

26. 食品における塩の浸透機構の解析 (No.8922)

島田 淳子 (お茶の水女子大学)

〈目的〉

食塩は調理・加工において塩味の付与その他、種々の目的で使用されている。実際の系における食品内部の食塩の移動は、食塩が一方向からのみ移動する一次元の拡散ではなく、食品の全表面から拡散する三次元的な移動である。そこでまず、食品内部における食塩の移動過程を拡散係数により把握することを目的とし、立方体状寒天ゲルへの食塩の三次元的な拡散における見かけの拡散係数算出方法を検討した。また、一次元の拡散における拡散係数も同時に求め、三次元の拡散における値との比較検討も行った。

〈方法〉

2%濃度の寒天ゲルを一辺の長さ(2L)が1, 2, 3, 5, 7および10cmの立方体に成形し、浸漬中濃度変化を無視できる充分量の0.1M食塩水溶液に25℃にて各々0~75時間(t)浸漬し、三次元的に食塩を拡散させた。試料中の食塩および水分含量を各々チオシアン酸水銀法および減圧乾燥法により測定し、立方体中の食塩平均濃度を求めた。また、一次元の拡散では、平板状の2%寒天ゲルを0.1M食塩水溶液に0~12時間浸漬し、試料中の食塩の濃度勾配を立方体状寒天ゲルと同様の方法で測定した。

〈結果〉

外液濃度に対する立方体中平均濃度の比(Concentration ratio: C_r)は、 t/L^2 の値に依存した。 C_r および t/L^2 の実測値を区分し、各区分の実測値を立方体における拡散方程式の解¹⁾にベストフィットして算出した見かけの拡散係数(D_{app})は、 $C_r=0.6$ 付近に極大値($D_{app}=1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)を有するものであった。また、いずれの C_r においても、 D_{app} は一次元の拡散²⁾により算出した拡散係数($D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)よりも小さいことが認められた。算出した D_{app} を用いて、 $1-C_r$ と $D_{app} \cdot t/L^2$ の関係を示す線図を作成することにより、種々試料の D_{app} および C_r の経時変化を予測することが可能となった。

文献 1)Transport Phenomena、p. 373(1960) 2)The Mathematics of Diffusion、p. 21、p. 47、p. 73(1975)

25. 食品における塩の浸透機構の解析 (No.8922)

島田 淳子 (お茶の水女子大学)

1. 研究目的

添加物混合、調味、脱塩あるいは乾燥操作などにおける食品中の物質移動は、調理あるいは食品工業において重要な過程である。これらの過程を把握する方法として、食品中における物質の見かけの拡散係数 (Apparent Diffusion Coefficient (D_{app})) を算出する方法がある。これまでに、いろいろな食品あるいはモデル食品中の調味料物質、添加物の見かけの拡散係数 (じゃが芋中のソロハキリ¹⁾、牛肉片中の食塩²⁾、 χ -ス³⁾、寒天ゲル中の食塩⁴⁾⁻⁷⁾、カキ-ナソゲル中のショ糖⁸⁾、その他⁹⁾⁻¹²⁾) が求められている。これらの報告ではいずれも、物質の拡散中、見かけの拡散係数は一定であると仮定しており、多くの実験が、拡散流を一方向に生じさせる (一次元の拡散) 装置で行われている。この様にして求めた見かけの拡散係数は、食品あるいはゲルのマトリックスによる物質移動の妨害の程度を示している。一方、実際の調理および食品工業過程では、拡散物質は材料の全表面から材料内に三次元的に侵入拡散し、内部へと進む。したがって各拡散流は、お互いに影響し合うことが予想され、三次元拡散における見かけの拡散係数は、一次元の拡散で求めた値とは異なると考えざるをえない。そこで、三次元の拡散が生ずるときの見かけの拡散係数の特性を把握することを目的として、立方体に成形した寒天ゲル中の食塩の拡散について検討した。また、立方体状寒天ゲルと同濃度の寒天ゲルを半無限固体に調製して、一次元の拡散が生じるときの拡散係数を求め、三次元拡散の拡散係数との比較検討も行った。

2. 研究方法

2.1 立方体状寒天ゲル

2.1.1 拡散方程式の立方体における平均濃度についての解

境界条件 Eq. 1 および初期条件 Eq. 2 に関する拡散方程式の立方体における平均濃度についての解を Eq. 3 に示した¹³⁾。

$$\text{境界条件: } C(x, y, z, t) = C_1, \quad x = \pm L, y = \pm L, z = \pm L, \quad t > 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{初期条件: } C(x, y, z, t) = C_0, \quad -L < x < L, \quad -L < y < L, \quad -L < z < L, \quad t = 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{C_1 - C(t)}{C_1 - C_0} = 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1/2)^2 (n+1/2)^2 (p+1/2)^2 \pi^6} \times \exp \left[- \left\{ (m+1/2)^2 + (n+1/2)^2 + (p+1/2)^2 \right\} \pi^2 D t / L^2 \right] \quad (\text{Eq. 3})$$

$C(t)$:ゲル中平均濃度、 t :浸漬時間、 L :立方体の一辺の1/2の長さ、 D :拡散係数

2.1.2 立方体状寒天ゲルの調製、浸漬および平均濃度算出方法

寒天(関東化学 試薬)ゲル濃度は2%の濃度に調製し(Fig. 1)、食塩水溶液浸漬直前に一辺の長さ1、2、3、5、7および10cmの立方体に切断した。

浸漬中濃度変化を無視できる、充分量の0.1M食塩(関東化学 試薬特級)水溶液に0~75時間、立方体状ゲルの全表面から拡散が生じるように浸漬した。食塩水溶液はスラ-で攪拌し(120rpm)、実験は25℃恒温槽内で行った。なお、恒温槽は自動温度調節器により設定温度25±1℃にコントロールし、食塩水溶液の実験中の温度変化は25±0.8℃であった。浸漬は3回繰り返して行った。

所定時間浸漬後、立方体状寒天ゲルを取り出し、半数の試料を用いて立方体の水分含量を減圧乾燥法により測定した。また、残りの半数の試料はホモジナイズ後適宜定容し、遠心分離後の上澄みをフットン酸水銀法により測定し、ゲル中に侵入した食塩量を求めて、ゲル中の食塩平均濃度 $C(t)$ を算出した。

2.2 半無限固体寒天ゲル

2.2.1 拡散方程式の半無限固体における解

一次元の拡散については Eq. 4 および Eq. 5 の境界および初期条件についての拡散方程式の解 Eq. 6 を用いた¹⁴⁾。

$$\text{境界条件: } C(x, t) = C_1, \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{初期条件: } C(x, t) = C_0, \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{Eq. 6})$$

2.2.2 半無限固体状寒天ゲルの調製、浸漬および平均濃度算出方法

寒天（関東化学 試薬）ゲル濃度は立方体状寒天ゲル同様2%の濃度に調製し、ステンレス製円柱容器（底面直径10cm、高さ10cmにさらに7mm厚のアルミを上部に巻いて、高さ13cmにしたもの）に成形し、食塩水溶液浸漬直前に上部3cmを切断して実験に供した。

充分量の0.1M食塩水溶液に1、3、6、9および12時間浸漬後、Fig. 2に示す様に円柱状ゲルの中央より一次元の拡散のみが生じている部分として、浸漬液界面より0.5cmの厚さの円盤状試料6つを取り出した（Fig. 2 b）。各円盤状試料はさらに半分にして、一方で水分含量を、また残りの半分で食塩侵入量を、立方体状寒天ゲルの場合と同様の方法で測定し、各円盤状試料中の食塩平均濃度を算出した。食塩水溶液はスクレーパーで攪拌し（120rpm）、実験は25℃恒温槽内で行った。浸漬は3回繰り返して行った。

Eq. 6 の各位置 x には、浸漬液界面より各円盤状試料厚みの中央までの距離（0.25、0.75、1.25、1.75、2.25および2.75cm）を、各濃度 $C(x, t)$ には、各円盤状試料中の食塩平均濃度を代入し、実測値にベストフィットするような一次元の拡散係数 D を求めた。

3. 研究結果

3.1 外液濃度に対する各立方体中の食塩平均濃度の比の経時変化

浸漬液濃度に対する各立方体中の食塩平均濃度の比 (Concentration Ratio (Cr)) の経時変化をFig. 3に示した。

3.2 $1-C_r$ と t/L^2 の関係

$1-C_r$ および t/L^2 の関係をFig. 4に示した。グラフより、平均濃度の比 C_r は立方体の大きさに依らず、 t/L^2 の関数として表されることが認められた。

3.3 三次元の拡散における見かけの拡散係数算出

本実験では、寒天ゲル中の食塩初期濃度 C_0 が 0 なので、Fig. 4における縦軸の $1-C_r$ の値が Eq. 3 の左辺に相当する。したがって、Eq. 3 に実測値 t 、 L および $1-C_r$ の値を代入すると見かけの拡散係数を求めることができる。この時、これらの変数、 t 、 L および C_r の値と見かけの拡散係数の関係を検討するために、全データ数48個 (Fig. 4) について、 C_r および t/L^2 を区分しながら各区分ごとに実測値を Eq. 3 にベストフィットさせる方法で見かけの拡散係数を算出した。この時、ベストフィットするのに充分、かつ見かけの拡散係数の変化を細かく捉えることができるという観点より、 $1-C_r$ の大きい方から4つの実測値を一つの区分として、見かけの拡散係数を求めた。そして、このグループの中の t/L^2 最大値を除き、新しく次の t/L^2 実測値を加え、新たな4つのグループを作り、同様に見かけの拡散係数を算出するという方法で、見かけの拡散係数を連続的に求めた (Fig. 5)。ベストフィットに際しては Eq. 3 の級数和 m 、 n 、 p は、8以上で D_{app} の値が収束した。

Fig. 5横軸は、見かけの拡散係数算出の際の各グループの C_r 平均値を表している。見かけの拡散係数は C_r の増加にともない上昇し、 $C_r=0.6$ 付近で極大値を示した後、減少する傾向であった。そこで、得られた見かけの拡散係数にベストフィットする計算曲線を求めた結果、 D_{app} は C_r の2次式として Eq. 7 のように近似することができた。

$$D_{app} = A \times C_r^2 + B \times C_r + C \quad (\text{Eq. 7})$$

ここで、 $A = -1.064 \times 10^{-5}$ 、 $B = 1.236 \times 10^{-5}$ 、 $C = 6.738 \times 10^{-6}$ である。この時の総データ数は45、見かけの拡散係数の実測値 ($D_{app \text{ exp}}$)

(Fig. 5の○印)とEq. 7から求めた計算値($D_{app\ cal}$)との相関係数は $R=0.831$ 、 $D_{app\ exp} / D_{app\ cal} = 1$ に対する標準誤差は 4.431×10^{-2} であった(Fig. 6)。近似式Eq. 7より求めた D_{app} の極大値は $Cr=0.58$ の時 $D_{app}=1.033 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。

3.4 $1-Cr$ と $D_{app} \cdot t/L^2$ の関係

Eq. 7から求めた見かけの拡散係数を用いて $1-Cr$ と $D_{app} \cdot t/L^2$ の関係を示す線図を作成した(Fig. 7)。

3.5 半無限固体状寒天ゲル中の食塩の拡散係数(一次元の拡散)

半無限固体状寒天ゲル中の各点(浸漬液接面より0.25、0.75、1.25、1.75、2.25および2.75cm)における Cr 変化をFig. 8に示した。実測値をEq. 6にベストフィットさせて得られた拡散係数は、 $D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。Fig. 8ではドットが実測値を、また、得られた拡散係数をEq. 6に代入した計算値を実線で示した。

4. 考察

4.1 三次元拡散における見かけの拡散係数について

立方体状寒天ゲル中の食塩の三次元拡散における見かけの拡散係数は Cr 、すなわち t/L^2 に依存することが認められた。その変動の様子はFig. 5に示したように、 $Cr=0.58$ にて D_{app} の極大値 $1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を有するものであった。そして、いずれの Cr 値においても、三次元拡散における見かけの拡散係数は、一次元拡散における値 $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ よりも小さく、その程度は、 $Cr=0.58$ の最大値においても、およそ92%であった。

4.2 $1-Cr$ と $D_{app} \cdot t/L^2$ の関係を示す線図

$1-Cr$ と $D_{app} \cdot t/L^2$ の関係を示す線図(Fig. 7)を用いることにより、種々食品中の種々物質の拡散について、見かけの拡散係数あるいは時間 t における Cr を予測することができる。 $1-Cr$ と t/L^2 の関係は立方体の大きさには依らないので(Fig. 4)、ある食品素材について、一種類の大きさの Cr 経時変化を求め、Fig. 7の線図より各 t における見かけの拡散係数(D_{app})を算出し、 D_{app} と Cr の関係式を作ることにより、異なる大きさの立方体における Cr を予測することができる。

4.3 Cr 値の D_{app} 値への依存性

立方体状2%寒天ゲル中の食塩(濃度 0.1M)の拡散について検討し、三次元の見かけの拡散係数が極大値を有することが認められた。この時 $Cr = 0.1 \sim 0.9$ の領域で見かけの拡散係数はおよそ $0.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s} \sim 1.03 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ の間を変動したが、仮に見かけの拡散係数が一定値を取るとした場合、全実測値を Eq. 3 に代入して求めた見かけの拡散係数は $0.98 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。見かけの拡散係数が一定として算出する Cr の計算値は、見かけの拡散係数の変動を考慮したときに比べ、最大でおよそ±6%ずれることが認められた。

5. 今後の課題

今後は、種類の異なるゲル(コーンスターチゲル、卵アルブミンゲル)を用い、ゲル濃度を変化させた場合の三次元拡散について検討する。また、細胞組織のある試料(大根など)の場合も検討する。

引用文献

- 1) Stahl, R. and Loncin, M. (1979) : Prediction of diffusion in solid foodstuffs., J. Food Processing and preservation, 3, p. 213
- 2) Favetto, G., Chiriffe, J. and Bartholomai, G. B. (1981) : A study of wateractivity lowering in meat during immersion-cooking in sodium chloride-glycerol solutions - I Equilibrium considerations and diffusional analysis of solute uptake-, J. Fd Technol. 16, p. 609
- 3) Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. (1974) : Transport of salt and water during salting of cheese., Neth. Milk Dairy J., 28, p. 102
- 4) Fujii, T. and Thomas H. C. (1958) : Self-diffusion of sodium ion in agar gels., J. Phys. Chem., 62, p. 1566
- 5) Allen, G. F., Schurig, H., Slade, L. and Thomas, H. C. (1963) : Development of a method for measuring ionic self-diffusion., J. Phys. Chem, 67, p. 1402
- 6) Slade, A. L., Cremers, A. E. and Thomas H. C. (1966) : The obstruction effect in the self-diffusion coefficients of sodium and cesium in agar gels., J. Phys. Chem, 70, p. 2840

- 7) Djelveh, G., Gros, J. B., and Bories, B. (1989): An improvement of the cell diffusion method for the rapid determination of diffusion constants in gels or foods., J. Food. Sci., 54, p. 166
- 8) Hendrickx, M., Abee, C. V., Engels, C., and Tobback, P.: Diffusion of glucose in carrageenan gels., J. Food Sci., 51, p. 1544
- 9) Dellvall, F. R. and Nickerson, J. T. R. (1967): Studies on salting and drying fish - II Dynamic aspects of the salting of fish-, J. Food Sci., 32, p. 218
- 10) Brown, W. and Chitubo, K. (1975): Solute diffusion in hydrated polymer networks - Cellulose gels-, J. Chem. Soc. Farady Trans, 75, p. 1
- 11) 酒井信, 三木正之 (1982): 魚肉内における塩類の移動速度(6), 日食工, 30, p. 483
- 12) Selman, J. D., Rice, P., and Rezzak, A. (1983): A study of the apparent diffusion coefficients for solute losses from carrot tissue during blanching in water., J. Food Technol., 18, p. 427
- 13) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot E. N. (1960): 『Transport Phenomena』 (John Wiley & Sons, Inc.) p. 373
- 14) Crank, J. (1975): 『The Mathematics of Diffusion』 (Oxford University Press) p. 21, p. 47, p. 73, p. 91

Agar powder 60g

|
|— deionized water 2940g at 20° C for 60min.
|
|— dissolved at 70° C for 30min then, at 90° C
| for 30min using reflux condenser.
|
|— degassed for 15min.
|
|— solidified in vat.
|
|— left at 25° C for 12h.
|
Gel

Fig.1 Preparation for Agar Gel

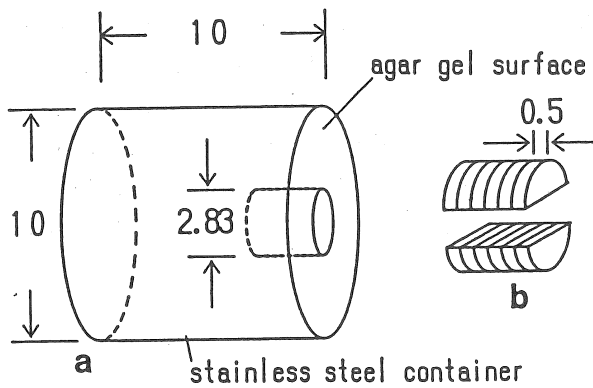


Fig.2 Schematic diagram of the measurement of concentration gradient in a semi infinite gel slab. The unit in the figure is [cm].

a:Stainless steel container in which the agar gel slab was contained

b:Cut out cylinder sample which had offered for the measurement of the concentration gradient of sodium chloride

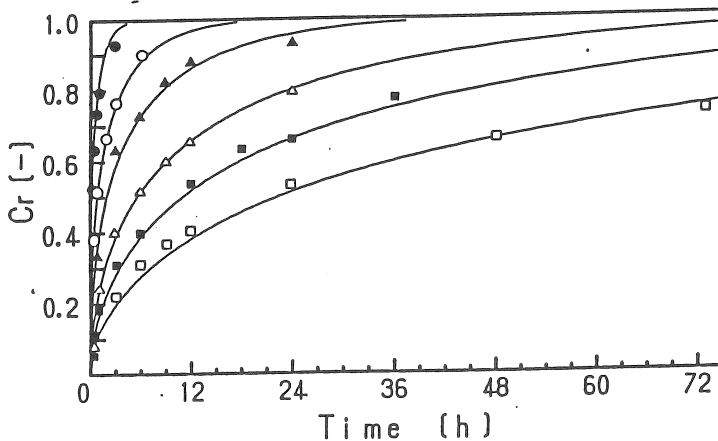


Fig.3 Changes in the C_r of various agar gel cubes after soaking in a 0.1M sodium chloride solution .

The solid curves represent the calculated value from the relation between C_r and D_{app} shown in Fig.7. Symbols in the figure are as follows; ● 1cm, ○ 2cm, ▲ 3cm, △ 5cm, ■ 7cm, □ 10cm in side length of the cubes.

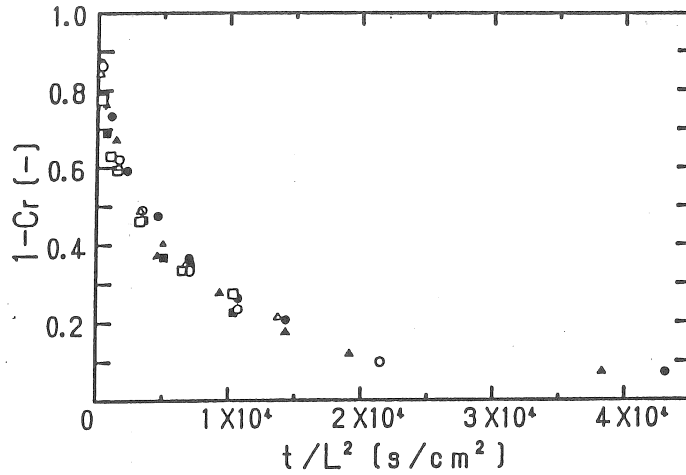


Fig.4 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2

Symbols are the same as shown in Fig.3. The value of $1-C_r$ is the function of the value of t/L^2 regardless of the sizes of the cubes.

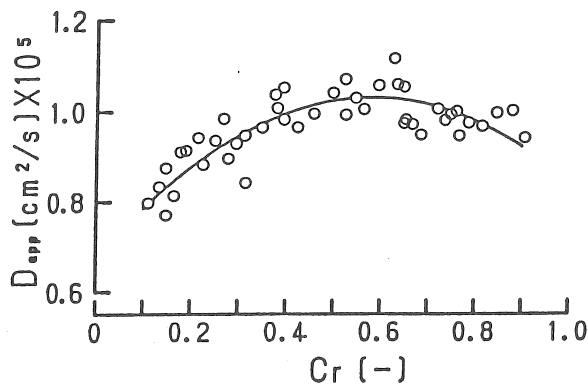


Fig.5 The change of D_{app} for the three-dimensional diffusion.

Dots are the value D_{app} obtained by substituting the value t/L^2 and C_r in Eq.3. The calculated value of D_{app} is shown in the solid curve as the quadratic equation of C_r . $D_{app} = A \times C_r^2 + B \times C_r + C$ where $A = -1.064 \times 10^{-5}$, $B = 1.236 \times 10^{-5}$, $C = 6.738 \times 10^{-6}$.

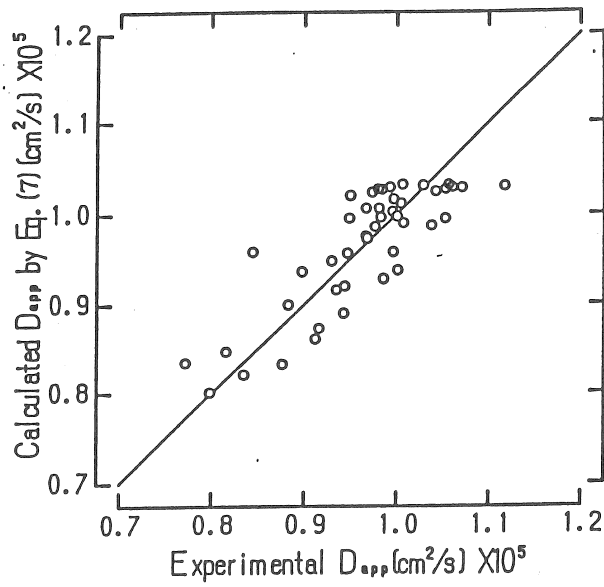


Fig.8 Correlation between the calculated and the experimental value of D_{app} .

Total number of the data, correlation coefficient and standard error are $n=45$, $R=0.8314$ and $SE=4.431 \times 10^{-2}$, respectively.

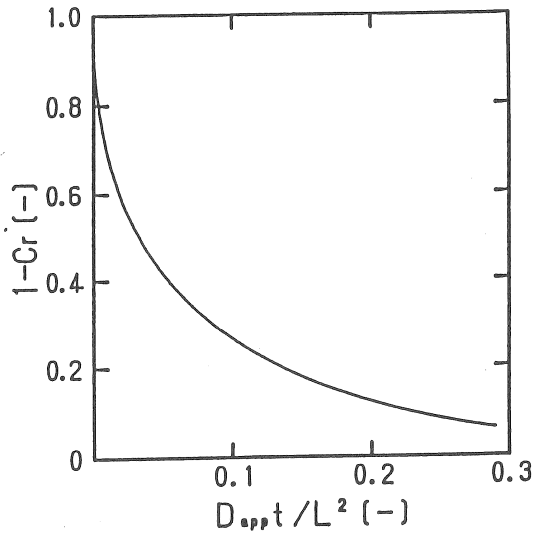


Fig.7 The relationship between $1-C_r$ and $D_{app}t/L^2$
The calculated value of D_{app} from Eq.7 is adopted.

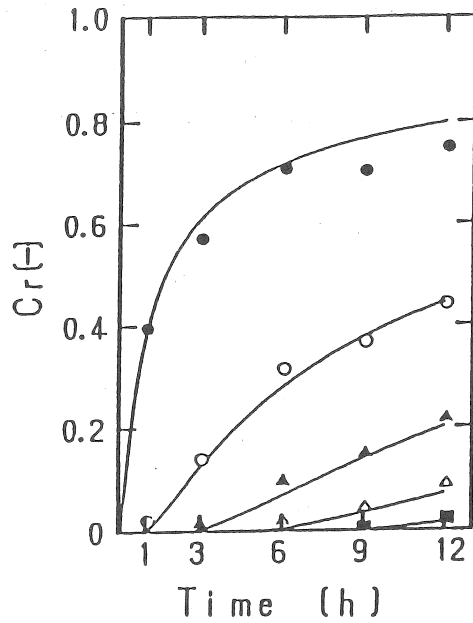


Fig.8 Changes in the C_r in a semi infinite agar slab after soaking in a 0.1M sodium chloride solution.

Experimental value was shown by symbols, as follows; ● 0.25cm, ○ 0.75cm, ▲ 1.25cm, △ 1.75cm, ■ 2.25cm, □ 2.75cm, which represent the distance from the surface contact with the sodium chloride solution to the center of each sliced sample. The solid curves represent the calculated value from Eq.6 using $D=1.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

Mechanism for Permeation of Sodium Chloride into Food

Atsuko SHIMADA, Keiko HATAE, Yoko SHIMIYA and Sachiko ODAKE

Department of Food & Nutrition, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University

Summary

Cubes of 2% agar gel, side length (2L) of 1,2,3,5,7 and 10cm were soaked in a 0.1M sodium chloride solution at 25°C. After soaking for 0-75 hours (t), the amount of sodium chloride and water in the gel were measured, and the mean concentration of sodium chloride in the gel cube was calculated. The ratio of the mean concentration to the boundary concentration (C_r) depended on the value of t/L^2 . The value of apparent diffusion coefficient (D_{app}), yielded by substituting the values of t/L^2 and C_r into the solution of diffusion equation, depended on t/L^2 and C_r and reached the maximum ($1.03 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) at near $C_r=0.60$. The relationship between C_r and $D_{app}t/L^2$, which is shown in this report, can be applied to the diffusion of any substances in various food materials other than agar gels or sodium chloride.