かん詰の内面腐食に関する研究 (VII)

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

(昭和 47 年 3 月 24 日受理)

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

(Toyo Institute of Food Technology: 2-23-4 Minamihanayashiki,
Kawanishi-shi, Hyogo-ken)

It is well known that canned asparagus dissolves tin from uncoated inner surface of the can in the short term of storage after manufactured, however the cause of this phenomenon 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 corrosion factors were easily extracted with boiling methanol. They are inactive against cation exchange resin and stable in the acid medium but considerably unstable against alkaline solution. Thus, the action of detinning of four sulfur containing amino acids and relative substance were examined. When more than 500 ppm of cystine is contained in the packed can, severe corrosion and sulfur stain was accelerated. Dried asparagus contained more than 15000 ppm of cystine+cysteine.

The influence of oxygen or nitrogen substitution in the reaction medium were studied in the connection with the detinning action of cystine and cysteine. Cystine accelerated severe 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 one of the main roles in the proceeding of the corrosion in canned asparagus.

(Received March 24, 1972)

前報¹⁾で述べたようにかん詰食品は現在、その容器として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、または塗装かんが使い分けられている。一般的に無塗装かんを使用した場合、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²⁾ および食品の pH とその中に含まれる腐食因子の影響等により、貯蔵中にかん材のスズが溶出するため、かん内が還元状態に保たれ内容物の色調、香味の保持ならびにビタミンの減少が

* 東洋食品研究所: 兵庫県川西市南花屋敷 4-23-2

阻止され食品価値の長期維持が可能となる反面、その溶出量の多い場合には食品衛生上問題となることが知られている³⁾。

アスパラガスかん詰は製造後比較的短期間に著量のスズおよび鉄を溶出することから、かん詰食品製造業界では経験的に腐食性の強い食品に属するものの一つとして分類されている⁴⁾ が、なおアスパラガスかん詰のスズの溶出量に関しては Bigelow⁵⁾、森⁶⁾、秋山⁷⁾ らの報告がある。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⁹⁾が、アスパラガスかん詰の pH が 6.0 付近であることと、かん内面の黒変化がおこること、および製造直後においても溶出スズ量が多いことから、硝酸イオン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⁹⁾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た結果、その組織中に多量に含まれるシスチン、およびシステインが特異的にスズの溶出を促進することを認めたので報告する。

実験の部

1. 試料ならびに測定方法

1-1. 試料の調製

アスパラガスは当所農場で栽培したメリーワシントン 500 W 種で 1967 年 6 月、および 1970 年 5 月に収穫したホワイトおよびグリーンの嫩茎の鱗片葉を除去し、洗浄後凍結乾燥したのちかんに充てん、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生鮮品も使用した。

1-2. かん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試料溶液を満注し、巻締め機械の真空度（バキュームチャンバージージ）55 cm で巻締め、120°20 分間加熱殺菌後はば室温まで水冷し、翌日開かん分析用の試験かん詰を除き 38° に貯蔵した。

1-3. 溶出スズ量の測定

スズ含有量に応じ試験溶液 5~10 g をとり前報¹⁾にしたがって乾式灰化ののちポーラログラフ法により測定した。

1-4. シスチンおよびシステインの測定

シスチンを亜鉛アマルガム還元した後 2.6 ジクロロベンゾキノンを経験試薬とする比色法¹⁰⁾によった。

2. 凍結乾燥アスパラガス試料を用いた場合の腐食作用と pH の影響

1-1 で述べたアスパラガスかん詰（1967 年 6 月製造）のグリーンおよびホワイトのほぼ同量をミキサーで混合、粉末とし、その 1 部についてブレイ变法¹¹⁾で硝酸性窒素量を定量した結果 0.5 ppm であった。試料粉末 145 g に食塩 0.5%、ショ糖 1.5% を含む液を加えて 4 L とし、ビーカーに入れ煮沸後ろ過濾を用いて減圧下で脱気する操作を 3 回繰返したのち 2 分し、10% 塩酸または水酸化ナトリウム溶液を用いてそれぞれ pH 3.5、または 6.0 としてかんに充てんし、1-2 により試験かん詰を製造した。対照として、食塩 0.5%、およびショ糖 1.5% を含む 0.2% クエン酸水溶液を同一 pH としかんに充てん、巻締めた。経時的な溶出スズ量の変化を各群 3 かんについての測定平均値で Table 1 に示した。この測定成績から腐食作用は pH の低い場合に促進されることが判明したが、実際の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 付近で、また腐食作用の比較は短期間の貯蔵で可能なため、38° で 1 か月の貯蔵試験を行なうこととした。

3. 腐食因子の水またはメタノールに対する挙動

3-1. 熱水抽出

試料粉末 50 g に水約 1 L を加え 10 分間煮沸後吸引ろ過し、残留物は再び水約 300 ml を加え加熱後ろ過し、ろ液を合併し検液 I とした。残留物は水を加えて混和し検液 II とした。

3-2. 熱メタノール抽出

試料粉末 50 g にメタノール 2 L を加え還流冷却器を付し、水浴中で 8 時間加熱還流し冷後ろ過、ろ液を減圧留去後水に溶解し検液 III とした。残留物は蒸発ザラに移し水浴上でメタノールを蒸発乾燥後、水を加えて 10 分間煮沸後ろ過、ろ液を検液 IV とし、残留物に水を加えて検液 V とした。

3-3. 試験かん詰の製造と貯蔵試験成績

Table 1. Tin Dissolving of Canned Asparagus (ppm)

Samples	pH	Storage period			
		0	2 weeks	1 month	3 months
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. It was homogenized, boiled with water containing 0.5 percent NaCl and 1.5 percent sucrose, was packed in baby-food cans, and sterilized at 120°C for 20 minutes. Stored at 38°C.

* 0.2 percent citric acid solution containing NaCl and sucrose.

Fig. 1. Tin dissolving of canned asparagus extract

Freeze-dried and homogenized asparagus was treated as (1)–(5) and dissolved or mixed with water 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).
- (3) Boiling methanol extract.
- (4) Boiling water extract of residue of (3).
- (5) Residue of (4).

Mean values of three cans were plotted.

検液 I ~ V にそれぞれ水を加えて 1.4 L とし、pH を 6.0 に調整後 1-2 によりかん詰を製造、貯蔵試験を行なった。経時的な溶出スズ量の変化を Fig. 1 に示したが、腐食因子は熱水、とくに熱メタノールに容易に抽出される。べつに生鮮アスパラガスについても同様に抽出、試験したが、抽出処理液では 2 週間後の溶出スズ量は 238 ppm で、乾燥試料を用いた場合と同じ傾向であった。

4. 腐食因子の 2, 3 吸着剤に対する挙動

この実験では試料粉末を 3-2 と同様にメタノールで抽出後メタノールを留去した抽出エキスを試料粉末として約 25 g を水に溶解して用いた。

4-1. 活性炭処理

上記溶液に活性炭末 12.5 g を加え 10 分間煮沸後ろ過、残留物は再び水を加え煮沸後ろ過し、ろ液を合併し検液 VI とした。残留物はメタノールで熱時抽出し、メタノールを留去後水に溶解して検液 VII とした。

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 (6).
- (8) Effluent of activated alumina column.
- (9) Acidic methanol extract of the above alumina.
- (10) Effluent of cation exchange resin column.
- (11) Treated with a half normal HCl of the above resin.
- (12) Effluent of anion exchange resin column.
- (13) Treated with normal NaOH of the above resin.

Mean values of three cans were plotted.

4-2. アルミナ処理

200 g の活性アルミナを充てんしたカラムに前記溶液を通過させ、流出液を検液 VIII とした。カラムは 0.1 N 塩酸メタノール 5 L で溶出し、メタノールを留去後水に溶解、中和して検液 IX とした。

4-3. イオン交換樹脂処理

35 g のアンバーライト 200 を充てんしたカラムを H 型とし、前記溶液を通過させ (流出液 pH 1.8), カラムは水で洗浄し、流出液は合併し検液 X とした。樹脂は 0.5 N 塩酸で溶出し検液 XI とした。またべつに 35 g のアンバーライト IR-410 を充てんしたカラムを OH 型とし、前

記溶液を通過させ (流出液 pH 10.2), カラムは水で洗浄, 下流液は合併し検液Ⅻとした。樹脂は 1 N 水酸化ナトリウム溶液で溶出し検液Ⅻとした。この溶出には長時間を要した。

4-4. 試験かん詰の製造と貯蔵試験成績

検液Ⅵ-Ⅻをそれぞれ pH 6.0 に調整し水を加えて 700 ml とし, 1-2 によりかん詰とし貯蔵試験を行ない, 経時的な溶出スズ量の変化を Fig. 2 に示した。腐食因子は活性炭, アルミナ等には吸着され難い。また陽イオン交換樹脂にはほとんど吸着されず, 陰イオン交換樹脂に吸着された。一方この樹脂のアルカリ溶出液では腐食作用がほとんど認められないことから, 溶出操作時に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た。

5. 腐食因子の酸またはアルカリに対する安定性

実験 4 と同量の抽出エキスイ水溶液を水で 150 ml とし, 水酸化ナトリウム 6 g を加え溶解した。またべつに塩酸 17 ml を加え混和した。これら両者を室温に 18 時間保持したのち, それぞれ pH 6.0 に調整し水を加えて 700 ml とした後かんに充てんし 1-2 によりかん詰とした。各貯蔵区の溶出スズ量を 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減少した。

6. 含硫アミノ酸等の腐食作用の検討

モデル溶液として大塚らの報告¹²⁾に基づき, 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, およびピログルタミン酸を選び, それぞれ 0.81 g, 0.74 g および 0.31 g を合わせて水に溶解して 1 L とし pH 6.0 に調整した液を使用し, それぞれメチルメチオニンスルホニウムクロライド¹³⁾, メチオニン, シスチン, またはシステインの 1000 ppm で溶液をつくり, pH を 6.0 に調整しかんに充てん, 巻締めた。シスチンは液性を変えて溶解したが, pH をもどすと結晶が

Table 2. Stability of Detinning Substance in Asparagus (ppm)

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 allowed to stand 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.

析出するため, 結晶浮遊液を十分混合してかんに入れた。各貯蔵区の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, あわせてかん内面の黒変化がみられた。

7. シスチンとシステインとの腐食作用の比較

実験 6 ではシスチン浮遊液を使用したためかん詰製造時にシスチンが流出し封入量を正確に一定とすることが困難であった。各かん相互の封入量を一定とし, またシスチン濃度と腐食作用の関係を調べるため, シスチンの 8.3, 41.5, 83 および 830 mg をそれぞれ秤量して第 7 改正日本薬局方に規定されたカプセルに封入してかんに入れ, 前記モデル溶液を加えて 1-2 によりかん詰を製造した。かん詰内のシスチン濃度はそれぞれ 100, 500, 1000 および 10000 ppm である。対照として空カプセルにモデル溶液を加えたかん詰を製造した。システイン溶液の濃度を変えた場合についても検討し, これらかん詰

Table 3. Tin Dissolving Activity by Sulfur Containing Compounds

Sulfur compounds	Storage period					
	0		2 weeks		3 weeks	
	Sulfur stain	Sn (ppm)	Sulfur stain	Sn (ppm)	Sulfur stain	Sn (ppm)
Methyl methionine sulfonium chloride	—	76	—	101	—	101
Methionine	—	70	—	74	—	87
Cystine	+++	339	+++	378	+++	378
Cysteine	++	86	++	98	++	115
Mixture of the above 4 compounds	+++	340	+++	363	+++	385
Control	—	69	—	67	—	75

Each compounds 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 solutions were packed in baby-food cans and sterilized at 120°C for 20 minutes and stored at 38°C.

Mean values of three cans

Table 4. Comparison of Detinning Actions of Cystine and Cysteine

Sample	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	±	104
	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
Cysteine	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 gelatin capsules (Japanese Pharmacopoeia VII) and packed in baby-food cans with model solution (see foot note in Table 3), pH 6.0. Cysteine was dissolved in the model solution, packed, sterilized at 120°C for 20 minutes and stored at 38°C.

Mean values of three cans

の溶出スズ量の変化を Table 4 に示した。

8. アスパラガス中のシスチン、システイン量

1-4 の方法でシステインとして算出した。2年貯蔵のかん詰アスパラガス中 695 ppm, 凍結乾燥試料は 13,800 ~ 15,000 ppm, メタノール抽出エキス 10,500 ppm, 同残留物 1,875 ~ 2,290 ppm が検出された。

7. シスチンまたは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 前報¹⁴⁾記載の 99.99% の 0.2 mm × 5 cm × 10 cm のスズ板を秤量して使用した。

ガス導入管および還流冷却器を付けた 2 この 2 頸フラスコに実験 6 に示したモデル溶液 200 ml を入れ、酸素を 10 分間導入置換後スズ板を入れ、さらに一方にシスチン 1 g を加えそれぞれ酸素を導入しながらアスベスト上で直火で加熱した。1 時間毎に火を去り室温まで急冷し反応液の 1 ml (シスチン無添加) または 0.5 ml (シス

Table 5. Influence of Nitrogen or Oxygen Substitution in Flask upon Detinning Actions of Cystine or Cysteine

Samples	Substituted with	After 1 hour Sn ppm*	After 2 hours Sn ppm*	After 3 hours			
				pH	Sn ppm*	Sn ppm**	Sulfur stain
Cystine	N ₂	1580	2040	6.0	2120	1980	+
	O ₂	2580	3120	5.6	3120	4406	≡
Cysteine	N ₂	38	50	6.0	60	60	±
	O ₂	1220	2760	5.6	2460	3293	≡
Control	N ₂	5.6	6.3	6.0	6.5	47	—
	O ₂	430	430	6.7	—	626	—

Either nitrogen or oxygen gas was bubbled for 10 minutes into 200 ml of the model solution (see foot note in Table 3), then pure tin plate (5 cm × 10 cm × 0.2 mm) and one gram of cystine or cysteine had been added. The mixture was boiled for 3 hours under bubble of either gas. As the control samples, cystine or cysteine was removed from the reaction media.

* Analyzed by polarography.

** Calculated from the decrease of weight of the tin plate.

チン添加)をとり、塩化アンモニウムおよび塩酸よりなる支持電解液を加えて 10 ml とし、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。酸素の代りに窒素を用いた場合、あるいはシスチンの代りに当量のシステイン塩酸塩を同一 pH で反応させた場合についても検討し、その成績を Table 5 に示した。また各反応液についてロ紙クロマトグラフィーを行なった。(東洋濾紙 No. 50, 室温上昇法, 15 時間展開, 検出試薬ニンヒドリン) シスチンとスズとの反応液では酸素, または窒素置換のいずれの場合もシステインおよびアラニンを検出した。また反応液について紫外部吸収スペクトルを測定したが、波長 190 m μ 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, システインおよびアラニンのいず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 が 6.0 付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が同一物質に基因するかどうかはべつとして、まずスズの溶出促進物質の解明を試みた。生鮮物の長期保存が困難なためと熱変化を避ける目的で凍結乾燥後かん詰として貯蔵した。スズ溶出促進作用の検討は内容積の小さなベビーフードかんを用い室温での満注法により充てん条件を一定としてかん詰を作り加熱殺菌後経時的に分析した。ヘッドスペース, 真空度, 内容量, pH 等は毎回の分析時に測定したが、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およぼさないと考えられるため必要以外は記述を省略した。

まず長期貯蔵試料の腐食作用は生鮮品と大差が認められず、かん詰の製造殺菌直後においてもかん内面の黒変化がみられ、また 1 月間貯蔵後の溶出スズ量は 340 ppm に達し、腐食因子の耐熱性が明らかである。この物質は熱メタノール、熱水に容易に抽出されるが、処理の容易さと腐食性の点より熱メタノール抽出エキスとして検討した。腐食因子は活性炭、アルミナ等には吸着され難く、また溶出液も腐食性が少ない。陽イオン交換樹脂には非吸着性であった。陰イオン交換樹脂処理では流下液および溶出液にも腐食性が認められなかったことから、アルカリ性での分解が考えられた。そのため抽出エキス溶液の酸性またはアルカリ性での安定性を検討したところ、酸性域では安定であるのに反し、1 N 水酸化ナトリウム溶液とした場合腐食性の減少とともに黒変化作用の低下が判明した。この事実より腐食性および黒変化が同一物質に基づくものと考え、その対象として、アスパラガス中に含まれる主な含硫アミノ酸 4 種を選び、1,000 ppm の添加濃度でのモデルかん詰等の腐食性ならびに

黒変化を検討した。メチルメチオニンスルホニウム塩、およびメチオニンではスズの溶出、かん内面の黒変化の両作用とも認められなかった。システインでは黒変化は起こる¹⁵⁾が、スズの溶出促進作用は僅少であった。しかしシスチンは両作用がきわめて顕著であった。濃度による影響も考えられるため、シスチンまたはシステインの添加量をかえ、比較検討を行なうと、シスチン添加時にはかん詰の製造殺菌処理直後においてそのほとんどが溶解し、500 ppm 以上の添加で著しいスズの溶出と黒変化がみられ、急激に反応したことが判明した。シスチン、システイン両者の可逆的な性質と、試験かん詰内の封入酸素との組合わさった影響が考えられるため、ガラス器内モデル実験により、酸素または窒素置換した場合のシスチン、あるいはシステインの腐食作用について検討した。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、システインでは酸素の存在下ではじめてスズが溶解する。またシスチンによるスズの黒変化は酸素の存在下ではとくに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ともなうスズの溶出と考えられる。他方アスパラガス中のシスチンおよびシステイン量を本報記載の方法¹⁰⁾および倉富らの方法¹⁶⁾の2方法で測定した。両者の測定値に差があるため現在さらに検討中であるが今回述べた方法によると長期貯蔵の市販かん詰中に少なく凍結乾燥試料中には多量が検出された。これらはいずれも試料の加熱抽出処理後測定したため、この処理でシスチン、あるいはシステインとして遊離したことも考えられるのでこの点についても合わせて検討中である。上述のようにシスチンとシステインとではスズに対する作用の明らかな相違があり、試料アスパラガス中に両者が検出されたが、市販アスパラガスかん詰の製造条件からかん内酸素を皆無にすることができないことと、一方 pH が中性付近であるため、ジュース、果実等の低 pH のかん詰でみられるような急激な酸素の減少がおこらないことを合わせ考えると、アスパラガス中のシステインの一部が加熱殺菌処理時の初期にシステインに酸化されることも考えられる。これらのことからアスパラガスかん詰のスズの溶出ならびに黒変化の原因の一つとしてシスチンおよびシステインが大きな役割りを演じていると考えられる。

総 括

アスパラガスのスズ溶出促進物質を調べるため凍結乾燥処理を行ない検討した。

スズの溶出作用と黒変化とは並行する。

凍結乾燥, 加熱, 酸性域で安定, アルカリ性で不安定である。

以上の知見から含硫アミノ酸および関連化合物の腐食作用について検討した。メチルメチオニンスルホニウム塩、およびメチオニンはスズ溶出作用も黒変化作用も認められない。

シスチンは酸素の存在なしに激しくスズを溶出するが、黒変化は酸素存在下で著しい。

システインは酸素の共存下で初めてスズを溶出し、同時に黒変化をおこす。

アスパラガスかん詰にみられるスズの多量溶出の原因の1つは組織中に含まれるシスチンおよびシステインに基因するものと考えられる。

謝 辞

本研究に当り、試料アスパラガスを提供して頂いた当所蔵研究室宮崎正則氏ならびに凍結乾燥処理の労をとられた下田吉夫氏に感謝の意を表します。

文 献

- 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子: 食衛誌, **11**, 147 (1970).
- 岩本喜伴: 未発表.
- 厚生省食品衛生課: 食品衛生研究 **16** (9), 871 (1966).
- 缶詰製造講義 **1**, p. 385 (1970) 日本缶詰協会.
- Bigelow, W. D.: J. Ind. Eng. Chem. **8**, 813 (1916).
- 森 光国, 鈴木 健, 河原伸江: 缶詰事報, **48** (9), 67 (1969).
- 秋山尚子, 大浦淑子: 日本食品衛生学会第21回学術講演会報告 (昭和46年5月).
- 岩本喜伴, 宮崎正則, 国里進三, 前田琇子, 堀尾嘉友: 栄養と食糧 **21**, 47 (1968).
- 缶詰製造講義 **II**, p. 436 (1970) 日本缶詰協会.
- 赤堀四郎, 金子武夫, 成田耕造: 蛋白質化学 **I**, 332 (1969) 共立出版.
- Woolley, J. T., Hicks, G. P., Hageman, R. H.: J. Agr. Food Chem. **8** (6), 481 (1960).
- 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).
- Challenger, F., Hayward, B. J.: Chem. Ind. **19**, 729 (1954).
- 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小村祥子: 食衛誌, **9**, 133 (1968).
- Pigott, G. M., Dollar, A. M.: Food Tech. **17** (4), 115 (1963).
- Kuratomi, K., Ohno, K., Akabori, S.: J. Biochem. **44** (3), 183 (1957).