

技術報告

化工澱粉糊化液の流動特性のずり応力依存性

朝田 仁*・鈴木寛一**

Shear Stress Dependence of Flow Properties of Gelatinized Modified Starch Suspensions

Hitoshi ASADA* and Kanichi SUZUKI**

* *Nihon Shokken Co., Ltd. 5-35, Higashitoryu-cho, Imabari-shi, Ehime 794*** *Department of Applied Biological Science, Hiroshima University, 1-4-4, Kagamiyama, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 739*

Flow properties of gelatinized modified starch suspensions were studied using a tube viscometer. The modified starches used were commercially available samples of hydroxypropylated distarch phosphate derived from waxy corn and potato starches (Starch A and Starch B). Two types of irreversible shear stress dependence of flow behavior were observed. By applying shear stress on the gelatinized starch suspensions, fluidity of Starch A (5.0 wt%) decreased to an equilibrium value, while fluidity of Starch B (4.5 wt%) increased. The equilibrium fluidities of Starch A depended on the intensity and frequency of the shear stress applied. On the other hand, the equilibrium value for the increase in fluidity of Starch B was not observed. Flow behavior observed under shear stress was not recovered, irrespective of the intensity of shear stress and/or standing period of time.

(Received Jan. 13, 1995)

たれ類の流動特性は、たれ類の品質を管理または制御する場合に重要な因子であり、増粘剤として用いられている化工澱粉のレオロジー特性に大きく影響を受ける。前報¹⁾では、化工澱粉の由来澱粉種、リン酸架橋度および濃度などが化工澱粉糊化液の流動パラメータに与える影響について検討した。

たれ類の実際の製造現場では、バッチ式のニーダーで原材料をブレンドし、加熱・攪拌によってたれの増粘剤である化工澱粉を膨潤、糊化させ、糊化終了時にたれの粘度や流動特性などの品質を管理している。しかしこの操作の後、たれはニーダーからポンプによってパイプを通り充填機へと輸送されるために、容器へ充填された後のたれは、輸送中に受けるずり応力の影響で、最初の品質管理時における物性値と異なったものとなっていることは、経験的によく知られている。このことは、たれ類

は、ずり応力によって一義的に表現される時間依存性のない流動の挙動を示さず、負荷されるずり応力や時間によって内部構造などの変化が起こることを示している。このような、たれ類の品質管理上の問題を解決するためには、増粘剤である化工澱粉の流動挙動に対するずり応力の影響を検討することが必要である。

そこで、本研究ではたれ類に用いられる化工澱粉の一種であるヒドロキシプロピルリン酸2澱粉の糊化液について、流動挙動のずり応力および時間依存性について検討を行った。

実験方法

1. 供試澱粉および試料の調製

化工澱粉は、前報¹⁾で使用した市販のヒドロキシプロピルリン酸2澱粉を用いた。この化工澱粉は、便宜的に

* 日本食研株式会社 (〒794 今治市東鳥生町5丁目35)

** 広島大学生物生産学部 (〒739 東広島市鏡山1丁目4-4)

以下のように呼称した。① スターチ A：ワキーコンスターチのヒドロキシプロピルリン酸 2 澱粉（高架橋度、置換度 4.3%）、② スターチ B：バレイショ澱粉のヒドロキシプロピルリン酸 2 澱粉（置換度 5.0%）

これら化工澱粉の A については日本コンスターチ（株）より、B については日澱化学（株）より入手した。

これらの糊化液の調製は前報¹⁾と同様に行った。すなわち、蒸留水に各化工澱粉を加えた懸濁液 2 000 g を 92°C まで加熱、糊化させた後、20°C まで急冷し、試料とした。加熱の昇温速度は約 6°C/min、冷却の降温速度は約 7°C/min で、この条件はすべての試料について同一とした。

2. アミログラフイー

蒸留水で調製した所定濃度の化工澱粉懸濁液 450 g を用い、アミログラフ（ブラベンダー社製ビスコグラフ VS-6 E 型）で測定した。50°C から 95°C まで 1.5°C/min の速度で昇温し（回転数 75 rpm）、95°C で 30 分間保持した後 50°C まで同速度、同回転数で降温した。この試料濃度は、実際のため類への応用を考え、スターチ A で 5.0% (w/w)、スターチ B では 4.5% (w/w) で行った。

3. 流動特性の測定

それぞれ、3.0、4.0、5.0% (w/w) に調製した各化工澱粉糊化液の流動特性を、前報¹⁾で用いたのと同じ管形粘度計で測定し、流動方程式は、時間依存性のない非ニュートン流体に対する Herschel-Bulkley 式で解析した。

$$\dot{\gamma} = (1/K) (\tau - \tau_y)^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\gamma}$ ：ずり速度 (s^{-1})、 τ ：ずり応力 (Pa)、 τ_y ：降伏値 (Pa)、 K ：コンシステンシー係数 ($Pa^n \cdot s$)、 n ：流動挙動指数 (-)。流体の円管内流動では、(1) 式から体積流速 Q は管壁のずり応力 τ_w の関数として表される²⁾ が、本研究では、 Q と τ_w を以下のように求めた。

$$Q = V/t \quad (2)$$

$$\tau_w = (r_w \cdot \Delta P) / 2L \quad (3)$$

ここで、 Q ：体積流速 (m^3/s)、 τ_w ：管壁でのずり応力 (Pa)、 r_w ：細管の半径 (m)、 L ：細管の長さ (m)、 V ：流動した試料の体積 (m^3)、 t ：試料が体積 V を流動するに要した時間 (s)、 ΔP ：Hagenbach 補正による管長 L での圧力降下 (Pa)、 $\Delta P = P - Pf$ 、 P ：実測圧力、 Pf ：運動エネルギー損失。以下、 Q は流速、 τ_w はずり応力と略して述べる。

本実験で用いた管形粘度計は、試料を 2 つのシリンダーの間を反復流動させることで連続して測定できる。本研究での流速 Q は、試料を 100 ml 流動させた流動時

間を測定して求めたが、この測定を同一圧力で 5 往復、すなわち 10 回行い、その測定値の平均値を求めた。これを流速測定の一セットとした。この一セットの流速測定 (5 往復) には約 30~150 秒を要したことから、一セットの測定にはずり応力が約 30~150 秒間負荷されていることになる。

4. 流動挙動と測定条件

(1) 一定ずり応力の影響

一定ずり応力下で測定を続けた場合の、体積流速 Q の経時的变化を調べた。スターチ A では 5.0% (w/w) 糊化液を用い、80.0 Pa、106 Pa および 132 Pa の 3 種類の一定ずり応力で、スターチ B では 4.5% (w/w) 糊化液を用いて、310 Pa、382 Pa、478 Pa の 3 種類の一定ずり応力で、流速 Q を測定した。すなわち、一定ずり応力で流速 Q を 1 セット測定後、ずり応力を除いて 10 分間静置し、再び 5 往復の流動で流速 Q を測定する操作を 7 時間まで繰り返した。以下、負荷するずり応力値や静置時間は変化させても、流速 Q の測定操作は同様とした。

(2) 一時的な高ずり応力の負荷の影響

スターチ A では、5.0% (w/w) 糊化液を用い、106 Pa の一定ずり応力で流速 Q を測定し続けた場合と、106 Pa で流速を 1 セット測定し、次いで 239 Pa または 263 Pa の高ずり応力で、その流速を 1 セットだけ測定、その後再び 106 Pa に戻して流速を測定し続けた場合とを比較した。スターチ B では 4.5% (w/w) 糊化液を用いて 382 Pa で流速を測定し続けた場合と、382 Pa で流速を 1 セット測定の後 678 Pa または 807 Pa の高ずり応力で流速を 1 セットだけ測定し、再び 382 Pa で流速を測定し続けた場合とを比較した。それぞれの流動は、上記と同様に 5 往復とし、また、測定間隔、すなわち静置時間はいずれも応力を除いた状態で 10 分間とし、7 時間以上測定を続けた。

(3) 静置時間の影響

流動挙動の経時的な状態変化が静置時間によってどのように変化するかを調べた。

スターチ A では 5.0% (w/w) 糊化液の流速を 106 Pa のずり応力で、それぞれ 10 分、60 分および 120 分間隔の静置時間ごとに 7 時間以上測定した。併せて、106 Pa で初発流速を測定し、次いで 239 Pa の高ずり応力で流速を測定、その後 106 Pa に戻してそれぞれ 10 分、60 分および 120 分間隔で静置した後、流速測定した。スターチ B では 4.5% (w/w) 糊化液の流速を 382 Pa でそれぞれ 10 分、60 分および 120 分間隔の応力を除いた状態での静置時間ごとに測定し続けた場合と、382 Pa で流速

を測定の後 807 Pa の高ずり応力で流速を測定し、再び 382 Pa で流速を同様の静置時間間隔で測定し続けた場合とを比較した。

実験結果および考察

1. アミログラム

スターチ A とスターチ B のアミログラムを Fig. 1 に示す。スターチ A, B とも高温域でのブレークダウンがなく、元の由来の生澱粉のアミログラム³⁾ に比べ、ブラベンダー粘度が低かった。これは、リン酸架橋による澱粉粒の膨潤抑制のためと考えた⁴⁾。ただし、スターチ B はスターチ A に比べ濃度の割には膨潤度が大きかった。これはリン酸架橋の程度が低いか、元の膨潤力の大きいパレイショ澱粉の特性を残しているためと推察した。また、両澱粉とも 95°C で一定粘度となったため、糊化は平衡値に達したものと考えた。

2. ヒステリシスループ

各 3.0, 4.0, 5.0 % (w/w) 化工澱粉糊化液に対して得られた流動ヒステリシスループを Fig. 2 および Fig. 3 に示す。スターチ A, B の糊化液はすべて降伏値を持たない擬塑性流体的な挙動を示しており、それぞれ、上昇曲線が下降曲線を上回る挙動、下降曲線が上昇曲線を上回る挙動 (チキソトロピー的挙動) あるいは、両挙動の混合形の流動ヒステリシスを持つことを認めた。これらのヒステリシスループは、澱粉濃度が増加するに従ってループ面積も大きくなった。スターチ A では、3.0 % (w/w) ではチキソトロピー的挙動、4.0 % (w/w) では混合形挙動、5.0 % (w/w) では上昇曲線が下降曲線を上回る挙動を示し、スターチ B では、すべての濃度でチキソ

トロピー的挙動を示した。

この化工澱粉の種類と濃度によって、流動挙動が異なる原因としては、檜作の報告⁵⁾を基に、澱粉の糊化状態の違いによるものと推定した。糊化直後の糊化液を顕微

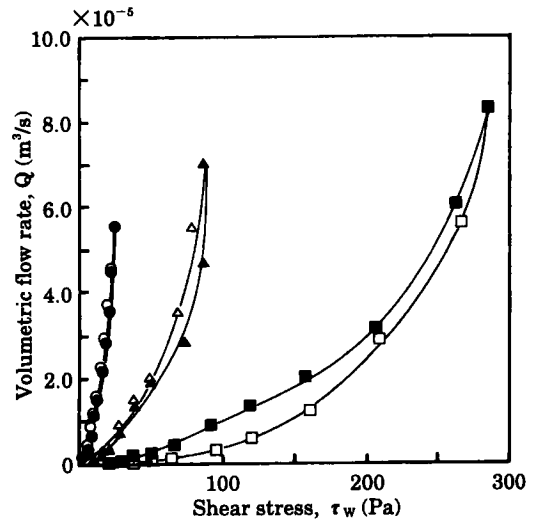


Fig. 2 Flow hysteresis loops of gelatinized starch A suspensions at different concentrations

Temperature ; 20°C, Starch concentration (Ascending (A) or Descending (D) of shear stress) ;

● : 3.0%(w/w) (A), ▲ : 4.0% (w/w) (A), ■ : 5.0% (w/w) (A), ○ : 3.0% (w/w) (D), △ : 4.0% (w/w) (D), □ : 5.0% (w/w) (D)

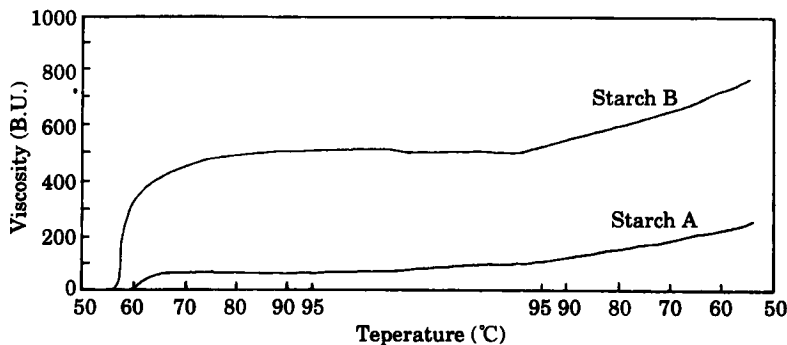


Fig. 1 Brabender amylograms of modified starches

Concentration of starch suspension ; starch A (waxy corn starch origin) : 5.0% (w/w), starch B (potato starch origin) : 4.5%(w/w), rate of ascending temperature ; 1.5°C/min

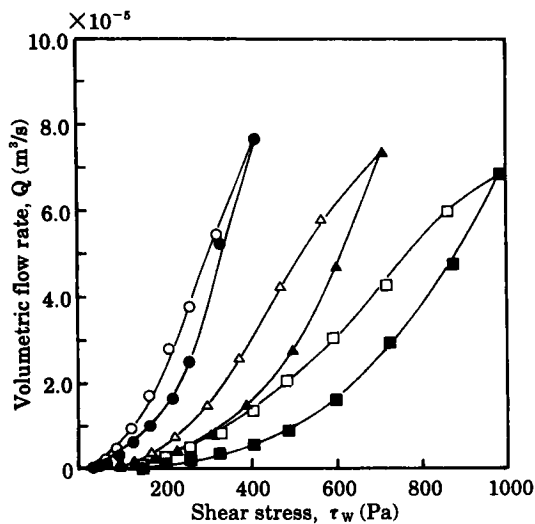


Fig. 3 Flow hysteresis loop of gelatinized starch B suspensions at different concentrations

Temperature ; 20°C, Starch concentration (Ascending (A) or Descending (D) of shear stress) ;

● : 3.0% (w/w) (A), ▲ : 4.0% (w/w) (A), ■ : 5.0% (w/w) (A), ○ : 3.0% (w/w) (D), △ : 4.0 (w/w) (D), □ : 5.0% (w/w) (D)

鏡観察したところ、両糊化液とも膨潤した澱粉粒とその破片がみられた。すなわち、両澱粉ともリン酸架橋により糊化しても粒が崩壊せずに水和・膨潤したまま残っており、またバレイシ澱粉由来のスターチ B 糊化液の方が膨潤澱粉粒は大きかった。これらから、崩壊せずに残っている膨潤澱粉粒内の水量と連続相の水量の比率によって流動挙動の違いが起こると考えた。

ずり応力の負荷により流速 Q が低下する現象、または、上昇曲線が下降曲線を上回る挙動については、バレイシ澱粉⁶⁾⁷⁾ やバレイシ澱粉の化工澱粉⁸⁾ で報告されているが、その機構については明確になっていない。

3. 流動挙動に与える測定条件の影響

(1) 一定ずり応力の影響

それぞれ異なるヒステリシスループを描いた 5.0% (w/w) スターチ A 糊化液と 4.5% (w/w) スターチ B 糊化液について、これら流動挙動の、ずり応力の負荷による影響を検討した。まず、一定ずり応力で測定、10 分間静置を繰り返した時の流速 Q の経時変化を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。

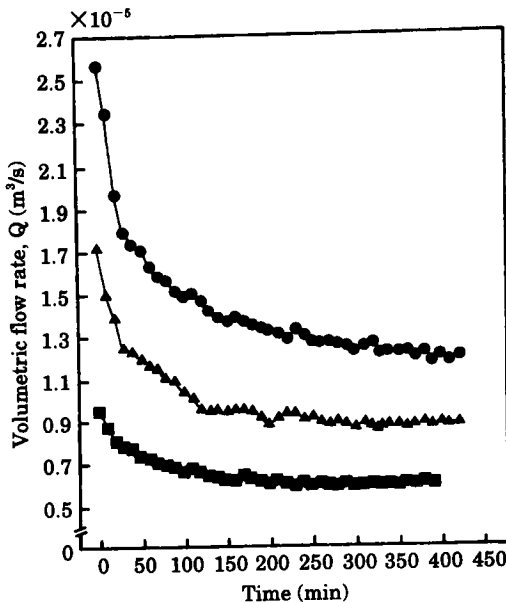


Fig. 4 Influence of shear stress on volumetric flow rate of gelatinized starch A suspension as a function of time

Starch concentration ; 5.0% (w/w), Temperature ; 20°C, Measuring interval ; 10 min, Shear stress ; ■ : 80 Pa, ▲ : 106 Pa, ● : 132 Pa

Fig. 4 のスターチ A では、3 種類の一定ずり応力のすべての条件で最初の 3~4 セットの流速測定で急激な流速の減少、すなわち流動性の低下が観察された。この流速の減少は、その後、ずり応力を負荷する回数とともに、さらに進行し、やがて一定の流速平衡値に達した。この挙動の進行程度は負荷したずり応力が高いほど大きく、その流速平衡値もずり応力に依存した。加えて、この流速減少挙動の回復はみられなかった。

スターチ B の場合は、Fig. 5 に示すように Fig. 4 での流速の減少とは逆に、ずり応力の負荷した回数とともに流速が増加した。この流速増加の進行程度は、先のスターチ A の減少挙動ほど著しくはなかったが、この流速は 7 時間の測定中では平衡値にはならなかったことから、この増加挙動は進行し続けるものと考えた。この増加挙動の進行程度は、ずり応力の負荷の大きさに比例して大きくなった。382 Pa と 310 Pa のずり応力では、程度はわずかであるが測定の初期に一度流速 Q が減少する現象が認められたが、この理由については、本研究では検討していない。

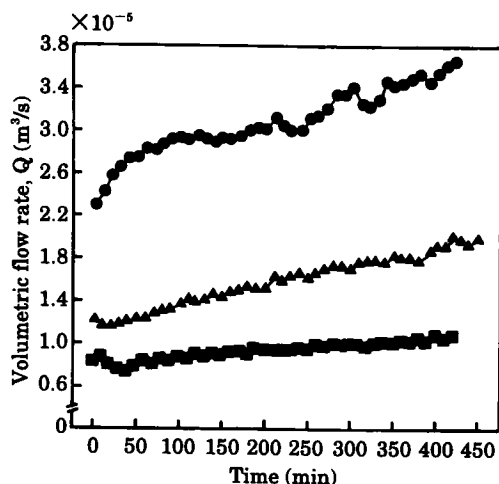


Fig. 5 Influence of shear stress on volumetric flow rate of gelatinized starch B suspension as a function of time

Starch concentration ; 4.5%(w/w), Temperature ; 20°C, Measuring interval ; 10 min, Shear stress ; ■ : 310 Pa, ▲ : 382 Pa, ● : 478 Pa

(2) 一時的な高ずり応力の負荷の影響

加工・処理プロセスや輸送中などで、一時的に高いずり応力が負荷される場合がある。ここでは、測定ずり応力条件を同一にした場合でも、途中に一時的に負荷される高ずり応力によって流動挙動がどのように影響を受けるか検討した結果を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。

Fig. 6 のスターチ A では、高ずり応力が一時的に負荷されると、負荷されない場合に比較して流速の減少挙動が急激に進行することが認められた。すなわち、239 Pa 又は 263 Pa を負荷して流速測定 1 セット分の測定を行うと、106 Pa 負荷での測定の 6~10 セット分に相当する流速の減少がみられた。また、高ずり応力を一度負荷した場合には、流速が平衡値に達するまでの流速測定回数が少ないことから、この挙動の進行程度は、負荷されたずり応力が高いほど大きくなり、その流速平衡値も負荷されたずり応力の高さ（大きさ）に依存する結果となった。

Fig. 7 のスターチ B では、高ずり応力が一時的に負荷されることにより、流速の増加挙動は急激に進行し、この進行程度は、負荷されるずり応力が高いほど大きくなった。また、この増加挙動は、その後の一定ずり応力による流速測定回数とともに進行し続けて、流速が平衡

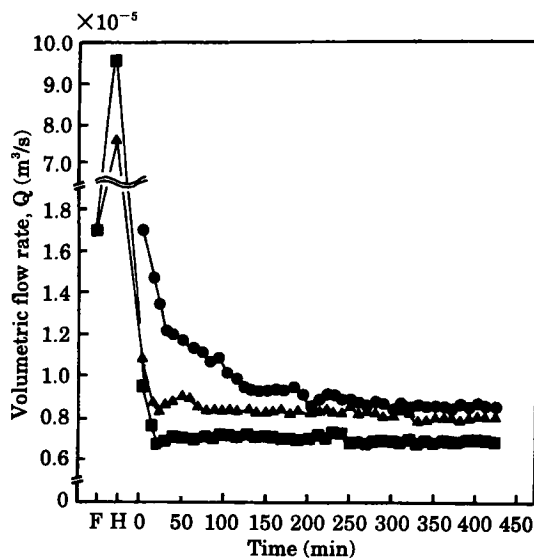


Fig. 6 Effects of high shear stress applied at the second measurement on changes in volumetric flow rate followed by a constant shear stress measurement at 106 Pa for gelatinized starch A suspension

Starch concentration ; 5.0% (w/w), Temperature ; 20°C, Measuring interval ; 10 min, F ; First measurement at 106 Pa, H ; Second measurement at

● : 106 Pa, ▲ : 239 Pa, ■ : 263 Pa.

After the third measurement, all measurements were done at 106 Pa.

値になることはなかった。すなわち、高ずり応力が一時的に負荷されても流速の増加は進行し続けた。

(3) 測定間隔の影響

流速 Q の減少および増加挙動において、一定測定ずり応力や一時的な高ずり応力を変化させても、それぞれの挙動の回復が認められなかったことから、流速 Q の測定後の静置時間を 10 分間より長くすることで、両挙動の回復に要する時間を変化させて検討してみた。この場合も、一時的な高ずり応力を負荷させたものとさせないものの 2 種類を行った。このうち、流速 Q の減少挙動の結果を Fig. 8 と 9 に示す。

Fig. 8 より、流速 Q の減少は、静置時間が長くなるに従い、その挙動の進行は小さくなった。この進行、つまり流速 Q の減少と静置時間の関係を、静置時間だけでな

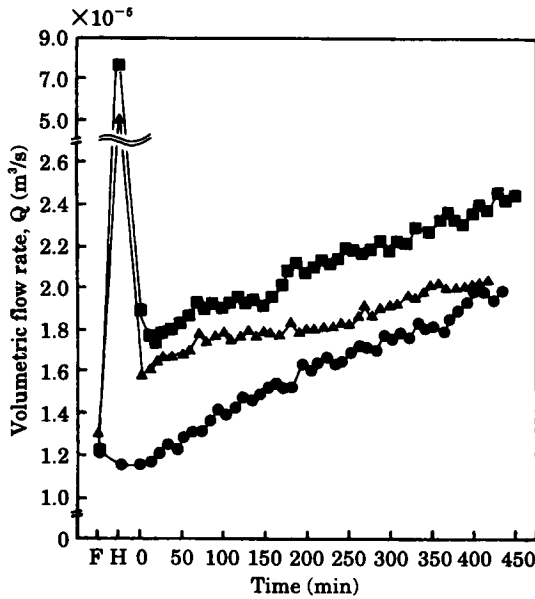


Fig. 7 Effects of high shear stress applied at the second measurement on changes in volumetric flow rate followed by a constant shear stress measurement at 382 Pa for gelatinized starch B suspension

Starch concentration ; 4.5% (w/w), Temperature ; 20°C, Measuring interval ; 10 min, F ; First measurement at 382 Pa, H ; Second measurement at

● : 382 Pa, ▲ : 678 Pa, ■ : 807 Pa.

After the third measurement, all measurements were done at 382 Pa.

く測定ずり応力が負荷した流速測定セット数にも着目して、さらに詳細に観察したみた。例えば、Fig. 8で2セット目の流速測定は、10分間の静置間隔では10分後、60分間の静置間隔で60分後、120分間の静置間隔で120分後と、時間的には大きく異なる。しかし、この時の流速 Q は $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ とほぼ同じ値であることから、1セットの流速測定での流速の減少は同程度であると考えられる。つまり、この流速の減少挙動は静置時間中に回復していないと考えられた。また、この挙動の進行で静置時間が長い、すなわち、測定ずり応力を負荷する回数が少ないと測定時間の範囲内(約7時間)では流速は平衡値には達しなかった。そこで、高ずり応力の負荷を一時的に加え、流速の減少挙動を進行させた後に流速を測

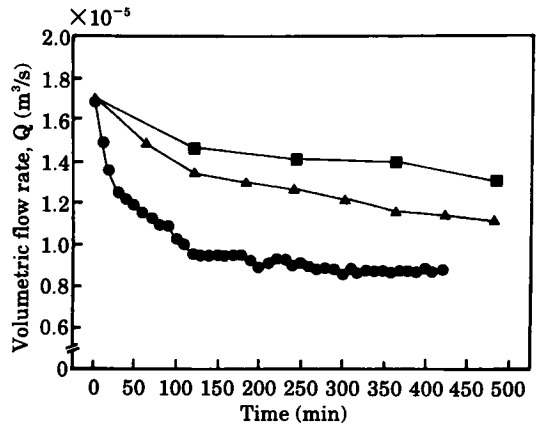


Fig. 8 Influence of measuring time interval on volumetric flow rate of gelatinized starch A suspension

All measurements were done at 106 Pa.

Starch concentration ; 5.0% (w/w), Temperature ; 20°C, Measuring interval ; ● : 10 min, ▲ : 60 min, ■ : 120 min

定した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、一時的に高ずり応力を負荷させると流速は急激に減少した。その後は、静置時間間隔に関係なく流速は減少したまま平衡となり、7時間経過しても、流速は平衡値のままで、この挙動は回復しない結果となった。すなわち、一度流速の減少挙動が進行して流速が平衡値に達すると、静置時間に関係なくこの挙動は回復しないことが認められた。

スターチ B の流速 Q の増加挙動についても、静置時間や一時的な高ずり応力の負荷に関係なく、流速の増加挙動は回復せずに進行し続ける結果となった(図省略)。

以上のことから、化工澱粉糊化液は、その由来澱粉種、リン酸架橋度、置換度や澱粉濃度の違いにより、流速 Q が減少あるいは増加する特殊な流動挙動を示すことが認められた。この流速が経時的に変化する挙動は、ずり応力の負荷によって進行し、その進行の程度は、負荷したずり応力の大きさや回数によって影響を受けることを認めた。また、これら流動挙動の変化は、少なくとも120分以下の静置時間では回復しないことがわかった。ただし、流速の減少挙動は、流速 Q が一定の平衡値になり、その進行が停止するのに対し、流速の増加挙動は、負荷したずり応力の大きさや回数に依存しながらも進行し続け、流速が平衡値に達することはなかった。たれの増粘剤である化工澱粉に、こうしたずり応力に依存した流動挙動が認められたことは、今後のたれの物性値の正確な

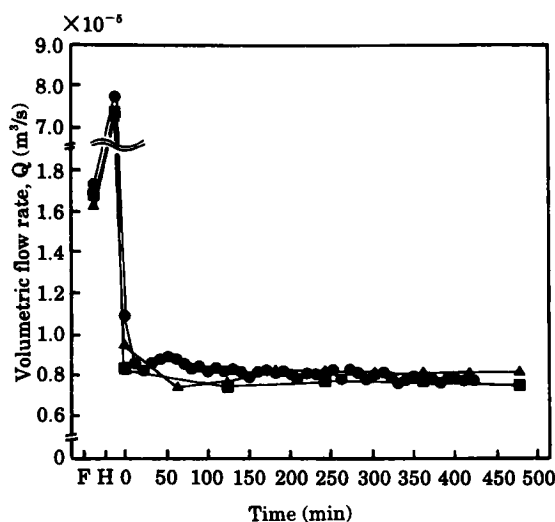


Fig. 9 Effects of high shear stress applied at the second measurement and measuring interval on changes in volumetric flow rate followed by a constant low shear stress measurement at 106 Pa for gelatinized starch A suspension

Starch concentration ; 5.0%(w/w), Temperature ; 20°C, F ; First measurement at 106 Pa, H ; Second measurement at 239 Pa, After the third measurement, all measurements were done at 106 Pa.

Measuring interval ; ● : 10 min, ▲ : 60 min, ■ : 120 min

品質管理の方法を示唆できる結果となった。

これら流動挙動の変化の原因に関しては、スターチ A, B がともにリン酸架橋処理した化工澱粉であり、試料調製時に澱粉粒は糊化、膨潤してもほとんど崩壊していないことを踏まえて考察した。すなわち、糊化時の澱粉粒の膨潤程度や、澱粉粒内に取り込まれた水の量と連続相の水の量の比率の違いが、ずり応力の負荷により変化すると推察した。例えば、膨潤度が大きいスターチ B 糊化液は、連続相の水量よりも膨潤澱粉粒内に取り込まれた水量がかなり大きくなるために、膨潤澱粉粒は膨らみ過ぎて密集した状態となり、負荷したずり応力で澱粉粒が崩壊し、流速は増加する。ずり応力を負荷した後の糊化液は顕微鏡下では、粒子が破裂し破片になっているのが観察された。これは他の澱粉^{6)~9)}や澱粉ベース食品¹⁰⁾¹¹⁾でも同様に考えられている。そのため、不可逆的

に澱粉粒が崩壊し続けるならば、流速の増加挙動が停止することなく進行し続ける現象は説明できる。

一方、スターチ A 糊化液の顕微鏡観察では、膨潤澱粉粒がずり応力の負荷後も崩壊していないことから、高リン酸架橋形成などで膨潤度が小さく、膨潤澱粉粒内の水量が連続相の水量よりも少ない場合の澱粉濃度では、ずり応力が負荷されると連続相が緩衝材となり、膨潤不足の澱粉粒がさらに膨潤したと考えた。流動挙動が回復する逆キソトロピー挙動の発現機構などは、カタクリ澱粉で、そのアミロース含量やアミロペクチンの鎖長分布とのマクロ的關係に着目した報告¹²⁾があるが、本研究では流動挙動の回復が観察されず、高橋¹³⁾によっても推察されているように、澱粉の糊化状態と流動挙動の変化の關係をさらに検討する必要がある。

この流速の減少挙動については、流速の平衡値が一定測定ずり応力や一時的負荷高ずり応力に依存する原因、あるいはスターチ B でのいくつかのずり応力で観察された流速の減少から増加への変化については、化工澱粉を増粘剤として用いる場合の品質との關係で重要な問題であり、今後の研究で検討していきたい。

要 約

由来澱粉種、リン酸架橋度、置換度や濃度の異なる化工澱粉糊化液の流動挙動を調べたところ、ヒステリシスに加えて、ずり応力に依存した 2 種類の流動挙動があることを認めた。この流動は、ワキシコーンターチ由来のスターチ A では、負荷したずり応力の大きさや回数に依存して流速が減少し平衡値に達した。また逆に、パレイショ由来のスターチ B では、ずり応力に依存して流速は増加する挙動となった。また、スターチ B の流速増加挙動は、流速が平衡値に達さないで進行し続けた。この両挙動は、ずり応力の大きさや静置時間に関係なく回復しなかった。

文 献

- 1) 朝田 仁・鈴木寛一：日食工誌, 39, 929 (1992).
- 2) SUZUKI, K., MAEDA, T., MATSUMOTO, K. and KUBOTA, K.: *J. Food Sci.*, 56, 796 (1991).
- 3) 檜作 進：澱粉科学ハンドブック, 二國二郎監修, 中村道徳・鈴木繁男編, (朝倉書店, 東京), p. 37 (1987).
- 4) 貝沼圭二・小田恒郎・鈴木繁男：澱粉工業学会誌, 14, 24 (1967).
- 5) 檜作 進：食品工業, 12, (2) 89 (1969).
- 6) 平尾和子・村山祐子・赤羽ひろ・中浜信子：家政

- 誌, 36, 10 (1985).
- 7) JANAS, P. and TOMASKI, P.: *Starch*, 38, 189 (1986).
- 8) HARROD, M.: *J. Food Process Eng.*, 11, 297 (1989).
- 9) DOUBLIER, J.L., PATON, D. and LAAMAS, G.: *Cereal Chem.*, 64, 21 (1987).
- 10) LONGREE, K., BEAVER, S., BUCK, P. and NOWREY, J.E.: *J. Agric. Food Chem.*, 14, 653 (1966).
- 11) MARTINEZ-PADILLA, L.P. and HARDY, H.: *J. Texture Stud.*, 20, 71 (1989).
- 12) 相川りゑ子・阿久澤さゆり・澤山 茂・川端晶子・中村道徳: *澱粉科学*, 40, 291 (1993).
- 13) 高橋礼治: *澱粉科学*, 21, 51 (1974).
- (平成7年1月13日受理)
-