

米糠의 脂質成分 및 貯藏중 脂質特性 變化에 관한 研究

柳 正姬 · 崔 弘植

韓國科學技術研究所 穀類工學研究室

(1980년 9월 15일 수리)

Fractionation of Rice Bran Lipid and Storage Effects on Bran Lipid Composition

Chung-Hee Ryu and Hong-Sik Cheigh

Food Grain Technology Laboratory,

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 131

(Received September 15, 1980)

Abstract

Lipids from rice bran (*Indica* type Milyang #23), both fresh and stored at 30°C and 80% relative humidity for 5 weeks, were separated and analyzed for the determination and the storage effect on the bran lipid composition.

Total lipids of fresh rice bran consisted of 89.9% neutral lipids, 8.0% glycolipids, 2.1% phospholipids and no significant changes of these fractions were noted during storage. Triglycerides(43.1%), diglycerides(13.8%) and hydrocarbon-esterified sterol(13.5%) among six fractions were considered as main components in neutral lipids. After storage triglycerides content significantly decreased as the free fatty acid increased in the neutral lipid fraction. Major components of the glycolipid fraction were acylsterolglycoside(43.1%) and sterolglycoside(30.3%). Phosphatidyl choline(39.8%), phosphatidyl serine(20.9%) and phosphatidyl ethanolamine(19.8%) were predominant in the phospholipid fraction. No significant changes of the composition were shown in fraction of the glycolipid or the phospholipid during the storage period.

Major fatty acids of the total lipid fraction were oleic(44.3%), linoleic(32.5%) and palmitic acids(18.4%). The fatty acid compositions of the neutral lipid, the glycolipid and the phospholipid fractions were similar to the total lipid fraction. Small changes in fatty acid composition in each fraction were noted during the storage period. The acid value increased but iodine value decreased during the storage period. The values of peroxide and TBA increased gradually in the first three weeks, and then slowly decreased in the fourth and the fifth week of the storage.

서 론

미강은 정미할 때 얻어지는 미곡 부산물로서 주요한 유지자원의 하나이다. 미강은 14~25%의 유지를 함유하고 있으며, 그 유지는 미강자체내의 효소에 의한 변

패, 비누화물질 함량이 높은 것 등 몇가지 생화학적 특성을 지니고 있다.

미강유지 성분에 관한 대부분의 연구보문은 일반성상^(1,2), 지방산조성⁽²⁻⁶⁾, sterol lipid^(7,8), glycolipid 및 sphingolipid⁽⁹⁻¹¹⁾ 등에 관한 것들이 있다. 그러나 미강유지 성분의 체계적인 연구는 아직도 미흡하며,

더구나 우리나라에서 생산된 미강성분에 대한 상세한 연구는 거의 없는 형편이다.

본 연구에서는 현재 우리나라에서 장려되고 있는 신품종의 하나인 밀양 23호의 부산물인 미강에 대해 지질성분을 계통적으로 분류하고 정량하였으며, 아울러 저장중 지질성분들의 변화양상을 살펴 보았다.

재료 및 방법

실험재료

실험에 사용된 미강은 1978년도 김포산 벼(밀양 23호)를 도정(78%)할 때 얻어진 것으로서, 정선한 후 실험에 사용하였다. 시료미강은 수분 12.0%, 조지방 22.1%, 조단백질 11.3%, 조섬유 8.4% 그리고 회분은 9.4%를 함유하고 있었다.

시료의 저장 및 동결건조

신품미강 500g씩을 polyethylene film(0.08mm) 도대에 포장하여 5주간 온습도조절장치 내에 저장(온도 30°C, 상대습도 80%)하면서, 매주 1회 시료를 채

취하여 저장시료로 하였다. 그리고 채취한 신품미강 및 저장미강 시료들은 각각 동결건조기(The Virtis Co., USA)로 동결건조(동결온도; -20°C, 최저진공도; 300μ 내외, 봉온; 5°C)하여, 수분함량이 5% 내외가 되도록 하였다. 다음에 이들을 polyethylene film(0.08mm)으로 이중 포장하고, -20°C를 유지하는 냉동고에 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

총지질의 추출 및 정제

동결건조된 미강 시료 중 총지질의 추출은 클로로포름-메탄올(2:1, v/v) 용매를 사용하였으며^(12,13), 추출한 총지질은 Folch방법⁽¹⁴⁾에 따라 정제하여 감압농축기로 농축하여 정제 총지질로 하였다(Fig. 1 참조).

총지질 성분의 분류정량

총지질 성분의 분류 및 정량은 Fig. 1에 표시한 방법에 따라 실시하였다. 즉, 정제한 총지질 성분을 Ro-user⁽¹⁵⁾ 및 Marnetti의 방법⁽¹⁶⁾에 따라 silicic acid column chromatography 방법으로 분류하되, 중성지질은 10배량의 클로로포름으로, 당지질은 40배량의 아세톤으로, 인지질은 10배량의 메탄올로 각각 분별하였

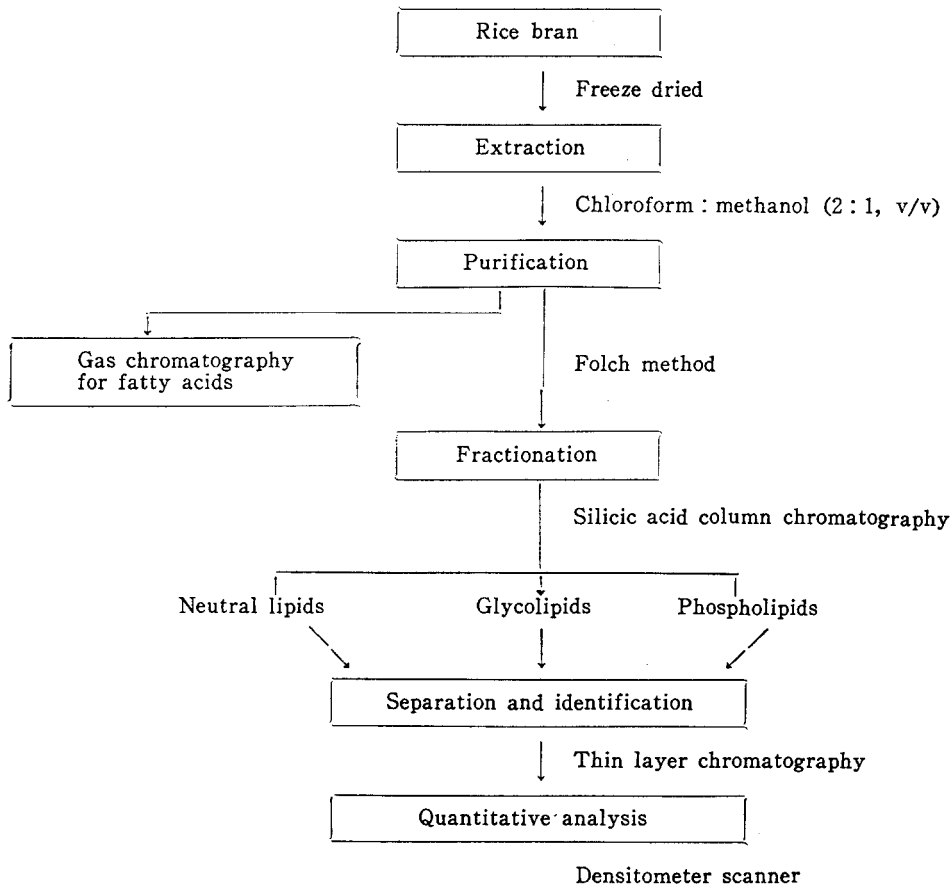


Fig. 1. Extraction, fractionation and identification of rice bran lipids

다. 다음에 분리된 중성, 당, 인지질 성분을 얇은 막 크로마토그래피(TLC)법⁽¹⁷⁾에 의해 다음과 같이 각 성분을 재분리 확인하였다. 즉, TLC plate는 silica gel G TLC-plastic sheet(Merck Co., Darmstadt, Germany)를 사용하였으며, 중성지질의 전개용매는 석유에테르:에틸에테르:초산(80:20:1),, 당지질은 클로로포름:메탄올:물(75:25:4), 그리고 인지질은 chloroform:methanol:water:28% aqueous ammonia(130:70:8:0.5)이었다. 전개완료 후 acid dichromate reagent⁽¹⁸⁾를 분무하여 charring시켰고, 이 때 분리된 각 지질성분의 동정을 위하여 지질표준품(Applied Sci. Laboratories, Inc., USA)의 R_f값과⁽¹⁹⁾ 비교 확인하였다. 이와 아울러 anthrone reagent⁽²⁰⁾를 당지질의 확인에, molybdenum blue reagent⁽²¹⁾는 인지질의 확인에 각각 추가로 사용하였다. 다음 각 지질성분의 spot를 densitometer scanner(Helena Quick Scan., Model No. 1020, USA)에 의해 정량하였으며 동기기의 조건은 slit; 0.2×2 mm, wavelength; 525 nm, chart speed; 1.6 cm/sec, scan speed; 2.5 cm/sec였다.

각 지질획분의 지방산 조성 및 지질특성분석

지질시료의 지방산 분석은 2N potassium hydroxide-methanol 용액으로 검화시킨 후 유리지방산을 분리하고 boron trifluoride-methanol로 methylation시켜⁽²²⁾ 지방산 에스테르를 만든 후 가스 크로마토그래피법으로 분석하였다. 이때의 기기분석 조건은 Table 1과 같으며, AOCS Tentative Method Ce 1-62방법⁽²³⁾에 따라 지방산조성 및 함량을 계산하였다.

다음 지질의 산값은 AOCS Tentative Method Ca 5a-40⁽²³⁾, 요드값은 Wijs법⁽²⁴⁾, 그리고 과산화물값은 AOCS Tentative Method Cd 8-53⁽²³⁾에 의하였으며 TBA값은 Tarladgis 등의 방법⁽²⁵⁾에 의하여 분석하였다.

Table 1. Specification and operating condition for gas chromatography

Instrument	: Varian Aerograph Model 204
Detector	: Flame Ionization Detector
Column	: 20 ft×1/8 inch stainless steel with FFAP(5%) on Chromosorb W(100~200 mesh)
Carrier gas	: N ₂ (30 ml/min)
Column temp.	: Initial 50°C, final 225°C
Programmed rate	: 10°C/min
Injection temp.	: 200°C
Detector temp.	: 250°C

결과 및 고찰

중성, 당, 인지질의 함량 및 저장에 의한 영향

신선한 미강의 지질성분 중 중성지질이 89.9%, 당지질 8.0%, 인지질 2.1%로 중성지질이 대부분을 차지하였다(Table 2 참조). 이와 같은 내용은 다른 연구보문^(11,26,27)과 비슷한 경향을 지니고 있으나, 벼의 품종, 도정을 및 도정방법에 따라 다소 차이가 있을 것으로 생각된다. 그리고 5주 저장한 미강지질의 조성변화는 미미하나, 중성지질이 약간 증가하였고, 당지질 및 인지질 등의 극성지질이 다소 감소하였다.

Table 2. Composition of neutral lipid, glycolipid and phospholipid from fresh and stored rice bran

	Lipid(%)	
	Fresh bran	Stored bran*
Neutral lipid	89.9	90.4
Glycolipid	8.0	7.7
Phospholipid	2.1	1.9

*Stored at 30°C, 80% RH for 35 days

중성지질의 조성 및 동성분의 저장에 의한 영향

미강의 중성지질을 TLC로써 분리시켜 본 결과 Fig. 2 및 Table 3과 같다. 중성지질의 주요성분은 트리-글리세리드가 54.4%로서 대부분을 차지하였으며 그와에 모노-글리세리드(2.9%), 디-글리세리드(13.8%), free sterols(5.3%) 및 탄화수소(13.5%) 등이었다. 한편 Miyazawa 등⁽¹⁰⁾ 및 Yoshizawa 등⁽²⁸⁾도 이와 유사한 결과를 보고한 바 있다.

그리고 저장 후의 중성지질 성분은 저장 전과 현저하게 달라서 트리-글리세리드가 14.0%로 감소되고 반면에 유리지방산은 42.4%로 증가되었다. 이와 같은 결과는 미강에 존재하는 lipase에 의해 저장 중 트리-글리세리드가 유리지방산으로 가수분해 되었음을 시사해 주고 있다^(29,30). 또한 저장 중 free sterol의 감소 및 탄화수소, 기타성분(esterified sterols) 등이 증가되고 있다.

저장중 중성지질 성분 가운데 모노-글리세리드 및 디-글리세리드 등의 성분변화는 현저하지 않았다.

당지질의 조성 및 동성분의 저장에 의한 영향

신선미강의 당지질성분은 Fig. 3 및 Table 4와 같이 acylsterolglycoside(42.1%), sterolglycoside(30.3%), cerebroside(10.5%) 및 diglycosyl diglyceride(7.9%) 등이었으며, 이 중 acylsterolglycoside 및 ste-

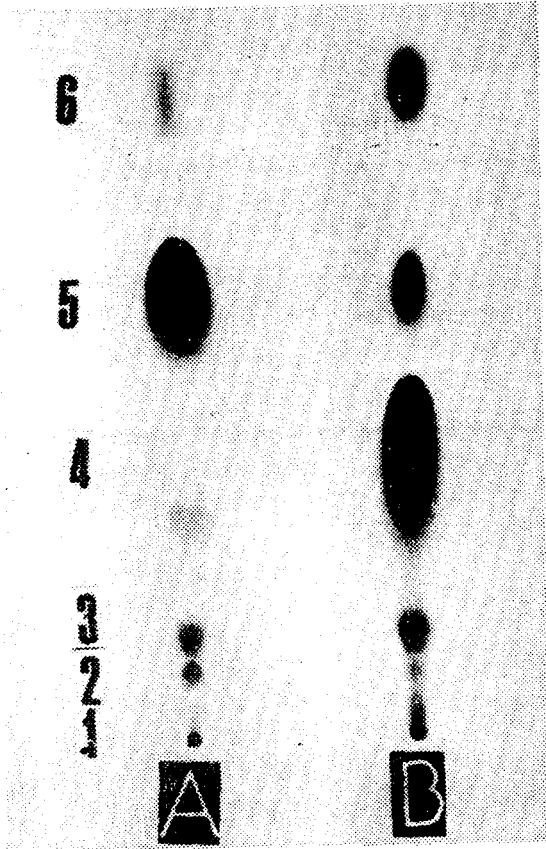


Fig. 2. TLC separation of neutral lipids in rice bran
 Solvent system; petroleum ether : ethyl ether : acetic acid (80 : 20 : 1)
 A; Fresh rice bran
 B; Stored rice bran
 1; Polar fraction and monoglycerides, 2; Free sterols, 3; Diglycerides, 4; Free fatty acids, 5; triglyceride, 6; Hydrocarbons and esterified sterols

Table 3. Composition of neutral lipid in fresh and stored rice bran

Neutral lipids	Composition (%)	
	Fresh bran	Stored bran
Hydrocarbon (HC) and others	13.5	16.4
Triglycerides (TG)	53.4	14.0
Diglycerides (DG)	13.8	13.0
Monoglycerides (MG)	2.9	3.0
Free fatty acids (FFA)	3.7	42.4
Free sterols (FS)	5.3	3.6
Others (Polar fractions)	7.4	7.6

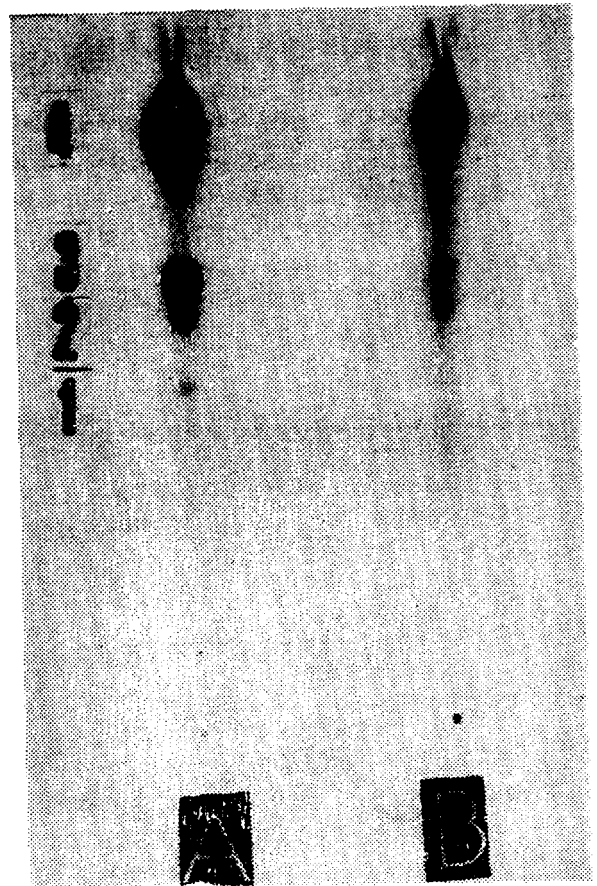


Fig. 3. TLC Separation of glycolipids from rice bran
 Solvent system; chloroform:methanol:water (75 : 25 : 4)
 A; Fresh rice bran
 B; Stored rice bran
 1; Diglycosyl diglyceride, 2; Cerebroside, 3; Sterolglycoside, 4; Acylsterolglycoside

Table 4. Composition of glycolipid in fresh and stored rice bran

Glycolipids	Composition (%)	
	Fresh bran	Stored bran
Acylsterolglycoside (ASG)	42.1	51.0
Sterolglycoside (SG)	30.3	24.6
Cerebroside (CE)	10.5	10.7
Diglycosyl diglyceride (DGDG)	7.9	tr.
Others (Unknown)	9.2	13.7

rolglycoside가 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 저장 후의 당지질 조성을 보면 sterolglycoside가 다

소 감소한 반면 acylsterolglycoside가 약간 증가하였으며 diglycosyl diglyceride는 거의 확인되지 않았다.

일찌기 쌀의 당지질 성분에서 glyceroglycolipid, sphingoglycolipid 및 sterol glycoside가 주성분임이 발표된 바 있으나^(31,32), 미강은 이와 다소 다른 경향을 보이고 있었다. 그리고 Hirayama 등⁽¹¹⁾도 현미 및 쌀 등에서 acylsterolglycoside 및 sterolglycoside 등을 확인한 바 있다.

인지질성분 및 동성분의 저장에 의한 영향

미강의 인지질 성분으로서 lysophosphatidyl choline (LPC; 6.1%), phosphatidyl choline(PC; 34.9%),

Table 5. Composition of phospholipid in fresh and stored rice bran

Phospholipids	Composition (%)	
	Fresh bran	Stored bran
Phosphatidyl ethanalamine (PE)	19.8	16.4
Phosphatidyl inositol (PI)	9.0	9.4
Phosphatidyl serine (PS)	20.9	21.3
Phosphatidyl choline (PC)	34.9	36.1
Lysophosphatidyl choline (LPC)	6.1	6.3
Others (Unknown)	9.3	10.5

phosphatidyl serine(PS; 20.9%), phosphatidyl inositol(PI; 9.0%) 및 phosphatidyl ethanolamine(PE; 19.8%)이 분리 정량되었으며, PC, PS, PE가 주성분을 이루고 있다(Fig. 4 및 Table 5 참조).

이와 같은 결과는 이전의 연구보문^(10,11,26)에서도 밝힌 바 있으나, 그 내용에 있어서는 차이가 있었다. 한편 미강 저장 후의 함유 인지질 성분들의 변화를 보면, PE 및 PC에서 주목은 되나 그 변화는 미소한 것이었다.

각획분의 지방산 조성 및 저장중 동 조성의 변화

신선미강 및 저장미강의 총지질, 중성지질, 인지질 성분들의 지방산 조성을 각각 분석한 결과 Table 6과 같다. 미강 총지질의 지방산 조성은 올레산(44.3%), 리놀레산(32.5%), 팔미트산(18.4%), 리놀렌산(2.2%), 스테아르산(1.6%), 미리스트산(0.5%) 및 팔미톨레산(0.3%)의 순으로 기록되어 있으며, 주된 지방산은 올레산, 리놀레산 및 팔미트산 등이었다.

Lugay 등⁽¹⁾, Resurreccion 등⁽⁵⁾ 및 Miyazawa 등⁽³³⁾은 미강 유지 중 트라-글리세리드의 지방산 조성이 주로 리놀레산, 올레산 및 팔미트산으로 구성되었다고 하였다. 이와 같은 경향은 중성지질, 당지질, 인지질에서도 나타나고 있으며 다만 당지질은 중성지질에 비하여 미리스트산, 팔미톨레산, 스테아르산 및 리놀렌산 등이, 인지질은 미리스트산 및 팔미톨레산의 함량이 각각 다소 높았다.

그리고 저장 후 이들 각 획분들의 지방산 조성을 보면, 저장 전의 조성파 유사한 경향이지만 전체적으로 불포화지방산의 경미한 감소현상을 볼 수 있었다. 이와 같은 경향은 다음에서 살펴볼 수 있는 요드값의 변화에서도 뒷받침 해주고 있었다.

저장 중 미강지질 특성의 변화

신선한 미강을 온도 30°C, 상대습도 80%의 조건으로 5주간 저장할 때 저장 중 산값, 요드값, 과산화물값 및 TBA값의 변화는 Table 7과 같다.

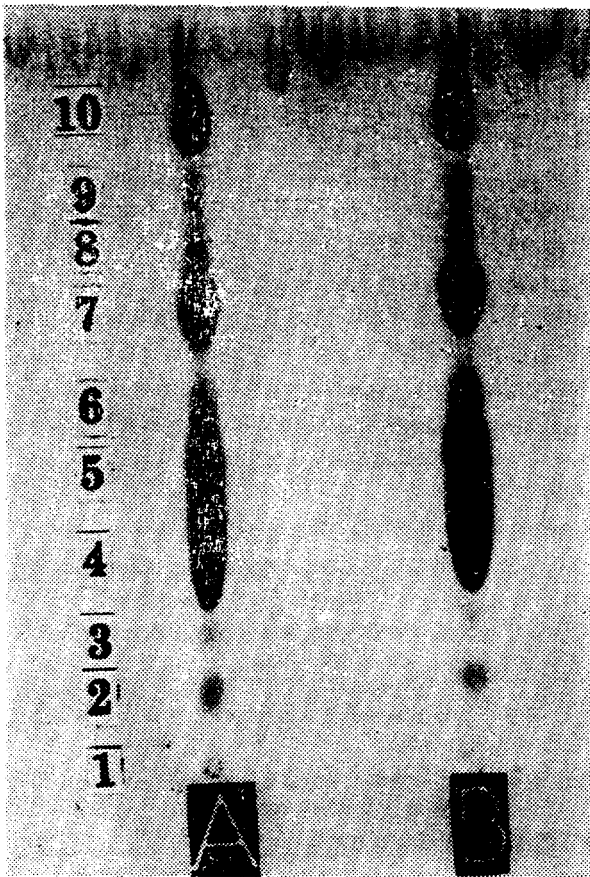


Fig. 4. TLC Separation of phospholipid in rice bran

Solvent system; chloroform:methanol:water:28% aqueous ammonia (130:70:8:0.5)

A; Fresh rice bran

B; Stored bran

1; Origin, 2; Lysophosphatidyl choline, 3; Unknown, 4; Phosphatidyl choline, 5; Phosphatidyl serine, 6; Phosphatidyl inositol, 7; Phosphatidyl ethanalamine, 8,9; Unknown, 10; Acylsterol glycoside

Table 6. Fatty acid composition of each lipid fraction in rice bran

Fatty acids	Fresh bran(%)				Stored bran(%)			
	TL*	NL*	GL*	PL*	TL*	NL*	GL*	PL*
14:0	0.5	0.5	2.3	1.4	0.4	0.5	2.5	1.4
16:0	18.4	20.4	22.9	17.6	18.9	21.4	22.7	17.7
16:1	0.3	0.4	1.4	0.9	0.3	0.2	0.8	0.8
18:0	1.6	1.5	3.8	1.2	1.6	1.5	4.3	1.3
18:1	44.3	43.2	36.2	44.3	43.8	42.7	36.5	43.9
18:2	32.5	31.9	29.7	33.4	32.5	30.6	29.2	33.0
18:3	2.2	2.1	3.8	1.1	2.2	2.1	3.7	1.2

* Abbreviations are as follows: TL; total lipids, NL; neutral lipids, GL; glycolipids, PL; phospholipids

Table 7. Changes of acid value, peroxide value, iodine value and TBA value of rice bran lipid during storage

	Storage period (Days)					
	0	7	14	21	28	35
Acid value (% as oleic acid)	3.6	33.0	40.3	45.8	61.8	68.2
Peroxide value (meq/kg)	32.8	73.2	96.0	109.3	90.6	91.0
Iodine value	96.8	90.2	85.4	83.2	79.0	74.7
TBA (total MA) (mg/kg)	0.5	0.8	1.1	0.7	0.7	0.6

즉, 저장 중 시간이 경과함에 따라 산값이 급격히 증가하였으며, 지방가수분해 현상^(30, 34, 35)에 의한 이러한 사실은 이미 앞에서 언급한 중성지질 성분의 저장 중 변화에서도 논한 바 있다. 그리고 과산화물값 및 TBA값은 저장 초기에는 계속 증가하다가 그 후 다시 서서히 감소하는 현상을 나타내고 있었다. 일반적으로 지질의 산화과정을 보면 초기에 생성된 과산화물 또는 malonaldehyde(MA)가 계속 산화, 분해, 축합 또는 다른 화합물과 반응하여, 생성된 과산화물 또는 MA가 감소되는 것을 주목할 수 있다⁽³⁶⁻³⁹⁾. 이와 같은 산화 과정이 미강저장 중에도 일어나고 있음을 추론할 수 있으며, 이러한 사실과 함께 요드값의 완만한 감소 현상이 저장 전 기간동안 일어나고 있었다.

요 약

신품종 벼(밀양 23호)의 부산물인 미강의 각종 지질 성분을 분석 정량하였고, 저장중(온도 30°C, 상대습도 80%, 5주간) 이들획분의 조성변화 및 지질특성 변화 양상을 살펴 보았다.

1. 신선미강의 총지질 중 중성지질은 89.9%, 당지질은 8.0%, 인지질은 2.1%였으며, 저장 후에도 그 조성은 신선미강과 비슷하였다.

2. 중성지질 성분에서 트리-글리세리드(54.4

%), 디-글리세리드(13.8%), 탄화수소 및 esterified sterol(13.5%)이 주성분이었고, 저장 후에는 트리-글리세리드의 감소와 유리지방산의 증가현상이 뚜렷하였다. 그리고 당지질 성분에서 acylsterolglycoside(43.1%) 및 steroglyglycoside(30.3%) 등이 가장 많았고, 저장 후에는 acylsterolglycoside의 증가 및 sterolglycoside의 감소 현상이 다소 나타났다. 한편 인지질 성분에서 phosphatidyl choline(39.8%), phosphatidyl serine(20.9%) 및 phosphatidyl ethanolamine(19.8%) 등이 주성분이었고, 저장 후에도 이와 유사한 결과를 나타냈다.

3. 미강 총지질의 지방산조성은 올레산(44.3%), 리놀레산(32.5%) 및 팔미트산(18.4%) 등이 주성분으로 구성되어 있었고, 중성지질, 당지질, 인지질의 지방산 조성에서도 이와 유사한 경향을 보였으나, 이들의 각 지방산 성분함량은 다소 차이가 있었다. 그리고 저장에 의한 이들 각획분에서의 지방산 조성변화는 경미하였다.

4. 미강저장 중 총지질의 산값은 계속 증가하였고 요드값은 감소하였으며, 과산화물값 및 TBA값은 저장 초기에 증가하다가 다시 서서히 감소하는 경향을 보였다.

문헌

1. Lugay, J. C. and Juliano, B. O.: *J. Am. Oil Chemists, Soc.*, **41**, 273 (1964)
2. Milner, M. (ed): *Protein-Enriched Cereal Foods for World Needs*, AACC, St. Paul, Minn. (1969)
3. 鄭泰明, 申棕銖: 農化學會誌, **9**, 29 (1968)
4. Hartman, L. and Lago, R. C. A.: *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 939 (1976)
5. Resurreccion, A. P. and Juliano, B. O.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 437 (1975)
6. Pomeranz, Y. (ed): *Industrial Uses of Cereals*, St. Paul, Minn. (1973)
7. Itoh, T., Tamura, T. and Matsumoto, T.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 123 (1973)
8. Akiya, T.: *Agr. Biol. Chem.*, **26** (3), 180 (1962)
9. Fujino, Y., Sakata, S. and Nakano, M.: *J. Food Sci.*, **39**, 471 (1974)
10. Miyazawa, T., Yoshino, Y. and Fujino, Y.: *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 889 (1977)
11. Hirayama, O. and Matsuda, H.: *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **47**, 371 (1973)
12. Privett, O. S., Dougherty, K. A., Erdahl, W. L. and Stolyhwo, A.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**(12), 516 (1973)
13. Singh, H. and Privett, O. S.: *Lipids*, **5**(8), 692 (1970)
14. Folch, J., Lees, M. and Sloanestanley, G. H.: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957)
15. Rouser, G., Kritchevsky, G. and Simon, G.: *Lipids*, **2**(1), 37 (1967)
16. Marnetti, G. V. (ed): *Lipid Chromatographic Analysis*, vol. 3, Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1967)
17. Stahl, E.: *Thin Layer Chromatography*, Academic Press, N. Y. (1969)
18. Amenta, J. S.: *J. Lipid Research*, **5**, 270 (1964)
19. Lepage, M.: *Lipids*, **2**, 244 (1967)
20. Patton, S. and Thomas, A. J.: *J. Lipid Research*, **12**, 331 (1971)
21. Dittmer, J. C. and Lester, R. L.: *J. Lipid Research*, **5**, 126 (1964)
22. Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Polka, J. R.: *Anal. Chem.*, **39**, 514 (1966)
23. Am. Oil Chemists' Soc.: *Official and Tentative Methods* (3rd ed.), (1968)
24. Assoc. of Official Anal. Chemists: *Official Methods of Analysis* (11th ed.) (1970)
25. Tarladgis, B. G., Watt, B. M., and Younathan, M. T.: *J. Am. Oil Chemists, Soc.*, **37**(1), 44 (1960)
26. Obara, T. and Miyata, N.: *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **16**, 304 (1969)
27. Fujino, Y. and Mano, Y.: *J. Jap. Soc. Food Nutr.*, **25**, 472 (1972)
28. Yoshizawa, K., Ishikawa, T. and Noshiro, K.: *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **47**, 713 (1973)
29. Noda, M. and Kobayashi, K.: *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **42**, 574 (1968)
30. Sastry, B. S., Ramakrishna, M., Raghavendra, M. R. and Rao, M. R.: *J. Food Sci. Technol.* **14**(6), 273 (1977)
31. Juliano, B. O.: *Riso*, **26**(1), 3 (1977)
32. Fujino, Y. and Sakata, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 2583 (1972)
33. Miyazawa, T., Tazawa, H. and Fujino, Y.: *Cereal Chem.*, **55**(2), 138 (1978)
34. Loeb, J. R., Morris, N. J. and Dollear, F. G.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949)
35. Hussain, M., Karim, A. and Gani, M. O.: *Bangladesh J. Biol. Agr. Sci.*, **2**(2), 7 (1973)
36. Perkins, E. G.: *Food Technol.*, **21**, 611 (1967)
37. 金田尚志: 化學と生物, **10**(4), 250 (1972)
38. Bidlack, W. R., Kwon, T. W. and Snyder, H. E.: *J. Food Sci.*, **37**, 664 (1972)
39. Buttkus, H.: *J. Food Sci.*, **32**, 432 (1967)