

ノート

フィッシュグリューの分析について

井上昭朗

1. 諸 言

関税率表税番 35・03 には 1.ゼラチン及びにかわ , 2 . 魚膠及びアイシングラス 3.その他のもの , に分けられている。税率についても 1.は基本 25% (協定写真用ゼラチン 9% , その他のもの 23%) 2 は基本 10% (協定 8%), 3 . は基本 20% (協定 16%) と異なった税率が決められている。

アニマルグリューもフィッシュグリューも同じ蛋白質であり , 簡単に区別出来ない。

今回フィッシュグリューの輸入に際し分析を行ない色々検討したので報告する。

2. フィッシュグリューについて

魚から取れるグリューには次の 2 種類がある。

- (1) 魚のうきぶくろから取れるアイシングラス (フィッシュゼラチン)
- (2) 魚 (たら , さけ , さめ等の) 頭部 , 皮 , 骨より取れるフィッシュグリュー (狹義の)

(1)のアイシングラスは最高級品で魚(主としてちょうどざめ)のうきぶくろを切開き , 延ばして調整する。冷水中で軟化させプレスロールでうすいシートに引き延ばしたものである。フレーク状又は切片として使われている。主要途はぶどう酒や , 飲料の清澄剤である。加水分解することにより(2)のフィッシュグリューとなる

(2)のフィッシュグリューは , 水で , 魚の頭部 , 皮 , 骨より , 塩類 , 血液 , その他の汚物を除くために洗浄し , その後 , 大きななべを用い温水で煮て抽出する。この際圧力がま等も使われる。抽出液は油脂等を分離させるために静置後除去し , 過酸化物又は二酸化硫黄で漂白し , 濾過 , 濃縮して市販される。

このフッシュグリューの用途は写真製版用 , 光学用の目盛付用である。

最近はプラスチック (ビニールアルコール系) のものが同用途に使用され , フィッシュグリューの使用は減少する傾向がある。

現在は動物の飼料として用いられるフィッシュミール及びフィッシュソルブルの副産物として製造されている。

3. アニマルグリューとフッシュグリューとの区別について

次の各分析を行った。

- (1) 水分
試料約 5g 使用 6 cm 平底はかりびん (JIS) で電気定温乾燥器で 105 度で乾燥減量を水分とする。
- (2) 灰分
試料 2g をルツボで炭化後 850 度電気炉で灰化する。
- (3) N%
試料 0.1g をセミクロケルダール法で定量した。
- (4) 粘度
レッドウッド粘度計で 20 , 50 度で測定を行なった。10% 溶液を使用した。
- (5) ゲル化温度
試験管に試料 5 ml を入れ , 温度計を試験管中に入れ , 氷を入れたビーカー中に浸し , 温度計を時々引き上げて試験管が一しょに持てる温度をゲル化温度とする。

4. 分析結果

表 1 のとおりであった。

- (1) 水分はアニマルグリューが乾燥固体で市販されているのに反し輸入品は 50% 国産品は 65% の水分を含んでいる濃縮液として市販されている。
- (2) 灰分
通常 1 % 前後の灰分を含んでいることがわかる。3 % 以上のときは無機添加剤を含むと考えられる (JISK · 6503 参照) 。通常の灰分は photo engraving glue (39-Y-3486) にみられる如く Mg , Ca , P , を主体としたものであり , Fish glue (44 - T - 418), norland photo-engraving glue (44 - T - 417) にみられるように Na , B , Si が灰分の主体である場合は , 硅酸塩 , 硼酸塩が添加され

ているものと認められる。

通常は防腐剤及び賦香剤は添加されているが少量である。

Table 1 Fish glue 及び animal glue 分析結果

| 品名 | 水分% | 灰分% (固形分 割合) | 粘度 20°C | レッド ワット 30°C 温度 | ゲル化 融点 ℃ | pH | 灰分の発光分類分析 | | N % |
|---|-------|--------------------|------------|--------------------------|----------------|--------|---|----|-------|
| | | | | | | | ゲル化 融点 ℃ | pH | |
| 1 Fish glue 44-T-418 | 52.16 | 7.23 | 52.35 | 37.5 | 3 | 7.6.0 | # Na, B, Si, + Mn, Fe, Al, Cu, Ca, K tr P, Mg, Pb | | 16.45 |
| 2 44-T-417 norland photoengraving glue | 49.52 | 9.56 | 53.60 | 37.6 | 2 | 9.5.8 | # Na, B, Si, + Mn, Fe, Al, Cu, Ca, K tr P, Mg, Pb, | | 16.19 |
| 3 Ki kuchi F B glue | 65.13 | 1.10 | 38.3 | 31.4 | -5 | 2.6.0 | # Na, + B, P, Fe, Mg, Sn, Cu, Ca tr Si, Pb | | 16.62 |
| 4 Kikuchi G B glue | 64.81 | 1.35 | 45.8 | 32.7 | 12 | 17.6.1 | # Na, Ca, + Mg + K, Cu, Fe tr Si, B, P, Sn | | 17.07 |
| 5 photoengraving glue 39-Y-3486 | 51.6 | 1.03 | - | - | 1.2 | - | # Mg + Na, Cu, P, | | - |

Table 2 JISK6503 ニカワ及び工業用ゼラチン

| | ニカワ | | | | | ゼラチン | | | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1種 以下 | 2種 以下 | 3種 以下 | 4種 以下 | 5種 以下 | 1種 以下 | 2種 以下 | 3種 以下 | 4種 以下 | 5種 以下 |
| 水 分 % | 17 以下 | 17 以下 | 17 以下 | 17 以下 | 17 以下 | 16 以下 | 16 以下 | 16 以下 | 16 以下 | 16 以下 |
| 粘 度 m.p. | 60 以上 | 50 以上 | 40 以上 | 30 以上 | 20 以上 | 110 以上 | 95 以上 | 80 以上 | 65 以上 | 50 以上 |
| ゼリーア强度 g | 240 以上 | 190 以上 | 140 以上 | 90 以上 | 40 以上 | 480 以上 | 400 以上 | 320 以上 | 240 以上 | 160 以上 |
| 灰 分 % | 4 以下 | 4 以下 | 4 以下 | 4 以下 | 4 以下 | 2 以下 | 2 以下 | 2 以下 | 2 以下 | 2 以下 |
| 油 脂 分 % | 1 以下 | 1 以下 | 1 以下 | 1 以下 | 1 以下 | 0.5 以下 | 0.5 以下 | 0.5 以下 | 0.5 以下 | 0.5 以下 |
| 不 溶 解 分 % | 0.5 以下 |

(3) 粘度

10%溶液で測定したが、粘度は分子量に比例した値を示すと考えられるが、原料、製造方法によって異なる値を示すことは考えられる。

文献のアニマルグリューと比較した場合はかなり低い値を示しているが、実験において比較した Kikuchi GB glue とは差がほとんど認められない。

Table 3 Animal glue 分析値 (理科事典 平凡社)

| | 品名 | mp | Setting point | 粘度sec | ゼリー強度 |
|---|--------------|---------|---------------|--------------|-------|
| 1 | ネルソン(ウシ) | 31.5 °C | 26 °C | ドラッグ 60.4 | 340 g |
| 2 | D G F(ウシ) | 33 | 27 | 55.3 | 339 |
| 3 | ウインターツール(ウシ) | 34 | 28 | 73.5 | 314 |
| 4 | 国産 1(ウシ) | 34 | 28 | 55 | 320 |
| 5 | 国産 2(ウシ) | 34 | 28.4 | 112.5 | 515 |
| 6 | 鯨皮ゼラチン | 31.8 | 26.4 | 187.6 | 697 |
| 7 | 鮫皮ゼラチン | 29.5 | 23.3 | 47.6 | 237 |

(4) ゲル化温度、(及び melting point)

種々の測定方法があるが、簡単な上記方法を選んだ。

ゲル化温度はアニマルグリューが 10 附近にあるのに反しフィッシュグリューは 0 附近を示している。

測定は 10%溶液でおこなったが、上記方法では良好な測定が出来なく原液(国産 65%, 輸入 50%水分)で測定を行なった。

濃度が濃い場合は水分量には余り影響がないと考えられる。

melting point は上記温度より約 5 高い温度を示した。

(5) N%

N%もアニマルグリューとフィッシュグリューで差が認められる値を示さなかった。

5. 考察

グリューの純すいなもの即ちゼラチンは殆んど全くグルチンである。グルチンは卵白に似た組成を有する蛋白質で C50%, H6.5%, N19.5%, S0.6%, O25.4% である通常の蛋白に比べ S の含有が少ない。

グリューと他の蛋白質との区別については局法 C-882 ゼラチンの項にもあるように、重クロム酸カリ溶液を加え日光下で沈澱を生じ、暗所では沈澱を生じないこと及び試料の 0.02%溶液はタンニン酸溶液で混濁を生じる。

1%水溶液に三酸化クロム又はピクリン酸を沈澱を生ずる。ピューレット反応は暗紫色である以上の点より他の蛋白質と区別がつき。

フィッシュグリューとアニマルグリューはゲル化温度(凝固点)で区別がつく、フィッシュグリューは 0 附近、アニマルグリューは 10 附近である。

その他赤外スペクトルは一般蛋白及びアニマル、フィッシュとも同一で区別はつけられなかった。

ノート フィッシュグリューに分析について

試料をいただいた菊地グルーK.K にお礼を申し上げ
ます。

上記については昭 44 年 3 月税関分析発表会にて報
告したものである。

文 献

局方第 7 改正 , 第 6 改正

理科事典 (平凡社)

Encyclopedia of chemical Technology

高分子分析ハンドブック

化学工業試験方法

J I S K 6503

Analysis of Fish glues

Teruo INOUE

Tokyo Customs Laboratory

5-5-30,Konan,minato-ku,Tokyo

Received Sep, 30, 1969