

No.8818 多糖及びたんぱく質の熱的性質に及ぼす各種食塩の影響

川 端 晶 子 (東京農業大学農学部)

抄 録

【目的】 食塩は世界に共通な調味料の基本として、広く利用されており、食品の保存・加工・調理の過程においてさまざまな作用を持ち、食品の理化学的性質に大きな影響を与えている。とくに、近年、低温領域での食品の処理や保蔵が増加しているが、食塩が関与している場合が多い。そこで、これらの基礎的資料を得る目的で、まず、示差走査熱量分析計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を用いて、各種食塩溶液及び、食塩添加卵液の凍結・解凍による発熱及び吸熱ピークを測定して熱的性質を検討した。一方、食品ハイドロコロイドである多糖やたんぱく質は、少量の添加により、食品の口ざわりや歯ごたえ、舌ざわりを改善するテクスチャー・モディファイヤーとして、粘性や粘弾性、熱特性などを調節する目的で広範な食品に利用されたり、液状食品の分散性、乳化性、安定性を改善するためにも広く用いられている。近年、食品工業とくに冷凍技術やコールドチェーンの発達にともない、冷凍食品の保存や解凍時における品質の変化が注目されているが、複合系である食品中の成分の冷凍・解凍に伴う個々の変化についての知見は少ない。本研究では、モデル実験として、バクチン、カラギーナン、及びデンプンを試料とし、凍結・解凍における多糖類の熱的性質に及ぼす各種添加塩の影響について基礎的な検討を行なうことを目的とした。

【方法】 1) 試料:(1)食塩:日本たばこ産業(株)より恵与された、食塩、にがりを含んだ塩、KClを含んだ塩の3種。(2)卵は、乾燥卵白及び乾燥卵黄に加水し、卵白及び全卵相当溶液に調製。(3)多糖類は、市販バクチンのNational Formular(NF)バクチン、アンモニアケン化法により脱メチル化したALM-バクチン、酸により脱メチルしたCLM-バクチン、及びポリガラクトチュロン酸(PGA)。カラギーナンは、 κ -、 λ -、 ι -カラギーナン。デンプンは、バレイショ、コーン及びキャッサバデンプンを用いた。2) 試料調製:バクチン及びカラギーナンは水に30分間浸漬膨潤後、加熱溶解後重量調整し1%濃度、デンプンは無水物換算で20%濃度とし、水に1時間浸漬膨潤して調製した。添加塩を所定の濃度になるように添加した後、約10mgを15 μ l銀容器に密封し、測定試料とした。3) 実験方法:熱的性質の測定には、DSC-10示差走査熱量計及びSSC/570サーマルコントローラーを用いた。いずれも、試料は10mgを15 μ lの銀容器に密封し、リファレンスは、デンプンの糊化には純水を、他のすべての試料の凍結・解凍時には酸化アルミニウム粉末を用いた。測定温度範囲は20~120 $^{\circ}$ C、10~-30 $^{\circ}$ C、-20~30 $^{\circ}$ Cとし、降温及び昇温を2 $^{\circ}$ C/minとし、降温には液体窒素を用いた。それぞれ、吸熱及び発熱ピーク温度を求めるとともに、ピーク面積から転移熱量及び不凍水を算出した。

【結果】 1. 各種食塩溶液の、凍結・解凍時におけるDSCサーモグラムは、1%溶液では、発熱、吸熱ピークともにシングルピークであったが、5%溶液では、食塩とにがりを含んだ塩がダブルピーク、KClを含んだ塩はトリプルピークであった。濃度別における転移熱量は、吸熱、発熱時ともに、大きな差は認められなかった。2. 卵白液、全卵液に各種食塩を加えた場合の解凍による吸熱ピークでは、全卵液は卵白液よりも、融解温度がやや低く、食塩濃度を増すと、やや低温側にシフトする傾向が認められた。3. 多糖類の解凍時のDSCサーモグラムは、1価のカチオン添加により、ダブルピークを示したが、2価のカチオン添加ではシングルピークであった。添加塩濃度の増加にともなピーク温度はシフトした。4. 第1のピーク温度の変化に及ぼす各種添加塩別の影響は、1価のカチオンでは、バクチン、カラギーナンへの影響は少ないが、デンプンでは大きかった。5. 転移熱量に及ぼす影響は、バクチンとカラギーナンは、1価のカチオンの影響は少ないが、2価のカチオンの添加により転移熱量が減少した。デンプンでは、カリウム塩添加では影響は少ないが、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム塩添加で著しく転移熱量が減少した。構造が安定なものほど転移熱量が大きいことが認められた。6. 不凍水量は、1価のカチオンの影響は少なかったが、2価のカチオンの影響が著しく大きい傾向であった。

No.8818 多糖及びたんぱく質の熱的性質に及ぼす各種食塩の影響

川 端 晶 子 (東京農業大学農学部)

○研究目的

食塩は世界に共通な調味料の基本として、広く利用されているが、食品の保存・加工・調理の過程においてさまざまな作用を持ち、食品の理化学的性質に大きな影響を与えている。とくに、近年、低温領域での食品の処理や保蔵が増加しているが、食塩が関与している場合が多い。そこで、これらの基礎的資料を得る目的で、まず、示差走査熱量分析計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を用いて、各種食塩溶液及び、食塩添加卵液の凍結・解凍による発熱及び吸熱ピークを測定して熱的性質を検討した。

一方、食品ハイドロコロイドである多糖やたんぱく質は、少量の添加により、食品の口ざわりや歯ごたえ、舌ざわりを改善するテクスチャー・モディファイヤーとして、粘性や粘弾性、熱特性などを調節する目的で広範な食品に利用されたり、液状食品の分散性、乳化性、安定性を改善するためにも広く用いられている。

近年、食品工業とくに冷凍技術やコールドチェーンの発達にともない、冷凍食品の保存や解凍時における品質の変化が注目されているが、複合系である食品中の成分の冷凍・解凍に伴う個々の変化についての知見は少ない。本研究では、モデル実験として、ペクチン、カラギーナン、及びデンプンを試料とし、凍結・解凍における多糖類の熱的性質に及ぼす各種添加塩の影響について基礎的な検討を行なうことを目的とした。

○研究方法

1) 試料

実験に用いた試料は、Table 1.に示した通りである。

(1)試料として用いた食塩：日本たばこ産業(株)より恵与された、食塩、にがりを含んだ塩、KClを含んだ塩の3種を用いた。

(2)卵は、乾燥卵白及び乾燥卵黄(キュービー(株)製)を用いた。

(3)多糖類は、高メトキシルキシル市販ペクチンとしてNational Formular(NF)ペクチン(Sunkist Growers社製)、低メトキシルペクチンとしてアンモニアケン化法により脱メチル化したALM-ペクチン(Genu社製)、酸により脱メチルしたCLM-ペクチン(Copenhagen pectin factory社製)、及びポリガラクトuron酸(PGA:Sigma社製)を用いた。カラギーナンは、 κ -、 λ -、 ι -カラギーナン(Sigma社製)を用いた。デンプンは、バレイシヨ(北海道中斜里産)、コーン(日本食品加工産)及びキャッサバデンプン(タイ国チョンブリ産)を用いた。

添加塩の種類及び添加濃度は、1価のカチオンとして塩化ナトリウム(NaCl:0.171、0.856、1.711M)、塩化カリウム(KCl:0.134、0.671、1.341M)、2価のカチオンとして塩化カルシウム(CaCl₂:0.090、0.451、0.901M)、塩化マグネシウム(MgCl₂:0.105、0.525、1.050M)を用いた。

Table. 1 試料及び添加塩

1) 試料として用いた食塩の成分

(%)

	水分	Cl	Ca	Mg	SO ₄	K	NaCl
食塩	0.09	60.44	0.02	0.01	0.03	0.11	99.40
にがりを含んだ塩	6.59	56.69	0.03	0.48	0.14	0.02	91.20
KClを含んだ塩	0.18	50.02	-	-	-	21.25	-

(日本たばこ産業(株)提供)

2) 試料

- a) ペクチン NF (National formular pectin: Sankist Growers製)
 ALM (Ammonia demethylated pectin: Genu社製)
 CLM (Acid demethylated pectin: Genu社製)
 PGA (Polygaracturonic acid: Sigma社製)
- b) デンプン バレイシヨデンプン (北海道中斜里産)
 コーンスターチ (日本食品加工産)
 キャッサバデンプン (タイ国チョンブリ産)
- c) カラギーナン κ-カラギーナン
 λ-カラギーナン (Sigma社製)
 ι-カラギーナン

添加塩及び濃度

1. 塩化ナトリウム 1～10% (0.171, 0.856, 1.711M)
2. 塩化カリウム 1～10% (0.134, 0.671, 1.341M)
3. 塩化カルシウム 1～10% (0.090, 0.451, 0.901M)
4. 塩化マグネシウム 1～10% (0.105, 0.525, 1.050M)

2) 試料溶液の調製

バクチン及びカラギーナンは水に30分間浸漬膨潤後、加熱溶解後重量調整し1%濃度に、デンプンは無水物換算で20%濃度とし、水に1時間浸漬膨潤して調製した。添加塩を所定の濃度になるように添加した後、約10mgを15 μ l銀容器に密封し、測定試料とした。

2. 試料溶液の調製

1) 卵液は、乾燥卵白及び卵黄を用い、卵白及び全卵相当溶液に調製し、食塩、にがりを含んだ塩、KClを含んだ塩をそれぞれ、1%及び5%になるように添加した。

2) バクチン及びカラギーナンは、定量の水に30分間浸漬膨潤した後、95~100℃で10分間加熱溶解し、重量調整を行なって、1%濃度とした。各種塩類を所定の濃度になるように添加した。

3) デンプンは、無水物換算で20%濃度になるように一定量の水を加えて吸水膨潤させた後、各種塩類を所定の濃度になるように添加し、昇温速度2℃/minで加熱糊化させた後、冷却、凍結、解凍を行なった。

3. 熱的性質の測定

熱的性質の測定には、DSC-10示差走査熱量計及びSSC/570サーマルコントローラー(セイコー電子工業(株)製)を用いた。いずれも、試料は10mgを15 μ lの銀容器に密封し、リファレンスは、デンプンの糊化には純水を、他のすべての試料の凍結・解凍時には酸化アルミニウム粉末を用いた。

測定温度範囲は20~120℃、10~-30℃、-20~30℃とし、降温及び昇温を2℃/minとし、降温には液体窒素を用いた。それぞれ、吸熱及び発熱ピーク温度を求めるとともに、ピーク面積から転移熱量及び不凍水を算出した。

○研究結果及び考察

1. 各種食塩の熱的性質に及ぼす影響

1) 各種食塩溶液のDSCサーモグラム

Fig. 1の左図に、0~-30℃の冷却による1%各種食塩溶液のDSC発熱カーブを示した。1%食塩溶液の-6.0℃、にがりを含んだ塩の-5.0℃、KClを含んだ塩の-6.0℃のピークが凍結温度と考えられる。Fig. 1の右図に-30℃~0℃に昇温した場合の融解による吸熱カーブを示した。食塩溶液が-1.8℃、にがりを含んだ塩は-1.0℃、KClを含んだ塩は-1.5℃のピークが融解温度と考えられる。

Fig. 2に各種5%食塩溶液のDSCサーモグラムを示した。Fig. 2の左図は、凍結による発熱カーブを、右図には、融解による吸熱カーブを示した。塩濃度が増すと、凍結及び融解の発熱及び吸熱カーブともに、食塩とにがりを含んだ塩では、2つのピーク、KClを含んだ塩は3つのピークが示された。塩濃度が高くなると、発熱、吸熱ピークともに、やや低温側にシフトすることが認められた。

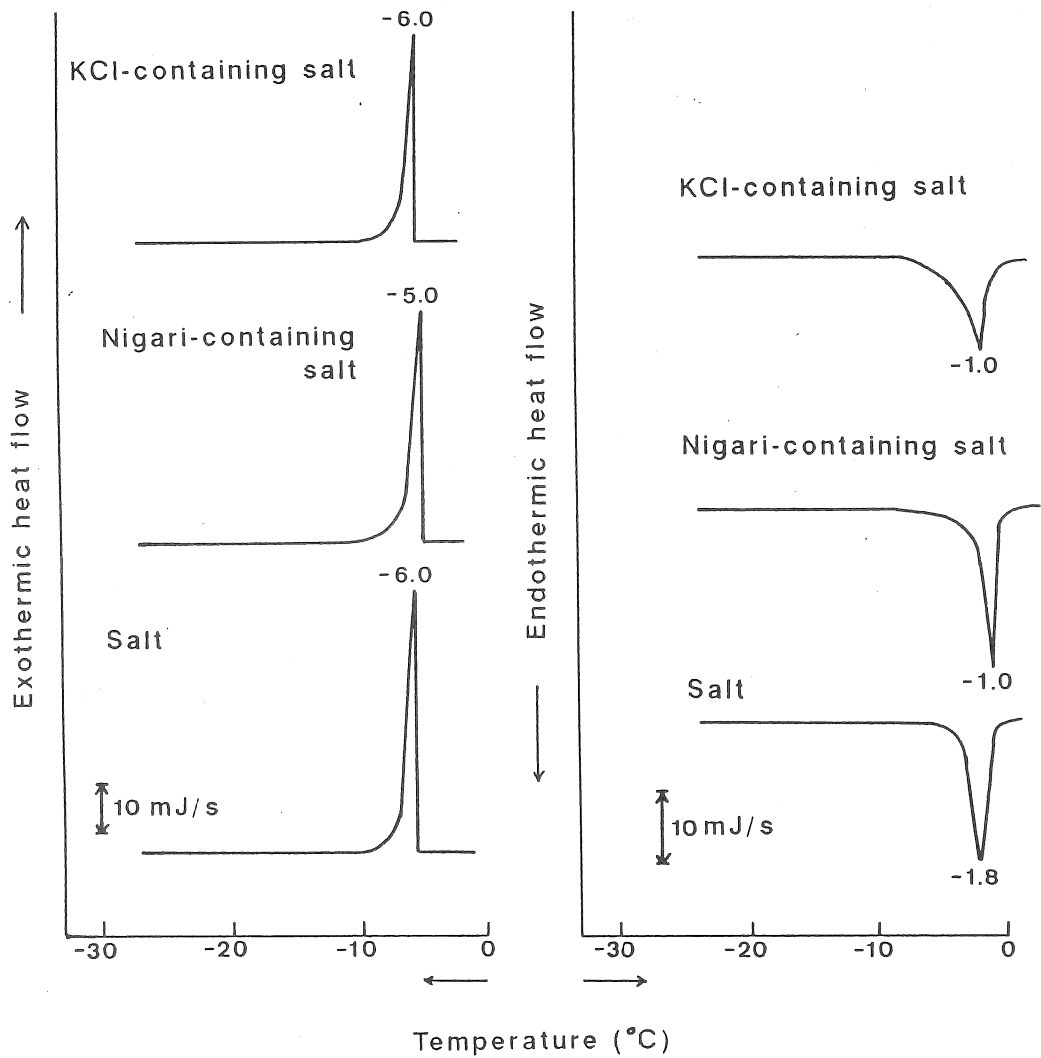


Fig.1 DSC thermograms of 1% edible salt solution

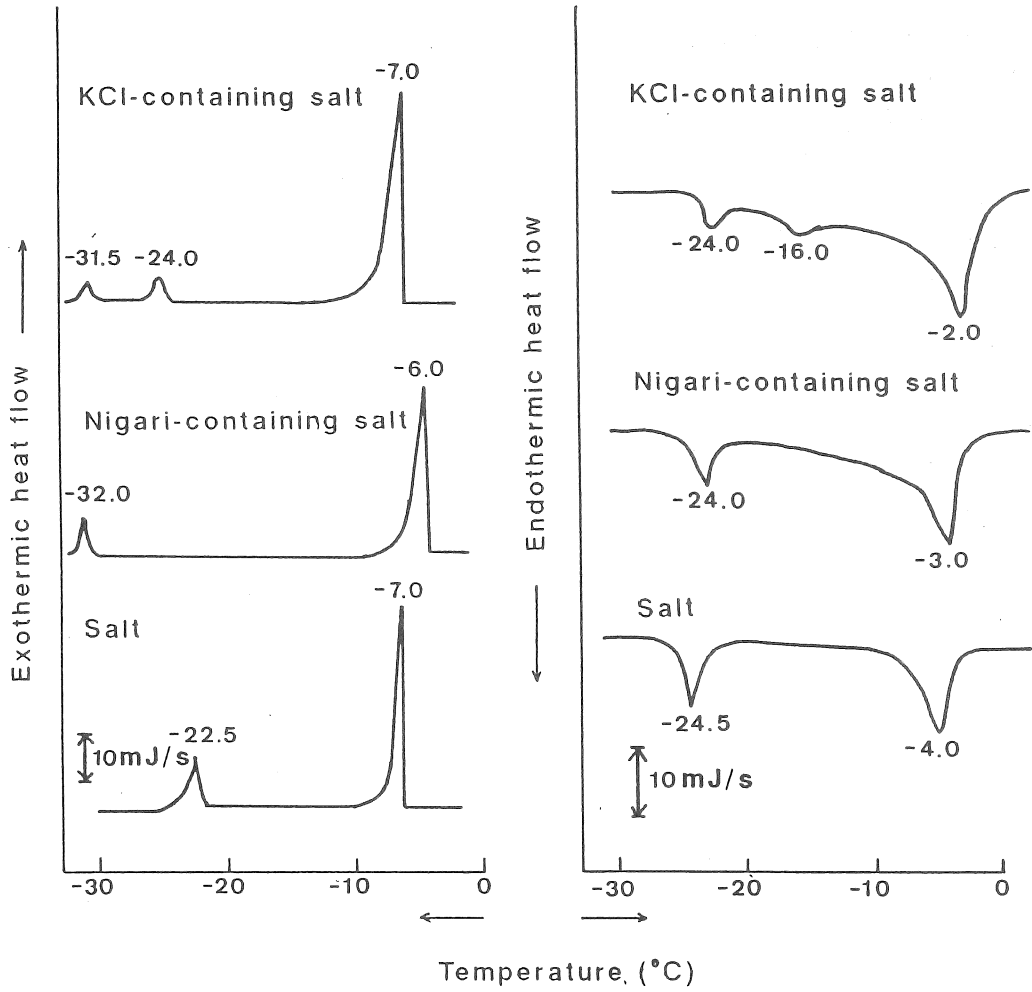


Fig.2 DSC thermograms of 5% edible salt solution

2) 卵液の解凍によるDSCサーモグラム

Fig. 3には、卵白液、Fig. 4には全卵液に各種食塩を添加した場合の凍結後の解凍による吸熱ピークを示した。全卵液は、卵白液よりも融解温度がやや低く、塩濃度を増すと、やや低温側にシフトする傾向が認められた。

2. 多糖類の熱的性質に及ぼす添加塩の影響

1) 多糖類のDSCサーモグラム

Fig. 5に、各種多糖類の代表的なDSCパターンを示した。図の左側は、凍結時の発熱カーブ、右側は解凍時の吸熱カーブであり、図中の数値は、ピーク温度を示している。一般に凍結時の過冷却は熱力学的には準安定であるために、再現性に問題があるとされているので、以下は、主に解凍時の結果について考察する。

Fig. 6に、NF-ペクチンに種々の塩を添加したときの解凍時のDSCサーモグラムを示した。他のペクチンも同様の傾向を示したので、ここではNF-ペクチンのみを示した。左上より1価のカチオンとしてナトリウム、カリウム、下は2価のカチオンとしてカルシウム、マグネシウムであり、それぞれ上から1, 5, 10%の各種塩を添加した。ナトリウム添加では、 -20°C 付近に1つめのピーク、1及び5%では、 0°C 付近に2つ目のピークが見られ、添加濃度が増すにしたがって1つ目のピークは高温側へ、逆に2つ目のピークは低温側へシフトした。この現象は、カリウム添加においても同様の傾向であり、このことは、DSCで測定できる自由水の中にも多糖類の構造によって束縛されて融点の低くなった水と、完全な自由水との2種類の水があることを示唆している。いずれの塩添加の場合も、濃度上昇にともなってピーク面積が増加していることから、束縛されている水の量も増加している傾向が示された。一方、下図のカルシウム、マグネシウム添加の影響では、ピークはいずれも単一ピークで、ピーク温度は、添加濃度が増すにしたがって低温側にシフトした。さらに、添加濃度が増すにしたがってピーク面積が減少しており、水の状態はナトリウム、カリウムの場合とは異なった挙動を示すことが認められた。

Fig. 7に、カップーカラギーナンのDSCサーモグラムを示した。他のカラギーナンも同様の傾向であったので、ここではカップーカラギーナンのみを示した。前述のペクチンと同様にナトリウム及びカリウム塩添加では、ダブルピークが出現し、濃度が増すにしたがって1つ目のピークは高温側へ、逆に2つ目のピークは低温側へシフトした。いずれも濃度上昇にともないピーク面積が増加しており、束縛水の量が増加する傾向を示した。下図のカルシウム、マグネシウムでは、ピークはいずれも単一ピークで、添加濃度が増すにしたがってピーク温度は低温側にシフトし、添加濃度が増すにしたがってピーク面積が減少しており、ペクチンと同様の傾向を示した。

Fig. 8は、20%バレイシヨデンブんに塩を添加し、一定時間膨潤させた後、 90°C まで加熱し、その後冷却、凍結した試料を解凍した場合のDSCサーモグラムを示した。他のデンブンはほぼ同様の傾向を示した。前述のペクチン及びカラギーナンと同様にナトリウム、カリウム及びカルシウムの影響ではほぼ同様の傾向を示したが、マグネシウム添加ではピーク温度のシフトの仕方がやや異なった傾向であった。

2) ピーク温度の変化に及ぼす添加塩の影響

Fig. 9に、各試料の第1のピーク温度の変化に及ぼす添加塩別の影響を示した。1価のカチオンでは、ペクチンとカラギーナンに及ぼす添加塩の影響は少ないが、デンブンは添加塩濃度の増加がピーク温度を低温度

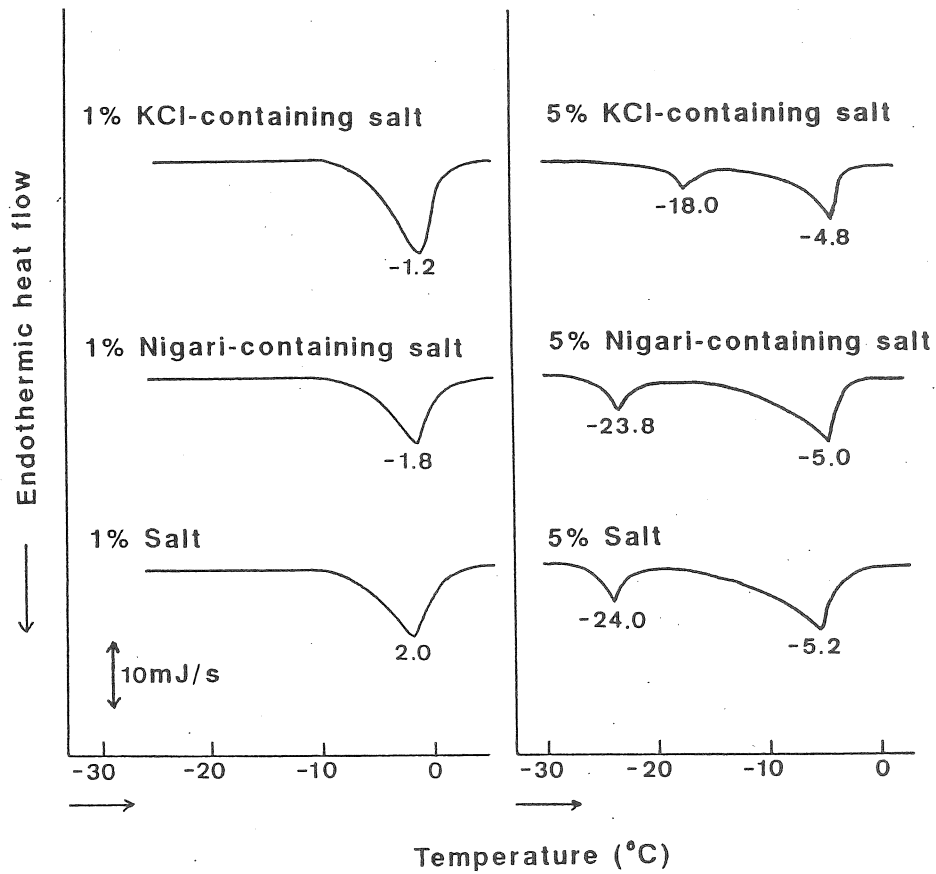


Fig.3 DSC thermograms of dried white egg solution

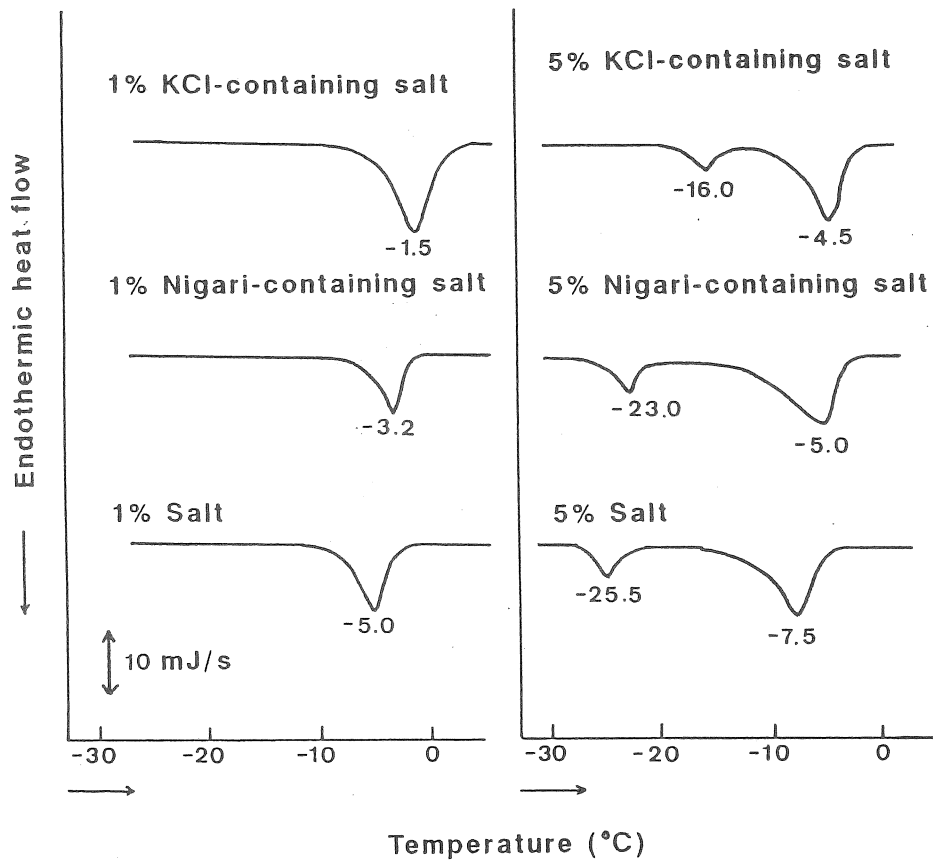


Fig.4 DSC thermograms of dried egg solution

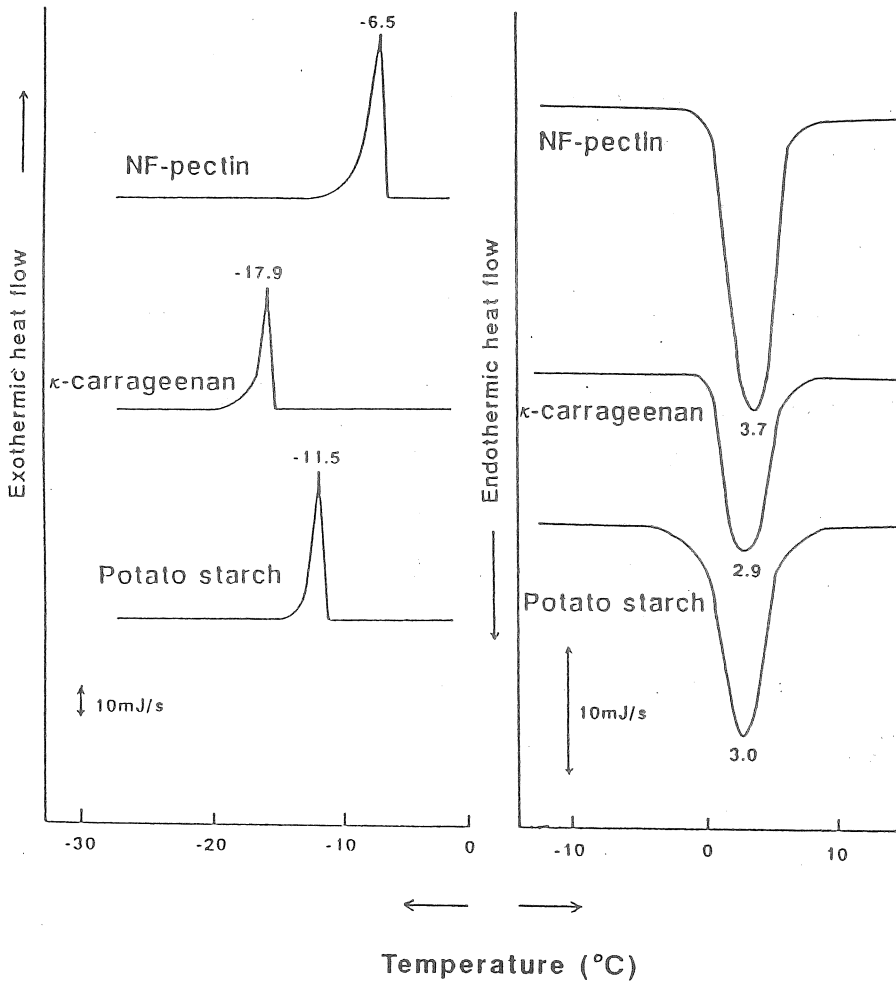


Fig.5 Typical DSC thermograms of various polysaccharides

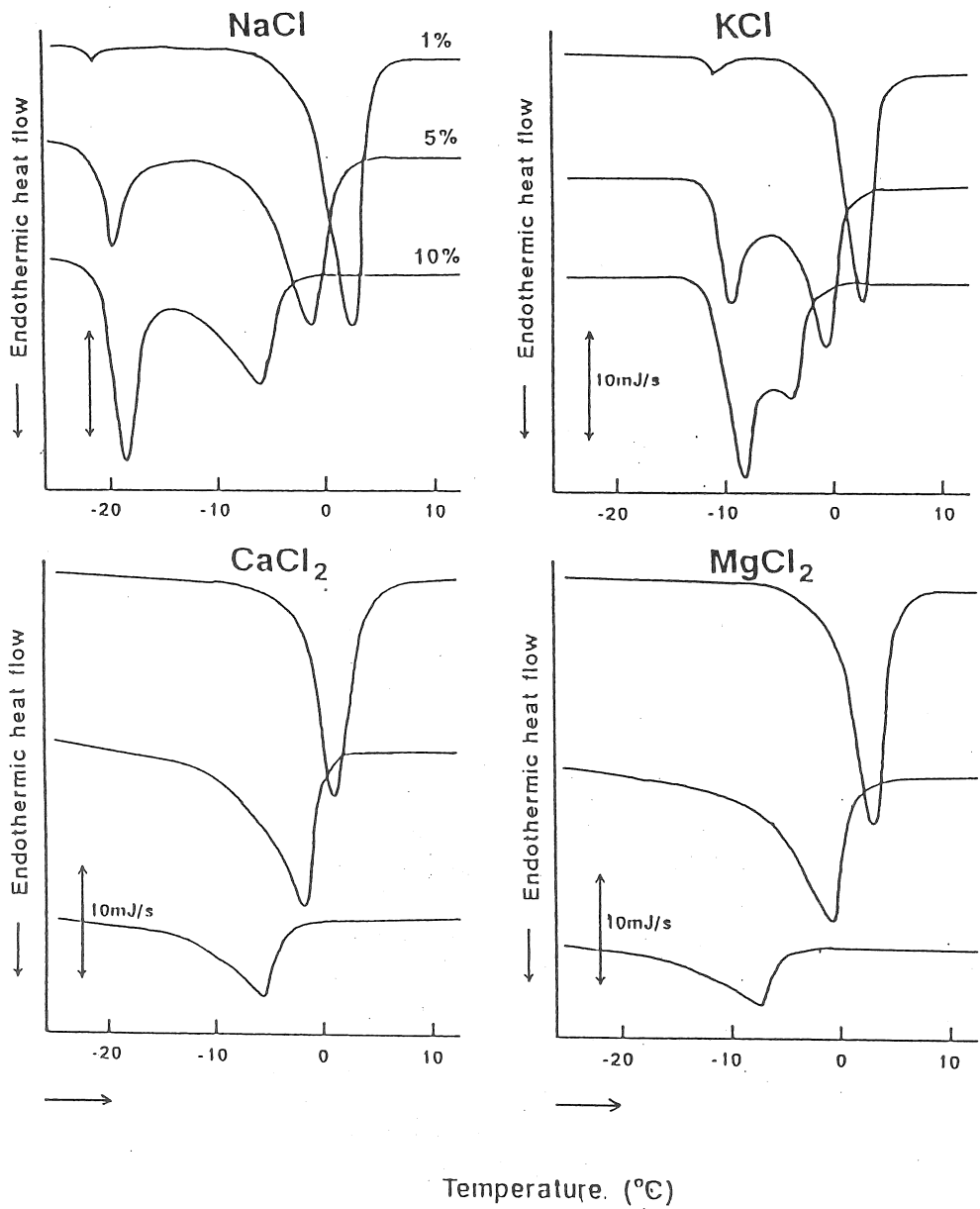


Fig.6 DSC thermograms of 1% NF-pectin solution containing various salts

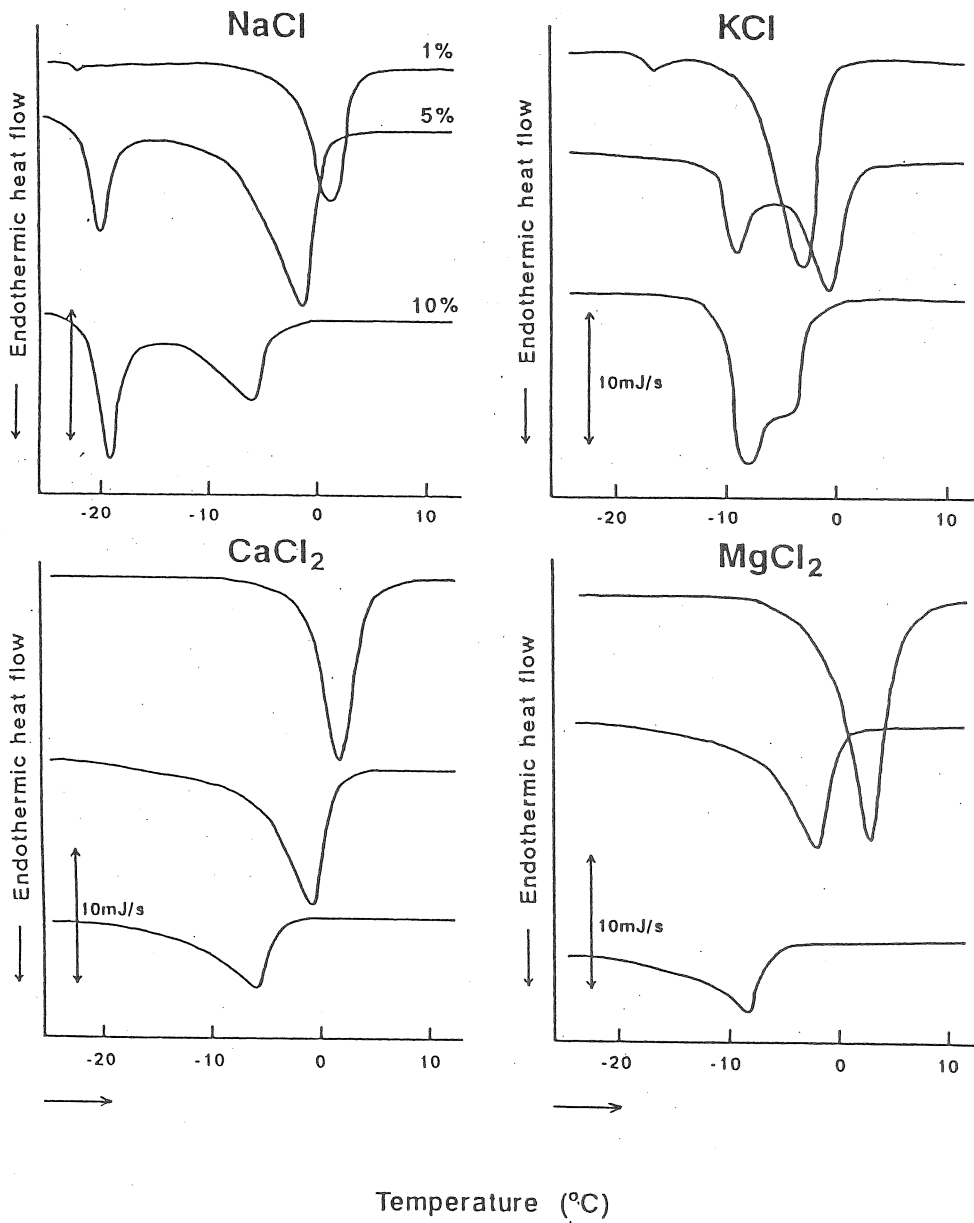


Fig.7 DSC thermograms of 1% κ -carrageenan solution containing various salts

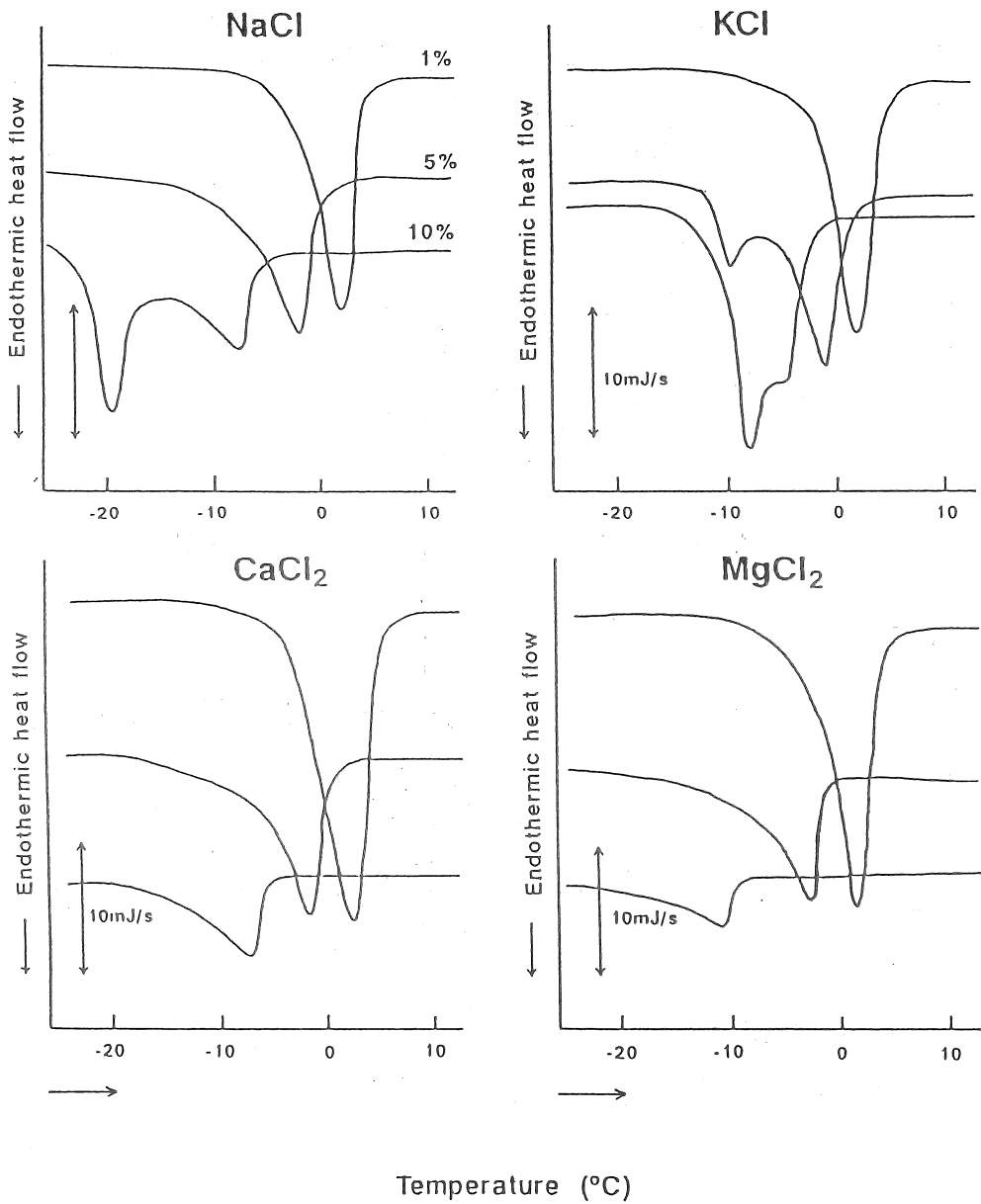


Fig.8 DSC thermograms of 20% potato starch solution containing various salts

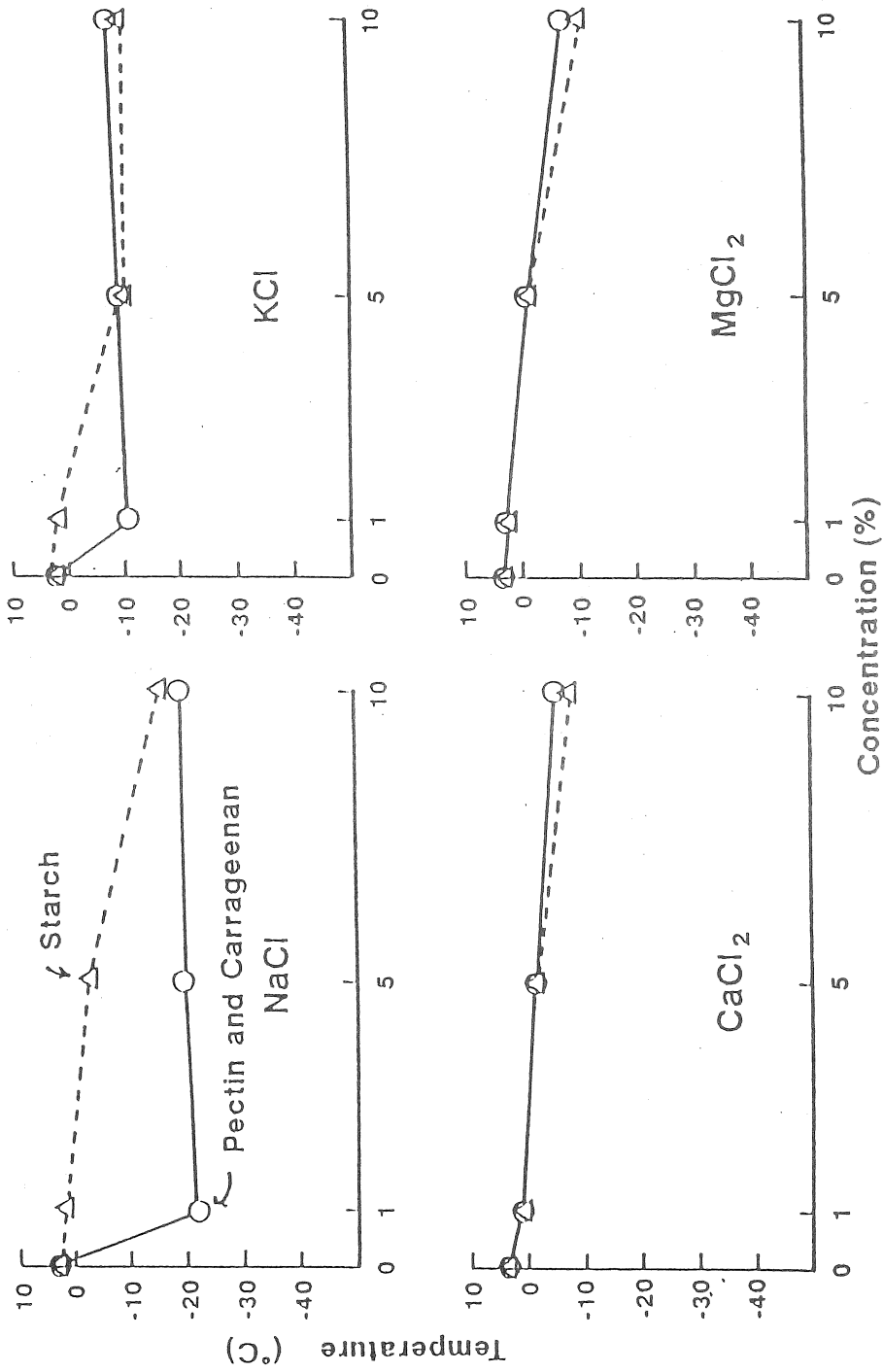


Fig.9 Changes in the peak temperature (Tp) by thawing

側にシフトさせる傾向が認められた。一方、2価のカチオンでは、いずれの試料も塩濃度を増加させるにしたがって、ピーク温度を低温側にシフトさせることが認められた。

3) 転移熱量に及ぼす添加塩の影響

Fig. 10に、凍結時の発熱ピーク面積から求めた転移熱量を示した。バクチン及びカラギーナンの転移熱量のオーダーは同じであるが、デンプンは、約4倍のオーダーである。バクチン及びカラギーナンでは、1価のカチオンの影響は少ないが、2価のカチオンの添加により転移熱量が減少した。デンプンでは、カリウムでは影響は少ないが、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの添加で著しく転移熱量が減少した。このことは、過剰の塩により、電解基のバランスが乱され、多糖類のコンホメーションに影響をおよぼしているものと推察された。Fig. 11に、解凍時の発熱ピーク面積から求めた転移熱量を示した。先ほどの解凍時の転移熱量の変化とほぼ同様の傾向であった。

解凍にともなう転移熱量の変化は、溶液中の多糖類の構造を示唆しており、構造が安定なものほど転移熱量が大きいことが認められた。バクチン、カラギーナンは1%濃度であるのに対し、デンプンは20%濃度であり、転移熱量のオーダーの相違からもこのことを裏づけているものと思われた。

4) 不凍水の変化に及ぼす添加塩の影響

塩を添加した各試料の解凍ピークから、凍結した水分量を算出し、塩無添加時の解凍ピークより算出した水分量を差し引いた値を不凍水とし、Fig. 12に示した。氷の融解熱は、純水の339.1 mJ/mgを用いた。不凍水量のオーダーは、デンプンは他の試料の約3倍であり、いずれの試料においても、1価のカチオンの影響は少ないが、2価のカチオンの影響が著しく大きい傾向を示した。また、デンプンのカリウム添加を除き、いずれのカチオンも濃度が増加するにしたがって、不凍水が増加する傾向であった。不凍水の増加は、すなわち自由水の減少を意味している。冷凍、解凍時に及ぼす添加塩の影響は、ゲルの離漿防止効果、ゲルの物性の変化などに関与するものと考えられる。

要 約

以上を要約すると以下の通りである。

1. 各種食塩溶液の、凍結・解凍時におけるDSCサーモグラムは、1%溶液では、発熱、吸熱ピークともにシングルピークであったが、5%溶液では、食塩とにがりを含んだ塩がダブルピーク、KClを含んだ塩はトリプルピークであった。濃度別における転移熱量は、吸熱、発熱時ともに、大きな差は認められなかった。
2. 卵白液、全卵液に各種食塩を加えた場合の解凍による吸熱ピークでは、全卵液は卵白液よりも、融解温度がやや低く、食塩濃度を増すと、やや低温側にシフトする傾向が認められた。
3. 多糖類の解凍時のDSCサーモグラムは、1価のカチオン添加により、ダブルピークを示したが、2価の

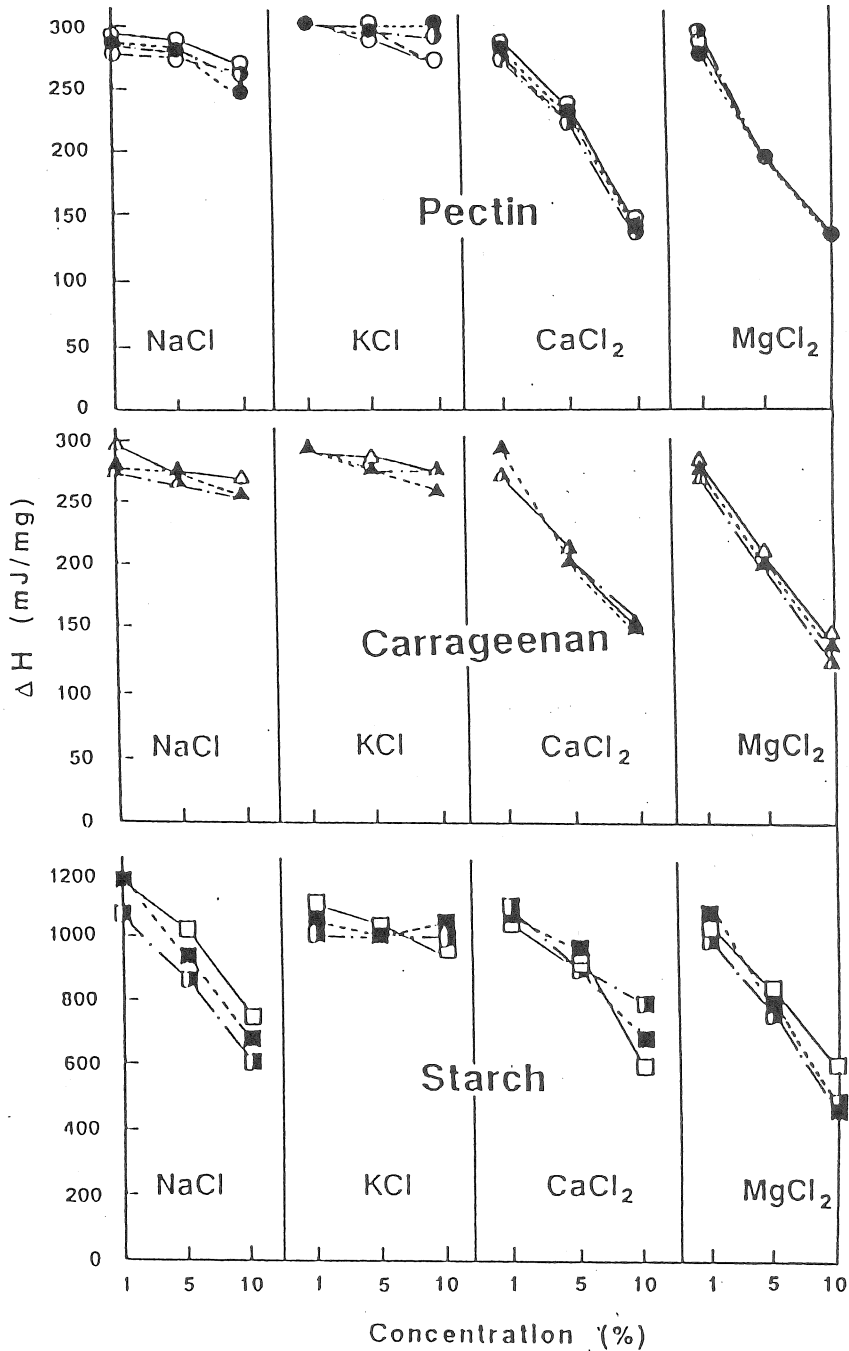


Fig.10 Relation between the exothermic enthalpy by freezing and the concentration of various salts

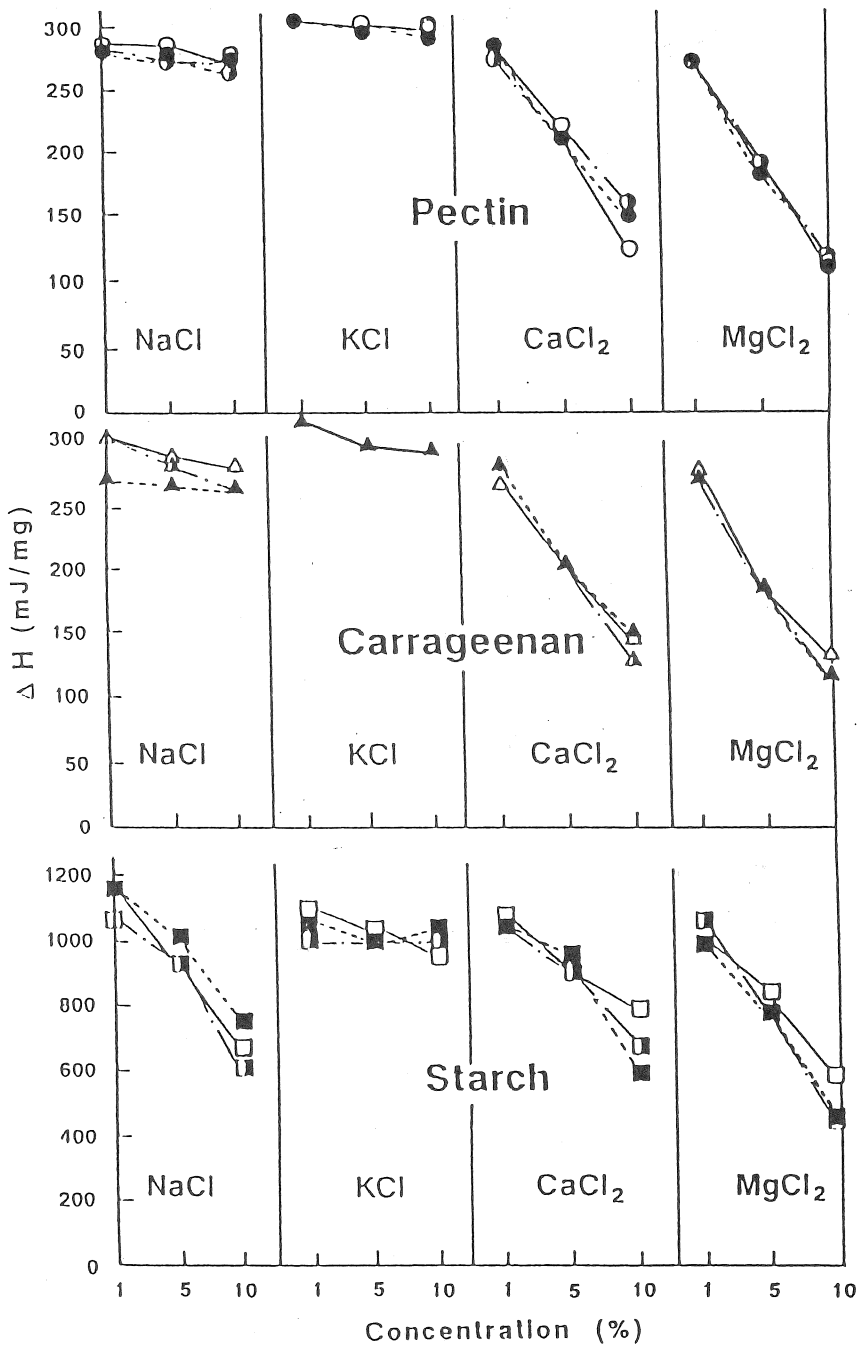


Fig.11 Relation between the endothermic enthalpy by thawing and the concentration of various salts

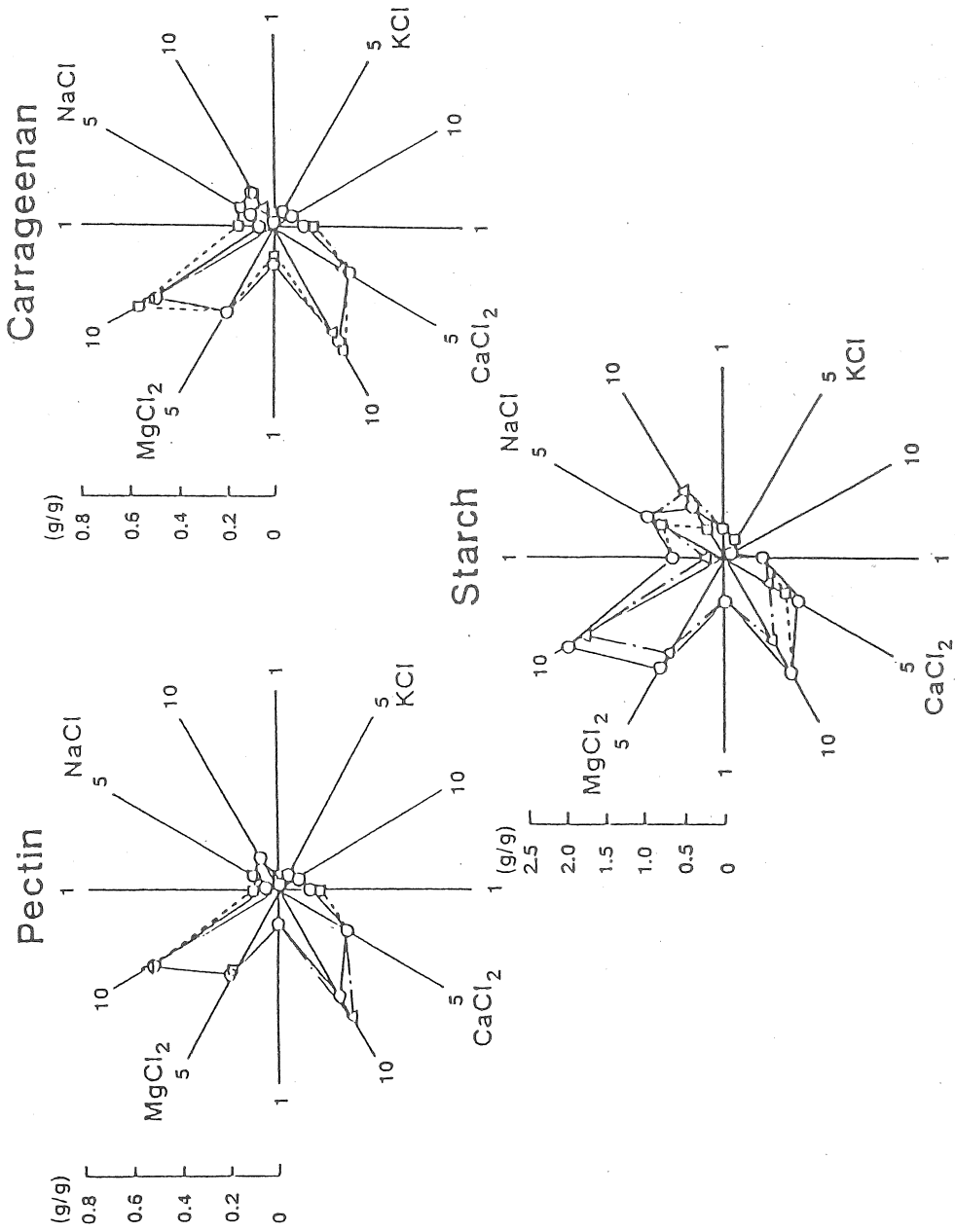


Fig.12 Changes in the unfreezing water of various polysaccharides

カチオン添加ではシングルピークであった。添加塩濃度の増加にともなピーク温度はシフトした。

4. 第1のピーク温度の変化に及ぼす各種添加塩別の影響は、1価のカチオンでは、ペクチン、カラギーナンへの影響は少ないが、デンプンでは大きかった。
5. 転移熱量に及ぼす影響は、ペクチンとカラギーナンは、1価のカチオンの影響は少ないが、2価のカチオンの添加により転移熱量が減少した。デンプンでは、カリウム塩添加では影響は少ないが、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム塩添加で著しく転移熱量が減少した。構造が安定なものほど転移熱量が大きいことが認められた。
6. 不凍水量は、1価のカチオンの影響は少なかったが、2価のカチオンの影響が著しく大きい傾向であった。

○今後の課題

本研究は、食塩及びその他の塩類が、食品ハイドロコロイドの熱的性質に及ぼす塩類がどのような影響を及ぼすかを検討することを目的としてモデル系における基礎実験を行なった。

今後、食品分野における熱物性の研究は益々重要性を増すものと考えられる。食品においては、水を媒体とする熱物性が中心であり、カチオン、アニオン、各種塩類が、微妙に食品の力学物性や品質特性に影響を及ぼしている。

本研究では、初歩的な実験に終始したが、今後、とくに多糖類及び多糖食品を試料として研究を展開したいと考えている。