

# 魚肉ねり製品製造のレオロジー的解析—I

## 市販かまぼこの動的粘弾性

田 端 義 明

### A Rheological Analysis on Processing of Kamaboko and Fish Sausage—I

#### Dynamic Viscoelasticity of Commercial Kamaboko

Yoshiaki TABATA

The purpose of this study is to clarify rheologically the manufacturing process of Kamaboko and fish sausage.

After the basic consideration, the direct-reading viscoelastometer, VIBRON-II was remodeled and applied to the study of foods.

Several series of preliminary experiments on commercial Kamaboko were made as follows:

1. Effect of frequency.
2. Effect of various sized test pieces.
3. Effect of temperature.
4. Measurement of viscoelasticity of commercial Kamaboko.

The results obtained were as follows.

1. The most suitable frequency for measurement in this study was 0.1~35 Hz and the interrelation between frequency,  $n$ , and viscoelasticity value,  $K$ , was found to be: (Fig. 4)

$$K_n = K_1 \cdot n^k$$

where,  $K_1$  is the value of  $K$  when  $n$  is 1 Hz and  $k$  is the gradient of the straight line through the center of data points in Fig. 4.

2. Dimension of test piece was suitable when area of transverse cross section,  $S$ , is 1 cm<sup>2</sup> and length,  $L$ , is 1 cm, in tensile test. But the interrelation between dimension of test piece and experimental value was hardly found in shear test.

3. The changes of temperature affected the value of  $K_1$  inversely and logarithmically and the value of elastic modulus,  $k$ , decreased slightly at the range of 10°C~50°C. The viscoelasticity value of Kamaboko might be:

$$K_n = K_1 f(t) n^{k(t)}$$

wher,  $t$  is the temperature of test piece.

4. In the experiments on viscoelasticity of commercial Kamaboko, satisfactory high agreement between the sensory evaluation and viscoelasticity value was obtained. Therefore, it is considered that this measuring system is available for rheological analysis of Kamaboko.

水産ねり製品特にかまぼこの物性については古くから多くの研究が行なわれている。たとえば志水<sup>1)</sup>は足の強さの客観的表示法として、引張り試験における引張り強さと最大伸びの積を提唱し、二宮<sup>2)</sup>は引裂き試験に準拠してかまぼこの引裂きエネルギーを足の質の指標としている。また岸本ら<sup>3)4)5)</sup>はかまぼこのレオロジー的性質について若干の実験を行ない、福島<sup>6)</sup>はゲル強度試験器によって押し込み抵抗と足との関連を求めている。

しかしながら、これらはいずれも静力学的測定であって、かまぼこなどの食品のレオロジー特性、さらに進んでその特性と咀嚼および製造工程との関連を明らかにしてかまぼこの品質管理を行なうためには動的測定を行なわねばならない。またかまぼこのような軟固形物質はレオロジー的にみて固体と液体との中間的特性を有しているから、この解明には極めて多くの困難が伴うものとする。

一般に固形状物質の動的粘弾性を測定するためには強制振動法を用いるが、市販のこの種測定器類はいずれも振動周波数が比較的高く、低周波帯域のものでも数 Hz 以上である。しかしながらかまぼこなどの食品を人間が咀嚼する時の運動の繰返し周波数は 1 Hz 以下である。また一般に物質の粘弾性はそれに加えられる振動周波数によって異なるので、市販の測定器をかまぼこなどのねり製品に使用することは適当でないと考えられる。なおねり製品製造過程における品質の管理はすべて経験的に行なわれているため、時には品質の安定性を欠く恐れがある。そこでこれらの品質を定量的に表示するため最も適当なものとして動的粘弾性係数による表示を考え、従来から使用されている高分子の粘弾性測定器を超低周波帯域 (0.01~1 Hz) まで測定できるように改造し、製造工程が製品のレオロジー的性質におよぼす影響を明らかにするための基礎的研究を行った。

本報においては、本装置によるかまぼこの動的粘弾性測定結果の忠実性、安定性等に関する基礎的検討のため種々の計測条件 (試料片の形状、振動周波数および温度) を実験的に設定しそれぞれについての測定を行なった。その結果かまぼこのレオロジー的性質が測定時の振動周波数によって著しく異なり、1 Hz, 20°C での物性値を求めればその他の点の概略値を推定することができるなどの知見を得たので報告する。

## 測定装置および試料

### 1. 装置

本実験においては直読式動的粘弾性測定器 (VIBRON DDV-Ⅱ型) を、超低周波帯域まで測定できるように改造し使用した。すなわち VIBRON DDV-Ⅱ型の駆動コイルを 0.01~1 Hz においても充分駆動し得るように改め、超低周波発振器 (454 A 型) および同用増巾器を付加し、測定値は自動平衡式指示記録計 (MODEL SS-215 D) に試料片の

動的引張り，剪断応力の過渡的变化を直接記録させるように計画した。さらに実験結果に重大な影響を与える条件の一つである温度を自動的に制御するため，電子恒温循環装置（CTE-120型）によって試料取付部周辺のジャケットに温度制御した水を循環させた。したがって本装置の測定範囲は振動周波数で 0.01~110 Hz，温度は  $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $70^{\circ}\text{C}$  まで拡張することができた。

## 2. 試料

本測定に使用した試料かまぼこは，T社製A（120円），M社製B（75円），N社製C（65円），H社製D（75円），と本学部附属工場で製造したもの E（マエソ：白グチ=3：1），F（冷凍マエソ：白グチ=3：2）である。

## 3. 測定方法

### (1) 基礎的考察

一般に<sup>7)</sup>示されている通り粘弾性体の試料の一端に正弦引張りあるいは剪断ひずみを加えると，他端にはその粘弾性に応じて位相と振幅を異にする正弦波を生ずる。この位相差  $\delta$  と振幅比とから試料の動的弾性率と損失弾性率が求められ，さらにこれから動的粘性係数を算出することができる。すなわち試料を取り付けたチャックの両端は Fig. 1 に示す二つの (A, B) 非接着型変換器に接続される。その一つ (A) は試料の変位を検出し，他 (B) は生じた応力を検出する。いま，変位検出変換器と応力検出変換器の出力電圧がそれぞれ Fig. 2 のベクトル  $\alpha_1, \alpha_2$  によって示され， $|\alpha_1| = |\alpha_2| = 1$  の関係が満たされるとき  $\tan \delta$  について Fig. 2 から次の関係式が成立する。

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 2 \sin \frac{\delta}{2} \doteq \tan \delta \quad (1)$$

本研究における測定装置はこの条件を満足させ  $\tan \delta$  を直読できる回路を有している。

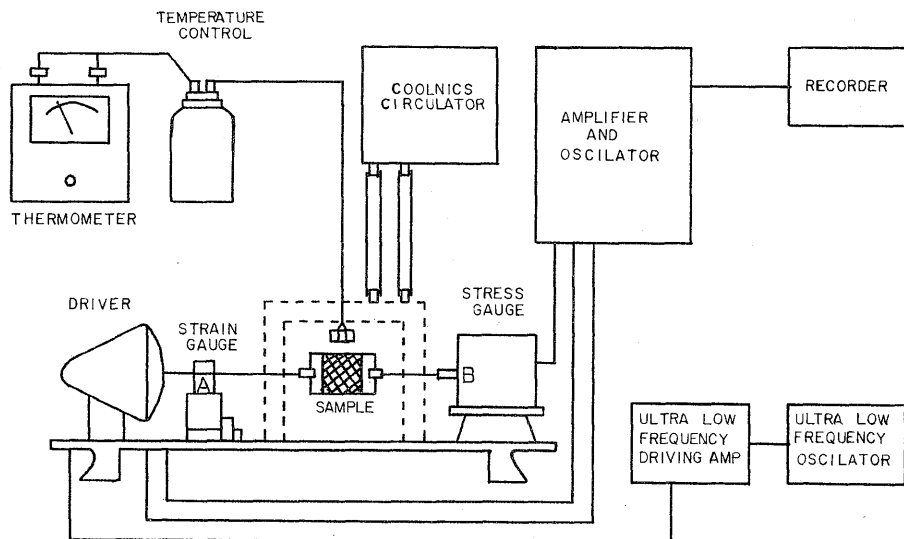
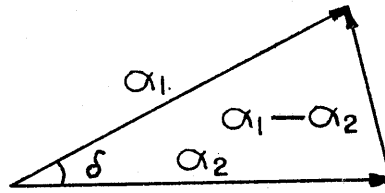


Fig. 1. Block diagram of measuring system.

Fig. 2. Closed vector of two outputs,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $\alpha_1 - \alpha_2$ .

また複素弾性率  $E^*$  の実数部分は次式により示される。

$$|E^*| = \frac{F}{4L} \cdot \frac{L}{S} \quad (2)$$

ここで  $F$  : 振動荷重.  
 $S$  : 試料横断面積.  
 $L$  : 試料長.  
 $4L$  : 振動変位.

この  $|E^*|$  と位相差  $\delta$  とから各粘弾性指数を算出する方法を次に示す。

## (2) 計算方法

### a. 振動荷重の算出

本装置における振動荷重は次式により求められるように調整した。

$$F = 10^4 \text{ dyne} \cdot \frac{10^3}{D} \cdot N = \frac{N}{D} \cdot 10^7 \text{ dyne} \quad (3)$$

ただし  $F$  : 振動荷重.  
 $N$  : 装置常数.  
 $D$  : 読み取り値.

### b. 振動変位の算出

同様に振動変位は、

$$4L = 5 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot A \cdot N = 5 \cdot A \cdot N \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (4)$$

で表わされる。

ただし  $4L$  : 振動変位.

$A, N$  : 装置常数で測定時の条件によって異なる。

### c. 動的弾性率, 動的損失の算出

動的弾性率, 動的損失および動的粘性係数は次のようにして求められる。すなわち, (2) 式の  $F$  に (3)式,  $4L$  に (4)式を入れれば  $|E^*|$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} |E^*| &= \frac{L}{S} \cdot \frac{N}{D} \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{5 \cdot A \cdot N \cdot 10^{-3}} \\ &= 2 \times \frac{1}{A \cdot D} \times \frac{L}{S} \times 10^9 \text{ [dyne/cm}^2\text{]} \end{aligned} \quad (5)$$

これから動的弾性率  $E'$ , 動的損失  $E''$  は次のように求められる。

$$E' = |E^*| \cos \delta \text{ [dyne/cm}^2\text{]} \quad (6)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \text{ [dyne/cm}^2\text{]} \quad (7)$$

また同様に動的ずれ弾性率についても試料長  $L$  の代わりに試料厚さ  $h$ ，試料断面積として剪断断面積をとれば (5)式が成り立ち動的ずれ弾性率  $G'$ ，同損失  $G''$  は，

$$G' = |G^*| \cos \delta \text{ [dyne/cm}^2\text{]} \quad (8)$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta \text{ [dyne/cm}^2\text{]} \quad (9)$$

で表わされる。

ただし  $|G^*|$  は前と同様にずれ変形を与えたときの試料の複素弾性率の実数部分である。したがって動的粘性係数  $\eta'$  は測定時の振動の角速度を  $\omega$  (rad/sec) とすれば，

$$\eta' = G''/\omega \text{ [dyne} \cdot \text{sec/cm}^2\text{]}^8) \quad (10)$$

として求められる。

なお本報告では実用的意義を得ることを意図しているので重力単位はすべて  $g_F$  を用いた。

#### 4. 試料片寸法および測定項目

まず装置の適性を知るために本学部附属工場製のかまぼこの中から，いわゆる足の強いものと弱いものを選んで試料とし測定振動周波数，試料片の寸法を変えて動的弾性率  $E'$ ，同損失  $E''$  の測定を繰り返して検討した。また測定温度については  $M$  社製  $B$  を用いて同様の測定を行なった。なお試料片に長時間の外力が加わった場合材料疲労脆弱の現象および水分含量の減少などを生ずるので，各粘弾性値は同一試料から数個の試料片をとり測定したものの平均値で示す。

##### (1) 測定振動周波数

本装置は改良の結果測定振動周波数は  $0.01 \sim 1$  Hz の間を連続的に，また  $3.5, 11, 35, 110$  Hz の各段階において測定できるから本項の実験には  $0.01, 0.1, 1, 3.5, 11, 35, 110$  Hz の各振動周波数で測定し，測定時における試料片の温度は  $20^\circ\text{C}$  一定とした。

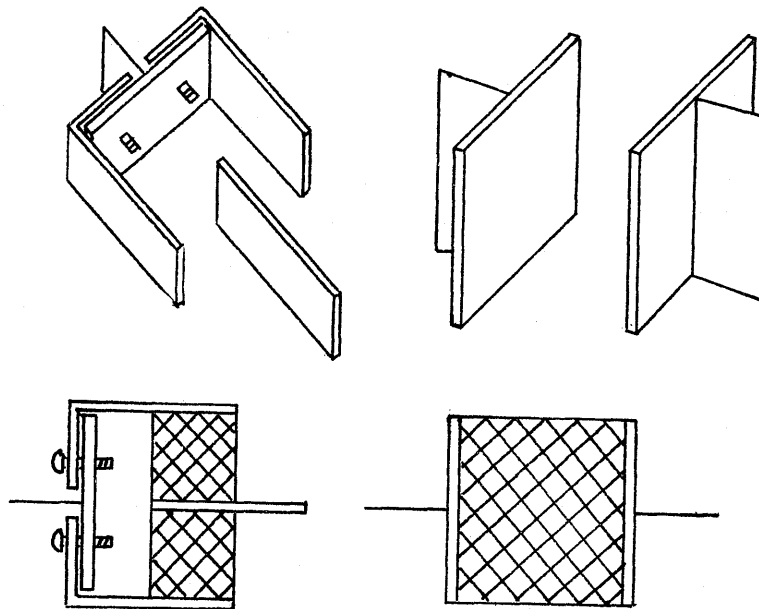


Fig. 3. Supporting system of test piece so called "chuck".

Table 1. Dimension of test piece.

Type	Tensile test				Shear test			
	a	b	c	d	e	f	g	h
S (cm <sup>2</sup> )	1.00	1.00	2.25	2.25	0.9	0.9	0.9	0.9
L (cm)	0.5	1.0	1.0	1.5	1.2	1.4	1.6	1.8

S : Area of transverse cross section of test piece.

L : Length of test piece.

Dimensional accuracy of test pieces are kept within 5/100.

## (2) チャックおよび試料片の寸法

Fig. 3 に示す試料片取り付用アルミ製チャックは引張り試験用と剪断試験用との2種類を使用した。

試料片は Table 1 に示す数種の横断面積 (S) と長さ (L) の組合せによるものについて測定を行なった。正確な形状、寸法を有する試料片の作製は極めて困難であり、その形状、寸法の精度は直接測定値の精度に影響するところが大きいから、その作製には充分注意を払い、特殊な裁断装置を考案作製し正確に直方体に裁断し得るようにした。さらにその寸法はマイクロメーターによって精測確認した。なお試料片はチャックにシアノアクリレート系の接着剤ではりつけ固定した。

## (3) 測定温度

測定温度の影響を調べるため、ジャケットに温度制御された水を通し試料槽内が恒温になった時に試料片をはりつけたチャックを取り付け、10分後に測定を開始した。測定温度は 10, 20, 30, 40, 50°C の5段階とした。

## (4) 一般かまぼこの粘弾性

前述の市販のかまぼこ4種 (A, B, C, D) に本学部附属工場製かまぼこ2種 (E, F) を加えて動的剪断弾性率、動的粘性係数を測定し比較検討した。

なお測定振動周波数 0.01, 110 Hz は測定結果および製造工程、咀嚼との関連からも実用的でないので測定振動周波数の項以外では測定を省いた。

## 結 果 ・ 考 察

### 1. 測定振動周波数

本学部附属工場製のかまぼこを測定した動的粘弾性値の対数値と振動周波数の対数値との関係を Fig. 4 に示す。これからかまぼこのレオロジー的性質が測定時の振動周波数によって著しく異なることがわかる。110 Hz の位置ではわずかにこの直線からはずれるが他の位置では非常によく直線性を示している。110 Hz ほどの高速をかまぼこの加工条件に考える必要はないから、かまぼこの動的粘弾性は振動周波数を変数とする指数曲線の上に完全に乗ると考えてよい。したがっていま振動周波数を  $n$ 、 $n = 1$  Hz のときの動的弾性率を  $E_1'$  とすれば、

$$\log E_n' = \log E_1' + k \log n \quad (1)$$

すなわち、

$$E'_n = E'_1 \cdot n^k \tag{12}$$

という形で  $n$  と  $E'$  の関係を表わすことができる。ここで  $k$  は直線の勾配を示すが Fig. 4 の直線群はいずれも平行で、図から  $k$  を求めれば 0.08 であるから (12) 式は、

$$E'_n = E'_1 \cdot n^{0.08} \text{ [gf/cm}^2\text{]} \tag{13}$$

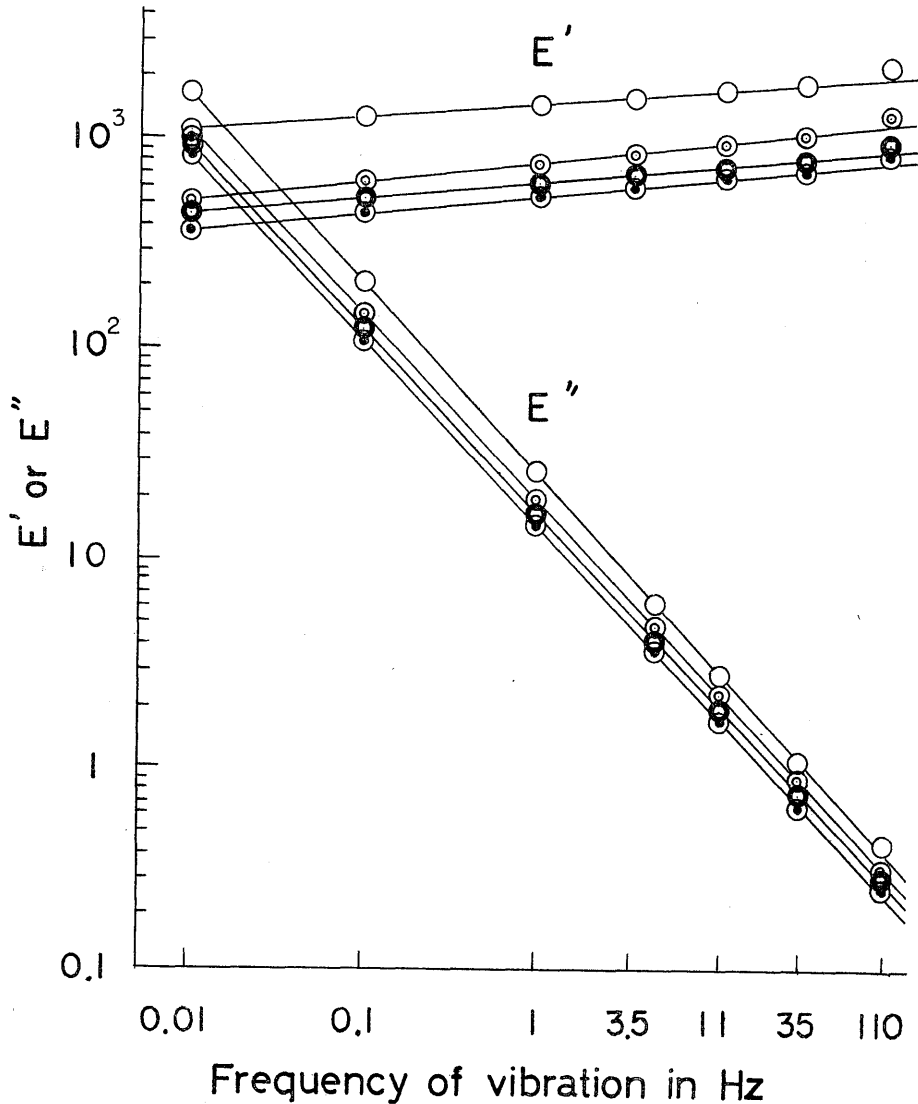


Fig. 4. Changes of viscoelasticity value of Kamaboko with frequency of vibration in tensile test at 20°C.

$E'$  : Dynamic modulus of tension (gf/cm<sup>2</sup>).

$E''$  : Dynamic coefficient of viscosity of tension (gf·sec/cm<sup>2</sup>).

○, ⊙, ○, ⊙ : Test pieces sampled from various kinds of Kamaboko.

と書くことができる。すなわち当附属工場製のかまぼこは  $k$  が一定の 0.08 で、その粘弾性の差は  $E_1'$  に表われていることがわかる。同様に  $E''$  についても Fig. 4 から、

$$E_n'' = E_1'' \cdot n^{-0.90} \quad [\text{gf} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2] \quad (14)$$

と表現される。また  $E'$  と  $E''$  を同時に含めた粘弾性係数として  $K$  で表わせば、

$$K_n = K_1 \cdot n^k \quad (15)$$

として表現される。

Fig. 4 あるいは (13), (14) 式を比較してみると、振動周波数の影響は動的損失  $E''$  の方にはるかに大きく表われていることがわかる。すなわち当然のことながら粘性項に、より大きな影響があることがわかる。

## 2. 試料片形状

Table 1 に示した形状寸法の試料片の粘弾性測定結果を Fig. 5 に示す。これによれば試料片が大きくなるとわずかながら各値とも小さくなることがわかる。これは  $E''$  よりも  $E'$  に、より大きな影響がみられる。しかし直線性はそこなわれることはなく、また各直線群とも平行で前と同様に (11) および (12) 式で表現できる。

なお引張り試験において小さな同一形状試料片の測定値に若干のばらつきがみられたが、これは試料片作製時の誤差、チャックへ取り付け時の不完全さの影響、試料の不均一さなどが集積されたためと思われる。これから試料片は大きいものほどよいように思われるが、試料片が過大であればその重量による歪駆動力伝達ロッドのたわみを生ずるから  $S = 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ,  $L = 1 \text{ cm}$  の試料片が適当である。

また剪断試験では、装置の関係上あまり大きなチャックが使用できず  $S$  (剪断断面積) が  $0.9 \text{ cm}^2$  内外、 $h$  (試料厚さ) が  $1.2 \sim 1.8 \text{ cm}$  について実験した結果、測定値に大きなばらつきはみられずこの範囲の試料片であればどれを使用しても差支えない。

## 3. 温度

M 社製かまぼこ B の温度による粘弾性の変化を Fig. 6 に示す。この図によれば測定時の温度変化に伴って動的ずれ弾性率  $G'$  および動的粘性係数  $\eta'$  は、いずれもその対数値に関して温度変化に反比例した変化を示す。また  $G'$  については前述の振動周波数に関する  $k$  が温度上昇と共に極めてわずかながら減少した。測定温度を  $t$  とすればこの関係は一般式として次のように表わされる。

$$K_n = K_1 f(t) \cdot n^{k(t)} \quad (16)$$

また Fig. 6 から、

$$G_n' = \frac{1.88 \times 10^3}{10^{5.55 \times 10^{-3}t}} \cdot n^{(0.09 - 6.3 \times 10^{-4}t)} \quad (17)$$

$$\eta_n' = \frac{40.5}{10^{7.58 \times 10^{-3}t}} \cdot n^{-0.90} \quad (18)$$

と表わされる。

これからかまぼこの粘弾性も一般の高分子と同様に振動周波数、温度をパラメーターと



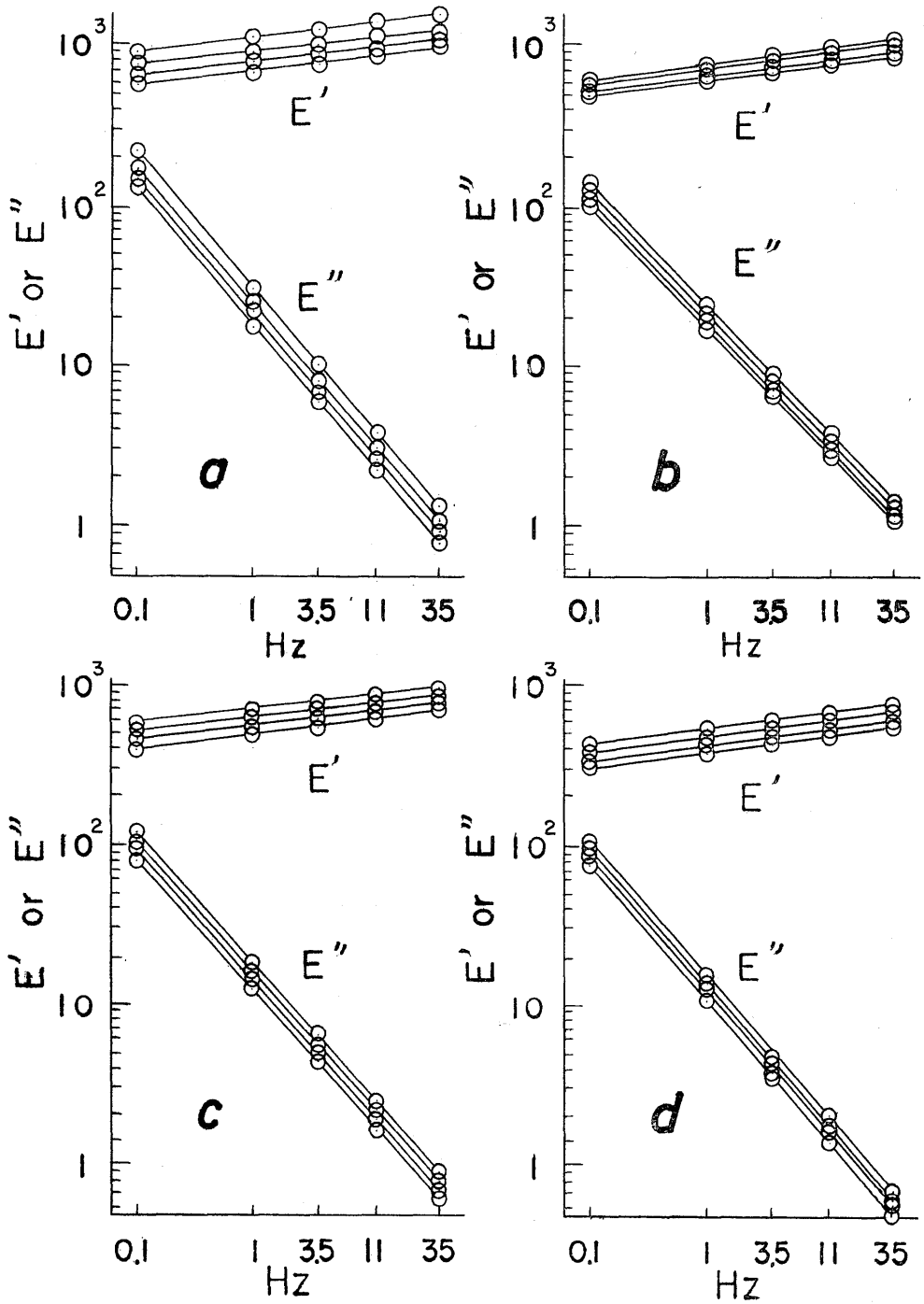


Fig. 5. Changes of viscoelasticity value by various sized test pieces sampled from the same specimen of Kamaboko in tensile test at 20°C.  
 $E'$  : Dynamic modulus of tension ( $g_F/cm^2$ ).  
 $E''$  : Dynamic coefficient of viscosity of tension ( $g_F \cdot sec/cm^2$ ).  
 Hz : Frequency of vibration in Hz.  
 a to d : Dimension of various test pieces shown in Table 1.

して一般的に表現できることがわかった。したがってかまぼこの動的粘弾性を求めることは、 $k$  とある一定振動周波数の粘弾性係数および温度変化指数を求めることに帰着する。この3つの値を求めればかまぼこのあらゆる範囲での粘弾性値を算出できることが容易に推定される。またかまぼこの場合はこの一定振動周波数として、咀嚼速度および測定のしやすさなどから  $1 \text{ Hz}$  をとることが妥当と思われる。なお測定温度は  $10\sim 50^\circ\text{C}$  の範囲内ではどの温度でも差支えないが常温という意味で  $20^\circ\text{C}$  が適当であると考えられる。

#### 4. かまぼこの粘弾性

前記の市販かまぼこ (A, B, C, D) と本学部附属工場製かまぼこ 2種 (E, F) の  $G'$  値および  $\eta'$  値の測定結果を Fig. 7 に示す。これら各かまぼこは官能検査によって定性的に A, E, B, C, D, F の順に足が強いと判定されたもので、その定性的な性質の差が

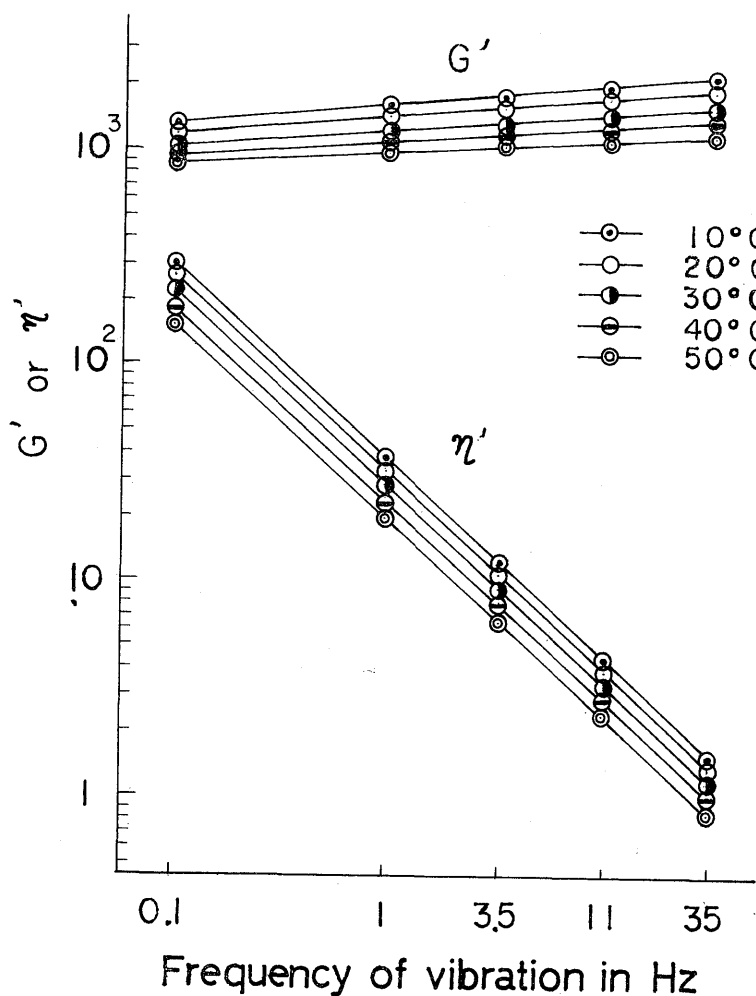


Fig. 6. Changes of viscoelasticity value of Kamaboko with temperature.  
 $G'$  : Dynamic modulus of shear ( $\text{gr}/\text{cm}^2$ ).  
 $\eta''$  : Dynamic coefficient of viscosity of shear ( $\text{gr} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ ).

よく表わされている。

$G'$ ,  $\eta'$  についても (12)式と同様に次のように表わすことが出来る。すなわち

$$G'_n = G'_1 \cdot n^{k'} \tag{19}$$

$$\eta'_n = \eta'_1 \cdot n^{k''} \tag{20}$$

本項の実験においては測定時の温度を  $20^\circ\text{C}$  としたので他の 2 組の指数  $G'_1$ ,  $\eta'_1$  および振動周波数  $n$  の指数  $k'$ ,  $k''$  の値を Table 2 に示す。

本表からかまぼこの振動周波数の指数は種類によって大きく変ることのないことが推定

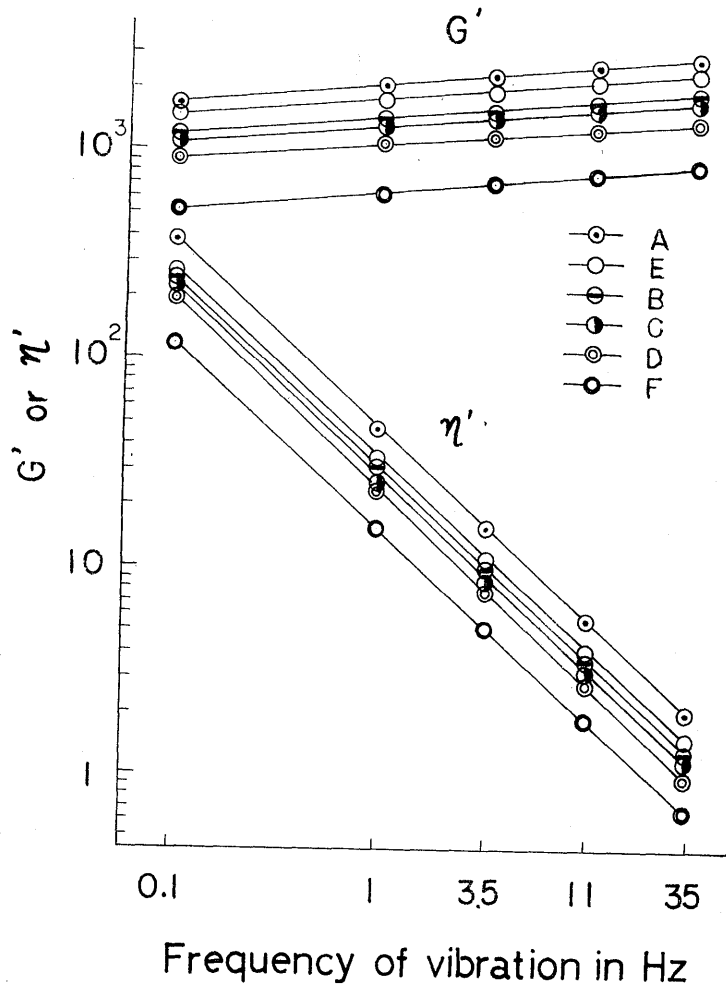


Fig. 7. Interrelation between viscoelasticity value and vibration frequency of Kamaboko in shear test at  $20^\circ\text{C}$ .  
 $G'$  : Dynamic modulus of shear ( $\text{gr}/\text{cm}^2$ ).  
 $\eta'$  : Dynamic coefficient of viscosity of shear ( $\text{gr} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ ).  
 A to F : Specimens of various kinds of Kamaboko are named as A to F respectively.

Table 2. Characteristic number of viscoelasticity of various kinds of Kamaboko.

	A	B	C	D	E	F
$G_1'$	2060	1410	1300	1070	1780	630
$k'$	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09
$\eta_1'$	49.5	31.4	28.8	24.7	34.6	15.2
$k''$	-0.88	-0.90	-0.90	-0.90	-0.89	-0.88

$G_n'$  : Dynamic modulus of shear of Kamaboko at the frequency of n Hz.

$$G_n' = G_1' \cdot n^{k'}$$

$G_1'$  : Dynamic modulus of shear at the frequency of 1 Hz.

n : Frequency of vibration in Hz.

$k'$  : Gradient of the straight line through the center of data points.

$\eta_n'$  : Dynamic coefficient of viscosity of shear of Kamaboko at the frequency of n Hz.

$$\eta_n' = \eta_1' \cdot n^{k''}$$

$\eta_1'$  : Dynamic coefficient of viscosity of shear at the frequency of 1 Hz.

$k''$  : Gradient of the straight line through the center of data points.

される。したがって  $n=1$  の点の物性値を求めればその他の点の概略値を推定することができる。

このようにかまぼこの足に関する定性的な差を粘弾性値によって表わすことができるから、上述の実験は今後さらに官能検査値とこの測定値との関係を、定性的のみならず定量的相関関係についても明らかにする必要があると考える。また本測定法はこのような定量的測定に関しても充分な有意性を持つものと推察されるから、製造工程における原料、添加物、加工法などとの関連を追究していきたい。

## 要 約

直読式粘弾性測定器を超低周波領域でも使用できるよう一部改造を行ない、かまぼこの動的粘弾性の測定の結果次の点を明らかにすることができた。

1. 本実験の範囲では測定振動周波数は 0.1~35 Hz が適当であり、振動周波数 n と粘弾性値 K との間には  $n=1$  Hz のときの K 値を  $K_1$  とすれば近似的に

$$K_n = K_1 \cdot n^k$$

として表現することが出来ると考える。

2. 試料片の形状は引張り試験においては  $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $L = 1 \text{ cm}$  が適当であり、剪断試験においては剪断断面積を  $0.9 \text{ cm}^2$  とした場合試料厚さ (h) が  $1.2 \sim 1.8 \text{ cm}$  の範囲で測定値に有意的な変化は認められなかった。

3. しかしながら測定温度 (t) が増大すると  $K_1$  はその対数値に関して減少し、k は弾性率についてのみわずかに減少した。すなわちかまぼこの粘弾性は、

$$K_n = K_1 f(t) \cdot n^{k(t)}$$

の形に一般的に表現できると考えられる。

4. 本装置による市販のかまぼこの動的粘弾性測定の結果は、同一試料の官能検査値と定性的に一致したので本装置がかまぼこのレオロジー的研究に適しているものと認められた。

本研究を行なうにあたり種々ご懇切なご指導とご助言を賜わった前九州大学教授稲神馨博士ならびに九州大学助教授国府田佳弘博士に厚くお礼申し上げます。また貴重なご助言をいただいた本学教授宮原昭二郎博士ならびに同助教授柴田恵司博士にも深謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 志水 寛・清水 亘：日水誌, 19, 596 (1953)
- 2) NINOMIYA, K. : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries*, 22, 301 (1956)
- 3) NINOMIYA, K., A., KISHIMOTO and H., FUJITA : *Chem. High Polymers (Japan)*, 14, 504 (1957)
- 4) KISHIMOTO, A. and E., MAEKAWA : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries*, 28, 803 (1962)
- 5) KISHIMOTO, A. and S., HIRATA : *ibid.*, 29, 146 (1963)
- 6) 福島 清：食品工業, 11 (16), 37 (1968)
- 7) たとえば, 後藤廉平・平井西夫・花井哲也：レオロジーとその応用, 共立出版, 東京, P.130 (1957)
- 8) たとえば, 井本立也：概説レオロジー (上), 東京化学同人, 東京, P. 94 (1967)