

サイクロデキストリンの機能と食品への利用

塩水港製糖（株）バイオ営業部

原 耕 三

サイクロデキストリンの機能と用途

1. はじめに

サイクロデキストリン（以下CDと略記する）は、澱粉に特殊な転移酵素であるサイクロデキストリングルカノトランスフェラーゼ（CGT-ase）を作用させることによって得られ、ぶどう糖が6～12個環状に結合した特殊な構造をとっている。現在、工業的に生産されている基本的なCDは、6ぶどう糖環の α -CD、7ぶどう糖環の β -CD、8ぶどう糖環の γ -CDの三種である。

近年、これらの基本的なCDを原料として、各種の誘導体やポリマーも工業化され始めている。酵素を利用した誘導体としては、枝切酵素プルラーゼの逆合成反応を利用してマルトースの枝を1～2個CDに結合させたマルトシルCDがあり、合成法による誘導体としては、ジメチルCD、トリメチルCD、ヒドロキシプロピルCD、ヒドロキシエチルCD、トリアセチルCDが工業生産されている。CDポリマーとしては、CDをエピクロルヒドリン等の架橋剤と反応させて水溶性あるいはゲル状・ビーズ状のポリマーにしたもの、シリカ系の担体にスパーサーを介してCDを固定化したもの、アクリル系の樹脂担体にCDを固定化したもの等が開発され市販されている。CDが1891年にVilliersによって発見¹⁾されて以来、100年近く経過しているが、長い基礎研究の時代を経て、1970年代以降急速に工業化が進みつつある。これらのCDのうち最初に工業化された非分岐CDに的を絞って種類、特性、製造法、応用等について概説したい。

2. サイクロデキストリン

(1) サイクロデキストリンの種類

現在、 α -、 β -、 γ -CDの結晶ばかりでなく、各種の製品が工業的に生産されている。CD製品の種類と規格の一例を表1に示す。食品用としてのCD製品は、 α -CDあるいは β -CDといった純品である必要はほとんどなく、かえって α -、 β -、 γ -CDの混合品、いわゆるCDミックス品、さらにはCDミックスとデキストリン、オリゴ糖、ぶどう糖等との混合品、い

表1 天然物系のCD商品例

1. デキシーパール (CD製品)

マーク		主な規格 (固形分中)	
純 度	α - 100 H	α - CD純度 99 %以上	
	α - 100 S	α - CD純度 97 %以上	
	β - 100	β - CD純度 99 %以上	
	γ - 100	γ - CD純度 99 %以上	
試 薬	G ₁ - α - CD	グルコシル - α - CD純度 98 %以上	
	G ₁ - β - CD	グルコシル - β - CD純度 98 %以上	
混 合 品	K リ ン ジ	K - 50	全CD量 50 ± 3 % (内 α - CD 30 ± 3 %) 全CD量 98 ± 1 % (内 α - CD 60 ± 3 %)
		K - 100	
	S シ リ ン ジ	SD - 20	全CD量 20 % ・分岐デキストリン 80 % 全CD量 20 % ・マルトース 45 % ・ マルトトリオース 20 %
		SL - 20	
		S - 50	全CD量 50 ± 3 % (内 β - CD 25 ± 3 %)
		S - 100	全CD量 98 ± 1 % (内 β - CD 50 ± 3 %)

2. イソエリート (分岐CD製品)

マーク		主な規格 (固形分中)
混 合 品	イソエリート P	全CD量 80 %以上 ・マルトシル CD 50 %以上
	イソエリート L	全CD量 80 %以上 ・マルトシル CD 50 %以上 ・固形分 70 %以上

いわゆるCD粉飴やCD水飴が多用されている。これらは価格的に有利であることの他に、実際に応用した場合も、多成分系である食品の場合には、効果の高い場合が多い。医薬品や化粧品の場合にはそれぞれ規制があるので、 α - CDまたは β - CDの純品が使用されることが多い。

(2) サイクロデキストリンの特性

CDはぶどう糖が環状に α - 1・4結合した(C₆H₁₀O₅)_nの分子式を持つ非還元性のオリゴ糖であるが、 α - , β - , γ - CDの一般物性を表2²⁾に示す。また α - , β - , γ - CDの分子構造を図1に示す。CDは環状構造をとっているために、その内部に空洞がある。この空洞の内部には水素が配列している疎水性を示し、環状構造の外部には水酸基

表2 サイクロデキストリンの一般物性

	α - CD	β - CD	γ - CD
ブドウ糖分子数	6	7	8
分子 量	973	1135	1297
空 洞 内 径	5 ~ 6 Å	7 ~ 8 Å	9 ~ 10 Å
結 晶 形 針 状		プリズム	プリズム
旋光度(α) _D ²⁵ [水]	+ 150.5	+ 162.5	+ 177.4
溶解度gr/100 ml 水 (25 °C)	14.5	1.85	23.2
ヨウ素複合体の色	青	黄	紫 褐

が配列していて親水性を示す。この性質を模式化すると図2のとおりとなる。CDはその疎水性の空洞内に、脂溶性の物質を中心とした各種の分子、あるいは置換基等を包み込む性質(包接機能という)を有する。この機能がCDの持つ各種の特性のうち最も特徴的なものである。つまり、CDはその分子内に疎水性の空洞を有するホスト分子であり、種々のゲスト分子を取り込んで包接複合体を形成する天然の物質といえる。CDがその空洞内にゲスト分子を取り込む駆動力についてはいろいろな提案がなされているが、それらをまとめると表3³⁾のとおりとなる。一例として、 α -CDの場合によく生ずるといわれているヒズミのエネルギーの放出による包接現象を示してみたい。すなわちCDは何もゲスト分子を包接していない時には水分子を取り込んでおり、図3⁴⁾に示すようにヒズミを生じて

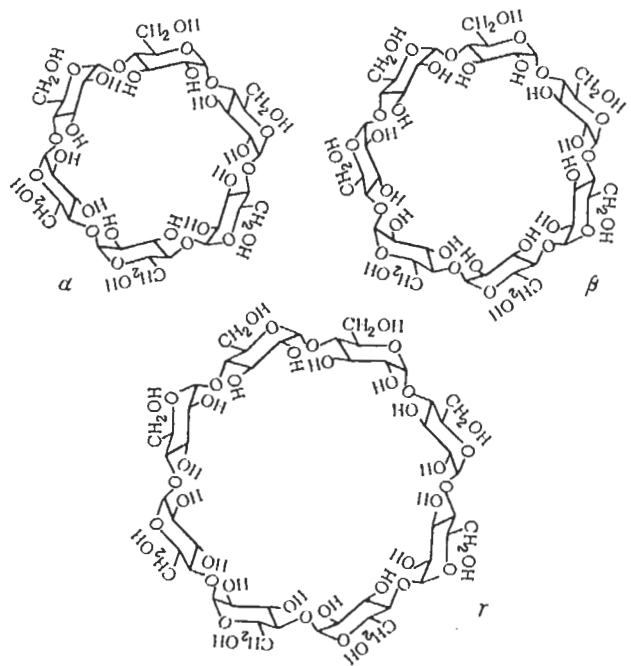


図1 CDの分子構造

α -1・4結合およびC-11基
のエリア(高電子密度で疎水性)

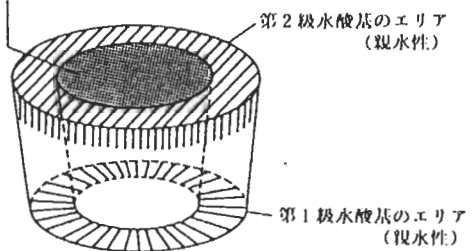
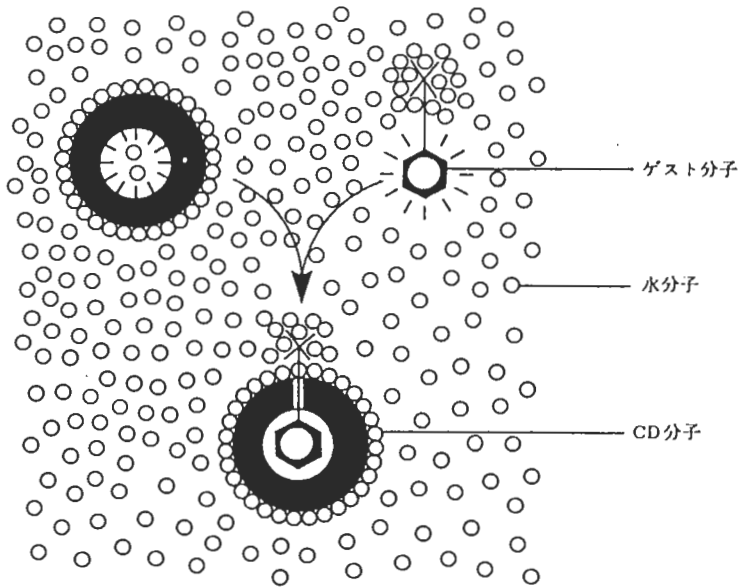
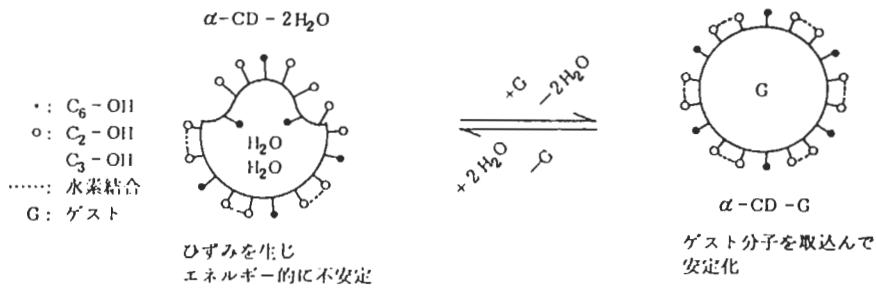


図2 CDの機能特性モデル

いる。従ってゲスト分子が近づくに入れ代ろうとする動きが生じ、図4⁵⁾に模式化するように包

表3 包接に関与する分子間相互作用

1. 疎水的相互作用……Cramer等(1967)
2. 高エネルギー水の放出に伴う相互作用……Bender等(1967)
3. ファンデルワールス相互作用……Casu & Rava(1966)
4. 水素結合……Cramer & Kampe(1965)
5. マクロ環の歪みの緩和に伴う相互作用……Monor & Saenger(1974)



- ① CD分子の外側は水和している。
- ② CD分子空洞内の水分子は、空洞内面が非極性であるので、ひずみが生じ、エネルギー的に不安定な状態になっている。
- ③ ゲストの親水性の部分は水和しているが、非極性の芳香族環は水分子を排除している。
- ④ ゲストの非極性（疎水性）芳香族環は非極性のCD空洞に入り込んでエネルギー的に安定化し、親水性の部分はCDから突き出た状態で水和して安定化する。

図4 CDの包接の機構

接複合体を形成するといわれている。また、CDは環状構造をとっているために、エキソ型のアミラーゼには分解されず、エンド型のアミラーゼに対しても耐性が高い。CDを加水分解する酵素を表4⁶⁾に示す。CDは、酸、アルカリや温度、湿度に対しても強い性質を有しており、これらのCDの持つ特性、すなわち ①包接機能を有する。②親水、疎水の両性を有する。③各種の酵素に耐性がある。④各種の酸、アルカリに耐性がある。⑤加熱に対して強い。⑥湿度に対して強い。といった諸特性がCDの食品への応用を多様なものになっている。

(3) サイクロデキストリンの製造法

澱粉の糊化液または液化液にCGT-aseを作用させると、 α -、 β -、 γ -CDと分岐部分の多い未反応デキストリンの混合物が得られるが(図5)、 α -、 β -、 γ -CDの生成比率は、CGT-ase産生菌の菌種と反応条件によって異なってくる。現在までに公表されているCGT-ase産生菌を表5⁷⁾に示す。これらのCGT-aseの作用は複雑で不安定である。その代表的作用は図6に示すとおりである。この酵素は、分子内転移作用で環を形成させるが(環化反応)、条件によっては一度形成した環を開かせたり(カップリング反応)、分子間で糖を転移させたりする(不均化反応)。さらに α -、 β -、 γ -の各CD間の平衡も反応条件

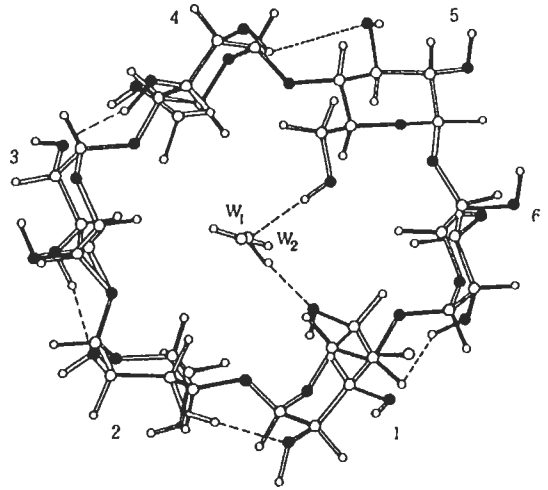


図3 α -サイクロデキストリン・6水和物の構造

表4 CDを加水分解する酵素

	酵 素 名
α -CD	<i>Pseudomonas</i> アミラーゼ タカアミラーゼ <i>macerans</i> 酵 素
β -CD	<i>Pseudomonas</i> アミラーゼ タカアミラーゼ <i>B. subtilis</i> 液化型アミラーゼ <i>B. subtilis</i> 糖化型アミラーゼ
γ -CD	<i>Pseudomonas</i> アミラーゼ タカアミラーゼ ブタすい臓アミラーゼ 唾 液 アミラーゼ

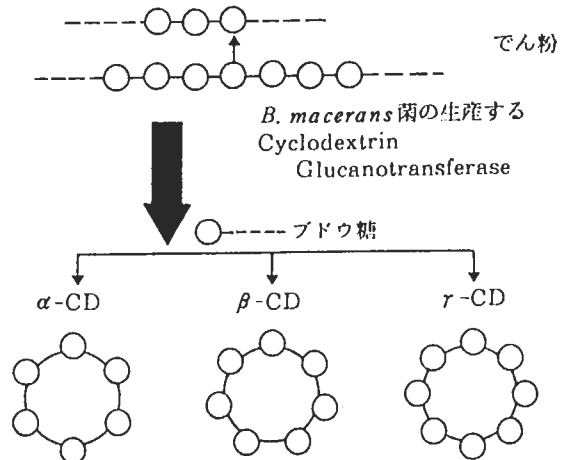


図5 CDの製造工程

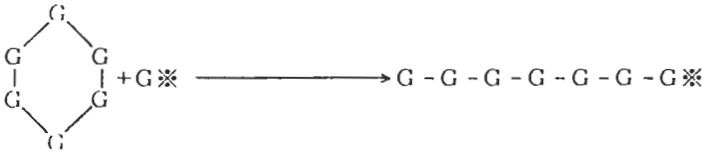
表5 Properties of Cycloamylose Glucanotransferases Obtained from Various Microorganisms

Microorganisms	Optimum pH	pH Stability	Optimum temperature (°C)	Thermostability		Main Product	Cycloamylose formation %
				+Ca ²⁺	-Ca ²⁺		
<i>B. macerans</i>	5.0-5.7	8.0-10.0	55	60	-	α	-
<i>B. macerans</i>	6.0	6.0-9.5	60	-	50	α	50-60
<i>B. macerans</i>	5.1-6.2	--	--	-	-	-	-
<i>K. pneumoniae</i>	5.2	6.0-7.5	-	-	45	α	50
<i>B. stearothermophilus</i>	5.0-5.5	5.0-8.8	70-75	65	70	α	62
<i>B. megaterium</i>	5.0-5.7	7.0-10.0	55	55	-	β	-
<i>B. circulans</i>	5.2-6.1	7.5-9.0	55	50	-	β	-
<i>Bacillus</i> species (alkalophilic)	4.5-4.7	6-10	45	65	65	β	73

1) 環化反応



2) カップリング反応



3) 不均化反応

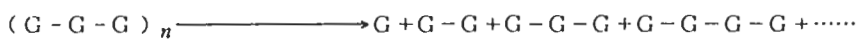


図6 CGT-aseの作用(G:グルコース)

や時間によって移動し、一定の反応液を得るのが難しい。そこで古くから目的とするCDを収率よく得るための研究が行われ、いろいろな製造法が開発されてきている。すなわち、有機溶媒法^{9)~11)}、無溶媒法¹²⁾、アルコールによるCD増収法¹³⁾等であるが、最近注目すべき工業的製造法は、CD製造の各工程に膜技術を取り入れた膜によるCD増収製造法である。小林、貝沼らは、*B. macerans*のCGT-aseを用いたCDの生成法を研究してきているが^{14)~16)}、さらに渡辺、大谷、梅田らと協力して膜を利用した高収率CD製造法の基礎技術を開発した¹⁷⁾。塩水港精糖は、この膜技術を基本に各種の酵素を組み合わせた製造技術を発展させ、独特のCD製造法を展開している。その概略は図7のとおりである。最初のCD生成反応ではUF膜を利用し、CGT-aseの作用で生成したCDを膜透過させつつ、未反応のデキストリンとCGT-aseを循環させてCDの生成率を上げている。しかし、CD反応液はCDの収率を上げるために低目に維持されるので、

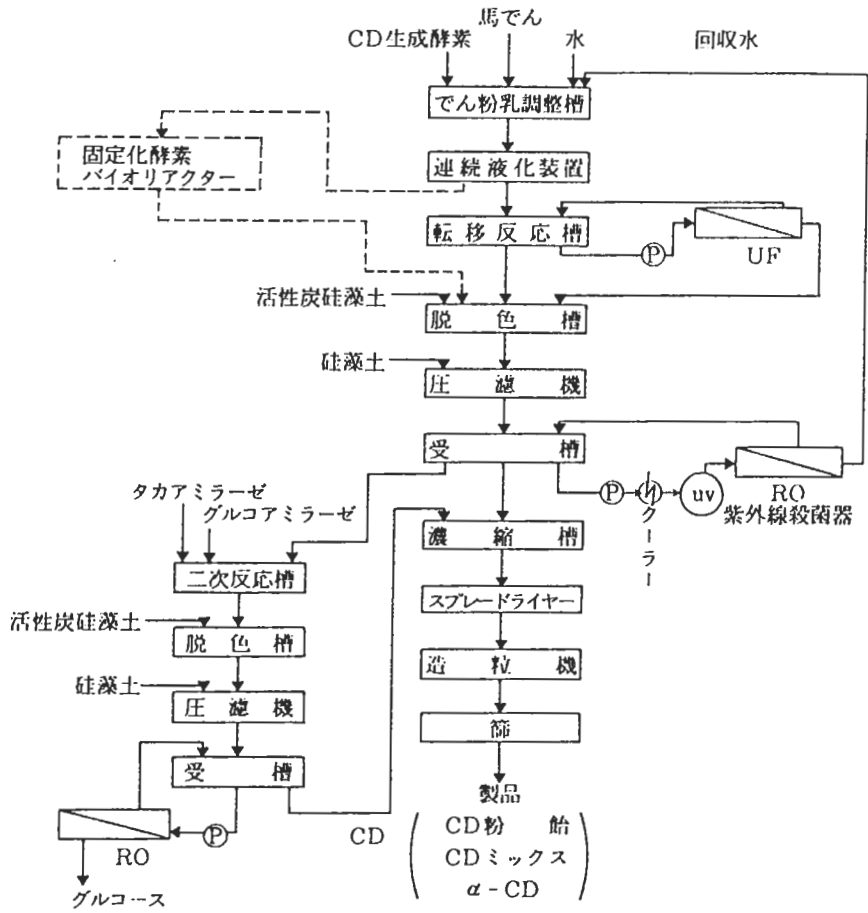


図7 膜を利用したサイクロデキストリン製造フローシート

この弱点を補うために、省エネルギー濃縮法である耐熱性スパイラル型のRO濃縮法を採用している。この濃縮液を噴霧乾燥し造粒した製品が、食品用としてよく用いられるCD粉飴である。 α -、 β -、 γ -CDのみを含むCDミックス製品を製造する場合には、グルコアミラーゼ処理してCD粉飴中のデキストリンをぶどう糖に変えた後、塩除去率50%位のRO膜による透析ろ過（ダイアフィルトレーション）によってぶどう糖を除去し、さらに濃縮し噴霧乾燥して製品としている。 α -CDを製造する場合には、CDミックス液を濃縮して β -CDを結晶化して回収した後、タカアミラーゼとグルコアミラーゼで、 γ -CDと残存する β -CDをぶどう糖にまで分解してRO膜処理している。この方法はCDの製造工程に膜技術を全面的に取り入れており、CDの量産技術上今後注目すべき製造法である。

(4) サイクロデキストリンの応用

CDはその機能特性上、食品、医薬、農薬、化粧品、一般工業用品とあらゆる分野で応用開発研究が行なわれており、最近では各分野で相当実用化も進展している。それぞれの分野でCDが応用される目的は図8のとおりであるが、分野別に应用開発の現状を概括してみたい。

(i) 食品への応用

CDは食品への実用化がもっとも盛んであり、現在のCD使用量の80%以上が食品分野である。CDが実際に利用されている食品を表6に示す。CDを食品に応用した場合、評価が官能検査的に容易にできる面があるばかりでなく、

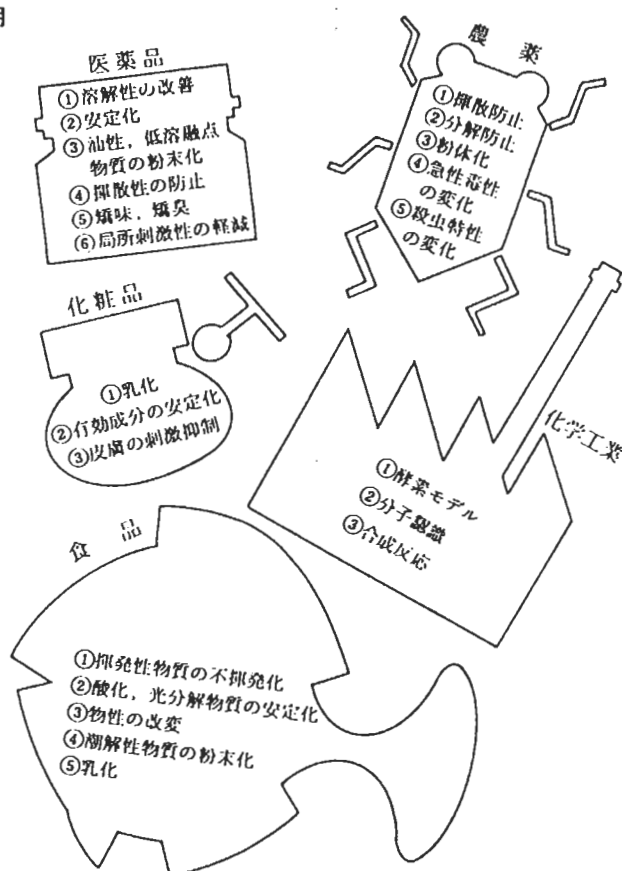


図8 CDの用途

表6 CDの食品への実用化例

☆ 香料・香辛料・色素の安定化	ワサビ漬(山海漬), 練ワサビ, 練ニンニク, 米菓(ワサビ風味), ケーキ, ウメ風味乾麺, 天然色素, 抹茶
☆ 矯味・矯臭	朝鮮人参(ドリンク, 粉末), 豆乳, 米飯, プレスハム・ソーセージ用マトン肉, 内臓肉入りソーセージ用レバー, ハンバーグ用低級肉
☆ 口臭除去	ドリンク, ガム, キャンディ
☆ 乳化作用	ドレッシング, ハム, ソーセージ, ポテトサラダ缶詰, 伊達巻, ケーキ, 精油
☆ 粉末化基剤	粉末ナッツ, 粉末調味料, 粉末醤油, 粉末茶(紅茶, ウーロン茶), 粉末スープ, 脂溶性ビタミン, 粉末酵母飲料, 粉末ワサビ, 粉末マスタード
健康食品(月見草オイル, カキエキス)	
☆ 乾燥助剤	即席ラーメン用野菜, ハードキャンディ
☆ その他	食品用防腐剤(エタノール), ロイヤルゼリー ミカン缶詰・ジュースの白濁防止(ヘスベリジン, リモニン) 干物のツヤ出し

CD自体も天然添加物であることもあって、今後も食品分野でのCDの応用は進むものと予測される。CDを実際の食品に応用する場合、食品は多成分系であるので、CDの機能が複雑に発現するのが普通である。従って目的とするCDの機能特性をうまく発現させるためには、添加の方法、工程、量等を変えていろいろとやってみるしかない面が多いが、一般には次の三つの方法のいずれかが採用されている。

- ①粉末化法……各種の包接法¹⁹⁾で特定のゲスト原料を包接粉末化し、CDの諸特性を活用する。代表的な包接法を図9に示す。

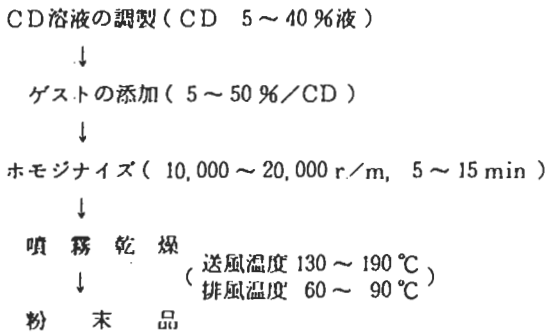


図9 包接化合物の調製法

- ②混練法……スリ身、ソーセージ、ハンバーグのように混練の工程のある食品には、適正量のCDを添加して混練する。
- ③浸漬法……獣肉、魚のひらき、クラゲ、数の子、タラコ等の形のある食品材料を処理する場合には、適正濃度のCD溶液に浸漬処理する。
- なお、具体的な食品への応用法を表7¹⁹⁾に示す。

(ii) 医薬への応用

CDの医薬への応用については、研究が非常に盛んである。CD包接による医薬の製剤特性の向上例を表8²⁰⁾に示す。最近はこれらの目的ばかりでなく、①バイオアベイラビリティーの改善、②副作用の低減、③抗生物質産生菌の生産性向上、などへも研究の目的が向けられている。実用化例としては、プロスタグランジンの可溶化と安定化、消炎剤を包接した切傷用テープ、うがい薬、培地へのCD添加によるマクロライド系抗生物質の収率向上等がある。

(iii) 農薬への応用

CDの農薬への応用については、現在のところ、コスト上の問題もあって、ピレスロイドとβ

表7 CDの食品への応用例

消 臭	腐 敗 臭	1～5%を添加
	肉の特異臭 マトン臭・獣臭	ハム、ソーセージを作る際の塩漬時に、塩に混合して用いる (肉に対して、0.5～2.0%)
	クラゲの生臭み	塩漬時に塩に混合して用いる(クラゲに対して1.0～2.0%)
	数の子の生臭み	2%CD飴の食塩(5%)溶液に一晩浸漬する
	乾燥タラの生臭み	2.0～10.0%CD水飴溶液に切身を3時間浸漬後乾燥する
	イカの腹わたの生臭み	5.0%を加え攪拌する
	豆乳の大豆臭	①大豆の浸漬水に5.0%に加える ②豆乳に、1.0%を加え攪拌する
	古 米 臭	①2.0%CD水飴溶液に一晩浸漬する ②2.0%CD水飴溶液で炊飯する
香 気 保 持	米 菓 の タ レ	ワサビオイル、シソオイル、抹茶オイル、ユズオイルなどオイルの2～5倍量のCD粉飴を加え攪拌し、調味液に加える
	ク ッ キ ー	オイルの2～5倍量のCD粉飴を加え攪拌し、調味液に加える
	粉末辛子・粉末ワサビ	辛子油などに2～5倍量を加えて攪拌、乾燥する
	キャンディー	香料に同量から倍量を加え攪拌後水飴に加える
苦 味 防 止	かんきつ類のジュース	溶液に対して1.0～2.0%を添加し攪拌する
	漢方薬・薬用酒	抽出液等に対して1.0～2.0%を添加し攪拌する
	畜肉・内臓加工品	1.0～5.0%を添加しミンチにする
起 泡 性 増 強	冷 凍 卵 白	冷凍前に、1.0%を添加し攪拌する
	乳 ア ル プ ミ ン	1.0～5.0%を添加し攪拌する
結 晶 化 防 止	蜂 蜜	5.0%を添加し攪拌する
	砂 糖 蜜	5.0%を添加し攪拌する
吸 湿 防 止	米 菓 タ レ	砂糖に対して5.0%を添加する
	ク ッ キ ー	砂糖に対して5.0%を添加する
離 水 防 止	コ ン ニ ャ ク	製品中に、2.0%に添加する
粉 末 化 助 剤 (基 剤)	オ レ ン ジ 果 汁	果汁の固形分に対して20～40%添加、溶解し、乾燥する
	酵 母 エ キ ス	エキス固形分に対して20～40%添加溶解し乾燥する

表 8 CD包接による製剤特性の向上例

目 的	薬 品
溶解性改善	プロスタグランジン、非ステロイド系消炎鎮痛薬、ジギタリス強心配糖体、ステロイドホルモン、抗生物質、ベンゾジアゼピン類、バルビツール酸誘導体、サルファ剤、経口血糖降下薬、抗がん薬、補酵素Q ₁₀
安定化	加水分解（アスピリン、強心配糖体、プロスタサイクリン、カルモフル、アトロピン、プロカイン） 酸化熱分解（アルデヒド類、エピネフリン、硝酸イソソルビド、ニトログリセリン） 光分解（フェノチアジン系薬物、ユビキノ、脂溶性ビタミン、グアイアズレン、ニフェジピン） 脱水反応（プロスタグランジンE類）
油状・低融点物質の粉体化	脂溶性ビタミン（A、D、E、K）、クロフィブラート、ニトログリセリン、サルチル酸メチル、精油、ONO-802、ベンズアルデヒド、フェノール類、アルキルアルコール類
揮散性の防止	ヨウ素、サリチル酸、硝酸イソソルビド、メントール、チモール、ナフタレン、クロロブタノール
矯味、矯臭	抱水クロラル、プロスタグランジン、チアラミド、クロフィブラート、デキストロメトローファン、フェンブフェン、ビルプロフェン、フルルビプロフェン
局所刺激性の軽減	消化管粘膜（アスピリン、インドメタシン、フマル酸ベンシクラン、イブプロフェン、抗がん薬） 溶血阻止（フェノチアジン系薬物、イミプラミン、ベンジルアルコール） 筋組織障害（フェノチアジン系薬物、抗がん薬、抗生物質）

- CDの包接物が農薬として実用化されているにすぎない。しかし、除草剤、フェロモン、植物成長調節剤、忌避剤等への応用研究も行なわれているので、今後は実用化も進むものと思われる。応用研究の一例として、松の葉を天然ピレスリンとレスメリンで処理し、一定期間後マツカレハの幼虫に食べさせて残留効果を見た結果を表 9²¹⁾に示す。

表 9 松葉上のピレスロイドのマツカレハ幼虫への残効性

剤 型	死虫率 %		
	処理直後	1週間後	2週間後
ピレスリン 乳 剤 包接物	90	10	0
	90	100	90
レスメリン 乳 剤 包接物	100	0	0
	100	90	90

0.1%の水希釈液に松葉を浸漬、風乾後虫に供試

(iv) 化粧品・トイレタリーへの応用

化粧品・トイレタリー関係ではCDの実用化が進んでいる。スクワランやワセリンのような油性原料をCDで包接粉末化して各種の化粧品に応用している例、香料成分をCDで包接して皮膚への刺激を抑制した化粧品としている例、香料をCDで包接粉末化して洗剤に混合し、洗濯時に水の中で香料を放出するようにしている例、シャンプーやリンスの中にCDを添加し、香料の刺

激を抑えている例、天然の香気成分をCDで包接安定化して石鹼や浴剤に添加している例等がある。化粧品・トイレタリーについては、香料の経皮吸収刺激を抑制した化粧品や石鹼類、合成界面活性剤を使用しない乳化化粧品、刺激を抑制した殺菌性クリーム、ショ糖脂肪酸エステルとCDを併用した歯磨、香料などを安定化した溶剤や洗剤、異臭を除いたパーマメントウェーブ剤など応用研究が行なわれている分野は広い。

(V) 工業製品・化成品・繊維等への応用

CDの工業製品・化成品・繊維等への応用については、選択的合成触媒としての利用、香料、抗菌剤、防錆剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消臭剤等を練り込んで徐放効果を持たせた熱可塑性樹脂や合成皮革、CDによるオイルサンドから石油を回収する技術、CDによる石油タンクの洗浄、ボールペンインクの流動性の改善、香料をCDで包接して練り込んだ賦香線香、香料を安定化した煙草、煙草のフィルターにCDを入れてニコチンやタールを除去する方法、感熱紙の製造、消臭機能を持つ羊毛繊維、CDと植物系の消臭エキスをシリカゲルに含浸吸着させた消臭剤、擬似餌、CD液に木材を浸漬してフェノール性物質を安定化する木材処理法、微細で安定した貴金属コロイドの製造法、ガス中の臭素やヨウ素の除去技術、有機蓄熱剤のCDによる安定化などいろいろな分野で研究が行なわれている。現在のところCDの工業製品・化成品・繊維等の分野への実用化はあまり進んでいないが、賦香プラスチック、賦香線香、インキ、ヤニ取り煙草フィルター、灰皿用消臭剤等に実用化例がある。その他特殊な分野として、発酵培地、細胞培養用培地、臨床検査薬への応用研究も行なわれている。

3. おわりに

1980年代後半に入ってからCDの用途開発が急速に進み、それに伴って新しいCDも続々と上市されてきている。この動きは、CDに関する科学的研究論文の発表数や、特許の公開数の急速な増加によってもうかがえる。従来から工業生産されている α -、 β -、 γ -CDの純品、これらのミックス品、さらにCDと他の糖とのミックス品といった製品のほかに、 G_1 -CD、 G_2 -CDといった分岐CDも世に出るようになり、用途開発研究が盛んになってきている。今後もこの動きはますます増大すると思われ、例えばヘテロ糖を付加したCD、糖以外の側鎖部を付加したCD、長鎖の糖を付加したCD、効率のよいCDポリマー、特殊な生体機能を有する化学修飾CD等が上市されてくると思われる。このような状況の進展につれて、従来は食品分野にかたよっていた実用化も、医薬、農薬、化粧品、化成品等の分野に広がっていくものと期待される。

参考文献

- 1) A. Villiers: Compt. Rend., 112, 536 (1891)
- 2) D. French: Adv. Carbohydr. Chem., 12, 189 (1957)
- 3) 松井佳久: 表面, 24 (6), 332 (1986)
- 4) W. Saenger, M. Noltemeyer, P. C. Manor, B. Hingerty and B. Klar: Bioorg. Chem., 5, 187 (1976)
- 5) J. Szejtli: in "Cyclodextrins and their inclusion complexes", Akademiai Kiado, Budapest, p 96 (1982)
- 6) K. Kainuma: in "Starch, 2nd ed." Academic Press, New York, p 144 (1984)
- 7) K. Kainuma: 同上
- 8) Chinoin: Products Brochure " β -Lyclodextrin"
- 9) H. Bender: Arch. Microbiol., 111, 271 (1977)
- 10) H. Bender: Carbohydr. Res., 78, 133 (1980)
- 11) H. Bender: Carbohydr. Res., 78, 147 (1980)
- 12) 中村信之: 化学工業, 627 (1984)
- 13) 中村 隆, 高木正一: 食品工業, 4 下, 81 (1982)
- 14) S. Kobayashi, K. Kainuma, S. Suzuki: Carbohydr. Res., 61, 229 (1978)
- 15) 小林昭一, 貝沼圭二, 鈴木繁男: 澱粉科学, 22, 6 (1975)
- 16) 小林昭一, 貝沼圭二, 鈴木繁男: 農化, 51, 691 (1977)
- 17) 日本公開特許公報, 昭 57 - 202298
- 18) 原 耕三: フードケミカル, 1 (III), 85 (1985)
- 19) 小林昭一: フレグランスジャーナル, 63, 76 (1983)
- 20) 上釜兼人: フレグランスジャーナル, 63, 68 (1983)
- 21) 山本 出: フレグランスジャーナル, 63, 95 (1983)