

大豆 및 大豆加工品 添加에 따른 油脂安定性

林 春 善 · 金 載 勛

서울대학교 農科大學 食品工學科

(1987년 9월 28일)

Stability of Lipids by Adding Soybean and Soybean Products

Chun-Son Lee and Ze-Uook Kim

Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Seoul
National University, Suwon, Korea

Abstracts

The stability of lipids(Soybean oil & Ramyon lipid) by adding soybean products' extracts and Soybean, Soybean products was investigated, respectively.

1. Ethanolic extracts of defatted Soybean was very antioxidative in soybean oil. Soybean hot water extracts, defatted soybean water extracts and Soyprotein isolate water extracts possess antioxidative activities. But, Fresh Soybean cold extracts don't possess antioxidative activity.
2. The Oxidation of Ramyon Lipids (beef tallow) during storage at 45°C incubator was effectively suppressed by addition of defatted Soybean hydrolyzate, tempeh (Defatted), Soy protein isolate hydrolyzate.

The power of antioxidative activity is this order: Soy protein isolate hydrolyzate>Defatted Soybean hydrolyzate>BHA (200ppm)>Tempeh>Tempeh extracts>Defatted soybean

緒 論

일찌기 대두 및 어떤 대두가공품들이 항산화작용¹⁾이 있다 것이 알려졌는데 Pratt²⁾는 생대두 건조대두, 대두단백농축물, 탈지대두분으로부터의 열수추출물이 항산화력을 나타낸다고 하였고 Bis-hov³⁾가 대두단백질의 가수분해물이 항산화력이 있다고 하였으며 Yamaguchi⁴⁾등은 대두단백질을 효소로 가수분해한 것이 항산화력을 나타낸다고 하였다. 그리고 Evans⁵⁾등과 Cooney⁶⁾ 및 Anderson⁷⁾등은 Maillard 반응생성물인 Amino reductones가 항산화작용을 한다고 하였다. 이밖에 György⁸⁾등은 인도네시아의 전통식품인 Tempeh⁹⁾가 매우 강력한 항산화성을 보인다고 하였다.

따라서 항산화성을 가지는 대두 및 대두가공품^{10,11)}을 유지를 많이 함유하는 식품에 첨가하면

유효하게 유지의 산화를 억제할¹²⁾ 것으로 보인다. 식품의 조리가공에서 식품을 기름으로 튀길때 일어나는 유지의 변화^{13,14)}가 식품의 품질을 저하시키는 가장 큰 원인의 하나가 되며 이때 생성되는 과산화물은 영양적인 손실뿐 아니라 독성¹⁵⁾까지 나타내므로 유지의 산화를 억제하는 것은 식품공업에서 중요한 문제가 되어있다. 따라서 최근 영양적인 견지에서 불포화유지의 소비가 늘어남에 따라 산화방지가 특히 문제가 되어 합성산화방지제를 많이 사용하게 되나 이들에 대한 불안한 심리로 인하여 자연히 효과적인 천연물로서의 항산화제를 요구하는 경향이 커지고 있다.

또한 Tocopherol이나 BHA, BHT와 같은 산화방지제는 보통 200°C 정도의 높은 온도에서 거의 대부분이 분해¹⁶⁾되는 문제점을 가지고 있는데 본 실험에서는 대두 및 대두가공품을 몇가지 용매로 추출한 추출물을 대두유에 직접가하여 산화억제정도

를 비교하는 동시에 튀김유지에 대한 천연항산화 성물질들을 검토하는 시도로서 유지를 함유하는 튀김모델식품으로 라면을 만들되 대두 및 여러가지 대두가공품을 원료로서 그대로 첨가하거나 그것의 추출물을 첨가하여 저장하는 동안에 일어나는 산화정도를 측정하여 산화억제효과를 비교함으로써 항산화기능을 나타낼 수 있는 식품소재로의 의의를 검토하였다.

材料 및 方法

材 料

밀가루는 대한제분사 중력 1급을 사용하였고 대두는 일반장류용 백태를 사용하였으며 탈지대두는 동방유량에서 구득하여 사용하였는데 이들의 성분은 표 1과 같다.

Table 1. Approximate composition of Raw Soybean and Defatted Soybean(%)

	Moisture	Crude Protein	Crude Fat	Ash
Raw Soybean	12.01	44.62	17.21	4.3
Defatted Soybean	9.3	47.3	0.2	6.1

본 연구에 사용한 우지는 수원도축장에서 쇠기름 부분을 구득하여 중탕법으로 가열하여 용출되는 기름부분을 여과분리하여 냉장고에 보관하여 사용하였고 대두유는 시판되는 동방유량제품을 사용하였으며 항산화제로는 Sigma사제 BHA를 사용하였다. 점증제로는 Sigma 사제 활성 glutene과 Na-alginate를 사용하였고 건수는 탄산나트륨 : 탄산칼륨 : 인산나트륨을 28.5 : 3.5 : 0.3의 비율로 섞어 사용하였으며 식염은 정제염을 사용하였다.

가수분해용 효소는 Sigma사제인 Pepsin (670 units/mg Solid, 1200 units/mg Protein), α -amylase (90 units/mg Solid, from bacteria), β -amylase (12 units/mg Solid, from barley)를 사용하였다.

實驗方法

(1) 添加物의 調製

① 抽出物의 調製

a. 脫脂大豆의 Ethanol 抽出物

탈지대두 100g을 무수 Ethanol 500ml에 16시간 침지하고 Waring blender로 갈아서 5분동안 끊게 한 다음 걸러서 얻은 여액을 농축하여 추출농축물

30ml를 얻었다.

Ethanol 추출물을 첨가한 기름의 과산화물가를 측정할 때는 대두유와 물을 50 : 45(w/w)의 비율로 섞은 것에 Tween 80 (5%, by weight)을 가한 것 260ml에 추출농축물을 가하고 균질화시킨 것에 대하여 측정하였다.

b. 大豆, 脫脂大豆, 分離大豆蛋白質의 물抽出物

대두냉수추출물은 20g의 대두분말에 100ml의 물을 가하고 교반하여 정치한 것을 여과하였다. 대두열수추출물은 냉수대두추출물의 경우와 같이 처리하나 정치대신 Boiling하는 과정이 다르다.

탈지대두열수추출물은 다음의 분리대두단백질과 동일하나 추출시 사용되는 물의 양이 2배인 점이 다르다. 분리대두단백은 탈지대두분 230g에 증류수 2l를 가하고 pH 8.0이 되게 조정하여 실온에서 3시간 동안 교반추출하였다. 그 추출액을 8000 rpm에서 10분간 원심분리하여 얻어진 상등액에 1N HCl을 첨가하여 pH 4.5로 조정하여 Cold chamber에 정치시켜 얻어진 침전물을 증류수로 세척한 후 증류수 1l에 분산시켰다. 분산액은 0.1N NaOH를 첨가하여 pH 7.0으로 조정하여 동결건조하여 만들었는데 이것의 추출물은 20g의 건조된 분리대두단백에 2배되는 열수를 가하고 이것을 5분간 갈아서 80°C로 1시간 유지시켜 분리된 상등액을 여과시켜 만들었다.

물추출물을 첨가한 기름의 과산화물가 측정시는 각 추출물 1.0ml를 침투시킨 여지와 일정량의 대두유를 침투시킨 여지를 겹쳐서 Petridish에 놓아 Incubator에서 45°C로 유지하면서 2일마다 취하여 Ether로 추출한 다음 용매를 제거한 것에 대하여 측정하였다.

② Ramyon添加物의 調製

a. 脫脂大豆 加水分解物

대두를 n-Hexane으로 탈지시키고 60 mesh가 되게 분쇄한 것 400g을 증류수에 9시간 침지시킨 것을 1시간동안 가열한 다음 이 탈지대두에 0.1M phosphate buffer (pH 7.0) 500ml에 2g의 α -amylase와 0.2g의 β -amylase를 녹인 효소액을 섞는다.

이것을 50°C Incubator에서 8시간 분해시킨 다음 1N HCl로 pH 2로 맞추고 2g의 Pepsin을 가하여 50°C Incubator에서 30시간 유지하여 분해시켰다.

b. 分離大豆蛋白質 加水分解物

분리대두단백 가수분해물제조는 분리대두단백에

Table 2. Composition of the ingredients of the Ramyon used in this experiment

Ingredients	Composition(g)						
	A	B	C	D	E	F	G
Wheat flour	200	180	200	180	200	180	200
Salt	4	4	4	4	4	4	4
Na-alginate+Glutene	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2
Add.	0	20	70	20	0	20	20
B	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Water	70	70	70	70	70	70	70

Add.(A) : No

(B) : Defatted Soybean

(C) : Tempeh (defatted) hot water extracts

(D) : Tempeh(defatted)

(E) : BHA/200 ppm in beef tallow

(F) : Defatted Soybean Hydrolyzate

(G) : Soy Protein Isolate Hydrolyzate

B : Na₂CO₃ : K₂CO₃ : NaHPO₄ = 28.5 : 3.5 : 0.3

8%용액이 되도록 물을 가하여 1N HCl로 pH 2가 되도록 조정한 다음 그것에 200 : 1의 비율로 Pepsin을 가하여 1시간 동안 가수분해 시킨 것에 5N NaOH를 가하여 pH 7.0으로 조정한 다음 동결건조하였다.

c. Tempeh 및 Tempeh 抽出物

Tempeh는 통상의 방법¹⁷⁾에 따라 제조하였고 Tempeh의 추출물은 n-Hexane으로 탈지하여 건조분말화한 것 20g에 200ml의 열수를 가하여 교반하고 정치한 다음 여과하여 제조하였다.

(2) Ramyon의 製造

표 2와 같이 원료 및 부재료 및 첨가제를 배합하여 섞고 이겨서 반죽을 만들어 아복산염사 제면기를 사용하여 면대를 만들어 2mm나비가 되게 선질한 다음 시판하는 가정용 점통을 사용하여 95~98°C에서 3분간 가열화회시킨 것을 180~190°C의 우지에 약 1.5분간 튀긴 다음 냉각시켜 비닐포장하였다. 이와같은 방법으로 제조한 대조구면의 성분은 표 3과 같다.

Table 3. Chemical composition of Control Ramyon (%)

Moisture	Crude Protein	Crude Fat	Ash
2.4	11.2	19.8	4.1

(3) 測定方法

Ramyon은 45°C의 Incubator에 보관저장하면서 측정시마다 시료를 채취하여 곱게 분쇄한 다음

Soxhlet 추출장치를 이용하여 에테르로 지방분을 추출하여 여기서 용매를 Rotary vacuum evaporator로 제거하고 산가(AV), 과산화물가(POV), TBA가를 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

① 酸價의 測定

추출유지 2g을 Ethanol-Benzene(1 : 2)혼합용액에 섞고 녹여서 0.1N KOH로 유지지방산을 중화하는데 필요한 유지시료 g당의 KOH mg¹⁸⁾수로 나타내었다.

② 過酸化物價의 測定

추출유지 1g을 마개달린 삼각 flask에 달아넣고 빙초산과 클로로포름혼합액(3 : 2) 25ml를 가하여 녹이고 포화요드화칼륨시약 1ml를 가하여 철저히 흔들어 섞고 어두운 곳에 정확히 10분 방치하여 1ml의 전분용액을 가하고 0.01N티오황산나트륨용액으로 적정하였다. 과산화물가는 시료 1kg에 대한 과산화물의 mg당량수¹⁹⁾로 나타내었다.

③ TBA價의 測定

추출유지 3g을 정확히 칭량하여 10ml Benzene을 가하여 녹이고 100ml 분액깔대기로 옮겨 TBA시약을 작용시킨다. 물층을 물증탕으로 30분간 가열한 다음 냉각시켜 530nm에서 흡광도를 측정하였다.²⁰⁾

結果 및 考察

1. 溶媒抽出物의 抗酸化性

대두 및 대두가공품의 항산화성을 비교하기 위

(1) 脫脂大豆 Ethanol抽出物の 抗酸化性

대두유에 BHA를 첨가한 것과 대두유에 탈지대두 Ethanol추출물을 첨가하여 45°C에서 유지하는 동안의 과산화물가의 변화는 Fig. 1과 같다.

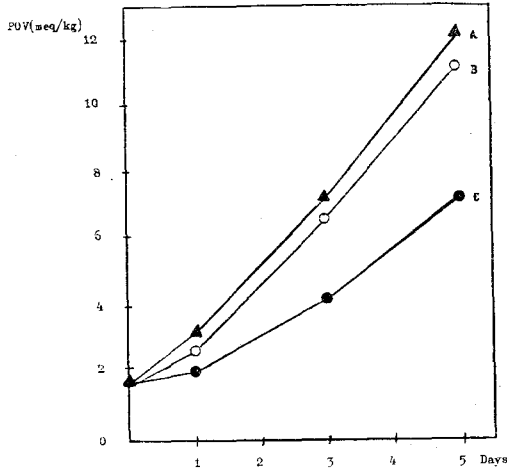


Fig. 1. Variation of Peroxide Value of Soybean oil-Water emulsion substrate
 A : Control
 B : 0.02% BHA
 C : Defatted Soybean extracts

하여 대두유에 대하여 각기 추출물을 첨가하여 그 항산화성을 비교하였다.

즉, 대두유단일 대조구의 경우 5일 후에는 12.1이었는데 BHA를 첨가하면 11.2로 대조구보다는 산화가 억제되었으나 그다지 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 탈지대두 Ethanol추출물을 첨가한 것은 상당한 산화억제효과를 보였다. 이것은 다른 연구자들에 의해 보고²¹⁻²²⁾된 것과 대체로 일치하는 결과이다.

(2) 大豆, 脫脂大豆, 分離大豆蛋白 물抽出物の 抗酸化性

대두유에 대두의 냉수 및 열수추출물과 탈지대두와 분리대두단백 물추출물을 첨가하여 45°C로 저장하는 동안의 과산화물가의 변화를 측정할 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

즉, 냉수추출물 첨가구에서는 산화억제효과가 거의 없었으나 대두열수추출물과 기타 물추출물은 다같이 상당한 산화억제효과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Pratt의 결과와 대체로 일치하는데 이것은 Pratt등이 제안한 바와 같이 어떤 물추출물에서나 항산화성 물질이 추출되어 항산화효과를 나타내는데 이것은 산화를 촉진하는 Lipoxygenase

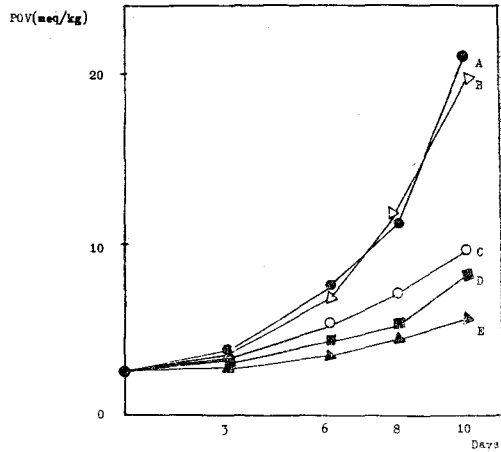


Fig. 2. POV of soybean oil in contact with test solution
 A : Fresh soybean cold water extracts
 B : Control
 C : Fresh soybean hot water extracts
 D : Defatted soybean extracts
 E : Soy Protein Isolate extracts

가 열수추출물에서는 불활성화되었고 냉수추출물에서는 Lipoxygenase가 그대로 작용하게 되어 산화방지 효과를 나타내지 않은 것으로 생각된다.

분리대두 단백질이나 탈지대두추출물은 생대두나 건조한 대두추출물보다 상대적으로 항산화력이 매우 크게 나타났다.

2. Ramyon 油脂에 대한 大豆 및 大豆加工品の 抗酸化性

밀가루, 소금, 견수와 물을 배합하되 여기에 대두 및 대두가공품으로서 脫脂大豆가루 Tempeh, Tempeh抽出物, 脫脂大豆加水分解物 및 分離大豆蛋白加水分解物을 첨가하여 만든 반죽으로 면을 만들어 우지로 튀겨서 만든 Ramyon제품을 45°C로 유지하면서 5일 간격으로 시료를 채취하여 추출지방에 대한 산가, 과산화물가 및 TBA를 측정하였다.

(1) 酸價의 變化

여러가지 대두 및 대두가공품을 첨가하여 만든 라면제품에 대해서 산가를 측정할 결과는 Fig. 3과 같다.

어느 시험구에서나 산가는 초기에는 급격히 증가하다가 서서히 증가폭이 감소하는 경향으로 나타나고 있는데 대조구에 비하여 첨가구에서는 다

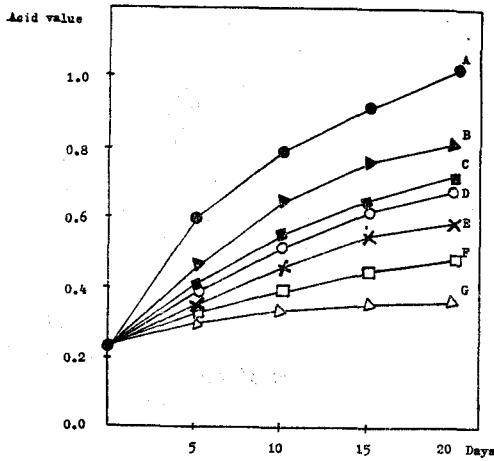


Fig. 3. The changes of Acid Value of Ramyon lipid during the storage at 45°C incubator
 A : Control
 B : Defatted Soybean
 C : Tempeh Extracts
 D : Tempeh
 E : BHA (200 ppm)
 F : Defatted Soybean Hydrolyzate
 G : Soy Protein Isolate Hydrolyzate

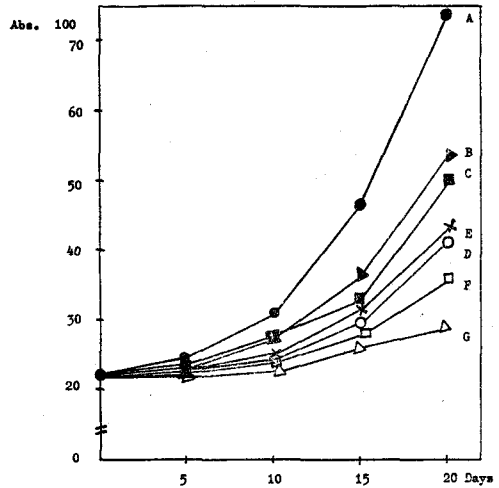


Fig. 4. The changes of Peroxide Value of Ramyon lipid during the storage at 45°C incubator
 A : Control
 B : Defatted Soybean
 C : Tempeh Extracts
 D : Tempeh
 E : BHA (200 ppm)
 F : Defatted Soybean Hydrolyzate
 G : Soy Protein Isolate Hydrolyzate

같이 산가가 낮았다. 여러가지 대두 및 대두가공품 첨가물중 분리대두단백가수분해물 첨가구가 가장 산가가 낮고, 탈지대두가수분해물, BHA첨가구 Tempeh, Tempeh 추출물순으로 산가가 높아지고 탈지대두 첨가구가 가장 산화억제 정도가 낮았다. 탈지대두, Tempeh추출물, Tempeh첨가구는 BHA 첨가구보다는 지방산 생성이 많았으나 탈지대두가수분해물, 분리대두단백가수분해물 첨가구는 BHA첨가구보다 유리지방산 생성을 억제하는데 효과가 매우 큰 것을 알 수 있었다.

(2) 過酸化物質價 및 TBA價의 變化

여러가지 대두 및 대두가공품의 첨가하여 만든 라면제품에 대하여 과산화물가 및 TBA가를 측정한 결과는 각각 Fig. 4 및 Fig. 5과 같다.

어느 시험구에서나 과산화물가 및 TBA가는 서서히 증가하다가 10일정도가 지나면서 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있는데 첨가구에서는 다 같이 과산화물가 및 TBA가가 낮았다. 여러가지 대두 및 대두가공품첨가물중 분리대두단백가수분해물첨가구가 가장 과산화물가 및 TBA가가 낮고 탈지대두가수분해물, Tempeh, 200ppm BHA 첨가

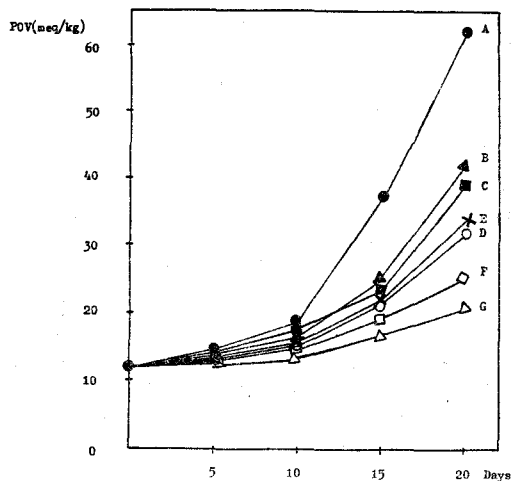


Fig. 5. The changes of TBAV of Ramyon lipid during the storage at 45°C incubator
 A : Control
 B : Defatted Soybean
 C : Tempeh Extracts
 D : Tempeh
 E : BHA (200 ppm)
 F : Defatted Soybean Hydrolyzate
 G : Soy Protein Isolate Hydrolyzate

구, Tempeh 추출물의 첨가에서 과산화물가 및 TBA가 높아지고 탈지대두첨가가 가장 산화억제효과가 낮았다.

Control의 경우는 매우 크게 과산화물가 및 TBA가 증가하여 저장 20일에는 각각 63.5(meq/kg), 74.0(Abs.×100)이 나 되었다.

라면의 특이한 유지 불안정성은 고온가열에 의한 유지의 안정성저하에 기인한다고 할 수 있는데 BHA같은 경우 강력한 항산화제이지만 열에 의한 파괴로 크게 항산화성이 소실되어 짐을 알 수 있다. Tempeh, 탈지대두 및 분리대두단백 가수분해물이 BHA 보다는 더욱 낮은 과산화물가와 TBA가를 보임을 알 수 있는데 이것은 Tempeh 발효시 Factor 2의 생성이라든지 단백질분해효소의 작용으로 생성되는 아미노산과 펩타이드가 당류와의 상호작용으로 이루어 지는 Amino Carbonyl 반응 중간생성물인 Amino reductones의 형성에 의한 것임을 알 수 있는데 이것은 메일라이드형 갈색화반응 생성물들이 유지의 안정성을 크게 향상시킨다고 보고한 Yamaguchi²⁴⁻²⁶⁾ 등과 Hodge²⁷⁾ 등의 보고와 비슷한 것이라 할 수 있다. 대두내에 존재하는 항산화성물질²⁸⁻³⁰⁾인 isoflavone glycosides들은 탈지대두내 그대로 잔존하지만 그 함량이 극히 적기때문에 탈지대두만의 첨가로는 효과적이지 못하고 가수분해물을 제조하며 아미노산이나 펩타이드를 생성시키게 되면 과산화물가와 TBA가 변화억제에 매우 효과임을 알 수 있다.

(3) 過酸化物質와 TBA價의 상관관계

측정한 과산화물가를 y축으로 하고 TBA가를 x축으로 하여 나타내었을 때의 상관관계를 표시한 것은 Fig. 6과 같다.

Kenaston의 발표를 인용한 김¹⁷⁾ 등의 보고에서와 같이 이들관계는 매우 직선적임을 알 수 있었는데 이것은 유지속의 Carbonyl화합물 즉 malonaldehyde 생성이 유지의 산패도와 직접적인 관련이 있으며 과산화물(Hydroperoxide)의 생성과 매우 밀접한 연관이 있음을 예측할 수 있다.

초 록

大豆 및 大豆加工品添加에 따른 유지安定性を 검토하기 위하여 大豆油에 大豆 및 大豆加工品の 용매抽出물을 첨가하고 또한 Ramyon을 제조할때 大豆 및 大豆加工品을 첨가하여 그 油脂의 酸價, 過酸化物質價, TBA價를 測定하였다.

1. 大豆油에 대한 抗酸化効果는 分離大豆蛋白抽出物이 가장 크고 脫脂大豆抽出物, 大豆熱水抽出物이 그 다음가고 脫脂大豆 Ethanol抽出物도 有效하였으나 大豆冷水抽出物은 効果가 거의 없었다.

2. Ramyon脂質에 대하여 저장기간마다 酸價, 過酸化物質價 및 TBA價의 변화는 分離大豆蛋白加水分解物이 가장 變化가 적었고 脫脂大豆加水分解物, Tempeh, Tempeh抽出物, 脫脂大豆粉末첨가순으로 큰 變化를 보여 대체적으로, 加水分解物첨가는 매우 효과적인 酸化防止作用을 나타냈다.

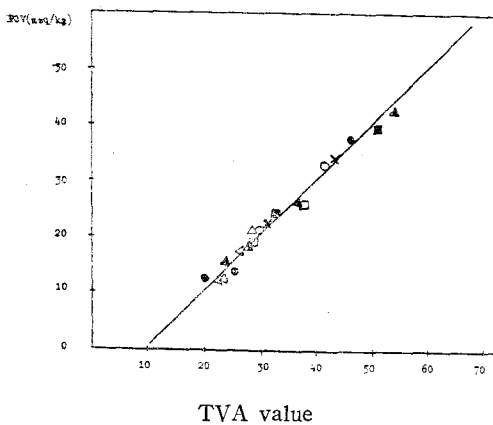


Fig. 6. Interrelation between Peroxide Value and TBAV of Ramyon during the storage at 45°C incubator

참 고 문 헌

1. Musher, S.: Food Ind., 7, 167 (1935)
2. Pratt, D.E.: J. Food Sci., 37, 322 (1972)
3. Bishov, S.J. and Henick, A.S.: Food Technol., 37, 873 (1972)
4. 山口直彦外 日本食品工業學會誌 제27권 2호 51, 56 (1980)
5. Evans, C.D., Moser, H.A., Cooney, P.M. and Hodge, J.E.: J. Am. Oil Chem. Soc., 35, 84 (1958).
6. Cooney, P.M., Hodge, J.E. and Evans, C.D.: ibid., 35, 167 (1958).
7. Anderson, R.H., Moran, D.H., Huntly, T.E. and Holahan, J.I.: Food Technol., 17, 1587 (1963)

8. Paul Gyorgy: *Nature*, 203, 870 (1960)
9. Wagenknecht, A.G.: *Food Technol.*, 14, 45 (1960)
10. Michael Naim, Benjamin Gestetner, Shmuel Zilkah, Yhudith, Birk,* and Aron Bondi: *J. Agr. Food Chem.*, 22, 806 (1974)
11. Pratt, D.E., C. dipietro, W., L. Poter, and J.W. Giffee: *J. Food Sci.*, 47, 24 (1982)
12. Dan E. Pratt. "Natural Antioxidants of Soybean" in "Flavor chemistry in Fats and Oils", 145.
13. Thomson, J.A., Panlose, M.M., Reddy, B.R., Krishnamurthy, R.G. and chang, S.S.: *Food Technol.*, 21, 405 (1967)
14. Goodman, A.H. and Block, W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 616 (1952)
15. Andrew, J.S. and Mead, J.F.: *J. Nutr.*, 70, 199 (1960)
16. Kawashima, K., Itoch, H. and Chibato, I.: *Agric. Biol. Chem.*, 43, 827 (1979)
17. Kim. Z.U. and Lee K.H.: *Seoul Univ. J.* 23, 40
18. A.O.C.S.: "AOCS Official and Tentative Method", 2nd ed., Method CD 30~63, Am. Oil Chem. Soc., Chicago (1946)
19. A.O.C.S.: "AOCS Official and Tentative Method", 2nd ed., Method CD 8~53, Am. Oil Chem. Soc., Chicago (1964)
20. Salle, E.M.: *Official and Tentative Methods of the Am. Oil Chem. Soc.*, (2nd ed.), Chicago (1964)
21. Hammerschmidt, P.A. and Pratt, D.E.: *J. Food Sci.*, 43, 556 (1978)
22. Rhee, K.S., Ziprin, Y.A. and Rhee, K.C.: *J. Food Sci.*, 44, 1132 (1979)
23. Sosulski, F.: *J. Food Sci.*, 29, 27 (1964)
24. Yamaguchi, N., Yoko, Y., and Koyama, Y.: *J. Food Sci., and Technol. (Japan)*, 5, 84 (1973)
25. Yamaguchi, N., Yoko, Y., and Koyama, Y.: *J. Food Sci., and Technol. (Japan)*, 14, 106 (1967)
26. Yamaguchi, N., and Okata, Y.: *J. Food Sci., and Technol. (Japan)*, 15, 187 (1968)
27. Hodge, J.E. and Rist, C.E.: *J. Am. Oil Chem.*
28. Dahle, C.E., and D.H. Nelson.: *J. Dairy Sci.*, 24, 29 (1941)
29. Ikehata, H., M. Wakaizumi and K. Murata: *Agric. Biol. Chem.*, 30, 740 (1968)
30. Arai, S., H. Suzuki, M. Fujimaki and Y. Sakurai.: *Agric. Biol. Chem.* 30, 364 (1966)