

ジュール加熱による卵の高度加工・調理を目指した 伝熱・反応シミュレーション

東京海洋大学大学院食品生産科学部門・教授 酒井 昇

■ 緒 言

ジュール加熱は食品が電気抵抗体という性質を利用するものであり、温度制御性が良く、熱媒体を必要としないため加熱効率が良いことが知られている¹⁾。そのため多種の液状食品や固体食品の加熱工程や殺菌工程に利用されている²⁾。一方、鶏卵は食品業界において、殻付き卵、ホール卵(割卵後の未攪拌液全卵)、液全卵(とき卵)、卵黄、卵白別に広く利用されているが、加熱により液相からタンパク変性によって半固体相へ変化し、液卵の加工・調理においては微妙な加熱操作が必要となる。ジュール加熱の特徴を利用して、精度良く液卵の加工・調理ができればより高付加価値の製品ができると考えられる。そこで、本研究では液卵加工・調理の基礎研究として、液卵のジュール加熱における発熱・伝熱特性およびタンパク質特性を明らかにし、シミュレーション手法を確立することを目的として実験および理論解析を行った。

■ 方 法

本研究は、(1)卵タンパク質の変性速度解析、(2)対象試料の電気特性計測と電気特性に及ぼす因子の特定、(3)通電によって生じる発熱分布を考慮した伝熱解析からなる。

(1) 卵タンパク質変性速度解析

加熱に伴うタンパク質の変性度を予測するために、示差走査熱分析法(Differential Scanning Calorimetry、以下DSC)を用いてタンパク質の変性温度帯の把握およびタンパク質の加熱変性速度定数を推算した。また、卵白および卵黄をそれぞれ厚さ2mmの密封容器に入れ、一定温度に保持した恒温槽で加熱し、加熱時のタンパク質変性の様子を観察した。

(2) 電気特性測定

断熱材で覆った容器に試料(卵白、卵黄、混合液卵)を入れ、所定温度に加熱した後、LCRメーターにより試料のインピーダンス $Z(\Omega)$ および抵抗 $R(\Omega)$ を測定した。得られたインピーダンスおよび抵抗から次式により導電率 $\sigma(S/m)$ を求めた。

$$\sigma = \left(\frac{1}{Z}\right) \cdot \left(\frac{d}{S}\right) \quad \text{or} \quad \sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \cdot \left(\frac{d}{S}\right) \quad (1)$$

ここで、 d は電極間距離(m)、 S は電極接触面積(m^2)である。

同様に、モデル食品として用いた、マッシュポテト、(マッシュポテト+1%NaCl)についても導電率を測定した。

(3) 発熱分布を考慮した伝熱解析

ジュール加熱における熱移動解析はこれまでも多くなされてきた^{3,5)}が、発熱量を求める際に食品内の電圧は一定と仮定されていた。本研究においては、以下に示すように食品内の不均一性を考慮して解析を行った。

測定した導電率を用いて、電磁界解析により試料内発熱分布を求め、さらに、この発熱量を組み入れた3次元伝熱解析を行い、温度分布の経時変化を求めた。その際、電磁界解析には市販アプリケーションソフトのPHOTO-Wave-j ω を、熱伝導解析にはPHOTO-Thermoを使用した。シミュレーションにおいては、温度によって電気物性が変わり発熱分布が変化するため、電磁界解析と熱伝導解析を交互に繰り返し計算を行った。

解析結果を検証するために不均一系モデル食品の加熱実験を行い、赤外線放射温度計により試料断面温度分布を観察した。その際のモデル食品として、導電率の低い領域に(マッシュポテト)を、導電率の高い領域に(マッシュポテト+1%NaCl)を使用し、アクリル製の80mm×100mm×50mmの直方体容器に充填した。

■ 結果および考察

(1) 卵タンパク質変性速度解析

卵白を試料としてDSC測定を行ったところ、図1に示すようにトランスフェリンの変性による吸熱(約63°C)と卵白アルブミンの変性による吸熱(約77°C)が観察された。卵黄を試料とした場合、約79°Cに吸熱によるピークが観察され、卵白よりも高い温度で変性することが明らかとなった。

水溶性卵白を厚さ2mmの密封容器に入れ、一定温度に保持した恒温槽で3分間加熱を行い、色と流動性を観察した。結果を図2に示す。50~60°Cで白濁し、70~80°Cで凝固することが観察された。この結果はDSC測定における吸熱ピークが観察された温度帯と一致し、トランスフェリンの変性により白濁が起これ、卵白アルブミンの変性により凝固が進行し流動性が失われるものと推察される。濃厚卵白についてもほぼ同じ結果が得られた。同様に卵黄を試料として加熱した場合、70~80°Cで凝固することが確認できた。

次に、DSCダイナミック法により、卵白と卵黄の変性速度パラメータを以下のように推定した。

タンパク質変性速度は未変性のタンパク質濃度 C_p (mol/g) に比例すると仮定すると、速度式は次式で表される。

$$\frac{dC_p}{dt} = -kC_p \quad (2)$$

ここで、速度定数 k (1/min) の温度依存性は、式(3)に示すアレニウスの式に従うと仮定すると、式中の速度パラメータ(活性化エネルギー E_a (kJ/mol) および頻度因子 k_0 (1/min)) はDSC-Dynamic法より算出できる。

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

DSC-Dynamic法では、一定の昇温速度 β (°C/min) でDSC測定を行った際に観測されるピーク温度 T_{max} (°C) が、昇温速度 β を大きくすると、高温へシフトすることを利用したものである。(3)式を(2)式に代入し、昇温速度一定として(2)式を積分することにより、昇温速度 β とピーク温度 T_{max} の関係式として(4)式が得られる⁶⁾。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_{max}}\right) \quad (4)$$

卵黄および卵白を試料として、昇温速度を5~20°C/minで変化させたときに観測された吸熱ピーク温度(T_{max})を(4)式に従ってプロットした結果、良好な直線関係が得られた。この直線の傾きから活性化エネルギーを、切片より頻度因子を求めることができた。得られたパラメータを用いて、昇温速度10°C/minで加熱した時の卵白および卵黄のタンパク質変性度を計算した結果を図3に示す。卵白および卵黄のタンパク質変性の温度帯は、色の変化および流動性の観察結果と一致するものであり、タンパク質の凝固と変性反応は連動していることが理論計算からも確認できた。

(2) 電気特性測定

周波数20kHzにおける卵白、卵黄および混合液卵の導電率を図4に示した。卵白の導電率は卵黄よりも大きく、卵白と卵黄を混合した液卵はその中間にあること、および各導電率は温度が高くなる程、値が大きくなることからわかる。図には示していないが、周波数を高くすると、2kHz程度までは周波数が高いほど導電率が高くなり、それ以上ではほぼ一定の値となった。また、2kHz以上ではインピーダンスから求めた導電率と抵抗から求めた導電率は一致したが、それよりも低い周波数では一致しなかった。このことから、低周波では容量性成分が無視できないことが判明した。

(3) 発熱分布を考慮した伝熱解析

ジュール加熱による不均一食品内の温度分布形成についてシミュレーションするために、図5に示すような3次元直方体モデルを作成した。直方体の向かい合う2面に電極を設定し、この電極に対して並列(Pattern I)および直列(Pattern II)になるように、導電率の異なる試料を配した。同様に中心部に導電率の低い物質(Pattern III)および高い物質(Pattern IV)をそれぞれ配したモデルを作成した。導電率の低い領域に(マッシュポテト)を、導電率の高い領域に(マッシュポテト+1%塩化ナトリウム)を想定して計算を行った。測定した両者の導電率を図6に示す。

周波数 20kHz、50V 印加した時の試料断面温度分布計算結果を図 7 に示す。並列モデル (Pattern I) では導電率の高い領域がより加熱される結果となった。各領域に同じ電圧が印加されるため、次式に示すように導電率の大きい領域がより加熱されるためである。

$$Q = IV = \frac{V^2}{R} = \sigma \frac{S}{d} V^2 \quad (5)$$

逆に直列モデル (Pattern II) では導電率の低い領域がより加熱される計算結果となった。この場合、各領域に同じ電流が流れるため、次式に示すように導電率の小さい領域がより加熱されるためである。

$$Q = IV = I^2 R = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S} I^2 \quad (6)$$

また、中心部に導電率の低い領域が存在する場合 (Pattern III) には、導電率の低い領域と並行している導電率の高い領域が最も加熱される結果となった。中心部に導電率の高い領域が存在する場合 (Pattern IV) は (Pattern III) と逆の加熱パターンとなっている。これらは直列と並列を組み合わせたものと考えることができ、直列部は導電率の高い領域が並列部は導電率が低い領域が加熱されるため、結果のような温度分布になったものと推察される。

作成したモデルと同じパターンで試料を直方体容器に充填し、50V、20kHz で所定時間加熱した後、断面の温度分布を赤外線放射温度計で測定した結果を図 7 に合わせて示した。測定した温度分布はシミュレーション結果と良好に一致し、計算手法の妥当性を確認することができる。

電極が設置されている直方体容器にホール卵を入れて、20kHz でジュール加熱したときのタンパク質変性の様子を図 8 に示す。電極に対して卵黄と並行している領域の卵白の変性が起こることが確認できる。卵黄は卵白よりも導電率が低く、シミュレーションを行った、中心部に導電率の低い領域が存在する場合 (Pattern III) に相当する。タンパク質変性の起こった領域は、Pattern III の高温領域と一致し、シミュレーション結果と一致することがわかる。今後、卵の加熱についても卵の形状のモデルを作成し、卵の物性値を代入することにより本解析モデルが適用できると考える。

■ 要 約

卵のジュール加熱のシミュレーション手法の確立を目的として、まず、加熱時の卵の導電率およびタンパク質変性速度パラメータを求めた。その結果、卵白の導電率は卵黄よりも大きく、両方とも温度上昇とともに大きくなること、および卵白の方が早くタンパク質が変性することがわかった。次に、電磁界解析と熱伝導解析を組み合わせたモデルを構築し、温度分布について計算値と実測値を比較したところ良好に一致したことから、本モデルで卵のような不均一食品の解析が可能となったと言える。今回の解析では直方体を仮定したが、実際に近い形状のモデルを作成し、タンパク質変性を組み込むことにより、より有効なシミュレーション手法となると考える。

■ 文 献

- 1) 秋山美展、ジュール加熱技術—その特徴と応用—、ジャパンフードサイエンス、41(6)、47-49 (2002)
- 2) 中井利雄、酒井昇、食品の電気物性と通電加熱、熱物性、25、200-208(2011)
- 3) 植村邦彦、五十部誠一郎、今井哲哉、野口明德、有限要素法による通電加熱における温度分布の解析、日本食品科学工学会誌、43、510(1996)
- 4) 植村邦彦、五十部誠一郎、野口明德、有限要素法による連続通電加熱の温度分布の解析、日本食品科学工学会誌、43、1190(1996)
- 5) F. Marra et al., Analysis of heat transfer during ohmic processing of a solid food, Journal of Food Engineering, 91, 56-63(2009)
- 6) T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. J. Thermal Anal., 2(4), 301-324 (1970)

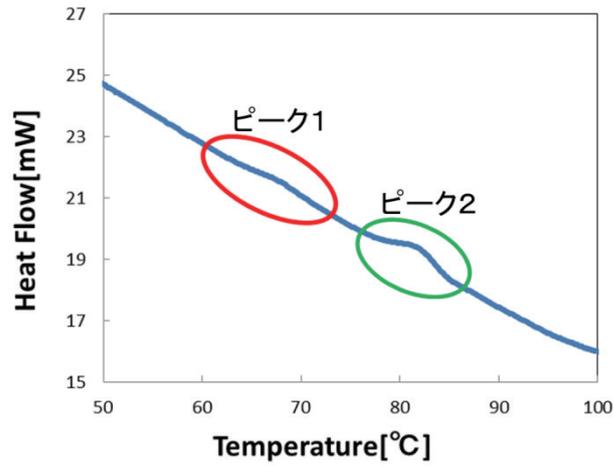


図1 卵白のDSC測定結果

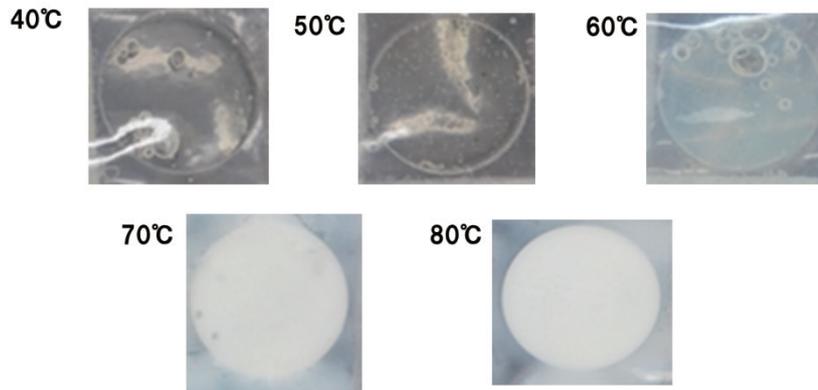


図2 水溶性卵白加熱時の観察結果

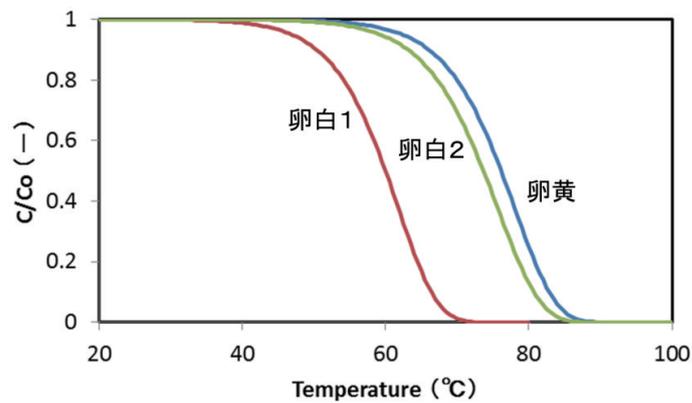


図3 卵白および卵黄のタンパク質変性度の計算結果

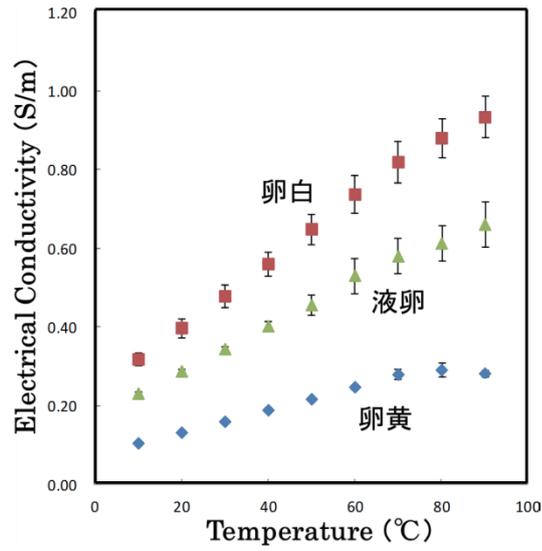


図4 卵白、卵黄および混合液卵の導電率

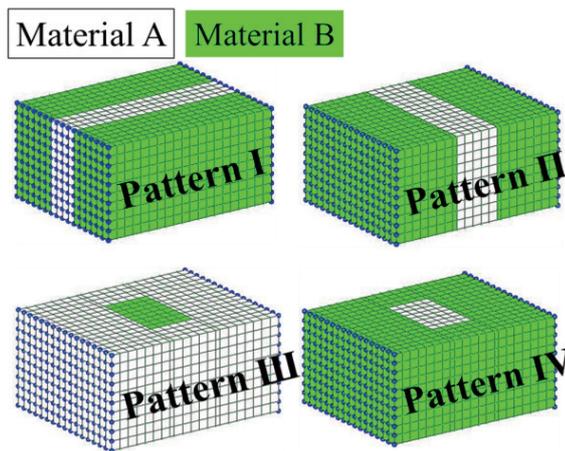


図5 計算に用いた導電率が不均一なモデル

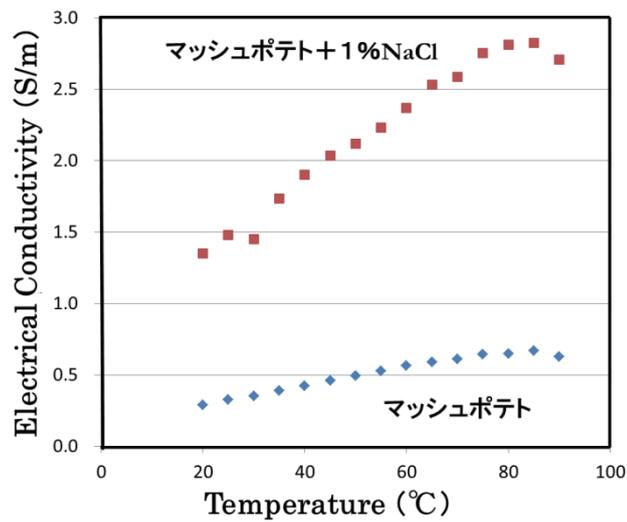


図6 マッシュポテトおよび(マッシュポテト+1%NaCl)の導電率

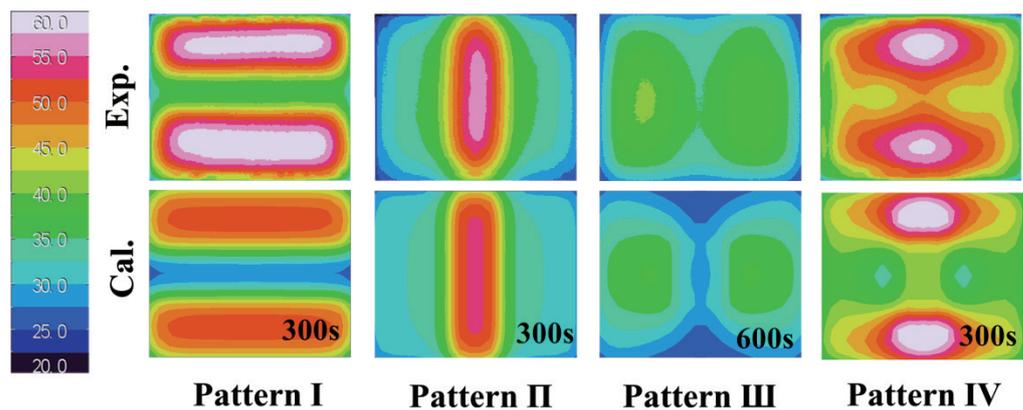


図7 導電率が不均一なモデル食品内の温度分布(上：実測、下：計算)



図8 ホール卵をジュール加熱したときの観察結果