

大豆たん白質ゲル中の調味料の拡散係数及び大豆たん白質ゲルの網目構造

DIFFUSION COEFFICIENT OF SEASONINGS IN SOYBEAN PROTEIN GELS AND NETWORK STRUCTURE OF SOYBEAN PROTEIN GELS

西成勝好・高谷友久(大阪市立大学生活科学部)

Katsuyoshi NISHINARI and Tomohisa TAKAYA

Faculty of Human Life Science, Osaka City University, Osaka 558

ABSTRACT

An apparatus which permits to determine the diffusion coefficient of seasonings in soybean protein gels was devised. Two chambers of about 300 mL were separated by a gel of disk shape (20 mm ϕ ×1 or 2 mm thickness). At time $t=0$, one chamber is filled with salt solution and the other is filled with distilled water. The value of D was determined based on the concentration change at longer time scale. Diffusion coefficient(D) of sodium chloride in soy protein isolate (SPI)-curdlan gels was determined. The value of D was found to decrease with increasing SPI or curdlan concentration indicating that network density of gels became denser. The correlation between the change in D with increasing concentration of SPI or curdlan and the change in rupture properties or Young's modulus of gels was also examined. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* **15**, 13-16, 1994.

大豆たん白質ゲルの調理・加工過程における調味料の拡散はきわめて重要な問題であるが、定量的に調べられていない。

しかし、今までに行われた食品またはゲルについての拡散の研究の多くは立方体をつくり三次元的な解析を必要とするもの¹⁾や、一次元的な解析方法の場合でもゲルを円柱状に成形し、それを薄くスライスしてその中の成分を調べる²⁾といった、緻密な作業を必要とするものであった。このように実験方法も解析方法も非常に煩雑なものであったため、本研究ではゲルで薄い膜を作りそれを拡散場とし、拡散分子(プローブ分子)に種々の物質を用いてできるだけ簡単な実験方法で一次元的な解析方法により拡散係数 D を求め、さらにレオロジー測定の結果と組み合わせることにより、ゲルの構造と物性を知る手がかりを得ることを目的とした。

試料および方法

試料

粉末大豆たん白質(フジプロ-R, 不二製油, 以後SPI)とカードラン(カードランDL, 武田薬品)を試料とした。

試料ゲルの調製方法

1) SPI-カードラン混合ゲル

SPIと水とをマグネチックスターラーで攪拌し、さらにカードランを加え、ミキサー中で3分間攪拌した。この混合物を2,000 rpmで10分間遠心分離した。上層の空気を含んだ泡部分を捨て、60℃に加熱してから脱気した。空気の泡を入れないように注意しゲル調製用容器に流し込み、85℃で1時間加熱した。恒温水槽中に放置したまま室温まで徐冷した。

2) カードランゲル

カードランと水とをミキサー中で3分間攪拌した。脱気した混合物を、気泡の入らないようにゲル調製用

容器に流し込んだ。85℃の恒温水槽中で1時間加熱し、そのまま室温まで徐冷した。

ゲル膜用には円形の平板ガラス(φ11 cm) 2枚の間隙を1 mmあるいは2 mmになるようにしたのを、また円柱ゲル用には直径20 mm の穴をあけた厚さ20 mm のテフロン円板とその下に平板ガラスを敷いたのを、それぞれ深型シャーレに入れゲル調製用容器とした。

上記のようにして調製したカードランゲルは翌日に、SPI-カードランゲルは翌々日に使用した。これはSPI-カードランゲルを1日放置すればより強くなったためである。

拡散実験

実験には Fig. 1のような装置を用いた。隔壁に円形の穴(φ20 mm)を開け、予めナイロンメッシュを張ったポリカーボネイト製の2つの容器(AとB、各300 mL)を用意し、その間に円形の穴(φ28 mm)の開いた厚さ1 mm または2 mm のテフロン製のスペーサーを挟み込んだ。スペーサーの穴の中には厚さ1 mm または2 mm に成形した円形のゲル膜を隙間なく埋め込んだ。密着するように合わせたA室とB室には、脱気した水を入れ、40℃の恒温槽中で温度平衡化した後、A室に0.2 mol/L となるように NaCl 溶液を加え、水のためのB室への拡散の過程を電導度計(CD-35MII, エムエス機器)にレコーダーを接続することにより測定した。なお、実験中A、B両室はマグネチックスターラーで穏やかに攪拌した。

拡散係数の求め方

物質は等方的に拡散するとき、Fick の第一法則に従う。

Fick の第一法則

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

F : 流束 (mol/s・m²)

単位時間内に単位面積を通過してx軸方向に移動した物質の量

C : 拡散粒子種の濃度 (mol/m³)

薄い平板を通過する粒子の拡散は Fick の式より導かれた次の2つの式に従う。

時間 t の長い時 ;

$$Q_t = D \frac{C_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \dots\dots\dots(1)$$

時間 t の短い時 ;

$$\ln (t^{1/2} F) = \ln \left\{ 2C_1 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \right\} - \frac{l^2}{4Dt} \dots\dots\dots(2)$$

Q_t : 時間 t の間に、膜を通過した拡散物質の膜単位面積当たりの総量 (mol/m²)

l : ゲル膜の厚さ (m)

C₁ : A室の初期濃度 (mol/m³)

(1)式については、流出量 Q_t ~ t プロットの横軸切片 (l²/6D)より D が得られる。(2)式については、ln (t^{1/2} F) ~ t⁻¹ プロットの縦軸切片 ln {2C₁(D/π)^{1/2}} および傾斜 -(l²/4D) から、それぞれDを算出することができる。

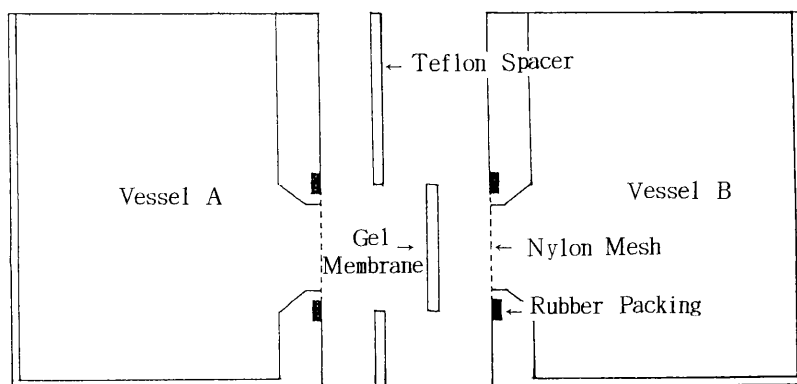


Fig. 1. Diagram of apparatus for diffusion experiments.

時間 t の短い時, 長い時とは具体的には次のように考えた。すなわち, 縦軸に B 室の食塩濃度, 横軸に時間 t をプロットすると, S 字型を描き①最初は緩やかなカーブを描き上昇し, ②続いて直線的に上昇, ③やがて傾斜が緩やかになる。③の部分は A 室と B 室の濃度勾配が小さくなり, 拡散速度が小さくなることが原因であると考えた。従って, この③の部分は無視して, 最初の 2 つの部分から拡散係数 D を算出することにし, ①を時間 t の短い時, ②を時間 t の長い時とした。

レオロジー測定

上面と下面が完全に平行な円柱形に成形した試料ゲルを山電製 RHEONER RE-3305 型で平板のプランジャーを用いて, 一軸圧縮破壊試験を行った。荷重センサーは 2 kgf のものを用いた。試料ゲルに 0.5 mm/s の速さで荷重をかけると, 破断時までに必要な荷重と試料の高さが経時的にレコーダーに記録される。それら

の目盛りより破断応力, 破断歪, 初期弾性率 (ヤング率) を算出した。

結果および考察

本研究で使用した SPI は加熱によりゲル形成能を有するため, SPI のみから成るゲルの使用を試みた。しかし, 実験に供するためには十分なゲル強度を有する均一ゲルを調製できず, 今回は凝固補助剤としてカードランあるいはグルコノ- δ -ラクトン (GDL) を使用した。カードランを添加した豆腐は耐凍性があり, そのテクスチャーも改善されることが最近の研究で知られている。また, SPI-GDL のゲルは均一には作れたが, ガラス板に密着し, 一定厚さのゲル薄膜を調製することはできなかった。

時間 t の長い時に得られた拡散係数 D と時間 t の短い時に得られた拡散係数 D を示したのが Table 1 であ

Table 1. Diffusion coefficient of NaCl in 3% curdlan gels (2 mm thickness) at 40°C

Conditions	Diffusion coefficient	
	Intercept	Slope
Longer time scale (20.0-60.0 min)	m ² /s 1.34e-09	m ² /s — — —
Shorter time scale		
a. 2.5-3.0 min	6.55e-04	6.02e-10
b. 2.5-4.75 min	1.84e-07	1.01e-09
c. 2.5-7.5 min	4.92e-08	1.16e-09
d. 3.0-8.0 min	2.60e-08	1.32e-09

Table 2. Diffusion coefficient of NaCl and Food Red No. 102 in SPI-curdlan gels or curdlan gels at 40°C

Gels	Diffusion coefficient	
	Thickness of gel membrane	
	1 mm	2 mm
	m ² /s	m ² /s
a. 8% SPI-3% Curdlan	3.82e-10*	7.64e-10*
b. 9% SPI-3% Curdlan		6.54e-10*
c. 3% Curdlan	5.33e-10*	1.34e-09*
		3.49e-10**
d. 4% Curdlan	4.76e-10*	

* : NaCl as probe molecule.

** : Food Red No. 102 as probe molecule.

Table 3. Rheological characteristics of SPI gels

Gels	Rupture stress	Rupture strain	Young' modulus
	Pa		Pa
8% SPI-3% Curdlan	8.381e+03	0.373	1.317e+04
9% SPI-3% Curdlan	1.478e+04	0.473	1.627e+04
8% SPI-0.4% GDL	1.416e+04	0.490	1.427e+04
10% SPI-0.4% GDL	1.951e+04	0.491	1.471e+04

る。t が短い時には、傾斜から得られたDと縦軸切片から得られたDは一致しなかった。ただし、時間tの区間を長くすればその差は小さくなった。短い時間tでの拡散係数Dの値が一致しなかったのは、tが非常に短い段階では使用した検出器で極めて低濃度のプローブ分子（拡散分子）を測定できないことが原因の一つであると考えられる。従って拡散係数Dの決定において短い時間tの場合の式を使うためには、まだ不備な点が多く残されていると思われる。

Table 2は時間tの長い時の式を用い、組成と膜厚の異なるゲル膜から得られたDを示したものである。SPI濃度を8%から9%に、カードラン濃度を3%から4%に増加させるとDは小さくなった。これらのことは、ゲルを構成する高分子濃度の増加に伴い三次元的網目構造が密になったことを示していると考えられる。また、SPIとカードランの混合ゲルはカードラン単独のゲルより小さいDを示すことより、SPIがカードランの網目構造の間を埋めるような状態で存在していると推測された。3%カードランの2mm膜について、赤色102号（分子量604.5）をプローブ分子として実験を行ったところ、DはNaClの時よりも小さくなることより、分子が大きくなれば、網目構造の中をより通過しにくくなることが確認された。

Table 3はSPIに凝固補助剤としてGDLまたはカードランを加えた場合の破断応力、破断歪、初期弾性率（ヤング率）を比較したものである。凝固補助剤としてGDLを添加したときはSPI濃度が増加すると、破断応力は著しく増加する傾向を示し、硬いゲルを形

成することが分かった。また、カードランを添加した時はSPI濃度が増加すると、破断歪も破断応力とともに増加する傾向を示した。すなわち、硬くてしなやかなゲルを形成することが分かった。

以上のように、時間tの長い式（(1)式）を用いて拡散係数Dを求める方法はゲルの三次元的網目構造を知る手がかりとして有効であることが示唆され、ゲルを構成する高分子濃度が高くなるほど拡散係数Dの値は減少し、三次元網目構造が密になるというレオロジー測定結果との間に良い相関関係が得られた。

今回の研究では、ゲルの網目構造まで詳細に知ることとはできなかったが、分子量や性質の異なる種々のプローブ分子を組み合わせることにより高分子網目構造に水和しているゲル中の水の存在状態を知る手がかりを得ることが期待できる。

文 献

- 1) Giannakopoulos A and Guilbert S (1986): Sorbic acid diffusivity in relation to the composition of high and intermediate moisture model gels and foods. *J Food Tech*, **21**, 477-485.
- 2) Giannakopoulos A and Guilbert S (1986): Determination of sorbic acid diffusivity in model food gels. *J Food Tech*, **21**, 339-353.
- 3) Crank J (1975): *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford. pp. 1-68.