣脱铬的目的在于利用其中的蛋白质。由于其中的主要组分角朊极易受酸、碱的破坏而分解, 且分解程度随酸、碱浓度及作用时间的不同而不同。所以, 当铬达到满意水平时, 应找到可最大限度回收皮渣蛋白的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浓度与处理时间。为此, 对用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理后的皮渣滤液进行了粗蛋白测定, 以蛋白回收率为指标, 筛选最佳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浓度与处理时间。结果见表 5。

表5 不同浓度、时间对蛋白回收率的影响(%)

方法	10分	20分	30分	40分	50分
2%Ca(OH) ₂ 煮沸	48.06±0.28	59.34±2.44	66.69±1.21	67.70±2.12	68.02±2.41
3%Ca(OH) ₂ 煮沸	55.37±0.88	65.91±1.43	69.63±0.67	69.95±3.59	70.08±0.89
5%Ca(OH) ₂ 煮沸	62.90±3.61	68.77±1.47	74.95±1.44	72.95±0.96	70.08±1.49
8%Ca(OH) ₂ 煮沸	65.22±2.72	70.07±1.20	71.99±3.54	66.26±2.04	62.89±1.80
10%Ca(OH) ₂ 煮沸	68.01±3.31	72.88±4.09	67.55±3.11	62.92±3.94	55.46±2.37

注:平均数±标准差;n=6

表6 鱼粉、铬鞣皮渣、脱铬皮渣及脱铬皮渣骨粉营养成分/%

营养成分	鱼粉	铬鞣皮渣	脱铬皮渣	脱铬皮渣骨粉
干物质	89.00	96.71	91.29	92.10
粗蛋白	60.50	72.69	75.01	42.63
粗脂肪	9.70	6.78	0.00	2.11
粗纤维	0.00	0.00	0.00	0.00
无氮浸出物	4.40	5.23	1.92	3.61
粗灰分	14.40	12.01	14.36	43.75
钙	3.21	2.28	11.74	20.22
磷	2.90	0.24	1.62	8.01
铬(ppm)	1.50	38681.97	1.60	1.27
赖氨酸	4.29	2.16	2.04	1.63
蛋氨酸	1.28	0.46	0.11	0.08
苏氨酸	0.31	1.09	0.83	0.76
胱氨酸	2.33	0.46	0.11	0.08
异亮氨酸	2.36	1.05	1.13	0.86
组氨酸	2.03	0.44	0.46	0.40
缬氨酸	2.68	1.64	1.67	1.30
亮氨酸	4.08	2.03	2.15	1.81
精氨酸	3.32	4.78	4.97	2.83
苯丙氨酸	2.18	1.35	1.79	1.30
酪氨酸	1.91	0.59	0.41	0.54
甘氨酸	3.59	13.79	16.32	7.42
丝氨酸	2.18	2.01	1.56	1.42
谷氨酸	6.96	6.15	7.13	4.55
丙氨酸	3.54	5.54	6.41	3.22
脯氨酸	7.15	8.29	8.02	3.16
天冬氨酸	5.03	3.40	1.19	1.28

方差分析表明:皮渣蛋白回收率不仅受Ca(OH)₂浓度、处理时间的影响(P<0.05),而且受二者互补效应影响更大(P<0.01),以Ca(OH)₂浓度为5%,处理时间30分钟时效果最好,蛋白回收率达74.95%。

综上所述,对铬鞣皮渣用5%Ca(OH)₂煮沸处理30分钟为最佳脱铬方法,所得产品不仅铬含量低,还含丰富的营养物质,见表6。小、中试验结果都表明,该法效果稳定,工艺简单,成本低,是最佳脱铬方法。但产品为液体,由于当时条件所限,并考虑到生产实际中推广应用的方便,便以骨粉作为载体,按滤液中干物质:骨粉=1:2的比例,对所得滤液进行吸附,制成含粗蛋白42.6%的脱铬皮渣骨粉(风干基础),以它代替饲料中不同的鱼粉,进行肉鸡饲养试验。脱铬皮渣骨粉的营养成分见表6。

2.2 饲养试验结果与分析

从平均日增重及饲料利用率(表7)可看出,DLBM1组最好,然后依次为对照组、DLBM2组、TLM1组和TLM2组。试验期内,TLM1与TLM2组分别出现5.1%、11.2%的铬中毒鸡,而其它组无。说明铬鞣皮渣对肉鸡饲料中鱼粉的代替量不能超过3%,否则影响鸡的生长发育。本试验中,脱铬皮渣骨粉代替肉鸡饲料中鱼粉的60%时效果最佳。

表7 试验期内各组生产水平

组别	初始平均 体重(g/只)	期末平均 体重(g/只)	平均日增 重(g/只、日)	平均采食 量(g/只、日)	平均料肉 比	铬中毒鸡 出现率(%)
对照组	43.10	1340.74	23.17±13.81	61.77±41.93 ^c	2.34	0
TLM1组	43.36	1178.24	20.27±13.02	51.67±33.21 ^b	2.42	5.10
TLM2组	42.86	1002.40	17.14±11.11	44.53±27.82 ^a	2.46	11.22
DLBM1组	43.20	1475.04	25.57±15.48	62.68±40.52 ^c	2.27	0
DLBM2组	42.86	1296.40	22.39±13.57	63.58±42.34 ^c	2.49	0

注:平均数±标准差;同列数角字母相同,差异不显著(P>0.05)。

2.3 代谢试验结果与分析(表8)

表8 蛋白质代谢情况(g/只、日、%)

周龄	项目	对照组	TLM1组	TLM2组	DLBM1组	DLBM2组
4	食入氮	11.55±1.69	10.53±2.01	8.25±2.26	11.36±0.97	11.42±1.06
	排出氮	6.09±0.11	5.83±0.12	4.83±0.34	5.65±0.17	6.06±0.25
	氮沉积	5.46±1.14	4.70±1.89	3.42±1.76	5.71±0.81	5.36±0.66
	氮沉积率	47.23±1.31 ^{ab}	44.63±2.4 ^{ab}	41.46±3.1 ^{abcd}	50.30±0.96 ^{ac}	46.95±1.27 ^{ab}
8	食入氮	26.09±2.34	23.60±3.87	19.98±4.06	25.64±1.98	26.75±2.16
	排出氮	14.75±1.58	15.11±2.42	13.27±2.86	13.78±1.83	17.00±1.81
	氮沉积	11.34±2.06	8.49±3.43	6.71±3.75	11.86±1.64	9.75±2.01
	氮沉积率	43.47±3.39 ^{ab}	35.95±4.7 ^{abc}	33.57±5.12 ^{abcd}	46.25±2.11 ^a	36.60±4.02 ^{abc}

注:平均数±标准差;同行数角字母相同,差异不显著(P>0.05)。

表9 经济效益分析

组别	试验期内 每鸡增重(kg)	售价 (元/kg)	平均每只 鸡收入(元)	饲料价格 (元/kg)	平均 料肉比	每增重1公 斤饲料费(元)	平均每只鸡 饲料成本(元)	除饲料成本 后收入(元/只)	比对照组 多盈利(%)
对照组	1.34	5.00	6.70	0.84	2.34	1.97	2.64	4.06	0
TLM1组	1.18	5.00	5.90	0.76	2.42	1.84	2.17	3.73	-8.13
TLM2组	1.10	5.00	5.00	0.78	2.46	1.92	1.92	3.08	-24.14
DLBM1组	1.48	5.00	7.40	0.82	2.27	1.86	2.75	4.65	14.53
DLBM2组	1.30	5.00	6.50	0.74	2.49	1.84	2.39	4.01	1.23

两次代谢试验中,各组间的氮沉积率差异显著,由高到低依次为 DLBM1组>鱼粉组>DLBM2组>TLM1组>TLM2组,与平均日增重结果一致,证明了饲养试验所得结论。

2.4 经济效益分析

从表9可看出,各组平均每只鸡盈利由多到少的顺序为 DLBM1组、DLBM2组、对照组、TLM1组和TLM2组,与对照相比,DLBM1组、DLBM2组分别比对照多盈利14.53%和1.23%;而TLM1组、TLM2组分别比对照组少获利8.13%和24.14%,可见,脱铬皮渣骨粉的经济价值远大于未脱铬的铬鞣皮渣。铬鞣皮渣代替鸡饲料中鱼粉的3%或6%时,也可获一定效益,但有铬中毒鸡出现,故不可取。

3 结 论

a. 用 5%Ca(OH)₂ 对铬鞣皮渣进行 30 分钟煮沸处理,脱铬率达 99.99%,蛋白回收率达 74.95%,是最佳脱铬方法。

b. 脱铬皮渣骨粉不仅含 42.60%的蛋白质和丰富的氨基酸,矿物质及其它营养成分,且制作工艺简单,易推广,成本低,是一种价廉物美的蛋白质饲料。

c. 脱铬皮渣骨粉可代替肉鸡饲料中的鱼粉;本研究中,替代量为 60%时不仅鸡的生长快,且能获得较高的经济效益,是最佳添加量。

d. 铬鞣皮渣不脱铬虽可被鸡部分消化吸收,但在饲料中占 3%(饲料铬含量为 230.81ppm)时,鸡的生长发育受阻。

参考文献

- 1 毛皮生产技术编写组,毛皮生产技术,轻工业出版社,1976.
- 2 成都工学院编著,毛皮工艺学,中国财政经济出版社,1981.
- 3 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,土壤和植物中微量元素的分析方法,科学出版社,1979.
- 4 杨诗兴主编,饲料营养价值评定方法,甘肃人民出版社,1982.
- 5 贵州农学院主编,生物统计附试验设计,农业出版社,1980.
- 6 National Research Council,Mineral Tolerance of Domestic Animal. Natl. Acad. Sci. Washington D. C. 1980.
- 7 李士英等,皮革科技,1987,2:22-23.
- 8 丁近勇译,饲料,1988,1:18-19.
- 9 Bataille,P. et al. JALCA. 1983,78,328-337.

A STUDY ON DETANNERY AND THE EFFECT ON BROILER CHICKENS OF TANNERY LEATHER SCRAPS

Wang Shouqing Zhao Zhigong

Qiou Wenge

(Department of Animal

Zhang Jianyun

(Zhang Jia Kou Institute of Science, Inner Mongolian College of Animal Husbandry and Agriculture, Zhang Jia Kou) (The Zhang Jia Kou School of Grass and and Animal science, lege of Animal Husbandry and Agriculture, Zhang Jia Kou) Hebei Province) Veterinary, Huhehot)

ABSTRACT

In this research, tannery leather scraps were processed by using physical and chemical methods. Through feeding and metabolic trails, nutritional and economic values of the tannery leather scraps, detannery leather and bone meal (DLBM) were investigated.

The results showed the optimum method of detannery was boiling tannery leather scraps with 5% Ca(OH)₂ for 30 minutes. The rate of detannery and protein recovery were 99.99% and 74.95% respectively. DLBM, a kind of good protein feeds, could substitute all fish meal in broiler's diet. Its most appropriate quantity in the broiler's diet was 60% in the study, then lower cost for feed, greater bodyweight gain and more economic benefit could be obtained.

(Key words: Tannery leather scraps, Chromium, Broiler chickens)

收稿日期 1991年2月1日