

りん酸架橋でん粉の沈降性試験の改良（第2報）

田中 佑樹*，熊澤 勉*

Improvement on sedimentation testing for cross-linked starch phosphates (the second report)

Yuki TANAKA*and Tsutomu KUMAZAWA*

*Kobe Customs Laboratory

12-1,Shinko-cho,Chuo-ku,Kobe,Hyogo 650-0041 Japan

Currently, cross-linked starch is identified by its sedimentation property as measured by the Customs Analysis Method "Analysis method of starch derivatives". Also, the speed and safety of this method were improved by using a calcium chloride solution as sedimentation liquid and by centrifuging. However, although this improved method, as well as the current method, can be used to discriminate between unmodified starches and cross-linked starch phosphates with only a medium degree of cross-linking, it is difficult to discriminate between unmodified starch and cross-linked starch phosphates with a low degree of cross-linking, and between unmodified high amylose corn starch and cross-linked corn starch phosphates with a high degree of cross-linking. In this study, to discriminate between unmodified starches and cross-linked starch phosphates with a low degree of cross-linking, we conducted a sedimentation test using a potassium iodide solution (for a low cross-linking reaction product) as a sedimentation liquid instead. For discrimination between unmodified high amylose corn starch and cross-linked corn starch phosphates with a high degree of cross-linking, we conducted a sedimentation test using a sodium hydroxide solution (for a high cross-linking reaction product). As a result, using a potassium iodide solution, it was possible to discriminate between unmodified starches and cross-linked starch phosphates with a low degree of cross-linking, and using a sodium hydroxide solution, it was possible to discriminate between high amylose corn starch and cross-linked corn starch phosphates with a high degree of cross-linking by color instead of sedimentation property.

1. 緒 言

りん酸架橋でん粉は、でん粉にトリメタリん酸ナトリウム等を反応させ、でん粉を構成するグルコースユニットの水酸基同士をりん酸基により架橋したもので、未処理のでん粉よりも耐熱性、耐酸性等に優れている¹⁾。

未処理のでん粉は、税番第 11.08 項（でん粉）に分類され、その税率は、例えば、タピオカでん粉の場合、基本税率 140 円/kg、協定税率 119 円/kg が適用されるのに対し、りん酸架橋でん粉は、税番第 35.05 項（変性でん粉）に分類され、基本税率 8 %、協定税率 6.8 % が適用されるので、税率格差のある両者を判別することが必要とされる。

現在、りん酸架橋でん粉の判別には、税関分析法のでん粉誘導体の分析法（以下、「現行法」という。）に定められた沈降性の確認を行っているところであるが、当関は、昨年の研究発表会において、沈降性の確認に用いる溶液（以下、「沈降液」という。）を塩化カルシウム溶液とし、遠心分離機を用いること（以下、「改良

法」という。）により、現行法よりも安全性及び迅速性が改良されることを発表した。

しかし、この改良法は、現行法と同様に、中架橋度のりん酸架橋でん粉と未処理でん粉との判別には適用できるが、低架橋度（でん粉に対するトリメタリん酸ナトリウムの添加率（以下、「添加率」という。）が 0.005 ~ 0.02 % のもの）のりん酸架橋でん粉と未処理でん粉との判別及び高架橋度（添加率が 3 ~ 5 % のもの）のうちもろこしでん粉と未処理のハイアミロースコーンスター（以下、「HACS」と略記する。）との判別を行うには、それぞれの組合せで膨潤度が類似していると考えられるので、判別が困難であることが予想される。

本研究においては、低架橋度のりん酸架橋でん粉と未処理のでん粉との判別及び高架橋度のりん酸架橋とうもろこしでん粉と未処理の HACS との判別を目的として、まず改良法により沈降性試験を行い、判別が困難であった場合は、沈降液をよう化カリウム溶液（低架橋度用）又は水酸化ナトリウム溶液（高架橋度用）に換えて沈降性試験を行うこととして条件検討を行った。その結果

* 神戸税関業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町 12-1

いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

タピオカでん粉（松谷化学工業）
小麦でん粉（和光純薬）
とうもろこしでん粉（和光純薬）
ばれいしょでん粉（和光純薬）
米でん粉（シグマ アルドリッヂ）
HACS 2種類（王子ナショナル株式会社、（株）J-オイルミルズ）

2.1.2 試薬

塩化亜鉛（関東化学）
塩化アンモニウム（和光純薬）
塩化カルシウム（和光純薬）
よう化カリウム（和光純薬）
トリメタリン酸ナトリウム（MP Biomedicals）
炭酸ナトリウム（米山薬品工業）

2.2 分析装置及び条件

遠心分離機：高速大容量冷却遠心機 7780（久保田商事株式会社）

ロータ：AG-6512C アングルロータ（久保田商事株式会社）

遠心分離条件：回転数 500 rpm（遠心力約 40 × g）分離時間 30 分

2.3 実験方法

2.3.1 りん酸架橋でん粉の合成

100 ml 容の三角フラスコに、トリメタリン酸ナトリウムを採取し、蒸留水 50 ml 及び炭酸ナトリウム（でん粉を加えた後の溶液の pH が 9.0 以上になるように）を加え溶解させた後、未処理でん粉 20 g を懸濁させた。さらに炭酸ナトリウムを加えて pH 10.2 に調整した後、湯浴上で、50 °C で 5 時間攪拌しながら反応を行った。反応終了後、5 % 塩酸で中和し、多量の水で数回洗浄後、セルロースチューブ（直径 28.6 mm）に入れ、水道水で 3 日間透析を行い、遊離の無機物を除去した。風乾後、更に 50 °C で減圧乾燥したものを測定用試料とした^{2), 3)}。

また、合成したりん酸架橋でん粉の架橋度の調整は、トリメタリン酸ナトリウムの添加量を変えることにより行った。タピオカでん粉では 3 種類、米でん粉、小麦でん粉及び馬鈴薯でん粉では 1 種類、とうもろこしでん粉では 4 種類の架橋度の異なるりん酸架橋でん粉を合成した（Table.1）。

Table.1 Amount of cross-linking agent and added amount of sodium carbonate of cross-linked each starch

	Sample No.	Amount of cross-linking agent (g)	Phosphorus content (%)	Added amount of sodium carbonate (g)
tapioca starch	1	0.001	0.005	0.07
	2	0.002	0.010	0.08
	3	0.004	0.020	0.08
corn starch	1	0.6	3.000	0.15
	2	0.8	4.000	0.15
	3	1	5.000	0.15
	4	0.001	0.005	0.07
wheat starch	1	0.001	0.005	0.07
rice starch	1	0.001	0.005	0.07
potato starch	1	0.001	0.005	0.07

2.3.2 現行法及び改良法による沈降性の確認

各未処理でん粉、合成した架橋でん粉及び HACS を現行法及び改良法により測定を行い、沈降性の有無を確認した。

2.3.3 よう化カリウム溶液による低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉の沈降性の確認

水 100 ml 及び様々な添加量（1 g ~ 40 g）のよう化カリウムからなる溶液を調製した。合成した低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉及び未処理でん粉について、この溶液を用いて現行法及び改良法に準拠し測定を行い、沈降性の有無を確認した。

さらに、得られた結果から、沈降性の確認に最適な濃度のヨウ化カリウムを用いて合成したタピオカでん粉以外の各低架橋度りん酸架橋でん粉及び各未処理でん粉について、現行法及び改良法に準拠し測定を行い、沈降性の有無を確認した。

2.3.4 水酸化ナトリウム溶液による沈降性の確認

水 100 ml 及び様々な添加量（0.1 g ~ 10 g）の水酸化ナトリウムからなる溶液を調製した。HACS 及び合成した高架橋度りん酸架橋とうもろこしでん粉について、この溶液を用いて現行法及び改良法に準拠し測定を行い、沈降性の有無を確認した。

3. 結果及び考察

3.1 現行法及び改良法による沈降性の確認

精製した未処理タピオカでん粉及び 2.3.1 により合成した低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉（トリメタリン酸ナトリウム添加量：0.001 g、0.002 g、0.004 g）について、現行法及び改良法に準拠して測定した結果を Fig.1 及び Fig.2 にそれぞれ示す。

添加量 0.004 g のみ改良法で行った場合に沈降性を示したが、その他のものは、いずれも沈降性を示さなかった。現行法及び改良法において未処理でん粉か否かの判別方法は、同法により沈降性を示すか否かである。よって、両者の判別は困難という結果になった。

一般的に、未処理でん粉は、加熱によりでん粉粒子が膨張して崩壊、分散するのに対し、架橋でん粉は、架橋によるでん粉同士の結合力が強いので、加熱しても崩壊しない粒子が一部存在し、溶け残ったでん粉粒子が沈むことにより沈降性を示す⁴⁾。しかし、低架橋度りん酸架橋でん粉の架橋によるでん粉同士の結合力は、未処理でん粉とほとんど差がなく、膨潤抑制力が小さいので、低架橋度りん酸架橋でん粉も沈降性を示さなかったと考えられる。

また、精製した HACS 2種類及び 2.3.1 により合成した高架橋度りん酸架橋とうもろこしでん粉（トリメタリん酸ナトリウム添加量：0.6 g、0.8 g、1.0 g）について、現行法及び改良法に準拠して測定した結果を Fig.3 及び Fig.4 にそれぞれ示す。

いずれも高い沈降性を示した。このことから、沈降性の程度に



Fig. 1 Sedimentation of tapioca starch by the present Customs Analysis Method

- 1: unmodified tapioca starch
- 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
- 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
- 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

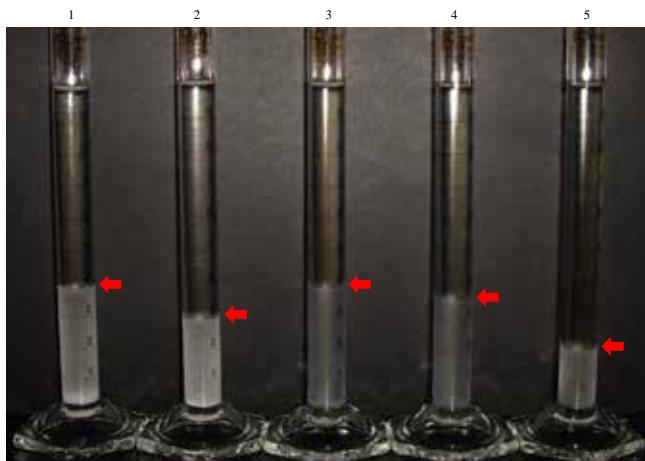


Fig. 3 Sedimentation of corn starches by the present Customs Analysis Method

- 1: unmodified high amylose corn starch A
- 2: unmodified high amylose corn starch B
- 3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)
- 4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)
- 5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)

3.2 よう化カリウム溶液による沈降性の確認

沈降するためには、架橋でん粉が溶け残る必要があり、溶け残りを生じさせるための方法として、通常の未処理でん粉を膨潤・崩壊させる方法とイオンの吸着により溶出させる方法がある。改良法で用いられる塩化カルシウムは、膨潤作用が強く、未処理でん粉を完全に崩壊させる性質がある⁵⁾ということが分かっている

よる両者の判別は困難であることが判明した。これは、HACS が通常の未処理でん粉よりも膨潤度が小さいという性質があることにより、加熱してもでん粉粒子が崩壊、分散しなかったためと考えられる。

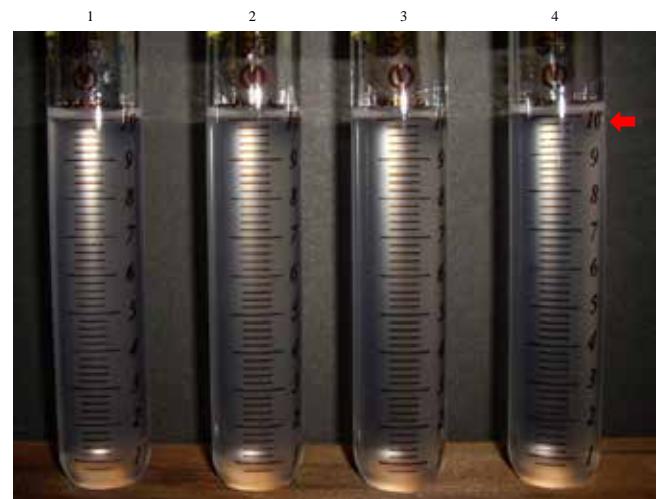


Fig. 2 Sedimentation of tapioca starch phosphates by using calcium chloride and a centrifuge

- 1: unmodified tapioca starch
- 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
- 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
- 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

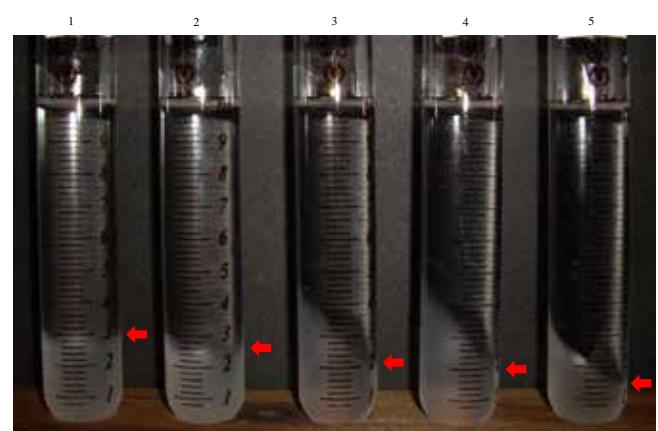


Fig. 4 Sedimentation of corn starches by using calcium chloride and a centrifuge

- 1: unmodified high amylose corn starch A
- 2: unmodified high amylose corn starch B
- 3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)
- 4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)
- 5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)

ので、改良法を用いた場合では、低架橋度りん酸架橋でん粉も通常の未処理でん粉と同じように膨潤・崩壊が進み、うまく沈降性を示さなかったと考えられる。今回は、もう1つの方法である吸着・溶出作用を利用することにした。吸着・溶出作用は、膨潤・崩壊作用よりもでん粉粒子に直接的な影響を与えるので、架橋しているか否かの違いによって沈降性の差が明確に生じるのではな

いかと考えられる。吸着・溶出力の強弱の順序は、離液順列の逆である^{6~8)}。そこで、吸着・溶出力の強いよう化カリウム溶液を用いることにした。

未処理タピオカでん粉及び2.3.1により合成した低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉について、水100 mlに溶かすよう化カリウムの量を2 g、5 g、10 g、20 g、25 g、30 g及び40 gにして、現行法及び改良法に準拠し沈降性を確認した。

よう化カリウムの添加量が5 g、10 g及び30 gの溶液を用いて、現行法に準拠し沈降性を確認した結果をFig.5、Fig.6及びFig.7に示す。

よう化カリウムの添加量が5 g、10 g及び30 gの溶液を用いて、改良法に準拠し沈降性を確認した結果をFig.8、Fig.9及びFig.10に示す。

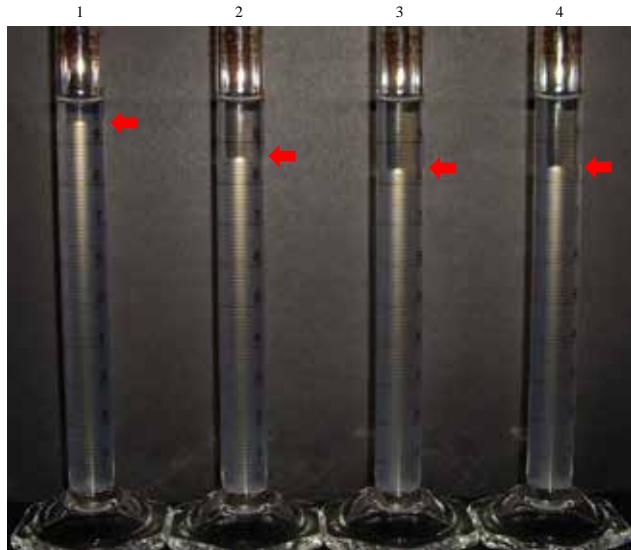


Fig. 5 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (5 g KI/100 ml H₂O)
 1: unmodified tapioca starch
 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

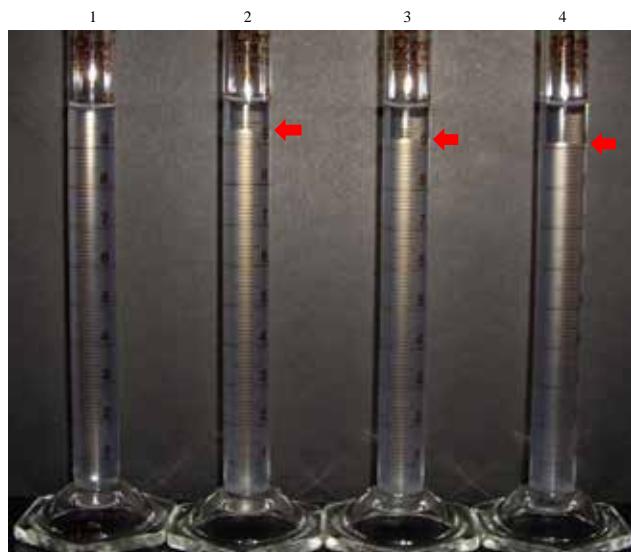


Fig. 7 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (30 g KI/100 ml H₂O)
 1: unmodified tapioca starch
 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

現行法に準拠した方法では、よう化カリウムの量が2 g及び5 gの場合は、いずれも沈降性を示すが、10 g以上では未処理タピオカでん粉は沈降せず、合成した架橋タピオカでん粉はいずれも沈降性を示した。しかし、改良法に準拠した方法では、よう化カリウムの量が30 g未満の場合にいずれも沈降性を示すが、30 g以上では未処理タピオカでん粉は沈降せず、低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉はいずれも沈降性を示した。このことから、沈降性の確認に用いる溶液は、改良法に準拠した方法においても判別できるように、よう化カリウム30 gに水100 mlを加えて調製することとした。

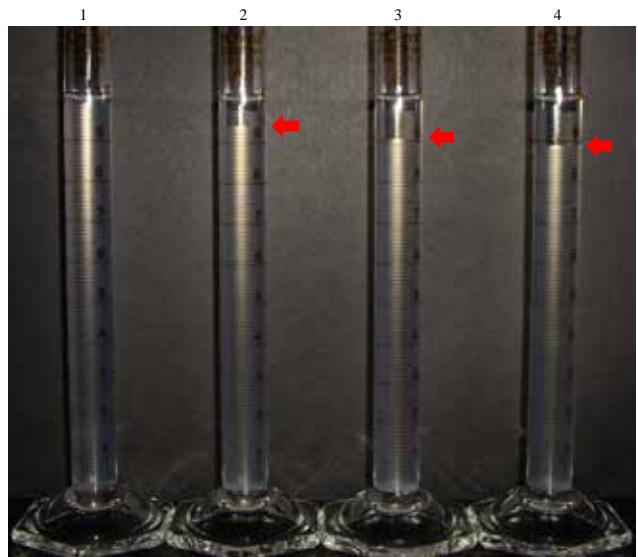


Fig. 6 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (10 g KI/100 ml H₂O)
 1: unmodified tapioca starch
 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

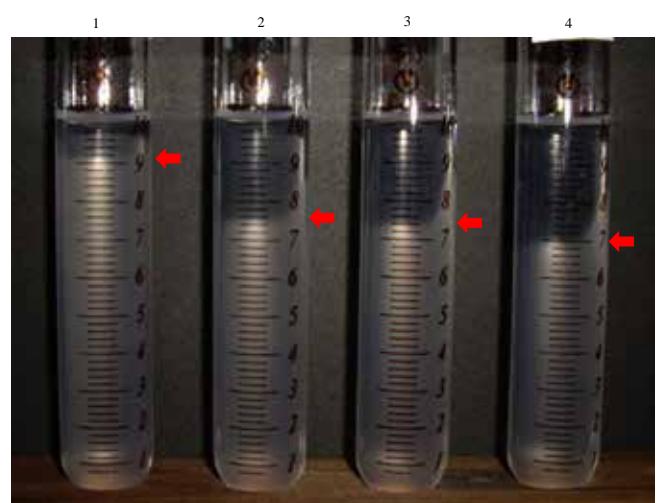


Fig. 8 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (5 g KI/100 ml H₂O) and a centrifuge
 1: unmodified tapioca starch
 2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)
 3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)
 4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

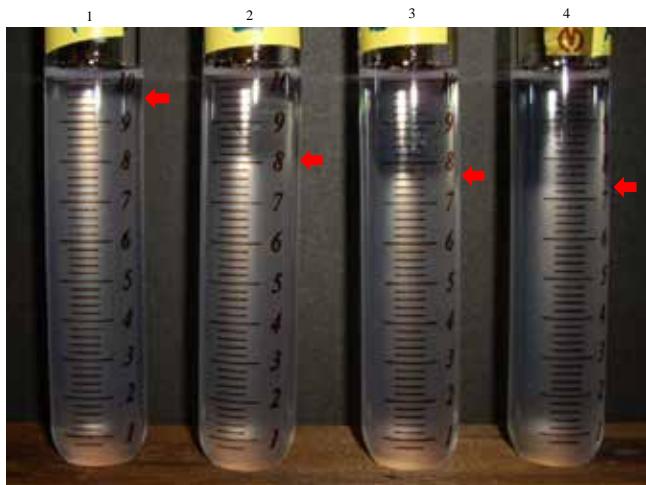


Fig. 9 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (10 g KI/100 ml H₂O) and a centrifuge

1: unmodified tapioca starch

2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)

3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)

4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

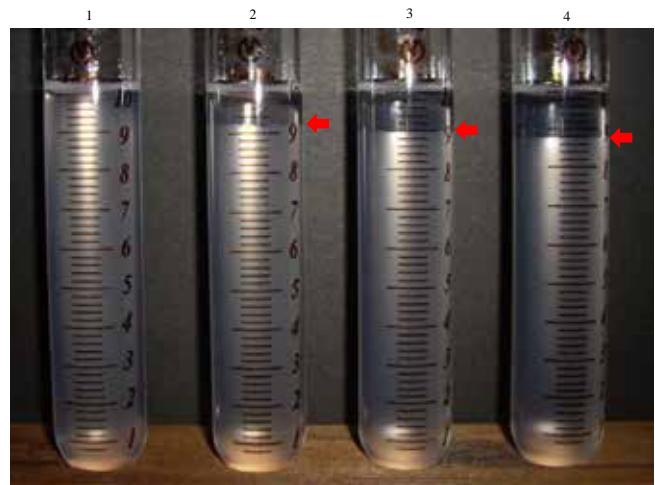


Fig. 10 Sedimentation of tapioca starch by using potassium iodide (30 g KI/100 ml H₂O) and a centrifuge

1: unmodified tapioca starch

2: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.001 g)

3: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.002 g)

4: cross-linked tapioca starch (amount of cross-linking agent is 0.004 g)

3.3 タピオカ以外の低架橋度架橋でん粉の測定

小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米について、精製した未処理でん粉及び2.3.1により合成したこれらの架橋でん粉(トリメタリル酸ナトリウム添加量: 0.001 g)について、よう化カリウム溶液を用いて、現行法に準拠し測定した結果を Fig.11 ~ 14 に示し、

改良法に準拠し測定した結果を Fig.15 ~ 18 に示す。

測定した全てのでん粉において、未処理でん粉は沈降せず、架橋でん粉は沈降性を示した。このことから、小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米のでん粉についても、よう化カリウムを用いた方法による両者の判別が可能であるということが分かった。



Fig.11 Sedimentation of wheat starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O)

1: unmodified wheat starch

2: cross-linked wheat starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.12 Sedimentation of corn starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O)

1: unmodified corn starch

2: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.13 Sedimentation of potato starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O)
 1:unmodified potato starch
 2:cross-linked potato starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.14 Sedimentation of rice starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O)
 1:unmodified rice starch
 2:cross-linked rice starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.15 Sedimentation of wheat starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O) and a centrifuge
 1:unmodified wheat starch
 2:cross-linked wheat starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.16 Sedimentation of corn starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O) and a centrifuge
 1:unmodified corn starch
 2:cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.17 Sedimentation of potato starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O) and a centrifuge
 1:unmodified potato starch
 2:cross-linked potato starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)



Fig.18 Sedimentation of rice starches by using potassium iodide (30 g KI/ 100 ml H₂O) and a centrifuge
 1:unmodified rice starch
 2:cross-linked rice starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.001g)

3.4 水酸化ナトリウム溶液による沈降性の確認

膨潤度が小さく、100 以下ではほとんど糊化しないHACSを崩壊・分散させるためには、強アルカリによる処理が必要である⁹⁾。そこで、水酸化ナトリウム溶液を用いることにした。HACS 及び 2.3.1 により合成した高架橋度りん酸架橋とうもろこしでん粉(トリメタリん酸ナトリウム添加量: 0.6 g, 0.8 g, 1.0 g)について、水 100 ml に溶かす水酸化ナトリウムの量を 0.1 g ~ 10 g にして現行法及び改良法に準拠して沈降性を確認し、水酸化ナトリウムの量を 0.1 及び 1.0 g で測定した場合の結果を Fig.19、Fig.20、Fig.21 及び Fig.22 に示す。

水酸化ナトリウムの量が 0.1 g の場合は、いずれの手順に従った場合でも、沈降性を示した。1.0 g 未満の場合にも同様の傾向が見られた。

これに対して、水酸化ナトリウムの量が 1.0 g の場合では、でん

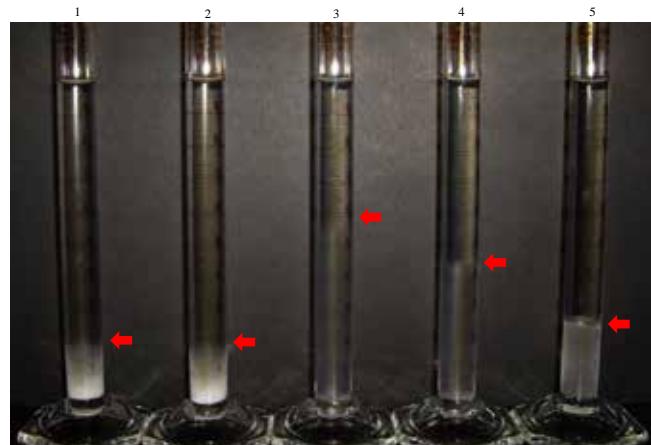


Fig. 19 Sedimentation of wheat starches by using sodium hydroxide

(0.1 g NaOH/100 ml H₂O)

1: unmodified high amylose corn starch A

2: unmodified high amylose corn starch B

3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)

4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)

5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)



Fig. 21 Sedimentation of wheat starches by using sodium hydroxide

(1 g NaOH/100 ml H₂O)

1: unmodified high amylose corn starch A

2: unmodified high amylose corn starch B

3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)

4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)

5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)

粉粒子を完全に崩壊・分散させるため、いずれの手順に従った場合でも、沈降性を示さなかった。1.0 g 超の場合にも同様の結果が得られた。

しかし、水酸化ナトリウム溶液の量が 1.0 g 以上の場合、溶液の色を観察したところ HACS のみ淡黄色に変化していることが分かった。これは、HACS が通常のとうもろこしでん粉よりもたんぱく質を多く含んでおり、水酸化ナトリウム溶液によりでん粉とたんぱく質が加水分解され、それぞれ還元糖とアミノ酸になり、これらがメイラード反応を起こし、メラノイジンという物質ができることにより淡黄色に変化したものと考えられる^{10), 11)}。このことから、添加量 1.0 g の水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、沈降性の有無では差異が生じないが、色によって両者の判別が可能であることが分かった。

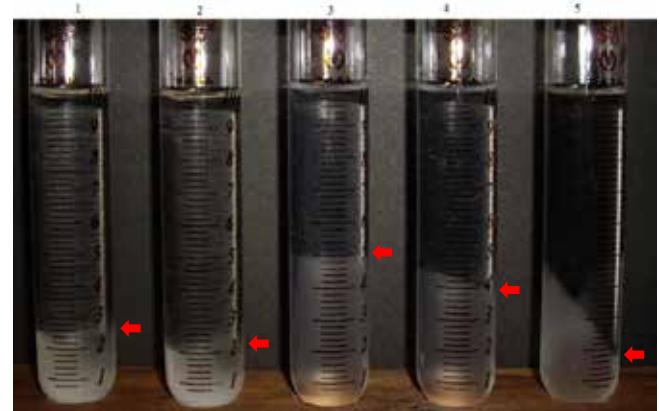


Fig. 20 Sedimentation of corn starches by using sodium hydroxide

(0.1 g NaOH/100 ml H₂O) and a centrifuge

1: unmodified high amylose corn starch A

2: unmodified high amylose corn starch B

3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)

4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)

5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)

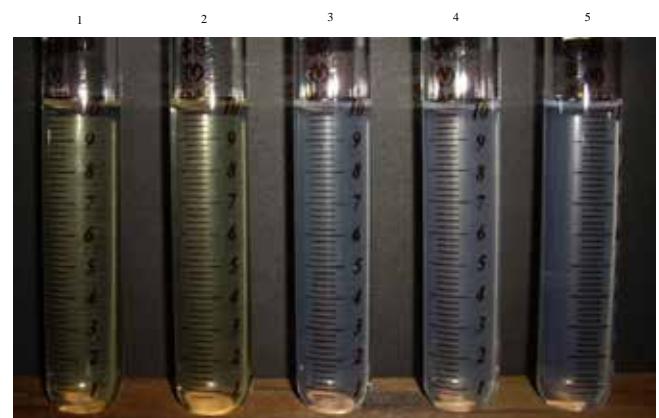


Fig. 22 Sedimentation of corn starches by using sodium hydroxide

(1 g NaOH/100 ml H₂O) and a centrifuge

1: unmodified high amylose corn starch A

2: unmodified high amylose corn starch B

3: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.6 g)

4: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 0.8 g)

5: cross-linked corn starch phosphate (amount of cross-linking agent is 1.0 g)

4. 要 約

本研究においては、低架橋度のりん酸架橋でん粉と未処理のでん粉との判別及び高架橋度のりん酸架橋とうもろこしでん粉と未処理のHACSとの判別を目的として、沈降液をよう化カリウム溶液（低架橋度用）又は水酸化ナトリウム溶液（高架橋度用）に換えて沈降性試験を行うこととして条件検討を行った。

よう化カリウムを用いた場合、未処理タピオカでん粉及び低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉は、水 100 ml による化カリウム 30 g を加えた場合に、未処理タピオカでん粉は沈降せず、低架橋度りん酸架橋タピオカでん粉は沈降性を示したため、両者の判別

が可能となった。また、タピオカ、小麦、とうもろこし、ばれいしょ及び米についても、未処理でん粉は沈降せず、低架橋度りん酸架橋でん粉は沈降性を示し、両者の判別が可能となった。

水酸化ナトリウムを用いた場合、未処理のHACS及び高架橋度りん酸架橋とうもろこしでん粉は、低濃度の溶液では、未処理HACS及び高架橋度りん酸架橋タピオカでん粉はいずれも沈降性を示し、高濃度の溶液でも、未処理HACS及び高架橋度りん酸架橋タピオカでん粉は沈降性を示さないため、沈降性による両者の判別は困難であった。しかし、高濃度の水酸化ナトリウム溶液を用いた場合は、HACSのみ淡黄色になることから、色による両者の判別が可能となった。

文 献

- 1) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.116 (2002), (幸書房).
- 2) 氏原覚, 関川義明, 嶋田勝：関税中央分析所報, 27, 25 (1987).
- 3) 大崎伸明, 中山清貴, 松澤昌夫, 伊藤茂行：関税中央分析所報, 46, 31 (2006)
- 4) 高橋禮治：“でん粉製品の知識”，P.59 (2002), (幸書房).
- 5) 安藤利典, 西田泰之, 熊澤勉：関税中央分析所報, 53, 39 (2013).
- 6) G.W.S.Blair, 二國, 伊勢村訳：“新食品学”，P.12 (1955), (朝倉書店).
- 7) 化学大辞典編集委員会：“化学大辞典 縮刷版”，9, 581 (1964), (共立出版).
- 8) 化学大辞典編集委員会：“化学大辞典 縮刷版”，2, 820 (1963), (共立出版).
- 9) 藤巻正生, 三浦洋, 大塚謙一, 河端俊治, 木村進，“食料工業”，P124 (1985), (恒星社厚生閣).
- 10) G.G.Maher : *Starch*, 35, 226 (1983)
- 11) 化学大辞典編集委員会：“化学大辞典 縮刷版”，9, 84 (1964), (共立出版).