

食品のクッキングにおける吸水、溶出 速度式の設定に関する研究

久保田清・藤本真紀子・鈴木寛一・保坂秀明

広島大学生物生産学部

1981年4月28日 受理

Determination of the Soaking and Dissolution-Rate Equations on the Cooking of Foods

Kiyoshi KUBOTA, Makiko FUJIMOTO, Kanichi SUZUKI and Hideaki HOSAKA

Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University, Fukuyama

(Figs. 1-3; Tables 1-2)

低含水率の生米、乾めんなどを多量の加熱水中でクッキングする場合の速度を、重量変化から求め、吸水変化に立脚したクッキング速度式の設定に関する研究を行ってきた¹⁾。

クッキングを多量の加熱水中で行う場合には、吸水と同時に溶出も起こるため、両者を考慮した速度式の設定に関する研究も行っておくことが必要と考えられる。

本報告では、簡単な吸水、溶出速度式の設定について検討し、前報²⁾のスパゲティとひやむぎの実験結果への適用を試みた。

実験結果

多量の加熱水中におけるスパゲティ（日清フーズ製、直径 0.190cm）とひやむぎ（フラワー麺業組合製、直径 0.135cm）のクッキング実験結果²⁾を用いる。使用した実験データの一部を、Fig. 1 および 2 に示す。

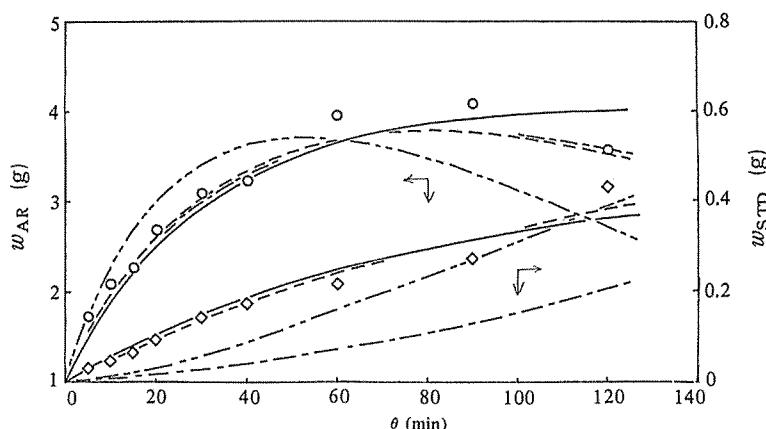


Fig. 1 Relation between the weight w and the cooking time θ on the cooking of spaghetti
at cooking temperature 99.5°C

Observed values; w_{AR} : ○ w_{STD} : ◇
Calculated values: Calc. A — Calc. A* - - - Calc. B* ······ Calc. C* - - - -

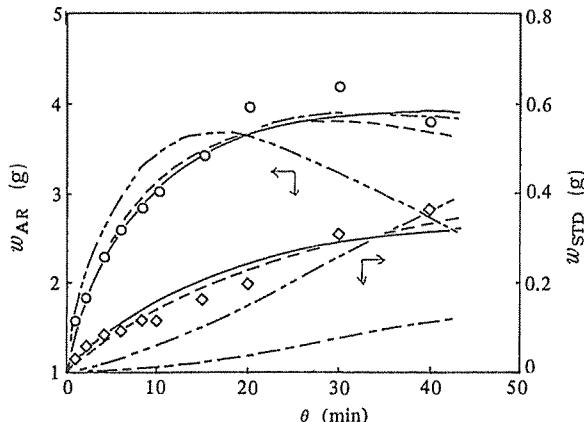


Fig. 2 Relation between the weight w and the cooking time θ on the cooking of hiyamugi at cooking temperature 99.5°C .

Observed values; w_{AR} : ○ w_{STD} : ◇
Calculated values:
Calc. A Calc. A* Calc. B* Calc. C*

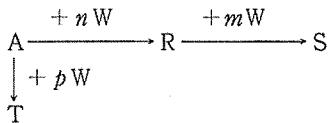
めん類などのクッキングにおける溶出損失は、排水汚濁、歩留りの減少と関連して問題となってきた。めん類の溶出損失については、生めんの製造条件、クッキング条件などの影響を調べた柴田ら^{3)~6)}による報告もあり参考になる。

吸水、溶出速度式

1. 吸水、溶出モデルの仮定

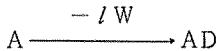
クッキングを加熱水中で行う場合の現象は、各種の化学的、物理的な変化が並起、連起して大変複雑であると考えられる。工業的な目的に対しては、できるだけ簡単なモデルを仮定した汎用的な速度式を設定するのが便利である。

簡単なモデルとして、原料とその吸水によって得られる生成物とから溶出が起こるとした次に示すモデルが考えられる。



ここで、Aは原料、Wは水、Rは吸水により得られる生成物、SとTは、溶出物を示す。量論係数 n 、 m および p は、それぞれ吸水、溶出の進行において加水する水の重量比を示す。

原料は、乾燥処理すると次のように表わされるとする。



ここで、ADは原料の絶乾物を示す。 l は、乾燥処理において脱水する水の重量比を示す。

2. 吸水、溶出速度式の設定

吸水、溶出速度式は、重さ w [g] の変化を用いて設定するのが便利であると考えられる。前節で示したモデルに対する速度式は、次のように表わされる。

$$-dw_A/d\theta = k_1 \phi w_A w_W + k_3 w_A w_W \quad (1)$$

$$dw_R/d\theta = k_1 (1+n) \phi w_A w_W - k_2 w_R w_W \quad (2)$$

吸水物重量 w_{AR} 対 θ の関係は、前報に示した結果に同じである。前報では、クッキング温度 $99.5, 90, 80, 70^{\circ}\text{C}$ に対して、スペゲティではクッキング時間 30, 40, 60, 90 分までの点を、ひやむぎでは、10, 15, 30, 40 分までの点を用い、溶出の影響を無視してクッキング速度式を設定してきたが、本報では、溶出を考慮した速度式の設定を試みるため、それぞれ 120 分、40 分までの点を用いた。

溶出物絶乾重量 w_{STD} 対 θ の関係を示しているが、溶出物絶乾重量は、クッキングをしない試料と所定温度、所定時間クッキングをした試料の両者の絶乾重量を測定し比較して差から求めた。絶乾処理条件は、温度 130°C の乾燥器中で、スペゲティは 8 時間、ひやむぎは 6 時間とした。

$$d w_S / d\theta = k_2 (1+m) w_R w_W \quad (3)$$

$$d w_T / d\theta = k_3 (1+p) w_A w_W \quad (4)$$

$$-d w_W / d\theta = k_1 n \phi w_A w_W + k_2 m w_R w_W + k_3 p w_A w_W \quad (5)$$

ここで、 k_1 , k_2 , k_3 は、それぞれR, S, Tが生成する過程の速度定数を示す。簡単化して、速度が重さ w の1次に比例するとして表示しているが、AからRが生成する主過程に対しては、実験データから次数が得られる場合には、それを用いて表わすのがよいと考えられ、修正因子 ϕ をつけて表わした。SとTとが生成する過程に対しても、次数が求められるほど精度のよい実験データが得られるならば、同様な考慮が可能であるが、それが困難と考えられ1次として示している。

実験データとして得られるのは、AとRとを合わせた重さ（吸水物重量）と、SとTとの絶乾物を合わせた重さ（溶出物絶乾重量）の変化である。これらを、それぞれAR, STD (=SD + TD)として示すと、これらに対する速度式は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} d w_{AR} / d\theta &= d w_A / d\theta + d w_R / d\theta \\ &= k_1 n \phi w_A w_W - k_2 w_R w_W \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} d w_{STD} / d\theta &= d w_{SD} / d\theta + d w_{TD} / d\theta \\ &= k_2 [(1-l)/(1+n)] w_R w_W + k_3 (1-l) w_A w_W \end{aligned} \quad (7)$$

式(1)～(7)に含まれる w_W は水の重さであるが、これは多量の加熱水中でのクッキングでは、 w_A と w_R に比較して十分に大きく、一定として取り扱うことができる。 w_A をパラメータに含めて、 $k_1 w_W = k_1^*$, $k_2 w_W = k_2^*$, $k_3 w_W = k_3^*$ として表わす。

量論係数 m と p は、SとTとが加熱水中に溶出していく場合には無限大となる。 n と l とは、重さ w_0 [g]の原料Aが溶出を起こさないで生成物Rになったと仮定したときの重さを w_e [g]、絶乾物ADになったときの重さを w_d [g]とすると、それぞれ $n = (w_e - w_0) / w_0$, $l = (w_0 - w_d) / w_0$ と表わされる。以上から、式(1)～(7)は、次のように表わすことができる。

$$-d w_A / d\theta = (k_1^* \phi + k_3^*) w_A \quad (8)$$

$$d w_R / d\theta = k_1^* (w_e / w_0) \phi w_A - k_2^* w_R \quad (9)$$

$$d w_S / d\theta = \infty \quad (10)$$

$$d w_T / d\theta = \infty \quad (11)$$

$$-d w_W / d\theta = k_1^* [(w_e - w_0) / w_0] \phi w_A + \infty \quad (12)$$

$$d w_{AR} / d\theta = k_1^* [(w_e - w_0) / w_0] \phi w_A - k_2^* w_R - k_3^* w_A \quad (13)$$

$$d w_{STD} / d\theta = k_2^* (w_d / w_e) w_R + k_3^* (w_d / w_0) w_A \quad (14)$$

式(8)～(14)は、さらに次に示すような w [g]を無次元化して表わした変化率 x [-]に置きかえて表わすことができる。

$$x_A = (w_0 - w_A) / w_0 \quad (15)$$

$$x_R = w_R / w_e \quad (16)$$

$$x_{SD} = w_{SD} / w_d \quad (17)$$

$$x_{TD} = w_{TD} / w_d \quad (18)$$

$$x_{AR} = (w_{AR} - w_0) / (w_e - w_0) \quad (19)$$

$$x_{STD} = w_{STD} / w_d \quad (20)$$

実験データと対応できる式(13), (14)を例として、上記の変化率 x を用いて表わした速度式を示すと次のようになる。

$$\begin{aligned} d x_{AR} / d\theta &= k_1^* \phi (1 - x_A) - k_2^* [w_e / (w_e - w_0)] x_R \\ &\quad - k_3^* [w_0 / (w_e - w_0)] (1 - x_A) \end{aligned} \quad (21)$$

$$d x_{STD} / d\theta = k_2^* x_R + k_3^* (1 - x_A) \quad (22)$$

AからRが生成する主過程の速度が w_A の n 次となる場合には、 ϕ は次式のように表わされる。

$$\phi = (w_A / w_0)^{n-1} = (1 - x_A)^{n-1} \quad (23)$$

3. 速度パラメータの算出方法

式(13)と(14)または式(21)と(22)で表わされる吸水、溶出速度式に含まれる速度パラメータ k_1^* , k_2^* および k_3^* を、 w_{AR} 対 θ と w_{STD} 対 θ の関係の実験データから求める方法が問題となる。速度パラメータの計算は、前報²⁾と同様に、デジタル計算機を用いて速度式を Runge-Kutta-Gill 法で数値積分し、非線形最小二乗法を用いる方法³⁾により行った。計算機は、名古屋大学大型計算機センター FACOM M-200を使用した。

式(13)と(14)または式(21)と(22)に含まれる w_0 と w_d とは、実験データとして与えられる値である。実験データは、 $w_0 = 1.0 \text{ g}$ 基準として与える。 w_e の値は、実験データとして与えられない値であるが、前報²⁾と同様にして、パラメータとして推算して求めることができる。

次に示す標準偏差 σ [—] の値を最小にするようにパラメータの算出を行った。

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M ((w_{j \text{ obs}} - w_{j \text{ cal}})_i W_{ji})^2 / (NM) \right\}^{0.5} \quad (24)$$

ここで、添字obs と cal は、それぞれ測定値と計算値を示し、 N と M とは、それぞれデータ数と測定成分数を示す。 W は、重み係数である。

計算結果および考察

式(13)と(14)または式(21)と(22)で表わされる吸水、溶出速度式に含まれる速度パラメータ k_1^* , k_2^* および k_3^* を、 w_{AR} 対 θ と w_{STD} 対 θ の関係の実験データから求める計算を行った結果を、Table 1 および 2 に示す。A から R が生成する主過程の次数 n は、前報²⁾の計算結果を用いて 2 として与えた。式(13)と(14)に含まれる w_A と w_R は、物質収支から得られる次式を用いて w_{AR} と w_{STD} から求めた。

$$w_A = w_0 [w_e - w_{\text{AR}} - (w_e / w_d) w_{\text{STD}}] / (w_e - w_0) \quad (25)$$

$$w_R = w_{\text{AR}} - w_A \quad (26)$$

Table 1 Rate parameters in the rate equations on the cooking of spaghetti

Cooking temp. (°C)	Calc. A			Calc. A*		
	k_1^*	k_2^*	σ	k_1^*	k_2^*	σ
99.5	2.01×10^{-2}	4.91×10^{-3}	0.140	1.80×10^{-2}	1.43×10^{-2}	0.506
90	1.49×10^{-2}	8.87×10^{-4}	0.103	1.00×10^{-2}	4.73×10^{-3}	0.279
80	1.18×10^{-2}	2.36×10^{-3}	0.074	7.95×10^{-3}	6.15×10^{-3}	0.235
70	7.81×10^{-3}	2.41×10^{-3}	0.062	5.58×10^{-3}	6.38×10^{-3}	0.223

Calc. B*			Calc. C*			
k_1^*	k_2^*	σ	k_1^*	k_2^*	k_3^*	σ
1.25×10^{-2}	7.66×10^{-3}	0.288	1.44×10^{-2}	3.58×10^{-3}	5.88×10^{-3}	0.204
8.68×10^{-3}	2.13×10^{-3}	0.185	8.84×10^{-3}	4.42×10^{-4}	1.96×10^{-3}	0.184
6.44×10^{-3}	2.03×10^{-3}	0.169	6.90×10^{-3}	1.58×10^{-3}	1.58×10^{-3}	0.157
4.43×10^{-3}	1.54×10^{-3}	0.139	4.52×10^{-3}	3.82×10^{-4}	1.47×10^{-3}	0.139

where, unit of k_1^* , k_2^* and k_3^* ; (min^{-1}).

Table 2 Rate parameters in the rate equations on the cooking of hiyamugi

Cooking temp. (°C)	Calc. A			Calc. A*		
	k_1^*	k_2^*	σ	k_1^*	k_2^*	σ
99.5	9.29×10^{-2}	7.15×10^{-3}	0.149	7.97×10^{-2}	3.32×10^{-2}	0.547
90	6.17×10^{-2}	1.34×10^{-3}	0.095	4.50×10^{-2}	1.75×10^{-2}	0.451
80	3.96×10^{-2}	5.65×10^{-3}	0.112	3.14×10^{-2}	2.39×10^{-2}	0.404
70	3.47×10^{-2}	9.49×10^{-3}	0.104	2.56×10^{-2}	2.51×10^{-2}	0.457

Calc. B*			Calc. C*			
k_1^*	k_3^*	σ	k_1^*	k_2^*	k_3^*	σ
6.58×10^{-2}	2.83×10^{-2}	0.220	6.91×10^{-2}	4.01×10^{-3}	2.52×10^{-2}	0.201
4.13×10^{-2}	1.20×10^{-2}	0.211	3.82×10^{-2}	-6.92×10^{-3}	1.54×10^{-2}	0.175
2.56×10^{-2}	1.02×10^{-2}	0.206	2.37×10^{-2}	-5.51×10^{-3}	1.21×10^{-2}	0.1
2.05×10^{-2}	8.94×10^{-3}	0.308	1.81×10^{-2}	-8.44×10^{-3}	1.13×10^{-3}	0.292

where, unit of k_1^* , k_2^* and k_3^* ; (min^{-1}).

Table 1 および 2 に示す計算 A, A* は、溶出が R だけから起こるとした場合（溶出物が S のみの場合）、計算 B* は、溶出が A からだけ起こるとした場合（溶出物が T のみの場合）、計算 C* は、溶出が R と A の両方から起こるとした場合（溶出物が S と T の場合）の計算結果である。また、計算 A は、 w_{AR} と w_{STD} に対する重み係数 W_{AR} と W_{STD} とが同じとし、 $W_{\text{AR}} = W_{\text{STD}} = 1$ とした場合の計算結果、計算 A*, B* および C* は、 $W_{\text{AR}} = 1$, $W_{\text{STD}} = 10$ とした場合の計算結果である。 $W_{\text{STD}} / W_{\text{AR}} = 10$ としたのは、 w_{STD} の値が w_{AR} の値に比較して 10 分の 1 位小さい値になっているためである。

重さ $w_0 = 1.0 \text{ g}$ の原料 A が溶出を起こさないで生成物 R になったと仮定したときの重さ w_e は、前報² と同様にしてパラメータ k と合わせて計算から推定した。スパゲティでは、 $W_{\text{AR}} = W_{\text{STD}} = 1$ の場合には 7.18 g, $W_{\text{AR}} = 1$, $W_{\text{STD}} = 10$ の場合には 10.3 g となり、ひやむぎでは、それぞれの場合に対して 5.71 g, 8.09 g となった。原料 A が絶乾物となったときの重さ w_d は、実験データから得られ、スパゲティでは 0.856 g, ひやむぎでは 0.778 g であった。Table 1 および 2 は、これらの値を用いて計算した結果である。Fig. 1 および 2 に示す曲線は、Table 1 および 2 に得られた速度パラメータを用いた計算値を、実験データと比較して示したものである。

Fig. 1 および 2 に示す計算 A と計算 A* の溶出物絶乾重量の計算値の比較から、溶出物の生成量に着目する場合には、重み係数を、 $W_{\text{AR}} = W_{\text{STD}} = 1$ とするよりも、 $W_{\text{AR}} = 1$, $W_{\text{STD}} = 10$ とする方がよいことがわかる。

計算 A* と計算 B*, C* の溶出物絶乾重量の計算値の比較から、溶出が R からだけ起こると仮定した計算 A* には無理があり妥当でないことがわかる。

計算 B* と計算 C* は、Fig. 1 および 2 からは大差なく比較できない。Table 1 および 2 に示す k_2^* の値が負になったり、 k_2^* の値の温度依存性がよくないことから判断すると、溶出は R からほとんど起こらなく、A からだけ起こるとする計算 B* がよいという結果になる。

計算 B* に対する速度パラメータ k_1^* および k_3^* の温度関係は、Fig. 3 に示すようになる。 k_1^* の値は、温度 70 ~ 99.5 °C においてよい直線関係を示している。 k_3^* の値は、温度 70 ~ 90 °C においてほぼ直線関係を示しているが、99.5 °C に対する値は大きくはずれる結果になっている。温度 99.5 °C の点は、軽い沸騰条件下の実験点である。恒温槽が無理で、蓋つき鍋で行っている。局部的に沸騰が起り、その影響で溶出量が多くなったものと考えられる。

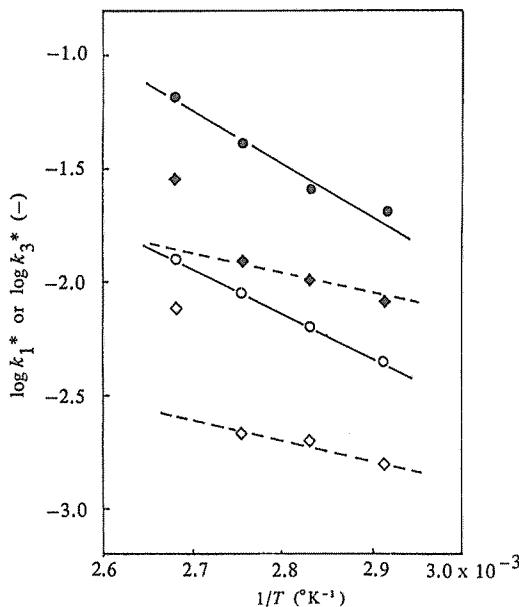


Fig. 3 Arrhenius plots of the cooking of spaghetti and hiyamugi

Observed results ; Spaghetti hiyamugi

k_1^* : ○ ●

k_3^* : ◇ ◆

Calculated results;

k_1^* : ——— k_3^* : -----

において A から R が生成する主過程に対して得られた値 8.84, 10.3 kcal/g-mol とほぼよい一致を示している。溶出過程に対する活性化エネルギーの値が、それぞれ 4.05, 3.63 kcal/g-mol となり、主過程の値に比較してかなり小さい値となっているが、これは溶出が、化学反応的な現象と関連しない物理的な現象として進行することによるためではないかと考えられる。

要 約

クッキング速度式を設定する場合に、溶出損失を考慮したい場合がある。本報では、このような場合に有用となる吸水、溶出速度式の設定に関する研究を行った。

前報²⁾のスパゲティとひやむぎのクッキング実験結果（温度 70~99.5 °C）に適用した結果、吸水物からの溶出は、原料からの溶出に比較して無視できることがわかり、次に示す結果を得た。

$$d w_{AR} / d\theta = k_1^* [(w_e - w_o) / w_o^2] w_A^2 - k_3^* w_A$$

$$d w_{STD} / d\theta = k_3^* (w_d / w_o) w_A$$

ただし、

$$w_A = w_o [w_e - w_{AR} - (w_e / w_d) w_{STD}] / (w_e - w_o)$$

スパゲティ : $w_o = 1.0 \text{ g}$ 基準, $w_e = 10.3 \text{ g}$, $w_d = 0.856 \text{ g}$

$$k_1^* = 1.86 \times 10^3 \exp(-8.84 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_3^* = 6.07 \times 10^{-1} \exp(-4.05 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

ただし、99.5 °C では、 k_3^* の値は 3.0 倍

ひやむぎ : $w_o = 1.0 \text{ g}$ 基準, $w_e = 8.09 \text{ g}$, $w_d = 0.778 \text{ g}$

$$k_1^* = 6.29 \times 10^4 \exp(-1.03 \times 10^4 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_3^* = 1.81 \exp(-3.63 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

Fig. 3 に示す結果、温度 99.5 °C における k_3^* の値を除くと、次に示すアレニウス式で表わされる。

スパゲティ :

$$k_1^* = 1.86 \times 10^3 \exp(-8.84 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_3^* = 6.07 \times 10^{-1} \exp(-4.05 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

ひやむぎ :

$$k_1^* = 6.29 \times 10^4 \exp(-1.03 \times 10^4 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

$$k_3^* = 1.81 \exp(-3.63 \times 10^3 / R_g T) \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

ここで、 R_g は気体定数 $1.987 \text{ cal/g-mol} \cdot \text{K}$, T はクッキング温度 [°K] である。温度 99.5 °C における k_3^* の値は、本実験条件下では、上式から得られる値にスパゲティでは 3.0 を、ひやむぎでは 2.1 をかける補正が必要となる。この補正是、沸騰を烈しくするとか攪拌をするなどした場合には、さらに大きくなると考えられる値である。

前報²⁾において、溶出の影響を無視してクッキング速度式を設定して、活性化エネルギーの値として、スパゲティとひやむぎに対してそれぞれ 8.72, 10.5 kcal/g-mol となる結果を得たが、これらは、本報

ただし、99.5°Cでは、 k_3^* の値は2.1倍

ここで、 w_{AR} , w_{STD} : 吸水物重量および溶出物絶乾重量〔g〕, θ : クッキング時間〔min〕, T : クッキング温度〔°K〕, R_g : 気体定数〔cal/g-mol·°K〕である。

本論文では、吸水、溶出現象を簡単にモデル化、数式化する検討をし、めん類のクッキングを例として示したが、本研究成果は、溶出が問題となってくる他のクッキングの場合に対しても有用になるものと考えられる。

文 献

- 1) 久保田清・保坂秀明: 調理科学, 13, 264~270 (1980).
- 2) 久保田清・藤本真紀子・鈴木寛一・保坂秀明: 日食工誌, 27, 381~387 (1980).
- 3) 柴田茂久・豊島英親・吉堂久美子: 濃粉科学, 20, 183~192 (1973).
- 4) 柴田茂久・豊島英親・吉堂久美子: 日食工誌, 23, 175~180 (1976).
- 5) 柴田茂久・豊島英親・吉堂久美子: 食総研報, 33, 18~22 (1978).
- 6) 豊島英親・柴田茂久: 食総研報, 34, 8~12 (1979).
- 7) 久保田清: 食品工業, 22(2), 73~80 (1979).

SUMMARY

In previous papers ^{1,2)}, we have studied the coking-rate equations considering only the soaking phenomenon of rice and noodles and so on. In this paper, we studied the soaking and dissolution-rate equations on the cooking of foods.

The rate equations of spaghetti and hiyamugi (cooking temperature 70~99.5°C) have been postulated as follow.

$$dw_{AR}/d\theta = k_1^* (w_e - w_0)/w_0^2) w_A^2 - k_3^* w_A$$

$$dw_{STD}/d\theta = k_3^* (w_d/w_0)/w_A$$

$$\text{where, } w_A = w_0 (w_e - w_{AR} - (w_e/w_R) w_{STD}) / (w_e - w_0)$$

For spaghetti: $w_0 = 1.0\text{g}$ basis, $w_e = 10.3\text{g}$, $w_d = 0.856\text{g}$

$$k_1^* = 1.86 \times 10^3 \exp(-8.84 \times 10^3 / R_g T) \quad (\text{min}^{-1})$$

$$k_3^* = 6.07 \times 10^{-1} \exp(-4.05 \times 10^3 / R_g T) \quad (\text{min}^{-1})$$

(At boiling temperature, k_3^* was 3.0 times this value)

For hiyamugi: $w_0 = 1.0\text{g}$ basis, $w_e = 8.09\text{g}$, $w_d = 0.778\text{g}$

$$k_1^* = 6.29 \times 10^4 \exp(-1.03 \times 10^4 / R_g T) \quad (\text{min}^{-1})$$

$$k_3^* = 1.81 \exp(-3.63 \times 10^3 / R_g T) \quad (\text{min}^{-1})$$

(At boiling temperature, k_3^* was 2.1 times this value)

where, w_{AR} and w_{STD} (g): weights of soaked material and drying state of dissolved material, θ (min): cooking time, T (°C): cooking temperature, and R_g (cal/g-mol·°K): gas constant.