

アミノカルボニル反応におよぼす放射線照射の影響

川岸舜朗, 奥村丞司, 並木満夫
(名古屋大学農学部食品工業化学科)

昭和 47 年 4 月 1 日 受理

Effects of γ -Irradiation on the Amino-Carbonyl Reaction

By Shunro KAWAKISHI, Joji OKUMURA and Mitsuo NAMIKI

Department of Food Science and Technology, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya

Effects of γ -irradiation on the amino-carbonyl reaction were investigated with the model system of various sugar-glycine solutions. The mixed solutions of sugar and glycine were irradiated at 20°C with γ -rays from ^{60}Co source under the presence and absence of oxygen.

The browning, the increase in absorbance at 420 nm of this solution with heating, was enhanced by irradiation, especially at the initial stage of browning reaction, but the extents of browning depended on the kinds of sugars, and fructose, sorbose and sucrose were more remarkable than other sugars. Their browning were more enhanced in the basic solution than the case of neutral and acidic solution, and they were also increased with irradiation doses. The browning between irradiated sugar and unirradiated glycine solution was similar to that of irradiated sugar-glycine solution, and therefore, it was assumed that this browning reaction was due to some fraction in the irradiated sugar. On the browning in the system of the irradiated fructose-other amino acid, the cases of histidine and tryptophane were more noticeable.

Glycolaldehyde, glyceraldehyde and glucosone, which are known to produce by γ -radiolysis of sugars, showed the browning on reaction with glycine, and the last one was also detected in the irradiated fructose solution by paper chromatography.

(Received April 1, 1972)

食品の殺菌, 殺虫, 発芽防止など, 食品保蔵のための放射線照射において, それらに必要な線量を照射した場合, しばしば照射直後およびその後の貯蔵期間中に, 香味や色調の悪変など, 食品の品質劣化が起こることが指摘されている^(1,2). これらの品質劣化は, 食品成分の放射線分解に起因するものと理解されている. 食品を構成する個々の生体成分の水系における放射線化学については, 数多くの研究が行なわれているが, これらを食品照射の諸問題, 特に品質劣化機構の化学的解明と, その防止法のための基礎研究として, とり上げているものは少ない.

これら照射による食品品質の劣化のうち, 色調の変化については, 植物色素⁽³⁾や肉類の色の変化^(4,5)についての研究がなされている. アミノカルボニル反応による非

酵素的褐変化に対する照射の影響については, これまでに乳製品の褐変について研究が行なわれており^(6,7), この乳製品の場合は照射線量の増加とともに加熱褐変が著しいこと, および乳製品中のラクトースの照射分解が, 褐変化に大きな影響をおよぼしていることなどが指摘されている. 一方, 糖類の照射分解によって, エンジオール構造を有する物質, すなわちレダクトン様物質が生成し, 褐変反応に関与しているとも考えられており^(7,8), またラクトースばかりでなく, 種々の糖類を照射しても, レダクトン様物質が生成すると推定されている⁽⁹⁾.

糖とアミノ化合物を加熱して起こる褐変反応の中間生成物として, 褐変活性の高いオゾン, デオキシオゾン⁽¹⁰⁻¹²⁾, さらにレダクトン⁽¹³⁻¹⁵⁾なども生成することが知られている. したがって照射により, これらのオゾン

ン, レダクトン類が生成するならば, また照射後の加熱によって, これらの物質が非照射のものに比べて, より多く生成するならば, 当然照射によって褐変反応は促進されるはずである。しかしながら, 糖類-アミノ酸系に対する放射線の影響や, オゾン, レダクトン類の生成についても分離, 確認など, 詳細な研究は行なわれていない。

本研究は, 放射線照射による食品品質の変化の化学的研究の一環として, 糖-アミノ酸系におけるアミノカルボニル反応に与える γ 線照射の影響と, 糖, アミノ酸の水溶液中における放射線分解機構との関連において解明することを目的とした。この報告は, まず六炭糖, 五炭糖, 糖アルコール, 二糖類を含む各種糖類と, グリシンを中心とする各種アミノ酸の混合物を, 種々の条件下で γ 線照射し, 加熱した場合の褐変反応の変動をしらべ, さらに糖, アミノ酸を単独照射した場合との比較により糖, アミノ酸の種類, 照射条件の影響を明らかにした。また, 褐変反応に与える照射の影響の大きかったフラクトースについて, 照射により生成する褐変活性の高い物質の検索をも合せて行なった。

実験方法

試料の調製 3回蒸留水を用いた Britton-Robinson 広域緩衝液で, 各種糖類-グリシン溶液はそれぞれ 0.25 M に, フラクトース-各種アミノ酸溶液は, それぞれ 20 mM に調整した。糖類およびアミノ酸類は, 市販の特級試薬を用いた。

照射条件 試料溶液をコック付通気管をつけたパイレックス試験管にとり, 酸素存在下での照射は通気しながら (in air と記載), また無酸素条件のものは, 照射直前に亜鉛アマルガム-硫酸バナジウムを通して脱酸素した窒素ガスを, 10分間通じて密栓 (in N₂ と記載) し, それぞれを ⁶⁰Co 4000 Ci 線源の γ 線を用い, 4.1×10⁴ rad/h の線量率で照射した。

褐変化度の測定 照射した各溶液を 80°C の湯浴中で加熱し, Hitachi-Perkim Elmer 139 型分光光度計を用いて, 経時的に 420 nm の吸収を測定し, その吸光度をもって褐変化の比較を行なった。

糖の照射分解物とグリシンによる褐変反応 糖の照射分解物としては, とくにグルコース, フラクトースから生成することが知られている⁽¹⁶⁻²⁰⁾。D-グルクロン酸, D-アラビノース, D-エリスロース, D-グリセルアルデヒ

ド, ジヒドロキシアセトン, グリコールアルデヒド, グリオキサール, D-グルコソソおよびマロンジアルデヒドを用いた。なお, D-グルコソソとマロンジアルデヒド以外は, 市販の特級試薬を用いた。これらの物質とグリシンを蒸留水中で, それぞれ 5 mM, 0.25 M の混合液を調製し, 80°C で加熱し, 褐変化の程度を経時的に測定した。

D-グルコソソの調製⁽²¹⁾ : グルコースフェニルオキサゾンに, 水-エタノール中で熱時ペンツアルデヒドを作用させて調製した。

マロンジアルデヒドの調製⁽²²⁾ : 市販の 1,1,3,3-tetraethoxypropane に濃塩酸を少量適下して, 50°C, 1分間加熱して加水分解させ, アルカリで中和したものを試料とした。

照射フラクトースのペーパークロマトグラフィー フラクトース 50 mM 水溶液を窒素置換して 2.0 Mrad 照射し, これを凍結乾燥して少量のメタノールに溶解させ, n-ブタノール, ピリジン, 水 (6:4:3) を用いて PPC を行なった。生成物の検出には, 還元糖検出試薬として aniline-diphenylamine-phosphoric acid (ADP 試薬), 褐変活性を調べるのにグリシン 0.1 M 溶液 (60°C, 15分加熱), レダクトン類検出試薬として p-amino-benzoic acid-HCl 溶液, Tillman 試薬, カルボニル試薬として 2,4-dinitrophenylhydrazine-H₂SO₄ (2,4-DNP) をそれぞれ用いた。

実験結果および考察

1. 糖類-グリシン溶液の褐変化に与える γ 線照射の影響

1) 糖の種類による褐変化度の差異 : 糖類の放射線分解において, その種類, 照射時における酸素の有無により, その分解機構, 生成物等も異なる⁽²³⁾。そこで, 糖-グリシンの混合溶液を γ 線照射し, 加熱した場合の褐変化に対する糖の種類による差異を検討した。まず, 各種の単糖類, 二糖類を用い, 糖-グリシン混合溶液について窒素置換して照射したもの, 照射中空気を通じたもの, および非照射の3区分について, 80°C に加熱して経時的に褐変化度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。非照射の場合, ペントース類およびグルクロン酸は, かなり著しい褐変化がみられるが, 他の糖類の場合にはあまりみられない。これに対して照射した場合は, いずれの糖の場合にも特に加熱初期 (加熱1~2時間) に

おける褐変化が、著しく促進された。これらの糖類のうち、 γ 線照射の影響の大きいものはフラクトース、ソルボース、シュクロースであり、糖アルコール、グルコン

酸は影響が少なかった。ペントース類、グルクロン酸も照射の影響は大きい、非照射の場合でも強く褐変するので、照射の影響は必ずしも大きいとはいえない。次に、照射時における酸素の存在の影響については、

一般にあまり顕著な効果はみられなかったが、シュクロース、マルトース、グルコン酸、糖アルコールでは、無酸素状態で照射したものより、褐変化はかなり抑制された。グルコース、マンノース、ガラクトースでは、初めは酵素存在で照射したものの方が褐変化は低い、長時間加熱を続けると、逆に褐変化が多少著しくなる傾向がみられた。

このように、糖-グリシン溶液を照射して加熱したとき、いずれの糖の場合でも褐変反応は、特にその加熱初期において著しく促進されることが示された。この速い褐変反応は、単に加熱のみによる褐変反応とは、その初期過程において相当異なるものと考えられる。糖の種類によって、その程度や傾向が異なるのは、糖により放射線分解機構も差異があり、その分解生成物および生成量が、相当異なることを示すものであろう。

2) 照射線量の影響：グルコースとフラクトースについて、照射線量と褐変化度との関係を調べると、Fig. 2 に示すように 1 時間および 4 時間加熱のいずれの場合にも、線量の増大とともに褐変化も促進され、特に 0.5 Mrad までの線量では、ほぼ直線的に増大した。これは照射により、糖-アミノ酸溶液中に褐変活性の高い物質が、0.1 Mrad 程度の低

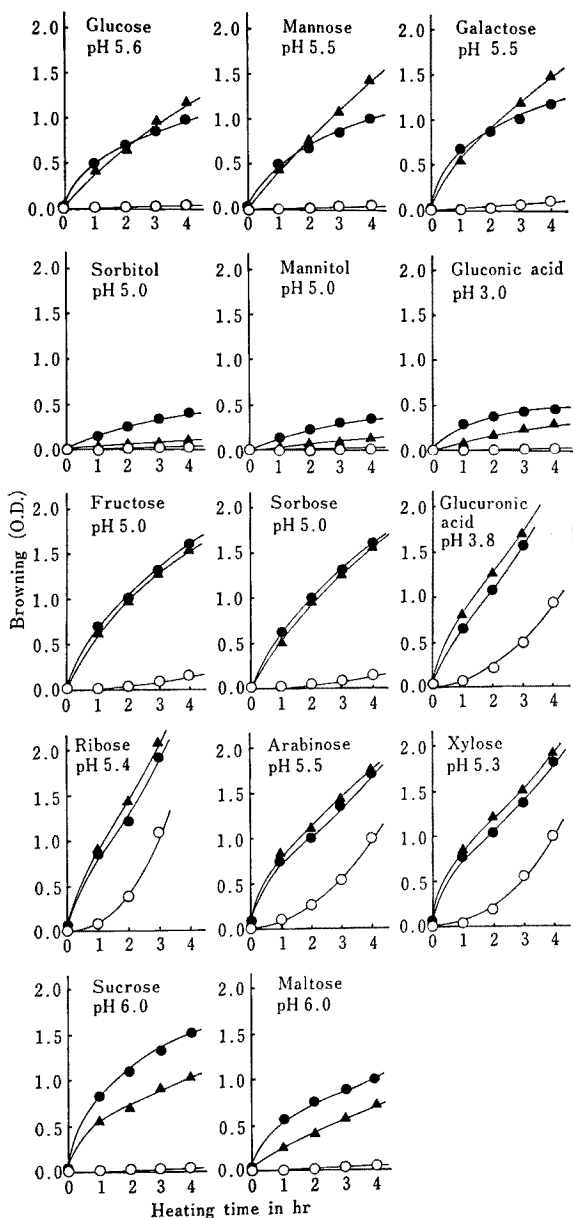


Fig. 1. Browning of the Irradiated Sugar-Glycine Solutions by Heating.

Reaction mixture : 0.25 M sugars and glycine, irradiation dose : 1 Mrad, heating : 80°C, absorption measurement : 420 nm.

—○— unirradiated, —●— irradiated in N₂, —▲— irradiated in air.

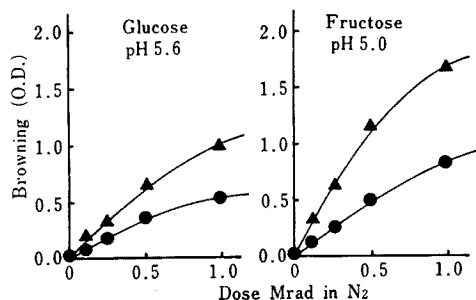


Fig. 2. Dose Effects on Browning of the Irradiated Sugar-Glycine Solutions by Heating.

Reaction mixture : 0.25 M sugars and glycine, heating : 80°C, absorption measurement : 420 nm.

—●— heated for 1 hr, —▲— heated for 4 hr.

線量でも生成し、線量とともに増加するが、1Mrad 以上では、その生成速度が低下することを示している。

3) pH の影響：非酵素的褐変反応は、アルカリ性において進行が速やかであるが、照射時の pH により褐変反応がどのように変化するかを調べるため、グルコース、フラクトースおよびシュクロースとグリシンとの混合液を pH 3.0, 6.0, 8.5 に調製したものを照射し、褐変化度を調べた。その結果、Fig. 3 に示すように pH 3.0 と 6.0 の場合は、いずれの糖でも、その褐変化にあまり差異は認められないが、8.5 の場合は強い褐変化を示した。グルコースとフラクトースについては、アルカリ性では糖自体が分解するため、非照射の場合でも強い褐変化を示したが、この場合でも照射したものは非照射のものに比べて、加熱初期において強い褐変化を示した。

2. 糖-グリシン系の褐変化に与える糖類照射の影響

糖-グリシン系の褐変反応は、照射により著しく促進されることが分かったが、この場合、糖またはグリシンのどちらを照射したとき、褐変化がより速くなるかを照射混合系の場合と比較するため、糖またはグリシン溶液を単独で照射し、これに非照射のグリシンまたは糖を加えて加熱し、褐変化をしらべた。糖として、グルコースおよびフラクトースを用いた。

結果は Fig. 4 に示すように、照射糖-非照射グリシン系の場合には、混合系で照射した場合と褐変化の程度にあまり差はみられなかったが、照射グルコースの場合には混合系照射に比べて、やや低い傾向にあった。一方、

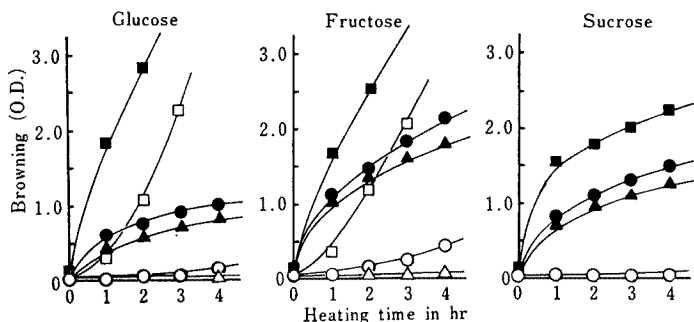


Fig. 3. pH Effects on Browning of the Irradiated Sugar-Glycine Solutions by Heating.

Reaction mixture: 0.25 M sugars and glycine, irradiation dose: 1 Mrad in N_2 , heating: 80°C, absorption measurement: 420 nm.

—△— pH 3.0 } unirradiated, —▲— pH 3.0 } irradiated.
 —○— pH 6.0 } —●— pH 6.0 }
 —□— pH 8.5 } —■— pH 8.5 }

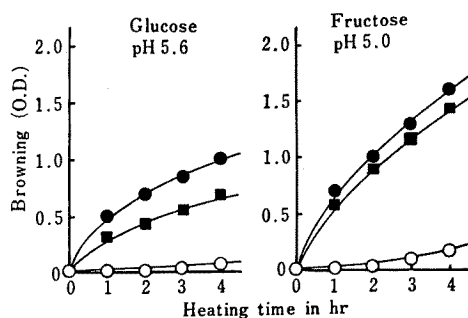


Fig. 4. Effects of Sugar Irradiation on Browning of the Sugar-Glycine Solutions by Heating.

Reaction mixture: 0.25 M irradiated sugars and 0.25 M unirradiated glycine, irradiation dose: 1 Mrad in N_2 , heating: 80°C, absorption measurement: 420 nm.

—○— unirradiated mixture, —●— irradiated mixture, —■— irradiated sugar and unirradiated glycine.

非照射糖-照射グリシン系の場合にはグルコース、フラクトースの場合とも、非照射混合液の褐変化とほとんど同じであった。これらの結果は、照射した糖-グリシン系を加熱した場合にみられる褐変反応は、糖の照射の影響を強くうけていることを示し、糖の放射線分解によって、褐変活性の強い物質が生成するものと考えられる。これに反して、グリシンの放射線分解物中には、このような物質は恐らく生成していないと考えられる。

3. 糖の照射分解物とグリシンによる褐変反応

これまでに糖-グリシン溶液を照射して加熱した場合、非照射のものに比べて褐変反応の進行が速いのは、糖の放射線分解の寄与が大きいことを述べた。そこで、これまでにグルコース、フラクトースの照射分解物として報告されている種々のカルボニル化合物のうち、褐変活性の高いものがあるかどうかについて検討した。

カルボニル化合物、グリシンのそれぞれ 5 mM, 0.25 M の混合液を調製し、80°C で加熱し、褐変化度を経時的に測定した。その結果は Fig. 5 に示すように、マロンジアルデヒド、グリコールアルデヒド、グリセルアルデヒドおよびグルコンが、この順に比

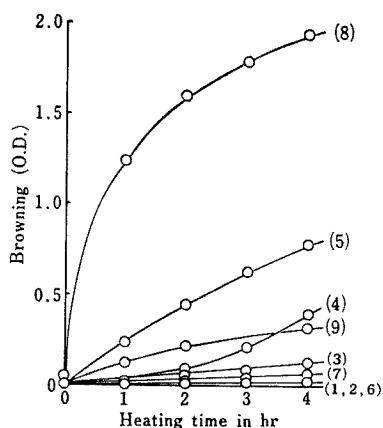


Fig. 5. Browning of the Mixture of Some Carbonyl Compounds and Glycine by Heating.

Reaction mixture : 5 mM carbonyl compounds and 0.25 M glycine, heating : 80°C, absorption measurement : 420 nm.

(1) D-glucuronic acid, (2) D-arabinose, (3) D-erythrose, (4) DL-glyceraldehyde, (5) glycolaldehyde, (6) dihydroxyacetone, (7) glyoxal, (8) malondialdehyde, (9) D-glucosone.

較的強い褐変化度を示すが、その他の化合物による褐変化はわずかであった。しかしマロンジアルデヒドの場合は、グリシンとの反応で $\lambda_{\max} \sim 395 \text{ nm}$ の吸収が急速に増大するが、この反応液の色調は、いわゆる褐変反応の色調とは異なり、淡黄緑色を呈している。また、マロンジアルデヒドの照射による生成は、フラクトースの場合で G 値は 0.1⁽²⁴⁾ 以下であるので、これの褐変化への寄与はあまり問題とならない。そこで、これを除外するとグリコールアルデヒド、グリセルアルデヒド、グルコソンの関与が考えられるが、実際にこれらの化合物が照射により、どの程度生成するかを定量的に検討されねばならない。もし実験に用いた濃度 5 mM が、1 Mrad 照射により生成したとすると、 G 値は約 4.8 となる。これらの化合物の生成の G 値は明らかでないが、糖の分解 G 値 (~ 3.5)⁽²⁵⁾ からしても、このような大きな値になるとは考えられない。

そこで糖としては、照射の影響を強く受けるフラクトースを用い、その 50 mM 溶液を無酸素下で 2 Mrad 照射した試料について、PPC により生成物の検出を行なった。この結果 Fig. 6 に示すように、ADP 試薬で 7 個のスポット ($R_f=0.43$ は未分解のフラクトース) が検出さ

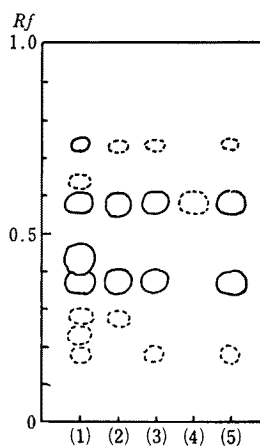


Fig. 6. Paper Chromatogram of the Irradiated Fructose Solution. In Comparison with Several Coloring Reagent.

Sample : 50 mM Fructose solution was irradiated with 2.0 Mrad in N_2 , freeze-drying and dissolved in methanol.

Solvent : *n*-BuOH : pyridine : H_2O (6 : 4 : 3).

Coloring reagent : (1) aniline-diphenylamine-phosphoric acid, (2) glycine solution (0.1 M), heating at 60°C for 15 min, (3) *p*-aminobenzoic acid-HCl solution, (4) Tillman reagent, (5) 2,4-dinitrophenylhydrazine- H_2SO_4 solution.

れ、このうち $R_f: 0.37, 0.58$ の二つの生成物は、グリシンと反応して容易に褐変し、さらに *p*-aminobenzoic acid, 2,4-DNP とも反応することから、この二つの生成物は反応性の高いカルボニル化合物と考えられる。また、Tillman 試薬と明らかに反応するスポットがみられないことから、triosereductone のようなエンジオール構造を有する生成物はないと考えられた。

さらにフラクトースの照射分解物を、種々のカルボニル化合物とその R_f 、呈色を比較したものが Fig. 7 である。これよりグルコソンは、 $R_f: 0.37$ のスポットと R_f , ADP 試薬による呈色ともよく一致した。またこのスポットは、シリカゲル TLC (展開剤 AcOEt : acetone : $H_2O=4:5:1$) を用いたときにも、グルコソンと同じ挙動を示した。なおグルコソンは、グルコース水溶液の無酸素条件下での照射により^(17,26)、またフラクトースの酸素存在下の照射により⁽¹⁹⁾ 生成することが明らかにされている。次に $R_f: 0.58$ のスポットは、triosereductone と近い R_f を示したが、一致はしなかった。ここで用いたカルボニル化合物のうち、そのほかにはフラクトース照射分解物のスポットと一致するものはなか

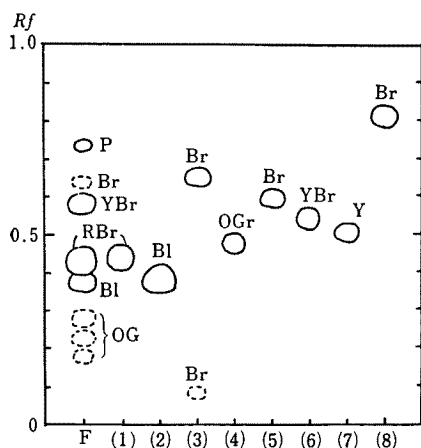


Fig. 7. Paper Chromatogram of the Irradiated Fructose Solution in Comparison with Authentic Sample.

Sample : F ; irradiated fructose solution (same with Fig. 6), (1) fructose, (2) gluconose, (3) glucuronic acid, (4) arabinose, (5) glyceraldehyde, (6) triose reductone, (7) malondialdehyde, (8) glyoxal.

Solvent : *n*-BuOH : pyridine : H₂O (6 : 4 : 3).

Coloring reagent : aniline-diphenylamine-phosphoric acid, color : Bl ; blue, Br ; brown, OG ; olive-gray, OGr ; olive-green, P ; pale-red, RBr ; red-brown, Y ; yellow, YBr ; yellow-brown.

った。

以上のことから、照射フラクトース-グリシン溶液の褐変反応には、フラクトースの分解物の一つであるグルコソンが、褐変活性を有する物質の一つとして関与している可能性が高い。

しかし、その寄与の程度については、その生成量の検討および他の褐変活性の高い生成物に関する知見を得たうえでなければ判断できない。

4. フラクトース-各種アミノ酸溶液の褐変反応に与える γ 線照射の影響

照射した糖-グリシン溶液の褐変には、糖の種類による影響が大きいこと、および糖の照射分解物が関与していることを述べた。

そこで次に、糖としては照射の影響を大きく受けるフラクトースを用い、

これに種々のアミノ酸を加えて、酸素存在下および無酸素下で照射して加熱し、褐変反応に与えるアミノ酸の効果を調べた。アミノ酸としては、グリシン、セリン、メチオニン、フェニルアラニン、リジン (HCl 塩)、ヒスチジンおよびトリプトファンを用いた。その結果を、Fig. 8 (A) に示した。非照射の場合は、トリプトファンを除いて、いずれのアミノ酸-フラクトース系でも、褐変化はほとんど問題にならなかった。また照射したものは、やはり加熱初期に吸光度の増大がみられる。アミノ酸の種類による褐変化度の差異は、糖の場合ほど顕著ではないが、トリプトファン、ヒスチジンなどの場合には、照射の効果は著しい。しかしフェニルアラニン、メチオニンは、他のアミノ酸に比較して照射の効果は少なかった。

次に照射時の酸素効果については、Fig. 8 (B) に示すようにトリプトファン、フェニルアラニンの場合、酸素存在下で照射したものが、特に著しい褐変増大を示した。他のアミノ酸については、照射時の酸素の有無は、褐変化にあまり影響しなかった。

トリプトファン、フェニルアラニンなどの場合、酸素の存在の影響が大きいのは、これらの分解機構と生成物の差異によるところが大きいと考えられる。トリプトファンは、酸素の有無で分解機構が異なり⁽²⁷⁾、酸素存在下

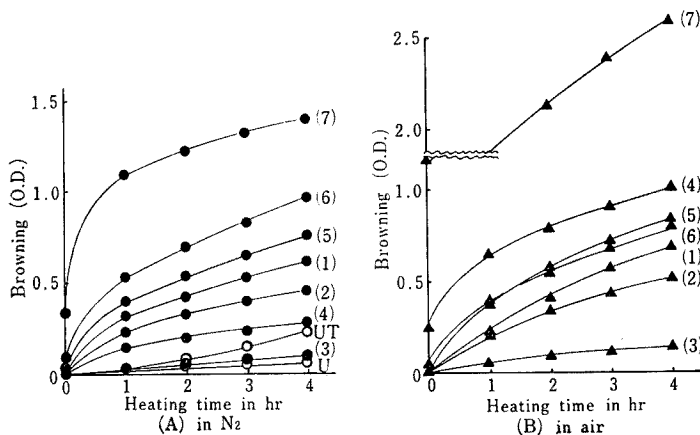


Fig. 8. Browning of the Irradiated Fructose-Amino Acid Solutions by Heating.

Reaction mixture : 20mM fructose and amino acid, irradiation dose : 1Mrad, heating : 80°C, absorption measurement : 420nm.

Amino acid : (1) glycine, (2) serine, (3) methionine, (4) phenylalanine, (5) lysine (HCl salt), (6) histidine, (7) tryptophane, UT ; unirradiated tryptophane, U ; unirradiated amino acid.

では開環が起こり, 3-oxyanthranilic acid, kynurenine などが生成するが, これに対して無酸素下では開環は起きずに, β -oxyindolyl alanine の生成が推定されている。しかし, これらの分解物のアミノカルボニル反応に対する効果は明らかでない。

要 約

糖とアミノ酸混合液を, 酸素存在下および無酸素下で γ 線照射して加熱し, 褐変反応に与える照射の影響をしらべ, 以下の結果を得た。

(1) 糖-グリシン系の褐変反応における照射の効果は, 特に加熱初期に著しく, また糖の種類によって顕著な差異が認められた。すなわちフラクトース, ソルボース, シュクロースは, 照射による褐変増大が著しく, 糖アルコール, グルコン酸は少なかった。また, 照射時に酸素が存在すると, シュクロース, マルトースおよび糖アルコールの場合は, 褐変反応が多少抑制されたが, 他の糖では, あまり差異は認められなかった。

(2) 照射線量が増加すると, 0.5 Mrad 程度までは, ほぼ直線的に褐変が増大する傾向がみられた。また, 照射時の pH の影響は 3.0, 6.0 のときには, あまり差はなく, 8.5 の場合には, いずれの糖の場合にも強い褐変変化を示した。

(3) 糖-グリシン系の褐変反応におよぼす γ 線照射の効果は, 糖の照射分解の影響を強く受けていることが認められた。

(4) 糖の照射分解によって生成することが知られている種々のカルボニル化合物のうち, グリコールアルデヒド, グリセルアルデヒド, グルコソンは, 比較的高い褐変活性を示した。照射フラクトース水溶液中には, 褐変活性を示す物質が PPC で検出され, そのうち一つは D-グルコソソであった。

(5) フラクトース-アミノ酸混合液を照射すると, 糖の場合ほど顕著ではないが, アミノ酸の種類により褐変変化の程度は多少異なり, トリプトファン, ヒスチジンの場合の褐変増大は, 他のアミノ酸より大きく, またトリプトファンは照射時の酸素の影響を強く受け, 褐変増大が著しかった。

- (1) 天野慶之: 食品への放射線利用, 1965, p. 20.
- (2) 並木満夫: *Radioisotopes*, **18**, 454 (1969).
- (3) 白石正英, 多田幹郎, 細田 浩, 志賀政司: 食品照射, **4** (1), 63 (1969).
- (4) R. W. Dean and C. O. Ball: *J. Agr. Food Chem.*, **6**, 468 (1969).
- (5) J. B. Fox, T. Strehler, C. Bernofsky and B. S. Schweigert: *ibid.*, **5**, 692 (1958).
- (6) J. H. Wertheim, B. E. Proctor and S. A. Goldblith: *J. Dairy Sci.*, **39**, 1236 (1956).
- (7) J. H. Wertheim, R. N. Roychoudhury, J. Hoff, S. A. Goldblith and B. E. Proctor: *J. Agr. Food Chem.*, **5**, 944 (1957).
- (8) S. Adachi: *J. Dairy Sci.*, **45**, 962 (1962).
- (9) R. W. Riggett, C. E. Feazel and J. Y. Ellenberg: *J. Agr. Food Chem.*, **7**, 277 (1959).
- (10) H. Kato: *Agr. Biol. Chem.*, **26**, 187 (1962).
- (11) *idem*: *ibid.*, **27**, 461 (1963).
- (12) E. F. L. J. Anet: *Aust. J. Chem.*, **13**, 396 (1960).
- (13) J. E. Hodge: *J. Agr. Food Chem.*, **1**, 928 (1953).
- (14) J. E. Hodge and C. E. Rist: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 316 (1953).
- (15) 足立 達: 農化, **30**, 713 (1956).
- (16) G. O. Phillips, G. J. Moody and G. L. Mattok: *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3522.
- (17) P. M. Grant and R. B. Ward: *ibid.*, **1959**, 2871.
- (18) G. O. Phillips: *Rad. Res.*, **18**, 446 (1963).
- (19) G. O. Phillips and G. J. Moody: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 754.
- (20) H. Scherz und G. Stehlik: *Monatsh.*, **99**, 1143 (1968).
- (21) S. Bayne, in R. L. Whistler and M. L. Wolfrom (ed.): *Methods in Carbohydr. Chem.*, **2**, 421 (1963).
- (22) H. Scherz, G. Stehlik, E. Bancher und K. Kaindl: *Mikrochim. Acta*, **1967**, 915.
- (23) G. O. Phillips, in M. L. Wolfrom (ed.): *Adv. in Carbohydr. Chem.*, **16**, 13 (1961).
- (24) 川岸舜朗: 未発表.
- (25) G. O. Phillips, W. Griffiths and J. V. Davis: *J. Chem. Soc.*, (B) **1966**, 194.
- (26) H. Scherz, G. Stehlik, K. Kaindl and E. Bancher: Seibersdorf Project Report, SPR-18 (1968).
- (27) J. E. Aldrich and R. B. Cundall: *Int. J. Radiat. Biol.*, **16**, 343 (1969).