

韓國產 植物食用油脂의 成分에 關한 研究

第 1 報 菜種, 胡麻 및 蘿蔴油의 sterol에 대하여

漢陽大學校 食品科學研究所

高英秀 · 張有慶 · 李孝枝 · 禹相圭 · 梁沮範

=Abstract=

Studies on the Constituents of Korean Plant Edible Oils and Fats

Part 1. Composition of the sterol fraction of rape, sesame and perilla oils

Young Su Ko, You Kyung Chang, Hyo Gee Lee, Sang Kyu Woo, Cha Buym Yang

Institute of Food Sciences, Hanyang University, Seoul Korea

The Korean origin edible oil sterol part of the rape, sesame and perilla oil can be separated from the other constituents of the non-saponifiable fraction, by the thin layer chromatography on the preparative plates.

The composition of sterols have been determined by gas liquid chromatography and thin layer chromatographic analysis.

Two sterols, β -sitosterol and campesterol were present in all of the oils. And brassicasterol were found in rapeseed oil in addition to the two sterols that were common to all of the oils studied.

It was noted that β -sitosterol was the major sterol in the Korean original edible oils.

The results showed that contents of sterols were campesterol 24.31%, β -sitosterol 58.90% and Brassicasterol 11.54%, and Δ^7 -sterol 5.25% by method of triangulation and campesterol 26.16%, β -sitosterol 57.50%, brassicasterol 11.70% and Δ^7 -sterol 4.64% by method of planimetry of rape seed oil.

By sesame seed oil sterol compositions were campesterol 20.35%, stigmasterol 9.15%, β -sitosterol 43.49%, Δ^7 -sterol 11.25% and others 15.76% by method of triangulation and campesterol 16.79%, stigmasterol 8.69%, β -sitosterol 44.58%, Δ^7 -sterol 14.28% and others 15.56% by method of planimetry.

Campesterol 12.45%, stigmasterol 5.40%, β -sitosterol 72.32% and Δ^7 -sterol 9.83% by method of triangulation and campesterol 13.00%, stigmasterol 3.76%, β -sitosterol 74.57% and Δ^7 -sterol 8.67% by method of planimetry of perilla oil.

Contents of totalsterol in Korean edible oils were 0.82% by rape, 0.58% by sesame and 0.45% by perilla, respectively.

I. 序論

植物食用油脂의 sterol 成分에 關한 研究는 國內外를
막론하고 비교적 드물 편이며 더구나 최근 韓國產植物
食用油脂의 sterol 成分에 關한 研究를 著者들과 같은

方法으로 gas liquid chromatography (以下 GLC 를 略함) 와 thin layer chromatography (以下 TLC 를 略함)
에 의하여 發表한 報告는 거의 없다.

채종(菜種, rape, *Brassica napus L.*)은 一般十字科
植物種子로서 Brassicaceae(cruciferae)에 屬하며 現在
salad 油를 비롯하여 食用으로 많이 愛用¹⁾되고 있으며

참깨(胡麻, *sesamum indicum* L.)는 胡麻科인 Pedaliaceae에 屬하고 예로부터 우리나라뿐만 아니라 中近東地方에서도 灵藥이라고 부르며²⁰ 들깨(荏, 蘿蔴, 蘿蔴子, *perilla oimoides* L.)는 Labiatae에 속하여 強壯劑를 위시해서 그 用途가 多樣²¹하고 특히 우리나라 農村에서 참깨기름 代用으로 많이 쓰인다.

菜種油의 sterol 成分에 관한 研究는 다음과 같은 報告들이 있다.

즉 Budzynska-topolowska et al.²²은 TLC에 의하여 菜種油 sterol의 分析에 관한 研究를 하였는데 그들은 rape seed oil의 不鹼化物(unsaponifiable matters) 層에서 sterol을 分析한結果 93.3%의 β -sitosterol이 있음을 確認하였고 또한 rape seed oil의 不鹼化物에 관한 研究의 一環으로 sterol fraction의 GLC 및 mass spectrometry에 관한 研究를 Capella et al.²³이 하였다.

Sawicki et al.²⁴은 rape seed oil의 不鹼化物 fraction에 관하여 thin layer와 column chromatography에 의하여 分離하여 4-Methyl sterol을 確認하였고 I. Gracián-Tons et al.²⁵은 GLC에 의해서 rape seed oil을 비롯한 數種植物油의 sterol fraction의 組成에 관하여 發表한 바가 있다.

Huyghebaert et al.²⁶은 rape seed oil의 sterol組成에 관하여 發表하였는데 그 結果는 brassica sterol이 12.1%, campesterol이 31.7 그리고 β -sitosterol이 56.2% 등이다.

H. Niewiadomski et al.²⁷은 精製한 rape seed oil의 sterol fraction의 組成을 究明한 結果 工業的으로 精製한 rape seed oil에는 단지 非極性 steroid 만이 存在한다는 것이다.

Rape seed oil等의 精製過程에서의 sterol成分에 관하여도 亦是 Niewiadomski et al.²⁷이 報告한 바 있다.

Rape seed oil의 GLC에 의한 sterol成分에 관한 研究는 Copius-peere boom¹⁰이 發表한 바 있다.

그밖에 Fernholz et al.¹¹은 rape seed oil中에서 campesterol을 確認하였으며 rape seed oil의 sterol에 관한 研究를 Fedeli et al.¹²이 하였는데 rape seed中에는 brassica sterol과 未知의 sterol이 含有되어 있다고 하였다.

Itoh et al.¹³은 rape seed oil中에는 campesterol, stigma 및 β -sitosterol 그리고 brassica sterol이 있다고 하였다.

또 rape seed oil의 sterol에 관한 研究로 Karleskind et al.¹⁴이 GLC에 의하여 分析한 바 있다.

그리고 rape seed oil을 비롯하여 數種의 植物油脂

中의 sterol混合物을 gips plate로 分離한 바 있다¹⁵.

Seher et al.¹⁶은 rape seed oil을 包含한 21種의 여려 가지 植物油의 sterol混合物을 GLC에 의하여 分離하였다.

以上과 같은 報告外에도 植物食用油의 sterol fraction의 GLC에 관한 研究^{17~21}가 發表되어 있다.

Rape는 또한 中部 및 東部 유럽을 위시해서 스웨덴, 벤마—크 및 핀란드 等이 原產地로서 裁培地域은 이태리, 佛蘭西, 獨逸等地의 歐州全域과 러시아, 南美, 카나다 等地를 비롯해서 아세아 및 아프리카等 世界各國 全域에 分布되고 있어서 그 種子와 기름을 使用하고 있다²².

참깨의 sterol成分에 관한 研究는 많지만 대개 rape seed의 成分을 다룰 때에 같이 含有되어 있다.

참깨는 原產地가 東印度이고 西部亞細亞에 더욱 많이 있는데^{23,24} 一年生草本으로 主로 亞熱帶亞細亞를 비롯食用으로 裁培하고 있으며 特히 참깨기름은 우리나라를 위시해서 外國의 여려 나라에서도 各種料理에 잘 使用되고^{25~28} 또한 油脂資源으로서의 役割이 크다^{29~31}.

또한 食用뿐만 아니라 化粧品工業에서도 有用하게 쓰인다^{25,32}.

Sesame oil의 sterol에 관한 研究는 1966年과 1967年에 Fedeli와 그의 研究者들¹²이 報告한 바 있으며 1973年에 Itoh et al.¹³도 sterol成分에 對하여 報告하였다.

그리고 그밖의 研究^{16~21}도 있다. 우리나라 들깨는 옛날에는 救荒食品으로서 利用하였다³³고 하는데 들깨기름뿐만 아니라 前述한 바와 같이 rape seed나 sesame oil等의 sterol成分을 GLC와 TLC에 의해서 報告되어 있지 않으므로 著者들은 이들 3種食用油의 成分에 관하여 實驗한 것을 이에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

菜種은 우리나라의 湖南, 부안產이고 참깨는 京畿道平澤產이며 들깨는 全北益山郡 예산면產으로서 3種 다異物質을 除去시키고 洗滌시킨 다음에 乾燥하여서 本實驗의 材料로 使用하였다.

2. 實驗方法

1) 各種油性成分 中의 不鹼化物의 檢出

Rape seed, sesame 및 perilla oil中의 sterol成分을 檢出하기 위하여서는 우선 ether의 可溶性成分을 多量抽出한 후에 不鹼化物를 檢出하여야 한다.

植物種子의 油性成分의 抽出方法은 많이 있으나^{34,35)}
本實驗에서는 가장普遍的으로 쓰여지는 soxhlet method를 利用하였다.

그리고一般的으로 植物種子油中의 不鹼化物의 含量은 매우 적기 때문에 多量의 기름을 鹼化시켜야 하며 그 方法은 다음과 같다.

不純物을 除去하여 洗滌 乾燥시킨 각 sample 200 g 을 粉碎機로 잘 마쇄하여 100 g의 精製 sand를 混合하여 soxhlet extractor로 約 5時間式抽出하고 이렇게 하여서 얻은 食用油脂는 不鹼化物를 檢出하기 위하여 常法³⁶⁾에 의한 ethyl ether法으로 檢出하였는데 그 仔細한 操作³⁷⁾은 여기서는 생략하기로 한다.

sterol層의 分離를 위하여 얻은 不鹼化物은 TLC法에 의하여 利用하였다.

2) sterol 層의 分離

食用油脂中의 不鹼化物中에서 sterol層만을 檢出하는方法은 digitonin析出法³⁸⁾이 있어서 直接油脂에서 遊離 sterol을 digitonide로 하여 析出시켜서 分離하여 이것을 無水醋酸과 處理하여 分離시킨 後 sterol의 acetyl化物을 얻는 方法이나 또는 column^{39,40)}, 혹은 TLC等의 chromatography 등을 使用하여 aluminium oxide 층^{41~44)} 혹은 酸性⁴⁵⁾ 또는 alkali性⁴⁶⁾ silicagel層에 의한 法을 利用해서 報告된 것 등이 있으나 本實驗에서는 위의 여러가지 方法보다도 가장 分離가 잘

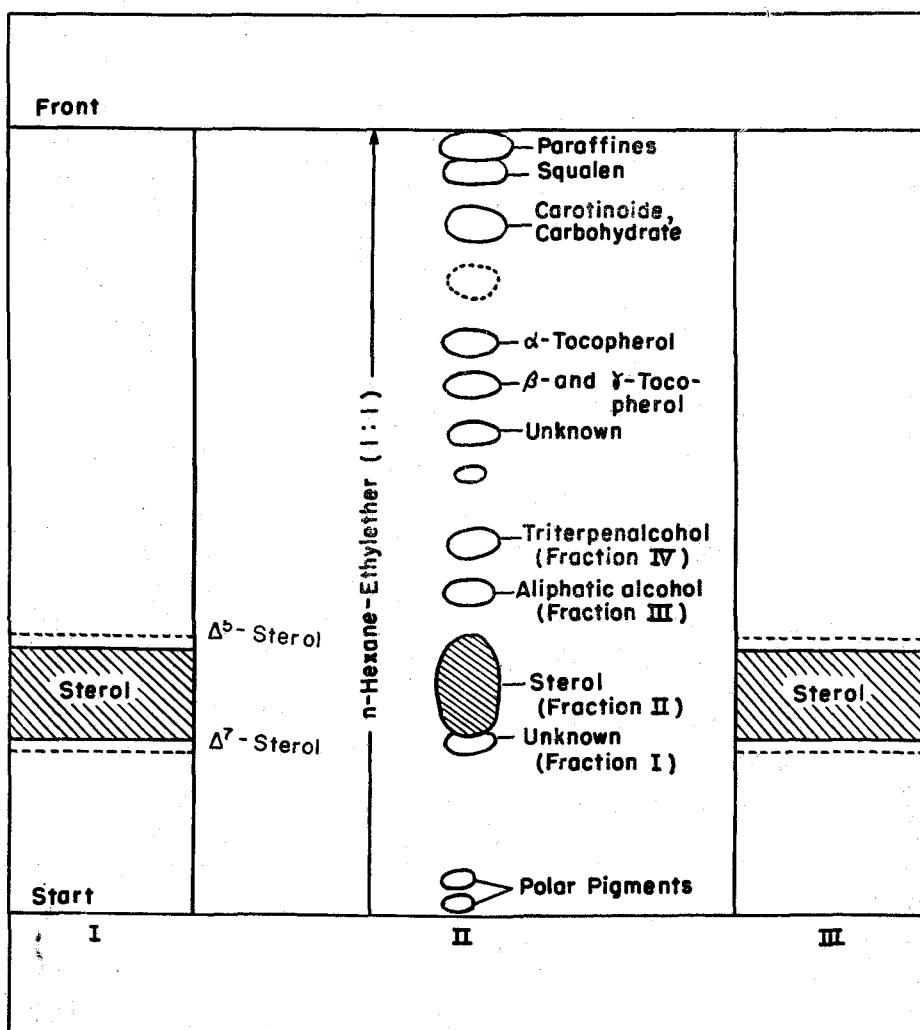


Fig. 1. Thin layer chromatographic separation of non-saponifiable matters of edible oils(I: rape, II: sesame, III: perilla)

되는結果를 얻은 silicagel G(E.Merck)로直接 TLC法을利用하여 分離하는方法⁴⁷⁾을 使用하였다.

TLC用으로 檢出한 不鹼化物은 0.3 mm의 두께인 silicagel G의 TLC-plate를 만들어서 各種不鹼化物을 benzol溶液에 녹여 n-hexane과 ethyl ether의 同量(1:1)⁴⁸⁾을 使用하였으며 이를 10%의 phosphor molybdic acid의 ethanol溶液으로 105~110°C에서 發色^{49,50)}시켰다.

이러한 方法으로 食用油의 不鹼化物을 分離하여 나온 spot를 Mordret⁴⁰⁾의 成分確認法에 의해 나타난結果는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에 나타난結果에 의하면 fraction I과 II가 sterol을 含有한 層이라고 할 수 있으며 이는 fraction II에 sterol이 含有되어 있다고 報告한 Mordret의 報告와도一致되는 現象이다.

그리고 fraction III과 IV는 alcohol層이진 하지만 fraction III에서는 成分의 大多數가 digitonin法으로 sterol이 析出되었으며 Sawicki와 Mordret⁵⁾는 그속에

서 citrostadienol과 4-methyl sterol 등을 確認한 바가 있다.

그리고 cholesterol에 peroxyd를 含有한 ethyl ether을 使用하였을 때에는 數많은 自動酸化된 物質이 생기며 그中 몇種은 fraction III과 IV의 Rf值와一致한다고 報告⁴⁷⁾되어 있다.

以上과 같이 sterol層을 分離하기 위하여서는 上과 같은 條件으로 展開시키는데 約 1時間이 所要되며 sterol層이 잘 分離되기 위해서는 18cm 가량의 거리이고 start line에서 約 6~7cm 되는 곳에 sterol層의 band가 뚜렷이 나타난다(Fig. 1 참조).

油性成分 5g을 檢出시켜서 얻은 不鹼化物은 1.2ml의 benzol 용액에 溶解시켜서 100ml의 micropipet에 넣은 後에 CAMAG chromatocarger로 streaking하였으며 TLC를 올려서 sterol을 얻기 위해서는 적어도 2~3개의 20×20cm의 plate가 所要되었다.

全 plate는 n-hexane-ethyl ether(1:1)로 展開하였으며 대개 1個의 plate는 sterol層을 確認하기 위해서

Table 1. Relative Retention time^{+) of sterols}

Sterols	UCCW-982	SE-30	Liquid phase OV-17	OV-25
Cholesterol	1.00	1.00	1.00	1.00
Brassicasterol	1.10	1.12	1.12	1.12
Ergosterol	1.18	1.21	1.22	1.25
Campesterol	1.26	1.29	1.30	1.28
StigmasteroI	1.35	1.40	1.40	1.38
Sitosterol	1.52	1.60	1.60	1.54
Fucosterol	1.53	1.61	1.68	1.68
(△ ⁵ -sterol)				
△ ^{5,7,22} Stigmastatrienol	1.44	1.50	1.63	1.63
△ ⁵ -Avenasterol	1.55	1.65	1.77	1.76
(△ ⁷ -sterol)				
△ ⁷ -Cholestenol	1.11	1.12	1.17	1.18
△ ⁷ -Campestenol	1.40	1.43	1.52	1.50
△ ⁷ -Ergostenol	1.40	1.43	1.52	1.50
△ ^{7,9(11)22} Ergostatrienol	1.17	1.18	1.31	1.33
△ ^{7,22} -Ergostadienol	1.23	1.24	1.33	1.32
△ ⁷ -Stigmastenol	1.68	1.79	1.86	1.81
△ ^{7,9 (11)} Stigmastadienol	1.61	1.71	1.82	1.79
△ ^{7,14} Stigmastadienol	1.57	1.67	1.73	1.73
△ ^{7,22} Stigmastadienol	1.49	1.57	1.65	1.62
△ ⁷ -Avenasterol	1.80	1.93	2.19	2.25
△ ^{7,24,25} Stigmastadienol	1.72	1.84	2.04	2.06

^{+) Relative retention time for cholesterol (retention time; 30min.) taken as 1.00}

plate의 半을 methanol로 窒素氣流下에서 spray하여 되는데 이때에는 sterol 層만이 白色으로 明白하게 나타남으로 即時 表示를 하여둔다.

그리고 다시 남은 plate의 半은 5%의 phosphormolybdic acid의 alcohol 溶液(ethanol)으로 spray한 後에 105~110°C의 乾燥器속에서 約 5時間 反應시키면 sterol 층은 黃色 바탕에 유록색으로 band가 呈色되며 이 층은 methanol로 spray하여 表示해 둔 것과 같은 位置임이 確認된다.

이렇게 한개의 plate로 sterol 층을 확인한 다음에 나머지의 plate들은 모두 methanol 溶液(p.a.)만으로 역시 窒素氣流下에서 spray하고 즉시 白色의 band를 놓아서 約 20 ml의 ethyl ether로 3回 elution하고 그 溶液을 無水芒硝로 乾燥시키고 蒸發乾固시킨 다음 sterol의 GLC 分析에 使用하였다.

이때에 使用하는 phosphormolybdic acid 溶液은 使用直前에 만들어야 하며 이 實驗에 使用되는 ethyl alcohol, ethyl ether 및 methyl alcohol 等은 모두 純粹한 것이어야 하고 또 모든 實驗은 반드시 窒素氣流下에서 하고 保管도 같다.

3) 總 sterol 成分의 GLC 分析

以上과 같은 方法에 의해서 食用油中의 sterol 成分層

을 elution 한 다음에 각 sterol은 ethyl ether에 溶解시켜서 다음과 같은 GLC의 操作條件대로 分析을 하였다.

GLC conditions

Instrument: Fractometer F 11 and F 20, Perkin-Elmer;

Oven temperature: 265°C isotherm;

Injection-Block temperature: FID 280°C

Column: Glasscolumn 3 m long, i.D. 3 mm filled with 3% OV-17 (80~100 mesh)

N_2 flow rate: 30 ml/min., minimum amount ca. 2.

前記한 方法에 의해서 rape seed, sesame, 및 perilla oil의 sterol 成分을 GLC에 의해서 分析하였으나 sterol의 relative retention time은 Table I과 같고 이는 liquid phase의 種類에 따라서 若干式은 차이가 나며 모든 sterol의 relative retention time은 cholesterol을 1.00로 하고 retention time은 30分으로 하여比較한 것이다.

그리고 上記와 같은 GLC condition으로 하여 몇種 sterol의 標準品과 3種食用油脂의 sterol의 GLC chromatogram은 Fig. 2 및 3, 4 그리고 5와 같다.

4) Preparative method에 의한 sterol 分析

以上과 같이 總 sterol의 分離를 위하여 先 食用油

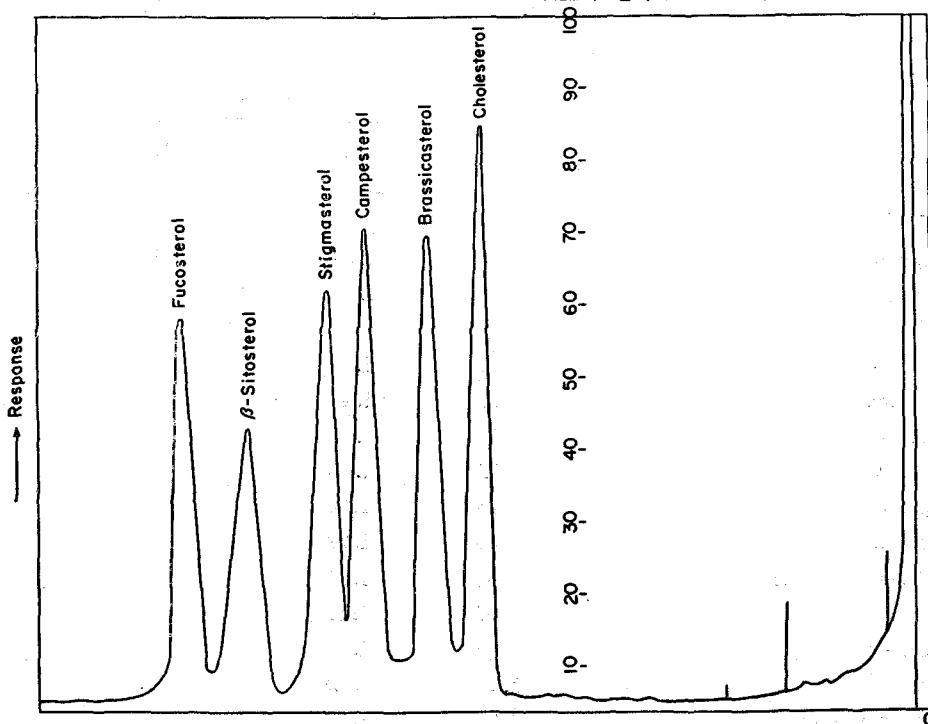


Fig. 2. GLC of the Sterol Standard Mixture

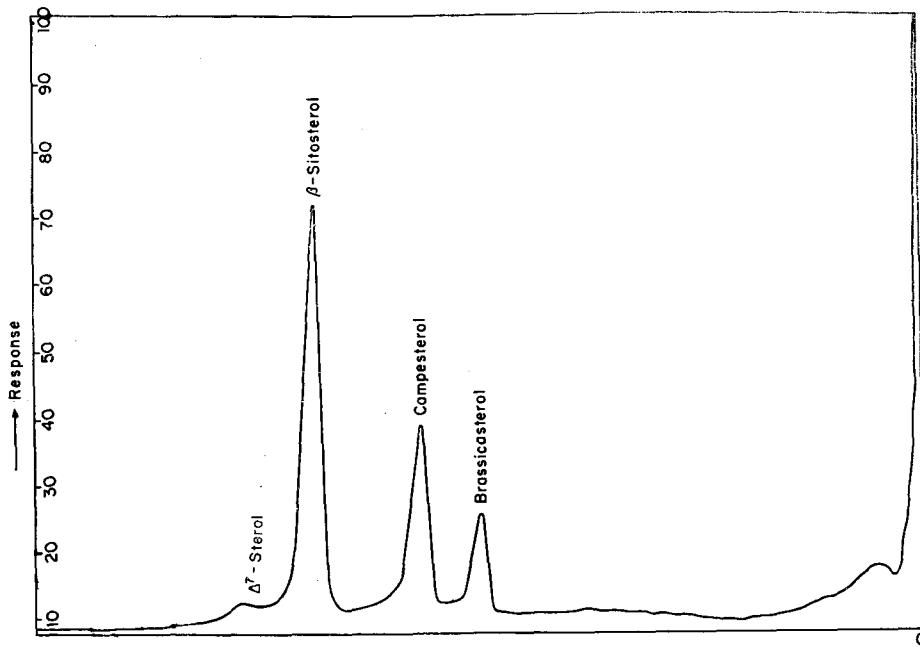


Fig. 3. GLC of Rape Seed oil Sterols

의 不鹼化物을 TLC 法에 의해서 silicagel G-plate 로 hexane 과 ethyl ether(1 : 1)을 展開液으로 展開시켜서 sterol 層을 分離한다.

그렇게 해서 얻은 sterol에는 Δ^5 와 Δ^7 -sterol 層과 other 未知의 sterol이 合有되어 있음으로 이들 sterol 을 純明하기 위해서 다음과 같은 操作이 必要하다.

즉 TLC-plate(200×200 mm) 5個를 0.6 mm의 두께로 만들기 위하여 65 g의 Kieselgur G (E. Merck)를 120 ml의 蒸溜水에 混合하여 約 5~6時間동안을 室溫에서 乾燥시킨 다음 105°~110°C의 乾燥器속에서 約 1시간동안 더 活性化시킨다.

이 plate는 10%의 tetradecan-petrolether로 impregnation하고 그 solution이 完全히 蒸發되었을 때에 preparative TLC plate用 1個에 sterol 2 mg이 所要됨으로 20個의 plate에 所要되는 sterol溶液을 만들려면 40 mg의 sterol에 20 mg의 oil Blue N를 benzene溶液에 溶解시켜서 使用하여 이때의 oil Blue N은 indicatorpigmente⁵¹⁾로 쓰이는 것이다.

各種 食用油 sterol과 oil Blue N液은 約 30 ml의 benzene에 타서 쓰며 이溶液은 0.1 μ l의 micro pipet로 plate 밑에서 2 cm 떨어진 곳을 start line으로 하여 sample溶液을 plate에 옮기는데 sample을 옮기기 前에 반드시 impregnation하여야 되며 이렇게 前處理한 plate는 acetone-acetonitrile-acetic acid. Ag-dest. (45 : 45 : 10 : 1)의 展開液으로 展開시킨다.

이때에 front line까지 올라가려면 約 1½~2시간이 所要되고 각 band를 elution하고 silica gel G中 adsorption chromatograph法에 의해서 色素와 tetradecan을 除去시키고 暗所에서 UV-light로 確認하거나 silber nitrate-silicagel G (30 g silicagel G, 10 g silbernitrate, 60 ml Aq. dest)가 5個의 TLC用 plate를 chloroform-ethylether Aq. dest. (95 : 5 : 1)⁵²⁾로 展開시키고 發色은 methanol로 한다.

III. 結果 및 考察

以上의 實驗結果를 Fig. 3, 4 그리고 5에서 보면 韓國產 食用油中에는 普通의 植物 sterol에 많이 分布되고 있는 campesterol, 및 β -sitosterol이 모두 存在하고 있으며 rape seed oil 中에는 이 sterol 2種 外에도 brassicasterol이 相當量 들어 있음을 알 수가 있다.

그리고 특히 β -sitosterol은 그 含量이 3種의 食用油 모두에서 다 主成分을 이루고 있으며 rape seed oil 中에는 stigmasterol은 檢出되지 않았고 sesame과 perilla seed oil에는 또한 brassica sterol은 全혀 없었다.

GLC法의 分析結果에 나타난 3種食用油中에 合有되어 있는 총 sterol成分의 含量과 各食用油中의 sterol成分의 含量을 planimetry method^{53, 54)}와 半值幅法^{55, 56)}等으로 peak의 面積을 測定하여 定量한結果는 Table

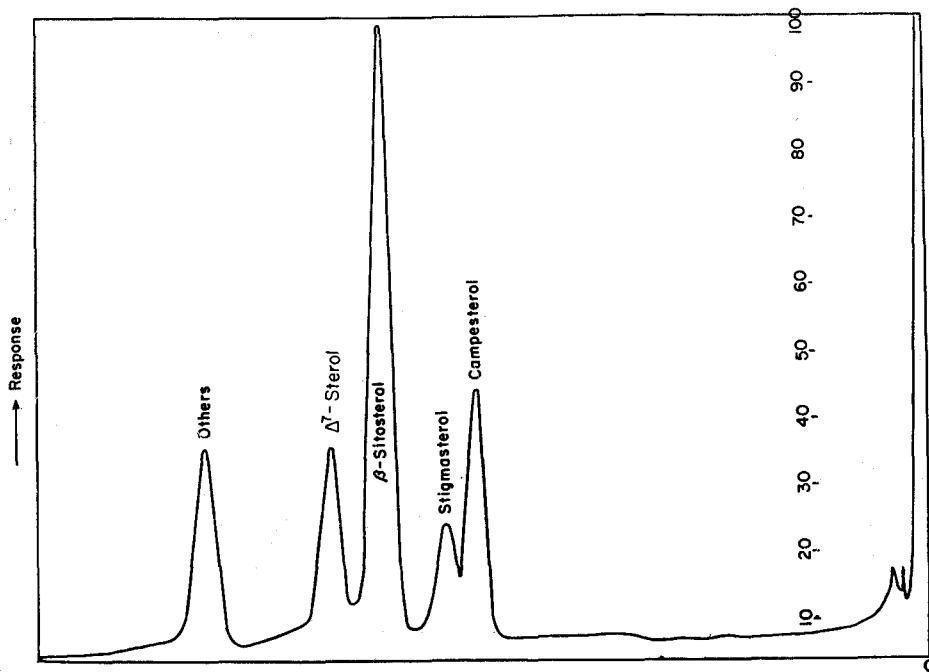


Fig. 4. GLC of Sesame Seed oil Sterols

I와 같다.

Table II에 나타난 바와 같이 3種 食用油中에는 모두 Δ^7 -sterol이 含有되어 있음을 알 수가 있는데 Δ^7 -sterol 中에서도 어느 것인지는 本實驗法으로 확실히 区分하기는 어려웠으나 文獻上^{13,16)}에 나타난 것을 參考하여 보면 Δ^7 -avenasterol이나 Δ^7 -stigmastenol等이라고 思料되며 이는 앞으로 더욱 더 선명한 分離法이 確立되면 明白해 질 것이라고 믿어진다.

그리고 sesame seed oil 中에는 約 15%도 넘는 未知의 sterol이 含有되어 있는데 이것이 어떤 종류의 sterol인지는 確認할 수 없었다.

現在까지 報告되어 있는 sesame oil의 sterol成分으로는 이것이 어떤 종류의 sterol인지는 전혀 알 수가 없으며 이 sterol을 알기 위하여는 本實驗의 方法보다도 더 分離가 잘 되는 分離確認法이 要望된다.

V. 結論

채종, 참깨 및 들깨기름의 不鹼化物中에서 각 食用油가 含有하고 있는 sterol成分을 究明한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 채종, 참깨 및 들깨기름 中에는 campesterol과

β -sitosterol이 모두 含有되어 있었으며 특히 β -sitosterol은 主成分으로서 그 含量이 높다.

2. GLC와 preparative TLC法에 의해서 3종 食用油 sterol의 成分의 含量은 半值幅法과 planimetry法에 의거했으며 그 結果는 rape seed에서 campesterol이 각각 24.31, 26.16%이고 β -sitosterol이 각각 58.90 및 57.50%, 그리고 brassicasterol이 11.54 및 11.70%이고 Δ^7 -sterol이 5.25 및 4.64%이었다.

sesame의 경우는 campesterol이 20.35 및 16.79%이고 stigmasterol이 9.15 및 8.69%이며 β -sitosterol이 43.49와 44.58%이고 Δ^7 -sterol이 11.25 및 14.28% 그리고 기타의 sterol이 15.76과 15.56%나 되었다.

perilla oil의 경우 campesterol이 12.45%, 13.00%이었고 stigmasterol이 5.40, 3.76%이었으며 β -sitosterol이 72.32 및 74.57%이고 Δ^7 -sterol이 9.83과 8.67%이었다.

3. Δ^7 -sterol이 3종 食用油中에 모두 含有되어 있으나 文獻上으로 보아서는 Δ^7 -avenasterol이나 Δ^7 -stigmastenol 程度가 아닌가 思料된다.

4. sesame oil에는 15%나 넘는 未知의 sterol이 含有되어 있으나 本實驗에서는 어떤 種類의 sterol인지 確認할 수 없었다.

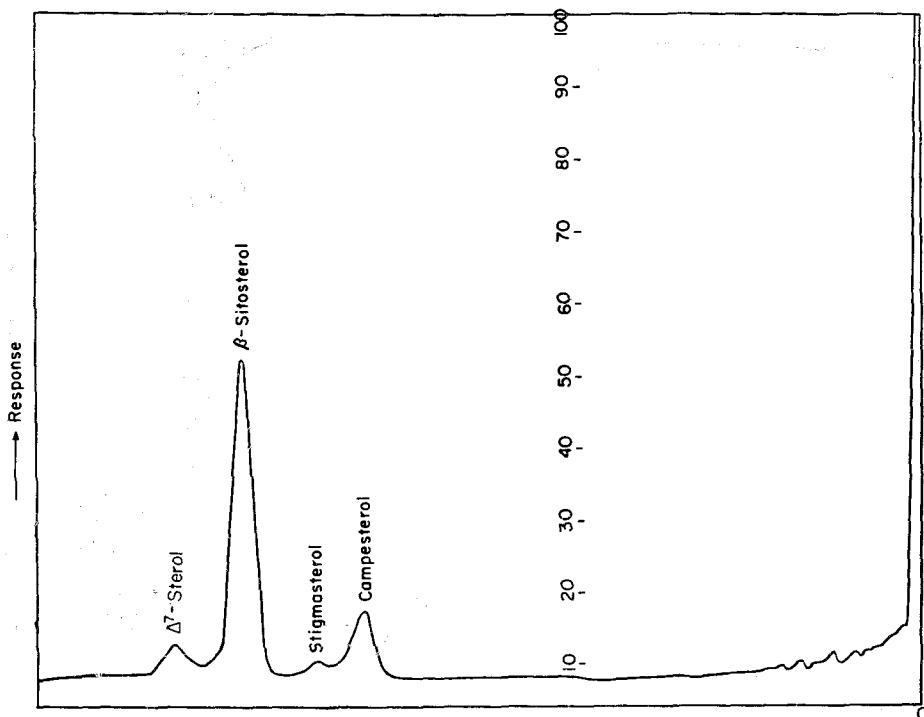


Fig. 5. GLC of Perilla Seed oil Sterols

Table II Contents of total sterol and compositions of sterol fraction in Korean edible oils

Oil	Campesterol	Stigma-sterol	β -sitosterol	Brassicasterol	Δ^7 -sterol	others	Total sterol in % of oils
relative retention time	1.30	1.40	1.60	1.12	2.04	—	—
rape seed	a ^{+) 24.31}	—	58.90	11.54	5.25	—	0.82
	b ^{++) 26.16}	—	57.50	11.70	4.64	—	
sesame seed	a 20.35	9.15	43.49	—	11.25	15.76	0.58
	b 16.79	8.69	44.58	—	14.28	15.56	
perilla seed	a 12.45	5.40	72.32	—	9.83	—	0.45
	b 13.00	3.76	74.57	—	8.67	—	

^{+) a: Method of triangulation}

^{++) b: Method of planimetry}

5. 3종 食用油에는 總 sterol 의 含量은 채종이 0.82%,
참깨가 0.58% 그리고 들깨가 0.45%이었다.

6. rape seed oil에는 brassicasterol 이 含有되어 있고 stigmasterol 은 없다.

本研究는 文教部의 學術研究 助成費의 一部로 이루어 졌음으로 이에 謝意를 표하는 바이다.

REFERENCES

- Braun-Klug, Gessner, Hager, Jaretzky, Kahrs-Leifer: *Merck Index, Rickmers, Thörl u.a. vgl. Lit.-Verz., Seifen-Öle-Fette-Wachse No. 4 (1953).*

- 2) Sun Ju Lee: *Korean Folk Medicine*, Publishing center of Seoul National University, Seoul, Korea, 1966, 韓國科學技術研究所, 食糧資源研究室, 韓國食品文獻總覽 187(1971).
- 3) Budzynska-Topolowska, J. Rutkowski, A.: *oleagineux* 27, 439 (1972); *C.A.* 41630j (1973).
- 4) Capella, Pompeo, Losi, Giuseppe.: *Ind. Agr. (Florence)* 6, 277 (1968); *C.A.* 70, 19006y (1969); *Knights, B.A., Berrie, A.M.M.: Phytochemistry* 10, 131 (1971).
- 5) Sawicki, Jan, Modret, F.: *Rev. Fr. Corps Gras* 17, 685 (1970); *C.A.* 74, 75356g (1971).
- 6) J. Gracian-Tons, Jaime, Martel: *Grasas Aceites (Seville)* 20, 231 (1969); *C.A.* 72, 45272t (1970).
- 7) Huyghebaert, A., Hendrik.: *Meded. Rijksfac. Landbouwetensch. Gent* 33, 449 (1968); *C.A.* 71, 2189 h (1967).
- 8) H. Niewiadomski and J. Sawicki: *Fette. Seifen. Anstrichmittel* 68, 641 (1966); *C.A.* 66, 20195h (1967).
- 9) H. Niewiadomski and J. Sawicki: *Zeszyty probł. Postępow Nank Polniczych (Poland)* 53, 175 (1965); *C.A.* 63, 13588e (1965).
- 10) J.W. Copius-Peereboom.: *J. Gas Chromatogr.* 3, 325 (1965).
- 11) Fernholz et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1155 (1941).
- 12) E. Fedeli, A. Lanzani, P. Capella and G. Jacini; *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 43, 254 (1966); *G. Jacini, E. Fedeli and A. Lanzani: J. Assoc. Off. Agric. Chemists* 50, 84 (1967).
- 13) T. Itoh, T. Tamura and T. Matsumoto.: *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 50, 122 (1973).
- 14) A. Karleskind, F. Audiau u. J.P. Wolff.: *Franc Corps Gras* 12, 399 (1965) *B.A. Knights and A.M.M. Berrie: Phytochemistry*, 10, 131 (1971).
- 15) E. Homberg.: *Dissertation, Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster, West Germany*, 1969.
- 16) A. Seher und Vogel, H.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel* 78, 301 (1976).
- 17) J. bisner u. D. Firestone.: *J. Assoc. Off. Agric. Chemists* 46542 (1963).
- 18) B.A. Knight, Qual. and Quant.: *Analysis of Plant Sterols by GLC*, in: E. Heftmann(Hg.), *Modern methods of steroid analysis*, New York-London 1973, S. 103ff.
- 19) Ingram, D.S., B.A. Knight and I. MacEvoy and P. McKay.: *Phytochemistry* 7, 1241 (1968); *T. Itoh, T. Tamura and T. Matsumoto: Lipids* 9, 173 (1974).
- 20) T. Itoh, T. Tamura and T. Matsumoto.: *Oleagineux* 29, 253 (1974).
- 21) E. Tiscornia and G.C. Bertini.: *Riv. ital. Sostanze grasse* 51, 50 (1974).
- 22) Schwarz.: *Naturwissenschaften* 36, 88 (1949).
- 23) Heinz A. Hoppe.: *Drogenkunde, 7 Auflage, Handbuch der Pflanzen u. Tierischen Rohstoffe*, CRAM de Cryter & Co, Hamburg, S. 837 (1958).
- 24) FAO Production.: *Year Book (UN)* 23, 251 (1969).
- 25) Andraos et al: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 27, 31 (1950).
- 26) Young Su Ko.: *Korean J. Food Sci. Technol.* 5, 153 (1973).
- 27) Young Su Ko.: *Journal of Korean Research Institute for Better Living, Ewha Womans University, Seoul, Korea*, 11, 69 (1973).
- 28) Pharmazeutische Materiallehre, *china* (1961).
- 29) Hilditch, T.P.: *The chemical constitution of neutral fats*, Chapman & Hall (1956).
- 30) Eckey, E.W.: *Vegetable fats and oils*, Reinhold, New York, 74, (1954).
- 31) Yermanos, D.M., S. Hemstreet, W. Saleeb and C.K. Huszar.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 20 (1972).
- 32) Seifen-Öle-Fette-Wachse.: No. 15 (1955).
- 33) Hwan-Sang Seong.: *J. Korean Soc. Food Nutr.* 5 (1) 69 (1976).
- 34) Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, *Fettprodukten und verwandten Stoffen, Wissenschaftliche Verlagsgesell. Stuttgart* 1950-1975, *Methode C-II 1a(53)*.
- 35) H.P. Kaufmann.: *Analyse der Fette und Fettprodukte, Band I und II*, Springer Verlag, 1958.

- 36) 日本油化學協會編，“基準油脂分析試驗法”，朝倉書店發行 1966. p. 163 *DGF-Einheitsmethoden C-III* 1974 (1975) 日本藥學會編，衛生試驗法註解，金原出版株式會社，1960.
- 37) Young Su Ko.: *Korean J. Food Sci. Techol.* 8, 201 (1976).
- 38) Windaus, M.: *Ber.*, 42, 288 (1906); *Z. Physiol. Chem.*, 65, 110 (1910).
- 39) Firestone, D.: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 45, 210A (1968).
- 40) Mordret, F.: *Rev. Franc. Corps Gras* 16, 639 (1969).
- 41) Capella, P., Fedeli, E., Cirimele, M., Lanzani, A. and Jacini, G.: *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 40, 660 (1963).
- 42) Walberg, M.: *Rev. Franc. Corps. Gras*, 12, 41 (1965).
- 43) Audiau, E. and Wolff, J.P.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 14, 589 (1967); *ibid* 165, (1966).
- 44) Armandola.: *Ind. Aliment. Agr. (Paris)*, 5, 64 (1966).
- 45) Fedeli, E.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 15, 281 (1968).
- 46) Mordret, F.: *Rev. Franc. Corps Gras*, 14, 589 (1967).
- 47) E. Homberg u. A. Seher.: *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* 149, 129 (1972).
- 48) 橋本、廣谷、向井：油化學(日本)，14, 343 (1965).
- 49) Kaufmann, H.P. u. Z. Makus.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 62, 1014 (1960).
- 50) E. Stahl.: *Dunnschicht Chromatographie, Zweite Auflage* 1973, Springer Verlag, 1967.
- 51) A. Seher u. E. Homberg.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel* 70, 481 (1968).
- 52) J.W. Copius Peereboom and H.W. Beelses.: *J. Chromatogr. (Amsterdam)*, 17, 99 (1965).
- 53) 池川、松居：衛生化學，15, 16 (1969).
- 54) 松居：*Shimadz Review* 28, 45 (1971).
- 55) 日本分析化學會 近畿支部編：機器分析實驗法(下) 化學同人, p. 702-703 (1969).
- 56) J.W. Robinson.: *Undergraduate Instrumental Analysis* (1970).