

マヨネーズのレオロジー的性質— I *

低剪断速度域におけるずり軟化挙動

浜田盛承・稲益猷二

Rheological Properties of Mayonnaise - I.
Shear Degradation Behavior in the Low Shear-Rate Range

By

Moritsugu HAMADA and Yūji INAMASU

The non-Newtonian, time dependent flow properties of three kinds of mayonnaise were studied using a coaxial cylinder viscometer in the shear rate range from 0.19 to 12.56 sec⁻¹.

Three mayonnaise samples showed the plastic flow with the yield stresses of 280 dyne/cm², and the shear stress-shear rate relation was expressed by HERSHEY-BULKLEY'S equation. Shear-rate thixotropic behavior was observed, and the result indicated that shear degraded structure of mayonnaise required some time to recover to the original state of structure. Thixotropic behavior, as well as shear-rate thixotropic behavior, was also observed at each given shear rate, and the time dependent shear stress could be expressed by HERSHEY-BULKLEY'S equation including a time dependent structural parameter λ .

The shear stress, and hence the apparent viscosity decreased rapidly with the lapse of shearing time, especially within the initial 5 minutes, and reached to a constant value after 40 minutes of shearing at each given shear rate.

The equilibrium structural parameter λ_e , was about 0.6, irrespective of kind of sample and shear rate.

緒 言

日本農林規格¹⁾によれば、マヨネーズとは「食用植物油脂、食酢（またはかんきつ類の果汁）および卵黄（または全卵）に食塩、糖類、香辛料、化学調味料および酸味料等で味付け調整し、水中油滴型に乳化した半固型状のもの」と解釈され、配合原料の良否および量的関係がマヨネーズの品質に影響を与える²⁻⁵⁾。マヨネーズの品質はいろいろな観点から評価されるが、その一つは感覚的な評価による風味である。しかし、この風

*水産大学校研究業績 第 807 号, 1977 年 11 月 21 日受理。
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 807.
Received Nov. 21, 1977.
昭和 52 年 10 月 21 日 日本水産学会中・四国支部大会にて発表。

味を官能検査の分野にだけとどめるのではなく、レオロジー的性質とも関連させて調べれば、風味の客観的表示が可能となるであろう。また、基準の物性を持たせるための製造工程の確立、ならびに制御管理にも関連してきわめて興味ある問題である。

しかし、マヨネーズは今日広く消費されているにもかかわらず、その物性的研究は粘性についてだけ検討されたものがほとんどである²⁾³⁾⁶⁾。粘弾性的性質を持つマヨネーズの物性には、粘性だけでは把握できない部分があると考えられるが、その物性を粘弾性的に取り扱った研究は皆無といってよいほどである。

本報告では、マヨネーズのレオロジー的性質を明らかにする一段階として、低剪断速度域におけるずり軟化挙動について検討したので、その結果を報告する。

理 論

降伏値 σ_y より小さい応力では流動しないが、 σ_y 以上の応力ではわずかな応力の増加によって剪断速度が大きく増加する物質に対して、HERSCHEL と BULKLEY⁶⁾ は、応力 σ と剪断速度 $\dot{\gamma}$ との間に次の式

$$\sigma - \sigma_y = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

が成立することを示した。

ここで、 k および n は正の定数である。

一方、粘性率 $\bar{\eta}$ は σ と $\dot{\gamma}$ との比として定義される。

$$\bar{\eta} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

TIU⁷⁾ および PETRELLIS⁸⁾ は、それぞれマヨネーズならびに流動点以下の原油の $\bar{\eta}$ の時間的変化率、すなわち $d\bar{\eta}/dt$ が次式で表わされることを確かめた。

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = -\alpha(\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2 \quad (3)$$

ここで、 α は正の定数であり、 $\bar{\eta}_e$ は平衡粘性率である。つまり、マヨネーズおよび原油の粘性は剪断時間の経過に伴って減少することがわかる。低剪断速度域におけるマヨネーズのずり軟化挙動を明らかにするために、TIU⁷⁾ と同様、時間依存性構造パラメータ λ を式(1)の中に次のように導入し、以下の解析を行った。

$$\sigma = \lambda(\sigma_y + k\dot{\gamma}^n) \quad (4)$$

ここで、 λ は剪断時間 0 で 1、平衡時には 1 より小さい λ_e となる。

式(4)を式(2)に代入すれば

$$\bar{\eta} = \lambda \frac{\sigma_y + k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

となる。この式を時間 t について微分し、式(3)に等しいとおけば

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{\sigma_y + k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} \cdot \frac{d\lambda}{dt} = -\alpha(\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2 \quad (6)$$

これを整理すると、式(7)が得られる。

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\alpha\beta(\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2 \quad (7)$$

ただし、 $\beta = \dot{\gamma}/(\sigma_v + k\dot{\gamma}^n)$ である。また、式(5)は平衡状態においても成立するから

$$\bar{\eta} - \bar{\eta}_e = \frac{1}{\beta}(\lambda - \lambda_e) \quad (8)$$

となり、式(8)を式(7)に代入すれば

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\delta(\lambda - \lambda_e)^2 \quad (9)$$

となる。ここで $\delta = \alpha/\beta$ である。

式(9)を積分すれば

$$\frac{1}{\lambda - \lambda_e} = \frac{1}{1 - \lambda_e} + \delta t \quad (10)$$

となり、横軸に t 、縦軸に $1/(\lambda - \lambda_e)$ をとれば、傾き δ の直線となる。剪断速度を変えて実験を行い、その時の δ を求めれば

$$\alpha = f(\dot{\gamma}) \quad (11)$$

を得ることができる。

また、式(6)を積分すれば

$$\frac{1}{\bar{\eta} - \bar{\eta}_e} = \frac{1}{\bar{\eta}_0 - \bar{\eta}_e} + \alpha t \quad (12)$$

となり、 α は横軸に t 、縦軸に $1/(\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)$ をとった時の直線の傾きから求められる。

また、式(10)を変形すれば

$$\lambda = \lambda_e + \frac{1}{\frac{1}{1 - \lambda_e} + \delta t} \quad (13)$$

となり、任意の剪断速度、剪断時間における λ を求めることができる。

試料ならびに実験方法

試料 国内産のマヨネーズ3種を用いた。2種は店頭で市販されている家庭向けのマヨネーズ(試料 A および B)であり、他の1種は業務用として製造されているマヨネーズ(試料 C)である。いずれの試料も製造後ほぼ1ヵ月を経過したものであり、25°C に1日以上保持した後、実験に供した。

装置および測定法 同心二重円筒型粘度計(岩本製作所製3-Dレオメーター)を用いて、一定剪断速度における応力を測定した。内筒、外筒の半径はそれぞれ0.9cm、1.3cmであり、内筒の浸液長は7.0cmである。剪断速度を0.19~12.59 sec⁻¹の範囲で7段階に変えて定常ずり流動を行い、内筒角変位置量からトルクを求め、次式に従って粘性率 $\bar{\eta}$ を計算した。

$$\bar{\eta} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad [\text{poise}]$$

ただし,

$$\sigma = \frac{T}{2\pi hr_b^2} \quad (\text{dyne}\cdot\text{cm}^{-2})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2r_c^2}{(r_c^2 - r_b^2)} \cdot \frac{N}{9.55} \quad (\text{sec}^{-1})$$

T : トルク [dyne·cm]

N : 外筒回転数 [rpm]

h : 内筒浸液長 [cm]

r_b : 内筒半径 [cm]

r_c : 外筒半径 [cm]

所定量の試料を外筒にとり、減圧したデシケーター中で20分間脱気し、試料中の気泡を除いた後、測定に供した。測定はすべて $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ で行った。

結果および考察

試料Aを用いて、外筒の回転数を0.049 rpm から100 rpm まで上昇させ、次に初めの回転数まで下降させた時の流動曲線を第1図に示す。なお、剪断開始100秒後に各剪断速度におけるトルクを測定した。この図

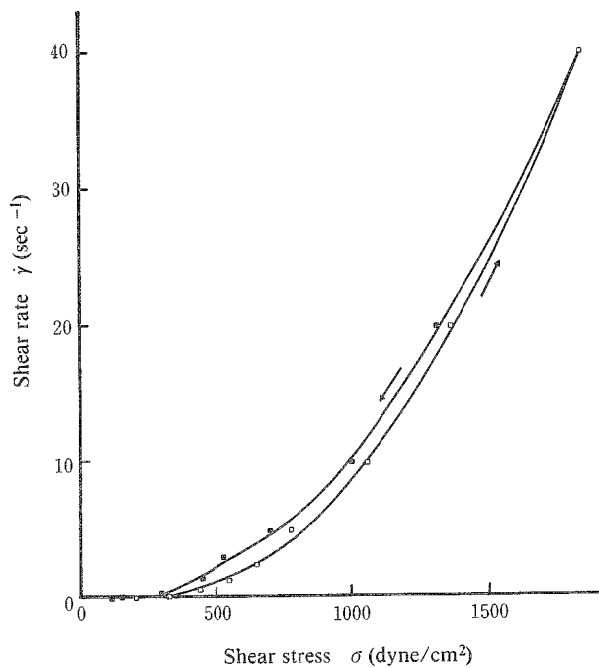


Fig. 1. Flow curve of sample A.

にみられるように、このマヨネーズでは上昇曲線と下降曲線が一致しないヒステリシスループが観察され、応力側に凸であることから、試料 A はずり速度チキソトロピーを示すことがわかる。マヨネーズは卵黄と食酢の液相中に濃厚にサラダ油が分散した O/W 型のエマルジョンであり、分散質の油滴が足場構造を作ることによって三次元の網目構造を形成すると考えられている⁹⁾。剪断速度を増加させることによってこの足場構造が壊れ、さらにこれが復元するのにある時間を必要とすることがこのヒステリシスループの結果からわかった。

また、第 1 図からこのマヨネーズの流動挙動は(1)式で示した HERSCHEL-BULKLEY の式に従い、降伏値は約 280 dyne/cm²であることが明らかである。他の 2 種の試料についても同様な実験を行ったが、試料 A とほぼ同様な結果を得た。

次に、試料 A について、各剪断速度における剪断時間ごとの応力の変化を第 2 図に示す。いずれの剪断速度においても、剪断の初期約 5 分間に試料の応力は急激に減少し、その後は緩慢に平衡に近づいた。このことから試料 A は典型的なチキソトロピー挙動を示すと解釈される。試料 B および C についてもほぼ同様な結果を得た。

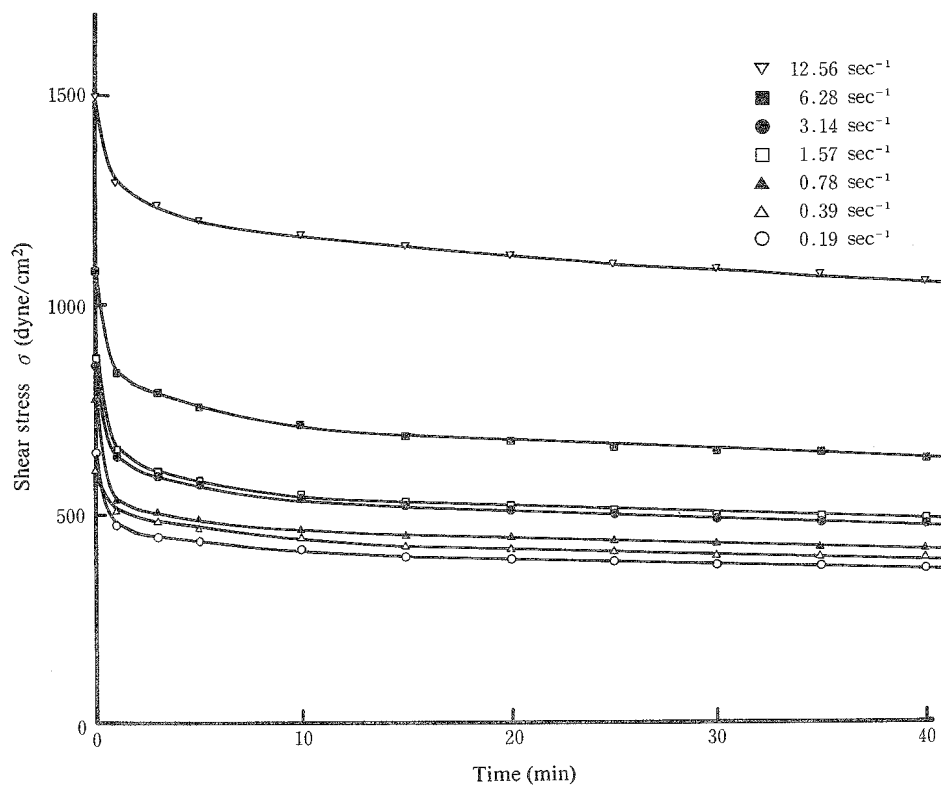


Fig. 2. Variation of shear stress with time of shear at different shear rates for sample A.

第3図に、各剪断速度における剪断開始後0, 4, 40分における応力をそれぞれ対数値で示す。いずれの時間においても、両者間に直線関係は認められなかった。これは(1)式においても明らかなように、トーションワイヤーで釣り合っている内筒のねじれ角から求めた応力より、この試料の降伏値 σ_y を減じていないためである。そこで、 $\sigma_y=280$ dyne/cm²として、剪断開始時における剪断速度と応力との関係を第4図に示す。 $\dot{\gamma}$ と $(\sigma-\sigma_y)$ との回帰直線から、 k と n はそれぞれ 510 dyne/cm², 0.28 となり、式(1)は次のように表わされた。

$$\sigma - \sigma_y = 510 \dot{\gamma}^{0.28}$$

次に、各剪断速度におけるみかけの粘性率 $\bar{\eta}$ を式(2)によって求め、これを剪断時間に対してプロットした(第5図)。ここでは、 $\dot{\gamma} = 0.19$ sec⁻¹ および $\dot{\gamma} = 3.14$ sec⁻¹ の場合のみを示した。この図から明らかなように、

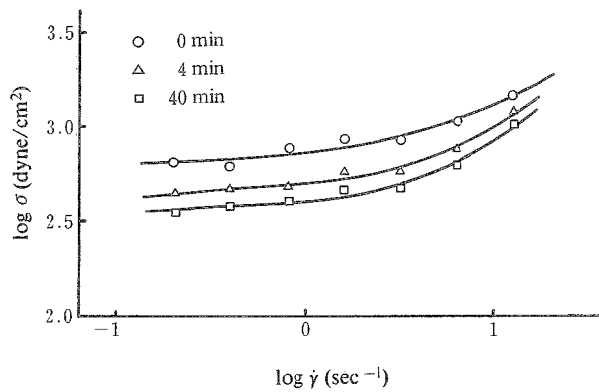


Fig. 3. Flow curves of sample A at different times of shear.

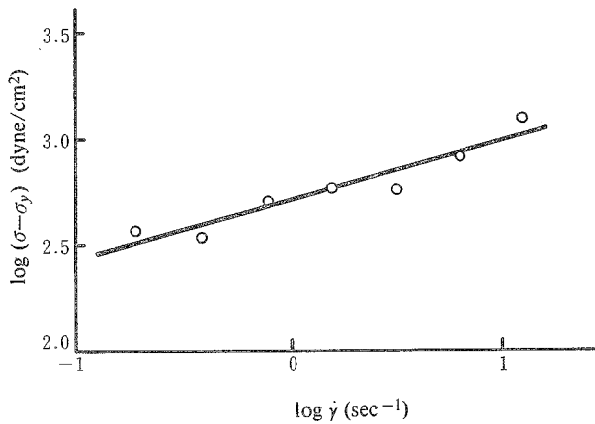


Fig. 4. Dependence of $\sigma - \sigma_y$ on the shear rate at zero times of shear for sample A.

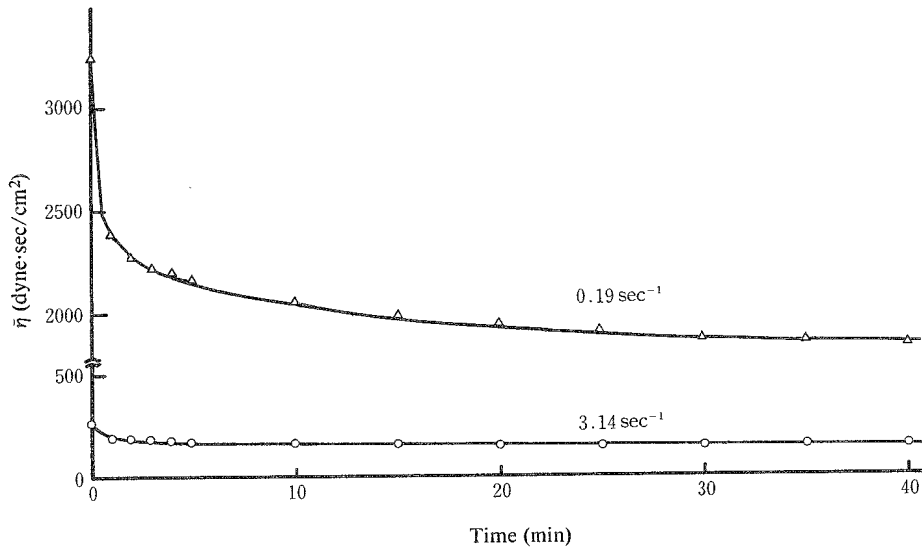


Fig. 5. Variation of apparent viscosity with time of shear at different shear rates for sample A.

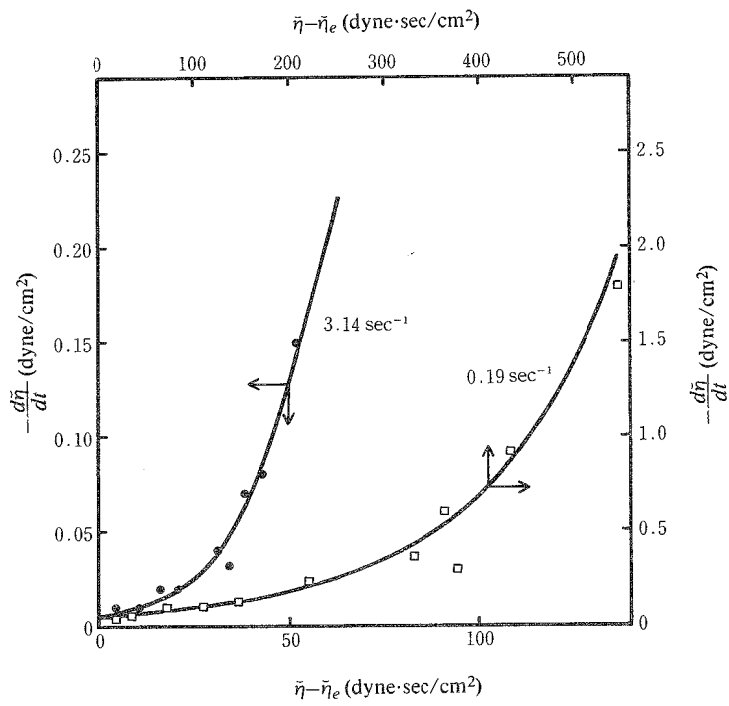


Fig. 6. Variation of $-d\bar{\eta}/dt$ with $\bar{\eta} - \bar{\eta}_e$ at different shear rates for sample A.

$\bar{\eta}$ は剪断開始後の約5分間で急激に減少し、その後ゆるやかな減少が認められ、ほぼ40分で平衡に達した。第2図の結果からも推察されるように、上に述べた 0.19 sec^{-1} および 3.14 sec^{-1} 以外の剪断速度においても、第5図とほとんど同様な結果が得られたので、以下、剪断40分後の粘性率 $\bar{\eta}_{40\text{min}}$ を平衡粘性率 $\bar{\eta}_e$ とした。剪断速度 0.19 sec^{-1} 、 3.14 sec^{-1} の場合について、 $\bar{\eta}$ の時間的変化率 $d\bar{\eta}/dt$ ならびに $\bar{\eta} - \bar{\eta}_e$ を求め、両者の関係を第6図に示す。二次の回帰曲線を求めると、

$\dot{\gamma} = 0.19 \text{ sec}^{-1}$ の場合

$$-\frac{d\bar{\eta}}{dt} = 21.69 \times 10^{-2} (\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2 - 2.74 \times 10^{-3} (\bar{\eta} - \bar{\eta}_e) + 1.00 \times 10^{-5}$$

$\dot{\gamma} = 3.14 \text{ sec}^{-1}$ の場合

$$-\frac{d\bar{\eta}}{dt} = 1.91 \times 10^{-2} (\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2 - 2.01 \times 10^{-3} (\bar{\eta} - \bar{\eta}_e) + 8.41 \times 10^{-5}$$

となった。不偏分散比 F 値は $\dot{\gamma} = 0.19 \text{ sec}^{-1}$ 、 $\dot{\gamma} = 3.14 \text{ sec}^{-1}$ の場合、それぞれ 27.82、37.67 であり、0.01 水準で有意であることから、両曲線はいずれも二次曲線とみなされた。また、一次および0次の項の係数はきわめて小さいので、いずれの曲線も

$$-\frac{d\bar{\eta}}{dt} = a(\bar{\eta} - \bar{\eta}_e)^2$$

で表わされるとみなされ、マヨネーズにおける粘性の時間的変化率は式(3)で示されるという TIU ら⁹⁾の結果と一致した。すなわち、この結果から、理論の項で述べた式の展開の基礎が確かめられた。

次に、各剪断速度における $\bar{\eta}_e$ から式(5)を用いて λ_e を求め、横軸に時間 t をとった時の $1/(\lambda - \lambda_e)$ の

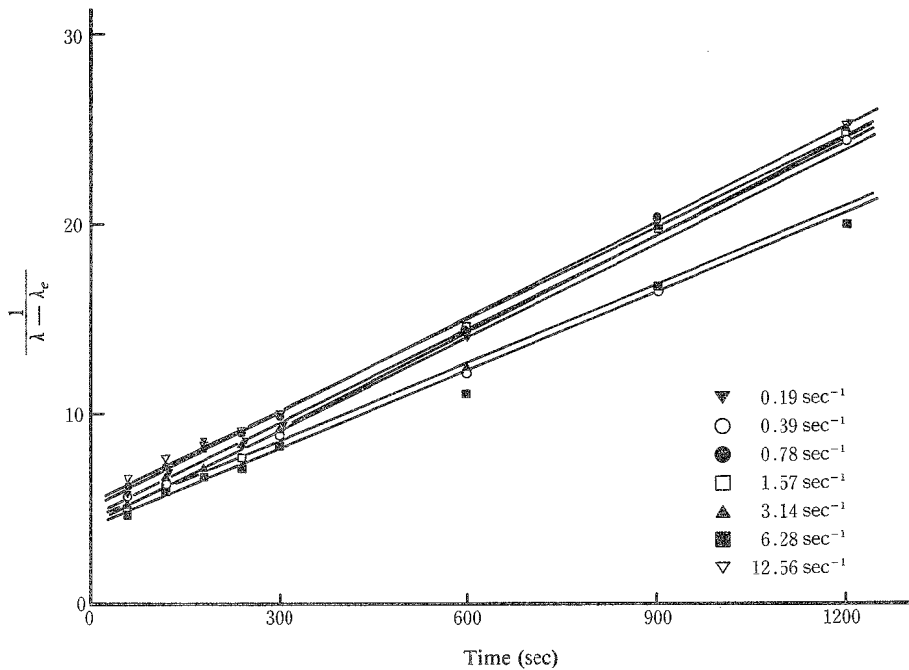


Fig. 7. Dependence of $1/(\lambda - \lambda_e)$ on the time of shear at different shear rates for sample A.

変化を第7図に示す。また、剪断時間 t に対する $1/(\bar{\eta}-\bar{\eta}_e)$ の変化を、剪断速度ごとに第8図に示す。第7図、第8図に見られるように、いずれの剪断速度においても $1/(\lambda-\lambda_e)$ および $1/(\bar{\eta}-\bar{\eta}_e)$ は、剪断開

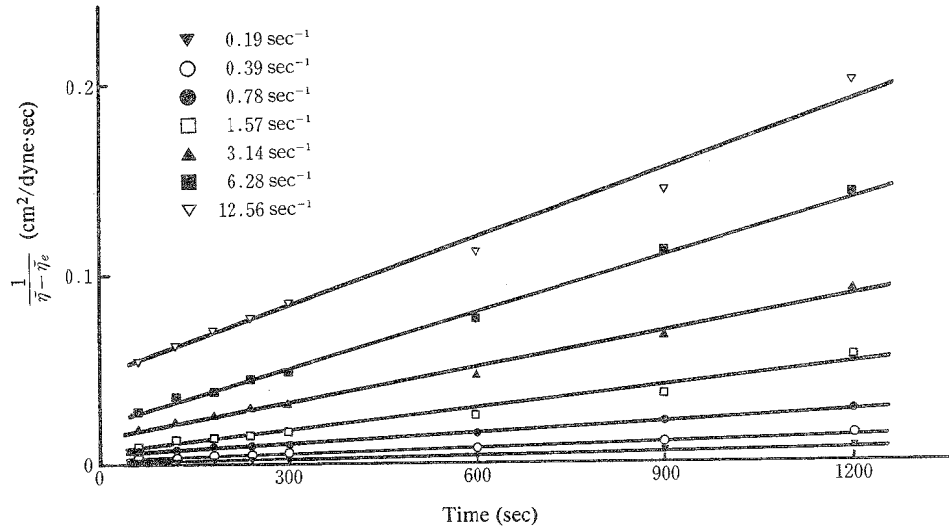


Fig. 8. Dependence of $1/(\bar{\eta}-\bar{\eta}_e)$ on the time of shear at different shear rates for sample A.

始 20 分までは時間の経過とともに直線的に増大した。しかし、約 25 分以上では $\lambda-\lambda_e$ および $\bar{\eta}-\bar{\eta}_e$ はいずれもきわめて小さくなり、これらの逆数はきわめて大きな値となった。そのために、剪断開始時からの時間 t と $1/(\lambda-\lambda_e)$ との間、ならびに t と $1/(\bar{\eta}-\bar{\eta}_e)$ との間には直線関係がみられなかった。

第7図の直線の傾きは δ に相当し、第8図のそれは式(12)の α に相当する。第7図にみられるように、 δ はいずれの剪断速度においてもほぼ同じ値であるが、 α は第8図の結果から、剪断速度の増加とともに増大するようにみられる。そこで、剪断速度の変化に伴い、 δ および α がどのように変化するかを調べた。これらの結果を第9図に示す。

δ および α の $\dot{\gamma}$ に対する回帰直線を求めると、これらは次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\delta_A(\dot{\gamma}) &= 1.70 \times 10^{-2} \dot{\gamma}^{0.10} \\ \alpha_A(\dot{\gamma}) &= 2.15 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{0.78}\end{aligned}$$

この結果から明らかのように、 δ は剪断速度を変えてもほとんど変化しないが、 α は剪断速度の増加とともに指数関数的に増大することがわかった。試料 B および C について、 δ の $\dot{\gamma}$ 依存性を調べると、試料 B については

$$\delta_B(\dot{\gamma}) = 1.78 \times 10^{-2} \dot{\gamma}^{0.17}$$

であり、試料 C では

$$\delta_C(\dot{\gamma}) = 1.35 \times 10^{-2} \dot{\gamma}^{0.37}$$

が得られた。

試料 A および B では δ の $\dot{\gamma}$ 依存性は低い試料 C のそれはわずかに高いことがわかった。

このことは、試料 A および B が家庭向けのマヨネーズであり、相互に原料組成が似ていること、試料 C

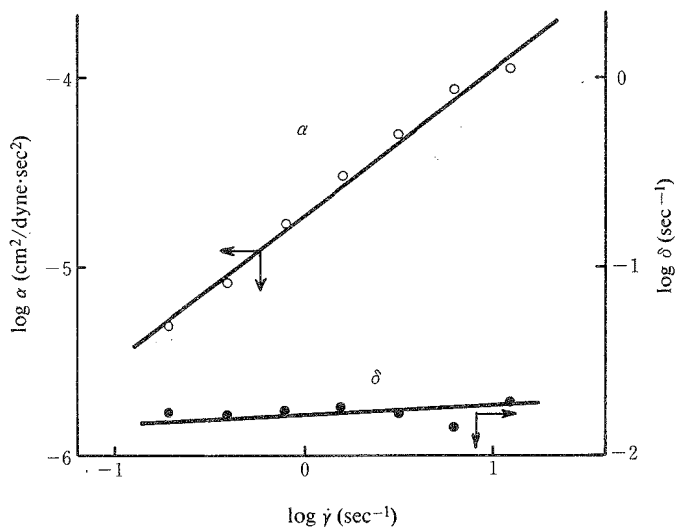


Fig. 9. Dependence of α and δ on shear rate for sample A.

は業務用のマヨネーズであり、その組成が試料 A および B とは異なることと関連があるのかもしれない。また、 δ の $\dot{\gamma}$ に対する挙動の違いは、試料の原料ならびに製造条件、保蔵条件、さらに種々の履歴に関連していることも考えられるが、これらはマヨネーズの足場構造の違い、ならびに品質の違いとの関連において、さらに検討する必要がある。

次に、剪断時間に伴う λ の変化を式(13)に従って計算し、その結果を第 10 図に示す。剪断時間の経過に伴い、いずれの剪断速度においても λ は次第に減少し、試料 A では平衡値 0.581 に近づいた。また、 λ の減少勾配

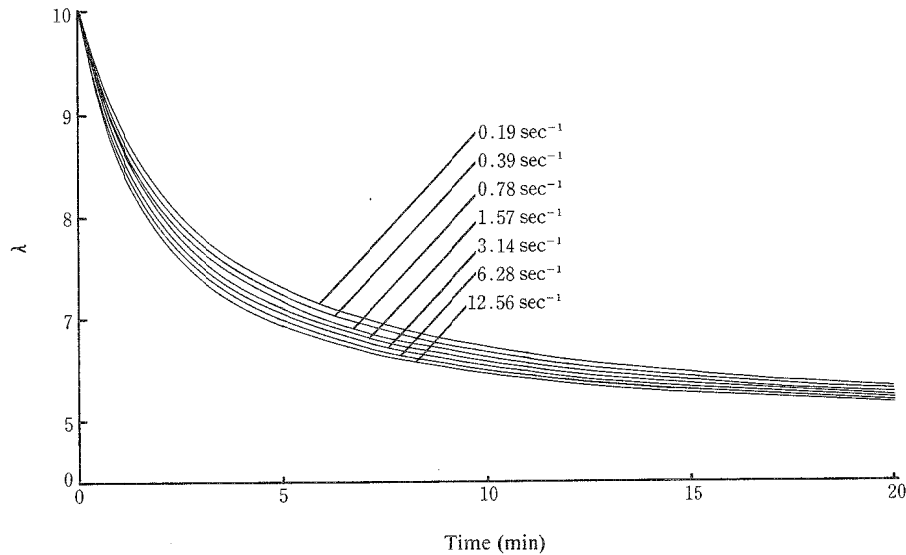


Fig. 10. Variation of λ with time of shear at different shear rates for sample A.

は、式(7)から予想されるように、剪断時間が短いほど大であった。なお、 λ の減少率 $\left(\frac{1-\lambda}{1-\lambda_e} \times 100\right)$ を求め、平均すると、最初の1分で30.9%、5分で68.9%、10分で81.6%であった。

以上の結果から、マヨネーズの分散質の作る三次元網目状の足場構造は、剪断40分ではほぼ40%が破壊される。しかし、そのうちで約80%の破壊は、最初の剪断10分で起こることがわかった。試料BおよびCについても、第1表に示すように、試料Aとほぼ類似した結果が得られた。第1表にみられるように、 λ_e は試料

Table 1. Apparent viscosity and time dependent structural parameter being at equilibrium for three mayonnaise at different shear rates.

Shear rate (sec ⁻¹)	Sample	A		B		C	
		$\bar{\eta}_e$	λ_e	$\bar{\eta}_e$	λ_e	$\bar{\eta}_e$	λ_e
12.56		82.7	0.749	77.2	0.773	121.0	0.680
6.28		98.3	0.530	82.7	0.594	180.3	0.735
3.14		147.2	0.468	116.6	0.585	272.2	0.692
1.57		303.0	0.562	167.3	0.526	304.0	0.477
0.78		515.0	0.549	343.7	0.659	913.6	0.866
0.39		976.0	0.594	523.2	0.504	777.9	0.440
0.19		1845.0	0.618	931.7	0.546	1483.5	0.481
mean			0.581		0.598		0.624

A, B および C についてはほぼ0.6であり、TIUら⁷⁾の得た値に近かった。この実験で用いた3試料の λ_e について、二元配置分散分析を行った結果、3試料間の不偏分散比 F_{01} は

$$F_{01} = 0.317 \{ < F_{12}^0(0.01) \}$$

となり、試料間の λ_e に差があるとはみなされなかった。また、同一試料内での不偏分散比 F_{02} も

$$F_{02} = 2.139 \{ < F_{12}^0(0.01) \}$$

となり、剪断速度が変化しても λ_e は変わらないとみなしてよいことがわかった。

また、本実験のように低剪断速度(0.19-12.56 sec⁻¹)で求めた λ_e の値が、高い剪断速度をも含む2.58~205 sec⁻¹の範囲で求めたTIUら⁷⁾の値に近かったことは、試料の違いはあるにしても、マヨネーズの足場構造は本質的に類似していることを示している。

要 約

剪断速度0.19-12.56 sec⁻¹における3種類のマヨネーズの定常ずり流動挙動を、二重円筒粘度計を用いて調べ、次のことを明らかにした。

1) 3種類のマヨネーズとも塑性流動を示し、降伏値は280 dyne/cm²であった。剪断応力と剪断速度との関係はHERSCHEL-BULKLEYの式に従った。

2) 流動曲線はヒステリシスループをえがき、ずり速度チキソトロピーを示すことから、破壊されたマヨネーズの三次元の構造が復元するのにある時間を必要とすることがわかった。

3) いずれの剪断速度においてもずりチキソトロピーが観察され、剪断時間に伴う応力の変化は、HERSCHEL-BULKLEY の式に時間依存性構造パラメータ λ を導入した簡単な式で表わすことができた。

4) 応力およびみかけの粘性率は、剪断開始後約5分まで急激に、その後緩慢に減少し、約40分で平衡値に達した。

5) λ の平衡値 λ_0 は、マヨネーズの種類および剪断速度に関係なくほぼ0.6であった。

終わりに、本実験に協力された本校食品工学教室卒論学生植村敏男、木村 真の両君に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 農林省告示第955号(昭和50年).
- 2) 金谷昭子・石原敏子, 1962: 農化, **36**, 928-932.
- 3) 戸井文一・太田静行・鈴木輝子, 1962: 家政学雑誌, **13**, 1-4.
- 4) 押田一夫, 1975: 日食工誌, **22**, 164-169.
- 5) 押田一夫, 1975: 日食工誌, **22**, 501-506.
- 6) HERSCHEL W. H. and R. BULKLEY, 1926: *Koll.-Zeitschr.* **39**, 291-300.
- 7) TIU, C. and D. V. BOGER, 1974: *J. Texture Studies*, **5**, 329-338.
- 8) PETRELLIS, N. C. and R. W. FLUMERFELT, 1973: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 291-301.
- 9) 曾根敏麿, 1976: 化学と生物, **14**, 514-521.