[農化 第 41 卷, 第 5 号, p. 231~238, 1967]

酵素糖化ブドウ糖原料としての澱粉の 液化性に関する研究 (第5報)

液化酵素に対する澱粉製造不純物の影響

前沢辰雄, 早川幸男*, 大久保増太郎, 新堀二千男

(千葉県農業試験場, *甘味食料品研究所)

昭和 41 年 11 月 29 日 受 理

Studies on the Liquefying Properties of Starch for Enzyme-Hydrolyzed Glucose Production Part V. Effects of Impurities contaminated in Sweet Potato Starch on the Action of Liquefying Enzyme

By Tatsuo MAEZAWA, Sachio HAYAKAWA*,

Masutaro OKUBO and Fujio SHINBORI

Agricultural Experiment Station, Chiba Prefecture

**Sweet Food Research Institute, Tokyo*

The effects of impurities which are possibly contaminated in sweet potato starch during its manufacture on the action of liquefying enzyme were investigated. 1) Fruit-water, a waste precipitated by acidifying fruit-water with acetic-acid, sweet potato protein and sucrose, which is the main sugar of sweet potato, have protective function against the heat-inactivation of enzyme. 2) Alcoholextract of sweet potato was classified into four portions with solvents and the effect of each portion was also investigated: acetone-soluble portion decreases the degree of hydrolysis of starch in proportion to the amount added, but the fact does not necessarily stand for the inhibitory function of it; acetone-insoluble portion gives no influence; ethyl acetate-soluble and -insoluble portions have inhibitory and protective functions, respectively. 3) Chlorine affects with extremely small quantities of less than 0.3 p.p.m. and inhibits the action of enzyme completely with the concentration of 10 p.p.m. 4) Heavy metals such as Cu^{++} , Hg^{++} and Fe^{+++} have inhibitory function with small quantities, but Fe^{+++} is the weakest among them. 5) Synthetic detergent DBS also inhibits the action of enzyme.

(Received November 29, 1966)

緒 言

酵素糖化ブドウ糖原料としての澱粉の液化性に影響を与える要因としては、澱粉自体の性質に基づくもの^(1,2)のほかには液化酵素を阻害し、あるいは、保護する物質の存在が考えられる。これには次のような種々の物質が関係があるかも知れない。まず澱粉原料に由来するものとして、本邦における酵素糖化ブドウ糖原料はほとんどすべて甘シヨ澱粉であるから、蛋白や澱、糖分、油脂、樹脂などの甘シヨ成分が問題になる。次に澱粉製造の際の用

水中の塩類とくに重金属、澱粉製造ならびに生粉貯蔵に関連して使用する塩素剤、界面活性剤などの薬剤がある。

一方、文献に表われたアミラーゼの保護および阻害物質としては次のようなものがある。まず、保護作用を有するものとして Ca^{++} , Sr^{++} などのアルカリ土類金属⁽³⁻⁵⁾、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩類、シヨ糖⁽⁶⁾、卵白⁽⁶⁾、ジベレリンの一種またはその類縁物質⁽⁷⁾などが報告されている。阻害物質としては Ag^{+} , Hg^{++} その他の重金属類^(8,9)、過マンガン酸カリウムな

どの酸化剤, ヒドラジン, セミカルバミド, 亜硝酸, マレイン酸, シュウ酸, フッ化物⁽⁹⁾が報告されている。後 2 者 (シュウ酸, フッ化物) は EDTA⁽¹⁰⁾と同様, 脱カルシウムによる阻害作用と考えられる。この他タンニン⁽¹¹⁾, ペプトン⁽⁸⁾, マルトース⁽¹²⁾, フラビン⁽¹³⁾, フィチン⁽¹⁴⁾の報告がある。澱粉の精製および生粉貯蔵のために使用された界面活性剤 DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) は細菌 α -アミラーゼに対して阻害作用を有するが⁽¹⁵⁻¹⁸⁾, 添加量が対澱粉 0.05%⁽¹⁵⁾~0.1%⁽¹⁶⁾以下か, あるいは澱粉を水洗すれば害作用がないとするもの⁽¹⁷⁾もあり, 水洗によって除去しにくく, 活性炭処理して DBS を除くのがよいと報告しているものもある⁽¹⁸⁾。これらの報告を参考とし, 澱粉製造に際して製品に混入してくる可能性のある不純物について液化酵素に対する影響を調査した。

実験方法

1. 試料 (基質) 澱粉

甘シヨ沖繩 100 号を実験室で磨砕篩別して得た摺り込み澱粉乳を 5 回反復して水洗した後, 氷庫中で 2 回寄せ込み沈澱して土肉 (不純部分) を分離した。その後 0.25% の水酸化ナトリウム液および同濃度の塩酸溶液で順次処理した後, 稀薄水酸化ナトリウム液で pH 6.0 に調製し, 水切り風乾後 85% メタノール煮沸濾過を繰り返して脱脂を行なった。

2. 液化試験の方法

基質澱粉に検定すべき物質を混入し, 液化酵素を一定時間作用させ生じた還元力を測定して, その物質の阻害あるいは保護作用を判定した。この際, 基質濃度および作用温度を変化させ, 低基質濃度 (反応液中 1%) 30° および 85°, ならびに高基質濃度 (反応液中約 16.7%) 85° 液化の場合について試験を行なった。高基質濃度の区を設けたのは実際工場でブドウ糖を製造する場合に, 高濃度かつ高温で液化を行なっているのだから, 低濃度, 低温で得た試験結果が必ずしも実際工場操作の場合にも適合するとは限らないからである。とくに澱粉自体が液化酵素の熱失活に対して強い保護作用を有するので, 澱粉濃度が大なる影響を与える。

2-1. 低基質濃度の場合

試料澱粉 1.0 g を 200 ml フラスコにとり, 水約 40 ml を加えてよく振とうしながら熱水に浸漬して 90° に至らしめ, その温度に 15 分保って糊化後冷却し, M/10 酢酸かんしょう液 (pH 6.0) 5 ml を加えて 50 ml に定

容する。こうして得た澱粉糊液 5 ml を小試験管にとり 30° 液化の場合には可検物質の溶液および M/100 酢酸かんしょう液を合せて 3 ml 加え, 30° の湯せん中に 10 分間放置後 2 ml の液化酵素液を加えて 30° で正確に 10 分間液化する。その後, 液化液 2 ml を予め採取しておいたソモギー液中に注いで酵素作用を停止し, 生じた還元力を測定, 得た値に 0.9 を乗じ相当する試料澱粉との比の百分率を液化率として表わした。なお可検物質の中にはソモギー法による還元力の測定を妨害するもの (甘シヨのアルコール抽出物の一部) があったので, この場合にはマイクロベルトラン法⁽¹⁹⁾を準用した。

低基質濃度 85° 液化の場合には, 前記澱粉糊液 5 ml に酵素の熱失活を軽減するために M/50 塩化カルシウム, M/10 塩化ナトリウムの混液 1 ml を加えたほかは前記 30° 液化の場合同様操作した。

2-2. 高基質濃度の場合

この場合は, 前報⁽²⁰⁾記載の液化試験法を準用して次のように行なった。試料澱粉 2.0 g を太めの試験管 (2.5 × 14 cm) にとり, 可検物質液 2 ml および M/10 酢酸かんしょう液 6 ml および 0.4% 液化酵素浸出液 2 ml を加え, 温度計を差し込んでよく攪拌しながら沸とう湯せん中に入れ, 85° に達したならば恒温湯せん中に移して 85° を保ちながら 20 分液化する。その後, 1 N 塩酸 1.1 ml を加えて酵素を失活させて 50 ml に定容し, 還元力を測定, 液化率を算出した。

3. 液化酵素

低基質濃度の場合には, 結晶細菌 α -アミラーゼ (長瀬産業製) を使用し, 10 mg を少量の稀薄水酸化ナトリウム液に溶解, M/100 酢酸かんしょう液 (pH 6.0) で 100 ml に定容し, 使用に際して同じかんしょう液で 20 倍に稀釈して用いた。高基質濃度の場合には, 実際工場の操作に合せるため粉末粗酵素 (長瀬産業ネオスピターゼ K) を使用し, 0.4 g を 100 ml の酢酸かんしょう液で 30°, 30 分間浸出した濾液を用いた。

結果および考察

1. 液化酵素の作用時間と液化率

液化酵素の作用時間を 5 分から 30 分まで変化させて, 作用時間と液化率との関係を調査したのが第 1 図である。低基質濃度 30° 液化の場合には作用時間 15 分ぐらいまではほとんど直線で比例関係がある。低基質濃度 85° 液化の場合には作用時間の延長とともに大幅に液化率が低下し, 酵素の熱失活を物語っている。高基質濃度の場合

第1図 液化酵素の作用時間と液化率との関係

注: —○— 低基質濃度 30° 液化
 —×— " 85° " } 以下の図についても同じ。
 —△— 高基質濃度 85° "

は 85° という高温液化にもかかわらず 30 分まで比例関係があり, 酵素の失活が見受けられない。前出試験方法の項で述べたように可検物質の検定に当って, 低基質濃度の場合は作用時間 10 分, 高基質濃度の場合は 20 分を標準としたので, いずれの場合にも阻害作用の検出はできるが, 熱失活に対する保護作用は低基質濃度 85° 液化の場合にだけ期待し得る。

2. 液化酵素に対する澱の影響

甘シヨ澱粉の製造に際して摺り込み磨砕乳を放置すると, pH の低下にともなって褐色泥状の沈澱物が発生する。これを澱と称し甘シヨ組織の微細破片, 微粒澱粉, 油脂, 樹脂などが蛋白の沈澱分離とともに凝集したものと考えられる。澱は製品澱粉とくに二番澱粉のような品質の低下した澱粉には多少の混入はまぬかれない。

甘シヨ農林 1 号 1 kg を磨砕篩別して得た澱粉乳の上水を酢酸酸性 (pH 4.0) にし, 発生した澱を沈澱分離採集した後 (収量 80 g, 水分 87.90%), 一たん煮沸して澱中に含まれる甘シヨに基づくアミラーゼを破壊し, 濃度 1~16 mg/1 ml の澱の溶液を作製した。低基質濃度の場合は 2% 澱粉糊液 5 ml にこの澱液 1 ml あて添加して液化試験を行なった。高基質濃度の場合は別に 5~80 mg/ml 濃度の澱液をつくり, 澱粉 2.0 g に対してこの液 2 ml あて添加して液化試験を行なった。得た結果は第 2 図のようで, この図は縦軸に液化率を, 対照区 (澱無添加) を 100 とした比率で表わした。図から明らかのように, 低基質濃度 30° および高基質濃度の場合には, 澱の添加量を増しても液化率は対照区とほとんど変わらないが, 低基質濃度 85° の場合には, 澱の添加量を増す

第2図 液化酵素に対する澱の影響

第3図 液化酵素に対する甘シヨ蛋白の影響

につれて液化率が次第に向上している。このことは澱が酵素に対して阻害作用よりも, むしろ熱失活に対する保護作用を有することを示している。同じ 85° という高温液化にもかかわらず高基質濃度の場合には澱の保護作用が見受けられない。この理由は前項で述べたように澱粉の保護作用によって酵素が熱失活しないためと考えられる。

3. 甘シヨ蛋白の影響

前項の成績から, 澱の中には液化酵素の熱失活を保護する物質の存在が認められたので, 澱を構成する主成分の 1 つである蛋白に着目して蛋白について調査した。甘シヨ蛋白は山本および西の報告^(21,22)を参照して甘シヨ沖縄 100 号の磨砕物からペースト状に採集した。これを水に溶解して種々の濃度の液をつくり, 前項澱の場合に準じて液化試験を行なった結果は第 3 図のようである。澱の場合同様低基質濃度 30° および高基質濃度の場合には, 蛋白添加区と対照区との間に液化率の相違が見られない。しかるに低基質濃度 85° 液化の場合には, 蛋白添加量の増大とともに液化率が対照区よりも向上する。

4. 摺り込み沈澱排水の影響

澱粉を製造する場合には甘シヨを磨砕篩別して澱粉乳とし, 放置して澱粉を沈降させ上水を排出する。この操作によって澱粉から大部分の不純物が除去できる。この

第4図 液化酵素に対する甘シヨ摺り込み
沈澱排水の影響

上水が摺り込み沈澱の排水である。前項では排水から洗を採集して液化酵素に対する影響を調査したが、本項では排水そのものについて調査を行なった。甘シヨ農林1号 200 g に水 250 ml を加えワーリングブレンダーで切碎後篩別し、粕は 750 ml の水を使って繰り返し洗浄した。こうして得た澱粉乳から遠心分離して澱粉を除去した後 15 分間煮沸してアミラーゼを破壊した。これを排水原液とする。この液一定量を取り酢酸鉛で脱蛋白後、直糖および非還元糖を測定したところ、それぞれ 0.43 mg/ml, 3.42 mg/ml を得た。甘シヨの糖分はシヨ糖を主体とし、ブドウ糖、果糖を含有することがすでに報告されているか^(23,24)、上記の脱蛋白排水を濃縮後ペーパークロマト法によって調査した結果もシヨ糖、ブドウ糖、果糖のスポットを認めるのみであった。したがって、排水中の非還元糖はシヨ糖から成り、これが排水中の糖分の主体をなすものと考えられる。

この排水原液ならびにその稀釈液を反応液中 (10 ml) 排水原液が 0.2~5.0 ml 入るように添加して、液化酵素に対する影響を調査した結果を第4図に示す。この場合も前項洗や蛋白の場合と同様の結果であるが、低基質濃度 85° 液化の場合にみられる保護効果が洗や蛋白の場合よりも大きく表われている。この理由は排水中に洗、蛋白以外に保護作用を有する物質があるためか

第1表 液化酵素に対する
シヨ糖の影響

No.	シヨ糖添加量 (反応液中%)	液化率 (比率)
1	0(対照)	100.0
2	0.1	100.6
3	0.2	106.3
4	0.4	108.7
5	0.8	108.2

も知れない。その1つとして排水中の含量からは前述のシヨ糖である。液化酵素に対するシヨ糖の保護効果はす

第2表 液化酵素に対する洗およびシヨ糖の影響

No.	洗添加量 (対澱粉%)	シヨ糖添加量 (反応液中%)	液化率 (比率)
1	0(対照)	0	100.0
2	2	0	119.5
3	2	0.2	131.5
4	2	0.4	132.6
5	2	0.8	133.0

でに福本⁽⁵⁾の認めたところであるが、筆者らの試験成績もほぼ同様であって、低基質濃度 85° 液化の場合について行なった結果は第1表のようである。反応液中シヨ糖濃度 0.1% から多少の保護作用があり、0.2% でははっきり効果をみせている。

このようにシヨ糖の保護効果が明らかなので、次には洗にシヨ糖を加えた場合の効果について試験を行なった。前出洗の項で述べた方法によって調整した洗溶液を対澱粉 2% になるように添加し、これにシヨ糖の添加量を変えて反応液中 0.2~0.8% になるようにして液化酵素に対する影響を調査した。この場合も低基質濃度 85° 液化の場合についてのみ行なったが、得た結果は第2表のようであって、洗だけ添加した区の液化率が 119.5(対照区を 100 とした比率) であるのに対して、洗にシヨ糖を添加した区は 130 以上を示した。

5. 甘シヨのアルコール抽出物の影響

前項までは液化酵素に対する不純物の影響を洗や排水のように、総合的に集積されたものについて調査してきたが、次には、甘シヨ成分を多少区分したものについて調査することにする。甘シヨ中の主要な糖であるシヨ糖ならび蛋白についてはすでに記述したので、この項では生甘シヨをアルコールで処理し、その抽出物を種々の溶媒によって区分し、各区分の影響についての試験結果を述べる。甘シヨのアルコール抽出物の溶媒による分別については古く小瀬の研究があり詳細に報告されている⁽²⁵⁾。これに準じて、生甘シヨ (品種タムユタカ) の磨砕物を 80% アルコールで加熱抽出し、この抽出物をエーテル、水で交互振りだしを行ない、エーテル可溶部をさらにアセトン可溶部と残渣に分けた。一方、エーテル残渣は酢酸エチルによって抽出を行ない、可溶部と残渣に分別した。

5-1. アセトン可溶部

赤褐色油状の物質で、これを澱粉糊液に加えてからヨウ素反応を検すると赤桃色を呈する。この区分には油

第 5 図 液化酵素に対する甘シヨのアセトン可溶ならびに不溶部の影響

注: 実線, アセトン可溶部
点線, " 不溶部

脂, 脂肪酸, オクタデシルアルコール, フィトステリン, ヤラピノール酸などが含まれているといわれている^(26,27)。前述のようにして調製したこの区分 100 mg (乾物) を秤取し, 2 ml のメタノールに溶解, ついで M/100 酢酸かんしょう液で 50 ml に定容した。これを原液として 2~16 倍稀釈液をつくり, 2% 澱粉糊液 5 ml にこのもの 2 ml あて添加した後, 液化試験を行なった。得た結果は第 5 図のようであって, 低基質濃度 30° および 85° 液化の場合ともアセトン可溶部の添加量を増すにつれて液化率が落ちている。ただしこの結果からアセトン可溶部中に液化酵素に対する阻害物質が存在するとは断言できないのであって, 脂肪酸や高級アルコールと澱粉が複合体を形成する結果, 液化酵素の作用しにくい澱粉 (これを筆者らは難溶性澱粉という^(1,2)) を生じ, そのため液化率が低下することがある⁽²⁸⁾。高岡, 二国⁽²⁹⁾は甘シヨのアセトン可溶部中に含まれるヤラピノール酸やオクタデシルアルコールがアミロース沈澱剤として働き得ることを明らかにしているが, 筆者の試験でも澱粉にアセトン可溶部を添加すると多量の難溶性澱粉の発生³⁰が認められた。

5-2. アセトン不溶部

この区分はフォスファチッドを含むといわれる。エーテル, クロロフォルム可溶, アセトン不溶の淡灰白色, 強吸湿性の物質で, 可溶部と異なって簡単に水に溶解する。そこで M/100 酢酸かんしょう液を使用して, 0.2% 濃度の原液とその稀釈液をつくらせて液化酵素に対する影響を調査した。得た結果は同じく第 5 図に示したようであって, 低基質濃度 30° ならびに 85° 液化の場合ともほとんど影響がない。

このように, 甘シヨのアセトン不溶部は液化酵素に対して阻害作用も保護作用もないことを認めたが, 参考のため卵黄レシチンについて調査した。Pangborn 法⁽³⁰⁾に

より新たに調整した卵黄レシチンを対澱粉 0.5~8.0% まで変化して添加し, 液化試験の結果は甘シヨのアセトン不溶部同様, 液化酵素に対して影響を与えなかった(図表略)。

5-3. 酢酸エチル可溶部

この部の水溶液にゼラチン溶液を滴下すると混濁を生じ, 塩化鉄溶液により緑色, Arnow 試薬⁽³¹⁾によって赤色を呈する。小瀬⁽³²⁾はカテコール性タンニン物質の存在を報告している。

先に述べた, 甘シヨのアルコール抽出物からの酢酸エチル可溶部の取得量は微量で, 酢酸エチルを減圧下に溜去した後, 器壁に付着した残渣を水溶液として採集した。そしてこの液に含まれるタンニン性物質の濃度を山村⁽³³⁾の報告を参照してクロロゲン酸として定量し 176 mg/ml を得た。これを原液として稀釈液をつくり, 澱粉糊に添加して液化試験の結果は第 6 図のようで, 明らかに阻害的に作用する。

そこで参考として市販クロロゲン酸 (東京化成製) およびタンニン酸 (小宗化学薬品製) について調査した。試験結果は第 7 図のようで, クロロゲン酸の場合は添加

第 6 図 液化酵素に対する甘シヨの酢酸エチル可溶部の影響

第 7 図 液化酵素に対するクロロゲン酸およびタンニン酸の影響

注: 実線, クロロゲン酸 点線, タンニン酸

量が少なかったためか反応液中 80 p. p. m. (対澱粉では 0.8%) に至ってわずかな阻害効果のみをみせる程度であった。しかるに市販タンニン酸の場合は、同濃度のクロロゲン酸や甘シヨの酢酸エチル可溶部よりは遙かに大きな阻害効果をみせている。

5-4. 酢酸エチル不溶部

この部の全糖および直糖の測定結果はそれぞれ 88.8%, 16.1% に達し、この部は大部分が糖分から成り、ペーパークロマトグラフィーの結果と併せ考えるとシヨ糖が主体であると考えられる。この部の液化試験の結果は第 8 図のようで、明らかに保護作用がみられる。この作用は多分シヨ糖によるものであろう。

6. 塩素の影響

塩素剤として市販高度サラン粉の水溶液を使用した。液化試験の結果は第 9 図のようである。横軸には測定した有効塩素量に基づいた数字が盛ってあるが、図にみるように反応液中 0.3 p. p. m. というような非常に稀薄な濃度でも影響があり、5 から 10 p. p. m. になるとほとんど液化酵素が作用しない。

7. 重金属の影響

重金属として銅 (硫酸銅), 水銀 (塩化第 2 水銀), 鉄 (硫酸第 2 鉄) について調査した。得た結果は第 10~12 図のようで、銅ならびに水銀は阻害作用が大で 6×10^{-4}

M では酵素の作用が大幅に衰え、 6×10^{-3} M ではほとんど作用しなくなる。これに対して鉄の影響は遙かに少ない。

8. DBS の阻害作用

液化酵素に対して DBS が阻害作用を有することについては、前述のように諸研究者によって報告され、その対策についても論議されているが、筆者らは DBS の阻害作用に関連して次の試験を行なった。ある種の界面活性剤が澱粉と複合体を形成し、澱粉の性質に変化を与えることについては多くの報告があり⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾、とくに DBS のように長い側鎖を有する物質では複合体の形成が考えられる。そこで DBS の有する液化酵素に対する阻害と考えられる作用が、澱粉の性質を変化させるためのものかについて調査した。それには DBS が複合体を形成し

第 10 図 液化酵素に対する CuSO_4 の影響

第 11 図 液化酵素に対する HgCl_2 の影響

第 8 図 液化酵素に対する甘シヨの酢酸エチル不溶部の影響

第 9 図 液化酵素に対する塩素の影響

第 12 図 液化酵素に対する $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の影響

第 13 図 液化酵素に対する DBS の影響

注: △印は澱粉液化液 (液化率 11.64%) を出発点の基質として液化試験を行なった。○, ×印は第 1 図の注に同じ。

ない程度に加水分解した澱粉液化液を基質として、改めて液化試験を行なってみるのが 1 つの方法である。脱脂甘シ澱粉 2.0 g に M/50 酢酸かんしょう液 (pH 6.0) 50 ml を加え加熱糊化する。冷後結晶 α -アミラーゼ液 (5 r/ml) 20 ml を加えて 30 分液化し、塩酸酸性で加熱して酵素を失活させ、pH を 6.0 にもどした後 100 ml に定容した。このものは液化率 11.64% で、ヨウ素反応は赤褐色を呈する。これを改めて出発点の基質として 5 ml あて採取し、前述の DBS 溶液を加え、以下通常の低基質濃度 30° 液化の場合と全く同様に操作した。得た結果は第 13 図の△印のようで、通常の精製澱粉の場合同様、DBS 添加量の増大とともに液化率が低下している。これと全く同様の試験を直鎖飽和一価脂肪酸について実施しているが⁽²⁸⁾、この場合は通常の澱粉糊を基質とした時には液化率が落ちるが、ヨウ素反応赤褐色まで分解した液化液を基質とした場合には、脂肪酸を添加しても対照と変わらない液化率を示すのである。このようなことから、DBS は液化酵素自体に対しても阻害作用を有すると考えられる。

要 約

甘シ澱粉製造に際して、澱粉に混入する可能性のある不純物について液化酵素に対する影響を調査した。

(1) 甘シ澱粉摺り込み沈澱の排水、ならびに排水を酢酸で pH 4.0 にして沈澱分離した澱、甘シ蛋白、甘シの主要糖分であるシ糖は、液化酵素の熱失活に対して保護作用を呈する。

(2) 甘シのアルコール抽出物を溶媒で抽出分離した各区分について調査したところ、アセトン可溶部は添加量を増大するにしたがって澱粉の液化率を低下させる。ただしこのことは必ずしも液化酵素に対する阻害作用とは限らない。アセトン不溶部は阻害作用も保護作用

もない。酢酸エチル可溶部は阻害作用を有する。同じく不溶部はむしろ保護作用がある。

(3) 塩素は反応液中 0.3 p. p. m. 程度の微量ですでに阻害作用を示し、10 p. p. m. ではほとんど酵素作用を停止させる。銅 (硫酸銅)、水銀 (塩化第 2 水銀)、鉄 (硫酸第 2 鉄) のような重金属類は、いずれも微量で阻害作用を呈するが、鉄は其中で害作用が少ない。

(4) 界面活性剤 DBS も液化酵素に対して阻害作用を有する。

この研究の一部は、昭和 38 年 4 月、日本農芸化学学会大会で発表した。

- (1) 前沢辰雄, 大久保増太郎, 早川幸男, 福田稔夫: 澱粉糖技研報, **25**, 41 (1962).
- (2) 前沢辰雄, 早川幸男, 大久保増太郎, 福田稔夫: 澱粉工業誌, **10**, 20 (1962).
- (3) 中村広一: 工化, **34**, 38, 41, 46, 50(1931)等.
- (4) R. W. Kerr: Chemistry and Industry of Starch, 2nd Ed. Academic Press Inc., 1950, p. 421.
- (5) 福本寿一郎: 本誌, **19**, 853 (1943).
- (6) Przyleccki, Majmin: Biochem. Z., **240**, 98 (1931), **273**, 262 (1934).
- (7) 四方治五郎: 醸協, **18**, No. 12, 14, 17(1960).
- (8) 小林恒夫, 山内邦男: 本誌, **27**, 180 (1953).
- (9) F. J. Di Carlo, Sutton Redfern: Arch. Biochem., **15**, 343 (1947).
- (10) 遠藤滋俊: 醸工誌, **37**, 410 (1959).
- (11) 田所哲太郎, 中村幸彦: 酵素化学全集, 第 1 巻, 厚生閣, 1938, 序論 p. 18, 総論 p. 45.
- (12) 二国二郎編: デンプンハンドブック, 朝倉書店, 1961, p. 125.
- (13) 曾根清秀: 本誌, **33**, 1119 (1959).
- (14) F. J. Di Carlo, Sutton Redfern: Arch. Biochem., **15**, 333 (1947).
- (15) 大久保忠男: 澱粉糖技研報, **26**, 1 (1964).
- (16) 藤井徹也, 富山新一: 澱粉工業誌, **7**, 135 (1960).
- (17) 藤井徹也: 澱粉糖技研報, **23**, 11 (1961).
- (18) 菊池 伝, 脇田恭志, 三船敬治, 駒井嘉彰: 澱粉糖技研報, **26**, 115 (1962).
- (19) 田村太郎, 泉 良江: 食糧研報告, **3**, 93 (1950).
- (20) 前沢辰雄, 早川幸男, 大久保増太郎: 澱粉糖技研報, **30**, 74 (1964).
- (21) 山本嘉男: 栄養と食糧, **7**, (3), 26 (1954).
- (22) 西 宏: 本誌, **23**, 52 (1949).
- (23) 前沢辰雄, 早川幸男, 大久保増太郎, 前沢富代: 醸工誌, **37**, 290 (1959).
- (24) 鈴木繁男, 田村太郎, 広幡哲夫, 根本芳郎, 荒井克祐: 本誌, **31**, 768 (1957).

- (25) 小瀬伊俊: 各務研究報告 (岐阜高農), **25**, p. 1~26 (1932).
 - (26) 西田孝太郎, 四元哲二: 甘藷の化学とその利用, 朝倉書店, 1948, p. 33~38.
 - (27) 小瀬伊俊, 松原弘道: 岐阜農専学術報告, 52号 (1944).
 - (28) 前沢辰雄: 未発表.
 - (29) 高岡研一, 二国二郎: 本誌, **25**, 220 (1951).
 - (30) 東大農化編: 実験農芸化学, 朝倉書店, 1961, p. 477.
 - (31) L. E. Arnow: *J. Biol. Chem.*, **118**, 531 (1937).
 - (32) 小瀬伊俊, 松原弘道: 岐阜高農学術報告, 50号 (1943).
 - (33) 山村 頌: 鹿児島農試特別報告, p. 6~8 (1961).
 - (34) 奈良省三, 前田 巖, 辻野隆房: 本誌, **38**, 356 (1964).
 - (35) 島林幸男, 岩本喜一: 昭和 37 年度日農化大会講演要旨, p. 21.
 - (36) V. M. Gray, T. J. Schoch: *Die Stärke*, **14**, 239 (1962).
 - (37) M. E. Osman, J. S. Leith, M. Fles: *Cereal Chem.*, **38**, 449 (1961).
-