

水産製品の油焼け防止に関する研究 (第5報)*

敦賀花人・新田忠雄

Studies on the Prevention of Reddish Discoloration of Fish-Products (V)

Hanato TSURUGA, Tadao NITTA

The peroxide-value of the extracted fish oil is less reliable to estimate the degree of rancidity of the oil in the fish flesh, because peroxide-values are variable. (7)

Here are studied the effectivenesses of the several antioxidants with or without synergist on the rancidity of the fish oil in contact with fat-extracted fish meal by measuring the quantities of the oxygen absorbed by this system, using the Warburg manometric apparatus. The effectivenesses of the antioxidants in decreasing order were: Sustane, Sustane 3F, N.D.G.A., Antioxidant Compound, Isoamyl-gallate, Isoamyl-gallate (80%) + Citric acid (20%), Ethyl protocatechuate.

Differences between the quantities of oxygen absorbed by the fish oils in contact with raw and boiled sardine homogenations, and also the effect of the NaCl concentrations upon them were studied.

In contact with the raw sardine, there occurred extreme lipoxidase-catalyzed oxidation, and NaCl acts a role according to its concentration in this system. On the other side with the boiled one, there occurred only catalytic autoxidation.

These antioxidants were effective also on the lipoxidase-catalyzed oxidation of the fish oil, and their effectivenesses were the same as those in before.

近時有効な防酸化剤の出現と共に、それらの水産物の油焼け防止への応用が種々試みられるに至った。(1, 2, 3, 4) 即ち、油焼けは魚肉中の油脂の酸化を前提とするものであるからその酸化の防止によって油焼けを防止せんとする考え方である。

防酸化剤はそれが添加される基質(油の種類)によってその効果が著しく異なる(5)ものである上に、魚類加工品に添加される場合には防酸化の対象となる含有油脂ばかりでなく、魚体中の諸種の成分の影響を受けるであろう事が当然考えられるから、之に適応した防酸化剤の種類及び濃度の選定だけではなしに、適当な synergist の吟味も必要ではあるまいかと考えて此の実験を行った。

先ず著者等の採った実験方法及び条件での各種防酸化剤の効力比較の為の最適濃度を決定し、次にそれらに対する各種の synergist の効果を比較しようと考えたが、取り敢えず現在市販されている防酸化剤の効力の比較に就いて記述する。

実験方法

添加した防酸化剤の効力を判定する為に魚肉中の油脂の酸化の程度を測定する方法としては官能検査と共に、専ら溶剤抽出によって得た油脂の過酸化状態酸素の測定が行われている(2, 6, 7)が、過酸化(ことに此の場合は高度不飽和酸を多量に含む魚油のそれである)は非常に不安定であって、加熱によっては勿論(8)、魚体成分でもあるところの種々の無機、有機の化合物との接触によっても容易に破壊されることが想像される(9)し、又隣接が共存する場合にはその過酸化状態酸素量は吸収された酸素量より低い値を示す(10)から此の方法は用い得ないと考えた。実際、此の方法が必ずしも適当でない事は既に Tarr (6)、Banks (7) 氏等が、最近では中島 (3)、東 (11) 氏等が述べて居るので、著者等は、動植物成分の油脂酸化に及ぼす影響(12)、fat-water system (13)、牛乳磷脂質 (14)、リポキシダーゼによる脂質の酸化 (15) 等に対する防酸化剤の効果、及び小麦胚芽の防酸化効力 (16) 等の試験に用いられている酸素吸収量の測定に

*内海区水産研究所業績第50号

よる事として、魚油、魚肉、食塩の三者を合せたものに防酸化剤を加えてその酸素吸収量を比較した。

次に防酸化剤を食品に添加する場合にはその食品中の油脂への移行の程度が先ず問題であつて(17)、厳密に言えば油脂中に移行した防酸化剤の濃度に就いて云々しなければならぬけれども、現在は使用量を問題にしているのであるから、添加した量についてのみ考える事にした。

又、魚肉冷凍中の油脂の酸敗は主としてリポキシダーゼによる(7)と言われ、又生干しの場合には魚肉内部では酸化は少くむしろリパーゼの作用の方が著しい(11)とも言われているが、著者等の対象とする煮干鱈の場合には酵素系による影響を考慮する必要は無く(7)、専ら空気酸化とそれに及ばず魚体成分の接触的影響のみを考えれば良いと想像されるので markley (18) (空気酸化の様相は温度によって異なる)が分類した常温の温度範囲の上限を採つて40°Cで実施した。

酸素吸収量を観察する期間は器具に起因する制約等があるので、添加防酸化剤の量を適当に加減すれば短時間でその効力の比較が可能である(19)と言う考え方に従つて24時間以内にその比較が出来る様に各々の濃度を加減した。

以上の様な考え方で、(12)、(20)を参考としてワールブルグ検圧計(水平運動式、振盪100回/分、振幅80mm)の容器(容量15ml.)の主室に魚油、脱脂魚粉の食塩水懸濁液及び防酸化剤のエタノール溶液を、副室に50%KOH水溶液0.2ml.を容れ、ガス腔には空気を充して一定時間毎にその酸素吸収量を讀んだ。スケールアウトした場合は数分間開放して空気を入れたがその間の吸収量は前後の数値から計算で算出した。

次に此の実験の本旨から外れてはいるが、魚肉中には強力なリポキシダーゼが存在する事(21)が知られて居り、生干しの場合にはリパーゼが相当活潑に働く(11)ことも報告されているから、生干しの場合には加工及び乾燥の過程でリポキシダーゼも或いは作用するかも知れないと考え、それに対する防酸化剤の効力を調べる為にカタクチワシの生肉を魚油に加えてその酸素吸収量を測定したのでその結果も併せて記述する。此の場合は温度その他の条件の吟味が当然必要(15、21)であるが、該魚種中のリポキシダーゼに関する知見が無いので取り敢えず40°Cで実施した。

試 験 材 料

供試魚油：新鮮な鯖を常法通り無水芒硝で脱水、石油エーテルで抽出、10%アセトン溶液として氷冷析出する区分を除いた。(I. V. : 161. 38)

供試魚粉：新鮮なカタクチワシ(昭30年1月広島湾内で漁獲されたもので平均体長80mm、平均体重5.2g)を煮熟後CO₂気流中で減圧乾燥、エーテルで脱脂後、40メッシュ以下の細粉とした。

供試防酸化剤

サステン1 F, サステン3 F (日本揮発油発売品)

リントン, リントンC (吉富製薬発売品)

エチルプロトカテキエート, 配合酸化防止劑 (高砂香料発売品)

以上の市販品をそのまま使用した。

實 験 結 果

〔I〕〔脱脂魚粉+食塩水+魚油〕の酸化に対する防酸化剤の効果の比較

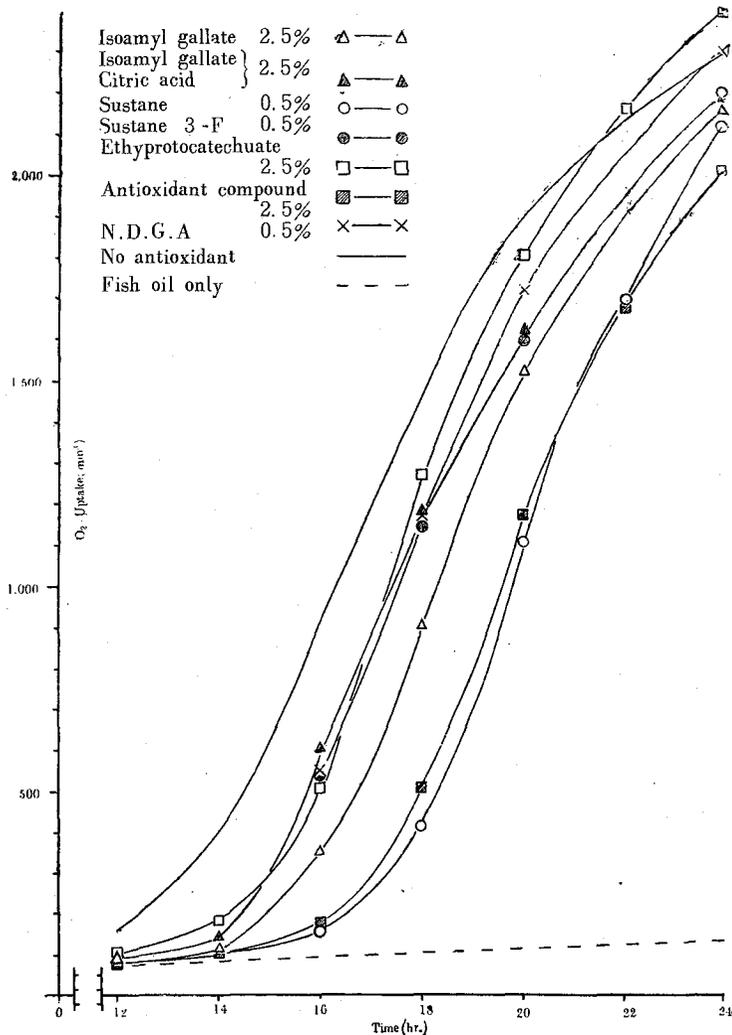
脱脂魚粉2gを3%食塩水15ml.に懸濁した液(ピベットで均一に採取出来る濃度)1ml., 魚油0.5ml.に各種の濃度の防酸化剤のエタノール溶液0.02ml.を加えコック開放のまま10分間振盪して平衡させた(20)後の内圧の減少を随時讀んだがその結果はFig 1に示す。

Fig. 1. The antioxygenic effectiveness of the several antioxidants to the fish oil in contact with fat-extracted fish meal suspending in NaCl water.

substrate was prepared as follows ; 1ml. of the homogenation which is consisted of 2 g of the fat-extracted fish meal suspending in 15 ml. of 3 % NaCl water, and 0.5ml. of the fish oil.

0.02ml. of antioxidant's EtOH sol. of each concentration was added to every substrate

Fig. 1.



〔II〕〔生鮮魚肉+魚油〕の酸化に対する防酸化剤の効果の比較

防酸化剤を試みる前にリポキシダーゼが果してどの様に作用するものであるかを確かめる為に、生鮮魚と煮熟魚 (Table 1), 生鮮魚肉液汁中の食塩濃度 (Table 2), 生鮮魚肉液汁中の魚肉の濃度 (食塩を加えた場合と加えない場合) (Table 3), 煮熟魚肉液汁中の魚肉の濃度 (食塩を加えた場合と加えない場合) (Table 4) 等の相違が之等の酸素吸収に及ぼす影響を概観した。此の場合には魚肉そのものに起因するガス代謝がマンメーターの読みに含まれて表現されるから魚油を添加しないものをその都度平行して測定した。

Table 1. Differences between the O₂-uptake (mm³) of the fish oils in contact with raw and boiled sardine homogenations.

homogenation was prepared as follows: 5g of minced raw or boiled sardine (whole body, not muscle only) were homogenized with 10 ml. of 6% brine.

Table 1.

Time(hr.)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
raw 1ml. only	—	3.70	15.77	37.40	64.53	90.46	125.83
raw 1ml. plus oil 0.5 ml.	68.88	145.04	216.52	277.72	325.63	359.87	423.02
boiled 1ml. only	51.61	96.49	125.72	146.15	159.97	167.80	184.43
boiled 1ml. plus oil 0.5 ml.	45.24	86.27	115.40	136.49	152.98	163.07	184.16
raw (added water but brine) 1ml. plus oil 0.5ml.	44.06	152.59	315.63	493.15	650.27	812.68	1,046.98

Table 2. Differences between the O₂-uptake (mm³) of the fish oils in contact with raw sardine homogenation that have every NaCl concentration.

Homogenation was prepared as follows : each 5g of raw minced sardine was homogenized with every 10 ml. of brine (12%, 9%, 6%, 3%, 0%)

Table 2.

Time(hr.)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
1ml., 12% brine used, only	35.49	70.03	122.97	160.61	194.19	214.02	248.32
1ml., 12% brine used, plus oil 0.5ml.	53.57	107.73	152.69	191.51	215.35	239.30	264.79
1ml., 9% brine used, only	26.02	73.78	135.08	181.17	219.07	241.16	274.90
1ml., 9% brine used, plus oil 0.5ml.	46.85	105.49	162.23	211.70	249.13	286.03	341.03
1ml., 6% brine used, only	26.27	80.45	144.56	191.69	226.51	248.26	278.55
1ml., 6% brine used, plus oil 0.5ml.	58.96	118.30	171.42	212.10	241.83	269.58	315.85
1ml., 3% brine used, only	13.97	57.31	121.28	175.12	216.27	243.45	276.78
1ml., 3% brine used, plus oil 0.5ml.	49.52	105.59	156.37	193.03	221.13	244.94	285.14
1ml., pure water used, only	14.88	66.16	133.04	190.16	230.38	252.76	288.69
1ml., pure water used, plus oil 0.5ml.	62.04	169.90	300.45	403.61	497.97	589.38	754.47

Table 3. Differences between the O₂-uptake (mm³) of the fish oils in contact with each raw sardine homogenation that have every muscle concentration.

original homogenation was prepared as follows : 5g of raw minced sardine were homogenized with 10ml. of 12% brine (or water)

each original homogenation was diluted by adding 12% brine (or water) to every $\frac{7}{10}$, $\frac{4}{10}$, $\frac{1}{10}$ times-fold

Table 3.

Time(hr.)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
homogenized with pure water							
original 1ml. only	14.87	68.20	142.94	216.53	267.94	309.22	348.96
original 1ml. plus oil 0.5ml.	43.62	152.33	319.44	443.02	552.00	656.48	841.72
original $\times \frac{7}{10}$ 1ml. only	32.43	71.02	110.42	146.19	173.80	199.26	229.41
original $\times \frac{7}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	46.76	111.57	200.73	268.30	324.48	368.53	451.56
original $\times \frac{4}{10}$ 1ml. only	15.17	32.90	50.88	68.24	80.72	95.64	111.17
original $\times \frac{4}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	45.31	89.16	137.88	172.60	200.85	230.81	274.78
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	5.40	7.33	10.93	15.94	18.44	23.84	23.05
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	28.81	44.71	62.35	73.90	84.46	97.37	117.00
homogenized with 12% brine							
original 1ml. only	2.80	17.55	47.42	90.82		157.86	203.57
original 1ml. plus oil 0.5ml.	—	79.43	—	177.13		256.06	311.25
original $\times \frac{7}{10}$ 1ml. only	27.06	45.39	61.99	77.98		98.03	113.04
original $\times \frac{7}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	—	98.56	—	160.02		185.93	218.61
original $\times \frac{4}{10}$ 1ml. only	14.50	29.25	39.13	51.70		63.77	72.10
original $\times \frac{4}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	—	74.30	—	105.82		134.73	158.55
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	0.65	4.93	4.54	10.90		14.28	15.06
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	—	45.62	—	68.24		90.61	111.57

Table 4. Differences between the O₂-uptake (mm³) of the fish oils in contact with each boiled sardine homogenation that have every muscle concentration.

original homogenation was prepared as follows : 5g of boiled and minced sardine were homogenized with 10 ml. of 12% brine (or water)

each original homogenation was diluted by adding 12% brine (or water) to every $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$ times-fold

Table 4.

homogenized with pure water	Time(hr.)						
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	8.0	4.0
original 1ml. only	22.82	60.95	96.91	125.60	151.77	177.58	212.11
original 1ml. plus oil 0.5ml.	22.06	53.93	81.42	115.29	135.82	154.53	181.01
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	28.63	54.77	74.49	86.13	95.75	105.85	117.14
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	31.95	65.08	88.92	116.22	132.55	148.17	175.46
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	14.33	29.41	39.09	44.00	48.77	54.30	61.59
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	26.75	49.64	64.56	83.60	94.62	106.36	134.85
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	1.79	5.33	8.85	7.69	10.00	9.87	10.77
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	17.64	28.10	35.28	46.75	52.67	61.61	73.96
homogenized with 12% brine	Time(hr.)						
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
original 1ml. only	39.91	94.05	135.99	143.04	192.75	211.36	243.54
original 1ml. plus oil 0.5ml.	30.09	80.48	115.76	133.65	157.77	167.44	192.22
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	54.89	89.46	109.41	123.43	135.55	144.82	161.09
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	40.29	82.62	106.56	121.11	136.36	144.47	165.09
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	26.27	42.11	51.66	58.20	65.49	70.52	78.81
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	35.33	61.53	76.75	85.59	97.53	103.25	119.92
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. only	1.41	5.00	6.28	7.56	9.36	9.62	12.18
original $\times \frac{1}{10}$ 1ml. plus oil 0.5ml.	19.03	31.75	40.07	44.98	52.42	55.82	67.66

粗雑な実験ではあるが以上の実験結果から酵素系による酸化が充分認められたのでそれに対する防酸化剤の効力を調べた。基質はすべて新鮮カタクチイワシ（魚体全部）を細切したもの5gを6%食塩水10ml.と共に磨細した液汁1ml.に魚油0.5ml.を加えたものとし、之に各種の濃度の防酸化剤のエタノール溶液0.02ml.を加えてその酸素吸収量を比較した。その結果は、防酸化剤の単独使用の比較（Fig 2）、配合防酸化剤の比較（Fig 3, 4）、単独と配合との比較（Fig 5）に示した。

Fig. 2. The antioxygenic effectiveness of the several antioxidants to the fish oil in contact with homogenized sardine

substrate was prepared as follows (same the following Fig 3, 4, 5,) : 1 ml. of the homogenation that 5g of sardine (not muscle only but whole body) were grinded with 15 ml. of 6% NaCl water, plus 0.5 ml. of the fish oil

0.02ml. of antioxidant's EtOH sol of each concentration was added to every substrate.

Fig. 3. Fig. 4.

The antioxygenic effectiveness of the several synergised antioxidants to the fish oil in contact with homogenized sardine

Fig. 5. Differences of the antioxygenic effectiveness between the synergised and not synergised antioxidants to the fish oil in contact with homogenized sardine.

Fig 2

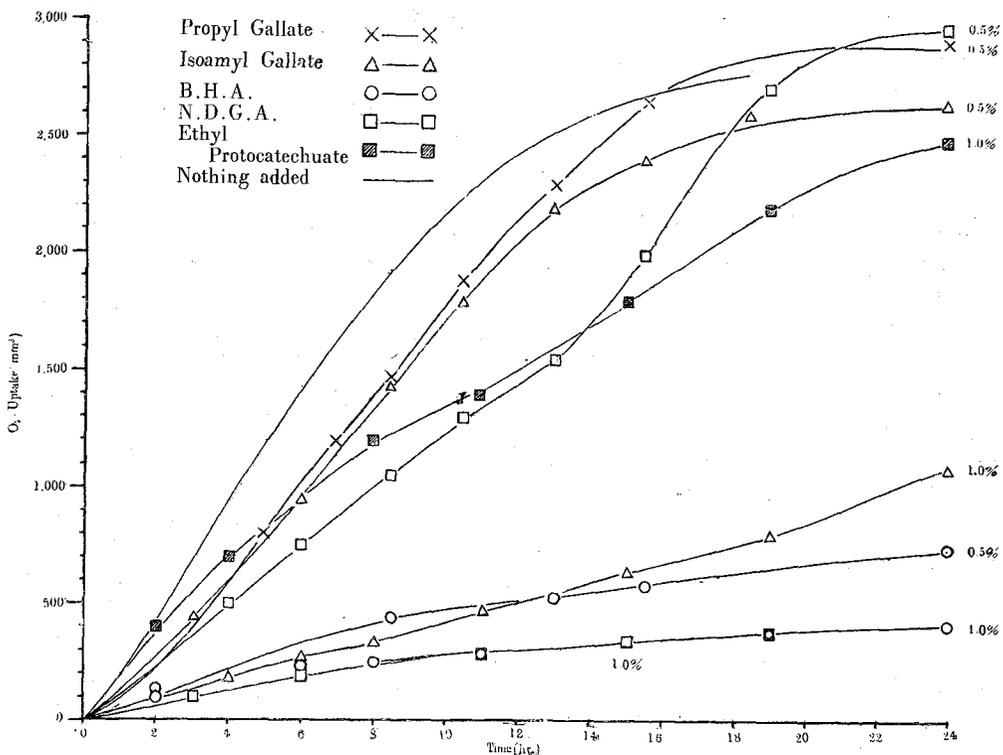
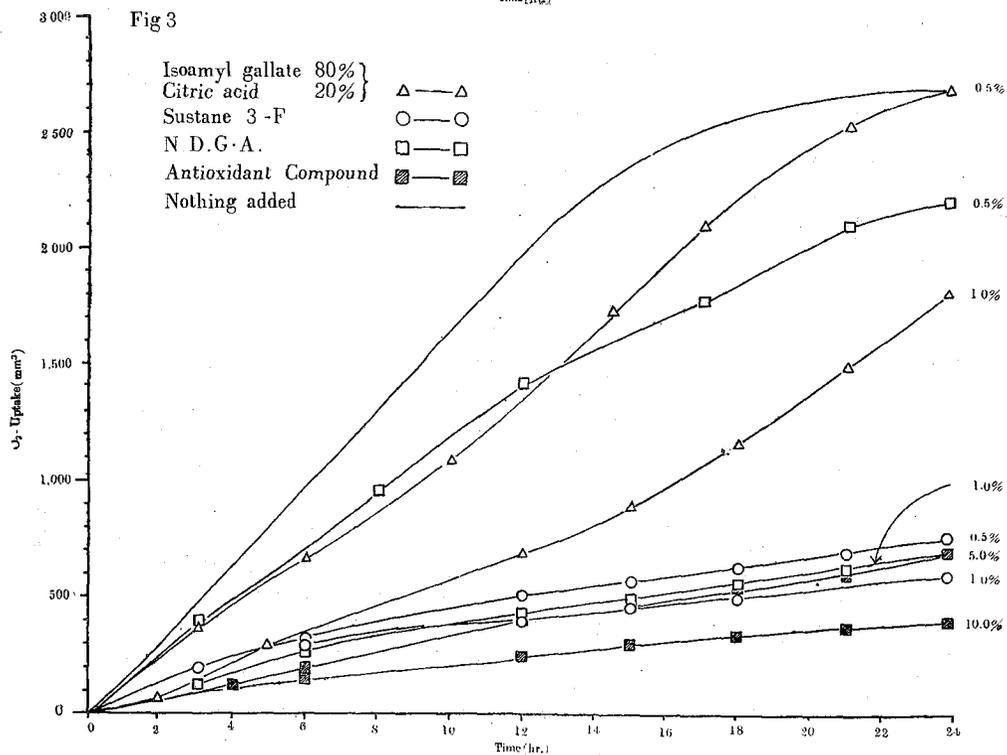
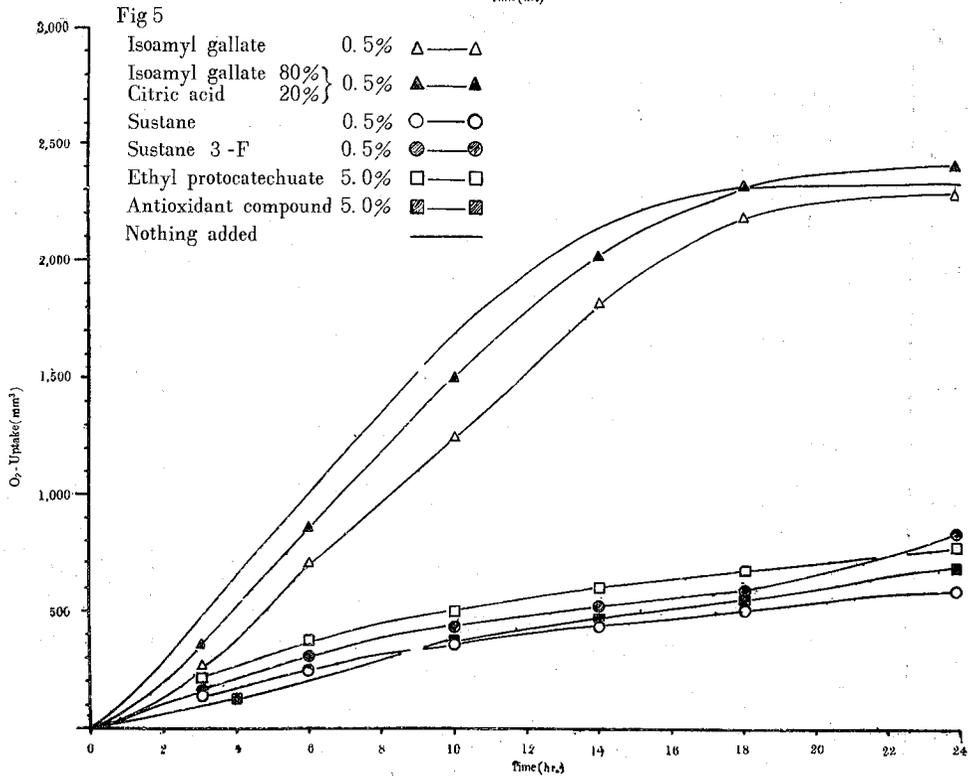
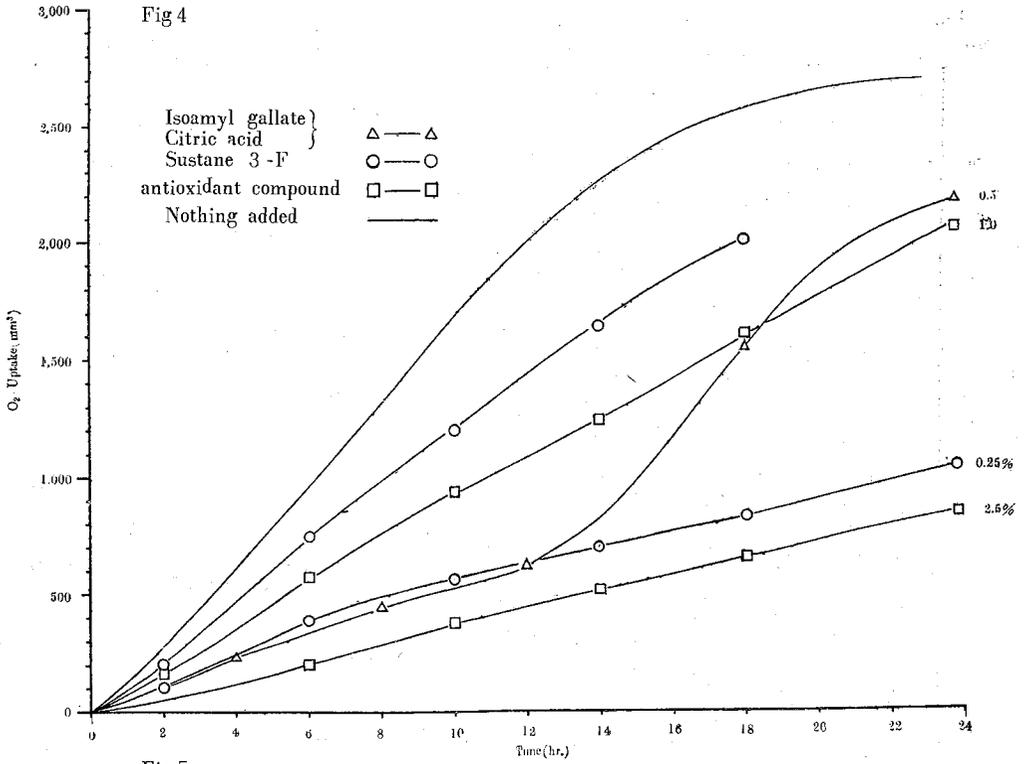


Fig 3





結果の考察

防酸化剤添加の油脂の初期の酸素吸収はその防酸化剤に起因する(13)由であるが、その量はFig. 1に見られる様に非常に少いものであって此の際の効力比較の障害とはならなかった。次にfat-water systemでの添加防酸化剤の効力はそのpHによって著しい影響を受ける(13, 14)事も亦明らかにされているが、実験〔I〕の場合は同一の脱脂魚粉を用い〔II〕の場合は常に漁獲後数時間前後の新鮮魚を用いたので(13), (14)で問題にしている様なpH値の大巾な変動はあり得ないので此の点に就ての吟味も特別には行わなかった。

実験〔I〕〔II〕に於て共に認められた事は誘導期間が早く終わったものは比較的早く酸素吸収速度が鈍り、誘導期間の長かったものはその酸素吸収速度が鈍るのも前者に較べて遅かったが何れも24時間後には夫々の全酸素吸収量は等しくなり始める事であって、之は少量(0.5ml.)の試料に就ての全酸素吸収量を扱っている事に起因すると考えられ、そして此の事は、著者等の採用した実験方法が防酸化剤の効き方の特性の相違(効力の絶対値のみでなくその時間的变化等)が若しあった(27)としてもそれ等をも此の結果の中に充分包含する事を示しているものと考えられる。之は専ら振盪による空気、魚油、魚肉間の接触効果の増大の為と想像するが、此の方法によって、実際の煮干しでは数日乃至それ以上を要するものが比較的短時間内に実際の場合と本質的にも余り差異の無い状態で各々の比較が行われたと考える。此の事は此処に得られた実験結果が実際の魚類製品について得られた結果と全く同じであった事からも容易にうかがえる事である。ただ実験〔II〕に於ては、酵素系による反応を含むにも不拘、温度その他の条件の吟味が為されていないから必ずしも此の限りではない。

実験〔I〕

各防酸化剤の効力は棉実油、豚脂等に対してのそれ(効力を表現する数値及び有効さの順位)(5)とは全く異ってB. H. A. が最も有効であった。此の結果は之等の防酸化剤が添加された魚油、及び接触している魚体成分等の影響によるものか、或いは之等防酸化剤の水一油系に於いての油への移行性の優劣に因る(22)(水一油系に於ける防酸化剤の効力はその水一油間の分配係数の大小に一致する)ものであるか果又、水の存在によるその効力の変化(23), (24)に負うものであるか全く判別し難いが、水産物に防酸化剤を使用する際の有力な一指針を与えるものである。

又、クエン酸のsynergistic効果は、油脂単一系に於ては勿論、豚脂一水系に対するN. D. G. A., B. H. A., gallateの効果(24)、牛乳磷脂質に対するN. D. G. A.の効果(14)等に就て報告されている様な著しいものは認められず、それを配合した防酸化剤は何れも単一のものに較べてその効果は劣って居た。ただAntioxidant Compoundは例外であったが之はその組成が不明である。此の原因も亦簡単には結論を下し難い。

実験〔II〕

生魚肉の場合には食塩の添加によって所謂“坐り”の現象が起って、振盪による効果が必ずしも一様ではないからTable 1, 2, 3, 4の数値を一概に比較する事は妥当でない場合もあるが之等の結果を通じて得られた大約の結論は1), 2)の通り。

1) 煮魚肉は実験期間4時間前後では発現しない(Fig. 1の条件では発現するのに約12時間を要した)様な酸化促進効力を持ち、然も此の効果はTable 4に示された様に4時間以内では食塩による影響は極くわずかである。

2) 生鮮魚は煮魚肉に較べて著しい酸化促進効力を持ち然もそれは食塩添加の有無及び魚肉の濃度によって相当に変化するが此の事は即ち、酵素系による反応が行われている事を示すものと考えられ、之は又Banks(7)氏の報告とも一致する。

そして供試防酸化剤何れも魚肉酵素系による酸化をも防止したがその効力も実験〔I〕の場合と同じく油脂単一系での効力と異なるものであると共にisquamyl-gallate, B. H. A.に於いてはクエン酸によるsynergistic効果も認められなかった。リノール酸ソーダの大豆リボキシンダーゼによる酸化に対する防酸化剤の効力の比較(15), (25)等二、三の報告があるが此の際の結果との比較が困難である。

実に、特定の油脂に対する特定防酸化剤の効果は全く予言し得ない(26)事を如実に知ったわけであるが、Sustaneが他の防酸化剤に比較して著しく有効であった事は、塩干品に就いての実験(2), 及び煮干し

に就いての実験(3)の結果と一致して居り、此の方法で防酸化剤の効力の比較は勿論、それに関与する要因の解析も充分可能であることを知った。

要 約

1. 酸素吸収量の測定が、魚肉中の油脂に対する酸化防止剤及びそのsynergistの効力判定に関しては過酸化状態酸素量の測定によるよりもより適すると考えて、此の方法によって各種防酸化剤の効力を比較した。

2. 生鮮魚肉及び煮熱魚肉に接触する魚油の酸化状態及び之に対する食塩の影響を明らかにした。

3. 供試防酸化剤は、魚肉に接触する魚油の自己酸化及び酵素系による酸化の何れに対しても有効であったがその効力の順位は 大約 Sustane > Sustane 3F > N.D.G.A. > Antioxidant Compound > Isoamyl-gallate > Isoamyl-gallate (80%) + Citric acid (20%) > Ethyl-protocatechuate であった。

終りに、此の実験の計画に際して、森 高次郎 東大教授、大島 康義 九大教授に御助言を御願ひ申し上げた事、又供試防酸化剤は東海区水研金田技官、日本揮発油、吉富製薬、高砂香料の各位から御恵与頂いた事を記して謝意を表する。

参 考 文 献

1. 尾 谷：千葉水試月報 4 No. 1 (1953)
2. 猿谷, 外山, 安藤：日本水産学会誌 20, 58, 66, 73 (1954)
3. 中 島：三重県水産試験場時報 175号 22 (1954)
176号 29 (1954)
4. 杉 野： ibid 176号 26 (1954)
5. R. Moore, W. Bickford：J. Am. Oil Chem. Soc. 29, 1 (1952)
6. H.L.A. Tarr；J. Fisheries Research Bd Canada 7, 137 (1947—50)
ibid 7, 237 (")
ibid 7, 522 (")
Fisheries Research Bd. Canada Progress Rept. Pacific Coast St. No. 88, 67 (1951)
7. A. Banks：J. Soc. Chem. Ind. 56, 13—15 T (1937)
C. A. 44, 4599 i
C. A. 46, 9741 e
8. Maurice Loury, et al：C. A. 44, 2771 (1950)
9. 野中, 安藤, 小松：日本水産学会誌 20, 40 (1954)
10. O. S. Privett, F. W. Quackenbush；J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 225 (1954)
11. 東, 村山, et al：日本水産学会誌 20, 741 (1954)
12. W. Franke：Ann. der Chemie Bd. 498, 129 (1932)
13. Lars Olov Spetsig：C. A. 46, 9326 g
14. J. W. Stull, E. O. Herreid：J. Dairy Sci. 34, 181, 187 (1951)
15. A. L. Tappel, W. O. Lundberg, P. D. Boyer：Arch. Biochem. Biophys. 42, 293 (1953)
16. O. S. Privett, F. W. Quackenbush：J. Am. Oil Chem Soc. 31, 169 (1954)
17. A. V. Gemill：F. A. O. World Fisheries Abs. Nov. Dec. 1952
18. K. S. Markley：Fatty Acids Their Chemistry and Physical Properties, P. 452 (1947)
19. 大島, 吉原, 有馬：日本農芸化学会誌 25, 344 (1951)
20. 佐木, 田村, 佐武： ibid 25, 237 (1951)
21. M. M. R. Khan：J. Fisheries Research Bd. Canada 9, 393 (1952)
22. K. F. Mattil, H. C. Black：C.A. 44, 4158 a
23. Lars Olov Spetsig：C. A. 47, 9031 i
24. B. T. Lehman, B. M. Watts：J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 475 (1951)
25. H. Fukuba：C. A. 46, 10226 b
26. H.S. Olecott：C. A. 35, 3351 e
27. 山 口：日本化学会誌 51, 404, 602 (1930)