

養殖ハマチ中骨のレトルト処理による コラーゲンのゼラチン化と軟化

平岡 芳信,* 城 敦子, 成田 公義, 平山 和子, 菅 忠明

(2000 年 5 月 11 日受付, 2000 年 10 月 25 日受理)

愛媛県工業技術センター

Softening of the Cultured Yellow-tail Bone in Association
with Collagen Gelatinization by a Retort Treatment

Yoshinobu Hiraoka,* Atsuko Joh, Kimiyoshi Narita,
Kazuko Hirayama, Tadaaki Kan

Industrial Research Center of Ehime Prefecture, Ehime 791-1101, Japan

The conditions for the softening of cultured yellow-tail bone to eatable hardness by a retort treatment were examined. For the softening, heating temperature and time required were over 120°C and 40 min respectively.

Collagen, one of the main constituents in the bone, was found to be gelatinized during the above treatment and collagen content decreased substantially, while Ca and P in the bone remained constant. Furthermore, Ca and P uniformly distributed in the retort treated-bone matrix at similar density to that in the raw material. Therefore, the bone softening seems to be mostly caused by gelatinization of collagen.

It was found that the bone of cultured yellow-tail was rich in lipid, especially in DHA and EPA, and the total lipid content did not decrease by the retort treatment. Thus the yellow-tail bone could be utilized as a new source of functional lipid components as well as a Ca source.

キーワード：ハマチ中骨, レトルト処理, カルシウム, リン, EPA, DHA, コラーゲン, ゼラチン

愛媛県は、全国第2位（平成9年度2万7千トン）のハマチ養殖の生産量を上げているが、流通形態が活魚、ラウンド出荷から切り身フィレーによる出荷に急速に変化しているために、生産地に多量の残渣（頭部、中骨、内臓等）が残され廃棄物処理が大きな問題点となっており、この利活用が必要とされている。魚骨の有効利用は、この問題の改善の一方法と考えられる。そこで、魚骨を軟化して可食することは、日本人にとって不足している唯一の栄養素であるカルシウム（Ca）の摂取に寄与できると考えられる。魚骨は、コラーゲンからなる基質にCaとリン（P）が沈着してできている。骨中のCaは、第二リン酸Caと水酸化第三リン酸Caからなる非結晶性の相と、結晶性ハイドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂として存在し、骨中のCa:P比率は、ほぼ2:1で一定である。^{1,2)}

これまで魚骨の軟化法として、太田ら¹⁾、本杉³⁾の研究がある。畑江ら^{4,5)}は茶や食酢による軟化を研究して

いる。渡辺ら⁶⁾の研究は加熱によるサバの骨の軟化が見掛け上の一次反応になることを報告している。

本研究では、養殖ハマチの中骨のレトルト処理をした場合の中骨の成分および組織変化を調べ中骨の軟化のメカニズムを明らかにし、同時に食品の素材として利用するために、骨に含まれる機能性成分（EPA, DHA, Zn等）の含量とレトルト処理中の消長について検討した。

実験方法

中骨の調製 愛媛県内で養殖されたブリ *Seriola quinqueradiata*（平均体長54 cm, 平均体重4.5 kgのハマチ）を三枚におろし、中落ちから付着肉を除去して中骨（脊椎骨）を得、平均径11 mm, 平均長さ18 cm, 平均重量36 gに調整して実験に供した。

レトルト処理 レトルト処理は、高温高圧処理殺菌試験機（日阪製作所, RCS40RTG）を使用し、養殖ハマチの中骨に対して所定の濃度になるように加水（0, 50,

* Tel : +81-89-976-7612, Fax : +81-89-976-7313, E-mail : hiraoka@iri.pref.ehime.jp

100, 200%)を行い, カウパック製のNCF-5袋(24 cm×35 cm)に真空包装して使用した。真空包装後, 115~130°Cの温度で処理を行った。

中骨の成分 レトルト処理した40尾分の中骨から無作為に10本の中骨を取り出し, 乳鉢で混合粉碎し分析試料とした。以下の測定はいずれも2回行いその平均値を求めた。水分量は105°Cにおける常圧加熱乾燥法, 粗タンパク質量はケルダール法によって全窒素を求め係数6.25を乗じて得た。粗脂肪量はエーテル抽出法, 灰分量は乾式灰化法によって定量した。無機質は原子吸光法により定量した。

ヒドロキシプロリン(Hyp)の測定にあたっては, まず中骨10 mgの粗粉碎物を6N塩酸5 mLで110°C, 24時間の加水分解を行ない, 蒸留水20 mLと10%トリクロロ酢酸20 mLを添加し攪拌した後, 遠心分離を行った。得られた上清をろ過し, ろ液をエーテルで洗浄してトリクロロ酢酸を除去した後, クエン酸緩衝液(pH 2.2)に溶解した。さらに, 孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し, L8500日立高速アミノ酸分析計で測定した。

Pは, 中骨を灰化後塩化物とし, バナドモリブデン酸吸光度法⁷⁾で定量した。

EPAとDHAの定量にあたっては, Bligh-Dyer法⁸⁾で抽出した脂質10 mgに, 2N水酸化ナトリウム-メタノール溶液1 mLを加え, 10秒間激しく振り混ぜた後, 60°Cの水浴中で1分間加熱してケン化した。室温まで冷却後, これに, 2N塩酸-メタノール溶液1 mLを加え, 10秒間激しく振り混ぜて直接メチルエステル化⁹⁾した。このようにして調製した試料を163型日立ガスクロマトグラフ(Unisole3000 ガラスカラム3 mm×3 m, カラム温度230°C, N₂ガス流速40 mL/min)で分析定量した。

中骨の硬度 レトルト処理した中骨の硬度は, テクスチュロメーター(全研, V型プランジャー)で, 最大破断荷重(kg/v)を測定した。

中骨の軟X線撮影 軟X線撮影装置(ソフロン, TRS-1005C型, 時間40秒, 電圧60 kV)を用いて撮影した。髓核の存在率は, 中骨の軟X線撮影写真から, 約70個の椎骨の髓核を数えその有無から髓核の残存率を求めた。

中骨の断面のCa, Pの分析 中骨をエポフックス冷間埋込樹脂(丸本工業)で固定化し, 切断機(日本切断機製作, SE2-03)で切断することによって破断面を出し, 破断面を研磨機(ろくろ)と0.5 μmのアルミナを使用して研磨することによって面出しを行い, 表面をイオンスパッタリング装置(日本電子, JFC-1500)で300 Åの厚みに白金蒸着を行い, 試験片を作成した。分析には波長分散型分光器のX線マイクロアナライザー

(日本電子, JAX-8900, 試料電流 1.8×10^{-8} A, 加速電圧20 kV, プローブ径30 μm)を用いて行った。

結 果

中骨のレトルト条件と軟化程度 養殖ハマチの中骨を種々の温度および時間でレトルト処理を行い, 骨の硬度を測定した結果をFig. 1に示した。本研究で使用したテクスチュロメーターの値が2 kg/v以下になると骨を容易に食することができるようになることから, ハマチの中骨を可食化するためには, 130°Cで12分, 125°Cで23分, 120°Cで34分の加熱が必要であった。しかし, 115°Cで60分での骨の硬度は2.3 kg/vで2 kg/v以下とならなかった。

養殖ハマチの中骨は, 上記条件下でレトルト処理を行うことによって, 骨が軟化し, 食することが可能となった。そこで, なぜ骨まで食することができるようになったのか, その原因を詳細に検討した。最初にレトルト処理による中骨の一般成分の変化を調べた。

中骨の一般成分の変化 ハマチの中骨を加水量50%で120°C, 60分間のレトルト処理した場合の一般成分の変化をTable 1に示した。ハマチの中骨の灰分量は変化しないで, 水分量は39.2から47.3%へ増加し, 粗タンパク質量は14.4から9.4%に減少した。また, ハマチの中骨は, 脂質含量(22.4%)が高いことが示された。脂質含量はレトルト処理では, 22.4から21.2%とほとんど変化しなかった。

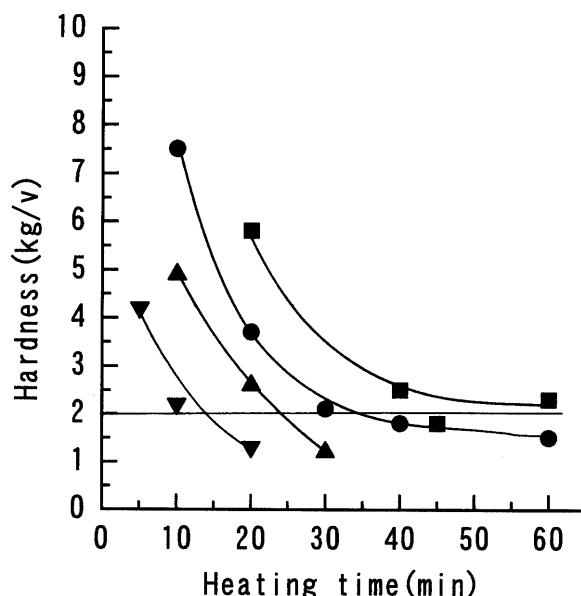


Fig. 1. Changes in hardness of yellow-tail bone by retort treatment. Heating temperature: ■, 115°C; ●, 120°C; ▲, 125°C; ▼, 130°C. Each point shows the average value of 20 samples. Bone was packed with equal weight of water in a bag and then heated in a retort.

Table 1. Effects of retort treatment at 120°C for 60 min on the composition of yellow-tail bone

Components (g/100 g)	Raw	After retort treatment
Moesture	39.2	47.3
Protein	14.4	9.4
Lipid	22.4	21.2
Ash	19.8	19.4
Hyp* (mg/100 g)	873	483
Ca	5.8	6.1
P	2.6	2.6
Fe (ppm)	6.5	5.2
Cu (〃)	0.5	0.4
Zn (〃)	23.4	24.5
Cd (〃)	—	—
Mg (〃)	1095	1078
K (〃)	536	216
Na (〃)	1662	1032

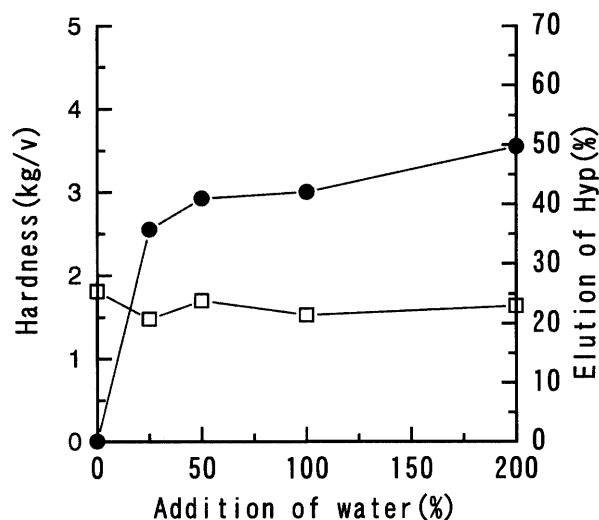
* Hyp, Hydroxyproline

中骨は加水してレトルト処理することによって、粗タンパク質量と共に Hyp 含量が 837 から 483 mg/100 g と著しく低下することから、特にコラーゲンがゼラチン化して溶出し、軟化することが予測された。また、同時に骨の主成分である Ca と P の経時変化を調べた。

Hyp, Ca, P の変化 レトルト処理 120°C, 60 分後の Hyp 減少量 (Table 1) と骨の硬度 (Fig. 1) を比較してみると、中骨を容易に食することが出来る 60 分後には、Hyp 量は 40% も低下していた。中骨の硬度の変化に及ぼす加水量の影響を測定した結果を Fig. 2 に示した。レトルト処理を 120°C で 40 分間行った場合は、加水量を 0, 25, 50, 100, 200% と増やすと、骨から溶出される Hyp の量も加水量の増加に伴って、0, 35, 40, 42, 50% と増加した。しかし、中骨の硬度は、1.9, 1.7, 1.8, 1.7, 1.7 kg/v とほぼ一定の値を示し、加水量に関わりなく、中骨は軟化していることがわかった。この結果から、中骨のレトルト処理を行った場合は、コラーゲンがゼラチン化することによって骨は軟化するが、骨の硬度は Hyp 溶出量との関連がみられなかった。したがって、ゼラチン化したコラーゲンが骨から流出することは軟化の直接の原因ではないことが示された。

Table 1 に示したように、ハマチ中骨のレトルト処理を行っても、Ca や P の減少量は、検出限界以下で非常に少なかった。この結果は、120°C で 60 分間までのレトルト処理では骨の灰分の主成分である Ca と P は可溶化されないことを示している。

中骨の断面の Ca, P の変化 養殖ハマチの生の中骨を、加熱温度が 120°C で、60 分間レトルト処理しても中骨中の Ca と P は骨外へ溶出しなことを上述した。

**Fig. 2.** Effects of added water in retort treatment on the hardness of yellow-tail bone and elution of Hyp from the bone. Heating was carried out at 120°C for 40 min. □, Hardness of bone; ●, elution of Hyp.

しかし、このことは中骨中での Ca と P の移動については何も明らかにしていない。そこで、中骨の断面の Ca, P の分布を調べ、分布のかたよりによる骨の軟化の可能性を検討した。結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示した。

この結果によると、骨の断面 (各写真の右側: ハマチの骨の内側, 各写真の左側: 骨の表面) における Ca および P 含量の濃いところが、それぞれ赤色, 黄色で示されており、生に比べると赤色および黄色の斑点の数はほとんど同じで濃度が変化していないことを示している。この結果は、レトルト処理では骨の中で Ca や P の移動が起きないことを示している。

しかし、養殖ハマチの生の中骨の断面は、加熱後の中骨に比べて、外輪の骨厚が厚く、加熱処理時間が長くなるに従って、骨厚は薄くなること、また、加熱処理時間が長くなると中骨の内部は、黒く抜けているところが多くなり、内部の骨厚もうすくなっているところが見られ、多孔質になっていた。

レトルトによる髄核の変化 ハマチの中骨を時間別にレトルト処理 (120°C) をした場合の椎体と椎体の間にある髄核は、Fig. 5 (写真: 矢印) に示すように存在しており、残存率は 100% であった。骨の油ちょうを行った場合¹⁰⁾は、骨が脆くなる前に、髄核は崩壊し消失していることが確認されているが、レトルト処理した場合は閉鎖系であるために、髄核は消失しないし、無加水条件下では骨構成成分の骨外への流出もないものと思われる。

レトルト条件による機能性成分 (EPA, DHA, Zn 等) の変化 ハマチの中骨をレトルト処理 (120°C) をした場合、骨の脂質含量はほとんど変化しなかった (Table

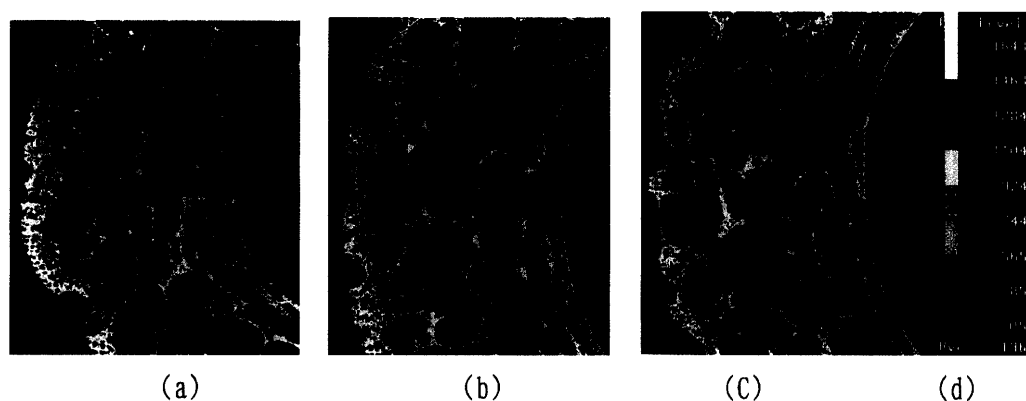


Fig. 3. Ca-distribution in yellow-tail bone heated by retort treatment. Ca-distribution on the cross-section of the bone was analyzed by an electron probe microanalyzer. (a) raw; (b) retort treatment (120°C, 20 min); (c) retort treatment (120°C, 40 min); (d) Ca concentration levels expressed in an arbitrary unit. Bone was heated with equal weight of water. The left side of the figures shows the surface of bone.

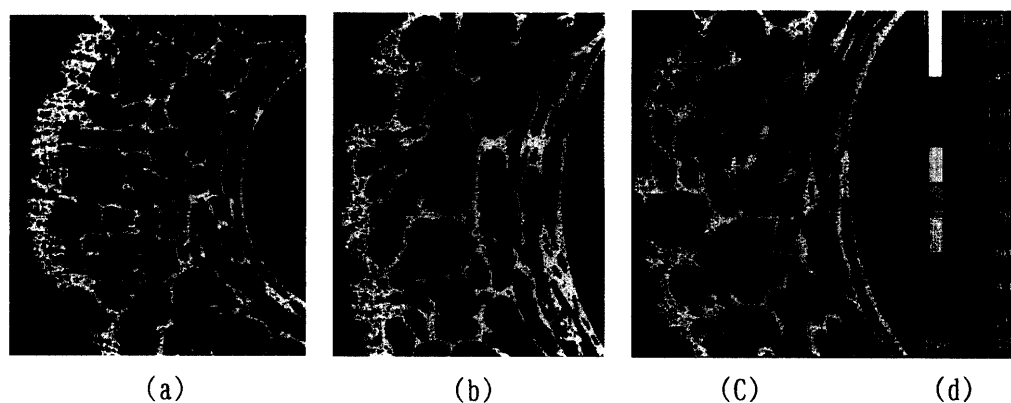


Fig. 4. P-distribution in yellow-tail bone heated by retort treatment. P-distribution on the cross-section of the bone was analyzed by an electron probe microanalyzer. (a) raw; (b) retort treatment (120°C, 20 min); (c) retort treatment (120°C, 40 min); (d) P concentration levels expressed in an arbitrary unit. Bone was heated with equal weight of water. The left side of the figures shows the surface of bone.

1)。そこで、脂質中の EPA, DHA 含量の経時変化を Fig. 6 に示した。この結果によると骨中の DHA 含量は 20 分間のレトルト処理により約 20% 減少したが、EPA 含量は変化しなかった。

ハマチの中骨をレトルト処理をした場合のナトリウム、カリウム含量の経時変化を Fig. 7 に示した。ハマチの中骨のレトルト処理中のナトリウム、カリウム含量は、処理時間が 30 分でナトリウムが約 40%、カリウムが約 60%、中骨から溶出したが、それ以降は変化がなかった。なお、Table 1 に示したように、亜鉛、鉄、銅、マグネシウムは 60 分間のレトルト処理によってもほとんど変化しなかった。

考 察

養殖ハマチ中骨の食用化のためにレトルト処理による成分変化を検討した。ハマチ中骨は、レトルト処理前は

硬くて食し得ないが、処理条件によっては容易に食し得る状態にまで軟化した。この軟化と魚骨の主要成分であるコラーゲンと Ca および P のレトルト処理による変化を調べた。

加水してレトルト処理を行った場合は、Hyp の減少からコラーゲンのゼラチン化とその一部が骨外へ流出することが推定された。そのことは、中骨の断面が、加熱前に比べて、外輪の骨厚が薄く、加熱処理時間が長くなるに従って、骨厚は薄くなっていること (Fig. 3) から確認された。すなわち、中骨の外輪の主成分はコラーゲンでレトルト処理でゼラチン化したコラーゲンは溶出するが、内部の炭酸カルシウムやリン酸カルシウムのマトリックスは溶出しないでそのまま残存しているにもかかわらず、内部のコラーゲンもゼラチン化するため、その構造は軟化しており崩壊しやすくなっているものと考えられる。

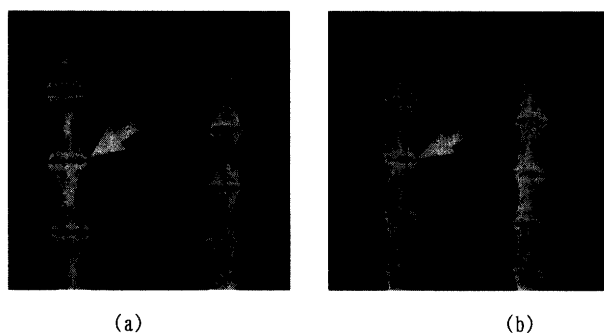


Fig. 5. Soft X-ray photographs of yellow-tail bones. (a) raw; (b) retort treated (120°C, 40 min). Bone was heated with equal weight of water. Arrows show nucleus pulpouses between centrams.

しかし、全く加水を行わなかった骨のレトルト処理では、Hypの低下はほとんど起きなかったが (Fig. 2)、骨は軟化したことから、コラーゲンがゼラチン化することが軟化と関連しており骨外への流出はその要因ではないと考えられた。一方、CaとPの含量には変化が認められなかった。養殖ハマチのレトルト処理後の骨の断面のCaとPの分布からこれらは処理中に移動していなかった。これは、加水を行わなかった場合はレトルト処理が閉鎖系であるため、脱水が起こらず、ゼラチン、Ca、Pのような骨成分の流出が起こらないが、コラーゲンのゼラチン化により構造は軟化するため、骨のマトリックス自体は崩壊され易く、空洞化し易いことを示している。

養殖ハマチの骨の一般成分 (Table 1) の特徴は、既に知られているコイ、スズキ、スケトウダラなどと比較して粗灰分が少なく脂質含量が非常に高いことがあげられる²⁾。さらに、DHAとEPAの含量も高いことから、Ca以外の機能栄養成分としての利用が考えられる。レトルト処理では脂質の減少がなく、DHA、EPA量の低下も少ないことから、これらの成分の利用方法として評価でき、これまで骨の脂質については注目されたことがないので、新たな資源としての活用が考えられた。レトルト処理で軟化したハマチ中骨を乾燥して骨粉化する場合、脂質含量が高いため粉末とならずペースト状となることを経験している。

謝 辞

本研究は水産庁委託事業「水産物機能栄養マニュアル化基礎調査事業」の一環として行われたものであり、本事業に関わる関係者各位に厚くお礼申し上げます。また、本研究をまとめるに当たり、ご指導、ご助言を賜った北海道大学関伸夫教授に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 太田静行. 魚の骨. *New Food Industry*, 1981; **23**: 66-72.
- 2) 土屋清彦. 「水産化学」恒星社厚生閣, 東京, 1962; 265-268.
- 3) 本杉正義, 鈴木敏博. 鮎を利用した新製品の開発. 静岡県工業技術センター研究報告 1987; **32**: 151-152.
- 4) 畑江敬子, 佐藤辰江, 吉松藤子. 煮魚の骨の軟化とにお

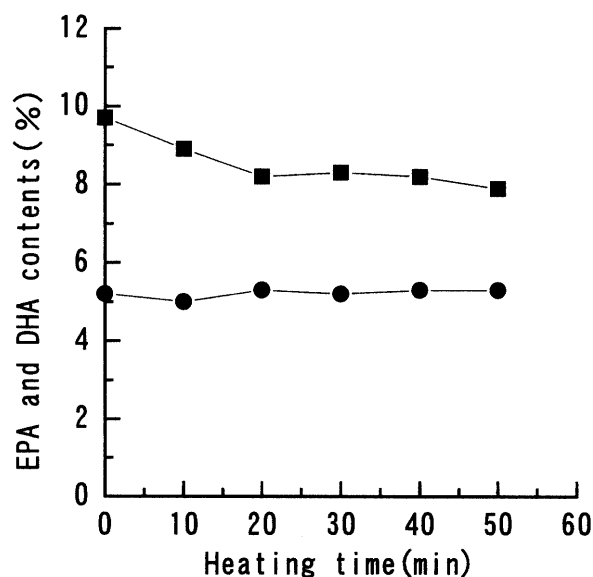


Fig. 6. Changes in EPA and DHA contents in the total lipid from yellow-tail bone during heating at 120°C by retort treatment. Bone was heated with equal weight of water. ■, DHA; ●, EPA.

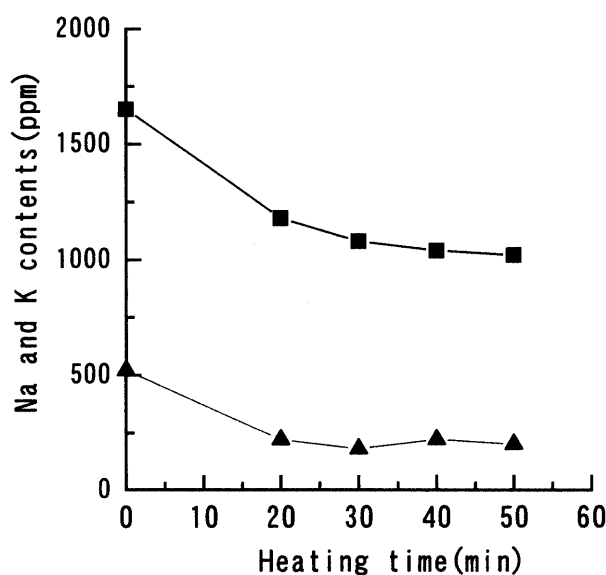


Fig. 7. Changes in Na and K contents in yellow-tail bone during heating at 120°C by retort treatment.

Bone was heated with equal weight of water. ■, Na; ▲, K.

- いにおよぼす茶煎汁の影響. 家政学雑誌 1980; **31**: 88-93.
- 5) 畑江敬子, 大沼葉子, 島田淳子. サケ鼻軟骨のテクスチャーに及ぼす食酢浸漬の影響. 日食工誌 1990; **37**: 505-510.
- 6) 渡辺尚彦, 武輪正彦, 高井睦雄, 酒井應夫. 魚のクッキングによる軟化速度. 日本誌 1985; **51**: 2047-2050.
- 7) 「新・食品分析法」(日本食品科学工学会新・食品分析法編集委員会編), 光琳, 東京, 1996; 257-259.
- 8) Bligh EG, Dyer J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 1959; **37**: 912-917.
- 9) 前田有美恵, 越智寿美子, 山本政利, 増井俊夫, 松原壮六郎. 食品中の脂肪酸の簡易分析法. 食衛誌 1987; **28**: 384-389.
- 10) 平岡芳信, 菅 忠明, 黒野美夏, 松原 洋, 岡 弘康: レトルトおよび油ちょう. 平成7年度水産物機能栄養マニユアル化基礎調査事業研究成果の概要, 水産庁研究部研究課, 東京, 1995; 203-215.