魚の骨のクッキングによる軟化速度

渡辺尚彦・武輪正彦・高井陸雄・酒井愿夫

(1985年6月5日受理)

Cooking Rate of Fish Bone

Hisahiko WATANABE,* Masahiko TAKEWA,* Rikuo TAKAI,* and Yoshio SAKAI*

The cooking rates of the bone of mackerel were experimentally examined at various temperatures in distilled water and in aqueous acetic acid solution. The degree of uncooking was determined by the hardness modulus, F/a , which is the maximum force applied in shearing the sample, F , divided by the maximum horizontal length of the cross section of the sample, a . Since the cooking of the mackerel bone could be described by an expression like a first order reaction, the apparent cooking rate constants were obtained in the usual manner. Arrhenius plot gave parallel straight lines at successive intervals according to acetic acid concentrations. The activation energy, $22.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, was obtained from the gradient of the straight lines. It was suggested that an increase of the cooking rate by acetic acid is attributable to a rise of frequency factor. Finally, the power of acetic acid in making the cooking time shorter was shown.

魚は骨があるので食べにくいというのが「魚離れ」の理由の1つに数えられている。¹⁾しかし、骨を取り除いて食べるのではなく、骨ごと食べるのだとすれば、骨を取り除く手間が不要になるだけでなく、むしろ最近見直されている魚の栄養価に1つ強力な補強材料を提供することになる。骨ごと食べるということは魚食の1大利点だとして強調されてしかるべきことであろう。

骨を食べられるようにするには、(i) 骨をたたくなりすりつぶすなりして微細にする方法と(ii) クッキング(加熱処理)または酢づけ(酸処理)により軟化させる方法とがある。²⁾本稿ではクッキングおよび酸処理による骨の軟化速度についての検討結果を報告する。

魚骨のクッキングに関する定量的な研究の報告はほとんど無い。わずかに、畑江ら³⁾により魚骨の軟化に対する茶煎汁の効果が検討されているだけである。本研究ではサバの棘骨(神経棘)を試料とし、蒸留水および酢酸水溶液を用いてクッキングする時の骨の軟化速度を検討し、軟化速度の定量化を行なった。

実験方法

試料 昭和59年10月に八戸港で水揚げされた同サイズのマサバの中落ちを凍結保存して同年10月から12月にかけて、室温で解凍して実験に供した。解凍した中落ちに約60°Cの温水をさっとかけ、骨から筋肉を取り

除いた。更に脊椎から背側に伸びている神経棘(本稿では棘骨と呼ぶ)を採取して試料とした。ただしクッキング時間0分の試料には温水をかけないものを用いた。

クッキング方法 蒸留水を入れたステンレス製の試験管(内径0.6 cm 長さ10 cm)数本に、各々棘骨4—5本ずつ入れ、密封した後、設定温度に調節したオイルバスに試験管を入れクッキングした。クッキング温度は80°C, 100°C, 110°C, 125°C, 140°Cに設定した。経時的に試験管を取り出し、ただちに水道水を用いて冷却した。

骨の硬さの測定 一般に材料の硬さの測定法には常法はなく、種々の測定法が用途に応じて使用されている。魚の骨を口の中で噛んだ時の硬さに対応する測定法として、本研究では次のような切断法を使用した。すなわち、測定装置は間隙を有する昇降自在の試料台と固定されたナイフとから成る。(Fig. 1 参照)。試料台に試料を固定し、試料台を一定速度で上昇させ、上方のナイフに試料を垂直に押しつけると、試料は変形し切断される。この時にナイフの受ける力を荷重変換器を用いて測定し記録する。ナイフには市販のカミソリの刃(厚さ0.1 mm)を用いた。切断時に刃の受ける力の最大値をもって切断力, $F \text{ kgf}$ とした。

切断長さ 切断面の水平方向の最大長, $a \text{ cm}$ を切断長さとした。切断長さは、遊動顕微鏡を用いて切断面を

* 東京水産大学食品工学科 (Department of Food Technology and Engineering, Tokyo University of Fisheries, Konan, Minato, Tokyo 108, Japan).

Table 1. The force of cutting and the hardness modulus of noodle

Direction of cutting	Force of cutting F (kgf)	Length of longer side (cm)	Length of shorter side (cm)	Length of cutting a (cm)	Hardness modulus F/a (kgf/cm)
0.655	0.273	0.126	0.273	2.40
	0.572	0.272	0.124	0.272	2.10
0.295	0.271	0.124	0.124	2.38
	0.325	0.270	0.125	0.125	2.60

Fig. 1. A schematic diagram of the cutting apparatus.

- A: Blade holder B: Blade
C: Sample D: Sample table
E: Elevating stage

観察して決定したが、軟化が進んで上記の方法では測定が不可能になる実験条件においては、切断前に試料に切断予定箇所をマークし、その部分の切断方向に直角な方向の太さ（直径相当）をノギスにより測定した値をもって切断長さとした。

結果と考察

硬度係数 F/a 切断は一種の切削加工であり、刃先では複雑な塑性変形が起こり、その応力解析は困難である。しかし、切断力（切断時に刃の受ける力の最大値）は材料をずり変形させるために要する力を反映するという意味で材料の硬さの1つの表現と考えるとよい。ただし、切断力は刃が材料と接触する長さに比例すると考えられるので、切断力をもって材料の硬さの指標とするには材料を同一形状・同一寸法に揃えて切断する必要がある。しかしながら、魚の棘骨は形状が一様でなく、また、太さも種々異なるので、同一形状・同一寸法の骨を多数準備するのは困難である。また、骨の内部は均一ではないので、工業材料の試験法のように、同一寸法に試

験片を削り出すということも不可能である。そこで、類似した形状の骨を試料とした上で、切断力 F を前節で述べた切断長さ a で除した値、 F/a をもって、骨の硬さを代表させることとした。

この考え方の妥当性を検討するために、長方形断面を持つうどんを材料とし、切断力 F 、切断長さ a を測定した結果を Table 1 に示した。同表左端欄は刃に対して試料の動く方向と試料断面形状の関係を示す。同表より、試料を長辺方向に切断するか短辺方向に切断するかによって切断力が2倍以上異なることがわかる。しかしながら、同表右端欄に示すように、切断力 F を切断長さ a で除した F/a はほぼ一定の値になる。従って F/a は材料の持つ硬さを代表する指標として有効であることがわかる。 F/a を硬度係数と仮称する。

クッキングによる軟化速度 硬度係数 F/a はクッキング時間 t の関数であり、未処理試料つまりクッキング時間 0 の試料において最大値 $(F/a)_0$ を示し、クッキングの進行とともに減少して、十分にクッキングがなされると、ある平衡値 $(F/a)_\infty$ に達すると考えられる。この時、任意の時間 t における未クッキング率、 ξ を次式で定義する。

$$\xi = \frac{(F/a) - (F/a)_\infty}{(F/a)_0 - (F/a)_\infty} \quad (1)$$

本研究で用いたマサバの棘骨では、 $(F/a)_\infty \approx 0$

であったので、(1) 式は次のように簡単になる。

$$\xi = (F/a)/(F/a)_0 \quad (2)$$

蒸留水によってクッキングした試料の切断力 F 、切断長さ a を測定し、(2) 式によって未クッキング率 ξ を算出し、 $\log \xi$ をクッキング時間 t (min) に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。同図より、各クッキング温度毎に勾配の異なる直線関係が得られることがわかる。すなわち、次式が成立する。

Fig. 2. The relationship between the degree of uncooking and the cooking time at various temperatures. The cooking was performed in distilled water.

Fig. 3. The relationship between the degree of uncooking and the cooking time at various temperatures. The cooking was performed in 0.5 wt% aqueous acetic acid solution.

Fig. 4. The relationship between the degree of uncooking and the cooking time at various temperatures. The cooking was performed in 3.0 wt% aqueous acetic acid solution.

$$\log \xi = -kt \quad (3)$$

両辺を t で微分し変形すると次式を得る。

$$-\frac{d\xi}{dt} = -2.3 k \xi \quad (4)$$

骨のクッキングによる軟化を反応の一種とみなせば、上式は、骨のクッキングによる軟化が一次反応型であることを示している。そこで、Fig. 2 の直線の勾配を (3) 式に従って速度定数 k とみなし、軟化速度定数と呼ぶ。

クッキングによる軟化に対する酢酸の効果 酢づけにすると骨が軟化することが広く知られている。そこで、

Fig. 5. The Arrhenius plot for fish bone cooking.

Table 2. The apparent activation energy and frequency factor in fish bone cooking

Concentration of acetic acid C (wt%)	Apparent activation energy E (kcal/mol)	Apparent frequency factor k_0 (min^{-1})
0	22.2	0.141
0.5	22.2	0.263
3.0	22.2	0.537

蒸留水に酢酸を添加し、酢酸 0.5% および酢酸 3.0% の水溶液によってクッキングした場合に軟化速度がどのように影響を受けるかを検討した。実験方法は、蒸留水の代りに酢酸水溶液を用いた以外は蒸留水によるクッキングの場合と全く同様である。

得られた切断力、切断長さを未クッキング率 ξ に換算し、 $\log \xi$ をクッキング時間 t に対してプロットした結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。両図が示すように、酢酸水溶液によるクッキングでも $\log \xi$ と t の間に直接関係が得られたので、(3) 式にあてはめ、軟化速度定数 k を求めた。

みかけの活性化エネルギー 各条件における軟化速度定数について、アレニウスプロットを試みたところ直線関係が得られた。(Fig. 5 参照)。同図より明かなように、酢酸濃度によらず直線の勾配は一定である。この直線関係を、

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (5)$$

にあてはめて、みかけの活性化エネルギー E とみかけの頻度因子 k_0 を計算した。結果を Table 2 に示す。みかけの活性化エネルギーは酢酸の濃度にかかわらず一定であり、22.2 kcal/mol である。

SUZUKI ら⁴⁾は米のクッキング速度を解析し、米のクッキング速度は温度域によって、反応律速あるいは拡散律速となり、それがみかけの活性化エネルギーに反映さ

Fig. 6. The relationship between the apparent frequency factor k_0 and the concentration of acetic acid c .

れるとしている。骨のクッキングについても、簡単な現象とは考え難く、単純な反応速度論のみで理解することは危険であろう。しかしながら、活性化エネルギーが酢酸濃度に依存しないという点は、セルロース、ヘミセルロース、単糖類の酸による分解反応について広く知られている現象であり、⁹⁾ 骨のクッキングによる軟化がこれと類似していることは注目に値する。

なお、酸による分解の活性化エネルギーは、セルロースで 34-43 kcal/mol、ヘミセルロースで 20-30 kcal/mol、単糖類で 30-35 kcal/mol とされている⁹⁾。他方、食品のクッキング速度の解析から得られたみかけの活性化エネルギーは、浸漬米で 10-20 kcal/mol、大豆で 7 kcal/mol、じゃがいもや大根の薄片で 30 kcal/mol 程度である。⁹⁾ これらはいずれも本研究で得られた魚骨の軟化のみかけの活性化エネルギー 22 kcal/mol と類似している。

みかけの頻度因子 酢酸の添加は、クッキング速度のみかけの活性化エネルギーには何ら影響を与えないが、みかけの頻度因子を大きくするという効果によって軟化を促進する。この間の事情を多少実面的な面から補足して論じよう。

魚の骨を任意の温度 T K において酢酸無添加で所要の軟らかさまでクッキングするのに時間 t_0 min を要したとする。この時、酢酸を添加し (酢酸濃度 $C\%$)、同じ温度 T K で同じ軟らかさまでクッキングするのに要する時間 t min は t_0 min の何分の 1 になるだろうか。

同じ軟らかさまでクッキングするのであるから、未クッキング率は同一である。従って次式が成立する。

$$\xi = \exp(-k_0 e^{-E/RT} t) = \exp(-k_{00} e^{-E/RT} t_0)$$

ただし、 k_{00} は $C=0$ の時の頻度因子 k_0 の値とする。上式より、

$$t/t_0 = k_{00}/k_0 \quad (6)$$

となり、同一温度でのクッキング速度は頻度因子の比の逆数になることが明らかである。Table 2 に示した k_0 の値を酢酸濃度 C に対してプロットし Fig. 6 に示した。データは 3 点しかないが、同図の実線によって補間できると仮定し、各濃度 C に対応する k_0 を同図から読み取り、(6) 式によって t/t_0 を計算した。結果を Fig. 6 に破線で示した。この結果から、酢酸濃度が 1% の時 2.6 倍、2% の時 3.4 倍、3% の時 3.9 倍の軟化が促進されることがわかる。

文 献

- 1) 21 世紀の水産を考える会編：魚ばなれへの挑戦，成山堂，東京，1984，p 88.
- 2) 太田静行：ニューフードインダストリ，**23**，No. 11，66-72 (1981).
- 3) 畑江敬子・佐藤辰江・吉松藤子：家政学雑誌，**31**，88-93 (1980).
- 4) K. SUZUKI, K. KUBOTA, M. OMICHI, and H. HOSAKA: *J. Food Sci.*, **41**, 1180 (1976).
- 5) 小林達吉・酒井愿夫：木材化学 (下) (右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編)，共立出版，東京，1968，pp. 397-399.
- 6) 保坂秀明：日食工誌，**29**，561-569 (1982).