

# 食品水分種・多重性のファンタジー

小西靖之<sup>1,†</sup>, 小林正義<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海道立工業技術センター, <sup>2</sup>寒地資源高度利用研究所

## 1. はじめに

夜 11 時ころ 12 月網走湖岸車を走らすと放射冷却で済んだ空気がキーンと鳴る。左にはまだ凍結していない湖面の闇が底知れず広がり、斜面をあがると急に桜並木のトンネルに入る。ここは春に見事な桜の道になる。同じ空間でも時が変わるとその様を一変させまさに多重性を示す。行きかう車は全く無く静かな闇だけが延々と続く。そこを抜けると右側に落葉木の防風林が農地の空間を斜めに切り裂く。こんな夜は、思いがけない道東の自然のファンタジーが体験できる。そこにどっぷり漬かって生きる人だけが感じることのできる特権である。

そんなファンタジーは食品水分種の研究でも感じられるものである。周知のように食品水分種は食材種や環境条件に依存して極めて多様にダイナミックに変化し、その時に見せる姿は、正に思いがけない形態を出現させ観察者を驚かせる。ここでは我々がこれまで食品水分種に関する研究に出会った実験結果にまつわる幾つかの面白いファンタジーについて記述してみたいと思う。

## 2. 脱水が創る食材細孔構造空間の多様性とファンタジー

### 2.1 補償効果の多様性

食材の脱水工程において水分の有効拡散係数 ( $De$ ) は以下の拡散方程式を用いて算出できる [1-2]。

$$\frac{W - We}{W_D - We} = \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^3 \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot De \cdot t}{4} \cdot (L_a^{-2} + L_b^{-2} + L_c^{-2})\right) \quad (1)$$

ここで、 $W$ : 含水率 (%-d.b.),  $We$ : 平衡含水率 (%-d.b.),  $W_D$ : 連続乾燥初期の含水率 (%-d.b.),  $De$ : 有効拡散

係数 ( $m^2/s$ ),  $t$ : 乾燥時間 (h),  $L_a, L_b, L_c$ : 乾燥試料の各辺の  $1/2$  (m) である。

(1) 式で求めた食材内水分種の有効拡散係数  $De$  は見かけの有効拡散係数であり、その中身は多様な因子を含んでいる。食材内構造に注目すると、3次元移動機構を反映する  $De$  は活性化エネルギー ( $E_D$ ) と構造的なパラメータを含む以下の式で表すことができる [3-4]。

$$De = \left(\frac{\epsilon}{\chi}\right) \cdot D = \delta \cdot D_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_D}{R \cdot (T_D + 273)}\right] \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon$ : 空隙率 (-),  $\chi$ : 迷路度 (-),  $\delta = \epsilon / \chi$ ,  $D_0$ : 真の頻度因子 ( $m^2/s$ ),  $E_D$ : 見かけの拡散活性化エネルギー ( $kJ/mol$ ),  $R$ : 気体定数 ( $mol/kJ \cdot K$ ),  $T_D$ : 乾燥温度 ( $^{\circ}C$ ),  $\delta \cdot D_0$ : プレ指数項である。

不均一系触媒反応における速度定数の活性化エネルギーとプレ指数項の間には、経験的に補償効果が認められており、異なる反応機構には異なる補償効果 (= 異なる勾配) を与える [5]。この補償効果を水分種有効拡散係数に当てはめると、 $\ln(\delta \cdot D_0)$  を  $E_D$  の関数として整理することにより食材種ごとに特徴のある脱水機構の差別化ができる。 $\ln(\delta \cdot D_0)$  と  $E_D$  プロットの結果を図 1 に示した。図 1(A) は畜肉 ( $P_H$ : 道産ポーク,  $B_H$ : 道産ビーフ,  $B_A$ : 豪産ビーフ), 図 1(B) は水産物 (イカ, サケ, イワシ) の結果を比較して示す。両者でプロットの領域が異なること、食品素材ごとに勾配が異なることなどより、水分種拡散機構は食材種で著しく異なる多様性を示すことがわかる。こうして、食材種毎の水分種 3 次元移動機構を差別化でき、食材の脱水プロ

### 略歴

1987 年～パロマ工業(株)パロマ札幌研究所  
1995 年～北海道立工業技術センター研究開発部 (現職)  
2001 年 北見工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 (社会人コース) 終了

1 〒041-0801 函館市桔梗町379 番地  
2 〒002-0852 札幌市北区屯田2 条2 丁目8-6  
Fax: 0138-34-2602, E-mail: konishi@techakodate.or.jp

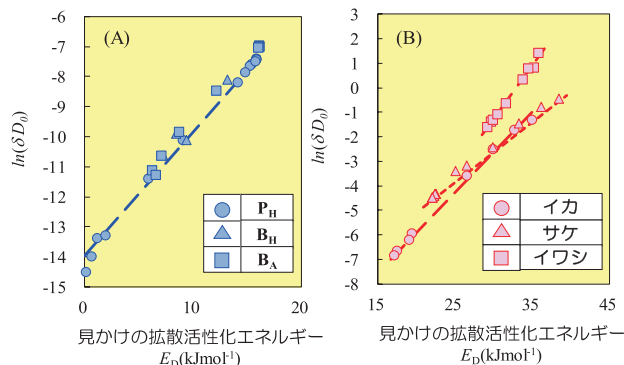


図 1 水分種有効拡散係数の補償効果について食材種比較 (A):  $P_H, B_H, P_H$ , (B): イカ, サケ, イワシ)

セスは食材ごとに極めて複雑に進んでいることが予測できるが、このことは具体的に形成される細孔構造の違いとして以下の解析結果からも認識される。

## 2.2 細孔構造のファンタジー

食品水分種の分子論的解析は水分子プロトンの回転運動時間を評価する NMR 相関時間  $\tau_c$  (s) をパラメータとして行うことができる [6-8]。この物理的意味は  $\tau_c$  値が大きいほど食材内の蛋白質などの巨大分子からの束縛度合いが大きいことを意味する。 $\tau_c$  は食材の含水率と相関しており食材乾燥が進んで含水率が低下するほど  $\tau_c$  値は大きくなる関係にある。この関係を用いると今まで見えてなかった現象が明確に可視化できる。例えば(2)式のプレ指数項の挙動は、以下に示すようにこの関係を用いて初めて出現した一種のファンタジーである。

(2)式のプレ指数項  $\delta \cdot D_0$  値(構造因子パラメータ)は、拡散の活性化エネルギー  $E_D$  が実験的に求められるので求めその値を食材の  $\tau_c$  の関数として図2に示す。 $\delta \cdot D_0$  値は食材毎に極めて多様な変化を出現させ観察者を驚かせる。まさに  $\tau_c$  の魔術である。これは含水率表示では見えない現象であり我々にファンタジーとして見せてくれる。特徴的なのは冬の夜の網走湖岸道のように特定の  $\tau_c$  値である  $C\tau_c = 10^{-8}$  s を境界として挙動の違いが突然出現する。ここで  $\tau_c < C\tau_c$  領域を水分種  $A_1$  領域と名づけ、 $\tau_c > C\tau_c$  領域を水分種  $A_2$  領域と名づける。イカ、サケ、イワシでは水分種  $A_1$  領域では極めて低い  $\delta \cdot D_0$  値を示すが、 $C\tau_c$  を境界として水分種  $A_2$  領域ではそれぞれ急激に大きな値を示す。一方、 $P_H$  (道産ポーク)、 $B_A$  (豪産ビーフ)、 $B_H$  (道産ビーフ) では水分種  $A_1$  領域ではそれぞれ異なる一定値を示すが、水分種  $A_2$  領域では急激に小さな値の一定値となる。こうしてプレ指数項  $\delta \cdot D_0$  の  $\tau_c$  依存性の評価より、両領域では食材の構造的な変化に伴い水分の三次元移動機構が多様に変化することを可視化できた。特に  $P_H$ 、 $B_H$  グループとイカ、サケ、イワシのグループでは大きな違いがあることがわかる。即ち畜肉と魚肉では構

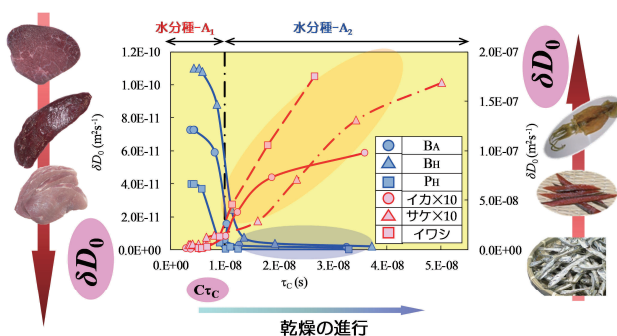


図2 構造因子パラメータ ( $\delta D_0$  ( $m^2/s$ )) の水分種束縛度合いパラメータ ( $\tau_c$ ) 依存性についての食材種比較

成蛋白質の構造が大きく違うことに起因して、それらの脱水プロセスで形成される細孔構造に違いがあることを示している。

それでは  $C\tau_c$  値で食材内で何が起きているのだろうか。そのファンタジーの物理的意味は何なのだろうか。プレ指数項において構造因子  $\delta$  は(3)式で示したように空隙率  $\epsilon$  と迷宮度  $\chi$  の関数で表すことができ、乾燥工程中に食材構造体中に生成する水分移動通路である細孔の三次元構造と密接に関係する。

図3は乾燥工程中の脱水に伴う構造因子  $\delta \cdot D_0$  の動特性を、食材中の水分移動と細孔構造変化とを連動させて模式的に示したモデル図である。サケ、イカ、イワシなど水産物の場合、脱水の進行による  $\tau_c$  の増加に伴い  $C\tau_c$  を境界として  $\delta \cdot D_0$  値が急激に増加する。この時水分種  $A_2$  領域においては、小さな  $\chi$  値と大きな  $\epsilon$  値を与える。このように水産物では空隙率が大きく曲がりくねっていない単純な細孔構造を形成していると考えられる。一方、畜肉では水産物と逆の傾向を示し水分種  $A_2$  領域において、細孔構造が曲がりくねって複雑化し、空隙率が小さい細孔を形成していると考えられる。

図3に示した食材細孔構造変化モデルを食材断面の光学顕微鏡構造観察で確認したのが図4である。水産物としてイワシを、畜産物として  $P_H$  を例として、水分種  $A_2$  領域での食材断面構造を比較して示した。観察画像からも、迷宮度  $\chi$  は水産物では小さく、畜産物では大きいことが分かる [9]。

## 3. 凍結が創る自己組織化のファンタジー

### 3.1 モレキュラーモビィーターが見せるファンタジー

NMR 試料管に充填した食材の温度を室温から順次一定時間の手順で  $-20^\circ C$  まで低下させると、 $0^\circ C$  以下の低温領域で食材中の水分種はプロトン NMR から求めた相関時間  $\tau_c$  に面白い応答を出現させる。正に低温領域

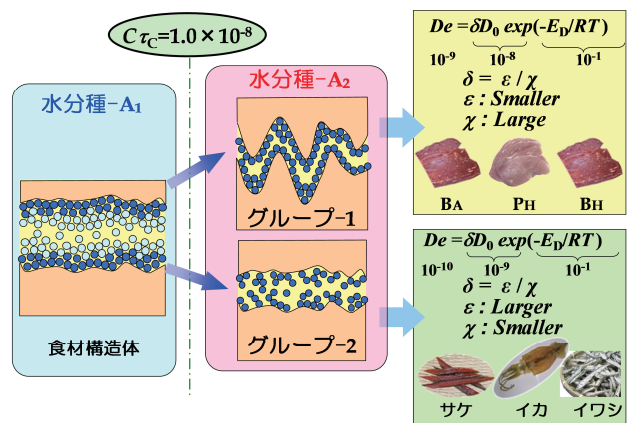


図3 乾燥進行に伴う食材細孔構造変化の食材種依存モデル図(グループ-1: BA, BH, PH;グループ-2: サケ, イカ, イワシ)

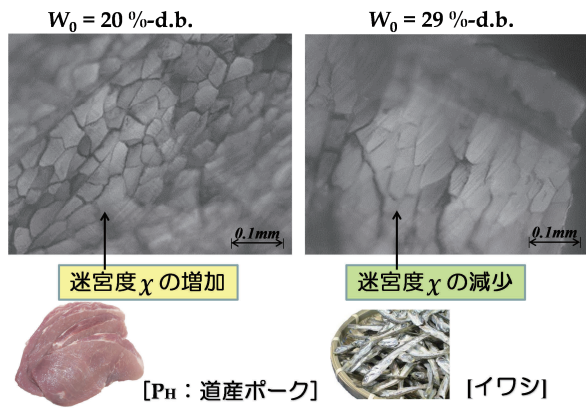


図4 PH ( $W_0=20\%-d.b.$ ; 左図) とイワシ ( $W_0 = 29\%-d.b.$ ; 右図) の切断面光学顕微鏡画像の比較

のファンタジーである。Molecular mobility ( $1/\tau_c$ ,  $s^{-1}$ ) は水分子の回転運動速度を表しており、大きな値ほど速い(まわりの分子からの束縛度合いが小さい)ことを示している。この食材  $1/\tau_c$  について、温度を順次低下させて測定すると、 $0^\circ\text{C}$  以下の特定の温度で急激な  $1/\tau_c$  値の低下が観測でき、食材内水分種の自己組織化挙動を可視化することができる。この挙動の履歴は温度上昇時の軌跡と異なる特異的ヒステリシスを示し様々な形態を与える。観察者には凍結・融解のファンタジーに見え面白い。

例として図5に異なる含水率 ( $W_0$ ) に調整したホタテの  $\ln(1/\tau_c)$  vs.  $1/(T+273)$  の結果を示す。この時  $W_0$  は  $\tau_c$  の関数なので  $\tau_c$  に置き換えることができる。  $30^\circ\text{C}$  から温度を低下させた場合、異なる  $W_0$  (初期  $\tau_c$ ) 値試料ごとに特定の温度で  $1/\tau_c$  値の急激な低下が起こる。例えば  $W_0=197\% -d.b.$  の試料では、温度降下時には  $-10^\circ\text{C}$  までほぼ一定の  $1/\tau_c$  値を与え、  $-13^\circ\text{C}$  で急激な  $1/\tau_c$  値の低下が出現する。この温度降下時の急激な

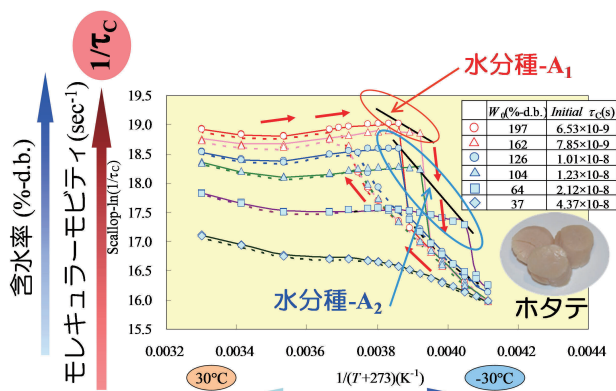


図5 一定速度温度上昇, 下降に伴うホタテ水分種モлекуラーモビリティの温度依存性と自己組織化の出現(図中水分種-A<sub>1</sub>, 水分種-A<sub>2</sub>領域について, 自己組織化温度でのArrheniusプロットが可能で自己組織化活性化エネルギーが求まる)

$1/\tau_c$  値の低下は、ホタテ中水分種に相変化(凍結)が起きていることに起因している。この時の温度を、ここでは自己組織化温度 ( $T_{S0}$ ) とよぶことにする。

自己組織化温度 ( $T_{S0}$ ) に注目すると、低含水率試料ほど低温側にシフトしているのがわかる。これは  $W_0$  が小さい試料の水分種ほど自己組織化を起こしにくいこと、すなわち自己組織化には食材種特有の自己組織化活性化エネルギーを必要としていると理解できる。この考えの妥当性はこの自己組織化温度における  $1/\tau_c$  値のArrheniusプロットがよい直線を与えることから支持される(図5に直線を示す)。こうして求めた自己組織化活性化エネルギーを  $E_{S0}$  と定義した。その値は、 $\tau_c < 10^{-8}s$  の水分種 A<sub>1</sub> 領域と  $\tau_c > 10^{-8}s$  の水分種 A<sub>2</sub> 領域で異なる値を与える。

### 3.2 自己組織化の補償効果モノトーン

$E_{S0}$  は自己組織化の頻度因子  $A_{S0}$  値を用い、以下の式で表すことができる。

$$1/\tau_c = A_{S0} \cdot \exp\left[\frac{-E_{S0}}{R \cdot (T_{S0} + 273)}\right] \quad (4)$$

(4)式より  $E_{S0}$  についても  $De$  と同様な補償効果評価を期待できる。この評価により食材ごとの自己組織化機構の違いを差別化できる。(4)式を用いた  $\ln(A_{S0})$  vs.  $E_{S0}$  プロットの結果を図6に示す。 $E_{S0}$  の場合は前出の  $E_D$  の結果とは異なり、畜肉・水産物で補償効果 ( $\ln(A_{S0})$  vs.  $E_{S0}$  の勾配) に違いがみられない1つの直線に一致するモノトーンを示す。このことは食材の温度低下に伴う水分種自己組織化機構が、食材種や水分種 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> と異なっても同じであることを示している。取り扱っている水分子は同じ水分種でありながら、自己組織化は食材種に依存せず同じ機構で進行するという  $De$  とは違う顔を見せる。こうして食品水分種は多重機能を示すことがわかった。まさに食品水分種の分子レベルにおけるファンタジーの出現である。

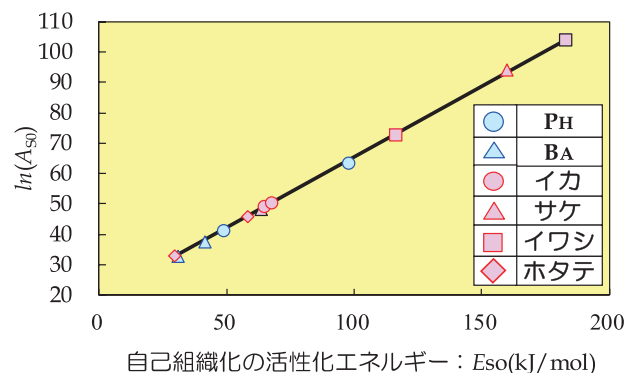


図6 水分種自己組織化の補償効果について異なる食材種間の比較(同一直線に一致する)

#### 4. お わ り に

多様に変化する食品水分種の食材構造体内の3次元移動機能および自己組織化機能について、両者のダイナミズムの違いから水分種が多重性をもつことを見出した。

(1) 水分拡散係数 ( $D_e$ ) における活性化エネルギー ( $E_D$ ), プレ指数項 ( $\delta \cdot D_0$ ) 間の補償効果は異種食材間で著しく異なることを示した。

(2) 自己組織化時の Molecular mobility ( $1/\tau_C, s^{-1}$ ) とプレ指数項と活性化エネルギー ( $E_{S0}$ ) 間の補償効果は食材種によらず同一直線を与えることから、水分種自己組織化機構の同一性が示された。

(3) 食品中水分種はその食材構造体内の3次元移動機能は食材種により異なる機構を与え、自己組織化機能は食材種によらず同じ機構すなわち同一性を与える。様々な食材種に存在する水分種は、その環境に依存して性質を変える多重性を示す。

2月早朝の網走湖はもう1つ別の顔を見せる。凍結湖面河岸の雑木は見事な樹氷を創り旭日を反射して雪煙をたて走る車の窓を射抜く。白原の湖面は、早春に出現するポリーニアも無く雪の地平線をはるかに見せる。空気は斬れるように澄んでいる。この地の自然は奥が深くまるで食品水分種のように無限の魅力を内在している。そんな気持ちでこの研究に立ち向かっている今です。

#### 引 用 文 献

- 1) Y. Konishi, M. Kobayashi; Characteristic innovation of a food drying process revealed by the physicochemical analysis of dehydration dynamics, *J. Food Eng.*, 277-283, (2003).
- 2) Y. Konishi, M. Kobayashi; Quantitative Evaluation of the Design-Parameters Requested in a Drying Operation of

Beef and Pork, AIDIC Conference Series, Vol. 9, p. 177, (published by AIDIC & Reed Business Information S.p.A.) (2009).

- 3) Y. Konishi, M. Kobayashi; Dynamism of the Water Species as a Probe Molecules in Foods, *Chem. Eng. Trans.*, **24**, 475-480 (2011).
- 4) Y. Konishi, M. Kobayashi; Oscillating Self-organization of Hydration Water in Foods Derived by Forced Temperature Cycling, AIDIC Conference Series, Vol. 11, 2013, pp. 181-190 (2013).
- 5) H. H. C. Sosnovsky; The Catalytic Activity of Silver Crystals of Various Orientations after Bombardment with Positive Ions, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 304-310 (1956).
- 6) Y. Konishi, M. Kobayashi; Visualized Characterization of Molecular Mobility for Water Species in Foods, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **64**, 1169-1174 (2012).
- 7) J. Schmidt; Water and Solids Mobility in Foods, *Advances in food and nutrition research*, volume 48, Edited by S.L. Taylor, Elsevier (2004).
- 8) Y. Konishi, M. Kobayashi, K. Miura; Characterization of water species revealed in the drying operation of *Todarodes pacificus steenstrup* by using water proton NMR Analysis, *International Journal of Food Sci. Technol.*, **45**, 1889-1892 (2010).
- 9) Y. Konishi, M. Kobayashi; Advantage of the Hybrid Method of Chemical Engineering - Proton NMR Technique for Food Engineering, *Food Science and Technology Research*, **19**, 717-727 (2013).

(本稿は化学工学会バイオ部会の許可を得て、同ニューズレター No.38 の原稿を一部改訂して転載したものである)