 総 説

穀類とその食品の複合体 —糖脂質、リン脂質、リポ蛋白質、糖蛋白質について—

I. 穀類の糖脂質とリン脂質

山 内 文 男*

Complex Components in Cereals and Their Foods
— On Glycolipid, Phospholipid, Lipoprotein, and Glycoprotein —
Part I. Glycolipid and phospholipid in cereals

FUMIO YAMAUCHI

序 論

糖脂質とリン脂質、リポ蛋白質、糖蛋白質などの複合体の研究は生化学領域で近年著しく発達した。しかし食品化学の分野では最近ようやく研究が活発になりはじめたばかりであり、食品関係でも二三の綜説¹⁾²⁾がみられるが、内容はほとんど生化学が中心で食品との関連があまりない。

複合体という、ばくぜんとしていて種々の物質が考えられるが、ここでは食品中に存在する主要成分である糖質、脂質、蛋白質のいずれか二者または三者が結合した物質をさす。

糖質と脂質の複合体は糖脂質といわれ天然に存在する。しかしその構造の多くは糖部分が低分子である。糖脂質の多くはリポ蛋白質中にもリン脂質とともに存在する。リン脂質は食品の主要三成分のうちの二者の結合ということからはずれるが、多くの場合糖脂質とともに存在し、抽出分離法もまったく糖脂質と同じなので糖脂質とともに扱いたい。

脂質と蛋白質の複合体はリポプロテンとプロテオリビドにわけられる。前者は水または塩類に可溶で、後者は有機溶媒に可溶であるが水または塩溶液には不溶であ

る。両者の総称をここではリポ蛋白質と書き前二者と区別したい。

糖質と蛋白質の複合体はほとんどが糖蛋白質という名で表現されている。主成分を後にのべるのが一般的なもので、糖部分の多い蛋白糖質、ペプチド糖質といわれるべきものも研究がなされているが、やはり名称は糖蛋白質として一括する。

これらの複合体のうちで糖蛋白質は共有結合で強固に結合している。これに比べてリポ蛋白質は非共有結合であり、おもに疎水結合や静電結合で結びついているので比較的不安定な複合体である。糖脂質は共有結合で結合している。

ここでは穀類を広義に解釈して、狭義の穀類である麦、米などの禾本科のみならず、大豆などの豆科や、ほかにナタネなどの十字科の種子も含めた、これらの複合体は非常によく解明されているものもあるが、まだ化学的に疑問のあるものもある。

複合体の化学は食品の基礎化学として意義がある、さらに食品との関連ではまず組織化学に役立つ。つぎに極性の異なる物質間の結合なので、食品のテクスチャーの改良や、その機構解明に役立つ。小麦のパンの生地のリポ蛋白質である糖脂質-蛋白質複合体などがこの例である。

* 東北大学農学部食糧化学科 (仙台市堤通雨宮町)
Faculty of Agriculture, University of Tohoku. Sendai-shi.

さらに複合体の概念を拡げて、直接結合している二成分でなくとも相互の作用まで取扱えば、より多くの応用に広がる。食品の加工、貯蔵中にも多くの成分が相互作用をする。

食品は化学的にみるとそれ自身が非常に複雑で巨大な複合体といえる。食品を複合体として取扱う化学的な解明の方法を体系化して、食品への応用をはかるべきだと考える。

穀類の糖脂質とリン脂質

1. はじめに

脂質を大別するとトリグリセリドなどの非極性脂質に対して、糖脂質とリン脂質は極性脂質に属する。またエーテルなどの非極性溶媒で抽出されるいわゆる脂肪は遊離脂質とし、水飽和ブタノールなどの極性溶媒で抽出される脂質を結合脂質ということがある。この場合、遊離脂質の中に極性脂質もいくぶん抽出されることがある。非極性脂質は中性脂質と呼ばれることがありトリグリセリドが大部分である。

穀類の種子中には糖脂質、リン脂質などの極性脂質が1~2%含まれ、葉と茎では最高0.25%ぐらいである。麦、米などは胚乳より胚芽の部分に多く含まれている。多くの種子の成熟過程中的変化は、初期に糖脂質およびリン脂質が多いけれども、次第にトリグリセリドが増加し、成熟するとトリグリセリドが著しく多い。

糖脂質とリン脂質の種類は第1表に示した。

2. 原料中の糖脂質とリン脂質

(1) 小麦

i) 小麦粉

小麦粉は栄養並びにパン製造の見地から穀類の中で最も数多くの研究がなされている。小麦粉は0.5~3%の脂質を含み、そのうち5~7%が不飽和物である。MacMURRAY⁸⁾はケイ酸カラム、薄層およびガスクロマトを用いて脂質を23種に分離した(第1表A)。この報告を中心にのべたい。

水飽和ブタノールで抽出した脂質の約半量是非極性脂質のステロールエステル、トリグリセリド、モノおよびジグリセリド、脂肪酸、ステロールであり、なかでもトリグリセリドが最も多い。

糖脂質は脂質の約4分の1を占めリン脂質よりむしろ多い。このうちジガラクトシルジグリセリドが糖脂質の半量以上を占め、リン脂質を含め極性脂質中最も多い。ジ-およびモノガラクト糖脂質はいずれもC_{18:2}の脂肪酸を多く含む。セレブロシドのスフィンゴ塩基はデヒドロ

フィトスフィンゴシンが多く、脂肪酸はおもにC_{16:0}およびC_{20:0}のオキシ酸であった。セラミドジヘキシンドは微量ながらもじめて分離同定された。アシルステリルグルコシドとステリルグルコシドのステロールは、ともにβ-シトステロールが最も多い。また脂肪酸はC_{16:0}の多いのが特徴である。リン脂質ではホスファチジルコリンとホスファチジルエタノールアミンが主で、その脂肪酸はガラクト脂質と同じくC_{18:2}が多い。

ii) 胚芽

脂質は胚芽中9.4%を占め、中性脂質がその大部分(97%)で、糖脂質、リン脂質、プロテオリピドなどの極性脂質は3%であった⁴⁾。ケイ酸カラム、アルミナカラムによって分離したこれらの値は第1表Bのごとくである。

(2) トウモロコシ

クロロホルム:メタノール:水混液で抽出した脂質をケイ酸カラムと薄層クロマトによって定量した結果が第1表Cである⁹⁾。ジ-およびモノガラクトシルグリセリドが主要な糖脂質である。成熟過程中的の個々の脂質も定量され、リン脂質中ではホスファチジルコリンが、いかなる時期でもリン脂質中の50%を越えていた。

トウモロコシ中には、フィトグリコリピドが見出されており、スフィンゴシンを定量することによって成熟中の変化を調べた⁶⁾。初期に比べて成熟すると16分の1に減少した。よってフィトグリコリピドは本来貯蔵物質ではないとみられる。またフィトスフィンゴシン含量は胚芽中に多く含まれ(41%)、ついでグルテン(23%)であった。

(3) ソバ

中共産ソバについて可食部の脂質の大半を含んでいるサナ粉から複合脂質(原料に対し5%)をえた⁷⁾。このうち67%がリン脂質で、薄層クロマトによって定量した値を第1表Dに示す。ホスファチジルコリンが最も多く、そのリゾ体を加えるとリン脂質中の30%であった。複合脂質画分から糖脂質を分離する⁸⁾とモノ-およびジガラクト糖脂質の2成分が認められた。

(4) キビ

キビに属する2品種から石油エーテルで遊離脂質を抽出すると、ともに約5%がえられた⁹⁾。水飽和ブタノールで抽出される極性脂質は約0.5%含まれ、薄層クロマトで展開するとホスファチジルコリンが主成分であった。ステロール糖脂質もかなり存在する。ほかに第1表Eのような脂質が認められた。しかし定量はなされていない。

第1表 糖脂質とリン脂質の種類と含量

穀類	A 小麦粉 3)	B 小麦胚 4)	C トウモロコシ 5)	D ソバ粉 7)	E キビ 9)	F 大豆 10)	G 未熟大豆 11)	H 大豆 15)	I 大豆胚乳 16)	J ピーナツ 10)	K ピーナツ 23)	L 大豆胚乳 26)	M 大豆胚乳 27)	N 花 30)	O ココア 32)	P 小麦粉 41)
糖脂質	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
アシルステリルグルコシド	1.6		2.0		○		○	0.033					○			
ステリルグルコシド	1.8 ^e		1.1		○		○	0.037			○		○			
セラプロシド	0.03 ^e		2.4		○	0.037	○				○		○			
アシルモノガラクトシルグリセリド	3.6				○								○			
モノガラクトシルグリセリド	4.9		4.1	0.02	○								○			
モノガラクトシルモノグリセリド	0.4												○			
ジガラクトシルグリセリド	13.5		6.0	0.24		○	○				○		○			
ジガラクトシルモノグリセリド	0.6					○	○				○		○			
スルホリビド						0.028~ 0.040				0.09						
フィトリコリビド																
リン脂質																
N-アシルホスファチジルエタノールアミン	4.9					○										
N-アシルリゾホスファチジルエタノールアミン	2.9															
ホスファチジルエタノールアミン	0.8	0.013	2.8	0.49	○	0.15	○	24.6		0.05	○	15	○	○	13.5	
ホスファチジルコリン	5.8	0.052	18.6	0.88	○	0.45	○	29.7		0.27	○	22	○	○	36.2	
リゾホスファチジルエタノールアミン	0.9			0.01	○											0.01
リゾホスファチジルコリン	7.1		2.3	0.01	○											0.71
ホスファチジルイノシトール	0.1		3.7	0.01	○	0.25	○	18.3		0.15	○	18	○	○	22.5	
ホスファチジルセリン	0.2	0.003		0.34		0.012	○	0.3					○		2.9	
カルジオリビン		0.009	6.5		○			6.2			○		○			
ホスファチジルグリセリン			0.9		○			0.2			○		○			
ホスファチジン酸		0.053	1.3	0.16	○	0.075	○	10.8		0.025	○		○		1.6	
リゾホスファチジルイノシトール				0.12												0.005
リゾホスファチジルセリン																
ほか								5.8	0.044 ^b	0.034		16				
								0.081 ⁱ								

e 薄層クロマト分離,

d 脂質中のモル%,

c 100 総当りの糖又はリンの mM,

h ステリルエステル,

g セラミドジヘキシル,

f +セレプロシド,

a 脂質中の重量%,

(5) 大豆

大豆には約18%の油と1.0~1.5%のリン脂質が存在する。複合糖質を温クロロホルム：メタノール(1:1)で抽出したのちにホルムアミド濾紙で展開後、リン含量またはデンストメーターによって定量した値が第1表Fである¹⁰⁾。各組成の合計で1.0%でこのうち45%がホスファチジルコリンである。

未成熟大豆の脂質のクロロホルム：メタノールで抽出し、カラムで分離後、薄層クロマトで展開すると第1表Gのように種々の糖脂質やリン脂質が明瞭に認められたが、成熟すると薄層クロマトで糖脂質はほとんど見出しえないほどで、リン脂質でもホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトールのみが明瞭に認められる程度となる¹¹⁾。

大豆油の抽出で、いわゆる市販の大豆レシチンがその精製過程で副産物としてえられているが、その主体はリン脂質で、この組成もいくつか分析されているが¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾、著者らの結果を第1表Hに示した¹⁵⁾。市販レシチンには大豆油などが配合されているので、多くの場合アセトンで中性脂質を除くが、リン脂質含量は40~50%である。大豆レシチンの分析例の中にはホスファチジルセリンが多いのがみられるが、二次元で薄層または濾紙クロマトで展開してもあまり明瞭にみられなかった。

ステロール糖脂質のアシルステリルグルコシドおよびステリルグルコシドは、ステロールおよびステロールエステルとともにアセトンで抽出され、フロロジルカラムでこの4種が分離定量され、構造が同定された(第1表I)¹⁶⁾。大豆中にはこれらのうちでステロールが最も多く、ほかはほぼこの半量である。4種のステロール類はすべて β -シトステロールが多く約50%を占め、ほかにスティグマステロール、カンペステロールからなる。

アシルステリルグルコシドに結合している脂肪酸はC_{16:0}(43%)が最も多かった。ジカラクトシルジグリセリドではC_{18:3}が多く(47%)、とくに未成熟の時期に(64%)と多い。未成熟期のスルホリピドはC_{18:2}、C_{18:3}ともに約30%であった。リン脂質中に含まれている脂肪酸の多くはC_{18:2}が45~60%で最も多くついでC_{16:0}が15~35%でこれにつぐ。

大豆ホスファチジルコリン¹⁷⁾¹⁸⁾とホスファチジルエタノールアミン¹⁹⁾にホスホリパーゼAを作用させ銀塩-薄層クロマトで分離して脂肪酸を調べると、 α 位には飽和脂肪酸の大部分が結合し、 β 位の大部分は不飽和脂肪酸で占められていた。

ホスファチジルコリンについてホスホリパーゼCを作

用させてジグリセリドとし、アセチル化後に硝酸銀-薄層クロマトを行い、すい臓リパーゼも用いて α と β 位の脂肪酸が調べられた²⁰⁾、不飽和脂肪酸はその不飽和ごとに定量された。またホスファチジルコリンとホスファチジルエタノールアミンについて同様にジグリセリドのアセチル化物を硝酸銀-薄層クロマトで分離し、そのままガスクロマトで総炭素数を調べると、 α と β 位はいずれも28, 36, 38が多く、C₂₀の脂肪酸は1分子中に2個所とも入らないことが知られた²⁰⁾²²⁾。

(6) ビーナッツ

ビーナッツには油が多く約50%含まれ、複合脂質は約0.5~1.0%あるものとみられる。大豆と同様にしてWAGNERらが定量した値を第1表Jに示した¹⁰⁾。ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリンの比が大豆と同じくほぼ4.5:1.5:2.0:0.1であった。フィトリコリピドの値は大豆より多い、これらのほかにジガラクトシルジグリセリド、スルホリピド、カルジオリピン、ホスファチジルグリセロールが薄層クロマトで検出されている(第1表K)²³⁾。

非極性溶媒で抽出した脱脂ビーナッツをヘキサン：エタノール：水で抽出すると、粗脂肪は2.0%であった。このうち極性脂質は50%に達するといわれるので、脱脂ビーナッツの割合を50%とすると複合脂質は0.5%となる。

ビーナッツ油をケイ酸カラムで分別し、おもなリン脂質の脂肪酸を比べると、トリグリセリドに比べてC_{16:0}の含量が高かった²⁵⁾。

(7) ナタネ

ナタネ油の精製の過程でえられたガム(ナタネレジチン)から46%のリン脂質がえられた²⁶⁾。DEAE-セルロースカラムとケイ酸カラムによって分離すると第1表Lのごとくであった。これらのリン脂質の脂肪酸はいずれもC_{18:2}が最も多かった。またCARTERの方法に従って全リン脂質の9%に担当するフィトリコリピドが分離された。

脱脂ナタネをヘキサンで遊離脂質、クロロホルム：メタノールで結合脂質を抽出した²⁷⁾。遊離脂質中にも極性脂質が含まれており、両者の含量を薄層クロマトで比較した(第1表M)。

市販ナタネレジチン²⁸⁾とナタネ種子成熟²⁹⁾過程の分析例があるが、いずれもホスファチジルコリンが最も多い。

(8) ベニ花

ベニ花の種子から3.5%のメタノールを含むヘキサンで抽出した油(47%)に少量の水を加えて35,000Gで遠心分離し、下層をアセトン沈澱させて極性脂質(種子に対し0.7%)をえた³⁰⁾。薄層クロマトで展開すると第1表Nのごとくである。これらのリン脂質の脂肪酸はいずれもC_{18:2}が60~70%を占め、ついでC_{16:0}、C_{18:1}であった。抽出や加熱中に起る着色度をリン脂質別に比較すると、ホスファチジルエタノールアミンが最も強く、ついでホスファチジルイノシトールでホスファチジルコリンが最も少なかった。

ナタネと同様に成熟過程の脂質が調べられている³¹⁾。

(9) アマ

アマについては成熟過程の報告しかない。極性脂質画分は成熟すると1.4%となり、初期に糖脂質が多かったが成熟すると大豆と同様にほとんどリン脂質のみとなった³¹⁾。

(10) ココア

ココア豆の全脂質抽出物中の98%が中性脂肪であり、1~2%が極性脂質で、そのうち約70%が糖脂質、30%がリン脂質であった³²⁾。リン脂質の含量は以前に報告されていた値(0.3~0.4%)と大体一致した。薄層クロマトで分離定量した結果を第1表Oに示した。ほかの種子と同じくホスファチジルコリンとそのリゾ体が最も多く両者で60%近くになる。

(11) フィトグリコリビド

CARTER ら(1958)³³⁾によって主として大豆とトウモロコシの種子から分離された糖脂質で、セラミド-リン酸-イノシトール-オリゴ糖という基本構造をもつ。オリゴ糖はグルクuron酸、グルコサミン、マンノース、ガラクトース、アラビノースであり、ほかにアマ、ピーナッツ、ヒマワリ、綿、小麦種子からも分離された。アマ種子³⁴⁾ではフコースを含むフィトグリコリビドも見出された。

セラミドのスフィンゴシン塩基は、おもにフィトスフィンゴシンとデヒドロフィトスフィンゴシンで、両者の割合は植物によって著しくことなる³⁵⁾。スフィンゴシン塩基とアמיד結合している脂肪酸は、大部分が飽和オキシ酸でそのうちC₂₄が最も多い³⁶⁾。

WAGNER らによってピーナッツのフィトグリコリビドのスフィンゴ塩基、脂肪酸、糖について定性、定量がなされたが³⁷⁾、大豆やトウモロコシと非常によく似ていた。

イノシトールを含む新しいタイプのセラミド-リン酸-多糖体が、向流分配を用いて、大豆、トウモロコシ、

アマ、ベニ花から見出された³⁸⁾。フィトグリコリビドと類似しているが、構成糖としてヘキソサミンを欠き糖部分がより高分子である。

(12) 澱粉中の脂質

澱粉粒子の脂質は極性溶媒でより多く抽出され、とくに澱粉構造を破壊するような含水状態での加熱によって多く抽出される。完全な抽出は困難なので加水分解後に抽出される脂肪酸でその量が計られる。メタノールによって抽出される量と、さらに酸加水分解によってえられる量はそれぞれトウモロコシ(0.41と0.57%)、小麦(0.24と0.42%)、米(0.18と0.67%)であり、脂肪酸はC_{16:0}、C_{18:1}、C_{18:2}が多い。

これらの脂質は澱粉のノリ化開始温度を高くさせ、またこの脂質の貯蔵中の変化が、古米の風味の劣化や、古米臭の原因であることが知られた。しかしながら酸加水分解でえられる脂肪酸がいかなる状態で結合しているのか不明であった。

最近になって小麦、ライ麦トウモロコシについて詳細な研究がなされた⁴⁰⁾⁴¹⁾。小麦の澱粉粒を2相溶媒(ブタノール:水、65:35)で70°C、2時間抽出すると100gあたり1.1gに達する量がえられDEAE-セルロースカラムで分離すると第1表Pのようにリゾホスファチジルコリンが全体の62%で圧倒的に多くホスファチジルコリンは見出されなかった。リゾホスファチジルコリンの脂肪酸はC_{16:0}(56%)が最も多かった。

小麦澱粉粒を沸とう水やジオキサンなどで破壊し、ブタノールで抽出すると固く結合した脂質も容易に遊離した⁴²⁾。全脂質の約80%がリゾホスファチジルコリンで澱粉粒当たり0.8%に達する。リン脂質ではほかにリゾホスファチジルエタノールアミンがこれにつぎ、ほかにガラクト糖脂質があり、ホスファチジルコリンはこん跡であった。全脂質中にリゾ体がこのように高含量で存在する生体物質はほかにない。

3. 食品中の糖脂質とリン脂質

(1) パン

製パンにおける極性脂質の重要性はMASON ら(1958)によって報告され⁴³⁾、なかでも製パン工程が異なっても粉のガラクト脂質の含量はあまり変わらないので、製パン性質における相違は多分ホスファチジルエタノールアミン含量の変化に関係するだろうと結論した。小麦粉の脂質から分離された未同定のリン脂質を、ある脱脂した粉に0.003%加えたときパンの体積、すだちを改善することが見出された⁴⁴⁾。

小麦極性脂質は少量でパンの容積、すだち、鮮度保持

を改善した⁴⁵⁾⁴⁶⁾。この効果は未処理の粉よりも石油エーテルで脂質を抽出した粉で一層顕著であった。予備的な研究によると、この効果は主にガラクトシド脂質によることが示された。高温で湿った状態で小麦を貯蔵すると糖脂質とリン脂質は急速に消失する⁴⁷⁾。貯蔵小麦は、グルテン、澱粉、水溶性物質などの変化よりも脂質が変化すると製パン特性は著しく低下した⁴⁸⁾。

合成糖脂質としてシュクロースエステルも製パン特性を改良するが、遊離極性脂質はさらにこれにまさった⁴⁹⁾。大豆粉など製パンにさいして蛋白強化添加物を加えると、パンの体積を低下させ、すだちを損ねる。ショートニングを加えると部分的に改良できる。少量(0.5%)のシュクロースエステルまたは小麦遊離脂質は、3%のショートニングに匹敵する効果があった⁵⁰⁾。

小麦粉を石油エーテルで抽出した遊離脂質は0.8%あり、このうち0.6%がトリグリセリドなどの非極性脂質で、0.2%が糖脂質、リン脂質を含む極性脂質であり、さらに水飽和ブタノールで抽出すると0.6%の結合性脂質がえられるが、これらの製パンにおける役割が比較された⁵¹⁾。非極性および極性脂質が存在しないと、遊離または結合した両方の極性脂質とも少量ではパンの容積を減ずるが、多く用いるとパンの容積を回復させる。しかしながら極性脂質のうちでは結合したものよりも遊離極性脂質の方が効果があった。

(2) 大豆レシチン

工業的に製造された大豆レシチンは乳化剤として、マーガリン、チョコレートなどの食品製造に利用されている。

加熱した大豆リン脂質のリン脂質組成の変化と、エマルジョン化性質について調べられた。大豆レシチンを大豆油とともに加熱するとアセトン可溶部分ならびに水溶性物質は増加し、水溶性物質はグリセリルホスホリル化合物、グリセロリン酸、リゾホスファチドなどであった。加熱レシチンは容易にO/W型の非常に安定したエマルジョンをつくった⁵²⁾。同様に10%大豆レシチンの水懸濁液を加熱してもだいたい同じような傾向がみられ、ホスファチジルコリン、リゾホスファチジルコリン、グリセリルホスホリルコリンのエマルジョンの安定性を比較すると、リゾホスファチジルコリンが最も安定であった⁵³⁾。

大豆利用食品である、みそ、しょう油、納豆、凍豆腐の脂質を薄層クロマトでみると、納豆、凍豆腐は大豆のリン脂質と同じであったが、みそはステロール脂質しかみられなかった⁵⁴⁾。大豆レシチンを麹かびの酵素で分

解すると、大部分が分解し、みそと同じ結果がえられた。

凍豆腐は長く保蔵すると褐変し、また強い変敗臭を発生し、リン脂質はわずかにホスファチジルコリンのみが検出されほとんど完全に分解していた⁵⁵⁾。大豆リン脂質⁵⁵⁾⁵⁶⁾とその主成分であるホスファチジルコリン⁵⁷⁾を50°Cに1週間放置して自動酸化させ、カルボニル化合物⁵⁵⁾、揮発性脂肪酸、アルコール類⁵⁸⁾について薄層とガスクロマトで検討すると、アセトアルデヒド、酢酸、エタノールが圧倒的に多く、アセトアルデヒドは自動酸化大豆油では微量であるが自動酸化リン脂質では多く、自動酸化リン脂質分解物の特徴と考えられた。

文 献

- 1) PIERINGER, R.A.: Symposium on Foods. Carbohydrates and Their Roles (Avi Pub. Co.) p. 100 (1969).
- 2) NEUBERGER, A. and MARSHALL, R.D.: Symposium on Foods. Carbohydrates and Their Roles (Avi Pub. Co.) p. 115 (1969).
- 3) MACMURRAY, T.A. and MORRISON, W.R.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **21**, 520 (1970).
- 4) MARUZZI, G., VIVIANI, R., SECHI, A.M. and LENAZ, G.: *J. Food Sci.*, **34**, 581 (1969).
- 5) WEBER, E.J.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **47**, 340 (1970).
- 6) WEBER, E.J.: CARTER, H.E. and McCABE, N.M.: *Cereal Chem.*, **41**, 140 (1964).
- 7) 小原哲二郎・湯浅克己: 農化, **43**, 91 (1969).
- 8) 小原哲二郎・宮田信夫: 農化, **43**, 95 (1969).
- 9) PRUTHI, T.D. and BHATIA, I.S.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **21**, 419 (1970).
- 10) WAGNER, H. and WOLF, P.: *Fette Seifen Anstrichmittel*, **66**, 425 (1964).
- 11) SINGH, H. and PRIVETT, O.S.: *Lipids*, **5**, 692 (1970).
- 12) 内田金治: 脂質生化学研究, p. 125 (1966).
- 13) 中尾典子・江井 仁・太田静行: 油化学, **14**, 278 (1965).
- 14) 根岸 孝・林 広・伊藤精亮・藤野安彦: 帯広畜大紀要, **5**, 97 (1967).
- 15) 本木正雄・山内文男・柴崎一雄: 農化大会(1971).
- 16) KIRIBUCHI, T., MIZUNAGA, T. and FUNAHASHI, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 770 (1966).
- 17) BLANK, M.L., NUTTER, L.J. and PRIVETT, O.S.: *Lipids*, **1**, 132 (1966).
- 18) 木村繁昭・本木正雄・柴崎一雄: 食品工誌, **16**, 425 (1969).
- 19) 木村繁明・柴崎一雄: 食品工誌, **16**, 469 (1969).
- 20) PRIVETT, O.S. and NUTTER, L.J.: *Lipids*, **2**, 149 (1967).

- 21) 木村繁明・柴崎一雄：食品工誌，**17**，22 (1970)。
22) 木村繁明・佐野芳樹・柴崎一雄：食品工誌，**17**，123 (1970)。
23) NICOLS, B. W.: *Metab. Physiol. Significance of Lipids*, 1st ed. (John Wiley and Sons Ltd.) p. 635 (1964).
24) PROMAYON, J.: *Oléagineux*, **21**, 683 (1966).
25) SENN, V. J.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **46**, 476 (1969).
26) WEENENK, R. O. and TULLOCH, A. P.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **43**, 327 (1966).
27) MCKILLICAN, M. E. and LAROSE, A. G.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **47**, 256 (1970).
28) PERSMARK, U.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **45**, 742 (1968).
29) MCKILLICAN, M. E.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **43**, 461 (1966).
30) BURKHARDT, H. J.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **47**, 69 (1970).
31) MCKILLICAN, M. E. and SIMS, R. P. A.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **40**, 108 (1963).
32) PARSONS, J. G., KEENEY, P. G. and PATTON, S.: *J. Food Sci.*, **34**, 497 (1969).
33) CARTER, H. E., CELMER, W. D., GALANOS, D. S., GIGG, R. H., LANDS, E. M., LAW, J. H., MUELLER, K. L., NAKAZAWA, T., TOMIZAWA, H. H. and WEBER, E.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **35**, 335 (1958).
34) CARTER, H. E., GALANOS, D. S., HENDRICKSON, H. S., JANN, B., NAKAYAMA, T., NAKAZAWA, Y. and NICHOLS, B.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **39**, 107 (1962).
35) CARTER, H. E. and HENDRICKSON, H. S.: *Biochem.*, **2**, 389 (1963).
36) CARTER, H. E. and KOOB, J. L.: *J. Lipid Res.*, **10**, 363 (1969).
37) WAGNER, H., ZOFCSIK, W. and HENG, I.: *Z. Naturforsch.*, **24**, 922 (1969).
38) CARTER, H. E. and KISIC, A.: *J. Lipid Res.*, **10**, 356 (1969).
39) LINDEMANN, E.: *Stärke*, **3**, 141 (1951).
40) ACKER, L. and SCHMITZ, H. J.: *Stärke*, **19**, 233 (1967).
41) ACKER, L. and SCHMITZ, H. J.: *Stärke*, **19**, 275 (1967).
42) WREN, J. J. and HERRYFIELD, D. S.: *J. Sci. Fd. Agric.*, **21**, 254 (1970).
43) MASON, L. H. and JOHNSTON, A. E.: *Cereal Chem.*, **35**, 435 (1958).
44) COPPOCK, J. B. M., COOKSON, M. A., LANEY, D. H. and AXFORD, D. W. E.: *J. Sci. Food Agr.*, **5**, 19 (1954).
45) POMERANZ, Y., RUBENTHALER, G. L. and FINNEY, K. F.: *Food Technol.*, **19**, 120 (1965).
46) POMERANZ, Y., RUBENTHALER, G. L., DAFTARY, R. D. and FINNEY, K. F.: *Food Technol.*, **20**, 131 (1966).
47) DAFTARY, R. D., POMERANZ, Y., SHOGREN, M. D. and FINNEY, K. F.: *Food Technol.*, **22**, 79 (1968).
48) POMERANZ, Y., DAFTARY, R. D., HOGREN, M., HOSENEY, R. C. and FINNEY, K. F.: *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 92 (1968).
49) POMERANZ, Y., SHOGREN, M. D. and FINNEY, K. F.: *Cereal Chem.*, **46**, 503 (1969).
50) POMERANZ, Y., SHOGREN, M. D. and FINNEY, K. F.: *Cereal Chem.*, **46**, 512 (1969).
51) HOSENEY, R. C., FINNEY, K. F. and SHOGREN, M. D.: *Cereal Chem.*, **46**, 606 (1966).
52) 江井 仁・中尾典子・太田静行：油化学，**14**，352 (1965).
53) 江井 仁・中尾典子・太田静行：油化学，**14**，552 (1965).
54) 柴崎一雄・木村繁明：食品工誌，**16**，57 (1969).
55) 柴崎一雄・木村繁明：食品工誌，**16**，272 (1969).
56) 柴崎一雄・木村繁明：食品工誌，**16**，277 (1969).
57) 柴崎一雄・本木正雄・木村繁明：食品工誌，**16**，564 (1969).