[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol.68, No.4, pp.793~800, 1994]

酵素処理による3種起源の澱粉粒の特性改変†

深井洋一, 高木悦子*, 小林昭一**

(長野県農村工業研究所, *島田化学工業株式会社, **農林水産省食品総合研究所)

平成5年8月9日受理

Changes in Three Kinds of Starch Granules after Enzymatic Treatment††

Yohichi FUKAI, Etsuko TAKAKI*, and Shoichi KOBAYASHI**

Agricultural Technology Institute of the Nagano Farmers' Federation, 787-1 Suzaka, Suzaka, Nagano 382

* *Research Laboratory, Shimada, Inc., 3-1425 Shimogejo, Nagaoka, Niigata 940*

** *National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry, and Fisheries, 2-1-2 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305*

Corn, wheat, and potato starches were treated with three enzymes, and features of the degradation including changes in physicochemical properties were studied. The rate of degradation by α -amylase was approximately equal for corn and wheat starches, and less for potato starch. The amount of enzyme adsorbed on the starches was 10^{-1} to 1.0 IU/g. Scanning electron microscopy showed that the number and size of the holes formed on corn starch granules increased during degradation by α -amylase, and that linear erosions and cracks also formed. Narrow, deep hollows were found on the surface of corn starch granules treated by glucoamylase. Corn starch granules treated with β -amylase were degraded less than by α -amylase or glucoamylase, although fine holes formed. Wheat and potato starch granules treated with α -amylase showed collapses, cracks, and erosions. Physicochemical properties were studied by microviscometry. The values for the physicochemical properties tested decreased to different extents in all three kinds of starch during treatment with α -amylase. These values decrease for corn and potato starches treated by α -amylase until about 2% had degraded. These decreases seemed to be caused by the partial degradation of the starch granules and by enzyme adsorption. In corn starch, in particular, partial degradation seemed to have a larger effect in changing the physicochemical properties than enzyme adsorption did. Glucoamylase and β -amylase did not change the physicochemical properties of corn starch.

(Received August 9, 1993)

緒 言

著者らは、前報⁽¹⁾において、米澱粉粒を α -アミラーゼで処理して部分分解させると同時に酵素吸着させることにより、酵素処理澱粉粒を調製し、本処理澱粉粒を加熱・糊化すると容易に低粘性糊液となることを報告した。また、グルコアミラーゼ処理では形成される空洞が微細で深いうえに、高分解によって大きな空洞状態であ

っても粒体が維持されており、物性には変化を示さないことについても述べた。本報告では、米澱粉以外の試料として、トウモロコシ、小麦および馬鈴薯の3種類の澱粉を用いて、前報と同様⁽¹⁾に、酵素処理澱粉粒を調製し、酵素処理-SEM 観察-物性変化を関連させ検討した結果、澱粉の種類により異なった特性変化が認められたので報告する。

試験試料および方法

1. 試料 トウモロコシ澱粉は日本食品化工、小麦澱粉は千葉製粉、馬鈴薯澱粉はホクレンの市販品をそれ

† 酵素処理による各種澱粉粒の特性改変 (第2報)

†† Changes in Various Starch Granules after Enzymatic Treatment, part II.

ぞれ使用した。

2. 酵素処理澱粉粒の調製 使用酵素は精製 α -アミラーゼ (シグマ社, *Bacillus amyloliquefaciens* 由来, 930 IU/mg), 精製 グルコアミラーゼ (生化学工業, *Rhizopus niveus* 由来, 32.6 IU/mg), 精製 β -アミラーゼ (シグマ社, TEPE 1-B: Sweet potato 由来, 965 IU/mg) である。トウモロコシ澱粉については3種酵素で処理し, 小麦および馬鈴薯澱粉については α -アミラーゼで前報に従って, 澱粉粒に作用させた。すなわち, 基質濃度および酵素添加量についていくつかの条件を設定し, 100 ml 容のバイアルビンにおおのの緩衝液を入れ, 処理温度は 30°C に固定し, 振盪後, 蒸留水にて2回, アセトンにて1回洗浄, 遠心分離 (3000 rpm, 10 min) を繰り返し, 40°C で減圧乾燥させて, おおのの酵素処理澱粉粒を調製した。処理澱粉粒の分解率および α -アミラーゼ処理した場合の澱粉粒への吸着酵素量の測定は前報と同様の方法⁽¹⁾で行った。

3. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 前報⁽¹⁾に従って行い, 加速電圧と観察倍率については, トウモロコシ澱粉は 7.0 または 10 kV で 2000 倍率, 小麦澱粉は 4.0 kV で 1200 倍率, 馬鈴薯澱粉は 4.0 kV で 500 倍率でそれぞれ行った。

4. 微量ビスコグラフによる物性の測定 前報⁽¹⁾に従って行った。すなわち, 微量ビスコグラフ (東洋精機製作所) を使用し, 総重量を 10 g としてあらかじめ水分定量済みの酵素処理澱粉を蒸留水で乾物換算で 8% になるように調製して測定を行った。対照試験も前報と

同様に, おおのの酵素無処理澱粉に酵素吸着量と等量の酵素をスタート時に添加したもの (対照 1), 対照 1 にアミラーゼ阻害剤として 10 mM の CuSO_4 を添加したもの (対照 2), おおのの酵素処理澱粉に 10 mM の CuSO_4 を添加したもの (対照 3) をそれぞれ設定した。測定条件は, 前報と同様であるが, 馬鈴薯澱粉のトルクレンジについては 50 g·cm を用いた。

結果および考察

1. 酵素処理澱粉粒の分解率と吸着酵素量

3 種澱粉粒への酵素処理条件と処理後の分解率および酵素吸着量を求めた。トウモロコシ澱粉を α -アミラーゼ, グルコアミラーゼ, β -アミラーゼで処理したものについては Table I に, 小麦および馬鈴薯澱粉を α -アミラーゼで処理したものについては Table II に示した。

本条件下における, 3 種澱粉粒の α -アミラーゼ処理による分解性は, これまで知られているように, 馬鈴薯澱粉に比べてトウモロコシおよび小麦澱粉が高い傾向が認められた。また, 3 種澱粉粒の本実験条件下での α -アミラーゼ吸着量は, それぞれトウモロコシ澱粉の分解率 0.6~14.3% において 2.0×10^{-1} ~ 6.0 IU/g, 小麦澱粉の分解率 0.5~7.4% において 2.4 ~ 9.0×10^{-1} IU/g, 馬鈴薯澱粉の分解率 0.5~2.7% において 1.2×10^{-1} ~ 4.3 IU/g の範囲であった。トウモロコシ澱粉が少量のアミラーゼ添加量であっても, 濃度に伴って分解率が顕著に上昇していくのに対し, 馬鈴薯澱粉では, アミラーゼ添加量を増やしても, 酵素濃度の増加に伴う分解率の

Table I. Treatment of Corn Starch Granules with Various Enzymes

Enzyme	Starch (mg/ml)	Enzyme added		Buffer (ml)	Time (h)	Degradation (%)	Adsorption (IU/g)
		(mg/ml)	(IU/ml)				
α -amylase	2.5×10^2	1.0×10^{-4}	9.30×10^{-2}	100	1.0	0.6	0.20
	2.5×10^2	1.0×10^{-4}	9.30×10^{-2}	100	8.0	1.1	0.31
	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	100	0.8	2.0	0.36
	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	100	2.5	3.3	0.59
	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	100	8.0	4.3	0.66
	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	100	9.0	7.2	0.82
	2.0×10^2	2.0×10^{-1}	1.86×10^2	50	5.0	9.4	5.5
	2.0×10^2	6.0×10^{-1}	5.98×10^2	50	16.0	14.3	6.0
Glucoamylase	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	3.26×10^{-1}	100	2.5	0.5	—
	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	3.26×10^{-1}	100	4.0	1.2	—
	2.5×10^2	4.0×10^{-2}	1.30	100	8.0	2.2	—
	2.5×10^2	2.0×10^{-2}	6.52×10^{-1}	100	9.0	3.3	—
β -amylase	2.0×10^2	4.0×10^{-4}	3.86×10^{-1}	50	24.0	0.4	—

—, not determined.

Table II. α -amylase Treatment on Potato and Wheat Starch Granules

Starch source	Starch (mg/ml)	Enzyme added		Buffer (ml)	Time (h)	Degradation (%)	Adsorption (IU/g)
		(mg/ml)	(IU/ml)				
Wheat	2.0×10^2	1.0×10^{-4}	9.30×10^{-2}	50	0.17	0.5	0.24
	2.0×10^2	1.0×10^{-4}	9.30×10^{-2}	50	0.33	0.9	0.41
	2.0×10^2	1.0×10^{-3}	9.30×10^{-1}	50	0.67	2.2	0.48
	2.0×10^2	1.0×10^{-3}	9.30×10^{-1}	50	2.0	3.0	0.72
	2.0×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	50	2.5	5.6	0.85
	2.0×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	50	8.0	7.4	0.90
Potato	2.5×10^2	1.0×10^{-2}	9.30	100	1.0	0.5	0.12
	2.5×10^2	3.0×10^{-2}	2.79×10	100	20.0	0.9	0.31
	2.0×10^2	6.0×10^{-1}	5.58×10^2	50	8.0	1.3	0.48
	2.0×10^2	6.0×10^{-1}	5.58×10^2	50	16.0	2.0	2.0
	2.0×10^2	2.0	1.86×10^3	25	16.0	2.7	4.3

増加割合が小さい。この現象について上田⁽²⁾は、分解されやすいトウモロコシの生澱粉は酵素濃度に比例してアミラーゼを生澱粉粒の表面に吸着し、それに比例して生澱粉が分解されるのに、分解されにくい馬鈴薯の生澱粉ではアミラーゼ吸着量がわずかですでに飽和に達し、それ以上アミラーゼを添加しても、もはやアミラーゼは生澱粉には吸着されず、生澱粉の分解も増大しないと、黒麹アミラーゼを用いて推察している。本条件下においては、馬鈴薯澱粉へのアミラーゼ添加量を増やしても酵素濃度に比例する顕著な分解率の上昇がみられない現象については共通したが、吸着量はアミラーゼ添加量に比例して上昇した。

トウモロコシ澱粉における、グルコアミラーゼおよび β -アミラーゼによる分解率は、本条件下で最大、前者は 6.52×10^{-1} IU/ml、後者は 3.86×10^{-1} IU/ml 添加した場合、分解率はそれぞれ 3.3%、0.4% であった。

2. SEM による処理澱粉粒の観察

3種酵素により処理したトウモロコシ澱粉粒を観察した場合、 α -アミラーゼ処理では、分解率 0.6% で表面侵食が認められ、1.1、2.0% で若干の穴、4.3% になると明確な穴が認められるようになる (Fig. 1 B, C, D)。分解率が上昇するにつれ、澱粉粒表面の穴の数とその大きさが増加し、分解率 7.2% では隣接する穴同士で線状の侵食が認められるようになり、分解率 14.3% で澱粉粒のひび割れが観察された (Fig. 1 E, F)。また、グルコアミラーゼ処理の場合は、分解率が上昇するにつれて、澱粉粒表面の穴の数は増加したが、分解率 3% における α -アミラーゼ処理粒との差異は、粒表面により微細で深い空洞を形成することであった (Fig. 2 A)。なお、

β -アミラーゼによる分解は微弱であったが、粒表面に微細な穴が確認された (Fig. 2 B)。

小麦澱粉の α -アミラーゼ処理 (Fig. 3) では、分解率 0.5、0.9% で澱粉粒のひび割れが発生し (B)、2.2% では不明瞭な穴および侵食 (C)、分解率 5.6、7.4% では澱粉粒の崩壊が認められた (D) がトウモロコシのような明確な穴は認められなかった。

馬鈴薯澱粉の α -アミラーゼ処理でも、小麦澱粉と同様の傾向を示し、分解率 0.5% で粒表面のひび割れと部分的な穴の形成が認められ、分解率が 2.0%、2.7% と上昇するにつれて、澱粉粒のひび割れと穴の数および大きさが増加した (Fig. 4 B, C, D)。

3. 微量ビスコグラフによる物性の測定

α -アミラーゼ処理した3種澱粉粒のビスコグラムを Fig. 5 に示した。外観上、無処理と同じ形状の澱粉粒であっても、本測定範囲においては、3種澱粉粒とも物性の変化が認められた。

トウモロコシ処理澱粉では分解率が高くなるに従い、大別して3段階の物性変化が認められた。すなわち、1段階目の分解率 0.6% および 1.1% における変化は小さく、最高粘度および最低粘度、ブレイクダウンの特性値の変化がほとんど認められないのに対して、最終粘度およびコンシステンシーが微増しており、老化が促進される現象が認められた。また、糊化開始温度が分解率 3.3% で 9°C、分解率 9.4% で 11°C、分解率 14.3% で 13°C 程度低下した。2段階目の分解率 2.0~7.2% の範囲における物性の変化は顕著に認められ、特性値はそれぞれ最高粘度 5.1~5.9 g $\cdot$ cm、最低粘度 0~0.5 g $\cdot$ cm、最終粘度 3.0~5.6 g $\cdot$ cm、ブレイクダウン 4.9~

Fig.1. Observation of α -amylase Treated Corn Starch Granules by SEM. 1-A, control (degradation 0%); 1-B, degradation 0.6%; 1-C, degradation 2.0%; 1-D, degradation 4.3%; 1-E, degradation 7.2%; 1-F, degradation 14.3%.

5.4 g $\cdot$ cm, コンシステンシー 2.8~5.6 g $\cdot$ cm, セットバック 1.0~1.5 g $\cdot$ cm の範囲に低下し, とくに老化現象(以下, ビスコグラム終了時の冷却 30°C 達温における粘性で判定した老化の有無および程度をいう)は激減した. 3段階目は, 分解率 9.4% で最高粘度がわずかに残る程度に, 分解率 14.3% では痕跡程度の粘性に低下し, 老化現象はほとんど認められなかった.

小麦処理澱粉では分解率 0.5% で最高粘度の低下が認められたが, 分解率を 7.4% まで高めても, この範囲での粘度変化は顕著でなく, とくに老化現象への影響は

小さかった. 糊化開始温度は分解率 7.4% で, 最大 6°C 程度低下した.

馬鈴薯処理澱粉では, 物性の変化が大別して 2 段階で認められ, 1 段階目の分解率 0.5~1.3% における物性には大きな変化はみられなかったが, 2 段階目の分解率 2.0% および 2.7% における粘度が激減(最高粘度 8.5 g $\cdot$ cm 以下, 最低粘度 0 g $\cdot$ cm 以下, 最終粘度 0.2 g $\cdot$ cm 以下, ブレークダウン 8.5 g $\cdot$ cm 以下, コンシステンシー 0.2 g $\cdot$ cm 以下, セットバック 0.2 g $\cdot$ cm 以下)し, 老化現象はほとんど認められなかった. 糊化開

Fig. 2. Observation of Glucoamylase or β -amylase Treated Corn Starch Granules by SEM. 2-A, glucoamylase treated, degradation 3.3%; 2-B, β -amylase treated, degradation 0.4%.

Fig. 3. Observation of α -amylase Treated Wheat Starch Granules by SEM. 3-A, control (degradation 0%); 3-B, degradation 0.5%; 3-C, degradation 2.2%; 3-D, degradation 5.6%.

始温度は分解率 2.7% で最大 6°C 程度低下した。

このように澱粉の種類によって、物性変化の様相はさまざまであり、とくにトウモロコシおよび馬鈴薯澱粉では、 α -アミラーゼ処理によった分解率 2% 程度で顕著な特性値の低下が認められた。トウモロコシおよび馬鈴薯処理澱粉で段階的にみられた物性の変化は吸着された酵素量による影響が現れたものと推察される。また、3 種処理澱粉ともに分解率が上昇するにつれて糊化開始温度が下がる顕著な傾向が認められた。

Fig. 6 にトウモロコシ澱粉による、酵素処理澱粉の特性改変の要因について、澱粉粒の損傷（部分分解）と吸着する酵素の活性の影響を明らかにすべく、それぞれの単独作用と、両者相互の効果について評価検討したビスコグラムを示した。また、同 Fig. には処理澱粉に認められた糊化開始温度の低下現象について、比較対照として未処理澱粉にアミラーゼを添加し、そのときの糊化特性値の変化についても示した。

酵素処理トウモロコシ澱粉（G）を無処理澱粉（B）

Fig.4. Observation of α -amylase Treated Potato Starch Granules by SEM. 4-A, control (degradation 0%); 4-B, degradation 0.5%; 4-C, degradation 2.0%; 4-D, degradation 2.7%.

と比較するとその粘度特性が劇的に変化することがわかる。硫酸銅存在下でビスコグラムを測定する(E)と測定中のアミラーゼ活性の発現は抑制されるので、D-Eは酵素処理実験中に受けた澱粉粒の損傷の影響を示している。したがってE-Gは損傷澱粉中に存在するアミラーゼがビスコグラム測定中に損傷澱粉に作用した結果を表している。B-Dの微小な差は、硫酸銅および酵素タンパク質と澱粉との相互作用、を示しているが、Cから酵素タンパク質ではなく硫酸銅の影響であることがわかる。結局、損傷澱粉の粘度特性の変化(B-G)は澱粉粒の損傷による変化(D-E)と測定中の酵素活性による変化(E-G)に大別されるが、トウモロコシ澱粉の場合、前報¹⁾で報告した米澱粉と比べて、前者の影響が大きいと判断される。また、分解率9.4%、吸着量5.5 IU/gの処理澱粉(G)と同等の粘度低下には、約5倍量の27.9 IU/gの添加量(F)を要することも確認した。

糊化開始温度等の特性値への影響については、未処理澱粉にアミラーゼを5.5 IU/g添加(A)した場合、糊化開始温度は1~2°C程度の若干の上昇で、最終粘度も若干の上昇が認められ、老化が促進される傾向であっ

た。27.9 IU/g添加(F)の場合、糊化開始温度は2~3°C程度の若干の低下、最終粘度は痕跡程度の著しい低下、低老化性が認められた。酵素吸着量により、老化現象に増減が発生する現象は処理澱粉と共通したが、糊化開始温度に及ぼす影響は小さいことから、酵素処理澱粉に認められる糊化開始温度低下の要因は、部分分解によるものと推察される。

このトウモロコシ澱粉の特性は、安定した低粘性食品の製造に効率的に利用できる。萩原³⁾は、湿熱処理による澱粉粒の糊化特性の変化は、馬鈴薯澱粉が最も大きく、トウモロコシおよび米などの穀物澱粉粒への影響は小さいとしている。また、山本⁴⁾は馬鈴薯澱粉を温水処理すると、糊化開始温度と最高粘度を示す温度が上昇し、ブレイクダウンの減少が認められるが、最高粘度の著しい変化は起こらず、糊化しにくい耐熱性澱粉に変化している。このように、馬鈴薯澱粉で特性改変が比較的容易であることが知られているが、 α -アミラーゼ処理ではむしろ、トウモロコシ澱粉で物性の改変が容易であることから改変の要因は異なっているものと推察される。澱粉製造において、元の澱粉より低粘性を示す製

Fig.5. Micro-viscograms of Corn Starch, Wheat Starch and Potato Starch Granules Treated with α -amylase.

品になることがあるが、これは微生物が産生した α -アミラーゼによる損傷が要因であると理解できる。

トウモロコシ澱粉のグルコアミラーゼ処理では、分解率の程度にかかわらず物性に顕著な変化は認められず、特性値のなかでは分解率が上昇するにつれ、糊化開始温度が高まる傾向が認められた。 β -アミラーゼ処理においても、顕著な物性の変化は認められなかった。これらの特性は、前報⁽¹⁾の米澱粉と同様であることから、その他の各種澱粉粒についてもグルコアミラーゼおよび α -アミラーゼを作用させても、物性に与える影響は小さいものと推測される。

要 約

トウモロコシ、小麦および馬鈴薯の3種澱粉について、澱粉分解酵素を作用させ、酵素処理澱粉を調製し、澱粉粒の分解性、それに伴う物性変化について検討し

(I) corn starch. A, control (degradation 0%); B, degradation 0.6% (enzyme adsorbed 0.20 IU/g); C, degradation 1.1% (enzyme adsorbed 0.31 IU/g); D, degradation 2.0% (enzyme adsorbed 0.36 IU/g); E, degradation 3.3% (enzyme adsorbed 0.59 IU/g); F, degradation 4.3% (enzyme adsorbed 0.66 IU/g); G, degradation 7.2% (enzyme adsorbed 0.82 IU/g); H, degradation 9.4% (enzyme adsorbed 5.5 IU/g); I, degradation 14.3% (enzyme adsorbed 6.0 IU/g).

(II) wheat starch. A, control (degradation 0%); B, degradation 0.5% (enzyme adsorbed 0.24 IU/g); C, degradation 0.9% (enzyme adsorbed 0.41 IU/g); D, degradation 2.2% (enzyme adsorbed 0.48 IU/g); E, degradation 3.0% (enzyme adsorbed 0.72 IU/g); F, degradation 5.6% (enzyme adsorbed 0.85 IU/g); G, degradation 7.4% (enzyme adsorbed 0.90 IU/g).

(III) potato starch. A, control (degradation 0%); B, degradation 0.5% (enzyme adsorbed 0.12 IU/g); C, degradation 0.9% (enzyme adsorbed 0.31 IU/g); D, degradation 1.3% (enzyme adsorbed 0.48 IU/g); E, degradation 2.0% (enzyme adsorbed 2.0 IU/g); F, degradation 2.7% (enzyme adsorbed 4.3 IU/g).

The instrument used was micro-viscograph (Toyo Seiki Co., Ltd.). Starch (dry weight, 0.8g) was slurred in water to total weight of 10g. The slurry was heated to 95°C at 1.5°C/min (H), held for 10 min at 95°C (M), then cooled to 30°C (C) at the same rate.

た。

(1) α -アミラーゼの分解性は、馬鈴薯と比べ小麦およびトウモロコシは高い傾向が認められ、このときの酵素吸着量は 10^{-1} IU/g から 1 IU/g 程度であった。

(2) SEM 観察では、3種酵素により処理したトウモロコシ澱粉は、 α -アミラーゼ処理では分解率が上昇するにつれ、粒表面の穴の数と大きさが増加し、線状の侵食、澱粉粒のひび割れも認められた。また、グルコアミラーゼ処理では粒表面に微細で深い空洞を形成し、 β -アミラーゼ処理では分解が微弱であったが、粒表面に微細な穴が確認された。小麦および馬鈴薯澱粉の α -アミラーゼ処理では、澱粉粒の崩壊、澱粉粒のひび割れや侵食等が認められた。

(3) 微量ビスコグラフを用いた物性の測定では、 α -アミラーゼ処理した3種澱粉では、特性値の低下が認められ、トウモロコシおよび馬鈴薯処理澱粉は2%程度

Fig. 6. Micro-viscograms of Corn Starch Granules Analyzed under Various Conditions. A, α -amylase addition (5.5 IU/g) to control starch solvent-water; B, control starch solvent-water; C, control starch solvent-10mM CuSO_4 soln; D, α -amylase addition (5.5 IU/g) to control starch solvent-10mM CuSO_4 soln; E, degradation 9.4% (enzyme adsorbed 5.5 IU/g) solvent-10mM CuSO_4 soln; F, α -amylase addition (27.9 IU/g) to control starch solvent-water; G, degradation 9.4% (enzyme adsorbed 5.5 IU/g) solvent-water. Working conditions are same as in Fig. 5.

の分解で顕著な低減を示した。これは、澱粉の部分分解と酵素吸着によるものと思われ、その程度は澱粉の種類により異なることが認められた。とくに、トウモロコシ澱粉の場合、物性改変の要因が部分分解による影響が大きいと推察した。トウモロコシ澱粉におけるグルコアミラーゼおよび β -アミラーゼ処理では、顕著な物性の変化は認められなかった。

おわりに、本研究を遂行するにあたり機器についての借用およびご指導をいただいた、農林水産省食品総合研究所今井 徹氏ならびに松倉 潮氏、門間 充氏、乙部和紀氏に厚く感謝致します。

- (1) 深井洋一, 高木悦子, 小林昭一: 澱粉科学, **40**, 263—269 (1993).
- (2) 上田誠之助: 澱粉科学, **21**, 210—221 (1974).
- (3) 萩原滋子, 江崎君子, 北村進一, 久下 喬: 澱粉科学, **39**, 175—182 (1992).
- (4) 山本和夫: 澱粉科学, **28**, 206—214 (1981).