



Title	カマボコの動的粘弾性
Author(s)	鈴木, 翼; SUZUKI, Akira; 酒井, 信 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 26(3), 256-264
Issue Date	1975-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/23565">https://hdl.handle.net/2115/23565</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	26(3)_P256-264.pdf



## カマボコの動的粘弾性

鈴木 翼\*・酒井 信\*・樫木 勇\*・三木 正之\*

### Studies on Correlation between Visco-Elastic Properties and Texture of *Kamaboko*

Akira SUZUKI\*・Makoto SAKAI\*・Isamu KASHIKI\*・  
and Masayuki MIKI\*

#### Abstract

For various kinds of *kamaboko* the dynamic visco-elastic properties such as dynamic rigidity,  $G'(f)$ , dynamic loss,  $G''(f)$ , and loss tangent,  $\tan \delta$ , were calculated from the dynamic stress-strain data which were measured by means of a visco-elastic spectrometer. In the spectrometer the sampled *kamaboko* was subjected to sinusoidal shearing stresses, and the numerical values that specified stress-strain relationship dynamically were indicated. The measurements were carried out, changing the frequency of oscillation in the range of  $f=0.01\sim 100$  Hz, and the obtained dynamic properties were plotted against the frequency.

As a result, it was revealed that the visco-elastic characteristic of *kamaboko* was very similar to that of bridge structured amorphous polymers. The measured visco-elastic parameters were examined in reference to "Ashi", one of the most important textures of *kamaboko*, and it was roughly confirmed that the dynamic loss,  $G''(f)$ , might be a suitable parameter for expressing it numerically. It was also found that *kamaboko* with good texture had the value of  $G''=10^5\sim 1.5\times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup> at  $f=1$  Hz.

#### 緒 言

近年北海道においては、スケトウダラの大量の漁獲とこれを処理する冷凍すり身製造プロセスの一般化により、カマボコをはじめとする水産ねり製品の製造が増加し、水産業界において重要な位置を占めるに至っている。特にカマボコ類は従来の小規模な生産形態から品質の安定した製品を大量に製造する大規模機械化プロセスの方向へと移行してきており、このように機械化された大量製造プロセスにおいては製品の品質管理が重要であり、特に品質に与える操作条件の影響および処理工程の適否等が問題になる。そのためにはまず良質のカマボコとはどのような物理的および化学的特性をもったものかが計測、定量化される必要がある。

カマボコの品質は味、香り等の化学的性質が重要であることは言うまでもないが、それ以上にその物理的、力学的性質のあらわれであるテクスチャの良否が品質を左右していると言っても過言ではない。カマボコのテクスチャのうち特に重要とされているのは一般に「足」と称される独特の強い

\* 北海道大学水産学部化学工学講座

(Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

弾性である。しかしこの弾力は単に強い弾性率すなわち、**かたい**、という静的力学特性に対応しているものではない。むしろ**かむ**、という動的変形状態におかれたカマボコの力学特性すなわち動的粘弾性と密接に関連した性質と考えられる。

すでにカマボコの**足**、に関してはゼリー強度などの静特性を測定した研究<sup>2)</sup>が行なわれているが、もちろんこれによってカマボコの**足**、を表わしているとは言い難い。また動的特性に関しては平田ら<sup>3)</sup>がねじり自由振動法によってカマボコの動的粘弾性を測定した例があり、カマボコの**足**、の強弱の判定には動的剛性率と動的粘性率の比 $\gamma$ および損失正切  $\tan \delta$  の値が有用であるとの知見を発表している。しかし平田らの測定は自由振動法によったため、測定周波数範囲が  $\omega=0.03\sim 1\text{rad/sec}$  ( $\approx 0.005\sim 0.159\text{Hz}$ ) という非常に低い周波数領域に限られている。著者らはカマボコの**足**、として感ずる力学特性はさらに高周波部まで含めた領域での粘弾性を調べる必要があると考え、本報告では強制振動式粘弾性スペクトロメータ(岩本製作所製)を用いることによって約  $0.005\sim 100\text{Hz}$  の広い周波数範囲について各地のカマボコにせん断変形を与え、その動的粘弾性を測定し、テクスチュアの差異と力学特性の関連性について検討を試みた。その結果、カマボコの**足**、と粘弾性的性質の間に興味あるいくつかの知見が得られたのでここに報告する。

実験装置および方法

本実験に使用した固体粘弾性スペクトロメータの概略ブロック線図を図1に示す。低周波発振器(出力電流は正弦波でその周波数は  $0.05\sim 100\text{Hz}$  の間で任意に変)からの電流は増巾器で電力増巾され、この電流と同じ周波数の正弦波歪がせん断金具にとりつけられている試料に対し与えられるようになっている。そのために増巾器からの電流は駆動部の固定されたボイスコイルに流され、したがってコイルの近傍にバネで支持された可動の磁石は電磁力により電気信号と同じ周波数で正弦振動を行う。この磁石はスピンドルを通して図2に示すせん断金具の一端Aに接続されているので、金具にはさまれた試料は磁石の動きと同一のずり振動を与えられる。この時スピンドルの動き、すなわち試料に加えられる動的せん断歪は変位検出器(差動トランス式)を通して動的歪測定計およびオシロスコープに指示される。一方せん断金具の他端BもAと同様にスピンドルを通して弾性率の非常に大きなバネに固定されており、試料にかかっているせん断応力による微小なスピンドルの動きを力検出器(差動トランス式)により電圧に変換し、動的力測定計およびオシロスコープにより指示している。また同時に歪と応力の位相差も位相差検出回路により、位相差計に指示される。したがってこの測定装置により、試料に与えられた任意の正弦波振動に対する動的応力と動的歪の振巾比および位

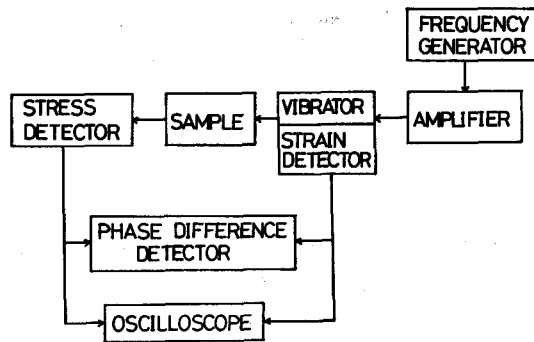


Fig. 1. Block diagram of visco-elastic spectrometer.

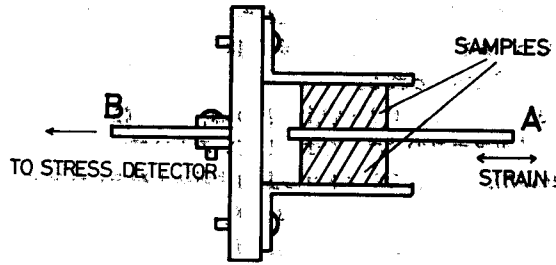


Fig. 2. Schematic diagram of sample holder.

相差が測定可能である。なお 1Hz 以下の低周波の振動に対しては位相差検出回路は作動しないので、歪および応力に対応した 2 電流を X-Y レコーダに入れ、それによって描かれるリサーチ図形から位相差を求めた。

つぎに試料の作成法について述べる。試料とするカマボコから厚さ約 1mm、巾 7mm、長さ 9mm の薄片を 2 枚切り出し、これを図 2 に示したせん断試験金具にはさみ、200g の力で押さえつけた状態で金具のネジを固定する。その後読み取り顕微鏡で試料の寸法を正確に測定してから、この金具を恒温状態に保たれた測定室中の両スピンドルにネジで固定する。

測定はまず希望の周波数を低周波発振器で設定し、増巾器により適当な振巾の動的歪を試料に与え、各指示計によって動的歪、動的応力および位相差の大きさを読みとることによって行う。そしてこの操作を周波数の全域についてくり返す。

本報告で測定したカマボコは以下の 8 種である。

- (1) 市販 T 水産 (札幌) 製
- (2) 市販 T 水産 (塩釜) 製
- (3) 市販 H 社 (姫路) 製
- (4) 市販 S 商店 (小田原) 製
- (5) 市販 O 商店 (焼津) 製
- (6) 市販 F 商店 (東京) 製
- (7) 市販 K 漁業 (鋼路) 製
- (8) 市販 T 蒲鉾社 (富山) 製

#### せん断変形による動的粘弾性値の計算方法

試料の粘弾性的性質が線型であるならば、歪を正弦波状の時間関係で変化させたとき、発生する応力もまた歪と同一周波数の正弦波になる。ただし一般に位相と振巾比は周波数によって異なったものとなる。

カマボコの粘弾性モデルとしてフォークト模型を仮定すると、その特性をあらわす基礎方程式は

$$p = \gamma e + \eta \dot{e} \quad (1)$$

で与えられる。ここに  $p$  は試料にかかっている応力、 $e$  は歪、 $\gamma$  は模型の弾性要素の剛性率、そして  $\eta$  は模型の粘性要素の粘度である。この試料に周期的応力

$$p = p_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2)$$

を与えると、歪も同一周波数の振動となるが、粘性のため位相の遅れを生じ

鈴木ら：カマボコの動的粘弾性

$$e = e_0^* \cdot e^{j\omega t} \quad (3)$$

となり、歪の振巾は複素数  $e_0^*$  となる。(2), (3) 式を (1) 式に代入して

$$e_0^* = \frac{p_0}{\gamma + j\omega\eta} \quad (4)$$

が得られ、これより複素弾性率  $G^*$  を求めると

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{p}{e} = \frac{p_0 \cdot e^{j\omega t}}{e_0^* \cdot e^{j\omega t}} = \frac{p_0}{e_0^*} \\ &= \gamma + j\omega\eta \\ &= G' + jG'' \end{aligned} \quad (5)$$

この複素弾性率の実数部を  $G'$  とおき動的弾性率、虚数部を  $G''$  とおき動的損失とよんでいる。

前述した実験から試料の  $G'$  および  $G''$  を求めるには以下の方法による。まず試料にかかっている応力の振巾  $p_0$  は、力計の読み  $\Delta F$  [dyne] より

$$p_0 = \frac{\Delta F}{A} \quad (6)$$

と計算される。ここに  $A$  は試料のせん断面積 (1個の面積の2倍) である。また歪振巾  $e_0$  は歪計の読み  $\Delta l$  [cm] より

$$e_0 = \frac{\Delta l}{h} \quad (7)$$

となる。ここに  $h$  は試料の厚みである。歪の応力に対する位相の遅れを  $\delta$  とすれば

$$e = e_0 \cdot e^{j(\omega t - \delta)} \quad (8)$$

であるから

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{p_0 \cdot e^{j\omega t}}{e_0 \cdot e^{j(\omega t - \delta)}} = \frac{(\Delta F/A) \cdot e^{j\omega t}}{(\Delta l/h) \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{-j\delta}} \\ &= \frac{\Delta F \cdot h}{\Delta l \cdot A} \cdot e^{j\delta} = \frac{\Delta F \cdot h}{\Delta l \cdot A} (\cos \delta + j \cdot \sin \delta) \end{aligned} \quad (9)$$

となり、 $(\Delta F \cdot h)/(\Delta l \cdot A) = |G^*|$  とおけば

$$\begin{aligned} G' &= |G^*| \cdot \cos \delta \\ G'' &= |G^*| \cdot \sin \delta \end{aligned} \quad (10)$$

と求めることができる。

測定結果および考察

測定結果の一例として 20°C における市販カマボコ (札幌 T 水産製) と市販笹カマボコ (塩釜 T 水産製) についての動的剛性率  $G'$  と動的損失  $G''$  の周波数特性を図 3 に示す。この図からわかるように両カマボコに共通した特徴として  $G'$  は対数グラフ上で傾きは小さいがほぼ直線的に周波数の増加

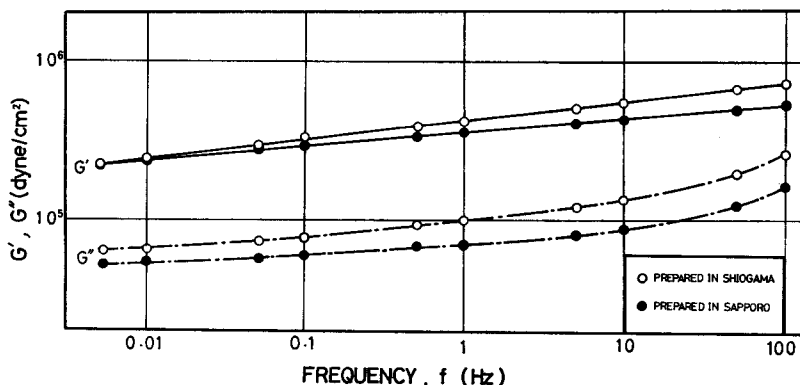


Fig. 3. Variations of dynamic rigidity,  $G'(f)$ , and dynamic loss,  $G''(f)$ , with frequency,  $f$ , for two kinds of commercial kamaboko.

と共に増大している。また  $G''$  は低周波部においてはあまり変動はないが、高周波部で上昇する傾向を示している。このように  $G'$  および  $G''$  の周波数による変化のパターンはこの図のみならず、後に示す各地のカマボコについても共通であった。したがってこの特性はカマボコの内部構造に起因した独特のものと言え、橋かけ構造をもった無定形高分子材料とよく似た曲線になっている<sup>5)</sup>。

$G'$  と  $G''$  の他に材料の粘弾性を判断するのによく用いられるのが損失正切(振動吸収係数)  $\tan \delta$  である。もし試料が完全弾性体でエネルギーの損失をおこさないものなら、応力と歪は同位相(すなわち  $\delta=0$ ) で進行するので  $\tan \delta$  は 0 になる。しかし粘弾性体においては、その粘性要素の存在のために、加えられたエネルギーの一部は消散して熱に変わり、また歪は応力より  $\delta$  だけ遅れた位相になる。試料に正弦波振動を与えた場合、弾性要素に貯蔵されるエネルギー量は歪が最大になった時点(1/4周期)に同じく最大となり、その値  $E_\gamma$  は

$$E_\gamma = \int_0^{\epsilon_0} \gamma e de = \int_0^{\epsilon_0} G' e de = G' \frac{\epsilon_0^2}{2}$$

$$= \frac{G'}{2} \cdot \frac{p_0^2}{\gamma^2 + \omega^2 \eta^2} \quad (11)$$

である。これに対し粘性のために消散してゆくエネルギーは時間と共に連続的に増加してゆくが、上と同じく歪が最大になる時点までに使われたエネルギー量を  $E_\eta$  とすれば

$$E_\eta = \int_0^{\epsilon_0} \eta \left( \frac{de}{dt} \right) de = \int_0^{\epsilon_0} \frac{G''}{\omega} \left( \frac{de}{dt} \right) de$$

$$= \frac{G''}{\omega} \int_0^{\pi/\omega} \left( \frac{de}{dt} \right)^2 dt = \frac{\pi}{4} G'' \frac{p_0^2}{\gamma^2 + \eta^2 \omega^2} \quad (12)$$

と求められる。したがって 1/4 周期あたりの貯蔵エネルギーに対する消散エネルギーの比は

$$\frac{E_\eta}{E_\gamma} = \frac{\pi}{2} \left( \frac{G''}{G'} \right) = \frac{\pi}{2} \tan \delta \quad (13)$$

となり、損失正切  $\tan \delta$  は貯蔵エネルギーに対する消散エネルギーの比に直接比例した量になってい

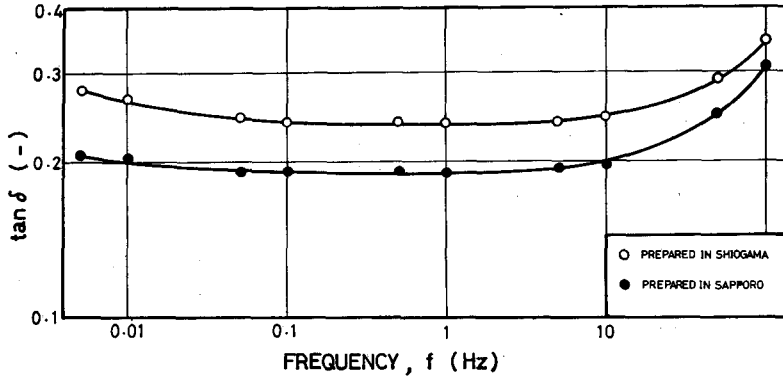


Fig. 4. Variation of loss tangent,  $\tan \delta$ , with frequency,  $f$ , for two kinds of commercial kamaboko.

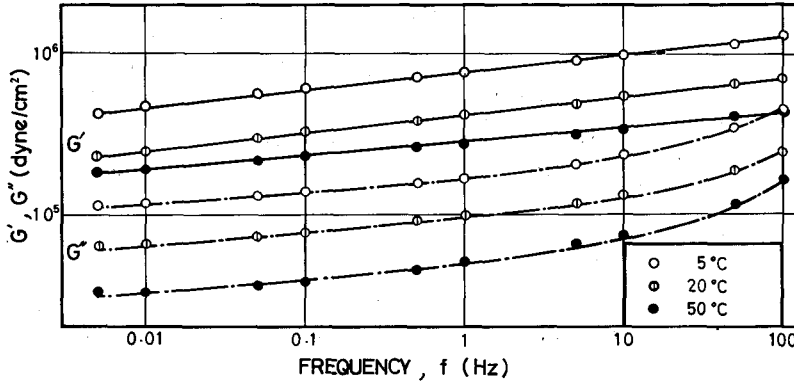


Fig. 5. Change of  $G'$  and  $G''$  by temperature for commercial kamaboko (prepared in Shiojama).

る。すなわち  $\tan \delta$  の大きな試料ほど加えられた仕事のうち、蓄積されずに熱に変換してしまう割合が大きいと見える。この  $\tan \delta$  がカマボコの「足」と密接な関係にあるとの考えは平田<sup>4)</sup> がすでに示している。さきの2種のカマボコについての  $\tan \delta$  と周波数  $f$  との関係が図4である。この図の曲線も2つのカマボコは共通の特徴を示しており、すなわち 0.1~10Hz の範囲で曲線はほぼ平坦で、その両端で  $\tan \delta$  の値は上昇している。

図3および4から、曲線の形状に両カマボコの違いはなく、笹カマボコの方がもう一方よりいずれの曲線も上方に位置しているのが特徴である。この2つのカマボコについて言えば、正式なパネルによる試験ではないが、食感では笹カマボコの方が「足」が強いと言えた。

つぎにカマボコの粘弾性が測定温度によってどのように変化してゆかかを試験した結果が図5および6である。試料はさきの塩釜産笹カマボコで、測定温度は5°C、20°C、50°Cの3点である。この図の示している注目すべき特徴は  $G'$  と  $G''$  は温度が低いほど値も大きくなって、弾性も粘性も増加しており、すなわち低温ほどカマボコは固いという感じを表わしているが、 $\tan \delta$  の方は曲線が温度の順

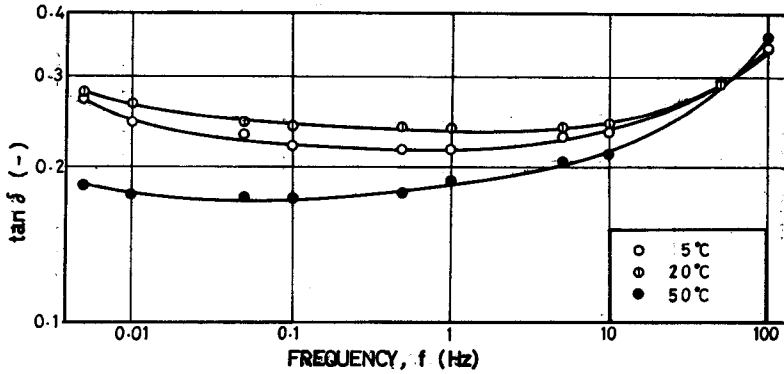


Fig. 6. Change of  $\tan \delta$  by temperature for commercial kamaboko (prepared in Shiogama).

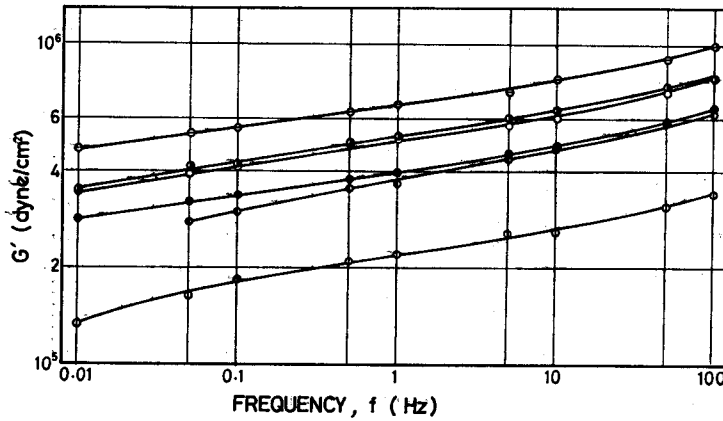


Fig. 7. Variation of  $G'$  with  $f$  for 6 kinds of commercial kamaboko (prepared in ○ Odawara, □ Yaizu, ● Tokyo, △ Kushiro, ◇ Toyama, and ◆ Himeji).

に並んでいない。20°C と 5°C の間には顕著な差は見られないが、50°C における  $\tan \delta$  は前二者に比較してかなり小さな値になっている。温度が 5°C と 20°C の間では、 $G'$  と  $G''$  の減少の割合がほぼ同程度なため  $\tan \delta$  の値はあまり変化していないが、50°C になると  $G''$  の方がはるかに減少の割合が大きいため  $\tan \delta$  の曲線が下がることになる。しかし  $f=10\text{Hz}$  以上では 3 者とも大きな差はなくなっている。このように  $\tan \delta$  の値が 50°C で小さく、5°C, 20°C で大となっているのは興味深く、図 4 の結果とも比較して  $\tan \delta$  が小さいほど「足」が強いとは一概に言えないことを示している。

さらに各種のカマボコについて、その「足」と粘弾性との関連性を検討するため、さきにあげた 8 種のうち残りの 6 種について  $G'$ ,  $G''$  および  $\tan \delta$  を測定した結果が図 7, 8 および 9 である。このうち最も「足」が強いと感じられたものは、小田原産、東京産、釧路産の各カマボコで、やや「足」の強いものとして塩釜産笹カマボコ、また「足」の弱いのは姫路産、焼津産のカマボコであった。富山産のものは固い感じで弾力性はあまりなかった。

図 9 の  $\tan \delta$  対  $f$  の関係を見ると、固い感じで「足」のあまり強くない富山産が最も大きな値を示

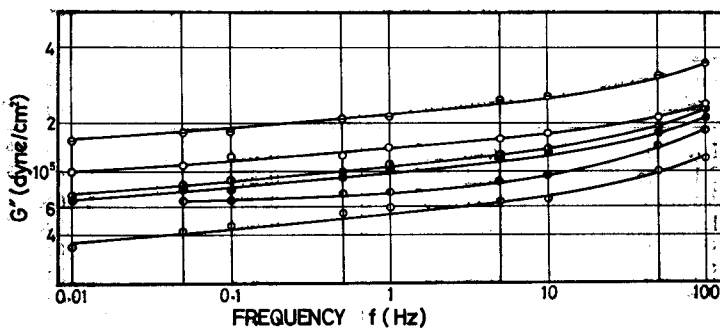


Fig. 8. Variation of  $G'$  with  $f$  for 6 kinds of commercial kamaboko (prepared in ○ Odawara, □ Yaizu, ● Tokyo, ■ Kushiro, △ Toyama, and ● Himeji).

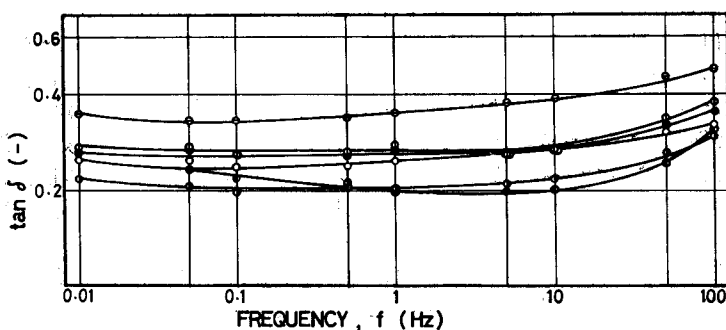


Fig. 9. Variation of  $\tan \delta$  with  $f$  for 6 kinds of commercial kamaboko (prepared in ○ Odawara, □ Yaizu, ● Tokyo, □ Kushiro, △ Toyama, and ○ Himeji).

し、<sup>〆</sup>足のある釧路産が最も小さな値を示している。また<sup>〆</sup>足の強い小田原産、東京産そして<sup>〆</sup>足のない焼津産はほとんど差がなく、中間的な値に位置している。前述した温度を変えた場合の  $\tan \delta$  の変化の様子ともあわせて、 $\tan \delta$  の大小関係はそれぞれ自体が<sup>〆</sup>足の強弱の尺度には必ずしもなっていないと言えよう。

<sup>〆</sup>足のあるカマボコとは、一般的に言って適度な固さまたは歯ごたえと、粘性および弾性のバランスの良さをもったものと考えられる。この2つの条件の一方は複素弾性率の絶対値、すなわち  $|G^*|$  によって表わされ、また他方は  $\tan \delta$  がその目安となる。この両者が共に適当な値のものが<sup>〆</sup>足のあるカマボコと言えよう。そこで  $|G^*|$  と  $\tan \delta$  の積を<sup>〆</sup>足の尺度と考えれば、 $\delta$  が小なら  $\tan \delta \approx \sin \delta$  であるから

$$|G^*| \tan \delta \approx |G^*| \sin \delta = G''$$

となり、 $G''$  が最も適当な<sup>〆</sup>足の尺度になる。 $G''$  の値はもちろん周波数によって変化するが、さきあげた図からわかるように、カマボコの種類によってあまりその曲線の形は変化しないので、適当な1つの周波数での値を代表として選んでも差支えない。ここでは  $f=1\text{Hz}$  での  $G''$  の値を選び、各カマボコについて比較したのが表1である。

<sup>〆</sup>足の強いカマボコは大ざっぱに言って  $G''$  が  $10^5 \sim 1.5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> の範囲に入っている。

Table 1. Values of  $G''$ ,  $\tan \delta$  and  $|G^*|$  at  $f=1$  Hz for 8 kinds of commercial kamaboko.

Prepared place of kamaboko	$G''$ at $f=1$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	$\tan \delta$ at $f=1$ (-)	$ G^* $ at $f=1$ (dyne/cm <sup>2</sup> )
Toyama	$2.40 \times 10^5$	0.345	$7.32 \times 10^5$
Odawara	$1.41 \times 10^5$	0.267	$5.47 \times 10^5$
Kushiro	$1.11 \times 10^5$	0.207	$5.40 \times 10^5$
Tokyo	$1.10 \times 10^5$	0.268	$4.27 \times 10^5$
Shiogama	$9.78 \times 10^4$	0.236	$4.26 \times 10^5$
Sapporo	$7.46 \times 10^4$	0.189	$3.55 \times 10^5$
Himeji	$6.59 \times 10^4$	0.200	$3.80 \times 10^5$
Yaizu	$6.00 \times 10^4$	0.273	$2.28 \times 10^5$

一般に $|G^*|$ の大きな試料は $\tan \delta$ も大になる傾向を示しているが、本実験の範囲では釧路産は $\tan \delta$ が小で $|G^*|$ は比較的大であり、焼津産は $\tan \delta$ は大であったが、 $|G^*|$ は小という例外的傾向を見せた。しかし $G''$ の値では釧路産は $1.11 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>で、焼津産は $6.00 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>と大きな差があった。すなわち食感試験との関連で言えば、 $G''$ の非常に大きなもの(富山産)は固いという感じが強すぎ、また $G''$ の小さなものは「足」があまり感じられなかった。結局、非常に大胆ではあるが、 $G''$ がある値の範囲にあるカマボコを「足」があると言うことができよう。本実験の測定種類は数が限られている上、正式なパネルによるものではないので、さらに詳細な測定および研究が必要ではあるが、ここでは動的粘弾性とカマボコの「足」との関連性について、大ざっぱな近似として $G''$ が最も適当なパラメータになり得ることを示した。

この報告を終るにあたり、実験にご協力いただいた本学部学生、富永信秀君(現在アデカ・アーガスK.K.勤務)および大久保康夫君(現在稲畑産業K.K.勤務)に謝意を表します。

文 献

- 1) 福島 清 (1968). かまぼこのテクスチャー. 食品工学 11, 37-46.
- 2) 志水 寛 (1960). かまぼこの足について. 日本水産学会誌 26, 911-916.
- 3) Kishimoto, A. and Hirata, S. (1963). Rheology of kamaboko-III. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 29, 146-156.
- 4) 平田貞夫 (1964). かまぼこのレオロジー IV. 日本水産学会誌 30, 635-638.
- 5) J.D. フェリー (1964). 高分子の粘弾性. 449 p. 東京化学同人, 東京.