
助成研究報告書

食品科学プロジェクト研究

(2002 - 2004年度)

食塩の呈味性に関する調理科学的研究

Studies on the Taste of Salt from the View Point of Cookery Science

The Salt Science Research Foundation

Project Research Report

平成18年3月



財団法人ソルト・サイエンス研究財団

食塩の呈味性に関する調理科学的研究

プロジェクトリーダー

昭和女子大学

島田 淳子

プロジェクト研究顧問

東京農業大学

荒井 綜一

研究チーム

大妻女子大学

市川 朝子

お茶の水女子大学

香西 みどり

実践女子大学

田島 眞

愛媛大学

長野 隆男

お茶の水女子大学

畑江 敬子

昭和女子大学

森高 初恵

名古屋大学

吉田 久美

食塩の呈味性に関する調理科学的研究

目 次

1	まえがき	
		島田 淳子 (昭和女子大学) 1
2	塩味強度とイオン活量	
		吉田 久美 (名古屋大学) 3
3	食塩と食品成分の化学的相互作用	
		香西 みどり (お茶の水女子大学) 2 7
4	食塩添加素材の食品物性	
	4. 1 多 糖	
		森高 初恵 (昭和女子大学) 4 1
	4. 2 分離大豆たんぱく質	
		長野 隆男 (愛媛大学) 6 1
		香西 みどり (お茶の水女子大学) 8 7
	4. 3 豆 腐	
		香西 みどり (お茶の水女子大学) 9 7
	4. 4 卵 白	
		市川 朝子 (大妻女子大学) 1 0 7
	4. 5 すりみ	
		田島 眞 (実践女子大学) 1 1 9
5	混合食塩添加と食品物性	
	5. 1 多 糖	
		森高 初恵 (昭和女子大学) 1 2 9
	5. 2 卵 白	
		市川 朝子 (大妻女子大学) 1 3 9
6	塩味効率の導入	
		畑江 敬子 (お茶の水女子大学) 1 4 5
7	塩味効率と食品物性	
		畑江 敬子 (お茶の水女子大学) 1 5 1
8	まとめ	
		荒井 綜一 (東京農業大学) 1 5 9

1. まえがき

島田 淳子（昭和女子大学）

食塩によって食品に付与される塩味は、基本的には Na^+ イオンと Cl^- イオンによって感知される味であり、適度な塩味を食品に付与することは、調理の成否を握る鍵と言っても過言ではない。しかし、調理科学の立場から食塩の呈味性を総合的に解明する試みは従来行われてこなかった。その理由は、適度な塩味に影響する要因の多様性にある。通常、食品および調味料には多くの成分が含まれており、調理はこのような多成分混合系で行われる。調理中に食塩は他の成分とさまざまな相互作用を起こす可能性を有し、これらの相互作用が食塩の呈味性を変える可能性があるからである。さらに、食品物性および組織学的構造は、食塩添加によって、また加熱を初めとする各種の調理操作によって大きく変化する。これらの変化は食塩の拡散等の運動性に影響し、食塩の呈味性に大きな影響を与えると考えられるからである。以上の要因の他に無視できないのは、咀嚼による食品の変化である。実際の食事において、食品は必ず咀嚼される。咀嚼は、食品に対して破碎・磨砕・流動等の物理的力が複雑に与えられる操作で、この際の食品の形態変化や遊離する液体の量等は上記の要因以上に呈味性に関与する可能性もある。

調理における食塩の呈味性は、以上のような多彩な要因の相互作用が微妙に関わりあって発現することから、科学の光が届きにくいところに位置している。

本プロジェクトは、このような背景の中で、食塩の呈味性を明らかにすることを目的とし、ソルト・サイエンス研究財団の食品科学プロジェクト研究として、2002年度から2004年度までの3年間に亘って行われたものである。

プロジェクト研究の公募に当たっては、本研究が、化学的アプローチ、物理学的アプローチ、計量心理学的アプローチ等からの研究を総合的に行う必要であることを述べ、研究中にはプロジェクト研究者によるディスカッションを何回か重ねた。特に化学的アプローチに関しては、本プロジェクトの研究顧問荒井綜一博士の熱心なご指導があったことが、本プロジェクトの成果に大きく貢献しており、ここに深甚の謝意を表す。

内容は以下のとおりである。

2および3は、「塩味強度とイオン活量」および「食塩と食品成分の化学的相互作用」と題する化学的アプローチからの研究である。2では、塩味強度の新しい指標として、「イオン活量」という概念を導入することを試みている。食塩の味は、基本的には、唾液に溶けた Na^+ が舌上皮の味蕾細胞のナトリウムチャンネルを通過し、細胞膜の電位を変化させることによって感知されると考えられている。しかし、これだけでは陰イオンの違いによる味の違いを説明できない。そこで、陽イオン、陰イオンの受容膜への吸着もまた寄与していると考えられる。すなわち、ナトリウムイオンのイオンチャンネルの透過や膜への吸

着は、イオンの濃度に単に依存するだけでなく、運動の活発さ、すなわち、イオン活量が影響すると考えて、測定法の開発および食品成分存在下およびゲル食品中のナトリウムイオン活量を測定している。

3においては、食塩と食品成分の化学的相互作用の有無を多角的に検討している。食品成分としてオボアルブミン、 β ラクトグロブリンおよびNaフリー大豆グロブリンの3種のタンパクを用い、原子吸光法、平衡透析法、赤外分析法、核磁気共鳴分光法、Naイオン溶出速度の測定等を用いて検討し、人間の舌が捉える微妙な感覚に影響すると考えられる食品成分と食塩の化学的相互作用の解析を試みている。

4および5は、主として物理学的アプローチからの研究である「食塩添加素材の食品物性」および「混合食塩添加と食品物性」である。

食塩添加あるいは他の塩類を混合した塩類を食品素材に添加した場合の食品物性の変化を明らかにし、塩味との関係を調べている。食品素材として、極性が大きく異なる3種の多糖類、寒天、 κ -カラギーナンおよび、ジェランガム、フィチン酸含量を変えた分離大豆タンパク質、凝固剤の異なる豆腐、卵白および魚のすりみを用いている。これらの食品物性を、破断特性、動的粘弾性、流動特性測定装置等を用いて測定、さらに離水量の測定を行い、塩味との関係を検討している。

最後の6および7において、「塩味効率の導入」および「塩味効率と食品物性」として、計量心理学的アプローチからの研究がまとめられている。すなわち、これらの各食品の塩味強度を統一する尺度を構築するために、塩味効率の概念を導入し、各研究者の対象とする試料の客観的性質と感覚的性質を同一条件で測定し、各食品の塩味強度を重回帰式で表わしている。

以下にその内容が詳細に報告されている。

2. 塩味強度とイオン活量

吉田久美（名古屋大学大学院情報科学研究科）

1. 目的

人の感じる塩味は塩の陽イオンと陰イオンの両方に依存することが知られている¹⁻⁴⁾。たとえば、食塩の塩味には、 Na^+ と Cl^- とが関与し、実際に、陽イオンの異なる塩化カリウムや塩化マグネシウム、陰イオンの異なる硫酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウムは異なる味を呈する。現在、多種多様な食用塩が製造、販売されており、主成分はもちろん塩化ナトリウムであるが、いわゆるニガリ成分である塩化マグネシウムやその他の微量のナトリウム塩、硫酸塩などが含まれ、「天日」、「天然」、「自然」などの表記により、各種の効能や調理した際の特性を謳っているものもある。これらは、実際に様々な調理に用いられているが、その呈味性の違いや、調理科学的特性については、総合的、かつ詳細な解析はなされていない。そのため、各種の塩の味覚特性や調理特性を科学的に解明することは、非常に重要かつ意義がある。

さらに、調理された食品における塩味の科学的な評価方法は、未だ確立されていない。これは、ひとつには、味覚に関する生理学的な研究、特に、塩味受容体における塩の作用、および応答の全貌がいまだ解明されていないためでもある^{2,4)}。まして、実際の調理された食品にはアミノ酸、タンパク、糖、他の無機塩類、ビタミン類など様々な成分が共存し、その物性も希薄水溶液からゲル、ゾル、固体まで多様である。食品における塩味の感じ方の数量化が、大変困難なことがわかる。その上、人が味を感じる機構には、文化的、心理学的背景も重要であり、生理的な反応としての塩味に対する応答と官能検査との相関、さらには、多成分系、複雑系である調理食品を食物として食したときに人がどう感じるかについては、より多種の要素が関与してくる。従って、最終的には、これらを全て統合した研究を行わなくては、様々な「食用塩」の呈味性は解明することができない。

味覚は、口腔内の味覚器、主として舌の上にある乳頭中に存在する味蕾を形成する味細胞への刺激がシナプスを介して味神経繊維へ伝わることにより脳に伝達される。5つの基本味はそれぞれ独立した味細胞に認識されるのではなく、数種の味刺激に応答する味細胞も存在する。ただし、この味に対する応答および情報変換機構については、マウスやラットとサル、ヒトでかなり異なることも推定され、対立する説があり論争になっている。そのなかで、塩味の受容機構については、甘味や苦味と異なり、セカンドメッセンジャーが関与しないとされている^{2,4)}。現在は、塩の陽イオンが受容膜上のイオンチャンネルを透過することにより応答が発現すると考えられている。しかし、これだけでは、対イオンの異なる場合の味の違いが説明できないので、これと同時に塩の陽イオン、陰イオンの受容膜

への吸着も寄与しているものと推定されている。ナトリウムイオンのイオンチャネルの透過や膜への吸着は、それらのイオンの単なる濃度に依存するのではなく、運動の活発さ、即ちイオン活量が影響を与えるのではないかと考えることができる。従って、イオン活量を測定することにより、何らかの塩味強度の指標を得ることが可能と期待される。

イオン強度の測定は、主として水溶液を対象に、分析化学的手段として従来から確立している。即ち、イオン選択性膜、あるいはイオン選択的液体を用いた電極による電気化学的測定法がある^{5,6)}。ただし、単純な希薄溶液とは異なり、多成分系である調理食品を対象にした、ナトリウムイオン活量測定、特に、塩味との関係の解明を目的とした活量の測定例は、さほど知られていない。そこで、電気化学的なイオン活量の測定方法が、調理食品に対してどの程度適用可能であるのか、さらに、それが実際の塩味強度の指標となりえるのかを明らかにする目的で、本研究を行なった。

まず、筆者らが既に行なっていた、プロトンイオノフォア液体を用いた微小電極法を、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを対象に適用する実験を行なった。それぞれのイオン選択的イオノフォアを用いて微小電極を作成し、標準塩化ナトリウムおよび塩化カリウム水溶液を用いて電極の応答を調べ、それぞれの塩陽イオンの活量測定を行なった。次に、食品モデル系として、タンパク、アミノ酸、有機酸、多糖の共存する塩水溶液を調製し、その溶液のナトリウムおよびカリウムイオン活量を測定した。いずれのイオンに対しても、理論値に近い応答を示す電極の作成には成功し、食品モデル溶液の活量測定を行なうことができた。しかし、微小電極法では個々の電極の応答性にバラツキが大きく、電極の繰り返し測定再現性および、電極寿命に問題のあることがわかった。特に、市販のナトリウムイオノフォアは、カリウムイオンが共存した場合、ナトリウムイオンとの間のイオン選択性が低いために正確な値を得られないことが明らかになった。

そこで次に、慶應義塾大学理工学部の鈴木孝治教授、丸山健一博士の協力により、ナトリウムイオン選択性のより高いイオノフォアを用いたイオン選択性膜⁷⁾を作成し、この電極を用いてのイオン活量測定を実施した。その結果、微小電極よりも再現性、寿命共に優れた電極を作成することができた。そこでこのイオン電極を用いた各種モデル食品水溶液中のナトリウムイオン活量を測定した。さらに、ゲル化モデル食品、および実際の食品である豆腐と卵白ゲル中のナトリウムイオン活量の測定も行なった。

以下、それぞれの電極の作成方法および測定結果について述べる。

2. イオン選択的微小電極によるイオン活量測定

2.1 イオン選択的微小電極の作成と測定法

選択的イオン電極⁵⁾は、フェレらの開発した植物細胞用の電極作成を基本として⁸⁾、岡崎ら⁹⁾および我々の方法^{10,11)}を改変して行なった。二重管式の電極および、一重管式の電

極の両方を作成して、応答を試した。

二重管式の電極は、外径 1 mm の芯入りガラス管をプラークに 2 本セットして一旦溶融して 360°捻じった後に冷却した。再度溶融して自然落下により電極を作成した。Fig. 1 に走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した電極先端の形状を示した。この手法で電極を作成すると、先端径約 1 μm の二重管ができることがわかった。これをトリメチルクロロシラン溶液で疎水化した後、長管に液体イオノフォア (フルカ製 Sodium Ionophore II Cocktail A および Pottasiumu Ionophore I Cocktai l) を詰め、後ろから標準塩溶液を入れて満たした。さらに短管には、測定イオンを含まない電位測定用塩溶液 (2 M 酢酸リチウム水溶液) を満たした (Fig. 2)。作成した電極はそのままでは応答が悪いので、先端を折り口径約 25 ~ 30 μm の太さにした。これを、それぞれの塩イオンを含む標準溶液 (1 mM ~ 200 mM の塩化ナトリウムまたは塩化カリウム水溶液) で校正した。測定は、World Precision Instruments 製の FD223 型アンプを用い、測定した。測定値は ADInsruments 製 Power Lab システムを用いてパーソナルコンピュータに取り込み、Chart 4 ソフトウェアで処理した¹¹⁾。

一重管式の選択的イオン電極は、外径 1 mm の芯入りガラス管をプラークに 1 本セットして、自然落下により電極を作成した。これを上記と同様に疎水化した後、液体イオノフォアを詰め、後ろから標準塩溶液を入れて満たした。もう 1 本の電極は、溶融して作成後疎水化せずにそのまま、測定イオンを含まない電位測定用塩溶液 (2 M 酢酸リチウム水溶液) を満たした。電極の校正および測定は、同様に実施した。

イオン選択的電極を用いたイオン活量測定は、Fig. 3 に模式図を示したように、参照電極とイオン電極の間に発生する電位と参照電極と電位電極間に発生する電位との差で計測できる。電位差はネルンスト式により計算でき、理論上はイオン活量が 10 倍異なると 59.16 mV の電位差が生じる。しかし、微小電極の場合大変大きな抵抗値を持ち、それぞれの電極および同一電極でも測定毎の計測値に再現性の保証がないため、作成した選択的イオン電極のうち、応答性のよい電極だけを用いることとした。即ち、まず、標準塩溶液 (5, 10, 50, 100, 200 mM) を測定して検量線を書き、イオン濃度の対数に対する傾きが 49 ~ 69 mV の範囲を示すものだけを使用した。こうして、応答性の良い電極だけを選び、モデル食品溶液、およびモデル食品ゲルに電極を挿入して、イオン活量を測定した。測定毎に標準イオン溶液で校正し、測定前後で標準塩水溶液の実データの差が 10 mV 以下のデータだけを採用した。なお、イオン活量の算出には、測定後の校正データを用いた。

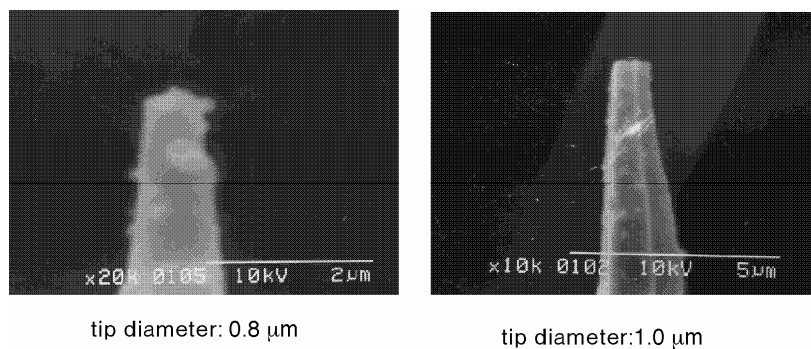


Fig. 1. SEM of single and double-barreled microelectrode. Left: single-barreled electrode for measurement of membrane potential, right: double-barreled electrode for measurement of ion potential.

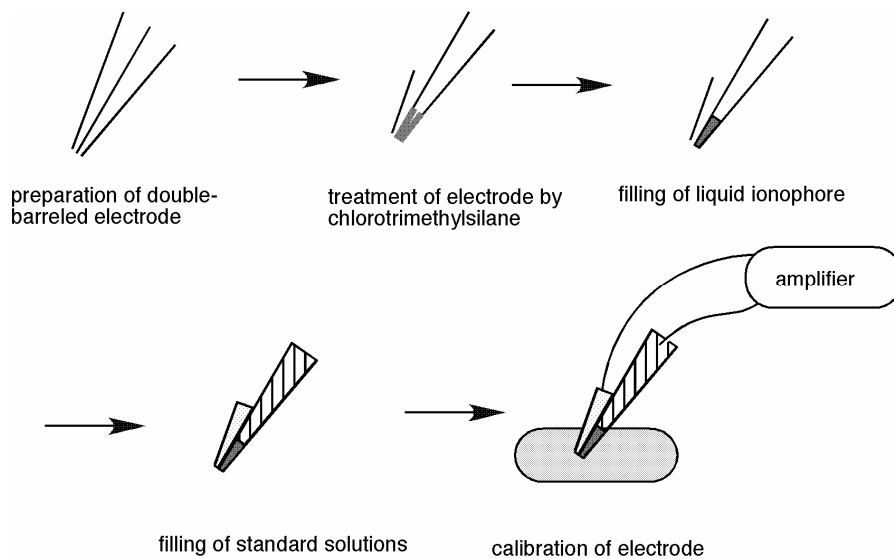
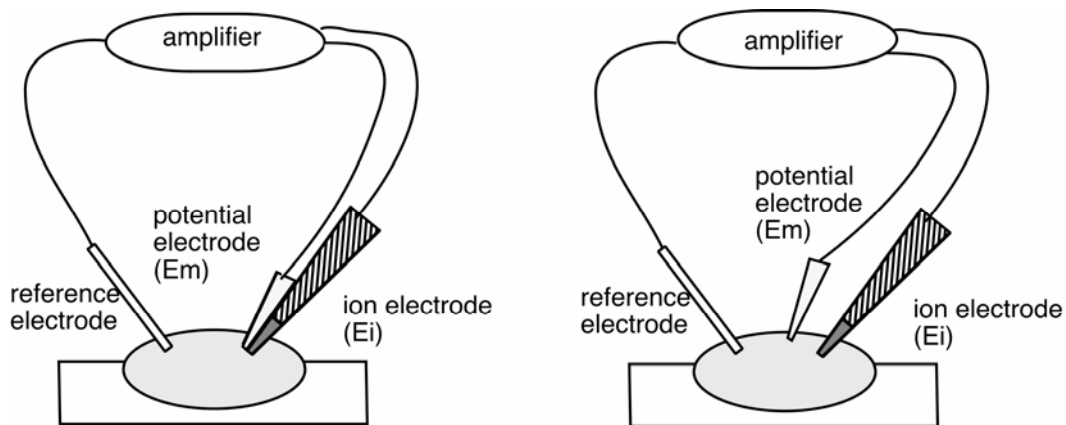


Fig. 2. Preparation of double-barreled microelectrode for measurement of ion potential.



$$\text{ion activity} = E_i - E_m$$

$$E = E^\circ + \frac{2.3 RT}{z_i F} \log \{a_i + S K_{ij}^{\text{Pot}} (a_j) Z_i / Z_j\}$$

$$\frac{2.3 RT}{z_i F} : \text{Nernst coefficient} \\ (59.16 \text{ mV}/z_i)$$

$$K_{ij}^{\text{Pot}} : \text{selectivity coefficient}$$

Fig. 3. Schematic structure of double-barrelled (left) and single-barrelled (right) microelectrode system.

2.2 モデル食品溶液の調製

試薬は全て、和光純薬製の特級試薬を用いた。

校正用塩溶液は、UF 膜を用いた超純水で調製して、硝酸洗浄した樹脂容器に入れ保存した。モデル食品の水溶液は、同様に超純水で調製し、硝酸洗浄した樹脂容器に入れ保存した。

共存させる食品成分は、有機酸として酢酸、うま味成分のアミノ酸であるグルタミン酸、タンパク質としては入手容易な卵白アルブミン、同様にタンパク質であり、ゲル形成能を持つゼラチン、甘味成分であるショ糖、とろみを付ける際に良く用いられる多糖成分のデンプン、さらに多糖でゲル形成能を示す寒天の合計 7 種とした。それぞれの成分の濃度は、一般的な調理食品の濃度を参考にして設定した。即ち、酢酸の濃度は、酢の物の食酢の濃度を参考にして 100 mM と 200 mM、グルタミン酸の濃度は、出し汁の濃度を参考に、10 mM と 100 mM、ショ糖の濃度は、煮物を参考にして 1.0%(w/v)と 5.0%(w/v)、アルブミンの濃度は、0.2%(w/v)と 1.0%(w/v)とした。ゲル状食品についても、通常用いられる濃度を基準に設定し、ゼラチンは 0.2%と 2.0%、寒天は、0.1% と 0.5%とした。デンプンは、とろみを着ける際の濃度を参考に、1.0%と 5.0%とした。それぞれの食品成分を単独で含む

溶液（一部ゲル）とそこに 100 mM 塩化ナトリウム、または、100 mM 塩化カリウムを含む水溶液（ゲル）を調製した。

2.3 イオン選択的微小電極の応答性とイオン選択性

まず、二重管式ナトリウムイオン選択的電極の応答性を調べた。結果を Fig. 4 に示した。電極の応答速度は良好で、かつ、1 mM から 200 mM の塩化ナトリウム水溶液に対し、よい直線性の応答を示した。しかし、作成した電極のうち良い応答を示す電極は約半分程度であった。カリウムイオン選択的電極の応答を Fig. 5 に示した。こちらでも、良い応答を示す電極は得られたものの、ナトリウムイオン選択的電極と同様に、作成したものの約半分程度しか実用になるものは得られなかった。

それぞれのイオン選択的電極を用いて、高濃度の塩水溶液に対する電極の応答を調べた。Table 1 にナトリウムイオン電極を用いた塩化ナトリウム水溶液中のイオン活量を示した。200 mM 以上の濃度では、データの誤差も大きく信頼性が無いと結論された。さらに、この電極を用いて塩化カリウム水溶液中のナトリウムイオン活量を測定した結果、濃度依存的に電位データから計算されたナトリウム活量が上昇したが、これは、塩化カリウムへの塩化ナトリウムの混入だとは考えられず、ナトリウムイオノフォアの問題と推定された（Table 2）。

さらに Table 3 には、カリウム選択的電極を用いて塩化カリウム水溶液中のカリウムイオン活量を測定した結果を示した。ナトリウムイオン選択的電極の場合と異なり、カリウムイオン電極は、2,000 mM までの濃度で直線的により応答を示した。

二重管式のイオン選択的電極は、固形食品の部位によるイオン活量の違い（たとえば、植物性食品の煮熟に伴う塩味の拡散などの経時的な計測）の測定を視野に入れた場合、非常に有用である。しかし、作成した電極のうち約半分しか使用に能わず、繰り返し測定における応答の安定性および、長時間使用上も問題があった。そこでひとまずこの電極の適用を均一水溶液に限って考え、一重管式の電極に変更した（Fig. 6）。

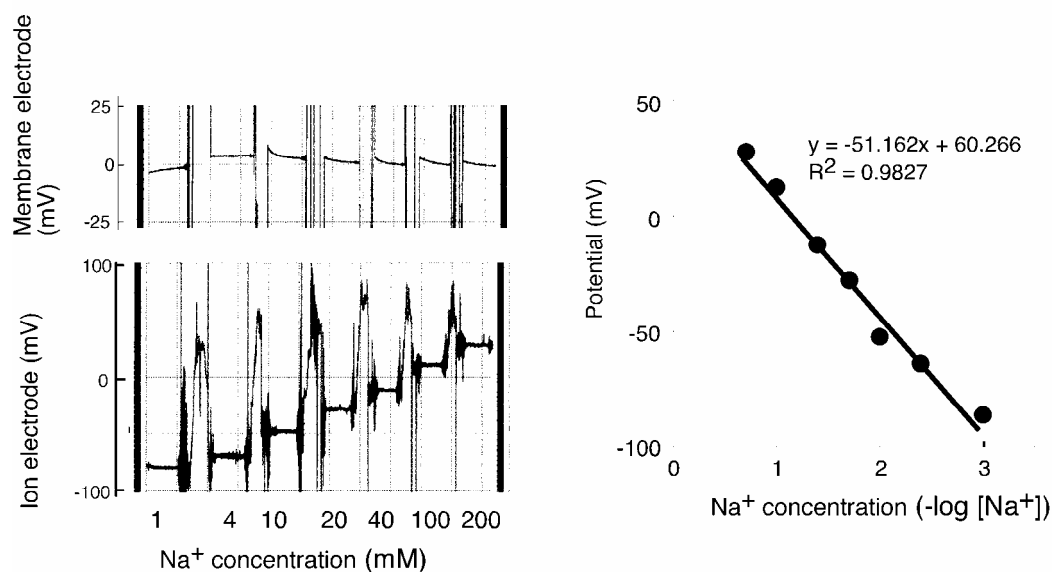


Fig. 4. Response of Na-selective microelectrode against various concentrated standard NaCl aqueous solutions. Left: profile of membrane electrode (upper) and ion electrode (lower), right: correlation of Na ion concentration and potential difference (Ei-Em).

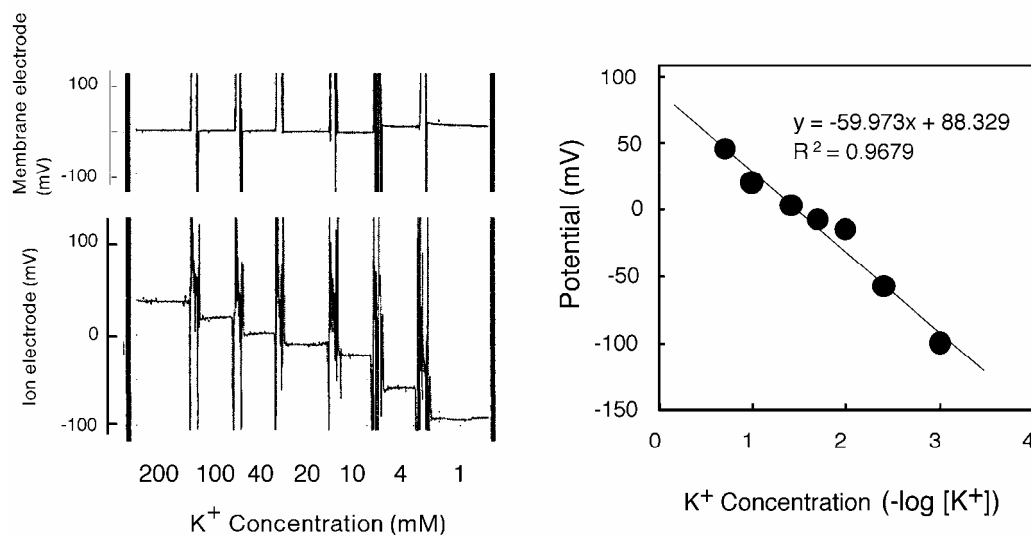


Fig. 5. Response of K-selective microelectrode against various concentrated standard KCl aqueous solutions. Left: profile of membrane electrode (upper) and ion electrode (lower), right: correlation of K ion concentration and potential difference (Ei-Em).

Table 1. Na ion activity of aqueous NaCl solutions measured by Na-selective microelectrode.

NaCl (mM)	Na ⁺ activity (mM)	
	average	± SD
10	8.2	± 0.3
100	98.0	± 13.9
200	190.0	± 40.0
300	260.0	± 37.0
400	480.0	± 52.0
500	660.0	± 276.0
1,000	2800.0	± 1430.0
4,000	9700.0	± 3270.0

Table 2. Na ion activity of aqueous KCl solutions measured by Na-selective microelectrode.

KCl (mM)	Na ⁺ activity (mM)	
	average	± SD
10	3.1	± 0.6
100	30.0	± 3.0
200	58.0	± 19.5
500	120.0	± 7.8
1,000	440.0	± 115.0
2,000	510.0	± 115.0

Table 3. K ion activity of aqueous KCl solutions measured by K-selective microelectrode.

KCl (mM)	K ⁺ activity (mM)	
	average	± SD
10	8.3	± 0.6
100	97.0	± 9.6
1,000	1010.0	± 94.0
2,000	2170.0	± 282.0

一重管方式の電極は、二重管方式比較して電位電極が安定していることがわかった。

さらに、先端径が細いままでも良好な応答を示し、ほぼ 90%以上の歩留まりでイオン電極が得られることがわかった。その結果、1 mM から 200 mM の塩化ナトリウム水溶液に対し、よい応答を示し、検量線もより直線性を示すことがわかった。そこで、モデル食品溶液での測定は、一重管方式の電極で行なうこととした (Fig. 3 right)。

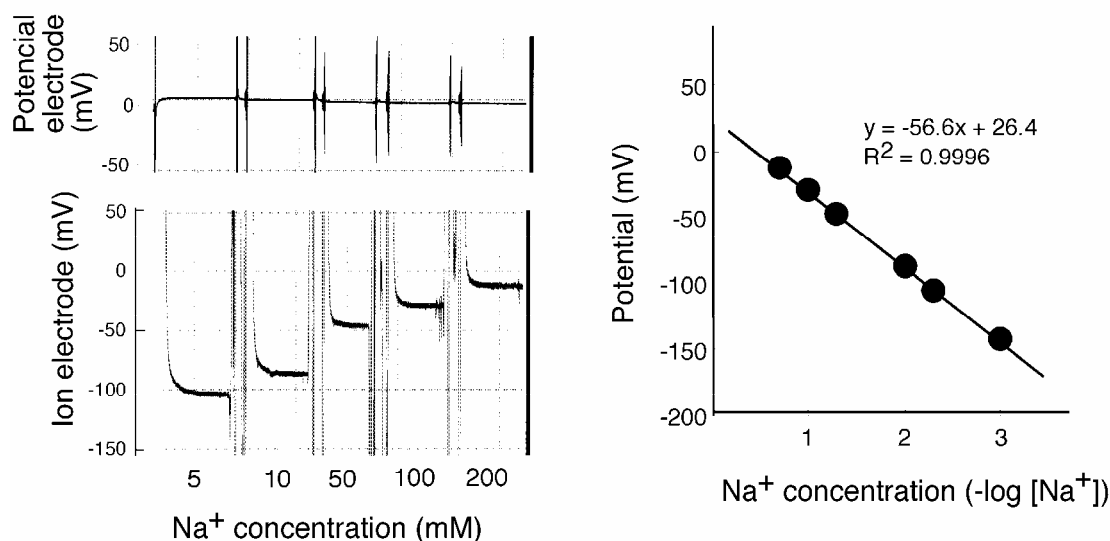


Fig. 6. Response of Na⁺-selective microelectrode against various concentrated standard NaCl aqueous solutions. Left: profile of single-barreled microelectrode against various concentrated standard NaCl aqueous solutions. Right: correlation of Na ion concentration and potential difference (E_i-E_m).

2.4 ナトリウムイオン選択的電極を用いたモデル食品溶液のイオン活量

一重管式のナトリウムイオン電極を用いて、酢酸、グルタミン酸、卵白アルブミン、ゼラチン、ショ糖、デンプン、寒天の合計 7 種の成分を単独で含む水溶液またはゲル、および、それぞれの食品成分が共存した食塩水溶液 (ゲル) のナトリウムイオン活量を測定した。塩化ナトリウムの濃度は 100 mM (約 0.6%) とした。これは、若干塩味が薄い吸い物の食塩濃度に相当する。それぞれのモデル食品水溶液 (ゲル) について、2~3 本のイオン電極を取り換え、合計 10 回以上測定し、平均値を求めた。得られた結果を、Table 4-10 に示した。

酢酸共存モデル食品では、Table 4 に示したように、100 mM、200 mM の共存でそれぞれ、ナトリウムイオン強度は低くなる傾向が認められた。これは、酢酸とナトリウムイオンが塩を形成してナトリウムイオンが拘束されるためではないかと推定されるが、データのバラツキもあり、今後測定例を増やして検討する必要があると考える。

グルタミン酸と共存させたモデル溶液の結果を Table 5 に示した。共存するナトリウムイオンの影響を排除するため、モノナトリウム塩でない試薬を用いた。そのため、グルタ

ミン酸だけのナトリウムイオン活量は、100 mM のグルタミン酸水溶液でも 5 mM 以下と低い値を示した。100 mM の食塩を含むと、若干ナトリウムイオン活量は高くなる傾向が認められたが、この場合も、データのバラツキが大きく、有意差は認められなかった。

卵白アルブミンは、プロジェクト研究で統一した試薬を用いて測定した。市販の試薬には、ナトリウムイオンが残留しており、1%アルブミン水溶液で約 8 mM 含まれていた (Table 6)。100 mM 食塩水溶液にアルブミンが共存すると、0.2%では若干低く、1%では若干高いイオン活量値示したが、この場合も、データのバラツキにより、有意差は認められなかった。

ゼラチンの測定結果は、Table 7 に示した。2%のゼラチン水溶液中は約 2.5 mM のナトリウムイオン活量をしめしたが、100 mM 食塩水溶液にゼラチンを共存させると、0.2%、2.0%のいずれも、活量は 100 mM よりも低下し、それぞれ、83 mM、88 mM を示した。濃度依存性が認められず、さらなる検討と測定が必要と考えているが、ナトリウムイオン活量を低下させることが推定された。

シヨ糖、およびデンプンの結果をそれぞれ、Table 8, 9 に示した。シヨ糖は、ほとんどナトリウムイオンを含まず、100 mM 食塩にシヨ糖を加えても、影響がみとめられないことがわかった。デンプンは、5%水溶液で 8 mM 程度のナトリウムイオン活量を示したが、1%水溶液と比較して、明瞭な濃度依存性が認められず、また、測定値も電極によるバラツキが大きく、今後の検討を要する。

寒天を共存させたモデル溶液の結果を Table 10 に示した。寒天だけの水溶液 (ゲル状) のナトリウムイオン活量は 0.5%溶液でも 1 mM と低く、それ自体のナトリウムイオンはほとんど影響しないことがわかった。100 mM 食塩水溶液に寒天を共存させたゲルでは、0.1%、0.5%いずれも、ナトリウムイオン活量が 85 mM 以下と低くなっており、有意に低い値を示すと考えられる。

Table 4. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with acetic acid.

NaCl (mM)	acetic acid (mM)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD		(n)
0	100	1.5 ±	0.7	18
100	100	90.0 ±	9.4	18
0	200	0.2 ±	0.1	18
200	200	87.0 ±	10.0	18

Table 5. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with glutamic acid.

NaCl (mM)	glutamic acid (mM)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD		(n)
0	10	2.2	± 1.6	17
100	10	110.0	± 12.0	17
0	100	4.7	± 1.1	17
100	100	119.0	± 13.0	17

Table 6. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with ovalbumin.

NaCl (mM)	albumin (%)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD		(n)
0	0.2	5.3	± 3.4	16
100	0.2	97.0	± 11.0	16
0	1.0	8.2	± 5.2	16
100	1.0	106.0	± 14.0	16

Table 7. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with gelatin.

NaCl (mM)	gelatin (%)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD		(n)
0	0.2	0.9	± 0.6	14
100	0.2	83.0	± 6.9	14
0	2.0	2.5	± 0.9	14
100	2.0	88.0	± 5.5	14

Table 8. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with sucrose.

NaCl (mM)	sucrose (%)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD		(n)
0	1.0	0.3	± 0.2	12
100	1.0	106.0	± 5.7	12
0	5.0	0.2	± 0.1	12
100	5.0	103.0	± 8.0	12

Table 9. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with starch.

NaCl (mM)	starch (%)	Na ⁺ activity (mM)			
		average ± SD		(n)	
0	1.0	7.8 ±	6.6	15	
100	1.0	123.0 ±	7.5	15	
0	5.0	7.7 ±	1.1	15	
100	5.0	135.0 ±	7.0	15	

Table 10. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with agar.

NaCl (mM)	agar (%)	Na ⁺ activity (mM)			
		average ± SD		(n)	
0	0.1	1.4 ±	1.0	11	
100	0.1	84.0 ±	9.2	11	
0	0.5	1.0 ±	0.4	11	
100	0.5	85.0 ±	5.0	11	

2.5 カリウムイオン選択的電極を用いたモデル食品溶液のイオン活量

同様の7種の食品成分を共存させた100 mM塩化カリウム水溶液（ゲル）を用いてカリウムイオンの活量を測定した。食品成分の添加により、活量に変化の認められたものについてのみ、結果をTable 11-13に示した。

酢酸、グルタミン酸、ゼラチンを共存させた塩化カリウム水溶液は、いずれも、カリウムイオン活量が低下する結果を得た。酢酸とゼラチンについては、ナトリウムイオンの場合と同様の傾向を示し、塩の形成やゲル形成によるイオンの拘束が原因ではないかと推定される。一方、グルタミン酸については、異なる結果であり、今後試験数を増やして、詳細に検討する必要があると考える。

Table 11. K ion activity of aq. KCl solution co-existing with acetic acid.

KCl (mM)	acetic acid (mM)	K ⁺ activity (mM)		(n)
		average	± SD	
0	100	1.5	± 0.8	18
100	100	91.0	± 8.1	19
0	200	0.4	± 0.2	18
100	200	92.0	± 7.4	19

Table 12. K ion activity of aq. KCl solution co-existing with glutamic acid.

KCl (mM)	glutamic acid (mM)	K ⁺ activity (mM)		(n)
		average	± SD	
0	10	0.8	± 0.6	13
100	10	87.0	± 5.4	13
0	100	3.4	± 1.2	13
100	100	83.0	± 7.0	13

Table 13. K ion activity of aq. KCl solution co-existing with gelatin.

KCl (mM)	gelatin (%)	K ⁺ activity (mM)		(n)
		average	± SD	
0	0.2	0.3	± 0.2	18
100	0.2	90.0	± 8.0	18
0	2.0	0.2	± 0.1	18
100	2.0	89.0	± 7.9	18

3. ナトリウムイオン選択性膜によるイオン活量測定

3.1 ナトリウムイオン選択性膜の作成とイオン活量測定法

ナトリウムイオン選択性膜は、慶応義塾大学工学部鈴木孝治教授の協力を得て作成した⁷⁾。ガラス製サンプルピンに 50 mg のポリビニルクロリド (PVC) を秤り取り、テトラヒドロフラン (THF) を加え溶解させた後、この溶液を 10 mg の DD16C5 が入った容器に移した (Fig. 7)。ビス-(1-ブチルフェニル)アジピン酸 (BBPA) 140 mg、カリウムテトラキス-(*p*-クロロフェニル)ホウ酸 (K-TCPB) 2.2 mg、もそれぞれ THF に溶解して順次

DD16C5 の入ったサンプルビンに入れ混合した。この容器に爪楊枝を入れて、1~2 晩ドラフト内に放置して THF を蒸発させた。THF が蒸発すると、底部に膜が生成するので、そこへ 100 mM 塩化ナトリウム水溶液を入れて、膜を容器から取り出し、直径 5 mm の円形にカットした。これをイオン電極用カートリッジに装着し、イオンメーター（東亜 DKK 製）で測定した（Fig. 8）。イオン選択性膜は、使用する前に 100 mM 塩化ナトリウム水溶液に 1~2 晩浸漬、エイジングしてから使用した。内部液には、100 mM NaCl 水溶液を用いた。

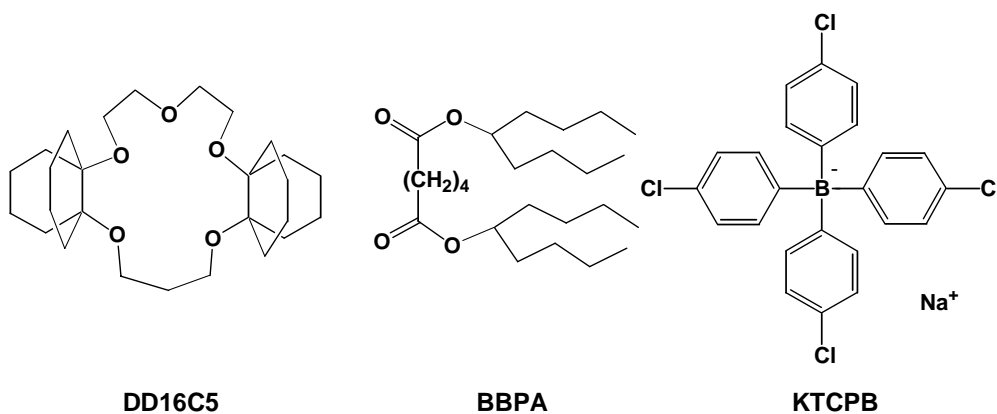


Fig. 7. Structure of components of Na⁺-selective electrode.

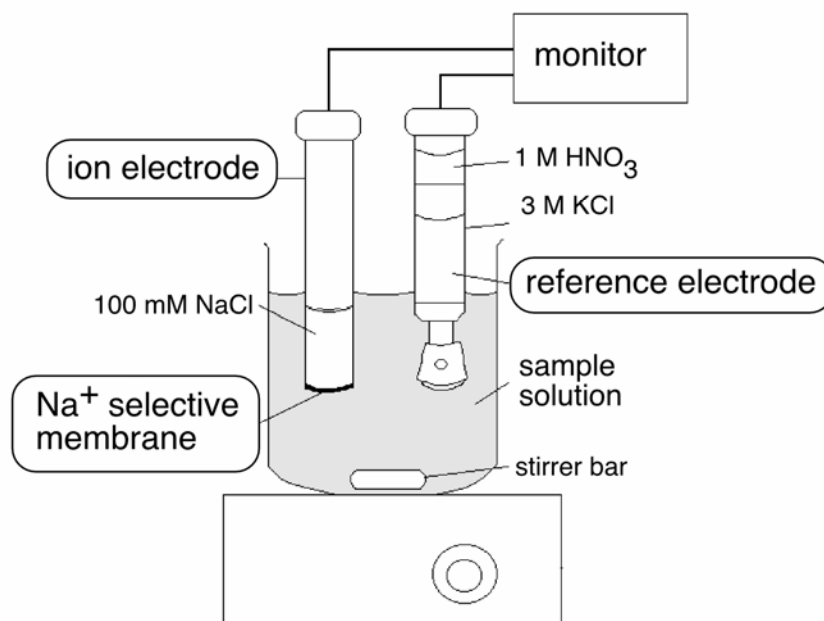


Fig. 8. Schematic structure of ion meter

3.2 モデル食品溶液およびゲルの調製

モデル食品溶液およびゲルの調製は、2.2.1に記載の方法で行なった。寒天、ジェランガム、 κ カラギーナンは、昭和女子大学 森高初恵教授より供与を受けた。豆乳、グルコノデルタラクトン (GDL) は、お茶の水女子大学 香西みどり助教授より供与を受けた。鶏卵は、名古屋市内の小売店から購入した。モデル食品ゲルのうち、寒天、ジェランガム、 κ カラギーナンの各ゲルは、水で膨潤させてから、70°C、ついで 90°C で加熱して溶解させた後、型に流し入れ凝固させた。10°C で 24 時間放置したものを試料とした。

豆腐は、豆乳を攪拌し、そこへ凝固剤のグルコノデルタラクトン (GDL, 0.3%) を添加してスターラーで 3 分間攪拌した後、水浴中で 60°C、30 分間、または、80°C、120 分間の加熱を行ない調製した。20°C で 1 時間放冷後、5°C で一晩放置したものを測定に使用した。

卵白ゲルは、卵白を 22 メッシュのステンレス製篩で 2 回裏ごししてから、塩化ナトリウム水溶液を加え pH を 7.4 に調製後型に流し入れ、水浴中で 90°C、20 分間加熱することにより調製した。加熱後 20°C の流水中で放冷した後、50°C で一晩放置してから試料とした。

3.3 ナトリウムイオン選択性膜電極の応答性

イオン選択的微小電極は、塩味の拡散なども考慮に入れた場合やゲル化食品、固体の食品の測定の際に非常に有用であるものの、作成した電極の歩留まりおよび応答の安定性に問題があり、実際には、歩留まりは最大で 50%程度、連続使用可能日数は、1 日~2 日程度でしかなかった。さらに、従来の市販のナトリウム選択性イオノフォアを用いた微小電極法によるイオン活量測定では、共存する他のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン（主としてカリウムイオン）とナトリウムイオンとの反応選択性の低いことが大きな問題であった。

DD16C5 (Fig. 7) を用いたイオン選択性膜は、ナトリウムイオンとカリウムイオンとの選択性がほぼ 1,000 : 1 と非常に良く、しかも、ナトリウムイオンの濃度変化に対する直線的な応答範囲が広い⁷⁾。そこで、電極が大きいと、均一な溶液あるいは柔らかいゲルの測定しかできず、固いゲルおよび固体食品には適用できないものの、このナトリウムイオン選択性膜を用いた電極も、有利な点があると考え、これを用いて、イオンメーターで活量測定を行なった。

10 mM から 200 mM の塩化ナトリウム水溶液のナトリウムイオン活量を測定したときの電極の応答について Fig. 9 に示した。1~2 日のエイジング処理により、ほぼ理論値に近い直線の電極応答が得られた。これを連続して、ほぼ 3 ヶ月間にわたり週に 3~4 日ずつ使用したが、この理論値に近い電位差応答が最後まで持続した。このことから、本イオン選択性膜電極は、繰り返し測定に対する応答安定性も高く、非常に有用であることがわ

かった。

3.4 ナトリウムイオン選択性膜電極を用いたモデル食品溶液のイオン活量

共存させる食品成分は、酢酸、グルタミン酸、卵白アルブミン、ショ糖の合計4種とし、濃度は2.2.4と同様に設定した。塩化ナトリウムの濃度は100 mM (約0.6%)の他に200 mM (約1.2%)も設定した。これは、およそ日々食する調理食品の食塩濃度に相当する。

酢酸水溶液(100 mM、200 mM)の Na^+ 活量は、いずれも0.6 mMで、ほとんど Na^+ の混在のないことが分かった。100 mMの酢酸が共存した時の Na^+ 活量は、83 mM (NaCl, 100 mM)と177 mM (NaCl, 200 mM)となり、活量は低下することがわかった (Table 14)。この Na^+ 活量の低下は酢酸陰イオンとの静電的な結合によるものではないかと推定される。また、この傾向は微小電極法で測定した結果とも一致した。寿司の酢に少し塩を入れることで酸味が抑えられて柔らかな酸味になる現象と同じように酢酸によって Na^+ 活量も抑えられ、塩味が低下したのではないかと考えられる。

グルタミン酸水溶液(10 mM、100 mM)の Na^+ 活量は、それぞれ2.6 mMと1.4 mMと低く、試薬には、ほとんど Na^+ の混在は認められなかった。10 mMのグルタミン酸が共存した時の Na^+ 活量は、81 mM (NaCl, 100 mM)と169 mM (NaCl, 200 mM)となり、いずれも Na^+ 活量の低下が認められた (Table 15)。しかし、グルタミン酸の濃度に対応する低下は認められなかった。以上から、NaClの共存により Na^+ 活量は低下することがわかった。昨年度の微小電極の結果では、グルタミン酸は Na^+ 活量を増加させる結果が得られており逆の結果となった。醤油の塩分濃度は17%程度と非常に高いにもかかわらず、旨味物質が多く塩辛さが抑えられる現象にも通じるのではないかと考えられ、今後の検討が必要である。

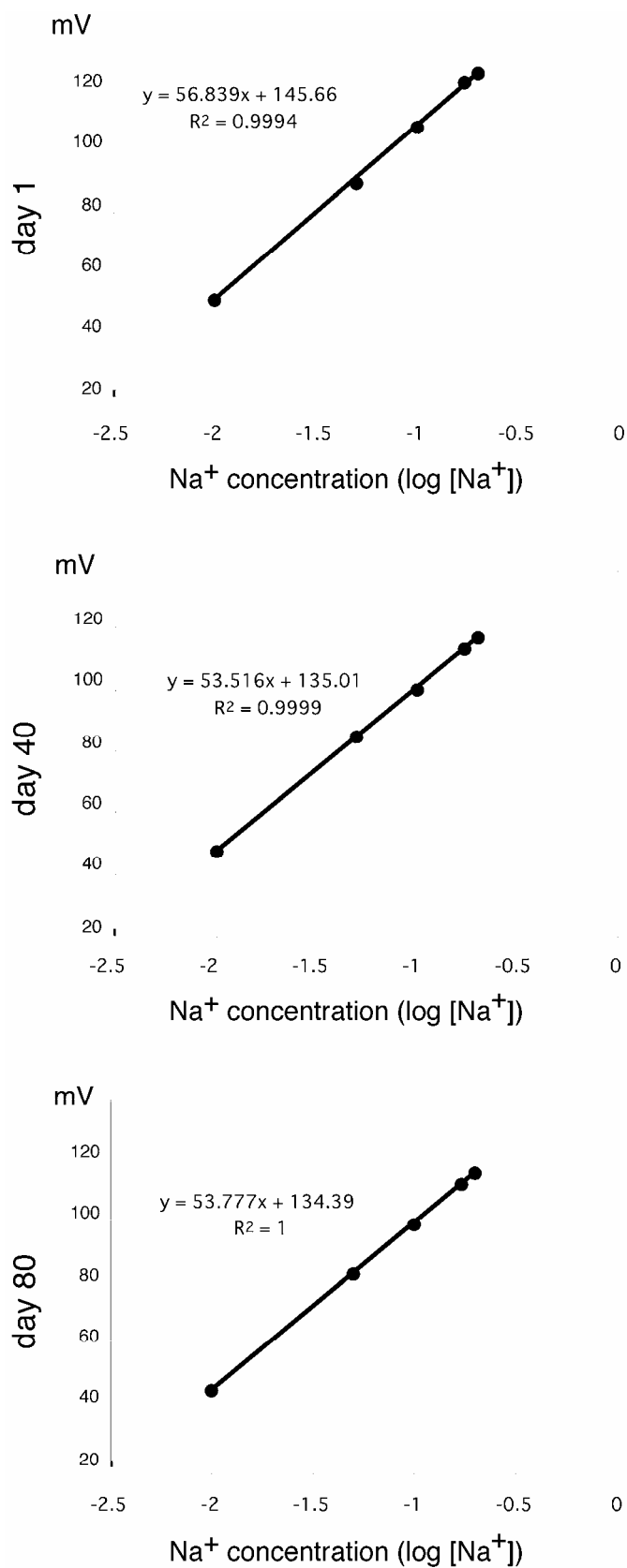


Fig. 9. Response of Na⁺-selective membrane electrode against various concentrated standard NaCl aqueous solutions after repeated measurement.

アルブミン水溶液 (0.2%、1.0%) の Na⁺活量は、それぞれ 0.9 mM と 5.7 mM で、アルブミンの濃度に対して依存性があり、若干 Na⁺の混在が認められた。0.2%(w/v)のアルブミンが共存した時の Na⁺活量は、86 mM (NaCl, 100 mM)、177 mM (NaCl, 200 mM) で、希薄溶液では Na⁺活量の低下が認められた。しかし、その 5 倍の濃い 1.0%(w/v)アルブミン水溶液では Na⁺活量の上昇が認められた (Table 16)。微小電極の結果では、アルブミンは Na⁺活量に対する高価は明確ではなく、実験データのバラツキも多かった。しかし、本実験では SD 値も小さく、なぜこのような結果を与えたかは検討中である。

スクロース水溶液 (1%、5%) の Na⁺活量は、0.1 mM 以下で、ほとんど Na⁺は混在しないことがわかった。1.0%(w/v)のスクロースが共存した時の Na⁺活量は、80 mM (NaCl, 100 mM) と 165 mM (NaCl, 200 mM) で、いずれも Na⁺活量を低下させる結果となった (Table 17)。しかし、スクロースの濃度が 5%(w/v)では、Na⁺活量はほぼ塩化ナトリウム水溶液と同じ値を示した。

Table 14. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with acetic acid.

NaCl (mM)	acetic acid (mM)	Na ⁺ activity (mM)		(n)
		average ± SD		
0	100	0.6		
100	100	83.0 ±	8.7	18
200	100	177.0 ±	23.0	18
0	200	0.6		
100	200	88.0 ±	4.8	18
200	200	187.0 ±	11.0	18

Table 15. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with glutamic acid.

NaCl (mM)	glutamic acid (mM)	Na ⁺ activity (mM)		(n)
		average ± SD		
0	10	2.6		
100	10	81.0 ±	7.7	18
200	10	169.0 ±	11.0	18
0	100	1.4		
100	100	85.0 ±	4.6	18
200	100	178.0 ±	13.0	18

Table 16. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with albumin.

NaCl (mM)	albumin (%)	Na ⁺ activity (mM)		
		average ± SD		(n)
0	0.2	0.9		
100	0.2	86.0 ±	8.1	18
200	0.2	177.0 ±	25.0	18
0	1.0	5.7		
100	1.0	110.0 ±	8.4	18
200	1.0	223.0 ±	18.0	18

Table 17. Na ion activity of aq. NaCl solution co-existing with sucrose.

NaCl (mM)	sucrose (%)	Na ⁺ activity (mM)		
		average ± SD		(n)
0	1.0	0.1		
100	1.0	80.0 ±	7.8	18
200	1.0	165.0 ±	16.0	18
0	5.0	0.1		
100	5.0	95.0 ±	7.1	18
200	5.0	198.0 ±	16.0	18

3.5 ナトリウムイオン選択性膜電極を用いたモデル食品ゲルのイオン活量

次に、モデル食品ゲルを調製し、それぞれのゲル中の Na⁺活量を測定した。用いたゲルは、寒天、ジェランガム、κ カラギーナンの3種で、それぞれ、ゲル濃度は 0.8%(w/w)、1.0%(w/w)、1.8%(w/w)とし、ゲルに共存させる塩化ナトリウムの濃度は、0.5%、1.0%、1.5%(w/w)とした。

寒天ゲル(0.8%)の Na⁺活量は、1.4 mM で、ほとんど Na⁺は混在しないことがわかった。それぞれの濃度の塩化ナトリウムを共存させたゲルの Na⁺活量は、136 mM (0.5%)、263 mM (1.0%)、401 mM (1.5%)となり、いずれも大幅に活量の上昇が認められた (Table 18)。昨年度の微小電極法による測定では、寒天は Na⁺活量を低下させる結果を得ている。一方、本電極による測定では、電極の断面積が大きいため、ゲルに電極を押し付けた時に出てくる離漿中の Na⁺活量を測定したことになる。寒天ゲルに大幅な体積変化

は認められず、今回の実験結果は、寒天ゲルにおいて、Na⁺はゲル構造中に強くは取り込まれておらず、噛む、つぶすなどの咀嚼により容易に離漿中に出てくるためではないかと推定される。

ジェランガム（1.0%）は寒天ゲルと比べて硬いゲルを与えた。Na⁺活量は、1.2 mM で、これも食品成分中にはほとんど Na⁺は混在しないことがわかった。塩化ナトリウムを共存させたゲルの Na⁺活量は、83 mM（0.5%）、171 mM（1.0%）、257 mM（1.5%）となり、いずれもそれぞれの濃度の標準 NaCl 水溶液の Na⁺活量とほぼ同じ値を示した（Table 18）。ジェランガムゲルについても、ゲル化前後で大幅な体積変化は認められなかった。しかし、寒天ゲルと違い、ジェランガムゲルは、電極を押し付けてもほとんど離漿が生じなかった。ジェランガム中の Na⁺は水分子と一緒にゲル中に存在して水溶液と同様の運動性を保つためではないかと思われる。

κ - カラギーナン（1.8%）は寒天と比べて弾力のあるやや硬いゲルを与えた。カラギーナンゲルの Na⁺活量は、3.74 mM で若干、Na⁺が混在していることが分かった。塩化ナトリウムを共存させたゲルの Na⁺活量は、105 mM（0.5%）、219 mM（1.0%）、326 mM（1.5%）となり、寒天と同様に、いずれもそれぞれの濃度の標準 NaCl 水溶液の Na⁺活量より高い値を示した（Table 19）。このゲルの場合も、離漿中に Na⁺イオンが濃縮されて

Table 18. Na ion activity of agar gel.

NaCl (%)	agar (%)	Na ⁺ activity (mM)		
		average ± SD		(n)
0	0.8	1.4		
0.5	0.8	136.0 ±	17	18
1.0	0.8	263.0 ±	28	18
1.5	0.8	401.0 ±	47	18

Table 19. Na ion activity of gellan gum gel.

NaCl (%)	gellan gum (%)	Na ⁺ activity (mM)		
		average ± SD		(n)
0	1.0	1.2		
0.5	1.0	83.0 ±	3.7	18
1.0	1.0	171.0 ±	7.0	18
1.5	1.0	257.0 ±	5.1	18

いるのではないかと考えられ、ゲル構造中には Na^+ を取り込まないと推定される。しかし、データのばらつきが大きかったため明確な結論は出せず、今後の検討が必要である。

Table 20. Na ion activity of κ -carrageenan gel.

NaCl (%)	κ -carrageenan (%)	Na ⁺ activity (mM)		
		average \pm SD		(n)
0	1.8	3.7		
0.5	1.8	105.0 \pm	30	18
1.0	1.8	219.0 \pm	69	18
1.5	1.8	326.0 \pm	95	18

3.6 ナトリウムイオン選択性膜電極を用いた食品ゲルのイオン活量

多成分系食品ゲルである豆腐と卵白ゲルを、塩化ナトリウムを共存させて調製し、その Na^+ 活量を測定した。

豆腐は、市販の豆乳を用いて、0.5%あるいは 1.0%(w/w)の塩化ナトリウムと 0.3%の GDL を加えて 60°C で 30 分間加熱の柔らかい豆腐と 80°C で 120 分間加熱の硬い豆腐の 2 種類を調製した。柔らかい豆腐では、 Na^+ 活量は、63 mM (0.5%)、124 mM (1.0%) となり、いずれもそれぞれの濃度の標準 NaCl 水溶液の Na^+ 活量より低い値を示した (Table 8)。硬い豆腐の Na^+ 活量は、73 mM (0.5%)、147 mM (1.0%) であり、柔らかい豆腐よりも高い活量を示した。 Na^+ が柔らかい豆腐ではゲル構造の中に取り込まれて離漿中の Na^+ 活量が下がるのに対し、硬い豆腐ゲルでは Na^+ イオンがゲル中に保持されず、離漿中に出てくるためではないかと推測される。

Table 21. Na ion activity of tofu gel.

NaCl (%)	GDL (%)	heating (°C) (min)	Na ⁺ activity (mM)		(n)
			average \pm SD		
0.5	0.3		71	2.0	
0.5	0.3	60°C, 30 min	63 \pm	0.3	2
0.5	0.3	80°C, 120 min	73 \pm	1.9	2
1.0	0.3		148	4.2	
1.0	0.3	60°C, 30 min	124 \pm	26.0	2
1.0	0.3	80°C, 120 min	147 \pm	4.2	2

次に、卵白ゲルを調製して、同様に測定した。35%(w/w)の卵白水溶液に 0.4%、0.8%、および 1.2%(w/w)の塩化ナトリウムを添加して 90°C で 20 分間加熱してゲル化させ、放冷後測定した。加熱前の卵白水溶液の Na⁺活量は、16 mM (0%)、61 mM (0.4%)、105 mM (0.8%)、150 mM (1.2%) となり、いずれもそれぞれの濃度の標準 NaCl 水溶液の Na⁺活量より低い値を示した (Table 9)。一方、卵白ゲルでは、17 mM (0%)、57 mM (0.4%)、116 mM (0.8%)、175 mM (1.2%) となった。いずれも、同濃度の塩化ナトリウム水溶液よりも Na⁺活量は低いことがわかった。卵白ゲルにおいては、Na⁺は有る程度ゲル内に取り込まれていることがわかった。しかし、これはゲルに特徴的なのではなく、むしろ加熱前のゾル状態ではさらに Na⁺活量は低く、溶液の粘度の影響が大きいのではないかと推定される。

Table 22. Na ion activity of egg white gel.

NaCl (%)	heating (°C) (min)	Na ⁺ activity (mM) average ± SD	(n)
0.0	-	16	
0.0	90°C, 20 min	17 ± 0.5	2
0.4	-	61	
0.4	90°C, 20 min	57 ± 4.5	2
0.8	-	106	
0.8	90°C, 20 min	116 ± 6.4	2
1.2	-	150	
1.2	90°C, 20 min	175 ± 5.5	2

4.まとめと今後の課題

本研究では、塩味の数量的評価を目指して、塩化ナトリウムと食品成分が共存したモデル食品水溶液およびモデルゲルのナトリウムイオン活量を、イオン選択性膜、あるいはイオン選択性液体を用いた電極での測定を行なった。当初、微小電極を用いて行なっていたが、二重管式では応答再現性に乏しく、一重管式に変えたところ、応答直線性の向上が認められた。さらに、ナトリウムイオンに選択性の高い DD16C5 を用いたイオン選択性膜は、食品に一般に共存するカリウムイオンやマグネシウムイオンに対する選択性が非常に高く、しかも、食品そのままの状態 (中性 ~ 弱酸性域) での測定が可能で、さらに、長期間の測定においても再現性に優れていることが明らかになった。

一般にナトリウムイオン活量の測定は、市販のイオンメーターでも可能であるものの、たとえば溶液の pH を非常に高くしておく必要があることや、他の共存イオンとの応答選

択性について問題がある。しかし、本研究で性能が明らかになったナトリウムイオン選択的イオノフォアである DD16C5 を用いれば、イオン選択性膜方式のみならず、径の細いガラス管に膜を装着しての測定、さらには、微小電極への応用も可能で、今後さらに測定方法の改善がおおいに期待ができる。

一方、未だ、データ数もさほど多くないため、明確な結論には至らなかったものの、共存するとイオン活量の下がる食品成分として、酢酸、グルタミン酸があった。また、食品ゲルでは、離漿との関わりで塩味を考察する必要が推定された。今後、これらの活量データと官能検査との総合的な解析が重要となる。

要 約

調理された食品における塩味の評価方法の確立を目的に、イオン選択的電極を用いたモデル食品および調理食品の Na^+ 活量の測定を行なった。ナトリウムイオン選択的イオノフォアを用いた微小電極、およびナトリウム選択性膜を用いた電極を作成し、性能を比較した。DD16C5 というナトリウムイオン選択的イオノフォアを用いた膜で作成した電極が再現性、および長期安定性に優れていることがわかった。それぞれの電極を用いて、モデル食品水溶液、モデル食品ゲル、および豆腐と卵白ゲルの Na^+ 活量を測定した。酢酸、グルタミン酸、卵白アルブミン、ショ糖の共存するモデル食品水溶液では、いずれも Na^+ 活量は低下したが、食品成分の濃度が上ると、アルブミン、ショ糖はその効果がなくなった。モデルゲル食品では、微小電極では、寒天ゲルで活量が低下したが、膜電極では、寒天もカラギーナンも、イオン活量の増加が認められた。これは、離漿の問題も関係するものと推定される。豆腐は、柔らかい方がイオンが低い傾向を示した。卵白ゲルは、ゲル化前のほうが活量値は低く、ゲル化により若干上昇した。イオン活量測定による塩味測定の適用可能性が示唆されたものの、今後官能検査との総合的解析が必要である。

文 献

- 1) 栗原堅三, 味覚のしくみ「味とにおいの分子認識」日本化学会編 季刊化学総説, 1999, pp. 3-17, 学会出版センター, 東京.
- 2) 阿部啓子, 味覚シグナリングの分子細胞生物学の展開-食品の新しい品質設計基盤として-, 日本食品科学工学会誌, **49**, 291-296 (2002).
- 3) 阿部啓子, おいしさの起因をさぐる-味覚のしくみ-, 日本調理科学会誌, **37**, 112-116 (2004).
- 4) Lindemann, B., Receptors and transduction in taste, Nature, **413**, 219-225 (2001).
- 5) Ammann, D., "Ion-selective microelectrode", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 6) 藤島昭, 相澤益男, 井上徹, イオンセンサー「電気化学測定法(上)」1987, pp. 228-231,

技報堂出版,東京 .

- 7) Suzuki, K., Sato, K., Hisamoto, H., Siswanta, D., Hayashi, K., Kasahara, N., Watanabe, K., Yamamoto, N., Sasakura, H., Design and synthesis of sodium ion-Selective ionophores based on 16-crown-5 derivatives for an ion-selective electrode, *Anal. Chem.*, **68**, 208-215 (1996).
- 8) Felle, H., Ion-selective microelectrodes: their use and importance in modern cell biology. *Bot. Acta*, **106**, 5-12 (1993).
- 9) Okazaki, Y., Tazawa, M., Iwasaki, N., Light-induced changes in cytosolic pH in leaf cells of *Egeria densa*: measurements with pH-sensitive microelectrodes, *Plant Cell Physiol.*, **35**, 943-950 (1994).
- 10) Yoshida, K., Kondo, T., Okazaki, Y., Katou, K., Cause of blue petal colour. *Nature*, **373**, 291 (1995).
- 11) Yoshida, K., Toyama-Kato, Y., Kameda, K., Kondo, T., Sepal color variation of *Hydrangea macrophylla* and vacuolar pH measured with a proton-selective microelectrode. *Plant Cell Physiol.*, **44**, 262-268 (2003).

3. 食塩と食品成分の化学的相互作用

香西みどり（お茶の水女子大学生活科学部）

畑江 敬子（お茶の水女子大学人間文化研究科）

1. はじめに

調味は調理の重要な操作の一つであり、特に塩味は調理の成否を決定する要因の一つである。純粋な塩味を呈するのは、食塩（塩化ナトリウム）のみであり、塩味の感じ方には Na イオンと Cl イオンの両方が関与するといわれている⁽¹⁾。唾液にとけた両イオンが味蕾の味細胞にある表面膜のチャネルや連結部位を介して味細胞に入りこみ塩味を感じると考えられている。食品中に存在する Na イオンは遊離型だけでなく、他の成分と結合した形でも存在する。そのような食品成分と相互作用をもつ Na イオンは遊離型に比べて運動が拘束されるため、味細胞表面膜付近に到達するまでの時間が遅くなったり、到達量が低下したりする可能性が考えられる。また、食品に調味料として添加された食塩の場合についても、同様に食品成分の一部が食塩と相互作用を起こし、成分と Na イオンとの結合が起こることが考えられる。塩味は基本的に遊離のイオンが味細胞の表面膜を通して味神経を刺激することによって知覚されるのであるから、このような相互作用が塩味の感じ方に影響を及ぼすことが考えられる。これまでタンパク質溶液と低分子物質との結合については報告^(3,4,5)があるが、食品成分と食塩との相互作用が呈味に及ぼす影響については明らかにされていない。

そこで本研究では、食塩と食品成分の化学的相互作用について検討するために、食塩と食品成分との結合量の測定を行った。

2. 実験方法

1) 試料

試料として分子量 45,000 のオボアルブミン（和光、化学用）、分子量約 18,000 のβラクトグロブリン（和光、3回凍結乾燥を繰り返したもの）、卵白分離アルブミン、11S-ナトリウムフリー大豆グロブリンおよび塩化ナトリウム（和光、試薬特級）を用いた。

卵白からアルブミンの分離を以下のようにして行った⁽⁶⁾。卵白 30 個分を 2,000 rpm で 2 分間ホモジナイズし、同容の飽和硫酸を加え、攪拌した後 30 分間放置した。6,000 rpm で 15 分間遠心分離し、沈殿を除いた後、上清に 0.2 N の硫酸を加え、pH が 4.6 から 4.8 になるように調整した。さらに飽和硫酸を加え、一晩放置した後、遠心分離を 6,000 rpm で 15 分間行い、沈殿をオボアルブミン試料とした。これを少量の水に溶かし、ナトリウムイオンを除くため透析を行った。分離アルブミンの透析外液として pH が等電点以下の硫酸を用いて蒸留水による透析との比較を行った。透析を 72 時間まで行い、経時的に内液を採取

し、原子吸光光度計にてナトリウムイオンの測定を行った。

2) イオンメータによる測定

イオンメータ (HORIBA カスタニーLAB) を用いて遊離型イオンの測定を行った。ナトリウムイオン選択性電極 (1512A 型) は測定範囲が 2.3 mg/l ~ 230,000 mg/l、pH 範囲が pH 4.5 以上、塩化物イオン選択性電極 (8002 型) は測定範囲が 0.35 mg/l ~ 35,000 mg/l である。

3) 原子吸光光度計による測定

原子吸光光度計 (島津、AA-660) によりナトリウムイオンの測定を 589.0 nm で行った。検量曲線は 1%塩酸溶液を調製し、これを用いて測定用ナトリウム標準液を 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 および 3.0 ppm の 6 段階になるように作成した。

4) 平衡透析法

セルロース透析チューブ (分画分子量 10,000) に 1 または 5%タンパク質溶液と食塩 0.04 M を入れ、10 倍量の pH 7,8 および 9 のトリスバッファを外液として 5°C の低温室でスターラーでゆるく攪拌しながら透析を行った。所定時間後にチューブの内・外液のナトリウムイオン濃度を原子吸光光度計により測定した。タンパク質とナトリウムイオンの結合量を次式により求めた。

$$\text{結合量} = ((\text{内液低分子成分濃度}) - (\text{外液低分子成分濃度})) / (\text{高分子成分濃度})$$

5) 赤外分光法 (IR)

フーリエ変換赤外分析計 (日本分光、FT-IR400) により 1,000 から 4,000 cm^{-1} における赤外線吸収スペクトルを測定した。試料の溶媒として水の吸収と重ならず 2500、1210 cm^{-1} に吸収帯がある重水 (和光) を用いた。重水を使用する場合、試料中の H と D の交換に β ラクトグロブリンでは 48 時間かかるため⁽⁷⁾、重水に β ラクトグロブリンを溶解し、5°C で 48 時間放置後、IR の測定を行った。測定は ATR 装置を用いた全反射法により行った。

6) 核磁気共鳴分光法 (NMR)

核磁気共鳴装置 (日本電子、EX-400) によりタンパク質溶液のみとタンパク質溶液に食塩を加えたもののプロトンおよび ^{23}Na のスペクトルの比較を行った。

7) Na イオンの溶出速度

大豆タンパク質溶液 20 ml を透析チューブに入れ、脱イオン蒸留水 200 ml に浸漬し、経時的に外液を採取し、原子吸光光度計によりナトリウムイオン濃度を測定した。

3. 結果および考察

1) イオンメータによる測定

はじめに試料自身に含まれるナトリウムおよび Cl イオンの定量を行った。試薬オボアルブミン溶液を 0.005 ~ 5%まで作成し、イオンメータによりナトリウムおよびクロルイオンを

測定した。その結果、0.5%アルブミン溶液まではナトリウムおよびクロルイオンはほぼ等量存在したが、5%になるとClイオンの方がかなり高い値を示した。理由は不明であるが、Clイオンの定量結果が実際より多めに出たことから以下、Naイオンの測定をもってアルブミンと食塩との結合量の測定に用いることとした。Fig. 1がオボアルブミン溶液にもともと含まれるNaイオンの濃度を示したものである。図に示したように試薬としてのオボアルブミンは食塩を添加しなくてもNaイオンをかなり含んでいた。

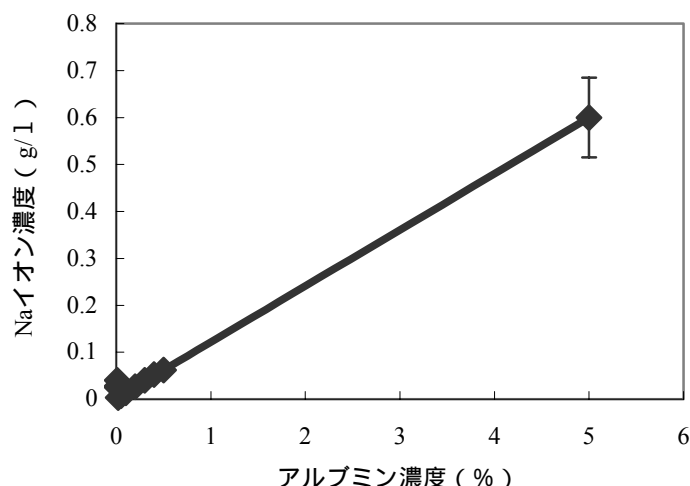


Fig. 1 オボアルブミン溶液に含まれるNaイオン濃度

卵白中にはナトリウムが183 mg/100g、クロルが175 mg/100g含まれているが、これらには結合型も遊離型も含まれており、その区別が難しいとされている⁽⁸⁾。加えてオボアルブミン試薬を調製する段階で純度を上げるために凍結乾燥を繰り返しており、その間のタンパク質の構造変化やNaイオンとの相互作用が起こったためNaイオンが試薬アルブミンの中に残存していたことが考えられる。

Naイオンと食品成分の結合を考える場合、特異的なものと非特異的なものがある。タンパク質中に存在するフリーのカルボキシル基は1価のNaイオンと非特異的に結合すると考えられ、このようなイオン性の結合はイオンメータでは遊離型として測定される可能性が高い。特異的な結合としてはβラクトグロブリンにみられるようなタンパク質の高次構造中にNaイオンが特異的に取り込まれる場合⁽⁵⁾で、これは結合型とみなすことができるためイオンメータでは測定されないはずである。試薬オボアルブミン中にNaイオンがはじめから含まれていると食塩添加による結合量の正確な測定ができない。そこで次に試薬オボアルブミンの脱塩を行った。

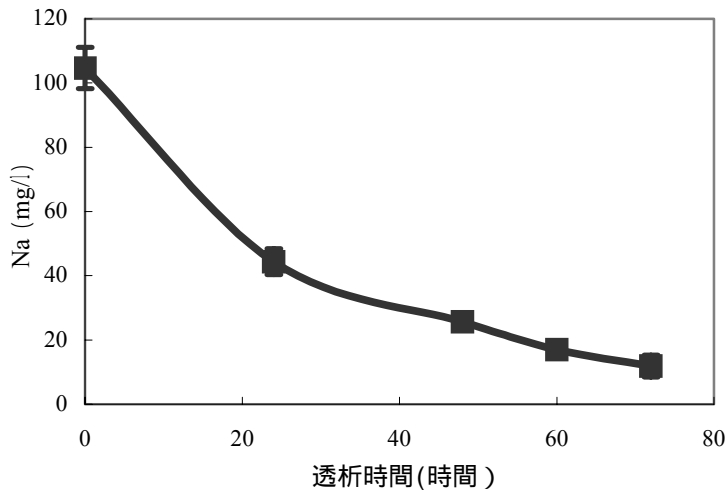


Fig. 2 1%オボアルブミン溶液の透析に伴う Na イオンの変化

Fig. 2 は 1%アルブミン溶液を透析チューブに入れ、10 倍量の脱イオン蒸留水で透析したときの透析内液の Na イオン濃度の経時変化を示したものである。Na イオンは時間とともに減少し、60 時間以降はほとんど変化がなく、かつ 72 時間では一部不溶化が起こったため脱塩のための透析時間を 60 時間とした。このとき透析内液の Na イオンは 105 ± 6.4 mg/l から 17 ± 2.3 mg/l と大きく減少していたが、ゼロにはならずこの値は透析による限界と考えられた。

次に 1%脱塩オボアルブミン溶液に食塩を 0~0.5 M になるように加え、Na イオン濃度をイオンメータにより測定した。対照として脱イオン蒸留水に食塩を加えての測定も行った。

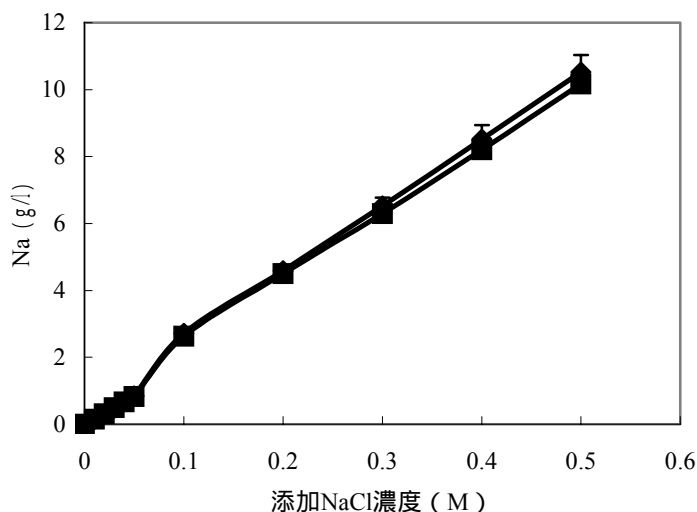


Fig. 3 1%脱塩オボアルブミン及び脱イオン蒸留水に NaCl 添加時の Na イオン量

Fig. 3 はその結果であり、脱塩オボアルブミンの有無によらず食塩濃度はほぼ同程度であった。また Na イオンとの結合量が報告されている β ラクトグロブリン⁽⁵⁾ を用いて同様の実験を行った結果、脱イオン蒸留水との有意な違いはみられず、バラツキが大きい結果

となった。

以上の結果より、イオンメータを用いての Na イオンとタンパク質の結合量の測定は難しいと考えられた。そこで以下に平衡透析法による結合量の測定を原子吸光光度計で行った。

2) 平衡透析法によるタンパク質と Na イオンの結合量の測定

タンパク質に対する種々の物質の結合量を調べる手段としては、結合によって沈殿を形成する場合にはその沈殿物を適当な方法で分析することが一般に行われているが、可溶性の複合物を作る場合には非常に多くの方法がとられている。膜電位差、電気伝導度、輸率、限外濾過、溶解度などの測定による方法が従来用いられているが、この中で平衡透析法による方法は簡単に定量が行え、あまり分子量の大きくない物質の結合を測定する際の最も一般的な方法とされている。

平衡透析法は半透膜を透過しない高分子と容易に透過する低分子について高分子への低分子の結合を測定する簡便な方法である。その方法は半透膜の一方に高分子を含む溶液(I)を、他方に溶媒(II)を置き、結合する低分子成分を溶液と溶媒のいずれかあるいは双方に添加して平衡に達するまで十分な攪拌が起こるように配慮しつつ透析する。平衡到達後高分子成分の濃度と両液における低分子成分の濃度を測定し、

$$\text{結合量} = ((\text{低分子成分の濃度 I}) - (\text{低分子成分の濃度 II})) / (\text{高分子成分の濃度})$$

の式から結合量が算出される。本実験では透析チューブの中にタンパク質溶液と食塩をいれ、外液をトリスバッファーとし、5°C の低温室で攪拌しつつ透析を行った。β ラクトグロブリンは後述するように pH によって高次構造が変化するため、透析チューブ内外液の pH を 7, 8, 9 に変化させて平衡透析を行い、チューブ内外の Na イオン濃度を原子吸光光度計により測定した。外液については遊離型を、内液については結合型と遊離型のトータルを測定することになる。ここで β ラクトグロブリンは pH 依存性にある会合体を示し、pH 5.5 ~ 7.0 では 2 量体で存在するが、pH 3.0 以下では単量体に解離する。一方、pH 3.5 ~ 5.2 では 2 量体が 4 個集まって 8 量体を形成する。また pH 7.5 以上では単量体を形成しやすいという報告がある⁽⁷⁾。

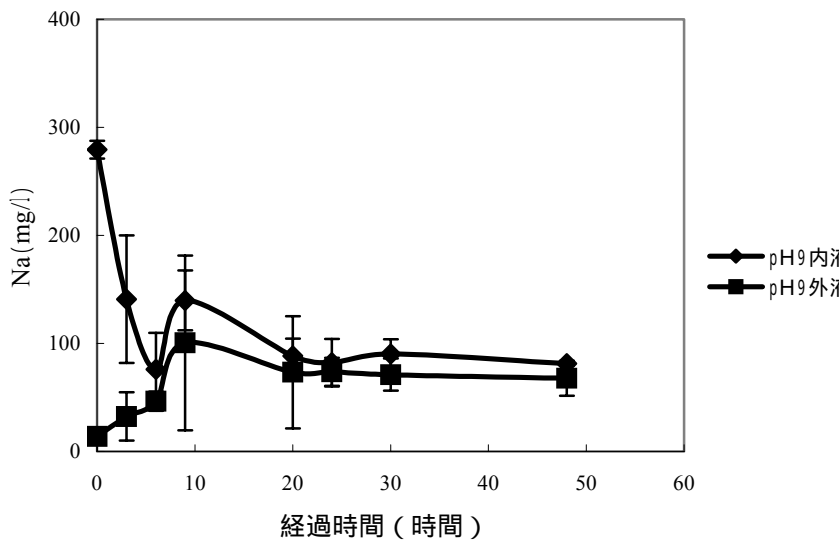
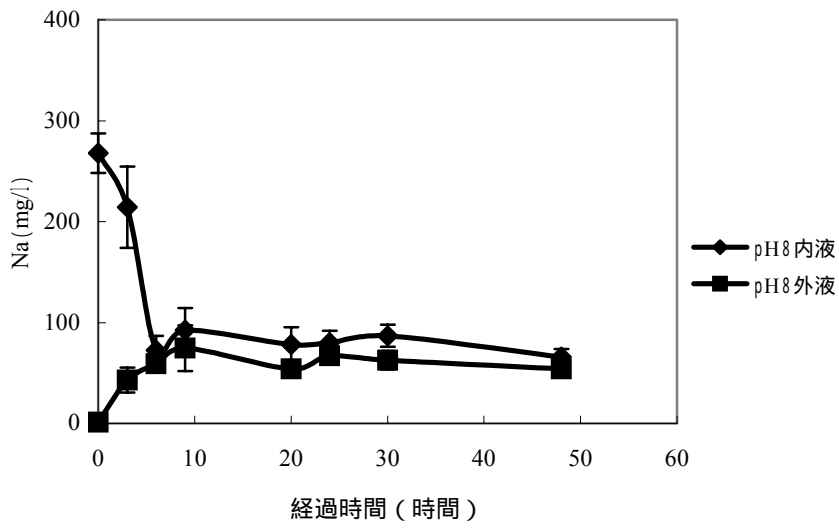
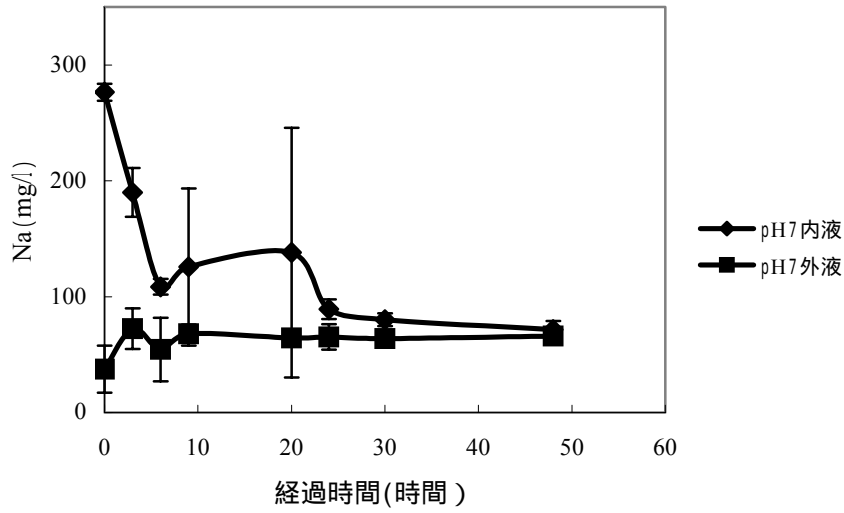


Fig. 4 脱塩オボアルブミンの平衡透析結果

Fig. 4 は脱塩オボアルブミン 5%溶液に 0.04 M の食塩を加えたものの平衡透析によるチューブ内外の Na イオン量を経時的に測定した結果を示したものである。いずれにおいても内液の Na イオン量は時間とともに減少し、一方、外液のそれは増加し、時間とともにいずれもほぼ平衡に達した。脱塩アルブミンの場合は pH 7, 8, 9 のいずれにおいても透析 48 時間にはチューブ内外の Na イオン濃度が等しくなった。この結果より、試薬オボアルブミンでは添加した Na イオンとの間に結合は起こらなかったと考えられた。しかし、前述したように試薬オボアルブミンの脱塩を透析により行ったものの脱塩には限界があり、若干量の Na イオンがオボアルブミン中に残存していた。この理由として試薬としてのアルブミンは 3 回の凍結乾燥処理を経ているため、その間にタンパク質の構造が変化し、Na イオンが除去されにくくなったことが考えられる。そこで、卵白よりアルブミンを分離し、これを用いて同様の平衡透析を行った。平衡透析を行うに先立ち、分離したアルブミンの脱塩透析を行った。その際、試薬オボアルブミンで決定された脱塩のための透析時間 60 時間の短縮をはかるため、硫酸による透析の検討を行った。

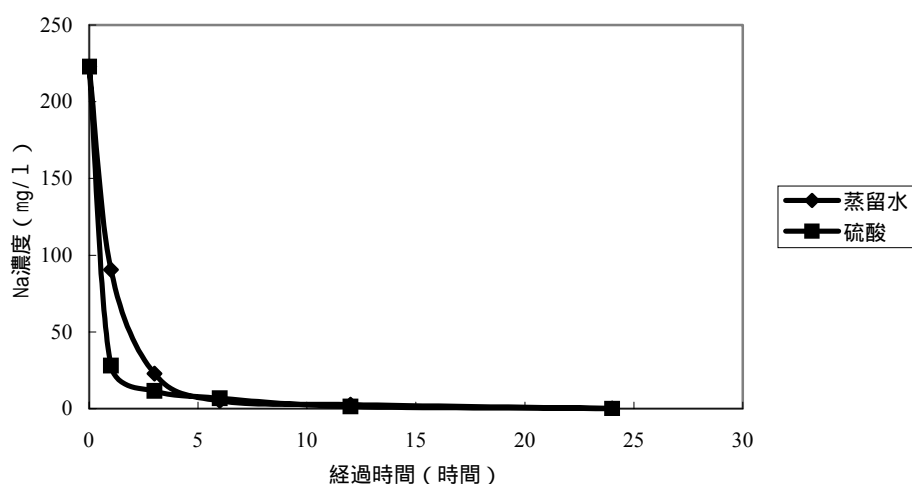


Fig. 5 硫酸と脱イオン蒸留水での脱塩比較

Fig. 5 は分離アルブミンを硫酸を外液として脱塩透析を行い、蒸留水で行った結果と比較したものである。図に示したように 1 時間後、3 時間後においては硫酸外液の方が Na イオンの減少が大きい、6 時間以降においては蒸留水、硫酸ともほぼ同程度の値を示し、24 時間後にはいずれも内液中の Na イオン濃度はほぼゼロに近い値となった。そこで脱塩透析時間を 24 時間とし、卵白から分離したアルブミンを蒸留水に対して 24 時間透析し、タンパク質濃度を測定して 5%タンパク質溶液になるように濃度を調整した。その際、平衡透析に用いる濃度よりタンパク質濃度が濃い場合は希釈し、薄い場合には透析チューブの外側にポリエチレングリコールを塗布してタンパク質濃度を 5%にした。タンパク質濃度は 280 nm における吸光度を測定して求めた。透析チューブに 5%卵白アルブミン溶液 20 ml を入れ内液とし、蒸留水 200 ml を外液として食塩濃度が 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16 M にな

るよう添加し、5°Cで24時間振とう器にて弱い振とうを加えながら平衡透析を行った結果を Fig. 6 に示した。

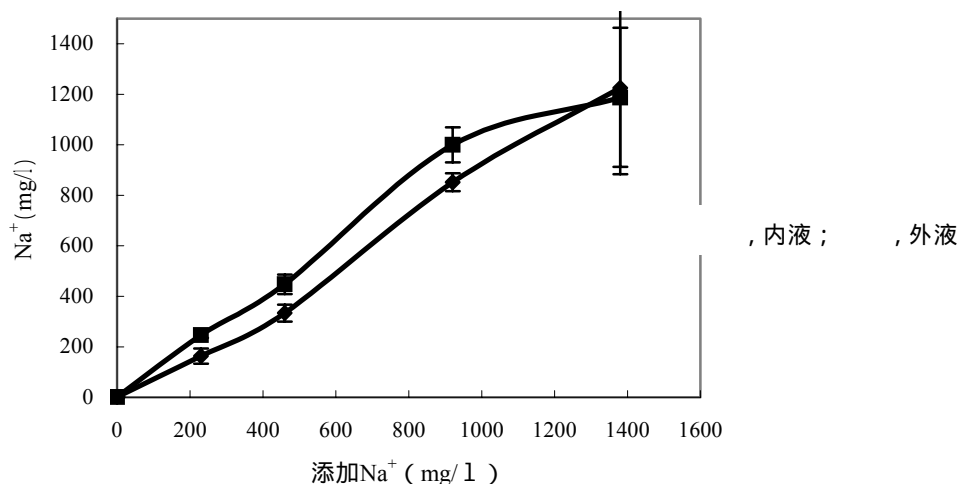


Fig. 6 5%分離卵白オボアルブミンの平衡透析結果

図に示したように透析内液と外液との間に Na イオン濃度の差はみられず、卵白から分離した分離卵白オボアルブミンと食塩との間の相互作用は認められなかった。

次に Fig. 7 に脱塩 β ラクトグロブリン 5%溶液に 0.04 M の食塩を加えたものの平衡透析によるチューブ内害の Na イオン濃度の測定結果を示した。pH 7 および 8 では 48 時間後のチューブ内外の Na イオン量はわずかながら内液の方が多い傾向はあるが、有意な差はみられなかった。これに対して pH 9 においては内液の方が外液より明らかに Na イオン量が多く、内外液の差がみられた。この結果は pH 9 においては透析チューブ内で β ラクトグロブリンと Na イオンとの間に結合が起こったことを示すもので、このような結合は β ラクトグロブリンが単量体として存在する pH において明瞭に起こることが示された。

ここで pH 9 における食塩の結合量の計算を行った。内液と外液に Na イオン濃度差は 0.039 g/l であり、結合量を求める式を用いて計算すると、β ラクトグロブリン 1 mol に Na イオンが 1.25 mol 結合したことになる。脱塩後の β ラクトグロブリン中の Na イオン濃度は 0.007 g/l あったことからこの分を結合量から差し引くと 1.24 mol になる。すなわち本実験においては新たな結合は β ラクトグロブリン 1 mol 対し、Na イオン 1.24 mol ということになる。実際の牛乳のタンパク質濃度は普通乳で 3.3% で仮に β ラクトグロブリン 3% 溶液とすると、Na イオンの結合は 2 mM と非常にわずかなことになる。塩味の閾値は 10 mM のオーダーであるから、この β ラクトグロブリンと Na イオンとの結合が起こったとしても閾値以下の非常にわずかな量であるといえる。この場合は食塩との相互作用があっても少ないために塩味の感じ方に影響を与えないということを意味している。

以上の結果、タンパク質と食塩との相互作用は非常に弱く、あったとしてもわずかな結合で閾値以下の濃度であると考えられ、食塩との結合の有無が実際に食するときの塩味の感じ方に影響を及ぼさないであろうと推察される。

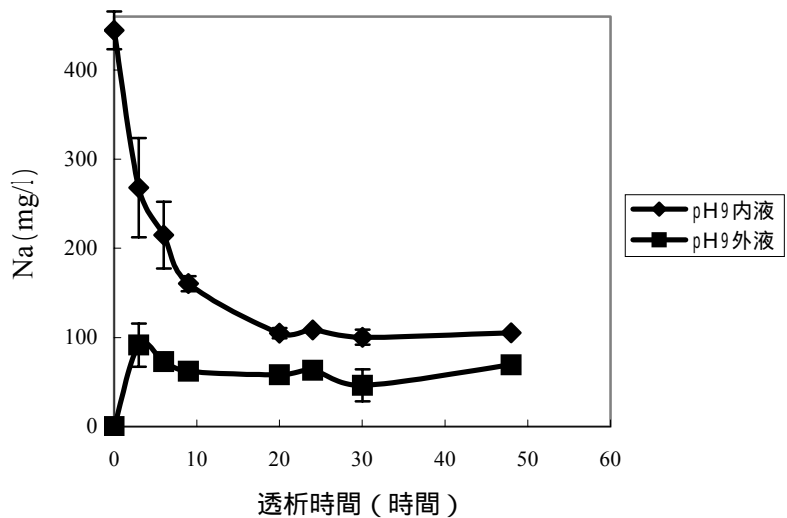
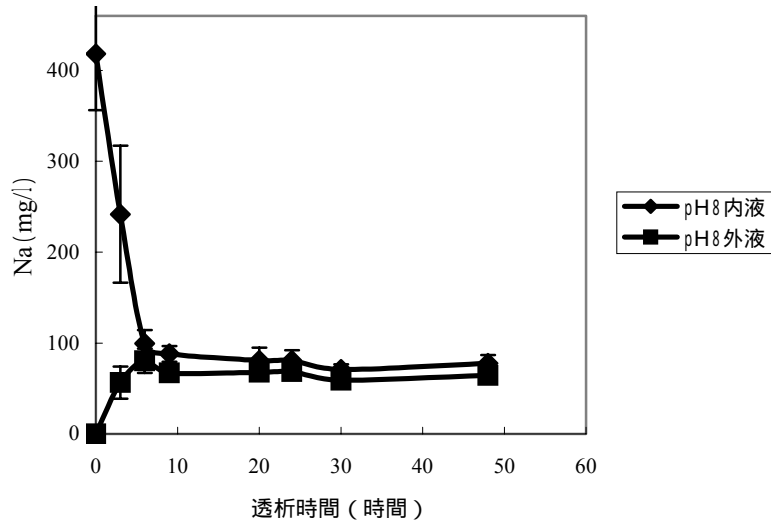
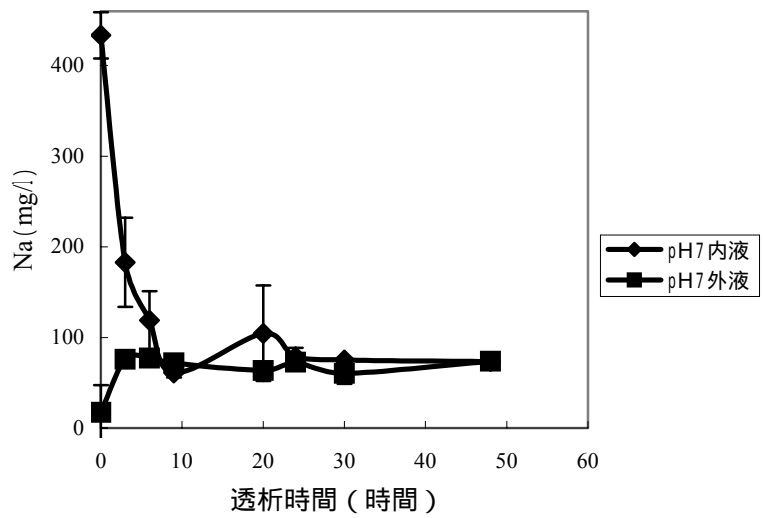


Fig. 7 β-ラクトグロブリンの平衡透析結果

3) 分光学的方法による相互作用の検討

平衡透析法ではタンパク質と食塩との結合はないかあるいはわずかという結果であったが、この方法では弱い相互作用は検出できないということが考えられる。そこで次に分光学的手法により状態分析を行うことを試み、食塩の有無によってタンパク質溶液のスペクトルに差が出るか否かについて検討した。

赤外分光法は分子に波長を変化させた赤外線を連続的に照射すると主として分子固有の振動エネルギーに対応した赤外線が吸収され、分子の構造に応じた特有のスペクトルが得られるため、そのスペクトルから分子構造などを解析する方法である。本研究ではタンパク質と Na イオンとの相互作用を調べるのが目的であることから、ここでは重水に置き換えたタンパク質溶液のみとタンパク質溶液に食塩を加えたものの赤外吸収スペクトルをとり、その差を調べた。

ポリペプチドの吸収スペクトル中には例外なく N-H 吸収帯、アミド I、II、III および V が、それぞれ $3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1,630\sim 1,660\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1,530\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1,250\text{ cm}^{-1}$ 付近および 720 cm^{-1} 付近にみられる⁽⁹⁾。アミド I および V 吸収帯はそれぞれ主として C=O 伸縮振動および NH 平面外変角振動によると考えられ、またアミド II、III 吸収帯にはいずれも NH 平面内変角と C-N 伸縮との両方が寄与していると考えられている。本研究ではタンパク質と食塩との相互作用という観点から、特にカルボン酸の $1,300\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,600\sim 1,750\text{ cm}^{-1}$ およびカルボン酸塩の $1,350\sim 1,450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,500\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近⁽¹⁰⁾ に着目した。また水は $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近に大きな吸収帯があり、今回注目したいバンドに重なるため溶媒として重水を用いた。重水は $2,500$ 、 $1,210\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収帯をもち、タンパク質の吸収帯を覆うことがないと考えられる。

はじめに CaF₂ の窓板を用い、25 および 100 μm のスペーサーをかませて液膜法による IR の測定を行った。しかし、この方法ではタンパク質溶液に粘度があるため、測定時に行う試料注入がうまくいかず不適當であることがわかった。そこで試料溶液を窓板に直接載せるぬりつけ法により測定を行った。その結果、 $1,630\text{ cm}^{-1}$ 付近に食塩の有無によるスペクトルのわずかな差がみられた。しかし、この方法では試料が窓板上で乾燥するためタンパク質濃度が不明瞭になり、バラツキが多く、かつ定量性がない。そこで次に全反射法(ATR)による測定を行った。

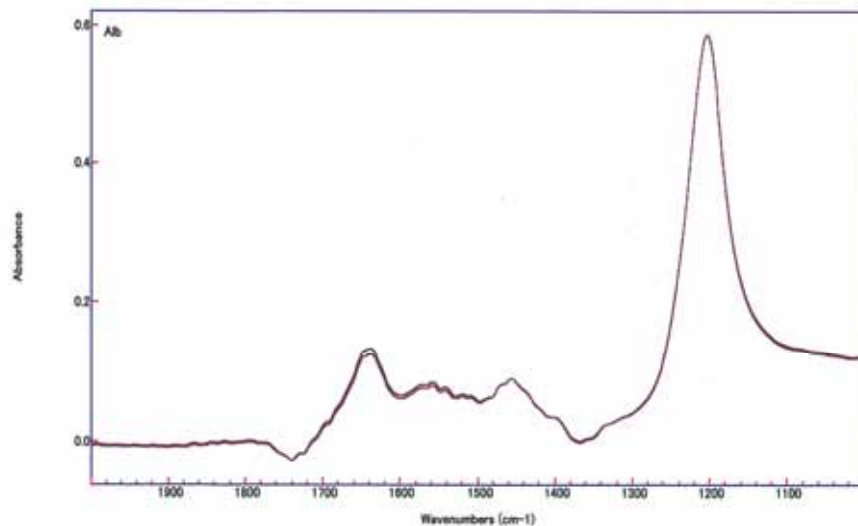


Fig. 8 アルブミン溶液のスペクトルと NaCl を添加したもののスペクトル比較

Fig. 8 は 5% オボアルブミン溶液 (試薬) に食塩を添加したものとしいないものとのスペクトルを重ねて表したものである。全体に差が小さく、食塩添加によるスペクトルの差はほとんどみられなかった。Fig. 9 は 5% β ラクトグロブリンの結果である。この図においては $1,350 \sim 1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近および $1,700 \sim 1,750 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が食塩添加時の方がわずかに強くみられ、これらはカルボン酸およびカルボン酸塩の吸収帯であることから食塩添加の影響がスペクトルにあらわれていることが示唆された。これまでタンパク質溶液の pH や加熱条件を変えて FT-IR 測定を行うことで様々な情報が得られることが報告されている⁽¹¹⁾。

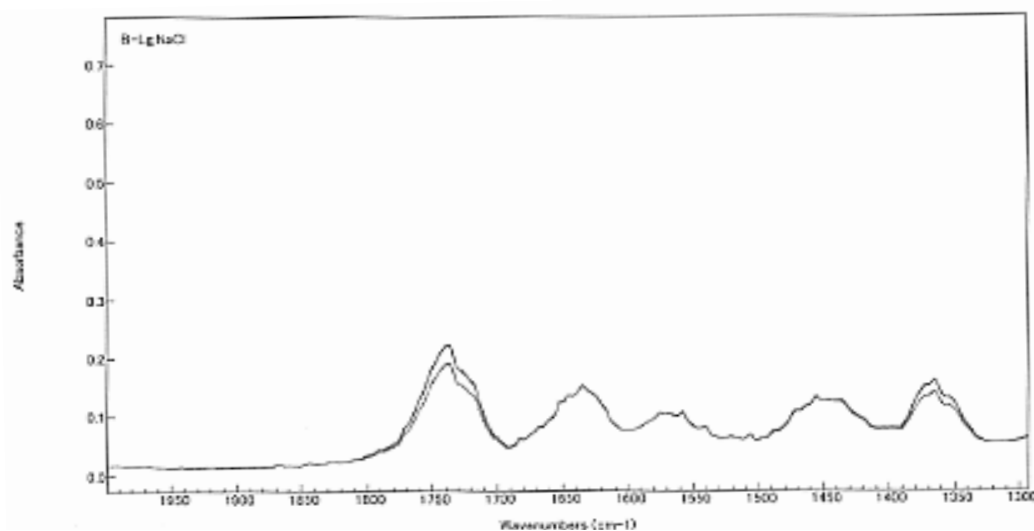


Fig. 9 β -ラクトグロブリンのスペクトルと NaCl を添加した時のスペクトル比較

ように思われたが、測定を繰り返し行ったところ再現性が非常に弱く、本図のような明瞭な差は認められなかった。このことから感度の高い全反射法でも本条件におけるタンパク質溶液の食塩の有無による明らかなスペクトルの差はみられないという結果になった。

次に NMR による検討を行った。NMR 分光法は磁場の中に置いた試料に電磁波を照射し、試料中の原子核がその特性に基づいて吸収する周波数をその吸収ピーク強度の関数として記録する方法である。本研究では分光学的手法として前述した IR とともにタンパク質と食塩との相互作用に関する情報が得られるか否かについて NMR 測定を試みた。

はじめに ^{23}Na のスペクトルを測定した。その結果、半値巾はタンパク質濃度(0~5%)、食塩濃度(0.05~0.8 M)によらずすべて 7.6 Hz であり、400 MHz の本装置での分解能 10 Hz を下回る値であった。従ってタンパク質と食塩との相互作用を ^{23}Na のスペクトルで解析するには半値巾の測定は不適當であり、緩和時間など他の測定を行う必要があることがわかった。しかし、この場合でも食塩濃度が同じでタンパク質の有無による違いを測定するのであればその差はとらえにくいと考えられた。そこでプロトンのスペクトル測定を行った。その結果、やはり食塩の有無によるスペクトルの差は認められず、本研究で用いている食品成分としてのタンパク質と食塩との相互作用は、結合量の測定で明らかのように非常に弱いことから IR や NMR などの分光学的手法においても相互作用によるスペクトルの差は認められなかった。

4) Na イオンの溶出速度

これまでの結果よりタンパク質と食塩との相互作用が非常に弱いこと、あったとしてもわずかで塩味の感じ方に影響を与えないであろうことが示唆された。しかし、タンパク質溶液は多少の粘度があり、そのことが Na イオンの溶出に影響するのではないかと考えられた。そこでタンパク質溶液中の食塩の溶出が食塩水溶液の場合に比べてどの程度異なるか、あるいは同じであるかについて検討した。これについてはタンパク質溶液のみならず、酵素分解物や、アミノ酸組成混合物との比較も同時に行い合わせて物性との関係を考察したので、結果は 4 .の食塩添加素材の食品物性の中の 4 . 2 分離大豆タンパク質に記載した。

要 約

食塩と食品成分の化学的相互作用を検討するために、タンパク質(試薬オボアルブミン、卵白分離アルブミン、 β ラクトグロブリン、大豆グロブリン)と NaCl をチューブに入れ、平衡透析法により Na イオンとタンパク質との結合量の測定を行った。脱イオン蒸留水を外液とした pH 7 付近での平衡透析の結果より、試料に用いたタンパク質と Na イオンの結合はみられなかった。 β ラクトグロブリンでは、pH 9 においてのみ Na イオンとの結合が認められた。しかし、結合量は塩味の閾値以下のわずかであった。分光学的手法として NMR および FT-IR を用いて NaCl の有無によるタンパク質のスペクトルの違いを測定した結果、いずれのタンパク質、NaCl 濃度においても差がみられなかった。これらの結果より、タンパク質と Na イオンの相互作用は非常に弱いことが示された。

文献

- (1) 小原正美、食品の味、p.28、光琳書院、1967
- (2) 松元文子、四訂 食品成分表 p.190、柴田書店、1983
- (3) Charles W. Carr: Studies on the Binding of Small Ions in Protein Solution with the Use of Membrane Electrodes-The binding of Sodium and Potassium Ions in Solutions, Archives of Biochemistry and Biophysics 62, 476-484(1956)
- (4) Charles W. Carr and Wendell P. Engelstad: Studies on the Binding of Small Ions in Protein Solutions with the Use of Membrane Electrodes- The Binding of the Alkali-Metal Ions in Solutions of Phosphoprotein Arch.Biochem.Biophys.77, 158-167 (1958)
- (5) H. Powell Baker and H. A. Saroff: Binding of Sodium Ions to β -Lactoglobulin, Biochemistry, 4, 1670-1677(1965)
- (6) 東京大学農学部農芸化学教室、実験農芸化学 下巻 p.454、朝倉書店
- (7) Therry Lefevre, Muriel Subirade:Molecular structure and interaction of biopolymers as viewed by Fourier transform infrared spectroscopy model studies on β lactoglobulin, Food Hydrocolloids, 15, 365-376 (2001)
- (8) 佐藤泰、田名部尚子、中村良、渡辺幹二、卵の調理と健康の科学、弘学出版
- (9) 赤堀四郎、水島三一郎編、蛋白質化学 5、p.44、共立出版
- (10) 泉美治監修、機器分析の手引き、p.20、化学同人
- (11) T.Nagano, H.Mori and K. Nishinari: Rheological properties and conformational states of β -conglycinin gels at acidic pH, Biopolymers, 34, 293-298 (1994)

4. 食塩添加素材の食品物性

4.1 多糖

食塩が極性多糖類のゲル形成能および食味強度に及ぼす効果

森高初恵（昭和女子大学生生活科学科）

高尾哲也（昭和女子大学生生活科学科）

1. 研究目的

食塩の主成分である塩化ナトリウムあるいは僅かに混在している塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどは食品に塩味を与えるだけでなく、食品の構造にも影響を与える。ゲル化剤には寒天、 κ -カラギーナン、ジェランガムなどの多糖類がある。寒天は紅藻類のテングサやオゴノリなどの細胞壁成分で、主成分はガラクトンである。D型とL型の両方のガラクトースを含むアガロースとアガロペクチンの2成分があり、アガロースがそのうちの70%を占め、ゲル形成の主役をなしている。アガロペクチンはアガロピオース単位を含むほか、硫酸基、D-グルクロン酸、ピルビン酸などを含み、ゲル化力は弱い。

κ -カラギーナンは寒天と同様に紅藻類の細胞壁にある多糖類で、スギノリやツノマタから得られる。 κ -カラギーナンの基本構造は寒天とほとんど同じであるが、アンヒドロガラクトースが寒天ではL型であるのに対してD型となっており、2分子に1個の割合で硫酸基を有する。一方、ジェランガムは *Pseudomonas erodea* から産生される高分子多糖類で、D-グルコース、D-グルクロン酸、D-グルコース、L-ラムノースが構成単位となって重合した直鎖状の分子構造であり、4分子に1個の割合でカルボキシル基を有する。そのため、これら三種類の多糖類の極性は異なる。

本報告では、ゲル形成能を有するこれら三種類の極性多糖類のゲル形成能および塩味強度が食塩に含まれる塩化ナトリウムあるいは微量に含まれる他の塩類によってどのように影響されるのか検討を行った。

2. 研究方法

2.1 試料

Table 1 に試料として用いた寒天、 κ -カラギーナンおよびカリウム型ジェランガムの成分について示した。試料に脱イオン水を加え、 κ -カラギーナンでは90分間、寒天、ジェランガムでは60分間攪拌しながら膨潤し、寒天、 κ -カラギーナンでは70℃、30分間加熱後さらに90℃、30分間加熱溶解した。ジェランガムでは膨潤後、90℃、60分間加熱溶解した。塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム（特級、和光純薬株式会社製）を微量の熱水で溶かし、加熱溶解した試料に90℃で攪拌しながら添加して型に流し、10℃で24時間恒温器中で静置した。

Table 1 Metal contents of agar, κ -carrageenan and gellan gum

	Agar	κ -carrageenan	Gellan gum
Sodium ($\mu\text{g/g}$)	4260	8950	4130
Potassium ($\mu\text{g/g}$)	204	58700	44200
Calcium ($\mu\text{g/g}$)	1980	508	4500
Magnesium ($\mu\text{g/g}$)	460	1950	1030
Iron ($\mu\text{g/g}$)	28	67	72
Phosphorus ($\mu\text{g/g}$)	191	44	1200
Chlorine (%)	0.086	0.015	0.001
Ash (%)	1.87	8.56	11
Sulfate group (% weight in dry matter)	-	20.15	-
pH	7.12	8.69	5.24

2.2 機器による測定方法

破断特性値は山電製クリープメータ (E-3305) を用いて、直径 20.0 mm、高さ 15.0 mm の試料を、1.0 mm/s で元の高さの 80% まで 25°C で定速圧縮破断して求めた。どの試料についても 30 回以上繰り返し測定した。吸光度の測定には U-1500 レシオビーム分光光度計 (日立製作所製) を用い、加熱溶解した試料をセルに流し入れ、10°C で 24 時間静置した後に測定を行った。DSC 曲線は高感度示差走査熱量計 (セタラム社製) を用いて測定した。昇温測定においては 25.0 ~ 105.0°C、降温測定においては 105.0 ~ 5.0°C で昇降温速度 0.5°C/min で 780 ± 10 mg の試料について測定した。対照としては試料と同濃度の塩化ナトリウム水溶液を用いた。貯蔵弾性率、損失弾性率は粘弾性測定装置 MCR300 (シベルヘグナー社製) を用いて、昇温測定では 10.0 から 100.0°C まで、降温測定では 70.0 から 5.0°C まで昇降温速度 3.0 °C/min、周波数 1 Hz、歪 0.1% で測定した。離漿量は 10°C、24 時間放置した試料を切り出して密閉容器中に所定時間放置し、切り出した直後の重量 (w_0) から所定時間放置後の重量 (w) を差し引き ($w_0 - w$)、切り出した直後の重量 (w_0) と差し引き重量 ($w_0 - w$) の比 ($(w_0 - w)/w_0$) として算出した。ナトリウム量は超純水中にゲルを 4°C で 96 時間浸漬し、溶出したナトリウム量を原子吸光光度計 (日立製) で測定し、ゲルに残存しているナトリウム量を算出した。

2.3 官能評価方法

三種類のゲルは性質が異なるために破断の状態が大きく異なる。破断による影響を受けずにできる限り条件を同一にして、拘束されないイオンによって生じる塩味強度を判定できるように、官能評価は咀嚼しない方法を採用した。評価は Time intensity 法に基づいて行い、パネルは昭和女子大学の 3 年生と 4 年生の 12 名とした。試料の大きさは直径 20.0 mm、高さ 15.0 mm のゲルを半分に切った 20.0^{mm} × 15.0^{mm} の切断面を舌の中央部に置いて評価した。

評価前の1時間は飲食を控え、空腹時、満腹時を避けた午前あるいは午後の時間帯に行った。評価は1サンプルにつき平均6~7回繰り返し行い、1日の評価は午前3回、午後3回までとした。評価は、試料を舌上に置いた2秒後から5秒間隔で30秒間(スタートから32秒間)、ゲルを口から出した2秒後から5秒間隔で20秒間(スタートから54秒間)行った。評価の前に基準となる食塩水を用意し、食塩水との比較により評価を行った。基準食塩水は水を「0」、0.4%食塩水を「3」、0.8%食塩水を「6」、1.2%食塩水を「9」、1.6%の食塩水を「12」とした。評価する試料の塩味強度をその範囲内に含むと考えられる3種類の水または食塩水の塩味の強さを評価前に確認後、脱イオン水を口に含んで口腔内の塩味を消し、脱イオン水を完全に吐き出した後に行った。評価前にはゲルを口に含んだ2秒後の塩味強度がどの程度であるか数回練習を行った。評価された塩味の強さはゲルに含まれる塩化ナトリウムの濃度とゲルの塩味強度と同じ塩味強度をもつ食塩水の濃度の比である呈味効率として算出した。結果の検定にはSPSSを用い、分散分析を行い試料間の差の検定はテューキー法により行った。

3. 研究結果と考察

3.1 破断特性

3.1.1 塩化ナトリウムの影響

0.8~2.0%寒天ゲル、1.8~2.3% κ -カラギーナンゲルおよび1.0~2.0%ジェランガムゲルの破断応力、破断エネルギー、破断歪の変化をFig. 1に示す。これら3種類のゲルで破断応力が同程度と認められた濃度は寒天ゲルでは0.8%、 κ -カラギーナンゲルでは1.8%、ジェランガムゲルでは1.8%であったために、寒天、カラギーナン、ジェランガムはこの濃度を基準とした。三種の多糖類に食塩の主成分である塩化ナトリウムを加えると、寒天ゲルの破断特性値には大きな変化は認められなかった(Fig. 2)。 κ -カラギーナンゲルの破断応力、破断エネルギーは塩化ナトリウムの濃度が増加すると最大値をとった後減少し、破断歪は κ -カラギーナン単独ゲルに比較し減少した(Fig. 3)。ジェランガムゲルでは塩化ナトリウムの添加により破断応力は大きく増加した後若干減少した(Fig. 4)。 κ -カラギーナンは側鎖基として硫酸基を有し、ジェランガムはカルボキシル基を有している。そのために、 κ -カラギーナン分子とジェランガム分子は水溶液中で分子間に反発が生じ、分子の凝集が妨げられる。塩化ナトリウムの添加により、分子間反発が遮蔽されて分子の凝集が増したことも、ゲルの強度が増加した一因と考えられる¹⁾。

3.1.2 食塩に含まれる微量塩の影響

食塩には塩化ナトリウムの他に、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどが僅かに含まれている。Fig. 5は0.8%寒天、1.8% κ -カラギーナンおよび1.8%ジェランガムにこれら微量含有塩である塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムを添加したゲルの破断応力である。比較のために塩化ナトリウム添加ゲルについても示した。寒天

ゲルでは塩の種類による破断応力の変化は認められなかった。-カラギーナンゲルおよびジェランガムゲルでは、塩化カリウムは塩化ナトリウムよりもゲルの構造をより強固にした。これは、ナトリウムイオンが正の水和をする構造形成イオンであり、カリウムイオンが負の水和をする構造破壊イオンである²⁾。そのため、ナトリウムイオンと硫酸基あるいはカルボキシル基間では、カリウムイオンと両側鎖基間よりも水の構造化が進み、遮蔽力が弱くなり、ゲルの構造強化に対する影響力が小さかったと考えられる。また、-カラギーナンゲルおよびジェランガムゲルでは、二価のカチオンを有する塩化カルシウムや塩化マグネシウムが塩化ナトリウムや塩化カリウムよりも低濃度でゲルの構造を強固にした。カルシウムイオンやマグネシウムイオンがイオン結合を形成するために、一価のカチオンを有する塩よりも塩の添加効果が高くなったためと考えられる。

3.1.3 混合塩の影響

Fig. 6 は 0.6% 塩化ナトリウムに 0.2% 塩化カリウム、0.2% 塩化カルシウム、0.2% 塩化マグネシウムを各々混合した塩を添加した 0.8% 寒天ゲル、1.8% -カラギーナンゲルおよび 1.8% ジェランガムゲルの破断応力および破断歪について示したものである。寒天ゲルでは、混合塩を添加しても寒天単独ゲルの破断応力と比較して大きな変化は認められなかった。

-カラギーナンゲルでは混合塩を添加するとどの混合塩でも破断応力は増加したが、0.6% 塩化ナトリウム と 0.2% 塩化カリウム混合塩の添加で破断応力は最も大きくなった。1.8% ジェランガムゲルでは、破断応力はどの混合塩を添加しても増加した。破断歪は混合塩の添加によりジェランガムゲルで大きく減少した。

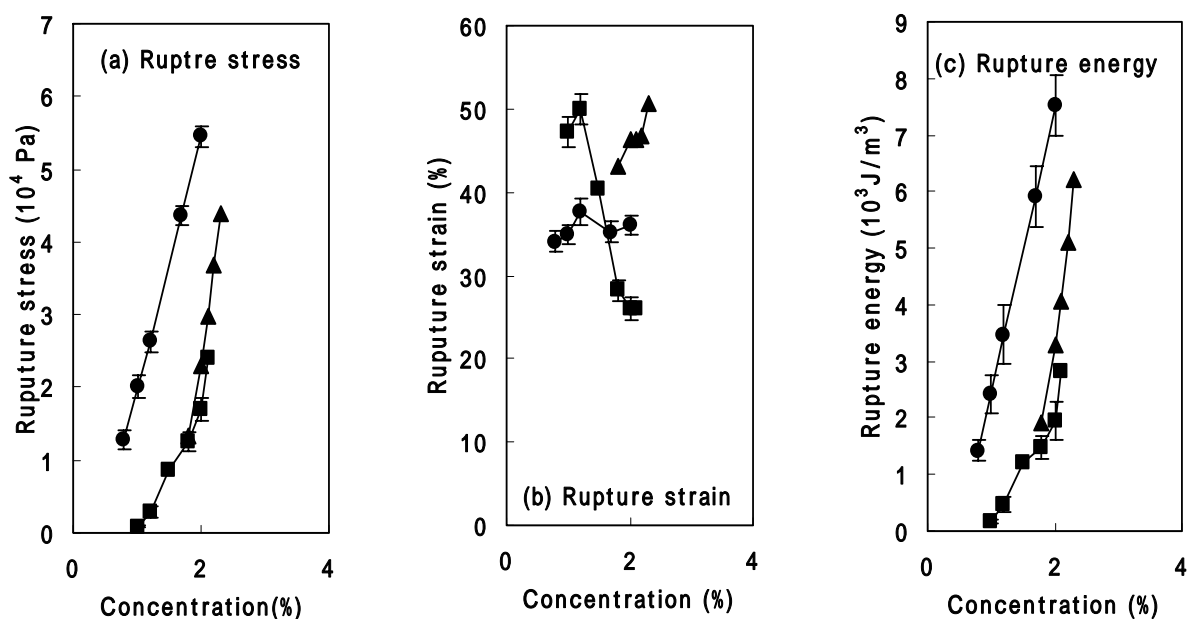


Fig. 1 Rupture properties of agar gel (●), κ -carrageena gel (■) and gellan gum gel (▲)

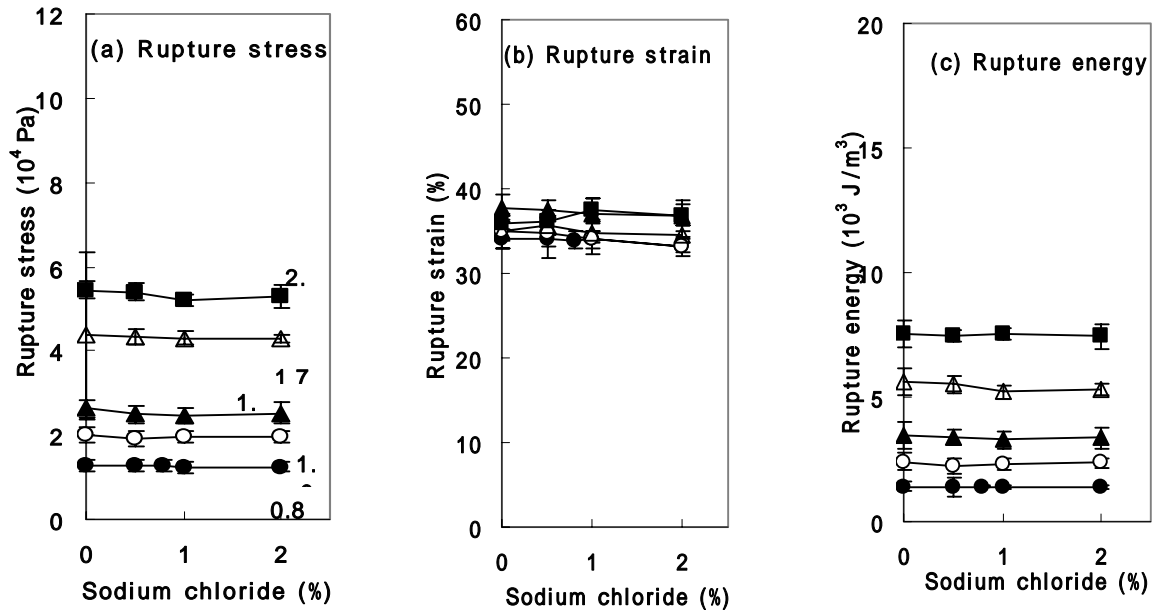


Fig. 2 Rupture properties of agar gels containing sodium chloride

Figure beside each line represent the concentration(%) of agar.

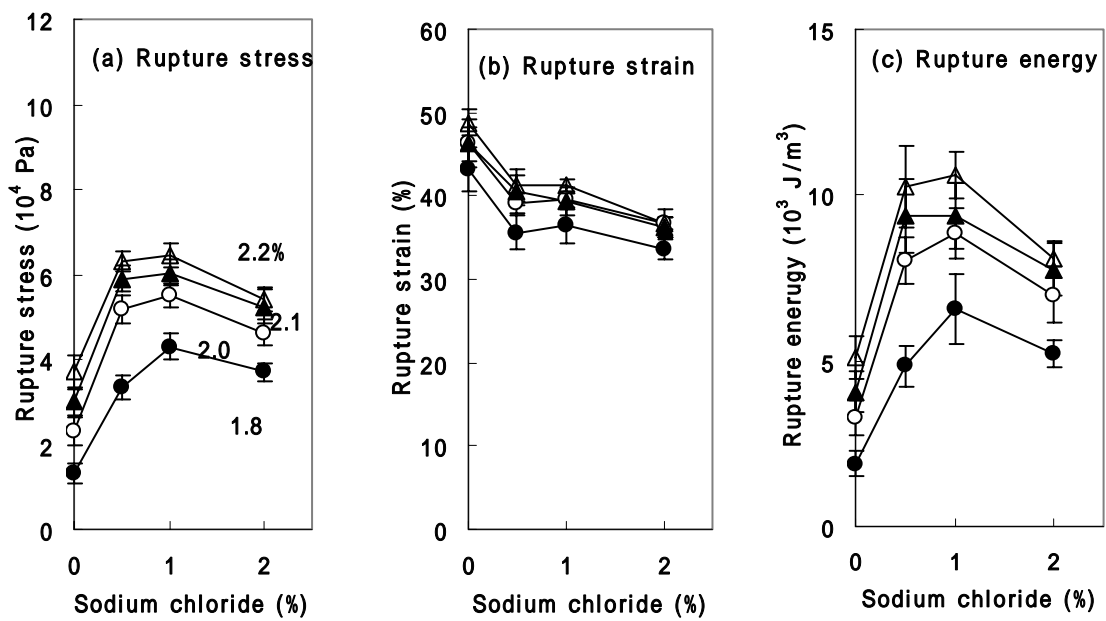


Fig. 3 Rupture properties of κ -carrageenan gels containing sodium chloride

Figures beside each line represent the concentration(%) of κ -carrageenan.

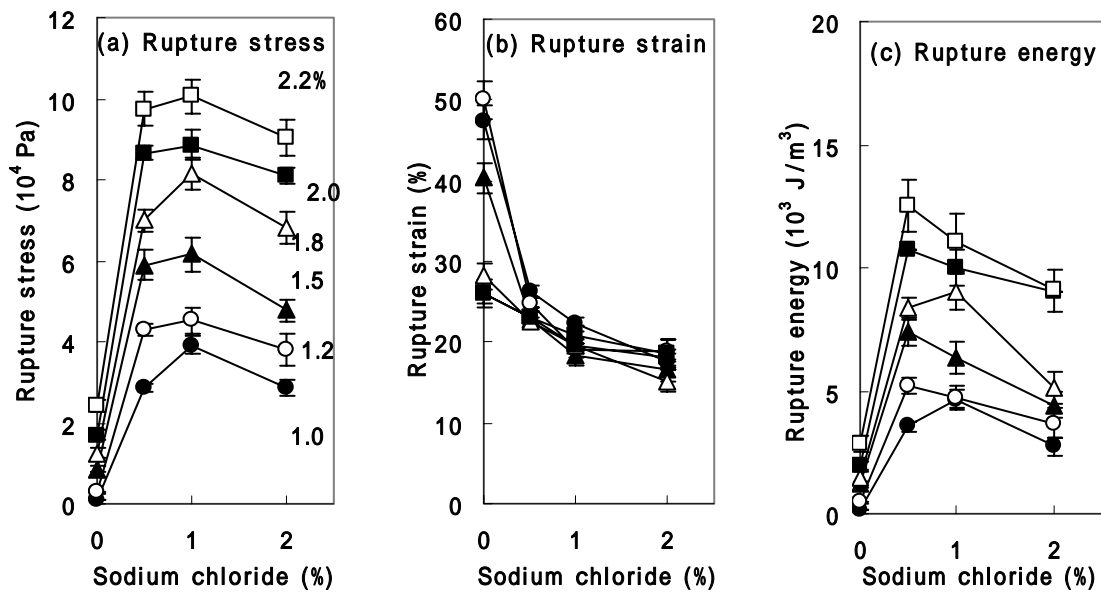


Fig. 4 Rupture properties of gellan gum gels containing sodium chloride

Figures beside each line represent the concentration(%) of gellan gum.

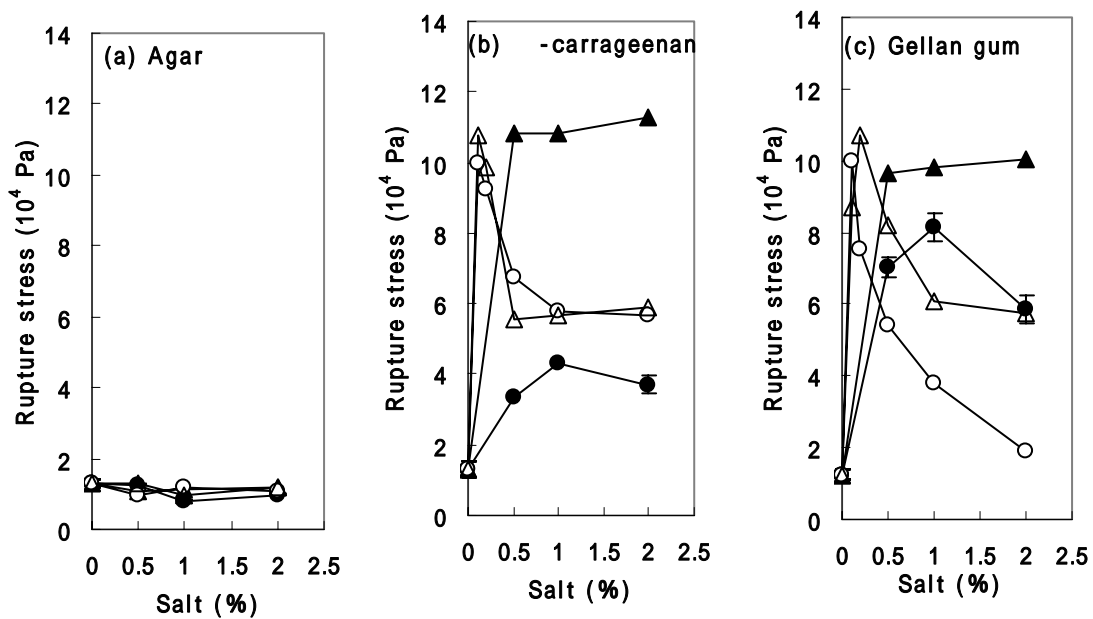


Fig. 5 Rupture stress of 0.8% agar, 1.8% κ -carrageenan and 1.8% gellan gum gels containing salts
 (○ :NaCl, ● :KCl, △ :CaCl₂, ▲ :MgCl₂)

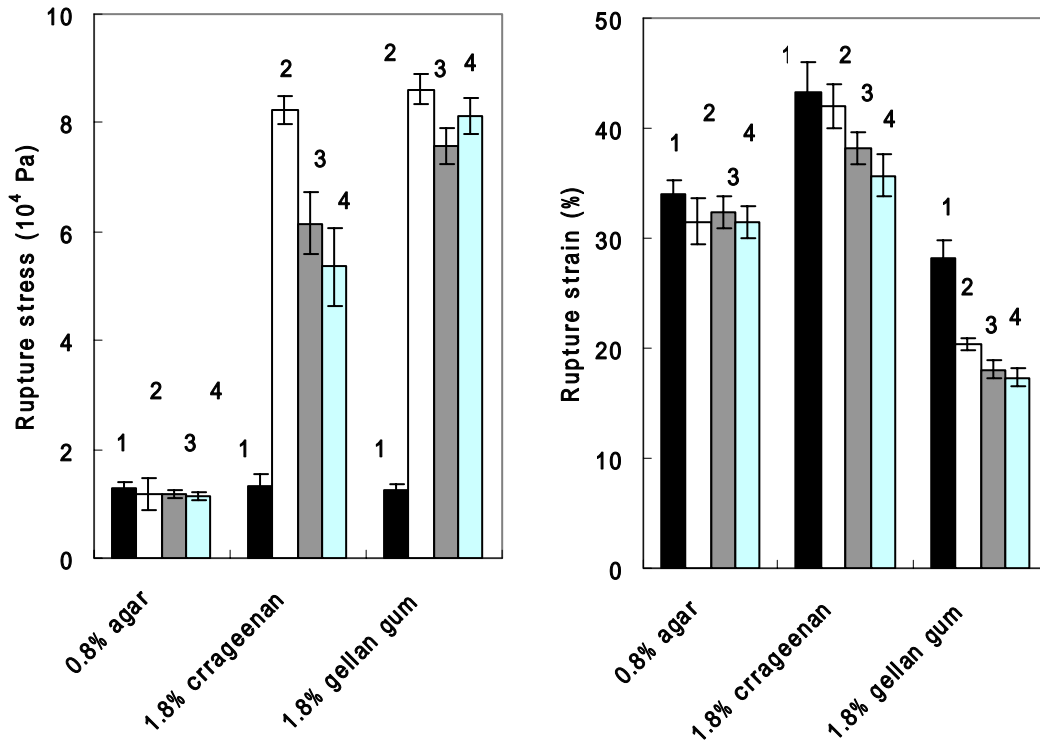


Fig.6 Rupture stress and rupture strain of agar, κ -carrageenan and gellan gum gels

1: polymer alone, 2: 0.6% NaCl+0.2% KCl, 3: 0.6% NaCl+0.2% CaCl₂, 4: 0.6% NaCl+MgCl₂

3.2 ゲルの透明度

透明度の高いゼリーは見た目にも美しく、食欲をそそるものである。各塩添加ゲルの透明度を吸光度の測定によって検討した。0.8%寒天単独ゲルの吸光度は、1.8% κ -カラギーナン単独ゲルおよび1.8%ジェランガム単独ゲルに比較し高かった (Fig. 7)。寒天ゲルでは、どの種類の塩を添加してもゲルの透明度はやや低下した。 κ -カラギーナンゲルでは、二価のカチオンを有する塩を添加すると透明度はやや低下したが、塩化カリウムを添加したゲルでは1.0%までの塩化カリウム添加で κ -カラギーナン単独ゲルよりも透明度の高いゲルが形成された。ジェランガムにおいては、塩化カルシウム添加ゲルで透明度は最も低く、次いで塩化マグネシウム添加、塩化ナトリウムと塩化カリウムでは同程度で4種類の塩類の中では透明度が高いことが認められたが、ジェランガムゲルの特徴である高い透明度は二価の塩添加により消失した。塩化ナトリウムに塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムを混合添加したゲルについての吸光度は、寒天ゲルと κ -カラギーナンゲルでは混合塩の添加により単独ゲルよりも吸光度は高くなり同程度となった (Fig. 8)。 κ -カラギーナンでは0.5%の塩化カリウムを単独で添加すると吸光度は低下したが、塩化ナトリウムと混合添加することにより、塩化カリウムを単独で添加して生じた高い透明度は消失した。ジェランガムゲルでは、単独で添加した塩の特徴が塩化ナトリウムと混合しても強く現れていた。

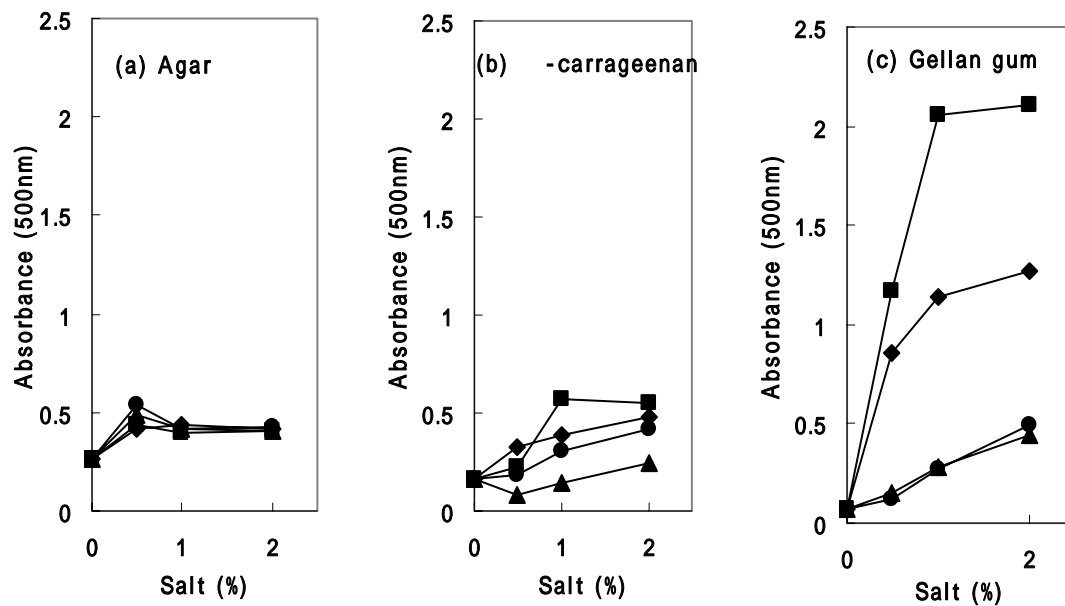


Fig. 7 Absorbance of 0.8% agar, 1.8% κ -carrageenan and 1.8% gellan gum gels containing salts

(\square :NaCl, \circ :KCl, \triangle :CaCl₂, \diamond :MgCl₂)

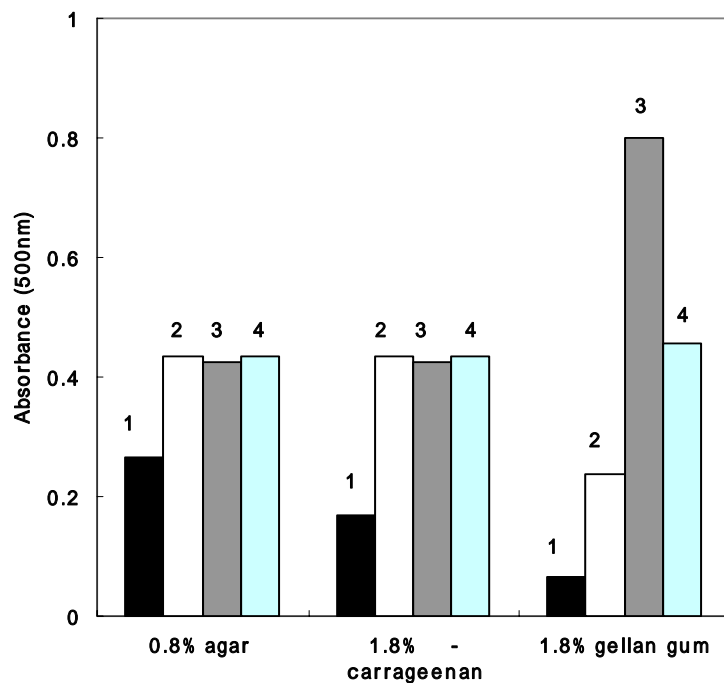


Fig. 8 Absorbance of 0.8% agar, 1.8% κ -carrageenan and 1.8% gellan gum gels containing salts

1: polymer alone, 2: 0.6%NaCl+0.2%KCL, 3: 0.6%NaCl+0.2%CaCl₂, 4: 0.6%NaCl+0.2%MgCl₂

3.3 ゾル・ゲル転移

3.3.1 寒天

0.8%寒天ゾルの降温 DSC 曲線は、寒天単独では左右対称の発熱ピークが観察されたが、塩化ナトリウムを添加すると発熱ピークの高温側には膨らみが認められ (Fig. 9)、塩化ナトリウムの濃度が増加するとショルダーはより明確となった。図には示していないが、1.8%寒天ゾルの降温 DSC 曲線では、塩化ナトリウム無添加でもショルダーが認められた。発熱ピークのピーク温度および貯蔵弾性率と損失弾性率の交差温度は、0.8%、1.8%寒天ゾルでは塩化ナトリウムの添加によりやや高温側にシフトし、貯蔵弾性率と損失弾性率は塩化ナトリウムの添加により若干増加した。昇温 DSC 曲線のピーク温度は 0.8%、1.8%寒天ゲル共に塩化ナトリウムを添加すると、やや高温側に認められたが (Fig. 10) 0.8%寒天ゲルと 1.8%寒天ゲル間では大きな相違は認められなかった。エンタルピーは 1.8%寒天ゲルの方が 0.8%寒天ゲルよりも大きかったが、各々のゲルに塩化ナトリウムを添加しても変化は認められなかった。0.8%寒天ゲルの貯蔵弾性率および損失弾性率は、DSC 曲線から得られたピーク温度を通過すると急激に減少し、ゲルからゾルへの転移はゾルからゲルへの転移よりも著しく高い温度帯で観察された。

3.3.2 -カラギーナン

破断応力により決定した寒天、-カラギーナン、ジェランガムの基準濃度では 1.8%ジェランガムに塩化ナトリウムを添加すると熱不可逆性のゲルを形成したために、Fig. 11 は 0.8%濃度の試料について示した。0.8% -カラギーナン単独ゾルでは、70.0°C から 5.0°C までの測定において損失弾性率に若干の増加が認められたのみであった。しかし、塩化ナトリウムを添加すると貯蔵弾性率および損失弾性率は急激に増加し、貯蔵弾性率および損失弾性率の立ち上がり開始温度は高くなり、塩化ナトリウムの濃度が増加するとこの現象はさらに顕著になりゲル化の促進が認められた。大変形領域の破断応力は 1.0%塩化ナトリウム添加までは増加したが、1.5%添加ではやや減少した (Fig. 3)。1.5%塩化ナトリウム添加で形成される架橋の結合が貯蔵弾性率では反映されたものの、大変形領域の測定では反映されなかったことから、比較的弱い結合を有するものと考えられる。1.8% -カラギーナンゾルでも 0.8% -カラギーナンと同様の傾向が認められた。0.8% -カラギーナンゲルの昇温 DSC 曲線では、-カラギーナン単独ゲルでは 2 個にピークは分離し熱安定性の異なる構造が存在すると考えられた (Fig. 12)。塩化ナトリウムを添加すると吸熱ピークは 1 個となって高温側へシフトし、熱安定性の高い均一なゲルへと変化した。貯蔵弾性率および損失弾性率は、DSC 曲線から得られたピーク温度を通過すると急激に減少した。降温と昇温測定における貯蔵弾性率および損失弾性率の増加と減少は、寒天と比較し近い温度帯で観察された。

3.3.3 ジェランガム

ジェランガムでは添加する塩化ナトリウムの濃度を寒天や -カラギーナンと同濃度と

すると、ゲルからゾルへの転移が認められなくなったために、塩化ナトリウムの濃度は 0.1、0.3、0.5%とした。塩化ナトリウムを添加すると、ピークの先端は鋭くなり、ゲルの形成時間は短くなった (Fig. 13)。発熱ピークのピーク温度は塩化ナトリウムの添加により高温側にシフトし、エンタルピーも増加し、ゲル化は促進された。

塩化ナトリウムの添加によるゲル化促進の原因としては、側鎖基に起因する分子間反発の遮蔽に加え、ジェランガム分子あるいは γ -カラギーナン分子間でナトリウムイオンという逆イオンを媒介とした分子間の引力が強まったことも考えられる。さらに、ジェランガム分子あるいは γ -カラギーナン分子が単独の場合には帯電するアニオンのために水溶液中では分子内で反発が生じて、分子が伸びた状態となるが、Na⁺イオンの共存により分子の伸びが悪くなりヘリックスの形成が容易になったこともその一因と考えられる^{3,4)}。ジェランガムのゾルからゲルへの転移温度の塩化ナトリウム濃度の依存性は、寒天ゾルあるいは γ -カラギーナンゾルと比較して大きかった。 γ -カラギーナンは 2 分子に 1 個の割合で硫酸基を有し、ジェランガムでは 4 分子に 1 個の割合でカルボキシル基を有しており、側鎖基から考えると γ -カラギーナンで塩化ナトリウム添加の影響を強く受けるはずであったが、結果は異なった。0.8%ジェランガムゲルの昇温 DSC 曲線では、ジェランガム単独では低温側に大きな吸熱ピークが観察され、さらに高温側に複数の細かい吸熱ピークが観察された (Fig. 14)。このことは、ジェランガム単独ゲルでは、熱安定性の異なる複数の架橋が存在することを意味している。塩化ナトリウムの濃度が増加すると、低温側の吸熱ピークは高温側にシフトし、さらに高温側の吸熱ピークは大きくなり、塩化ナトリウムの添加によりゲルの熱安定性は増した。0.8%ジェランガム単独ゲルでは、DSC 曲線の低温側の大きなピークのピーク温度から貯蔵弾性率と損失弾性率は急激に減少した。しかし、塩化ナトリウムを添加すると低温側のピークを通過するたびに貯蔵断性率と損失断性率は減少し続け、高温側の大きなピークの終了によってはじめて貯蔵断性率と損失断性率の急激な低下が認められた (Fig. 14)。

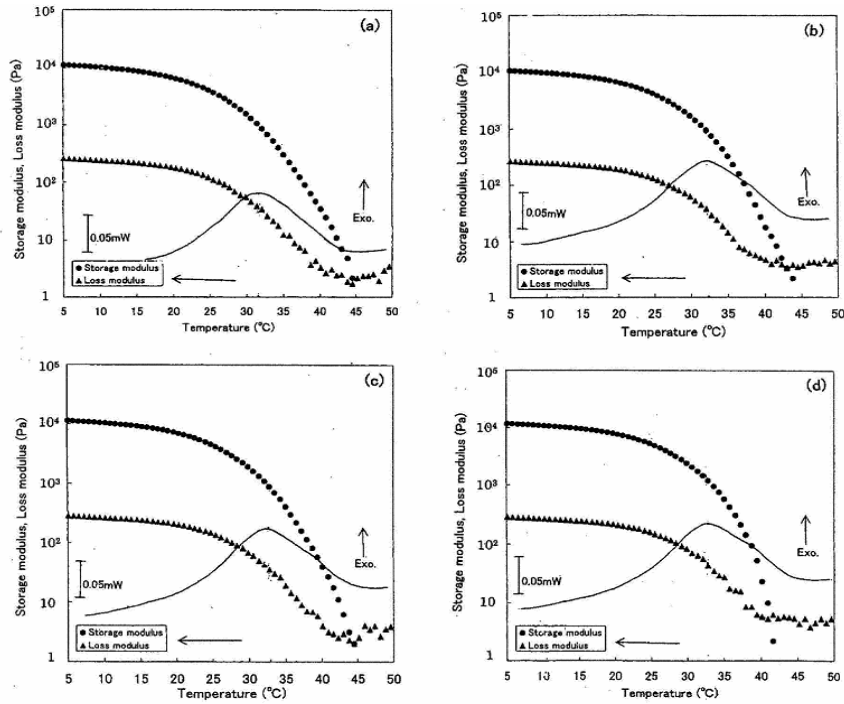


Fig.9 Temperature dependence of G' and G'' during cooling process and cooling DSC curves for 0.8% agar sols containing NaCl at various concentrations.

(a) 0.8% agar alone, (b) 0.8% agar with 0.5% NaCl, (c) 0.8% agar with 1.0% NaCl, (d) 0.8% agar with 1.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), cooling rate of G' and G'' : 3°C/min, cooling rate of DSC curve: 0.5°C/min.

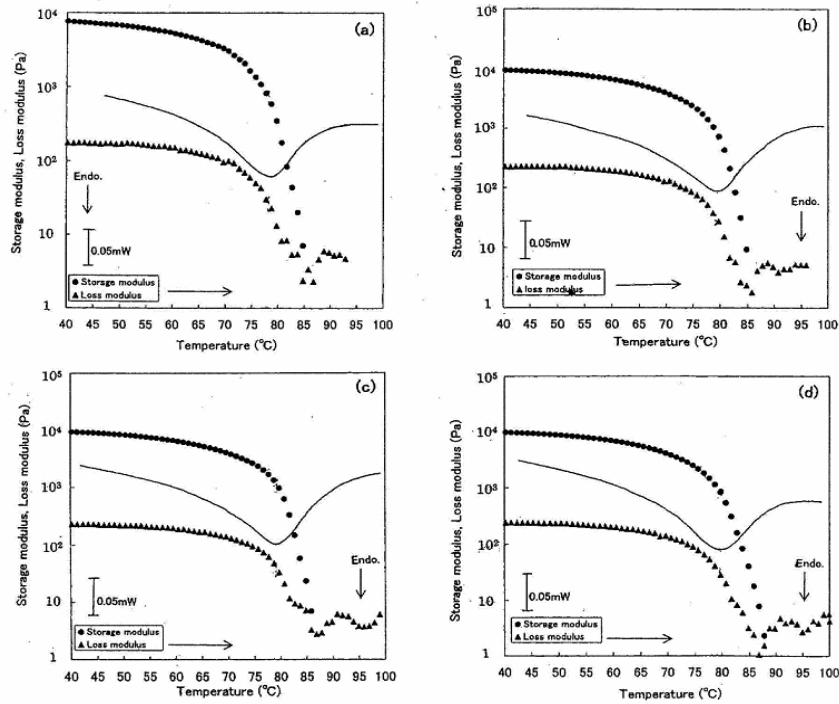


Fig.10 Temperature dependence of G' and G'' during heating process and heating DSC curves for 0.8% agar gels containing NaCl at various concentrations.

(a) 0.8% agar alone, (b) 0.8% agar with 0.5% NaCl, (c) 0.8% agar with 1.0% NaCl, (d) 0.8% agar with 1.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), heating rate of G' and G'' : 3°C/min, heating rate of DSC curve: 0.5°C/min.

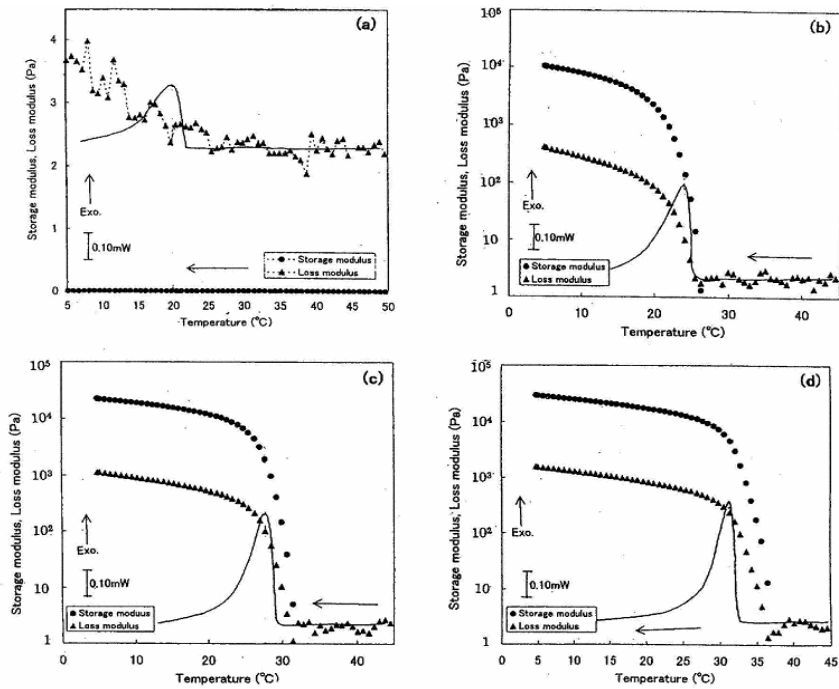


Fig.11 Temperature dependence of G' and G'' during cooling process and cooling DSC curves for 0.8% κ -carrageenan sols containing NaCl at various concentrations.
 (a) 0.8% κ -carrageenan alone, (b) 0.8% κ -carrageenan with 0.5% NaCl, (c) 0.8% κ -carrageenan with 1.0% NaCl, (d) 0.8% κ -carrageenan with 1.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), cooling rate of G' and G'' : 3°C/min, cooling rate of DSC curve: 0.5°C/min.

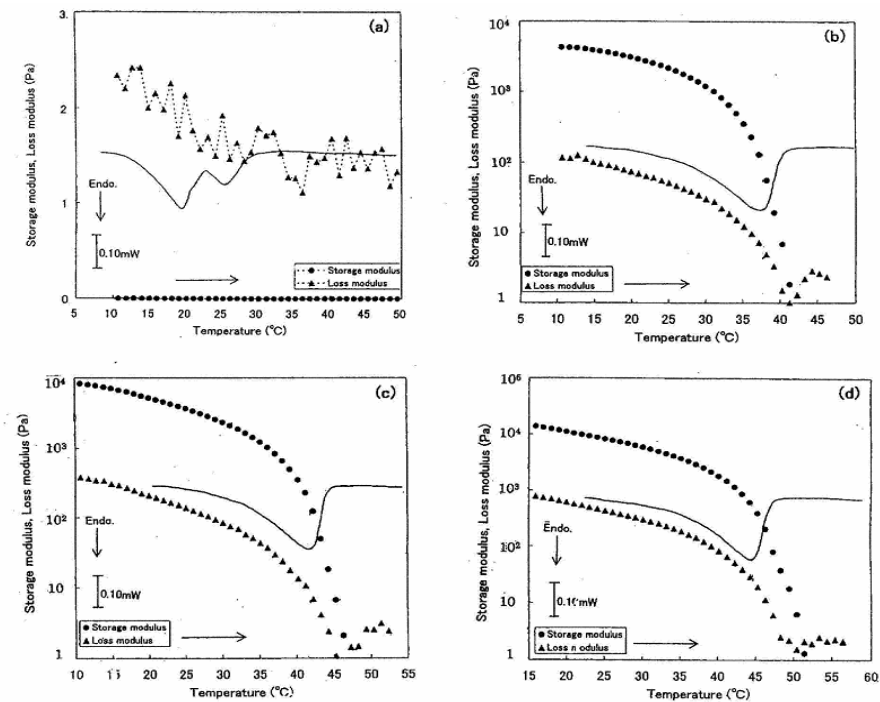


Fig.12 Temperature dependence of G' and G'' during heating process and heating DSC curves for 0.8% κ -carrageenan gels containing NaCl at various concentrations.
 (a) 0.8% κ -carrageenan alone, (b) 0.8% κ -carrageenan with 0.5% NaCl, (c) 0.8% κ -carrageenan with 1.0% NaCl, (d) 0.8% κ -carrageenan with 1.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), heating rate of G' and G'' : 3°C/min, heating rate of DSC curve: 0.5°C/min.

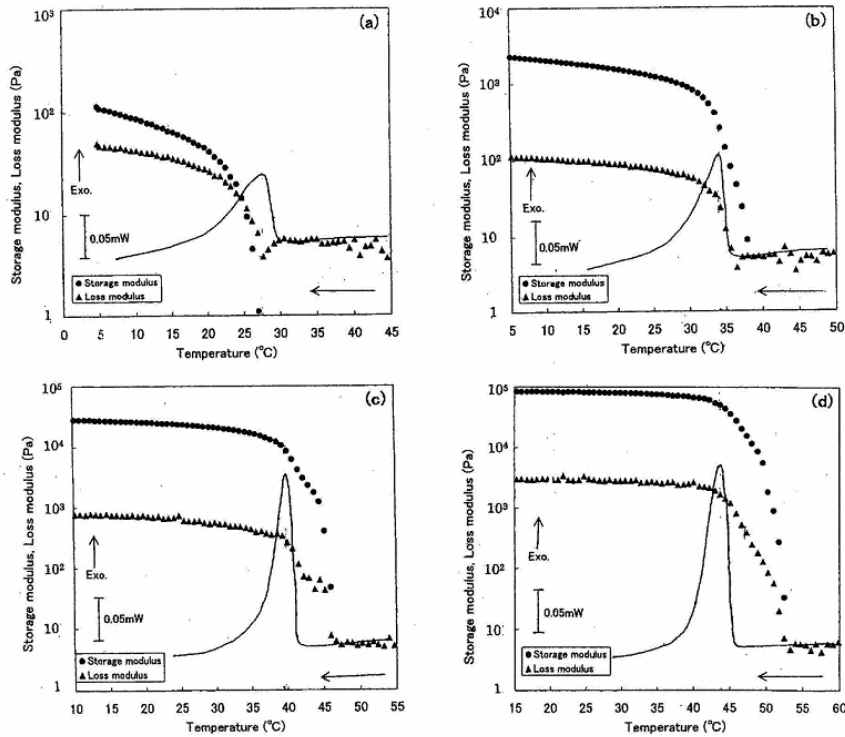


Fig.13 Temperature dependence of G' and G'' during cooling process and cooling DSC curves for 0.8% gellan gum sols containing NaCl at various concentrations.

(a) 0.8% gellan gum alone, (b) 0.8% gellan gum with 0.1% NaCl, (c) 0.8% gellan gum with 0.3% NaCl, (d) 0.8% gellan gum with 0.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), cooling rate of G' and G'' : 3°C/min, cooling rate of DSC curve: 0.5°C/min.

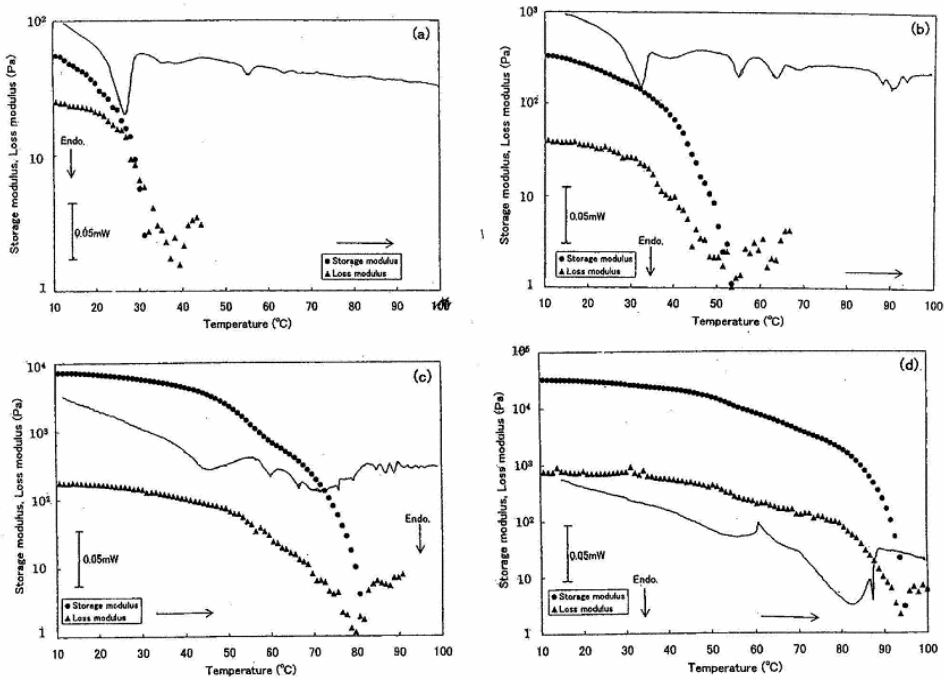


Fig.14 Temperature dependence of G' and G'' during heating process and heating DSC curves for 0.8% gellan gum gels containing NaCl at various concentrations.

(a) 0.8% gellan gum alone, (b) 0.8% gellan gum with 0.1% NaCl, (c) 0.8% gellan gum with 0.3% NaCl, (d) 0.8% gellan gum with 0.5% NaCl, G' (●), G'' (▲), heating rate of G' and G'' : 3°C/min, heating rate of DSC curve: 0.5°C/min.

3.4 官能評価

塩味効率は、寒天ゲル、 κ -カラギーナンゲル、ジェランガムゲルともに時間が経過するに従い高く評価され、塩化ナトリウム濃度が高いゲルでは時間の経過に伴う塩味効率の変化は大きくなった (Fig. 15、16、17)。寒天、 κ -カラギーナンおよびジェランガムゲルの各々の塩味効率は、0.5%塩化ナトリウム添加ゲルでは同一の評価時間において各々ゲル化剤の濃度による相違は認められなかった ($p>0.05$)。寒天ゲルでは1.0%と1.5%塩化ナトリウム添加ゲルにおいても、寒天濃度の違いによる塩味効率の相違は認められなかった (Fig.15)。 κ -カラギーナンゲルでは、1.0%および1.5%塩化ナトリウム添加において、2.0% κ -カラギーナンゲルの塩味効率は同一評価時間の1.8%および2.2% κ -カラギーナンゲルよりも高く評価された ($p<0.05$, Fig. 16)。1.0%および1.5%塩化ナトリウム添加ジェランガムゲルでは、1.8%ジェランガムゲルの塩味効率が他のジェランガム濃度のゲルよりも有意に低く評価された ($p<0.01$, Fig. 17)。

同一破断応力を示す0.8%寒天ゲル、1.8% κ -カラギーナンゲル、1.8%ジェランガムゲルでは (Fig. 18) 0.5%塩化ナトリウムを添加した場合には3種類のゲル間で塩味効率に有意差は認められなかった ($p>0.05$)。しかし、1.0%塩化ナトリウム添加ゲルでは1.8% κ -カラギーナンゲルと1.8%ジェランガムゲルの塩味効率の間には有意差は認められなかったものの、0.8%寒天ゲルは1.8% κ -カラギーナンゲルおよび1.8%ジェランガムゲルに比較し塩味効率が有意に高いと評価された ($p<0.01$)。1.5%塩化ナトリウム添加では、0.8%寒天ゲルと1.8%ジェランガムゲル間で有意差が認められたが ($p<0.05$) 0.8%寒天ゲルと1.8% κ -カラギーナンゲルの間には有意差は認められなかった ($p>0.05$)。離漿量はゲル化剤の濃度が低いと、寒天ゲルおよびジェランガムゲルでは高くなる傾向が認められたが、 κ -カラギーナンゲルではゲル化剤および塩化ナトリウムの濃度が異なっても、離漿量に有意差が認められなかった (Fig. 19、20、21)。ジェランガムゲルでのみ塩化ナトリウム濃度が高くなると離漿量も多くなった (Fig. 21)。したがって、離漿量と塩味効率の相関は寒天ゲルおよび κ -カラギーナンゲルでは認められなかった。0.8%寒天ゲル、1.8% κ -カラギーナンゲル、1.8%ジェランガムゲルの力学特性と塩味強度の相関は認められなかった。

Fig. 22 に示すように4°Cで96時間超純水に浸漬したゲルのナトリウム濃度は、0.5%塩化ナトリウム添加ゲルでは3種類のゲル間には有意差は認められなかったが、1.0%以上では寒天ゲル中のナトリウム濃度は他の種類のゲルと比較して低かった。しかし、ジェランガムゲルと κ -カラギーナンゲルとの間にはどの塩化ナトリウム濃度においてもナトリウム濃度の差は認められなかった。官能評価の結果では、1.5%塩化ナトリウム添加において0.8%寒天ゲルと1.8% κ -カラギーナンゲルの間には塩味効率の有意差は認めなかったため、この結果を除いて他の官能評価の結果と原子吸光度測定から得られた結果は一致した。吉田氏のNa⁺活量の測定報告⁵⁾によると、同一の塩化ナトリウム濃度では、1.0%ジェランガムゲルは0.8%寒天ゲルのNa⁺活量より有意に小さく得られたが、本官能評価の結果では

0.5%塩化ナトリウム添加の1.8%ジェランガムゲルと0.8%寒天ゲル間の塩味効率には有意差が認められなかった。これは、 Na^+ 活量の差が小さかったことによると考えられる。他の塩化ナトリウム濃度では寒天ゲルとジェランガムゲル間で有意差が認められ、 Na^+ 活量の結果を支持するものであった。しかし、1.8% γ -カラギーナンゲルの Na^+ 活量は標準偏差が大きく、 γ -カラギーナンゲルと寒天ゲルあるいはジェランガムゲル間での差は明確ではなかった。本官能評価結果では1.0%塩化ナトリウム添加 γ -カラギーナンゲルと寒天ゲルの間で塩味効率に有意差が認められたが、0.5%および1.5%塩化ナトリウム添加 γ -カラギーナンゲルでは他の多糖ゲルとの間に有意差が認められず、一定の傾向を示さなかった。 γ -カラギーナンゲルの官能評価結果は他の多糖のゲルと異なりその挙動は複雑で、1.0%塩化ナトリウム添加ゲルでは2.0% γ -カラギーナンゲルの塩味効率がさらに低い γ -カラギーナン濃度あるいは高い濃度のゲルよりも高いと評価された。 γ -カラギーナンでは転移温度を2価のカチオン以上に上昇させる特異的一価カチオンが存在すると報告され、 γ -カラギーナンの二重螺旋体上には硫酸基および酸素原子に囲まれた空洞が存在し、特異的カチオンがその空洞に収まる大きさであるという可能性が指摘されている。しかし、 γ -カラギーナンのゲル形成に関与するカチオンの作用機構についてはよく分かってはいない⁶⁾。今後、 γ -カラギーナンゲルの塩味効率についてはさらに検討する必要があると考えられる。

以上の結果から、寒天ゲルとジェランガムゲルに関しては官能評価の絶対値あるいは塩味効率の結果とナトリウム濃度あるいは Na^+ 活量の測定結果にはおおむね同じ傾向が認められ、両ゲル間では極性の強弱によって塩味効率は異なった。極性の強いジェランガムでは塩化ナトリウムの添加によって、ゾル-ゲル転移温度は高温側へシフトし、ゲルの形成は促進されてゲルは強固となり、イオンの物理的束縛が強くなり、塩味は抑制されることが考えられた。しかし、 γ -カラギーナンについては極性がジェランガムより強い多糖であるにもかかわらず、力学特性値および塩味効率は塩化ナトリウムの添加に対してジェランガムと同等かあるいは弱い影響を示す結果となり、極性との関係は明確にはできなかった。今後この点についてはさらに検討する必要があると考えられる。また、ナトリウム濃度および Na^+ 活量が限定された試料についてのデータであったので、さらに試料の範囲を拡大して検討する必要もある。

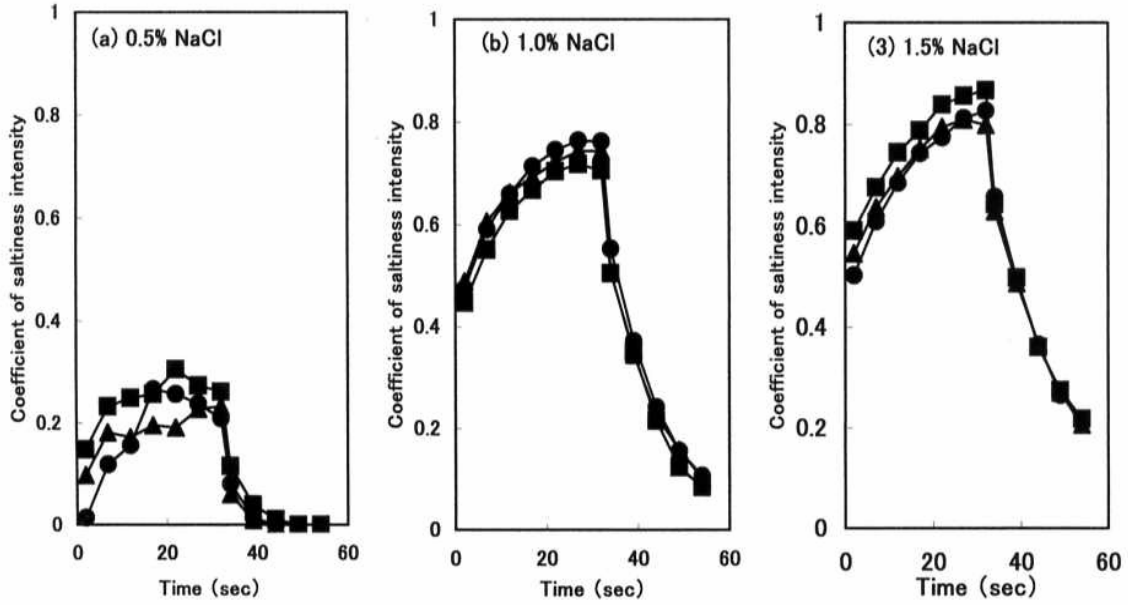


Fig.15 Coefficient of saltiness intensity of agar gels containing NaCl at various concentrations

Agar concentration ●:0.8%, ■:1.2%, ▲:2.0%

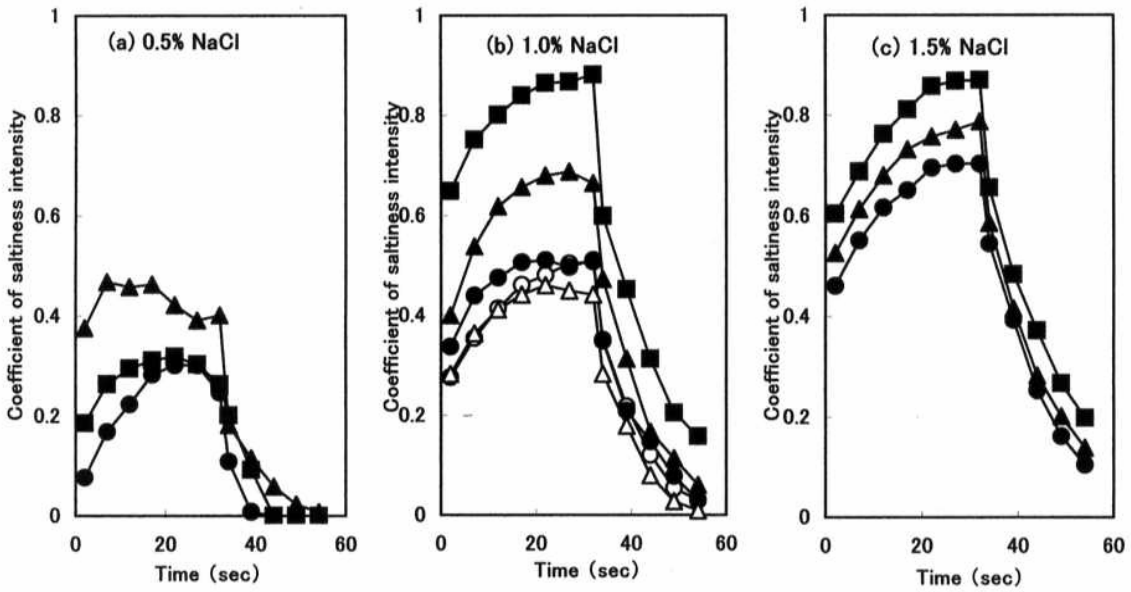


Fig.16 Coefficient of saltiness intensity of κ -carrageenan gels containing NaCl at various concentrations

κ -Carrageenan concentration ○:1.6%, ●:1.8%, ■:2.0%, ▲:2.2%, △:2.4%

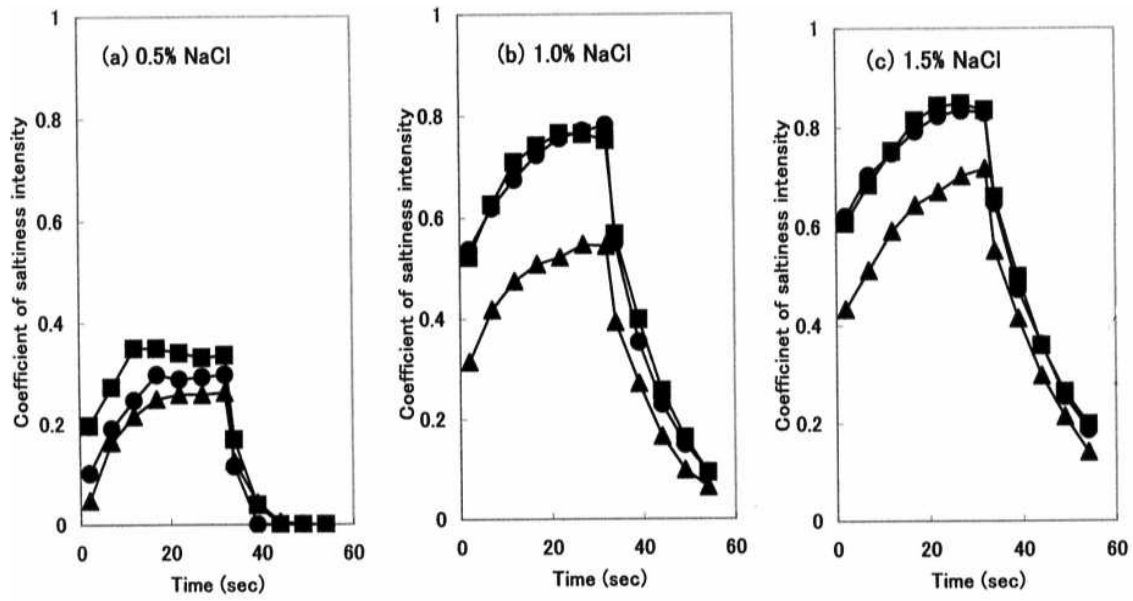


Fig.17 Coefficient of saltiness intensity of gellan gum gels containing NaCl at various concentrations

Gellan gum concentration ●:1.0% , ■:1.2% , ▲:1.8%

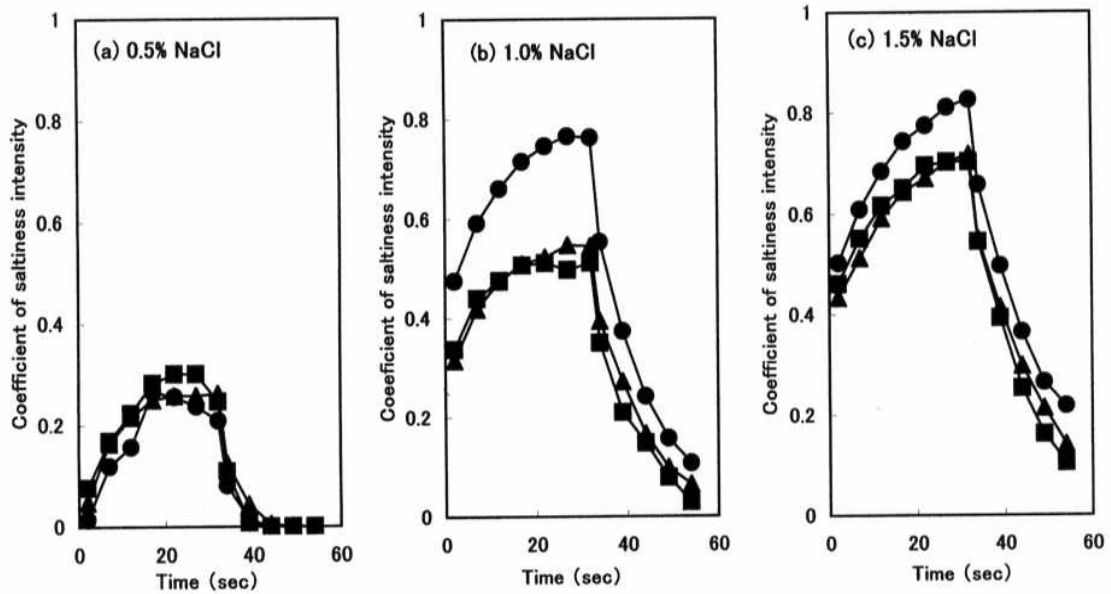


Fig.18 Coefficient of saltiness intensity of 0.8% agar, 1.8% κ -carrageenan and 1.8% gellan gum gels

●:0.8%agar, ▲:1.8%gellan, ■:1.8%carrageenan

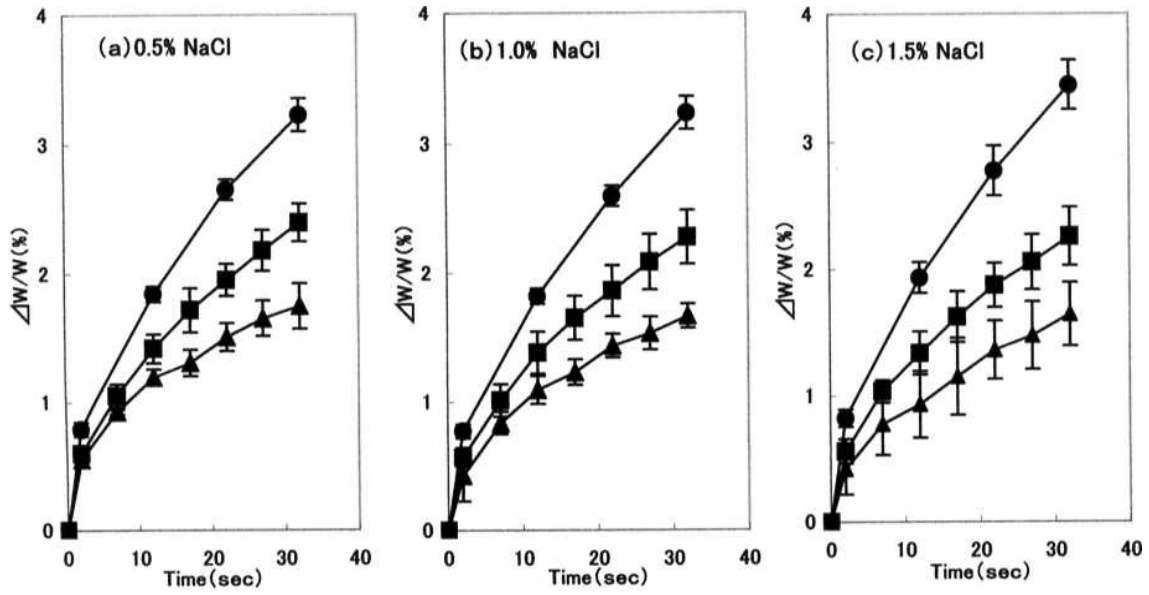


Fig.19 Syneresis of agar gels containing NaCl at various concentrations
 Agar concentration ●:0.8%, ■:1.2%, ▲:2.0%

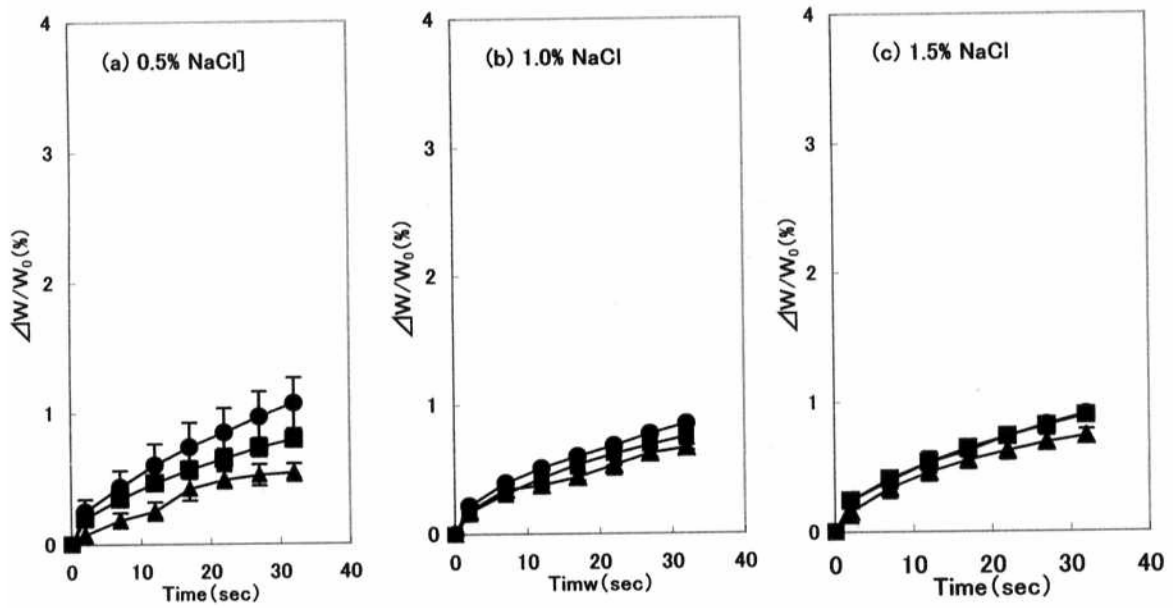


Fig.20 Syneresis of κ -carrageenan gels containing NaCl at various concentrations
 κ -carrageenan concentration ●:1.8%, ■:2.0%, ▲:2.2%

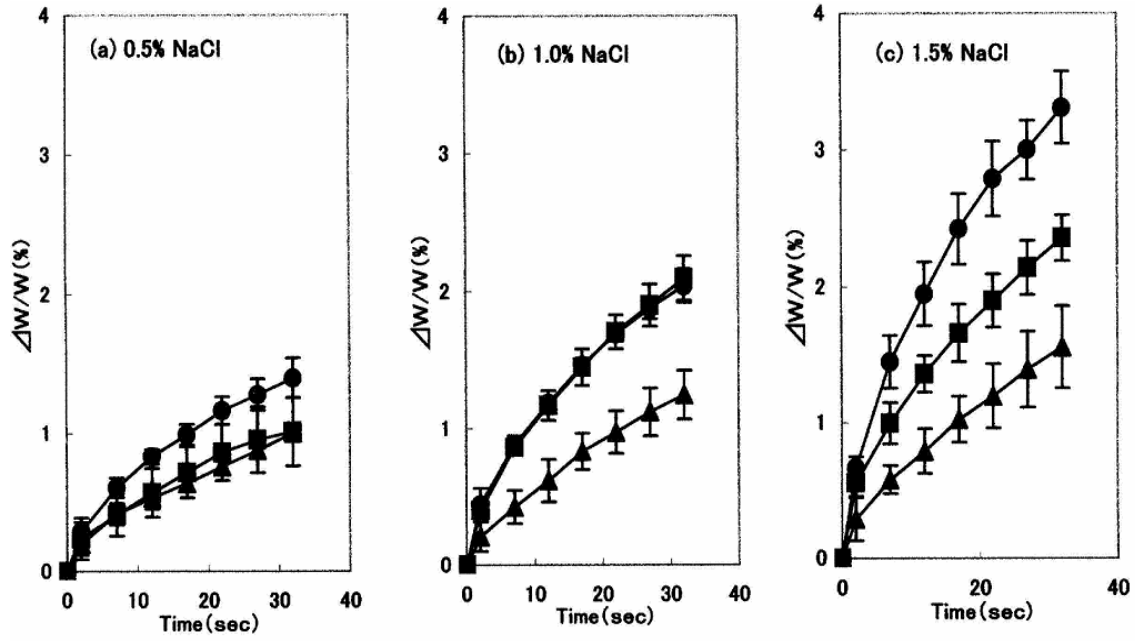


Fig.21 Syneresis of gellan gum gels containing NaCl at various concentrations
Gellan gum concentration ●:1.0%, ■:1.2%, ▲:1.8%

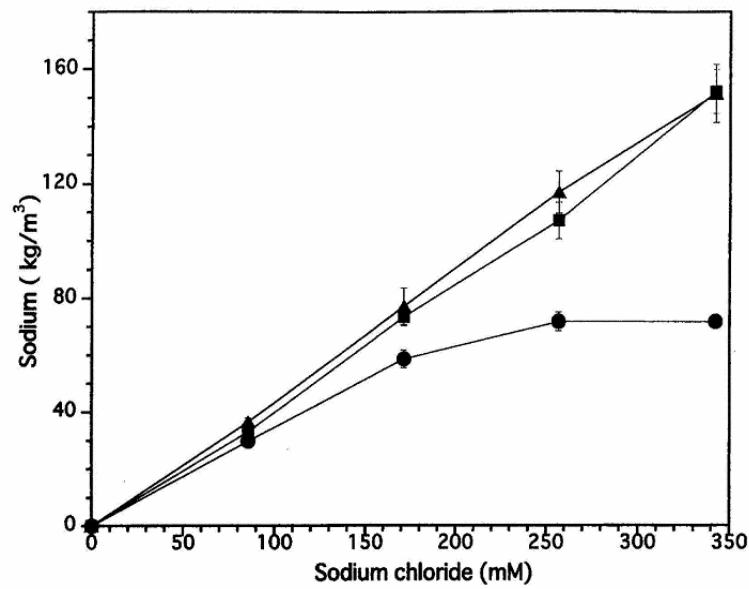


Fig.22 Sodium concentration in 0.8% agar gels (●), 1.8% κ -carrageenan gels (▲) and gellan gum gels (■) containing NaCl at various concentrations.

要 約

極性の異なる寒天、 κ -カラギーナン、ジェランガムのゲル化に及ぼす塩化ナトリウムの影響について、破断特性値、昇降温 DSC 曲線、動的弾性率、塩味効率を中心に検討した。破断応力のほぼ等しい 0.8% 寒天ゲル、1.8% κ -カラギーナンゲル、1.8% ジェランガムゲルについて、塩化ナトリウム添加の影響は最も極性の強い κ -カラギーナンよりはジェランガムで強く受け、破断応力、動的弾性率は増加し、昇降温 DSC 曲線のピークは高温側へシフトした。次いで κ -カラギーナンが塩化ナトリウムの影響を強く受け、寒天では最も弱かった。寒天ゲルとジェランガムゲルの塩味効率と超純水中での平衡状態におけるゲル中のナトリウム濃度との間には相関が認められ、よりゲル化が促進されたゲルで高いナトリウム濃度を示して、ナトリウムイオンはゲルから流出しにくく強く塩味は抑制された。しかし、 κ -カラギーナンゲルでは塩味効率は複雑な挙動を示し、寒天ゲルやジェランガムゲルとの間の塩味効率の有意差にも一定の傾向が認められず、この点については今後の課題であると考えられる。

引用文献

- 1) H. Moritaka, K. Nishinari, N. Nakahama, H. Fukuba, *Biosci. Biotech. Biochem.* **56**(4), 595 (1992)
- 2) 上平恒、逢坂昭、生体系の水 (講談社サイエンティフィック) p30 (1993)
- 3) 伊勢典夫 プラスとプラスが引き合う、朝日科学、**9**、111-117 (1984)
- 4) 伊勢典夫 パリティ、同符号の荷電コロイド粒子間の引力の謎、**16**(07)、41-44 (2001)
- 5) 吉田久美、平成 16 年度ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告 (2005)
- 6) S. Ikeda, K. Nishinari, *J. Agric. Food Chem.* **49**, 4436-444 (2001)

4.2 分離大豆タンパク質

長野隆男（愛媛大学教育学部）

1. 研究目的

食品における塩味は、Na イオンの量だけではなく、他の食品成分に強く影響されると考えられる。そのため、塩味性を科学的に理解するためには Na イオンと食品成分の相互作用を研究する必要がある。タンパク質は食品の主要成分の一つである。また、大豆タンパク質は豆腐や油あげなどとして古くから日本人の重要なタンパク質源であり、大豆タンパク質を利用した様々な新しい食品も開発されている¹⁻²⁾。さらに、我々は、大豆タンパク質の物性と構造の関係を研究してきた³⁻¹⁰⁾。

上述した背景から、大豆タンパク質を実験材料とした塩味性についての研究をおこなった。大豆タンパク質は主に豆腐の形で食べられているため、研究は豆腐をベースにした。豆腐製造には様々な凝固剤が用いられ、にがりの主要成分である塩化マグネシウム ($MgCl_2$)、すまし粉と呼ばれる硫酸カルシウム ($CaSO_4$)、グルコノデルタラクトン (GDL) などがよく使用されている。これらの凝固剤は、凝固作用から金属塩の架橋によるもの ($MgCl_2$ と $CaSO_4$) と、酸凝固によるもの (GDL) に分けられる。そこで、本研究では、金属塩凝固剤の代表として $MgCl_2$ を、酸凝固剤の代表として GDL を使用して作製したゲルについて検討をおこなった。

実験材料は、実験に影響を与える要因を少なくするため、大豆からタンパク質を分離した分離大豆タンパク質 (以下、SPI) を用いた。さらに、通常の SPI にはフィチン酸が含まれ、フィチン酸は大豆タンパク質の凝固性に影響を与えることが知られている。そのため、酵素処理をおこないフィチン酸含量を低下させた SPI (以下、低フィチン酸 SPI) と酵素処理をおこなわずフィチン酸含量を低下させていない SPI (以下、コントロール SPI) を実験材料とした。

研究は、大きく3つのことについておこなった。はじめに、NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響を明らかにするために、力学物性、離水性、ゲル構造の面から検討した。力学物性測定は圧縮による破壊試験をおこない、離水性は遠心をおこない、ゲル構造の観察は共焦点レーザー走査顕微鏡 (以下、CLSM) を使用して調べた。CLSM は、試料内の焦点があった像のみを観察できる新しい光学顕微鏡であり、試料内の任意の深度で断層像を観察し記録できる。そのため、薄い切片を作る必要はなく、試料を固定せずに観察が可能である特徴を持っている^{11,12)}。第2に、塩味に直接関係していると考えられる Na イオンと SPI との相互作用について検討した。検討は、SPI のゲル化により Na イオンがゲル構造中に取り込まれる量を調べること (透析による実験)、ゲルから溶出されてくる塩の量を経時的に調べること (浸漬による実験)、さらに、Na イオンがゲルに補足されている程度

について測定（遠心による実験）をおこなった。第3に、ヒトによる塩味の感じ方とゲル物性、構造との関係について検討をおこなった。ヒトが塩味を感じる指標として塩味効率を求め、力学物性、離水性とゲル構造との関係を考察した。

2. 研究方法

2.1 実験材料

酵素処理をおこないフィチン酸含量を低下させた低フィチン酸 SPI とその処理をおこなっていないコントロール SPI は不二製油(株)から提供を受けた。提供を受けた低フィチン酸 SPI とコントロール SPI のフィチン酸含量は、それぞれ 0.07 %/DM と 1.32 %/DM であった。

2.2 SPI ゲルの作製法

SPI を正確に計りとり、蒸留水を加えて溶解した。GDL 誘導ゲルの作製においては、pH 調整をおこなわず、MgCl₂ 誘導ゲルの作製においては、溶液を 2 N の塩酸を使い pH 6.5 に調整した。次に、ウォーターバスを用いて 96°C、5 分間加熱し、すぐに流水中で室温まで冷却した。加熱処理した SPI 溶液に 0.3% の凝固剤 (GDL または MgCl₂) と NaCl を加えて、すぐに、下端をシリコン栓で栓をした円柱管 (内径 10 mm、長さ 40 mm) に流し込み、上端をシリコン栓で栓をした。試料をつめた円柱管は、ウォーターバスを用いて、GDL 誘導ゲルは 85°C、MgCl₂ 誘導ゲルは 75°C で一定時間加熱後、すぐに流水で冷却した。その後、一晚、冷蔵庫 (4°C) で保存し測定試料とした。

2.3 力学物性測定

圧縮試験は、5 kg ロードセルを装着したテクスチャーアナライザー (TA-XT2iHR, SMS 社) を用いた。測定は、測定台とプランジャーの測定部にシリコンオイルを塗り、測定試料 (直径 10 mm、高さ 10 mm) を測定台に載せて圧縮 (圧縮速度: 結果と考察のセクション 3.1 では 600 mm/分、セクション 3.3 では 60 mm/分) をおこなった。また、測定温度は 20°C 一定でおこなった。応力は体積一定と仮定して測定中に円柱底面積の増加を考慮した真の応力を計算から求めた。大変形による破壊試験は確率的な現象のため測定は少なくとも 5 回以上おこなった。力学物性測定値は、それぞれの平均値と標準誤差を得た。

2.4 離水率測定

離水率の測定は 2 条件でおこなった。結果と考察のセクション 3.1 と 3.2 の実験ではゲルに対して 200 G、3 分の遠心をおこない、セクション 3.3 の実験では 3 種類の遠心力 (200 G、2,000 G、10,000 G) で 15 分間遠心をおこない離水率を求めた。離水率は遠心後ゲルから離水した量を重量で求め、以下の式から算出した。

$$\text{離水率 (\%)} = \left[\frac{\text{遠心後の離水重量}}{\text{遠心前のゲル重量}} \right] \times 100$$

2.5 共焦点レーザー走査顕微鏡 (CLSM) による観察方法

ゲル構造の観察は、蛍光共焦点レーザー走査顕微鏡システムデジタルエクリプス C - 1

(ニコン社)を使用しておこなった。蛍光試薬は、タンパク質染色剤であるローダミン B (濃度 0.001%) を使用した。蛍光画像は、10 倍対物レンズまたは 100 倍油浸対物レンズを使用し、ヘリウムネオンレーザー(543 nm)で励起して取得した。スキャン速度は 3.6 μ s、画像解像度は 512 x 512 ピクセルとした。

2.6 透析法を用いた Na イオンの吸着量の測定

2.5% NaCl と 0.4% GDL を加え、加熱して作製したゲルと加熱していないゾルを作製した。具体的には、1.18 g の試料と 2 g の蒸留水を透析チューブにつめて、100 ml の蒸留水に対して 4°C で透析をおこない、透析外液の導電率の変化を経時的に 24 時間調べた。

2.7 浸漬による塩の溶出量の測定

試験管を使い、試料ゲルを約 7 倍重量の蒸留水に浸漬し、経時的に蒸留水の導電率をイオンメータで測定した。塩の溶出割合は以下の式から算出した。

$$\text{塩の溶出割合} = (\text{測定から得られた NaCl 換算量}) / (\text{ゲルに加えた NaCl 量})$$

2.8 塩味効率の測定方法

塩味効率を測定するため、まず、パネルの選定をおこなった。パネルは、3 種類の NaCl 溶液 (NaCl 濃度 0.6%, 0.66%, 0.73%) を濃度が薄い順に答えることができた者を選定した。さらに、必要な訓練をおこなった 18 名で官能検査 (繰り返し測定あり) を実施した。標準となる NaCl 溶液の間隔は公比 1.1 の比例間隔とした。標準 NaCl 溶液と作製した SPI ゲル試料をペアにしてパネルに示し、どちらが塩味を強く感じるかを答えてもらった。パネルの回答をプロビット法で解析し塩味効率を求めた。プロビット法による解析は、お茶の水女子大学調理学研究室で行なって頂いた。回答率が 30% から 70% の範囲になる NaCl 溶液の濃度は、1% NaCl 濃度のゲルでは 0.45% から 0.88% の間で、2% NaCl 濃度のゲルの時は 1% から 1.77% であった。

3. 結果と考察

3.1 NaCl が SPI ゲルの力学物性、離水性、ゲル構造に与える影響

NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響を検討した。ゲルの形成機構が異なる 2 種類の豆腐用凝固剤 (GDL と $MgCl_2$) を使用し、2 種類の SPI (低フィチン酸 SPI とコントロール SPI) を用いてゲルを作製し、力学物性、離水性、ゲル構造を調べた。NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響を検討した。

3.1.1 GDL 誘導ゲルの力学物性、離水性、ゲル構造

加熱時間がゲルの力学物性に与える影響 (1% NaCl 添加の条件) を調べ、Fig. 1 に結果を示す。コントロール SPI と低フィチン酸 SPI は共に、破断応力の値は 15 分程度の加熱時間まで急激な増加が観察され、それ以上の加熱時間で急激な増加は見られなくなった。一

方、破断歪は、5 分以上の加熱時間でほとんど変わらない結果であった。これらの結果から、GDL 誘導 SPI ゲルの調製は、85 °C、30 分間加熱でおこなうことにした。

SPI ゲルの力学物性に NaCl 濃度が与える影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。コントロール SPI ゲルの破断応力と破断歪は、NaCl 無添加の条件では低い値を示したが、0.5% の塩を加えると大きく上昇した。さらに、0.5%以上の NaCl 濃度では、NaCl 濃度の増加とともに破断応力は低下した。また、破断歪は NaCl 濃度の増加に対して低下する傾向ではあるが、ほとんど変わらない結果であった。一方、低フィチン酸 SPI ゲルでは NaCl 濃度が増加するに従い、破断応力に低下がみられ、破断歪も低下する傾向であった。NaCl が 0.5% 以上の濃度では、コントロール SPI の方が低フィチン酸 SPI より、ゲルの破断応力と破断歪みは高い結果であった。

次に、3 種類 (0%, 1%, 3%) の NaCl 濃度において、SPI 濃度がゲルの物性と構造に与える影響を調べた。Fig. 3 に破断応力の結果を、Fig. 4 に破断歪みの結果を示す。コントロール SPI ゲルでは、NaCl 濃度が 0% NaCl と 1% または 3% の場合、異なる力学物性挙動を示した。すなわち、NaCl 無添加での破断応力、破断歪みは、4%以上の SPI 濃度でほとんど増加しなくなった。しかし、1%と 3% NaCl 濃度での破断応力は SPI 濃度の増加とともに増加した。一方、低フィチン酸 SPI では、すべての NaCl 濃度で、破断応力は SPI 濃度の増加とともに増加した。また、破断ひずみは 3%から 4% SPI 濃度で増加し、4%以上の SPI 濃度では SPI 濃度が増加してもほとんど変わらない結果であった。

Fig. 5 に離水率の測定結果を示す。コントロール SPI ゲルの離水率は、どの NaCl 濃度においても SPI 濃度の増加とともに低下した。特に、0% NaCl 濃度の条件において SPI 濃度 4%から 5%で離水率が大きく低下することが観察された。一方、低フィチン酸 SPI のゲルの離水率は、NaCl 濃度と SPI 濃度が高くなるに従って低くなる結果であった。

6% SPI 濃度でコントロールと低フィチン酸 SPI ゲルの構造を共焦点レーザー走査顕微鏡 (CLSM) で観察した結果を Fig. 6 に示す。コントロール SPI ゲルの構造は、NaCl 無添加で不鮮明なゲル構造であり、1% NaCl 濃度では網目構造が発達したものであった。また、低フィチン酸 SPI のゲル構造は、NaCl 無添加で網目構造が発達した構造であった。以上の結果から、ゲルの網目構造が不鮮明であるとゲルの力学物性は低く、ゲルの網目構造が発達していると力学物性は高くなる結果であったことから、ゲル構造の観察結果は力学物性の結果とよく対応すると考えられた。さらに、ゲル構造が不鮮明であると離水性は低くなることが示唆された。

1% と 3% NaCl 濃度におけるコントロール SPI と低フィチン酸 SPI のゲル構造 (4% SPI 濃度) を観察した結果を Fig. 7 に示す。1%と 3% NaCl 濃度のゲル構造を比較すると、コントロール SPI と低フィチン酸 SPI の両方のゲルにおいて、3% NaCl 濃度ゲルの網目構造はより不鮮明な構造であった。この不鮮明なゲル構造の観察結果は、力学物性の低下と離水性の増加に対応した結果と考えられる。さらに、1% NaCl 濃度におけるコントロール SPI

と低フィチン酸 SPI のゲル構造を比較すると、コントロール SPI の方がより密な網目構造であり、ゲル物性が高い結果とよく対応していると考えられた。

GDL 誘導 SPI ゲルについて NaCl 濃度と SPI 濃度の影響を調べた研究をおこなった。コントロール SPI では 0% から 0.5% の NaCl 濃度で大きな力学物性値の増加が観察された。しかし、低フィチン酸 SPI では NaCl 濃度の増加による力学物性値の増加は観察されなかった。特に、NaCl 無添加の条件で作製したコントロール SPI のゲルは、4% 以下の低タンパク質領域と 5% 以上の高タンパク質領域で異なる挙動を示した。力学物性値（破断応力と破断歪み）は、低タンパク質領域においてタンパク質濃度の増加にともない増加し、高タンパク質領域においては、タンパク質濃度が増加してもほとんど増加せず、むしろ低下する傾向にあった。離水率は、低タンパク質領域から高タンパク質領域に変わる濃度で大きく低下した。ゲル構造は、低タンパク質領域のゲルでは網目構造が発達した構造であり、高タンパク質領域のゲルでは不鮮明な構造であった。以上の実験結果には、フィチン酸が関与していることが示唆される。フィチン酸はタンパク質表面の負電荷を増加させており、タンパク質分子間の静電的反発力は NaCl 無添加の条件で高くなると推定される。さらに、タンパク質濃度が高くなると、ゲルの物性と構造に影響がでる結果となったのであろう。

3.1.2 MgCl₂ 誘導ゲルの力学物性、離水性、ゲル構造

加熱時間がゲルの力学物性に与える影響を調べた結果を Fig. 8 に示す。ゲルの破断応力は、コントロール SPI と低フィチン酸 SPI の両方で、加熱時間が 10 分程度までに大きな増加が観察され、それ以上の加熱時間では大きな増加は見られなくなった。一方、破断歪は、20 分以上の加熱時間で、変化はほとんど観察されなくなった。この結果から、MgCl₂ 誘導 SPI ゲルの調製は 75 °C、30 分加熱でおこなうことにした。

まず、NaCl 濃度がゲルの力学物性に与える影響を調べ、その結果を Fig. 9 に示す。コントロール SPI ゲルの破断応力と破断歪は、0.75% NaCl 濃度付近で極大値を示し、それ以上の NaCl 濃度では NaCl 濃度の増加と共に低下した。低フィチン酸 SPI のゲルは、0.5% NaCl 濃度付近で極大値を示し、それ以上の NaCl 濃度では NaCl 濃度の増加と共に低下した。次に、NaCl 濃度がゲルの離水性に与える影響を調べた結果を Fig. 10 に示す。その結果、低フィチン酸 SPI とコントロール SPI のゲルは、どちらも NaCl 濃度が増加するに従い離水性は低下し、SPI の違いによる大きな差は観察されなかった。

NaCl 濃度が低くゲルの力学物性が低くなる条件でゲル構造を観察した結果を Fig. 11 に示す。ゲルの観察結果から、NaCl 濃度が低くゲルの力学物性が低くなる条件では、高度にタンパク質が凝集して不均一なゲル構造を形成していることがわかった。Fig. 12 に、力学物性値が極大値を示した NaCl 濃度で、それぞれの SPI についてゲル構造を観察した結果を示す。その結果、どちらもゲルの網目構造が発達して均一な構造であった。コントロール SPI のゲルは低フィチン酸 SPI のゲルと比べてより網目構造が細かくなっており、力学物性値が高い結果とよく対応していると考えられた。

次に、SPI 濃度がゲル物性に与える影響を 1% NaCl 濃度で調べた。Fig. 13 に力学物性の結果を、Fig. 14 に離水性の結果を示す。同じ SPI 濃度において、破断応力と破断歪みの結果はコントロール SPI の方が低フィチン酸 SPI よりも高い値を示し、離水率の結果はコントロール SPI と低フィチン酸 SPI のゲルでほとんどかわらなかった。さらに、SPI 濃度が 4% と 5% で SPI のゲル構造を CLSM で観察した。Fig. 15 にコントロール SPI ゲルの結果を、Fig. 15 に低フィチン酸 SPI ゲルの結果を示す。SPI 濃度が増加するに従いゲルの網目構造は、両方の SPI でより密となった。同じ SPI 濃度では、コントロール SPI ゲルの方が低フィチン酸 SPI ゲルよりもより密な網目構造であった。コントロール SPI ゲルの方が低フィチン酸 SPI ゲルよりも高い力学物性値でありより密な網目構造であった結果は、力学物性値とゲル構造がよく対応している結果と考えられた。

NaCl 濃度の影響を調べた結果から、低フィチン酸 SPI ゲルはコントロール SPI ゲルよりも、ゲルの破断応力が最大値を示めず NaCl 濃度は低濃度側にシフトすることがわかった。この結果から、フィチン酸はタンパク質表面のマイナス電荷を増加させていると考えられる。また、SPI 濃度の影響を調べた結果から、コントロール SPI ゲルは低フィチン酸 SPI ゲルよりも力学物性値は高く網目構造が密であった。しかし、離水性の結果では、コントロール SPI と低フィチン酸 SPI ゲルの間に差は見られなかった。これらの結果から、フィチン酸は、SPI ゲルのタンパク質分子間の架橋を増やしてゲルの力学物性値に寄与していると考えられる。しかし、フィチン酸によるタンパク質分子間の架橋はゲルの保水性には寄与していないと考えられた。

3.2 NaCl と SPI の相互作用

塩味に直接関係していると考えられる Na イオンと SPI との相互作用について検討をおこなった。まず、ゲルとゾル試料を蒸留水に対して透析をおこない、SPI のゲル化で、ゲル構造中に保持される NaCl 量を求めた。次に、Na イオンがゲル構造に取り込まれる現象は、Na イオンが特異的に吸着されて取り込まれる場合と Na イオンが溶けている水と一緒に物理的に取り込まれる場合の 2 つの場合が考えられる。そこで、ゲルを蒸留水中に浸漬して溶出してくる塩の量を測定する方法と遠心を用いてゲルの離水率を測定する方法で研究をおこなった。

3.2.1 NaCl の吸着量

ゲルとゾル試料を透析チューブにつめて蒸留水に対して透析をおこない、透析外液の導電率の変化を経時的に調べた。結果を Fig. 17 に示す。透析外液の導電率は、5 時間程度までは急激に増加し、その後はそれほど変わらない結果であった。導電率測定結果から、ゾルからゲルになると NaCl の吸着量は増加することが考えられ、10% 程度の Na イオンがゲル構造に取り込まれる計算となった。この結果はゲルと Na イオンとの相互作用を示すものである。経験的に、ゲル食品はゾル食品と比べて塩味を感じにくいことが知られている。そのため、ゲルに Na イオンが取り込まれる程度と塩味性とは密接に関係していることが

示唆される。

3.2.2 浸漬による塩の溶出割合測定

NaCl の濃度を 1% として、ゲルの破断応力測定結果に大きな差が見られたゲルについて、浸漬による塩の溶出割合を経時的に調べた。すなわち、加熱時間（5 分と 30 分）が異なる場合、低フィチン酸 SPI の GDL 誘導ゲルと MgCl₂ 誘導ゲルの場合で実験をおこなった。さらに、ゲルを凍結した場合に塩味が強く感じられることが、経験的に知られている。そこで、凍結の影響についても調べた。

まず、加熱時間（5 分と 30 分）が異なるコントロール SPI と低フィチン酸 SPI の GDL 誘導ゲルについて検討をおこない、得られた結果を Fig. 18 に示す。浸漬を始めて、時間とともに塩の溶出が観察され、180 分後にはそれ以上の溶出はほとんど観察されなくなった。また、両方の SPI において、加熱時間が異なるゲルで、塩の溶出曲線と最終的な塩の溶出量に違いはみられなかった。次に、低フィチン酸 SPI の GDL 誘導ゲルと MgCl₂ 誘導ゲルについて検討をおこない、結果を Fig. 19 に示す。塩の溶出曲線には違いはないが、最終的な塩の溶出割合は異なる結果となった。しかし、最終的な塩の溶出割合の差は、加えた MgCl₂ によるもので、Na イオンがゲル構造に取り込まれた結果ではないと考えられた。

最後に、凍結の影響を調べるため、凍結解凍したゲルと未処理のゲルについて実験をおこなった。その結果を Fig. 20 に示す。塩の溶出割合は、初期の溶出曲線に違いが見られ、最終的な溶出割合に差はない結果となった。すなわち、凍結処理したゲルが凍結処理していないものより、塩味を強く感じる理由は、初期にゲルから溶出される Na イオンの量が多いためと考えられる。

以上、最終的に溶出される塩の溶出割合には差がみられず、Na イオンがゲルへ特異的に取り込まれているとの結果は見出せなかった。また、塩味性は、初期にゲルから溶出する Na イオンの量が関係していると考えられた。

3.2.3 離水率の測定

Na イオンが水とともにゲル構造に束縛されている程度について調べるため、ゲルに遠心力をかけたときの離水率について、検討をおこなった。離水率の測定は、加熱時間の違い、コントロール SPI と低フィチン酸 SPI の違い、凝固剤（GDL と MgCl₂）の違い、について検討した。得られた結果を Fig. 21 に示す。離水率を測定した結果、加熱時間と共に離水率は高くなる結果であった。力学物性値が高くなるほど離水率も高くなる結果となった。この理由として、弱いゲルでは離水がはっきりとしないことが考えられる。コントロール SPI と低フィチン酸 SPI では、低フィチン酸 SPI の方がより離水率が高い結果となった。力学物性値が高いほうが、離水率も高い結果であった。コントロール SPI では、MgCl₂ 誘導ゲルの方が GDL 誘導ゲルよりも離水率が高い結果となり、低フィチン酸 SPI では MgCl₂ 誘導ゲルと GDL 誘導ゲルの間に、離水率の差は小さい結果であった。全体として、離水性の結果と力学物性の結果を比較すると、離水性の結果は必ずしも力学物性の結果と対応し

てはいなかった。

以上、ゲルに遠心力をかけて離水率を測定することにより、Na イオンが水とともにゲル構造に束縛されている程度について調べた。離水率測定の結果は、力学物性の結果と対応しないことがあった。このことから、ゲルが硬いことと塩味を感じにくいことは必ずしも一致しないことが示唆される。さらに、ゲルの離水性と塩味性との関係を調べる必要がある。

3.3.3 塩味効率とゲルの力学物性、離水性、ゲル構造との関係

ゲルの塩味とゲル物性、構造との関係を明らかにする目的で検討をおこなった。実験では、NaCl 濃度が 1%と 2%の条件で、フィチン酸含量を低下させた低フィチン酸 SPI とその処理をしていないコントロール SPI の 2 種類を使用して、合計 4 種類のゲルを作製した。ゲルの作製には塩化マグネシウム ($MgCl_2$) を凝固剤として用いた。以下、1%と 2% NaCl 濃度のコントロール SPI ゲルをそれぞれ 1C ゲル、2C ゲルと呼び、1%と 2% NaCl 濃度の低フィチン酸 SPI ゲルをそれぞれ 1R ゲル、2R ゲルと呼ぶことにする。作製した 4 種類のゲルについて、官能検査による塩味効率の測定、圧縮破壊試験による力学物性測定、遠心による離水率測定、共焦点レーザー走査顕微鏡 (CLSM) を用いたゲル構造の観察をおこなったので、それらの結果について説明する。

3.3.3.1 官能検査結果

4 種類のゲルについて官能検査をおこない、それぞれのゲルについてプロビット法による解析から塩味効率が求められた。その結果を Table. 1 に示す。得られた塩味効率の結果は以下の順であった。

$$2C \text{ ゲル} < 1C \text{ ゲル} < 1R \text{ ゲル} < 2R \text{ ゲル}$$

塩味効率は、低フィチン酸 SPI とコントロール SPI ゲルでは、低フィチン酸 SPI ゲルの方が低い値であった。つまり、低フィチン酸 SPI ゲルはコントロール SPI ゲルよりも塩味を感じやすいことを意味する。また、NaCl 濃度を 1%から 2%に高くした場合に塩味効率へ与える影響は、低フィチン酸 SPI のゲルとコントロール SPI のゲルでは逆の結果となった。すなわち、ゲルの NaCl 濃度を 1%から 2%に高くすると、塩味効率は、低フィチン酸 SPI のゲルでは高くなり塩味を感じやすくなると考えられ、一方、コントロール SPI のゲルでは低くなり、塩味を感じにくくなると考えられた。

3.3.3.2 力学物性測定

圧縮破壊試験をおこない、破断応力、破断歪み、ヤング率、破断エネルギーを求めた、Fig. 22 から 25 にそれぞれの結果を示す。破断応力、破断歪み、ヤング率、破断エネルギーの測定結果は、同様な傾向がみられ以下の順となった。

$$2R \text{ ゲル} < 1R \text{ ゲル} < 2C \text{ ゲル} < 1C \text{ ゲル}$$

同じ NaCl 濃度において低フィチン酸 SPI のゲルとコントロール SPI のゲルでは、コントロール SPI ゲルの方が破断応力、破断歪み、ヤング率、破断エネルギーなどの力学物性値は高い値を示した。NaCl 濃度を 1% から 2% にすると、低フィチン酸 SPI とコントロール SPI の両方のゲルで力学物性値の低下がみられた。前年度、NaCl 濃度が低フィチン酸 SPI ゲルとコントロール SPI ゲルの破断応力と破断歪みに与える影響を詳細に調べた。その結果から、低フィチン酸 SPI ゲルは 0.5% 以上の NaCl 濃度で、コントロール SPI ゲルは 1% 以上の NaCl 濃度で、ゲルの破断応力と破断歪みは NaCl 濃度の増加とともに低下することがわかっている。今回は、さらにヤング率と破断エネルギーを調べ、この 2 つの力学物性値も破断応力と破断歪みの結果と同様に、NaCl 濃度を 1% から 2% にすると低下することがわかった。

力学物性測定と塩味効率の結果は対応していないと考えられる。破断応力、破断歪み、ヤング率、破断エネルギーが高い値を示すゲルが、高いもしくは低い塩味効率の結果とはならなかった。

3.3.3 離水率測定

試料ゲルに加える遠心力を変えて (200 G, 2,000 G, 10,000 G) 15 分間遠心し、離水した量を測定して離水率を求めたところ、2,000 G の条件で最も差がみられた。そこで、2,000 G の遠心力で得られた離水率の結果を Fig. 26 に示した。2,000 G の遠心力で実験をおこなった離水率の測定結果は以下の順であった。

$$2R \text{ ゲル} < 2C \text{ ゲル} < 1C \text{ ゲル} < 1R \text{ ゲル}$$

離水率と塩味効率の結果を考察するうえで、2R ゲルと他の 3 種類のゲルをわけて考える必要がある。2R ゲル以外のゲルでは、離水率が高いゲルは塩味効率が高いゲルであった。NaCl と SPI の相互作用の検討結果 (セクション 3.2) から、塩味に直接関係するナトリウムイオンは、ゲル中に特異的に取り込まれているのではなく、溶けている水と一緒にゲル中に物理的に束縛されていると考えられた。今回の実験でも、2R ゲル以外のゲルでは、遠心力を加えて物理的に離水しやすいゲル、つまり、ナトリウムイオンをゲル中に拘束する力が弱いゲルは、塩味効率の値が高く塩味を感じやすい結果となった。

2R ゲルは、離水率が最も低く塩味効率が最も高い結果であった。これらの結果は、ナトリウムイオンを物理的に放出しにくく塩味を感じ易いゲルであることを意味し、離水率と塩味効率の結果は相反する。この矛盾した結果は、2R ゲルは非常に弱いゲルのため、離水率測定でゲルからの離水がはっきりとしなかったことが大きく影響したと考えられる。実際、2R ゲルはナトリウムイオンを物理的に拘束する力が弱く、ゲルの表面にナトリウムイオンが出やすいと推定される。そのため、塩味効率の値が最も高い結果になったと考えら

れる。

3.3.4 ゲル構造

共焦点レーザー走査顕微鏡を利用してゲル構造の観察をおこなった。低フィチン酸 SPI ゲルの観察結果を Fig. 27 に、コントロール SPI ゲルの観察結果を Fig. 28 に示す。画像は、タンパク質を染める蛍光色素であるローダミン B を用いて観察をおこなったことから、白く光っている部分がタンパク質の凝集物を示すと考えられる。2R ゲルは、他のゲルと異なって網目構造は不鮮明であり、ゲルの力学物性が最も低い結果とよく対応している。2R ゲル以外のゲルでは、網目構造が以下の順で粗い結果となった。

2C ゲル < 1C ゲル < 1R ゲル

ゲルの網目構造の粗さ、離水性、塩味効率の結果はよく対応していると考えられた。すなわち、ゲルの網目構造が粗いほど、離水性は高く、塩味効率も高いゲルであった。これらの結果から、ゲルの網目構造が粗いと物理的に水を拘束する力が低くなり、ナトリウムイオンがゲルから放出されやすくなるため、塩味を感じやすくなると考えられる。

4. まとめ

塩味性を科学的に理解することを目的に、Na イオンと食品タンパク質の代表としての SPI の相互作用について研究をおこなった。研究は、NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響、塩味に直接関係していると考えられる Na イオンと SPI との相互作用、さらに、ヒトによる塩味の感じ方とゲル物性、構造との関係の3つについておこなった。

まず、NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響について研究をおこなった。NaCl は、SPI の分子間に働く静電的反発力に影響をあたえ、ゲル物性と構造に多大な影響を与えることが明らかとなった。コントロール SPI において、GDL 誘導ゲルの方が MgCl₂ 誘導ゲルよりも低い NaCl 濃度でゲルの破断応力が最大値を示した。この結果は、GDL が pH を下げる作用で、タンパク質の荷電量が下がり静電的反発力が弱まったことによるものと推定される。一方、SPI ゲルはある一定以上の NaCl 濃度において、NaCl 濃度の増加に伴い力学物性値の低下と保水性の増加が観察された。ゲルの網目構造観察結果と力学物性値の間にはよい対応がみられたが、離水性の測定結果との間には必ずしも明確なよい対応はみられなかった。

次に、塩味に直接関係していると考えられる Na イオンと SPI との相互作用を研究し、ゲルの形成とともに、Na イオンは、特異的にゲル中に取り込まれるのではなく、溶けている水と一緒にゲルの中に物理的に束縛されていることが示唆された。最後に、ヒトが塩味を感じる程度の指標となる塩味効率を求め、この塩味効率と SPI ゲルの力学物性、離水性、ゲル構造との関係について検討をおこなった。検討の結果、塩味効率と力学物性値との間

にはよい相関は見られず，離水率との間に対応が見られた。塩味効率には，ゲル構造の違いが強く関係していることが示唆された。

ゲルが水を束縛する力の違いが，ヒトが塩味を感じる程度の違いに反映されると考えられる。その束縛する力を解析する方法として，離水率測定とゲル構造観察が有用であった。タンパク質の種類やゲル形成の条件によって，様々な構造のゲルができることが知られている。そのため，今後，他のタンパク質のゲルについても離水率測定とゲル構造観察をおこない塩味効率との関係を検討していく必要がある。また，水の側からの研究，特にゲル中での結合水の強さ（例えば，プロトン NMR による緩和時間）と塩味効率との関係の検証も必要となろう。

要 約

塩味性を科学的に理解することを目的に，Na⁺ イオンと食品タンパク質の代表としての SPI の相互作用について研究をおこなった。まず，NaCl が SPI のゲル物性と構造に与える影響について研究をおこなった。NaCl は，SPI の分子間に働く静電的反発力に影響をあたえ，ゲル物性と構造に多大な影響を与えることが明らかとなった。次に，塩味に直接関係していると考えられる Na⁺ イオンと SPI との相互作用を研究し，ゲルの形成とともに，Na⁺ イオンは，特異的にゲル中に取り込まれるのではなく，溶けている水と一緒にゲルの中に物理的に束縛されていることが示唆された。最後に，ヒトが塩味を感じる程度の指標となる塩味効率を求め，この塩味効率と SPI ゲルの力学物性，離水性，ゲル構造との関係について検討をおこなった。その結果，塩味効率と力学物性値との間にはよい相関は見られず，離水率との間に対応が見られた。塩味効率には，ゲル構造の違いが強く関係していることが示唆された。

謝 辞

大豆タンパク質は不二製油（株）より提供を受けた。感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 長野隆男，岡島哲彦，植物タンパク質（第5章）218-233 頁，天然高分子の新展開：宮本武明，西成勝好，赤池敏弘（編），シーエムシー出版（1998）。
- 2) 長野隆男，大豆タンパクの機能と製品応用 203-205 頁，新食感辞典：西成勝好，中沢文子，勝田啓子，戸田準（編），サイエンスフォーラム（1999）。
- 3) Nagano, T., Fukuda, Y. and Akasaka, T., Rheological Studies on Preheated β -Conglycinin and Glycinin. In *Hydrocolloids* (ed. K. Nishinari) part 1, 2000, pp429-434, Elsevier Sci. B.V., Amsterdam.
- 4) Nagano, T., Fukuda, Y. and Akasaka, T., Dynamic Viscoelastic Study on the Gelation Properties

- of β -Conglycinin-rich and Glycinin-rich SPIs. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3484-3488 (1996).
- 5) 長野隆男 ,大豆タンパク質のゲル形成性と2次構造 ,*New Food Industry*, 38, 50-58 (1996).
 - 6) Nagano, T., Akasaka, T. and Nishinari K., Study on the Heat-Induced Conformational Changes of β -Conglycinin from Soybeans, *Food Hydrocolloids*, 9, 83-89 (1995).
 - 7) Nagano, T., Akasaka, T. and Nishinari K. Dynamic Viscoelastic Properties of Glycinin and β -Conglycinin from Soybeans. *Biopolymers*, 34, 1303-1309 (1994).
 - 8) Nagano, T., Mori, H. and Nishinari K., Effect of Heating and Cooling on the Gelation Kinetics of 7S Globulin from Soybeans. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1415-1419 (1994).
 - 9) Nagano, T., Mori, H. and Nishinari K. Rheological Properties and Conformational States of β -Conglycinin Gels at Acidic pH. *Biopolymers*, 34, 293-298 (1994).
 - 10) Nagano, T., *et. al.* Dynamic Viscoelastic Study on the Gelation of 7S Globulin from Soybeans. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 941-944 (1992).
 - 11) 長野隆男 , 矢野裕子 , 西成勝好 , 市販絹ごし豆腐の圧縮試験による力学物性測定と共焦点レーザー走査顕微鏡によるミクロ構造 ,*食品科学工学会誌* , 50 ,344-240 (2003).
 - 12) 長野隆男 , 釘宮渉 , 食品タンパク質のゲル形成メカニズムに関する研究 , 愛媛大学地域共同研究センター研究成果報告書 , 122-123 (2002).

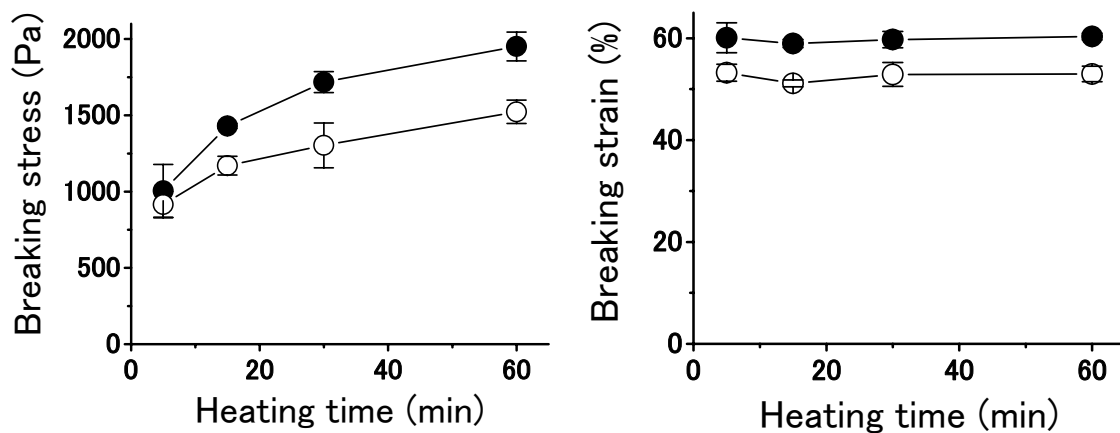


Fig. 1 Effect of heating time (85°C) on breaking stress and strain of GDL-induced SPI gel.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

6% SPI, 1% NaCl, compression testing at 10 mm/min

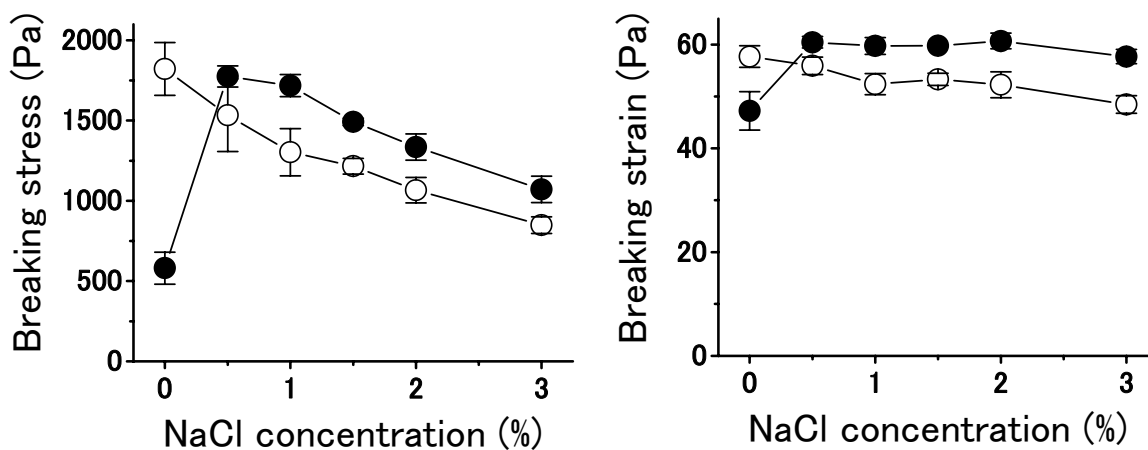


Fig. 2 Effect of NaCl concentration on breaking stress and strain of GDL-induced SPI gels.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

6% SPI, heated at 85 °C for 30 min, compression testing at 10 mm/min

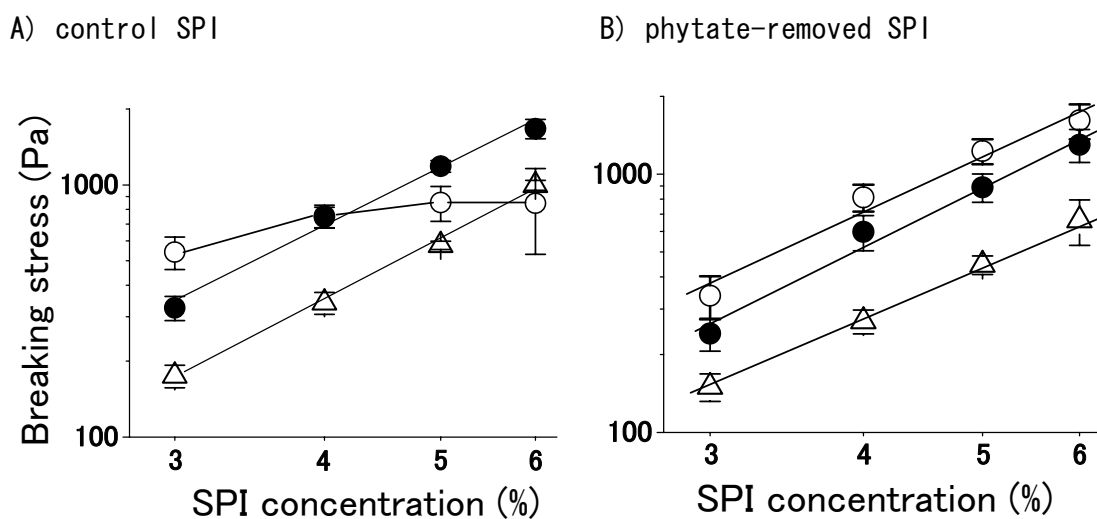


Fig. 3 Effect of SPI and NaCl concentrations on breaking stress of GDL-induced SPI gels.

○, 0% NaCl ; ●, 1% NaCl; △, 3% NaCl

0.3% GDL, heated at 85 °C for 30 min

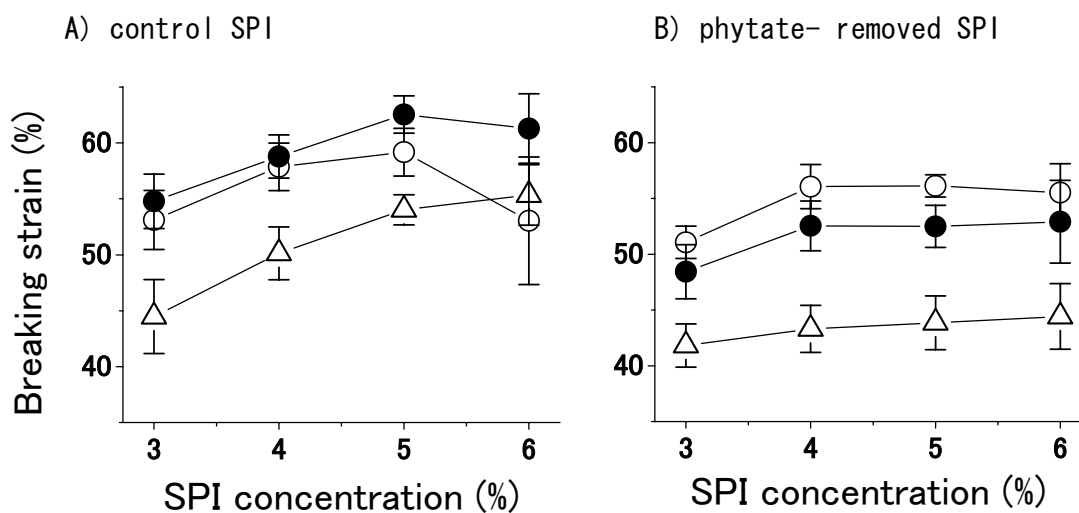


Fig. 4 Effect of SPI and NaCl concentrations on breaking strain of GDL-induced SPI gels.

○, 0% NaCl ; ●, 1% NaCl; △, 3% NaCl

0.3% GDL, heated at 85°C for 30 min

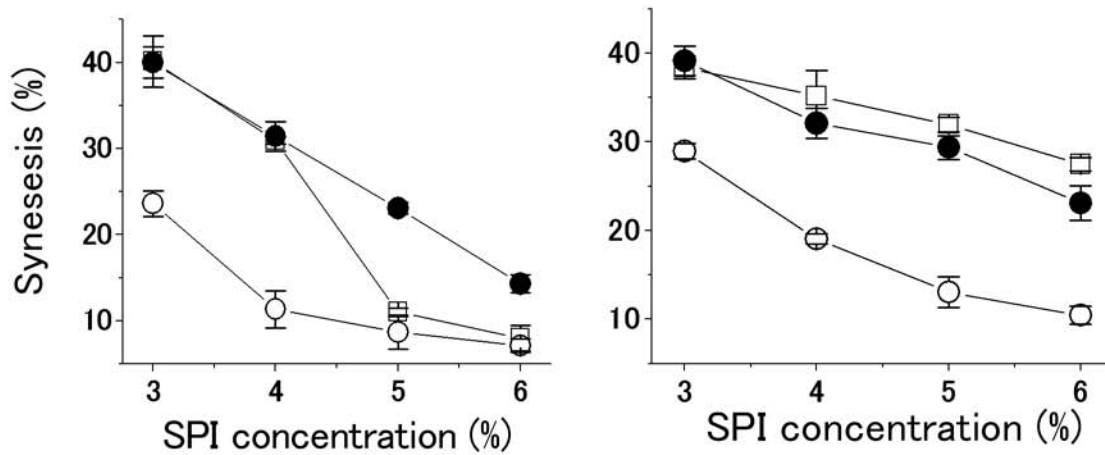


Fig.5 Effect of SPI and NaCl concentrations on syneresis of GDL-induced SPI gels.
 ○, 0% NaCl ; ●, 1% NaCl; △, 3% NaCl
 0.3% GDL, heated at 85°C for 30 min

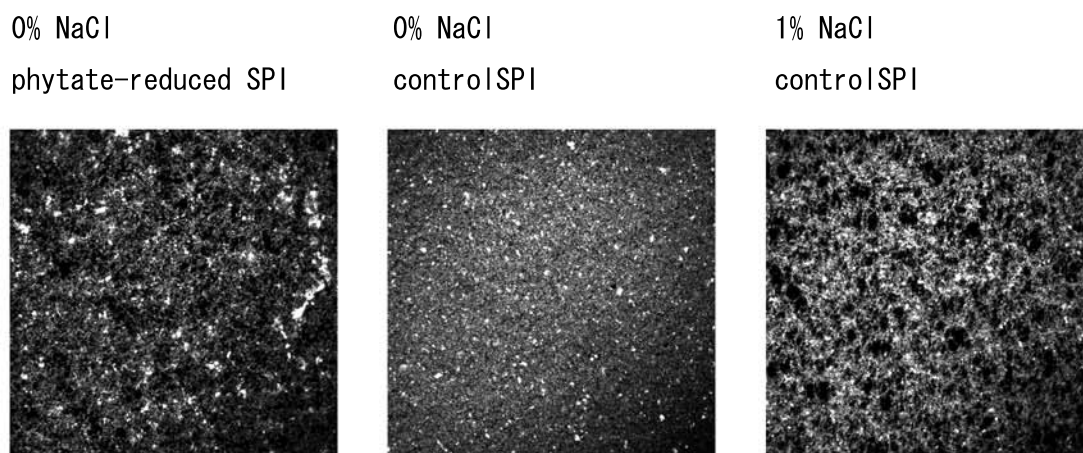


Fig.6 CLSM images of GDL-induced SPI
 85°C加熱, 6%SPI濃度, heated at 85°C for 30 min

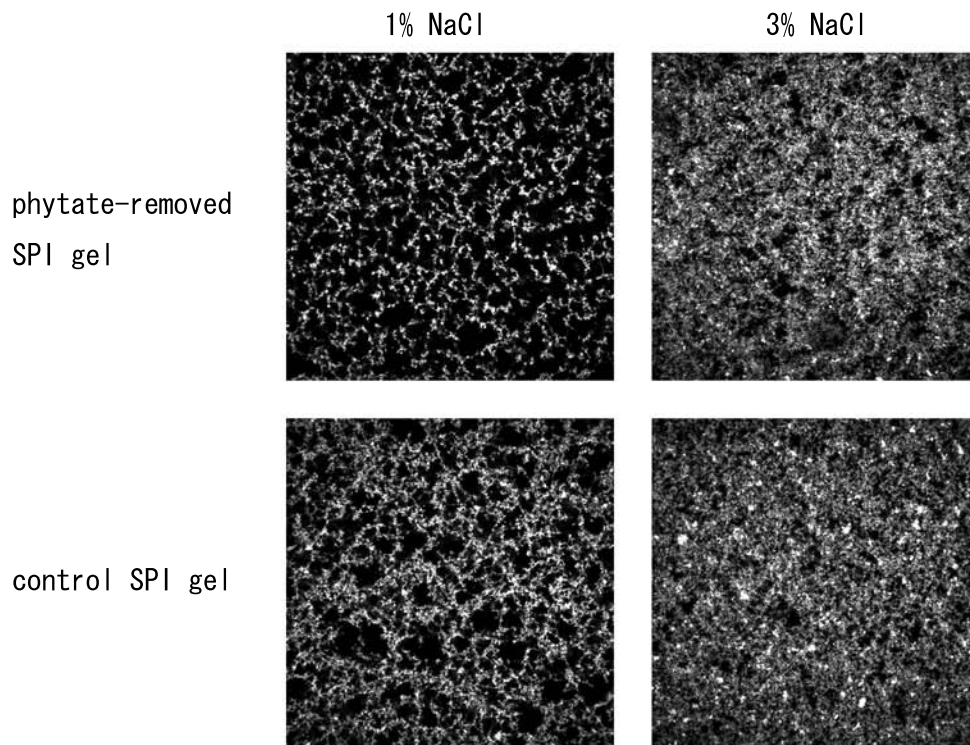


Fig. 7 CLSM images of GDL-induced SPI GDL.
4% SPI, heated at 85°C for 30 min

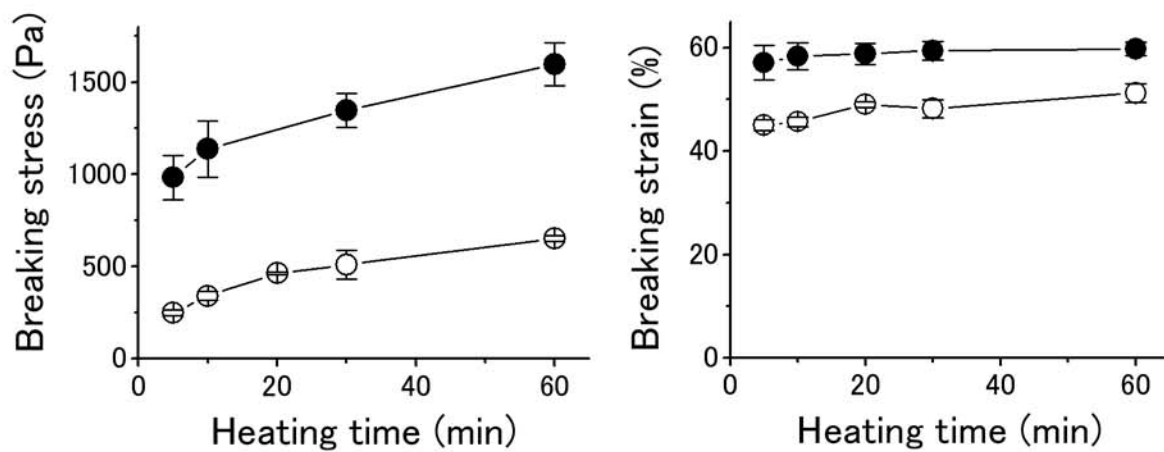


Fig. 8 Effect of heating time at 85°C on breaking stress and strain of MgCl₂-induced SPI gel.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

Heated at 75 °C for 30 min, 6% SPI, 1% NaCl, 0.3% MgCl₂

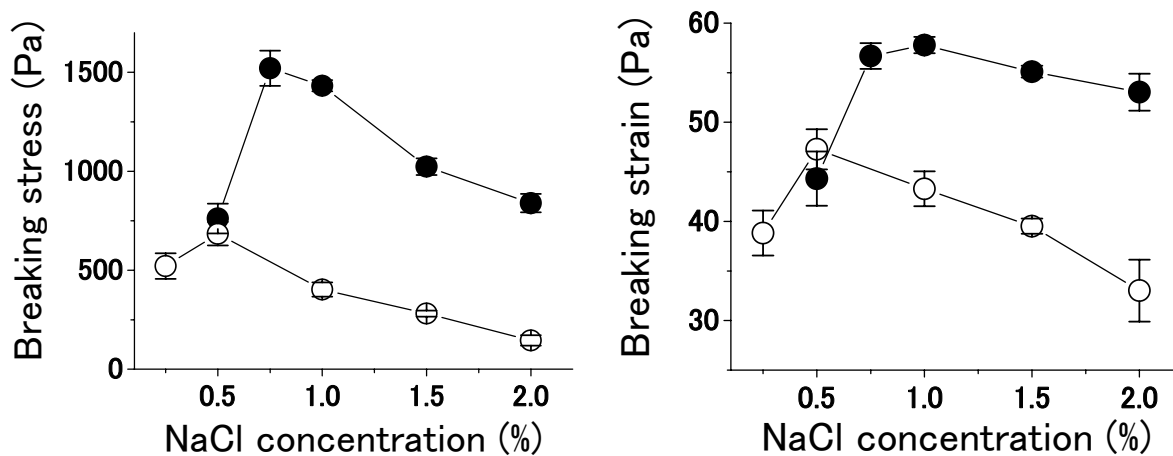


Fig. 9 Effect of NaCl concentrations on breaking stress and strain of $MgCl_2$ -induced SPI gel.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

6% SPI, 0.3% $MgCl_2$, Heated at 75 °C for 30 min

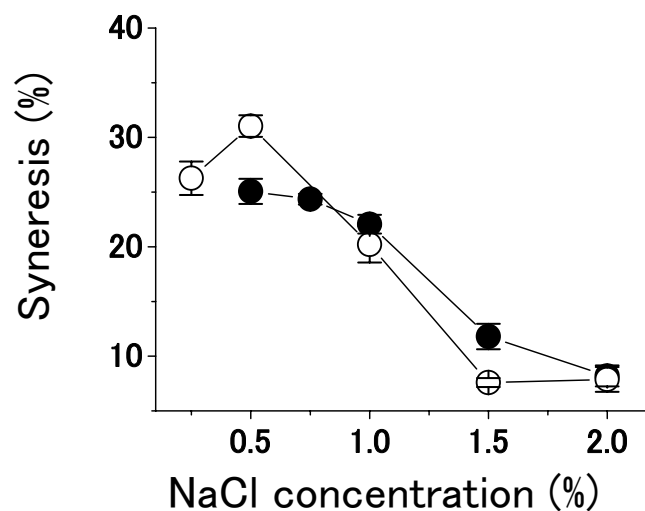
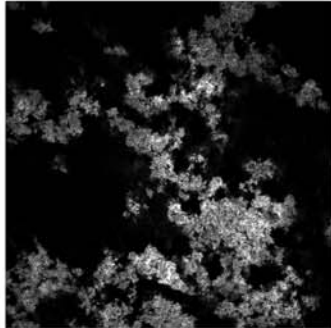


Fig. 10 Effect of NaCl concentrations on syneresis of $MgCl_2$ -induced SPI gel.

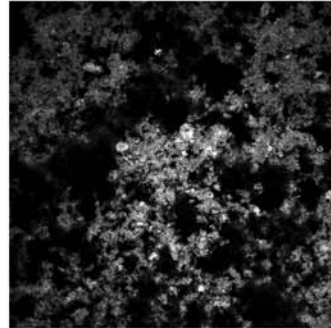
●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

Heated at 75 °C for 30 min, 6% SPI, 1% NaCl

control SPI
0.5% NaCl



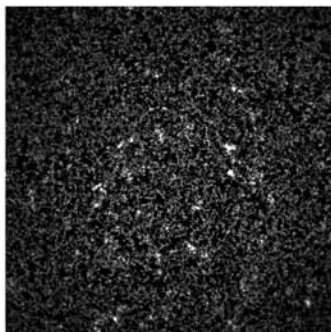
phytate-removed SPI gel
0.25% NaCl



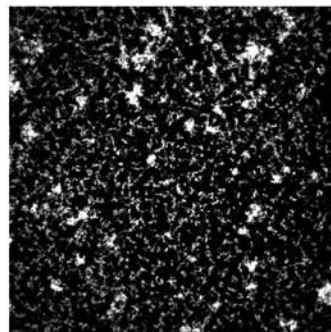
(1.27 x1.27 mm²)

Fig. 11 CLSM images of MgCl₂-induced SPI.
6% SPI, 0.3% MgCl₂, heated at 85 °C for 30 min

control SPI
0.75% NaCl



phytate-reduced SPI
0.5% NaCl



(127 x127 μm²)

Fig. 12 CLSM images of MgCl₂-induced SPI.
6% SPI, 0.3% MgCl₂, heated at 85 °C for 30 min

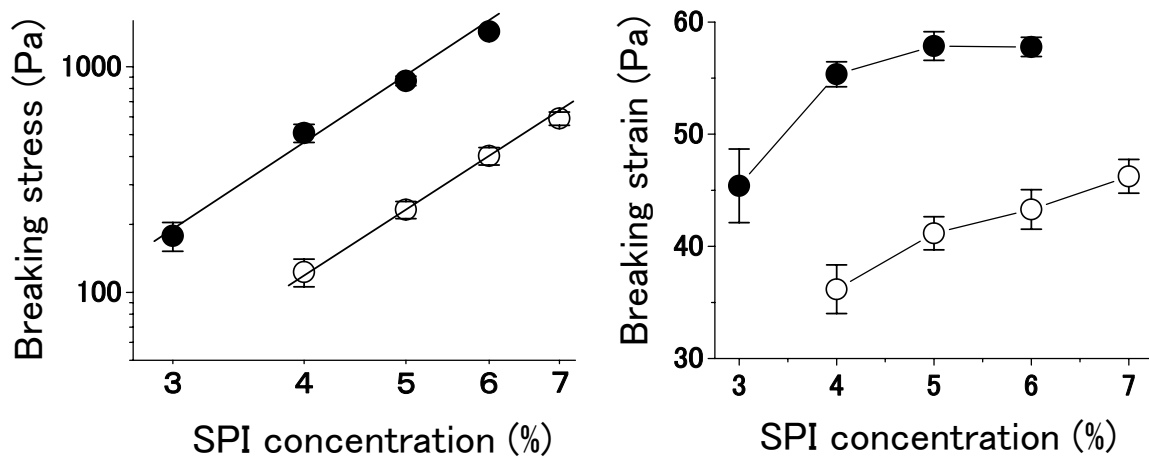


Fig. 13 Effect of SPI concentrations on breaking stress and strain of $MgCl_2$ -induced SPI gel.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

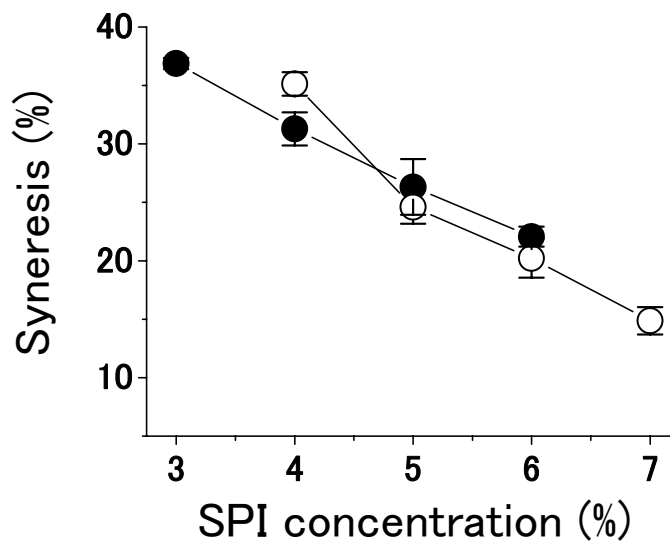
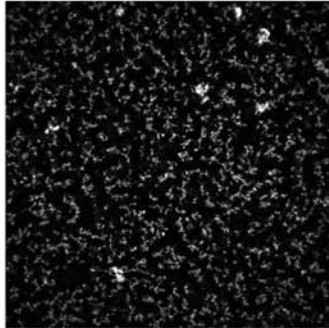


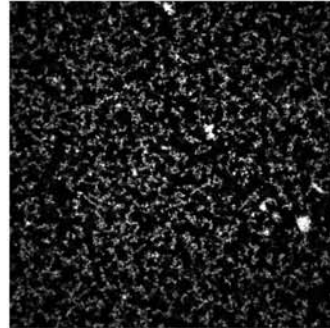
Fig. 14 Effect of SPI concentrations on syneresis of $MgCl_2$ -induced SPI gel.

●, control SPI ; ○, phytate-removed SPI

4% SPI



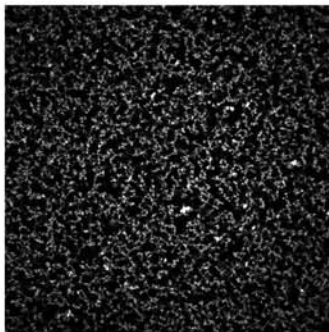
5% SPI



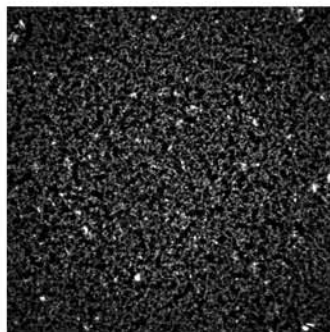
(127 x127 μm^2)

Fig. 15 CLSM images of MgCl_2 -induced gels of phytate-removed SPI.
0.3% MgCl_2 , 1% NaCl , heated at 75 °C for 30 min

4% SPI



5% SPI



(127 x127 μm^2)

Fig. 16 CLSM images of MgCl_2 -induced SPI gels of control SPI.
0.3% MgCl_2 , 1% NaCl , heated at 75 °C for 30 min

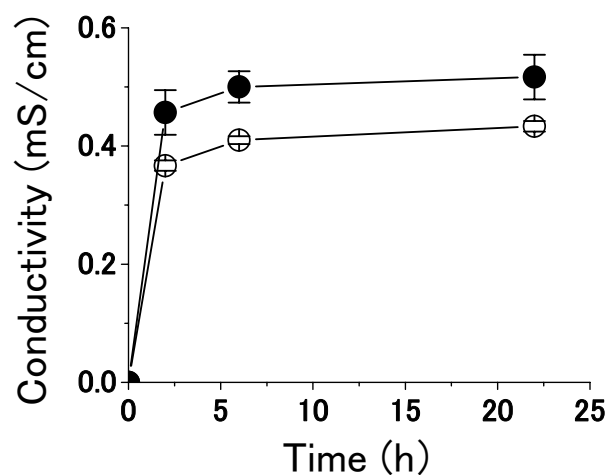


Fig. 17 Change in conductivity of external dialysis liquid.

●, sol ; ○, GDL-induced gel formed by 30 min heating
 0.3% GDL, 2.5% NaCl, 6% SPI

A) control SPI gel

B) phytate-removed SPI gel

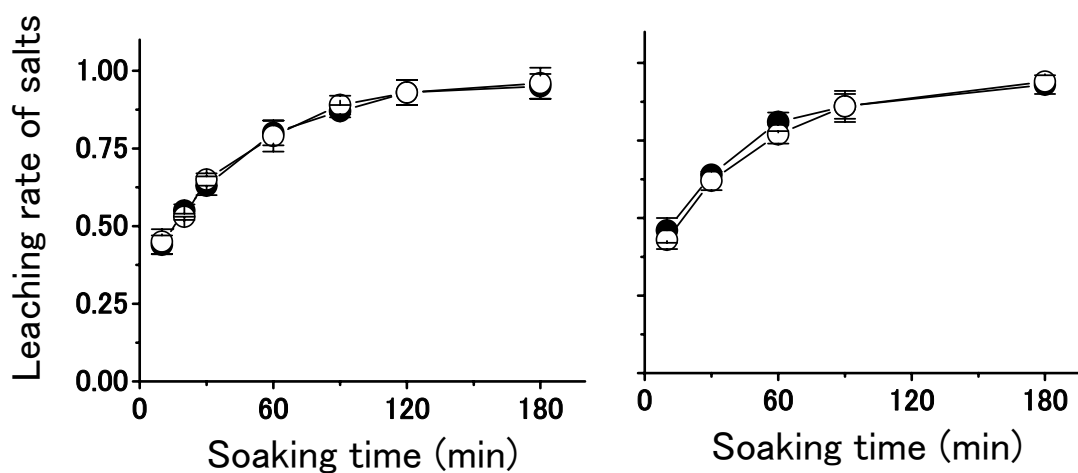


Fig. 18 Leaching rate of salts by soaking gels formed by different heating times.

●, gel formed by 5 min heating ; ○, gel formed by 30 min heating
 0.3% GDL, 1% NaCl, 6% SPI

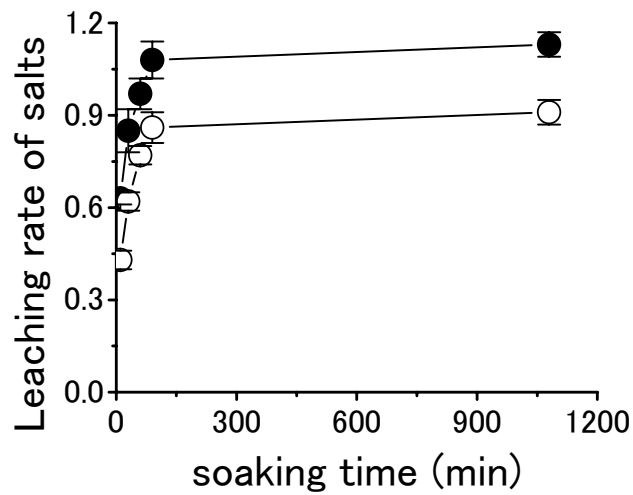


Fig. 19 Leaching rate of salts by soaking gels formed by different coagulants.

○, GDL-induced gel ; ●, MgCl₂-induced gel
 phytate-removed SPI, 1%NaCl, 6%SPI

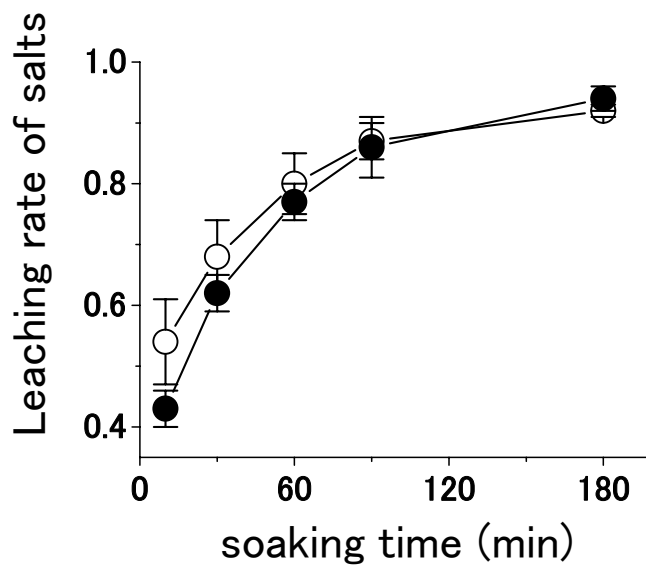


Fig. 20 Effect of frozen treatments on leaching rate of salts of SPI gels.

○, frozen gel ; ●, unfrozen gel
 GDL-induced gels (1% NaCl, 6% SPI) were prepared at 85°C for 30 min and then frozen at -18°C.

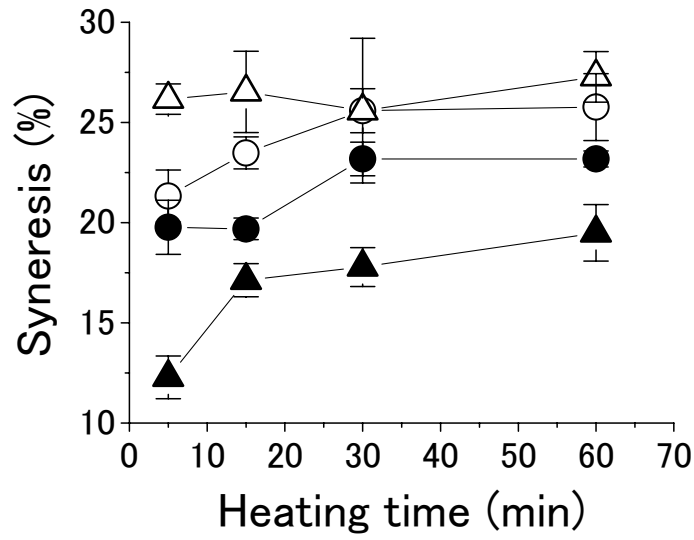


Fig. 21 Syneresis from gels prepared by different heating times with SPI and coagulants.

●, MgCl₂-induced control SPI gel ; ▲, GDL-induced control SPI gel
 ○, MgCl₂-induced phytate-removed SPI gel ; △, GDL-induced phytate-removed SPI gel

Table 1. Salty Taste Efficiency

NaCl concentration	1%	2%
Phytate-removed SPI	0.72	0.76
Control SPI	0.68	0.63

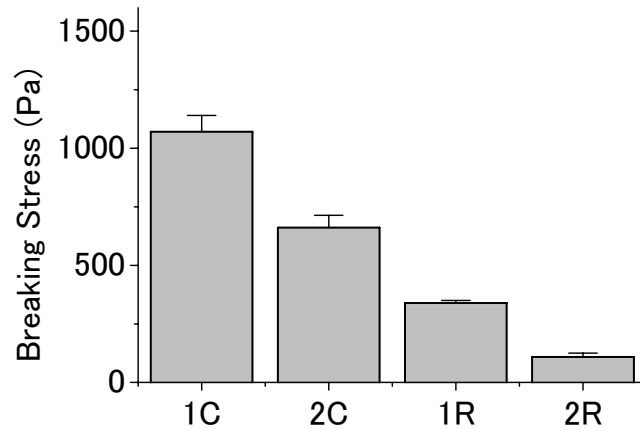


Fig. 22 Breaking stress of $MgCl_2$ -induced SPI gels.

1C: 1% NaCl control SPI gel, 2C: 2% NaCl control SPI, 1R: 1% NaCl phytate-removed SPI gel, 2C: 2% NaCl phytate-removed SPI

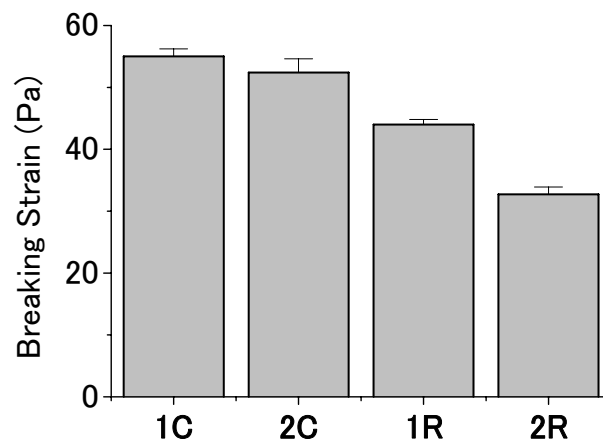


Fig. 23 Breaking strain of $MgCl_2$ -induced SPI gels.

1C: 1% NaCl control SPI gel, 2C: 2% NaCl control SPI, 1R: 1% NaCl phytate-removed SPI gel, 2C: 2% NaCl phytate- removed SPI

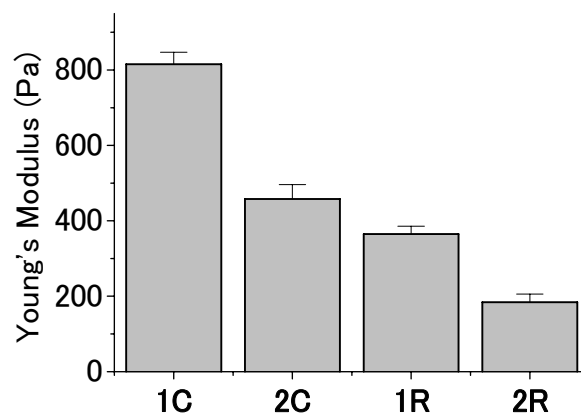


Fig. 24 Young' s modulus of $MgCl_2$ -induced SPI gels.

1C: 1% NaCl control SPI gel, 2C: 2% NaCl control SPI, 1R: 1% NaCl phytate-removed SPI gel, 2C: 2% NaCl phytate-removed SPI

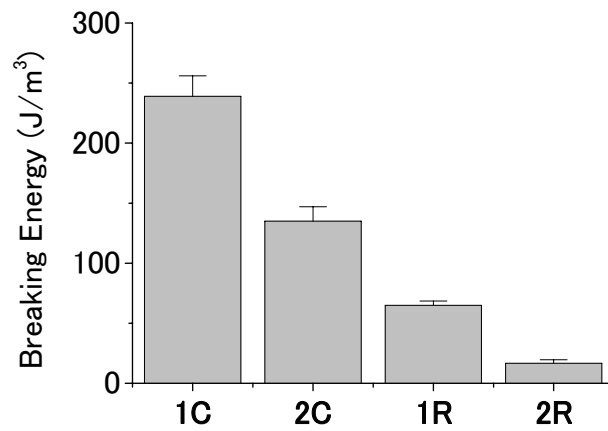


Fig. 25 Breaking energy of MgCl_2 -induced SPI gels.

1C: 1% NaCl control SPI gel, 2C: 2% NaCl control SPI, 1R: 1% NaCl phytate-removed SPI gel, 2R: 2% NaCl phytate-removed SPI

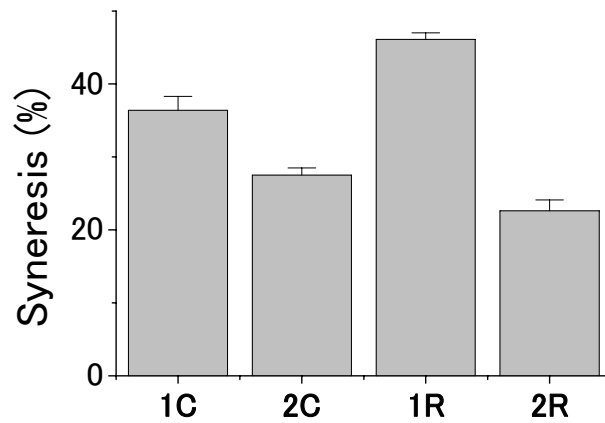
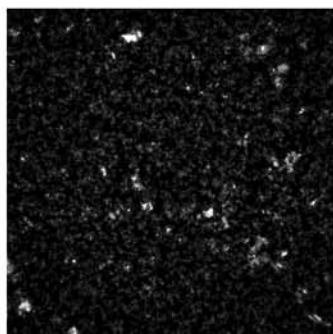


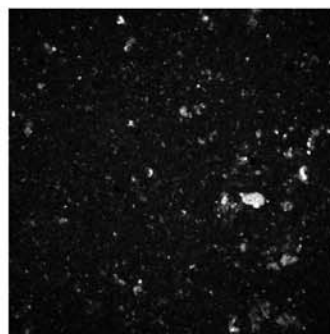
Fig. 26 Syneresis of MgCl_2 -induced SPI gels.

1C: 1% NaCl control SPI gel, 2C: 2% NaCl control SPI, 1R: 1% NaCl phytate-removed SPI gel, 2R: 2% NaCl phytate-removed SPI

1% NaCl



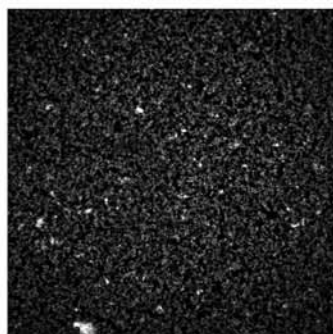
2% NaCl



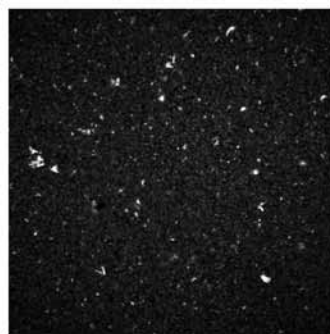
(127 x127 μm^2)

Fig. 27 CLSM images of 1% or 2% NaCl phytate-removed SPI gels.

1% NaCl



2% NaCl



(127 x127 μm^2)

Fig. 28 CLSM images of 1% or 2% NaCl SPI gels as controls.

4.2 分離大豆タンパク質

香西みどり（お茶の水女子大学生生活科学部）

畑江 敬子（お茶の水女子大学人間文化研究科）

1. はじめに

3. の「食塩と食品成分の化学的相互作用」においてオボアルブミン、 β ラクトグロブリン、ナトリウムフリー大豆グロブリンの各タンパク質溶液に食塩を添加した際のタンパク質と Na イオンとの結合を平衡透析法により測定した結果、結合はほとんど起こらず、 β ラクトグロブリンではあったとしても pH 9 で食塩の閾値以下のわずかな量ということが明らかになった。このことからタンパク質のフリーのカルボキシル基と Na イオンとの非特異的なイオン性結合は非常に弱い相互作用であると考えられ、その結合量からは塩味の感じ方への影響が考察できないことが示唆された。食塩を添加したタンパク質溶液を口に入れたとき、Na イオンが舌の味蕾の味細胞表面膜に吸着されるまでの移動速度にはタンパク質と食塩との相互作用とともに溶液の物性が影響すると考えられる。そこで本節ではタンパク質溶液の物性と Na イオンの溶出速度との関係について検討した。タンパク質として分離大豆タンパク質を用い、平衡透析法と同様に透析チューブに食塩添加タンパク質溶液を入れ、蒸留水を外液とした透析を行い、外液の Na イオン濃度から Na イオンの溶出を検討した。あわせてタンパク質溶液の物性を粘度計により測定し、食塩の有無による物性の違いおよび Na イオンの溶出に及ぼす影響を考察した。

タンパク質のまわりの水の状態は少なくとも2つあり、ひとつはタンパク質にくっついていて一分子層の水分子で回転運動の速さは 10^{-6} 秒であり、その外側にある水分子は2~3分子層で 10^{-9} 秒位の速さで回転振動しており、それぞれ A 層、B 層とすると A, B 層の外側は純水と同じで 10^{-12} 秒の速さである。純水中の水分子の熱運動と比べると A 層では100万分の一、B 層でも1,000 分の一も運動が遅くなっている。タンパク質を構成する個々のアミノ酸分子のまわりの水分子の運動は純水の三分の二くらいなのでタンパク質になると水分子の運動が質的に変わるといえる。これはタンパク質の表面に解離基や極性基が多く、これらにまわりの水分子が静電的な力あるいは水素結合で捉えられているためと考えられている⁽¹⁾。本研究においてタンパク質溶液に食塩を添加した場合、Na イオンは A 層、B 層の外側のフリーの水の層にあると考えられ、このフリーの部分の物性が変化することで Na イオンの移動速度も変化すると考えられる。

そこで本研究では水と Na イオンは同一挙動にとるという仮説をたて、タンパク質の立体構造を壊したり、タンパク質溶液の物性を変えることで Na イオンの溶出がどのように変化するかについて検討した。タンパク質は酵素などによる分解を受けて、フリーのカルボキシル基のような結合部位が増加するほど低分子物質との結合が増加する可能性が高くな

る。本実験においてはタンパク質の立体構造を破壊する手段として酵素分解を行い、さらに最小単位にまで分解されたものとしてタンパク質を構成するアミノ酸混合物を調製した。またタンパク質溶液の物性を変える手段として凝固剤を加えて粘性を高めたゾルの調製を行った。

2. 実験方法

1) 試料

分離大豆タンパク質（商品名 フジプロ、不二製油）、豆乳（豆腐店より購入）を大豆タンパク質試料とした。豆乳のタンパク質濃度を測定したところ 5%であったので、分離大豆タンパク質 5%溶液と豆乳に対して NaCl（和光、試薬特級）を 0.5～1.0%添加した。

2) 大豆タンパク質酵素分解物の調製

分離大豆タンパク質 5%溶液に 0.3%グルコノデルタラクトン（和光、試薬特級、以下 GDL とする）と NaCl を加え、均一にするために 10,000 rpm で 5 分間ホモジナイズした。パパイン（和光、生化学用）をタンパク質濃度に対して 1%添加し、さらに L-システイン（和光）を SH 基の活性化のために溶液に対して 100 mM 添加し、37°C でインキュベートした。0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 時間後に一定量採取し、これにトリクロロ酢酸（関東化学、試薬特級）を溶液中の最終濃度が 5%になるように添加し、ミキサーで攪拌した。これを冷蔵庫で 1 時間放置後 15,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上清を採取して Bradford 法でタンパク質の定量を行った。同様の方法で上清のタンパク質濃度を経時的に測定した。5%トリクロロ酢酸溶液では分子量 2,000 以上のタンパク質が沈殿し、上清にはそれ以下に分解されたタンパク質が残るとされている。測定した上清のタンパク質濃度は 2 時間までは大きく増加し、その後ほぼ平衡に達するとみなせたので 2 時間を酵素分解時間とした。

3) 粘度の高い豆乳および豆乳組成アミノ酸混合物の調製

粘度の高い豆乳は NaCl を添加した豆乳を加熱し、80°C 到達時に 0.3% GDL を加え、ガラス棒で攪拌した後、氷水で冷却したものを試料とした。豆乳組成アミノ酸混合物は豆乳のタンパク質のアミノ酸組成を食品成分表の豆乳のアミノ酸パターン（下表）に従ってアミノ酸（味の素（株））20 種類を計量し、溶解しやすくするため 0.1 mol/HCl 溶液にいれ、0.1 ml/l の NaOH 溶液を HCl と同量加えて攪拌し、NaCl を加えて Na イオン濃度が 0.1 mol/l になるよう調整した。通常の豆乳のタンパク質濃度は 3.6%であり、また本実験で用いた豆腐製造用の豆乳のタンパク質濃度は 5%であるが、5%相当濃度でアミノ酸混合物を調製するとアミノ酸が非常にとけにくく、特にチロシン、アスパラギン、グルタミン酸が溶けにくかった。そこでアミノ酸混合溶液はタンパク質濃度で 1 及び 3%になるようにした。なお、Glx はグルタミンとグルタミン酸が 2:1 に、Asx はアスパラギンとアスパラギン酸が 2:1 になるように混合した。

豆乳のアミノ酸配合表（食品成分表，1997 参照）(2)

アミノ酸	mg/g タンパク質
イソロイシン	54
ロイシン	89
リジン	68
メチオニン	15
システイン	9
フェニルアラニン	57
チロシン	43
スレオニン	41
トリプトファン	15
バリン	55
ヒスチジン	29
アルギニン	81
アラニン	46
アスパラギン酸	80
アスパラギン酸一水和物	45
グルタミン	126
グルタミン酸	63
グリシン	45
プロリン	59
セリン	52

4) 測定

Na イオンの溶出速度

大豆タンパク質溶液 200 ml を透析チューブに入れ、脱イオン蒸留水 200 ml に浸漬し、経時的に外液を採取し、原子吸光分光光度計（島津、AA-660）により Na イオン濃度を測定した。

流動特性

大豆タンパク質溶液の流動特性をコーンプレート型回転粘度計（東機産業、RE550 型）により測定した。試料量は 1.1 ml、コーンロータは 1°34' × R24、測定レンジは H (high)、測定プログラムの回転数および測定時間を 0 rpm-60 sec、5 rpm-60 sec、10 rpm-50 sec、20 rpm-50 sec、50 rpm-40 sec、および 100 rpm-30 sec とし、流動曲線を求めた。試料のずりを与えないために先端をカットした 1 ml のプラスチックシリンジを用いて、粘度計にセットし、20°C で測定した。

流動特性の解析

流動曲線（ずり応力 - ずり速度）から非ニュートン粘性指数 μ と粘性係数 n を求めた。キャッソンプロット（S- D）からキャッソン降伏値 S_c を求めた。データ解析は流動解析ソフト（VA2000、東機産業）を用いた。

3. 結果および考察

1) 分離大豆タンパク質溶液からの Na イオンの溶出

分離大豆タンパク質溶液からの Na イオンの溶出について検討するにあたり、ゾルの状態を変えた 4 種類を試料として調製した。すなわち、分離大豆タンパク質 5%溶液、分離大豆タンパク質 5%溶液に 0.3%グルコノデルタラクトン (GDL) を加えて粘度を高めたもの、この粘度の高い状態の立体構造をくずした酵素分解物、タンパク質を最小単位までばらばらにしたものとして大豆タンパク質組成アミノ酸混合溶液の 4 種類である。

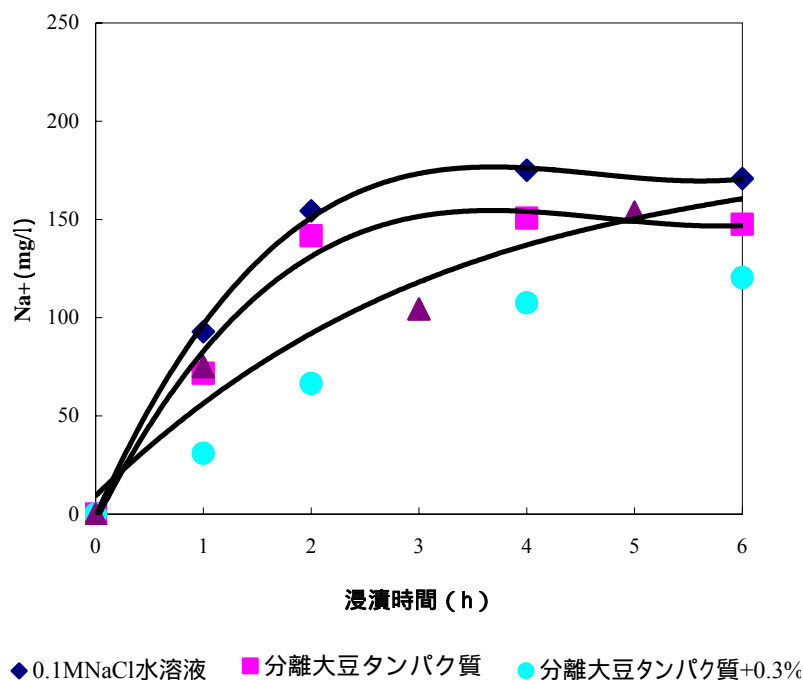


Fig. 1 分離大豆タンパク質ゾルからの Na イオンの溶出

Fig. 1 に食塩水溶液および分離大豆タンパク質ゾル 3 試料からの Na イオンの溶出量の結果を示した。0.1M NaCl 水溶液に比較して分離大豆タンパク質溶液は若干 Na イオンの溶出が遅れた。これを酵素分解したものはさらに Na イオンの溶出が遅れた。最も溶出が遅くなったのは分離大豆タンパク質に凝固剤を加えて粘度が高くなったものである。増加傾向についてみると 0.1M NaCl 水溶液や分離大豆タンパク質溶液では溶出が 2 時間付近でほぼ平衡に達しているが、酵素分解物や凝固剤を添加した試料は 6 時間後も増加がみられ、明らかに後者は前者より Na イオンの溶出が妨げられていた。例えば 4 時間後の値を見てみると、0.1M NaCl 水溶液を 100 とすると分離大豆タンパク質溶液で 89、酵素分解物で 81、凝固剤を加えたもので 61 となっている。このことから Na イオンの溶出速度にはタンパク質の分解の有無よりもタンパク質溶液の物性の方が大きく影響していることが考えられる。

次にタンパク質の組成アミノ酸混合物からの Na イオン溶出について検討した。豆乳

のアミノ酸組成混合物のため、ここでは比較として豆乳についても測定した。

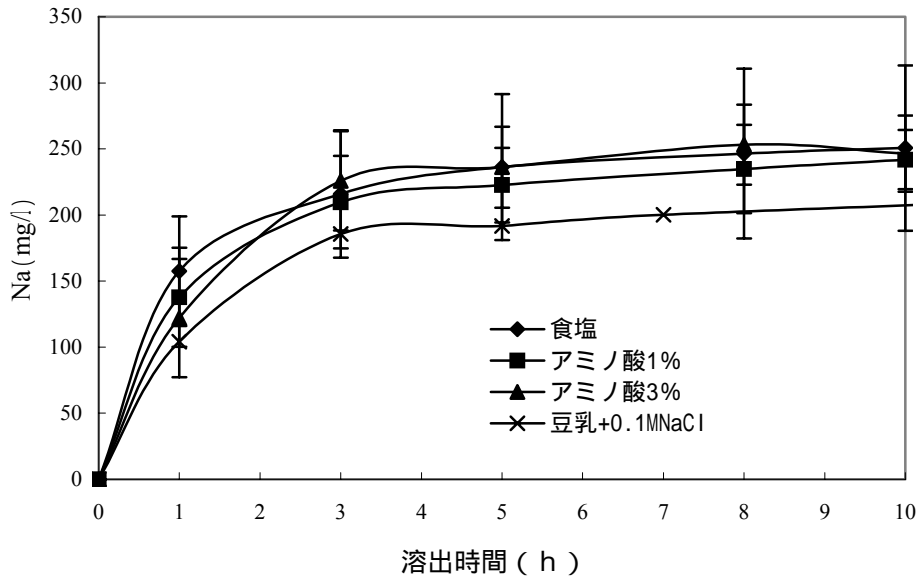


Fig. 2 豆乳及びその組成アミノ酸混合物溶液からの Na イオンの溶出

結果を Fig. 2 に示した。0.1M NaCl 水溶液と 1%および 3%タンパク質相当アミノ酸混合物 2 試料の間に差はみられずほぼ同様の溶出パターンを示した。これに対して豆乳はやや Na イオンの溶出が遅れており、例えば 4 時間後では 0.1M NaCl 水溶液およびアミノ酸混合物 2 試料を 100 とすると豆乳は 80 程度であった。このことからタンパク質の組成アミノ酸混合物中の Na イオンの移動にはアミノ酸の存在がほとんど影響せず、純水中と同様であるが、タンパク質および他成分を含む豆乳の溶液になると Na イオンの移動が遅くなることが示された。Fig. 1 では大豆タンパク質溶液に GDL を加えたものの酵素分解物の Na イオンの溶出が NaCl 水溶液の約 80%、また Fig. 2 では豆乳の Na イオンの溶出が NaCl 水溶液の約 80%、アミノ酸混合物では NaCl 水溶液とほぼ同等という結果が得られたことからタンパク質の分解の程度が Na イオンの移動しやすさに影響するのではなく、他の要因、すなわち物性が関与していることが示唆された。そこで次にこれらの大豆タンパク質ゾルの物性を測定した。

2) 大豆タンパク質溶液の物性

Fig. 1 に示した結果より食塩を添加したタンパク質溶液中の Na イオンの移動は NaCl 水溶液中より遅くなり、特に凝固剤を添加して粘度が高まったことで著しく遅くなった。このことから溶液の物性として粘性を測定することとした。

回転粘度計で粘性測定を行う場合、回転数をあげてずり速度 (D) を段階的に変え、それぞれのずり速度をかけたときのずり応力 (s) を測定してずり応力 ずり速度曲線 (s - D 曲線) を作図すると流動曲線が得られる。s および D の値を両対数でとると log s-log D の流動曲線となり、複雑な流動挙動を示す非ニュートン性流体の解析に適している。NaCl

水溶液はずり応力とずり速度が比例関係にあるニュートン流体であるが、溶液の粘度が高くなると比例関係がくずれ非ニュートン体となる。 Fig. 1 で Na イオンの溶出について検討した 4 種類の大豆タンパク質ゾルの流動特性を測定し、流動曲線を求めたところ、いずれもニュートン体でなく非ニュートン体であった。そこで得られた曲線をべき乗法則 ($s = \mu D^n$) で表される流動方程式に当てはめて非ニュートン粘性係数 μ (以下、粘性係数とする) と非ニュートン粘性指数 n (以下、粘性指数) を求めた。実際には粘度はあるずり速度に対応する曲線上の点を原点を結んだ直線の傾斜角のタンジェントがそのずり速度における粘度であり、傾斜角はずり速度が大きくなるほど小さくなり粘度が減少していく。このように非ニュートン粘度はずり速度によって変わるので粘度はそれを測定したときのずり速度における値という意味でみかけの粘度 η_a ということになる。従ってべき乗法則は次式のようになる。

$$\eta_a = \frac{s}{D} = \frac{\mu D^n}{D} = \mu D^{n-1}$$

両辺の対数をとると

$$\log \eta_a = \log \mu + (n-1) \log D$$

$\log \eta_a - \log D$ のグラフは $D = 1 \text{ s}^{-1}$ の縦軸上 $\eta_a = \mu$ の点を始点として $\log D$ 軸に対する傾斜が $(n-1)$ の直線となる。このようにずり速度の増加とともに粘度が減少するのはずり変形力の増大により構造破壊が進むからである。従って粘性指数 n が小さいほど流体の凝集構造が弱いことを示している。また粘性係数 μ はずり速度 D が 1 s^{-1} (本実験の場合は 0.26 rpm に相当) という非常に弱い回転を加えたときのみかけの粘度であり、まだ構造が破壊していないときの粘度という近似ができると考えられる。なお、ニュートン流体は粘性指数が 1 で単分子流動であるから構造破壊は起こらない。

溶液の物性 (この場合は流動性) を表す特性としてずり応力、ずり速度および粘度の他に降伏値 (または降伏応力) がある。降伏値は力を加えたとき流動し始める応力の限界値に相当する。本実験では分離大豆タンパク質ゾルとして立体構造を破壊したものから、凝固剤を加えて粘度を高めたものまで様々なゾルを試料としているので、これらの試料の物性として降伏値の測定も行った。さらに流動特性の一つとしてチクソトロピーの程度も測定した。チクソトロピーは液体にずり変形やずり速度を加えたときにおける構造破壊と回復の非平衡によって起こる現象である。一般に擬塑性液体はずり変形が加えられると構造破壊のために粘度が減少するが、構造破壊は瞬間的でずり変形がとり除かれるとただちに回復する。チクソトロピー性液体では時間に依存して破壊が進み、破壊された構造はすぐには回復しない。回転粘度計でずり速度 (D) を上げながらずり応力 (s) を測定し、最高ずり速度に達した後、ずり速度を下げながらずり応力を測定して $s - D$ 曲線を作成するとチクソトロピーでは構造破壊の回復に時間がかかり、上昇曲線と下降曲線とでは同じ傾向

をたどらずヒステリシスループを描く。擬塑性では構造破壊の回復が早いので上昇曲線と下降曲線は同一経路をとるのでこのヒステリシスループの面積の大きさがチクソトロピーの度合いを表すパラメータとなる。

表 4-1 大豆タンパク質ゾルの流動特性

試料	ヒステリシス ループ面積	μ 粘性係数	n 粘性指数	降伏値
分離大豆たんぱく質 5%	0.25	12.58	0.876	0.006
分離大豆たんぱく質 5%+0.1M NaCl	61.75	37.12	0.706	0.064
分離大豆たんぱく質 5% +0.1M NaCl+GDL 0.3%	544.4	19710	-0.253	13.63
豆乳 (たんぱく質濃度 5%)	-4.5	41.35	0.779	0.034
豆乳+0.1M NaCl	2.25	53.33	0.752	0.051
分離大豆たんぱく質 + 0.1M NaCl + GDL 0.3% + パパイン	178.6	2076	-0.063	2.536
豆乳+ 0.5% NaCl+GDL 0.3%	834.3	6678	0.025	9.019
豆乳+ 1% NaCl+GDL 0.3%	1248	4597	0.147	5.593

食塩添加または無添加の各大豆タンパク質ゾルの粘性係数、粘性指数、降伏値およびヒステリシスループの測定結果を表 4-1 に示した。まず大豆タンパク質ゾルの物性に及ぼす食塩添加の影響をみてみると、分離大豆タンパク質 5%溶液では食塩添加によって粘性係数が 13 から 37 へ上がり、粘性指数は 0.88 から 0.71 とやや下がり、降伏値は 0.006 から 0.064 と大きくなり、ヒステリシスループは 0.25 から 61.8 へと増加した。豆乳 (タンパク質濃度 5%) についても食塩添加によって粘性係数は 41.4 から 53.3 へと上がり、粘性指数は 0.78 から 0.75 へとわずかに下がり、降伏値は 0.034 から 0.051 へとやや増加し、ヒステリシスループは -4.5 から 2.3 へと増加した。いずれも食塩添加により大豆タンパク質溶液の粘性係数が上がり粘度が高くなること、粘性指数は下がりずり速度の変化に対する反応がやや緩やかになること、降伏値が上がり流動しはじめるときかかる力が大きくなること、ヒステリシスループが大きくなりチクソトロピーの度合いが大きくなる、すなわち構造破壊の回復に時間がかかるなどの傾向がみられることが示された。またいずれのパラメータにおいても豆乳より分離大豆タンパク質溶液の方が食塩の影響の程度が大きく、分離大豆タンパク質の方が食塩添加によってより大きく物性が変わることが示された。この理由として豆乳はタンパク質の他に脂質や糖質をそれぞれ 2-3%含んでおり、食塩添加の影響が分離大豆タンパク質ほど直接的ではないことが考えられる。

次に凝固剤の影響をみてみると、(分離大豆タンパク質 + 0.1M NaCl) に GDL を 0.3%添加することにより、粘性係数は 37 から 19,710 と著しく上がり、粘性指数は 0.71 から 0.25 と下がり、降伏値は 0.064 から 13.6 へと大きく増加し、ヒステリシスループも 62 から 544

と著しく大きくなった。(分離大豆タンパク質 + NaCl) への凝固剤の有無による違いは分離大豆タンパク質に NaCl を添加したときの各パラメータの変化と傾向は類似していたが、その程度においては凝固剤を加えたときの方が非常に著しい差がみられた。豆乳の場合も GDL 添加時の食塩濃度が同一ではないが近い値(無添加時 0.585%、添加時 0.5%)であることから、比較して凝固剤添加による影響をみると分離大豆タンパク質と類似した傾向がみられた。すなわち、GDL により粘性係数および降伏値が上がり、粘性指数が下がったが、その変化の程度は豆乳の場合の方が分離大豆タンパク質よりの小さかった。

次に食塩濃度の影響を(豆乳 + GDL 0.3%)に食塩を 0.5%および 1%添加したもので比較してみると、食塩濃度の増加とともに粘性係数は 6,678 から 4,597 へと下がり、粘性指数は 0.025 から 0.147 へとやや上がり、降伏値は 9.0 から 5.6 とわずかに下がり、ヒステリシスループは 834 から 1,248 へと大きく増加した。これら傾向は豆乳に食塩を添加したときと逆の傾向であり、豆乳に食塩を 0.1M(0.585%に相当)添加することによりやや粘度が上がり、さらに凝固剤を加えることで大きく粘度が上がったのが、食塩濃度を上げるによりやや粘度が下がったということになる。このことから食塩濃度によって豆乳の凝固剤による粘度増加の程度が異なり、同じ凝固剤濃度でも最大粘度をもたらすある食塩濃度があることが示唆された。以上の結果より、大豆タンパク質ゾルの物性に影響を及ぼす要因(食塩の有無、食塩濃度、凝固剤の有無)の中で最も影響が大きかったのは凝固剤であり、次に食塩濃度、次に食塩の有無ということが示された。

次に酵素分解物についてみてみると、(分離大豆タンパク質 + 0.1M 食塩 + GDL 3%)に酵素パピンを作用させてタンパク質の立体構造の一部が破壊されたものでは粘性係数が 19,710 から 2,076 と大きく下がり、粘性指数は 0.25 から 0.06 へと下がり、降伏値は 13.6 から 2.54 と小さくなり、ヒステリシスループは 544 から 179 と小さくなった。この酵素分解による粘度や降伏値の低下は凝固剤を添加したときの粘度の増加に比べると変化の程度が小さく、いったん凝固剤で粘度が大きく増加したものはタンパク質の分解によってもそれほど粘度の低下が顕著ではないといえる。

最後に前述した食塩添加分離大豆タンパク質ゾルからの Na イオンの溶出パターンの違いと回転粘度計による流動特性の違いとの関係を次のように考察した。Na イオンの溶出が最も速かったのは分離大豆タンパク質、ついで分離大豆タンパク質に凝固剤を加えたものを酵素分解した酵素分解物、最も遅かったのが分離大豆タンパク質に凝固剤を加えたものだった。これらの試料について粘性係数、降伏値、ヒステリシスループをみてみるといずれも Na イオンの溶出と逆の順に大きくなっており、(分離大豆タンパク質 + 凝固剤) > 酵素分解物 > 分離大豆タンパク質であった。これらのことから食塩添加分離大豆タンパク質ゾルの粘度が高くなるほど Na イオンの溶出が遅くなるといえる。すなわちタンパク質ゾル中の Na イオンの移動性にはゾルの物性、特に粘度が大きく影響していることが明らかであり、このことは口中で塩味の感じ方にも影響を及ぼしていると推察される。

要 約

分離大豆タンパク質ゾルの物性とこのゾルから Na イオン溶出との関係を検討した。分離大豆タンパク質ゾルとして凝固剤を加えて粘度を高めた試料、さらにこのタンパク質の立体構造をタンパク質分解酵素により壊した試料、組成アミノ酸混合物を調製した。Na イオンの溶出は分離大豆タンパク質 > 分離大豆タンパク質に凝固剤を加えたものを酵素分解した試料 > 分離大豆タンパク質に凝固剤を加えたものの順に早かった。コーンプレート型回転粘度計により物性を測定した結果、タンパク質ゾルの粘度が高くなるほど Na イオンの溶出が遅くなった。タンパク質に NaCl を加えるとタンパク質ゾルの粘度が高まった。豆乳に凝固剤を加えたものでは NaCl 濃度が高くなるほど粘度が高まった。これらの結果より、タンパク質ゾルに NaCl が添加されると粘度が高くなり、粘度が高くなるほど Na イオンの溶出が遅くなること、タンパク質の立体構造を壊すと粘度が低下し、Na イオンが溶出しやすくなることが示された。

文 献

- (1)上平恒：水とはなにか、講談社(1977)
- (2)松元文子、浜島教子：食品成分表、柴田書店(1997)

4.3 豆腐

香西みどり（お茶の水女子大学生生活科学部）

畑江 敬子（お茶の水女子大学人間文化研究科）

1. はじめに

4.2では大豆タンパク質ゾルの物性に及ぼす食塩の影響を検討し、食塩添加によりゾルの粘度が増し、Na イオンの溶出が遅れることを明らかにした。次に分離大豆タンパク質ゲルについて検討を行うこととし、予備実験により分離大豆タンパク質ゾルを加熱してゲルを調製したところ、ゲル化が不均一に起こり、いわゆる豆腐様のものが得られなかった。そこで豆乳に凝固剤を加えて加熱凝固させて豆腐を調製し、食塩の有無による物性の違いおよび食塩濃度の影響を検討した。

豆腐の凝固には、豆乳の加熱温度、豆乳および固形分量、pH、凝固剤の種類や濃度、添加方法、凝固温度と時間が複雑に関係している⁽¹⁻⁷⁾。凝固温度を上げると、硬さが増し、添加後の攪拌速度を上げて、硬さが増加するという報告がある⁽⁷⁾。豆腐の質は凝固剤の種類によって大きく影響を受け⁽⁵⁾、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、グルコノデルタラクトンなどが凝固剤として利用されている。CaCl₂ や MgCl₂ で作った豆腐はきめが粗く、ざらざらしていて硬い。一方で、硫酸マグネシウムや GDL で作ったものは滑らかで、やわらかく、均質である⁽⁶⁾。本実験では凝固剤として GDL を使用し、GDL 濃度および加熱条件を変えて豆腐を調製した。

2. 実験方法

1) 試料調製

豆腐店より実験当日豆乳を購入した。豆乳 150 ml に NaCl を 0.5~1.0%、GDL 0.3%を加え、スターラーで攪拌(200 rpm、3 分間)後、豆腐型に流し入れ、ラップを被せて恒温槽で 60°C、30 分間、80°C で 1 または 2 時間加熱した。加熱終了後、20°C の恒温室で 1 時間、5°C の低温室で一晩(14~17 時間)放置した。測定前に 20°C の恒温室で 2 時間放置し、豆腐を一定温度にした後物性測定を行った。

2) 物性測定

豆腐を直径 30 mm、高さ 10 mm の円柱に成型し、クリープメーター(山電、RE-3305)により破断応力、破断歪、破断エネルギーを測定した。測定条件は荷重センサー、2 kgf、速度は 1 mm/s で圧縮率は 99%とした。測定は 20°C で行った。

3) Na イオンの溶出

NaCl 添加豆腐を直径 40 mm、高さ 10 mm の円柱に成型し、ステンレス製の籠に入れ、脱イオン蒸留水 800 ml に浸漬し、Na イオン濃度を経時的に測定した。

4) 離水率の測定

豆腐を直径 20 mm、高さ 10 mm の円柱に成型し、豆腐の重量を測定した。遠沈管に豆腐を入れ、4°C で 200, 2,000, 20,000 g、15 分間の遠心分離を行った。離水液をピペットで吸い取り、重量を測定し、以下の式より離水率を求めた。

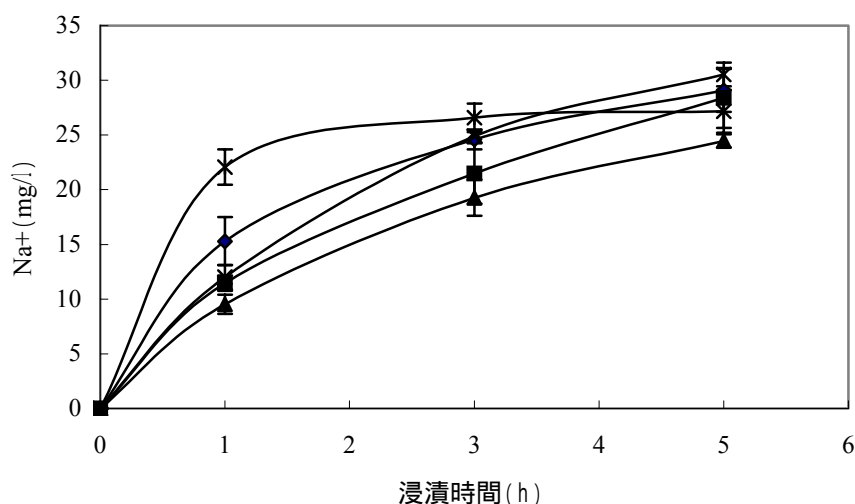
$$\text{離水率 (\%)} = (\text{離水量(g)} / \text{豆腐重量(g)}) \times 100$$

3. 結果および考察

3.1 豆腐からの Na イオンの溶出

凝固剤の濃度による Na イオンの溶出の違い

豆腐を調製する際に凝固剤を添加するが、その添加濃度によって物性が異なる。このことが NaCl を 0.1M 添加した豆腐からの Na イオンの溶出にどのように影響するかについて検討するために凝固剤を 0.5, 1.0, 1.25, 1.5% とかえて NaCl 添加豆腐を調製し、0.1M NaCl 水溶液と比較するためにチューブにいれて外液（脱イオン蒸留水）への Na イオンの溶出量を測定した。



0.1 M NaCl 水溶液 GDL 0.5% 豆腐 GDL 1% 豆腐 GDL 1.25% 豆腐
× GDL 1.5% 豆腐 豆腐には NaCl が 0.1M 添加されている。外液を脱イオン蒸留水として経時的に外液を採取して Na⁺濃度を測定

Fig.4-3-1 凝固剤の濃度の違いによる Na イオン溶出速度の違い

Fig.4-3-1 に示したように、0.1M NaCl 水溶液に比べて浸漬 1 時間では明らかに豆腐の方が Na イオン溶出の方が遅くなったが、凝固剤の濃度による違いについては有意差がみれなかった。浸漬 3 時間になると GDL 濃度 1% と 1.25% では 0.1M NaCl 水溶液に比べて遅くなったが、0.5% と 1.5% では有意差がみられなくなった。浸漬 5 時間になる 0.1M NaCl 水溶液も NaCl 添加豆腐も有意差がなくなった。このことから NaCl を添加した豆腐はいずれもゲルであり、ゲルになると浸漬の初期段階では凝固剤の濃度によらず 0.1M

NaCl 水溶液より Na イオンの溶出が遅れるが、時間とともにほぼ同程度溶出するといえる。本実験で用いた凝固剤は GDL であり、GDL は加熱中にラクトン環が壊れてグルコン酸となり、豆乳の pH を徐々に低下させるので酸凝固し、保水力のあるゲルを形成するといわれている。また豆乳を加熱すると豆乳中のタンパク質分子の緊密な構造が崩れて反応基が露出し、活性化して分子間結合が進行し、ゲル化には S - S 結合、水素結合、疎水的相互作用なども関与し、水分子は大豆タンパク質がゲル化する際にトラップされると考えられる。この水は自由水であるからゲル化により多少移動性は遅くなるが、長い浸漬時間の後には NaCl 添加豆腐と NaCl 水溶液との間に Na イオン溶出量の差がみられなくなると考えられる。

チューブの有無による Na イオンの溶出の違い

次に豆腐をチューブにいれた場合と入れない場合とで Na イオンの溶出にどのような違いがあるかについて検討した。Fig.4-3-2 に結果を示した。

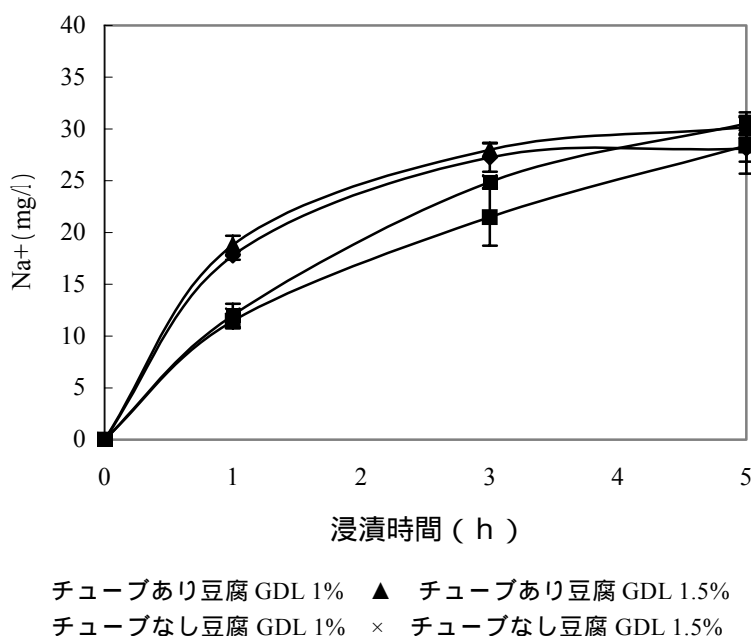


Fig.4-3-2 透析チューブを用いた時と用いない時の Na イオン溶出比較

GDL 濃度 (1%および 1.5%) によらずチューブに入れた豆腐の方が浸漬初期では Na イオンの溶出が遅くなり、浸漬時間とともにチューブの有無による違いはなくなった。このことからチューブのような物理的障壁があると Na イオンの溶出は遅れるが、Na イオンそのものは拘束されていないので時間がたてば障壁のない場合と同程度の溶出が起こるということがいえる。

3.2. 豆腐の物性

3.2.1 食塩の有無による物性の違い

Fig.4-3-3 に GDL 0.5%と 1%の豆腐にそれぞれ 0.1M NaCl を添加し、80°C で 1 時間加熱したものと NaCl 無添加のものとの物性の違いを示した。

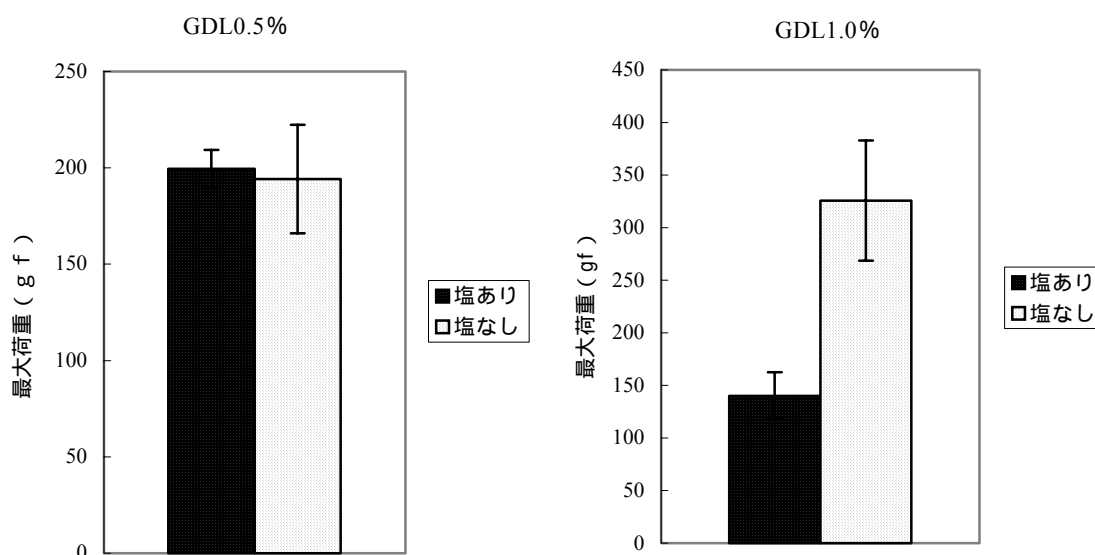


Fig.4-3-3 食塩添加の有無による豆腐の最大荷重比較

図に示したように最大荷重は GDL 0.5%では NaCl の有無によらずほぼ同程度であった。これに対して GDL 1%においては NaCl の添加により最大荷重が有意に低下し、やわらかい豆腐となった。GDL 濃度により食塩の有無による物性の違いが異なったことから、ある程度豆腐が硬い場合は NaCl の存在によりやわらかくなるが、やわらかい豆腐の場合はその影響が明瞭でないことが考えられる。そこで次に GDL 濃度が異なる各豆腐の物性を測定した。

3.2.2 凝固剤の濃度による物性の違い

Fig.4-3-4 に GDL を 0.5, 1.0, 1.25 および 1.5%添加した豆腐の破断荷重と破断エネルギーの測定結果を示した。破断荷重は GDL 0.5%のときはもっとも低い値を示したが、1%以上においてはほぼ同程度であった。一方、破断エネルギーは GDL の添加量の増加とともに増加する傾向がみられた。このことから豆腐の物性はいったんゲルになったあとの破断荷重に GDL の増加に伴う大きな変化がみられない場合でも、破断エネルギーが増加するなど物性全体としては強度の高い方に変化していることが示された。

適切な凝固剤の濃度は凝固剤の種類だけでなく⁽¹³⁾⁽⁵⁾⁽²⁾⁽¹¹⁾、攪拌スピード⁽⁹⁾⁽¹¹⁾、豆腐の種類⁽²⁾、そして攪拌時間やブレードのサイズ、大豆の種類に影響を受ける。また、Nong SUN らは種々の大豆を用いて、凝固剤として 0.01 N~0.06 N の CaSO₄ を使い、豆腐の硬さと破砕性を調べた。硬さ、破砕性ともに CaSO₄ が 0.05 N において値が最大になり、0.06 N で減少する傾向が見られた⁽¹⁴⁾。このことから、凝固剤が増加するほど硬さや破砕性が増

加するというのではなく、これらが最大になる凝固剤濃度は大豆の種類や豆腐の加工条件によって異なり、その要因は凝固の複雑なメカニズムが関係していると考えられる。

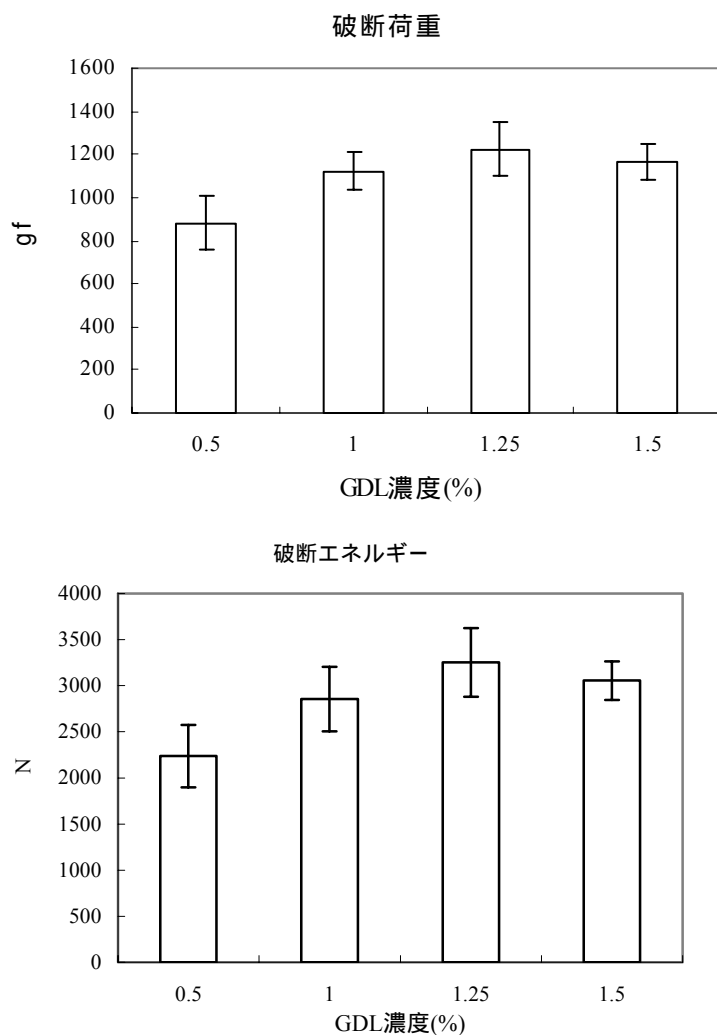


Fig4-3-4 GDL 濃度を変化させた時の豆腐の物性変化

3.2.3 食塩の濃度および加熱条件による物性の違い

Fig.4-3-5 に GDL 濃度一定で添加する NaCl を 0.5%および 1%、豆腐調製の際の加熱条件を 60°C、30 分間および 80°C、2 時間とした 4 種類の豆腐の物性結果を示した。NaCl 濃度が同じ場合は 60°C、30 分間加熱より 80°C、2 時間加熱の方が破断応力、破断エネルギーが大きくなったが、破断歪に有意な差はみられなかった。一方、加熱条件が同じ場合は NaCl 濃度が 0.5%よりも 1%の方が破断応力、破断エネルギーが小さくなった。この NaCl 濃度が 0.5%から 1%に増加すると豆腐がやわらかくなるという結果は前述の食塩の添加によりやわらかくなった結果と一致する。

これまで凝固温度、攪拌スピード、凝固剤濃度が増加すると、豆腐の硬さは増し、収率は減少する⁽⁸⁾⁽⁷⁾⁽⁴⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ことは報告されているが、豆腐調製時に添加した NaCl 濃度による豆腐の物性の違いについては報告がほとんどない。加熱条件が同じ場合は NaCl の

濃度が 0.5%より 1%の方が柔らかい豆腐となったのは NaCl の増加に伴う豆乳のゲル化の機構に由来するものと考えられる。

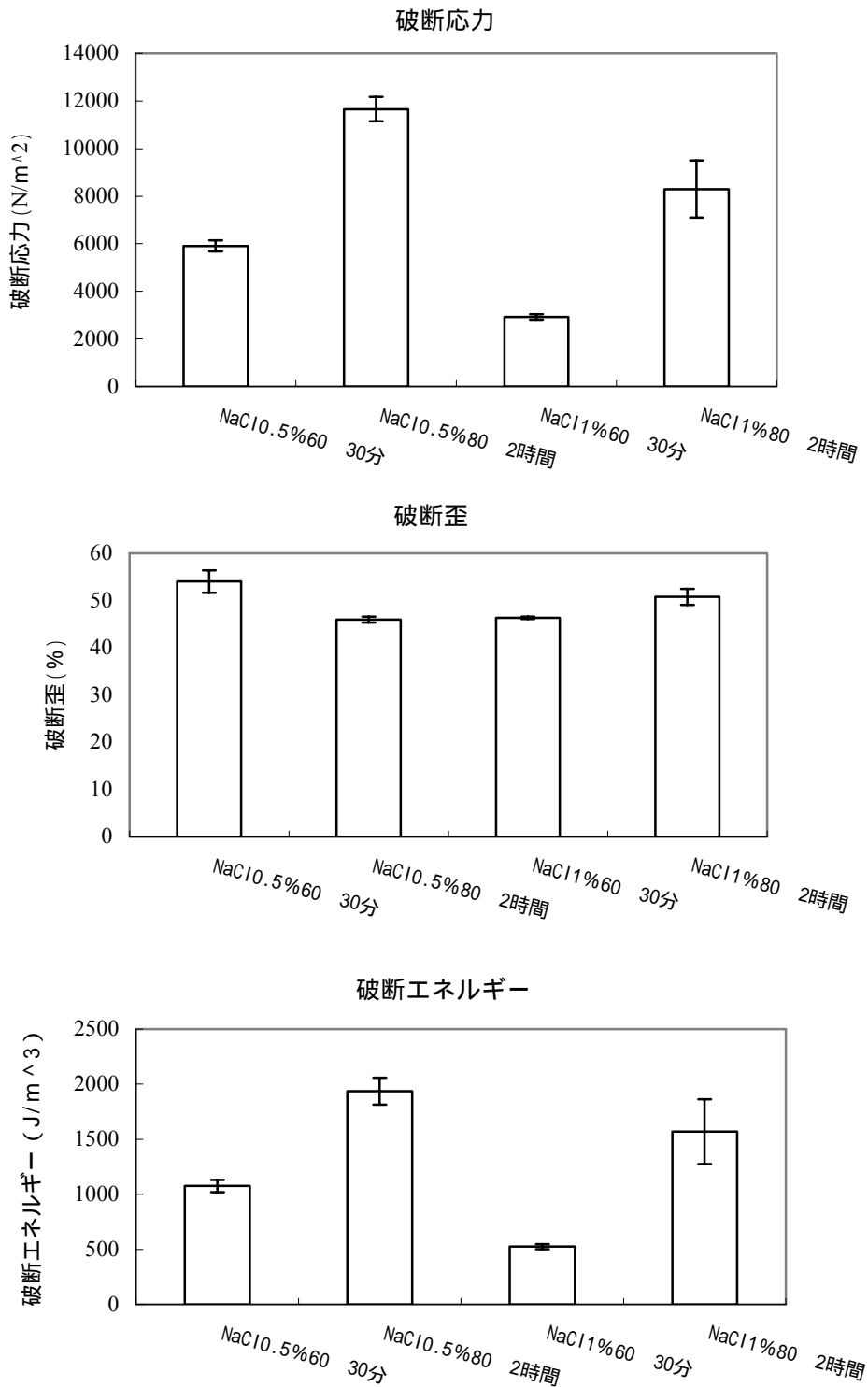


Fig.4-3-5 加熱条件を変えた時の豆腐の物性変化

3.3 離水率

最後に豆腐の離水率の測定を NaCl 濃度と加熱条件をかえた 4 種類の試料について行った。Fig.4-3-6 に離水率の結果を示した。

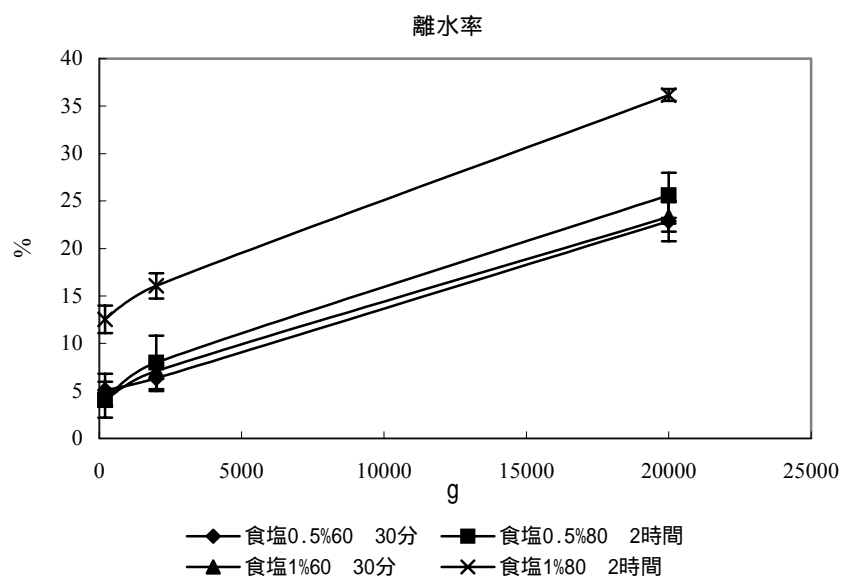


Fig . 4-3-6 加熱条件を変化させた時の離水率の変化

本実験で行った離水率の測定は遠心分離法によるものであり、豆腐を咀嚼時に分離してくる水の量とは必ずしも一致するものではないが、同一遠心分離条件では物性が異なるもの同士の離水率の比較ができる。Fig.4-3-6 に示したように同じ NaCl 濃度では 80°C、2 時間加熱の方が、また同じ加熱条件では NaCl 濃度が高いほど離水率が高くなった。

この理由としては加熱条件の強い方がゲルからの離水がすすみ、食塩がさらにそれを促進することが考えられる。Nong S.らは、CaSO₄を凝固剤として使用し、その濃度を変化させて豆腐の収率を測定した。凝固剤濃度と収率の間には負の相関が見られ、この要因として、凝固剤濃度をあげると豆腐中のたんぱく質のマトリックスがより緻密になり、このことが豆腐の離液を増加させ、ホエーの増加をもたらしているからであると述べている⁽¹⁴⁾。このように豆腐の物性と離水には複雑な関係が存在することが考えられる。

以上、豆腐の物性に及ぼす食塩の影響は加熱条件が同じ場合は食塩濃度が増加すると軟らかくなるが、加熱条件が異なると食塩濃度の影響よりも加熱条件の影響の方が物性に大きく影響すると考えられた。

要約

タンパク質濃度 5%の豆乳に NaCl を 0.5-1.0%、グルコノデルタラクトン (GDL) を 0.3% 加え、60°C、30min および 80°C、2h の 2 条件で加熱し物性の異なる豆腐を調製した。NaCl 添加豆腐からの Na イオンの溶出を測定した結果、1-3 時間では NaCl 水溶液より遅れたが、その後は有意差が見られなかった。豆腐をチューブにいれるといれないものより浸漬初期

の Na イオンの溶出が遅れたが、時間とともに有意差がなくなった。GDL 濃度により豆腐の物性に及ぼす NaCl の影響が異なり、GDL 濃度が高いときには NaCl により軟らかくなり、低いときは NaCl の影響が明瞭ではなかった。GDL 濃度一定条件下では、NaCl 濃度が同じ場合は加熱条件の強い方が硬く、加熱条件が同じ場合は NaCl 濃度が低い方が硬くなった。以上の結果より、豆腐の物性に及ぼす食塩の影響は加熱条件が同じ場合は食塩濃度が増加すると軟らかくなるが、加熱条件が異なると食塩濃度よりも加熱条件の影響の方が物性に大きくすると考えられた。

文 献

- (1) Schroder, D.J., Elliot, J.I. and Jackson, H. 1973. Nutritional studies on soybean curd produced by calcium sulfate precipitation of soybean milk. *J. Food Sci.* 38:1091.
- (2) Slurtleff, W. and Aoyagi, A. (1990) *Tofu and soymilk Production: The Book of Tofu, Vol. 2.* Soyfoods Center, Lafayette, CA
- (3) Cai, T. D. and Chanf, K.C. (1997) Dry tofu characteristics affected by soymilk solid content and coagulation time. *Journal of Food Quality* 20, 391-402
- (4) Wang, H.L. and Hesseltine, C. W. 1982. Coagulation conditions in tofu processing. *Process biochem.* 17:7-12
- (5) Tsai, S.J., Lan, C.Y., Kao, C.S., and Chen, S.C. 1981 Studies on the yield and quality characteristics of tofu. *J. Food Sci.* 46:1734-1737, 1740
- (6) deMan, J.M., deMan, L., and Gupta, S. 1986 Texture and microstructure of soybean curd (tofu) as affected by different coagulants. *Food Microstructure* 5 : 83-89
- (7) Saio, K. 1979. Tofu relationship between texture and fine structure. *Cereal Foods World.* 24: 342-354
- (8) Watanabe, T., Fukamachi, E., Nakayama, O., Teramachi, Y., Abe, K., Seruga, S. and Miyanaga, S. (1964) Research into the standardization of the tofu making process. *National Food Institute reports (Japan), Parts 1-3*
- (9) Beddows, C.G. and Wong, J. (1987c) Optimization of yield and properties of silken tofu from soybean. . Coagulant concentration, mixing and filtration pressure. *International Journal of Food Science and Technology* 22, 29-34
- (10) Sun, N. and Breene, W.M. (1991) Calcium sulfate concentration influence on yield and quality of tofu from five soybean varieties. *Journal of Food Science* 56, 1604-1607
- (11) Hou, H. J., Chang, K. C. and Shih, M. C. (1997) Yield and textural properties of soft tofu as affected by coagulation method. *Journal of Food Science* 62, 824-827
- (12) Hsu, K.C. 1978. "Food Industry." 5th ed. Hsu's Foundation. Taipei. Taiwan.

- (13) Lu, J. Y., Carter, E. and Chung, R. A.(1980) Use of calcium salts for soybean curds preparation. Journal of Food Science 45, 32-34
- (14) Nong S.and William m.B. (1991) Calcium Sulfate Conventration Influence on yield nd quality tohu from five soybean varieties journal of food science 56, 1604-1607

4.4 卵白

食塩が希釈卵液のゾル・ゲル物性及び塩味強度に及ぼす影響

～ 食塩に付随する塩類について～

市川朝子(大妻女子大学家政学部食物学科)

下村道子(大妻女子大学家政学部食物学科)

1. 研究目的

タンパク質を主成分とする食品の調理は、適度な加熱をすることによって、タンパク質の凝固が起こり、それに伴う性状の変化と新しい食味の形成がなされる。鶏卵はタンパク質を主成分とし、成分組成の異なる卵白と卵黄がゾル状態で存在するので、幅広く調理に利用される。ゾル状の卵液にだし汁や牛乳など種々の液体を加えた希釈卵液ゾルは加熱することで容易に舌触りの滑らかなゲルになる特性をもつ。また、タンパク質の熱凝固性には、加える塩が影響し、それはイオンの原子価が関係している¹⁾²⁾といわれる。しかし天然の食品を対象とするときには単純な塩のほかにタンパク質や他の成分も含まれるので、それらとの相互作用³⁾も影響する。一般的に塩味として幅広く用いられている塩類は、純度の高い塩化ナトリウムであるが、最近では自然塩として塩化カルシウムや塩化マグネシウムを微量に含む食塩も販売されており、これらが調理におけるタンパク質の熱凝固性あるいは、色、硬さ、テクスチャーに影響を及ぼすことが報じられている。本研究は、卵豆腐や茶碗蒸しなど、鶏卵に塩味を加える調理を想定し、希釈卵液ゲルの味と物性に及ぼす塩類、すなわち塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、塩化マグネシウム(MgCl₂)、塩化カルシウム(CaCl₂) (各塩類溶液を希釈卵液に加え、或いはNaClの一部を他の塩化物に代替した)の影響を検討することとした。この希釈卵液ゲルにおいて卵タンパク質とNaClおよび他の塩類とがどのような機構のもとにゲルを形成し、またゲルの物性と塩味強度にどのように関与しているか解明することを目的とする。

塩類を添加する希釈卵白液の調製方法は、第一段階として、塩類の脱イオン水溶液に溶解した卵白ゾルを加熱によりゲル化し、物性を比較した。その結果、1価の塩類、2価の塩類同士のなかで、物性に違いがみられた。

平成15年度に行った塩類を添加した希釈卵白ゲルの物性測定の結果⁴⁾⁵⁾から、2価の塩類(MgCl₂、CaCl₂)添加ゲルは、1価の塩類(NaCl、KCl)添加ゲルに比べ、硬さにおいて顕著に高い値を示し、ゲルからの放置に伴う離漿水量も多かった。この原因として、CaはMgに比べてイオン化傾向が高いため、より緻密なイオンの相互作用によりゲルが形成されたものと推察した。タンパク質を主とするゾルのゲル化にはカルボン酸基の解離に関するpHの影響が大きいこと⁶⁾も推察される。4種類の塩類を添加した希釈卵白ゾルの

pH を測定したところ、各々の塩類添加により試料間に値の差が認められた。そこで第二段階としては NaCl の他、KCl、MgCl₂、CaCl₂ を加えた卵白ゾルをいずれも一定の pH に調整後ゲル化し、それらの物性について検討した。

2. 研究方法

2.1 試料

鶏卵は指定した小売店(千代田区)から産地・産卵日が明記してある新鮮卵を実験当日に購入し、使用した。

用いた卵液は、卵白ゾル溶液であり、各々の pH は、9.07~9.45 であった。無機塩類は、NaCl の他、KCl、MgCl₂・6H₂O、CaCl₂・2H₂O の 4 種類でいずれも試薬特級を用いた。

2.2 測定試料の調製

希釈卵液中の単一塩類の添加濃度は 0.4、0.8、1.2% とした。また、0.8% NaCl 濃度の場合に他の塩類を NaCl の 0.5 から 20% 量代替した混合塩も用いた。

希釈卵液ゲルの調製方法は次の通りである。

卵液は攪拌し、35 メッシュのステンレス製篩を 2 回通し、塩溶液添加後さらに 1 回通し、60 g ずつ内側をフッ素加工したプリン型に分取した。ラップフィルムで上部を覆い、90 ± 1 °C のウォーターバスで 20 分間加熱した。流水中で冷却後、4°C の冷蔵庫に 24 時間保存後、測定に用いた。

Table 1 pH values of dil. egg white sols with various salts added

salt	Concentration (%)		
	0.4	0.8	1.2
NaCl	9.33	9.25	9.29
KCl	9.41	9.32	9.32
MgCl ₂	8.60	8.64	8.52
CaCl ₂	8.13	7.55	7.44

Table 1 に示したように、4 種類の塩類を添加したゾルの中で、CaCl₂ 添加ゾルの pH が最も低い値となった。そこで第二段階の試料調製では、全てのゾルの pH を 2 N 塩酸を用いて、pH 7.40 ± 0.02 に調整した。

2.3 オボアルブミンの精製方法

卵白(A ml)を 500 rpm 程度の低速度のブレンダーで約 1 分間攪拌後 35 メッシュの篩を通し、A と同容量の硫酸アンモニウム飽和液を加えて低温下で約 30 分間攪拌した。1 夜低温下で放置後、6,000 rpm・15 分間の低温遠心分離で得られた上澄液に 0.2 N 硫酸を滴下し、pH 4.6 ~ 4.8 に調整した。これに硫酸アンモニウム飽和液を白濁が生じるまで加え 1 夜放置後、6,000 rpm・15 分間の低温遠心分離で得られる沈殿物に A と同量の脱イオン水を加えて濾過し、オボアルブミンの上澄液を得た。...

を透析チューブに入れ、多量の脱イオン水中で低温下(5°Cの冷蔵室)に攪拌放置し、3日間で5回脱イオン水を交換し、オボアルブミン透析液を得た。...

を限外濾過装置(分子量 20,000)に入れ、限外濾過処理液を精製オボアルブミン液とした。...

で得られた精製オボアルブミン液の濃度は、生化学用卵アルブミンを対照として 280 nm における吸光度から標準曲線を求めて算出した結果、12~15%の濃度であった。

2.4 測定項目

2.4.1 希釈卵液ゲルの物性

調製した各々のゲルの硬さはレオメーター(山電, RE - 33005)を用い測定した。測定は荷重 2 Kg、樹脂製円形プランジャー直径 30 mm、サンプル厚さ 20 mm、圧縮率 99%で、破断強度解析(破断応力、破断歪率、破断エネルギー)を行った。

2.4.2 希釈卵液ゲルの離漿量

1) 放置によるゲルからの離漿水量: 目皿を入れた直径 9 cm のロートにゲルを載せ、上部はラップフィルムで覆い、10、20、40、60 分間に滴下する液量を測定し離漿率を算出した。

2) 遠心分離法によるゲルからの離漿水量: 口径 1.8 cm、長さ 10 cm のフタ付き遠沈管に試料約 3 g を精秤した。試料を 200 G (1,210 rpm), 2,000 G (3,900 rpm)及び 10,000 G (8,600 rpm)で、各々3分間遠心分離後、離漿した液量を測定し、離漿率を算出した。

2.4.3 卵白・塩類混合系ゾルの FT・IR 分析

卵白及び精製オボアルブミンにその 1.5%量の各4種類の塩類を加えて攪拌した混合系ゾル、及びこのゾルを一定期間低温(5°Cの冷蔵庫内)下に保存後の FT・IR 分析を FT・IR7300〔日本分光工業〕を用いて透過型で行った。

2.4.4 卵白・塩混合系ゾルからゲルへの熱分析

卵白及び精製オボアルブミンにその 1.5%量の各4種類の塩類を加えて攪拌した混合系ゾル、及びこのゾルを一定期間低温(5°Cの冷蔵庫内)下に保存後のゾルの熱分析を示差走査熱量計(DSC) 220C・SSC/5200〔セイコー電子(株)製〕を用いて行った。温度条件は 40°C ~ 100°C 間を 1 分間に 10°C の昇温速度とした。

2.4.5 希釈卵白ゲルの組織観察

35%卵白ゲル(0.4、0.8%塩添加)をホルマリン固定し、ヘマトキシリン・エオジン染色した組織について、顕微鏡観察を行った。

2.4.6 官能検査の方法

官能検査は、各段階での次の3種の方法で行った。

1) 0.8% NaCl 添加ゲルを対照とし、NaCl の 10%量を他の塩類で代替した希釈卵白ゲルについて、塩味、硬さ、色、おいしさ、総合評価の 5 項目について順位法で行った。

パネルは大妻女子大学の教員及び学生である。

2) 1)と同様の試料ならびに項目について、評価法で行った。パネルは大妻女子大学職員及び学生 20 名である。

3) ゲル状食品の塩味強度についてプロジェクト研究に共通した方法に準じて、以下のとおり官能検査を行った。0.4%、0.8%、1.2%濃度になるよう NaCl 水溶液を添加した 35%卵白ゲルの塩味強度をプロビット法⁷⁾⁸⁾で行った。

その方法は次の通りである。

対照とする食塩水の濃度は、Table 2 のとおりに調整した。なお、5%代替ゲルの官能検査は、0.8%NaCl ゲルの場合と同濃度の塩溶液を対照として用いた。

Table 2 コントロールとして用いた NaCl の濃度：7 段階（プロビット法）

コントロールとして用いた NaCl 溶液の濃度	NaCl 濃度		
	0.4%の場合	0.8%の場合	1.2%の場合
コントロール 1	0.44	0.73	0.90
コントロール 2 (= コントロール 1 × 1.1)	0.48	0.80	0.99
コントロール 3 (= コントロール 2 × 1.1)	0.53	0.88	1.09
コントロール 4 (= コントロール 3 × 1.1)	0.58	0.97	1.20
コントロール 5 (= コントロール 4 × 1.1)	0.64	1.06	1.32
コントロール 6 (= コントロール 5 × 1.1)	0.70	1.17	1.45
コントロール 7 (= コントロール 6 × 1.1)	0.77	1.29	1.60

パネルに試料卵白ゲルと、比較するコントロール 1～7 の NaCl 溶液を提供する。卵白ゲルを味わい、次に NaCl 溶液をコントロール 1 から順次試飲し、ゲルの塩濃度と同じと判断した NaCl 溶液の番号を回答してもらう。各コントロールの人数を合計する。

低い塩濃度に該当する人数から順次加算して各々のレベルまでの人数を合計する。50%以上のパネルが卵白ゲルと同濃度としたコントロール NaCl 溶液の濃度をその NaCl 添加ゲルの塩濃度とみなす。

3. 研究結果及び考察

我々は以前に希釈全卵液(33%卵液)ゲルの物性について検討を行い⁴⁾、その結果から以下のことを明らかにしている。

ゲルの破断応力値は、単一の塩類を添加したときは MgCl₂ 添加ゲルが最も高い値を示し、NaCl と KCl 添加ゲルはほぼ同程度であった。CaCl₂ 添加ゲルは最も低い値で、塩濃度の上昇に伴う破断応力値の上昇率は低かった。また、ゲルからの離漿量の経時変化については、いずれの塩類添加ゲルも時間の経過と共に離漿量は増加した。そのなかで NaCl 添加ゲルからの離漿量は最も少なく、KCl、MgCl₂、CaCl₂ 添加ゲルの順に多くなった。実用的な応用として NaCl に他の塩類を併用添加したゲルの硬さについて行った破断応力値は NaCl 単独の

ゲルの値と比較すると、KCl の併用添加は対照とほぼ同程度の硬さであり、MgCl₂ は併用添加量の増加と共に値は高く、硬いゲルになった。しかし、CaCl₂ は併用添加量の増加に伴い値は低下した。以上の結果から、組成の異なる卵白、卵黄各々の熱凝固によるゲル化に塩類の種類と濃度がどのように関与しているかを明らかにしようとした。

3.1. 希釈卵白(33%及び50%卵白液)ゲルの物性について

3.1.1 破断応力値

33%卵白液はそのまま加熱しても熱凝固しない薄いタンパク質濃度である。50%卵白液は、加熱によりゲル化する濃度である。この2種類の卵白濃度で単一の塩類を添加したゲルの破断応力値の結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。

33%卵白液の加熱ゲルでは、塩濃度の上昇とともに0.4%添加までは明らかに、それ以上ではごく緩やかに破断応力値は上昇した。塩無添加では凝固しなかったが0.4%以上の添加で凝固がみられた。塩の種類ではNaClが最も値は低く、KClはNaClに比べやや高めの値となった。2価の塩類MgCl₂、CaCl₂の値は1価の塩類添加ゲルに比べ高い値となった。

50%卵白ゲルでは、NaCl、KCl添加ゲルの破断応力値は33%卵白ゲルに比べて全体に高くなり、2価のMgCl₂及びCaCl₂添加ゲルの破断応力値と大差がなくなった。一方、2価の塩類添加ゲルの値は33%、50%卵白ゲル間で大差はみられなかった。このことから、塩類無添加では加熱してもゲルを形成しない33%の低い卵白濃度のゾル中では塩類の影響が大きく現れ、2価の塩類では卵白濃度33%ですでに強い架橋構造が形成されていること、一方、塩類無添加でも加熱凝固する50%の高い卵白濃度のゾル中では、添加した塩類のゲル物性への影響は比較的小さく、1価の塩類添加では、卵白濃度と塩添加効果が併合されて値が高くなったものと推察した。33%、50%卵白ゲルいずれの卵白濃度のゲルについても2価の塩類でCaCl₂添加ゲルがMgCl₂添加ゲルより高い値となった原因を知るために、35%卵白濃度で塩類添加後のゾルでのpHの違いを調整した後、加熱した卵白ゲルの破断応力値の結果を Fig. 3 に示した。塩の種類では1価のNaCl、KCl添加ゲルの破断応力値はほぼ同様の傾向で、塩濃度を濃くするとごく緩やかに上昇する傾向を示した。2価のMgCl₂、CaCl₂添加ゲルの値は1価の塩類に比べ、明らかに高い値であり、しかも0.4%濃度ですでに高い値となり、塩濃度をさらに0.8~1.2%まで高くしても、その影響は比較的小さかった。またpHを調整した結果、2価のMg、Ca塩間の破断応力値にみられた違いはわずかとなった。このことは、希釈卵白ゾルを調製する段階でpHをコントロールしたことで、Ca²⁺がMg²⁺に比べイオン化傾向が高いこと、卵白タンパク質中のカルボン酸基の解離条件の違いが緩和されたこと等によるものと考えた。

以上の結果から、破断応力値はゾル状態でのpHの違いが、同イオン化数の塩類の種類の違い以上に大きく影響を及ぼしていることが明らかとなった。

3.1.2 破断歪率

卵白濃度 33%及び 50%の塩類添加ゲルの破断歪率の結果を各々Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。33%卵白ゲルの破断歪率は、添加した 1 価イオンの塩類に比べ 2 価の塩類を添加したゲルでは明らかに高い値を示した。特に CaCl_2 は塩類濃度の増加に伴って値は高くなり、1.2%塩添加ゲルで 60%という高い歪率値であった。このことは、先の破断応力値と併せて考察すると、2 価の塩類の添加によって、硬く緻密な内部構造の卵白ゲルが形成されたと考えられる。一方、50%卵白ゲルの破断歪率は、1 価の塩類(特に NaCl)添加ゲルは、塩濃度の増加に伴う値の増加はほとんどみられなかった。2 価の塩類(1.2%)添加ゲルは、塩濃度の増加に伴い破断歪率値の上昇がみられたが、 MgCl_2 と CaCl_2 の間にほとんど差はなかった。卵白濃度 50%の場合、2 価の塩類添加ゲルの破断歪率値が 50%以下と、33%卵白ゲルの場合に比べて低い値となったことを、破断応力値と併せて考察すると、50%卵白ゲルの場合には、加熱による卵白たんぱく質のゲル化の影響の方が添加した塩類の影響に比べ強く現れた形となったものと推察した。

また、35%卵白ゾルを pH 調整後にゲル化した試料についての破断歪率を Fig. 6 に示した。塩の種類については、1 価の塩類添加ゲルでは、pH 調整を行わなかったゲルと比べて 0.4%添加までは値が小さく、1.2%添加まではほぼ直線的に塩濃度に伴う値の上昇が示され、塩の種類の影響はほとんどみられなかった。また、2 価の塩類添加ゲルについては、pH 調整なしのゲルと同様に、0.4%塩添加ですでに高い破断歪率を示し、塩濃度の増加に伴う値の上昇はほとんどみられなかった。ゾルの pH を調整することで破断歪率そのものはむしろ 10%前後低くなった。さらに 2 価イオンの塩類の種類による影響はごくわずかとなった。

以上、破断歪率はゲルの変形破断に至るまでの圧縮による寸法変化(歪)の割合を示しているが、1 価の塩類では、塩濃度の増加とともに歪率が直線的に高くなっていることから、特に卵白濃度が低いとき、塩濃度がゲルの保形性に関与していることを示している。一方、2 価の塩類では、0.4%添加ですでに高い歪率値を示し、それ以上塩濃度を 0.8~1.2%と高くしても、この塩濃度の範囲では塩濃度の歪率値への依存性は小さいとみなされる。

3.1.3 破断エネルギー値

破断エネルギー値は形成されたゲルが破断に至るまでの全仕事量を示すものである。今回卵白ゲルの濃度及び pH 調整を行って破断物性を検討したところ、塩無添加では加熱凝固しない薄い卵白濃度において、ゲル化が塩添加に及ぼす影響をより明らかに捉えることができ、さらに pH 調整することで、タンパク質の加熱凝固条件を一定にすることができるとみなされた。そこで破断エネルギー値については、pH 調整した卵白濃度 35%ゲルの値を Fig. 7 に示した。

1 価の塩類添加ゲルは塩濃度の増加に伴い、緩やかではあるが値は上昇傾向を示した。一方、2 価の塩類添加ゲルは 0.4%塩類添加ですでに高い破断エネルギー値を示し、それ以上塩濃度を 0.8%から 1.2%まで高くしても顕著な影響はみられなかった。このことから、

2 価の塩類を添加した場合、0.4%濃度ですでに卵白タンパク質との間に緻密な架橋結合をもつゲルが形成してされているものと推察した。

以上の破断強度解析結果から、希釈卵白ゲルに及ぼす 1 価と 2 価の塩類の影響に関しては、ゲルを形成する段階において明らかに異なる反応が生じ、構造上の違いが生じていることが推測された。さらに、実際、加熱調理する場合にみられた、特に 2 価 (Mg 塩と Ca 塩間) の塩類間で破断強度に違いが認められた一因として、加熱前の加えた塩類によるゾルの pH の違いが影響していることが示された。今回の一連の実験条件に関しては、希釈卵白ゲルの物性に及ぼす pH の影響は、2 価の塩類間での違いより大きいことが明らかになった。また、1 価の塩類添加ゲルでは、卵タンパク質の熱凝固がゲル物性に大きく寄与しており、一方、2 価の塩類、特に CaCl₂ の場合は、33%卵白濃度ですでに強固な Ca²⁺による架橋結合が形成されており、卵白濃度を高くしても破断応力値への影響は少ないと推察した。そこで、低い卵白濃度(30~40%)間における塩類添加によるゲル物性への影響を比較することとした。

3.1.4 卵白濃度(31%~40%)の違いによるゲル物性への影響

卵白濃度を 31%~40% (塩添加濃度はいずれも 0.8%)まで変化させたときの異なる 4 種類の塩類添加による破断応力値及び破断歪率の結果を Fig. 8 及び Fig. 9 に示した。1 価の Na 塩、K 塩添加ゲルの破断応力値は 2 価の塩類添加ゲルに比べ全般に低い値であるが、卵白濃度 35%前後から値は緩やかに上昇する傾向がみられた。これに対して 2 価の Mg 塩、Ca 塩添加ゲルの値は、卵白濃度による影響が 1 価の塩のものとは異なり、いずれも卵白 33~35%前後で高い値であり、それ以上濃度が濃くなっても明らかな値の上昇はみられなかった。またゲルを破壊するまでに加わる力を表す破断歪率についても、破断応力値と同様の傾向がみられた(Fig. 9)。卵白濃度 40%は、塩類を添加しないと未だタンパク質の加熱凝固は生じない薄い濃度である。より低い卵白濃度下で、2 価の塩類添加はすでに架橋結合を伴う加熱凝固がしっかりと形成され、一方の 1 価の塩類では卵白の濃度 40%近くまで高くなるにつれて、タンパク質の加熱凝固が促進される、という違いを確認することができた。

3.1.5 ゲルからの離漿水量の経時的変化

1) 放置による離漿水量: 卵白濃度 33%、50%で塩類を添加したゲルの離漿水量の経時の変化を Fig. 10、11 に示した。1 価の塩類添加ゲルからの離漿水量は比較的少量ではあったが、0.4、0.8、1.2%と塩類の添加量の増加につれて増加する傾向を示した。2 価の塩類添加ゲルからの離漿水量は顕著に多かったが、添加塩の濃度による影響はほとんどみられず、0.4%の塩添加のゲルからの 60 分後の離漿水量ですでに 50%量と高い値であり、塩添加量が増加してもほとんど値に変化はみられなかった。また、50%卵白液の加熱ゲルからの離漿水量は、33%卵白液からの離漿水量に比べ低い値であることが、2 価の塩類添加ゲルの方で明らかになった。このように卵白濃度の違いがゲルからの水分の分離に影響していることが認められた。

2) 遠心法による離漿水量： プロジェクト研究としての条件調整ということで、pH 調整した 35% 卵白ゲル各々の塩類添加ゲルからの分離液量については、遠心分離による離漿水量として測定した。結果を Fig. 12 に示した。

塩類の種類では、2 価の塩類からの離漿水量は 1 価の塩類からの値に比べ、放置法の場合ほどではないが、明らかに高かった。また、1 価の塩同士、2 価の塩同士の間ではその差は小さかった。1 価の塩類を添加したゲルからの離漿水量は塩濃度が高くなるにしたがって多くなる傾向を示した。遠心力 200 G と 2,000 G での違いは、わずかであったが、10,000 G では、前二者の場合に比べて高い値となり、さらに塩の濃度による違いが顕著に示された。また、2 価の塩類添加ゲルからの離漿水量は、1 価の塩類添加の場合とは異なり、塩濃度 0.4% が最も高い値で、塩濃度が増加するにつれて値はやや低くなる傾向がみられた。遠心速度に関しては、高くなると離漿水量は明らかに増加した。

以上の結果から、1 価の塩類添加ゲルでは、塩濃度が 0.4% と低いときは水のイオン解離する割合が高く、ゲル形成への付着・吸着に寄与し、解離していない遊離の水は少ないので、離漿は抑えられる。一方、塩濃度が 1.2% と高く電荷量が多くなるとゲル中で水のイオン解離する割合が相対的に少なくなるために、遊離水の形でゲルからの離漿が多くなったものと推察した。また、2 価の塩類添加ゲルでは、もともと電荷量が多く水のイオン解離度は小さいために、遊離水としてゲルからの離漿が多く、塩濃度を 0.4 ~ 1.2% 範囲で増加させてもその影響は小さいものと推察した。ゲル中に存在する水のイオン解離度合いが異なることが、離漿水量に影響するものと考えられた。

3.1.6 卵白濃度(31~40%)の違いによる離漿水量の経時的変化

卵白濃度 31、35、40% で 0.8% 塩類添加ゲルからの結果を Fig. 13 に示した。塩の種類では、2 価の Mg、Ca からの離漿水量は、1 価の Na、K からの離漿水量に比べ顕著に高く、経過時間が長くなると離漿水量は増加した。また 1 価、2 価の塩類いずれも、卵白濃度が高くなると離漿水量は減少する傾向がみられた。このことは、卵白ゾルの中に存在する水は、タンパク質を加熱凝固させるとゲル化し、離漿しにくい水になっていることが推察された。

この離漿水量の結果から、添加した塩類の種類によって希釈卵白ゲルを構成している卵タンパク質 1 g 当たりに対してどのくらいの水を保持しうるかを算出し、保水量として比較した (Fig. 14)。1 価の塩類を添加したゲルの保水量はいずれも 20 ~ 30 倍であり、その保水量は経過時間が長くなるにつれて緩やかに低下した。卵白濃度が高くなるほど値は低くなり、濃度依存性が認められた。一方、2 価の塩類を添加したゲルの保水量は 10 分経過後に 10 ~ 20 倍で、60 分経過後は、卵白濃度に関わらず一定値に集約した。以上の結果から、1 価の塩類と 2 価の塩類では、卵白ゲル中での塩類とタンパク質の関わり方 (結合形態など) が明らかに異なることが考えられた。

3.2 タンパク質・塩混合系ゾルの熱分析

卵白ゲルの物性にみられた違いの原因を知るために、塩類添加卵白ゾルの熱分析を以下

のとおり行った。1.5%の塩添加卵白ゾル及び精製オボアルブミンゾルの DSC 分析を 40°C ~ 100°C / 10 min (昇温速度) 条件下で実施した。卵白ゾルの場合は、調製当日と 7 日保存後、精製オボアルブミンの場合は、調製当日と 14 日後の結果を比較した (それぞれの一例は Fig. 15 ~ 18)。吸熱曲線の形状及びピークトップ温度を、各一例の図の曲線上にその値を載せて表したが、各々の塩類を添加したゾルの分析結果から平均値を算出した全体の結果を Table 3 に示した。

卵白ゾルの場合：67 ~ 68°C 付近にオボトランスフェリンによる吸熱ピーク ピーク 1 と表す、81°C 付近にオボアルブミンによる吸熱ピーク ピーク 2 と表す がみられた⁹⁾。塩添加当日の DSC 分析結果 (Table 3) から、ピーク 1 は 2 価の塩を添加したゾルで卵白のみの対照に比べやや高温側、ピーク 2 は 1 価の塩を添加したゾルでやや高温側にシフトしている。この塩添加ゾルを冷蔵庫で 7 日間保存後の DSC 分析を当日の結果と比較すると、CaCl₂ 添加ゾルのピーク 1 は消失していた (Fig. 16)。ピーク 2 について 1 価の塩類を添加したゾルでのピークトップ温度がやや高温側にシフトする傾向は、添加当日の場合と同様であった。CaCl₂ 添加ゾルのピーク 2 は低温側にシフトしており、このことから CaCl₂ の添加は卵白ゾルのゲル化に及ぼす影響が 4 種類の塩類の中では大きいことが推察された。

精製オボアルブミンゾルの場合：精製オボアルブミンゾルのゲル化温度は、塩類を添加しない対照が 77.5°C と、卵白ゾルに比べ、低い温度となった。このことはいずれの塩類を添加したときも同様であり、食品中に存在する場合との違いが示された。また、1 価の塩類を添加したゾルのピークトップ温度は対照に比べ高温側にシフトしたが、2 価の塩添加では大差がみられなかった。14 日冷蔵庫に貯蔵後においても、1 価の塩類を添加したゾルのピークトップ温度は対照に比べて高温側にシフトする傾向がみられた。このことは、卵白ゾル中の塩類添加の傾向と同様であった。

以上の熱分析結果から、卵白中のオボアルブミンと精製オボアルブミンゾルの対する塩類添加の影響は同様であるが、精製オボアルブミンの方がゲル化は低温側で開始されること、オボトランスフェリンのゲル化には 2 価の塩類、特に CaCl₂ 添加が関わり、低温下 (冷蔵庫保存) においても経時的変化が伴うこと、1 価の塩類添加はオボアルブミンのゲル化を抑制する傾向にあること、などが明らかになった。

3.3 精製オボアルブミン・塩混合系ゾルの FT-IR 分析

卵白から精製したオボアルブミンゾルに 4 種類の 1.5% 塩類を添加したゾルの添加当日および 14 日間 4°C の冷蔵庫内で保存後の FT-IR 分析を行った。添加当日と 14 日間保存後の結果にほとんど違いはみられなかったため、14 日間保存後の結果を Fig. 18 に示した。対照の精製オボアルブミンゾルおよび、各々の塩類添加ゾルの吸収曲線結果から、1,650 cm⁻¹ 付近にはアミド の C=O による伸縮振動、1,540 ~ 1,550 cm⁻¹ 付近にはアミド の N-H による変角振動がみられたが、4 種類の塩類添加の違いによる影響はほとんど認められなかった。このことから 4 種類の塩類の添加およびそれらを低温下で 14 日間保存中において、

FT・IR 分析で確認される官能基間の顕著な変化は認められなかったといえる。

なお、分子構造（分子量）の変化に関連して、卵白ゾルの塩類添加による粘度の変化について、回転粘度計を用いて検討したが、顕著な影響は認められず、挙動を確認することはできなかった。

3.4 35%卵白ゲルの組織観察

0.4%及び0.8%塩類添加35%卵白ゲル(pH=7.40)をヘマトキシリン・エオジン染色して顕微鏡観察した結果を Fig. 19、Fig. 20 に示した。塩濃度が0.4%と薄い場合、添加した塩類の種類による影響は分かりにくいですが、1 価の塩類添加ゲルの方が組織はやや粗の状態、2 価の塩類添加ゲルの方が組織は緻密な状態にみられる。塩濃度を0.8%と濃くした場合、1 価と2 価の塩類添加の違いはより顕著に示されている。しかし、今回観察した希釈卵白ゲルはいずれもゾル段階で pH 調整を行ったこともあり、1 価同士、2 価同士の塩の種類による影響はほとんどみられなかった。

3.5 希釈卵白ゲルの塩味強度に関する官能検査

水に加えた塩化ナトリウムの塩味強度に比べて、希釈卵白ゲルに加えた塩化ナトリウムの塩味強度をどの程度に感じるかについて、官能検査を行った。

方法は0.4、0.8、及び1.2% NaCl 添加ゲルについて実験方法の項で示した（Table 2）食塩水を対照として、プロビット法で行った。対照食塩水に対するパネルの累計数を Fig. 21 に示した。各々の塩濃度の曲線結果から、カーブを比較すると A 曲線で示される0.4%塩濃度の傾斜が最も急勾配、0.8%、1.2%と塩濃度が濃くなるにつれ、なだらかになっている。このことは、0.4%と塩濃度が低いときは、対照食塩水の極限られた濃度範囲でほとんどのパネルがゲルの塩味を同一濃度と感じたことを示しており、1.2%と塩濃度が濃くなると、対照食塩水に対して幅広い濃度範囲でパネルはゲルの塩味を同一濃度と感じてしまっていることを示している。卵白中に含まれる Na⁺、Cl⁻イオン量を加算すると0.4、0.8、1.2% NaCl 添加ゲルの各々のゲル中の NaCl 濃度は、0.52、0.92、1.32%となる。この結果から各々の塩濃度における卵白ゲルの塩味効率を算出した結果は1.10、0.99、1.02 となった。このことから、希釈卵白ゲルが塩味効率に及ぼす影響については、今回の条件ではあまり大きいものとはいえなかった。味の感じ方としては、同一の塩濃度の場合、液状のものに比べ、形のあるゲル状物質の方が塩味についても感じにくいのではないかと、この想定に基づき官能検査を行ったが、結果的には卵白を用い、塩類を加えてゲル状を保持できるぎりぎりの硬さの塩味効率に関しては、硬さの影響は極めて小さかったといえる。

4. 今後の課題

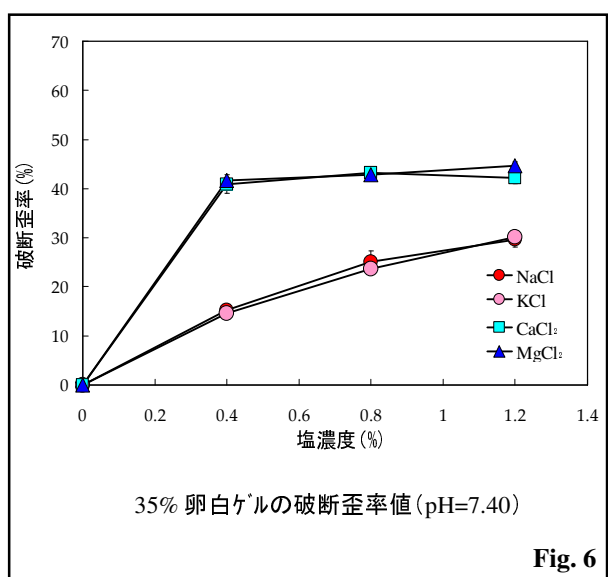
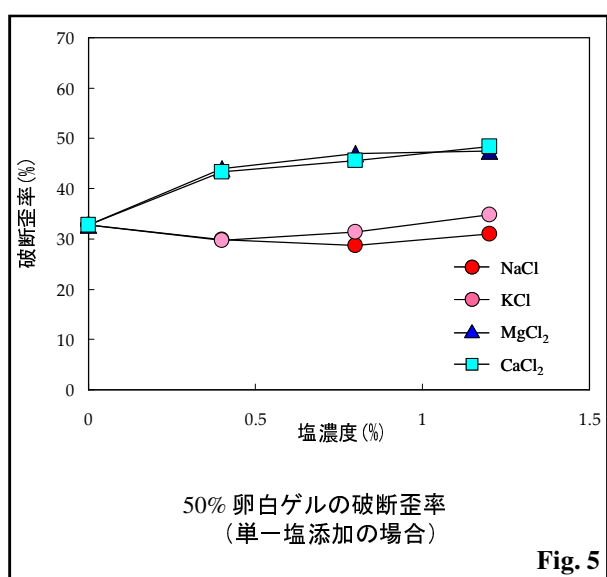
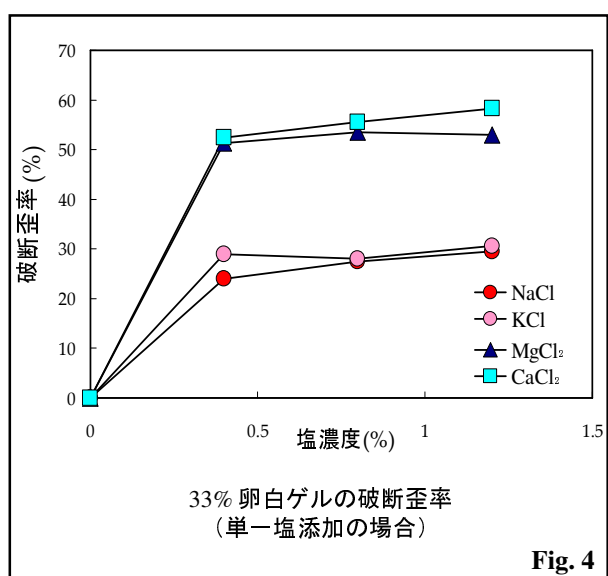
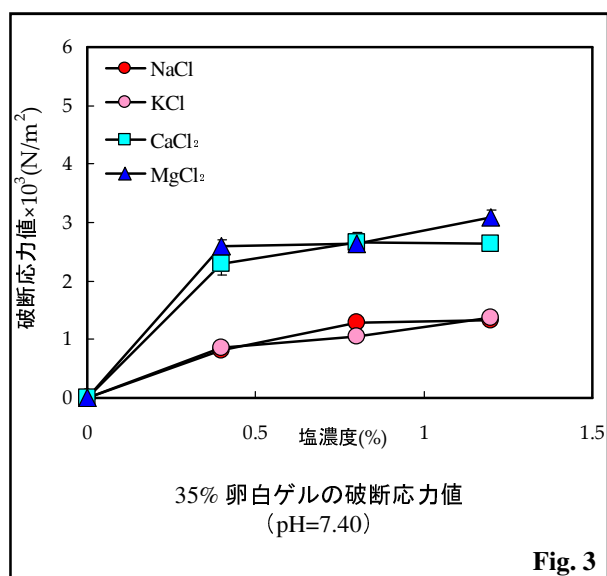
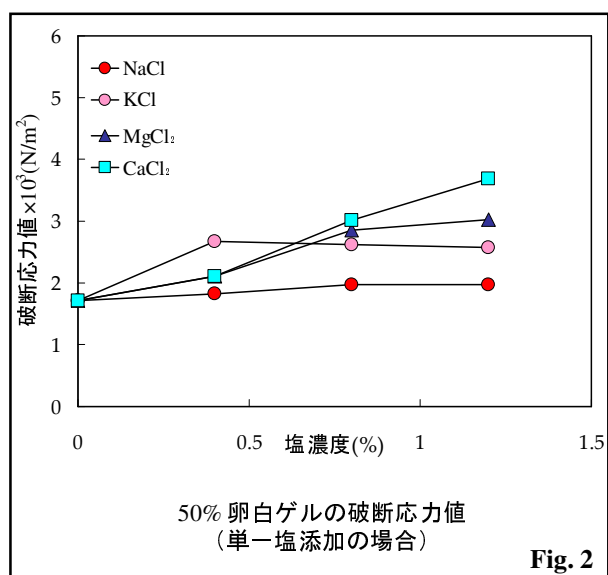
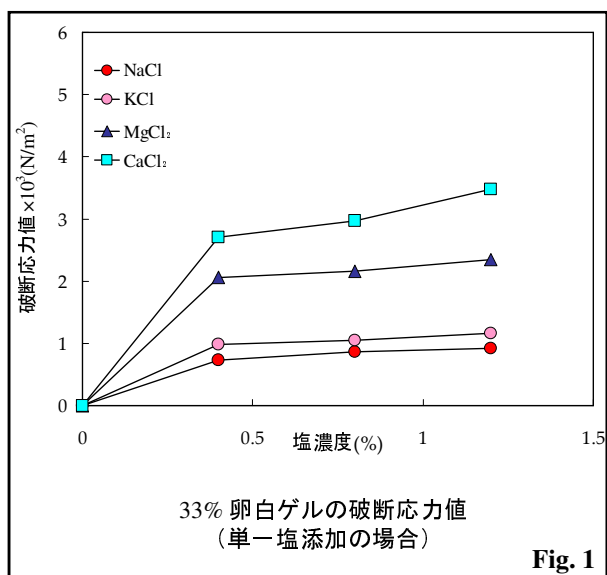
希釈卵白液について2種類の濃度でゲルの物性を比較した結果から、卵液濃度は低い濃度(そのままの希釈濃度では加熱してもゲル化しない程度の濃度)の場合に、塩類添加がゲル物性に及ぼす影響を捉えるのに効果的であることが示された。成分組成面でより複雑な

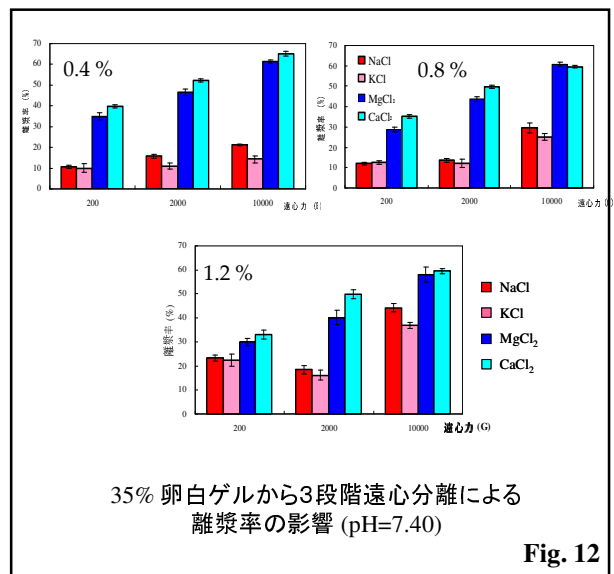
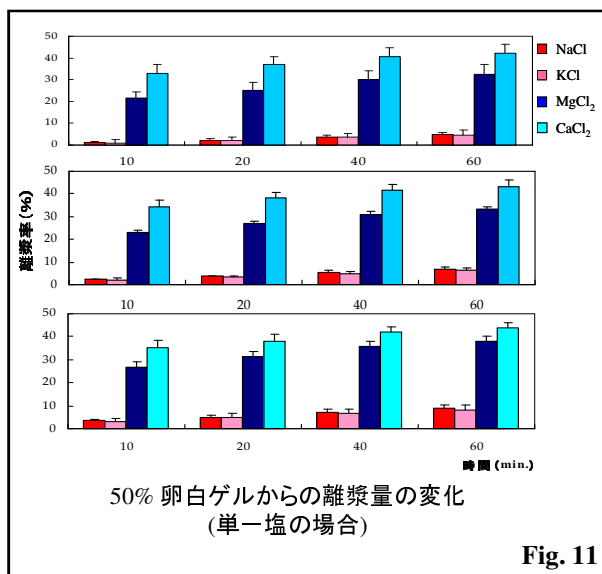
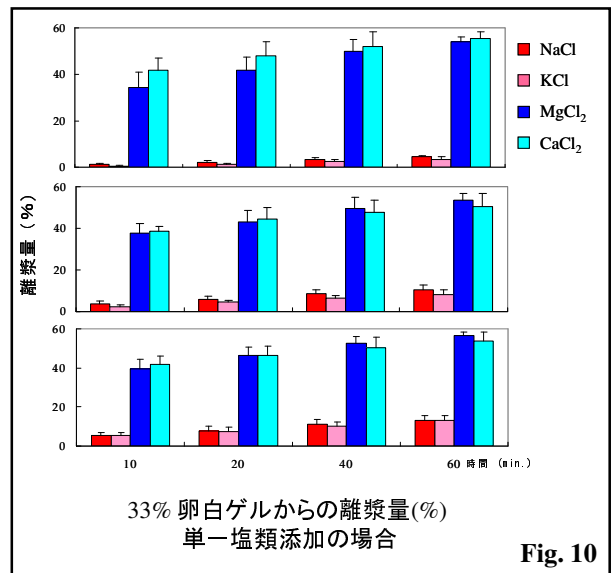
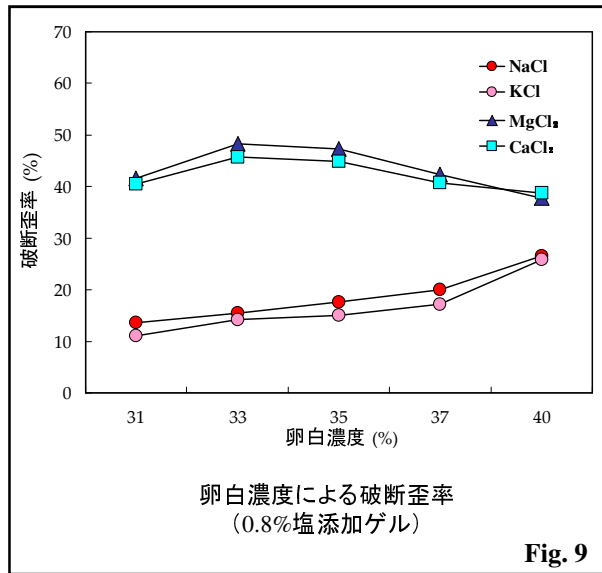
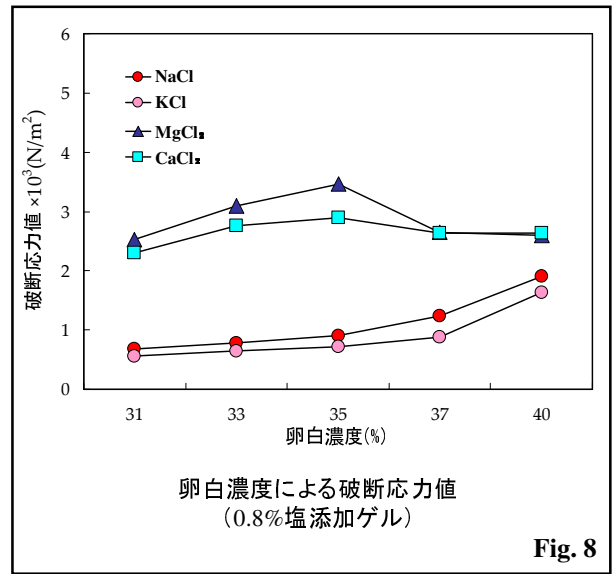
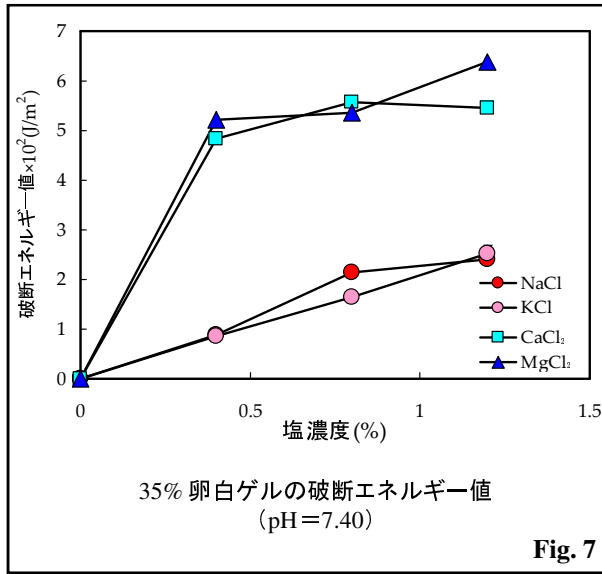
系と考えられるが、希釈卵黄ゲルについても、今後、より低い卵黄濃度(塩類を添加しないと加熱してもゲル化しない)で物性を検討し、塩類が卵黄のゲル化に及ぼす影響を確認していきたい。最終的には調理中に生じる希釈卵液ゲルの物性の機構を明らかにするとともに塩味強度に塩類、及び鶏卵タンパク質等、卵の組成成分がどのように影響しているかを明らかにしたい。

文 献

1. 右田正男、蛋白質と調理()、調理科学、1,80-83, (1968), 蛋白質と調理()、調理科学、1,219-223 (1968).
2. 中浜信子、山本誠子、前田フミ子、卵白ゲルのレオロジー的研究、家政誌、19, No.1,15-19 (1968).
3. K. Watanabe, S. Hayakawa, T. Matsuda, and R. Nakamura, Combined Effects of pH and Sodium Chloride on the Heat-induced Aggregation of Whole Egg Protein, J. Food Science, 51, 1112-1117 (1986)
4. 市川朝子、渡辺雄二、神戸 恵、平江陽子、川嶋慶子、下村道子、卵液ゲルの食味と物性に及ぼす塩類の影響、調理科学、34, No.2 190-195 (2001).
5. 市川朝子、下村道子、ソルトサイエンス平成 14 年度研究報告書
6. 中村 良編、卵の科学、11 - 13、朝倉書店 (2001 第 3 版)
7. 畑江敬子、塩と味覚 - 食品の側から、日本海水学会誌、59, No.2 121-127 (2005)
8. 新版 官能検査ハンドブック、日科技連官能検査委員会編、409、日科技連出版社 (1973)
9. 塩坪聰子、熱分析の食品への応用、調理科学、24, No.2 157-164 (1991)

<4 食塩添加素材の食品物性 4.4 卵白 図表>





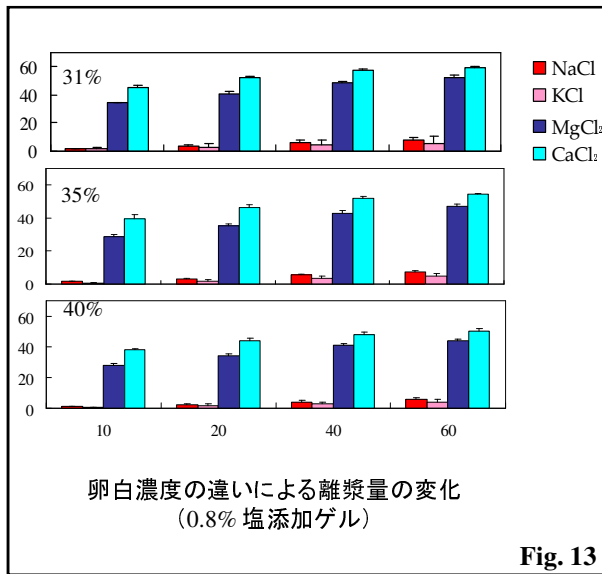


Fig. 13

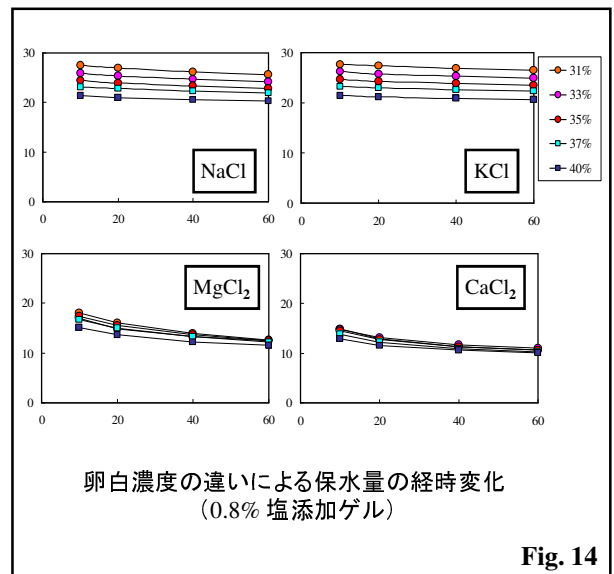


Fig. 14

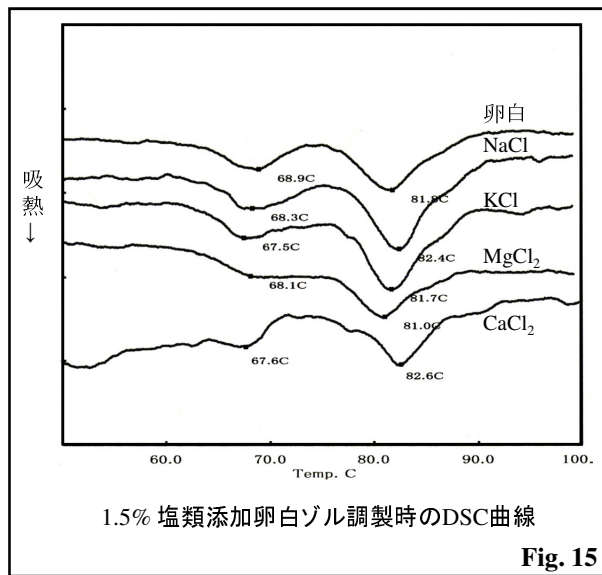


Fig. 15

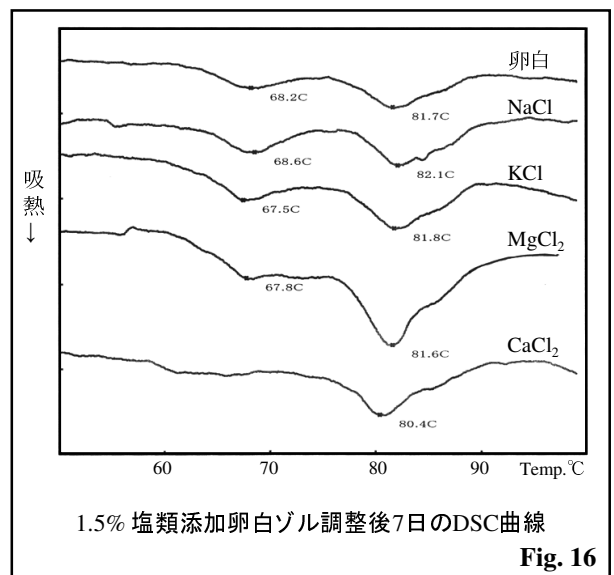


Fig. 16

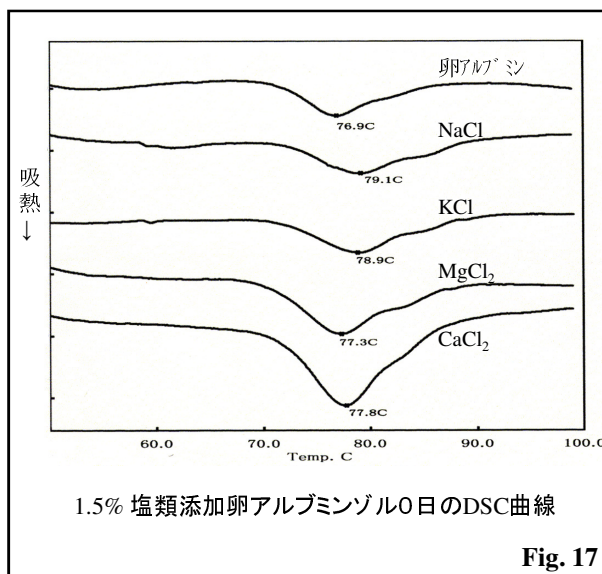


Fig. 17

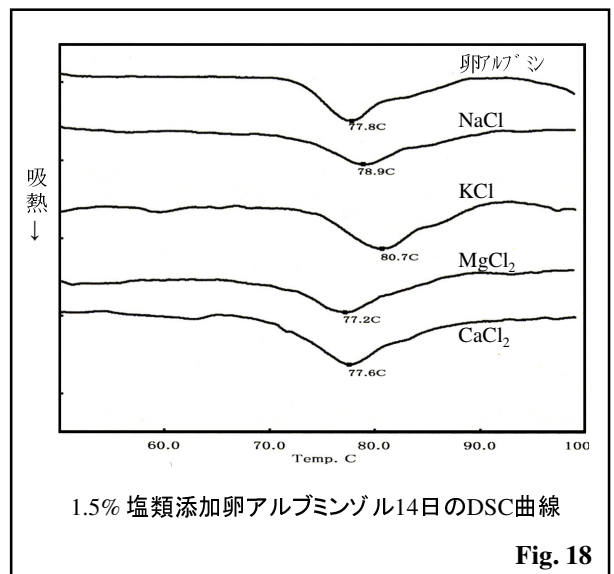


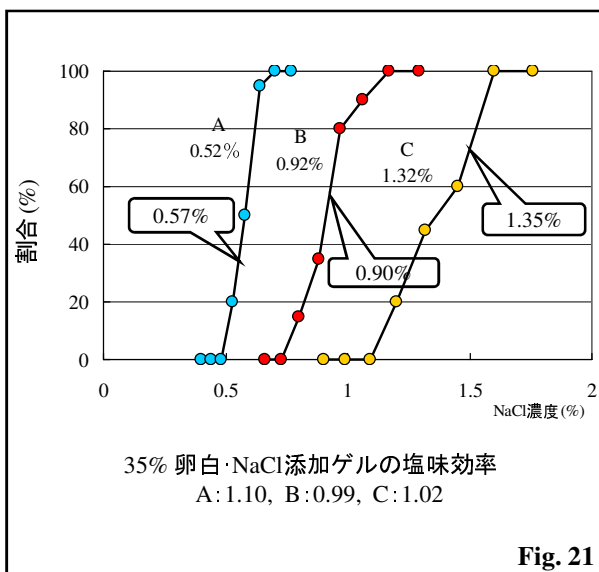
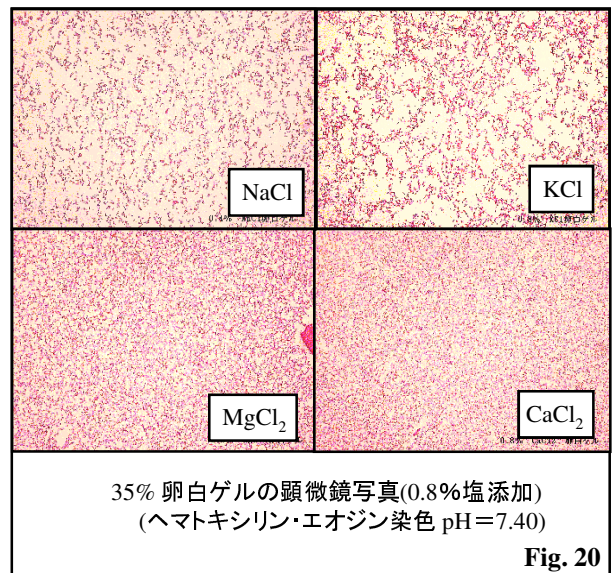
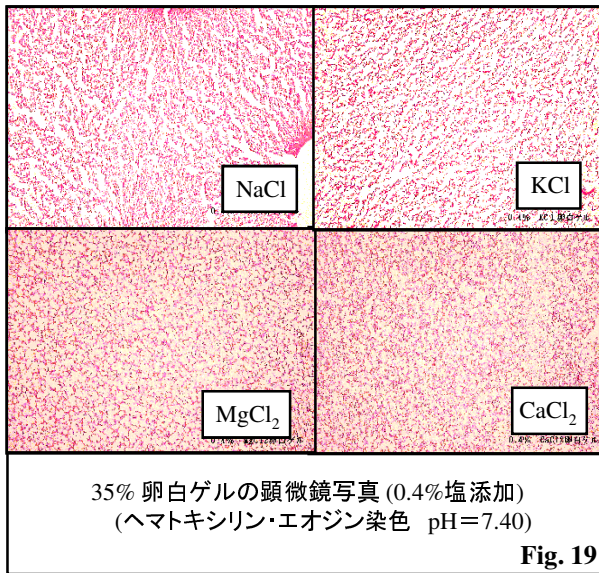
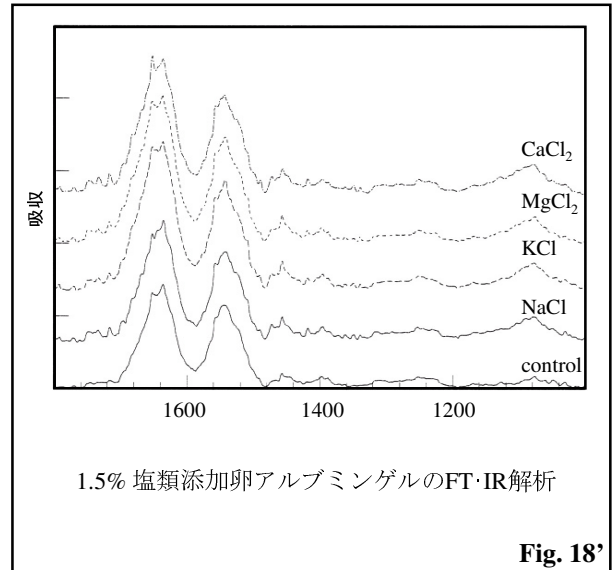
Fig. 18

Table 3
塩添加卵白・オボアルブミンゾルのDSC結果

条件	卵白ゾル			
	調製時(°C)		7日後(°C)	
	ピーク1	ピーク2	ピーク1	ピーク2
卵白	68.0	81.4	69.5	81.8
NaCl	67.8	82.4	69.1	83.0
KCl	68.7	82.4	68.1	82.2
MgCl ₂	70.1	81.3	68.4	81.2
CaCl ₂	69.2	81.4	—	80.8

ピーク1：オボトランスフェリン
ピーク2：オボアルブミン

条件	精製オボアルブミンゾル			
	調製時		14日後	
	ピーク温度 (°C)	エンタルピー (mJ/mg)	ピーク温度 (°C)	エンタルピー (mJ/mg)
卵アルブミン	77.5	1.21	78.0	1.09
NaCl	78.8	1.25	79.1	1.01
KCl	78.8	1.61	79.5	1.19
MgCl ₂	78.3	1.50	77.5	1.19
CaCl ₂	77.2	1.60	77.6	1.25



4.5 すり身

田島 眞（実践女子大学）

千田（砂川）悠子（実践女子大学）

1. 背景

食塩の味は、基本的には唾液に溶けた Na^+ が舌上皮の味蕾細胞のナトリウムチャンネル（ Na^+ を細胞内に輸送する蛋白質）を通過し、細胞膜の電位を変化させることによって感知される。

しかし、食品中に存在する Na^+ は、多様な食品成分との電氣的相互作用によって運動が拘束されるため、ナトリウムチャンネルに到達する量は緩和され、また、到達速度も遅延する可能性がある。咀嚼を要する食品中に存在する Na^+ でそうした影響がより大きく現れるであろうことは、調理学的にしばしば経験するところである。しかも、実際に私達が利用する食塩は、純粋な NaCl ではなく他の塩類を混合している。そのため、 Na^+ の呈味性が他のイオンによって影響され、味質は変化を受ける可能性もある。実は、こうした現象こそ、生理学における NaCl の呈味性と調理学における食塩の呈味性の差異の誘因に他ならない。

本研究では、実際の食品素材として水産練製品を取り上げ、魚肉蛋白質と NaCl 及び他の塩類の相互作用の解析を行った。

2. 研究方法

供試塩

現在、我が国で市販されている「いわゆる自然塩」の Na 以外の金属イオンの含有量を調べた結果、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} の量は、いずれも 0.45% 程度であった¹⁾。そこで、本実験では練製品製造時に添加する食塩の一部を、これら塩類で 1% を中心に置換し、最大 9% までの置換を行った。使用した塩類は、 NaCl は食塩（(財)塩事業センター）を使用し、他の塩類はこれらの形態で最も多い塩化物として、食品添加物の塩類を用いた。

材料

かまぼこ原料であるすり身は、冷凍すり身、生すり身、の 2 種を使用した。冷凍すり身は、マルハ(株)製冷凍すり身（アラスカ産スケトウ SA 級）を 10 kg ロットで購入し、試験は全て同一ロットで行った。試験に使用までは -30°C で保管した。生すり身は、ヒラメから常法³⁾に従い製造した。砂糖は上白糖（日新製糖(株)）を使用し、その他旨味調味料（味の素(株)）、でん粉（片栗粉）は市販のものを使用した。

製造

実際の家内工業規模でかまぼこの製造を行った。^{2) 3)}

材料のすり身を冷蔵庫内で自然解凍し、チョッパーを通した後、すり身に対して重量で3%の塩類(食塩およびその一部を他の塩類で置換したもの)を加えて5分間らいかいした。らいかいには、勝又製作所製らいかい機を用いた。その後、副材料である旨味調味料(1%)、でん粉(3%)、砂糖(3%)、氷水(20%)を加え、さらに20分間らいかいした。らいかい後、市販のかまぼこ板(5×12 cm)に手付けで板付けし、15分間室温で座らせた後、蒸し器で30分間蒸した。蒸し後、ただちに氷冷した後、再び25°Cの恒温槽内で品温が定常になるまで放置した後、以下の測定に供した。

官能検査

本学の学生、教職員により官能検査を実施した。対照に対して試験品を5段階の尺度法で採点した。評価項目は、色、味、食感、総合の4項目とした。結果は、t-検定により有意差検定を行った。

物性測定

㈱山電製クリープメーター3305Sを使用し、圧縮及び引張(写真)による破断応力を測定した。圧縮破断には山電製のくさび型のプランジャー(No.41)を用いた。引張り試験ではかまぼこを5×10×50 mmにカットした。圧縮および引張速度は1 mm/秒とした。また、温度による応力の変化を避けるため、25°Cの定温にまで冷却してから測定した。測定は3回行い、その平均を求めた。

色彩測定

表面色をミノルタ㈱製色彩色差計で測定し、ハンターのL、a、b値を求めた。

水溶液系での官能検査

NaCl水溶液の呈味にMg²⁺が与える影響を、水溶液において2点識別法により官能検査を行った。

3. 結果

かまぼこの官能評価

冷凍すり身の試験：冷凍すり身から製造するかまぼこのNaClの1%をMgCl₂、KCl、CaCl₂で置き換えた場合の官能検査結果をTable 1に示した。MgCl₂で置換した試料では色、味、食感、総合いずれも対照より有意(5%危険率)に評価が高かった。またMgCl₂、KCl、CaCl₂の混合塩で合計1%を置換した試料では、色、味、総合が対照よりも有意に評価が高かった。

生すり身の試験：生すり身から製造するかまぼこのNaClの一部をMgCl₂、KCl、CaCl₂で置き換えた場合の官能検査結果をTable 2に示した。この場合も、NaClの1%をMgCl₂で置換した試料では色、味、食感、総合いずれも対照より有意(5%危険率)に評価が高かった。それ以下の濃度(NaClの0.2%、0.5%)の置換では、有意の差は見られなかった。また、KClで1%置換した場合は、色のみ有意差が見られ、混合塩では有意差が見られな

かった。

これらの結果から、かまぼこの官能検査では、NaClの1%をMgCl₂で置換することが最も好ましいと判断された。

かまぼこの物性

圧縮試験の結果：Fig. 1に、NaClの一部をMgCl₂で置き換えて製造したかまぼこの圧縮破断強度を示した。MgCl₂の置換率が、0.2%までは、破断強度平均10.7Nと対照と変わらなかったが、0.3%を超えると平均12.3Nとやや高かった。しかし、濃度依存性は無く、破断強度と置換率との相関係数も0.4038と低いことから、Mgが圧縮強度に影響を与えとは言いがたかった。

引張り試験の結果：Fig. 2に、NaClの一部をMgCl₂で置き換えて製造したかまぼこの引張り破断強度を示した。圧縮試験に比べて、試料間の測定値にばらつきが大きく、一定の傾向は認められなかった。

これらのことから、1.6%までの置換では、MgCl₂はかまぼこの物性に影響を与えないと判断された。

かまぼこの表面色

かまぼこの表面色の測定結果をTable 3に示した。明るさの指標であるL値は77.38から80.73の間であり、市販のものとはほぼ同一であった。色合いの指標であるa値及びb値は前者が-0.57から-3.13、後者が0.26から1.68の範囲でやはり、市販のものとはほぼ同一であった。このことから、置換塩は、表面色に影響を与えないと判断された。

水溶液でのMg²⁺置換の効果

かまぼこに含まれる食塩と同じ濃度である3%のNaCl水溶液を調整し、これを対照として、このNaClの一部をMgCl₂で置換した水溶液の呈味を2点識別試験法で調べた。結果はTable 4のTest 1に示した。NaClの10%をMgCl₂で置換した場合に初めて味の違いを有意に認識した。さらに、この溶液に水溶性蛋白質である卵白を3%の濃度で溶解し、同様の試験を行った。結果は、Table 4のTest 2に示した。この場合もNaClの10%をMgCl₂で置換した場合に初めて味の違いを有意に認識した。

4. 考 察

従来、かまぼこの嗜好において、最も重要なものは「足」と呼ばれる弾力とされている。弾力の形成は、魚肉蛋白質の塩溶性蛋白質とNaClの相互作用とされている⁴⁾。すり身に対して重量で3%添加が一般的に最も良い足を形成するとされている^{5、6)}。JAS(日本農林規格)におけるかまぼこの試験法にも弾力の測定が取り入れられている。しかしながら、機器による弾力測定値は、かまぼこの足の強弱は測定できるが、官能評価における足の質については測定することはできず、何か別の力学的測定法が必要とされている⁷⁾。

Fig. 3に官能検査の食感の評価値と機器による圧縮破断応力との相関を示した。両者の

相関係数は 0.1054 であり、両者の間に相関は認められなかった。さらに、官能検査による評価の最小値と最大値には 1.77 倍の開きがあるが、機器による測定値には 1.40 倍の開きしか無かった。すなわち、機器による測定は、官能検査の結果を十分に反映していないと判断された。

官能検査における「味」の評価値と「総合」の評価値との相関を Fig. 4 に、「食感」評価値と「総合」評価値との相関を Fig. 5 に示した。相関係数は、前者が 0.7628、後者が 0.7499 であり、回帰検定で有意であったことから、「味」の方が「食感」より総合評価に大きな影響を与えることが分かった。

以上の結果から、かまぼこ製造時に NaCl の一部を Mg 塩で置換すると、味に影響が出ることから、試験者は全体の味を判定していると判断された。

また、水溶液では 10% 置換で初めて味の変化を認識することから、Mg 塩による味の変化についてはさらなる研究が必要であると認められた。

要 約

冷凍すり身から製造するかまぼこの NaCl の 1% を、MgCl₂、KCl、CaCl₂ で置き換えた場合、MgCl₂ で置換した試料では色、味、食感、総合いずれも対照より有意に評価が高かった。生すり身から製造するかまぼこの NaCl の一部を、MgCl₂、KCl、CaCl₂ で置き換えた場合、NaCl の 1% を MgCl₂ で置換した試料では色、味、食感、総合いずれも対照より有意に評価が高かった。それ以下の濃度 (NaCl の 0.2%、0.5%) の置換では、有意の差は見られなかった。かまぼこの物性を、圧縮試験及び引張り試験で調べた結果、NaCl の一部を MgCl₂ で置き換えて製造したかまぼこの物性値に一定の傾向は認められなかった。かまぼこの表面色の測定結果では、置換塩は表面色に影響を与えないと判断された。水溶液での Mg²⁺ 置換の効果は、NaCl の 10% を MgCl₂ で置換した場合に初めて味の違いを有意に認識した。

文 献

- 1) 坂口有紀：実践女子大学大学院修士論文 (1996)。
- 2) 岩井久和：「蒲鉾の製造」(光琳)(1992)。
- 3) 岡田稔：「かまぼこの科学」(成山堂)(2000)。
- 4) 関伸夫・伊藤慶明編：「かまぼこの足形成」(恒星社厚生閣)(2000)。
- 5) 志水寛・清水亘・池内常郎：かまぼこの足について：塩類の影響 (1) 日本水産学会誌、20、295 (1954)。
- 6) 志水寛・清水亘：かまぼこの足について：塩類の影響 (2) 日本水産学会誌、21、501 (1955)。
- 7) 神山かおる・西成勝好・志水寛：かまぼこのテクスチャーと力学的性質、日本食品工業学会誌、37、612 (1990)。

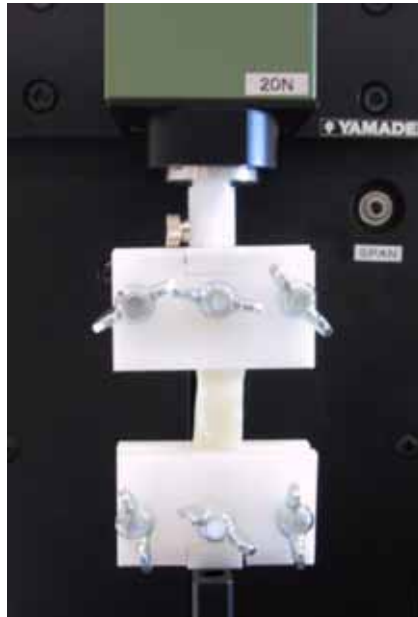


Photo Instrument unit used for elongation test of Kamaboko

Table 1 Sensory scores of Kamaboko produced from frozen Surimi with various salts

Salts	NaCl	3.00%	2.97%	2.97%	2.97%	2.97%
	MgCl ₂	0	0.03%	0	0	0.01%
	KCl	0	0	0.03%	0	0.01%
	CaCl ₂	0	0	0	0.03%	0.01%
Color		3	3.7*	3.6*	2.7	3.3*
Taste		3	4.1*	4.0	2.8	3.8*
Texture		3	4.1*	3.1	3.8*	3.2
Total		3	3.6*	4.1	3.5	3.6*

*significant at 5% level

Table 2 Sensory scores of Kamaboko produced from fresh Surimi with various salts

Salts	NaCl	3.00%	2.995%	2.985%	2.97%	2.97%	2.97%
	MgCl ₂	0	0.006%	0.015%	0.03%	0	0.01%
	KCl	0	0	0	0	0.03%	0.01%
	CaCl ₂	0	0	0	0	0	0.01%
Color		3	3.0	3.3	3.3*	3.3*	3.3
Taste		3	4.0	3.7*	3.6*	3.5	3.4
Texture		3	3.0	2.5	3.4*	3.2	3.1
Total		3	3.8	3.5	3.5*	3.5	3.3

*significant at 5% level

Table 3 Surface color of Kamaboko

	Concentration of replaced salts(%)				
	0	1	3	6	9
MgCl₂					
L	77.38	77.56	77.42	79.67	78.45
a	-3.57	-3.56	-3.58	-3.23	-3.23
b	0.79	0.72	0.66	0.62	1.10
KCl					
L		76.57	79.83	80.67	80.73
a		-0.57	-3.27	-3.13	-3.14
b		0.08	0.83	1.19	1.29
CaCl₂					
L		78.07	80.24	78.36	80.35
a		-3.64	-3.24	-3.28	-3.17
b		0.26	1.11	0.68	1.43
MgCl₂+KCl+CaCl₂					
L				79.84	80.11
a				-3.23	-3.24
b				1.10	1.68

Table 4 Paired difference tests of NaCl solutuion

Test 1

NaCl(%)	3	2.91	2.7	2.4
MgCl ₂ (%)	0	0.09	0.3	0.6
Judgement	Controll	8/15	5/15	14/15*

Test 2

NaCl(%)	3	2.91	2.7	2.4
MgCl ₂ (%)	0	0.09	0.3	0.6
Egg white(%)	3	3	3	3
Judgment	Control	9/15	8/15	12/15*

*significant at 5% level

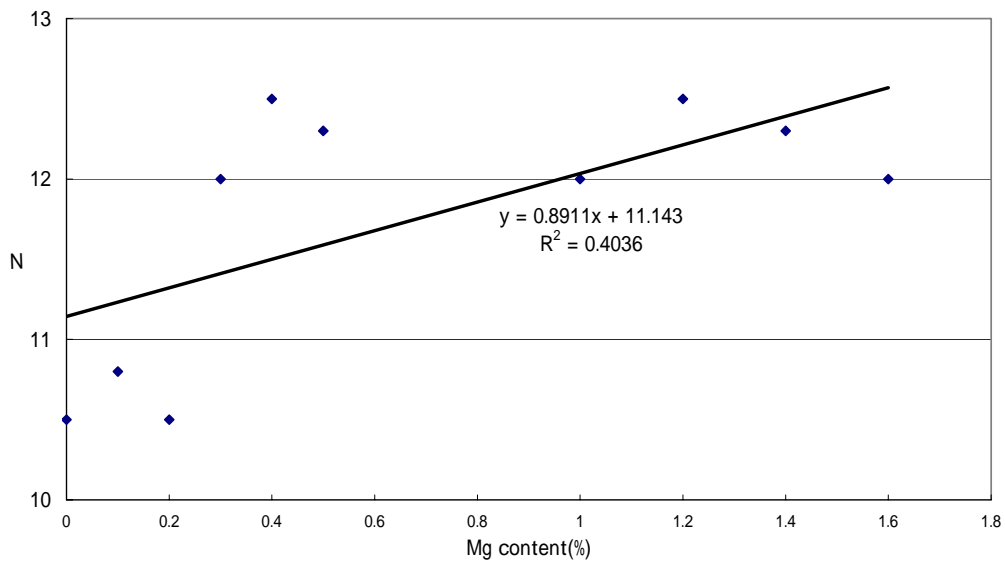


Fig.1 Relationship between cutting force and Mg contents of Kamabako by suppression test

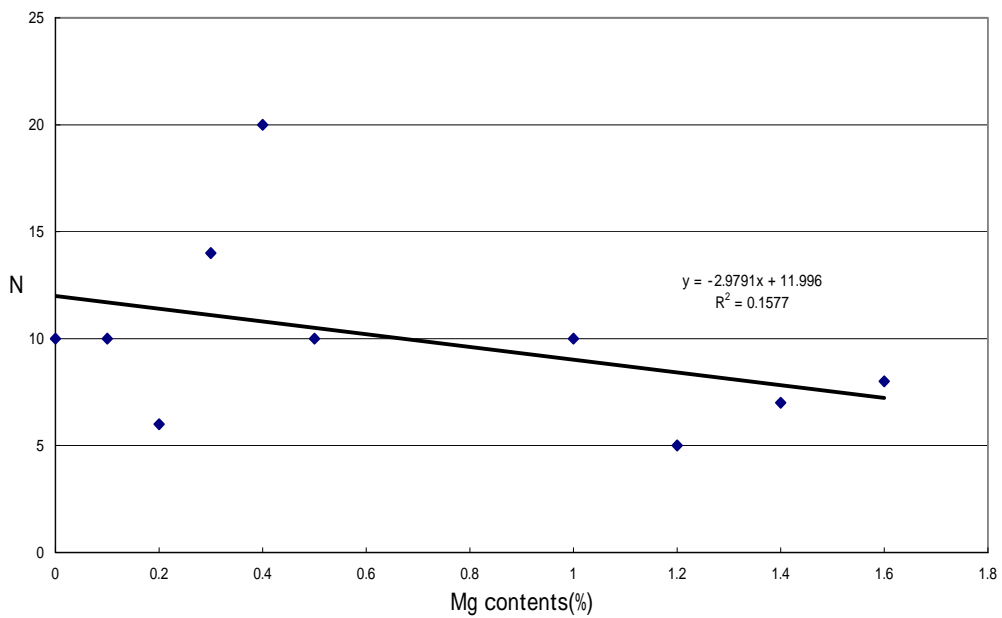
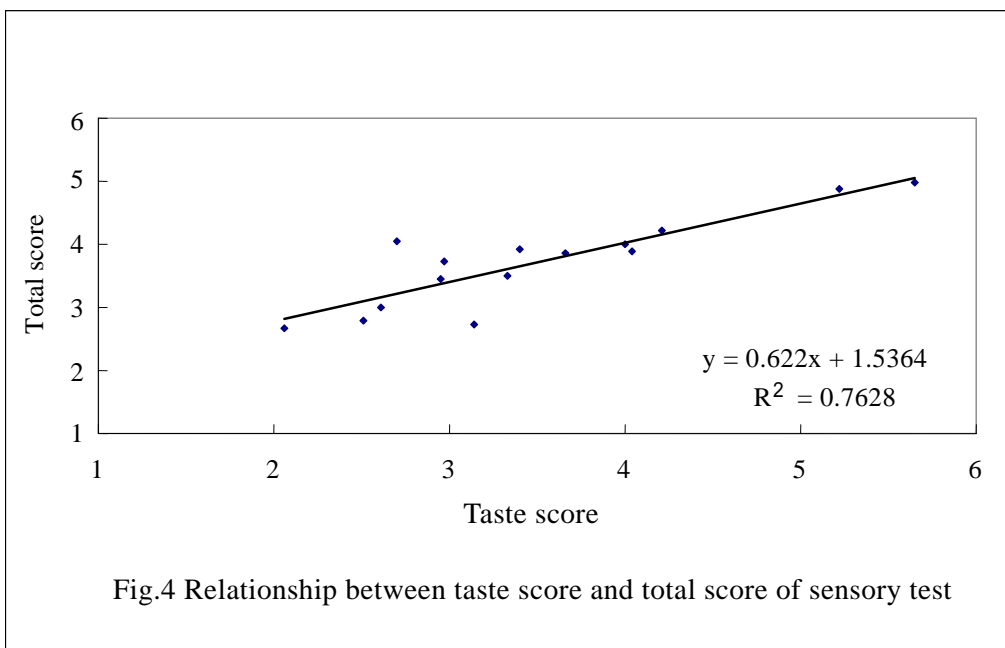
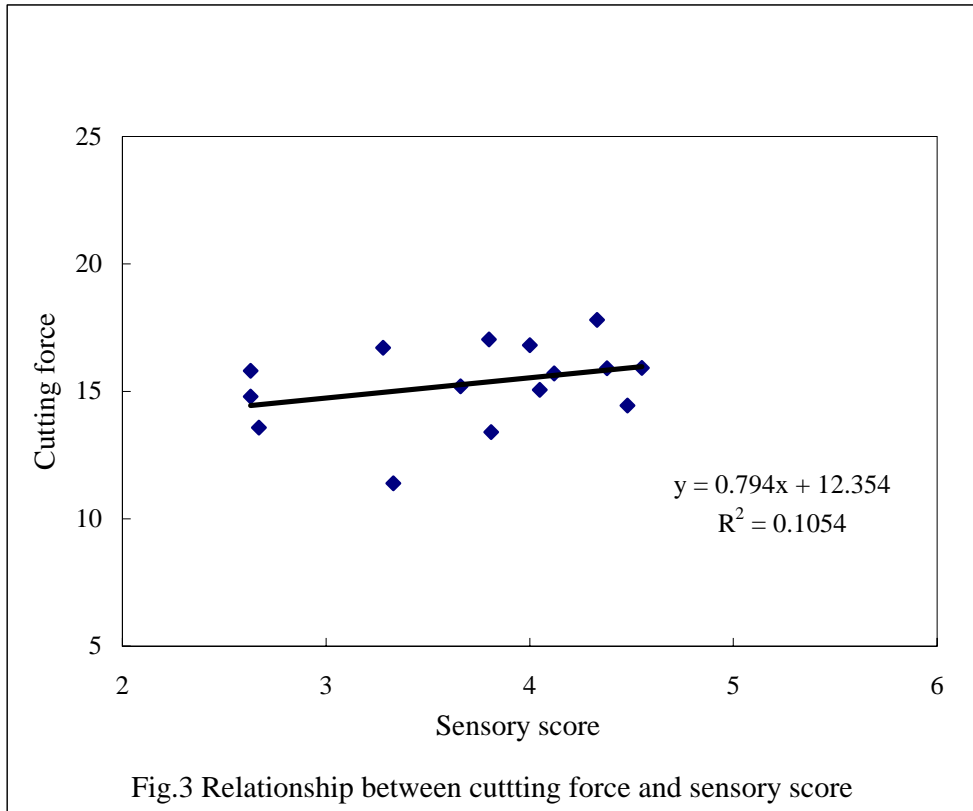


Fig.2 Relationship between cutting force and Mg contents of Kamabako by elongation test



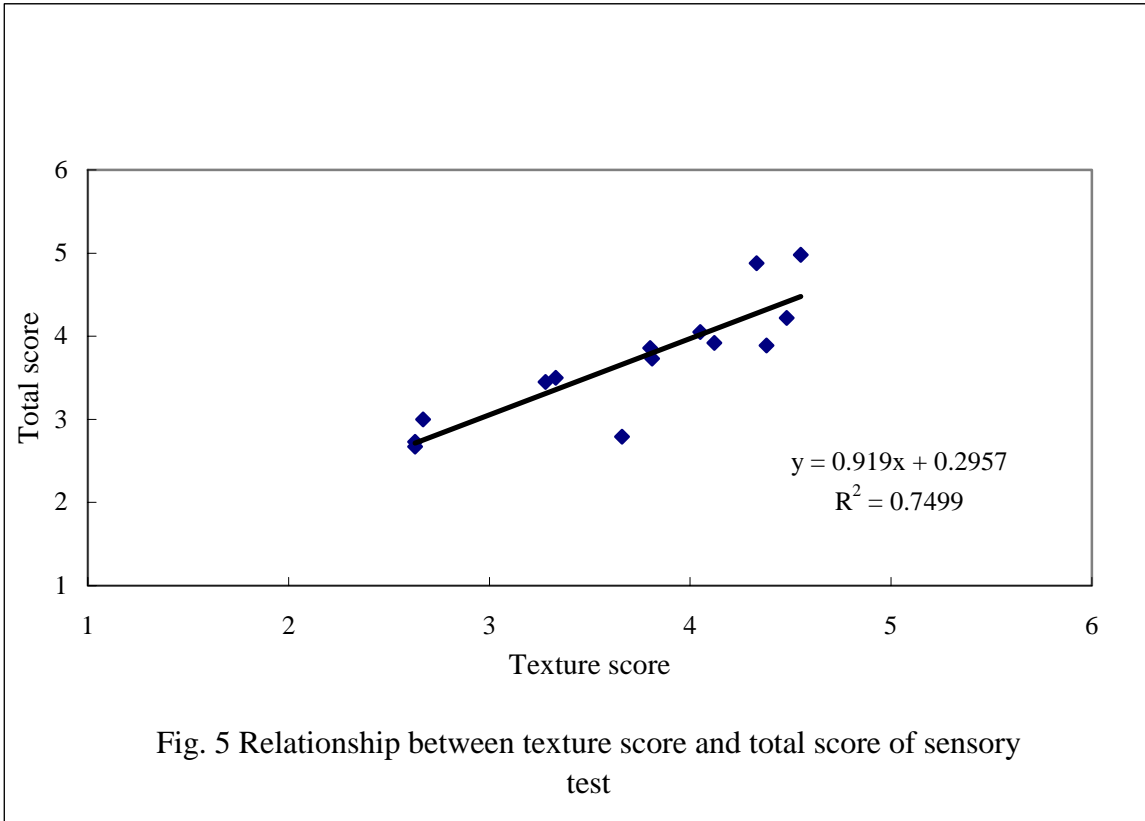


Fig. 5 Relationship between texture score and total score of sensory test

5. 混合食塩添加と食品物性

5.1 多糖

食塩が極性多糖類のゲル形成能および塩味強度に及ぼす効果

森高初恵（昭和女子大学大学院生活機構研究科）

高尾哲也（昭和女子大学大学院生活機構研究科）

1. 研究目的

ゲル形成能を持つ多糖類は呈味強度に影響を与える。一般に呈味物質の流動を妨げるものは、呈味強度を減少させるものが多い。Jaime et al¹⁾ は、ゼラチンゲルの呈味強度が呈味物質の濃度によってではなく、ゼラチンの濃度によって変化したと報告した。Guinard and Marty²⁾ はゲル中に含まれるベンズアルデヒド、D-リモネンやエチルブチレートの放出が -カラギーナンよりもデンプンやゼラチンで多かったと述べている。また、Wilson and Brown³⁾ は、ゼラチンゲルの力学強度が高くなり融点上昇すると、呈味強度は低くなり、フレーバーの放出時間が長引いたと発表した。Moritaka and Naito⁴⁾ は、寒天ゲルとゼラチンゲル中の甘味、塩味や苦味の抑制はゲル化剤の濃度や力学特性に依存し、呈味物質の種類によって異なった結果を得た。

ハイドロコロイドである寒天はゲル形成能を持ち、主成分は多糖類のガラクトンであり、D型とL型のガラクトースを含むアガロースとアガロペクチンの2成分からなる。アガロースはアガロペクチンと比較しゲル化力が強く、一方アガロペクチンは硫酸基、D-グルクロン酸、ピルビン酸などを含む。ジェランガムは、D-グルコース、D-グルクロン酸、D-グルコース、L-ラムノースを構成単位にした直鎖状の高分子で、4分子に1個の割合でカルボキシル基を有し、極性は寒天に比較し強い。

呈味物質である塩化ナトリウムは食塩の主成分であるが、食塩には塩化カリウム、塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムなどが共存している。塩化ナトリウムの場合に比べ、塩化カリウムあるいは塩化カルシウムが混在した場合には塩味の強さは変化すると考えられる。先行研究では塩化カリウムあるいは塩化カルシウムは極性多糖類であるジェランガムのゲル化を塩化ナトリウムよりも促進させ、また、ゲル化が促進されると塩味強度が抑制されるという結果が得られている。本研究では、極性の異なる寒天ゲルとジェランガムゲル中の塩化ナトリウムの一部を塩化カリウムあるいは塩化カルシウムで置換し、置換塩混合ゲルの力学特性や塩味強度について実験を行い、塩化ナトリウム単独と比較しどのように異なるのか検討を行った。

2. 研究方法

2.1 試料の調製

寒天およびジェランガム（三栄源 F.F.I 社製）を超純水に分散し、室温で1時間攪拌膨

潤した。寒天は 70～75℃ および 90～95℃ で各々30 分間加熱溶解し、ジェランガムは 90～95℃ で1 時間加熱してゾルとし、塩化ナトリウム、塩化カリウムあるいは塩化カルシウム(特級、和光純薬社製)を添加して攪拌した。試料はステンレス製の缶に流し入れ、10℃ で 24 時間時間放置した。

ゲル形成能を有する高分子ではその極性が異なる場合、ゲルの形成に添加塩が大きく影響する。2 種類の塩を混合添加する場合にはその影響は複雑である。そこで、寒天濃度およびジェランガム濃度は単独ゲルの破断応力によって決定した。0.8%寒天単独ゲルと 1.8%ジェランガム単独ゲルの破断応力はほぼ同程度であった。しかし、ジェランガムゲルでは塩添加の影響が大きすぎたために、最終的に寒天濃度は 0.8%、1.0%、1.2%とし、ジェランガム濃度は 1.2%、1.4%、1.6%とし、離漿量の測定および官能評価には各ゲル化剤の中間の濃度を除いた 2 種類について実施した。試料に含まれる金属塩を Table 1 に示した。塩濃度については 1.0%塩化ナトリウムを基準とし、この塩化ナトリウムに対して 0.1～0.5%の

Table 1 Content of cations and other ingredients in agar and gellan gum

	Agar	Gellan gum
Na (μg/g)	4,260	4,600
K (μg/g)	204	44,300
Ca (μg/g)	1,980	4,730
Mg (μg/g)	460	988
Fe (μg/g)	28	60.5
P (μg/g)	191	1,180
Cl (%)	0.086	0.012
Deduction by drying (%)	20.15	10.7
Ash (%)	1.87	10.8
Sulfate group (%)	-	-
pH	7.12	-

塩化カリウムおよび塩化カルシウムで置換し、塩化カリウムあるいは塩化カルシウムを加える場合は、等量の塩化ナトリウムを減らしてゲルの調製を行った。塩化ナトリウムと塩化カリウムあるいは塩化カルシウムの総濃度は常に 1.0%とした。

2.2 破断特性

破断応力、破断歪、破断エネルギーは、クリープメーター(山電製、E-3305)により、直径 2.0 cm、高さ 1.5 cm の試料を、直径 40 mm のアクリル樹脂製円盤型プランジャーを用いて、圧縮速度 1.0 mm /sec、測定温度 25℃ で測定した⁵⁾。なお、測定に際しては、試料のすべりを防ぐために小さく切ったキムワイブを敷いて行い、1 個の試料に対して 40 回繰り返し測定を行った。

2.3 離漿

離漿量は、切り出したゲルの重量 (w_0) と 15,000 rpm で 30 分間遠心分離したゲル重量 (w) の差 ($w_0 - w$) を元のゲルの重量で割って ($(w_0 - w)/w_0$) 算出した。

2.4 官能評価

評価は 1 種類の縦 10^{mm} ×横 10^{mm} ×高さ 5^{mm} の試料の塩味強度と 1 種類の塩化ナトリウム水溶液の塩味強度を比較して判定した。塩化ナトリウム水溶液はあらかじめ決定した基準濃度を中心に 6 種類の塩化ナトリウム水溶液を用いた。塩化ナトリウム水溶液の濃度は 1.1 倍の間隔となるように調製した。従って、1 種類の試料に対して 6 種類の異なった濃度の塩化ナトリウム水溶液が存在したため、1 種類の試料の評価値を求めるためには合計 6 回の官能評価を繰り返し行った。パネルは昭和女子大学生生活科学部生活科学科所属の 20～22 歳の 11 人とし、異なった日に官能評価室にて 4 回繰り返して評価した。なお、第 1 回目の官能評価の結果は練習用とし、検定用データから除いた。評価方法は、塩化ナトリウム水溶液を口に含んだ後完全に吐き出し、超純水でよく口腔内をすすぎ、口腔内に水が残らないように完全に吐き出した後、試料ゲルを口腔内に入れ、5 回咀嚼後に 3 秒間口腔中に含んだまま保持して吐き出し、ゲルと塩化ナトリウム水溶液のどちらの塩味強度が強いかが判定した。官能評価値は、1.1 倍間隔の塩化ナトリウム水溶液濃度の中間値として求め、SPSS を用いて分散分析を行い、試料間の差の検定はテューキー法にて行った。

3. 研究結果及び考察

3.1 破断特性

Fig. 1 および Fig. 2 に塩化カリウムあるいは塩化カルシウムを 1.0% 塩化ナトリウムの 50% まで置換した寒天ゲルの破断特性値について示した。同一の寒天濃度の塩化カリウム置換ゲルおよび塩化カルシウム置換ゲルについて、別々に一元分散分析を行った結果、0.8%、1.0% および 1.2% 寒天ゲルの各々の破断応力、破断歪、破断エネルギーでは有意水準 0.001 で有意差が認められた。しかし、どの寒天ゲルの破断特性値についても塩化カリウム濃度に対して秩序だった明確な破断特性値の依存性は認められなかった。寒天のゲル形成には主にアガロースとアガロペクチンの分子量および側鎖基として含まれる硫酸基が関与する。本実験で用いた寒天については硫酸基 (Table 1) が測定できなかったことから、硫酸基のゲル形成への関与は極めて小さいと考えられる。塩の種類と濃度が同一の場合、各々の塩の異なる寒天濃度ゲル間で破断応力および破断エネルギーには有意差が認められた ($p < 0.001$)。これは、寒天濃度が上昇するとゲルの構造物である寒天分子が増加し、架橋領域の密度が増加するためである。しかし、破断歪については 1.0% 寒天ゲルと 1.2% 寒天ゲル間で有意差が認められなかった塩化カリウム濃度と塩化カルシウム濃度が存在した ($p > 0.05$)。

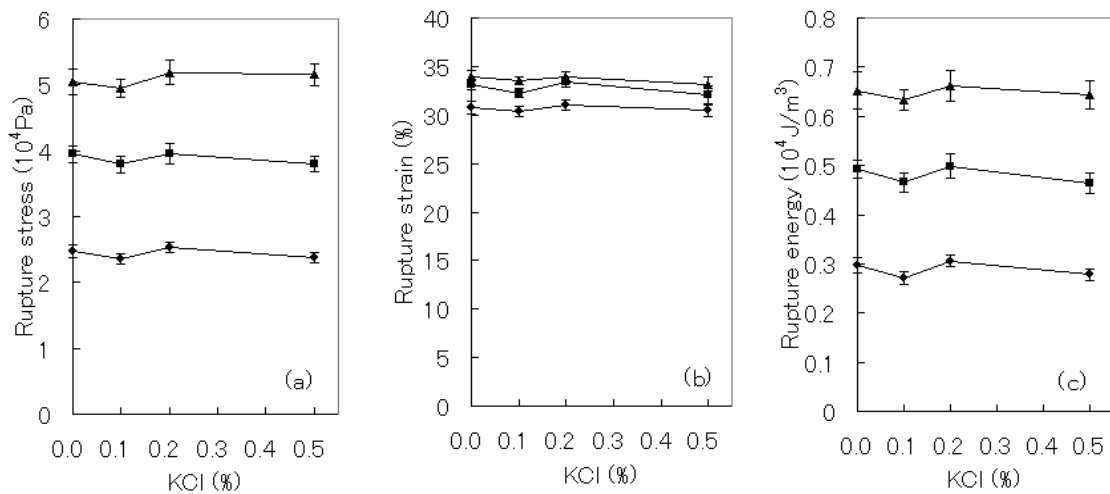


Fig.1 Rupture properties of agar gels containing potassium chloride and sodium chloride. (a)rupture stress, (b)rupture strain, (c)rupture energy, 0.8% agar gel, 1.0% agar gel, 1.2% agar gel, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

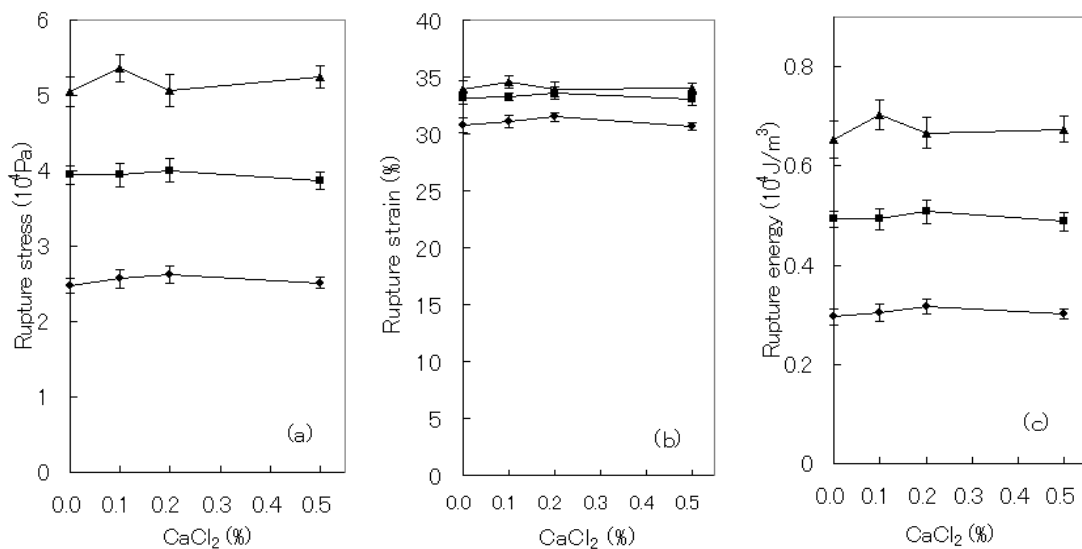


Fig.2 Rupture properties of agar gels containing calcium chloride and sodium chloride. (a)rupture stress, (b)rupture strain, (c)rupture energy, 0.8% agar gel, 1.0% agar gel, 1.2% agar gel, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

同一のジェランガム濃度の塩化カリウム置換ゲルおよび塩化カルシウム置換ゲルについて、別々に一元分散分析を行った結果、1.2%、1.4%および1.6%ジェランガムゲルの各々の破断応力、破断歪、破断エネルギーでは0.1%水準で有意であった。1.2%ジェランガムの0.2%塩化カリウム置換ゲルと0.5%塩化カリウム置換ゲル間を除き、同一ジェランガム濃度ゲルにおいて破断応力は塩化カリウムの濃度が増加すると増加した ($p < 0.01$, Fig. 3)。

破断エネルギーについては、1.2%ジェランガムの0.2%塩化カリウム置換ゲルと0.5%塩

化カリウム置換ゲル間、1.4%ジェランガムの 0.1%塩化カリウム置換ゲルと 0.2%塩化カリウム置換ゲル間および 1.6%ジェランガムの 1.0%塩化ナトリウムゲルと 0.2%塩化カリウム置換ゲル間では有意差が認められなかった ($p>0.05$)。

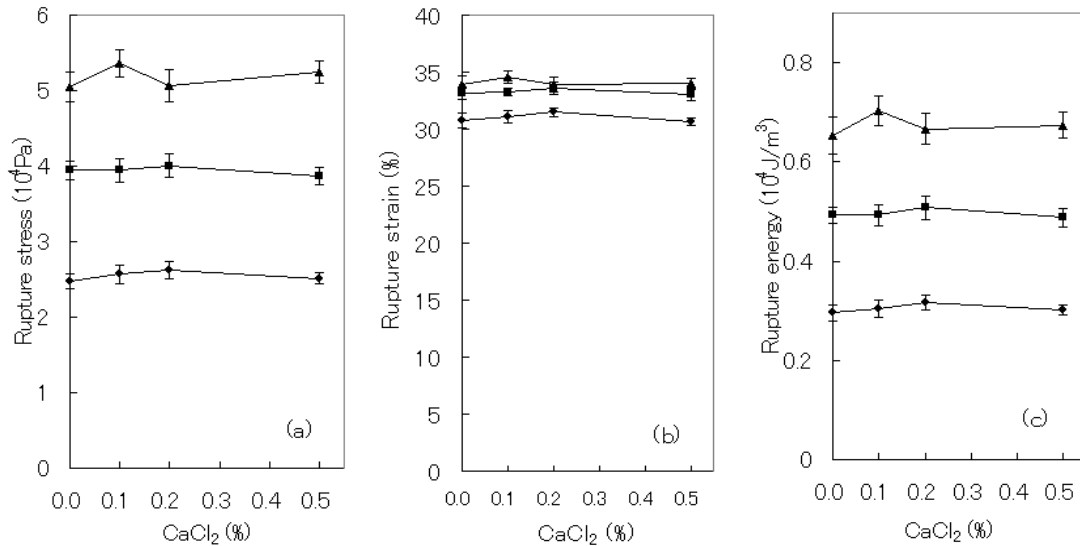


Fig.3 Rupture properties of gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride. (a)rupture stress, (b)rupture strain, (c)rupture energy, 1.2% gellan gum gel, 1.4% gellan gum gel, 1.6% gellan gum gel, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%

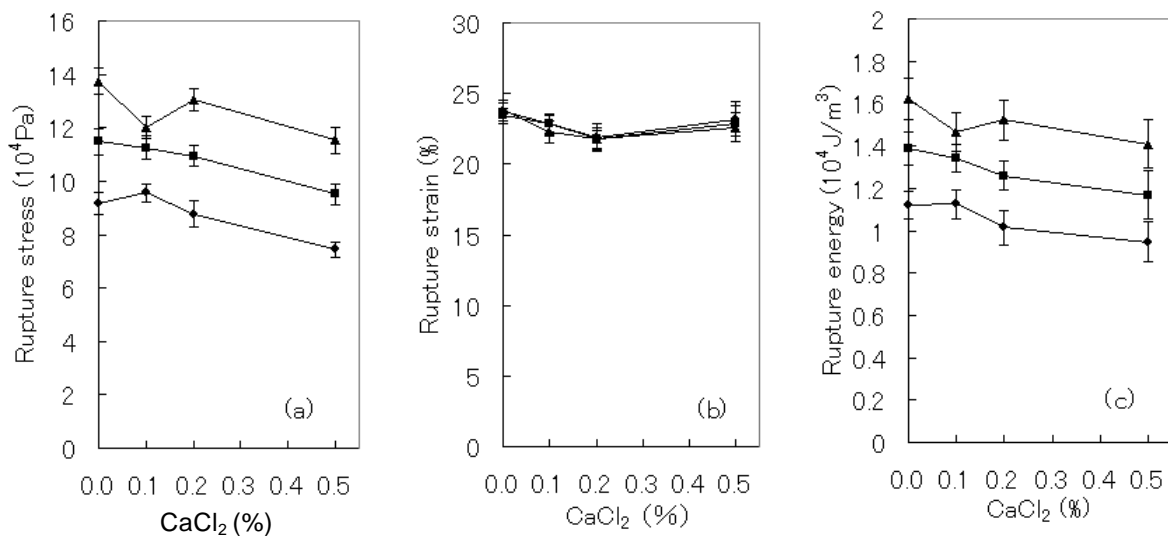


Fig.4 Rupture properties of gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride. (a)rupture stress, (b)rupture strain, (c)rupture energy, 1.2% gellan gum gel, 1.4% gellan gum gel, 1.6% gellan gum gel, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

ジェランガム分子はグルクロン酸の側鎖基であるカルボキシル基を有するために、水溶液中では解離してマイナスに帯電し、分子の凝集が阻害される。1価のカチオンは静電気に起因するジェランガム分子間の反発を遮蔽し、分子の凝集を促進する。ナトリウムイオンはイオンの周囲の水分子の運動が純水中の水分子の運動よりも遅いため構造形成イオンであると報告されている⁶⁾。一方、カリウムイオンは構造破壊イオンと呼ばれ、静電気に起

因する分子間の反発の遮蔽効果がナトリウムイオンよりも大きい。0.5%塩化カリウム置換ジェランガムゲルの破断応力が 1.0%塩化ナトリウム単独ゲルよりも大きくなったのはカリウムイオンが構造破壊イオンであったことが一因と考えられる。しかし、破断歪には塩化カリウムの濃度依存性は認められなかった。塩化カリウム濃度が同一の場合には、異なる濃度のジェランガムゲル間で破断応力およびに破断エネルギーには有意差が認められた ($p<0.001$)。どのジェランガム濃度についても、0.2%塩化カルシウム置換ゲルの破断応力と破断エネルギーは 1.0%塩化ナトリウムゲルよりも有意に高く ($p<0.001$)、0.5%塩化カルシウム置換ゲルでは 1.0%塩化ナトリウムゲルよりも有意に低いことが認められた ($p<0.001$, Fig.4)。ジェランガムがカルシウムイオンと共存した場合、分子はカルボキシル基間でイオン結合を形成し、ゲル化は 1 価のカチオンが共存した場合よりも促進される。しかし、共存する塩化カルシウム濃度には最適な濃度が存在し、その濃度以上になるとゲル化は反対に阻害される^{7,8)}。本研究において、0.5%塩化カルシウム置換ではゲル化を促進する濃度範囲よりも塩濃度は高くなり、ゲル化が阻害されたと考えられる。

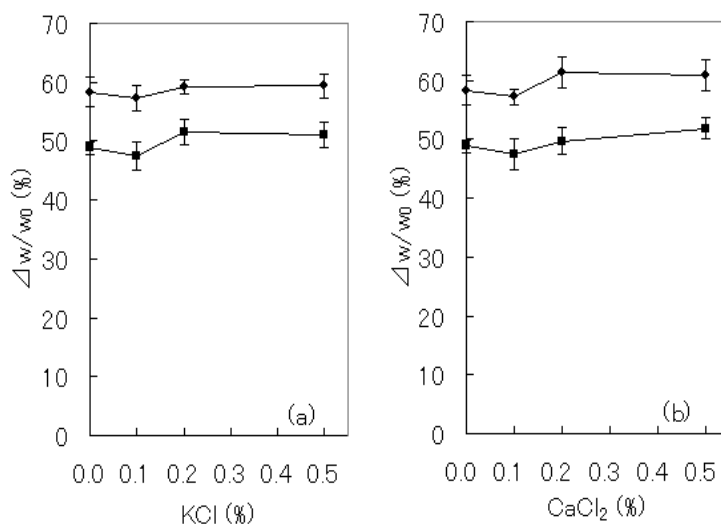


Fig.5 Syneresis of agar gels containing salts 0.8% agar gel, 1.2% agar gel. (a) agar gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) agar gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%

3.2 離漿

0.8%、1.2%寒天濃度と0~0.5%塩化カリウム濃度を組み合わせた8種類のゲルの離漿率に対して一元分散分析を行った結果、主効果 ($F(7,291)=37.94$, $p<0.001$) は0.1%水準で有意であったが、0.8%寒天ゲルおよび1.2%寒天ゲルの各々の系で1.0%塩化ナトリウムゲルと有意差の認められたゲルはなかった ($p>0.05$, Fig.5)。塩化カルシウム置換の8種類の寒天ゲルについて一元分散分析を行った結果、主効果 ($F(7,267)=46.58$, $p<0.001$) は0.1%水準で有意と得られた。寒天濃度が同一の場合、1.0%塩化ナトリウム0.8%寒天ゲルと有意差が認

められたのは0.2%塩化カルシウム置換ゲル ($p < 0.05$)のみであり、1.0%塩化ナトリウム 1.2%寒天ゲルと有意差が認められたのは0.5%塩化カルシウム置換ゲル ($p < 0.05$)のみであった (Fig.5)。前述の破断特性値の結果から考察すると、この結果は寒天ゲルの構造が塩化カリウムあるいは塩化カルシウムの濃度変化に対して顕著な影響を受けなかったためと考えられる。塩の種類・濃度が同一の場合には、寒天濃度が低いゲルで離漿率は高くなった ($p < 0.01$)。これは、寒天濃度が低下するとゲル中の架橋領域の密度が低下し、水分子を保持する力が低下するためであろう。

ジェランガム濃度が同一の場合、1.0%塩化ナトリウム 1.2%ジェランガムゲルの離漿率

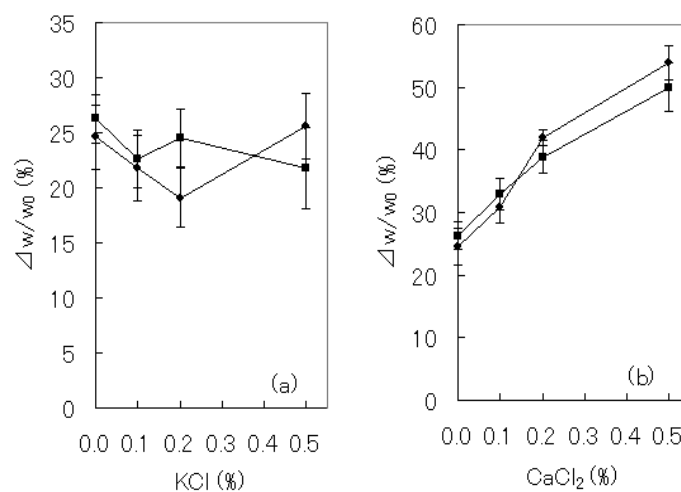


Fig.6 Syneresis of gellan gum gels containing salts 1.2% gellan gum gel, 1.6% gellan gum gel, (a) gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b) gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%

と有意差のあったゲルは0.2%塩化カリウム置換ゲル ($p < 0.001$)のみであった ($p > 0.05$, Fig.6)。

一方、塩化カルシウムで置換したジェランガムゲルの離漿率を8種類のゲルについて一元分散分析を行った結果、主効果は $F(7,160)=75.33$, $p < 0.001$ と得られた。1.2%ジェランガムゲルではすべての塩化カルシウム濃度間で有意差が認められ ($p < 0.05$)、離漿率は塩化カルシウム濃度が増加すると増加した。1.6%ジェランガムゲルにおいては、0.1%塩化カルシウム置換ゲルと0.2%塩化カルシウム置換ゲル間で有意差が認められなかったもの ($p > 0.05$)、他の塩化カルシウム濃度ゲル間では有意差が認められた ($p < 0.05$)。前述の破断特性値の測定結果から、塩化カリウムも塩化カルシウムも共にジェランガムのゲル化に影響を与えたが、両塩ではゲル形成に関するメカニズムが異なった。原子間力顕微鏡の観察結果から、2価のカチオン共存ジェランガムは三次元網目構造を構成する螺旋体の径が、1価のカチオン共存ゲルあるいはジェランガム単独ゲルと比較して大きく、架橋領域間の螺旋体の数が少ないと報告されている⁸⁾。これは、2価のカチオンの共存下では高分子が他の高分子を巻き込みながら太い螺旋体を形成するためであるとし、他の分子の巻き

込みに 2 価のカチオンが関与していると述べられている。高い濃度の塩化カルシウム置換ゲルで離漿率が高かったのは、三次元網目構造を形成する螺旋体の密度が低かったためではないかと考えられた。

3.3 官能評価

塩味強度の評価結果を Fig. 7 と Fig. 8 に示した。0.5%塩化カリウムあるいは 0.5%塩化カ

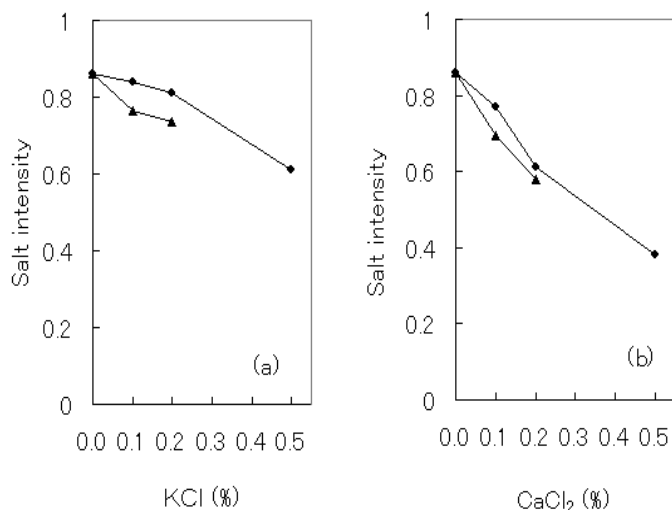


Fig.7 Salt intensity of agar gels containing salts, 0.8% agar gel, 1.2% agar gel, (a)agar gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b)agar gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

ルシウム置換 1.2%寒天ゲルの塩味強度は、判定が評価者によって様々に分かれ、評価値を決定することができなかった。そのため、0.5%塩化カリウムあるいは 0.5%塩化カルシウム置換ゲルを除いて、ゲルの種類・濃度、塩の種類および塩濃度について三次元配置の分散分析を行った。その結果、ゲルの種類・濃度の主効果 ($F(3,571)=67.63, p<0.001$)、塩の種類的主効果 ($F(1,571)=56.92, p<0.001$)、塩濃度の主効果 ($F(2,571)=269.49, p<0.001$)、ゲルの種類・濃度と塩濃度の交互作用 ($F(6,571)=7.60, p<0.001$)、塩の種類と塩濃度の交互作用 ($F(2,571)=12.69, p<0.001$) については 0.1%水準で有意となった。塩の種類については、塩化カリウム置換ゲルの塩味強度が塩化カルシウム置換ゲルよりも高いと評価された ($p<0.001$)。これは塩化カルシウムでは苦味が強かったためであろうと考えられる。0.8%寒天ゲルでは 1.2%寒天ゲルよりも塩味強度は高く、寒天ゲルはジェランガムゲルよりも塩味強度は高いと評価された ($p<0.001$)。しかし、寒天ゲルとジェランガムゲルの塩化カリウム置換ゲルのグラフを 1.0%塩化ナトリウムゲルの塩味強度を合わせて重ねるとほぼ重なり合い、1.0%塩化ナトリウムゲルの塩味強度が同じであれば有意差は無かったのではないかと考えられる。また、塩化カルシウム置換ゲルについては、同じ操作を行うと寒天ゲルの評価値のほうが低く得られた。塩の種類・濃度が同一の場合、異なるジェランガム濃度

ゲル間では塩味強度に有意差は認められなかった ($p>0.05$)。また、ゲル濃度と塩の置換濃度が共に高い場合には塩味強度は低いと判定され、反対にゲル濃度と塩の置換濃度が共に低い場合には塩味強度は高いと評価された ($p<0.001$)。

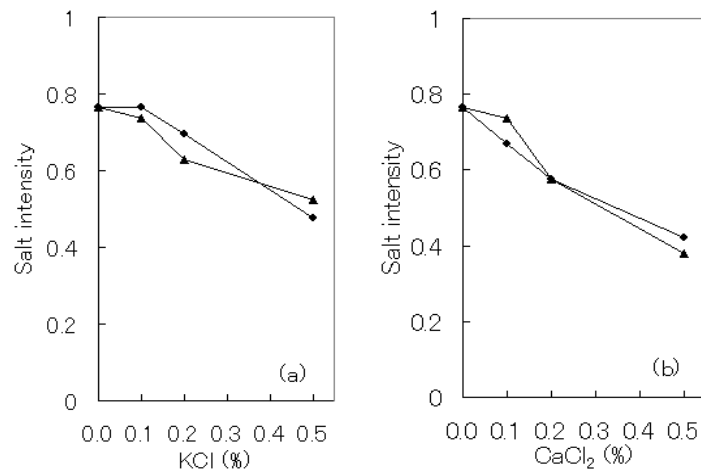


Fig.8 Salt intensity of gellan gum gels containing salts, 1.2% gellan gum gel, 1.6% gellan gum gel, (a)gellan gum gels containing potassium chloride and sodium chloride, Total concentration of potassium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%. (b)gellan gum gels containing calcium chloride and sodium chloride, Total concentration of calcium chloride and sodium chloride is fixed as 1.0%.

寒天ゲルおよびジェランガムゲルでは融解温度が体温よりも高いために、ゲル中の呈味物質が味蕾へ到達するメカニズムはゲルの破碎により形成される新断面からの呈味物質の流出および舌に接する断面からの呈味物質の直接の移動によると考えられる。しかし、寒天ゲルにおいては、官能評価値はすべての破断特性値との間あるいは離漿率との間で相関が認められなかった ($p>0.05$)。一方、ジェランガムにおいては、塩化カルシウム置換ゲルでのみ官能評価値と離漿率との間で強い相関が認められ ($p<0.01$)、離漿率が高くなると塩味強度は低くなった。一般に水分子がゲルから多く流出するとそれに伴って溶出する塩類の量は多くなり、呈味強度は高くなる。しかし、塩化カルシウム置換ゲルでは反対の評価がなされた。これは呈味物質の流出量の増加に伴って塩化カルシウムの有する苦味が強まり、塩味強度としては低く評価されたのではないかと考えられた。

要約

寒天ゲルとジェランガムゲルにおいて 1.0%塩化ナトリウムを 0.5%まで塩化カリウムあるいは塩化カルシウムで置換した場合、寒天ゲルの破断特性値および離漿率はこれら塩の置換割合による規則的な変化は認められなかった。一方、ジェランガムゲルでは塩化カリウムの置換により破断応力は増加傾向を示したが、離漿率には一定の傾向が認められなかった。塩化カルシウムの置換によってジェランガムゲルの破断応力は減少傾向を示し、離

漿率は増加した。塩味強度は寒天ゲルとジェランガムゲルとともに塩の置換割合が増加すると減少した。これらのことから、塩味強度は、置換塩によるゲル化の促進や抑制によるイオンの化学的あるいは物理的拘束の強弱によってよりもむしろ置換した塩の味質によって大きく影響を受けると考えられた。味質の影響は塩化カリウムよりも塩化カルシウムで強く認められた。

引用文献

- 1) I. Jaime, D. J. Mela and Bratchell, N. *Journal of Texture Studies*, **8**, 177-188 (1993).
- 2) J. X. Guinard and C. Marty, *Journal Food Science*, **60**, 727-730 (1995).
- 3) C. E. Wilson and W. E. Brown, *Journal of Sensory Studies*, **12**, 69-86 (1997).
- 4) H. Moritaka and S. Naito, *Journal of Texture Studies*, **33**, 201-214 (2002).
- 5) H. Moritaka, M. Takeuchi, H. Ogoshi and H. Fukuba, *Food Hydrocolloids*, **16**, 175-182 (2002).
- 6) 上平恒、逢坂昭 生体系の水、講談社サイエンティフィック、東京、p30 (1993)
- 7) H. Moritaka, H. Fukuba, K. Kumeno, N. Nakahama and K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **4**, 495-507 (1991).
- 8) H. Moritaka, K. Nishinari, N. Nakahama and H. Fukuba, *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, **56**(4), 595-599 (1992).
- 9) V. J. Morris, A. R. Kirby and A. P. Gunning, A fibrous model for gellan gels from atomic force microscopy studies, *Progress in Colloid and Polymer Science –Physical Chemistry and Industrial Application of Gellan Gum-*, Springer, Tokyo, p102-108 (1993).

5.2 混合塩の添加と卵白ゲルの物性

食塩が希釈卵液のゾル・ゲル物性及び塩味強度に及ぼす影響

～ 食塩に付随する塩類について～

市川朝子(大妻女子大学家政学部食物学科)

下村道子(大妻女子大学家政学部食物学科)

1. 研究目的

「4. 食塩添加素材の食品物性 - 4.4 卵白」において、4種類の塩類を添加した希釈卵白ゲルの物性と官能検査についてまとめた。4種類の塩類中、NaClは単独で適度の塩味まで調味することが可能であるが、他の3種類については単独では味の面から必然的に使用限界が生じる。そこで、塩類を扱う実用面から、NaClを基本塩味とし、そのどの位までを他の塩類で代替できるか、そのときゲルの物性にはどのような影響がみられるかを検討することとした。

2. 研究方法

1. 試料

2. 測定試料の調製

3. 測定項目

以上については上述の「4.4 卵白 2. 研究方法: 2.1 試料、2.2 測定試料の調製、及び 2.4 測定項目」を、それぞれ参照のこと。

3. 結果及び考察

0.8%NaClの一部を他の塩類に代替したときの、卵白ゲルの各物性値及び官能検査の結果を以下に記す。

3.1 破断応力値

35%卵白濃度で0.8%NaCl添加量の一部(1%、5%、10%、20%量)を他の3種類の塩類に代替した卵白ゲルの破断応力値をFig. 1に示した。1価のKClは代替率20%まで代替による明らかな影響はみられなかったが、MgCl₂、CaCl₂で代替した場合には代替率の増加に伴い値は高くなり、代替による影響が認められた。20%までMgCl₂、CaCl₂で代替したゲルの破断応力値は、0.8%の各々MgCl₂、CaCl₂を単独添加したゲルの値と近い値となった。5%代替の時点においても、NaCl単独添加に比べ高い値を示し、2価の塩類を代替することで、ゲルの破断応力値が高く保持されることが確かめられた。

50%卵白液を用いて0.8%NaCl添加量の各々0.5、1.0、2.0、5.0、10および20%量を他

の塩類で代替したゲルの破断応力値の結果を Fig. 2 に示した。代替率 0~20%の間で KCl で代替したゲルの破断応力値は、2%代替量まではやや上昇したが、全体として代替による影響は少なかった。MgCl₂ は 10%代替量まで破断応力値は徐々に増加したが、それ以上では影響はみられなかった。また、CaCl₂ で代替したゲルの値は 0.5~2%代替量まで上昇し、10%までほぼ同じで、20%代替したゲルの破断応力値はやや低下した。以上の結果から、いずれの塩を代替した場合も破断応力値は高くなる傾向がみられたが、代替する塩の種類によって濃度依存性が異なることが推測された。

35%卵白ゲルの値に比べ 50%卵白ゲルの破断応力値は、代替塩添加量の少ない場合には卵白濃度の違いによる影響が顕著にみられたが、代替量が多くなっても値に大きな変化はみられなかった。

35%卵白ゲルの破断応力値について、2 価の塩類で代替したとき Ca 塩の方が Mg 塩代替に比べ代替量が多くなると高くなる傾向がみられた原因を知るため、塩類添加の卵白ゾルの pH を調整したゲルを調製した。

0.8%NaCl 添加塩の 1, 5, 10, 20%量を各々 KCl、MgCl₂、CaCl₂ 塩で代替したときの破断応力値を Fig. 3 に示した。代替率 1%ゲルでは代替塩の違いによる影響は明らかには認められず、値はやや高くなる傾向がみられた。5%代替では、ほぼ基本に近い値を示し、代替率 20%で、1 価の塩類と 2 価の塩類添加による違いがみられた。1 価の KCl で代替したゲルは、基本の NaCl 添加ゲルと、ほぼ同程度の破断応力値が保持されたのに対して、2 価の MgCl₂、CaCl₂ 塩で代替したゲルは、明らかに高い値となった。この 20%代替したときの破断応力値は MgCl₂、CaCl₂ いずれも塩 0.8%量を単独で添加したゲルとほぼ同程度の値であった。

3.2 破断歪率

35%卵白濃度で 0.8% NaCl 添加量の一部(1%、5%、10%、20%量)を他の 3 種類の塩類に代替した卵白ゲルの破断歪率を Fig.4 に示した。1 価の KCl は代替率 20%まで緩やかな値の上昇がみられたが代替による明らかな影響はみられなかった。2 価の MgCl₂、CaCl₂ で代替した場合には代替率の増加に伴い値は高くなり、20%代替では Ca²⁺の方が Mg²⁺に比べ高い値となった。このことには Ca²⁺の方が Mg²⁺に比べてイオン化傾向が大きいことが一因として考えられる。2 価の塩類を 0.8%単独添加した場合の破断歪率は 50%強の値であったが、20%代替では 40~50%の値であった。

50%卵白濃度で 0.8% NaCl 添加量の一部(0.5%、1.0、2.0、5.0、10 および 20%量を他の塩類で代替したゲルの破断歪率の結果を Fig. 5 に示した。KCl で代替したゲルの破断歪率は代替率 0~2%量の間で、やや上昇傾向がみられたものの全体として代替による影響はほとんどみられなかった。2 価の MgCl₂ 及び CaCl₂ で代替したゲルの破断歪率は 0~20%代替において、値は緩やかに上昇する傾向が示され、20%代替では、2 価の塩類を単独で添加した値、すなわち 50%という値にほぼ近い値であった。この 50%卵白濃度では卵白タン

パク質のゲル化に伴う破断歪率値の影響が強く、併用塩添加の影響はごくわずかであったとみなされた。

35%卵白濃度で0.8%NaCl添加量の20%量を他の3種類の塩類に代替した卵白ゲルの破断歪率で、破断応力値の場合と同様に2価の塩類代替中 Ca^{2+} の方が Mg^{2+} に比べ高い値となった原因について確かめるため、0.8%NaCl添加塩の1, 5, 10, 20%量を各々KCl、 MgCl_2 、 CaCl_2 塩で代替したpH調整ゲルの破断歪率値をFig. 6に示した。代替率5%までいずれの塩類代替についても、明らかな影響は認められなかった。代替率10%になると、1価の塩類と2価の塩類添加による違いがみられ、20%代替では違いはさらに顕著となった。この20%代替した破断歪率値は、各々の2価の塩類を0.8%濃度単独添加のゲルとほぼ同程度の値であった。また、ゾル状態での各々の塩類添加によるpHの違いを調整することで、2価の塩類(Mg塩とCa塩)の種類による影響はみられなくなった。 MgCl_2 或いは CaCl_2 塩は単独で0.8%濃度加えて希釈卵白ゲルを調整すると、味の面から、実用的には供せないゲルとなる。しかし、代替塩として一部を用いることで、NaCl単独塩添加ゲルに比べて硬い物性を有し、食用に供することのできるゲルが調製できることが示唆された。

3.3 離漿水量の経時的変化(放置法)

35%卵白濃度0.8%NaClの一部を他の塩類に代替したゲルからの離漿水量の経時変化について対照と比較した(Fig. 7)。上段図(1%)の棒グラフの各左端は0.8%NaCl単独添加ゲルからの離漿率を合わせて示したものである。KClで代替したゲルからの離漿率は、代替率を増加しても値に顕著な違いはみられなかった。一方、2価の MgCl_2 、 CaCl_2 で代替した場合は、代替率が増加すると離漿率も顕著に高くなり、しかも Mg^{2+} に比べ Ca^{2+} の方が高くなる傾向が認められた。しかし、 MgCl_2 、 CaCl_2 で20%代替したゲルからの60分間後の離漿水量を、0.8%の MgCl_2 、 CaCl_2 を単独で加えたゲルからの離漿水量と比べると低い値となっており、2価塩単独添加ゲルに比べ、離漿率は抑制されていることが明らかとなった。

50%卵白濃度0.8%NaClの一部を他の塩類で代替したゲルからの離漿水量の経時的変化をFig. 8に示した。0.8%NaCl添加ゲルを60分間放置したときの離漿水量に比べてKClで代替しても離漿水量の変化はほとんどみられなかった。一方、 MgCl_2 で代替したときは代替量が高くなるにつれ離漿水量も高くなった。さらに CaCl_2 で代替したゲルからの離漿水量は時間の経過とともに激増した。

35%卵白濃度と50%卵白濃度のゲルからの離漿率を比較すると、推理されるとおり50%卵白ゲルからの離漿率の方が10%前後低い値であった。

今回の実験を通して、卵白濃度を50%から35%に減じ、加えるNaClの一部を2価の塩類に代替することで、ゲルの硬さは2価の塩類を単独で添加した値とほぼ同程度の破断応力値を保持し、しかも離漿率を抑えたゲルを調製できることが示された。

3.4 離漿水量(遠心法)

35%卵白濃度代替塩類添加したpH調整ゲルからの遠心法による離漿水量の結果をFig. 9

に示した。1 価の KCl で代替したゲルからの離漿水量は、遠心速度、代替率の違いによる顕著な影響はみられず、基本の 0.8% NaCl 添加ゲルとほぼ同程度の値であった。一方、2 価の塩類代替ゲルからの離漿水量は、遠心速度、代替率いずれの条件も影響を及ぼしていた。遠心速度が 2,000 G の場合、代替率 5% までは 1 価の塩類との差は小さく、10% 代替で 1 価の塩類に比べ離漿水量が多くなり、Mg 塩からの離漿が Ca 塩から離漿よりやや多い傾向を示し、20% 代替ではその差がより明らかとなった。一方、10,000 G の場合、5% 代替ですでに 2 価の塩類代替ゲルからの離漿水量は 1 価の塩類代替に比べ明らかに多くなり、代替率が高くなるとその違いはさらに大きくなった。このことから、卵白タンパク質と塩類が加熱凝固する過程において、1 価の塩類添加は、軟らかく保水性のあるゲルを形成するのに対して、2 価の塩類添加は硬く保水性の低いゲルを形成する傾向にあることが示された。しかし、0.8% 単独塩を添加した場合に比較すると、2,000 G、10,000 G いずれにおいても、2 価の塩類で代替することで、離漿水量は 10% 前後抑えられたことになる。以上の結果から、1 価の塩類で代替した場合には顕著な影響は認められないが、2 価の塩類で代替した場合には 0.8% NaCl 単独塩添加ゲルよりやや硬めで、離漿水量の少ないゲルの調整が可能となることが明らかとなった。

3.5 官能検査

0.8% NaCl 濃度の 10% 量を他の塩類に代替した希釈卵白ゲルの順位法による官能検査結果を Table 1 に示した。硬さ、色の面は差がみられなかった。味の面では KCl 代替が 1% 危険率で有意に好まれ、CaCl₂ 代替 が 1% 危険率で有意に好まれなかった。また、きめは、CaCl₂ 代替 が 1% 危険率で有意に好まれなかった。総合評価においても味と同様で、KCl 代替が 1% 危険率で有意に好まれ、CaCl₂ 代替 が 1% 危険率で有意に好まれなかった。

以上の結果から、単独に NaCl を用いるよりも味覚面において代替効果の認められる塩類として KCl が挙げられた。そこで、KCl の代替量について検討した。

0.8% NaCl 濃度の 10、20、25% 量を KCl で代替した希釈卵白ゲルの官能検査結果を Table 2 に示した。硬さについては差が認められなかった。色に関しては 0.8% NaCl の対照が 5% 危険率で有意に好まれた。また、総合評価では、25% 代替が 5% 危険率で有意に好まれなかった。

以上の結果から NaCl の 20% 量まで KCl で代替することが可能であることが明らかとなった。

0.8% NaCl 添加・35% 卵白ゲルを対照として評点法で行った官能検査結果の評点平均値を Fig. 10 に示した。(予め、NaCl 量の 5% 量を 3 種類の他の塩類で代替して行った官能検査では、塩類代替による影響はみられなかった。)

添加する NaCl 量の 10% 量を 3 種類の他の塩類で各々代替したとき、いずれの代替においても塩味は薄いと評価され、このうち MgCl₂ 代替は 1%、CaCl₂ 代替は 5% の危険率で有意に対照に比べて薄いと識別された。硬さについては CaCl₂ 代替は 1% の危険率で有意に

硬い、白さについては $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 代替が 1%の危険率で有意に白い(透明感がない)、舌ざわりについては KCl 代替が 5%の危険率で有意に滑らか、および総合評価において $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 代替が 5%の危険率で有意に悪い、と各々の項目で評価された。

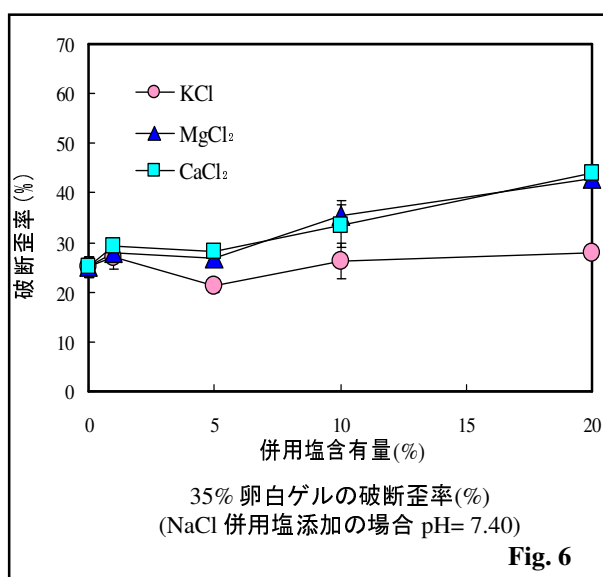
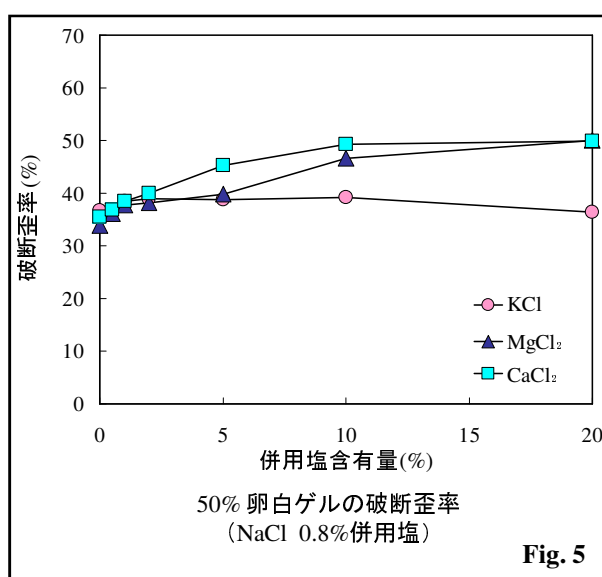
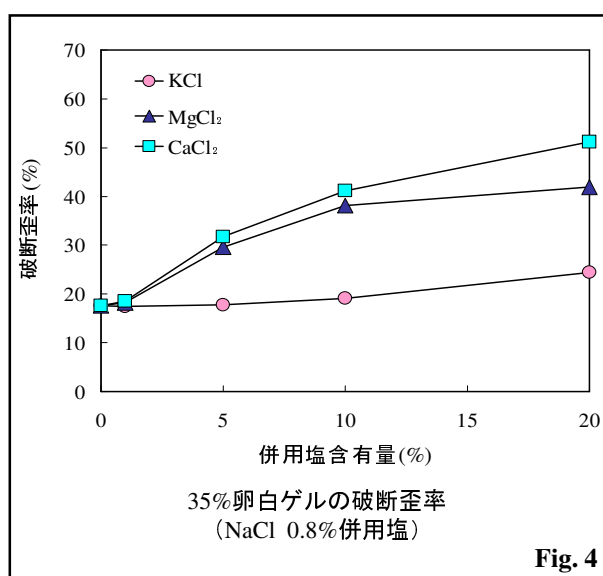
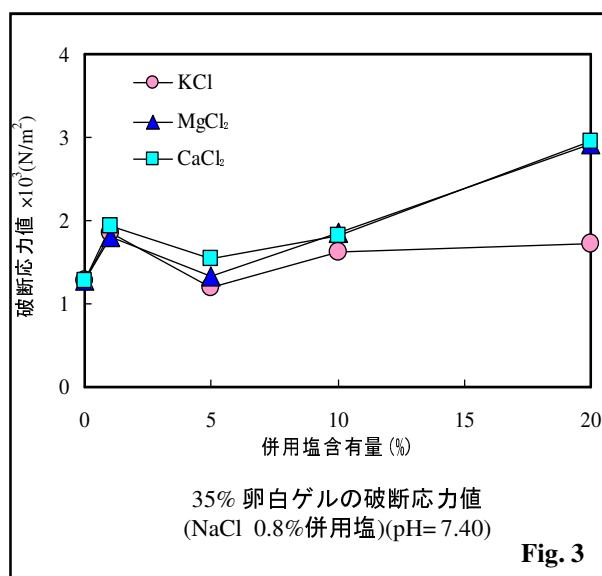
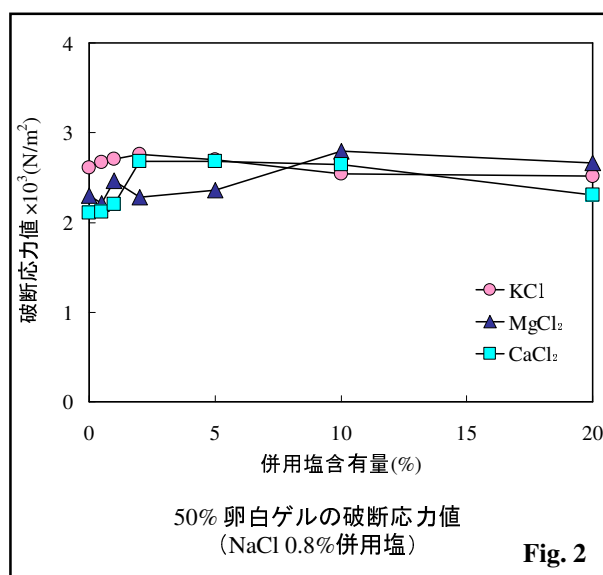
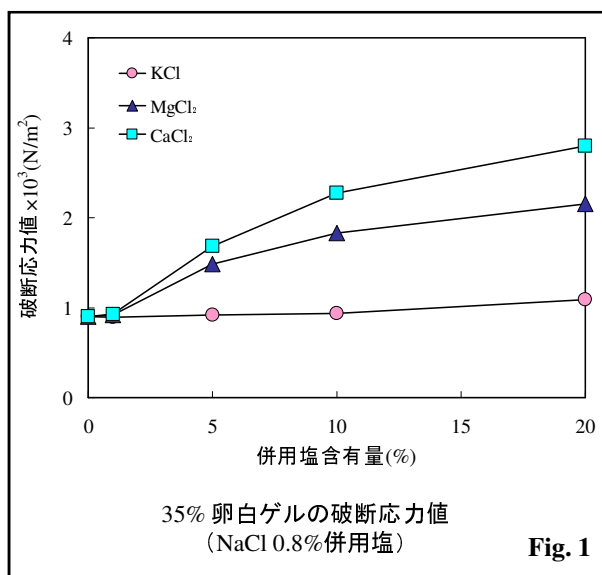
以上の結果と、予め行った $NaCl$ の 5%代替による官能検査結果を併せて考察すると、卵白ゲルへの $NaCl$ 代替量は、 KCl で 10%量まで、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ は 5%量までは可能であることが確かめられた。

35%卵白濃度で 0.8% $NaCl$ の 5%量を KCl 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 塩で各々代替したゲルについて、プロビット法で塩味強度に関する官能検査を行った。対照の食塩水は「4.4 研究方法:Table 2」に示した 0.8%食塩濃度のものを用いた。対照食塩水に対するパネルの累計数を Fig. 11 に示した。前述した「4.4 結果及び考察:5. 希釈卵液ゲルの塩味強度に関する官能検査」と同様に塩味効率を算出した結果、5% KCl 代替ゲル、5% $MgCl_2$ 代替ゲル、5% $CaCl_2$ 代替ゲルの塩味効率は各々0.97、0.91、0.91 となり、 KCl 代替ゲルが他の 2 種の塩類代替ゲルに比べて、やや高い傾向が示された。

4. 結論

以上、破断物性、離漿挙動及び官能検査の検討結果より、 $NaCl$ の一部の 5%程度までを $MgCl_2$ 或いは $CaCl_2$ で代替した場合に、卵白ゲルとして適度な硬さと形状を保持し、離漿水量の少ない、食用に供することが可能な性状を有することが示された。

<5 混合食塩添加と食品物性 5.2 卵白 図表>



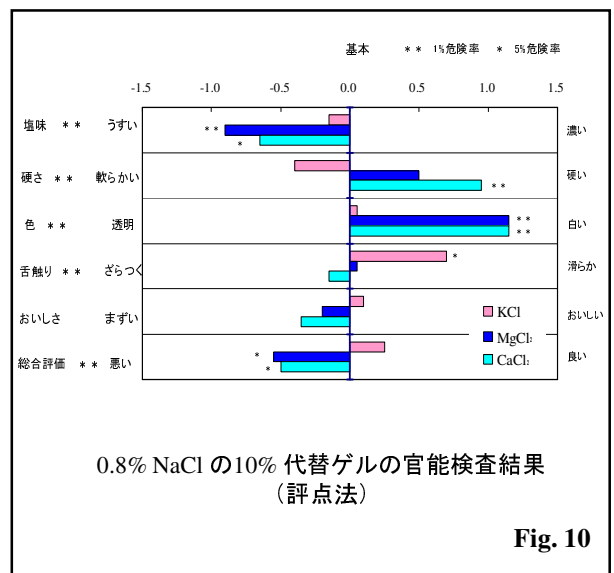
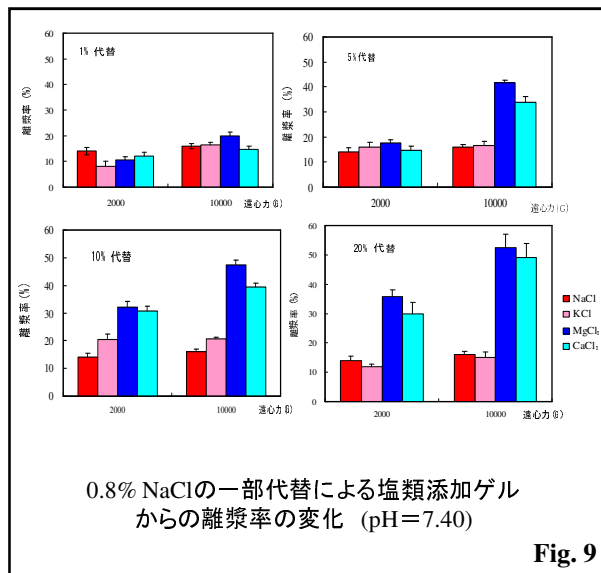
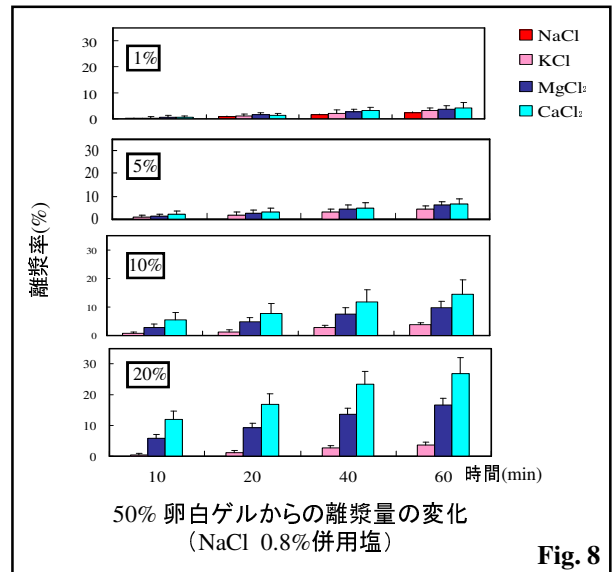
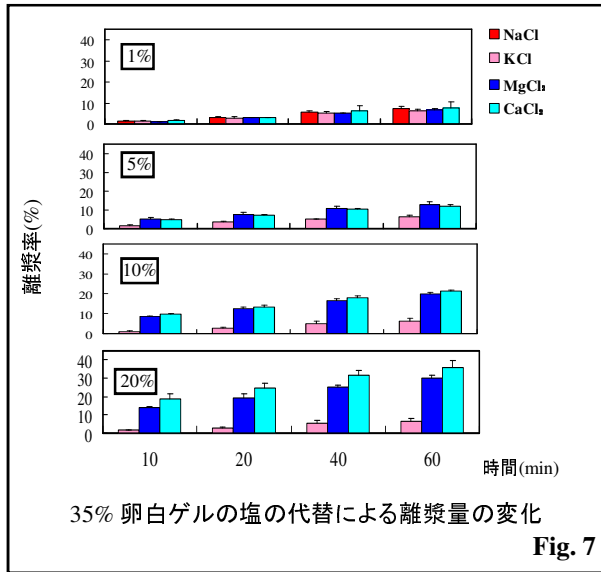
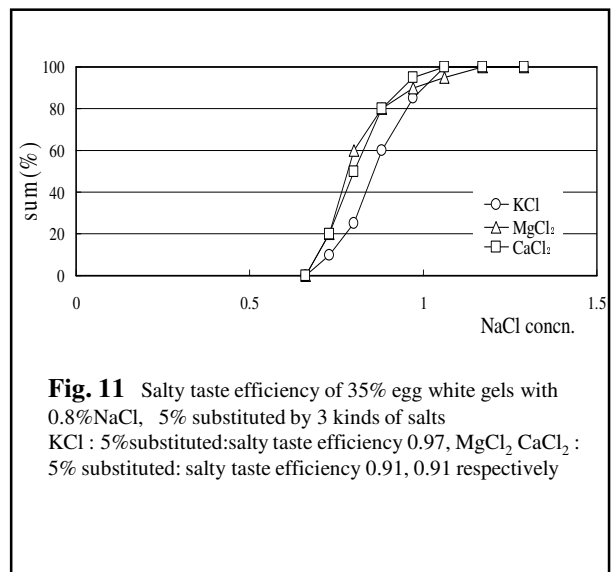


Table 1 Effect of different salts at 10% substitution to NaCl on the sensory evaluations of 50% egg white gels (the ranking method)

item	salt	control	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
hardness		47	46	52	55
color		54	46	48	52
taste		40	33**	60	67**
texture		42	42	49	67**
total evaluation		44	29**	58	69**

Table 2 Effect of KCl substituted to NaCl at various concentrations on the sensory evaluations of 50% egg white gels (the ranking method)

item	substitution(%)	control	10	20	25
hardness		49	56	57	44
color		36*	51	58	55
taste		43	44	54	59
texture		47	44	53	56
total evaluation		40	50	48	62*



6. 塩味効率の導入

畑江敬子（お茶の水女子大学人間文化研究科）

1. 塩味効率

我々は、食塩を含む食品を食べたときには、塩味を感じるし、砂糖を含む食品を食べたときには甘味を感じる。そのときに感じる塩味や甘味の強さは、その食品の中に実際に含まれている食塩や砂糖の濃度と同じ強さを感じるには限らない。寒天と砂糖と小豆餡で作るところは同じであるが、水ようかんの砂糖濃度は20～30%であり、一方、練りようかんには60%程度の砂糖が含まれている。甘味の強さとしては、水ようかんも練りようかんも同じぐらいにちょうど良い甘さと感じている。

このように甘味の強さを違って感じる理由の1つに、水ようかんと練りようかんの物性の違いがある。

食塩の場合も同様に、寒天濃度が変わると塩味の強さの感じ方が異なることが知られている。これらの事実は、自分で思っている食塩あるいは砂糖などの摂取量と、実際に摂取した食塩あるいは砂糖などの量は、必ずしも同じではなく、自分で思っている以上にこれらを摂取していることになる。自分では減塩の食事をしたと思っている、また、エネルギーを節約したと思っている、実はそうではないことになる。

そこで、食塩の場合について、ヒトが食べたときに感じる食塩の濃度と、食品中に含まれる食塩の濃度の割合を塩味効率であらわすと、自分が思っている食塩濃度と実際に含まれる食塩濃度が食品によってどの程度変化するか知ることが出来る。

2. 塩味効率に影響を与える要因

塩味効率に影響を与える要因として考えられるのは次のようなものである。

（1）食塩とタンパク質の相互作用：食塩が食品中のタンパク質となんらかの相互作用を起こし、タンパク質から離れにくくなったとしたら、食品を食べたときに唾液に溶け出す食塩量が少なくなるのであるから、塩味効率は低下するはずである。本プロジェクト研究において、ゲル状食品である、卵アルブミン、ラクトグロブリンで検討した結果では塩味に影響するほどの相互作用は認められなかった。ところが、ゾル状食品では相互作用の影響がみとめられている。ゾル状食品の呈味効率については、別に報告する。

（2）食品中の油脂の存在：油脂が存在すると咀嚼時に口中で油脂が砕けた食品の周囲を覆って、あるいは、油脂の存在が、食塩と未来の接触を妨げる可能性がある。しかし、これについては明確ではない。

（3）食物繊維の存在：食物繊維はミネラルを吸着し、腸内でのミネラルの吸収を妨げることが知られている。もし、食品中の食物繊維がNaを吸着するようなことがあると、唾

液に溶け出す食塩は減少するので、呈味効率は低下する可能性がある。これについても、明確ではない。

(4) 食塩と他の呈味物質との相互作用：食塩の塩味が、甘味、うま味や酸味物質の共存により抑制されることが知られている。従って、もし、食品中にこれらが共存すると、塩味効率は下がる可能性がある。

(5) 食品の物性の影響：最も大きな影響を与える可能性がある。なぜなら、食品を食べたときに、人はホモジナイズした状態にまで咀嚼して飲み込むことはないからである。適当なところで咀嚼をやめて飲み込む。咀嚼をやめた時点で食品から唾液に溶け出した食塩の濃度を塩味として感じている。どの程度の大きさまで咀嚼してから飲み込むかは人によって異なるが、咀嚼をやめたときに、どの程度細かく砕けているか（表面積が大きくなっているか）は食品の物性により異なる。

3. 塩味効率の測定法

食品を食べたときに感じる呈味物質の濃度を、呈味力として、その測定方法を、山口(1980)は次のように分類している。

(1) 味覚の強さを直接とらえる方法

評点法（0～3，1～5，-2～+2などの尺度を使って、試料の特性や嗜好に評点をつける方法）

カテゴリー尺度法（上中下、優良可などのカテゴリーに対照を分類する方法、格付け法ともいう）

一対比較法による尺度構成（n個の試料の中から2個ずつ組み合わせて $n(n-1)/2$ 組のペアをつくり、どちらのほうが大きいかなどの判断をさせる方法。順位尺度あるいは距離尺度を構成する方法を組み合わせることが出来る。）

マグニチュード推定法（最初に標準試料を示して、これから受け取る感覚量に一定の数値、例えば100を与えたときに、次に提示される試料からうけとる感覚量がその何倍あるいは何分の1に感じるかを判断して、これを数値で表現する方法をいう。

(2) 基準物質を与え等価濃度を求める方法

検体に対して濃度の異なる一連の標準試料を与え、その中から、検体の味の強さと等しい物を選ばせる。

検体と標準試料を対にして、比較させその結果をプロビット法で解析し、等価濃度を求める。

本プロジェクトでは、パネルに負担が少なく実施しやすい(2)の方法を用いることとした。すなわち検体試料に対して、等比間隔で濃度を変えた一連の標準試料(食塩水溶液)

を用意し、検体試料と標準試料（食塩水溶液）をペアにして同時に渡し、どちらの味が強いかわかせる。一連の標準試料（食塩水溶液）の濃度を等差間隔（0.5、0.8、1.1、1.4・・・）というように差を一定にする）にせず、等比間隔（0.5、0.75、1.125、1.688・・・）というように比を一定、この場合 1.5 倍とする）とするのは、人間の感覚の強さは刺激の強さの対数に比例することがわかっているからである（ウェーバー・フェヒナーの法則）。0.8%の食塩溶液と 1.0%の食塩溶液の塩味の違いは簡単に区別できるが、8%の食塩溶液と 10%の食塩溶液の違いを区別するのは難しいという経験からも頷ける。

4. 塩味効率の測定

本プロジェクトでは、テストをした人の回答を集計し、標準試料（食塩水溶液）の方が検体試料より塩味が強いと答える人が 50%となる標準試料（食塩水溶液）の濃度を等価濃度とし、検体試料中に含まれる食塩に対する割合を求めた。初めは検体試料より、食塩水溶液のほうが濃度が低く塩味が小さいので、検体試料を選ぶ人のほうが多いが、食塩濃度が高まるに従って、検体試料より食塩水溶液の方を塩味が強いと選ぶ人が多くなる。ちょうど 50%の人が食塩水溶液の方を選んだときの、食塩水溶液をその検体試料の等価食塩濃度とする。このような方法をプロビット法といい、正規確率紙にプロットして、人数分布 50%の食塩濃度を求めることが出来る。正規確率紙にプロットした例を示した。

実際には、SPSS のプロビット法を用いてコンピューター上で求めた。

官能評価で求めた等価濃度に対する食品中の呈味物質濃度の割合を求め呈味効率とする。

本プロジェクトでは、大妻女子大学で卵白と食塩（0.4、0.8、1.2%）、愛媛大学で SPI と食塩（1.0、2.0%）、お茶の水女子大学で豆腐（2種）と食塩（0.5、1.0%）、昭和女子大学で寒天（1.2%）と食塩（0.8、1.0%）の各材料を用いて塩味効率を求めることとした。結果は、物性測定値とあわせ次の第 7 章に示した。

5. ゾル状食品の塩味効率

お茶の水女子大学でタンパク質と食塩との相互作用を検討する際に、ゾル状のたんぱく質について、塩味効率を測定した。これらはゲル状食品と物性測定の方法を統一できなかったため、ここで報告する。

ゾル状のたんぱく質として、分離大豆たんぱく質溶液、豆乳、豆乳+0.3% GDL（豆乳に凝固剤を加え加熱を加えて物性を変化させたもの）を用いた。これらの試料の塩味効率を官能検査により求め、また、あわせて粘性係数を測定し、塩味効率との相関についての考察を行った。

5.1 試料

NaCl 添加 5%分離大豆タンパク質溶液

NaCl 添加豆乳

NaCl 添加豆乳 + 0.3%GDL

5.2 試料調製方法

NaCl 添加 5%分離大豆タンパク質溶液

NaCl (和光, 試薬特級) を測りとり, 5%分離大豆たんぱく質 (不二製油 (株) 提供) 溶液で溶かし, 100ml のメスフラスコに注ぎメスアップした。

NaCl 添加豆乳

豆乳 (豆腐量販店より購入) に NaCl を添加し, 攪拌を加えた。

NaCl 添加豆乳 + 0.3%GDL

豆乳に NaCl と GDL を添加し, スターラーで攪拌を加える。豆腐型に流し入れ, 60°C の恒温槽で 15 分間加熱した後, 冷却を加えた。

5.3 塩味効率測定

5.3.1 等価食塩溶液の決定

塩味効率を求めるために, 適切な範囲の NaCl 水溶液を提示する必要がある。まず, 試料と同じ塩味を感じる等価食塩溶液を予め予備実験により決定し, その濃度の NaCl 水溶液を真ん中として, 公比 1.1 で 7 段階の NaCl 水溶液を提示して官能検査を行った。

5.3.2 塩味効率の検査条件及び方法

【試料】

0.5, 1.0% NaCl 添加分離大豆たんぱく質溶液, NaCl 添加豆乳, NaCl 添加豆乳+0.3%GDL

【パネル】

お茶の水女子大学調理学研究室員 20 名

【場所】

官能検査室

【検査回数】

パネルの疲労度を考えて, 多くとも, 午前・午後の 2 回までの限度とした。

【食塩溶液】

公比 1.1 の食塩溶液 (約 40 ml) をプラスチックコップに入れ, 7 段階用意した。

添加 NaCl 濃度が 0.5%のものに対しては, 0.3, 0.33, 0.363, 0.4, 0.44, 0.484, 0.532% の 7 段階の NaCl 水溶液を用意した。

添加 NaCl 濃度が 1%のものに対しては, 0.75, 0.83, 0.91, 1.0, 1.1, 1.21, 1.33% の 7 段階の NaCl 水溶液を用意した。

【方法】

各材料について, 公比 1.1 の食塩水を 7 段階用意する。予備実験から, 7 段階の食塩水と試料中の食塩の塩味が同じくなるように調製した。パネルは試料と食塩水のペアについて, 試料中の塩味と, 食塩水の塩味を比較し, どちらの塩味が強いかが答えた。その結果をプロビット法で解析し等価食塩水溶液濃度を求めた。プロビット法には, SPSS のソフトを

使用した。

【物性測定】

測定には、RE550型粘度計 TVE-22L(東機産業(株))および、RE550型粘度計 TVE22-H(東機産業(株))を用いた。1°34'×R24のコーン・ロータを用い、試料量は1.1 mlとした。試料にずりを与えないために、先端をカットした1.00 mlのプラスチックシリンジを用いて、粘度計にセットし、20°Cで測定した。

【流動特性の解析】

流動解析ソフト(VA2000, 東機産業(株))を用いて行った。

5.3.3 結果及び考察

表. 1に各たんぱく質試料の塩味効率とその状態を示した。1% NaCl添加において、粘度の高いゾルは塩味効率がとても小さい結果となった。また、NaCl 1%添加試料の塩味効率の方がNaCl 0.5%添加のそれよりも小さい値が得られた。塩味効率はタンパク質の粘性やNaCl濃度の影響を受けると考えられる。

表. 2に試料の粘性係数を示す。粘性係数と呈味効率には負の相関があることが分かった。すなわち、粘度が高くなるほど、塩味を感じにくくなると言える。

表. 1 試料の塩味効率

NaCl (%)	試料	塩味効率	平均	状態
0.5	豆乳	0.695	} 0.744	ゾル
0.5	分離大豆たんぱく質	0.794		ゾル
1	豆乳	0.650	} 0.661	ゾル
1	分離大豆たんぱく質	0.671		ゾル
1	豆乳+0.3%GDL0.3%(60°C 15分間)	0.520		粘性の高いゾル

表. 2 試料の粘性係数

試料	μ 粘性係数(up)	状態
分離大豆たんぱく質	37.12	ゾル
豆乳	53.33	ゾル
豆乳+0.3%GDL	4597.00	粘性の高いゾル

μ：粘性係数 流動曲線より得られる係数

$$s = \mu D$$

s：ずり応力 μ：粘性係数 D：ずり速度 n：粘性指数

7. 塩味効率と食品物性

畑江敬子（お茶の水女子大学）

1. 目的

食品加工上必要なものとして、また塩味を付与する調味料として食塩は不可欠な素材である。食品に含まれる食塩と、塩味として感じられる食塩量とは必ずしも同じではなく、一般に小さくなることが知られている。塩味の強さの感じ方と実際に含まれる食塩の比を塩味効率で表すが、これは食品の物性に影響を受けると考えられている。つまり、同じ食塩量でも物性が変化すると塩味の感じ方が異なると考えられる。さらに、食塩は添加することによって物性を変化させる可能性がある。従って、食品中の食塩量と塩味の強さの感じ方は一層複雑である。本プロジェクトでは4種の食品について、塩味効率を物性測定値から説明できるかどうか検討することを目的とした。

2. 材料と試料調製方法

(1) 豆腐

分離大豆タンパク質（不二製油、以下 SPI）、Na⁺フリー大豆タンパク質（不二製油、以下 Na⁺フリー-SPI）、豆乳（豆腐店より購入）それぞれタンパク質濃度 5% 溶液に対して、NaCl（和光試薬特級）を 0.5～1.0% 添加しゾル試料とした。NaCl 添加豆乳を加熱し 80°C 到達時にグルコノデルタラクトン（和光試薬特級、以下 GDL と表記する）0.3% を加えガラス棒で攪拌した後、氷水で冷却したものを試料とした。（以下（豆乳+GDL）と表記する）。豆乳に NaCl を 0.5～1.0%、GDL 0.3% を加え、スターラーで 200 rpm、3 分間攪拌後、豆腐型に流し入れ、ラップを被せ恒温槽で 60°C、30 分間または 80°C、2 時間加熱した。加熱終了後、20°C の恒温槽で 1 時間、5°C の低温槽で一晩（14～17 時間）放置した。測定前に 20°C の恒温槽で 2 時間放置し、豆腐が一定温度になった時点で測定用試料とした。

(2) 寒天

寒天（硫酸基含量：1.2%（乾物量換算））脱イオン蒸留水を加え、60 分間膨潤させ、その後、70°C、30 分間加熱しさらに 90°C、30 分間加熱した。加熱後、塩化ナトリウム（和光、試薬特級）を所定濃度となるように添加し、型に流し入れ、10°C の恒温槽で 24 時間放置し試料とした。

(3) SPI

分離大豆タンパク質（以下 SPI）、コントロール SPI、低フィチン酸 SPI をビーカーに 0.6 g とり、脱イオン蒸留水を加えて 9.5 g にした。軽く攪拌を加えた後、ホモゲナイザー（IKA-WERKE の ULTRA - TURRAX T 8）で 40 秒攪拌し、試験管に移した。96°C の恒温槽に入れ、5 分間加熱した後、流水中で 20 分間冷却した。気泡が発生しなくなるように 30

分間脱気し、NaCl を最終濃度 1%、3%となるよう、それぞれ 0.1 , 0.3 g 加え、軽く振って溶かした。グルコノデルタラクトン (Sigma 以下 GDL) を 0.03 g とり、脱イオン蒸留水 0.5 g に溶かしたものを加え攪拌した。これを、内側にシリコンオイルを塗った内径 10 mm、高さ 40 mm の円筒に充填し、シリコンゴムで空気が入らないように封入した。85°C の恒温槽で 30 分間加熱し、流水中で 20 分間冷却したものを試料とした。

(4) 卵白ゲル

鶏卵 (量販店より購入) より卵白を分離し、22 メッシュで二回裏ごしをした後、20 回攪拌を加えながら NaCl 溶液を混合した。再び 22 メッシュで 1 回裏ごしを行い 60 g ずつプリン型に入れ、上部をラップで覆った。これを 90±1°C の恒温槽に入れ 20 分間加熱を加えた。流水中で粗熱を取り、4°C の冷蔵庫で一晩保存したものを試料とした。

3. 測定方法

(1) 物性測定

クリープメーター (山電 RE3305) により、試料を定速圧縮破断して得られた破断曲線より、破断応力(N/m²)、破断歪(%)、破断エネルギー(J/m³)を求めた。各実験材料に対する物性測定条件を表 1 に示した。このように測定条件を変えざるを得なかったのは材料の特性により止むを得ないことであった。

(2) 離水率測定

試料を成型し、重量を測定した。遠心力 (200, 2,000, 10,000×g) にて遠心分離を行った後離水量を測定し、以下の式から、離水率を算出した。各材料の遠心分離条件を表 1 に示した。

$$\text{離水率 (\%)} = (\text{離水重量(g)} / \text{遠心前の試料重量(g)}) \times 100$$

(3) 塩味効率測定

各材料について、公比 1.1 の食塩水を 7 段階用意する。予備実験から、7 段階の食塩水と試料中の食塩の塩味が同じくなるように調製した。(表 2) パネルは試料と食塩水のペアについて、試料中の塩味と、食塩水の塩味を比較し、どちらの塩味が強いのか答えた。パネルは大学生とし、大妻女子大 (女子学生 20 名)、愛媛大学 (男子女子学生 18 名)、お茶の水女子大 (女子学生 20 名)、昭和女子大学 (女子学生 32 名)、実践女性大学 (女子学生 15 名) で構成した。その結果をプロビット法で解析し等価食塩水溶液濃度を求めた。プロビット法には、SPSS のソフトを使用した。

(4) 材料の物性と塩味効率の関係

物性により塩味効率が変化すると考えられるので、材料の種々の物性パラメータを用いて、塩味効率を客観的に評価することを試みた。塩味効率を目的変数、各物性パラメータを説明変数として重回帰分析を行った。説明変数は、食塩濃度、破断応力、離水率(10,000×g)

を用いて強制投入法を適用した。解析は SPSS のソフトを用いた。

4. 結果

各試料について測定した塩味効率、物性測定値及び離水率の結果を表 3 に示した。寒天を除くタンパク質の場合は、食塩濃度が変化すると物性も変化することが分かった。卵白では食塩濃度が増すと破断応力、破断歪、破断エネルギーいずれも高く、ゲルは硬い方向に変化した。離水率は高い方向に変化した。

SPI と豆腐の場合は食塩濃度の高い方が物性測定値は小さく、軟らかい方向に、離水率は小さい方向に変化した。このように、タンパク質の中でも卵と大豆製品では食塩の物性に及ぼす影響は異なっていた。寒天の場合は多糖類であることから、物性測定値は食塩濃度に影響を受けなかった。

同じ材料であっても、塩味効率の測定結果は用いた試料により異なっていた。卵白の場合は食塩濃度が高くなるとゲルは硬くなるにも関わらず、塩味効率は高くなり、食塩 0.8%、1.2%では 1.0 を超えた。このことは、実際に含まれる食塩量よりも強く塩味を感じるという興味深い結果となった。

大豆製品の場合は 0.6~0.7 付近となった。寒天ゲルでは物性がほとんど同じであるが、塩味効率は 0.86 と 0.69 でかなり異なっていた。塩味効率と物性測定値の測定項目ごとに両者の関係を図 1~4 に示した。4 つの図の中では破断歪が塩味効率と負の相関があるように見える。この図は材料間の塩味効率の違いを破断歪で説明できることを表している。その他の測定項目は個々では相関があるとはいえない。

塩味効率を目的変数として、説明変数を破断応力、破断歪、離水率 (10,000×g)、食塩濃度として重回帰分析を行なった。全データを用いて解析すると次の式が得られた。

$$Y(\text{塩味効率}) = 1.363 - 2.21 \text{ E-}006 \times (\text{破断応力}) - 0.014 \times (\text{破断歪}) \\ + 0.001 \times (\text{離水率 } 10,000 \text{ g}) - 0.054 \times (\text{食塩濃度}) \quad (R^2 = 0.888, n=13)$$

散布図を図 5 に示した。

食塩濃度が高いほど、また、破断応力、破断歪が高いほど、離水率が小さいほど、塩味効率が小さいということを示しており、これまで結果と一致している。この結果は R^2 が高いように見えるが、同じ材料の場合はこれだけで必ずしも上手く説明できているとはいえない。この原因として n が少ないことがあり、確実な結果を求めるにはさらに実験を行なう必要がある。また、この方法は、すべての測定項目を用いており、有効でない測定項目も含まれている可能性がある。

そこで、塩味効率を目的変数として、ステップワイズ法で重回帰分析を行うと、破断歪みのみで塩味効率を予測することができ、相関係数も高くなった。(図 6)

$$Y = - 61.75 (\text{破断歪み}) + 87.58 \quad (R^2 : 0.83)$$

この散布図に各材料別に回帰直線を引いた図が図7である。各材料毎に見ると塩味効率と破断歪みの関係は全くバラバラで一定の傾向は見られない。しかし、散布図を全体としてみると、材料間の塩味効率の違いを説明することができる。つまり、豆腐の破断歪みと塩味効率の関係、卵白ゲルの破断歪みと塩味効率との関係は同じ傾向ではないが、豆腐のなかで、あるいは卵白ゲルのなかでの破断歪みの違いよりも豆腐と卵液の破断歪みの違いのほうが大きく、破断歪みで両者の塩味効率の違いを説明できることがわかった。

要約

物性の異なる、豆腐、寒天、SPI、卵白ゲル、に食塩を添加し、ゲル状食品の塩味がどの程度の濃度の食塩水溶液と等しく感じられるかを官能評価により求め、塩味効率としてあらわした。この塩味効率は物性の影響を受けると考えられたため、全てのゲルに共通の物性測定を行い、塩味効率を物性測定値から予測することを試みた。

その結果、破断歪みの測定値を用いると、塩味効率は次のような予測式で求めることが出来た ($R^2 : 0.83$)。

$$Y = - 61.75 (\text{破断歪み}) + 87.58$$

この予測式は同一材料内の塩味効率の予測には適していないが、材料間の塩味効率の予測に適していた。この理由として、同一材料の破断歪みおよび塩味効率の差より、材料間の破断歪みおよび塩味効率の差のほうが大きいためと考えられた。

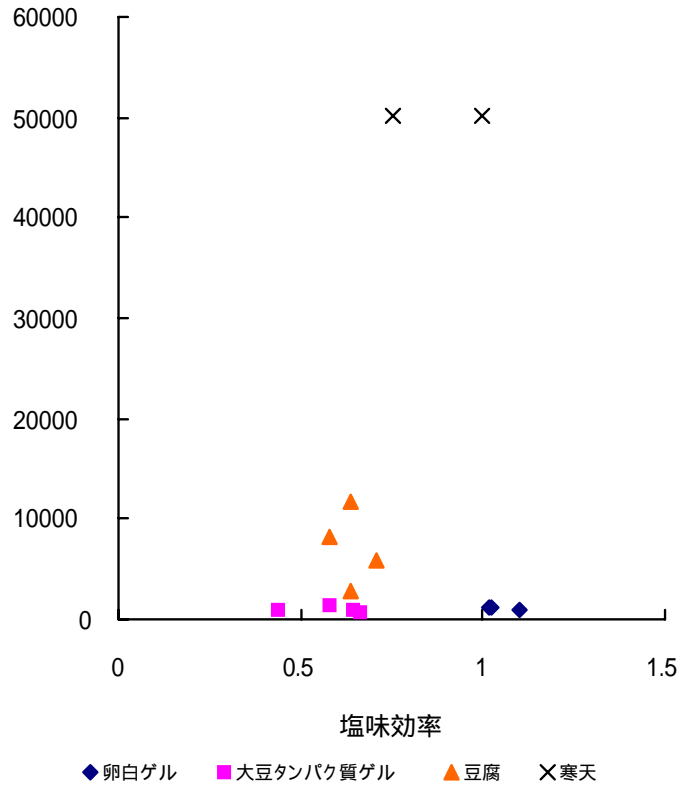


図 1 破断応力と塩味効率の関係

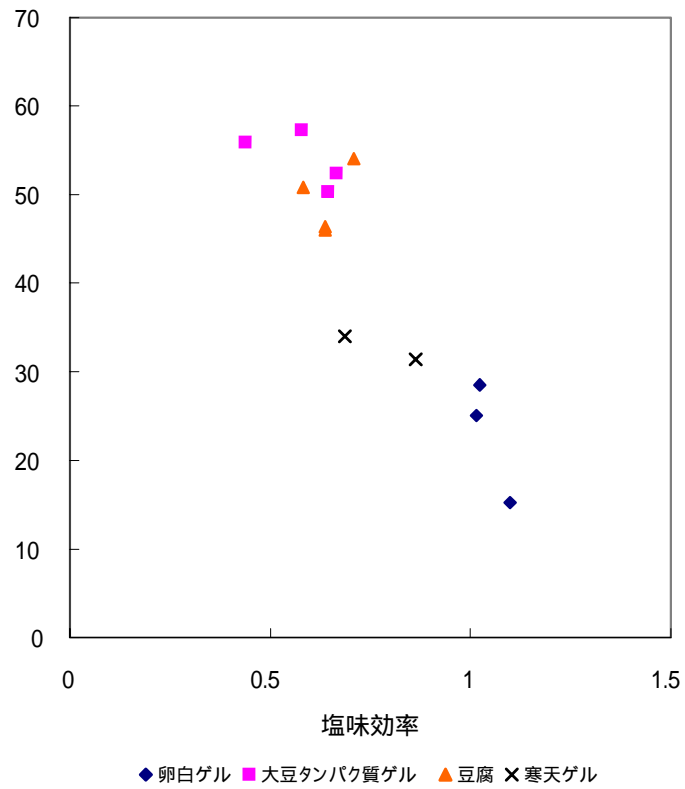


図 2 破断歪みと塩味効率の関係

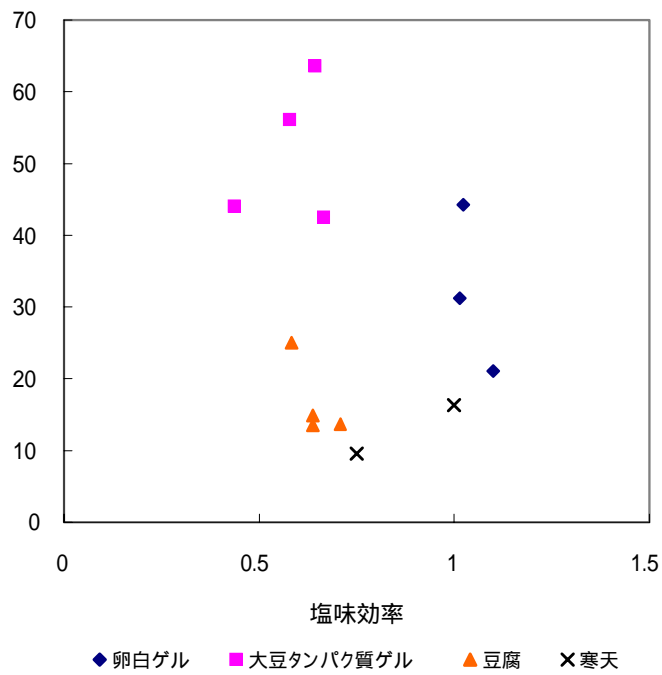


図3 離水率と塩味効率の関係

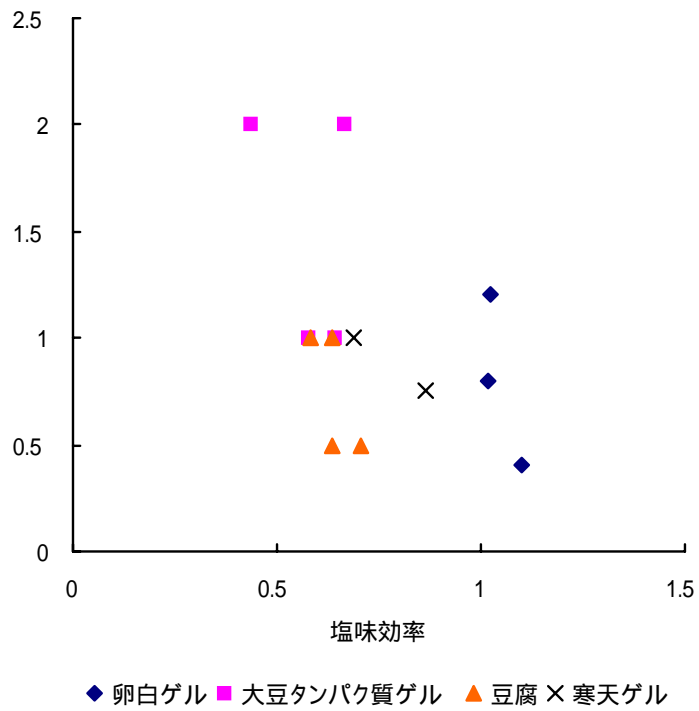


図4 食塩濃度と塩味効率の関係

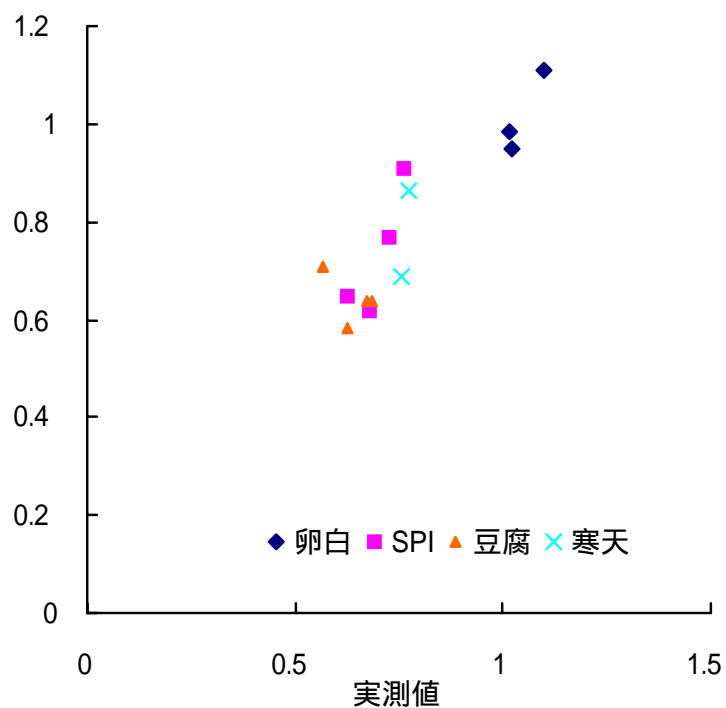


図5 全データを用いたときの塩味効率の予測値と実測値

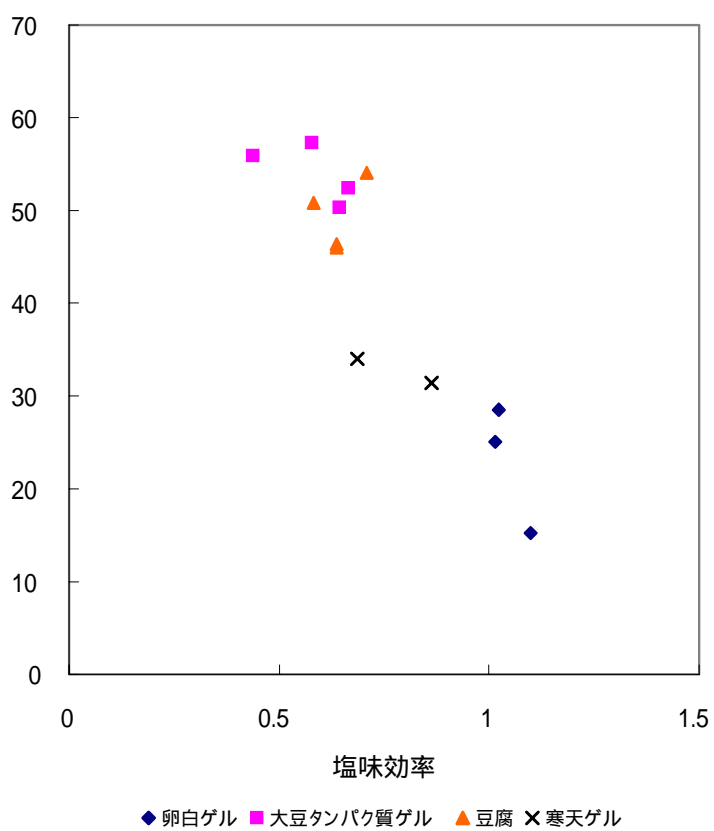


図6 ステップワイズ法による重回帰分析による塩味効率の予測に選択された破断歪みと塩味効率の関係

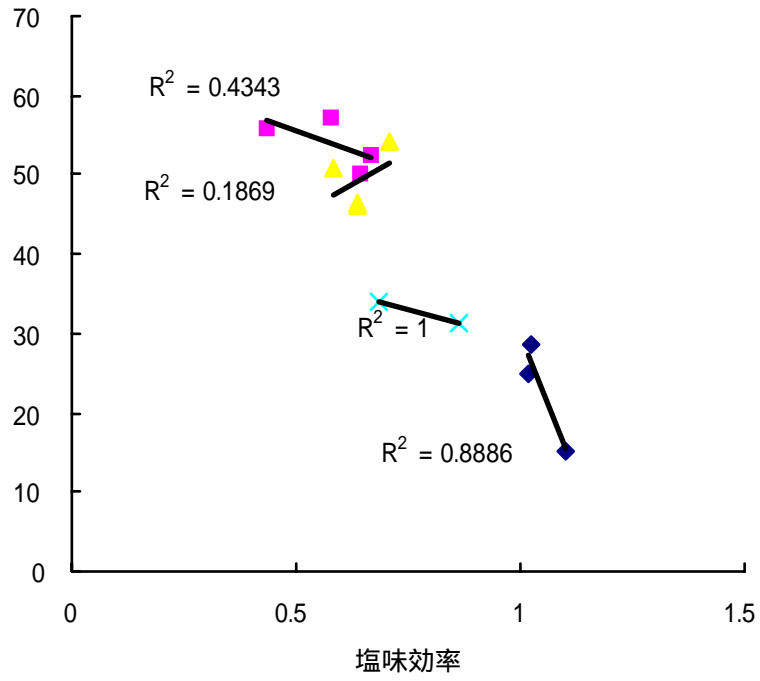


図7 各材料の破断歪みと塩味効率の関係

調理の場ではしばしば「食塩を“隠し味”程度に加える」という表現が用いられる。“塩なれ”という言葉もある。これは、食品保蔵の目的でたっぷり使った食塩の味を、素材の選び方や加工の行い方により、まるやかに感じさせる工夫の表現である。特に和食ではこれが巧みに利用され、わが国固有の食文化の中に生かされている。

一方、生物学では最近、興味深い知見が出された。これによれば、ヒトを含めた高等動物には、食物の摂取時に発生する味覚シグナルが到着する脳の標的領域に“好きな味”に反応する嗜好 (hedonic) 部位と“嫌いな味”に反応する忌避 (aversion) 部位とがあって、その食物を受諾すべきか否かを判断するという。この場合、前者は甘みと旨味に、後者は苦味に反応するが、とくに面白いのは、0.1M (0.6%) 以下の NaCl の投与では嗜好部位に、それ以上の濃度の NaCl の投与では忌避部位に反応が現れるのである。

食文化的にも生物学的にも重要な“薄味”の意義を、調理科学ではどのように捉えるかが、本プロジェクト研究のテーマの本質である。3年間の研究の中で、まず吉田久美先生はイオン活量の概念を導入し、NaCl濃度が等しくても、共存する物質との相互作用によって Na⁺活量は低下し、塩味が軽減され得ることを示した。次いで香西みどり先生は、食塩溶液中で Na⁺が共存するタンパク質、ペプチドと相互作用した結果、拡散律速の効果によって塩味が緩和されることを検証した。素材の物性の効果も大きい。森高初恵先生は多糖を、長野隆男・香西みどり両先生は分離大豆たんぱく質を、香西みどり先生は豆腐を、市川朝子先生は卵白を、田島眞先生はすりみを素材として調理・加工によって物性を形成させ、それによって塩味を緩和し得ることを、混合塩の添加実験を含めた多くの操作により、詳しく示した。興味深いのは“塩味効率”のタームを導入した畑江敬子先生の研究で、食品物性と塩味緩和度の関係をプロビット解析・重回帰分析で表わし、上記の全データを統括してくれた。

本プロジェクト研究は“塩味”の食文化とその生物学的意義を調理科学の面から検証したもので、ソルトサイエンスに1つの新しいディメンションを付与する研究として高く評価し得る。上記した分担研究者たちのご尽力に感謝したい。

擱筆に当たり、研究を支援して下さった当財団に、そしてご指導・ご鞭撻下さった藤巻正生顧問はじめ関係各位に、島田淳子代表とともに、心から御礼申し上げる次第である。

プロジェクト助成研究報告書（食品科学）

Project Research Report 2002-2004

Food Science

平成18年3月
March, 2006

財団法人 ソルト・サイエンス研究財団
The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木7-15-14 塩業ビル
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032 Japan

Tel. 03-3497-5711 Fax. 03-3497-5712

URL <http://www.saltscience.or.jp>

ISBN 4 - 9 0 2 1 9 2 - 0 9 - 8