

## カゼインナトリウム水溶液の物性におよぼす 電解質と pH の影響

合谷 祥一, 秋山 伸二, 山本千加映, 山野 善正

### EFFECTS OF INORGANIC ELECTROLYTES AND pH ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF CASEIN SODIUM AQUEOUS SOLUTION

Shoichi GOHTANI, Shinji AKIYAMA, Chikae YAMAMOTO and  
Yoshimasa YAMANO

Effects of inorganic electrolytes and pH on the physical properties of casein sodium aqueous solution were investigated. Both the reduced viscosity of the solution determined by an Ostwald viscometer and the apparent viscosity measured by a cone-plate viscometer increased with an increase of casein concentration. Viscosity was almost constant for the different shear rates and the hysteresis loop was extremely small. In general, viscosity of 5% casein sodium solution decreased remarkably by adding a small amount of electrolyte, reached a minimum at a certain content of the electrolyte and increased gradually over the content. Neither optical rotatory dispersion (ORD) nor circular dichroism (CD) of 0.2% casein solution were influenced by any electrolytes, but the absorption change in differential ultraviolet (UV) spectrum of tryptophan and tyrosine was observed by the addition of monovalent cation. The viscosity of 0.2% solution decreased with a reversed sigmoid curve with the increase of pH from 6.8 to 10.5 and that of 5% solution had a maximum near pH 9.5 in the same pH range. Negative absorption appeared at 205 nm in ORD spectrum in the same pH increase. Absorption in UV spectrum was observed in 0.2% solution in the same pH increase and the dissociated tyrosine per casein molecule was estimated as 1.6 molecules from the absorption intensity. These results indicate that electrolyte changes the high order structure of casein molecule resulting in the contraction of molecular volume and in the formation of intermolecular complex in aqueous solution and that pH change from acidity to basicity increases random structure of casein molecule to contract the molecular volume.

#### 摘 要

カゼインナトリウム水溶液の物性におよぼす電解質と pH の影響について調べたところ、次のような結果が得られた。

カゼインナトリウム水溶液の、オストワルド粘度計により求めた還元粘度と、回転円錐平板粘度計により求めたみかけ粘度は、ともに、カゼイン濃度の増加によって尻上がりに増大した。また、みかけ粘度は、ずり速度に対してほとんど変化せず、ヒステリシスループも見られなかった。電解質の添加により、5%(w/v)カゼインナトリウム水溶液の粘度は、急激に低下し極小値を経て再び増大した。その低下および増大の順序は、離液順列とほぼ一致した。0.2%(w/v)カゼインナトリウム水溶液の旋光分散 (ORD) と円偏光二色性 (CD) のスペクトルは、一価の陽イオンの添加によっても変化しなかったが、紫外吸収差スペクトルは、トリプトファンおよびチロシンに起因する吸収変化を示した。pH を 6.8 から 10.5 まで上げていくと、0.2%(w/v)カゼインナトリウム水溶液の粘度は逆S字曲線を描いて低下し、ORD (205 nm) で負の吸収が増大し、紫外吸収差スペクトルより、カゼイン1分子あたりの解離チロシン数は1.6モルであることが示された。5%(w/v)カゼインナトリウム水溶液の粘度は pH の上昇とともに増大し、pH 9.5 において頂点を示し、再び減少した。

以上のことより、カゼイン分子は、水溶液中では電解質により縮小し、複合体を形成するが、それは、三次以上の構造変化であること、pHを上昇させると不規則構造がさらに増加し、分子形態が縮小することがわかった。

## 緒 言

カゼインナトリウムは、水への溶解性にすぐれ多量に入手できることから、乳幼児用食品、イミテーションミルク、ホイップドクリーム、コーヒークリーム、粉末バター、肉製品、インスタント食品等の原料としてよく使われている<sup>(1)</sup>。さらに、濃厚流動食のタンパク成分<sup>(2)</sup>等、治療食としても用いられている。一方食品中には、このカゼインナトリウムなどのタンパク質の他に、脂質、糖類だけでなく、微量成分としてNaCl等の電解質も存在しており、カゼインナトリウムを含む食品を考えると、他成分による物性への影響は重要な問題である。

高分子電解質であるタンパク質溶液の挙動に対する電解質の影響は、特に重要であり、電解質による塩析は、その顕著なものである<sup>(3)</sup>。塩析までいかなくても、水溶液の粘度変化は留意すべきことであり、それは、水溶液中での立体構造の変化を反映したものであると考えられている<sup>(4)</sup>。これに関連して、水溶液中のタンパク質の挙動を観察する方法として、従来の粘度測定のほか、近年、旋光分散<sup>(5)</sup>、円偏光二色性<sup>(6),(7),(8)</sup>、紫外吸収差スペクトル<sup>(9),(10),(11)</sup>、流動複屈折<sup>(12)</sup>、光散乱<sup>(13),(14)</sup>等の光学的手法もよく用いられている。カゼイン水溶液の物性に関する研究も、 $\alpha_s$ -カゼイン水溶液に対するKClの影響を浸透圧および粘度測定で見たもの<sup>(15)</sup>、アルカリ領域における相互作用を超速心、光散乱、粘度測定等で観察したもの<sup>(16)</sup>、二次構造<sup>(9)</sup>や、CaCl<sub>2</sub>の影響<sup>(6),(17)</sup>を円偏光二色性等で観察したもの等があるが、系統的な研究は行なわれていない。そこで本報では、粘度、電導度、旋光分散、円偏光二色性、紫外吸収差スペクトル等の測定を行なって、タンパク質であるカゼインナトリウム水溶液の物性に対する電解質とpHの影響を、系統的に検討した結果について報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 試 料

カゼインナトリウムは、和光純薬工業(株)製の化学用試薬を用いた。この試薬中のナトリウムを原子吸光法により定量したところ、3.39%であった。NaOH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oは、半井化学薬品工業(株)、NaNO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、LiCl、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oは、和光純薬工業(株)製の、それぞれ特級試薬を用いた。水は、水道水を2回イオン交換し1回蒸留した、電導度1.57 $\mu$ S/cmのものを用いた。

### 2. 試料溶液等の調製

カゼインナトリウム水溶液は、カゼインナトリウムを50°Cで溶解後放冷したものを原液とし、これを適当に希釈して得た。電解質の影響を見る実験では、カゼインナトリウム水溶液に直接電解質を溶かし、5分間攪拌したのち、1時間静置したものを用いた。pHの影響を見る実験では、原液のpHを0.1NのNaOHで調整後、それを任意の濃度に希釈し1時間静置したものを用いた。

### 3. 測定法

還元粘度は、オストワルド型粘度計(純水流下時間:162秒)を用い、25°Cで測定した粘度より算出した。みかけ粘度は、東京計器(株)製E型粘度計により、25°Cで測定した。ずり速度に対する粘度変化と、粘度の履歴現象を見る実験では、同一試料に関し、30秒間ずり速度負荷、5秒間解除の操作をくりかえしながら、ずり速度を、38.4s<sup>-1</sup>、76.8s<sup>-1</sup>、192s<sup>-1</sup>、384s<sup>-1</sup>と段階的に上昇させ、次に再び、88.4s<sup>-1</sup>まで低下させ、それぞれのずり速度におけるみかけ粘度を測定した。その他の粘度測定の実験では、ずり速度を常に384s<sup>-1</sup>として行なった。電導度は、東亜電波工業(株)製CM-15A型電導度計により、また、pHは、粘度あるいは電導度測定の後、東亜電波工業(株)製HM-5A型pHメーターを用い、25°Cで測定した。旋光分散(ORD)および円偏光二色性(CD)は、日本分光(株)製J-20型自記旋光分散計により、光路長0.5mmのセルを用いて、紫外吸収差スペクトルは、日立200-15A型ダブルビーム分光光度計により、光路長10mmのセルを用い、それぞれ室温(20 $\pm$ 2°C)で測定した。解離チロシン数は、カゼインの分子量を23000<sup>(1)</sup>と仮定して得た、295nmでの差スペクトルの分子吸光係数と、同条件におけるチロシンの差スペクトルの分子吸光係数<sup>(11)</sup>とにより算出した。

実験結果及び考察

1. カゼインナトリウム水溶液の粘度

Fig.1 に, カゼインナトリウム水溶液の濃度と還元粘度の関係を示した。還元粘度は, 濃度の増加とともにわずかに上に曲りながら増大した。Fig.2 に, みかけ粘度と濃度の関係を示した。みかけ粘度も還元粘度と同様に, 濃度の増加とともに尻上がりに増大した。これらの結果から, 水溶液中で, カゼイン分子の相互作用が強いことがわかる。

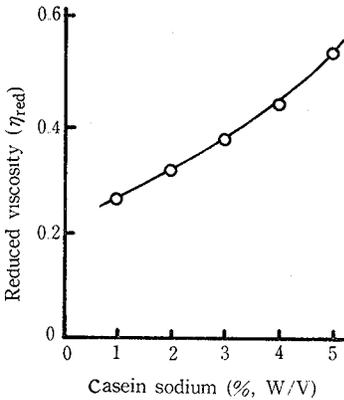


Fig.1. Reduced viscosity of casein sodium aqueous solution determined by Ostwald viscometer at 25°C.

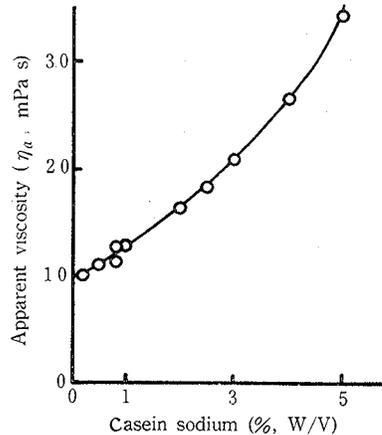


Fig.2. Viscosity of casein sodium aqueous solution determined by coneplate viscometer at 25°C.

Fig.3 に, 3%(w/v) カゼインナトリウム水溶液における, ずり速度とみかけ粘度の関係を示した。ずり速度の増加に対して粘度はわずかに減少したが, 履歴傾向は弱くニュートン性に近い流動を示すことから, カゼイン分子間の相互作用は, ずり速度等の外からの力によって変化するものではない, と考えられる。

2. 水溶液粘度におよぼす電解質の影響

Fig.4 に, 異なる陽イオンの硫酸塩による, 5%(w/v) カゼインナトリウム水溶液のみかけ粘度 (以後, "粘度" は, みかけ粘度を示す。) への影響を示した。電解質濃度は, 陽イオンのグラムイオン/l で表わした。電解質の添加により, 全体として粘度は, 少量で大きく低下して最小値を経たのち再び増大する傾向を示した。Ca 添加の試料は, 0.05 グラムイオン/l 付近で沈殿し, それ以上の濃度では測定不能であった。0.04 グラムイオン/l における粘度低下の大きさの順序は,  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ \approx Na^+ > K^+$  であり, 離液順列<sup>(19)</sup>とほぼ一致した。Li<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>とでほとんど差がなかったのは, 元来試料に含まれているNa<sup>+</sup>が, 添加された電解質の作用に影響を与えたため, と考えられる。

0.1 グラムイオン/l 以上の濃度における粘度低下の大きさの順序は,  $Na^+ \approx K^+ > Li^+ > Mg^{2+}$  であり, 離液順列<sup>(19)</sup>と逆の相関傾向を示した。この場合でも, Na<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>とでほとんど差があらわれなかったのは, 試料中のNa<sup>+</sup>の影響による, と考えられる。図には示してないが, 塩酸塩の場合もほぼ同様の傾向を示した。

次に, Na 塩を用いて陰イオンの影響を見た結果を, Fig.5 に示した。電解質濃度は, 陰イオンのグラムイオン/l であらわしたが, 粘度低下の大きさの順序は, 実験を行なった濃度範囲で,  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  であり, 陰イオンの離液順列<sup>(19)</sup>と一致した。

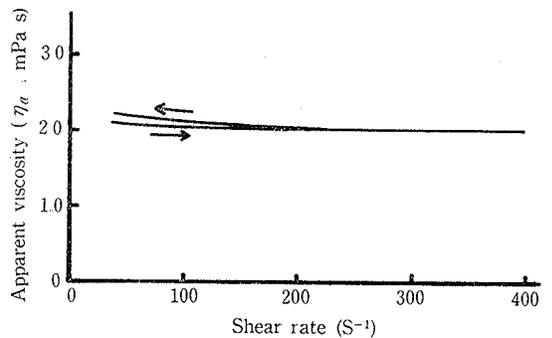


Fig.3. Viscosity behavior of 3%(w/v) casein sodium aqueous solution at 25°C.

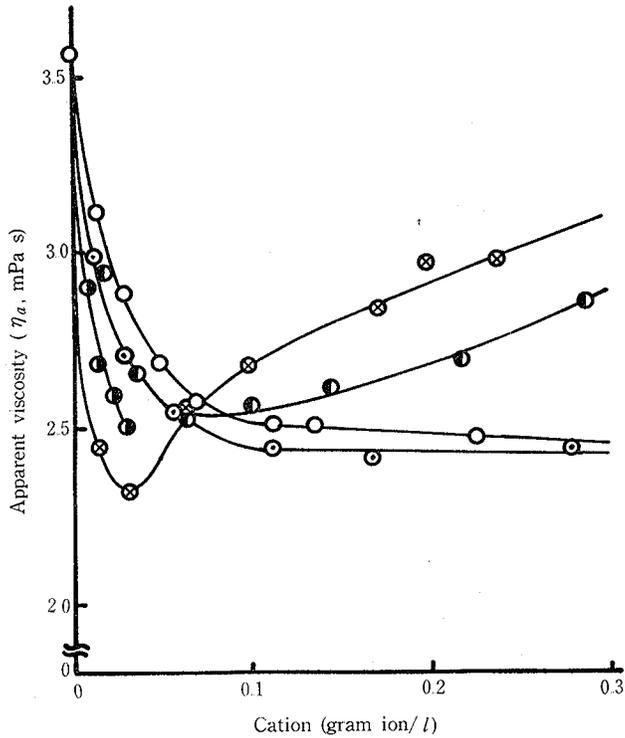


Fig. 4. Effect of cation on viscosity of 5% (w/v) casein sodium aqueous solution at 25°C.  
 —○— :  $K_2SO_4$ , —○— :  $Na_2SO_4$ , —●— :  $Li_2SO_4$ , —●— :  $CaSO_4$ , —⊗— :  $MgSO_4$

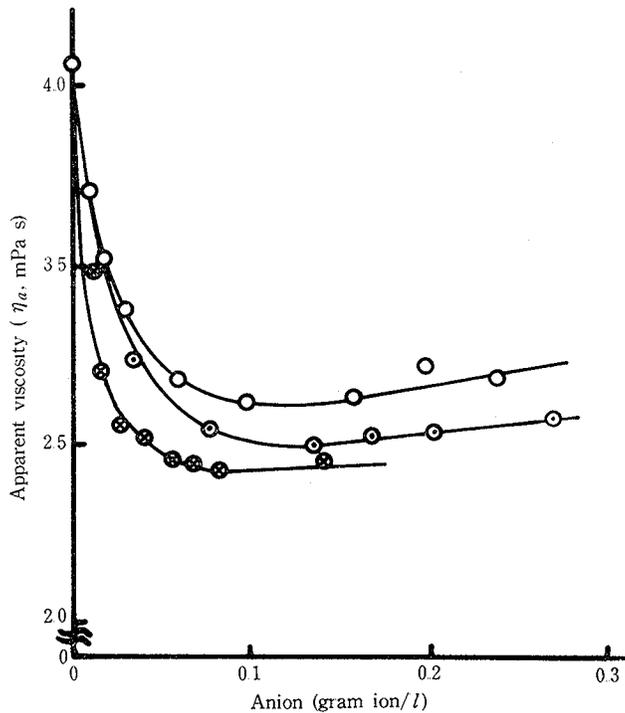


Fig. 5. Effect of anion on viscosity of 5% (w/v) casein sodium aqueous solution at 25°C.  
 —○— :  $NaNO_3$ , —○— :  $NaCl$ , —⊗— :  $Na_2SO_4$

Mg 塩の影響を Fig. 6 に示したが,  $Mg^{2+}$  の濃度が, 0.05 グラムイオン/l 以下では, 粘度低下の大きさは離液順列<sup>(19)</sup>と一致したが, それ以上の濃度では逆転した。これは, Fig. 4 からわかるように, 一価の陽イオンより二価の陽イオンの方が, 架橋形成等, カゼイン分子に対する影響力がはるかに大きいと, と考えられる。

高分子電解質に無機電解質を添加すると, 分子内のイオン性基による反発がおさえられ, 分子が縮小すること<sup>(20)</sup>はよく知られており, 今回の実験で, 低い電解質濃度において粘度が急激に低下したこと (Fig. 4, 5, 6) の原因の 1 つは, この分子の縮小のためである, と考えられる。さらに, 高分子電解質が, 溶液中のイオンの吸着により電気的斥力を抑制され, 水和層の破壊により塩析され, また, その塩析力の強さが離液順列<sup>(19)</sup>としてあらわされることから, 今回の実験における低電解質濃度での急激な粘度低下の他の 1 つの原因は, その粘度低下が離液順列<sup>(19)</sup>と一致したことより, カゼイン分子水和層の破壊による実効体積の減少のため, と考えられる。

一方, カゼイン分子が相互作用によって複合体を作ること, はよく知られている<sup>(1), (15), (16)</sup>が, もし, カゼイン分子の反発力が弱くなればこの相互作用によりさらに複合体をつくること, が, 十分に予想される。Fig. 4 で 0.1 グラムイオン/l 以上の電解質濃度において, 粘度低下の大きさの順序が離液順列<sup>(19)</sup>と逆の相関を示したこと, つまり, 粘度増大のそれが離液順列<sup>(19)</sup>とほぼ一致したことは, 電解質添加による複合体形成によって説明される。すなわち, カゼイン分子の等電点は pH4.6 付近であり<sup>(1)</sup>, pH 7 付近ではカゼイン分子は負に帯電しているため, 陽イオンの方が, 陰イオンよりカゼイン分子表面によく吸着する。その結果, 水和層を破壊し電気的斥力を抑制して, 複合体を形成する力をより強く持っている陽イオンでは, 離液順列で上位にあるものほど, より大きなカゼイン分子の複合体を形成し, みかけの分子量を大きくし, 粘度を再び増大させたと考えられる。また複合体を形成してもなお, 粘度が電解質無添加の場合より低いのは, 電解質の存在によって縮小したカゼイン分子が複合体をつくっているため, 全体として粒子間の摩擦の程度が低くなったことによる, と考えられる。

### 3. 電導度におよぼす電解質の影響

Fig. 7 に,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  を添加した 5% (w/v) カゼインナトリウム水溶液の電導度変化を示した。それら三種の電解質試料において, 電解質を含む試料の電導度曲線は, カゼインを含まない同種電解質水溶液の電導度曲線とすべて交差した。この現象は, 図には示していないが, 他の今回用いた電解質で全て同様であった。Table 1 に, 電導度曲線の交点, および粘度の極小値における, それぞれの電解質濃度を示した。 $MgSO_4$  以外は, 交点と極小値の電解質濃度がほとんど一致した。高分子電解質であるカゼイン分子の荷電と溶液中の電解質とが相殺しあい, 分子の容積が縮小するため, 電導度曲線の交点と粘度の極小値における電解質濃度がほぼ一致した, と考えられる。 $MgSO_4$  については, 2 価イオンとしての特性, すなわち, 解離度の低さおよび架橋形成能等が互いに影響し合い, 両者の値が一致しなかったものと推定される。

### 4. 電解質によるカゼインの二次構造, 高次構造の変化

今回用いた全ての電解質を 0.3 グラムイオン/l まで添加した 0.2% (w/v) カゼインナトリウム水溶液の, ORD,

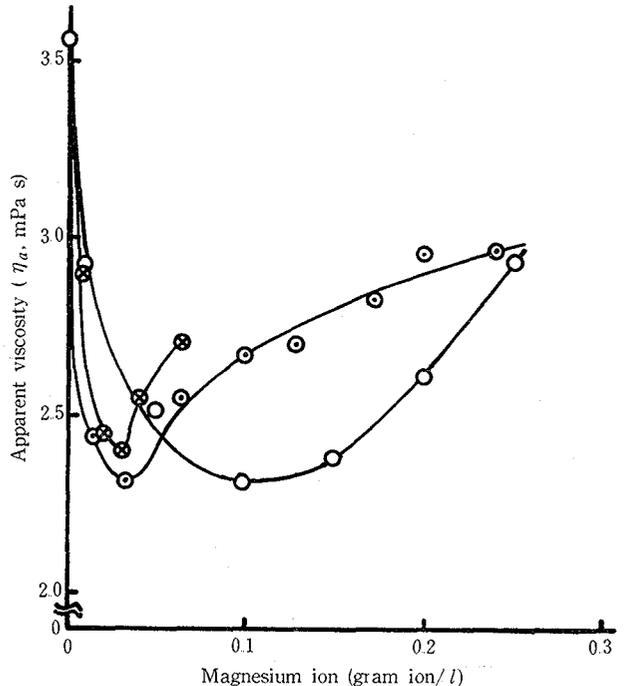


Fig. 6. Effect of magnesium salt on viscosity of 5% (w/v) casein sodium aqueous solution at 25°C.  
—○—:  $Mg(NO_3)_2$ , —○—:  $MgSO_4$ , —⊗—:  $MgCl_2$

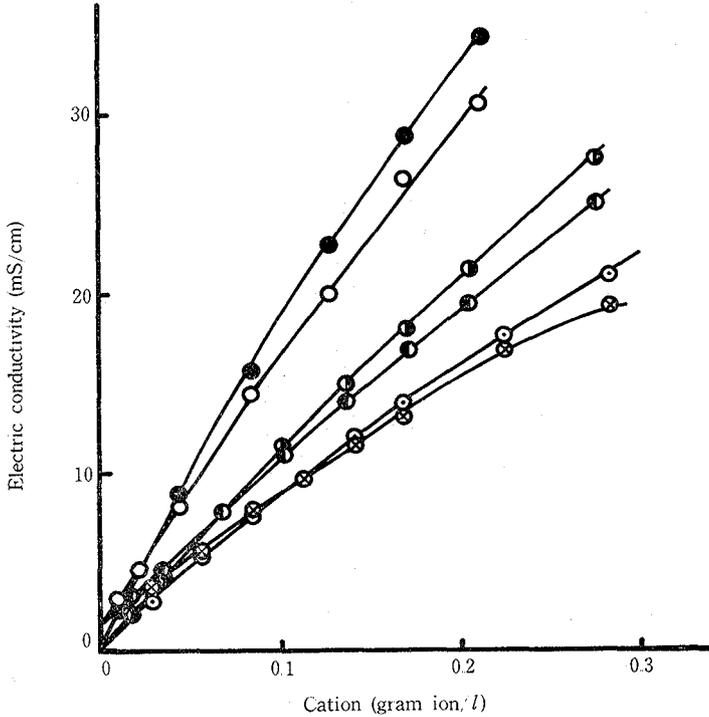


Fig. 7. Effect of electrolyte on electric conductivity of 5% (w/v) casein sodium aqueous solution at 25°C.  
 Aqueous solution: —●—; MgCl<sub>2</sub>, —●—; NaCl, —○—; NaNO<sub>3</sub>  
 Casein sodium aqueous solution: —○—; MgCl<sub>2</sub>, —●—; NaCl, —⊗—; NaNO<sub>3</sub>

CDを測定したところ、図には示していないが、どの電解質添加によっても、ORD、CDスペクトルともに変化が現われなかった。これは、Ono<sup>(9)</sup>らのCaCl<sub>2</sub> 5 mM添加によっても0.15% α<sub>s1</sub>-カゼイン水溶液のCDスペクトルに変化が現われなかったという結果と一致した。これらのことより、電解質によって、カゼイン分子のα-ヘリックス、β-構造、ランダムコイルの含量比は影響を受けないことが考えられる。

Fig. 8に、NaClを0.05, 0.1, 0.3グラムイオン/l添加した0.2%(w/v)カゼインナトリウム水溶液の、紫外吸収差スペクトルを示した。286 nm付近に正の吸収ピークが現われた。図示していないが、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でも同様の結果が得られた。またMgSO<sub>4</sub>の場合、溶液のごりのためか240 nmに大きな正の吸収があり、286 nm付近の測定が不能であった。286 nm付近に正の吸収ピークが表われたことは、この付近に吸収を持つクロモフォアがトリプトファンとチロシンである<sup>(9),(10)</sup>ことから、これらの電解質によってカゼイン分子内のトリプトファンおよびチロシン残基の環

Table 1. Electrolyte concentrations for which minimum viscosity were observed with 5%(w/v) casein aqueous solution (A), and for which electrolyte aqueous solution and electrolyte-added 5% (w/v) casein sodium aqueous solution showed the same electric conductivity (B).

electrolyte	A*	B*
NaCl	0.11	0.07
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.11
NaNO <sub>3</sub>	0.1	0.11
KCl	0.11	0.09
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.09	0.08
KNO <sub>3</sub>	0.1	0.1
LiCl	0.14	0.12
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06	0.1
MgCl <sub>2</sub>	0.03	0.05
MgSO <sub>4</sub>	0.03	0.15
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1	0.05

\* Presented in terms of gram ion/l for cation.

境に変化がおこったこと, すなわち, カゼイン分子の三次以上の高次構造に変化が生じていること, を示している。カゼイン分子は, native な状態で不規則構造を多く持っており<sup>(1)</sup>, Ono ら<sup>(7)</sup> は,  $\alpha_s$ -カゼインの CD スペクトルは,  $\alpha$ -ヘリックス,  $\beta$ -構造, ランダムコイルの含有比をそれぞれ 9%, 11%, 80% としてシュミレートしたスペクトルと似た形であることを示した。このように分子がほとんどランダムコイルから成り立っていれば, Ono<sup>(8)</sup> や今回の結果のように, ORD や CD で二次構造変化をほとんど示さなくても, 縮小したり複合体を形成したりするという, 高次構造の変化をおこしていることは, 十分に考えられる。

5. 粘度, および立体構造におよぼす pH の影響

Fig. 9 に, 0.2%(w/v) カゼインナトリウム水溶液の粘度の pH による変化を示した。粘度は, pH の上昇とともに逆 S 字曲線を描いて低下した。Swisgood ら<sup>(9)</sup> は, pH を 6.6 から 10.7 まで変化した水溶液中で 0.6% の  $\alpha_s$ -カゼインの沈降係数 ( $S_{20w}$ ) を求め, この値が pH の上昇とともに 5 から 1.5 まで減少したことを報告した。これと今回の結果から, pH の上昇によってカゼイン分子が縮小することが, 考えられる。Fig. 10 に, 5% カゼインナトリウム水溶液の粘度の pH による変化を示した。pH 10 まで粘度が上昇し, それ以上の pH で急激に低下した。カゼインの濃度が 0.2% のように低い場合, 複合体形成のような, カゼイン分子間の相互作用がおこる頻度が低い, 5% の場合, そのような相互作用のおこる頻度が高いため, 異なった結果になったと考えられる。

Fig. 11 に, 0.2%(w/v) カゼインナトリウム水溶液の ORD 曲線の pH による変化を示した。Fig. 7 で, 粘度が

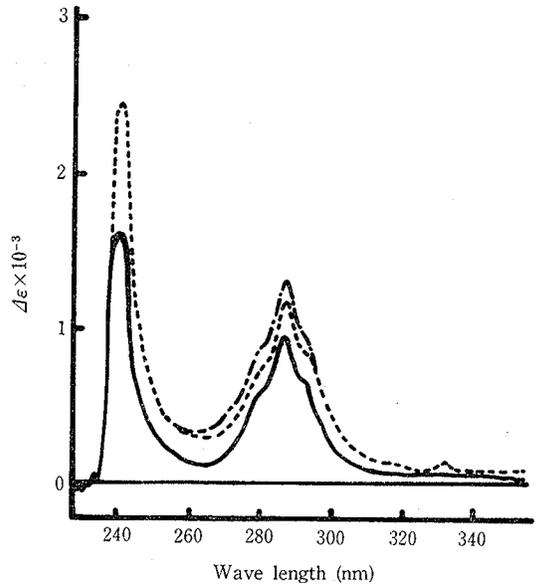


Fig. 8. Effect of sodium chloride on differential ultraviolet molar extinction coefficient ( $\Delta\epsilon$ ) of 0.2%(w/v) casein sodium aqueous solution at room temperature ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). —: 0.05, - - - : 0.1, - · - : 0.3 gram ion/l for cation.

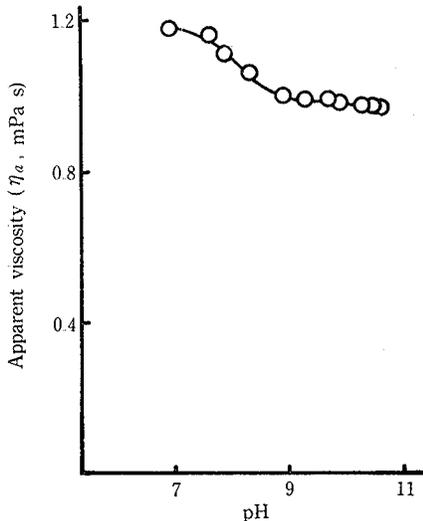


Fig. 9. Effect of pH on viscosity of 0.2%(w/v) casein sodium aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$ .

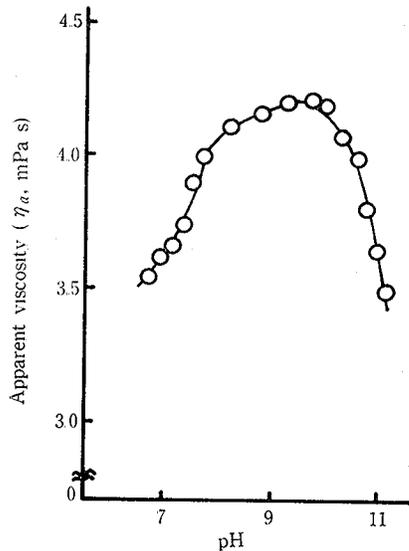


Fig. 10. Effect of pH on viscosity of 5%(w/v) casein sodium aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$ .

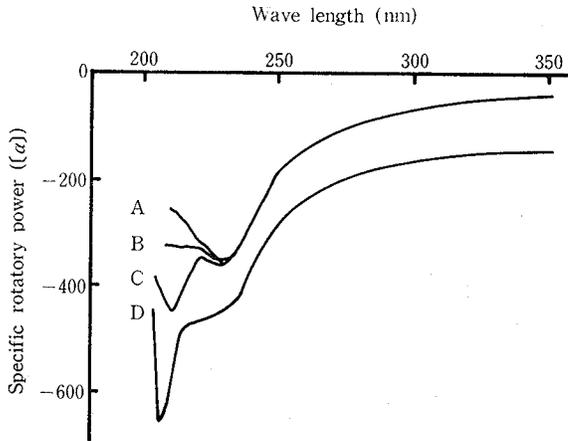


Fig. 11. Effect of pH on optical rotatory dispersion of 0.2% (w/v) casein sodium aqueous solution at room temperature (20 ± 2°C).  
pH : A ; 6.80, B ; 7.30, C ; 8.62, D ; 10.22

大きく変化した pH 8 から 10 の間で、ORD 曲線は大きく変化し、図示しなかったが、CD 曲線もこの範囲で大きく変化した。Fig. 7 の ORD 曲線において、pH 10.22 で 205 nm 付近に大きな谷 (負のピーク) が現われたが、この 205 nm 付近の谷は、ランダムコイルの存在を示している<sup>(5)</sup>。すでに述べたように、カゼイン分子は、native な状態で、その 80% はランダムコイルであり、規則的な  $\alpha$ -ヘリックスおよび  $\beta$ -構造は少量しか存在しないが、今回の結果から、この少量の規則構造も、pH の上昇によって不規則化すると考えられる。pH 10.35 における遊離の解離チロシンの 295 nm での分子吸光係数 ( $d\epsilon: 1.7 \times 10^3$ )<sup>(11)</sup> と、同条件におけるカゼインの分子吸光係数 ( $d\epsilon: 2.7 \times 10^3$ , Fig. 12) とより算出した、pH 10.35 におけるカゼイン 1 分子当りの解離チロシン数は、約 1.6 個であった。カゼイン分子中には、 $\alpha$ -カゼインで 10 個、 $\beta$ -カゼインで 4 個のチロシン残基が存在している<sup>(1)</sup> から、もし、カゼイン分子が溶媒中にひろがっていれば、解離チロシン数は、平均で 7~8 個になるはずである。しかし、約 1.6 個という数字が示すように、今回の実験の結果は、pH 10.35 ではチロシン残基のほとんどが溶媒に接していない、つまり、カゼイン分子がかたく縮小していることを、示している。このことは、粘度測定で、pH の上昇とともに、粘度が低下した結果 (Fig. 9) と、一致する。

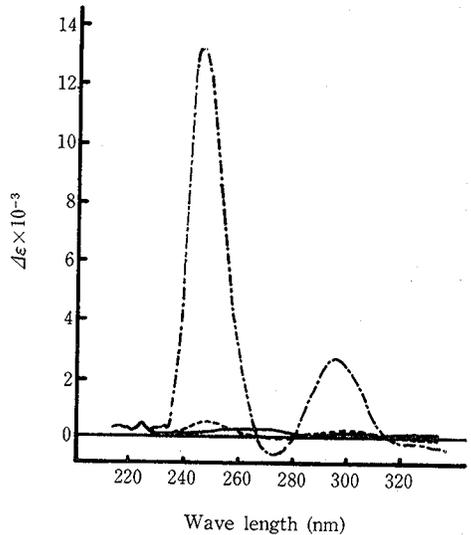


Fig. 12. Effect of pH on differential ultraviolet molar extinction coefficient ( $\Delta\epsilon$ ) of 0.2% (w/v) casein sodium aqueous solution at room temperature (20 ± 2°C).  
pH : — ; 7.44, - - - ; 8.70, — · — ; 10.35

参 考 文 献

- (1) 有馬俊一郎, 鶴田文三郎, 足立達, 大武由之, 大高文男, 玉手六朗, 野並慶宣: 畜産食品—科学と利用—, 21-34, 東京, 文永堂 (1978).
- (2) 小越章平, 佐藤博: 臨床外科, 34, 457 (1979).
- (3) 池上明: 生物物理の基礎, 押田勇雄編, 171-196, 東京, 朝倉書店 (1975).
- (4) 永沢満: 生物物理学講座, 日本生物物理学会編, Vol. 5, 278, 京都, 吉岡書店 (1966).
- (5) GREENFIELD, N., DAVIDSOZ, B., FASMAN, D. G. : *Biochemistry*, 6, 1630 (1963).
- (6) GREENFIELD, N., FASMAN, D. G. : *ibid*, 8, 4108 (1966).
- (7) ONO, T., YUTANI, K., ODAGIRI, S. : *Agric. Biol. Chem.*, 38, 1603 (1974).
- (8) ONO, T., KAMINOGAWA, S., ODAGIRI, S., YAMAUCHI, K. : *ibid*, 40, 1717 (1976).
- (9) GLAZER, A. N., SMITH, E. L. : *J. Biol. Chem.*, 235, PC43 (1960).
- (10) DONOVAN, W. J. : *Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry*, ed by Leach, J. S., Part A, 102-170 (1969).
- (11) 林勝哉, 井木泰治: 生化学実験講座, 日本生化学会編, Vol.1, (III), 117-127, 東京, 東京化学同人 (1976).
- (12) 野田春彦, 船越浩海: 生物物理学講座, 日本生物物理学会編, Vol.4, 289-313, 京都, 吉岡書店 (1965).
- (13) 和田英一, 岡野光治: *ibid*, Vol. 5, 209-264, 京都, 吉岡書店 (1966).

合谷祥一, 秋山伸二, 山本千加映, 山野善正: カゼインナトリウム水溶液の物性におよぼす  
電解質と pH の影響

51

- (14) 桂熙: 生化学実験講座, 日本生化学会編, Vol.1,  
(III), 423-424, 東京, 東京化学同人 (1976).
- (15) HO, C., CHEN, A. H.: *J. Biol. Chem.*, 242, 551  
(1967).
- (16) SWISGOOD, H. E., TIMSHEFF, S. N.: *Arch. Bi-  
ochem. Biophys.*, 125, 344 (1968).
- (17) ONO, T., YAHAGI, M., ODAGIRI, S.: *Agric. Biol.  
Chem.*, 44, 1499 (1980).
- (18) 中川鶴太郎: レオロジー, 第2版, 127-128, 東京,  
岩波書店 (1978).
- (19) 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木二郎: 物理化学,  
(II), 419-420, 東京, 共立出版 (1974).
- (20) 山辺茂, 寺山宏: 生物物理化学の基礎, 193-196,  
東京, 朝倉書店 (1977).

(1983年5月31日受理)