

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：32810

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23500939

研究課題名(和文)おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究

研究課題名(英文) A study on the diffusion of seasoning components in the foodstuffs to make cooked food good-tasting

研究代表者

橋場 浩子 (Hashiba, Hiroko)

東京聖栄大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：20208440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：二元拡散吸着理論で解析して得られた、加熱処理した3種のじゃがいも中のNaClの拡散パラメータは、ペクチン含量と共に直線的に減少し、NaClの吸着座席はペクチンを含む領域にある事が示唆された。また、加熱処理した3種の魚すり身中のNaClの同パラメータは、荷電アミノ酸含量と共に直線的に増大し、NaClの吸着座席は同アミノ酸を含む領域にある事が示唆された。これらの荷電座席濃度に対する依存から、荷電座席が特定の領域に集まり、濃度と共にその含水率が減少または増加すると理解される。これらの結果は、食材一般の中でのNaClの拡散理解の基礎となる。豚肉中のNaClの拡散と味の関係を官能検査で調べた。

研究成果の概要(英文)：Diffusion parameters of NaCl in three kinds of pre-cooked potatoes analyzed by dual mode diffusion and sorption theory showed a negative linear dependence on pectin content, suggesting the Langmuir type sorption site of NaCl in the potatoes is in the region comprising pectin. The parameters in the three kinds of pre-cooked surimis showed a positive linear dependence on the charged amino acid content. These facts suggest that the sites gather in certain regions, the water contents of which become low or high, respectively for potato and surimi, with the site concentrations. For carbohydrate and protein foodstuffs, present interpretation may give a basis for the generalization of salt diffusion mechanism. The relation between the diffusion of salt in pork meats and the taste was investigated by sensory evaluation.

研究分野：食生活学

科研費の分科・細目：1502A

キーワード：煮物 拡散 NaCl 食材

1. 研究開始当初の背景

これまで「おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究」の基礎として、食材中の NaCl の拡散を研究した。

1.1 濃度依存する食材中の NaCl のフィックの拡散係数、 D

これまで様々な食材中の NaCl の収着と拡散について、多くの研究がなされてきた。これらの研究では、例外なく(1)式に示すフィックの拡散の第一法則に従って、NaCl が浸透する食材基質中の濃度勾配の係数として一定の拡散係数、 D を仮定するのが一般的であった。この仮定が正しければ、一定値の D が NaCl の全濃度範囲にわたって、基質中の拡散による濃度プロファイルが再現される。

$$J = -D \frac{\partial C_t}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 J は食材中の NaCl の流束、すなわち一定面積、一定時間あたりの NaCl の流量、 C_t は食材中の任意の位置 x での NaCl の全濃度を表す。しかし、2007 年までに報告された食材中の NaCl の D の測定値を詳しく見ると、 D が基質中の NaCl の濃度の上昇と共に有意に減少したり、極端な場合には極大を伴う変化を示したりする場合があった。

これまで著者らは大根、卵白の凝固物及び豚肉中の塩の拡散を調べてきたが、いずれの場合もある濃度で極大を示す D の変化が得られた。本研究では NaCl の拡散係数の測定の対象に、炭水化物食材としてジャガイモ、タンパク質食材として魚のすり身を選んだ。

1.2 本研究で二元拡散収着理論を用いる理由

1.1 で見たように、さまざまな食材中の D の変化の挙動については、報告はほとんどなく、その説明もなかった。まだ説明されていないことが多くある。本研究で拡張二元拡散収着理論を用いて、それらを説明するが、この理論を用いた理由は次の通りである。一般的に中性条件の下での食材中には、非荷電の基質部分と負または、両性に荷電した部分が

存在しており、前者は食材の形を保つのに、また後者は食材に適度な親水性を持たせ、物質移動の経路としても役立っていると考えられる。このような部分からなる基質中では、それぞれの部分への NaCl の収着のされ方は異なるであろう。

またそれぞれの部分での拡散係数は、原理的に異なることが予想される。食材の基本的なモデルをこのように考えると、NaCl の拡散の挙動の理解に、何らかの形で基質の二元性を取り入れなければならない。そのために用いる理論として、染色についての二元拡散収着理論を用いたが、この背景には説明に使うことができる式が他に全く報告されていないこともあった。特にこの理論は、基質中の NaCl の比較的薄いある濃度で D に極大が現れ、高い濃度では穏やかに減少して一定値に近づくことを予言するが、これにより、理論の適用可能性を、確実に検証できる。

2. 研究の目的

「おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究」の基礎として、炭水化物およびタンパク質食材中への NaCl の拡散を一般的に明らかにするため、今回は、含有する成分を変えることができる、ジャガイモと魚のすり身を研究対象に選んだ。

これらの食材を選ぶことにより、NaCl の拡散の主要な経路であるラングミュア型収着座席がどのような成分から構成されているかを解明することができると期待した。また確立した NaCl 拡散の理解と、調味についての官能検査と合わせて、おいしく感じる調理方法の基礎を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 モデルと理論

図 1 に示すように、一般に食材は不連続の液体水と水和した基質からなると考えられる。このモデルはこれまでに研究した予備加熱後の全ての食材の SEM 写真が、多孔性を示していることに依っている。この食材中を NaCl が拡散していく場合、液体水中の拡散

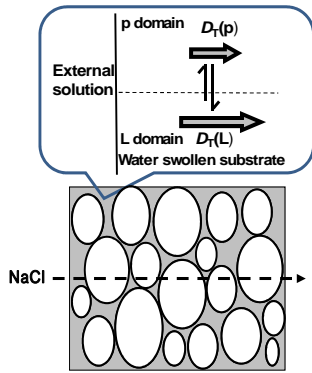


図1 食材中の液体水と水和基質の模式図

○ 液体水 ■ 水和基質

が速いので水和基質中の拡散が律速段階となる。この仮定の下で、拡散は(2)式で表すことができる。

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

ここで $D(C_t)$ は濃度 C_t におけるフィックの拡散係数、 D_p 、 D_L はそれぞれ p 型、L 型の拡散係数、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ はそれぞれ p 型、L 型の熱力学的拡散係数(拡散質の動き易さだけを示す因子)、および θ は平衡に関するパラメータである。 θ の増加すなわち C_{p+L} の増加と共に、(2)式の2つの項の変化は次のようになる。 D_p 項は、 $\theta = 0$ での $D_T(p)/(\alpha + 1)$ から、 $\theta = 1 - 1/(3\alpha)^{1/2}$ での変曲点を通して、 $\theta = 1$ での $D_T(p)$ にシグモイド型で増加する。 D_L 項は、 $\theta = 0$ での $D_T(L)\{\alpha/(\alpha + 1)\}$ 、 $\theta = 1 - 1/\alpha^{1/2}$ での極大値 $D_T(L)\alpha^{1/2}/2$ を通って、 $\theta = 1$ で 0 となる。後者の変化の挙動は、(3)式を θ で微分して求めたもので、例えば、極大値は微分式 = 0 の条件で得られる。

さて食材による NaCl の収着は(3)式で表される。

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

ここで、 C_t は全収着量、 $(1 - \beta)$ は食材中の液体水の分率、 C_s は外液濃度、 K_p は分配(p)型収着の平衡定数、 K_L はラングミュアー(L)型収着の平衡定数、 S_a は食材中の L 型収着の座席濃度である。(3)式右側の第1項は液体水

への p 型収着を表し、第2項は水和基質への p 型収着を表し、第3項は水和基質への L 型収着を表す。すなわち(3)式は、平衡収着が $(1 - \beta + K_p)$ の係数を持つ C_s に比例する項とラングミュアー型収着との項との2つの項からなることを表す。それゆえ収着が(3)式に従えば、収着等温線はこれら2項の合計となるだろう。すなわち1つは C_s に比例する項と、もう1つは上に凸の曲線で、充分大きな C_s で一定の値となる項である。

3.2 食材中の NaCl の濃度プロファイルとその解析

測定の対象とした試料は以下の通りである。ジャガイモはシンシア、はるか、グラウンドペチカを浸漬温度で予備加熱したもの。魚すり身は、タラ、タイ、メバチマグロをそれぞれすり身にして 98 °C で予備加熱したもの。いずれも所定の温度で 3.00% 食塩水中に浸漬した。所定の時間浸漬後冷却し、浸漬面から 2mm 厚さにスライスし、各小片の NaCl 濃度を測定し、浸漬表面からの距離に対してプロットし濃度プロファイル(CP)を得た。この CP より俣野の式(4)によりフィックの拡散係数、 D を算出した。次に D 対 C_t の曲線に二元拡散収着理論を適用し、4つのパラメータ、 β 、 S_a 、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ を求めた。

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

4. 研究成果

4.1 ジャガイモ中の NaCl の二元拡散収着

図2に示すようにジャガイモ(シンシア種)の電子顕微鏡写真を観察した結果、98 °C で予備加熱したものは、細胞内の澱粉が膨潤して、

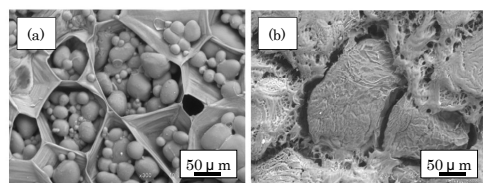


図2 ジャガイモ断面の SEM 写真(×300)

(a) 生ジャガイモ (b) 加熱ジャガイモ

細胞間に液体水で満たされた隙間のある構造が観察された。

予備加熱したシンシアについて 3.00% NaCl 溶液に 30、50、60、70、98 で浸漬し、濃度プロファイルを得た。また 98 での 3 種のじゃがいも中の濃度プロファイルを図 3 に示す。これよりフィックの拡散係数、 D を算出したが、いずれの温度でも、 D 対 C_1 は極大を示した (図 4)。この結果に二元拡散収着理論を適用して、4 つのパラメータ、

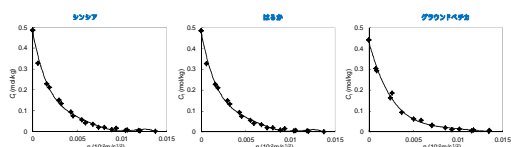


図 3 3 種のジャガイモ中の NaCl の濃度プロファイル

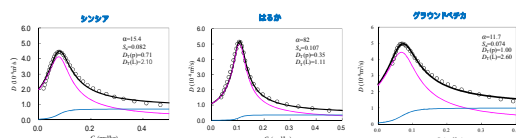


図 4 3 種のジャガイモ中の NaCl の拡散係数の濃度依存

S_a 、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ を求めた。2 つの熱力学的拡散係数 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ は 50 と 70 の間で顕著に増大した (図 5)。これは拡散経路である荷電領域の転移の影響による。

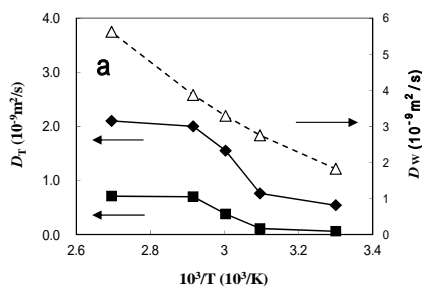


図 5 ジャガイモ(シンシア)中の NaCl の D_T と水中の D_W の温度依存

■, $D_T(p)$; □, $D_T(L)$; Δ, D_W .

予備加熱したシンシア種の 1 日経過後の吸熱量を micro DSC-H200 (メトラートレド社製) で測定した結果、その開始温度 (T_0)、ピーク温度 (T_p)、終了温度 (T_c) はそれぞれ、

40.8、62.4、79.5 であり、これは澱粉の老化によるものと考えた。一方 NaCl の D_T の変化はこれとはやや異なる温度帯であり、この変化は、じゃがいも中の荷電基を持つタンパク質またはペクチン相の転移によるものであろうと想定した。

そこで、タンパク質含量の異なるジャガイモについて、98 での NaCl の拡散を測定した。しかし、3 種の試料、シンシア、はるか、グラウンドペチカのタンパク質含量と拡散のパラメータの間に相関関係は見られなかった。次に、これら 3 種のジャガイモ中のペクチン含量を測定し、拡散のパラメータとの間の相関関係をみると、図 6 に示すように および S_a との間に高い正の相関を見出した。

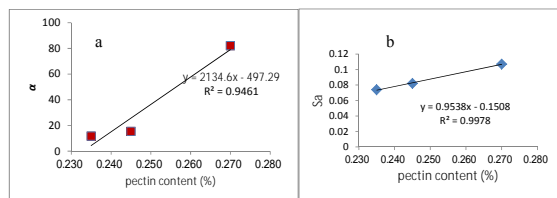


図 6 拡散パラメータとペクチン含量との関係 (a) とペクチン含量 (b) S_a とペクチン含量

さらに、シンシアより抽出濃縮したペクチンを DSC により測定した結果、小さな吸熱過程がみられ、吸熱開始温度 (T_0) が 49.5、ピーク温度 (T_p) が 61.8、吸熱終了温度 (T_c) は 70.5 で、シンシア中の NaCl の $D_T(L)$ の変化挙動とほぼ一致した。これらの結果より、ジャガイモ中の NaCl の二元拡散の吸着座席はペクチンを含む領域であることが示唆された。(本項は投稿準備中)

4.2 魚すり身中の NaCl の二元拡散収着

タラ、タイ、メバチマグロから調製したすり身を予備加熱して、食塩の拡散および収着挙動を研究した。今まで調べてきた他の 4 つの食材と同様に、これらのすり身中の NaCl の D にも二元型の濃度依存が見られた。この変化に二元拡散収着理論を適用して、4 つの拡散パラメータ、 S_a 、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ を求めた (表 1)。図 7 に示すように、 S_a とすり身

中の荷電アミノ酸含量との間には、高い相関で直線的な関係があった ($R^2 = 0.993$)。また $D_T(L)$ と荷電アミノ酸含量との間にも、直線的な関係があった ($R^2 = 0.950$)。これらの結果から、荷電座席が特定の領域に集まることにより、荷電濃度とともにその部分の含水率が増すことが推測された。

表 1 魚 3 種の拡散パラメータ

Fish	S_a (mol/kg)	K_a (kg/mol)	$D_T(p)$ ($10^{-9}m^2/s$)	$D_T(L)$ ($10^{-9}m^2/s$)
Pacific cod	9.6 ± 0.28^a	0.024 ± 0.0007^a	400 ± 24.6^a	1.00 ± 0.031^a
Red sea bream	7.8 ± 0.84^a	0.084 ± 0.0028^b	93 ± 13.9^b	2.42 ± 0.085^{ab}
Big-eye tuna	10.6 ± 0.14^a	0.129 ± 0.0014^c	82 ± 2.0^b	1.20 ± 0.051^a

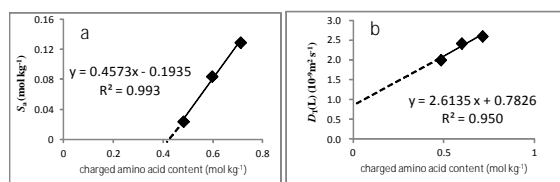


図 7 拡散パラメータと荷電アミノ酸含量との関係

(a) S_a と荷電アミノ酸含量

(b) $D_T(L)$ と荷電アミノ酸含量

予備加熱したすり身による NaCl の収着等温線は直線に見えるけれどもわずかに上に凸の曲線を示した。このような曲線は、大根、卵白、豚肉、ジャガイモについても観察された。この収着挙動は、図 1 に示すように、食材が多量の水を含むのでその領域への食塩の分配が大きく、収着量のほとんどを占めるからである。一方、拡散の律速段階は水で膨潤した基質中で起こるので、 D の変化にはこの影響が顕著に表れる。 D の変化に顕著に表れるラングミュア型収着種の平衡定数を二元収着理論で解析し、小さな K_L 値が得られた。このように拡散と収着の結果は一見矛盾しているように見えるが、拡散の律速段階を水和基質領域の分配型の収着と平衡下にあるラングミュア型吸着座席に割り当てることにより、両立する事が分かった。図 8 に収着等温線をそれぞれの領域の収着に分割した一例を示す。

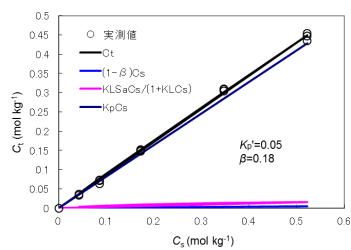


図 8 タラの収着等温線 (98)

著者らは炭水化物食材として、大根・ジャガイモ、タンパク質食材として卵白・豚肉・すり身について NaCl の D の二元型の変化について報告してきた。これらの結果を総合して 4.1 より、炭水化物食材の吸着座席がペクチン領域であることが示唆された。また、4.2 より、タンパク質食材の吸着座席が荷電アミノ酸領域であることが示唆された。以上の結果から、炭水化物食材、タンパク質食材いずれの場合も、そのラングミュア型吸着座席は食材中の荷電部分であると推測され、NaCl が拡散する主な領域が共に荷電基の集まった領域であるとの統一的な理解が得られた。この理解は食材一般の中の NaCl の拡散挙動を理解する際の基礎となるものと思われる。

4.3 食塩水に浸漬した豚ロース肉の比較

豚ロースブロック肉中の食塩の拡散挙動を調べた結果、大根、卵白、ジャガイモ中の食塩の拡散に比べ食塩が浸透しにくいという結果が得られた。そこで、食塩の浸透しやすいと思われる豚ロースミンチ肉を調製し、ブロック肉と比較検討した。その結果、図 9 に示すようにミンチ肉の拡散プロファイルは他の食材のそれに近づき、食塩が浸透しやすくなっていることがわかった。これらロース肉の分析型官能評価の結果ミンチ肉はブロック肉に比べて、有意に色が明るく、塩味が強く、軟らかいことがわかった ($p < 0.01$)。嗜好型官能評価の結果では、軟らかさに対する好ましさでミンチ肉が有意に好まれた ($p < 0.01$) (図 10)。これらの結果から、組織構造が煮物の味やおいしさに関与することが示唆された。(本項は投稿中)

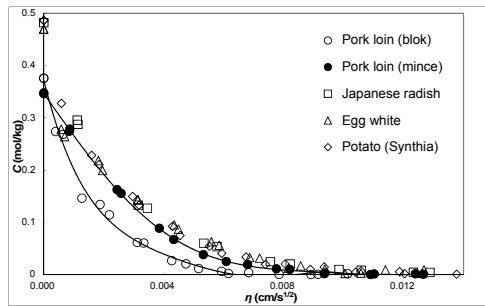


図9 食材中の NaCl の拡散プロファイル

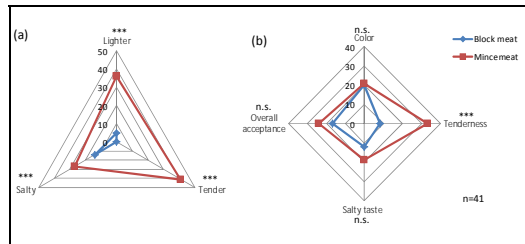


図10 豚ロース肉の2点比較法による官能評価

(a)識別検査 (b)嗜好検査

*** $p < 0.001$. n.s. 有意差なし. n=41

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1) Hashiba, H., Gocho, H., & Komiyama, J. (2013). Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pre-cooked potato (*Solanum tuberosum* L.), *Journal of Food Research*, 2(1), 66-79. 査読有. doi:10.5539/jfr.2nlp66.

2) Hashiba, H., Gocho, H., & Komiyama, J. (2014). Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in surimis under cooking conditions, *Journal of Food Engineering*, 137, 101-109. 査読有. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.03.006

3) 橋場浩子、牛腸ヒロミ：食塩水に浸漬した豚ロース肉の比較，日本調理科学会誌，投稿中。査読有。

[学会発表](計7件)

1) 橋場浩子，哥 亜紀，牛腸ヒロミ，小見山二郎：魚肉すり身中の NaCl の二元収着拡散，日本食品科学工学会第58回大会，東北大学：2011年9月11日

2) 橋場浩子，牛腸ヒロミ，小見山二郎：食塩を拡散させた豚ロース肉の官能評価，日本家政学会第64回大会，大阪市立大学：2012年5月13日

3) 橋場浩子，牛腸ヒロミ，小見山二郎：液体水を含む食材基質への NaCl の二元収着拡散，日本家政学会第64回大会，大阪市立大学：2012年5月13日

4) H.Hashiba，H.Gocho，and J.Komiyama，Dual mode Diffusion and Sorption of NaCl in Foodstuffs under Cooking Conditions：International Federation for Home Economics XX World Congress：Melbourne, 2012. 7.29

5) 橋場浩子，牛腸ヒロミ，小見山二郎：3種のジャガイモ中の NaCl の二元収着拡散，日本食品科学工学会第59回大会，藤女子大学：2012年8月30日

6) 橋場浩子，牛腸ヒロミ，小見山二郎：3種のジャガイモ中の NaCl の二元拡散 - ペクチンの働き - ，高分子と水に関する討論会第50回大会，東京工業大学：2012年12月7日

7) 橋場浩子，牛腸ヒロミ，小見山二郎：食材中の荷電基が食材基質中の NaCl の拡散に及ぼす影響，日本家政学会第65回大会，昭和女子大学：2013年5月19日

[産業財産権]

特記すべき事項特に無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋場浩子 (Hashiba Hiroko)

研究者番号：20208440

(2)研究分担者

牛腸 (Gocho Hiromi)

研究者番号：80114916