

デンプングリコール酸ナトリウムの熱分解特性

坊木佳人,^{*,a} 木村大輔,^a 南 一生,^a 山田雅英^b
 近畿大学薬学部,^a (株)ヤマダ薬研^b

Thermal Decomposition of Sodium Carboxymethyl Starch

Keito BOKI,^{*,a} Daisuke KIMURA,^a Kazuo MINAMI,^a
 and Yoshihide YAMADA^b

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki University,^a 3-4-1 Kowakae,
 Higashi-Osaka 577-0818, Japan and Yamada Yakken Co., Ltd.,^b
 4-1-19 Hishiyanishi, Higashi-Osaka 577-0807, Japan*

(Received December 19, 1997)

Potato starch (PS) was carboxymethylated with monochloroacetic acid to prepare sodium carboxymethyl starches (Na-CMSs) with different degrees of substitution (*DS*) at the OH moieties, and their first thermal decomposition was investigated at 200 to 300°C. Chemical analyses suggested that Na-CMSs (1), (2) and (3) having $DS \leq 0.3$ were the compounds substituted with carboxymethyl groups at the primary OH moieties and Na-CMSs (4), (5) and (6) having $0.3 \leq DS < 1.1$ at both primary and secondary OH moieties. Remarkable differences in weight decrease curves and onset temperatures of thermal decomposition were observed between the two groups, Na-CMSs (1)–(3) and Na-CMSs (4)–(6). Upon heating, the C=O bonds based on carboxymethyl groups of Na-CMSs (1)–(3) were partially decomposed, although their structures were unclear. In contrast, the decomposition of C–O bonds based on intra- and inter- molecular ether linkages or hydroxyl groups in the glucose units was mainly observed for Na-CMSs (4)–(6). The increase of *DS* accompanied the increase of activation energy, but there was no significant difference in the activation energy among Na-CMSs (4), (5) and (6).

Key words — sodium carboxymethyl starch; thermal decomposition; activation energy; thermogravimetry

結 言

デンプンは高分子特性を生かし、食品を含めて広範囲に利用されている。現在では、その機能を強化し、また新規な特性の導入によってより高度に発展させた化工デンプンが用いられている。¹⁾ 化工デンプンの1つであるカルボキシメチルデンプンは、1924年に、Chowdhuryによって、アルカリデンプンにモノクロル酢酸を作用させ、初めて作られた。²⁾ 本品はデンプングリコール酸ナトリウム (Na-CMS) と呼ばれ、1963年に我が国独自の食品添加物として認められた。²⁾

Na-CMSはデンプンを構成するグルコースの水酸基がカルボキシメチル基に置換され、エーテル結合してできたものであり、アイスクリームの乳化安定剤・ゲル化剤、増粘剤、パンの老化防止剤、錠剤の崩壊剤などとして利用されている。

Na-CMSの生化学的分解については、各種酵素による分解³⁾、ヒト唾液による分解⁴⁾、唾液アミラーゼによる分解生成物⁵⁾、さらにラットにおける代謝⁶⁾に関する詳細な研究がなされている。一方、Na-CMSは、老化防止剤として製パン工程の仕込み工程で生地に加えられ、焼成工程を経るが、Na-CMSの熱安定性について、また、置換度の異なるNa-CMSの加熱による構造変化の差異については全く報告されていない。

現在、一般に使用されているNa-CMSは平均置換度0.3—0.5程度のものであるが、Na-CMSの熱分解特性を明らかにする目的で、まず、バレイショデンプン(PS)を用い、低置換度から高置換度のNa-CMSを調製した。次に、Na-CMSを室温から400℃まで熱測定し、第一分解反応(230—300℃に現れる発熱と重量減少を伴う分解反応)について、分解開始温度、重量変化、活性化エネルギーなどを求めた。熱重量分析法は、熱分解の速度論的パラメーターの解析に用いられ、これらのパラメーターは、差分法⁷⁾あるいは微分法⁸⁾により求められているが、活性化エネルギーが一定であることを前提条件とする積分法⁹⁾を用いて解析した。また、赤外吸収スペクトル測定により、Na-CMSの熱分解による構造変化についても検討した。

実験方法

1. 試料 PSは日澱化学(株)より恵与されたものであり、真空デシケーター中で12時間乾燥し、試料とした。メタノールとモノクロル酢酸は和光純薬工業・試薬一級を、それ以外の試薬は和光純薬工業・試薬特級を使用した。

カルボキシメチル化は、清水と荒木の方法¹⁰⁾で行った。PS 81 gと所定量の水酸化ナトリウムを80 v/v%メタノール溶液に入れた。一方、所定量のモノクロル酢酸を80%メタノール溶液に溶解させた。前者の懸濁液を回転速度300±10 rpmで攪拌しながら、後者を10 ml/minの速度で滴下し、60℃で一定時間反応させた。反応終了後、固形物を濾別し、さらに80%メタノール溶液500 mlに懸濁させた。この懸濁液を攪拌しながら、10%塩酸80%メタノール溶液を滴下し、pHメーターで確認しながら中和した。その後、濾過し、その濾液に硝酸銀を加え白濁が生じなくなるまで80%メタノール溶液で洗浄し、さらにエーテルで洗浄した。試作した6種類のNa-CMSは、置換度の低い順にNa-CMS(1)、Na-CMS(2)、Na-CMS(3)、Na-CMS(4)、Na-CMS(5)、Na-CMS(6)とした。Na-CMSを調製するための反応条件は次の通りである。

Na-CMS(1)：PS 81 g、水酸化ナトリウム0.75 mol、モノクロル酢酸0.15 mol、60℃の条件で4時間反応後、室温乾燥、110℃で15時間乾燥。

Na-CMS(2)：Na-CMS(1)の条件で6時間反応。

Na-CMS(3)：PS 81 g、水酸化ナトリウム0.90 mol、モノクロル酢酸0.40 mol、60℃の条件で6時間反応。

Na-CMS(4)：Na-CMS(3)の条件で2回繰り返し反応。

Na-CMS(5)：Na-CMS(3)の条件で3回繰り返し反応。

Na-CMS(6)：Na-CMS(3)の条件で4回繰り返し反応。

なお、調製した Na-CMS は、粒子径を 470 メッシュ以下に揃え、さらに室温で真空乾燥した。

2. 置換度の測定 平均置換度は、Eyler ら¹¹⁾の酸洗浄法により測定した。すなわち、三角フラスコ中の塩酸試薬 200 ml (メタノール 900 ml と蒸留水 270 ml に濃塩酸 25 ml を加える) に Na-CMS 10—15 g を加え、室温で 4 時間振とう後、吸引濾過した。濾液と洗液のメチルレッドによる色調が同じになるまで固形物を 70%メタノール溶液 (置換度の高い Na-CMS (5) と (6) の洗浄には、80%メタノール溶液を使用した) で繰り返し洗浄し、最後に無水メタノール 150 ml で脱水し、真空デシケーター中で 24 時間乾燥させ、遊離 CMS を得た。遊離 CMS を 80℃で 1 時間乾燥後、約 2 g を精秤し、三角フラスコに入れ、さらに蒸留水 200 ml と 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 50 ml を正確に加え、室温で 5 時間振とうし、0.1 N 塩酸を用いて逆滴定した。指示薬は、フェノールフタレインを用いた。平均置換度 (DS) は次式¹⁰⁾

$$DS = 162 v / (10000 - 58 v)$$

によって求めた。 v は遊離 CMS 1 g の中和に要する 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液の滴定 ml 数である。置換度を 2 回測定し、その平均値を DS とした。

3. 第一級水酸基に置換基を持つグルコースの確認 グルコース単位の 6 位、すなわち第一級水酸基に置換基を持つグルコースの有無を Reeves¹²⁾の方法に準じて調べた。試料 Na-CMS 2 g を 2%塩酸 200 ml に懸濁し、100℃で加水分解した。加水分解の終点は経時的に次亜ヨウ素酸法 (Willstatter-Schudel 法¹³⁾) で還元糖を定量し、分解率が 95%以上になるようにし、これを試料溶液とした。試料溶液を 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で中和後、1 N 炭酸水素ナトリウム 10 ml 及び 0.3 M 過ヨウ素酸 10 ml を加え、1 時間室温に放置した。さらに、1 N 塩酸 15 ml, 1.2 N メタ亜ヒ酸ナトリウム 10 ml を加え、沈澱及び黄色の消失後、1 N 酢酸ナトリウム 10 ml 及びジメドン試薬 5 ml を加え、容器のまま 10 分間沸騰水浴中に入れ、1 時間以上放冷して、沈澱が生成すれば、第一級水酸基に置換基を持つグルコースがあることになる。

4. 第二級水酸基に置換基を持つグルコースの確認 グルコース単位の 2 位, 3 位, あるいは両者に置換基を持つグルコースの有無を Mahoney と Purves¹⁴⁾の方法に準じて調べた。Na-CMS 150 mg に水 50 ml, pH 4 (酢酸緩衝液) の 0.06 M 過ヨウ素酸ナトリウム溶液 50 ml を加えて溶解し、試験溶液とした。2 位と 3 位に置換基がない場合、それらの部位の結合は、過ヨウ素酸ナトリウムによって選択的に切断される。経時的に試験溶液をとり、過ヨウ素酸ナトリウムの消費量を Mahoney と Purves¹⁴⁾の方法で約 300 時間まで経時的に測定し、平衡後に使用された過ヨウ素酸ナトリウムが理論量より少なければ、第二級水酸基に置換基を持つグルコースがあることになる。

5. 示差熱重量分析 (TG-DTA) TG-DTA の測定には、TAS 100 型, TG 8110 型熱分析装置 (理学電機社製) を使用した。分析条件は次の通りである。測定温度範囲, 室温—400℃; 昇温速度, 1, 2, 3, 4 及び 5℃/min; 試料容器, アルミニウム製 5 mm i.d.×2.5 mm; 基準物質, α -アルミナ; 雰囲気, 窒素ガスを用い、測定 1 時間前から測定終了まで 50 ml/min の流速で置換した。試料は、6 カ月間真空ポンプで脱気した Na-CMS (1) — (6) を約 10 mg 使用した。試料を室温から昇温させると 130—140℃で脱水反応は終了するが、TG で測定された水分含量は、3.7—7.0%であった。

6. 赤外吸収スペクトル (IR) 測定 IR の測定は、Hitachi Model 260-30 Infrared

Spectro-photometer を用い、 $\nu_{\max} \cdot \text{cm}^{-1}$ で表示した。試料は、未分解の Na-CMS と第一発熱反応（発熱ピーク温度、260℃；終了温度、283℃）分解物を使用し、真空ポンプで脱気し、付着水のない状態にした。測定はヌジョールペースト法で行った。

結果及び考察

1. Na-CMS の平均置換度と平均分子量

Table 1 は、PS と Na-CMS (1)–(6) の物理的性質を表している。DS はグルコース残基当たりに置換されたカルボキシメチル基の平均数で表しており、理論的に置換されたとすれば 3 となるはずである。しかし本実験で調製された Na-CMS の DS は、0.084–1.010 であり、反応条件での繰り返し反応にほぼ比例して大きくなっている。Na-CMS (1)–(6) は第一級水酸基にカルボキシメチル基を持ち、Na-CMS (4)–(6) は第二級水酸基にも置換基を持っている。グルコース単位残基当たりの平均分子量は、 $MW_{\text{avg}} = 162(1 - DS) + 242 DS$ の式¹⁰⁾を用いて求めた。それらの値は 168.7–242.8 であった。

Table 1. Physical Properties of Sodium Carboxymethyl Starches

Sample	Degree of substitution	Average M.W. of glucose unit	Primary hydroxyl	Secondary hydroxyl
PS	0.000	162.0	—	—
Na-CMS(1)	0.084	168.7	○	—
Na-CMS(2)	0.131	172.5	○	—
Na-CMS(3)	0.296	185.7	○	—
Na-CMS(4)	0.638	213.0	○	○
Na-CMS(5)	0.810	226.8	○	○
Na-CMS(6)	1.010	242.8	○	○

2. Na-CMS の熱重量変化と熱安定性

Fig. 1 と Fig. 2 は、それぞれ Na-CMS (1) と (4) の異なる昇温速度による第一分解反応の熱重量変化を表している。なお、熱重量は、測定開始前の重量を基準としないで、脱水反応終了後の重量を残存率 100% として表している。Na-CMS (2) と (3) の熱重量変化は Na-CMS (1) に、Na-CMS (5) と (6) の熱重量変化は Na-CMS (4) に類似しているため、それらの図は省略した。Na-CMS (1)–(3) の熱重量曲線は緩やかな勾配を示し、温度上昇に伴う分解反応は遅い。一方、Na-CMS (4)–(6) の熱重量曲線は急な勾配を示し、分解反応は Na-CMS (1)–(3) より速く進むと考えられる。Fig. 1 と Fig. 2 では、300℃ 付近まで温度が上昇すると、重量減少が緩やかになり、残存率も 50–60% とほぼ同じになっている。これらの結果から、Na-CMS (1)–(3) と Na-CMS (4)–(6) は、温度上昇に伴う分解反応速度は異なっているが、最終的にほぼ同じ減少率に達することが分かった。

Fig. 3 は、重量減少開始前後の直線部延長線上の交点である分解開始温度と昇温速度との関係を表している。分解開始温度は、昇温速度が速いほど高温側に移行しているが、これは熱重量分析において一般に見られる現象であり、見掛けの分解開始温度を表している。各昇

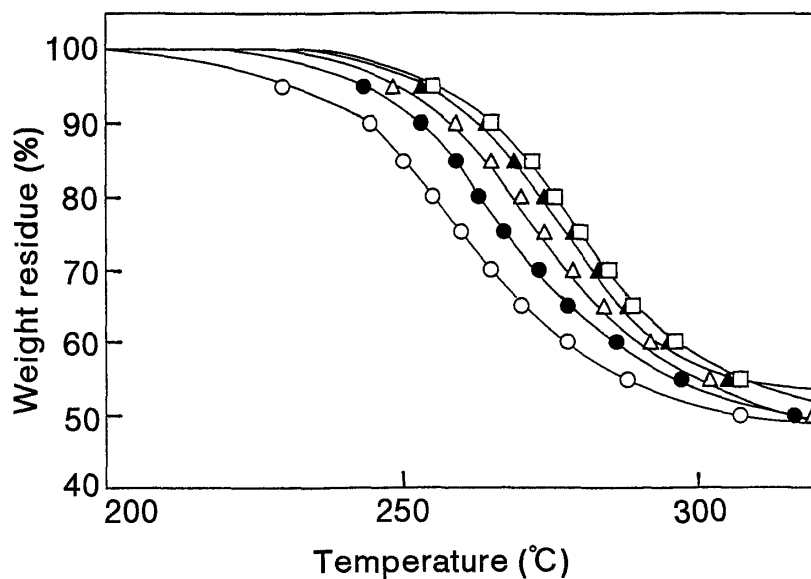


Fig. 1. Thermogravimetric Curves of Na-CMS(1)

○, 1°C/min; ●, 2°C/min; △, 3°C/min; ▲, 4°C/min; □, 5°C/min.

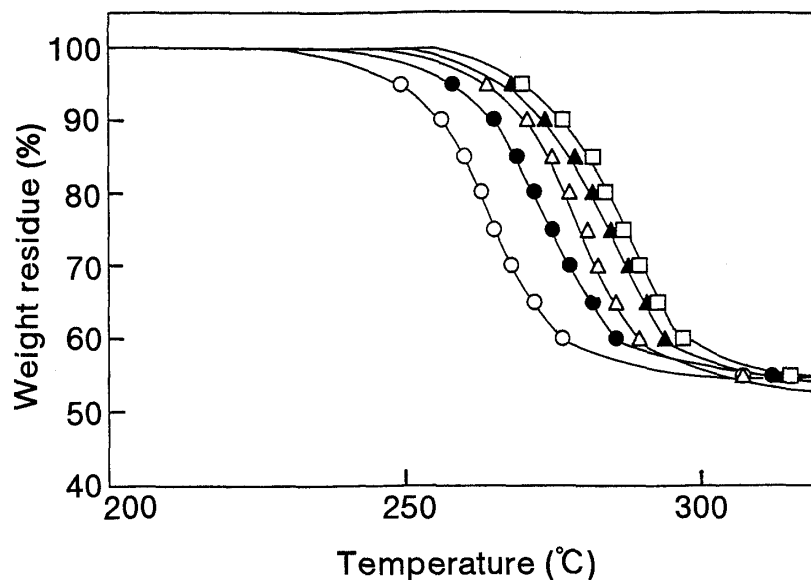


Fig. 2. Thermogravimetric Curves of Na-CMS(4)

○, 1°C/min; ●, 2°C/min; △, 3°C/min; ▲, 4°C/min; □, 5°C/min.

温速度 1—5 °C/min において、Na-CMS(6)は、Na-CMS(1)に比べ、分解開始温度が 25—30°C も高く、熱安定性が高いことを表している。分解開始温度は、Na-CMS(1)—(3)と(4)—(6)との間に大きな開きがある。Na-CMS(1)—(6)は、PS のグルコース第一級水酸基がカルボキシメチル基で置換されており、Na-CMS(4)—(6)は、第二級水酸基もカルボキシメチル基で置換されている (Table 1)。これらの結果から、カルボキシメチル基が、第一級水酸基だけでなく、第二級水酸基にも置換することによって、Na-CMS の熱安定性は向上すると考えられる。

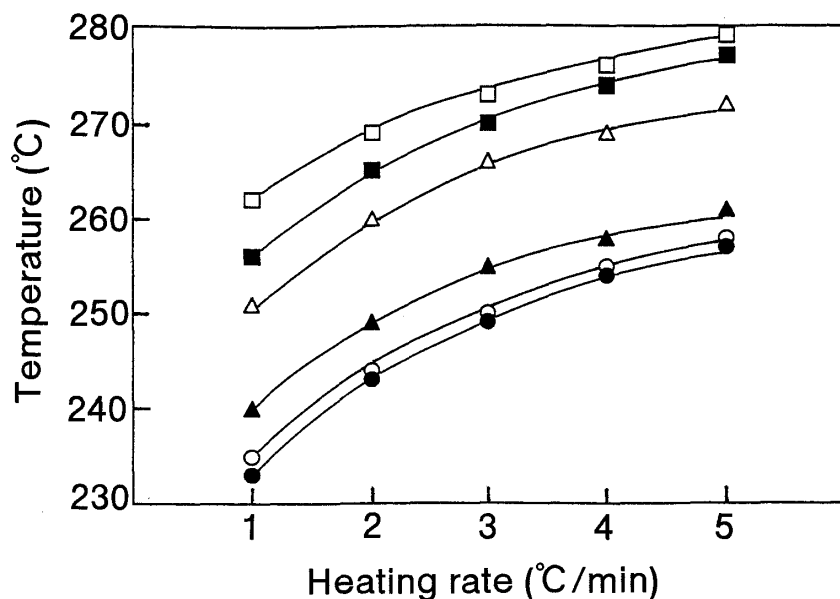


Fig. 3. Relationships between Heating Rate and Onset Temperature of Decomposition

○, Na-CMS(1); ●, Na-CMS(2); ▲, Na-CMS(3); △, Na-CMS(4); ■, Na-CMS(5); □, Na-CMS(6)

3. Na-CMS の第一分解反応

Na-CMS は、アミロースとアミロペクチンから成っており、結合力の等しい結合が多数存在しているため、ポリマーと同様、¹⁵⁾ 熱分解において無秩序な切断が起こる可能性がある。そこで、無秩序の分解に対する解析に有効な Ozawa の積分法⁹⁾を用い、同一種類の分解反応が起こる重量減少範囲を求めた。積分法⁹⁾は、活性化エネルギー (ΔE) が常に一定であることを前提条件としている。Fig. 4 と Fig. 5 は、Ozawa の積分法に従い、アレニウスプロットで表したものである。昇温速度 (α) を変えて TG 測定を行い、同じ重量減少率における絶対温度の逆数 $1/T$ と各昇温速度の対数 $\text{Log } \alpha$

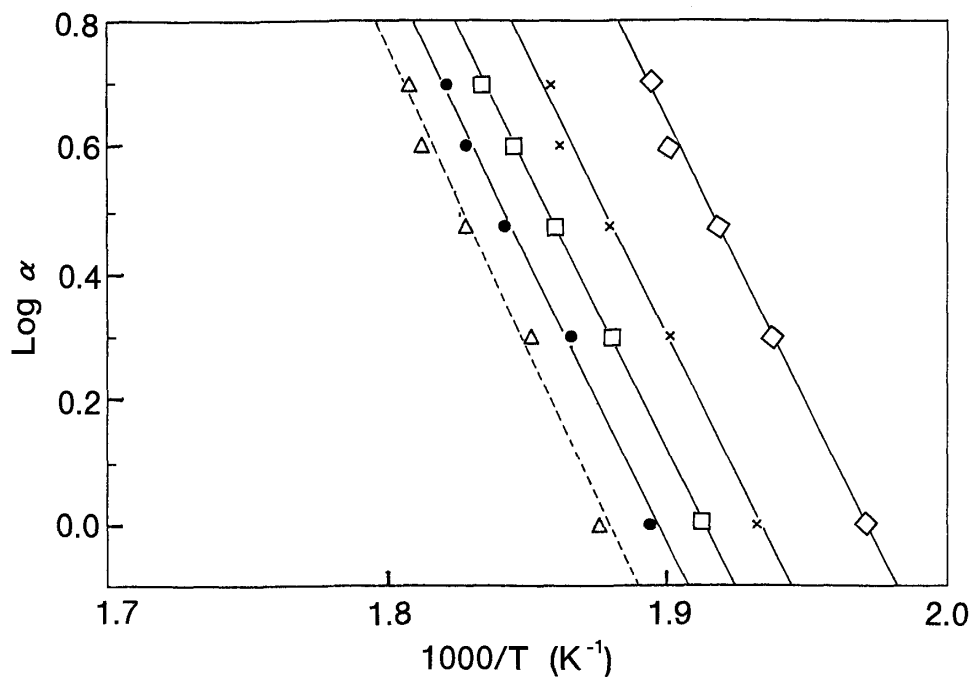


Fig. 4. Plots of $\text{Log } \alpha$ vs. $1000/T$ on Na-CMS(1)

◇, 5%; ×, 10%; □, 15%; ●, 20%; △, 25%.

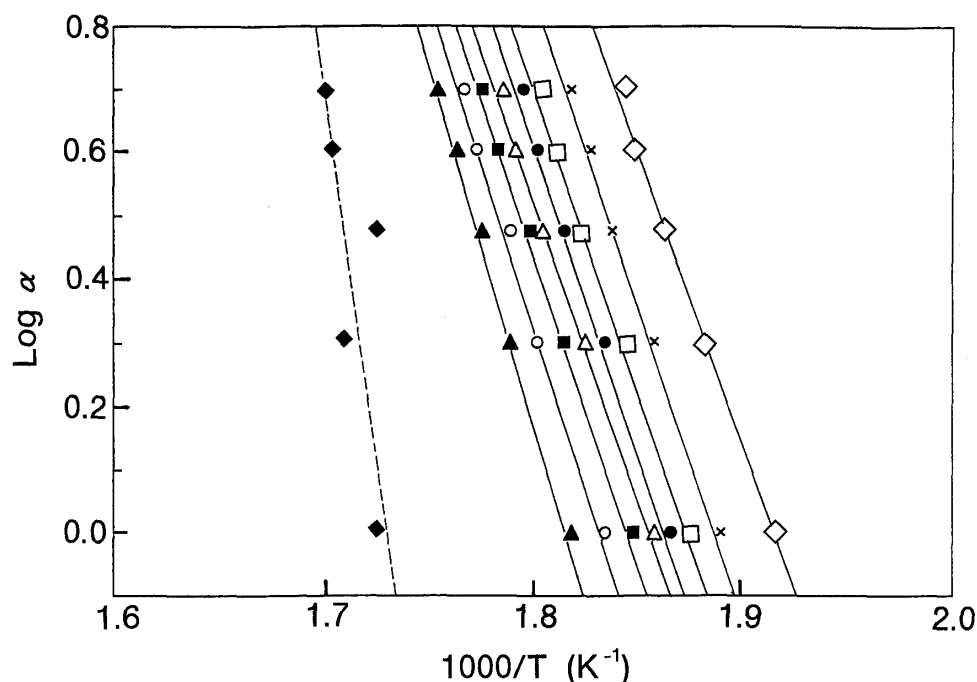


Fig. 5. Plots of $\text{Log } \alpha$ vs. $1000/T$ on Na-CMS(4)

◇, 5%; ×, 10%; □, 15%; ●, 20%; △, 25%; ■, 30%; ○, 35%; ▲, 40%; ◆, 45%.

とのプロットの勾配から ΔE が求められる。そして、直線の傾きが同じであれば、それは同一種類の分解反応である。⁹⁾ つまり、Fig. 4において Na-CMS(1)は、重量減少率25%から傾きが若干増えるので、20%までが同一種類の分解反応である。Na-CMS(2)と Na-CMS(3)も同様に、20%までが同じ傾きであった(図省略)。Fig. 5の Na-CMS(4)は40%まで、Na-CMS(5)は45%まで(図省略)、Na-CMS(6)は40%まで(図省略)、それぞれ同一種類の分解反応が起きていることになる。

Fig. 6は、Na-CMS(1)と(4)の昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の TG-DTA 曲線を示している。Na-CMS(2)と(3)(図省略)は、Na-CMS(1)の DTA 曲線と同様、 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ に2つの発熱ピークが、Na-CMS(5)と(6)(図省略)は、Na-CMS(4)と同様、1つの発熱ピークが認められた。同一種類の分解反応が生じる重量減少率範囲の結果は、DTA 曲線(点線)の発熱ピークの結果と一致している。すなわち、Na-CMS(1)–(6)は分解反応が緩やかになる 300°C 付近までに40–50%の重量が減少するが、Na-CMS(1)–(3)は第一発熱ピーク

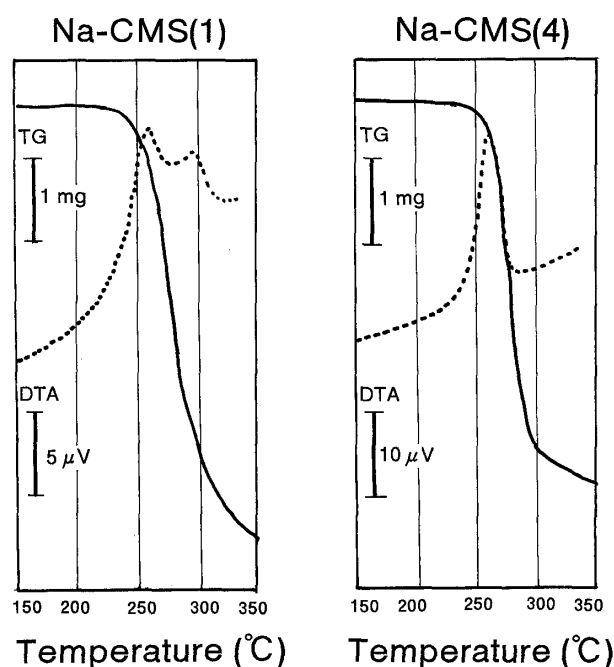


Fig. 6. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis Curves of Na-CMS(1) and Na-CMS(4)

Heating rate, $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

(260°C) に相応する 20% までと第二発熱ピーク (295°C) に相応する 20—50% までの 2 つの分解が, Na-CMS(4) — (6) は第一発熱ピーク (260°C) に相応する 40—45% までの 1 つの分解が生じていることになる。

4. Na-CMS の第一発熱反応を伴う分解の活性化エネルギー

Table 2 は, Ozawa の積分法⁹⁾に従って, アレニウスプロットの直線の傾きから求めた Na-CMS(1) — (6) の ΔE である。これらの ΔE は, Na-CMS(1) — (3) では減少率 20% までの値であり, Na-CMS(4) — (6) では減少率 40—45% までの値である。Na-CMS(1) — (6) の ΔE は *DS* (Table 1) の値にほぼ比例して大きくなっている。第一級水酸基のみが置換された Na-CMS(3) と第二級水酸基にも置換されている Na-CMS(4) との間には, ΔE に比較的大きな差が認められた。しかし, Na-CMS(4) — (6) の間では *DS* が明らかに大きかったが, ΔE には有意な差は認められなかった。これらの結果から, Na-CMS の熱安定性は, カルボキシメチル基が第一級水酸基と第二級水酸基に置換することにより上昇するが, 第二級水酸基に置換された場合, ほぼ頭打ちになることが分かった。

5. Na-CMS の第一発熱反応を伴う分解による構造変化

分解反応によって, Na-CMS のどの構造部位が変化するかを明らかにするため, 未処理の Na-CMS とそれらの第一発熱反応分解物の IR を測定し, Na-CMS(1) と Na-CMS(4) の結果を, それぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示した。なお, Na-CMS(2) と (3) の IR (図省略) は Fig. 7 に, Na-CMS(5) と (6)

Table 2. Activation Energy of Sodium Carboxymethyl Starches

Sample	Activation energy (kJ/mol)
Na-CMS(1)	169.1
Na-CMS(2)	166.5
Na-CMS(3)	171.9
Na-CMS(4)	177.4
Na-CMS(5)	179.9
Na-CMS(6)	180.7

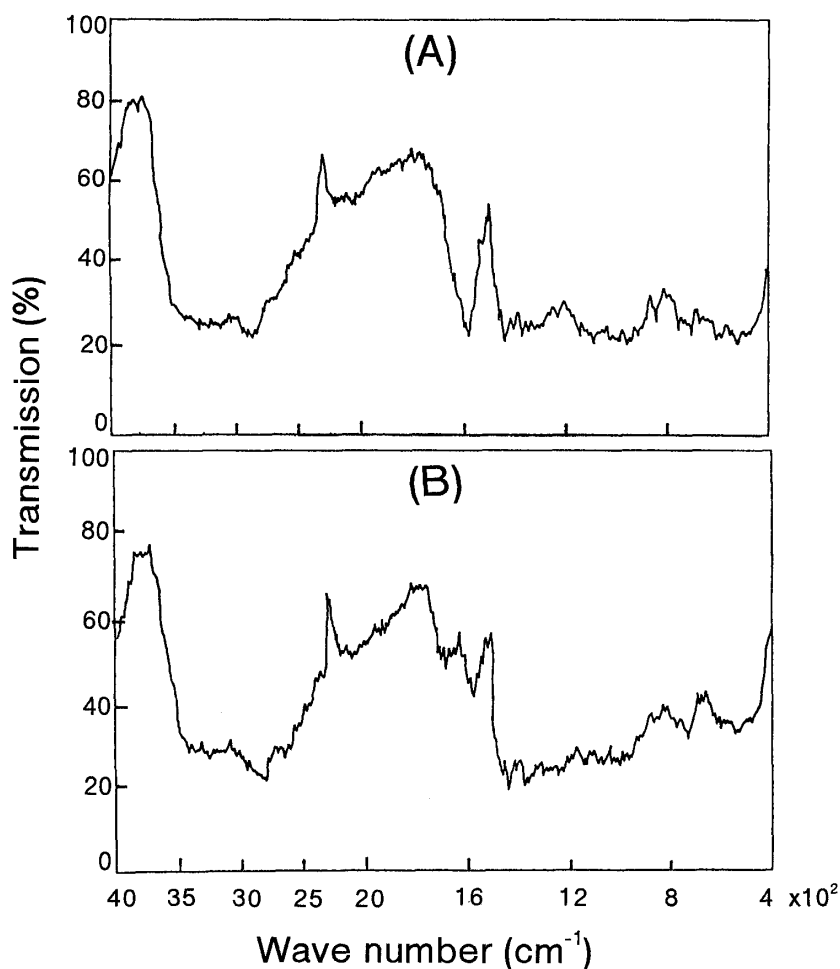


Fig. 7. Infrared Spectra of Na-CMS(1) and Thermally Decomposed Na-CMS(1)

(A), Na-CMS(1); (B), thermally decomposed Na-CMS(1).

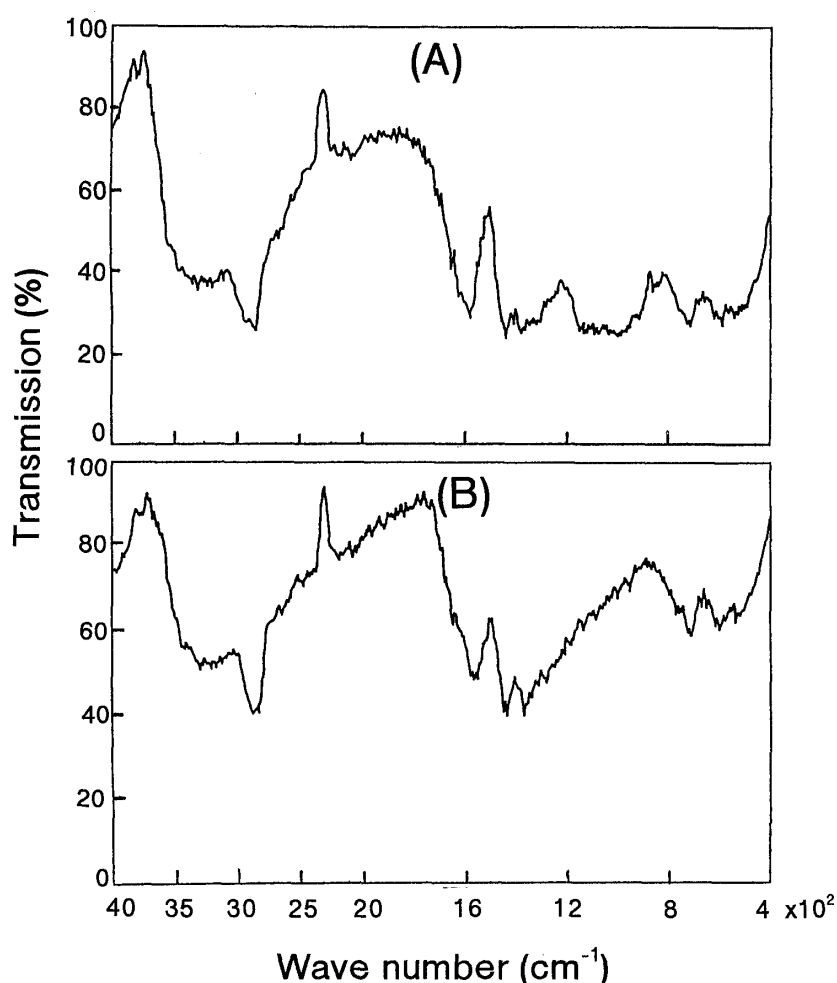


Fig. 8. Infrared Spectra of Na-CMS(4) and Thermally Decomposed Na-CMS(4)

(A), Na-CMS(4); (B), thermally decomposed Na-CMS(4).

ボキシメチル基のカルボン酸ナトリウムが熱分解時に影響を受けたと考えられる。

Na-CMS(4)–(6)は、分解反応を受けても、カルボン酸ナトリウムを示す 1600 cm^{-1} 付近の吸収帯に大きな変化は認められなかった。しかし、C-O結合の伸縮振動に由来する $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯はほとんど消失している (Fig. 8)。Na-CMSには、グルコース単位の環エーテル結合とグルコース間のエーテル結合とカルボキシメチル置換基のエーテル結合がある。この熱分解でカルボキシメチル基のエーテル結合が切れたとすれば、酢酸ナトリウムが生成され、約 315°C で炭酸ナトリウムとアセトンなどに分解するはずである。¹⁸⁾ しかしながら、Na-CMS(4)–(6)を 300°C 以上に加熱してもそれらに由来すると思われる発熱ピークは認められなかった。また、 1600 cm^{-1} 付近の吸収帯に大きな変化が認められなかったことから、Na-CMS(4)–(6)の熱分解には、グルコース単位とグルコース間のエーテル酸素、あるいは水酸基のいずれかに結合した C-O 部位が関わったものと考えられる。

まとめ

PSのカルボキシメチル化では、立体障害の小さい第一級水酸基がまず置換され、次いで立体障害の大きい第二級水酸基も置換された。

の IR (図省略) は Fig. 8 に類似している。

文献値¹⁶⁾によれば、 $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、水酸基を表している。 1600 cm^{-1} 付近の吸収帯は、カルボニル基に由来するカルボン酸ナトリウムあるいはカルボン酸⁵⁾を示している。 $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は、グリコシド結合のエーテル酸素及び各水酸基における C-O 伸縮振動に由来する。¹⁷⁾ また、 $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ と 1450 cm^{-1} 及び 1380 cm^{-1} の吸収帯は、ヌジョール (流動パラフィン) を表している。

Na-CMS(1)–(3)は、最初の熱分解を受けると、カルボニル基を示す 1600 cm^{-1} 付近の吸収が減少していることから (Fig. 7)、グルコース単位の第一級水酸基に置換されているカル

Na-CMS(1)–(3)とNa-CMS(4)–(6)との間に、熱分解速度及び分解開始温度に大きな差が認められた。これはNa-CMS(1)–(3)とNa-CMS(4)–(6)とで、最初に熱分解される反応部位が異なるからである。

Na-CMS(1)–(3)の第一発熱反応を伴う減少率20%までの分解において、カルボキシメチル基のカルボン酸ナトリウムが影響を受けた。一方、Na-CMS(4)–(6)の第一発熱反応を伴う減少率約40%までの分解反応に、エーテル結合あるいは水酸基のC-O結合部位が関わった。分解反応の ΔE はNa-CMSのDSの増大に伴い、順に大きくなった。カルボキシメチル基が第二級水酸基に置換されることにより分解反応の生じる構造部位の変化が起きたと考えられ、第一級水酸基にだけ置換されているものに比べ ΔE はさらに大きくなった。第二級水酸基に置換されているNa-CMS(4)–(6)の分解反応は、カルボキシメチル基に直接影響を与えないので、置換度の大きさによる ΔE の変化は小さくなったと考えた。

References

- 1) Nakamura M., Kainuma K. (eds.), "Denpun Kanren Tousitsu Jikkenhou," Gakkai Publishing Center, Tokyo, 1989, pp.280–284.
- 2) Ishidate M., Suzuki I., Tanimura A. (eds), "Shokuhin Tenkabutsu Kouteisho Kaisetsusho," 6th ed., Hirokawa Publishing Co., Tokyo, 1992, pp.776–779.
- 3) Hayashi T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **5**, 151 (1964).
- 4) Hayashi T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **8**, 151 (1967).
- 5) Hayashi T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **9**, 236, 281 (1968); **11**, 264 (1970).
- 6) Hayashi T., *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **12**, 305 (1971).
- 7) Freeman E.S., Carroll B., *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
- 8) Nguyen T., Zavarin E., Barrall E.M., *J. Macromol Sci., Rev. Macromol Chem.*, **C20**, 1 (1981).
- 9) Ozawa T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
- 10) Simizu T., Araki M., *Nippon Nōgeikagaku Kaishi*, **44**, 107 (1970).
- 11) Eyler R.W., Klug E.D., Diephuis F., *Anal. Chem.*, **19**, 24 (1947).
- 12) Reeves R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1476 (1941).
- 13) Nikuni J.(ed), "Handbook of Starch," Asakura Shoten, Tokyo, 1977, p.292.
- 14) Mahoney J.F., Purves, C.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 15 (1942).
- 15) Simha R., Wall L.A., *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).
- 16) Araki S., Masuko Y., Yamamoto O. (eds), "Yuukikagoobutsu No Supekutoru Niyoru Dooteihou," 4th ed., Tokyo Kagaku Doojin, Tokyo, 1983, pp.100–132.
- 17) Nippon Kouteisho Kyokai (ed.), "Nippon Yakkyokuhoo Kaisetsusho," 13th ed., Hirokawa Publishing Co., Tokyo, 1996, pp.D389–D391.