

調理温度が調味料浸透速度に与える影響

八 島 恵美子、福 本 由 希、飯 淵 貞 明

緒 言

固形食品内部へ低分子の調味料、たとえば塩、砂糖、酢などが浸透する場合、食品成分と調味料の間に相互作用がなければ、食品内部の調味料濃度を時間と場所の関数として求めることができる。言い換えれば、食品のサイズと調味液の濃度が与えられれば最適調味時間を計算することができる。このとき必要となるのは調味料の食品内拡散係数の温度依存性だけである。分子拡散においては拡散速度はFickの法則¹⁾に従い、拡散速度定数はArrhenius型²⁾である。従って拡散速度は温度が高ければ高いほど大きい。しかし調理の世界では「味は冷えるときに染み込む」と言われていることもまた事実である。実際煮魚などを作る場合、沸騰する調味液（醤油、砂糖）の中に20分間おいて取り出した場合と、10分で火を止めてさらに10分経ってから取り出した場合では、後者に味がよく染みていることは経験するところである。この現象が単なる錯覚であるのか、それとも「味は冷えるときに染み込む」ためであるのかは実用的にも学術的にも興味がある。仮にこの現象が錯覚でないならば大量調理などの場合、煮熟の程度を確保したのち直ちに火を止めることが味付け速度を大きくし、かつエネルギー節約の方法となる。すなわち温度操作による味付け速度の制御が可能となる。本研究の目的はこの「味は冷えるときに染み込む」現象が真であるか否か、仮に真である場合どういう理由によるのかを明らかにすることである。

本研究で得られた結論は①沸騰前の調味液の火を止めても、浸透速度は計算で予測される通りである。②沸騰後に火を止めれば予測値より大きい浸透速度が観測される、というものであった。本稿はその事実を提示し、②の現象の駆動力について考察する。

理 論

1. 物質拡散係数および熱拡散係数の求め方

温度が T [K] で内部の低分子物質濃度が $C(0)$ である立方体を、温度が同じく T [K]、濃度 $C(\infty)$ の液に漬けたとすると、低分子物質は立方体に拡散浸透して立方体内部の濃度が時間変化する。このとき内部の平均濃度 $\bar{C}(t)$ と時間 t の関係は次の式で表される。

$$\frac{C(\infty) - \bar{C}(t)}{C(\infty) - C(0)} = 8 \sum_m \sum_n \sum_p \frac{\exp[-\{(m+1/2)^2 \times (n+1/2)^2 \times (p+1/2)^2\} \times \pi^6 \times D_{mT} t / L^2]}{\{(m+1/2)^2 + (n+1/2)^2 + (p+1/2)^2\} \times \pi^2} \quad (1)$$

ただし $\bar{C}(t)$: 浸漬時間 t [s] における立方体内部の平均濃度。[g/ℓ]

$C(0)$: 浸漬時間 0 における立方体内部の濃度。均一でなければならない。

$C(\infty)$: 浸漬時間 ∞ における立方体内部の濃度。均一。外部液濃度に等しい。

D_{mT} : 温度 T における物質拡散係数。[cm²/s]

L : 立方体の一辺の長さ。[cm]

単位は本研究で用いた単位。

$C(0)$ と $C(\infty)$ は測定条件として与えられた値であり、 $\bar{C}(t)$ は測定値として得られる値であるから(1)式の左辺は測定値 C_{mes} として得られる。(1)式の右辺に測定値としての時間 t と適当な D_{mT} の値を代入すれば、計算値としての $C_{cal} = \{C(\infty) - \bar{C}(t)\} / \{C(\infty) - C(0)\}$ が得られる。 $\sum (C_{mes}/C_{cal} - 1)^2$ を最も小さくするような D_{mT} を検索すれば、温度 T における物質拡散係数 D_{mT} を知ることができる。

温度 T における熱拡散係数 D_{hT} を求める方法もまったく同様である。初期温度 $T(0)$ の立方体を温度 $T(\infty)$ の液に漬けたとき、平均温度 $\bar{T}(t)$ と時間 t の関係は(1)式と同じ式で与えられるから(C を T に変える)、 $\sum (T_{mes}/T_{cal} - 1)^2$ を最も小さくするような D_{hT} を検索すれば、温度 T における熱拡散係数 D_{hT} を知ることができる。

$$\frac{T(\infty) - \bar{T}(t)}{T(\infty) - T(0)} = 8 \sum_m \sum_n \sum_p \frac{\exp[-\{(m+1/2)^2 \times (n+1/2)^2 \times (p+1/2)^2\} \times \pi^6 \times D_{hT} t / L^2]}{\{(m+1/2)^2 + (n+1/2)^2 + (p+1/2)^2\} \times \pi^2} \quad (2)$$

ただし $\bar{T}(t)$: 浸漬時間 t [s] における立方体内部の平均温度。[K]

$T(0)$: 浸漬時間 0 における立方体内部の温度。均一でなければならない。

$T(\infty)$: 浸漬時間 ∞ における立方体内部の温度。均一。外部液温度に等しい。

D_{hT} : 温度 T における熱拡散係数。[cm^2/s]

2. 温度が変化する場合の濃度変化の求め方

温度が $T(0)$ で内部の低分子物質濃度が $C(0)$ である立方体を、温度が $T(\infty)$ 、濃度 $C(\infty)$ の液に漬けたとすると立方体の温度は時間と共に変化し、同時に立方体内部の低分子物質の内部濃度も時間変化する。濃度と時間の関係式は(1)式であるが D_{mT} が一定ではなく時間と共に(正確には温度と共に)変化するところが異なる。

温度と時間の関係式は(2)式であるが、 D_{hT} が時間と共に(正確には温度と共に)変化するところが異なる。本研究においてはたまたま測定温度範囲内で D_{hT} =一定と見なすことができたので一定として議論を進める。温度依存性があったとしても計算時間がやや長くなるだけで議論の本質に変わりはない。

(2)式において D_{hT} が一定であれば時間 t における平均温度 $\bar{T}(t)$ を時間の関数 $f(t)$ として求めることができる。すなわち $\bar{T}(t)=f(t)$ 。(1)式の D_{mT} を温度の関数 $g(T)$ として求めておけば、 T に上の $f(t)$ を代入することによって D_{mT} を時間の関数として表すことができる。 $D_{mT}=g\{f(t)\}$ 。すなわち時間 t を与えればその時の物質拡散係数 D_{mT} が求められ、その t と D_{mT} を(1)式に代入すれば温度が変化する場合の濃度の計算値 C_{cal} がわかる。これと測定値 C_{mes} を比較することによって、温度が変化するときの拡散速度が理論値から外れるか否か、外れるならばどれくらい外れるかを知ることができる。

3. 計算値と測定値の差の検定

濃度の計算値と測定値の間に差があるかどうかは次のようにして検定することができる。

1つの測定で C_{mes} が n 個得られたとする。 $X_i=C_{mes_i}/C_{cal_i}$ 、($i=1\sim n$)、として、 X_i の平均値 \bar{X} と標準偏差 s を求める。 C_{mes_i} と C_{cal_i} の間に差がないのであれば、

$$T = (\bar{X} - 1) / (s / \sqrt{n}) \quad (3)$$

は自由度 $n-1$ の t 分布をするはずであるから、 t 分布表と比較することによって有意差の有無を検定することができる。

実験材料と方法

1. 固形食品

細胞性の食品、たとえば大根、人参、じゃがいも、魚、肉などの場合、細胞膜は調味料拡散の抵抗として働くことが予想されるから、熱で細胞膜が破壊されるまでは拡散速度が小さく、細胞膜が破壊された後に分子拡散が始まる。「冷えるときに染み込む」原因の一つはこれ

ではないかと想像されるが、本研究では「冷えるとき」という温度変化と浸透速度に関係があるか否かを調べたいのであるから、用いる固形食品、或いはそのモデルは無細胞性で均質であることが必要である。またサイズを任意に変えるために成型が容易であること、100°Cの熱湯にも耐えることが要求される。この性質を持ったものとして本研究ではコンニャクを用いた。食塩の浸透実験ではコンニャクの精粉から自作した。グルコースの浸透実験では市販のコンニャク(精粉から作った白いもの)を用いた。常法*の如くして作った板コンニャク、或いは購入した板コンニャクを遊離のカルシウムを除くため大量の蒸留水中で24時間以上冷蔵庫に保存する。1日を越えて保存するときは、ほぼ1日ごとに蒸留水を取り替える。この板コンニャクを沸騰蒸留水中に10分間保つ。これ以後加熱による形の歪みを起こさないためである。放冷後一辺が1または2 cmの立方体に切り、固形食品モデルとする。正確なサイズは後述の(6)式によって求めた。コンニャクの水分含量は97.93%であった。

* : 45°Cに保った水に2%の精粉を加え30分間攪拌する。温度は45°Cを保持する。4%水酸化カルシウム水溶液を水酸化カルシウムが0.15%になるように加え、均一になるように攪拌する。流動性を保っている間に型に流し込み。ゲル化した後90°Cの水中で25分間加熱する。

2. 食塩、およびグルコースの定量

固形食品(コンニャク)に浸透する調味料のモデルとして食塩、およびグルコースを用いた。食塩は電解質、グルコースは非電解質の代表という意味がある。食塩の定量はMohr法(沈殿滴定)³⁾を用い、グルコースの定量は百瀬ら⁴⁾の方法によった。コンニャク立方体中の食塩およびグルコース濃度Cは次のようにして求めた。N個のコンニャク立方体を食塩、或いはグルコース水溶液から取り出し、紙(たとえば繊維の長いキムワイプ)に軽く転がして表面の溶液を除く。重さW [g]を測定した後、V [ml]の蒸留水と共にホモジナイズ(日本精機ホモジナイザー)する。遠心した後、上澄液の濃度 C_{sup} を測定する。

$$C = C_{sup}(V + mW) / mW \quad (4)$$

ただしmはコンニャクの含水率で0.9793である。なおMohr法は十分に脱塩したコンニャクによっては妨害を受けない。百瀬らの方法はグルコースを3,6-ジニトロフタル酸モノピリジンで発色させ450nmの吸光度で定量するのであるが、検量線は(5)式であった。

$$C_{glu} = 6.5169(OD_{450}) - 0.249 \quad (5)$$

ただし C_{glu} : グルコース濃度 [g/l]。OD₄₅₀: 450nmにおける1 cm吸光度。取り出した立方体の一片の長さL [cm]はコンニャクの密度を1 [g/cm³]として(6)式で求めた。

$$L = (W/N)^{(1/3)} \quad (6)$$

3. 食塩、グルコースのコンニャクへの浸透

所定温度に保った蒸留水にコンニャク立方体をステンレス金網かごに入れて漬けておく。かごを引上げ素早く同温度に保った食塩(1 [g/l])、あるいはグルコース(10 [g/l])水溶液に漬けて、この時を時間 0 [s]とする。以後所定時間ごとに5~10個のコンニャク立方体を取り出し、上述のようにして平均濃度 $\bar{C}(t)$ [g/l]、平均サイズL [cm] を求める。

4. コンニャクの熱拡散率

飯田ら^{5,6,7)}の理論に従って製作した熱拡散率測定装置を使用した。コンニャクの熱拡散率の値は本研究の主題から外れるので、結果の項ではなくここに記しておく。表1に見られる通り熱拡散率の温度依存性は大変小さい。また測定バラツキもあってArrhenius式で表すことはできないので、すべての測定値の平均値 1.3179×10^{-3} [cm²/s]を本研究の温度範囲に適用した。なお高温領域(たとえば90°C)で熱拡散率が測定されていないのは、製作した装置を高温で使用することが若干難しい為である。後に述べるように熱拡散率と物質拡散率の大きさの間には2桁の違いがあったので、熱拡散率に多少の誤差があっても結果に影響はない。

表1 コンニャクの熱拡散率

温度 [°C]	熱拡散率 [cm ² /s]
31.46	1.4443×10^{-3}
31.87	1.3754
33.77	1.3491
46.90	1.1060
47.07	1.3130
47.46	1.4040
64.25	1.2335

実験結果

1. 食塩の浸透

(1) 食塩のコンニャク内拡散定数 2 cm角に切ったコンニャクをステンレス金網かごに入れて30、50、70、90°Cの蒸留水中に20~30分間保持しておき、素早く引き上げて同温度の食塩水溶液(濃度約1 [g/l]、容積はコンニャクの体積の15~30倍)につける。約30分ごとに数個のコンニャク立方体を取り出し、前述のようにしてコンニャク内部の食塩濃度を測定した。初期濃度 $C(0)$ 、最終濃度 $C(\infty)$ は、食塩水溶液につける前のコンニャク内部のMohr法定値、およびコンニャクをつけた食塩水溶液そのものの濃度とした。 $C(0)$ は常に~0 [g/l]

であった。30°Cの結果を図1に示す。他の温度においてもほぼ同様の結果が得られた。図中の点は測定値、実線は後に示す拡散定数の値を用いて描いた計算値である。

(2) 食塩拡散定数の温度依存性 30~90°Cにおける測定値から前述の方法で拡散定数を求めた。結果を表2に示す。また表2の結果をArrheniusプロット(横軸: $1/T$ [K⁻¹]、縦軸: 拡散定数 D 、ただし自然対数軸)した結果を図2に示す。図中の点は測定値、実線はそれから求めた回帰直線である。回帰直線から食塩のコンニャク内拡散定数は次式で与えられる。

$$D = 3.2695 \times 10^{-4} \cdot \exp(-424.99/T) \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (7)$$

図1の実線はこの式から求められる拡散定数を用いて描いた計算線である。食塩の水の中における拡散定数は 1×10^{-5} [cm²/s] 程度であるから、得られた拡散定数は異常に大きく、ほとんど1桁の違いがある。このことについては後に考察する。

(3) 温度が変化する場合の食塩の拡散 90°Cの蒸留水中に保持しておいたコンニャクを30°Cの食塩水溶液につけた場合、および30°Cに保持しておいて90°Cの溶液につけた場合の測定値、温度および濃度の計算値を図3、4に示す。図に見られるように測定値と計算値はよく一致している。つまり、90°C以下の温度変化があっても食塩の拡散速度は影響を受けない。なお、図の温度変化と濃度変化の計算値で分かるように熱拡散定数は食塩拡散定数より2桁大きいので、食塩は温度が変化したあとを進んでいくことになる。

(4) 沸騰温度から低温に移る場合 沸騰している蒸留水に保持しておいたコンニャクを30°Cの食塩水溶液につけた場合を図5に示す。測定値は明らかに計算値より大きい。測定値と計算値に差があるかどうかを検定した結果を表3に示す。検定の結果、100°Cから30°Cにした時のコンニャク内食塩濃度の測定値と計算値には有意の差があることが分かる。

2. グルコースの浸透

(1) グルコースのコンニャク内拡散定数 1 cmに切ったコンニャクをステンレスかごに入れて30、45、50、70、88、90、100°Cの蒸留水中に20~30分間保持しておき、素早く引き上げて同温度のグルコース水溶液(濃度約10 [g/l]、容積はコンニャクの体積の約30倍)につける。約30分ごとに数個のコンニャク立方体を取り出し前述のようにしてコンニャク内部のグルコース濃度を測定した。初期濃度 $C(0)$ 、最終濃度 $C(\infty)$ は、グルコース水溶液につける前のコンニャク内部の測定値、およびコンニャクをつけたグルコース水溶液そのものの濃度とした。(5)式によって求めた $C(0)$ は常に0となるとは限らない。バラツキの原因は温度、反応時間にあると思われる。しかし $C(0)$ は当然0でなければならないから $C(t)$ から $C(0)$ を差し引いた値を改めて時間 t の濃度とした。30°Cの結果を図6に示す。他の温度においても同様の結果が得られた。図中の点は測定値、実線は後に示す拡散定数の値を用いて描いた計算値であ

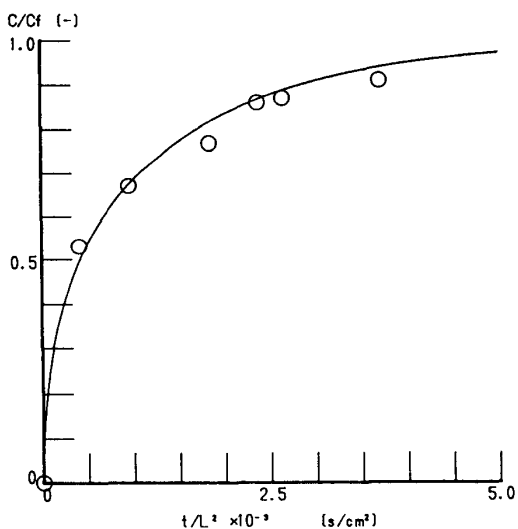


図1 NaClの浸透 30°C

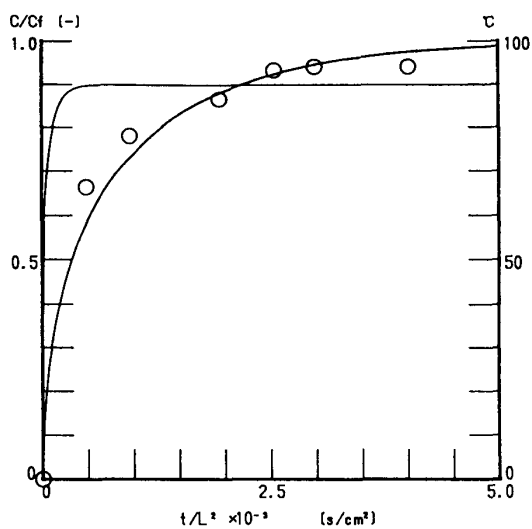


図3 NaClの浸透 30→90°C

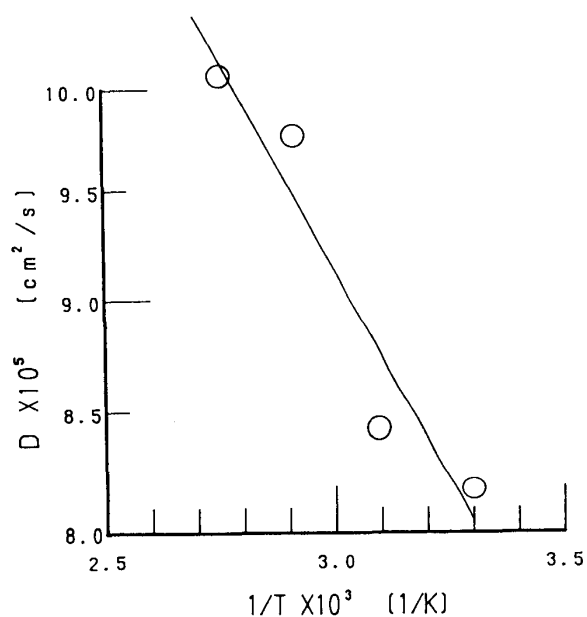


図2 拡散定数 (NaCl) の温度依存性
 $D = 3.26954 \times 10^{-4} \exp(-424.99/T)$

表2 食塩の拡散定数

温度 [°C]	拡散定数 [cm²/s]
30.0	8.1696×10^{-5}
50.0	8.4288
70.0	9.7680
90.0	10.070

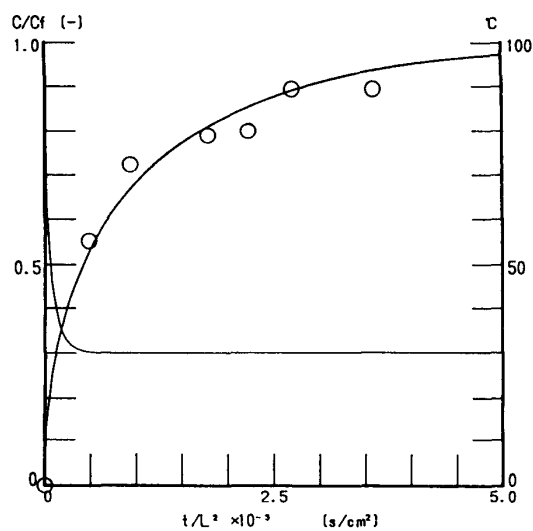


図4 NaClの浸透 90→30°C

表3 測定値と計算値の差の検定

温度 [°C]	自由度	T(3)式の値
30	5	0.632
50	5	1.749
70	5	0.649
90	5	0.843
30→90	5	1.131
90→30	5	0.049
100→30	5	4.709**

** : 1%有意差

る。

(2) グルコース拡散定数の温度依存性 30~100°Cにおける測定値から前述の方法で拡散定数を求めた。結果を表4に示す。また表4の結果をArrheniusプロット(横軸: $1/T$ [K⁻¹]、縦軸: 拡散定数 D 、ただし自然対数軸)した結果を図7に示す。図中の点は測定値、実線はそれから求めた回帰直線である。回帰直線からグルコースのコンニャク内拡散定数は次式で与えられる。

$$D = 1.5843 \times 10^{-4} \cdot \exp(-582.99/T) \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (8)$$

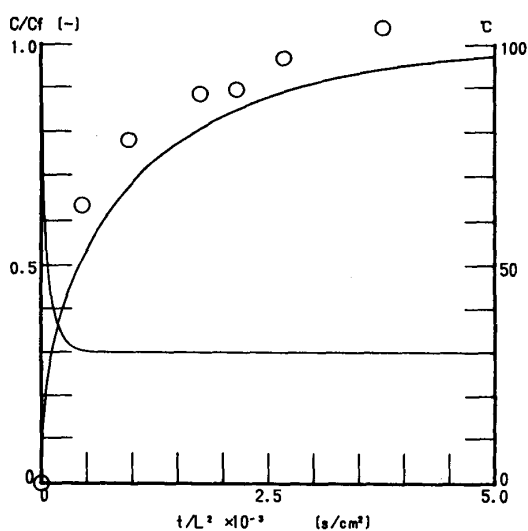


図5 NaClの浸透 100→30°C

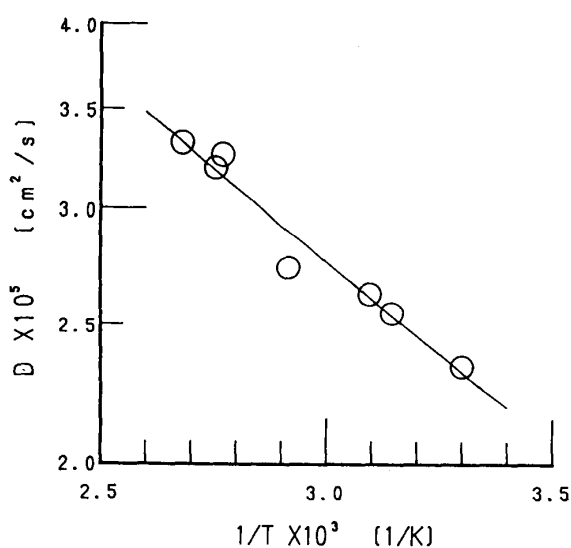


図7 拡散定数 (glucose) の温度依存性
 $D = 1.5843 \times 10^{-4} \exp(-582.99/T)$

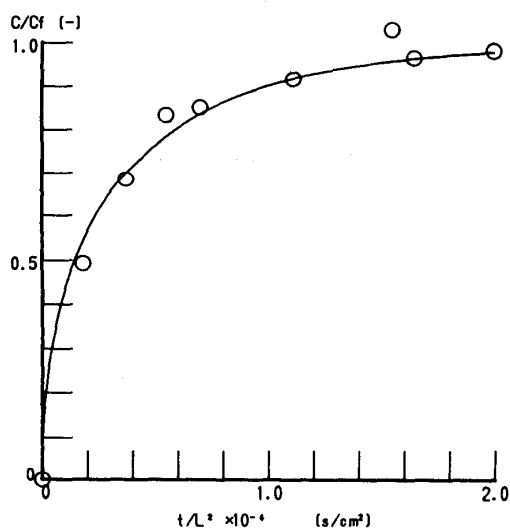


図6 グルコースの浸透 30°C

表4 グルコースの拡散定数

温度 [°C]	拡散定数 [cm ² /s]
30.0	2.3344×10^{-5}
45.0	2.5440
50.0	2.6224
70.0	2.7328
88.0	3.2592
90.0	3.1936
100.0	3.3195

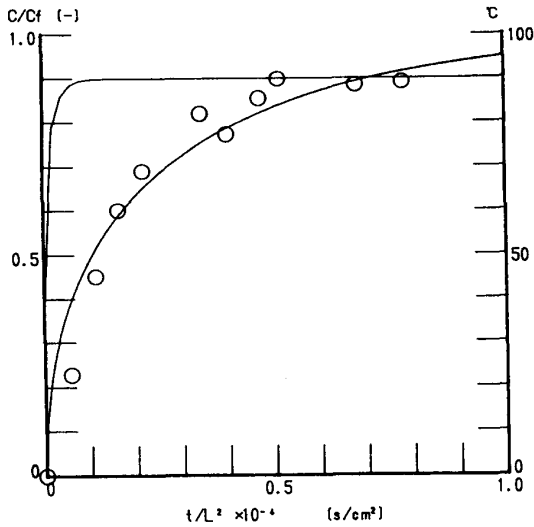


図8 グルコースの浸透 35→90°C

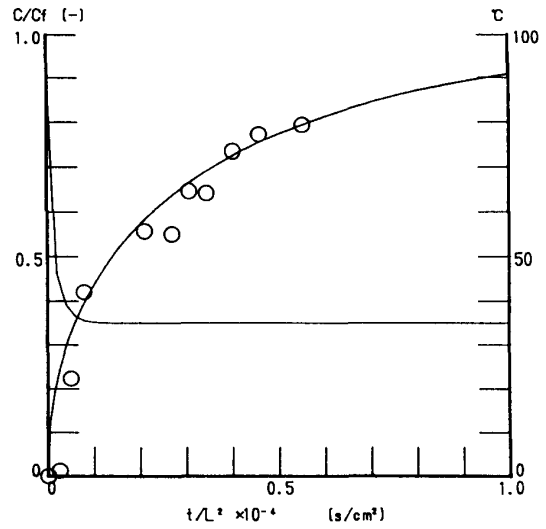


図9 グルコースの浸透 90→35°C

表5 測定値と計算値の差の検定

温度 [°C]	自由度	T(3)式の値
30	8	0.689
45	10	0.462
50	8	0.211
70	7	1.016
88	11	1.788
90	7	0.166
100	2	0.166
35→90	9	0.651
90→35	9	0.217
100→30	7	3.816**
100→30	7	2.666*

** : 1%有意差

* : 5%有意差

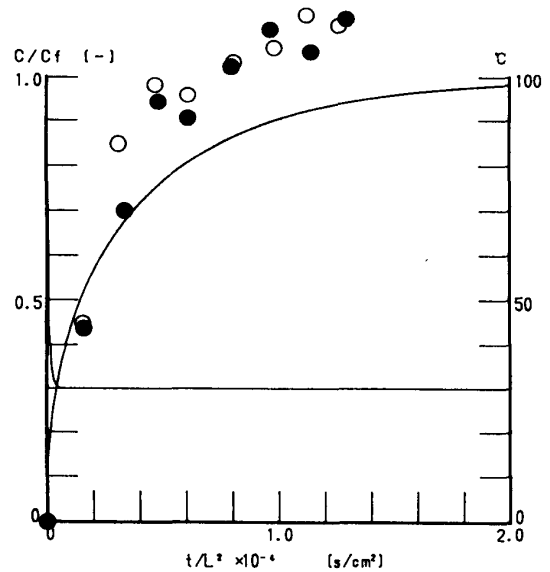


図10 グルコースの浸透 100→30°C

○ : 実験1、● : 実験2

図6の実線は、この式から求められる拡散定数を用いて描いた計算線である。

(3) 温度が変化する場合のグルコースの拡散 90°Cの蒸留水中に保持しておいたコンニャクを35°Cのグルコース水溶液につけた場合、および35°Cに保持しておいて90°Cの溶液につけた場合の測定値、温度および濃度の計算値を図8、9に示す。図に見られるように測定値と計算値はよく一致している。即ち90°C以下の温度変化では、グルコースのコンニャク内拡散速度は影響を受けない。グルコースは温度が変化したあとを進んでいくことになる事情

は食塩の場合と同じである。

(4) 沸騰温度から低温に移る場合 沸騰している蒸留水に保持しておいたコンニャクを30°Cのグルコース水溶液につけた場合を図10に示す。測定値は明らかに計算値より大きい。測定値と計算値に差があるかどうかを検定した結果を表5に示す。検定の結果、100°Cから30°Cにした時のコンニャク内グルコース濃度の測定値と計算値には有意の差があることが分かる。

考 察

図3、4および8、9に見られるように、コンニャクの温度が上昇する場合も下降する場合も食塩とグルコースの拡散速度は計算値にほぼ一致しており特別な現象は見られない。温度変化は濃度変化よりはるかに速く起きるので、固形食品の温度は低分子調味料の浸透に先立って外部温度と同じになる。調味料はこうしてほぼ一定温度になった食品内部に浸透していくのであるから、特別に異常な浸透現象が観測されなかったのは当然と言える。一方図5、10によると100°Cに保ったコンニャクを30°Cの溶液につけると計算値より大きい浸透速度を示す。なお食塩については本研究で得られた拡散定数が文献値よりもかなり大きくその原因が特定できないので、得られた結果の信頼性に不安がある。そこで食塩についての上の現象の追試を他の研究機関(山梨県立短大小竹研究室)に依頼した。その結果、30°Cにおける拡散定数の値の大きさは、ほぼ文献値どおり 1×10^{-5} [cm²/s]程度の値が得られ、100°Cの蒸留水中に保ったコンニャクを30°Cの食塩水溶液(0.1M、0.5M)に浸した場合の拡散定数は30°Cにおけるそれより有意に大きかった。前述のように30°Cに浸されたコンニャクの温度は、食塩の浸透に先立って30°C一定になると見なしてよいから、100°C→30°Cの温度操作で、食塩の拡散速度が予測値より大きくなることは確認されたと言ってよい。本研究で食塩の拡散定数が大きくなった理由は、浸析不十分による残存Caのためではないだろうか。

上の100°C→30°Cの温度操作で拡散速度が大きくなる現象の理由は次のようなものと推定している。コンニャクを100°Cの蒸留水中に保つとコンニャク内部の水分も100°Cになり、局所的に気化が起きてコンニャク全体の密度は小さくなる。この事は100°Cのコンニャクを30°Cの食塩水溶液に投入した時、暫くの間(1分くらい)コンニャク立方体が溶液表面に浮かんで押さえ入れなければならないことから分かる。その後コンニャクは沈んでいくのであるが、この密度が小から大に変化している間、コンニャクの内部の圧力は周囲の溶液の圧力より小さいはずである。この間に周囲の溶液は、分子拡散によらず圧力差による吸引で内部に入るであろう。これが100°C→30°Cで計算値より大きい拡散速度を示す原因であると考えられ

る。

現実の食品を100°Cの調味液中に保っている間に食品内部の水が気化するのであれば水分子の流れは内から外へとなる。この状態が暫く続けば火を止めたときに生ずる圧力差は一層大きくなるから、吸引力も大きくなり低分子調味料の浸透はより早くなる。

コンニャク内部で水が気化するかどうかを観察するため、100°Cのグルコース溶液にコンニャクを保持した。気化が起きる場合は水分子の移動は内から外へとなるからグルコースの浸透速度は計算値より小さくなるはずである。しかし図6に見られるように測定値と計算値はほとんど一致した。コンニャクの場合は水分98%であるから、コンニャク内外の熱平衡、圧力平衡は素早く達成されるために期待した現象が観察されなかったのではないだろうか。現実の食品はコンニャクに比べて水分は少なく、熱や圧力平衡の達成にも時間がかかるであろうから、コンニャク内部で内→外への水分移動が観察されなかったからといって上の推定が否定されるわけではない。また、現実にはコンニャクが浮く(90°C→30°Cは浮かない)現象は上の推論を支持している。

要 約

1. 沸騰点以下の温度で温度変化が起きる場合、低分子の拡散速度は理論値からずれる事はない。

2. 100°Cに保った食品をより低温の溶液につけると、分子拡散から期待される浸透速度より大きい浸透速度が得られる。食品内部で水の気化が起きるため、低温になると食品内部が陰圧になって外部溶液の吸引が起こると推定される。「味は冷えるときに染み込む」原因は細胞膜の破壊に加えて、上の現象によるものと思われる。

本研究を行うにあたり、試料を提供して下さいました財団法人日本こんにゃく協会、追試の研究をして下さいました山梨県立短大の小竹研究室の皆様にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 大木道則他：化学大辞典、東京化学同人 (1989) 1947
- 2) 久保亮五他：理化学辞典、岩波書店 (1987) 51
- 3) 志田正二他：化学辞典、森北出版 (1991) 1278
- 4) 百瀬ら：分析化学、11、956 (1962)
- 5) 飯田嘉宏、重田治彦：日本機会学会論文集 (B編)、45、470 (1981)
- 6) 飯田嘉宏、重田治彦：日本機会学会論文集 (B編)、47、2324 (1981)
- 7) 飯田嘉宏、重田治彦：日本機会学会論文集 (B編)、48、142 (1982)

八 島 恵美子 (本学助手補)
福 本 由 希 (本学卒業生)
飯 淵 貞 明 (本学教授)