タチウオ魚鱗箔に関する研究—I. 生箔の一般成分について

太 田 冬 雄

(鹿児島大学水産学部)

Chemical Studies on Lustrous Particles in Epidermis of Hair-tail, *Trichiurus haumela*—I.

On the Chemical Constituents of Its Raw Particles

Fuyuo Ota

The lustrous particles in epidermis of hair-tail has been utilized as a principal source of pearl essence in making imitation pearl in Japan. In the process of refining the raw particles, first necessities, of course, will be to know the content and properties of impurities in the particles. But, little satisfactory analysis of the raw material was found out. Then, the writer attempted to investigate the chemical constituents of raw particles. In this paper, some peculiarities of them were reported. The results obtained were summarized as follows:

1) The particles contained considerable amount of ash and fat besides nitrogenous compounds which hold the greater part of moisture free particles.

3) The nitrogenous compounds of particles were almost insoluble in water and soluble in the solution of acid and alkali as in the case of guanine which was already identified as a chief constituent of particles. Most of the nitrogenous compounds of particles dissolved in both acidic and alkaline solution, were precipitated by the neutralization of the solution. Only a little common protein were present in the solution.

3) Phosphorus content of the extractives obtained with organic solvents, varied according to the sort of the solvent used for extraction and it was the largest in that of alcohol, though there was little difference in the amount of extractives.

4) The composition of ash of particles differed significantly that of common fish scale or fish bone. Namely, the ash of particles was rich in P and Mg, and relatively rich in S, Cl, Na, K, Ca, Fe and Al.

タチウオ魚体表面にある銀光沢の物質は、所謂魚鱗箔といわれ、本邦に於ける人造真珠の殆ど唯一の塗装液、即ちパールエッセンス（真珠精）の原料として利用され、その製品は輸出水産工芸品として、かなりの役割を果していることはすでに著明の事であるが、その製品の品質については、必ずしも十分に満足し得るものではない様に思われる。

元来人造真珠の製造は、魚鱗箔を原料とはするが、それを製品とするまでには、多くのデリケートな技術を要する故に、品質の向上は当然それらの総合された向上によつて達し得られる。因つて先ずその主体となる魚鱗箔そのものの品質が大きく関与することも又当然であろう。即ち原料生箔よりの精製が問題となるのであるが、従来よりその精製の主体は有機溶媒等の処理によつて、所謂比重差による粒子の分離を計るもので脱脂処理に主眼がおかれている様である。この事は生箔中に著しく多くの脂質を含む事実からして確かに要を得た方法であつて、殆ど精製の目的を達している様には思われるが、箔の光彩の本体がグアニンであるという事が広く認められているにしても、その精製が生箔より出発する以上、之の内容成分中の不純物と思われるものの性質含量等を知る事ができるならば、精製の為の処理条件にも何らかの示唆が与えられるであろうし、従つて又精製効果を更に高められるであろうと考えられる。しかるに従来の研究では他の魚種の鱗箔を含めての精製処理若しくは配合剤に関しては優れた成果を見るが¹⁾²⁾、成分的には精箔について、その本体は古くよりグアニンであるとされ、最近小幡等³⁾が之を確認している外は殆どなく、殊に生箔のそれについては甚だ少い⁴⁾。即ち本研究は上の様な観点から、魚鱗箔の精製処理に対する基礎資料としての生箔中の成分内容を明らかにすることを目的として始められたもので、本文では之に関する実験の一部として得られた生箔成分の一般的特徴について報告する。

実 験

I. 一般成分

昭和 24 年秋、昭和 25 年春及び秋産のタチウオより夫々採集した鱗箔を試料として一般分析を行った。試料はすべて約 40 メッシュの真鍮の金網で裏漉しして用いた。

結果は Table 1 に示す通りで之らの大略の値について見ると、生箔中の水分量は約 65~70 % で、魚肉

Table 1. Chemical constituents of raw lustrous particles

Date of Sampling	Moisture %	on moist free basis			
		Nitrogen %	Crude fat %	Ash %	Reducing matter % (as glucose)
Nov. 1949	70.29	21.41	26.36	12.10	3.63
April 1950	68.45	26.72	17.82	11.12	1.23
Oct. 1950	64.76	22.42	22.68	16.59	4.73

のそれよりも幾分少い。全窒素量は箔の主体成分をなすといわれるグアニンの存在から当然予想される様に魚肉や魚鱗等の如く蛋白質を主体とするものよりも遙かに多く、無水物に対し約 20~25 % である。

又脂肪は無水物中約 20~25 % が含まれ従来より箔中の主な不純物として特に精製の対象とされて来たことが諒解される。更に之らに次いで灰分が又少なくなく、約 10~15 % を占め外に酸分解で数%の還元糖を生成する物質が含まれている。従つて箔の所要成分をグアニンとする限り生箔中の不純物としては、当然脂質、及び灰分が重要な対象となるが、一方窒素化合物にしても勿論グアニンのみとは考えられぬし、事実上述の窒素量をグアニンとして換算した場合の組成上の不一致からしても一応検索の余地あることが窺われる。

II. 窒素成分の溶解性

魚鱗箔の主体成分をなすといわれるグアニンは、水、アンモニア水に難溶、有機溶媒に不溶、鉍酸、苛性アルカリには可溶、特にアルカリに溶け易いことが知られている。そこで生箔中の窒素成分の内容を推知する為に生箔の溶解性とその際の窒素の溶出量の関係について試験した。

即ち試料(昭和 25 年秋産)に 10 倍量の水、1N HCl 及び 1N NaOH を夫々加え、室温或は加熱状態で処理した場合の結果が Table 2 で、水には殆ど溶けないが、酸、アルカリには全窒素の約 80~90 % が溶出し、外観的溶解状態の点からもグアニンの溶解性と殆ど同様であつた。この際、酸、アルカリの溶解液

を PH 5.0 前後の酸度とすると、いずれの場合も共に多量の白色沈澱を生ずるが、之を窒素量の上から見ると溶出窒素量の大部分を占め、全窒素に対する割合から見ても鱗箔の窒素成分の主体がこの部分にあることが判る。之が従来魚鱗箔の主体をなすといわれるグアニンに相当するのであろう。且つ又酸度調整後の濾液中の窒素量はいずれの場合も殆ど同一で、この大部分は磷タングステン酸にて沈澱する窒素であつた。

尙別に一般的な蛋白質の存在を検したが殆ど陰性に近く、又熱水浸出液について柏田等の方法⁹⁾に従つてゼラチン定量を試みたが極微量に過ぎなかつた。故に生魚鱗箔も又、グアニンを主体とし外に若干の低分子

Table 2. Amount of nitrogenous compounds of particles dissolved in water, acidic and alkaline solution. (Total nitrogen in material: 7.72 %)

Solutions*	Nitrogen found in solution %	Nitrogen pptd. by neutralization of sol. %	Nitrogen pptd. by PTA** after neutralization %
Water, 10 min. at 100°C	0.99	0.04	0.65
" , 90 min. at 110°C	1.48	0.05	0.69
1 N NaOH, 10min. at 20°C	7.23	6.32	0.67
1 N HCl, 10min. at 20°C	2.38	1.49	0.58
" 10min. at 100°C	5.96	5.17	0.56

* 100cc of each solution was added to 10g raw material.

** Phosphotungstic acid containing hydrochloric acid

の含窒素物を含むことが推察される。

Ⅲ. 脂質の磷含量

生魚鱗箔中の脂質は、含量の上からは窒素に次いで多く、既述せる如く、精製上の最も大きな対象物とされている。そこでこの脂質の性状に対する予備的な一つの認識を得る為にこの中の磷含量から磷脂体の存在を推定すべく試みた。即ち試料(昭和 25 年秋産)を数日間減圧乾燥(硫酸)して殆ど無水物としてより、エーテル、アセトン、アルコール等にて夫々温抽出し、各抽出物中の磷量を Allen 法の改良法¹⁰⁾で定量した。その結果は Table 3 の通りで、抽出物の量は各溶剤によつて殆ど差はないが、その磷含量は著しく異なり、アルコール抽出の場合に最も高く、之を常法に従つて磷脂体に換算すると抽出物中に 6 %前後含有されていることになる。従つて脂質も又単純ではない様に思われる。

Table 3. Phosphorus content of extractives of raw particles

Solvents	Extractives in raw material %	Phosphorus in extractives % (P)	Phospholipids in extractives % (P×26)
Ether	9.22	0.091	2.37
Aceton	9.84	0.168	4.38
Alcohol	10.05	0.239	5.69
Ether and acetone	10.76	0.178	4.64
Ether, acetone and alcohol	11.45	0.248	6.47

Ⅳ. 無機成分

生魚鱗箔中には、不純物として脂質に次いで多量の灰分を含む。この組成を知る為に昭和 25 年春及び秋産の試料を用い、常法の如く灰化後之を稀硝酸にて処理し、不溶物を砂分として除き溶解液中の各成分を夫々次の方法に依つて分析した。即ち鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及び磷酸は、塩基性醋酸

塩に依る分離定量法カリは亜硝酸コバルトソーダ法⁷⁾ ナトリウムはピロアンチモン酸カリ法⁸⁾ に改良を加え、又硫酸はクロム酸バリウム法⁹⁾、塩素は常法によった。

その結果は Table 4 に示す如くで、総括的に見て、通常の魚骨、魚鱗の場合¹⁰⁾ とは大部異っている。即

Table 4. Composition of ash of raw lustrous particles

Date	Ash in material %	in soluble ash %	Composition of soluble ash (%)								
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
April, 1950	3.56	0.29	2.86	4.83	6.85	17.35	14.35	16.79	26.40	10.94	9.31
Oct., 1950	5.66	0.69	3.47	5.39	5.58	21.20	11.96	16.02	31.91	6.92	5.56

ち灰分量の相異は勿論であるがその組成一般の魚骨、魚鱗では灰分の殆ど全部が磷酸と石灰で占められているに反し、鱗箔の場合では磷酸とマグネシウムが主体をなし、石灰はマグネシウムに比し遙かに少なく外に、鉄、アルミ、ナトリウム、カリ等の金属及び、硫酸、塩素等の酸根の比較的多い事も特徴的といえる。

総 括

タチウオ生魚鱗箔の一般的成分内容を知る為の実験を行い、次の結果を得た。

- 1). 魚鱗生箔の主体成分は窒素で、外に比較的多量の脂質及び灰分を含んでいる。
- 2). 生箔中の窒素成分は、水には殆ど溶けないが氫酸、苛性アルカリに殆ど溶解し、然もその大部分は溶解液の中和によって沈澱し箔の主体をなしている。生箔にはこれ以外に若干の含窒素物を含むが、蛋白質は極めて少ない。
- 3). 生箔中の脂質量は抽出溶剤の種類による差は殆どないが、その燐含量は著しく相異しアルコール抽出物に於て最も多く、燐脂体様物質の存在が推定される。
- 4). 生箔中の灰分の主体は、磷酸及びマグネシウムで石灰は少なく、外に比較的多量の鉄、アルミニウム、ナトリウム、カリ等の金属及び硫酸、塩素を含み、普通の魚鱗、魚骨のそれとは異っている。

終りに、本実験に用いた試料に関し、特別の御援助を賜わった日魯漁業下関支社の小笠原支社長、津野販売課長及び吉松英一の諸氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 宝来利一：水研誌., **22**, 320—303 (1926) ; **23**, 56 (1927) ; **25**, 247—248 (1929).
- 2) N.M. CARTER: Fish. Res. Bd. Can. Prog. Repts. Pac., **55**, 18 (1943).
- 3) 小幡彌太郎, 五十嵐久尙, 石田昌男: 日水誌., **16**, 141—144 (1950).
- 4) 貴志純治, 加藤慎作: 大阪府総合科学技術委員会報告 (1950).
- 5) 柏田研一, 柿本大壺: 日水誌., **18**, 203—207 (1952).
- 6) 中村道德: 農化., **24**, 1—5 (1950).
- 7) L. V. WILCOX: J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 136—138 (1937).
- 8) M. D. ROURKE: J. Biol. Chem., **78** 337—344 (1928).
- 9) 奥野久輝: “化学実験学”, 10巻, 河出書房, 東京, (1943), PP. 336—337.
- 10) 島田清, 金田敬: 日水誌., **5**, 311—312 (1936).