サケ鼻軟骨のテクスチャーに及ぼす食酢浸漬の影響†

畑江敬子*・大沼葉子*・島田淳子*

Effects of Vineger-Curing on the Chemical and Physical
Properties of the Salmon-Nose-Cartilage

(Studies on Utilization of Fish Bone Part I)

Keiko HATAE*, Yoko OHNUMA* and Atsuko SHIMADA*

* Ochanomizu University- 2-1-1, Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Nose cartilage of chum salmon, which had been stored at -40°C , was thawed and cut into 2 mm thick slices, followed by curing in 4% acetic acid solution up to 168 hours. Sensory panel members noticed that the color of cartilage turned into white, its fishy odor disappeared, and the texture became soft and palatable by curing. During curing process, the hardness value measured by a Texturometer and the water holding capacity measured by a centrifugation method decreased. A significant correlation was seen between the hardness and the water holding capacity. pH value of the cartilage lowered rapidly to that (pH 3.0) of soaking solution containing acetic acid. A remarkable decrease was shown in the contents of ash and carbohydrate during the curing process. After 168 hr of curing, the calcium and mucopolysaccharide contents decreased to half of those of untreated sample. The collagen content was unchanged. From these findings, the softening of the cartilage during the curing process will be explained by the hypothesis that the matrix of cartilage becomes porous and fragile because cations which are responsible for cross-link formation in mucopolysaccharide are replaced by H^+ ion of acetic acid, and consequently Ca^{++} ion and mucopolysaccharide are released from the matrix.

(Received Nov. 21, 1989)

魚類の骨は一般に廃棄されているが、カルシウムを多く含むことから、これを食品として利用できれば栄養的に有意義と考えられる。調理の面から魚類の骨を利用する方法として、機械的に砕く、高温で加熱する、酒粕や酢に漬ける、等がある。郷土料理の中にも、広島「あなごの骨せんべい」¹⁾、佐賀「ひげくじら軟骨の酒粕漬である玄海漬」²⁾、岡山「ままかり」³⁾、東北・北海道「ひず(氷頭)なます」⁴⁾等の魚類の骨を食するものがある。

氷頭なますはサケの鼻軟骨あるいは頭部を、食酢に数時間から数日間浸漬し、薄切りしてダイコン、ニンジン線切りと合わせた酢の物で、酢に浸漬して軟化させた軟骨の独特の食感を賞味するものである。

これまで、魚類の骨の軟化に関しては、松生ら⁵⁾がサケ硬骨の加熱による軟化程度は種類間に差があること、畑江ら⁶⁾が茶煎汁中のカテキンが硬骨をもろくすること、渡辺ら⁷⁾がマサバ神経棘を水および酢酸溶液中で加熱した場合の軟化は一次反応的に進行し、酢酸が軟化を促進することをそれぞれ報告している。しかし、酢による魚類の骨の軟化に関して詳細に研究した例はほとんど見られない。

本研究は魚類の骨の有効利用という観点から、酢酸処理によるサケ鼻軟骨軟化の機構を知ることを目的とした。

ここでは先ず酢酸浸漬中の軟骨の変化を、官能検査および化学的、物理的測定により、定量的にとらえることを試みた。

† 魚の骨の有効利用に関する研究(第1報)

* お茶の水女子大学家政学部(〒112 文京区大塚 2-1-1)

実験方法

1. 材料および試料調製

船上凍結後 -40°C で2~3ヶ月間貯蔵したアラスカ産シロザケ (*Oncorhynchus keta*.) の頭部を 4°C に16時間放置して解凍, 解体し, 図1の斜線に示す部分(以下便宜上鼻軟骨と称する)を試料として用いた。1尾の頭部約500gから鼻軟骨は20~30g得られた。これを2mm厚の細片とし, 食酢中の酢酸とほぼ同濃度の, 4%酢酸水溶液(pH 2.45)10倍量(v/w)に, 4°C で0(未処理), 12, 24, 72および168時間浸漬し実験に供した。官能検査には, 酢酸水溶液の代りに, 食酢(ミツカン米酢)に同時間浸漬したものを用いた。

2. 官能検査

未処理試料を2秒間食酢に浸漬し, これを対照として同一個体から得た12, あるいは24, 72時間処理試料と二点比較法による官能検査を行った。評価項目は外観, におい, テクスチャー, 総合に関する10種とし, その特性を対照と比較し, +3(強い)~−3(弱い)の7段階尺度で採点した。パネルは官能検査に熟練している, お茶の水女子大学調理学研究室員15名で構成した。パネルには予め質問に用いた言葉の定義をSZCZESNIAKら⁸⁾に基づいて示した。

3. 硬さおよび圧縮時の仕事量

試料を $(4 \times 4 \times 2) \text{ mm}^3$ の直方体に成型し, テクスチュロメータ(全研: GTX-2型)による圧縮試験に供した。得られたテクスチュロメータカーブより, 1V当たりのピークの高さ, すなわち硬さ(kgw)を算出した。またピークの面積を圧縮に要するエネルギー(T.U.)として求めた。サケ1尾の試料からとったそれ

図1 試料採取部位(斜線部分)

ぞれ4個の直方体を用いて経時的に測定を行い, 同様な試験を3尾で繰り返した。従って結果は各浸漬時間について12回の平均を求めたものである。テクスチュロメータによる測定条件は, プランジャー: クロム径50mm, プラットフォーム: 平皿, クリアランス: 0.2mm, チャートスピード: 750 mm/min およびバイトスピード: 6回/min とした。

4. 保水性

試料5gを目皿付き遠沈管にとり, $2000 \times g$ で2分間遠心し, 分離した液を除いた残りの重量の, もとの重量に対する割合(%)を保水性とした。

5. 重量変化

試料を酢酸水溶液から取り出し, ろ紙で表面を軽く拭き取り, 重量を測定し, 酢酸処理前の重量に対する割合(%)を求めた。

6. pH

試料5gに3倍量の脱イオン水を加えて, 1500 rpmで5分間ホモジナイズしたもののについて, pHメータで測定した測定値を便宜上試料のpHとした。

7. 成分組成

水分は 105°C における乾燥法によって, 脂質含量はFOLCH法⁹⁾によって測定した。粗タンパク質含量はミクロケルダール法によりNを定量し, 係数6.25を乗じて求めた。また灰分は 550°C による乾式灰化法により, 糖質含量は差し引き法により求めた。コラーゲンについては鬼塚の変法¹⁰⁾によりヒドロキシプロリンを定量し, 換算係数9.75を乗じてコラーゲン量とした。ムコ多糖についてはIWATANIら¹¹⁾の方法に従って粗ムコ多糖を抽出し, DISCHEのカルパゾール硫酸法¹²⁾によりウロン酸量を測定し係数2を乗じてムコ多糖量とした。カルシウム含量は灰化試料を1%塩酸水溶液として島津原子吸光/フレイム分光光度計AA-66(島津製作所)により測定した。

コラーゲン, ムコ多糖, カルシウムは, 浸漬液についても定量を行った。

結果および考察

1. 官能検査

食酢浸漬によるサケ鼻軟骨の食味についての官能検査の結果を表1に示す。酢酸処理した試料はいずれも対照に比べ有意に透明感が失われ, 食べたときの生臭さが弱くなった。魚の生臭さは主としてアミン類に由来し, 酸によって中和抑制されることが知られている¹³⁾が, ここでも同様なことが観察された。

表 1 食酢浸漬によるサケ鼻軟骨の食味の評点

評価項目		評価尺度 -3 ——— +3	浸 漬 時 間 (h)		
			12	24	72
外観	透明感	透明でない 透明である	-2.23±0.59***	-2.53±0.52***	-2.29±0.47***
におい	鼻で感じる生臭さ	弱い ——— 強い	-0.62±1.39	-0.31±1.78	-1.14±1.41**
	食べて感じる生臭さ	弱い ——— 強い	-1.08±1.66*	-1.08±1.25**	-0.86±1.46*
テクスチャー	硬さ	軟らかい — 硬い	0.62±1.61	0.23±1.30	-0.86±1.09**
	弾力性	ない ——— ある	-1.15±1.34**	-0.85±1.21*	-1.36±0.49***
	もろさ	もろい ——— こわい	0 ±1.58	-0.23±1.42	-1.50±0.52***
	咀嚼性	弱い ——— 強い	-0.31±1.25	-0.54±1.27	-1.21±0.89***
	均一性	不均一 — 均一	-0.92±1.19**	-0.54±1.33	0.50±1.16
	物性の好ましき	好ましくない—好ましい	0.46±1.66	1.07±1.32**	1.14±1.41**
総合的好ましき		好ましくない—好ましい	0.85±1.41*	1.77±0.73***	1.36±1.49**

注) 浸漬0時間を対照とする, ***: $P<0.001$, **: $P<0.01$, *: $P<0.05$

図 2 酢酸処理によるサケ鼻軟骨の硬さおよび圧縮に要するエネルギーの変化

—●—: 硬さ, —○—: 圧縮に要するエネルギー

テクスチャーに関しては酢酸処理により比較的短時間に弾力性が低下し、72時間後にはもろくなり、咀嚼性が弱くなるなど物性が変化していることが示された。この官能検査の結果から判断すると、浸漬時間は24時間程度が嗜好性の点から適当であった。

2. 物 性

テクスチュロメータによるサケ鼻軟骨の硬さおよびそ

図 3 酢酸処理によるサケ鼻軟骨の保水性の変化

れを圧縮する時の仕事量の変化を図2に示す。どちらも浸漬24時間まで急激に、その後徐々に減少し、浸漬168時間後には、硬さは未処理のほぼ1/2に、圧縮に要するエネルギーは未処理のほぼ1/3になった。

テクスチュロメータの測定値には、未処理と24時間浸漬試料との間に有意な差があったにもかかわらず、官能検査の結果(表1)は硬さおよび咀嚼性に関して72時間浸漬後まで有意な差がなかった。しかしパネルは、12時間浸漬すると、その物性が未処理と異なることを総合的に判定していた。

保水性は図3のように、24時間後まで急速に減少し、

2000×g という比較的弱い力で分離する液量は短時間に最大値となった。渡部ら¹⁴⁾はマナマコ体壁の強度と保水性の間に正の相関があったと述べているが、本実験においても硬さ(図2)と保水性の間にほぼ同様な減少傾向がみられた。しかし、浸漬72時間以後は保水性にはほとんど変化がないにもかかわらず、硬さは168時間後もわずかに減少していたことから、ここでみられた保水性の減少は浸漬初期における組織構造の変化に対応しているものと考えられた。

以上のように、酢酸処理により硬さ、圧縮時の仕事量、保水性が比較的短時間に変化し、軟骨は軟化することから、組織構造が変化していることが示唆された。このような軟骨の変化を官能検査のパネルは硬さの変化ではなく、弾力性の減少あるいは物性の好ましさの違いとして識別したものとする。

3. 各種成分の変化

酢酸処理によるサケ鼻軟骨の重量および pH の変化を図4に示す。試料の重量は浸漬12時間の間にわずかに増加し、その後減少した。

未処理試料の pH は7.55であったが、酢酸処理によりはじめは急速に外液の pH に近づき、浸漬72~168時間の後にはほとんど同じになった。それに伴って浸漬液の pH も上昇した。

一般に鯨骨や魚骨の成分は水分10~55%、有機物35~70%(うちコラーゲン20~40%)、無機物30~65%であり¹⁵⁾、またサケ硬骨⁴⁾のそれは水分約50%、有機物25%、灰分25%であるが、これに比べ、本実験試料であるサケ鼻軟骨は水分がかなり多く灰分が少なかった。その水分は哺乳動物軟骨のそれ約70%¹⁶⁾に比べても多かった。

酢酸処理による軟骨成分の変化を図5に示す。水分、粗タンパク質量は168時間浸漬してもほとんど変化しなかったが、脂質、糖質、灰分量は減少し、とくに糖質および灰分量は168時間後には未処理のそれらのそれぞれ50%、38%となった。これらの成分は浸漬後比較的短時間のうちに著しく減少し、その後の減少はわずかであった。

そこでサケ鼻軟骨中の糖質の90%を占めるムコ多糖¹⁷⁾と、灰分の50%を占めるカルシウム¹⁷⁾およびタンパク質の主成分であるコラーゲンを経時的に定量した。それらの結果を図6に示す。ムコ多糖とカルシウムは酢酸処理によって著しく減少し、168時間後にはそれぞれ42%、47%となった。未処理軟骨中のムコ多糖は糖質の約97%を占めていたが、酢酸処理による糖質の減少

図4 酢酸処理による重量および pH の経時的変化

—●—: 軟骨 pH, —○—: 外液 pH,
—■—: 軟骨重量 (未処理試料を 100 とする)

図5 酢酸溶液浸漬時間のサケ鼻軟骨一般成分量に対する影響

—□—: 水分, —●—: 粗タンパク質,
—○—: 脂質, —▲—: 糖質, —△—: 灰分
未処理試料組成(%), 水分: 88.7, 粗タンパク質: 4.6, 脂質: 3.6, 糖質: 2.5, 灰分: 0.6

図 6 酢酸溶液浸漬時間のサケ鼻軟骨成分溶出量に対する影響

●—：コラーゲン，○—：ムコ多糖，
▲—：カルシウム

未処理試料組成 (mg/g)，コラーゲン：22.1，
ムコ多糖：23.2，カルシウム：2.72

はほとんどがムコ多糖の減少によるものであった。カルシウムは未処理軟骨灰分の 54% を占めていたことから、酢酸処理による灰分の減少はカルシウム以外の成分の減少も関与しているものと考えられる。

コラーゲンは粗タンパク質の約 50% を占めるものであるが、酢酸処理してもほとんど量的な変化はなかった。一般に魚の結合組織には酸可溶性コラーゲンが多い¹⁸⁾が、軟骨コラーゲンに関してはクジラ鼻軟骨で酸可溶性のものはほとんど存在しないことが報告されている¹⁹⁾。サケ鼻軟骨でも、酸可溶性コラーゲンは認められなかった。

サケ鼻軟骨のムコ多糖、カルシウムの減少はこれらの浸漬液中への移行によることが認められた (図 7)。

軟骨は、一般にコラーゲンの枠組と、ヒアルロン酸に非共有的に結合したプロテオグリカンモノマーから成っている。さらにプロテオグリカンモノマーはコンドロイチン硫酸鎖から成り、鎖間にはカルシウムで架橋されている。軟骨中ではこれらが一体となって保水性の高いマトリクスを形成している。ここで得られた結果は酢酸処理によってマトリクス構成成分が浸漬液に移行し、全体の構造がゆるんだことを示唆している。これらの結果からサケ鼻軟骨に起こる軟化は以下のように考えられる。

図 7 酢酸溶液中への溶出成分の経時的変化 (未処理を 100 とした場合の溶出率)

●—：カルシウム，○—：ムコ多糖

酢酸処理によりマトリクスの pH は短時間に低下し、水素イオンによって架橋にあずかっていたカルシウムイオンが脱離される。その結果、構造にゆるみが生じ、さらに水素イオンが非共有結合部分をアタックしてプロテオグリカンモノマーを脱離させ、軟骨の粗構造化が起こる。このことが、保水性の低下や、物性の変化としてあらわれる。

要 約

サケ鼻軟骨を薄切りにし、4% 酢酸水溶液に 168 時間まで浸漬し、物理的、化学的变化を調べ、以下の結果を得た。

- (1) サケ鼻軟骨は酢酸処理により、生臭さがなくなり、軟らかくもろくなり、食品として好ましいテクスチャーとなるが、浸漬時間は 24 時間程度が適当であった。
- (2) 軟化はテクスチュロメータによる硬さ、圧縮に要するエネルギーおよび保水性の測定によっても確かめられ、浸漬初期に変化が大きかった。
- (3) 軟骨の pH は比較的短時間のうちに浸漬液の pH に近づき、168 時間後には軟骨の pH は浸漬液の pH (pH 3.10) に等しくなった。
- (4) 水分、粗タンパク質はほとんど変化せず、糖質と灰分の減少が著しかった。
- (5) 糖質と灰分の主成分であるムコ多糖とカルシウムは著しく減少し、168 時間後には未処理の 1/2 以下とな

った。

試料を御提供いただいた大洋漁業株式会社大洋研究所野口敏博士、ならびに、実験結果の考察にあたり貴重な御示唆をいただいた日本獣医畜産大学教授沖谷明弘博士に謝意を表する。

文 献

- 1) 神田三亀男ら編：聞き書広島島の食事（農山漁村文化協会・東京）p. 96 (1987).
- 2) 鈴木武夫ら編：味の旅 第4巻 長崎/北九州，（イーゼルス社・東京）p. 158.
- 3) 鶴藤鹿忠ら編：聞き書岡山の食事，（農山漁村文化協会・東京）p. 75 (1987).
- 4) 太田静行：調理科学，**20**，2 (1987).
- 5) 松生義勝・吉津大郎・佐野隼巳：水産研究誌，**30**，15 (1941).
- 6) 畑江敬子・佐藤辰江・吉松藤子：家政誌，**31**，2 (1980).
- 7) 渡辺尚彦・武輪正彦・高井陸雄・酒井愿夫：日水誌，**51**，2047 (1985).
- 8) SZCZSENIAC, A.S.: *J. Food Sci.*, **28**, 385

(1963).

- 9) FOLCH, J., LEES, M. and STANLEY, G.H.S.: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957).
- 10) 鬼塚卓彌：生化学，**32**，857 (1960).
- 11) IWATANI, H. and URIST, M.R.: *Clin. Orthop.*, **87**，257 (1972).
- 12) DISCHE, Z.: *J. Biol. Chem.* **167**, 189 (1947).
- 13) 太田静行編：魚臭・畜肉臭一においの化学とマスキング，（恒星社厚生閣・東京）p. 240 (1981).
- 14) 渡部終五：昭和 62 年度科学研究費補助金（一般研究 C）研究成果報告書.
- 15) 野中順三九編：水産利用原料，（恒星社厚生閣，東京）p. 99 (1987).
- 16) 若松英吉，小野哲郎：新臨床整形外科全書 1A, p. 39 (1976).
- 17) VASAN, N.S. and LASH, J.W.: *J. Biol. Chem.*, **164**, 179 (1977).
- 18) 木村 茂：化学と生物，**25**，311 (1987).
- 19) 久保田穰・内田直行・木村 茂：日水誌，**36**，1242 (1970).

(平成元年 11 月 21 日受理)

新 刊 紹 介

Chemical Changes during Food Processing

DAVIDEK, J. et al. 編

Developments in Food Science シリーズの第 21 巻である。食品成分の化学変化を中心とした「動的」食品化学の教科書である。蛋白質，糖質，脂質，ビタミン，嗜好成分，有害成分の 5 章からなっている。とくに，天然に存在する毒性成分の加工処理による変化について詳しい。また，単独の化学成分の変化のみでなく，実際の食品中での変化についても記述されている。食品に携わる全ての研究者・技術者の参考書となるだけでなく，大学院生程度の教科書として最適である。(T)

15.4 cm × 23.2 cm, 452 頁

Elsevier Science Publishers

25 Sara Burgerhartstraat, P.O. Box 211, 1000 AE,

Amsterdam, The Netherland

174.25 ドル 1990 年刊

新 刊 紹 介

Topics in Secondary Metabolism 1

Bacillus subtilis: Molecular Biology and Industrial Application

B. MARUO and H. YOSHIKAWA 編

Bacillus subtilis は，納豆の製造菌として，また，アミラーゼやプロテアーゼ，ヌクレアーゼの菌体外酵素の生産菌として，日本では大変なじみの菌であり，また最近では，組換え DNA 法の安全な宿主として注目されている。本書は，この *B. subtilis* の 1. 分類学上の位置，2. 代謝と増殖制御，3. 胞子形成，4. プラスミドクローニングベクター，5. ファージとその遺伝子操作への利用，6. DNA 分解酵素，7. 工業への利用，8. 枯草菌による遺伝毒性物質の Rec-assay の各章から構成されており，*B. subtilis* に関する最近の知見を，文献を引用しながら，解説している。(N)

155 × 231 mm, 267 頁, 1989 年刊

Kodansha Ltd.

Tokyo