フライ調理における食品の状態の変化と油吸収

Physical State Change of Food in Deep-Fat Frying and Oil Absorption Mechanism

鈴木 徹

東京海洋大学食品生産科学科
〒108-8477
東京都港区港南 4-5-7

Toru SUZUKI

Department of Food Science and Technology, Tokyo
University of Marine Science and Technology
4-5-7Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, JAPAN

論文要旨：フライ調理は世界的にも主要な調理手法であり、各国で古くから利用されてきたが、一方で健康問題、また資源・環境問題からフライ調理品に油脂吸収残存を少なくする努力が払われ、多くの研究が行われてきた。近年、フライ調理中の食材に対する油吸収について注目すべき進歩が見られる。すなわちモデル系として小麦粉—水混合物を使った食品素材の状態図を利用しフライ過程での状態変化の経路を推察することで、水分含量によって多孔質構造生成が異なり、結果として油吸収、水分蒸発メカニズムに影響を及ぼすことが明らかにされた。すなわち油吸収はフライ過程では蒸気圧に拮抗する小さな細孔内の毛管力による吸収によって起こり、ポストフライ過程では蒸気の凝縮減圧による吸収によって生じる。よって初期水分含量の低い食品への油吸収は主としてフライ過程での油吸収が支配的であり、水分含量の高いパッター状の食品では発達した複雑な表面に付着した油のポストフライ過程での吸収が支配的であることが明らかにされた。

Abstract: Although deep-fat frying is a common unit operation that is extensively used for food preparation in both household and commercial cooking, in recent year, the existing of health conscious about the high consumption of fat from fried food is extremely concerned. So that the researches in the reduction of oil absorption in fried food have been widely conducted. As a result, by using a state diagram of food, there was a noticeable progress for understanding concerning to the mechanism of oil uptake on deep-fat frying process. It was found that the development of porosity inside food matrix due to water vaporization influences on oil absorption in frying and post-frying process. From study using wheat flour-water mixture model food with varying initial moisture content, it can be said that the oil absorption in the sample containing the initial moisture content less than 60% was governs by the capillary action in frying process, while that in the sample containing initial moisture content more than 60% was governs by vapor condensation pressure due to cooling in post-frying period. And also, it was revealed that the effect of initial moisture content on the alteration of surface roughness of fried sample, subsequently affects on oil absorption in post-frying process.

Key words: deep fat frying, Oil absorption mechanism wheat flour-water mixture model food

1 緒 言

フライ調理は世界的にも主要な調理手法であり、各国で古くから利用されてきた。近年では、調理冷凍食品産業、ファーストフード産業などにおいても大量に生産さ

れる機会が多くなった一方で健康問題、また資源・環境問題からフライ調理品に油脂吸収残存を少なくする努力が払われている¹⁾。フライ調理過程は温度上昇に伴う水分の蒸発乾燥が急速に進行するプロセスであるが、その間、デンプン糊化、タンパク質の変性が相互に影響を及ぼし合いながら進む非常に複雑な過程であり、そのメカニズムに関する科学的理解は十分とは言えない。

連絡者：鈴木 徹
E-mail : toru@kaiyodai.ac.jp

近年では、一般的にフライ調理における油吸収はフライ過程とポストフライ過程の両者において起こると考えられている²⁾。フライ過程とは油中に食品が浸漬されている間の過程であり、その間に食品中の水分は蒸発し多孔質構造を形成する。これが続き水分蒸発が少なくなり蒸気圧が低くなると毛管力によって油が多孔質に進入するようになる。一方で、ポストフライ過程（これは油から食品が取り出された後の過程を意味する）において、油から取り上げられた直後は食品の温度は高く多孔質内は高い蒸気圧を保っている。しかし、食品の温度が低くなるに従って、多孔質内部の蒸気は凝縮し多孔質内部は負圧に転じる。この時、食品表面に付着していた油は多孔質内部に吸引されることになる。こういった知見は主にポテトフライに関する研究から得られている。欧米ではポテトフライを食すことが多く、ポテトを対象としたフライ調理研究が多いためである。また、衣を付けたフライ食品も比較的多く、バターに関する研究も見られる。しかし、それらは断片的であり、フライ調理過程を体系的に捉えようとした試みはなかった。筆者の研究グループでは小麦粉をベースとして水分含量を広く変化したモデル食品を用いてフライ調理過程における物理化学的状態変化と多孔質構造の形成過程のメカニズム、さらにはそれらの及ぼす油の吸収度について研究を行ってきた。本記事ではそれらについて解説する。ちなみに、少ない水分含量の場合はドウ、多くの水分を含むときバターと呼ばれているが、基本的構成成分は同じであるにもかかわらず、各々のフライ調理過程が異なる。それらを統一的に理解しようとした試みでもある。

2 フライ過程における多孔質形成過程

フライ食品の多孔質構造は油吸収に影響を及ぼすばかりでなく、テクスチャーにとっても重要な因子でもある。その食品の多孔質構造の形成にはフライ調理中の食品高分子のガラス転移など物理的状態変化が影響を及ぼすと考えられている^{3,4)}。これは、フライ調理以外でも同様であり、小麦粉+水の混合物であるモデル食品をエクストルーダー内で高圧高温処理した場合、グルテンの2次構造やデンプンなどの結晶領域は解け熔融し流動性を持つようになる。その状態から常温大気圧下に押し出されると水分が急激に蒸発し発泡し、かつ水分含量が急激に減少する。これによって、デンプンなど食品高分子はガラス状態となり分子運動性が低くなる。また小麦粉+水の混合食品のエクストルーダーによる多孔質化過程において、内部食材の温度がガラス転移温度より低い場合、多孔質構造の発達が抑えられることが知られている⁵⁾。フライ調理食品の多孔質形成もエクストルーダー処理の場合と類似のメカニズムが働くと考えられる。すなわち、高温油に浸漬された食品内の水分の蒸発膨張と並行して食品成分の物理化学的状態の変化が進行し、エクストルーダー処理と同様に乾燥したクリスピーな多孔質構造が作り出されると考えられる。

こういった食品加工、貯蔵時に起こる種々の変化を理解するために食品材料の状態図が必要とされる。この状態図は、食品素材のガラス転移温度、またタンパク質変性温度やデンプンの糊化温度が水分によって変化する様子を示す図である⁶⁾。しかしながら、フライ調理過程に対して状態図を利用した研究例は非常に少なかった。

Fig. 1 The Pathway of Frying of Wheat Flour-Water Model with 40 and 70% Initial Moisture Content.

Vitrac 等は⁷⁾ フライ調理食品の温度と残存水分含量からおおよその状態図を仮定し、フライ調理過程における素材の化学的変化の予測を試みたが、状態図そのもののデータに根拠が乏しかった。Kawas と Moreira⁸⁾ によってフライ調理トルティージャ (メキシコ料理のひとつで、とうもろこしの粉をこねたもの) の「ガラス転移温度—水分曲線」などが報告されているが、加工工程中における状態変化との対応については考察されなかった。こういった状況の下 Thanatuksorn と筆者等⁹⁾ は小麦粉—水の混合物、すなわちバターやドウのフライ調理過程を理解するため、初期水分含量 40% と 60% に調製した試料を薄い円盤状に成型し 150℃ の食用油中でフライ調理した際の試料の水分含量と試料中心温度の時間的変化を追って調べた。さらにそのデータ (水分, 温度) を、以下に述べる小麦粉の状態図上にプロットし、試料のたどる経路を明らかにした。これを Fig. 1 に示す。ここで用いた小麦粉の状態図はあらかじめ熱分析 (DSC) によって調べられたもので、図中には低水分域で比較的高温にあるデンプンのガラス転移曲線と低い転移温度を示すグルテンのガラス転移曲線が示されている。また、同時にデンプンの糊化温度の水分依存性を示す曲線も描かれている。二つの成分混合物が別のガラス転移温度を示すことは、議論の余地があるが¹⁰⁾ Kalichevsky と Blanshard¹¹⁾ も類似の結果を報告しており概ね正しいと考えられる。これらガラス転移曲線の上の領域はゴム状な柔らかい状態であり、ガラス転移より下部の領域はガラス状態にありクリスピーなテクスチャーを示す。また、デンプンの糊化曲線を超えるとデンプン粒の糊化が起こる。Fig. 1 によれば、初期水分が 40% (ドウに相当) の試料では水分が少なく試料の温度上昇にもかかわらず、デンプンの糊化曲線に十分到達せず、さらに水分が蒸発減少する。よってデンプンは十分な糊状態にならないため蒸気で生じた細孔は大きくなれず微小な細孔が多数できる。最終的に、高温で水分蒸発減少し、室温に戻ったときにグルテン、デンプンのガラス転移曲線の下領域に達して、クリスピーな状態となり、クッキー状のサクサクした食感のプロダクトが得られる。これに対して、初期水分が 60% の試料 (バター状) では温度上昇とともにデンプンの糊化曲線を十分超え試料内部のデンプン粒は崩壊し、流動性のある連続相になると考えられる。またそこで発生した蒸気の泡は膨張を許されるため大きな孔をもつ多孔質構造が発達する。さらに加熱状態で水分が除かれ乾燥領域に入りグルテン、デンプンの高温状態でガラス転移温度、あるいはそれに近い領域に到達しバターは硬いガラス状態となる。そのため、発達した多孔質は形状が維持される。この状態を油から取

Fig. 2 SEM Photos of Fried Samples Containing 40% Initial Moisture (x60).

Fig. 3 SEM Photos of Fried Samples Containing 70% Initial Moisture (x60).

り出すと試料は常温に戻り完全に両成分のガラス転移曲線の下部に移行しクリスピーな多孔質の発達したガラス状フライ様衣ができることになる。

Figs. 2 および 3 は上述経過に伴う多孔質構造の SEM 写真像である。初期水分が 60% のバター様試料の場合、フライ開始 1 分ですでに細孔は大きく発達しその後 7 分までそのサイズは変化しないと見ることができる。しかし 40% のドウ状試料の場合、1 分経過後から 5 分までの間に細孔が若干大きく発達することがわかる。初期水分 40% 試料でデンプンの糊化が起こっていないことから考えると、この発達に関与しているのはグルテンであると考えられる。以上、状態図上にフライ調理過程を描くことで、フライ調理の全体像が明らかにされたと思われる。その結果、フライ調理の際に発達する多孔質構造はドウのような水分の少ない材料の場合にはデンプンの糊化よりもグルテンのマトリックスの粘弾性の影響が大きく、バターのように水分の多い試料の場合にはデン

ブンの糊化とその粘性に影響されて決定され则认为られる。

3 油吸収と多孔質構造

フライ調理過程における微細構造の発達には油吸収に直接間接に影響する重要な因子である。フライ過程、ポストフライ過程それぞれの過程における油吸収メカニズムは異なるが、どちらにも水分蒸発に伴う細孔の発達が影響する。ここでは、フライ過程とポストフライ過程に分けて解説する。

3.1 フライ過程における油吸収

一般的に食材が油の中でフライされる際、水蒸気が多孔質微細構造を形成し、周囲の油がその細孔を通して食材の内部に侵入する。具体的には、フライ調理食品のフライ過程での油吸収は初期水分含量、および形成される多孔質構造の状態によって左右される。初期水分含量の異なる小麦粉—水混合モデル食品のフライ過程における吸収油量と残存水分量の変化を追跡した結果を Fig. 4 に示す¹²⁾。吸収された油量は所定の時間、熱油に浸漬した後、油から取り出しすばやく表面に付着した油を除去した後、試料内に残った油を定量した値である。同図には、油から取り出した後、すなわちポストフライ過程におけるデータも示してある。すべての試料においてフライ時間の進行とともに吸収油量の上昇がみられる。その40, 60, 70%の初期水分含量を持つ試料の油吸収率は試料

Fig. 4 The Changes of (a) Absorbed Oil and (b) Moisture Content for Wheat Flour-Water Mixture Containing 40-80% Moisture during Frying and Cooling Process.

間には大きな差は見られなかったが、いずれも 80% 初期水分試料より油吸収がかなり高い値を示した。フライ後、油から取り出されると急に油吸収率が上昇する傾向があり、その後の冷却ポストフライ期間でなお経過時間とともに油の吸収が起こっていることがわかる、すなわち、先に述べたようにフライ調理での油吸収は油に浸漬しているフライ過程、取り出した後のポストフライ過程の両過程で起こることがこの図から明らかである。水分含量についてはフライ過程初期 3 min の間に急速に減少を示し、フライ過程 7 min 後では比較すれば 80% の初期水分含量試料の残存水分がやや高いものの、その他の初期水分含量の試料はドライベースで 10% 以下となり有意な差は見られなかった。

ポテトチップのフライ過程における油吸収と水分減少を調べた研究では同様の結果が得られており、油吸収、水分減少ともフライ時間の 1/2 乗に比例することが報告されている¹³⁾。小麦粉—水混合系モデルに対してもフライ時間の 1/2 乗に対してプロットを試みたところ Fig. 5 に示すように、初期水分 80% の試料の油吸収は低く推移しながらフライ時間の 1/2 に対して直線関係を示していた¹²⁾。一方、80% 以外の初期水分含量の試料のプロットはいずれも同一曲線上に重なっていた。また、水分含

Fig. 5 Relationship between Fraction of a) Absorbed Oil and b) Moisture Loss and the Square Root of Frying Time for the Samples with Initial Moisture Content of 40-80%.

量の変化に対しては規格した水分量で示すと 0.8 までは、すべての試料でフライ時間の 1/2 に比例して水分が変化していた。すなわち水分の減少速度に関しては初期水分含量の影響は大きくなく、およその範囲で一致していた。

もとより、初期水分含量の相違はデンプンの糊化の程度に影響を及ぼし、多孔質発達を制御し最終的に油吸収に影響を及ぼす。Fig. 6 にフライ 7 分後の試料の多孔質構造を示すが、40～70%の初期水分含量の試料では多少の差は見られるが、いずれも多孔質構造を持っていた。これに対して 80%初期水分含量試料では孔が極端に少なく観察された。これは 40～70%の試料では細孔が SEM で観察した解像度の 100 ミクロン程度であったのに対して、80%試料では見た目にも巨大な孔、数ミリ以上に発達した孔となったため SEM 状ではフラットな面と観察されたためと考えられる。また、80%試料の場合、フライ過程における温度上昇によってデンプンの完全に近い糊化が起こったためデンプン自体が水分を多量に吸収し蒸発量が抑えられたと考えられる。この結果推論は Fig. 5 の蒸発速度の推移からも支持される。また渡辺¹⁴⁾らは、近年ドウやマクロなデンプン-水混合系の加熱による糊化の際には局所的糊化が生じデンプンがより水分を吸収しやすくなる部位ができ、そこに水分濃度勾配逆らって水分が吸収される現象があることを示している。80%初期水分含量試料の場合類似の現象が起き、水分の蒸発が抑制されたものと考えられる。またさらに、糊化したデンプンは、表面でフィルム状となり水分の蒸発を妨げる作用もあると考えられる。こういったフライ過程における水分蒸発減少速度は水分の固体内拡散律速

であると考えられてきた¹⁵⁾。その場合、試料の細孔構造が影響を与える。すなわち細孔率や細孔のサイズの増大とともに水分拡散は上昇する¹⁶⁾。Marousis と Saravacos¹⁷⁾はフライによる乾燥中孔のチャンネルの発達が有効水分拡散率を増大させ内部から表面への水分移動を助長するモデルを提唱したが、Fig. 6 に示す SEM 像のように初期水分含量によって多孔質構造にかなりの相違が見られるにもかかわらず、Fig. 5 で先に述べたように水分蒸発速度は殆ど初期水分含量に影響されない、すなわち多孔質構造に影響されない結果となっていた。すなわち、フライ過程における水分蒸発は水分拡散律速ではなく、蒸発のためか、デンプン糊化のための熱拡散律速であると考えられる。

以上のようなフライ過程中的水分の蒸発による多孔質の発達は油の吸収されるスペースを作ることになるが、水分蒸発速度の大きい間は必ずしも油は食品中に侵入しない。Fig. 7 にはフライ過程における水分減少速度と油吸収速度の関係を示す¹²⁾。40～70%の初期水分含量をもつ試料の場合、フライ過程での油吸収速度は水分蒸発速度と逆比例関係にあることがわかる。すなわち、これら試料ではフライ初期に水分が激しく蒸発している間は油の吸収は極めて少なく、水分がある程度蒸発し蒸発速度が低下してくると急激に油の吸収が増加することがわかる。一方、80%の初期水分含量試料では水分減少速度の広い範囲で油吸収速度と直線関係を示し、その関係は他の水分含量試料と逆の関係を示していた。すなわち 80%水分含量試料のフライ過程では水分蒸発速度が減少しても、なお油吸収速度は上昇しない結果が得られた。これはすでに示した Fig. 4 や Fig. 5 の結果と一致する。この原因は SEM 像で観察されたように 80%試料では極めて孔の数が少ないことによるものであると考えられる。ただし、80%試料の場合、極めて大きな孔となっていることも観察された。

Fig. 6 SEM Photos of Cross-Section Wheat Flour Models Prepared with Different Initial Moisture Content at 7 min of Frying.

Fig. 7 Correlation between Rate of Moisture Loss and Oil Absorption for the Samples with Initial Moisture Content of 40-80%.

3.2 ポストフライ過程における油吸収

ポストフライ過程は、とくにフライ調理全体のなかで、油吸収の主要な過程となっている。食品がフライヤーから取り出されると、多孔質内の蒸気は温度降下とともに凝縮する。これは、食品内の多孔質内部に真空を作り出すことになる。この間に食品表面から落ちなかった油は減圧により多孔質内に強制的に吸引されると考えられる。このプロセスを考慮すると、表面に付着した油が少ないほど最終的な油吸収率は低くなると考えられる。さらに一步踏み込むと、油の表面付着量は表面の凹凸構造、表面に露出した多孔質構造によって大きく影響されると推察される。一般的に、フライ調理品の不規則な表面凹凸構造はフライ過程で形成され、その表面凹凸がポストフライ過程における油吸収に影響を及ぼす。

筆者らは、このフライ調理品の表面凹凸は初期水分含量によって変化しポストフライ過程の油吸収に影響を及ぼすことを実験的に調べた¹⁸⁾。その研究の中で表面の不規則度をフラクタル解析により調べ凹凸の程度をフラクタル次元で評価することを試みた。フラクタル次元とは、線状の形態について1から2の範囲をとり、その線が直線的または滑らかな場合は1に近い値をとり、複雑に入り組んだ海岸線のような形態であると2に近い値を示す。Fig. 8には小麦粉—水混合モデル食品をフライした後の試料断面を観察し表面部の凹凸不規則度をフラクタル画像解析を行った結果を示す。初期水分含量により表面構造が大きく変化し、フラクタル次元が変わることが明らかになった。すなわち、フライ過程では初期水分が少ないうのような試料では表面は滑らかで（フラクタル次元も低い）、水分含量が多くなると表面構造は複

Fig. 8 The Relationship between Initial Moisture Content of the Samples Fried at 150°C for 5 min and the Average Fractal Dimension.

Each average fractal dimension was calculated from twenty data. The error bars: the standard deviation ± 0.027 , ± 0.027 , and ± 0.016 for 40%, 60%, and 80% sample, respectively.

Fig. 9 The Relationship between the Adhered Oil at the Initial Cooling Time (0 min of cooling) of the Sample Fried at 150°C for 5 min and Average Fractal Dimension.

雑な入り組んだ構造をとるようになる（フラクタル次元が大きい）。細孔体積は表面構造と密接に関連するが、80%試料の場合、非常に大きな孔が発達し、表面の凹凸を作っている。Fig 9は、また、表面に付着した油量（油から取り上げた直後の試料の）と平均的表面フラクタル次元との関係を示したものである。明らかに表面の構造が複雑なほど付着した油量が多いことがわかる。

ポストフライ過程では、油から試料を取り出した直後、すなわちポストフライ過程初期において急速な油の吸収が見られるが、次第に吸収は収まる。Fig. 4aを見ると、表面形態が複雑で表面付着油が多い初期水分含量80%の試料が最もポストフライ過程で油吸収度が高い。Aguilera と Gloria-Hernandez¹⁹⁾による類似の報告がある。これによると凍結フライドポテトを180°Cで150秒間フライし室温に冷却すると試料温度は100°C以上から急速に下がり100°Cまでに減少する。このとき、水蒸気の凝縮が起き激しい減圧が起こり油の吸収が起こるが、その後100°C以下に試料温度が降下すると大気圧と多孔内の圧力差は小さくなり油の吸収は緩やかになるとされる。しかし試料内温度が100°Cを超えてさらに高温になることに疑問が残る。またKawas と Moreira⁸⁾が先にも述べたトルティージャチップスの油吸収はフライ過程よりもその後のクーリング過程、すなわちポストフライ過程でより多く起こると結論付けている。ただ、その結果は定量性に乏しく完全な結論とはいえない。筆者等の見解では初期水分が40から60%のドウに近い食品では油の吸収は主としてフライ過程で起こり、初期水分含量が80%といったバターのような食品では逆に油の吸収はポストフライ過程で主として起こると結論できる。

4 まとめ

フライ調理過程における油吸収のドライビングフォースは2つの作用による。すなわち油吸収はフライ過程では蒸気圧に拮抗する小さな細孔内の毛管力による吸収により起こり、ポストフライ過程では蒸気の凝縮減圧による吸収によって生じる。また初期水分含量の低い食品への油吸収は主としてフライ過程での油吸収が支配的であり、水分含量の高いバター状の食品ではポストフライ過程での表面付着油の吸収が支配的であることが明らかにされた。さらに、初期水分含量の高いバター様の試料ではフライ過程における大きなスケールの多孔質が発達し表面の凹凸が大きくなる。このことによって表面に付着する油量も多くなり、ポストフライ過程で大きな油吸収をもたらすことが明らかにされた。

以上、かなり荒削りの議論ではあるが、こういった食品素材の物理化学的变化は多孔質構造発達に影響を及ぼし、さらには油の吸収と密接に関わっていることが少なからず見えてきたものと考えられる。

文 献

- 1) D. Dana & I.S. Saguy, *Food Sci. Technol. Res.*, **7**, 265-79 (2001).
- 2) I.S. Saguy, G. Ufheil & S. Livings, *Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides*, **5**, 30-5 (1998).
- 3) L. Slade & H. Levine, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **30**, 115-360 (1991).
- 4) L. Slade & H. Levine, The glassy state phenomenon in food molecules in *The Glassy State in Foods* (J.M.V. Blanshard & P.J. Lillford ed.) Nottingham Univ. Press, Nottingham, 35-101 (1993).
- 5) C.I. Moraru & J.L. Kokini, *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, **2**, 120-38 (2003).
- 6) 鈴木 徹, 日本食品工学会誌, **8**, 47-58 (2007).
- 7) O. Vitrac, G. Trystram & A.L. Raoult-Wack, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **102**, 529-38 (2000).
- 8) M.L. Kawas & R.G. Moreira, *J. Food Sci.*, **66**, 300-6 (2001).
- 9) P. Thanatuksorn, K. Kajiwaru & T. Suzuki, *J. Sci. Food Agric.*, **87**, 2648-59 (2007).
- 10) G. Kaletunc & K.J. Breslauer, *J. Thermal Anal.*, **47**, 1267-88 (1996).
- 11) M.T. Kalichevsky & J.M.V. Blanshard, *Carbohydrate Polymers*, **19**, 271-278 (1992).
- 12) *Jpn. J. Food Engin.*, **6**, 49-55 (2005).
- 13) M.H. Gamble, P. Rice & J.D. Selman, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **22**, 233-41 (1987).
- 14) H. Watanabe, M. Fukuoka, A. Tomiya & T. Mihori, *J. Food Engin.*, **49**, 1-6 (2001).
- 15) P. Rice & M.H. Gamble, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **24**, 183-187 (1989).
- 16) J.F. Velez-Ruiz, F.T. Vergara-Balderas, M.E. Sosa-Morales & J. Xique-Hernandez, *Int. J. Food Prop.*, **5**, 127-44 (2002).
- 17) S.N. Marousis & G.D. Saravacos, *J. Food Sci.*, **55**, 1367-70, 1372 (1990).
- 18) P. Thanatuksorn, T. Suzuki, P. Jantawat & C. Pradistuwana, *J. Sci. Food Agric.*, **85**, 2574-80 (2005).
- 19) J.M. Aguilera & H. Gloria-Hernandez, *J. Food Sci.*, **65**, 476-9 (2000).