

アガロペクチン水溶液の熱的・レオロジー的特性

高橋 亮, 平島 円^{*§}, 谷田陽子^{**}, 西成勝好^{***}

群馬大学大学院工学研究科

^{*} 三重大学教育学部^{**} 大阪市立大学生生活科学部^{***} 大阪市立大学大学院生活科学研究科

Thermal and Rheological Properties of Agarpectin Aqueous Solutions

Rheo Takahashi, Madoka Hirashima^{*§}, Yoko Tanida^{**} and Katsuyoshi Nishinari^{***}

Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin, Kiryu, Gunma 376-8515

^{*} Faculty of Education, Mie University, 1577 Kurima Machiya-cho, Tsu, Mie 514-8507^{**} Faculty of Human Life Science, Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto,

Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka 558-8585

^{***} Graduate School of Human Life Sciences, Osaka City University,

3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka 558-8585

A sample with a high concentration of agarpectin was refined by the dimethyl sulfoxide method. Gelation properties of the refined agarpectin and agar were then examined by differential scanning calorimetry and dynamic viscoelasticity measurements. Although the refined agarpectin alone could not form a gel, it did not impede the gelation of agar but rather promoted the network formation of agarose gels. These results suggested that agarpectin contributes to the formation of agar gels not only through the gathering or cohering of agarose, but also through helping in the formation of the three-dimensional network of agarose.

(Received May 1, 2009 ; Accepted Aug. 7, 2009)

Keywords : agarpectin, agarose, agar, gelation**キーワード :** アガロペクチン, アガロース, 寒天, ゲル化

寒天は、エゴノリ、オゴノリ、テングサなどの紅藻類の細胞間質に含まれている成分を加熱抽出して凝固させた後、脱水・乾燥した食品素材である¹⁾。このような製造法が約 350 年前に日本で偶然に発明されて以来、寒天は備蓄可能な食材として珍重されてきた。近年は果汁かん、淡雪かん、みつ豆寒天、水羊羹など様々な和菓子に寒天が使用されており、日本人にとって非常になじみ深い食品素材である。寒天は食品に粘弾性を付与する性質のほか、つや出しや保水効果を付与する性質や液状食品を乳化する性質を持つため、畜肉缶詰、ペースト食品、餡をはじめとする和菓子などに品質改良を目的として幅広く利用されている。さらに、他の凝固剤と比較して乳タンパクに反応しない安定した素材であるため、増粘安定剤としてハードヨーグルトに利用されている。寒天を使った菓子の特徴は、フレー

バーリリリース性に優れ、さっぱりとした食感に仕上がることである。

寒天の成分は水分 20%、タンパク質 2.5%、脂質 0.2%、炭水化物 74.1%、灰分 3.2% で、炭水化物の大部分が多糖類である。その主要成分はアガロース (AG) とアガロペクチン (AP) と称される 2 種の高糖であり、一般的な構成比は AG : AP = 70 : 30 といわれている¹⁾。AG は、アガロビオースと呼ばれる β -D-ガラクトピラノース残基と 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトピラノース残基の繰り返し構造をもつ中性多糖で、AP はアガロビオースに 3-10% のエステル硫酸と 1% 程度のピルビン酸および少量の D-グルクロン酸を含む酸性多糖である^{1)~3)}。両者の化学構造が類似しているため AG と AP を完全に分別することは困難であり、また AP は寒天中に含まれる他の酸性多糖との構造上の違いが明瞭ではないため、AG 以外の酸性多糖の混合物と考えるのが一般的である。

寒天は、通常 0.03 wt% 程度で凝固する有効なゲル化剤であるが、そのゲル化能は主に AG の物理化学的性質を反

[†] 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1^{*} 514-8507 三重大津市栗真町屋町 1577^{***} 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138[§] 連絡先 (Corresponding author), madoka@edu.mie-u.ac.jp

映していると考えられている⁴⁾。そのゲル化のメカニズムとしては、熱水中でランダムコイル状態となり分散している近接する AG の 2 分子が冷却にともないダブルヘリックス構造を形成し、さらにそれらが会合することによって三次元網目構造を成長させるという考え方が一般的である。一方、AP にはアガロビオースに硫酸基やメチル基などが結合しており、それらの官能基が立体的な障害となって、または分子間での静電的引力が AG よりも働きにくくダブルヘリックスの形成が阻害されやすいため、ゲル化能が極めて低い。これまでに寒天のレオロジー特性について数多くの研究がなされてきたが^{5)~12)}、上述の理由により寒天のレオロジー研究は AG に集中しており、寒天のレオロジー特性に対する AP の役割はほとんど知られていない³⁾。しかし、寒天の多糖類中に 3 割含まれる AP は寒天のレオロジー特性に何らかの影響を与えているはずであり、その性質は寒天による食品のテクスチャー制御を行う上で重要な知見となるはずである。例えば、これまでに寒天を増粘剤として用いて調製されていた介護食や健康食品に新たな物性を持たせることができ、新商品の開発が期待できるほか、健康志向の低カロリー油脂代替食品としてタレ、ソース、ドレッシング用の乳化剤、安定剤など幅広い用途への活用が可能となる。

寒天中に含まれている AP と AG を分画する方法としては、ピリジン-無水酢酸法¹³⁾、塩化セシルピリジニウム法¹⁴⁾¹⁵⁾、塩化メチルトリメチルアンモニウム法、ポリエチレングリコール法^{16)~20)}、アセチル化法²¹⁾、ヨウ化ナトリウム (NaI) 法²²⁾、NaI・アクリノール法²³⁾、ジメチルスルホキシド (DMSO) 法²⁴⁾などが知られている。これらの方法のうち、NaI 法と DMSO 法は操作を慎重に行えば主鎖の切断 (低分子量化) や側鎖の解離が起らず、また操作も比較的簡便である。NaI または DMSO 法は AG が NaI および DMSO 溶液に溶解し、AP が NaI および DMSO 溶液に溶解しないことを利用し、これらの溶解度の違いによって AG と AP を分画する方法である。寒天 (AG+AP) 濃度が十分に低い条件 (≤ 2 wt%) で行えば、DMSO 法あるいは NaI 法により寒天中の AG および AP 含量を決定することもできる。本研究では、寒天のレオロジー特性に対する AP の役割を評価するため、まずオゴノリ由来の AP を DMSO 法で高度に精製し、つぎにこの精製試料の水溶液の熱的およびレオロジー的特性について検討した。

実験方法

1. 試料

アガロペクチン (AP) 高含有率試料 (台糖株式会社、兵庫、AP 含量 93 wt%)²⁵⁾ をさらに次項で述べる方法で精製した。寒天には和光純薬工業株式会社 (大阪) の試薬を用いた。

2. アガロペクチン (AP) の精製

本研究では、後に寒天と精製した AP のゲル化特性を比較するので、精製時の対イオン種の変化が少ない DMSO 法を用いて AP を精製した。

(1) DMSO 法によるアガロペクチン (AP) の精製法 I

140 g の AP 高含有率試料を 2 L の DMSO に加え (6 wt%)、70°C にて 300 rpm で 3 時間攪拌した。その後、25°C で 1 時間、9000×g で遠心分離した。上層を 3 倍量のアセトンで沈殿させたところ、大量に沈殿が生じた。そこで DMSO 不溶解画分にもう一度 2 L の DMSO を加え、同様に攪拌・遠心分離した。上層に沈殿を生じさせるために再び 3 倍量のアセトンを加えたが、ほとんど沈殿が見られなかった。DMSO 不溶解画分をアセトンで 5 回洗浄し、真空乾燥した試料を AP (I) とした (Fig. 1)。この方法により得られた AP の回収率は 25.2% であった。なお AP の回収率が低いのは分散させた原試料の濃度が一般的な分析用 DMSO 法と比べて高いために、DMSO に溶出した AG により上層が高粘度化することと、DMSO の密度が高いために浮遊した AP 粒子が極めて沈殿しにくく上層に残存してしまうことによるものである。原試料として用いた AP 高含有試料の AP 含量が 93 wt% 以上と高く、これよりも純度の高い試料の AP 含量は既存の化学分析法では有意の精度で決定することが困難であったので、本研究では後に述べる示差走査熱量測定 (DSC) の発熱ピークの面積 (Fig. 2a-c) からアガロース含量を定量し、その残渣が AP であるものとして AP 含量を計算した。この評価法によって決定された AP 含量は >95 wt% であった。

(2) DMSO 法によるアガロペクチン (AP) の精製法 II

上記の精製法 I ではアガロース (AG) が残存したため (詳細は後述)、より純度の高い AP を得ることを目的として、DMSO によって抽出される成分を積極的に除去する方法を用いた。まず、3 L の DMSO に AP 高含有率試料 300 g を加え、90°C にて 300 rpm で 2 時間攪拌し、一晩静置した。このときの DMSO 中の AP+AG 濃度は 9 wt% であり、DMSO 中への AG の溶出量が多いため上層液は粘稠な溶液となった。DMSO の粘度を 35°C での純 DMSO の流下時間が 1219 s のウベローデ型粘度計で測定し、AG を抽出した DMSO の流下時間が純 DMSO と比べて 1% 以内に収まるまで同様の抽出操作を繰り返して計 9 回行った。次に、得られた沈殿に 1 L の DMSO を加え、50°C で 1 時間、スターラーを用いて攪拌した。その後、40°C で 90 分間、7000×g で遠心分離を行った。この操作を 3 回繰り返した。さらに、得られた沈殿に 1 L の DMSO を加え、50°C で 5 時間、スターラーを用いて攪拌し、その後 40°C で 90 分間、7000×g で遠心分離した。沈殿を 95 vol% アセトン中に分散させ、70°C で 2 時間攪拌・洗浄した。沈殿を新たな 95 vol% アセトンで洗浄する操作を 5 回繰り返した。沈殿に無水アセトン 500 mL を加え、スターラーを用い室温で 2 時間攪

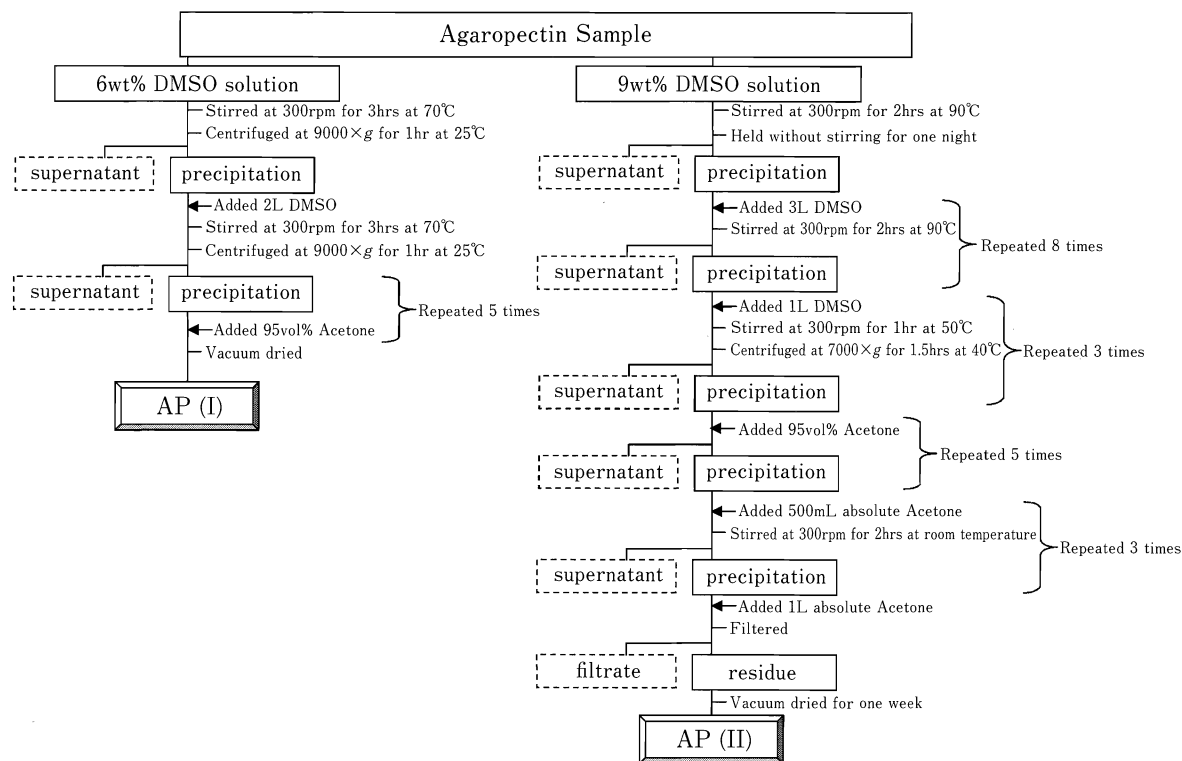


Fig. 1 A flow chart for refining agarpectin.

拌・洗浄する操作を計3回行った。最後に、得られた沈殿を1Lのアセトン中に分散させ、平均ボアサイズが $2.7\mu\text{m}$ の濾紙を用いて濾過した。この洗浄・濾過操作を計3回行った。得られた沈殿を1週間真空乾燥しAPを得た。この試料をAP (II) と名付けた (Fig. 1)。この方法によるAPの回収率は1.96%、AP含量は $>99\text{ wt}\%$ であった。

3. 示差走査熱量 (DSC) 測定

蒸留水に試料を室温で30分間分散後、 95°C で1時間攪拌しながら溶解させ所定の濃度の寒天または精製AP水溶液を調製した。測定はMicro DSC III (Setaram, Caluire, France)で行った。900mgの試料水溶液を密封セル(1mL容量)に入れ、サンプル量の $\pm 0.2\text{ mg}$ の蒸留水をリファレンスとして用いた。測定は 100°C から 1°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温させ、 1°C で10分間保ち、再び 100°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温させて行った。 $4.0\text{ wt}\%$ よりも高い濃度では試料の粘度が高く測定用の密閉セルに試料を入れることが困難であったため、 $4.0\text{ wt}\%$ を濃度の上限とした。

4. 動的粘弾性測定

蒸留水に試料を室温で30分間分散後、 95°C で1時間攪拌しながら溶解させ所定の試料濃度の寒天または精製AP水溶液を調製した。また、APが寒天のゲル化に及ぼす影響について検討するため、寒天と精製AP混合水溶液を参照試料として用いた。測定はHAAKE社のRS1 (直径60mm, 角度 2° のコーン・プレート)で行った。サンプルの蒸発を防ぐために、プレートの周りを10cSのシリコンオ

イルで覆った。このとき、試料温度が低下しないように 95°C に加熱したシリコンオイルを用いた。測定はサンプルを 80°C で保持し、この温度におけるサンプルの貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の値がそれぞれ1%以内で安定していることを確認した後、 80°C から 5°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温させ、 5°C で30分間保持し、 80°C まで同様に昇温させて行った。角周波数 ω は 1 rad/s とした。また、予備実験として応力依存性を測定し、線形領域となる応力を選択した。 $4.0\text{ wt}\%$ よりも高い濃度では試料の粘度が高く測定が困難であったため、 $4.0\text{ wt}\%$ を濃度の上限とした。

結果と考察

1. アガロペクチン (AP) のゲル化特性

Fig. 2は寒天、精製法Iより得られたアガロペクチンAP (I) および精製法IIより得られたアガロペクチンAP (II) 水溶液の降温および昇温DSC曲線である。寒天水溶液のデータには、降温過程で 32°C 付近にゲル化に対応する明瞭な発熱ピークがみられた (Fig. 2a 左)。このピークは寒天濃度を $0.2\text{ wt}\%$ まで下げてでも観測可能であった。昇温過程では吸熱ピークが観察されたが、ピーク幅は降温過程での発熱ピークよりも広く、またピーク温度は 72°C 付近であった (Fig. 2a 右)。このことは寒天のゾル-ゲル転移に温度ヒステリシスがあることを示す。一方、AP (I) の降温DSC曲線には、試料濃度 $1.0\text{ wt}\%$ 以上で発熱ピークの存在が確認できたが、 $0.5\text{ wt}\%$ ではDSCシグナルが

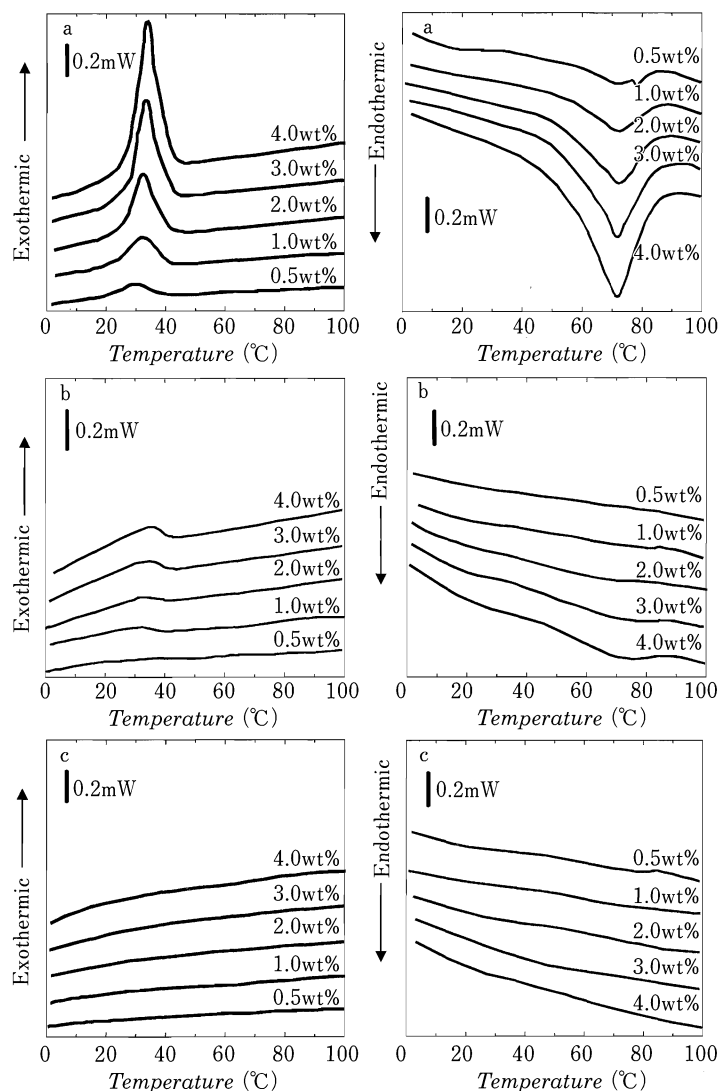


Fig. 2 Cooling (left) and heating (right) DSC curves of agar (a), AP (I) (b), and AP (II) (c) aqueous solutions, respectively.

Concentrations of agar, AP (I), and AP (II) aqueous solutions were 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 wt%. Cooling and heating rate was 0.5°C/min.

ノイズレベル以下となったためにピークが確認できなかった (Fig. 2b 左)。また、精製度がさらに高い試料 AP (II) の DSC 曲線には試料濃度が 4.0 wt% であってもピークは見られなかった (Fig. 2c)。このように、試料によって DSC 吸発熱曲線のふるまいが異なるのは主に AP 精製度の違いによるものと考えられる。

さらに、寒天、AP (I) および AP (II) 各試料の DSC 曲線を 50°C のデータ点で規格化すると、AP (II) の DSC 曲線があたかもベースラインのようにふるまうことがわかった (Fig. 3)。AP の熱的性質に関する詳細な研究はこれまでに行われていないが、少なくとも寒天のゲル化成分である AG はゲル化する際にシングルモードの発熱ピークを生じることが報告されており⁷⁾²⁶⁾²⁷⁾、本実験の結果を考慮すると、分子凝集またはゲル化に伴う発熱ピークは

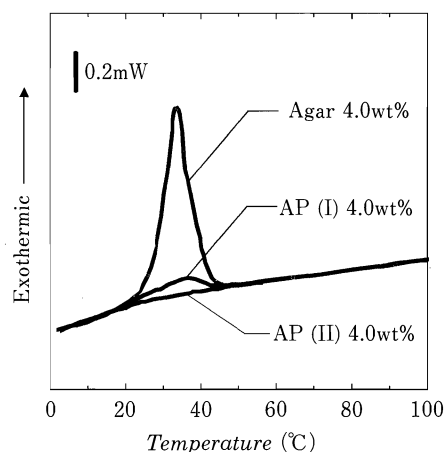


Fig. 3 Cooling DSC curves of 4.0 wt% agar, AP (I), and AP (II) aqueous solutions.

Cooling rate was 0.5°C/min.

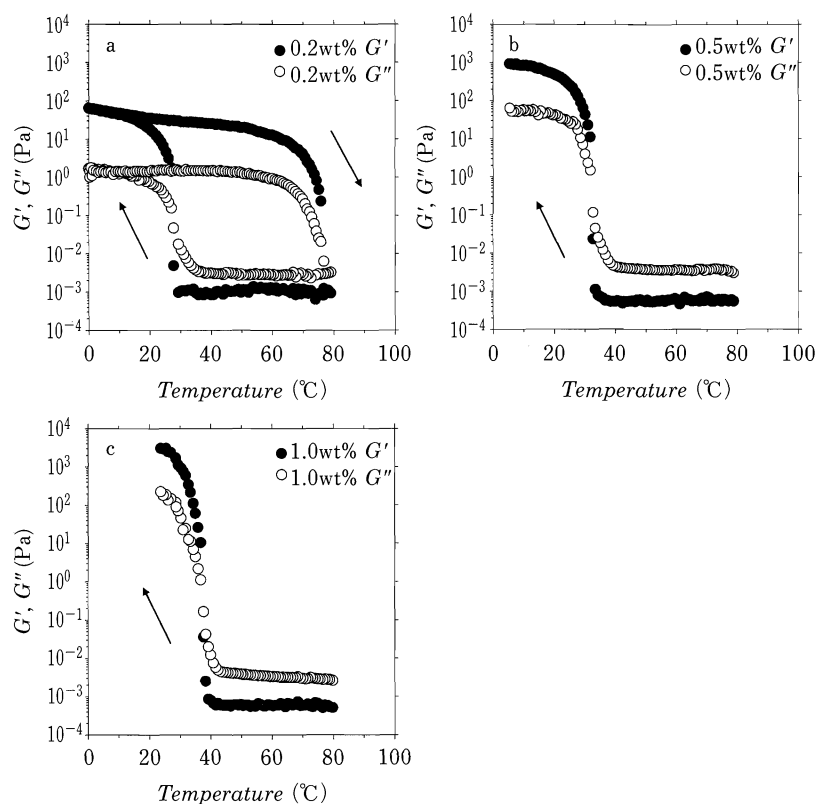


Fig. 4 Temperature dependence of G' and G'' for 0.2 wt% (a), 0.5 wt% (b), and 1.0 wt% (c) agar aqueous solutions, respectively.

Heating and cooling rate was $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Angular frequency was 1.0 rad/s . Stress of 0.2 wt%, 0.5 wt%, and 1.0 wt% agar aqueous solutions was 0.1, 0.3, and 0.3 Pa, respectively.

AG のみに由来するものと確認できた。多糖類のゾル-ゲル転移に対応する DSC 曲線は、多くの場合転移ピークの前後で傾きが異なるために転移ピークについての正味の熱容量関数を決定することが困難であるが、純度の高い AP の DSC 曲線を AG と AP の混合物のベースラインとみなすことができれば DSC ピークのジッパーモデル解析^{28)~30)}や AG 含量の定量に応用できる可能性がある。ただし AP の DSC 曲線が寒天の DSC 曲線と転移領域以外の温度領域において一致するという事実は必ずしも AP の DSC 曲線が寒天の DSC 曲線のベースラインと一致することを保証するものではなく、適用可能な AG と AP の組成については今後詳細に検討する必要がある。

Fig. 4 に 0.2 wt%, 0.5 wt% および 1.0 wt% 寒天水溶液の貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' の温度依存性をそれぞれ示す。食品多糖が分子レベルで溶解していないとき、あるいは複数の多糖分子が会合してミクロンサイズ以上のクラスターを形成しているときには角周波数 $\omega \leq 1\text{ rad/s}$ でも $G' > G''$ となるが^{31)~33)}、本研究で用いた寒天試料の水溶液はいずれの濃度においても温度 $T > 40^{\circ}\text{C}$ の高温域では $G' < G''$ であり、溶液中のミクロゲルや不溶性分散粒子の存在は極めて少ないことが確認された。降温過程において寒天水溶液は $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で G' と G'' が一致した後、それ以下の温

度で $G' > G''$ となったことから、 G' と G'' の交点はゲル化点に対応しているものと考えられる³⁴⁾。厳密に言えば、この交点は測定周波数に依存するが、簡便のため実用的にはこの基準がしばしば用いられる³⁵⁾。寒天は 0.2 wt% というごく低い濃度でもゲル化し、ゲルの G' は寒天濃度が高いほど大きいことが、すなわち、硬いゲルを作ることが明瞭である。寒天濃度がわずか 0.2 wt% でも明瞭なヒステリシスループが観察され (Fig. 4a), 昇温過程の G' と G'' は降温過程での値とは一致せず、ゲル化温度 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ に対して融解温度は $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ であった。これらの温度は DSC 曲線の吸発熱ピーク温度 (Fig. 2a~c) とほぼ一致した。

一方、精製方法 I により得られた AP 試料 AP (I) はゲル化濃度として 1.0 wt% が必要で、それよりも低い濃度領域では常に $G' < G''$ であった (Fig. 5)。また、寒天と同様に AP (I) 濃度が高くなるにつれて、 G' と G'' の値は大きくなった。さらに、精製方法 II により得られた AP (II) は、どの温度領域においても常に $G' < G''$ であり、ゲル化しないことがわかった (Fig. 6)。DSC 測定では AP (II) の濃度が 4.0 wt% でも明瞭なヒステリシスは観察されなかったが粘弾性測定では AP (II) の濃度が 2.0 wt% で G' と G'' にヒステリシスが観察されたことは、つぎの理由によると考えられる。溶質濃度が一定の条件下で降温に伴って G'

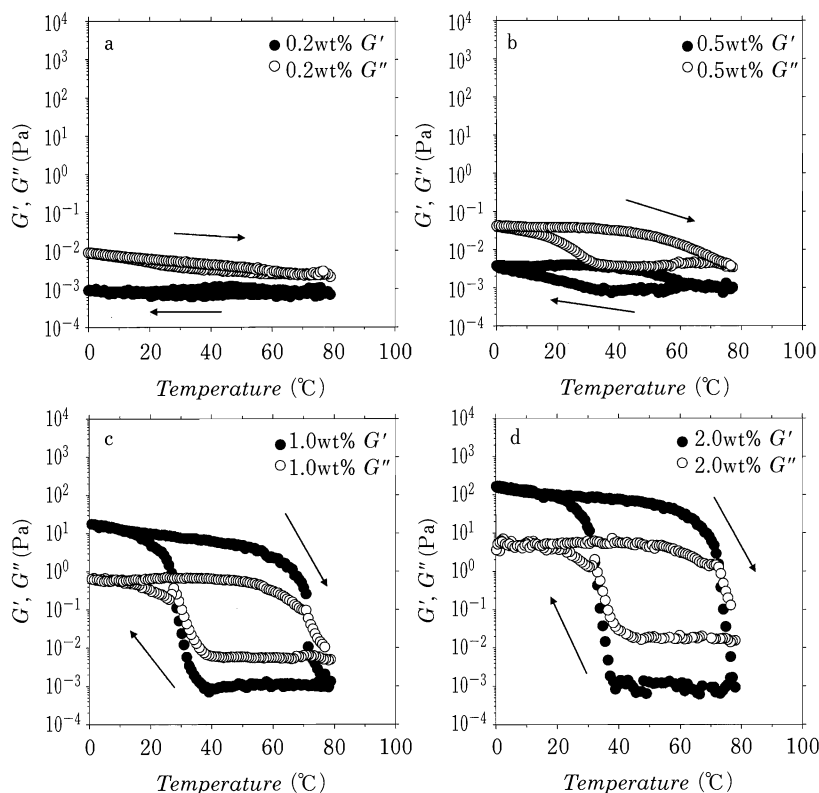


Fig. 5 Temperature dependence of G' and G'' for 0.2 wt% (a), 0.5 wt% (b), 1.0 wt% (c), and 2.0 wt% (d) AP (I) aqueous solutions, respectively.

Heating and cooling rate was 0.5°C/min. Angular frequency was 1.0 rad/s. Stress of 0.2 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, and 2.0 wt% AP (I) aqueous solutions was 0.1, 0.1, 0.1, and 0.3 Pa, respectively.

と G'' の値が大きくなるためには溶質分子の結合または集合によって溶質のサイズが大きくなる必要があり、① AG と AG、② AG と AP、または ③ AP と AP の 3 種類の結合または集合によるミクロゲルの生成を仮定することが可能である。AG を高度に排除した AP (II) においても ① および ② の可能性を否定できないのは、完全中性多糖としての AG が AP (II) にごくわずかながら存在する可能性があることに加え、酸性官能基への置換度が低い AP が AG に類似した物理化学特性を示したとしても不思議が無いためである。AP (II) 水溶液の降温および昇温過程で明瞭な吸発熱ピークが観測されないのは、DSC の計測感度不足のほか、ミクロゲルの生成がダブルヘリックスの形成とは異なる機構によって、例えば水素結合を伴わない複数の多糖分子の絡み合いによって起こることが理由として考えられる。

2. 寒天のゲル化に及ぼすアガロペクチン (AP) の役割

Fig. 7 は、寒天試料に AP (I) と AP (II) を添加した溶液の動的粘弾性測定から得られたゲル化温度、すなわち $G' = G''$ となるときの温度を試料の全糖量に対する AG 含量に対してプロットした結果である。寒天試料、AP (I) および AP (II) の AG 含量をそれぞれ 70%、50% および 0% として換算した。全糖濃度 0.5 wt% では、全糖濃度寒

天に対する AP の添加率が 20% 以下で溶液はゲル化した。溶液中の全糖濃度が一定であっても、AG 濃度が増加するとゲル化温度は高温側に移行した。この結果は AG が寒天ゲルのネットワーク形成にとって重要な役割を果たすことを定性的に説明する。しかし、溶液中の AG 濃度を一定に保って AP 濃度を増加させると、ゲル化温度は AP 濃度の増加にともない高温側に移行した。この結果は寒天のゲル形成が単に AG 分子の数のみに支配されているわけではないこと、そして AP が寒天のゲル形成を必ずしも阻害しないことを示す。

Fig. 8 に、溶液中の AG 濃度が 0.05 wt%、0.10 wt%、0.15 wt%、0.20 wt%、0.25 wt%、0.50 wt% となるように寒天水溶液および AP (II) 水溶液を混合した水溶液の G' の温度依存性を示す。AG 濃度が高くなるほど、30°C 以下における G' の値は大きくなり、ゲルは硬くなることがわかった。また、AG 濃度が 0.05 wt%、0.10 wt% となる条件では、全糖濃度が高くなるほど G' の値は顕著に大きくなった。AG 濃度が 0.15 wt%、0.20 wt%、0.25 wt%、0.50 wt% では、全糖濃度が高くなるほど G' の値はわずかに大きくなった。このことから、全溶液中の AG 濃度が一定であっても、AP 含量が多いとゲルは硬くなることがわかった。また、AG 濃度が低いほどゲル化能に対する AP の添加効

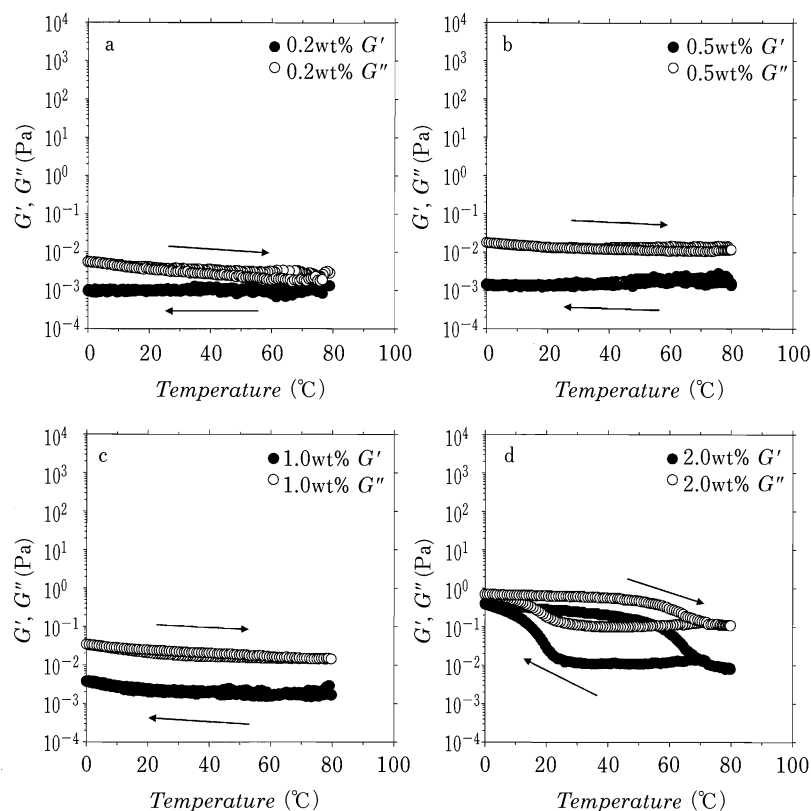


Fig. 6 Temperature dependence of G' and G'' for 0.2 wt% (a), 0.5 wt% (b), 1.0 wt% (c), and 2.0 wt% (d) AP (II) aqueous solutions, respectively.

Heating and cooling rate was 0.5°C/min. Angular frequency was 1.0 rad/s. Stress of all AP (II) aqueous solutions was 0.1 Pa.

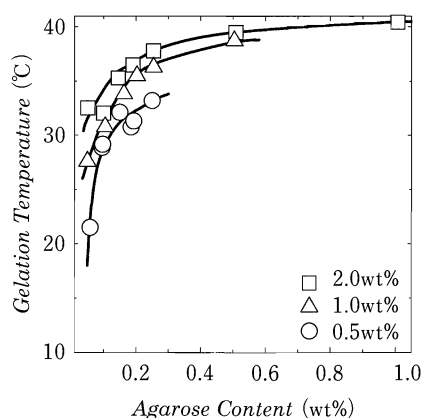


Fig. 7 Gelation temperature of the mixed sample for agar, AP (I), and AP (II) as a function of agarose content.

Total polysaccharide concentrations were 2.0, 1.0 and 0.5 wt%. Since the mixing ratio of AP (I) and AP (II) does not affect so much the gelation temperature, the mixing ratio is not indicated for each data point.

果は大きくなることがわかった。

以上の結果より、APはAGの3次元ネットワークを空間的に補填して寒天のゲルの力学的な安定性を高めゲルを変形しにくくさせる働きがあると考えられる。一般に、高分子ゲルではその生成過程においてゲルのネットワーク構造に直接参加しない異種高分子が存在するとゲル形成が著しく阻害されるが、一部の水溶性多糖に対しては異種多糖の混合により弾性が高くなる、いわゆる「相乗効果」と呼ばれる現象の起こることが確認されている^{36)~38)}。寒天のゲル化および粘弾性的性質はAGとAPの相乗効果を少なからず反映した結果であると考えられ、より詳細に検討するためには分子レベルでの相互作用解析が必要である。

要 約

DMSO法を用いてアガロペクチン (AP) 高含率試料から純度の高いAPを精製した。寒天および精製したAPを用いて、示差走査熱量測定およびレオロジー測定により寒天のゲル化に対するAPの役割について検討した。精製度が低いAPでは系中にわずかに含まれるアガロース (AG) の会合・凝集によりゲルを形成したのに対し、精製度の高いAPは単独ではゲル化能を持たず、ゲルを形成しないこ

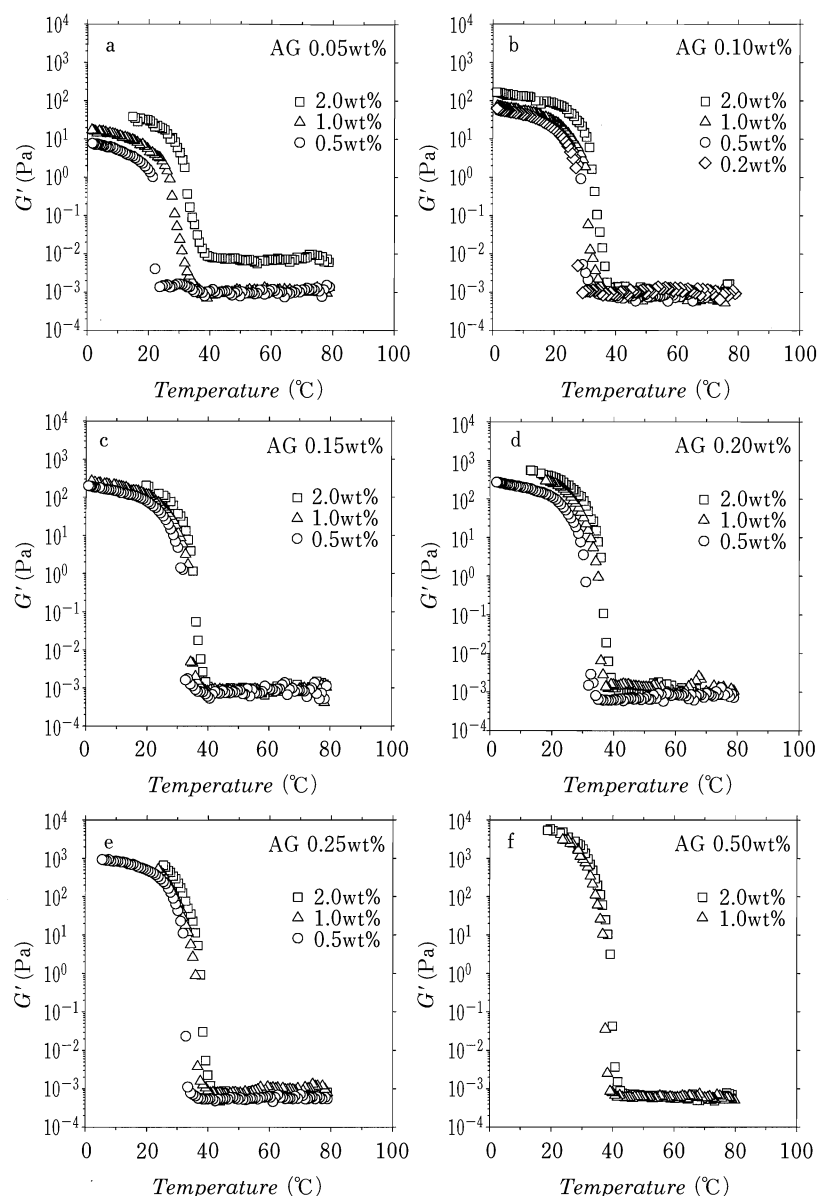


Fig. 8 Temperature dependence of G' of the mixed solutions for agar, AP (I), and AP (II).

Agarose (AG) concentrations were 0.05 (a), 0.10 (b), 0.15 (c), 0.20 (d), 0.25 (e), and 0.50 (f) wt%.

Total polysaccharide concentrations were varied from 0.2 to 2.0 wt%.

とがわかった。また、精製度の高い AP は、ゲル化能がないにもかかわらず、寒天のゲル形成を阻害するのではなく、むしろ AG のネットワーク形成を助ける働きを持つことがわかった。以上の結果から、寒天のゲル形成が AG の会合・凝集のみによるものではなく、AP が AG の 3 次元ネットワークを補強することで寒天ゲルの特性に大きな影響を与えることが示唆された。

最後に試料を提供していただきました台糖株式会社にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 林 金雄, 岡崎彰夫, 寒天の製造, 寒天の化学, 「寒天ハンドブック」, (光琳書院, 東京), pp. 89-225 および pp. 227-292 (1970).
- 2) Stanley, N.F., Agars. In "Food polysaccharides and their applications," eds. Stephen, A.M., Phillips, G.O. and Williams, P.A. (CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, USA). pp. 217-238 (2006).
- 3) 柴 克宏, 西成勝好, 紅藻多糖類 (寒天とカラギナン), 「食品ハイドロコロイドの開発と応用」, (シーエムシー出版, 東京), pp. 196-212 (2007).
- 4) 國崎直道, 佐野征男, 寒天, 「食品多糖類—乳化・増粘・ゲル化の知識」, (幸書房, 東京), pp. 113-125 (2001).
- 5) 大村公仁子, 赤羽ひろ, 中浜信子, 家政誌, **29**, 22-27 (1978).

- 6) 西成勝好, 堀内久弥, 石田勝己, 池田勝則, 伊達宗弘, 深田栄一, 日食工誌, **27**, 379-385 (1980).
- 7) Watase, M. and Nishinari, K., *Rheol. Acta*, **22**, 580-587 (1983).
- 8) Rochas, C. and Lahaye, M., *Carbohydr. Polym.*, **10**, 289-298 (1989).
- 9) Mitsuiki, M., Mizuno, A. and Motoki, M., *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 473-478 (1999).
- 10) Shin, J.E., Cornillon, P. and Salim, L., *Food Hydrocoll.*, **16**, 89-94 (2002).
- 11) Prasad, K., Siddhanta, A.K., Rakshit, A.K., Bhattacharya, A. and Ghosh, R.K., *Int. J. Biol. Macromol.*, **35**, 135-144 (2005).
- 12) Ross, K.A., Pylak-Norte, L.J. and Campanella, O.H., *Food Hydrocoll.*, **20**, 79-87 (2006).
- 13) 荒木長次, 日化誌, **58**, 1338 (1937).
- 14) Hjerten, S., *Biochim. Biophys. Acta*, **53**, 514-517 (1961), **99**, 466-475 (1962), **79**, 393-398 (1964).
- 15) Scott, J.E., *Methods of Biochemical Analysis*, **8**, 146 (1963).
- 16) Russel, B. and African, S., *J. Lab. Clin. Med.*, **9**, 139 (1963), *Chem. Abst.* **65**, 904 G (1966).
- 17) Russell, B. Mead, T.H. and Polson, A., *Biochim. Biophys. Acta*, **86**, 169-174 (1964).
- 18) Polson, A., *Brit. Pat.*, 1006259 (1965), *Chem. Abst.* **63**, 18644 A (1965).
- 19) Polson, A., *Brit. Pat.*, 1023179 (1965), *Chem. Abst.* **65**, 5865 A (1966).
- 20) Hegenauer, J.C. and Nace, G.W., *Biochim. Biophys. Acta*, **111**, 334-336 (1965).
- 21) 林 金雄, 平光 武, 中村武司, 農化, **43**, 699-704 (1969).
- 22) 布施恒明, 勝浦喜久次, 工業化学雑誌, **70**, 724 (1967).
- 23) 布施恒明, 後藤富士雄, 農化, **43**, 621-624 (1969).
- 24) 勝浦嘉久次, 布施恒明, 狩野和夫, 工業化学雑誌, **68**, 205 (1965).
- 25) 台糖株式会社, 海藻抽出多糖体, その製造方法及び用途, 特開 2002-212201, 2002 年 7 月 31 日.
- 26) Watase, M., Kohyama, K. and Nishinari, K., *Thermochim. Acta*, **206**, 163-173 (1992).
- 27) Nishinari, K., Watase, M., Miyoshi, E., Takaya, T. and Oakenfull, D., *Food Technol.*, **49**, 90 (1995).
- 28) Gibbs, J.H. and DiMarzio, E.A., *J. Chem. Phys.*, **30**, 271-282 (1959).
- 29) Kittel, C., *Am. J. Phys.*, **37**, 917-920 (1969).
- 30) Nishinari, K., Koide, S., Williams, P.A. and Phillips, G.O., *J. Phys. (France)*, **51**, 1759 (1990).
- 31) Hirashima, M., Takaya, T. and Nishinari, K., *Thermochim. Acta*, **306**, 109-114 (1997).
- 32) Mohammed, Z.H., Hember, M.W.N., Richardson, R.K. and Morris, E.R., *Carbohydr. Polym.*, **36**, 15-26 (1998).
- 33) Fang, Y., Takahashi, R. and Nishinari, K., *Biomacromol.*, **6**, 3202-3208 (2005).
- 34) Winter, H.H. and Chambon, J., *J. Rheology*, **30**, 367-382 (1986).
- 35) Huang, L., Takahashi, R., Kobayashi, S., Kawase, T. and Nishinari, K., *Biomacromol.*, **3**, 1296-1303 (2002).
- 36) Nishinari, K., Takemasa, M., Zhang, H. and Takahashi, R., Storage Plant Polysaccharides : Xyloglucans, Galactomannans, Glucomannans. In "Comprehensive Glycoscience, From Chemistry to Systems Biology, Vol. 2, Analysis of Glycans Polysaccharide Functional Properties." eds. Kamerling, J. P. *et al.*, (Elsevier, Oxford). pp. 613-652 (2007).
- 37) 武政 誠, 大本俊郎, キサンタンガム, 「食品ハイドロコロイドの開発と応用」, (シーエムシー出版, 東京), pp. 168-176 (2007).
- 38) 高橋 亮, 余川丈夫, ガラクトマンナン, 「食品ハイドロコロイドの開発と応用」, (シーエムシー出版, 東京), pp. 177-195 (2007).

(平成 21 年 5 月 1 日受付, 平成 21 年 8 月 7 日受理)