



バイキン博士の衛生雑談

腐敗と食中毒

1. 腐敗

1) 腐敗とは

40年以上も前、千葉大学腐敗研究所に勤めていた頃、相磯和嘉所長が「腐敗研究所という名前はどうも官序では好まれない、行くと自分たちが研究されると勘違いするようだ」とわたしに話したことがある。「好まれない」という日本語の語感は“腐敗”あるいは“腐る”という現象の本質をあらわしている。

食べ物の腐敗を“科学的に”定義づけようという試みは古くから知られている。「食品が微生物の作用によって変質する現象」とか、さらに詳しく「食品中のタンパク質が細菌、とくに嫌気性細菌の作用を受けて悪臭のある有害な物質をつくる現象」というような定義が多くの教科書にのせられていた。細菌が繁殖すれば腐敗という考え方の延長上に、食品中の細菌数が $10^7\text{~}10^8\text{ g}$ に達すればその食品は腐敗しているという判定法がある。一方腐敗で生ずる化学物質に注目し、それを分析することによって腐敗の化学的判定をしようという考え方もある。腐敗したときに出る臭いを化学的に分析して、臭いの原因物質がある限界より多くなれば腐敗とする方法は中でも一般的な方法であり、例えばアンモニアやトリメチルアミンが食品試料中にそれぞれ $30\text{ mg}/100\text{ g}$ 、 $20\text{ mg}/100\text{ g}$ より多くなると腐敗と判定するというようなものである。このような判定はもちろん食品によっては有効となる。

2) 腐敗を科学的に定義することはできない

腐敗という現象は実は“科学的な”定義にはなじまない。それは、食べ物が“腐った”と判断するのは食べる側の主観であることによる。その判断は人によっても、時代によっても、またとくにその人が属する社会の伝統、習俗によって大きな差がある。

スウェーデンにはスルストロミングというニシンの塩漬けがある。缶の中で1年間“発酵”させ、極度に膨張したものを注意深く、シャンパンの栓を抜く要領で開く。猛烈な腐敗臭を発散しスウェーデン人以外には食べられないこの食べ物も彼らにとってはグルメ食品であって決して腐敗食品ではない。

そのような極端な例を挙げなくとも、ある人にとっての腐敗食品が別の人には正常食品だという例は多い。昔、四国にゆく途中神戸の叔母の家に寄り、台所に納豆を置いたところ、翌朝「あの豆はひどく腐っていた」と、捨てられてしまったことがある。関西で、納豆が「腐った豆」とみなされなくなったのは、それほど昔ではない。実際どのような科学的、あるいは化学的な腐敗の定義をもってしても、納豆はすべて当てはまる。

同じようなことは発酵乳やチーズについても、また、ワインについても、日本のふなずし、いしづし、など、さらには多くの種類の漬け物についても言えるだろう。要是食品に微生物が繁殖して「腐って食べられない」と断定すれば腐敗だし、ことさらに微生物を繁殖させ、「おいしくなった」と判断すれば腐敗ではない。

広い意味の腐敗について、「有機物でできている物が微生物の活動によって変質して、その使用価値を失う現象」という定義を述べたことがある¹⁾。“客観的”、“科学的”な定義がまだ主流だった当時ではこのような考えは少数派だったけれど、現在では共通の認識になっている。食品について言えば、腐敗とは「食品に微生物が繁殖し、におい、色、固さが変化して食べられなくなる現象」と定義することが適當だろう

3) 腐敗食品の法的な扱い

「腐敗した魚は外国人にしか売ってはならない」という条項が13世紀初めのスイス、バーゼル市条例にあったという。さすがにこれは「旅行者へのもてなしとしては適切性を欠く」として、後に改められた。同じ13世紀初め、文明度のより高い?イギリスでは「腐敗したワイン、肉、魚、パン、または水で、人の健康を損なうものは売ってはならない」という条例ができている。

わが国の現在の規制もほぼこれと同じ内容である。すなわち食品衛生法の第4条には「腐敗した食品を販売してはならない」という意味の条項が示されており、これには「人の健康を害う虞がなく飲食に適すると認められているものは、この限りではない」という但し書きがついている。

この但し書きはいわゆる発酵食品を示すとされているけれど、なかなか微妙な条文であることは、腐敗についての先の定義からも、また、腐敗と食中毒の関係からも

推理されるだろう。この点では13世紀イギリスの規制の方がむしろ論理的にすっきりしている。



2. 腐敗と食中毒

1) 腐敗食品は危険か

腐った物を食べるとたどる、というのは多くの人が先駆的にもっている観念だろう。先にあげた日本の厚生省の「腐敗した食品を売ってはならない---」以下の条文も、腐った物は危険だという観念をはじめから前提しているように読める。

一方、先の腐敗の定義から明らかなように、見方によつては腐敗食品だという多くの食品を人は日常的に食べている。それらの中には材料が持ち込む多くの種類の細菌やカビ・酵母がおびただしく繁殖しているものもある。

腐敗した食品には“腐敗毒”というものがでて、食べた人に病気を起こす、という昔の考え方へ、現在では否定されて、食中毒は食品中の病原菌が起こすものという説が定着している。

その例外は現在のところヒスタミン中毒だけになっている。このヒスタミン中毒はよく知られているように、サバ、サンマ、イワシなど赤身の魚に含まれるヒスタミンが腐敗細菌の作用でヒスタミンに変わり、食べた人に蕁麻疹などの症状を起こすものである。時にはチーズなど、魚以外の食品でも起こることが、ヨーロッパで知られている。純粋なヒスタミンを多量に食べても同じような中毒は起こらない、という厄介な問題はあるが、中毒をおこした原因食品からは多量のヒスタミンが検出されるので、ヒスタミンが原因の少なくとも一つであることは間違いないように思われる。

2) 危険を知らせる腐敗

腐った食物を食べないというのはおそらく有史以前からの習慣で、腐敗食品の味、臭いは人には本能的に嫌われていたものだろう。嫌われていたとすればそれにはそれなりの理由があったとも考えられる。



ポツリヌス菌

ポツリヌスによる食中毒で生き残った人たちが、原因となったソーセージ、肉などについて、「思い出すと腐りかかっていた」というような証言をしていることが古くから知られている。近年、包装食品にポツリヌス菌を接種して保存し、時間を追つてポツリヌス菌の増殖と毒素生産とを追跡する実験が多く見られる。この際、食品にポツリヌス菌だけでなく、もともとの腐敗細菌が共存しているような実験の場合には、やはり、毒素が検出されるのと同時に、あるいはそれよりも速く腐敗が検出されている^{2,3,4,5,6)}。このような場合は、明らかに食品の腐敗は人に危険を知らせる赤信号になっていると言えるだろう。

多くの他の食中毒菌についても、似たような状況は当然考えられるので、腐敗細菌が増殖して腐敗状態に陥つているような食品には、もしさじめに食中毒菌が入り込んでいればそれも増殖して危険な状態になっているだろう。はじめに食中毒菌が入っているかどうかは、ふつうは分からずから、腐敗した食べ物は食べない方がよいと言える。

3) 腐敗していなければ安全か

それでは腐敗していない食品は安全かどうか。もしそうであれば食中毒は大幅に減るはずであるが、残念ながらそうはいかない。なぜか。それは基本的には食中毒を起こしうる細菌数と、腐敗が検知されるときの細菌数($10^7 \sim 10^8$)の違いによる。

食中毒菌が人に病気を起こすためにどれくらいの菌数が必要かという問題、すなわち最小発症量の問題はかなり複雑で、いずれ改めて取り上げたい。ここでは、最小発症量は菌によっても食品中10以下から一億以上の大きな差があることだけを指摘しておこう。つまり、赤痢菌、病原大腸菌O157:H7のような細菌では10以下の菌を食べるだけでときには病気になる。したがって、このような菌が混入した食品では極めて新鮮という状態でも病氣になることもあるだろう。

一方、セレウス菌、ウェルシュ菌など、100万(10^6)あるいは1億(10^8)の菌を食べなければ病気にならない、というような食中毒菌もある。もし、食品中にふつうの腐敗細菌が共存していた場合には、食中毒菌が発症量に達する頃には一般の腐敗細菌もそれ以上に増殖し、腐敗が検知されていることが多いだろう。もちろん、食品の中に病原菌が異常に多く存在したり、あるいは腐敗細菌が増殖できにくい環境の場合には話は別になる。また、腸炎ビブリオのように増殖の極めて速い菌では、腐敗細菌を押しのけて増殖し、腐敗が検出される時期に先駆けて危険な水準に達することもある。

文献

- 1) 清水潮, 1978, 腐る, in 微生物による化学変化, 日本化学会編, 身近な現象の化学, p. 125-142, 培風館
- 2) Stier, R. F. et al., J. Food Sci., 46, 1639-1642 (1981).
- 3) Post, L. S. et al., J. Food Sci., 50, 990-996 (1985).
- 4) Reddy, N. R. et al., J. Food Sci., 61, 632-635 (1996).
- 5) Reddy, N. R. et al., J. Food Sci., 62, 878-884 (1997).
- 6) Reddy, N. R. et al., J. Food Prot., 60, 1055-1063 (1997).

(清水潮 東洋水産株式会社顧問)

有害食品微生物制御のための最新動向

その11 リステリア菌の制御（I）

1.はじめに

リステリア菌のうち病原性の*Listeria monocytogenes*（以下LM）は低温性で各種のストレスに対して抵抗性が大きいといわれており、欧米では*Escherichia coli* O157:H7と同等あるいはそれ以上に食中毒細菌として注目されていて、夥しい研究報告を見出すことができる。一方わが国では食中毒事件における病因物質別発生状況を示す統計表にはリステリアは挙げられておらず、これによる食中毒事件は殆ど見出されていないのではないかと考えられる。

併しながらわが国の食材についてもリステリアの汚染状況や検出法に関しては過去に多数の発表が見出される。最近でも、例えば原ら：日食微誌20（2）63（2003）に「わが国におけるReady-to-eat水産食品のLMの汚染」と題した発表がある。

わが国でのLM制御についての発表を見出すことができないので若者は本誌の「微生物制御に関するトピックス」で2回、環境管理技術第15巻（1997）と20巻（2002）にリステリア菌を話題として取りあげた。更に本シリーズにおいてその1～10に於いても、動植物成分の抗微生物性、バクテリオシン、殺菌剤の利用という話題においてもリステリアを対象とする例を散見することができる。

今回はリステリア菌そのものに焦点をあてその制御に関する情報について、2001年以降のものについてまとめるとした。

1. 加熱処理

Doyleら（2001）¹⁾はLMの耐熱性（D値）について160報文よりデータを表にまとめている。適用されてきた温度は50°より71.1°Cであって、例外として77°、88°Cがある。一般に微生物の耐熱性に対する影響因子としては、供試菌株、培養条件（温度、栄養条件等）、発育期、Aw、pH、食塩の存否、食材の種類、浮遊状態か付着か（Biofilm）、heatshockなどのストレスの影響などをあげることができる。表にまとめられたD値のうち、60°Cにおける数値は0.23から27.8分と広い範囲に分布している。

食品工場においては汚染細菌は種々の洗剤や殺菌剤にさらされているが、これらの処理に耐えて生残っている細胞は加熱や殺菌剤に対して処理前と変わらないかの疑問がもたれる。TaorminaとBeuchat（2001）²⁾は食品加工場のドレンより分離したLMを供試してアルカリと塩素に対する影響を検討した。その結果、アルカリにさらされた細胞は56°、59°Cの加熱に対して抵抗性を増したが、塩素処理での生残細胞は逆に熱感受性が上昇する結果を得ている（表1参照）。

表1 耐熱性に対するアルカリ、塩素の影響

処理時間（分）	pH	D _{59°C}	塩素（μg/1） [*]	生菌数（log）
15	7.3	2.10	0	8.73
		12.0	3.73	2 8.15
45	7.3	6.97	2.4	7.47
		12.0	10.10	6.0 4.75

^{*}処理時間（10分）

Byliss（2004）³⁾はLMの酸適応細胞についてpHとグルコースの存在について検討し、cross-protectionの存在とそのレベルは細胞の生理状態と栄養素に依存することを認めている。Tompkin（2002）⁴⁾は食品加工環境でのLM制御における指針を解説している。

Huang（2004）⁵⁾は温度65°C以上の条件下での微生物の耐熱特性を測定するための連続流動装置を製作し、LM等について60°～80°Cの条件で比較している。

次に種々の食品の加工におけるLMの加熱殺菌条件を検討した例を示すこととする。

Murphyら（2000）⁶⁾は鶏碎肉を金属管につめ55°～70°Cの水浴で処理してD値をもとめ完全な1次反応モデルに合致する結果を得ている。更にMurphyら（2001）⁶⁾は

中間工業規模の空気対流型オーブンを用い鶏胸肉パティについて実験している。

Chikthimmahら（2001）⁷⁾はLebanon bologna製造過程におけるLMの消長を検討し、発酵（pH4.7）で2.3 logCFU/g、加温（48.9°、10.5h）で7logCFU/gの菌数低下効果のあることより、5logCFU/g以上のLM死滅のためにはこの製造過程で十分であるとしている。

Mazzotta及びGombas（2001）⁸⁾はLMは飢餓により耐熱性を増すがhotdogbutterで5log低下のためには71.1°C、30秒で十分であるとしている。またMazzotta（2001）⁹⁾はブロッコリなど野菜に汚染するLMのD 60°C値は0.2～1.6分の範囲にあり、5log低下のためには75°C、10秒又は82°C、1秒以下でよいとしている。Mazzotta（2001）¹⁰⁾はかに肉の包装物は71.1°C、15秒で5log低下効果が得られるとしている。

Murphyら（2002）¹¹⁾は鶏胸肉中の*L.innocua*の熱死滅に対する包装フィルム厚みの影響を、牛肉と七面鳥混合パティについて、フライヤと空気対流型オーブンを用い*L.innocua*の熱死滅効果を検討している。

Sommersら（2002）¹²⁾はhotdog中の*L.innocua*に対して、真空・蒸気法と放射線照射の併用を試みている。

Murianaら（2002）¹³⁾はready-to-eat肉製品の包装加熱について、90.6～96.1°C、2分処理で2log低下効果のあることを認めており。Juneja（2003）¹⁴⁾は牛肉中のLMの耐熱性について、乳酸ナトリウム、二酢酸ナトリウム添加の併用効果の予測モデルを作成している。Murphyら（2003）¹⁵⁾も包装鶏胸肉の加熱殺菌予測モデルを検討している。

Lohonoら（2003）¹⁶⁾は豚肉スラリー中の飢餓がLMの熱死滅について温度、ピロリン酸ナトリウム、食塩の予測モデルをもとめている。

Murphyら（2003）¹⁷⁾は鶏胸肉を包装し90°Cに加熱する場合、蒸気、热水処理の効果に相異を認めなかった。またMurphyら（2003）¹⁸⁾はready-to-eat七面鳥胸肉製品を热水処理する場合、その効果は製品表面の粗さが影響し、7logCFU/cm²の低下を得るのに50分も要し、71°Cより4°Cに冷却するのにこの2.5倍の時間がかかったとしている。

Gande及びMuriana（2003）¹⁹⁾はready-to-eat肉を放射熱オーブンで処理し、空気温度246～399°C、60～120秒の条件下で1.25～3.5logのLM低下を認め、その効果は接種方法、製品のタイプ、処理温度条件により変化した。

Murphyら（2004）²⁰⁾は鶏肉中のサルモネラ、*E.coli* O157:H7、LMの熱殺菌の場合、乳酸ナトリウムの添加によりD値が53～75%上昇することを認めている。

Murphyら（2004）²¹⁾は七面鳥、牛碎肉中のLMの耐熱性を2中毒細菌と比較した結果を表2に示している。

表2 食肉中の耐熱性（D）

	七面鳥			牛肉		
	55°	70°	Z	55°	70°	Z
<i>E.coli</i> O157:H7	19.05	0.038	5.73	21.55	0.055	5.43
<i>Salmonella</i>	43.10	0.096	5.59	37.64	0.066	5.79
LM	33.11	0.12	6.11	36.90	0.06	6.01

Chenら（2004）²²⁾はフランクフルター上のLMの制御において、加熱とpediocinと併用効果のあることを認めている。

Koutsoumanisら（2004）²³⁾は生鮮牛肉の貯蔵中のLMと変敗菌発育について種々の処理法を検討し、热水（75°、55°C）処理と乳酸（2%）処理との組み合わせについて热水処理を先にするのが最もすぐれており、この場合好気的条件での貯蔵中の主要な変敗菌である*Pseudomonas*の発育も阻害されることを示している。

3. 物理的処理

McClementsら（2001）²⁴⁾は低温性細菌であるLMの牛乳中の高静水圧（400MPa）の影響を検討し、圧力感受性は対数期細胞が大であるが、培養温度については、対数期細胞は8°Cで発育したものの方が圧力耐性であり、定期期細胞はその逆の結果を得ている。

Karatzas及びBennok（2002）²⁵⁾は400MPa、20分の高静

水圧処理した場合、LMの耐性株は40世代後でも圧耐性を保持していた。形態的には親株に比べて伸長しており鞭毛を失っていた。また耐性株は加熱、過酸化水素に対しても親株より抵抗性が大であった。

Carminateら (2004)¹⁶⁾ はチーズ表面上のLM (チーズよりの分離株) について、600MPa、10分、700MPa、5分の処理で99%以上、700MPa15分で99.999%以上の死滅効果を得ている。

Tayら (2004)²⁷⁾ はLMと*L.innocua*について500MPa処理で3.9~8logCFU/mlの死滅効果を得ているが、tailing現象のあることを認めている。

Luscherら (2004)²⁸⁾ は凍結状態での高圧下でのLM死滅について、可能な低温・高圧処理について検討を加えている。

Sommers及びFan (2002)²⁹⁾ はready-to-eat肉製品の殺菌にガンマ線照射を試み、死滅効果と共に品質への影響も検討している。更にSommersら (2002)³⁰⁾ は塩漬株の抗酸化剤として利用されるエリソルビン酸ナトリウムについて、放射線殺菌への影響を検討している。Clardyら (2002)³¹⁾ はLM汚染サンドウィッチについて5log低下のために3.5~4.0KGyの線量を必要とするが、3.9KGyで品質が低下することを認めている。Niemiraら (2002)³²⁾ はブロッコリーなどの野菜を-5°、-20°Cでガンマ線照射を行い、-5°で0.5~0.613KGy、-20°Cで0.76~0.916KGyのD10値を得ているが、5log低下の3.9~4.0KGyでは軟化を認めている。Sommers及びFan (2003)³³⁾ はready-to-eat肉製品についてガンマ線照射を行う際、二酢酸ナトリウムの添加が相乘的に働き、且つ変色、脂質酸化、組織悪変を防ぐことができるとしている。Sommersら (2003)³⁴⁾ は更に乳酸ナトリウム、二酢酸ナトリウム添加して照射する場合、品質劣化を防ぎLMを殺菌する条件を設定している。Niemiraら (2003)³⁵⁾ はendive (キクジシャ:サラダにする)について、0.84KGyでLM 99.99%殺菌可能で品質低下のないことを認めている。

Chenら (2004)³⁶⁾ はフランクフルターでのLMに対しpediocinの添加により1.2~3.5KGyの照射線量で長期保藏の可能なことを認めている。Foonyら (2004)³⁰⁾ は種々のready-to-eat肉製品は2.5KGyの線量で5log低下効果のあることを示している。Mendonaaら (2004)³⁸⁾ は電子線照射におけるLM抵抗性について、飢餓細胞がcross-protectionされることを認めている。

P.Mandsら (2000)³⁹⁾ はLMに対する加圧下の超音波処理を行い表3のような結果を

表3 超音波処理に対する加圧効果

超音波振幅 (μm)	静水圧 (kPa)	D (分)
62	0	7.0
	100	6.0
	200	6.0
	300	4.0
117	0	3.5
	100	2.3
	200	1.4
	300	0.9

示しており、培地への入力とD値との間に直線関係にある結果となっている。即ち超音波による死滅効果が加圧により更に増強されることが明らかである。

Yangら (2001)⁴⁰⁾ は電気化学的処理システム (パルス電力供給、電気処理室による) を用い加工ベーコン中のLMの殺菌を試みている。Cressyら (2003)⁴¹⁾ は媒体中での凍結・解凍において、イソオイグノール

+polysorbate80を添加した場合、3回の凍結・解凍サイクルにおいて100、300ppmのオイグノールの添加により、夫々2.65、3.3logMPN/mlの低下をみとめた(無添加対照では0.69logMPN/ml)。このサイクルを6回繰返すと5logMPN/ml迄低下した。しかしこのような効果は液体窒素による急速凍却では認められなかつた。

Lado及びYousef (2003)⁴²⁾ はLM7菌株について連続パルス電場装置で処理し、144 μs処理で0.7~3.7logCFU/ml低下の効果を得ていて、この結果より供試菌株を分類している。

Romanovaら (2003)⁴³⁾ はガン細胞の破壊に用いられるphotodynamicな破壊の技法を食品汚染菌に対して応用しようと試みた。この場合次の三種の光増感剤を利用している。

TMDyP:tetra (N-methye-4-pyridyl) porphine tetratosylate salt
MB:methylene blue trihydrate
TBO:Toluidin blue O

供試菌としてLMと*E.coli* O157:H7を用い、三種増感剤の有効性は、10⁰~10⁷の初発菌数について何れも処理後<20となっている。三種増感剤のMIC (mg/ml) は表4のごとくであつて、有効性はTBO>MB>TMPyPの順となつており、*E.coli*の方がLMよりも2~4倍抵抗が大である。

表4 光増減剤のMIC (μg/ml (μM))

	TMPyP	MB	TBO
LM	1.56	0.78	0.195
<i>E.coli</i> O157:H7	6.25	1.56	0.39

採光時間60分、入=660nm

(大阪大学名誉教授 芝崎 熱)

引用文献

- 1) M.E.Doyle et al:J Food Protection (JFP) 64 410 (2001)
- 2) P.J.Taormina and L.R.Bechat:Appl.Environ.Microbiol. (AEM) 67 2555 (2001)
- 3) D.O.Byliss:JFP 67 316 (2004)
- 4) R.B.Tompkin:JFP 65 709 (2002)
- 5) L.Huang:JFP 67 1666 (2004)
- 6) R.Y.Murphy et al:J.Food Science (JFS) 65 706 (2000)
- 7) R.Y.Murphy et al:JFS 66 734 (2001)
- 8) N.Chikithimah et al:JFP 64 873 (2001)
- 9) A.S.Mazzotta & D.E.Gombas:JFP 64 321 (2001)
- 10) A.S.Mazzotta:JFP 64 385 (2001)
- 11) A.S.Mazzotta:JFP 64 481 (2001)
- 12) R.Y.Murphy et al:JFS 67 1879, 2435 (2002)
- 13) C.Sommers et al:JFP 65 1981 (2002)
- 14) P.M.Muriana et al:JFP 65 963 (2002)
- 15) V.K.Juneja et al:JFP 66 804 (2003)
- 16) R.Y.Murphy et al:JFP 66 242 (2003)
- 17) M.A.Lohone et al:JFP 66 1216 (2003)
- 18) R.Y.Murphy et al:JFP 66 578 (2003)
- 19) R.Y.Murphy et al:JFP 66 1618 (2003)
- 20) N.Gande & D.Muridna:JFP 66 1623 (2003)
- 21) R.Y.Murphy et al:JFP 67 1403 (2004)
- 22) R.Y.Murphy et al:JFP 67 1394 (2004)
- 23) C-M Chen et al:JFP 67 1855 (2004)
- 24) K.P.Koutsoumanis et al:JFP 67 2703 (2004)
- 25) J.M.J.McClements et al:JFP 64 514 (2001)
- 26) K.A.C.Karatzas & M.H.J.Bennik:AEM 68 3183 (2002)
- 27) D.Carminate et al:JFP 67 1671 (2004)
- 28) A.Tay et al:JFP 66 2057 (2003)
- 29) C.Luscher et al:AEM 70 4021 (2004)
- 30) C.H.Sommers & Y.Fan:JFP 65 1750 (2002)
- 31) S.Clardy et al:JFP 65 1740 (2002)
- 32) B.A.Niemira et al:JFP 65 1406 (2002)
- 33) C.Sommers & Y.Fan:JFP 66 819 (2003)
- 34) C.Sommers et al:JFP 66 2051 (2003)
- 35) B.A.Niemira et al:JFP 66 993 (2003)
- 36) C-M Chen et al:JFP 67 1866 (2004)
- 37) S.C.C.Foong et al:JFP 67 77 (2004)
- 38) A.F.Mendonca et al:JFP 67 470 (2004)
- 39) P.Manas et al:JFS 65 663 (2000)
- 40) J.Y.eH.Yang et al:JFS 66 729 (2001)
- 41) H.K.Cressy et al:JFP 66 390 (2003)
- 42) H.Lado & A.E.Yousef:AEM 69 2223 (2003)
- 43) N.A.Romanova et al:AEM 69 6393 (2003)