ナガイモ澱粉の構造と性質

鈴木綾子*, 金山睦子*, 竹田靖史**, 檜作 進**

(昭和 61 年 4 月 2 日受理)

Physicochemical Properties of Nagaimo (Yam) Starch

Ayako SUZUKI,* Mutsuko KANAYAMA,* Yasuhito TAKEDA**
and Susumu HIZUKURI*** Department of Natural Science, Osaka Women's University
(2-1, Daisen-cho, Sakai, Osaka 590, Japan)** Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kagoshima University
(21-24, Korimoto-1, Kagoshima 890, Japan)

Starch was isolated from rhizomes of Nagaimo (a kind of yam), and its structural and functional properties were investigated in detail. It was found to contain 22% of amylose on the basis of iodine affinity and 129 ppm of phosphorus, of which 66% was bound at C-6 of glucosyl residues. The number- and weight-average degrees of polymerization were 2,000 and 6,300, respectively. The average chain-length of amylose was 525 and the molecules were composed of approximately four chains on average. The number- and weight-average chain-lengths of amylopectin were 24 and 28, respectively. The chain length showed a characteristic trimodal distribution on high performance gel-chromatography. The onset of gelatinization was observed at 65 °C on photopastography. The Brabender amylogram (4% concentration) showed a sharp increase in viscosity at 66°C, a maximum viscosity of 695 B. U. and considerable break down (270 B. U.). The retrogradation tendency of a 5% aqueous paste of it stored at 0°C was a little greater than those of potato and kuzu starches. The granules showed the B-type X-ray diffraction pattern.

1. 緒 言

ナガイモの成分は、おもに炭水化物で澱粉の量が多い。日本料理や和菓子の材料によく使われている。しかしながら、この澱粉についての研究は少ない¹⁾。本報告では、ナガイモ澱粉の基本的な構造と糊化、老化の性質について検討し、他の澱粉²⁾と比較し、本澱粉の特徴を明らかにすることにした。

2. 実験材料と方法

1) 澱 粉

ナガイモ澱粉は、ナガイモ (青森県産) を冷水で冷却

しながら剥皮し、薄い輪切りにし家庭用ミキサー中に入れ冷却した蒸留水とともにジュース化した。これを二重ガーゼで濾過後、 $3,300 \times g$ で 10 分間遠心分離した。沈澱を数回冷水に懸濁し同様に遠心分離した。沈澱の上層部の茶色がかった部分は除去し、さらに蒸留水に懸濁し、冷蔵庫内で自然沈降させ上澄みを捨てる操作を数回繰り返して十分水洗した。その間に澱粉を木綿布で濾過して繊維質などを除去した。さらに数回洗浄後室温で乾燥した。この粗澱粉をトルエン処理して除タンパクした。すなわち、分液漏斗 (500 ml) に澱粉 50 g を蒸留水 200 ml に懸濁し、トルエン 100 ml を加えて、振盪機で 15 分間振盪した。乳濁した混合液を $3,300 \times g$ で 10 分間遠心分離し、沈澱を再び蒸留水 200 ml とトルエン 100 ml に懸濁し、再び振盪機で 15 分間振盪した。同様に $3,300 \times g$ で 10 分間遠心分離し、さらにこのトルエン処理を

* 大阪女子大学基礎理学科 (590 堺市大仙町 2-1)

** 鹿児島大学農学部農芸化学科 (890 鹿児島市郡元 1 丁目 21-24)

繰り返したのち、澱粉を蒸留水で十分水洗した。最後にエタノール、ついでエーテルで洗浄し、塩化カルシウム乾燥器内で減圧下に乾燥し、保存した。

試料の脱脂は、Schoch の 85% メタノール抽出法³⁾で行った。すなわち、澱粉に約 4~5 倍容の 85% メタノール溶液を加え 5 時間加熱還流したのち、85% メタノール溶液をとりかえ、5 回繰り返し溶出した。これを No. 4 のグラスフィルターで吸引濾過しフィルター上でエチルアルコールで 3 回、エチルエーテルで 2 回懸濁と吸引濾過を反覆して洗浄した。最後に、塩化カルシウム乾燥器中で減圧下に乾燥して保存した。

2) アミロースとアミロペクチンの分別

Schoch の 1-ブタノール法⁴⁾を改良した方法⁵⁾で澱粉をアミロースとアミロペクチンに分別した。ただし、加熱はアミロースの酸化分解を抑制するために窒素気流下で行った。すなわち、澱粉 10 g (乾燥重量) に 100 ml のジメチルスルホキシドを加えて、80~90℃ に加熱して溶解した。この溶液に 1,600 ml の蒸留水を加えて希釈し、100 ml の 1-ブタノールと 100 ml のイソアミルアルコールの混合液 (60℃ 以上) を加え、窒素気流下で電磁攪拌しつつ、3 時間煮沸還流した。徐々に 60℃ まで冷却し、保温箱に移して室温で 1 夜、ついで冷室で 1 夜放置したのち、4℃、9,000×g で 20 分間遠心分離した。アミロペクチンを含む上澄みを除き、沈澱を 10% 1-ブタノール 1 l に懸濁し、窒素気流下で電磁攪拌しつつ 1 時間煮沸還流した。徐々に 60℃ まで冷却し保温箱に移して、室温で 1 夜、ついで冷室で 1 夜放置し再結晶化した。これを 4℃、9,000×g で 20 分間遠心分離した。この沈澱を 80~90℃ の温水 450 ml に溶解し、あらかじめ 50℃ に保温したローター (日立, RP-42) を用い、1 時間 10⁵×g で超遠心分離し、微量の沈澱を除いた。このときのローターの温度は 38~40℃ であった。上澄液に 550 ml の温水 (85~90℃) と 100 ml の 1-ブタノールを加え、分別時と同じ要領で 10 分間煮沸還流後、冷却した (Fig. 1)。これを 4℃、9,000×g で遠心分離し、沈澱を 1 l の 10% 1-ブタノールに懸濁し、分別時と同様に 30 分間煮沸還流し、グラスフィルター (G4) を用いて熱時濾過を行い、再加熱したのち徐々に冷却した。さらに、この操作をもう一度繰り返して再結晶し、精製した。ただし、グラスフィルターは G5 を使用した。最終的にこの再結晶化を 5 回繰り返して精製したアミロースは、ヨウ素結合量が 19.9 でトヨパール HW75F によるゲル濾過法⁶⁾でアミロペクチンの混在は認められなかった。

アミロペクチンを含む上澄液は、ロータリーエバポレ

ーターで減圧下に濃縮し、500 ml とし、これに 99% エタノールを 1 l 加えて、アミロペクチンを沈澱させ 1 夜冷室に放置した。生じた沈澱を乳鉢を用いて 99% エタノール中で細粉化し、99% エタノール、次いでエチルエーテルで洗浄後塩化カルシウム上で減圧下に乾燥して保存し、実験に供した (Fig. 1)。

3) 糊化

5% の澱粉の水懸濁液を 100 ml コニカルビーカーにとり、一定温度で 20 分間攪拌しながら加熱糊化した。

4) 老化

100℃ で 20 分間加熱した澱粉糊 (5%) を 0℃ に急冷し、密栓して所定の時間保存した。

5) 糊化度

既報²⁾と同じグルコアミラーゼ消化法⁷⁾とヨウ素電流滴定法⁸⁾を用いて測定した。

6) ヨウ素親和力

ヨウ素電流滴定法で測定した。

7) 青価 (Blue value)

試料 20 mg (乾物量) を精秤し、1~2 滴のエタノールを加えたのち、1 N 水酸化ナトリウムを 2 ml 加えて糊化し、1 N 酢酸約 4 ml を加え、pH 5~7 に調節して全量を蒸留水で 100 ml とした。この溶液より正確に 2 ml とり蒸留水を加え、さらに 0.2% ヨウ素、2% ヨウ化カリウム溶液を 0.4 ml 添加し、全量を蒸留水で 10 ml とした。室温 (20℃) で 20 分間保存したのち、680 nm における吸光度を厚さ 1 cm のセルで測定した値を青価とした。

8) β-アミラーゼの分解限度

試料 3 mg を 1 滴のエタノールでしめらせたのち、0.5 M 水酸化ナトリウム 0.3 ml に溶解し、1 M 酢酸で pH を 4.8 に調整し、水で全容を 3.0 ml にした。これに 5,000 IU/ml の甘藷 β-アミラーゼ (硫酸アンモニウム溶液から結晶化した標品, 2,500 IU/mg 蛋白)⁹⁾ 溶液 10 μl を加えて 30℃ に保温し、生成したマルトースを Somogyi¹⁰⁾-Nelson¹¹⁾ 法で定量した。反応は 1 時間以内に限界値に達し以後 3 時間まで変化しなかった。試料溶液の澱粉濃度は、アンスロン硫酸法¹²⁾で定量し、分解率を算出した。

9) 全リン含量とグルコース残基の 6 位のエステル化リンの定量

試料 200 mg (乾物量) を 2 ml の 60% の過塩素酸を用いて湿式灰化後 Fiske-Subbarow 法¹³⁾で定量した。グルコース残基の 6 位のエステル化リンは試料を加水分解後、グルコース-6-リン酸を酵素法で測定¹³⁾して求めた。

10) アミロペクチンの平均鎖長

既報¹⁴⁾のとおり、迅速 Smith 分解法¹⁵⁾とイソアミラーゼによる分解法で測定した。

11) 数平均重合度

Park-Johnson のグルコース測定法を改変した方法¹⁶⁾で測定した。

12) 重量平均重合度および重合度分布の測定

高速液体クロマトグラフによるゲル濾過で行い、溶出液を低角度レーザー光散乱計と示差屈折計で測定する方法¹⁷⁻²⁰⁾を用いた。

アミロースの場合、東洋曹達社製のカラム、TSK-GEL, G600PW, G4000PW, G3000PW の3本（いずれも 7.5 mm×60 cm）を、アミロペクチンの単位鎖には、TSK-GEL, G2000SW (7.5 mm×60 cm) 2本と G2000SW (7.5 mm×30 cm) 1本の3本をそれぞれ直列に連結し、37℃に保温した。

アミロース試料は 4mg を 100 μ l の 50%エタノールに懸濁し、0.5 ml 1N カセイソーダに溶解し、水で希釈後 0.5 ml 1N 塩酸で中和し、2 ml の 0.2% の窒化ソーダを含む 0.5 M リン酸緩衝液 (pH 6.2) を加えて、全量を 10 ml とした。アミロペクチンの単位鎖は、澱粉を *Pseudomonas* のイソアミラーゼで完全に枝切りして 1-ブタノールを加えてアミロース由来の長鎖分子を除いて調製した²¹⁾。これらの試料溶液は、孔径 0.22 μ m のメンブランフィルター (Millex-GS, Millipore 社製) で濾過し、その 1 ml を高速液体クロマトグラフに注入した。溶媒は 0.02% 窒化ソーダを含む 0.1 M リン酸緩衝液 (pH 6.2) を用い、流出速度は 0.49 ml/min とした。標準試料としては、アミロースに対しては林原生物化学研究所製プルラン P-400 (分子量 348,000)。アミロペクチンに対しては P-10 (分子量 10,200) を用いた。高速液体クロマトグラフ (803C)、低角度レーザー光散乱計 (RI-8)、示差屈折計 (RI 8011) はいずれも東洋曹達社製を用いた。

13) フォトペーストグラフィ

平間理化学研究所製の貝沼らの改良した装置²²⁾を用い、0.2% 澱粉懸濁液を澱粉粒が沈降しない程度に攪拌しながら、40℃ から 98℃ まで昇温し、372 nm における透光度を記録した。測定条件は、電圧 60V、昇温速度 2℃/min とした。

14) アミログラフィー

ブラベンダー・アミログラフ (Type D. C. 3, 700CM/GRS) を用い回転速度を 75 rpm、加熱速度は毎分 1.5℃ とし、30℃ より 92.5℃ まで温度上昇を行い、92.5℃ に

Starch (10 g)

- Dissolve in dimethyl sulfoxide (100 ml)
- Add water (1,600 ml), 1-butanol (100 ml) and isoamylalcohol (100 ml)
- Reflux, 3 hr, and cool

Ppt.

Sup. (Amylopectin)

- Add 10% 1-butanol (1,000 ml)
- Reflux, 1 hr, and cool

Ppt.

- Dissolve in hot water (450 ml), 85–90°C
- Ultracentrifuge, $10^5 \times g$, 40°C, 1 hr

Sup.

- Add water (550 ml) and 1-butanol (100 ml)
- Reflux, 10 min, and cool

Ppt. (Crude amylose)

Fig. 1. Fractionation procedure of nagaimo starch.

15 分間保持した。

15) X線回折図

結晶性は、理学電機製の X線回折装置を用いて評価した。X線ディフラクトメーターの操作条件は、対陰極鋼の管球を用い、電圧を 35 kV、電流を 12.5 mA とし、発生 X線はニッケル箔を用いて K_{β} 線を除去した。スリット系は、発散スリット 1°, 受光スリット 0.15 mm, 制限スリットを 1° とした。G-M 管の走査速度は 1°/min で紙速度は 1 cm/min とした。

16) 電子顕微鏡による観察

試料を金でイオンスパッタリング蒸着 (2分) し、日立製 X-610 走査型電子顕微鏡で観察した。操作条件は加速電圧 10 kV または、15 kV、ビーム電流 2×10^{-8} A とした。

3. 結果と考察

ナガイモ澱粉の一般的分析値を Table 1 に示した。澱粉のヨウ素親和力はジャガイモ (4.14²³⁾) とほぼ同じでクズ (4.06²³⁾)、タピオカ (3.41²³⁾) より大であった。したがって、この値より求めたアミロース含量 (22%) はジャガイモと同様で他の澱粉よりわずかに高い値であった。青価も同様な傾向を示し、これから計算したアミロース含量は 24% であった。

Table 1. General properties of nagaimo starch and its components.

Component	Iodine affinity (I ₂ g/100 g)	Blue value	Amylose content (%)	β -Amylolysis limit (%)	P Content (ppm)	
					P _o ^a	P ₆ ^b
Starch	4.29	0.490	22 (24) ^c	73	129	77
Amylopectin	0.07	0.168		58	139	104
Amylose	19.9	1.55		86	2	

^a P_o, organic phosphorus. ^b P₆, phosphorus bound at C-6 of glucosyl residues. ^c By blue value.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of nagaimo starch.

澱粉中のリン含量は 129 ppm で、ジャガイモ澱粉よりはるかに少ないが、ユリ澱粉²³⁾より多く、クズ澱粉¹⁴⁾とほぼ同量であった。リンの大部分はグルコース残基の 6 位に結合しており、ジャガイモやユリ澱粉と同様にアミロペクチンに局在していることが認められた。一方、アミロースには 2 ppm 存在することが検出されたにすぎない。

X線回折による結晶構造は典型的な B 型であった (Fig. 2)。

Fig. 3 はナガイモ澱粉粒の走査型電子顕微鏡写真で、粒の大きさは 10~50 μm で 20 μm くらいのもが多く、形はジャガイモに似た不規則な形で、表面はなめらかであった。

分離、精製したアミロースは、ヨウ素結合量が 19.9 で、トヨパール 75 F によるゲル濾過法⁶⁾でアミロペクチンの混在は認められなかった。 β -アミラーゼによる分解限度は 86% で、前報²⁾で報告したジャガイモ (71%)、クズ (76%)、タピオカ (75%) などのアミロースに比べて高い値であったが、完全分解されず、分岐結合の存在が示唆された。還元末端基と非還元末端基の定量¹⁶⁾の結果、アミロースの平均鎖長は 525 で、分子当たり平均ほぼ 4 本の単位鎖が存在することを見出した (Table 2)。光散乱法による重量平均重合度は 6,300、還元性末端基当りの数平均重合度は 2,000、両者の比は 3.15 であった。

高速液体クロマトグラフによるゲル濾過と低角度レーザー光散乱計と示差屈折計のシステム¹⁷⁾で分子量分布を

Fig. 3. SEM pictures of nagaimo starch granule.

Table 2. Molecular properties of nagaimo amylose.

$\overline{DP}_n^a$	$\overline{DP}_w^b$	$\overline{DP}_w/\overline{DP}_n$	$\overline{CL}^c$	Number of chains/per molecule
2,00	6,300	3.15	525	3.8

^a Number-average degree of polymerization. ^b Weight-average degree of polymerization. ^c Average chain length.

Fig. 4. Distribution of molecular size of nagaimo amylose.

Table 3. Average chain length of nagaimo amylopectin.

Method	$\overline{CL}$
Rapid Smith degradation	24.0
Degradation with isoamylase	24.3
Light scattering (LALLS ^a)	28.0

^a Low-angle laser-light-scattering technique.

検討した結果を Fig. 4 に示した。示差屈折計によるゲル濾過曲線の最大溶出位置における重合度は 7,240 で、重量平均重合度(6,300)より大きく、重合度がほぼ 1,000 以下の分子が尾を引いて溶出し、低分子画分の多いことが認められた。これが数平均分子量を低下させ、分子量分布の幅を大きくしている。ジャガイモやタピオカアミロースに比較して、分子量の小さい、短い分子が多いようである。

アミロペクチンの平均単位鎖長(数平均)は 24 で、Smith 分解法とイソアミラーゼ分解法で一致した値が得られた。この値はジャガイモアミロペクチンと同じで、タピオカやクズのアミロペクチン^{2,15)}よりも 3 残基長い(Table 3)。高速液体クロマトグラフによるゲル濾過法で鎖長分布を調べた結果を、Fig. 5 に示した。単位鎖は

Fig. 5. Distribution of the chain length of nagaimo amylopectin.

RI, differential refractometer; LS, low-angle laser-light-scattering photometer.

ほぼ三つの画分に分離され、鎖長の短いほうからピークの頂点の重合度は、15, 42, 61 であった。また、溶出量は鎖長の短いものほど多く、ほぼ谷に当たるところで分離すると、短いほうの画分から、ほぼ 67.0, 26.0, 7.0 % であった。同じ条件下で、ジャガイモやその他のアミロペクチンはすべて四つの画分からなることが認められた²⁰⁾。したがって、三つの画分からなることは、このアミロペクチンの大きな特徴である。四つの画分に分離するときは、最も多い画分(すなわち、最も短い単位鎖の画分)がさらに二つに分離する。この画分はアミロペクチン分子の房状モデルでは一つの房を構成する画分であると考えられている²⁰⁾。本方法での全体の重量平均重合度は 28 であった。

ナガイモ澱粉の糊化の状態変化を糊化度を用いて検討した。すなわち、ナガイモ澱粉の 5 % の水懸濁液を所定の温度で 20 分間加熱したときの糊化度を、アミラーゼ法とヨウ素法で測定した結果を Fig. 6 に示した。他の澱粉では 60°C 以下の加熱温度でもわずかであるが糊化の

Fig. 6. Temperature-dependent gelatinization of nagaimo starch measured by the degree of gelatinization.

R, raw starch.

Fig. 7. Photopastagrams of nagaimo (—) and potato (.....) starches.

Fig. 8. Brabender amylograms of nagaimo starch.

Pasting with water (—) and with 5 % 3-methyl-1-butanol (-----).
a, starch concentration (w/v).

Table 4. Retrogradation tendencies of some starch pastes.^a

Stored time (hr)	Nagaimo		Potato ¹⁴⁾		Kuzu ¹⁴⁾		Tapioca ²⁾	
	DG-g ^b	DG-i ^b	DG-g	DG-i	DG-g	DG-i	DG-g	DG-i
0	100	100	100	98	100	98	100	99
1	93	75	87	68	93	49	100	98
24	64	37	83	68	91	46	100	70
72	61	31	83	48	91	45	100	60
120	52	27	79	46	89	11	100	55

^a Pastes were prepared by heating 5 % starch suspensions at 100°C for 20 min and were stored at 0°C.

^b DG-g and DG-i, degree of gelatinization (%) measured by the methods of glucoamylase digestion and iodine binding, respectively.

進行が認められる²⁴⁾が、ナガイモ澱粉の場合は、60℃までは糊化度の変化がみられなかった。65℃で20分間加熱すると急激に糊化し、全体の糊化度は60%であった。ヨウ素法によるアミロース部分の糊化状態とアミラーゼ法による澱粉全体の糊化状態をみると、加熱温度が80℃以上ではアミロース部分も完全に糊化していることが認められた。これは、ジャガイモやサツマイモ澱粉²⁴⁾と同様である。

フォトペーストグラムでは、糊化開始温度は65℃付近であり (Fig. 7)、この結果は前述の温度処理による糊化度の測定結果とも一致している。ブラベンダー・アミログラムによるナガイモ澱粉の糊化特性は、Fig. 8に示した。粘度上昇開始温度は66℃で、温度上昇とともに急激に粘度が上昇し、4%濃度の最高粘度は695 B. U. でジャガイモ澱粉に類似した性質を示した。水の代りに5%のイソアミルアルコール水溶液を用いた場合の粘度低下は、ジャガイモ澱粉よりも顕著であった。5%のイソアミルアルコールで粘度が低下するのは、ユリの澱粉²¹⁾でも観察され、B型澱粉の特徴であると考えられる。

ナガイモ澱粉の5%水懸濁液を100℃で20分間加熱して調製した糊液を0℃に保存して、その老化状態を検討した。その結果をTable 4に示した (ジャガイモとクズ、タビオカ澱粉のデータは既報^{2,14)}のものを比較のため便宜上併記した)。ナガイモ澱粉は、ジャガイモ、クズ澱粉と比較してさらに糊化度の減少は速やかであった。すなわち、老化しやすい澱粉であることが認められた。アミロース含量が他の澱粉と比べてやや多いこと、分子量の小さいアミロースが存在すること、アミロペクチンの単位鎖がジャガイモのものより少し長いことなどがその原因ではないかと思われる。

4. 要 約

ナガイモ澱粉の基本的な構造と性質について検討し、下記のような結果が得られた。

- 1) ヨウ素結合量から求められた澱粉のアミロース含量は、22%であった。
- 2) アミロースの数平均重合度は2,000、重量平均重合度は6,300で比較的分布が広いこと、非還元末端基当りの重合度は525で、分子当りの単位鎖の数は平均約4本であった。
- 3) アミロペクチンのリン結合量は139 ppm で大部分がグルコース残基の6位に結合していた。アミロペクチンの単位鎖を低角度レーザー光散乱法で測定した結果、

三つの画分に分かれ、溶出ピークの頂点における鎖長は61, 42, 15で、重量パーセントでおおの7%, 26%, 67%であった。他種のアミロペクチンは、四つのピークを示すことと比較して特徴的であった。

4) ナガイモ澱粉の5%の水懸濁液を一定温度で20分間加熱して糊化したとき、加熱温度が60℃までは、糊化度0%であり、65℃で急激に糊化度が上昇した。

5) 4%濃度のブラベンダー・アミログラムの糊化開始温度は66℃で、最高粘度は695 B. U. でジャガイモ澱粉と類似した性質を示した。

6) 完全糊化したナガイモ澱粉糊 (5%) を0℃に保存すると、ジャガイモ、クズ澱粉と比較して糊化度の低下は速やかであった。

7) 澱粉粒の結晶構造は、B型であった。

以上、この澱粉はよく知られた澱粉のなかでは比較的ジャガイモ澱粉に似た性質を有することが認められた。

文 献

- 1) 伊藤俊子, 三崎 旭, 原田篤也: 日本農芸化学会昭和49年度大会要旨集, p. 74 (1974).
- 2) 鈴木綾子, 竹田靖史, 檜作 進: 澱粉科学, **32**, 205 (1985).
- 3) T. J. SCHOCH: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2955 (1942).
- 4) S. LANSKY, M. KOOL and T. J. SCHOCH: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4066 (1949).
- 5) Y. TAKEDA, S. HIZUKURI and B. O. JULIANO: *Carbohydr. Res.*, **148**, 299 (1986).
- 6) Y. TAKEDA, K. SHIRASAKA and S. HIZUKURI: *Carbohydr. Res.*, **132**, 83 (1984).
- 7) 外山忠男, 檜作 進, 二國二郎: 澱粉工誌, **13**, 69 (1966).
- 8) 檜作 進, 外山忠男, 二國二郎: 澱粉工誌, **18**, 16 (1971).
- 9) Y. TAKEDA and S. HIZUKURI: *Biochim. Biophys. Acta*, **185**, 469 (1969).
- 10) M. SOMOGYI: *J. Biol. Chem.*, **195**, 19 (1952).
- 11) N. NELSON: *J. Biol. Chem.*, **153**, 375 (1944).
- 12) C. H. FISKE and Y. SUBBAROW: *J. Biol. Chem.*, **66**, 375 (1925).
- 13) S. HIZUKURI, S. TABATA and Z. NIKUNI: *Stärke*, **22**, 338 (1970).
- 14) A. SUZUKI, S. HIZUKURI and Y. TAKEDA: *Cereal Chem.*, **58**, 286 (1981).
- 15) S. HIZUKURI and S. OSAKI: *Carbohydr. Res.*, **63**, 261 (1978).
- 16) S. HIZUKURI, Y. TAKEDA, M. YASUDA and A. SUZUKI: *Carbohydr. Res.*, **94**, 205 (1981).
- 17) T. TAKAGI and S. HIZUKURI: *J. Biochem.*, **95**, 1459 (1984).
- 18) S. HIZUKURI and T. TAKAGI: *Carbohydr. Res.*,

- 134, 1 (1984).
- 19) S. HIZUKURI: *Carbohydr. Res.*, **141**, 295 (1985).
- 20) S. HIZUKURI: *Carbohydr. Res.*, **147**, 342 (1986).
- 21) S. HIZUKURI, T. KANEKO and Y. TAKEDA:
Biochim. Biophys. Acta, **760**, 188 (1983).
- 22) 貝沼圭二, 小田恒郎, 鈴木繁男: 澱粉工誌, **16**, 51 (1968).
- 23) C. TAKEDA, Y. TAKEDA and S. HIZUKURI:
Cereal Chem., **60**, 212(1983).
- 24) 竹田千重乃, 檜作 進: 農化, **48**, 663 (1974).