通電加熱中の卵白アルブミン溶液の加熱速度とその変化

今井哲哉*・植村邦彦**・吉崎 繁*・野口明德**

Changes in Heating Rate of Egg Albumin
Solution during Ohmic HeatingTetsuya IMAI*, Kunihiro UEMURA**, Shigeru YOSHIKAWA*
and Akinori NOGUCHI**

* University of Tsukuba-shi, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

** National Food Research Institute, 2-1-2, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

An egg albumin solution (10 w/v%) was subjected to Ohmic heating at 50 Hz-10 kHz under constant 10 V/cm. The heating rate of solution was almost constant and slightly increased as the frequency increased. The gel formation was observed at about 75°C and the heating rate was considerably/appreciably increased above this temperature irrespective of frequency used. The solution and the gel showed almost the same impedance in the examined temperature range (20-90°C). When the concentration of egg albumin was reduced to 2 w/v%, this solution gave no gel formation and showed the constant heating rate at temperatures below and above 75°C. Little difference in breaking strength was detected between the gels prepared by boiling water and by Ohmic heating. These results suggest that the liquid components are not compartmentalized in the gel and that the steep rise of heating rate above 75°C will be caused by the reduction of heat transfer of the gel attributable to phase transformation. Ohmic heating was also examined for fresh egg white at the same conditions as those for the egg albumin solution. The fresh egg white did not show any sudden increase of heating rate up to 90°C. However, the homogenized fresh egg white and thin egg white separated beforehand showed the slightly reduced heating rate and its abrupt increase at about 60°C. These results suggest that the gelatinous component, thick egg white, represses the transfer of generated heat during Ohmic heating.

(Received May 31, 1995)

加熱処理は食品加工では重要な位置を占めており、殺菌および調理加工に欠くことのできない単位操作である。この加熱処理では、外部からの熱移動による伝熱加工が一般的である。しかし、食品の熱伝達係数は一般に低いことから¹⁾、必要な熱量を伝達または伝導するためには長い加熱時間が必要となり、加熱時間短縮のために熱移動の駆動力である温度差を大きくとれば、食品表面が過剰な加熱処理となり、全体として品質劣化の問題を引き起こすことになる。

こうした外部加熱に対して、通電加熱は材料に電流が流れる際の発熱を利用する内部加熱とも呼ぶことができ

る加熱方法である。原理上、通電加熱では組成や構造が均一な相においては相全体が均一に発熱することになり、条件によっては迅速な温度上昇が期待できると同時に、熱伝達面が生じないので過剰加熱を避けることができる。

通電加熱の食品への応用については、商用周波数を用いてナス²⁾、じゃがいも³⁾、とうもろこし⁴⁾等で広く研究されている。通電加熱による発熱量は、材料に加える電位と材料自身の持つ電気伝導率の関数である。そして材料温度の上昇速度は、材料密度と物質の比熱を加えた関数となる²⁾。

* 筑波大学農学研究科 (〒305 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

** 農林水産省食品総合研究所 (〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2)

一方、朴ら⁵⁾は、蛋白質のゲル構造を有するカマボコの通電加熱中の昇温速度に対する周波数の影響について研究を行った。カマボコを10 kHzで通電加熱した場合の昇温速度は50 Hzの場合のそれと比較し7.5倍であり、周波数に依存する発熱が存在することを報告している。

卵白は食品蛋白質の一つとして広く利用されており、加熱調理中に熱変性によって液体からゲル相への相変化を行う。この素材の均一迅速加熱が可能になれば、製品品質の向上につながるが、相変化を伴う通電加熱の研究例は少なく、不明な点が多く残されている。そこで本報では、卵白の主要な構成成分である卵白アルブミンを用い、通電加熱中の相変化に伴う温度上昇の変化を明確にすることを目的とし、各周波数での卵白アルブミンの温度上昇について検討した。

実験方法

1. 材料

卵白アルブミンには、国産化学(株)製を使用した。新鮮卵を使用する場合は、産卵後1~3日のものを使用した。

2. 試料の調製

卵白アルブミン溶液は特に述べない限り、蒸留水に室温で穏やかに攪拌溶解して、10%(w/v)溶液とした。この溶液40 mlを両端にチタン製電極を有する3(d:電極間距離)×5(w)×5(h) cmのアクリル製の通電用容器に入れ通電加熱およびインピーダンス測定に供した。比較は湯煎条件として試料を通電用容器と同じサイズのブリキ製の容器を用いて92℃の熱水中で中心部温度が90℃に達するまで行った。

ゲル離水物は、ホモゲナイザーでゲルを破壊後、1100×gで25分間遠心分離しゲルを除去することにより得た。得られた上清10 mlを両端にチタン製電極を有する1(d:電極間距離)×5(w)×5(h) cmのアクリル製の容器に入れ、インピーダンス測定用の試料とした。

新鮮卵からの濃厚卵白と水溶性卵白の分離は、割卵後、卵黄およびカラザを除去した後、20メッシュのふるいを用いて行った。分離した濃厚卵白、水溶性卵白は、卵白アルブミン溶液の場合と同様の条件で通電加熱に供した。

3. 装置

Fig. 1に通電加熱システムの概要を示した。すなわち周波数発生装置(8904 A, HEWLETT-PACKARD社製)で発生させた任意の周波数の正弦波を増幅器(4025,

Fig. 1 A schematic diagram of Ohmic heating set-up

エヌエフ回路ブロック社製)で昇圧して試料に直接印加した。通電は特に述べない限り印加電圧10 V/cm, 周波数50~100 kHzの条件で試料温度が90℃になるまで行った。試料温度は被覆型熱電対により試料中心部で測定した。尚、特定温度で昇温速度に大きな変化が認められる場合は、繰り返し3回の測定を行ってその平均温度を算出した。

シグナルアナライザー(3562 A, HEWLETT-PACKARD社製)をネットワークアナライザーとして用い、試料のインピーダンスの周波数応答を10 Hz~100 kHzの範囲で測定した。一般に1 kHz未満の低周波数領域においては、電極分極によりインピーダンスの正確なデータは期待できないため、当周波数領域でのインピーダンス測定値は実験結果の解析に利用しないことにした。しかし、商用周波数での通電加熱が一部で実用に供されていることから、実験結果の図にはあくまでも参考として記載した。尚、このインピーダンス測定時の試料温度変化は、ほとんど認められなかった。

4. ゲル強度の測定

ゲルは湯煎、通電加熱いずれの場合も、中心部の温度が90℃到達後、直ちに氷冷して室温に戻した後、その破断強度をレオメーター(NRM3002D, 不動工業製)を用いて直径3 mmの円柱状ブランジャー、試料台速度6 cm/minの条件で測定し、貫入強度として表した。

実験結果及び考察

1. 昇温、ゲル強度に対する周波数の影響

各周波数における10%卵白アルブミン溶液の昇温パターンを、Fig. 2に示した。92℃の湯浴中で試料中心部の温度が室温から90℃に達するのに要した時間は約1300秒であるのに対して、もっとも昇温の速い10 kHz

Fig. 2 Heating rates of the egg albumin solution during Ohmic heating at various frequencies

voltage applied : 10 V/cm, egg albumin : 10 w/v%

—, 50 Hz ; ----, 100 Hz ; ·····, 1 kHz ; - · - · -, 10 kHz

での通電加熱は 90℃ 到達時間が約 380 秒であり、通電加熱の迅速な昇温は明白である。室温から 75℃ 付近までの昇温は全てほぼ直線的であり、通電加熱の特徴を明確に示しており、周波数の高い方がわずかながら速くなる傾向を示した。75℃ 付近を境にして昇温速度は急激に増加し、増加した昇温速度は検討した周波数に関係なく、ほぼ同一の値を示した。この昇温が急に速くなる温度を便宜上、以後は変化温度と呼ぶことにする。ちなみに、各周波数での変化温度は、 $75.2 \pm 0.4^\circ\text{C}$ (50 Hz), $75.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (100 Hz), $74.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ (1 kHz), $74.8 \pm 0.8^\circ\text{C}$ (10 kHz) であった。75℃ での急激な昇温速度の増加については、卵白アルブミンは 74~82℃ で完全にゲル相に移行することが知られており⁶⁾、液体からゲルへの相変化が昇温速度に影響を与えたものと推察される。

Fig. 3 に湯煎および通電加熱により形成したゲルの破断強度を示したが、有意な差は認められなかった。しかし溶液中の個々の卵白アルブミンの熱履歴と熱変性度合、それに応じた凝集体形成と続くゲル形成過程を考える場合に、湯煎のような熱伝達・伝導による異なる熱履歴の場合と、通電加熱のように熱履歴がほぼ均一になる場合とでは、凝集体の在り方およびゲル特性に差異が認められるものと思われる。すなわち、試料中の温度分布は、通電加熱ではほぼ均一であるのに対し、湯煎の場合は外部がもっとも温度が高く、内部に向かって温度が低くなる不均一な分布である。したがって、蛋白質の熱変性に伴う凝集も、通電加熱の場合はほぼ均一であり、湯

Fig. 3. Effect of boiling and Ohmic heating on the breaking strength of egg albumin gel

Heat-induced gel was prepared from the egg albumin solution by heating to 90℃ in hot water (92℃) or by Ohmic heating at various frequencies and 10 V/cm until the mid-center of the gel reached to 90℃.

煎では通電加熱よりは不均一と考えられる。破断強度というマクロ的な測定方法においては有意な差は認められなかったが、小角 X 線散乱などの解析法を用いれば微細構造に差異が観察されるものと思われる。

2. 昇温に対する卵白アルブミン濃度の影響

周波数 50~10 kHz の範囲では約 75℃ で変化温度が観察されたが、卵白アルブミンのゲル化に主な原因があるか否かを確認するため、卵白アルブミン濃度を変動した場合の変化温度の発生の有無を検討した。使用した卵白アルブミンは若干の塩類を含んでいるためか、蒸留水で希釈した場合に希釈率を高くするに従い、昇温速度が遅くなる傾向を示した。予備試験より、各濃度ごとの昇温速度がほぼ同じになるように電圧を決定し、10 kHz の固定周波数で通電加熱を行った。その結果を Fig. 4 に示したが、2% 卵白アルブミン溶液の場合にはゲルが形成されないとされ⁷⁾、事実、90℃ まで昇温してもゲル形成が認められず、変化温度も観察されなかった。この結果から、変化温度はゲル化により生ずるものと推察される。

3. 75℃ 前後での卵白アルブミン溶液の特性変化

試料中の導電物質である塩類の挙動がゲル化に伴いどのように変化し、昇温速度変化に影響を与えるか否かについて検討した。卵白アルブミンは、加熱変性により疎水性アミノ酸残基が表面に露出して電氣的に不安定な状態となる。タンパク質分子はこれら疎水基間の疎水性相

相互作用が原因となって会合し、安定な状態をとる⁸⁾。これがゲル形成の最初の段階である。この際もしタンパク質分子表面の親水基に吸着していた塩類が放出されると、水溶液中のインピーダンスが見かけ上低下する可能性が考えられる。

Fig. 5には10% 卵白アルブミン溶液を25 (コントロール)、70 および 80°C まで 10 kHz で通電した後、加熱凝固物を破碎遠心除去して調製した上澄液のインピー

Fig. 4 Effect of egg albumin concentration on the heating rate

voltage applied: 21 V/cm (2 w/v% solution), 14 V/cm (5 w/v% solution), 10 V/cm (10 w/v% solution), 9 V/cm (12 w/v% solution). Ohmic heating was carried out at 10 kHz.
—, 2%; ----, 5%; ·····, 10%; - · - · -, 12%.

Fig. 5 Impedance of the solution after crashing and removing the aggregated protein gel caused by Ohmic heating to 70 and 80°C

Ohmic heating was carried out at 10 kHz and 10 V/cm.

The aggregated proteins were removed by centrifugation at $1100 \times g$ for 25 min.

—, 25°C; ----, 70°C; - · - · -, 80°C.

ダンスを測定した結果を示したが、ゲル化する温度前後で顕著な変化は認められなかった。この結果より、75°C でみられる昇温速度の変化は、ゲル化に伴う水溶液中のインピーダンスの見かけ上の低下に起因するものではないと考えられ、形成したゲル自体の熱特性に原因があるものと考えられる。

4. 卵白アルブミンの電気的特性

Fig. 6に卵白アルブミン溶液およびあらかじめ90°C まで10 kHz で通電加熱して作成したゲルについて、それぞれの通電加熱による昇温パターンを示した。ゲルは75°C での変化温度を示さずば直線的に昇温し、昇温時間も溶液の場合よりも短かった。そこで違いを明らかにするために、卵白アルブミン溶液およびゲルの持つ電気特性を検討した。Fig. 7には卵白アルブミン溶液の通電中の各温度におけるインピーダンスを、また、Fig. 8には90°C まで10 kHz で通電加熱することにより一度ゲル化させて再度通電加熱を行った際の通電中各温度におけるインピーダンスを示した。いずれの場合もインピーダンスは、温度の上昇に伴い徐々に減少しており、この変化が温度上昇に伴う昇温速度のわずかな増加の原因になっているものと考えられる。一方、70 および 80°C でのインピーダンス値は、10 kHz でそれぞれ12.5 Ω, 11.0 Ωであり大きな差は認められなかった。2. の卵白アルブミン濃度の影響の結果とこれらの結果から、試料のインピーダンスに影響すると思われる水の存在状態は、ゲル

Fig. 6 Heating rates of the egg albumin solution and the heat-induced gel during Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm

The gel was prepared from 10 w/v% egg albumin solution by Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm until the mid-center of gel reached to 90°C

—, solution; ----, gel.

Fig. 7 Impedance of the egg albumin solution after reaching the selected temperature during Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm

—, 20°C ; ----, 50°C ; ..... 70°C ; - · - · - , 80°C ;
- - - - - , 90°C.

Fig. 8 Impedance of the egg albumin gel after reaching the selected temperature during Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm

The gel was prepared by Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm until the mid-center of gel reached to 90°C then examined its impedance during Ohmic heating at the same conditions.
—, 20°C ; ----, 50°C ; ..... 70°C ; - · - · - , 80°C ;
- - - - - , 90°C.

の場合でもその大部分がゲル構造で分断されことなく、卵白アルブミン溶液と同様にほぼフリーで連続な状態にあるものと考えられる。したがって卵白アルブミン溶液とゲルの昇温速度は、試料の電気特性から考えるとほぼ同じになるはずであり、ゲル化に伴って観察される変化温度の発生は理解しがたい。考え得る原因は、ゲル

形成前の 75°C 以下では卵白アルブミン溶液は対流と熱拡散により通電加熱で生じた熱の一部が外部に放出され、一方、75°C 以上でゲルが形成された後は、ゲル構造ゆえに対流現象が消失し、かつ熱拡散が抑制されるため、これらの熱損失が低下して昇温速度が大きくなるものと考えられる。

なお、Fig. 7 の結果から算出すると卵白アルブミン溶液 (20°C) の誘電損失角 $\tan \delta$ は 1.7 (50 Hz), 2.5 (100 Hz) および 15.1 (1 kHz) となり、周波数が低いほど電極分極が顕著であり、低周波数でのインピーダンス測定値が試料の正確な値を示しているものではないことに注意すべきである。このことは Fig. 5, Fig. 8 および後述する Fig. 11 についても同様である。

5. 生卵白の通電加熱

卵白アルブミンの通電加熱の結果が実際の生卵白に適応できるかについて検討した。その結果を Fig. 9 に示したが、攪拌により卵白を均一にした試料においては卵白アルブミン溶液の場合より低い変化温度 ($60.7 \pm 0.6^\circ\text{C}$) が認められた。卵白中には約 40 種類の蛋白質が含まれ、アルブミンよりも熱凝固温度の低いタンパク質も存在するので⁹⁾、変化温度も卵白アルブミン単独の場合よりも低い温度で発現したものと推察される。一方、攪拌を行わない卵白の試料では変化温度が認められず、昇温時間も攪拌した物よりも短かった。この違いは濃厚卵白に起因するものと考えられるので、違いをより明確にするため、卵白を濃厚卵白と水溶性卵白に分離し、その昇温パターンおよびインピーダンスを測定した (Fig. 10, 11)。両試料とも 50 Hz の場合よりも 10 kHz の方が昇温が速く、インピーダンスには差が認められないにもかかわらず

Fig. 9 Heating rates of raw egg white during Ohmic heating at 10 kHz and 10 V/cm

—, native ; ----, mixing.

Fig. 10 Heating rates of thin and thick egg whites during Ohmic heating at 10 kHz or 50 Hz and 10 V/cm
—, thick 10 kHz; ----, thick 50 Hz; ·····, thin 10 kHz; - · - ·, thin 50 Hz.

Fig. 11 Impedance of the thin and thick egg whites.
—, thick; ----, thin.

ず濃厚卵白の方が昇温時間が短かった。水溶性卵白では変化温度が認められ、50 Hz の場合に $59.9 \pm 0.7^\circ\text{C}$ 、10 kHz の場合には $60.3 \pm 0.9^\circ\text{C}$ であった。一方、濃厚卵白では変化温度が認められなかった。濃厚卵白はオボムシンが骨格を形成し、その周りに結合した蛋白質が周辺の水の動きを抑制する固体に類似した状態にあると考えられており¹⁰⁾、このため熱の放出が抑えられ、変化温度が認められなかったものと推察される。小澤¹⁰⁾は、水溶性卵白の比熱が 60°C で 0.946 から $0.916 \text{ Cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$ に減少するが、濃厚卵白の比熱は温度により変化せず、加熱凝固卵白のそれに等しいことを報告している。このことも変化温度発生の有無に影響を与えたものと考えられる。

要 約

卵白アルブミン溶液の通電加熱を試み、その際の昇温速度について検討した。

(1) 10% アルブミン溶液の昇温は、 75°C までほぼ直線的で、周波数が高くなるに従い、僅かに速くなる傾向を認めた。また用いたすべての周波数で、ゲル化する 75°C から昇温が速くなる傾向を認めた。 90°C までの到達時間は、10 kHz の通電加熱の場合で約 380 秒であったのに対し、湯煎加熱では約 1300 秒であった。

(2) 2% 卵白アルブミン溶液では、 90°C まで加熱してもゲルは形成されず、変化温度も認められなかった。

(3) 通電加熱ゲルの外観、破断強度は湯煎加熱のそれと比較してほとんど差が認められなかった。

(4) 卵白アルブミンの溶液とゲルのインピーダンスの周波数応答は、通電中の各温度 ($20\text{--}90^\circ\text{C}$) ではほぼ同じであった。

(5) 均質化した生卵白および水溶性卵白は、 60°C で変化温度が認められた。一方生卵白および濃厚卵白は、変化温度が認められず、 60°C までの昇温は均質化した場合よりやや速かった。

加熱中に相変化する卵白において、通電加熱が迅速な加熱法であることを確認した。変化温度は、材料自身の電気特性の変化ではなく、相変化するに伴う対流現象の消失と熱拡散の抑制により、発生した熱の損失低下が主な原因と考えられる。

本研究の一部は、(財)旗形会研究助成を受けて行われたものであり、当財団に、また一部装置の提供を受けた(株)フロンティアエンジニアリングに感謝いたします。

文 献

- 1) SWEAT, V.E.: *Engineering Properties of Foods* (Marcel Dekker, New York), p. 49 (1986).
- 2) HALDEN, K., de ALWIS, A.A.P. and FRYER, P.J.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **25**, 9 (1990).
- 3) de ALWIS, A.A.P., HALDEN, K. and FRYER, P.J.: *Chemical Engineering Research and Design*, **67**, 159 (1989).
- 4) MIZRAHI, S., KOPELMAN, I.J. and PERLMAN, J.: *J. Food Technol.*, **10**, 281 (1975).
- 5) 朴 聖 峻・金 道彦・植村邦彦・野口明徳: 食料工., **42**, 569 (1995).
- 6) MATSUDA, T., WATANABE, K. and SATO, Y.: *J. Food Sci.*, **46**, 1829 (1981).
- 7) 土井悦四郎: 食品加工技術, **13**, 229 (1993).

-
- 8) 島田和子：食品の物性，第7集，山野善正編（食品資材研究会，東京），p. 93 (1981). (1975).
- 9) DONOVAN, J.W., MAPES, C.J., DAVIS, J.G. and GARIBALDI, J.A.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 73
- 10) 小澤康弘：日食工誌, **33**, 813 (1986).
(平成7年5月31日受理)
-