

5'-ヌクレオチド類による缶詰食品の風味改良*—Ⅲ

缶詰殺菌における5'-ヌクレオチド類の安定性

橋田 度, 毛利 威徳, 青山 延子

FLAVOR IMPROVEMENT OF CANNED FOODS WITH 5'-NUCLEOTIDES—Ⅲ

STABILITY OF 5'-NUCLEOTIDES IN CANNING STERILIZATION

Wataru Hashida, Takenori Mouri, and Nobuko Aoyama

For the arrangement of the optimal addition level of 5'-nucleotide to canned foods, it is necessary to consider the stability of 5'-nucleotide during the canning processes. In the present paper, the data are given concerning to the stability of 5'-nucleotide in aqueous solution sealed in glass ampoules or in cans and sterilized under increased temperature. The amount of 5'-nucleotide was calculated from the amount of phosphoric acid liberated by 5'-nucleotidase.

5'-nucleotide was hardly decomposed when heated at 100°C, however, the decomposition was accelerated along with rise in temperature. 5'-nucleotide became unstable at a 5% level of significance as the pH declined from 6.0 to 3.0 and at a 1% level of significance as the heating time was prolonged. It was found that more than 70% of 5'-nucleotide remained undecomposed even under such a severe condition in which the solution was adjusted to pH3.0 and heated at 115°C, for 40min. Sucrose, glucose, and soluble starch slightly accelerated the decomposition of 5'-nucleotide, when they were heated together with 5'-nucleotide. Salt, casein hydrolysate and sodium glutamate hardly influenced the stability of 5'-nucleotide.

When the 5'-nucleotide solutions were sealed in cans and heat sterilized, 5'-nucleotide was found to be similarly stable as sealed in glass ampoules. The can material didnot have any influence on the stability of 5'-nucleotide, and it may be considered that the can is a suitable material for the preservation of 5'-nucleotide containing foods in a stable condition.

* 罐詰時報 VOL. 43 NO. 1 65 (1964) 所載

脚注：本報においては次の略号を使用する。

リボタイド：5'-リボヌクレオチドナトリウム
5'-AMP：5'-アデニル酸
5'-CMP：5'-シチジル酸

5'-UMP：5'-ウリジル酸
5'-GMP：5'-グアニル酸
5'-IMP：5'-イノシン酸

は じ め に

前報(第2報)¹⁾では、どの程度の分量のリボタイド(5'-リボヌクレオチドナトリウムの略称)を添加すれば農産食品がより美味となるかについて報告したが、実際の缶詰製造に当っては、添加した5'-ヌクレオチド類の加熱殺菌に伴う分解も考慮して、あらかじめ添加量を定めることが望ましい。5'-ヌクレオチド類の加熱操作における安定性についてはすでに藤田ら²⁾、鹿又ら³⁾⁴⁾、岡本ら⁵⁾の報告があり、なかでも藤田ら²⁾は5'-ヌクレオチド類は100°C、1時間の加熱ではほとんど分解しないと述べている。本報では加熱殺菌でよく用いられる100°C以上の加圧殺菌に主眼をおいて5'-ヌクレオチド類の安定性をしらべた。まず単独標品、次に混合物の形で更に市販品としてはリボタイドについて、それぞれガラスアンプル内における加熱条件およびpHの影響をしらべた。なお缶詰食品の成分としてでん粉、糖質、たんぱく質等の共存の影響についても吟味した。またガラスアンプルよりも、もう一步実際に近いものとして、リボタイド水溶液を缶詰にして缶の塗装の有無、溶液pHの影響、および4ヶ月間の保存試験における缶の種類、pHおよび保存温度の影響についても検討した。

実 験 の 部

1. 実 験 方 法

1-1. 供 試 試 料

標準の5'-ヌクレオチド単品およびリボタイド(食品添加物規格品)は武田薬品工業KKより提供された。基本的な安定性については5種の5'-ヌクレオチドを用い、また缶詰への応用を考慮して市販品のリボタイドを使用した。

1-2. 安定性の試験方法

試料は蒸留水またはpH 3.0より6.0までのクエン酸ソーダ Buffer(濃度はできるだけ低いものを使用した、 $\frac{1}{10}M \sim \frac{1}{50}M$)に溶解し、ガラスアンプルに封入して加熱殺菌した。加熱殺菌の前後における5'-ヌクレオチド量より安定性を残存率として算定した。

また、缶詰内の安定性試験では、携帯缶の白缶とラッカー塗装缶の2種を用いリボタイドをpH 3.0または6.0の Buffer に溶解した水溶液を充填し、真空巻締した後に115°Cで40分殺菌した。その後低温(5°C)、中温(25°C)、高温(45°C)の3恒温室において4ヶ月間保存試験を行った。

1-3. 5'-ヌクレオチド分析法

5'-ヌクレオチド量は活性炭処理を行った後に中島ら⁶⁾の酵素法によって測定した。すなわちpH 8.5の Buffer 中で牛精液の5'-ヌクレオチダーゼを作用させ、遊離された磷酸量を比色法により測定し μmole としてあらわした。5'-モノ磷酸ヌクレオチドの場合その $1\mu\text{mole}$ は磷酸 $1\mu\text{mole}$ に相当する。混合物中の5'-ヌクレオチド量を測定するためには Bergkvist 法⁷⁾による中島らの記載⁸⁾に準じて Dowex 1×8 を使用するカラムクロマトグラフィを行った。その要領は前報⁹⁾に準ずる。

2. 実験結果および考察

2-1. 安定性に及ぼす加熱温度の影響

5'-ヌクレオチド類およびリボタイドはいずれも水溶液の状態であつ加熱操作はガラス・アンフルに充填して行った。まず水溶液中でのリボタイド濃度の高低によって、加熱殺菌における安定性に差があるか否かを明らかにするために0.1~10mg/mlの範囲で5段階の濃度の水溶液を作り、115°Cで40分殺菌した時のリボタイドの残存率を酵素法により測定した。その結果0.1, 0.5, 1, 2, 10mg/mlの濃度の場合のリボタイドの残存率はそれぞれ83, 83, 89, 81, 90%であつて、0.1~10mg/mlの範囲では、リボタイドの濃度による差はあまりないと考えられる。

5種の5'-ヌクレオチド単品およびリボタイドについて、それぞれ約0.2mg/mlの濃度の水溶液とし、100°Cで40分加熱殺菌した時は表1のごとくであり、100°Cの加熱では5'-ヌクレオチド類の分解はほとんど認められなかつた。これは藤田らの報告²⁾の要旨とよく一致している。

Table I. Effect of heat (100°C, 40min.) on the stability of 5'-nucleotides in aqueous solution.

Nucleotides	Amount of 5'-nucleotide μ mol/ml		Residual level (%)	Decomposition (%)
	Before heating	After heating		
5'-CMP	0.448	0.430	96	4
5'-AMP	0.351	0.356	101	—
5'-UMP	0.392	0.385	98	2
5'-IMP	0.403	0.382	95	5
5'-GMP	0.326	0.308	95	5
Ribotide	0.419	0.415	99	1

しかるに同様の水溶液を、温度をあげて、115°Cで40分加熱するときには表2のごとく5'-AMP, 5'-GMP およびリボタイドは残存率が82~85%まで落ちた。このように100°Cでは安定であつてもそれ以上に加圧殺菌すると安定性が減少することが予想される。

加熱温度の影響を更に詳細にしらべるために、それぞれ0.2mg/mlの濃度の5'-UMPと5'-GMPの水溶液について加熱時間は60分共通とし、温度を100°Cより110°C, 120°C, 130°Cと上げてそれぞれの残存率をしらべると表3のごとくである。

表3において5'-UMP, 5'-GMPとも100°Cの加熱ではきわめて安定であるが、それ以上に温度を上げるに伴い不安定となり、分解速度の Q_{10} を計算すると5'-UMPで2.4~2.6, 5'-GMPで1.9~3.5といずれも相当に高い値となつた。5'-UMPの方が5'-GMPよりかなり安定であつた。このように缶詰殺菌においては殺菌温度が100°C以上で上昇することは安定性にかなりの影響のあることが認められた。

Table II. Effect of heat (115°C, 40min.) on the stability of 5'-nucleotides in aqueous solution.

Nucleotides	pH	Amount of 5'-nucleotide μ mol/ml		Residual level (%)	Decomposition (%)
		Before heating	After heating		
5'-CMP	7.12	0.391	0.363	93	7
5'-CMP	7.42	0.351	0.300	85	15
5'-UMP	7.08	0.390	0.369	95	5
5'-IMP	7.22	0.446	0.405	91	9
5'-GMP	7.12	0.382	0.312	82	18
Ribotide	7.10	0.472	0.390	83	17

Table III. Effect of heat (60 min. at various temperature) on the stability of 5'-UMP and 5'-GMP

Temperature (°C)	Amount of 5'-nucleotide μ mol/ml		Residual level (%)	Decomposition (%)	Rate of decomposition	
	Before heating	After heating			Temperature range	Q ₁₀
5' - UMP						
100	0.397	0.389	98.1	1.9		
110	"	0.378	95.4	4.6	100~110	2.4
120	"	0.350	88.0	12.0	110~120	2.6
130	"	0.276	69.4	30.6	120~130	2.5
5' - GMP						
100	0.407	0.394	96.6	3.4		
110	"	0.358	88.0	12.0	100~110	3.5
120	"	0.286	70.1	29.9	110~120	2.5
130	"	0.177	43.4	56.6	120~130	1.9

2-2. 安定性に及ぼす pH および加熱時間の影響

前項の結果は水溶液中であったが、次に pH3.0 の Buffer 中における安定性をしらべた。5種の5'-ヌクレオチド単品およびリボチドを Buffer に溶解しガラスアンプルに充填して 115°C で40分加圧殺菌すると表4のごとくである。すなわち水溶液の場合に比べて pH3.0 の Buffer 内では安定性がやや落ちた。5'-ヌクレオチド類の中で5'-CMP と 5'-UMP すなわちピリミジン系ヌクレオチドが比較的安定であることが認められた。リボチドは約70%が残存した。

Table IV. Effect of heat (115°C, 40min.) on the stability of 5'-nucleotide in buffer solution. (pH 3.0)

Nucleotide	Amount of 5'-nucleotide, μ mol/ml		Residual level (%)	Decomposition (%)
	Before heating	After heating		
5'-CMP	0.960	0.829	86	14
5'-AMP	0.507	0.307	61	39
5'-UMP	1.15	1.01	88	12
5'-IMP	0.805	0.500	62	38
5'-GMP	0.836	0.554	65	35
Ribotide	0.725	0.511	70	30

これまでは5'-ヌクレオチド類については単独に加熱した場合を主として述べてきたが、リボタイドのように混合物で用いられる場合も考慮して、5'-ヌクレオチドの単品を pH3.0 の Buffer にほぼ 0.4mg/ml の濃度になるように溶解し、それぞれ計 5 種を混合して、115°C、40分加熱殺菌し、加熱前後の試料についてカラムクロマトグラフィで個々の5'-ヌクレオチド区分に分離するとそのクロマトグラムは図1のごとくである。

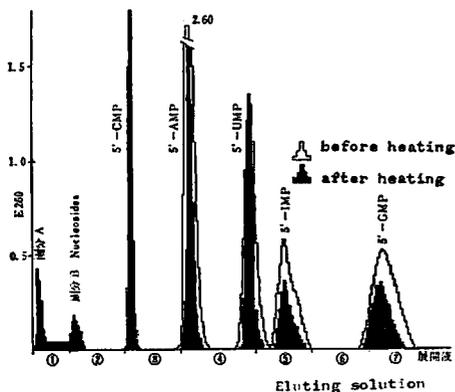


Fig. 1 Chromatogram of the 5'-nucleotide mixture, before and after heating.

すなわち加熱前の 5'-CMP, 5'-AMP, 5'-UMP, 5'-IMP, 5'-GMP, の 5 個の Peak に対して加熱後は画分 A, 画分 B と仮称する 2 つの peak が現われる。画分 A, 画分 B は塩基およびヌクレオシド区分であり、5 種の 5'-ヌクレオチドの分解に伴って生成する各種のヌクレオシドおよび核酸塩基の存在を示している。なお前述の 5'-ヌクレオチドの peak はいずれも小さくなっていることが認められた。その他の溶出位置での変化は認められなかった。それぞれ 260m μ における Opt. density よりその量を計

算すると表 5 のごとくである。

Table V. Stability of the 5'-nucleotide mixture in buffer solution. (pH 3.0)

Fractions of chromatogram	Before heating		After heating		Residual level (%) of 5'-nucleotide
	A total of O.D. (260m μ) per ml.	5'-nucleotide μ mol/ml	A total of O.D. (260m μ) per ml.	5'-nucleotide μ mol/ml	
A (water soluble)	0		23.85		
B (mix. of nucleoside)	0		13.24		
C 5'-CMP	58.27	9.41	48.15	7.79	81.9
D 5'-AMP	139.86	9.84	96.28	6.78	68.9
E 5'-UMP	95.03	9.59	84.50	8.53	88.9
F 5'-IMP	68.66	9.95	38.43	6.19	62.2
G 5'-GMP	65.92	5.58	39.50	3.35	60.0

その結果 5'-CMP, 5'-UMP は比較的安定 (残存率 80% 以上) であるが、他のプリン系 5'-ヌクレオチドである 5'-AMP, 5'-IMP, 5'-GMP の残存率は 60~70% であった。単独に加熱した場合の 5'-ヌクレオチドの安定性 (表 4) と比べて、表 5 のごとく混合して殺菌した場合もその安定性は、ほぼ単独の場合と同様な傾向を有すると認められた。

リボタイドを対称として、溶液の pH および加熱時間を要因としてその影響をみるために pH は 6.0, 4.5, 3.0 の 3 通りのクエン酸 Buffer にリボタイドをほぼ 0.2mg/ml の濃度に溶解しガラス・アンプルに充填し、温度は共通 115°C とし時間は 10, 25, 40 分の 3 通りを組合わせて 2 通りあて繰返し加熱し、残存リボタイド量を 5'-ヌクレオチドとして測定した。加熱殺菌後の 5'-ヌクレオ

チド量について、加熱前のものに対する残存率を%であらわすと、表6のごとくである。

Table VI. Effect of pH and heating on the residual level of 5'-nucleotide.

pH and heating time	5'-nucleotide (μ mol/ml)	Residual level (%)
Control, before heating	0.495	100
pH 6.0 10min.	0.480	97
" "	0.480	97
25min.	0.421	85
" "	0.416	84
40min.	0.356	72
" "	0.401	81
pH 4.5 10min.	0.445	90
" "	0.451	91
25min.	0.411	83
" "	0.381	77
40min.	0.366	74
" "	0.371	75
pH 3.0 10min.	0.435	88
" "	0.386	78
25min.	0.421	85
" "	0.356	72
40min.	0.346	70
" "	0.351	71

260m μ における紫外外部吸収の変化も測定したが、これは5'-ヌクレオチドの分解率に対応しなかったので省略した。表6について、溶液のpHおよび殺菌時間を要因として2元配置によって分散分析するために表6を要約すると表7のごとくなり、これについて分散分析を行うと表8となった。すなわち加熱時間が増加するに伴い、1%有意水準で安定性が減少し、また溶液のpHが下がる、すなわち、酸性になるに伴い5%有意水準で不安定となった。交互作用は認められなかった。これらの条件の内ではpH3.0, 115°C, 40分が最も過酷な条件となっているが、リボタイドはなお70%も残存することが認められた。

Table VII. Summary of Table VI (Residual level of Ribotide, %)

Conditions of heating		B ₁ 115°C 10min.	B ₂ 115°C 25min.	B ₃ 115°C 40min.
pH				
A ₁	pH 6.0	97 97	85 84	72 81
A ₂	pH 4.5	90 91	83 77	74 75
A ₃	pH 3.0	88 78	85 72	70 71

Table VIII. Analysis of variance.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F ratio
pH, A	225.3	2	112.7	*5.22
Time, B	804.3	2	402.2	**18.62
Interaction A × B	47.4	4	11.9	0.55
Residual error	195	9	21.6	

2-3. 安定性に及ぼす共存物質の影響

これまでは他に共存する食品成分のない場合について検討したが、実際の缶詰食品ではでんぷん、糖質、たんぱく質等種々の成分が混在する中に5'-ヌクレオチド系調味料を添加して加熱殺菌するのであるからそのような共存物質の影響についてもしらべた。

まず予備実験として、加熱段階ではなく、酵素法による定量段階で、グルコース5~10%、しよ糖5~10%、可溶性でんぷん1%、クエン酸1%、食塩1%、グルタミン酸0.5%、カゼイン酸分解物0.5%、またはpH3.0, 4.5, 6.0のクエン酸ソーダ Buffer がそれぞれ共存する試料について吟味したが、酵素法に先立って活性炭処理を行う時には、いずれも共存物質の影響はほとんど認められなかった。ただし可溶性でんぷんが5%存在するときにはリボタイドの回収率が89%に落ちた。爾後の試験で可溶性でんぷんの場合は必要な補正を行った。

Table IX. Effect of glucose on the stability of Ribotide.

Concentrations of added glucose (%)	Control, before heating	115°C, 40min. heating				
	0	0	1	2	3	5
Residual Ribotide μ mol/ml	0.354	0.248	0.230	0.209	0.219	0.212
Residual level (%)	100	70	65	59	62	60

Table X. Effect of sucrose on the stability of Ribotide.

Concentrations of added sucrose (%)	Control, before heating	115°C, 40min. heating				
	0	0	1	2	3	5
Residual Ribotide μ mol/ml	0.354	0.248	0.237	0.230	0.219	0.223
Residual level (%)	100	70	67	65	62	63

Table XI. Effect of soluble starch on the stability of Ribotide.

Concentrations of added starch (%)	Control, before heating	115°C, 40min. heating			
	0	0	2	3	5
Residual Ribotide μ mol/ml	0.354	0.237	0.193	0.191	0.183
Residual level (%)	100	67	55	54	52

次に加熱処理の段階での影響をみるために、ガラス・アンプル内で pH3.0, 115°C, 40分の条件下で、リボタイド溶液に種々の物質を混入して加熱殺菌した。グルコース共存の場合は表9に示したがグルコース無添加対照での残存率70%に対し2~5%グルコースを添加することによって分解は約15%進んだ。しよ糖共存の場合(表10)ではリボタイド溶液に若干の着色が認められ、3~5%のしよ糖を添加することにより分解が約10%進んだ。表11のごとく可溶性でんぷんが共存するときにはリボタイドの分解は約20%も進んだ。しかし表12~表14のごとく食塩、グルタミン酸ソーダ、カゼイン酸分解物の存在はリボタイドの安定にはほとんど影響はないと考えられる。このようにして吟味した食品成分の内では、でんぷん、糖質性食品においてリボタイドの安定性

が減少する傾向が認められた。

Table XII. Effect of NaCl on stability of Ribotide.

Concentrations of added NaCl (%)	Control, before heating	115° C, 40min. heating				
	0	0	1	2	3	5
Residual Ribotide μ mol/ml	0.408	0.286	0.270	0.298	0.286	0.258
Residual level (%)	100	70	66	73	70	63

Table XIII. Effect of MSG on the stability of Ribotide.

Concentrations of added MSG (%)	Control, before heating	115° C, 40min. heating				
	0	0	0.1	0.2	0.3	0.5
Residual Ribotide μ mol/ml	0.358	0.260	0.257	0.263	0.240	0.244
Residual level (%)	100	73	72	73	67	68

Table XIV. Effect of casein hydrolysate on the stability of Ribotide.

Concentrations of added casein hydrolysate (%)	Control, before heating	115° C, 40min. heating				
	0	0	0.2	0.4	0.6	1.0
Residual Ribotide μ mol/ml	0.378	0.264	0.245	0.253	0.256	0.245
Residual level (%)	100	70	65	67	68	65

2-4. 缶詰内における安定性

缶詰内においてはこれまでのガラス・アンプル内における場合と異なり、缶材すなわち鉄、錫と接触することを考慮すべきであり、また缶詰に応用するに当って缶詰内の安定性が最も重要であるからリボタイド水溶液を缶詰にして安定性をしらべた。すなわちほぼ0.5mg/mlのリボタイド溶液を携帯缶の白缶とラッカー塗装缶に充填し、常法どおり真空巻締した後、115°Cで40分殺菌した。加熱直後の5'-ヌクレオチド量を酵素法で測定するとともに5°C、25°C、45°Cの3恒温室に2ヶ月または4ヶ月保存した後に5'-ヌクレオチド量を測定した。結果は表15のごとくである。

Table XV. Amount of remaining 5'-nucleotide in canned Ribotide solution.

Type of can	pH of buffer solution	Storage temp. (°C)	5'-Nucleotide μ mol/40ml			
			Before heating	Immediately after heating	After 2 months storage	After 4 months storage
Plain	3.0	5	40.6	28.3	26.3	25.1
		25	"	"	26.1	23.8
		45	"	"	24.0	17.8
Plain	6.0	5	40.6	37.3	37.4	35.3
		25	"	"	35.8	35.5
		45	"	"	35.4	30.9

Lacquered	3.0	5	40.6	26.8	27.2	24.3
		25	"	"	23.7	22.4
		45	"	"	19.5	16.4
Lacquered	6.0	5	40.6	35.8	34.5	32.0
		25	"	"	32.9	28.6
		45	"	"	31.6	27.4

殺菌直後の5'-ヌクレオチド量を殺菌前のものと比較すると、白缶とラッカー塗装缶との間の相違はほとんどなく、いずれも pH3.0 のときは70%が残存し、pH6.0のときは90%が残存した、同表においてそれぞれ殺菌直後の5'-ヌクレオチド量を100%とし、それぞれの開缶時期における5'-ヌクレオチド残存量を%で表わすと表16のごとくなり、これは保存期間中のリボタイドの安定性を示している。

Table XVI. Level of 5'-nucleotide remaining with storage.

Type of can	pH of buffer solution	Storage temperature (°C)	Residual level (%) of 5'-nucleotide		
			Immediately after heating	After 2 months storage	After 4 months storage
Plain	3.0	5	100	93	89
		25	"	92	84
		45	"	85	23
Plain	6.0	5	100	100	95
		25	"	96	95
		45	"	95	83
Lacquered	3.0	5	100	101	91
		25	"	89	84
		45	"	73	61
Lacquered	6.0	5	100	97	89
		25	"	92	80
		45	"	88	77

表16において保存温度が5°Cおよび25°Cの場合はいずれもかなり安定であるが、45°Cの保存中ではやや不安定となり、特にpH3.0の場合にこの傾向が強かった。

缶詰内における試験結果をまとめると、加熱殺菌時におけるリボタイド安定性に関してガラス・アンプル内における結果とほとんど同じものであり、これから缶材料はリボタイドの安定性に対して全然悪影響を及ぼさないことが認められた。保存期間中において溶液のpHが低いことと、温度が高いことはリボタイドの安定性に対して考慮する必要がある。缶詰においては食品のpHは5~6の場合が多く、かつ貯蔵もなるべく低温にすることを心掛ければ、リボタイドを添加した缶詰においてその保存期間中のリボタイドの安定性はかなり高いものと考えられる。

2-5 考 察

本報では缶詰に添加するリボタイドについて、主として加熱による安定性についてしらべたのであるが、天然産の食品に添加してから缶詰殺菌を行うまでの過程において、生の食品中の5'-

ヌクレオチド分解酵素系によって分解されることも考えねばならない。すでに生しょうゆについては岡本⁵⁾の報告があり、また水産練製品ではこれを防ぐ観点からキレート剤の添加が富山¹⁰⁾によって提唱されている。私達はこの観点からの吟味は別の機会に行いたいと思う。

なおすでにグルタミン酸ソーダにおいては缶詰に添加した場合 スズの溶出を保護する効果があると報告されている¹¹⁾。核酸系物質が旨味成分としての作用でなく、何らかの保護作用があるか否かについては、なお詳細に検討すべき問題であると思う。

要 約

5'-ヌクレオチド類を缶詰に応用するに当って、加熱殺菌に伴うそれらの安定性をしらべた。

5'-ヌクレオチド類は100°Cでは安定であるが、温度を上げると不安定になる。水溶液中で10°Cの温度範囲での分解速度のQ₁₀は5'-UMPで2.4~2.6、5'-GMPで1.9~3.5であった。なおpHが6.0から3.0に下がるに伴い、かつ加熱殺菌時間が長くなるに伴って分解しやすくなった。pH3.0、115°C40分の殺菌でリボチドはなお70%が残存した。5'-ヌクレオチドの内では5'-CMP、5'-UMPは比較的安定であった。缶詰への応用として可溶性でんぷんが共存するとリボチドの分解が促進されるが、カゼイン分解物、食塩、グルタミン酸ソーダの存在は安定性には影響しなかった。缶詰内の5'-ヌクレオチド残存量はガラス・アンプル内の場合とほぼ等しく、また缶材および塗装の影響はほとんど認められなかった。したがって缶詰への応用も可能と考えられる。

終りに臨み終始ご懇切なご指導を賜った大阪大学寺本教授、当大学学長志賀博士および貴重な試料および5'-ヌクレオチダーゼをご提供下さった武田薬品工業KKの方々へ深謝いたします。

文 献

- (1) 橋田 度・毛利威徳・青山延子：罐詰時報 42 No. 3 39 (1963)
- (2) 藤田栄一郎ら：農化大会・核酸関連物質のシンポジウム (1961, 4, 1)
- (3) 鹿又和郎・井川房秋ら：愛知食工試年報 2 13 (1961)
- (4) 鹿又和郎・井川房秋ら：愛知食工試年報 3 32 (1962)
- (5) 岡本 武：醸造協会誌 56 628 (1961)
- (6) 中島宣郎ら：昭和37年度農化大会講演会 (1962, 4)
- (7) 中島宣郎ら：農化 35 797, 803 (1961)
- (8) Bergkvist R. and Deutsch A.: Acta Chem. Scand. 8 1877 (1954)
- (9) 橋田 度・毛利威徳・青山延子：罐詰時報 42 No. 1 45 (1963)
- (10) 富山哲夫・北原慶子・阿部大蔵：昭和38年度日本水産学会年会 (東京, 1963, 4)
- (11) 前田清一・中尾 俊：昭和38年度罐詰研究発表会 (長野, 1963・4)