総 説

大豆蛋白質の構造と食品特性

(平成5年度学会賞)

山 内 文 男*

Structure of Soybean Proteins and Their Food Properties

Fumio YAMAUCHI*

* Department of Applied Biological Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University,
1-1, Tsutsumidori Amamiyamachi, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 981

は じ め に

大豆蛋白質の主要サブユニットのアミノ酸配列は、核酸塩基配列によって決定されてきている。しかし、食品工業における加工、貯蔵過程においては、アミノ酸配列よりむしろサブユニット単位の解離、会合などの変化の影響が大きい。著者は、主要大豆蛋白質の他、新しく発見した蛋白質を含めてサブユニットの解明と、これらが加熱、酸、アルカリ、塩濃度などに起因するサブユニット構造の変化と、さらに、ゲル化、乳化などの主要食品特性の変化と大豆蛋白質の構造との関連について研究を行った。

なお、ここでサブユニットは NIELSEN ら¹⁾によるとポリペプチドになり、中間サブユニットがサブユニットに相当するが、これまで長らく用いてきた我々の呼称をそのまま使用する。

1. 蛋白質組成とサブユニット構造

大豆蛋白質の主要成分^{2)~4)}は、沈降定数が 11S 成分のグリシニンと、7S 成分の β -コングリシニンである。これらの成分は、いずれもグロブリンであり、はじめ超遠心分析⁵⁾によって分類され、次いで免疫的な手法⁶⁾によって分類がなされた。しかし、さらにゲル電気泳動が発達してきて、さらに新たな蛋白質が見出され、サブユニット構造が明らかになった。

1.1 γ -コングリシニン

この蛋白質は免疫学的には知られていたが、ゲル電気泳動的には不明であった。著者らは硫酸分画、DEAE-Sephrose と Sepharose 6B による分画で、比較的容易に、ゲル電気泳動的にも単一に分離された⁷⁾。このサブユニットは 51 100 の分子量を有し、同一のサブユニット 3 個からなる 7S グロブリンの 1 種であった⁸⁾。

1.2 塩基性 7S グロブリン

主要大豆グロブリンは脱脂大豆から水で抽出される。これは、大豆中に存在する糖類や灰分などの低分子物質が、イオン強度 0.1 程度の働かしをするからである。ところで、水で抽出してもほとんど抽出されず、塩ではじめて抽出される蛋白質が著者らによって見出された⁹⁾。この蛋白質は免疫学的にも他の蛋白質と明らかに異っていた。この蛋白質の分子量は 168 000 で 2 種のサブユニットが S-S 結合によって中間サブユニットを形成している。沈降定数は主要成分の β -コングリシニンとほぼ同じ 7S であるが、S-S 結合によって中間サブユニットを形成しているという点で主成分のグリシニンに似ている。すなわち、 β -コングリシニンとグリシニンの双方の蛋白質の中間の性質をもった新しい蛋白質であった。なお、等電点が 9.05~9.26 と塩基性を示すので塩基性 7S グロブリンと名付けた¹⁰⁾。

この蛋白質は大豆に少ないメチオニンが多いことから、遺伝子的にこの蛋白質を多くした大豆の品種の育種

* 東北大学農学部応用生物化学科 (〒981 宮城県仙台市青葉区堤通雨宮町 1-1)

や、また熱を加えると多量に抽出されるので熱ショック蛋白質と呼ばれたり、インシュリン様活性を示す事などから注目されている¹¹⁾。とくにこの蛋白質は大豆煮汁やオカラに多く含まれている事を見いだしたので¹²⁾、この蛋白質を分離すれば副産物の有効利用や環境浄化にとっても有効である。

1.3 B₀-β-コングリシニン

現在、もっとも広く行なわれているグリシニンとβ-コングリシニンの分離は、イオン強度 0.03 のトリス緩衝液、pH 6.4 でグリシニンを沈殿させる方法¹³⁾である。しかし、この方法ではどうしてもβ-コングリシニンのβ-サブユニットを含む蛋白質が、グリシニンと共に沈殿してしまう。この蛋白質をカラムクロマトグラフィーによって単離し、免疫学的にサブユニットを調べるとβ-コングリシニンのβ-サブユニットと一致した¹⁴⁾。β-コングリシニンはイオン強度 0.1 では二量体の 9S 成分になり、ヘテロジュニティは B₁ から B₆ の 6 種が見出されている¹⁵⁾ので、B₀-β-コングリシニンとした。この蛋白質はイオン強度 0.1 において凝集体となり、β-サブユニット 3 個からなるβ-コングリシニンであった。この蛋白質はβ-サブユニットの調製に適している。

1.4 大豆蛋白質のサブユニットによる定量

大豆蛋白質の定量は、これまで超遠心分離や、免疫学的方法によって分析されてきた。しかし、超遠心分析ではβコングリシニン、γ-コングリシニン、塩基性 7S グロブリンが、いずれも沈降定数が 7S なので相互に分離できない。免疫学的方法では標品の純粋な蛋白質が必要であり、その抗体もつくらねばならないので非常に手間がかかるし、また定量性も良くはない。この点、解離系のゲル電気泳動法によると、サブユニットが相互に分離できるので、デンストメーターを用いて、より容易に定

量できる。デンストメーターで標準曲線を作製したところ¹⁶⁾、興味あるのは 7S グロブリンのβ-コングリシニン、γ-コングリシニン、塩基性 7S グロブリンは、ほぼ同じ強度を示し、グリシニンとトリプシンインヒビターは異った強度を示した。このことから、デンストメーターの強度は、そのまま濃度に比例せず、蛋白質の種類によって異なることは注意すべきである。

以上の方法によって表 1 のように大豆蛋白質の組成が定量された¹⁶⁾。γ-コングリシニン 6.2% と塩基性 7S グロブリン 3% を加えると、大豆蛋白質中 9.2% の含量となる。

1.5 蛋白質-脂質複合体

大豆の脂質をクロロホルム：メタノールで溶媒分画する時に、水相との界面に白濁したフラッグが生成する。これは脂質と蛋白質との複合体¹⁷⁾¹⁸⁾なので、溶媒相にも水相にも完全に溶解しない。この複合体は脂質と蛋白質は、比較的不安定な非共有結合で結びついており、両者が結合していることは、ゲル電気泳動で確認した。この蛋白質部分は疎水性アミノ酸に富み、分子量 13 000 (I) と 15 000 (II) の 2 種のサブユニットから構成されており、大豆プロテオリビドと名付けた。

分離タンパクは脱脂大豆を水抽出した後に pH 4.5 で酸沈殿させ、中和、乾燥したものである。中和したときに約 20~30% の不溶物が生成し、これは Acid-Sensitive Fraction (ASF)¹⁹⁾と名付けられた。ASF は大豆臭や褐色の着色物を含み、分離タンパクの収量や品質と関連して注目されていた²⁰⁾。

我々はこの ASF が約 8~10% の複合脂質を含むことを見いだし、種々の生成条件を変えて ASF の生成量を測定すると共に、生成した ASF の溶解性から、その生成する因子を検討した²¹⁾²²⁾。ASF は水溶液中で疎水性の

表 1 大豆蛋白質の分類と組成

蛋白質の種類	超遠心分析	免疫的測定	ゲル電気泳動
2S タンパク質	16%	15.0%	—%
トリプシンインヒビター	—	—	2.9
7S タンパク質	(48)	(30.9)	(37.0)
β-コングリシニン	41	27.9	27.8
γ-コングリシニン	7	3.0	6.2
塩基性 7S グロブリン	—	—	3.0
11S タンパク質	31	40.0	36.5
15S タンパク質	3	—	
計	98		76.4*

* 全抽出物中で、残余の 23.6% はホエーとみなされる

強い複合脂質が中心になり、やはり大豆蛋白質の疎水性の強い部分が結合して不溶性沈殿が生成したものであった。

2. 加熱による構造変化²³⁾²⁴⁾

食品加工において、消化性の向上、ゲル化などの物性付与、殺菌操作などにおいて、加熱は最も重要な加工工程である。よって、主要グロブリンの加熱によるサブユニットの構造変化を検討した。

2.1 グリシニンの加熱による変化²⁵⁾

グリシニンの加熱変性は、低蛋白濃度と高蛋白濃度で現象が異なる。すなわち、低濃度ではグリシニンの加熱によって、塩基性サブユニットが沈殿し、上澄に酸性サブユニットが残ると推定されていた。著者らはこれらを分離してサブユニット存在状態を検討した²⁶⁾。

0.5%のグリシニン溶液をイオン強度 0.5 で 100℃、10 分間加熱すると沈殿が生ずる。沈殿と上澄を SDS に溶解してゲル過すると図 1 のように上澄では低分子が多く、沈殿では凝集物と低分子区分にわかれた。各々を SDS-尿素系ゲル電気泳動にかけると図 2 のようになった²⁶⁾。この結果、可溶性区分は酸性サブユニットのみからなっているが、単量体のみからなるのではなく、オリゴマーも含まれていた。また沈殿を厳密に検討すると、圧倒的に塩基性サブユニットが多いが、より高分子のオリゴマーであった。興味あることに二量体以上は、いずれも 1 分子の酸性サブユニットを含んでいた。

図 1 11 S グロブリンの加熱生成物のゲル透過 0.5% SDS 中、セファロース CL-6 B (上澄) とセファロース CL-2 B (沈殿) (加熱は 100℃ 分、イオン強度 0.5)

蛋白質濃度を 0.5% から 10% まで次第に増加させると、濃度が高くなるにつれて、酸性サブユニットのみからなるポリマーが増加した。このポリマーをゲル過で分離し、電気泳動で調べると S-S 結合によって結びついていた²⁷⁾。このことから、高蛋白質濃度になるにつれて図 3 のように、中間サブユニットから S-S 交換反応によって共有結合で再構成された酸性サブユニットのポリマーが、ゲルとなって沈殿化しやすい低分子の塩基性サブユニットの沈殿化を防ぎ、全体がゲルとなると考えられた²⁵⁾。

β コングリシニンの存在下においてグリシニンを加熱し、ゲル透過と電気泳動によってサブユニット組成を調べると、図 4 のようなハイブリッドが得られた²⁸⁾。すなわち沈殿にはグリシニンの塩基性サブユニットと β -コングリシニンの β -サブユニットがポリマーで結合しており、上澄にはグリシニンの酸性サブユニットと β -コングリシニンの α , α' -サブユニットが、モノマーからオリゴマーの状態の大きさで互に S-S 結合をしていた。

2.2 β -コングリシニンの加熱による変化²⁴⁾

グリシニンは S-S 交換反応によって塩基性サブユニットと酸性サブユニットが S-S 交換反応によって組換えが行なわれるのが特徴である。これに対して S-S 結合のない β -コングリシニンの加熱変性は、どのような機構でゲル化が起るのか興味もたれる。

イオン強度を変えて β -コングリシニンの加熱ゲル化

図 2 ゲル透過で分離されたフラクションの SDS-尿素ゲル電気泳動とサブユニット組成 (ゲル濃度 : 5%)

図 3 大豆グリシニンの加熱ゲル化機構

図 4 大豆グリシニンと β -コングリシニンの加熱によるサブユニット相互作用

○, 酸性サブユニット: ●, 塩基性サブユニット
 △, α' サブユニット: ▲, β -サブユニット

状態をみると、イオン強度がない水の状態ではゲル化せず、ゲル河過と電気泳動によるとサブユニットに解離していた。イオン強度を 0.5 以上になるとゲル化がはじまる。イオン強度が 0.5 から 2.0 付近までは、免疫学反応は不鮮明であり、サブユニットに解離してアンフォールディングしたまま凝集したものと推察される。イオン強度が 2.0 以上では免疫学反応はより鮮明になるので高次構造を保ったまま凝集したものと考えられる。

ゲル化すると多くの場合、白濁して分光学的解析が不可能になるが、 β -コングリシニンは溶液から塩を取り除いた蒸留水では長時間加熱でも濁らなかった。よって分子内部に埋没しているチロシンの挙動を追跡すると、低

イオン強度による解離体の側鎖構造は高温下で 70% まで崩壊するが、この部分は冷却後可逆的にリホルドし、主鎖部分は高温下でも秩序構造を残した状態であった。

3. 大豆蛋白質の食品特性と構造^{28)~32)}

現在、食品の機能特性といえば生体調節作用を一般に指すことが多い。しかし食品の機能性 (functional properties) という言葉は、すでに 1960 年代に分離大豆タンパクが保水性、乳化性、ゲル化性など食品として有効に作用する物理的性質に重点を置いて名付けた名前である³³⁾。このように機能性とは大豆に起因して付けられた名前であった。現在では生体調節作用と混同されないように、物性は食品特性という言葉を用いる。

3.1 乳化性

乳化性には、乳化容量、乳化活性、乳化安定などその用語と固有の測定法がある²⁹⁾。乳化性の比較には測定法によって値が異なるので留意すべきである。

未変性の β -コングリシニンとグリシニンを、分光濁度法を用いた乳化能で比較すると β -コングリシニンの方が優れている³⁴⁾。これはグリシニンが塩基性サブユニットと酸性サブユニットが S-S 結合で結びつき、比較的堅い構造を形成しているが、 β -コングリシニンは S-S 結合がないので、比較的柔軟な構造をしていると考えられる。

蛋白質の乳化性に影響する因子として柔軟な要素が必要である点については、尿素濃度による変性の難易さで

証明することができた³⁵⁾。すなわち図5のように尿素の低濃度で変性がはじまる加熱酵素消化グリシニンと、次に変性がはじまる未変性酵素消化グリシニンと、未変性のグリシニンでは低濃度で変性がはじまる蛋白質ほど、つまり、より柔軟な蛋白質ほど乳化能は高い。また乳化能は油との接触なので、疎水性が強いほど乳化能は高い。蛍光法で測定した疎水度と前記3種の蛋白質とは比例関係があった。

以上のような点から乳化性をまとめると、図6のように、蛋白質はまず①水に溶解し(親水性)、②柔軟な構造で油滴を包み(柔軟性)、③油滴の表面で油と接触する力(疎水性)があり、かつ④この構造が安定化するためには、ある程度の堅い構造が必要である³⁶⁾。ここで①の親水性と③の疎水性とは相反する性質であり、また②の柔軟性と④の堅い構造とは相互する性質である。蛋白質は①～④のいずれの性質もある程度有している。乳化性に大切なのは、このそれぞれの性質のバランスであらう。蛋白質の中でもカゼインは、この点もっともバランスが良いので乳化性が優れているものと考えられる。

3.2 ゲル形成

ゲルを測定するには、テクスチャーとレオロジーがある²⁹⁾。テクスチャーは人間の感覚に相似させ、また模擬的に舌や歯の応力に対応させた測定法を指している。ジェネラルフード社のチェニザックが開発したテクス

チュロメーターは、歯の応力を真似たもっとも代表的な測定装置である。

我々も、これと似た装置で、堅さ、もろさ、付着性、弾力性など8つのパラメーターをコンピューター処理によって2分で測定できる装置を開発し、そのソフトも学会誌上で公開した³⁷⁾。その後、多くのテクスチュロメーター系の機種がコンピューター化されたが、その先駆をなし、国中外から100報以上の文献請求があったので、多くのソフトの基本的な部分で役立っているものと考え

る。加熱する時の温度上昇に伴う粘度変化を、リアルタイムで測定できる装置を開発した³⁸⁾。すなわち図7のように温度を20℃から90℃までの加熱と、さらに90℃から20℃への冷却をさせ、その各点の粘度を測定した。7S-グロブリン(β-コングリシニン)は70℃近くまでは、むしろ加熱で低下する。その後、温度の上昇につれて粘度が上昇しはじめ80℃付近から急激に上昇する。これは温度が70℃～70℃になると大豆蛋白質のサブユニット構造が破壊される点と一致する。

その後、粘度上昇は冷却過程においても増加し続けている。高温においては疎水結合がより強固になり、低温においては水素結合が優勢になるといわれる。高温状況では疎水結合とアンホールディングによる、みかけの体積増加も起るので80～90℃付近における急激な上昇がみられるのであろう。冷却過程における粘度上昇は、水

図5 大豆加水分解物の尿素による変性曲線

- , 未変性グリシニン
- , 未変性酵素消化グリシニン
- △—, 加熱酵素消化グリシニン

図6 タンパク質による油の乳化機構

図 7 各種大豆タンパク質の粘度におよぼす温度の影響 (イオン強度 0.01)

素結合によるとすれば、この力の寄与も大きいことが知られる。

これに対して 11S グロブリン (グリシニン) は、加熱、冷却過程においてほとんど粘度上昇はみられない。これは β -コングリシニンとグリシニンの構造をよく反映している。すなわち、多くの S-S 結合をもつグリシニンは、加熱によって S-S 交換反応が静置の場合は進むが、絶えず攪拌されている回転粘度計中では S-S 交換反応が生成しても切断されて、反応が進まないものと考えられる。

グリシニンは、高温において一定時間保持しても、やはり粘度は上昇しなかった³⁹⁾。実際の豆腐を製造するときは静置した状態でつくられる。 β -コングリシニンよりは、グリシニンでつくった豆腐の方がより堅い豆腐のゲルができるので、やはり粘度計による回転による攪拌の影響が大きいと考えられる。 β -コングリシニンは、この回転を与えても粘度上昇が起るのは、水素結合を主にした非共有結合の影響とみられ、これは攪拌中でも容易に形成される結合と考えられる。

最近の蛋白質のゲル化に関する研究では、ゲル化に先立つ蛋白分子の変化は部分的なもので、変性によって蛋白質分子の形状は、あまり変わらないとする考え方が主流になってきている⁴⁰⁾⁴¹⁾。加熱によるゲル化に関する研究を電子顕微鏡によって観察すると⁴²⁾、図 8 のように加熱により分子形状が大きく変化しない程度の構造変化の

図 8 グリシニンのゲル化機構の模式図

図 9 大豆蛋白質が吸湿によって生成するゲルの硬さへの影響 (イオン強度 0.5)

- : 酸沈殿蛋白質
- : β -コングリシニン
- : グリシニン

後、じゅう状に会合して紐 (ストランド) が形成され、それらがさらにネットワークを形成してゲルをつくりとわれている。

また、サブユニットとゲルの関連では、ゲル化し易いサブユニットの種類が検討され、さらに遺伝子工学によって、ゲル化しやすい蛋白質のプロテイン・エンジニアリングの研究がなされている⁴³⁾。

3.3 湿度とゲル形成

大豆蛋白質を湿度 96%, 50℃ の高湿, 高温に置いて吸湿させてから, リン酸緩衝液を加えてからこねるとゲル化した⁴⁴⁾. ゲル化は一般的には加熱しないと起らない現象であるが, 加熱しないでゲルをつくる新しいゲル化の方法である⁴⁵⁾.

β -コングリシニンとグリシニンを用いて, この方法でゲル化させ, テクスチャーの硬さのパラメーターを計ると, 図 9 のように吸湿 1 日目で β -コングリシニンはゲル化がはじまり, グリシニンは 5 日間ようやくゲル化した⁴⁶⁾. 双方の蛋白質を含む酸沈殿蛋白質は, この中間であった. この吸湿法によるゲルを, さらに 90℃, 30 分間加熱したゲルの硬さは, 未加熱の 4~15 倍に達し, また加熱だけによるゲルよりも硬いゲルが得られた. この原理は, エクストルーダーで大豆蛋白質ゲルを造るときに応用され, 加熱, 加圧する前に蒸気で湿気を加えてから加熱, 加圧すると 2~3 倍強いゲルができるといわれる.

本研究は, 東北大学農学部食糧化学科, 食品保蔵学研究室における永年の研究成果の一部である. 協力して研究いただいた, 研究室職員, 学生の方々に感謝する.

文 献

- 1) STASWICK, P.E., HERMODSON, M.A. and NIELSEN, N.C.: *J. Biol. Chem.*, **259**, 13429 (1984).
- 2) SMITH, A.K. and CIRCLE, S.J. 編, 渡辺篤二・柴崎一雄監訳, 大豆タンパク質 (建帛社, 東京), p. 40 (1974).
- 3) 渡辺篤二・齋尾恭子・橋詰和宗: 大豆とその加工 I (建帛社, 東京), p. 7 (1987).
- 4) 鎌田慶朗: 大豆の化学, 山内文男・大久保一良編 (朝倉書店, 東京), p. 29 (1992).
- 5) WOLF, W.J. and BRIGGS, D.R.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **63**, 40 (1956).
- 6) 福島男児: 醤油の科学と技術, 析倉辰六郎編著 (日本醸造協会, 東京), p. 1 (1988).
- 7) SATO, W., KAMATA, Y., FUKUDA, M. and YAMAUCHI, F.: *Phytochem.*, **23**, 1523 (1984).
- 8) YAMAUCHI, F., SATO, W. and KAMATA, Y.: *Phytochem.*, **24**, 1503 (1985).
- 9) YAMAUCHI, F., SATO, K. and YAMAGISHI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 645 (1984).
- 10) SATO, K., YAMAGISHI, T., KAMATA, Y. and YAMAUCHI, F.: *Phytochem.*, **26**, 903 (1987).
- 11) 平野 久・香川裕之・大久保一良: 化学と生物, **27**, 760 (1989).
- 12) 浅野三夫・遠藤いずみ・山内文男: 日食工誌, **40**, 322 (1983).
- 13) THANH, V.H., OKUBO, K. and SHIBASAKI, K.: *Plant Physiol.*, **56**, 19 (1975).
- 14) YAMAUCHI, F., SATO, M., SATO, W., KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 2863 (1981).
- 15) THANH, V.H. and SHIBASAKI, K.: *Biochim. Biophys. Acta*, **490**, 370 (1977).
- 16) SATO, K., YAMAGISHI, T. and YAMAUCHI, F.: *Cereal Chem.*, **63**, 493 (1986).
- 17) 山内文男・本木正雄・柴崎一雄: 日食工誌, **22**, 154 (1975).
- 18) 本木正雄・山内文男・柴崎一雄: 日食工誌, **22**, 281 (1975).
- 19) ANDERSON, R.L.: *Cereal Chem.*, **51**, 707 (1974).
- 20) ANDERSON, R.L. and WARNER, K.: *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 293 (1976).
- 21) YAMAUCHI, F., KUROSAWA, Y., KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2455 (1980).
- 22) 黒沢康之・山内文男・柴崎一雄: 日食工誌, **28**, 216 (1981).
- 23) 山内文男: *New Food Industry*, **23** (4), 27 (1981).
- 24) YAMAUCHI, F., YAMAGISHI, T. and IWABUCHI, S.: *Food Reviews International*, **7**, 283 (1991).
- 25) 山岸辰則・山内文男: 食品の物性, 第 12 集, 117 (1986).
- 26) YAMAGISHI, T., YAMAUCHI, F. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1575 (1980).
- 27) YAMAGISHI, T., TAKAHASHI, N. and YAMAUCHI, F.: *Cereal Chem.*, **64**, 207 (1987).
- 28) YAMAGISHI, T., MIYAKAWA, A., NODA, N. and YAMAUCHI, F.: *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1229 (1983).
- 29) 山内文男: *New Food Industry*, **22** (8), 26 (1980).
- 30) SMITH, A.K. and CIRCLE, S.J. 編, 渡辺篤二・柴崎一雄監訳: 大豆タンパク質 (建帛社, 東京), p. 217 (1974).
- 31) 渡辺篤二・齋尾恭子・橋詰和宗: 大豆とその加工 I (建帛社, 東京), p. 280 (1987).
- 32) 星 祐二: 大豆の化学, 山内文男・大久保一良編 (朝倉書店, 東京), p. 162 (1992).
- 33) 山内文男: *New Food Industry*, **23** (1), 51 (1981).
- 34) YAMAUCHI, F., OGAWA, Y., KAMATA, Y. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 615 (1982).
- 35) KAMATA, Y., OCHIAI, K. and YAMAUCHI, F.: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1147 (1984).
- 36) 山内文男: 食品ハイドロコロイドの科学, 西成勝好・矢野俊正編 (朝倉書店, 東京), p. 172 (1990).
- 37) 三浦 靖・谷井 聡・木村通秀・山内文男: 日食

- 工誌, 21, 126 (1984).
- 38) UMEYA, J., YAMAUCHI, F. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1321 (1980).
- 39) 鎌田慶朗・梅屋潤一郎・木村通秀・谷井 聡・山内文男: 日食工誌, **37**, 184 (1990).
- 41) 中村 良: 農化, **62**, 879 (1989).
- 41) 土井悦四郎: 日食工誌, **39**, 1163 (1992).
- 42) 森 友彦: 農化, **62**, 882 (1988).
- 43) 内 海成: 食品の物性, 第 16 集, 松本幸雄・山野善正編 (食品資材研究会, 東京), p. 85 (1991).
- 44) HOSHI, Y., YAMAUCHI, F. and SHIBASAKI, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1513 (1982).
- 45) 星 祐二・山内文男: 日食工誌, **30**, 480 (1983).
- 46) 星 祐二・山内文男: 日食工誌, **31**, 63 (1984).
(平成 5 年 12 月 1 日受理)
-