

## (1) 澱粉の糊化と老化

澱粉は植物の種子、根、根茎、果実などに含まれる貯蔵多糖類であり、イモ類、穀類を冷水中で粉碎した分散液を静置し、沈殿物として得られる。グルコースが  $-1, 4$  結合で連結した直鎖状高分子アミロースとそれに  $-1, 6$  結合をも含む分岐高分子アミロペクチンからなる。澱粉粒は結晶性領域と非晶性領域からなり、その大きさは起源により異なるが、米澱粉は  $5\mu$  程度、ジャガイモ澱粉ではその 10 倍程度である<sup>1,2)</sup>。澱粉の構造に関する解析は、80 年以上も前に粉末の X 線回折が報告され、次いで 1930 年に Katz らにより A,B,C,V 型の構造が認められて以来、不明な点が多く残っていたが、透過電子顕微鏡 TEM さらに放射光利用による高輝度なマイクロビームの X 線により、澱粉粒の微細構造が詳しく調べられるようになってきた<sup>3)</sup>。

工業的な利用においては、これらの多糖類以外に含まれているタンパク質や脂質などを完全には除去しないで、用いることも多い。澱粉は安価で大量に生産されるため食品のレオロジー特性をコントロールするために、また、そのほかの工業材料としても広く用いられている。工業的な利用において、糊化特性はきわめて重要であるため、レオロジーおよび示差走査熱量測定 DSC により調べられ、多数の論文が出されている<sup>1,2)</sup>。

澱粉の糊化とは澱粉を水の存在下で加熱するとき、澱粉粒が膨潤・崩壊してアミロース鎖が溶出し、分散液の粘度が増加する現象である。炊飯において米の澱粉粒に起こっているのもこれと同じ現象であると考えられている。この現象においてはある程度の秩序構造（結晶的構造）が崩壊して無秩序な構造（非晶構造）に変化したものと考えられ、それは X 線回折で確認されている<sup>1,2)</sup>。また、昇温 DSC 曲線においては、糊化に伴い吸熱ピークが見られる。

糊化した澱粉を低温に保存すると、崩壊した秩序的構造が回復するがこの現象を老化と呼んでいる。澱粉糊の老化に伴い粘弾性係数が増加し、離水が起こるが、澱粉試料の入った DSC セルを低温に保存して、再昇温 DSC 測定によって時間変化を追跡することによっても解析できる。

糊化および老化は澱粉の粒構造、アミロース、アミロペクチン含量、鎖長分布などによって支配されるが、澱粉を物理処理することによって改変できることが知られている。澱粉糊液をスプレードライやドラムドライにより乾燥・粉末化すると、得られた粉末は低温の水中で、容易に粘稠な糊液となる。水に添加したときの分散性を改善（ダマをできにくくする）するために、造粒して改変することも多い。糊化温度以下の温수에浸漬することにより、結晶性が改善され、糊化温度範囲が狭くなる（これを温水処理という）。一方、澱粉を低水分で加熱処理して、結晶化度が増加し、架橋処理と同様の効果が得られる（これを湿熱処理という）。

一般に澱粉-水系の昇温 DSC 曲線において、65 - 70 近辺に吸熱ピークが見られるが、これは糊化に伴うもので、主としてアミロペクチンが関与するものであり、水分が十分にある場合には、澱粉の濃度にほとんど依存しない。図 1 に 16.5-33% とうもろこし澱粉の昇温 DSC 曲線を示す<sup>4)</sup>。64-67 に吸熱ピークが見られるが、糊化した澱粉を 5 で保存した後の再昇温 DSC 曲線

を観測すると、糊化直後(0day)には老化があまり進んでいないので、吸熱ピークが見られないが、一日後および二週間後には 50 および 45 近辺に緩やかなピークが見られる(図2の上の曲線)。また、95 および 115 近辺の吸熱ピークはアミロース-脂質複合体(ジャガイモ澱粉にはこれは存在しないが、穀類から得られる澱粉にはこの複合体が存在する)の崩壊によるものと帰属されている。

後述のように、老化の初期過程はアミロースのゲル化によって引き起こされると考えられているが、アミロペクチンが関与する老化過程は緩慢に進行する(後出、図3および4)。二週間後の再昇温 DSC 曲線中の吸熱ピークが一日後の吸熱ピークより低温側に現れるのは、熱的に弱い構造はより後で再形成されるためと考えられる。

図2の下の二つの曲線群はトウモロコシ澱粉(CS)/コンニャクグルコマンナン(KM)混合系(混合比 CS/KM= 10.0/0, 8.5/1.5, 5.0/5.0 の3通り)の一回目の昇温 DSC 曲線および一日後および二週間後の再昇温 DSC 曲線である。

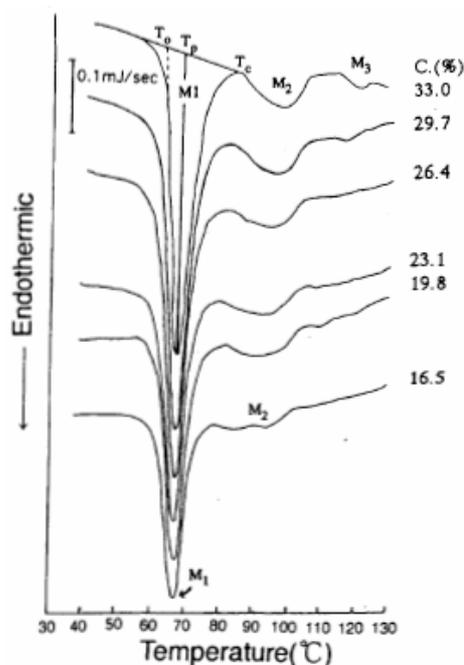


図1 16.5~33.0%トウモロコシ澱粉水分散液の昇温 DSC 曲線<sup>4)</sup>。昇温速度 1 /min.

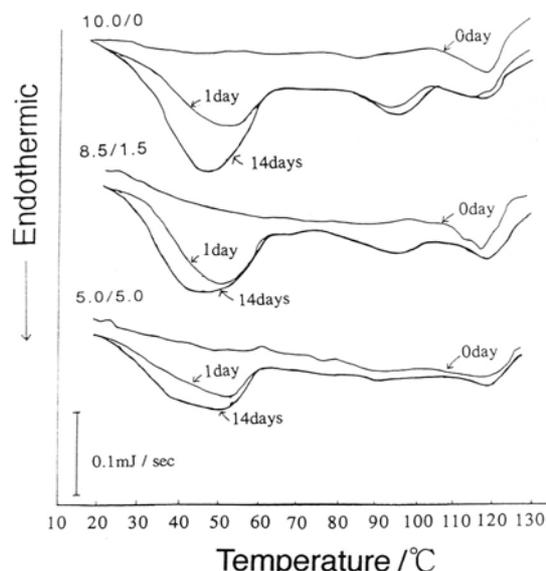


図2 トウモロコシ澱粉/コンニャクグルコマンナン混合系の 0 day(最初の昇温直後), 1日後、2週間後の再昇温 DSC 曲線<sup>4)</sup>(上から混合比 CS/KM= 10.0/0, 8.5/1.5, 5.0/5.0 の3通り)。昇温速度 1 /min.

コンニャクグルコマンナンだけではなく、非澱粉系の多糖類を混合することにより、澱粉の老化を遅延させることができる。最近、船見らはトウモロコシ澱粉の老化に対するグアーガム(主鎖がマンノースで、側鎖がガラクトースの多糖類)の影響について調べ、グアーガムの分子量が高いほど老化を抑制する効果があることを明らかにしている<sup>5)</sup>。

澱粉ゲルの老化の初期過程はアミロースのゲル化によって起こることが、動的粘弾性測定により明瞭に示されている。Morris らは 10%, 20%の澱粉ゲルおよび 2.4%, 3.2%のアミロースゲルの弾性率の 2 時間半の間の経時変化を調べ、3.2%のアミロースゲルの弾性率が 10%澱粉ゲルの弾性率より速く増加し、絶対値も大きくなること、しかし、長時間の後(3 日程度)には、3.2%のアミロースゲルの弾性率があまり増加しないのに、10%澱粉ゲルの弾性率は増加し続け、3.2%のアミロースゲルの弾性率より大きくなることを示した(図 3,4)<sup>6,7)</sup>。

20%トウモロコシ澱粉ゲル(円柱状)の縦振動により求められる複素ヤング率  $E^* = E' + iE''$  の温度依存性を図 5 に示す。5 で長期間保存すると、貯蔵ヤング率  $E'$  は増加するが、昇温により減少し、60 から降温しても、低温(25 )での値を回復しない<sup>8)</sup>。ジェランや寒天ゲルなど熱可逆性ゲルでは加熱後に冷却すると、弾性率の値は短時間でほぼ回復する。これは澱粉の老化が緩慢に進行するためである。図 5 に示す実験における降温は 5 間隔で各温度において 20 分程度の時間が経過してから測定しているため、弾性率が低温での値に回復するには時間が短いためである。また、ここで、長時間低温で保存したゲルの弾性率の方が昇温により著しく弾性率が低下することに注意するべきである。このことは、長時間経過後に増加した弾性率は熱的には不安定な構造によるものであることを意味している。このことは、図 2 に示した再昇温 DSC 曲線を見るとはっきりする<sup>3)</sup>。つまり、時間が経過するにつれて、吸熱ピークが増大するが、そのピーク温度は低温側に移動している。

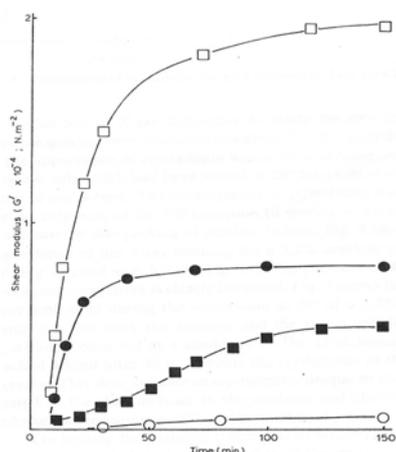


図 3 澱粉ゲルの貯蔵剛性率の経時変化  
 □ : 20%澱粉ゲル, ● : 10%澱粉ゲル  
 ■ : 2.4%アミロースゲル, ○ : 3.2%アミロースゲル<sup>6,7)</sup>。温度 26 周波数 200Hz

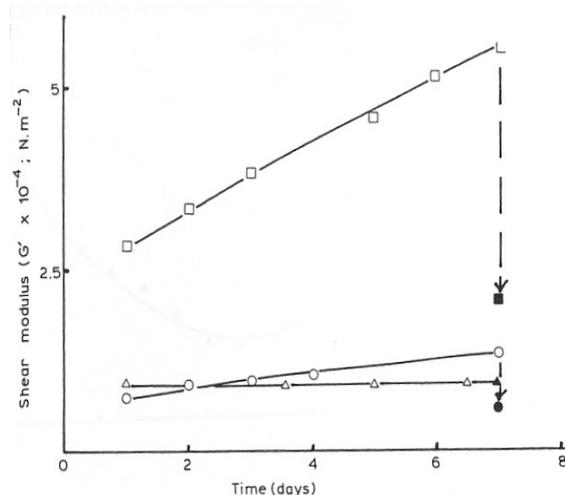


図 4 澱粉ゲルの貯蔵剛性率の経時変化  
 □ : 20%澱粉ゲル, ○ : 10%澱粉ゲル  
 △ : 3.2%アミロースゲル, 矢印は 90 加熱による変化<sup>6,7)</sup>。温度 26 周波数 200Hz

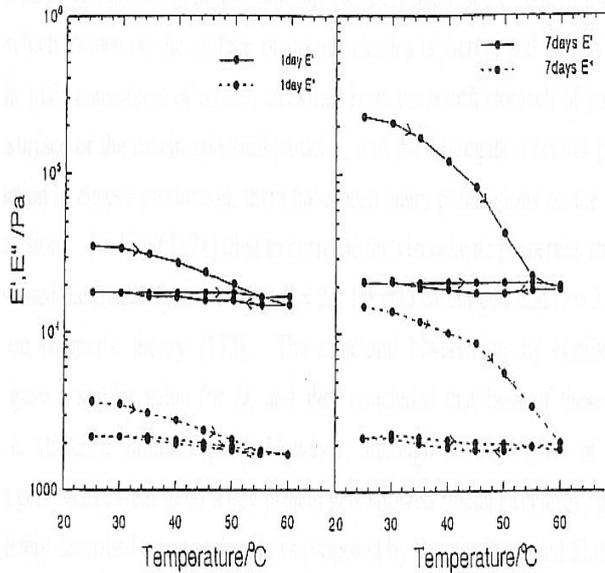


図5 5で1日および7日保存後の20%トウモロコシ澱粉ゲルの貯蔵ヤング率(実線)および損失ヤング率(破線)の温度依存性。各温度に到達後およそ20分後に測定。(測定周波数3Hz)<sup>8)</sup>

## (2) 多糖のゾルゲル転移

ゾル・ゲル転移はレオロジー測定により判定されることが多い。物理ゲルは熱可逆性であることが多く、ゼラチン、ジェラン(*Spingomonas elodea*が作る、グルコース、グルクロン酸、グルコース、ラムノースの4糖を繰り返し単位とする多糖)、アガロース(寒天の主成分、D-ガラクトースと3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースからなる)、カラギーナン(-カラギーナン、-カラギーナンなどがあるが、D-ガラクトースと3,6-アンヒドロ-D-ガラクトースからなり、硫酸基を含み、その含量と位置は-, -などにより異なる)などのように、架橋領域(網目の結び目)が水素結合で形成されていれば、加熱により融けてしまいゾルになり、冷却すればゲルを形成する。図6(a)のように $G'$ は降温に伴いある温度で急激に増加する。

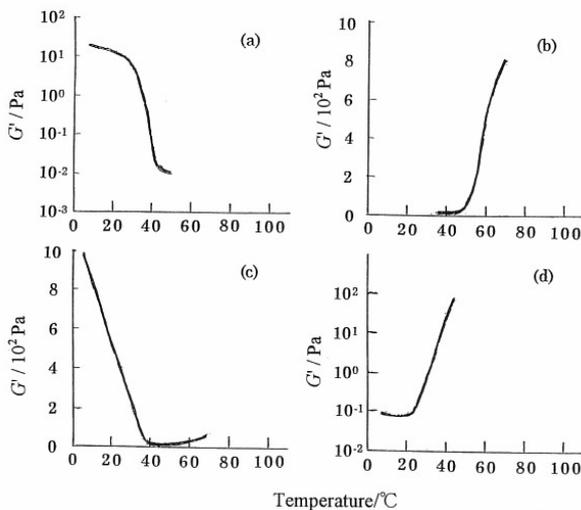


図6 熱可逆性ゲルの弾性率の温度依存性 (a) ジェラン<sup>9)</sup>. (b) メチルセルロース<sup>10)</sup>, (c) メチルセルロース/ゼラチン<sup>11)</sup>, (d) ガラクトースを除去したキシログルカン<sup>12)</sup>. (d)では、弾性率は~45までしか測定されていないが~65以上では減少する。

メチルセルロース、カードラン(  $\alpha$ -1,3 グルカン)、牛血清アルブミン、大豆蛋白質(グリシニン、 $\beta$ -コングリシニンなど)の水分散液などのように、加熱することによりゲル化するものでは、図 6(b)のように  $G'$  は昇温に伴いある温度で急激に増加する。

メチルセルロースとゼラチンの混合系<sup>11)</sup>では、低温でゲル、高温でもゲルとなり、図 6(c)のような挙動を示す。ガラクトースを除去したキシログルカン(高等植物の細胞壁を構成する多糖、グルコースの主鎖にキシロース、ガラクトース側鎖が結合)の水溶液のように加熱することによりゲル化し、さらに加熱するとゾル化するものでは、図 6(d)に示すように  $G'$  は昇温に伴いある温度で急激に増加し、さらに昇温すると急激に減少する(図 6(d)では高温域での  $G'$  の減少は示していない)<sup>12)</sup>。このような現象は、合成高分子では、2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether 及び 2-methoxyethyl vinyl ether の系でも起こることが報告されているが<sup>23)</sup>、生体高分子ではキシログルカンのみに知られている。

ゾル状態からゲル状態へ転移するときには、ちょうど臨界ゲル状態において、

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad \tan \delta = G''/G' = \tan(n\pi/2)$$

となることが、Winter らにより主張された<sup>13)</sup>。化学ゲルにおいては、この関係が成立することが多くの系について見出され、さらに物理ゲルについても成り立つのではないかと考えられた。ゲル化のモデルとして詳しく調べられてきたジェラン<sup>9)</sup>、カラギーナン<sup>14)</sup>、抗腫瘍性多糖類シゾフィラン<sup>15)</sup>のゲル化はこの方法で判定できることが示された。しかし、加熱するとゲル化するようなカードラン水分散液<sup>16)</sup>あるいは牛血清アルブミン水溶液<sup>17)</sup>などにおいては、ゲル化の前に既に  $G' > G''$  という関係が見出され、上の式では判定できない。

ジェランガムをゲル化多糖類モデルの共通試料として、共同研究が行われてきた。ジェランガムの分子は高温では分子がコイル(糸まり)状態、低温になると二本のコイルがヘリックス(らせん)状態を形成すること、そして濃度が高ければヘリックスが会合・凝集して、架橋領域を形成し、三次元的な網目構造、すなわちゲルを形成することが光散乱、浸透圧、円偏光二色性、示差走査熱量測定、レオロジーなどによってわかってきた。これらの成果は Food Hydrocolloids, 7, 361-456 (1993), Carbohydrate Polymers, 30,75-207 (1996), Progress in Colloid and Polymer Science, 114, 1-135 (1999)の特集号として公表されてきた。

図 7 にジェラン水溶液の降温および昇温 DSC 曲線を示す<sup>9, 18)</sup>。降温 DSC 曲線中の 25-40 近辺の発熱ピークはゾル→ゲル転移に伴うもので、昇温 DSC 曲線中の 25-40 近辺の吸熱ピークはゲル→ゾル転移に伴うものである。ジェランのゲル形成はゼラチン、寒天、カラギーナンなどと同様にヘリックスが水素結合により凝集して架橋領域が形成されるものと考えられている。この図に示したナトリウム型のジェランの曲線中のピークは鋭いが、商業的に出回っている普通の脱アシル化ジェランではほかの金属も含まれており、この場合よりずっとブロードになる。

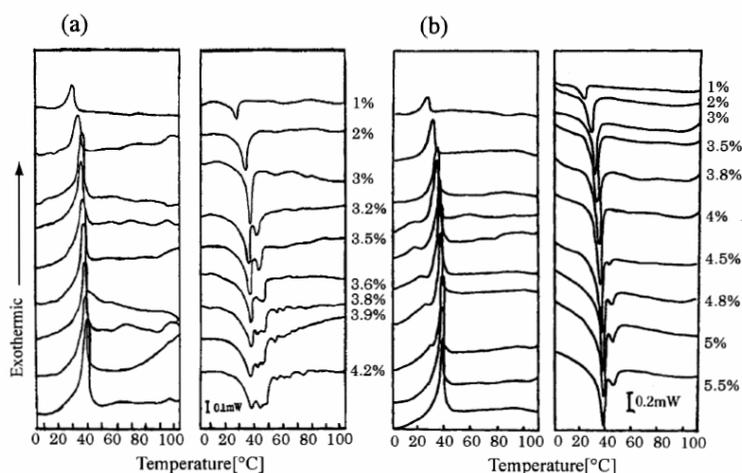


図7 ジェラン水溶液の降温および昇温 DSC 曲線: (a)ジェランガムの共通第二次試料 NaGG-2 (Na<sup>+</sup>,3.03%; K<sup>+</sup>,0.19%; Ca<sup>2+</sup>, 0.11%; Mg<sup>2+</sup>,0.02%) 左:降温、右:昇温<sup>19)</sup>, (b)共通第三次試料 NaGG-3 (Na<sup>+</sup>,2.59%; K<sup>+</sup>,0.009%; Ca<sup>2+</sup>, 0.02%; Mg<sup>2+</sup>,0.001%) 左:降温、右:昇温<sup>20)</sup>。走査速度:1 /分。

シゾフィランはきのこのこの一種スエヒロタケ *Schizophyllum commun* が産生する多糖類で、グルコースが  $\beta$ -(1-3)結合した直鎖状高分子のグルコース 3 残基あたりに 1 個のグルコースが側鎖として結合している。シゾフィランは水溶性で、室温では水中で 3 重螺旋構造を取っているが、高温下や、ジメチルスルホキシド中では螺旋がほどけてランダムコイル状態を取ることが知られている<sup>19)</sup>。また、降温過程において、約 5 $\mu$ m で 3 重螺旋構造を保ったままヘリックス II からヘリックス I への構造変化が起きることが知られており、シゾフィラン近傍の水の構造変化に起因すると推測されている<sup>20)</sup>。歪を増加させた後に減少させて弾性率の測定を繰り返しても、ほぼ同じ値が得られることから、このゲルにおいては、剛直な分子鎖が絡まりあって弾性率が発現していると考えられる<sup>21)</sup>。この点では、NaI 存在下での  $\beta$ -カラギーナン水溶液の挙動<sup>22)</sup>と同様であり、弾性的なゲルではなく、いわゆる弱いゲルの挙動に分類される。シゾフィラン-ソルビトール系の DSC 降温曲線における発熱ピークはソルビトール含率の増加に伴い高温側に移動している<sup>21)</sup>。

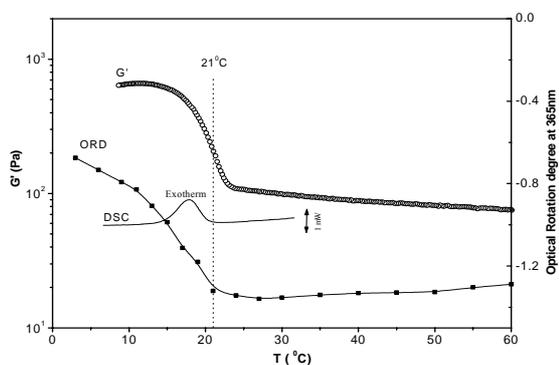


図8 1.2wt% SPG(分子量 2,500,000) の 42 wt%ソルビトール混合水溶液の貯蔵剛性率  $G'$  (角周波数  $\omega=36$  rad/s; 歪み  $\gamma=1\%$ )、旋光度の温度依存性、DSC 曲線。冷却速度  $0.5$  °C/min<sup>21)</sup>。

最近、生理機能特性が注目されているカテキン類の一種エピガロカテキンガレート (EGCG) をキシログルカンに少量添加することによりゲル化することが見出された(図 10)<sup>24)</sup>。図 10 からわかるように、このゲルは熱可逆的である。NMR (NOESY) により EGCG とキシログルカンが直接結合していることが示された。

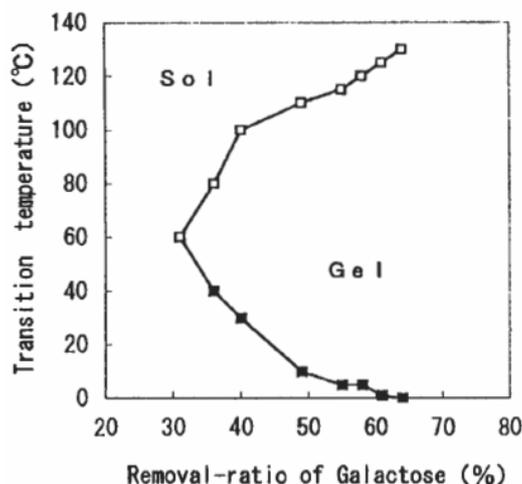


図 9 2%TSX 溶液の転移温度のガラクトース除去率依存性。○: 高温域転移温度、●: 低温域転移温度。たとえば、除去率 35%では昇温により 40 でゲル化し、さらに昇温して 80 以上では再びゾルになる<sup>12)</sup>。

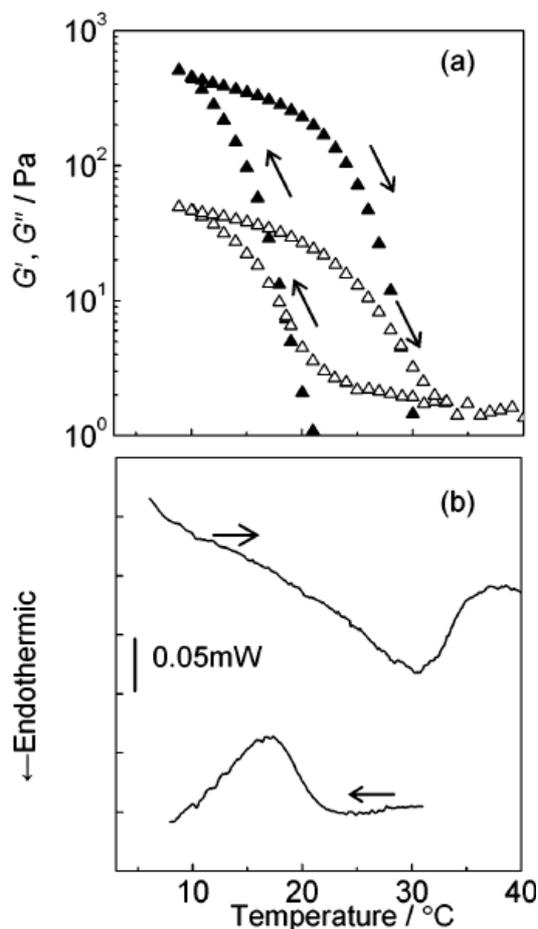


図 10 0.1%EGCG を含む 2%TSX 水溶液の (a) 貯蔵剛性率  $G'$  (○) および損失剛性率  $G''$  (△) の温度依存性。(b) 降温およびそれに続いての昇温 DSC 曲線。降温および昇温速度 0.5 /min.<sup>24)</sup>

### (3) 異種多糖類の混合

単独ではゲル化しない濃度で 2 種の多糖類を混合すると、ゲル化する場合がある<sup>25,26)</sup> [たとえばキシログルカンとジェラン<sup>27, 28)</sup>あるいはキサンタンガム<sup>29)</sup>]。異種多糖類の混合によるゲル化は多数報告されているにもかかわらず、その機構は良く理解されていない。たとえ

ば、キサンタンガムとガラクトマンナンの混合系など、単独ではゲル化しないが混合によって初めてゲル化する混合系の研究は新しいテクスチャーの創造および原料の節約という観点から多数の研究がなされてきた<sup>25, 26)</sup>。キサンタンガムとガラクトマンナンの混合系における平滑領域（ガラクトマンナンの側鎖が無い主鎖の部分）同士の会合による説などがあるが、武政らは分子量の異なる一連の試料を用いて実験し、それとは違う機構を提出している<sup>30)</sup>。

キシログルカンとジェランガムを混合し、単独ではゲル化しない濃度（全多糖類濃度 1wt%）において、混合系がゲル化することが見出された。キシログルカン単独の溶液は測定した濃度ではゾルであり、その粘弾性は温度変化に伴い僅かに変化しただけである。ナトリウム型ジェランガム単独の溶液も低濃度ではゾルであるが、キシログルカンとの混合により急激な  $G'$  および  $G''$  の増加が見られる。その温度で、DSC ピークが現れ、円偏光二色性の楕円率が著しく変化したことから、ジェランガムの形態変化、すなわちヘリックス-コイル転移が生じ、それにより混合系の粘弾性が変化し、ゲル化すると考えられた。図 12 にジェランガムとキシログルカンの混合溶液の降温 DSC 曲線を示す<sup>27)</sup>。

最近、金らはキサンタンガムとキシログルカンの相乗効果を見出した。これらの多糖類は単独ではいずれもゲル化しないが、混合により降温の際、急激な  $G'$  および  $G''$  の増加が見られる(図 13)<sup>29)</sup>。この相乗効果はキサンタンガム中のピルビン酸除去により消失した。

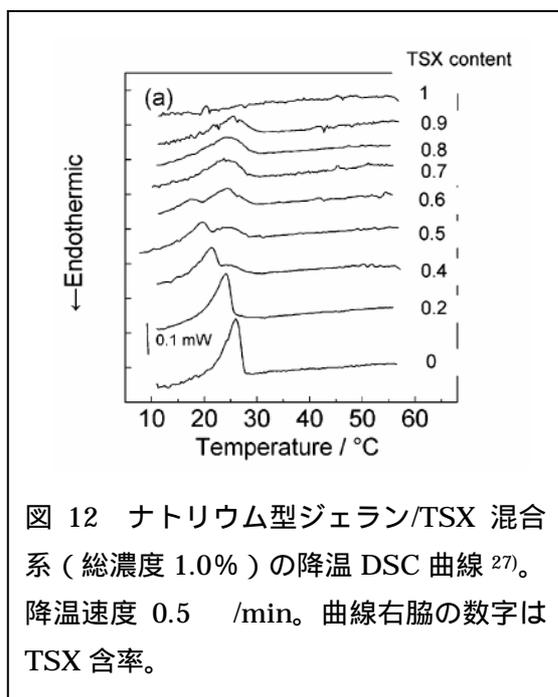


図 12 ナトリウム型ジェラン/TSX 混合系（総濃度 1.0%）の降温 DSC 曲線<sup>27)</sup>。降温速度 0.5 /min。曲線右脇の数字は TSX 含率。

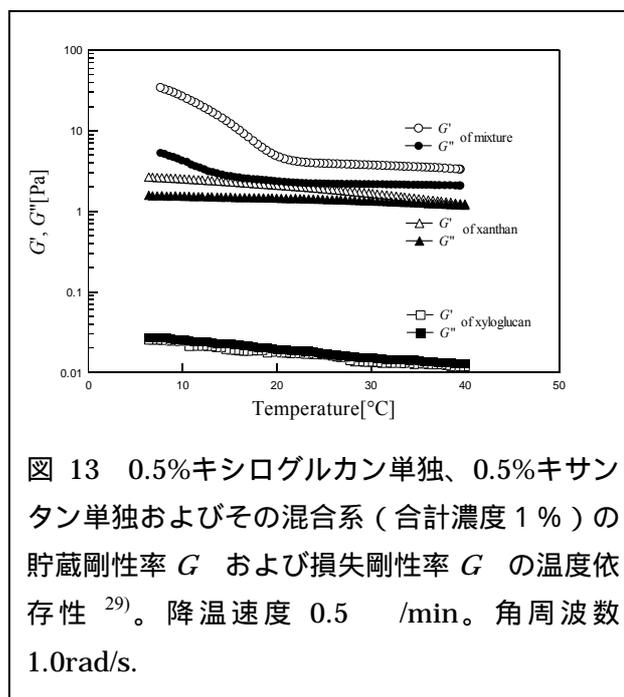


図 13 0.5%キシログルカン単独、0.5%キサンタン単独およびその混合系（合計濃度 1%）の貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  の温度依存性<sup>29)</sup>。降温速度 0.5 /min。角周波数 1.0rad/s。

#### (4) 食品摂取・消化吸収と多糖類の構造・物性

高齢者の死因では、誤嚥性の肺炎（嚥下した食べ物が気管から肺へ行き起こる）が高位を占める。その防止策として、とろみをつければ良いことが経験的に知られている<sup>31)</sup>。誤嚥の原因を調べるのに、レントゲンビデオが使われている<sup>31)</sup>。長時間にわたってレントゲンで

摂食の過程を見続けると、被爆の恐れもあり、軟組織が見えないので、シネ MRI など別の観察方法も検討されている（道脇幸博，横山美加，衣松令恵，森紀美江，道健一，日本口腔科学会雑誌，**51**, 237 (2002)）

非澱粉系多糖類は食物繊維、つまり人間の消化酵素では分解吸収されない成分である。ある種の脂質や有害成分は食物繊維に吸着されて排出される方が良い。有益な成分でじわじわ放出される方が良い場合、食物繊維による制御が研究されている。薬学では徐放性についての研究が盛んである。多糖類はテクスチャーをコントロールすると同時に、呈味成分、香氣成分、生理活性成分を徐放させるなどの役割も果たしている<sup>31,32)</sup>。溶媒にゲルを浸漬するとゲルから分子鎖が放出されるが、溶媒の種類によりその度合いが異なる<sup>33)</sup>。

大豆分離タンパク質が消化酵素により低分子化するとき、食物繊維が共存すると、その度合いが抑制されることが、動的粘弾性測定で定量的に調べられた<sup>34)</sup>。メチルセルロースやカードランは高温でゲル化するため、揚げ物の衣などに入れて余分な油の摂取防止に使われている<sup>32)</sup>。

ゲルの応用において、微小変形レオロジー挙動だけではなく、大変形・破壊挙動が重要である。ジェランゲルをゆっくり圧縮すると、じわじわと水がにじみ出て、薄いシート(ゲル煎餅)が残る<sup>35)</sup>。これを水に浸漬すると外見上はほぼ元の形態に戻る。

ゴム弾性理論において良く知られているように、大変形領域において分子鎖の伸張が起こると、網目鎖をガウス鎖として扱えなくなり、非ガウス鎖が用いられる<sup>36)</sup>。PVA 凍結ゲルの引っ張り試験における挙動はランジュバン鎖で良く記述できた<sup>37)</sup>。河合らは最近、高濃度シヨ糖添加ジェランゲルの歪硬化に続いて起こる歪軟化を解析している<sup>38)</sup>。

- 1) 『澱粉科学の事典』、不破英次・小巻利章・檜作進・貝沼圭二編集、朝倉書店、(2003)
- 2) H.F. Zobel and A.M. Stephen, in “Food Polysaccharides and Their Applications”, edited by A.M. Stephen, G.O. Phillips and P.A. Williams, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, USA, 25-85 (2006)
- 3) H. Chanzy, J-L. Putaux, D. Dupeyre, R. Davies, M. Biurghammer, S. Montanari, C. Riekkel, J. Struc. Biol., **154**, 100-110 (2006); A. Buleon, B. Pontoire, C. Riekkel, H. Chanzy, W. Helbert and R. Vuong, Macromolecules, **30**, 3952-3954 (1997)
- 4) M. Yoshimura, T. Takaya and K. Nishinari, J. Agric. Food Chem., **44**, 2970-2976 (1996)
- 5) T. Funami, Y. Kataoka, T. Omoto, Y. Goto, I. Asai and K. Nishinari, Food Hydrocolloids, **19**, 15-24 (2005)
- 6) M.J. Miles, V.J. Morris, P.D. Orford and S.G. Ring, Carbohydr. Res., **135**, 271-281 (1985).
- 7) S.G. Ring, P. Colonna, K.J.I' Anson, M.T. Kalichevsky, M.J. Miles, V.J. Morris, and P.D. Orford, Carbohydr. Res., **162**, 277-293 (1987).
- 8) M. Yoshimura, T. Takaya and K. Nishinari, Food Hydrocolloids, **13**, 101-111 (1999)
- 9) E. Miyoshi, K. Nishinari, Prog Colloid Polym Sci, **114**, 68-82 (1999)
- 10) K. Nishinari, K. E. Hofmann, H. Moritaka, K. Kohyama, N. Nishinari, Macromol Chem Phys, **198**, 1217-1226 (1997)

- 11) K Nishinari, K E Hoffmann, K Kohyama, H Moritaka, N Nishinari, M Watase, *Biorheology*, **30**, 241-250 (1993)
- 12) M. Shirakawa, K. Yamatoya & K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **12**, 25-28 (1998)
- 13) H.H. Winter & F. Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986) ; H.H. Winter & M. Mours, *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 165 (1997)
- 14) K.S. Hossain, N. Nemoto & K. Nishinari, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **25**, 135-142 (1997)
- 15) Y. Fang & K. Nishinari, *Biopolymers*, **73**, 44-60 (2004)
- 16) M. Hirashima, T. Takaya & K. Nishinari, *Thermochim. Acta*, **306**, 109-114 (1997)
- 17) S. Ikeda & K. Nishinari, *Biopolymers*, **59**, 87-102 (2001)
- 18) E. Miyoshi, T. Takaya and K. Nishinari, *Carbohydr. Polym.*, **30**(2-3), 109-119 (1996)
- 19) T. Norisuye, T. Yanaki, H. Fujita, *Macromolecules*, **13**, 1462-1466 (1980)
- 20) K. Yoshida, T. Ishino, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, Q. Wang, Y. Hayashi, N. Shinyashiki, S. Yagihara, *Biopolymers*, **63**, 370-381 (2002)
- 21) Y. Fang and K. Nishinari, *Biopolymers*, **73**, 44-60 (2004)
- 22) S. Ikeda and K. Nishinari, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4436-4441 (2001)
- 23) S. Aoshima, S. Sugihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 3962-3965 (2000)
- 24) Y. Nitta, Y. Fang, M. Takemasa and K. Nishinari, *Biomacromolecules*, **5**, 1206-1213 (2004)
- 25) 西成勝好、化学と生物、**34**, 197-204 (1999)
- 26) S.E. Harding, S.E. Hill, and J.R. Mitchell, Eds., *Biopolymer Mixtures*, Nottingham Univ. Press, UK, 1995
- 27) Y. Nitta, B.S. Kim, K. Nishinari, M. Shirakawa, K. Yamatoya, T. Oomoto and I. Asai, *Biomacromolecules*, **4**, 1654-1660 (2003)
- 28) S. Ikeda, Y. Nitta, B.S. Kim, T. Temsiripong, R. Pongsawatmanit and K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **18**, 669-675 (2004)
- 29) B.S. Kim, M. Takemasa and K. Nishinari, *Biomacromolecules*, **7**, 1223-1230 (2006)
- 30) M. Takemasa, R. Matsuda, K. Nishinari, R. Takahashi, in "Gums and Stabilisers for the Food Industry 13", edited by P.A. Williams & G.O. Phillips, RSC Publishing., UK, pp.193-200 (2006)
- 31) 西成勝好, 大越ひろ, 神山かおる, 山本隆編, 「食感創造ハンドブック」, サイエンスフォーラム (2005)
- 32) 西成勝好監修, 「食品ハイドロコロイドの開発と応用」, CMC 出版 (2007)
- 33) S. Tanaka and K. Nishinari, *Polymer J.*, **39**, 397-403 (2007)
- 34) M. Yoshimura and K. Nishinari, *Food & Food Ingredients Journal of Japan*, **210**, 954-962 (2005)
- 35) K. Nakamura, E. Shinoda & M. Tokita, *Food Hydrocoll.*, **15**, 247-252 (2001)
- 36) L.R.G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Oxford, 3<sup>rd</sup> Ed. (1975)
- 37) K. Nishinari, M. Watase and K. Ogino, *Polymer Communications*, **24**, 345-347 (1983)
- 38) S. Kawai, Y. Nitta & K. Nishinari, *J. Appl. Phys.*, **102**, 043507 (2007)