報 文

[Nippon Nōgeikagaku Kaishi Vol. 61, No. 11, pp. 1417~1423, 1987]

白玉もち生地の動的粘弾性†

堀 内 久 弥

(農林水産省食品総合研究所)

昭和 62 年 5 月 22 日 受 理

Dynamic Viscoelasticity of Shiratama Mochi Cake
(Mechanical Properties of Waxy Rice Cake (Mochi) Part VII)

Hisaya HORIUCHI

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture,
Forestry, and Fisheries, Yatabe Machi, Tsukuba, Ibaraki 305

Complex moduli of Shiratama mochi cakes extruded once (1E), extruded 5 times repeatedly (RE), and kneaded by hand (NE) were measured at frequencies from 0.1 to 100 Hz and temperatures from 1 to 55°C. Measurements were carried out in an apparatus with longitudinal vibrations in a cylindrical sample. Dynamic modulus, E' , didn't change in the frequency range from 0.1 to 10 Hz, and increased slightly at 100 Hz for all the samples pretreated differently, while, loss modulus, E'' , showed a clear positive dependence on frequency.

The temperature dependence of E' and E'' was very large and almost similar to the waxy corn starch gel described in the previous report. The temperature dependence of the apparent specific volume resembled that of whipped waxy corn starch gel, which was confirmed by microscopic observations and by image analytic determination of vacuole-size distribution.

Effect of kneading among samples was observed in the magnitude of E' , in the initial turning temperature of the apparent cubical expansion coefficient and in the content of bubbles.

(Received May 22, 1987)

緒 言

もちは典型的な粘弾性体であるといわれているが、その挙動をレオロジー的に測定した報告はきわめて少ない。もちの主成分であるアミロペクチンゲルについては平井⁽¹⁾、甘利ら⁽²⁾の研究があるが、組織の残存しているもち生地については、最近、永島ら⁽³⁾が製法別のもち生地について小麦粉生地試験法およびクリープ測定を適用した研究が注目されたのみである。著者は既報⁽⁴⁾で白玉粉を原料とした白玉もち生地の応力緩和を測定したが、緩和弾性率の温度依存性が大きすぎて、通常、高分子物質に適用される温度-時間換算則によって結果を整理することが無理であろうと考えられた。この理由として、

生地に含有される微小気泡の効果を推論してきた⁽⁵⁻⁷⁾。一方、矢野ら⁽⁸⁾は気泡含有ゲルの弾性率は気泡の圧縮によって低下し、それはポアソン比によって記述されると指摘した。

本報では白玉もち生地について、動的測定法により広範囲の測定時間における複素弾性率の周波数分散の検討を試み、同時にモチトウモロコシデンプンゲルで傾向が見られた動的弾性率、 E' の 20~30°C における温度分散⁽⁷⁾の確認も考慮して実験を行った結果、比較的高い周波数領域に興味ある挙動が認められたので報告する。

実 験 方 法

1. 試料の調製 前報⁽⁹⁾と同じ市販白玉粉(川光物産業務用玉三印特製品)を用い、B-b 法⁽⁹⁾(蒸熱、角型

† もち生地の力学的性質(第7報)、文献(15)参照

ケース詰め)に従って、濃度 45% の混捏塊(厚さ約 1 cm の円盤状)を 15 分間蒸熱し、冷水中で 1 分間冷却後、表面の水を拭って手動練出機に 1 回通して白玉もち生地(1E)とした。なお練出機に繰返し 5 回通したものを求肥状もち(RE)とした。また練出機を通さず、手で混捏してケースに詰めたものを団子状もち(NE)とした。試料の成型は幅 3 cm、長さ 9 cm、厚さ 0.6 cm の透明アクリル板と厚さ 1.2 cm のスペーサーを組み合わせて角型ケースとし、四方をクランプで固定した。また、別に高さ 3 cm のテフロン樹脂ブロックに直径 2 cm の穴をあけた容器の上下面をテフロン板で押さえ、クランプで固定したものも使用した。いずれも気泡を抱込ませないように、もち生地を圧入後、クランプで圧縮して余分の生地を隙間からはみ出させた。72 時間冷蔵、硬化後に取出し、角型試料は幅 1.2 cm に切出した。この型詰め法により上下面平行な試料が調製できた。

もち生地の濃度は同一ケースから約 2 g の生地を採り、前報⁽⁹⁾に記載した加熱鉄板による予備膨化法で水分含量を測定して算出した。

2. 動的粘弾性測定 シリコン油中での伸縮振動の位相差法測定装置⁽¹⁰⁾を使用した。0.01~100 Hz で駆動する超低周波動電型加振器(NAC 電子、周波数範囲 0.01~100 Hz、最大加振力 1.5 kg·G)に取り付けた試料台に、高さ 3 cm の試料をシアノアクリレート系接着剤(フロンアルファ®)で接着し、上面は非接着型抵抗線ひずみ計(U ゲージ、新興通信工業 UT-100-120、荷重容量 100 g、変位±0.04 mm)に接続しているフランジに接着した。圧縮力ゼロの状態に U ゲージの位置を固定し、1/1000 mm ダイヤルゲージで計測しておく。加振器の振動振幅は加振器下端に取り付けた別の U ゲージ(新興通信工業 UL-10-240、変位±0.4 mm)で計測し、UT 型ゲージと同一型式のストレインアンプ(横河電機 3126)で増幅した。

試料の上端までシリコン油(信越化学 KF-96, 100 cs)を注入し、同一条件の別のジャケット内に置いた同一形状のダミー試料の中心部に挿入した熱電対が平衡温度に到達してから測定を開始した。測定温度は 1, 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55°C の 9 段階に上昇させた。試料の長さ方向の膨張による上部 U ゲージの位置はそのつど調整し、計測した。各温度について、0.1, 1, 3, 10, 30, 100 Hz の振動数、0.01 cm p-p の振幅で加振し、リサージュ図を 0.1 Hz は X-Y レコーダーで、1

Hz 以上はオシロスコープでモニターしメモリーレコーダー(横河電機 3067)で記録した。リサージュ図から次の関係により動的弾性率 E' 、動的損失 E'' を算出した^(10,11)。

$$E' = l F_1 \cos \delta / L_1 S$$

$$E'' = E' \cdot \tan \delta$$

$$\sin \delta = F_2 / F_1$$

ここで l は試料長さ (cm)、 S は試料断面積 (cm^2)、 F_1 (dyn)、 L_1 (cm) はそれぞれ応力、ひずみの振幅、 F_2 (dyn) は $1/2 L_1$ におけるリサージュ図の幅-位相差である。

3. 見かけの比容の温度依存性の測定 第 3 報⁽⁵⁾と同一のガラス製ディラトメーターを使用して約 5 g の試料を採り、外側の気泡のみを除いてトルエンを充填し、室温から 65°C 前後まで一定速度 (0.5°C/min) で連続的に温度を上昇させた。読取顕微鏡で充填液面の上昇を読み取り、見かけの比容を計算し、ラグランジュ補間法による微分計算⁽¹²⁾により見かけの熱膨張係数を算出した。

4. 気泡分布の測定 室温での各生地について凍結ミクロトームで厚さ約 5 μm にスライスし、0.2% ヨウ素溶液で染色した切片を顕微鏡画像解析装置(日本レギュレーター、Luzex 450)により、できるだけ広い視野の倍率×10 で観察した。各視野の空孔部分と連続相を黑白に 2 値化し、10~11 視野の累積数値で空孔数と球状と仮定したときの面積などを計測した。同時に測定視野と同一部分を撮影した。

Fig. 1. Amplitude Dependence of E' and E'' of Shiratama Mochi and Silicon Rubber. ○, Shiratama mochi; □, Silicon rubber (Shinetsu Silicon RTV-KE 103).

Fig. 2. Frequency (ν) and Temperature Dependences of E' and E'' of Three Kinds of Shiratama Mochi Extruded or Kneaded Differently. RE, Repeated 5 times extrusion; 1E, treated once with extruder; NE, not extruded but kneaded by hand.

	RE (°C)	1E (°C)	NE (°C)		RE (°C)	1E (°C)	NE (°C)
□	2.0	1.2	0.7	▲	36.7	36.1	37.2
■	8.5	9.0	7.7	▽	41.5	41.0	42.3
○	17.9	17.6	17.3	▼	46.1	45.3	47.0
●	27.5	27.4	27.2	◇	50.8	49.9	53.0
△	32.4	31.8	32.3				

■ of E' were absent from drawing because of its complexity.

実験結果および考察

1. 装置の検定と線形性の検討

試料を付けない場合の加振器の振動特性は 65 Hz 付近に大きな緩い共振が見られた。試料台をこれと同じ重量の太い真ちゅう棒に取換え、上端に UT 型ゲージを接続した上下端固定時の振動特性は 30 Hz と 80 Hz に鋭い共振が現れたが、試料を装着した測定時には共振点は 22 Hz と 40 Hz に移動した。これはリサージュ図からも確認され、ここで用いた測定周波数はいずれも共振点から外れていることが確かめられた。

次に、1E 白玉もち、および成型したシリコンゴム（信越シリコン、2 液型 RTV ゴム KE 103）を用いて加振振幅依存性から、ひずみと応力の線形性を検討した。

いずれも長さ 3 cm、直径 2 cm の円筒状試料に振動数、1 Hz で、振幅を 7~220 μm p-p に変えて測定した結果を Fig. 1 に示した。動的弾性率 E' はゴム、もちとも、振幅の影響は見られなかったが、動的損失 E'' は白玉もちでは 30 μm 以上の加ひずみでやや小さい数値を示した。しかし 7 μm 以下のひずみ量では検出感度が低下するためか、安定した出力が得られなかった。したがって以下の実験はすべて 100 μm p-p、0.33% の加ひずみで行った。

2. 各種白玉もちの複素弾性率の周波数依存性

RE, 1E, NE 各白玉もちの動的弾性率の周波数依存性を Fig. 2 の上段に、動的損失のそれを下段に示した。 E' については、いずれも 0.1~10 Hz 間は各温度ともほとんど変化がなく、ほぼ平衡状態で静的弾性率 E_0 に近

い数値と考えられる。既報⁽⁴⁾の緩和弾性率の数値は濃度のわずかな差などを考えると、これに非常に近い数値とみなされる。10~100 Hz にかけてやや急に増加し、平衡レベルの約2倍の数値を示した。一般に架橋のあるゲルの弾性率の周波数依存性は小さい⁽¹³⁾とされ、甘利ら⁽²⁾も低周波から超音波領域にかけて測定した、アミロペクチンゾルの剛性率 G' の周波数依存性がきわめて小さいことを示している。白玉もちとはこれらとはやや異なる挙動を示したものと考えられるが、10~100 Hz にかけての E' のこのような特異的な周波数依存性は、寒天とゼラチンの混合ゲルでも見出された⁽¹⁴⁾。これは気泡は含有していないが、微小な寒天の粒状ゲルがゼラチン-寒天ゲル中に分散、生成した系で、後記の白玉もちの固形粒子分散と似た状態ではなかろうかと考えられる。

これに対して E'' はやや変化が著しく、周波数の増加にほぼ比例して増加している。ただし、その大きさは E' より1桁小さい。

製法による差異は E'' にはほとんど認められないが、 E' では各温度における数値が試料ごとに測定温度がわずかに異なることを考慮しても、ほぼ $RE > 1E > NE$ の順に小さくなっている。しかし、0.1~10 Hz 間のほぼ平衡状態での緩やかな周波数依存性にはわずかに $RE \leq 1E < NE$ の傾向が認められた。これは練出しを繰り返した RE 試料が硬く、比較的均一な構造を持っており、3次元的な架橋構造が高いことを表しているもので、逆に NE では不均一な構造、つまり胚乳細胞が破壊されず、ただ密集しているような状態を示唆するものと考えられる。練出機を繰り返し通すことにより、胚乳細胞は破壊されるが、そこから放出された糊化デンプンがそれ自身の粘度は低下するとしても、接着剤としての作用が強まり、残存胚乳細胞を凝集させて E' が増加するのであろうと考えられる。すなわち、もち米は糊化するだけではなく、強いずり作用を加えて胚乳細胞を破壊することにより、初めて餅になるということができよう。

弾性率の周波数依存性についての考察は、温度-時間換算則によるマスターカーブの作成をまたなければならないが、Fig. 2 の平衡状態の部分では既報⁽⁴⁾と同じく重ね合せが成立しないものとみなされる。一方、10~100 Hz 間の挙動については、前記のように非圧縮性の粒状分散ゲルに類似の周波数依存性が認められたので、これらを包含する多相分散系ゲルとして検討した後に改めて考察してみたい。

3. 動的弾性率および振動吸収係数の温度依存性

40°C 以上の高温域におけるもち生地の粘弾性については前報⁽¹⁵⁾で検討したが、ここでは E' の変化が小さい周波数領域の 1 Hz における E' の温度依存性を Fig. 3 に示した。どの生地においても 20°C を越えるあたりから温度上昇とともに E' は急激に低下し、その傾向は既報⁽⁷⁾の起泡モチトウモロコシデンプンゲルとほぼ類似の曲線を示したが、低温度における明瞭な分散は認められなかった。白玉もち生地の弾性率の急激な温度依存性はアミロペクチンゾルの単調に減少する変化⁽²⁾とは異なり、むしろアミロースに近い挙動とみなされる。これはもち生地の主体が溶出したアミロペクチンゾルではなく、何らかの3次元網目構造が形成されているものであることを示唆している。また 50°C 付近で RE と 1E の曲線が NE のそれと交差し、RE は温度上昇とともにさらに急激に低下する傾向が現れている。前項で RE が硬い均質な構造を持つものと推察したが、このような構造からは温度依存性が大きいことは考えにくく、このあたりに練出し時に抱込まれた気泡の体積分率の増加の効果が現れているのではなかろうかと推察される。

弾性率のほかに力学的性質を表す特性値として一般に $\tan \delta$ が用いられるが、粘性がきわめて大きく位相差の著しい場合には、損失エネルギーを考慮した振動吸収係数 $\Delta K/K' = \tan \delta / (2 + \pi \tan \delta)$ で表さねばならないことを前報⁽¹⁵⁾で提案した。Fig. 3 の下段に 1 Hz におけるその温度変化を示したが、30°C 付近で最低となる興味あ

Fig. 3. Temperature Dependences of E' and Loss Energy Ratio, $\Delta K/K'$ of Shiratama Mochi at 1 Hz. O, RE; Δ , 1E; $\square$, NE.

Fig. 4. Arrhenius Plots of Dynamic Viscosity, η' at 1 Hz.

る挙動を示した。前報では 60°C 以上の高温について測定し、 95°C ではば 0.5 に収束する傾向を示したが、本図はそれにつながるようにみなされる。つまり 30°C を最低として温度上昇とともに減衰が急激に大きくなることを表している。温度依存性のこの傾向は 1 Hz の場合には $\tan \delta$ で表しても数値がやや低くなるだけで、ほぼ同様の形になる。これは寒天ゲル⁽¹⁶⁾には見られないものであるが、 κ -カラギーナンゲル⁽¹⁷⁾、ポリビニルアルコールゲル⁽¹⁸⁾などでは認められている。 $\Delta K/K'$ の変化は前報の結果⁽¹⁵⁾と合わせて考えると、ずり作用を大きく受けたものほど、著しいのではないかと考えられる。

なお動的粘性率 η' , E''/ω ($\omega=2\pi\nu$) の温度依存性は Fig. 4 に示したように、 1 Hz における Arrhenius プロットが 40°C あたりまではほぼ直線的であり、これから高温側では温度依存性が大きく、別の流動機構に基づくことを示唆している。これは温度上昇による E' の低下がゲルの場合⁽⁷⁾と似ていることから、白玉もちの場合もゲル構造の解離あるいは融解によることに対応するものであろう。 40°C までの流動の見かけの活性化エネルギーは、RE, 1E, NE の順に 3.1 , 4.5 , 6.7 kcal/mol となり、ずり作用の受け方によって大きくなっている。これは荒川⁽¹⁹⁾がゼラチンゲルで指摘しているように、水、アルコールなどにおける水素結合のエネルギーとほぼ等

Fig. 5. Temperature Dependences of Apparent Specific Volume and the Differentiated Curves—the Coefficient of Apparent Cubical Expansion.

しい。したがって白玉もちの3次元的構造を形成する主体は、一般の水溶性ゲルと同じく水素結合であろうと考えられる。

4. 見かけの比容の温度依存性と練出しの度合い

Fig. 5 に3種類の白玉もち生地の見かけの比容-温度曲線、およびその温度による微分曲線—見かけの体膨張係数の温度依存性を示した。見かけの比容はREが著しく高く、1EとNEはやや近い数値を示した。曲線の形はいずれも下方に凸のゆるい曲線状に急増して、既報⁽⁵⁾と同じであり、見かけの体膨張係数-温度関係も同様に折点を持った直線で表され、最初の折点—見かけの比容が急に増加し始める温度は、NE: 47°C , 1E: 45°C , RE: 41°C と捏和の強さに応じて低下した。これが気泡含量の差を明確に表すことは既報^(6,7)で示したとおりで、見かけの比容の大きさもこれに対応している。

気泡含量を測定した結果は Table I に示したように、含気量の多いREでも室温で空胞の占める面積は2%弱であり、気泡の量としては多くはないが、これらが核となって加熱時には膨張するものと考えられる。各混捏操作により加熱しない生地の初期段階ですでにこの程度の差が存在しているが、これは Fig. 6 に見られる気泡の観察と合致する内容であり、また見かけの比容の測定値を裏付ける結果でもあろうと考えられる。

なお、NE 生地に点在する石垣状の残存複粒構造は、

Fig. 6. Microscopic Photograph of Shiratama Mochi Which Took Different Extent of Kneading. Seven Divisions on the Ocular Scale Are 0.4 mm.

Table I. Vacuole-Size Distribution of Various Shiratama Mochi

	RE	1 E	NE
1 Field	11	11	10
2 Total vacuoles area	1.5309	0.170	0.019 mm ²
3 Total vacuoles number	181	41	9
4 Total frame area	78.586	78.057	70.890 mm ²
5 Fractional area (2/4)	1.95	0.21	0.021%
6 Average vacuole number (3/4)	230	53	13 /cm ²
Apparent specific volume (25°C)	0.873	0.843	0.836 ml/g

1 E, RE 生地では見あたらず、デンプン糊のように細胞破片が見られるのみで、2項の E' について考察したように、練出し時の強いずり作用を受けて細胞構造が破壊されたものと考えられる。

要 約

練出しの強さを変えて作った白玉もち生地について、シリコン油中での伸縮振動位相差法で動的粘弾性を測定した。動的弾性率 E' は練出しを重ねるほど、大きく、どの生地も 0.1~10 Hz までは 1~55°C にかけてほとんど平坦であったが、30~100 Hz にかけて約 2 倍の大きさを示した。これは一般の水溶性ゲルの周波数依存性とは異なるものである。動的損失 E'' は周波数にほぼ比例して増加した。 E' の温度依存性は 20°C あたりから温度上昇とともに急激に低下し、その傾向はモチトウモロコシデンプンゲルと類似している。見かけの比容の温度依

存性も起泡モチトウモロコシデンプンゲルと類似していた。未加熱時の凍結切片の顕微鏡画像計測から測定した気泡含量は練出しを繰り返すことにより増加した。

終りに、動的粘弾性および見かけの熱膨張係数の計算プログラム作成に当り、ご教示いただきました当研究所西成勝好博士に厚く御礼申し上げます。

- (1) 平井西夫：日化，75，685 (1954)。
- (2) 甘利武司，中村亦夫：日化，1976，1277 (1976)。
- (3) 永島伸浩，川端晶子，中村道徳：日本澱粉学会大会講演要旨集，1984，p.14；1985，p.12。
- (4) 堀内久弥：農化，54，247 (1980)。
- (5) H. Horiuchi：Agric. Biol. Chem.，44，1231 (1980)。
- (6) 堀内久弥，東 敏子：農化，55，1225 (1981)。
- (7) 堀内久弥，東 敏子：農化，57，563 (1983)。
- (8) T. Yano, Y. Shiinoki, O. Miyawaki and T. Sakiyama：J. Food Eng.，6，217 (1987)。

- (9) 堀内久弥：農化, **54**, 241 (1980).
 - (10) K. Nishinari and H. Horiuchi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1127 (1977).
 - (11) 深田栄一：「レオロジー測定法」, 共立出版, 1965, p.190.
 - (12) 渋谷政昭：「電子計算機のための数値計算法 I」, 山内二郎, 森口繁一, 一松 信 編, 培風館, 1965, p.90.
 - (13) J. D. Ferry : "Viscoelastic Properties of Polymers," 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969, p.34.
 - (14) H. Horiuchi and J. Sugiyama : *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 2171 (1987).
 - (15) 杉山純一, 堀内久弥：日食工誌, **33**, 38(1986).
 - (16) 渡瀬峰男, 西成勝好：日食工誌, **28**, 437 (1981).
 - (17) M. Watase and K. Nishinari : *J. Texture Stud.*, **12**, 447 (1981).
 - (18) M. Watase, K. Nishinari and M. Nambu : *Polym. Commun.*, **24**, 52 (1983).
 - (19) 荒川 泓, 竹中信夫：日化, **83**, 1065 (1962).
-