

9039 食品における塩の浸透機構の解析

島田 淳子(お茶の水女子大学)

〈目的〉 調理・加工において様々な過程でみられる食塩の移動現象を把握するため、著者らは食品中における食塩の拡散係数を算出することを試みている。これまでに、実際の調理・加工過程では食塩が食品の全表面から三次元的に浸入拡散して内部へと進むことに着目し、立方体状に成形した寒天ゲルを用いて、「三次元拡散」における拡散係数を検討した。その結果、三次元拡散における拡散係数は従来報告されていた「一次元拡散」における値よりも小さいという特徴を見いだした¹⁾。そこで、寒天以外のゲルにおいても同様の特徴が観察されるか否かを検討することを目的として、各種ゲル中での一次元および三次元拡散における食塩の拡散係数を算出し、さらに、ゲルの種類およびゲル濃度が両拡散係数に及ぼす影響を調べた。

〈方法〉 10～25.5%濃度のコーンスターチ、馬鈴薯でんぷん、卵アルブミンおよび大豆タンパク質のゲルを試料とした。一次元および三次元拡散の系としてそれぞれ半無限固体(底面直径10cm、高さ10cm)および立方体(一辺の長さ1～5cm)に成形した各ゲルを25℃にて0.1M食塩水溶液に浸漬し、食塩浸入量(チオア酸水銀II法)および脱水量(減圧乾燥法)を経時的に測定して試料中の食塩平均濃度を求めた。この値を誤差関数による解および直交座標系における立方体の解に代入し、それぞれ一次元および三次元の系における拡散係数を算出した。

〈結果〉 一次元拡散における各ゲル中の食塩の拡散係数は、いずれの濃度においてもコーンスターチゲルにおける値が最も大きく、次に馬鈴薯でんぷんゲル、タンパク質性ゲルの順であった。しかしその差は3～8%と僅かであった。一方、ゲル濃度増加に伴う拡散係数の減少は顕著に認められ、コーンスターチでは10%ゲル中での拡散係数が $1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であったのに対し、25.5%ゲルでは70%まで減少した。これらの傾向は三次元拡散においても同様に観察された。コーンスターチおよび卵アルブミンゲルのいずれの濃度においても、三次元の拡散係数は一次元の値に比べ小さく、 $70 \pm 3\%$ に相当した。これらの結果と先に報告した寒天ゲルの結果より、拡散係数とゲル濃度の関係を一次元および三次元拡散においてそれぞれ一次式に近似することができた。したがって、ゲル状試料においては、一次元および三次元ともに、拡散係数をゲル濃度よりほぼ予測することが可能となった。

1) S. ODAKE et. al.: Agric. Biol. Chem., 54, 2811(1990)

9039 食品における塩の浸透機構の解析

島田 淳子 (お茶の水女子大学)

1. 研究目的

調理あるいは食品工業において重要な過程である調味操作を把握する方法の一つとして、著者らは食品中における調味料の拡散係数を算出することを試みてきた。これまでになされている報告はいずれも、拡散流を一つの方向のみに生じさせる「一次元の拡散」におけるものであった¹⁻³⁾。これに対し、著者らは、実際の調理および食品工業過程では拡散物質が材料の全表面から三次元的に浸入拡散して内部へと進むことに着目し、立方体状に成形した寒天ゲルを用いて「三次元拡散」における拡散係数を検討した。その結果、三次元拡散における拡散係数は一次元拡散における値よりも小さい、すなわち三次元拡散における物質の移動は一次元拡散に比べ遅くなるという特徴を見いだした⁴⁾。そこで、寒天以外のゲルにおいても同様の特徴が観察されるか否かを把握することを目的として、でんぶん性およびタンパク質性のゲル数種を用い、一次元および三次元拡散における拡散係数を算出した。さらに、求めた拡散係数より、ゲルの種類およびゲル濃度が両拡散係数に及ぼす影響を検討した。

2. 研究方法

2.1 試料

コーンスターチ (関東化学 試薬)、馬鈴薯でんぶん (関東化学 試薬)、卵アルブミン (関東化学 試薬) および分離大豆タンパク質 (フジプロ-R、フジ製油株式会社) を試料とした。卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質については、試料由来のナトリウムおよび塩素^{5,6)}を除くため、脱イオン水により4℃にて7日間透析後、凍結乾燥処理を施した後に用いた。

各試料の成分組成は、Table 1 (測定は全て常法によった⁷⁾) に示すように、コーンスターチおよび馬鈴薯でんぷんは僅かに灰分を含むものの、99%以

Table 1 Proximate analysis of samples

	potato starch	corn starch (%) [*]	egg ^{**} albumin	soy protein ^{**} isolate
Carbohydrate	99.6	99.8	5.3	7.9
protein	-	-	93.2	90.4
lipid	-	-	0.6	0.5
ash	0.4	0.2	0.9	0.9
fiber	-	-	-	0.3

* Percent of dry weight

** After dialysis

上が炭水化物であり、卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質試料のタンパク質含量はそれぞれ93.2%および90.4%であった。またタンパク質性の試料はいずれも灰分を0.9%含んでおり、そのうちの食塩含量は卵アルブミンが 1.2×10^{-6} mol/g、分離大豆タンパク質が 2×10^{-7} mol/gであった。

2.2 試料調製方法

コーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲル、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲルの調製方法をFig. 1～3にそれぞれ示した。各ゲルとも気泡を含まないように調製するため、あらかじめ沸騰後冷却した脱イオン水を用いた。予備実験の結果、ゲル形成が可能で、しかも気泡が少ないゲルの調製可能な濃度範囲はコーンスターチゲルおよび馬鈴薯でんぷんゲルが10～25%、卵アルブミンゲルが10～50%、分離大豆タンパク質ゲルが15%であった。ただし、卵アルブミンの高濃度ゲルは非

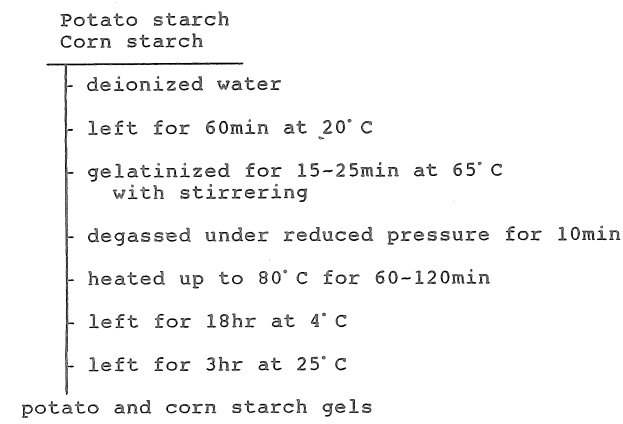


Fig.1 Preparation of potato and corn starch gel

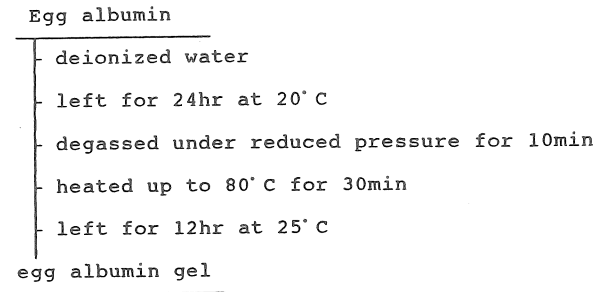


Fig.2 Preparation of egg albumin gel

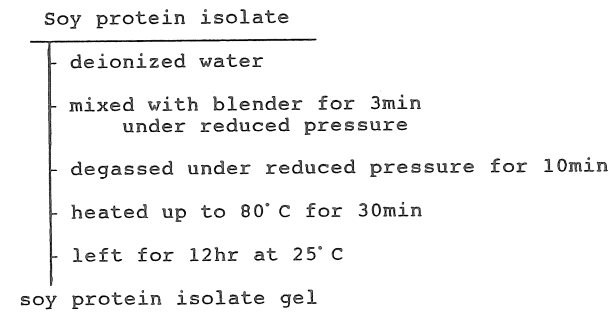


Fig.3 Preparation of soy protein isolate gel

常に硬く、試料成形あるいは浸漬処理後のホモジナイズが困難であったため、実験ではゲル濃度17.5%までのものを用いた。

一次元の拡散用試料はステンレス製の円柱状容器に成形し、また三次元の拡散用試料は浸漬直前に一辺の長さ1~5cmの立方体に成形した。これらのゲルを浸漬する調味液として、0.1M食塩水溶液を調製した。なお、コーンスターチゲルは立方体状に成形して食塩水溶液に浸漬中、崩れたり、削れたりするので、三次元拡散における実験は省略した。また、分離大豆タンパク質ゲルを半無限固体に成形して食塩水溶液に浸漬後、試料中心部から円柱状試料をくり抜いて採取することが不可能であったため、一次元の拡散における実験は省略した。各ゲルのゲル濃度および行った拡散実験の次元をTable-2に示した。

Table 2 Dimension for experiment of each gel

dimension	potato starch			corn starch			egg albumin	soy protein isolate	
	9.9	17.8	26.4	gel concentration(%)			9.9	17.5	15.0
1	*	*	*	*	*	*	*	*	-
3	-	-	-	*	*	*	*	*	*

2.3 ゲル試料の浸漬方法および浸漬後のゲル中の食塩濃度測定方法

一次元拡散における半無限固体の試料は、浸漬中濃度変化の生じない充分量の0.1M食塩水溶液にFig. 4に示すように水平に1~12時間浸漬後、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. 4 b)。各円盤状試料はさらに半分にして、一方で水分含量を減圧乾燥法により測定した。また残りの半分の試料は、ホモジナイズ後適宜定容し、遠心分離後の上澄みをチオシアン酸水銀法により測定し、ゲル中に浸入した食塩量を求めて、各円盤状試料中の食塩平均濃度を算出した。食塩水溶液はスターラーで攪拌し(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。

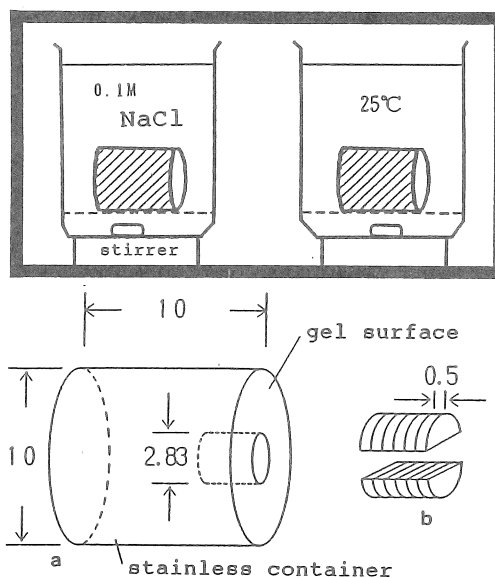


Fig.4 Method for soaking of infinite various gel slab and schematic diagram of the measurement of concentration gradient. The unit in the figure is cm.

なお、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲルについては、試料ゲルをホモジナイズする際に10%リンモリブデン酸-硫酸水溶液⁸⁾を添加して、除蛋白の操作を追加した。

三次元拡散における立方体状試料は、浸漬中濃度変化が生じない充分量の0.1M食塩水溶液に、Fig. 5に示すようにして立方体状ゲル試料の全表面から拡散が生じるように0~24時間浸漬した。食塩水溶液はスターラーで攪拌し(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。所定時間浸漬後、立方体状ゲル試料を取り出し、半数の試料を用いて水分含量を、また、残りの半数の試料で食塩浸入量を、一次元拡散の場合と同様の方法で測定し、ゲル中の食塩平均濃度 $\bar{C}(t)$ を算出した。

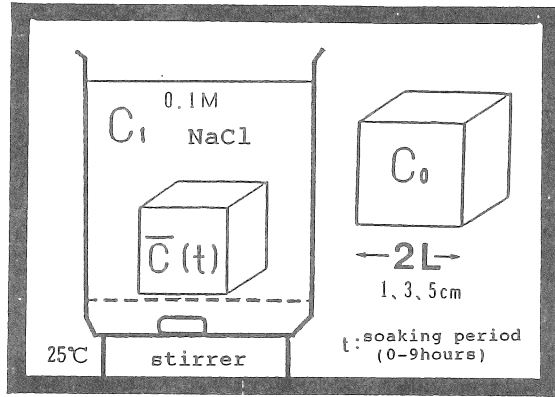


Fig.5 Method for soaking of various gel cubes.

なお、糊化でんぷんは調製後、老化することが知られているが⁹⁾、本実験のでんぷん性試料はゲルを糊化した後、4℃に放置してから33時間以内に浸漬が終了するようにした。

2.4 拡散係数算出における解析方法

2.4.1 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.1 および Eq.2 の境界および初期条件についての拡散方程式の解 Eq.3 を用いた¹⁰⁾。

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

$$\text{初期条件: } C(x, t) = C_0, \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Eq.3 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。

2.4.2 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.4 および初期条件 Eq.5 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.6 に示した¹¹⁾。

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

$$\text{初期条件: } C(x, y, z, t) = C_0, \quad -L < x < L, -L < y < L, -L < z < L, \quad t = 0 \quad (\text{Eq.5})$$

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

$\bar{C}(t)$ 、 t および L にそれぞれゲル中平均濃度、浸漬時間、立方体の一辺の1/2の長さを代入し、級数和 m, n, p を0~100まで用いたときの拡散係数 D を算出した。

3 研究結果

3.1 半無限固体状各種ゲルにおける一次元拡散における食塩の拡散係数

コーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲルおよび卵アルブミンゲル中の食塩の一次元拡散における拡散係数を Fig. 6 に示した。

ゲル中を拡散する物質はゲルマトリックスを迂回しながら移動していくので、この時の拡散係数は、ゲルマトリックスの影響の無い水中での拡散係数 (自己拡散係数) (*印) より小さくなる。ゲル中の食塩拡散係数はいずれのゲルにおいても同濃度水溶液中の食塩の自己拡散係数より小さな値であった。

ゲルの種類による影響を見ると、同じ炭水化物系のゲルである馬鈴薯でんぷんとコーンスターチゲルでは、各ゲル濃度における食塩拡散係数の値は、いずれの濃度においても馬鈴薯でんぷんゲルのほうがコーンスターチゲルに

比べわずかに小さかった。また、卵アルブミンゲル中の食塩拡散係数は、炭水化物系のゲルに比べやや小さい傾向にあった。拡散係数は、拡散物質のゲルへの吸着により減少することが報告されている¹²⁾。したがって、両電解質であるタンパク質ゲル、あるいはでんぷんの中でも最も陽イオン交換能がある馬鈴薯でんぷんにおいては、ゲルマトリックスへの食塩の吸着が生じていることが示唆される。しかしながらこれら同濃度ゲルの異なる試料間における拡散係数の差はわずかで、それよりはむしろ拡散係数がゲルの濃度に強く依存することが認められた。

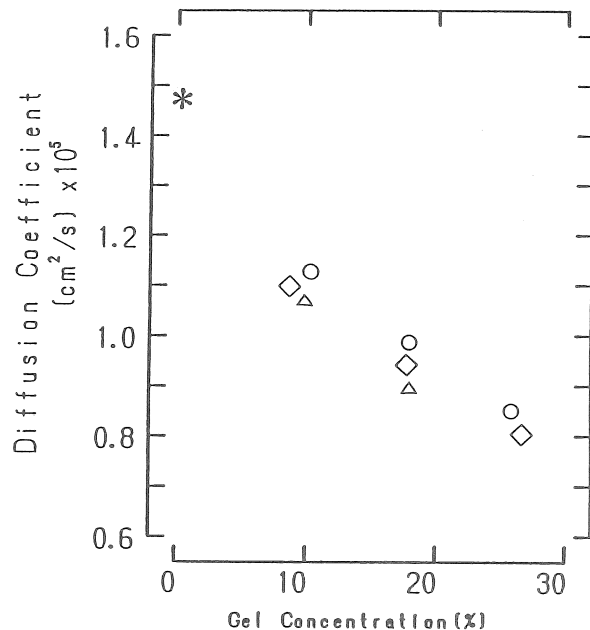


Fig.6 Diffusion coefficient of sodium chloride in various gels obtained by one-dimensional diffusion operation.

*self diffusion coefficient in 0.1M sodium chloride solution, Ocorn starch gel, ◇potato starch gel, △egg albumin

3.2 立方体状各種ゲルにおける三次元拡散の結果

3.2.1 $C_1 - \bar{C}(t)/C_1 - C_0$ および t/L^2 の関係

拡散方程式の立方体における平均濃度についての解 Eq.6 の左辺変数 $C_1 - \bar{C}(t)/C_1 - C_0$ および右辺変数 t/L^2 の関係は、17.3%コーンスターチゲルを例にしてFig. 7に示した。両者の関係は、先の寒天ゲルの結果⁴⁾と同様、立方体の大きさには依らず一本の曲線になることが認められた。その他のゲルでも同様の結果であった。

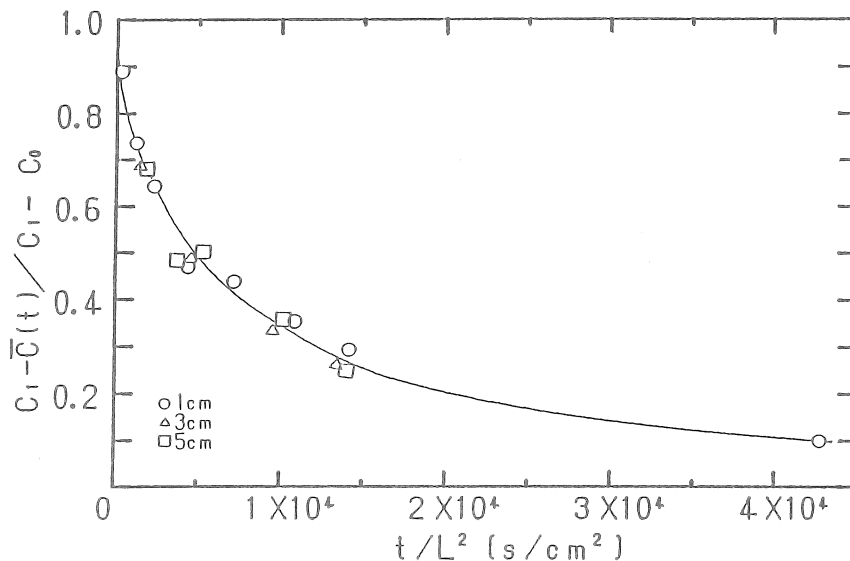


Fig.7 Relationship between $C_1 - C(t) / C_1 - C_0$ and t/L^2 of 17.3% corn starch gel.

3.2.2 立方体状各種ゲルにおける三次元拡散の食塩の拡散係数

ベストフィットにより求めた各ゲルにおける三次元拡散における食塩の拡散係数は、Fig. 8に示すように、ゲルの種類に依って若干の差はみられるものの、一次元拡散における結果と同様、ゲル濃度に強く依存することが認められた。

一次元拡散における値と比較すると、三次元拡散における拡散係数はいずれの場合も小さく、その程度はおよそ70±3%であった。

これら各種ゲルの結果と先に報告した2%寒天ゲル中における食塩

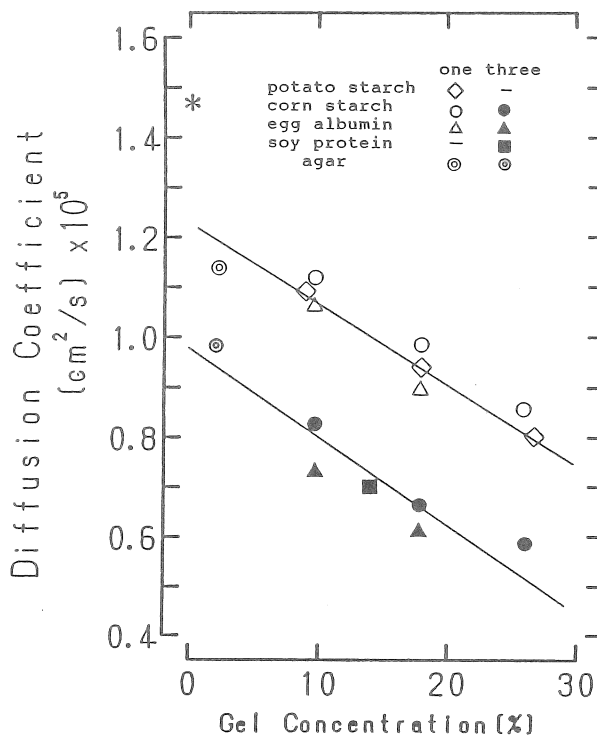


Fig.8 Comparison between diffusion coefficients of sodium chloride in various gels obtained in one- and three-dimensional diffusion.

の拡散係数の結果⁴⁾より、ゲル濃度と拡散係数の関係を一次元および三次元においてそれぞれ直線に近似することができた。近似直線より外挿によって求めたゲル濃度ゼロの値は、水溶液中の食塩自己拡散係数値より小さいという結果であったが、C. Geankoplis^{1,3)}もこの現象を指摘している。得られた近似曲線を用いることにより、ゲル状試料においては、一次元および三次元ともに、拡散係数をゲル濃度よりほぼ予測することが可能となった。

4. 考察

本実験は、先に明らかにした立方体状試料中の食塩の拡散係数の特徴が、異なるゲル試料においても同様に観察されるか否かを検討したものである。その結果、用いたゲル（馬鈴薯でんぷんゲル、コーンスターチゲル、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲル）においては、いずれの場合も、寒天ゲルを食塩水溶液に浸漬した場合と同様、三次元拡散の拡散係数は一次元における値より小さく算出されることが認められた。したがって、三次元拡散における拡散係数の特徴が、寒天ゲルに特有なものではなく、各種ゲル状試料においても適用するものであることを確認することができた。

5. 今後の課題

今後は、細胞組織のある試料（獣魚肉、野菜など）の場合を検討する。

引用文献

- 1) Fujii, T. and Thomas H.C. (1958) : Self-diffusion of sodium ion in agar gels., *J. Phys. Chem.*, 62, p. 1566
- 2) Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. (1974) : Transport of salt and water during salting of cheese. 1 Analysis of the processes involved., *Neth. Milk Dairy J.*, 28, p. 102
- 3) Favetto, G., Chiriffe, J. and Bartholomai, G. B. (1981) : A study of water activity lowering in meat during immersion-cooking in sodium chloride-glycerol solutions, *J. Fd. Technol.* 16, p. 609
- 4) ODAKE, S., HATAE, K., SHIMADA, A., and IIBUCHI, S. (1990) : Apparent diffusion coefficient of sodium chloride in cubical agar gel, *Agric. Biol. Chem.*, 54, p. 2811
- 5) 佐藤泰 (1980) : 『食卵の化学と利用』 (地球社) p. 205

- 6) Cotterill, O. J., Marion, W. W and Naber, E. C. (1977) : Poultry. Sci., 56
p. 1927
- 7) 食品分析 (1982) 日本食品工業学会 食品分析法編集委員会編, p. 189
- 8) 須山三千三 (1974) : 『水産生物化学・食品学実験書』 p. 3
- 9) 久下 喬 (1977) : デンプンの構造と物性, 『食品の物性第3集』 p. 109
- 10) Crank, J. (1975) : 『The Mathematics of Diffusion』 (Oxford
University Press) , p. 21, p. 47
- 11) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot E. N. (1960) : 『Transport
Phenomena』 (Wiley International Edition) , p. 373
- 12) Richiman, D. and Thomas, H. C. (1956) : Self-diffusion of sodium ion
in a cation-exchange resin., J. Phys. Chem., 60, p. 237
- 13) Geankoplis, C. (1978) : 『Transport Processes and Unit Operations』
(Allyn and Bacon, INC.) , p. 286

Mechanism for Permeation of Sodium Chloride into Food

Atsuko SHIMADA, Sachiko ODAKE, Yoko SHIMIYA and Keiko HATAE

Department of Food & Nutrition, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

Summary

Cubes of corn starch gel, egg albumin gel, and soy protein gel, with side lengths of 1-5cm, were soaked in a 0.1M sodium chloride solution at 25°C for 0-24 hours, and the diffusion coefficients of these substances in three-dimensional diffusion were obtained. Furthermore, the diffusion coefficient of these substances in one-dimensional diffusion using semi-infinite gel slabs was also measured. It is recognized that all of the values of D in various gel cubes imply the properties as that mentioned in the previous paper,¹⁾ that is the value of D obtained by three-dimensional diffusion operation is less than that obtained by one-dimensional one. This result indicates that the properties for D obtained by three-dimensional diffusion operation are accepted universally for the transport of the substances in gel cubes.

1) S. Odake, K. Hatae, A. Shimada and S. Iibuchi, *Agric. Biol. Chem.*, 54, 2411 (1990)