

## かん詰の内面腐食に関する研究

アスパラガスかん詰のかん内面腐食と、シスチン、システインによるスズの  
溶出との関連性

堀 尾 嘉 友・吉 田 千 恵 子

### Studies on the Internal Corrosion of Can (VII)

#### Internal Corrosion of Canned Asparagus and its Correlation to the Tin Dissolving Activity of Cystine, Cysteine and Asparagus.

Takatomo Horio and Chieko Yoshida

It is well known that canned asparagus dissolves tin from uncoated inner surface of the can in the short term of storage after manufactured, but the cause or causes of this has not been known. The present paper deals with the internal corrosion of canned asparagus and its correlation to the tin dissolving activity of cystine, cysteine and asparagus.

Extract of asparagus freeze-dried and stored at room temperature for 0-3 years was subjected to the test packing in baby-food cans. Closed cans were sterilized at 120°C for 20 minutes and stored at 38°C. The detinning substances which was extracted with boiling methanol, no significant adsorption were observed when treat with activated charcal or alumina. It is inactive against cation exchange resin and stable in the acid medium but considerably unstable against alkaline solution. The action of detinning of four sulfur containing amino acids were examined. When more than 500 ppm of cystine is contained in the test pack can severe corrosion and sulfur stain was accelerated. Dried asparagus contained more than 15,000 ppm of cysteine+cysteine. The influence of oxygen or nitrogen substituted in the head space and the reaction media were studied in connection with the detinning action of cystine and cysteine. Cystine accelerated sever corrosion in the absence of oxygen, but cysteine promoted severe corrosion only at the presence of oxygen. Cystine and cysteine are assumed to be the factors which play the main roles in the proceeding of corrosion in canned asparagus.

前報<sup>1)</sup>で述べたようにかん詰食品は現在の処その容器としては主にブリキかんが使用され、内容物の種類により無塗装かん、または塗装かんの何れかが使い分けられている。一般的に無塗装かんを使用したばあい、かん詰の製造時の脱気処理操作の良否に基づく封入酸素量<sup>2)</sup>、食品の pH とそ

の中に含まれる腐食因子の影響により貯蔵中にかん材スズが溶出し、これが食品価値の保持に大きな割役りを果している反面、その溶出量によっては食品価値の低下をもたらすだけでなく、食品衛生上問題となることが知られている<sup>3)</sup>。

アスパラガスかん詰は製造後比較的短期間で著量のスズおよび鉄を溶出することから、経験的に腐食性の強い食品に属するものの1つとして分類されているが<sup>4)</sup>、その腐食因子についてはまだ解明されていない。しかし内面腐食については Bigelow<sup>5)</sup>、Hernandez、森<sup>6)</sup>、秋山<sup>7)</sup>らの報告が見られるほか、さきに著者らはアスパラガス組織中に硝酸イオンの存在を認め報告した<sup>8)</sup>。

アスパラガスかん詰の pH が中性に近いことと、かん内面に黒変化がみられ、また製造直後においても溶出スズ量が多いことから、硝酸塩以外の腐食因子の存在する可能性が考えられ、しかもこの腐食因子はかん詰の製造工程から考え、加熱殺菌時に組織中より容易に溶出し、耐熱性であると推定できる。このような観点からアスパラガスのスズ溶出促進作用（以下腐食作用と略記する）について検討を加えるとともに、その組織中に多量に含まれるシスチン、及びシステインが特異的なスズの溶出をおこすことを認めたので報告する。

## 実 験 の 部

### 1. 試料並びに測定方法

#### 1-1. 試料の調製

アスパラガスは当研究所農場で栽培したメリーワシントン—500W 種で 1967年 6月、1970年 5月に収穫したホワイト並びにグリーンの嫩茎の鱗片葉を除去し、洗滌後凍結乾燥を行ない、かんに充てん、真空巻締めして室温に貯蔵した。乾燥物の生鮮品に対する収量は 6.8~8%であった。なお腐食作用の比較のために一部生鮮品をも使用した。

#### 1-2. かん材および試験かん詰の製造

HDブリキを使用した内面無塗装のベビーフードかんを使用し、ヘッドスペースガスの影響をできるだけさける目的で満注し、巻締め機の真空度（バキュームチャンパーゲージ）55cm で巻締め、120° 20分間加熱殺菌後ほぼ室温まで水冷し、翌日開かん分を除き38°に貯蔵した。

#### 1-3. モデル溶液

腐食作用を検討するさいのモデル溶液として、大塚<sup>9)</sup>らの報告に基づいてアスパラガス中に含まれる有機酸のうち比較的含量の多いクエン酸、リンゴ酸、ピログルタミン酸を選び、それぞれ 0.81g、0.74g、0.3g を併わせて水に溶解し 1l となし、水酸化ナトリウム液を用いて pH5.9~6.0 に調製した液を使用した。

#### 1-4. 溶出スズ量の測定

スズ含有量に応じ検体 5—10g をとり、前報に従って乾式灰化ポーラログラフ法により測定した。

### 1-5. シスチン, シスチン量の測定

シスチンを亜鉛アマルガムで還元したのち 2.6 ジクロロベンゾキノンを発色試薬とする比色法<sup>10)</sup> によった。

## 2. 凍結乾燥アスパラガスの腐食作用と pH の影響

1-1 で述べた凍結乾燥アスパラガスかん詰 (1967年6月製造のもの) を開かんし, グリーン, およびホワイトの略同量を混合しミキサーで粉碎して使用した。粉碎試料の1部をとりブレイ変法で硝酸性窒素量を測定した処 0.5ppm であった。粉碎試料 145g に食塩 0.5%, 砂糖 1.5% を含む水を加えて 4l となし, ビーカーに入れ煮沸後汙過濾を用いて減圧として脱気する操作を3回繰り返したのち, 混液を2分し, 希塩酸, または水酸化ナトリウム液を用いてそれぞれ pH 3.5, または 6.0 となしかんに充てん巻締めた。対照としてこのばあいは食塩および砂糖を含む 0.2% クエン酸水溶液を同一 pH に調製しかんに充てん巻締めた。経時的な溶出スズ量の変化を各群の3かんの測定平均値で Table. 1 に示した。

この実験成績より腐食作用は pH の低いばあいに促進されることが判明したが, アスパラガスかん詰との対応性を考え, 以下の実験は pH 6.0 附近で, また腐食作用の比較は短期間の貯蔵で可能なため, 1月間の貯蔵試験を行なうこととした。

Table 1 Tin dissolving of canned asparagus (ppm)

Samples	pH	Storage period			
		0	2 weeks	1 month	3 month
Asparagus	5.9	142	290	342	378
	3.5	239	387	399	532
Control *	5.9	63	83	83	85
	3.5	58	68	76	76

Mean values of three cans.

Asparagus was freeze-dried and stored for three years and homogenized with water and were packed in baby foods cans, and sterilized at 120°C for 20 minutes. Stored at 38°C.

\* 2-tenth percent citric acid solutions.

## 3. 腐食因子の水およびメタノールに対する挙動

### 3-1. 熱水抽出

凍結乾燥試料粉末 50g に水約 1l を加え 10分間煮沸後吸引汙過し, 残渣は再び水 300 ml を加え, 加熱後汙過し, 汙液を合併して検液(1)とした。残渣は水を加えて混和し検液(2)とした。

### 3-2 熱メタノール抽出

試料粉末 50g にメタノール 2l を加え還流冷却器を附し, 水浴中で8時間加熱還流し, 冷後汙過, 汙液を減圧溜去し水に溶解し検液(3)とした。残渣は蒸発皿に移し水浴上でメタノールを蒸発乾燥させたのち水を加えて10分間煮沸後吸引汙過し汙液を検液(4)となし, この残渣に水を加えて検液(5)とした。

検液(1)-(5)のそれぞれに水を加えて 1.4l となし pH を 6.0 に調整しかんに充てん, 巻締めた。

これらのかん詰の経時的な溶出スズ量の変化を Fig. 1 に示した。この図で判るように腐食因子は熱水または熱メタノールに容易に抽出されるが、メタノール抽出物の腐食作用が大であった。生鮮物についても同様に試みたが2週間後において238ppmを示しほぼ同じ側向であった。

#### 4. 腐食因子の2, 3の吸着剤に対する挙動

この実験では乾燥試料粉末を3-2と同様にメタノールで抽出し、メタノールを溜去した抽出エキスを試料粉末として25g相当量を水に溶解して使用した。

##### 4-1. 活性炭処理

抽出エキス水溶液に活性炭12.5gを加え10分間煮沸後濾過、残渣は再び水を加えて煮沸し、濾過後濾液を合併し検液(6)とした。残渣はメタノールで溶出し、メタノールを溜去後水に溶解して検液(7)とした。

##### 4-2. アルミナ処理

200gの活性アルミナを充てんしたカラムに抽出エキス水溶液を通過させた液を検液(8)とした。カラムは0.1N-HClメタノール5lで溶出し、メタノールを溜去後水に溶解し中和し検液(9)とした。

##### 4-3. イオン交換樹脂処理

抽出エキス水溶液を予めH型としたアンバーライト200, 35gを充てんしたカラムに通し(流出液pH 1.8)、カラムは水で洗滌し、流出液は合併し検液(10)とした。樹脂はn/2-HClで溶出し、溶出液を検液(11)とした。またべつに、抽出エキス水溶液を、予めOH型としたアンバーライトIRA-410 35gを充てんしたカラムに通し、(流出液pH 10.2)カラムは水で洗滌し、さきの流出液に合併し、検液(12)とした。樹脂はn-NaOHで溶出し、溶出液を検液(13)としたが、この溶出には長時間を要した。

検液(6)-(13)をそれぞれpH 6.0に調整し水で700mlとなしかんに充てん、巻締めた。これらのかん詰の溶出スズ量の変化を Fig. 2 に示した。

この図で判るように腐食因子は陽イオン交換樹脂によっては吸着されない。活性炭、アルミナ等

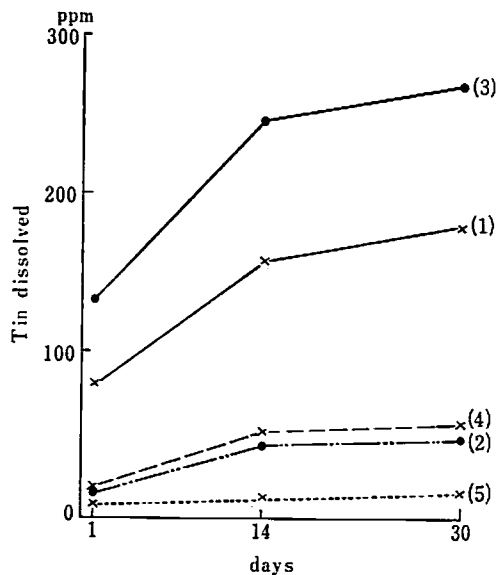


Fig. 1 Tin dissolving of canned asparagus extract. Freeze-dried and homogenized asparagus was treated, and packed in baby-food cans (pH 6.0), and sterilized at 120°C for 20 minutes. Stored at 38°C.

- (1) Boiling water extract.
- (2) Residue of (1) with water.
- (3) Boiling methanol extract.
- (4) Boiling water extract of residue of (3).
- (5) Residue of (4) with water.

によってもまた確実には吸着されない。陰イオン交換樹脂によってはかなり吸着された。一方その溶出処理液では腐食作用がほとんど認められなかったことから、長時間アルカリ性としたため腐食因子が分解したものと考えられる。

### 5. 腐食因子の酸、アルカリに対する安定性

抽出エキス水溶液を 150 ml となし、これに水酸化ナトリウム 6g を加え溶解し室温に18時間放置後 pH を調整し水を加え 700 ml とした。またべつに水酸化ナトリウムの代りに塩酸 17 ml を加え、同様に放置後 pH を調整し水を加えて 700 ml とした。これら両者のそれぞれかんに充てん巻締めた。スズ溶出量の経時的変化を Table. 2 に示したが、腐食作用はアルカリ性とすることにより低下した。

### 6. 含硫アミノ酸の腐食作用の検討

メチルメチオニンスルホニウムクロライド<sup>(11)</sup>メチオニン、シスチン、システインについて検討した。モデル溶液に各アミノ酸をそれぞれ 1.000ppm になるように加え、pH を 6.0 に調整しかんに充てん巻締めた。シスチンは難溶性のため pH をかえて溶解させたが、pH 6.0 に調整時に析出したため浮遊液を充分混合してかんに充てんした。これらのかん詰の経時的な溶出スズ量の変化を Table. 3 に示したが、シスチン添加時にのみ著しいスズの溶出を認め、また同時に黒変化が認められた。システインのばあいには黒変化度は少なく、スズ溶出量はシスチンのばあいに比し著しく少ない。

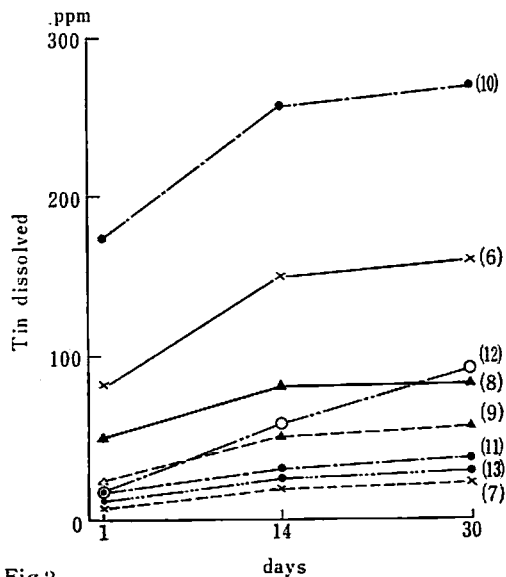


Fig.2

Tin dissolving of canned asparagus extract. Extract of freeze-dried and homogenized asparagus with boiling methanol was dissolved in water and treated, packed in baby-food cans (pH 6.0) and sterilized at 120°C for 20 minutes, stored at 38°C.

- (6) Treated with activated charcoal.
- (7) Boiling methanol extract of residue of (6).
- (8) Treated with activated alumina.
- (9) Acidic methanol extract of above alumina
- (10) Treated with cation exchange resin.
- (11) Treated with half normal HCl of above resin.
- (12) Treated with anion exchange resin.
- (13) Treated with normal NaOH of above resin.

Table 2

Stability of detinning substance in asparagus.

Treatment with	Storage period		
	0	2 weeks	1 month
Alkaline	90	122	144
Acid	145	196	251
Untreated	160	200	228

Mean values of three cans.

Methanol extract dissolved in *n*-NaOH or *n*-HCl and held for 18 hours at room temperature, then pH was adjusted to 6.0, and packed in baby-food cans and sterilized at 120°C for 20 minutes.

Table 3 Tin dissolving by sulfur containing amino acids

Sulfur containing amino acid	Storage period					
	0		After 2 weeks		After 1 month	
	Sulfur stain	Sn ppm	Sulfur stain	Sn ppm	Sulfur stain	Sn ppm
Methyl-methionin-sulfonium salt	—	76	—	101	—	101
Methionin	—	70	—	74	—	87
Cystine	±	339	±	378	±	378
Cysteine	±	86	±	98	±	115
Mixed above 4 amino acids.	±	340	±	363	±	385
Control	—	69	—	67	—	75

Amino acids were dissolved in model solution containing citric acid (810 ppm), malic acid (740 ppm), and pyroglutamic acid (310 ppm). The final concentration was 1000 ppm and pH 6.0. The solution were packed in baby-food cans and sterilized at 120°C for 20 minutes and stored at 38°C. Mean values of three cans.

## 7. シスチン, システインの腐食作用の検討

実験6においてはかん詰の巻締め時にシスチンが溢出し、かん内へのシスチン封入量を正確にすることが困難であった。これを防止するため1かん当りの必要量のシスチンを日本薬局方カプセルに予め秤取封入し、かんに入れモデル溶液を加えて巻締めた。対照としてシスチンを入れないカプセルのみを加えたモデルかん詰を製造した。システインはモデル溶液に溶解して用いた。シスチンまたはシステインの濃度をかえたばあいについて検討し、これらのかん詰の経時的な溶出スズ量の変化を Table. 4 に示した。

Table 4 Comparison of detinning actions of cystine and cysteine

Samples	Capsule	Concentration ppm	Storage period					
			0		2 weeks		1 month	
			Sulfur stain	Sn ppm	Sulfur stain	Sn ppm	Sulfur stain	Sn ppm
Cystine	1	100	±	103	±	113	±	105
	1	500	+	137	±	255	±	314
	1	1000	±	252	±	431	±	463
	3	10000	±	443	±	1225	±	1280
Control	1	0	—	71	—	86	—	86
	3	0	—	90	—	111	—	114
Cystein	0	100	±	82	±	87	±	81
	0	1000	±	90	±	103	±	103
	0	10000	±	63	±	67	±	79
Control	0	0	—	83	—	72	—	71

Cystine crystals were stuffed in gelatine capsules (J.P. 7) and packed in baby-food cans with model solution (see table 3 foot note) (pH 6.0). Cysteine was dissolved in the model solution, and packed in baby-food cans. Strilized at 120°C for 20 minutes and stored at 38°C.

## 8. アスパラガス中のシスチン, システイン量の測定

1-5に記した方法によりシスチンとして測定算出した。2年貯蔵のかん詰アスパラガスで695ppm凍結乾燥品で13,800~15,000ppm, メタノール抽出エキス10,500ppm, メタノール抽出残渣1,875-2,290ppmが検出された。

## 9. シスチン, システインによるスズの溶出におよぼす酸素または窒素置換の影響

スズ板99.99%の0.2mm×5cm×10cmのスズ板を秤量して使用した。

それぞれガス導入管および還流冷却器を附した2ケの2頸フラスコにモデル溶液200mlをとり、酸素ガスを予め10分間導入置換したのちスズ板を入れ、さらに一方のフラスコにはシスチン1gを加え、ガスを導入しながらアスベスト上で直火で加熱した。1時間毎に火を去り氷冷してその1ml(シスチン無添加)または0.5ml(シスチン添加)をとり、 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ よりなる支持電解質液を加えて10mlとなし、ポーログラフ法で溶出スズ量を測定した。3時間加熱反応後スズ板をとり出し水洗乾燥後秤量し、見かけのスズ溶出量をも算出した。酸素ガスの代わりに窒素ガスを用いたばあい、あるいはシスチンの代わりに当量の塩酸シスチンを用い同一pHとしたばあいについても実施した。これらの成績をTable. 5に示した。

Table 5 Influence of nitrogen or oxygen substitution in flask upon detinning actions of cystine or cysteine

Samples	Under	After 1 hour Sn* ppm	After 2 hours Sn* ppm	pH	After 3 hours		Sulfur staine
					Sn ppm		
					*	weight**	
Cystine***	N <sub>2</sub>	1580	2040	6.0	2120	1980	卅
	O <sub>2</sub>	2580	3120	5.6	3120	4406	卅
Cysteine***	N <sub>2</sub>	38	50	6.0	60	60	±
	O <sub>2</sub>	1220	2760	5.6	2460	3293	卅
Control	N <sub>2</sub>	5.6	6.3	6.0	6.5	47	—
	O <sub>2</sub>	430	430	6.7		626	—

\* Analyzed by polarography.

\*\* Calculated from the decrease of weight of pure tin (plate).

\*\*\* One gram of cystine or cysteine and tin plate added in 200 ml of model solution.

また各反応液について80%フェノールを展開溶媒として薄紙クロマトグラフを行なった。(室温上昇法, 東洋薄紙 No.50 15時間展開)シスチンとの反応液では酸素, 窒素置換の何れにおいてもシスチン, およびアラニンを検出した。また反応液について紫外外部吸収スペクトルを検したが190m $\mu$ に唯一の吸収極大を認めた。この吸収極大は標準としたシスチン, シスチン, アラニンの何れにも認められるものであった。

## 考 察

はじめに述べたようにアスパラガスかん詰は pH 6.0 附近であるにもかかわらず、製造後短期間でかなりのスズを溶出し、しかもかん内面が黒変する特徴がある。この黒変化とスズの溶出の原因が同一物質に基因するかどうかは第2義的問題として考え、まずスズ溶出促進物質の解明を試みた。アスパラガスのスズ溶出促進物質を検討するため、凍結乾燥処理法により安定化した試料形態とし、かん詰として貯蔵した。またスズの溶出促進作用を調べるため、内容積の小さいベビーフードかんを用い、充てん条件等を一定するため、室温で満注して巻締め、120°, 20分間の加熱殺菌を行なった各種の試験かん詰を製造し、経時的に開かん分析を行なった。毎回の分析時にヘッドスペース、真空度、内容量、pH等の測定を行なったが、全試験を通じて大差がないためと、実験結果の判断に著しい影響を及ぼさないと考えられるため必要以外は記述を省略した。

まず凍結乾燥処理品のスズ腐食作用は長期貯蔵後においても生鮮品のそれと大差がなく、かん詰の1月間貯蔵後で溶出スズ量は340ppmに達した。またかん内面は殺菌直後においても黒変した。この試験かん詰の経時的な溶出スズ量の変化からも腐食因子は耐熱性であることが考えられたので、腐食因子の抽出を試みた。熱メタノール、熱水で容易に抽出されることがかん詰試験により判明し、黒変化もこれに併なうことが明らかとなった。抽出後の処理の容易さと、腐食性の大きさとの2点より、熱メタノール抽出エキスとして検討した。この腐食因子は活性炭に吸着され難い、このことは抽出エキス中に共存する他の易吸着性物質の妨害によるものと考えられる。またアルミナによっても完全に吸着されない。またこれら両者の脱着処理液は腐食性が少ないことから、腐食因子が鞏固な吸着をしているか、または分解したことが考えられるがこの点については確認していない。イオン交換樹脂に対してはその態度が極めて明瞭で、陽イオン交換樹脂には非吸着性であり、陰イオン交換樹脂での通過処理により腐食因子は吸着されるが、一方脱着液にも腐食性が認められなかった。このことより陰イオン交換樹脂のアルカリ性での分解が考えられる。これを確かめるため抽出エキスを酸性、またはアルカリ性として一定時間放置したのち中和し、その腐食性を検討した処、酸性域で安定であるのに比し、アルカリ性域での放置で腐食性の減少がみられ、同時に黒変化度も低下した。これらの実験成績より併せ考え、腐食性並びに黒変化が同一物質に基づくものと考え、数種の含硫アミノ酸について1,000ppmの添加量で検討した処、メチオニン、メチルメチオニンスルホニウム塩ではスズの溶解も黒変化も認められなかった。シスチンでは黒変化はおこる<sup>12)</sup>がスズの溶出促進性は僅少であるのに反し、シスチンは両反応が極めて顕著であった。さらにシスチンの添加量を一定とするため、日本薬局方カプセルに秤量して加えた再度の試験かん詰で、シスチンのばあいと比較検討すると、シスチン添加ではかん詰の殺菌直後にシスチンのほとんどが溶解し、500ppm以上の添加でははげしいスズの溶出および黒変化を認め、殺菌加熱処理工程で急激に反応したことが判明した。シスチンのばあいでは黒変化がおこるがスズの溶出はほとんど認められなかった。しかし両者の可逆的な性質と、試験かん詰のヘッドスペースの残存酸素量の点より考え、ガラス器内モデル実験により両者の腐食性におよぼす酸素、または窒素ガス置換の影



響を検討した。シスチンによるスズの溶解は酸素の存在なしでおこるのに反し、システインは酸素の存在下で始めてスズを溶解する。またシスチンによる黒変化は酸素の存在下では顕著であることから、シスチンの -S-S-結合の開裂がスズの溶出を支配する酸化的溶出反応と考えられる。一方システインによるスズの溶出および黒変化は酸素の存在なしにはおこらないことと、反応生成物の一つとしてアラニンを検出したことから酸化的脱硫反応に伴うスズの溶出と考えられる。一方アスパラガス中のシスチン、システインの定量法にまだ若干の疑問もあるが、長期貯蔵したかん詰中に少なく、凍結乾燥物にかなりの量が検出された。さらにかん詰の製造条件を考えたとき酸素を皆無にすることができないことと、pH の低いジュースかん詰と異なり pH が中性附近であるため、ジュースかん詰にみられるような急激なかん内酸素の減少がおこらないことと併せ考え、アスパラガスかん詰のスズの溶出並びに黒変化の原因の一つとしてシスチン、システインが大きな役割りを果たしていると判断できる。

## 総 括

アスパラガスかん詰に認められる スズの多量溶出、ならびに黒変化の原因物質、およびシスチン、システインによるスズの溶出、黒変化反応について検討し、次のことが判明した。

1. アスパラガスの腐食因子は凍結乾燥処理によっても長期間安定で、熱水、熱メタノールに容易に抽出される。
2. 活性炭、アルミナ等には吸着され難く、陽イオン交換樹脂には吸着されない。
3. 酸性で安定であるが、アルカリ性域で分解される。
4. スズ溶出量と黒変化度は比例する。
5. メチオニン、メチルメチオニンスホニウム塩は何れもスズ溶出促進作用も黒変化もおこさない。
6. シスチンは酸素の存在しないばあいにもはげしくスズを溶解するが、黒変化は酸素存在下のばあいに比し少ない。
7. システインは酸素の存在下ではじめてスズを溶解し黒変化をおこす。
8. アスパラガス中にはかなりのシスチン、システインが含有され、これがかん詰の内面腐食の原因の一つであると考えられる。

## 謝 辞

本研究に当り原料アスパラガスを提供して頂いた当所 黛研究室宮崎正則氏、並びに凍結乾燥の労をとられた下田吉夫氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小林祥子: 食衛誌, 11, 147 (1970)
- 2) 岩本喜伴: 本誌投稿中

- 3) 食品衛生研究, 16, 871 (1966) 日本食品衛生協会発行
- 4) 缶詰製造講義 I, p385 (1970), 日本缶詰協会発行
- 5) Bigelow. W. D. : J. Ind. Eng. Chem. 8, 813 (1916)
- 6) 森光国, 鈴木健, 河原伸江 : 缶詰時報, 48, (9) 67 (1969)
- 7) 秋山尚子, 大浦淑子 : 第21回日本食品衛生学会学術講演会報告 (昭和46年5月)
- 8) 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友 : 栄養食糧, 21, 47 (1968)
- 9) 大塚滋, 岩本喜伴, 下田吉夫, 毛利威徳, 青山延子 : 東洋食品工業短大, 東洋食品研究所報告 6, 97 (1964)
- 10) 赤堀四郎, 金子武夫, 成田耕造 : 蛋白質化学 I, 332 (1969) 共立出版
- 11) Chaklenger, F., and Hayward. B. J. : Chem. Ind. 19, 729 (1954)
- 12) Pigott, G. M., and Dollar, A.M. : Food Tech. 17 (4) 115 (1963)