膨潤および収縮を伴う魚肉内への塩の浸透

酒 井 信*

Penetration of Salt into Fish Flesh with Swelling and Shrinking

Makoto SAKAI*

Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Hakodate-shi, Hokkaido 041

Volume change of fish flesh, that is swelling or shrinking is caused by a long time immersion in salt solution corresponding to their concentration. The amount of penetrated salt cannot be estimated by conventional diffusion model in such case. So, time variation in penetration of salt into fish flesh accompanying swelling or contraction, and relationships between an amount of penetrated salt and volume change of flesh were studied. On the other hand, model equation describing these relationships were derived as follows with some assumption and approximation, and compared with experimental results. Salt are transported by diffusion and by flow of absorbed or released solution. Concentration of these solution were assumed to be the same concentration of the outer solution. No matter what the volume change was swelling or shrinking, the model equation explained the experimental results well.

(Received May 8, 1997 ; Accepted Jul. 28, 1997)

魚肉内への塩を浸透,あるいは脱塩は加工の最も基本的な操作である。このため塩の移動現象に関する多くの研究がなされ,魚肉と溶液の間の塩濃度の平衡関係,および移動速度の面から検討が加えられてきた^{1)~3)}。これらの研究において,浸透および脱塩における塩の移動は拡散によるとし,さらに魚肉表面の塩濃度は溶液と平衡にあると仮定して速度の解析が行われている。この結果,浸透および抽出の両面からの速度の解析は十分満足できる結果が得られている¹⁾。

しかし,以下に述べるように魚肉は長時間の塩溶液との接触により膨潤あるいは収縮を起こす。これらの実験は,浸透においては塩溶液と魚肉の一面で接触させ,また脱塩にあっては予め十分溶液と平衡になるまで塩を浸透させた魚肉から脱塩(抽出)する方法で行われている。塩の移動速度に比べて体積変化の速度は遅い。したがって,浸透においてはほとんど体積変化のない状態で塩の移動量が測定され,また脱塩においても適当な濃度を選べばほとんど体積変化を無視できる。このため,拡散のモデルで移動機構が十分説明できたものと考えられる。一方,上述のように魚肉は長時間の塩溶液との接触に

より体積変化を引き起こすため,このような場合の塩の移動速度や移動量の記述においてはこの体積変化を考慮する必要がある。特に,浸透操作では溶液濃度によっておよそ0.8倍から2倍程度の体積変化がある。このため実際に魚肉内に浸透した塩の量を記述するには,体積変化を伴う塩の移動速度についての検討が極めて重要になる。本論文では著しい膨潤および収縮を伴う濃度において塩分の浸透量の時間変化を調べ,簡単なモデルを作成して実験結果と比較検討した。この点を考察した論文は見当たらない。

実験方法

試料の魚肉は市販のクロマグロ(*Thunnus thynnus*)の赤身肉(普通肉)を冷凍保存したものを室温で解凍し使用した。この試料を収縮実験においては2 cm×2 cm×0.5 cm,膨潤実験では1.5 cm×1.5 cm×0.5 cmのサイズに切断し,塩溶液中における塩の浸透量と体積の経時変化を調べた。それぞれの魚肉切片の初期体積を測定したのち,三角フラスコ中の所定の濃度の食塩水溶液200 mlに投入し,温度15℃で一定に保ち攪拌しながら所定

* 北海道大学水産学部(〒041 北海道函館市港町3-1-1)

の時間放置した。この後、魚肉片は溶液と分離し、その体積を測定し、ついで浸透した塩の量を測定した。

魚肉の体積は、液中に切片を投入し、液面の上昇量から置換容積として求めた。ここで使用する溶液は、浸透開始前は蒸留水を、また浸透後は分離した溶液を用いた。塩の分析は湿式分解法と Volhard 法を組み合わせた方法¹⁾に依った。なお、塩溶液の濃度は魚肉の投入によりわずかに変化するが、5.36 M 飽和溶液および 1 M 溶液を使用し、各時間における値を測定した。

モ デ ル

魚肉内への膨潤および収縮を伴う塩の移動現象は以下のように考えられる。塩溶液と魚肉が接触したとき、その界面を通して塩の拡散による浸透が始まる。同時に、魚肉内部における塩濃度に応じた膨潤あるいは収縮平衡に向かう溶液の移動が起こる。魚肉内の塩濃度は分布を持つため、局部的には極めて複雑な移動現象が起こっていると考えられる。この過程で膨潤においては塩の浸透と吸液が同方向に、収縮では逆方向に起こることになる。

このような塩の移動を表わすため、以下の仮定のもとにモデルを作成する。塩の移動は次の 2 種のドライヴィング・フォースにより起こるとする。1 つは魚肉の内外濃度差をドライヴィング・フォースとする拡散による移動、他の 1 つは吸・脱液に伴う塩の流動による移動とする。塩の移動速度はこの両者の和と考える。さらに細かい仮定はそれぞれの部分で述べる。この現象は、基本的には魚肉内部の任意の位置における塩濃度の分布に対して起こるものと考えられるが極めて複雑であるのでここでは平均塩濃度に対して考える。

1. 拡散による移動

塩の拡散による移動を次式で表わす。ここで、 C は任意の時間における魚肉内部の平均塩濃度、 C_s は魚肉表面の塩濃度、 t は時間、 k は速度定数とする。

$$\frac{dC}{dt} = k(C_s - C)$$

初期濃度を C_0 として、これを解いて次式を得る。

$$C = C_s - (C_s - C_0) \exp(-kt) \quad (1)$$

なお、 C_s は外部液と平衡にある魚肉相の濃度で、塩の分配平衡関係の実測値を使用する。この値は、膨潤あるいは収縮した魚肉の単位体積あたりの塩の量となる。膨潤・収縮による体積変化は著しいが、体積を基準にした魚肉内部の塩濃度は外部液の濃度とそれほど変わらない²⁾。

2. 体積変化速度

浸透した塩の濃度に応じた平衡体積とその時間における体積の差をドライヴィング・フォースとする外部から魚肉内への溶液の移動を考える。すなわち、この差はたん白質が水分を要求あるいは排除する力に関わる値を意味する。先に述べたように、局部的には極めて複雑な移動現象であるのでモデルとしては魚肉内の水分や塩濃度の平均値を使用する。また、平衡体積は塩濃度が時間の関数であるため変化するが、簡単化のため開始時から平衡に達した塩濃度に対する平衡体積が使用できるものと仮定する。この仮定は塩の移動速度と比較して水分の移動速度は小さいことによるものである。塩の拡散による移動量が比較的小さい初期の段階においても、界面近傍における魚肉内の塩濃度は高い。吸水や脱水はこの界面近傍から起こり、かつその速度は塩の移動速度より小さいため、実質的には平衡に近い濃度での流動による塩の移動が起こると考えられる。この事からも、この仮定に大きな不都合はないものと考えられる。

膨潤あるいは収縮による魚肉体積の変化速度を次式で表わせるものと仮定する。ここで、 V 、 V_s 、 V_0 はそれぞれ任意の時間における魚肉体積、外部溶液と平衡にある体積、初期の体積、また、 t は時間、 α は速度定数である。

$$\frac{dV}{dt} = \alpha(V_s - V).$$

この式を解いて、

$$V = V_s - (V_s - V_0) \exp(-\alpha t).$$

3. 塩分量変化

魚肉相の塩分量変化は拡散および流動による移動の和で表されたとする。拡散による移動量は、体積変化速度が拡散速度と比較して遅いので体積変化を無視すると、 $V_0 C$ で表わされる。

一方、流れに伴って輸送される塩分量は所定の時間における体積変化量にその溶液の濃度を乗じた値で表わされる。この時の溶液の濃度は、膨潤の場合は外部溶液の濃度を、また収縮の場合は魚肉相における液濃度と考えられるが、この値は外部溶液濃度の値が使用できるものとする。なお、このことは後述するように実験的に確かめている。

体積変化量 $(V - V_0)$ は次式で表わされる。

$$V - V_0 = (V_s - V_0) \{1 - \exp(-\alpha t)\} \quad (2)$$

流れに伴って移動する溶液の濃度を C_{out} とすると、それによる魚肉相の塩分の変化量は $C_{out}(V - V_0)$ となる。したがって、全体の移動量 M は、

$$M = V_0 C + C_{out}(V - V_0)$$

となる。よって、(1), (2)式より、

$$M = V_o \{C_s - (C_s - C_o) \exp(-kt) + C_{out} (V_s - V_o) \{1 - \exp(-at)\}\}.$$

$C_o = 0$ とすると、次の形に整理される、

$$\frac{M}{V_o C_s} = \{1 - \exp(-kt)\} + \beta \{1 - \exp(-at)\}. \quad (3)$$

ここで、

$$\beta = \left(\frac{C_{out}}{C_s}\right) \left\{\left(\frac{V_s}{V_o}\right) - 1\right\}$$

となり、塩の移動は k および a の2つの速度定数、および平衡関係から決まる定数 β を使用してその速度過程が近似できる。

結果と考察

所定のサイズに切断した魚肉を膨潤を引き起こす1M溶液、および収縮を引き起こす飽和食塩水溶液に投入し、膨潤あるいは収縮の経時変化および同時に進行する食塩の魚肉内部への浸透量の経時変化を調べた。

Fig. 1 にそれぞれの溶液中における魚肉の体積の経時変化を示す。なお、縦軸の体積は魚肉の各切片の初期値がそれぞれ異なるので、初期値 V_o で割った体積比で示した。また、浸透した塩の量 M の経時変化を Figs. 2, 3 に示す。これらの図において、縦軸の塩の量は後に述べるモデルとの比較のため、塩の浸透量 M を魚肉表面の塩濃度 C_s および V_o で割ってある。これらの図から、膨潤においては体積は約2倍に、収縮では約0.8倍程度となること、開始直後の塩の移動速度は体積変化と比較して速いことが判る。また、塩分量は収縮を伴う場合に極大値を持つこともわかる。

1. 膨潤・収縮時の塩の浸透と水分移動

膨潤および収縮時における塩分浸透量と魚肉の体積の関係をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。先に述べ

Fig. 1 Time course of volume change in swelling and shrinking

Fig. 2 Time course of salt penetration in shrinking and comparison of it with calculated curve of model equation

Fig. 3 Time course of salt penetration in swelling and comparison of it with calculated curve of model equation

た様に、この図からも初期において体積変化と比べて塩分移動が速いことが分かる。図中の破線は、その傾きが外部溶液の濃度を表わしている。図から明らかなように、実験結果における体積変化量に対する塩分変化量の割合が膨潤および収縮を伴ういずれの場合にも、外部液の濃度に漸近していくことが分かる。この事は実質的に外部溶液と同濃度の溶液の出入りが起こることを示している。

これらの結果は、モデル式の作成における仮定が妥当であることを示す。すなわち、塩の浸透は溶液の移動と比較して速く、開始当初から膨潤あるいは収縮の起こる塩濃度に達しているものと仮定、近似できることを示す。さらに、モデル式の計算において、流れによる塩の移動における溶液の濃度として、膨潤・収縮に関わらず外部溶液の濃度が使用できることがわかる。

Fig. 4 Relationships between flesh volume and amount of penetrated salt in swelling. An inclination of asymptotic line represents a concentration of the outer solution

Fig. 5 Relationships between flesh volume and amount of penetrated salt in shrinking. An inclination of asymptotic line represents a concentration of the outer solution

2. モデルとの比較

Fig. 2～Fig. 3 中の実線はそれぞれ収縮条件および膨潤条件における塩の浸透量の経時変化の (3) 式による計算値を示す。さらに、Fig. 6～Fig. 7 にそれぞれの条件下における魚肉体積と塩の浸透量の関係を、また (2), (3) 式による計算値を実線で併せ示す。

これらの計算に当たって、 C_s は外部溶液と平衡にある魚肉内部の体積基準の濃度を使用した。また、速度定数 k および α 値は、実験結果に一致するように決定した。なお、膨潤および収縮実験に用いた試料の寸法が異なるので、特に拡散による塩の移動に関する速度定数 k は以

Fig. 6 Relationships between flesh volume and amount of penetrated salt in swelling and comparison of experimental data with calculated value of model equation

Fig. 7 Relationships between flesh volume and amount of penetrated salt in shrinking and comparison of experimental data with calculated value of model equation

下の点を考慮して決定した。塩の移動は緒論に述べたように両操作とも拡散機構で表わされる事が判っている。また、両操作による拡散係数の違いもほとんど無い¹⁾。さらに、拡散による塩の移動は膨潤・収縮と比較して速く、その体積変化の影響が小さいため魚肉切片の寸法が変化しないものと近似できる。この場合、速度定数と試料寸法の関係は3次元の非定常拡散方程式を解く事により次の関係が得られる¹⁾。

Table 1 Rate constants used for calculation of model equation

	$k \times 10^4$ (1/s)	$\alpha \times 10^5$ (1/s)	$k' \times 10^6$ (cm ² /s)	C_s (M)	C_{out} (M)	β (—)
Swelling	2.28	4.0	4.73	0.965	0.98	0.933
Shrinking	2.10	3.5	4.73	4.55	5.38	-0.22

$$k = \pi^2 D \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right)$$

ここで、 L は直方体の稜長、 D は拡散係数である。ここに示した式は、本モデルに使用した微分方程式と異なるので、同じ速度定数 k ではないが、寸法に対する影響は同様な関係にあるものと考ええる。

このことから塩の浸透に対し、 $k = k' \pi^2 (1/L_1^2 + 1/L_2^2 + 1/L_3^2)$ として k' を膨潤・浸透の両操作に対し共通の値として決定した。一方、水分の移動に関する機構は現段階では説明されていないため、ここでは単なるフィッティングにとどめた。膨潤・収縮の割合は繊維の方向およびそれに垂直方向で異なる事は観察されており、これを踏まえた試料寸法と速度定数の関係が明らかにされる必要がある。これらによりモデル式を計算した結果は、膨潤・収縮のいずれに対しても実測値の傾向をよく表わすことができた。使用した定数の値を表1に示す。

以上の結果はモデル式誘導におけるさまざまな仮定、近似が有効であることを示している。また、現象は大変複雑であることを考慮するとこのモデルは大変有意義なものと考えられる。

要 約

膨潤・収縮を伴う魚肉内への食塩の浸透の経時変化、浸透量と魚肉の体積変化の関係を調べた。また、これらを表わすモデル式を作成し、実測値と比較した。

この結果、本モデル式は膨潤・収縮の両条件に対し、実測値をよく表わすことがわかった。また、本式は同一の式で膨潤・収縮の両条件に対応できることも明らかにした。これらの結果は、細部では複雑な現象が起こっていると考えられるが、本モデル式作成に当たって使用した仮定や近似が有効であることを示している。また、膨

潤・収縮を伴う塩の移動の予測に有効なモデルであると言える。

使 用 記 号

- C =salt concentration in sample flesh (mol/dm³)
 C_s =surface concentration of salt in flesh phase (mol/dm³)
 C_o =initial salt concentration in flesh (mol/dm³)
 C_{out} =concentration of solution moving in flesh caused by swelling and shrinking (mol/dm³)
 D =diffusivity (cm²/s)
 k =rate constant (1/s)
 k' =rate constant (cm²/s)
 L_1, L_2, L_3 =size of sample flesh cut in rectangular prism (cm)
 M =amount of salt in sample flesh (mol)
 t =time (s)
 V =volume of flesh sample (dm³)
 V_s =volume of sample in equilibrium with outer solution (dm³)
 V_o =initial volume of sample (dm³)
 α =rate constant of volume change (1/s)
 β =defined in Eq. 3

文 献

- 1) 酒井 信・三木正之：日食工誌, **29**, 490 (1982).
 - 2) 酒井 信・鈴木 翼：日食工誌, **32**, 480 (1985).
 - 3) DEL VALLE, F.R. and NICKERSON, J.T.R.: *J. Food Sci.*, **32**, 218 (1967).
 - 4) 酒井 信・三木正之・門脇宏視・長江修身・福田正章：日食工誌, **19**, 401 (1972).
- (平成9年5月8日受付, 平成9年7月28日受理)