

食品の力学的性質(I)

コロイド及び分散系のレオロジー

岡 部 巍*

I 前 が き

前回はレオロジーの基礎的な事項について述べた。レオロジー (rheology, 流動学) は物質の変形と流動を取り扱う学問である。弾性変形, 粘性流動, 塑性流動の三つが変形の三基本型であるが, 食品を初めわれわれが日常生活に於いて接する多くの物質は, この様な単純な変形の考え方だけでは其の力学的性質を表わすことが出来ず, この様な基本的な変形を色々組み合わせさせてゆかねばならない。レオロジーは主としてこの様なものを対象とするので, 日常生活にも関連するところが多い。

前にも述べた様に, 食品は大部分分散系乃至コロイド系であつて均一な系より出来ているものは殆んどない。飲料水でも粘土質其の他の微細固形物を懸濁しており, 飲料水試験に於いて濁度として現われて来る。この様な分散系乃至コロイド系の力学的性質には重要な問題や, 又興味ある現象が多く見られる。今回は分散系或はコロイド系と食品の関連を眺めながら, 其の力学的性質について考えて行きたい。

II 分散系と食品

分散系 (Disperse system) は連続的に存在する一つの相と, 不連続的 (粒子的) に存在する他の一つの相とから出来ている一種の不均一物質系である。即ち, 一つの相が微細な粒子となつて他の一つの相の中に存在している状態を云う。連続相の方を分散媒 (disperse medium) と云い, 不連続な状態で細かく分散している方を分散相 (disperse phase) 或は分散質と呼んでいる。

一般に分散系に於いて, 分散相の粒子の大きさは $1\mu = 10^{-6}\text{mm}$ から $0.1\text{mm} = 10^{-1}\text{mm}$ 程度であり,

この中 $1\mu\sim 100\mu$ 台のものをコロイド分散系と云い, 電子顕微鏡乃至限外顕微鏡の範囲となる。 $1\mu\sim 1\text{mm}$ 台のものを粗粒分散系と云い, 之は光学顕微鏡の範囲である。分散粒子が分散系より小さくなつて $1\text{\AA} = 10^{-7}\text{mm}$ 台以下になると, 普通の分子の大きさとなり, 之は均一な溶相の状態であつて溶液と呼ばれている。反対に分散粒子が 1mm 台になつて来るといふゆる不均一系であつて, 肉眼範囲となつて来る。しかし, 粒子の大きさは元来連続的にかわつていものであるから, これらの区分の境界は厳然たるものではない。

分散系を一つの二相系と定義した場合, 次の様に分類する事が出来る。分散媒, 分散相共に気体, 液体, 固体の三状態が存在するから, 其の組み合わせは九個となる。之を表示すると第1表の様になる。

第1表の中, 1 (1) は分散系として存在しない。気体の中に気体がまざれば完全に混合し均一になつてしまふ。よつて分散系として考えられるのは八つの組み合わせになる。以下この八つの組み合わせについて食品, 或は日常身近なものと関連して説明をする。

1 気体ゾル (Aerosol)

気体の中に液体, 或は固体が細粒となつて分散しているものを気体ゾル (aerosol エーロゾル或は煙霧質) と総称する。

1 (2), 気体の中に液体粒子が存在している状態は霧 (fog) や雲 (cloud) で代表される。湯を沸す時のゆげもこの状態である。食品自身がこの状態のものは存在しないが, 砂糖の製造等に於いて真空蒸発缶で糖液を濃縮するとき, 缶外に吸引される水蒸気にまざつて糖を含む液滴が併行して排出されるのを防ぐための飛沫分離法とか, 或は粉乳製造等の時に行われる噴霧乾燥で濃縮乳をノズルから噴出さし, 熱風中に霧状に分散さして乾燥され易くする分散法等が関連した事柄である。

1 (3), 気体の中に固体粒子が分散している状態は煙

* 本学講師

(smoke) によつて代表される。さんまを焼く煙は漫画にまでよく取り上げられている。一般に煙は黒味がかつた色に見える。しかし眼に見えなくても、空气中に存在する塵埃や細菌、又放射能塵等、面倒な場合も多い。粉体食品が空气中に飛散している状態は一般に流動粉体と呼ばれ、屢々われわれが接する状態である。胡椒が鼻に飛び込んでクシャミをさせられたり、粉ミルクの缶を開けた時粉が舞い上るのはこの例である。小麦粉や澱粉粒子等が空气中に分散している場合、爆発の恐れが多い。之は可燃性物質が微粉状態であると空気(随つて酸素)との接触面積が非常に大きくなり、燃焼が極めて速みやかに行われる。そこで微粉粒子が空气中に過不足なく存在している場合、其の中で火花や焰等が発生すると爆発を惹起する。粒子の少い場合は燃焼が他の粒に伝わらず、多過ぎる場合は空気量が不足して燃焼がスムーズに行われず、随つて爆発は起らない。

この様に食品工場に於ける除塵とか防爆の問題、或は一般粉体食品の飛散性の問題等考慮を要する点が多い粉体食品の流動学的性質については後述する。

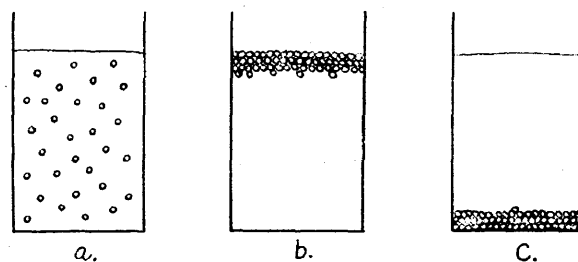
2. ゾル(sol)

分散媒が液体である場合をゾルと総称する。食品にはこの状態のものが多く存在する。

2 (4). 液体の中に気体粒子の存在している状態は泡(foam)である。ビールやサイダーは共に加圧下に圧入されている炭酸ガスが圧力を除かれることにより気化して発生するものである。

茶の湯のおうすの泡は茶筌で攪拌した時に混入された空気によつて生ずる。この様に食品には泡立が必要な場合もあれば食品を煮たり、食品加工で真空蒸溜をする場合の様にむやみに泡立すると困る場合もある。泡の生成、安定性、消泡の問題については後で触れる。

2 (5). 液体の中に液体粒子が存在しているのは乳濁液(エマルジョン, emulsion)である。牛乳は代表的なエマルジョンである。牛乳中の脂肪は3%程度であるが、之が小さい脂肪球となつて水、蛋白質、乳糖、塩類、ビタミン等を含む乳汁中に分散しており、粒子の大きさは $0.1 \sim 22.0 \mu$ 、数は牛乳1cc中 $2 \times 10^{12} \sim 6 \times 10^{13}$ と云われている。ホモ牛乳はホモジナイザーで粒子の大きさを 0.3μ 程度に均等化したものである。牛乳中の脂肪球はカゼイン其の他の蛋白質の薄い皮膜で包まれているため比較的安定である。牛乳を遠心分離すると第1図aの様に分散していた軽い脂肪球は浮上して上層にたまり、同図b.の様になる。之はクリームと云われる部分でこの場合、連続相はやはり乳汁であつて分散相は脂肪である。脂肪球はやはり蛋白質皮膜に包まれておりお互に併合しにくい。クリームは脂肪30%程度、多いものは50%位にもなる。この様に水中に油滴が分散しているエマルジョンを、水中油滴型乳濁液と云い(O/W)で表わす。クリームを少し醗酵させて皮膜の蛋白質を分解し攪拌すると、脂肪が併合し汁液から分離して来る。之に食塩を加えて練るとバターが出来る。バターは牛乳やクリームと反対に油の中に水が分散した油中水滴型乳濁液である。之を(W/O)で表わす。マーガリンはバターと同じく(W/O)型のエマルジョンで、マヨネーズソースや其の原料であ



第 2. 1 図

第 2. 1 表

分 散 系 分 類

分 散 媒	分 散 相	分 散 系	一 般 名 と 例
1. 気 体	(1) 気 体 (2) 液 体 (3) 固 体	気 体 ゾ ル (aerosol)	霧 (fog) 煙 (smoke)
2. 液 体	(4) 気 体 (5) 液 体 (6) 固 体	ゾ ル (sol)	泡 (foam) 乳濁液 (emulsion) 懸濁液 (suspension)
3. 固 体	(7) 気 体 (8) 液 体 (9) 固 体	固体ゾル (solid sol)	固体泡 (solid foam) gel

る卵黄は反対に (W/O) 型のエマルジョンである。エマルジョンの安定性や粘性については後述する。

2 (6). 液体の中に固体粒子の分散している状態は懸濁液 (**suspension**) である。オレンジジュースは汁液中に果物のパルプが分散しているが、このパルプが器底に沈降している事も多い。之は懸濁液の安定性の問題であつて、みそ汁中のみその沈降や、ソース中の固形物の沈澱も同様の問題である。之等の例は分散媒である液体に対して分散相の固体粒子が少い場合であるが、沈澱槽で沈澱している澱粉層やトマトケチャップ等は液に対し固体粒子の多い場合である。之の模様は第1図Cの下部で示される。この様になつて来るとオレンジジュース等の場合と異り、系の流動性は極めて少なくなり剛性を持つて来る。之の様な系をゲル (**gel**) ジュースの様な場合をゾル (**sol**) と云う。この場合のゾルは狭義に使われている。之のゾルやゲルの力学的性質は、分散媒の力学的性質が関係する事は勿論、分散粒子の大きさ、形状、其の力学的性質、等によつて異つて来る。又この系ではチキソトロピーやダイラタンシー等の諸現象も見られるが、之等は後に述べる。

3 固体ゾル (Solid sol)

固体を分散媒とする分散系を固体ゾルと云う。

3 (7). 固体の中に気体の分散した状態を固体泡 (**solid foam**) と呼んでいる。パン類やカステラ、マシユマロ等は其の実質を形成する固体の中に気体である炭酸ガスや空気が細かく分散しているものと考えられる。パン類はイースト菌や重曹等の作用によつて発生した炭酸ガスによつてふくらんでいる。カステラやマシユマロは原料の卵白やゼラチンで泡立てた空気を内蔵している。空気泡が入つて白く濁つた氷や、菓子、薬品の乾燥に使われるシリカゲル、スポンジ等もこの中に入れられる。之等は一般に液体を分散媒とする泡の系で分散媒の液体が固化したものと考えられる。コルクも固体泡の一例であるが、最近では工業的に気泡を入れたガラスや合成樹脂が作られ、コルクと同様に防音剤、或は断熱剤として応用されている。

3 (8). 固体の中に液体粒子の分散している状態に対して特定の名称は与えられていない様である。2 (6) のサスペンションがゲル化した時、分散質であつた固体が互に集合密着して分散媒であつた液体をこの中にとじ込める様な場合がこの形となる。又鉱石中には液体の細滴を含むものがある。

3 (9). 固体の中に固体粒子の分散している状態に対しても特定の名称はない様である。岩石や、赤色のルビーガラス、試薬等を入れる褐色瓶等に其の例が見られる。

以上大体分散系を二相系と考え、分散媒、分散質の夫々に対して気体、液体、固体の状態の場合を考えて来たが、この様な物質の三状態は元来多数分子の集合状態の差による分類である。今迄は分散質がこの様な分子が多集合して出来ている粒子である場合を考えた。この場合粒子の大きさがコロイド分散系の範囲に入るものを粒子コロイド (**particle colloid**) と云う。しかし多数の分子が集合しなくても、高分子化合物を適当な溶媒に溶かした場合、コロイドとしての性質を示す。之を分子コロイド (**molecular colloid**) と云う。又小数の分子が集合してミセルを形成して溶け、ミセルコロイド (**micell colloid**) となる場合がある。コロイドをこの様な概念によつて分類すると第2表のようになる。

(1) 粒子コロイド (**particle colloid**) 粒子の大きさがコロイド領域に入る分散系を粒子コロイドと云う。

(2) 分子コロイド (**molecular colloid**) 分子コロイドは分子量が極めて大きい高分子物質の溶液である。この様な物質の一分子は既にコロイド粒子の大きさとなつている。

分子コロイドは真のコロイド (**eucolloid**) とも云われている。之は分子コロイドをコロイド性を示さない溶液にする為には分子を分解して細かくして行かねばならない。天然物では蛋白質、澱粉、繊維素、寒天等、合成物では多くのプラスチックや化学繊維がある。最近之等の合成物が数多く生産せられ、又研究が進め

第2.2表

コロイドの種類

コロイド	分散粒子の状態
(1) 粒子コロイド	多数分子の集合した微粒子
(2) 分子コロイド	一分子でコロイドの大きさを有する高分子物質
(3) ミセルコロイド	少数分子の集合でコロイド粒子の大きさとなつたミセル
(4) 層状組織体	コロイドの厚さの薄層
(5) 繊維組織体	細い繊維状態

られている。之等の製品は其の用途から考えて、其の化学的性質と共に物理的性質が重視されているものが多く、高分子化学、コロイド化学、特にレオロジーを今日の大に発展させた一つの契機となつたものである。

分子コロイドは食品としても重要なものが甚だ多い。

水に可溶性の或は可溶性の状態にした蛋白質（ゼラチン、アルブミン）澱粉質（糊化澱粉、可溶性澱粉、デキストリン）寒天其の他の天然高分子物質（アルギン酸、コンニャクマンナン等）等の比較的うすい溶液はゾルと呼ばれており、真の溶液と違つた力学的性質を示す。この様に溶質が溶媒になじみ易い物質で出来ているコロイド溶液を親液ゾル（**lyophilic sol**）（溶媒が水の場合は親水ゾル）（**hydrophilic sol**）といわれており、前に分散系のところで述べた液体中に固体粒子の分散した状態である疎液ゾルよりも安定であり、且一般に粘度が大である。又粘度的性質も非ニュートン粘性、塑性、乃至擬塑性を示すものも多く、又構造粘性等の現象が見られる。液中に箸をつけて引き揚げた時、曳糸性が見られるのもこの状態の中に含まれている。之等のものの中、食品加工や調理に際して粘稠剤として用いられているものが多い。

少量の溶媒に多数の溶質が含まれている場合、その量によつて粘い液体から流動性のとぼしい弾性を持つ固体に近いものとなる。ペースト（**paste**）ゼリー（**jelly**）がこの例であつてゲル（**gel**）と云われている。このゲルは前に述べた液体中に固体粒子の分散したゲルと大分性質が異り、液一固のゲルが塑性的であるのに対して之は弾性的であり、弾性ゲル（**elastic gel**）とも云われる。ゼラチンや寒天の或る程度以上濃厚なものを冷却するとゼリー（凝膠体）が出来るが、之の二つのゼリーはレオロジカルな研究が最もよく行われているゲルである。之の二つのゲルは加熱によつて可逆的にゾルにもどるが、同じ弾性ゲルでも豆腐やコンニャクはゾルをゲル化するのに夫々苦汁やカルシウム塩類を加えており、この場合熱を加えてもゾルにはもどらない。同様にゼラチンや寒天ゲルは温度による粘弾性的性質の変化が顕著であるが、豆腐やコンニャクのゲルはこの変化が少ない。動物や植物の体はほとんどゼリーか或は其の乾燥したキセロゲル（乾膠体、**Xerogel**）の形となつたものと云える。だからわれわれの日常のたべものもやはり大部分ゼリーや、キセロゲルの形で摂取していると云える。

分子コロイドにはゾル、ゲルの粘弾性、其の他温度、

添加物、pH による影響等やゾルゲール変化の問題等、流動学的に重要な問題が多々あるが、紙面の都合上次の機会にゆづり、今回は曳糸性について後述する。

(3) ミセルコロイド（**micell colloid**） ミセルコロイドの代表的な例は石鹼である。其の他の洗剤（界面活性剤）もミセルを形式する。

野菜や果物は栄養の面から生食する事が好ましいが、反面、寄生虫、細菌、農薬の附着による中毒等の害を受ける恐れがある。この除去には一般にソープレスソーブと呼ばれているアルキールベンゼンスルフォネート系の中性洗剤が用いられている。之は硬水でも洗滌能力を有し、食器洗滌剤としても優れている。

界面活性剤の内非イオン活性剤には食品の乳化剤、感触の改良剤、或は澱粉質食品の老化防止剤として用いられているものもある。之は主にソルビタンの脂肪酸エステルやポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステルが多い。食品と界面活性剤の関係も興味ある問題が多く、今後の発展が期待される。

(4) 層状組織体、（**layer organization**） 之は $0.1\mu \sim 1\mu$ の薄層が何枚か積層されたもので真珠に其の例を見ることが出来る。真珠が美しく見えるの層の厚さが光の波長位であるので、光が干渉している為である。

(5) 繊維組織体（**fibrous organization**） 糸や木材の様に細い繊維が集合したものである。

(4) と (5) は食品と直接関係はないので説明は省略する。

以上分散系及びコロイドの食品との関係についての説明を終るが、元来これらは物質の本性による分類ではなく、其のものの状態をさしている。大体の物質は適当な大きさの粒子にして他の相へ分散さす事によつて分散系乃至コロイド系に分類する事が出来る。食品に関連する化学では、食品中に含まれている蛋白質、炭水化物、脂肪、ビタミン、酵素、無機物等の一般成分や、更に夫等を構成している構成成分や其れ等の反応等を追求して行く学問が多いが、この様に純粋化された物質の化学性だけでは食品加工や調理にはける諸現象を説明して行く事は出来ない。

分散系乃至コロイドに関する学問をコロイド科学（**colloidal Science**）と云つており、物質の实在状態を対象として研究して行く学問である。天然物質を主要原料とする食物学に於いては現在以上にコロイド科学の知識を導入して行くことが必要であると思われる。分散系乃至コロイドのレオロジーはコロイド科

学の一つの重要なパートである。

Ⅲ 粉体のレオロジー

粉体のレオロジーは多く岩石粉末、土壌、(粘土、砂)火山灰、花粉、塵埃等を対象として研究されているが、食物に関する研究はあまり見られない。しかし、小麦粉、澱粉、粉ミルク等、粉体状の食品は多く存在する。

粉体の存在状態には次の様なものが存在する。1. 静止粉体、2. 自由流動粉体、3. 強制流動粉体、の三つである。粉体のレオロジーに関してもこの分類に随つて別々に述べて行くのが便利である。

1. 静止粉体 (Powder bed) 静止した容器の中に粉体が収容されている状態であつて、一個の粒子はより下の一つ或はより多くの粒子に直接々触して支持されている状態である。

2. 自由流動粉体 (Free flowing powder) 澱粉を水に分散させたいとき、篩を通して各粉の粒子をバラバラにして落して行くが、その時の状態が自由流動粉体であつて、この場合、周囲の空気は略々静止している。

3. 強制流動粉体 (Fluidized powder) 粉体に気流をあてるとこの気流のため粉体は流動させられる。この際粉体の周囲の気体も共に流動している。粉体を輸送するのに通常適当な容器に入れて運ぶが、遠距離でなければ、管の中を液体を流す様にして粉体を空気流と共に輸送することが出来る。小麦粉を工場内で運搬するときや、小麦や大豆等でも船から荷上したり、運搬したりするのにこの方法が用いられる。

粉体の流動学的性質はよくいろいろの状態の液体や固体と比較して表わされる。速いガスの流れによる強制流動粉体は殆んど真のニュートン液体の性質を有している。自由流動粉体は非ニュートン粘性流体と比較される。この場合、粉体の流動が大であれば理想的なニュートン流体の性質に近づき、反対に静止の状態に近づく程ニュートン流体からの偏倚が大となる。非常にゆつたりとつめられた粉体系は粘非弾性的な変形を行い、流体と固体との中間的な挙動を示す。これに対して非常にきつしりつめられた粉体系では或る程度剛性が現われて来て、変形に対する抵抗が大変強くなる。少しは固体の弾性的性質を帯び、剪断に対しては塑性非弾性体、或はもろい固体の様な状態を示して崩れる。

粉体のレオロジーに関しては極めて現象論的な表現しか行われていない。均一な大きさの球形の剛体粒子

から出来ている場合を除いては正確な理論的考察は信頼性に乏しく、極端に錯雑したものとなる。

粉体の流動学的性質に関しては、粉体粒子の大きさ、其の分布、形状、附着性、粉体濃度、含水量等が影響して来ると思われる。

静止粉体に対しては空隙/全容積で表わされる空隙率 (porosity) の問題や、気流のない所で円板上に粉体を篩から落して行つたとき、円板上に粉体によつて出来た円錐の形、即ち安息角 (angle of repose) 或は積粉角等が研究されている。空隙率は粉体のつめ方によつて違つて来るが、同大球形剛体粒子の場合、最もきつしりつめた時 0.26、最もゆつたりつめた時 0.48 である。安息角は粉体粒子間の凝集力に関係しているが、粉体に於ける凝集力の本質や測定法等はまだ明らかでない点が多い様である。

自由流動粉体に対しては其の分散性 (dispersibility) が問題となる。分散性はやはり凝集力に関係している。よく乾燥しているものは一般に分散性がよい。10 μ 以下の粉体粒子が存在すると粘着性 (stickiness) が生じて分散性が悪くなる。粉ミルク等は分散性を保持するため安定剤 (砒素事件で問題となつた第二磷酸ソーダ等) を加えてある。分散性がよいと缶を開けたとき粉が舞い上る。之の性質は dustability とも云われている。

強制流動粉体は輸送等の事柄と関連しているので系全体の粘性が問題となつて来る。流動粉体の粘性はストーマー粘度計のローターの代りにパドルを取り付け測定を行つている。

粉体の流動を支配する法則は、粘性液体の流動を支配する法則とは全く別のものである。即ち、液体の粘性流動はその分子拡散、すなわちブラウン運動 (Brownian motion) に原因しているのに反し、粉体の流動は巨視的な固体粒子の力学的運動のために起る。各粒子は摩擦したり、こすつたり、之によつて生じた力を及ぼし合う。この種の運動に対する抵抗はもちろんクーロン摩擦 (Coulomb friction) であつて粘性抵抗ではない。両者は種々の点で異なるが其の主なものは次の三つである。

(1) 抵抗力と流速との関係、粘性液体に於ける抵抗は流速に比例するが、粉体に於ける抵抗力は概ね流速と無関係である。

(2) 抵抗力と外部圧力との関係、液体の粘度は外部圧力と共に増加するが、増加の抵抗は極く僅かである。一方クーロン摩擦力は圧力に比例する。

(3) 抵抗力と温度との関係、粘性流動は分子運動に

基くものであるから、温度に鋭敏であり、温度の上昇と共に粘度は低下する。一方クーロン摩擦では実際上温度と無関係である。

粉体食品のレオロジーは未だ殆んど行われていないが、今後其の重要性が認められて来るのではなからうか。

Ⅳ 泡の生成、安定性、及び消泡

普通の泡 (foam) は液体の中に小さい気体粒子が入っている状態であるが、この生成には二つの場合が考えられる。一つは其の系の中に気体となる物質が初めから溶解等によつて存在している場合であり、他は外部から気体を液体の中へ何等かの方法で入れる場合である。ビールやサイダーは前者の例であつて、初めは圧力がかかっているため CO_2 は液に溶解しているが栓を抜くと外圧迄圧力が下るので溶解度が減少し CO_2 が気体にかえつて泡が生成する。茶の湯のおうすや卵白の泡立等は後者の例であつて、茶筌や泡立器で攪拌して空気を送り込んで泡をつくるものである。

泡は一般的に云つて不安定である。ストークス (Stokes) によれば粒子の沈降速度は

$$v = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \dots\dots\dots (2.1)$$

で与えられる。 v は沈降速度、 r は粒子の半径、 d_1 は粒子の密度、 d_2 は分散媒の密度である。 g は地球重力の加速度、 η は分散媒の粘度である。泡の場合、一般に d_1 は d_2 に対して極めて小さくなるから、 v は負号となり、其の絶対値は大きくなる。即ち気泡は速かに上昇して液面に出る。液面に出た時、ビールの様に液面に盛り上つて比較的安定な泡沫を作っているものもあるが、サイダーの様にすぐ消えて行くものもある。

卵白やビールの泡沫 (foam or froth) が比較的安定なのは、泡を形成している膜が蛋白質等を含んで強化されている為と考えられる。

泡の安定性と泡の立易さは直接関係はなく、泡の立易さは主として液の表面張力に関係しており、石鹼や其の他の表面活性剤 (surface active agent) の添加によつて泡立は助長される。反対に純粋な水やアルコール等、純粋な液体は極めて泡立ちにくく、泡が生じてもすぐに消えてしまう。

真空蒸発等の場合、発泡は大変困るのであるが、実験室的にはアミールアルコールを加えると一応泡を消すことが出来る。シリコンオイルは食品衛生法で認められている添加剤で其の消泡力は相当大である。之等

の消泡剤が気泡を包んでいる膜面にふれると其の部分だけ表面張力が低下し他の部分に引つ張られ膜が破壊される。この様に泡を作っている膜面の力学的性質を不均一にして泡を消す事が出来る。この消泡法は液を攪拌したりすると再び泡が発生する。即ちこの消泡法は一時的である。根本的に泡を消すには泡立ちの原因となつている物質 (起泡剤) を分解したり、別のものを加えて起泡剤の性質を変化することである。普通の石鹼液は軟水ではよく泡立つが硬水では泡立たない。之は其の一例である。

Ⅴ エマルジョンの安定性と粘性

エマルジョンの安定性についても泡の場合と同様 (2.1式) で表わされる沈降速度 (浮上速度) が一つの問題となる。この場合、分散相の粒子と分散媒の液体の両相の密度差は通常少いから粒子の大きさや分散媒の粘度が問題となる。

粒子は小さい程安定であるから、普通の牛乳よりホモ牛乳の方が安定である。しかし最初小さい粒子であつても粒子が衝突した場合に併合して大きくなる事も考えられる。この為には各粒子が安定な被膜で覆われた様な形になつているのがよく、この作用をするものには天然物質では蛋白質やレシチン等、合成品では石鹼を初め各種の界面活性剤 [乳化の目的に使う時、乳化剤 (emulsifier) と云われる。] が用いられている。

分散媒の粘度上昇のためには分散媒が水である場合は水可溶性の高分子物質が加えられる。植物ガム質や C. M. C はこの目的に用いて乳化を助ける作用をする。

牛乳をクリームと脱脂乳に分ける様に乳化しているものを二相に分離したい場合も起つて来るが、之には一般に次の様な方法が用いられる。

(1) 物質の添加、分散粒子と同じ多量の液体、両相共に溶解する物質、或は乳化剤を破壊する様な物質を添加する方法、

(2) 遠心分離して分散媒と分散相との密度差によつて分ける。

(3) 汙過によつて分散媒と分散相の汙過の難易性の差によつて分離する。

(4) 加熱して分散媒の粘度を低下する。(W/O 型エマルジョン)

(5) 凍結して分散媒を凍らし、分散相を併合する。(O/W 型エマルジョン)

(6) 電流を通して荷電粒子を一方に集める。

エマルジョンの粘性は濃度、剪断応力、粒子の大き

さ等によつて影響を受ける。

濃度と粘度との関係は基本的に Einstein の分散系の粘度の基礎式によつてゐる。

$$\eta = \eta_0(1 + K\phi) \dots \dots \dots (2.2)$$

η は分散系の粘度, η_0 は分散媒の粘度, K は常数, ϕ は容積濃度である。エマルジョンについては多くの入々によつて (2.2) 式を modify した実験式が提出されている。

剪断応力と粘度との関係は、エマルジョンの濃度が小さい間は剪断応力と剪断速度或は速度勾配が比例しており粘度は応力に関係ないと考えられる。即ちニュートン流体と考えてよい。著者の実験では（農化関西支部例会講演 Apr. 1958）牛乳も略々ニュートン粘性液体と考えられる事を認めた。しかしエマルジョンの濃度が大きくなると、剪断応力と剪断速度の関係が非直線形となり、非常に濃度の大きいマーガリンの様なものでは降伏値を有する塑性物質の様になる。

粒子の大きさと粘度に関しては、まだもう一つ明らかでない。

Ⅵ サスペンションの安定性及び粘性

サスペンションの安定性についてもストークスの法則

$$v = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \dots \dots \dots (2.1)$$

が成立する。この場合、粒子の密度と分散媒の密度を出来るだけ近接すること、分散粒子を出来るだけ小さくすること、分散媒の粘度を出来るだけ大きくすることによつて安定な懸濁液を得る事が出来る。粒子を小さくして置くには粒子同志が併合しない様な考慮が必要である。食品製造上安定なサスペンションを作る事は重要な問題であるが、この為分散媒の粘度上昇に色々の粘稠剤が用いられている。各種の澱粉及其の加工品、植物ガム、ガラクトマンナン、海藻粘質物、の天然品や合成糊料の C.M.C. 等が之である。之等の粘稠剤の共通の欠点としては食塩等の塩類溶液か、酸性溶液で其の効力が低下することである。

サスペンションの粘性は一般に濃度に関係し (2.2) 式を適用出来る。

$$\eta = \eta_0(1 + K\phi) \dots \dots \dots (2.2)$$

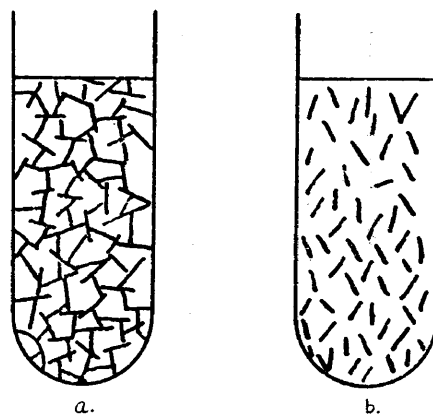
球形粒子の場合、 K の値は 2.5 で与えられる。

しかし、粒子が球形でない場合や、粒子が電荷を持つ場合はこの関係が成立しなくなり、分子コロイドやミセルコロイドでもこの式を其のまま適用することは出来ない。

Ⅶ チキソトロピー、レオペクシー、ダイラタンシー

チキソトロピー (Thixotropy) は食品ではトマト、ケチャップ等に於いて見る事が出来る現象である。トマトケチャップの瓶を長く静置しておいた状態から静かに逆向けても内容は流れ出して来ないが、この瓶を激げしく振つて後逆向けるとトマトケチャップは流れ出して来る。しかし又長く静置して置くと元の流動性の乏しい状態にもどる。之は Freundlich が少量の食塩を加えた水酸化鉄のコロイドについて見つけた現象である。即ちチキソトロピーは静置して置くと塑性を持つたゲルの状態であるものが、之を激げしく振る事によつて流動性のゾルとなり、その後の静置によつて再び塑性を持つ固体状のものにかえる現象を云う。昔は激げしく振つて流動性に富むゾルの状態にしてから静置し、後固化する迄の時間をもつてチキソトロピー性を表わしていたが、現在ではチキソトロピーの解釈が拡張され、応力の増加による流動性の発現と増大、即ち塑性的な流動迄含めて考えられており、其の測定も、同心二重円筒型粘度計を用いてより定量化された方法が用いられている。

チキソトロピーを理解するには第 2.2 図の模型的説明図を用いるのが便利である。一般にチキソトロピ



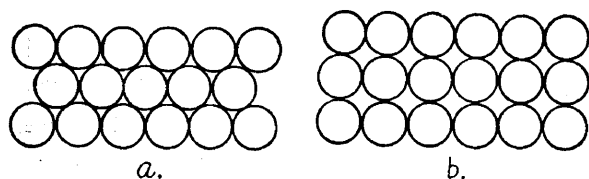
第 2.2 図

クな性質を示すものの粒子は球形でなく、静置によつて、a の様な形をとつてお互に支えられていた状態が、急激な振りまわしによつて b の様な形となり流動性が出るものと考えればよい。

レオペクシー (Rheopexy) も Freundlich によつて名付けられたもので、チキソトロピックなゾルを振トウして流動性に富む状態にしてから静置する代りに、ゆるやかな運動を与えると静置するより早く固化する現象を云う。之はゆるやかな運動によつて、第

2.2図のb, の状態からa, の状態への構造の回復が促進されるものと解釈される。

ダイラタンシー (Dilatancy) はチキソトロピーと反対の様な現象であつて、ジャガイモ澱粉を少量の水でこねて静置して置き、之を静かに動かすと流れるが、之に匙をつつ込んで急に動かすと非常にかたくなる様な現象を云う。之は球形粒子より出来ているゾルに於いて見られ、通常第2.3図aの様な最充填の状態



第 2. 3 図

になつていてこれが全部水につかつている為、系全体として動き易い状態となつているのが、急に力を加えられた事によつて同図b, の様により粗な充填状態となり、水は増大した空隙中に吸込まれ、系全体がふくらみ、粒子同志が接触して流動しにくくなる。

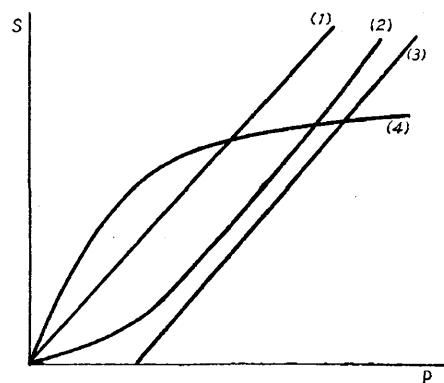
しかし、之は放置しておくと再び同図aの状態にもどる。

チキソトロピクなゾルを輸送したり攪拌したりするには出来るだけ高速で行うのがよく、反対にダイラタントな物は静かに動かすのがよい。

VIII 流動弾性と曳糸性

卵白やとろろあおいの水浸出液を一定方向に攪拌した後攪拌をやめると、液は今迄と反対の方向に後戻りする。之の様な液体は勿論若干粘いが、砂糖液をいろいろ濃度を変えて色々の粘度のものを作つてもこの様な現象は見られない。Freundrichは液にニッケル粒子を浮かべ、之に磁場をかけて後磁場を除き、ニッケル粒子の後戻りの程度をしらべ、の現象を流動弾性と

呼んだ。之は液体の示す一つの粘弾性の現われである。この様な物は主として高分子物質の水溶液の状態、即ち分子コロイドになつている。



第 2. 4 図

純粘性流体（ニュートン流体）(1), 粘弾性流体(2), 塑性流体及びチキソトロピクなゾル(3), 及びダイラタントなゾル(4)を同じ直径、同じ長さの管中を圧力をかけて流すとき、其の圧力Pと流速Sの関係は、第2.4図の様な傾向を示す。

流動弾性を示す様な液体は多く曳糸性 (spinnability) を有している。曳糸性とは液体の中に棒を入れて引き上げるとき、棒と液面の間に液体の糸を曳く事を指している。之は卵白や納豆浸出液の他、唾液等でも見られる。之は純粋な粘性だけをもつ極端に粘い液体でも僅かに見られるが、ある種の粘弾性液体ではそう粘くなくても起る。曳糸性をはかるには一定のガラス棒を一定の長さだけ液に浸し、一定の速度で引き上げる時液の糸がきれる迄の長さではかる。この様にして測つた液体の曳糸性と、レオメーターを用いて測つた液体の粘弾性を比較すると第2.3表の様になる。曳糸性は大体 10^4 poise 程度の粘性と、 10^4 dyne/cm² 程度の弾性が重疊した事によつて起つている。

第2.3表

コロイド溶液の曳糸性と粘弾性

物 質	曳 糸 性 (cm)	η (poises)	G dyn/cm ²	濃 度 %Wt	粘 弾 性 型
生 ゴ ム — キ シ ロ ー ル 溶 液	4.5	9.3	6.3	—	Maxwell型
生 ゴ ム — キ シ ロ ー ル 溶 液	11.0	51	105	3.6	Maxwell型
ト ロ ・ ア オ イ の 根 の 浸 出 液	1.0	11.3	27.6	2.9	Maxwell型
水 銀 ス ル フ オ サ リ チ ル 酸 水 溶 液	5.5	4.2	27.8	4.2	Maxwell型
水 銀 ス ル フ オ サ リ チ ル 酸 水 溶 液	4.5	4.2	35.0	3.1	Maxwell型
澱 粉 糊	0	5.5	40.0	—	Voigt 型
蔗 糖 濃 厚 水 溶 液	0	11.9	0	68.0	Newtonian
水 ガ ラ ス	0	16.6	0	61.0	Newtonian

澱粉糊は粘性，弾性共にこの範囲に入っているが曳糸性を示さない。この点粘弾性の型が問題となる。即ち曳糸性を示す液体では粘性と弾性が直列に結合されている Maxwell 要素に近似して表現され，澱粉糊では之等が並列になつている Voigt の要素に近似して表わされる。換言すれば前者は液体的粘弾性であり，後者は固体的粘弾性であると云える。

この様な曳糸性を示す液体に高速度で回転している棒や管を入れると，夫々其の周りに這い上るか，管の中に上つて来る。普通の液体では平面か，むしろ遠心力のために棒や管の入った中心部が低くなる。この様な異常な現象を **ワイセンベルク効果 (wisenberg effect)** と云い，理論的な考察も試みられている。

IX 結 び

以上，分散系及びコロイドと食品の関係をながめ，夫等の流動学的な性質の中数種のものを取り上げて説明した。しかし紙面の都合上固体ゾルの力学的性質や，分子コロイドの力学的性質中重要なゲル弾性について説明出来なかつた。又ゾルについてもまだ色々の問題が多くあり，ゾル-ゲル変換についても説明を要する点が多々ある。之等の点について又機会があれば述べる事にする。

文 献

本編を記するに当り参考とした主要文献は次の様なものである。

R. Houwink "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter" (1937)

小栗捨蔵 "応用コロイド化学" 上巻 (1949), 下巻 (1950)

J. J. Hermans (Ed) "Flow Properties of Disperse Systems" (1953)

中垣正幸, 福田清成 "コロイドと其の応用" (化学ライブラリー 5.) (1955)

玉虫文一, 吉岡甲子郎 "分散系" (岩波現代化学 I.I.) (1956)

中川鶴太郎, 神戸博太郎 "レオロジーとは何か" (1956)

小野木重治 "レオロジー要論" (1957)

赤松秀雄 "分散系のレオロジー" 化学, 13, 723 (1958)

(曳糸性の項は主として次のものを参考にした)

中川鶴太郎 科学, 20, 496 (1950)

T. Nakagawa Bull. Chem. Soc. Jap. 25, 88 (1955)

中川鶴太郎 科学 25, 349 (1955)