

助成番号 0920

たんぱく質食材中の NaCl の二元収着拡散

橋場 浩子¹, 牛腸 ヒロミ²¹東京聖栄大学健康栄養学部管理栄養学科, ²実践女子大学生生活科学部生活環境学科

概要 <研究目的> これまで、世界的に食材中の塩の拡散は、濃度が 1~5 mol/kg の水溶液中からの拡散過程として研究されてきた。このような高塩濃度の条件下では、フィックの拡散係数 D は濃度によらずほぼ一定値になるため、濃度依存をしないと考えられて、この D が種々の食材について BIS 90 にまとめられている。ところが 1997 年以後、豚肉、チーズなどで NaCl の D は食材中の塩濃度と共に、減少することが報告されている。しかしこのような D の変化に対する説明は、これまで全くなされてこなかった。私たちは、3.00% (0.513 mol/kg) の塩溶液からの食材中への NaCl の拡散を、一次元の拡散として測定する簡便な方法 (FRITRUC 法) を考案して、2、3 の食材中の異なる塩濃度での D を求めてきた。これらの D はある塩濃度で極大を示すことが明らかになった。高分子基質中の塩の拡散係数が、極大を示す変化を説明できる理論として、小見山らが 1974 年に報告した二元収着拡散理論がある。基質高分子相に異なる程度に水で膨潤した、非荷電部分への分配型 (p 型) 収着と、荷電した部分へのラングミュア型 (L 型) の収着との二元収着を考え、それぞれの種の真の拡散のし易さ (熱力学的拡散係数, D_T) が、L 型のほうが p 型より速いと考えて作られた式である。この式で極大を示す D の変化が説明できるならば、食材中の塩の拡散は、含まれる液体水中の拡散で決まるのではなく、律速となる水で膨潤した基質中の拡散で決まると考えた方がよい。本研究では、たんぱく質食材として豚肉を取り上げ、5°C~98°C での D の濃度依存や、豚肉の種類と状態による D の変化を測定し、二元収着拡散理論によって説明することを試みる。また、この結果を凝固卵白の結果と比較する。

<研究方法> 薄いゴムで被覆した円柱形の食材を 3.00% NaCl 溶液に浸漬し、濃度プロファイルを得た。このプロファイルに五次式を適用し、俣野の式により、 D を算出した。極大を示す D の変化から平衡に関するパラメータ α 、収着座席濃度 S 、熱力学的拡散係数 $D_T(L)$ および $D_T(p)$ を求めた。

<結果および考察> 豚肉中の NaCl の D も大根や凝固卵白と同様に、ある濃度で極大を示す濃度依存を示した。この曲線に二元収着拡散理論を適用し、上述の4つのパラメータを得た。凝固卵白の S は温度によらず一定値を示したのに対して、豚肉の場合は加熱肉の S が生肉のそれに比べて半減した。これは加熱によりドリップ中に荷電たんぱく質が溶出したためと考えられる。一方、5°Cでのパラメータを用いて得た 0~0.5 mol/kg の理論曲線を 5 mol/kg にまで延長し、他の研究者が 1~5 mol/kg の濃度範囲で得た D 値と比較した結果、その絶対値とよく一致し、薄い塩濃度での D 値の急激な減少と高濃度での緩やかな減少傾向を説明することができた。このパラメータを用いて、僅かに上に凸の収着等温線も再現することができた。

1. 研究目的

これまで、世界的に食材中の塩の拡散は、濃度が 1~5 mol/kg の水溶液中からの拡散過程として研究されてきた。このような高塩濃度の条件下では、実際に測定されるフィックが定義した濃度勾配に対する係数としてのフィックの

拡散係数、 D 、は、濃度によらずほぼ一定値になるため、塩は食材中の曲がりくねった液体水の通路(曲路)の中を拡散すると考えられてきた。この場合、食材の種類、状態によって曲路率が大きくなると D が小さくなるが、濃度依存を示すことはない。ところが、1997 年以後、豚肉、チーズ

などで NaCl の D は食材中の塩濃度と共に、減少することが、2 報報告されている^{1) 2)}。しかしこのような D の変化に対する説明は、全くなされていない。

私たちは、3.00% (0.513 mol/kg) の塩溶液からの食材中への NaCl の拡散を、一次元の拡散として測定する簡便な方法 (FRITRUC 法) を考案して、2、3 の食材中の異なる塩濃度での D を求めてきた。大根を例にとると、その D は高塩濃度では水中での値の 1/2 以下であるが、0.05 mol/kg 付近で、2~5 倍の大きさの極大を示すことが明らかになった^{3) 4)}。大根は 95% の水を含んでいるので、もし液体水の通路を流れるならば、このように D の絶対値が大きな濃度依存を示すことは決してありえない。大根中の塩の拡散機構はこのような D の変化を説明できるものでなければならない。

高分子基質中の塩の拡散係数が、極大を示す変化を説明できる理論が、知る限りではただ一つある。それは研究協力者の小見山らが 1974 年に報告した「二元収着拡散理論」である⁵⁾。基質高分子相のうち水相の少ない非荷電部分への分配型 (p 型) 収着と、荷電のため、より水和した部分へのラングミュア型 (L 型) の収着との二元収着を考え、それぞれの種の真の拡散のし易さ (熱力学的拡散係数, D_T) が、L 型のほうが p 型より速いと考えるで作られた式である。この考えによると、食材中の塩の拡散は、含ま

れる液体水中の拡散で決まるのではなく、律速となる水で膨潤した基質中の拡散で決まると考えた方がよい。この理論と D の極大を示す実験結果とが整合的であると考えて、この研究を行った。

たんぱく質食材として豚肉を取り上げる前に、大根と凝固卵白について NaCl の D の絶対値の大きさと濃度に依存する変化を説明することができた。このように、実験方法 (FRITRUC 法) と得られた結果の理論的取り扱いを、二つの食材について確かめた上で、本研究では、凝固卵白の結果と比較しつつ、豚肉について、5°C~98°C での D の濃度依存や、豚肉の種類と状態による D の変化を測定し、二元収着拡散理論によって説明することを試みる。

2. 研究方法

2.1 モデルと理論

一般に食材は液体水相と水で膨潤した基質相からなる。例えば凝固卵白の場合、Fig. 1a に示すように、水で膨潤したたんぱく質の網目構造の中に液体水が分散している。NaCl のようなイオン性拡散質は液体水相に p 型で収着される。また膨潤基質中には p 型と L 型で収着すると考える。この考えに基づき、食材基質への平衡収着について (1) 式が適用できる。

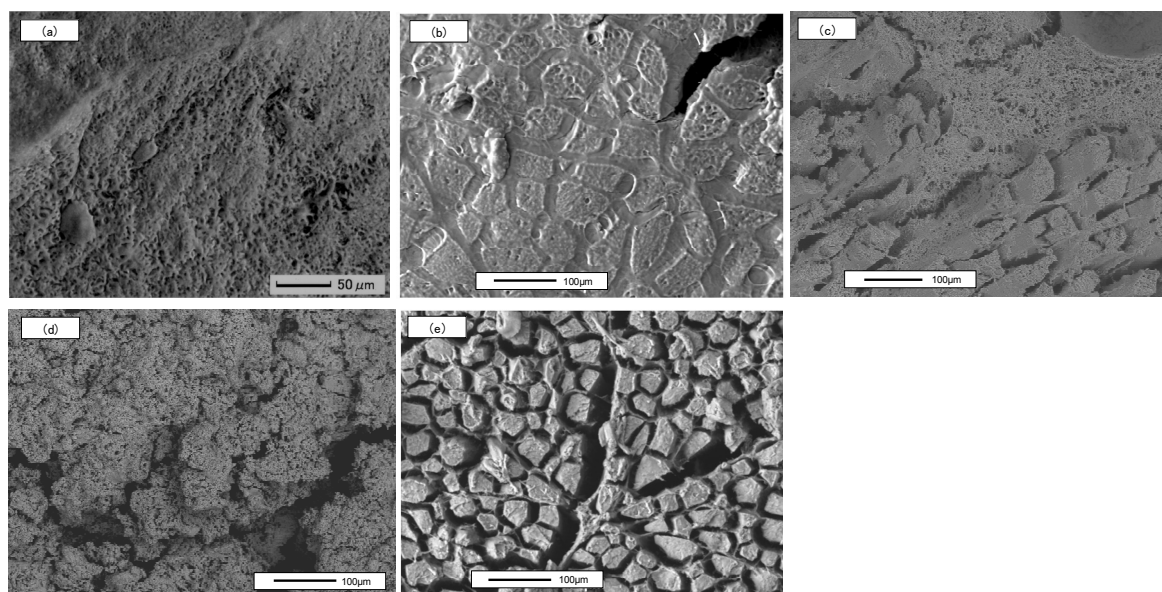


Fig.1 Natural SEM photos of the cross sections of egg white (EW) and pork meats . (a)EW pre-cooked at 80 °C , (b) raw pork loin block, (c) loin block pre-cooked at 98 °C, (d) minced loin pre-cooked at 98 °C and (e) filet block pre-cooked at 98 °C.

$$C_t = C_w + C_p + C_L = C_w + K_p C_s + \frac{K_L S C_s}{1 + K_L C_s} \quad (1)$$

ここで C_t は食材中の任意の位置での NaCl の全濃度 (mol/kg)、 C_w は液体水相中の NaCl 濃度 (mol/kg)、 C_s は外液の NaCl 濃度 (mol/kg)、 C_p は食材中の NaCl の p 種の濃度 (mol/kg)、 C_L は NaCl の L 種の濃度 (mol/kg)、 K_p は p 型収着の平衡定数 ($=\beta K_p'$)、 K_L は L 型収着の平衡定数 (kg/mol) を表わす。二元収着は、水和たんぱく質領域に起こるけれども、この領域中の 2 種の NaCl の濃度は液体水領域も含めた食材の全質量に対して定義する。

第二に、p 種と L 種の NaCl の間の平衡に関する速度は p および L の領域での拡散速度に比べて、速いと仮定する。これは必ずしも単純化のための仮定ではなく、ある特定の領域が p や L 領域に固定されていないで、たんぱく質の非荷電および荷電領域中の分子の熱運動により、電荷が三次元空間内で動くために、ある場所の NaCl は時に応じて p 種にも L 種にもなると考えられるからである。この速い平衡を仮定することにより、基質中の NaCl のイオンの化学ポテンシャルは、p と L の種にかかわらず同じになる。このことから拡散は同じ化学ポテンシャル勾配で起こることになる。Na⁺ と Cl⁻ は電気的中性という制約のため、対で拡散すると考える⁶⁾。この基本的なモデルの上に式を導くと、基質中の NaCl の濃度プロファイルから評価したフィックの拡散係数は、(2) 式のように表される。

ここで $D(C_t)$ は食材中の全濃度 C_t での NaCl のフィックの拡散係数、 D_L は基質中での NaCl の L 型のフィックの拡散係数、 D_p は p 型のフィックの拡散係数、 $\alpha = (K_L/K_p) S$ 、 θ は L 型の収着座席の飽和度 (C_L/S) である。 α と θ は無次元のパラメータであるので、この式は NaCl 濃度などの単位の取り方によらず成立する。一般に K_L は K_p より充分大きいので、 α は S の数倍~100 倍以上になる。Table 1 に示すように、豚肉についての α 値は 7 より大きい範囲にある。(2) 式によれば、フィックの拡散係数は、易動度のみの関数である D_T と平衡因子 α の関数との積の 2 つの項の和となる。Fig. 3 に示すように、(2) 式の第 2 項は、 C_t すなわち θ の増加と共に極大を持つ変化を示し、 α の増加と共に極大値が大きくなる。簡単のために、 $D_T(p)$ が $D_T(L)$ と同じと仮定しても極大を与える NaCl 濃度以下での、 $D(C_t)$ は大部分 D_L 項に由来することがわかる。 D_p 項の寄与は、 D の極大に対応する C_{max} を超えた濃度で実質的に寄与するようになる。 $D_T(p)/D_T(L)$ 比と α で大まかに見積もった $D(C)$ の変化は、本研究の基礎となる研究に示されている⁵⁾。

上のモデルに基づいたたんぱく質食材による NaCl の収着等温線の (1) 式を書き直すと (3) 式になる。この項の始めに、たんぱく質食材が液体水相と水和基質相の 2 つの相で成り立っていることを述べたが、今まで述べたモデルと理論の項を要約すると、NaCl は液体水領域での p

$$D(C_t) = D_p + D_L = D_T(p) \frac{1}{\alpha(1-\theta)^2 + 1} + D_T(L) \frac{\alpha(1-\theta)}{\alpha(1-\theta)^2 + 1} \quad (2)$$

Table 1. Parameters for dual mode diffusion of NaCl in pork meats

Foodstuff	T (°C)	α	S (mol/kg)	K (kg/mol)	$D_T(p)$ (10 ⁻⁹ m ² /s)	$D_T(L)$ (10 ⁻⁹ m ² /s)
Pork loin block meat	5	23.0 ± 2.0 ^a	0.125 ± 0.001 ^a	184 ± 15 ^a	0.12 ± 0.02 ^a	0.40 ± 0.01 ^a
	63	8.1 ± 0.2 ^c	0.064 ± 0.002 ^b	127 ± 2 ^a	0.32 ± 0.01 ^b	0.90 ± 0.02 ^b
	98	8.8 ± 0.7 ^c	0.059 ± 0.001 ^b	149 ± 9 ^a	0.45 ± 0.02 ^{bc}	1.00 ± 0.05 ^b
Pork loin mincemeat	98	11.5 ± 1.1 ^{bc}	0.060 ± 0.001 ^b	192 ± 17 ^a	0.70 ± 0.05 ^d	2.00 ± 0.10 ^d
Pork filet block meat	98	17.5 ± 0.5 ^{ab}	0.042 ± 0.001 ^c	417 ± 9 ^b	0.50 ± 0.01 ^c	1.40 ± 0.02 ^c
Egg white*	5	7.7	0.128	60	0.14	0.33
	30	18.4	0.124	148	0.13	0.55
	60	15.2	0.121	126	0.36	1.20
	80	59.0	0.118	500	0.30	1.60

*Data was taken from Hashiba et al. (2008). *LWT*, 41(10), 1978-1986.

Different letters within a column indicate significant difference at $p < 0.05$.

型、水和タンパク質基質領域での p および L 型収着の3つの機構で収着される。

それぞれの調理条件下での、水を含む食材の全質量中の水和たんぱく質領域の分率、 β を仮定する。濃度 C_s の溶液から食材全体に収着された NaCl の濃度 C_t は (3) 式で与えられる。

$$C_t = (1 - \beta)C_s + \beta K_p' C_s + \frac{K_L S C_s}{1 + K_L C_s} \quad (3)$$

(3) 式では K_p' を水和たんぱく質中の水への NaCl の分配係数として、(1) 式の K_p を、 $\beta K_p'$ で表した。(3) 式によると NaCl の収着等温線は、 $(1 - \beta + \beta K_p') C_s$ と $K_L S C_s / (1 + K_L C_s)$ の2つの項からなり、それぞれ C_s に比例する項と、上に凸の曲線を与える項から成ることが分かる。(3) 式中で $K (=K_L / K_p)$ は D の変化から分かるので、 β と K_p' を合理的に仮定してすべてのパラメータを決め、収着等温線にベストフィットする曲線を得ることができる。

2.2 試料

たんぱく質食材の試料として豚肉を用いた。なお本研究の前に研究した凝固卵白の結果を適宜参考にした。

豚肉は以下のようにして調製した。新鮮な豚ロース肉 (*M. longissimus dorsi*) とヒレ肉 (*M. psoas major*) を、東京都葛飾区のスーパーマーケットより購入した。中心部から筋肉繊維に沿って、直径 5.0 cm、長さ 6.0 cm の約 120 g の肉を切り取り、ロースハム (loin roll) とシチューを調製する温度に相当する 63°C または 98°C で 40 分蒸し加熱をした。挽肉は豚ロース肉の中心部から一辺が 1.0 cm の立方体を切り取り、フードプロセッサ (National Speed Cutter MK-M72, 松下電器産業(株)) にて、ミンチにした。約 120 g のロース挽肉を紙コップに詰め、98°C で 40 分蒸し加熱をした。生ハムの調製温度に対応するように、生の豚ロース肉を 5°C での測定が始まるまで、一日程度冷蔵庫で 5°C に保存した。

2.3 試料の SEM 写真

日本電子(株)に依頼して JSM-6380 により、試料の断面のナチュラル SEM 観察を行った。測定条件は、無蒸着、低真空反射電子立体像、加速電圧 15 kV で行った。

2.4 食材中の NaCl の一次元拡散プロファイルの測定

薄いゴムカバーで覆われた直径 3.6 cm、長さ 5.0 cm の円柱を、所定の温度で 3.00% (0.513 mol/kg) の NaCl 溶液

に浸漬した。各温度で一断面から 2 回の異なる時間で、NaCl を拡散させた。円柱の軸方向の NaCl の濃度プロファイルは、2.0 mm 厚さのディスクを円柱からスライスし重量を測定した後、それぞれについて NaCl 濃度を測定することにより決定した。このとき、食材中にもともと含まれる 0.02 mol/kg 程度の NaCl 含量を差し引いて、濃度分布を測定した。集積した重量を円柱断面の表面からの距離に換算して、 C_t 対 $\eta (= x / 2t^{1/2})$ のプロットをとり、NaCl の濃度プロファイル (CP) を得た。

2.5 NaCl のフィックの拡散係数 D の算出

各濃度でのフィックの拡散係数は、濃度プロファイルに (4) 式 (Matano の式⁷⁾) を適用して計算した。

$$D = -2 \frac{dC_t}{d\eta} \int_0^{c_t} \eta dC \quad (4)$$

濃度プロファイルに五次式を適用して、 C_t におけるプロファイルの傾きと、 C_t とプロファイルで囲まれた面積を算出し、それから D を計算した。

2.6 NaCl の収着等温線の測定

所定の温度で収着等温線を得た。食材から直径 3.2 cm、厚さ 2.0 mm のディスクを切り出した。このディスクを所定濃度の NaCl の溶液に平衡に達するまで (約 2 時間) 浸漬後、硝酸銀滴定で NaCl の平衡収着を測定した。終点は伝導度計を使って判定し、測定は 3 回繰り返した。

3. 結果および考察

3.1 豚肉および凝固卵白の SEM 写真

Fig. 1a の SEM 写真に示すように、卵白は基本的に水和した三次元の網目構造と、直径 1~2 μm の孔から成っている。孔は、調理条件下では、液体水で満たされている。水和たんぱく質の網目構造が融合している箇所もあれば、孔の融合している箇所もある。このような組織から、NaCl は水和タンパク質領域と、液体水領域を拡散することが示唆される。生および予備加熱した豚ロース肉、予備加熱した豚挽肉、予備加熱したヒレブロック肉の断面のナチュラル SEM 写真を Fig. 1b-e に示す。生ロースブロックの断面写真 (Fig. 1b) は、配列された筋繊維とそれらの隙間を満たす均一な物質から成る組織を示す。後者は 98°C で処理すると、ドリップとなっていたり落ち、Fig. 1c に示すように繊維を残す。この写真は、筋肉繊維束と網目構造の結合

組織と大きな裂け目を示す。98°Cで処理した挽肉の繊維はほぐれた微小繊維が大小の裂け目を持つ絡まり合った塊となっている(Fig. 1d)。98°Cで処理したヒレ肉の SEM (Fig. 1e)は、同じ温度で処理したロース肉とほぼ同じ外観を呈した。このように、卵白とそれぞれの豚肉の組織は観察されたところではかなり異なるが、本研究では、これらの組織中をNaClが拡散する過程にpとLの2つの種を考えて統一的に理解できることを示す。

3.2 濃度プロファイルとDの変化

豚肉試料中に NaCl を一次元拡散させて得た濃度プロファイルを図 2 に示す。さらにこの濃度プロファイルに Matano の式を適用して得た D の変化を図 3 に示す。

(2) 式の D_p と D_L も、Fig. 3 に示す。 D_L 項の寄与は全濃度範囲にわたって見られるけれども、測定された C_L の濃度範囲内で特徴的な極大を示す D の変化は、 D_L 項の寄与の結果であることが一目で理解できる。この濃度範囲を越えると D_p 項の寄与が大きくなり、0.1~0.2 mol/kg を越える濃度範囲で D_p 項は少し増加する。このような D の変化は凝固卵白でも見られた。

3.3 豚肉および凝固卵白の拡散のパラメータの比較

Fig. 3 に示す D の値と理論曲線がベストフィットするよう

にして $\alpha, S, K \{ (= \alpha/S = (K_L/K_p)) \}, D_T(p), D_T(L)$ 値を得た。この値を Table 1 に示す。この表には、豚肉の結果をもう1つのたんぱく質食材である卵白と比較するために、卵白の値も含めてある。卵白の場合は4つの温度に対するS値が殆ど同じであることが分かるが⁸⁾、これはたんぱく質が高温でも溶出しない凝固卵白の場合に特徴的な結果である。Fig. 1 に示したように、凝固卵白は水溶性が相対的に低く、基質が三次元の網目構造を作っているため、たんぱく質が溶出しないと考えられる。

Fig. 3 に示した5つの D の変化を説明するパラメータはそれぞれの肉の状態に応じて、特徴的に異なる。同図で予備加熱温度 63、98°C での C_{max} が 5°C での値の約 1/2 に減少するのは、それぞれの温度で S 値が減少することを意味するが、これは予備加熱により親水性の高い荷電たんぱく質を含むグレービーが排出され、肉中の荷電したたんぱく質あるいはペプチドの荷電領域が減少することによると思われる。このことは凝固卵白中では、5~80°C で S 値が一定であることと対照的である。Table 1 の平衡パラメータと D_T の値は、5°C と 63 および 98°C の間で際立った違いを示す。63 および 98°C では 5°C より S と K 値は小さくなる一方、 $D_T(p)$ と $D_T(L)$ 値は 5°C より大きい。このよう

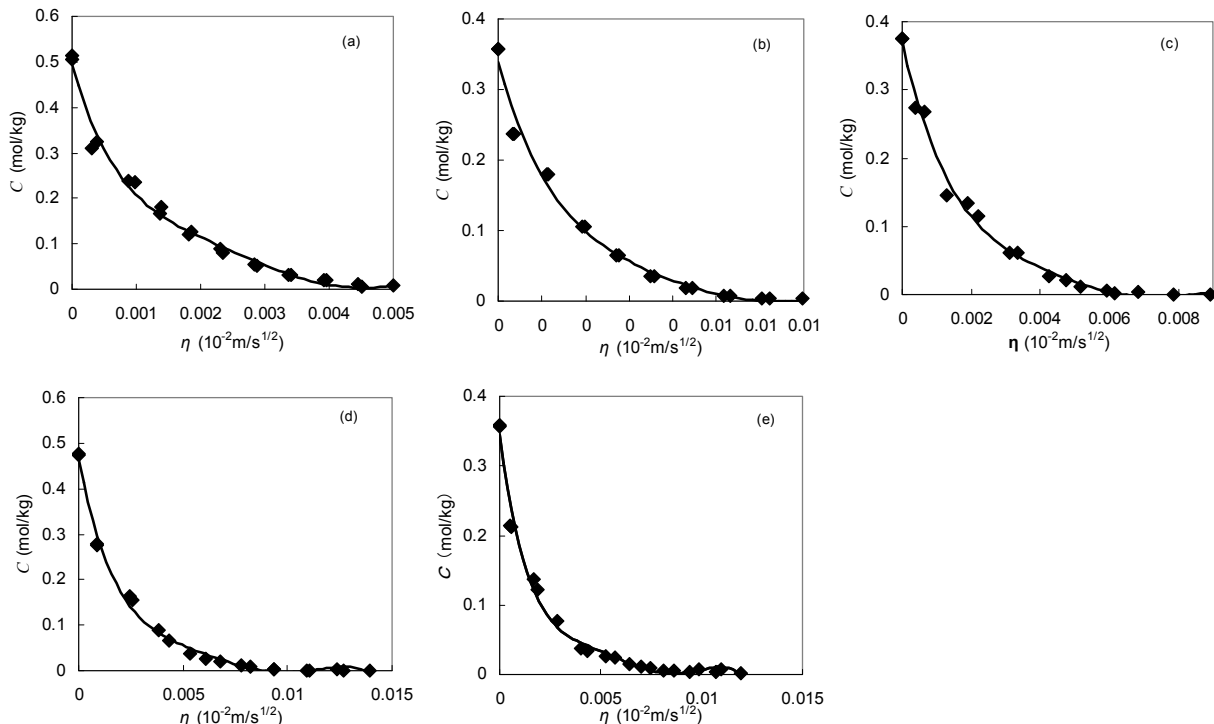


Fig. 2 Concentration profiles of NaCl in pork meats. (a) loin block at 5 °C, (b) loin block at 63 °C, (c) loin block at 98 °C, (d) loin mince at 98 °C, and (e) filet block at 98 °C. —, line obtained by quintic approximation; ◆, experimental.

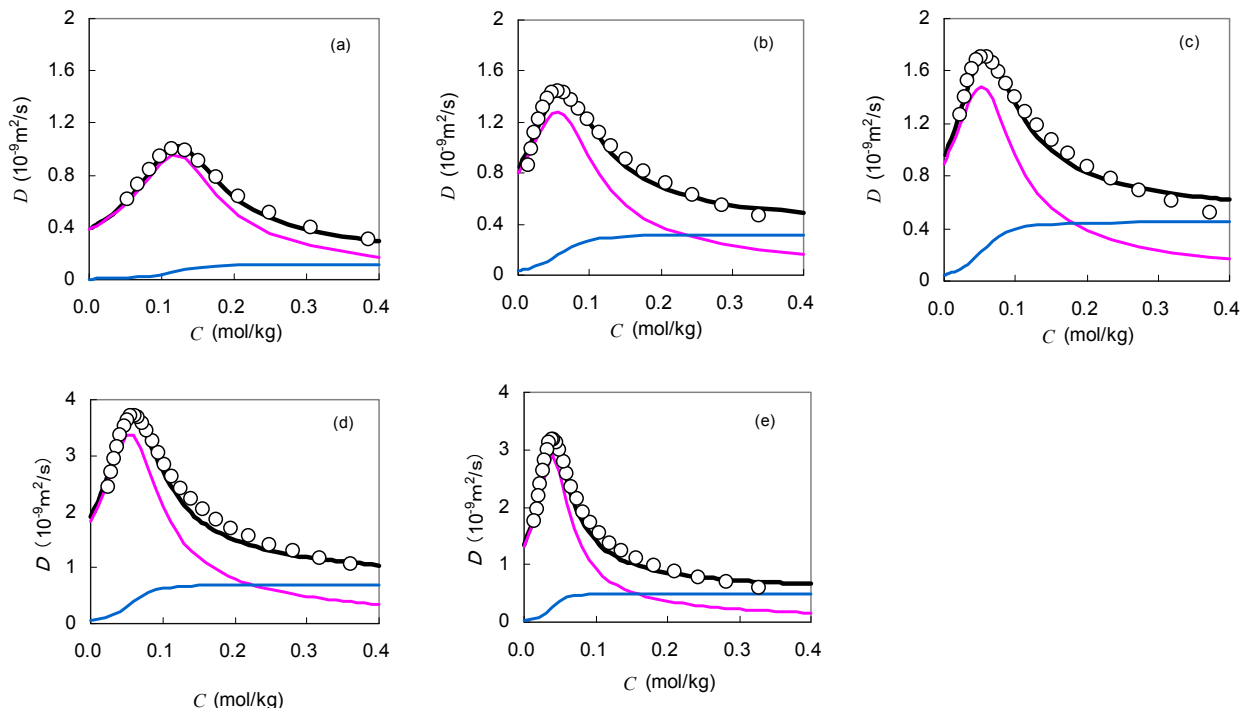


Fig. 3 Concentration dependences of NaCl in pork meats. (a) loin block at 5 °C, (b) loin block at 63 °C, (c) loin block at 98 °C. (d) loin mince at 98 °C, and (e) filet block at 98 °C. —, theoretical D ; —, theoretical D_p ; —, theoretical D_L ; O, experimental.

な変化は、より高い水和性をもつ豚肉中の成分すなわち荷電成分が高温では液相中にグレービーとして出て行く結果であろう。その結果としての K の減少は K_L の低下を意味し、 $D_T(p)$ と $D_T(L)$ の上昇は、 D_T の値そのものと p および L 領域の含水率の変化が温度に依存することを意味する。これらの変化には、98°Cでの予備加熱により豚肉が(完全に)変性したことの効果も含まれると考える。このように高温では豚肉中の成分の選択的な溶出や基質の変性、含水率の変化があるので、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ の温度依存は見かけのものとなる。

Table 1 の豚ロースブロック肉 (98°C) と挽肉 (98°C) の拡散のパラメータを比較すると、ロース挽肉の S 値はブロック肉のそれと大きくは変わらないが、 $D_T(p)$ と $D_T(L)$ 値はブロック肉よりも 1.5~2 倍大きい。より大きな D_T は、肉中に分散する液体水の増減とは無関係に、基質中の p と L 領域の含水率の増加を意味する。このように筋肉繊維の機械的なほぐれは、たんぱく質成分部分の水和の増加をもたらす。その結果、挽肉中では NaCl はブロック肉よりも拡散しやすくなる。つまり調味が速くなる。

Table 1 中の豚ヒレ肉のパラメータを豚ロース肉のそれと

比較する。98°Cでヒレの S は 0.042 で、ロースの 0.059 より有意に小さく、ヒレの $D_T(p)$ と $D_T(L)$ もそれぞれ 0.50、1.40 でロースの 0.45、1.00 よりも大きい。豚ヒレの S が豚ロースのそれより小さいのは L 型収着の座席となるたんぱく質の荷電領域が少ないことを意味し、 $D_T(p)$ と $D_T(L)$ が大きいのは、ヒレの p と L 領域の含水率がロースより多いことを意味する。これらの比較は、98°Cで加熱したとき、ヒレはロースよりも柔らかいというよく知られた官能評価とも傾向として一致する。このように NaCl の拡散挙動の解析から、ヒレとロースには単なる脂肪の含有率の違いだけでなく組織の違いがあることが示唆される。

3. 4 本研究と他の研究によって得られた D 値の比較

Fig. 4 で、Table 1 に示したパラメータを使って計算した 5°Cでの D の理論線を、0.5~5.0 mol/kg の濃度範囲に拡張し、既報のデータと比較した。-2~25.5°Cで実験的に得られた他の研究者による D 値¹⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾を Fig. 4 中にプロットしてある。理論曲線は、 $C_1 = 1.0$ mol/kg を越えた濃度で、比較的穏やかな減少を示す。温度による小さな違いはあるが、本研究で得た理論線は他の研究者によって報告された D 値ときわめて良く一致している。また本理論曲線

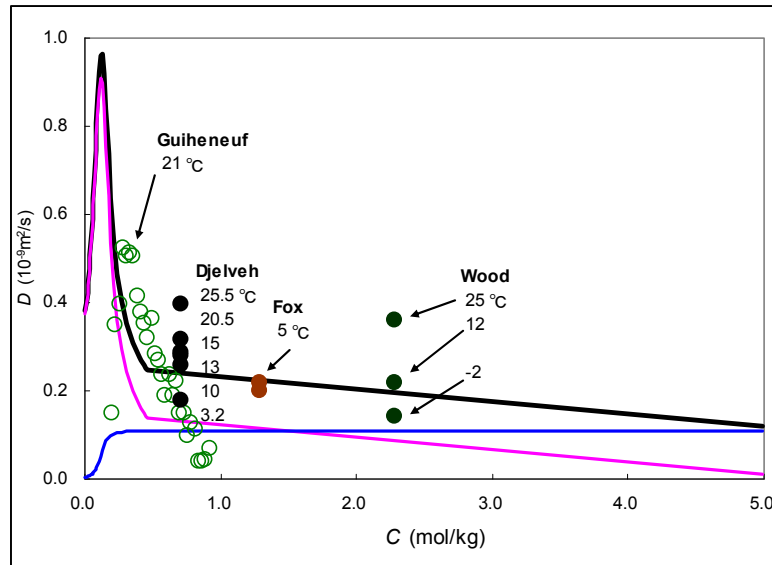


Fig. 4 Comparison of theoretical line for 5 °C and D values reported in literature. Authors, reported and measured temperatures are indicated in the figure. The abscissa values for the reported D 's were estimated as the mean values of the C ranges of respective experiments. The data obtained by Guiheneuf et al. were taken from Fig. 4 of their report (Guiheneuf et al., 1997).

—, D ; —, D_p ; —, D_L .

は、Guiheneufらによって報告された低い濃度で D 値が極大を示した後 C_L と共に急激に減少する傾向を正確に予測している。さらに本解釈によって、高い塩濃度で D 値がほぼ一定であることを説明できることも確認された。このようにこの解析により、NaCl の比較的低濃度で得た平衡のパラメータと熱力学的拡散係数 $D_T(p)$ と $D_T(L)$ を使って、全濃度範囲にわたって観察された D 値の変化を統一的に理解できることが明らかとなった。

3.5 豚肉による NaCl の収着等温線

2.1節で述べたように、ロースブロック、ロース挽肉、ヒレの3種の豚肉による NaCl の収着は、3つの組織によって起こる。まず、それぞれの肉中の塩は基質に含まれる液体水に分配される。第二に、塩は p 型と L 型の二元機構で、水和たんぱく質相の水に収着される。これら3つの項に係わる (3) 式は2つの項にまとめることができ、1つは $(1 - \beta + \beta K_p')$ の係数を持つ C_s に比例する項と、もう1つは、L 型機構による収着である。3つの温度でのロースブロック肉、98°Cでのロース挽肉、98°Cでのヒレ肉に対する収着

等温線を Fig. 5 に示す。実測値は C_L 対 C_s が極めて直線に近いが、わずかに上に凸の湾曲を持つ曲線であった。

これらの実測値を再現する3つの成分をそれぞれの図中に示した。各成分は拡散挙動の解析から得た α と S を用いて、図中に示した β と K_p' を仮定して、描いたものである。 β と K_p' の値も各図に示した。このように拡散挙動では明確に現れた L 型収着の寄与が、収着等温線では注意して評価しないと見過ごす程度にしか現れない。NaCl の拡散と収着の2つの観測値に対して全く異なる効果を持つのが、食材中の拡散および収着機構の特徴であると考えられる。ナイロン/酸性染料の場合に両方に明白な二元性が現れたのとは異なることに注意する必要がある。液体水とたんぱく質の水和領域からなる豚肉基質の構成は、このように NaCl のほとんど直線に見える収着等温線だけでは正しい理解は得られないが、拡散挙動には水で膨潤した基質部分の特徴が明白に現れたので、両者の理解を統一的に行うことが出来た。拡散および収着に対する同様な挙動は、凝固卵白についても観察された⁸⁾。

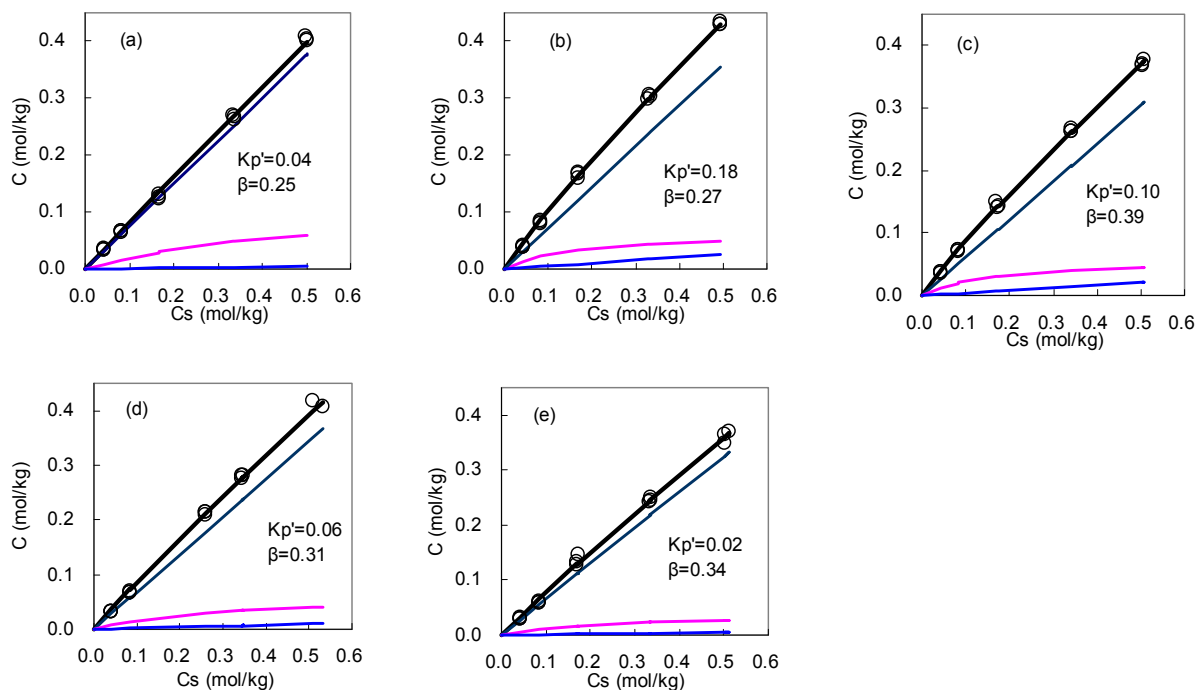


Fig. 5. Sorption isotherms of NaCl by pork meats. (a) loin block at 5 °C, (b) loin block at 63 °C, (c) loin block at 98 °C, (d) loin mince at 98 °C, and (e) filet block at 98 °C. —, calculated C; —, $(1-\beta)C_s$; —, $K_L SC_s / (1 + K_L C_s)$; —, $K_p C_s$; O, experimental.

4. 今後の課題

現在、じゃがいも、小麦粉製品などの炭水化物食材中の NaCl の拡散と収着を調べており、二元収着拡散理論で解析している。さらに小麦粉製品の場合には、たんぱく質含量の異なる薄力粉・中力粉・強力粉があるので、これらに対する収着挙動と拡散挙動を明確に観測できるはずである。予測として異なるたんぱく質含量の小麦粉製品について、収着座席濃度 (S) と拡散係数の関係を調べることが出来るだろう。

最近、豚肉中の ^{23}Na NMR 緩和と MRI が Bertram らによって報告された¹³⁾。彼らは 10 と 35 ms 付近の 2 種の T_2 を報告した。この 2 つのモードがある分布は、緩和時間に関して 2 つの ^{23}Na の状態があることを示している¹⁴⁾。現在 2 つの状態に関する信頼できる解釈は、著者によって提示されていないようである。本研究の議論によれば、これらの 2 つの緩和時間は、基質中の $D_T(p) + D_T(L)$ と液体水中の D_w に対応すると考えればその量比も半定量的に対応するようである。このように異なる測定の結果は全く統一的に理解されていないので、今後はこの点についても研究を進める。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、助成賜りました公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に厚くお礼申し上げます。

また研究協力者の東京工業大学、小見山二郎名誉教授に深く感謝します。

Fig. 1 の電子顕微鏡写真は日本電子(株)の御厚意で撮影していただきました。厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) Guiheneuf, T. M., Gibbs, S. J., & Hall, L. D. (1997). Measurement of the inter-diffusion of sodium ions during pork brining by one-dimensional ^{23}Na magnetic resonance imaging (MRI). *J. Food Eng.*, **31**, 457-471.
- 2) Pajonk, A. S., Suarel, R., & Andrieu, J. (2003). Experimental study and modeling of effective NaCl diffusion coefficients values during Emmental cheese brining. *J. Food Eng.*, **60**, 307-313.
- 3) 小見山二郎, 橋場浩子, 牛腸ヒロミ, 仲西正: 調理時における呈味成分の食材中への拡散, 序論—二元収着拡散染色理論の適用—, 日本海文学会誌, **58**(4), 404-412 (2004)

- 4) Hashiba, H., Komiyama, J., Nakanishi, T., & Gocho, H. (2007). Dual mode diffusion of NaCl in Japanese radish under cooking conditions. *J. Food Sci.*, **72**(3), C154-C162.
- 5) Komiyama, J., & Iijima, T. (1974). Diffusion of monoanionic dyes in Nylon. *J. Polym. Sci., Polymer Physics Edition*, **12** (8), 1465-1476.
- 6) Robinson, R. A., & Stokes, R. H. (1959). *Electrolyte Solutions* (Footnote of Table 11.1) (p.289) and (Appendix 6.2) (p.465). New York: Academic Press.
- 7) Matano, C. (1932). On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals. (The nickel-copper system). *Jpn. J. Phys.*, **8**, 109-113.
- 8) Hashiba, H., Gocho, H., & Komiyama, J. (2008). Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pre-cooked egg white. *LWT-Food Sci. Tech.*, **41**(10), 1978-1986.
- 9) Wood, F. W. (1966). The diffusion of salt in pork muscle and fat tissue, *J. Sci. Food Agri.*, **17**, 138-143.
- 10) Fox, J. B. Jr. (1980). Diffusion of chloride, nitrite, and nitrate in beef and pork. *J. Food Sci.*, **45**, 1740-1744.
- 11) Djelveh, G., & Gros, J. B. (1988). Measurement of effective diffusivities of ionic and non-ionic solutes through beef and pork muscles using a diffusion cell. *Meat Sci.*, **23**, 11-20.
- 12) Hashiba, H., Gocho, H., & Komiyama, J. (2009). Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pork meats under cooking conditions. *LWT-Food Sci. Tech.*, **42**(6), 1153-1163.
- 13) Bertram, H. C., Holdsworth, S. J., Whittaker, A. K., & Andersen, H. J. (2005). Salt diffusion and distribution in meat studied by ^{23}Na nuclear magnetic resonance imaging and relaxometry. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7814-7818.
- 14) Becker, E. D. (2000). *High Resolution of NMR. Theory and Chemical Applications* (pp.205-225). London: Academic Press.

No. 0920

Dual Mode Sorption and Diffusion of NaCl in Protein Foodstuffs

Hiroko Hashiba¹, and Hiromi Gocho²

¹ Department of Registered Dietitian, Faculty of Health and Nutrition, Tokyo Seiei College

² Department of Human Life Science, Faculty of Human Environmental Science, Jissen Women's University

Summary

By this study, we aim to obtain insight into mechanisms of NaCl diffusion in pork meats, comparing with those in solidified egg white. It has been generally presumed that NaCl in foodstuff diffuses with a constant Fick's diffusion coefficient, D , through liquid water channel imbibed in them. However in the present study, we experimentally obtained skewed bell shape variations of D with NaCl concentration, C , in pork meats with respective maxima at certain low NaCl concentrations. These variations were interpreted in terms of a dual mode sorption and diffusion theory, which had been successfully applied to NaCl diffusion behaviors in Japanese radish and solidified egg white. This interpretation gives a thermodynamic diffusion coefficient, $D_T(p)$ for the partition species of NaCl and another one, $D_T(L)$ for the Langmuir type sorption species, both in the water swollen substrates in the meats. It was found that S values of cooked meats decreases to about half values of the raw meat by the elution of drip, which is in contrast of the constancy of D 's for solidified egg white at different temperatures. With the two D_T 's and equilibrium parameters, the theory explained the remarkable decrease of D value with C at 21°C found by Guiheneuf *et al.* and nearly constant D values in the higher C range at 5°C reported by other researchers. Experimentally obtained sorption isotherms of NaCl, which was slightly convex upward in the low C range, were satisfactory reproduced with the parameters and the fractions of water swollen substrates in the whole meats.