

ジェランガムのゲル化に及ぼすアルカリ土類金属塩の影響

森高初恵, 大越ひろ*, 石原三妃**, 山崎雅子, 福場博保

Effects of Alkaline-earth Metal Salts on the Rheological Properties of Gellan Gum Gels

Hatsue Moritaka, Hiro Ogoshi, Miki Ishihara, Masako Yamazaki and Hiroyasu Fukuba

Rupture stress and dynamic viscoelasticity were observed for cylindrically moulded gellan gum gels as a function of alkaline-earth metal salts ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$) and polymer concentration. Rupture stress and dynamic viscoelasticity of gellan gum gels containing alkaline-earth metal salts increased up to a certain salt concentration. In the case of gels containing $SrCl_2$, these increases were observed up to a certain salt concentration and after the drop of these value, then these increased again. Transparency of gellan gum gels containing higher concentration of salt and gellan gum was significantly lower than that of lower concentration of salt and polymer. Syneresis of gellan gum gels containing $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ did not observe the significant difference.

水溶液中のジェランガムはグルクロン酸のカルボキシル基に起因する静電的な分子間反発を生じる¹⁾²⁾。ジェランガムのゲル形成はこの分子間反発の強度により左右され、分子間の反発力が強い場合にはジェランガムのゲル化は阻害され、反対に弱い場合にはゲル化は促進される。従って、ジェランガムの水溶液にカチオンを添加して冷却すると、ジェランガムのゲル形成は促進される。とくに、二価のカチオンを添加した場合その効果は大きい³⁾。ジェランガムのゲル形成を促進する効果は、二価のカチオンに比較してかなり小さいものの、一価のカチオンも同様にゲル化を促進する作用がある。形成されるジェランガムゲルは透明性、耐熱性、耐酸性および耐酵素性などに優れているため、食品工

業や調理において重要な食品素材と考えられ、種々の手法によりジェランガムへのアプローチがなされている⁴⁻¹⁵⁾。著者らはこれまでに、ジェランガムのゲル化に及ぼすカチオン、尿素、塩酸グアニジン、アンモニウム塩などの影響について報告してきた¹⁶⁻¹⁹⁾。本研究では、加工および調理などの応用面に対応する基礎的知見を得るために、市販されているタイプと同じカリウム型のジェランガムを用いて、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ および $BaCl_2$ などのアルカリ土類金属塩添加ジェランガムゲルのレオロジー的特性、光の透過率および離漿率を測定し、ジェランガムのゲル形成に及ぼす二価カチオンの影響について検討した。

*日本女子大学 食物栄養学科 **長野県立短期大学 生活科学科

実験方法

1) ジェランガムゲルの調製

ジェランガムは三栄源エフ・エフ・アイ株式会社製を用いた。Table 1 に試料に含まれる金属元素の含量を示した（試料提供会社による測定値）。水にジェランガムを分散し、30分間攪拌膨潤後、90℃、20分間加熱溶解した。アルカリ土類金属塩は微量の温水に溶解して添加した。

Table 1 Metal content in the gellan sample

Metal	Weight in dry matter
Sodium	0.20%
Potassium	4.00%
Calcium	0.50%
Magnesium	0.20%
Heavy metals	<10 μ g/g

2) 破断応力

ジェランガムゾルを直径30mmのガラス製の円柱型に流し入れ、室温で1時間放置後、10℃で24時間放置した。20mmの高さに試料を切断後、レオロメーター（アイテクノ株式会社製）により、直径18mmのアクリル樹脂製のプランジャーを用い、スロレインゲージ感度 5Kg, クリアランス 2mm, 振幅 50mm, 振動数 12cycle/min, 10℃で圧縮破断により破断曲線を測定し、破断応力を次式を用いて算出した。

$$\text{破断応力} = (h \cdot w \cdot g) / (v \cdot s)$$

hは破断曲線の最大値, wは入力電力1Vにおける破断曲線 1目盛り当たりの荷重, gは重力加速度, vは入力電力, sはプランジャーの面積である。

3) 貯蔵弾性率, 損失弾性率

ジェランガムゾルを直径20mmのガラス製の円柱型に流し入れ、室温で1時間放置後、10℃で24時間放置した。30mmの高さに試料を切断

後、レオログラフーゲル（東洋精機製作所製）を用い、振幅 100 μ m, 振動数2Hz, 30℃で測定した。

4) 透過率

ガラスセル（1×1×4cm）にゾル状態の試料を流し入れ、10℃の恒温水槽中で10分間放置し、分光光度計（日立U-1000型）を用いて、脱イオン水の光の透過率を 100としたときの試料の透過率を測定した。

5) 離漿率

直径30mm, 高さ20mmの円柱状試料を、蓋付きの容器にいれ、0～24時間20℃で放置して離漿水量を重量パーセントで求めた。

結果および考察

1) 破断応力

Fig1～3に0.2～0.6%ジェランガムにMgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ およびBaCl₂ を添加したゲルの破断応力を示した。添加する塩の種類と濃度が一定の場合、ゲルの破断応力はジェランガム濃度0.2%で最小となり、ジェランガム濃度0.6%で最大となった。ゲルはヘリックスの凝集した架橋領域と、架橋領域間を結ぶ分子鎖と架橋領域からほどけ出ているフリーの分子鎖から形成されていると考えられている。ジェランガム濃度が増加すると、ゲルを形成する高分子が多くなり、架橋領域の数および架橋領域間を結ぶ分子鎖数が増加し、破断応力は増加したと考えられる。ジェランガム濃度が同一の場合、塩濃度が増加するに従い破断応力は増加したが、どの塩を添加した場合にもある塩濃度で破断応力は最大値を示し、さらに塩濃度が増加すると破断応力は減少した。この現象はKClやNaClなどのアルカリ塩を添加したジェランガムゲルにおいても同様にみられた¹⁶⁾¹⁷⁾。ジェランガム濃度が等

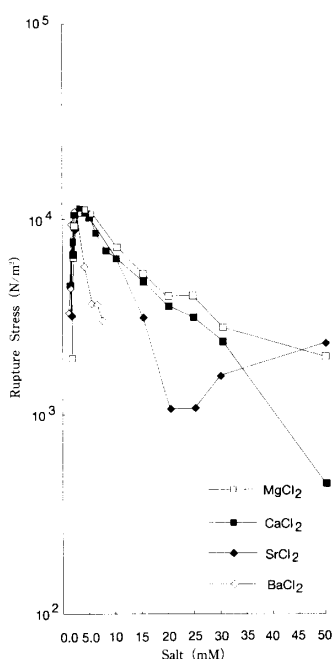


Fig.1 Rupture stress of 0.2% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 10°C.

しい場合、ジェランガムゲルの破断応力が最大となる塩濃度は4種の塩の中ではMgCl₂が最も高かった。また、ジェランガム濃度の増加に伴って破断応力が低下する割合も、MgCl₂添加ゲルが最も小さかった。反対に、BaCl₂ではすべてのジェランガム濃度で、破断応力が最大となる塩濃度が他の3種の塩の中で最も低く、1mMの4種の塩を添加したゲルの破断応力を比較すると、BaCl₂添加ジェランガムゲルの破断応力が最も大きかった。しかし、BaCl₂を添加したジェランガムゲルの破断応力は最大値をとった後は、塩の濃度増加と共に急速に減少した。0.2%ジェランガム濃度ではBaCl₂ 7mMより高い濃度の塩添加でゲルの形成が見られなくなり、また、0.4%、0.6%ジェランガム濃度では、10.0mMより高い濃度のBaCl₂を添加した試料で同様にゲルの形成が見られなくなり、水と凝集物が分離した状態となった。この状態は

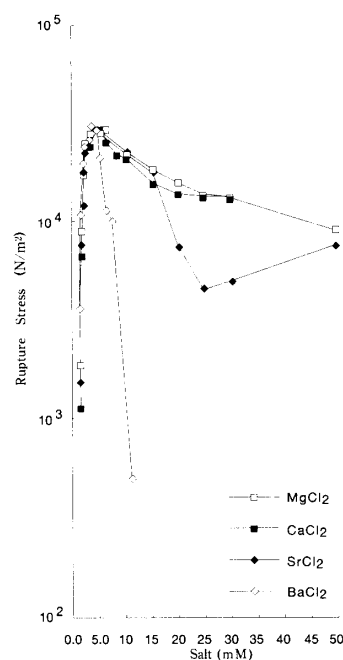


Fig.2 Rupture stress of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 10°C.

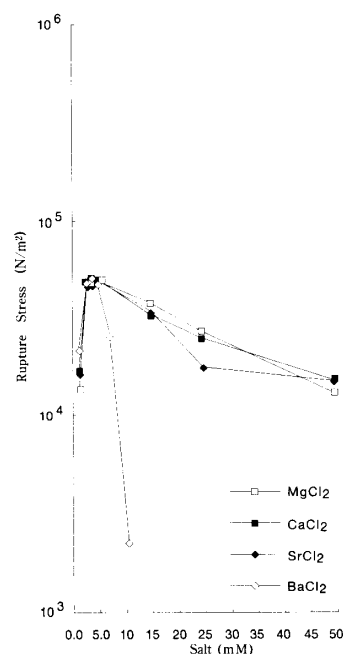


Fig.3 Rupture stress of 0.6% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 10°C.

BaCl₂ 濃度を50.0mMまで上げて同様にみられた。SrCl₂ を添加したジェランガムゲルの破断応力は、他の塩を添加した場合と同様に、塩の濃度が増加するとある塩濃度までは増加し、一旦減少したが、他の塩添加ゲルとは異なり、塩濃度が高くなると再び破断応力は増加した。この変化は、ジェランガム濃度の低い 0.2%ジェランガムで最も顕著にみられた。また、この現象はKF, NH₄F添加ゲルでも同様にみられている¹⁸⁾。しかし、NH₄F添加ジェランガムゾルのゲル化に伴うエンタルピーでは大きな減少はみられず、破断応力の減少したNH₄F濃度においてもゲルの形成は行われたと推測される反応が得られている。破断応力の増加は破断応力に有効に寄与できる分子鎖の数が多く、力学的に安定な構造が形成されることを示す。NH₄F添加ジェランガムゲルでみられるように、破断応力は分子の塩に対する反応あるいは分子間の会合などすべての変化を反映したものではないため、他の測定結果をまじえた検討が必要であろう。ジェランガムの濃度増加と共に破断応力が一旦減少した後再び増加する現象は、食品加工、調理において重要な問題と考えられるため、今後解明されなければならない課題と思われる。CaCl₂ 添加ジェランガムゲルの破断応力は、MgCl₂ 添加ゲルとBaCl₂ 添加ゲルの破断応力の中間の変化を示した。

これらアルカリ土類金属塩添加によるゲルの破断応力の相違は、イオンと水分子間の相互作用の差異によるものと推測される。イオンの周りの水分子の配列は、両者間の相互作用に大きく影響する。イオン半径が大きく電荷が小さいイオンに比較し、イオン半径が小さく電荷が大きいイオンの周りの水分子は強く配列し、両者間の相互作用は大きくなる。イオンの半径は、Ba²⁺>Sr²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺の順であり、電荷の大きさはMg²⁺>Ca²⁺>Sr²⁺>Ba²⁺の順である。このこ

とから、イオンの周りの水分子の配列は、Mg²⁺で最も大きく、Ba²⁺で最も小さく、Sr²⁺、Ca²⁺ではその中間の配列を示すことになる。Samoilov²⁰⁾は、イオンに最近接している水分子が、イオンに隣接しない他の瞬間的な平衡位置に飛躍するための活性化エネルギーと、水の中の水分子が隣接した平衡位置へ飛躍するための活性化エネルギーとの差から、イオンの周りの水分子の運動状態を知ることができると述べている。この理論にもとづき、上平ら²¹⁾はイオンに最近接している水分子がイオンに隣接しない他の瞬間的な平衡位置に飛躍するための活性化エネルギーと、水分子が隣接した平衡位置へ飛躍するための活性化エネルギー間の差の活性化エネルギーを求め、Mg²⁺が 800cal / molであり、Ba²⁺が 20cal / molであり、Ca²⁺、Sr²⁺では各々 280、340cal / molであると報告している。この報告に基づけば、Mg²⁺が最も水の構造化を強く促し、反対にBa²⁺が最も水の構造形成作用が弱いこととなり、イオン半径と電荷から得られた結果と一致する。ジェランガムゲルの破断応力が最大となるための塩の濃度が、4種の塩の中ではMgCl₂ が最も高かったのは、Mg²⁺の周りの水の構造化が最も進み、Mg²⁺とジェランガム間での相互作用が他のカチオンと比較し、最も弱くなったためと考えられる。反対に、Ba²⁺では水の構造形成が弱いために、Ba²⁺とジェランガム間の相互作用が他のカチオンに比較し、最も強くなり、稀薄なBa²⁺濃度でジェランガムのゲル化を促進したものと推測される。

Fig.4に示すようにMgCl₂ 添加ジェランガムゲルにおいて破断応力が最大となる塩濃度は、ジェランガム濃度が0.2~ 0.6%と高くなるに従って高濃度側にシフトした。他の塩添加ジェランガムゲルにおいても、程度の差はあるが同様の傾向を示した。ジェランガム濃度が増加するとカルボキシル基の数は増加し、電荷の中和ある

ジェランガムのゲル化に及ぼすアルカリ土類金属塩の影響

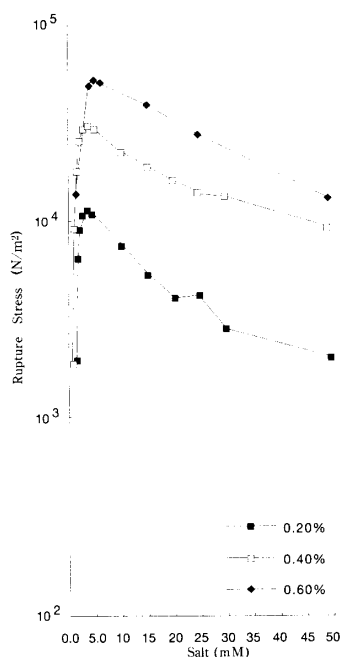


Fig. 4 Rupture stress of 0.2 ~ 0.6% (w/w) gellan gum gels containing $MgCl_2$.

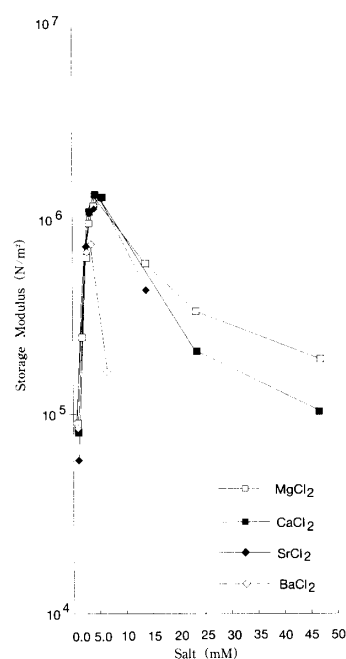


Fig. 6 Storage modulus of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ at $30^\circ C$.

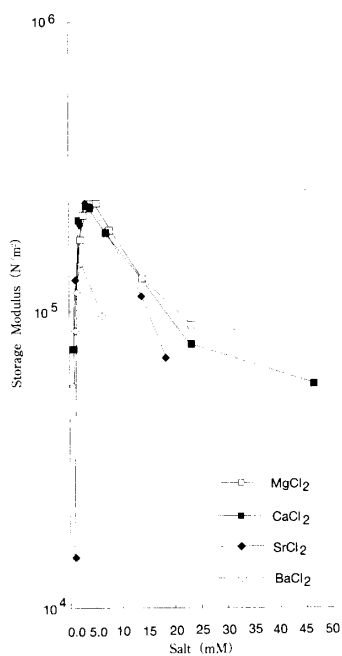


Fig. 5 Storage modulus of 0.2% (w/w) gellan gum gels containing $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ at $30^\circ C$.

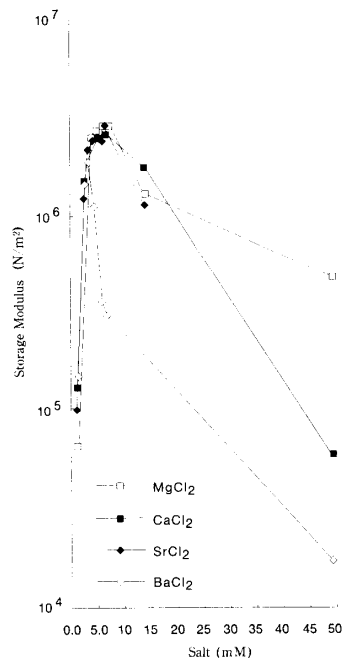


Fig. 7 Storage modulus of 0.6% (w/w) gellan gum gels containing $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ and $BaCl_2$ at $30^\circ C$.

いはイオン結合に要するカチオンの必要量が多くなり、破断応力が最大となる塩濃度が増加したものと考えられる。

2) 貯蔵弾性率, 損失弾性率

Fig. 5~7にアルカリ土類金属塩添加ジェランガムゲルの貯蔵弾性率と塩濃度の関係を示した。MgCl₂ 添加ジェランガムゲルでは 0.2%, 0.6% ジェランガム濃度において、4種の塩添加ゲルの中では貯蔵弾性率が最大となる塩濃度が最も高く、貯蔵弾性率が最大値を示した後の貯蔵弾性率の減少割合はMgCl₂ 添加ゲルが小さかった。CaCl₂ 添加ゲルとSrCl₂ 添加ゲルでは貯蔵弾性率の最大値は同程度であったが、塩濃度が増加するに従いSrCl₂ 添加ゲルの方が、CaCl₂ 添加ゲルよりも脆化がはやく、貯蔵弾性率は小さくなった。すべてのジェランガム濃度で、BaCl₂ 添加ゲルの貯蔵弾性率が最大となる塩濃度は、他の塩を添加した場合よりも1.0mM ~ 2.0mM低く、貯蔵弾性率が最大値を示した後、塩の濃度増加に伴い貯蔵弾性率は急激に減少して、凝集物が分離した。

微小変形領域の粘弾性挙動である貯蔵弾性率と大変形領域内の力学挙動である破断応力を比較すると、両者はほぼ同じ傾向を示し、貯蔵弾性率はすべてのゲルにおいて破断応力よりも大きく、貯蔵弾性率は破断応力の約10倍となった。理想的な均一物質において、破断強度とヤング率の関係は10倍であるとされている²³⁾。ジェランガムゲルの場合、例えば、微小な気泡や亀裂の存在している可能性は十分に考えられるため、理想的な均一物質とはいえないが、Youngの報告と同様な結果が得られた。

Fig. 8~10にアルカリ土類金属塩を添加したゲルの損失弾性率と塩濃度の関係を示した。損失弾性率が最大となる塩濃度は同一のジェランガム濃度では、異なっていた。0.2%, 0.4%の

ジェランガムゲルでは、SrCl₂ 添加ゲルの損失弾性率の最大値が最も大きく、過剰な塩濃度での損失弾性率の低下割合については明確な差が認められなかった。また、貯蔵弾性率では同種の塩については、ジェランガム濃度が 0.2%, 0.4%, 0.6% と高くなるに従い、貯蔵弾性率が最大値になる塩濃度は高くなったが、損失弾性率ではCaCl₂ 添加ゲルでやや貯蔵弾性率と同様な傾向がみられた以外は、損失弾性率の最大値と塩の濃度に関連性が見られず、貯蔵弾性率ほど顕著な傾向はなかった。

3) 光の透過率

Fig.11~14にアルカリ土類金属塩を添加した0.4%ジェランガムゲルの光の透過率を示した。アルカリ土類金属塩添加 0.4%ジェランガムゲルの光の透過率は、光の波長が長くなるほど増加した。MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ 添加ジェランガムゲルでは、塩濃度が増加すると、透過率は低くなった。この傾向は、0.2%, 0.6% ジェランガムゲルでも同様にみられた。破断応力が最大となる塩濃度を中心に塩の測定濃度を決定したにもかかわらず、破断応力および貯蔵弾性率との関連性はみられなかった。ゲルの光の透過率についてFerry²³⁾ は、透過率を良くする原因は、1)透過光線の波長の長いこと、2)ゲルの構造の粗さの小さいこと、3)ゲルを形成する物質と溶媒の屈折率の小さいことである、と述べている。塩濃度が増加するに従い透過率が低くなった現象は、塩濃度が増加すると架橋領域における結合が強まり、ゲルを形成するジェランガムの会合した部分と、溶媒の屈折率の差が大きくなったためと考えられる。

BaCl₂ を添加したジェランガムゲルの透過率については、他の塩添加ジェランガムゲルの結果とは異なり、4.0mMBaCl₂ を添加したジェランガムゲルの透過率は、7.0mMBaCl₂ 添加ジェ

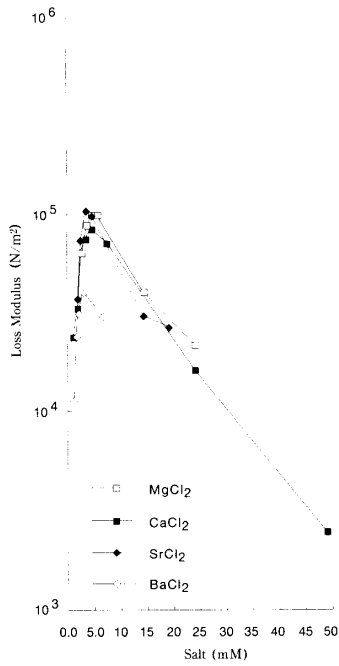


Fig.8 Loss modulus of 0.2% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 30°C.

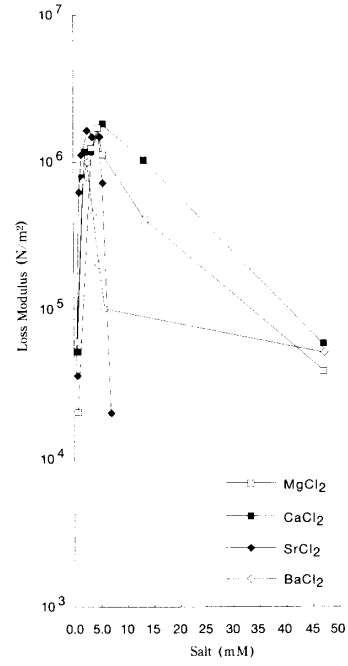


Fig.10 Loss modulus of 0.6% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 30°C.

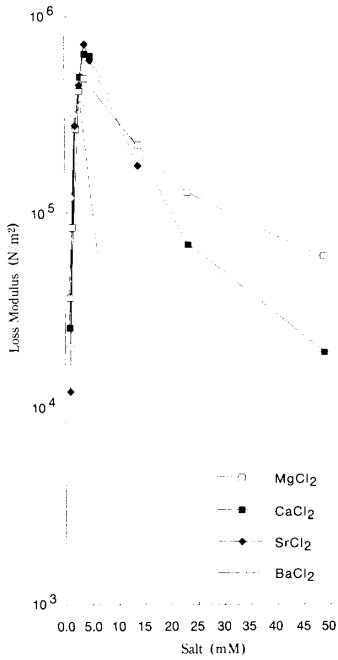


Fig.9 Loss modulus of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ and BaCl₂ at 30°C.

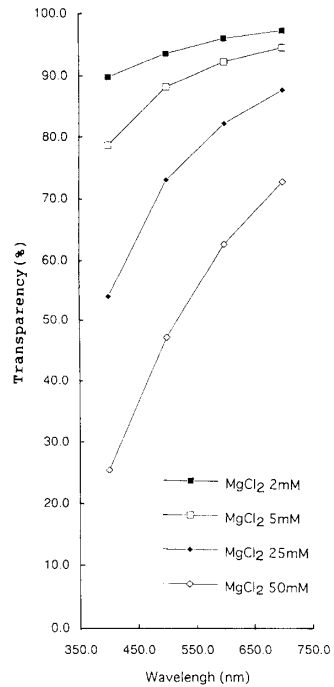


Fig.11 Transparency of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂.

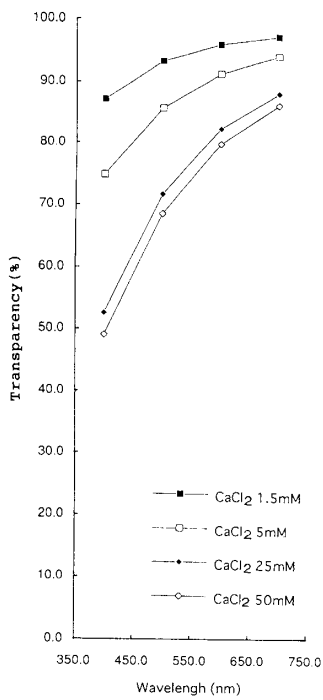


Fig.12 Transparency of 0.4%(w/w) gellan gum gels containing CaCl₂ .

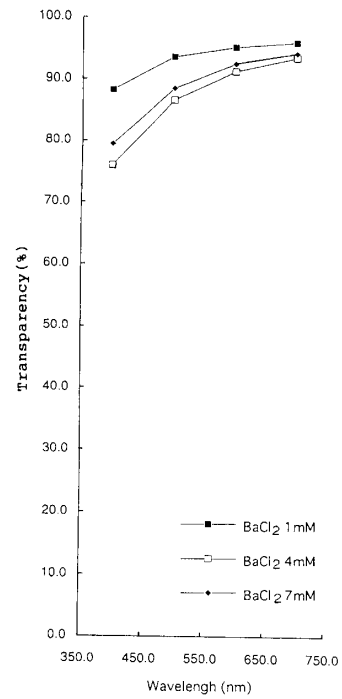


Fig.14 Transparency of 0.4%(w/w) gellan gum gels containing BaCl₂ .

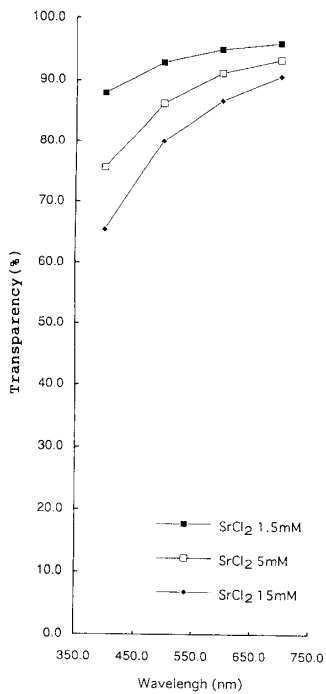


Fig.13 Transparency of 0.4%(w/w) gellan gum gels containing SrCl₂ .

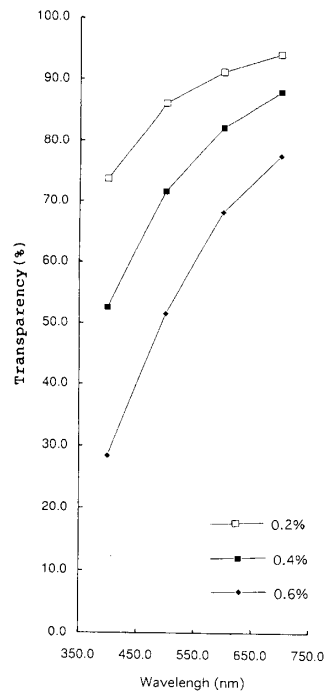


Fig.15 Transparency of 0.2 ~ 0.6% (w/w) gellan gum gels containing 25mM CaCl₂

ランガムゲルの透過率よりも小さかった。これは、7.0mMBaCl₂ 添加ゲルでは、凝集の強い部分と弱い部分が混在していると考えられ、結果的に濁度が減少したと推測される。Fig.15に25.0mMCaCl₂ 添加 0.2%, 0.4%, 0.6% ジェランガムゲルの光の透過率を示した。ジェランガム濃度が 0.2%, 0.4%, 0.6% と増加するに従い透過率は減少した。これはジェランガムの濃度が増加すると、単独および二重のヘリックス形成が促進され、架橋領域の数が増加し、光の透過が減少したためと考えられる。

4) 離漿率

Fig.16~19にアルカリ土類金属塩を添加した0.4% ジェランガムゲルの離漿率を示した。MgCl₂ 添加ゲルでは、放置時間が短い場合には、離漿率は塩濃度の高いものほど大きく、離漿率と塩濃度の間に関連性がみられた。2.0mM MgCl₂ 添加ゲルの離漿率は、24時間放置後ではMgCl₂ 5.0mM添加ゲルの離漿率よりも僅かに高くなった。CaCl₂ 添加ゲルでは、25.0mM, 50.0mM添加のゲルの離漿率は、放置3時間までは大きく変化した。CaCl₂ 1.5mM添加ゲルの離漿率は、放置時間が短い場合は他濃度のCaCl₂ を添加したゲルの離漿率よりも小さかったが、24時間放置しておく、CaCl₂ 25.0mM添加ゲルの離漿率よりも大きくなり、CaCl₂ 5.0mM添加のジェランガムゲルの離漿率は、24時間後には50.0mM添加のジェランガムゲルの離漿率よりも高くなった。SrCl₂ 添加ゲルでは、SrCl₂ を1.5mM添加したゲルの離漿率は、放置時間が長くなるとSrCl₂ 5.0mM添加ゲルの離漿率とほぼ同程度となった。ジェランガム濃度が一定の場合のMgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ 添加ゲルにおいて、塩濃度が低い場合には架橋領域の結合が弱く、短時間では水分を保持できるが、長時間になると

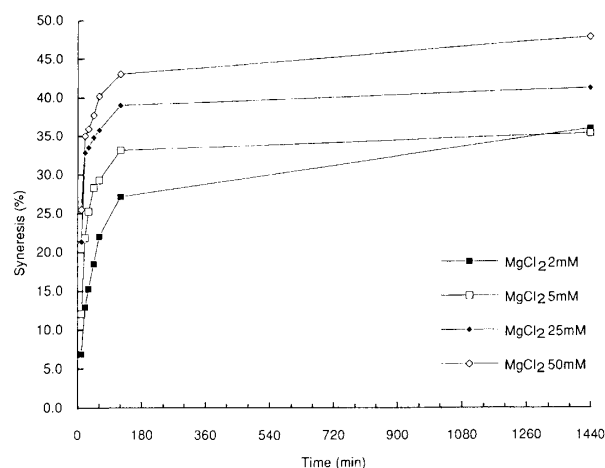


Fig.16 Syneresis of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing MgCl₂ .

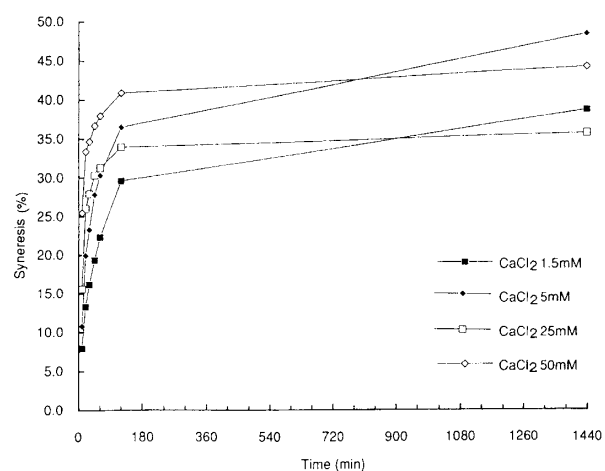


Fig.17 Syneresis of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing CaCl₂ .

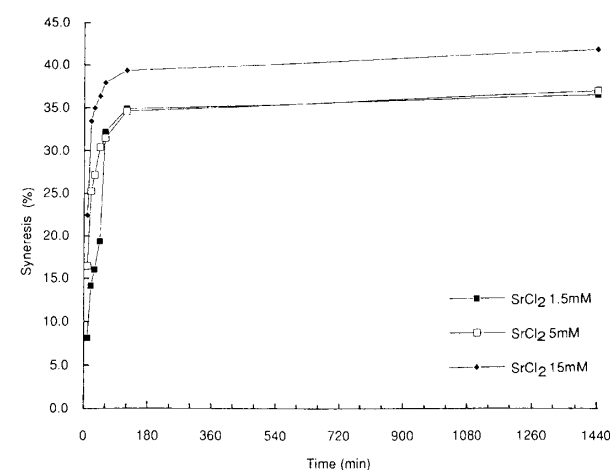


Fig.18 Syneresis of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing SrCl₂ .

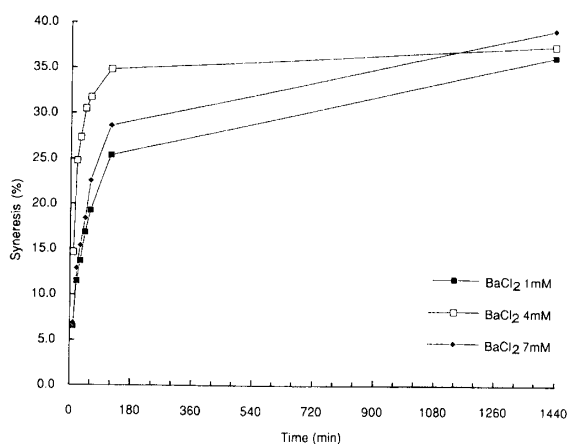


Fig.19 Syneresis of 0.4% (w/w) gellan gum gels containing BaCl₂.

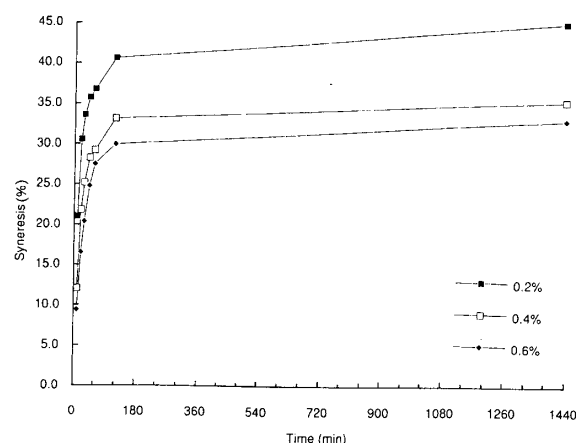


Fig.20 Syneresis of 0.2~0.6% (w/w) gellan gum gels containing 5mM MgCl₂.

水分の保持が困難となり水が離漿すると考えられる。塩濃度が高くなると、反対に架橋領域の結合は強まり、ゲルの収縮作用が大きくなるため、短時間では離漿率は高くなるが、一定時間経過するとゲル中の水の状態は安定となり、離漿率の変化は小さくなるものと考えられる。しかし、BaCl₂ 添加 0.4% ジェランガムゲルでは他の塩添加ゲルの離漿率と同様の傾向を示したが、他のジェランガム濃度のゲルでは、その傾向が異なり、一定した傾向がみられなかった。これはゲルの状態が不安定で、凝集の強い部分と弱い部分があり、ゲル構造が不均一になっているために、離漿現象にも一定した傾向がみられなかったと考えられる。Fig.20に示すように、MgCl₂ 5.0mM 添加ゲルではジェランガムの濃度が低いものほど、離漿率は高かった。これはジェランガムの濃度が低くなると、ゲルの構造物が少なくなるため、多量の水分を保持できなくなるためと考えられる。反対に、ジェランガムの濃度が 0.6% と高い場合には、架橋の数が多く、ゲルの構造は緻密となり、濃度の低い 0.2%, 0.4% ジェランガムゲルに比較し、ゲル中の水の状態が安定していると考えられる。0.6% ジェランガムゲルでは CaCl₂ 添加ゲルの離

漿率が最も高く、反対に BaCl₂ 添加ゲルの離漿率が最も低い傾向がみられた。しかし、24 時間後の離漿率は 4 種の塩ともあまり大きな差はみられなかった。0.2%, 0.4% ジェランガムでは、CaCl₂ 添加ゲルの離漿率が最も高く、BaCl₂ 添加ゲルの離漿率が最も低い傾向がみられたが、添加塩の濃度によっては SrCl₂ 添加ゲルの離漿率が最も高かったりして、塩の種類による離漿率の差異は明確にはみられなかった。

以上、MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ および BaCl₂ 添加ジェランガムゲルの破断応力、貯蔵弾性率、損失弾性率、光の透過率および離漿率を測定した結果、ジェランガムゲルの力学特性に及ぼすアルカリ土類金属塩の影響は、BaCl₂ が最も大きく、次いで同程度に CaCl₂, SrCl₂ であり、MgCl₂ が最も小さかった。光の透過率、離漿率はアルカリ土類金属塩の種類による影響は明確にはみられなかったが、同一の塩では濃度によっては大きな相違がみられた。

文 献

- 1) Jansson, P., Lindberg, B. and Sandford, P.A., : *Carbohydr. Res.*, **124**, 135 (1983).
- 2) O'Neill, M. A., Selvedran, R. R. and Morris,

- V. J. : *Carbohydr. Res.* , **124**, 123 (1983).
- 3) Brownsey, G. J., Chilvers, G. R., I'Anson, K. and Morris, V. J. : *Int. J. Biol. Macromol.*, **6**, 21(1984).
- 4) Carroll, V., Meiles, M. J. and Morris, V. J. : *Int. J. Biol. Macromol.*, **4**, 432 (1982).
- 5) Carroll, V., Chilvers, G. R., Franklin, D., Meiles, M. J., Morris, V. J., and Ring, S. G. : *Carbohydr. Res.*, **144**, 181 (1983).
- 6) Attwood, P. T., Atkins, E. D. T., Upstill, C. and Morris, V. J. : *Gums and stabilisers for the Food Industry*; Phillips, G. O., Wedlock, D.J., Williams, P. A., Eds. ; Elsevier Applied Science Publishers : London, 3, pp. 135 (1986)
- 7) Pettitt, D. J. : *Gums and stabilisers for the Food Industry*; Phillips, G. O., Wedlock, D. J., Williams, P.A., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers : London, 3, pp. 451 (1986)
- 8) Chandrasekaran, R., Puigjaner, L. L., Joyce, K. L. and Arnott, S. : *Carbohydr. Res.*, **181**, 23 (1988).
- 9) Milas, M., Shi, X. and Rinaudo, M. : *Biopolymers*, **30**, 451(1990)
- 10) Tsutsumi, A., Hiraoki, T., Mochiku, H., Yamaguchi, R. and Takahasi, N. : *Food Hydrocolloids.*, **7**, 427(1993)
- 11) Watase, M. and Nishinari, K. : *Food Hydrocolloids*, **7**, 449 (1993)
- 12) Miyoshi, E., Takaya, T. and Nishinari, K. : *Food Hydrocolloids*, **6**, 505 (1994)
- 13) Miyoshi, E., Takaya, T. and Nishinari, K. : *Food Hydrocolloids*, **6**, 529 (1994)
- 14) Nakamura, K., Harada, K. and Tanaka, Y. : *Food Hydrocolloids*, **7**, 435 (1993)
- 15) Shimazaki, T. and Ogino, K. : *Food Hydrocolloids*, **7**, 417 (1993)
- 16) Moritaka, H., Fukaba, H., Kumeno, K., Nakahama, N. and Nishinari, K. : *Food Hydrocolloids*, **4**, 495 (1991)
- 17) Moritaka, H., Nishinari, K., Nakahama, N. and Fukaba, H. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 595 (1992)
- 18) 森高初恵, 西成勝好, 中浜信子, 福場博保 : *日食工誌*, **41**, 662 (1994)
- 19) 森高初恵, 西成勝好, 中浜信子, 福場博保 : *日食工誌*, **41**, 9 (1994)
- 20) Samoïlov, O.Ya. イオンの水和 (上平恒訳), 地人書館 (1976)
- 21) 上平恒, 水溶液における溶媒の役割と溶質・溶質間および溶質・溶媒間相互作用に関する研究, p. 29 シンポジウム(1975)
- 22) Young, R., J. "Introduction to polymers", Chapman and Hall (1989)
- 23) Ferry, J. D. : *Adv. Protein Chem.* , **4**, 16 (1948)