昭和53年度 日本澱粉学会奨励賞受賞講演

高アミローストウモロコシ澱粉の γ 線照射に関する研究

渡 邊 幸 雄*

(昭和 53 年 9 月 8 日受理)

Gamma Irradiation of High Amylose Corn Starch

Yukio WATANABE*

* Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Horticulture, Chiba University
(648 Matsudo, Matsudo-shi, Chiba, Japan)

Physical and chemical properties were investigated for amylo maize starches, which were irradiated with gamma rays at total doses of from 0.02 to 60 Mrad.

1) Under below a dose of 1 Mrad, although reducing power, iodine absorption and the limits of β -amylolysis were hardly affected, solution viscosity of the all starches used (five varieties) decreased greatly. Among tested starches, amylo maize starches were more resistant to radiation damage than the other. The cause of difference in sensitivity to gamma irradiation which observed between amylo maize and other starches, was further investigated. The results confirmed that this difference was independent of amylose content and the degree of crystallinity of starch.

Irradiated starches became soluble in cold water at above a dose of 30 Mrad. Reducing power increased, and absorption peak of the iodine complex was shifted toward shorter wavelength. The findings seemed to indicate molecular degradation. Furthermore, the recognition of glucose, maltose and oligosaccharides as breakdown products evidenced that the irradiation caused hydrolytic cleavage of the starch molecules.

2) The insoluble residues of irradiated starches were characterized by the determination of $\overline{DP}$, β -amylolysis and gel filtration of the pullulanase hydrolyzates. $\overline{DP}$ of insoluble residues from irradiated starches were 30-40. But these residues contained considerable amounts of high molecular weight components eluted at void volume on Sephadex G-50 column. The elution patterns of the pullulanase hydrolysates of these residues on Sephadex G-50 column showed a marked decrease in amylose fraction. But X-ray diffractograms and scanning electron photomicrographs of the residues did not show a significant changes as compared with those of original starches. The properties of insoluble residues from irradiated starches were compared with those of Negeli amylo dextrans and of α -amylase treated starches prepared from non-irradiated starches. The results obtained indicated that the residues differed significantly from amylo dextrans and α -amylase treated starches in characteristics. These findings suggested that the starch granules were destroyed at random in both crystalline and amorphous parts by gamma irradiation.

3) *In vitro* digestion of amylo maize starch granules with pancreatic α -amylase was improved with increasing radiation dose levels. But *in vivo* digestibility of this starch in rats showed a tendency to be lowered by irradiation, and concomitant increase in weight of feces and cecum contents was also observed. From the results *in vivo* observation, it seemed that starch granules on the irradiation received some structural modification, in which they could not be cleaved by amylolytic enzymes of digestive tract.

* 千葉大学園芸学部農芸化学科食品および栄養化学研究室 (271 松戸市松戸648)

このたび、日本澱粉学会より奨励賞を受賞いたし、まことに名誉なことと存じております。

私の所属しております研究室では、8年ほど前から、高アミローストウモロコシ澱粉の食品への利用に関する研究にとりくみ、数々の報告をしてまいりました¹⁻³⁾。

本研究は、その一環として行ったものであり、高アミローストウモロコシ澱粉に γ 線照射を行うことにより、この澱粉の性質を明らかにすること、さらに食品素材としてより用途の拡大が可能であるかどうかを検討しました。また、高線量の γ 線を照射した際の澱粉粒の分解の様相についての考察をいたしました⁴⁻⁹⁾。

I. 高アミローストウモロコシ澱粉 (アミロメイズ澱粉)と他澱粉の γ 線照射に対する感受性

アミロメイズ澱粉は普通トウモロコシ澱粉とは性質が著しく異なることが知られている。そこで、 γ 線照射によるアミロメイズ澱粉の性質変化が他澱粉と異なるか否かを調べた⁴⁾。アミロース含量が約65%と50%の2種類のアミロメイズ、普通トウモロコシ、もちトウモロコシおよびジャガイモの5種類の澱粉に固体状態で100万radまでの γ 線を照射した。Fig. 1に比粘度の変化を示した。アミロメイズ澱粉は未照射のものでも粘度が非常に低く、照射によっても変化の度合は小さかった。一方、他澱粉では2万radの照射から比粘度は著しく低下した。粘度の低下は未照射澱粉の示す粘度が高いものほど大きく、アミログラム粘度の変化と同様であった。また、化学的性質の変化として還元力を調べた(Fig. 2)。20万rad以上から徐々に増加したが、その変化量は非常にわずかであった。ヨウ素呈色度、酸度などの変化も還元力の場合と同様に非常に小さかった。

以上のように、100万rad以下の照射では、澱粉の物性に大きな影響をもっている澱粉粒の構造は著しく変化

Fig. 1. Specific viscosities of irradiated starches. Starch concentration, 0.4% in 1N NaOH. —▲—, amylo maize VII (amylose content, 64.7%); —△—, amylo maize V (amylose content, 49.3%); —●—, normal corn; —○—, waxy corn; —×—, potato.

Fig. 2. Reducing sugars of irradiated starches. —▲—, amylo maize VII; —△—, amylo maize V; —●—, normal corn; —○—, waxy corn; —×—, potato.

Table 1. Limits of β -amylolysis of irradiated starches (%)

Dose $\times 10^4$ rad	Amylo maize VII	Amylo maize V	Normal corn	Waxy corn	Potato
0	67.8	64.1	63.6	59.3	61.0
2	67.4	63.8	63.2	59.2	60.4
5	68.0	63.8	63.2	59.2	60.6
10	66.6	63.9	63.6	59.3	60.7
20	66.3	63.8	64.0	60.1	61.1
50	64.4	62.5	64.4	60.5	61.4
100	62.5	61.4	65.0	61.6	62.1

Table 2. Degradation of irradiated amylose and amylopectin by β -amylase and pullulanase

Dose $\times 10^4$ rad	Amylose		Amylopectin	
	Degree of β -amylolysis, %		Degree of β -amylolysis, %	
	I	II	I	II
0	80.3	91.6	64.0	103.1
5	76.3	85.2	64.7	102.8
10	74.3	84.7	65.1	102.7
20	69.6	80.9	64.4	102.5
50	67.6	79.5	64.0	101.6
100	66.7	73.4	64.0	100.4

I, β -amylase alone; II, concurrently with pullulanase.

Fig. 3. Intrinsic viscosities of amylose and amylopectin irradiated with gamma rays.

を受ける反面、澱粉分子レベルでの変化はまだそれほど進んでいないため、化学的性質の変化は小さいのであろうと考えられる。また β -アミラーゼ分解限度 (Table 1) は、2種類のアミロメイズ澱粉ではその分解率は照射により低下するが、他澱粉ではほとんど変化しないか、逆に増加するという相反する現象が観察された。

以上の結果から、アミロメイズ澱粉と他澱粉では、 γ 線照射に対する感受性に差異があると考えられる。

II. アミロースおよびアミロペクチンの γ 線照射に対する感受性

アミロメイズ澱粉と他澱粉間に観察された γ 線照射に対する感受性の差異を追求すれば、アミロメイズ澱粉の性質を明らかにする何らかの手がかりが得られるのではないかと考え、まず、澱粉の構成成分の面から検討するため、アミロメイズ澱粉 (アミロース含量 約50%) から分離したアミロースおよびアミロペクチンに γ 線照射を行った⁵⁾。Fig. 3に極限粘度の変化を示した。両成分と

Fig. 4. Amylograms of irradiated starches.

も同程度の変化であり、 γ 線照射に対する感受性には差はみられなかった。またヨウ素呈色度、還元力などの変化にもほとんど差はみられなかった。 β -アミラーゼ分解限度では (Table 2)、アミロースの分解率は照射により大きく低下しているが、アミロペクチンではほとんど変化がみられなかった。アミロペクチンのプルランナーゼとの併用分解では、アミロースの場合と同様に分解率の低下がみられたことから、 β -アミラーゼの作用を阻止するような何らかの化学変化は両成分で生じていると考えられる。しかし、アミロペクチンでは β -アミラーゼ作用が阻止される反面、分岐と分岐の間が照射によって切断されると β -アミラーゼの作用点となる末端基が増加

するため、分解率が増加する変化も伴うと考えられる。それらの相反する変化が重なり合って、見かけ上、分解限度の変化が少なかったものと推察される。照射アミロメイズ澱粉でみられた β -アミラーゼ分解限度の低下はアミロース含量が高いことが主な原因と考えられる。以上の結果から、アミロースとアミロペクチンは、 γ 線照射によりほぼ同程度に分解されることが明らかになった。そこでアミロメイズ澱粉と他澱粉の γ 線照射に対する感受性の差異は、これら2成分の感受性の差に原因するのではないと思われる。

III. アミロメイズ澱粉粒の γ 線照射による分解様相

IIの結果から、アミロメイズ澱粉と他澱粉間に観察された γ 線照射に対する感受性の差異は、澱粉粒の構造の違いによるものと考えられる。それらの点を明らかにす

Fig. 5. Iodine absorption spectra of irradiated starches.
A, amylo maize; B, normal corn.

Fig. 6. Solubilization of amylo maize and normal corn starches by gamma irradiation.
amylo maize (○), normal corn (×).

るために、アミロース含量が約50%のアミロメイズ澱粉と普通トウモロコシ澱粉に60 Mradまでの γ 線を照射し、冷水に対して溶解性を高めた澱粉を調製し、その冷水可溶性区分および不溶性区分の性質を調べた。また得られた不溶性区分の性質をNägeli アミロデキストリンおよび α -アミラーゼ処理澱粉と比較して γ 線照射による澱粉粒の分解様相を推察した⁶⁻⁹⁾。

1) 照射澱粉およびその冷水可溶性区分の性質

高線量の γ 線を照射したアミロメイズおよび普通トウモロコシ澱粉のアミログラム (Fig. 4) は著しく変化し、10 Mradの照射では両澱粉とも粘度の出現が見られなくなった。ヨウ素吸収スペクトル (Fig. 5) は10 Mradまでの照射ではそれほど大きな変化はみられなかった。しかし、30 Mrad照射したものは両澱粉ともにその呈色度は著しく低下し、最大吸収波長も大きく短波長側に移行しており、長鎖のアミロースはほとんど分解されてしまったように思われる。冷水可溶性成分 (Fig. 6) はヨウ素呈色度の変化と同様、10 Mradの照射まではほとんど増加しないが、30 Mrad以上では著しく溶解度が高まり、アミロメイズ澱粉では30 Mradで約13%、60 Mradで約56%であった。一方、普通トウモロコシ澱粉は60 Mradで約90%と前者以上の値が得られ、両澱粉で γ 線照射による澱粉粒の分解性に著しい差がみられた。

冷水可溶性成分の分子量分布をSephadex G-75を用いて調べたところ (Fig. 7)、澱粉画分に溶出する高分子量成分からグルコースの低分子量成分まで幅広い分布を

Fig. 7. Elution patterns of cold water-soluble fractions from irradiated starches on Sephadex G-75 column.

—, 5 Mrad; ·····, 10 Mrad; — — —, 30 Mrad. Cold water-soluble materials were extracted from 5 g of irradiated starches and were made up to 100 ml with distilled water. 4 ml of supernatant solution was chromatographed on Sephadex G-75 column. But samples of 30 Mrad irradiated starches were diluted to 50 fold.

Table 3. The properties of cold water-insoluble residues from irradiated starches

Sample	Yield (%)	$\overline{DP}$	β -amylolysis limits(%)*		Carbonyl group (mg/g)	
			I	II		
Amylomaize {	Non-irradiated	100	475	64.2	91.2	0.3
	30 Mrad	87.2	29.0	69.4	74.6	2.1
	60 Mrad	44.2	19.4	65.4	69.5	4.5
Normal corn {	Non-irradiated	100	625	62.2	95.7	0.2
	30 Mrad	82.8	34.0	66.5	81.3	2.0

* I, β -amylase alone; II, concurrently with pullulanase.

Fig. 8. Elution patterns of cold water-soluble fractions from 10 Mrad irradiated starches on Bio-gel P-2 column.

示した。しかし両澱粉の溶出パターンは明らかに異なり、アミロメイズ澱粉では高分子量成分は非常に少なく、大部分が低分子量成分であった。また、30 Mrad 照射試料では両澱粉とも高分子量成分が大部分であり、10 Mrad 以下の場合とかなり異なっていた。この低分子量画分を再分画して重合度 9 以下の 9 成分のオリゴ糖を検出した (Fig. 8)。

2) 冷水不溶性区分の性質

30 Mrad, 60 Mrad 照射した澱粉を蒸留水で十分に洗浄して可溶性区分を除き、得られた不溶性区分の性質を検討した。Table 3 に不溶性区分の性質を示した。照射線量が高いほど照射澱粉の不溶性区分の割合は少なく、アミロメイズ澱粉では 30 Mrad で 87.2%, 60 Mrad で 44.2%であった。平均重合度は未照射の 475 に対し、30 Mrad で 29, 60 Mrad で約 19 と非常に小さくなっていた。 β -アミラーゼ分解限度は未照射澱粉の 64.2%から、30 Mrad で 69.4%と増加しているが、60 Mrad では 30 Mrad のものより低い値が得られた。また β -アミラーゼとプルラーゼを同時に作用させると未照射澱粉では

Fig. 9. X-ray diffractograms of insoluble residues from irradiated starches.

91.2%であったが、照射線量が高いほどその分解率は低下し、 β -アミラーゼが作用できない構造に変化していることが示唆された。 β -アミラーゼ作用を阻止する要因としてグルコース残基の酸化が考えられたので、カルボニル含量を測定したところ、未照射澱粉に比し 30 Mrad で約 7 倍、60 Mrad で約 15 倍の値が得られ、かなり酸化を受けていると考えられる。

不溶性区分の X 線回折像 (Fig. 9) は、未照射澱粉のものと比較してアミロメイズ澱粉では回折線がやや鋭くなっているのに対し、普通トウモロコシ澱粉のものは逆にやや鋭さを失っていた。檜作¹⁰⁾によると、アミロメイズ澱粉の結晶化度は普通トウモロコシ澱粉よりも低いという。そこで結晶化度の低い前者の方が後者よりも γ 線照

Fig. 10. Elution patterns of insoluble residues from irradiated starches on Sephadex G-50 column.

—, pullulanase treatment; -x-, DP.

射に対してより抵抗性を示したことから、 γ 線照射による澱粉粒の分解性には結晶化度の高低は直接関係ないと思われる。

不溶性区分の鎖長分布を知るために、これらの試料をプルラーゼで枝切りし、分解生成物を Sephadex G-50 を用いてゲル濾過を行った (Fig. 10)。プルラーゼ作用前の試料は両澱粉からのものとも void volume に大部分が溶出するが、低分子量領域まで尾を引いていた。この溶出パターンからみると、前述した不溶性区分の平均重合度が20~30という値は的を得ているとは思われない。平均重合度は総炭水化物量に対する還元力の割合をグルコース換算で求めているが、酸化により生じたカルボニル基が本来の還元力に上積みされたものと考えられる。

未照射澱粉をプルラーゼで処理すると、長鎖のアミロースに相当するピーク (Fr. I)、平均鎖長45~50付近のピーク (Fr. II)、平均鎖長15~20付近のピーク (Fr. III) に分画された。アミロメイズ澱粉の Fr. II は普通トウモロコシ澱粉のものよりも前に溶出し、やや平均鎖長が長いことが観察された。また Fr. I : Fr. II : Fr. III の比は前者で39.3:20.7:39.9に対し、後者では35.3:11.6:53.1であり、Fr. II が少なく、Fr. III が50%以上を占

Fig. 11. Scanning electron photomicrographs of the insoluble residues from irradiated starches.

A, 60 Mrad irradiated amylomaize starch;
B, 30 Mrad irradiated normal corn starch.

めていた。

不溶性区分のプルラーゼ分解物の溶出パターンは長鎖のアミロースに相当する Fr. I がほとんど存在せず、Fr. III はさらに低分子量側への移行がみられ、アミロペクチンの単位鎖長が短くなっていることがわかった。

上述のように、冷水不溶性区分は未照射澱粉とは性質が著しく異なっているにもかかわらず、走査型電子顕微鏡による観察ではまったく変化がみられず澱粉粒そのものであった (Fig. 11)。

3) アミロデキストリンおよび α -アミラーゼ処理澱粉の性質

アミロデキストリンおよび α -アミラーゼ処理澱粉を調製し、その性質を照射澱粉の冷水不溶性区分と比較し γ 線照射による澱粉粒の分解様相を推察した^{8,9)}。

Table 4. The properties of amyloextrins prepared from non-irradiated starches

Starch	Degradation (%)	$\overline{DP}$	β -Amylolysis limits (%)*	
			I	II
Amylomaize	30	31.8	90.2	94.2
	40	28.4	93.8	96.3
Normal corn	30	32.0	73.0	95.0
	60	21.8	80.5	95.3

* I, β -amylase alone; II, concurrently with pullulanase.

Fig. 12. X-ray diffractograms of amyloextrins prepared from non-irradiated starches.

澱粉を室温で処理して得られる不溶性区分は Nægeli アミロデキストリンとして知られ、澱粉の結晶部分であると考えられている^{11,12)}。そこでアミロデキストリンを調製し、その性質を調べた。X線回折像 (Fig. 12) は両澱粉ともに明瞭に鋭い回折線を持ち、もとの澱粉よりも結晶化度が増していることを示している。平均重合度および β -アミラーゼ分解限度は、Table 4 に示したよう

Fig. 13. Elution patterns of amyloextrins prepared from amylomaize and normal corn starches on Sephadex G-50 column.

----, pullulanase treatment; -x-, $\overline{DP}$.

に、普通トウモロコシ澱粉では文献値とほぼ一致した値であった。しかしアミロメイズ澱粉についての報告はみられないが、 β -アミラーゼ分解限度は90%以上と高く、普通トウモロコシ澱粉のものよりも直鎖成分の多い構造をもっていると考えられる。

また Sephadex G-50 によるゲル濾過 (Fig. 13) では平均重合度の近くに溶出した。アミロメイズ澱粉からのものはプルランナーゼを作用させても溶出パターンに変化がみられず、直鎖の成分 ($\overline{DP}$ 22) が大部分であるが、普通トウモロコシ澱粉のものは $\overline{DP}$ 15 に大部分が溶出した。これは両澱粉において、アミロペクチンの結晶部分の単位鎖長が異なっていることを示していると考えら

Table 5. The properties of α -amylase treated starch granules

Starch	Degradation (%)	DP	β -Amylolysis limits (%)*	
			I	II
Amylomaize	0	475	64.2	91.2
	30	155	63.5	92.0
Normal corn	0	625	62.2	95.7
	60	245	61.1	96.2

* I, β -amylase alone; II, concurrently with pullulanase. Fig. 14. X-ray diffractograms of α -amylase treated starches.

れる。

一方、アミラーゼによる澱粉粒の分解様相は、近年、走査型電子顕微鏡による観察からかなり明らかにされている。しかし酵素処理後の残存澱粉の性質についての報告は少ない^{13,14)}。福井ら¹³⁾は澱粉粒の消化前後においてX線回折像に変化がみられないことから、澱粉粒に酵素が作用する際には結晶部分も非結晶部分も一様に分解されるのであろうと報告している。

α -アミラーゼ処理澱粉についてX線回折像 (Fig. 14), 平均重合度および β -アミラーゼ分解限度 (Table 5), 分子量分布 (Fig. 15) を調べた。平均重合度はやや低くなっているが、その他の性質はもとの澱粉と非常に近似していた。しかし走査型電子顕微鏡による観察では澱粉粒は著しく損傷を受けていた。

以上述べたように、 γ 線、酸および酵素処理によって

Fig. 15. Elution patterns of α -amylase treated starches on Sephadex G-50 column.

....., pullulanase treatment; -x-, DP.

澱粉粒から得られた不溶性区分は三者とも性質がまったく異なることがわかった。そして得られた結果から、 γ 線照射は澱粉粒をランダムに分解する。また粒の損傷は非常に大きい。そして冷水不溶性区分として残ったものは大部分がアミロペクチンの分解物であるが、構造的に冷水に不溶のものであろうと推定した。

IV. 照射アミロメイズ澱粉の消化性

照射アミロメイズ澱粉の消化性を *in vitro* および *in vivo* で検討した⁷⁾。対照として普通トウモロコシ澱粉を用いた。 α -アミラーゼによる *in vitro* の試験 (Table 6) では、その消化率は両澱粉とも 5 Mrad 以上の照射で未照射澱粉よりも高くなった。しかしアミロメイズ澱粉の

Table 6. Digestibility of raw irradiated starches by α -amylase

	Degradation (%)		
	Duration of digestion (hr)		
	3	6	24
Normal corn starch			
Non-irradiated	17.6	27.6	48.5
1 Mrad	17.5	27.4	49.1
5 Mrad	19.9	31.4	55.6
10 Mrad	21.5	32.0	54.4
Amylomaize starch			
Non-irradiated	7.1	9.1	16.7
1 Mrad	6.9	10.1	16.5
5 Mrad	7.2	10.6	18.0
10 Mrad	8.1	11.5	18.4

Table 7. Apparent digestibility of raw irradiated starches by rats for the initial 8 days

Group	Feces (g)	Starch intake (g)	Starch in feces (g)	Apparent digestibility (%)
Normal corn starch				
Non-irradiated	2.71 $\pm$ 0.22*	76.3 $\pm$ 10.8	0.16 $\pm$ 0.02	99.8 $\pm$ 0.1
5 Mrad	2.76 $\pm$ 0.47	66.7 $\pm$ 11.9	0.35 $\pm$ 0.13 ^a	99.4 $\pm$ 0.1 ^a
10 Mrad	2.81 $\pm$ 0.79	64.6 $\pm$ 11.7	0.59 $\pm$ 0.19 ^a	99.1 $\pm$ 0.2 ^b
Amylomaize starch				
Non-irradiated	16.24 $\pm$ 4.53	56.2 $\pm$ 6.2	10.45 $\pm$ 3.30	81.7 $\pm$ 4.2
5 Mrad	12.67 $\pm$ 4.98	44.5 $\pm$ 7.9	8.44 $\pm$ 3.86	81.5 $\pm$ 5.3
10 Mrad	16.02 $\pm$ 6.36	50.2 $\pm$ 9.1	10.82 $\pm$ 4.88	79.1 $\pm$ 6.7

* Standard deviation of mean.

^{a,b} Significantly different from that of group fed non-irradiated or 5 Mrad irradiated starch ($p < 0.05$).

消化率は普通トウモロコシ澱粉の約1/3であり、照射による消化率の増加もわずかであった。

ついで未照射、5 Mrad および 10 Mrad 照射澱粉を糖資源としてラットに投与し、*in vivo* での消化試験を行った (Table 7)。照射澱粉の見かけの消化吸収率は *in vitro* の場合と異なり、照射線量の増加につれて低下する傾向がみられた。さらに照射澱粉を摂取したラットでは盲腸内容物および糞量の増加がみられ、照射澱粉中に消化酵素で分解できない構造が生じたものと考えられる。これらの現象は普通トウモロコシ澱粉の方がアミロメイズ澱粉よりも顕著であった。

以上のように、照射澱粉の *in vivo* における消化率は *in vitro* の場合とは逆に低下するという現象が観察された。これは澱粉が γ 線照射を受けると粒の崩壊が起

こり、酵素が作用しやすくなる反面、酵素作用が阻止される変化を伴うため、*in vitro* および *in vivo* において、それぞれ相反する変化の一面のみが強く現われた結果であると解釈される。

最後に、本研究の遂行にあたり、ご指導、ご鞭撻をいただいた東京農業大学小原哲二郎教授に、またご教示とご助言をいただいた農林省食品総合研究所貝沼圭二博士ならびに千葉大学綾野雄幸教授をはじめとする研究室の皆さんに対し深謝いたします。さらにアミロメイズ澱粉を提供くださった豊年製油株式会社に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 綾野雄幸, 古橋樹雄, 渡邊幸雄, 鈴木 徹, 高居百合子, 岩尾裕之: 栄養と食糧, **30**, 113(1977).
- 2) 綾野雄幸, 渡邊幸雄, 鈴木 徹, 横井昌子: 栄養と食糧, **30**, 123(1977).
- 3) 田中康夫, 高野博幸, 綾野雄幸, 太田富貴雄, 渡邊幸雄, 田中和夫, 福野滋樹: 栄養と食糧, **31**, 273(1978).
- 4) 渡邊幸雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 食品工誌, **23**, 13(1976).
- 5) 渡邊幸雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 澱粉科学, **23**, 77(1976).
- 6) 渡邊幸雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 澱粉科学, **23**, 137(1976).
- 7) 渡邊幸雄, 田中和夫, 太田富貴雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 澱粉科学, **24**, 9(1977).
- 8) 渡邊幸雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 澱粉科学, **24**, 59(1977).
- 9) 渡邊幸雄, 綾野雄幸, 小原哲二郎: 昭和52年度日本澱粉学会大会講演要旨集, p.9(1977).
- 10) 檜作 進: 澱粉工誌, **9**, 1(1962).
- 11) K. KAINUMA and D. FRENCH: *Biopolymers*, **10**, 1673(1971).
- 12) 貝沼圭二: 化学と生物, **13**, 10(1975).
- 13) 福井俊郎, 藤井ミチコ, 二國二郎: 農化, **38**, 262(1964).
- 14) 前田 巖, 桐沢滋雄, 永井康豊, 本間浩之, 中村道徳: 澱粉科学, **23**, 35(1976).