

澱粉と水の相互作用における熱力学的性質

塩坪聰子

(平成2年9月20日受理)

Thermal Properties of Starch-Water System

Toshiko Shiotsubo

Thermal properties of starch-water system which were mainly studied in our laboratory are reviewed. The heat of swelling, the differential heat of swelling, the heat of gelatinization and the change of heat capacity with gelatinization were estimated by calorimetry. The heat of gelatinization and characteristics of gelatinization were determined by thermal analysis. At a heating rate slower than 0.5K min^{-1} gelatinization state is in equilibrium, accordingly, excess heat-capacity curve were obtained by thermal analysis in this condition. From excess heat-capacity curve, van't Hoff enthalpy of gelatinization of starch was determined, and from the rate of the calorimetric enthalpy and the van't Hoff enthalpy, the size of cooperative unit was estimated.

1. はじめに

澱粉は、D-グルコースから成る多糖類で、グルコース鎖が主に相互の水素結合で結ばれた、比重約1.5の密な塊である。澱粉を、 50°C 以下で水との共存状態におくと、可逆的に水を吸収し、 50°C 以上で水と共存させると、澱粉粒のミセル構造が崩壊し、糊化する。筆者らは、澱粉の吸水・糊化の過程を、速度論的、または、平衡熱力学的に検討してきた。¹⁾²⁾ 本稿では、そのうち澱粉と液相状態の水の相互作用における基本的な熱力学的性質についてまとめた。

2. 定温熱測定により得た澱粉の水和熱

澱粉を 50°C 以下で水蒸気圧の高い雰囲気（あるいは水に浸すと、可逆的に水を吸収する。吸水に

よって澱粉の粒径は多少増加するが、乾燥によって可逆的に収縮し、吸水澱粉の偏光十字は消滅しないことなどから、吸水によって澱粉粒内の構造はほとんど変化せず、粒表面および空隙部分に可逆的に水が吸着されるものと考えられる。このような澱粉の吸水を水和水と呼ぶ。

澱粉と、気相状態の水との吸脱着に関する研究は、奈良ら^{3,4)}によって行われており、微分吸着熱も求められているが、筆者らは、澱粉への液相状態の水の吸着を直接熱測定によって測定した。0.5gの馬鈴薯澱粉を、 30.0°C の水(30 cm^3)中に投下し、澱粉の水和過程の熱変化を追跡したところ、発熱することがわかった。この熱は、澱粉分子と、吸着した水分子とが水素結合を形成することによるエネルギーに由来するものと考えられる。澱粉が十分に水を吸収するときの水和熱は、試料の水分含量（初期水含量）に大きく影響を受ける（Fig. 1）。この結果は、Wheelockら⁵⁾による等温吸着線より求めた小麦粉の水和熱とよく一致している。馬鈴薯澱粉の平衡水分含量は約18%であるが、これよりも初期水含量が高い場合には、澱粉分子は既に水

大阪女子学園短期大学：大阪市天王寺区生玉寺町7
72 〒543

Osaka Jyoshigakuen Junior College, Ikutamateramachi, Tennoji, Osaka 543, Japan

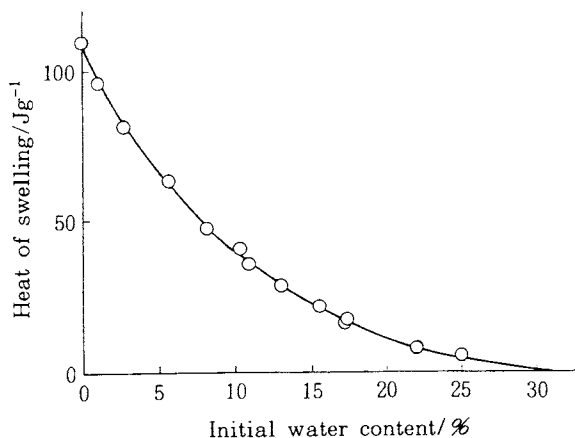


Fig. 1 Effect of water contents on heat of swelling of potato starch. Samples with various water contents were thrown into 30 cm³ of water at 30°C and heat evolution were measured.

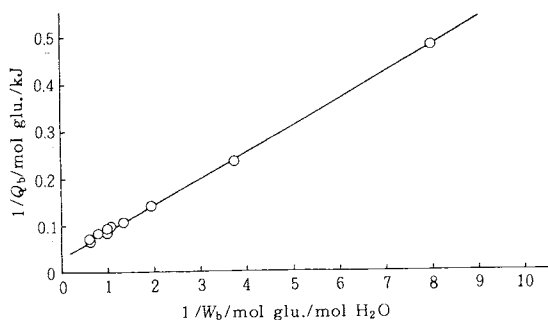


Fig. 2 Reciprocal plots of Q_b and W_b with swelling of potato starch with various water contents.

$$Q_b = Q_0 - Q_{0b}$$

Q_b : heat of swelling of dry starch

Q_0 : heat of swelling of starch when initial water content of starch is W_b

W_b : initial water content of starch

Table 1 Heat of hydration and value of A and B of potato starch.

Heat of hydration at $W_b = 0$	-17.4 kJ (mol glucose residue) ⁻¹ -107.4 kJ (g starch) ⁻¹
A	-29.4 kJ (mol glucose residue) ⁻¹
B	1.60 mol H ₂ O (mol glucose residue) ⁻¹
A/B Differential heat of hydration	-18.4 kJ (mol H ₂ O) ⁻¹

された状態にあり、吸水によって澱粉と水素結合を形成する水分子の数が非常に少ないが、澱粉を乾燥することによって初期水含量を減少させると、澱粉分子は裸になり、水和部位が増えると同時に澱粉構造に変化が起こり、内部に包み込まれて水和できない位置に存在していた多くのOH基が露出するために、対数的に水和熱が大きくなるのだらうと推定される。

Katz¹¹⁾は、乾ゲルが水を吸収して膨潤するときの吸水量 W と発熱量 Q との間には、次のような関係があることを示した。

$$Q = \frac{AW}{B+W} \quad (1)$$

(A, B 定数)

深田ら¹²⁾によると、これにならって澱粉の初期水含量と発熱量の関係を次のように表わすことができる。

$$Q_b = Q_0 - Q_{0b} = \frac{AW_b}{B+W_b} \quad (2)$$

W_b : 澱粉の初期水含量 (mol H₂O/mol glucose residue)

Q_{0b} : 初期水含量 W_b の澱粉を水中に投じたときのみかけの発熱量 (J/mol glucose residue)

Q_0 : $W_b = 0$ の場合の Q_{0b} (kJ/mol glucose residue)

これより次式が得られ、 W_b, Q_b の逆数プロットは直線となることを示す。

$$\frac{1}{Q_b} = \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{W_b} + \frac{1}{A} \quad (3)$$

W_b, Q_b の逆数プロットが直線性を示すことから (Fig. 2)、澱粉の水和が(1)(2)式をよく満足させることがわかる。(2)式の微分から微分吸着熱を求めることができる。

$$\frac{dQ_b}{dW_b} = \frac{A \cdot B}{(B+W_b)^2} \quad (4)$$

$W_b = 0$ の場合

$$\left(\frac{dQ_b}{dW_b}\right)_{W_b=0} = \frac{A}{B} \quad (5)$$

Fig. 2 より得られた A, B の値から求めた初期水含量 (W_b) がゼロの場合の微分吸着熱 (A/B) は、澱粉の裸の表面に水分子がつく場合の会合エンタルピーを表わしている (Table 1)。この値は、Kelsey ら¹³⁾による木材の吸水における値 (21.1 kJ/mol H₂O) とほぼ一致しており、また、一般に水素結合のエネルギー値として知られている値ともほぼ一致している。

3. 定温熱測定より得た澱粉の糊化熱

澱粉を水と共に加熱すると糊化する。糊化は、澱粉と水分子の協同効果的な相互作用の結果もたらされる一種の相転移とみなすことができる。

定温熱測定によって糊化を測定することを目的として、常温から糊化のおこる温度まで (30.0~73.2℃) の各温度における澱粉-水の相互作用を詳細に検討したところ (Fig. 3), 30.0, 49.7, 55.3℃の熱測定結果は、澱粉の水和による発熱を示しており、発熱量は温度が低いほど大きい。60.2℃では、澱粉を水中に投入した直後に水和のために一時発熱がおこるが、その後澱粉は糊化を始め、吸熱がおこる。73.2℃では、水和と同時に糊化がおこるため、すぐに吸熱が始まる。澱粉と水の反応熱の温度依存性をみると (Fig. 4), 50℃以下では澱粉の水和による発熱がみられるが、温度上昇に伴い発熱量は減少している。この部分の直線は、澱粉の水和エンタルピーの温度依存性を示し、次式で表わされる。

$$\Delta h_A = (-24.65 \pm 2.04) + (0.296 \pm 0.050) \theta \quad (6)$$

θ : 温度 (℃)

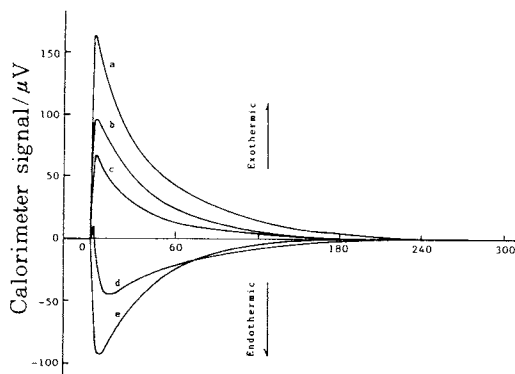


Fig. 3 Recordings of calorimeter signal observed upon mixing of starch with water at various temperatures. Conditions were : (a) starch (0.6464g) + H₂O (30cm³) at 30.0℃ ; (b) starch (0.5867g) + H₂O (30cm³) at 49.7℃ ; (c) starch (0.4155g) + H₂O (30cm³) at 55.3℃ ; (d) starch (0.6761g) + H₂O (30cm³) at 60.2℃ ; (e) starch (0.5303g) + H₂O (30cm³) at 73.2℃. The calorimeter sensitivity under the steady heat effect was $A=23.62 \text{ W V}^{-1}$ at 30.0℃. Calorimeter signal is shown by V per 1.00mg of starch.

一方、60℃以上の高温域では、澱粉は糊化するため吸熱を示し、吸熱量は温度上昇に伴い直線的に増加する。この直線は、澱粉の水和エンタルピー、糊化エンタルピーの和の温度依存性を示し、次式で表わされる。

$$\Delta h_B = (-3.24 \pm 8.38) + (0.233 \pm 0.118) \theta \quad (7)$$

60℃以上においても、水和熱が図中の直線のように(6)式に従うと仮定すれば、(7)式 (水和熱、糊化熱の和) から(6)式 (水和熱) を差し引くことによって糊化のエンタルピーが得られる。(Δh_B-Δh_A=Δh_{gel}) DSCによる馬鈴薯澱粉糊化の midpoint 温度 (後述) 61.5℃における糊化熱は、Δh_{gel}=17.6J/gと得られた。

Fig. 4 で見る通り、澱粉-水の反応熱は50℃を超えると直線から外れる。この状態では温度上昇によって水の分子運動が活発になり、その結果、澱粉分子内、分子間の水素結合が破壊されはじめ、すなわち一部糊化がおこり、このエネルギーの寄与により発熱量は小さくなる。さらに高温になると水素結合破壊の寄与が水和を上まわり、結果として吸熱として表われると考えられる。図中の点線は、後述の DSC 測定結果より推定した転移曲線で、実際の熱測定結果とは一致していない。これは転移温度付近における熱測定の不安定さに起因するものである。

Fig. 4 の二本の直線は、澱粉と水の反応熱の温度依存性を示すものであり、この直線の傾きは、次式により澱粉-水系の定圧熱容量を与える。

$$\Delta C_p = (d\Delta H/dT)_p \quad (8)$$

低温域の直線は、澱粉水和の反応熱、高温域の直線は澱粉が水和し、さらに糊化するときの反応熱であるか

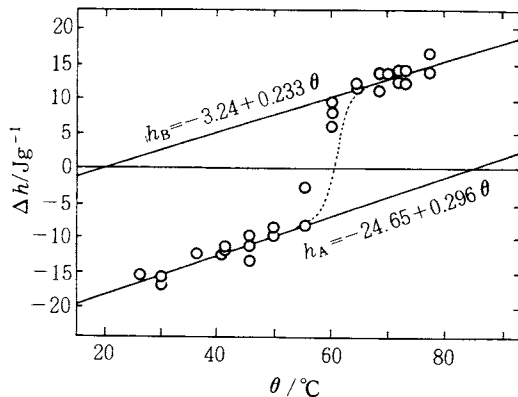


Fig. 4 The observed enthalpy changes, Δh , as a function of temperature of measurements, θ . The solid lines were drawn by liner least squaring.

ら、澱粉の糊化に伴う熱容量変化は、二本の直線の傾きの差より得られ、 $\Delta C_p = -0.06 \pm 0.13 \text{ J/Kg}$ と求められた。この値は誤差を含んでいるが、タンパク質の熱変性に伴う熱容量変化と比べて、非常に小さい。これは、澱粉の糊化においてはタンパク質の熱変性^{14,15)}と異なり、疎水性基の寄与がなく、糊化によって澱粉分子内の水素結合が澱粉と水との水素結合に置き替るだけであることに起因するものであろう。

4. 熱分析による澱粉糊化の測定

澱粉の糊化は、水と共に加熱することによって起こるから、DTA, DSCによって容易に測定でき、各種澱粉の糊化特性を測定する手段として一般的に用いられている。糊化測定法としては、従来から、粘度、透光度、顕微鏡観察、酵素による消化性などが一般的であるが、これらの方法と比較して、熱分析は広い温度域で測定可能であることや、澱粉の特定の性質を観察するのではなく、すべての物理的、化学的变化を反映する熱を検出するということから、非常に有効な方法であるといえる。ところが、澱粉の糊化は結晶物質の融解反応とは異なり、時間のかかる反応であるから、昇温速度に十分注意しなければならない。昇温速度が速い場合にはピークは高温側にあるが、昇温速度が遅くなるにつれてピークはシャープになり、低温側に移動する (Fig. 5)。これは、糊化速度よりも昇温速度が速い場合にはピークが高温側にずれること、すなわち、ピークは速度論的に律速されたものであることを示している。

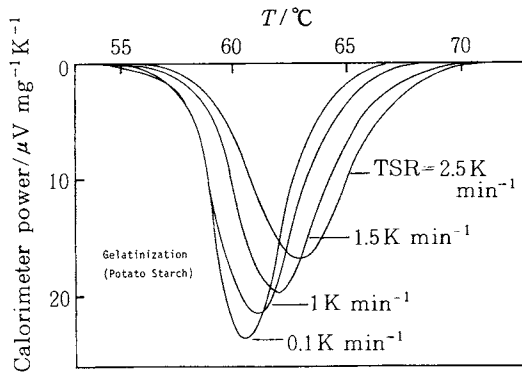


Fig. 5 Effect of heating rate on DSC thermogram. The endothermic curves have been redrawn after subtraction of the baseline. Starch concentration, 10mg in 50mm³ H₂O.

ピーク温度は1~20K/minの範囲では、昇温速度が遅くなるにつれて低温側へ移動するが、1 K/min以下ではほとんど変化しない (Fig. 6)。ピーク温度 (T_p)だけでなく、糊化開始温度 (T_s)、立ち上り温度 (T_0)、糊化終了温度 (T_e)のいずれも同じ傾向で (Fig. 7)、0.5K/min以下の昇温速度では、昇温速度にかかわらずDSC曲線の各温度が一定である、すなわち、各温度で反応が平衡に達している。また、0.5K/min以上の昇

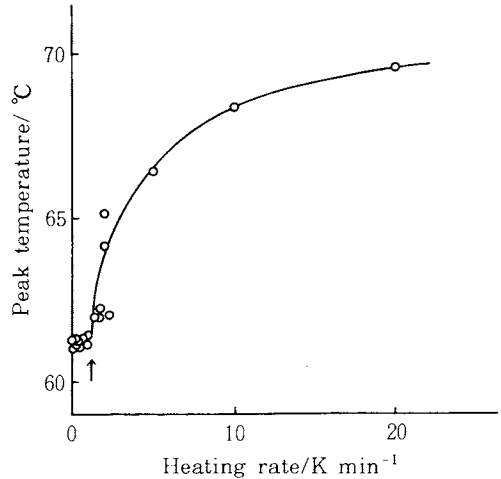


Fig. 6 Effect of heating rate on DSC peak temperature. The arrow indicates the temperature below which T_p is independent of the heating rate. Starch concentration, 10mg in 50mm³ H₂O.

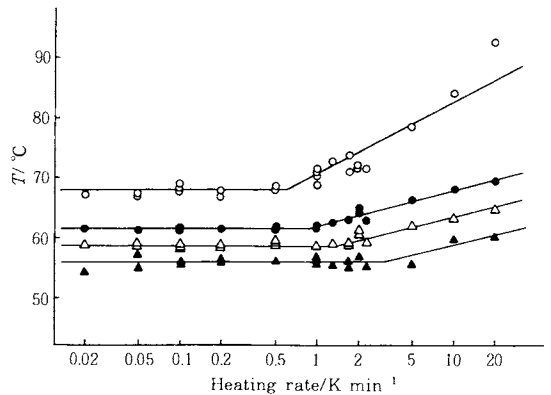


Fig. 7 Endotherm characteristics as a function of heating rate. \blacktriangle , T_s ; \triangle , T_0 ; \bullet , T_p ; \circ , T_e . They are independent of the heating rate at rates slower than 0.5 K min^{-1} . Starch concentration, 10mg in 50mm³ H₂O.

温速度では、DSC 曲線の各温度が昇温速度によって異なる。すなわち、速度論的に律速されている。このことから、0.5K/min 以下の熱分析結果を平衡熱力学的に取扱うことができ、また、得られた DSC 曲線は、糊化の過剰熱容量を表しているといえる。一方、0.5K/min 以上の熱分析結果からは、速度論的解析が可能になる。さらに、これらの結果から、澱粉の糊化は、一般的な結晶の融解反応のように一定温度で起るのではなく、タンパク質の水溶液中での熱変性¹⁶⁻¹⁹⁾と同一の性質をもつことが明らかである。

糊化のエンタルピーは、昇温速度にかかわらず一定で (Fig. 8)、 $\Delta h_{cal} = 17.1 \pm 0.1 \text{ J/g}$ と得られたが、この値は、前述の定熱測定によって得られた 61.5°C における糊化熱 17.6 J/g とよく一致している。

30%以上の澱粉濃度では、DSC 曲線の形状、糊化エンタルピーに変化が生じる。(Fig. 9) すなわち、ピークより高温側に肩、または第2のピークが表われ、糊化エンタルピーは減少する。このことは、30%以上の高濃度では糊化に必要な水が不十分であることを示している。

5. 澱粉糊化の協同効果単位

十分遅い昇温速度で得られた熱分析結果は、各温度で常に平衡状態に達しているから、これを積分することによって、エンタルピーレベルでみた糊化の転移曲線が得られる (Fig. 10) 澱粉は分子量も一定していないし、構造的にも不明の点が多いため、多少乱暴と思われるかもしれないが、澱粉の糊化が各温度で平衡状態をもつことからみて、糊化反応が協同効果的に進

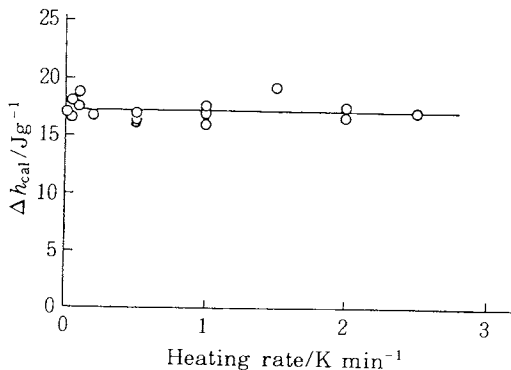


Fig. 8 Effect of heating rate on heat of gelatinization. The average value was estimated to be $\Delta h_{cal} = 17.07 \pm 0.92 \text{ J (g starch)}^{-1}$. Starch concentration, $10 \text{ mg in } 50 \text{ mm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

むと考えられるので、この転移曲線にタンパク質の熱変性に用いられている解析²⁰⁾を試みた。澱粉には、微視的にみて糊化した状態と糊化していない状態の二種類

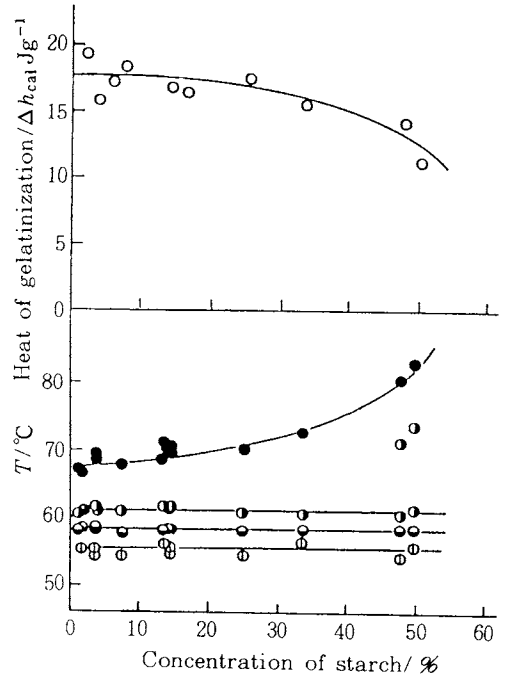


Fig. 9 Heat of gelatinization and endotherm characteristics as a function of starch concentration. All the measurements were made at the heating rate of 1 K min^{-1} . \circ , Δh_{cal} ; \odot , T_s ; \ominus , T_0 ; \bullet , T_p ; \blacksquare , T_c .

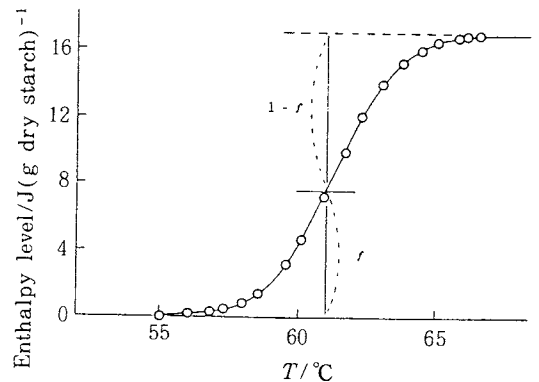


Fig. 10 The transition curve of starch gelatinization derived a DSC thermogram with a heating rate of 0.05 K min^{-1} . Here, $(1-f)$ denotes the fraction of ungelatinized and f the fraction of gelatinized starch granules at temperature T .

Table 2 Thermodynamic parameters of potato starch gelatinization.

Gelatinization temperature (half-conversion temperature)	61.44 °C
ΔH_{cal}	2.77 ± 0.15 kJ (glucose residue) ⁻¹ 666 ± 36 cal (glucose residue) ⁻¹
ΔH_{vH}	816 ± 8 kJ mol ⁻¹ 195 ± 2 kcal mol ⁻¹
ΔS (at half-conversion temperature)	8.27 ± 0.45 JK ⁻¹ (glucose residue) ⁻¹ 1.98 ± 0.11 cal K ⁻¹ (glucose residue) ⁻¹
Cooperative unit	295 (glucose residue) mol ⁻¹ 48,000

しかない。すなわち、糊化を二状態転移と考える。Fig. 10中の縦線の温度では糊化したフラクション f と糊化していないフラクション $(1-f)$ が平衡状態で存在しているから、平衡定数は $f/(1-f)$ で表わされる。平衡定数の温度依存性から、van't Hoff式により糊化に伴うエンタルピー変化 $\Delta H_{vH} = 816 \pm 8$ kJ/molが得られる。van't Hoffエンタルピーは、mol単位で表示されるが、高分子物質の場合、このmolはいわゆる1分子を表わしているとは限らない。澱粉糊化の場合には、このmolは、糊化を二状態転移と考えた時の微視的な単位で、糊化において協同効果的に同一挙動をする単位(協同効果単位 cooperative unit)である。一方前節で求めたように、熱分析の結果から糊化のエンタルピー変化 $\Delta h_{cal} = 17.1 \pm 1.0$ J/gが得られる。この二つのエンタルピーを比較することによって、次式のように協同効果単位の大きさを知ることができる。

$$\text{size of cooperative unit (g/mol)} = \frac{\Delta H_{vH} \text{ (kJ/mol)}}{\Delta h_{cal} \text{ (kJ/g)}} \quad (9)$$

馬鈴薯澱粉糊化の協同効果単位は、分子量48,000 ± 8,700 (295 ± 54 glucose residue/mol)と得られた(Table 2)。この値は、タンパク質の熱変性における協同効果単位の大きさ^{21,22)}とほぼ同じオーダーにある。

Fig. 10から得られた転移の中間温度(半分の澱粉が糊化している温度)は、 $T_m = 61.44$ °Cとなり、十分遅い昇温速度において得られた熱分析のピーク温度 $T_p = 61.4 \pm 0.2$ °Cと非常によく一致する。このことにより、0.5K/min以下の昇温速度において得られたDSC曲線のピーク温度は、理論通り転移の中間温度と一致し、

これを熱力学的にみた糊化温度といえることができる。

第3節で述べたように、定温熱測定によって糊化前後の澱粉-水の熱容量が求められたが、この値を用いて前節とは逆に、van't Hoff式により計算によってエンタルピーで表わした転移曲線、過剰熱容量曲線を描くことができる^{17,23)}。もちろん、そのためには協同効果単位の大きさを設定する必要がある。協同効果単位を任意の値に設定し、計算によって得られた過剰熱容量曲線を熱分析により得た過剰熱容量曲線と比較し、最小二乗法によって最も誤差の少ない時の協同効果単位の大きさを求めると、当然のことのようであるが、約48,000であった。第3節Fig. 4の点線は、協同効果単位を48,000として計算によって得られた転移曲線である。協同効果単位を変えて得られた過剰熱容量曲線をFig. 11に示したが、熱分析によって得た過剰熱容量曲線(白丸)と、糊化開始部分を除いて非常によく一致している。このことは、澱粉糊化を二状態転移として解析したことが、必ずしも大きな間違いではないことを示しているといえよう。

6. 各種澱粉の熱分析

6. 1. リン酸含有量の影響

澱粉の分子内には、グルコース残基にエステル形で結合しているリン酸が微量に存在していることが知られている。馬鈴薯澱粉は、リン酸含有量の多いものに属するが、矢木ら²⁴⁾は品種によってリン酸含有量に差があることを明らかにしている。リン酸の含有量が増すと、糊化のDSC曲線のピーク各温度は高温へ移動し、糊化エンタルピーも増加するが、協同効果単位の大きさには明らかな変化が見られない(Fig. 12)。こ

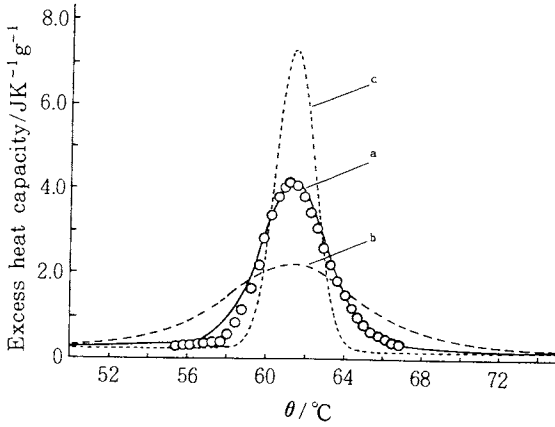


Fig. 11 Excess heat-capacity curves for the starch gelatinization, drawn on the basis of the van't Hoff relation by differentiating the enthalpy function which was obtained in the isothermal calorimetry. The cooperative unit sizes used for the calculation of curves are ; (a) $\beta=48,000$, (b) $\beta=24,000$, and (c) $\beta=96,000$. The open circles are the excess heat-capacity values experimentally observed for the starch-water suspension in chapter 4.

のことから、リン酸によって、澱粉の熱に対する安定性が増すことがわかる。また、リン酸は単にグルコース残基にエステル結合しているだけでなく、一部架橋に近い構造をつくっている可能性が考えられる。

6. 2. 温水処理の影響

澱粉に物理的な処理を加えると、粒構造に多少の変化が生じ、糊化特性にも影響が現われる²⁵⁾。5%馬鈴薯澱粉懸濁液を50°Cで72時間処理したもの (Fig. 13A) と、未処理のもの (B) の糊化温度を比較すると、十分遅い昇温速度における糊化終了温度には変化がないが (70°C)、糊化開始温度 (60°C, 57°C) とピーク温度 (64°C, 62°C) は温水処理によって高温に変化している。すなわち、温水処理によって糊化温度域が狭くなっていることがわかる。これは、小麦澱粉に関する Gough, Pybus の結果²⁶⁾馬鈴薯澱粉に関する山本らの結果²⁷⁾と同様である。また、未処理澱粉では、0.5K/min 以下の昇温速度では、DSC 曲線の各温度が一定である (B) のに対して、温水処理澱粉では、昇温速度10K/min~0.05K/min で DSC 曲線の各温度が変化している (A)、すなわち、昇温速度依存性が大きいことから、糊化速度が温水処理によって遅くなっていることが明らかである。一方、糊化エンタルピーは温水処理によ

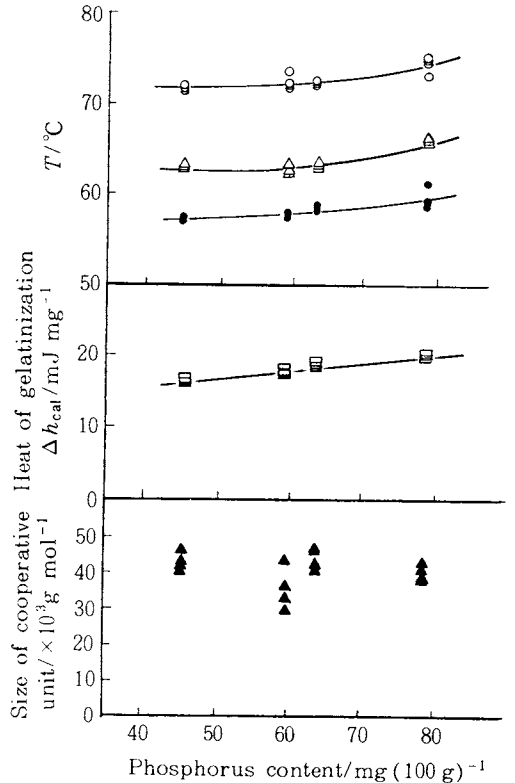


Fig. 12 Effect of phosphorus content on thermogram temperature, heat of gelatinization and size of cooperative unit of potato starch gelatinization. ●, start temp.; △, peak temp.; ○, conclusion temp.; □, heat of gelatinization; ▲, size of cooperative unit. Heating rate, 0.5K min⁻¹. Starch concentration, 10mg in 50 mm³ H₂O.

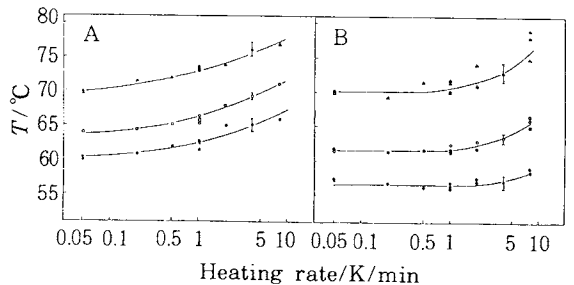


Fig. 13 Dependences of T_s (●), T_p (○), and T_c (△) on the heating rate for warm water treated potato starch (A) and untreated potato starch (B). Vertical bars represent standard deviations of six different measurements. Starch concentration, 10 mg in 50 mm³ H₂O.

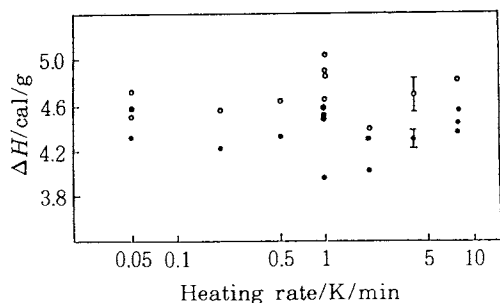


Fig. 14 Heats of gelatinization of untreated (●) and warm water treated (○) potato starches. Vertical bars represent standard deviations of seven and six different measurements for untreated and treated starches, respectively. Starch concentration, 10 mg in 50 mm³ H₂O. Δh_{cal} of untreated starch is $18.0 \pm 0.71 \text{ Jg}^{-1}$ and Δh_{cal} of warm water treated starch is $19.7 \pm 0.71 \text{ Jg}^{-1}$.

て僅かに増加している (Fig. 14)。これらのことから、温水処理によって澱粉粒内の分子配列が変化し (アニーリング)、澱粉粒の構造は熱に対してより安定な、より均一な構造に変化することを示している。

6. 3. 起源の異なる澱粉の熱分析

熱分析は、澱粉の糊化特性を知るための手段として、試料が少量で、操作が簡単で、広い温度域で測定できる等の利点があるため、一般に広く用いられている。しかし、前述のように昇温速度の選定によって得られる結果が異なるため、十分注意を払う必要がある。澱粉の熱分析曲線は、その起源により、糊化温度、DSC 曲線の形状において様々である (Fig. 15)。これをこれまでに報告されている結果²⁸⁻³⁰⁾と比較すると、ピーク温度はいずれも低い。この原因は、もちろん試料の品種、調製方法による要素もあるが、昇温速度の違いにも起因している。すなわち、これまでに報告されているものは、ほとんど 2~10K/min の速い昇温速度で測定されており、そのために、実際の糊化温度より高く観察される。本誌にも、高橋³¹⁾や、西成ら³²⁾による総説があり、各種澱粉の DSC、澱粉の糊化に及ぼす塩類の影響、水分量の影響等について述べられているが、昇温速度についてはあまり配慮がなされていない。熱分析によって得られた糊化特性を比較するためには、昇温速度の影響のない状態で比較しなければ意味がないから、今後統一してゆく必要がある。

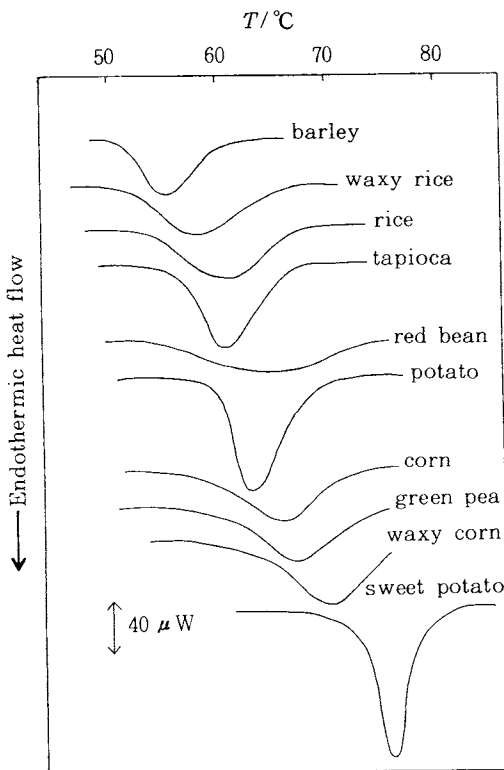


Fig. 15 DSC curves of gelatinization of various kinds of starch. Heating rate, 0.2 K min⁻¹. Starch concentration, 10mg in 50mm³ H₂O. Vertical axis shows endothermic heat per 10 mg starch.

7. おわりに

澱粉と水の共存状態における熱力学的性質について述べたが、これ以外にも、高濃度の澱粉-水の熱的挙動について詳細な検討がなされている³³⁻³⁹⁾し、澱粉の老化⁴⁰⁾など応用に関しても報告がある。澱粉の構造、分子状態については不明の点が多いが、詳細な検討を行うことによって、熱測定、熱分析によって更に多くの情報が得られるものと確信する。

文 献

- 1) T. Kanemitsu, K. Miyagawa, *Cereal Chem.* **51**, 336 (1974)
- 2) T. Kanemitsu, K. Miyagawa, *Cereal Chem.* **53**, 821 (1976)
- 3) T. Shiotsubo, *Agric. Biol. Chem.* **47**, 2421 (1983)
- 4) T. Shiotsubo, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 1 (1984)

- 5) T. Shiotsubo, K. Takahashi, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 9 (1984)
- 6) T. Kuge, S. Kitamura, T. Shiotsubo, *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* **32**, 61 (1985)
- 7) T. Shiotsubo, K. Takahashi, *Carbohydr. Res.* **158**, 1 (1986)
- 8) 奈良省三, 山口猷三, 岡田勝宏, *澱粉工業***16**, 1 (1968)
- 9) 奈良省三, 藪本義雄, 山口猷三, 前田巖, *農化***43**, 570 (1969)
- 10) T. D. Wheelock, E. B. Lancaster, *Stärke* **22**, 44 (1970)
- 11) J. R. Katz, *Kolloidchem. Beih.* **6**, 62 (1914)
- 12) 深田はるみ, 高橋克忠, 第9回熱測定討論会要旨 p148 (1973)
- 13) K. E. Kelsey, L. N. Clarke, *Australian J. Appl. Sci.* **7**, 160 (1956)
- 14) P. L. Privalov, *Adv. Protein Chem.* **33**, 167 (1980)
- 15) P. L. Privalov, *Adv. Protein Chem.* **35**, 1 (1982)
- 16) K. Takahashi, J. L. Casey, J. M. Sturtevant, *Biochemistry* **20**, 4693 (1981)
- 17) K. Takahashi, J. M. Sturtevant, *Biochemistry* **21**, 6185 (1981)
- 18) Y. T. Tsong, R. P. Hearn, D. P. Wrathall, J. M. Sturtevant, *Biochemistry* **9**, 2666 (1970)
- 19) P. L. Privalov, *Adv. Protein Chem.* **32**, 167 (1979)
- 20) 高橋克忠, 蛋白質 核酸 酵素 **20**, 1169 (1975); **33**, 337 (1988)
- 21) P. L. Privalov, *Pure Appl. Chem.* **47**, 293 (1976)
- 22) P. L. Privalov, E. I. Tiktopulo, *Biopolymers* **9**, 127 (1970)
- 23) J. M. Sturtevant, G. Velicelebi, R. Jaenicke, M. A. Lauffer, *Biochemistry* **20**, 3792 (1981)
- 24) 矢沢敏博, 鈴木実, 下村司, 吉岡真一, *澱粉科学* **20**, 51 (1973)
- 25) 久下喬, *New Food Industry* **19**, 33 (1977)
- 26) B. M. Gough, J. N. Pybus, *Stärke* **23**, 210 (1971)
- 27) K. Yamamoto, M. Kaji, T. Onogaki, *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* **30**, 276 (1983)
- 28) D. J. Stevens, A. H. Elton *Stärke* **23**, 8 (1971)
- 29) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 河村亮, *農化***52**, 201 (1978)
- 30) K. Wada, K. Takahashi, K. Shirai, A. Kawamura, *J. Food Sci.* **44**, 1366 (1979)
- 31) 高橋幸資, *熱測定***14**, 33 (1987)
- 32) 西成勝好, 渡瀬峰男, *熱測定***15**, 172 (1988)
- 33) J. W. Donovan, *Biopolymers* **18**, 263 (1979)
- 34) M. Wootton, A. Bamunuarachchi, *Stärke* **31**, 262 (1979)
- 35) D. J. Burt, P. L. Russell, *Stärke* **35**, 354 (1983)
- 36) J. W. Donovan, K. Lorenz, K. Kulp, *Cereal Chem.* **60**, 381 (1983)
- 37) C. G. Biliaderis, C. M. Page, T. J. Maurice, B. O. Juliano, *J. Agric. Food Chem.* **34**, 6 (1986)
- 38) K. J. Zeleznak, R. C. Hosney, *Cereal Chem.* **64**, 121 (1987)
- 39) D. Paton, *Cereal Chem.* **64**, 394 (1987)
- 40) F. Nakazawa, S. Noguchi, J. Takahashi, M. Takada, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 201 (1984)