ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの応力緩和、動的粘弾性および示差走査熱量測定——アニオンの影響——†

渡瀬 峰 男*・西 成 勝 好**

Stress Relaxation, Dynamic Viscoelasticity and Differential Scanning Calorimetry of kappa-Carrageenan Gels Containing Sodium Salts —Effect of Anions—

Mineo WATASE* and Katsuyoshi NISHINARI**

* Faculty of Liberal Arts, Shizuoka University, Ohya, Shizuoka 422

** National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tsukuba, Ibaraki 305

In order to examine the effect of anions on the gelling ability of kappa-carrageenan, measurements of stress relaxation, dynamic viscoelasticity and differential scanning calorimetry were carried out on kappa-carrageenan gels containing NaF or NaCl or NaBr or NaI. The concentrations of sodium salts ranged from 0.1 to 2.0 M, while the concentrations of the gels were varied from 2 to 5% (w/w). It was found that (1) Dynamic Young's modulus E' became maximum at 0.2 M sodium salt. The order of the maximum value was $E'_{\max}(\text{F}^-) > E'_{\max}(\text{Cl}^-) > E'_{\max}(\text{Br}^-) > E'_{\max}(\text{I}^-)$. (2) The relaxation spectrum of kappa-carrageenan gels containing F^- or Cl^- or Br^- was quite different from that of kappa-carrageenan gels containing I^- . (3) The temperature of the endothermic peak accompanying the melting of kappa-carrageenan gels which contain sodium salt shifted to higher temperatures with increasing concentration of sodium salts. The order of the maximum endothermic heat $\Delta H_{\max}$ evaluated from the area under the endothermic curve was $\Delta H_{\max}(\text{Cl}^-) > \Delta H_{\max}(\text{Br}^-) > \Delta H_{\max}(\text{I}^-)$. It is concluded that the effect of anions on the gelling ability of kappa-carrageenan is more remarkable in anions with small Pauling's radius than in anions with larger radius.

(Received Dec. 5, 1984)

カラゲナンは寒天と同じ紅藻類に属し、ともに典型的な熱可逆性ゲルである。しかし、両者のゲルには以下のようにかなりの差異がみられる。(1) カラゲナンは蛋白質と反応するという特異な性質がある^{1,2)}。そのため、カラゲナンは乳製品や肉製品に広く使用されている。(2) カラゲナンにカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属塩を少量添加すると、ゲルの弾性率は急激に増加する^{3)~6),8)}。このことはテクスチャー・モディファイヤーとしてカラゲナンを利用する際に、食品に加える調味料中のイオンの効果などを調べるうえで重要である。(3) カラゲナンは

増粘剤などに優れた効果がある。

カラゲナンはヤハズヅノマタ (*Chondrus crispus*) が最も重要な原料である。カラゲナンは直鎖状のガラクトンで、ガラクトースは 3, 6-アンヒドロ-D-ガラクトースや 2, 4 あるいは 6 位の位置が硫酸エステル化されている。そして、 α -(1→3) および β -(1→4) 結合を交互に繰返した多糖類である。カラゲナンは分子構造から κ -, ι -, λ -カラゲナンに分けられる。

著者らは、これまでに κ -カラゲナンにアルカリ金属塩を添加した場合あるいは κ -カラゲナンゲル中にアル

† κ -カラゲナン-アルカリ金属塩混合ゲルのレオロジー的性質 (第 7 報) (前報, 文献 3)~8)

* 静岡大学教養部化学教室 (〒 422 静岡市大谷 836)

** 農林水産省食品総合研究所 (〒 305 茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2)

カリ金属塩を拡散させた場合、 κ -カラゲナンゲルのレオロジックな性質に与えるカチオンの影響を調べた^{3)~8)}。その結果、 κ -カラゲナンにアルカリ金属塩を添加してゲルを調製した場合、アルカリ金属塩の添加濃度が約 0.2 M 付近にゲルの弾性率の極大値が現われた⁴⁾。これらの極大値はアルカリ金属塩無添加のゲルの弾性率と比較して、 Li^+ 、 Na^+ を添加したゲルでは約 7 倍、 K^+ 、 Cs^+ を添加したゲルでは約 15~20 倍に達した⁴⁾。以上の傾向は κ -カラゲナンゲルにアルカリ金属塩を拡散させた場合にも見られた^{5)~8)}。金属イオンの存在による弾性率の増加が Li^+ 、 Na^+ グループと K^+ 、 Cs^+ グループとで異なったことは、前者は水の構造に対して Structure ordering ion であり、後者は Structure disordering ion であるためと考えられる。それ故、前者においては κ -カラゲナン分子の硫酸基間と金属イオンの間に水の分子が介在するのに対して、後者は κ -カラゲナン分子の硫酸基間の反撥効果をより直接的に遮蔽するだけカラゲナン分子のヘリックスをより安定化させ、これらのヘリックスの凝集を促進して弾性率を増加させるものと考えられる⁴⁾。 κ -カラゲナン分子は多くの硫酸基を含む海藻多糖類である。従って、 κ -カラゲナンにアルカリ金属塩を添加した場合、ゲル形成能に与える影響は 1 価カチオンと 1 価アニオンではかなりの差異が生ずるものと考えられる。今回はカチオンとして Na^+ を共通に、 NaF 、 NaCl 、 NaBr および NaI を添加した κ -カラゲナンゲルについて、動的粘弾性、応力緩和および示差走査熱量測定を行った。これらの結果について以下に報告する。

実験方法

1. 試料

伊豆産ヤハズツノマタ (*Chondrus crispus*) 原藻を荒砕きして素早く冷水で洗い、約 0.1% Na_2CO_3 を含む水 (原藻の約 120 倍量) を加えて約 80°C に 1 時間加熱したのち、ろ過した。抽出液を遠心分離後、透明な抽出液に KCl を加え、かきまぜながら KCl 濃度が約 0.125 N になるようにした。沈殿した κ -カラゲナン-カリウム塩を遠心分離し、透析して κ -カラゲナン中のカリウムを除去した。 κ -カラゲナンを再び加熱溶解してから、放冷してゲル化させた。その後、ゲルを糸状に切断し、冷凍庫で -20°C に一昼夜放置後、解凍してから真空乾燥をした。得られた κ -カラゲナン試料の極限粘度 $[\eta]$ 0.01 N-KCNS, 35°C (100 ml/g) は 14.4 であった。

2. 試料ゲルの動的粘弾性、応力緩和および示差走査熱量測定

試料ゲルの作成は既報^{3)~8)} とまったく同様に行なった。 κ -カラゲナン試料ゲル濃度は 2~4% (w/w) である。添加したナトリウム塩は NaF 、 NaCl 、 NaBr および NaI の 4 種で試薬特級をそのまま使用した。添加したナトリウム塩濃度は 0~1 M であった。応力緩和実験は鎖式応力緩和計を用いて行なった。また、動的粘弾性測定はレオログラフ CV-100 (2.5 Hz) を用いて行なった。装置、方法の詳細は既報^{9)~11)} を参照されたい。なお、応力緩和実験はゲルのひずみを 5% に統一して測定した。高感度示差走査熱量計はセイコー電子工業製 (DSC-10, SSC 580) を用いてゲルの融解温度を測定し

Fig. 1 Dynamic Young's modulus E' of kappa-carrageenan gels vs. NaF concentrations at various temperatures

1; 15°C, 2; 25°C, 3; 35°C, 4; 45°C, 5; 55°C

Fig. 2 Dynamic Young's modulus E' of kappa-carrageenan gels vs. NaCl concentrations at various temperatures

1; 15°C, 2; 25°C, 3; 35°C, 4; 45°C, 5; 55°C, 6; 65°C, 7; 70°C

Fig. 3 Dynamic Young's modulus E' of kappa-carrageenan gels vs. NaBr concentrations at various temperatures

1; 15°C, 2; 25°C, 3; 35°C, 4; 45°C, 5; 55°C

Fig. 4 Dynamic Young's modulus E' of kappa-carrageenan gels vs. NaI concentrations at various temperatures

○; 15°C, ●; 25°C, △; 35°C, □; 45°C ×; 55°C, ▲; 65°C, +; 70°C

Fig. 5 Reduced relaxation Young's modulus of 3% (w/w) kappa-carrageenan gel containing 0.2 M sodium salt

The reference temperature is 15°C

(A) NaF, (B) NaCl, (C) NaBr, (D) NaI

Fig. 6 Master relaxation curves of 3% (w/w) kappa-carrageenan gel containing sodium salts at various concentrations

The reference temperature is 15°C

た。また、融解の転移熱を融解ピーク面積より求めた⁷⁾。昇温速度は 2°C/min である。また、密封容器は銀 (70 μ l) を使用した。採取したゲル重量は 42 ± 0.1 mg である。

実験結果

1. ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの動的粘弾性とナトリウム塩濃度の関係

0~1 M のナトリウム塩 (NaF, NaCl, NaBr および NaI) を 2~4% (w/w) κ -カラゲナンに添加した場合、ゲルの動的弾性率 E' がどのように変わるかを調べた。その結果を Fig. 1~4 に示した。Fig. 1~2 から明らかなように NaF, NaCl および NaBr を添加した場合、 E' は 0.2 M 付近に極大値が見られた。しかし、0.2 M 以上の濃度では、ナトリウム塩濃度の増加とともに E' は徐々に減少した。以上の傾向は κ -カラゲナン濃度に無関係であった。一方、NaI を添加した κ -カラゲナンゲルの E' は前者のような極大値がはっきりしなかった (Fig. 4)。以上のことから、次のことが明らかになった。(1) E' の極大値は $F^- \geq Cl^- > Br^- \gg I^-$ の順にイオン結晶半径 (Pauling 半径) (以下、イオン半径と略記する) の小さいほど大きくなった。(2) E' が極大となるナトリウム塩濃度は $F^- \geq Cl^- > Br^- \gg I^-$ の順であった。

2. ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの応力緩和曲線および合成緩和曲線

0~0.5 M のナトリウム塩を添加した 3% (w/w) κ -カラゲナン試料ゲルについて10時間までの応力緩和実験を行なった。15°C の緩和曲線を基準にして 15~65°C の緩和曲線 $Er(t)$ に $288/T$ を掛けた還元緩和ヤング率を求めた。以上の緩和曲線のうち 0.2 M ナトリウム塩を含む κ -カラゲナンゲルの緩和曲線を Fig. 5 に示した。これらの緩和曲線について、15°C の緩和曲線を基準にして、移動因子 a_T の平均値を求め、緩和曲線を時間軸に平行移動して合成緩和曲線を求めた。その結果を Fig. 6 に示した。なお、平均移動因子 a_T は Table 1 に示した。Fig. 5 から明らかなように緩和曲線は $F^- > Cl^- > Br^- \gg I^-$ の順に $Er(t)$ が変化した。これらの傾向は Fig. 6 から明らかなように、アルカリ金属塩濃度が変わっても変わらなかった。

3. 緩和スペクトルおよび活性化エネルギー

Fig. 6 の合成緩和曲線を用いて、ALFREY 近似式¹²⁾

$$H(\log \tau) = -2.303 \left[Er \frac{d \log Er}{d \log t} \right]_{t=\tau}$$

から緩和スペクトルを求めることができる。

Table 1 Shift-factor a_T (Reference temperature 15°C)

Temp. (°C)	0.3	NaF (M)	
		0.5	1
15	—	—	—
25	3.1	3.6	3.0
35	3.7	4.4	3.4
45	4.0	5.8	3.8
55	6.1	13.2	6.1
62	6.6		
65	8.2		

Temp. (°C)	NaCl (M)	
	0.2	0.5
15	—	—
25	3.7	3.0
35	4.9	4.2
45	5.2	5.0
55	15.5	4.9

Temp. (°C)	NaBr (M)	
	0.2	0.4
15	—	—
25	3.3	1.8
35	4.2	3.1
45	5.4	2.9
55	7.6	3.9

Temp. (°C)	NaI (M)	
	0.1	
15	—	
25	4.8	
35	7.1	
45	8.1	

上式より求めたそれぞれの緩和スペクトルを Fig. 7 に示した。また、2~5% (w/w) κ -カラゲナンゲルの緩和スペクトルを Fig. 8 に示した。Fig. 7 から明らかなように、ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの緩和スペクトルは F^- , Cl^- , Br^- の場合と I^- の場合で差異が見られた。また、Fig. 8 から明らかなように、濃度が 3% (w/w) 以上になると、緩和スペクトルは長時間側に移動した。平均移動因子 a_T と $1/T$ のプロットから見かけの活性化エネルギー H_{app} を求めることができる。

Fig. 7 Relaxation spectra of kappa-carrageenan gels containing sodium salts at various concentrations

—; 0 M - - -; 0.4 M
 - · - ·; 0.1 M · · · · ·; 0.5 M
 - · - ·; 0.2 M - - -; 1 M
 - - -; 0.3 M

Fig. 8 Relaxation spectra for kappa-carrageenan gels of various concentrations

$$H_{app} = R \frac{d \ln a\tau}{d \ln(1/T)}$$

その結果を Table 2 に示した。

Table 2 Apparent activation energy (3 % (w/w) gel)

NaF conc. (M)	KJ/mol
0.3	124.5
0.5	125.4
1.0	121.2
NaCl conc. (M)	KJ/mol
0.2	162.6
0.5	134.6
NaBr conc. (M)	KJ/mol
0.2	126.2
0.4	105.0
NaI conc. (M)	KJ/mol
0.1	167.2
kappa-carrageenan	199.9
mean value	140.7

4. ナトリウム塩を添加した κ-カラゲナンゲルの示差走査熱量測定

ナトリウム塩を添加した κ-カラゲナンゲルの融解にともなう熱量測定を行なった。κ-カラゲナン濃度は2%

Fig. 9 DSC thermograms of kappa-carrageenan gels containing NaCl of different concentrations

Figures beside thermograms represent the concentration of NaCl in M

Fig. 10 DSC thermograms of kappa-carrageenan gels containing NaBr of different concentrations

Figures beside thermograms represent the concentration of NaBr in M

Fig. 11 DSC thermograms of kappa-carrageenan gels containing NaI of different concentrations

Figures beside thermograms represent the concentration of NaI in M

(w/w), ナトリウム塩 (NaCl, NaBr, NaI) 濃度は 0~2 M であった。これらのゲルの示差走査熱量測定の結果を Fig. 9~11 に示した。Fig. 9~11 から明らかなように、ナトリウム塩濃度の増加とともに吸熱ピークは高温側に移動した。これらの鋭い吸収ピーク面積から吸熱エンタルピー ΔH を計算⁷⁾¹³⁾し、ナトリウム塩濃度との関係を Fig. 12 に示した。その結果、ゲルの融解にともなう吸熱エンタルピーは $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順になった。

Fig. 12 Relation between the endothermic enthalpy and the concentration of sodium salt

O; NaCl, Δ ; NaBr, $\bullet$; NaI

なお、NaF は 0.2 M の場合、0.2 M NaCl の吸熱ピークに類似したが、 κ -カラゲナン試料の不足のため、他の濃度については測定をしなかった。

考 察

κ -カラゲナンと寒天はともに紅藻類に属し、両者の構造は類似している。しかし、 κ -カラゲナンは寒天より多くの硫酸基を含むため、ゲルの弾性率はかなり低い⁴⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。両者のゲルを比較すると、寒天分子は多くの水酸基を含むため分子間の凝集力は強く、分子周辺の水を保持してエネルギーを減少させるものと考えられる。一方、 κ -カラゲナン分子は硫酸基間の反撥効果のために、分子周辺の水は押し出されるものと考えられる。従って、後者は前者より離水作用が大きい。このように、両者のゲルのレオロジー的性質は側鎖基の種類および含量とゲルの保水力などに影響されるものと考えられる。これらは、寒天および κ -カラゲナンゲルにアルカリ金属塩を添加した場合⁸⁾⁴⁾⁷⁾あるいはアルカリ金属塩水溶液およびアルコール中に両者のゲルを浸漬した場合⁵⁾⁶⁾⁸⁾に影響がはっきりと出てくる。即ち、寒天ゲルの弾性率およびゲル体積はほとんど変わらないが、 κ -カラゲナンゲルの弾性率は急激に増大し、ゲル体積は減少した⁵⁾⁶⁾⁸⁾。

著者らはこれまでにアルカリ金属塩 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) を添加した κ -カラゲナンゲル⁸⁾⁴⁾⁷⁾あるいは κ -カラゲナンゲルにアルカリ金属塩を拡散させたゲル⁵⁾⁶⁾⁸⁾のレオロジー的研究を行なった。これらの場合は

Cl^- を共通イオンとして Li^+ , Na^+ , K^+ および Cs^+ を κ -カラゲナンに添加した場合、ゲルのレオロジー的性質に与えるカチオンの影響を調べた。 Li^+ , Na^+ , K^+ および Cs^+ のイオン半径 (Å) はそれぞれ 0.60, 0.96, 1.33 および 1.69¹⁶⁾である。ゲルの E' の極大値は $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順に大きく、イオン半径が大きいものほど大きくなった³⁾⁴⁾。 κ -カラゲナンのゲル化機構は REES らによって詳しく調べられている¹⁷⁾¹⁸⁾。REES らのゲル化機構についての考えは以下の通りである。加熱溶解した κ -カラゲナンはランダムコイルをなしており、徐々に温度を下げていくと、分子は2重らせん構造を形成する。2重らせんとなった分子は凝集して微結晶を形成し、系はゲル化していく¹⁷⁾¹⁸⁾。 κ -カラゲナン分子の硫酸基間の反撥効果によってゆるめられた2重らせん構造はカチオンの遮蔽によって2重らせん分子が凝集し、安定化されて E' は急激に増大する⁴⁾⁵⁾。 E' を増大させる遮蔽効果には上記のイオン半径の大きさのほかに、カチオンの水合も関係する⁵⁾⁷⁾。即ち、水の構造に対して、Structure disordering ions の K^+ , Cs^+ の方が Structure ordering ions の Li^+ , Na^+ より大きい^{3)~8)}。これらは、ゲルにカチオンを拡散させた場合、あるいはアルコール中にゲルを浸漬した場合の E' とゲルの体積変化からによっても確認された^{5)~8)}。

κ -カラゲナンのゲル形成能に与えるアニオンの影響を調べるために、 Na^+ を共通にして F^- , Cl^- , Br^- および I^- を κ -カラゲナンに添加した場合、ゲルの E' , 緩和スペクトル, 熱量測定を行なった。 F^- , Cl^- , Br^- および I^- のイオン半径はそれぞれ 1.36, 1.81, 1.95 および 2.16 である¹⁶⁾。 E' の極大値およびゲルの融解にともなう吸熱エンタルピーとも $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順となった。さらに緩和スペクトルにおいても上記とほぼ類似した傾向を示した。これらの量はイオン結晶半径が小さくなる順に増加している。これは硫酸基間の反撥効果が増大することに対応すると考えられる。また、 Cl^- , Br^- , I^- はともに水の構造に対して Structure disordering ions であるため、 E' に与える影響の差異は主としてイオン半径の差異によるものであると考えられる。 Na^+ は κ -カラゲナン分子の硫酸基間の反撥効果を遮蔽するのに対して、アニオンは Na^+ とは逆の効果を及ぼす。これらの反撥効果はイオン半径が大きくなるにつれて増大する。従って、アニオンは Na^+ の遮蔽効果を阻害する働きをするものとみられる。そのため、アニオンの阻害効果はイオン半径が大きくなるにつれて強く現われる。さらに、Fig. 12 から明らかなようにゲルの融解にともなう

吸熱エンタルピーは $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であった。 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順にカラゲナン分子の硫酸基間の反撥効果を助長させるので、カラゲナンゲルの安定性は $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順となる。安定な構造のものの融解転移熱の方が不安定な構造のものの融解転移熱よりも大きいと考えられるから、この実験結果はレオロジー的測定結果とよく対応している。なお、ゲルの E' が極大値となる以上のアルカリ金属塩濃度においては、 κ -カラゲナン分子のコンホメーションが過剰のアルカリ金属塩によって変化し、弾性率が低下したものとみられる。これらの傾向は緩和スペクトルにも見られ、さらにゲルの融解にともなう2つの吸熱ピークの出現からも上記の推察が支持される。2つの吸熱ピークの出現は E' の減少に対応している。これは κ -カラゲナン分子の硫酸基間の反撥効果を遮蔽する作用と過剰のアルカリ金属塩による κ -カラゲナン分子のコンホメーションに変化を与える作用の均衡関係から現われたものと推察されるが、まだ、はっきりしていない。しかし、これらの現象は κ -カラゲナンのゲル化機構を研究する上に興味深い問題であり、今後の研究が期待される。

要 約

ナトリウム塩 (NaF , NaCl , NaBr , NaI) を添加した κ -カラゲナンゲルについて、動的粘弾性、応力緩和、示差走査熱量測定を行ない、ゲル形成能に与えるアニオンの影響を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの E' は、ナトリウム塩濃度が 0.2 M 付近に極大値が現われた。その後、ナトリウム塩濃度の増加とともに、 E' は減少した。 E' の極大値は $\text{F}^- \geq \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順となり、アニオンのイオン半径の増加とともに、 E' が極大値となるナトリウム塩濃度は減少する方向に移動した。

(2) ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの緩和スペクトルはナトリウム塩無添加のゲルのそれに比べて F^- , Cl^- , Br^- グループと I^- でかなりの差異が見られた。

(3) ナトリウム塩を添加した κ -カラゲナンゲルの融解にともなう吸熱ピークはナトリウム塩濃度の増加とともに高温側にシフトした。さらに、吸熱ピーク面積から求めた吸熱エンタルピーとナトリウム塩濃度の関係から、吸熱エンタルピーの極大値は $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であった。

以上のことから、 κ -カラゲナンゲルにナトリウム塩を

添加すると、アニオンは Na^+ の遮蔽効果を阻害する働
きをするものとみられ、これらはアニオンの半径に影
響されるものと推察された。

文 献

- 1) HANSEN, P.M.T.: *J. Dairy Sci.*, **51**, 192 (1968).
- 2) SNOEREN, TH. H. M., PAYENS, T.A.J., JEUNINK, J., BOTH, P.: *Milchwissensch.* **30**, 393 (1975).
- 3) WATASE, M., NISHINARI, K.: *J. Texture Stud.*, **12**, 427, 447 (1981).
- 4) WATASE, M., NISHINARI, K.: *Rheol. Acta*, **21**, 318 (1982).
- 5) WATASE, M., NISHINARI, K.: *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 971 (1982).
- 6) WATASE, M., NISHINARI, K.: Gums and Stabilisers for the Food Industry 2, (ed) G.O. Phillips, Pergamon Press • Oxford and New York p. 541 (1984).
- 7) WATASE, M., NISHINARI, K.: *Colloid Polym. Sci.*, 印刷中
- 8) WATASE, M., NISHINARI, K.: *J. Texture Stud.*, 印刷中
- 9) 西成勝好・堀内久弥・石田勝己・池田勝則・伊達宗宏・深田栄一: 日食工誌, **27**, 227 (1980).
- 10) 渡瀬峰男: 日食工誌, **17**, 252 (1970).
- 11) WATASE, M., NISHINARI, K.: *Rheol. Acta*, **20**, 155 (1981).
- 12) ALFREY, Jr., T., DOTY, P.: *J. Appl. Phys.*, **16**, 700 (1945).
- 13) 神戸博太郎: *NETSUSOKUTEI*, **5**, 167 (1978).
- 14) 渡瀬峰男・西成勝好: 日食工誌, **28**, 432 (1981).
- 15) WATASE, M., NISHINARI, K.: *Rheol. Acta*, **22**, 580 (1983).
- 16) HERTZ, H. G., "Water-A Comprehensive Treatise" (ed) F. Franks, Vol. 1, chap. 7, Plenum Press, New York (1972).
- 17) REES, D.A.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **24**, 267 (1969).
- 18) MORRIS, E.R., REES, D.A., ROBINSON, G.: *J. Mol. Biol.*, **138**, 349 (1980).

(昭和59年12月5日受理)