ゲル状食品の動的粘弾性簡易迅速測定装置

西成勝好*・堀内久弥*・石田勝己**
池田勝則**・伊達宗宏***・深田栄一***

A New Apparatus for Rapid and Easy Measurement of Dynamic
Viscoelasticity for Gel-like Foods

KATSUYOSHI NISHINARI, HISAYA HORIUCHI, KATSUMI ISHIDA
KATSUNORI IKEDA, MUNEHITO DATE, EIICHI FUKADA

A description of a new apparatus for the measurement of viscoelasticity of gel-like foods was given. Complex Young's modulus $E^* = E' + iE''$ of gels can be obtained easily and rapidly by means of this apparatus. E' and E'' of agar-agar and gelatin gels were determined for various concentrations. E' of these gels were proportional approximately to the square of the concentration. The values of the mechanical loss tangent of gelatin gels were larger than those of agar-agar gels. Temperature dependence of E' and E'' of gelatin gels were also examined. Force-deformation curves were obtained for these gels in the case of uniaxial compression with a constant speed. The breaking strength of gelatin gels was much larger than that of agar-agar gels. It was very difficult to obtain force-deformation curves for gelatin gels with good reproducibility. The breaking process of gelatin gels was recorded photographically at regular time intervals. It was concluded that the dynamic measurement in the range of small deformation is an appropriate method for evaluating the quality of gel-like foods.

(Received Sept. 3, 1979)

ゲル状食品のレオロジー測定が多数の研究者によりなされてきた¹⁻⁸⁾。それは、i) ゲル状食品が一般の食品のレオロジー的性質を調べるためのモデルとして適切であり、ii) ゲルを形成する物質は微量でも食品のテクスチャーを著しく変化させる、iii) 食品素材として広汎に用いられているなどの理由からであると考えられる。

ゲル状食品のレオロジー的性質の評価に対して、従来ゲル強度という概念がしばしば用いられてきた。これは、著者によって定義が一義的でないように見受けられるが、「ゲルの耐えうる応力」と理解して大過なさそうである。すなわち、その応力よりも大きな力を加える

と、ゲルが破壊する。一般に、食品——とくにゲル状食品は粘弾性体として扱える場合が多いので、ゲル強度は温度はもちろん、応力を加える速度にも依存する。ゲル強度はゲルの耐えうる応力であって、そのみでは粘り気のあるゲルと、そうでないゲル(いわゆるもろいゲル)との区別はできない。さらに、ゲル強度の測定は再現性良くおこなうことが非常に困難である。それは、試料ゲルに含まれるほんの僅かな気泡とか、傷が破壊現象に著しい効果を表わすからである⁹⁾。

これに対して、線型性が成立する微小変形の範囲内での動的粘弾性の測定は、再現性の良い値を得ることも容

* 農林水産省食品総合研究所 (〒305 茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2)

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 2-1-2
Kannondai, Yatabemachi, Tsukuba-gun, Ibaraki-ken, 305

** 東洋精機製作所 (〒114 東京都北区滝野川 5-15-4)

Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., 5-15-4, Takinogawa, Kita-ku, Tokyo, 114

*** 理化学研究所 (〒351 埼玉県和光市広沢 2-1)

The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama-ken, 351

易であり、また結果が材料科学全般にわたって広く用いられている単位で表わされるため、他の試料との比較などもしやすい。また、動的測定は静的測定と比較すると、測定時間が短く、経時変化の著しい食品でも測定が可能である。そのうえ、弾性と粘性の二つの量が同時に求められる。このように多くの利点があるにもかかわらず、従来、食品ゲルについてあまり動的粘弾性の測定がなされていなかった主な理由は、測定装置の製作が、ゲル強度試験機などと比較すると、それほど容易でなく、費用もかかるためであったと考えられる。

このような事態を改善するために、著者らは比較的安価にでき、しかも測定が簡便な装置を試作し、寒天およびゼラチンのゲルについて複素弾性率を測定した。これらのゲルは破壊歪が著しく異なるので、その力-変形曲線との対応を検討した。以上の結果について報告する。

実験方法

1. 動的粘弾性

1-a. 測定の原理

通常、動的粘弾性測定は正弦的な刺激(応力または歪)に対する正弦的な応答(歪または応力)を観測することによってなされる。ふつう、十分長い時間を経過した後の定常的振動を測定すると、発生した応答の振動数は外から加えた刺激の振動数に等しい。静的粘弾性や電気物性と比較するため、振動を複素数で表示することが多い。本装置では、刺激として振幅 ε_0 の正弦的な歪

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

を与えたときに生ずる正弦的な応力

$$\sigma^*(t) = E^*(i\omega) \varepsilon^*(t) \quad (2)$$

を測定することにより、複素弾性率 $E^*(i\omega)$ を決定する。ここで、 $i^2 = -1$ 、 t : 時間、 $\omega = 2\pi f$ は角振動数、 f は振動数である。

Fig. 1 に複素平面上の歪ベクトル ε^* と応力ベクトル σ^* を示す。歪ベクトルは(1)式の示すように長さ ε_0 で、原点0のまわりに角速度 ω で回転し、応力ベクトルは角 δ だけ進んで同じ角速度で回転する。ここで、 δ は損失角とよばれる。複素平面上で i を乗ずることは角 $\pi/2$ だけ回転することに等価であることに注意して、応力ベクトル σ^* を歪ベクトルと同位相の成分ベクトル $\sigma_{||}$ および歪ベクトルより $\pi/2$ 位相の進んだ成分ベクトル $\sigma_{\perp}$ に分解する。すなわち、

$$\sigma^* = \sigma_{||} + i\sigma_{\perp}$$

こうすれば複素弾性率

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

Fig. 1. Strain vector ε^* and stress vector σ^* on the complex plane

ε^* rotates around the origin O with constant angular velocity ω , while σ^* rotates with the same angular velocity and with a leading phase δ . $\sigma_{||}$ and $\sigma_{\perp}$ show stress components with the same phase and the leading phase to ε^* .

の実数部 $E'(\omega)$ および虚数部 $E''(\omega)$ は次のように表わされる。

$$E'(\omega) = \frac{|\sigma_{||}|}{|\varepsilon^*|}, \quad E''(\omega) = \frac{|\sigma_{\perp}|}{|\varepsilon^*|}$$

ここで、 $|\sigma|$ はベクトル σ の大きさを表わす。したがって、 $E'(\omega)$ は単位の大きさの正弦的歪を与えたときに生ずる、歪と同位相の応力成分の大きさ、 $E''(\omega)$ は歪より $\pi/2$ 位相の進んだ応力成分の大きさである。

1-b. 測定装置の構成

本測定装置を作成するに当たり、とくに考慮した点は加振部、演算表示部、温度制御である。装置の概略を Fig. 2 に示す。

(1) 加振部

縦振動動的測定装置は、従来、振動数を広範囲に変えて測定するために、動電型加振器が使用されているが、測定対象をゲルに限定すると、 E' の周波数依存性は小さいことが明らかにされている^{10,11)}ので、必ずしも広い周波数領域の弾性率一周波数曲線でなければゲルの特性が表わせないわけではない。また $\tan \delta$ に極大値を見出すには、かなり広範囲の周波数領域での測定が必要であることを考え合わせると、周波数依存性の効果を割愛しても、はじめに記述したように、まず動的測定により弾性率と粘性率を求めることが重要と考えられる。

周波数を限定することにより、動電型加振器を使用せずに、モーターの回転を偏心カムにより往復運動に変換し、試料台を正弦的に振動させることが可能になり、機構も非常に単純化された。すなわち、調速装置付モータ

Fig. 2. Block diagram of the apparatus

In order to prevent evaporation of water ingredient and to hold the specimen at a constant temperature the specimen (cylindrical shape) is placed between the upper and lower plates immersed in silicone oil. Temperature of the oil is controlled by means of coolants circulator. Sinusoidal vibrations of constant frequency and constant amplitude is applied to the lower plate through an eccentric cam. The stress produced in the specimen is detected by a strain gauge, then amplified and introduced to the computing circuit. By means of this circuit, the stress is divided into the component in phase with the applied strain (real part) and the component with leading phase $\pi/2$ to the applied strain (imaginary part). These values are indicated in meters directly.

ーを用い、その回転運動を偏心カムを介して一軸方向の正弦的振動に変換し、試料台の保持軸を振動させた。負荷トルクによる回転数の微小変化はモーターに直結した Frequency Generator により検出され、Electronic Speed Control Circuit により一定回転数を保つように、モーターを電力制御している。

加振周波数は既報^{10,11)}の結果から、寒天、ゼラチンなどの水溶性ゲルのヤング率の周波数依存性が小さいので、どの周波数をとることもできるが、比較的低い方が種類間の差異が表われやすいと考えられた。さらに本機の機構上からも適当と考えられる振動数として、2 Hz に選定した。なお、この振動数はモーターを取り換えることによって、ある程度まで変更することが可能である。

また振幅は応力検出部のゲージの許容範囲内に収まるように、 $\pm 0.1 \text{ mm}$ に設定した。

(2) 応力検出部

試料の伸縮運動により試料に発生した応力は、非接着型歪ゲージにより検出され、増幅器を経て演算回路に入れる。

(3) 演算回路、表示部

一般の動的粘弾性測定方法は、位相差法の場合に、加振原振動と試料の振動との振幅比、位相差などをアナログ表示して図上で計算する方式が用いられている。本装置では測定原理の項で説明したような方法で、2つの位相検波回路を用い、応力を歪と同位相の成分と、歪より $\pi/2$ 位相の進んだ成分とに分けて、それぞれ E' 、 E'' とする方式¹²⁾を採用してメーターに表示したために、測定操作が簡易化された。

(4) 温度制御部

ゲルのレオロジー的性質は、一般に温度依存性があるので、試料周辺部の温度制御は不可欠である。この装置は既報¹¹⁾の方法に従って恒温液中で縦振動させる方式を用いたので、試料の温度制御は空気浴よりも精度がよく、また試料表面からの水分蒸発を抑えうることが特徴と考えられる。ジャケット内側の恒温槽には化学的に安定なシリコン油を試料の上端まで入れておく。外部恒温槽の温度を変えれば、ゲル弾性率の温度分散を求めることができる。

1-c. 測定操作

円筒形（直径 20 mm、高さ 30 mm）に成形した試料

ゲルを試料台に接着する。次に、試料上端面に瞬間接着剤（たとえば、アロンアルファ）を一滴たらし、歪ゲージに接続されている円板を微調節用マイクロメーターヘッドにより試料上端面の位置まで降下させ接着する。このとき、試料に応力がかかりすぎないように、力表示メーターを見て、試料円筒を圧縮もせず、引張りもしない状態において接着する。

あらかじめ試料ゲルを恒温にしておいた場合には、ただちに加振スイッチを入れ、数秒間後に E' および E'' をメーターで読みとることができる。

2. ゲル強度の測定

動的粘弾性測定に用いたのと同じ円筒形ゲルを垂直に立て、インストロン型引張圧縮試験機 (TOM 500, 新興通信工業製) のロードセルに固定した円板により、10 mm/min の一定速度で一軸圧縮する。試料ゲルはあらかじめ 15°C のシリコンオイルに入れておいたものを取り出してすばやく油を拭きとり、引張圧縮試験機台上に設置された恒温槽中に設定し、直ちに圧縮を開始する。恒温油浴から取り出した後、測定終了まで約 1 分間である。すべりを防ぐため、試料上下面に葉包紙を置いた。試料の変形が増大するに従い、ロードセルにより検出される力も増大するが、試料が破壊すると力は急激に減少する。このときの力の極大値をゲル強度とする。

試 料

(1) 寒天ゲルの調製

寒天粉末として極東精製粉末寒天 (Lot. 730313) を用いた。ゲルの調製は渡瀬ら¹³⁾の方法に従った。粉末を 40°C で一昼夜膨潤させた後、60°C で 1 時間予備加熱し、100°C で 1 時間加熱して溶解させた。この溶液を内径 20 mm、高さ 30 mm のガラス管に注入し、徐々に冷却してゲル化させる。一昼夜後、冷蔵庫に入れ約 5°C で 4 日間放置し、円筒形に型抜きしたものを試料とした。

(2) ゼラチンゲルの調製

ゼラチン粉末として和光純薬工業 (株) 製 (Lot. 076-00185) を用いた。ゲルの調製は渡瀬ら¹⁴⁾の方法に従った。粉末を 40°C で一昼夜膨潤させた後、60°C で 30 分予備加熱し、70°C で 1 時間加熱して溶解させた。この溶液を内径 20 mm、高さ 30 mm のテフロン管に注入し、徐々に冷却してゲル化させる。一昼夜後、冷蔵庫に入れ、約 5°C で 4 日間放置し、円筒形に型抜きしたものを試料とした。

実験結果

1. 動的粘弾性

(1) 寒天ゲル

15°C における各種濃度の寒天ゲルの E' および E'' の測定値を Fig. 3 に示す。 E' は濃度の約 1.8 乗に比例して増加した。

Fig. 3. Concentration dependence of E' and E'' of agar-agar gels and gelatin gels at 15°C

この実験結果は同一試料を用いている動電型加振器による測定値——既報¹⁰⁾ Fig. 8, および既報¹¹⁾ Fig. 7などと比べると、用波数 2 Hz における同一濃度の E' の数値はほとんど一致している。 $E'' (= \omega \eta')$ は本実験の方がやや低い数値を示したが、オーダーは一致しており、本装置が信頼性のあるデータを提供しうることを示したものと考えられる。

(2) ゼラチンゲル

15°Cにおける各種濃度のゼラチンゲルの E' および E'' の測定値を Fig. 3 に示す。 E' は濃度の約 1.8 乗に比例して増加した。

15°Cにおける寒天およびゼラチンゲルの力学的損失正接 $\tan \delta = E''/E'$ は、測定濃度範囲においては、濃度 c とともに僅かに増加した。ゼラチンゲルの $\tan \delta$ は寒天ゲルのそれより約 2~3 倍大きかった (Fig. 4)。

Fig. 4. Concentration dependence of the mechanical loss tangent

$\tan \delta = E''/E'$ of agar-agar gels and gelatin gels at 15°C.

(3) ゼラチンゲルの E' , E'' の温度依存性

ゼラチンゲルの E' , E'' の温度依存性を Fig. 5 に示す。ゼラチンゲルの弾性の本質はエントロピー弾性として理解されているが、測定可能な温度範囲 (室温付近) では、温度の上昇とともに粘弾性定数は減少する。これはゲルの網目構造をつくる架橋が共有結合などのような強い結合でなく、二次的結合であるため、温度上昇とともにこの弱い結合が切れるので、エントロピー的性格を打ち消してしまうからであると考えられている。

Fig. 5 の縦軸が対数目盛であることを考えると、温度が僅かに変化してもゼラチンゲルの粘弾性定数の変化が著しいことがわかる。このように一般にゲルのレオロジー的測定には温度制御は絶対に必要である。

2. ゲル強度

寒天ゲルについては、かなり再現性の良い圧縮破壊曲線が得られた。ゲル強度 (破壊時の力) の濃度依存性を Fig. 6 に示す。ゲル強度は濃度の約 1.2 乗に比例して増加した。また、破壊歪はいずれの濃度の試料でも約 22% であった。

ゼラチンゲルについては、再現性の良い圧縮破壊曲線が得られなかった。Fig. 7 にゼラチンゲルと寒天ゲルの力-変形曲線の例を示す。寒天ゲルについての曲線 A は

Fig. 5. Temperature dependence of E' and E'' of 10% and 30% gelatin gels

Fig. 6. Force-deformation curves of agar-agar gels (20 mm in diameter and 30 mm in height) of various concentrations at 15°C

Compression speed: 10 mm/min.

Fig. 7. Comparison of force-deformation curves of a 4% agar-agar gel and a 25% gelatin gel at 15°C

The curves G_I and G_{II} for gelatin gels were obtained with approximately equal probability. Although the elastic modulus (obtained from the initial slope of these curves) of the agar-agar gel is much larger than that of the gelatin gel, the breaking strength of the agar-agar gel is much smaller than that of the gelatin gel.

再現性良く得られたが、ゼラチンゲルについては G_I , G_{II} の曲線がほぼ等確率で得られた。

G_I , G_{II} のいずれの曲線をもても、初期勾配から得られる見かけの弾性率は寒天についてのA曲線からの値より小さいにもかかわらず、破壊応力は寒天よりはるかに大きい。この例からも明白のように、ゲル強度と弾性率は直接の関係は全くない。Fig. 6 に示したように、寒天の場合には、ゲル強度は濃度の約 1.2 乗に比例して増加しているので、弾性率とゲル強度との間の関係を求めることができる。しかし、寒天とゼラチンのように異なる物質のゲル強度と弾性率の間には、何の関係もないことに注意すべきである。

ゼラチンゲルの破壊歪は寒天ゲルのそれよりも非常に大きいので、その破壊の様子を調べるために撮影した写真の一例を Fig. 8 に示す。この例は、一定速度 (10 mm/min) で圧縮するとき、5 秒おきに撮影したものである。この場合、ゼラチンゲルの上下端は接着されていないので、円筒の軸に垂直な断面は底面からの距離によらず、どの位置でも等しい応力を受けるために、写真で見られるように円筒形ゲルは一樣に太くなっていくものと考えられる。

ゲル強度は破壊現象という複雑、難解な現象と関連しており、興味深い量ではあるが、以上述べたように、再

Fig. 8. Photographs of the breaking process of a 25% gelatin gel at 15°C

Compression speed: 10 mm/min. Photographs are taken at the interval of 20 sec except No. 8, which is taken at the instant of breaking (5 sec after No. 7). The upper and lower ends of the gel were not fixed to the plate.

現性の良いデータを得ることがむずかしい。また、試料の特性を表わすのに、ゲル強度だけでなく、同時に破壊歪をも併記することが不可欠である。

微小変形の振動測定より得られる複素弾性率は再現性の良い値を得ることが容易であり、同時に二つの量 $-E'$ と $-E''$ を与えることができ、ゲル状食品の品質評価に適しているものと考えられる。

写真撮影に際してご協力下さいました東洋精機製作所 町田孝久氏に感謝致します。

文 献

- 1) 渡瀬峰男：日食工誌，**22**，536 (1975).
- 2) 布施恒明・山口直彦：日食工誌，**25**，268 (1978).
- 3) 志水 寛・島原英夫：日食工誌，**26**，294 (1979).
- 4) 紺野 昭・武田武夫・木村 博：武田研究所報，**32**，559 (1973).
- 5) 磯崎初恵・赤羽ひろ・中浜信子：農化，**50**，265 (1976).
- 6) 西成勝好：「食品の物性」，第4集，p. 41 (松本幸雄編，食品資材研究会，1978).
- 7) Faraday Disc. Chem. Soc., **57**, Gels and Gelling Processes, (The Chemical Society, London, 1974).
- 8) MITCHELL, J. R.: *J. Texture Studies*, **7**, 313 (1976).
- 9) 中川鶴太郎：「レオロジー」，第二版 p. 243 (岩波書店，1978).
- 10) NISHINARI, K.: *Japan J. appl. Phys.*, **15**, 1263 (1976).
- 11) NISHINARI, K. and HORIUCHI, H.: *ibid.*, **16**, 1127 (1977).
- 12) DATE, M. and FUKADA, E.: *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **7**, 183 (1964).
- 13) WATASE, M. and ARAKAWA, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1830 (1968).
- 14) 渡瀬峰男：日食工誌，**23**，(9)，425 (1976).
(昭和54年9月3日受理)