

9363 食品中における食塩の拡散

助成研究者:小竹佐知子(山梨県立女子短期大 学生生活科学科)

共同研究者:鳥居 徹(東京大学)

《目的》

調味操作の終点を予測するための指標作りを目的として、調味操作中で主要な部分を占めると考えられる調味料の食品内での移動に着目し、調味料の食品内での拡散係数算出を目的とした。その際、複雑な調味現象を把握する基礎的研究として、最も基本的な調味料である食塩を選び、モデル試料における食塩の拡散係数を算出した。モデル食品には、複雑な食品の成分を反映するため、o/w型エマルジョンを添加した寒天ゲルを用い、油脂含量が食塩の拡散係数に及ぼす影響を検討した。

《実験方法》

界面活性剤を1%濃度で脱イオン水に溶解させ、これにコーンサラダ油を滴下しつつホモジナイズして、油相体積分率(ϕ) 0~0.3のw/o型エマルジョンを得た。寒天ゲル濃度は5%とし、粉末寒天を各エマルジョン中で浸漬膨潤させ、15分間加熱した後、冷却して成形した。食塩水溶液浸漬直前に一辺の長さ1および2 cmの立方体に切断し、0.1Mの食塩水溶液に0~48時間浸漬した。浸漬後、半数の試料を用いてゲル中の水分含量を減圧乾燥法により測定した。また、残りの半数の試料はホモジナイズ後濾過、定容し、導電率計により食塩濃度を測定した。食塩含量および水分含量の値からゲル中の水分に含まれる食塩平均濃度を算出し、立方体における拡散方程式の解に代入して、コンピューターによるベストフィット法により食塩の拡散係数を算出した。

《結果》

拡散係数は、5%寒天ゲル中のエマルジョンの油相体積分率が0~0.3へと上昇するにしたがって、 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ から $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ へと減少した。また、拡散係数は、水の中(自己拡散係数) >2%寒天ゲル中 >5%寒天ゲル中と、ゲル濃度上昇に伴っても減少した。拡散係数はゲル濃度が上昇するにともない減少し、さらに、同じゲル濃度においては油脂含量が増加するにしたがっても減少することが明かとなった。食塩は水溶性であり、食品内を移動する際には、食品中の水の中を拡散、移動する。油脂含量の増加にともない、食塩が拡散、移動できる空隙が減少し、拡散係数が小さくなったと考えられる。

9363 食品中における食塩の拡散

助成研究者：小竹佐知子（山梨県立女子短期大 学生生活科学科）

共同研究者：鳥居 徹（東京大学）

1. 研究目的

食品加工において欠くことのできない調味操作は、操作中に食品が変性、変形するため、上手にコントロールすることが難しい。しかしながら、調味は、食品の仕上がりに大きく影響するために、目的の味つけにするにはどの程度の時間調味すれば良いのかという指標を作ることが重要である。指標づくりの一つとして、調味操作中で主要な部分を占めると考えられる調味料の食品内での移動に着目し、調味料の食品内での拡散係数算出を目的とした。その際、複雑な調味現象を把握する基礎的研究として、最も基本的な調味料である食塩を選び、モデル試料における食塩の拡散係数を算出した。モデル食品には、複雑な食品の成分を反映するため、o/w型エマルジョンを添加した寒天ゲルを用い、油脂含量が食塩の拡散係数に及ぼす影響を検討した。

2. 研究方法

2.1 試料および調製方法

2.1.1 試料

o/w型エマルジョン調製のための界面活性剤には、グリセリン脂肪酸エステル（デカグリセリン、モノオレイン酸エステル）（ポエム-J0381、理研ビタミン）を用いた。また、水相には脱イオンを、油相にはコーンサラダ油（味の素株式会社）を用いた。

ゲル化剤には、粉末寒天（関東化学 試薬）を用いた。

食塩（関東化学、試薬特級）水溶液は、0.1Mとした。

2.1.2 寒天ゲル調製方法

寒天ゲルに添加するエマルジョンは、以下のように調製した。界面活性剤を1%濃度（w/w）で脱イオン水に溶解させ、これに、コーンサラダ油を滴下しつつ、6000rpmで4分間ホモジナイズし、エマルジョンを得た。油相体積分率（ ϕ ）は、0~0.3とした。

寒天ゲル濃度は5%とし、粉末寒天を各エマルジョン中で、30分間浸漬膨潤させた後、50rpmで攪拌して、2℃/minで昇温させながら加熱し、微沸騰継続15分後に消火した。ステンレス製のバットに流し込んで成形し、25℃恒温槽に24時間放置後に実験に供した。食塩水溶液浸漬直前に一辺の長さ1および2cmの立方体に切断した。

2.1.3 検量線用ゲル試料の調製方法

エマルジョン添加ゲルは、2.1.2と同様に調製した。この時のエマルジョンの油相体積分率は、0、0.1、0.2、0.3、0.5とした。ゲル成形後、25℃恒温槽に24時間放置後に一辺の長さ1および2cmの立方体に切断した。これらの立方体状ゲルを8000rpmで2分間ホモジナイズして濾過した液に、食塩を1cm角の場合は0~0.001M、2cm角の場合は、0~0.01Mとなるように溶解させ、最終的に100mlに定容した。この液を、導電率計(堀場製作所 DS-12)による食塩濃度測定用の検量線用試料とした。

2.2 エマルジョン添加寒天ゲル中食塩平均濃度測定および拡散係数算出方法

2.2.1 寒天ゲル中食塩平均濃度測定方法

寒天ゲルは、浸漬中濃度変化を無視できる充分量の食塩水溶液に0~48時間浸漬した。食塩水溶液はスターラーで攪拌し(120rpm)、実験は25℃恒温槽内で行った。なお、恒温槽は自動温度調節器により設定温度25±0.1℃にコントロールした。浸漬は3回繰り返して行った。

所定時間浸漬後、寒天ゲルを取り出し、半数の試料を用いてゲル中の水分含量を減圧乾燥法により測定した。また、残りの半数の試料はホモジナイズ後濾過して100mlに定容し、導電率計により食塩濃度を測定した。求めた濃度から、ゲル中水分に含まれるゲル中の食塩平均濃度 $\bar{C}(t)$ を算出した。

2.2.2 拡散係数算出方法

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

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

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

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

ここで、 $\overline{C}(t)$ は試料中の食塩平均濃度、 C_i および C_0 はそれぞれ境界濃度および初期濃度、 t は浸漬時間、 L は立方体の一辺1/2の長さ、 D は拡散係数、 m, n および p は無限級数の項数(1, 2, 3, ...)である。

そこで、立方体における拡散方程式の解[3]に実験により求めた $\overline{C}(t)$ 、 t および L の値を代入し、級数和 m, n, p を0~100まで用いたときの拡散係数 D をベストフィット法により算出した。

3. 研究結果

3.1 導電率測定結果

エマルジョンを添加した寒天ゲル中の食塩を導電率により測定するために、エマルジョン添加寒天ゲル中の食塩濃度と導電率との関係を検討した。1 cm角および2 cm角の立方体ゲル中における油相体積分率0.1、0.2、0.3および0.5の導電率の結果をFig. 1および2に示した。

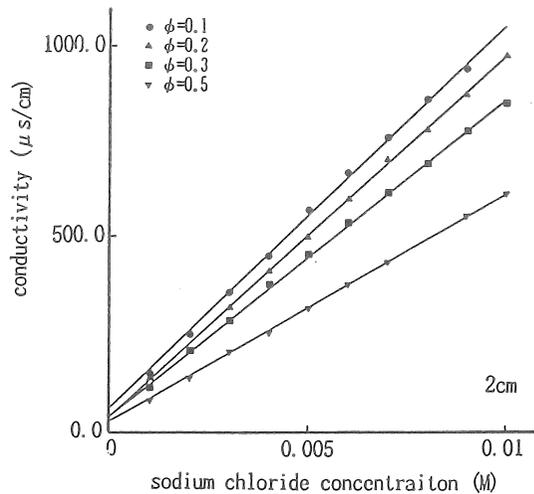


Fig.1 Relationship between sodium chloride concentration and conductivity

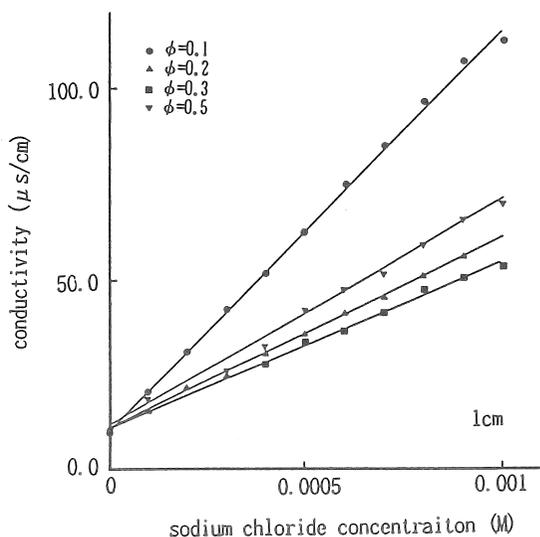


Fig.2 Relationship between sodium chloride concentration and conductivity

いずれの油相体積分率においても、ゲル中の食塩濃度が上昇するに伴って、導電率は増加した。導電率と食塩濃度との関係を直線回帰により求めた結果を Table 1 に示した。エマルジョン添加ゲル中での食塩の拡散係数算出時の食塩濃度を算出する際には、これらの回帰式を用いた。

Table 1 Relationship between sodium chloride concentration and conductivity

side length	ϕ	regression	regression coefficient
1 cm	0.1	$A=108995.0 \times B + 9.4$	1.000
	0.2	$A=49849.6 \times B + 11.3$	0.998
	0.3	$A=41505.4 \times B + 13.1$	0.996
	0.5	$A=60612.1 \times B + 11.1$	0.995
2 cm	0.1	$A=96713.6 \times B + 71.6$	0.995
	0.2	$A=92936.4 \times B + 53.6$	1.000
	0.3	$A=80946.6 \times B + 52.5$	1.000
	0.5	$A=58675.0 \times B + 32.7$	1.000

A ; conductivity ($\mu s/cm$) , B ; sodium concentration (M)

また、油相体積分率が上昇する際の導電率の変化を、Fig. 3に示した。

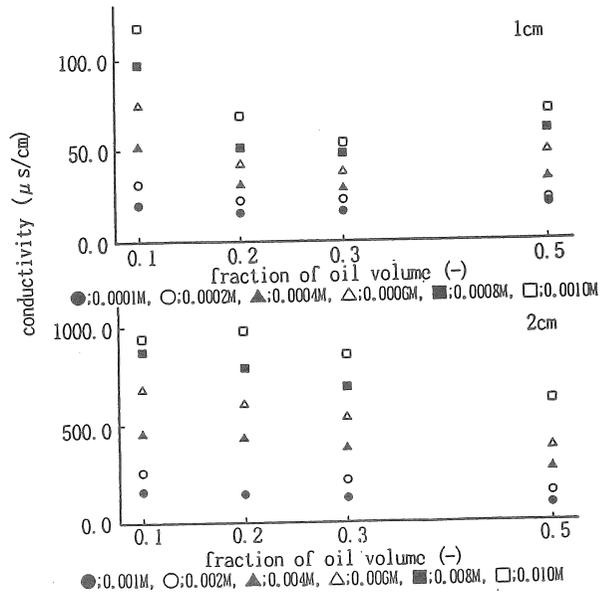


Fig. 3 Relationship between sodium chloride concentration and conductivity.

3. 2食塩平均濃度の経時変化

油相体積分率0.1における寒天ゲル中の食塩平均濃度の経時変化をFig. 4に示した。

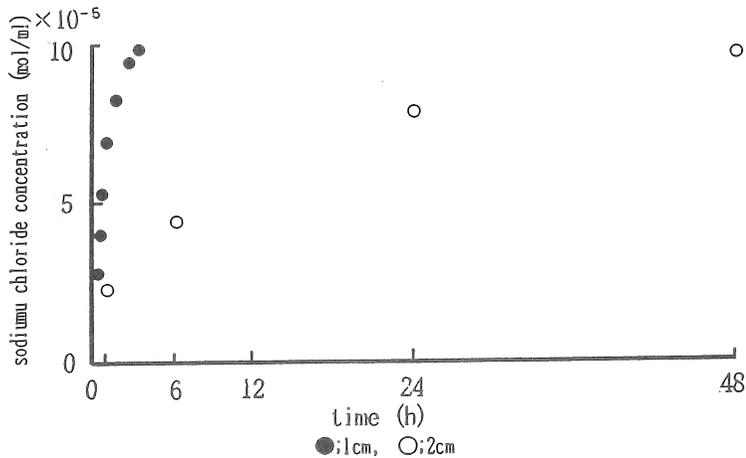


Fig. 4 Changes of the sodium chloride contents in agar gel cubes containing emulsion after soaking in sodium chloride.

当然のことながら、立方体の大きさが大きくなるほど、食塩濃度が平衡になるまでの時間が長くなっていた。油相体積分率0.2、0.3の場合も同様の結果であった。

次に、油相体積分率が異なる場合の寒天ゲル中の食塩平均濃度の経時変化を、一辺の長さが1cmの立方体の場合についてFig. 5に示した。油相体積分率が高くなるにしたがって、食塩の移動の遅くなっていることが認められた。他の大きさの立方体の場合においても同様の結果であった。

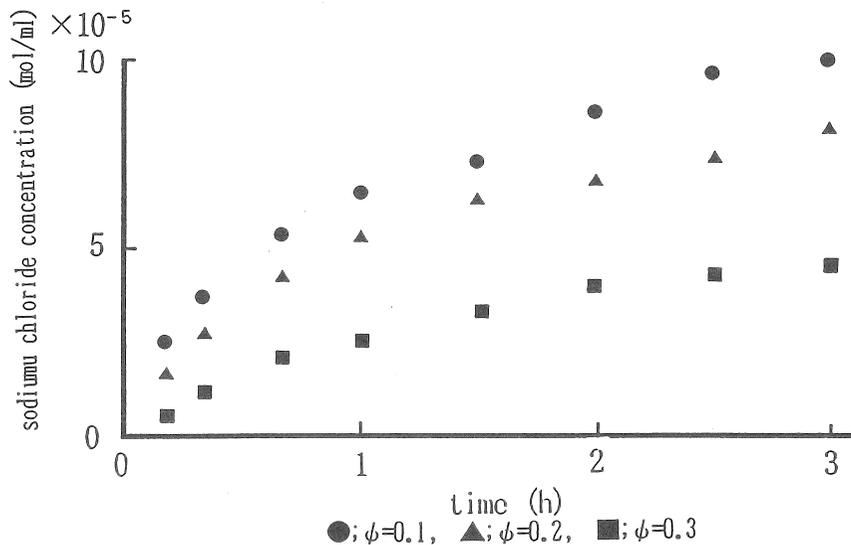


Fig.5 Changes of the sodium chloride contents in agar gel cubes containing emulsion with 1cm side length after soaking in sodium chloride.

3.3 拡散過程における無次元濃度および無次元時間の関係

エマルジョン添加寒天ゲル中の食塩の拡散における、無次元濃度 $(\bar{C}(t)/C_1)$ および無次元時間 (t/L^2) の関係を油相体積分率0.1について、Fig. 6に示した。無次元濃度が、立方体の大きさにはよらず無次元時間により表されることが認められた。このことは、他の試料においても確認できた。以上のことから、各油相体積分率における拡散係数の算出が可能であることが認められた。

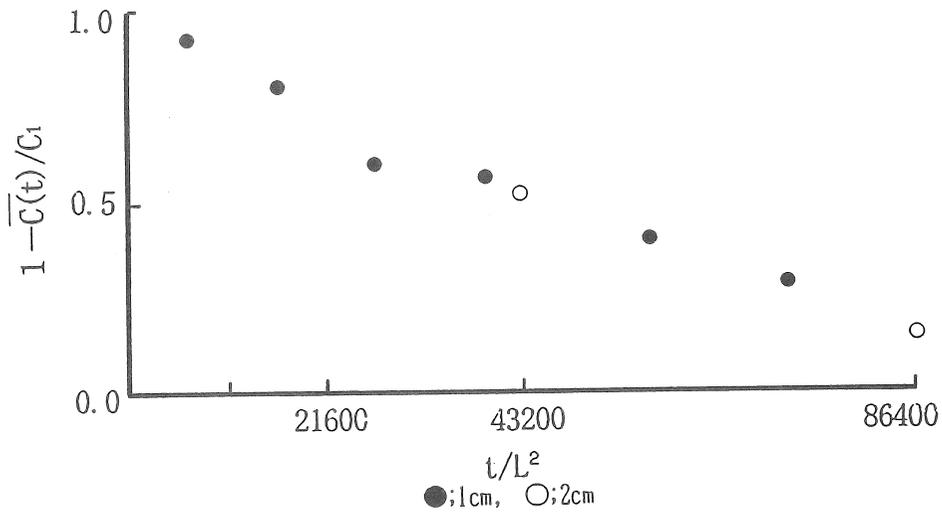


Fig. 6 The relationship between $\overline{C}(t)/C_1$ and t/L^2 on agar gel cubes containing emulsion after soaking in sodium chloride.

3. 4 エマルジョン添加寒天ゲル中の食塩の拡散係数

3. 3に示した無次元濃度および無次元時間を用いて、拡散方程式の解[3]より求めた拡散係数の結果をFig. 7に示した。拡散係数は、寒天ゲル中のエマルジョンの油相体積分率が上昇するにしたがって減少した。

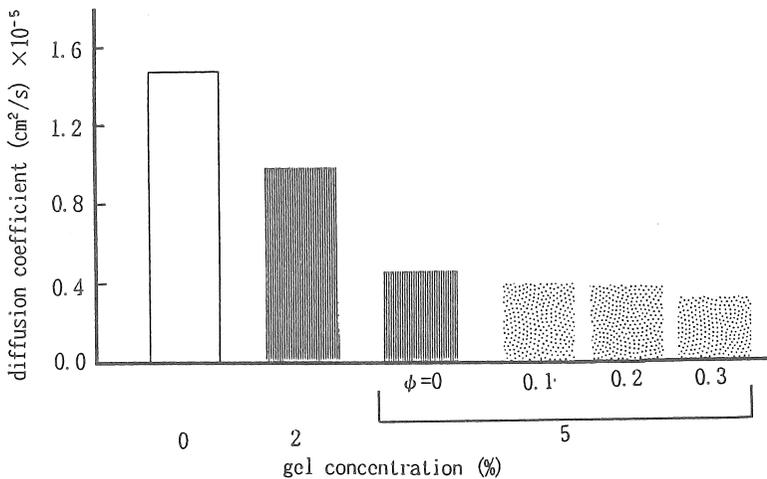


Fig. 7 Diffusion coefficients of sodium chloride in agar gel cubes containing emulsion.

4 考 察

油相体積分率0~0.3のo/w型エマルジョンを添加した寒天ゲルを食塩水溶液に浸漬し、寒天ゲル中への食塩の拡散係数を算出した結果、エマルジョンの油相体積分率が増加するにしたがって、拡散係数は減少した。Fig. 7には、水の中における食塩の自己拡散係数²⁾、2%寒天ゲルにおける食塩の拡散係数³⁾も併せて示した。以上の結果、拡散係数はゲル濃度が上昇するにともない減少し、さらに、同じゲル濃度においては油脂含量が増加するにしたがっても減少することが明かとなった。食塩は水溶性であり、食品内を移動する際には、食品中の水の中を拡散、移動する。油脂含量の増加にともない、食塩が拡散、移動できる空隙が減少し、拡散係数が小さくなったと考えられる。

5 今後の課題

これまでに、油脂を含む食品として、各種魚類(めかじき⁴⁾、まぐろ⁵⁾、にしん⁶⁾)およびチーズ⁷⁾における食塩の拡散係数が報告されている。魚類の固形分含量は、いずれも約30%⁸⁾であり、そのうちの油脂含量は、めかじきが3.0%⁹⁾、まぐろが1.4%⁹⁾、にしんが17.0%⁸⁾であった。これらの中で、比較的油脂含量の少ないめかじき、まぐろ中の食塩の拡散係数は、 $0.942\sim 1.448\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ であるのに対し、にしんでの値は $0.232\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ と、低くなっている。モデル系でない一般の食品においても、油脂含量が増加するに伴い、拡散係数は減少する。一方、チーズ中の油脂含量は、約30%⁹⁾であり、しかも固形分含量が65%⁹⁾と高いにもかかわらず、食塩の拡散係数が $0.225\sim 0.272\text{cm}^2/\text{s}$ である⁷⁾と報告されている。本実験では、ゲル化剤として寒天を用いたため、固形分含量を5%にまでしか調製できなかった。今後、食品中の固形分含量、油脂含量と拡散係数の関係を把握するには、さらに、固形分含量等の幅を広げて実験を行う必要があると考えられる。

引用文献

- 1) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (1960) : 『Transport Phenomena』 (Wiley International Edition), p. 373
- 2) 日本化学会編 (1984) : 『第三訂 化学便覧 基礎編II』丸善, p. 66
- 3) Odake, S. et al (1990) : "Apparent Diffusion Coefficient of Sodium Chloride in Cubical Agar Gel", Agric. Biol. Chem., 54, 2811-2817
- 4) Delvall, F.R. and Nickerson, J.T.R. (1967) : "Studies on salting and drying fish—II Dynamic aspects of the salting of fish—", J. Food Sci., 32, p. 218

- 5) 酒井信, 鈴木翼 (1985) : 魚肉および表皮を通じた食塩の移動速度, 日食工誌, 32, p. 480
- 6) Rodger, D., Hastings, R., Cryne, C. and Bailey, J. (1984) : "Diffusion properties of salt and acid into herring and their subsequent effect on the muscle tissue", J. Food Sci., 49, p. 714
- 7) Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. (1974) : "Transport of salt and water during salting of cheese. I Analysis of the processes involved.", Neth. Milk Dairy J., 28, p. 102
- 8) 香川綾監修 (1983) 『魚ガイドブック』, p. 35, p. 97, p. 79
- 9) 香川綾監修 (1983) 『肉、乳・卵・油脂ガイドブック』, p. 108

The Diffusion of Sodium Chloride in Foods

-The Diffusion of Sodium Chloride
in Agar Gel Cubes Containing Emulsion-

Sachiko ODAKE

Faculty of Living Science, Yamanashi Women's Junior College

Toru TORII

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

Summary

The relationship between the diffusion coefficients of sodium chloride and oil volume fraction of emulsion in agar gel cube was studied. The oil volume fraction of o/w-emulsion was 0-0.3. The size of agar gel cubes containing emulsion were 1 and 2cm (2L), and the concentration of agar gel was 5%. After soaking in a sodium chloride solution for 0 - 48 hours (t), the mean concentrations ($\bar{C}(t)$) of sodium chloride in gel cubes were measured by the conductivity. The value for the diffusion coefficient, which was yielded by substituting the value of t/L^2 and $\bar{C}(t)$ into the solution of the diffusion equation, depends on the oil volume fraction. When oil volume fraction increased, the diffusion coefficients decreased.