数種の食品のオストワルド型流動

渡辺 尚彦*・鈴木 徹*・高井 陸雄*・仁科 淳良*・長谷川 浩*

Ostwald Flow Behavior of Several Foods

Hisahiko WATANABE*, Tohru SUZUKI*, Rikuo Takai*, Atsuyoshi NISHINA*
and Hiroshi HASEGAWA*

* Department of Food Engineering and Technology, Tokyo University of Fisheries,
Kohnan 4-chome, Minato-ku, Tokyo, 108

Viscosities of mayonnaise, tomato ketchup, sauce and miso were measured in a considerably wide range of shear rate ($2 \sim 1 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$) by using a capillary flow viscometer. It was found that these food materials showed the OSTWALD flow behavior. The flow curves of these materials could be well fitted to CROSS' flow equation.

(Received May 27, 1982)

食品には懸濁状、乳濁状のものが多く、その多くは非ニュートン流動特性を示す。非ニュートン流体の流動特性はせん断応力を S (dyn/cm^2)、降伏せん断応力を S_y (dyn/cm^2)、せん断速度を D (sec^{-1}) として一般に次式で表現し、

$$S - S_y = KD^n \quad (1)$$

$n < 1$ の場合を擬塑性流体、 $n > 1$ の場合をダイラタント流体と呼ぶことが多い。しかしながら、分散系の流動特性のタイプは、物質系に固有のものではなく、せん断速度を広範囲に変化させると、同一の物質系であっても、せん断速度の変化に応じてニュートン流動および各種タイプの非ニュートン流動がつつぎと現われることが知られている¹⁾。梅屋らは、シリカゲル-水系など無機物質分散系が、低せん断速度域および高せん断速度域の2つの領域でニュートン流動を示し、その中間のせん断速度域で擬塑性特性を示すことを報告している²⁾³⁾ (Fig. 1 参照)。このような流動は、オストワルド型流動と呼ばれ、粒子分散系における構造がせん断速度の大きさに応じて変化するためであるとして、各種の構造モデルが提出されている⁴⁾。

従来、食品の流動については、(1)式における n や K が物質系固有の値であるとする扱いがなされて来ており、オストワルド型流動への言及はない。本研究では、

Fig. 1 OSTWALD flow of a silicagel-water system³⁾

4種の食品（マヨネーズ、トマトケチャップ、中濃ソース、ミソ）について、広いせん断速度域で流動特性を測定し、これらの食品の流動もオストワルド型流動として取扱い得ることを示した。

実験方法

1. 試料

試料はいずれも家庭用の市販品をそのまま用いた。マヨネーズはキュービー製、トマトケチャップはカゴメ製、ソースはブルドックソース製の中濃ソース、ミソは

* 東京水産大学食品工学科 (〒108 東京都港区港南4丁目5)

マルコメ味噌製の米みそである。

2. 実験装置および測定方法

流動特性の測定は、加圧型毛細管粘度計を用いて行なった。実験装置の概略を Fig. 2 に示した。試料をステンレス製耐圧容器に入れ、恒温槽中で設定温度になるまで保持する。次いで窒素ガスにより試料を加圧し、耐圧容器底部に接続したステンレス製毛細管を通して試料を流出させた。毛細管の入口圧力 ΔP (dyn/cm²) は圧力変換器 (共和電業製 PS, PGM) を用いて検出し記録した。流量は、毛細管出口での流出量 (質量流量) W (g/sec) を測定し、試料の密度 ρ (g/cm³) を用いて体積流量 Q (cm³/sec) に換算した。毛細管は内径 ($2R$) が約 2 mm で管長 L が 40, 60, 80 cm の3種のものを用いた。毛細管の内径は水銀を管内に満たしその重量により検定した。試料の密度は、試料をピペットまたは注射器に吸い込み、その質量を測定することにより求めた。

3. 解析方法

実験結果の解析には、円管内定常流れの解析法として知られている RABINOWITSCH の式^{5),6)}を用いた。円筒座標系 (r, θ, z) を z 軸が毛細管の軸に一致するようにとる。流量 Q は次式で与えられる。

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R v_z r dr d\theta \quad (2)$$

ただし v_z は z 方向の流速である。(2) 式は部分積分を用いて次のように変形できる。

$$Q = -\pi \int_0^R \frac{dv_z}{dr} r^2 dr \quad (3)$$

Fig. 2 A schematic diagram of the apparatus

A: feed tank B: ball valve
C: pressure transducer D: flange
E: stainless steel capillary tube F: outlet
G: constant temperature bath
H: safety valve I: inlet
J, K: stop valve L: regulator
M: buffer tank N: pressured gas cylinder
O: gauge box P: amplifier Q: recorder

一般に、 dv_z/dr はせん断応力 S_{rz} の関数であるとみなせるので、 $dv_z/dr = f(S_{rz})$ とかける。ここで、 $r/R = S_{rz}/S_w$ を用いて変数変換すると (3) 式は、

$$S_w^3 Q = -\pi R^3 \int_0^{S_w} f(S_{rz}) S_{rz}^2 dS_{rz} \quad (4)$$

となる。 S_w は管壁におけるせん断応力である。両辺を S_w で微分し変形すると、

$$D_w = -f(S_w) = -\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r=R} = \frac{1}{\pi R^3 S_w^2} \frac{d(S_w Q)}{dS_w} \\ = \left(\frac{1}{\pi R^3}\right) \left(3Q + \Delta P \frac{dQ}{d\Delta P}\right) \quad (5)$$

(5) 式が RABINOWITSCH の式であり、これによって管壁におけるせん断速度 D_w を算出した。また、毛細管出入口近傍の端効果は BAGLEY プロット⁷⁾により補正した。BAGLEY の補正項 n_B を含む次式により管壁でのせん断応力 S_w を算出した。

$$S_w = \frac{\Delta P}{2(L/R + n_B)} \quad (6)$$

結果と考察

1. 実験結果

マヨネーズ、トマトケチャップ、中濃ソースについては 25.0°C、ミソについては 26.2°C における流動特性と密度の測定を行なった。密度 ρ の測定結果を Table 1 に示す。流動特性の測定結果として、マヨネーズの流量と圧力損失の関係の例を Fig. 3 に示す。同図には流量は質量流量のまま示してある。同図より (5) 式の関係を用いてせん断速度 D_w を計算し、BAGLEY プロットすると、Fig. 4 に示す関係が得られ、同図より $n_B=60$ を得る。(6) 式の関係により各 D_w におけるせん断応力 S_w が求められる。以上の手順によって得た D_w と S_w を流動曲線として Fig. 5 に示す。同様に測定して得たケチャップ、中濃ソース、ミソについての結果も同図に示した。同図中の実線は後述する Cross の流動方程式による計算値を示している。Fig. 5 をみると、(1) 式における指数 n がトマトケチャップ、中濃ソース、ミソで

Table 1 Densities of materials

Materials	Temperature (°C)	Density (g/cm ³)
mayonnaise	25.0	0.976
tomato ketchup	25.0	1.161
sauce	25.0	1.196
miso	26.2	1.040

Fig. 3 Relations between the mass flow rate (W) and the pressure drop (ΔP) of mayonnaise

Three capillary tubes with the length of 40 cm ($\circ$), 60 cm ($\triangle$) and 80 cm ($\square$) were used.

Fig. 4 A BAGLEY plot of the capillary flow of mayonnaise

は D_w によって少なからず変化することがわかる。他方、マヨネーズでは n の変化は小さい。

2. レイノルズ数 R_e

RABINOWITSCH の解析法は層流を仮定しているの、本研究で扱うせん断速度域で流れが乱流に遷移していな

Fig. 5 The flow curve of mayonnaise ($\diamond$), tomato ketchup ($\circ$) and sauce ($\square$) at 25°C and that of miso ($\triangle$) at 26°C. The solid lines show the calculated values by equation (5).

Table 2 REYNOLDS numbers of the capillary flow at the biggest shear rate

Materials	Biggest shear rate (sec^{-1})	Re
mayonnaise	1.12×10^4	18.4
tomato ketchup	1.038×10^5	1529
sauce	2.35×10^4	367
miso	1.63×10^3	4.52

いかチェックしておく必要がある。一般にニュートン流体の場合には乱流への遷移は $R_e \geq 2000$ でおきるが、非ニュートン流体の場合もほぼこれと同じ条件であると言われている⁸⁾。そこで、各試料の最高せん断速度におけるレイノルズ数 R_e を計算し、結果を Table 2 に示す。ただし、 R_e は次式により計算した。

$$R_e = \frac{2R(Q/\pi R^2)\rho}{S_w/D_w} \quad (7)$$

同表より、いずれも乱流には遷移していないと推定できる。

3. CROSS の流動方程式へのあてはめ

CROSS⁹⁾ は低せん断速度域および高せん断速度域の2つのニュートン流動域を有する擬塑性流動の流動方程式として次式を提示した。

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \alpha D_w^{2/3}} \quad (8)$$

ただし η はみかけ粘度、 η_0 は $D \rightarrow 0$ の極限粘度、 η_∞ は $D \rightarrow \infty$ の極限粘度である。CROSS は凝集性コロイド粒子の凝集と分裂の動力学モデルによって上式を導いた。 α はコロイド凝集物の分裂に対するせん断速度の寄

Fig. 6 The relation between apparent viscosity (η) and $D^{-2/3}$ of mayonnaise ($\diamond$), ketchup ($\circ$), sauce ($\square$) and miso ($\triangle$). η_{∞} was obtained by extrapolation of $D^{-2/3}$ to zero.

与の程度を意味する。本研究で対象とした食品はミソのように凝集性コロイドとは言い難いものをも含むが、すべて(8)式によるあてはめを試みた。

Fig. 6 に η_{∞} を求めるためのグラフを、また、Fig. 7 に η_0 および α を求めるためのグラフを示した。いずれも直線関係がよく成立しているの、必ずしも凝集性コロイドとは言い難いこれらの食品の流動に関しても D の指数を $2/3$ とすることが適切であると言える^{注)}。Fig. 7 の外挿による η_0 の決定は誤差が大きいの、同図における勾配が $\alpha/(\eta_0 - \eta_{\infty})$ に等しいという関係を利用しつつ、実験結果の η 対 D のグラフ (Fig. 8 参照) に (8)式ができるだけよくあてはまるように α と η_0 とを決定した。Fig. 8 における実線は(8)式のこのようなあてはめによる計算値である。このようにして決定したパラメータ η_0 , η_{∞} , α を Table 3 に示した。また、これらのパラメータを用いて(8)式により計算したせん断速度対せん断応力の流動曲線を Fig. 5 に実線で示した。これらの曲線はいずれも実験結果とほぼ一致しており、CROSS の流動方程式がこれらの食品の広いせん断速度範囲での3パラメータ実験式として使えることを示している。

Fig. 7 The relation between $1/(\eta - \eta_{\infty})$ and $D^{2/3}$ of mayonnaise ($\diamond$), tomato ketchup ($\circ$), sauce ($\square$) and miso ($\triangle$). The extrapolation to zero shear rate gives $1/(\eta_0 - \eta_{\infty})$ and the gradient gives $\alpha/(\eta_0 - \eta_{\infty})$.

Fig. 8 The relations between apparent viscosity (η) and shear rate (D) of mayonnaise ($\diamond$), tomato ketchup ($\circ$), sauce ($\square$) and miso ($\triangle$). The solid lines show the calculated values by equation (5).

要 約

市販のマヨネーズ・トマトケチャップ・中濃ソース・ミソについて、広いせん断速度域での流動特性を測定した。その結果、これらの食品の流動特性はオストワルド

注) (8)式は D の指数を β とすることにより4パラメータの実験式になるが CROSS は凝集性コロイドについては $\beta=2/3$ とした。⁹⁾

Table 3 Flow parameters in Cross' equation of several foods

Materials	Temperature (°C)	η_0 (g/cm sec)	η_∞ (g/cm sec)	α (sec ^{2/3})
mayonnaise	25.0	300	0.4	0.36
tomato ketchup	25.0	18	0.16	0.357
sauce	25.0	6.9	0.25	0.147
miso	26.2	180	0.38	0.104

型の流動を示し, Cross の流動方程式にあてはめ可能であることがわかった。

本研究に用いた実験装置の作製にあたり堀内春紀氏から貴重な助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) 梅屋 薫: 高分子, **18**, 590 (1969).
- 2) 梅屋 薫・菅野隆志・我妻 誠: 日本レオロジー学会誌, **3**, 108 (1975).
- 3) 梅屋 薫: 化学工学, **31**, 1147 (1967).
- 4) 三上陽一: 日本レオロジー学会誌, **8**, 137 (1980).
- 5) RABINOWITSCH, B.: *Z. Phys. Chem.*, **A 145**, 1 (1929).
- 6) BIRD, R. B., STEWART, W. E. and LIGHTFOOT, E. N.: *Transport Phenomena* (John Wiley & Sons, New York) p. 68 (1960).
- 7) BAGLEY, E. B.: *J. Appl. Phys.* **28**, 624 (1957).
- 8) DODGE, D. W. and METZNER, A. B.: *A. I. Ch. E. J.*, **5**, 189 (1959).
- 9) CROSS, M. M.: *J. Colloid Sci.*, **20**, 417 (1965).
(昭和 57 年 5 月 27 日受理)