

Changes in the Composition and Crystallinity of Fish Bone by Curing in Vinegar and by Cooking

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2016-03-03 キーワード (Ja): キーワード (En): fish bone, protein, calcium, softening, crystallinity 作成者: 下坂, 智恵 メールアドレス: 所属:
URL	https://otsuma.repo.nii.ac.jp/records/6344

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



調理による魚骨の成分と結晶性の変化

下坂智恵
大妻女子大学短期大学部家政科

Changes in the Composition and Crystallinity of Fish Bone by Curing in Vinegar and by Cooking

Chie Shimosaka

Key Words: 魚骨 (fish bone), タンパク質 (protein), カルシウム (calcium), 軟化 (softening), 結晶性 (crystallinity)

要旨

日本人は昔から魚を多く摂取しており、伝統的な魚調理には、魚を一尾ごと用いて骨まで食べられるようにした南蛮漬、ままかり、甘露煮、鯉こく、酢煮などがある。骨ごと食べられる小魚は、日本人のタンパク質やカルシウムなどの供給源として重要な食品であり、調理による骨の軟化と成分との関係を知ることは、日本の伝統的な調理法の本質を明らかにするだけでなく、これらの調理としての機能性向上の点からも期待される。古くから伝承されている魚料理は、保存のほかに健康維持の目的で現代に継承されていることも十分に考えられることであり、これらは現代人の健康の増進、維持に役立つと考える。本稿では、魚骨の有効利用のために、魚骨を酢漬処理および加熱処理したときの魚骨の軟化、それに関与しているタンパク質やカルシウムの挙動、魚骨表面の組織および無機成分の変化、骨アパタイトの結晶性の変化について述べる。その概略は以下のようである。

魚骨を酢酸溶液に浸漬すると、軟化し、タンパク質は溶出せずカルシウムが減少した。魚骨表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を観察すると、無処理魚骨では、楕円状の構造が規則的に並んでいるが、酢酸溶液に浸漬すると成分が溶出し粗構造化していた。魚骨表面の無機成分の分析結果よりカルシウム、リン、マグネシウムが溶出していることを確認した。骨の酢漬処理による軟化は、骨中でアパタイト結晶に関与していないリン酸カルシウムの溶出に続いて、結晶性アパタイトの崩壊と溶出が起こり、それに伴い骨組織が粗構造化したことによると推察した。

魚骨を水中で加熱すると、軟化し、カルシウムは溶出せずタンパク質が溶出した。SEM 像をみると、コラーゲンの一部が溶出しゼラチン化して組織が融合した状態が観察された。骨の水中加熱による軟化は、骨の有機基質の主体をなすコラーゲンが熱変性することで無機質を沈着させていた支持体がゆるみ、組織が変化することが主要因であると考えられる。

魚骨を酢酸溶液中で加熱すると、軟化し、タンパク質とカルシウムが溶出した。SEM 像をみると、成分が溶出し、かつ棘骨表面の組織が融合したように平滑化した状態が観察され、魚骨表面の無機成分を分析するとカルシウム、リン、マグネシウムが溶出していた。骨の酢酸溶液中での加熱による軟化は、骨の有機基質の主体をなすコラーゲンが熱変性することで無機質を沈着させていた支持体がゆるみ、さらに無機質が溶出して魚骨全体の構造が変化するためと考える。

魚骨からカルシウムを摂取するには、調理法による配慮が必要であり、酸性溶液に浸漬または加熱する場合は、溶液中にカルシウムが溶出するので溶液と共に食べる。水中で加熱する場合は、魚骨に大部分のカルシウムが残存しているので魚骨を食すことでカルシウムを摂取できる。魚にはカルシウムの他にも、健康維持に必要な成分が含まれており、魚食は生活習慣病予防に有効であると考えられる。

1. はじめに

日本では、古来より魚を多く摂取しており、それぞれの魚分類特有の調理法が発達し、保存と嗜好性の向上を目指して多くの伝統的調理、加工法が伝承

されている。南蛮漬やマリネなどは、小魚を一尾のまま食酢に浸漬してテクスチャーを変化させて嗜好性を高めたものであり、水煮、甘露煮、酢煮などは、魚を溶液中で加熱することにより骨まで軟化させたもので、これらは、魚肉と一緒に骨が食用にされ、カルシウムや他の微量栄養素が摂取される。

日本の食生活の現状をみると、さまざまな要因により、カルシウムの摂取量不足が継続しており（独立行政法人国立健康・栄養研究所）、食習慣として魚食の多い日本人にとって、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、さらに魚にはビタミン 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 *et al.* 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の利用は効果がある。さらに魚に含まれるタンパク質、EPA（エイコサペンタエン酸）、DHA（ドコサヘキサエン酸）は、血管の内皮細胞を強くするなど健康維持に必要な成分であり（島田 2013）、魚食は生活習慣病の予防効果がある。

これまでに、魚骨を酢漬処理または加熱処理したときの物性と成分の変化について調べ、これらの処理により魚骨は軟化するが溶出する成分が異なることを報告してきた（Shimosaka *et al.* 1996；Shimosaka *et al.* 1998；下坂 2001）。本稿においては、参考のために、既に報告した調理による魚骨の物性と成分の変化を一部抜粋して概略を述べ、魚骨表面の組織および無機成分の分析結果から、処理法の異なる魚骨の軟化機構について述べる。

2. 魚骨

試料魚は、日本沿岸各地に分布し、一年中漁獲される硬骨魚類スズキ目アジ科のマアジ（*Trachurus japonicus*, horse mackerel）で、魚 1 尾の重量が 70～100 g のものを用いた。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ムミック製ピンセットを用いて付着している肉、血管、神経を除去した。測定部位は、部位差が非常に少なく、ほぼ一定の値を示す部分 6 椎（図 1）を用いた。脊柱は中軸部に一列に並ぶ多数の脊椎骨（図 2）から構成されており、各脊椎骨には円筒状の椎

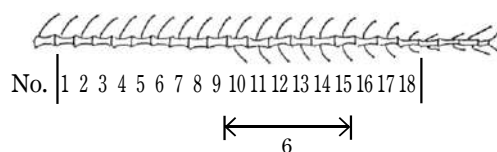


図 1 測定部位

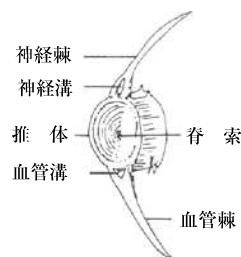


図 2 脊椎骨の構造

体があるので、この椎体の一つずつはずして用いた。骨の軟化機構を知るために、骨のみを取り出し、実験に供した。

3. 魚骨の物性と成分の変化

魚骨を酢漬処理および加熱処理したときの物性と成分の変化について概略を述べる。

(1) 酢漬処理

魚骨を 4% 酢酸溶液（食酢中の酢酸濃度に相当）に浸漬すると、破断エネルギー値は 4 時間まで急激に低下し、それ以降 120 時間後まで僅かに低下が続いた（図 3）。魚骨の成分であるタンパク質量の変化をみると、120 時間浸漬したときの溶出量は、浸漬前の魚骨の 0.1～3.1% とごく僅かであり、酸性溶液に浸漬してもほとんど溶出しなかった（図 4）。カルシウムは、浸漬初期に急激に減少し、24 時間後まで減少が続いた（Shimosaka *et al.* 1998）。

(2) 加熱処理

1) 水煮

魚骨を水中で加熱（水煮）すると、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 分の加熱で無処理魚骨の約 30% に減少した。骨のタンパク質量は、加熱時間が長くなるにつれて減少し、カルシウム量は、ほとんど変化しなかった（下坂ら 1999；Shimosaka 1999）。

2) 酢煮

魚骨を 1% 酢酸溶液中で加熱（酢煮）すると、加熱時間が長くなるにつれて軟化し、120 分間の加熱

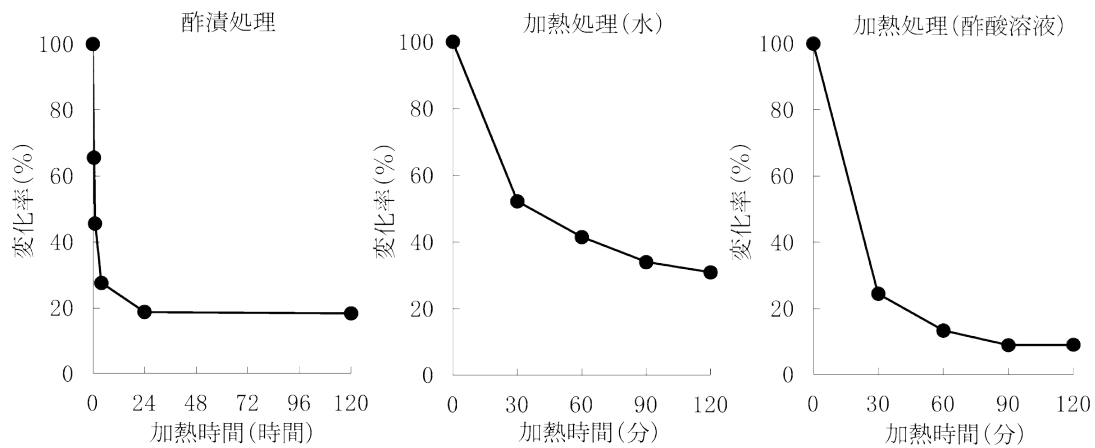


図3 破断エネルギーの変化

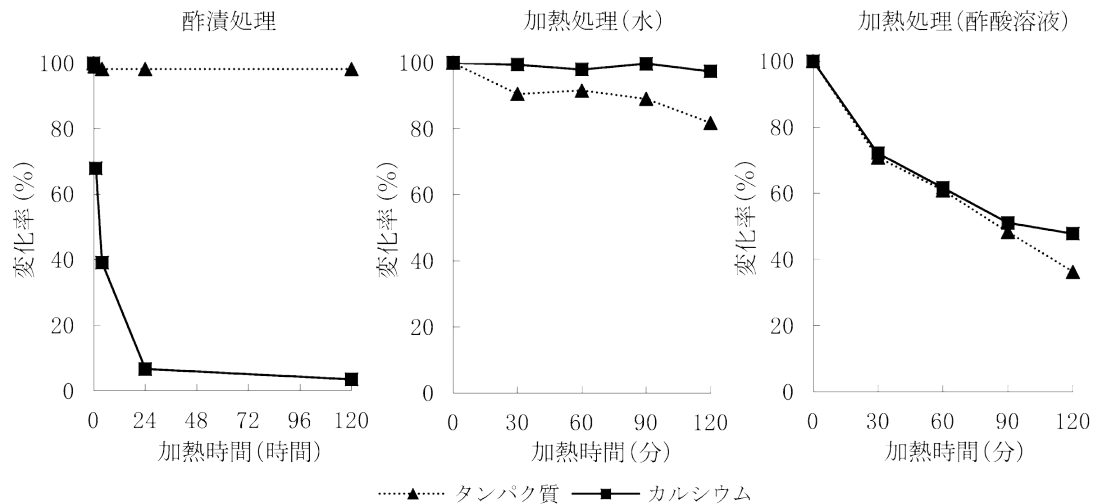


図4 タンパク質とカルシウムの変化

で無処理魚骨の約10%にまで減少した。タンパク質量は、加熱時間が長くなるにつれて減少し、水中で加熱した魚骨よりも低下の割合が大きかった。カルシウム量は、加熱時間が長くなるにつれて減少し、120分間の加熱で約半分になった(下坂ら1999)。魚骨を酢酸溶液に浸漬および加熱したときの物性変化の原因の一つは、骨からカルシウムが溶出して、魚骨全体の構造にゆるみが生じ、魚骨の粗構造化が起こるためではないかと推察した。

水中加熱によりマアジやサケの骨を軟化させるには、長時間加熱する必要がある(Shimosaka *et al.* 1996; 野中1978)が、魚骨を酢酸溶液に浸漬あるいは酢酸溶液中で加熱すると短時間で軟化した。渡

辺ら(1985)は、マサバの骨を酢酸溶液で加熱し、酢酸が軟化を促進することを報告している。

4. 魚骨表面の組織および無機成分の変化

マアジの骨を酢漬処理および加熱処理すると軟化し、魚骨から溶出する有機・無機成分が異なっていた。そこで、これら処理法の異なる魚骨の表面組織を低真空走査電子顕微鏡により観察した。魚骨の表面組織は、低真空走査電子顕微鏡(日本電子、JSM-5500LV)により観察し、元素分析はエネルギー分散形X線分析装置(日本電子、JED-2200)により分析した。酢漬処理および加熱処理した魚骨を導

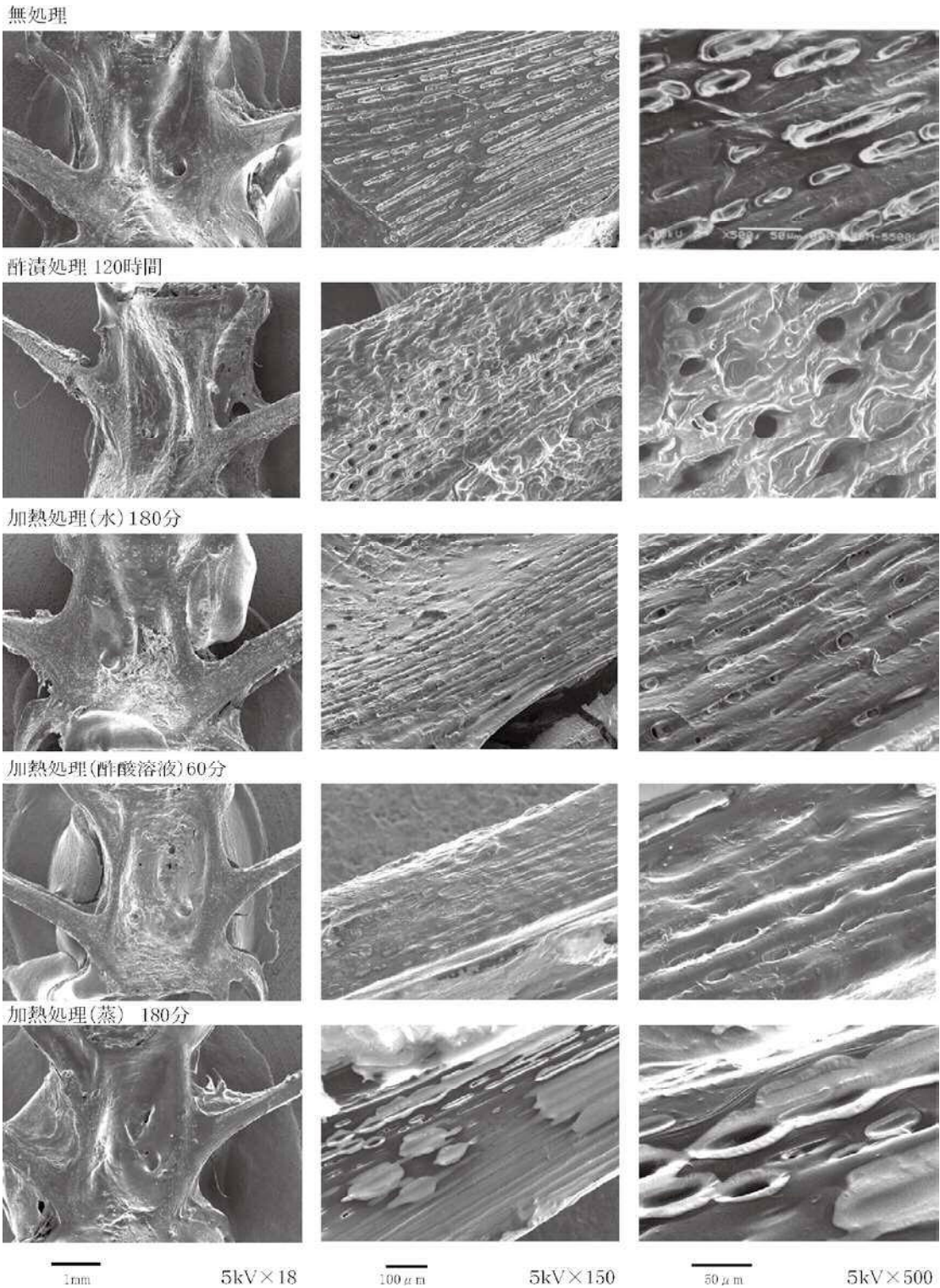


図 5 魚骨表面の走査電子顕微鏡像

電性接着剤 (DOTITE) で試料台に固定し、カーボン蒸着を行い、観察試料とした。加速電圧は、表面組織の観察は 5 kV、元素分析は 15 kV で行った。

(1) 魚骨表面の組織

魚骨表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 5 に示した。左が椎体表面の低倍率、中が椎体から背側に伸びている神経棘 (以後棘骨) の中倍率、右が棘骨の高倍率である。硬さがほぼ同様となる処理時間とした。

無処理魚骨では、棘骨の表面組織は密になっており楕円状の構造が規則的に並び、その周囲には成分が付着しているのがみられた。

魚骨を酢漬処理 (4% 酢酸溶液に浸漬) すると、成分が溶出したような不規則な模様がみられ、表面の小腔が丸く大きくなって粗構造化している状態が観察され、無処理魚骨と比べて著しい変化が認められた。魚骨を酢漬処理することにより、カルシウムなどの無機成分が魚骨から溶出し、コラーゲンが膨潤して全体として骨組織に粗構造化が起こったものと推察した (下坂 2000)。

魚骨を水中で加熱したときの SEM 像をみると、魚骨表面に溝状の構造が明確になり、かつ組織が融合したように平滑になった。コラーゲンの一部は溶出するが、カルシウムなどが残存しており構造は残っているものと考えられる。

酢酸溶液中で加熱した魚骨は、水中加熱した魚骨よりもコラーゲンの溶出量が多く、カルシウムが溶出していることから、構造化は低下し、コラーゲンの膨潤とゼラチン化が起こり棘骨表面の組織が平滑化した状態が観察された。このように加熱した魚骨の表面が平滑化したのは、骨基質におけるコラーゲン線維が加熱によりゼラチン化して融合したためであると推察した。サバの骨を加熱したとき、コラーゲンがゼラチン化した組織観察 (八木 1977) と同様の像がみられた。参考のために蒸し加熱を行った魚骨では表面に成分が溶出している状態が観察された。

(2) 魚骨表面の無機成分

魚骨表面の無機成分を分析すると、無処理魚骨の表面では、カルシウム 20.53%、リン 11.57%、マグネシウム 0.47% であった (表 1)。魚骨を 4% 酢酸溶液に 120 時間浸漬すると、魚骨表面では、これら 3 種類の元素はほとんど検出されなかった。したがって魚骨表面の主成分は、タンパク質であると考ええる。図 5 で示したように、魚骨の組織が粗構造化したのは、これら無機成分の溶出が一因であること

表 1 魚骨表面の元素分析

(%)

	無処理	酢漬処理	加熱処理	
			水	酢酸溶液
C	46.68	78.13	36.56	50.66
O	20.75	21.13	24.79	32.12
Ca	20.53	0.10	25.25	10.58
P	11.57	0.63	13.07	6.50
Mg	0.47	0.01	0.33	0.14
計	100.00	100.00	100.00	100.00

を確認した。

水中加熱した魚骨表面の成分は、カルシウム 25.25%、リン 13.07%、マグネシウム 0.33% で、魚骨を水中加熱すると、骨基質を形成しているコラーゲンの一部が加熱溶液中に溶出し、コラーゲン線維に沈着していたカルシウムなどの無機成分は溶出していないことから、無処理魚骨の濃度よりもこれら無機成分の値が相対的に高くなったものとする。

魚骨を酢酸溶液中で加熱すると、魚骨表面のカルシウム、リン量は、無処理魚骨の約半量になった。これは、図 4 で示したように、魚骨を酸性溶液中で加熱すると、カルシウムが溶出した結果に対応した。

5. 結晶性の変化

魚骨を酢漬処理および加熱処理したときに、いずれの処理においても軟化した。溶出する成分が異なり、表面の組織も無処理魚骨とは異なっていた。そこで、骨アパタイトの結晶性を調べ、比較のためにハイドロキシアパタイトを合成した。無処理魚骨は、 $2\theta = 32^\circ$ (C) に最大回折強度を示すピークがみられ、その他の各ピークは幅が広く拡がり、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た (図 6)。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た (Shimosaka 1999)。

魚骨を 4% 酢酸溶液に 120 時間浸漬すると、 $2\theta = 20^\circ$ 付近の強度が顕著に高くなり、 $2\theta = 32^\circ$ (C) の強度が低下し、その他のピーク (B、D、E、F) が消失した。このように魚骨を酢漬処理することにより、無処理魚骨とは明らかに異なる X 線回折図

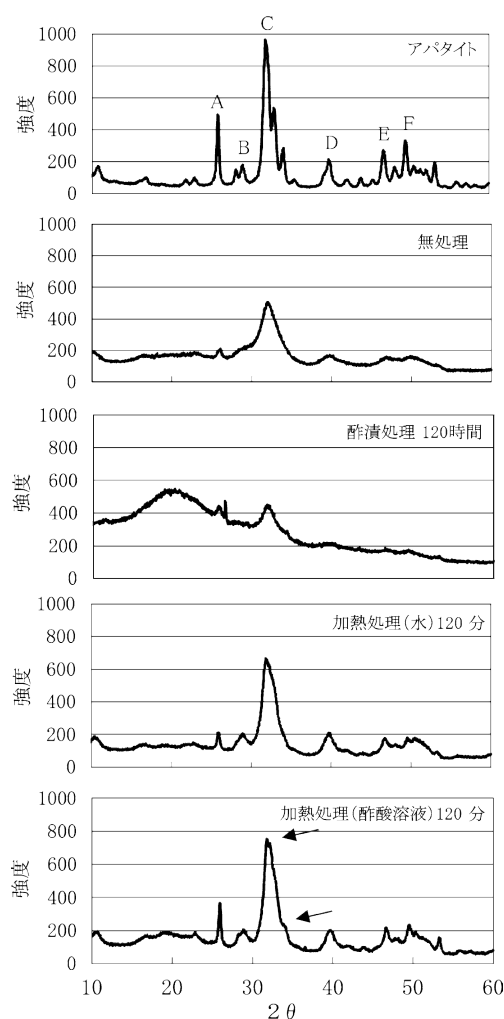


図6 魚骨のX線回折図

が得られ、骨アパタイトの結晶性に変化が生じたことが認められた。魚骨を酢漬処理することにより、非晶質の部分が增加し、結晶性が低下したものと考えられた。骨の無機成分は、リン酸カルシウムが主要成分であり、この大部分はヒドロキシアパタイトの結晶であると多くの成書、文献の中で述べられている (Arnaud and Sanchez 1990)。しかし、魚骨を 4% 酢酸溶液に浸漬したときに 4 時間までは骨アパタイトの結晶性にほとんど変化がみられないが、カルシウムやリンは魚骨から 40~60% 溶出していた (Shimosaka *et al.* 1998) ことから、マアジの骨には、アパタイトの結晶になっていないリン酸カルシウムが存在することが推察された。このことから骨の酢漬処理による軟化は、骨中でアパタイト結晶に

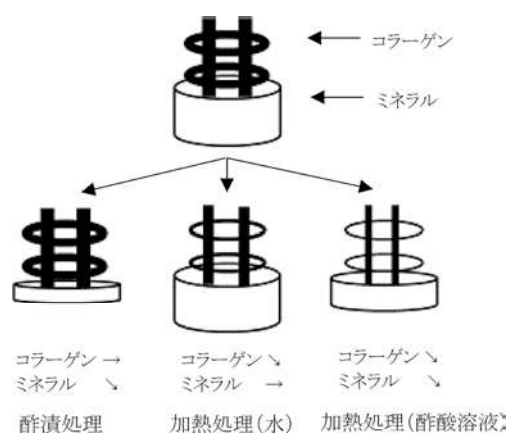


図7 魚骨中のコラーゲンとミネラルの推察図

関与していないリン酸カルシウムの溶出に続いて、結晶性アパタイトの崩壊と溶出が起こり、それに伴い骨組織が粗構造化したことによると推察した (Shimosaka 2002)。

魚骨を水中で加熱すると、各ピークは尖鋭になり、 $2\theta=32^\circ$ (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 1% 酢酸溶液中で加熱すると、水中加熱した魚骨よりも、 $2\theta=26^\circ$ (A)、 $2\theta=32^\circ$ (C) のピークの強度が高くなり、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み、加熱した魚骨は、無処理魚骨より純粋なヒドロキシアパタイトのパターンに近似した。これは、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ことによるものと考えられる。これらのことから、加熱処理でみられる骨の軟化は、骨の有機基質の主体をなすコラーゲンの一部が溶出することで無機質を沈着させていた支持体がゆるみ、組織が変化することが主要因であると考えられる。

以上のことから、魚骨中のコラーゲンとミネラルの挙動について推察した (図7)。骨の構造は、鉄筋コンクリートに似た構造をしており、コンクリートに相当するのがミネラル、鉄筋に相当するのがコラーゲンである (斎藤 2014)。魚骨を酢酸溶液に浸漬 (酢漬処理) すると、コラーゲンは溶出しないが、ミネラルは溶出しアパタイトの結晶性が低下する。水中で加熱すると、ミネラルは溶出しないが、骨の有機基質の主体をなすコラーゲンの一部が溶出することで無機質を沈着させていた支持体がゆるみ、組織が変化する。酢酸溶液中で加熱すると、コラーゲンが溶出することで無機質を沈着させていた

支持体がゆるみ、さらに無機質が溶出して魚骨全体の構造が変化すると推定した。

魚骨を構成しているコラーゲンとミネラルとの構造変化が骨の軟化の要因であり、酢漬処理と加熱処理では魚骨の軟化機構が異なっていた。

6. おわりに

日本では、古来より魚を多く摂取しており、それぞれの魚介類特有の調理法が発達し、保存と嗜好性の向上を目指して多くの伝統的調理、加工法が伝承されている。魚には、タンパク質やカルシウムの他にも、健康維持に必要な成分が含まれており、古くから伝承されている魚料理は、保存のほかに健康維持の目的で現代に継承されていることも十分に考えられることである。魚を摂取することは、現代人の健康の増進、維持に役立ち、生活習慣病予防に有効であると考ええる。

文献

- Arnaud, C.D., and Sanchez, S.D. (1990) The role of calcium in osteoporosis, *Annu. Rev. Nutr.*, **10**, 397-414.
- 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.
- 独立行政法人国立健康・栄養研究所 (2015) 「国民健康・栄養の現状」, 第一出版, 東京, p. 190.
- 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.
- 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.
- 野中順三九 (1978) 「水産食品学」, 恒星社厚生閣, 東京, p. 251.
- Norman, A.W. (1985) The vitamin D endocrine system, *Physiologist*, **28**, 219-232.
- 斎藤 充 (2014) 強くしなやかな骨作りは, 「骨密度」プラス「骨質」が決めてに, *自然食ニュース*, No. 486, 4-15.
- 佐々木 哲 (1982) 「新病態栄養学双書第 15 巻 歯・骨」, 第一出版, 東京, p. 5.
- 島田和幸 (2013), 「「丈夫な血管」を作る新常識」, 宝島社, 東京, p. 48.
- 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.
- 下坂智恵, 下村道子, 寺井 稔 (1999) 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, *家政誌*, **50**, 1021-1028.
- Shimosaka, C. (1999) Relationship between chemical composition and crystalline structure in fish bone during cooking, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, **26**, 173-182.
- 下坂智恵 (2000) 「調理による魚骨の軟化機構に関する研究」, 学位論文.
- 下坂智恵 (2001) 魚骨の調理による軟化, *日調誌*, **34**, 106-113.
- Shimosaka, C. (2002) Relationship between the chemical composition and crystalline structure of fish bone cured in an acetic acid solution, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, **31**, 9-17.
- 渡辺尚彦, 武輪正彦, 高井陸雄, 酒井愿夫 (1985) 魚の骨のクッキングによる軟化速度, *日水誌*, **51**, 2047-2050.
- 八木恭子 (1977) 缶詰食品の組織学的研究, *家政誌*, **28**, 458-462.