

魚骨の酸溶液および茶煎汁中の加熱による 物性と成分の変化

下坂 智恵, 下村 道子, 寺井 稔*

(大妻女子大学家政学部, *大妻女子大学社会情報学部)

原稿受付平成 11 年 2 月 23 日; 原稿受理平成 11 年 7 月 29 日

Changes in the Physical Properties and Composition of Fish Bone during Cooking in an Acetic Acid Solution and Green Tea Infusion

Chie SHIMOSAKA, Michiko SHIMOMURA and Minoru TERAI*

Faculty of Home Economics, Otsuma Women's University, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357

** School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Tama 206-8540*

Changes in the physical properties and composition of fish bones were examined after cooking them in different solutions to render them edible. Bones of horse mackerel were cooked in either a 1% acetic acid solution, green tea infusion or deionized water at atmospheric pressure or under pressure. The breaking strength of the bones was measured with a rheometer, and the calcium and crude protein contents were measured by atomic absorption spectrometry and by the Kjeldahl method, respectively. Bone apatite was examined by an X-ray diffraction analysis. The breaking energy value of the bones decreased with increasing cooking time; the decrease was greatest in the 1% acetic acid solution. Crude protein and calcium were eluted from the bones into the 1% acetic acid solution during cooking. The apatite crystal of the cooked fish bones was different from that of the untreated fish bones, a long cooking time giving a crystal resembling that of pure hydroxyapatite. Softening of the fish bones during cooking can probably be explained by the elution of crude protein and by the consequent change in the bone structure.

(Received February 23, 1999; Accepted in revised form July 29, 1999)

Keywords: fish bone 魚骨, horse mackerel マアジ, softening 軟化, calcium カルシウム, protein タンパク質, crystallinity 結晶性.

1. 緒 言

近年, 日本では骨粗鬆症の原因ともなるカルシウムの摂取量不足が問題となっており, カルシウムの摂取量が少ないと骨折の頻度が高く (Nordin 1966; Matkovic *et al.* 1979), カルシウム摂取量を増加することは, 骨量を多くし骨折を減少させるといわれている (Recker *et al.* 1992; Stehlin 1991).

牛乳はカルシウムの供給源であるが (Sean *et al.* 1994), 日本人の食生活にはこれまでの食習慣から牛乳・乳製品の摂取量が少なく (厚生省保健医療局地域保健・健康増進栄養課生活習慣病対策室 1998; Itoh and Oka 1985), 乳児期以降は乳糖を分解するラクターゼが減少する (香川 1978) といわれている。一方, 日本人は, 古来より魚を多く摂取しており, 骨ごと食べられる小魚は, 重要なカルシウム供給源の一つとい

える。魚介類は, 畜肉に比べるとカルシウム含量が高く, さらにビタミン D が多く含まれており, ビタミン D は, 骨形成作用と腸管からのカルシウム吸収を促進し (Norman 1985; John and Svein 1994), 骨基質の合成 (Baylink *et al.* 1970; 中村 1993) にも関与しているといわれる。骨粗鬆症を予防するためにも, カルシウムとビタミン D を多量に含有する魚を積極的に摂取したいものである。

これまでに著者等は, 魚骨の有効利用を目指して, マアジの骨を加熱処理, 4%酢酸溶液に浸漬したときの物性と成分の変化について報告した (Shimosaka *et al.* 1996, 1998)。その中で魚骨を加熱処理したときにはタンパク質が溶出し, 酢酸溶液に浸漬するとカルシウムの 80%以上が溶出したので, 本研究では魚骨を 1%酢酸溶液中で加熱したときの, 魚骨の物性および

成分の変化について明らかにしようとした。

また小魚を茶煎汁中で煮ると骨が軟らかくなり、生臭いにおいが消えるといわれ、干鮎や寒鮎などの焼干魚や、鮎、はぜ、きす、鮎などの小魚を茶煎汁で煮ることが調理書（日本女子大学食物学教室 1984；本山 1958）に記されており、あじ、たら、さわらなどの中骨を茶煎汁中で加熱すると砕けやすくなること畑江等（1980）によって報告されている。そこで茶煎汁中で加熱したマアジの骨の物性と成分の変化を検討した。また対照として魚骨を水中で加熱した。さらにこれら加熱魚骨の骨アパタイトの結晶性を粉末 X 線回折法により調べた。

2. 試料および実験方法

(1) 試料

魚は新鮮なマアジ (*Trachurus japonicus*, horse mackerel) を用いた。マアジは実験日の早朝に八王子卸売市場で入手し、魚 1 尾の重量が約 80 g、全長約 18 cm のものを用いた。

(2) 実験試料の調製

マアジは頭と内臓を除去し、水洗後、魚体から骨を取り出した。魚骨を約 85℃ の湯に 3 秒間浸し、脱イオン水で洗いながらセラミック製ピンセットを用いて附着している肉を除去した。そのとき、血管、神経およびあばら骨も除去した。骨は中央部の 6 節を用い (Shimosaka *et al.* 1998)、脊椎骨の椎体を一つずつはずして用いた。

加熱溶液は、1% 酢酸溶液、2% の番茶を 5 分間煮出した茶煎汁、脱イオン水の 3 種類とした。100 ml の三角フラスコに魚骨 6 節と各加熱溶液 25 ml を加え、ガラス管をつけたコルク栓をし、湯煎で 30~120 分間常圧加熱を行った。同様に調製した試料を圧力鍋に入れて 5、10 分間加圧加熱 (1.3 kg/cm², 約 124℃) した。

(3) ハイドロキシアパタイトの合成

硝酸カルシウムとリン酸アンモニウムを用いて、常温で合成した (日本化学会 1977)。

(4) 結晶性の測定

骨アパタイトの結晶性は、X 線回折装置 (JEOL, JDX-8040) を用いて測定した。魚骨をエチルエーテルで脱脂した後、凍結乾燥し、メノウ製乳鉢で粉碎した後、目開き 63 μm のフルイを通した。得られた魚骨微細粉末をガラス試料板につめ測定を行った。それぞれ 10 回ずつ測定し、平均を求めた。操作条件は、ターゲット Cu、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、ステ

ップ幅 0.04°, 操作範囲 2θ = 5~60° である。測定後得られた回折パターンは、標準データのパターンと比較することにより試料中にどのような物質が含まれているか推察した。解析は X 線回折装置に付属したソフトウェアにより行い、合致率は、以下の式により算出した。

$$(\text{合致した本数}) / (\text{標準データの本数} + 1) \times 100$$

(5) カルシウムの測定

魚骨約 200 mg に硝酸 5 ml を加えて加熱し、魚骨を溶解させた。塩酸 2 ml を加えて塩化ランタン溶液 (和光純薬, 原子吸光分析用) で希釈し、原子吸光 (島津製作所, フレーム分光光度計 AA-630-01) を用いて測定した。加熱溶液のカルシウムは、魚骨と同様に処理し測定した。

(6) 粗タンパク質の測定

加熱した魚骨および加熱溶液中の粗タンパク質を窒素自動分解装置 (日本ゼネラル, ケルテックオート 1030 型) を用いて測定した。

(7) 破断強度の測定

加熱した魚骨の破断強度は、レオメーター (山電, RE-33005 型) により、ポリアセタール樹脂製 16 mm の円筒形プランジャーで体長方向に対して垂直に加圧して測定した。ロードセルは 20 kgf, 測定スピードは 0.5 mm/秒にした。破断に至るまでの仕事量を破断エネルギーとした。

3. 結果および考察

(1) 硬さの変化

マアジの骨を 1% 酢酸溶液、茶煎汁、水中で常圧加熱および加圧加熱したときに、魚骨の破断強度がどのように変化しているのかレオメーターにより調べた。常圧で加熱した魚骨は (Fig. 1), いずれの加熱溶液においても加熱時間が長くなるにつれて破断エネルギー値は低下し、120 分間の加熱で 1% 酢酸溶液中では無処理魚骨の約 90%, 茶煎汁中および水中では約 70% の減少がみられた。

加圧加熱による魚骨の破断エネルギー値は、いずれの溶液中においても 5 分間で急激に低下し、10 分間の加熱でさらに低下した。10 分後に 1% 酢酸溶液中では無処理魚骨の約 90%, 茶煎汁中および水中では約 75% の減少がみられた。このように常圧および加圧で加熱した魚骨は、加熱時間が長くなるにつれて破断エネルギー値が低下し、とくに 1% 酢酸溶液中で加熱した魚骨は、低下の割合が大きく、酢酸溶液は魚骨

魚骨の酸溶液および茶煎汁中の加熱による物性と成分の変化

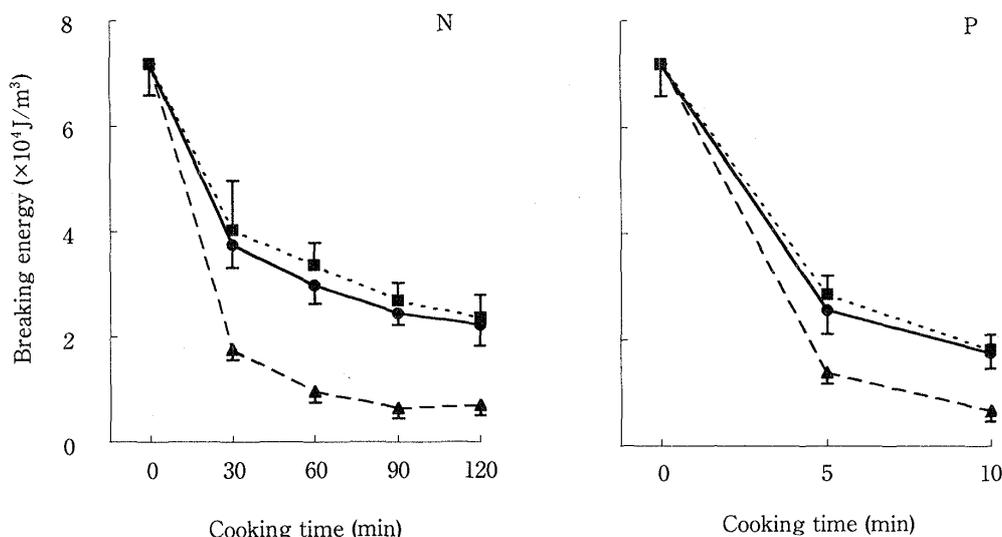


Fig. 1. Changes in the breaking energy of horse mackerel bones with cooking

N, heated under normal pressure; P, heated under pressure. ▲, in the 1% acetic acid solution; ■, in the green tea infusion; ●, in water.

の硬さを短時間に低下させることが示された。1%酢酸溶液中で加熱した魚骨の破断エネルギー値をみると、常圧加熱90分および120分と加圧加熱10分の値がほぼ同じであり、これらの間に有意な差は認められなかった。

小魚を茶煎汁で煮ると骨が軟らかくなり、生臭いにおいが消えるといわれているが、本実験では、水中よりも茶煎汁中で加熱した方が破断エネルギー値がやや高くなった。畑江等(1980)は、魚骨を水中および茶煎汁から分離したカテキン水溶液中で加熱したとき、硬さの値は後者の方が高くなったと報告しており、本実験においても同様の結果であった。茶煎汁中で加熱した魚骨が軟らかくなったように感じるのは、硬さは硬いが一度歯でつぶすと砕けやすくなったためであろうといわれている(畑江等1980)。

(2) 重量および水分

テクスチャーの変化には、水分の影響があると考えられたので、魚骨の水分を測定した。また、魚骨と加熱溶液との間の水分やその他の物質の移動を推定するために重量を測定した。常圧で加熱した魚骨の重量は(Fig. 2)、1%酢酸溶液中では減少し、茶煎汁中および水中では増加した。加圧で加熱した魚骨の重量は、いずれの溶液においても低下した。これらの中でとくに、常圧、加圧加熱ともに1%酢酸溶液中で加熱した魚骨の重量が最も減少したことから、酢酸溶液で加熱することにより魚骨から何らかの成分が溶出している

と考えられる。

魚骨の水分は、いずれの加熱溶液においても増加し、とくに1%酢酸溶液中で加熱した魚骨は、常圧、加圧加熱ともに増加の割合が大きかった。

このように魚骨の重量および水分が変化していたので、骨の形態に変化があるかどうかを知るために、魚骨の椎体の直径を測定した。加熱前の椎体の直径を100として椎体の直径の変化率を示した(Fig. 3)。魚骨の椎体の直径は、1%酢酸溶液中で常圧加熱120分間では約25%減少し、茶煎汁中および水中ではわずかに減少した。加圧加熱した魚骨は、加熱溶液3種類とも椎体の直径が減少した。1%酢酸溶液中で加熱した魚骨は、最も骨の形態が変化しているの、このことから加熱による魚骨中の成分の溶出が推定された。

(3) 粗タンパク質の変化

加熱による魚骨の物性の変化には、成分の溶出が考えられたので、魚骨と加熱溶液の粗タンパク質の測定を行った(Fig. 4)。常圧加熱した魚骨の粗タンパク質は、いずれの加熱溶液においても加熱時間が長くなるにつれて減少し、とくに1%酢酸溶液中で加熱した魚骨の粗タンパク質は、低下の割合が大きかった。魚骨を酢酸溶液に浸漬するだけではタンパク質は減少しないが(Shimosaka *et al.* 1998)、魚骨を酢酸溶液中で加熱することにより減少することが示された。加熱溶液中に溶出したタンパク質をみると、120分間加熱した1%酢酸溶液中には64%、茶煎汁および水中には約

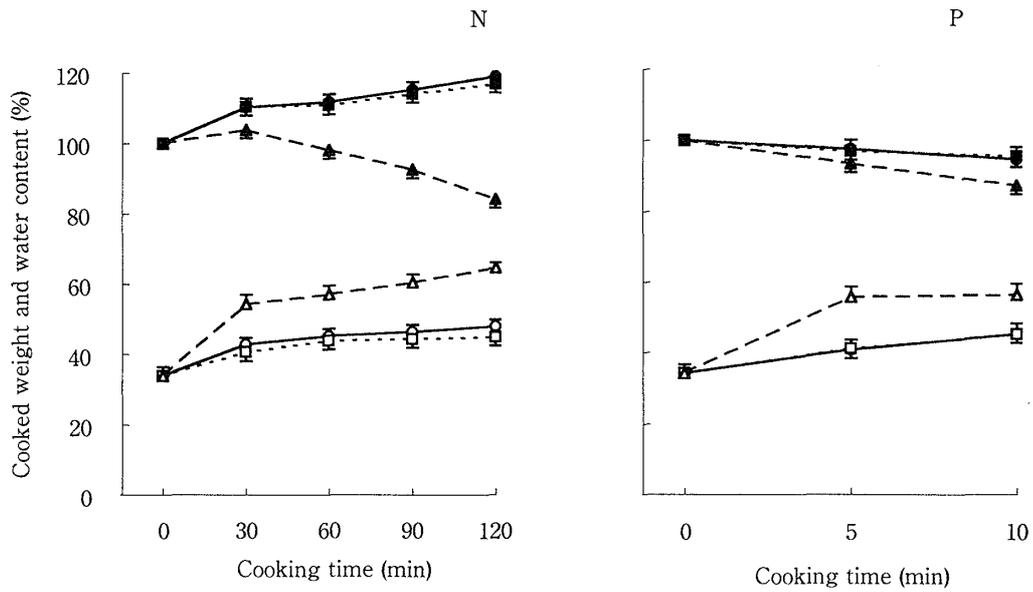


Fig. 2. Changes in the weight and water content of horse mackerel bones with cooking N, heated under normal pressure; P, heated under pressure. ▲, ■, ●, cooked weight; △, □, ○, water content; ▲, △, in the 1% acetic acid solution; ■, □, in the green tea infusion; ●, ○, in water.

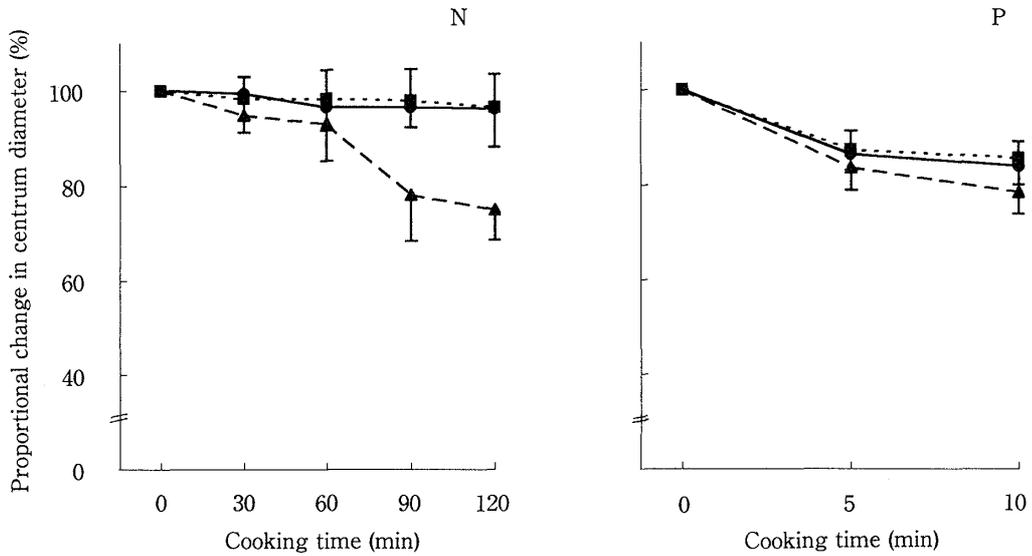


Fig. 3. Percentage change in the diameter of the centrum of horse mackerel bone with cooking

N, heated under normal pressure; P, heated under pressure. ▲, in the 1% acetic acid solution; ■, in the green tea infusion; ●, in water.

14~18%のタンパク質が溶出し、魚骨からの溶出率とほぼ一致した。このことから、魚骨の粗タンパク質の溶出は、加熱することにより起こることが示され、とくに魚骨を1%酢酸溶液中で加熱すると溶出の割合が大きいことが認められた。

加圧加熱した魚骨の粗タンパク質は、いずれの溶液中でも加熱することにより減少し、溶液中への溶出率は増加した。とくに1%酢酸溶液で加熱した魚骨中の粗タンパク質の減少が大きかった。常圧加熱120分と破断エネルギー値がほぼ同じであった加圧加熱10分

魚骨の酸溶液および茶煎汁中の加熱による物性と成分の変化

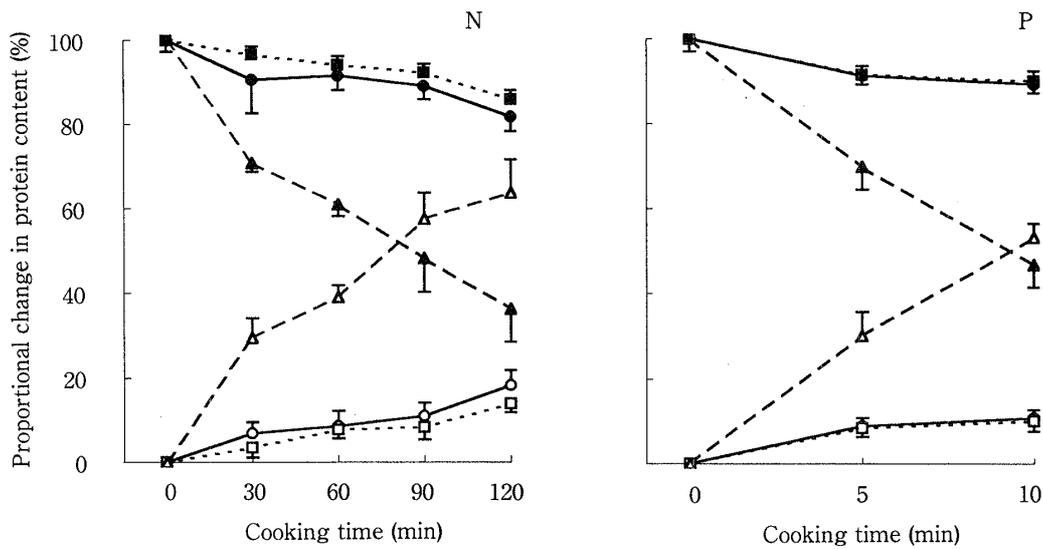


Fig. 4. Percentage changes in the protein content of cooked bone and protein eluted from horse mackerel bones during cooking

N, heated under normal pressure; P, heated under pressure. ▲, ■, ●, protein in fish bone; △, □, ○, eluted protein; ▲, △, in the 1% acetic acid solution; ■, □, in the green tea infusion; ●, ○, in water.

では、後者の方が成分の溶出はやや少なく有意な差がみられた。これは加熱時間が短いためと考えられる。常圧加熱90分と加圧加熱10分の間には有意な差が認められなかった。

(4) カルシウムの変化

魚骨の軟化と重量減少には、カルシウムの溶出が考えられたので、加熱した魚骨および加熱溶液中のカルシウムの測定を行った (Fig. 5)。魚骨を1%酢酸溶液中で加熱すると魚骨カルシウム量は、加熱時間が長くなるにつれて減少し、常圧120分間加熱で約半分になり、加圧10分間加熱で約2/3になった。しかし茶煎汁中および水中で加熱した魚骨のカルシウム量は、ほとんど変化がなく、これは常圧加熱、加圧加熱とも同様であった。

魚骨を加熱した溶液中のカルシウムを測定すると、1%酢酸溶液中には、魚骨中のカルシウム量の減少に対応した量のカルシウムが溶出していた。一方、茶煎汁および水中には、カルシウムがほとんど溶出していなかった。

1%酢酸溶液中で加熱した魚骨の破断エネルギー値がほぼ等しかった常圧加熱90分および120分と加圧加熱10分の液中へのカルシウム溶出率は、それぞれ49%、52%、32%で加圧加熱の方が低く、常圧加熱と加圧加熱の間に有意な差がみられた。魚骨のカルシウムは、茶煎汁や水中で加熱してもほとんど溶出しない

が、1%酢酸溶液中で加熱することにより溶出することが示された。

(5) 結晶性の変化

骨はコラーゲン繊維にハイドロキシアパタイトとよばれるリン酸カルシウムの結晶が沈着した硬度の高い組織である (山浦と中村 1996)。この骨アパタイトの結晶性を粉末X線回折法により測定した。なお比較のためにハイドロキシアパタイトを合成し、粉末X線回折を行った結果を Fig. 6 に示した。この合成したハイドロキシアパタイトは、標準データと比較した結果、合成ハイドロキシアパタイトのピーク20本が標準データのピーク20本と合致し、合致率95%でハイドロキシアパタイトであると同定された。加熱していない無処理の魚骨のX線回折図 (Fig. 7) は、A~Fの六つのピークがみられ、合成したハイドロキシアパタイトのパターンと比較するとかなり不完全な回折像を示していた。これは、骨にはコラーゲンなどの有機質が混在すること、結晶が小さく結晶度も低いこと、ハイドロキシアパタイト以外の無機成分が存在すること (佐々木 1982) などが理由であると考えられる。魚骨を水中で60分間あるいは120分間常圧加熱することにより (Fig. 8)、それぞれのピークは鋭くなり、 $2\theta=29^\circ$ (B)、 47° (E)、 49° (F) のピークが明瞭にみられるようになった。また $2\theta=32^\circ$ (C) のピークは、半値幅が狭くなり、強度も高くなった。魚骨を水中で

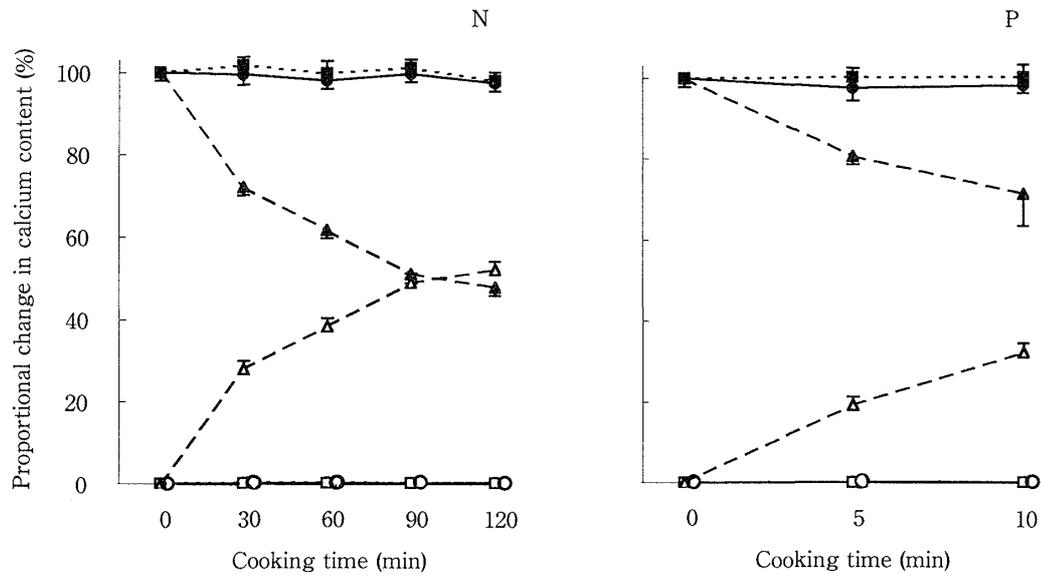


Fig. 5. Percentage changes in the calcium content of cooked bone and calcium eluted from horse mackerel bones during cooking

N, heated under normal pressure; P, heated under pressure. ▲, ■, ●, calcium in fish bone; △, □, ○, eluted calcium; ▲, △, in the 1% acetic acid solution; ■, □, in the green tea infusion; ●, ○, in water.

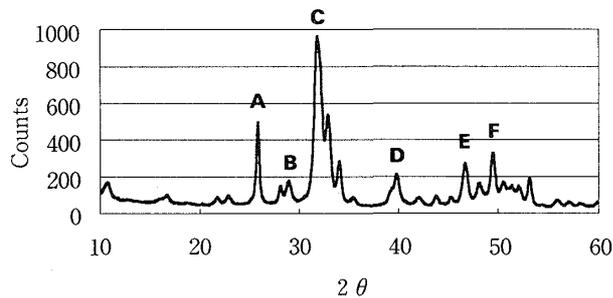


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of synthesized hydroxyapatite

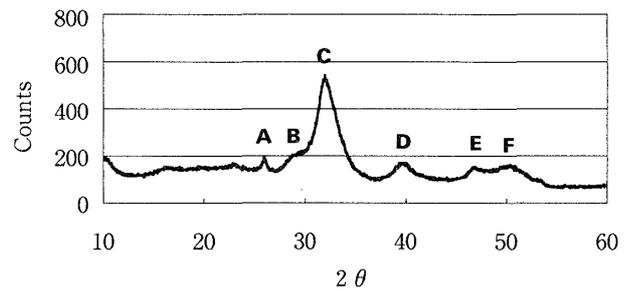


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of horse mackerel bones

5分間あるいは10分間加圧加熱したときも常圧加熱と同様の傾向がみられた。このように無処理の魚骨のパターンと加熱した魚骨のパターンが異なることが示され、無処理の魚骨と加熱した魚骨の結晶性に違いがあることが明らかになった。

魚骨を1%酢酸溶液中で加熱すると (Fig. 9), 無処理の魚骨よりも各ピークが明瞭にはっきりとなり、とくに $2\theta=26^\circ$ (A) のピークの強度が高くなり、 $2\theta=32^\circ$ (C) のピークは、半値幅が狭くなり、強度が高くなった。これは、骨アパタイトの結晶に再配列がおこり結晶化が進んだためではないかと推察された。水中で加熱した魚骨のパターンと比較すると、1%酢酸溶液中で加熱した方が、ピークAおよびピークCの強度が高くなっており、矢印で示した部分にシヨルダー

がみられるようになるなど結晶化が進んだことが示された。魚骨を1%酢酸溶液中で加熱することにより、カルシウムが溶出していたが、加熱した魚骨にはなおハイドロキシアパタイトの構造が残存し、その結晶化は進んでいると推定された。

魚骨を茶煎汁中で加熱すると (Fig. 10), 水中加熱よりもピークAの強度が高くなり矢印の部分にシヨルダーがみられるようになった。六方晶系のウルツ鉱構造をとるベリリヤ (BeO) は、加熱することにより結晶化が進むといわれる (加藤 1990)。

ハイドロキシアパタイトと魚骨のパターンを比較すると (Fig. 6~10), 加熱した魚骨は、いずれの溶液中においても無処理の魚骨よりもハイドロキシアパタイトのパターンに近くなっていることが示された。そこ

魚骨の酸溶液および茶煎汁中の加熱による物性と成分の変化

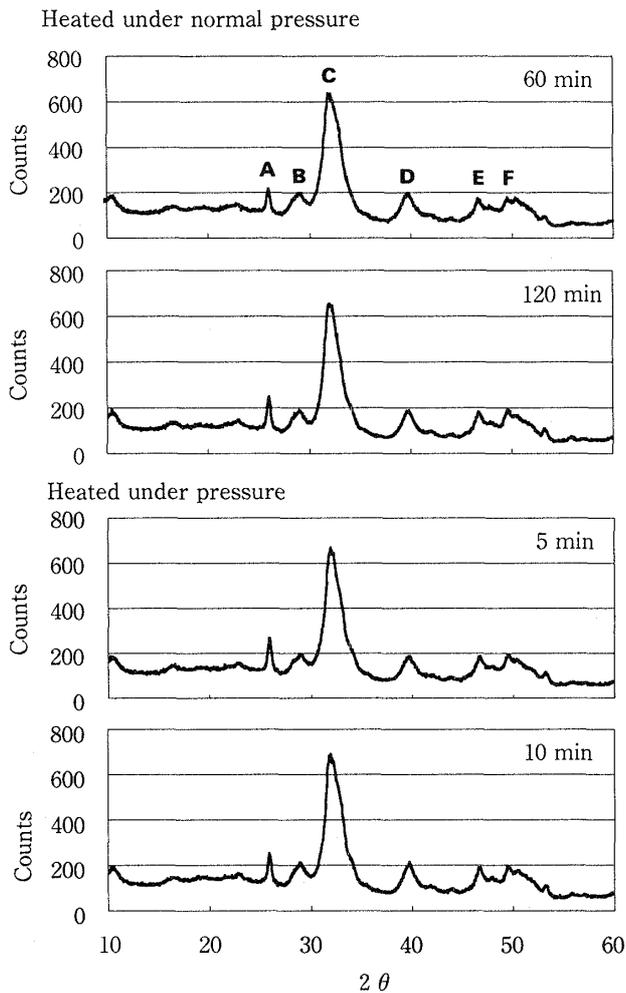


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of horse mackerel bones cooked in water

で、各溶液中で加熱した魚骨を標準データと比較した結果、ハイドロキシアパタイトと合致する割合が、無処理の魚骨では80.3%であったのが、水中加熱では、85.2~88.8%、1%酢酸溶液中での加熱では84.5~90.6%、茶煎汁中での加熱では84.4~87.0%と魚骨を加熱することにより高くなることが認められた。

骨はコラーゲン繊維にリン酸カルシウムの結晶が沈着したもの（山浦と中村 1996）であるが、骨のリン酸カルシウム結晶は微小で不完全なカルシウム欠乏アパタイトである（飯村と大井田 1997）ともいわれている。骨のアパタイトは、結晶内組成が不均一で、結晶格子の欠陥や他種イオンによる置換（佐々木 1982）もあると考えられている。魚骨を加熱することにより、ハイドロキシアパタイトのパターンに近くなったのは、魚骨を構成しているタンパク質の一部が溶出したこと、骨アパタイトの結晶に再配列がおこり結晶化が進んだ

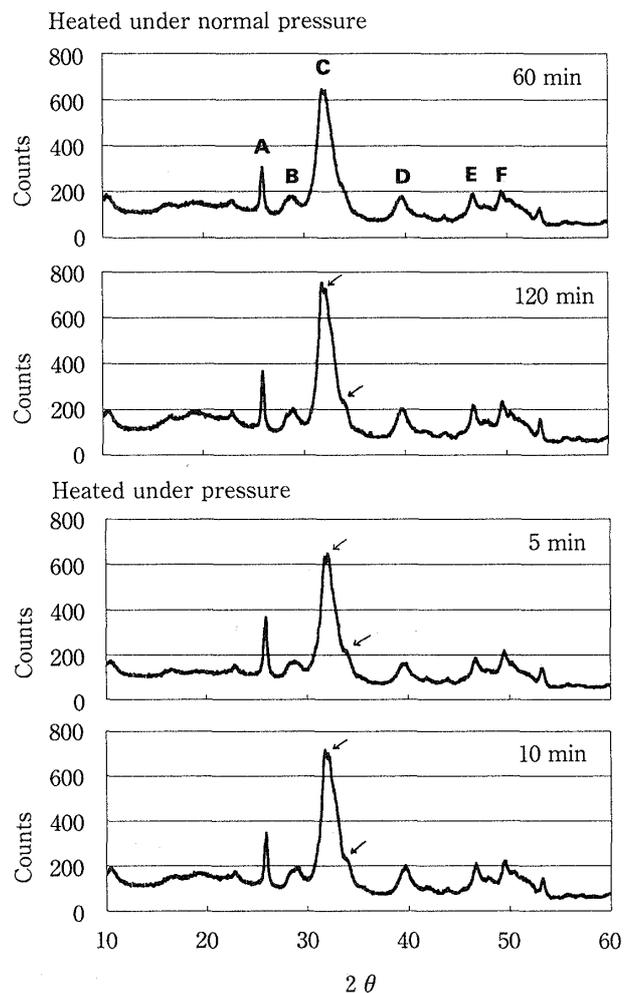


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of horse mackerel bones cooked in the 1% acetic acid solution

ことによるものと推察された。骨アパタイトの結晶化が進み結晶は純化されたが、魚骨を茶煎汁および水中で加熱することにより、魚骨からタンパク質が溶出し、酢酸溶液中ではさらにカルシウムが溶出することで骨の構造に変化が生じ、魚骨が軟化したものと考えられた。

4. 要 約

魚骨を1%酢酸溶液、茶煎汁、水中で加熱したときの物性変化と成分との関係および魚骨アパタイトの結晶性の変化について調べ、以下の結果を得た。

(1) 魚骨を各液中で加熱するといずれの溶液中でも破断エネルギー値は低下し、とくに1%酢酸溶液中で加熱した魚骨では低下の程度が大きかった。

(2) 魚骨を各液中で加熱すると粗タンパク質が溶出した。溶出率は加熱溶液により異なり、1%酢酸溶液

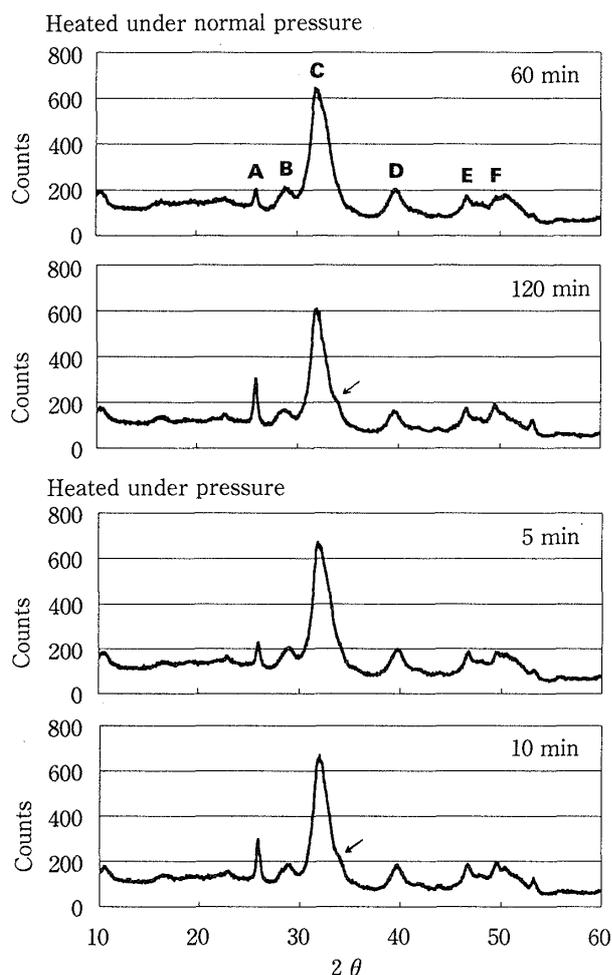


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of horse mackerel bones cooked in the green tea infusion

中で最も高かった。

(3) 魚骨カルシウムは、1%酢酸溶液中の加熱で溶出した。茶煎汁および水中の加熱ではほとんど溶出しなかった。

(4) 破断エネルギー値がほぼ同じである常圧加熱および加圧加熱の魚骨を比較すると、加圧加熱の方が成分の溶出が少なかった。

(5) 魚骨を各液中で加熱することにより、骨アパタイトの結晶化が進み結晶は純化した。魚骨全体としてはタンパク質が溶出することで魚骨が軟化したものと考えられる。

本研究は、平成10年度文部省科学研究費補助金によって行ったことを記し、謝意を表す。

引用文献

Baylink, D., Stauffer, M., Wergedal, J., and Rich, C. (1970)

Formation, Mineralization, and Resorption of Bone in Vitamin D-Deficient Rats, *Clin. Invest.*, **49**, 1122-1134

畑江敬子, 佐藤辰江, 吉松藤子 (1980) 煮魚の骨の軟化とにおいにおよぼす茶煎汁の影響, *家政誌*, **31**, 88-93

本山荻舟 (1958) 『飲食事典』, 平凡社, 東京, 140

飯村忠浩, 大井田新一郎 (1997) 『骨粗鬆症』(松本俊夫, 中村利孝編), 羊土社, 東京, 25

Itoh, R., and Oka, J. (1985) Calcium Requirement and Its Intake of the Elderly in Japan: An Attempt to Improve Its Intake, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **31**, 7-10

John, J. B. A., and Svein, U. T. (1994) Diet and Vitamin D: A Review with an Emphasis on Human Function, *J. Nutr. Biochem.*, **5**, 58-65

香川靖雄 (1978) 日本人の生化学的特徴, *臨床栄養*, **53**, 603-608

加藤誠軌 (1990) 『X線回折分析』, 内田老鶴圃, 東京, 248

厚生省保険医療局地域保健・健康増進栄養課生活習慣病対策室 (1998) 『国民栄養の現状』, 第一出版, 東京, 44

Matkovic, V., Kostial, K., Simonovic, I., Buzin, R., Brodarec, A., and Nordin, B. E. C. (1979) Bone Status and Fracture Rates in Two Regions of Yugoslavia, *Am. J. Clin. Nutr.*, **32**, 540-549

中村利孝 (1993) ビタミンDによる骨粗鬆症の治療, *医学のあゆみ*, **165**, 670-673

日本女子大学食理学教室 (編) (1984) 『理論実際 調理科学』, 朝倉書店, 東京, 210

日本化学会 (編) (1977) 『新実験化学講座 8, 無機化合物の合成II』, 丸善, 東京, 609-610

Nordin, B. E. C. (1966) International Patterns of Osteoporosis, *Clin. Orthop. Related Res.*, **45**, 17-30

Norman, A. W. (1985) The Vitamin D Endocrine System, *Physiologist*, **28**, 219-232

Recker, R. R., Davies, K. M., Henders, S. M., Heaney, R. P., Stegman, M. R., and Kimmel, D. B. (1992) Bone Gain in Young Adult Women, *JAMA*, **268**, 2403-2408

佐々木哲 (1982) 『新病態栄養学双書第15巻 歯・骨』, 第一出版, 東京, 5

Sean, M., Kay, T. K., Helen, M., and Juliet, E. C. (1994) Milk Consumption and Bone Mineral Density in Middle Aged and Elderly Women, *BMJ*, **308**, 939-941

Shimosaka, C., Shimomura, M., and Terai, M. (1996) Changes in the Physical Properties and Composition of Fish Bone during Cooking by Heating under Normal Pressure, *J. Home Econ. Jpn.*, **47**, 1213-1218

Shimosaka, C., Shimomura, M., and Terai, M. (1998) Changes in the Physical Properties and Composition of Fish Bone Cured in an Acetic Acid Solution, *J. Home Econ. Jpn.*, **49**, 873-879

Stehlin, D. (1991) Women and Nutrition, *U. S. Food Drug Adm.*, **25**, 10-13

山浦資智, 中村利孝 (1996) 『骨粗鬆症』(日本ビタミン学会監修), 学会センター関西, 大阪, 32