

9446 塩類と食品成分との相互作用の溶液論的解析

助成研究者：宮脇 長人 (東京大学大学院 農学生命科学研究科)

共同研究者：熊谷 仁 (東京大学大学院 農学生命科学研究科)

食品中の水分状態は水分活性を指標として微生物の生育を通じて食品の保存に強く影響すると同時に食品の物性にも強い影響を与える。本研究では食品の水分活性測定法として氷点降下法を適用した結果、この方法が低温においては平衡相対湿度法とほぼ等しい結果を与えることが明かとなった。氷点降下法は平衡相対湿度法と比較して、迅速・簡便で精度の高い方法として優れており、また揮発性成分を含んでいる場合にも適用可能である利点がある。

種々の塩類水溶液について、その水分活性 (a_w) の溶質濃度 (χ_s) 依存性を測定し、結果を次に示す水の活動度係数 (γ_w) に関する2パラメーター式によって整理したところ良好な相関を得ることができた。

$$a_w = \chi_w \gamma_w$$

$$\ln \gamma_w = \alpha \chi_s^2 + \beta \chi_s^3$$

水分活性は微生物生育特性との関連を通じ食品保存においては有用な概念であるが、溶液構造に関する情報は何も与えない。そこで上記水の活動度係数の濃度依存性のパラメーター α 、 β に注目し、これと溶液粘度の B 係数とを比較したところ両者は良好な相関を示した。粘度の B 係数はその溶液構造パラメーターとしての意味が確立しており、従って、以上の結果は水の活動度係数の濃度依存性のパラメーター α 、 β が水溶液の構造パラメーターとしての意味を有することを示しており、水の活動度係数から溶液構造に関する知見が得られることが明らかとなった。

多成分水溶液においては成分間相互作用が溶液の水分活性に影響する。そこで塩類を含む多成分系水溶液において、水分活性の測定値と溶質成分間相互作用を無視した理論値である Ross 式との偏差を指標として成分間相互作用を推定した。その結果、塩類は糖や中性高分子とはあまり相互作用は示さないが酢酸やクエン酸などの有機酸あるいはキサントンやペクチンなどの高分子電解質とは強い相互作用を示すことが明らかとなった。このような相互作用は塩類の呈味性や吸収性にも影響を及ぼすことが予想される。

9446 塩類と食品成分との相互作用の溶液論的解析

助成研究者：宮脇 長人 (東京大学大学院 農学生命科学研究科)

共同研究者：熊谷 仁 (東京大学大学院 農学生命科学研究科)

[研究目的]

ナトリウムをはじめ、カリウム、カルシウム等の塩類の水溶液中での水和状態、さらにこれら塩類と食品成分との相互作用は、水分活性などを指標とする水分状態に反映し、このことは、食品保蔵、食品加工あるいは食品機能とのかかわりにおいて極めて重要である。本研究においては、この現象の解析のため、塩と水および塩・食品成分間相互作用により生ずる溶媒側の変化をとらえること、すなわち、水分活性を指標としてこれに溶液論的方法を用いることによりこの溶質・溶媒間および溶質・溶質間相互作用を間接的に推定しようとするもので、希薄系から濃厚溶液系にいたる広い適用範囲が期待される。本研究は塩類と溶媒および食品成分との相互作用の解析であると同時に、水分活性理論に対する成分間相互作用効果の導入でもあり、その成果は、中間水分食品の開発等食品保蔵操作に対して、また膜濃縮、浸透圧脱水、乾燥操作など食品加工操作に対して、さらに食品のテクスチャー特性や食品摂取後の腸管内におけるミネラル存在状態解析など食品の各種機能の解析にも寄与することが期待される。

[研究方法]

1. 氷点降下測定

水溶液の氷点及び融点はサンプル水溶液 (15ml) をステンレスチューブ (ϕ 17mm×10cm) に入れ、一定速度でプログラム降温・昇温した冷媒 (エタノール40%) 中に浸漬し、氷点 (融点) を精度1/100°CのサーミスタセンサーD641を用いて測定した。プログラム降温は0.5°C/minで最大-40°Cまで冷却し、プログラム昇温は0.33°C/minで5°Cまで昇温した。

比較的氷点降下度が小さい時は、水溶液の氷点と融点は一致したが、氷点降下の度合いが大きくなると、氷点は過冷却の影響により真の凍結温度を示さず、そのため溶液の凍結温度は融点から決定した。

2. 氷点降下から水分活性の算出

理想溶液における氷点降下と溶媒 (水) モル濃度 (X_w) の関係はClapeyron-Clausiusの式より、

$$\ln X_w = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (1)$$

ここに、 ΔH は凍結潜熱、 R は気体定数、 T および T_f はそれぞれ溶液および純溶媒(水)の凍結温度である。この式は実在溶液においては水分活性 a_w を用いて、

$$\ln a_w = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (2)$$

と表現される。この式は氷点降下と水分活性との関係を与える。しかしながら、この式は氷点降下に伴う顕熱の効果による潜熱変化を無視しており、Hildebrand and Scott²⁾はこの効果を補正した結果、次に示す式を得た。

$$\ln a_w = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\left(\frac{T_f - T}{T} \right) - \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (3)$$

ここに、 ΔC_p は比熱である。

3. 平衡相対湿度法による水分活性測定

平衡相対湿度法による水分活性測定はDefensor社の水分活性測定装置Termoconstanter (TH2)を用いて0~25°Cの温度範囲で行った。測定には約5~10mlのサンプルを用いた。サンプルを入れた測定容器を装置にセットし、サンプル、測定容器、センサーの温度を一致させ、熱的平衡と気液平衡を成立させるために約3~8時間を要した。

4. 溶質成分間相互作用の解析

多成分系水溶液の水分活性(a_w)に対して、これを二成分系(水を含む)の水分活性値(a_{w1})から推定する式として次に示すRossの式²⁾がある。

$$a_w = \prod_{i=1}^n a_{w1} \quad (4)$$

この式は溶質成分間相互作用の水分活性に対する影響を無視することによって得られた式であり、この式による予想結果と実測結果との偏差は逆に溶質成分間相互作用の指標と考えられる。

[研究結果]

1. 氷点降下と水分活性

表1に顕熱の効果は無視した(2)式を用いて算出した水分活性、顕熱の効果を検討した(3)式を用いて算出した水分活性及びその両者の偏差を示す。氷点降下が-20°C程度まで水分活性の差は0.01以内であったが、氷点降下の増大と共にその両者の差は大きくなり、-40°Cではその差は0.04程度となり、5%以上の偏差となることがわかる。したがって、水分活性の算出には(3)式を用いることとした。

次にいろいろな水溶液について、氷点降下法と相対湿度法による水分活性値の測定結果の比較を行った。結果を表2に示す。この結果より、両者にほとんど差はなく、氷点降下

法は低温においては良好な水分活性値を与えることがわかる。

2. 塩溶液水分活性の濃度依存性

非理想溶液水溶液の水分活性 (a_w) の溶質濃度 (X_S : モル濃度) 依存性を定量的に取り扱うために、次の二変数式を用いて整理を試みた。

$$a_w = X_w \gamma_w \quad (5)$$

$$\ln \gamma_w = \alpha X_S^2 + \beta X_S^3 \quad (6)$$

ここに、 γ_w は水の活動度係数、 X_S は溶質のモル分率である。

NaCl、KCl、LiClの水溶液に対して式(6)を適用して水分活性の濃度依存性を整理した結果を図1に示す。式(6)は実験結果を良好に記述しており、相関係数はNaCl、KCl、LiClでそれぞれ0.996、0.997、0.994であった。なお、Chandrasekaran and King³⁾は式(6)の右辺第二項を無視した一変数式により、グルコース、スクロースなど糖類水溶液の水の活動度係数の濃度依存性を記述して良好な結果を得ている。

3. 塩溶液における水の活動度係数と溶液構造

式(6)に基づく整理により、NaCl、KCl、LiCl水溶液における水の活動度係数 (γ_w) を求め、溶質モル分率に対してプロットした。結果を図2に示す。これよりKCl溶液では γ_w はほぼ1に近いやや大きい値を示しており、これに対して、NaCl、LiCl溶液の場合 γ_w は溶質濃度の増加と共に急激に1より小さな値となっている。このことは、これらのイオンの水構造に対する影響の違い、すなわち、水構造破壊子としての K^+ と水構造形成子としての Na^+ および Li^+ の違い⁴⁾を反映しているものと思われた。

そこでこのことをより明らかにする目的で、式(6)の係数 α 、 β を種々の塩類水溶液における水の活動度係数の濃度依存性より決定し、これを水溶液構造の指標である粘度のB係数と比較した。粘度のB係数とは、電解質の場合、溶液相対粘度のモル濃度 (m) 依存性を次式のように表現するとき、

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = 1 + A v_m^{0.5} + B v_m \quad (7)$$

ここに、 η 、 η_0 はそれぞれ溶液および純溶媒(水)の粘度を表す。粘度のB係数(= $B_v - 0.0025 v_0$ 、 v_0 は溶質偏モル体積)は溶液粘度に対する溶質の球状粒子としての効果(Einstein効果)を差し引いた溶液構造に対する寄与を表すとされており、この値が正の場合、溶質は溶液構造形成効果を、また負の場合溶液構造破壊効果を有するとされている⁴⁾。

種々の一価塩溶液に対して、式(6)の係数 α を求め、粘度のB係数と比較した結果を図3に示す。 α と粘度のB係数には良い相関があり、式(6)の係数 α が水溶液構造の指標としての意味を有していることがわかる。また、係数 β についても粘度のB係数との間に同様な相関があることもわかった。

4. 塩を含む多成分系水溶液の水分状態と溶質間相互作用

溶質分子と水との間に相互作用が働くのと同様、溶質分子間や高分子内の官能基間にも相互作用は生じており、溶液中における溶質間の相互作用は、作用し合う水和殻などに影響し溶液全体の特性に反映する。そこでこのような溶質間相互作用をマクロに捉えるため、3成分系水溶液の水分活性の溶質成分間相互作用を無視した予測値であるRoss式(4)と測定値との比較から、多成分系水溶液中における溶質成分間相互作用について検討した。

Chen⁵⁾は、これまでに報告されている二成分系水溶液の水分活性データにRoss式(4)を適用して、低分子多成分系水溶液の水分活性を求め実測結果と比較した。その結果、溶質が糖同志、糖と尿素やNaCl、尿素とNaClやアミノ酸でしかも比較的low濃度の系では、三成分系水溶液の水分活性にはRoss式が適用でき、溶質間相互作用は水分活性に対してはそれほど大きく影響しないことを示した。しかし、溶質が塩同志、特に二価塩を含んだ三、四成分系水溶液の水分活性では、Ross式の適用においてやや誤差が大きくなることを報告している。

そこで、本研究では溶質間相互作用がより強いと思われる有機酸-塩基及び有機酸-塩の系の水分活性について氷点降下法で測定を行った。表3に、NaCl水溶液、酢酸水溶液、NaOH水溶液、クエン酸水溶液、NaCl-酢酸系3成分水溶液、NaOH-酢酸系3成分水溶液、NaCl-クエン酸系3成分水溶液、NaOH-クエン酸系3成分水溶液の水分活性の実測値と混合系における予測値を示す。NaOH-酢酸の混合系は酸アルカリ中和反応により生成物の一つとして水が含まれるので溶質濃度が混合前よりも下がり、結果として予測値よりも高い測定値を示した。NaOH-クエン酸系3成分水溶液の水分活性についても、2成分系水溶液からの予測値とは異なる結果を示し、酸アルカリ中和反応によって溶質濃度の低下が起これ、予測値よりも高い水分活性を示した。このように、低濃度でも有機酸-アルカリ系のような溶質間相互作用が強い場合、多成分系水溶液の水分活性の予測にはRoss式が適用できないことがわかる。この場合、溶質間相互作用により水が生成すると溶質濃度が低下するので、その水分活性は予測値よりも高い値を示す。一方、有機酸-中性塩混合系として、NaCl酢酸混合系ではやはりRoss式の予測値からの偏差がみられ、これも溶質成分間相互作用の影響と思われる。

次に、高分子溶液における塩と高分子成分との相互作用について検討した。最初に非電解質高分子の場合の例として、種々の分子量の異なるポリエチレングリコールとNaCl混合溶液について検討した結果を表4に示す。これより、測定温度やポリエチレングリコールの分子量にかかわらず、Ross式による予測は実験結果とほぼ一致しており、この場合成分間相互作用はそれほど顕著ではないことがわかる。

そこでさらに高分子電解質として、増粘などの目的で食品添加物として多用されるキサンタンおよびペクチンを用いた場合について検討した。キサンタンとNaCl混合系に対する結果を図4に示す。混合系の水分活性値はRoss式による予測よりいずれの温度においても

低い値を与え、このことはキサンタンとNaClとが相互作用をしていることを示している。図5にはペクチンとNaCl混合系に対する結果を示す。この場合相互作用はさらに顕著であり、ことに低温領域においては三成分混合系の水分活性は同じ濃度のNaClのみを含む二成分系の場合より高い値を示しており、これはNaClがペクチンと強く結合することを意味するものと思われ、この場合Ross式による予測は殆ど意味をなさないことがわかる。

[考察]

食品中の水分状態は水分活性を指標として微生物の生育を通じて食品の保存に強く影響する⁶⁾と同時に食品の物性^{7,8)}にも強い影響を与える。本研究では食品の水分活性測定法として氷点降下法を適用した結果、この方法が低温においては平衡相対湿度法とほぼ等しい結果を与えることが明かとなった。氷点降下法は平衡相対湿度法と比較して、迅速・簡便で精度の高い方法として優れており、また揮発性成分を含んでいる場合にも適用可能である利点がある。

種々の塩類水溶液について、その水分活性の濃度依存性を測定し、結果を水の活動度係数に関する2パラメーター式(6)によって整理したところ良好な相関を得ることができた。

水分活性は食品保存においては有用な概念であるが、溶液構造に関する情報は何も与えない。そこで先の水の活動度係数の係数 α 、 β に注目し、これと溶液粘度のB係数とを比較したところ両者は良好な相関を示した。粘度のB係数はその溶液構造パラメーターとしての意味が確立しており、従って、以上の結果は水の活動度係数のパラメーター α 、 β が水溶液の構造パラメーターとしての意味を有することを示しており、水の活動度係数から溶液構造に関する知見が得られることが明らかとなった。

多成分水溶液においては成分間相互作用が溶液の水分活性に反映する。Chen⁷⁾はグルコースやスクロース等の糖類同志の混合溶液や糖類と塩類との混合溶液について、その水分活性を解析した結果、これらの系においては水分活性に関して成分間相互作用を無視したRossの式が適用可能であり、このことはこれらの系においては水分活性を指標とする限り成分間相互作用はそれほど顕著なものではないことを示唆している。これに対して本研究においては、塩類と低分子有機酸や高分子電解質との混合溶液においてはかなり顕著な相互作用が観測される場合があることを示した。このような現象は塩類の呈味性や腸管での吸収性などにも影響を及ぼすことが予想される。

[今後の課題]

1. 塩類と食品成分の相互作用の電極法や透析法に基づく直接測定。
2. 塩類と食品成分の相互作用の定量化。
3. 塩類の活動度とその食品成分との相互作用の関係の解明。
4. 塩類の活動度とその呈味性や腸管におけるイオンの吸収性との関係の解明。

[文献]

- 1) Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., "Regular Solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., (1962).
- 2) Ross, K. D., Food Technol, 29, 26 (1975).
- 3) Chandrasekaran, S. K. and King, C. J., J. Food Sci., 36, 699 (1971).
- 4) 上平恒、逢坂昭、"生体系の水"、講談社、(1989).
- 5) Chen, C. S., J. Food Sci., 55, 494 (1990)
- 6) Troller, J. A. and Christian, (平田、林訳), 食品と水分活性, 学会出版センター (1981).
- 7) Miyawaki, O. and Pongsawatmanit, R., Biosci. Biotech. Biochem., 58, 1222 (1994).
- 8) 宮脇長人、日食科工誌、42, 210 (1995).

Table 1 Comparison of water activity estimated from Eq. 2[(a_w)_O] and Eq. 3[(a_w)_H].

Temperature(°C)	(a_w) _O	(a_w) _H	Deviation(%)
-1	0.99033	0.99036	0.0030333
-2	0.98067	0.9808	0.013254
-5	0.95186	0.95261	0.078732
-10	0.90435	0.90727	0.32185
-15	0.85750	0.86391	0.74198
-20	0.81137	0.82247	1.3496
-25	0.76602	0.78289	2.1548
-30	0.72149	0.74512	3.1713
-35	0.67784	0.70911	4.4098
-40	0.63513	0.67479	5.8774

Table 2 Comparison of water activity measured by relative humidity (0°C) and freezing point depression for various aqueous solutions.

Aqueous solution	Relative humidity	Freezing point depression
Urea(2M)	0.951	0.956
NaCl(0.87M)	0.933	0.929
Formamide(2M)	0.957	0.963
Sucrose(2M)	0.904	0.905
PEG200(30%)	0.937	0.939

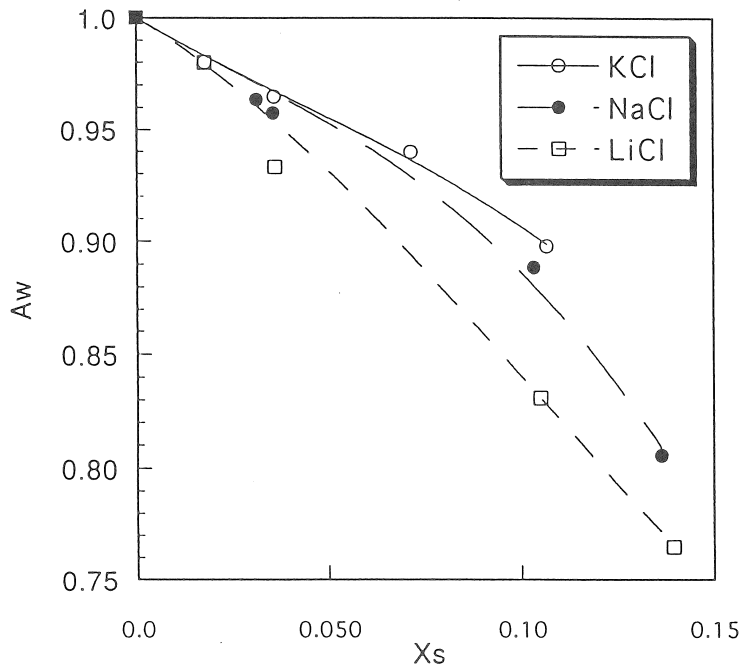


Fig.1 Water activity of aqueous solutions of monovalent ions

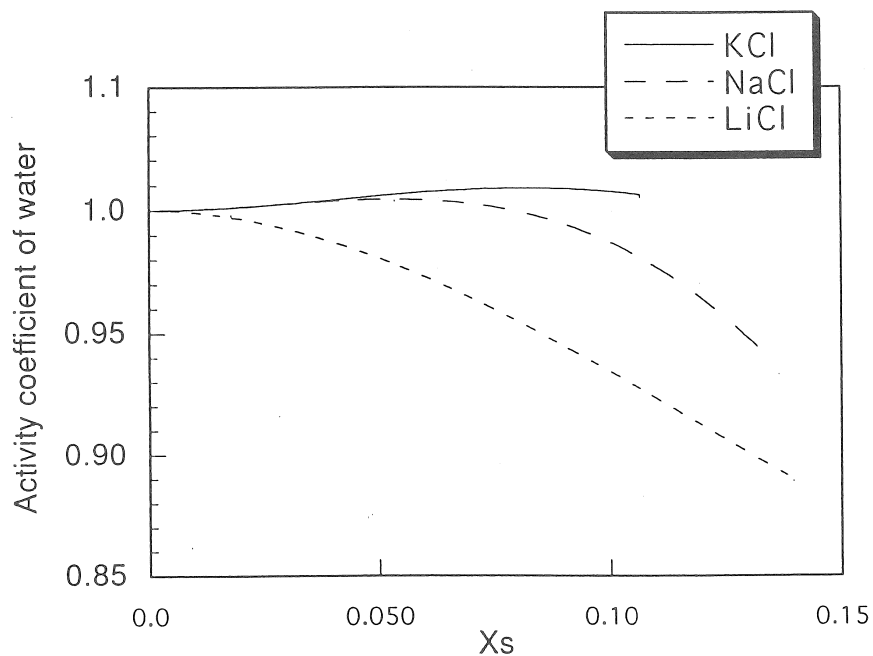


Fig.2 Activity coefficient of water for aqueous solutions of monovalent ions

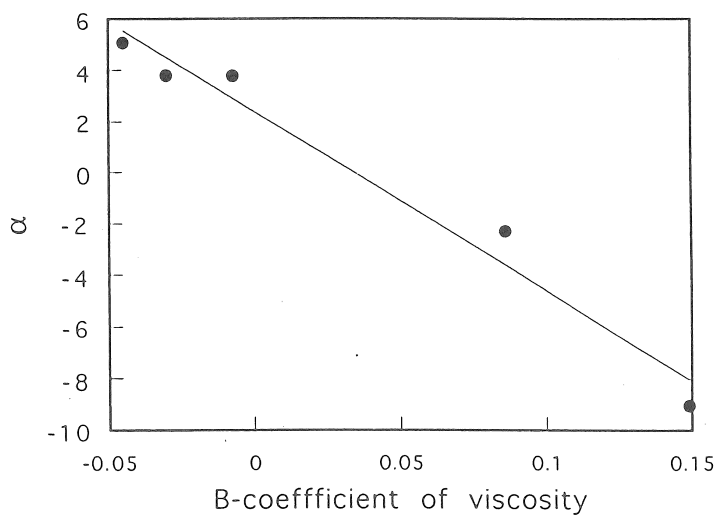


Fig.3 Relationship between α and B-coefficient of viscosity for aqueous solutions of monovalent ions.

Table 3 Comparison of water activity measured and that predicted by Ross equation for ternary system with organic acid.

NaCl	Acetic acid	NaOH	Aw(measured)	Aw(predicted)
	10.0%		0.9649	
10.0%			0.9233	
		10.0%	0.8934	
	Mix		0.8788	0.8908
		Mix	0.8733	0.8620
NaCl	Citric acid	NaOH		
	10.0%		0.9858	
10.0%			0.9233	
		10.0%	0.8934	
	Mix		0.9120	0.9102
		Mix	0.9328	0.8807

Table 4 Comparison of water activity measured and that predicted by Ross equation for ternary systems with PEG, NaCl, and water.

	Temp.(°C)	30%PEG	5% NaCl	Mixture	Predicted	%error
PEG200	0	0.937	0.933	0.895	0.874	-2.346
	25	0.939	0.976	0.905	0.925	-2.210
PEG400	0	0.956	0.933	0.906	0.892	-1.545
	25	0.970	0.976	0.937	0.947	1.067
PEG4000	0	0.973	0.933	0.919	0.907	-1.305
	25	0.981	0.976	0.951	0.957	-0.630
PEG15000	0	0.968	0.933	0.939	0.903	-3.834
	25	0.976	0.976	0.967	0.953	-1.448
PEG20000	0	0.961	0.933	0.918	0.897	-2.288
	25	0.967	0.976	0.942	0.943	-0.106
PEG35000	0	0.972	0.933	0.944	0.907	-3.919
	25	0.980	0.976	0.950	0.956	-0.632

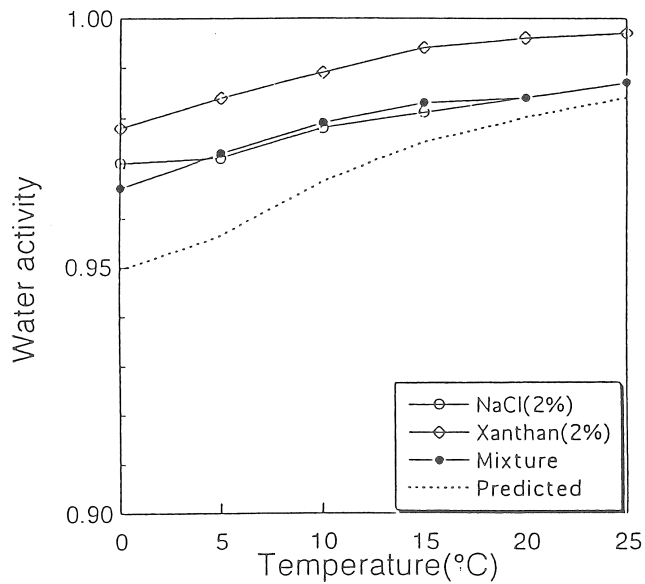


Fig.4 Temperature-dependency of water activity for ternary systems with NaCl, xanthan, and water.

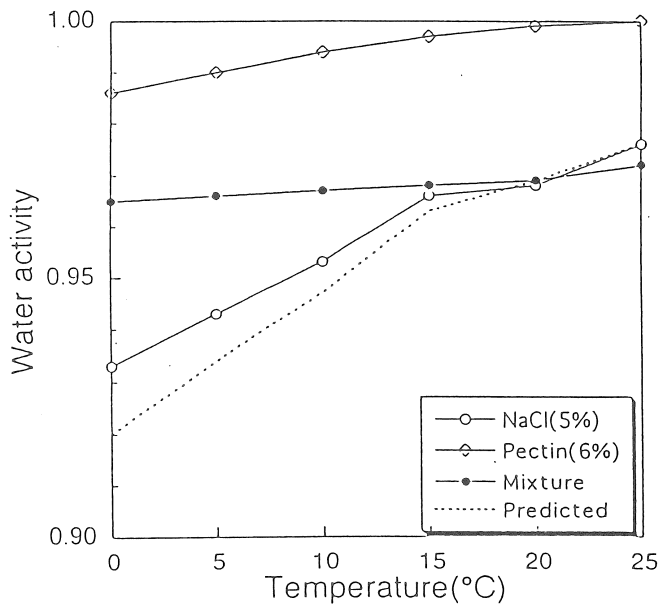


Fig.5 Temperature-dependency of water activity for ternary systems with NaCl, pectin, and water.

Solution thermodynamical analysis of the interaction
between salts and food components

Osato Miyawaki and Hitoshi Kumagai
Department of Applied Biological Chemistry,
The University of Tokyo

Summary

The mutual interaction of salts and food components were investigated through the analysis of the water activity measured by the freezing-point depression. The measurement of freezing-point depression, as compared with the measurement of the relative humidity, is easier, rapid in the measurement time, and applicable to the system including volatile components.

The concentration dependency of the water activity (a_w) of aqueous solutions of salts, such as NaCl, KCl and LiCl, was described well by the following two parameter equation for the activity coefficient of water (γ_w).

$$a_w = X_w \gamma_w \quad (2)$$

$$\ln \gamma_w = \alpha X_s^2 + \beta X_s^3 \quad (3)$$

where, X_w and X_s are the molar fraction of water and solute, respectively. Although the concept of water activity is useful in the food preservation through the effect on the growth of microorganisms, no information on the solution structure is given by the water activity. Therefore, the relationship between the activity coefficient of water and the solution structure was analyzed. The parameters α and β in the Eq.(2) were proved to have a good correlation with the B-coefficient of viscosity for the solutions of monovalent ions. As the B-coefficient of viscosity is established to be an index of the solution structure, the parameters α and β in Eq.(2) can be a new index of the solution structure.

The solute-solute interaction was analyzed from the difference in the water activities measured and predicted by the theory neglecting the solute-solute interaction for multicomponent systems including salts. Apparently the solute-solute interaction was very weak for the solution of salt mixed with sugars and nonelectrolytic polymers while it was strong for the system with salt mixed with organic acids (acetic acid, citric acid) or polyelectrolytes (xanthan, pectin).