アガロースゲルの離漿に及ぼす各種糖の影響[†]

長坂慶子*・種谷真一**

Effects of Sugars on Syneresis of Agarose Gel
(Syneresis Phenomena of Foods Part 3)

Keiko NAGASAKA* and Shin-ichi TANEYA**

**Iwate Prefectural University Morioka junior college 152-52 Sugo, Takizawa village,
Iwate 020-0173****Dalton Corporation, 407-3 Yawata, Fujieda, Shizuoka 426-0009*

By analysing the rate of syneresis and measuring storage modulus of agarose gel and sugar-agarose gel (monosaccharide : fructose, glucose, disaccharide : maltose, sucrose), the following results were obtained. (1) Syneresis increased gradually with increasing overall pressure, namely the sum of the endogenous pressure, the pressure caused by weight of gel and external pressure. (2) Syneresis decreased as storage modulus of the gel was higher. Sugars added increased storage modulus of the gel. (3) Syneresis increased gradually with time and then reached an equilibrium position. The rate of syneresis is expressed as $dM/dt = k(1-M)^2$, where $M = m/m_{\infty}$ (m : syneresis at holding time, t , m_{∞} : the equilibrium syneresis) and k is the rate constant of syneresis. (4) m_{∞} of agarose gel decreased with an increase in concentration of agarose and sugar added. On the other hand, k of agarose gel increased with increasing concentration of agarose, while k of sugar-agarose gel decreased with increasing amount of sugar added. (5) The apparent activation energies of syneresis were $1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for agarose gel, $2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for fructose-agarose gel, $8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for sucrose-agarose gel, respectively. (6) Storage modulus of the gels decreased as syneresis increased. It can be considered that loose network structure in agarose and sugar-agarose gels, caused by syneresis, is responsible for the decrease in storage modulus.

(Received Jul. 7, 1999 ; Accepted May. 24, 2000)

多糖類高分子からなるゲルは、鎖状分子が三次元的な網目構造を形成し、多量の溶媒を含むものと考えられている¹⁾。これらのゲルの多くは、時間の経過とともに骨格を形成する分子の網目構造が収縮し、それが原因となって離漿するといわれている²⁾。しかし、その機構については十分に明らかにされてはいない。

食品加工の面では、ゲルに添加物を加えて離漿の抑制を行っている。その添加物の一つに糖類がある。これまで、寒天ゲル^{3)~12)}、カードランゲル¹³⁾、凍結濃縮牛乳高圧ゲル¹⁴⁾、ジェランガムゲル¹⁵⁾などに糖を加えた報告は多くあるが、これらはレオロジー特性や食品としての有

用性を検討するにとどまっている。糖類を添加したアガロースゲルの離漿について、速度論的解析を試みた報告は見られない。そこで本研究では、寒天の主成分であるアガロースに、一般的に使われている単糖類としてブドウ糖、果糖、二糖類として蔗糖、麦芽糖を添加し、それらのアガロースゲルの離漿速度に及ぼす影響について検討し、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料の調製方法

試料にはゲル化剤としてアガロース ((株)同仁化学研

[†] 食品の離漿現象に関する研究 (第3報)

* 岩手県立大学盛岡短期大学部 (〒020-0173 岩手県滝沢村滝沢字巣子 152-52)

** (株)ダルトン (〒426-0009 静岡県藤枝市八幡 407-3)

究所製)、添加する糖は単糖類としてブドウ糖 (Gl)、果糖 (Fr)、二糖類として蔗糖 (Su)、麦芽糖 (Ma) (和光純薬工業製、特級) を用いた。

アガロースゲルは前報¹⁶⁾と同様に、加熱中の水分蒸発を防ぐために還流冷却管をつけたナス型フラスコ中にアガロースと脱イオン水を入れ、アガロース濃度が 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 1.00% (w/w) になるようにし、室温で 1 時間、75℃ で 30 分間予備加熱を行い、さらに 95～98℃ で 30 分間加熱して試料溶液とした。

糖添加ゲルは、上法の 0.5% (w/w) アガロース溶液に単糖類のブドウ糖、果糖の場合は 5, 20, 30, 40, 50% (w/w)、二糖類の蔗糖、麦芽糖の場合は 10, 20, 30, 40, 50% (w/w) 濃度になるように糖を加え、さらに還流冷却管をつけたナス型フラスコで 95～98℃ で 30 分間加熱して試料溶液とした。これらの試料溶液を、直径 2.0 cm、高さ 1.5, 2.5, 3.5 cm (通常は 3.5 cm) のガラスリングを並べたステンレス製の流し箱に流し、25℃ で 1 時間、10℃ で 3 時間冷却後成形し、試料ゲルとした。

2. 測定方法

成形直後の各試料ゲルを、ビーカー中の直径 3.0 cm、高さ 1.0 cm のステンレス製網 (No. 18: ASTM) 台上に載せ、10℃ でデシケーター中に保持した。なお、いずれの測定の場合においても、測定中の水分蒸発を防ぐために、ビーカーの開口部をフィルムシートで覆った。各保持時間ごとの離漿量は、試料ゲルを取り除いたビーカー、網台、離漿の重量を一緒に秤量し、この値から試料ゲルを入れる前のビーカー、網台の重量を差し引いて

求めた。なお、1 離漿量の測定に試料ゲルを 12 個用い、その平均値を離漿量とした。成形直後の各試料ゲル、5 および 10 時間保持後の試料ゲルについて、レオログラフゲル (東洋精機製作所製) を用いて動的粘弾性定数を求めた¹⁷⁾。測定は周波数 3.0 Hz、振幅±100 μm の正弦振動で行った。測定温度はいずれの場合も 10℃ である。

3. 全圧力の推算方法

離漿は、アガロースゲルの網目を通して液体が流出するために起こる。その原因は、ゲルは時間が経過するにつれて、高分子間の結合がだんだん強固になり、網目構造が次第に収縮する、この収縮する際に生ずる圧、Ps (Pa)、自重圧、Pg (Pa) および外圧の作用があればその圧力、Pe (Pa)、の和として表される全圧力、P (Pa) によるものと考えられる¹⁸⁾。全圧力を次式より算出した。

$$P = Ps + Pg + Pe \quad (1)$$

実験結果および考察

1. 離漿圧と離漿量の関係

Table 1 に各濃度のアガロースゲルの保持時間 10 時間における全圧力と離漿量との関係を示した。表の 1～3 行の値は、上から順に各試料ゲルの高さを 1.5, 2.5, 3.5 cm に変えることにより、自重を変化させたときの圧力と離漿量の値である。4～8 行の値は、高さ 3.5 cm の試料ゲルに上から順に 1, 2, 4, 6, 8 g の荷重を加えたときの圧力と離漿量の値である。Ps は、保持時間 10 時間での離漿量を試料ゲルの断面積で割った値である。Pg は、保持時間 10 時間における試料ゲルの重量を試料断面積で

Table 1 Relationships between overall syneresis pressure and syneresis at holding time of 10 hours in agarose gels

Pressure causing syneresis ($\times 10^2$)								P (Pa) $\times 10^{-2}$ =Ps+Pg+Pe	syneresis (g)				
Ps (Pa)				Pg (Pa)					Pe (Pa)				
0.4% gel	0.5% gel	0.6% gel	0.7% gel	0.4% gel	0.5% gel	0.6% gel	0.7% gel		0.4~0.7% gel	0.4% gel	0.5% gel	0.6% gel	0.7% gel
0.305	0.226	0.062	0.034	1.216	1.295	1.459	1.487	0	1.521	0.978	0.723	0.199	0.110
0.542	0.355	0.175	0.084	1.992	2.179	2.359	2.450	0	2.534	1.737	1.136	0.561	0.269
0.800	0.636	0.291	0.136	2.748	2.912	3.257	3.412	0	3.548	2.563	2.039	0.933	0.437
0.871	0.703	0.320	0.176	2.670	2.838	3.221	3.365	0.312 (1 g)	3.853	2.792	2.251	1.175	0.565
0.898	0.734	0.395	0.196	2.638	2.802	3.141	3.340	0.624 (2 g)	4.160	2.876	2.353	1.264	0.628
1.034	0.896	0.480	0.249	2.489	2.627	3.043	3.274	1.248 (4 g)	4.771	3.312	2.870	1.539	0.797
—	1.010	0.574	0.357	—	2.500	2.936	3.153	1.872 (6 g)	5.382	—	3.235	1.841	1.144
—	1.105	0.724	0.421	—	2.393	2.774	3.077	2.496 (8 g)	5.994	—	3.539	2.319	1.349

Specimens, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7% (w/w) agarose gels; Ps, Pressure caused by the endogenous syneresis; Pg, Pressure caused by weight of gel; Pe, External pressure applied to the agarose network.

割った値である。また P_e は、各荷重を試料断面積で割った値である。

Table 2 に単糖類の果糖を 20% (w/w)、二糖類の蔗糖を 40% (w/w) それぞれ添加したアガロースゲルについて、全圧力と離漿量との関係を示した。

Fig. 1 に Table 1 と Table 2 の値をもとに、離漿量と全圧力の関係を示した。アガロース濃度が高いほど上方

に凹の傾向が強い曲線を示した。アガロースゲルの離漿量測定 10 時間後の貯蔵弾性率の値は、アガロース濃度が 0.4% (w/w) ゲルでは 3.44×10^3 Pa、0.5% (w/w) ゲルでは 5.20×10^3 Pa、0.6% (w/w) ゲルでは 8.80×10^3 Pa、0.7% (w/w) ゲルでは 11.70×10^3 Pa であり、貯蔵弾性率の増加につれて離漿量は減少している。また、糖添加ゲルは、曲線がアガロース濃度が 0.5% (w/w) ゲルと

Table 2 Relationships between overall syneresis pressure and syneresis at holding time of 10 hours in sugar-agarose gels

Pressure causing syneresis ($\times 10^2$)					$P \text{ (Pa)} \times 10^{-2} = P_s + P_g + P_e$		syneresis (g)	
$P_s \text{ (Pa)}$		$P_g \text{ (Pa)}$		$P_e \text{ (Pa)}$				
Fr	Su	Fr	Su		Fr	Su	Fr	Su
0.123	0.075	1.503	1.670	0	1.626	1.745	0.394	0.240
0.311	0.225	2.378	2.595	0	2.689	2.820	0.998	0.722
0.580	0.429	3.157	3.521	0	3.737	3.950	1.788	1.374
0.613	0.447	3.157	3.518	0.312 (1 g)	4.082	4.307	1.965	1.528
0.730	0.537	3.040	3.457	0.624 (2 g)	4.394	4.618	2.339	1.722
0.859	0.659	2.912	3.335	1.248 (4 g)	5.019	5.242	2.752	2.111
1.037	0.808	2.733	3.187	1.872 (6 g)	5.642	5.867	3.323	2.589
1.090	0.932	2.681	3.062	2.496 (8 g)	6.267	6.490	3.491	2.987

Specimens, Fr : 0.5% (w/w) agarose gels + 20% (w/w) fructose gel ; Su, 0.5% (w/w) agarose gels + 40% (w/w) sucrose gel ; P_s , Pressure caused by the endogenous syneresis ; P_g , Pressure caused by weight of gel ; P_e , External pressure applied to the agarose network.

Fig. 1 Relationships between syneresis and overall syneresis pressure at holding time of 10 hours in sugar-agarose gels and agarose gels

◇, Ag 0.4%; □, Ag 0.5%; △, Ag 0.6%; ○, Ag 0.7%; +, Fr; *, Su.

Storage modulus : ①, 3.44×10^3 Pa ; ②, 5.20×10^3 Pa ; ③, 5.76×10^3 Pa ; ④, 6.55×10^3 Pa ; ⑤, 8.80×10^3 Pa ; ⑥, 11.70×10^3 Pa

0.6% (w/w) ゲルとの間に存在し、貯蔵弾性率の値の低い果糖添加ゲル (5.76×10^3 Pa) よりも、貯蔵弾性率の値の高い蔗糖添加ゲル (6.55×10^3 Pa) のほうが離漿量は少

ない。糖の添加は貯蔵弾性率の値を増し、離漿量を減らす方向に制御している。

2. 離漿量の経時的变化

Fig. 2 Relationships between t/m and t in sugar-agarose gels and agarose gels

Table 3 Rate constant of syneresis, k and equilibrium syneresis,

	Ag			Fr					Gl		
	0.50%	0.75%	1.00%	5%	20%	30%	40%	50%	5%	20%	30%
k (h^{-1})	0.16	0.20	0.83	0.24	0.21	0.18	0.17	0.15	0.25	0.20	0.15
$1/k$ (h)	6.17	5.07	1.20	4.17	4.79	5.61	5.73	6.79	3.94	5.13	6.82
m_{∞} (g)	3.23	0.81	0.13	2.58	2.85	2.65	2.47	2.41	2.64	2.53	2.46

Ag, agarose ; Fr, fructose ; Gl, glucose ; Ma, maltose ; Su, sucrose.

前報⁶⁾で離漿量の経時変化は、平衡離漿量 m_{∞} に対する保持時間 t における離漿量の割合 m/m_{∞} を M とすると、離漿速度 dM/dt は次の式で表されることを述べた、

$$\frac{dM}{dt} = k(1-M)^2 \quad (2)$$

ここで、 k は離漿速度定数で、 $1/k$ は平衡離漿量 m_{∞} の $1/2$ に達するまでの時間を表す、

(2) 式の微分方程式を解くと、

$$M = \frac{m}{m_{\infty}} = \frac{kt}{1+kt} \quad (3)$$

あるいは(3)式を変形すると

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{m_{\infty}k} + \frac{t}{m_{\infty}} \quad (4)$$

となる。(4)式から t/m と t の関係が直線関係の場合、勾配および切片から m_{∞} および k が求められる。

Fig. 2 にアガロースおよび糖添加アガロースゲルの保持時間 30 時間までの離漿量の経時変化 (図左側) と (4) 式を適応させた場合の結果 (図右側) を示した。各試料ゲルの離漿量の経時変化はほぼ (4) 式を満たした。そこで、これらの直線から m_{∞} および k を求め、それらの値を Table 3 に示した。アガロースゲルのアガロース濃度の増加、糖添加アガロースゲルの糖添加量の増加に対して、平衡離漿量は減少した。減少の傾向は、アガロース濃度の変化 (0.5~1.0% (w/w)) に対して 3.10 g, 果糖添加濃度の変化 (5~50% (w/w)) に対して 0.17 g, ブドウ糖添加濃度の変化 (5~50% (w/w)) に対して 0.48 g, 蔗糖添加濃度の変化 (10~50% (w/w)) に対して 0.87 g, 麦芽糖添加濃度の変化 (10~50% (w/w)) に対して 1.06 g であった。この場合アガロース濃度の増加は、糖添加濃度よりも離漿量の減少が著しかった。しかし、離漿速度定数は、アガロースゲルのアガロース濃度の増加につれて増すのに対して、糖添加アガロースゲルは糖添加量が増すにつれて減少する傾向が見られた。すなわち、Fig. 3 のようにアガロースゲルは、アガロース濃度の増加に対して平衡離漿量は減少し、その平衡離漿

量に達する時間も減少していく傾向を示した。一方、糖添加アガロースゲルでは、糖添加濃度の増加に対して平衡離漿量は減少するが、糖の添加によって液粘度が増加する影響もあり、平衡離漿量に達するまで時間は逆に増す傾向を示した。これは、糖添加によってアガロースゲルの網目構造が変化する¹⁹⁾²⁰⁾ という効果よりも、アガロース濃度の増加によって、ゲルの網目構造が著しく密になるための効果が、平衡離漿量に達する時間を短くし、離漿量の減少をもたらしていると考えられる。

Fig. 4 に糖添加アガロースゲルの糖添加量の平衡離漿量に及ぼす影響を示した。糖添加量が 30% (w/w) 以下

Fig. 3 Change in rate constant $1/k$ with agarose and sugar concentration in gelling

m_∞ in sugar-agarose gels and agarose gels

Ma					Su						
40%	50%	10%	20%	30%	40%	50%	10%	20%	30%	40%	50%
0.14	0.11	0.26	0.19	0.17	0.18	0.17	0.19	0.15	0.13	0.12	0.12
7.28	9.15	3.78	5.30	5.79	5.57	5.73	5.36	6.48	7.98	8.04	8.43
2.31	2.16	2.87	2.78	2.50	2.13	1.81	2.75	2.64	2.44	2.17	1.88

Fig. 4 Relationships between m_{∞} and concentration of sugar in sugar-agarose gels

Fig. 5 Relationships between $1/k$ and concentration of sugar in sugar-agarose gels

の濃度では果糖、ブドウ糖の単糖類と蔗糖、麦芽糖の二糖類の顕著な違いは見られなかった。40% (w/w) 以上では、二糖類は単糖類に比べて平衡離漿量を多少減少さ

せる傾向にあった。平衡離漿量から見て、二糖類の方が単糖類よりも離漿の抑制効果が高い傾向にあるということは、アガロース分子が網目構造を形成する際、糖添加によって架橋領域を増すことよりも、糖溶液のアガロース分子に対する水和性が果糖、ブドウ糖の単糖類よりも、蔗糖、麦芽糖の二糖類の方がよいということに起因するものと考えられる。UEDAIRA²¹⁾は、糖の赤道方向(e)を向いているOH基(e-OH基)の数を求め、麦芽糖は7.2、蔗糖は6.3、ブドウ糖は4.6、果糖は3.0であり、e-OH基の数の多い糖ほど水和性がよく、二糖類の麦芽糖、蔗糖の方が単糖類のブドウ糖、果糖よりも水和性がよいことを報告している。

Fig. 5に糖添加濃度の $1/k$ (平衡離漿量の $1/2$ 量に達するまでの時間)に及ぼす影響を示した。前述のように、糖添加濃度の増加につれて $1/k$ の値は増加した。糖の種類による顕著な違いは認められなかった。

3. 離漿量の温度依存性

アガロースゲル(濃度0.5% (w/w))、単糖類の果糖を20% (w/w)、二糖類の蔗糖を40% (w/w)それぞれ添加したゲルについて10, 20, 30, 40℃の各温度での離漿量を測定した。

Fig. 6に各糖添加アガロースゲルの経時的变化(図左側)を(4)式を用いて t/m と t の関係(図右側)として示した。これらの関係から前述したように平衡離漿量 m_{∞} 、離漿速度定数 k を求め、Fig. 7に平衡離漿量と温度の関係を示した。各糖添加アガロースゲルの平衡離漿量は温度の上昇にともない増し、果糖添加アガロースゲルと蔗糖添加アガロースゲルの平衡離漿量の顕著な違いは認められなかった。

Fig. 8に各温度における離漿速度定数 k の対数と各絶対温度の逆数の関係を示し、ARRHENIUSの式²²⁾を用いて、離漿の見かけの活性化エネルギーを求めた。直線の勾配から、アガロースゲルでは $1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、果糖添加アガロースゲルは $2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、蔗糖添加アガロースゲルは $8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。二糖類の蔗糖の添加

Fig. 6 Relationships between t/m and t in sugar-agarose gels and agarose gels

は、見かけの活性化エネルギーを大きくし、単糖類の果糖添加よりも温度上昇による離漿速度の増加を抑制する効果が大きいといえる。

4. 離漿量と貯蔵弾性率の関係

Fig. 9 に各アガロースゲルの保持時間 5 および 10 時間における離漿量とその時点での貯蔵弾性率との関係を示した。前報¹⁶⁾で報告したように、離漿量の増加に対して貯蔵弾性率の値は減少する傾向が見られた。これは、アガロース分子の網目構造が離漿によってゆるんだ網目になり、貯蔵弾性率が減少したものと考えられる。

要 約

アガロースゲルおよび各種糖（単糖類として果糖、ブドウ糖、二糖類として蔗糖、麦芽糖）添加アガロースゲルの離漿速度の解析、動的粘弾性定数（貯蔵弾性率）を測定した。

(1) 離漿量は全圧力（網目構造が収縮する際に生ずる圧+自重圧+外圧）の増加につれて増した。離漿量と全圧力の関係は上方に対して凹の曲線的関係を示し、その傾向はゲルの貯蔵弾性率の大きいゲルほど顕著であっ

Fig. 7 Relationships between m_{∞} and temperature of sugar-agarose gels and agarose gel Fig. 8 Relationships between $\ln k$ and $1/T$

た。

(2) 離漿量の経時的変化は、離漿速度 dM/dt とすると $dM/dt = k(1-M)^2$ で表すことができる。ここで $M = m/m_{\infty}$ (m : 保持時間 t における離漿量, m_{∞} : 平衡離漿量), k は離漿速度定数である。

(3) アガロースゲルのアガロース濃度および糖添加濃度の増加によってゲルの貯蔵弾性率は増し、平衡離漿量は減少する。しかし、離漿速度定数は、アガロースゲルがアガロース濃度の増加につれて増すのに対して、糖添加アガロースゲルでは、糖添加量の増加につれて減少した。

(4) 糖添加アガロースゲルの平衡離漿量は、30% (w/w) 以下の濃度の糖添加量では、単糖類と二糖類に違いは見られなかった。糖添加量が 40% (w/w) 以上では二糖類添加アガロースゲルの方が平衡離漿量の値が多少低くなる傾向にあった。

(5) 離漿の見かけの活性化エネルギーは、アガロースゲルでは、 $1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、果糖添加アガロースゲルは $2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、蔗糖添加アガロースゲルは $8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。二糖類の蔗糖の添加は、見かけの活性化エネルギーを大きくし、単糖類の果糖添加よりも温度上昇による離漿速度の増加を抑制する効果が大きかった。

Fig. 9 A relationship between syneresis and storage modulus

た.

(6) 離漿量の増加につれてアガロースゲル、各糖添加ゲルの貯蔵弾性率の値は減少した。これは、離漿によりゲルの骨格を形成している網目構造がゆるんだことに起因するものと考えられた。

文 献

- 1) 西成勝好：食品ハイドロコロイドの科学，西成勝好・矢野俊正編（朝倉書店，東京）p.38（1990）.
- 2) 野口 駿：食品と水の科学（幸書房，東京）p.137（1992）.
- 3) 山崎清子・加藤 悦：家政誌，**8**，172（1957）.
- 4) 加藤寿美子：家政誌，**11**，443（1960）.
- 5) 吉田丈夫・横尾良夫・小山吉人：日食工誌，**10**，102（1963）.
- 6) 中浜信子：家政誌，**17**，197（1966）.
- 7) 石田欽一：日食工誌，**21**，425（1974）.
- 8) 石田欽一：日食工誌，**24**，394（1977）.
- 9) 安藤昭代・西堀由利子・間瀬智子・田代恵子：調理科学，**10**，108（1977）.
- 10) 大村公仁子・赤羽ひろ・中浜信子：家政誌，**29**，22（1978）.
- 11) 柴田美佐子・大谷喜美子：家政誌，**36**，377（1985）.
- 12) 長坂慶子・糸野恵子・中浜信子：家政誌，**42**，621（1991）.
- 13) NAKAO, Y., KONNO, A., TAGUCHI, T., TAWADA, T., KASAI, H., TODA, J. and TERASAKI, M.: *J. Food Sci.*, **56**, 769 (1991).
- 14) KUMENO, K., NAKAHAMA, N., HONMA, K., MAKINO, T. and WATANABE, M.: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **57**, 750 (1993).
- 15) 森高初恵・西成勝好・中浜信子・福場博保：日食工誌，**41**，9（1994）.
- 16) 長坂慶子・種谷真一：食科工，**43**，1176（1996）.
- 17) 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）.
- 18) WALSTRA, P., VANDUK, H.J.P. and GEURTS, T.J.: *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, ed. P.F. FOX, (Elsevier Applied Science., London and New York) vol. 1 p.157 (1990).
- 19) NISHINARI, K., KOIDE, S. and PHILLIPS, G.O.: *J. Phys. (France)*, **51**, 179 (1990).
- 20) 渡瀬峰男：New Food Industry，**37**，13（1995）.
- 21) UEDAIRA, H., IKURA, M. and UEDAIRA, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1 (1989).
- 22) 河合弘迪：レオロジー入門，岡 小天編（工業調査会，東京）p.170（1985）.

（平成 11 年 7 月 7 日受付，平成 12 年 5 月 24 日受理）