

## 魚鱗箔採製に関する二、三の実験\*

上 田 正・長 親 志・村里隆司・松沢定五郎

On Some Experiments for Preparing Pearl Essence\*

By

Tadashi UEDA, Chikashi OSA, Takashi MURASATO  
and Jōgorō MATSUZAWA

Since the chemi-pearl have been introduced, the applications of pearl essence are limited to the lustrous agents for higher grades of imitation pearl, pearl celluloid, acryl resin and others, but for the ordinaty grades of them [except acryl resin] they give way to the chemi-pearl.

The preparing methods in Japan are as follows,

- a) Cutlas fish are only processed to prepare pearl essence for practical easiness.
- b) Scrub off the surface film of the fish with blunt knife. The scrubbed mass contain about 20—30 % of crystal guanine.
- c) The scrubbed mass are mixed with 10 % of petroleum, and stored at low temperature to receive the next process.
- d) The mass are stirred in 4 times in volume of petroleum to separate the crystal guanine into the liquor.
- e) Then the petroleum solution of guanine is fractioned from the mass to refine the pearl essence. The separation of guanine are repeated 6—7 times to the state that the mass separate guanine no more practically. So the residue is usually rejected as waste, yet it contains 5 % of crystal guanine.
- f) The further process, refining methods are practised as other countries, i. e. removing fish oil and impurities, and kneading the refined materials into concentrated cellulose solution to finish the cellulose lacquer of pearl essence. In a final yield in commerce, congregation of crystal guanine particles occurs often in the storage, and about 10 % of the yield are unable to use.

In this paper following details are discussed from the data of the experiments.

(1) Preserving method for the scrubbed mass: Cutlas fish are caught only in their fishing season. This nesseciates to store the scrubbed mass to prepare all the

---

※ 水産講習所研究業績 第306号, 1960月2月11日 受理.  
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 306.  
Received Feb. 11, 1960.

year round. The mass are usually stored at 0°C. This preserving method makes the yield from them inferior when stored for more than 1 month, so the other methods are researched.

In applying the preserving agents, it is profitable to use KCNS or the agents which dissolve proteins, and unfit to use Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or the agents which precipitate protein, for the latter make the separation difficult and the separated pearl essence lusterless (See table 1, 2).

(2) Separating method of crystal guanine from the waste: Following process is devised to separate 3 % of crystal guanine from the residue. The residue are diluted to twice times with water, and warmed to about 60°C. This digests the tissue, which entangles the guanine, to make it separable. The digested material is dehydrated to about 59 % of moisture. From them it is possible to separate guanine by stirring in petroleum. In case the moisture of them is more than that, the percentage of separated guanine becomes lower, and in case of less moisture, the percentage becomes higher, but the yield holds so much impurities which are unfit for refine (See table 5).

(3) Congregational reaction of guanine particles in cellulose lacquer of pearl essence: The origin of this reaction is researched. In the unadequately refined yield the reaction occurs, and no reaction in well refined one. To the well refined one black matters, which are separated from the course of refining process, are mixed to store, then the reaction occurs. Therefore the reaction, at least, owes partly to the black substances (melanoids) (See table 6).

## 諸 言

わが国における魚鱗箔の利用はケミパールが市販されるようになって以来、従来の広範な利用面は局限されて来たが横造真珠、セルロイド真珠素地などの高級品、またアクリル樹脂その他の真珠光沢剤として利用されている。

わが国で行なわれている魚鱗箔採製方法はつきに示すとおりである。

- a) 原料は“たちうお”を専ら使用している。
- b) 鈍刀をもって魚体表面を削り取る。このものは結晶グアニンを 20~30 % 含む。(通常親箔という。)
- c) 親箔には揮発油 10 % を混和し、低温貯蔵を行なう。
- d) 親箔を 3~4 倍容の揮発油中に攪拌し結晶グアニンを油層に分散懸遊させる。揮発油分散は 6~7 回繰返すと、実際的には結晶グアニンは分散しなくなる。然しこの残渣中にはなお約 5 % の結晶グアニンを含有する。
- e) 懸遊液より結晶グアニンを分取し、精製する。

外国において行なわれる方法は、原料に“たちうお”用いず、にしんその他を用いている。その方法は：

- f) 魚体の鱗を水中に剥ぎ落とし、かつ攪拌して水層に分散する結晶グアニンを捕集する。
- g) 爾後の精製過程には日本法と大差がらう。すなわち魚油、その他の不純物を除去し、セルロイド溶液中に混合、練り合わせてセル箔にする。

市販セル箔(ドーブス)は時日の経過とともに凝集反応を起し、その約 10 % は粗粒となって使用耐えないものとなることがしばしばである。

われわれは上記の中で、親箔の貯蔵、残渣よりグアニンの分離、セル箔中のグアニンの凝集反応、につき若干の簡易な試験を行なった。

## 1. 原料（親箔）の貯蔵

親箔の変性は著しく速かである。“たちうお”は他魚と同様に漁期があるのでこれを貯蔵する必要がある。普通親箔を0°Cに貯蔵する方法をとっている。この方法の場合には1ヵ月もするとその精製箔はかなり品質のおとるものとなる。そのため貯蔵剤を用いて貯蔵期間を延長することの可能性を検討した。

## 実験—I

実験に供した試料は“たちうお”魚体より削り落した得た親箔を使用し、貯蔵剤は第一表に示した、蛋白

Table 1. Observation on the scrubbed mass, preserved with various reagents.

Preservatives.	States of the mass.	Pearl-essence, separated.
—	Spoiled slightly on the 2nd day.	Separable for 25 days.
KCNS(10%)	Good for 2 months or more.	Separable for 2 months or more.
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%)	Good.	Separable for 2 months or more.
NaCl(20%)	Unspoiled for 2 months.	Separable for 2 months or more, but the separated amount are much decreased.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18%)	"	"
Salicylic acid	"	Separable for 2 months or more, but the yield holds more impurities.
Acetic acid	"	"
NH <sub>4</sub> OH(36%)	Good.	Separable for 2 months or more, the yield are the most lustrous.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (15%)	Unspoiled for 2 months or more.	Pearl-essence is deformed partly.
Formaldehyde (5%)	"	Pearl-essence, separated, is no lustrous.

Table 2. Observation on the aqueous suspensoids of crude pearl-essence.

Preserving agents.		State of the suspensoid.	Preserving agents.		State of the suspensoid.
Name	%		Name	%	
NaCl	5	Cloudy precipitates occur to disappear the luster.	KCNS	4	Unchanged for 6 days.
"	10		"	6	" 10 days or more.
"	20		"	6	" 60 days.
"	20	"	"	6	" 90 days.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	"	"	6	" 101 days.
"	10	"	Toluol	1 drop	" 6 days.
"	20	"	NH <sub>4</sub> OH(36%)	10	" 7 days.
Salicylic acid	0.5	"	"	50	" 15 days or more.
"	1	"	Acetic acid	5	Unchanged for 7 days, but changed blackish in colour at 15 days.
"	3	"	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	Its luster disappears at all in a day.
Arcenic acid	0.1	Unchanged for 10 days.	"	10	"
"	0.2	"	"	15	"
"	0.3	"			
KCNS	1	Unchanged for 5 days.			
"	2	" 5 days.			

質を溶解するもの、またそれを固定するものなど9種に亘り試用し、時日の経過とともに試料の腐敗臭の有無、およびグアニンの抽出状況を観察した。

第2表に試用せる試料は、“まえそ”魚鱗箔原料の水懸遊液である。一般に魚鱗箔原料の水懸遊液は最も変性し易いものである。第1表、第2表の何れも、添加貯蔵剤が含有蛋白質に与える作用そのままが貯蔵剤としての良否を決定している。すなわち蛋白質を沈澱または固定する作用のある貯蔵剤は、魚鱗箔の収率、および光沢をともに害し、溶解するかまたは沈澱させない貯蔵剤は良い成績を挙げている。特に  $\text{NH}_4\text{OH}$  KCNS は良好結果を示している。

### 実験Ⅱ

上記のごとく良好結果を示した KCNS について、さらに検討するため、“まえそ”魚鱗箔原料の水懸遊液を試料として試験を行なった。KCNS を試料 200 g に対して、それぞれ 1, 2, 4……g と第3表に示す如く試用し、懸遊液および結晶グアニンの状態を観察した。

Table 3. Observation on the aqueous suspensoids of pearl essence by KCNS solution (Fish used *Saurida undosquamis*.)

Weight of sample. (g)	Weight of KCNS. (g)	A state of the suspensoid for storing days.														
		1 day		2 days		3 days		4 days		5 days		16 days		21 days		
		L	S	L	S	L	S	L	S	L	S	L	S	L	S	
200	0	-	+	-	+	-	+									
200	1	+	+	-	+	-	+									
200	2	+	-	-	+	-	+									
200	4	+	-	-	+	-	+									
200	8	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	-	+
200	15	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
200	20	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+

(L……luster, S……stink.)

なお“こいち”魚鱗箔原料の水懸遊液に7% (重量比) のKCNS を添加し、これを放置し、懸遊液および結晶グアニンの状態を観察した。

Table 4. Observation on the aqueous suspensoids of crude pearl essence by 7% KCNS solution.

No.	KCNS (%)	A state of suspensoid.
1	7	Unchanged for 60 days.
2	7	Unchanged for 2.5 years.

第3表、第4表においては、水分散の方法にて得られる魚鱗箔原料の水懸遊液では、KCNS 7% (重量比) を添加すればかなり貯蔵期間を長くした良質の箔を得る。

## 2. 残渣より結晶グアニンの分離

前述のごとく、親箔より結晶グアニンを抽出した、残渣中にはなおも5%のグアニンを含有している。普通これは廃棄されている。この残渣から結晶グアニンを再抽出する方法を次記のごとく考案した。

### I 予備処理

残渣中には魚体から削り落された、かなり大片の皮組織が多量混入しており、そのままの状態では揮発油抽出を行なっても魚鱗箔の分散量は極めて少ない。まづ予備処理として、残渣に2倍量の温湯（50～60°C）を加え静かに攪拌を続ける。この間温度に低下しないようにする。

1～2時間、経過すると残渣は完全に泥状物となってくる。この泥状物を遠心脱水または乾燥などにより脱水を行なう。脱水の適度については後述する。この予備処理の効果についてはつぎの利点が考えられる。

1. 適温における加水、攪拌は皮をゼラチン化せしめまたその他の蛋白質の自己消化を促し、また含有魚鱗箔の表面を清浄にして親油性を増大させる。
2. 大片の皮組織などの折れ曲った部分に存在する魚鱗箔は遊離され揮発油と接触を促す。

## II 抽出時の最適水分量

予備処理を終った材料は脱水を行ない、最適水分量にして揮発油抽出を行なう。

揮発油抽出においては、魚鱗箔と蛋白質様不純物とは全く逆な動きをする。すなわち魚鱗箔は油層に、不純物は残渣中に残る。しかし残渣中の水分量が過度に少なくなると、不純物が油層に移行してくる。また水分量の過度に多い場合等には箔と揮発油との接触が妨害される。

予備処理を終った材料中の水分量と箔抽出量との関係は第5表に示す。

Table 5. The relation between the moisture of the dehydrated material and the yield of crude pearl essence from it (Sample was residue of oiled crude pearl essence.).

No.	Weight of sample. (g)	Moisture. (%)	Weight of extract. (g)	Yield. (%)	Yield. (%) (after water-wash.)	Impurity. (%)
1	1000	73.5	50	5.0	3.6	1.4
2	630	59.0	40	6.3	4.1	2.2
3	610	48.8	35	5.7	2.5	3.2
4	630	43.0	31	4.9	2.6	2.3
5	684	33.5	36.5	5.3	2.5	2.8
6	1260	19.5	94.5	7.5	2.4	5.1
7	1290	15.6	99.5	7.7	3.6	4.1

第5表の結果より最適水分量を求めると59%となる。水分量73.5%においては、水洗除去可能である、不純物（主として melanoid）の混入は少ないが、魚鱗箔の収率は低い値を示す。20%以下の水分量の場合には不純物の混入が増大し、爾後の工程にも悪影響をおよぼす。

## 3. セル箔中のグアニンの凝集反応

前述のごとく精製された結晶グアニンは、普通セル箔として市販保存、あるいは直ちに使用されている。この間にセル箔中の結晶グアニンは、互に附着し、粗粒となる、すなわち凝集反応を起すことがある。このものは再び溶剤を用いて分散を行なっても、分散を起さず、光沢はなくなる。セル箔中10%程度のものが凝集して粗粒を形成することはしばしばである。

### I 不純物の大別

揮発油抽出された魚鱗箔より精製パールエッセンスに至る間に除かれる不純物としてはつぎに示すものに大別される。

1. 水洗により除かれる黒色物 (melanoid 系)。
2. ソープレスソープ洗浄により除かれる、白色物。
3. 砂粒。
4. 魚油。

この中で砂粒、魚油は洗浄時の揮発油再分散に完全に除かれる。

黒色物、白色物の残存が精製パールエッセンス（セル箔）に、どのような影響をおよぼすかを、“たちうお”魚鱗箔（精製されたもの）を用いて試験した。

## 実 験

精製魚鱗箔（たちうお）に、水洗工程中は得た黒色物、または白色物を混入し、セルロイド液にて練り合わせ、セル箔とし 15 日間の貯蔵後にその分散試験を行なった。試料 3.00g を 500 cc 容メスシリンダーにとり、これを醋酸ブチルで稀積分散させ底に沈降した粗粒を測定した。その結果は第 6 表に示す通りであった。

Table 6. The relation of dispersion and impurity.

Refined pearl essence (g)	Wt. of material, mixed with :		Unseparable matters.	
	Black impurity (g)	White impurity (g)	Weight (g)	Wt. of %
3.00	0	0	0.0128	0.43
3.00	0.04	0	0.0546	1.82
3.00	0.20	0	0.0655	2.18
3.00	0.05	0.05	0.0343	1.14
3.00	0	0.10	0.0149	0.49

Refined pearl-essence and black impurity (separated from the course of the refining) or white substance (separated from the process of soapless-soap washing) are kneaded thoroughly in cellulose lacquer and stored 15 days. The mixed and stored mass are cautiously separated crystal guanine from them by butyl-acetate, and the unseparable residue are determined.

第 6 表から、白色物は殆んど粗粒生成の原因とならず、黒色物は粗粒生成の一要因となっていると考えられる。粗粒の形成を避けるには抽出時における黒色物の混入はできるだけ防ぎ、混入したそれらは精製工程にて完全に除く必要がある。

## 要 約

1. 親箔貯蔵法。貯蔵剤を適用する場合は KCNS あるいは蛋白質溶解性の貯蔵剤を利用すると良好結果が得られる。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは蛋白質沈澱性の貯蔵剤は不適當である。これはグアニンの分離を困難にし、かつその光沢を損ずるためである。

2. 残渣よりグアニンの分離。次の方法によれば残渣からさらに約 3% のグアニンを分離し得る。すなわち、残渣を水で 2 倍に稀釈し、加温し 60°C 前後に保つ。グアニンを包被した組織が溶解、消化して、グアニンを遊離する。これを脱水して水分量を 59% 付近にして揮発油中に攪拌するとグアニンは分離し得る。水分量がより以上の場合にはグアニンの分離量が低下し、またより以下の場合には、その分離量は増加するが、不純物の混入量が増大し爾後の精製を困難にする。

3. セル箔中のグアニンの凝集反応。この反応は、よく精製されたセル箔中には起らない事実がある。精製不十分のものに起る、また精製品中に、その精製途中に分離した黒色物 (melanoid) を添加するとこの反応は起る。したがって melanoid 類が少なくとも凝集反応の一要因と考えられる。

## 文 献

1. DONALD, K. & TRESSLER, PH. D. : 1923. Marine products of Commerce.
2. 宝来 利一: 水産工芸.