

加熱調理における食材成分の相変化

長尾 慶子

1. 緒 言

調理による様々な加熱操作により、食材内部の伝熱現象に違いが生じ、分散系である食材の成分や状態に由来した複雑な諸現象があらわれる (Nagao et al, 1997)。すなわち生体起源の食材には熱応答性の高い各種素材が水に溶存あるいは分散した状態で存在しており、それらの多くが温度の上昇とともに相転移や状態変化をすることで、食材に様々な性状を付与し食物のおいしさに関与している。食材内部における発熱・吸熱現象のミクロ的な解析については、示差熱分析 (DTA) や示差走査型熱量分析 (DSC) による熱分析が広く知られているが、加熱中の熱の出入りが食材内部の温度変化に与える影響については知見に乏しい。著者らは、調理過程で起きる諸現象をより理解しやすくするために、加熱操作を「食材の複雑な成分因子」と「加熱方法の多様な操作因子」とに分け、それぞれについて単純化したモデル系を設定して一連の実験研究を行なっている。これまでに、加熱面から食材内部一次元方向各位置の温度と加熱時間との関係が簡単な指数式にしたがうこと、およびこの指数式の時間定数と食材の熱物性値の一つである熱拡散率との間に一定の相関関係が認められること等の知見を得ている (長尾, 1999; Nagao and Matsumoto, 1999; Nagao and Matsumoto, 2001)。また、食材モデル系を用いた実験から算出した

熱拡散率が食材中の水分量に対応して増大する傾向にあることを確認している。(Nagao and Matsumoto, 1999)。

現在、食材中の熱移動に関する情報の拡充を図るために、加熱装置を改良して食材内部一次元方向の測温位置を増設し各種実験を継続中である。

本報告は、実際の調理加熱中に起きる食材成分の状態変化のうち、脂質の融解、たんぱく質の熱変性、多糖ゲルのゾル転移、および小麦粉ドウの膨化現象に注目し、それらと食材内部の温度変化との関係を知るために行った実験結果である。あわせてクリープメータを用いて一定応力下でのクリープ挙動の測定を試みているので、その結果も報告する。

2. 実験方法

2.1 加熱装置の概要

図1は実験に用いた装置の断面図である。これは金属製容器内での板焼き加熱、いわゆる金属板を介しての「間接加熱」に相当する加熱装置であり、加熱面から試料内部一次元方向の温度変化を測定するために、新東科学(株)に委託して作製した。この装置は加熱面から試料内部一次元 (x 軸) 方向 0 ~ 10mm の範囲の各位置における詳細な温度変化の追跡が可能である。試料加熱容器とそれに付設する測温用熱電対束は今までの実験に用いた装置に準拠している。前回の装置と大きく異

なるのは、加熱面から試料内部一次元方向の熱電対による試料温度の測定点を6箇所(0mm, 1mm, 3mm, 5mm, 7mm, 10mm)に増設した点である。

熱源となるシリコン油の温度は105℃に設定し、試料底面の加熱温度をほぼ正確に100℃に維持した。

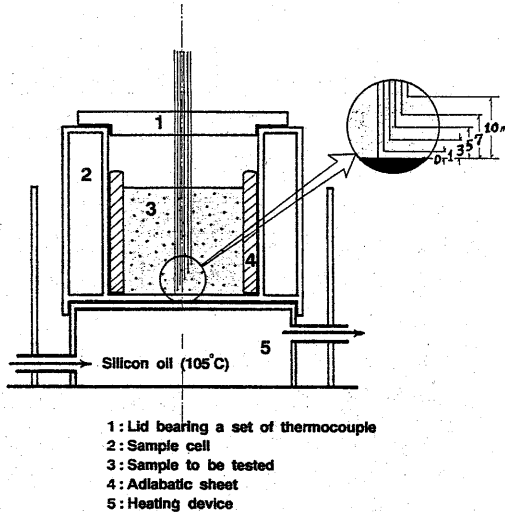


図1 加熱・测温装置の断面図
 (加熱法は金属容器内での間接加熱に相当)

2.2 相転移の実験対象試料及び調製方法

本研究における食材成分の相変化あるいは状態変化を観察する対象として、①から④までの実験対象試料を設定した(表1)。

表1 相転移の実験対象試料

①脂質の融解観察試料

コーン油に5%~25%のトリステアリンを溶解させた可塑性脂肪系及びそのO/W型乳化系(m.p.54.5~71.5℃)

②多糖ゲルのゾル転移観察試料

調理用粉末状寒天の0.5~2.0%水溶液ゲル系

③たんぱく質の熱変性観察試料の組成

全卵	牛乳	食塩	用途例
76.3(%)	22.9(%)	0.8(%)	オムレツ
49.6	49.6	0.8	卵豆腐
33.1	66.1	0.8	プディング
24.8	74.4	0.8	茶碗蒸し

④小麦粉ドウの膨化観察試料の組成

小麦粉	水	ベーキングパウダー
38.4(%)	57.6(%)	4.0(%)
48.0	48.0	4.0
53.3	42.7	4.0
64.0	32.0	4.0

各対象試料の調製方法を以下に記す。

① 脂質の融解：市販の調理用コーン油(日清精油(株)製)に精製グリセリルトリステアレート(市販の試薬級標品、以後”トリステアリン”と略記)を5~25wt%の範囲で溶解させた一連の可塑性脂肪を調製し、加熱融解を観察するための試料とした。また20wt%のトリステアリンを含有する脂質系を、同容積の1wt% Tween80 (polyoxyethylene sorbitan mono oleate) 水溶液と温度80℃で混合・乳化して分散相体積分率φ:0.5のO/W型エマルジョンとしたのち、これを室温で放冷して得た可塑性乳化物を試料とした。

② 多糖水溶液ゲルのゾル転移：市販の調理用粉寒天(萬藤製)を、0.5~2.0wt%の濃度範囲で純水に加熱溶解したのち室温で放冷し、得られた一連の寒天ゲルを、加熱によるゾル転移の観察用試料とした。

③ たんぱく質の熱変性：表1に示すように、いずれも市販の鶏卵(全卵)、牛乳(乳脂肪量3.5%と表記されているもの)、および食塩の一連の混合物を調製し、鶏卵たんぱく質の加熱変性に基づく混合系全体の熱凝固現象を観察する試料とした。

④ 小麦粉ドウの膨化：加熱による巨視的な

状態変化と試料内部での熱移動との関連性を検討するための試料として表1に示すような一連の小麦粉ドウを調製した。ベーキングパウダー(調理用市販品)添加系と比較対象としての無添加系をそれぞれ調製し、膨化に伴う熱移動の変化を比較観察した。なお、無添加系ではベーキングパウダーの量を小麦粉と水に按分した。

2.3 加熱による相状態の変化の追跡

図1の装置を使用し加熱実験を行った。各試料の加熱下での温度上昇曲線から、相転移や状態変化による試料内部温度の急激な変化を観測した。なお加熱用試料容器に入れる試料量は、膨化を伴う小麦粉ドウの場合のみ30gとし、他の試料については全て50gとした。

2.4 各試料のクリープ挙動の測定

レオロジー関連機器の一つであるクリープメータ((株)山電製 RE2-33005型)を用い、各試料を対象に一定応力下でのクリープ挙動の測定を試みた。たんぱく質の熱変性観察用試料の場合は、加熱変性後のものを室温にまで冷却して測定の対象とし、他の系はいずれも加熱前の試料を用いて室温でのクリープ挙動を観察した。ただし、本クリープメータには試料温度制御装置がなく、加熱による状態変化が生じる前後の温度で各試料のレオロジー的性質が如何なる応答を示すかについての詳細な情報を得ることは不可能であった。したがって、今回は各試料の室温(～25℃)におけるクリープ挙動を記録するにとどめた。

3 結果と考察

3.1 前報までの概要

先に調製した食材モデル系(Nagao and Matsumoto, 1999)を対象にした間接加熱実験において、遅延時間の逆数 $1/\tau$ の対数と熱拡散率 α の対数との間に、試料内部一次元方向のどの位置においても直線関係が成立する

ことを見いだしている(Nagao and Matsumoto, 2001)。

熱拡散率は非定常熱伝導現象における物体内部の温度伝播の良否を律する物性値(伝熱工学分野では熱伝導率に対比させて温度伝導率ともいわれる:例えば 甲藤,1956 参照)であり、最も単純な一次元(x軸)方向の非定常熱伝導方程式の解は、一般に次の誤差関数で与えられる。

$$\phi(t) = 1 - \text{erf} [x / (4 \alpha t)^{1/2}] \dots [1]$$

すなわち、上の[1]式から物体の熱拡散率 α が既知のとき、時間 t における試料内部 x の位置の無次元温度 $\phi(t)$ が計算できる。しかし食材のような複雑な多成分混合系にこの関係の適用を試みたところ、実測の結果を十分に説明する式としては不十分であった(長尾, 1999; Nagao and Matsumoto, 2001)。むしろ、熱移動に遅延現象が伴うものとして導いた以下の簡単な指数式[2]式が、実用食材や食材モデル系の加熱下での温度上昇曲線によく適合することがわかった。

$$\phi(t) = 1 - \exp(-t / \tau(x)) \dots \dots \dots [2]$$

またこの指数式の時定数である遅延時間 τ と試料の熱拡散率 α については次の実験式が得られた。

$$s / \tau(x) = k \cdot \alpha^n \dots \dots \dots [3]$$

ここに s は試料加熱面の面積、 k および n は定数である。そこで以後、一連の加熱実験の解析には我々の導いた[2]式を用いて行った。

3.2 各種食材の相転移現象

① 脂質の融解

脂質系に含まれるトリスチアリンの融解は吸熱的に起こるため、加熱曲線に一時的な温度低下が現われたが(図2.1～図2.3)、融解が起こる温度および温度低下の程度は、トリスチアリンの含有量や乳化による水の存在に影

響された。また脂質系ではトリストエアリンの融解後、系全体が液状になるため、試料の温度上昇は対流伝熱の形式によるようになり、試料内部温度は測温位置に無関係に上昇するが、乳化系ではトリストエアリンの融解後も試料の温度上昇は伝導伝熱による状況が見られた。その理由として、水相中に分散している液状の脂質粒子が相互に高次構造を形成し、クリーム状態にあることによると考えられる(松本, 1964)。それぞれの図中にある負の記号を付した温度値は、試料内部測温位置近傍の一時的な温度の低下を示すものである。

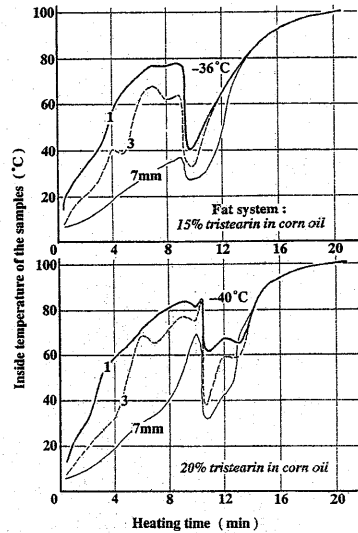


図2.2 トリストエアリン混合脂質系の加熱下での温度上昇曲線, その2
(上図: 15%トリストエアリン混合系, 下図: 20%トリストエアリン混合系)

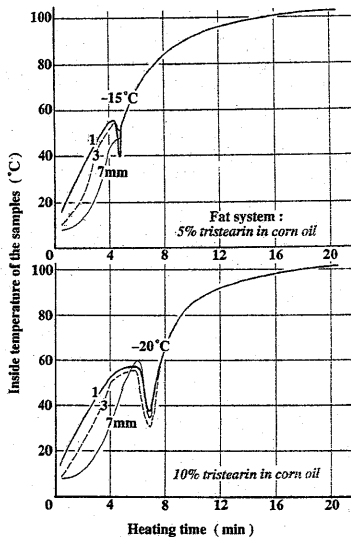


図2.1 トリストエアリン混合脂質系の加熱下での温度上昇曲線, その1
(上図: 5%トリストエアリン混合系, 下図: 10%トリストエアリン混合系)

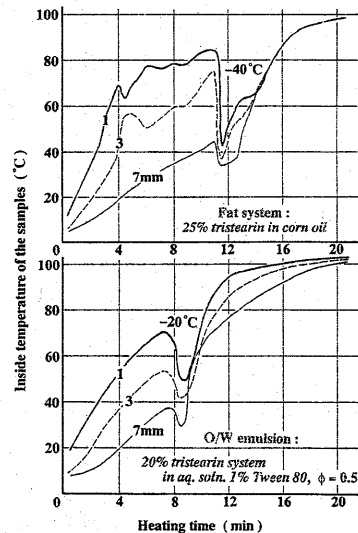


図2.3 トリストエアリン混合脂質系の加熱下での温度上昇曲線, その3
(上図: 25%トリストエアリン混合系, 下図: O/w 型乳化系)

② 寒天水溶液ゲルのゾル転移

本実験に使用した寒天標品から調製したゲルの加熱曲線は、図3.1~2に示すように 低温部と高温部にそれぞれ吸熱的な転移に基づく 試料温度の降下現象が見られた。しかしな

が低温域での転移が直ちにゾル状態への変化にならない状況が観察された。すなわち、内部温度の温度上昇は伝導による熱伝達であることが認められた。

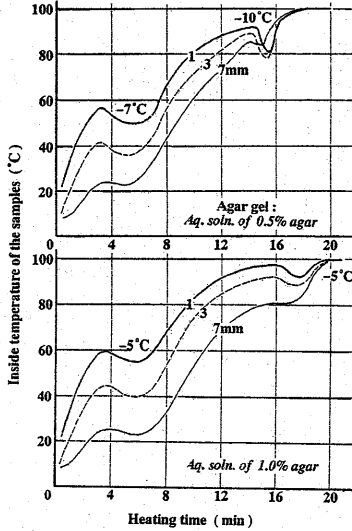


図3.1 寒天水溶液ゲルの加熱下での温度上昇曲線，その1（上図：0.5%水溶液系，下図：1.0%水溶液系）

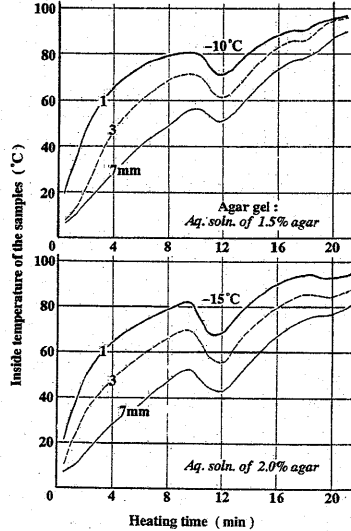


図3.2 寒天水溶液ゲルの加熱下での温度上昇曲線，その2（上図：1.5%水溶液系，下図：2.0%水溶液系）

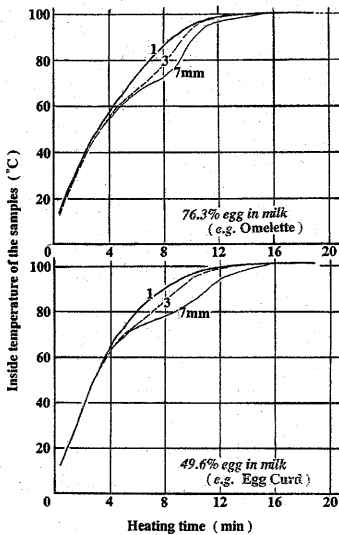


図4.1 鶏卵たんぱく質系の加熱下での温度上昇曲線，その1（上図：オムレツ用76.3wt%系，下図：卵豆腐用49.6wt%系）

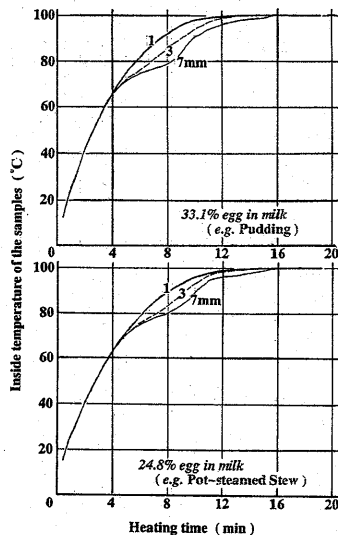


図4.2 鶏卵たんぱく質系の加熱下での温度上昇曲線，その2（上図：プディング用33.1wt%系，下図：茶碗蒸し用24.8wt%系）

③ たんぱく質の熱凝固

非可逆的に進行する鶏卵たんぱく質の加熱曲線を図4.1~2に示した。鶏卵たんぱく質は鶏卵成分の濃度とはほぼ無関係に60℃から70℃の範囲で凝固を始め、以後伝導伝熱により試料内部温度を上昇させることがわかった。

④ 小麦粉ドウの膨化現象

図5に、ベーキングパウダー添加、および無添加小麦粉ドウの加熱曲線を示した。この図から明らかなように、ベーキングパウダー添加系に急速な温度上昇が起きること、およびベーキングパウダー添加系無添加系共に、加熱曲線が指数式[2]で表現し得る点は特筆すべきである。

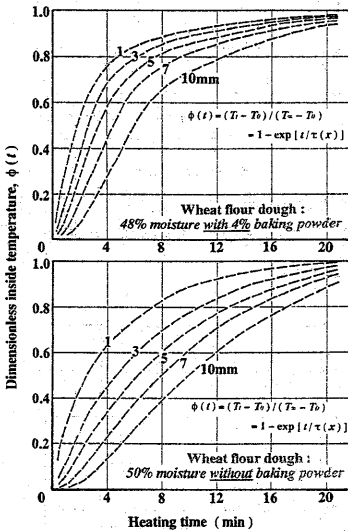


図5 49wt%~50wt%小麦粉ドウの加熱下での温度上昇曲線
(上図：ベーキングパウダー添加系、下図：同 無添加系)

ベーキングパウダーを添加した小麦粉ドウの加熱による体積膨張率(加熱後の体積/加熱前の体積)をみたところ、約2.3倍であったが、無添加系のそれは約1.14倍にとどまった。これを以下の関係式[4]式を用いて体膨張係数に改めると、表2に示すようにベーキングパウダーの添加効果は無添加の10倍の

差として現われた。同時に、このような加熱による体積膨張が試料内部の熱移動速度を著しく促進する効果があることに注目したい。

$$\text{体膨張係数 } a = (1/v) \cdot (\partial v / \partial T)_p \quad [4]$$

ここにv₀は加熱前の試料体積、vは定圧下での温度Tにおける試料体積である。

表2には、図5の各加熱曲線から得られた試料内部熱移動速度の指標となる[2]式の時定数(遅延時間)τ(x)を併せて示した。

φt = exp[-t/τ(x)]より、1/τ(x)の値が大きい方が熱移動速度が大とみる。

表2 小麦粉ドウの加熱下での膨化現象と熱移動速度

ベーキングパウダー添加系						
水分量 [%]	加熱面から試料内部×軸の距離	体膨張係数 [K ⁻¹]				
	1mm 3mm 5mm 7mm 10mm	a = (1/v ₀) · (∂v/∂T)				
	τ(x) [sec]					
59.1	200 280 320 375 460	1.56 × 10 ⁻² (2.01倍)				
49.0	160 210 270 350 480	2.14 × 10 ⁻² (2.37倍)				
43.5	185 260 335 410 540	2.07 × 10 ⁻² (2.25倍)				
32.5	260 410 475 540 650	2.58 × 10 ⁻² (2.39倍)				

ベーキングパウダー無添加系						
水分量 [%]	加熱面から試料内部×軸の距離	体膨張係数 [K ⁻¹]				
	1mm 3mm 5mm 7mm 10mm	a = (1/v ₀) · (∂v/∂T)				
	τ(x) [sec]					
60.0	250 385 490 585 700	2.40 × 10 ⁻³ (1.14倍)				
50.0	250 410 520 610 720	2.60 × 10 ⁻³ (1.15倍)				
44.4	280 440 520 630 755	2.89 × 10 ⁻³ (1.16倍)				
33.3	285 490 610 715 830	2.44 × 10 ⁻³ (1.13倍)				

3.3 各試料のクリープ挙動

先項[2.4]でも述べたが、本実験に用いたクリープメータには試料温度を制御するための付帯設備がなく、食材のレオロジー的性質の加熱による変化を追跡することが不可能であるため、今回は室温における各試料のうち

脂質系の一部および鶏卵たんぱく質熱凝固物を対象に、一定応力下でのクリープ挙動を記録するとどめた。近い将来、この装置に試料温度の広範囲な制御が可能な試料セルを付設し、食材の加熱による物性変化の追跡に取り組む予定である。

表3 脂質系一部試料のクリープ挙動 (室温)

トリスチアリン p (wt%)	E_0 ($\times 10^6 \text{Pa}$)	E_R ($\times 10^6 \text{Pa}$)	η_R ($\times 10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$)	η_N ($\times 10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$)
15	5.62	1.23	—	0.563
20	5.62	4.11	1.67	0.598
25	5.62	68.2	2.44	1.46

p: 応力, E_0 : 瞬間弾性率, E_R : 遅延弾性率, η_R : 遅延粘度, η_N : 定常流粘度

表4 鶏卵たんぱく質熱凝固物のクリープ挙動 (室温)

試料 (用途例)	p ($\times 10^6 \text{Pa}$)	E_0 ($\times 10^6 \text{Pa}$)	E_R ($\times 10^6 \text{Pa}$)	η_R ($\times 10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$)	η_N ($\times 10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$)
オムレツ	9.14	1.72	5.74	2.29	2.81
卵豆腐	5.63	0.98	4.34	2.15	1.25
プディング	2.94	0.80	1.85	0.96	0.44
茶碗蒸し	2.70	0.49	1.12	0.60	0.28

各パラメーターの物理学的意味は表3に同じ。

4. まとめ

調理における加熱操作の際の相変化に関する情報の収集を目的として、脂質の融解、寒天水溶液ゲルのゾル転移、鶏卵たんぱく質の熱凝固、および小麦粉ドウの膨化を、各試料内部の温度上昇曲線を通して観察した。得ら

れた結果は以下のものである。

(1) 脂質の融解は系全体の一時的な温度低下を誘発し、その値は実測の範囲で最大約40℃に達したが、その状況は融解する脂質の量や乳化による水分との存在を複雑に反映していた。

(2) 寒天水溶液ゲルのゾルへの転移においても、系全体に対して最大約10℃の温度低下をもたらした。本実験に使用した寒天標品(万藤製、粉寒天)の場合では、低温部と高温部に転移が見られ、その間の試料内部における伝熱機構は伝導伝熱形式が持続していた。

(3) 鶏卵たんぱく質の熱凝固は、系全体のゲル化に寄与し伝熱機構に変化をもたらすが、その状況は実測の範囲で鶏卵たんぱく質濃度に依存しなかった。

(4) ベーキングパウダーを添加した小麦粉ドウに見られる著しい膨化現象は、試料内部の昇温速度の増加に影響を与えた。その加熱曲線は、ベーキングパウダー無添加系共に既報の指数式にも適合した。このような試料の膨化と伝熱機構との関連については今後の興味ある検討課題である。

謝辞

本報告は平成12年度文部科学省研究費の助成を受けて行った研究の一部であり、遂行にあたり各方面の多くの方々にお世話になりました。

特に本実験加熱装置の設計は、大阪府立大学名誉教授 松本幸雄先生のご尽力によるものであり、先生には実験推進に際し多大のご教示ご指導を頂きました。

これらの方々には深く謝意を表します。

文献

- 甲藤好郎 (1956): 熱伝導論, 共立出版, pp.15-16.
松本幸雄 (1964): 工業化学雑誌, 67, No.2,

313.

Nagao,K. Hatae,K. and Shimada,A.(1997):
J.Texture Studies, 28, No.1,27.

長尾慶子(1999) : 平成9年度~同10年度科学
研究費 [基盤研究(C)2] 研究成果報告書,
課題番号09680056.

Nagao,K.and Matsumoto,S.(1999):
J.Cookery Sci.,Japan,32,No.1,10.

Nagao,K.and Matsumoto,S.(2001):J.Home
Economics.,Japan, 52, No.3,10