微小体用粘弾性測定装置のもち蒸し米による精度測定

堀内久弥*・遠藤博昭**・杉山純一*

Accuracy Measurements of an Apparatus for Evaluating Dynamic Viscoelasticity of Irregularly Shaped Small Samples by Applying Grains of Steamed Waxy Rice

Hisaya HORIUCHI*, Hiroaki ENDOH** and Junichi SUGIYAMA*

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

** Kajiwara Kogyo Co., Ltd., Taitoh-ku, Matsugaya 2-13-13, Tokyo 111

Comparative measurements of a newly developed microrheometer with a standard dynamic rheometer for concentrated liquid confirmed that the complex modulus was accurately measured with the present instrument by inputting an exact thickness value with a precision in 0.01 mm for a pasty sample. To detect the sample temperature indirectly, a foil sensor was attached behind the black metal plate touching the sample. In addition, for the double-side shear mode, it was possible to determine the contact area of two grains using a camera from only one side, by putting a transparent plate over another one. Statistical investigations of the data of steamed waxy rice grains indicated that G^* values were independent of the time elapsed after steaming. Highly reliable G' values were obtained in the range of 15% of the coefficient of variance, when the grains were sandwiched between the plates to the extent of 30% of the initial thickness.

(Received Feb. 6, 1991)

前報¹⁾で著者らは微小な不定形物体の動的粘弾性測定法を開発した。これは当初、米飯粒を対象として開発したものであったが、種々の事情により米に対する適用条件の検討が遅れていた。その間に測定装置の改良を進め²⁾³⁾、同時に試料として用いたゆで麺に対する測定条件が松倉ら⁴⁾により明らかにされてきた。改良された実用機を米に使用するのに先立って、装置開発の基本として、まず標準的な測定装置との対応を明らかにしたいと考え、既報の試作機について半固形 Paste 状試料を用いて検定することを試みた。

炊飯米粒のテクスチャー測定法は種々提案されているが、再現性、測定精度に言及した報告は少ない。その中で炊飯した米粒の粘着性を表面張力計を使用して測定した報告⁵⁾があるが、その測定値のバラツキは変動係数で

10~80% と大きい。また大型の試料に対して圧縮破壊を測定する General Foods Texturometer における Hardness の再現性の変動係数は、ゴムシートの 0.17% に対して種々な食品の平均が 16% とされている⁶⁾。このように食品は精密な測定値が得難いものと考えられるが、微小変形領域の粘弾性ではどの程度の精度で測定できるものかを明らかにしたいと考えた。米飯粒に対する測定精度を検討するに際して、まず測定セルについて再検討を加え、さらに測定値の変動要因を統計学的に検討した。また、ここで用いた試料は、うるち米飯のテクスチャーが炊飯条件によって著しく変化することが予測されたので、比較的均一な糊化状態が得られる蒸したもち米粒を用いることとした。

* 農林水産省食品総合研究所 (〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2)

** 梶原工業株式会社 (〒111 東京都台東区松が谷 2-13-13)

実験方法

1. 試料

(1) 白玉もち

まず別報⁷⁾に従って調製した種々な濃度 (40.6%, 43.1%), 老化時間 (0, 2, 5 時間) の白玉もちを用いた。

(2) Paste

白玉もちでは老化速度が早いので、次に市販のチューブ入りヤマトノリ (澱粉濃度として 20%) をそのまま測定に供した。

(3) 蒸しもち米

61 年産水稻もち玄米 (長野, モチヒカリ) の 90% 精白米を精選し, 水洗後, 少量を金網製茶漉に採り, 蒸し器内に 30 および 45 分間蒸熱した。室温にまで放冷後, 水分測定用のアルミ秤量管中に入れて乾燥を防いだ。なお, もち生地用水分測定法⁷⁾によって測定した濃度は両者ともほぼ 49.9% であった。

2. 測定方法

(1) 標準の粘弾性測定装置

液状試料に広く使われているずり振動位相差法に準拠する, 東洋精機製作所製濃厚液体測定用レオログラフゾル-H (測定範囲, $G' = 10^1 \sim 10^4$ Pa, 測定周波数, 3, 10, 30, 100 Hz) を対照測定機として用いた。

(2) 微小体用測定セルの温度測定

既報の装置には温度測定端子がないので, これまでは設置した恒温測定室内の室温を表示していた。ここでは試料に接する黒色ジュラルミン板 (応力測定用 U-ゲージに接続する) の裏側に表面温度センサー (チノ, シートカップル CO 60-CC) を接着し, 断熱用の厚いウレタンフォームで覆い, この面からの室温の影響を避けた。リード線は弛ませて宙に浮いた形にして振動を阻害しないように注意して測定中にモニターした。

(3) 試料の厚さ, プレート間隔の測定

これまではスペーサーの厚さを試料の厚さと考えて計算してきたが, 上方から読取顕微鏡で二枚のプレートの間隔を 1/100 mm まで直接測定した結果, プレートの締め付け方によりプレートの間隔および平行性がかなり変わることを認めた。

(4) 米粒測定用 Double-side セルの構造

Paste 状試料の場合には前報および MILES の装置⁸⁾のような片側ずり様式でも差し支えないが, 弾性の大きい米粒では平行性が保てない。そこで平板型粘度計に準じてサンドイッチ型の二重ずり変形様式を採用した。こ

の形式は改良型装置²⁾³⁾でも既に採用している。セルの構造は Fig. 1-b に示したように, 2 粒の試料米を力検出センサーにつながる透明なアクリル板の両側にセットする。試料は同じ厚さの二枚のスペーサーを介して外側から押えられるので, ずりに伴う両側の回転が打ち消されることになる⁹⁾。2 粒の試料米の断面積を片側のカメラで測定するために, 側面から見た位置を Fig. 1-a のように, 予めずらせておき, カメラの位置を微動装置で前後に変えて焦点を合わせ, 順次, 面積を測定した。

実験結果と考察

1. Paste 状試料を用いた片側ずり様式での検定

広範囲の粘弾性を示す試料として白玉もちを選び, 試料 (1) により調製した試料について, 測定温度, 周波数を同一にして微小体用粘弾性測定装置とレオログラフゾル-H で測定した結果を Fig. 2 に示した。後者は前者と温度条件を合致させるために, 同一室内に設置し温度制御装置は使用しなかった。検量曲線としては非常にバラツキが大きく, しかも微小体測定機の方が約二倍の数値を示した。そこでまず微小体測定機の方の誤差の要因を検討した。

試料に用いた白玉もちは老化が速く一定のかたさが得難い。そこで常時はほぼ一定の状態と考えられるヤマトノ

Fig. 1 Schematic diagrams of a sample holding apparatus with double side shear mode

1. Specimen 2. Transparent acrylic plate
3. Black surface aluminum plate 4. Spacer
5. Thermocouple 6. Exciting vibrator 7. Strain gauge 8. Image processing camera

リを用いて試料の厚さ、接触面積、加振ひずみなどをそれぞれ二水準に変えて測定した結果を Table 1 に示した。

ここで試料の温度はジュラルミン板の熱電対から間接的に測定した数値で、ほぼ一定に推移したことを示して

Fig. 2 Correlation between the G' values of various shiratama mochi dough determined by the Microrheometer and Rheograph Sol-H (Concn.: 37 and 40%, Staling: 0-2 h, 3, 10, 30, 100 Hz, 27°C)

いる。試料の厚さはスぺーサーの数値で、試料断面積はカメラで計測した Luzex 450 の表示値である。複素弾性率の数値は本法¹⁾による演算解析の結果を示したものである。ヤマトノリは固形性がないが、弾性率はかなり大きいことが明らかにされた。また G'' の平均値、標準偏差とも前報¹⁾で測定した米飯粒とはほぼ同程度であった。

分散分析の結果を Table 2 に示した。ここでは分散比だけを示したが、試料の厚さが変わったときの弾性率の数値に有意の差が表れた。これは断面積とひずみは4桁の有効数字が入力されているのに対し、厚さはスぺーサーの有効数字1桁しか入力されていないので、厚みの変動が演算の時に補正されなかったためではないかと考えられた。そこで試料の厚さを実験方法 2-(3) により正確に測定し、その数値を入力することを試みた。

改めて厚さ、断面積、ひずみを二段階ずつに変えて4回の測定を行なった結果は Table 3 に見られるように、測定条件が変動しても弾性率は安定した数値を示した。その標準偏差は非常に小さく、変動係数は 2.7% に収まった。弾性率の虚数部、 G'' の変動係数も G' と同じく

Table 1 Complex modulus at 10 Hz of Yamato-nori paste by means of Microrheometer with single side shear mode

Thickness cm	Cross area cm ²	Strain %	Temp. °C	G' 10 ³ Pa	G'' 10 ² Pa	$\tan \delta$
0.1	0.591	3.12	28.2	1.22	5.50	0.451
0.1	0.555	3.13	27.5	1.28	5.95	0.466
0.1	0.472	1.78	27.4	1.14	8.74	0.768
0.1	0.525	1.59	27.8	0.92	10.5	1.140
0.1	1.289	1.59	28.0	1.22	5.45	0.480
0.1	1.117	1.59	27.5	1.16	6.52	0.563
0.1	1.334	3.24	27.6	1.12	4.48	0.400
0.1	1.288	3.24	28.3	1.11	4.35	0.392
0.2	0.614	1.49	27.9	1.16	8.45	0.727
0.2	0.668	1.44	27.6	1.23	8.38	0.682
0.2	0.594	3.05	27.2	1.30	6.63	0.510
0.2	0.651	3.04	26.9	1.29	6.88	0.533
0.2	1.163	1.65	27.6	1.20	7.27	0.604
0.2	1.212	1.52	28.2	1.28	7.03	0.548
0.2	1.148	3.08	27.2	1.30	5.76	0.445
0.2	1.200	3.00	27.9	1.36	5.36	0.393
Mean value (AV)			27.68	1.206	6.703	0.5669
Standard deviation (s)			0.385	0.102	1.614	0.1863
Coeff. of variance (CV%)			1.39	8.9	24.1	32.9

Table 1 の 1/3 以下に低下したが、7% とやや大きいのは G'' の数値が G' より著しく小さいためであろうと考えられる。

そこでヤマトノリを使って再度、レオグラフソル-H との相関を求めた。これは温度の変動を避けることと、試料のつけ換えをせずに短時間で測定するために、周波数を切り替えて粘弾性の大きさを変えたものであるが、結果は G' 、 G'' とともに高い相関係数を示した。 G'' について Linear scale 上での両者の関係は Fig. 3 に見られるように、ほぼ比例しているが、微小体測定装置の方がやや高い数値を示した。 G' は直線回帰の適合性が低く ($R^2=0.714$)、図の下に記載したように、むしろ対数曲線で表わした方が適合度が高い。これにより半固形状の試料では正常に測定されていることが確認された。

2. 両側ずり様式セルを用いた米粒の測定

ヤマトノリに準じて測定条件を検討した。Table 4 に示したように 2 種類の蒸し時間で試料を調製し、冷却時間と米粒の圧縮厚さを 3 段階に変えて、合計 36 回の

測定を行なった。蒸し米の初めの厚さは測定する 2 粒を並べてアクリル板に挟み、1/100 mm ダイアルゲージで測定したが、表の下に示したように、ほぼ 1.8 mm でその変動係数は 3.5% であるから、圧縮率はほぼ 18, 30, 40% となる。ここには分散比だけを示したが、蒸し後の冷却時間を変えても結果に殆ど影響がないことが注目された。これはもち米の老化速度が遅いことによると考えられる。ヤマトノリの場合と異なり、正確な厚さを入力したにも関わらず、厚さによって弾性率に差が表れた。

Table 5 は測定結果を蒸し時間ごと、厚さごとに集計したものである。冷却時間による差がなかったので各測定値は冷却時間の異なる 6 回の測定値の平均値を用い

Fig. 3 Relation between the G'' values of Yamato-nori paste determined by the Microrheometer and Rheograph Sol-H (3, 10, 30, 100 Hz, 27.4–27.8°C)

$$G''_{\text{sol}} = 0.844 G''_{\text{mic}} - 0.448 \quad (R^2 = 0.995)$$

$$G'_{\text{sol}} = 1.232 \log G'_{\text{mic}} + 0.775 \quad (R^2 = 0.97)$$

Table 2 Factorial analysis for G' of paste on Table 1

Factor		Level 1	Level 2	F_0
A	Thickness	0.1	0.2 cm	12.77**
B	Strain	1.4	2.8%	6.35*
C	Cross area	0.6	1.2 cm ²	0.62
A × B				0.11
A × C				0.17
B × C				5.26
A × B × C				4.60
Error				

Table 3 Results of the calculation for G^* using real thickness values of Yamato-nori paste (10 Hz, 27.7°C)

	Thickness cm	Cross area cm ²	Strain %	G' 10 ³ Pa	G'' 10 ² Pa
	0.095	1.288	3.1	1.62	6.28
	0.100	0.838	2.95	1.57	6.15
	0.183	1.139	1.62	1.50	7.34
	0.192	0.901	1.60	1.56	6.53
Mean value (AV)				1.563	6.575
Standard deviation (s)				0.043	0.462
Coeff. of variance (CV%)				2.73	7.03

Table 4 Factorial analysis for G' of steamed waxy rice grain

Factor		Level 1	Level 2	Level 3	F_0
A	Steaming	30 min	45 min		3.38
B	Time elapse	2 h	6 h	24 h	0.21
C	Thickness	1.5 mm	1.2 mm	1.0 mm	8.84**
A × B					2.57
A × C					5.29*
B × C					1.86
A × B × C					1.84
Error					
(10 Hz, 27.4°C)					

Initial thickness : AV 1.80 mm
s 0.0062 mm
CV 3.45%

Table 5 Effect of thickness of rice grain in the sample holder for G^*

Steaming	Thickness		G'		G''	
	mm	CV%	10^5 Pa	CV%	10^4 Pa	CV%
30 min	1.493	1.3	1.82	14	5.23	15
	1.249	1.5	2.28	8	6.60	17
	1.030	0.7	1.65	11	5.45	12
45 min	1.473	4.6	1.84	10	5.67	18
	1.233	0.3	1.84	18	5.64	20
	1.019	0.9	1.56	12	5.26	15
AV		1.55		12.2		16.2

Each values show average value.

た。弾性率は 10^5 Pa で厚さ 1 mm のものがやや低い数値を示した。40% 前後まで潰すと米粒の形が崩れ、弾力性が失われるものと考えられる。この結果から、もち米粒の厚さ 1.25 mm, 30% の圧縮が試料と板との摩擦、あるいは米粒の組織構造などの点で最適と考えられる。試料の厚さの設定は変動係数 1.5% 前後で規定することができたが、その時の G' , G'' とも変動係数 15% 前後で測定することが可能であった。うち炊飯米粒は蒸しもち米粒より G' , G'' とも小さいので、試料の調製が均一に行なわれれば測定値の変動はさらに小さくできるものと考えられる。

蒸しもち米で精度よく粘弾性が測定できることが分かったので、その検証として弾性率の周波数依存性を測定した。別の方法で測定した 45% 白玉もちの周波数依存性の図¹⁰⁾上に、もち米粒の剛性率を 3 倍して ($E=3G$)

伸び弾性率としたものを、右側の軸で $\log 0.5$ ずらせてプロットしたものが Fig. 4 である。蒸しもち米の方が濃度が高い分だけ数値が大きい、白玉もちと同じく測定周波数の増加に従って弾性率の増加が認められた。もち米粒と白玉もちは何れも同じもち米を材料とするアミロペクチンゲルと考えられるが、もちは糊化後にせん断力を加えて組織構造を破壊したものであり、類似の挙動が表れることは当然と考えられる。45% 白玉もちの測定は高さ 3 cm の円筒形試料の伸縮振動から求めているが、この方法は他の方法との関係も確認されており¹⁰⁾、また市販の装置としても利用されて多くの測定例がある。微小体測定装置によるもち米粒の測定値がほぼ同様の挙動を示したことは、間接的ではあるが半固形状試料と同じく、粘弾性が大きい試料についても、微小体測定装置の検定ができたことの証明と考えられる。

Fig. 4 Frequency dependence of complex modulus E^* of waxy rice grain (steamed for 45 min) superimposed on the same scale graph of 45% shirataki mochi cake aged for 50 h at $37^\circ\text{C}^{(10)}$

(E^* values converted on the basis of the relation of $E = 3G$)

○—Complex modulus by the phase difference method for the upper end fixed of cylindrical mochi cake

△—Complex modulus by the resonance method for the free upper end of cylindrical mochi cake

▽—Complex modulus by the phase difference method for the free upper end of cylindrical mochi cake

□—Complex modulus of waxy rice grain converted from rigidity determined by Microrheometer

Open and closed marks show dynamic modulus and loss modulus, respectively.

要 約

微小体用動的粘弾性測定装置により正常に測定されることを確認するために、使用例の多い液体用粘弾性測定機による半固形状試料の測定値と対応させて検討した結果、試料厚さを正確に測定して入力すれば可能であることを認めた。また、米飯など弾性率のやや大きい試料を対象にした測定セルの検討を行い、蒸しもち米粒を試料としたときの測定値の変動要因を調査した結果、米粒を30%圧縮する程度の挟み方が安定した測定値が得られ、複素弾性率の変動係数15%前後で測定できることを確認した。

文 献

- 1) 杉山純一・黒河内邦夫・堀内久弥：日食工誌，37，61 (1990)。
- 2) 杉山純一：日添協会報，8，(9) 6 (1989)。
- 3) 杉山純一・三原観治・有賀良知・堀内久弥・松倉潮・神尾正義：日本食品工業学会第37回大会講演要旨，p. 93 (1990)。
- 4) 松倉潮・須藤徹・今井徹・神尾正義：日本食品工業学会第37回大会講演要旨，p. 82 (1990)。
- 5) SEUNG-Ju Lee and M. PELEG : *J. Food Sci.*, 53, 1113 (1988)。
- 6) J.G. BRENNAN, R. JOWITT and O.A. MUGHISI : *J. Texture Stud.*, 1, 167 (1970)。
- 7) 堀内久弥：農化，54，241 (1980)。
- 8) D.O. MILES : *J. Applied Phys.*, 33, 1422 (1962); J.D. FERRY : *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., (John Wiley & Sons, Inc., New York) p. 122 (1970)。
- 9) 中川鶴太郎・神戸博太郎：レオロジー (みすず書房，東京) p. 490 (1959)。
- 10) H. HORIUCHI : *J. Texture Stud.*, 21, 141 (1990)。

(平成3年2月6日受理)