HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	魚介類の鮮度低下および腐敗に伴うヒスタミンの消長
Author(s)	高木, 光造; 飯田, 優; 村山, 花子; 相馬, すが
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 20(3), 227-234
Issue Date	1969-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23397
Type	bulletin (article)
File Information	20(3)_P227-234.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

魚介類の鮮度低下および腐敗に伴うヒスタミンの消長

高木光造*・飯田　優*・村山花子**・相馬すが**

On the Formation of Histamine during Loss of Freshness and Putrefaction of Various Marine Products.

Mitsuzō TAKAGI, Atsushi IIDA, Hanako MURAYAMA, and Suga SŌMA

Abstract

The amounts of histidine and histamine accompanied by the loss of freshness and putrefaction in the muscles of 21 species of aquatic products have been determined by the ninhydrin reaction with a Hitachi Amino Acid Analyzer Model KLA-3. The results obtained are shown as follows.

1) When comparing different types of fish concerning the amount of histamine in reserve in the muscle at 25°C for 48 hrs., this crystalline base may be classified into three types; the largest amount of histamine was found in five species of red muscle fishes, *Sardinops melanosticta*, *Engraulis japonica*, *Cololabis saira*, *Seriola quinqueradiata* and *Scomber japonicus*, showing from 70 to 263 mg per 100 g. *Hemiramphus sajori*, *Trachurus japonicus*, *Konosirus punctatus*, *Clupea pallasi*, *Paralichthys olivaceus*, *Limanda herzensteini* and *Kareius bicoloratus* had comparatively small values of histamine being below 10 mg per 100 g. Histamine was not formed in five species of white muscle fishes, *Sebastes vulpes*, *Sebastolobus macrochir*, *Lipidotrigla microptera*, *Ditrema temmincki* and *Hypomessus japonicus*.

Regarding the muscles of mollusks and crustaceas, *Todarodes pacificus* and *Pandalopsis japonica* had only small amounts of histamine below 3 mg per 100 g, but no histamine was formed in *Paphia* (*Paratapes*) *undulata* and *Pandalus hypsinotus*.

2) In *Pandalus hypsinotus*, a crustacea, histamine was found in small amount in the eggs, though not formed in the muscle at all.

3) The decrease of histidine and the histamine formation were apt to be slower in the muscle of *Seriola quinqueradiata* (saurel) than in those of *Scomber japonicus* (mackerel) and *Cololabis saira* (mackerel pike), and apt to be faster in the muscle of *Cololabis saira* than in those of the other two species.

4) In the same species of fish, there had been more histidine in the ordinary muscle than in the dark muscle, and histamine was formed richer in the former than in the latter.

5) It may be said in conclusion that the degree of histamine formation in the marine products tends to be governed by the histidine content, but not proportional to the loss of histidine.

* 北海道大学水産学部水産食品化学第二講座
(*Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

** 函館短期大学食物栄養科
(*Course of Nutritional Science, Hakodate Junior College*)

緒 言

従来，サンマ桜干，イワシ桜干，サバ味付罐詰，ソーダガツオ煮付，メバチ刺身などの水産食品によるアレルギー様食中毒が発生しているが，サンマ桜干に関しては早くから究明が行なわれ，当食品に付着した *Proteus morganii* を主とする細菌によって多量のヒスタミンが蓄積することと，その中毒はヒスタミンを多量に含むサンマを摂取することにより発生することが認められている[1,2]。また，原因食中にヒスタミンの作用を増強する因子が存在するという説が立てられ[3,4]，林[5]はトリメチルアミン・オキサイド，トリメチルアミン，アグマチン，フォスフォリールコリン，メチルグアニジン，アルカインなどのアミン類がその協同因子となり得ることを推定している。川端ら[6-10]は前記の各食中毒検体からサウリン (saurine) なる物質を単離して，それがヒスタミン類似の生理作用を有し，かつヒスタミンに相加的作用を持つこと，メバチ肉に *P. morganii* を接種すると著量のヒスタミンのほかサウリンも生成されることを報告している。サウリンの本体は不明であるが，迷走神経刺激性の耐熱，透析性のニンヒドリン陽性物質であると記されている。

一方，魚介肉の鮮度低下および腐敗に伴うヒスタミンの生成について清水ら[11-17]および木俣ら[18-20]の広範な研究がある。清水らはヒスタミン生成量は遊離ヒスチジン含量に支配され[13,16,17]遊離ヒスチジン含量の多いブリ，サンマ，マグロなどの回游性の魚はヒスタミン生成量が多いことを指摘し[12-17]，中川[21]も同様のことを認めている。木俣らは *Achromobacter histamineum* によるヒスタミンの生成条件を検討し，20°C 前後の温度で腐敗が進行するときもっとも多量に生成され，また，pH 5.5～6.5 の微酸性域で細菌のヒスチジン脱炭酸酵素活性が高いことを認めている[20]。

このように，ヒスタミンはアレルギー様食中毒原因物質の一つとして推察され，定量方法も種々考案されてきた。そのおもなものは濾紙クロマトグラフィー[22]，Eggerth らの方法[23]，およびその改良法[18]，Bioassay[24]，太田法[25]，同改良法[26]，螢光分析法[27]，陽イオン交換物質 cotton acid succinate による選択吸着を利用した Mc Intire-門田法[28]，イオン交換樹脂 Amberlite CG-50 による河端ら[29]の簡易定量法などであるが，それらの多くはジアゾ反応を適用したものである。今回著者らはアミノ酸自動分析計によって，ヒスタミンをニンヒドリン法で呈色させ，魚介類の鮮度低下および腐敗に伴うヒスタミン生成量を測定し，あわせてヒスチジンの消長も検討したのでその結果を報告する。

試料および実験方法

試 料： 函館市内の魚市場で購入した魚介類 21 種を使用した。

実験方法： 魚類およびイカは頭，尾，内臓，表皮を除いてフイレー状におろしたのち刺身状に切り，エビと貝はそれぞれ可食部を採取し，細かく切ってシャーレに移した後，これらを 15°C および 25°C の恒温室中に 24 時間，48 時間またはそのほかの任意の時間放置したのちとり出し，乳鉢で磨砕，均質化して各 10 g を採取し，1 % ピクリン酸溶液 100 ml を加えて氷冷しつつホモゲナイズし，遠心分離 (5000 r. p. m., 10 分間) して抽出液を集めた。ついで波多野[30]の方法でピクリン酸を除去し，定容化して供試液とした。供試液の各一定量について Amberlite CG-120 を用い，日立アミノ酸自動分析計 KLA-3 型でヒスチジン，ヒスタミンおよびアンモニアを定量した。また，腐敗の程度を知るために微量拡散法によって揮発性塩基窒素 (以下 VBN と略記) を測定した。

結果および考察

I. アミノ酸自動分析計によるヒスチジン，ヒスタミンの溶出位置

アミノ酸自動分析計で得られた標品のヒスチジンおよびヒスタミンの溶出位置は Fig. 1 のとおりである。

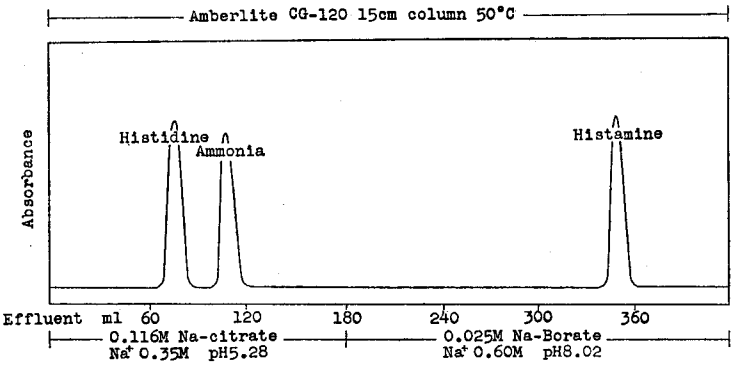

Fig. 1. Analysis of histidine and histamine.

II. 魚種によるヒスタミン生成量の比較

まず，魚種別にヒスタミン生成量を比較した結果は Table 1 のとおりである。

Table 1 より明らかなように，魚種によってヒスタミン生成量にかなりの差異が認められる。すなわち，腐敗に伴ってヒスタミンを多量に生成した魚種はマイワシ，カタクチイワシ，サンマ，ブリ，サバなどの赤身の回游性の魚で，これらの魚はいずれも遊離ヒスチジン含量が多い。著者らはそれぞれ24時間，48時間経過後の遊離ヒスチジン含量を測定したが，新鮮時においては当然遊離ヒスチジン含量はより多いと思われる。

つぎに，腐敗に伴ってヒスタミンをいくらか生成した魚種はサヨリ，アジ，イカ，ヒラメ，マガレイ，コノシロ，ニシンなどで，これらの魚種の遊離ヒスチジン含量はヒスタミンを多量に生成した上記魚種の含量に比べて少なくなっている。

また，腐敗に伴ってヒスタミンを全く生成しなかったか，あるいは生成したとしてもきわめて微量であった魚種はソイ，キチジ，カナガシラ，ウミタナゴ，チカ，アサリ，トヤマエビ，モロトゲアカエビなどで，これらの遊離ヒスチジン含量はさらに少なくなっている。

このように魚介類の腐敗に伴うヒスタミン生成量は清水らが指摘したとおり[12-17]，赤身の魚に多く，アジなどの中間色魚はこれにつぎ，白身の魚はきわめて少ないかあるいは全く生成しないことが確認された。中川[21]も回游性の，いわゆる青魚にはヒスタミンの生成量が多く，中間色魚では少量生成し，ヒラメ，カレイなどではヒスタミンが全く生成されないと報告しているが，著者らの研究結果でもほぼ同様の傾向が認められた。

III. 普通肉と血合肉のヒスタミン生成量の比較

サバとアジを用いて普通肉と血合肉のヒスタミン生成量を比較した結果は Table 2 のとおりである。

Table 2 にみられるように，サバ，アジとも普通肉においては腐敗に伴ってヒスタミンの生成が顕著に認められたが，血合肉ではほとんど認められなかった。清水ら[17,31]は血合肉のヒスチジン含量が普通肉よりも少ないことを報告しており，著者らが得た結果でも Table 2 のように血合肉の遊離ヒスチジン含量は普通肉に比べてはるかに少なく，このヒスチジン含量の差がヒスタミン生成量に影響しているものと思われる。

IV. 筋肉と卵のヒスタミン生成量の比較

トヤマエビを用いて筋肉と卵のヒスタミン生成量を比較した結果は Table 3 のとおりである。

Table 1. Variation of histidine, histamine, ammonia and volatile basic nitrogen contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction in various aquatic products.

Species	Reserving time (hrs.) at 25°C	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
ニシン目 Clupeida					
チ カ *Hypomessus japonicus*	24	13.5	0.0	64.1	13.1
	48	6.1	0.0	146.1	39.2
コノシロ *Konosirus punctatus*	24	155.0	0.0	30.1	7.0
	48	2.9	1.0	125.1	330.0
ニ シ ン *Clupea pallasi*	24	10.9	0.0	35.2	10.3
	48	1.6	1.0	196.4	12.8
マイワシ *Sardinops melanosticta*	24	613.3	162.9	18.1	24.7
	48	4.3	152.2	119.6	124.6
カタクチイワシ *Engraulis japonica*	24	875.1	69.4	28.3	45.8
	48	173.8	173.5	185.3	171.8
ダ ツ 目 Belonida					
サ ヨ リ *Hemiramphus sajori*	24	400.3	6.0	71.5	37.1
	48	2.2	9.4	233.6	88.6
サ ン マ *Cololabis saira*	24	1097.8	188.6	38.2	46.9
	48	8.6	262.8	205.7	182.9
スズキ目 Percida					
ウミタナゴ *Ditrema temmincki*	24	38.2	0.0	59.8	7.3
	48	1.2	0.0	148.3	14.1
マ ア ジ *Trachurus japonicus*	24	250.4	4.4	62.5	22.8
	48	4.3	8.3	226.7	94.4
ブ リ *Seriola quinqueradiata*	24	798.2	75.8	29.9	3.9
	48	53.3	153.8	99.1	128.4
マ サ バ *Scomber japonicus*	24	483.8	120.5	26.4	33.4
	48	23.1	245.8	166.4	107.4
カジカ目 Cottida					
マ ゾ イ *Sebastes vulpes*	24	trace	0.0	51.2	3.6
	48	1.1	0.0	144.4	9.3
キ チ ジ *Sebastolobus macrochir*	24	trace	0.0	35.2	3.2
	48	0.7	0.0	154.0	6.5
カナガシラ *Lepidotrigla microptera*	24	6.0	0.0	61.0	3.1
	48	8.1	0.0	110.4	15.9
カレイ目 Pleuronectida					
イシガレイ *Kareius bicoloratus*	24	trace	0.0	22.5	14.5
	48	trace	trace	92.5	43.1
マガレイ *Limanda herzensteini*	24	1.6	0.0	61.5	0.7
	48	2.0	2.1	210.0	14.6
ヒ ラ メ *Paralichthys olivaceus*	24	0.8	0.0	30.9	14.5
	48	4.7	2.8	244.8	35.1
二枚貝綱 Bivalvia					
ア サ リ *Paphia* (*Paratapes*) *undulata*	24	11.3	0.0	48.2	13.7
	48	21.7	0.0	90.8	27.0
頭 足 綱 Cephalopoda					
スルメイカ *Todarodes pacificus*	24	53.3	0.3	172.8	31.9
	48	3.4	3.0	397.9	68.0
甲 殻 綱 Crustacea					
トヤマエビ *Pandalus hypsinotus*	24	16.1	0.0	123.2	11.0
	48	8.4	0.0	308.2	24.2
モロトゲアカエビ *Pandalopsis japonica*	24	45.0	0.2	203.0	67.9
	48	5.7	0.3	330.0	60.0

Table 2. A comparison of histidine and histamine contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction between the ordinary and the dark muscle in *Scomber japonicus* and *Trachurus japonicus*.

Species		Reserving time (hrs.) at 25°C	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
マサバ *Scomber japonicus*	ordinary muscle	24	483.8	120.5	26.4	33.4
		48	23.1	245.8	166.4	107.4
	dark muscle	24	174.9	0.0	28.9	8.1
		48	53.8	trace	57.2	17.7
マアジ *Trachurus japonicus*	ordinary muscle	24	250.4	4.4	62.5	22.8
		48	4.3	8.3	226.7	94.4
	dark muscle	24	74.3	0.0	44.5	14.2
		48	5.5	trace	174.8	25.2

Table 3. A comparison of histidine and histamine contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction between the muscle and the eggs in *Pandalus hypsinotus*.

Species		Reserving time (hrs.) at 25°C	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
トヤマエビ *Pandalus hypsinotus*	muscle	24	16.1	0.0	123.2	11.0
		48	8.4	0.0	308.2	24.2
	egg	24	11.9	0.0	95.7	8.5
		48	trace	21.1	163.5	14.0

Table 3 にみられるように，筋肉においては腐敗に伴ってヒスタミンの生成が全く認められなかったが，一方，卵では遊離ヒスチジン含量が筋肉に比べて多くなかったにもかかわらず，25°C，48 時間の放置によりあきらかにヒスタミンの生成が認められた。なお，魚の筋肉と卵についての検討は試みなかったので，魚の筋肉と卵のいずれにヒスタミン生成量が多いか判明しないが，すでに述べたように魚種によって腐敗に伴うヒスタミン生成量にはいちじるしい差異が認められることから，魚の卵についても同様なことが推察される。したがって，筋肉と卵のヒスタミン生成量の比較は個々の魚介類について定量することが必要と思われる。

V. 腐敗条件の差異によるヒスタミン生成量の比較

前述の実験結果によってヒスタミン生成量の多い三つの魚類サバ，サンマ，ブリを選び，各魚肉を 15°C と 25°C で腐敗させたときのヒスタミン生成量を比較した。清水ら[17]は，同一魚種でも魚体の大小によってヒスチジン含量が異なり，大きいものほどヒスチジン含量が多いことを認めているが，ここで用いた魚体はサバが 42～65 g の 8 尾で小型魚，ブリが 215～325 g の 4 尾で小型魚，サンマは 75～95 g の 5 尾で中型魚であった。サバ，ブリ，サンマについて得られた結果はそれぞれ Table 4, Table 5 および Table 6 のとおりである。

Table 4 にみられるように，サバは 15°C，24 時間ではヒスタミンは生成されていないが，VBN が 22.0 mg % となった 48 時間では 17.4 mg % と若干生成されはじめ，72 時間では VBN が 46.7 mg % となって，ヒスタミンも 72.6 mg % と急激に増加した。ヒスチジン含量は当初約 1000 mg %

Table 4. Variation of histidine, histamine, ammonia and volatile basic nitrogen contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction of the muscle in *Scomber japonicus**.

Reserving temp. (°C)	Reserving time (hrs.)	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
—	0	1017.6	0.0	15.6	25.5
15	24	993.0	0.0	20.5	27.4
〃	48	899.5	17.4	22.0	28.3
〃	72	785.5	72.6	46.7	47.0
〃	96	110.6	80.1	165.0	91.6
25	24	483.8	120.5	26.4	33.4
〃	48	23.1	245.8	166.4	107.4

* Weight of the mackerel used was 42～65 g.

Table 5. Variation of histidine, histamine, ammonia and volatile basic nitrogen contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction of the muscle in *Seriola quinqueradiata**.

Reserving temp. (°C)	Reserving time (hrs.)	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
—	0	1435.6	0.0	15.7	16.2
15	24	1421.7	0.0	16.6	16.9
〃	48	1280.1	0.0	21.5	18.1
〃	72	1107.8	0.2	34.0	20.1
〃	96	941.8	0.6	82.5	25.7
25	24	798.2	75.8	29.9	3.9
〃	48	53.3	153.8	99.1	128.4

* Weight of the yellow-tail used was 215～325 g.

Table 6. Variation of histidine, histamine, ammonia and volatile basic nitrogen contents accompanied by the loss of freshness and putrefaction of the muscle in *Cololabis saira**.

Reserving temp. (°C)	Reserving time (hrs.)	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)	Volatile base N (mg%)	NH_3 (mg%)
—	0	1880.5	0.0	13.9	32.4
15	24	1833.2	0.0	24.7	37.0
〃	48	1042.7	91.3	42.6	48.2
〃	72	46.6	157.7	124.1	142.4
〃	96	3.9	185.3	200.7	177.4
25	24	1097.8	188.6	38.2	46.9
〃	48	8.6	262.8	205.7	182.9

* Weight of the mackerel pike used was 75～95 g.

で，72時間後には約 790 mg % でそれまでは徐々に減少したが，96時間では 110 mg % と急激に減少し，VBN の増加もいちじるしかったが，ヒスタミンはその割合には増加しなかった。また，25°C の場合では 15°C の場合よりも VBN 量がはるかに多く，また，ヒスチジンの減少ならびにヒスタミンの生成がより速く，その量も多いことが認められた。

Table 5 より明らかなように，ブリではヒスチジン含量がサバよりも多いにもかかわらず，15°C, 48時間ではヒスタミンの生成がみられなかった。72時間，96時間で VBN はそれぞれ 34 および 83 mg % となったが，ヒスチジン含量は96時間までは急激に減少せず，ヒスタミンの生成は 1 mg % 以内できわめて少量であった。しかし，25°C の場合ではヒスチジンは急激に減少し，VBN の増加とともにヒスタミンの生成がかなり速くかつその生成量も多いことが認められた。清水ら[16] は 17°C の腐敗で，ブリはサバ，ソーダガツオに比べてヒスチジンの減少が緩慢で，ヒスタミンの生成が遅いことを認めているが，著者らは 15°C で同様の傾向を認めることができた。

また，Table 6 にみられるように，サンマは 15°C, 24時間ではヒスタミンは生成されていないが，48時間では生成され，サバやブリに比べてヒスチジンの減少ならびにヒスタミンの生成はより速いことが認められた。すなわち，15°C, 48時間ではヒスチジンの減少量はサバよりも多く，かつヒスタミンはすでに 91 mg % も生成されていることが認められた。また，25°C の場合では 15°C の場合よりもヒスチジンの減少ならびにヒスタミンの生成は一層速いことがわかる。

以上のようにサバ，ブリ，サンマについて同一温度条件で放置し，ヒスチジンの減少ならびにヒスタミンの生成を観察した結果，ブリはサバおよびサンマに比べてヒスチジンの減少は緩慢でヒスタミンの生成も遅いが，サンマはこれらの中でヒスチジンの減少ならびにヒスタミンの生成はともにもっとも速いことが認められる。もとより，腐敗に伴って生成されるヒスタミン量は遊離ヒスチジン含量に支配される傾向をもつが，清水ら[11] の指摘するようにヒスチジンの減少量には比例しないことが認められる。これは一度生成されたヒスタミンがさらに分解されたり，ヒスチジンがヒスタミン以外の分解経路でも分解される[32] ためと推察される。

要　　約

魚介類の鮮度低下および初期腐敗の過程において生成されるヒスタミンは，アレルギー様食中毒原因物質の一つになるものと考えられるが，著者らは各種魚介類の腐敗に伴って生成するヒスタミンをアミノ酸自動分析計を用いてニンヒドリン法で測定し，ヒスチジン減少量と考えあわせて比較検討を行なった。

1. マイワシ，カタクチイワシ，サンマ，ブリ，サバなどの赤身の回游性の魚は腐敗に伴ってヒスタミンの生成量がとくに多い。サヨリ，アジ，コノシロ，ニシンなどの中間色魚およびカレイ類ではヒスタミンは少量生成し，ソイ，キチジ，カナガシラ，ウミタナゴ，チカなどの白身の魚ではヒスタミンは全く生成しない。

また，軟体動物のスルメイカでは腐敗に伴ってヒスタミンを微量生成し，甲殻類のモロトゲアカエビでは痕跡的にヒスタミンの生成が認められるが，トヤマエビではヒスタミンの生成が認められない。

2. 一般に血合肉は普通肉に比べてヒスチジン含量が少なく，ヒスタミン生成量も少ない。

3. トヤマエビでは筋肉でヒスタミンの生成が認められないのに反し，卵ではヒスタミンの生成が認められる。

4. ブリはサバ，サンマに比べ，鮮度低下および腐敗に伴うヒスチジンの減少は緩慢でヒスタミンの生成も遅いが，サンマはこれらの中で，ヒスチジンの減少とヒスタミンの生成がともにもっとも速い。

5. 腐敗に伴って生成されるヒスタミン量は遊離ヒスチジン含量に支配されるが，ヒスチジン減少量には比例しない。

終りに本稿を御校閲下された坂井稔教授，恒温室の使用を許可された微生物学教室および終始実験に協力された斎藤修一，三ツ野勝広両君に心から謝意を表する。

文　　献

1) 相磯和嘉・柳沢文徳 (1955). 日本医事新報 (1625), 31.
2) 豊浦秀世 (1956). 日衛誌 **11**, 239.
3) 宮木高明・林　誠・小林　求 (1953). 腐敗研究所報告 **6**, 90.
4) 宮木高明・林　誠 (1954). 薬学雑誌 **74**, 1145.
5) 林　誠 (1954). 同誌 **74**, 1148.
6) 河端俊治・石坂公成・三浦利之 (1955). 日水誌 **21**, 335.
7) ――――・――――・―――― (1955). 同誌 **21**, 341.
8) ――――・――――・―――― (1955). 同誌 **21**, 347.
9) ――――・――――・―――― (1955). 同誌 **21**, 1167.
10) ――――・――――・――――・佐々木忠尚 (1956). 同誌 **22**, 41.
11) 清水　亘・黒川慶昭・池田静徳 (1953). 食糧科学研究所報告 (12), 40
12) 清水　亘・池田静徳・黒川慶昭 (1953). 同誌 (12), 49.
13) 清水　亘・日引重幸 (1954). 日水誌 **20**, 298.
14) ――――・―――― (1954). 同誌 **20**, 302.
15) ――――・―――― (1954). 同誌 **20**, 388.
16) ――――・―――― (1954). 同誌 **20**, 392.
17) 日引重幸・清水　亘 (1959). 同誌 **24**, 916.
18) 木俣正夫・河合　章 (1951). 食糧科学研究所報告 (5), 21.
19) ――――・―――― (1951). 同誌 (6), 23.
20) ――――・―――― (1952). 同誌 (10), 83, 89.
21) 中川順弘 (1953). 日衛誌 **13**, 414.
22) 門田　元・林　孝一郎 (1951). 食糧科学研究所報告 (6), 30.
23) Eggerth, A. H., Littwin, R. J. & Deuctsch, J. V. (1939). *J. Bacter ol.* **37**, 187.
24) Gesler, R. M. & Matsuba, M. (1955). *J. Pharmacol. Exptl. Theraj*. **114**, 151.
25) 太田冬雄 (1958). 日水誌 **24**, 41.
26) 津田　厚・富山哲夫 (1959). 日水誌 **25**, 451.
27) 八木国夫・永津俊治 (1966). 代謝 **3**, 862.
28) 門田　元・井上淳太郎 (1953). 日水誌 **19**, 916.
29) 河端俊治・内田　大・赤野多恵子 (1960). 日水誌 **26**, 1183.
30) 波多野博行 (1964). アミノ酸自動分析法 62p. 東京; 化学同人.
31) 清水　亘・日引重幸 (1954). 日水誌 **20**, 206.
32) 水上茂樹・成田耕三・西村　邇・斎藤日向・宇井信夫 (1968). *Metabolic Maps* 39p. 東京: 共立出版.