多糖類分子鎖間および鎖内包接に関する研究(I)

L-メントール包接錯体

鈴木晴男* 秋元秀司* 鴨川 俊*

(昭和52年4月18日受理)

Studies on Inclusion in Intra- and Inter-chain of Polysaccharide Molecules (I)
Inter-chain Inclusion of *l*-Menthol

Haruo SUZUKI,* Shûji AKIMOTO* and Shun KAMOGAWA*

* Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University (4 Nishikubo, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

It was found that *l*-menthol was firmly included in polysaccharide materials such as starch granules and cellulose powder. The inclusion occurred when the dried polysaccharides were contacted with menthol molecules in the presence of methanol. The maximum amount of menthol included by the polysaccharides used came to about 50 mg/g complex.

The inclusion of menthol was inhibited by the moisture both in polysaccharide and methanol. The included menthol could be most efficiently extracted with methanol among several organic solvents.

The inclusion complexes were very stable against dry heatings (e.g., at 140°C under reduced pressure), but the included menthol was gradually lost from the complex on standing in damp atmosphere.

1. 緒 言

著者の研究室で、アミロースメントール鎖内包接錯体^{1,2)*2}の乾燥粉末を調製し、錯体ではメントールの揮発性がどの程度抑制されるかを知ろうとした。この際の対照試料として、デンプン粒にメントールが単に付着しただけのものをつくるために、普通の16%含水ジャガイモ・デンプンにメントールのメタノール溶液を加えて均

一にしめらせたのち、メタノールを風乾除去した。この試料を恒温空気浴(40~60°C)中に放置して、メントールの揮散状態を経時的にしらべてみたところ、付着メントールの大部分は1昼夜以内に消失してしまうが、少量のメントールは長期間デンプン粒中に保存され消失しないことが見出された。アミロース・メントール錯体になんらかの実用的価値があるとしても、その製品はかなり高価なものになると思われる。しかし、普通のデンプン粒にメントールが包接され、それがアミロース錯体と同様の性質をもつならば、はるかに安価な製品ができることになる。そこで、デンプン粒その他によるメントールの包接について研究を開始したわけである。デンプンやセルロースにおいてこの種の包接(あるいは吸着)*3が起ることは、いくつかの物質についてすでに知られている^{3,4)}けれども、メントールについての報告はまだなされていないようなので、ここに第1報としてメントール

* 早稲田大学理工学部応用化学科(160 東京都新宿区西大久保4)

*2 包接錯体は inclusion complex に対する訳語である。この種の物質に対して、従来は包接化合物または複合体という用語が一般に用いられてきたようであるが、complex に対して最近では複合体よりも錯体という用語の方が好んで用いられるようになってきたと思われるので、ここでも包接錯体という表現をとることにした。

錯体の調製条件や性質について検討した結果を報告する次第である。

2. 実験方法

2.1 試薬, 試料

溶剤類は, 市販品を原則として単蒸留したのち使用した。その他の試薬類は, 市販の特級または1級品(*D*-メントールは和光純薬工業, 特級)をそのまま用いた。使用した多糖類は, 次のようなものであった。

ジャガイモ・デンプン および トウモロコシ・デンプン: 市販品

脱脂トウモロコシ・デンプン: トウモロコシ・デンプンを85%メタノール中で還流(1 hr)する操作を3回反復したものを用いた。

α -デンプン: 市販品(白梅粉, みじん粉)⁵⁾

アミロデキストリン: ジャガイモ・デンプン 120 g を乾燥したのち, 16%硫酸水溶液 1 l を加え, ときどきかきまぜながら室温に2週間放置したのち吸引濾過し, 十分に水洗後風乾して調製した。

セルロース・パウダー: 市販品(東洋濾紙, 300 メッシュ)

微結晶セルロース: 市販品(旭化成「アビセル」)

2.2 包接錯体の調製法

天然のジャガイモ・デンプン粒を宿主物質として用いた場合について述べる。他の多糖類の場合も, これに準じて行った。

ジャガイモ・デンプンの無水物相当約 5 g を 50 ml 共栓付三角フラスコにとり, 105°C で4時間減圧乾燥したのち栓をして常温まで冷却した。これにメントールのメタノール溶液を加え30°C で1時間放置したのち, (i)母液ごと, (ii)遠心分離(3000 rpm, 15分間)後または, (iii)吸引濾過後, いずれの場合も40°C で風乾してからメントール臭が完全に消えるまで, 100°C で乾燥してメタノールお

よび過剰のメントールを揮散させて試料とした。このようにして得られた試料は白色でまったく無臭の粉末であったが, なめるとメントールの味が強く感じられた。

2.3 包接錯体のメントール含量測定法⁶⁾

試料約 1 g を共栓付L字管にとり, メタノール 10 ml を加えて約3時間 Monod 式振とうをした。静置後, 上澄液の一部を取出して適度に(1 ml中にメントール10~100 μ g を含むように)水で希釈した^{*4)}。この溶液 1 ml を共栓付試験管にとり, メタノール 1 ml および 0.5% α -ジメチルアミノベンズアルデヒド硫酸溶液(濃硫酸3容+水1容)4 ml を加えて3分間沸騰水中で加熱し, 流水で急冷して得られる赤紅色の溶液の吸光度を, 水を対照として 540 nm で測定した。

2.4 試料中のメタノール含量の測定⁷⁾

試料 200~300 mg を秤量瓶にとり, ただちに栓をして秤量した。これに水 5 ml を加え, ときどき振とうしながら1時間放置してメタノールを抽出し, 上澄液を適度(メタノール濃度0.01~0.06%)に希釈して試料液とした。

50 ml メスフラスコに過マンガン酸カリウム試薬(水 100 ml + KMnO_4 3 g + H_3PO_4 15 ml) 2 ml をとり, これに試料液 1 ml を加えて15分間放置した。その後, 亜硫酸水素ナトリウム粉末を少量加えて脱色し, クロモトロップ酸試薬(5%水溶液) 1 ml を添加し, さらに濃硫酸 15 ml を加えて熱水浴(60~75°C)中に15分間置いた後, 水で定容した。この溶液の吸光度を, 水を対照として 575 nm で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 包接錯体からのメントールの抽出

包接メントール量を定量するために, 本実験では 2.3 で述べたようにして, メタノールを用いて試料からメントールを抽出している。2.3 の条件下での抽出回数と抽出量との関係を Fig.1 に示した。この図からわかるように, メタノールによる抽出を3回繰り返せば, メントールを完全に抽出することができる。メタノール抽出 1

*3 多糖類分子による包接とは, 本来は分子内にゲスト分子を巻きこんで錯体を形成する現象を意味しているが, ここでは多糖類分子鎖間の限られた空隙に物質がある程度強固に保持される現象にまで拡張して, 包接という用語を使用した。この「広義の包接」と「吸着」との区別は必ずしも明瞭ではないが, ここでは便宜上「包接」の方を用いることにした。「狭義の包接」を分子内包接, 「広義の包接」を分子間包接として区別することも考えたが, アミロペクチンのミセル内包接のような場合は, 「広義の包接」であるにもかかわらず分子内包接となってしまうので, この区別は適当でないことになる。

*4 上澄液中のメントール量が少なく希釈度が小さい場合には, 水で希釈すると希釈液中にメタノールがかなり含まれ, かつ希釈度によってその量が不定となる。その結果, 最終混液中のメタノール濃度が不定となり発色の再現性が悪くなる。それをさけるために, そのような場合には水のかわりにメタノールで希釈し, この溶液 1 ml に水 1 ml と発色試薬 4 ml を加えて, 最終混液中のメタノール濃度が常に一定となるようにした。

Fig.1. Extraction of menthol with methanol from starch-menthol complex.

Conditions of each extraction: complex 1g, methanol 10 ml, 3 hr at room temp.

Table 1. Extraction of menthol from starch-menthol complex with various organic solvents.

Solvents	Percentage of menthol extracted by first extraction
Methanol	88.9
Ethylene glycol	53.3
Ethanol	34.9
1-Propanol	12.4
Ethyl acetate	5.1
<i>n</i> -Hexane	1.9
1-Butanol	1.0

Complex (containing menthol of 15.2mg/g): 1g, solvent: 10 ml, extraction: 3 hr at room temp.

回で85~90%のメントールが溶出するので、以後の実験では1回抽出だけで包接量を比較した場合が多い。またメタノール以外の溶媒では、Table 1に示してあるように抽出効率が悪く、分子の小さいものほど、また誘電率の高いものほど、溶出効率が高い傾向にあり、メタノールが抽出溶媒としては、もっとも適していることがわかる。包接試料を塩酸で加水分解して、包接メントールを遊離させて包接全量を定量することも試みたが、加水分解の間に酸によってメントールの一部が変性（おそらく脱水による不飽和炭化水素の生成）してしまい、この方法を用いることはできなかった。

3.2 包接錯体調製条件の検討

3.2.1 浸漬溶液中のメントール濃度と浸漬後の処理法

Fig.2. Influence of concentration of menthol in methanol solution for immersion upon menthol content of complex.

Treatments after immersion of starch in menthol solution:

- drying at 100°C with mother liquor,
- △- drying at 40°C after removal of mother liquor by centrifugation and washing with *n*-hexane,
- drying at 100°C after removal of mother liquor by filtration with suction,
- drying at 100°C after removal of mother liquor by filtration with suction followed by washing with *n*-hexane.

について

乾燥ジャガイモ・デンプン 5g に各濃度のメントール溶液 10 ml を加えて包接を行い、メントール包接量に及ぼすメントール濃度の影響を調べた。それぞれのメントール濃度について、デンプンをメントール溶液に浸漬したのちの処理を4つの異なった方法で行った結果をFig.2に示した。これらの結果から、乾燥（風乾または100°C）開始時における母液の存在量が多い（●＜○＜△＜□の順に多い）ほど、デンプン粒へのメントール包接量が多く、かつそれぞれの最大包接に必要なメントール濃度が低くなっていることがわかる。そして、最初にデンプン粒をメントール溶液に浸漬する処理が終わった段階では、包接は少ししか起こっていないことをも示しているように思われた。なぜなら、Fig.2 ●印のプロットの条件下では、浸漬液のメントール濃度を大きくしても包接量が著しく低いからである（この実験では浸漬時間を1hrとしたが、この時間を長くしても結果はほとんど変わらないことも確認された）。このことをさらに確認する方法として、次のような実験を行った。すなわち、Fig.3の下に記してあるようにして、風乾程度（メタノール残量）が異なる浸漬物から包接錯体を調製し、そのメントール包接量を測定した。Fig.3から残存メタノール量

Fig. 3. Relation between amount of methanol remaining before washing with *n*-hexane and menthol content of complex.

Five grams of dried potato starch was immersed in 10 ml of 5% menthol solution in methanol, and the mixture was filtrated with suction. The wet starch was dried at room temperature. During the drying, a portion of the starch was occasionally taken out, washed with *n*-hexane and then dried at 100°C. At the same time, the contents of methanol remaining in the portions before washing with *n*-hexane were determined.

(すなわち母液量)が多いと包接メントール量は少なく、残存メタノール量が約 0.15 ml/g 以下になると包接メントール量が高い一定値を示すようになることがわかる。*n*-ヘキサンで洗浄する前の残存メタノール量(母液量)が少ないということは、風乾(メタノール揮散)時にデンプンと母液とが接触していた時間が長いということであり、そういう試料のメントール包接量が高いということは、メントールの包接がおもに風乾中に行われたことを示している。すなわち、浸漬処理して吸引濾過した直後、メタノールが 0.3 ml/g ほど残存しているときは、包接量が 2 mg/g 弱であったのに、風乾が進んでメタノール残存量が約 0.15 ml/g 以下になると包接量が 10 mg/g になっているので、この実験条件下では最大包接メントール量の 80% 以上が風乾時に包接されたことになるのである。これらの実験結果は、次のように解釈したらよいのではないと思われる：乾燥デンプンをメントールのメタノール溶液に浸漬した時点では、デンプン粒中への包接がメタノールとメントールとで競争的に起こるが、上記の実験条件下ではメタノールの方がより包接しやすい。その後、浸漬試料を風乾する段階で主としてメタノールが揮散していくと、残存メントールの濃度が相対的に高くなることや、メタノールの占めていた位置が空くことによって、メントールの包接量が多くなっていくのである。

Fig. 4. Influence of moisture in starch upon the menthol content of complex.

Each 5 g (dry base) of potato starches containing various amount of moisture was immersed in 10 ml of 5% menthol solution in methanol. The starch was dried at 40°C after the removal of mother liquor by filtration with suction, and then washed with *n*-hexane for removal of free menthol.

Fig. 5. Influence of moisture in methanol upon the menthol content of complex.

Five grams of dried potato starch was immersed in 10 ml of 5% menthol solution in methanol containing various amount of moisture. The starch was dried at 100°C after the removal of mother liquor by filtration with suction.

くのである。しかし、メントールとメタノールでは分子の大きさがかなり異なるので、小さなメタノール分子の占めるすべての位置にメントールが入りうるとは限らないので、ある程度以上になるとメタノールが減少してもメントール包接量は増加しないのであろう。

3.2.2 浸漬処理時に共存する水分の影響について

メタノール中およびデンプン中の水分が、メントール包接量に及ぼす影響をしらべた。デンプン中の水分の影響については Fig. 4, メタノール中の水分の影響については Fig. 5 に示したような結果がえられた。

これらの結果から、メタノール中の水分およびデンプ

Table 2. Inclusion of menthol with various carrier solvents.

Solvents	Amount of included menthol (mg/g complex)
Methanol	9.33
Ethylene glycol	0.64
Acetone	0.06
Benzene	0.05
Ethanol	0.05
1-Butanol	0.05
Cyclohexanol	0.03
Ethyl acetate	0.03
n-Hexane	0.03
Chloroform	0.03
Carbon tetrachloride	0.02
1-Propanol	0.02
Benzyl alcohol	0.00

Dry potato starch: 5 g, 5% menthol solution: 10 ml, drying at 40°C under reduced pressure after filtration with suction and washing with n-hexane.

ン中の水分は、いずれもメントールの包接を阻害することが明らかである。この水分による包接の阻害は、デンプンに対する各物質の親和力の違いに主として起因すると思われる。すなわち、水はデンプンに対して強い親和力を持っており、その親和力がメントールやメタノールよりも強いために、水が共存するとメントールの包接が阻害されると考えられる。また、メタノール中の水分の方がデンプン中の水分よりも包接に対する阻害度が大きい、これは含水デンプンの水がデンプン粒中に均一に存在しているのにくらべて、乾燥デンプンにメントールの含水メタノール溶液を加える場合には、水がデンプン粒子の入口にあたる部分に主として吸着され、メントールの侵入をさまたげるためではなかろうかと考えられる。

3.2.3 メントールの溶媒について

本実験では、メントールの包接にキャリアーとしてメタノールを用いているが、他の溶媒についてキャリアーとしての適否を調査した。乾燥ジャガイモ・デンプン 5 g に各溶媒における 5% メントール溶液 10 ml を加え、吸引濾過後 40°C で減圧乾燥し、n-ヘキサンで洗浄して試料を調製した。この結果を Table 2 に示してある。Table 2 からわかるように、メタノール以外の溶媒ではほとんど包接は行われず、メタノールがメントール包接

に関して、もっとも良い溶媒であることがわかる。3.1 で述べたように、エタノール、エチレングリコール、1-プロパノールを用いれば包接物からのメントールの抽出が、メタノールよりは劣るけれどもかなりの程度可能であるにもかかわらず、これらの溶媒では包接がほとんど行われないことは予想外であった。メントールのキャリアー溶媒としてメタノールだけが適する理由はよくわからないけれども、キャリアー溶媒はデンプン分子とメントール分子の双方に対してバランスのとれた親和性をもっていることが必要であり、メタノールがその要求になっているものと考えれば、一応の説明にはなるであろう。

3.2.4 各種多糖類による包接について

以上の実験では、包接のホスト多糖類として、もっぱらジャガイモ・デンプンを使用した。そのほかの多糖類についても、どの程度の包接が行われるかを比較するために同様の実験を行った。すなわち、各多糖類の乾燥物 5 g に 500 mg のメントールを、Table 3 の右欄に記載してある条件下^{*5}で加えて浸漬処理をしたのち、全体をそのまま 100°C の送風乾燥器に入れてメントール臭が完全に消失するまで放置した。この乾燥に要した時間は、デンプン類とアミロデキストリンが 2~3 hr、セルロース・パウダーが 48 hr、微結晶セルロースが 72 hr であった。セルロース類の場合には、強く包接されるメントールのほかに、弱く包接（または吸着）されるメントールがデンプン系よりも多く存在し、それが 100°C で長い時間かかって徐々に揮散していくのではないと思われる。このようにしてえられた各包接錯体のメントール含量を測定した結果が、Table 3 に示してある。これらの結果から、次のようなことが考察される。

(1) デンプン粒の中でアミロースがどのような形態で存在しているのか明らかではないが、デンプン粒を構成する分子の 20~25% がアミロースであって、それがすべてヘリックス形で存在しているものと仮定すれば、錯体 1 g 当り 16~20 mg 程度のメントールは、アミロース・ヘリックス内の包接として説明がつく量である^{*6}。しか

^{*5} メントール量を一定にした場合、浸漬に用いる溶液量が少ない（メントール濃度が高い）ほど包接効率がよいことがわかったので、本実験でも各多糖類ごとになるべく高い包接量をうるために、浸漬に用いる溶液量をできるだけ少なくするようにしたが、多糖類の種類によって、それぞれ単位重量当りの粉末容積が異なるため、均一な浸漬を行うに必要な溶液量を一定にすることができなかった。

Table 3. Inclusion of menthol in various polysaccharides.

Polysaccharides	Amount of included menthol (mg/g complex)	Menthol soln. for immersion	
		Conc. of menthol (%)	Vol. of soln. (ml)
Potato starch	26.7	16.6	3
Corn starch	24.0	8.3	6
Defatted corn starch	43.0	10.0	5
α -Starch	13.8	4.5	11
Amylodextrin	43.2	8.3	6
Cellulose powder	41.4	5.0	10
Microcrystalline cellulose	48.3	4.2	12

Polysaccharide: 5 g, menthol: 500 mg, solvent: methanol, drying at 100°C with mother liquor after immersion.

し、分子がヘリックス構造をとらないセルロース系物質に、デンプン粒よりも多量のメントールが包接されることから考えて、デンプン粒中にアミロース・ヘリックスがまったく存在しなくても、包接が可能であると考えられる。

(2)未脱脂トウモロコシ・デンプンへの包接量は、ジャガイモ・デンプンと同程度であるが、脱脂トウモロコシ・デンプンへの包接量はかなり大きく、アミロデキストリンやセルロース系物質へのそれに匹敵している。トウモロコシ・デンプン粒は、ジャガイモ・デンプン粒よりもメントールを包接しうる空間が本質的に多く、天然のトウモロコシデンプン粒では、その空間のかかなりの部分が脂質によって占領されているものと思われる。

(3)結晶領域(ミセル)の占める割合が大きい多糖類ほど包接量が多くなる傾向を示しているので、メントールが包接されるおもな場所は、ミセル領域内の分子鎖間であるように思われる。しかし一方において、 α -デンプンにもかなりのメントールが包接されるという事実や、セルロース・パウダーへの包接量が微結晶セルロースへのそれとそれほど変わらないという事実がある。ここで用い

た α -デンプン試料にどの程度にミセル領域が存在するのか不明であるけれども、ミセル領域外の無定形領域にも、メントールを包接するのに適した分子鎖間の空隙が存在するのではないかと想像される。

3.3 包接錯体の性質

3.3.1 湿度に対する安定性

包接錯体を30°Cでそれぞれ、水(相対湿度(R.H.)=100%)、塩化カリウム飽和水溶液(R.H.=83.6~84.6%)、硝酸アンモニウム飽和水溶液(R.H.=58.7~60.0%)^{*)}およびシリカゲルを含むデシケター中に放置し、包接メントール量の変化を経時的にしらべた結果をFig. 6に示す。この図から明らかなように、シリカゲル

Fig. 6. Influence of humidity upon the stability of complex at 30°C.

Complex was kept in the desiccator which contained:

- water (R.H. = 100%),
- △— saturated solution of KCl (R.H. = 84%),
- saturated solution of NH_4NO_3 (R.H. = 59%),
- silica gel.

*6 アミロース1gは、約200mgのヨウ素をヘリックス内に包接することはよく知られている。分子模型でくらべる限りでは、メントール分子(分子量154)の長軸方向の長さの中にヨウ素(原子量127)約3原子がならびうる。アミロース・ヘリックス内に包接されているヨウ素とメントールの占める空間的關係がこのようであると仮定するならば、アミロース1gに $200 \times \frac{154}{3 \times 127} = 80\text{mg}$ のメントールが、したがってアミロース含量20~25%のデンプン1gには16~20mgのメントールが、ヘリックス内包接されることになる。

Fig. 7. Influence of dry heating (100°C) upon the stability of complex.

The 4 kinds of samples were prepared respectively by the using of 5 g of potato starch and 5 ml of 5% menthol solution:

- Dried starch was added into menthol solution in methanol. The mixture was air-dried at 40°C and washed with *n*-hexane.
- △— Dried starch was added into menthol solution in methanol. The mixture was air-dried at 40°C.
- Starch (moisture content: 16%) was added into menthol solution in methanol. The mixture was air-dried at 40°C.
- Dried starch was added into menthol solution in *n*-hexane. The mixture was air-dried at 40°C.

デシケーター中では包接メントールは完全に保存されているが、湿度が高くなるにつれてメントールの減り方が大きくなり、飽和水蒸気中では6日間で最初のメントール量の1/3にまで減少しており、メントール包接錯体は湿度に対して不安定だといえる。この現象は、3.2.2で述べたように、デンプンに対する水の親和性が強いいため、水分子がデンプン粒中に浸透してメントールを追い出し、メントールの占めていた空間に入り込むためにおこると思われる。

3.3.2 乾熱に対する安定性

メントールを含む4つの試料を100°Cで乾燥状態に放置したときの、試料中のメントール量の経時変化をFig. 7に示してある。○印の試料は遊離のメントールを含まず、100°Cで120 hr経過しても包接メントール量は全く変化していない。△印の試料は、遊離のメントールと包接メントールをほぼ同量宛含んでおり、前者のみが約1 hrで消失していることがわかる。16%含水デンプンをそのまま包接に使用した□印の試料では、含有メントールの大部分が遊離状態で存在し、包接されているの

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of (a) native potato starch, (b) dried potato starch, (c) potato starch-menthol complex (menthol content: 27 mg/g).

はわずかであることを示している。●印の試料は遊離メントールのみを含み、包接はまったく起こっていないことを物語っている。また包接錯体は減圧(1~3 mmHg)下、温度140°Cという条件でも、そのメントール含量の変化がほとんど見られないことも確認しており、包接錯体は乾熱に対して非常に安定であるといえよう。

3.3.3 X線回折

Fig. 8には、ジャガイモ・デンプンの原試料(16%含水物)、乾燥物およびメントール包接錯体のX線回折図が示してある。原試料は明らかなB図形を示しており、乾燥物は原試料とくらべるとかなりくずれたB図形を示している。乾燥物と包接錯体の回折図にはあまり差が見られず、メントールの包接による構造的な変化はほとんど起こっていないと思われる。

4. 要 約

多糖類(おもにジャガイモ・デンプン)を用いてメントールの包接を行ない、次のような結果をえた。

(1)乾燥多糖類をメントールのメタノール溶液に浸漬し、母液ごと乾燥することにより、メントールをもっとも効率よく包接することができた。メントールの溶媒として、メタノール以外のものでは包接は行われなかった。また、

包接錯体からのメントール抽出にも、メタノールがもつとも適していた。

(2)デンプン中の水分およびメントールの溶媒であるメタノール中の水分によって、包接が妨害された。

(3)デンプンにメントール・メタノール溶液を加えると、メタノールとメントールの両方がデンプン粒中にとりこまれるが、このときとりこまれたメタノールが乾燥時に揮散するときに、遊離状態で残存していたメントールと入れかわり、さらに多くのメントールが包接されるようになるものと思われた。

(4)多糖類によるメントールの包接は、非晶質および結晶質両方の領域で起こるが、結晶ミセルに包接されるメントールの方が多いように思われた。また、ヘリックス構造を持たないセルロースにもメントールが包接されることから、この包接はおもに多糖類の分子鎖間で行われるものと思われた。

(5)多糖類・メントール包接錯体は乾熱に対しては非常に安定であったが、湿気に弱く高湿度の空気中ではメン

トールが徐々に消失してしまった。

本研究を行うにあたり、株式会社ロッテより多大のご援助をえましたことを申し述べ、同社に対して深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. KUGE and K. TAKEO: *Agric. Biol. Chem.*, **32**, 1232 (1968).
- 2) 竹尾健一: 京都府立大学学術報告, 農学, No. 23, 168 (1971).
- 3) 久下 喬: 澱粉科学, **16**(4), 150 (1969).
- 4) 竹本喜一: 包接化合物の化学(現代化学シリーズ40) 東化同人, p. 54 (1969).
- 5) 二国二郎編: デンプンハンドブック, 朝倉書店, p. 602 (1961).
- 6) 清水純夫: 信州大学紀要, **4**, 298 (1954).
- 7) 日本分析化学会編: 分析化学 便覧 (改訂2版), 丸善, p. 492 (1971).
- 8) 高分子学会 (高分子と吸湿委員会) 編: 材料と水分ハンドブック, 共立出版, p. 252, 253 (1968).