蒸煮によるジャガイモの軟化現象に関する 速度論的解析

岡崎 尚*・鈴木寛一**・前重静彦*・久保田清**

Kinetic Studies on Softening Phenomena of Potato during Thermal Processing

Takashi OKAZAKI*, Kanichi SUZUKI**, Shizuhiko MAESHIGE*
and Kiyoshi KUBOTA**

* *Hiroshima Prefectural Food Technological Research Center,
12-70, Hiji Yamahon-machi, Minami-ku, Hiroshima 732*

** *Department of Applied Biological Science, Hiroshima University,
1-4-4, Kagamiyama, Saijou-cho, Higashi-hiroshima 724*

Potato samples (7 mm diam. $\times$ 30 mm length) were cooked in water at a temperature from 85 to 105°C with a cylindrical heating vessel in a constant temperature bath. Changes in a temperature at the center of the potato were measured with a CA thermocouple. The cooking process consisted of unsteady heating and cooling periods, and constant temperature cooking periods. Since the cooking of potato progressed during the unsteady thermal process, cooking time for it was corrected to the value of cooking time under constant temperature. Changes in hardness during cooking were measured as an index for cooking value. The hardness of potato was slightly increased (about 14% of initial value) in the initial stage of heating. Then potato softened with time. The softening process was divided into two stages of different mechanisms. The 2nd stage of softening followed with a time interval after the 1st stage. The interval decreased with the increase in cooking temperature. Hardness of the sample decreased to about 1/10 of the initial value at the end point of the 1st stage, irrespective of the cooking temperature. The softening behavior in both stages could be analysed with the pseudo-first order rate equation. The activation energies for the 1st and 2nd stages of softening were 171 and 123 kJ/mol, respectively. Logarithmic values of the starting time, t , of the 2nd stage were correlated linearly with cooking temperature, T , and expressed as $\log t = 8.85 - 6.33 \times 10^{-2}T$.
(Received Nov. 9, 1990)

ジャガイモは、家庭料理や加工食品の素材として幅広く利用されており、重要な食糧源の一つとなっている。そのため、ジャガイモの蒸煮および利用に関しては、これまで多方面から研究が進められてきており¹⁾、中でも、加熱によるテクスチャーの変化については、多くの研究が報告されている²⁾³⁾。

最近では、ジャガイモの軟化現象を速度論的に解析し

た報告^{4)~9)}が見られ、HARADA ら⁴⁾は、加熱による軟化現象は一次および二次反応の両方に近似できるとしている。また、KOZEMPEL⁵⁾は、ジャガイモを74°Cから85°Cで加熱したとき、軟化の前半と後半では軟化速度が異なり、それぞれ一次反応に近似できるとし、KUBOTA ら⁶⁾は、S字型のn次反応速度式に当てはめて軟化速度を求めている。しかし、これらの検討結果が

* 広島県立食品工業技術センター (〒732 広島市南区比治山本町12-70)

** 広島大学生物生産学部 (〒724 広島市西条町鏡山1丁目4-4)

必ずしも一致しているとは言えず、また、ジャガイモの軟化現象を的確に表現しえない問題を残している。その理由としては、ジャガイモの品種や測定方法等の違いによる影響も考えられるが、その他に、蒸煮の初期から終了に至るまでの間のジャガイモ固有の複雑な軟化現象によるものと考えられる。

そこで、本研究では、ジャガイモの蒸煮に伴う軟化現象を時間との関係で明確にすることを目的として、次の点を考慮して実験を行った。1) 蒸煮温度を85℃から105℃まで広範囲に設定した。2) 蒸煮過程における試料の軟化測定の時間間隔を短くし、更に充分軟化が平衡になるまで測定を続けた。3) 試料の昇温・冷却（非等温）期間を含む全蒸煮処理時間で進行した軟化が等温処理で起こるとみなした場合の相当時間を数学的に求め、蒸煮時間を修正して解析に用いた。このような測定および解析を行うことでジャガイモの軟化現象を全体的に捉えることができ、これまでの報告と異なるいくつかの知見を得た。

実験方法

1. 試料

実験に用いたジャガイモは1989年秋に北海道河西部で収穫されたメークイン（平均重量150g/個）である。冷蔵庫（4℃）に貯蔵し、測定前に2日～5日間室温に置いた。そのジャガイモの中央部を2個の幅30mmの輪切りにし、内髄を除く柔組織を円柱状（直径7mm、長さ30mm）にくり抜いて試料とした。各処理温度における軟化の測定は、同一のジャガイモから得た試料で行った。

2. 加熱処理

(1) 加熱処理装置および加熱チューブ

用いた実験装置および加熱チューブの概略図をFig. 1に示す。チューブは内径8mm、外径12mm、長さ180mmのステンレス製で、ねじ式の栓で密封した。加熱槽（太陽科学工業（株）製、T-100）は、85℃～105℃ $\pm$ 0.2℃の範囲の所定温度に調節した。熱媒体にはポリエチレン系の合成熱媒体（商品名；ヒーターラブオイル、10l）を使用した。冷却槽は25℃ $\pm$ 0.5℃に調節した。

(2) 試料の加熱処理

加熱チューブに1.で説明した円柱状の試料を入れ、蒸留水を満たして密封し、冷却槽に5分間保った後、加熱槽に浸漬した。チューブの浸漬によって加熱槽の温度は約0.5℃低下したが、約30秒後に回復した。加熱処

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1: Heating tube, 2: Heating bath, 3: Cooling bath, 4: Sample, 5: Silicon tube, 6: Thermocouple (CA), 7: Temperature recorder, 8: Heater, 9: Cooler

理した後、直ちに冷却槽で5分間冷却した。なお、試料の加熱開始および終了時間は、それぞれ試料を加熱および冷却槽に浸漬した瞬間とした。

(3) 試料の温度測定

試料の温度測定は、次のように行った。試料の中心部に位置するようにシース熱電対（1.5mm ϕ 、CA）を挿入した。試料から出た保護管部分は、径6mmのシリコンチューブで覆った。なお、幾何学的中心部に熱電対を固定することは難しいので、可能な限り中心部近くにセンサーを挿入し、試料の昇温曲線が最も遅くなる場合を、幾何学的中心部の温度変化とみなした。また、このときの冷却曲線も同時に記録した。

3. 修正蒸煮時間の計算

理想的にはジャガイモの加熱処理は加熱開始および終了時に、それぞれ瞬間的に昇温と冷却を行えることが望ましい。しかし、実際の加熱実験では、このような処理は不可能である。したがって、加熱・冷却期間に進行した軟化を処理温度で進行したとみなした相当時間に換算することが必要である。この換算した相当時間を修正蒸煮時間と呼ぶこととする。修正蒸煮時間は、Cook value（以下C値と略す）¹⁰⁾を求める式(1)¹²⁾を利用して計算することができる。このC値は、100℃以外の蒸煮温度で進行した試料の変性の程度を100℃で進行した相当時間に換算したものである。本実験では、この式(1)を100℃以外の処理温度にも適用し、計算される各処理温度のC値を修正蒸煮時間とした。したがって、式(1)を式(1)-aのように表すことにする。

$$C = \int_0^t 10^{(T-100)/Z} dt \quad (1)$$

$$C = \int_0^t 10^{(T-T_1)/Z} dt \quad (1)-a$$

ここで、Z は品質変化の速度や微生物の死滅速度を 10 倍変えるのに必要な温度変化と定義されており、本報告では文献値¹²⁾の 17°C を用いた。t は試料の昇温・冷却期間を含む処理時間 (s)、T は試料温度 (°C)、T₁ は処理温度 (°C) である。式中の試料の温度は、加熱中は式 (2)-a を、冷却中は式 (2)-b をそれぞれ用いて計算した¹³⁾。

$$T = T_1 - (T_1 - T_0) j_h \cdot 10^{(-t/f_h)} \quad (2)-a$$

$$T = T_c + (T_h - T_c) j_c \cdot 10^{(-t/f_c)} \quad (2)-b$$

ここで、T₀ は試料の初温、T_c は冷却温度、T_h は加熱終了時の試料温度、f_h と f_c は加熱および冷却曲線の漸近線の勾配の逆数 (s)、j_h と j_c は加熱および冷却曲線の遅れの係数 (-) である。なお、f_h、f_c、j_h および j_c は、試料の昇温・冷却曲線から作図によって、次のように求めた¹³⁾。

$$f_h = 67.2 \text{ (s)}, f_c = 76.2 \text{ (s)}, j_h = 1.86,$$

$$j_c = 1.54$$

4. 硬さの測定

試料の硬さはテンシプレッサー (全研; TTP-50 BX) を用いて測定した。冷却後の円柱状蒸煮試料を長さ 5 mm に切断し、平板状ブランジャー (20 mmφ) で平面側から速度 120 mm/min で押しつぶしたときの最大破断荷重 (N) を硬さとし、4 回測定した平均値で示した。

実験結果および考察

1. ジャガイモ個体内の硬さの分布

1 個のジャガイモの硬さの分布を Table 1 に示した。

Table 1 Difference in hardness at various tissues and parts of potato tuber

Position	n*	Hardness (N)	Standard deviation	Coefficient of variation
Vascular bundle	10	63.1	±3.6	5.7
Parenchyma	10	58.0	±3.1	5.3
Pith	10	44.7	±9.9	22.1
Stem end side	20	63.7	±4.4	6.9
Middle	20	59.4	±2.9	4.9
Bud end side	20	55.5	±5.8	10.5

*n: Number of samples

中央部を輪切りにし、導管、柔組織、内髓に分けて硬さを比較したところ、各部位で硬さが異なっていた。次に、Stem end 側、中央部、Bud end 側に分けて柔組織の硬さを比較したところ、中央部の硬さが比較的安定した測定値を示した。したがって、安定した硬さで多くの試料を採取できる部位として、中央部に近い柔組織を試料とした。この試料を用いて加熱処理を行った。

2. ジャガイモの蒸煮曲線

ジャガイモの蒸煮曲線を Fig. 2 に示した。蒸煮時間の進行とともに軟化が進み、各蒸煮温度における硬さは一定の値に近づき、蒸煮温度 85°C、90°C、95°C、100°C、105°C でそれぞれ 4,800 s、4,800 s、1,800 s、1,800 s、900 s 後に 0.78 N~2.06 N の硬さとなった。この蒸煮時間前後において硬さの変化はほとんど起こっていなかったため、便宜的に各蒸煮温度における硬さの平衡値とみなし、蒸煮を終了した。

蒸煮に伴うジャガイモの硬さの変化では、Fig. 2 に見られるように 120 s 以内の加熱初期で、一旦硬くなっ

Fig. 2 Softening curve for potato at various temperatures

○: 85°C, □: 90°C, ●: 95°C, ■: 100°C, △: 105°C

てから軟化が進行するという興味ある結果が得られた。これと似た現象は、すでに報告⁶⁾されているが、蒸煮温度が高い場合では測定されていなかった。しかし、この硬化現象は、本研究から蒸煮温度が高い場合でも起こっていることが明らかとなった。加熱初期の最も硬化したときの硬さは、未処理試料の硬さの約 1.14 倍となった。したがって、以下の速度論的解析を行う際、未処理試料の硬化に伴う軟化の遅れを補正するために、未処理試料の硬さの 1.14 倍した値を硬さの初期値とした。

3. 硬さと修正蒸煮時間の関係

硬さの対数値と修正蒸煮時間の関係を Fig. 3 に示した。図より明らかなようにジャガイモの軟化は各温度ごとに機構の異なる 2 段階に分かれていることがわかった。便宜的に前半の軟化を前期、後半のそれを後期と呼ぶ。前期と後期の軟化は、時間に対してそれぞれ片対数紙上で直線となり、それぞれ高い相関（前期： $r = -0.995 \sim -0.952$ ，後期： $r = -0.995 \sim -0.873$ ）が得られた。したがって、ジャガイモの軟化は、2 段階の擬一次反応とみなして解析できるものと考えた。Fig. 3 を詳しく観察すると、軟化が最初の硬さの約 1/10 まで進んだ後、その硬さを保持する期間が生じていた。この期間は蒸煮温度が低くなるほど長く、85℃ および 90℃ でそれぞれ約 600 s 及び 300 s であった。また、95℃、100℃、105℃ でもその現象 (Fig. 3 の矢印) を捉えることができた。

4. 前期と後期の軟化の速度論的解析

Table 2 に各蒸煮温度における前期および後期の軟化速度定数を示した。前期および後期の軟化速度定数の対数値を絶対温度 (K) の逆数に対してプロットしたと

Fig. 3 Change in hardness of potato during cooking

Each arrow shows the starting time of the 2nd softening stage. Keys are the same as in Fig. 2.

Table 2 Comparison of the softening rate constant, activation energy (E_a) and frequency factor (A) between 1st and 2nd softening stage of cooking

Cooking temperature (°C)	Softening rate constant (s^{-1})	
	1st softening stage	2nd softening stage
85	4.33×10^{-4}	4.00×10^{-4}
90	6.12×10^{-4}	5.67×10^{-4}
95	1.62×10^{-3}	1.38×10^{-3}
100	3.93×10^{-3}	1.52×10^{-3}
105	7.28×10^{-3}	3.73×10^{-3}
E_a (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$)	171	123
A (s^{-1})	2.7×10^{21}	3.2×10^{14}

ころ、ともに高い相関（前期： $r = -0.989$ ，後期： $r = -0.967$ ）の直線となった。したがって、前期および後期の軟化速度定数は 85℃ から 105℃ の温度範囲で Arrhenius 式に従い、それぞれ Table 2 の下側に示した活性化エネルギー（以下 E_a と略す）と頻度因子（以下 A と略す）を求めることができた。

その結果、後期の E_a は前期のそれよりも約 50% 小さいことがわかった。このことから、後期の軟化は前期の軟化に比べて比較的小さな熱エネルギーで進むことが予想できる。

KOZEMPEL⁵⁾ はジャガイモを 74℃～85℃ で蒸煮したとき、軟化の前半と後半では軟化速度が異なり、それぞれ擬一次反応に近似して解析できるとしている。KOZEMPEL の前半の値 $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $A = 2.0 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$ に対して本報告 (Table 2) で得られた前期の E_a と A の値は、かなり近い値である。KOZEMPEL が求めた前半についての値は、測定温度範囲が 74℃～85℃ と本研究より低い温度についての値であるが、本報告の E_a と A が KOZEMPEL の値に近くなったことから、前期の軟化現象が 74℃～105℃ まで同じ機構で起こっている可能性があることを示唆している。また、KOZEMPEL は後半の軟化速度を文献値⁴⁾と合わせて計算して $E_a = 127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $A = 1.3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ を求めた。この E_a と A の値は、本報告の後期の値とよく一致していた。

一方、香西ら⁷⁾ は蒸煮によるジャガイモの軟化現象を前期と後期に分けずに一次反応に近似して計算し、

Fig. 4 Relationship between the starting time of the 2nd softening stage and cooking temperature

$E_a = 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1.2 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ を得た。本研究で求めたデータを前期後期と区別せずに、全過程を一次反応に近似して計算した E_a と A の値は、 $E_a = 147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 9.2 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ となり、香西らの結果とよく一致した。

5. 後期の軟化開始時間の温度依存性

後期の軟化開始時間 (Fig. 3 の矢印) の対数値と蒸煮温度の関係を Fig. 4 に示した。この関係は高い相関 ($r = -0.999$) の直線となり、式(3)に示す関係式が得られた。

$$\log t = 8.85 - 6.33 \times 10^{-2} \cdot T \quad (3)$$

ここで、 t は後期の軟化開始時間 (s), T は蒸煮温度 (°C) である。後期の軟化が始まる時の硬さを官能的に調べたところ、若干歯ごたえの残る硬さであった。さらに、後期の軟化が終了したときの硬さは、口に入れた瞬間に崩れる状態であった。したがって、後期の軟化開始以降にジャガイモ組織の身崩れが始まると考えられる。

ジャガイモの最適蒸煮時間は、100°C で 300 s⁹⁾ および 360 s¹²⁾, 99.5°C で 408 s⁹⁾ と報告されている。式(3)から 100°C での後期の軟化開始時間を計算すると 330 s となるので、この後期の軟化開始は報告されている最適蒸煮時間の範囲内で起こっていると考えられる。

要 約

ジャガイモの蒸煮中における硬さの変化を、85°C ~ 105°C の温度範囲で測定し、速度論的解析を行った。

(1) 1 個のジャガイモの中央部に近い柔組織を試料にすることによって、安定した硬さの試料を得ることができた。

(2) 加熱初期の昇温中にジャガイモの硬化現象が観察されたが、比較的高い蒸煮温度 (95°C ~ 105°C) におい

て顕著であった。

(3) ジャガイモの軟化は、機構の異なる 2 段階より成っていた。それぞれを軟化の前期と後期として軟化速度を擬一次反応に近似して解析したところ、それぞれ $E_a = 171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $E_a = 123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。また、硬さが初期値の約 1/10 になったところで後期の軟化が始まった。

(4) 後期の軟化開始時間と処理温度との間に次の関係が成立した。 $\log t = 8.85 - 6.33 \times 10^{-2} \cdot T$ (t は後期の軟化開始時間 (s), T は蒸煮温度 (°C)) この式から計算される 100°C の後期の軟化開始時間は 330 s となり、文献の最適蒸煮時間に近い値であった。

文 献

- 1) TALBURT, W.F. and SMITH, O.: Potato Processing, 4th ed. (An AVI Book, New York), p. 11 (1987).
- 2) WARREN, D.S. and WOODMAN, J.S.: *J. Sci. Food Agric.*, 25, 129 (1974).
- 3) HOLDSWORTH, S.D.: Effects of Heating on Foodstuffs (Applied Science Publishers LTD, London), p. 333 (1979).
- 4) HARADA, T., TIRTOHUSDDO, H. and PAULUS, K.: *J. Food Sci.*, 50, 459 (1985).
- 5) KOZEMPEL, M.F.: *J. Food Sci.*, 53, 753 (1988).
- 6) KUBOTA, K., OSHITA, K., HOSOKAWA, Y., SUZUKI, K. and HOSAKA, H.: *J. Fac. Fish. Anim. Husb., Hiroshima Univ.*, 17, 97 (1978).
- 7) 香西みどり・島田淳子: 日食工誌, 32, 360 (1985).
- 8) 松裏容子・香西みどり・畑江敬子・島田淳子: 日食工誌, 36, 97 (1989).
- 9) PRAVISANI, C.I. and CALVELO, A.: *J. Food Sci.* 51, 614 (1986).
- 10) LEONARD, S., LUH, B.S. and SIMONE, M.: *Food Technol.*, 18 (1), 81 (1964).
- 11) BALL, C.O. and OLSON, F.C.W.: Sterilization in Food Technology (McGraw-Hill Book, New York), p. 200 (1957).
- 12) DAGERSKOG, M.: Physical, Chemical and Biological Changes in Food Caused by Thermal Processing (Applied Science Publishers LTD, London), p. 77 (1977).
- 13) 芝崎 勲: 新・食品殺菌工学 (光琳, 東京), p. 96 (1983).

(平成 2 年 11 月 9 日受理)