揚げ物調理時に発生する泡膜の安定化機構の解析

安永浩一*・戸井 学*・岡 毅*・沖坂浩一*
横道秀季*・安川拓次*

Stabilization Mechanism for Bubbles Formed in Frying Foods

Koichi YASUNAGA*, Manabu Toi*, Takeshi OKA*, Koichi OKISAKA*,
Hideki YOKOMICHI* and Takuji YASUKAWA*

*Kao Corporation Food Products Research Laboratories, 20, Higashifukashiba,
Kamisu-machi, Kashima-gun, Ibaraki 314-02

We investigated about the cause of foaming and the mechanism of its stabilization during frying held in ordinary home kitchen. An extent of foaming was measured by frying sliced potato and estimating the height of bubble layer by placing a cylinder over it. The sliced potato was found to increase bubbling greatly when treated with wheat flour, an egg and crumb. Analysis of the easily bubbling oil revealed that the coexistence of phospholipid and glycolipid accelerated bubbling. Thus it has been elucidated that the phospholipid extracted from an egg and the glycolipid from wheat flour are the major cause of bubbling. Fluorescent measurements using fluorescent probe-bearing phospholipids showed that phospholipids could adsorb at the interface between oil and water, and form molecular assemblies. From scanning electrical microscopic observation of bubble films, a multilayer structure of polar lipid was found to exist. When bubbles developed over oil surface were cooled to separate water, these polar lipids adsorbed to form a multilayer, lamella-type structure, which was presumed to stabilize the bubble film.

(Received Jun. 21, 1996 ; Accepted Mar. 13, 1997)

食用油を用いて、揚げ物調理を繰り返行うと、鍋に入れた油の表面に多量の泡が発生するようになる。この泡は一般にカニ泡と呼ばれ、調理中の見た目や作業性を悪くさせ、油の寿命の一つの指標となっているだけでなく、揚げた食品の仕上がりにも大きく影響する。これまでも、カニ泡の発生機構の解明、およびそれを防止するための研究が行われてきた^{1)~4)}。しかし、それらの多くは、業務用で使われる油を対象としており、長時間加熱、大量調理時の泡立ちについて、油の酸価(AV値)や重合物などの劣化との相関を検討したものであった。一方、家庭の調理条件では、酸価および重合物量は、ほとんど変化しないにもかかわらず、かなりの泡立ちが観測される。このような条件で起こる泡立ちについて、研究例は少ない。

一般的に「泡立ち」には「泡の起こり易さ(起泡性)」と「泡の寿命(安定性)」が関与している。調理条件下では、起泡性は食材から発生する水蒸気量に起因し、安定性は、油表面での泡膜形成の時間と考えられる。調理時の泡成ちは、食材からの水蒸気量はほぼ同じだが、形成された泡膜が安定なため、蓄積されることが原因となっており、安定性が大きな要因となっている。

そこで我々は、家庭で行われている調理条件を対象に、揚げ物調理時の泡立ち、特に泡の安定性について、その原因物質と安定化機構の検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

実験に使用した油は、とうもろこし油(味の素社製)

* 花王株式会社食品研究所(〒314-02 茨城県鹿嶋郡神栖町東深芝 20)

を用いた（以後、コーン油と呼ぶ）。肉は豚ロース肉を用いた。小麦粉は日清製粉の薄力粉（バイオレット）、パン粉はフライスター社の乾燥パン粉を用いた。リン脂質の定量は、和光純薬製のリン脂質テストワコーを用いた。蛍光プローブ付きリン脂質（1-Acyl-2-[6-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl) aminocaproyl]-sn-glycero-3-phosphocholine] および 糖 脂 質 (Digalactosyldiglyceride) は Sigma 社から購入した。クロロホルム、メタノール、ブタノール、ホウ酸、四ホウ酸ナトリウムおよび硫酸は、関東化学製の特級グレード品を、カラムの充填剤（ワコーゲル C-200）は、和光純薬から購入し、使用した。リン脂質は、キューピー株式会社から購入した PL-60 FA を用いた。ホウ酸バッファーは、ホウ酸-四ホウ酸ナトリウム 50 mM, pH 8.0 に調整した。小麦粉からの脂質の抽出は、以下のように行った。小麦粉 200 g と水飽和 *t*-ブタノール 1 l を混合し、室温で 2 時間攪拌した。混合液をろ過後、上清の溶媒をロータリーエバポレーターおよび減圧乾燥機を用いて留去し、ペースト状の脂質物を得た。

2. 測定方法

(1) 油中の脂質の定量

フライ調理時に油に抽出されるリン脂質及び糖脂質の定量は、以下のように行った。180℃ のコーン油 600 g に小麦粉、卵、パン粉の順で処理した豚ロース肉（7 cm × 10 cm × 1.5 cm）を投入して 4 分間揚げ、この揚げ操作を 1~5 回繰り返した油を、それぞれ室温まで放冷して分析した。リン脂質の定量は、市販のリン脂質定量キットを用いて行った。糖脂質の定量は、薄層クロマトグラフィー（TLC）を用いて行った。すなわち、フライ調理を行った油それぞれ 30 g を、ワコーゲル C 200 を充填したカラムに通してトリグリセリドを除去し、TLC 上に展開した（展開溶媒：クロロホルム/メタノール/ホウ酸バッファー=100/18/1）。この薄層を発色溶媒（水/メタノール/硫酸=90/90/6）に 5 秒間浸し、発色強度をクロマトグラフスキャナー（島津製作所、CS-9000）を用いて波長 540 nm の強度から定量した。糖脂質量は、ジガラクトシルジグリセリド（DGDG）のピークについて、あらかじめ作成した DGDG の標準サンプルの検量線から定量し、文献値⁵⁾⁶⁾をもとに DGDG が全糖脂質中に 25% 含まれていると仮定して全糖脂質量を定量した。

(2) 泡膜中の脂質の定量

泡膜中に含まれるリン脂質及び糖脂質の定量は、以下のように行った。300 ml のビーカーにコーン油 60 g を入れ、油温を 180℃ に保った。この中に、小麦粉、卵、

パン粉をまぶしたジャガイモ片（1 cm × 1 cm × 2 cm）を入れ、上から U 字型の塩化カルシウム管をかぶせて上昇してくる泡膜を回収した。回収した泡膜部分のリン脂質と糖脂質の濃度を、(1) と同じ方法により定量した。

(3) 泡立ち程度の測定

梶本らの方法⁷⁾を参考に、泡立ち程度の評価を行った。コーン油 60 g を 300 ml ビーカーに入れ、油温を 180℃ に保った。小麦粉、卵、パン粉をジャガイモ片（1 cm × 1 cm × 2 cm）の表面にまぶし、油に投入した。その上に半径 2 cm の円柱管をかぶせ、油表面から上がってくる泡の高さ（泡高さ）を測定し、泡立ち程度の指標とした。

(4) 表面張力の測定

油 10 g を半径 8 cm のステンレスシャーレにいれ、油温を 180℃ に保ちながらウィルヘルミー型表面張力測定装置（協和界面科学製、CBVP-A 3）で測定した。

(5) 泡膜表面温度の測定

コーン油 100 g をステンレス製のビーカーに入れ、油温を 180℃ に保ちながら、小麦粉、卵、パン粉をまぶしたジャガイモ片（1 cm × 1 cm × 2 cm）を投入し、発生した泡の表面温度を赤外線表面温度計（日本アビオニクス社製、TVS-2000）を用いて測定した。

(6) 泡膜安定性の測定

コーン油にリン脂質と小麦抽出脂質の混合物（リン脂質/小麦脂質=4/1 重量比）および水を添加して、任意の濃度に調製した。この油 200 g を直径 12 cm のプフナーロート型ガラス濾過器（岩城硝子製）に入れて、油温を 120℃ に保った（Fig. 1）。下部より窒素を 3 l/min の流速で吹き込み、泡の高さが 10 cm となったところで吹き込みを止め、泡の高さが油面と同じ高さに減少するまでの時間を泡の寿命とし、安定性の指標とした。

(7) 油中の水分量の測定

油中の水分量はカールフィッシャー法による水分測定装置（三菱化成製、CA 06 型）を用いて行った。

(8) 蛍光プローブ付きリン脂質を用いた水蒸気-油界面の観察

コーン油 600 g を 180℃ に保ち、小麦粉、卵、パン粉をまぶした豚ロース肉（7.0 cm × 10.0 cm × 1.5 cm）を入れて 4 分間揚げる調理を 5 回繰り返して、よく泡立つ油を作成した。この油 60 g に蛍光プローブ付きリン脂質（励起波長 465 nm : 蛍光波長 530 nm）を 0.5 mg 添加し、均一に溶解させた。この油を平板キャピラリーに入れ、空間をあけてから水を入れ、油、空気、水の 3 層構造を作った（Fig. 2）。この平板キャピラリーを約 100℃ に加

Fig. 1 Illustration of apparatus for measuring stability of bubble

温して水を蒸発させた後、室温もしくは80℃まで冷却し、水分を析出させた時の油-水蒸気及び油-空気の界面を蛍光顕微鏡（ニコン製、OPTIPHOT）で観察した。

(9) 泡膜の電子顕微鏡観察

180℃の完硬ナタネ油600gに、小麦粉、卵、パン粉をまぶした豚ロース肉（7cm×10cm×1.5cm）を入れ、4分間揚げる調理を5回繰り返した。この油を180℃に保ち、小麦粉、卵、パン粉をまぶしたジャガイモ片（1cm×1cm×2cm）を投入し、その上から直径2cmの円柱管を立てた。発生した泡を管内に入れ、泡膜となった後、管を取り出して冷気を当てて泡膜を硬化させ、回収した。この泡膜試料をフリーズフラクチャー法（冷却速度5℃/min、蒸着温度-120℃）により切断し、泡膜断面の電子顕微鏡観察（日本電子製、JFD-9010）を行った。

実験結果及び考察

1. 泡膜形成の原因物質

カニ泡は、鶏卵を用いた場合に多く発生することが知られている¹⁾。ここでは、家庭での揚げ物調理の際に、衣として使用する頻度の高い、卵、小麦粉、パン粉を選び、それぞれの泡立ちへの影響を検討した。Fig. 3から、小麦粉および卵単独では、ほとんど泡は出ないのに対して、小麦粉と卵が共存することによって、泡立ちが著しく増加した。このことから、小麦粉および卵に含まれる成分が相乗的に泡立ちに影響しているものと考えられた。

Fig. 2 Illustration of apparatus for observation of oil interfaces

Fig. 3 Effect of frying times of potato slice treated with wheat flour, an egg and bread crumb on height of bubble layer

○, wheat; □, eggs; ●, an egg and wheat; ■, an egg, wheat and bread crumb.

Table 1 Lipid contents of an egg and wheat flour

Lipid name	Lipid content (%)	
	Egg ⁽⁸⁾	Wheat flour ^(5,6)
Phospholipids	21.7	22.7
Glycolipids	trace	26.4
Sterols	4.2	trace
Simple lipids (non-polar lipids)	72.4	50.9

Table 1に示したように、全卵には卵黄由来のリン脂質が、小麦粉には糖脂質が多く含まれている^{5) 6) 8)}。そこで、ロースカツを揚げたときに油中に抽出されるリン脂質および糖脂質濃度を定量したところ、油中の泡立ちは、揚げ回数に比例して直線的に増加し、そのときの油中のリン脂質および糖脂質の濃度も、同様に増加していることがわかった (Fig. 4)。また、ロースカツを5回揚

げた油から発生した泡中に含有するリン脂質および糖脂質濃度を定量したところ、泡膜中ではバルク中と比較して、極性脂質濃度（リン脂質＋糖脂質）が約2倍に濃縮されていることが明らかとなった（Table 2）。以上の結果から、調理時の泡立ちは、衣からリン脂質及び糖脂質が、油中に溶出することによって激しくなると考えられた。

泡立ちの原因物質が、リン脂質および糖脂質である確認のために、これらの極性脂質を新鮮な油中に添加して、泡立ちの実験を行った。Fig. 4 から、調理時に油に溶出する極性脂質は、およそリン脂質/糖脂質=4/1（重量比）であることから、予め市販のリン脂質と小麦粉から抽出した脂質を4/1（重量比）で混合したもの（以後、混合極性脂質と呼ぶ）を新鮮なコーン油に添加し、泡立ちへの影響をみた（Fig. 5）。Fig. 5 から、泡立ちは混合極性脂質の濃度に比例して増加し、ロースカツを5回繰り返し揚げた油と同じ濃度の混合極性脂質を、新鮮なコーン油に添加したところ、繰り返し揚げた油と同等の泡立ちおよび泡の状態を示した。

Fig. 4 Effect of frying times of pork treated with wheat, an egg and crumb on height of bubble layer and concentration of polar lipids in oil

○, bubbling height; ●, concentration of phospholipids in oil; ■, concentration of glycolipids in oil.

Fig. 5 Height of bubble layer plotted against concentration of polar lipids in oils

○, oil used for frying pork treated with wheat, an egg and crumb; ●, oil added mixed polar lipids (phospholipids and glycolipids) artificially; □, oil added phospholipids artificially; ■, oil added glycolipids artificially.

Fig. 6 Effect of concentration of water and polar lipids in oil on stability of bubble

■, region where bubble life is more than 10 seconds; □, 20 seconds; ■, 30 seconds.

Table 2 Concentration (ppm) of polar lipids in bulk and bubble of oil after frying pork treated with wheat, an egg and crumb five times

	Phospholipids	Glycolipids	Total amount of the lipids
Bulk part	519	155	674
Bubble part	862	204	1 066

Fig. 7 Surface temperature of bubbles

Left-hand side ; Immediately after foaming (80~100°C)

Right-hand side ; 1 second after from foaming (60~80°C)

Fig. 8 Fluorescent microphotographs of oil-air and oil-steam interfaces

Left-hand side ; Oil-steam interface (above : steam, below : oil)

Right-hand side ; Oil-air interface (above : air, below : oil).

Fig. 9 Scanning electron microscopic photograph of a bubble film

以上の結果から、油調理時に発生する泡は、卵由来のリン脂質と小麦粉由来の糖脂質が、主な原因となって発生していることがわかった。今回特に、小麦粉からの糖脂質も泡立ちに強く影響を及ぼしており、リン脂質と共存することによって泡立ちが著しく増大することが明らかとなった。

2. 泡安定化機構の解明

極性脂質が泡立ちに関与していることから、水系と同様に脂質が油表面に吸着し、表面張力を低下させることで泡立ちが大きくなると考え、新しいコーン油およびロースカツを5回繰り返し揚げて泡立ちが多くなったコーン油の180℃での表面張力を測定した。その結果、いずれの油も表面張力は27.0 mN/mとなり同じ値となった。また、混合極性脂質を新しいコーン油に600 ppm 加えて、泡立ちが多くなった油の表面張力も27.0 mN/mと同じであった。つまり、油中では極性脂質は表面に吸着せず、水系とは異なる機構で泡膜が安定化されていると考えられた。

一般に有機溶媒の泡立ちに関して、溶媒中に含まれる脂質量と水分量が大きく影響し、水の飽和溶解度付近（相分離する直前）で泡立ちが多くなることが知られている^{9) 10)}。よって、調理中の泡立ちについても水の濃度が関与していると考え、検討を行った。

油中の混合極性脂質濃度（リン脂質および糖脂質）及び水分濃度を変化させ、この時の泡の寿命（安定性）を測定した。Fig. 6 から、泡の寿命は、油中に含まれる水分量と極性脂質量に依存し、約1800 ppm で、泡の安定性が高まることがわかった。フライ調理時の油中の水分濃度を測定すると約1800 ppm であり、飽和水分量に達していた。つまり、フライ時に食品から多量の水が油に供給され、飽和溶解度で平衡に達しており、そこに極性脂質量が増加することによって、泡が安定化されると考えられる。

泡の安定性に水が大きく影響していることから、泡膜中での水の存在状態を知るため、赤外線表面温度計を用いて泡膜の表面温度を測定した。油温を180℃に保った油から発生させた泡膜の表面温度をFig. 7に示す。Fig. 7から、泡表面の温度はバルクの油よりかなり低くなっており、泡の生成直後で80～100℃、1秒後には60～80℃まで低下することがわかった。よって、バルクの油中で飽和溶解していた水分は、泡膜では急激に冷却されて析出し、液体の水の状態で存在すると考えられた。

泡膜中では溶解していた水分が析出し、極性脂質がバルク油中より濃縮されていることから、油-水界面に脂

質が吸着し、集合体を形成していると考えられた。そこで、蛍光プローブ付きリン脂質を油中に添加し、蛍光顕微鏡を用いて界面での集合状態を観察した。室温で油-水蒸気および油-空気の界面を観察した蛍光顕微鏡写真をFig. 8に示す。Fig. 8から、油-空気界面では、油の曲率による蛍光発光のみが見られたのに対して、油-水蒸気界面では、発光の強い部分が雲状に見られた。これは、油表面上に析出した水滴にリン脂質が吸着して発光しているものと考えられた。また、この発光は、泡膜の温度である80℃で観察しても見られることから、泡膜表面でも安定に吸着しているものと考えられた。

泡膜中で油-水界面に吸着した極性脂質の集合体を詳しく観察するために、フリーズフラクチャー法による泡膜断面の電子顕微鏡観察を行い、集合体の構造を調べた（Fig. 9）。顕微鏡観察から、泡膜のいたるところに厚さ約2000 Åの層状構造物が見られた。層状構造物を詳細に調べると、1層の長さは約100 Åであることから、脂質2分子膜の親水部に水を保持した構造になっていると考えられる。このことから、泡膜中の水分に脂質が溶け込み、ラメラ型液晶構造を形成することによって、泡膜が安定化されるものと推定された。

要 約

家庭で、揚げ物調理を行う際に発生する泡の原因および安定化機構の解析を行った。泡立ちの程度は、ポテトスライスを揚げ、その上に円柱管をかぶせた時に上がってくる泡の高さから評価した。小麦粉、卵、パン粉で処理したものを揚げると、著しく泡立つようになる。この時の泡に含有される成分の分析から、油中のリン脂質と糖脂質が増加するほど、泡立ちやすくなることが明らかになった。すなわち、卵および小麦粉から抽出されるリン脂質および糖脂質が主な原因であると考えられる。

蛍光プローブの付いたリン脂質を油に添加した実験から、リン脂質が油と水の界面に吸着し、集合体を形成することが示された。泡膜の電子顕微鏡観察から、極性脂質の多層構造の存在が認められた。これらのことから、油表面に発生した泡が、冷却され、水が析出する際に、極性脂質が吸着し、多層膜ラメラ型構造を形成して、泡膜が安定化されることが、泡立ちの原因と推定された。

最後に、泡膜の電子顕微鏡写真を撮影するにあたり、ご協力いただいた、日本電子データ株式会社 臼井良二氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 太田静行・湯木悦二：フライ食品の理論と実際 (幸書房), p. 43 (1989).
- 2) 岩田年雄・西岡 鑑・太田静行：調理科学, **4**, 51 (1971).
- 3) 梶本五郎・嘉ノ海有紀：調理科学, **23**, 54 (1990).
- 4) 無類井建夫・福島朱美・庄下順子：油化学, **44**, 387 (1995).
- 5) 日本麦類研究会：小麦粉—その原料と加工品—, p. 256 (1976).
- 6) SINGH, I.R., AHUJA, S.P., BAINS, K.S. and SINGH, S.: *J. Food Sci. Technol*, **15**, 16 (1978).
- 7) 梶本五郎・岡島紀子：調理科学, **20**, 384 (1987).
- 8) 浅野悠輔・石原良三：卵—その化学と加工技術— (光琳), p. 81 (1985).
- 9) FRIBERG, S.E., BLUTE, I., KUNIEDA, H. and STENIUS, P.: *Langmuir*, **2**, 659 (1986).
- 10) FRIBERG, S.E., BLUTE, I. and STENIUS, P.: *J. Colloid, Interface Sci.*, **127**, 573 (1989).

(平成 8 年 6 月 21 日受付, 平成 9 年 3 月 13 日受理)