



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イカ完全利用に関する研究：第16報 スルメ製造に関する研究(其の八) スルメ製造中に生成されるアミン類について
Author(s)	谷川, 英一; TANIKAWA, Eiichi; 元広, 輝重 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 9(1), 73-80
Issue Date	1958-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23030
Type	departmental bulletin paper
File Information	9(1)_P73-80.pdf



イカ完全利用に関する研究

第16報 スルメ製造に関する研究

(其の八) スルメ製造中に生成されるアミン類について

谷川 英一・元 広輝重

(北海道大学水産学部水産食品製造学教室)

Studies on the Complete Utilization of Squid

(*Ommastrephes sloani pacificus*)

XVI. On the manufacture of dried squid meat

(8) Amines produced in dried squid meat

Eiichi TANIKAWA and Terushige MOTOHIRO

Abstract

A study was carried out on detection of amines in dried squid meat, ("Surume" in Japanese) which were graded into classes from the first to the fifth. The results obtained may be summarized as follows:

(1) The employment of fresh squid as raw material (V.B.-N below 10 mg%), and rapid drying throughout the procedure make the dried squid product of the first class in which no other amines except trimethylamine were detectable. Under similar conditions, with the use of unfresh squid (V.B.-N 10 mg%~30 mg%) as raw material, and slow drying in rainy or wet weather, the dried squid product falls into the second to the fifth class; in such material trimethylamine, histamine, arcaine, putrescine, agmatine, cadaverine, and iso-amylamine were detected. These amines in the dried squid product also were revealed during the abnormal storing period with both high temperature and humidity.

(2) As the histamine level in dried squid meat is between 2.0 mg% and 4.2 mg%, food poisoning by histamine only is doubtful. But it is notable, as trimethylamine, agmatine and arcaine decrease the activity of the liver, the result is to prevent the detoxication of the histamine which is absorbed in the intestines.

(3) In the manufacturing of dried squid meat, it is desired to use the fresh squid as raw material, and to dry it rapidly as possible.

著者らは先にイカ肉の鮮度低下過程における有機塩基の消長を検索し、同時にマウスを試験動物として、これら鮮度の異なるイカ肉を経口的に与え、また腹腔内注射を行いその鮮度低下したイカ肉による中毒症状を検し、ヒスタミンによる中毒に極めてよく類似することを報告した^{1,2)}。さらに生鮮イカ肉を乾燥しスルメを製造する際、気象状況の変化によつて雨イカ、ムレイカの発生をみることもあり、このような場合のイカ肉の化学的变化についても研究し、雨イカ、ムレイカとなる過程で各種アミン類の産生されることを認め³⁾。しかし最終製品であるスルメ中の有機塩基の種類及び含量についてはまだ明らかにされていない。

ここで水産物検査規格に従つて格付けされたスルメを用い、それに含有されるアミン類について研究した結果を報告する。

実 験 の 部

(1) 材料：実験材料としたスルメは北海道水産物検査規格に従つて格付けされたものであり、1等品より5等品までのものを用いた。これらのスルメの状態は第1表に示した。

Table 1. The qualities of dried squid meat graded into the first to the fifth

Items	Grades	2 nd		3 rd	4 th	5 th
		A	B			
V.B.-N (mg%)	39.3	43.1	80.5	87.8	95.2	110.9
pH	6.5	6.9	7.0	7.0	7.0	7.2
Organoleptic inspection	Good	Good	Darkening of the color of meat.	Similar as 2nd (B).	Similar as 3rd in color intensity of meat.	Similar as 4th. Mold on the surface of the meat.
Freshness of raw material* (V.B.-N)	10 mg%	10~20 mg%		20~30mg%	30~40mg%	40~50mg%

* Calculated from the result in previous report³⁾ of this series.

即ち1等品は鮮度良好な生鮮イカを用い、晴天時に速かに乾燥したものであり、品質は極めて良好であった。2等品は1等品よりやや鮮度低下したイカ肉を用いて製造したものであるが、その品質は同一に格付けされたに拘らず1等品と殆んど変らないものがある反面、3等品と同じような劣つた製品も見受けられた。これらの品質の劣つた製品は概してスルメを束ねたものの内部に多く認められた。そこで実験材料としては1等品乃至5等品を用いたが、2等品の中品質良好なものを(A)、明らかに見劣りするものを(B)として用いた。3等品は可成り鮮度低下したイカ肉を用いたか、或は乾燥中雨天に遭遇したものであり、その外観は前記製品に比して劣っている。4等品及び5等品は明らかにムレイカ、雨イカの状態を呈し、肉質は薄く、外観は見劣りする。特に5等品にあつては表面にカビ⁴⁾の発生が著しい。

(2) 材料の調製：上記の各等級別スルメの胴肉部のみを細碎し、試料瓶中に貯え、実験の都度取り出して試料とした。

(3) 測定項目及び方法

(i) 揮発性塩基窒素量 (V.B.-N) は Conway の微量拡散吸収法⁵⁾ により測定した。即ち検測皿の内室に田代氏指示薬を加えた硼酸緩衝液を入れ、外室にスルメ細碎肉の10倍浸出液と飽和炭酸カリ溶液を加え密閉して37°Cの孵卵器内に40分間放置してのち、内室中の硼酸緩衝液に吸収させた揮発性塩基を $N/100$ 塩酸で滴定した。

(ii) トリメチルアミン (T.M.A) 及びトリメチルアミノオキシド (T.M.A.O) は Conway の微量拡散吸収法により定量した⁶⁾。まず T.M.A. は V.B.-N 測定と同様にスルメ細碎肉の10倍浸出液を作り、この1 cc. と10% フォルムアルデヒド1 cc. を外室に入れ、内室に田代指示薬を加えた $N/60$ 硫酸を注入したのち、外室に飽和炭酸カリ溶液1 cc. を加え、密閉して36°Cに2時間放置し内室中の規定酸に吸収されたT.M.A. を $N/70$ 水酸化バリウム溶液で滴定した。

T.M.A.O. はスルメの10倍浸出液をフラスコに移し、1gのデバルタ合金と6N塩酸2 cc. を添加する。このフラスコを沸騰湯浴中に15分間浸漬する。冷却後T.M.A. 測定と同様に操作し、全T.M.A. 量を求める。この値から最初のT.M.A. 量を減じた値がT.M.A.O. 量となる。

(iii) ヒスタミンの検出は一次元ペーパー・クロマトグラフィーによつたり。まずスルメ細碎肉の10倍浸出液を作り、濃塩酸を滴下してpH. 3.0以下となし、一夜放置した後濾過し、濾液を減圧濃縮して褐色、粘調性のある溶液を得た。これを磁製皿に移し湯浴上でほとんど乾固するまで濃縮し、残渣に水を加えて後1 cc.

とした。これをペーパー・クロマトグラフィーの供試料とした。ペーパー・クロマトグラフィーには展開剤として10%アンモニア水飽和 n-ブタノールを用い常法に従つて一次元上昇展開し、展開後は濾紙を風乾して浸透しているアンモニアを除きジアゾ試薬を噴霧して顕色した。

(iv) 揮発性アミン類の検出はヒスタミンの検出と同様に一次元ペーパー・クロマトグラフィーによつた。即ちスルメの10倍浸出液に10%苛性ソーダを加えて水蒸気蒸溜し、溜出液を塩酸溶液中に受け、蒸溜後溜出液を磁製皿に移して湯浴上で加熱し濃縮し、更に塩酸を除き少量の水を加えて供試液を調製した。展開剤にはn-ブタノール：酢酸：水(4：1：2)を用い、展開後顕色は0.1%ニンドリンn-ブタノール溶液で行つた。

(v) ヒスタミンの定量は宮木・林⁹⁾らの方法によつた。即ちスルメの10倍浸出液を濃縮し、正確に0.5cc.としたものを供試液として調製した。また0.7×40cm. の濾紙(東洋濾紙No.50)を作り、一端より5.0cm. と5.7cm. の間に供試液0.03cc. を毛細管によつて均一に付け、10%アンモニア水飽和 n-ブタノール溶液で一次元上昇展開させジアゾ試薬で発色させ発色帯の長さを予め作製してある標準直線より図表計算した。標準直線はヒスタミン・二塩酸塩の10,5.0,2.5mg%溶液を上記と同様の濾紙片に着け展開後発色させ縦軸に発色帯の長さの対数、横軸に濃度の対数を取りこれらの各点を連結して作製した。

実験結果

各等級別のスルメに含有されるジアゾ反応性物質を第1図に示した。第1図によれば1等品及び2等品(A)はヒスチジンとチロシンの色斑が認められるのみであるが、2等品(B)以下5等品までの各試料にはヒスチジン、チロシンの外に明らかにヒスタミンの生成していることが認められる。これを第1表の結果と比較するに2等品(B)以下のスルメでは可成り多量のV.B.-Nを含有し肉質の分解の進行していることが判るので当然のことと考えられる。

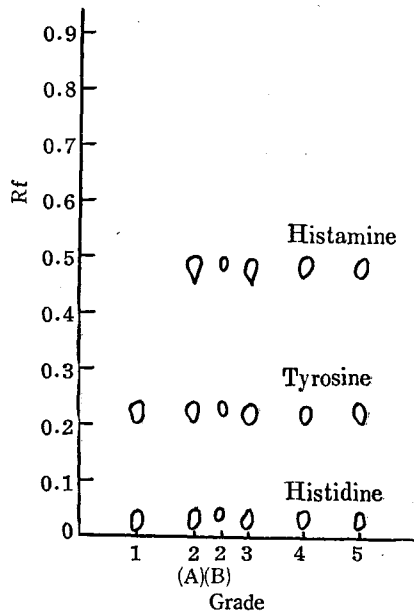


Fig. 1. Diazo reaction positive substances in dried squid meat graded into the first to the fifth

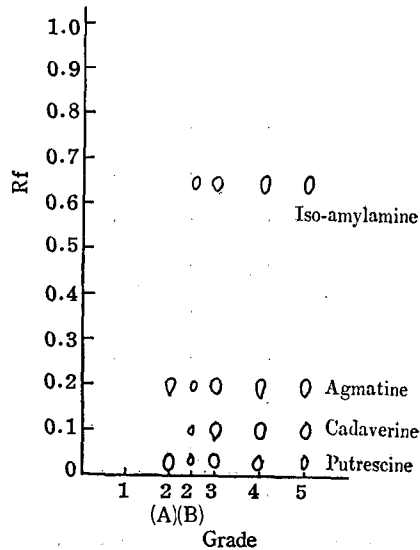


Fig. 2. Volatile bases in dried squid meat graded into the first to the fifth

また第2図には揮発性アミン類を示した。第2図より明らかなように1等品には揮発性アミン類(トリメチルアミンを除く)が認められなかつたが2等品(A)ではアルカイン、プットレッシンが検出され2等品(B)以下では更にカダベリン、イソ・アミルアミンが検出されている。この結果によつても2等品以下のスルメは等級の下に從つて肉質の損われていることが判る。

第1図及び第2図において同じように2等品として格付けされたスルメにあつても試料の種類によつて検出される有機塩基に差異のあることが注目される。このように差異を生じた理由として第一に原料イカの鮮度の差異による場合が考えられ、第二にスルメ製造中の製造条件の差異、第三にスルメ製品貯蔵中の状態の差異による場合が考えられる。第一の理由に対しては既に著者ら⁶⁾は正常な状況の下で乾燥製了しても2等品として格付けされるスルメはその原料の鮮度低下が原因となることを明らかにし、V.B.-N量として10mg%~20mg%の鮮度のイカをスルメとすれば2等品となることを知つた。このことは可成り鮮度の異つた原料を使用しても2等品として格付けされるには支障ないことを意味している。從つて10mg%近辺及び20mg%程度のイカ肉とでは検出される有機塩基の種類が異つているのは当然と考えられる。また第二のスルメ製造中の製造条件の差異についても既に明らかなようにスルメ製造中に降雨によつて雨イカとなり、または高温多湿によりムレイカとなつたものでは正常に乾燥製了した場合に比して著しく肉質が悪変し、多種類の有機塩基が検出されることを認めている。第三の理由の考慮される由因は試料としたスルメの中、ヒスタミン及びその他の有機塩基の検出されたものは同一のスルメ束の内部にあり、検出されなかつたものはスルメ束の外側にあつたものであつて、このことよりスルメ貯蔵中に内部では醗酵されて肉質の分解が進行し、多種類に亘る有機塩基が検出されたと考えられるからである。この点を検討するため最初にヒスタミン及びその他の有機塩基の出現していないスルメ(第1等品)束の外側にあつたものを各種温度及び湿度の下に放置し一定日数の経過後ジャゾ反応陽性物質発現の状態を検索した。その結果は第2表に示した。

Table 2. Diazo reaction positive substances in the first class of the dried squid during storing at various temperatures and humidities

Temperature	Days	Relative humidity(%)			
		90	80	70	60
35° ± 2°C	10	(1) (2) (4)	(1) (2) (4)	—	None
	20	(1) (2) (3) (4)	(1) (2) (4)	(1) (2)	None
	30	(1) (2) (3) (4)	(1) (2) (3) (4)	(1) (2)	None
25° ± 2°C	10	(1) (2) (4)	(1) (2) (4)	None	None
	20	(1) (2) (4)	(1) (2) (4)	None	None
	30	(1) (2) (3) (4)	(1) (2) (4)	None	None
10° ± 2°C	10	(1) (2) (4)	(1) (2)	None	None
	20	(1) (2) (4)	(1) (2)	None	None
	30	(1) (2) (4)	(1) (2)	None	None

(1) Histidine, (2) Tyrosine, (3) Imidazol acetic acid, (4) Histamine.

第2表をみるに乾燥状態に放置したスルメは温度とは関係なく、肉質の分解は認められない。しかるに放置中の湿度が高くなり80%以上となると温度が上昇するに從つてスルメ肉質のムレの程度も顕著となり、湿度80%では25°C以上の温度では10日間以上放置するとヒスタミンの生成が認められる。このように高温多

湿の条件下でスルメを貯蔵することは明らかに肉質の分解を招く結果となるので貯蔵時にあつてはこの点を注意しなければならない。

以上の結果から全くヒスタミンの発現していないスルメでもその貯蔵条件の如何によつては漸次産生されるのであるが、実際にスルメ製品を貯蔵するに当つて80%以上の高湿度で長期間放置されることは殆んど考えられない。それ故、2等品として格付けされたスルメ束の内部のものに検出されたヒスタミンは前記のように寧ろ極めて鮮度低下した原料を用いたか或はスルメ製造中に降雨などに遭遇したため生じたものと解される。

スルメに検出されるヒスタミンは肉質の分解によつて生ずるのであるから、生鮮イカからスルメとなるまでに種々異つた肉質の分解をうけ、これによつて格付けされる等級別のスルメでは当然その含量が異つていると考えられる。即ち2等品(B)以下5等品までのスルメに見出されたヒスタミン量は恐らく同一量ではなく、等級の下るもの程多量に含まれ、同じ等級品でも部位によつて含量が異なるのではないかと考えられるので、この点を吟味するため各等級別及び部位別にヒスタミン含量を定量した。得られた結果は第3表に示した。

Table 3. Histamine contents in the various grade of dried squid meat (mg%)

Parts of squid \ Grades	1 st	2 nd		3 rd	4 th	5 th
		A	B			
Body	0.0	2.0	3.0	3.3	4.2	3.8
Foot	0.0	1.8	3.0	2.9	4.0	4.0
Fin	0.2	2.0	2.8	3.2	4.1	4.0

第3表をみるに予期したように2等品(B)、3等品、4等品の順にヒスタミン量は増加しているが、5等品は4等品と著しい差異は認められなかつた。このことより劣等品となる程、ヒスタミン量の多いことが判るが4等品と5等品は外観上の差異は判然としているに拘わらず、肉質は同程度に分解されているものと考えられる。また部位別にみたヒスタミン含量は同程度であつて部位によるヒスタミン量の差異は認められなかつた。

ここで先に著者ら¹²⁾により考察されたように食中毒との関係を吟味するにスルメ中のヒスタミンは腸管より吸収されると考えられる。即ち本多¹⁰⁾、森田¹¹⁾は小腸及び大腸からのヒスタミンの吸収を詳細に研究し、大腸では殆んど吸収されないが、胆汁、塩化カルシウム、Levuloseの共存及び温度上昇(31°~32.5°C)により吸収が促進されると述べ、小腸においてはヒスタミン単独で吸収され、更に胆汁、塩化カルシウムがあれば一層吸収が促進され、温度の上昇、腸管内が酸性の場合にも吸収が著しいことをみている。しかし家兎に対して中毒症状を発症させるに要するヒスタミン量は30mg以上であり、またKoesler及びHanke¹²⁾はヒスタミンが腸管壁を通過することにより解毒されるため中毒症状を惹起させるには更に大量のヒスタミンを要するという。これらの結果からすればスルメ中に含まれるヒスタミン量だけでは中症状を発症させるには至らないと考えられる。

しかし、イカ肉の鮮度低下過程ではヒスタミンの外にトリメチルアミン、アルカイン、チラミン、ブツレッシン、アグマチン、カダベリン、β-フェネチルアミン、イソ・アミルアミンなどの多種類の有機塩基が生成する⁹⁾ので、これらとヒスタミンとの関係を検討する必要がある。即ち宮本、林¹³⁾らはブタ腎ヒスタミンナーゼのヒスタミン分解に対してブツレッシン、カダベリン、メチルグアニジン、アルカイン、アグマチン、γ-アミノ酪酸が強い阻害作用を有し、また高橋ら¹⁴⁾もアグマチンを長期間投与されたマウスの腎ヒスタミン

一ゼはヒスタミンの分解に障害をうけることを報告している。三沢¹⁶⁾らは食餌中にトリメチルアミン、ヒスタミン、コリン、ノイリンなどが含まれる場合、アレルギー体質患者にアレルギー反応と同一の発症をみることを指摘し、これらの有機塩基を**仮性アレルギー**と称している。

このようにイカ肉中に含有される各種有機塩基は食中毒とは密接な関係を有しているように考えられるので、一般に軟体動物に多量含有されるといわれるトリメチルアミンを対象として各等級別のスルメについてその含有量を測定した。得られた結果は第4表に示した。

Table 4. Trimethylamine (T. M. A.) and trimethylaminoxide (T. M. A. O.) contents in the various grade of dried squid meat (mg%)

Items	Grades Parts	1 st	2 nd		3 rd	4 th	5 th
			A	B			
T. M. A. (mg%)	Body	10.0	12.0	20.5	23.5	35.5	24.0
	Foot	9.5	10.5	18.5	20.5	27.0	23.0
	Fin	9.5	13.0	18.5	25.0	30.0	23.0
T.M.A.O. (mg%)	Body	308.5	300.5	300.5	200.5	181.0	130.0
	Foot	265.5	270.0	250.0	243.0	162.0	155.5
	Fin	280.0	275.5	267.0	229.5	180.5	161.5

第4表より明らかなように各等級別のスルメにはトリメチルアミンが含有され、その含有量と等級との間には量的な差が認められた。即ち1等品から5等品に至るスルメ胴部のトリメチルアミン含有量は1等品では10.0mg, 2等品(A)では12.0mg, 2等品(B)は20.5mg, 3等品は23.5mg, 4等品は35.5mg, 5等品は24.0mgで等級の低下するに従って含有量が多くなっている。これはスルメ等級の低下に伴ってその肉質の分解程度を示すものと考えられ吉村¹⁰⁾らの結果と略々一致している。またV.B.-N量の約25%を占めていることも判るが、この結果は宮木、安藤¹⁷⁾らがハマグリについて得た結果とも大体一致している。

原料イカよりスルメ製品となるまでの有機塩基の消長を一括して表示すれば第5表のようになる。

第5表にみられるように新鮮原料を用いて順調に乾燥し製品としたスルメは1等品となり、製造過程においても製品となした後も多くの有機塩基は認められないが、原料の鮮度低下したもの、スルメ製造中に降雨に遭遇したもの(2等品~5等品)などでは多くの有機塩基が発現している。これら有機塩基は質ならびに量共に製品検査の結果格落ちしたものほど多くなる傾向があり、従ってスルメ製造にあたって新鮮原料の使用及び速かな乾燥に留意すべきであろう。

また前述のように食中毒原因と関連して、スルメ中にはヒスタミンの外にアグマチン、トリメチルアミンアルカイン、プットレッシンなどの有機塩基が含まれ、これらは所謂仮性アレルギーとして直接食中毒発症の因子となると同時に肝機能を低下させ、解毒を障害するので間接的な原因ともなり得ることが注目されるのである。

考 察

著者らの実験結果によれば生鮮イカ肉を放置し、鮮度低下したものにあつてはアルカイン、プットレッシンアグマチン、トリメチルアミン、ヒスタミン、チラミン、カダベリンなどの有機塩基が生成し、従つてこのような鮮度低下したイカ肉を乾燥しスルメを製造すればこれらの有機塩基がスルメ中に含まれることは明らかである。しかし、一方たとえスルメ製造にあたって新鮮な原料を用いたとしてもその製造工程の異常で雨

Table 5. Amines produced in squid meat in the process of drying

Squid	V.B.-N in raw squid (mg%)	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50
	Amines					
Raw material	Trimethylamine	+	+	+	+	+
	Arcaïne	-	+	+	+	+
	Histamine	-	-	+	+	+
	Agmatine	-	-	-	+	+
	Tyramine	-	-	-	+	+
	Putrescine	-	-	-	+	+
	Cadaverine	-	-	-	+	+
	iso-Amylamine	-	-	-	+	+
Process of drying (after 5 days drying)	Trimethylamine	+	+	+	+	+
	Arcaïne	-	+	+	+	+
	Histamine	-	-	+	+	+
	Agmatine	-	-	+	+	+
	Tyramine	-	-	+	+	+
	Putrescine	-	+	+	+	+
	Cadaverine	-	-	+	+	+
	iso-Amylamine	-	-	+	+	+
Dried squid product		1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
	Trimethylamine	+	+	+	+	+
	Arcaïne	-	+	+	+	+
	Histamine	-	+	+	+	+
	Agmatine	-	+	+	+	-
	Tyramine	-	- (?)	- (?)	- (?)	+
	Putrescine	-	+	+	+	+
	Cadaverine	-	-	+	+	+
iso-Amylamine	-	-	+	+	+	

イカまたはムレイカとなつたもの乃至は製品貯蔵中高温高湿となつた場合には肉質の分解を余儀なくされ、各種有機塩基が製品中に含まれることも明らかとなつた。この事実からスルメ製造に際しては新鮮原料の使用、正常な製造条件、低温低湿度の製品貯蔵が要望されるのである。

ここでイカ食中毒を考察する場合に重要なことは、各種有機塩基のそれぞれ独立した発症上の意義を考察し、結論することには疑問があらう。即ちアレルギー様症状を生起させるものの本体がヒスタミンであり、それがスルメの中に極めて少量しか存在しないため食中毒の原因とはなり得ないとする考えもあるが、スルメの中には多量のトリメチルアミンが含まれ、またブツレッシン、アグマチンなども含まれるので、前記のようにこれらがヒスタミンと協働して食中毒を発症する場合も予想されるのである。このことは新潟県下におけるイカによる食中毒について有害物質に関する研究¹⁸⁾を行つた結果によつても認められる。イカ細碎肉に *Proteus morgani* を接種すると極めて強い毒性物質が得られ、同様に *Proteus vulgaris* を接種すると板状微細結晶、ピクリン酸塩の融点135°~138°Cの有機塩基が得られ、またイカの臓器中には腹痛、嘔吐の症状を起すセロトニン(5-ハイドロキシプタミン)が広く分布することが認められている。

また前述のように有機塩基が直接食中毒の成因となる以外に、それが特に肝機能に及ぼす影響を考慮しなければならない。高橋¹⁹⁾らはイソ・アミルアミン、チラミン、ヒスタミン、ブツレッシンなどがマウス肝細胞に変性をもたらし、特にその周辺部に強く発現することを認め、高橋¹⁹⁾らは腸管に由来する有機塩基による肝機能低下、続いて大循環への有機塩基の侵入という経路において、これらの役割を重要視している。

何れにせよイカ肉に蓄積された有機塩基はたとえ少量であるにしてもスルメとして製品にした場合は相当著量に濃縮されているのであつて、イカ食中毒の直接、間接の原因となり得る量の有害アミンの存在を無視することは出来ない。それ故本実験の結果からも明らかなように検査において3等以下となつたような品質低下したスルメの摂食にあつては注意を要するであろう。更にスルメ製造時における雨イカ、ムレイカの生産は可及的避けるべきである。なお、スルメの声価を維持するには現在のように2等品の検査基準を巾広くせず、もう少し厳重にすべきであろう。

要 約

スルメ検査規格により格付けされた1等品より5等品までの製品中に含まれる有機塩基を検索し、イカ中毒の観点から論議した。それを要約すると次のようになる。

(1) 新鮮原料 (V.B.-N量として10mg%以下) を使用し、迅速に乾燥したスルメは1等品となり、中にはトリメチルアミン以外の有機塩基は認められない。また鮮度低下した原料 (V.B.-Nとして10~30mg%) を用いたスルメにはトリメチルアミン、ヒスタミン、アルカイン、ブツレッシン、アグマチンが検出され、雨イカ、ムレイカとなると更にカダベリン、イソ・アミルアミンが検出される。また良製品でも貯蔵中高温高湿であると上記の各種有機塩基が出現する。

(2) ヒスタミン量は2.0~4.2mg%程度で単独には食中毒原因となる量ではないが、トリメチルアミン、アグマチン、アルカインなどはヒスタミンの腸管内吸収による解毒を障害するから留意すべきである。

本研究費の一部は北海道科学研究費補助金によつた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 元広・谷川 (1952). 北大水産彙報 3(2), 142-153.
- 2) ——— (1952). 同 誌 3(2), 154-174.
- 3) 谷川外 (1956). 同 誌 7(2), 172-184.
- 4) 谷川・打田 (1954). 蛋白研究班研究報告 (3), 68-76.
- 5) 石坂 (1952). 微量拡散分析及び誤差論. 83p. 東京; 南江堂.
- 6) M. Asano & H. Sato (1954). *Tohoku. J. of Agr. Research.* 5(3), 191-195.
- 7) 佐竹 (1953). 標準生化学実験. 625p. 東京; 文光堂.
- 8) K. Miyaki, K. Satake & M. Hayashi (1951). *J. of the Pharm. Soc. of Japan.* 71(4), 249-256.
- 9) 谷川外 (1956). 北大水産彙報 7(2), 165-171.
- 10) 本田 (1954). 昭和医 14, 42-62.
- 11) 森田 (1954). 同 誌 14, 63-83.
- 12) K. K. Koessler & M. T. Hanke (1924). *J. Biol. Chem.* 59, 889.
- 13) 宮木・林 (1955). *Pharm. Bull.* 3, 17.
- 14) 高橋 (1954). 総合医学 10, 14.
- 15) 三沢 (1952). アレルギー 1 (1), 9.
- 16) 吉村 (1955). 蛋白研究班研究報告 (4), 83-86.
- 17) 宮木・安藤 (1957). 千葉大腐敗研報告 7, 89-91.
- 18) 平山 (1957). 食品衛生研究 7 (9), 22-25.
- 19) 高橋 (1955). 最近医学 10, 32.