

## 講 座

## 調理におけるレオロジー測定 (その2)

赤羽 ひろ\* 中浜 信子\*\*

## II-2. 動的粘弾性の測定

## 1) 静的粘弾性と動的粘弾性の特徴

静的粘弾性は急激に一定の応力または変形を試料に与えた後に起こる、変形または応力の変化、すなわち、クリープまたは応力緩和から得られる粘弾性現象を扱うものである。一方、動的粘弾性は周期的な応力または変形を与えたときに起こる、変形または応力の変化から得られる粘弾性現象を扱うものである。静的粘弾性現象は1分またはそれ以上の測定時間で求め易いが、動的粘弾性現象は周期が1秒以下の振動に対して測定し易い。

静的、動的の二つの方法は互いに補い合うもので、両者の特徴を生かして用いるのが望まれる。静的方法では遅延時間や緩和時間の長い現象を研究するのに適し、測定にはある程度長い時間を要するが、動的方法では遅延時間や緩和時間の短い現象を究明するのに適し、極めて短時間に測定を終了することができる。従って、食品の放置時間や温度変化による粘弾性の変化の追跡、すなわち、調理における食品の老化、変性、熟成などに伴う変化を明らかにする手段として、動的方法はきわめて有効である。

## 2) 動的粘弾性定数

まず、周期的な応力に対する粘弾性の挙動を考える。粘弾性体に加わる周期的な応力を正弦的応力  $P(t)$  とし、応力の振幅を  $P_0$ 、角振動数を  $\omega$  とすると、 $P(t)$  は (1) 式と

$$P(t) = P_0 \sin \omega t \quad (1)$$

して表される。この周期的な応力により起こるひずみ  $\epsilon(t)$  は、応力と同じ角振動数  $\omega$  をもつ周期的ひずみであり、(2) 式と

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2)$$

して表される。ただし、 $\epsilon_0$  はひずみの振幅、 $\delta$  は位相の遅れであり、損失角といい、いずれも定数である。図1

に、周期的応力と周期的ひずみの波形を示してある。

動的粘弾性のような振動的な挙動は複素数的な表現を用いると、粘弾性の解析に極めて都合がよい。応力とひずみの関係を複素平面上に表すと図2のように示される。複素応力  $P$  は  $\omega t$  の偏角をもつ複素数で示され、(3) 式

$$P = P_0 e^{i\omega t} = P_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (3)$$

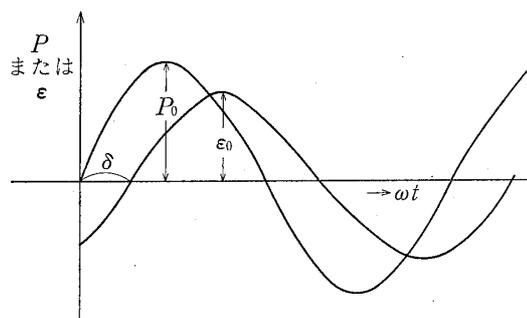


図1 正弦的応力  $P_0$  と正弦的ひずみ  $\epsilon_0$  の波形  
 $P_0$ : 正弦的応力,  $\epsilon_0$ : 正弦的ひずみ,  
 $\delta$ : 位相差,  $\omega t$ : 角速度

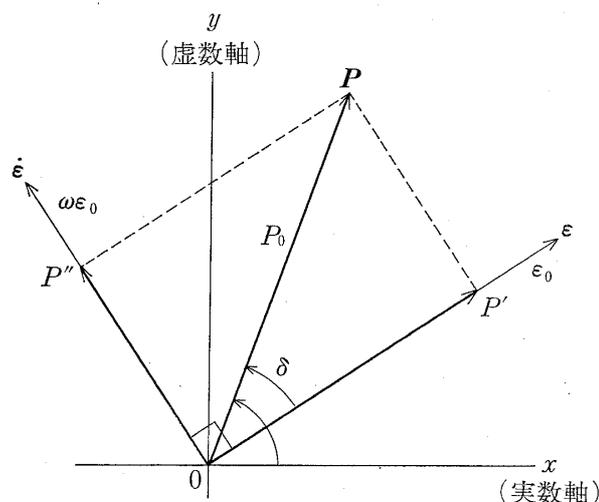


図2 複素平面上の複素応力  $P$ 、複素ひずみ  $\epsilon$ 、複素ひずみの時間変化率  $\dot{\epsilon}$  の関係

$P'$ ,  $P''$ :  $P$  の  $\epsilon$  および  $\dot{\epsilon}$  と同位相の成分,  $\omega$ : 角振動数  
 $P_0$ :  $|P|$ ,  $\epsilon_0$ :  $|\epsilon|$ ,  $\omega\epsilon_0$ :  $|\dot{\epsilon}|$ ,  $\delta$ : 損失角

\* 関東学院女子短期大学

\*\* 日本女子大学

で表すことができる。ここで、実際の応力は複素応力  $P$  の虚数部 ( $y$  軸の成分) で表される。また、同様に複素ひずみ  $\epsilon$  は (4) 式で示され、実際のひずみは虚数部で表される。

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon_0 \{ \cos(\omega t - \delta) + i \sin(\omega t - \delta) \} \quad (4)$$

複素応力  $P$ 、複素ひずみ  $\epsilon$ 、複素ひずみの時間変化率  $\dot{\epsilon}$  は図2にみられるように、それぞれの動径の長さ、すなわち、絶対値  $P_0$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\omega\epsilon_0$  をもち、 $P$  と  $\epsilon$  のなす角は  $\delta$  であり、 $\epsilon$  と  $\dot{\epsilon}$  のなす角は  $\pi/2$  である。これら  $P$ ,  $\epsilon$ ,  $\dot{\epsilon}$  の刻々の  $y$  軸への射影の長さが実際に生じている応力、ひずみ、ひずみの時間変化率を表しているといえる (図2)。

複素応力  $P$  を複素ひずみ  $\epsilon$  と複素ひずみの時間変化率  $\dot{\epsilon}$  の2方向の成分に分解し (図2), この成分を  $\overrightarrow{OP'}$ ,  $\overrightarrow{OP''}$  として (5), (6) 式のように定義する。

動的弾性率  $G'$

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{複素ひずみと同位相の成分の応力成分 } \overrightarrow{OP'}}{\text{複素ひずみ } \epsilon} \\ &= \frac{\overrightarrow{OP'}}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (5)$$

動的粘性率  $\eta'$

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{複素ひずみの時間変化率と同位相の成分の応力成分 } \overrightarrow{OP''}}{\text{複素ひずみの時間変化率 } \dot{\epsilon}} \\ &= \frac{\overrightarrow{OP''}}{\omega\epsilon_0} \end{aligned} \quad (6)$$

動的弾性率  $G'$  と動的粘性率  $\eta'$  はともに実数である。 $P$ ,  $\epsilon$ ,  $\dot{\epsilon}$ ,  $\overrightarrow{OP'}$ ,  $\overrightarrow{OP''}$  はベクトルであり、 $P_0$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\omega\epsilon_0$ ,  $\overrightarrow{OP'}$ ,  $\overrightarrow{OP''}$  はスカラーである。(5), (6) 式および  $\dot{\epsilon} = i\omega\epsilon$  の関係から、複素応力  $P$  は (7), (8) 式のように表すことができる。

$$P = G'\epsilon + \eta'\dot{\epsilon} = (G' + i\omega\eta')\epsilon \quad (7)$$

$$P = \frac{G'}{i\omega}\dot{\epsilon} + \eta'\dot{\epsilon} = \left( \eta' + \frac{G'}{i\omega} \right) \dot{\epsilon} \quad (8)$$

$\eta'$  は (9) 式のように示すことができ、 $G''$  を動的損失と

$$\omega\eta' = G'' \quad (9)$$

いうが、 $G'$  と  $G''$  の関係は (10) 式のように表すこと

$$G = G' + iG'' = G' + i\omega\eta' \quad (10)$$

ができる。そこで、(7) 式は (11) 式のように変換さ

$$P = G\epsilon \quad (11)$$

れ、すなわち、 $G'$ ,  $G''$  は  $G$  の実数部と虚数部を示すこ

とになる。また、(11) 式は応力とひずみが正比例するというフックの弾性の法則の式と類似していることから、 $G$  を複素弾性率という。そこで、動的弾性率  $G'$  および動的損失  $G''$  は (12) および (13) 式よりそれぞれ求められる。また、動的粘性率  $\eta'$  は (14) 式として求めら

$$G' = \frac{\overrightarrow{OP'}}{\epsilon_0} \quad (12)$$

$$G'' = \omega\eta' = \omega \frac{\overrightarrow{OP''}}{\omega\epsilon_0} = \frac{\overrightarrow{OP''}}{\epsilon_0} \quad (13)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \frac{\overrightarrow{OP''}}{\omega\epsilon_0} \quad (14)$$

れる。これらの式に示されるように、動的弾性率  $G'$  は主として弾性要素、 $G''$  は粘性要素を示す。 $P$  と  $\epsilon$  の位相差  $\delta$  のおくれに対する正接、すなわち損失正接  $\tan \delta$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\omega\eta'}{G'} = \frac{\overrightarrow{OP''}}{\overrightarrow{OP'}} \quad (15)$$

は (15) 式のように動的損失  $G''$  と動的弾性率  $G'$  の比で示される。また、 $\tan \delta$  は粘弾性体の動的弾性率  $G'$  と動的粘性率  $\eta'$  の比に正比例する。

$G$  の逆数  $J = 1/G$  を複素コンプライアンスという。複素コンプライアンス  $J$  は (16) 式のように表される。

$$J = J' + iJ'' \quad (16)$$

一方、 $\eta''$  は (17) 式として表すことができるので、

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (17)$$

(8) 式は (18) 式に変換される。また、 $Z$  を (19) 式と

$$P = (\eta' - i\eta'')\dot{\epsilon} \quad (18)$$

$$Z \equiv \eta = (\eta' - i\eta'') \quad (19)$$

おくと、(18) 式は (20) 式として表される。(20) 式は

$$P = \eta\dot{\epsilon} \equiv Z\dot{\epsilon} \quad (20)$$

応力とずり速度 (ひずみの時間変化率) が正比例するというニュートンの粘性法則の式に類似していることから、 $\eta$  を複素粘性率といい、これをまた、 $Z$  で表し、力学的インピーダンスといっている。ただし、 $\eta$  と  $Z$  とは全く同じものである。

複素弾性率  $G[G', G'']$ 、複素粘性率  $\eta[\eta', \eta'']$ 、複素コンプライアンス  $J[J', J'']$ 、力学的インピーダンス  $Z[\eta', \eta'']$  などいずれか一組の量について、広い範囲の振動数  $\omega$  の依存性を知れば、その物体の粘弾性的特性が得られたことになる。これらの動的粘弾性定数はどの一組を用いても同じであるが、実際には  $G[G', G'']$  または  $Z[\eta', \eta'']$  を用いることが多い。また、ずり応力、ずりひずみを扱う場合、複素弾性率は  $G[G', G'']$ 、伸縮の応力、ひずみを扱う場合は  $E[E', E'']$  の記号が用いられていることが多い。

註1: 角振動数  $\omega$  は周波数  $\nu$  の  $2\pi$  倍である

2:  $i$  は虚数単位  $i^2 = -1$

3: ベクトル: 方向と大きさをもつ量

4: スカラー: 方向をもちず大きさのみをもつ量

## 調理におけるレオロジー測定 (その2)

近年、食品の為に開発された動的粘弾性測定装置では、単一の振動数のみのものもあるが、振動数依存性の少ない試料であれば、調理における食品の粘弾性の変化などを測定するためには極めて有効である。

## 3) 動的粘弾性定数の測定

動的粘弾性測定機器は、高分子化学領域のレオロジー測定機器として用いられていることが多いため、一般的には周波数を広範囲に変化させることが出来る。そのため、測定機器は高価となり、食品分野においてレオロジー測定用の機器として用いられた例が今までは少なかった。近年、食品総合研究所の西成らが周波数を固定した動的粘弾性装置を開発し、食品分野においても用いられるようになってきている。本講座ではこの機器を用いた、動的粘弾性定数の測定法に限定し、測定条件や測定上の注意点、測定値に対する考察などについて述べる。

## (1) ゲル状食品の測定

レオグラフーゲル (東洋精機製) の模式図を図3に示した。この装置は図中のFで示した平行な上下アンビルの間に試料を固定し、シリコン油浴中で伸縮運動による振動を試料に与える方法により測定を行うものである。ゲルの下端に周波数 $\nu$ は2.0Hz、振幅 $\epsilon_0$ は100 $\mu\text{m}$ の正弦的な変位を与え、上端のロードセルにより、正弦的応力 $P$ を検出し、増幅、検波後演算回路により直接動的弾性率 $E'$ および動的損失 $E''$ を得る方法である (伸縮による圧縮変形のため、記号は $E'$ 、 $E''$ を用いている)。

## ① 測定条件

## a. 試料

測定条件としては、静的粘弾性測定と同様、微小変形領域の測定であるため測定試料の表面積 (図3のFの上下のアンビルの大きさに対応させる) は直径2cmの円、

試料の高さは3.0cmに設定する (測定値が直読出来るタイプの機械なので試料の大きさも指定されている)。ただし、2.0 $\times$ 3.0cm以外の形状になった場合には、(21)式の変換式により測定値を修正する。

動的弾性率 $E'$  (または動的損失 $E''$ )

$$= \frac{\text{測定値} \times \pi}{3.0 \times l} \times a \quad (21)$$

ここで、 $l$ : 試料の高さ、 $a$ : 試料の断面積である。また、試料の切断面が滑らかで平行にカットされていないと、試料面の凹凸が測定値に影響を与えるため、試料の平行性には特に気を付ける必要がある。

## b. 試料の固定

試料はF (図3) で示した対のアンビルの間に設定するが、試料が滑ったりすると測定上困るので、アンビル間に固定する方がよい。この固定に際しては、瞬間接着剤を用いるとよいが、アンビル間に固定するため、試料の切断面が滑らかでない、固定することが容易でない。また、固定する場合、一定の初期加重をかけることが行われている。

## c. 測定温度

動的測定はその測定の性質上、概して測定時間が短い、測定温度が微妙に測定値に影響を与えるので、一定に保つことが望ましい。この場合、測定中の温度を一定に保つことが条件であるが、測定中に試料表面からの水分の蒸発による試料の変化に対応するためにも、Dで示される部分にシリコン油等の恒温槽油を満たすとよい。また、試料をアンビル間に固定したら測定をすぐに開始できるように、あらかじめ試料を測定温度に設定しておく方が測定上都合がよい。

場合によっては、試料に正弦的な振動を与えながら、恒温槽中の温度を上昇、あるいは下降させ温度による動的粘弾性定数の変化 (温度履歴) を記録することも可能である。

## d. 測定時間

試料ゲルに正弦的な振動を加えてから安定した値が得られるまで (1~5分くらい) 測定を行う。ただし、測定値の安定は動的弾性率 $E'$ と動的損失 $E''$ では多少時間が異なり、ことに動的損失 $E''$ は安定しにくい、概して比較的短時間の測定である。また、試料に長時間正弦的な振動を与えて、動的粘弾性定数の経時的な変化 (時間履歴) を捉える場合にはこの限りではない。

## e. 測定後の処理

アンビル間に試料を固定した場合、瞬間接着剤などを用いると、アンビルに接着剤のかす等が付着しているので、除去する必要がある。ただし、溶媒等で除去するよりも、カッターナイフ等で削り取る手段がよい、この

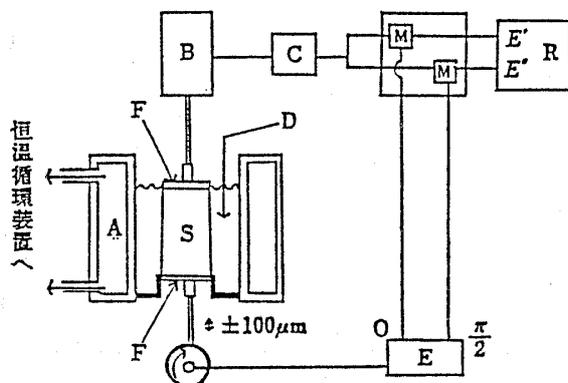


図3 レオグラフーゲルの模式図

S: 試料, A: 循環槽, B: ロードセル, C: 増幅器, D: シリコン油浴, E: 振動発生器, F: 上下アンビル, M・M': 位相検波器, R: メーター,  $E'$ : 動的弾性率,  $E''$ : 動的損失

表 1 各種ゲルの動的粘弾性率

試料	濃度 (kg/10m <sup>3</sup> )	$E'$	$E''$	$\tan \delta$
		(Pa)	(Pa)	
		$\times 10^3$	$\times 10^3$	
大豆たん白	16	6.0	1.4	0.23
	18	11.5	2.5	0.22
加熱ゲル	20	17.8	3.8	0.21
大豆たん白	16	3.2	0.74	0.23
	18	6.7	1.5	0.22
未加熱ゲル	20	10.6	2.2	0.21
寒天ゲル	1	31.8	5.8	0.18
卵白ゲル	12	17.5	5.4	0.31

$E'$ : 動的弾性率,  $E''$ : 動的損失,  $\tan \delta = E''/E'$ : 損失正接

場合にはアンビルの固定棒にゆがみが生じないように配慮する必要がある(このタイプは上のアンビルにロードセルが直結しているため、固定棒のわずかなゆがみが測定値に影響を与えるため)。

## ② ゲル状食品の実際の測定例

ゲル状食品について、動的粘弾性定数の測定例を示し、測定値の意味などについて述べる。

### a. ゲルの種類と動的粘弾性定数

各種ゲル(大豆たん白ゲル, 寒天ゲル, 卵白ゲル)の25°Cにおける動的弾性率  $E'$  および動的損失  $E''$  を表1に示した。また、動的損失  $E''$  と動的弾性率  $E'$  の比である損失正接  $\tan \delta$  を併せて示した{(15)式より算出}。大豆たん白加熱ゲルの  $E'$  および  $E''$  は未加熱ゲルに比べ、ほぼ2倍の値を示したが、 $\tan \delta$  はいずれも約0.2を示し大豆たん白ゲルの固有の値と考えられる。また、卵白ゲルは20g/100mlの大豆たん白加熱ゲルと比べ、 $E'$  はほぼ等しいが、 $E''$  はかなり大きな値となり、 $\tan \delta$  が大きくなっている。それに対して、寒天ゲルの場合は、 $E''$  は卵白ゲルとほぼ等しいが、 $E'$  が他のゲルに比べて著しく大きく、従って、 $\tan \delta$  は他の3種のゲルのうちで最も小となった。このように、ゲルにより損失正接  $\tan \delta$  の値が異なることから、損失正接はゲルのレオロジー的性質の相違を示唆する値であると考えられる。

これらの得られた動的粘弾性定数、すなわち動的弾性率  $E'$  および動的粘性率  $\eta'$  {動的損失  $E''$  より(14)式を用いて算出}と静的粘弾性定数(応力緩和測定より算出)の関係を、各ゲルの粘弾性定数を用いて求めた。図4に各ゲルの動的弾性率  $E'$  と6要素のM(マックスウェル)モデルから得られたM<sub>1</sub>~M<sub>3</sub>部までの弾性率  $E_{M1}$ ~ $E_{M3}$ の和である瞬間弾性率  $E_H$  の関係を示した。図にもみられるように、傾き45°Cの直線となり、(22)式の回帰式が得られ、動的粘弾性定数と静的粘弾性定数がよ

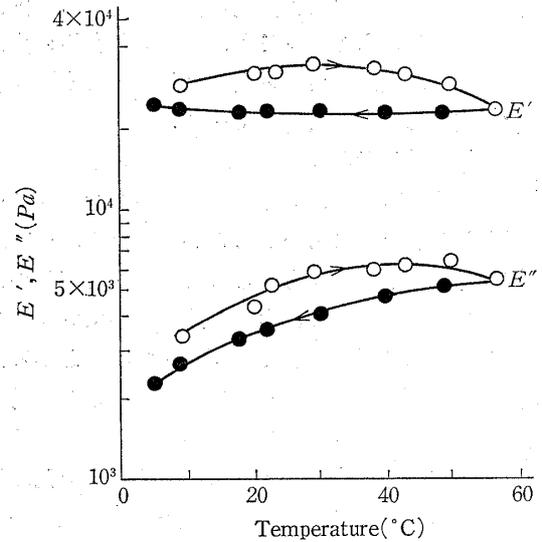


図4 寒天ゲルの動的弾性率  $E'$  と動的損失  $E''$  の温度履歴曲線

昇温曲線(—○—), 降温曲線(—●—), 温度変化率0.5°C/min, 寒天濃度1.0kg/10m<sup>3</sup>

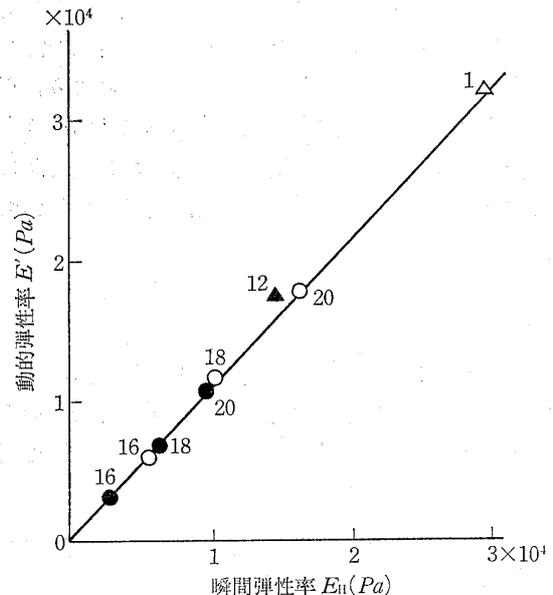


図5 静的粘弾性率と動的粘弾性率の関係

○: 大豆たん白加熱ゲル, ●: 大豆たん白未加熱ゲル, △: 寒天ゲル, ▲: 卵白ゲル, 図中の数字はゲルの濃度(kg/10m<sup>3</sup>), 瞬間弾性率  $E_H = E_{M1} + E_{M2} + E_{M3}$ ,  $E_{M1}$ ,  $E_{M2}$ ,  $E_{M3}$ : M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>部の弾性率

$$E' = 1.08 E_H + 2.88 \times 10^5 \quad (r = 0.998) \quad (22)$$

く対応することが認められた。また、最も緩和時間の短いM<sub>3</sub>部の粘性率  $\eta_{M3}$  と動的粘性率  $\eta'$  の関係を図5に示したが、測定時間に差があるため粘性率のオーダーに10の3乗の差がみられてはいるが、弾性率と同様、直線関係が得られ(23)式に示すような回帰式が得られている。

調理におけるレオロジー測定 (その2)

$$\eta' = 0.59 \times 10^{-3} \eta_{M_3} + 38.1 \quad (r=0.965) \quad (23)$$

このように動的粘弾性と静的粘弾性のよい対応が実験的に確認されたので、次の項 {II-2-4} で、静的粘弾性定数と動的粘弾性定数の関係について述べる。

b. 温度による動的粘弾性定数

(動的粘弾性定数の温度履歴曲線)

寒天ゲルの動的粘弾性に与える温度の影響をみるため、1つの試料について測定温度を温度変化率 0.5°C/min で連続的に 60°C 程度まで昇温、さらに、降温して動的粘弾性の温度履歴曲線を得た測定例を図6に示す。この図は寒天ゲルの 5~58°C までの動的弾性率  $E'$  および動的損失  $E''$  の代表的な温度履歴曲線を片対数グラフ上に示したものである。昇温曲線については、 $E'$  は 30°C 付近に、 $E''$  は 40~50°C 付近に最大値をもつ凸型の曲線となっている。30°C までのわずかながらの寒天ゲルの動的弾性率の増加傾向は、寒天ゲルの弾性率がエントロピーの性質を示すものであることを示唆している。

このように、同一の試料に正弦的な振動を与えながら、測定温度を連続的に変化させ、温度の変化に伴う粘弾性定数の連続的な変化を捉えるような場合には、動的な測定法は有効な手段である。

(2) ゾル状食品の測定

液状(ゾル)食品の動的粘弾性定数の測定には、図7に模式図を示したレオログラフゾル(東洋精機製)を用いた。この装置は図3と同様、試料に正弦的なずり振動を与えて得られる正弦的応力  $P$  から、動的弾性率  $G'$  および動的損失  $G''$  を求める方法である。A で示したセ

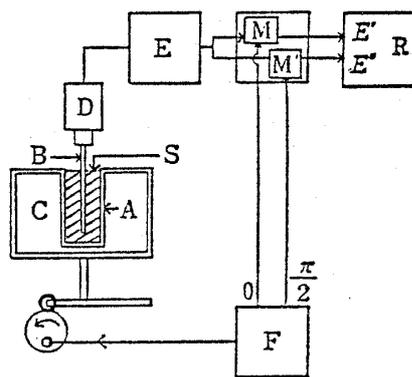


図7 レオログラフゾルの模式図

S: 試料, A: セル, B: ブレード, C: 恒温水槽, D: ロードセル, E: 増幅器, F: 振動発生器, M・M': 位相検波器, R: 記録計, G': 動的弾性率, G'': 動的損失

ルに試料を入れ、Bのブレードを挿入した後、セルに周波数  $\nu$  2.5 Hz, 振幅  $\epsilon_0$  125  $\mu$ m の正弦的なずり振動を与えて動的弾性率  $G'$  および動的損失  $G''$  を得る方法である(ずりによる振動によって試料に変形が与えられるので、記号は  $G'$  および  $G''$  を用いている)。

① 測定条件

a. 試料

ゾル状態のもの(半固体のものでも測定可能なものもある)であればよいが、測定の性質上均質なものがよい。ただし、セルに試料を挿入後ゾルからゲルに変化した場合には、ゲルも測定可能である。

b. 試料のセルへの挿入

試料はA(図7)で示した二つ割セルの間に注入するが、流動し易い試料はセルを合わせて固定した後にセル中に試料を流し込み、ブレード(縦横 1cm x 2.4cm, 厚さ 0.6mm)を挿入する方法がとられる。ただし、半固体状態に近い食品、例えば、マヨネーズなどは二つ割の状態でも一方づつに試料をつめ、ブレードを挟みながらセルを合わせ、その後、固定するとよい(この場合、なかなかむずかしい操作となるが、あとからブレードを挿入することは試料とブレードとの接触が悪くなるのでこの方法をとるのがよい)。試料とブレードの接触面に滑りや接触不良部分があると、ブレードの面積より粘弾性定数が算出され表示されているので、正しく数値が示されないで、注意が必要である。

c. 測定温度

動的測定はその測定の性質上、概して測定時間が短いですが、測定温度が微妙に測定値に影響を与えるので、一定に保つことが望ましい。この場合、測定中の温度を一定に保つことが条件であるが、測定中に試料表面からの水分などの蒸発による試料の変化(乾燥などによりブレードに乾燥試料が付着すると測定値が変化することがあ

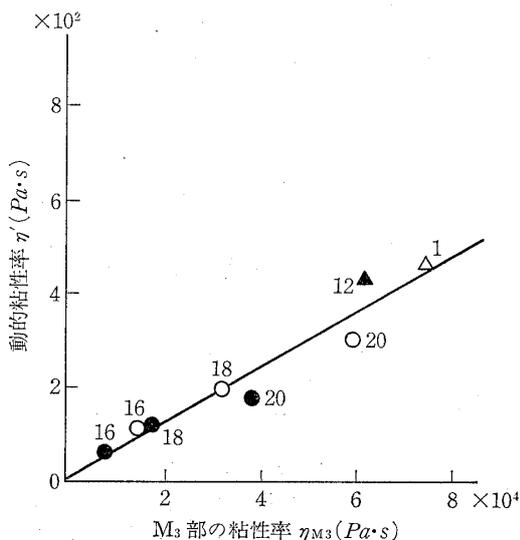


図6 静的粘弾性率と動的粘弾性率の関係

○: 大豆たん白加熱ゲル, ●: 大豆たん白未加熱ゲル, △: 寒天ゲル, ▲: 卵白ゲル, 図中の数字はゲルの濃度 (kg/10m<sup>3</sup>),  $\eta_{M_3}$ : 最短緩和時間をもつ  $M_3$  部の粘性率, 動的粘性率  $\eta' = E'/2\pi\omega$ ,  $E''$ : 動的損失,  $\omega$ : 振動数

る)が考えられるので、ブレードに触れないように覆いなどをするとよい。この他にシリコン油などのオイルを試料表面に薄く流すなどの方法もあるが、液体がブレードと試料の間に浸入する恐れがあるのでこの方法は好ましくない。また、セルに試料を挿入後、測定を短時間に開始する(乾燥を防ぐ意味もある)ためにも、あらかじめ試料を測定温度に設定しておく方が測定に都合がよい。

また、ゲル状食品の測定と同様、試料に正弦的な振動を与えながら、恒温水槽中の温度を上昇、あるいは下降させ温度による動的粘弾性定数の変化(温度履歴)を記録することも可能である。ただし、温度が高くなると試料表面での水分蒸発による試料表面の乾燥に注意する。

#### d. 測定時間

試料ゾルに正弦的な振動を加えてから安定した値となった後の  $G'$ ,  $G''$  の値を読み取るとよいが、概して、ゾルは経時的な変化がみられる場合が多いので、試料個々について予備実験を行い、測定開始後(加振後)できるだけ短時間に測定を終了する方がよい。ただし、試料に長時間正弦的な振動を与え続けて、動的粘弾性定数の経時的な変化を捉える場合にはこの限りではなく、経時的な変化(時間履歴)を記録するとよい。

#### e. ブレードの取り付け・取り外し

この機器はブレード上部にロードセルが接続されているので、ブレードの取り外しには注意が必要である(ブレードのわずかなゆがみが測定値に影響を与えることが多い)。

#### ② ゾル状食品の実際の測定例

ゲル状食品と同様ゾル状食品についても、動的粘弾性定数の測定例を示し、測定値の意味などについて述べる。

##### a. マヨネーズの測定例

マヨネーズは卵黄・酢・食塩などからなる分散媒と分散相であるサラダ油からなるエマルションであるが、降伏値を持つ半固体状のゾルである。このようなゾル状食品については、流動特性を測定すると同時に粘弾性体としての挙動も捉える必要がある。ゾル状食品の粘弾性の測定は回転粘度計などの粘度測定機器によるところが多く、殊に、ゾル状食品の弾性率を算出している例は少ない。

図8にマヨネーズおよび分散媒の8~45°Cまでの温度による動的弾性率  $G'$  および動的損失  $G''$  の変化を示した。しかし、マヨネーズおよび分散媒のいずれの動的弾性率  $G'$ 、動的損失  $G''$  も測定温度により減少する傾向がみられているが、マヨネーズよりも分散媒の方が顕著である。また、マヨネーズでは粘性要素と考えられている動的損失  $G''$  のよりも、弾性要素と考えられている動的弾性率  $G'$  の方が高い値を示しているが、逆に、分

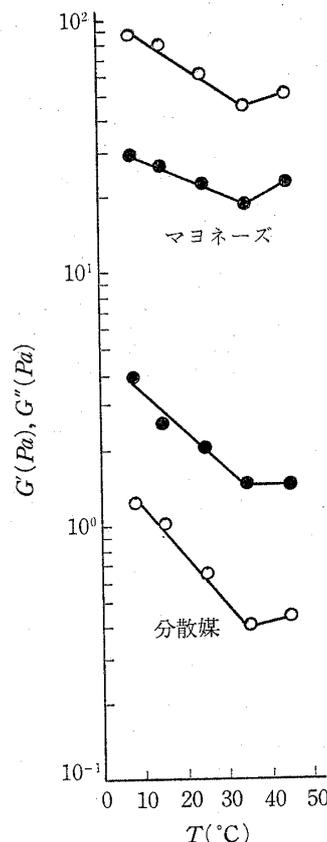


図8 マヨネーズおよび分散媒の動的弾性率および動的損失の温度による変化  
 $G'$ : 動的弾性率○,  $G''$ : 動的損失●,  
 $T$ : 温度, 振動数 2.5 Hz

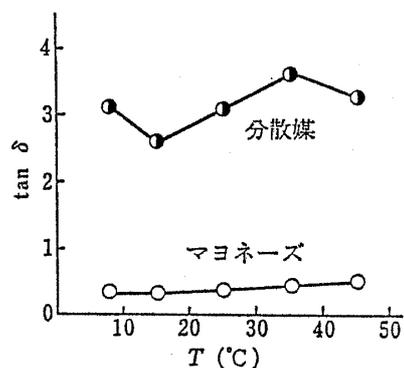


図9 マヨネーズおよび分散媒の損失正接の温度による変化  
 $\tan \delta$ : 損失正接,  $\tan \delta = G''/G'$ , 振動数 2.5 Hz

散媒では  $G''$  の方が高い値を示している。このことは、両者の性状の差を示すものとして興味深い。そこで、(15)式より  $G'$ ,  $G''$  の関係として、マヨネーズおよび分散媒の損失正接  $\tan \delta$  を求め図9に示した。マヨネーズでは  $\tan \delta$  の値は1よりも小さな値を示しているが、分散媒では2~4の値となっている。

ここで、 $\tan \delta$  の意味についてみると、食品の粘性要

調理におけるレオロジー測定 (その2)

素, すなわち内部摩擦により位相がずれるために  $\delta$  は位相のずれをあらわしている (図1)。 $\delta$  は損失角であり, 内部摩擦によりエネルギーが損失する割合であり,  $\tan \delta$  を損失正接とよぶ。弾性体に近いものではひずみと応力の位相のずれがほとんど生ぜず,  $\tan \delta$  は0に近い値となる。一方, 粘性体に近いものでは損失角が  $\pi/2$ , すなわち直角に近い値となり,  $\tan \delta$  は  $\infty$  に近づく。そこで, 分散媒に比べ, マヨネーズは1よりも小さく, 弾性的要素が大であることが示されている。

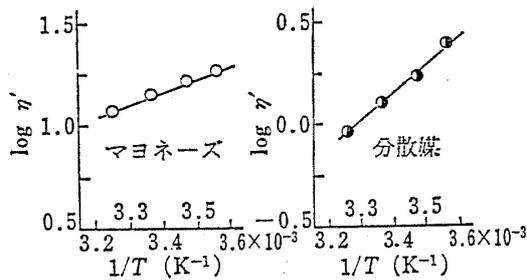


図10 マヨネーズおよび分散媒の動的粘性率と絶対温度の逆数の関係  
 $\eta'$ : 動的粘性率,  $T$ : 絶対温度, 振動数 2.5 Hz

動的損失は主に粘性要素を表しているが, (14) 式よりマヨネーズおよび分散媒の動的粘性率  $\eta'$  を求め, 測定温度を絶対温度  $K$  に変換して, 絶対温度の逆数  $1/K$  との関係性を求め, 図10に示した。この直線の傾きから流動の見かけの活性化エネルギーが求められる。マヨネーズでは  $1.2 \text{ J/mol}$ , 分散媒は  $2.8 \text{ J/mol}$  となっている。

b. 澱粉糊液における動的粘弾性定数の経時変化

馬鈴薯澱粉, 小麦澱粉, とうもろこし澱粉糊液の  $25^\circ\text{C}$  における  $0\sim 2$  時間の動的弾性率  $G'$  および動的損失  $G''$  の変化を図11に示した。馬鈴薯澱粉糊液の  $G'$  および  $G''$  の経時変化はどの濃度についても少なかった。小麦およびとうもろこし澱粉の  $5, 6 \text{ w/v}\%$  濃度の糊液は経時的に  $G'$  および  $G''$  が増加したが, ことに  $6 \text{ w/v}\%$  の  $G'$  の変化は顕著であった。しかも,  $G'$  の値が高くなるとゲル状態のものが多くみられ,  $G'$  の増加は澱粉糊液のゲル化の現象を示唆するものと考えられる。

次に, 澱粉糊液について動的弾性率  $G'$  と動的損失  $G''$  の比である損失正接  $\tan \delta$  の値を (15) 式より求め,  $\tan \delta$  の経時変化を図12に示した。 $\tan \delta$  の値は馬鈴薯澱粉糊液以外では, 澱粉糊液の濃度増加に従い小さな値

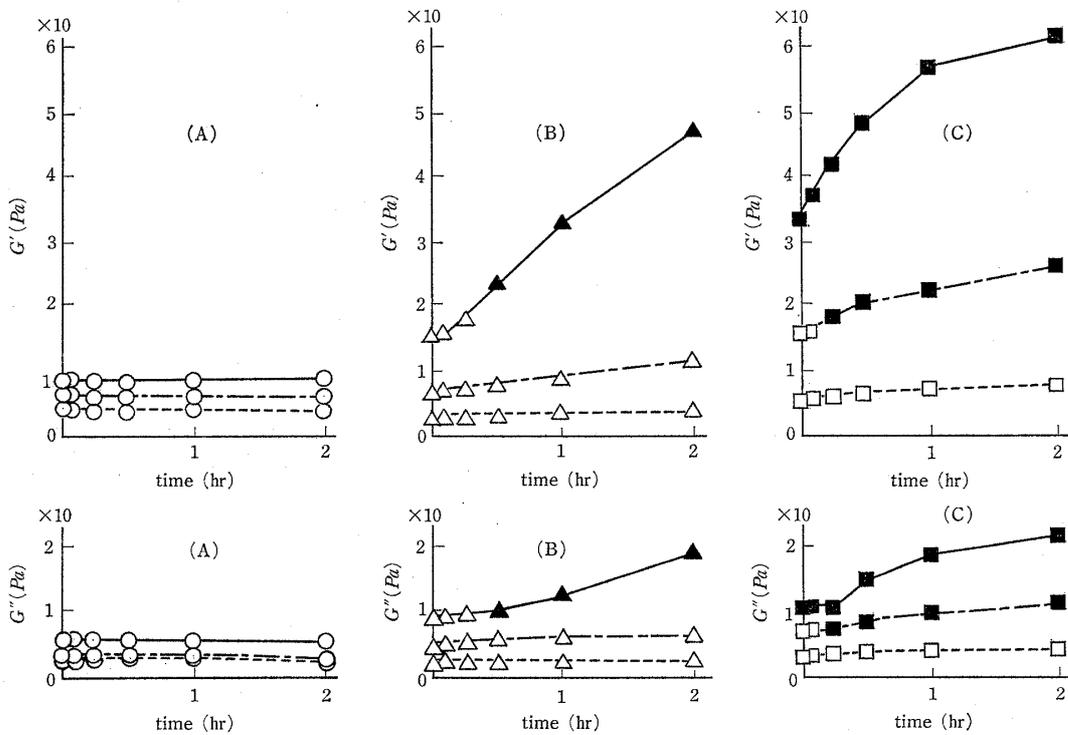


図11 3種の澱粉糊液の動的弾性率  $E'$  と動的損失  $E''$  の経時変化  
 (A): 馬鈴薯澱粉糊液, (B): 小麦澱粉糊液, (C): とうもろこし澱粉糊液,  
 澱粉糊液の濃度:  $4 \text{ w/v}\%$  (---),  $5 \text{ w/v}\%$  (- - -),  $6 \text{ w/v}\%$  (—)  
 澱粉糊液の状態: ゾル (○, △, □), ゲル (▲, ■), 測定温度:  $25^\circ\text{C}$

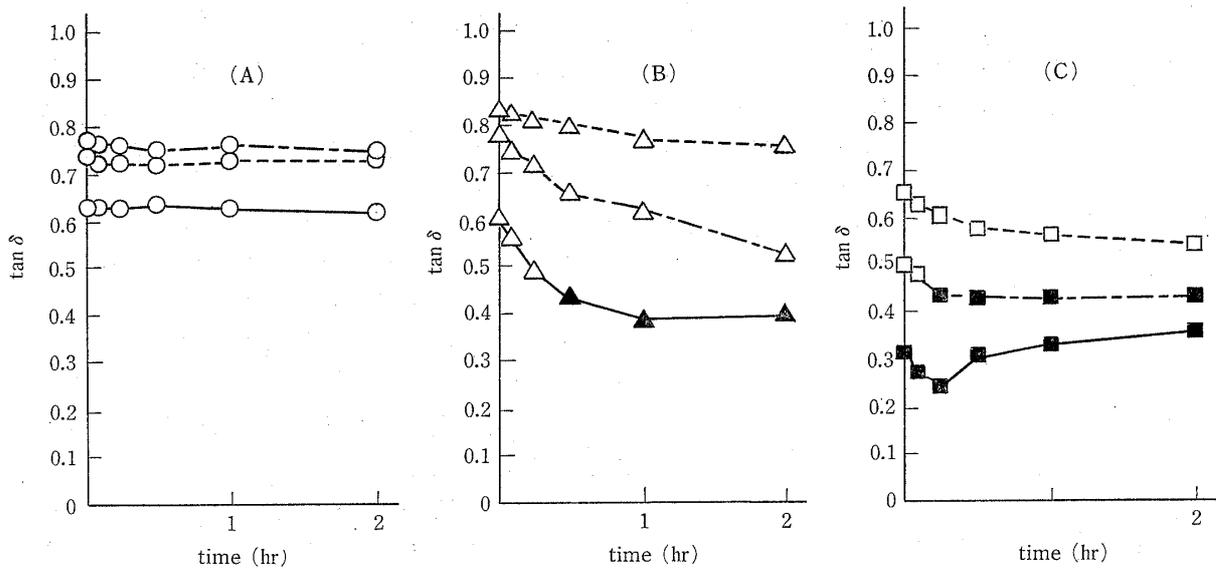


図 12 3種の澱粉糊液の損失正接  $\tan \delta$  の経時変化

(A): 馬鈴薯澱粉糊液, (B): 小麦澱粉糊液, (C): コーンスターチ澱粉糊液,  
 澱粉糊液の濃度: 4 w/v% (---), 5 w/v% (- - -), 6 w/v% (—),  
 澱粉糊液の状態: ゾル (○, △, □), ゲル (▲, ■), 測定温度: 25°C

を示し、測定開始の0時間から経時的に  $\tan \delta$  の値が減少する傾向がみられたが、6 w/v% 小麦澱粉糊液では1時間、5 w/v% とうもろこし澱粉糊液では30分、6 w/v% とうもろこし澱粉糊液では15分以後に  $\tan \delta$  の停滞あるいはいくぶんの増加が認められた。しかも、 $\tan \delta$  の停滞あるいは増加が認められたものは、いずれもゲル状態と判定され、0.45以下の値を示している。ゲル状の食品においても、損失正接  $\tan \delta$  の値はゲルの性質を示す値と考えられている(前述)。また、寒天ゲルのようなゲル状のものでは前述したが、 $\tan \delta$  の値は0.2~0.3(表1)、マヨネーズの分散媒は(図9)2~4とゾル状のものとゲル状のものでは一桁も値が異なっている。澱粉糊液のような物質はゾル状態においてもゆるい構造を形成しているが、ゲル化が進むと網目構造がさらに発達し、粘性よりも弾性が主体を成してくる。そこで、損失正接がゾル状態の値よりも小となることから、澱粉糊液の損失正接の値はゲル化の指標になりうると考える。しかし、全ての食品で、損失正接がゲル化の指標と確認されていないが、食品の内部構造の変化をとらえている値といえる。

#### 4) 静的粘弾性定数と動的粘弾性定数との関係

静的粘弾性、動的粘弾性はいずれも微小変形領域の力学的挙動であるが、それぞれの特徴については、II-2-1)の項で述べたが、この項では静的粘弾性定数と動的粘弾性定数の相互関係について述べる。図13に静的粘弾性の測定の項で述べた粘弾性モデルと静的および動的粘弾性

の関係を示す。

#### (1) 弾性要素

動的粘弾性定数  $E(E', E'')$  または  $Z(\eta', \eta'')$  を弾性要素の静的弾性率  $E$  で示すと、(24)式または(25)式のようになる。

$$E = E \quad [E' = E, E'' = 0] \quad (24)$$

$$Z = \frac{E}{i\omega} \quad \left[ \eta' = 0, \eta'' = \frac{E}{\omega} \right] \quad (25)$$

#### (2) 粘性要素

動的粘弾性定数  $E(E', E'')$  または  $Z(\eta', \eta'')$  を粘性要素の静的粘性率  $\eta$  で示すと、(26)式または(27)式のようになる。

$$E = i\omega\eta \quad [E' = 0, E'' = \omega\eta] \quad (26)$$

$$Z = \eta \quad [\eta' = \eta, \eta'' = 0] \quad (27)$$

#### (3) 粘弾性要素の結合

粘弾性要素の結合にあたっては、力学的インピーダンス  $Z(\eta', \eta'')$  で示した方が便利がよいので、以下の要素の結合については  $Z$  を用いることとする。結合には直列結合と並列結合が考えられる。

##### ① 直列結合の場合

$Z_1$  と  $Z_2$  の2要素が直列に結合した合成力学的インピーダンスを  $Z$  で示すと(28)式のようになる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (28)$$

$n$  個の要素が直列に結合した場合も同様に、各要素の  $Z_i$  の逆数の総和が合成された力学的インピーダンス  $Z$  の逆数となり、(29)式で示される。

調理におけるレオロジー測定 (その2)

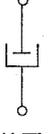
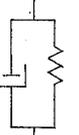
力学模型	静的粘弾性定数	動的粘弾性定数
 弾性要素	$E$	$E[E' = E, E'' = 0]$ または $Z[\eta' = 0, \eta'' = \frac{G}{\omega}]$
 粘性要素	$\eta$	$E[E' = 0, E'' = \omega\eta]$ または $Z[\eta' = \eta, \eta'' = 0]$
 M 模型	$E, \eta$	$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$ $= \frac{1}{\eta} + i \frac{\omega}{E}$ $Z[\eta' = \frac{\eta E^2}{E^2 + \omega^2 \eta^2},$ $\eta'' = \frac{\omega \eta E}{E^2 + \omega^2 \eta^2}]$
 K-V 模型	$E, \eta$	$Z = Z_1 + Z_2$ $= \eta - i \frac{E}{\omega}$ $Z[\eta' = \eta, \eta'' = \frac{G}{\omega}]$

図 13 力学模型と静的および動的粘弾性定数の関係

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n Z_i} \quad (29)$$

② 並列結合の場合

$Z_1$  と  $Z_2$  の 2 要素が並列に結合した合成力学的インピーダンスを  $Z$  で示すと (30) 式のようになる。

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (30)$$

$n$  個の要素が並列に結合した場合も同様に、各要素の  $Z_i$  の総和が合成された力学的インピーダンス  $Z$  となり、(31) 式で示される。

$$Z = \sum_{i=1}^n Z_i \quad (31)$$

$\eta', \eta''$  を (32) 式および (33) 式のように置くと、複素弾性率  $E(E', E'')$  についても同様の合成力学的イン

ピーダンスを求めることができる。

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (32)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (33)$$

(4) 4 要素の静的粘弾性定数の動的粘弾性定数への変換

以上のように動的粘弾性定数と静的粘弾性定数が算出され、その対応について次に述べる。

4 要素の K-V (ケルビン-フォークト) 型の力学模型の静的粘弾性定数  $E_H, E_V, \eta_V, \eta_N$  を動的粘弾性定数で示すために、以下の手順に従う。まず、それぞれの静的粘弾性定数を力学的インピーダンス  $Z$  を用いて、動的粘弾性定数で表すと、(34), (35), (36), (37) 式と

なる。

$$Z_H = \frac{E_H}{i\omega} \quad (34)$$

$$Z_{V1} = \frac{E_V}{i\omega} \quad (35)$$

$$Z_{V2} = \eta_V \quad (36)$$

$$Z_N = \eta_N \quad (37)$$

$Z_H, Z_{V1}, Z_{V2}, Z_N$  の合成力学的インピーダンス  $Z_s$  は (38), (39), (40) 式として表される。

$$\frac{1}{Z_s} = \frac{1}{Z_H} + \frac{1}{Z_{V1} + Z_{V2}} + \frac{1}{Z_N} \quad (38)$$

$$= \frac{i\omega}{E_H} + \frac{1}{\frac{E_V}{i\omega} + \eta_V} + \frac{1}{\eta_N} \quad (39)$$

$Z_s$

$$= \frac{E_H E_V \eta_N + E_H \eta_V \eta_N i\omega}{\{E_H E_V - \eta_V \eta_N \omega^2 + (E_V \eta_N + E_H \eta_V) + E_H \eta_N i\omega\}} \quad (40)$$

一方、この模型の動的粘弾性定数  $Z_d$  は (41) 式で示される。

$$Z_d = \eta' - i\eta'' = \frac{1}{\omega} (E' - iE'') \quad (41)$$

そこで、 $Z_s$  と  $Z_d$  は等価であるから (40) 式を整理して (41) 式の実数部 ( $\eta'$  または  $E'/\omega$ ) と虚数部 ( $\eta''$  または  $E''/\omega$ ) にわけ、それぞれを対応させ、静的粘弾性定数から動的粘弾性定数を導くことができる。n 個の要素についても直列あるいは並列結合による合成力学的インピーダンスを求め、 $\eta', \eta''$  あるいは  $E', E''$  または  $G', G''$  を求め、一組の値として示すこともできる。

静的粘弾性と動的粘弾性にはそれぞれ特徴があり、長所、短所があるが調理過程の食品の変化や、調理食品の品質評価に短時間で測定できる動的粘弾性の測定は有効であると思う。

文 献

- 1) 中川鶴太郎：レオロジー（第2版），岩波全書（1987）
- 2) 後藤廉平，平井西夫，花井啓也：レオロジーとその応用，共立出版（1979）。
- 3) 西成勝好，堀内久弥，石田勝己，池田勝則，伊達宗宏，深田栄一：日食工誌，27，227（1980）。
- 4) 小林三智子，赤羽ひろ，中浜信子：家政誌，32，660（1981）。
- 5) 名倉秀子，赤羽ひろ，中浜信子：日食工誌，31，339（1984）。
- 6) 赤羽ひろ，品川弘子，佐藤洋子，中浜信子：家政誌，31，637（1980）。
- 7) 赤羽ひろ，原田佐和子，中浜信子：家政誌，36，484（1985）。

付 記

物理量と記号（2）

物 理 量	記 号
複素応力	$P$
複素ひずみ	$e$
複素ひずみの時間変化率	$\dot{e}$
複素弾性率	$E, G$
複素粘性率	$\eta$
力学的インピーダンス	$Z$
複素コンプライアンス	$J$
応力の振幅	$P_0$
ひずみの振幅	$e_0$
周波数	$\nu$
角振動数	$\omega$
位相差	$\delta$
動的弾性率	$E', G'$
動的損失	$E'', G''$
動的粘性率	$\eta'$
力学的リアクタンス	$\eta''$
損失正接	$\tan \delta$