

レオロジーと食品工学－嚥下障害者用介護食の物性を中心として

誌名	日本食品工学会誌 = Japan journal of food engineering
ISSN	13457942
著者	熊谷, 仁 熊谷, 日登美
巻/号	10巻3号
掲載ページ	p. 137-148
発行年月	2009年9月

レオロジーと食品工学—嚥下障害者用介護食の物性を中心として

熊谷 仁¹, 熊谷日登美²

¹ 共立女子大学家政学部食物栄養学科, ² 日本大学生物資源科学部生命化学科

Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them V Rheology and Food Engineering

Hitoshi KUMAGAI¹ and Hitomi KUMAGAI²

¹Department of Food Science and Nutrition, Kyoritsu Women's University, 2-6-1 Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0003, Japan

²Department of Chemistry and Life, Nihon University, 1866 Kameino, Fujisawa-shi, Kanagawa 252-8510, Japan

Basic knowledge of dynamic properties, *i.e.*, viscosity and elasticity, and their application to food engineering were reviewed. Viscosity relates shear stress τ to shear rate $\dot{\gamma}$ for substances; and elasticity, shear stress τ to shear strain γ . Steady flow viscosity μ of liquid can be measured by a cone-and-plate viscometer, as a function of $\dot{\gamma}$. Viscoelasticity values are obtained by static or dynamic methods. In particular, from dynamic viscoelastic measurements, several viscoelastic parameters, which reflect inner structure and state of material, can be obtained: the storage modulus G' , the loss modulus G'' , the complex modulus $G^* (=G' + iG''; i, \text{imaginary unit})$, the dynamic viscosity η' , and the complex viscosity $\eta^* (= \eta' - i\eta'')$. Food hydrocolloids are rheologically classified into 4 groups according to the angular frequency (ω) dependence of G' and G'' : true gel, weak gel, true polymer solution, and dilute polymer solution. According to Cox-Merz's empirical law, $\eta^* = \mu$ at $\omega = \dot{\gamma}$. The velocity of thickener solutions through the human pharynx was measured by the ultrasonic pulse Doppler method to give an index for thickener solutions as foods for dysphagic patients. The value of V_{\max} of the solutions approached that of yogurt, which is rarely aspirated by dysphagic patients, as the concentrations (μ) increased. The parameter V_{\max} of the thickener solutions correlated well with μ .

Keywords: gel, elasticity, sol, swallowing, viscosity

1. 緒 言

「食品の物性そして水」と銘打った本連載において、初回は [1] 食品工学における物性と水に関して総論的に述べ、第2回目は [2] 電気物性および誘電緩和法の基礎と適用例を、第3回目は [3] 誘電緩和法およびパルス NMR を用いたガラス転移に伴う分子運動の変化に関する解析法について概説した。また第4回目は [4], 萩原が食品のガラス転移と食品工学への応用例について解説した。

第5回目である今回は、「物質の変形と流動」に関する科学であるレオロジー (Rheology) と食品工学との関係について少し考えてみたい。レオロジーは、現象論、分子論の両面から粘度や弾性率をはじめとする力学物性を扱い、工学、理学、医学、生物学、農学など多くの分野で、材料の設計・取り扱い上、大きな貢献をしてきた。しかし、食品工学 (Food engineering) において、レオロジー的な研究はかなり少ない。食品工学会誌を開いても、レオロジーに関する論文は他の物性に関するものに比べて少ないようだが、なぜだろうか。本連載の初回でも述べたように、食品工学における物性の役割としては、工学的モデルや理論式中のパラメータ、材料の内部と構造や状態を知る手段、品質や特性 (おいしさなども含む) の数値化などの役割があると考えられる。レオロジーにおいて、食品科学・工学に最も

(受付 2009 年 8 月 20 日, 受理 2009 年 8 月 24 日)

1 〒101-0003 東京都千代田区一ツ橋2-6-1

2 〒252-8510 神奈川県藤沢市亀井野1866

† Fax: 03-3237-2787, E-mail: kumagai@s1.kyoritsu-wu.ac.jp

関わり合いがあるのは、液体の流動特性、すなわち流動粘度を取り扱う領域と、小変形下における粘弾性を扱う線形レオロジーの2領域であろう(テクスチャ [1] に関しては、試料形状などの影響を受け、物理的解釈が難しい意味があるので、ここでは除いて考える)。液体の流動性や粘度に関しては、円管内層流に関する Hagen-Poiseuille の法則や、流体中を運動する球が受ける抵抗に関する Stokes の式など [5]、粘度が組み込まれている理論式や工学モデルがいくつも存在する。また、粘度は、コロイドの分散構造、高分子の絡み合い構造など内部構造や状態を推定するにも有用な物性値である。しかし、粘弾性を扱う線形レオロジーに関しては、粘弾性を組み込んだ化学プロセス工学的な理論式やモデルはほとんどない。また、食感(テクスチャ)に関しても、ヒトの咀嚼や嚥下過程はいわゆる「大変形」を伴う現象なので、線形レオロジーの扱う粘弾性は歯ごたえなどの感覚とかならずしも一致しない。線形レオロジーは、後述のように、試料の内部の構造や状態を推定・評価する際に効力を発揮する。よって、黎明期の食品工学からあった「食品化学プロセス工学」的な食品工学 [1,5] の研究者にとって、製造プロセスの最適化を図るモデルに含まれる物性値である粘度は測定する意義があるが、内部構造の推定のための物性である微小変形下での粘弾性は興味の対象になりにくいのだろう。食品科学・工学でみる線形レオロジー的な粘弾性は、調製した試料の特性を評価する数値、あるいは官能評価と対応づける数値として“付け加えられる”ことが多かったように見える。

このように、レオロジーの役割は食品科学・工学においては地味だったが、近年、社会の高齢化に伴う咀嚼・嚥下困難者の増加の問題、「おいしさの科学」のニーズから、レオロジーへの関心が高まっているように見受けられる。筆者も最近研究に関わっているが、咀嚼・嚥下困難者用介護食の物性に関する規格化や「おいしさ」の数値化が試みられており、その中にはレオロジー的にみても納得しがたいものも散見する。介護食の物性の正しい規格づくり、「おいしさ」に関する体系化のためには、レオロジーの基礎を踏まえたうえで、新しい計測法(生体計測法など)・解析法を用いる“工夫”が必要と考えられる。

レオロジーは非常に広範囲に渡り、すべての領域について言及することは筆者には不可能である。ただ、従来のレオロジーの本は理学的に説明されているものが多く、食品工学の視点からは何が「予想(最適化)」でき、現実と何が対応するのかわかりにくかった。例えば、粘性率に関して、流動粘度と微小変形下での粘性率は、数式上は類似しているが、液体について(固体に関して流動粘度は定義できない)値がどの程度一致するかもわからない。本稿では、流動特性と微小変

形下で求められる粘弾性について、初歩的な説明を行い、嚥下との関連を中心とした食品工学におけるレオロジーの応用について簡単に述べてみたい。

2. レオロジーの基礎

—粘度と微小変形下における粘弾性の概念

本節では、流動粘度および微小変形下(応力とひずみの線形領域)で測定される粘弾性の概念、それらの関係に関するレオロジーの初歩に関して解説する。

2.1 液体の流動性と粘度 [6, 7]

2.1.1 粘度の概念と様々な流動特性

粘度の概念に関しては、本連載の第1回目において [1] ニュートン流体について簡単に触れた。今回は、一部重複するが、非ニュートン流体も含めた食品の流動特性に関して概説する。

Fig. 1 に示すように、断面積 S [m²] の2枚の水平の板間に厚みが L [m] の流体(fluid, 液体と気体を合わせた概念)が満たされていると考える。今、上の板に対して、右方向に F [N] の力を加えて速度 V [m/s] で動かすと、通常の流体では板表面でのスリップがないので、上の板に接している流体は速度 V [m/s] で動き、下の板に接している流体は静止している。そして十分に時間が経過後、板間の流体内で図に示すような直線的な速度分布ができる。この時、単位板面積当たりの力 F/S をずり応力あるいは剪断応力(shear stress)というが、粘度(viscosity, 粘性率ともいう) μ [Pa·s] は剪断応力とずり速度 V/L とから以下のように定義される。

$$F/S = \mu (V/L) \quad (1)$$

このように定義される“粘度”は、“Steady shear viscosity”であり、後述の微小変形下で測定される「粘性率」とは語句は同じだが異なる概念である。(1)式から、同じ力を加えた際に流動しにくい流体程、粘度は大となる。

ずり応力 F/S の大きさに関係なく μ の値が一定の流体をニュートン流体(Newtonian fluid)という。ハチミツや水飴、グリセリンの水溶液など比較的低分子の

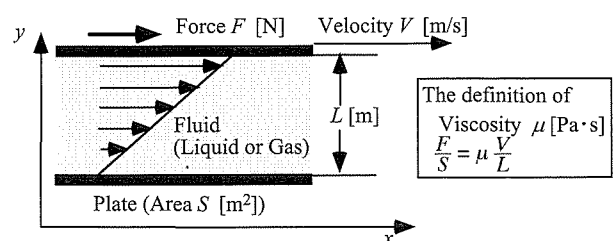


Fig. 1 The definition of Viscosity (Steady Shear Viscosity) μ .

希薄な水溶液はニュートン流動を示す。ずり速度とずり応力との関係（流動特性曲線）をとると、ニュートン流体は原点を通る直線となり、傾きが粘度 μ を与える（Fig. 2）。一方、濃厚な溶液やコロイド溶液などの食品は、ずり応力 F/S の大きさによって(1)式で定義される μ の値が異なるが、そのような流体を非ニュートン流体（non-Newtonian fluid）という。非ニュートン流体には Fig. 2 に示すようないろいろなタイプがある。ニュートン流体はずり応力が0以上で流動するが、流体の中には小さいずり応力では流動せず、特定のずり応力 τ_0 以上で流動を開始するものがある。これは、小さい応力では固体的な性質を示し、ある応力以上で流動することを意味しており、そのような流動を塑性（plastic）流動、ずり応力 τ_0 を降伏応力（yield stress）という。塑性流体としては、マヨネーズ、トマトケチャップ、マーガリンなどがある。塑性流動のうち、流動特性曲線が直線のものをもビングム（Bingham）流動という。Fig. 2 に示すように降伏値をもたず、上に凸の流動性を示す流体を擬塑性（pseudo-plastic）流体といい、濃縮ジュース、果実のピューレ、デンプン糊などが一例である。降伏値をもたず、擬塑性と逆にずり応力の増加と共にみかけの粘度が増加する流体をダイラタンシー（dilatancy）流体といい、生でんぷんの濃厚サスペンションはダイラタンシー流体の典型例である。

粘度 μ をずり速度に対してプロットすると、ニュートン流体に関しては、Fig. 3 に示すようにプロットが水平な直線になるが、塑性流体（ビングム流体を含む）、擬塑性流体に関しては、(1)式から $\mu (= (F/S) / (V/L))$ 値はずり速度の増加と共に低下する。この現象をずり流動化（shear thinning）といい、増粘剤（トロミ剤）など多くの液状食品で観察される。

2.1.2 粘度の測定法

粘度の測定法には、回転粘度計、落球式などいろいろあるが、ニュートン流体以外ではみかけの粘度しか求まらないものが多い。Fig. 4 に示すコーンプレート型粘度計はコーンの下部に液体を入れてコーンを角周波

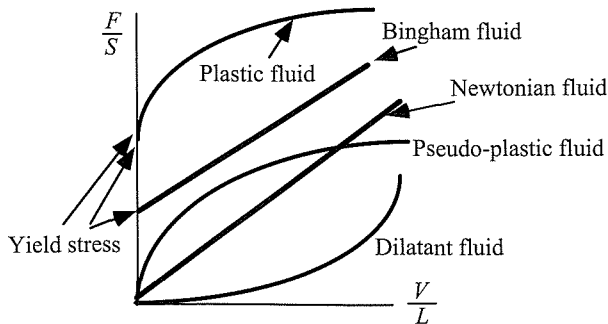


Fig. 2 Several flow patterns of food liquids.

数（angular frequency） $\omega[s^{-1}]$ で回転させトルク M を測定するもので、測定試料のいたるところでずり速度が一定なので、流動特性（粘度 μ , ずり速度, あるいはずり応力 μ , ずり速度）を正しく求めるのに適している。また、毛管型粘度計は、ニュートン流体にのみ適用可能だが、簡便で低粘度の液体の粘度を精度よく求めるのに適している。毛管型粘度計は以下に示す Hagen-Poiseuille の法則に基づいて測定を行う [1]。

$$Q = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 \mu L} \tag{2}$$

ここで、 L [m] は毛管の長さ、 R [m] は毛管の半径、 Q [m³/s] は体積流量、 ΔP [Pa] は毛管の両端にかかる圧力差である。

また、「B型粘度形」という名称で知られている二重円筒型粘度計は、ニュートン流体でしか正確な粘度値は求められないが、取り扱いも容易なうえ、固形物などを含む不均質な試料についても粘度の概略値が得られる。

2.1.3 チキソトロピーとレオペクシー

液体の中には、見かけの粘度が時間依存性をもつものがある。チキソトロピー（thixotropy）とは、振とうや攪拌によって流動性を増し（見かけの粘度が低下）、静置によってもとに戻る現象である（可逆的現象であることに注意）。これは、ずり速度の増加に伴う構造破壊が静置により復元することによる。チキソトロピーを起こす食品としてはマヨネーズやケチャップなどが

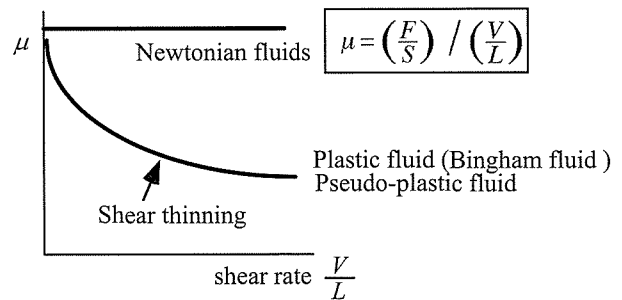


Fig. 3 The concept of shear thinning for Non-Newtonian fluids.

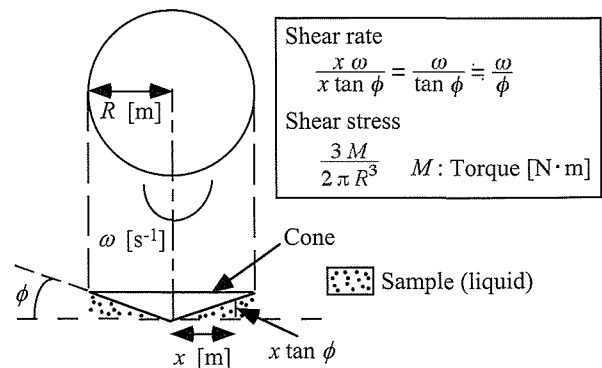


Fig. 4 Cone-and-plate viscometer.

ある。逆に、振とうや攪拌によって流動性が低下し、静置によってもとに戻る現象をレオペクシー (rheopexy) といい、これはずり速度を加えることにより構造形成が促進することによる。

2.2 微小変形下における粘弾性 [6, 7]

レオロジーでは、応力 (stress) とひずみ (strain) が比例する線形領域において理論的な取り扱いが可能のため、通常は線形性が成立する微小変形下での測定値を用いた議論が行われる。本項では、線形レオロジーの基礎である粘弾性の概念について説明する。

2.2.1 静的な測定による粘弾性

(1) 弾性体

Fig. 5 に、小変形下で、静的な (応力またはひずみが一定) 測定を行う際の弾性および粘性の概念を示す。

弾性 (elasticity) とは、物体に外力を与えると変形 (ひずみ) を生じるが、外力を取り除くと元に戻る性質である。応力 (stress, 単位面積あたりにかかる力) とひずみ (strain, 変形前の単位長さあたりの変形量) に線形性が成り立つ小変形領域における比例定数が弾性率 (the modulus of elasticity) である。弾性率には引っ張りまたは圧縮変形に関するヤング率 (Young's modulus) とずり変形に関するずり弾性率 (shear modulus) とがあるが、ここでは、粘性と対比するためにずり弾性率に関してのみ述べる。

ずり弾性率 (shear modulus) あるいは剛性率 (rigidity) G [Pa] は、Fig. 5 上左に示すように、直方体の弾性体のずり変形に関する弾性率で、ずり応力 τ [Pa] とずりひずみ γ を用いて以下のように定義される。

$$\tau = G\gamma \tag{3}$$

変形量 d の代わりにひずみ $\gamma (=d/L)$ を考えるのは、同一の力を加えた際の d は初期長さ L に比例するためであり、力 F の代わりにずり応力 $\tau (=F/S)$ を考えるのは、同一ひずみの変形をさせるには単位面積あたりの力を一定にする必要があるためである。このようにひずみ γ と応力 τ を用いて定義することにより、弾性率 G は本連載の初回 [1] で述べた“真の物性” (大きさや形状に依存せず、その物質の性質を反映する物理量) となる。(3) 式から、ずり弾性率の大きな弾性体ほど同一の応力に対して変形しにくい。ただ、弾性率が大きいことを日常用いる“かたい”と混乱してはならない。ヒトの血管は、高齢化によって弾性が失われ、「かたく」て、もろくなる。筆者は、学生などに物性の説明をする際によくいうが、「かたい」、「柔らかい」という語句は厳密な議論に向かないことがよくある。

弾性は、物体に外力を与えると変形を生じ、外力を取り除くと元に戻る性質なので、Fig. 5 上中央に示すようにしばしば、「バネ」によってモデル化される。また、Fig. 5 に示すように、弾性体に t_1 から t_2 の間、一定の応力をかけると (一定応力をかける測定をクリープという)、その間だけ一定のひずみを生じる。このように、応力とひずみに時間遅れが全く無いのが完全弾性体の特徴である。

(2) 粘性体

Fig. 5 下左に示すように、一定のずり応力 $\tau (=F/S)$ [Pa] をかけた時に、変形量 d [m] が時間的に変化する、つまり“流動する”性質をもつのが粘性体である。変

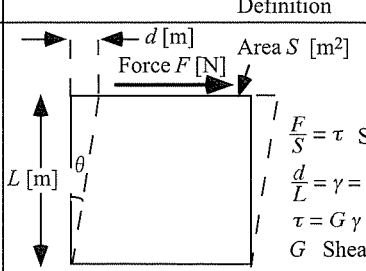
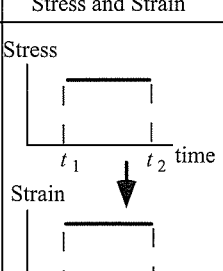
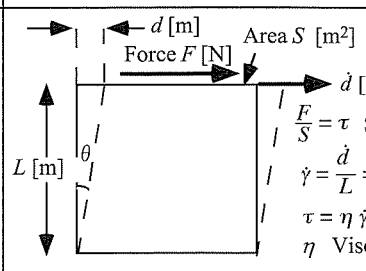
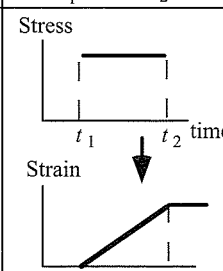
	Definition	Model	Stress and Strain
Elasticity	 <p> $F/S = \tau$ Shear stress [Pa] $d/L = \gamma (= \tan \theta)$ Shear strain $\tau = G\gamma$ G Shear modulus [Pa] </p>	Spring	
Viscosity	 <p> $F/S = \tau$ Shear stress [Pa] $\dot{\gamma} = \frac{d}{L} = \frac{V}{L}$ [s⁻¹] $\tau = \eta \dot{\gamma}$ η Viscosity [Pa·s] </p>	dash pot	

Fig. 5 Elasticity and viscosity under small deformation.

形量の時間微分 \dot{d} は速度 V に等しいので、ずり速度 V/L は以下のようにひずみ γ の時間微分 $\dot{\gamma}$ と一致する。

$$\frac{V}{L} = \frac{\dot{d}}{L} = \left(\frac{\dot{d}}{L}\right) = \dot{\gamma} \quad (4)$$

よって、レオロジーにおいては、ずり速度を $\dot{\gamma}$ とかくことが多い。このずり速度 $\dot{\gamma}$ とずり応力 τ から小変形下における静的な粘性率 η が以下のように定義される。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

この粘性率 η も“真の物性” [1] である。

Fig. 1 と Fig. 5, (1) 式と (5) 式を比較すると、本項で説明した粘性率と 2.1 で説明した粘度 (流動粘度) とは形式上は同じである。しかし、本項で述べた粘性率はあくまで小変形下で実測される物性値なので、本来この 2 つの値が等しい保証はない。実際、ゲル (寒天ゲル、豆腐など) のような半固体に関しては 2.1 節で示した流動粘度は測定できないが、微小変形下での測定によって粘性率は求められる。

粘性体は、一定応力に対して変形しつづける液体のような性質を有するので、レオロジーにおいてはしばしば、Fig. 5 下中央に示すような「ダッシュポット」でモデル化される。粘性体は、Fig. 5 下右に示すように、時間 t_1 から t_2 の間一定のずり応力を与えると一定速度で流動し、ずりひずみが一定速度で増加する。そして、応力が 0 に戻った後もひずみが残る。このように、応力とひずみ (変形) との間に「時間遅れ」があるのが粘性体の特徴である。言いかえると、物体に応力を加えた場合に、瞬間的な変形量を説明する物性値が弾性率、変形し続ける部分を説明する物性値を粘性と解釈することができる。

(3) 静的な粘性率

液体は粘性を有し、固体は弾性を有するのが普通だが、食品の中にはゲルなどの半固体のように粘性と弾性両方の性質を有するものが多くあり、こうした性質を粘弾性 (viscoelasticity) という。

粘弾性体は、弾性体のような瞬間変形と粘性体の“流動性”を合わせもった物体である。その力学的な変形の挙動は、しばしばバネとダッシュポットの組み合わせでモデル化される。最も簡単な粘弾性体のモデルが、バネとダッシュポットが並列につながったフォークト (Voigt) 模型と、直列につながったマックスウェル (Maxwell) 模型である [6,7]。Fig. 6 に、一定応力をフォークト模型で記述される粘弾性体に与えた場合のひずみ変化 (クリープ曲線) を示す (この曲線は微分方程式を解くことによって得られる)。

粘弾性の概念の説明の最後に「液体」と「固体」という概念について考え直してみよう。誰でも子供の頃から、固体 (solid) とは氷や鉄の塊のように流れない (変形しない) もので、液体 (liquid) とは常温の水のよう

に流れる (変形する) 物体と教わってきた。ただ、そう考えた場合、ゼラチンゼリーやパannaコッタなどは、液体か固体か疑問が残る。低濃度のゼリーなどは、最初は固体のようでも時間が経過するとつぶれている。つまり、変形するかしないか、液体か固体かという議論は「観測時間」を考慮に入れないと意味がないのである。物体は、短時間の“観測”では固体的 (変形しない) でも長時間観測すると液体的 (変形する) な挙動を示すことがある。レオロジーの教科書の導入部にはよく、「神の前では山でも動く」という文言が書かれている。観測時間を考慮しなければ、「硬い」、「柔らかい」の議論が意味をなさないこともありうることに留意されたい。

2.2.2 動的粘弾性

静的な粘弾性は、一定の応力下におけるひずみの変化 (クリープ試験という)、あるいは一定ひずみにおける応力変化 (応力緩和試験という) から求められる力学物性である。それに対して、Fig. 7 に示すように、物体に角周波数 ω [s^{-1}] の正弦的な応力 (ひずみを正弦的に与える方法もある) を与えて検出されるひずみの応答から求められる粘弾性が動的粘弾性 (dynamic viscoelasticity) である。多くの場合、角周波数 ω を変化させた場合の粘弾性挙動を解析する。前述のように、物質の力学的特性 (変形および流動の程度) は「観測時間」に大きな影響を受ける。物理的に、観測時間は $\sim 1/\omega$ ($1/\omega$ の程度) [s] と考えられるので、動的粘弾性測定は観測時間を変化させて、物体の変形および流動の度合いを測定する方法と解釈することができる。

Fig. 7 に示すように、弾性体の場合、静的な場合と同様に (Fig. 5 参照) 応力とひずみに位相遅れがない ($\delta = 0$) が、物体が粘性的な性質をもつと応力に対してひずみが位相 δ だけ遅れる。とくに、粘性体の場合には $\delta = \pi/2$ (90°) となる。この位相遅れ δ と応力とひずみの振幅から、動的な弾性率 G' と粘性率 η' が求められる。初等力学の知見で、弾性エネルギーは弾性体中に蓄えられることから、弾性率 G' [Pa] を貯蔵弾性率 (storage

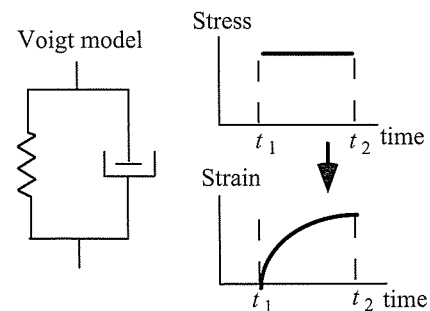


Fig. 6 Strain curve of simple viscoelastic body (Voigt model) under constant stress.

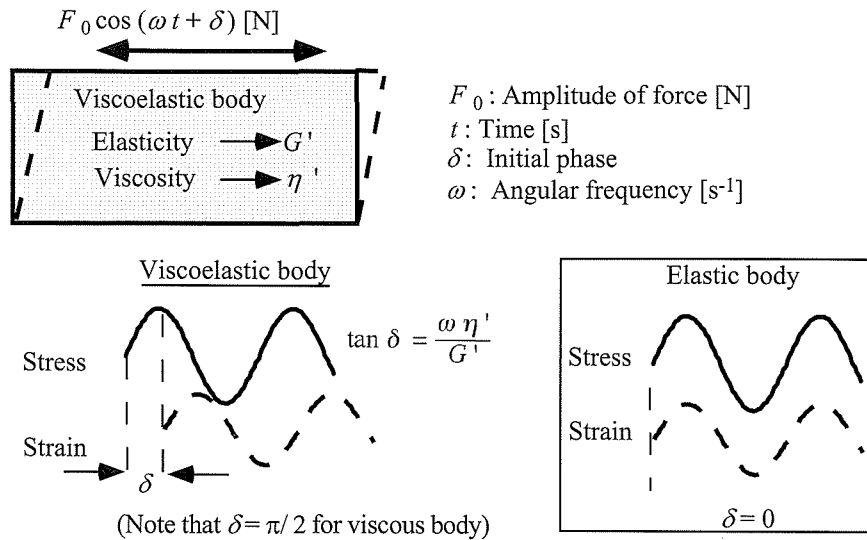


Fig. 7 Dynamic viscoelastic measurement.

modulus) とよび、後述の損失弾性率と区別する。

動的粘弾性測定から求められるパラメータはこの G' と動的粘性率 η' [Pa · s] の2つと考えるが、物質の内部構造や状態に関する情報を得る場合、いくつかのパラメータを定義しておくが便利である。損失弾性率 (loss modulus) G'' [Pa] は、角周波数 ω と動的粘性率 η' とから

$$G'' = \omega \eta' \quad (6)$$

のように表される。“損失”弾性率という名称は、 G'' が粘性挙動を反映しており、粘性流体中の物体の運動により力学的エネルギーが失われることからきている。動的粘弾性の挙動を解析する際、複素平面で考えた方が便利なので、以下のように複素弾性率 (complex modulus) G^* [Pa] を定義する。

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

ここで、 i は虚数単位 (imaginary unit) である。粘性に関しては、複素粘性率 (complex viscosity, これを動的粘性率という場合もある) η^* [Pa · s] を以下のように定義する。

$$\eta^* = G^* / (i\omega) \quad (8)$$

(6), (7), (8) 式から、

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (9)$$

となる。ここで、 η'' [Pa · s] は

$$\eta'' = G'' / \omega \quad (10)$$

で定義されるパラメータであるが、「複素粘性率の虚部」という意外に特別な名称はない。またパラメータ δ と G' , G'' との間には以下の関係がある。

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (11)$$

この $\tan \delta$ を損失正接 (loss tangent) という。(11) 式から、弾性的性質が強い ($G' > G''$) 物体ほど $\tan \delta$ が小さい。

2.2.3 食品ハイドロコロイドの動的粘弾性挙動 [8]

(1) 動的粘弾性の挙動に基づくハイドロコロイドの分類

多くの食品は、水に“微粒子”が分散したハイドロコロイドであり、温度、濃度 (含水率) の変化によって、ゲルやゾルなど様々な形態をとる。その粘弾性挙動は、食品内部の成分の分散構造に依存するが、ここでは多糖に代表される高分子から成るハイドロコロイドの動的粘弾性挙動に関して説明する。

食品ハイドロコロイドは動的粘弾性の角周波数 ω 依存性から Fig. 8 のように分類される [8]。図の縦軸、横軸の値は共に対数表示する。Fig. 8(a) に、真のゲル (true gel, 弾性的ゲル) とよばれるハイドロコロイドの動的粘弾性挙動を示す。測定周波数全域において貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' よりも1桁以上大きく、 G' , G'' 共に角周波数 ω に関わらずほぼ一定である。 $G' > G''$ のため、(11) 式より $\tan \delta < 0.1$ である。また、 $\log_{10} \eta'$ vs. $\log_{10} \omega$ プロットは、(6) 式から傾き -1 の直線になる。高濃度のゼラチンや寒天などは、この真のゲルに分類される。Fig. 8(b) に示す弱いゲル (weak gel) といわれるハイドロコロイドの場合、 $G' > G''$ で、角周波数 ω の増加に伴って G' および G'' がわずかに増加する。筆者らの測定では、高濃度のキサンタンガム溶液が弱いゲルの粘弾性挙動を示したが、“ゲル”といっても見かけ上は「トロミのある液体」であった。Fig. 8(c) に示す真の高分子溶液 (true polymer solution) といわれるハイドロコロイドの場合、低角周波数域では $G' < G''$ 、つまり粘性が支配的、高角周波数域では $G' > G''$ 、つまり

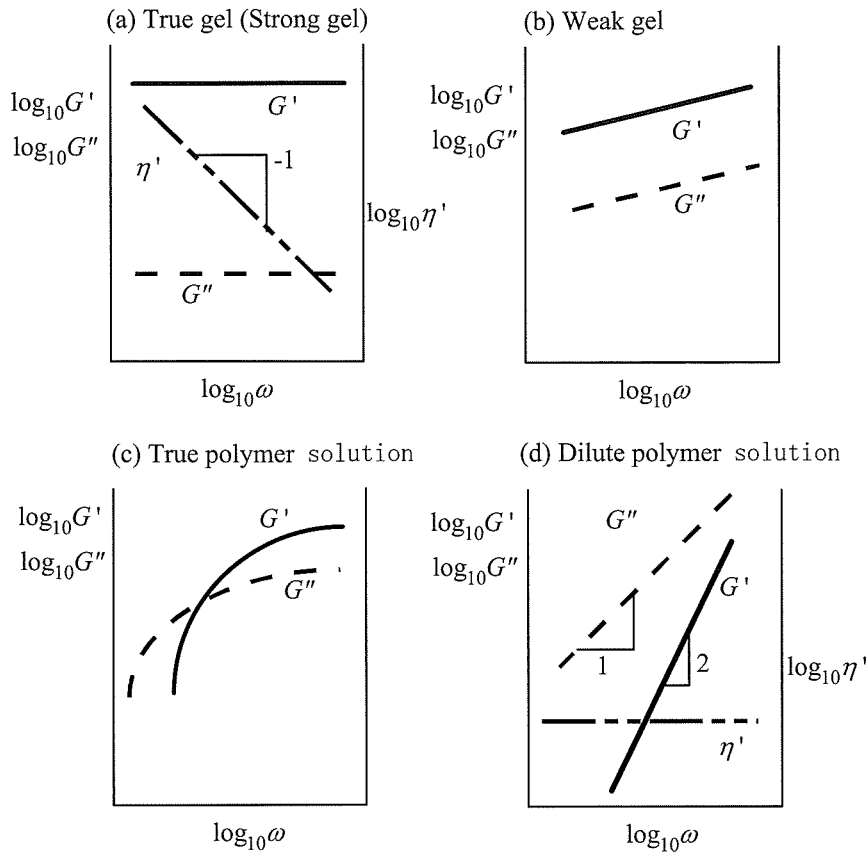


Fig. 8 Rheological behavior of hydrocolloids.

G' , storage modulus; G'' , loss modulus; η' , dynamic viscosity; ω , angular frequency

弾性が支配的となる。筆者らの測定ではグアガム溶液や低濃度のキサントガム溶液が真の高分子溶液の粘弾性挙動を示した。Fig. 8(d) に示す希薄な高分子溶液 (dilute polymer solution) とよばれるハイドロコロイドの場合は、測定の全角周波数範囲で $G' < G''$ 、 $\log_{10} G'$ vs. $\log_{10} \omega$ プロットが傾き 2 の直線、 $\log_{10} G''$ vs. $\log_{10} \omega$ プロットが傾き 1 の直線になる。また、(6) 式から η' は角周波数によらず一定となる。筆者らの測定では低濃度の CMC (カルボキシメチルセルロース) が希薄な高分子溶液の粘弾性挙動を示した。

上述のように、動的粘弾性試験は、角周波数 ω を変化させることにより、観測時間 ($1/\omega$) を変化させた「変形および流動」の度合いを測定していると解釈することができる。2.2.1(3) の最後で述べたように、物体は観測時間が短いと「固体的」、観測時間が長いと「液体的」な挙動を示す。Fig. 8 において、(a) の真のゲルは測定角周波数、つまり観測時間 ($1/\omega$) の範囲で「固体的」、逆に (d) の希薄な高分子溶液は真のゲルは「液体的」な挙動を示す。(c) の真の高分子溶液は、観測時間が長い (ω 小) ときには液体的の性質を、観測時間が短い (ω 大) ときには固体的の性質を示すことになる。要は、Fig. 8 は、観測時間による「変形および流動の度合い」の変化によるハイドロコロイドの分類と解釈できる。

(2) ゴル-ゲル転移に関する Winter と Chambon の理論

ゼラチンや寒天などのゲル化剤は、低濃度あるいは高温ではゾル、高濃度あるいは低温ではゲルの状態にある。その他、架橋剤の濃度によってゾルからゲルに変化する高分子溶液もある。このゾルとゲルの境界である臨界ゲル状態 (ゾル-ゲル転移点) を与えるのが Winter と Chambon の理論である [9]。Winter と Chambon よると、臨界ゲル状態において

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \tag{12}$$

$$\tan \delta = G''/G' = \tan (n\pi/2) \tag{13}$$

が成立する。ここで、 n は定数である。Fig. 8 から、ゲル状態では $G' > G''$ 、ゾル状態では $G' < G''$ であり、(12) 式から臨界ゲル状態では $G' \sim G''$ ということなる。

2.3 流動粘度 μ と動的粘性率の関係 - Cox-Merz の経験則

前述のように、粘度 μ と、粘弾性測定から求められる粘性率は、数式上は類似していても、異なる物性値である。とくに、ゲルなどの固体・半固体に関しては、 η や η' は測定可能だが、粘度 μ は測定できない。一方、液体の場合、粘度 μ 、 η あるいは η' 、いずれも実測可能だが、

その大小関係は興味ある問題である。(1), (5) 式だけをみて考えると, 応力とひずみにどこまでも線形性が成り立ち, かつ, 粘度がひずみ速度によらず一定 (ニュートン流体) なら, パラメータは一致するはずだが, 非ニュートン流体の場合はどうだろうか。

この液体に関する流動粘度と動的粘性率との関係を示すのが Cox-Merz の経験則である。既に述べたように, 粘度 μ はずり速度 $\dot{\gamma}$ の関数 ($\mu = \mu(\dot{\gamma})$), η^* , η' , η'' は角周波数 ω の関数 ($\eta^* = \eta^*(\omega)$, $\eta' = \eta'(\omega)$, $\eta'' = \eta''(\omega)$) であるが, Cox-Merz 経験則は, 「ずり速度 $\dot{\gamma}$ と角周波数 ω の値が等しいとき, 粘度 μ と複素粘性率 η^* の絶対値 $|\eta^*|$ の値は等しい」というもので, 数式で書くと以下のようなになる [10, 11]。

$$\mu = |\eta^*| (= \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}) \text{ at } \dot{\gamma} = \omega \quad (14)$$

ただし, レオロジーでは習慣上, 複素粘性率 η^* の絶対値を単に η^* とかくことが多い。

Cox-Merz 経験則は, 「観測時間 ($\sim 1/\dot{\gamma}$ および $\sim 1/\omega$) が等しいときには, 液体の流動粘度と複素粘度が一致する」と主張している。Cox-Merz 経験則は多くの高分子溶液に適用できるが, 「弱いゲル」に関しては, η^* が μ の数倍程度になるようである [11]。

3. 食品科学・工学におけるレオロジーの適用例

本節では, 食品工学におけるレオロジーの理論や概念の活用例について, 筆者らの実験データも示しながらいくつか紹介する。

3.1 非ニュートン流体の粘度と流動特性

流動特性に関しては, 上述のように食品工学においても測定・解析例は多く, とくに比較的取り扱いが容易なニュートン流体の場合は多くの理論やモデルに組み込まれている。非ニュートン流体に関しても, 例えば円管内層流に関する Hagen-Poiseuille の法則 ((2) 式) を非ニュートン流体に拡張した式がある [12]。

次に, 少し目先の変った例として, 非ニュートン流体の降伏応力が関係する例を 2, 3 あげてみる。

日常生活で降伏応力が確認できる例としては, ケチャップが代表的で, ピンを傾けてもケチャップは出てこないが, ピンを振ると出てくるのは降伏応力のある証拠である。

降伏応力が組み込まれた製造プロセスのモデルとして面白い例に, チョコレートのコーティング厚みの計算がある。密度 ρ [kg/m^3], 降伏応力が τ_0 [Pa] の溶けたチョコレートをコーティングした場合の厚みを X [m] とすると, 重力と降伏応力による上向きの力と重力がバランスすることから,

$$\tau_0 = \rho X g \quad (15)$$

が成り立つ [13]。ここで g [m/s^2] は重力加速度である。(15) 式を用いたコーティング厚みの計算値は実測値とよく一致するようである。詳細は矢野の著書 [13] を参照されたい。

降伏応力の関わるもう 1 つの例として, 食品ではないが, やはり矢野の著書 [13] にある話を紹介する。ある化粧用クリームを試作品の消費者テストで, 柔らかすぎるという評価と, かたすぎるという相反する評価が出た。調べてみると, “柔らかすぎる” というのは顔に付ける時に流れすぎるということで, “かたすぎる” というのは, 容器を振ってもなかなか出てこないということであった。この「顔に付ける時に流れすぎる」のはずり応力 (F/S) vs. ずり速度 (V/L) のプロットにおける傾き (粘度) が小さすぎるという意味であり, 「容器を振ってもなかなか出てこない」というのは降伏応力が大きすぎるという意味である。よって, 粘度値を上昇させ, 降伏応力を低下させることによって, 問題は解決したそうである。この例からも, 日常的によく使われる「柔らかい」, 「かたい」という語句は, 厳密な議論に耐えない場合があることがうかがわれる。

食品会社では時折, ニュートン流体と同じ方法で測定した粘度値をずり速度も規定せずに用いていることがあるが, 上述の例からも, 流動特性をきちんと調べないと問題が解決不能になったり, 誤った結論を導くことが起こりうる。

3.2 嚥下障害者介護食の物性とヒト咽頭部における食塊の通過速度

高齢社会を迎えた今日, 食物を咀嚼・嚥下することが困難な高齢者が増加している。中でも口から取り込まれた食物が正常な過程を経て食道から胃へと到達せずに気管を経て肺へ到達してしまう誤嚥は大きな問題で, 死に至ることもある。よって, 咀嚼・嚥下が困難なヒトに対する咀嚼・嚥下困難者用食品が注目されている。

誤嚥の大きな要因は, 高齢により組織の弾性や筋力が低下することで咽頭部での食塊の通過のタイミングが取れないことである。よって, 一般的にゼリーや, 液体にトロミ調整食品を添加し, 口腔内で食塊形成しやすく, 適度な粘度をもつ食物は安全に嚥下されると言われている。しかし, 誤嚥防止に有効な食物の物性などの判断は, 病院や介護施設などの現場の経験に基づいたもので, 力学物性・テクスチャの規格化も試みられてはいるが, それらには科学的根拠が不明瞭な点もいくつか見受けられる。嚥下障害者用介護食にとって適切な物性を明らかにするためには, ヒトの咽頭部における食塊の流動性と食物のレオロジー特性との関

連を定量的に把握するのが有力なアプローチであると考えられる。

筆者らは、人体に安全な超音波パルスドップラ法を用いて嚥下時の咽頭部における食塊の流速測定を行った [14, 15]。結果として、誤嚥しにくいとされるヨーグルトの咽頭部における最大流速は、誤嚥しやすい代表である水の 1/3~1/2 程度であった。ここでは、嚥下障害者用介護食の物性と咽頭部流速との関係について、筆者らの研究結果に基づいて概説する。

3.2.1 増粘剤溶液のレオロジー特性 [16]

Fig. 9 に、4 種類の市販の増粘剤（トロミ剤）である CMC（カルボキシメチルセルロース）、キサントガム、グアガム、 α 化デンプンの各溶液の流動特性を示す。CMC 溶液に関しては、この濃度範囲では粘度 μ の値がほぼ一定で、ニュートン流体に近かった。しかし、キサントガム、グアガム、 α 化デンプンに関しては、ずり流動化 (Fig. 3 参照) が観測された。ずり流動化の程

度は増粘剤によってかなり異なり、キサントガム溶液については、ずり速度の 1 桁上昇に伴って粘度 μ が約 1 桁減少しており、グアガムおよび α 化デンプンに関してはずり速度の 2 桁上昇に伴って粘度 μ が約 1 桁減少した。このことから、粘度 μ の大きさについて言及する場合、ずり速度を規定しなければ意味がないことがうかがわれる。また、Fig. 9 に示すように、B 型粘度計によっても流動特性の近似値が得られることは確認された。ただし、Fig. 9 のデータの場合、機械メーカーのマニュアル中の実験式を用いて、ずり速度を計算しており、B 型粘度計のロータの回転数 N [rpm] に対して粘度値を整理しても物理的意味は不明瞭である。

Fig. 9 に流動特性を示した CMC、キサントガム、グアガムに関して動的粘弾性測定を行ったところ、CMC と低濃度のグアガムは希薄な高分子溶液、高濃度のグアガムと低濃度のキサントガムは真の高分子溶液、高濃度のキサントガムは弱いゲルであることが確認され

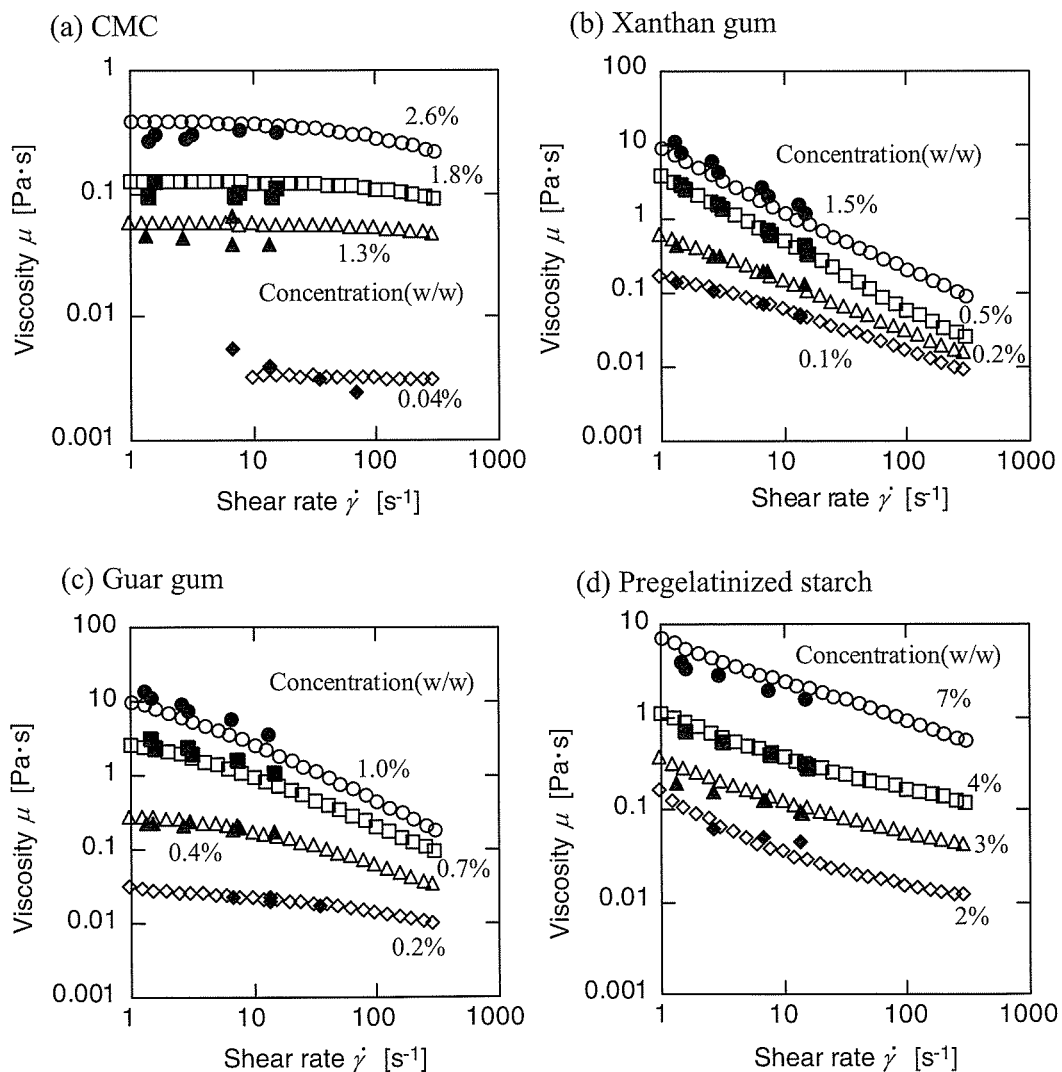


Fig. 9 Shear rate dependences of viscosity μ of thickeners at 25°C measured with the cone-and-plate viscometer (open symbols) and the B-type viscometer (closed symbols).

た (データ省略).

Fig. 10 に, グアガムと CMC 溶液に関して, ずり速度 $\dot{\gamma}$ と角周波数 ω の値が等しい場合の複素粘性率 η^* と粘度 μ の値を比較して示す. 図のように, 真の高分子溶液あるいは希薄な高分子溶液であるグアガムと CMC に

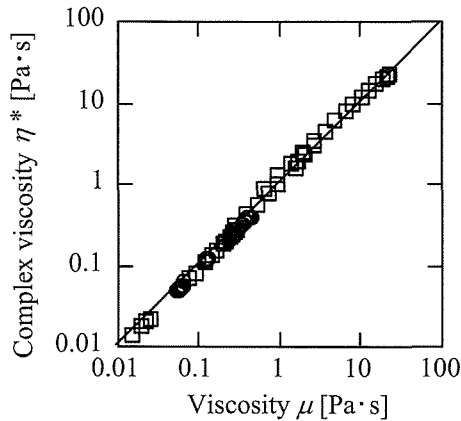


Fig. 10 Comparison between μ and η^* at $\omega = \dot{\gamma}$ for guar gum (\square) and CMC (\circ) solutions.

関しては, Cox-Merz の経験則 (14) 式の予測通り, 複素粘性率 η^* と粘度 μ の値は一致した. しかし, 弱いゲルの挙動を示す高濃度のキサンタンガム溶液の場合, η^* の値は粘度 μ の値の数倍となった (データ省略). このことから, 粘度の代わりに η^* を用いる場合には, Fig. 8 に示すような G' と G'' の角周波数依存性を確認する必要があると考えられる.

3.2.2 増粘剤溶液の粘度と咽頭部流速との関係

Fig. 11 に 4 種の増粘剤溶液に関して, 咽頭部流速の濃度依存性を示す. 図には比較のために, 誤嚥しやすい水 (濃度 0% の点) と誤嚥しにくいヨーグルトのデータも示してある. 流速スペクトルを解析して得られる平均流速 v_m , 最大流速 V_{max} 共に, 増粘剤濃度の増加に伴って減少し, ヨーグルトの値に近づく傾向がみられた. このことは, 上述の誤嚥の要因や嚥下障害者にとってトロミ剤溶液やヨーグルトが誤嚥しにくいという経験則と矛盾しない. ただ, Fig. 9 おいて, 各増粘剤の粘度が 2 桁程度変化しているが, 平均流速は 2 倍程度しか変化していない. これは, (2) 式で記述される円管内

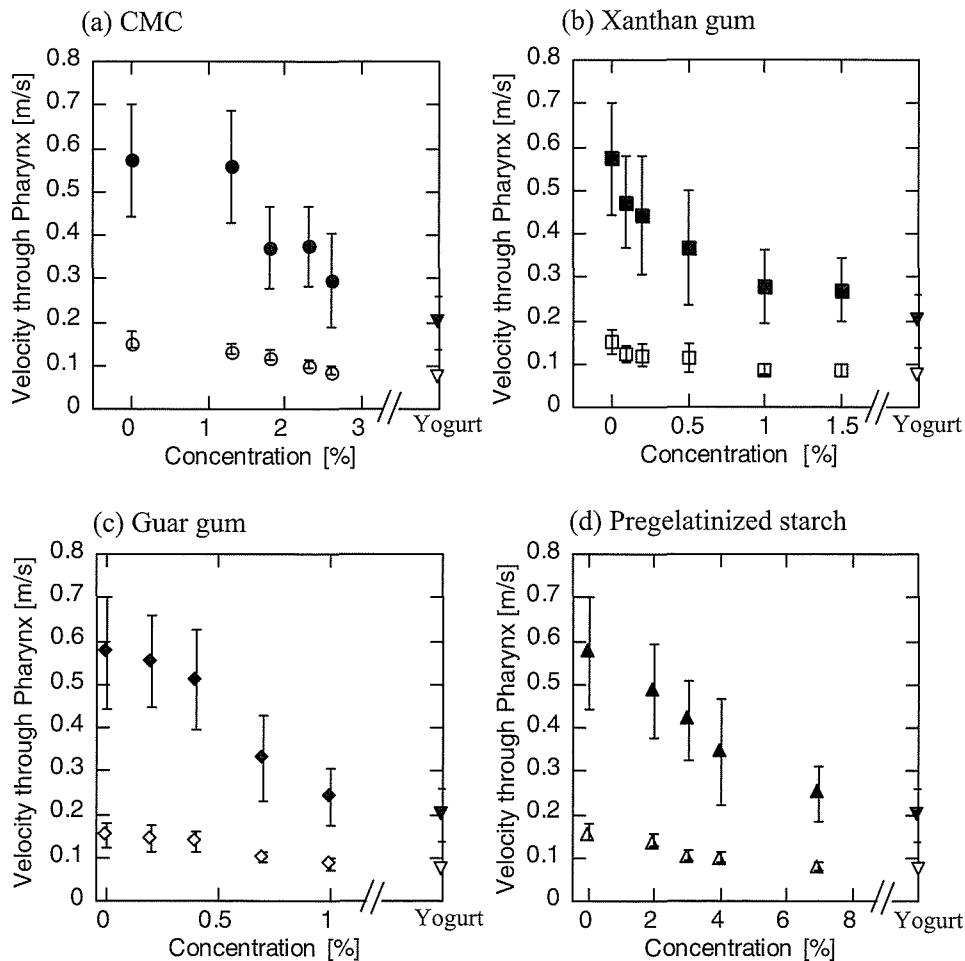


Fig. 11 Dependence of the mean (v_m , open symbols) and the maximum (V_{max} , closed symbols) velocity of passage of thickener solutions through the pharynx on the thickener concentration. The data for water (concentration, 0%) and yogurt are also shown for comparison.

流動（流速が粘度に反比例）などと異なり、ヒトの嚥下においては様々な器官が流下速度を精密に制御しているためと考えられる。しかしいずれにせよ、Fig. 11の結果は、流速の大きさによって誤嚥の危険性を判断できる可能性を示している。また、平均流速と最大流速とでは、最大流速の方が平均流速より変化が大きく、誤嚥の危険性を判断するのに便利である。

Fig. 12に4種の増粘剤に関してずり速度 10 s^{-1} の粘度 μ と最大流速 V_{\max} との関係（片対数プロット）を示す。粘度と最大流速の間には相関係数 R が 0.9 以上の高い相関がみられ、ずり速度 10 s^{-1} における粘度が嚥下障害者用介護食の物性指標として有効であることを意味している。

厚生労働省が特別用途食品中の「そしゃく・えんげ困難者用食品」の許可基準として1994年に示したゾルの基準から計算される（この許可基準における粘度測定条件はB型粘度計のロータ回転速度で規定されている）ずり速度は $2\sim 3 \text{ s}^{-1}$ であるが、超音波測定データからは咽頭部におけるずり速度は数十 s^{-1} 程度と推算される[16]。また、相関係数 R も、ずり速度 10 s^{-1} の方がずり速度 $2\sim 3 \text{ s}^{-1}$ の場合よりやや大きい。よって、1994年の基準よりおそらく大きいずり速度（ $20\sim 30 \text{ s}^{-1}$ ）における粘度の方が物性指標として優れていると考えられる。

特別用途食品制度は2009年に改定されたが、そこにはゾルの粘度に関する記載がなく、かたさの他、凝集性、付着性など、テクスチャ測定から得られる物理的意味の不明瞭なパラメータ（試料大きさや測定装置に依存するので、真の物性[1]とはいえない）の値のみが定められている。Fig. 12にもみられるように、咽頭部の流速と相関が高く、かつ物理的意味が明確な物性値は粘度であり、筆者としては、この新基準に疑問をもたざるを得ず、溶液（ゾル）に関しては、粘度の基準値も再検討すべきであると考えられる。

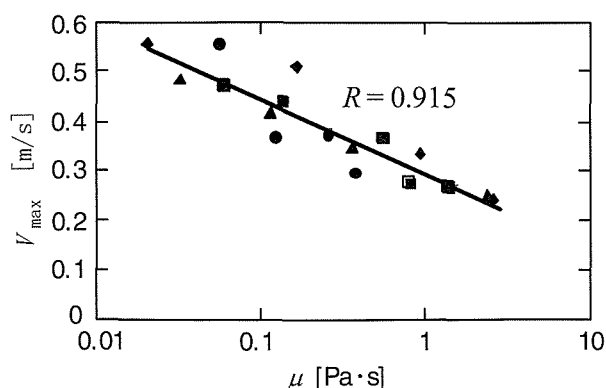


Fig. 12 Correlation between viscosity and the maximum velocities V_{\max} through the pharynx for the various solutions. ●, CMC; ■, xanthan gum; ◆, guar gum; ▲, pregelatinized starch

3.2.3 ゲル状食品の物性と咽頭部流速との関係

ゲル状食品は、咀嚼されて唾液と混合した食塊となった後、嚥下され、その間に物性が大きく変化するので、物性と咽頭部流速との関係は液体よりかなり複雑である。筆者らも、ゲル状食品については検討途中だが、これまでの学会発表等を行った実験結果を基に、いくつかのアプローチの可能性を述べてみたい。

1つには、ゲル食品は唾液と混合され食塊として咽頭部を通過するので、ゲルそのものの物性でなく、食塊の粘度を測定し、それと咽頭部流速との相関をみるアプローチである。このアプローチは、Fig. 12の結果から考えても有力である。ただ、食品そのものの物性と誤嚥の危険性の関係はわからない。

動的に測定される粘性率 (η^* , η' , η'') は、液状食品に関してはCox-Merz経験則((14)式)によって粘度 μ と関連づけられるが、粘度 μ と異なって、ゲルに関しても測定可能である。現象論的ではあるが、ゾルからゲルに渡る広い濃度範囲において、 η^* , η' を測定し、咽頭部流速との相関をみるのは有力のアプローチである。実際、液体から固体までの広い範囲の食品について検討してみると、動的粘性率 η' が物性指標になりうるこがうかがわれる。

また、ゾル-ゲル転移と咽頭部流速との関係も興味深い問題である。ゼラチンや寒天などのゲル化剤についても、Fig. 11の増粘剤と同様に、濃度増加に伴って咽頭部流速が低下した。その際、動的粘弾性測定を行ったところ、Fig. 8に示す真のゲルである(WinterとChambonの理論(12), (13)式からも)濃度領域の試料の流速はヨーグルトの値に近い傾向が見られた。このことは、ゲル化剤に関しては、ゲル構造が維持されることが、重要なことを示唆している。この点については詳細な検討が必要である。

4. ま と め

レオロジーは、基礎、応用両面において重要な分野だが、冒頭に述べたように、食品工学においてはどちらかというと地味な存在だった。それは、「理屈」が先行し、工学の目指すモデルを用いた「最適化」に直接つながりにくいからと考えられる。しかし、最近、レオロジーの重要性が再認識されているようである。ただ、食品業界においては、レオロジーの基本的な理解が不十分のまま力学物性の測定や解釈が行われているように見受けられる。本稿では、液体の流動特性と粘弾性に絞って、レオロジーの初歩を理学的にはなく、食品工学関係者向けの実例を含めて解説することを試みた。しかし、レオロジー自体が膨大であること、その基礎から応用例まで書くには、筆者の能力の限界もあり、このページ数では浅薄で中途半端な内容になっ

たかもしれない。ただ、後半の嚥下障害者用介護食に関する例などから、レオロジー特性を押さえることの重要性を感じとっていただければ幸いである。おいしさや介護食の物性規格を作るうえでも、科学的根拠に基づいて行うことが重要と考える。

引用文献

- 1) H. Kumagai, H. Kumagai, T. Hagiwara; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them I Physical Properties and Water in Food Engineering" (in Japanese), Japan J. Food Eng., **9**, 79-89 (2008).
- 2) H. Kumagai; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them II Electric Properties and Dielectric Relaxation" (in Japanese), Japan J. Food Eng., **9**, 123-134 (2008).
- 3) H. Kumagai, H. Kumagai; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them III Analysis of Molecular Mobility in Glassy and Rubbery Foods by Electric and Pulse-NMR Measurements" (in Japanese), Japan J. Food Eng., **9**, 197-206 (2008).
- 4) T. Hagiwara; "Physical Properties of Foods and Effect of Water on Them IV Application of Glass Transition Concept in the Field of Food Science and Technology" (in Japanese), Japan J. Food Eng., **10**, 1-8 (2009).
- 5) H. Kumagai, H. Kumagai, M. Takada; "Introduction to Food Engineering: Basic Theory on Food Manufacturing and Preservation (Shokuhinkogaku Nyumon: Shokuhin no seizo-hozo no kangaekata)" (in Japanese), I & K Corporation, Tokyo, Japan, 2005.
- 6) A. Kawabata; "Physical Properties of Foods---Rheology and Texture (Shokuhinbusseigaku---Reorojih to Tekusuchah)" (in Japanese), Kempakusha, Tokyo, 1989.
- 7) H. Kumagai, H. Kumagai; "Physical Properties of Foods (Sokuhinbussei)" (in Japanese), Chap. 4, "Food Science I (Sokuhingaku I)" (in Japanese), ed. by Y. Kato and T. Nakayama, Nankodo, 2007.
- 8) K. Nishinari; "Rheology of physical gels and gelling process", Reports on Progress in polymer Physics in Japan, **43**, 163-192 (2000).
- 9) H. H. Winter, F. Chambon; "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point", J. Rheology, **30**, 367-382 (1996).
- 10) W. P. Cox, E. H. Merz; "Correlation of dynamic and steady flow viscosities", J. Polymer Science, XXVIII, 619-622 (1958).
- 11) S. Ikeda, K. Nishinari; "'Weak gel'-type rheological properties of aqueous dispersions of nonaggregated k-carrageenan helices", J. Agric. Food Chem., **49**, 4436-4441 (2001).
- 12) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot; "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- 13) T. Yano; "Basic knowledge of Food Engineering (Shokuhinkogaku no Kiso)" (in Japanese) vol 1, in "Basic Food Engineering (Shokuhinkogakukisokoza)" (in Japanese), ed. by T. Yano and R. Toei, Korin, Tokyo, Japan, 1992.
- 14) A. Hasegawa, A. Otoguro, H. Kumagai, F. Nakazawa; "Velocity of Swallowed Gel Food in the Pharynx by Ultrasonic Method" (in Japanese), Nippon Shokuhin Kogaku Kaisi, 441-447 (2005).
- 15) A. Hasegawa, F. Nakazawa, H. Kumagai; "Velocity of Swallowed Food for Dysphagic Patients through the Pharynx by Ultrasonic Method" (in Japanese), Nippon Shokuhin Kogaku Kaisi, 541-548 (2008).
- 16) H. Kumagai, A. Tashiro, A. Hasegawa, K. Kohyama, H. Kumagai; "Relationship between Flow Properties of Thickener Solutions and their Velocity through the Pharynx Measured by the Ultrasonic Pulse Doppler Method", Food Science and Technology, Research, **15**, 203-210 (2009).

要 旨

流動特性と粘弾性の概念を中心として、レオロジーの食品工学の役割について考察した。最初にレオロジーの基礎について述べた。第一に液体の粘度（流動粘度）と様々な流動特性について、第二に粘弾性の概念、第三に動的粘弾性測定法と、そのデータに基づくハイドロコロイドの分類法について解説した。ゾル-ゲル転移の解析に用いる Winter と Chambon の理論についても概説した。また、流動粘度と動的粘弾性測定から得られる複素粘性率とを関係づける Cox-Merz の経験則について説明した。次いで、食品工学でみられるレオロジーの概念の活用例を紹介した。第一に非ニュートン流体の流動特性、とくに降伏応力の概念の適用例について述べた。第二に、嚥下障害者用介護食の物性設計の基礎として、物性とヒト咽頭部における食物の流速との関係について、筆者らの研究に基づいて概説した。