

ノート

くん煙肉中のフェノール性成分の同定と定量法に関する基礎的検討

住 藤 宗 衛, 尾 本 薫, 印 出 進, 白 井 正 澄*

Some Basic Considerations on the Identification and Determination of Phenolic Compounds in Smoked Beefs

Soei SATO, Kaoru OMOTO, Susumu INDE,
and Masazumi SHIRAI**Tokyo Customs Laboratory, 5 - 5 - 30, Konan, Minato - ku,
Tokyo, 108 Japan

For the discrimination between smoked beef and non - smoked beef, identification and method of the determination of the phenolic compounds were examined.

The volatile components in smoked beef were collected by steam - distillation under phosphoric acid acidity. The phenolic compounds in volatile components were obtained according to scheme in Fig.1. The phenolic compounds were separated by GC method, and were identified by GC - MS method and in comparison with standard compounds. Phenolic compounds such as phenol, cresol isomers, ethyl phenol isomers, guaiacol, methyl guaiacol, ethyl guaiacol, dimethoxy phenol were identified in volatiles of smoked beef.

Some methods for the determination of these compounds were evaluated in terms of the sensitivity and the practical applicability. UV method by 0.01 N NaOH solution, and colorimetric methods of the colored derivatives formed by reaction with phenols and p - nitro aniline, 4 - aminoantipyrine, 3 - methyl - 2 - benzothiazolinonehydrazone - HCl (M.B.T.H.) as color reagents were discussed. Among these methods, it seemed that 4 - aminoantipyrine method (CHCl₃ extraction method) and M.B.T.H method were useful for the collective determination of phenols in smoked beef.

- Received Aug. 24, 1983 -

1 緒 言

食品加工の一方法として古くから用いられているくん煙処理は、単なる食品の保存、貯蔵のみを目的としたものではなく、くん煙処理によって生じる種々の香気成分が食品原料に付与され、食品の嗜好的価値を高める役割も果たしている。くん製品の香気成分はくん煙材、処理条件により、また、これらの

くん煙成分が付与される食品原料の種類によっても異なる。従って、くん製品中の香気成分の研究は食品化学的見地からも興味ある問題であるが、さらに、くん煙の程度、すなわち、生鮮品とくん製品の判別という食品鑑定分析の点からも重要である。これまで、魚介類、鳥獣肉類、麦芽等について多数の報告がなされている^{1)~6)}。

生鮮肉はくん煙処理によって、外観、性状の変化のほかに、蛋白質の変性、香気成分の付与という化

*東京税関 輸入部分析室 〒108 東京都港区港南 5 - 5 - 30

学的変化も伴うため、両者の鑑別はこれらの点を総合的に検討し判断することになる。この中で、香気成分、とくにフェノール性成分の種類及びその量はくん煙の程度について比較的客観的データを提供するものとして重要な分析項目と考えられる。

ここでは、比較的軽度の輸入くん煙肉と生鮮肉との鑑別を目的として、主要フェノール性成分の同定並びにこれらフェノール性成分の定量法に関する基礎的検討を行った結果、若干の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

くん製肉の標準として、くん煙程度の異なる3種類の輸入くん製牛肉を用いた。標準のフェノール性化合物として、フェノール及び各種アルキルフェノール誘導体を用いた。

2・2 装置

分光光度計：日立124型ダブルビーム、ガスクロマトグラフ：島津GC-7A、カラム：OV101、5%クロモソルブGAW及びPEG 20M 5%クロモソルブGAWをいずれも2mのガラスカラムに充てんしたもの。GC-MS装置：島津LKB-9000、イオン加速電圧：3.5KV、イオン化電圧：70eV、イオン化電流：60μA。

2・3 方法

くん製肉中のフェノール性成分の検索：くん製肉約100～150gを細断し、りん酸酸性で水蒸気蒸留した。留出液（約1l）を塩析後、エーテルで抽出した。エーテル抽出物Fig.1に示す操作に従って処理し、酸性画分及び塩基性画分を除去後、フェノール性画分を分取した。このフェノール性成分をGC法により分離し、主要ピークをGC-MS法及び標準品との比較により同定した。

総フェノール分の定量：紫外法及び各種比色法を検討した。

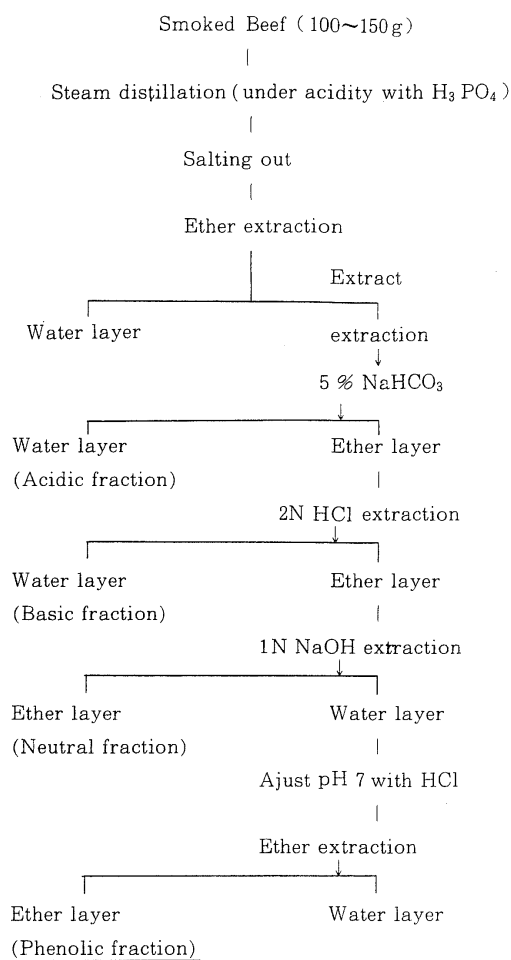


Fig.1 Scheme for recovery of the phenolic compounds from smoked beef.

3 結果及び考察

3・1 くん煙肉中のフェノール性成分の検索

食品加工におけるくん煙処理はくん煙成分が直ちにその食品の香気特性となる場合と、くん煙中に原料食品の熱分解により生じた各種成分との相乗作用によってその食品独特の香気特性を示す場合とが考えられる。一般的に、くん煙肉の場合では筋肉蛋白質の熱分解という激しい条件下でくん煙処理が行われることは考えられないので、くん材より生ずるく

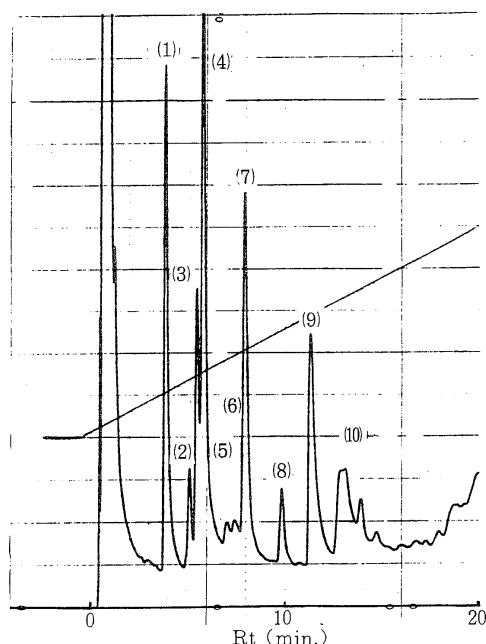


Fig.2 Gas chromatogram of phenolic compounds fractionated from imported smoked beef (lightly type)
 (1) : phenol, (2), (3) : Cresol isomers,
 (4) : Guaiacol, (5), (6) : Ethylphenol isomers, (7) : Methyl guaiacol,
 (8) : Ethyl guaiacol, (9) : Dimethoxy phenol, (10) : Pentyl phenol (tentative)
 Column ; silicon OV-101 (5%, 4mm × 2m glass column), Column temp. ; 100 ~ 240 , 5 /min. programming.
 Injection temp. ; 280

ん煙成分，すなわち，各種アルデヒド，ケトン類，脂肪酸類，エステル類及びフェノール性成分が直接くん煙肉の香気特性に寄与しているものと考えられる。本実験の主目的はくん煙肉の香気特性を明らかにすることではなく，生鮮肉とくん煙肉との鑑別という点にあるため，くん煙成分の中で，比較的定量的取扱いが可能な成分で，且つスモーキーフレーバーの母体と考えられているフェノール性成分を検索した。

Fig.2 ~ 4 は，くん煙程度の異なる輸入くん煙肉より分取したフェノール性成分のガスクロマトグラム

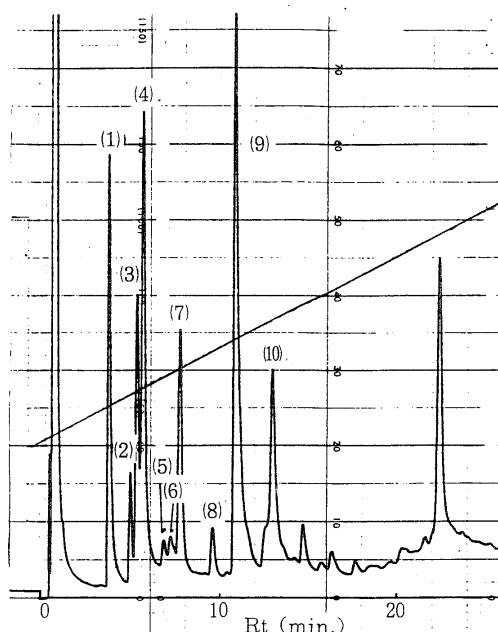


Fig.3 Gas chromatogram of phenolic compounds fractionated from imported smoked beef
 GC conditions and peak components are the same as cited in Fig.2 .

を示したものである。Fig.2 ~ 4 に示されるように，これら輸入くん煙肉のフェノール性成分として多数のピーク成分が検出された。主要ピーク成分 GC・MS 法及び標準フェノール類と比較することにより同定した。

クロマトグラムから明かなように，くん煙肉のフェノール性成分として，フェノール，クレゾール異性体，グアヤコール，メチルグアヤコール，エチルグアヤコール，ジメトキシフェノール等が明瞭に検出された。これらのフェノール類は，くん煙程度が異なっても，ピーク強度に差があるものの共通に検出された。この中で，比較的顕著なフェノール性成分として，フェノール，グアヤコール，クレゾール異性体，メチルグアヤコール，エチルグアヤコールが検出されるので，くん煙肉の香気特性にこれらの成分が関与しているものと考えられる。

なお，これらのフェノール性成分は，泥炭でく

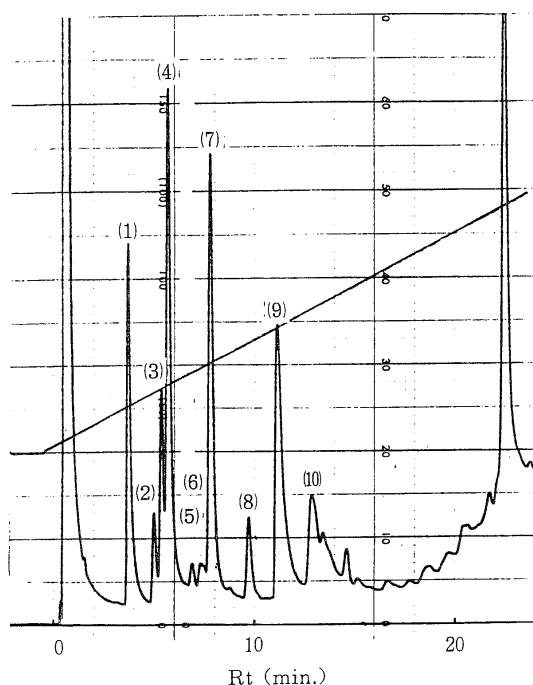


Fig.4 Gas chromatogram of phenolic compounds fractionated from imported smoked beef (heavily type)
GC conditions and peak components are the same as cited in Fig.2 .

蒸した麦芽の香気成分として検出されるフェノール性成分の種類と類似している⁵⁾。

3.2 フェノール性成分の定量法に関する検討

微量かつ3.1で検出された多種類のフェノール性成分を高感度で一括して定量する方法として、フェノールを基準に用い、紫外吸光度法及び各種比色法を検討した。

この場合、基準となるフェノールの定量感度に各フェノール誘導体の定量感度が近似するとき、より高感度で一括して定量が可能となる。そこで、いくつかの方法について、フェノールに対する各種フェノール誘導体の相対感度を検討し、更に、実際試料の分析に適用する場合の問題点について考察した。

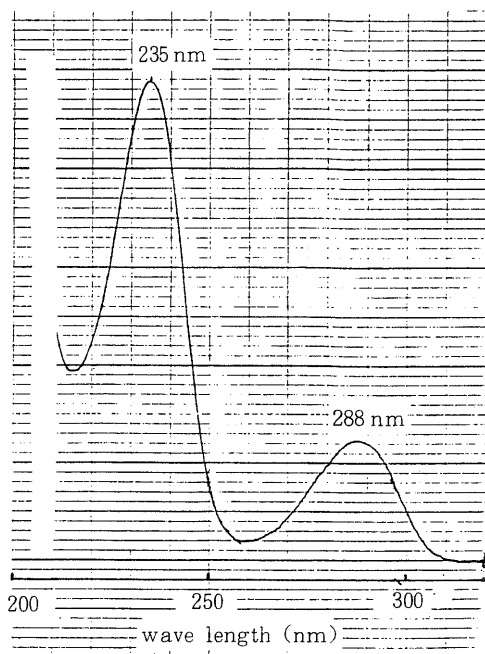


Fig.5 UV absorption spectrum of phenol in 0.01N NaOH solution (5ppm)

3.2.1 紫外吸光度法 (UV法)

フェノール類はアルカリ溶液中で、紫外部領域に幾種類かの吸収帯を示す。一例として、Fig.5 にフェ

Table 1 Data for UV absorption spectra of phenols in 0.01N NaOH solution
(Concentration : 5ppm)

Phenols	λ_{\max} (nm)	A/W*	A'/W**	Relat. Intens.
Phenol (C_6H_5OH)	235	0.46	0.46	100 %
o-Cresol ($C_6H_4OHCH_3$)	236	0.37	0.37	80.4
m-Cresol (")	237	0.36	0.36	78.3
p-Cresol (")	237	0.36	0.36	78.3
o-Ethylphenol ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	238	0.32	0.31	67.4
p-Ethylphenol (")	236	0.36	0.35	76.1
o-Methoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_3$)	239	0.31	0.30	65.2
o-Ethoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_2CH_3$)	239	0.27	0.26	56.5
2,3-Xylenol ($C_6H_3OH(CH_3)_2$)	239	0.28	0.26	56.5

* A/W : Absorbance/Weight at λ_{\max}

** A'/W : Absorbance of phenols at λ_{\max} of phenol

ノールの0.01N NaOH 溶液における吸収スペクトルを示した。フェノールはアルカリ溶液中で、芳香環とOH基との相互作用（共役効果）に基づくフェノレートイオンによる吸収帯が235nm及び290nm付近に吸収帯を示す。Table 1は、これらの吸収帯の中で、235nm付近の強い吸収帯について、各種フェノール誘導体の波長とフェノールに対する相対的吸収強度を示したものである。これらフェノール誘導体の235nm付近の吸収は235nm～239nmに吸収波長を示し、フェノールの吸収波長とほとんど差がないが、吸収強度は各誘導体により異なっている。すなわち、アルキルフェノールではアルキル基の大きさとともに吸収強度が減少し、メトキシ、エトキシなどのアルキルエーテルフェノールではフェノールの強度と僅かに差がみられる。この中で、くん煙肉より検出されたクレゾール異性体とメトキシフェノールなどの吸収強度はフェノールのものと顕著な差がない。このことは、フェノールを基準に用いても、くん煙肉中のフェノール性成分がフェノールに近似する高い感度で定量しうる可能性を示している。この方法では、2ppm程度のフェノール類の検出が可能と考えられる。この方法は、発色等の前処理なしで、直接水蒸気留出液中の吸光度を測定するため簡便な方法である。しかし、この方法を実際試料の分析に適用した場合、水蒸気蒸留でフェノール性成分と共沸されるアルデヒド成分、脂肪酸類、アミノ酸類等によりこの吸収帯が妨害されるおそれもあり、くん煙肉中のフェノール性成分の定量法として利用するには問題があった。

3・2・2 比色法に関する検討

フェノール性成分と選択的に反応する発色剤を利用した比色法について検討した。

3・2・2・1 P ニトロアニリン法⁷⁾

この方法は、P ニトロアニリンをジアゾ化して得られた反応生成物にカップリング剤としてフェノール性成分を作用させ、生成するアゾ色素の吸光度を測定してフェノール類を定量するものである。Fig.6に発色操作を示した。Table 2は各フェノール誘導体より得られたアゾ色素の極大吸収波長及びフェノールの極大吸収波長における相対的吸収強度を

1) Diazotization

p-Nitroaniline soln. 100 ml
↓ NaNO₂ soln. 1 ml
Diazonium salts (B solution)

2) Coupling reaction

Phenols or sample solution (5 ppm)

↓
Add 7.5 ml of A soln.

↓
Add 3 ml of B soln.

↓
Dilute to 20~25 ml with H₂O

↓
Measure the absorbance at 475 nm against reagent blank

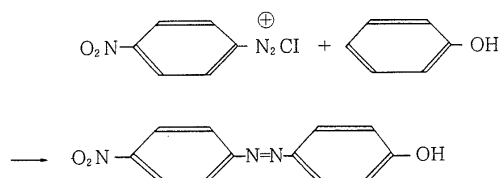


Fig.6 Scheme for preparation of colored derivatives by phenols with diazotized p-nitroaniline.

Reagent

- 1) Na₂CO₃ solution : 5.3% aq. solution (A solution)
- 2) IN HCl
- 3) p-Nitroaniline solution : p-Nitroaniline 0.1380 g dissolved into IN HCl 31ml, and dilute to 200ml with H₂O
- 4) 5% NaNO₂ solution

示したものである。各フェノール誘導体のアゾ色素の極大吸収波長はフェノールが最も短波長側に存在し、フェノール誘導体ではその種類により、500～520nmの波長範囲にmaxを示しており、また、吸収強度にも差がみられる。すなわち、アルキルフェノールのアゾ色素ではアルキル基の炭素数の増加とともに長波長側にシフトし、強度は減少する。また、同一置換基（アルキル基）でみた場合、オルト位、メタ位、パラ位置置換フェノールの順にmaxが

**Table2 Data for absorption spectra of azo dyes
formed by diazo-coupling reaction.
with p-nitroaniline and phenols**

Phenols	λ_{\max} (nm)	A/W*	A'/W**	Relat. intens.
Phenol (C_6H_5OH)	475	0.283	0.283	100 %
o-Cresol ($C_6H_4OHCH_3$)	496	0.270	0.246	86.9
m-Cresol (")	510	0.250	0.240	84.8
p-Cresol (")	520	0.047	0.044	15.5
o-Ethylphenol ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	500	0.223	0.200	70.7
p-Ethylphenol (")	520	0.044	0.029	10.2
o-Methoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_3$)	510	0.217	0.171	60.4
o-Ethoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_2CH_3$)	506	0.162	0.140	49.5
2,3-Xylenol ($C_6H_3OH(CH_3)_2$)	512	0.128	0.102	36.0

* A/W: Absorbance/Weight at λ_{\max}

** A'/W: Absorbance of phenols at λ_{\max} of phenol

長波長側にシフトするため、相対強度もこの順に弱くなる。とくに、パラ位置換フェノール誘導体の強度はオルト位、メタ位置換フェノール誘導体のものに比較して著しく弱い。これは、主にフェノールの OH 基、置換基と芳香環との電子的効果（誘起効果、共役効果）に基づくジアゾカップリング反応性の差によると考えられる。しかし、くん煙肉から検出されるクレゾール異性体、メトキシフェノールの強度はフェノールに対してパラ位のものは著しく差があるが、オルト位、メタ位のものはほぼ近似している。この方法により 5ppm 程度のフェノール類の検出が可能である。

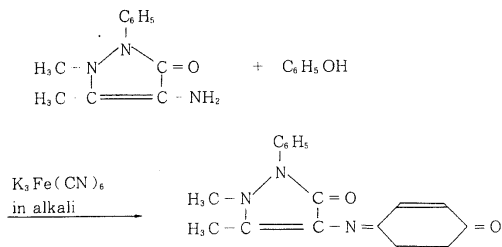
3・2・2・2 4-アミノアンチピリン法⁷⁾

この方法はフェノール及びその誘導体がアルカリ性フェリシアン化カリウム（酸化剤）の存在下で 4-アミノアンチピリン試薬と反応して赤色系化合物を生成するため（Fig.7）、その吸光度を測定することによりフェノール性成分を定量するものである。この方法では、発色生成物の吸光度を直接測定する方法と、発色生成物をクロロホルムで抽出し、抽出物の吸光度を測定する方法について検討した。

両方法により得られたフェノール及びその誘導体の発色生成物に関するデータを Table 3 及び Table

Sample solution
|
Phosphate buffer 10 ml
|
NH₄OH solution 1 ml (pH 9.8 ~ 10.2)
|
0.5 %, 4-aminoantipyrine solution 1 ml
|
0.25 %, Pot. ferricyanate solution 2.5 ml
|
Standing for 10 min.
|
Extraction with 5 ml CHCl₃
|
Standing for 4 min.
|
Filtration
|
CHCl₃ layer

Measure the absorbance at 460 nm against reagent blank.



**Fig.7 Scheme for preparation of colored derivatives
by phenols with 4-aminoantipyrine**

4 に示した。直接吸光度を測定する場合の発色生成物の極大吸収は 490 ~ 510nm に存在するのに対し、クロロホルムで抽出して得られた発色生成物の極大吸収は 450 ~ 460nm 付近の短波長側に存在している。この 4-アミノアンチピリン試薬はパラ位置換フェノール類とはほとんど反応しないことが 1 つの欠点であるが、くん煙肉より検出される主要フェノール性成分のフェノール、クレゾール異性体（パラ位を除

Table3 Data for absorption spectra of color derivatives formed by reaction with 4-aminoantipyrine and phenols (directry method, Concentration : 50ppm)

Phenols	λ_{\max} (nm)	A/W*	A'/W**	Relat. Intens.
Phenol (C_6H_5OH)	509	0.103	0.103	100 %
o-Cresol ($C_6H_4OHCH_3$)	507	0.064	0.064	62.1
m-Cresol*** ($C_6H_4OHCH_3$)	—	—	—	—
p-Cresol**** ($C_6H_4OHCH_3$)	—	—	—	—
o-Ethylphenol ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	502	0.057	0.055	53.4
p-Ethylphenol**** ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	—	—	—	—
o-Methoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_3$)	488	0.080	0.073	70.9
o-Ethoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_2CH_3$)	490	0.059	0.052	50.5
2,3-Xylenol ($C_6H_3OH(CH_3)_2$)	502	0.044	0.040	38.8

* A/W : Absorbance/Weight at λ_{\max}

** A'/W : Absorbance of phenols at λ_{\max} of phenol

*** No measurement

**** p-substituted phenols were not reacted by this procedure.

Table4 Data for absorption spectra of color derivatives formed by reaction with 4-aminoantipyrine and phenols (CHCl₃ extraction method, Concentration : 50ppm)

phenols	λ_{\max} (nm)	A/W*	A'/W**	Relat. Intens.
Phenol (C_6H_5OH)	452	0.311	0.311	100 %
o-Cresol ($C_6H_4OHCH_3$)	450	0.246	0.246	79.1
m-Cresol** ($C_6H_4OHCH_3$)	—	—	—	—
p-Cresol**** ($C_6H_4OHCH_3$)	—	—	—	—
o-Ethylphenol ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	452	0.158	0.158	50.8
p-Ethylphenol**** ($C_6H_4OHCH_2CH_3$)	—	—	—	—
o-Methoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_3$)	460	0.318	0.304	97.7
o-Ethoxyphenol ($C_6H_4OHOCH_2CH_3$)	460	0.235	0.228	73.3
2,3-Xylenol ($C_6H_3OH(CH_3)_2$)	455	0.109	0.108	34.7

* A/W : Absorbance/Weight at λ_{\max}

** A'/W : Absorbance of phenols at λ_{\max} of phenol

*** No measurement

**** p-substituted phenols were not reacted by this procedure.

く),メトキシフェノールなどもよく反応し,感度的にも基準として用いるフェノールと大差がない。次に,同一濃度で,直接吸光度を測定する方法とクロロホルムで抽出して吸光度を測定する方法を比較すると,後者の方法は発色生成物がクロロホルムに濃縮されるため,高い吸光度を示し,高感度になる。また,この方法は実際試料の分析に適用した場合,発色生成物を選択的に抽出するため,他の成分からの妨害が少なく,さらに,多量の試料液中に存在する微量のフェノール類でも発色後,少量のクロロホルムで抽出,濃縮されるため,微量フェノール性成分の分析法として有用で,くん煙肉中のフェノール性成分を一括して定量する場合に適した方法と考えられる。

3・2・2・3 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン-塩酸法(M・B・T・H法)⁷⁾

フェノール及びその誘導体は硫酸セリウムアンモニウムの存在下(硫酸酸性中で)3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾンと Fig.8 に示すような反応式により,赤かっ色~赤桃色系化合物を生成する。この発色生成物の吸光度を測定することによりフェノール性成分の定量が可能である。Fig.8 に発色操作の概要を示した。

Table 5 は,この方法により発色して得られた各種フェノールの発色生成物に関するデータを示したものである。発色生成物の極大吸収はフェノールの種類により異なり,500~560nmの広範囲にわたっている。一般的傾向としてパラ位置換フェノール類の発色生成物の極大吸収がフェノールに比較して長波長側に存在し,オルト位,メタ位置換フェノール類の極大吸収が短波長側に存在する。この発色法は,他の方法と比較してパラ位置換フェノール類に対しても高い反応性を示すことが1つの特徴で,この方法の優れている点の1つと考えられる。さらに,この方法は,くん煙肉より検出されたフェノール,クレゾール異性体,エチルフェノール異性体,メトキシフェノール等に対しても高い反応を示すため,くん煙肉中のこれらフェノール性成分を高感度で分析し得ることを示唆している。フェノールの発色生成物の吸光度より推定すると,本法により0.5~1

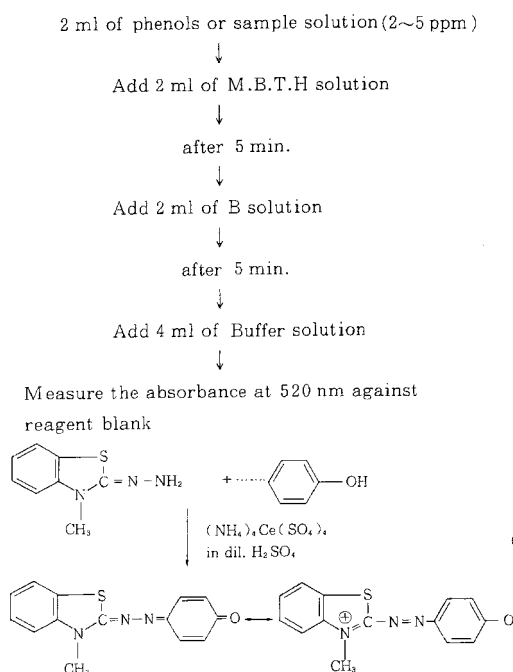


Fig.8 Scheme for preparation of colored derivatives by oxidative-coupling reaction with M.B.T.H and phenols

Reagents

- 1) 0.05% aq. solution of 3-Methyl-2-benzothiazolinonehydrazone-HCl (M. B. T. H)
- 2) 0.2% Ceric ammonium sulfate in 0.4% H₂SO₄ solution (B solution)
- 3) Buffer solution : Dissolve in 4.8g of NaOH, 2g of EDTA (disodium salt), 8.0g of H₃BO₃ in 500ml of H₂O. Using this stock solution, make a working solution by mixing an appropriate volume with an equal volume of ethanol.

ppm 以上のフェノール類の定量が可能と考えられる。

4 要 約

くん煙肉と生鮮肉との鑑別を目的として、くん煙

Table5 Data for absorption spectra of color derivatives formed by reaction with 3-methyl-2-benzothiazolinonehydrazone-HCl and phenols (Concentration : 10ppm)

Phenol	λ_{\max} (nm)	A/W*	A'/W**	Relat. Intens.
Phenol (C ₆ H ₅ OH)	520	0.584	0.584	100 %
o-Cresol (C ₆ H ₄ OHCH ₃)	511	0.418	0.408	69.9
m-Cresol*** (")	510	—	—	88.5
p-Cresol (")	560	0.196	0.156	26.7
o-Ethylphenol (C ₆ H ₄ OHCH ₂ CH ₃)	512	0.271	0.268	45.9
p-Ethylphenol (")	550	0.226	0.186	31.8
o-Methoxyphenol (C ₆ H ₄ OHOCH ₃)	512	0.427	0.413	70.7
o-Ethoxyphenol (C ₆ H ₄ OHOCH ₂ CH ₃)	510	0.390	0.375	34.9
2,3-Xylenol (C ₆ H ₃ OH(CH ₃) ₂)	506	0.212	0.204	34.9

* A/W : Absorbance/Weight at λ_{\max}

** A'/W : Absorbance of phenols at λ_{\max} of phenol

*** This values were taken from reference 7)

肉より検出される主要フェノール性成分の同定並びにそれらフェノール性成分の定量法に関する基礎的検討を行った。比較的軽度の輸入くん煙肉から、主要フェノール性成分として、フェノール、クレゾール異性体、エチルフェノール異性体、メトキシフェノール、メチルグアヤコール、エチルグアヤコール、ジメトキシフェノールなどのフェノール類が検出された。次に、これらフェノール性成分を定量するために、紫外吸光度法及び各種比色法を検討した。この中で、感度及び実用性の点から、4-アミノアンチピリン試薬で発色して、クロロホルムで抽出する方法及び3-メチルベンゾチアゾリノンヒドラゾン法が有用と考えられた。前者の方法はパラ置換フェノール類とはほとんど発色しないことや発色操作、発色生成物の安定性などにやや難点があるが、発色生成物がクロロホルムで濃縮されるため、検液量を考慮することにより留出液中の希薄なフェノール分（クロロホルム中の最終濃度が10ppm程度、例えば、フェノール分が10ppm/20~200mlの溶液）の定量にも適用できるので、くん煙肉中の微量フェノール分の定量法として有用と考えられた。

一方、後者の方法は、くん煙肉より検出される主

要フェノール性成分とよく発色し、且つ、パラ位置換体についても比較的強く発色するため、高い吸光度を示すこと、さらに、発色操作の簡便さ、発色物の安定性の点で優れた方法であることが判明した。この方法では、1ppm～2ppm 程度の微量フェノール類を検出するが、発色生成物を濃縮しないため、実際試料に適用した場合、感度的な面で前者の方法

に劣っている。この点については、今後、この発色生成物を抽出することなどにより感度の向上が可能か否かを検討したい。

最後に、本実験を行うにあたり、マススペクトルを測定して頂いた大蔵省関税中央分析所 加藤時信第 3 分析室長（現在、同第 2 分析室長）並びに同杉本成子分析官に深謝します。

文 献

- 1) 笠原賀代子，西堀幸吉：日水誌，**45**，1543（1979）
- 2) 笠原賀代子，西堀幸吉：日水誌，**47**，783（1981）
- 3) 笠原賀代子，西堀幸吉：日水誌，**49**，913（1983）
- 4) A. D. Linstre, P. Issenberg：J. Agr. Food. Chem., **17**，1387（1969）
- 5) 出来三男：くん蒸麦芽の香気成分に関する研究（学位論文）（1974）
- 6) 橋本吉雄，木塚静雄，安藤則秀，藤巻正生共著：“食肉・肉製品ハンドブック”（1963）
- 7) P. Koppe, F. Dietz, J. Traud；Z. Anal. chem.，**285**，1（1977）