解 説

ヒドロキシプロピル小麦澱粉の調理・加工適性

高 橋 節 子

The Cooking and Processing Properties of Hydroxypropylated Wheat Starch

Setsuko TAKAHASHI

Kyoritsu Women's University

(2-2-1, Hitotsubashi, Chiyoda-ku Tokyo, 101, Japan)

The texture and stability of a starch paste can be improved by modification using a combination of hydroxypropylation and cross-linking.

澱粉の利用特性を改良するために、澱粉に種々の化学的処理や物理的処理を行って澱粉の特性を拡大したものが化工澱粉、澱粉誘導体などである¹⁾。わが国では、リン酸澱粉とカルボキシメチル澱粉が食品添加物として許可された2種類の澱粉誘導体である。

化工澱粉^{2,3)}は1940年代に開発されて以来、食品工業中のきわめて重要な部分となり、現在、米国ではほとんどの部門の食品がその最終製品の重要な性状を賦与するために澱粉の機能的特性を利用している⁴⁾。

化工トウモロコシ澱粉は、アメリカの食事で広く用いられているが、化工小麦澱粉はそれほど広く使われていない。Wootton と Bamunuarachchi⁵⁾ は、オーストラリア製の化工小麦澱粉13種類の水和性について報告し、また、同研究室ではヒドロキシプロピル小麦澱粉の消化性についても測定を行っている⁶⁾。

ヒドロキシプロピル澱粉は、酸化プロピレンを用いてヒドロキシエチル澱粉とほぼ同様の操作で得られる。この澱粉は米国では食品への利用がFDA(食品医薬局)で許可されており、冷凍食品の増加に伴い、老化にくい澱粉に対する要望が高まっている現在、加工食品の製造に広く利用されている。

そこで、実験室で調製した、小麦とトウモロコシの澱粉からアセチル化とヒドロキシプロピル化リン酸ジスターチの糊とゲルの特性、ならびに市販のヒドロキシプロピル化したワキシコーン・タピオカ・小麦の各澱粉

の調理・加工適性について解説する。

1. 研究室で調製した化工澱粉の性状

トウモロコシと小麦の澱粉は、無水酢酸とオキシ塩化リンを用いて、アセチル(以下 Ac と記す)化と架橋形成による修飾を二重に行い^{7,8)}、同様にプロピレンオキサライドとオキシ塩化リンを用いて、ヒドロキシプロピル(以下 HP と記す)化と架橋形成による修飾を二重に行った⁹⁾ものである。架橋度はオキシ塩化リンを0.01または0.02に調節し比較した。これら研究室で調製した澱粉8種の Ac 含量および HP 含量を Table 1 に示したが、置換度またはモル数は0.1とほぼ同じであった。

これら二重に修飾した小麦およびトウモロコシ澱粉の粘度およびゲル特性を以下に示す。

1) アミログラム特性

Fig. 1 に HP 化した澱粉の粘度特性を示したが非修飾のトウモロコシ澱粉はつねに小麦澱粉よりも高い粘度を示している。Ac 化または HP 化することにより、小麦・トウモロコシ澱粉ともに、粘度上昇開始温度は約20℃低温側へ移行し、その粘度増加は大きく、高粘度の糊が得られた。また、小麦澱粉は Ac 化することによりトウモロコシ澱粉の場合よりも粘度がいくぶん高くなり、これはとくに架橋度の低い場合に認められた。

2) 糊およびゲルのテクスチャー特性

アミログラフィーで得られた糊を Voland Stevens Texture Analyzer (Volland Corp., NY) を用いてテクスチャー測定を行った結果は Fig. 2 に示したとおりで

Table 1. Level of cross-linking and acetyl (Ac) or hydroxypropyl (HP) content of doubly modified wheat and corn starches.

Starch source	Cross-linking agent, POCl ₃ , (%)	Acetylated		Hydroxypropylated	
		Ac (%)	Code name	HP (%)	Code name
Wheat	0.01	2.5	W1A	3.6	W1H
Corn	0.01	2.5	C1A	3.5	C1H
Wheat	0.02	2.5	W2A	3.6	W2H
Corn	0.02	2.5	C2A	3.6	C2H

Fig. 1. Amylograms of native and hydroxypropylated distarch phosphate derivatives of wheat and normal corn at pH 6.5 and 7.5% starch solids.

(A) native wheat, (A') modified wheat, (B) native corn, (B') modified corn.

ある。置換度またはモル数が0.1になるようにAc化またはHP化した場合、トウモロコシ・小麦澱粉ともにゲルの硬さは元の天然澱粉に比べて低下の傾向を示した。天然の小麦澱粉ゲルは、トウモロコシ澱粉ゲルに比べてより硬いゲルが得られたが、化工小麦澱粉の場合はAc化、HP化澱粉ともに、より軟らかいゲルとなり、8~12%の場合、澱粉濃度の増加に伴う硬さの増加は僅少である。

高さ30mmの厚い澱粉ゲルについて、Marrsら¹⁰⁾の方法により、球状プランジャーを用いて貫入度曲線を求めたが、HP小麦澱粉ゲルはHPトウモロコシ澱粉に比べて軟らかいが弾力のある、割れにくいゲルを形成することが明らかとなった。比較のために用いた市販の化工したワキシコーン澱粉の糊は、室温で24時間保存してもゲル化せず、化工小麦澱粉に比べて粘性の強い軟らかい糊であった。

Fig. 2. Firmness of gels aged 24 hr at 25°C after cooking in water at pH 6.5 in the amylograph (95°C for 5 min).

Grams-force recorded by the Voland-Stevens instrument was converted to pressure (kPa) using $F = ma$ and the area of the cylindrical probe. The pressure values for firmness in kPa can be converted to force (N) by multiplying by 0.5.

Milesら¹¹⁾は天然澱粉について、濃度10%までのゲルの剪断弾性係数が、25°Cに1~2時間放置することにより一定になるのは、溶解した相中のアミロース分子が連続した網の目を形成して膨潤した粒を網に絡ませるからであり、何日間も澱粉ゲルを老化させ続けると剪断弾性係数がさらに増加するのは、膨潤した粒子中のアミロペクチンが結晶化し始めるからであるとしている。

7%以上の澱粉濃度において小麦澱粉のゲル強度がトウモロコシ澱粉ゲルよりも高いのは、小麦澱粉のアミロースの方が直鎖状の分子を多く含み¹²⁾、その平均の大きさも大きいからである¹³⁾。

化工小麦澱粉のゲルに比べて化工トウモロコシ澱粉ゲルの方が硬いのは、小麦澱粉の大きなアミロース分子の方がトウモロコシ澱粉の小さなアミロース分子よりも、架橋を形成する間にアミロペクチンと結合しやすいためではないかと考えられる。化工トウモロコシ澱粉の熱い

糊液中に溶解した相には、化工小麦澱粉の糊よりも、より多くのアミロースが含まれると考えられる。この仮定に基づいて Shi と Seib¹⁴⁾は、架橋を形成している馬鈴薯澱粉からは同様に架橋を形成している小麦澱粉よりも浸出するアミロースがずっと少ないことを明らかにし、檜作¹³⁾は、馬鈴薯澱粉のアミロース分子は小麦澱粉のものよりも約4倍大きいことを報告している。

3) ゲルの透明性

Fig. 3 から HP 小麦澱粉ゲルは Ac 小麦澱粉に比べて透明性が高くその差は明らかである。しかし、ワキシコーンの Ac 化、または HP 化澱粉に比べると、いずれも透明性は低い。そして化工小麦澱粉のゲルは、ワキシコーン澱粉ゲルに比べて粘性の低い、保型性のあるゲルであることも写真から明らかである。

4) 凍結・解凍安定性

Table 2 に研究室調製および市販化工澱粉の凍結・解

Fig. 3. Photograms of gels aged 24 hr at 25°C after cooking in water at pH 6.5 in the amylograph.

Table 2. Syneresis (%) from starch gels after freezing and thawing.

Sample ^a	Number of cycles		
	1	2	3
Unmodified			
Corn	65	64	67
Wheat	55	61	65
Acetylated/cross-linked			
C1A	1	24	27
C2A	0	14	27
W1A	0	0	3
W2A	0	2	4
Hydroxypropylated/cross-linked			
C1H	0	8	16
C2H	0	10	22
W1H	0	0	11
W2H	0	1	7
Commercial starches			
Acetylated waxy corn (WxA 1.3)	0	33	33
Acetylated waxy corn (WxA 1.8)	0	10	26
Hydroxypropylated waxy corn (WxH 4.7)	0	1	5
Hydroxypropylated waxy corn (WxH 7.5)	0	0	0

^a Starch-water slurries (pH 6.5) with 10% starch solids were cooked and poured into moulds. The gels were covered, aged 24 hr at 25°C, then subjected to freeze-thaw testing.

凍安定性を示した。この表から、天然の小麦とトウモロコシの澱粉ゲルは凍結・解凍安定性が低いのに対して、二重に修飾した澱粉は高い安定性を示し、小麦澱粉は Ac 化・HP 化ともにトウモロコシ澱粉からのものに比べて、凍結・解凍を繰り返したときの安定性がわずかながら高い傾向を示した。

2. 市販のヒドロキシプロピル化された小麦・タピオカ・ワキシコーン澱粉の糊とゲルの特性

市販の HP 化された澱粉 4 種のアミログラムを Fig. 4 に示したが、HP 小麦 (WH 5.1) 澱粉の糊の粘度は試料中で最も低い。そのため 7.5% のタピオカ (TH 4.4) とワキシコーン (WxH 7.5) 澱粉のアミログラムでの粘度と同等の粘度を得るためには、WH 5.1 をそれぞれ 8.5%, 9.5% 必要とすることになる。しかし、WH 5.1 はゲルを形成するので HP 小麦澱粉の低粘度の糊液は、HP 化したワキシコーンおよびタピオカの糊に比べて、25°C で保存したときの粘度の増加の度合いが大きいといえる。

実際の調理・加工の面から、チェリーや桃・ピカン等のパイフィリングについて、澱粉の糊の状態を模擬実験

Fig. 4. Amylograms of commercial samples of native wheat starch and hydroxypropylated starches from wheat (WH 5.1), tapioca (TH 4.4), waxy corn (WxH 4.7), and waxy corn (WxH 7.5) cooked in water at pH 6.5 and at starch solids of 7.5%.

Fig. 5. Amylograms of hydroxypropylated wheat (WH 5.1), waxy corn (WxH 4.7), and tapioca (TH 4.4) at 6.5% starch solids cooked in 25 wt% sucrose at pH 3.5, 4.0, and 6.5.

するために、pH は 3.5, 4.0, 6.5 の 3 種のモデル系を採用した。その結果は Fig. 5 に示したとおりで、澱粉濃度 6.5% のアミログラムでは、95°C で長時間攪拌により pH 3.5 の場合、糊が酸により加水分解されて希薄になる。このため HP 化した小麦澱粉を長時間攪拌加熱すると、25°C に保持したときのテクスチャーに影響があらわれる。

1) 市販のヒドロキシプロピル化した小麦澱粉を pH 3.5 で加熱して得たゲルの性状

pH 3.5, 25% (w/w) 蔗糖水溶液中で、95°C で 5 分間加熱した WH 5.1 の糊を、25°C で 4 時間または 48 時間保持した場合の貫入度曲線を Fig. 6 に示した。澱粉濃度 5.0% の場合は WH 5.1 は糊を形成したが、5.5~6.0% では軟らかいゲルを形成する。しかし、その破壊点は見分けにくい。48 時間保持することにより、糊またはゲルを変形させるのに要する力はわずかに増加が認められた。このように加熱した澱粉を冷却した後のゲル相の判定が、貫入度曲線において破壊点が認められるかどうかに基づくことは注目すべきことである。破壊点が存在しない場合は、変形が最大するとき (15 mm) の応力が貫入度曲線でみられる最大応力である。

HP 小麦澱粉について澱粉濃度を 5.0~7.5% と変化させ、pH 3.5 で加熱し 25°C に冷却後 72 時間保持したと

Table 3. Hydroxypropyl content of selected commercial starches.

Starch source	Hydroxypropyl	
	wt (%)	MS
Waxy corn (WxH 4.7)	4.7	0.13
Waxy corn (WxH 7.5)	7.5	0.22
Tapioca (TH 4.4)	4.4	0.13
Wheat (WH 5.1)	5.1	0.15

Fig. 6. Load-penetration curves for gels of 5-6% WH 5.1 after cooking in 25 wt% sucrose at pH 3.5.

Pastes were cooked in the amylograph (95°C for 5 min) and then cooled and held at 25°C for 4 hr (—) or 48 hr (---).

きの、ゲルを破壊させる力または糊を最大に変形させる力を、保持時間に対してプロットしたものが Fig. 7 である。WH 5.1 の 5% 溶液は糊を形成し、その変形の最大応力は 48 時間後にわずかに増加した。5.5% の臨界濃度において WH 5.1 は、冷却し始めるとわずかにゲルを形成し、保存 4 時間を過ぎると硬さがわずかに増加した。この硬さの増加は、連続相にあるアミロース分子間に形成される接続領域のゆるやかな増加によるものと考えられる。

WH 5.1 ゲルの老化の仕方も澱粉濃度 6.5% 以上では変化し、Fig. 7 の曲線では 2 回変曲点が認められる。

Fig. 7. Effect of aging gels ($\geq 5.5\%$ starch solids) or pastes (5% starch solids) of WH 5.1 on the force at rupture or the force at maximum deformation.

Cooking was done in 25% sucrose at pH 3.5 in the amylograph (95°C for 5 min). The gels and pastes were aged at 25°C.

6.5% の糊を冷却し始めるとすぐにゲルが形成され、約 2 時間でゲル強度は最大に達し、その後約 24 時間はそのままの硬さを保つ。その後再び硬さが増加しその増加は 72 時間まで続いた。この 2 回折れ曲がる曲線は、Miles ら¹¹⁾ の結果からも予想されるものである。Fig. 7 での 6.5% 濃度以上の曲線で最初に折れ曲がる点は、アミロース間の接続領域の完了によるものであろう。一方、2 回目に折れ曲がる点はアミロペクチンの結晶化によるものと考えられる。

2) 加熱時間が HP 小麦澱粉ゲルの性状に及ぼす影響

WH 5.1 は、pH 3.5 の 25% 蔗糖水溶液中で、澱粉濃度 5.5% 以上で加熱した場合にゲル化することを前述したが、加熱時間を延長することにより、ゲル化を防止または遅らせることができる。すなわち澱粉濃度 6.5% の WH 5.1 を pH 3.5、95°C で 5 分間または 20 分間加熱すると 25°C でゲルを形成する。しかし、加熱時間

を 90 分に延長すると 25°C では糊を形成し、その粘度は加熱 5 分のときの約 1/4 に低下し、その値は 72 時間保持した後も変化しない。HP 化したワキシコーンとタピオカ澱粉についても同一条件で比較したところ、95°C で 5 分間加熱した場合は糊が形成され、その粘度は 20 分間の加熱により低下が認められた。

これら糊およびゲルのテクスチャー・プロフィールから HP 小麦澱粉は、95°C で 5 分または 20 分間加熱では付着性が小さく、ゲルの鋭く素早い破壊を示唆している。しかし、加熱時間を 90 分に延長すると、粘性を増す傾向を示し、これは HP 化したタピオカ澱粉を 20 分間加熱したときに似ている。WxH 4.7 は WH 5.1 や TH 4.4 に比べ付着性が大きく、粘着性の高いことを示している。

Ring ら¹⁵⁾ はワキシコーンがアミロペクチンのゲルを得るには、10% 以上の濃度が必要であり、アミロースのゲルに対しては約 1% 必要であることと対比させて示した。TH 4.4 はペースト中に 1.1% のアミロースを含むことができるにもかかわらずゲル化しない。これは明らかに澱粉の架橋形成によりアミロース（タピオカ中に 17%）のほとんどが粒子中のアミロペクチンに共有結合することによるものと考えられる。

HP 化したタピオカやワキシコーンに比べて、HP 小麦澱粉の糊は粘度は低いにもかかわらず、25°C に 48 時間保持した糊の変形に対する抵抗力は、タピオカやワキシコーンとそれほど大きな差はみられない。この場合 WH 5.1 の糊の粘度は WxH 4.7 の粘度と同じであり TH 4.4 よりも高い値であった (Fig. 8)。

3) pH の変化が市販のヒドロキシプロピル澱粉の糊およびゲルの性状に及ぼす影響

Fig. 9 には澱粉濃度 6.5% における WH 5.1, WxH

Fig. 8. Force at maximum deformation for pastes with increasing age at 25°C.

Starches were cooked in 25% sucrose, pH 3.5, and 5% starch solids in the amylograph from 30°C to 95°C at 1.5°C/min and held at 95°C for 5 min.

4.7, TH 4.4 を、pH 3.5, 4.0, 6.5 の蔗糖溶液中で、95°C で 20 分間加熱した後 25°C で 6 時間冷却したときの貫入度曲線を示した。この図から、WxH 4.7・TH 4.4 はゲル相がみられず、糊の粘度は pH 3.5 が最も低いことがわかる。これらに対して WH 5.1 では pH 3.5 でのゲルが非常に弱いにせよ 3 種の pH において明らかにゲルの存在が示されている。

前に述べたように、pH 3.5 の 25% 蔗糖溶液中でゲルを形成するための WH 5.1 の臨界濃度は 5.5% 以上である。しかし、蔗糖を含まない pH 6.5 の水溶液中では、25°C で 24 時間保存後にゲルを形成するためには、WH 5.1 の臨界濃度は約 7.5% にまで増加する。また WH 5.1 の付着性は他の 2 種に比べて小さく破壊時の切れ味が良いことを示している。

Fig. 9. Load-penetration curves of gels (WH 5.1) and pastes (TH 4.4 and WxH 4.7) after aging 6 hr at 25°C.

The starches (6.5%) were cooked at pH 3.5, 4.0, or 6.5 in 25% sucrose in the amylograph by heating from 30°C to 95°C at 1.5°C/min and holding at 95°C for 20 min.

Fig. 10. Load-penetration curves for WH 5.1 in which the hot paste was poured directly (—) into moulds or was stir-cooled (---) in the amylograph from 95°C to 30°C prior to pouring.

In both cases, pastes were aged 6 hr at 25°C. The starch (6.5%) was cooked in the amylograph (95°C for 5 min).

ゲルの保存時間がゲル強度に及ぼす影響をみたところ、WH 5.1 のゲルを破壊するのに要する力は老化とともに増加し、保存時間 2 時間後、また 24 時間後の 2 点でゲル強度の増加が示され、明らかに変曲点が認められた。しかし pH 3.5 での曲線は 1 回だけである。さらに pH 6.5 で加熱したゲルは pH 4.0 または pH 3.5 で加熱したものよりも、よりはっきりした変曲点があらわれていた。

4) 冷却時の攪拌が糊やゲルの性状に及ぼす影響

アミログラフーにより WH 5.1 の熱い糊を調製し、95°C から 30°C まで冷却する際に攪拌を継続することは、25°C においてゲルをつくるよりはむしろ糊をつくるのに効果的である。Fig. 10 には攪拌しながら冷却することの効果を示した。95°C から 30°C まで攪拌しながら冷却すると糊ができるが、攪拌せずに冷却するとゲルが得られる。同様の現象は澱粉濃度 7.5%、pH 6.5 の水中で加熱した糊でも観察された。明らかに冷却時に攪拌することにより、接続領域に結合したアミロースの網の目の形成が妨げられる¹¹⁾。攪拌しながら冷却した糊が 25°C に達すると、連続相の高い粘度によりアミロース分子

の移動性が限定される。このような条件下では接続領域をつくる分子間で列をつくるのが遅くなり、準安定の糊が 25°C でできる。

加熱時に攪拌を継続した場合についてみると澱粉濃度 6.5% の WH 5.1 を、pH 6.5、25% 蔗糖溶液中で加熱し、95°C で 40 分間加熱攪拌した後、型に流し入れて 25°C で 6 時間保存した。この場合は明らかにゲルが得られている。

5) 市販のヒドロキシプロピル化された澱粉の凍結・解凍安定性

市販の HP 化された澱粉数種についての凍結・解凍安定性を Table 4 に示した。WH 5.1 の安定性は、WxH 4.7、WxH 7.5、TH 4.3 と近似の傾向を示したが TH 4.4 よりも低い値であった。2 種類のタピオカの試料 TH 4.3 と TH 4.4 では凍結・解凍の安定性が大きく異なっているがその理由は明らかではない。

WH 5.1 は 0.8% の脂肪を含んでいたが、これはおそらく大部分がリゾレンチンであると考えられる¹⁶⁾。そこで 3% までのリゾレンチンを WH 5.1 に加えてゲルを調製し検討したところ、澱粉濃度 10% の水溶液では、

Table 4. Syneresis^a (%) of gels (10% starch solids in water at pH 6.5) of commercial hydroxypropylated starches.

Modified starch	Freeze-thaw cycles					
	1	2	3	5	10	15
Waxy corn (WxH 4.7)	0	0	0	4	10	14
Waxy corn (WxH 7.5)	0	0	0	0	7	21
Tapioca (TH 4.4)	0	0	0	0	0	0
Tapioca (TH 4.3)	0	0	0	0	8	22
Wheat (WH 5.1)	0	0	0	0	2	9
Wheat (WH 5.1)+3% lysolecithin	0	0	0	1	2	10

^a Means of duplicate or triplicate determinations.

凍結・解凍の安定性は改善されなかった。明らかにリゾレンチンがアミロースと強く結合し、アミロペクチン部分の鎖との再結合に対しては何も影響を与えなかったと考えられる。Gray と Schoch¹⁷⁾ は、イオン性表面活性剤がアミロペクチン澱粉（ワキシークーン）の糊の挙動を変化させるという証拠を示した。ここでは、データには示していないが、WH 5.1 にリゾレンチンを1～3%添加することによりゲル（pH 6.5 の水中に10%濃度の澱粉）の硬さを増すことは注目値する結果といえる。なお、このことについて化工しない小麦澱粉の場合は逆の傾向が認められており、小麦澱粉に2%のリゾレンチンを添加した場合のゲルの硬さは、添加前の小麦澱粉ゲルの約1/5に低下し、その値はHP小麦澱粉のゲルと同程度の軟らかさといえる¹²⁾。

3. 要 約

小麦とトウモロコシの澱粉から、アセチル化とヒドロキシプロピル化リン酸ジスターチを調製した。各澱粉は無水酢酸とオキシ塩化リンを用いてアセチル化と架橋形成による修飾を二重に行い、同様に、プロピレンオキサイドとオキシ塩化リンを用いてヒドロキシプロピル化と架橋形成による修飾を二重に行った。これらの糊とゲルの特性を比較し、市販のヒドロキシプロピル化した各種澱粉について、調理・加工適性を検討した。

架橋澱粉の特徴は、澱粉粒の膨潤を制限し、高温長時間の加熱や高速攪拌に対する安定性、酸・アルカリ中での安定性などを示す。このように天然澱粉の膨潤性を改良することによりレオロジーの諸性質やテクスチャーが改善されて食品粘度安定剤として用いられる¹⁾。また、ヒドロキシプロピル澱粉は糊の粘度安定性、保水性、透明性やフィルム形成性の向上、さらに低温貯蔵安定性や凍結・解凍安定性が高いなどの特性をもっている¹⁸⁾。

ヒドロキシプロピル小麦澱粉（MS 0.15）は、小麦澱粉に比べて糊化温度が低く、透明性のすぐれた高粘度の糊が得られる。凍結・解凍の安定性についてみると、ヒドロキシプロピル小麦澱粉の10%水溶液ゲルは、市販のヒドロキシプロピルワキシークーン澱粉よりも離水が少なく、ヒドロキシプロピルタピオカ澱粉に次いで安定性が大であった。

本研究は米国・カンサス州立大学穀物科学部において、P. A. Seib 教授、C. C. Maningat 博士との共同で行ったものであり、この解説は *Acetylated and Hydroxypropylated Wheat Starch* : *Cereal Chem.*¹⁹⁾ によった。

研究をすすめるにあたりご指導を賜りました同州立大学穀物科学部部長 C. Deyoe 教授、共同研究者で指導教授の P. A. Seib 博士、試料調製を担当してくださった C. C. Maningat 博士、そして各種澱粉をご恵与下さいました Midwest Grain Product, National Starch and Chemical 社にお礼申し上げます。

最後に1986-1987年在外研究休暇を与えてくださいました共立女子大学に対し衷心より謝意を表します。

文 献

- 1) 貝沼圭二, 鈴木繁男: 化学と生物, **6**, 602-606(1968).
- 2) 小倉徳重: 「澱粉科学ハンドブック」, 二國二郎監修, 中村道徳, 鈴木繁男編, 朝倉書店, 東京, p. 496 (1977).
- 3) 島下昌夫: 澱粉科学, **38**, 55-63 (1991).
- 4) J. M. LIGHT: *Cereal Foods World*, **35**, 1081-1093 (1990).
- 5) M. WOOTTON and A. BAMUNUARACHCHI: *Stärke*, **30**, 306-309 (1978).
- 6) M. WOOTTON and M. A. CHAUDHRY: *Stärke*, **33**, 200-202 (1981).
- 7) O. B. WURZBURG: in *Methods in Carbohydr. Chem.*, Vol. IV, R. L. WHISTLER, ed., Academic Press, New York (1964).
- 8) H. L. WETZSTEIN and P. LYON: U. S. Patent, 2, 754, 232. Chem. Abstr., **50**, 13490 (1956).
- 9) J. V. TUSCHHOFF, G. L. KESSINGER and C. E. HANSON: U. S. patent 3, 422, 088. Chem. Abstr., **67**, 63097 (1967), (1969).
- 10) W. M. MARRS, M. J. PINFORD, G. S. D. WEIR and J. A. WHITE: in *A New Instrument for Gel Testing and for Evaluation of Texture*, Technical Cir. 706, 1-24, British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead, Surrey (1980).
- 11) M. J. MILES, V. J. MORRIS, P. D. ORFORD and S. G. RING: *Carbohydr. Res.*, **135**, 271-281 (1985).
- 12) S. TAKAHASHI and P. A. SEIB: *Cereal Chem.*, **65**, 474-483 (1988).
- 13) 檜作 進: 澱粉科学, **35**, 185-198 (1988).
- 14) Y. C. SHI and P. A. SEIB: *Water Relationships in Foods*. H. Levine and L. Slade, eds., Plenum Press, New York, 667-696 (1990).
- 15) S. G. RING, P. COLONNA, K. J. I'ANSON, M. T. KALICHEVSKY, M. J. MILES, V. J. MORRIS and P. D. ORFORD: *Carbohydr. Res.*, **162**: 277-293 (1987).
- 16) W. R. MORRISON and T. P. MILLIGAN, in *Maize: Recent Progress in Chemistry and Technology*, G. INGLET, ed., Academic Press, New York, 1-18 (1982).
- 17) V. M. GRAY and T. J. SCHOCH: *Stärke*, **14**, 239-

246 (1962).

- 18) 高橋礼治：「澱粉科学ハンドブック」，二國二郎監修，
中村道德，鈴木繁男編，朝倉書店，東京，p. 508
(1977).

- 19) S. TAKAHASHI, C. C. MANINGAT and P. A.
SEIB, : *Cereal Chem.*, **66**, 499-506 (1989).

(平成3年12月26日受付)