本みりんの貯蔵着色と機能性

近年、消費者の健康志向を反映して清酒、ビール、ワインなどの酒類や味噌、醤油、食酢などの伝統的醸造食品の三次機能に関する研究報告が、数多く成されている。今回は、本みりん中から分離・精製した貯蔵着色物質メラノイジンの諸性質及び抗酸化性と血圧上昇抑制に関わるアンジオテンシン I 変換酵素阻害活性という機能性について筆者らの研究成果を解説していただいた。

高橋 康次郎・竹村 朋実

1. はじめに

近年、食品の安全安心とともに、食品への健康志向の高まりから、生体調節に関する食品の三次機能が注目されており、これまでに醤油、味噌、食酢、納豆などの伝統的な醸造食品や清酒、ビール、ワイン等の酒類で多くの研究が行われてきている。これらの成果は、2007年に北本勝ひこ氏を会長とする日本生物工学会スローフード微生物工学研究部会から「醸造物の機能性」として刊行された¹⁾。

本みりんの機能性に関するこれまでの研究は、一次機能といわれる糖質、タンパク質や脂質など成分に関する研究や、二次機能である調味効果に関する研究²⁾が主で、三次機能に関する研究は余り行われなかった。しかし、最近になって、本みりんの抗酸化性や血圧上昇抑制効果についての研究がいくつか行われている。

抗酸化性に関しては、石崎ら³⁾は、通常の市販本みりんにはみりん風調味料の約3倍の抗酸化性があり、その効果を示す主要成分がアミノ・カルボニル反応の初期段階で生成するアマドリ転移化合物（フラクトース-ヒスチジン（Frc-His）、フラクトース-メチオニン（Frc-Met）、フラクトース-グルタミン酸（Frc-Glu）、フラクトース-フェニルアラニン（Frc-Phe））であることを明らかにし、実際にイワシのみりん干しにおいてみりん風調味料等よりも強い脂質酸化抑制効

果があることを報告している³⁻⁵⁾。また、松田ら⁶⁾は、本みりんを2倍に加熱濃縮したものを摂取した場合、摂取後の尿中のクレアチニン当りの8-ヒドロキシデオキシングアノシン（8-OHdG）量が減少し、生体内で酸化ストレスが抑制されることを明らかにした。

一方、本みりんの血圧上昇抑制効果に関しては、松田ら⁷⁾は、自然発症高血圧ラット（SHR）に本みりんの2倍濃縮物を経口投与したところ、軽度の血圧降下作用を示したことを報告し、福井ら⁸⁾は、アンジオテンシン I 変換酵素（ACE）阻害活性を有する4種類のペプチドを分離したことを報告している。

筆者らは、本みりんの成分的特徴である高糖濃度、高窒素分に着目しアミノ・カルボニル反応の後期段階で生成する着色物質メラノイジンの機能性、特に抗酸化性⁹⁾及び血圧上昇抑制効果¹⁰⁾について検討した。

メラノイジンの機能性についてはこれまで抗酸化性¹¹⁾のほか、活性酸素消去作用¹²⁾、抗菌作用¹³⁾、抗変異原性¹⁴⁾、発ガン抑制作用¹⁵⁾、植物繊維様作用¹⁶⁾、高血圧抑制効果^{17,18)}など多数報告されている。しかし、対象メラノイジンはモデル系による糖とアミノ酸から加熱合成されものがほとんどであり、実際の食品や醸造物のメラノイジンに関しての報告は少ないのが現状である。

Effect of Color Substances of Stored *Hon-mirin* on the Physiological Function of it

Kojiro TAKAHASHI and Tomomi TAKEMURA (Department of Fermentation Science, Faculty of Applied Bioscience, Tokyo University of Agriculture)

2. 市販本みりんの着色度と機能性との関係¹⁰⁾

市販の本みりんには、90%以上の消費量を占める糖
類使用本みりんの他、糖類を使用しない純米本みりん、

1年から3年または10年程度熟成させた長期貯蔵本
みりんの3タイプがあり、これら20種類の本みりん
の各種成分と抗酸化性及びアンジオテンシンⅠ変換酵
素(ACE)阻害活性との関係を検討し、第1表に成

第1表 市販本みりんの各種成分

本みりんの タイプ	ボーメ	pH	酸度 (ml)	アミノ 酸度(ml)	アルコー ル分(%)	エキス 分(%)	グルコ ース(%)	総フェノー ル量 (mg/100ml)	FRS (OD ^{660nm})	3-DG (OD ^{530nm})	着色度 (OD ^{430nm})	DPPHラ ジカル消 去率(%)	ACE阻 害率(%)	
糖類使用	1	19.0	5.7	0.2	1.9	12.5	43.1	28.6	45.9	0.99	0.8	0.085	1.4	33.5
	2	19.5	5.9	0.1	1.1	12.5	44.3	28.9	22.9	0.68	0.7	0.076	2.4	43.5
	3	20.5	5.3	0.2	1.1	13.8	46.8	27.8	22.7	0.98	2.3	0.116	2.8	29.6
	4	19.8	5.7	0.1	1.2	13.5	45.6	29.4	25.0	0.69	0.3	0.085	5.6	20.7
	5	24.0	5.7	0.6	2.0	11.5	54.9	25.5	49.5	1.56	3.4	0.189	5.2	67.8
	6	20.4	5.7	0.2	1.2	14.0	46.5	27.7	23.2	0.73	0.9	0.093	1.9	26.0
平均値	20.53	5.67	0.23	1.42	12.97	46.87	27.98	31.53	0.940	1.40	0.1073	3.22	36.85	
純米	7	19.3	5.9	0.2	1.7	14.3	44.1	30.2	68.2	1.12	1.1	0.082	1.3	43.5
	8	20.1	5.7	0.3	1.3	13.5	46.1	32.6	80.7	1.46	1.7	0.129	2.5	49.6
	9	18.6	5.4	0.4	2.6	14.8	42.4	31.4	99.1	1.91	3.0	0.183	4.7	56.1
	10	20.1	5.7	0.4	3.5	14.0	45.9	28.9	156.3	3.54	6.9	0.306	7.8	64.3
	11	19.7	4.6	1.4	3.1	14.3	44.9	30.7	114.2	2.18	2.4	0.468	8.0	81.7
	12	19.7	5.7	0.3	1.7	13.8	44.9	37.6	86.0	1.95	3.8	0.242	4.8	39.7
	13	19.2	5.1	1.5	4.3	13.8	44.2	33.9	163.2	3.17	8.7	0.380	7.6	59.8
平均値	19.53	5.44	0.64	2.60	14.07	44.64	32.19	109.67	2.190	3.94	0.2557	5.24	56.39	
長期貯蔵	14	20.4	5.1	1.1	3.4	14.3	46.4	32.7	83.3	4.10	11.6	1.148	16.9	64.5
	15	20.5	4.2	2.2	2.0	14.3	46.9	31.8	65.0	2.66	9.4	1.081	7.1	64.7
	16	20.4	5.1	0.9	2.8	14.5	46.3	32.6	133.6	4.41	25.5	9.841	29.1	86.0
	17	18.8	4.4	3.5	4.8	13.8	42.7	28.3	120.1	6.87	39.4	0.889	6.5	81.4
	18	20.6	4.2	4.3	4.3	13.8	46.8	31.8	234.7	8.92	43.1	10.767	42.3	97.7
	19	18.6	5.1	1.0	3.9	15.0	42.1	31.2	81.6	3.57	10.2	1.228	6.4	57.8
	20	18.2	4.1	1.7	2.3	15.0	42.4	28.5	90.3	3.68	15.3	6.565	21.8	87.3
平均値	19.64	4.60	2.10	3.36	14.39	44.80	30.99	115.51	4.901	22.07	4.5030	18.59	77.06	

総フェノール量はチロシンとして表示。FRS：フェリシアナイド還元値，3-DG：3-デオキシグルコソシ，
DPPH：1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル，ACE：アンジオテンシンⅠ変換酵素。

第2表 各成分間の相関関係

No.	成分項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	ボーメ	1.000												
2	pH	0.190	1.000											
3	酸度 (ml)	-0.057	-0.852**	1.000										
4	アミノ酸度 (ml)	-0.205	-0.562**	0.717**	1.000									
5	アルコール分(%)	-0.598**	-0.463*	0.206	0.321	1.000								
6	エキス分 (%)	0.995**	0.177	-0.066	-0.232	-0.591**	1.000							
7	グルコース (%)	-0.268	-0.084	0.090	0.198	0.390	-0.281	1.000						
8	総フェノール量 (mg/100ml)	-0.101	-0.502**	0.685**	0.801**	0.308	-0.114	0.395	1.000					
9	FRS (OD ^{660nm})	-0.076	-0.706**	0.897**	0.826**	0.293	-0.099	0.188	0.823**	1.000				
10	3-DG (OD ^{530nm})	-0.062	-0.689**	0.887**	0.711**	0.220	-0.086	0.094	0.703**	0.958**	1.000			
11	着色度 (OD ^{430nm})	0.015	-0.558**	0.570**	0.340	0.287	0.011	0.151	0.603**	0.694**	0.735**	1.000		
12	DPPHラジカル消去率(%)	0.075	-0.606**	0.655**	0.472*	0.282	0.070	0.212	0.703**	0.787**	0.764**	0.951**	1.000	
13	ACE阻害率(%)	0.041	-0.750**	0.752**	0.703**	0.278	0.038	0.095	0.751**	0.798**	0.742**	0.683**	0.734**	1.000

n = 20, r(18, 0.05) = 0.444(*), r(18, 0.01) = 0.561(**)

分分析値を、第2表に各成分間の相関関係を示した。ここで、抗酸化性はKitagakiら¹⁹⁾の方法によるDPPHラジカル消去率(%)を使用し、ACE阻害率は(株)同仁化学研究所製ACEkit-WSTにより測定した。なお、抗酸化性は、ラジカル消去率が50%となる時のサンプル濃度(IC₅₀)を求め、ビタミンEの同族体であるTroloxのIC₅₀と比較し、サンプル100ml当たりのラジカル消去活性をTrolox当量(μmol/100ml)として示す場合もある。

第1表において3つのタイプの平均値を比較すると、pHは長期貯蔵本みりんで大きく下がり、酸度の増加によることが推定された。清酒で貯蔵着色と相関が高いといわれている総フェノール量²⁰⁾、フェリシアナイド還元値(FRS)²¹⁾及び3-デオキシグルコソン(3-DG)²²⁾は着色度とともに長期貯蔵本みりんで極端に高く、次いで、純米本みりんの順であり、貯蔵期間の短い糖類添加本みりんではいずれも小さな値であった。抗酸化性及びACE阻害活性も着色度の場合と同様、長期貯蔵本みりんで大きく増加した。

第2表の相関係数から、着色度と抗酸化性との間に $r = 0.951$ 、着色度とACE阻害活性との間に $r = 0.683$ 、抗酸化性とACE阻害活性との間に $r = 0.734$ (いずれも $n = 20$)と、1%以下の危険率で高度に有意な相関関係が認められた。両機能性とその他の成分との関係をみると、pH、酸度、アミノ酸度等との相関関係が高いこと、さらに、総フェノール量やFRS、アミノ・カルボニル反応の中間体である3-DG等と相関が高いことから、機能性の発現には本みりんの貯蔵による着色反応が密接な関係にあると推定された。そこで、本みりんの着色物質を分離・精製し機能性との関係を検討した。

3. 本みりんの着色物質と抗酸化性との関係⁹⁾

1) 本みりんの着色物質の分離・精製

第3表に示した貯蔵期間の異なる本みりん3種類(A:短期貯蔵, B:3年貯蔵, C:10年貯蔵)を試料として着色物質の分離・精製を行った。

それぞれ100mlの本みりんを蒸留水で3倍に希釈し、高分子の吸着に優れた合成吸着剤DiaionHP20 140mlを充填したカラム(2.8cm×30cm)に通した後、カラムを流液に糖分、アミノ酸、有機酸の反応がなくなるまで蒸留水で洗浄した。吸着された着色物質を60%メタノール(pH5.5, 試料Cの場合は99%メタノール)420mlで溶出し、各フラクションについて着色度とTrolox当量を測定した。試料Bのクロマトグラムの結果を第1図に示したが、各画分の着色度とTrolox当量の値がよく一致したことから、着色物質が抗酸化性を示すことが示唆された。試料A及びCのクロマトグラムでも同様の結果であった。

なお、抗酸化性を示す着色区分をシリカゲル薄層にてn-BuOH:AcOH:H₂O(4:1:2)の溶媒で展開し、10%エタノール性硫酸で発色を行ったところ、スポットは1個でありほぼ精製されていることを確認した。次に、着色物質の分子量を推定するためにゲルろ過クロマトグラフィーを行った。

2) 本みりん着色物質の分子量の推定

Bio-Gel P100ゲルを充填したカラム(1.0cm×50cm)に濃縮した着色区分をのせ、純水で展開(流速:0.1ml/min)し、1.5mlずつ分取した。なお、分子量マーカーとしてAlubmin(Bovine serum):分子量(MW)66,000, Carbonic anhydrase:MW:29,000, Myoglobine equine:MW17,800を使用した。本みりんB及びCのクロマトグラムを第2図に示した。

精製した着色物質は抗酸化性のピークとよく一致していることがこの図からも分かる。以上から、貯蔵した本みりんの抗酸化性はメラノイジンそのものに起因すると考えられた。

着色度当りの抗酸化性(Trolox eq./OD^{430nm}/100)

第3表 着色物質の分離に用いた本みりんの性状

本みりん	pH	アミノ酸度 (ml)	Alc. (%)	エキス分 (%)	総フェノール量 (mg/100ml)	FRS (OD ^{660nm})	3-DG (OD ^{530nm})	着色度 (OD ^{430nm} , A)	抗酸化性 (B)	OD当り抗酸化 性(B/A/100)
A 短期貯蔵	5.4	1.2	13.8	45.7	20.1	3.65	10.0	0.122	431.1	35.3
B 3年貯蔵	5.5	1.2	14.5	50.7	18.3	2.99	15.7	0.676	1063.6	15.7
C 10年貯蔵	4.2	0.6	14.0	48.1	26.6	3.58	17.4	10.641	2977.7	2.8

総フェノール量は没食子酸として、また、抗酸化性は、Trolox当量(μmol/100ml)とした値である。
FRS:フェリシアナイド還元値, 3-DG:3-デオキシグルコソン。

第1図 本みりんBの着色物質と抗酸化性との関係

第2図 本みりんB及びCのBio-Gel P100 ゲルろ過クロマトグラフィー

は、本みりんそのものでは第3表に示したように、貯蔵の短い本みりんでは大きく、貯蔵により熟成の進んだ本みりんでは小さな値となったが、これは、貯蔵期間の短い本みりんは着色物質以外の成分の抗酸化性の寄与が大きく、貯蔵が進むほど着色物質の寄与が高くなっていくことを示している。ちなみに、結果は示していないが、短期貯蔵の本みりんでは着色区分と重ならない抗酸化性を示す区分が沢山見られたことから理解できる。なお、第2図のカラムクロマトグラフィーにより精製された着色物質の各区分について、着色度当たりの抗酸化性の値を求めると、本みりんBでは平均3.9（最大～最小：5.7～2.4）、本みりんCでは平均3.2（同：4.1～1.9）となり、ある程度貯蔵した本みりんでは平均3.55（同5.7～1.9）程度の小さな値に収束する傾向が見られた。

なお、ゲルクロマトグラフィーから推定される着色物質の分子量は、3年貯蔵の本みりんBで26～43KDa、10年貯蔵本みりんCでは34～57KDaと推

定され、貯蔵とともに着色物質が高分子化し、それに伴い抗酸化性も増加することが認められた。ただ、着色度当たりの抗酸化性は3年貯蔵と10年貯蔵でそれほど大きく変わらないことは興味深い結果といえる。

3) 本みりんの貯蔵による着色物質メラノイジン生成の検証

糖類とアミノ酸が存在するとアミノ・カルボニル反応により最終的に着色物質メラノイジンが生成し、その中間体としていろいろの成分が報告されている^{23,24)}。

そこで、本みりんの貯蔵中にアミノ・カルボニル反応が実際に進行しメラノイジンが生成していることを間接的に検証した。なお、筆者の一人高橋ら²⁵⁾は貯蔵本みりんの着色物質を水飽和フェノールで抽出後、シリカゲルカラムクロマト次いで薄層クロマトにより検討し、主要成分はメラノイジンであることを報告している。

①着色物質の吸収スペクトル 3種類の本みりんのDiaionHP20クロマトで精製された着色区分の吸収

第3図 精製着色物質の吸収曲線

スペクトルを第3図に示した。通常本みりんの吸収スペクトルの可視部には吸収極大や曲線の肩などは見られないが、精製した着色物質には420nmに小さな吸収極大が見られた。また、長波長側には吸収極大はなく、メラノイジンに特徴的ななだらかな曲線を示した^{26, 27)}。

- ②着色物質のアミノ酸組成 本みりんBとCの着色区分を2N塩酸で105℃、24時間加熱分解後アミノ酸を定量し組成比を第4表に示した。検出されたアミノ酸の種類は、3年貯蔵本みりんでは15種類と多く、10年貯蔵本みりんでは7種類に減少していた。中では、Phe、Gluが割合として両本みりに多く検出された。石崎ら³⁾が短期貯蔵本みりんから分離したアマドリ転移化合物Frc-His、Frc-Met、

Frc-Glu及びFrc-PheのうちMetを除いた3種類のアミノ酸が着色物質に検出されたことは納得できる。

- ③アミノ・カルボニル反応中間体の検出 メラノイジンの生成過程で生じるとされる中間体3-DGの値を第3表に示したが、本みりんの短期貯蔵：10.0、3年貯蔵：15.7、10年貯蔵：17.4（いずれもOD^{530nm}として）と貯蔵期間とともに増加することが確認された。また、3-DGから生成するとされる5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF)についても、本みりんの短期貯蔵：不検出、3年貯蔵：0.82、10年貯蔵：2.14（いずれも内部標準とのピーク比）と貯蔵とともに増加することを認めた²⁸⁾。また、メラノイジンから加熱により生成するとされる²⁹⁾ 5-Methyl-2-furfural (MF)も10年貯蔵本みりに検出された（短期貯蔵：不検出、3年貯蔵：痕跡、10年貯蔵：ピーク比0.11）²⁸⁾。

以上の結果から、本みりんの貯蔵熟成中にアミノ・カルボニル反応が進行し着色物質メラノイジンが生成していることが間接的に立証されたといえる。

4. 本みりんの着色物質とACE阻害活性との関係¹⁰⁾

第1表から、着色度とACE阻害活性との相関関係が $r = 0.683$ ($p < 0.01$)と有意に高いことから、本みりんの貯蔵による着色増加によりACE阻害活性が増加することが考えられた。そこで、まず、貯蔵年数の異なる同一メーカーの本みりんの着色度とACE阻害活性との関係を第5表に示した。

これから、ACE阻害活性も前述した抗酸化性と同じく貯蔵年数とともに増加すること、また、着色度及び着色増加に関係する各種成分と同じ挙動を示すことが明らかとなった。そこで、抗酸化性の場合と同様の方法で着色物質を精製し、着色物質そのものがACE阻害活性を示すかを検討した。

第4表 精製着色物質のアミノ酸組成

アミノ酸	アミノ酸組成比 (%)	
	本みりんの貯蔵年数 3年	10年
Asp	2.0	0
Thr	2.0	0
Ser	3.2	0
Glu	7.4	24.0
Gly	2.1	15.0
Ala	4.8	0
Cys	12.9	0
Val	6.9	5.9
Met	0	0
Ile	5.5	0
Leu	8.2	5.9
Tyr	2.3	9.6
Phe	29.8	28.1
Lys	3.0	0
NH3	0	0
His	3.8	11.5
Arg	6.1	0
Pro	0	0
合計	100	100

第5表 貯蔵年数の異なる本みりんの各種成分

本みりん 貯蔵(年)	総フェノール量 (mg/100ml)	FRS (OD660nm)	3-DG (OD530nm)	DPPH ラジカ ル消去率(%)	着色度 (OD430nm, A)	ACE 阻害 率(%, B)	着色度当たり の阻害率(B/A)	着色物質精製後 のB/A
0.5	68	2.98	4.94	1.4	0.187	40.2	214.97	306.7 ~ 311.5
2.5	66.1	2.92	9.91	5.9	0.698	46.6	66.76	88.82 ~ 111.29
4.5	82.1	3.47	13.89	7.5	1.705	53.7	31.5	31.72 ~ 37.69
17	129.1	4.07	17.44	18.7	12.715	79.4	6.25	4.2 ~ 5.7

総フェノール量はチロシンとして表示した。FRS：フェリシアナイド還元値、3-DG：3-デオキシグルコソソ、ACE：アンジオテンシンI変換酵素。

第4図 17年貯蔵本みりんの着色物質とACE阻害活性との関係

第5図 本みりんの貯蔵着色増への各アミノ酸の影響

17 年貯蔵本みりん 100ml を蒸留水で 3 倍に希釈後前述した方法で DiaionHP20 カラムクロマトグラフィーを行い、各区分の ACE 阻害活性と着色度を測定した結果を第 4 図に示した。他の試料についても同様の操作を行い、各画分について、精製した着色物質の着色度当たりの ACE 阻害活性を求め、第 5 表に示した。

この結果、着色度と ACE 阻害率は概ね一致し、着色物質メラノイジンが ACE 阻害活性を示すと推定された。また、抗酸化性と同様貯蔵期間が長くなると着色度当たりの ACE 阻害活性も小さくなった。ACE 阻害活性を示す成分には着色物質のほかにペプチドなども報告されており⁸⁾、これらの貯蔵による変化を検討する必要がある。

5. 本みりんの着色に関与する成分³⁰⁾

本みりんの 2 つの機能性には着色物質が関与することが明らかになったが、本みりんの着色に関する報告は少なく、関与成分もまだ不明である。そこで、着色増加に関与する成分について検討した。

1) 分画画分の着色増加への寄与率

試験醸造した本みりんをイオン交換樹脂で 4 区分（塩基性窒素 (C)、中酸性窒素 (R)、酸 (A) 及び中性 (N) 区分）に分画後⁸⁾、2⁴の組合わせを行い、37℃、15 日間貯蔵し着色増加量を求めた。分散分析により着色増加に対する寄与率を求めたところ、R:46.0%**, C:28.5%**, RxN:11.1%**, N:8.3%*, CxAxN:2.0%, RxN:1.9%, RxCxAxN:1.9% (** (p < 0.01), * (p < 0.05) となり、R 区分と C 区分で 85.5% を占めることが分かった。

2) 有効画分のアミノ酸による代替

R 及び C 区分を L-アミノ酸で置換え、脱アミノ酸清酒 (A + N 区分) に 18 種類のアミノ酸を 2mM 濃度になるよう 1 個ずつ添加した試験区及び 18 種類のアミノ酸を全部添加したものから 1 種類ずつアミノ酸を除去した試験区を作り、37℃、30 日間貯蔵し、着色増加量を求め、その結果を第 5 図に示した。この結果、無添加区 (A + N 区分) に比較して、Phe 以外全て着色増加がみられたが、特に Trp, Val, Tyr, Arg を添加した場合増加量が多かった。一方、全添加区から 1 個ずつアミノ酸を除いた場合、Phe 以外全て着色の減少がみられたが、中でも Trp, Gly, Arg, Tyr を除去した場合増加量が抑えられた。以上から、

本みりんの着色増加には Phe を除きほとんどのアミノ酸が関与していることが分かった。しかし、全アミノ酸添加区の着色増加量は分画前本みりんの着色増加量の 68.3% であった。なお、貯蔵着色増加に対し、アミノ酸の中で Trp の関与が最も大きく、そのほか Arg, Tyr, Lys, Gly などが関与すること、また、Phe 及び Ile が着色増加を抑制することはすでに清酒で報告されている³¹⁾。

6. おわりに

以上、本みりんの着色物質が抗酸化性及び ACE 阻害活性を示し、その着色増加には Trp, Tyr, Arg をはじめとしてほとんどのアミノ酸が関与していることが明らかとなった。着色物質の諸性質及び抗酸化性や ACE 阻害活性がどのようにして引き起こされるかについては現在検討中である。

文 献

- 1) 北本勝ひこ編著：醸造物の機能性、日本醸造協会（東京、2007）
- 2) 河辺達也：醸協、**102**(6), 422-431 (2007)
- 3) 石崎俊行, 高倉 裕, 吉浜義雄, 平松順一, 高橋康次郎, 猪飼勝重：醸協、**98**(12), 861-868 (2003)
- 4) 石崎俊行, 吉浜義雄, 平松順一, 高橋康次郎：醸協、**101**(11), 839-849 (2006)
- 5) 石田丈博, 福井 裕, 松田秀喜, 的場輝佳：調理科学、**38**, 480-485 (2005)
- 6) 松田秀喜, 石田丈博：調理科学、**37**, 76-79 (2004)
- 7) 松田秀喜, 福井 裕, 石田丈博, 松井利郎：調理科学：**38**, 426-429 (2005)
- 8) 福井 裕, 石田丈博, 松田秀喜, 松井利郎：調理科学：**38**, 430-434 (2005)
- 9) 竹村朋実, 渡辺清香, 田中万祐子, 進藤斉, 小泉武夫, 高橋康次郎：醸協、**106**(8), 547-555
- 10) 黒木龍也, 高橋康次郎：平成 22 年度東京農業大学卒業論文 (2010)
- 11) 山口直彦：澱粉科学、**38**, 99 (1991)
- 12) F.Hayase, S.Hirashima, G.Okamoto and H.Kato：Agric. Biol. Chem., **53**, 3383-3385 (1989)
- 13) 早瀬文孝：食品工業、**35**(2), 18 (1992)
- 14) I.E.Lee, N.V.Chuyen, F.Hayase and H.Kato：Biosci.Biotech.Biochem., **58**(1) 18-23 (1994)

- 15) 飯島剛, 篠田達也, 早瀬文孝, 荒井綜一: 農化, **67**, 510 (1993)
 - 16) T.Gomyo and M.Miura: *Dev. Food Sci.*, **13**, 549-558 (1998)
 - 17) A.Okamoto, H.Hanagata, E.Matsumoto, Y.Kawamura, Y.Koizumi and F.Yanagida: *Biosci.Biotech.Biochem.*, **59**(6), 1147-1149 (1995)
 - 18) 岡本(貝沼)章子, 松本英子, 河村幸雄, 小泉幸道, 柳田藤治: 醸協, **96**(3), 199-206 (2001)
 - 19) H.Kitagaki, M.Tsugawa: *J.Biosci. Bioeng.*, **87**, 323-332 (1999)
 - 20) 佐藤 信, 中村欣一, 蓼沼 誠, 蓮尾徹夫, 矢尾武広, 茂木宏治, 重藤久紘: 醸協, **64**(6) 541-546 (1969)
 - 21) 佐藤 信, 中村欽一, 蓼沼 誠, 岩永哲郎: 醸協, **63**(7), 790-792 (1968)
 - 22) 岩野君夫, 来間健次, 衣山陽三, 中村伝市, 河地元彦: 醸協, **65**(1), 59-62 (1970)
 - 23) J.E.Hodge: *J.Agric.FoodChem.*, **1**, 928-943 (1953)
 - 24) 並木満夫: 農化, **59**, 811 (1985)
 - 25) 佐藤 信, 高橋康次郎, 蓼沼 誠: 醸協, **62**(6), 657-659 (1967)
 - 26) Hofmann,T.: *European Food Research and Technology*, **206**(4), 251-258 (1998)
 - 27) Qingping Xu, Wenyi Tao, Zonghua Ao: *Food Chemistry*, **102**, 841-849 (2007)
 - 28) 田中万裕子, 進藤 斉, 佐藤和夫, 高橋康次郎: 2011 年度日本農芸化学大会講演要旨集, 235 頁 (2011)
 - 29) Margarita J. Kuntcheva · Tzvetan D. Obretenov: *Z lebensm Unters Forsch*, **202**, 238-243 (1996)
 - 30) 竹内 涼, 高橋康次郎: 平成 22 年度東京農業大学卒業論文 (2010)
 - 31) 佐藤 信, 中村欽一, 蓼沼 誠, 高橋康次郎, 安岡正博: 醸協, **66**(7), 723-728 (1971)
-