

たん白質および多糖乾燥物の表面特性と物質透過係数の関係

Surface Property of Dehydrated Protein or Polysaccharide Film and Mass Transfer Through the Film

安達修二・瀬川修一・松野隆一（京都大学農学部）

Shuji ADACHI, Shuichi SEGAWA and Ryuichi MATSUNO

Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606-01

ABSTRACT

Pullulan- or sodium caseinate-based films which contained soy protein isolate (SPI) or peptide (Hinute PM) were prepared. Surface property of the films were estimated by contact angle measurements for liquids with various surface tensions. The critical surface tensions of the films were determined from the measurements. Solubility and diffusion coefficients of oxygen for the films were also measured. An addition of SPI to pullulan-based films decreased the critical surface tension and increased the permeability of oxygen. It seemed that the addition of SPI made the structure of pullulan-based film rough. On the other hand, an addition of PM to pullulan-based films gave no significant effects on both the surface property and the permeability. The critical surface tensions of sodium caseinate-based films were not affected by the addition of both SPI and PM. *Rep. Soy Protein Res. Com., Jpn.* **16**, 109-114, 1995.

多糖やたん白質などの可食性高分子は、食品のコーティング剤として利用されており、品質保持の観点からこれらの乾燥薄膜に対する酸素¹⁻³⁾や水分³⁻⁶⁾の透過性が広く研究されている。また、ポリエチレンなどの合成高分子フィルムに対する収着や透過性が詳細に研究されている^{7,8)}。しかし、これらの物質移動特性と膜を構成する高分子の性質との関係については、必ずしも十分な検討がなされていないように思われる。

一方、著者らは液状脂質と可食性高分子の濃厚溶液のO/W型エマルジョンを乾燥することによる脂質の粉末化について検討している^{9,10)}。この粉末化技術の適用例の一つとして、疎水性の芳香成分を油相に溶解して粉末化することにより、芳香成分を徐放することが考えられる。その概念図をFig. 1に示す。このように、油相に溶解し粉末化された芳香成分の放出過程は、油相と高分子乾燥層との界面での分配、高分子乾燥物中での拡散および高分子乾燥層と気相との界面での分配の3つの過程を含んでいる。

本研究では、上記の3つの過程のうちの後者2つの過程と高分子の性質との関係を知るため、疎水性物質の例として主として酸素を取り上げ、高分子乾燥物への溶解度（分配）係数および拡散係数を測定した。気相と乾燥物との間の成分の分配は、乾燥物の物性に関係すると思われる。そこで、乾燥物の表面エネルギーの指標として表面張力の異なる液の接触角とそれから得られる臨界面張力を求めた。ことに、これらの点を分離大豆たん白質および大豆ペプチドの添加効果の観点から検討した。

実験方法

材料

可食性高分子乾燥薄膜の基材として、プルラン（林原；PI-20）およびカゼインナトリウム（和光純薬工業）を使用した。添加剤には、分離大豆たん白質（フジプロ-R；SPIと略記）および大豆ペプチド（ハイ

ニュートン-PM；PMと略記）を使用した。

乾燥薄膜の調製

プルランおよびカゼインナトリウムを基材とする乾燥薄膜は、前報¹¹⁾と同様に、濃厚溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアプリケータ（ヨシミツ精機）を用いてキャストし、それを50℃で20分間乾燥することにより調製した。プルランを基材とする場合には全濃度を25%（w/v）、カゼインナトリウムを基材とする場合には20%（w/v）とした。SPIおよびPMの添加量は、プルランまたはカゼインナトリウムの0、1、2.5、5および10%（w/w）とした。

接触角の測定

上記で調製した乾燥薄膜をPETフィルム上に保持したまま、その一部を切り取り、恒温水を循環することにより30℃に保った水平な容器の上に張り付けた。そこに、水とメタノールを適当な割合で混合することにより表面張力を調整した液を10 μ L滴下した。滴下した液を、ほぼ真横からCCDカメラ（島津理化機器）を装着した実体顕微鏡（日本光学、SMZ-10）で観察し、画像をビデオカセットレコーダ（シャープ、VC-HF15）に記録した。それをカラービデオプリンタ（三菱電機、CP-11）で印画し、接触角 θ を測定した。

拡散係数と溶解度係数の測定

PETフィルムから剥がした高分子乾燥薄膜を拡散

セルに装着した。酸素の透過を測定する拡散セルは前報¹¹⁾と同様の装置を使用した。本装置は、高分子乾燥薄膜を介して2室からなり、両室を窒素で置換した。その後、一方の室に飽和NaCl溶液を通すことにより相対湿度を75%に調節した空気を供給し、他室に透過した酸素量をガルバニックセル型酸素計（オリエンタル電気、RA型）で測定し、記録計（横河電機、3046型）に記録した。それをデジタイザ（グラフテック、4300型）を用いて読み取り、時間 t と透過量 $Q(t)$ の関係から、透

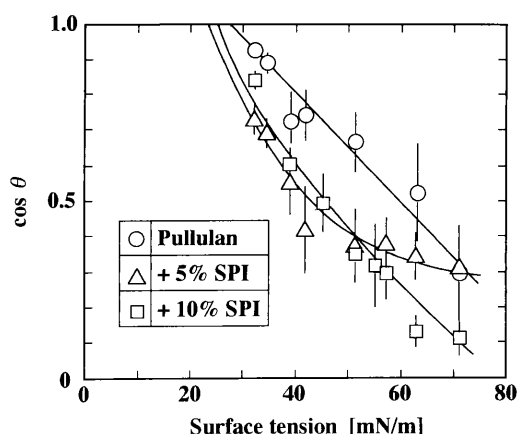


Fig. 2. The Zisman plots for dehydrated pullulan-based films at 30°C. The axis indicates the surface tension of a methanol/water mixture put on the films, and the coordinate represents the cosine of contact angle θ .

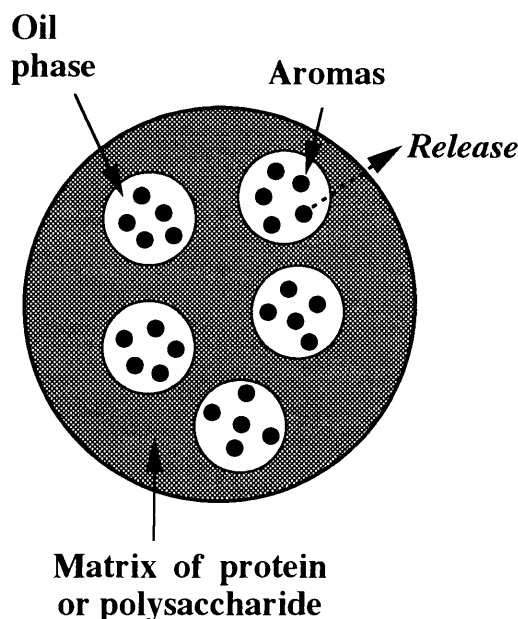


Fig. 1. General idea of controlled release of aromas by encapsulation of lipid emulsions into powdery matrixes of polysaccharides or proteins.

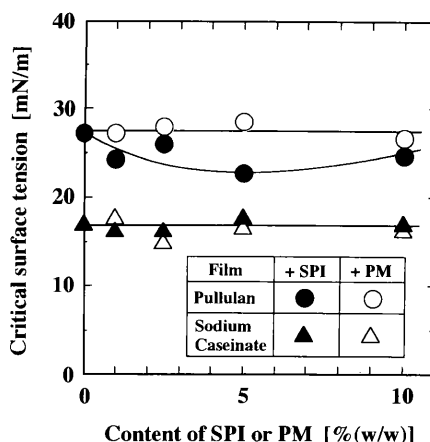


Fig. 3. Dependence of the critical surface tension of pullulan- and sodium caseinate-based films on the contents of SPI and PM.

過流速 F および遅れ時間 t_0 を求めた。これらの値より、次式により拡散係数 D および溶解度係数 m を算出した¹²⁾。

$$D = d^2/6t_0 \quad (1)$$

$$m = Fd/p_A D \quad (2)$$

ここで、 d は高分子乾燥薄膜の厚さであり、ダイヤルシックネスゲージ（テクロック，SM-1201）を用いて数カ所を測定し、その算術平均を採用した。また、 p_A は空気中の酸素分圧である。

一方、 d -リモネン（和光純薬工業）の透過量は、別に作成した拡散セルを用いて測定した。本セルは、上記と同様に、乾燥薄膜を介した2室より構成されている。一方を d -リモネンの飽和空気とし、他室に透過した d -リモネン量を水晶振動子（セイコー・イージアードジー，ATカット，9 MHz）を用いて周波数の変化により計測した。なお、水晶振動子をそのまま用いた場合には、芳香成分の吸着量が少ないため、ホスファチジルコリン（和光純薬工業）の二重層膜を塗布して使用した。解析は、上記の酸素の透過の場合と同様である。

示差走査熱量分析

プルラン基材膜を細かく切り、その6 mgをアルミニウムセルに秤量し、示差走査熱量計（島津製作所，DSC-50）により、室温から120℃まで3℃/minの昇温速度で示差走査熱量分析を行った。なお、測定は窒素雰囲気下で行った。

結果と考察

臨界表面張力

滴下した液の表面張力と接触角の余弦のプロットをZismanプロットという¹³⁾。プルランにSPIを添加して調製した乾燥薄膜のZismanプロットの例をFig. 2に示す。単一成分からなる高分子乾燥薄膜のZismanプロットは、通常直線となる¹⁴⁾が、SPIを添加した場合のZismanプロットは直線から偏倚した。そこで、測定値を円滑な曲線で結び、それを外挿することにより、 $\cos\theta$ が0となる表面張力、すなわち臨界表面張力 γ_{crit} を求めた。接触角の測定に誤差を含み、それらを外挿することにより γ_{crit} を決定しているため、精度に欠ける点は否めない。しかし、SPIを添加することにより、乾燥薄膜の性質が変化することは明らかである。SPIまたはPMを添加したプルラン薄膜およびカゼインナトリウム薄膜の臨界表面張力とそれらの添加量の関係をFig. 3に示す。たん白質であるカゼインナトリウムにSPIやPMを添加した場合には、臨界表面張力の変化

は認められなかった。また、プルランに低分子のPMを添加した場合も同様であったが、プルランにSPIを添加すると、臨界表面張力がやや低下した。すなわち、表面張力の低い液に対して濡れ難くなった。

上述したように、SPIやPMを添加した場合には、Zismanプロットが直線とならない場合が多かった。したがって、臨界表面張力のみで高分子乾燥薄膜の特性は評価し切れないように思われる。そこで、本測定で使用した液のうちで最も表面張力の大きい水と最も表面張力の小さい60% (v/v) メタノールを滴下したときの接触角をSPIまたはPMの含有率に対してプロットした(Fig. 4)。プルラン基材膜では、水の接触角はSPIやPMの添加によって影響を受けないが、60% (v/v) メタノール液のそれはSPIやPMの含有率に依存して大きくなった。一方、カゼインナトリウム基材膜では、60% (v/v) メタノール液の接触角はSPIやPMの添加によりほとんど変化しないが、水のそれは少量のSPIやPMの添加によって小さくなる傾向が認められた。

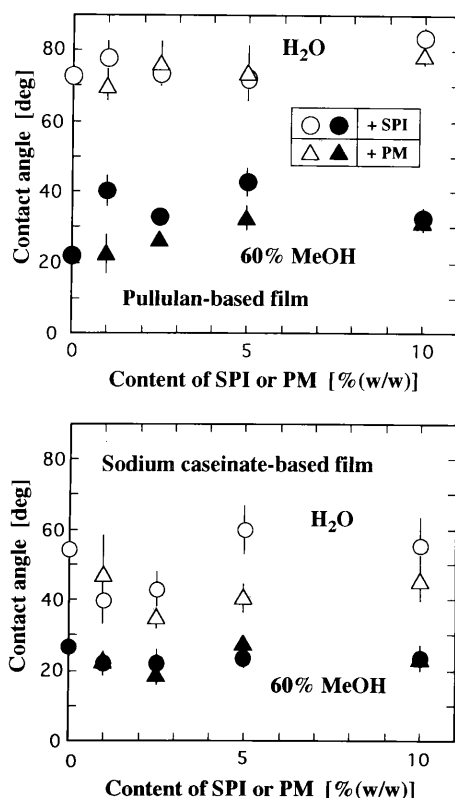


Fig. 4. Contact angles of water and 60% (v/v) methanol for pullulan- and sodium caseinate-based films containing SPI and PM at 30°C.

このような接触角，すなわち乾燥薄膜の表面エネルギーが，SPIやPMの添加によって変化する理由は不明であり，今後より詳細な検討が必要である。

溶解度係数および拡散係数

酸素の溶解度係数と拡散係数の測定例をFig. 5に示す。透過量 $Q(t)$ は初期の遅れ時間を経たのち，ほぼ直線的に増加する。この直線部分の勾配から，透過流束 F を求めた。また，直線を外挿した横軸との交点より遅れ時間 t_0 を得た。これらより，式(1)および(2)により拡散係数 D と溶解度係数 m を算出した。SPIおよびPMを添加したプルラン基材膜に対する酸素の拡散係数 D と溶解度係数 m をFig. 6に示す。PMを添加した膜では， D

と m のいずれにも大きな影響は認められなかったが，SPIを添加した膜ではともに大きくなった。拡散係数の増加は，SPIの添加により，膜の構造が粗となり，酸素が透過し易くなっていることを示している。これは，製膜時の濃度は同じであるにも拘わらず，SPIを添加すると膜厚が厚くなること，および肉眼的な観察で膜に粒状のものが見られることから理解される。一方，PMを添加した膜は，きわめて透明性に優れ，膜厚もPMを添加しないプルラン膜に比べてやや薄くなったことより，緻密性に優れた膜が形成されていると考えられる。

d -リモネンの透過については現在も測定を継続中

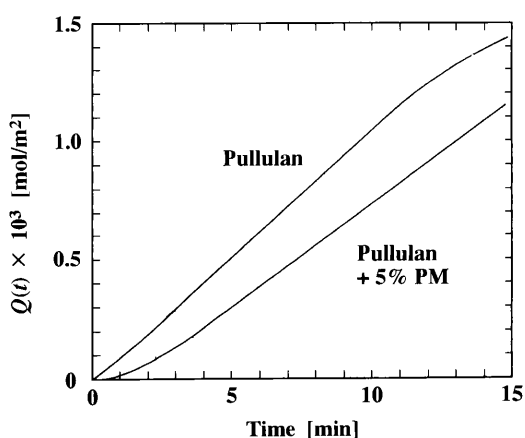


Fig. 5. Measurement of solubility and diffusion coefficients of oxygen for pullulan-based films.

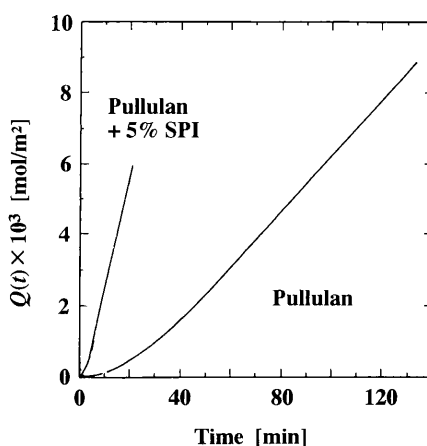


Fig. 7. Measurement of solubility and diffusion coefficients of d -limonene for pullulan-based films.

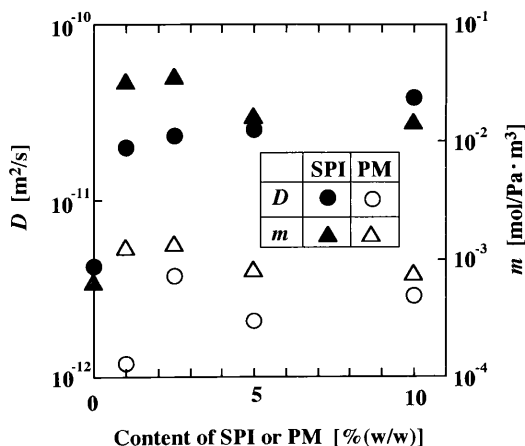


Fig. 6. Dependences of solubility and diffusion coefficients of oxygen for pullulan-based films on the content of SPI or PM.

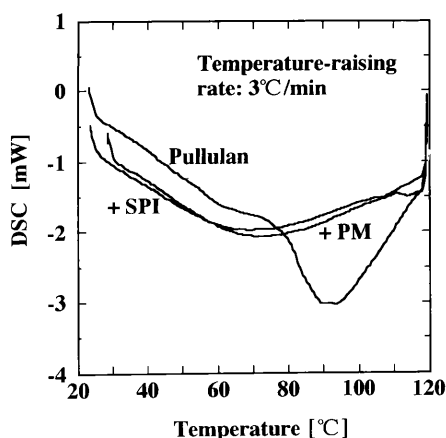


Fig. 8. Differential scanning calorimetric measurements of dehydrated pullulan-based films.

であり、十分な知見は得られていないが、透過量の測定の一例をFig. 7に示す。プルラン膜および5%SPIを含むプルラン膜中での d -リモノンの拡散係数は酸素のそれに比べて1オーダー小さかったが、溶解度係数は2~3オーダー大きかった。 d -リモノンの合成高分子膜に対する溶解度係数や拡散係数は分圧に依存することが知られており¹⁵⁾、今後さらに詳細な検討を必要とする。

示差走査熱量分析

上述したように、SPIおよびPMを添加したプルラン基材膜では、酸素の透過性に大きな違いが認められ、膜の緻密性にも差異があるように思われた。これらの点を示差走査熱量(DSC)分析により検討した。5%(w/w)のSPIまたはPMを添加したプルラン膜および無添加の膜のDSC曲線をFig. 8に示す。プルランのみの膜では75°C以上の温度域でピークが認められ、プルラン乾燥膜は温度の上昇とともに構造的な変化が生じていると思われる。一方、酸素の物質移動からPMを添加した膜は何らかの構造化された状態にあり、DSCに変化が生ずると期待したが、SPIを添加した場合と同様に緩慢なDSC曲線を与えた。したがって、DSC測定によりSPIおよびPMの添加による膜構造の変化についての知見を得ることはできなかった。

上述したように、プルランまたはカゼインナトリウムを基材として、大豆たん白質(SPI)および大豆ベプチド(PM)を添加した薄膜を調製し、臨界表面張力および酸素の拡散係数を測定した。プルランにSPIを添加すると、臨界表面張力が低下する傾向にあった。プルランにSPIを添加すると、乾燥物の緻密性に欠け、透過性が大きくなった。一方、PMの添加による顕著な影響は認められなかった。乾燥薄膜の表面特性と物質透過との関係を明らかにするには至っていないが、SPIやPMの添加により乾燥薄膜の性質に変化が生じるとともに、物質透過特性にも差異が生じることが示された。また、本稿では言及しなかったが、アラビアゴムやゼランタンガムなどを添加した場合にも同様に、臨界表面張力や拡散係数の変化が認められた。所期の関係を明らかにするには、さらに多くの知見を蓄積していく必要がある。

謝辞 プルランPI-20をご供与いただいた(株)林原、水晶振動子を用いた測定法についてご教示いただいた群馬大学星野照彦先生並びに拡散係数の測定に協力いただいた学部学生安達 哲君に感謝いたします。

文 献

- 1) Gennadios A, Weller CL and Testin RF (1993): Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *J Food Sci*, **58**, 212-214, 219.
- 2) Goedecken DL and Tong CH (1993): Permeability measurements of porous food materials. *J Food Sci*, **58**, 1329-1331.
- 3) Kester JJ and Fennema OR (1986): Edible films and coatings: A review. *Food Technol*, **40**, 47-59.
- 4) McHugh TH, Avena-Bustillos RJ and Krochta JM (1993): Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J Food Sci*, **58**, 899-903.
- 5) Avena-Bustillos RJ and Krochta JM (1993): Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium cross-linking and lipid content. *J Food Sci*, **58**, 904-907.
- 6) Kester JJ and Fennema OR (1989): An edible film of lipids and cellulose esters: Barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J Food Sci*, **54**, 1383-1389.
- 7) 松井利郎(1993): 食品容器内面材への香気成分の収着動態とその抑制に関する研究. 日本食品工業学会誌, **40**, 895-904.
- 8) 戸井啓雄(1993): ポリマーフィルムのバリエーションを支配する因子. 表面, **31**, 872-877.
- 9) Matsuno R and Adachi S (1993): Lipid encapsulation technology - techniques and applications to food. *Trends Food Sci Technol*, **4**, 256-261.
- 10) Imagi J, Kako N, Nakanishi K and Matsuno R (1990): Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. *J Food Eng*, **12**, 207-222.
- 11) Adachi S, Muraya K, Ishiguro T and Matsuno R (1994): Apparent diffusion coefficient of oxygen through dehydrated protein or saccharide films. *J Pack Sci Technol*, **3**, 93-101.
- 12) 中村厚三(1988): 品質劣化の速度論. 品質保持と

管理 (食品工学基礎講座11) 第1章, 矢野俊正, 桐
栄良三監修, 光琳, 東京, p.5.

- 13) Hare EF, Shafrin EG and Zisman WA (1954) :
Properties of films of adsorbed fluorinated
acids. *J Phys Chem*, **58**, 236-239.
- 14) Adachi S, Iwase H and Matsuno R (1995) :
Relationship between the amount of lipid
exposed at the surface of the lipid emulsions
encapsulated by a polymer and the critical
surface tension of the dehydrated polymer
film. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*,
42, 137-139.
- 15) Mohnney SM, Hernandez RJ, Giacini JR, Harte
BR and Miltz J (1988) : Permeability and solu-
bility of d-limonene vapor in cereal package
liners. *J Food Sci*, **53**, 253-257.