

①

2

食品の調味機構の解析
— 食品内部への調味料の拡散 —

Studies on the Mechanism of Seasoning
- Diffusion of Seasoning Substances into Food Materials -

人間文化研究科人間環境学専攻

小竹 佐知子

ODAKE Sachiko

目次

論文要旨

謝辞

第 I 章 序	1
1 はじめに	-----	1
1-1 調理における調味操作の位置づけ	-----	1
1-2 調味機構における調味料の拡散現象	-----	3
2 これまでの研究	-----	6
2-1 食品における拡散現象	-----	6
2-2 三次元の拡散	-----	11
3 本研究の目的	-----	12
4 本研究の概要	-----	13
第 II 章 固形食品における拡散係数の測定	15
1 はじめに	-----	15
2 半無限固体についての拡散方程式の解	-----	15
3 試料および実験方法	-----	16
3-1 試料および浸漬方法	-----	16
3-2 寒天ゲル中の食塩濃度測定方法	-----	19
3-3 拡散係数算出方法	-----	22
4 結果および考察	-----	23
4-1 寒天ゲル中の水分含量経時変化	-----	23
4-2 算出した寒天ゲル中の食塩の散係数	-----	23
4-3 本方法による拡散係数算出の精度	-----	23
5 要約	-----	27
第 III 章 三次元の系における拡散係数の解析	28
1 はじめに	-----	28
2 三次元の拡散方程式における平均濃度についての解	-----	28
3 試料および実験方法	-----	30
3-1 試料および浸漬方法	-----	30

3-2	寒天ゲル中食塩平均濃度測定および濃度算出方法	-----	33
4	結果および考察	-----	33
4-1	立方体状寒天ゲル中の水分含量経時変化	-----	33
4-2	立方体状寒天ゲル中の食塩平均濃度経時変化	-----	33
4-3	t/L^2 および C_r の関係	-----	35
4-4	三次元拡散における拡散係数	-----	35
4-5	拡散係数から算出した C_r 計算値	-----	50
4-6	$1-C_r$ および $D \cdot t/L^2$ の関係	-----	54
4-7	三次元拡散における拡散係数の特徴および調理的意味合い	-----	54
5	要約	-----	60
第IV章 三次元における拡散係数算出の各種ゲルへの適用			----- 64
1	はじめに	-----	64
2	試料および実験方法	-----	64
2-1	試料および浸漬方法	-----	64
2-2	ゲル中の調味料濃度測定方法	-----	72
2-3	拡散係数算出方法	-----	72
2-4	走査型電子顕微鏡観察	-----	75
3	結果および考察	-----	75
3-1	炭水化物およびタンパク質系ゲル中の食塩の拡散	-----	75
3-2	寒天ゲル中のショ糖の拡散	-----	91
3-3	ゲル中での三次元拡散における拡散係数の特徴	-----	97
3-4	三次元拡散における拡散係数の温度依存性	-----	101
4	要約	-----	104
第V章 調理過程における拡散の多様性			
—細胞組織を有する食品における調味料の拡散—			----- 105
1	はじめに	-----	105
2	試料および実験方法	-----	105
2-1	食塩水溶液濃度の影響	-----	105
2-2	温度の影響	-----	108
2-3	試料中の食塩濃度測定方法	-----	110
2-4	拡散係数算出方法	-----	110
2-5	走査型電子顕微鏡観察	-----	110
3	結果および考察	-----	110

3 - 1 食塩水溶液濃度の影響	-----	110
3 - 2 温度の影響	-----	119
3 - 3 試料内の食塩の移動および温度上昇との関係	-----	132
4 要約	-----	136
第VI章 結論	-----	138
Nomenclatur	-----	145
引用文献	-----	146

調味機構の解析

— 食品内部への調味料の拡散 —

小竹佐知子

論文要旨

調理操作は食品をおいしく、食べやすくするのに欠くことのできない操作であり、調理操作の一つである味付け、すなわち調味操作は、加熱操作と並んで調理加工における重要な操作である。この調味操作は、調味料成分の食品への浸入・拡散、脱水、食品テクスチャーの変化など、様々な現象が同時に生じる複雑な様相を呈している。本研究ではこれらの現象の中で、大きな割合を占めるとと思われる拡散現象を取り上げた。

実際の調味操作では調味料が食品の全表面から食品内部へと三次元的に拡散するが、これまでに報告されている食品中の調味料の拡散係数は、拡散が一方向のみに生じる一次元の拡散におけるものである。三次元拡散における研究はあまり成されておらず、実測値に基づいた拡散係数については言及されていない。そこで、実際の調味操作に則した系として、三次元拡散を取り上げ、三次元拡散における拡散係数の特徴を明らかにすることを試みた。

本論文構成は六つの章より成り、第I章 序論に続き、第IIおよびIII章では比較的単純なゲル試料である寒天ゲルを用い、食塩の拡散について一次元および三次元拡散における拡散係数の値を算出して比較検討した。さらに、第IV章ではゲル試料の種類および調味料の種類を変え、また第V章では細胞組織を有する試料を用いて実験を行った。最後にVI章では、本研究で得られた三次元拡散における実験結果をもとに、実際の調理における拡散係数の意味合いおよび調味操作における三次元の拡散現象の位置づけ

を結論としてまとめた。

三次元拡散の系として、2%寒天ゲルを、一辺の長さ(2L)が1cm~10cmの立方体に成形し、0.1M(C_1)食塩水溶液に0~75時間(t)浸漬した後、立方体中の食塩平均濃度($\bar{C}(t)$)を経時的に測定した。直交座標系における拡散方程式の解に実測値 $\bar{C}(t)/C_1 (=C_r)$ と t/L^2 を代入し、実測値に合う計算値を与える拡散係数を算出した結果、 $D=0.97 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ を得た。さらに、拡散過程終盤における実測値には計算値との間にズレが見られ、もはや拡散過程終盤においては、食塩の移動が拡散に依っていないことが示唆された。そこで、拡散過程終盤においては、 C_r と t/L^2 の関係を局所的に解析し、拡散係数を見かけの拡散係数として算出した。その結果、見かけの拡散係数は $C_r=0.85$ 以降で急激に減少することが認められた(第III章)。

一方、半無限固体に成形した2%寒天ゲル中の食塩の一次元拡散における拡散係数は $D=1.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であった(第II章)。

以上の結果より、三次元の拡散について次の二つの特徴が見いだされた。

① 三次元拡散における拡散係数は、理論的には同値と考えられる一次元拡散における値に比べ、小さな値として算出された。すなわち、三次元拡散における物質の移動は、一次元拡散における場合よりも遅い。

② 三次元拡散における拡散係数は、拡散過程終盤において急激に減少し、見かけの拡散係数として算出される。すなわち、拡散過程終盤においては物質の移動がほとんど生じなくなる。

本研究で得られた三次元拡散における二つの特徴は、‘味付けには時間がかかる’、‘翌日まで置いておいたら味がしみておいしくなった’など

とこれまで言われてきた調理上の認識を裏づけるデータを示すものである。

本結果を基にして得た二つの無次元値 C_r および $D \cdot t/L^2$ の関係を表す線図は寒天と食塩に留まらず、本実験試料と幾何学的に相似で、しかも調味液浸漬中食品に物理化学的変化が無い系の拡散における拡散係数の値の目安を簡便に算出することのできるものである。

寒天ゲル-食塩の系で見られた三次元拡散における特徴は、でんぷん性のゲル（馬鈴薯でんぷんおよびコーンスターチの10～25%ゲル）およびタンパク質性のゲル（卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質の10～18%ゲル）中の食塩の拡散においても、また寒天ゲル中のショ糖の拡散においても同様に観察されることを確認した。また、一次元、三次元拡散における両拡散係数は共に、ゲル濃度上昇に伴い減少し、ゲルの成分による相違は僅かであった。

さらに、三次元拡散の温度依存性について検討した結果、温度と拡散係数の関係は直線として近似できた（第IV章）。

最後に実際の調理過程を考慮し、大根およびじゃが芋など細胞組織を有する食品を試料とし、食塩濃度を変化させた時および調味温度を変化させた時の拡散係数への影響を調べた。大根は比較的単純な成分組成を有し、食塩濃度変化に伴う細胞膜の影響を調べやすい試料として選んだ。また、じゃが芋は加熱中の組織構造が大きく変化する試料として選んだ。

立方体状に成形した生の大根を、異なる濃度の食塩水溶液（0.5～20%）に0～24時間浸漬して拡散係数を求めた。比較的高濃度の5、10および20%食塩水溶液に浸漬した大根では、食塩の移動がゲル状試料と同様であったのに対し、0.5、1および2%食塩水溶液浸漬では異なる傾向であった。

50℃から100℃の温度にて立方体状大根およびじゃが芋試料を0.1Mの食

塩水溶液に浸漬した結果、いずれも60～70℃以上であれば、これら食品中の食塩の移動がゲル状試料とほぼ同様の傾向を示すことが認められた。

本実験の結果、細胞組織を有する試料においても、極一部の条件を除くほとんどの試料において三次元拡散における拡散係数の特徴が認められた。ここで求めた大根およびじゃが芋試料中の食塩の拡散係数は、立方体による三次元の系のものであり、実際の調理における調味料の移動量を把握するのに有効な値である（第V章）。

本研究で明らかになった三次元拡散における拡散係数の特徴、すなわち三次元拡散における拡散係数が一次元における値より小さいということは、これまでのような一次元拡散の拡散係数を用いた物質移動量の予測値が過剰に算出されることを示すものである。したがって、調味料摂取量をコントロールしなければならない疾病あるいは、大量調理における物質移動の予測には、三次元拡散における拡散係数の把握が重要と考えられる。

" Studies on the Mechanism of Seasoning
- Diffusion of Seasoning Substances into Food Materials -
Sachiko ODAKE

ABSTRACT

Seasoning plays an indispensable part in cooking and food-processing. Various phenomena, such as diffusion, osmosis, adhesion, and adsorption, occur during the seasoning process between the food materials and the seasoning substances. It is a well known fact that, since what occurs, among these phenomena, is mainly diffusion, it becomes possible to control the seasoning process to a certain degree by seizing the diffusion phenomena, i.e. transport of seasoning substances in food materials. In order to describe such kind of transport, it is necessary to know the diffusion coefficient (D) of the diffusing substances. The values of D previously reported on were obtained by one-dimensional diffusion, that is, the diffusion occurring in only one direction. On the other hand, in most cooking or food-processing operations, the diffusing substances penetrate the materials in all directions from the surface to the center. Consequently, the value of D in three-dimensional diffusion must be different from that obtained in a one-dimensional diffusion system.

This investigation was undertaken to reveal the properties of the value of D when three-dimensional diffusion occurs in food materials and to compare it with that obtained in one-dimensional diffusion system (diffusion in semi-infinite media generally used

are adapted in this study).

Cubes of 2% agar gel with side lengths ($2L$) of 1, 2, 3, 5, 7 and 10cm, were soaked in a 0.1M sodium chloride solution at 25° C. After soaking for 0-75 hours (t), the amounts of sodium chloride and water in the gel were measured, and the mean concentration of the sodium chloride in the gel cube was calculated. The value of D , which was yielded by substitution of all experimental values of t/L^2 and C_r (the ratio of the mean concentration of sodium chloride in the gel cubes to the boundary concentration) into the solution of the diffusion equation was $0.97 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. Furthermore it was observed that experimental values deviated in the last stage of the transport experiment, which suggested that the stage was not according to the diffusion phenomenon. As for this stage, the diffusion coefficient, called apparent diffusion coefficient (D_{app}), was calculated by substituting partially the values of t/L^2 and C_r into the solution of the diffusion equation, and it was observed that D_{app} decreased sharply at $C_r=0.85$. On the other hand, the value of D obtained in a one-dimensional diffusion experiment was $1.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, which was found to be more than that obtain in the three-dimensional one.

According to this study, the following features on the three-dimensional diffusion are derived.

(1) The value of D for the three-dimensional diffusion is less than that obtained in the one-dimensional diffusion, which is thought to be equal theoretically. This result indicated a very

important property that the three-dimensional transport of sodium chloride in agar gel occurred later than the one-dimensional one.

(2) The value of D_{app} for the three-dimensional diffusion decreased on the last stage, more than $C_r=0.85$. This indicated that the transport of sodium chloride in gel cubes occurred minimally in the last stage.

The relationship between C_r and Dt/L^2 , which is shown in this study, can be applied to the diffusion of any substance in various food materials other than agar gel or sodium chloride.

These two kinds of characteristic properties in three-dimensional diffusion were also observed in the experiments of sodium chloride in various concentrations of corn starch, potato starch, egg albumin, and soy protein gels or sucrose in 2% agar gels.

The value of D for sodium chloride in various gel cubes depended on gel concentration, i.e. the greater gel concentration the smaller D became and there was little influence on the gel component.

Furthermore dependency on temperature for three-dimensional diffusion was studied by soaking 17.5% egg albumin gel cubes in a 0.1M sodium chloride solution at 4, 25, 50, 70 and 100° C, and it is possible to approximate the linear between the values of D and the soaking temperature.

Finally, radish and potato which are considered practical foods involving cell structure were studied. Cubes of radish were soaked in solutions of various concentrations of sodium chloride (0.5, 1, 2, 5, 10 and 20%) for 0-8 hours at 25° C. In the case of soaking in a solution of rather high concentration, (5,10 and 20%), the value of D indicated the same pattern observed in the gel cubes. On the other hand, in the case of soaking in a solution of rather low concentration (0.5,1 and 2%), the patterns of D were different from those observed in gel cubes. Radish and potato cubes were soaked in 0.1M sodium chloride solutions for 0-2 hours at 50, 60, 70, 80 and 100° C. It was noticed that in the case of soaking at temperature greater than 60° C-70° C, the value of D indicated the same pattern observed in the gel cubes.

According to this study, the actual transport profile of seasoning or additives in foodstuffs was revealed, and the properties of three-dimensional diffusion found in this study indicates that the total amount of diffusion substances in foodstuffs using one-dimensional diffusion coefficients so far reported was overestimated. It is very consequent and useful to know the three-dimensional diffusion coefficient to realize the actual total uptake into foodstuffs especially in the case of restricted diets for the sick and large scale plants of food industry.

謝辞

本論文は、筆者がお茶の水女子大学人間文化研究科に在学中、調理学研究室において行った研究をまとめたものです。

本研究を遂行するに当たり、調理学研究室教授 島田淳子先生ならびに同助教授 畑江敬子先生には、始終懇切丁寧なご指導および励ましを頂戴いたしました。また、和洋女子大学食品化学研究室教授 飯淵貞明先生には、研究過程全般に渡ってご指導、ご教示を賜りました。

調理学研究室助手（現 実践女子大学調理学研究室助教授）四宮陽子先生ならびに調理学研究室卒業生の水流まり子さんには、実験のご協力をいただきました。

論文提出に当たり、以上の方々をはじめ、調理学研究室の皆様から心から御礼申し上げます。

第 I 章 序論

1 はじめに

1-1 調理における調味操作の位置づけ

食事は、人間が生きていくのに必要な栄養を摂取するのに必要な手段であると同時に、人間が歴史の中で育ててきた文化であり、人間生活に満足を与えるものである。満足感は食物をおいしく食べることに深く関わっており、食に関わる行為には、おいしく食べるためのいろいろな工夫がなされている。「おいしさ」は人間と食物とまわりの環境によってもたらされる総合的なものであり、これを食物の側から分類すれば、Fig. I-1 に示すように大きく三つの要因に分けることができる¹⁾。すなわち、五感で知覚した、食べ物の特徴である味、匂い、テクスチャー（口ざわり、歯ごたえなど）、外観、温度、音などの直接要因に、食べる人の生理状態や心理状態などの間接要因およびそれまでにその人が得た知識・経験から得られる背景要因が加味されて判断される。

人は耕作、栽培、収穫によって得た作物を、食べやすい状態に加工し、さらに調理して、最終的に最も食べやすい状態に調える。調理はおいしく、食べやすい食物をつくるのに欠くことのできない操作といえる。

調理操作の一つである調味操作は、食品に調味料を添加することにより味あるいは匂いを食品に付与しておいしさを高める重要な操作であり、特に食べ物の化学的要因に直接影響する。しかし、食品への調味料の添加は単なる味付けに留まらず、しばしば浸透圧による脱水、食品成分の変性、細胞組織の変化およびそれに伴う組織構造の全体の変化等を引き起こし、食品の口ざわりも変わることはよく知られている。従って、食べ物をおいしく調製する

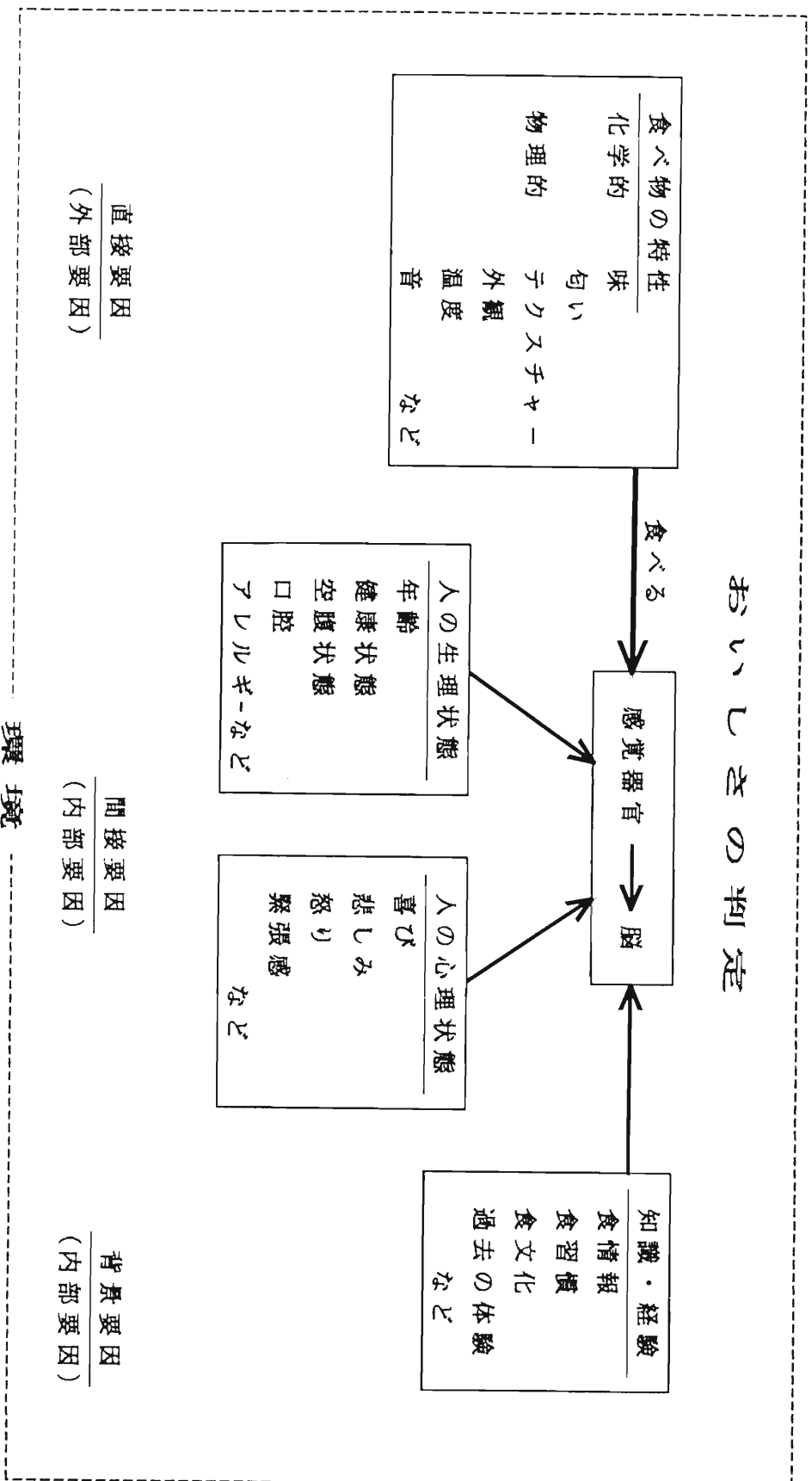


Fig. 1-1 食べ物のおいしさを構成する要因

ためには調味操作が食べ物の化学的、物理的性質に与える影響を把握することが必要である。

おいしいとして受け入れられる食べ物の客観的性質は食文化によって異なることから、調味によって最終的に得ようとする目的の味は民族によって異なり、ある民族では非常に美味と評価される味が、他の民族にとってはとても受け入れ難いという例は多いと思われる。しかし、味付け、すなわち調味操作の過程における個々の食品と調味料の相互作用は科学的には普遍の現象であり、この現象の機構を理解することにより、どの様に、どの程度の調味操作を行えば最終的な目的であるおいしい味付けに至るのかを把握することができる。

今日では、調理は家庭内の小規模調理に留まらず、食品産業において大量に行われている。調味機構の解明は、諸生産工程での時間・量的無駄を省く指標を与え、均一製品の製造を可能にすると考えられる。さらに、近年では、食塩のとり過ぎが原因の一つと考えられている高血圧疾患²⁾や糖分のとり過ぎによる肥満³⁾など、調味料そのものの摂取コントロールが重要な課題となっている。これらの見地からも、どの様な現象により、どの程度の調味料が体内に摂取されることになるのかという正確な情報提供が望まれている。

1-2 調味機構における調味料の拡散現象

食品を調味したときに生じる現象は、調味料が固体あるいは水に溶けた状態で食品に浸入する際の調味料と食品との相互作用、すなわち、吸着、付着、拡散、浸透などの物理化学的現象として把握できると考えられる。松元は、調味の方法を6通りに分類している⁴⁾ (Table I-1) が、どの方法においても複数の物理化学的現象が同時に生じており、調味が複雑な機構を呈してい

Table 1-1 調味方法※ およびその物理化学的現象

調味方法	物理化学的現象
① 食品に調味料をふりかけたり、まぶしたりする。	附着, 吸着, 浸透, 拡散
② 食品に調味液を浸す。	吸着, 浸透, 拡散
③ 調味料を食品に混ぜ合わせる。	附着, 吸着, 浸透, 拡散
④ 調味された食品で他の食品をおえる。	附着, 吸着, 浸透, 拡散
⑤ 調味液の中で食品を加熱する。消火後そのまま放置する。	吸着, 浸透, 拡散
⑥ 食事に際して食卓で調味する。	附着, 吸着, 浸透, 拡散

(※松元(1982)による)

ることがわかる。これは、食品自体が多成分・不均質な組織構造を有すること、調味操作が他の調理操作（加熱、混合など）と同時に進行することなどによると考えられる。

吸着はある成分の濃度が二相の界面付近と相内部とで異なる現象であり⁵⁾、付着は異種の二物質が接触したとき互にくっつく現象である⁶⁾。両者とも食品の表面（内部表面も含む）で生じる現象であり、刺身につけた醤油、レタスについたドレッシングなどは、主にこの二現象によりそれぞれの食品と相互作用していると考えられる。拡散は濃度分布の不均一な系が均一な系に近づくために系の成分が移動する現象であり、浸透は物質が膜を通り抜けて拡散する現象である⁷⁾。いずれも、濃度勾配を駆動力として食品内部の空隙に満たされた水溶液中を、調味料物質が移動する過程を表した現象であり、調理の随所に見られる。細胞組織を有する食品を調味料溶液に浸漬した場合、細胞膜での能動輸送の機能が保たれているうちは単なる濃度勾配による調味料物質の拡散は生じない。しかし調理操作では、能動輸送のような生物の生体機能に対して致命的と思われる加熱や高濃度溶液への浸漬を行うことから、調味操作中に生じる現象の多くの部分が拡散現象で占められると考えられる。

現在までのところ、各調味料の調味機構にどのような物理化学的現象が、どの程度寄与しているかという体系づけのなされた情報は乏しく、さきに示した見地より、食品研究の分野ではこのような知見を得ることが望まれている。しかしながら、これまでに示したように、調味機構が複雑な機構を呈しており、各々の物理化学的現象を明確に捉えることは困難なのが現状である。

本論文は、こうした点に鑑み、調味機構の中でも主要な部分を占めている拡散現象を取り上げて研究を進めることとした。

2 これまでの研究

2-1 食品における拡散現象

拡散は拡散物質が拡散媒中を移動する現象で、不均一な系が均一な系に近づく際に生じる濃度分布の変化の過程であり、拡散が x 軸方向のみに生じると仮定して（一次元の拡散）、次に示すFickの拡散第2方程式として表されている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I-1)$$

これは、濃度 C の時間変化（ $\partial C / \partial t$ ）が濃度勾配（ $\partial C / \partial x$ ）の変化率（ $\partial^2 C / \partial x^2$ ）に比例することを意味しており、比例定数 D を拡散係数（diffusion coefficient）という。Fickの拡散第2方程式は偏微分方程式なので、無限平板（infinite plain sheet）、無限円柱（infinite cylinder）、球（sphere）、半無限固体（semi-infinite solid）などの初期条件および境界条件を用いて解くことができる⁸⁻¹⁰）。

食品における拡散現象は、調味料、添加物などの食品内部への浸入、水浸漬、ブランチングなどの操作中における食品成分の浸出などで見られる。ほとんど全ての食品は水を含んでおり、食品中の物質の拡散は水に溶解した拡散物質の濃度分布の変化としてとらえることができる。この際、拡散物質は食品の固体部分（マトリックス）にぶつかり、迂回しながら移動して行くと考えられる。このとき、多成分系で不均一な食品を均一と見なしたときの食品中の物質の拡散係数を算出することで、拡散物質の挙動を把握することができる。このような拡散係数を有効拡散係数（effective diffusion coefficient（ D_e ））という。有効拡散係数はマトリックスと拡散物質との吸

着、食品内部の空隙率など、拡散媒の性質や構造による物質移動への影響を包括した、拡散物質の移動しやすさの目安となる。

古くから、寒天ゲル、ゼラチンゲルなど、食品の中でも比較的単純と考えられるゲル中での物質の拡散が Fickの法則に従うと報告されている¹¹⁻¹⁸⁾。また、一般的な種々食品においても Fickの拡散方程式に従うと仮定して、食品中の種々物質（調味料¹⁹⁻³⁴⁾、添加物³⁵⁻⁴⁰⁾、食品の成分⁴¹⁻⁶⁸⁾など）の有効拡散係数が算出されている。

これまでに報告されている種々食品中の物質の有効拡散係数のうち、代表的な調味料と考えられる食塩およびショ糖について、結果を Table I-2 (a) および (b) にまとめて示した。ここで求められている有効拡散係数は、文献 NO. 33を除いては、物質が拡散媒（食品）中を一方向のみに拡散する一次元の拡散の系により求めたものである。拡散方程式（I-1）は、厳密な仮定、すなわち拡散物質の移動がある一方向のみに生じるという仮定を含むものである。したがって、拡散方程式（I-1）の解を用いて食品中の物質の有効拡散係数を算出する場合にも、この仮定を満たすような実験条件が要求される（Fig. I-2）。この条件として、無限平板については平板の厚みに対して 10倍の長さを有する平板であること、また無限円柱については底面半径の10倍以上の長さを有する円柱であること⁶⁹⁾などが挙げられている。しかしながら、実際の調味操作を考えると、このような形状あるいは半無限固体の食品を調味することはほとんど無い。球状に近い食品として面取りした野菜などを用いることはあるが、実験に際して完全な球形試料を調製するのは困難であり、ゲルなどの限られた試料における物質移動の報告^{70,71)}しかない。

Table I -2(a) 各種食品およびゲル中の食塩の有効拡散係数 (文献からの抜粋)

(単位:cm²/s)

NaCl 濃度 (M)	水 (25℃)	ゲル					一般食品					
		寒天 (25℃)					めか じき (25℃)	まぐろ (30℃)	牛肉 (30℃)	にしん (20℃)	チーズ (12.5)	
測定方法 a		ips					ips	rp	ips	ips	sis	
固形分含量⇒		0.4%	1%	2%	3%	4%	5%	28%	31%	30%	35%	60%
0.001	1.585 b		[1.282	1.229	1.193	1.143]	¹⁵					
				[1.222]	¹⁴							
0.005	1.560 b											
0.01	1.545 b		[1.247	1.220	1.183	1.158]	¹⁵					
				[1.267]	¹⁴							
0.05	1.507 b	[1.14	1.13		1.05		0.98]	¹³				
			[1.247	1.219	1.183	1.150]	¹⁵					
				[1.276]	¹⁴							
0.1	1.483 b		[1.280	1.267	1.245]	¹⁵						
		[1.06	1.02		0.94		0.88]	¹³				
0.25	1.479 b		[1.315	1.288	1.254	1.234]	¹⁵					
0.5	1.474 b			[1.235]	¹⁴							
0.57	1.475 c							1.039				
1.0	1.484 b			[1.176]	¹⁴				1.040			
1.17	1.489 c							0.955				
1.40	1.500 c							0.942				
1.60	1.503 c									0.94		
2.0	1.516 b											
2.36	1.530 c							1.363				
2.4	1.532 c											0.225
												0.272
2.8	1.547 c										0.232	
3.18	1.562 c							1.448				

a ips:無限平板、ic:無限円柱、sis:半無限固体、rp:直方体

b 第三訂 化学便覧 基礎編 II.日本化学会編 (1984) 丸善 p.66

c 補間法により算出

上付数は文献番号

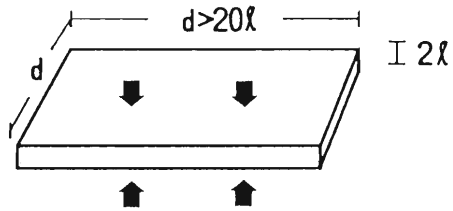
Table I -2(b) 各種食品およびゲル中の蔗糖の有効拡散係数 (文献からの抜粋)
(単位:cm²/s)

蔗糖濃度 (%)	水 (25°C)	ゲル								一般食品
		¹⁰ 寒天 (5°C)	¹⁶ セルロース (25°C)	¹¹ ゼラチン (5°C)						⁶⁰ 人参 (70°C)
測定方法 a		sis	ips	sis						ic
固形分含量⇒		0.8%	17%	3.8%	4.3%	5.7%	6.9%	7.6%	10.4%	10%
0.3	0.521 b		0.104							0.523
3	0.500 b	0.247								
5	0.485 b			0.209	0.184	0.186	0.149	0.135	0.107	
15										1.910

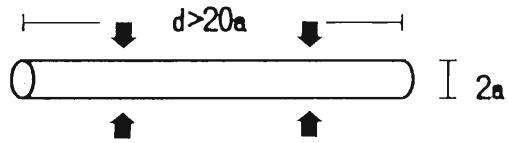
a ips:無限平板、ic:無限円柱、sis:半無限固体

b D.E.Gray,ed., "American Institute of Physics Handbook", 2nd.Ed., McGraw-Hill(1957), p. 2-208
上付数は文献番号

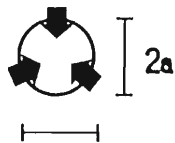
無限平板 (infinite plain sheet) :



無限円柱 (infinite cylinder) :



球 (sphere) :



半無限固体 (semi infinite solid) :

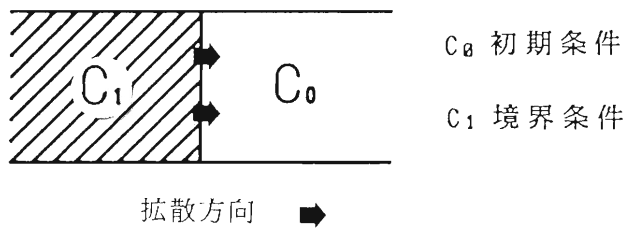


Fig. I-2 拡散方程式の各種解についての形状特性

2-2 三次元の拡散

実際の調味操作を考えると、調味料が食品内部に一次的に拡散するということはほとんど無く、調味料は食品の全表面から食品内部へと三次元的に拡散すると思われる。

三次元における拡散方程式は、 x 、 y 、 z 軸に沿う拡散流が互いに独立で影響し合わないという仮定のもとに次のように表されている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (I-2)$$

ここで、 C は濃度、 t は時間、 x 、 y および z は三次元の拡散方向を表している。この式における、境界条件 (I-3) および初期条件 (I-4) についての解は (I-5) のような形で導かれている⁷²⁾。

$$C(x, y, z, t) = C_1, \quad x = \pm a, y = \pm b, z = \pm c, \quad t > 0 \quad (I-3)$$

$$C(x, y, z, t) = C_0, \quad -a < x < a, -b < y < b, -c < z < c, \quad t = 0 \quad (I-4)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_1 - C(x, y, z, t)}{C_1 - C_0} &= 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{m+n+p}}{(m+1/2)(n+1/2)(p+1/2)\pi^3} \right. \\ &\times \exp \left\{ - \left(\frac{(m+1/2)^2}{a^2} + \frac{(n+1/2)^2}{b^2} + \frac{(p+1/2)^2}{c^2} \right) \pi^2 D t \right\} \\ &\times \cos \frac{(m+1/2)\pi x}{a} \cos \frac{(n+1/2)\pi y}{b} \cos \frac{(p+1/2)\pi z}{c} \left. \right] \quad (I-5) \end{aligned}$$

これは、各辺の長さが $2a$ 、 $2b$ および $2c$ の直方体における解に相当し、 C_1 および C_0 はそれぞれ境界および初期濃度、 $C(x, y, z, t)$ は時間 t における位置 (x, y, z) の濃度である。また、 m 、 n および p は無限級数の項数 $(1, 2, 3, \dots)$ を表す。

拡散方程式 (I-2) では、理論上 x 、 y 、 z 軸に沿う拡散流が互いに独立で影響し合わないという仮定が含まれているが、実際の直方体中の拡散はそれぞれの拡散流が影響し合うと考えられる。しかしながら、三次元拡散に関する研究は極めて少なく、わずかに魚肉中の魚油および塩類の三次元拡散における拡散係数^{33, 40, 64-68)}が報告されているに過ぎず、しかもこれらは一次元拡散との関連性を述べるまでには至っていない。物質移動と同じ偏微分方程式で表される熱の拡散も直方体あるいは立方体の中心部の温度を予測した二、三の報告⁷³⁻⁷⁵⁾があるに過ぎない。

3 本研究の目的

本研究は、調味機構の主要な位置を占める拡散現象を取り上げ、実際の調味操作に近い三次元の拡散現象について、次の点を明らかにすることを目的とした。すなわち、

- ① 三次元拡散の系を用いて拡散係数を算出し、三次元拡散の特徴および一次元拡散と三次元拡散における拡散係数の相違点を明らかにする。
- ② 成分の異なる種々ゲル中の三次元拡散における調味料の拡散係数を算出することにより、成分およびゲル濃度が拡散係数に及ぼす影響を明らかにする。
- ③ 細胞組織を有する食品中での調味料の拡散について、調味料水溶液の濃度

あるいは調味温度を変えたときの組織構造の違いが、拡散係数へどの様に影響するかを明らかにする。

ことである。

尚、本論文では断わりのない限り拡散係数を有効拡散係数の意味として用いることとする。

4 本研究の概要

前節で述べた研究の目的を達成するに当り、調味機構が複雑な現象を含むことを考慮して、本研究では調味料に純物質化合物で、しかも調味の基本となる食塩⁷⁶⁻⁷⁸⁾を主に選んだ。

論文構成は六つの章より成る。

本章に続く第Ⅱ章では、固形食品中での拡散係数算出の基本的な方法である半無限固体の系を用いて寒天ゲル中の食塩の一次元拡散における拡散係数を算出した。試料に寒天ゲルを選んだのは、寒天ゲルが安定したゲルを形成すること、および寒天ゲル中の食塩拡散係数値について、参照できるA. L. Sladeら¹⁵⁾の報告があるためである。この章で求めた一次元拡散における拡散係数の値は、次に続くⅢ章の三次元拡散を解析する時の比較値となる。

第Ⅲ章での三次元の拡散では、立方体に成形した寒天ゲル中の食塩の拡散係数の解析を行い、三次元拡散における拡散係数の特徴を見いだした。この実験結果を基にして得たゲル中の調味料平均濃度、拡散係数、立方体の大きさおよび浸漬時間の関係を表す線図は、未知試料中の種々物質の三次元拡散における拡散係数の目安の値を算出するのに有用なものである。

第Ⅳ章では、でんぷん（コーンスターチおよび馬鈴薯でんぷん）およびタ

ンパク質（卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質）を主成分とする各ゲル中での三次元拡散における食塩の拡散係数を求め、第Ⅲ章で把握した三次元拡散の特徴が、寒天ゲル以外のゲルにおいても観察されるか否かを検討すると共に、食品成分およびゲル濃度が調味料の拡散係数に及ぼす影響を検討した。尚、この章では、食塩の電解質としての性質の影響を考慮して、寒天ゲル中のショ糖の拡散についても検討した。また、拡散係数の温度依存性についても検討するため、卵アルブミンゲル中の食塩の拡散についてはいろいろな温度における実験を行った。

実験の最後に第Ⅴ章で、実際の調理を考慮して、大根およびじゃが芋など細胞組織を有する食品を試料とし、食塩水溶液濃度を変化させたときおよび調味温度を変化させたときの拡散係数への影響を調べた。大根は比較的単純な成分組成を有し、食塩水溶液濃度の変化に伴う試料の状態変化についての影響を調べやすい試料と考えた。またじゃが芋は、加熱中の組織構造変化の大きな試料として選んだ。第Ⅴ章で求めた拡散係数は立方体状試料を用いた三次元拡散の系におけるものであり、実際の調理での調味料の移動量を把握するのに有効な値である。

最後にⅥ章では、本研究で得られた三次元拡散における実験結果をもとに、実際の調理における拡散係数の意味合いおよび調味操作における三次元の拡散現象の位置づけを結論としてまとめた。

第 II 章 固形食品における

拡散係数の測定

1 はじめに

本章では、固形食品中の拡散係数算出の代表的な方法として、半無限固体の非定常状態の系を用いる方法を試みた。本方法は、拡散が一次元に生じる系を比較的簡単に実現できると考えられる。試料には寒天ゲルを選んだ。寒天はアガロースおよびアガロペクチンの2種の多糖類の混合物であり、アガロースが D-ガラクトース と 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースよりなる中性多糖類であるのに対し、アガロペクチンはアガロース構造に硫酸基、D-グルクロン酸、ピルビン酸基が結合した酸性多糖類である。1~5%の低濃度で安定したゲルを形成することが知られている⁷⁹⁾。また、これまでに報告されている、2%寒天を0.1M食塩水溶液に浸漬した際の食塩の拡散係数値¹⁵⁾と比較検討して、本方法による一次元の拡散係数算出の精度を確認することができる。

2 半無限固体についての拡散方程式の解⁸⁰⁾

(II-1)、(II-2) および (II-3) の境界および初期条件における拡散方程式の解は誤差関数として (II-4) のように示されている。

$$C(x, t) = C_0 \quad x > 0, \quad t = 0 \quad (\text{II-1})$$

$$C(x, t) = C_1 \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (\text{II-2})$$

$$C(x, t) = C_0 \quad x = \infty, \quad t > 0 \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{II-4})$$

ここで、 C_1 および C_0 はそれぞれ境界および初期濃度、 $C(x, t)$ は時間 t における、位置 x の濃度、 D は拡散係数である。また、誤差関数 $\text{erf}(\omega)$ は

$$\text{erf}(\omega) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (\text{II-5})$$

で表される。

境界濃度 C_1 および 初期濃度 C_0 は実験の条件より決まるので、時間 t における、位置 x の濃度 $C(x, t)$ を測定することによって、拡散係数 D を求めることができる。

3 試料および実験方法

3-1 試料および浸漬方法

(1) 試料

寒天（関東化学 試薬 1 級）ゲル濃度は 2% (g/g) とし、Fig. II-1 にしたがって調製した。試料成形容器には直径 10 cm、高さ 10 cm のステンレス製円筒容器を用い、まずアルミホイルを容器上部に巻き、高さを 13 cm とし、そこにゲルを流し込んで調製した。25°C 恒温槽中に一晩置いた後、アルミホイルを取り除き、容器上部に出たゲル試料 3 cm 部分を切り落として実験に供した。

食塩（関東化学 試薬特級）水溶液は 0.1 M に調製し、ビーカーに入れて 25°C 恒温槽に一晩置いた後、実験に供した。

agar powder + deionized water

- left at 20° C for 60min
- dissolved at 70° C for 30min
- dissolved at 90° C for 30min
- degassed for 15min under reduced pressure
- solidified in cylindrical container
- left at 25° C for 12hr

agar gel

Fig.II-1 Preparation of agar gel
for semi-infinite slab.

(2) 寒天ゲルの浸漬方法

25℃恒温槽に置いたビーカー中食塩水溶液4ℓに寒天ゲル試料を円筒容器のまま水平に浸漬し (Fig. II-2)、1、3、6、9 および12時間浸漬した。この際、食塩水溶液はマグネティックスターラーを用いて攪拌した(120rpm)。なお、恒温槽の自動温度調節器による食塩水溶液の実験中の温度変化は25±0.5℃であった。実験は3回繰り返した。

3-2 寒天ゲル中の食塩濃度測定方法

所定時間浸漬後、寒天ゲルを円筒容器から取り出し、型抜きを用いFig. II-3に示すような直径2.83cm、長さ3.0cmの円柱を採取した。容器底面直径が10cmであり、採集円柱直径が2.83cmなので、円柱の長さを6.4cm以内にすると、一次元の拡散の系を可能にすることができる。円柱は縦に2等分し、浸漬液接触面より厚さ0.5cmずつに6分割して、各分割の重量測定の後、一方を濃度測定に、もう一方を水分含量測定に用いた。

各分割ゲル試料中の食塩濃度測定はFig. II-4に示す手順に従って測定した。T. Currie⁸¹⁾は、寒天ゲル中のアガロペクチン成分に含まれる硫酸基が陽イオン交換能をもち、交換能の程度は硫酸基含量に比例すると報告している。本実験で用いた寒天の硫酸塩含量は強熱残部の4.0%以下であった*。実験中ナトリウムイオンの吸着が予測されるので、食塩水溶液に浸漬した後の寒天ゲル中のクロールイオン濃度(チオシアン酸水銀法⁸²⁾)およびナトリウムイオン濃度(原子吸光法)を測定した結果、クロールイオン濃度に対するナトリ

* 関東化学調べによる。

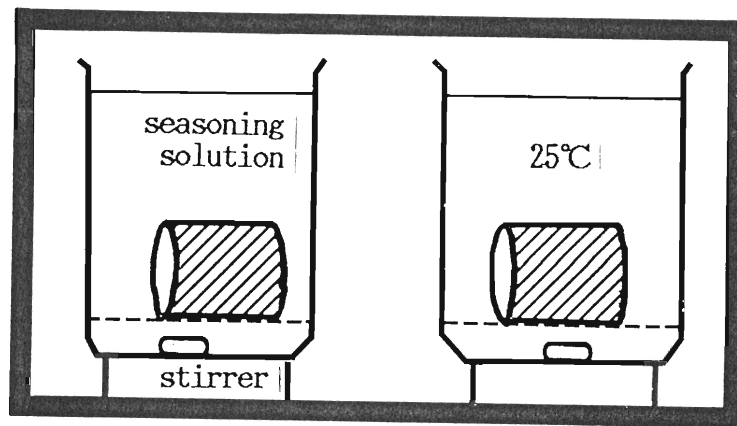


Fig.II-2 Method for soaking of semi-infinite gel.

Agar gel were soaked horizontally in the glass vessel containing 4litter seasoning solution.

Seasoning solution was stirred by magnetic stirrer.

The temperature of the solution was controlled at 25 ± 0.5 C.

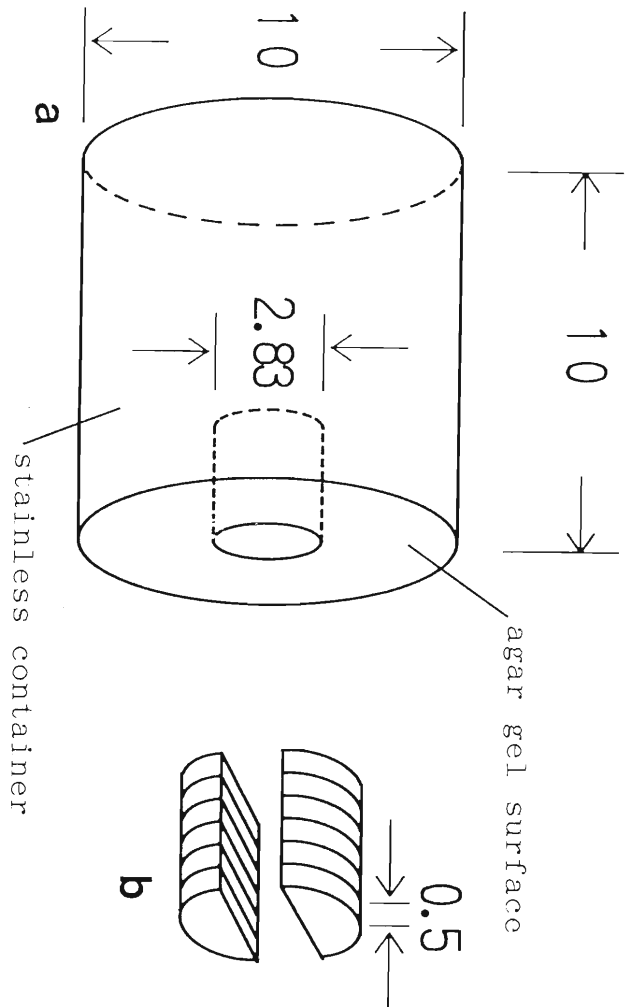


Fig . II-3 Schematic diagram of the measurement of concentration gradient in a semi-infinite gel slab.

The unit in the figure is cm.
 a, stainless steel container in which the agar gel slab was contained.

b, cut-out cylindrical sample which was used for measuring the concentration gradient of sodium chloride.

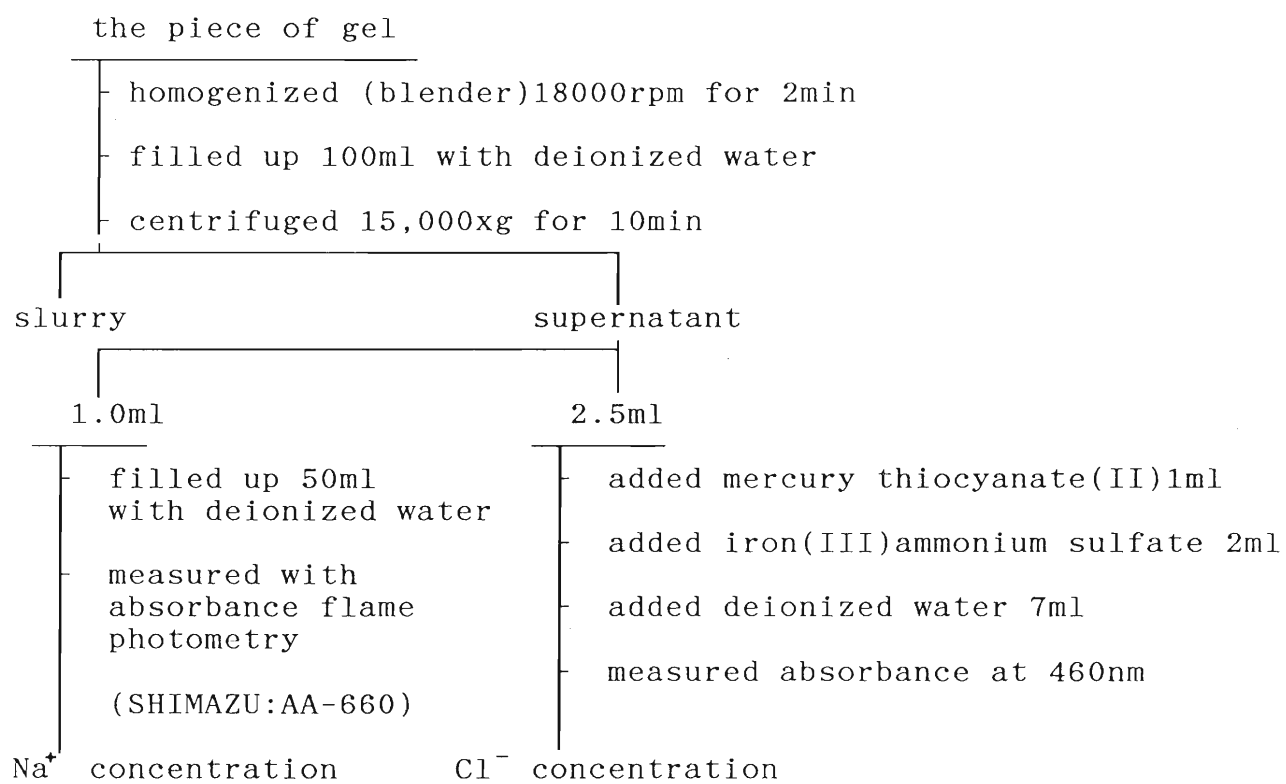


Fig.II-4 Measurement of Na⁺ and Cl⁻ content in the gel

ウムイオン濃度の割合は、96.5%であった。したがって寒天へのナトリウムイオンの吸着は僅かと認め、以下の解析結果はクロールイオン測定によるものを示した。なお予備実験の結果、寒天ゲル中の試料由来の食塩濃度は0であった。

ゲル中の水分含量は減圧乾燥法により測定した。

分割した各寒天ゲル中食塩濃度 C (mol/ml)は次のようにして、算出した。

$$C = \frac{A}{M \times W \times WP \times 0.01 / d} \quad (\text{II-6})$$

ここで、 A :ゲルに含まれる食塩全重量(g)、 M :食塩のグラム分子(g/mol)、 W :ゲル重量(g)、 WP :ゲル水分含量(%)、 d :水の比重(g/ml)である。

3-3 拡散係数算出方法

拡散係数を解(II-4)を用いて算出した。左辺の初期条件 C_0 および境界条件 C_1 には、それぞれ0 および 0.0001mol/ml (浸漬した食塩水溶液濃度)を代入した。本実験では、分割したゲル中の食塩含量および水分含量を測定したので、(II-6)より求めた食塩濃度は各分割ゲル中の平均濃度となる。そこで、 $C(x, t)$ には、各浸漬時間 t におけるその食塩平均濃度を代入し、位置を表す x には、浸漬液接触面より各分割ゲルの中心までの長さ、すなわち、0.25、0.75、1.25、1.75、2.25および2.75cmを代入した。解(II-4)右辺の x および t の値も同様に代入し、実験値にベストフィットする計算値を与える拡散係数 D をコンピューターにより求めた。また、誤差関数の計算はシンプソンの公式を用いて行った。

4 結果および考察

4-1 寒天ゲル中の水分含量の経時変化

寒天ゲルを食塩水溶液に浸漬したときの各浸漬時間 t での各位置 x における浸漬前後の水分含量の変化はTable II-1 に示すように僅かであった。

4-2 寒天ゲル中の食塩拡散係数

寒天ゲルに食塩を拡散させたときの各浸漬時間 t での各位置 x における食塩濃度の実測値をFig. II-5 にドットで示した。食塩の拡散は、浸漬12時間で浸漬液接触面よりほぼ3cmのところまで生じており、それ以上深いところにまでは拡散が及んでいなかったため、系の半無限非定常という条件は満たされていたことが確認された。これらの実測値を解(II-4)に代入し、実験値にベストフィットする計算値を与える拡散係数 D をコンピューターにより求めた結果、拡散係数は $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。Fig. II-5 に示した計算値曲線はこの値を用いて算出したものである。この時の全実測値および計算値の相関をFig. II-6 に示した。相関係数は $R = 0.998$ で、この時の食塩濃度についての(実測値/計算値) = 1 に対する標準誤差は 7.66×10^{-2} であった。

4-3 本方法による拡散係数算出の精度

A. L. Sladeら¹⁵⁾による、2%寒天ゲル中の食塩の拡散係数(0.1M食塩水溶液に浸漬)は $D = 1.267 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。また、T. FujiiとH. C. Thomas¹³⁾は、0.4%、1%、3%および5%寒天ゲル中の食塩の拡散係数(0.1M食塩水溶液に浸漬)が、それぞれ $D = 1.06$ 、 1.02 、 0.94 および $0.88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であると報告している。この結果から、2%寒天ゲル中の食塩の拡散係数は $0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 付近となることが推測される。このようなデータのばらつきは、試料寒天の成分

TableII-1 Relative water content of semi-infinite gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

distance from the surface [cm]	soaking time [hr.]				
	1	3	6	9	12
0.25	100.0	100.0	99.7	99.6	99.6
0.75	100.0	100.0	99.9	99.8	99.8
1.25	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9
1.75	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9
2.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

values[%] were calculated as (water content after soaking/
water content before soaking)x100

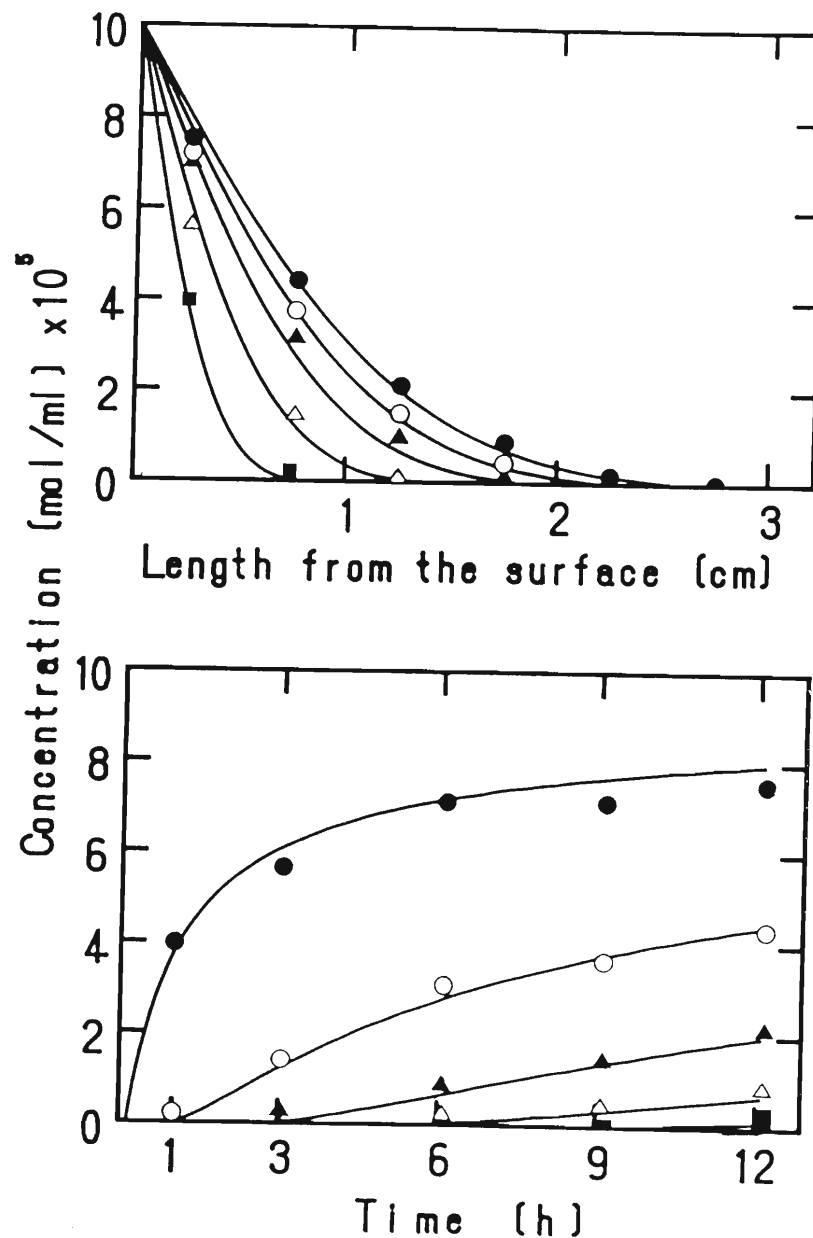


Fig .II-5 Changes in concentration of a semi-infinite agar slab after soaking in a 0.1M sodium chloride solution.

Experimental values are shown by symbols; ■ 1hr., △ 3hr., ▲ 6hr., ○ 9hr., ● 12hr., which represent the soaking time, and ● 0.25cm, ○ 0.75cm, ▲ 1.25cm, △ 1.75cm, ■ 2.25cm, □ 2.75cm, which represent the distance from the surface in contact with the sodium chloride solution to the center of each sliced sample. The solid lines represent the calculated value from Eq.(II-4) using $D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

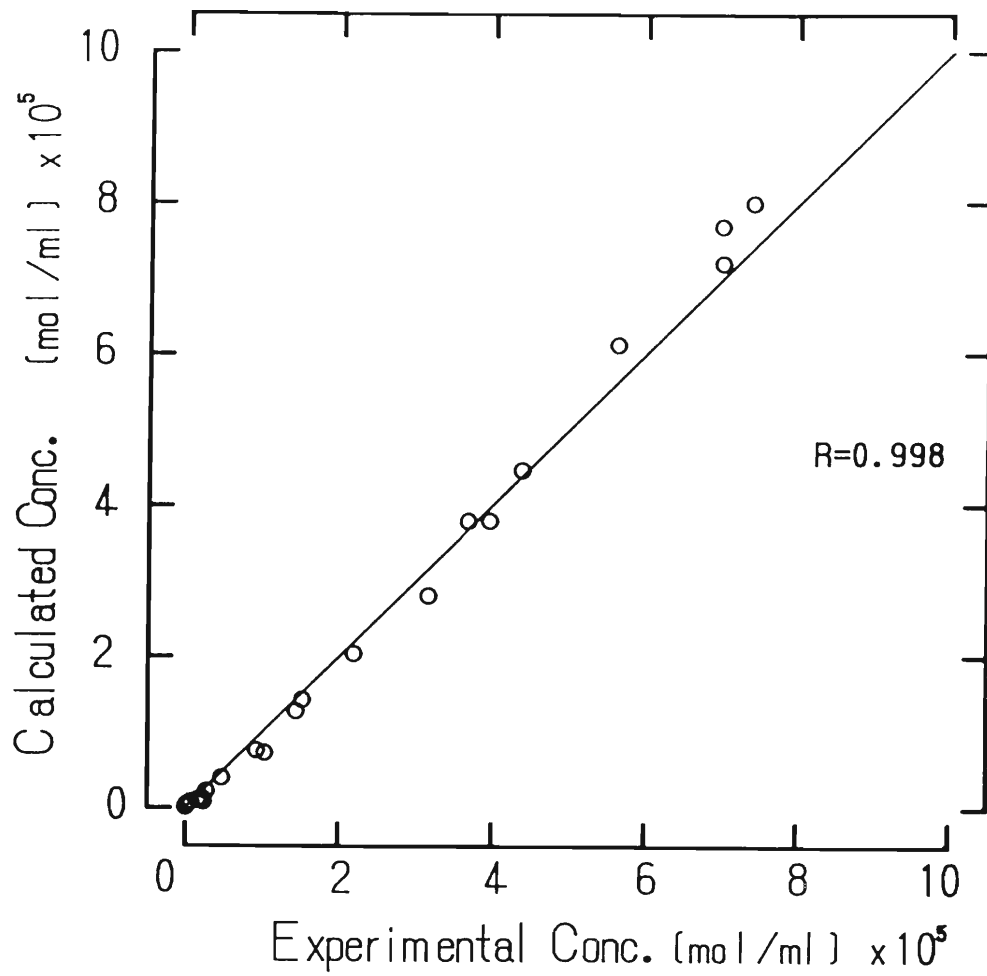


Fig.II-6 Correlation between calculated and experimental values of the concentration.

(アガロース、アガロペクチンの含量など)の違いによると考えられる。本実験で得られた拡散係数 $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ は、両報告と近い値になっており、妥当な結果と認め、本実験方法が一次元の拡散における拡散係数算出に相当であると判断した。

5 要約

一次元の拡散における調味料のゲル中での拡散係数算出方法として、半無限固体の非定常状態の系を用いる方法を検討した結果、2%寒天ゲル中の食塩(0.1M食塩水溶液に浸漬)拡散係数は $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。この値は、すでに報告されている拡散係数とほぼ等しく、本方法が一次元の拡散における拡散係数算出方法として有効であると結論した。

第三章 三次元の系における

拡散係数の解析

1 はじめに

三次元における直交座標系の拡散方程式 (I-2) に対する解 (I-5) では、 x 、 y 、 z 軸の拡散流束が互いに独立で影響し合わないと仮定されている。この仮定を用いないと解析解を導くことが不可能なのである。しかし、実際の拡散における各流束は互いに影響し合うことが予想される。実際の調味操作に則した系として、食品中で調味料が三次元的に拡散した時の拡散係数の特徴を明らかにする必要がある。しかしながら、三次元の拡散に関しては、酒井信と三木正之^{33,40,64-68)}が、魚肉からの魚油抽出あるいは魚肉内への塩類の浸透実験を行っているにすぎず、複雑な試料を用いたことによるデータのばらつきがみられるため、一次元と三次元の拡散における拡散係数の相違点を明確に把握するには至っていない。

三次元の拡散が生じる系として、立方体状寒天ゲル中の食塩の拡散係数について解析し、算出した値と、すでに第II章で求めた一次元拡散における拡散係数値との比較を行った。また、拡散過程が進行し、ゲル中の濃度が外液濃度に近づいた際の拡散係数が、立方体状ゲル中の平均濃度、あるいは浸漬時間などの因子によりどのように影響を受けるかを検討した。

2 三次元の拡散方程式における平均濃度についての解⁷²⁾

三次元の拡散方程式の解 (I-5) は、ある位置 (x, y, z) における時間 t の濃度 C を関数としたものである。物質の拡散同様フィックの拡散方程式で表される温度の拡散においては、熱電対を用いることによって、試料固体中

の一点の温度を測定することが可能である。しかし、固体中のある一点の食塩濃度を感知できるセンサーは今のところ無い。また、食品のような多成分系の試料では、立方体状試料をさらに小さな立方体に分割し、各分割の平均濃度から全立方体の濃度分布を立体的に捉えるには測定誤差を伴うと予想される。そこで、本実験での解析は、解（I-5）から導かれる、試料中の平均濃度 \bar{C} についての解（初期および境界条件はそれぞれ（I-3）および（I-4）と同じ）

$$\frac{C_1 - \bar{C}(t)}{C_1 - C_0} = 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1/2)^2 (n+1/2)^2 (p+1/2)^2 \pi^6} \times \exp \left\{ - \left(\frac{(m+1/2)^2}{a^2} + \frac{(n+1/2)^2}{b^2} + \frac{(p+1/2)^2}{c^2} \right) \pi^2 D t \right\} \quad (\text{III} - 1)$$

を用いて行うことにした。ここで、 $\bar{C}(t)$ は試料中の食塩平均濃度、 C_1 および C_0 はそれぞれ境界濃度および初期濃度、 D は拡散係数、 t は浸漬時間、 a, b および c は直方体の各辺 $1/2$ の長さ、 m, n および p は無級数の項数（ $1, 2, 3, \dots$ ）である。本実験では立方体状試料を用いたので、解（III-1）での a, b および c を L と置き換えることができ、実際に用いる解の形は次のようになる。

$$\frac{C_1 - \bar{C}(t)}{C_1 - C_0} = 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1/2)^2 (n+1/2)^2 (p+1/2)^2 \pi^6} \times \exp \left\{ - \left((m+1/2)^2 + (n+1/2)^2 + (p+1/2)^2 \right) \pi^2 D t / L^2 \right\} \quad (\text{III} - 2)$$

ここで、例として解（III-2）に $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ （第II章で求めた寒

天ゲル中の一次元拡散における食塩の拡散係数値)を代入し、級数和の項(m 、 n 、 p)を0~100まで変えた計算結果をFig. III-1に示した。図は縦軸が解(III-2)の左辺変数 $C_1 - \bar{C}(t) / C_1 - C_0$ を、横軸が右辺変数 t/L^2 を表している。解(III-2)は、級数項を無限大まで累加すると、 $t/L^2=0$ の時、 $C_1 - \bar{C}(t) / C_1 - C_0 = 1$ となるものである。しかし、級数項の累加数が少ないと1には至らない。その値は、級数項 m 、 n 、 $p=0\sim 10$ において0.946、 m 、 n 、 $p=0\sim 20$ において0.971、 m 、 n 、 $p=0\sim 100$ において0.994であった。このことから、解(III-2)は、比較的収束しにくい解であると考えられる。

本論文における実験の解析結果は、解(III-2)の級数項を0~100まで展開するようなコンピュータプログラム(C言語あるいはBasicによる)をパーソナルコンピュータ NEC9801-RAで計算させたものである。

3 試料および実験方法

3-1 試料および浸漬方法

3-1-1 試料

寒天ゲルの調製方法はII-3-1に準じた。ただし、試料はバットに成形し、浸漬直前に包丁を用い、アクリル柱とアクリル板で作った定規にあわせて一辺の長さを1、2、3、5、7および10cmの立方体に切断した。

食塩(関東化学 試薬特級)水溶液は0.1Mに調製し、25℃恒温槽に一晩置いた後、実験に供した。

3-1-2 立方体状寒天ゲルの浸漬方法

浸漬中の濃度変化を無視できる充分量の0.1M食塩水溶液に、各立方体状ゲルを0~73時間浸漬した(Table III-1)。その際、寒天ゲルの底面からも拡散

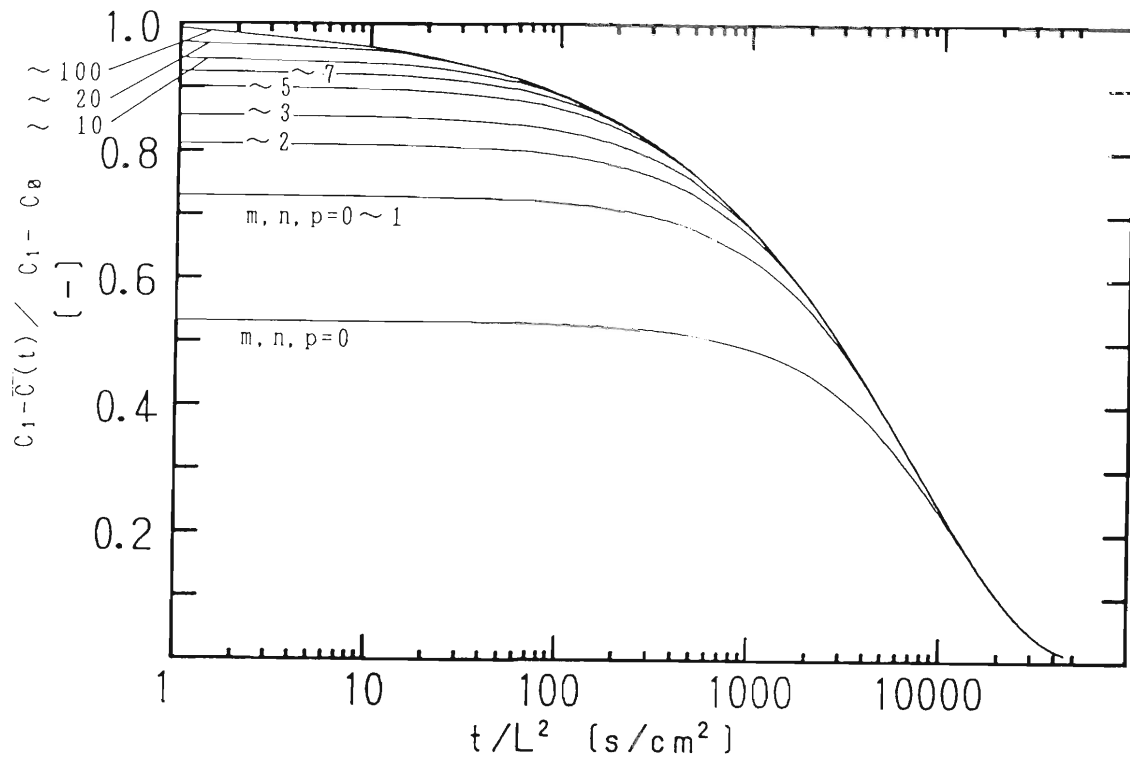


Fig.III-1 Degree for convergence of Eq.(III2).

Degree for convergence of Eq.(III-2) when numbers of summation changes from 0 to 100. The numbers in the figure indicate the summation.

TableIII-1 Soaking condition of the cube in a 0.1M sodium chloride solution.

size of the cube [cm]	number of cubes	volume of the solution[litter]	soaking time [hr]
1	10	4	0 ~ 3
2	10	4	0 ~ 12
3	6	4	0 ~ 24
5	6	40	0 ~ 24
7	2	40	0 ~ 36
10	2	80	0 ~ 73

が生じるようにステンレス製のザル(およそ#20)あるいはプラスチック製の網(2×2cmの径)を用い、試料を水溶液中に吊して浸漬した。浸漬はⅡ-3-1同様に25±0.5℃で行い、浸漬中はマグネティックスターラーを用いて食塩水溶液を攪拌した(120rpm)。測定は3回繰り返して行った。

3-2 寒天ゲル中食塩平均濃度測定および濃度算出方法

所定時間浸漬後、寒天ゲルを取り出し、Ⅱ-3-2に準じて、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、また、残りの半数の試料はホモジナイズ後定容して、食塩濃度をチオシアン酸水銀法により測定した。各立方体状ゲル中の食塩平均濃度は、(Ⅱ-6)に準じて算出した。

4 結果および考察

4-1 立方体状寒天ゲル中の水分含量経時変化

各立方体状ゲルを0.1M食塩水溶液に浸漬したときの浸漬前後の水分含量変化をTableⅢ-2に示した。浸漬にともない水分含量は減少したが、その程度は僅かであった。

4-2 立方体状寒天ゲル中の食塩平均濃度経時変化

各立方体状ゲルを0.1M食塩水溶液に浸漬したときの外液濃度に対するゲル中の食塩平均濃度の割合(Concentration ratio)をCrと表すことにした。すなわち、

$$Cr[-] = \frac{\text{立方体状ゲル中の食塩平均濃度 [mol/ml]}}{\text{外液濃度 [mol/ml]}} \quad (\text{Ⅲ-3})$$

TableIII-2 Relative water content of cubical agar gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

size of cube [cm]	soaking time [hr.]									
	1	3	6	9	12	18	24	36	48	73
1	99.5	99.5	-	-	-	-	-	-	-	-
2	99.6	99.5	99.4	99.4	99.3	-	-	-	-	-
3	99.8	99.6	99.5	99.5	99.5	-	99.4	-	-	-
5	99.7	99.7	99.6	99.5	99.5	-	99.5	-	-	-
7	99.7	99.7	99.6	99.6	99.5	99.5	99.4	99.4	-	-
10	-	99.9	99.9	99.8	99.8	-	99.7	-	99.6	99.6

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

であり、ゲル中の濃度が平衡に達すると $C_r=1$ となる。各立方体状ゲルの C_r 経時変化をFig. III-2 に示した。各ゲルとも、 C_r は時間と共に上昇し、当然のことながら大きな立方体ほど C_r 経時変化の割合は小さかった。

4-3 t/L^2 および C_r の関係

外液濃度に対するゲル中の食塩平均濃度の割合 C_r 、浸漬時間 t および立方体の一辺の1/2の長さ L の関係について、横軸に t/L^2 、縦軸に $1-C_r$ を示した (Fig. III-3)。その結果、 C_r が、立方体の大きさには依らず、 t/L^2 の関数として表されることが認められた。

ここで、解 (III-2) とFig. III-3 の対応を述べておく。解 (III-2) 左辺における C_0 は、寒天ゲル中の食塩初期濃度であり、実測した結果0であった。また C_1 は、外液濃度である。したがって、解 (III-2) 左辺は、

$$\frac{C_1 - \bar{C}(t)}{C_1 - C_0} = 1 - C_r \quad (\text{III} - 4)$$

となり、これは実測値である。解 (III-2) の m 、 n および p を含む級数和の項を除く右辺の変数の中で拡散係数 D を除く t/L^2 も、浸漬時間 t および立方体の一辺の1/2の長さ L から求められる実測値である。すなわち、Fig. III-3 は解 (III-2) における実測値の全変数を表したものと見える。

4-4 三次元拡散における拡散係数

4-4-1 一次元の拡散係数代入時の計算値と実測値とのズレ

拡散方程式から導いた解析解における拡散係数 D は次元の違いに関係なく、いずれの解においても同値になると考えられている。そこで、三次元における拡散方程式の解 (III-2) の拡散係数 D に、第II章で求めた寒天ゲル中の一

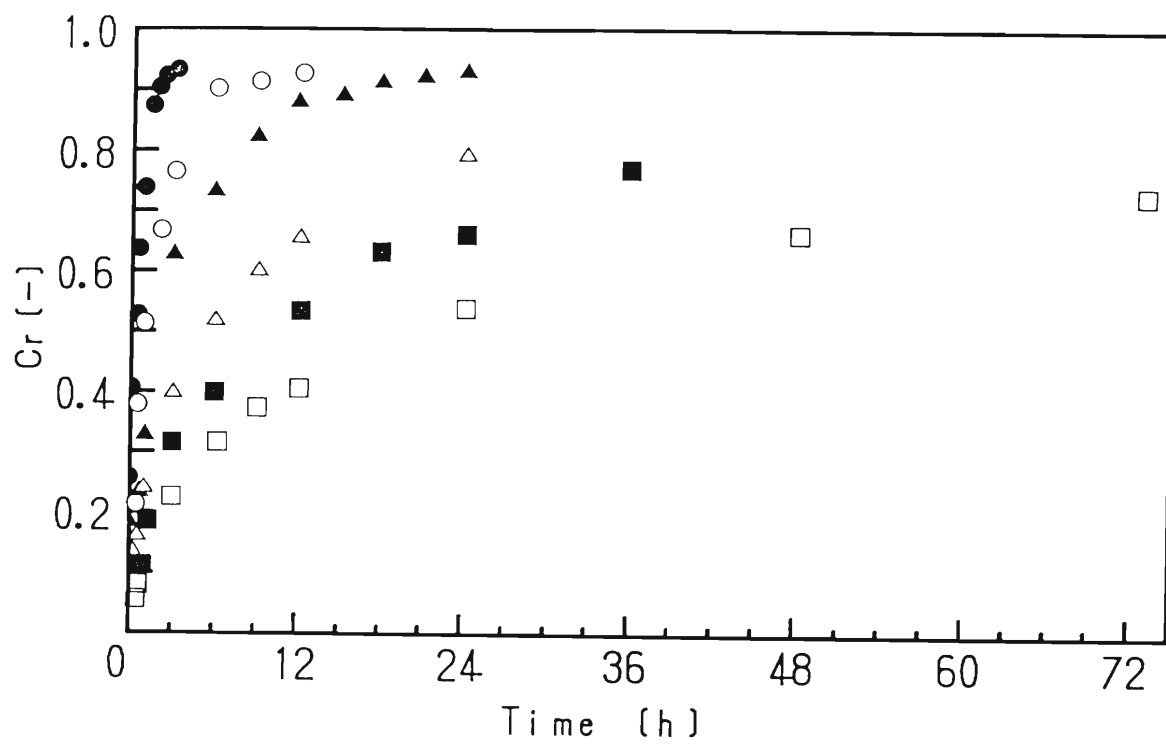


Fig.III-2 Changes in the C_r of various agar gel cubes after soaking in a 0.1M sodium chloride solution.

Symbols in the figure represents the size of cubes:
 ● 1cm, ○ 2cm, ▲ 3cm, △ 5cm, ■ 7cm, □ 10cm.

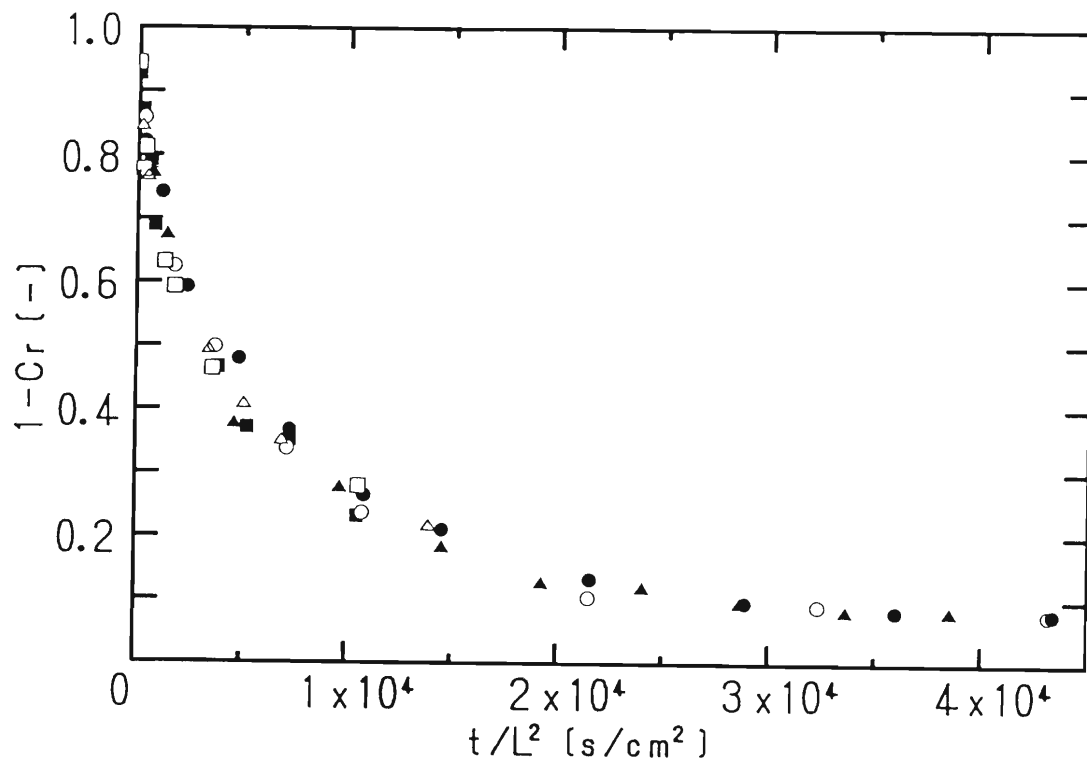


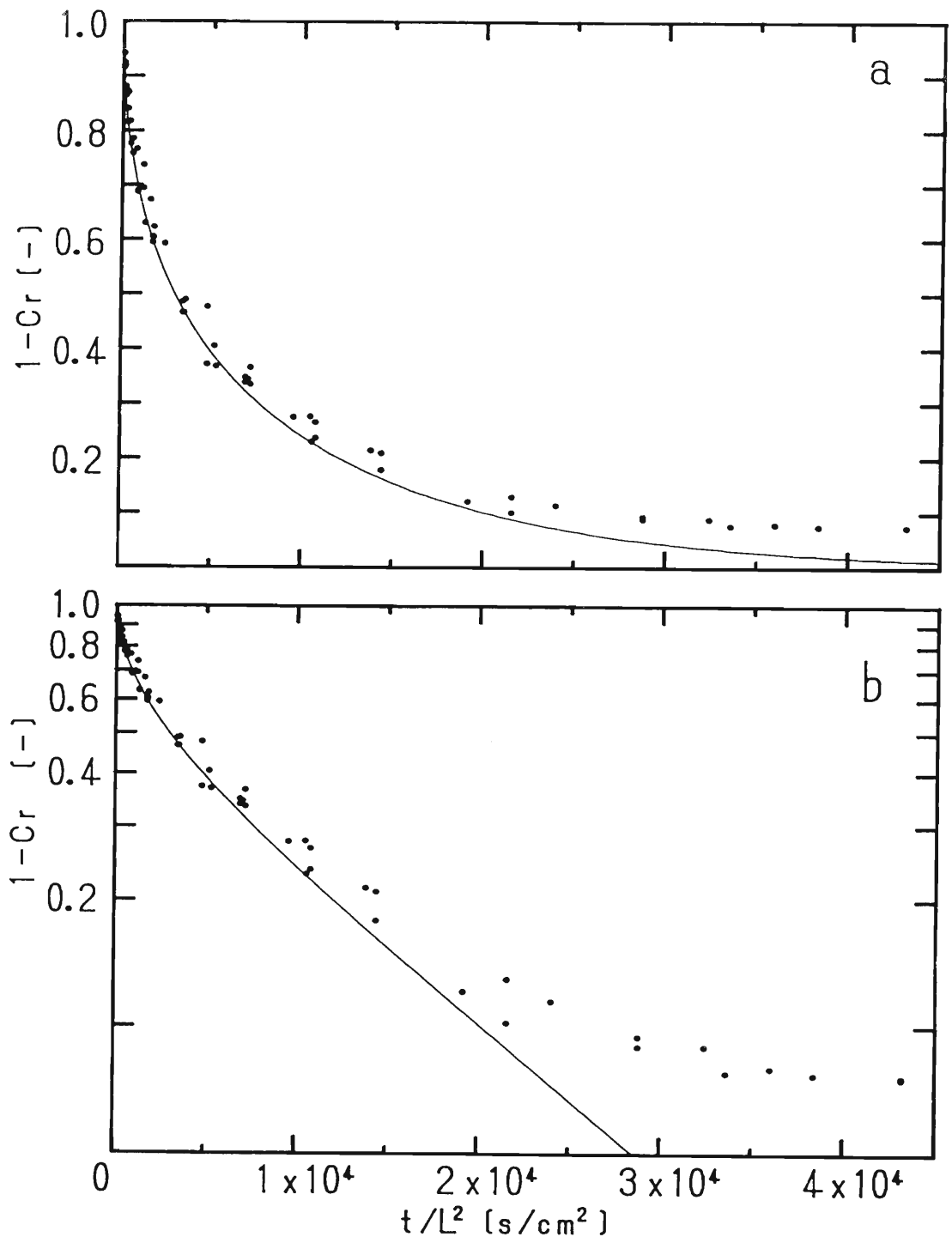
Fig.III-3 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2

Symbols in the figure represent the size of cubes:
 ● 1cm, ○ 2cm, ▲ 3cm, △ 5cm, ■ 7cm, □ 10cm.
 The value of $1-C_r$ is a function of the value of t/L^2 regardless of the size of the cube.

次元拡散における食塩の拡散係数 $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を代入し、 $1-C_r$ および t/L^2 計算値の結果を Fig. III-4 (a)~(c) に曲線で示した。ドットは実測値である。(b) は、(a) の縦軸 $1-C_r$ の値を対数に変換したもので、 $1-C_r$ の値が小さい領域での変化が大きく現れるようになっている。また、(c) は、(a) の横軸 t/L^2 の値を対数に変換したもので、 t/L^2 の値が小さい領域での変化が大きく現れるようになっている。いずれの図からも $1-C_r$ 計算値が実測値に比べ、 t/L^2 全域にわたり小さくなっていることが認められた。特に、 $1-C_r$ の値が小さな領域でのズレが大きかった (Fig. III-4 (b))。このことから、三次元拡散においては、実測値を満足する拡散係数は一次元の拡散係数の値から予測される値より小さくなることが示唆された。以上のことより、一次元で求めた拡散係数をそのまま三次元拡散に当てはめることができないと判断した。

4-4-2 三次元拡散の全実測値より求めた拡散係数

一次元の拡散係数を三次元の拡散にそのまま用いることができないと認められたので、三次元拡散の全ての実測値を用いて拡散係数を算出した。すなわち、Fig. III-3 の縦軸 $1-C_r$ の値を解 (III-2) 左辺に、横軸の t/L^2 の値を右辺に代入して級数和を展開し、全ての実測値 ($n=60$) にベストフィットするような計算値を与える拡散係数を求め、 $D = 0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。この拡散係数値を用いた時の $1-C_r$ および t/L^2 の計算値と実測値の比較を Fig. III-5 (a)~(c) に示した。 $1-C_r$ の値の小さな領域で、計算値と実測値のズレが依然として見られるものの、一次元の拡散係数を代入した 4-4-1 の場合よりは計算値が実測値に合うと考えられる。ここで求めた三次元拡散における拡散係数 $D = 0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ は、一次元で求めた値 $D = 1.12 \times 10^{-5}$



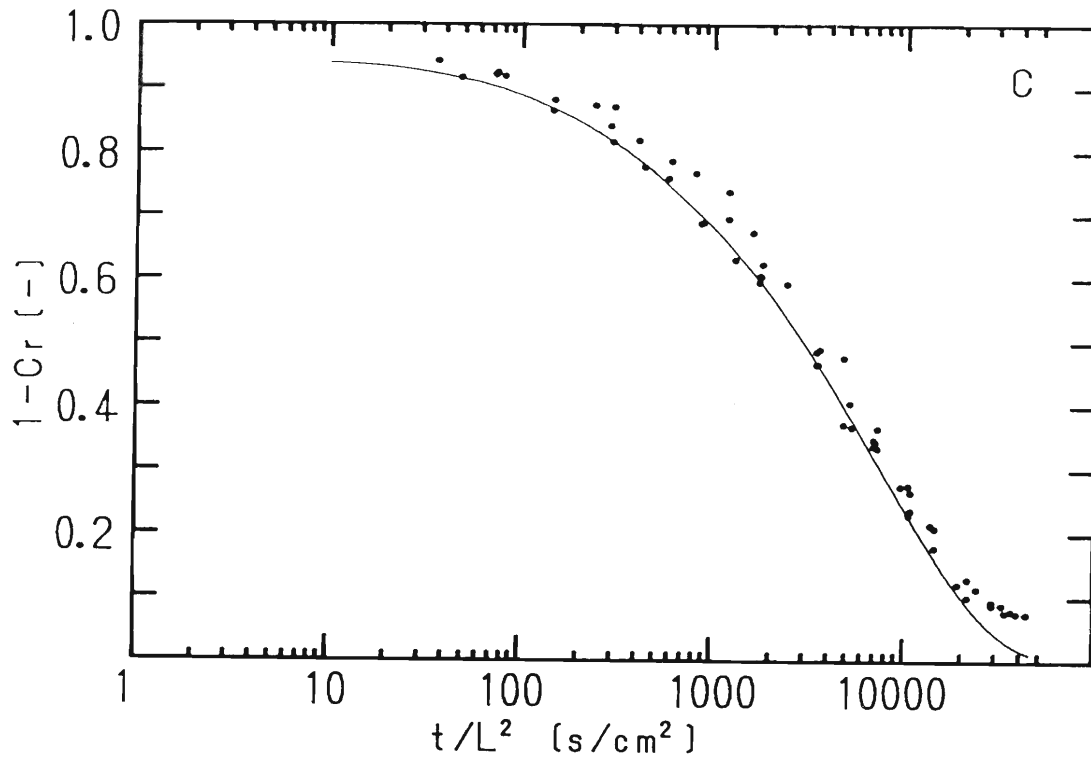
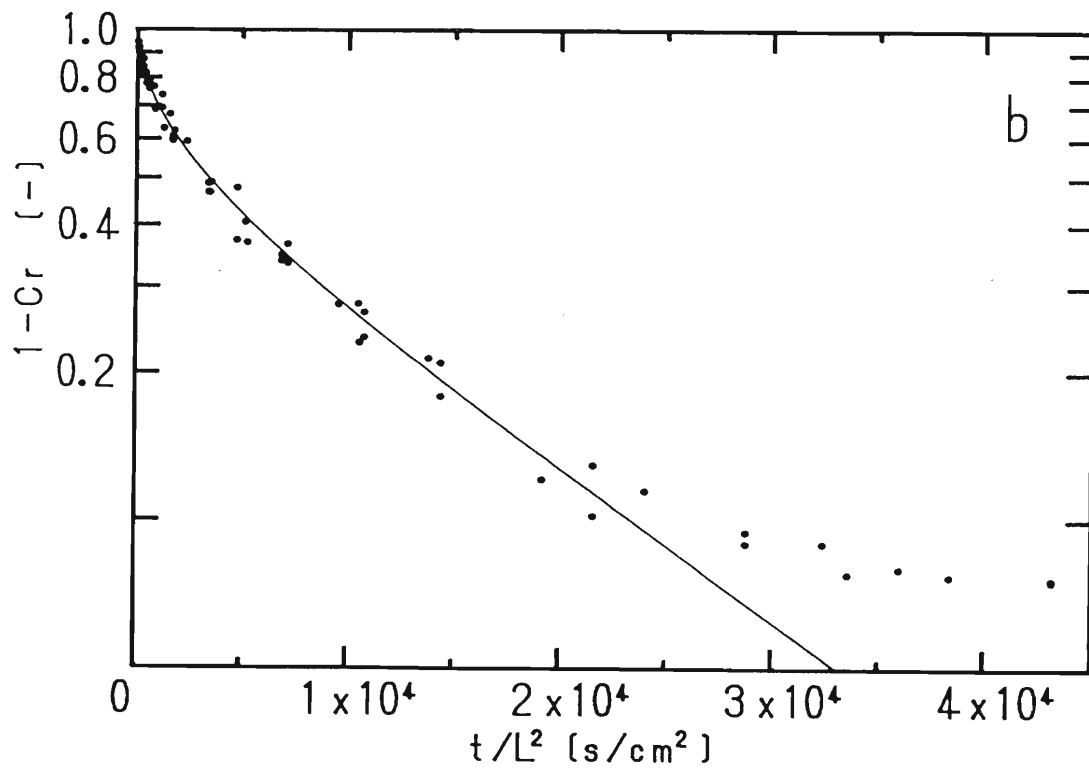
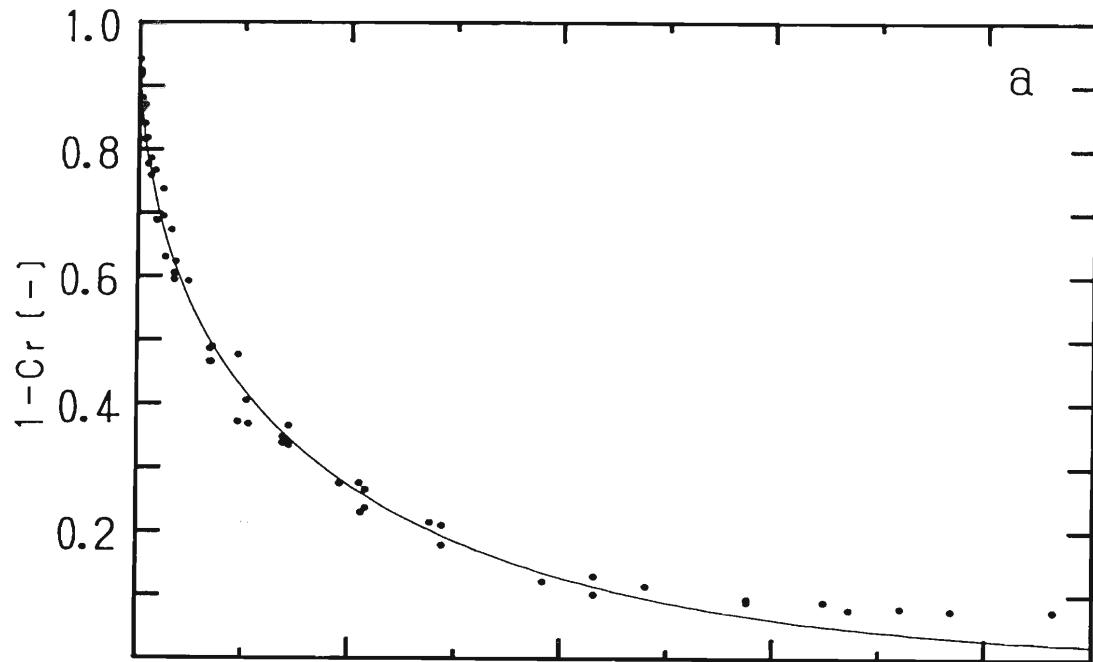


Fig.III-4 Comparison between calculated and experimental value for $1-C_r$ and t/L^2 .

Lines in the figures represent the calculated value, when $D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, derived from one-dimensional diffusion, was submitted in Eq.(III-2). Dots in the figures represent the experimental values.

a, Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 . b, Relationship between logarithms of $1-C_r$ and t/L^2 . c, Relationship between $1-C_r$ and logarithms of t/L^2 .



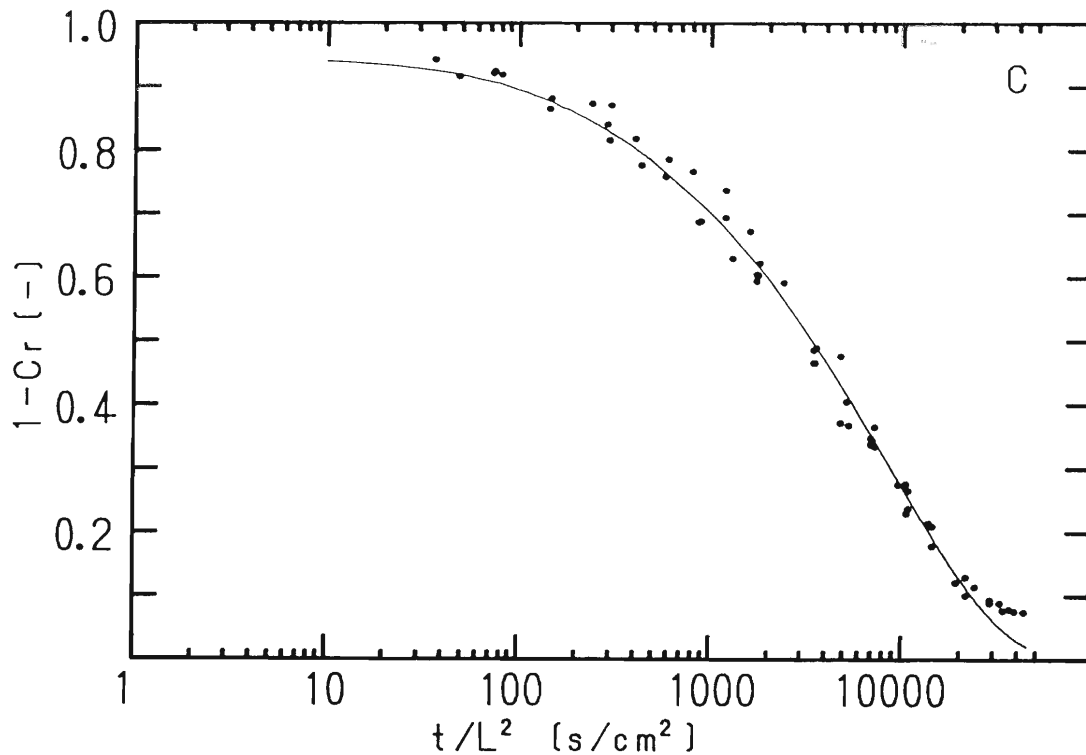


Fig.III-5 Comparison between calculated and experimental value for $1-C_r$ and t/L^2 when $D=0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$D=0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ was obtained from best-fitting of all experimental values into Eq.(III-2). Lines in the figures represent the calculated value, and dots represent the experimental values.

a, Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 . b, Relationship between logarithms of $1-C_r$ and t/L^2 . c, Relationship between $1-C_r$ and logarithms of t/L^2 .

cm²/sより小さく、87%に相当した。

4-4-3 Cr計算値に対する Cr実測値のばらつきに関する

有意差の検定^{83,84)}

4-4-2で示した $1-Cr$ および t/L^2 の計算値は、4-4-1で示した結果に比べ、より実測値に合うものであった。しかしながら、実測値にはばらつきも見られ、両計算値が実測値のばらつきに対して有意に差のあるものか否かを検討する必要がある。Fig. III-6 および-7は、一次元拡散における拡散係数 $D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合（分布①、Fig. III-6）と、実測値にベストフィットさせて求めた $D=0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合（分布②、Fig. III-7）の Cr の計算値と実測値の差についてのヒストグラムである。両分布の平均値 (\bar{x})、分散 (s^2) およびデータ数 (n) は、それぞれ $\bar{x}_1=2.60 \times 10^{-2}$ 、 $s_1^2=6.08 \times 10^{-4}$ 、 $n_1=60$ および $\bar{x}_2=4.29 \times 10^{-3}$ 、 $s_2^2=7.21 \times 10^{-4}$ 、 $n_2=60$ であり、両分布ともおおよそ正規分布をなすものであった。これら2つの分布①および②は、正規母集団から取り出した標本の分布であり、両分布の統計量から、正規母集団の平均値 (μ) および分散 (σ^2) を推定する。

まずはじめに、両分布についての統計量 $F = s_1^2 / s_2^2$ を用いて母集団についての等分散の検定を行った。すなわち、

$$\text{帰無仮説 } K_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\text{対立仮説 } K_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

に対し、自由度 $\nu_1 = n_1 - 1$ 、 $\nu_2 = n_2 - 1$ の F 分布において

$$F > F_{\nu_1, \nu_2 \text{ table}}$$

であれば帰無仮説 $K_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ を棄却することができる。両分布の結果は、

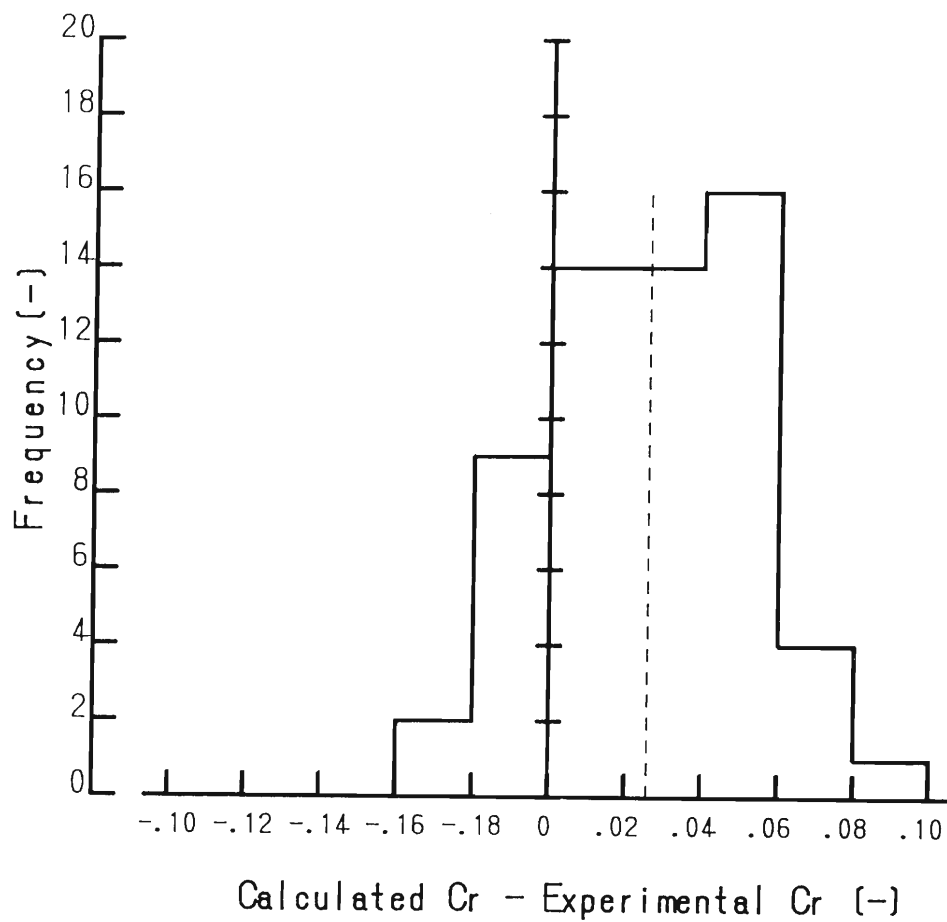


Fig.III-6 Histogram for the difference between experimental and calculated C_r , when $D=1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, derived from one-dimensional diffusion, was submitted in Eq.(III-2).

Dashed line in the figure represents the mean value of the distribution.

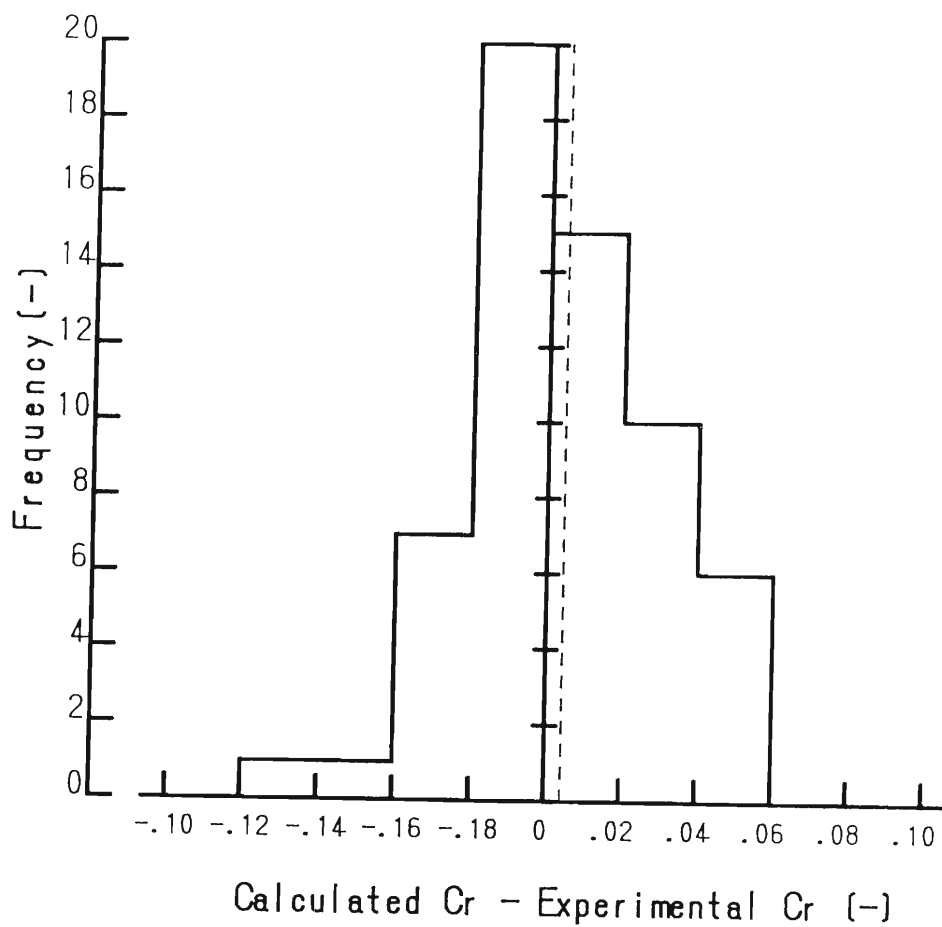


Fig.III-7 Histogram for the difference between experimental and calculated C_r , when $D=0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, obtained by best-fitting of all experimental values into Eq.(III-2), was used.

Dashed line in the figure represents the mean value of the distribution.

$$F = 1.18 < F_{table} = 2.25 \quad (P < 0.001) \quad (\nu_1 = \nu_2 = 59)$$

であった。したがって、有意水準99.9%で $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ であることが認められた。

次に、統計量Tによるスチューデントt検定を用い、母集団の平均値に関する検定を行った。ここで、統計量Tは、

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(1/n_1 + 1/n_2) \{ \sum (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_i - \bar{x}_2)^2 \} / (n_1 + n_2 - 2)}} \quad (III-5)$$

である。スチューデントt検定とは、

$$\begin{aligned} \text{帰無仮説 } H_0: & \mu_1 = \mu_2 \\ \text{対立仮説 } H_1: & \mu_1 \neq \mu_2 \end{aligned}$$

に対し、自由度 $\nu = n_1 + n_2 - 2$ のt分布において

$$|T| > t_{\nu, table}$$

であれば帰無仮説 $H_0: \mu_1 = \mu_2$ を棄却することができるというものである。

両分布の結果は、

$$|T| = 4.603 > t_{table} = 3.373 \quad (P < 0.001) \quad (\nu = 118)$$

であった。したがって、有意水準99.9%で帰無仮説 $H_0: \mu_1 = \mu_2$ を棄却する。

以上の検定結果より、 $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合と $D = 0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合では、Crの計算値に対する実測値のばらつきについて有意に差があるということが認められた。すなわち、三次元拡散における拡散係数が一次元拡散における拡散係数と同値ではなく、それよりも小さな値で

あることが、データ上のばらつきにより生じるものではないということが明らかになった。

4-4-4 実測値に基づいて算出した拡散過程終盤の拡散係数

4-4-2のFig. III-5 (b)で示したように、 $1-C_r$ の小さな領域すなわち、拡散過程終盤の実測値は、全実測値にベストフィットする拡散係数 $D = 0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いても計算値との間にズレがみられた。この理由として、拡散過程が終盤に近づくと C_r の実測値にほとんど変化が見られなくなっていることが挙げられる。拡散は理論的には相の化学ポテンシャルの差がなくなるまで起こると考えられる⁸⁵⁾。先に示した三次元の拡散方程式の解析解(III-2)において、化学ポテンシャルの差がなくなるということは、

$$\bar{C}(t) = C_1 \quad (\text{III-6})$$

を意味している。しかしながら、実際のゲル中の食塩平衡濃度は、

$$\bar{C}(\infty) = C_p \neq C_1 \quad (\text{III-7})$$

である。ここで、 C_p は分配係数(partition coefficient)を考慮した寒天ゲル中の食塩平衡濃度である。1cm角の立方体状寒天を24時間浸漬し、ゲル中の濃度が平衡に達したときの分配係数を測定したところ、0.96という結果であった。したがって、実際の C_r 変化は、 C_r が上昇するに伴い、濃度 C_1 に近づくと仮定した理論的な濃度変化に比べ鈍ってくることになる。すなわち、拡散過程終盤では、物質の移動が理論的な拡散現象に従わなくなっていると考えられる。この時、実際の食塩の移動量は理論的に見積られる量よりも小さくなることから、拡散過程終盤の拡散係数は過小算出されると考えられる。このような拡散係数は実測値と理論との間にあるギャップがしわ寄せされて算出されているので、見かけ上算出された値という意味で、見かけの拡散係

数 (Apparent Diffusion Coefficient(D_{app})) と呼ぶことにする。

見かけの拡散係数は、 C_r 上昇 (あるいは t/L^2 上昇) に伴い変化すると考えられる。そこで、算出にあたり、 C_r あるいは t/L^2 の変化の小さい範囲においては拡散係数が一定であると仮定して、拡散過程終盤の t/L^2 のデータを区分し、各区分ごとに実測値を解 (Ⅲ-2) にベストフィットさせる方法で局所的に拡散係数を算出することを試みた。この際、ベストフィットさせるのに充分、かつ拡散係数の変化を細かく捉えられるという観点より、4つの実測値を一つの区分として選び、この区分の拡散係数を求めた。まず、 $1-C_r$ の小さい方から4つの実測値を選び、次に、このグループの中の一番大きな t/L^2 の値を除き、 $1-C_r$ の小さい方から5つ目の実測値を新しく加え、新たな4つのグループをつかって次の区分とし、同様に拡散係数を算出するという方法で、見かけの拡散係数を連続的に求めた。

このようにして求めた見かけの拡散係数 D_{app} の結果をFig. Ⅲ-8 に丸印で示した (ここで、横軸の C_r および t/L^2 は、実測値を4つずつに分けた各グループの C_r および t/L^2 の平均値を表している)。この結果、拡散係数は、 $C_r=0.85$ 付近以降で減少することが認められた。ここで連続的に得られた見かけの拡散係数にベストフィットする計算曲線を C_r の2次式として近似した。

$$D_{app} = -9.34 \times 10^{-5} C_r^2 + 9.37 \times 10^{-5} C_r \quad (0.88 < C_r) \quad (\text{Ⅲ-8})$$

近似における D_{app} の計算値および実測値の相関係数は $R=0.997$ 、(実測値/計算値) = 1 に対する標準誤差は 4.37×10^{-2} であった。

これまで、4-4-2 で全実測値にベストフィットする計算値を与える拡散

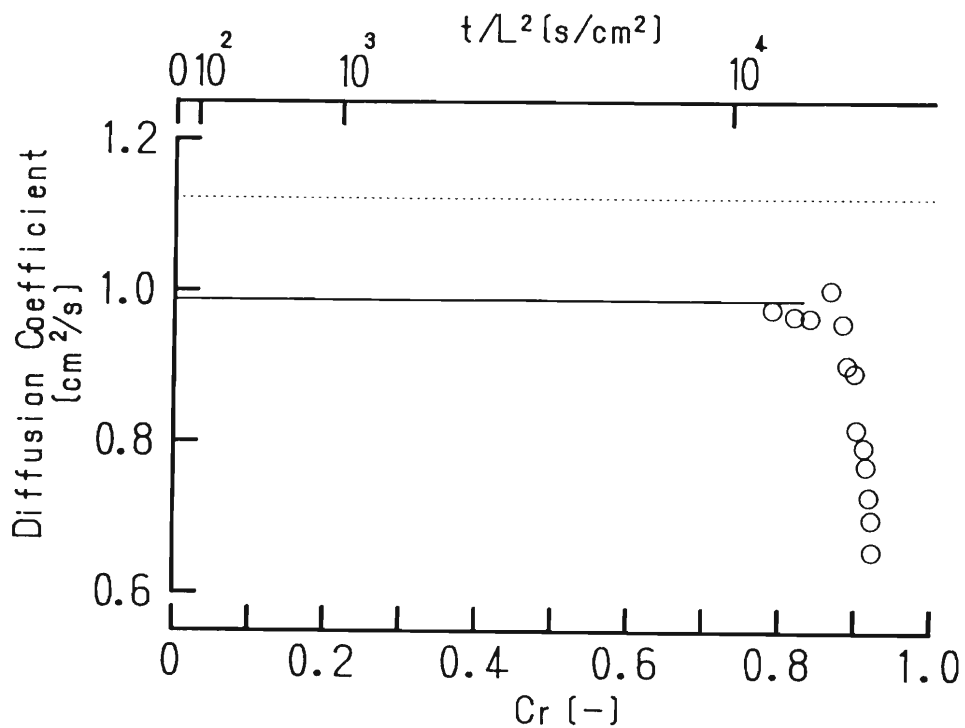


Fig.III-8 Change in diffusion coefficient for three-dimensional diffusion.

Dots are the value of D_{app} obtained by substituting the values for set of t/L^2 and C_r in Eq.(III-2). Solid line indicates $D=0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, obtained by substituting of all experimental values into Eq.(III-2) except the last stage of diffusion. Dashed line indicates the value of one-dimensional diffusion coefficient.

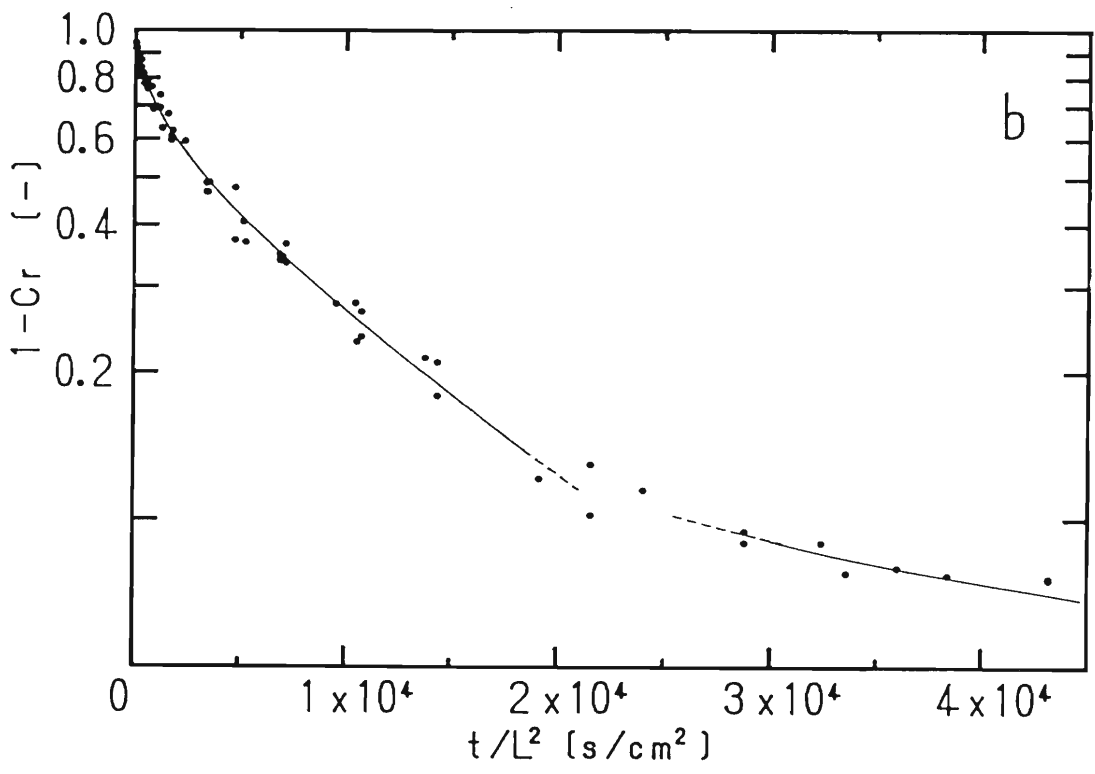
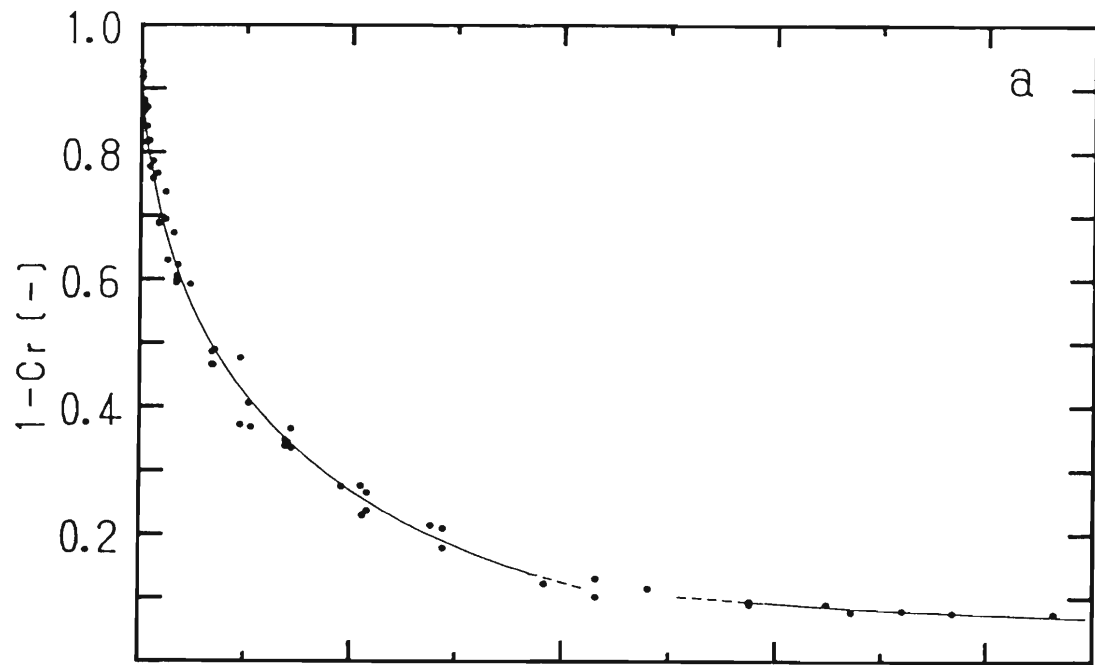
係数 $D = 0.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を算出しているが、この結果は、理論的な拡散現象から外れる実測値をも含んで算出したものである。すなわち、拡散過程終盤での拡散係数の過小算出の影響を含んでいると考えられる。そこで、 $C_r = 0.85$ 以上の実測値を除いた 52 個の全実測値にベストフィットするような拡散係数を求め、 $D = 0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得た。尚、この場合の $1 - C_r$ および t/L^2 の計算値も、 $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (一次元拡散における拡散係数) を用いた場合に対し、有意に差が認められた (有意水準 99.9% で帰無仮説 $H_0: \mu_1 = \mu_2$ を棄却。)。 $D = 0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ は一次元の拡散係数の 88% に相当した。

以上の結果、Fig. III-8 に示したように、三次元拡散における拡散係数は一次元における値より小さく、また拡散過程終盤においては見かけの拡散係数が減少していくという特徴が見いだされた。これらの特徴は、Fig. III-3 で示した $1 - C_r$ および t/L^2 の関係を連続的に示す実測値に基づいて解析した結果得られたものであり、実際の調味操作中の拡散現象を考察する上で有用なものと思われる。

$D = 0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ および近似式 (III-8) より計算される拡散係数を (III-2) に代入した $1 - C_r$ および t/L^2 の計算値と実測値を Fig. III-9 (a) ~ (c) に示した。いずれも計算値と実測値のよく一致することが認められた。

4-5 拡散係数から算出した C_r 計算値

4-4-4 で求めた $D = 0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ および近似式 (III-8) より計算される見かけの拡散係数を用いて算出した C_r 計算値の経時変化を Fig. III-10 に示した。実測値と計算値はよく一致した。



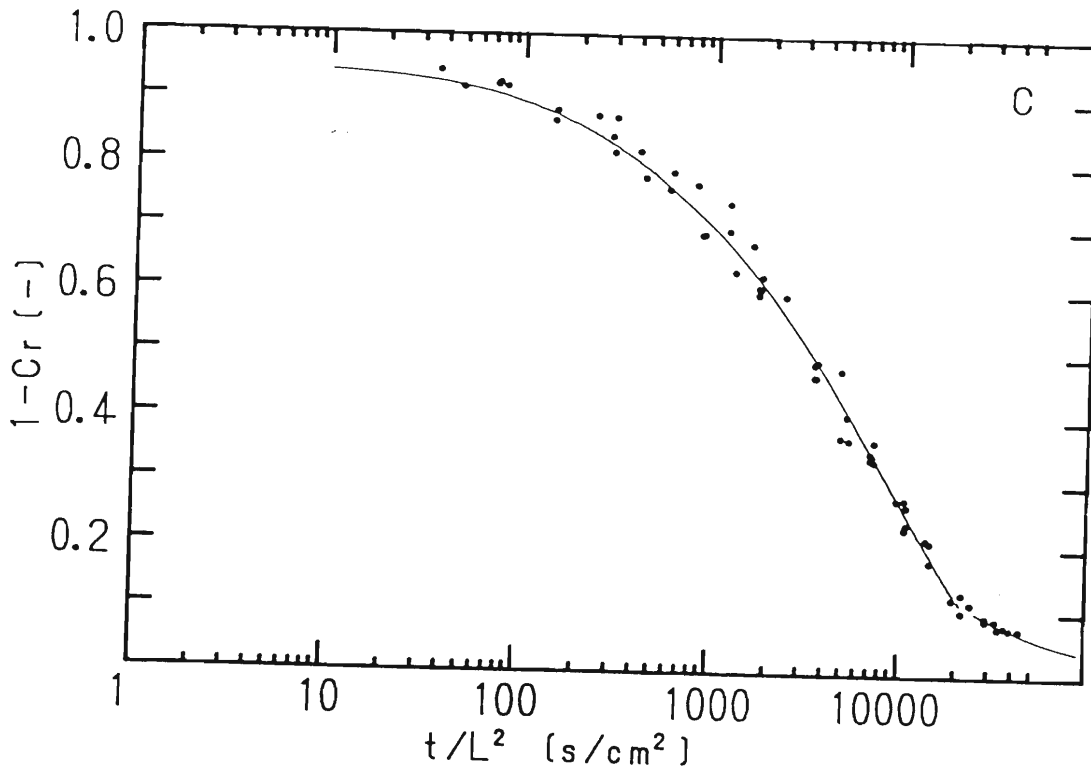


Fig.III-9 Comparison between calculated and experimental value of $1-C_r$ and t/L^2 using $D=0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ and apparent diffusion coefficient from Eq.(III-8).

$D=0.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ was obtained from best-fitting of all experimental values into Eq.(III-2) except the last stage of diffusion. Lines in the figures represent the calculated value, and dots represent the experimental values.

a, Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 . b, Relationship between logarithms of $1-C_r$ and t/L^2 . c, Relationship between $1-C_r$ and logarithms of t/L^2 .

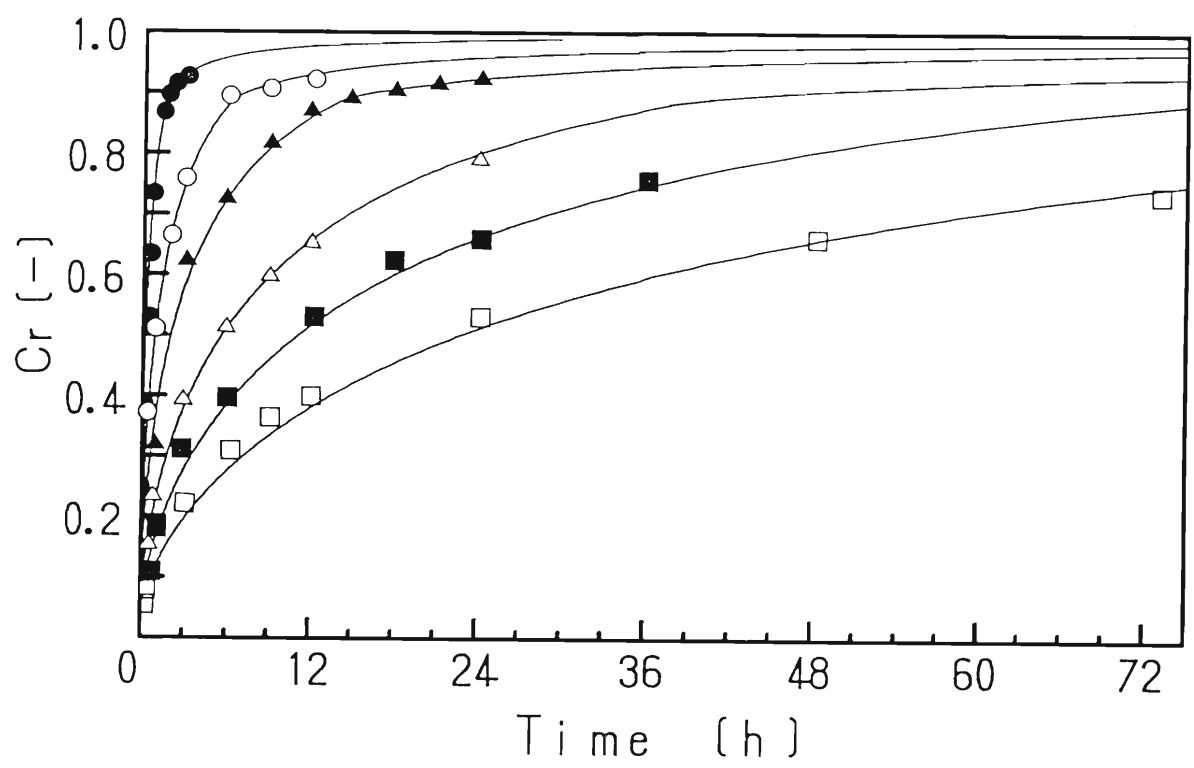


Fig.III-10 Changes in the C_r of various agar gel cubes after soaking in a 0.1M sodium chloride solution .

Solid lines represent the calculated value using $D=0.99 \times 10^{-5}$ cm^2/s and apparent diffusion coefficient from Eq.(III-8). Symbols are the same as those shown in Fig.III-2.

4-6 $1-C_r$ および $D \cdot t/L^2$ の関係

4-4-4より求めた三次元拡散における拡散係数値を用いて、 $1-C_r$ および $D \cdot t/L^2$ の関係を示す線図を作成した (Fig. III-11)。縦軸は濃度の無次元値 $1-C_r$ 、すなわち、解 (III-2) の左辺変数を、また横軸は時間の無次元値 $D \cdot t/L^2$ 、すなわち解 (III-2) の右辺変数を表している。このように線図が解 (III-2) の右辺と左辺の関係を示していることから、本実験試料と幾何学的に相似で、しかも調味液浸漬中食品に物理化学的変化が無い系の拡散においては、この線図を用いることにより拡散係数の目安の値を簡便に求めることができる。特に、拡散過程終盤における局所的に変化する見かけの拡散係数算出には有用である。

さらに、先にFig. III-2で示したように、立方体中の物質の拡散について、 C_r が立方体の大きさにはよらず、 t/L^2 の関数となっていることが認められている。したがって、一種類の大きさの立方体についての C_r と t/L^2 の関係を把握さえすれば、他の大きさの立方体状ゲル中の C_r 経時変化を予測することも可能である。

4-7 三次元拡散における拡散係数の特徴および調理的意味合い

4-7-1 三次元拡散における拡散係数の特徴

立方体状試料を用いた三次元の拡散における拡散係数について、全実測値にベストフィットする計算値を与える拡散係数は $D=0.97 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。さらに拡散過程終盤の拡散係数が C_r および t/L^2 に依存することを考慮して算出した見かけの拡散係数は、 $C_r=0.85$ 付近以降において減少する傾向であり (Fig. III-8)、 $C_r=0.85$ 以前の実測値にベストフィットする計算値を与える拡散係数は $D=0.99 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。いずれの場合も、ここで得

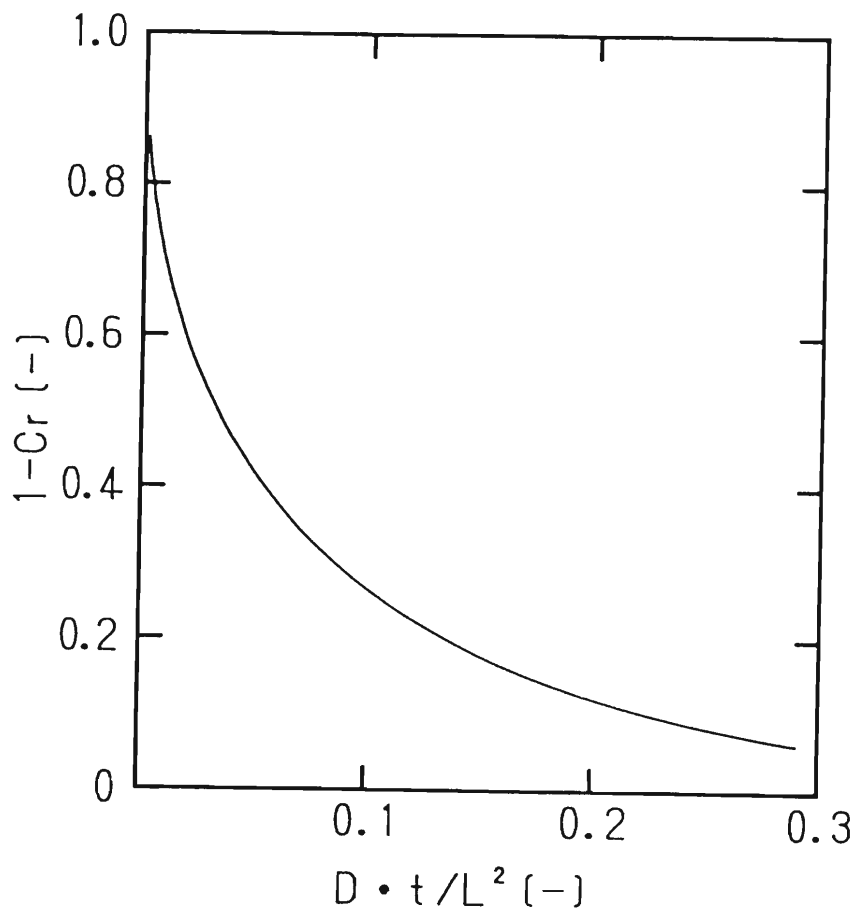


Fig.III-11 Relationship between $1 - C_r$ and Dt/L^2

られた三次元拡散における拡散係数は、理論的には同値である一次元の拡散で求めた拡散係数から予測される値 ($D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) よりは小さな値であった。その程度は、 $Cr=0.85$ 以前においても一次元拡散の拡散係数の88%にしかならなかった。これらの事実は、本実験において新たに認められた三次元拡散における大きな特徴であり、次のようにまとめることができる。

① 三次元拡散における拡散係数は、一次元の拡散における拡散係数から予測される値より小さな値として算出される。すなわち、三次元拡散における物質移動は一次元の拡散に比べて遅くなる。

② 三次元拡散における拡散係数は、拡散過程終盤 ($Cr=0.85$ 以上) において急激に減少し、見かけの拡散係数として算出される。

拡散係数が理論値から外れるのは、境界および初期条件などの実験条件が実際と異なるために生じることが多い。特に、ゲル表面の実際の濃度が境界条件、すなわち外液濃度と一致しているかどうかは実測できないものである⁸⁶⁾。しかし、境界条件が実際と異なる現象は三次元拡散および一次元拡散のいずれの場合にも生じうることなので、これを三次元拡散における拡散係数減少の理由として挙げることはできない。

三次元の拡散では立方体の各面からの拡散流束が同時に生じるので、他の面からの流束の影響を受けざるを得ない。本結果から、三次元拡散における他面からの流束は、一つの面から中心へと生じる流れを妨げる方向に働くと考えられる。

して、試料中の平均濃度が外液濃度に近づくとつれ、変化の程度が僅かになるためと考えた。このような現象は立方体における三次元拡散のみで見られることではなく、無限平板および無限円柱の系における物質移動でも、試料内部の濃度が高くなって平衡になるにしたがって生じると考えられる。これまでも、拡散過程終盤における実測値のデータ表示はあるものの³⁹⁾、その拡散係数を解析・検討するまでには至っていない。しかしながら、食品試料中の調味料移動量を予測するには、この部分の解析を除くわけにはいかないと考えられる。

本研究で求めた拡散係数を用いて、立方体状試料内の拡散物質の濃度勾配の等濃度曲線を作成し、濃度勾配の分布がどのくらいになると物質の移動が拡散理論から外れるのかを検討した。Fig. III-11の線図から各 C_r の時の $D \cdot t / L^2$ を読み取り、この値を式 (I-2) に代入して C_r を 0.1~0.9 まで変化させたときの等濃度となる位置を算出した。そして、Fig. III-12 (a) に斜線 (1/4面) で示した位置 $z=0$ の $(x, y, 0)$ 面上の等濃度曲線を描いた (Fig. III-12 (b))。図中の等濃度曲線上の数字は濃度 $C(x, y, 0)$ [mol/ml] を外液濃度で除した値である。浸漬直後の立方体周辺には密度の高い濃度勾配ができるが、拡散は内部に徐々に進んで行く。 $C_r=0.6$ の時中心部 P 点の濃度は外液濃度の 5% に相当する。その後の中心部濃度は高くなってゆき、 $C_r=0.7$ では中心部 P 点の濃度が外液濃度の約 2 割弱にまで到達していることが認められた。三次元拡散における拡散係数が減少し始める $C_r=0.9$ になると、中心部濃度は外液濃度の 66% に達し、立方体状試料中の濃度勾配が緩やかになっていることが認められた。

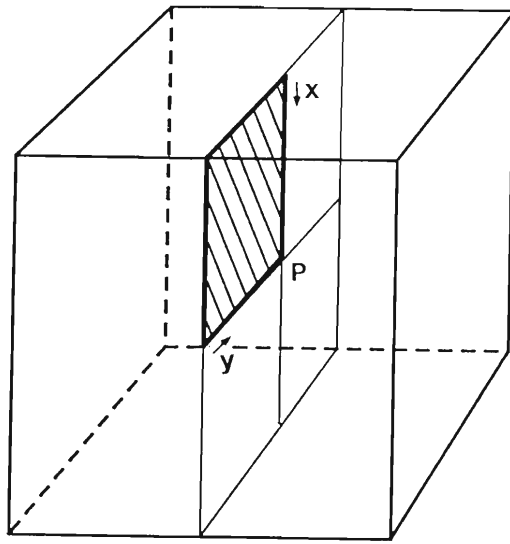


Fig.III-12(a) The position of the XY-plane shown in Fig.III-12(b), in the cube.

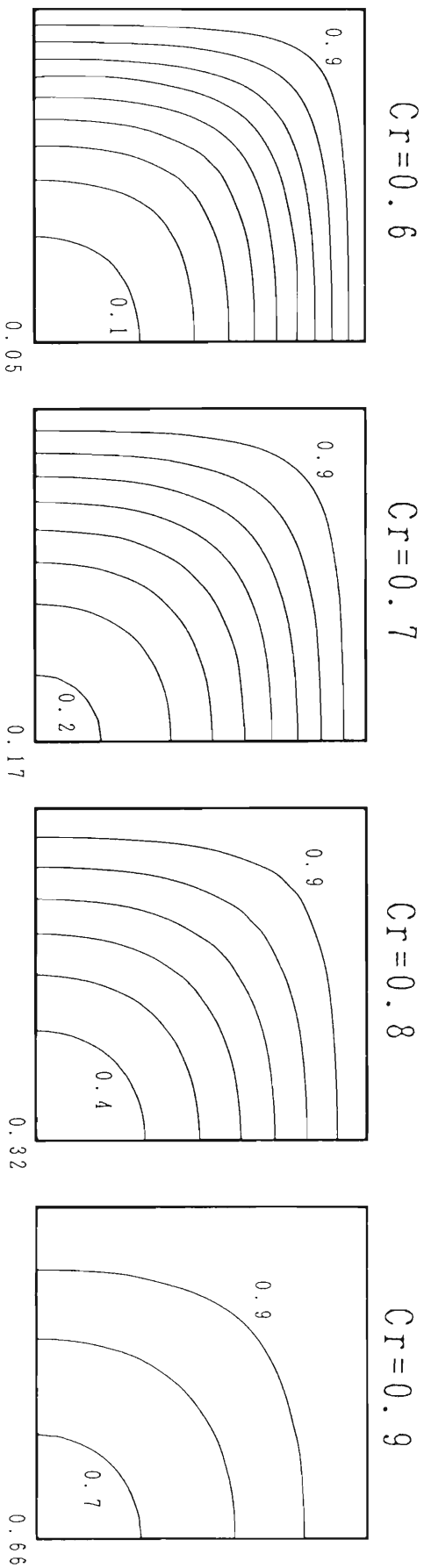
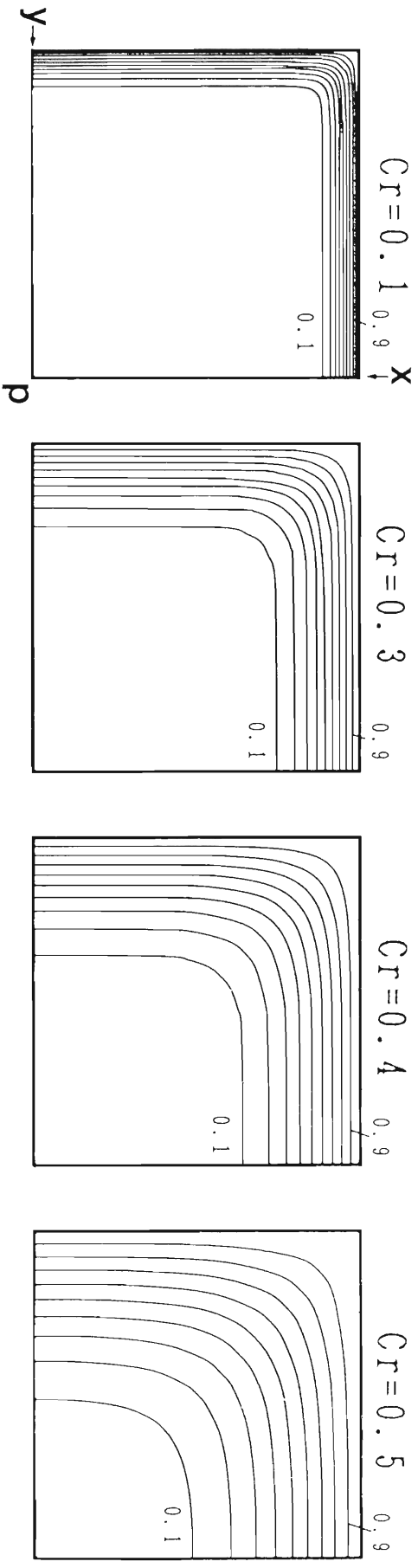


Fig. III-12(b) The contour of the same C_p in the XY-plane.
 Numbers on lines are the values of $C(x,y,0)$ [mol/ml]/boundary concentration [mol/ml].

4-7-2 三次元拡散における拡散係数の調理的意味合い

本実験の結果、三次元拡散における拡散は一次元の拡散に比べ遅く、また、拡散過程終盤では試料内部の濃度勾配が緩くなり物質移動の遅くなることが認められた。これまで報告されている食品中の拡散係数は、ほとんどが一次元拡散の実験系によるものであり、このようにして得られた拡散係数値を用いて実際の調味過程における物質移動を予測する場合と三次元拡散における拡散係数を用いた場合とで、どの程度差が生じるかを検討した。Fig. III-13は、一次元拡散における拡散係数 $D = 1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合 (a) と三次元拡散の実測値に基づいて求めた拡散係数を用いた場合 (b) の $1-C_r$ および t/L^2 の関係である。これより一辺の長さ 1 ~ 5 cm の立方体状試料について C_r が 0.5、0.8 および 0.9 に達するまでの時間を Table III-3 に示した。その結果、三次元拡散を考慮せず一次元拡散の拡散係数を用いると、 C_r が大きいほど、また立方体の大きさが大きい時ほど、予測時間は少なく見積られることが認められた。一辺の長さが 5 cm の試料の場合、平均濃度を 0.9 にする場合、およそ 8.6 時間多く浸漬しなければならないのである。特に充分味をつけようとする時は、拡散過程終盤において見かけの拡散係数が減少する分、より多くの浸漬時間を要することになる。以上の結果より、これまでに得られた一次元拡散における拡散係数値を用いて実際の調味過程を予測するには問題があり、三次元拡散における拡散係数を把握しなければならないと考えられる。味付けを充分に行おうとすると時間がかかるということはこれまでも経験的に知られており、本研究で得られた三次元拡散の特徴は、この経験的な認識を裏づけるものと思われる。

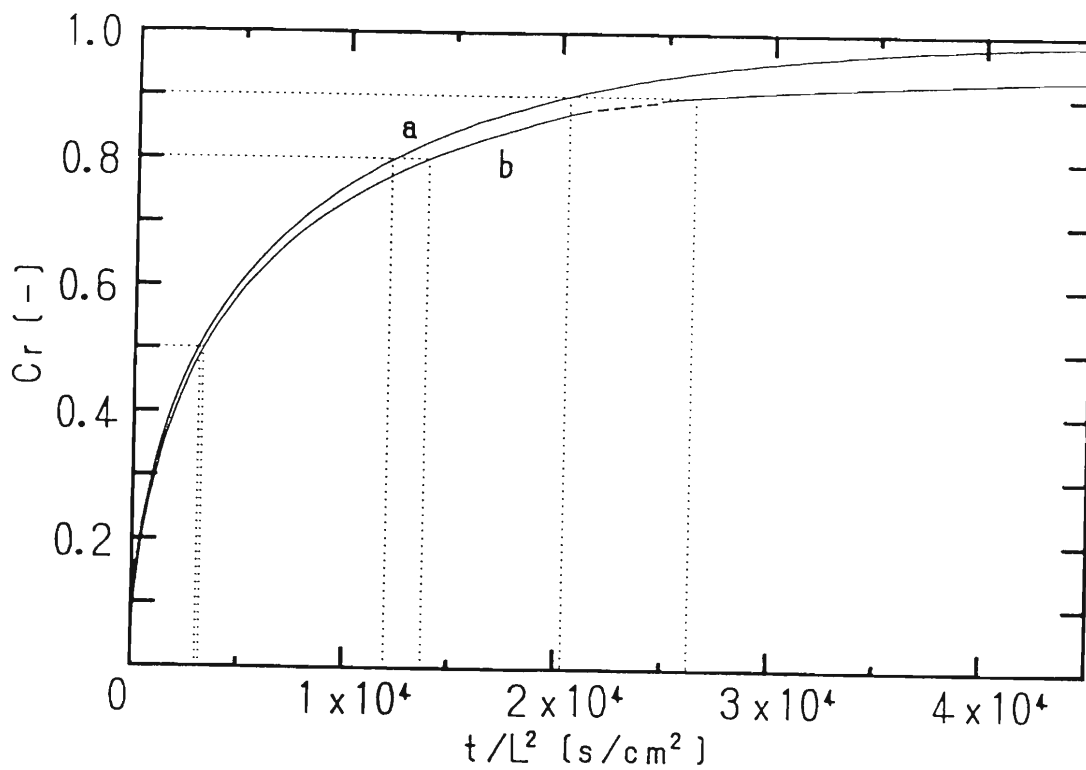


Fig.III-13 Relationship between Cr and t/L^2 , using one- and three-dimensional diffusion coefficient.

Curve **a** is calculate by using one-dimensional diffusion coefficient, $D=1.12 \times 10^{-5}$ cm²/s. Curve **b** is calculated by using three-dimensional diffusion coefficient, that is $D=0.99 \times 10^{-5}$ cm²/s and apparent diffusion coefficient.

Table III-3 Calculated immersion time for Cr reaching
0.5, 0.8 and 0.9

Cr [-]	size of cube [cm]	calculated immersion time		difference
		one-dimensional D	three-dimensional D	
0.5	1	7 min	8 min	1 min
	2	29 min	33 min	4 min
	3	1h 5 min	1h 15 min	10 min
	5	3h 2 min	3h 28 min	26 min
0.8	1	50 min	56 min	6 min
	2	3h 20 min	3h 45 min	25 min
	3	7h 30 min	8h 27 min	57 min
	5	20h 50 min	23h 27 min	2h 37 min
0.9	1	1h 24 min	1h 45 min	21 min
	2	5h 36 min	7h	1h 24 min
	3	12h 36 min	15h 45 min	3h 9 min
	5	35h 4 min	43h 40 min	8h 36 min

5 要約

立方体状に成形した寒天ゲルを用い、三次元の系における食塩の拡散係数の解析を行った。第Ⅱ章で用いた試料と同じ2%寒天ゲルを、一辺の長さ(2L)が1cm~10cmの立方体に成形し、0.1M(C_1)食塩水溶液に0~73時間(t)浸漬した後、立方体状ゲル中の食塩平均濃度($\bar{C}(t)$)を経時的に測定した。直交座標系における拡散方程式の解に $\bar{C}(t)/C_1$ (= C_r)と t/L^2 の実測値を代入して、実測値にベストフィットする拡散係数を算出した。また、拡散過程終盤においては、局所的に拡散係数を算出した。その結果、三次元拡散における拡散係数は $C_r=0.85$ 付近から急激に減少し、しかもいずれの C_r においてもその値は一次元拡散で求めた拡散係数の値より小さく算出されることが本研究で新たに認められた。

第IV章 三次元の系における

拡散係数算出法の各種ゲルへの適用

1 はじめに

三次元拡散における寒天ゲル中の食塩の拡散係数が一次元の系における値に比べ小さく算出されること、および拡散過程終盤においては見かけの拡散係数として算出され、しかも見かけの拡散係数の減少することをこれまでの第IIおよびIII章で見いだした。

本章では三次元拡散におけるこれらの特徴が寒天-食塩以外の場合においても同様に観察できるか否かを検討することを目的とした。試料にはなるべく均一な固体で、調味液浸漬中の変化の見られないものが望ましいと考えた。そこで、ゲルとして成形でき、しかも、食品の成分を変えたときの影響を見ることも考慮して、炭水化物含量の高いコーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲルおよびタンパク質含量の高い卵アルブミンゲル、分離大豆タンパク質ゲルを選んだ。これらの試料は10~25%のゲル濃度で成形できるものであったので、ゲル濃度の違いが拡散係数に及ぼす影響も検討した。また、食塩とは異なる非電解質の調味料としてショ糖を選び、調味料の違いによる影響を検討した。

これらの試料を用いて三次元拡散の特徴を確認した後、本章の最後では、三次元拡散におけるの拡散係数の温度依存性について検討した。

2 試料および実験方法

2-1 試料および浸漬方法

2-1-1 試料

コーンスターチ（関東化学 試薬）、馬鈴薯でんぷん（関東化学 試薬）はそのまま、卵アルブミン（関東化学 試薬）および分離大豆タンパク質（フジプロ-R、フジ製油株式会社）は、試料由来のナトリウムおよび塩素⁸⁷⁻⁸⁹)を除くため、脱イオン水により4℃にて7日間透析後、凍結乾燥処理をして試料とした。各試料の成分組成をTableIV-1（測定は全て常法によった⁹⁰）に示した。

コーンスターチおよび馬鈴薯でんぷんは僅かに灰分を含むものの、99%以上が炭水化物であった。卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質試料のタンパク質含量はそれぞれ93.2%および90.4%であった。また両試料とも灰分を0.9%含んでおり、そのうちの食塩含量は卵アルブミンが 1.2×10^{-6} mol/g、分離大豆タンパク質が 2×10^{-7} mol/gであった。

2-1-2 試料調製方法

コーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲル、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲルの調製方法をFig. IV-1～3にそれぞれ示した。各ゲルとも気泡を含まないように調製するため、あらかじめ沸騰後冷却した脱イオン水を用いた。予備実験の結果、ゲル形成が可能で、しかも気泡が少ないゲルの調製可能な濃度範囲はコーンスターチゲルおよび馬鈴薯でんぷんゲルが10～25%、卵アルブミンゲルが10～50%、分離大豆タンパク質ゲルが15%であった。ただし、卵アルブミンの高濃度ゲルは非常に硬く、試料成形あるいは浸漬処理後のホモジナイズが困難であったため、実験ではゲル濃度17.5%までのものを用いた。一次元の拡散用試料はII-3-1に準じてステンレス製の円柱状容器に成形し、また三次元の拡散用試料はIII-3-1に準じて浸漬直前に一辺の長さ1～5cmの立方体に成形した。これらのゲルを浸漬する調味液として、

TableIV-1 Proximate analysis of samples

	potato starch	corn starch (%)*	egg** albumin	soy protein** isolate
Carbohydrate	99.6	99.8	5.3	7.9
protein	-	-	93.2	90.4
lipid	-	-	0.6	0.5
ash	0.4	0.2	0.9	0.9
fiber	-	-	-	0.3

* Percent of dry weight
 ** After dialysis

Potato starch
Corn starch

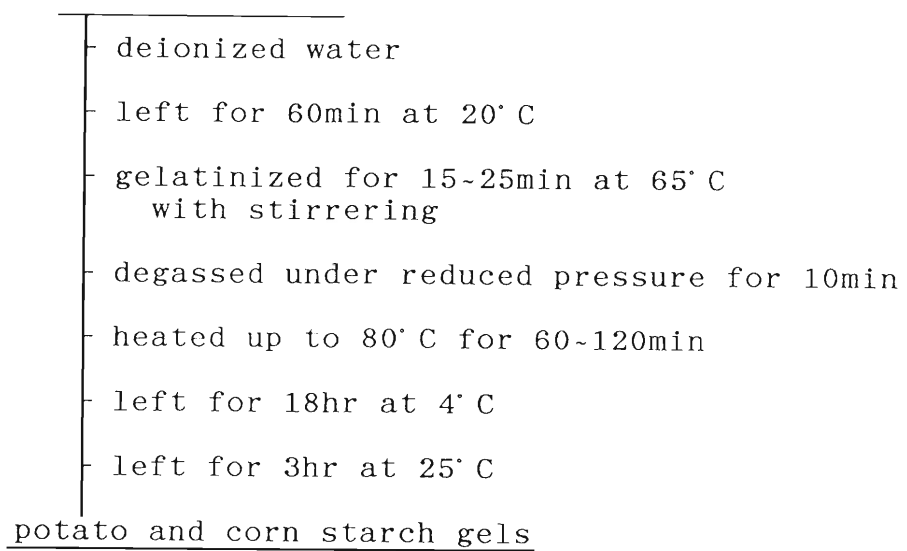


Fig.IV-1 Preparation of potato and corn starch gel

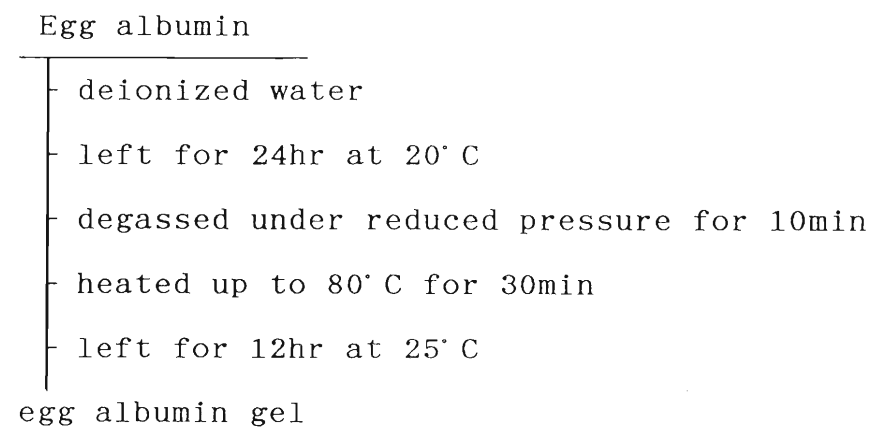


Fig.IV-2 Preparation of egg albumin gel

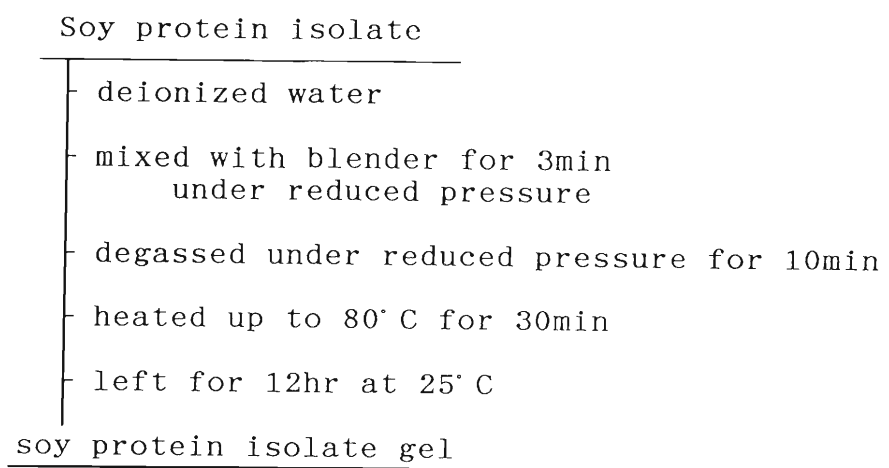


Fig.IV-3 Preparation of soy protein isolate gel

0.1M食塩水溶液を調製した。なお、コーンスターチゲルは立方体状に成形して食塩水溶液に浸漬中、崩れたり、削れたりするので、三次元拡散における実験は省略した。また、分離大豆タンパク質ゲルを半無限固体に成形して食塩水溶液に浸漬後、試料中心部から円柱状試料をくり抜いて採取することが不可能であったため、一次元の拡散における実験は省略した。各ゲルのゲル濃度および行った拡散実験の次元をTableIV-2に示した。

ショ糖の拡散を検討する実験として、II-3-1およびIII-3-1と同様に寒天ゲルを2%の濃度（g/g）に調製した。

2-1-3 浸漬方法

(1) 25℃における実験

半無限固体の試料はII-3-1、また立方体状試料はIII-3-1と同様に浸漬した。

寒天ゲルをショ糖水溶液に浸漬する実験では、ショ糖水溶液濃度は0.1Mとした。半無限固体試料では0~48時間、立方体状試料では、0~18時間それぞれII-3-1およびIII-3-1に準じて浸漬した。

なお、糊化でんぷんは調製後、老化することが知られているが⁹¹⁾、本実験の試料はゲルを糊化した後、4℃に放置してから33時間以内に浸漬が終了するようにした。

(2) 4、50、70および100℃における実験

一辺の長さが1~2cmの大きさの立方体に成形した17.5%卵アルブミンゲルを、4、50、70および100℃の脱イオン水に浸漬し、内部温度が所定温度に到達した後（4℃においては1cm角が20分、3cm角が1時間、その他の温度ではいずれ

TableIV-2 Dimension for experiment of each gel

dimension	potato starch		gel concentration(%)			corn starch		egg albumin		soy protein isolate	
			10	20	30	10	20	30	10	20	15
	10	20	30	10	20	30	10	20	15		
1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	-
3	-	-	-	*	*	*	*	*	*	*	*

も1cm角が約4分、3cm角が約12分で所定温度になった。) 、還流冷却管をつけた三角フラスコ(Fig. IV-4) (所定温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) にゲルを0~6時間浸漬した。

2-2 ゲル中の調味料濃度測定方法

コーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲル、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲル中の食塩および水分含量は、いずれもII-3-2およびIII-3-2に準じて測定した。なお、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲルについては、試料ゲルをホモジナイズする際に10%リンモリブデン酸-硫酸水溶液⁹²⁾を添加して、除蛋白の操作を追加した。

寒天ゲル中のショ糖含量は、Fig. IV-5に示す手順で、フェノール硫酸法⁹³⁾により測定した。寒天ゲル中の水分含量はII-3-2およびIII-3-2と同様に測定した。

2-3 拡散係数算出方法

2-3-1 一次元の拡散

一次元の拡散における各調味料の拡散係数算出方法は、いずれのゲルにおいてもII-3-3と同様に行った。

2-3-2 三次元の拡散

三次元拡散における各ゲル中の調味料の拡散係数は、拡散過程終盤のデータを除いた実測値にベストフィットする値を算出した。また、拡散過程終盤の見かけの拡散係数は、 $1-Cr$ および t/L^2 の実測値についての近似曲線を求め、第三章で示した線図(Fig. III-11)に近似値を代入して算出した。

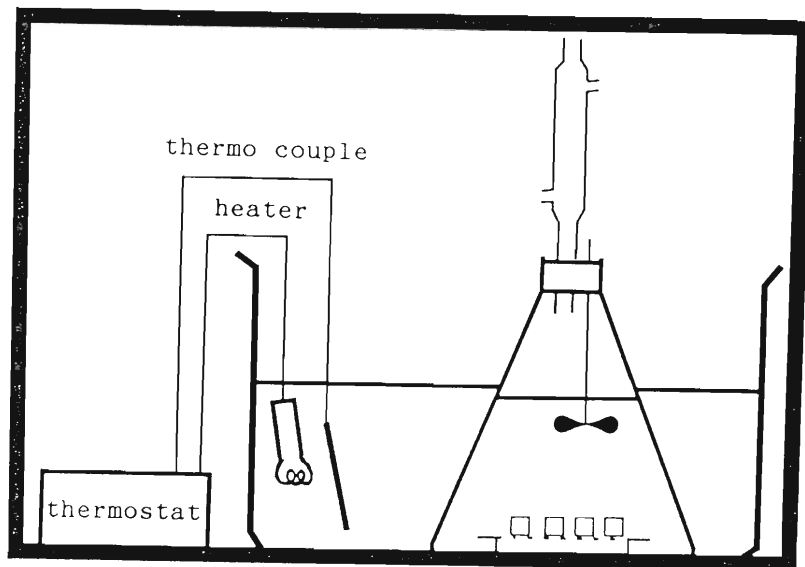


Fig.IV-4 Method for soaking of cubical gels at various temperature.

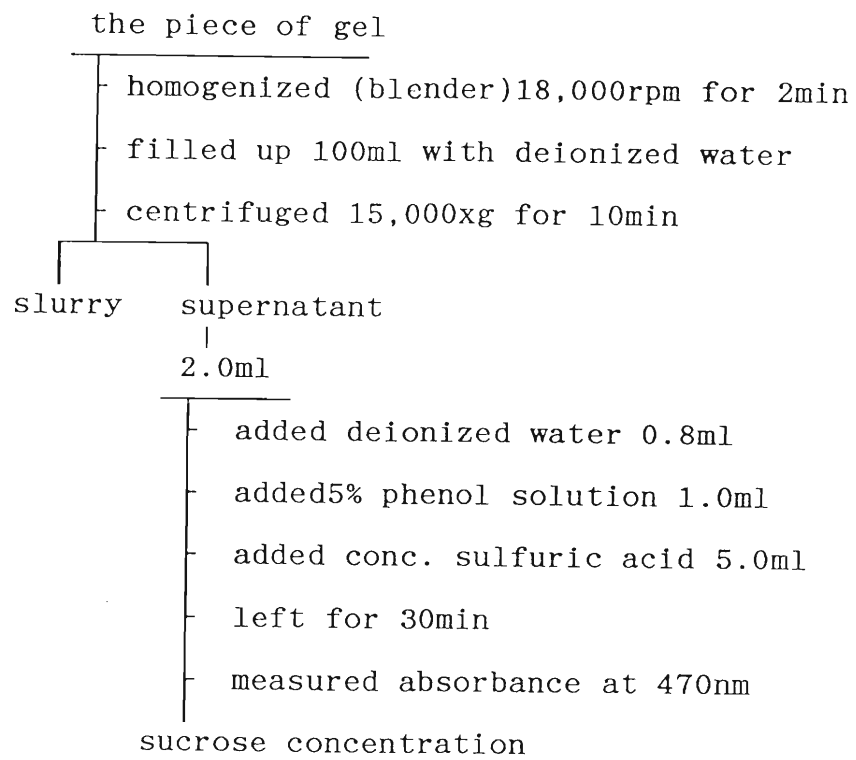


Fig.IV-5 Measurement for the concentration of sucrose in the gel

2-4 走査型電子顕微鏡観察⁹⁴⁾

2-1-2と同様に調製したコーンスターチゲルおよび馬鈴薯でんぷんゲルを5mm×5mm×5mmに切断し、グルタルアルデヒドおよびオスミウム酸による二重固定を行い、臨界点乾燥装置(HITACHI HCP-2)を用いて乾燥した。乾燥した試料は、マイクローム替え刃で切断後、イオン Sputter(日本電子、JCPD-3)で金を蒸着し、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子、JSM-T20)により、ゲルマトリックスの観察を行った。

3 結果および考察

3-1 炭水化物およびタンパク質系ゲル中の食塩の拡散

3-1-1 半無限固体状ゲルにおける一次元の拡散

(1) 半無限固体状ゲル中の水分含量変化

半無限固体中の浸漬前後の水分含量変化をTable IV-3～5に示した。コーンスターチゲルおよび馬鈴薯でんぷんゲルでは、浸漬にともない僅かに水分含量は増加した。これはでんぷんゲルが吸水膨潤したためと考えられる。その程度は最高でも1.5%と僅かであった。卵アルブミンゲルでの変化はほとんど認められなかった。

(2) 半無限固体状ゲル中の食塩の拡散係数

コーンスターチゲル、馬鈴薯でんぷんゲルおよび卵アルブミンゲル中の食塩の一次元拡散における拡散係数をFig. IV-6に示した。ゲル中を拡散する物質はゲルマトリックスを迂回しながら移動していくので、この時の拡散係数は、ゲルマトリックスの影響の無い水中での拡散係数(自己拡散係数)よ

TableIV-3 Relative water content of semi-infinite corn starch gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

gel concentration[%]	distance from the surface [cm]	soaking time [hr.]				
		1	3	6	9	12
10%	0.25	100.02	100.02	100.35	100.35	100.50
	0.75	100.00	100.00	100.10	100.30	100.25
	1.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.05
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
20%	0.25	100.25	100.15	100.85	100.73	101.10
	0.75	100.01	100.05	100.55	100.45	100.45
	1.25	100.00	100.00	100.25	100.25	100.25
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
30%	0.25	100.25	100.75	100.85	101.50	101.50
	0.75	100.00	100.45	100.60	100.85	101.20
	1.25	100.00	100.00	100.25	100.50	100.55
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.25
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

TableIV-4 Relative water content of semi-infinite potato starch gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

gel concent- ration[%]	distance from the surface [cm]	soaking time [hr.]				
		1	3	6	9	12
10%	0.25	100.00	100.00	100.17	100.35	100.30
	0.75	100.00	100.00	100.00	100.10	100.23
	1.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
20%	0.25	100.03	100.01	100.45	100.45	101.85
	0.75	100.00	100.00	100.22	100.20	100.35
	1.25	100.00	100.00	100.00	100.04	100.05
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
30%	0.25	100.23	100.21	100.63	101.08	101.36
	0.75	100.00	100.00	100.40	100.55	100.65
	1.25	100.00	100.00	100.03	100.25	100.22
	1.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.06
	2.25	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	2.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

TableIV-5 Relative water content of semi-infinite egg albumin gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

gel concent- ration[%]	distance from the surface [cm]	soaking time [hr.]				
		1	3	6	9	12
10	0.25	100.0	100.0	100.0	100.1	100.0
	0.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	2.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	2.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20	0.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	0.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	2.25	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	2.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

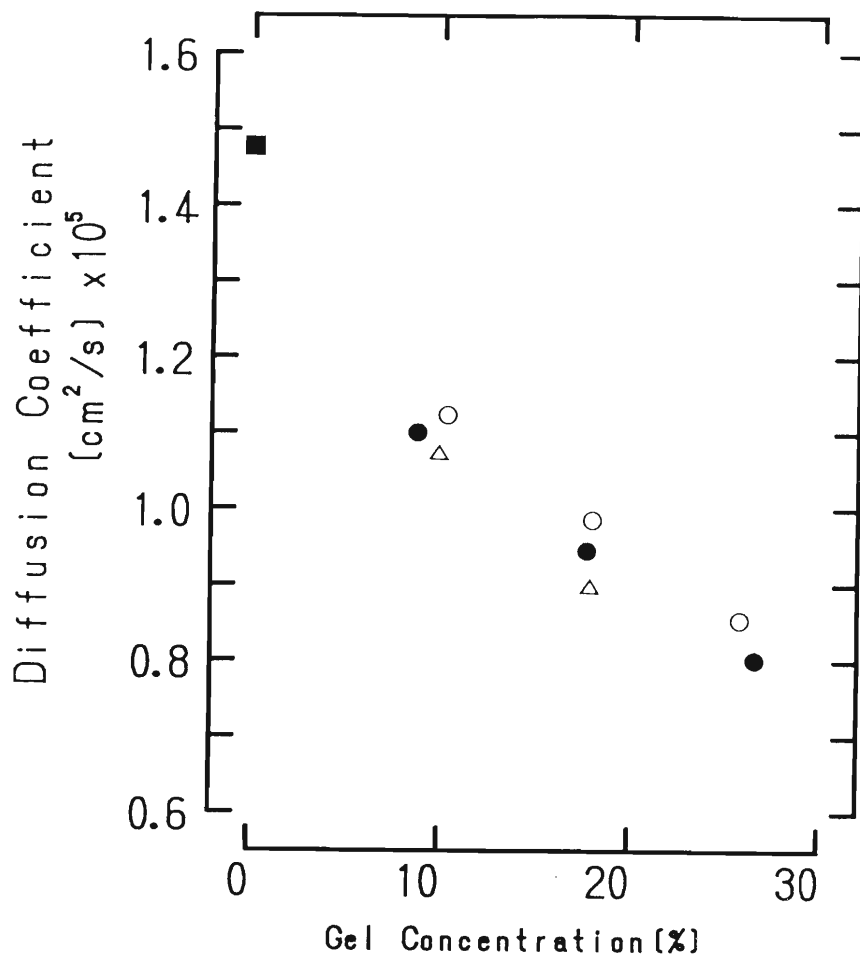


Fig.IV-6 Effective diffusion coefficient of sodium chloride in various gels obtained by one-dimensional diffusion.

■ self diffusion coefficient in 0.1M sodium chloride solution,
 ○ corn starch gel, ● potato starch gel, △ egg albumin

り小さくなる。ゲル中の食塩拡散係数はいずれのゲルにおいても同濃度水溶液中の食塩の自己拡散係数より小さな値であった。また、ゲル中の拡散係数はいずれのゲルにおいても、ゲル濃度上昇に伴い減少する傾向にあった。しかしながら、ゲル濃度と拡散係数の値から外挿によって求めたゲル濃度ゼロの値は、水溶液中の食塩自己拡散係数値より小さく、C.Geankoplis⁹⁵⁾の報告と同様であった。

ゲルの種類による影響を見ると、同じ炭水化物系のゲルである馬鈴薯でんぷんとコーンスターチゲルでは、各ゲル濃度における食塩拡散係数の値は、いずれの濃度においても馬鈴薯でんぷんゲルのほうがコーンスターチゲルに比べわずかに小さかった。また、卵アルブミンゲル中の食塩拡散係数は、炭水化物系のゲルに比べやや小さい傾向にあった。タンパク質ゲルが電解質であることから、ナトリウムおよび塩素イオンの吸着が影響している可能性が考えられる。松崎⁹⁶⁾らは、でんぷん含量の高い小麦でんぷんゲルとタンパク質含量の高い乾燥卵白ゲルでは小麦でんぷんゲルの方が吸塩量は大きいことを報告しているが、同濃度のコーンスターチゲルおよび馬鈴薯でんぷんゲルへの吸塩量には差が無かったと報告している。

(3) 拡散係数への影響因子の検討

前節において、拡散係数の値はゲルの種類により僅かではあるが異なることを認めた。そこで、拡散係数に影響すると考えられる吸着の有無、結合水の量およびマトリックスの状態について検討した。

1) 吸着現象の影響

拡散物質の拡散媒への吸着はその物質の拡散係数を減少させる要因の一つであるといわれている⁹⁷⁾。D.Richman & H.C.Thomas⁹⁸⁾は、0.1Mにおける食

塩の拡散係数が、イオン交換樹脂中では $D = 4.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (30°C) と、自己拡散係数 ($1.483 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) に比べて著しく小さいことを報告し、吸着が影響したことを示唆している。

でんぷんには微量の無機灰分が含まれるが、その中のリン酸塩は水中では陽イオン交換能を示し、でんぷんの中でも馬鈴薯でんぷんは特にリン酸含量の高いことが知られている⁹⁹⁾。食塩水溶液に浸漬した後、馬鈴薯でんぷんゲルおよびコーンスターチゲル中のクロールイオン濃度およびナトリウムイオン濃度を測定したところ、クロールイオン濃度に対するナトリウムイオン濃度の割合はコーンスターチでんぷんでは98.5%であるのに対し、馬鈴薯でんぷんでは95.4%と低く、ナトリウムイオンの吸着していることが示唆された。このことより、馬鈴薯でんぷんゲルでの拡散係数がコーンスターチゲルでのそれより低い原因の一つにナトリウムイオンの吸着が起因していると考えられる。

2) 結合水の影響

T. J. Geurts and P. Walstra²⁹⁾ はゴーダチーズ中の結合水が全水分含量の約10%占め、これが他のチーズに比べて食塩の拡散を遅らせる要因の一つになっていることを挙げている。しかし結合水量と拡散係数の低下に関する量的考察は行われていない。

一方、肥後ら¹⁰⁰⁾ はパルスNMR法により測定した70%の馬鈴薯およびコーンスターチゲルの結合水量が、試料乾物1g当りそれぞれ0.08g、および0.14gであったと報告している。しかし、Fig. IV-6 に示したように馬鈴薯でんぷんにおける食塩の拡散係数はコーンスターチゲルでの値より小さかった。以上より、本実験においては、両でんぷんゲル中の拡散係数の差が結合水に依るも

のではないことが示唆された。

3) でんぷんゲルの組織構造

固体中で物質が拡散して移動する時、迂回する固形マトリックスの状態、すなわち、固体の細孔状態も拡散係数に影響することが知られている¹⁰¹⁾。

17.3%馬鈴薯およびコーンスターチゲルを走査型電子顕微鏡で観察した結果 (Fig. IV-7)、両ゲルともに10 μ m前後の細孔の存在することが認められた。今後さらに小さな細孔も含めて検討を加えたいと考えている。

3-1-2 立方体状ゲルにおける三次元の拡散

(1) 立方体状ゲル中の水分含量変化

立方体状各ゲル中の浸漬前後の水分含量変化をTable IV-6に示した。いずれの場合も浸漬によりやや水分含量は増加し、ゲルが若干吸水膨潤したことが認められたが、その程度は僅かであった。

(2) 三次元拡散における各種立方体状ゲル中の食塩の拡散係数

1) 三次元拡散における拡散係数算出の手順

ゲル中の食塩平均濃度の経時変化の代表として、17.3%コーンスターチゲルの結果をFig. IV-8に示した。寒天ゲル同様、大きな立方体状ゲルほど C_r が平衡にいたる時間が長くなっている。次に、浸漬外液濃度に対する試料中の食塩平均濃度の割合 C_r 、浸漬時間 t 、立方体の一辺の1/2の長さ L の実測値について、 $1-C_r$ と t/L^2 の関係をドットでFig. IV-9に示した。寒天ゲル同様立方体の大きさによらず、 $1-C_r$ が t/L^2 の関数になっていることが認められた。

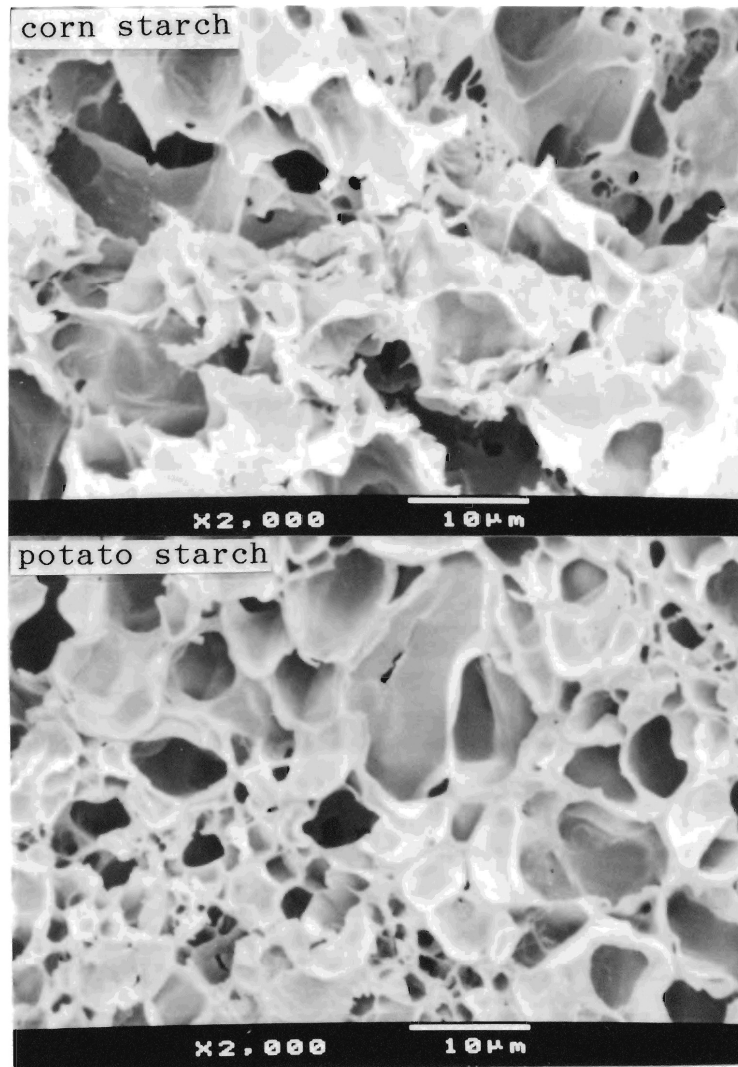


Fig.IV-7 Scanning electron micrographs of corn and potato starch gels

Table IV-6 Relative water content of cubical various gel after soaking in 0.1M sodium chloride solution.

Gel concentration[%]	Gel size of cube [cm]	soaking time [min]													
		1	5	10	20	30	45	60	180	360	540	1080	1440		
corn	10	1	-	100.1	100.0	100.1	100.3	-	100.2	100.5	-	-	-	-	-
		3	-	-	-	-	-	100.1	100.1	100.2	100.4	-	-	-	-
		5	100.0	100.0	100.2	100.3	100.5	100.5	100.5	101.3	-	100.2	100.4	-	100.4
egg albumin	10	1	100.0	101.3	101.4	102.2	101.7	102.6	102.9	103.8	-	102.1	-	-	-
		3	-	-	-	-	-	100.1	101.3	101.3	102.1	-	-	-	-
		5	100.0	100.0	100.2	100.2	100.2	100.4	100.2	100.4	100.4	100.3	-	-	-
SPI*	15	1	101.2	101.8	101.2	101.8	101.8	101.8	101.8	101.9	-	-	-	-	-
		3	-	100.0	100.1	100.7	100.7	100.8	101.1	101.3	101.3	101.3	-	-	-
		5	-	-	-	-	-	100.0	100.0	100.0	100.3	-	-	-	-

* values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100
 *soy protein isolate

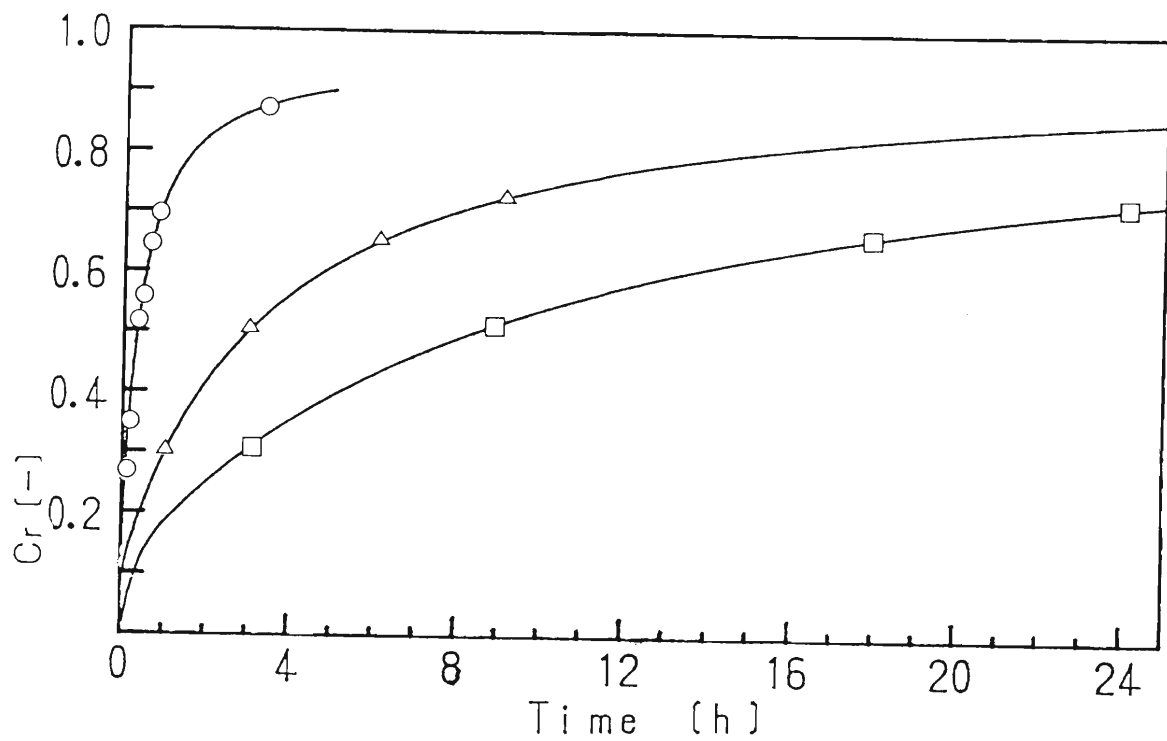


Fig.IV-8 Changes in the C_r of 17.3% corn starch gel cubes after soaking in a 0.1M sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the size of cubes:
 ○ 1cm, △ 3cm, □ 5cm

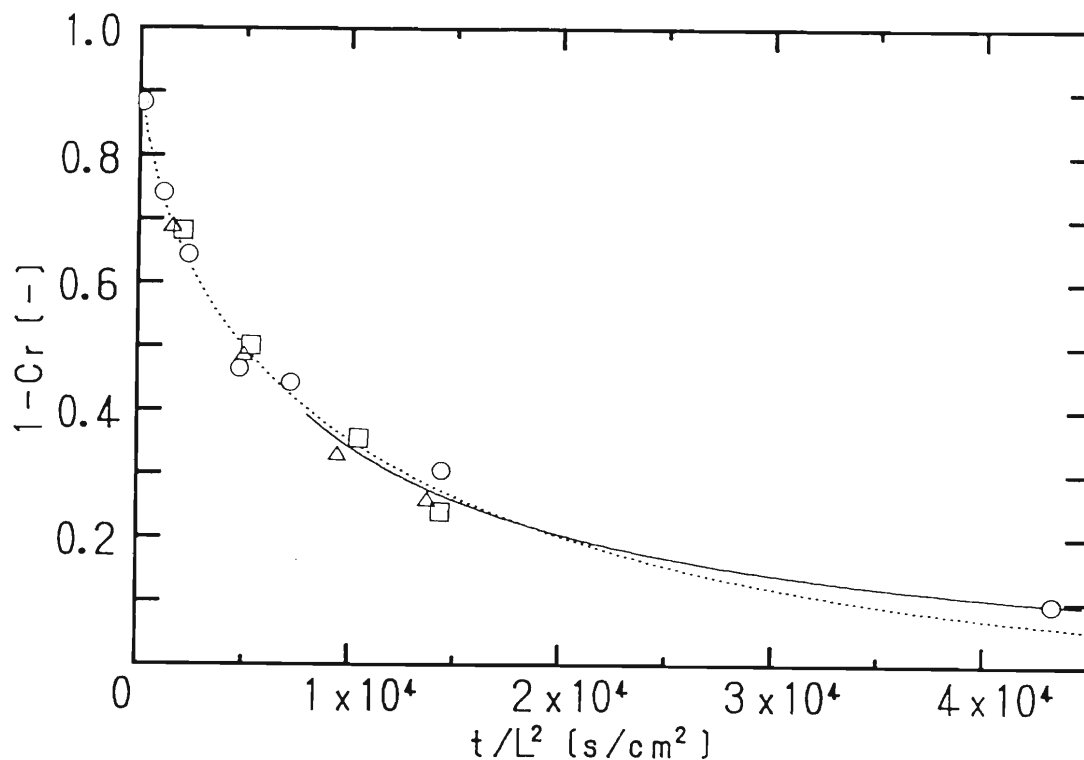


Fig.IV-9 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 .

Symbols in the figure represent the size of cubes: \circ 1cm, \triangle 3cm, \square 5cm. Dashed line represents calculated value using $D=0.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ which was derived from best-fitting of all data except final stage of diffusion. Solid line represents approximate value for final stage of diffusion. Approximate equation is

$$1 - C_r = 1 - \left\{ \frac{b}{c \cdot (t/L^2) + a} + b \right\}$$

$$a = 1.129 \quad b = 1.027 \quad c = 1.640 \times 10^{-4}$$

全実測値を満足するような計算値を与える拡散係数をベストフィット法により算出した結果、 $D = 0.66 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であったが、Ⅲ章で示した寒天ゲル同様、拡散過程終盤での実測値には計算値との間にズレがみられた。そこで、Fig. IV-9 で示したような不連続な実測値を用いる場合における拡散過程終盤の見かけの拡散係数算出方法を検討した。まず、拡散過程終盤のデータを除いた実測値を満足するような計算値を与える拡散係数をベストフィットにより求めた。得られた拡散係数 $0.67 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ を用いた計算値をFig. IV-9 に点線で示した。次に、拡散過程終盤の実測値について双曲線（IV-1）により近似した結果を実線で示した。

$$1-C_r = 1 - \left\{ \frac{b}{c \cdot (t/L^2) + a} + b \right\} \quad (\text{IV} - 1)$$

実測値は不連続なものであるが、このように近似式を得ることによりゲルの $1-C_r$ と t/L^2 の関係を連続的に把握することが可能となった。

ここで10～25.5%コーンスターチゲル、10～17.5%卵アルブミンゲルおよび15%分離大豆タンパク質ゲルの実測値について、ベストフィットにより求めた拡散係数を用いた計算値と双曲線による近似値を合成した結果をIV-10～12に示した。尚、15%分離大豆タンパク質ゲルは浸漬中に膨潤して溶解が著しくなるので、 $C_r=0.7$ 付近以降での測定は行わなかった。そこで、全実測値についてベストフィットして求めた拡散係数による計算値のみを示した（Fig. IV-12）。濃度が異なるゲルでは、 t/L^2 に対する C_r の変化の程度はゲル濃度の大きい方がゆっくりであった。

見かけの拡散係数は、このようにして得られた各ゲルの $1-C_r$ 近似値を第Ⅲ章で求めた線図（Fig. III-11）に代入して $D \cdot t/L^2$ の値を読み取り、その

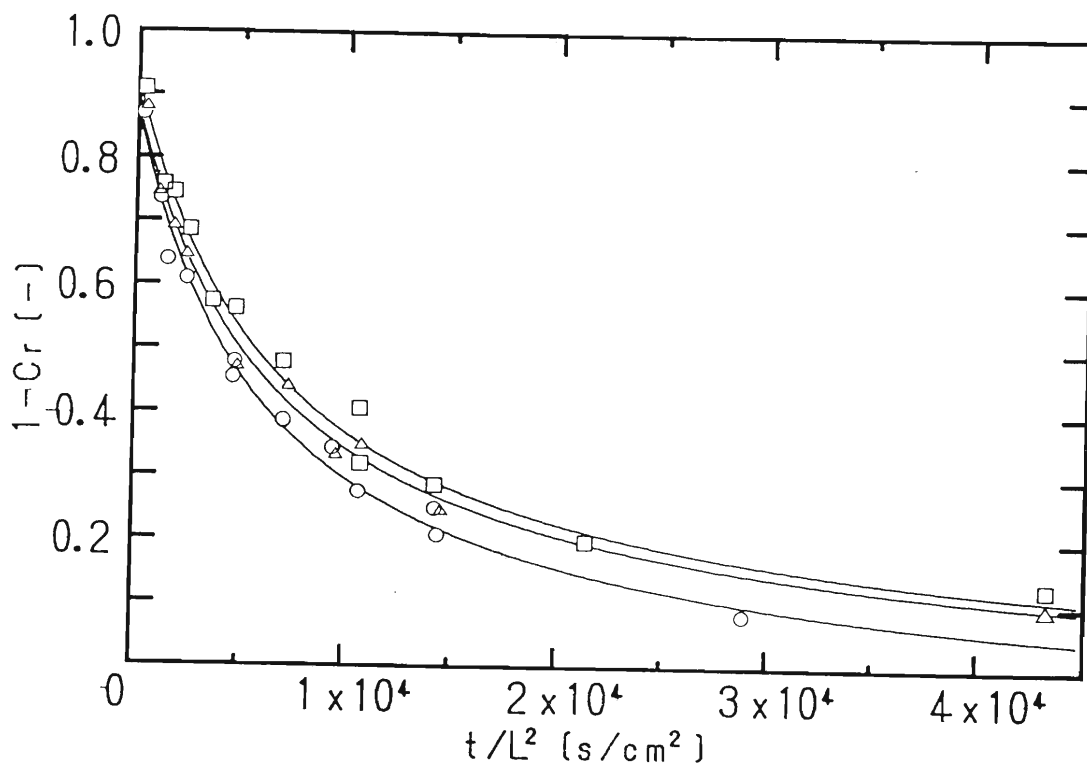


Fig.IV-10 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of sodium chloride in corn starch gels.

Symbols in the figure represent the concentration of gels: \circ 9.9%, \triangle 17.3%, \square 25.5%. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1). Diffusion coefficients are $0.84, 0.67$ and $0.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively.

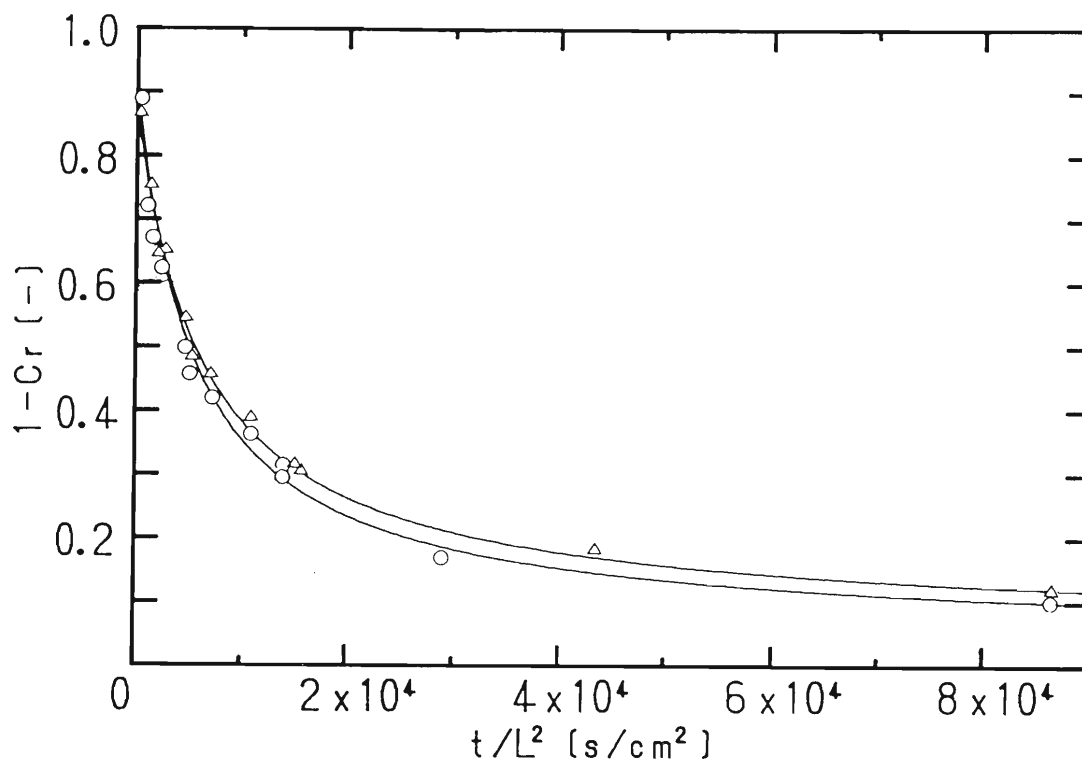


Fig.IV-11 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of sodium chloride in egg albumin gels.

Symbols in the figure represent the concentration of gels: \circ 9.9%, \triangle 17.5%. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1). Diffusion coefficients are 0.79 and $0.61 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, respectively.

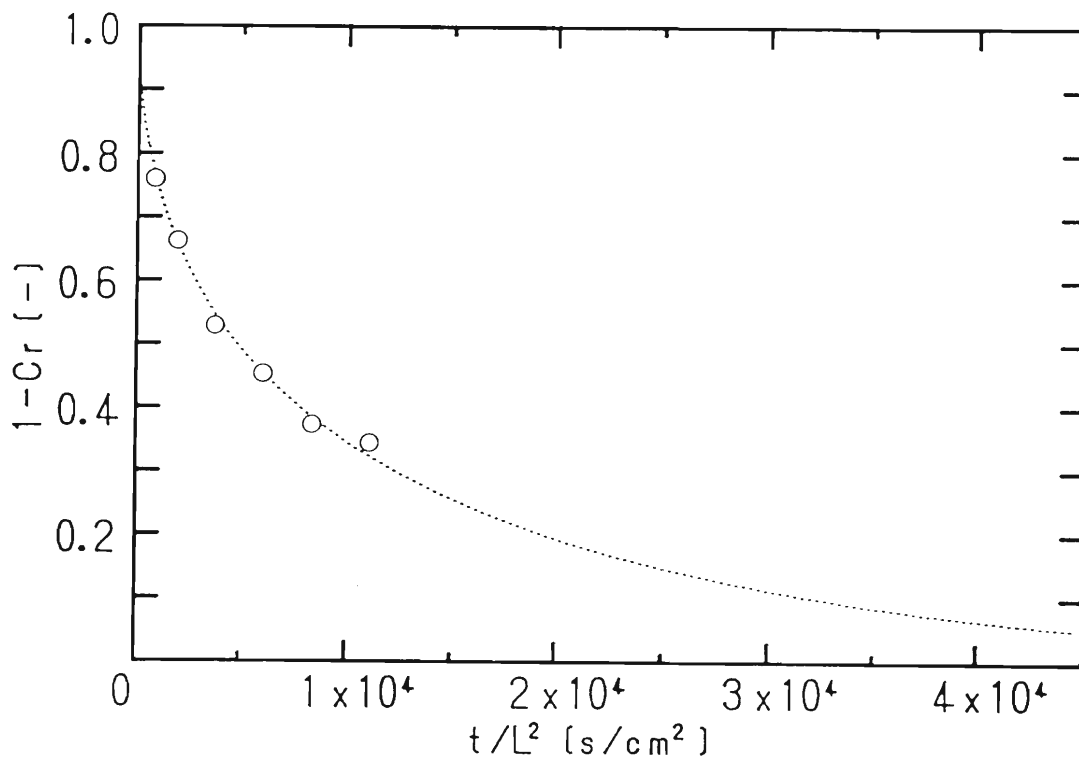


Fig.IV-12 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of sodium chloride in 15% soy protein isolate gels.

Line represents calculated value using $D=0.70 \times 10^{-5}$ cm²/s which is derived from best-fitting of all data. Since soy protein isolate gel are swollen well during soaking, experiments are broken off before C_r becoming equilibrium.

値を近似値 t/L^2 で除すことにより未知数 D を算出するという方法で求めた。

2) 各ゲルにおける三次元の拡散における拡散係数

以上のようにして得たコーンスターチゲルおよび卵アルブミンゲル中の三次元拡散における拡散係数および見かけの拡散係数を、Fig. IV-13 および -14 に示した。いずれのゲルにおいてもゲル濃度が高いほど拡散係数は小さかった。また、若干の相違は認められるものの、拡散過程終盤における見かけの拡散係数は、第Ⅲ章の寒天-食塩の系で示した場合と同様、 C_r が平衡に近づくと減少した。すなわち、三次元の拡散過程終盤において見かけの拡散係数が減少する特徴は、寒天-食塩の系に特有なものではなく、他のゲル状試料中の三次元拡散においても観察される特徴であると考えられる。

ベストフィットにより求めた各ゲルにおける三次元および一次元拡散における拡散係数の関係を見ると (Fig. IV-15)、いずれのゲルにおいても三次元拡散における拡散係数は一次元に比べ小さくその程度はおよそ70%であった。そしてゲルの種類による拡散係数の差は、一次元および三次元ともに同じ傾向であった。

3-2 寒天ゲル中のショ糖の拡散

3-2-1 寒天ゲル中の水分含量変化

半無限固体状寒天ゲルおよび立方体状寒天ゲルを0.1Mショ糖水溶液に浸漬したときのゲル中の浸漬前後の水分含量変化をそれぞれTable IV-7 および -8 に示した。いずれの場合も浸漬により水分含量は減少したが、その程度は僅かであった。

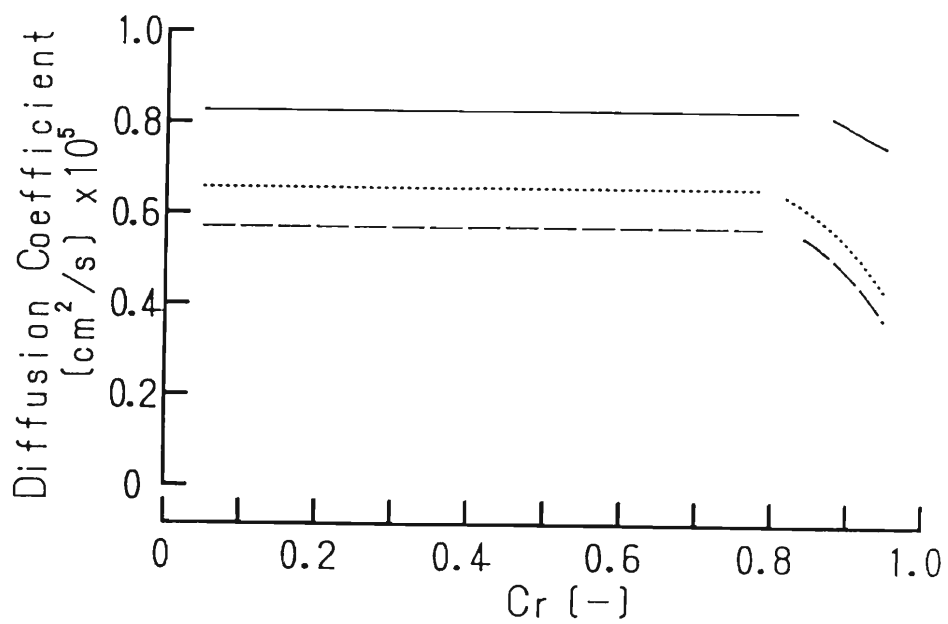


Fig.IV-13 Diffusion coefficients of sodium chloride in corn starch gels.

Lines in the figure represent the concentration of gels: —9.9%,17.3%, ---25.5%.

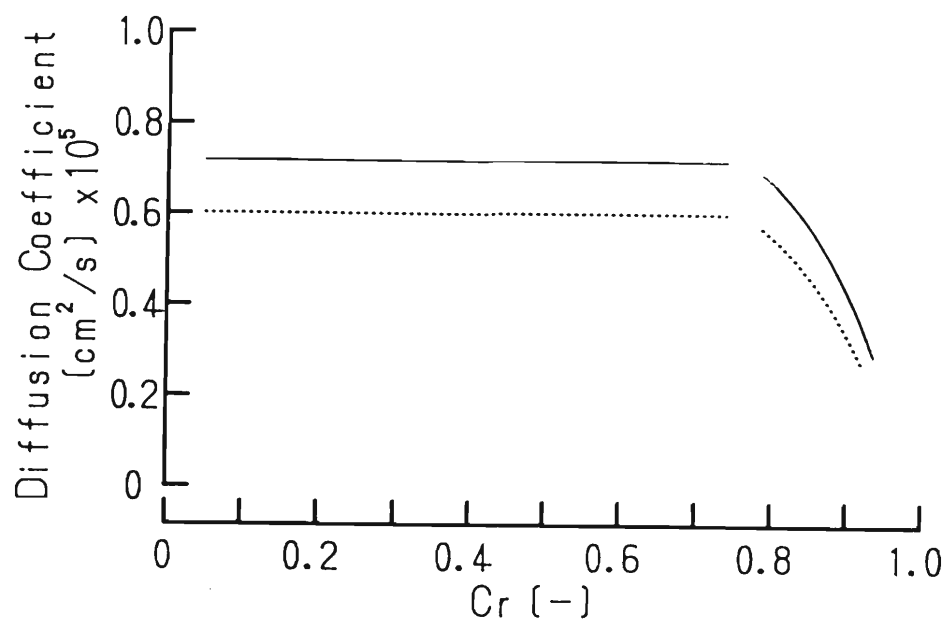


Fig.IV-14 Diffusion coefficients of sodium chloride in egg albumin gels.

Lines in the figure represent the concentration of gels: —9.9%,17.5%.

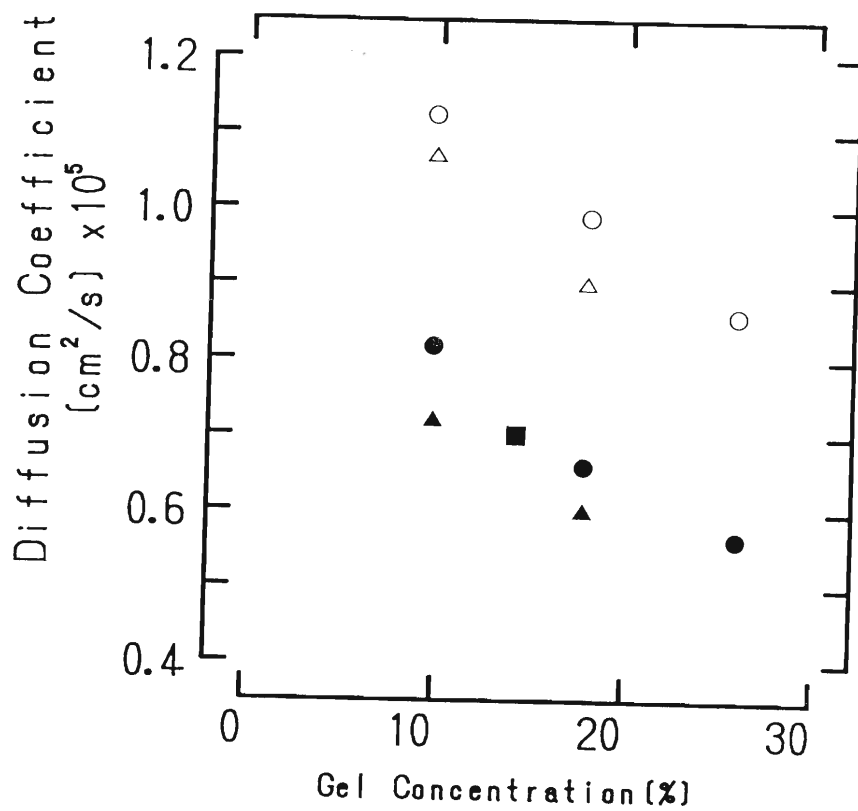


Fig.IV-15 Comparison between diffusion coefficients of sodium chloride in various gels obtained in one- and three-dimensional diffusion.

	one	three
corn starch	○	●
egg albumin	△	▲
soy protein	—	■

TableIV-7 Relative water content of semi-infinite agar gel after soaking in 0.1M sucrose solution.

distance from the surface [cm]	soaking time [hr.]				
	3	6	18	24	48
0.25	98.4	98.1	97.8	97.6	97.3
0.75	100.0	100.0	99.0	98.8	98.2
1.25	100.0	100.0	99.7	99.6	99.0
1.75	100.0	100.0	100.0	100.0	99.4
2.25	100.0	100.0	100.0	100.0	99.8
2.75	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

values[%] were calculated as (water content after soaking/
water content before soaking)x100

TableIV-8 Relative water content of cubical agar gel after soaking in 0.1M sucrose solution.

size of cube [cm]	soaking time [min]										
	1	5	10	15	20	30	60	180	360	1080	2400
1	99.8	99.5	99.2	98.9	-	98.5	98.0	97.1	96.8	-	-
3	-	-	-	-	99.1	-	-	-	97.7	96.8	96.3

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

3-2-2 寒天ゲル中のショ糖の拡散係数

半無限固体状寒天ゲルを用いた一次元拡散におけるショ糖の拡散係数は $D = 0.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。三次元拡散についての実測値の結果および算出した拡散係数をそれぞれ Fig. IV-16 および-17 に示した。三次元拡散における見かけの拡散係数は他のゲル同様 C_r が平衡になるにしたがって減少した。また、ベストフィットにより求めた拡散係数 $D = 0.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ は一次元の値のおよそ70%に相当した。以上の結果より、三次元の拡散における特徴は食塩の拡散に特有なものではなく、ショ糖についても当てはまることが認められた。

3-3 ゲル中での三次元拡散における拡散係数の特徴

本章は、第Ⅲ章で明らかにした立方体状試料中の拡散現象の特徴が、異なるゲルおよび、異なる調味料においても同様に観察されるか否かを検討したものである。その結果、用いたゲル（馬鈴薯でんぷんゲル、コーンスターチゲル、卵アルブミンゲルおよび分離大豆タンパク質ゲル）においては、いずれの場合も、また食塩のみでなくショ糖においても、Ⅲ章の寒天ゲルを食塩水溶液に浸漬した場合と同様 ① 三次元拡散の拡散係数は一次元の系における拡散係数より小さく算出されること、および② 拡散過程終盤においては物質の移動が遅くなり、見かけの拡散係数の減少することが認められた。しかしながら、一次元拡散における拡散係数との差には試料により若干の相違が認められた。すなわち、三次元拡散における拡散係数は一次元拡散の値に対し68~88%であった。今後データの種類を増やし、この減少程度に試料の性質による傾向があるのかを検討する予定である。

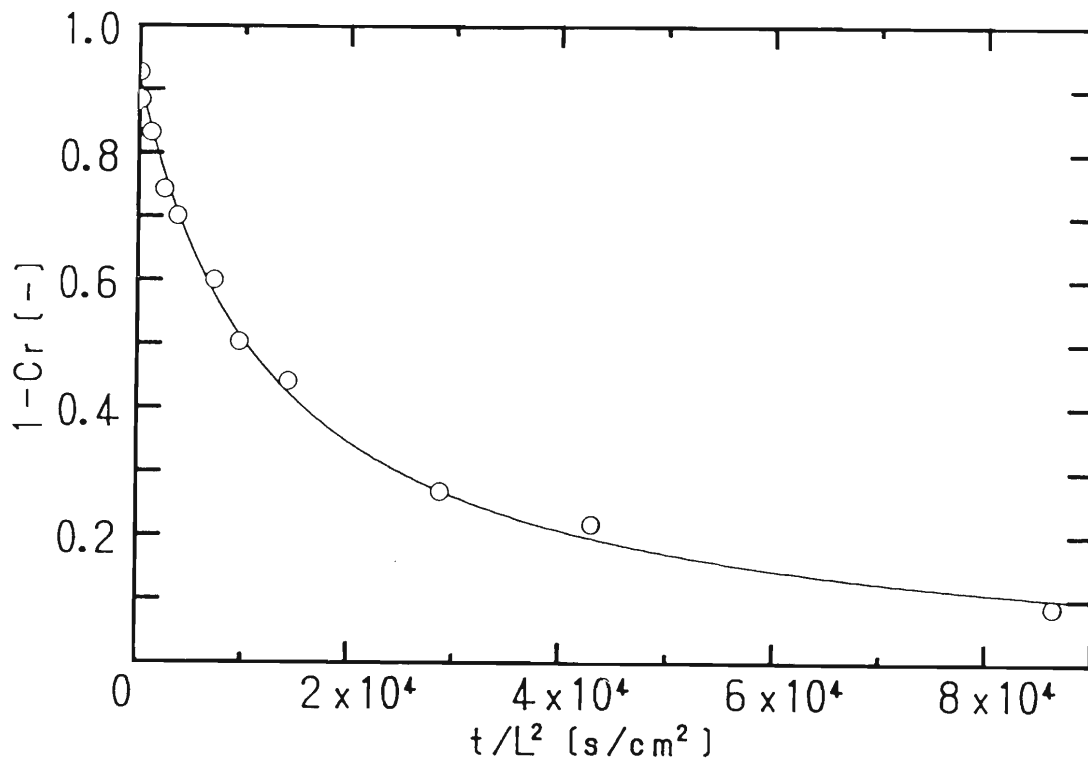


Fig. IV-16 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of sucrose in 2% agar gels.

Line is synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq. (IV-1). Diffusion coefficient is $0.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

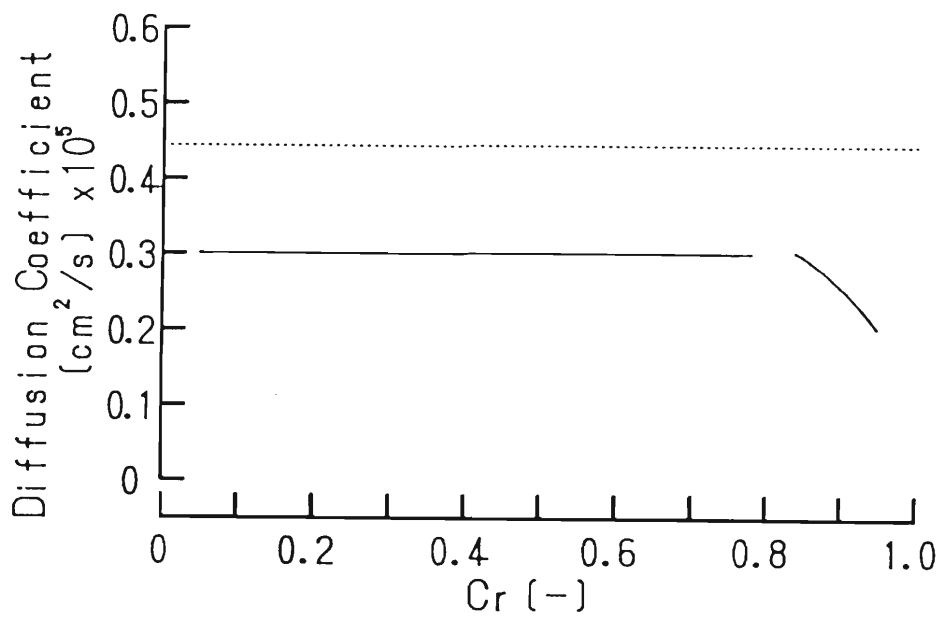


Fig.IV-17 Diffusion coefficient of sucrose in agar gels.

Solid line represents the diffusion coefficient in three-dimensional diffusion. Dashed line represents the diffusion coefficient in one-dimensional diffusion.

3-4 三次元拡散における拡散係数の温度依存性

3-4-1 各温度における17.5%卵アルブミンゲル中の

Cr および t/L^2 の関係

各温度における17.5%卵アルブミンゲル中の Cr および t/L^2 の関係を Fig. IV-18 に示した。温度上昇にともない、Cr 変化の程度は大きくなった。

3-4-2 各温度における17.5%卵アルブミンゲル中の

三次元の拡散係数

各温度における17.5%卵アルブミンゲル中の三次元の拡散係数を Fig. IV-19 に示した。いずれの温度における拡散係数も Cr が平衡になるにしたがって拡散係数は減少した。また、温度上昇に伴い拡散係数の値は上昇した。そこで、各温度におけるベストフィットにより求めた拡散係数についてのアレニウスプロットを得た結果 (Fig. IV-20)、拡散係数と温度の逆数は、(IV-2) に示すような直線として近似することができた。

$$\log D = -969.03 \frac{1}{T} - 1.93 \quad (\text{IV-2})$$

これより求めた活性化エネルギーは 1925.7(cal/mol)であった。

4 要約

でんぷん性のゲル (馬鈴薯でんぷんおよびコーンスターチの10~25.5%ゲル) とタンパク質性のゲル (卵アルブミンおよび分離大豆タンパク質の10~17.5%ゲル) 中の食塩および2%寒天ゲル中のショ糖の拡散について、一次元および三次元拡散における拡散係数を算出した。その結果、いずれの場合も三次元

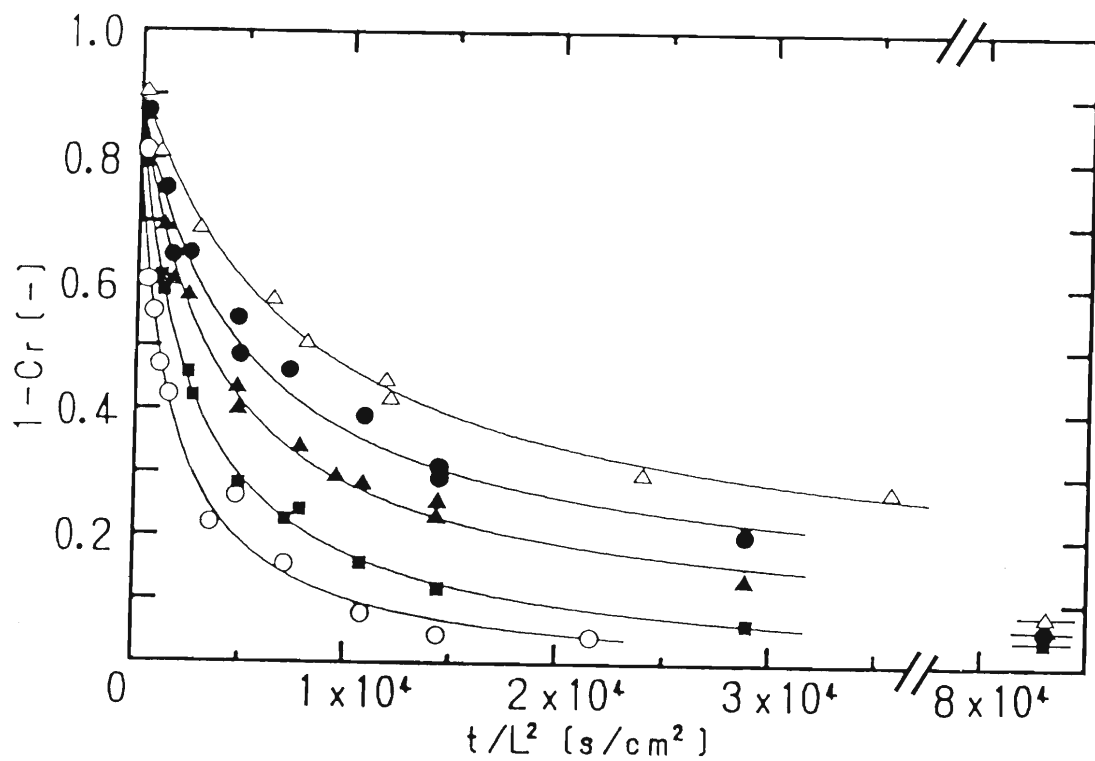


Fig.IV-18 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of 17.5% egg albumin gels at various temperature.

Symbols in the figure represent the temperature:
 Δ 4° C, ● 25° C, ▲ 50° C, ■ 70° C, ○ 100° C.

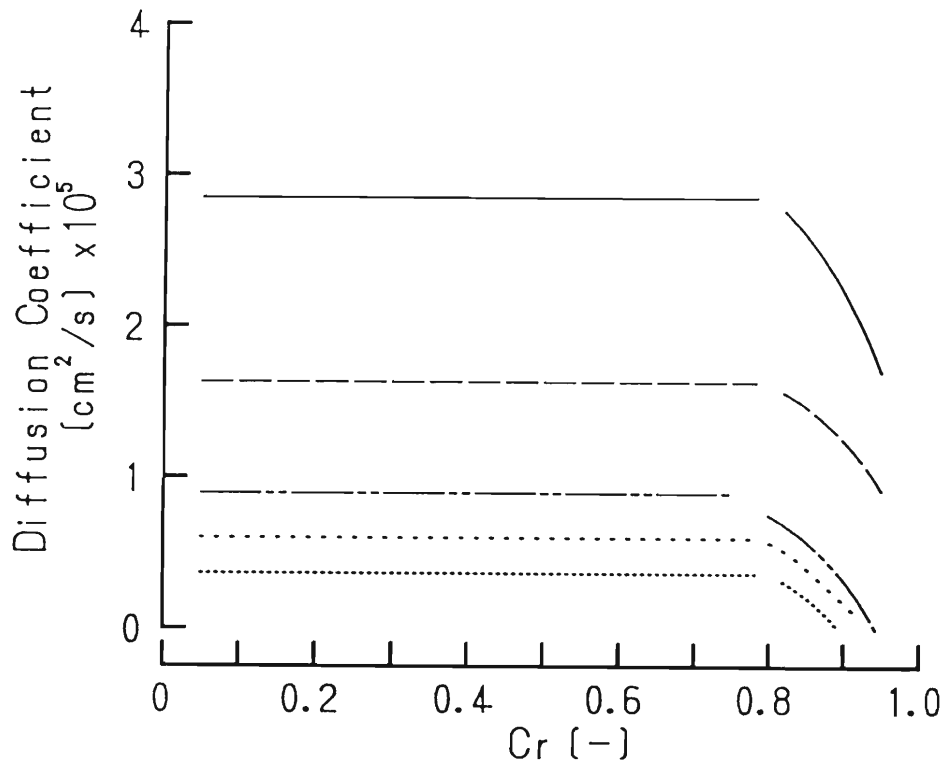


Fig.IV-19 Diffusion coefficients of sodium chloride in 17.5% egg albumin at various temperature.

Lines in the figure represent the temperature:
 4° C, ---- 25° C, - - - - 50° C, - - 70° C, ——— 100° C.

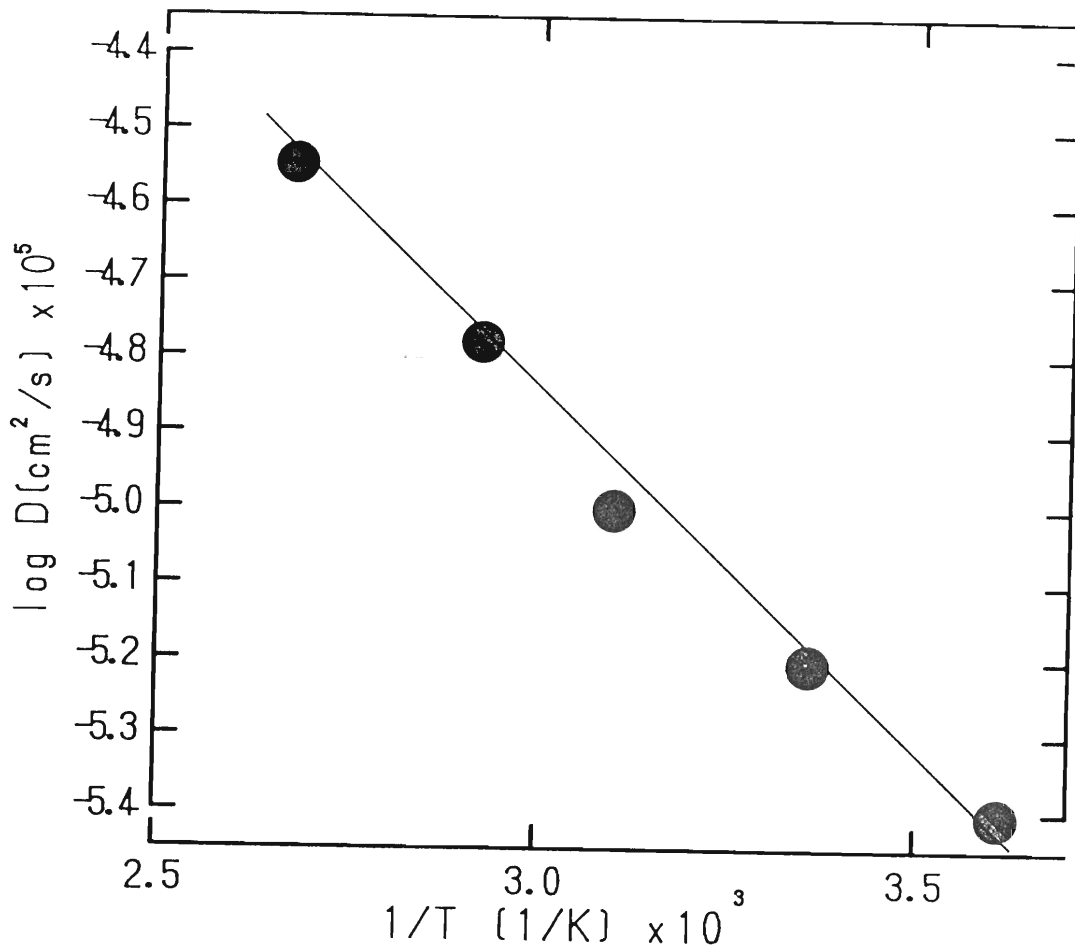


Fig.IV-20 Arrhenius plot for sodium chloride diffusion in 17.5% egg albumin.

拡散の拡散係数は一次元の系における拡散係数より小さな値であった。また、拡散過程終盤になると見かけの拡散係数が減少した。一次元および三次元拡散の両拡散係数とも、ゲル濃度上昇にともないその値は減少し、ゲルの成分による相違は僅かであったことが認められた。

さらに、三次元拡散における拡散係数の温度依存性について卵アルブミンゲルを用いて測定した結果、拡散係数と温度の逆数は直線により近似することが可能であった。

第V章 調理過程における拡散の多様性

1 はじめに

前章までに、ゲル状試料を用いて三次元拡散において見られる特徴を明らかにした。しかしながらこれらの結果は、食品の中では比較的均一な組織構造を有するゲルにおけるものである。そこで本章では、不均一な組織構造の食品として細胞組織を有する野菜や芋類を取り上げ、これら試料中での三次元拡散における拡散係数について検討することを目的とした。調理操作では、これら試料の複雑な組織構造に影響すると思われる高濃度水溶液への浸漬や加熱を行うので、調理操作中に拡散係数が大きく変化すると予測される。そこで、食塩水溶液の濃度および調味温度を変えた場合の拡散係数への影響を検討した。これまでに、野菜や芋の成分が浸出する際の一次元拡散の拡散係数を算出した報告はあるが^{58-63,102)}、本章のように立方体による三次元拡散における拡散係数についての報告は皆無であり、本章の結果は実際の調理における食塩の移動量を把握するのに有効であると考えられる。

2 試料および実験方法

2-1 食塩水溶液濃度の影響

食塩濃度の影響を以下の試料および方法によって検討した。

2-1-1 試料

試料として大根（青首）を選んだ。大根は比較的単純な成分組成を有する食品であり、食塩水溶液の濃度変化にともなう試料内部状態の変化の影響を調べやすいと考えたからである。試料は八百屋から実験前日あるいは当日購

入したものを用いた。大根の左右先端を切り落とした中央部分を用い、周囲の表皮と皮層および中心の部分を除いたところより立方体試料を切り出した。

2-1-2 試料調製

Fig. V-1 に示すように生試料および加熱処理試料を調製した。購入直後の大根には水分含量のばらつきが見られたので、20℃で脱イオン水に予備浸漬し、水分含量をなるべく均一にした後、生試料とした。加熱処理試料は、あらかじめ試料を100℃の水中で加熱し、試料中心部温度（熱電対により測定）が水温に到達して平衡になった後、さらに、25℃脱イオン水に浸漬して、試料中心部温度が水温に到達するまで浸漬したものを試料とした。100℃での加熱時間は1cm角が4分、3cm角では25分とした（中心部温度が目的の温度に到達する時間はいずれも1cm試料が3分、3cm試料では20分であった）。この試料は加熱処理によって、細胞膜が熱変性しているものと考えられる¹⁰³⁻¹⁰⁶。生および加熱処理試料の成分組成は水をそれぞれ96.6および96.2%含み、その他の成分にはほとんど差がみられなかった。

食塩水溶液は0.5～20%に調製した。

2-1-3 浸漬方法

生試料については、0.5～20%の食塩水溶液に、Ⅲ-3-1 に準じて0～24時間浸漬した。また、加熱処理試料については、5%の食塩水溶液に0～5時間浸漬した。

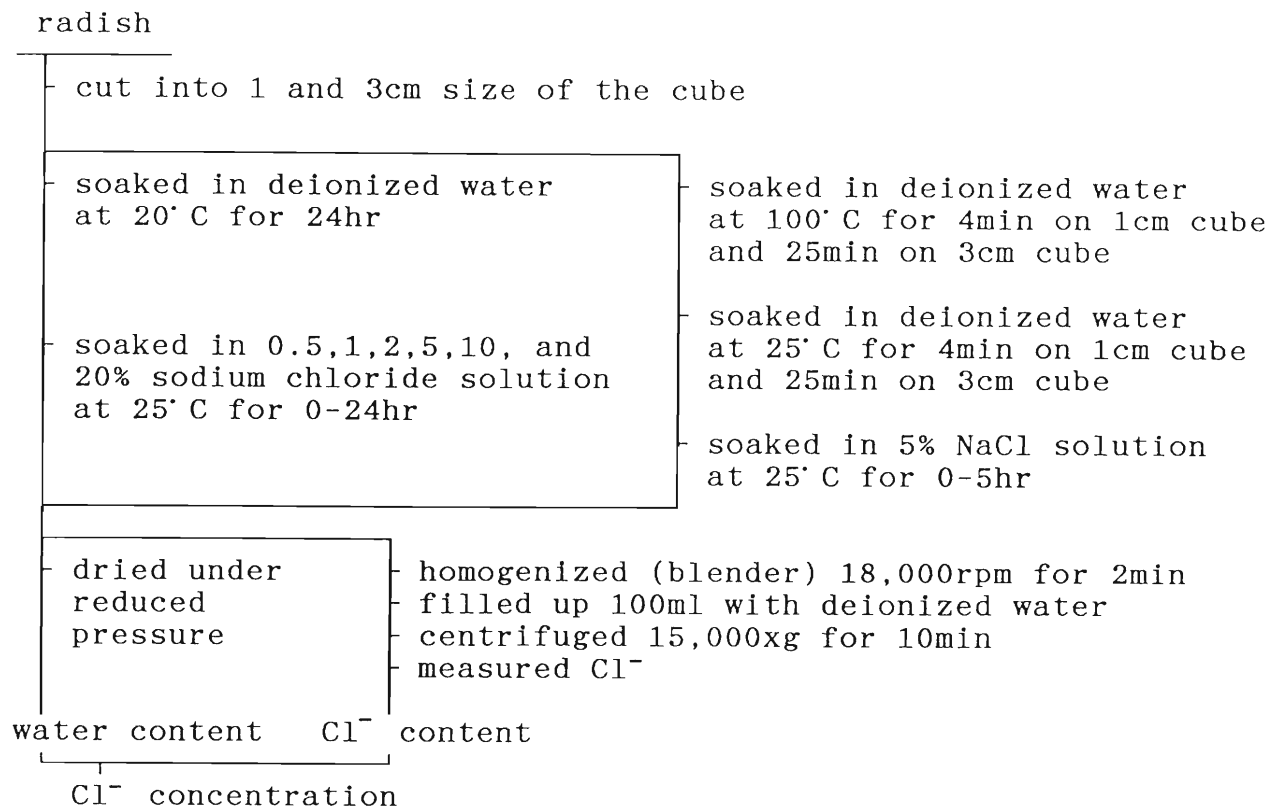


Fig.V-1 Flowchart of the experiment of radish for soaking in various concentration sodium chloride solution.

2-2 温度の影響

2-2-1 試料

大根および加熱温度により内部の状態が大きく変化するじゃが芋を試料とした。

じゃが芋（静岡県産男爵）はまとめて購入したものを4℃に貯蔵して保存し、実験前日より常温放置して用いた。周囲の周皮および皮層を除き、中心に広がる内髓を含まないように立方体状試料を切り出した。

2-2-2 試料調製

Fig. V-2 に示すように、一辺の長さ1および2cmの立方体に成形した大根およびじゃが芋を50、60、70、80および100℃の水中に入れ、試料中心部温度が水温に到達するまで1cm角では4分、2cm角では15分浸漬した。また、予め100℃の水中で予備加熱したものを、さらに25、50および70℃の水中で試料中心部温度が水温に到達するまで浸漬した試料も調製した。前者は100℃の予備加熱処理をしないで所定の温度に調製したという意味で、以下予備加熱未処理試料、後者を予備加熱処理試料と呼ぶ。尚、予備加熱未処理試料のうち、100℃で食塩水溶液に浸漬するものは、予備加熱処理試料とも考える。予備加熱処理試料は細胞膜が熱変性しているものであり、また、じゃが芋試料においては内部のでんぷんが糊化した状態となっている。

大根およびじゃが芋試料の平均水分含量はそれぞれ $96.5 \pm 0.5\%$ および $81.1 \pm 1.1\%$ であった。

食塩水溶液は0.1Mに調製した。

radish and potato

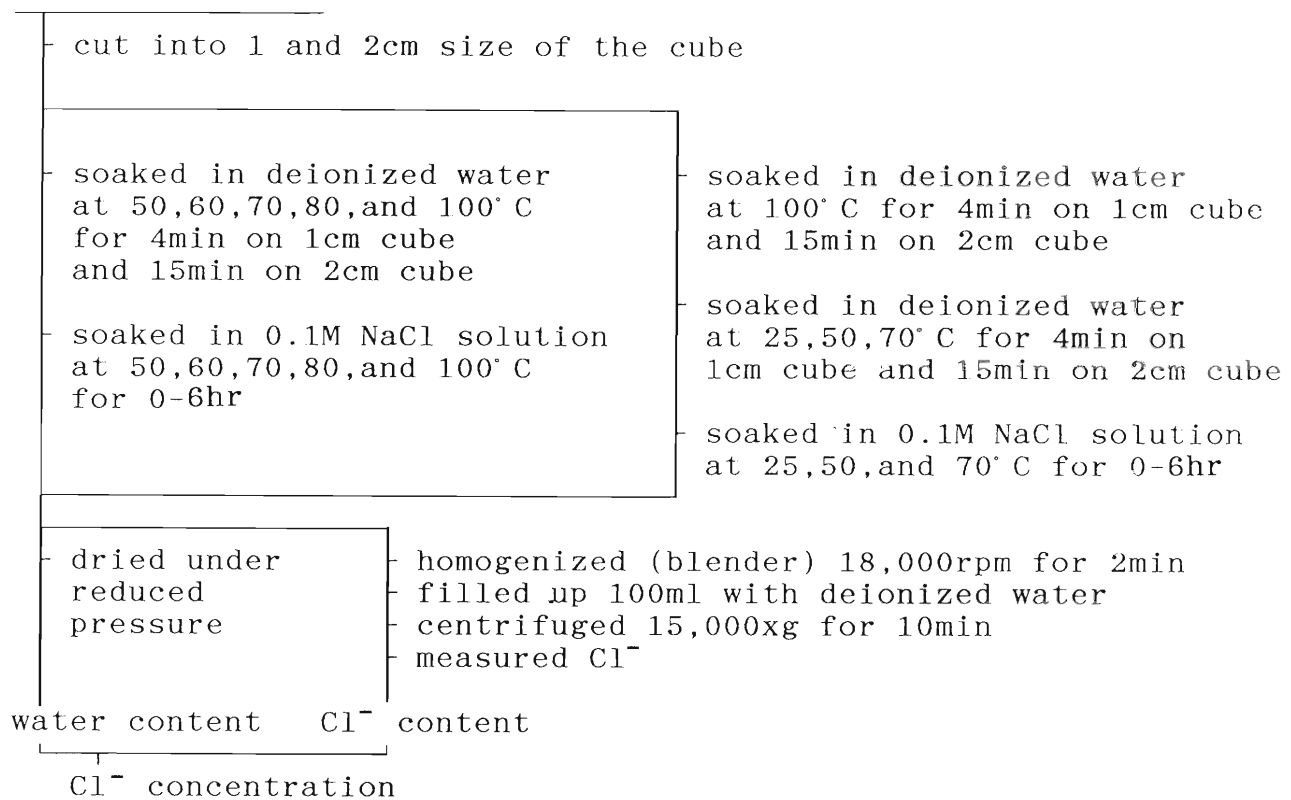


Fig.V-2 Flowchart of the experiment of radish and potato for soaking in 0.1M NaCl solution at various temperature

2-2-3 浸漬方法

大根およびじゃが芋の予備加熱処理試料および予備加熱未処理試料をIV-2-1-3と同様に浸漬した。

2-3 試料中の食塩濃度測定方法

試料中の食塩および水分含量は、いずれもⅢ-3-2に準じて測定した。ただし、食塩濃度が5、10および20%と高濃度食塩水溶液浸漬の場合にはCl⁻濃度をモール法により測定した。また、調味温度の影響を調べる実験における50および60℃浸漬のじゃが芋の予備加熱未処理試料は、浸漬終了直後より褐変が生じ、チオシアン酸水銀法による濃度測定の比色に影響するので、浸漬終了と同時に電子レンジにより加熱処理した後にホモジナイズした。

2-4 拡散係数算出方法

IV-2-3で示した手順と同様に拡散係数を算出した。

2-5 走査型電子顕微鏡観察

2-1と同様に調製したじゃが芋試料について、IV-2-4に準じて試料の調製、観察を行った。

3 結果および考察

3-1 食塩水溶液濃度の影響

3-1-1 大根生試料の水分含量の変化

各食塩水溶液浸漬中の生試料中の浸漬前後の水分含量変化をTable V-1に示した。水分含量は浸漬時間に伴い減少し、その程度は食塩水溶液の浸透圧

TableV-1 Relative water content of cube radish of 1cm size
after soaking in sodium chloride solution.

concentration of sodium chloride solution [%]	soaking time [min]								
	10	20	30	60	120	240	360	480	1440
0.5	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.7	99.6
1.0	99.7	99.5	99.4	99.3	99.2	99.0	98.9	98.7	98.6
2.0	99.6	99.2	98.8	98.5	98.1	97.7	97.6	97.7	97.5
5.0	98.6	98.1	97.5	96.7	95.8	95.7	95.5	95.3	95.3
10.0	97.1	95.3	94.1	93.5	91.2	90.7	90.9	90.5	89.8
20.0	93.0	89.9	88.2	85.2	81.7	81.1	81.6	80.8	81.0

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

が大きいほど著しく、20%食塩水溶液に24時間浸漬した場合には浸漬前の約80%にまで減少した。

加熱処理試料の結果はTable V-2 に示すように、水分含量は減少するもののその程度は僅かだった。

3-1-2 大根生試料中の食塩の拡散係数

各食塩水溶液に浸漬した大根生試料中の $1-C_r$ および t/L^2 の実測値（ドット）の結果（Fig. V-3）より、いずれの濃度の食塩水溶液に浸漬した場合にも食塩は生大根試料中に浸入したことが認められた。図中の曲線はベストフィットにより求めた拡散係数を用いた計算値および近似曲線を合成したものである。尚、0.5および1%食塩水溶液に浸漬した場合は24時間浸漬後も C_r はそれぞれ0.23および0.53にまでしか至らなかった。これらの試料の曲線は全実測値をベストフィットさせて得た拡散係数による計算値のみを示した。0.5および1%食塩水溶液に浸漬した際の $1-C_r$ は、それぞれ t/L^2 が3000および10000以降徐々に直線的に低下しているのに対し、5から20%食塩水溶液の場合は浸漬時間に伴い徐々に平衡値 $1-C_r=0$ に近づいて行くように減少した。また、2%食塩水溶液の場合の $1-C_r$ は、0.5以下になるとほとんど変化がみられなかった。前章までに、試料内部での調味料の移動が拡散現象によって生じると考えられるゲル試料において、拡散過程終盤で三次元の拡散係数と C_r の間に特異な関係のあることを認めている。しかしながら、 $1-C_r$ および t/L^2 の関係において、ゲル試料と同じ傾向を示したのは5～20%食塩水溶液に浸漬した場合のみであった。各食塩水溶液における大根生試料中の食塩の拡散係数の算出結果をFig. V-4 および-5 に示した。5、10および20%食塩水溶液に浸漬した場合（Fig. V-4）は、これまでのゲル状試料と同様のパターンを

TableV-2 Relative water content of precooked radish after soaking in 5% sodium chloride solution.

concentration of sodium chloride solution [%]	size of cube [cm]	soaking time [min]									
		1	5	10	20	30	45	60	180	300	
5	1	99.5	98.9	98.4	97.9	97.5	97.6	97.4	97.5	-	
	3	-	-	-	-	99.2	-	97.6	96.9	96.8	

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)x100

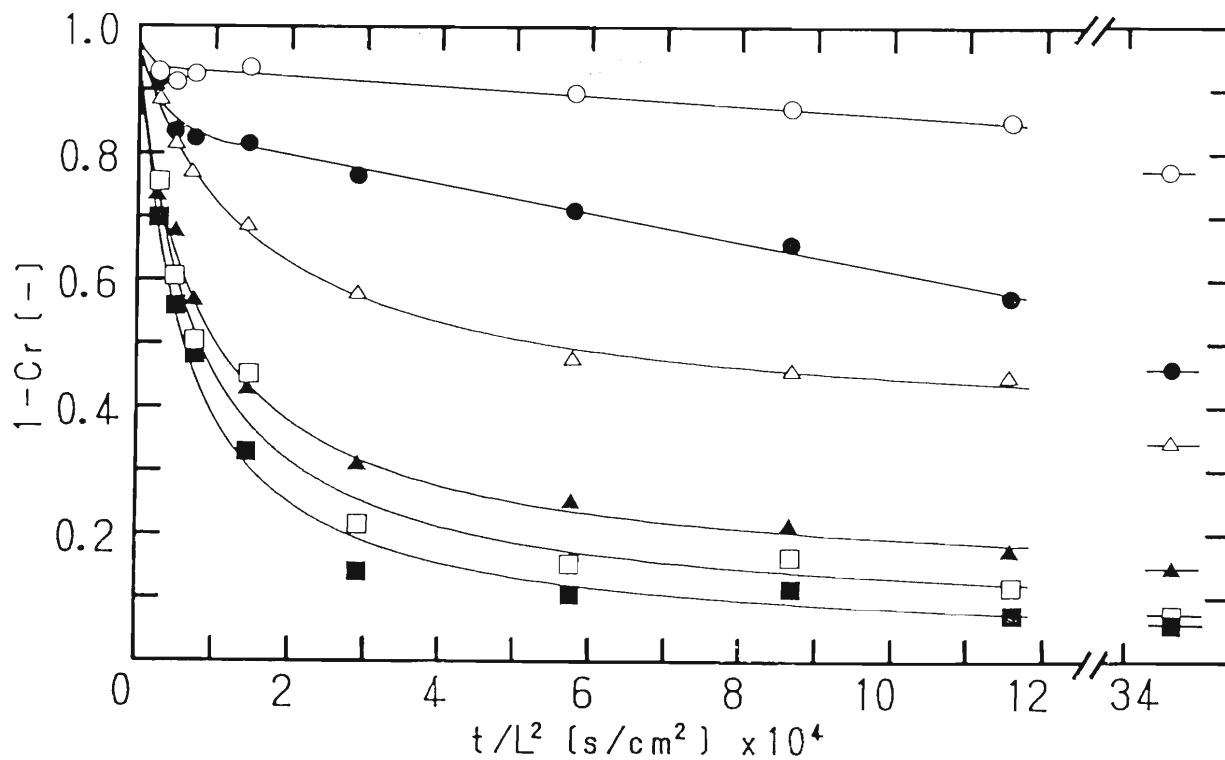


Fig.V-3 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of raw radish after soaking in various concentration of sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the concentration of the sodium chloride: \circ 0.5%, \bullet 1%, \triangle 2%, \blacktriangle 5%, \square 10%, \blacksquare 20%. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1).

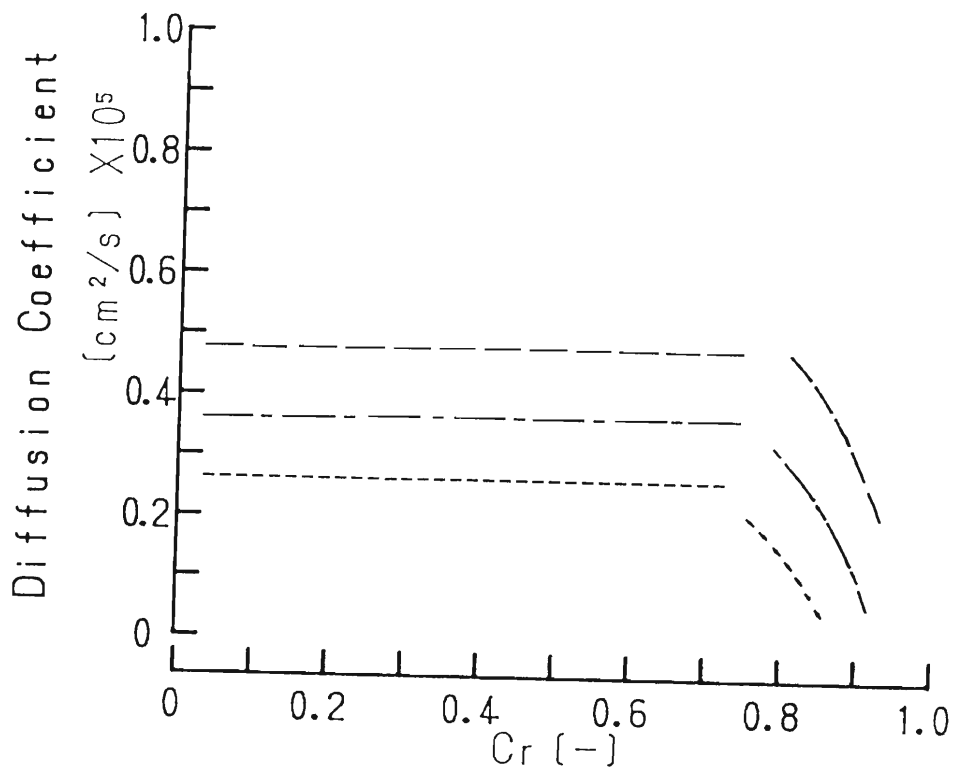


Fig.V-4 Diffusion coefficients of sodium chloride in raw radish after soaking in 5-20% sodium chloride solution.

Lines in the figure represent the concentration of the sodium chloride:5%, -.- 10%, -- 20%.

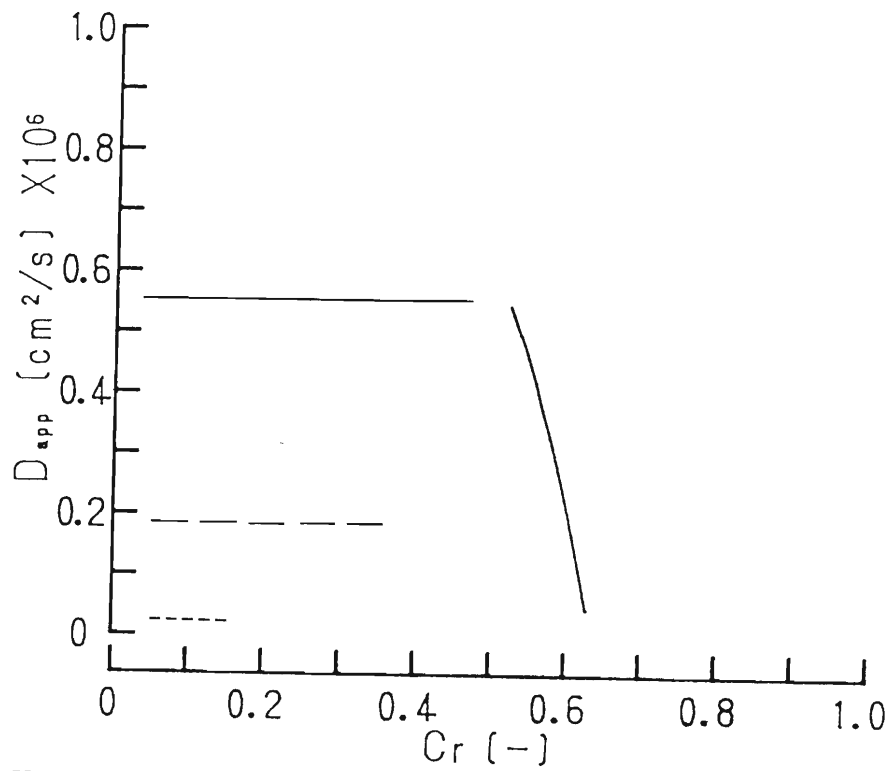


Fig.V-5 Diffusion coefficients of sodium chloride in raw radish after soaking in 0.5-2% sodium chloride solution.

Lines in the figure represent the concentration of the sodium chloride: ---0.5%, -- 1%, — 2%.

示すことが認められ、拡散係数は $0.2\sim 0.5\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ の範囲であった。一方、0.5、1および2%食塩水溶液に浸漬した場合は（Fig. V-5）、これまでとは異なるパターンを示した。すなわち、0.5および1%食塩水溶液浸漬における拡散係数は、浸漬中の C_r がそれぞれ0.23および0.53付近までしか求めることができなかった。また、2%食塩水溶液に浸漬した場合は C_r の平衡値がおおよそ0.6であるため、 $C_r=0.5$ 付近より見かけの拡散係数の減少が認められた。これら低濃度食塩水溶液に浸漬した場合の拡散係数は、さきに示した5~20%食塩水溶液に浸漬した場合の10分の1以下と小さかった。

以上の結果より、食塩水溶液濃度が5%以上では、生大根試料中の食塩の移動がゲル状試料と同様の傾向を示すと考えられる。高濃度の食塩水溶液の影響により細胞膜の生体膜としての機能が低下し、細胞組織の内部にまで食塩が入り込んだと推察される。しかしながらここで、あらかじめ 100°C で加熱処理を行った試料を5%食塩水溶液に浸漬した場合と生試料の結果を比較すると（Fig. V-6）、 $1-C_r$ 変化の割合は加熱処理試料の方の大きいことが認められた。加熱処理をした大根試料は細胞膜の生体膜としての機能が無いと考えられるのに対し、5%食塩水溶液に浸漬した生試料では、機能の消失が浸漬と同時に徐々に開始されることから、食塩移動量に差が生じると考えられる。

一般に野菜の細胞質の浸透圧は食塩濃度0.85%に相当する¹⁰⁷⁾といわれており、これ以上の食塩水溶液濃度の環境に置かれると細胞は原形質分離を起こし、細胞膜と細胞壁の間に食塩水が浸入するといわれる。しかし、0.85%より高濃度の2%食塩水溶液に浸漬した大根試料中の食塩の移動は、本論文でこれまでに明らかになったゲル状試料における三次元拡散におけるパターンとは異なり、試料全体に食塩が入り込んでいないと推測される。浸漬した試料の表面は2%食塩水溶液にさらされるものの、試料内部の食塩水溶液濃度はこれ

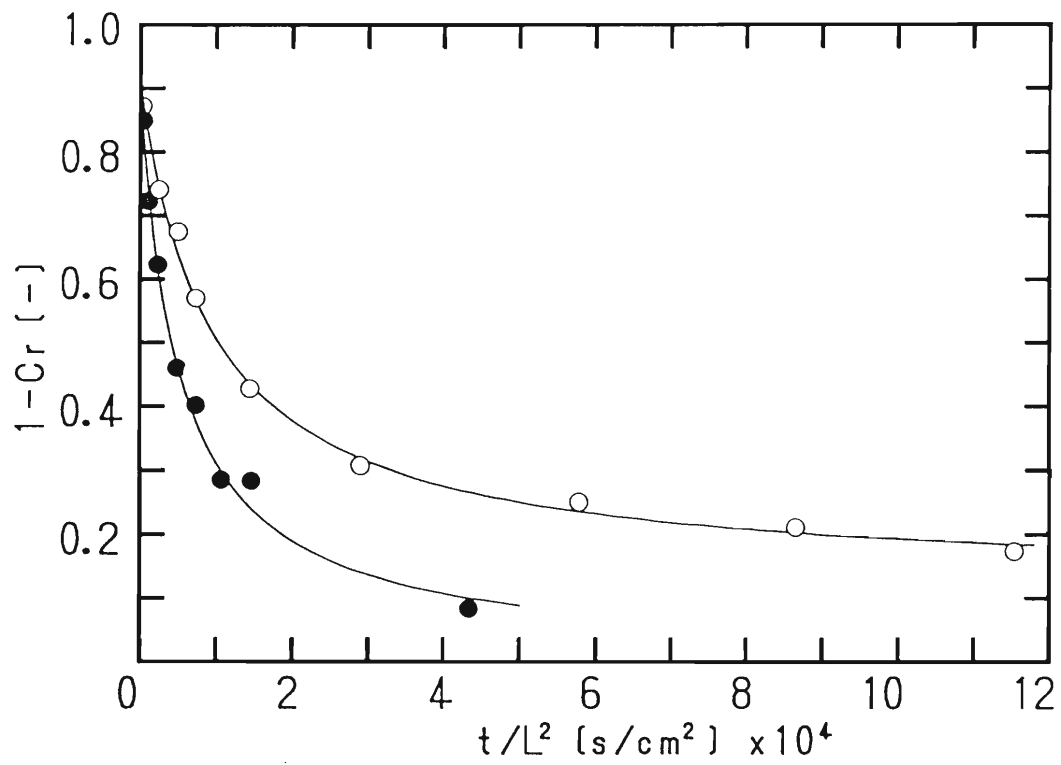


Fig.V-6 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of raw and boiled radish after soaking in 5% sodium chloride solution

○ raw radish, ● boiled radish

より低く、また食塩の影響が浸漬時間と共に徐々に及んで行くためと考えられる。すなわち、有限な大きさを有する食品の場合は、単一細胞で見られるような現象がそのまま当てはまることはないと考えなくてはならない。これまでも大根、キュウリなどの野菜に食塩を直接まぶして脱水させた後の水戻しによる吸水の有無を見た結果があるが^{108,109)}、いずれも試料重量に対する食塩量を検討するなどの実験方法を取っているため、食塩濃度が明らかではなく、また細胞組織の変化との関連を明確に捉えるまでには至っていない。

なお、支倉ら¹¹⁰⁾は輪切り大根を2.5、5、10および15%食塩水に浸漬し、算出した拡散係数が 7.7×10^{-8} から $12.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲にあったと報告している。これらの値は本実験で求めた三次元拡散における拡散係数($2.7 \sim 4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)よりはるかに小さく、支倉らの実験が実験条件を満たしにくい定常拡散の系を用いているためではないかと推察している。

3-2 温度の影響

3-2-1 水分含量変化

大根およびじゃが芋の各試料中の浸漬前後の水分含量変化をTable V-3および4に示した。水分含量は浸漬時間にもない増加したが、僅かであった。

3-2-2 大根試料の予備加熱未処理試料および予備加熱処理試料の

1-Cr と t/L^2 の関係および拡散係数

大根を50、60、70、80および100℃で食塩水溶液に浸漬したときの 1-Cr と

TableV-3 Relative water content of radish after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature.

temperature [°C]	size of cube [cm]	soaking time [min]												
		0.5	5	10	20	30	45	60	80	90	120	180	360	
non precooked														
50	1	100.7	100.5	100.6	100.1	100.3	100.7	100.6	-	-	102.1	-	-	-
	2	-	-	-	100.2	-	100.3	100.3	-	-	100.8	-	-	-
60	1	100.6	100.7	100.9	100.9	101.3	102.0	102.4	-	-	102.6	-	-	-
	2	-	-	-	100.5	-	101.1	-	-	101.9	-	-	-	
70	1	99.0	100.0	100.7	100.7	100.8	100.9	100.8	-	-	101.0	-	-	-
	2	-	-	-	100.0	-	100.4	-	-	101.1	-	-	-	
80	1	100.2	100.5	100.5	101.2	100.1	101.6	101.6	-	-	102.1	-	-	-
	2	-	-	-	100.3	-	100.8	-	-	101.4	-	-	-	
100	1	100.2	101.7	101.5	101.2	102.1	101.8	100.1	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	101.2	-	100.5	-	-	-	-	-	-	
precooked at 100° C														
25	1	100.1	100.1	100.1	100.2	100.3	100.0	-	-	100.7	-	101.2	101.5	
	1	100.0	100.1	100.1	100.1	100.3	100.4	100.6	-	-	101.0	-	-	
70	1	100.0	100.0	100.2	100.2	100.2	100.4	100.5	101.0	-	-	-	-	

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)X100

TableV-4 Relative water content of potato after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature.

temperature [°C]	size of cube [cm]	soaking time [min]											
		0.5	5	10	20	30	45	60	90	120	180	360	
non precooked													
50	1	100.3	100.4	100.3	100.4	100.5	100.9	101.1	-	102.1	-	-	-
	2	-	-	-	100.1	-	100.2	-	100.8	-	100.8	-	-
60	1	100.4	100.4	100.5	100.5	100.5	100.5	101.2	-	102.9	-	-	-
	2	-	-	-	100.0	-	100.9	-	100.3	-	100.3	-	-
70	1	100.5	100.3	100.5	100.6	100.5	100.4	100.8	-	102.1	-	-	-
	2	-	-	-	100.3	-	100.5	-	100.3	-	100.3	-	-
80	1	100.8	101.2	101.1	101.0	100.9	100.5	102.1	-	101.9	-	-	-
	2	-	-	-	100.9	-	100.5	-	100.8	-	100.8	-	-
100	1	100.0	100.1	100.3	101.1	100.8	100.7	101.5	-	102.6	-	-	-
	2	-	-	-	100.6	-	100.6	-	100.8	-	100.8	-	-
precooked at 100° C													
25	1	100.0	100.1	100.3	100.4	-	100.4	-	101.1	-	100.3	100.5	-
	1	100.1	100.5	99.9	100.3	100.4	100.5	100.5	-	100.9	-	-	-
70	1	100.0	100.2	100.0	100.9	101.1	100.6	100.6	-	100.8	-	-	-
	1	100.0	100.2	100.0	100.9	101.1	100.6	100.6	-	100.8	-	-	-

values[%] were calculated as (water content after soaking/water content before soaking)X100

t/L^2 の実測値をドットでFig. V-7 に示した。曲線は、ベストフィットにより求めた拡散係数を用いた計算値および近似値の合成したものである。50℃浸漬では、2時間浸漬後の C_r が0.5までしか至らず、全データを用いてベストフィットした拡散係数 ($D=0.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) を用いた計算値のみを示した。50℃を除くその他60、70、80および100℃加熱の試料中の食塩の拡散係数をFig. V-8 に示した。見かけの拡散係数が減少し始める C_r の値には差がみられた。

大根加熱中の組織の変化は種々の現象を包含するが¹¹¹⁻¹¹⁴)、最も大きく拡散係数に影響するのは細胞膜の熱変性による試料内部の状態変化であると考えられる。細胞膜の熱変性は60～65℃でおけるといわれており¹⁰³)、本実験の結果からも、50℃で浸漬した試料では、まだ細胞膜の生体膜としての機能が残っていると推察される。

次に予備加熱処理試料を25、50および70℃にて食塩水溶液に浸漬したときの $1-C_r$ と t/L^2 の実測値をドットでFig. V-9 に示した。算出した拡散係数はFig. V-10 に示すようにいずれの温度に浸漬した場合も見かけの拡散係数が減少し始める C_r 値はおよそ0.8であった。予備加熱処理試料はあらかじめ細胞膜の機能を消失させてあるので、試料中の食塩の移動がゲル状試料と同様の傾向を示したと考えられる。

以上で示した拡散係数についてのアレニウスプロットを得たところFig. V-11 に示すように、予備加熱未処理試料と予備加熱処理試料ではプロットの傾向は異なっていた。すなわち、予備加熱処理試料の結果が直線で近似できるのに対し、予備加熱未処理試料では近似できなかった。また、予備加熱未処理試料の100℃浸漬以外のいずれの温度においても、拡散係数は予備加熱処理試料よりも小さかった。これは、予備加熱未処理試料の細胞膜の変化の程

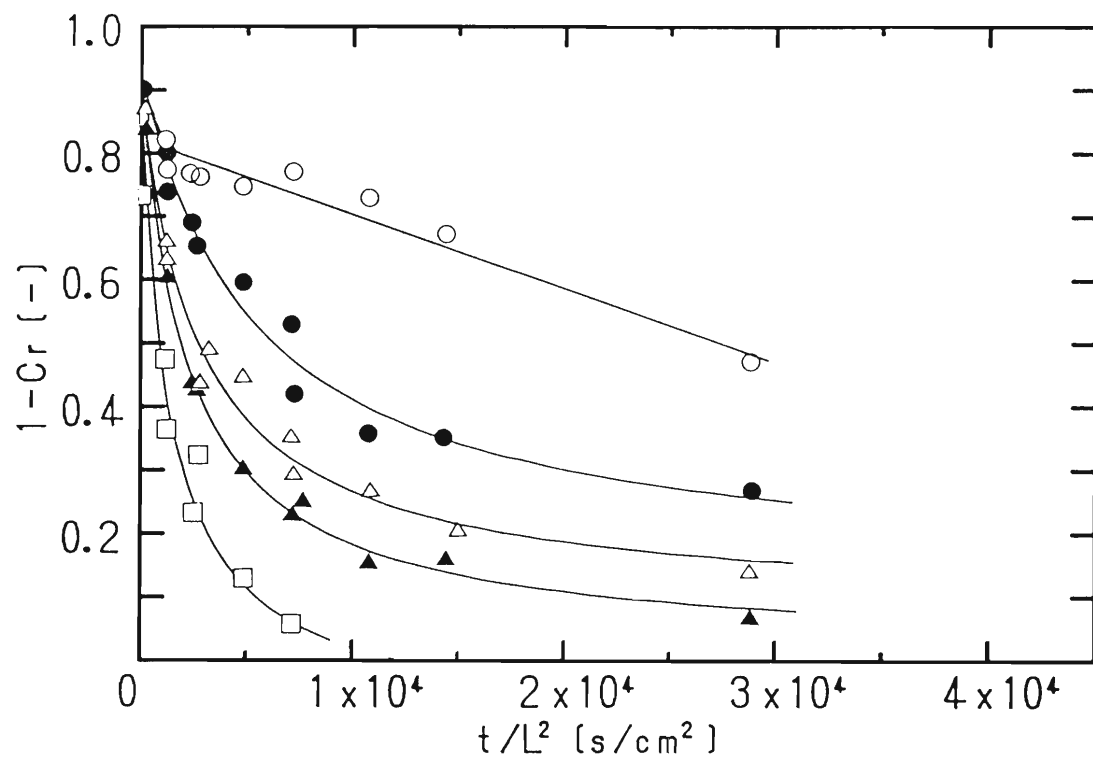


Fig.V-7 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of non-preheated radish after soaking in various concentrations of sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the temperature: \circ 50° C, \bullet 60° , \triangle 70° C, \blacktriangle 80° C, \square 100° C. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1).

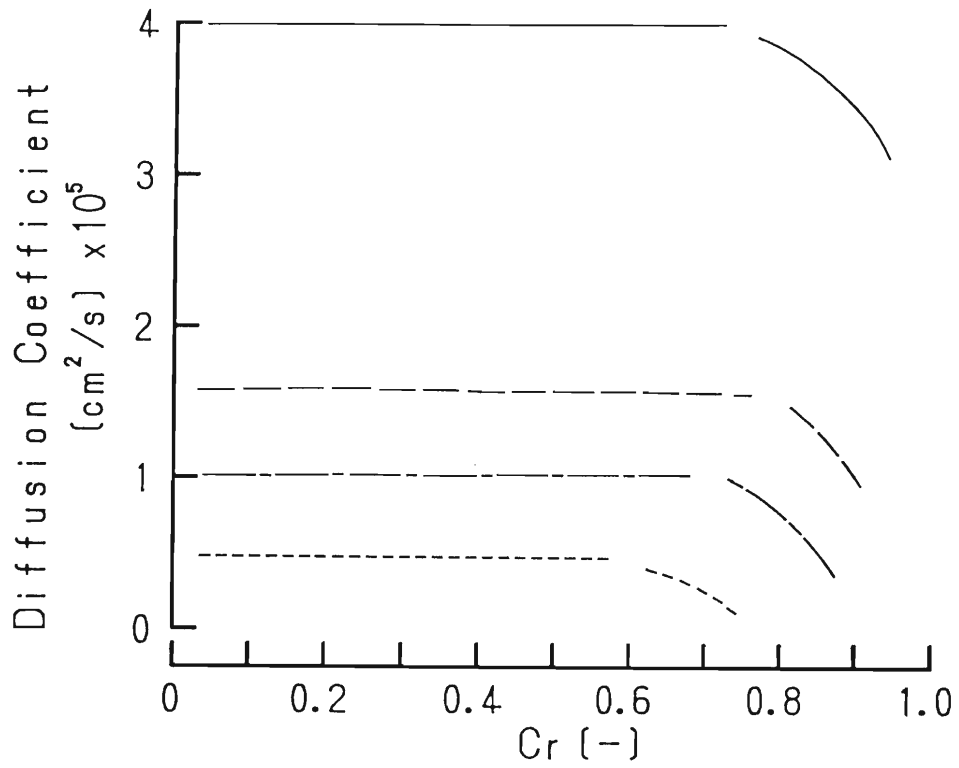


Fig.V-8 Diffusion coefficients of sodium chloride in non-preheated radish after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature.

Lines in the figure represent the temperature:
 ---60° ,---70° C, --80° C, —100° C.

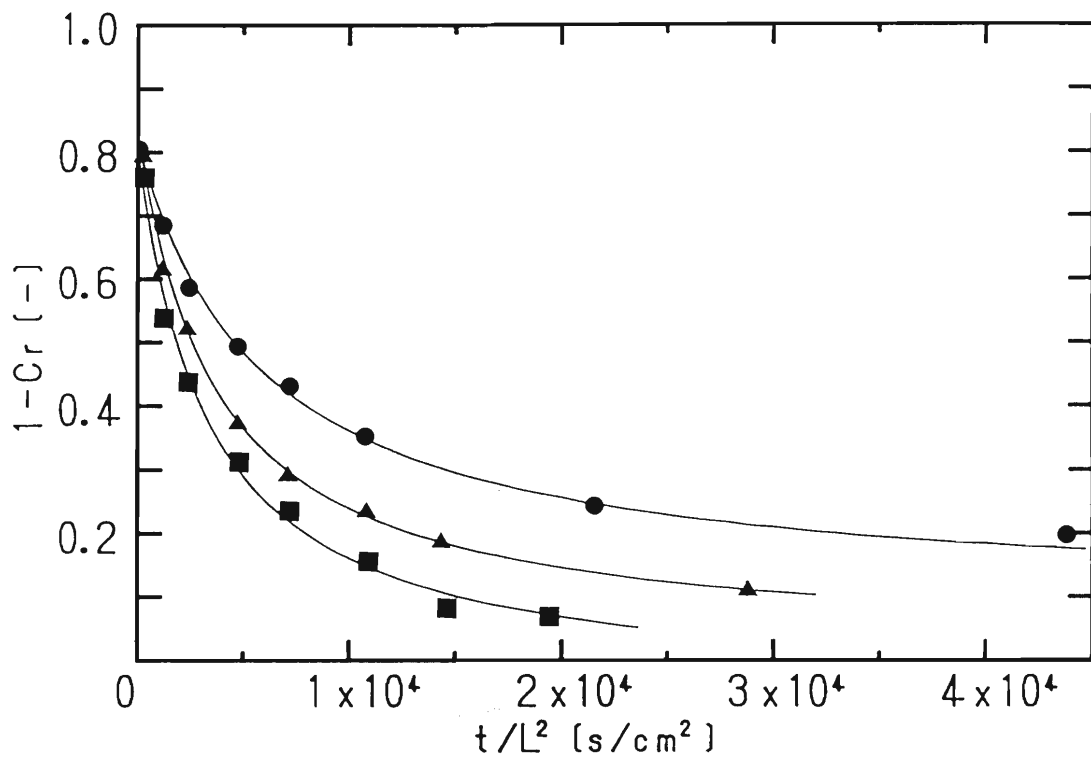


Fig.V-9 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of preheated radish after soaking in various concentrations of sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the temperature: ● 25° C, ▲ 50°, ■ 70° C. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1).

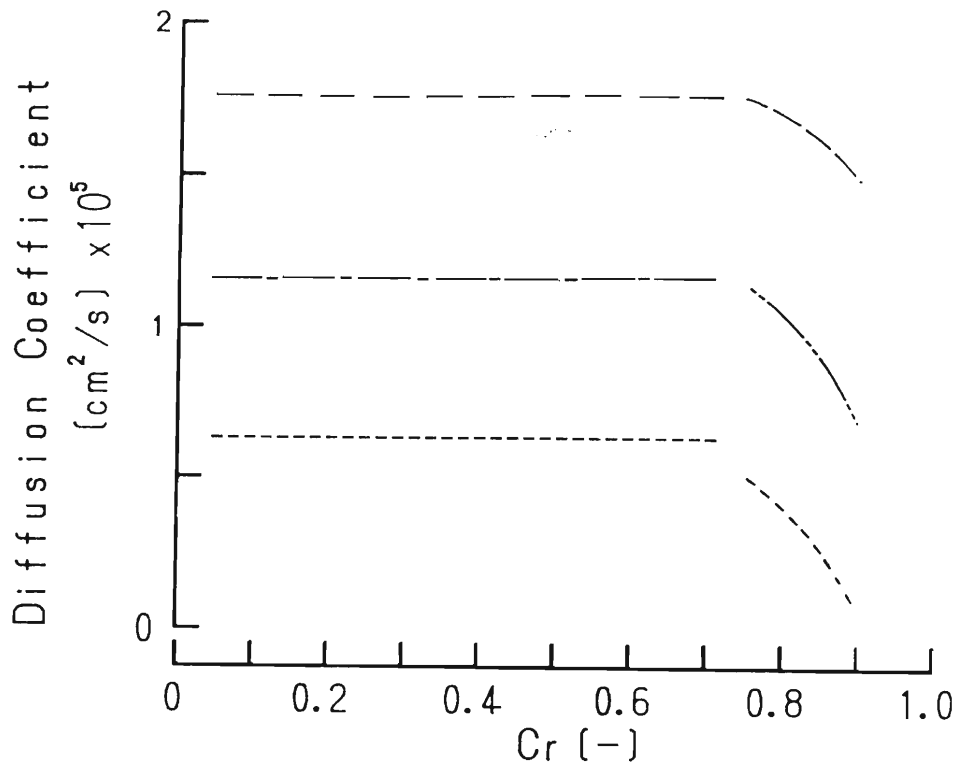


Fig.V-10 Diffusion coefficients of sodium chloride in preheated radish after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature.

Lines in the figure represent the temperature:
 --- 25° , --- 50° C, — 70° C.

度が予備加熱処理試料ほど達していないことが原因と考えられる。

3-2-3 ジャが芋試料の予備加熱未処理試料および予備加熱処理試料

の $1-C_r$ と t/L^2 の関係および拡散係数

ジャが芋の予備加熱未処理試料を50、60、70、80および100℃にて調味したときの $1-C_r$ と t/L^2 の関係をFig. V-12に示した。浸漬温度が高いほど C_r 平衡値は1に近づくが、50℃浸漬の場合は0.2、60℃浸漬では0.6付近であった。拡散係数は(Fig. V-13)、浸漬温度が高くなるにつれて大きくなりまた見かけの拡散係数減少開始が遅くなっていた。

ジャが芋の加熱中の組織変化には、主にでんぷんの糊化および細胞膜の熱変性が考えられる。ジャが芋でんぷんの糊化開始温度は61℃¹¹⁵⁾であり、温度上昇による細胞膜の変性は60~65℃で起こる。また、R. M. Reeve¹¹⁶⁾はでんぷんが糊化して吸水膨潤する際にも細胞膜が損傷することを報告している。したがって、60℃以下と以上では試料内部の組織構造に大きな差があると考えられる。

ここで、各試料の内部構造を走査型電子顕微鏡観察した結果を見ると(Fig. V-14)、60℃における試料のでんぷん粒の状態は、僅かに形が角張ったように変化しているのみで、ほとんど生試料と変わりは無かった。一方80℃および100℃のときは、各細胞内のでんぷんが糊化し、高温になるほどでんぷんが細胞内一杯に充填されていることが認められた。

次に予備加熱処理試料を25、50および70℃にて食塩水溶液に浸漬したとき

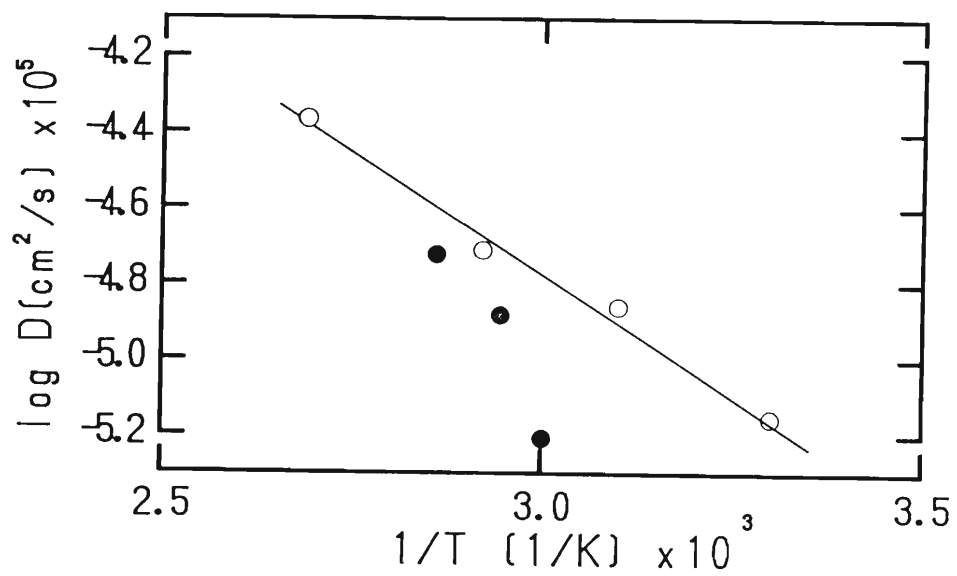


Fig.V-11 Arrhenius plot for sodium chloride diffusion in radish.

● non-preheated, ○ preheated

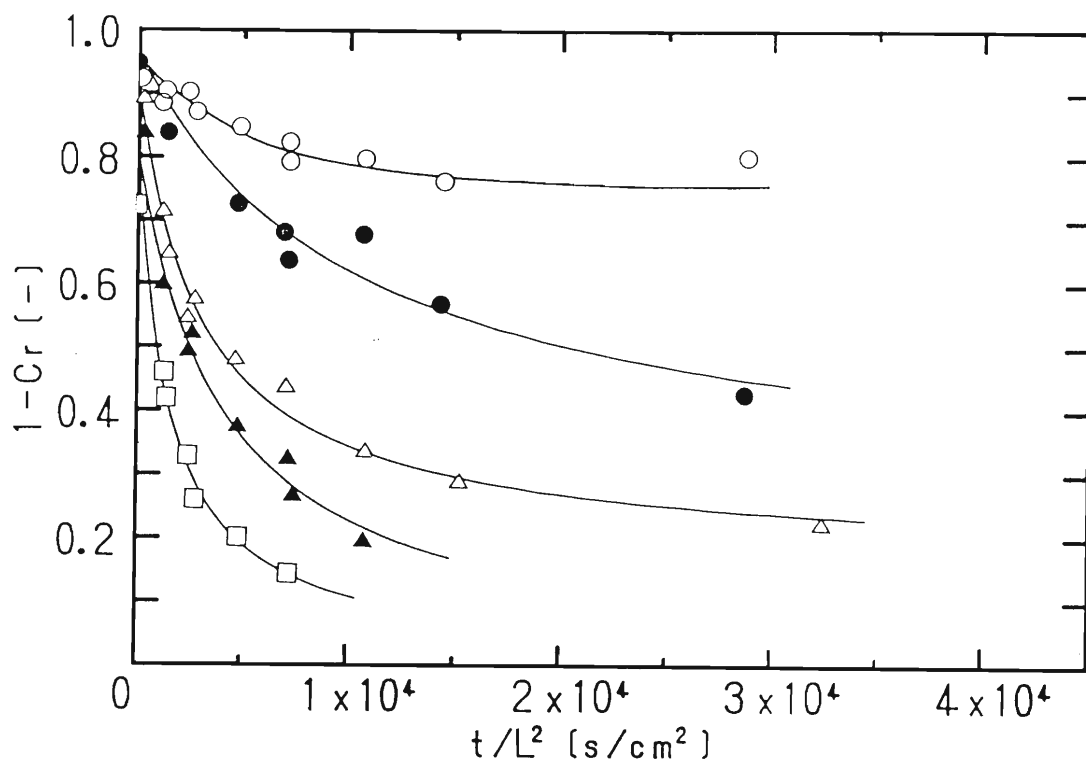


Fig.V-12 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of non-preheated potato after soaking in various concentrations of sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the temperature: \circ 50°C, \bullet 60°C, \triangle 70°C, \blacktriangle 80°C, \square 100°C. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1).

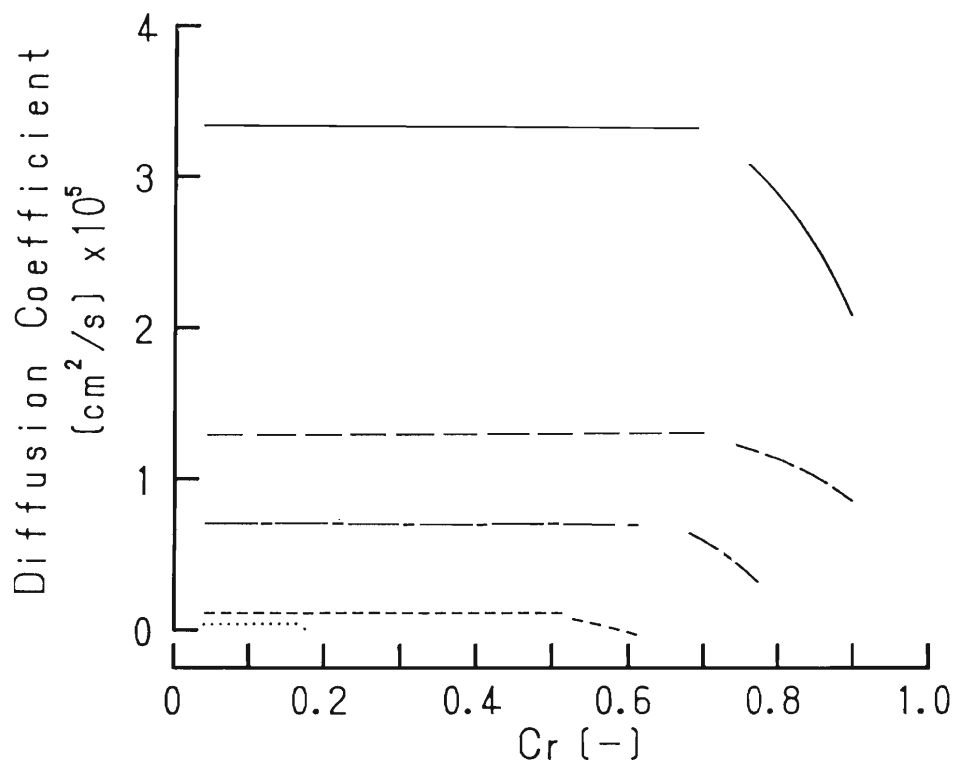


Fig.V-13 Diffusion coefficients of sodium chloride in non-preheated potato after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature
 Lines in the figure represent the temperature:···50° C, ---60° ,---70° C,——80° C,——100° C.

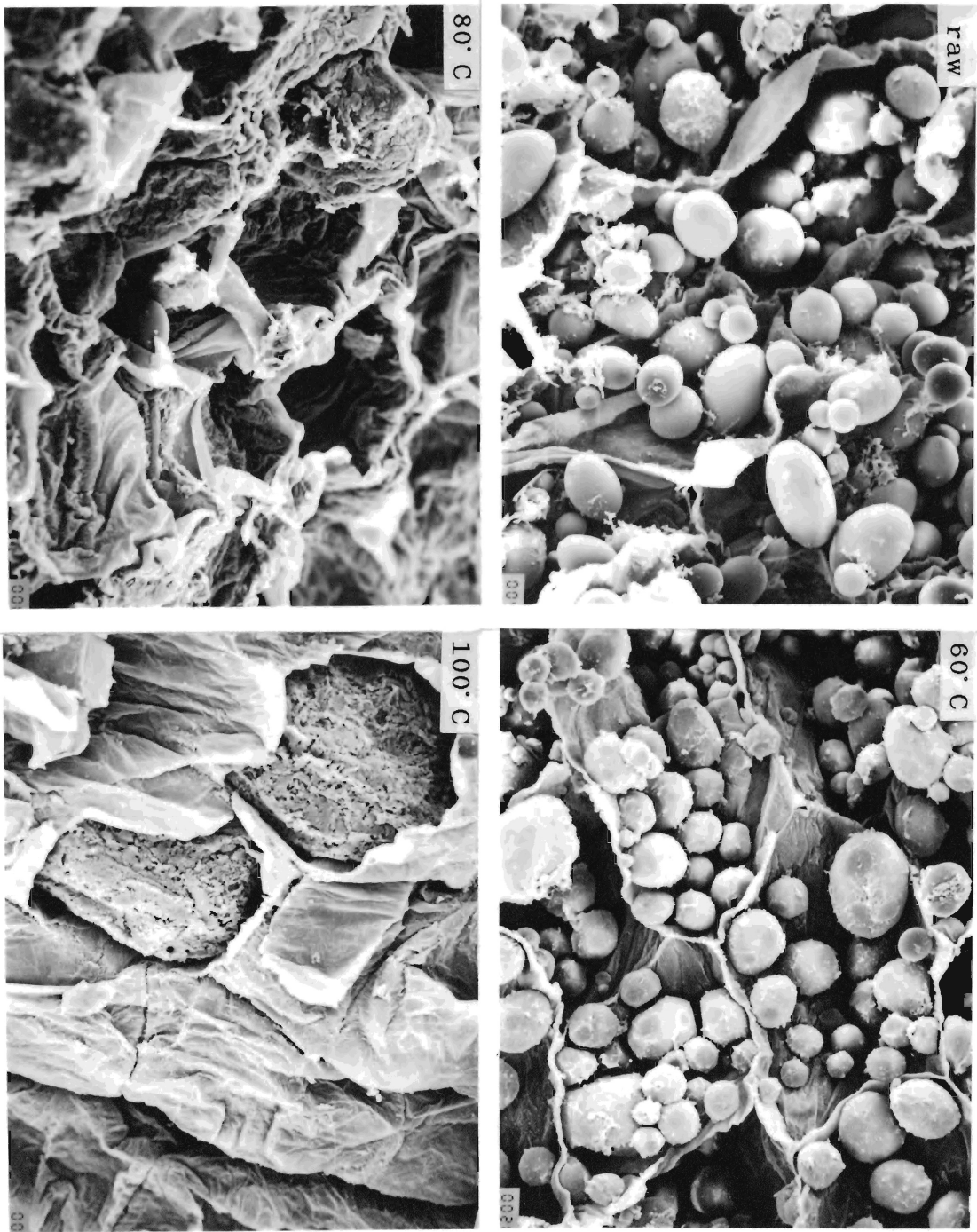


Fig. V-14 Scanning electron micrographs of potato at various temperature.

の $1-Cr$ と t/L^2 の関係をFig. V-15に示した。算出した拡散係数はいずれもゲル状試料の拡散と同様のパターンを示した (Fig. V-16)。予備加熱処理試料はあらかじめ細胞膜の生体膜としての機能を消失させてあり、しかも、試料内のでんぷんは均一に糊化しているので、試料中の食塩の移動がゲル状試料と同様の傾向を示したと考えられる。

算出した拡散係数を用いてアレニウスプロットを得たところ、先に示した大根同様、じゃが芋においても予備加熱未処理試料と予備加熱処理試料の傾向は異なっていた (Fig. V-17)。なお、ここでは前IV章で求めた17.5%卵アルブミンゲル中の食塩の拡散における温度依存性の結果も合わせて表示したところ (■)、固形分含量がほぼ同じじゃが芋予備加熱処理試料の拡散係数の温度依存性が卵アルブミンゲルと同じであることが認められた。同温度における拡散係数は予備加熱未処理試料の方が予備加熱処理試料よりも小さかった。これは、細胞膜の変化の程度が予備加熱未処理試料では予備加熱処理試料よりは少ないことおよび、でんぷん糊化状態の違いが原因と考えられる。

3-3 試料内の食塩の移動および温度上昇との関係

1cm角の大根を100℃で浸漬した際の中心部の温度履歴を熱電対で測定した結果、約3分で内部温度は100℃に達した。(この温度履歴はじゃが芋試料でもほぼ同じであった)。一方、これまでの実験の結果、1cm角の試料中を食塩が拡散して試料内部の濃度が平衡に達するには8時間以上を必要とした。すなわち、試料内の温度上昇の方が食塩の移動より早く進むことが認められた。この現象は、星野忠彦¹¹⁷⁾、A.N. Califano and A. Calvelo¹¹⁸⁾によっても報告されている。試料を加熱しながら調味をする際の拡散係数は、二つの機構

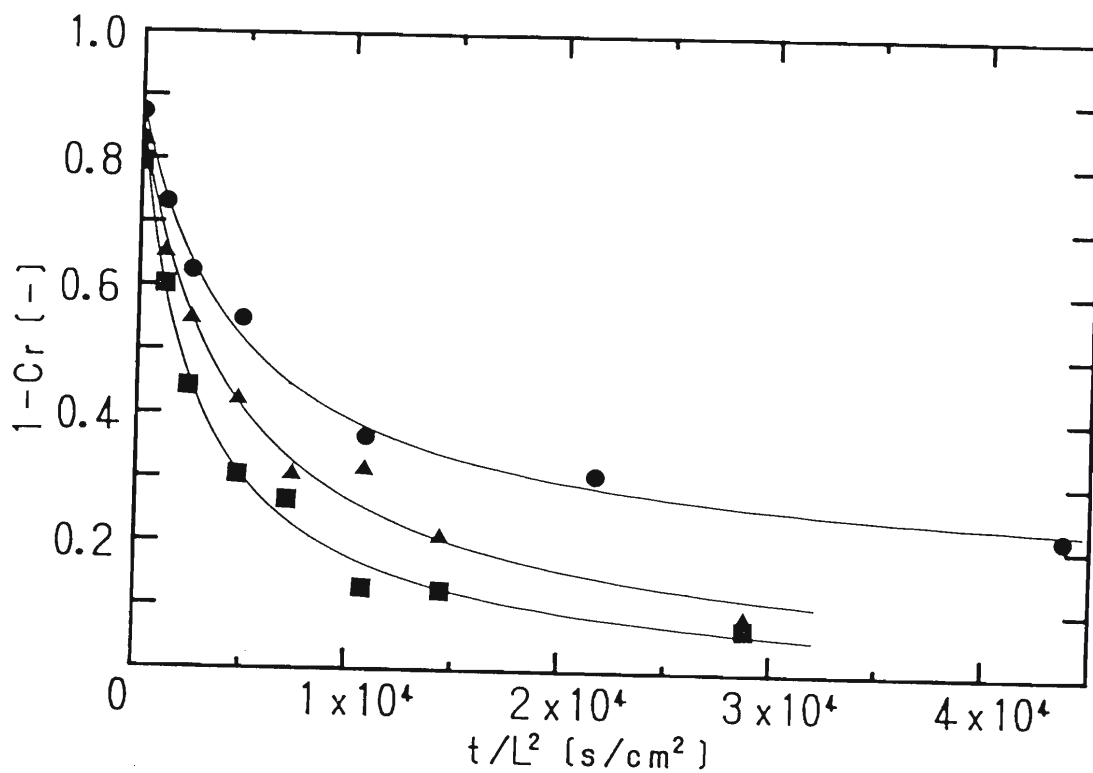


Fig.V-15 Relationship between $1-C_r$ and t/L^2 of preheated potato after soaking in various concentrations of sodium chloride solution.

Symbols in the figure represent the temperature:
 ● 25°C, ▲ 50°C, ■ 70°C. Lines are synthesized the best-fitting curve and approximate curve, calculated by the same equation as Eq.(IV-1).

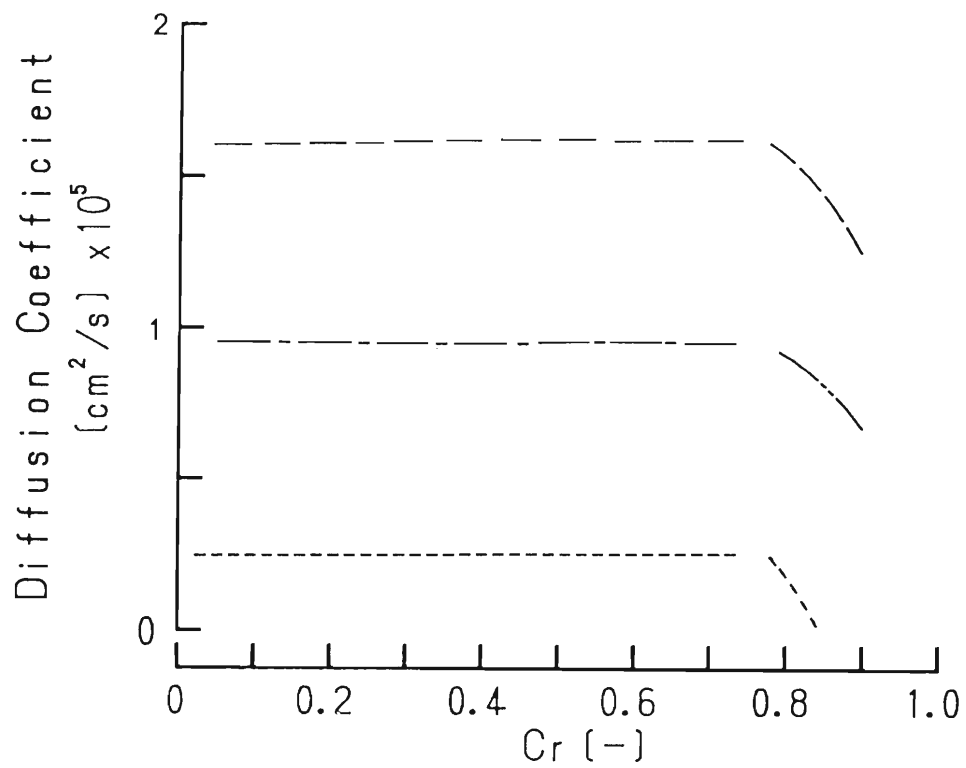


Fig.V-16 Diffusion coefficients of sodium chloride in preheated potato after soaking in 0.1M sodium chloride solution at various temperature

Lines in the figure represent the temperature:
 --- 25° , - - - 50° C, — 70° C.

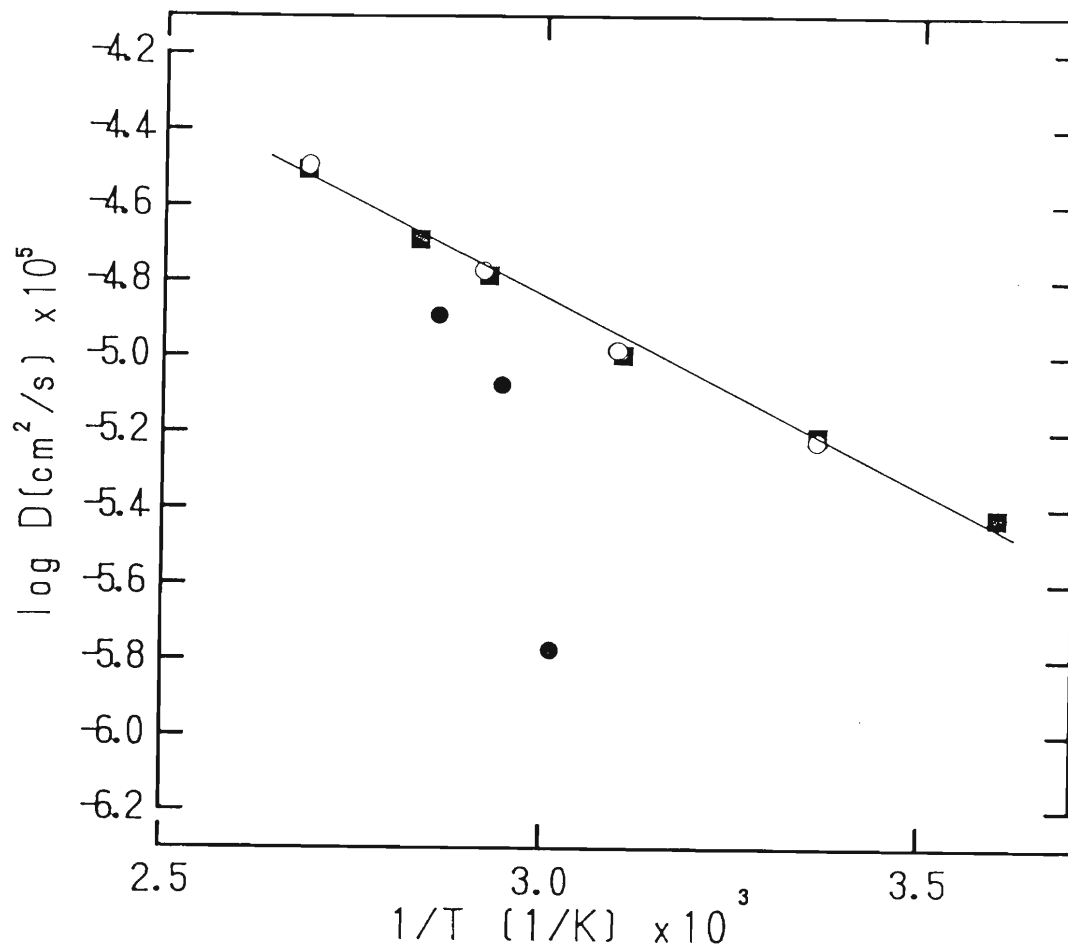


Fig.V-17 Arrhenius plot for sodium chloride diffusion in potato.

● non-preheated, ○ preheated

■ 17.5% egg albumin gel

によりの変化すると考えなくてはならない。すなわち、まず初期段階に試料内部の温度上昇に伴う拡散係数の温度依存性による変化があり、次に、内部温度が平衡に達した段階においては、試料内部の食塩平均濃度の増加にともない見かけの拡散係数が減少するのである。

4 要約

大根およびじゃが芋など細胞組織を有する食品を試料とし、食塩水溶液濃度を変化させたときおよび加熱温度を変化させたときの拡散係数への影響を調べた。大根は比較的単純な成分組成を有し、食塩水溶液濃度変化に伴う細胞膜の影響を調べやすい試料と考えた。またじゃが芋は、加熱中の組織構造が大きく変化する試料として選んだ。

細胞膜の状態に影響を及ぼすと考えられる食塩水溶液の濃度について検討するため、異なる食塩水溶液濃度（0.5～20%）に立方体状に成形した生の大根を0～24時間浸漬し拡散係数を求めた。比較的高濃度の5、10および20%食塩水溶液に浸漬した大根中の食塩の拡散係数はゲル状試料と同様の傾向を示したのに対し、0.5、1および2%食塩水溶液浸漬では異なっていた。

また、細胞膜の状態や組織の状態に大きく影響する温度の影響についても検討した。立方体に成形した大根およびじゃが芋を50、60、70、80および100℃で食塩水溶液に浸漬した際の各温度における拡散係数を求めた結果、50℃浸漬での食塩の拡散係数が大根、じゃが芋ともにゲル状試料と異なる傾向を示したのに対し、60～70℃浸漬以上ではいずれも同様の傾向であった。

すなわち、細胞組織がある食品においても、低濃度食塩水溶液浸漬あるいは、低温度における浸漬などの極一部の条件を除いて、ゲル状試料と同様、三次元拡散にみられた特徴的な傾向を示すことが認められた。

本章で求めた拡散係数は立方体による三次元のものであり、実際の調理における食塩の移動量を把握するのに有効な値である。

第VI章 結論

1 三次元の系における拡散の特徴

本研究では調理操作の中で不可欠な調味操作を取り上げ、調味操作中の食品と調味料の相互作用によって生じる現象のうち、大きな割合を占められる拡散現象を取り上げた。実際の調味操作では調味料が食品の全表面から三次元的に拡散することから、立方体の系における三次元の拡散について解析し、三次元拡散における拡散係数と一次元拡散における拡散係数との比較検討を行った。

三次元の拡散として、立方体状に成形した寒天ゲル中に食塩を拡散させた。得られた実測値にベストフィットする計算値を与える拡散係数を解析した結果、三次元の拡散について今回新たに次の2つの特徴が見いだされた。

① 三次元拡散における拡散係数は、半無限固体を用いて算出した理論的には同値と考えられる一次元拡散の値に比べ小さな値として算出された。

② 拡散過程終盤における三次元拡散の拡散係数は、見かけの拡散係数として算出され、 $Cr=0.85$ 以降急激に減少した。

三次元拡散における拡散係数のこれらの傾向は、寒天-食塩の関係に留まらず、寒天-ショ糖および種々ゲル-食塩の場合にも同様に観察された。尚、三次元拡散における拡散係数は、一次元拡散の拡散係数の68~88%の割合であり、試料によって多少異なった。

細胞組織を有する食品（大根およびじゃが芋）においては、調味操作中に

細胞膜の機能が低下したりあるいは細胞の組織構造が大きく変化して、調味料の移動状態に強く影響した。食塩水溶液濃度が5%以上および加熱温度が60℃～70℃以上であれば、これら食品中の食塩の移動がゲル状試料と同様の傾向を示すことが認められた。実際に加熱をしながら調味する場合には、食品中の温度変化の方が調味料の移動よりも早く、拡散係数に大きく影響する細胞膜の機能が温度上昇に伴い低下するので、浸漬がある程度進んだ段階では細胞組織のある食品もゲル状食品と同様に調味料の移動を拡散現象として取り扱うことができると思われる。

以上の結果、調味操作中の三次元拡散の特徴は、ゲル状食品はもちろん、極一部の細胞組織を有する状態の食品試料を除いて、比較的広範囲の食品について当てはまると考えてよいと思われる。

2 調味機構に占める本研究の位置づけ

(1) 実際の調味操作における三次元拡散における

拡散係数の特徴の意味合い

調味方法には、本論文第I章のTable I-1 (p.4)に示したようにいろいろな方法がある。特に実際の調理では、食品を加熱しながら同時に調味する方法がよく行われている。したがって、食品が適度に加熱されると同時に、適度な味付けの行われることが望ましい。しかしながら、第V章でも示したように、一般に加熱に要する時間と味付けに要する時間が異なるということはよく知られており、味付けには時間がかかるといわれてきた。例えば、加熱と同時に味をつける方法には、「煮つけ」、「含め煮」、「煮込み」などがある¹¹⁹⁾。「煮つけ」は、少ない煮汁で短時間に煮あげする方法で、魚などの煮ものに多く用いる。この場合の操作は、短時間の加熱中に魚肉のタンパ

ク質が変性し、可食状態になった段階で終了する。したがって、鍋の調味料液濃度と魚肉中の調味料濃度（平均濃度）の差は大きい。そして材料周辺の味の濃い部分と、まだ調味料が拡散していない味の薄い部分を食することにより、味の濃淡を賞味することになる¹²⁰⁾。一方、「含め煮」は、材料の浸るくらいの煮汁で煮てから消火し、汁につけたまま放置して調味料を拡散させ、味を含ませる方法である。また、「煮込み」は、カレー、シチュー、おでんなど多量の煮汁で比較的大切りな材料を弱火で煮込む方法である。これらの方法では、食品材料を長時間調味料液に浸漬し、味をムラなく充分つけて馴染ませることが良いとされ、「調理した翌日まで置いておいたらもっとおいしくなった」などということをよく聞く。

加熱より味付けの方に時間がかかることは、食品材料中の熱の拡散に比べ、物質（調味料）の拡散が遅いということが主な理由である。さらに、本研究で把握した、拡散過程終盤の物質移動が遅くなるという三次元拡散の特徴もこの理由の一つとして加えなければならないと考えられる。これまで、拡散過程終盤における物質の拡散係数（見かけの拡散係数）は報告されていなかったが、本研究では、三次元拡散における実測値を局所的に解析してこれを求めた。得られた結果は、これまで言われてきた調味操作中の経験的な認識を数量的に裏づけるものであると思われる。

三次元拡散における拡散係数のもう一つの特徴に、一次拡散の拡散係数に比べ小さいことが見いだされた。このことより、これまでのような一次元拡散の拡散係数を用いて算出した物質の移動量は過剰評価されていることになる。実際の調理で用いる食品の形は、立方体ではなく不定系な形のものが多い。したがって、拡散理論解および拡散係数を用いて食品内部に移動した物質移動量を正確に把握することは不可能である。しかし現在では、調味料摂

取量をコントロールしなければならない疾病もあり、立方体状の食品であれば三次元の拡散により求めた拡散係数は実際の調味操作を考えた時の調味料の移動量を正確に把握することができると思われる。

(2) 異なる調味料を用いたときに生じる現象

本論分では、調味料として主に食塩を用い、ショ糖についての検討も一部加えた。食塩の分子量が58.44であるのに対しショ糖は342.3と大きく、寒天ゲル中のそれぞれの拡散係数は一次元拡散では $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ および $0.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。拡散係数と分子量との関係は一般に(VI-1)で表されるが¹²¹⁾、

$$D = 0.599 \times \lambda (8RT / \pi M) \quad (\text{VI} - 1)$$

(D:拡散係数 λ :分子の平均自由行程 R:気体定数 T:温度 M:分子量)

これは理想気体における理論式であるため直接ここから拡散係数を計算することはできない。しかし、拡散係数の大きさが分子の大きさにある程度は依存していることがわかる。したがって、複数の調味料を同時に用いるときは、それぞれの調味料の拡散係数を考慮し、どの調味料をいつ加えたら良いかを検討することが望ましい。この際、例外はあるが⁹⁷⁾、一般には

$$\frac{D 1^S}{D 1^L} = \frac{D 2^S}{D 2^L} \quad (\text{VI} - 2)$$

といわれている。ここで、 $D 1^S$ および $D 1^L$ はそれぞれ物質1の固体試料中および液体試料中の拡散係数である。本論文中に得た食塩およびショ糖の一次

元および三次元拡散における拡散係数は、

	食塩	ショ糖
自己拡散係数*	1.483 ¹²²⁾	0.53 ¹²³⁾
一次元	1.12 (0.8)**	0.44 (0.8)**
三次元	0.99 (0.7)**	0.31 (0.6)**

* 0.1M 水溶液

** 各拡散係数を自己拡散係数で除した値

(単位: $\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)

という結果であった。

しかし、複数の調味料を用いる場合は、例えばショ糖と食塩の場合、ショ糖濃度が増加するとゲル中の水分の粘度が上昇し、これにより食塩の拡散係数が小さくなるという報告^{11,12,49)}があるので、調味料の組み合わせによる影響については個々に検討を加える必要があると思われる。

(3) 調味操作中に生じる種々現象に対する拡散係数の有効性

本論文における実験は、拡散方程式による解析を行うため、実験中の試料の物性変化をなるべく少なくするような系で行った。すなわち、試料は単純なゲルを中心に用い、実際の食品として用いた野菜、芋類も食品の中では比較的組成の単純なものであった。そのため、調味料の移動は、大根およびじゃが芋中の細胞膜の機能が保たれていると思われる極一部の系における拡散係数はゲル状試料と異なる傾向を示したが、その他の条件ではいずれもゲル状

試料における拡散現象の当てはまることが認められた。たとえ見かけ上でも拡散現象として捉えられるのであれば、我々は、求めた拡散係数を用いて試料の平均濃度の予測あるいは、調味料移動量の予測をすることができる。しかし、実際の調理に用いる食品では調味操作中に溶解、変性など、大きな物性変化がしばしばおこる。このような場合は拡散現象というよりはむしろ、調味料が食品に吸着するなど、食品－調味料間の、より直接的な相互作用が生じていると考えられる。（尚、この現象については副論文第V章で若干の知見を得ているので報告する。）吸着現象が生じる場合、拡散係数が低下することは述べたが、吸着現象によって食品に変性などが生じると、理論式を用いて拡散係数を解析することはもはや困難になる。このような場合は、物性変化も併せて個々の現象を捉えることで調味機構の把握をしなければならないと考えられる。

3 今後の課題

本論文は、実際の調味料の移動ということに着目して三次元の拡散に取り組み、三次元拡散における拡散係数の特徴を把握したものである。三次元拡散における拡散係数が一次元拡散におけるものより小さくなる原因としては立方体の三方向からの拡散流束が影響し合うことを挙げたが、その詳細について検討するまでには至っていない。今後、直方体の一辺の長さを変えて、試料の形状を無限平板（一次元の拡散）に近づけるにつれて、拡散係数がどのように変化するかを捉えることによりなんらかの知見を得るものと思われる。また、拡散過程終盤において物質の移動がほとんど起こらなくなる原因として挙げた分配係数については、膨潤を伴うゲルにおいては算出が困難であったため、影響の程度などを言及するに至らなかった。今後は食品の成分にと

らわれず、分配係数算出可能なモデル試料を用いて検討を加えたいと考えている。

本論文において実際に算出した三次元拡散における拡散係数は、でんぷん性およびタンパク質性のゲル状試料および成分組成が比較的単純な大根およびじゃが芋におけるものだけである。これらの試料の中で、ゲル状試料あるいは、糊化したじゃが芋試料においては、食品試料中の水分含量と拡散係数の間にはほぼ比例関係が認められた（第IV章のFig. IV-6および15、第V章のFig. V-17）。一方、本論分第IV章の結果から、25%のゲル状食品における一次元拡散における拡散係数はおよそ $0.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と予測されるのに対し、第I章 Table I-2 (p.8) に示しためかじき²³⁾、まぐろ³³⁾、牛肉³⁹⁾などほぼ同濃度の固形分含量である試料の結果は、いずれもこの予測値より大きな値であった。より複雑な組織状態の食品における検討を行いたいと考えている。また、本論文で用いた大根、じゃが芋も含めて、これら実際の食品試料では、細胞膜の状態変化、細胞組織の成分の変性などをミクロに観察、測定することによって、調味操作中に生じる現象をより詳細に検討することが可能になると考えられる。

NOMENCLATURE

- a: constant value in Eq.(IV-1) [-]
- a: half side length of a rectangular parallelepiped [cm]
- b: constant value in Eq.(IV-1) [-]
- b: half side length of a rectangular parallelepiped [cm]
- c: constant value in Eq.(IV-1) [cm^2/s]
- C_r : ratio of the mean concentration of sodium chloride in the gel cube to the boundary concentration ($=\bar{C}(t)/C_1$) [-]
- $\bar{C}(t)$: mean concentration [mol/ml]
- C_1 : boundary concentration [mol/ml]
- C_0 : initial concentration [mol/ml]
- C_p : equilibrium C_r , considering partition coefficient [-]
- c: half side length of a rectangular parallelepiped [cm]
- D_{app} : apparent diffusion coefficient [cm^2/s]
- d: density of water [g/ml]
- L: half side length of a cube [cm]
- $M(t)$: total amount of solute that has penetrated into the gel cube at time t [mol]
- m: number of summations
- n: number of summations
- P: percentage of water content [%]
- p: number of summations
- s: deviation [-]
- t: time [s]
- W: weight [g]
- x: distance [cm]
- x: mean [-]

引用文献

- 1) 島田淳子 (1990) :米と流通, 15, 40
- 2) 木村修一, 足立己幸 (1981) :『食塩』 (栄大選書)
- 3) 足立己幸 (1979) :『蔗糖』 (栄大選書)
- 4) 松元文子 (1982) :『お茶の水女子大学家政学講座 8 調理学』 (光生館) p. 21
- 5) 慶伊富長 (1979) :『吸着』 (共立全書) p. 1
- 6) 理化学辞典 (1978) :第三版, (岩波書店) p. 1148
- 7) 理化学辞典 (1978) :第三版, (岩波書店) p. 665
- 8) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot E. N. (1960) :『Transport Phenomena』 (Wiley International Edition)
- 9) Crank, J. (1975) :『The Mathematics of Diffusion』 (Oxford University Press)
- 10) Carslaw, H. S and Jaeger, J. C. (1959) :『Conduction of Heat Solids』 (Oxford University Press)
- 11) Friedman, L. (1930) :Structure of agar gels from studies of diffusion., J. Am. Chem. Soc. 52, p. 1311
- 12) Friedman, L. and Kraemer, E. O. (1930) :The structure of gelatin gels from studies of diffusion., J. Ame. Chem. Soc., 52, p. 1295
- 13) Fujii, T. and Thomas H. C. (1958) :Self-diffusion of sodium ion in agar gels., J. Phys. Chem., 62, p. 1566
- 14) Allen, G. F., Schurig, H., Slade, L. and Thomas. H. C. (1963) :Development of a method for measuring ionic self-diffusion., J. Phys. Chem, 67, p. 1402
- 15) Slade, A. L., Cremers, A. E. and Thomas H. C. (1966) :The obstruction effect in the self-diffusion coefficients of sodium and cesium in agar gels., J. Phys. Chem, 70, p. 2840
- 16) Brown, W. and Chitubo, K. (1975) :Solute diffusion in hydrated polymer networks - Cellulose gels - J. Chem. Soc. Farady Trans, 75, p. 1
- 17) Hendrickx, M., Abee, C. V., Engels, C., and Tobback, P. (1986) :Diffusion of glucose in carrageenan gels., J. Food Sci., 51, p. 1544
- 18) Djelveh, G., Gros, J. B., and Bories, B. (1989) :An improvement of the cell diffusion method for the rapid determination of diffusion constants in gels or foods., J. Food. Sci., 54, p. 166
- 19) Reay, G. A (1936) :The salting curing of gerring., J. Soc. Chem. Ind., 55, p. 309
- 20) Crean, P. B. (1961) :The light pickle salting of cod., J. Fisheries Research Board Can., 18, p. 833

- 21) Wood, F.W. (1966) :The diffusion of salt in pork muscle and fat tissue., J. Sci. Food Agric., 17, p. 138
- 22) Delvall, F.R. and Nickerson, J.T.R(1967):Studies on the salting and drying of fish. - I Equilibrium considerations in salting-, J. Food Sci., 32, p. 173
- 23) 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
- 24) Pflug, I. J., Fellers, P. J. and Gurevitez, D. (1967) :Diffusion rates in the desalting of pickles., Food Technol., 21, p. 1634
- 25) Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. (1974) :Transport of salt and water during salting of cheese. 1 Analysis of the processes involved., Neth. Milk Dairy J., 28, p. 102
- 26) Zugarramurdi, A and Lupin, H.M. (1976) :Studies on anchovy salting., Lat. am. j. chem. eng. appl. chem, 6, p. 79
- 27) Zugarramurdi, A and Lupin, H.M. (1977) :Studies on anchovy salting., Lat. am. j. chem. eng. appl. chem, 7, p. 25
- 28) Bomben, J. L., Durkee, E. L., Lowe, E. and Secor G. E. J (1979) :A laboratory study on countercurrent desalting of peckles., J. Food Sci., 39, p. 260
- 29) Geurts, T. J., Walstra, P. and Mulder, H. (1980) :Transport of salt and water during salting of cheese. 2 Quantities of salt taken up and of moisture lost., Neth. Milk Dairy J., 34, p. 229
- 30) Dussap, G. and Gros, J.B. (1980) :Diffusion-sorption model for the penetration of salt in pork and beef muscle., 『Food Process Engineering』, 1, p. 424, (Applied Science Publishers, Ltd., London.)
- 31) Zugarramurdi, A and Lupin, H.M. (1980) :A model to explain observed behavior on fish salting, J. Food Sci, 45, p. 1980
- 32) 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
- 33) 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, 32, p. 480
- 34) Gros, J.B. and Ruegg, M. (1987) :Determination of the apparent diffusion coefficient of NaCl in model foods and cheese., 『Physical Properties of Foods,』 2nd ed., Applied Science Publishers Ltd. London, p. 100
- 35) Paul, C.R. and Dibenedetto, A.T. (1965) :Diffusion in amorphous polymers., J. Polym. Sci., 10, C-p. 17

- 36) Stahl, R. and Loncin, M. (1979) : Prediction of diffusion in solid foodstuffs., J. Food Processing and preservation, 3, p. 213
- 37) Fox, J. B. (1980) : Diffusion of chloride, nitrite and nitrate in beef and pork., J. Food Sci., 45, p. 1740
- 38) Heiss, R., Schrader, U. and Reinolt, C. r. (1980) : The influence of diffusion and solubility on the reaction of oxygen in compact foods., 『Food Process Engineering』, 1, p. 364, (Applied Science Publishers, Ltd.) , London
- 39) Favetto, G., Chiriffe, J. and Bartholomai, G. B. (1981) : A study of water activity lowering in meat during immersion-cooking in sodium chloride-glycerol solutions - I Equilibrium considerations and diffusional analysis of solute uptake-, J. Fd Technol. 16, p. 609
- 40) 酒井信, 三木正之 (1982) : 魚肉内における塩類の移動速度, 日食工, 30, p. 483
- 41) Boucher, D. F., Brier, J. C. and Osburn J. O. (1942) : Extraction of oil from a porous solid., Trnas. Am. Inst. Chem. Eng. 38, p. 967
- 42) King, C. O., Katz, D. L and Brier, J. C. (1944) : The solvent extraction of soybean flakes., Trans Am. Inst. Chem. Eng., 40, p. 533
- 43) Osburn, J. O. and Katz, D. L. (1944) : Structure as a variable in the application of diffusion theories to extraction., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 5, p. 511
- 44) Fan, H. P., Morris, J. C. and Wakeman, H. (1948) : Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil. Ind. Eng. Chem. 40, p. 195
- 45) Karnofsky, G. (1949) : The theory of solvent extraction., J. Am. Oil Chem. Soc., 26, p. 564
- 46) Krasuk, J. H., Lombard, J. L. and Ostrovsky, C. D. (1967) : Diffusion extraction of oil-containing materials., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 6, p. 187
- 47) Bruniche-Olsen, H (1967) : Calculation of the combined milling diffusion of suger cane(1)., Intern. Suger J., 69, p. 99
- 48) Bruniche-Olsen, H (1967) : Calculation of the combined milling diffusion of suger cane(2)., Intern. Suger J., 69, p. 131
- 49) Burunchi-Olsen, H. (1969) : Diffusion of beat and cane. Sugar Technol. Rev. 1, p. 3
- 50) Hieu, T. C. and Schwrtzberg, H. G. (1973) : Dehydration of shrimp by distillation., 『Engineering of Food Preservation and Biochemical Processes』, ed. C. J. King, Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Series132, 69, p. 70
- 51) Jason, A. C. and Peters, G. R. (1973) : Analysis of bimodel diffusion of water in fish muscle., J. Phys. D: Appl. Phys. 6, p. 512

- 52) Bichsel, B., Gal, S., and Sugner, R. (1976) : Diffusion phenomenon during the decaffeination of coffee beans. *J. Food Technol.*, 11, p. 637
- 53) Voilley, A. and Simatos, D. (1980) : Modeling the solubilization process during coffee brewing. *J. Food Proc. Eng.*, 3, p. 185
- 54) Lathrop, P. J. and Leung, H. K. (1980) : Thermal degradation and leaching of vitamin C from green peas during processing. *J. Food Sci.*, 45, p. 995
- 55) Naesens, W., Bresseleers, G. and Tobback, D. (1981) : A method for the determination of diffusion coefficient of food components in low and intermediate moisture. *J. Food Sci.*, 46, p. 1446
- 56) Bressan, J. A. Carroad, P. A., Merson, R. L. and Dunkley, W. L. (1981) : Temperature dependence of effective diffusion coefficient for total solids during washing of cheese curd. *J. Food Sci.*, 46, p. 1958
- 57) Bressan, J. A. Carroad, P. A., Merson, R. L. and Dunkley, W. L. (1981) : Modeling of isothermal diffusion of whey components from small curd cottage cheese during washing. *J. Food Sci.*, 46, p. 1965
- 58) Kozempel, M. F., Sullivan, J. F., and Craig, J. C. Jr. (1981) : Model for blanching potato and other vegetables. *Lebensm-Wiss. u. -Technol.*, 14, 331
- 59) Kozempel, M. F. et al. (1982) : Application of leaching model to describe potato nutrient losses in hot water blanching. *J. Food Sci.*, 47, 1519
- 60) Selman, J. D., Rice, P., and Rezzak, A. (1983) : A study of the apparent diffusion coefficients for solute losses from carrot tissue during blanching in water. *J. Food Technol.*, 18, p. 427
- 61) Raul, L. et al. (1984) : (Research note) Effect of soaking-blanching conditions on glucose losses in potato slices. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 17, 111
- 62) Raul, L. et al. (1986) : Losses by diffusion of ascorbic acid during water blanching of potato tissue. *Lebensm-Wiss. u. -Technol.*, 19, 263
- 63) Tomasula, P. and Kozempel, M. F. (1989) : Diffusion coefficient of glucose, potassium, and magnesium in maine russet burbank and maine katahdin potato from 45 to 90°C. *J. Food Sci.*, 54, 985
- 64) 酒井信, 三木正之, 門脇宏, 長江修身, 福田正章 (1972) : 魚肉抽出速度に関する研究(1) 拡散係数の算出および抽出速度データの一般化. *日食工*, 19, p. 401
- 65) 酒井信, 三木正之 (1974) : 魚肉抽出速度に関する研究(2) 抽出前期における物質移動. *日食工*, 21, p. 490
- 66) 酒井信, 三木正之 (1978) : 魚肉抽出における前段の移動速度. *日食工*, 25, p. 235

- 67) 酒井信, 三木正之 (1978) :種々サイズに切った魚肉からの水溶性たん白の抽出速度,
日食工, 25, p. 616
- 68) 酒井信, 三木正之 (1979) :アセトンによる魚肉からの魚油抽出速度, 日食工,
26, p. 122
- 69) McAdams (1954) :『Heat Transmission』, 3rd ed. McGraw-Hill Book Company
- 70) Horowitz, S. B. and Fenichel, I. R. (1964) :Solute Diffusional Specofocoty in
Hydrogen-Bonding Systems, J. Phys. Chem., 68, p. 3378
- 71) Nakanishi, K., Adachi, S., Yamamoto, S., Matsuno, R., Tanaka, A. and Kamikubo, T. (1977) :
Diffusion of Saccharides and Amino Acids in Cross-Linked Polymers, Agric.
Biol. Chem., 41, p. 2455
- 72) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot E. N. (1960) :『Transport Phenomena』 (Wiley
International Edition) , p. 373
- 73) Newman, A. B. (1936):Heating and cooling rectangular and cylindrical solids.,
Industrial and Engineering Chemistry, 28, 545
- 74) Olson F. C. and Schultz O. T. (1942):Temparatures in solid during heating or
cooling., Industrial and Engineering Cemistry, 34, 874
- 75) Schneider, P. J. (1955):『Conduction Heat Transfer』 (Addison-Wesley) p. 113, p. 263
- 76) 平島裕正 (1973) :『塩』 (法政大学出版局) p. 2
- 77) 平島裕正 (1983) :『塩の百科』 (東京書局社) p. 146
- 78) 平島裕正 (1985) :『塩の民俗誌』 (東京書局社) p. 181
- 79) 林金男, 岡崎彰夫 (1970) :『寒天ハンドブック』 P. 236, 光琳書院
- 80) Crank, J. (1975) :『The Mathematics of Diffusion』 (Oxford University Press)
p. 21
- 81) Currie, T. (1955) :Ion-ixchange properties of agar, Chemistry & Industry, 29, p. 116
- 82) 水の分析 (1988) 第3版 日本分析化学会北海道支部編, 化学同人, p. 176
- 83) 坂本元子, 丹後俊郎 (1987) :『栄養情報の統計解析』 (朝倉書店) , p. 47, p. 200, p. 202
- 84) P. G. ホーエル (浅井晃, 村上正康訳) (1974) :『初等統計学』 (培風館) , p. 147, p. 237,
p. 296, p. 300
- 85) 藤代亮一 (1986) :『ムーアの物理化学』 (東京化学同人) p. 444
- 86) 国井大蔵 (1968) :『岩波講座 基礎工学 17 移動速度論Ⅱ』 p. 139
- 87) 浅野悠輔, 石原良三 (1985) :『卵—その化学と加工技術—』 (光琳) p. 112
- 88) 佐藤泰 (1980) :『食卵の化学と利用』 (地球社) p. 205
- 89) Cotterill, O. J., Marion, W. W and Naber, E. C. (1977) :Poultry. Sci., 56, 1927
- 90) 食品分析 (1982) 日本食品工業学会 食品分析法編集委員会編, p. 189
- 91) 久下 喬 (1977) :デンプンの構造と物性, 『食品の物性第3集』 p. 109

- 92) 須山三千三 (1974) : 『水産生物化学・食品学実験書』 p. 3
- 93) 食品分析 (1982) 日本食品工業学会 食品分析法編集委員会編, p. 3
- 94) 佐野豊 (1978) : 『組織学研究法 - 理論と術式 -』 (南山堂) p. 73
- 95) Geankoplis, C. (1978) : 『Transport Processes and Unit Operations』 (Ailyn and Bacon, INC.) , p. 286
- 96) 松崎淳子, 江原絢子, 山崎陽子, 松元文子 (1971) : 食塩の食品への浸透について(1), 家政誌, 22, p. 227
- 97) Henry, G. Swartzberd and R. Yue Chao (1982) : Solute dffusivites in leaching processes, Food Technology, 36, p. 73
- 98) Richiman, D. and Thomas, H. C. (1956) : Self-diffusion of sodium ion in a cation-exchange resin., J. Phys. Chem., 60, p. 237
- 99) 二國二郎 (1977) : 『澱粉科学ハンドブック』 (朝倉書店) p. 19
- 100) 肥後温子, 島崎通夫, 中沢文子, 野口駿 (1984) : 各種糖質における結合水のマイクロ波加熱による変化, 家政誌, 35, p. 178
- 101) Wakao, N. and Smith, J. M. (1962) , AIChEJ. 8, p. 200
- 102) Potter, A. L. et al. (1959) : Change in the physical condition of starch of the potato during precooking heating, American Potato Journal, 36, 444
- 103) 中島恭三 (1978) : 煮炊-野菜への水の侵入. 調理と操作, 調理科学研究会近畿支部, 近畿支部研究会記録, p. 43
- 104) 藤田輝通 (1983) : 微生物系の熱測定. 理学電気ジャーナル, 14, p. 31
- 105) Ono, T., Murata, N. and Fujita, T., (1983) : Thermal analysis of membrane lipids from the Blue-Green Algae Anacystis nidulans and Anabaena variabilis, Plant & Cell Physiol., 24, p. 635
- 106) Hinz, H. J. and Sturtevant J. M. (1972) : Calorimetric studies of dilute aqueous suspensions of bilayers formed from synthetic L- α -Lecithins., J. Biol. Chemistry, 247, p. 6071
- 107) 中浜信子 (1976) : 『調理の科学』 三共出版, p. 5
- 108) 吉光弘枝, 高見国栄, 松元文子 (1967) : 大根の調理における食塩の影響, 家政誌, 18, p. 217
- 109) 浅草すみ, 渡辺久子, 秋山房雄 (1981) : 低塩食に関する研究(2) - 下調理における吸塩 -
- 110) 支倉サツキ, 三浦みち子, 石井亮子, 末田和代, 中嶋加代子 (1978) : 漬物の漬かりに関する研究 (第一報) 野菜への食塩の浸透, 生活科学, 11, p. 1
- 111) Bartolome, L. G. and Hoff, J. E., (1972) : J. Agr. Food Chem., 20, p. 266
- 112) 新田ゆき (1975) : ジャが芋および他の野菜果実のペクチン質に及ぼす予備加熱の効果, 家政誌, 26, p. 173

- 113) 後藤重芳, 河上敦子, 高田美紀子 (1969) :調理による蔬菜のペクチン質の変化 -中性および酸性で菜を加熱したときのペクチン質の変化-, 家政誌, 20, p. 235
- 114) 田村咲江 (1988) :第15回 食品の物性に関するシンポジウム 講演要旨集 p. 54
- 115) 二國二郎 (1977) :『澱粉科学ハンドブック』 (朝倉書店) p. 36
- 116) Reeve, R.M. (1977) :Pectin, starch and texture of potatoes -Some practical and theoretical implications, Journal of Texture Studis, 8, p. 1
- 117) 星野忠彦 (1972) :食品の組織学的研究 (V) -煮物における熱の伝導と水・調味料の侵入について-, 調理科学, 5, p. 218
- 118) Califano, A.N and Calvelo A. (1983) :Heat and mass transfer during the warm water blanching of potatos, J. Food Sci., 48, p. 220
- 119) 調理科学研究会編 (1984) :『調理科学』 (光生館) p. 8
- 120) 松元文子 (1978) : (資料) 食べ物における調味料の分布, 調理科学, 11, p. 192
- 121) 藤代亮一 (1986) :『ムーアの物理化学』 (東京化学同人) p. 144, p. 159
- 122) 日本化学会編 (1984) :『第三訂 化学便覧 基礎編 II』 (丸善) P. 66
- 123) D. E. Gray, ed. (1957) :『American Institute of Physics Handbooks』, 2nd Ed., McGraw-Hill