

# 野菜の硬さと 最適加熱時間の予測

お茶の水女子大学  
大学院人間文化創成科学研究科

香西 みどり

一般に調理はコツやカンなど経験的に行われることが多い。しかし、食品を連続的あるいは大量に処理する場合は経験的な方法では同じ品質のものを得るのは難しく、科学的理論に基づく加熱条件の設定が必要である。

「調理のコツが真実ならばそこには科学があるはずである。」



野菜を加熱すると、軟化と同時に硬化が起こる。

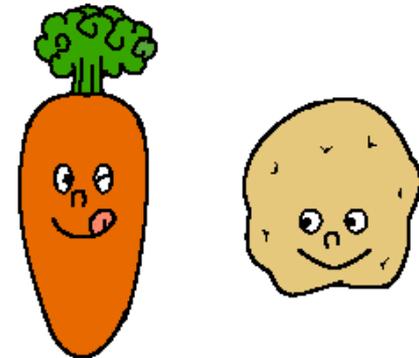
それぞれ起こりやすい温度域が異なるため、その温度において優勢なほうのみかけの硬さの変化として観察される。

- ・硬化は50-80°C、特に60-70°C

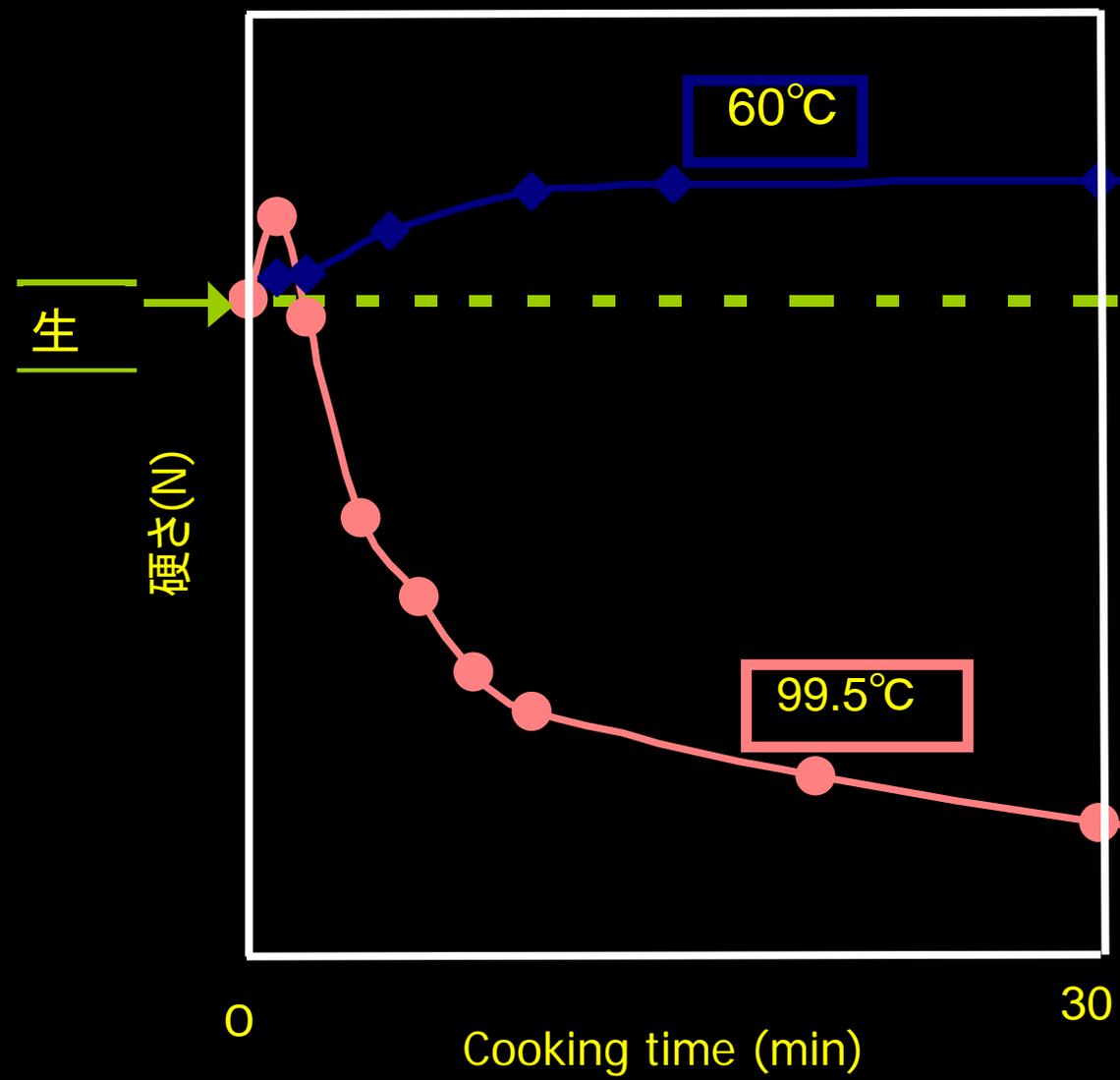
- ・軟化は80°C以上、

野菜の軟化には90°C以上必要

硬化は通常見過ごされている。



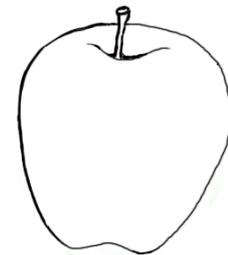
# ダイコンの60°Cおよび99.5°C加熱による硬さの変化



60°Cでは生より硬くなり加熱を継続しても軟化しない。

99.5°Cではいったん硬くなってから軟化する

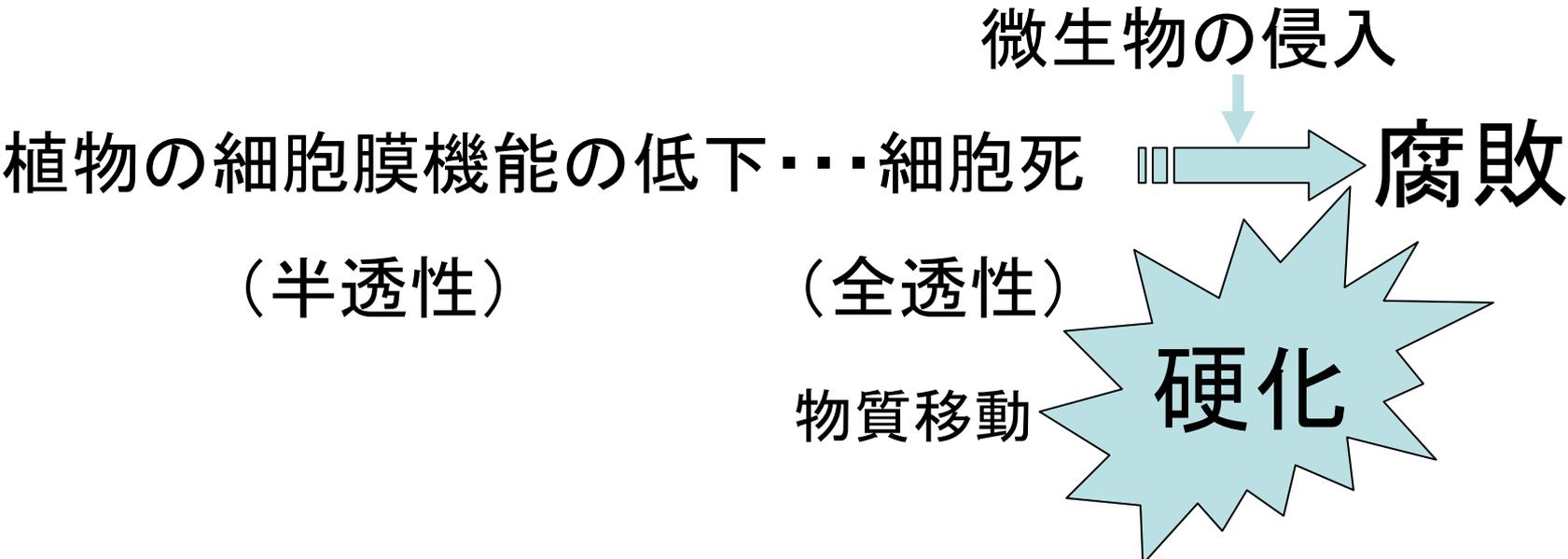
60°C付近の加熱による硬化は低温ブランチングとして野菜や果物の缶詰製造など食品加工において利用されている。組織強度を高めて高温加熱殺菌による過度の軟化を防止するため。



# 種々の条件による野菜の硬さの変化

要因		硬さの変化
成長	未熟から成熟に変化するとき	軟化
加熱	90°C以上の高温域	軟化
	60°C付近の低温域	硬化
加圧	数千気圧の静水圧	硬化
乾燥	風乾（切干ダイコンなど）	硬化
浸漬	浸水（冠水イモなど）	硬化
塩漬	漬物（たくあんなど）	硬化
貯蔵	野菜は低湿度、豆は高湿度下	硬化

# 硬化はなぜ起こるか？



細胞死後、微生物の侵入を防ぐべく諸反応が細胞壁付近に起こって組織強度が高まり、加熱しても軟化しにくくなる。

硬化は植物の生体防御反応のひとつであり、野菜、豆、果物など**植物性食品**に共通の現象

硬さの予測と制御において硬化は重要

# 文献にみる硬化

日本・・・浸漬による硬化(冠水著) 1947年

加熱による硬化 1975年

塩漬による硬化 1985

乾燥による硬化 1986

高圧による硬化 1992

海外・・・加熱による硬化 1955年

(缶詰の加熱殺菌の前処理)

カルシウム溶液による硬化 1956

落下による硬化 1960

冠水藪・・・煮ても軟化せずがりがりした食感。ゴリイモ。腐敗がはやい。沖縄では“水ぐされ”という。

## 実例

1945年10月2日からの10日間に大雨が降って甘藪畑が浸水し、大量の冠水藪を生じて全国的に相当の被害。

従来2,3の報告があるのみで説明はされていない。

当時、原因究明のため冠水藪に関する研究が農学者の間で活発になされた。

## 冠水甘藷

住木諭介(東京帝國大学農学部)

1. 圃場における冠水藪生成の一例…埼玉県農試では10日間で357.9mの降雨量、耐水性弱い品種で二昼夜足らず、強くて80-90時間で変質。水温17°C、排水不良の土質。
2. 実験室における冠水藪の生成…各時間浸漬後、30分間煮て硬さを測定。  
丸のままは20°Cで96時間、輪切りは72時間で完全に硬化

3. 品種と冠水諸生成との関係…品種による差あまりなし
  
4. 冠水諸の病理的変化について…硬化現象とともに甘諸臭、甘味なくなり、酸味を増す。  
生甘諸の緊張なく、弾力性まし、やがて腐敗。  
細胞死、少なくとも衰弱に伴う二次的反応として実験による確認を行った。
  - 水に浸漬し、死組織の増加とともに硬度が増加。死細胞と生細胞混在
  - 硬化した甘諸に黒斑病菌を接種すると苦味の生成なし（生細胞では苦味生成）

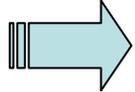
## 5. 細胞死をもたらす浸水の影響について・・・浸水でなぜ細胞死？

- ・窒息死説(浸水による酸素欠乏) →塊根を4等分しBucher装置で酸素脱気(3~7日)すると硬化。茎葉が空中にあるときは起こりにくい。

真空デシケータで排気し、1つはCO<sub>2</sub>, 1つは水素ガスを充填し窒息試験を行った。9日目に硬化発現開始。浸水による細胞死は単なる窒息のみによるのではない。

## 6. 他植物の冠水現象・・・ダイコン、ニンジン、菊芋、ジャガイモで確認

## 7. 冠水による硬化の機作について

- ・硬化は細胞間隙のプロペクチンの不溶化による。いったん加熱すると可溶化し、甘藷は水浸しても硬化しない。(現在は酵素説)
- ・細胞死と硬化の関係について確認  
冷凍死、加熱死、麻酔及び細胞毒による死ですべて硬化し、いかなる方法の死滅でも起こる。60-70°Cで硬化促進、切り干し大根でも。
- ・カルシウムイオンで硬化促進、鉄イオンも促進  
2価、3価の金属イオンとプロペクチン、リグニン、セルロース、ペントザンの一大不溶性の塊が形成され、これが硬化の原因  
 ペクチンエステラーゼによるペクチンの脱エステル化とそれに続く金属イオンとの架橋結合(現在の説)

8. 冠水蓐の利用法について・・・切干、摺って小麦粉と混ぜる、圧搾(死後は搾汁容易)、デンプン採取、油揚げ、圧力釜、酒精発酵は不良、漬物、飼料、味噌、しょうゆ、薬品による軟化は不可

硬化は通常加熱で常に起こっている。

加熱中にかならず試料温度は50-80°Cの温度帯を通過し、この通過時間が長いほど硬化は顕著にみられる。

野菜の加熱による硬さの変化を予測するには硬化と軟化を同時に考慮した速度論的解析が必要である。

野菜の加熱による硬さの変化を予測するには

1. 硬化と軟化が同時に起こるという複雑な硬さの変化を数式で表す。

硬化と軟化の速度式には速度定数が含まれており、それらは温度に依存する。

2. 加熱中の試料温度を予測する。
3. 試料温度を速度定数に置き換えて硬さの変化を予測する。

硬化と軟化は逆の現象なので、統一した速度論的な解析を行うには、それぞれの機構の基づいた速度式の設定が必要である。

## 軟化の原因・・・非酵素的反応

細胞壁および細胞間隙にあるペクチンが加熱により $\beta$ 脱離を起こし、細胞間の緩み、分離が起こりやすくなる

モデル実験　ペクチン溶液を加熱すると $\beta$ 脱離により80°C以上から粘度が低下。

- $\beta$  脱離
- ・温度が高いほど起こり易い。
  - ・中性およびアルカリ側で起こる。  
pH4付近では $\beta$ 脱離も酸による加水分解も起こりにくい。(レンコンの酢煮など)
  - ・ペクチンのエステル化度が高いほど起こりやすい。

※成熟に伴う軟化の原因・・・ペクチン分解酵素(ポリガラクトナーゼ、ペクチンメチルエステラーゼ)が関与。酵素反応

# 硬化の原因・・・酵素反応が関与

1. 細胞膜の機能性低下

2. 物質移動・・・金属イオンによる酵素の活性化

ペクチンの脱エステル化・・・フリーのカルボキシル基の生成

⇒ 多価金属イオンとの架橋結合

⇒ 成分間相互作用など

3. 組織強度が高まり、硬くなる

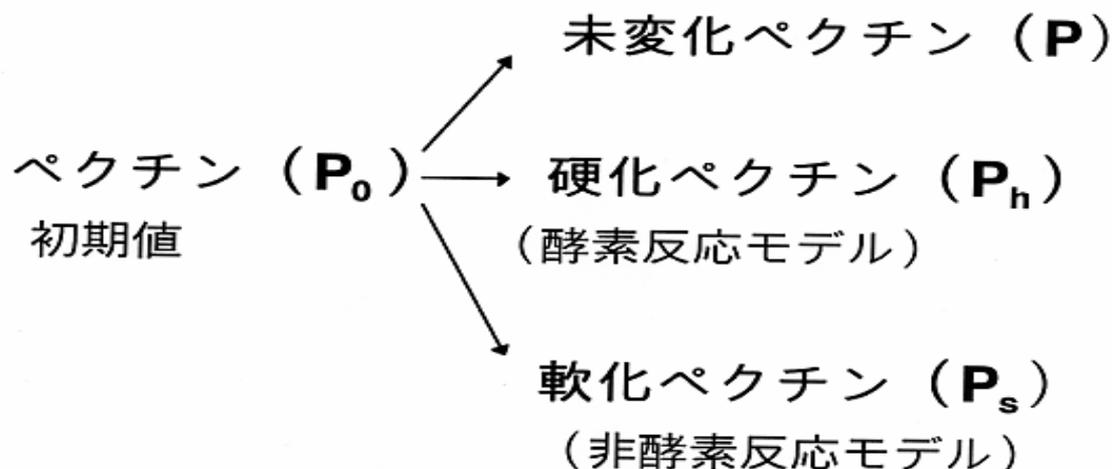
4. 加熱による軟化が起こりにくくなる。

⇒ ペクチンのエステル化度の低下( $\beta$  脱離度低下)

⇒ ペクチンと金属イオンの架橋結合が増加



# 1. 速度論的モデルの構築



## 2. 仮定

① ペクチンの保存式

$$P_0 = P + P_h + P_s$$

$P_0, P, P_h, P_s$  は試料 1kg あたりのペクチンの量(kg/kg)

② ペクチンの硬さへの変換式

$$y = aP + bP_h + cP_s$$

$y$  は硬さ、 $a, b, c$  は各ペクチンの硬さに対する重み係数

速度式の設定は基本的に一次の速度式を適用

一次の速度式

変化の速度がそのときの物質の濃度等に比例する。変化するものが多いときは変化速度が大きく、少なくなると速度が小さくなる。

# 生成速度式

硬化ペクチン  $P_h$

$$\frac{dP_h}{dt} = k_E EP$$

$$\left( \frac{dE}{dt} = -k_E E \right)$$

$k_h$ は硬化の速度定数、 $k_E$ は酵素失活の速度定数、  
 $E$ は酵素濃度、 $t$ は時間

軟化ペクチン  $P_s$

$$\frac{dP_s}{dt} = k_s P$$

$k_s$ は軟化の速度定数

ペクチンの硬さへの変換式

$$y = aP + bP_h + cP_s$$

硬さの予測式

$$Y = a \left( \frac{P}{P_0} \right) + b \left( \frac{P_h}{P_0} \right) + c \left( \frac{P_s}{P_0} \right)$$

$Y$ は  $y/P_0$  で定義された硬さ、 $a, b, c$  は硬さの係数、 $a$  は硬さの初期値、 $b$  は硬化の平衡値、 $c$  は軟化の平衡値

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left\{ \frac{k_h E_0}{k_E} [\exp(-k_E t) - 1] - k_s t \right\}$$

$$\frac{P_h}{P_0} = \int k_h E_0 \exp(-k_E t) \left( \frac{P}{P_0} \right) dt$$

$$\frac{P_s}{P_0} = \int k_s \left( \frac{P}{P_0} \right) dt$$

## 硬さの予測式における硬さの係数a,b,c

試料	a	b	c	(b-c)/(a-c)
ダイコン	22	40	1	1.8
ニンジン	48	69	2	1.5
ゴボウ	50	68	8	1.4
ジャガイモ	27	39	1	1.4

a、硬さの初期値

b、硬化の平衡値

c、軟化の平衡値

(J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol., 41, 933-941, 1994)

### 硬さの予測式

$$Y = a \left( \frac{P}{P_0} \right) + b \left( \frac{P_h}{P_0} \right) + c \left( \frac{P_s}{P_0} \right)$$

## 根菜類の軟化および酵素失活の活性化エネルギーと頻度因子

試料	$k_E$		$k_s$	
	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
ダイコン	$1.2 \times 10^{18}$	120	$1.4 \times 10^{16}$	120
ニンジン	$1.5 \times 10^8$	51	$4.5 \times 10^{11}$	88
ゴボウ	$3.8 \times 10^{15}$	99	$2.5 \times 10^{16}$	130
ジャガイモ	$5.1 \times 10^{14}$	99	$2.8 \times 10^{18}$	140

$k_E$  酵素失活の速度定数( $\text{min}^{-1}$ )

$k_s$  軟化の速度定数 ( $\text{min}^{-1}$ )

$A$ , 頻度因子( $\text{min}^{-1}$ )

$E_a$ , 活性化エネルギー(kJ/mol)

(J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol., 41, 933-941, 1994)

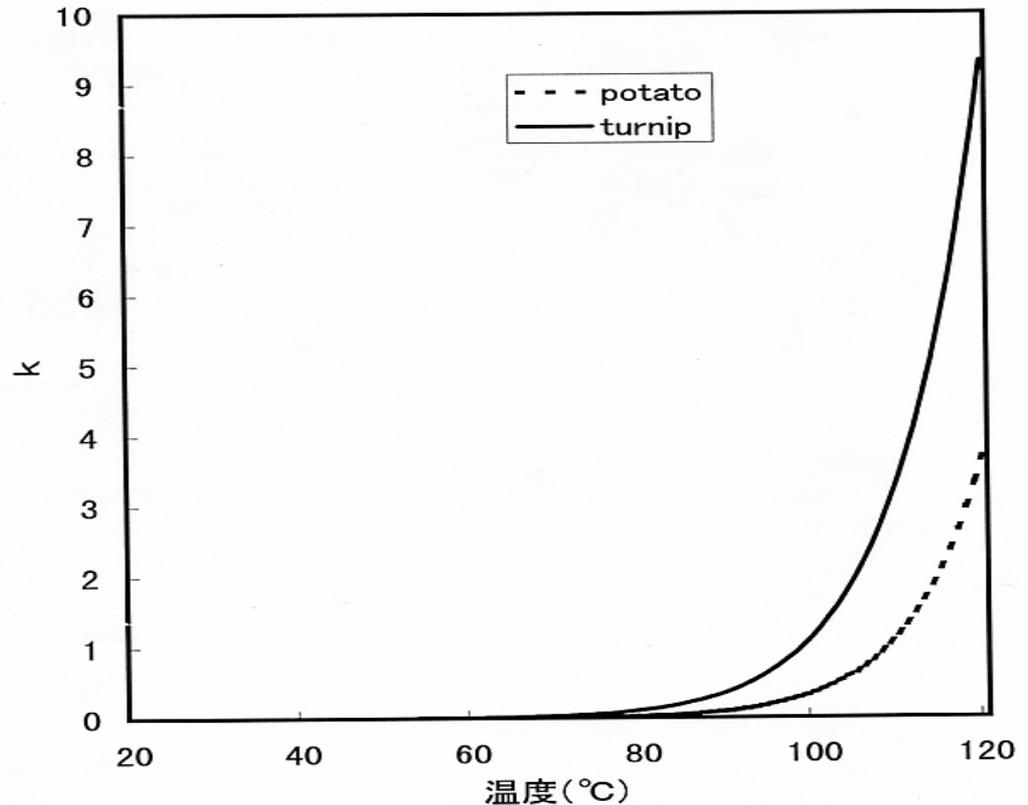
# 速度定数の温度依存性を表す式

アレニウスの式

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

例) 軟化の速度定数

$$k_s$$



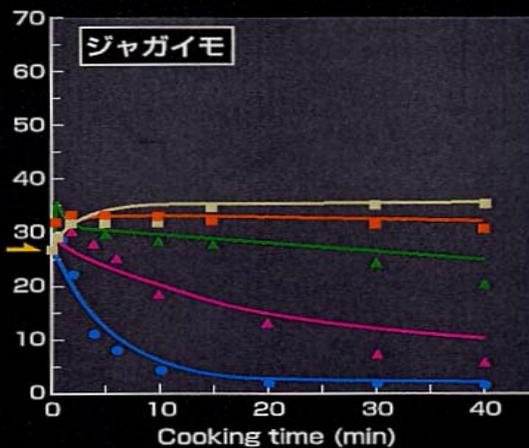
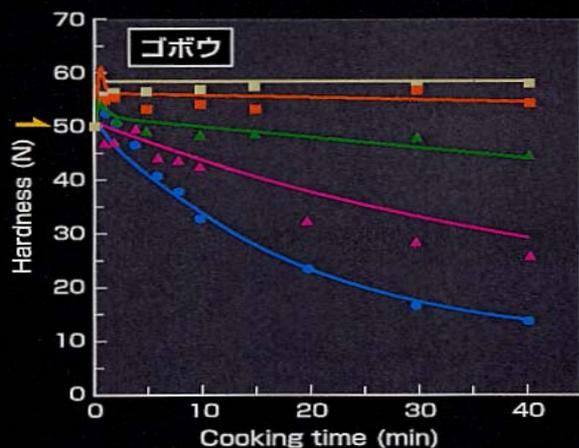
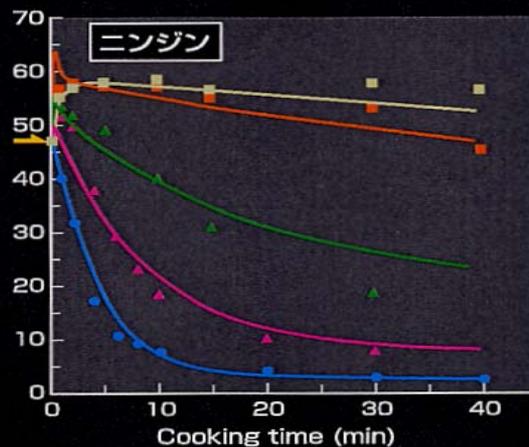
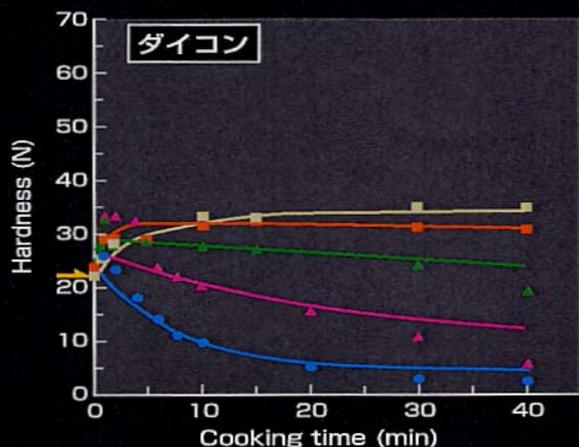
速度定数は温度が高くなるほど温度による変化が大きい。

同じ20°C差でも60から80°Cと100°Cと120°Cの差の方が大きい。

➡ 軟化の変化速度が大きくなるので加熱温度のコントロールは温度が高くなるほど難しい。

# 硬さの予測式による 野菜の計算値と実験値の比較

高温域、低温域  
ではよく一致



中間の温度域で  
は加熱後半でず  
れが生じる

→ 硬化と軟化の  
相互作用のため

— 計算値    ■ 60°C    ■ 70°C    ▲ 80°C    ▲ 90°C    ● 99.5°C    → 生の硬さ

野菜の加熱による硬さの変化を予測するには

1. 硬化と軟化が同時に起こるという複雑な硬さの変化を数式で表す。

硬化と軟化の速度式には速度定数が含まれており、それらは温度に依存する。

2. 加熱中の試料温度を予測する。
3. 試料温度を速度定数に置き換えて硬さの変化を予測する。

# 熱伝導解析

## 熱伝導微分方程式

①直方体 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right)$$

②円柱 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right)$$

③球 
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

$T$  : 温度 (K);  $t$  : 加熱時間 (s);  $X, Y, Z, r$  : 中心からの距離 (m);  $\alpha$  : 熱拡散率 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\alpha = \lambda / (C_p \rho)$ ;  $\lambda$  : 熱伝導率 [ $\text{W}/(\text{mK})$ ];  $C_p$  : 比熱 [ $\text{J}/(\text{kgK})$ ];  
 $\rho$  : 密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

☆一定温度で加熱したときの大きさと時間の関係

同じ温度になるのに必要な時間は大きさの二乗で影響する。

大きさが2倍になれば4倍の時間がかかる。大きさnの二乗倍

# 三次元熱伝導微分方程式の解

初期条件

$$t=0, -A \leq X \leq A, -B \leq Y \leq B, -C \leq Z \leq C: T = T_0$$

境界条件

$$t > 0, X = \pm A, -B \leq Y \leq B, -C \leq Z \leq C: T = T_1$$

$$-A \leq X \leq A, Y = \pm B, -C \leq Z \leq C: T = T_1$$

$$-A \leq X \leq A, -B \leq Y \leq B, Z = \pm C: T = T_1$$

$$\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0} = 8 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n+p}}{\left(m + \frac{1}{2}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(p + \frac{1}{2}\right) \pi^3} \times \exp \left[ - \left( \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right)^2}{A^2} + \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2}{B^2} + \frac{\left(p + \frac{1}{2}\right)^2}{C^2} \right) \pi^2 \alpha t \right]$$

t: 時間(s),  $T_1$ : 周囲の温度 (K),  $T_0$ : 初期温度 (K), A,B,C: 各辺の1/2の長さ(m), X,Y,Z: 中心からの距離(m),  $\alpha$ : 熱拡散率(m<sup>2</sup>/s), m, n, p: 収束数

## 調理における加熱温度

1. 沸騰点付近の一定温度で加熱。

- ・熱伝導微分方程式の解を使って試料内部温度が計算できる。

2. 水から加熱して沸騰点付近での加熱を継続する。

水温上昇速度が様々。

- ・上と同様の方法では計算できない。

試料の周囲温度が時間とともに変化する場合は差分法による数値解析を行って三次元熱伝導解析による試料温度を算出。

# 差分法による試料内部温度の予測

3次元メッシュモデルを考える。

## → 仮定

- ① 試料の外周節点温度は水温と同じとする。
- ② 試料の成分、組織構造は均一とみなす。
- ③ 熱拡散率は加熱中一定とみなす。

3次元試料をメッシュ分割し、熱伝導微分方程式の時間微分および空間微分を近似的に差分方程式で表し、時刻kにおける座標をm,n,pについて解く。

$$T_{m,n,p}^{k+1} = a\Delta\theta \left( \frac{T_{m+1,n,p}^k + T_{m-1,n,p}^k}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{m,n+1,p}^k + T_{m,n-1,p}^k}{(\Delta y)^2} + \frac{T_{m,n,p+1}^k + T_{m,n,p-1}^k}{(\Delta z)^2} \right) + \left[ 1 - \left( \frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2} \right) 2\alpha\Delta\theta \right] T_{m,n,p}^k$$

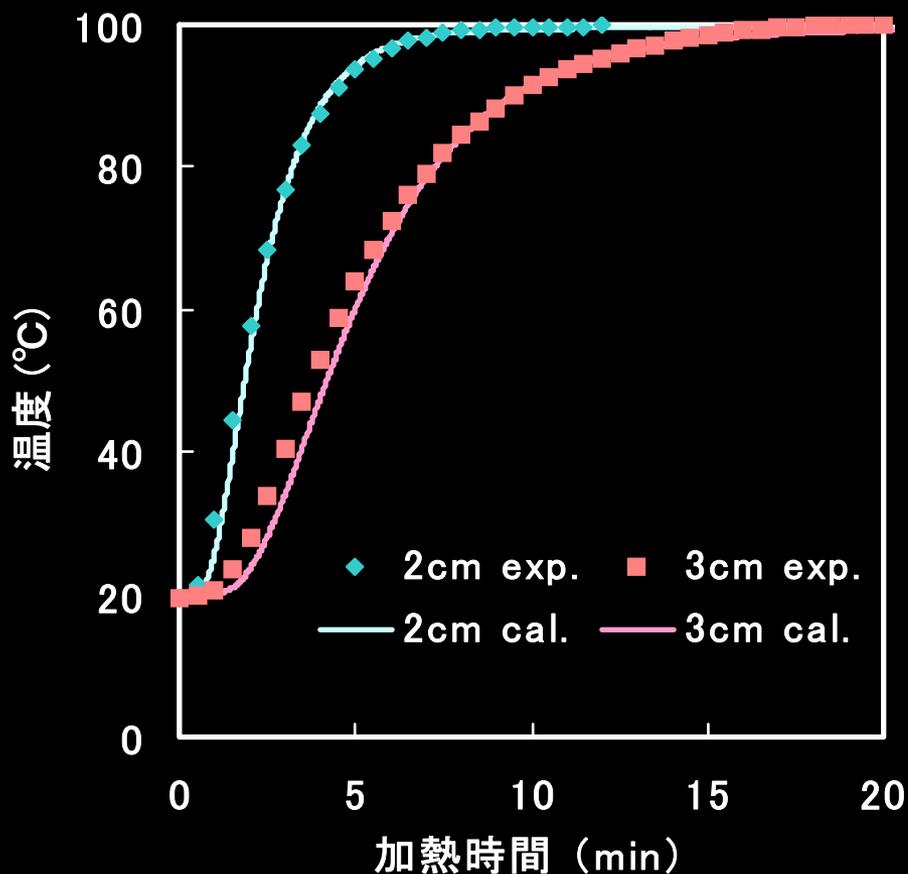
$$(\Delta x)^2 / (a\Delta\theta) \geq 6$$

T: 温度(K),  $\theta$ : 時間 (min),  $\alpha$ : 熱拡散率 (cm<sup>2</sup>/min), m,n,p: x,y,z 座標,  
x,y, z: 中心からの距離 (cm)

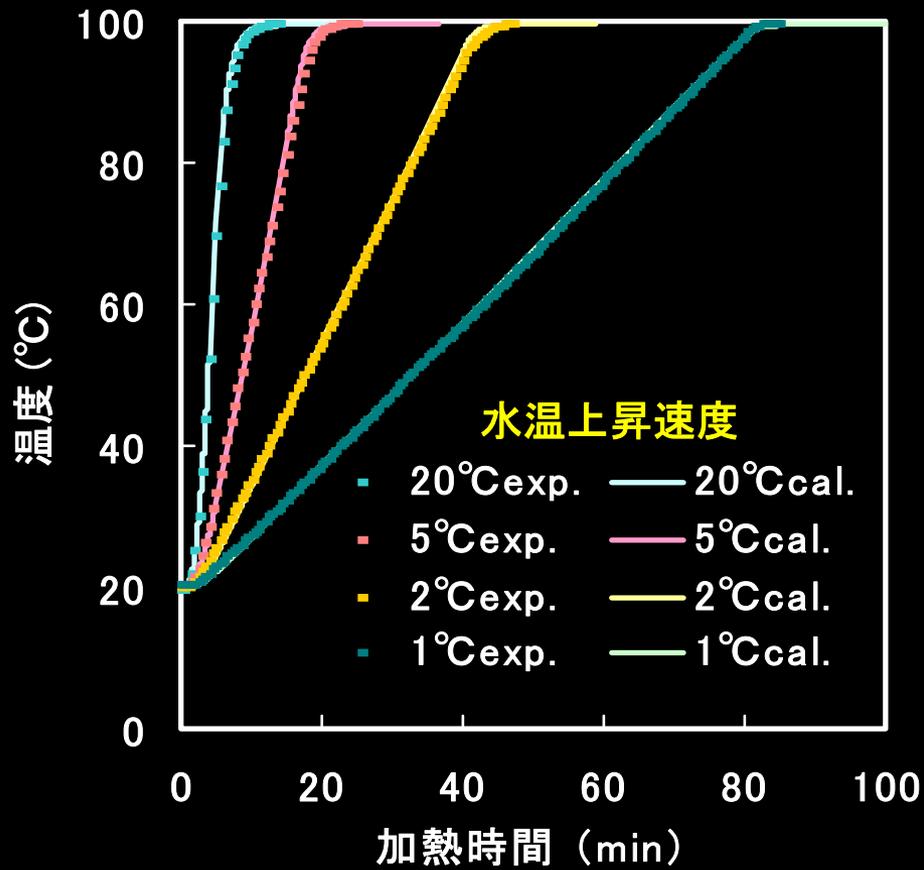
時間増分を1秒, 空間増分を1 mm, 熱拡散率を 0.09cm<sup>2</sup>/s(文献値) とした。

# 水温上昇速度を変えたときのジャガイモ中心温度の予測値と実測値 (2cm角試料)

## 99.5°C加熱



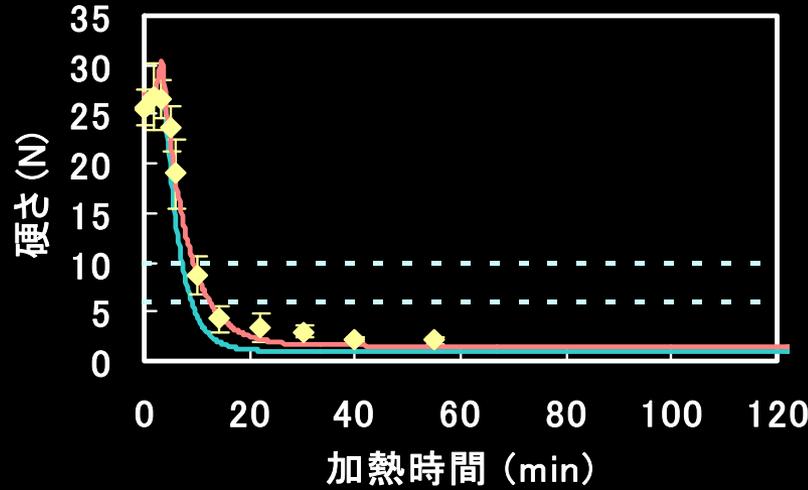
## 水から加熱 (2cm角試料)



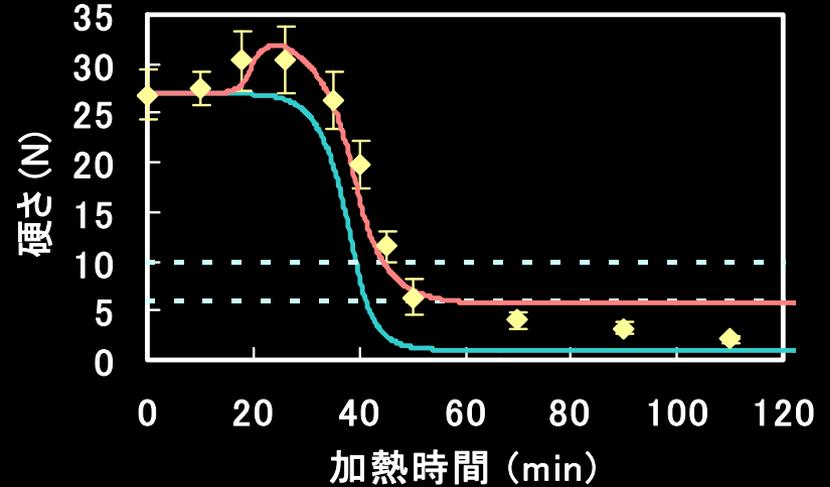
\* 20°Cは20°C/minの水温上昇速度を意味する。

# 各水溫上昇速度における硬さの予測値と実験値 《ジャガイモ小片試料 1×1×0.5cm》

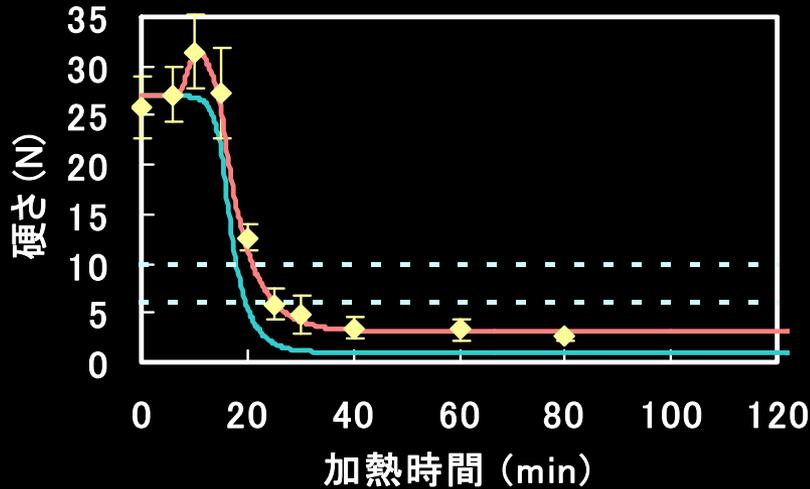
(a) 20°C/min



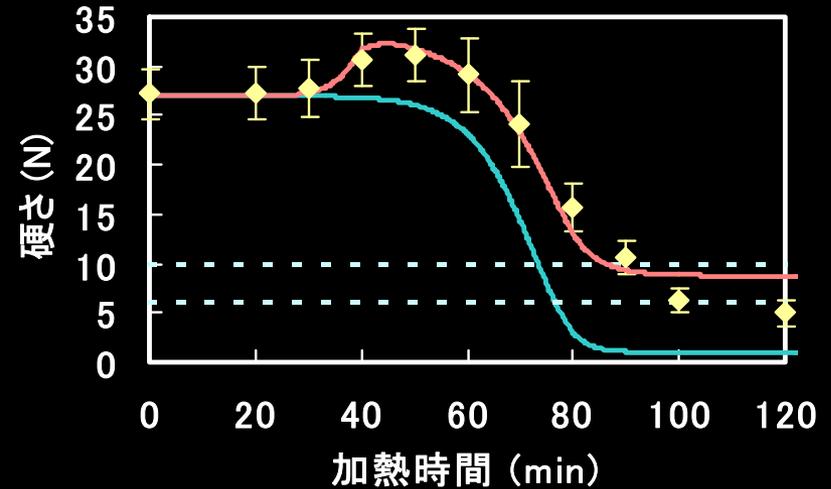
(c) 2°C/min



(b) 5°C/min



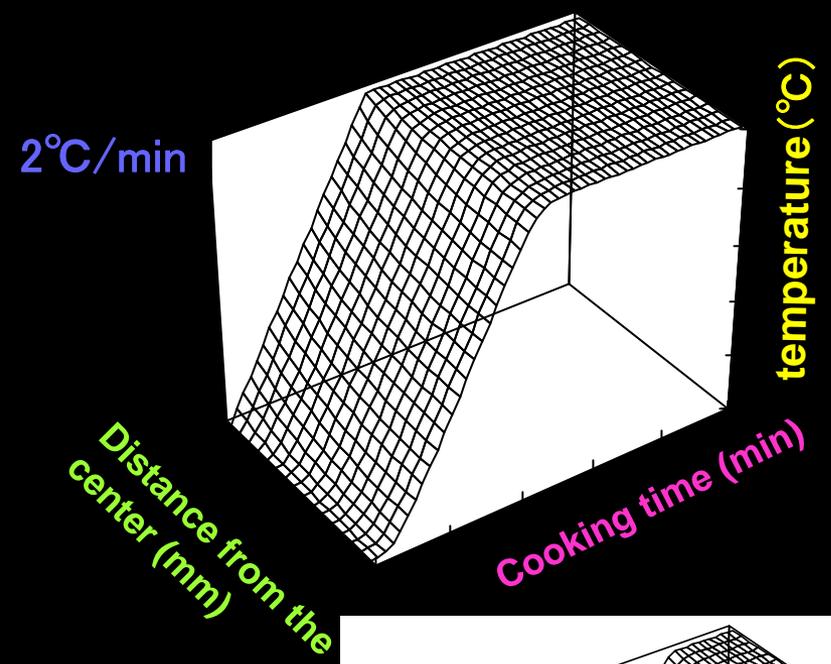
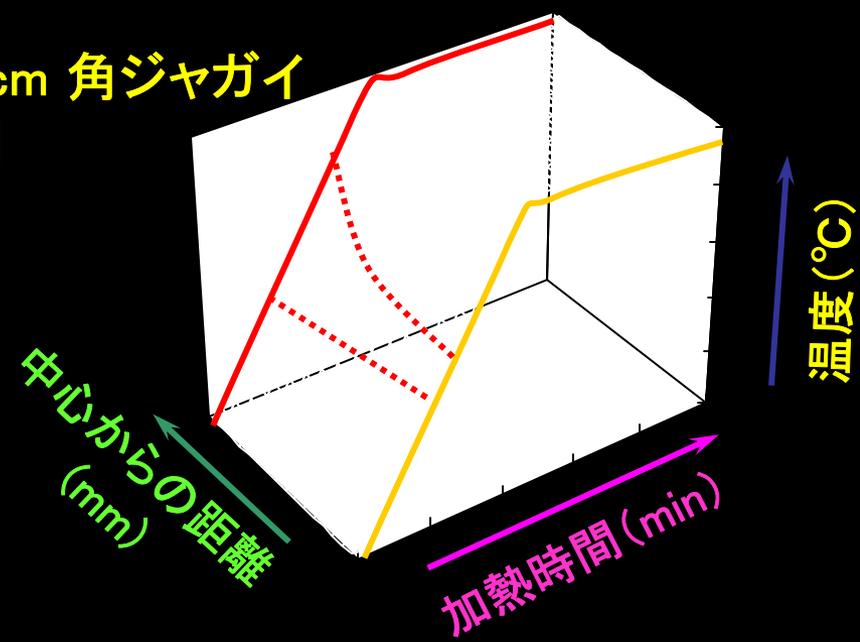
(d) 1°C/min



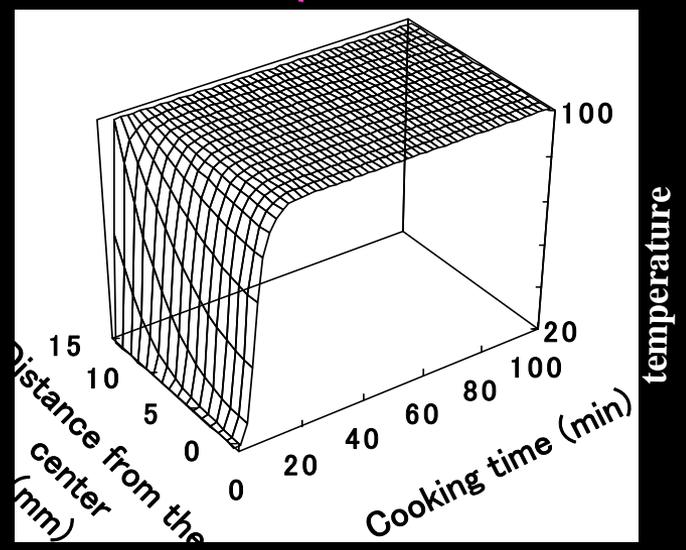
硬化・軟化プログラム予測値(—), 軟化解析予測値(—), 実験値(◆),

# 異なる水温上昇速度で加熱した場合の試料内温度分布

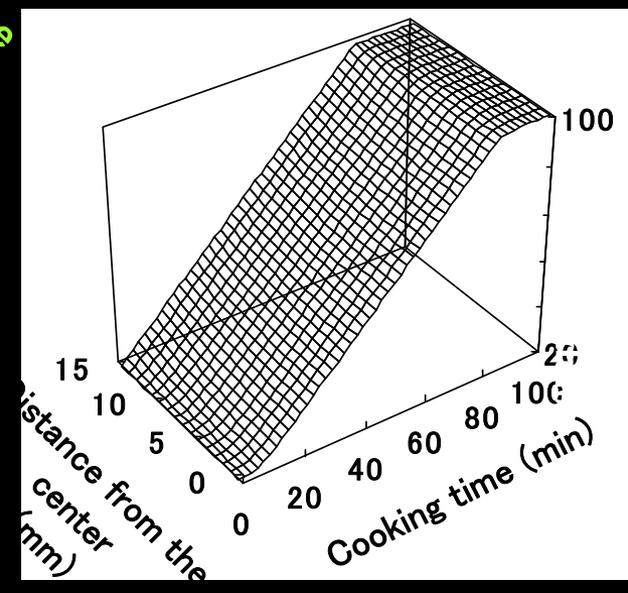
[3cm 角ジャガイモ]



20°C/min



1°C/min



# 異なる水温上昇速度で加熱した場合の硬さの分布

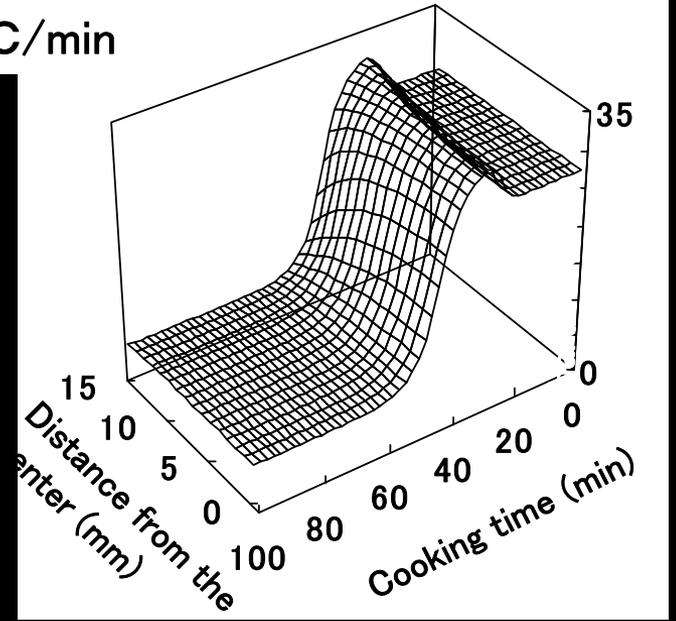
[3cm 角  
ジャガイモ]

硬さ(N)

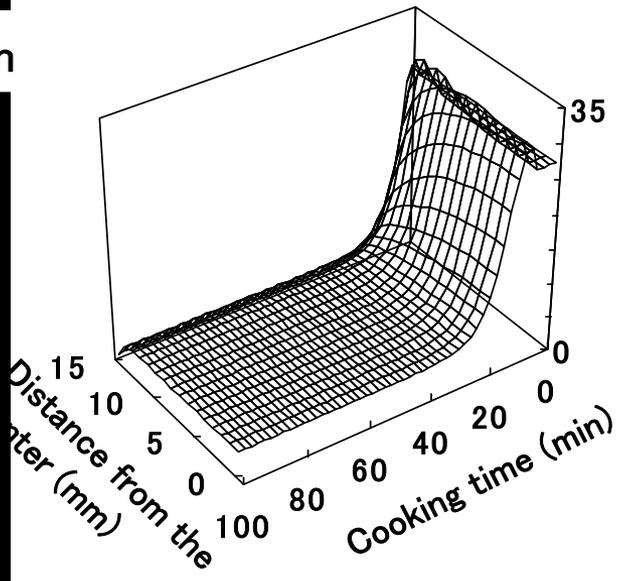
中心からの距離  
(mm)

加熱時間 (min)

2°C/min

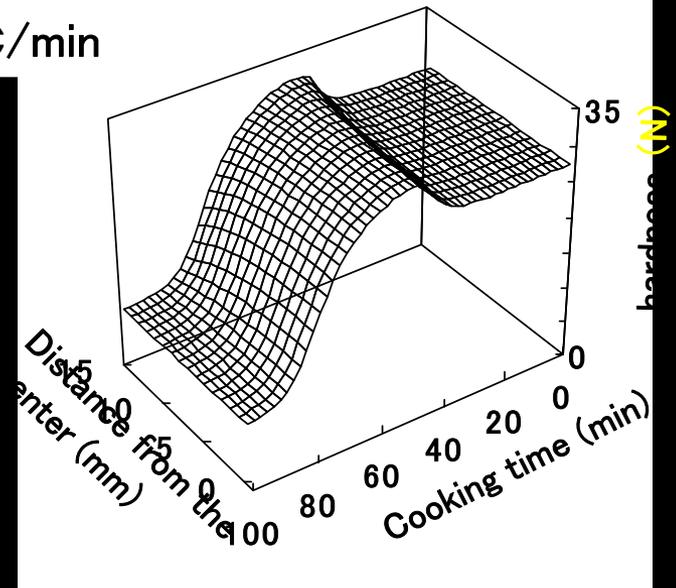


20°C/min



(N)

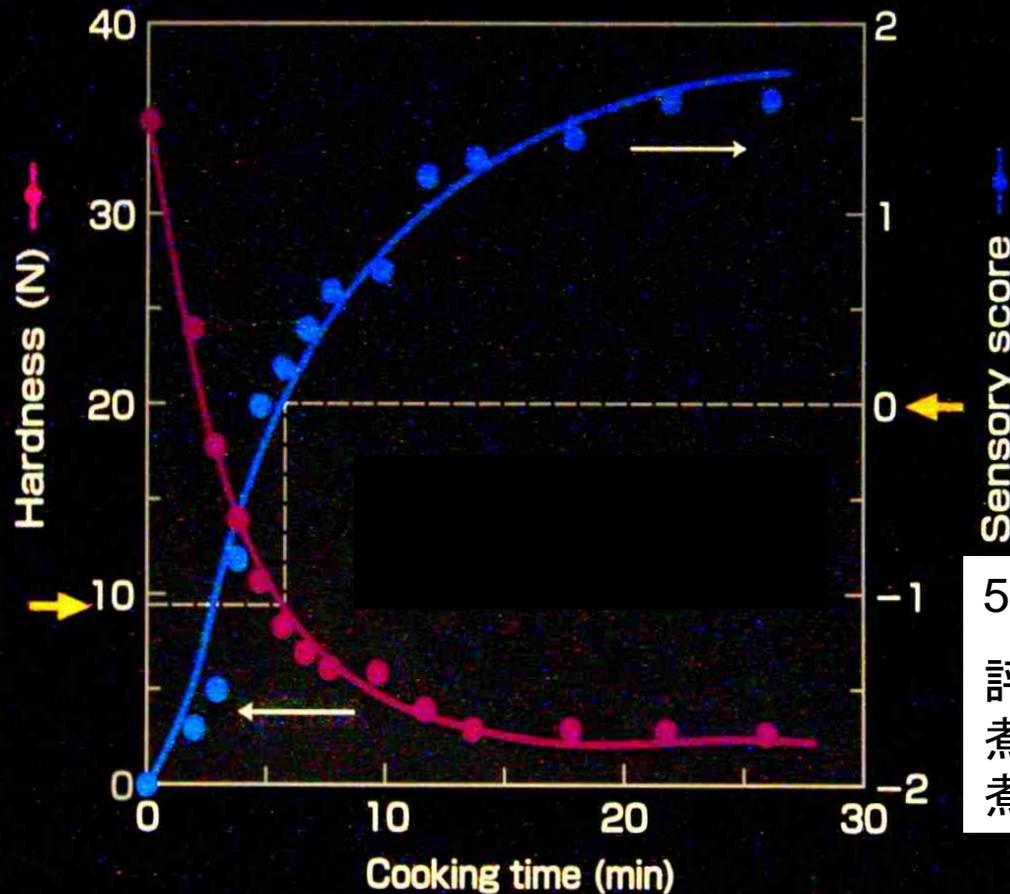
1°C/min



(N)

# ジャガイモの煮熟に伴う硬さの変化と官能評価

1cm角試料



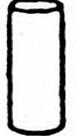
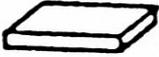
5段階評点法

評点: -2 煮熟不足, -1 やや煮熟不足, 0 適度, +1 やや煮熟しすぎ, +2 煮熟しすぎ

最適加熱時間は最適な可食状態になるまでの時間とする。

ジャガイモを試料とし各種形状モデルについて加熱中の硬さの変化を予測する。一定体積のときの形、大きさを変えたモデルを考える。

Table 1. Sizes and shapes of samples with a volume of 20 cm<sup>3</sup>

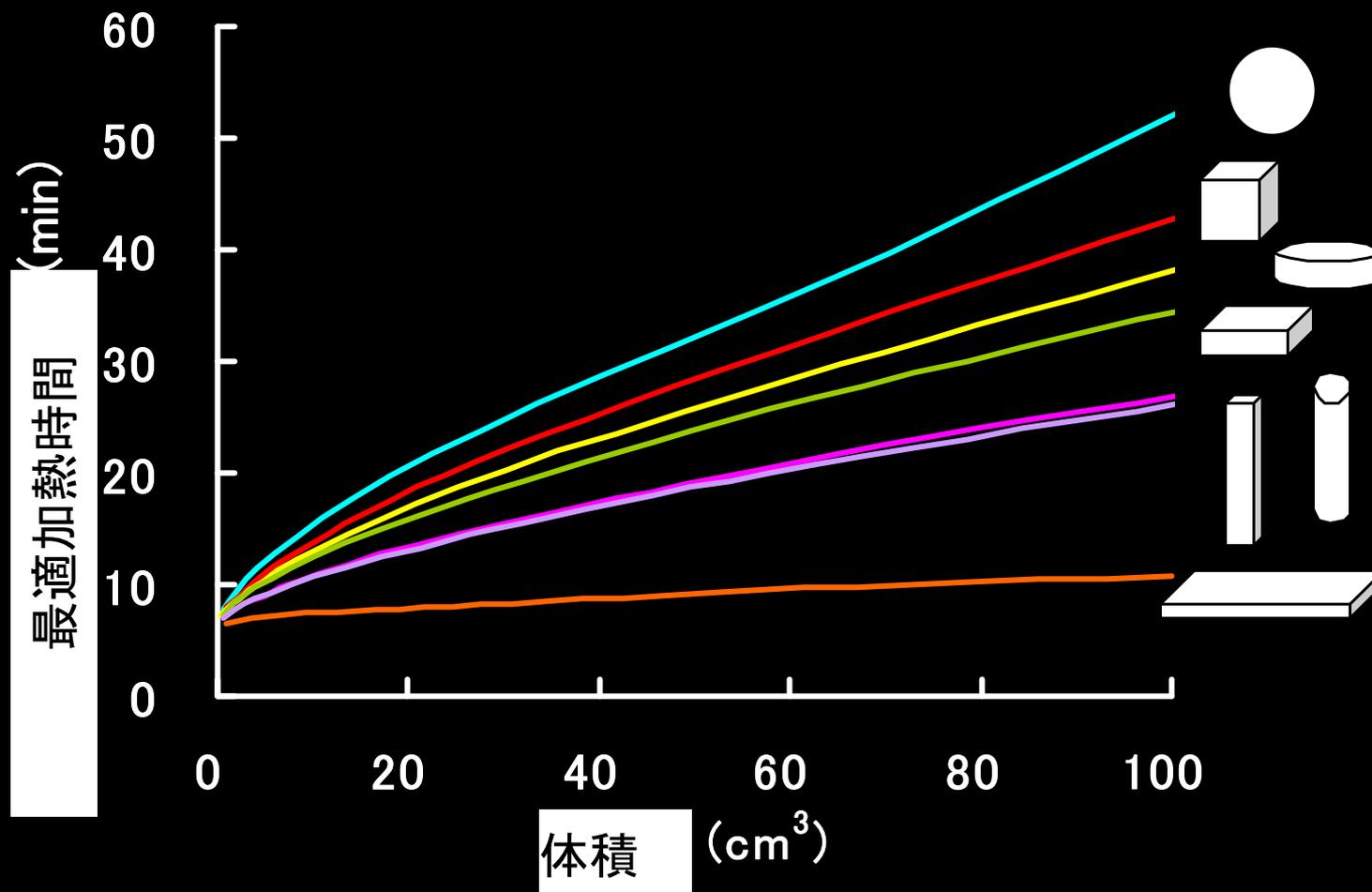
	Shape	Side ratio	Side length (cm)
	Sphere		3.37 (d)
	Cube	1 : 1 : 1	2.71 × 2.71 × 2.71
	Rectangular block (1)	2 : 2 : 1	3.42 × 3.42 × 1.71
	Rectangular block (2)	1 : 1 : 4	1.71 × 1.71 × 6.84
	Cylinder (1)	2 (d) : 1 (h)	3.71 × 1.85
	Cylinder (2)	1 (d) : 4 (h)	1.85 × 7.41
	Slab	10 : 10 : 1	5.85 × 5.85 × 0.59

d : Diameter

h : Height



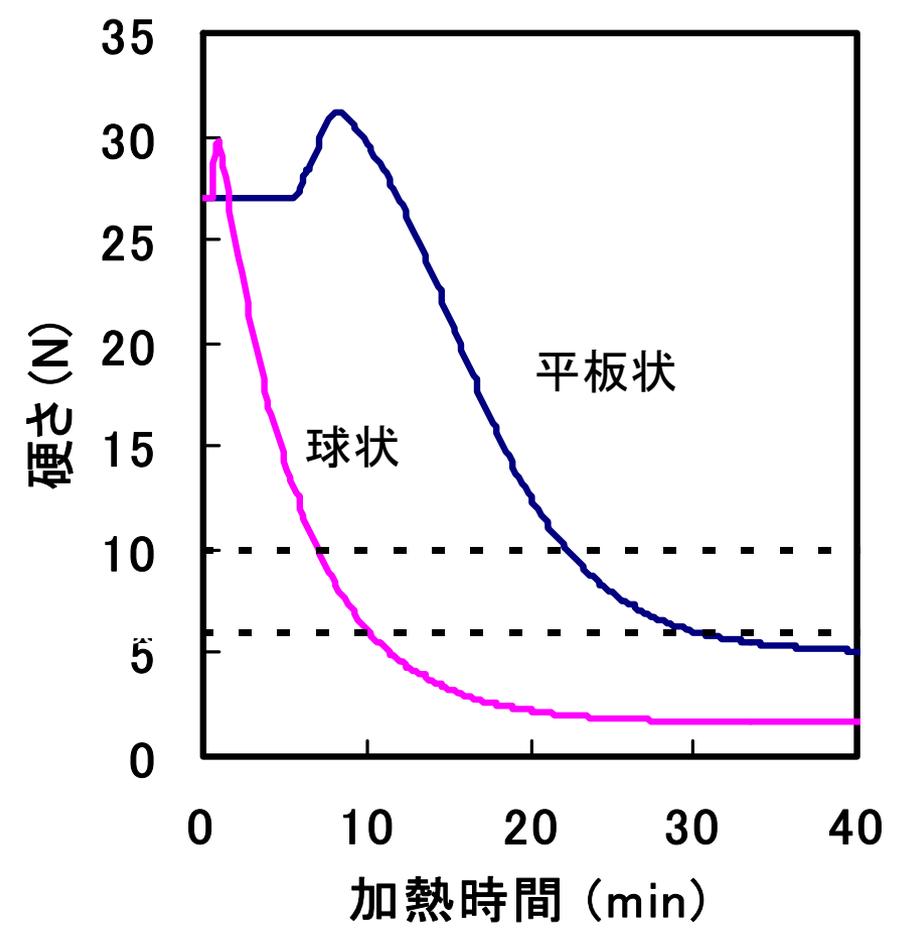
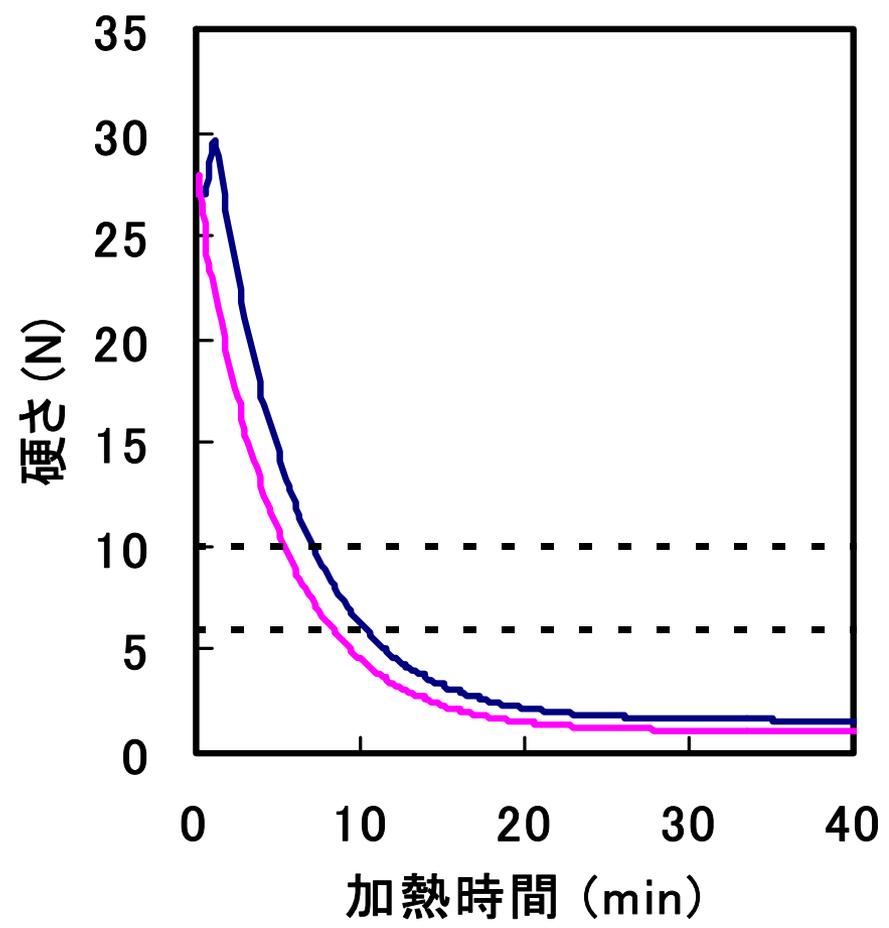
# ジャガイモの各種形状モデルの最適加熱時間の の体積依存性 -99.5 °C で加熱した場合-



# ジャガイモの球状及び平板状試料の硬さの体積による違い -99.5°C で加熱した場合-

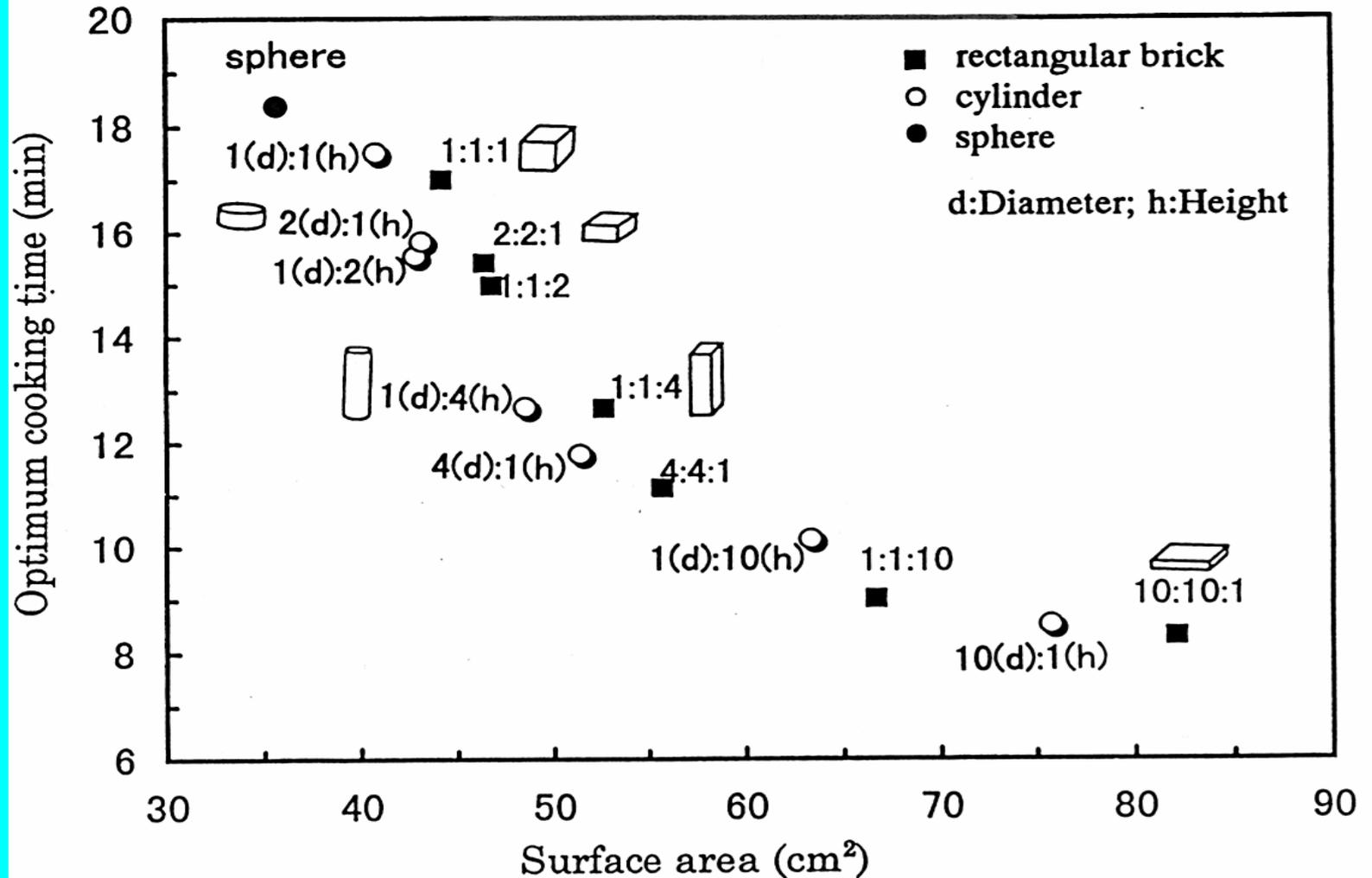
1 cm<sup>3</sup>

30 cm<sup>3</sup>



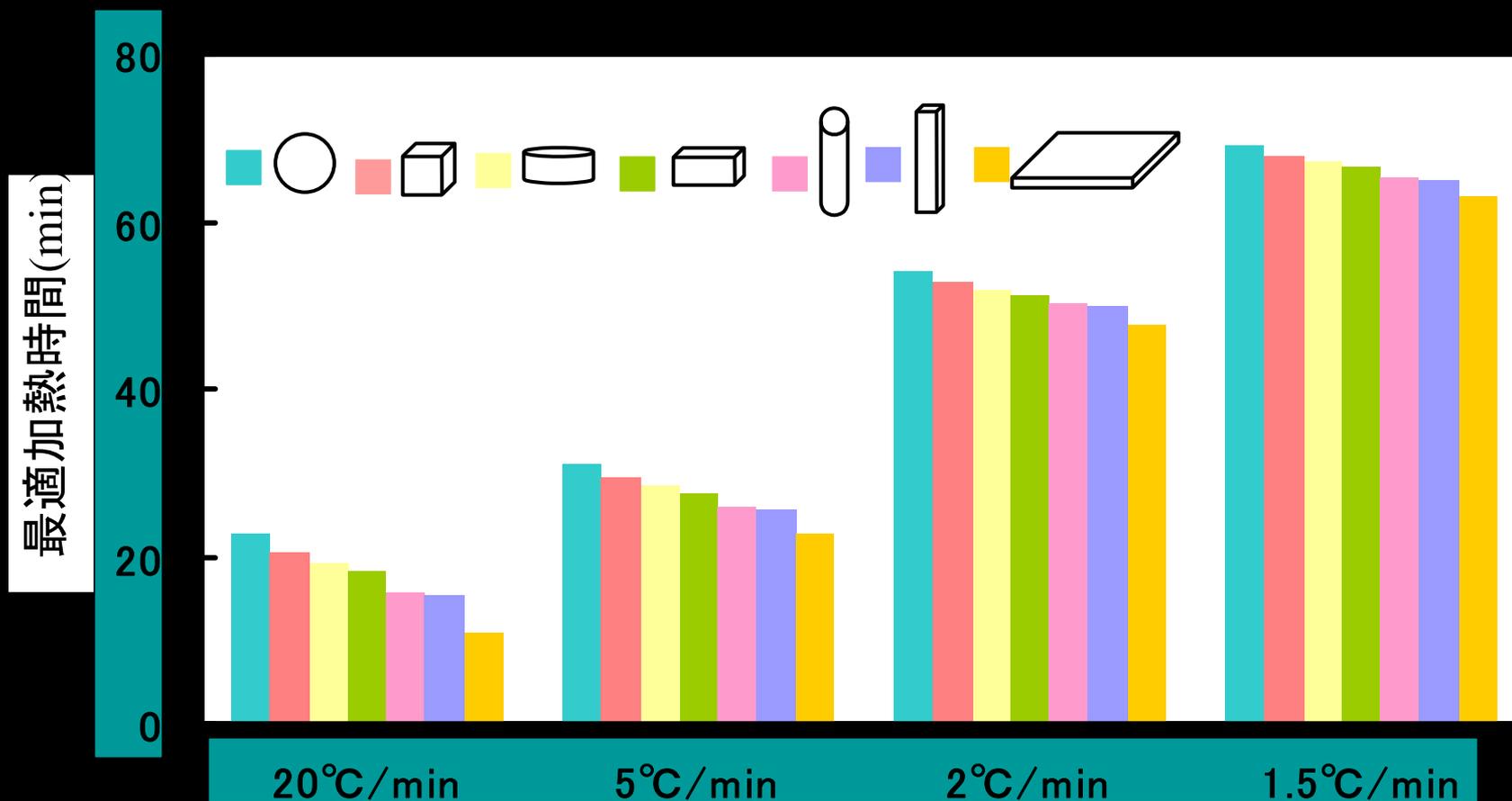
# 体積一定(20cm<sup>3</sup>)のジャガイモの各種形状モデルの最適加熱時間と表面積の関係

- 99.5 °C で加熱した場合 -





# 異なる水温上昇速度で加熱した場合の各種形状ジャガイモ の最適加熱時間 <体積一定(20cm<sup>3</sup>)>



水温上昇速度が小さいほど硬化の程度が大きくなり、種々の形状モデル間の最適加熱時間の差が小さくなる。

# ペクチンモデルと水温上昇速度の関係

仮定: 硬さの重み係数をかけた3つのペクチンモデルの和で硬さが決定する。

$P$ : 未変化ペクチン       $P_h$ : 硬化ペクチン       $P_s$ : 軟化ペクチン

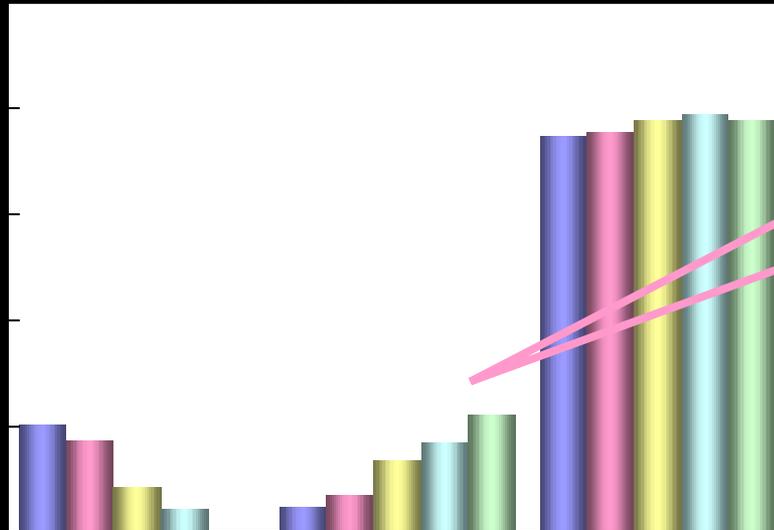
$$Y = a(P/P_0) + b(P_h/P_0) + c(P_s/P_0)$$

$$P/P_0 + P_h/P_0 + P_s/P_0 = 1$$

硬さが最適なときのペクチンモデル濃度

(2cm 角試料)

ペクチン濃度 (kg·kg)



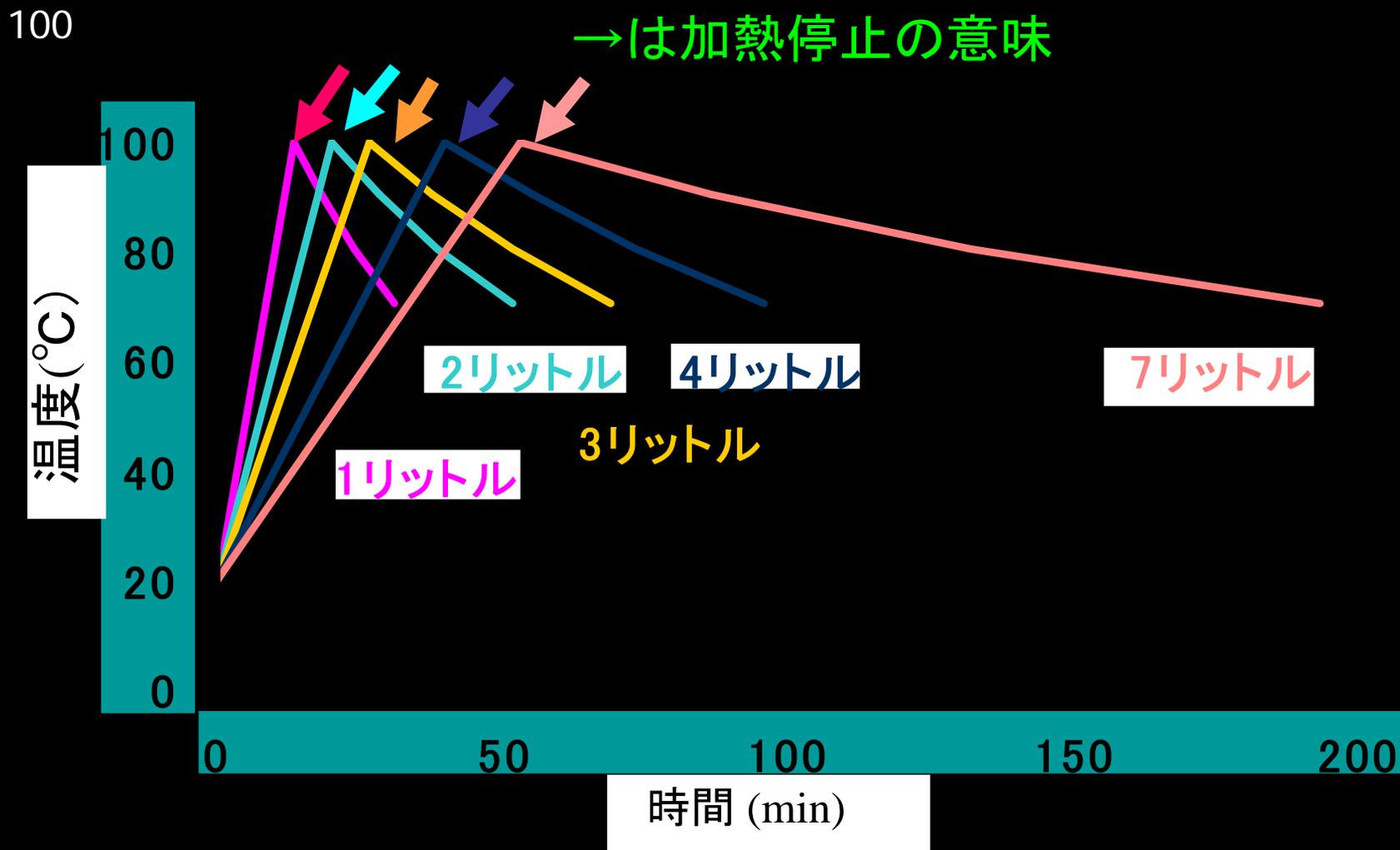
50-80°Cを通過する時間  
と硬化ペクチン濃度の間  
に高い相関

硬化がよく起こるのは  
試料サイズ…大  
表面積…小  
水温上昇速度…小

■ 20°C/min   ■ 5°C/min   ■ 2°C/min   ■ 1.5°C/min   ■ 1°C/min

# 加熱停止後の水温変化

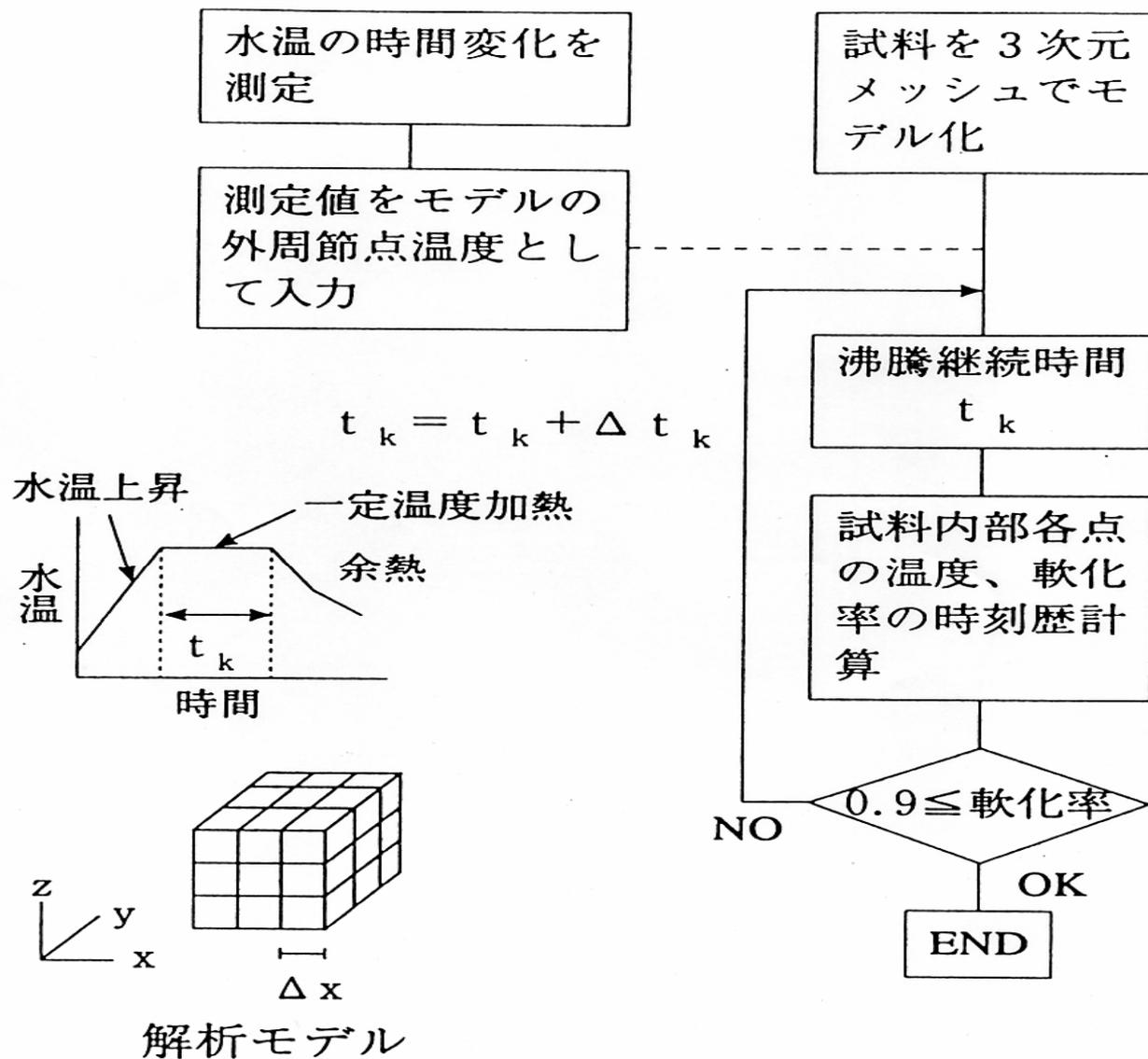
→は加熱停止の意味



※加熱停止後、ふたをしたまま放置

水量が多いほど余熱が大きい。

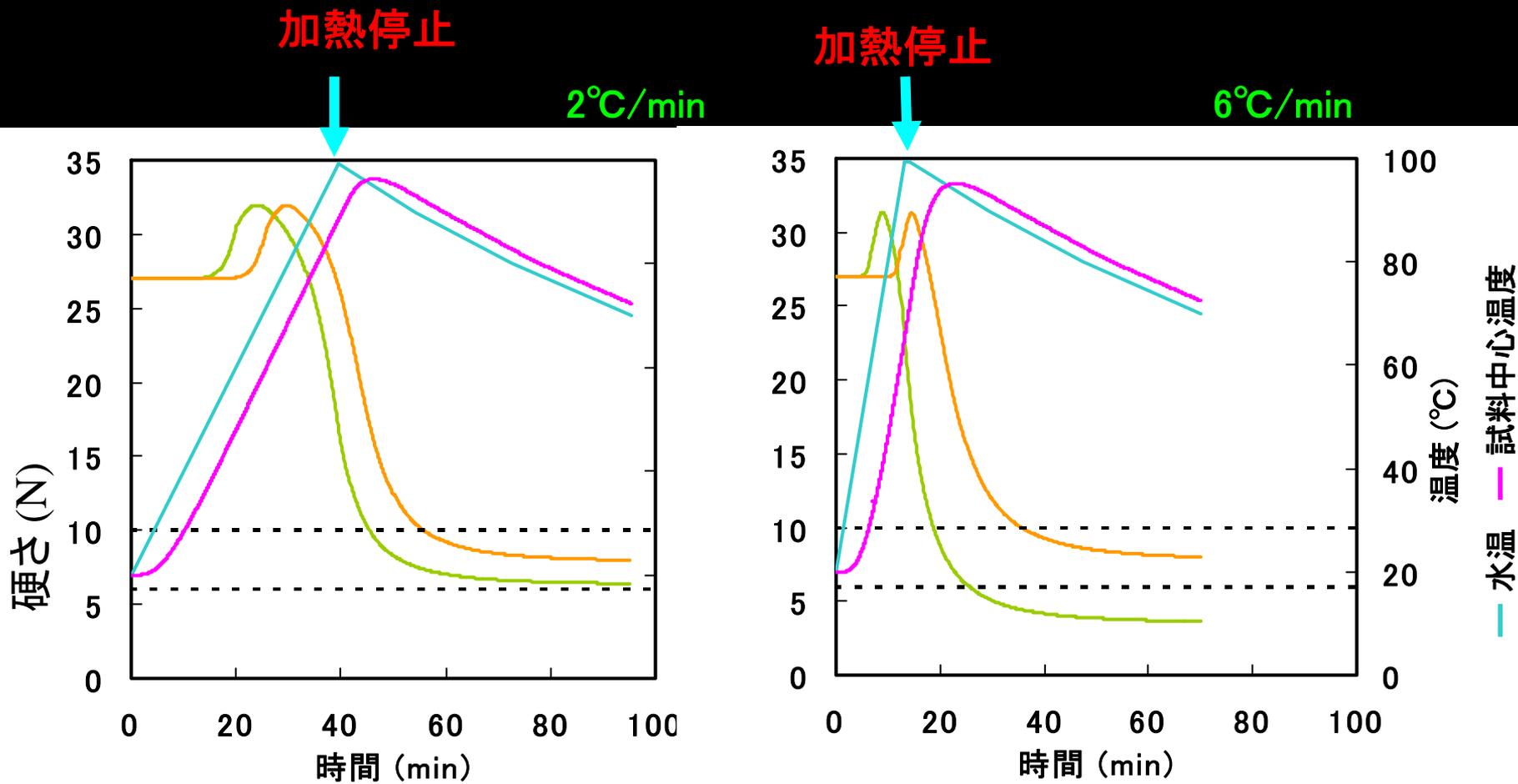
# 余熱効果のコンピューターシミュレーション



計算の流れ

# 余熱を利用した加熱の調理過程シミュレーション

《4 リットル・3cm 角ジャガイモ》



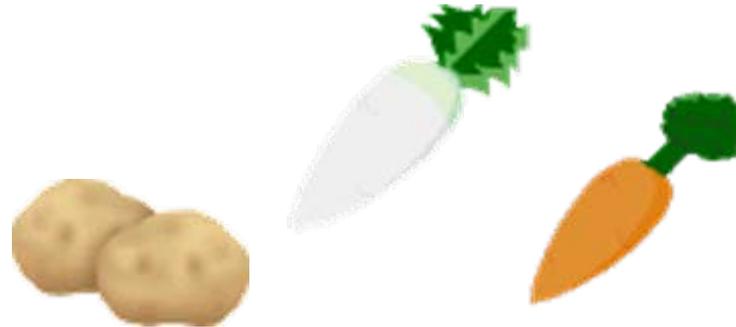
— 表面の硬さ — 中心の硬さ — 水温 — 試料中心温度

図中の点線は適度な硬さの範囲

加熱停止時はいずれも中心部が生より硬いが、余熱利用で適度な硬さになる。

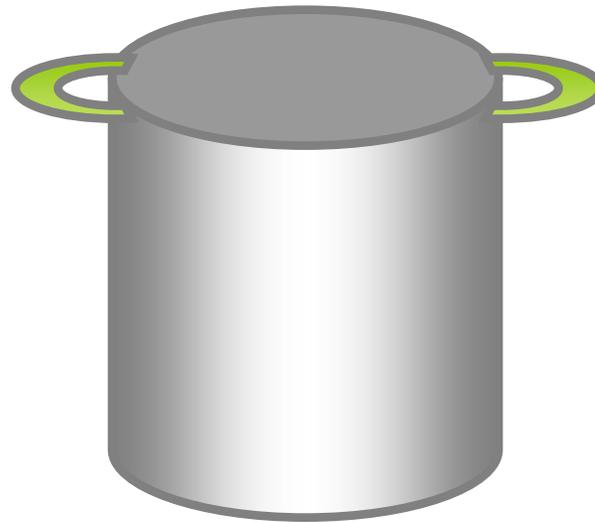
# 複数の野菜の組み合わせによる加熱

時間は？



大きさは？

形は？



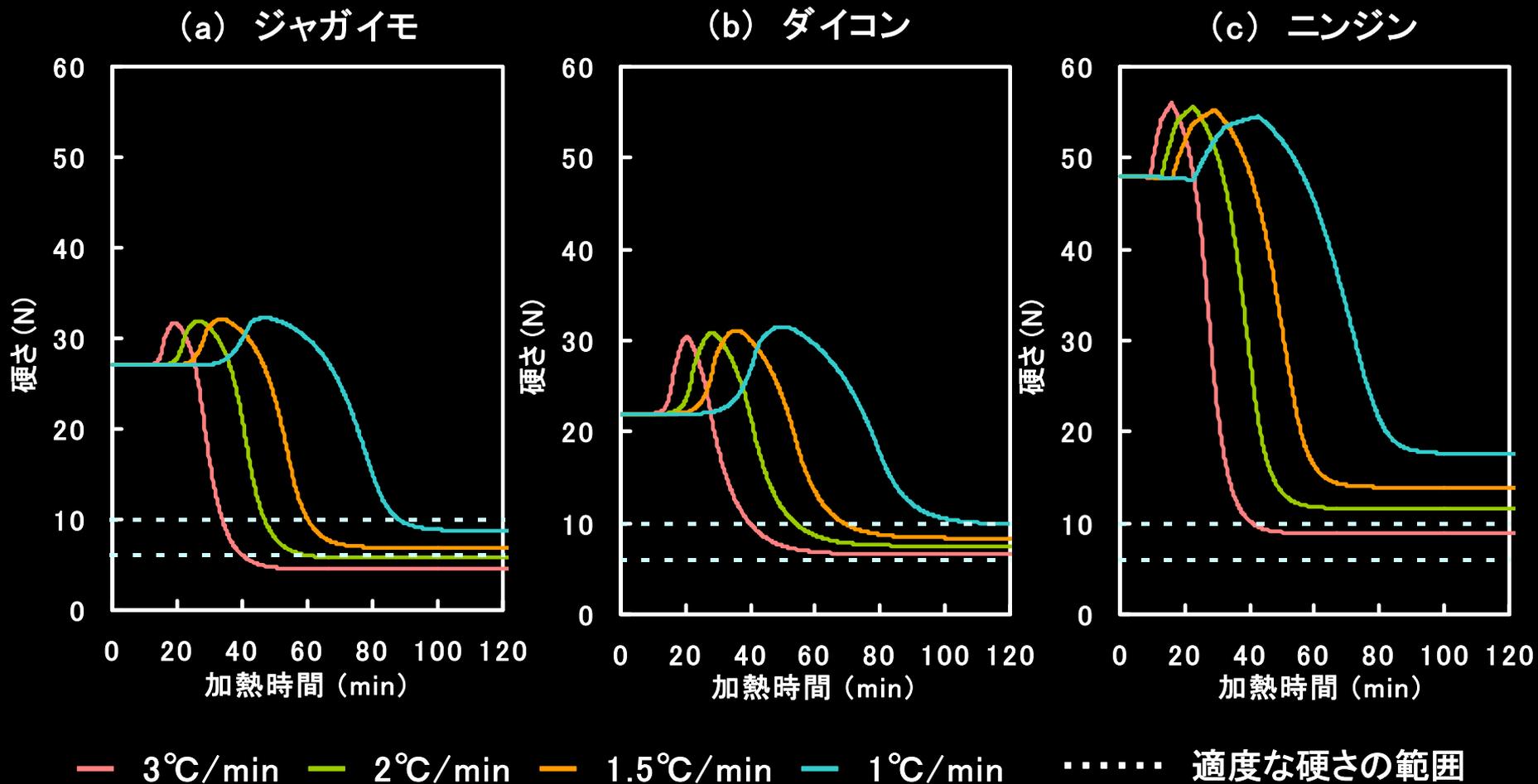
硬さの変化の特徴  
は？

硬化のしやすさは？

軟化のしやすさは？

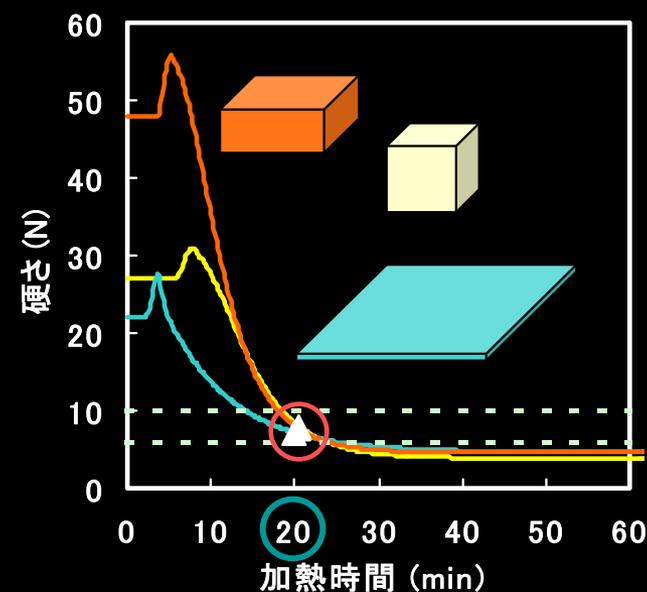
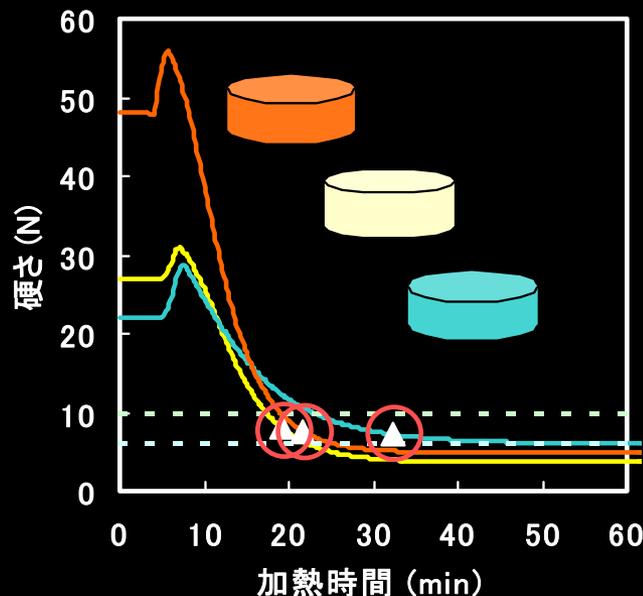
火力は？

# ジャガイモ, ダイコン, ニンジンの 硬さの経時変化に与える水温上昇速度の影響 《 2cm角試料 》

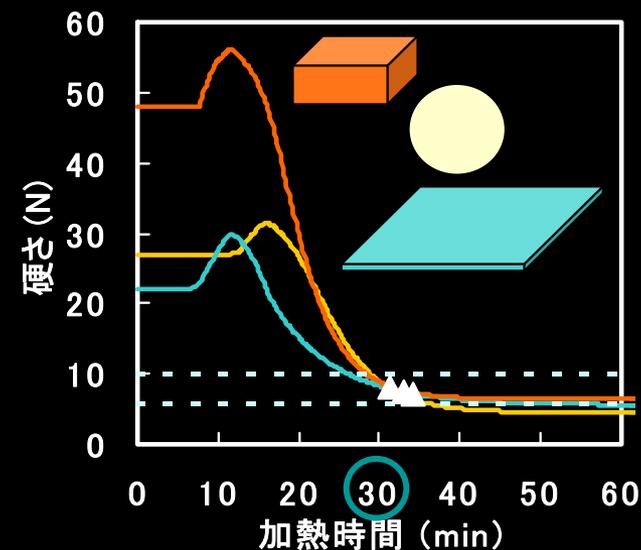
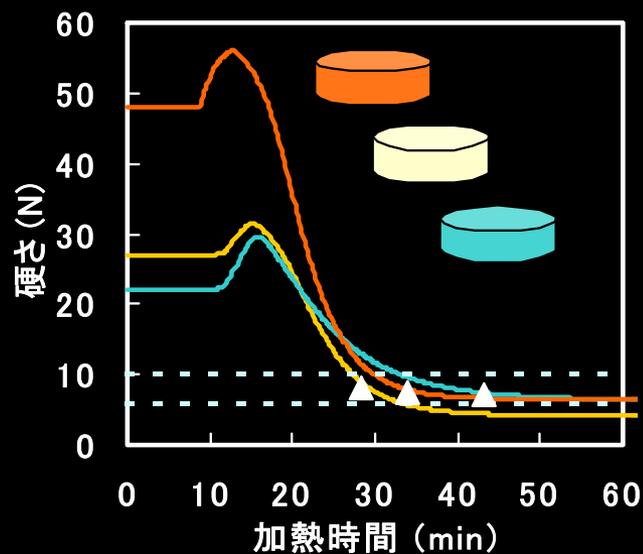


# 体積一定 (20cm<sup>3</sup>) のときの三種の野菜の組み合わせ

20°C/min



5°C/min



— ジャガイモ — ダイコン — ニンジン ▲ 最適加熱時間 …… 適度な硬さの範囲

## まとめ

1. 軟化と硬化を統一的に扱った硬化・軟化解析により広い範囲の加熱条件における複雑な硬さの変化が予測できる。
2. 官能評価による最適な硬さと硬さの予測式を組み合わせると最適加熱時間が予測できる。
3. 水温が刻々と変わる加熱の場合は3次元の熱伝導解析に差分法を適用すると試料温度の予測ができる。
4. 試料が大きくなるほど、また水温上昇速度が小さくなるほど硬化の影響が大きくなり、煮崩れしにくく、均一な仕上がりとなる。
5. 加熱停止後の余熱を利用することで十分に軟化が起こり、省エネルギー的な効果大きい。