

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23658117

研究課題名(和文)高温のフライ油中に長期滞留する凝縮水の存在状態の解明とその制御

研究課題名(英文)Existence mechanism of the high-temperature water-in-oil emulsion was examined

研究代表者

羽倉 義雄 (Hagura, Yoshio)

広島大学・生物圏科学研究科・教授

研究者番号：50237913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：高温油中水の存在メカニズムを検討した。高温油中水は、マイクロ・サイズ・エマルジョンとして存在した。水粒子(水相)は高温油で比較的高い安定を維持していた。高温の油の中の水粒子の減少速度は、油温の上昇に伴い増加した。フライ油を高温で維持することにより、フライ油中の水粒子を効果的に排除できることが明らかとなった。

エマルジョンの粒子径が減少すると、水粒子のラプラス圧は増加する。本研究では、水粒子の耐圧性を高めることにより、高温油中でエマルジョンを安定化する方法を検討した。その結果、水粒子の粒子径を減少させることで、高温油中の水粒子の安定性を高められることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)： The high-temperature water-in-oil emulsion existed as micro size emulsion, and water particles (water phase) maintained the comparatively high stability in high temperature oil. Diminution rate of the water particles in high temperature oil increased with rising oil temperature. It was revealed that the water particles in frying oil (the high-temperature water-in-oil emulsion) could be removed effectively by maintaining the frying oil at a high temperature.

The Laplace pressure of water particle increases, when the particle size of the emulsion is decreased. In this study, a method to stabilize emulsion by increasing the pressure resistance of the water particle in high temperature oil was examined. As a result, it has been found that water particle stability in high temperature oil increases with decreasing the particle diameter.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品科学

キーワード：高温油中水 エマルジョン 高温安定性 粒子径

1. 研究開始当初の背景

(1) フライ油の奇妙な挙動の発見

フライ調理中のフライ油および揚げ種の電気物性(誘電率)の計測を行ったところ、調理中のフライ油の誘電率が奇妙な挙動を示すことに気が付いた。

フライ調理中のフライ油の誘電率変化を実測すると、フライ開始直後に急激に減少し始めた誘電率が60秒付近で一旦上昇し、その後300秒にかけて、上に凸の変化を示す。この特異な変化について、誘電率を増加させる要因をモデル計算により検討したところ、「揚げ種から蒸発した水が、高温のフライ油中で、W/O(油中水滴型)エマルジョン状態で存在する」と考えることが最も合理的であるとの結論に達した。

(2) 高温のフライ油中でW/O(油中水滴型)エマルジョンがなぜ存在するのか?

上記の結論では、揚げ種から水蒸気として蒸発した水が、100以上のフライ油中で再凝縮し、W/Oエマルジョン状態になる必要がある。そこで、2つの過程『フライ調理において揚げ種から蒸発した水蒸気が高温のフライ油中で再凝縮する過程、再凝縮した水がW/Oエマルジョン状態となり安定化する過程』に分けてこの現象を解析する。この2つの過程において高温のフライ油中でW/Oエマルジョンが生成・安定化するメカニズムを明らかにする。さらに、高温の油中に存在する水の制御方法(速やかに排除する方法、長期間安定して存在させる方法)を明らかにする。

2. 研究の目的

(1) 100以上のフライ油中に液体の水がなぜ存在できるのか、そのメカニズムを明らかにする。

(2) フライ油中で安定化した水の排除方法を明らかにし、加水分解によるフライ油の劣化を防止することによりフライ油の使用期間の延長を可能にする。

(3) フライ油中での水の安定化メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

揚げ種のモデル試料として素焼きの吸水板(7.5cm×7.5cm×1cm)を用いた。吸水板は多孔質の陶器から成る物質で、水を吸収し、その内部に水を保持できるものであった。加熱媒体(フライ油)としてシリコン油及び大豆白絞油を使用した。実験装置の概略を図1に示した。加熱用ヒーターの上に深型鍋を載せ、これにフライ油を8L満たし、フライ用の油槽とした。フライ油の温度調整には、PID制御型の温度調整器を使用した。また、平行平板電極(縦12cm×横20cm、幅2cm)をテフロン製の絶縁台を介して、油槽底面に設置し、

LCRメーターと接続することにより、油槽内の平行平板電極間および電極近傍の誘電特性を測定した。フライ油の水分の濃度変化の測定には、カールフィッシャー法を用いた。

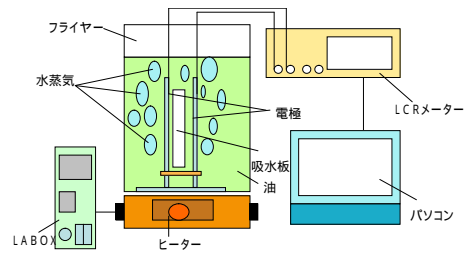


図1 実験装置概略

4. 研究成果

(1) 高温フライ油中の水の存在メカニズムの解明

フライ操作中に高温フライ油に生成する凝縮水に注目し、この水の存在メカニズムの解明を目指した。

吸水板を以下に挙げる ~ の実験条件で調製し、フライ操作で用いる揚げ種のモデル食品として実験に供した。

吸水板の温度上昇、水の温度上昇と蒸発及び吸水板への吸油が起こる系

吸水板の温度上昇と吸水板への吸油が起こる系

吸水板への吸油のみが起こる系

誘電特性の測定には、網状平行平板電極にLCRメーターを接続した誘電特性測定装置を用いた。測定周波数は50kHzとした。フライ油の温度に予熱しておいた平行平板電極(縦20cm×横12cm、電極板間距離2cm)にモデル食品を挿入・固定した。この電極を加熱したフライ油中に投入し、10秒毎に誘電特性の変化を測定した。また、任意の揚げ時間毎にフライ油から取り出したモデル食品を105に設定した常圧乾燥機内で乾燥させ、揚げ時間に伴うモデル食品内の水分量の変化を測定した。モデル食品内の水分量は、水分蒸発率として以下の式を用いて算出した。

水分蒸発率[-] = $(W_0 - W_t) / W_0$
 (W₀: フライ前試料の水分量[g]、W_t: フライ後試料の水分量[g])

図2に条件で調製したモデル食品の揚げ時間と静電容量との関係を示した。試料投入直後に静電容量が急激に減少した。揚げ時間70秒以降で静電容量は増加する傾向が現われ、120秒以降に再び減少が始まり、300秒付近でほぼ一定となった。図3に条件で調製したモデル食品の揚げ時間と静電容量との関係を示した。図2、図3より、条件において認められたフライ開始直後の静電容量の急激な減少及び揚げ時間70秒以降の静電容量増加の要因が、試料内の水の変化(温度上昇及び蒸発)に起因することが示唆された。

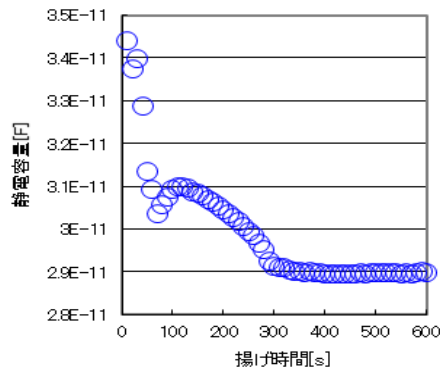


図2 ①の条件で調製したモデル食品の揚げ時間と静電容量との関係

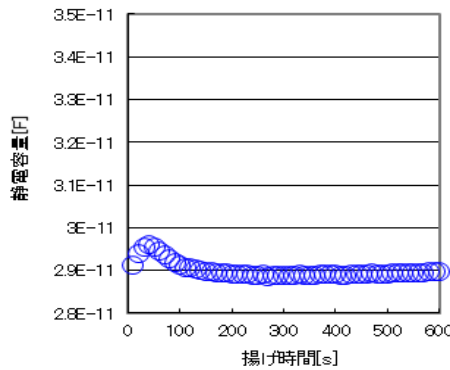


図3 ②の条件で調製したモデル食品の揚げ時間と静電容量との関係

条件 ①で調製したモデル食品の揚げ時間に伴う水分量の変化及び水分蒸発率の変化を調べたところ、揚げ時間 50 秒以降からモデル食品の水分蒸発が活発になることが明らかとなった。また、揚げ時間 200 秒付近で水分蒸発はほぼ終了することが明らかとなった。一般に、水の誘電率は温度上昇に従い減少する。図 2 におけるフライ開始直後から起こる静電容量の減少は、モデル食品中の水の減少の影響よりも、水の誘電率の温度依存性の影響が大きいことが示唆された。また、揚げ時間 200 秒以降においても続く静電容量の減少には、モデル食品中の水の減少以外の要因が影響していることが示唆された。しかし、揚げ時間 70 秒以降 300 秒までの静電容量増加の要因は特定できなかった。そこで、この静電容量増加の要因を検討した。

モデル食品のフライ操作に伴う誘電特性の変化、特に揚げ時間 70 秒以降 300 秒までの静電容量増加の要因を明らかにするため、油中に存在する水の状態を考慮した解析を行った。一般に水の温度上昇や蒸発は静電容量（誘電率）を減少させる要因であり、静電容量を増加させる要因は見当たらない。ところで、油中水滴型（W/O）エマルションでは、水の分散によりエマルションの誘電率が増加するという報告がある。そこで、フライ操作でフライ油中にエマルションが一時的に生成するモデルを検討した。本研究では、フライ操作中に以下の 3 種類の現象が起こる単純な系を考えた。モデル食品中の水分蒸発が起こる。蒸発した水が油中に分散し、

フライ油が W/O 型エマルション様の誘電特性を示す。温度変化に伴いモデル食品中の水の誘電特性が変化する。以上の変化を考慮に入れたモデル食品のフライ工程解析を行った。エマルション化を考える際フライ油中に分散する水については、以下の 2 種類の条件を仮定した。(A) 『任意の時点での単位時間当たりの水分蒸発量に相当する水がフライ油中に分散し、分散した水によりフライ油が W/O 型エマルション様の誘電特性を示す。』(B) 『蒸発した水の一部がフライ油中にマイクロエマルション状の水滴として分散し、一時的に油中に留まる。その結果、フライ油中に留まった水滴が影響し、フライ油の誘電特性が時間とともに変化する。』

上記の設定をもとに、実測値及び文献値を用いて、温度変化に伴う水の誘電率変化を推算した。本研究では、中心温度 = 内部温度とした。まず、電極間に水とフライ油が、複合誘電体のモデルとして存在すると考えた。複合誘電体において直列型のモデルを考えると、見かけの誘電率は以下のように表される。

$$\frac{1}{\epsilon} = \left[\frac{1 - \epsilon_1}{\epsilon_1} \right] + \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right] \quad (1)$$

ここで、 ϵ_1 : モデル食品中に存在する水の誘電率、 ϵ_2 : 電極間に存在するモデル食品以外の物質の誘電率、 ϵ_1 : 電極間に存在するモデル食品以外の物質の体積分率である。本研究では式 (1) の ϵ_2 を、電極中のフライ油がエマルション様の誘電率を示す場合の ϵ_2 として計算に用いた。

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_1}{(1 - \epsilon_1)^3} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_2 : フライ油がエマルション化した際の誘電率、 ϵ_1 : 初めの誘電率 = フライ油の誘電率 (大豆油の誘電率 3.0)、 ϵ_1 : 分散相の体積分率である。なお、式 (2) は花井の文献から引用した。

上記の条件(A)について、 ϵ_1 の初期値を 0、0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、0.75、1 と仮定し、モデル計算を行った。 ϵ_1 の初期値を 0.05 以下に設定した場合では、揚げ上がり初期で誘電率が減少し、その後一時増加し、さらに減少する曲線を描くことができた。電極間に存在するエマルション状の水の特性を考慮することにより、実測値 (図 2) と同様の傾向の曲線が描けることが明らかとなった。一方、 ϵ_1 の初期値を 0.1 以上に設定した場合には、誘電率が一時増加し、その後減少する曲線は描けるが、フライ初期で誘電率が減少する曲線を描くことはできなかった。しかし、実際の実験系においては、モデル食品の体積と電極間空隙の体積の関係から、 ϵ_1 の初期値は 0.1 以上となる。ところが、初期値を $\epsilon_1 = 0.1$ に設定すると、モデル計算ではフライ初期での誘電率の減少を表わすことができなかった。実測値 (図 2) と同様の傾向の曲線が描ける条件は、モデル食品以外の物質の体積分率 (ϵ_1) が非常に小さい場合、すなわち水の体積分率 ($1 - \epsilon_1$) が非常に大きい場合である。モデル食品の揚げ上がり過程において、電極間では水の体積分率を非常

に大きくする何らかの要因が存在すると考えることが妥当である。ところで、フライ操作時には、誘電性の高いエマルジョン状の水がフライ油全体に分散するため誘電特性の測定では、電極板間だけでなく電極板の周辺部にも電気力線がふくらむ。この電気力線のふくらみが電極の周辺に分散したエマルジョン状の水を捉えるため、見かけ上水の体積分率が大きくなった可能性がある。モデル計算において、 $\phi_1 = 0 \sim 0.05$ では静電容量の増加開始時間及びその後の減少時間が、実測値（図2）に比べて極めて早く現われた。静電容量が増加しその後減少する「上に凸」の曲線が現われる時間は、実測値よりもモデル計算の方が早く現われる結果となった。

そこで、蒸発後の水がマイクロエマルジョン状の水滴となりフライ油中に長時間残存するとの条件を新たに設定した。上記の条件(B)について、式(1)、式(2)を用いてモデル計算を行った。式(1)の ϕ_1 の初期値を0、0.025、0.05とし、モデル計算を行った結果の一例を図4に示した。蒸発した水がマイクロエマルジョン状の水滴になると仮定した場合、より実測値に近づくことが明らかとなった。また、図2において見られた静電容量増加の要因については、蒸発した水が油中に水滴として分散しW/O型エマルジョンとなり、さらにこれがフライ油中に滞留し、W/O型エマルジョン様の誘電特性を示すと考えることにより説明することができた。

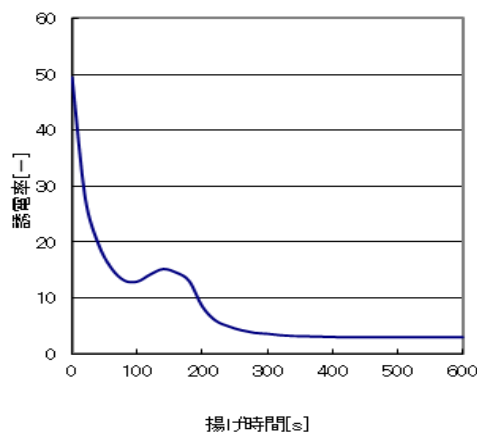


図4 フライ油中の水をマイクロエマルジョンと仮定し、モデル計算した結果 ($\phi_1 = 0.025$)

高温のフライ油中に存在するW/O型エマルジョンは、本研究課題で指摘した高温油中水と見なすことができると判断した。そこで、フライ操作中のフライ油に存在する水の絶対量をカールフィッシャー法により測定し、水の存在の確認を行った。吸水板に蒸留水を吸水させ、フライ操作を行い、フライ油中の水分をカールフィッシャー法により定量した。フライ操作前のフライ油に含まれる水分量は500ppm前後であった。フライ油の仕込み量が8Lであることから水の実在量を計算

すると、フライ操作前の油中には約3.6gの水が存在していたことになる。フライ操作開始後、水分量は1000~1200ppm程度に上昇した（図5）。

図5ではフライ開始後、水分量が増加し始め、15分前後に極大となった。目視による観察では、フライ開始から5分後には、吸水板からの水の蒸発はほぼ収まっていた。従って、フライ開始5分以降では、フライ油中に水が滞留していると考えられることができる。図5における水分量の極大値は約1100ppmであり、フライ油には約8gの水が滞留していることになる。フライ前には約3.6gの水が存在していたことから、フライ操作により最大約4.4gの水分が新たに油中に放出され、滞留したことになる。この実験では吸水板に15gの水を吸水させたことから、フライ操作中に約10.6gの水が蒸発して系外に排出され、残りの4.4gがフライ油中に滞留していた。吸水板への吸水量を10gとした場合でも、フライ油の水分量の変化はほとんどなかった。これは、油に滞留できる水の量には限界があるこ

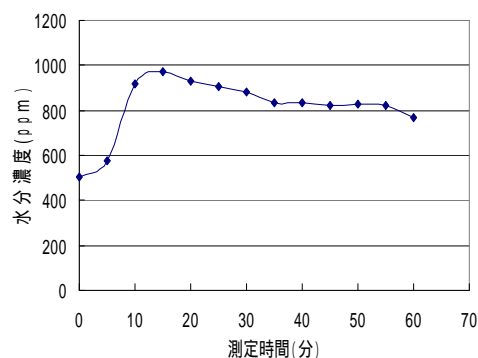


図5 フライ操作前後のフライ油中の水分量の変化

とを示唆している。

(2) フライ油中で安定化した水の排除方法の検討

マイクロエマルジョン状の水滴として安定化した水を含むフライ油を高温で長時間維持し、フライ油中の水分の消長を明らかにすることにより、安定化した水の排除方法を検討した。

フライ油を任意の温度で保持した後、フライ操作を行い、一定時間ごとにフライ油を採取し、カールフィッシャー法によりフライ油中の水分量の変化を測定した（図6）。フライ操作を開始して約5分後から油中の水分量は上昇し、10分後にはフライ前の水分量の倍近くにまで達した。その後、フライ油中の水分量は徐々に減少する傾向を示した。本研究では、油中に分散している水は、高温の凝縮水すなわち、W/O型エマルジョンが加圧水として存在していると考えている。

次に、フライ油中の水分量の減少速度を求

めた。この際、フライ操作直後の不連続な変化（吸水板から水の沸騰蒸発が起こっている期間）は計算から除外した。その結果、水分の減少速度は、150 で $-1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、180 で $-1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、200 で $-1.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。水分量の減少速度は 200、180、150 の順に大きくなっていった。このことから、フライ油の温度を高くすることにより、フライ油中の水分が速く系外に排出されることが明らかとなった。また、この水分の減少速度を用いて、みかけの活性化エネルギーを求めたところ、18.4kJ/mol であった。以上のことから、マイクロエマルジョン状の水滴として安定化した水を含むフライ油を昇温し、より高温で維持することにより、フライ油中の水分を効果的に排除できることが明らかとなった。

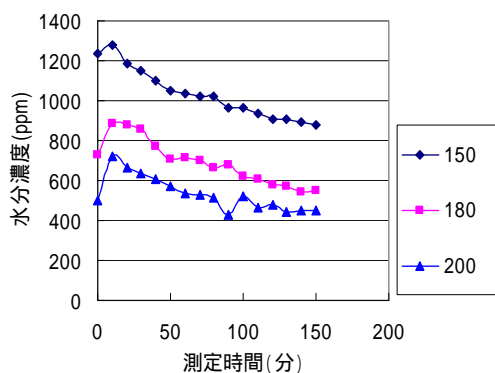


図6 フライ油中の水分量の変化

(3) フライ油中での水の安定化メカニズムの解明

高温のフライ油中に凝縮した水が安定して長期間存在できるメカニズムを検討した。水分量の減少速度を詳細に調べると、初期に速く、時間の経過に伴い徐々に遅くなっていった。この傾向はフライ油の温度に拘わらず認められた。このような変化は、フライ操作において生成されるW/O型エマルジョンの粒子径分布に起因すると考えられる。W/O型エマルジョンの粒子径が大きい場合、ストークスの法則により、油中を上昇する速度が速くなる。すなわち、粗大な水滴は油中に滞留せず直ちに系外に排出される。一方、中程度の水滴と微細な水滴は油中に滞留する。その後、時間の経過とともに中程度の水滴が先に系外に排出され、微細な水滴が油中に長期間滞留する。このような経過により水分量の減少速度に変化が現れたと考えられる。そこで、微量の水が徐々にフライ油中から系外に排出されるメカニズムを考察した。まず、水滴がフライ油中を上昇する際の上昇速度を水分量の減少速度から算出し、ストークスの式を用いて水滴の粒子径を推定した。このとき、水の密度は、この温度での加圧水の密度

を用いた。その結果、粒子径の分布は $0.1 \sim 100 [\mu\text{m}]$ となった。この値は、レーザー式粒度分布測定装置を用いて、常温まで冷却したフライ油中の分散粒子の粒子径分布とほぼ一致していた。このような粒子径分布をもつW/O型エマルジョン粒子内のラプラス圧を計算したところ、粒子径が約 $1 \mu\text{m}$ 以下の水滴であれば、150 のフライ油内で凝縮水として存在可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 草壁雄太, 川井清司, 羽倉義雄, 蒸気吹き込み法によるO/Wエマルジョンの調製, 日本食品科学工学会誌, 査読有, 60 巻, 2013, 323-331.
2. 井口亮, 川井清司, 羽倉義雄, ヨーグルトに分散した気泡が誘電特性に及ぼす影響, 日本食品工学会誌, 査読有, 13 巻, 2012, 13-20.

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 難波毅, 川井清司, 羽倉義雄, フライ油中に存在する水の把握と制御, 日本食品工学会第14回(2013年度)年次大会, 2013年8月9日, 京都テルサ(京都市).
2. 高西寿洋, 草壁雄太, 川井清司, 羽倉義雄, 蒸気吹き込み法を用いた香気成分含有ゲル食品の調製, 日本食品工学会第14回(2013年度)年次大会, 2013年8月9日, 京都テルサ(京都市).
3. 草壁雄太, 川井清司, 羽倉義雄, 蒸気吹き込み法によるO/Wエマルジョンの調製, 日本食品工学会第13回(2012年度)年次大会, 2012年8月9日, 北海道大学(札幌市).
4. 井口亮, 川井清司, 羽倉義雄, 誘電特性を利用したヨーグルトの定量的評価に関する研究, 日本食品工学会第12回(2011年度)年次大会, 2011年8月5日, 京都テルサ(京都市).
5. 羽倉義雄, 食用油の品質評価センサーを用いた油の小売知的使用法・再利用法, 日本食品工学会第12回(2011年度)年次大会, 2011年8月5日, 京都テルサ(京都市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽倉 義雄 (HAGURA YOSHIO)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・教授

研究者番号: 50237913