総 説

低含水率分離大豆タンパク質の熱溶融流動特性

(平成8年度 日本食品科学工学会奨励賞)

林 信 行*

Molten Flow Behavior of Soy Protein Isolate with Low
and Intermediate Moisture Levels

Nobuyuki HAYASHI*

*Department of Applied Biological Sciences, Faculty of Agriculture,
Saga University, 1, Honjo, Saga 840*

1. はじめに

タンパク質や澱粉などの天然高分子はその含水率が小さいとき、通常粉体であり室温付近では固体としての取扱が可能である。しかし、そのような固体の天然高分子も水分を保持しながら100℃を超える高温状態に加熱すると熱可塑性合成高分子のような熱溶融状態となり流体としての挙動を示す。エクストルージョンクッキングに代表される食品の熱溶融加工法は天然高分子のこのような特性を積極的に応用した食品加工法であり、シリアル食品や菓子類に多くの利用例を見ることができる。しかし、熱可塑性合成高分子においては、加工製品製造のための必要性から多くの高分子について熱溶融時の流動学的性質や物性が詳細に調べられているのに対し、天然高分子では、その熱溶融挙動はいまだに不明の点を多く残しているのが現状である。その理由はいくつか考えられるが、例えば、①温度変化（但し分解温度以下）によって可逆的相変化を生じるだけの熱可塑性合成高分子に対して天然高分子では相変化の他にタンパク質の熱変性や澱粉の糊化のような反応が付随すること、②構成成分として水を含み最低でも2成分系であること、③熱履歴や剪断履歴により流動学的性質が変化することなど、天然高分子特有の性質が解析を難しくしているのが原因であると考えられる。従って、天然高分子の熱溶融挙動

を解明していくためには多方面からの検討を行い、一つ一つの現象を明らかにしながら全体的な挙動を解析していくことが必要と考えられる。筆者らは、天然高分子として分離大豆タンパク質 (Soy Protein Isolate, 以下SPI) を選定し、20~70% d.b. (17~41% w.b.) の低含水率領域における熱溶融挙動を調べてきた。本稿では得られた知見を中心に、熱溶融タンパク質の流動学的性質を中心に概説する。

2. タンパク質の熱変性と熱溶融

タンパク質の変性の定義は難しいが、広義には、「それまで保持していた物理化学的な、なんらかの性質が変化すること」¹⁾²⁾であり、一般的には、「共有結合は破壊されず、安定に役だっている非共有的な相互作用が破壊されて、規則正しい立体構造が失われること」³⁾⁴⁾とされている。加熱によるタンパク質の熱変性のメカニズムについても明確な解答がないのが現状であるが、水素結合、疎水結合、静電的相互作用で支えられていた高次構造が熱により変化したものとされている⁵⁾。安定な構造をとっているタンパク質に、熱エネルギー(～100℃)を加えると温度の上昇とともに疎水結合はより強くなり、熱運動により構造が乱れた分子は疎水性側鎖が分子表面に露出して凝集やゲル化し易い状態になる、と同時に水への溶解性が著しく低下する⁶⁾。この時の熱変性温度はタンパ

* 佐賀大学農学部 (〒840 佐賀市本庄1)

ク質の種類や含水率によって異なり、通常同一タンパク質でも含水率が小さいほど熱変性温度は上昇するが、十分に水分が存在する条件下では一般的に100℃以下であることが多い^{(1)(2)(7)~(9)}。

熱変性に対し、天然高分子の熱熔融状態への相変化は100℃以上の高温状態ではじめておこる。従って、熱熔融状態は熱変性よりも熱的にさらに過酷な状態である。一般的には熱熔融状態のタンパク質はアンフォールドしランダム構造をとると考えられている⁽¹⁰⁾。REMSENとCLARKは未変性のタンパク質が高温状態で変性・熱熔融し、ランダム構造となり、それが再び冷却されて層状または繊維状に組織化される状況をモデル化して示した(図1)⁽¹¹⁾。現在のところ図1の様な構造変化を完全に裏付ける実験データはないが、このモデルは多くの研究者によって支持されている。五十部と野口は脱脂大豆粉のエクストルーダによる繰返し押し出しを行い、何度でも繊維状構造を持つ押し出し物が得られることを示した⁽¹²⁾。この研究結果は、天然高分子も熱可塑性合成高分子と同じように可逆的熱可塑性を有することを実証したものである。このとき、図1の中段⇔下段のような変化が繰返し起こったものと考えられる。

このような熱による相変化において試料中に含まれる水は重要な働きをしていると考えられる。通常、タンパク質を取り巻く水は自由水と結合水の2つに大別される。未変性のSPIの場合、結合水量は約0.3g H₂O/g solid⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾である。結合水はタンパク質分子と静電的に強く配向した水分子や双極子相互作用あるいは水素結合などで水和した水分子などであり、これらはいずれも水と水の中間の安定度、自由度を持つと考えられており⁽¹⁵⁾、未変性のタンパク質ではその高次構造の保持に重要な役割を果たしている⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾。タンパク質がこのような結合水だけを含む低含水率の状態では高温における相変化を熱熔融として取り扱うことに問題はないと考えられる。しかし、後述のように、少しでも自由水を含む含水率では自由水が流動特性に与える影響を考慮しなければならない。図2は140℃の熱熔融条件下で、後述する細管式粘度計のリザーバ内を流動したSPI試料の流線形状を示した写真である⁽¹⁷⁾。流線の様子からSPIは140℃の温度条件下で流体として挙動していることがわかる。この時、流線の形状(速度分布)は低含水率試料ではシャンパングラス状、高含水率試料ではウィングラス状と含水率によって変化した。このように、試料中の水は熱熔融物の流動特性に直接的に影響するため、重要な成分として取り扱う必要がある。

図1 タンパク質の熱変性モデル⁽¹¹⁾

図2 粘度計リザーバ内で形成された熱熔融SPIの流線形状(140℃)

- A: ポリスチレン(170℃)
- B: 含水率30% d.b.
- C: 含水率41% d.b.
- D: 含水率70% d.b.

3. 熱熔融流動特性の測定

熱可塑性合成高分子の熱熔融流動特性の測定では押し出し式細管粘度計が最もよく用いられている。ただし、コーン・プレート型回転粘度計のような定常流粘度計と異なり、押し出し粘度計で得られる測定値には測定対象となる細管内の流れの他に、試料の助走に使われるエネルギー、リザーバ内壁との摩擦、流入効果および出口効果による圧力損失などが含まれている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。従って、細管内壁での真の剪断速度・剪断応力を求めるためには測

図3 装置概略図

1: 油圧シリンダ, 2: 圧力変換器, 3: 変位計, 4: 熱電対, 5: プランジャ, 6: ヒータ, 7: キャピラリー, 8: 冷却水路

定値の補正を行わなければならないが、そのためには非常に多くの実験回数が要求され、また補正の手順もかなり複雑なものとなり多くの労力を要する。

このように細管式押し出し粘度計を用いた測定は実験的に手数がかかるが、広範囲にわたる剪断速度と剪断応力との間の関係が得られ、また合成高分子においては成型加工中の粘度に近い値が得られるため実用的であり広く用いられている²⁰⁾。しかしながら含水天然高分子の溶融粘度を細管式粘度計で測定する場合、さらに次のような問題が発生する。つまり、管内圧力が大気圧近くになる細管出口付近では試料中の水が気化し（例えば 140℃ における水蒸気圧は約 3.7 kg/cm² である）、その水蒸気圧によって細管内の試料が不連続的に飛び出してしまう場合がある。その結果、細管の実効長が短くなり測定値の信頼性が失われるのである。著者らは、この問題を解決するために図3に概略を示すような完全密閉型の粘度計を製作した²¹⁾。細管を中心に上下対称の構造とし、上下にプランジャとリザーバおよび駆動系を設け、完全密閉系で定流量押し出しが出来るように工夫したものである。この機構の特徴は後述のように繰り返し押し出し実験を可能にし、剪断履歴が熱溶融挙動に与える影響を評価することが可能となった。

4. 熱溶融 SPI の流動モデル^{22)~24)}

流体の基本的性質を把握し、一般化するためには流動特性の数式化を行うことが必要である。合成高分子では、その加工は比較的狭い剪断速度範囲で行われることが多く、そのような条件下では熱溶融物の流動特性はベ

キ乗則に良く合致することが経験的に知られている^{20)25)~30)}。このことについて理論的な根拠はないが、1925年にその良好な適合性を OSTWALD が発表して以来、広く用いられている。タンパク質などの天然高分子溶液あるいは液状食品においてもベキ乗則はよく適合し、報告例も多い^{31)~38)}。しかし、熱溶融したタンパク質についてはその流動特性を数式化した報告例は少なく、数例しか見あたらない。CHEN *et al.* (1978)³⁹⁾, PADMANABHAN & BHATTACHARYA (1989)⁴⁰⁾, WANG *et al.* (1990)⁴¹⁾ の報告がそれで、やはりベキ乗則モデルが採用された。いずれもエクストルーダを用いて測定したもので半経験的ベキ乗則モデル (semi-empirical power-law model) と呼ばれている。しかし彼らが提唱するモデル式は、その名が示すように熱溶融タンパク質の基本的流動特性をモデル化したとは言い難く、使用したエクストルーダの管理用モデル式に近いものであった。そこで、筆者らは含水率 20~70% d.b. の SPI の押し出し実験を行い、熱溶融流動特性の数式化を試みた。

前記細管式粘度計を用いて SPI の押し出し実験を 140℃ の条件で行い、得られた流動曲線を図4、図5に示した。通常、末端効果補正は BAGLEY 補正法⁴²⁾で行われることが多いが、新規に案出したオリフィスダイ法²³⁾により補正を行った。オリフィスダイ法の詳細については紙面の関係で省略するが、孔径が細管と等しく実効長がゼロであるようなオリフィスダイを作成し、末端効果による圧力損失を直接測定して補正を行う手法である。図4中の実線は後述の回帰によって得られた流動曲線を示している。両対数軸にプロットした図4では高含水率試料 (54, 70% d.b.) において、測定剪断速度 ($\dot{\gamma}_a$) 範囲内でよい直線性が得られた。しかし、41% d.b. 以下の低含水率の SPI 試料では、低剪断速度域 ($1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 以下) で剪断速度の変化に対する剪断応力 (τ_w) の変化が小さくなり、特に含水率 20% d.b. の試料ではほぼ一定値に漸近した。この事実は低含水率試料が降伏値を有する流体であることを意味する。また、図5に示した普通軸へのプロットでは全ての試料が曲線となった。このことから熱溶融 SPI が測定範囲内において非ビンガム体の流体であることがわかる。さらに図5において含水率 41% d.b. 以下の試料で認められる縦軸との切片はこれらが無視できない大きさの降伏値を有する流体であることを明確にしている。

以上のようにして得られた $\dot{\gamma}_a$ と τ_w を変数とし、降伏値項を有する Herschel-Bulkley 式 (式1)⁴³⁾ への逐次近似法^{44)~46)}による回帰を行った。

図4 熱溶融 SPI の流動曲線 (両対数)

含水率 (% d.b.)

○, 20; ●, 30; △, 41; ▲, 54; □, 70

図中実線は回帰曲線を示す。

図5 熱溶融 SPI の流動曲線

含水率 (% d.b.)

○, 20; ●, 30; △, 41; ▲, 54; □, 70

$$\tau_w = \tau_0 + [\eta' \times \dot{\gamma}_a]^n \quad \text{.....(式1)}$$

ここで τ_0 (MPa) は降伏値, n はレオロジー定数, η' (MPa^{1/n} s) はコンシステンシーインデックスである. $n=1$ の時のみ, 次元は粘度 (MPa^{1/n} s) と等しくなり, $n=1$ で且つ $\tau_0 \neq 0$ の時, その流体は Bingham 流体に帰着する³²⁾

本モデル式は降伏値項 τ_0 を含んでいるが, この降伏値の概念について BARNES と WALTERS は疑問を提起し

図6 Rabinowitsch 補正して得られた熱溶融 SPI の真の流動曲線

含水率 (% d.b.)

a, 20; b, 30; c, 41; d, 54; e, 70

た⁴⁷⁾. つまり理論的に考えた時, 時間を無限大とすると降伏値は次第に小さくなり最終的にゼロになるはずであるから降伏値項の数式中への導入は適切ではない, と言うのが彼らの主張であった. しかし, 流体の性質の測定は有限の時間内で行われるものであり, 現実問題としても「物質の流れ」は限られた時間スケールの中で取り扱われている. そのような状況の中で実験対象となった流体の性質のモデル化を試みると, モデル式への降伏値導入はより現実的であり, かつその方が流体の特性を正確に表現できると考えられる. この点については, OFOLI らの報告⁴⁸⁾ で詳しく議論されており, 取り扱う時間スケールが短いときは降伏値の導入が必要であるという見解を述べている. 本実験における時間スケールは BARNES と WALTERS が主張する理論の時間スケールよりも十分に短く, 従って降伏値項の導入はなんら問題はなく, かつ適切であると判断した.

得られた回帰係数を用いて算出した各試料の流動曲線を図4中に実線で示したが, 測定値のプロットと良く一致した. また, 回帰によって得られたレオロジー定数 n は, 0.36 から 0.68 の値を取り, 熱溶融状態の SPI は非ニュートン性が非常に強い流体であることが判明した. この様な流体では, 細管の中心点からの距離によって剪断速度は非線型に変化する. そこで, さらに Rabinowitsch 補正^{31)49)~52)} を行い真の剪断速度 $\dot{\gamma}_w$ を求め, 得られた真の流動曲線を図6に示した.

以上のようにして得られた流動曲線から示されるのは, わずかな水分変化でも熱溶融粘性は大きく変化する

図 7 140℃・15 MPa で 20 分間加熱加圧処理した SPI の凍結可能水量

ことである。この点についてはこれまでも数々の報告例がある^{53)~55)}。次に示唆されるのは、流動曲線形状の含水率に対する不連続的な変化から、試料中の水の存在状態が溶融物の流動特性そのものに支配的に働いている可能性である。このことは、流線形状の含水率に対する変化挙動にも表れている(図 2)。図 4 の様に流動曲線形状の不連続的な変化領域は含水率 40% 付近であり、Herschel-Bulkley 式を構成する 3 つの係数も全てがこの領域で不連続的に大きく変化した²⁴⁾。この含水率領域は未変性タンパク質の結合水量(タンパク質の種類・測定方法によって異なるが、20~45% である^{13)14)56)~60)})にも近く、自由水の有無が流動特性に大きく影響していることが考えられた。そこで、DSC および ^1H -NMR を用いて 140℃ で加熱処理した SPI 試料中の水の状態測定を行った結果、DSC による凍結可能水量の測定では 0.38 g H₂O/g solid の値が得られ(図 7)、NMR による横緩和時間(スピン-スピン緩和時間; T_2)の測定結果からは、0.42~0.45 g H₂O/g solid 付近で水の状態が変化することが示された⁶¹⁾⁶²⁾(図 8)。NMR で得られた結果と DSC の結果とは必ずしも一致しなかったが、 10^{-12} ~ 10^{-6} sec の短い時間における分子の運動状態を対象とした NMR 法と、充分長い時間における分子の平均状態を測定する DSC 法の違いが現れたものと考えられる⁶³⁾。この結果から加熱処理試料中の結合水の最大含有率は 0.40 g H₂O/g solid 近傍であると結論した。これらの測定結果は 30℃ 以下の温度域で測定されたものであるが、タンパク質が熱熔融状態となる高温条件下では水の熱分子運動が盛んになり、結合水はさらに減少し、自由水は増加すると考えられる。そして、もともと存在した自由水はより自由度を増した状態で分子間を満たしている

図 8 140℃・15 MPa で 20 分間加熱加圧処理した SPI 中の ^1H の横緩和時間

T_2 の測定温度: ○, 30℃; △, 0℃; ●, -20℃

ものと考えられる。このように、DSC・NMR で測定された水の物理的状态の変化領域が SPI の熱熔融流動特性の不連続的な変化領域にほぼ一致した事実は、自由水の有無が流体の性質に支配的に働いていることを示すものである。

5. SPI の熱熔融流動特性に及ぼす熱履歴・剪断履歴の効果⁶⁴⁾

冒頭でも述べたようにタンパク質などの天然高分子の高温条件下の挙動は、単に高次構造の変化にとどまらず-S-S-・-SH 交換反応や脱アミドのような化学反応を伴う⁶⁵⁾ため複雑である。また、これらの反応の程度は試料が受けた熱履歴や剪断履歴の大きさによって変化する。五十部と野口の報告¹²⁾はエクストルージョンクッキングによる繰り返し押し出しによって組織化物の強度および弾性が増加することを示したが、この時の物性変化は熱履歴と剪断履歴の単独あるいは複合効果によるものと考えられる。また、澱粉では加熱剪断処理により、著しく低分子化し、冷水可溶性も大きく向上することも明らかにされている⁶⁶⁾⁶⁷⁾。これらの結果は、剪断履歴や熱履歴を受けた後の試料について分析した結果であるが、熱熔融流動の状態にある試料では、その流動特性は時々刻々変化していることが容易に想像できる。しかし、熱履歴と剪断履歴が流動特性に与える影響の評価は難しく、これまでほとんど報告例が無かった。近年、MORGAN *et al.* (1989)⁶⁸⁾、MACKEY & OFOLI (1990)⁶⁹⁾ は熱履歴と剪断履歴が熔融粘度に与える影響の重要性を指

図 9 繰り返し押し出し実験の手順

摘し、エクストルダを用いて大豆タンパク質を対象に行った実験結果をもとに、両履歴をパラメータとして導入した複雑な流動モデルを構築した。このとき彼らは、剪断履歴の評価にノズル内での剪断速度を用いており、エクストルダバレル内での剪断履歴・熱履歴の影響が考慮されていないことなどから、未だに不明の部分を残していた。

そこで、著者らは製作した粘度計の機構的特徴を生かし、図 9 に示したような手順で密閉系内での繰り返し押し出し実験を行い、剪断履歴が熱熔融流動特性に与える影響について調べた。即ち、種々の含水率に調湿した SPI 試料を予熱後、細管を通して一定速度での押し出しを繰り返して剪断履歴を与え、測定される圧力損失 (ΔP_r) の変化挙動を調べた。一方、熱履歴の効果は予熱時間を延長し、1 回のみ押し出してその時の圧力損失 (ΔP_h) を測定した。図 10 には、押し出し回数あるいはリザーバ内での保持時間と測定された圧力損失の関係を、簡単のために 20% d.b. と 70% d.b. の試料についてのみ示した。測定された ΔP_h と ΔP_r の低下挙動は粘性係数の低下を意味しており、両履歴の増加はともに試料粘性を低下させる方向に働いていることがわかる。その粘性低下の程度はいずれの試料においても押し出しを繰り返すことによって生じた低下が大きいくことがわかる。ただしこの時、押し出し回数の増加は剪断履歴の増加と同時に繰り返し押し出しに要した所用時間の増加、即ち熱履歴も共に増加することを意味する。従って、剪断履歴の正味の効果を評価するためには熱履歴によって生じた圧力低下量を取り除く必要がある。そこで、図 10 に示

図 10 1 回押し出しまたは繰り返し押し出しによって測定された圧力損失

ΔP_h : 予熱 20 分後の押し出しで測定された圧力損失

ΔP_r : 熱履歴の効果による圧力損失低下量 (●, ▲)

ΔP_s : 剪断履歴の効果による圧力損失低下量 (○, △)

●, ○, 20% d.b.; ▲, △, 70% d.b.

したように、両実験での圧力損失測定値の差圧を正味の剪断履歴の寄与部分として取り扱うこととし、熱履歴による圧力低下量 ΔP_h と剪断履歴による圧力低下量 ΔP_r の比 ($\Delta P_s / \Delta P_r$) を各種含水率の SPI 試料について計算

図 11 剪断履歴・熱履歴の増加に対する $\Delta P_s/\Delta P_t$ の変化

含水率 (% d.b.)

○, 20; △, 30; □, 41; ●, 54; ▲, 70

した。その結果を図 11 に示した。図中の点線は 1.0 のライン、即ち剪断履歴と熱履歴の圧力損失低下への寄与率が等しくなる境界を示している。この図から明らかなように低含水率試料 (20, 30% d.b.) は境界線より上側にあり、繰り返し押し出しにおける圧力損失の低下は主に剪断履歴の効果によって生じていることがわかる。同様に 41% d.b. 以上の含水率の SPI では剪断履歴よりも熱履歴の影響を大きく受けていることが明らかとなった。

以上のように、剪断履歴と熱履歴の効果が逆転した 40% d.b. 近傍の含水率領域は、前述の熱処理 SPI 中の水の状態が変化する含水率領域とほぼ一致した。つまり自由水を含まない低含水率の SPI 試料では剪断による粘度低下効果が勝り、自由水が存在する高含水率領域では熱履歴が粘度低下に大きく影響した。このことから、剪断力場の中で熱溶融物が流動状態にあるとき、低含水率試料では熱溶融分子同士が強く摩擦しながら流動し、高含水率試料では自由水が分子間に存在し、分子同士の摩擦を緩和する滑剤的な働きをしていると考えられた。SPI について得られた熱履歴や剪断履歴の熱溶融流動特性への影響は熱可塑性合成高分子では認められない現象

であり、天然高分子の加工や物性測定を高温度条件下で行うときには充分考慮しなければならないことが示された。

6. おわりに

天然高分子の熱溶融加工は、今後食品分野ばかりでなく、生分解性プラスチック加工などへと広く展開していくものと考えられる。筆者は大豆タンパク質試料中の水と熱溶融挙動の関係を中心に調べたが非常に狭い条件下での知見でしかなく、天然高分子が示す複雑な熱溶融挙動のほんの一部分を明らかにしたにすぎない。今後さらに多方面からの研究が進み全体像が明らかになっていくことを期待したい。

本研究を遂行するにあたり終始御懇篤な御指導と御助言を賜りました九州大学農学部教授藤尾雄策先生および同農学部助教授早川功先生に深く感謝の意を表します。また数々のご便宜、ご協力を頂きました九州大学農学部技官加藤辰夫氏、ならびに食品製造工学講座の卒業生の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 山内文男: *New Food Industry*, **23**, 27 (1981).
- 2) 山内文男: 食品タンパク質の科学 (食品資材研究会, 東京), p. 27 (1984).
- 3) 浜口浩三: 蛋白質機能の分子論 (学会出版センター, 東京), p. 163 (1976).
- 4) 浜口浩三: 蛋白質工学入門, 山崎文夫編 (秀潤社, 東京), p. 32 (1987).
- 5) 浜口浩三: 蛋白質機能の分子論 (学会出版センター, 東京), p. 37 (1976).
- 6) 土井悦四郎: 食品工業における科学・技術の進歩 (II), (社)日本食品工業学会編 (光琳, 東京), p. 81 (1986).
- 7) SAIO, K., TERASHIMA, M. and WATANABE, T.: *J. Food Sci.*, **40**, 537 (1975).
- 8) PENG, I.C., QUASS, D.W., DAYTON, W.R. and ALLEN, C.E.: *Cereal Chemistry*, **61**, 480 (1984).
- 9) 水島三一郎・赤堀四郎: 蛋白質化学 (共立出版, 東京), p. 545 (1954).
- 10) HARPER, J.M.: *Extrusion of Foods vol.2* (CRC Press), p. 89 (1981).
- 11) REMSEN, C.H. and CLARK, J.: *J. Food Process Eng.*, **2**, 39 (1978).
- 12) 五十部誠一郎・野口明德: 日食工誌, **34**, 456 (1987).
- 13) MUFFET, D.J. and MORGAN, R.G.: *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 1303 (1980).

- 14) TANTEERATARM, K., WEI, L.S., STEINBERG, M. and YAMASHITA, N.: *J. Food Sci.*, **55**, 130 (1990).
- 15) 花房尚史: 食品の水, 日本水産学会編 (恒星社厚生閣, 東京), p.9 (1973).
- 16) KLOTZ, I.M.: *Science*, **128**, 815 (1958).
- 17) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y.: *J. Fac. Agric., Kyushu Univ.*, **35**, 59 (1990).
- 18) 完戸俊助・伊藤良夫: 日本化学雑誌, **90**, 261 (1958).
- 19) WESTOVER, R.F. and MAXWELL, B.: *SPE Journal*, **27** (1957).
- 20) 白松豊太郎: 高分子工学の基礎と応用 (丸善, 東京), p.55 (1968).
- 21) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y.: *J. Fac. Agric., Kyushu Univ.*, **35**, 73 (1990).
- 22) FUJIO, Y., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 45 (1991).
- 23) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **26**, 567 (1991).
- 24) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y.: *J. Food Eng.*, **18**, 1 (1993).
- 25) MIDDLEMAN, S.: The flow of high polymers (Interscience Publishers, New York), p.84 (1968).
- 26) HAN, C.D.: Rheology in polymer processing, (Academic Press, New York), p.89 (1976).
- 27) 高分子学会: レオロジーハンドブック (丸善, 東京), p.23 (1965).
- 28) 井上公雄・小西正憲: 神戸製鋼技報, **20**, 58 (1970).
- 29) KALIKA, G.S. and DENN, M.M.: *J. Rheology*, **31**, 815 (1987).
- 30) FERGUSON, J. and KEMBLAWSKI, Z.: Applied Fluid Rheology (Elsevier Applied Science, New York), p.137 (1991).
- 31) HARPER, J.M. and SAHRIGI, A.F.E.: *J. Food Sci.*, **30**, 470 (1965).
- 32) HOLDSWORTH, S.D.: *J. Texture Stud.*, **2**, 393 (1971).
- 33) RAO, M.A.: *J. Texture Stud.*, **8**, 135 (1977).
- 34) FIGONI, P.I. and SHOEMAKER, C.F.: *J. Texture Stud.*, **12**, 287 (1981).
- 35) RAO, M.A., BOURNE, M.C. and COOLEY, H.J.: *J. Texture Stud.*, **12**, 521 (1981).
- 36) BARBOSA CANOVAS, G.V. and PELEG, M.: *J. Texture Stud.*, **14**, 213 (1983).
- 37) DE KEE, D., CODE, R.K. and TURCOTTE, G.: *J. Rheology*, **27**, 581 (1983).
- 38) 平井英二: 化学技術者のためのレオロジー (化学技術社, 金沢), p.20 (1988).
- 39) CHEN, A.H., JAO, Y.C., LARKIN, J.W. and GOLDSTEIN, W.E.: *J. Food Process Eng.*, **2**, 337 (1978).
- 40) PADMANABHAN, M. and BHATTACHARYA, M.: *J. Food Sci.*, **54**, 709 (1989).
- 41) WANG, S.M., BOUVIER, J.M. and GERUS, M.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **25**, 129 (1990).
- 42) BAGLEY, E.B.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
- 43) SKELLAND, A.H.: Non-Newtonian Flow and Heat Transfer (John Wiley & Sons, New York), p.1 (1967).
- 44) WILLIAMS, E.J.: Regression analysis (John Wiley & Sons, New York), p.59 (1959).
- 45) DRAPER, N.R. and SMITH, H.: Applied Regression Analysis (John Wiley & Sons, New York), p.263 (1966).
- 46) SNEDECOR, G.W. and COCHRAN, W.G.: Statistical methods. 8th edition (Iowa State Univ. Press, Iowa), p.398 (1989).
- 47) BARNES, H. and WALTERS, K.: *J. Food Technol.*, **21**, 167 (1985).
- 48) OFOLI, R.Y., MORGAN, R.G. and STEFFE, J.F.: *J. Texture Stud.*, **18**, 213 (1987).
- 49) PADMANABHAN, M. and BHATTACHARYA, M.: *J. Food Sci.*, **54**, 709 (1989).
- 50) SKELLAND, A.H.: Non-Newtonian Flow and Heat Transfer (New York, John Wiley & Sons), p.27 (1967).
- 51) CLARK, J.: *Food Technol.*, **21**, 167 (1978).
- 52) HARPER, J.M.: Extrusion of Foods vol.1 (Boca Roton, CRC Press), p.21 (1981).
- 53) JAO, Y.C., CHEN, A.H., LEWANDOWSKI, D. and IRWIN, W.E.: *J. Food Process Eng.*, **2**, 97 (1978).
- 54) BHATTACHARYA, M. and HANNA, M.A.: *J. Food Technol.*, **21**, 167 (1986).
- 55) CERVONE, N.W. and HARPER, J.M.: *J. Food Process Eng.*, **2**, 83 (1978).
- 56) BERLIN, E., KLIMAN, G. and PALLANSCH, M.J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 48 (1970).
- 57) MOY, J.H. and CHAN, K.C.: *J. Food Sci.*, **36**, 498 (1971).
- 58) BERLIN, E., KLIMAN, G., ANDERSON, B.A. and PALLANSCH, J.M.: *J. Dairy Sci.*, **56**, 984 (1972).
- 59) RUEGG, M., LUSCHER, M. and BLANC, B.: *J. Dairy Sci.*, **57**, 387 (1973).
- 60) ROSS, K.D.: *J. Food Sci.*, **43**, 1812 (1978).
- 61) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y.: *Int. J. Food Sci. Technol.*, **27**, 565 (1992).
- 62) 林 信行・藤尾雄策: FFI ジャーナル (Foods & Food Ingredients J.), No.155, 44 (1993).
- 63) 上平 恒・逢坂 昭: 生体系の水 (講談社, 東京), p.63 (1989).

-
- 64) HAYASHI, N., HAYAKAWA, I. and FUJIO, Y. : *Int. J. Food Sci. Technol.*, **27**, 297 (1992).
- 65) HAYAKAWA, I. and KAJIWARA, Y. : Food processing by ultra high pressure, twin-screw extrusion, Ed. HAYAKAWA, I. (Technomic, Lancaster), p. 29 (1992).
- 66) FUJIO, Y., IGURA, N., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : *Stärke/Starch*, **45**, 432 (1993).
- 67) FUJIO, Y., IGURA, N., HAYASHI, N. and HAYAKAWA, I. : *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **41**, 826 (1994).
- 68) MORGAN, R.G., STEFFE, J.F. and OFOLI, R.Y. : *J. Food Process Eng.*, **11**, 55 (1989).
- 69) MACKEY, K.L. and OFOLI, R.Y. : *J. Food Sci.*, **55**, 417 (1990).
- (平成 8 年 8 月 1 日受理)
-