加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と 状態変化に関する研究

長尾 慶子

(東京家政大学家政学部)

Occurrence of Macroscopic Changes in Foodstuffs Due to the Thermal Conduction during a Variety of Heating Procedures

Keiko NAGAO

Department of Home Economics, Tokyo Kasei University, Itabashi-ku, Tokyo 173-8062

Keywords: thermal conduction 熱移動, thermal diffusivity 熱拡散率, heating procedures 加熱操作, retardation phenomenon 遅延現象, food model 食材モデル, cracking mechanism. 亀裂の機構.

はじめに

様々な食材を対象にした多様な調理操作は人類の歴史のなかで育まれてきた経験的な技術であるため、加熱下での食材内部における変化を、加熱条件に照らして科学的に予測し制御することは大変困難である。

このような状況において、筆者は加熱中の食材表面に一種の亀裂が発生する現象に注目し、その原因を定量的に追究するため主としてコロッケ^{1)~9)}およびドーナツ^{10)~14)}を材料に亀裂発生の機構について実験的検討を試みた。さらに得られた結果に対する理論的な取り扱いを行った^{15)~18)}。しかし、食材のような複雑系に対して、伝熱現象の基礎にある諸法則とそれらの数学的表現である微分方程式を無理に当てはめることへの疑問も感じられた。初期値の避けがたい誤差が計算によって増幅され、予測分析は事実上困難になるからである。例えば、その後の実験研究^{19)~22)}によれば、食材に接する熱媒体の流れは食材の水分量に著しく影響され、単純な境界層の存在は否定されること等から、水分量の異なる一定組成の食材モデル系の設定と、モデル系内部における熱流束の実測の重要性が示唆されたのである。

この困難な課題にアプローチするための方法として、調理における食材加熱操作の問題点を、「食材の複雑な成分因子」^{23)~34)}と「加熱方法の多様な操作因子」^{35)~37)}とに分け、それぞれについて単純化したモデル系を設け、食材内部の非定常熱移動現象を可能な限

り一般化し、それを定式化することを目指して³⁸⁾³⁹⁾実験研究を進めてきた。その終点はまだ見えないが、与えられた機会にこれまでに実施した研究の経過について述べる。

1. 食材表面における亀裂発生のメカニズム

調理における加熱法も食材の種類も多様であるので、加熱中の諸現象を束一的に解析することは出来ない。しかし、食品の加熱時にその食品の表面に現われる亀裂の発生が、比較的多くの場合について一般化し理解し得る現象ではないかと考え、その発生の一般論を考察し、それを演繹するための実験をコロッケやドーナツを対象にした揚げ加熱について試みた。

(1) 亀裂発生の要因^{10)11)15)~18)}

食材の加熱は、内部水相からの水蒸気発生、気相の膨張、糖質やタンパク質の加熱相変化による膨化等が、食材内部圧 p_i の発生と増大の原因になる一方、加熱操作は食材表面に相応の力学強度を有する厚さ δ の外皮部を生成させる。この外皮部の引っ張り応力 σ が膨化による内部圧 p_i に拮抗した状態にあれば、食材が膨張しても亀裂が生じることはなく、次の関係が成立するであろう。

$$p_i = \sigma \delta [(1/r_1) + (1/r_2)] \quad (1)$$

ここに、 r_1 および r_2 は Fig. 1 に示すように、食材外皮の任意の一点における最大および最小曲率半径である。加熱操作が続くと内部圧も増大し続けるので、それが

Fig. 1. Schematic illustration of crusted curved-surface

外皮部の引っ張り応力を越えると外皮部に破壊すなわち亀裂が発生する。なお、式 (1) の食材内部圧 p_i は、次のように示される。

$$p_i = K \cdot \epsilon_i \quad (2)$$

ここに、 K は当該食材内部の体積弾性率、 ϵ_i は同体積ひずみである。

(2) ピンホールタイプの局部亀裂^{1) 2) 8) 9) 15) 17) 18)}

食材の外皮直下部に生じた局部的な内部圧 p_i の増大が外皮の破断強度を越えると、食材表面に発生する部分的な亀裂をピンホールタイプの局部亀裂と定義する。すなわち、加熱により生じた飽和蒸気圧 p_s の作用により外皮に半径 r の小さな膨らみが生じた場合、式 (1) の右辺を $r_1 = r_2 = r$ と置くと、次の関係を得る。

$$p_s - p_0 \geq 2\sigma\delta / r \quad (3)$$

p_0 は大気圧、 p_s は飽和蒸気圧である。なお、蒸気圧が作用しても外皮に膨らみが現われず、ピンホールのみが生じる場合は、食材内部の飽和蒸気圧 p_s に拮抗する外皮の強度は、外皮に加わるはずり応力に等しいと考えられる。

(3) 長さのある亀裂 (クラッキング)^{2) 7) ~12) 14) 15) 17) 18)}

加熱操作中に頻発する亀裂は、ドーナツ、パウンドケーキ、和菓子の黄味しぐれ、中国菓子の開口笑のように、食材外皮に長さのある割れ目 (クラッキング) を生じる現象に相当する^{7) 14)}。上記に列挙した菓子類は、いずれもこの種の亀裂が表面にみられることが外観上の特徴にもなるが、クロquetteの例のように亀裂の発生を抑制しなければならない食材の方がむしろ多い。

亀裂発生の機構は、各食材に固有の諸物性が深く関

与する。まず、体積 V_0 の食材は加熱により体積 V に膨張するが、そのときの体積膨張ひずみを ϵ_v とする。同時に、熱媒体と接する外皮部は内部の体積膨張に抗しながら伸張する。その結果、食材全体に圧縮体積ひずみ ϵ_i が生じるので、次の関係が成立する。

$$(V - V_0) / V_0 = \epsilon_v - \epsilon_i \quad (4)$$

同時に、外皮部の加熱中の膨張体積ひずみは、次式の関係で表される。

$$\begin{aligned} (V - V_0) / V_0 &= (1 + \epsilon_c + \epsilon_t)^3 - 1 \\ &= 3(\epsilon_c + \epsilon_t) \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、 ϵ_c は食材内部の熱膨張により増大した外皮部の相対長さ、 ϵ_t は同じく食材内部の膨張に起因した外皮の伸びひずみの増加にそれぞれ対応する。平衡状態では式 (4) と式 (5) は等しくなければならないから、

$$\epsilon_v - \epsilon_i = 3(\epsilon_c + \epsilon_t) \quad (6)$$

食材の加熱過程が定常状態にあるときに生じる式 (2) の内部圧 p_i は、力の関係から次のように書ける。

$$p_i = K\epsilon_i = K[\epsilon_v - 3(\epsilon_c + \epsilon_t)] \quad (7)$$

結局、長さのある亀裂すなわちクラッキングは、加熱操作中の食材内部の体積膨張が外皮部のひずみの限界を越えたときに発生する現象であるから、重要な次の関係が得られる。

$$\epsilon_v - \epsilon_i > 3(\epsilon_c + \epsilon_t) \quad (8)$$

以上の考察から、長さのある亀裂現象を予測するためには、予め食材内部および外皮部の各弾性率を実験的に求める必要があり、また加熱による食材の体積膨張ひずみ ϵ_v および外皮部の線膨張ひずみ ϵ_t についても体積膨張係数 α_v および線膨張係数 α_L の測定から求めなければならない情報である。すなわち、

$$\epsilon_v = T(\partial V_T / \partial T)_p / V_0 = \alpha_v T \quad (9)$$

$$\epsilon_t = T(\partial L_T / \partial T)_p / L_0 = \alpha_L T \quad (10)$$

ここに、 V_0 および L_0 はそれぞれ加熱操作の前の食材体積と表皮部長さ、 V_T および L_T は加熱操作中の温度 T における食材体積と表皮部の長さである。

2. 亀裂現象の実際 (特にクロquetteとドーナツの場合)

(1) 食材の諸物性の実測について

これまでの考察から、食材の加熱時にその表面に発生する破壊現象 (主に亀裂) を予測し、それを制御するためには、当該食材の物理学的諸性質すなわち諸物性とそれらの温度依存性に関する情報を持つことの重要性が示唆される。しかし、加熱の対象である食材の

加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と状態変化に関する研究

ほとんど全ては水を媒質とする多成分の混合系であり、それぞれの物性を正しく評価することは容易ではない。中でも、亀裂現象の予測と制御に必要な力学物性は、これまでの式(1)~(10)に関わる考察でも触れたように、加熱操作中に連続して変化し、その変化は食材の膨張によってもたらされるのみならず、成分の相状態の変化に起因することが明らかである。したがって、これら力学物性の評価には多岐にわたる創意工夫を必要としたが、紙数の関係上その詳細は原報^{1)~18)}を参照いただきたい。

(2) コロッケの局部亀裂

実験研究の一例として、35%小麦粉バターとパン粉とからなる外皮に包まれたマッシュポテト、すなわちポテトコロッケを揚げ加熱の対象として、外皮の厚さを1mm~4mmの範囲で変えた試料(φ2.7×3.5cmの俵型)を調製した。また、揚げ加熱の時間は180s(常温保持試料)から330s(冷凍保持試料)の範囲とした。その結果、外皮厚さ1mmの試料については、外皮下に生じた飽和蒸気圧が外皮部の強度と一致するあたりで局部的にピンホール状亀裂が生じる現象が見られた。一方、外皮の厚さが2mm以上の試料については、外皮部の力学強度が増して試料内部の飽和蒸気圧に耐え得るため、前述の予測通りコロッケの外皮部にピンホールのような局部亀裂は発生しない¹⁾¹⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。

(3) コロッケの全体亀裂

厚さ2~3mmの外皮を持つコロッケ試料は、いずれも揚げ加熱開始後2分以上経過すると、外皮部に長軸方向(縦方向)にのみ長さを有する亀裂が発生し、しかも内容物が飛び出るような破裂である²⁾。既に予測したように、これは加熱により生じた試料全体の内部圧力の発生とその連続増加が原因となる、全体亀裂と定義される現象である。しかも、コロッケの長軸(縦軸)のみに亀裂が入る現象を、薄板円筒の表面に働く内部圧と仮定してFig.2のように考察したところ、外皮の厚みと外皮強度と内部圧による破裂の機構で説明でき、厚衣の亀裂(破裂)が内部圧で起きていること、縦亀裂の発生が横亀裂が生じる場合の1/2の内部圧で生じること(すなわち縦亀裂のみ生じる)、またこの状況は、厚さ4mmの強固な外皮を持つコロッケ試料には現われないことが確認され、理論的予測と実験結果が良く一致した⁸⁾⁹⁾¹⁵⁾¹⁷⁾¹⁸⁾(Fig.3)。

(4) ドーナツに見られる全体亀裂

最近の菓子メーカーの店頭で見られるドーナツの種

(1) Case when the rupture runs across the longitudinal axis.

$$P_a = 2\sigma \cdot \delta / R$$

(2) Case when the rupture runs parallel with the longitudinal axis.

$$P_b = \sigma \cdot \delta / R$$

Fig. 2. Relationship between the direction of rupture and the pressure to break the crust

類はそれらの形状や亀裂の有無を含めて多様であるが、筆者ら¹⁰⁾は組成や形状において単純な3種類のリング状ドーナツを研究の試料とした(Table 1参照)。いずれも、型抜きにより加熱前のリング高さ7mm、同内径31mm、同外径67mmとして形状の統一を図った。また、本ドーナツ試料の加熱は主として揚げ加熱(160~180℃、約180s)について行い、亀裂発生状況を観察した。

各試料ドーナツの表面には加熱により外皮の生成が見られるようになり、その厚さおよび強度に対応する伸張応力は、揚げ加熱時間とともに増大するが、その程度は試料ドーナツ組成に依存する。すなわち、10wt%のバターを含有する試料の外皮部の厚さは相対的に薄く、その伸張に対する強度も低い。さらに、伸張応力の大きさはリング状ドーナツの位置に依存し、その値は試料組成を反映しつつ、リングの外部側面、同上面、同内部側面の順に低くなる傾向が見られる。

Fig. 3. Influence of thickness of crust of croquettes on tensile strain opposing thermal volume expansion of core region

Table 1. Composition (wt%) of doughnut samples, dry basis

Ingredient	Sample		
	A	B	C
Butter	0	5.00	10.00
Wheat flour	55.00	60.00	50.00
Sugar	19.42	8.47	17.98
Egg	10.79	7.48	12.72
Milk	13.14	17.25	7.80
Baking powder	1.65	1.80	1.50

(Final moisture: 50% of wheat flour in each sample)

Ruptures occur mainly on the inside surface in sample A, outside surface in B, and upper surface in C.

加熱操作中に亀裂が発生する位置も、ドーナツの内部側面が最も多い。この結果も理論による予測と完全に一致した¹⁰⁾¹⁸⁾。

3. 食材内部の非定常熱移動に関するモデル研究

(1) モデル系を用いた研究の意義

加熱操作により食材表面に現われる亀裂現象を一般化し、出来るだけ多くの食材を対象にその発生を予測し、それを制御することを意図して研究を進めてきたが、食材の多様性と加熱操作の複雑さという表現に要約されるように、亀裂現象の背景にある基礎的な問題

点を取り出して一般化することは極めて困難である。そこで、種々の食材を対象にした個々の加熱法の特徴を見極めながら、食材内部の熱移動現象を定量的に捉え、それを定式化に向けて束一的に記述する方法について紆余曲折を経ながら考察を進めた。その結果、このような問題の複雑さを可及的に一般化するための方法として、食材加熱の非定常のプロセスを「食材の複雑な成分因子」と「加熱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研究を進めることにしたのである。

食材のモデル化のため、成分中で熱伝導率の最も高い水の量を任意に調節し得る単純組成系で、しかも伝導伝熱による熱移動が観測可能な保形性のある系の調製を目指した。詳細は後述するが、一連の予備実験を経て、水とコーン油とからなる液相中に純ココア粉末と小麦粉との等量混合物である固体相を分散させた系を、熱移動研究用の食材モデル系として採用することとした。これは、水分量 7.1 wt% から 48.7 wt% の範囲で任意の水分量に調節し得る、可塑性を有する分散系であるが、水とコーン油との混合には純ココア粉末の両親媒性に基づく界面活性が有効であったと考えられる。

一方、加熱法のモデル化には、加熱面から食材内部の一次元方向の熱移動曲線を詳細に測定することを目指し、金属製円筒容器内の被加熱試料を容器の底面から一定温度で加熱する方法の実現を目指した。そのため、同サイズの金属製円筒容器二個を作製し、その一つは試料底面が容器の加熱金属壁面と接する間接加熱法（通称「鍋焼き」）とし、他は試料容器底面を開放して、試料底面を一連の熱媒体に直接接触するタイプのいわゆる直接加熱に準じる方法とした。

(2) 水分量可変の加熱用食材モデル系の調製

標記食材モデル系に課せられた性能は、成分組成を一定に保ちながら水分量のみを可及的広範囲に変化させ得ることであり、同時に加熱中に形状の変化が生じないように保形性を維持させることである。予備実験の結果に基づいて、固体相が液相中に分散した濃厚分散系をモデル系の形態とし、系の保形性が保たれる範囲内で液相中の水分量の異なる一連の食材モデル系を調製した。

一方、固体相成分として、予備実験の結果から純ココア粉末と薄力小麦粉との等重量混合物を採用することとした。その理由は、水分量の多いモデル系では小麦粉中のグルテンタンパク質が水とマトリックスを形

加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と状態変化に関する研究

成してモデル系全体の保形性に寄与するのに対し、水分量の少ない系では純ココア粉末がコーン油中に分散して生じる粘稠状態がモデル系全体の形状維持に有効であったからである。すなわち、純ココア粉末はカカオ脂を抽出するためにその原料を加熱処理した残滓であり、熱安定性が高く、水あるいは油脂類のいずれにも分散するところの両親媒性を有する食材の一つである。最近の研究³²⁾では、純ココアに界面活性があることを示唆する実験結果が得られている。

このようにして、前述のように水分量 7.1 wt% から 48.7 wt% までの範囲で、加熱温度とは無関係に保形性のある食材モデル系を得た。また、そのいずれもが室温から 100℃ の範囲で伝導伝熱による熱移動を示す。なお、Fig. 4 に食材モデル系の水分量とヤング率との関係を示した²⁵⁾。この図から明らかなように、水分量の増加はヤング率の低下を招くが、系の保形性に対する影響はない。また、Table 2 に食材モデル系の熱拡散率 α と水分量との関係を示した。この値は、個々の物質系内部の非定常熱流（熱移動速度）を律する重要な物性定数の一つであり、次の関係を有する。

$$\alpha = \lambda / C_p \cdot \rho \quad (11)$$

ここに、 λ は試料の熱伝導率、 C_p は同定圧比熱容量、 ρ は同密度である。自作の装置を用いて、上記加熱用食材モデル系および数種の市販食材を対象に式 (11) 右辺の各項を実測した結果²⁵⁾³⁷⁾、得られたそれぞれの熱拡散率 α の値を水分含量と併せて Table 2 に示す。

Fig. 4. Young's modulus against moisture curve of the newly provided models

純水の熱拡散率は常温で約 $1.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であるから、食材の熱移動においてその速度に及ぼす水分の影響は大である。

(3) 食材内部一次元方向における熱流測定装置の作製

先述したように、金属製容器内に加熱用食材試料の一定量を保持させ、容器の底面から加熱した際の試料加熱面近傍の熱流を加熱面から試料内部一次元方向について測定し得る二種類の装置を作製した。Fig. 5 の A および B に加熱装置の詳細を示したが、その一つ A は、試料の加熱面が金属製容器の底部と接するいわゆ

Table 2. Moisture content and thermal diffusivity of food samples to be tested

Sample	Moisture content (wt%)	Thermal diffusivity α ($\times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Food model	7.1	6.26
↑	12.6	6.71
↑	20.9	7.38
↑	24.9	7.72
↑	29.3	8.05
↑	39.0	8.83
↑	48.7	9.61
Wheat flour dough* ¹	32.0	9.21
Rice flour dough	51.0	9.75
Mashed potato	83.0	15.6
Soybean curd (Toufu)	86.9	12.4
Mannan gel (Kon-nyaku)	97.3	11.0

*¹Used for preparing doughnut.

A: Heating in a metal vessel (Pan broiling)
B: Heating in a variety of heat transfer media

- 1: Lid carrying thermocouples 2: Set of thermocouples
 3: Metal vessel 4: Sample in the metal vessel
 5: Adiabatic sheet 6: Thermo generator
 7: Space for filling heat transfer media
 8: Supporting leg of the metal vessel

Fig. 5. Cross section of the devices provided for detecting increasing temperature along the one-dimensional axis (x axis) in foodstuffs during a variety of heating procedures

る鍋焼き法 (室温~200℃) に属する間接加熱器であり, B は金属製容器の底部が開放されているため試料が熱媒体に直接接触する直接加熱器である。したがって, 後者は熱媒体を選択することにより茹で加熱 (100℃), 蒸し加熱 (100℃), 天火加熱 (~200℃) および揚げ加熱 (~180℃) を選択することが出来る。いずれの加熱容器にも各々の上部に設置する非密閉式の金属製蓋に熱電対一式を設け, 加熱面から垂直一次元方向へ 0, 1 mm, 3 mm および 5 mm の位置における加熱中の試料温度を追跡する方式である。個々の熱電対からの信号はデータ・コレクター (安立製) に連続入力し, 記録する。その後, 熱電対を増設して加熱面からの温

度測定範囲を 10 mm まで広げているが⁽²⁴⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾, 他に改良すべき点も無く, Fig. 5 の装置は加熱中の試料温度上昇曲線を追跡・測定するため現在も稼動中である。

4. モデル系を含めた食材の非定常熱移動現象の測定と解析

(1) 一定加熱下での食材熱移動曲線

Fig. 5 の A を用いた間接加熱にせよ, 同 B を用いた直接加熱の場合でも, 試料内部一次元方向の温度は上に凸の曲線を描いて上昇し続けながら, 加熱温度とは無関係に温度 100℃ に収束する。また, マーガリンのような可塑性油脂類や寒天ゲルを Fig. 5A の加熱装置で加熱すると, 油脂の融解や寒天ゲルのゾルへの変化の際, それぞれの転移熱に応じて温度上昇曲線に乱れが生じる⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾。しかし, この測定は DTA や DSC 測定とは異質の非定常現象を対象にしたものであって, 転移熱による温度上昇曲線の乱れは熱不活性物質の添加により出現しなくなるような興味ある現象が見られる⁽³¹⁾。さらに, 加熱による各種食材成分の相転移などの状態変化に基づく発熱や吸熱現象が, 食材系内部の熱移動にどのような影響を及ぼすのかを実験的に明らかにすることを意図し, 各種デンプンを対象にした糊化に基づく状態変化を, DSC 測定による熱的性質と力学的性質の変化との両面から追跡した⁽³¹⁾。

これらの各種食材の温度上昇曲線を一般化して比較するため, 次の関係を用いて無次元温度 $\phi(t)$ の加熱時間 t 変化を求めた。

$$\phi(t) = (T_t - T_0) / (T_\infty - T_0) \quad (12)$$

ここに, T_0 , T_t , および T_∞ はそれぞれ加熱時間 $t=0$, $t>0$ および $t=\infty$ における食材試料の内部温度である。非定常熱移動現象として観測される試料内部温度上昇曲線 (無次元温度 $\phi(t)$ と加熱時間 t との関係) の例として, Fig. 5A の装置を用いて食材モデル系 (水分量 7.1 wt% と同 48.7 wt%), および市販の豆腐 (水分量 86.9 wt%) と同こんにゃく (水分量 97.3 wt%) をそれぞれ温度 105℃ で加熱した際の状況を, Fig. 6 に比較して示した。また, Fig. 5B の間接加熱装置を用いて前述の食材モデル系, 市販の豆腐および同こんにゃくを揚げ加熱 (180℃), 茹で加熱 (100℃), 蒸し加熱 (100℃) および天火加熱 (170℃) したときの試料内部温度上昇曲線も同様に得ることができる。

これらの結果を概観すると, 各試料の温度はいずれもスムーズな曲線を描きながら無次元温度 1 (100℃) に接近するが, その速度には試料の種類と加熱法によ

加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と状態変化に関する研究

Fig. 6. Comparison of the increasing curves of temperature $\phi(t)$ detected at 0, 1 mm, 3 mm and 5 mm along the x axis in food models with those of highly moisturized semi-solid foods, i.e. soybean curd and mannan gel, during pan broiling (heating in a metal vessel)

る差が見られること、および Fig. 5B の加熱装置では加熱面で試料が熱媒体に直接触れながら加熱されるため、熱媒体中への試料水分の拡散（揚げ、茹で、蒸しの各加熱法）、その逆の試料中への熱媒体の浸透（揚げ加熱において顕著）、あるいは試料加熱面での皮膜形成（天火、揚げ各加熱）等、よく知られている二次的な現象が顕著に現われる。

(2) 非定常熱移動現象の解析

加熱操作のように、或る系内部にポテンシャル勾配が生じて非平衡状態が現われると、平衡に向けて物理量の輸送が起きる。このポテンシャル勾配の x 軸方向の成分を Ψ とすると、単位時間に単位断面積を通して x 軸方向へ輸送される物理量 J は、ポテンシャル勾配 $d\Psi/dx$ に比例する。すなわち

$$J = -\zeta (d\Psi/dx) \quad (13)$$

ここに、比例定数 ζ は輸送定数と呼ばれ、運動量の輸送の場合は粘度 η に、質量の輸送においては拡散係数 D に、今回のような熱エネルギーの輸送では熱伝導率 λ にそれぞれ相当する^{40)~42)}。さらに、粘度 η と密度 ρ との比の動粘度 (η/ρ) や前述の熱拡散率 ($\alpha = \lambda/C_p \cdot \rho$) は、拡散係数 D と同次元 (m^2/s) にあるので、これらは非定常移動現象における輸送定数と定義される。本稿で著者らが測定している熱移動現象は一次元方向 x に限定しているので、加熱時間 t における温度勾配の基本方程式は次式のようなになる。

$$\partial \phi(t)/\partial t = \alpha [\partial^2 \phi(t)/\partial x^2] \quad (14)$$

式 (14) の解は、次の誤差関数で表されることが知られている^{43)~45)}。

$$\phi(t) = 1 - \text{erf} [x/2(\alpha t)^{1/2}] \quad (15)$$

式 (15) の数学的に矛盾の無い関係は、しかし著者らが食材系を対象に測定した熱移動曲線にはあまりよく適合しない。特に加熱の初期と加熱面近傍の温度変化への対応性が低い。紆余曲折を経たのち、著者ら²⁶⁾³⁸⁾³⁹⁾ は複雑な状態にある食材成分中の熱移動に遅延現象が現われると考え、力学物性における遅延弾性⁴⁶⁾ や、交流電気回路における位相のずれ⁴⁷⁾ とのアナロジーから次の微分方程式を立ててその解を求めた⁴⁸⁾。

$$P = Q \cdot T_i + R(dT_i/dt) \quad (16)$$

すなわち、熱エネルギー P が食材中を移動する際に抵抗 R を受け、試料内部の熱伝導 Q に遅れが生じるとする考え方である。その結果、式 (16) の解は次のように表される。

$$(T_i - T_0)/(T_\infty - T_0) = \phi(t) = 1 - \exp[-t/\tau(x)] \quad (17)$$

ここに、 $\tau(x)$ は遅延現象における時間定数すなわち各試料に固有の遅延時間に相当するもので、温度上昇曲線の測定過程で観測される無次元温度 $\phi(t)$ が、最終到達温度 $\phi(\infty)$ の 63.2% ($0.63 = 1 - 1/e$) に達する時間である。

著者らの実験結果と式 (17) との適合性を確かめるため、これまでに加熱中の試料温度 $\phi(t)$ の測定値とその計算値との相関を実験の都度求めてきたが、常に極めて高い相関係数で両者に一致が見られた。その一例として、Fig. 5A の装置を用いた間接的な鍋焼き形式の加熱法において観測された、水分量の異なる食材モデル系、および通常食材である小麦粉ドウ、米粉ドウ、マッシュポテト、豆腐、こんにゃく等の加熱中の各試料温度と式 (17) による計算値との相関を、Fig.

Fig. 7. Correlation between dimensionless $\Phi(t)$ and those calculated by Eq. (17) during pan broiling (heating in a metal vessel) for the cases of food models and semi-solid foods

Symbol r in each graph describes the correlation coefficient.

7に示した。また本稿では図を省略したが、Fig. 5Bの装置を用いた直接熱媒体に接する加熱法（揚げ，茹で，蒸し，焼き）において観測された加熱中の各種食材試料温度と式（17）による計算値との相関も同様に得られる。これらの結果は，食材モデル系をはじめ通常食材系内部の熱移動にともなう温度上昇が，加熱の方法を問わず加熱の全過程を通して式（17）に極めて良く適合することを示している。

(3) 食材内部の熱移動を律する遅延時間 $\tau(x)$ と熱拡散率 α との関係

食材のような複雑系内部の非定常熱移動にともなう

Fig. 8. Double logarithmic plots of the reciprocal of retardation time in Eq. (18) represented by the $S/\tau(x)$ against thermal diffusivity α for all the samples to be tested

Symbol S in the vertical axis corresponds to the area of heating plane at $x=0$ of each sample, i.e. $1.25 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ for pan broiling and $1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ for the other heating procedures.

温度上昇が，食材の種類や加熱法の多様性を越え，何故単純な遅延現象として記述することが可能であるのかは不明である。しかし，食材に固有の熱物性値である「熱拡散率(α)」が熱伝導率を通して食材の「水分量」に支配される一方，各食材の加熱の際に観測される遅延時間 $\tau(x)$ が「水分量」と「加熱の方法」に影響されることから，食材モデル系および個々の食材の熱拡散率とそれらを加熱した際に観測される遅延時間との関係を両対数座標上にプロットした結果，それぞれの加熱法について Fig. 8 のような直線に近似出来る関係が得られた。したがって，試料加熱面の面積 S (Fig. 5A の装置: $1.25 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, Fig. 5B の装置: $1.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) を考慮した次式のような関係が，Fig.

加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と状態変化に関する研究

Table 3. Values for constant k and n -th power at $x=3$ mm in Eq. (18)

Method of heating procedure	k	n	r^{*1}
Pan broiling at 100°C	6.70×10^{-2}	0.652	0.9674
Frying at 180°C	7.15×10^3	1.324	0.7736
Boiling at 100°C	9.80×10^2	1.226	0.9538
Steaming at 100°C	5.65×10^0	0.919	0.9055
Baking at 170°C	2.00×10^{-11}	-0.636	0.9547

*1 Correlation coefficient.

8の座標上に存在することになる。

$$S/\tau(x) = k \cdot \alpha^n \quad (18)$$

ここに、 k は係数、 n は熱拡散率 α のベキ指数である。また、Table 3に各加熱法における式(18)の係数 k とベキ指数 n 、およびこの両者の相関係数 r の値を示した。

式(18)の意味を軽々に議論することはできないが、同式の左辺にある遅延時間の逆数が小さいほど食材中の水分量大で加熱速度も増すこと、ベキ指数 n の値が大きいほど熱移動に対する試料水分量の影響が大きく、熱媒体と水分との相互作用が食材表面における成分交換のかたちで現われること(例えば揚げ加熱におけるcrustの生成)、逆に天火加熱では水分が多いほど加熱空気と接する食材表面での水の蒸発潜熱の影響が増すため、ベキ指数が負の値を持つことなどは調理現場の実際に対応する。なお遅延時間 $\tau(x)$ と熱拡散率 α との関係を各種包み焼き料理に適用して、そこに使われる包材(塩、味噌、小麦粉ドウ、パイ、マッシュポテトなど)の伝熱特性²⁹⁾を比較検討した。

これらの研究成果は、複雑な調理操作に現われる熱エネルギーの移動現象にとどまらず、運動エネルギーや質量の移動現象などを定式化し得る可能性が示唆されるように思われる。

おわりに

調理科学分野に在籍する著者が食材加熱の問題に興味を抱くようになったのは、長い人類の歴史の中で育まれてきた気の遠くなるような食材の種類の高さと加熱法の多様性の中で、何か整然とした法則性のようなものがあるのだろうかと言うような疑問であった。その後、加熱操作がもたらす食材表面の亀裂現象のような、形状変化発生メカニズムについて系統的な研究を始める機会が与えられたが、正にその頃と言えば、多岐にわたる専門分野の人たちが一堂に集い「食品の

物性に関するシンポジウム」を毎年開催するようになり⁴⁹⁾、食品工学分野では他の工学分野にない特異性として「操作に係る現象の予測と制御」の問題が語られるようになっていた⁵⁰⁾。少数派にせよ、このような人たちに見られた研究に対する目的や姿勢、あるいは方法論は一つの確かな進歩であるように受け取れ、それが著者のささやかな研究に対する取り組みを少なからず鼓舞したことは否めない。

本稿の前半で取り扱ったクロquetteやドーナツの加熱表面における亀裂現象と、後半の主たる研究のテーマであるモデル系を用いた非定常熱移動現象とは著者にとって同じ次元の問題である。但し、その関連性を客観的に一層明らかにするためには、更に細部にわたる研究の進展が必要であろう。残された時間に、教育の面も含めて微力を尽くしたい。

本研究は約25年間の成果である。その間終始温かいご指導とご鞭撻をいただきましたお茶の水女子大学名誉教授島田淳子先生、同畑江敬子先生、物性研究の方法論を熱心にご教示いただきました大阪府立大学名誉教授松本幸雄先生、ならびにこれまでの研究の節々で適切にご助言とご協力をいただきました共同研究の皆様は心より御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 長尾慶子, 加藤由美子, 畑江敬子, 島田淳子: コロquetteの破裂の機構, 家政誌, **39**, 677-682 (1988)
- 2) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: コロquetteの破裂の機構(第2報), 家政誌, **40**, 373-377 (1989)
- 3) 長尾慶子: コロquetteの破裂の機構—加熱前の冷却・解凍条件, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **34**, 15-21 (1990)
- 4) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: コロquetteの破裂におよぼす加熱前冷却の影響, 家政誌, **42**, 523-527 (1991)
- 5) 長尾慶子, 杉山智美, 畑江敬子, 島田淳子: 冷凍厚衣

- コロッケの破裂の機構, 家政誌, **42**, 1059-1064 (1991)
- 6) 長尾慶子: 長期冷凍保存コロッケの破裂, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **35**, 83-90 (1991)
  - 7) 長尾慶子: 冷凍厚衣コロッケにおける破裂の抑制, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **36**, 53-59 (1992)
  - 8) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: 調理における食品物性の変換 (1)—揚げ物調理における亀裂現象とその機構, *New Food Industry*, **36** (12), 67-80 (1994)
  - 9) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: 調理における食品物性の変換 (2)—揚げ物調理における亀裂現象とその機構, *New Food Industry*, **37** (3), 63-75 (1995)
  - 10) Nagao, K., Hatae, K., and Shimada, A.: Cracking Mechanism in Doughnuts during Deep Frying, *J. Home Econ. Jpn.*, **45**, 211-218 (1994)
  - 11) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: ドーナツの亀裂の制御, 家政誌, **45**, 533-538 (1994)
  - 12) 長尾慶子, 横川知子, 畑江敬子, 島田淳子: ドーナツにおける亀裂とその材料配合及び品質評価との関係, 調理科学, **27**, 25-30 (1994)
  - 13) 長尾慶子: 揚げ加熱中の食品の伝熱, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **37**, 61-70 (1993)
  - 14) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: 食品の加熱加工時にみられる亀裂現象—蒸し加熱および天火加熱ドウにおける亀裂—, 家政誌, **47**, 37-47 (1996)
  - 15) 長尾慶子: 食品の加熱加工時に発生する亀裂現象の理論的予測とその実験的検討, 大阪府立大学学位請求論文, 11-30 (1994)
  - 16) 長尾慶子: 球状食品の熱伝導, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **38**, 1-10 (1994)
  - 17) 長尾慶子: 食品の加熱加工時に発生する亀裂現象—その予測と制御—, 日調科誌, **28**, 265-273 (1995)
  - 18) Nagao, K., Hatae, K., and Shimada, A.: Occurrence of Ruptures on the Surface of Foods during Frying, *J. Texture Stud.*, **28**, 27-46 (1997)
  - 19) 長尾慶子, 松田弥生, 畑江敬子, 島田淳子: モデル系を用いた天火加熱の伝熱機構に関する実験的検討, 家政誌, **50**, 475-480 (1999)
  - 20) 長尾慶子: 揚げ加熱中の食品表面近傍の油流の伝熱学的解析—コロッケとドーナツの比較—, 文教大学女子短期大学部研究紀要, **40**, 31-36 (1996)
  - 21) 長尾慶子, 畑江敬子, 島田淳子: 小麦粉ドウの伝熱特性に及ぼす加熱法の影響, 日調科誌, **30**, 114-121 (1997)
  - 22) 長尾慶子, 松本幸雄: 光学的手法を用いた食品周りの熱流の可視化による食品加熱中の伝熱機構の解析—特にモデル系による伝熱データの収集—, 食に関する助成研究調査報告書, すかいらくフードサイエンス研究所, No.10, 93-102 (1997)
  - 23) 長尾慶子: 食材の有効熱拡散率に関する実験的検討, 第18回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 29-32 (1997)
  - 24) 長尾慶子: 多糖類水溶液ゲル内部の熱移動現象に関する研究, 平成10年度飯島記念食品科学振興財団研究助成報告書, 187-192 (1998)
  - 25) Nagao, K., and Matsumoto, S.: Preparation of Food Models for Examining Heat Transfer in Cooking under the Control of Moisture, *J. Cookery Sci. Jpn.*, **32**, 10-17 (1999)
  - 26) Nagao, K., and Matsumoto, S.: Thermal Conduction along by the One-Dimensional Axis in Foodstuffs during Heating in a Metal Vessel, *J. Home Econ. Jpn.*, **52**, 241-249 (2001)
  - 27) 長尾慶子, 藤井彩香: 熱伝導実験用食材モデル系の力学的性質に及ぼす水分量および温度の影響, 家政誌, **55**, 573-580 (2004)
  - 28) 藤井彩香, 長尾慶子: 小麦でん粉を用いた食材モデル系の伝熱特性の検討, 日調科誌, **37**, 283-291 (2004)
  - 29) 長尾慶子, 喜多記子, 天野里香, 森田真由美, 香西みどり, 畑江敬子: 包み焼きに用いる各種包材の伝熱特性, 日調科誌, **38**, 491-496 (2005)
  - 30) 長尾慶子: 加熱により相変化をとともう食材系の熱移動と力学的性質の変化, 家政誌, **55**, 837-844 (2004)
  - 31) 長尾慶子, 藤井彩香: デンプン粒~水系の糊化にとともう状態変化の微視的および巨視的観察, 日調科誌, **38**, 45-50 (2005)
  - 32) 喜多記子, 長尾慶子: 加熱用食材モデル系としての純ココアの役割, 家政誌, **56**, 597-605 (2005)
  - 33) 長尾慶子, 喜多記子: 加熱下での食材の熱伝導に及ぼす熱不活性成分の影響, 家政誌, **57**, 229-237 (2006)
  - 34) 水 珠子, 長尾慶子: 卵黄で調製した O/W 型濃厚エマルション系内部における非定常熱移動現象の測定, 家政誌, **58**, 187-195 (2007)
  - 35) 長尾慶子, 松本幸雄: 食品材料の伝熱現象に及ぼす加熱法の影響, 第19回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 207-210 (1998)
  - 36) 長尾慶子, 松本幸雄: 加熱調理に関するひとつのモデル実験, 食品の物性に関するシンポジウム第25回記念大会講演要旨集, 61-64 (1998)
  - 37) Nagao, K., and Matsumoto, S.: Detection of the Thermal Conduction Induced Close by the Heating Plane in Foodstuffs during Different Procedures of Heating, *J. Home Econ. Jpn.*, **54**, 623-631 (2003)
  - 38) Nagao, K., and Matsumoto, S.: Retardation Phenomenon Applied to the Thermal Conduction in Foodstuffs during a Variety of Heating Procedures, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheology, Jpn.)*, **33**, 93-100 (2005)
  - 39) 長尾慶子: モデル系を用いた食材内部の熱移動に関する研究, 日本食生活学会誌, **17**, 198-203 (2006)
  - 40) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 『移動速度論』, オーム社, 17-12 (1966)
  - 41) 長島 昭: 『移動速度論』, コロナ社, 9-17 (1974)
  - 42) 蒔田 重: 輸送定数, 『実験化学講座続1 基礎物性量の測定』(日本化学会編), 丸善, 271-275 (1966)
  - 43) Carlslaw, H. S., and Jager, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Science Publications, 61 (1959)
  - 44) 庄司昌弘: 『伝熱工学』, 東京大学出版会, 60-62 (1995)

加熱操作がもたらす食材内部の熱移動と状態変化に関する研究

- 45) 日本機械学会：『伝熱工学』，丸善，40-41，153-154 (2005)
- 46) 中川鶴太郎，神戸博太郎：『レオロジー』，みすず書房，387-391 (1964)
- 47) 高井宏幸，長谷川健介：『自動制御の基礎と応用』，実教出版，116-118 (1971)
- 48) Defares, J. G., Sneddon, I. N., and Wise, M. E.: *An Introduction to the Mathematics of Medicine and Biology*, North-Holland, Amsterdam, 456-463 (1973)
- 49) 松本幸雄：『食品の物性とは何か』，弘学出版，1-16 (1991)
- 50) 矢野俊正：『食品工学基礎講座 1 食品工学の基礎』，光琳，1-3，121-137 (1993)