

加熱調理中の葉茎菜類中への食塩拡散過程のシミュレーション

佐藤 瑤子

お茶の水女子大学

概要

煮物や汁物の調理やその後の保管中には、汁から食材へ食塩が拡散すること、水分が蒸発することなどによって汁と食材の食塩濃度は刻々と変化する。そのため、このような調理品の食塩濃度の変化を把握した上で、調味条件を設定することが重要である。ハクサイは醤油を含む煮汁中で加熱すると切断面の色が濃くなることが観察でき、醤油の色素成分は主に切断面から拡散していると考えられるが、ハクサイの表面と切断面の拡散の差異に関する報告はない。本研究はハクサイの調理過程における食塩拡散過程のシミュレーションを目的に、計算に必要な拡散係数(D)、表面及び切断面の物質移動係数(h_u , h_c)を測定した。

最初にハクサイの白色芯部を 5~80°C の 0.2 M NaCl 水溶液中に浸漬し、試料を外側 5 mm とその内側に分けて食塩濃度を測定した。食塩の拡散過程は三次元拡散方程式で解析し、実測値にフィッティングするように、 D , h_u および h_c を算出した。次にハクサイを沸騰した 0.17 M (1%相当) NaCl 水溶液で 10 分間加熱した後、65°C で 2 時間保温して、食塩水とハクサイの食塩濃度変化を測定した。さらに得られた、 D , h_u および h_c を用いてハクサイおよび食塩水の食塩濃度変化をシミュレーションし、実測値を比較した。全ての計算には有限要素法ベースのソフトウェア COMSOL Multiphysics を用いた。

最初に表面と切断面それぞれの物質移動係数を用いた場合と、用いない場合で実験値にフィッティングするように拡散係数を求めて、予測値と実測値を比較した。その結果、物質移動係数を用いない場合には、ハクサイの内側の食塩濃度が計算値よりも低く、表面と切断面それぞれに物質移動係数を設定する必要性を確認した。得られた h_u は h_c の約 10-11 倍と非常に小さく、食塩は主に切断面からハクサイ中へ拡散することが明らかになった。 D 及び h_c の温度依存性はアレニウスの式で表すことができた。一方、 h_u は温度による一定の傾向は認められなかった。最後に得られた、 D , h_u および h_c を用いて加熱中及び保温中の汁およびハクサイの食塩濃度変化をシミュレーションしたところ、予測値と実測値で概ね一致し、温度変化を伴う調理時のハクサイ中の食塩拡散過程のシミュレーションが可能であることを確認した。

1. 研究目的

食塩は主要な調味料であり、調理過程における食材の食塩濃度の変化を把握することは調理品を目的とする食塩濃度に仕上げるための調味条件を設定する上で重要である。調味条件探索のためには、調味過程のシミュレーションが有用であり、加熱調理中の根菜類¹⁻⁴⁾や魚類⁴⁾、肉類⁵⁾等の食塩拡散過程のシミュレーションに関して報告されている。一方で葉茎菜類は日常頻繁に喫食されるに

も関わらず、その調味に関する研究は僅少である。著者らはハクサイを食塩水中で加熱した際の食塩濃度の変化を測定し、食塩水の食塩濃度に及ぼすハクサイからの水分の移動の影響は小さく、ハクサイ内部への食塩の拡散によって食塩水中の食塩量が減少することで NaCl 水溶液が薄まることを報告している⁶⁾。そのため葉茎菜類中への食塩拡散過程をシミュレーションし、葉茎菜類と汁の食塩濃度変化を同時に予測することは、調理品の食塩濃度を

制御するうえで重要である。著者らはこれまでにダイコンを食塩水中で加熱する際の食材と汁の食塩濃度の変化を同時にシミュレーションする手法を構築している²⁾。しかし、葉茎菜類についてこのような観点からの検討は行われていない。

食塩拡散過程の解析のためには、食材中の食塩の拡散係数を測定する必要がある。根菜類の食塩拡散過程の解析を行う際には、試料表面の食塩濃度は溶液濃度と同じとみなすことで解析が可能である¹⁾。一方ハクサイの白色部を醤油等の色素成分を含む汁中で加熱した場合、切断面側から色が濃くなる、すなわち醤油の色素成分は切断面から拡散している様子が経験的に観察される。そのため、食塩についても同様に切断面から拡散することが予想されるものの、視覚的に検証することは難しく、食材内部への食塩の拡散は切断面と表面において同等に起こるのかについて検討した報告はみられない。よって食塩はハクサイ等の葉茎菜類中へ表面全体から拡散するのか、切断面から拡散するのかという拡散経路の検証が必要である。

本研究では、葉茎菜類の中でも汁物と煮物の両者に用いられるハクサイを試料とし、内部への食塩拡散過程のシミュレーション手法を構築し、調味過程を視覚的・数量的に把握することを目的にした。

2. 研究方法

2.1 ハクサイ内部への食塩拡散過程の解析

2.1.1 試料

ハクサイを使用し、白い芯の部分を4 cm x 4 cmに成形した。ハクサイの細胞膜機能を低下させるために沸騰 RO 水中で60秒間加熱したものを実験に用いた。

2.1.2 浸漬方法

5~80°Cの0.20 M NaCl水溶液に試料を浸漬した。浸漬時間は5°Cと20°Cでは1800秒~86400秒間、50°Cでは300~28800秒間、80°Cでは300~21600秒間とした。

2.1.3 食塩濃度の測定

試料は浸漬後にメスを用いて外側5 mmとその内側に切り分けて、それぞれの食塩濃度を測定した。切り分けた試料にRO水を加え、12000 rpmで300秒間ホモジナイズした(HF93, SMT)。その後、ブフナー漏斗で吸引濾過し、得られた濾液を定容して試料液とした。試料液に0.1 M 硝酸および塩化銀沈殿凝集防止剤を加え、自動滴

定装置(COM-300A, 平沼産業)による電位差滴定により食塩濃度を測定した。

2.1.4 拡散係数および物質移動係数の算出

本研究ではマルチフィジックス解析が可能な有限要素法ベースのシミュレーションソフトウェア COMSOL Multiphysics® (ver.6.2)を用いた。ハクサイ内部の食塩拡散過程を三次元拡散方程式(1)により解析した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1)$$

ここで、 C はNaCl濃度(kg kg⁻¹)、 t は時間(s)、 D は拡散係数(m² s⁻¹)である。初期条件は式(2)とした。

$$C(x, y, z, 0) = C_0 \quad x, y, z \in \Omega \quad (2)$$

境界条件は以下の2通り検討した。すなわち、(I)表面と切断面はいずれも水溶液濃度と同じとみなす解析と、(II)表面および切断面のそれぞれの物質移動係数を考慮する解析を行った。(II)の境界条件は以下の通りである。

$$D \nabla C = h_u (C_W - C) \quad (4)$$

$$D \nabla C = h_c (C_W - C) \quad (5)$$

ここで、 h_u は表面の物質移動係数(m s⁻¹)、 h_c は切断面の物質移動係数(m s⁻¹)、 C_W はNaCl水溶液の濃度(kg kg⁻¹)である。

ジオメトリはハクサイを4 cm x 4 cm x 0.7 cmの直方体とみなして作成した。厚さはノギスを用いて実測した平均値とした。加熱に伴う形状変化は無視できるものと仮定した。また、計算負荷軽減のため、ハクサイの上下左右を対称とみなして解析を行なった。三次元試料中の食塩の D および h_u 、 h_c を、食塩濃度の予測値と実測値との差が最小になるように求めた(非線形最小二乗法)。

2.2 温度変化を伴う調理における食塩拡散過程のシミュレーション

2.2.1 調理方法

ハクサイ(3 cm x 3 cm)を沸騰した0.17 M NaCl水溶液(1%相当)で10分間加熱した後、65°Cで2時間保温した。

2.2.2 測定方法

ハクサイおよびNaCl水溶液の食塩濃度変化は前述した2.1.3と同じ方法で測定した。ただし、ハクサイは切り分

けずに全体濃度を測定した。また加熱中および保温中の水温は K 型熱電対(安立計器)を用いて測定した。調理前後の全体の重量を測定し、その差を蒸発量とみなした。

2. 2. 3 食塩濃度変化のシミュレーション

前報²⁾に準じ、水温変化および蒸発量の実測値を用いて、NaCl 水溶液およびハクサイ中の食塩濃度の変化をシミュレーションした。

3. 研究結果

3. 1 ハクサイ内部への食塩拡散過程の解析

3. 1. 1 ハクサイ中の食塩濃度変化

最初に、ハクサイを 5~80°C の NaCl 水溶液中に浸漬した際の食塩濃度変化を測定した。50°C 浸漬時の外側と内側それぞれの食塩濃度変化と、外側と内側の食塩濃度と重量比から算出した、ハクサイ全体の平均濃度の変化を Fig. 1 に示した。なお、Fig. 1 の (a) と (b)、(c) と (d) の実測値はそれぞれ同じ値であり、後述するように予測値が異なる。ハクサイ中の食塩濃度は外側に比べて内側が低かった。これは、いずれの温度においても同様であり、温度が高いほど濃度上昇は速かった。

3. 1. 2 ハクサイ内部への食塩拡散過程の解析

Fig. 1 の測定結果にフィッティングするように、拡散係数を求めた。最初に著者の前報¹⁾で行った解析方法と同様に、ハクサイ表面濃度が水溶液濃度と同じとみなし、全体平均濃度にフィッティングするように拡散係数を求めた。さらに、得られた各温度の拡散係数を用いて外側と内側の濃度変化を算出した (Fig. 1c)。その結果、全体平均濃度の予測値と実測値はよくフィッティングしているものの、Fig. 1 (a) に示したように、外側の予測値は実測値よりも低く、内側の予測値は実測値よりも高かった。表面と切断面では食塩の通過の程度が異なることが理由と考えられたため、次に表面からは全く食塩が流入せず、切断面からのみ流入すると仮定して解析したところ、内側の予測値が低すぎた。そこで切断面と表面それぞれに物質移動係数を設定して解析を行った。すなわち、外側と内側の実測値それぞれに計算値がフィッティングするように、 D 、 h_u および h_c を求めた。Fig. 1 (b) および (d) に示すように、得られた D 、 h_u および h_c を用いた計算値と実測値は概ね一致しており、ハクサイ中への食塩拡散過程のシミュレーションのためには、表面と切断面それぞれの物質移動係数を考慮する

必要があることが明らかになった。またいずれの温度においても h_u は h_c よりも約 10^{-11} 倍小さかった。

次に、 D 、 h_u および h_c の温度依存性を検討した。まず、 $\ln D$ は絶対温度の逆数とのプロットに直線関係が認められ ($R^2=0.99$)、以下のアレニウスの式で表すことができた。

$$D = A \exp(-E/RT) \quad (6)$$

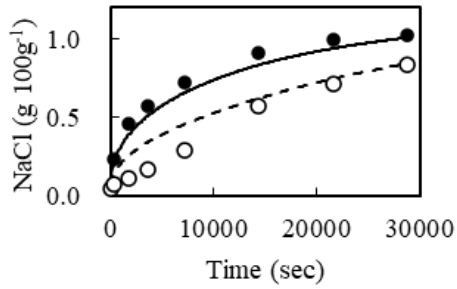
ここで、 A は頻度因子 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 E はみかけの活性化エネルギー (J mol^{-1})、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は温度 (K) である。また、 h_c も同様にアレニウスの式で表すことができた ($R^2=0.97$)。 D と h_c のアレニウスの式の E はそれぞれ 18 kJ mol^{-1} 、 26 kJ mol^{-1} であった。一方、 h_u に明確な温度との関連は認められず、食塩拡散過程のシミュレーションには今回測定した 5~80°C の値を平均して用いることとした。

3. 2 温度変化を伴う調理中のハクサイ内部への食塩拡散過程のシミュレーション

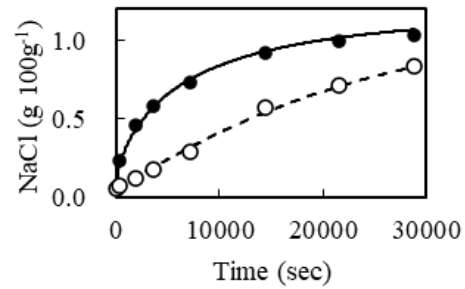
前項で求めた D 、 h_u および h_c を用い、温度変化を伴う調理におけるハクサイおよび NaCl 水溶液中の食塩濃度変化をシミュレーションし、実測値と比較した。ここでは、ハクサイを沸騰水中で加熱した後に保温することを想定して実験を行ったところ、食塩濃度の実測値は時間の経過に従いハクサイでは上昇し、NaCl 水溶液ではやや低下し続けた。Fig. 2 に水温と蒸発量の実測値に基づき解析した予測値を示した。図中の最初の 10 分間が沸騰継続期であり、この時ハクサイの食塩濃度が速やかに上昇し、消火後の保温期も緩やかに上昇し続けた。一方 NaCl 水溶液濃度は減少し続けた。さらにハクサイおよび NaCl 水溶液の食塩濃度の予測値は実測値と概ね一致することを確認した。

Fig. 2 で解析した条件におけるハクサイ内部の食塩濃度の分布を予測した。調理開始後 60 分の時点、すなわち保温 50 分後のハクサイの中心を通る断面の食塩濃度の分布図を Fig. 3 に示す。本研究では計算負荷軽減のため、ハクサイの上下左右を対称とみなして解析を行なったため、分布図は断面の 1/4 の部分だけを示している。食塩濃度は表面部分も中心部に比べるとわずかに高いものの、切断面において非常に高かった。

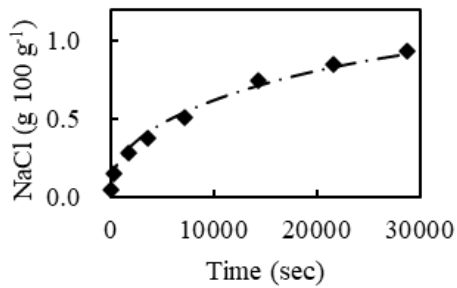
(a) Salt content of inner and outer part, without h_c and h_u



(b) Salt content of inner and outer part, with h_c and h_u



(c) Total salt content, without h_c and h_u



(d) Total salt content, with h_c and h_u

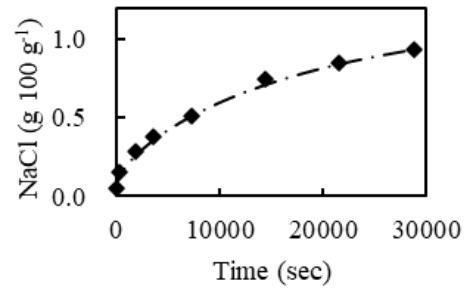


Fig 1. Comparison of changes in NaCl concentration of Chinese cabbage soaking in 0.2 M NaCl solution at 50°C

Filled circles in (a) and (b) are measured value of outer part. White circles in (a) and (b) are measured value of inner part. Filled squares in (c) and (d) are measured value of total content. Solid lines in (a) and (b) are predicted value of outer part. Dashed lines in (a) and (b) are predicted value of inner part. Dashed lines in (c) and (d) are predicted value of total content.

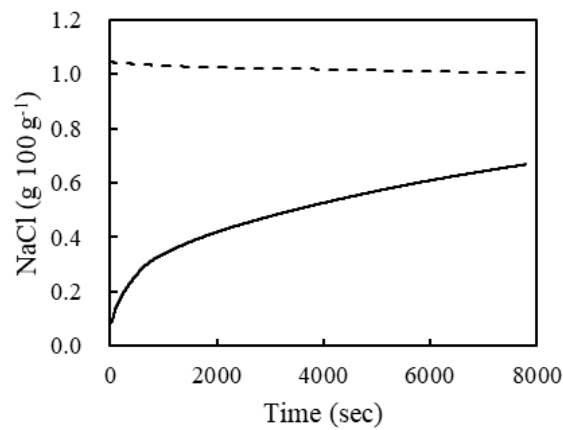


Fig 2. Comparison of predicted and measured value during cooking and keeping warm

Solid and dashed line are predicted value of sample and NaCl solution, respectively.

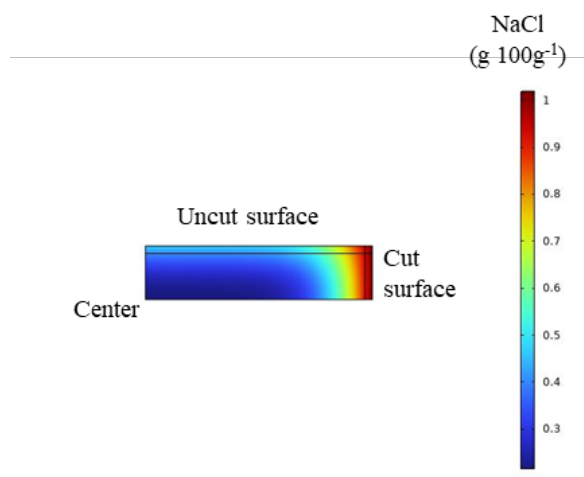


Fig 3. Distribution of NaCl concentration in Chinese cabbage kept warm for 50 min after cooking

4. 考察

本研究では、ハクサイ中への食塩拡散過程をシミュレーションするため、最初にハクサイを 5~80°Cの範囲の一定温度の NaCl 水溶液中に浸漬し、ハクサイ中の食塩濃度変化の実測値にフィッティングするように、食塩の拡散係数(D)、表面および切断面の物質移動係数(h_u , h_c)を算出した。最初に物質移動係数を考慮せずに解析を行なったところ、外側と内側に分けて測定した実測値に比べて予測値は外側が低く、内側は高かった。さらに、切断面からのみ食塩が拡散すると仮定して解析した場合にも予測値と実測値にはやや差が認められたことから、表面と切断面ではいずれからも食塩が流入するものの、その程度に違いがあるものと考えられた。以上の結果を踏まえ、物質移動係数を考慮して解析を実施したところ、外側及び内側の実測値と予測値はよくあてはまったことから、切断面と表面それぞれ別の物質移動係数を用いる必要性を見出した。さらに得られた h_u は h_c よりも非常に小さかったことから、ハクサイ中への食塩の拡散は主に切り口である切断面から起こり、表面部分からは非常に拡散しにくいことが明らかになった。植物の表皮には脂質膜であるクチクラが存在し、乾燥耐性や塩耐性を有する⁷⁾。オリーブについてはクチクラを除去することで、オリーブ内部の塩類が溶出しやすくなること⁸⁾、リンゴ中の水の拡散係数は内部よりもクチクラで非常に小さいこと⁹⁾などが報告されている。葉茎菜類について、クチクラが食品加工における物質の拡散に影響するかどうかについての報告は認められないものの、本研究結果において食塩がハクサイの切断面から主に拡

散したのは、表面に存在するクチクラが内部への食塩の移動を妨げたためであると考えられた。よって、ハクサイの食塩拡散過程のシミュレーションのためには、ハクサイの切断面と表面で異なる物質移動係数を用いて解析することとした。さらに、 D と h_c は温度が高くなるほど指数関数的に大きくなり、アレニウスの式で示すことができた。 E について、根菜類中の食塩の拡散係数の E は 19~20 kJ mol⁻¹ であることが報告されており¹⁾、本研究で得られた D の E は既報の食塩の拡散係数の値と同程度であった。

最後に実際の調理を想定した実験を行い、食塩濃度変化をシミュレーションした。実際の調理過程では蒸発の影響により汁は濃縮する。一方で汁から食材中へ食塩が拡散することで汁中の食塩量は減少し、食材の食塩濃度が上昇する。著者らは前報においてこのような食材と汁の食塩濃度変化を同時にシミュレーションする手法を構築した²⁾。ここでは本手法に、今回得られた D , h_u および h_c を用いて、ハクサイと NaCl 水溶液の変化を同時に予測した。その結果、予測値と実測値は概ね一致したことから、温度変化を伴う調理における、ハクサイと汁の食塩濃度変化を同時にシミュレーションできることを確認した。そこで、ハクサイ内部の食塩濃度分布を予測したところ、加熱終了後 50 分間保温した後のハクサイの中心を通る断面の食塩濃度は、表面側からもわずかに食塩が拡散しているものの、切断面側からの食塩の拡散がほとんどであることを視覚的に示すことができた。

5. 今後の課題

本研究において食塩はハクサイ内部へは主に切断面から拡散することが明らかになり、温度変化を伴う調理に

における食塩濃度変化のシミュレーション手法を構築することができた。表面から食塩がほとんど拡散しなかった理由としてクチクラの影響が考えられたものの、その検証には至らなかったことから、今後は拡散の差異が生じるメカニズムを明らかにする必要がある。さらに他の葉茎菜類についても検証を行い、本研究で構築した解析手法の適用範囲を広げるとともに、具体的な調味条件の提案を行う必要がある。

6. 文献

1. 遠藤瑤子, 藤居東奈, 香西みどり(2013)根菜類中のNaCl拡散係数と調理過程の食塩濃度の予測, 日本調理科学会誌, 46, 8-14.
2. Sato, Y., Hayashi, S., Hachikawa, R., and Kasai, M. (2021) Simultaneous simulation of changes in the NaCl concentrations of Japanese radish and an aqueous solution during cooking, *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 24, 100343
3. Hashiba, H., Komiyama, J., Nakanishi, T., and Gocho, H. (2007) Dual mode diffusion of NaCl in Japanese radish under cooking conditions, *Journal of Food Science*, 72, C154-C162
4. Bornhorst, E. R., Tang, J., and Sablani, S. S. (2016) Sodium chloride diffusion in low-acid foods during thermal processing and storage, *Journal of Food Science*, 81, E1130-E1140
5. Hashiba, H., Gocho, H., and Komiyama, J. (2009) Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in pork meats under cooking conditions, *LWT - Food Science and Technology*, 42, 1153-1163
6. 佐藤瑤子, 林紗也子, 飯島久美子, 辻ひろみ, 香西みどり(2017)大量調理における食材と汁の食塩濃度の数量的把握のための基礎的検討, 日本給食経営管理学会誌, 11, 51-60.
7. Fukuda, N., Oshima, Y., Ariga, H., Kajino, T., Koyama, T., Yaguchi, Y., Tanaka, K., Yotsui, I., Sakata, Y., and Taji, T. (2022) ECERIFERUM 10 encoding an enoyl-CoA reductase plays a crucial role in osmotolerance and cuticular wax loading in arabidopsis, *Frontiers in Plant Science*, 13, 898317
8. Zuritz, C. A., and Maldonado, M. B. (2004) A simple method to determine diffusion of sodium in the epidermis of green olives, *Journal of Food Process Engineering*, 27, 328-344
9. Veraverbeke, E. A., Verboven, P., Scheerlinck, N., M. Hoang, M. L., and Nicolai, B. M. (2003) Determination of the diffusion coefficient of tissue, cuticle, cutin and wax of apple, *Journal of Food Engineering*, 58, 285-294

Simulation of Salt Diffusion Process into Leafy Vegetables during Cooking

Yoko Sato

Ochanomizu University

Summary

During cooking, salt concentrations in the soup and food ingredients fluctuate due to the diffusion of salt from the soup and the evaporation of water. Understanding the changes in salt concentration in cooked food is crucial for setting appropriate seasoning conditions. When Chinese cabbage is cooked in soy sauce solution, the cut surface tends to darken, suggesting that the pigments from the soy sauce may primarily diffuse from the cut surface. Yet, no studies have compared the salt diffusion rates between the cut and uncut surfaces of food. This study aims to simulate the salt diffusion process in Chinese cabbage during cooking by measuring the diffusion coefficient (D) and mass transfer coefficients for cut (h_c) and uncut (h_u) surfaces.

The experimental setup involved soaking Chinese cabbage in a 0.20-M NaCl solution at 5°C–80°C. After soaking, the cabbage was divided into two parts—the outer 5 mm and the inner part—and salt concentrations in each part were measured. D was calculated to fit the experimental data using a 3D diffusion equation, with and without the mass transfer coefficients (h_u and h_c). For validation, the cabbage was boiled in a 0.17-M NaCl solution (equivalent to 1%) for 10 min and then maintained at 65°C for 2 h. Changes in the salt concentration of the solution and cabbage were measured and simulated using COMSOL Multiphysics, a finite element method-based software.

The simulation results revealed that the calculated salt concentrations for the inner part, determined without considering h_u and h_c , were higher than the experimental values. In contrast, the results obtained by including h_u and h_c were in good agreement with the experimental data for both parts. Notably, h_u was found to be 10-11 times lower than h_c , indicating that salt primarily diffuses through the cut surface. The temperature dependence of D and h_u was expressed using the Arrhenius equation, which showed that h_u did not vary with temperature. The agreement between the predicted and experimental changes in salt concentrations during cooking confirmed the validity of the simulation.