

## 고추의 酸化性에 대한 Citric Acid 의 상승효과

양기선\* · 유주현 · 황적인\* · 양 응

연세대학교 이공대학 식품공학과 · \*해태제과 주식회사

(1974년 8월 28일 수리)

## Synergistic Effect of Citric Acid on Antioxidant Property of Red Pepper

By

Ki-Sun YANG\*, Ju-hyun YU, Juk-in HWANG\* and Ryung YANG

Department of Food Engineering, College of Science and Engineering, Yon Sei University, Seoul 120, Korea

\*Hai Tai Confectionery Co., Ltd.

(Received August 28, 1974)

### Abstract

The antioxidant activity of ground red pepper, ethyl alcohol extracts of ground red pepper peel and alcohol extracts plus organic acid was studied by using edible soybean oil as a substrate.

All the substrates were stored in a dark place at  $45.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  respectively.

The results of the study were as follow:

1. Ground red pepper, black pepper and cassia exhibited slight antioxidant activity and there was no significant difference in antioxidant activity among them.
2. Although both ground red pepper peel and red pepper seed showed antioxidant activity, ground red pepper peel exhibited greater antioxidant activity than ground red pepper peel did.
3. Ethyl alcohol extracts of red pepper peel showed strong antioxidant activity, but the residue did not show the antioxidant activity.
4. The antioxidant activity of the ethyl alcohol extracts of red pepper peel increased in direct proportion to the concentration of the extracts.
5. In connection with the synergistic effect of organic acid to the ethyl alcohol extracts of red pepper peel, citric acid showed a very strong synergistic effect on the antioxidant activity of red pepper, while ascorbic acid showed a weak effect. On the other hand, phosphoric acid showed an accelerating effect on the oxidation of oils.
6. The maximum antioxidant activity of the ethyl alcohol extracts of ground red popper peel was observed at the citric acid concentration of 0.04%, when tested at various coccentration of citric acid.

### I. 序 論

우리나라에서는 옛날부터 食品調理에 여러가지 香辛料, 특히 고추를 광범위하게 使用하여왔다.

또한 印度를 비롯한 아시아 諸國에서는 食品調理 뿐만 아니라 食品加工에 중요한 問題가 되고있는 油脂 및 油脂를 多量 含有한 食品의 酸化防止에 香辛料를 添加하여 그 效果를 얻고 있었다.

일찌기 Sethi 들<sup>(1,2)</sup>은 12종의 100 mesh 체에 通過한 香辛料粉末을 胡桃油, 야자油, 사라다油에 0.5~3.0% 添加하여 220~225°C 에서 5분간 加熱하여 여과한 후 抗酸化效果를 측정 한 결과, 상당한 抗酸化效果를 나타내었다고 報告한 바 있다.

Chipault<sup>(3)</sup>는 32종의 香辛料粉末을 100 mesh 체로 통과시킨것을 豚脂에 0.2% 添加하여 抗酸化效果를 檢討하였다.

더우기 Chipault<sup>(4)</sup>는 香辛料粉末의 알코올 및 석유에 태르 抽出物을 豚脂에 0.2% 添加한 抗酸化效果는 香辛料粉末을 0.2% 添加해 을 때의 抗酸化效果보다 強하게 나타냈으나 一部는 別로 差異가 없었으며, 알코올抽出物에 구연산 0.1%를 添加하여 併用效果를 조사했더니 一部는 併用效果를 나타냈지만 나머지는 나타내지 않았다 고보고하였다.

木原<sup>(5)</sup>들은 17종의 香辛料를 쿠기, 감자칩 등 6종의 加工食品에 1~2% 添加하고, 이들 食品에 含有된 脂肪의 抗酸化效果를 測定한 結果, 상당한 效果가 있었음을 알았다.

以上の 實驗들은 香辛料粉末을 基質의 油脂에 직접 添加하여 抗酸化效果를 檢討하고 있다.

藤尾들<sup>(7)</sup>은 芥子等 6종의 香辛料精油와 이들의 精油成分 12種, 양파等 3종의 野菜類를 豚脂와 豚肉에 혼합하여 凍結乾燥한 試料에 있어서 香辛料精油의 一部와 精油成分中 phenol系 化合物이, 野菜類에서는 양파가 強하게 抗酸化效果를 나타내고 있었음을 보고하였고, 木村들<sup>(8)</sup>은 有機酸, alcohol, aldehyde, ester 類等 157種의 食品香料를  $\beta$ -carotene 에 참가하여  $\beta$ -carotene 의 존재여부로서 抗酸化效果를 測定하였을 때 4-methyl, 6-butyl phenol-hydroxy-quinone, vanillin, nitrobenzene, lactic acid 등만이 상당한 效果를 나타내었다고 보고하고 있다.

池田들<sup>(9)</sup>은 acetic acid, methanol, acetone 과 溶解性 탈로 만든 燻液을 即席麵等에 0.1~1.0% 참가하여 食品에 含有된 脂肪의 酸敗防止性은 添加量이 많을수록 強하게 나타났다고 보고하였으며, 香辛料 以外에도 Henze 들<sup>(10)</sup>은 乾燥토마토에서 石抽에텔로 抽出한 토마토 脂質을 豚脂에 添加해올때 強한 抗酸化力을 나타냈으며 脂質의 相乘劑로서 有機酸을 使用했을때 燐酸이 가장 強한 併用效果를 나타냈다고 하였다.

Bickford 들<sup>(11)</sup>은 木花씨의 色素를 acetone 으로 抽出하여 結晶化한 gossypol 과 diamilinogossypol 을 豚脂와 면실油에 0.05% 添加하여 抗酸化效果를 조사하였더니 매우 強하게 나타났다고 하였다.

以上과 같이 현재까지의 研究는 거의 大部分이 香辛

料粉末을 직접 油脂에 添加하여 抗酸化效果를 檢討하였으며, 최근에와서 寺田<sup>(13)</sup>은 고추의 辛味成分인 capsaicin 을 알코올로 추출하여 味噌油, 調合사라다油(大豆油, 菜種油)等 4種의 基質에 添加하여 抗酸化效果를 조사한바 있다.

우리나라에서는 金<sup>(14)</sup>이 國산 高추果皮 및 高추종자 그리고 生강에서 抽出된 기름성분의 抗酸化力을  $\alpha$ -tocopherol 의 抗酸化力과 비교검토했다. 金<sup>(14)</sup>은 red pepper oil 및 red pepper seed oil 을 添加한 基質들의 誘導期間은 control 의 誘導期間에 비해서 각각 133% 및 150% 로써 以上の 抽出油들의 抗酸化力에 대한 有意義한 data 를 얻었다고 보고하고 高추의 기름성분의 항산화력은 capsaicin 보다는 함유되어 있는 tocopherols 에 더 크게 기인하는 것이며 또한 red pepper seed oil 에서 분리된 solid material 의 抗酸化力이 pepper oil 이나 pepper seed oil 보다 더 큰 抗酸化力(약 270%)을 나타내는 것으로 보아 高추기름성분중에 들어있는 어떤 미지 성분이 항산화력의 증가에 원인이 되고 있을지도 모른다고 고찰하였다.

본 실험에서는 高추를 이용하여 脂肪을 多量 含有한 肉類, 魚類의 調理와 통조림類, 튀김類等 食品加工에 高추粉末이나 알코올抽出物을 添加하므로써 油脂의 酸敗抑制效果를 얻을 수 있으므로 食生活에 널리 使用되고 있는 高추의 抗酸化力을<sup>(14)</sup> 再確認하는 동시에 그 상승효과를 최대로 높힐수 있는 유기산의 檢출에 그 실험 목적을 두고 있다.

## II. 實驗材料 및 方法

### 1. 基質 및 實驗에 使用한 香辛料와 有機酸

各種 實驗群의 抗酸化效果의 比較를 爲한 基質로서 市販 食用大豆油를 使用하였다.

實驗적전 試料의 過酸化物價(peroxide value)는 2.3±0.1이었고, 遊離脂肪酸價(free fatty acid value calculated as % oleic acid)는 0.14±0.01, 沃度價는 120±1.4이었다.

本 實驗에 使用된 香辛料인 高추, 후추, 계피는 市販用으로 天然 그대로의 것이었고, 구연산과 ascorbic acid 및 인산은 一級試藥을 使用하였다.

### 2. 香辛料粉末의 調製法

天然香辛料를 粉末化한 後 100 mesh 체로쳐서 通過한 것은 抗酸化效果 測定實驗에 使用하였다.

### 3. 高추皮의 알量抽出物 調製方法

高추皮粉末 200 g 에 ethanol 300 ml 를 1 l 삼각 flask 에 넣고 約 6時間 매대로 흔들어서 주면서 방치한 후, 알코올용액을 分離하여 여지로 여과하였다.

여과된 알코올용액은 vaccum evaporator 를 사용해서

60.0±1.0°C 에서 眞空濃縮시켜 알코올을 除去한 후 抽出된 殘渣를 알코올抽出物로 하였다.

4. 各 實驗群의 基質인 食用大豆油에 대한 抗氧化效果의 比較法

前述한 方法으로 調製된 香辛料粉末, 고추씨粉末, 알코올抽出物, 알콜抽出物의 殘渣와 구연산들의 단독 또는 數種을 混合하여 添加物의 含量을 %로하여 大豆油에 添加하였다.

이러한 大豆油를 30 g 씩 3개의 同一規格의 petri dish 에 넣어 45.0±0.5°C 혹은 55.0±0.5°C 의 恒溫器속에 貯藏하였다.

各 試料區의 過酸化物價는 48 시간마다 測定하여 時間의 經過에 따른 過酸化物價의 變化로서 比較하였다.

過酸化物價는 Wheeler 의 方法<sup>(15)</sup>과 Lundberg 들의 方法<sup>(16)</sup>에 따라 측정하였고, 遊離脂肪酸價는 Tribold의 方法에<sup>(17)</sup> 의하여 측정하였다.

환원 속도가는 AOAC 公定試驗法中의 Hanus 法을 使用해서 측정하였다.

各 試料區의 3개의 petri dish 속에 들어있는 基質의 過酸化物價의 平均値로서 各 試料區의 過酸化物價로 하였다.

油脂 1 g 中의 過酸化物들의 millimol 數로서 過酸化物價로 하였다.

III. 結果 및 考察

1. 食用大豆油에 대한 香辛料粉末의 抗氧化效果

食用大豆油에 고추粉末을 各 0.2% 添加하여 55.0 ± 0.5°C 의 暗所貯藏 조건下에서 經時的으로 過酸化物形成 抑制效果를 檢討하였다(Fig. 1).

Fig. 1에서 볼수 있듯이 이들 粉末은 모두 어느정도 食用大豆油의 過酸化物形成抑制效果를 나타내고 있었다.

實驗對照區의 경우 10일 經過後의 過酸化物價는 42.7 이었으나 고추, 후추, 계피粉末을 添加한 경우는 各 25.4, 26.0, 23.6으로서 뚜렷한 抗氧化效果를 나타냈으며, 基質에 添加된 香辛料粉末의 量이 同一하였음에도 불구하고 이들간의 抗氧化效果는 別로 差異가 없었는데 이러한 結果는 Chipault<sup>(3,4)</sup>와 木原<sup>(8)</sup>의 實驗結果와 대체로 一致하였다.

2. 食用大豆油에 대한 고추씨와 고추皮粉末의 抗氧化效果

고추에 抗氧化效果가 있었으므로 고추씨와 고추皮를 分離하여 이들中 어느 部分이 抗氧化效果가 더욱 強한가를 檢討하기 爲하여 고추씨와 고추皮粉末을 各 0.2% 添加하여 經時的으로 過酸化物形成 抑制效果를 測定하였다(Fig. 2).

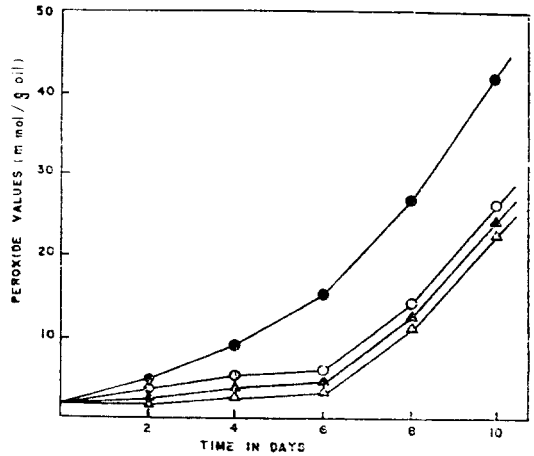


Fig. 1. Variations of peroxide values of soybean oils by ground spices.

Condition : The mixtures were kept in a dark place at 55.0±0.5°C.

- (○) control, (○) ground cassia ; 0.2%,
- (▲) ground black pepper ; 0.2%,
- (△) ground red pepper ; 0.2%.

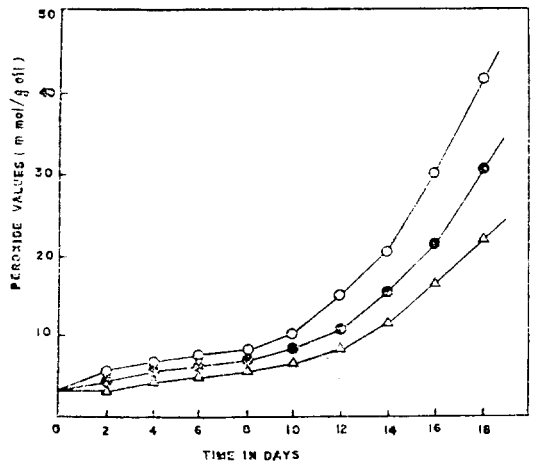


Fig. 2. Variations of peroxide values of soybean oils by ground red pepper seed and peel.

Condition : The mixtures were kept in a dark place at 45.0±0.5°C.

- (○) control,
- (△) ground red pepper peel ; 0.2%,
- (●) ground red pepper seed : 0.2%.

Fig. 2에서 볼수 있듯이 14°C에서 實驗對照區의 過酸化物價는 18일 經과후 40.2이었는데, 고추씨粉末과 고추皮粉末의 경우 31.2와 22.4로서 모두 過酸化物形成 抑制效果를 나타냈다.

그러나 基質에 添加된 量이 同一하였지만 고추皮粉末은 고추씨粉末보다 抗氧化效果를 強하게 나타냈으며

이들 實驗對照區와 比較할때 고추씨粉末보다 거의 倍로 強하게 나타냈다.

이러한 結果로 고추씨보다 고추피에 抗酸化效果를 나타내는 物質이 더 많이 含有되어 있음을 알수 있다.

### 3. 食用大豆油에 對한 고추피의 알코올抽出物과 殘渣의 抗酸化效果

고추피粉末이 고추씨粉末보다 抗酸化效果가 強했으므로, 고추피를 ethyl alcohol로 抽出하여 그 抽出物과 殘渣를 大豆油에 0.2% 添加하여 45.0±0.5°C의 暗所貯藏 조건下에서 過酸化物形成抑制效果를 檢토했었다 (Fig. 3).

Fig. 3에서 볼수 있듯이 고추피의 알코올抽出物은 強한 抗酸化效果를 나타내고 있는 반면, 알코올抽出物의 殘渣는 거의 없었으며 알코올抽出物을 함유한 基質은 實驗對照區와 비슷한 速度로 저장일수가 經過함에 따라 酸敗되었다. 즉 알코올抽出物의 過酸化物價는 10日經過後 27.8인 반면, 殘渣와 實驗對照區는 40.8과 42.5이었다.

이와같은 結果는 寺田<sup>(13)</sup>가 고추의 capsaicin 成分을 ethyl alcohol로 抽出하여 油脂에 添加했을때 強한 抗酸化效果를 나타냈다는 報告와 一致하였다.

金<sup>(14)</sup>은 고추의 diethyl ether 抽出物의 lard 에 대한 抗酸化力은 알코올에 대하여 30~50% 증가하였다고 발표하고 있으나 본 연구에서의 알코올 抽出物은 control 에 비하여 3배 이상의 抗산화력을 나타냈으며 (Fig. 3) 이러한 차이는 substrate 의 차이, 추출용매의 차이 및 추출량의 차이등에 인한 것이라고 생각된다.

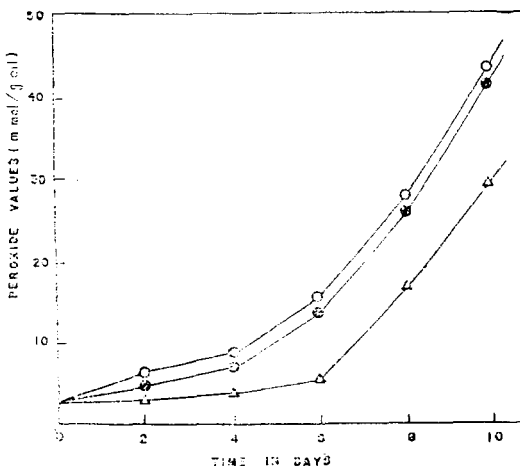


Fig. 3. Variations of peroxide values of soybean oils by alcohol extracts of red pepper peel and alcohol extracts residue.

Condition : The mixtures were kept in a dark place at 55.0±0.5°C.

(○) control, (△) alcohol extracts ; 0.1%, (●) alcohol extracts residue ; 0.1%.

### 4. 大豆油의 酸化에 대한 알코올抽出物의 영향

고추피의 알코올抽出物에 抗酸化物質이 大部分 存在하고 있으므로 알코올抽出物의 농도를 0.01%, 0.05%, 0.1% 되게 各各 添加하여 55.0±0.5°C의 暗所貯藏 조건下에서 大豆油의 酸化에 미치는 抽出物의 농도의 영향에 대해 檢토했었다 (Fig. 4).

Fig. 4에서 볼수 있듯이 알코올抽出物을 添加한 實驗區는 濃도에 따라 實驗對照區와 比較할때 거의 比例하여 抗酸化效果를 나타내고 있었다.

이러한 效果는 알코올抽出物의 濃도가 增加할수록 強하게 나타났으며, 10日經過後의 實驗對照區의 過酸化物價는 42.4이었으나, 알코올抽出物의 濃도가 0.01%, 0.05%, 0.1% 일때는 各各 35.8, 32.8, 29.0이었다. 그러나 알코올抽出物의 濃도가 0.1% 以上일 경우 抽出物의 赤色색감이 強하기 나타남으로 過酸化物價를 測定하기 곤란하였으며, 그 以上の 濃도에 대한 抗酸化效果는 調査치 못하였다.

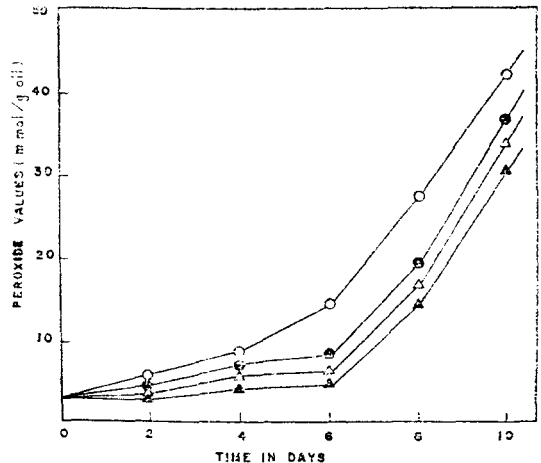


Fig. 4. Variations of peroxide values of soybean oils by alcohol extracts of red pepper peel.

Condition : The mixtures were kept in a dark place at 55.0±0.5°C.

(○) control, (●) alcohol extracts ; 0.01%, (△) alcohol extracts ; 0.05%, (▲) alcohol extracts ; 0.1%.

### 5. 大豆油에 대한 고추피의 알코올抽出物과 有機酸의 併用效果

Fig. 5에서 볼수 있듯이 實驗對照區의 過酸化物價는 貯藏日數가 經過함에 따라 크게 증가하였으며, 16日以後에 過酸化物價가 急速히 증가하였다.

인산을 병용하였을 경우, 알코올抽出物을 單獨으로 添加했을 경우 보다 오히려 過酸化物價가 낮았으므로, 過酸化物價形成을 促進한 結果를 가져왔다.

구연산과 ascorbic acid 경우는 過酸化物價形成 抑制

효과를 나타냈으나, ascorbic acid의 경우는 알코올抽出物을 단독으로 添加했을때와 比較할때 큰 效果를 나타내지는 못했다.

구연산은 過酸化物價形成 抑制效果를 상당히 強하게 나타냈으며, 上記 有機酸類中 가장 強한 併用效果를보여주었다.

天然酸化劑로서 香辛料類<sup>(19)</sup>와 香辛料의 精油成分<sup>(20)</sup>이 抗氧化效果가 있음을 序論에서도 說明하였으되, 合成抗氧化劑와 有機酸 併用效果<sup>(21,22)</sup>와 天然抗氧化劑와 有機酸들 중 그 일부가 相乘劑로서 併用效果를 나타내고있다<sup>(23,26)</sup>.

本實驗에서는 구연산, ascorbic acid (Vitamin C)는 大豆油의 過酸化物價形成 抑制效果를 相乘시키고 있으므로 相乘劑로서 역할을 하고 있으며 특히 구연산이 相乘效果가 높았다.

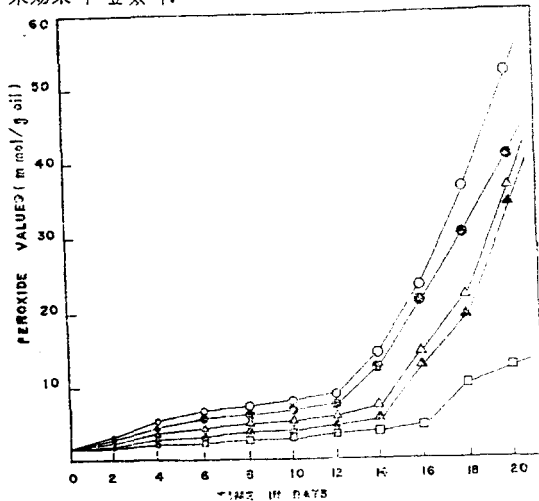


Fig. 5. Variations of peroxide values of soybean oils by alcohol extracts of red pepper peel and organic acids.

Conditions : The mixtures were kept in a dark place at  $45.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

- (○) control, (●) mixtures of alcohol extracts ; 0.1%, and phosphoric acid ; 0.03%,
- (△) alcohol extracts ; 0.1%,
- (▲) mixtures of alcohol extracts ; 0.1%, and ascorbic acid ; 0.03%,
- (□) mixtures of alcohol extracts ; 0.1%, and citric acid ; 0.03%,

6. 구연산 농도와 synergistic effect와의 관계

고추皮의 알코올抽出物 0.1%를 함유한 大豆油에 구연산의 濃度를 0.02~0.1% 범위에서 各 濃度로 添加하여 相乘劑로서의 併用效果를 檢討한 結果(Fig. 6), 이 相乘效果는 구연산의 濃度에 따라 다르게 나타났다.

抗氧化效果에 對한 相乘效果를 強하게 나타내는 구

연산의 濃度의 順序는 Fig. 7과 같이  $0.04\% > 0.06\% > 0.08\% > 0.1\% > 0.02\%$ 이었고 그중에 구연산을 0.04%

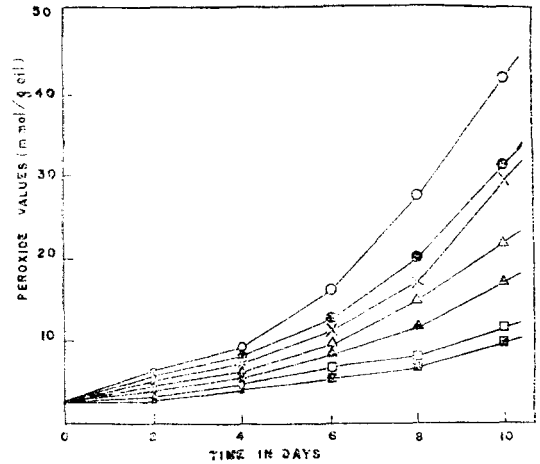


Fig. 6. Variations of peroxide values of soybean oils by alcohol extracts and citric acid.

Condition : The mixtures were kept in a dark place at  $55.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

- (○) control, (●) alcohol extracts ; 0.1%,
- (×) mixture of alcohol extracts ; 0.1% and citric acid ; 0.02%,
- (△) mixture of alcohol extracts ; 0.01% and citric acid ; 0.1%,
- (▲) mixtures of alcohol extracts ; 0.1% and citric acid ; 0.08%,
- (□) mixtures of alcohol extracts ; 0.1% and citric acid 0.06%,
- (■) mixtures of alcohol extracts 0.1% and citric acid 0.04%.

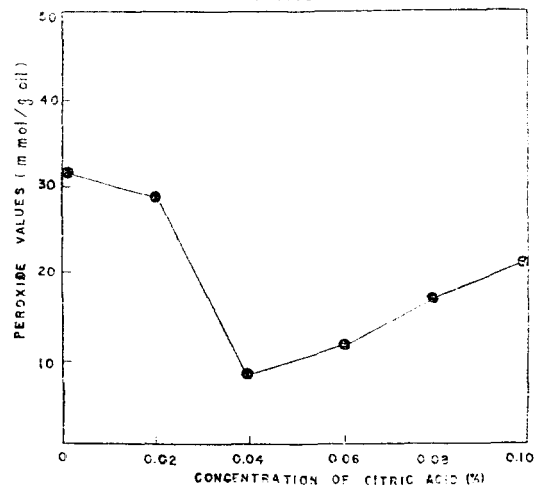


Fig. 7. Effect of citric acid on variations of peroxide values of soybean oils.

(alcohol extracts ; 0.1%)

The mixtures were kept in a dark place at  $55.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  for 10 days.

添加한 것이 제일 効果的이었다.

抗酸化劑에 대한 유기산의 synergistic action mechanism에 대해서는 아직 定說이 없으나 oil 중에 混在되어 있는 proxidants에 대하여 影響을 미치므로써 synergist로서의 역할을 가능하게 하고 있을지도 모른다는 sakuragi 등의 가설<sup>(27)</sup>은 매우 합리적이라고 생각된다.

前述한 모든 結果를 綜合하면 고추中 고추皮粉末에 大部分의 抗酸化效果를 나타내는 성분이 존재하고 있었다.

고추皮의 알코올抽出物은 油脂에 대한 抗酸化效果가 強하였고, 구연산의 併用으로 抗酸化性を 相乘시키는 效果가 있음이 확인되어, 今後 研究함으로써 食品工業에 多量使用되고 있는 油脂의 酸敗防止에 利用이 가능하다고 생각된다.

#### IV. 要 約

고추粉末, 고추皮의 알코올抽出物, 알코올抽出物과 有機酸을 基質인 食用大豆油에 添加하여 暗所貯藏 條件下(45.0±0.5°C 및 55.0±0.5°C)에서 過酸化物形成 抑制效果를 검토한 바, 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 고추, 후추, 계피粉末은 모두 어느정도의 抗酸化效果를 나타냈으며, 이들間의 抗酸化效果는 거의 비슷하였다.

2) 고추皮와 고추씨粉末은 모두 抗酸化效果를 나타냈으며, 고추皮는 고추씨粉末보다 強한 抗酸化效果를 나타냈다.

3) 고추皮의 알코올抽出物은 強한 抗酸化效果를 나타냈으며, 殘渣는 거의 抗酸化效果를 나타내지 못하였다

4) 고추皮의 알코올抽出物의 抗酸化效果는 알코올抽出物의 濃도가 짙을수록 거의 比例해서 強하게 나타났

다.  
5) 고추皮의 알코올抽出物과 有機酸의 併用效果는 구연산이 매우 強하게, Vitamin C (ascorbic acid)는 弱하게 抗酸化效果를 나타냈으나, 인산의 경우 오히려 促進되었다.

6) 고추皮의 알코올抽出物 0.1%와 구연산의 濃도에 따른 併用效果는 구연산의 濃도가 0.04%일때 가장 強하게 나타냈다.

#### 謝 辭

본 연구를 함에 있어 시종 조언과 지도를 해주신 연세대학교 산업대학원 화학공학 식품공학전공 주임교수 이신 홍윤명 박사님께 심심한 사의를 표하는 바입니다. 또한 data 경리에 수고하여 주신 연세대학교 대학원 식품공학과 이석준 선생께 감사 드립니다.

#### 參 考 文 獻

1. Aggarwal, J.S. and Sethi, S.C.: *Nature*, 166, 518 (1950).
2. Sethi, S.C.: *J. Sci and Ind. Res.* 11B, 468 (1952).
3. Chipault, J.R.: *Food Engineering*, 29, 134 (1957).
4. Chipault, J.R. Mizuno, G.R., Hawkins, J.M. and Lundberg, W.O.: *Food Research*, 17, 46 (1952).
5. 木原, 井上: *日食工誌*, 9, (7), (1962).
6. 藤尾秀治: *New Food Ind.*, 11, (8), 25 (1969).
7. 藤尾秀治, 日吉明, 淺利喬泰, 住江金之: *日食工誌* 16, (6), 241 (1969).
8. 木原, 井上: *日食工誌*, 9, (7), 290 (1962).
9. 握本亞郎, 池田美佐男: *營養と食糧*, 22, (9), 611 (1969).
10. R.E. Henze and F.W. Quackenbush.: *J.A.O.C.S.*, 24, 1 (1957).
11. W.G. Bickford, F.C. Pack, L.E. Castillon and C.H. Mack.: *J.A.O.C.S.*, 31, 91 (1954).
12. D.E. Pratt, and B.M. Watts.: *J. of Food Sci.*, 30, 737 (1965).
13. 寺田: *市邨園短大自然科學研究會誌*, 7, 7 (1962).
14. 金淳采: *高麗大學校 大學院 碩士學位論文* (1962).
15. Wheeler, D.H.: *Oil and Soap*, 9, 89 (1932).
16. Lundberg, W.O and Chipault, J.R.: *J.A.m. Chem. Soc.*, 69, 833 (1947).
17. Tribold, H.O. and Aurand, L.W.: *Food Composition and Analysis*, p. 164, Van Nostrand Co., Inc., New York, U.S.A. (1963).
18. Association of Official Agricultural Chemist: "*Methods of Analysis of A.O.A.C.*" 9th ed., p. 361, Washington D.C. U.S.A.
19. 益山新六: *油化學*, 8, (19), 675 (1970).
20. 柱重雄: *油化學*, 5, (7), 315, (1958).
21. Mahon. J.H. and Chapman, R.A.: *J.A.O.C.S.*, 31, 108 (1954).
22. Dugan, L.R., Lotte Marx, Paul Ostby and Wilder, O.H.: *J.A.O.C.S.*, 31, 45 (1954).
23. 渡邊尙夫: *日食工誌*, 14, (10), 14 (1968).
24. 益山, 安原: *日本農藝化學會誌*, 32, 443 (1958).
25. Deobald, H.J.: *Food Technol.* 18, 146 (1964).
26. Morris, S.G.: *J.A.O.C.*, 27, 105 (1950).
27. T. Sakuragi and F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 35, 401 (1958).