大根の細胞壁多糖類の組成及びペクチンよう物質の 化学的性状と乾燥・塩蔵におけるそれらの変化

金子憲太郎*・倉沢文夫**・前田安彦***

Chemical Properties of Pectic Substances and Compositions of Cell Wall Polysaccharides from Japanese Radishes and their Changes during Drying and Salting

KENTARO KANEKO*, HUMIO KURASAWA** and YASUHIKO MAEDA***

This report deals with chemical properties of pectic substances and compositions of cell wall polysaccharides from roots of four varieties of Japanese radish (*Raphanus sativus* var. *hortensis*) and their changes during drying and salting of representative radish roots consumed as raw materials of pickles. The polysaccharides of radish cell wall consisted of 36 to 38% of pectic substances, 23 to 29% of crude fiber and 9 to 12% of hemicelluloses. The pectic substances contained 76 to 85% of anhydrogalacturonic acid and 4.08 to 7.26% of methoxyl group. By DEAE-cellulose chromatography, the pectic substances were divided into six fractions whose main fractions were P-3 and P-4. The result of paper chromatography showed that P-2, P-3, P-4 and P-5 were composed of galacturonic acid, galactose, arabinose, xylose and rhamnose. Drying and salting had a great influence on the composition of cell wall polysaccharides and chemical properties of pectic substances. The total amount of pectic substances in dried radish decreased, while that in salted radish did not change. On the other hand, the crude fiber content increased in both radish. The methoxyl group content of pectic substances in dried and salted radish markedly decreased. These results suggest the possibility that drying and salting may reduce the solubility of pectic substances. The main fractions from pectic substances by DEAE-cellulose chromatography were P-3 and P-4 in fresh radish roots, while those in dried and salted radish roots were P-4 and P-5.

(Received Oct. 22, 1979)

大根 (*Raphanus sativus* var. *hortensis*) は漬物原料としての利用度が高いが品種特性の影響が大きく主加工品であるたくあんには練馬群の理想、宮重群の阿波晩生および夏大根のみの早生という組織中庸のものしか使われない。三浦・都の組織のやや軟いものは刻み漬に使う

るが、以前よく漬けられた練馬・みそのなどはその固さから嫌われ、特殊たくあんにのみ使われ量的には少ない。たくあんは大根を天日乾燥あるいは塩押し乾燥した後に、米ぬかあるいは小麦ふすまと食塩で漬込み熟成させたものである。そして、たくあんの風味を左右するも

* 郡山女子大学短期大学部食品化学研究室 (〒963 福島県郡山市開成町)

Laboratory of Food Science, Koriyama Woman's Junior College, Kaisei-cho, Koriyama-shi, Fukushima-ken, 963

** 郡山女子大学家政学部食物栄養学科 (〒963 福島県郡山市開成町)

Department of Food and Nutrition, Koriyama Woman's College, Kaisei-cho, Koriyama-shi, Fukushima-ken, 963

*** 宇都宮大学農学部農芸化学科 (〒320 宇都宮市峰町)

Department of Agricultural Chemistry, Utsunomiya University, Mine-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi-ken, 320

のの一つにその歯切れがあって、歯切れが悪ければ味覚・香気が良くてもその価値は失われる。しかしこの漬物の歯切れ、すなわちテクスチャーについては適切な測定法もなく、歯切れと野菜成分の間にいかなる関係があるか全く不明である。ただ、果実や野菜を塩蔵する際にカルシウム塩を加えると、ペクチンが不溶性の形となり組織が固くなる¹⁾ことや果実は熟するに従いペクチン酸が多くなること²⁾等から、漬物を含めて野菜のテクスチャーは細胞間層や、細胞一次壁に存在するペクチン質等の細胞壁構成多糖類³⁾の動向がかなり影響することは推察できる。これについて果物のペクチン質^{4)~7)}、大豆の細胞壁多糖類⁸⁾等多くの報告があるが、大根の多糖類に関する報告は少ない。

著者はこの細胞壁多糖類が正常の歯切れの場合、どのようなになっているか、品種間の硬軟はどのように異なるかを明らかにする目的で、本報ではまず新鮮大根4品種のその組成およびペクチンよう物質の化学的性状を検討した。また加工時についても同じ目的で、たくあんの代表的品種である理想大根を天日乾燥および塩蔵した場合の上記物質の変化も調べた。

実験方法

1. 実験材料

新鮮大根：昭和52年に福島県郡山市で栽培した収穫直後の大根4品種を供試した。収穫時期は、奥丸大根10月21日、理想大根11月5日、三浦大根12月3日、秋つまり大根12月5日であった。天日乾燥及び塩蔵大根：昭和52年11月5日に収穫した理想大根を使い天日乾燥はいわゆる「の」の字型まで行い、塩蔵はタンク中で約3カ月塩蔵貯蔵したものを用いた。

2. 細胞壁多糖類の分画

試料をWaringブレンダーで摩砕し80%エタノールで加熱処理し、アンスロン反応が陰性になるまで水洗した。得られた不溶物（以下粗細胞壁⁹⁾と略す）を細胞壁多糖類分画試料とした。分画はFig. 1に示した方法で行ないそれぞれを五酸化リンデシケーターで真空乾燥した。

3. ペクチン様物質の抽出

上記調整粗細胞壁を0.5%シュウ酸アンモニウム液で加熱抽出（80℃）しその抽出液を減圧濃縮透析した。抽出液はフェノール硫酸反応陰性になるまで繰返した。透析後透析内液を塩酸性とし3倍量のエタノールを加えて生ずる沈殿物をエタノール、エチルエーテルで順次洗浄、脱水後に五酸化リンデシケーター中で真空乾燥した。

Fig. 1. Fractionation of polysaccharides

4. 分析方法

一般成分は常法により¹⁰⁾定量し各多糖類は重量を測定して求めた。ヘミセルロースは粗細胞壁のペクチンよう物質を抽出した不溶物（粗ホロセルロース）¹¹⁾から10%水酸化ナトリウムで抽出（N₂, 30℃, 24時間, 3回）される物質の重量とした。ペクチンよう物質の糖及びウロン酸はそれぞれフェノール硫酸法¹²⁾、カルバゾール硫酸法¹³⁾で定量するとともに中性糖とガラクトロン酸の含量を畑中、小沢の方法¹⁴⁾により算出してガラクトロン酸の割合として表わした。またメトキシ基含量はかれらの方法¹⁵⁾に従いクロモトローブ酸法で定量した。

5. ペクチン様物質の DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィー

0.05M-リン酸緩衝液, pH 6 で緩衝化した DEAE-セルロースカラム (2.5×14cm) にペクチンよう物質の約0.1% 溶液 (0.05M-リン酸緩衝液, pH 6) 10 ml を添加した後に 0.05~0.5M, pH 6 のリン酸緩衝液と 0.1N-水酸化ナトリウムを展開溶媒としてステップワイズ法にて溶出した。流速は約 60 ml/hr 各フラクション 5 ml とした。溶出液はフェノール硫酸法及びカルバゾール硫酸法で発色した。

6. 構成糖の定性

加水分解物についてペーパークロマトグラフィーを行った。約 20 mg の多糖類を 62% 硫酸 2 ml に溶解させた後 3% 硫酸濃度に希釈し湯浴中で約 8 時間加水分解した。炭酸バリウムで中和し、アンバーライト IR-120 で

脱塩し減圧濃縮した糖液を、東洋ろ紙 No. 51A にスポットし、酢酸エチル:ピリジン:酢酸:水=30:11:1:6¹⁶⁾で上昇法、4回展開してベンジジン-トリクロル酢酸のアルコール溶液¹⁷⁾で発色した。構成糖の定性は同時に展開した標準糖の R_f 値との比較によって行った。

結果および考察

1. 大根の細胞壁多糖類組成とペクチンよう物質の化学的性状

(1) 一般分析及び多糖類組成

大根の一般分析値を Table 1 に、また粗細胞壁の一般分析値を Table 2 に示す。粗細胞壁の一般分析値は

Table 1. General analysis of radishes (%)

	Miura	Okumaru	Akitsumari	Riso
Moisture	95.03	94.18	93.26	93.94
Ash	0.74	0.64	0.68	0.56
Crude fat	0.02	0.06	0.05	0.08
Crude protein	0.63	0.82	1.06	0.63
Crude fiber	0.58	0.62	0.55	0.59
N-free ext.*	3.02	3.68	4.40	4.20

* 100-(moisture+ash+crude fat+crude protein+crude fiber)

Table 2. General analysis of crude cell walls (%)

	Miura	Okumaru	Akitsumari	Riso
Moisture on dry basis	7.49	5.62	6.42	6.91
Ash	10.73	9.61	7.07	10.09
Crude fat	0	0	0	0
Crude protein	17.19	16.95	14.83	13.96
Crude fiber	27.11	24.92	28.44	25.45
N-free ext.*	44.97	48.52	49.66	50.50

* 100-(ash+crude fat+crude protein+crude fiber)

品種間で各成分に 3~6% の差がみられる。またその主成分は計算で求めたいわゆる可溶性無窒素物であり、無水物に対し 45~51% を占めていた。代表的たくあん用品種である理想大根は粗タンパク質が若干低い。可溶性無窒素物に相当する成分は多糖類であり、その構成は Table 3 のようになり、バランスの項で明らかなように 97~99% をペクチンよう物質とヘミセルロースが占めていた。粗繊維は粗ホロセルロース¹⁸⁾から 10% 水酸化ナトリウムでヘミセルロースを抽出した残りの不溶物の重量であるが、常法での値 (Table 2) とよく一致した。以上の多糖類組成は品種間で若干の差異はあるがいずれ

Table 3. Polysaccharides of crude cell walls (%)

	Miura	Okumaru	Akitsumari	Riso
Moisture on dry basis	7.49	5.62	6.42	6.91
Pectic substance	36.11	35.81	37.59	38.00
Hemicellulose	8.57	12.38	10.03	9.72
Crude fiber	27.95	22.63	28.81	25.80
Balance*	0.29	0.33	2.04	2.78

* N-free ext. (Table 2)-(pectic substance+hemicellulose)

の品種でもペクチンよう物質が主体となっており各多糖類の含量は無水物に対しペクチンよう物質が 36~38% であり、以下粗繊維 23~29%、ヘミセルロース 9~12% であった。

(2) ペクチンよう物質の成分組成

ペクチンよう物質の成分値を Table 4 に示す。ガラ

Table 4. Approximate composition of pectic substances (%)

	Miura	Okumaru	Akitsumari	Riso
Moisture on dry basis	9.13	7.15	4.48	7.11
Ash	9.93	14.99	9.57	12.11
Nitrogen	0.98	1.15	0.89	0.73
A.G.A.*	84.89	79.56	76.24	79.08
Methoxyl group	3.46	5.19	3.58	5.74

* Anhydrogalacturonic acid

クトロン酸は無水物に対し 76~85% であり、果物のペクチン質¹⁸⁾に比べ 1.5 倍前後である。無水ガラクトuron酸に対するメトキシル基は計算すると 4.08~7.26% であり、いずれも低メトキシルペクチンといえる¹⁸⁾。またメトキシル基が 16.32% の時エステル化率¹⁹⁾ 100% となるとエステル化率はこれも計算上 25.0~44.49% であり品種間の差異の大きい成分であった。特に理想大根のペクチンよう物質はエステル化率 44.49% であり、定義上²⁰⁾高エステル化ペクチンに近く他品種のペクチンよう物質より溶解性に富んでいる²¹⁾と思われる。

(3) 構成糖: ペクチンよう物質加水分解物のペーパークロマトグラフィーの結果を Fig. 2 に示す。構成糖の種類には品種による差異はなくガラクトuron酸以外にガラクトース、アラビノース、キシロース、ラムノースの存在が推定された。

(4) DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィー

Fig. 2. Paper chromatogram of hydrolzates of pectic substances from radishes

1: Authentic sugars, 2: Akitsumari, 3: Riso, 4: Miura, 5: Okumaru
Solvent: Ethyl acetate-Pyridine-Acetic acid-water (30:11:1:6), 4 Multiples, Color reagents: Benzidine-Trichloroacetic acid

クロマトグラフィーの結果を Table 5 に示す。各ペクチンよう物質とも、6 分画されたが P-6 と奥丸大根の P-2 はごく微量であった。P-1 はカルバゾール反応陰性であることと畑中、小沢の報告²⁹⁾から推察して中性多糖類であり、P-2 以後がペクチン質に相当する。特徴ある画分は P-2 であり、奥丸大根のようにごく微量の品種から理想大根のように約 15% (ガラクトン酸換算) を占めるものまであった。またこの画分はガラクトン酸の

割合が他画分より低い傾向にあり品種による差異が著しかった。P-2 は栽培条件や品種等の影響を受けやすい区分と思われる。P-3 以後は各画分のガラクトン酸割合はいずれの品種でもほぼ一定していた。またペクチン質に相当する P-2, P-3, P-4, P-5 の加水分解物のペーパークロマトグラフィーの結果、それぞれ構成糖は画分間での差異がなくガラクトン酸以外にガラクトース、アラビノース、キシロース、ラムノースの存在が推定され分画以前の構成糖 (Fig. 2) との差異はなかった。

2. 細胞壁多糖類及びペクチンよう物質の乾燥及び塩蔵による変化

(1) 一般分析結果及び多糖類の変化

乾燥及び塩蔵大根の一般分析値を Table 6 に、また新鮮、乾燥及び塩蔵大根の粗細胞壁の多糖類組成を Table 7 に示す。多糖類の総量は乾燥大根で減少、塩蔵大根では増加の傾向にある。乾燥大根の減少する多糖類はペクチンよう物質である。乾燥を一種の追熟操作と考えるならばペクチンよう物質の減少は、バナナ²⁸⁾等一部の果物のペクチン質が追熟によって減少する現象と同様な傾向であり、新鮮大根中に存在するポリガラクトナーゼ²⁴⁾, ²⁵⁾の作用によることが推察される。乾燥大根とは逆に多糖類が増加する傾向にある塩蔵大根のペクチンよう物質はほとんど変化しないように思われた。小田・富岡²⁵⁾は 3 日以上塩蔵した大根はポリガラクトナーゼ活性を示さないことを報告しているが、このことから塩蔵大根のペクチンよう物質はポリガラクトナーゼによる分解が起りにくいための量的な変動を示さないとみられる。粗繊維はいずれの大根でも増加する傾向にあるが、野菜を切断

Table 5. Sugar contents of the fractions from substances by DEAE-cellulose column chromatography

Eluent (pH 6.0-phosphate buffer)	(%)											
	Miure			Okumaru			Akitsumari			Riso		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
0.05 M-buffer (P-1)	0	9.52	0	0	7.14	0	0	9.51	0	0	7.46	0
0.10 M-buffer (P-2)	12.99	12.70	66.67	±	±	—	2.09	4.43	44.44	14.93	13.43	71.43
0.20 M-buffer (P-3)	49.35	38.10	79.17	47.36	40.48	87.10	38.22	34.26	76.84	55.22	50.75	67.27
0.30 M-buffer (P-4)	24.68	28.57	73.08	36.85	35.71	80.77	51.44	44.26	78.60	19.40	20.90	61.90
0.40 M-buffer (P-5)	12.98	11.11	71.43	15.79	16.67	81.82	8.25	7.54	75.90	10.45	7.46	77.78
0.50 M-buffer (P-6)	±	±	—	±	±	—	±	±	—	±	±	—

(1): Anhydrogalacturonic acid determined by carbazole sulfuric acid method, expressed as ratio per eluted anhydrogalacturonic acid

(2): Sugar determined by phenol sulfuric acid method, expressed as ratio per eluted sugar

(3): Anhydrogalacturonic acid calculated as ratio per anhydrogalacturonic acid and neutral sugar of each fractions

Table 6. General analysis of dried and salted radish

(%)

	Dried radish		Salted radish	
	On wet basis	On dry basis	On wet basis	On dry basis
Moisture	86.82	—	79.34	—
Ash	1.37	10.39	0.50	7.07
Sodium chloride	0	—	13.59	—
Crude fat	0.03	0.23	0.02	0.28
Crude protein	1.63	12.37	1.00	14.14
Crude fiber	1.27	9.64	1.01	14.29
N-free ext.	8.88*	67.37**	4.54*	64.22**

* 100- (moisture+ash+sodium chloride+crude fat+crude protein+crude fiber)

** 100- (ash+crude fat+crude protein+crude fiber)

Table 7. Changes of polysaccharide contents in crude cell wall during drying and salting

(%)

	Fresh radish*	Dried radish	Salted radish
Moisture	6.91	7.42	11.43
On dry basis			
Pectic substance	38.00	31.26	39.32
Hemicellulose	9.72	10.24	13.17
Crude fiber	25.80	27.60	29.84

* Shown in Table 3 (Riso)

放置するとリグニンが増加する²⁶⁾ことから考えて増加の一因がこれによるものと推察される。

(2) ペクチンよう物質の成分組成の変化

Table 8 は新鮮、乾燥及び塩蔵大根のペクチンよう物質の成分値である。乾燥及び塩蔵によってメトキシル基が低下する。ガラクトン酸に対するメトキシル基含量は新鮮、乾燥及び塩蔵大根でそれぞれ 7.26%, 3.97%, 3.91% であり、計算によるエステル化率¹⁹⁾はそれぞれ 44.49%, 24.33, 24.0% である。そのため、乾燥及び塩

Table 8. Changes of approximate composition of pectic substances during drying and salting

(%)

	Fresh radish*	Dried radish	Salted radish
Moisture	7.11	8.52	6.97
on dry basis			
Ash	12.11	11.15	14.35
Nitrogen	0.73	0.62	0.28
A.G.A.**	79.08	89.36	77.91
Methoxyl group	5.74	3.55	3.05

* Shown in Table 4 (Riso)

** Anhydrogalacturonic acid

蔵の過程でペクチン質の低エステル化が進行してより不溶性の形のペクチン質に変化してゆくことが推察される。塩蔵大根のメトキシル基低下がペクチンメチルエステラーゼの作用によることは、小田・富岡の報告²⁶⁾からも明らかなことであるが、乾燥大根でも同様な理由から

Fig. 3. DEAE-cellulose chromatogram of pectic substances from fresh, dried and salted radish

Stepwise elution was carried out with pH 6.0 phosphate buffer (0.05-0.50 M). Column: 2.5×14 cm.

(—): Glucose (O.D. at 490 nm), (---): D-Garacturonic acid

メトキシ基が低下すると思われる。

(3) DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーのパターン変化

新鮮、乾燥及び塩蔵大根のペクチンよう物質のクロマトグラムを Fig. 3 に示す。いずれも 6 分画されたが P-1 は新鮮大根 (Table 5) と同様な理由から中性多糖類画分であり、以後の画分がペクチン質に相当する。乾燥及び塩蔵大根は P-2 が特に減少している。そして乾燥大根は P-6 が著しく増加している。クロマトグラフィーの結果を Table 9 に表わす。主体画分にかんがりの変動があって、新鮮大根では P-3 と P-4 が主体であり、P-3 がとくに多いが塩蔵大根では P-4 と P-5 が主体であった。乾燥大根も塩蔵大根と同様であったが P-5 がとくに多くなっていた。これらのことから乾燥及び塩蔵大根のペクチンよう物質は高濃度のリン酸緩衝液で溶出する画分が増加する傾向にあることがわかる。乾燥大根ではこの傾向がとくに強かった。乾燥及び塩蔵大根では各画分のガラクトロン酸の割合にもかなりの変化が起る。新鮮大根は各画分ともガラクトロン酸の割合がほぼ一定しているが、乾燥及び塩蔵大根では溶出の遅い画分ほどガラクトロン酸の割合が高くなる傾向にある。このことはペクチン質になんらかの形で結合している中性多糖類^{27), 28)} が乾燥及び塩蔵の過程で酵素作用等^{28), 29)} により除去されたためと思われる。また新鮮大根 (Table 5) で品種間の差異が高かった P-2 は乾燥及び塩蔵大根では著しく減少していた。

要 約

(1) 大根 4 品種の細胞壁多糖類組成とペクチンよう物

質の化学的性状について比較検討した。

1) 多糖類の主体はペクチンよう物質であり約 36～38% あり、次いで粗繊維 23～29%、ヘミセルロースが 9～12% であった。

2) ペクチンよう物質のメトキシ基は 4.08-7.26% であり、いずれも低メトキシルペクチンであったが最高値を示す理想大根 (たくあん用品種) のペクチンよう物質は定義上高エステル化ペクチンに近かった。構成糖には品種間の差異がなくガラクトロン酸以外にガラクトース、アラビノース、キシロース、ラムノースの存在が推定された。また DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーの結果は、品種間で若干の差異はあるがいずれも 6 分画され、主体は P-3 と P-4 であり全画分の 74～90% を占めていた。

(2) 代表的たくあん原料用品種である理想大根を天日乾燥及び塩蔵した場合に細胞壁多糖類とペクチンよう物質が新鮮大根に比較していかなる変化を示すかについて検討した。

1) 多糖類の総量が乾燥大根では減少し塩蔵大根では増加する傾向にあった。乾燥大根の減少する多糖類はペクチンよう物質であったが、塩蔵大根ではこれはほとんど変化しなかった。粗繊維含量はいずれも若干増加の傾向にあった。

2) 乾燥及び塩蔵によってメトキシ基含量が低下するとともに DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーでの主体画分の溶出が遅れる傾向にあった。乾燥大根では P-6 の増加が著しく、これが他と異った特徴であった。各画分のガラクトロン酸の割合は新鮮大根ではほぼ一定していたが、乾燥及び塩蔵大根では高くなる傾向に

Table 9. Sugar contents of the fractions from pectic substances of fresh, dried and salted radish by DEAE-cellulose column chromatography

(%)

Eluent (pH 6.0-phosphate buffer)	Fresh radish*			Dried radish			Salted radish		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
0.05M-buffer (P-1)	0	7.46	0	0	13.85	0	0	17.08	0
0.10M-buffer (P-2)	14.93	13.43	71.43	±	±	—	±	±	—
0.20M-buffer (P-3)	55.22	50.75	67.27	20.93	18.46	81.82	22.64	21.95	80.00
0.30M-buffer (P-4)	19.40	20.90	61.90	26.74	26.15	74.19	41.51	36.58	82.48
0.40M-buffer (P-5)	10.45	7.46	77.78	45.35	36.92	82.89	35.85	24.39	95.01
0.50M-buffer (P-6)	±	±	±	6.98	4.62	94.05	±	±	—

(1): Anhydrogalacturonic acid determined by carbazole method, expressed as ratio per eluted anhydrogalacturonic acid

(2): Sugar determined by phenol sulfuric acid method, expressed as ratio per eluted total sugar

(3): Anhydrogalacturonic acid calculated as ratio per anhydrogalacturonic acid and neutral sugar of each fractions

*: Shown in Table 5 (Riso)

あるとともに溶出の遅い画分ほど増加する傾向を示した。

本研究の概要は 1978 年 4 月の日本農芸化学会大会において発表した。

文 献

- 1) 川村信一郎：多糖類化学（左右田徳郎・江上不二夫編），（共立出版）p. 251（1955）。
- 2) 永沢 信：総合多糖類科学（下）（原田篤也，三崎旭編），（講談社），p. 501（1975）。
- 3) 西沢一俊：多糖生化学Ⅱ（江上不二夫編），（共立出版），p. 610（1970）。
- 4) 木原芳次郎・川端晶子・白瀬晴子・澤山 茂：栄養と食糧，**25**，99（1972）。
- 5) 木原芳次郎・川端晶子・福島晴子・澤山茂：日食工誌，**18**，383（1971）。
- 6) 畑中千歳・小沢潤二郎：農化，**42**，698（1968）。
- 7) BARRET, A. J. and NORTHCOT, O. H.: *Biochem. J.*, **94**, 617（1965）。
- 8) 菊地忠昭・石井茂孝・福島男児・横塚 保：農化，**45**，228（1971）。
- 9) 村上浩紀・竹山祥子：栄養と食糧，**31**，91（1978）。
- 10) 永原太郎・岩尾裕之・久保彰治：食品分析法，（柴田書店），（1971）。
- 11) 川村信一郎・中村 博：農化，**28**，854（1954）。
- 12) 蛋白質・核酸・酵素編集部編：糖質実験法，（共立出版），p. 15（1968）。
- 13) BITTER, T. and MURI, H. M.: *Anal. Biochem.*, **4**，330（1962）。
- 14) 畑中千歳・小沢潤二郎：農化，**40**，98（1966）。
- 15) 畑中千歳・小沢潤二郎：農化，**40**，421（1966）。
- 16) 田主澄三：栄養と食糧，**25**，79（1972）。
- 17) BACON, J. B. D. and EDELMAN, J.: *Biochem. J.*, **48**，115（1951）。
- 18) 川端晶子・澤山 茂：栄養と食糧，**28**，395（1975）。
- 19) 中川致之：日食工誌，**22**，19（1976）。
- 20) 川村信一郎：総合多糖類科学（下），（原田篤也，三崎旭編），（講談社），p. 207（1975）。
- 21) 泉 邦彦・平瀬 進：多糖生化学Ⅰ（江上不二夫編），（共立出版），p. 299（1969）。
- 22) 畑中千歳・小沢潤二郎：農化，**42**，645（1968）。
- 23) 川端晶子・澤山 茂：栄養と食糧，**27**，21（1974）。
- 24) 小沢潤二郎・岡本賢一：農学研究，**40**，103（1952）。
- 25) 小田圭昭・富岡芳雄：栄養と食糧，**32**，13（1979）。
- 26) 村上浩紀・竹山祥子：栄養と食糧，**31**，91（1978）。
- 27) 畑中千歳・小沢潤二郎：農化，**40**，106（1966）。
- 28) 菊地忠昭：農化，**46**，405（1972）。
- 29) KIKUCHI, T. and YOKOTSUKA, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **36**，544（1972）。

（昭和54年10月22日受理）