

文献中の拡散係数の濃度依存の二元収着拡散理論による解釈 －エメンタルチーズ中のNaClの拡散の場合－

橋場浩子, 根本勢子, 小見山二郎*

(*実践女子大学生活科学部)

The interpretation of reported concentration dependences of Fick's diffusion coefficients by dual mode sorption and diffusion theory － Diffusion of NaCl in Emmental Cheese －

HIROKO HASHIBA, SEIKO NEMOTO and JIRO KOMIYAMA*

(*Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University)

Abstract

The concentration profile of NaCl by the one dimensional diffusion in Emmental cheese from the 34.0 w/v % solution was measured at different temperature conditions. Fick's diffusion coefficient, D , calculated therefrom was $1-7 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and showed a maximum near $0.03 \text{kg}_{\text{NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{water+NaCl}}^{-1}$. 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, α , derived from the equilibrium relations between the p and L species, and S , the concentration of the Langmuir adsorption site in the cheese, were estimated. $D_T(p)$ was found to be $0.80-2.10 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $D_T(L)$ was $0.80-2.10 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

緒言

これまで私たちは、大根および卵白中の食塩の拡散が二元収着拡散理論により解析できることを報告してきた^{1) 2)}。大根中のペクチンにはカルボキシル基が、卵白中のタ

ンパク質にはカルボキシル基およびアミノ基が含まれており、これらが吸着座席となってこの濃度付近で食塩濃度の極大が見られるものと考えている。

一方、呈味成分の食材中の拡散については多くの報告があり、その拡散係数を算出

Keywords: NaCl, diffusion, Emmental cheese, brining, the dual mode sorption and diffusion theory

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、説明は全く与えられていなかった。たとえば、豚肉塩漬けの際のNaClの拡散係数の濃度依存の理由が明らかでないとT. M. Guihenneufらは述べている³⁾。またエメンタールチーズの塩漬けの場合も、A. S. Pajonkらは実験データから近似式を得ているが、実験条件が異なればこの式は使えないと述べており、原理的な説明は与えられていない⁴⁾。

外国では古くからチーズの研究がなされ、塩漬け工程中の食塩の拡散に関する報告が多い^{5)~14)}。その中でもA. S. Pajonkらの文献には、エメンタールチーズ中の食塩の拡散係数の濃度依存が報告されている。チーズ中にはタンパク質として α_{s1} -, α_{s2} -, β -, κ -カゼインが含まれ¹⁵⁾、特に α_{s1} -, α_{s2} -カゼインは酸性アミノ酸を1分子中に30個前後も含んでおり、食塩の吸着座席となる可能性が高い。従って、チーズ中の食塩の拡散係数に濃度依存が見られるのは当然といえる。しかし、A. S. Pajonkらの報告では、食塩の拡散係数に濃度依存はあるものの極大がみられないので、この文献中の濃度プロファイルより拡散係数を再計算してみた結果、ある濃度で拡散係数の極大が見られた。さらに、この濃度依存を二元収着拡散理論^{16) 17)}により解析することができた。このような解釈は世界的にみても初めてで、吸着座席をもつ食材中の呈味成分の理論的解析の基礎となろう。

二元収着拡散理論

拡散過程を解析するにあたって、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partition type (分配型種) とLangmuir type (ラングミュアー型吸着種) 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 $D_T(p)$, $D_T(L)$ で表し、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。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = -\left\{ D_T(p) \frac{1}{\alpha(1-\theta)^2+1} + D_T(L) \frac{\alpha(1-\theta)}{\alpha(1-\theta)^2+1} \right\} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

p種の分配係数を K_p 、L種の結合定数を K_L 、ラングミュアー型の吸着座席濃度を S とすると、 $\alpha = KS = K_L S / K_p$ で表される。また S に対する飽和度 $\theta = C_L / S$ を用いて、Fickの拡散係数 D は (2) 式で表される。

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

収着されたpとL種を含む全濃度 C は (3) 式で表される。

$$C = C_p + C_L = K_p C_s + \frac{K_L S C_s}{1 + K_L C_s} = \frac{\theta}{K(1-\theta)} + S\theta \quad (3)$$

(2) 式は拡散係数 D の全濃度 C に対する依存を予言する。 θ の増加と共に第一項はシグモイド状に一定値に近づき、第二項は α に応じて特定の θ の値で、 $D_{C=0}$ に対し、数倍から数百倍の極大値をとる。すなわち、 D の極大を示す濃度依存の広い範囲の変化を説明することができる。

方 法

1. エメンタールチーズの組織

文献中のエメンタールチーズの組織¹⁸⁾を観察した。

2. エメンタールチーズ中の食塩の拡散プロファイル

NaClのFickの拡散係数 D を縦軸に、横軸に濃度 C をとると、特定の濃度で極大が見られる結果を選んだ⁴⁾。このような D の変化に二元収着拡散理論式をあてはめてコンピュータ解析し、2種の拡散に関する4つのパラメータ、 α 、吸着座席濃度、 S 、熱力学的拡散係数、 $D_T(p)$ 、 $D_T(L)$ を求める。

3. 一次元の濃度分布からのDの計算¹⁹⁾

横軸に表面からの距離 x 、縦軸に食塩濃度 C をとると、濃度プロファイル $C P$ が得られる。Fickの拡散係数 D は、式 (4) を使って求められる。

$$D = -\frac{1}{2t} \left(\frac{d\chi}{dC} \right) \int_0^c \chi dC \quad (4)$$

(4) 式の dx/dC は濃度プロファイルの曲線の傾きを表すので、この曲線の近似式の取り方によって、 D の値は大きく変化する。すなわち 2 次式では極大が現れないが、4 次以上の式になると極大が現れる。

結果と考察

1. エメンタルチーズの組織

エメンタルチーズの組織図を図 1 に示す。Turhanらは、チーズの曲路率と間隙率が食塩拡散の律速となっていると述べている¹³⁾。エメンタルチーズはパルメザンチーズと同様に、チーズアイといわれるガス穴のあるチーズである。図 1 に見られるように、エメンタルチーズの組織は空胞（脂質）が大きく、塩基性染料ヘマトキシリンで染まる蛋白質の基質が広がっている。その中に Sudan Black B で染まる脂肪球が細かく分散し、Von Kossa 染色で染まる Ca 塩の結晶も存在している。これらの成分がチーズマトリックスの曲路率及び間隙率を高め、食

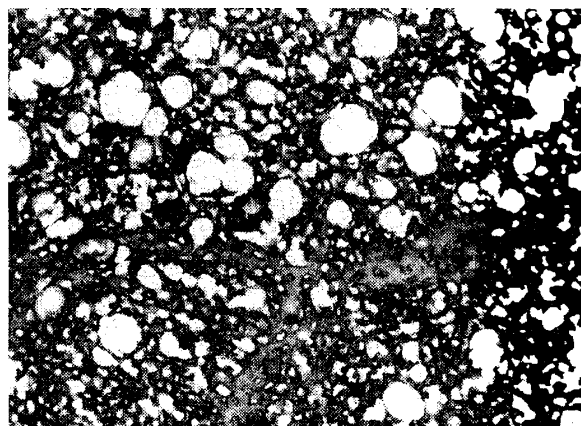


Fig.1. Microstructure of Emmental cheese
HE staining $\times 100$

塩拡散の律速となっているものと考えられる。

2. エメンタルチーズ中の食塩の拡散プロファイル

文献から得たエメンタルチーズ中の食塩の拡散の濃度プロファイルを図 2 に示す。チーズは 34.0 w/v% NaCl 溶液に 4 つの異なる温度で 48 時間浸漬し、食塩を一次元拡散させたものを試料とした。図 2 によると、NaCl 濃度 $0.03 \text{ kg}_{\text{NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{water+NaCl}}^{-1}$ の付近に肩が現れ、近似曲線の勾配の逆数は最大となるので、拡散係数の極大が現れることが期待される。

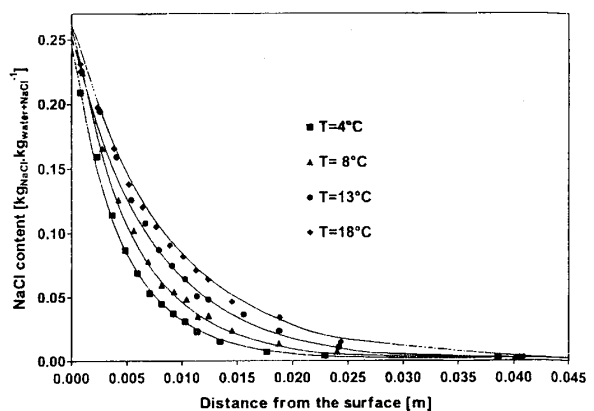


Fig.2. NaCl concentration profiles in the aqueous phase of the cheese for different temperatures. [Data was taken from A.S. Pajonk, R. Saurel and J. Andrieu, J. Food Eng. 60, 307 (2003)]

3. エメンタルチーズ中のDの濃度依存

図 2 の $C P$ に 5 次の近似式を当てはめ、式 (4) を使って、拡散係数を計算したものを図 3 に示す。いずれも吸着座席濃度付近にピークが現れている。A. S. Pajonkらの報告に極大が現れなかったのは、2 次あるいは 3 次の近似式では低濃度での近似が合わないためでは無いかと推測している。

4. エメンタルチーズのパラメータ

二元収着拡散理論式を当てはめて求めた、エメンタルチーズの各浸漬温度での 4 つのパラメータを表 1 に示す。エメンタルチーズ中の NaCl の拡散に対して、浸漬温度は正の効果を及ぼす。すなわち吸着座席濃度 S は、浸漬温度の上昇とともに増す傾向に

Table1. Parameter values of diffusion of NaCl in Emmental cheese

T (°C)	α	S ($\text{kg}_{\text{NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{Water+NaCl}}^{-1}$)	K ($\text{kg}_{\text{Water+NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{NaCl}}^{-1}$)	$D_T(\text{L})$ ($10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_T(\text{p})$ ($10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
4	30	0.014	2222	0.80	0.80
8	57	0.025	2280	1.00	1.10
13	62	0.028	2214	1.00	1.50
18	47	0.035	1343	2.10	2.10

Emmental cheese was soaked in 34.0 w/v% NaCl for 48 hours.

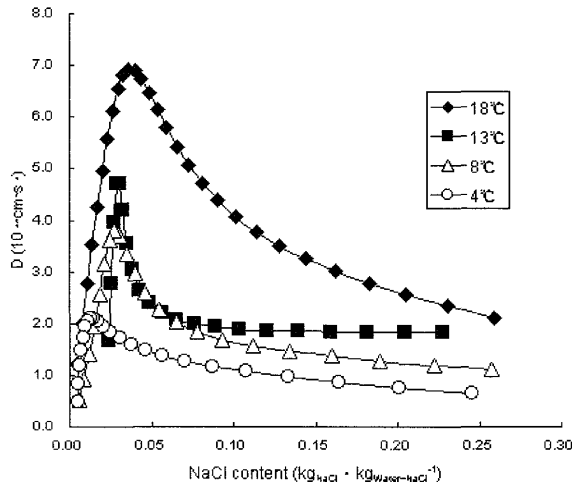


Fig.3. The concentration dependence of Fick's diffusion coefficients of NaCl in Emmental cheese brined for 48 hours.

ある。これは、タンパク質分子中の吸着基の解離度が温度の上昇とともに大きくなり、 Cl^- の吸着座席濃度が増すためと考えられる。 $D_T(\text{L})$ と $D_T(\text{p})$ は殆ど同じ値で、これらも浸漬温度とともに値が大きくなっているのは、式(5)に従うためと考えられる。

$$D = \omega \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (5)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は粘性率、 a はイオンの水和半径、 ω はチーズ蛋白質および脂肪による妨害を経験的に表す因子である。 $D_T(\text{L})$ および $D_T(\text{p})$ は図1で見たように、タンパク質や脂肪その他の成分が拡散の妨げとなり、25°Cでの無限希釈のNaClの拡散係数 $D_{C=0} = 1.6 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ²¹⁾に比べ一桁小さな値となっている。エメンタルチーズ中の脂肪含量は0.34、タンパク質含量が0.27で、脂肪以外の全体量に対するタンパク質含量は0.41となる。これ

を ϕ とおき、 $\omega = D_{C=0} (1-\phi)^2 / (1+\phi)^2$ ²¹⁾に代入すると、 $D = 2.8 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ となるので、 $D_T(\text{L}) = 0.80 - 2.10 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ は妥当な値といえる。

結 論

エメンタルチーズ中のNaClの濃度プロファイルに俣野の式を適用して得られた拡散係数に二元収着拡散理論式を当てはめた結果、以下の変数が得られた。吸着座席濃度 S は $0.014 - 0.035 \text{kg}_{\text{NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{water+NaCl}}^{-1}$ で温度とともに増加した。 $D_T(\text{L})$ は $0.80 - 2.10 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $D_T(\text{p})$ は $0.08 - 2.10 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で温度とともに増加した。二元収着拡散理論は、エメンタルチーズ中のNaClの拡散係数の変化を合理的に説明する。

参 考 文 献

- 1) 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 (2004)
- 2) 橋場浩子, 根本勢子, 牛腸ヒロミ, 小見山二郎: 聖徳栄養短期大学紀要, **35**, 14 (2004)
- 3) GUIHENNEUF, T. M. and GIBBS, S. J.: J. Food. Eng., **31**, 457 (1997)
- 4) PAJONK, A. S. and ANDRIEU, J.: J. Food Eng., **60**, 307 (2003)
- 5) GEURTS, T. J., WALSTRA, P. and MULDER, H.: Neth. Milk and Dairy J., **28**, 12 (1974)
- 6) GEURTS, T. J., WALSTRA, P. and MULDER, H.: Neth. Milk and Dairy J.,

- 34, 229 (1980)
- 7) GONZALEZ-MARTINEZ, C., CHAFER, M., FITO, P., and CHIRALT, A.: J. Food Eng., **53**, 67 (2002)
 - 8) GUINEE, T. P. and FOX, P. F.: J. Dairy Research., **50**, 511 (1983)
 - 9) LUNA, J. A. and CHAVEZ, M. S.: J. Food Sci., **57**, 55 (1992)
 - 10) MORRIS H. A., GUINEE, T. P. and FOX, P. F.: J. Dairy Sci., **68**, 1851 (1985)
 - 11) SANCHEZ, E. S., SIMAL, S., FEMENIA, A., BENEDITO, J., and ROSSELLO, C.: European Food Research and Technol., **209**, 215 (1999)
 - 12) TURHAN, M.: Neth. Milk and Dairy J., **50**, 541 (1996)
 - 13) TURHAN, M. and KALETUNG, G.: J. Food Sci., **57**, 1082 (1992)
 - 14) ZORILLA, S. E. and RUBIOLO, A. C. : J. Food Sci., **59**, 976 (1994)
 - 15) 西成勝好, 矢野敏正 : 食品ハイドロコロイドの科学, 朝倉書店, P222 (1990)
 - 16) KOMIYAMA, J., IJIMA, T.: J. Polym. Sci., **7**, 1465 (1974)
 - 17) KOMIYAMA, J.; PETROPOULOS, J. H.; IJIMA, T.: J. Soc. Dyers & Colour., **93**, 217 (1977)
 - 18) 星野忠彦 : 食品組織学, 光生館, P152 (1998)
 - 19) CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion; Clarendon Press: Oxford, U. K., P231 (1975)
 - 20) 日本化学会編 : 化学便覧基礎編 II, 丸善, P495 (1966)
 - 21) MACKIE, J. S. and MEARS, P.: Theoretical. P. Proc. R. Soc. **232**, 498 (1955)
-