

98°Cにおける、加熱凝固した卵白中の NaClの二元収着拡散—速報

橋場浩子 根本勢子 牛腸ヒロミ 小見山二郎*

The dual mode sorption and diffusion of NaCl at 98°C in pre-cooked egg white —Rapid communication—

HIROKO HASHIBA, SEIKO NEMOTO, HIROMI GOCHO
and JIRO KOMIYAMA*

The concentration profile of NaCl by the one dimensional diffusion with the FRITRUC method in pre-cooked egg white from the 3.0 % solution was measured at 98°C. Fick's diffusion coefficient, D , calculated therefrom was $2.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and showed a maximum near 0.07mol kg^{-1} . This variation was quantitatively interpreted by applying the dual mode sorption and diffusion theory developed for the dyeing of Nylon with some anionic dyes. Two thermodynamic diffusion coefficients, $D_T(p)$ and $D_T(L)$, where p and L means partition and Langmuir mode species of NaCl, respectively, a parameter, a , derived from the equilibrium relations between the p and L species, and S , the concentration of the Langmuir adsorption site in the egg white, were estimated. $D_T(p)$ was found to be $2.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and $D_T(L)$ was $2.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. These results were discussed with reference to the NaCl diffusion in Japanese radish.

緒言

これまで、呈味成分の食材中の拡散については多くの報告^{1)~20)}があり、その拡散係数を算出しているものもあるが、それらは全濃度に亘って拡散係数を一定とする、Fickの法則に基づいているものが殆どである。しかし実際には、この拡散係数に濃度依存の見られることがあるにもかかわらず、理論的な解釈は全く与えられていなか

った^{10) 21) 22)}。

ここで、染色の分野で提案された二元収着拡散理論²³⁾を上での拡散過程に適用することを考え、NaClの大根中の拡散係数を測定した。その結果、Fickの拡散係数、 D の、極大を示す濃度依存の変化を二元収着拡散理論で説明することができた²⁴⁾。大根中にはカルボキシル基を持つペクチンが含まれ、これが収着座席として働くので、この荷電基の濃度付近で極大が見られるものと考えら

Keywords: cooking, NaCl, egg white, diffusion, the dual mode sorption and diffusion theory
*実践女子大学生生活科学部 Jissen Women's University

れる。同様に、卵白はタンパク質を主成分としていることから、カルボキシル基やアミノ基が吸着座席として働くことが予想される。しかし、これまでの卵白中の食塩の拡散に関する報告^{25)~27)}には、このような観点から解析したものは見当たらない。

そこで本研究では、98℃の外部の溶液から予備加熱した卵白中への食塩の拡散が、卵白中に分配 (p) 型とラングミュアー (L) 型で収着された2つの種が、平衡を保ちながら拡散する二元収着拡散であることを明らかにすることを目的とする。そのため、卵白凝固物中を一次元拡散させて得られる濃度プロファイル (濃度vs.距離の図) (CP) を測定し、食塩の拡散過程を二元収着拡散理論により解析する。

二元収着拡散理論

拡散過程を解析するにあたって、拡散が濃度勾配による一定の動き易さによって起こる、すなわち、流束 $J = -D(dC/dx)$ と考えることが多いが、二元収着拡散理論では、拡散はp型とL型の2つの状態で起こると考える。それぞれの運動性を示す熱力学的拡散係数を $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ で表す。p型とL型は速い平衡にあるとして、化学ポテンシャル勾配 $d\mu_p/dx$ と $d\mu_L/dx$ は等しいと仮定すると (1) 式が導かれる。

$$J = -D(dC/dx) = -1/RT \{D_T(p)C_p d\mu_p/dx + D_T(L)C_L d\mu_L/dx\} \quad (1)$$

収着されたp種とL種を含む全濃度Cは、ラングミュアー型の吸着座席濃度Sに対する飽和度 $\theta = C_L/S$ を用いて (2) 式で表される。

$$C = C_p + C_L = K_p C_s + K_L S C_s / (1 + K_L C_s) = \theta / K(1 - \theta) + S\theta \quad (2)$$

ここで K_p 、 K_L はそれぞれの種の収着の平衡定数で、 $K = K_L/K_p$ である。

$a = KS$ とおくと、(1) 式を用いてFickの拡散係数、D、は (3) 式で表される。

$$D = D_T(p) [1 / \{a(1 - \theta)^2 + 1\}] + D_T(L) [a(1 - \theta) / \{a(1 - \theta)^2 + 1\}] \quad (3)$$

式 (3) は、 $\theta = 0$ または $C = 0$ での $D_T(p)$ $\{1/(a+1)\} + D_T(L) \{a/(a+1)\}$ から、 $\theta = 1 - 1/a^{1/2}$ すなわち $C = S \{1 - (1/a^{1/2})\}$ での極大 $D_T(p)/2 + D_T(L)(a^{1/2}/2)$ を通り、最後に $\theta = 1$ あるいは十分に大きいCで $D_T(p)$ にまで減少するDの濃度依存を预言する。このようにDの濃度依存は2つの熱力学的拡散係数によって解析される。

実験方法

1. 卵白の予備加熱

乾燥卵白 (キューピータマゴ (株)、水分10.0%、粗タンパク質78.0%) に蒸留水を加えて水分85%に調整したものを、ブレンダー (Braun multimix M880) で処理し、冷蔵庫内で一晩放置後、紙コップに80gずつ秤取し、80℃で20分間蒸したものをA試料、98℃で40分間蒸したものをB試料とした。

2. 予備加熱試料のSEM観察

日本電子 (株) JSM-6380によりA試料、B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15kVで、倍率は×370、×950で行った。

3. 卵白の浸漬

予備加熱した卵白から直径3.5cm、長さ5.0cmの円柱を切り出した。この円柱を薄い天然ゴム製のプローブカバーで被覆し、3.0%食塩水に浸すと、後部の空気層が浮きになって前部が常に液中に沈み、液との接触が保たれ、この断面から食塩が一次元拡散する。これを、薄ゴム被覆円柱法 (foodstuff rod in thin rubber casing) (FRITRUC) と呼ぶことにした。98℃で3.0%食塩水に所定の時間浸漬後、この円柱

の中心部分からさらに、直径2.2cm、長さ5.0cmの円柱を切り出した。

4. NaCl濃度の測定

卵白中の各位置での食塩濃度を測定するために、食塩を拡散させた卵白の円柱を体軸に直角に、マイクロトーム用の刃で2.0mm幅にスライスした。この小片に蒸留水を加え約35gにして、ホモジナイザー（Ace AM-10、日本精機（株））にて16,000rpmで5分間ホモジナイズし、次に遠心分離機（KUBOTA KR-20000S、久保田工業（株））にて5,000rpmで10分間遠心分離後、ろ過した。この溶液の食塩濃度を伝導率で決定したモル法の終点から算出した。

5. 収着等温線

予備加熱した卵白から、直径3.5cm、厚さ2mmの円板を切り出し、異なる濃度のNaCl溶液に98℃で平衡に達するまで浸漬した。この小片の食塩濃度を、4.と同じ方法で測定した。横軸に浸漬液のNaCl濃度、縦軸に卵白に収着されたNaCl濃度をプロットすると、収着等温線が得られる。

6. 濃度プロファイル(CP)と拡散係数D等の算出

横軸に換算距離 $\eta = x/2t^{1/2}$ 、縦軸に濃度Cをとると、濃度プロファイルCPが得られる。各濃度におけるFickの拡散係数Dは、濃度プロファイルCPより、俣野の式(4)を用いて算出した²⁸⁾。

$$D_c = -2 (d\eta/dC) \int_0^c \eta dC \quad (4)$$

次に K_p は収着等温線の傾きから評価され、 K_L は $a K_p S^{-1}$ より求められる。4つの変数 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ 、 a 、 S は、二元収着拡散理論の項で述べた数式(2)(3)を用いてコンピュータ解析により求めた。

実験結果

1. 予備加熱試料のSEM観察

予備加熱試料のSEMを図1に示す。2つ

の試料とも網目状構造が認められた。B試料のほうがA試料よりも網目状構造がはっきりしており、球状の物質も多数認められた。B試料の方が凝固が進み、組織がより緻密な構造になっている様子がうかがわれる。

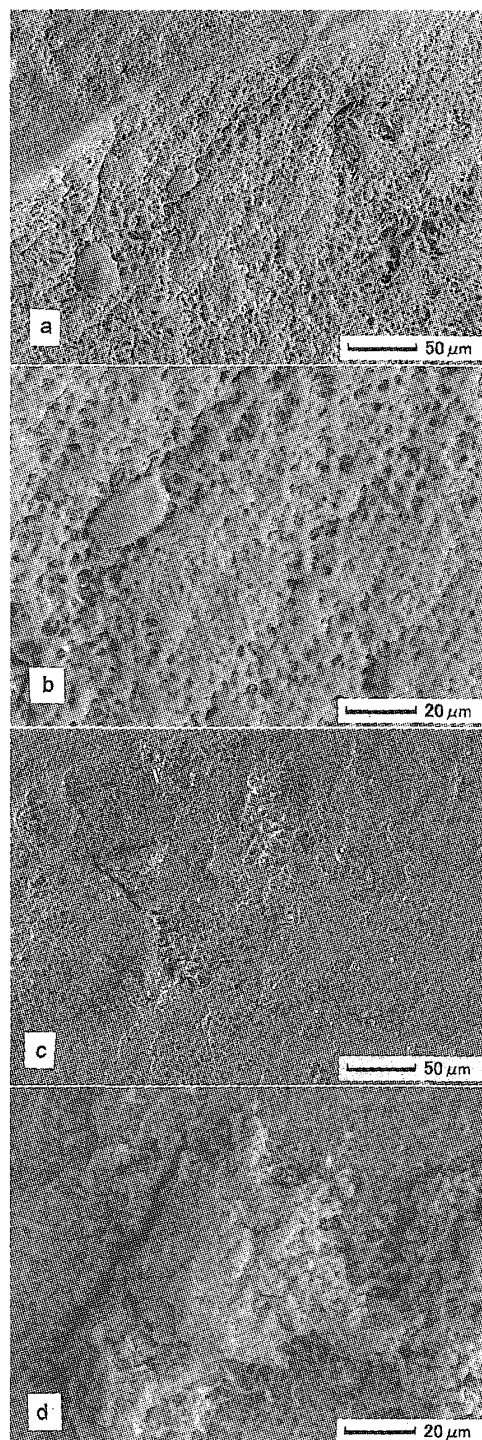


Fig. 1 Natural scanning electron microscopes of egg white

- a) pre-cooked at 80℃ for 20min. ×370
- b) pre-cooked at 80℃ for 20min. ×950
- c) pre-cooked at 98℃ for 40min. ×370
- d) pre-cooked at 98℃ for 40min. ×950

2. 濃度プロファイル (CP)

図2にA試料を、98℃で3.0%食塩水に浸漬した場合のCPを示す。浸漬時間40分、50分のもを別々に算出してもほぼ同一曲線状に並んでいるので、処理時間による基質の変化は無い。

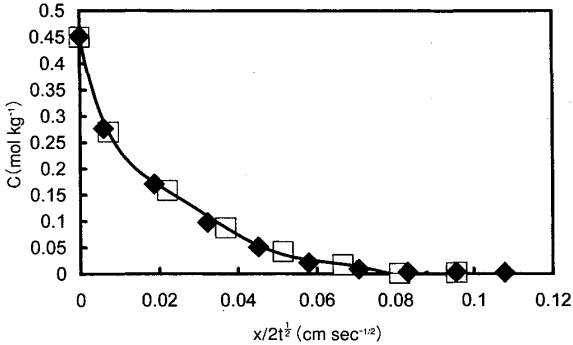


Fig. 2 Concentration profile of NaCl in the egg white pre-cooked at 80°C for 20 min (—, regression curve, □, 40min, ◆, 50min)

3. 拡散係数の濃度依存

図2のCPより、Fickの拡散係数Dを求め、濃度Cに対してプロットしたものを図3に示す。Fickの拡散係数Dは明らかに濃度Cに依存し、0.070molkg⁻¹付近でピークが見られる。二元収着拡散理論で解析した結果、 $a = 3.8$, $S = 0.070\text{molkg}^{-1}$, $D_T(L) = 2.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_T(p) = 2.2 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ が得られた。このように拡散係数が極大を示す収着量に対応する薄い食塩水 ($S = 0.070\text{molkg}^{-1} \approx 0.4\%$) からの拡散は、高い濃度での拡散より速いことがわかる。このことは、例えば、低塩濃度溶液への食材の浸漬による調理の味つけにおける有効性などに対する説明を与えることができる。

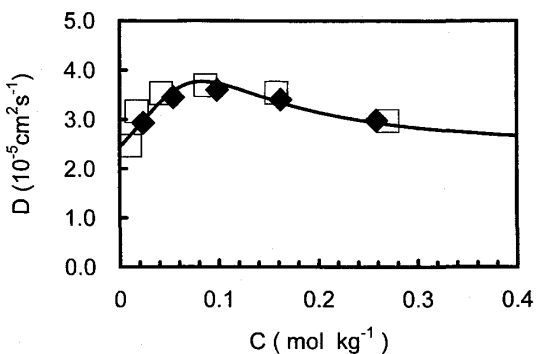


Fig. 3 The concentration dependence of Fick's diffusion coefficient of NaCl in the egg white pre-cooked at 80°C for 20 min (—, theoretical curve, □, 40min, ◆, 50min)

次にB試料を98℃で50分3.0%食塩水に浸漬した場合についても、濃度プロファイルCPを測定し、拡散係数を算出した結果を図4に示す。B試料の場合もFickの拡散係数Dは明らかに濃度Cに依存し、A試料と同様に0.070M付近でピークが見られた。二元収着拡散理論で解析した結果、 $a = 4.3$, $S = 0.070\text{molkg}^{-1}$, $D_T(L) = 2.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_T(p) = 2.3 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ が得られた。これらの値はほぼ一致していると見てよい。結合定数比K ($= a/S$) を求めると、B試料の結合定数比Kが61で、A試料の54よりも、僅かに大きい。これは凝固した卵白中の水分が少し減少したためと考えられる。その他の数値は、ほぼ同じであった。

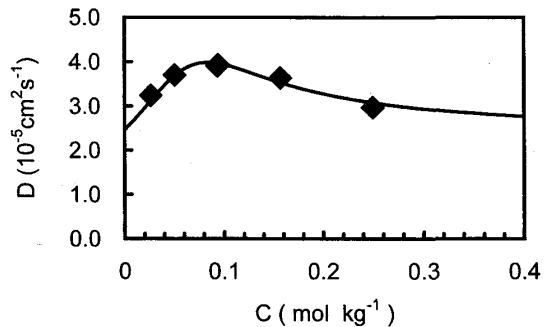


Fig. 4 The concentration dependence of Fick's diffusion coefficient of NaCl in the egg white pre-cooked at 98°C for 40 min (—, theoretical curve, ◆, 50min)

4. 卵白と大根との比較

卵白と大根の拡散に関する変数を比較した結果を表1に示す。大根についての結果²⁹⁾と比較すると、吸着座席濃度Sが卵白では大根の約5倍大きい。これは卵白の吸着座席が荷電アミノ酸であるのに対し、大根ではペクチンであり、これらの含量に差があるためであろう。次に卵白の結合定数比が54~61に対して、大根の結合定数比は670と大きく異なる値を示した。両者のK_pはほとんど変わらないので、Kの違いは主にK_Lの違いによる。この理由については、より多くのタンパク質中のNaClの拡散挙動を比較した上で議論したい。また卵白のD_T(L)/D_T(p)は、大根の場合と同様に1より大きい。結合種の拡散係数が分配種のそれより大きい

Table 1 The comparison of α , S, K, $D_T(L)$, $D_T(p)$ of the egg white and Japanese radish

| Foodstuff (Pre-cooking condition) | α | S (10^2 mol kg^{-1}) | K (kg mol^{-1}) | $D_T(L)$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | $D_T(p)$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) |
|--|----------|-------------------------------------|-------------------------------|---|---|
| The egg white (80°C, 20 min.) | 3.8 | 0.07 | 54 | 2.5 | 2.2 |
| The egg white (98°C, 40 min.) | 4.3 | 0.07 | 61 | 2.5 | 2.3 |
| Japanese radish ²⁹⁾ (98°C, 120 min.) | 10.0 | 0.015 | 670 | 3.6 | 2.1 |

Food rod was soaked in 3.0% NaCl at 98°C for 40~60 min.

ことは注目すべき結果である。この理由は基質中の荷電サイト付近の水和度が高いため、かえって Na^+Cl^- が非荷電部内より動き易いためではないかと考えている。

このように、炭水化物とタンパク質の食材中での食塩の拡散には二元機構が関わっていることは明らかで、多種の食材中で同様の過程が起こっていると予測される。より広い範囲の食材について、このことを明らかにすれば、調理の際のNaClの拡散、ひいては味付けの機構を解明するのに役立つと考えている。

結論

横軸に換算距離 $\eta = x/2t^{1/2}$ 、縦軸に濃度Cをとった拡散プロファイルに俣野の式を適用して得た各濃度でのFickの拡散係数は $2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ で、濃度 $0.070 \text{ mol kg}^{-1}$ 付近に極大を示した。このような濃度依存を、分配(p)型とラングミュアー(L)型の収着種が平衡の下で拡散することを仮定した二元収着拡散理論を用いて解析することができた。卵白と大根のように性質の異なる食材でも、基質中に荷電基があれば、同じ拡散機構が適用できることがわかった。

終わりに、乾燥卵白を提供して下さったキューピータマゴ(株)および電顕写真を撮影して下さった日本電子(株)に深く感謝致します。

文献

- 1) PAJONK, A. S. and ANDRIEU, J.: J. Food Eng., **60**, 307-313 (2003)
- 2) P. GOU, J. COMAPOSADA and J. ARNAU : Meat Science, **63**, 29-34 (2003)
- 3) A. SOPANANGKUI, D. A. LEDWARD and K. KIRANIAN: J. Food Sci., **67**, 166-169 (2002)
- 4) ODAKE, S.: New Technologies and Medicine, **2**, 836-839 (2001)
- 5) SABADINI, E., CALVALHO, B. C. Jr. and HUBINGER, M. D.: Dry Technol., **16**, 2095-2115 (1998)
- 6) GUIHENNEUF, T. M. and GIBBS, S. J.: J. Food. Eng., **31**, 457-471 (1997)
- 7) 西成勝好, 高谷友久: 大豆たんぱく質研究会会誌, **15**, 13-16 (1994)
- 8) 上柳富美子, 安達真理子, 安達修二: 調理科学, **25**, 283-287 (1992)
- 9) LIU, H.: Int. J. Food Sci. Technol., **27**, 443-455 (1992)
- 10) ODAKE, S., HATAE, K., SHIMADA, A. and IIBUCHI, S.: Agric. Biol. Chem., **54**, 2811-2817 (1990)
- 11) PEGGY, TOMASULA and MICHEL, F. COZEMPEL: J. Food Sci., **54**, 985-989 (1989)
- 12) G. DEJELVEH, J. B. GROSS and B. BORIES: J. Food Sci., **54**, 2217-2220 (1989)
- 13) G. DJELVEH, M. PETIT and J. B. GROS: Lebensum. Wiss. u. Technol., **21**, 103-

- 107 (1988)
- 14) DRUSAS, A. and VAGENAS, G. K.: J. Food Eng., **7**, 211-222 (1988)
- 15) M. HENDRIX, C. VANDEN ABEELE, C. ENGELS and P. TOBBACK: J. Food Sci., **51**, 218-224 (1986)
- 16) G. ROGER, R. HASTINGS, C. CRAYN and J. BAILEY : J. Food Sci. , **49**, 714-720(1984)
- 17) G.S. MITTTAL, J. L. BLAISDELL and F. L. HERUM : Lebensum Wiss. und Technol., **15**, 275-280 (1982)
- 18) G.S. MITTTAL, J. L. BLAISDELL and F. L. HERUM : Lebensum Wiss. und Technol., **15**, 281-285 (1982)
- 19) J. B. FOX., JR : J. Food Sci., **45**, 1740-1744 (1980)
- 20) F. R. DELL VALLE, J. T. R NICKERSON: J. Food Sci., **32**, 218-224 (1967)
- 21) PAJONK, A. S. and ANDRIEU, J.: J. Food Eng., **60**, 307-313. (2003)
- 22) GUIHENNEUF, T. M. and GIBBS, S. J.: J. Food. Eng., **31**, 457-471. (1997)
- 23) KOMIYAMA, J. and IJIMA, T.: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **7**, 1465-1476 (1974)
- 24) 小見山二郎, 橋場浩子, 牛腸ヒロミ, 仲西正 : 日本海水学会誌, **58**, 404-412 (2004)
- 25) CHEN, X, D., FREEMAN, Y., GUO, F. and CHEN, P.: Food and Bioproducts Processing, **77**, 40-46 (1999)
- 26) ZHENG, Y., LIU, S., CHEN, G., LIE, J., CHEN, R., LI, L. and RAO, P.: Fuzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexeban, **24**, 71-74 (1996)
- 27) 松崎淳子, 江原絢子, 山崎陽子, 松元文子 : 家政誌, **22**, 227-231 (1971)
- 28) CRANK, J: The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, U. K., 231 (1975)
- 29) 小見山二郎, 橋場浩子, 牛腸ヒロミ, 仲西正 : 題42回高分子と水に関する討論会講演要旨集 (2004)