

## 탈지들깨박 Ethanol 추출물의 항산화 효과

윤석권 · 김정한 · 김재욱\*

동덕여자대학교 식품영양학과, \*서울대학교 식품공학과

### Studies on Antioxidant Activity of Ethanol Extracts from Defatted Perilla Flour

Suk-Kwon Yoon, Jung Han Kim and Ze-Uk Kim\*

Department of Food and Nutrition, Dongduck Women's University

\*Department of Food Engineering, Seoul National University

#### Abstract

The antioxidant activity of ethanol extracts from defatted perilla flour was investigated by measuring peroxide value of perilla oil during storage at 45°C. The antioxidant activity of ethanol extracts was also compared with BHA, BHT and tocopherol. Anti-oxidant activity of ethanol extracts was also examined in corn oil and lard. The ethanol extracts contents of defatted perilla flour and the original perilla seed were 7.69 and 4.56% respectively. The antioxidant activity of ethanol extracts was superior to that of 0.02% BHT, BHA and tocopherol in the perilla oil substrate, merely in concentration of one-twentieth as much as that contained in original perilla oil seeds. The fractions of non-polar solvent (hexane and chloroform) obtained from silicic acid column chromatography are less effective than that of polar solvent as an antioxidant. Antioxidant activity of partially purified ethanol fraction is slightly inferior to that of original crude ethanol extracts. Ethanol extracts were also effective in corn oil and lard almost same as in perilla oil. The total phenolic compound contents of crude ethanol extracts and partially purified ethanol fraction were 9.3, 6.4%, respectively.

Key words: perilla flour, antioxidant activity, ethanol fraction, phenolic compound

#### 서 론

유지의 산폐는 변색, 변향과 지용성비타민 및 필수지방산 등을 변화시켜 식품의 품질 및 영양가를 저하시키는 요인으로 된다<sup>(1)</sup>. 또한 과산화지질의 축적은 세포막의 형성불능이나 파괴를 일으키는 등 여러가지 질병을 유발시키기도 한다<sup>(2,3)</sup>. 그러므로, 지방식품의 경우 산폐를 억제하기 위하여 항산화제를 사용하여 저장기간을 연장시켜 주고 있다. 합성항산화제로는 BHA, BHT, TBHQ 등이 있으며 이들을 단용 또는 혼합하여 사용하고 있다<sup>(4)</sup>. 그러나 이들은 이취가 있고 고온에서 불안정하며<sup>(4,5)</sup>, 다양 투여시에는 기형발생인자 및 발암물질이 되고<sup>(6)</sup>, 간, 폐, 신장, 순환계 등에 병리적인 해를 끼치므로<sup>(7)</sup>, 이들의 최대 허용량은 유지 1kg당 0.2g으로 엄격히 규제되고 있다<sup>(8)</sup>. 실제 사람이 식이를 통해서 섭취하고 있는 항산화제의 양은 이러한 질병을 유발시킬만한 양은 안되지 만<sup>(9)</sup>, 합성항산화제 보다는 천연항산화제를 선호하고 있으므로 천연항산화제에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

대두<sup>(10,11)</sup>, 목화, 땅콩<sup>(12)</sup> 등의 유지종자 등에 항산화물질이 있고, 또한 마늘<sup>(13)</sup>, 생강<sup>(14)</sup>, 양파<sup>(15)</sup> 등의 향신료 및 귀리<sup>(16)</sup>, chia 종자<sup>(17)</sup>, rosemary<sup>(4)</sup> 등에도 항산화물질이 있으며, 이 중 rosemary 추출물은 항산화력이 매우 큼이 밝혀졌다.

들깨는 건강식품으로 알려졌으나 고도불포화지방산인 linolenic acid가 특히 많아 들기름은 산폐가 빨리되어 이용이 제한되어 왔다. 들깨종자나 들깨강정은 산폐가 빠르지 않은 것으로 보아 들깨박에는 항산화물질이 존재하리라고 추정되어 김<sup>(18)</sup>은 들깨박 중 alcohol 추출물이 항산화 효과가 있고, 최 등<sup>(19)</sup>은 들깨분쇄물은 들기름보다 산폐가 억제되고 200°C 까지 열처리하여도 항산화 작용이 있음을 밝혔다.

본 실험에서는 들깨박 중에 존재하는 항산화물질을 ethanol로 추출하여 항산화력을 BHT 및 BHA와 비교하고 추출물의 농도별 효과 및 옥배유와 돈지에 대한 항산화 효과를 조사하였기에 보고하는 바이다.

#### 재료 및 방법

##### 실험재료

본 실험에 사용한 들깨는 시중에서 구입하여 풍선으로

Corresponding author: Suk-Kwon Yoon, Department of Food and Nutrition, Dongduck Women's University, Ha-weolgog-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-714, Korea

협잡물을 제거한 다음 8 mesh와 16 mesh체로 사별하고 수도물로 5~6회 마지막에는 중류수로 수세하여 일광에 전조한 후 들깨시료로 사용하였다. 시약중 silicic acid 및 thiobarbituric acid는 Sigma사(St. Louis, Missouri, U.S.A)의 제품을 그리고 기타 용매 및 시약은 특급 또는 일급시약을 사용하였다.

#### 유지의 추출 및 ethanol 추출물의 조제

들깨를 압착법으로 일차 추출한 다음 이 들깨박과 hexane의 비율을 1:2로 하여 24시간 침지 후 Büchner funnel로 흡인 여과하였다. 이와 같은 방법으로 2회 더 반복하여 탈지들깨박을 얻었으며 추출액은 합하여 rotary vacuum evaporator(日本 Yamato사 Model RE-41)로 질소기류하에 40°C에서 hexane을 제거한 후 압착법으로 추출한 유지와 합하여 들기름 시료로 하였다.

들깨박의 ethanol 가용성 성분은 Hammerschmidt 등<sup>(20)</sup>의 방법을 변형시켜 95% ethanol로 추출하였다. 탈지한 들깨박 50g에 95% ethanol 500 ml를 넣어 16시간 침지 시킨 후 waring blender로 2분간 균질화하여 5분간 끓이고 이 혼합물을 Toyo No.2 여과지로 걸었으며 그 위에 50 ml의 뜨거운 ethanol로 찬물을 씻어냈다. 이 여액을 rotary vacuum evaporator로 질소기류하에 45°C에서 완전 농축하여 냉동실에 보관하면서 粗 ethanol 추출물 시료로 하였다.

조 ethanol 추출물은 다시 Chang 등<sup>(4)</sup>의 방법에 따라 silicic acid column chromatography를 하였다. 즉 silicic acid(lipid chromatography용 325 mesh) 10g을 chloroform에 혼탁시켜 12 mm×40 cm column에 넣고 석유 ether로 세척한 후 여기에 0.5g의 조 ethanol 추출물을 2 ml의 95% ethanol에 용해시켜 주입한 다음 용출속도가 2~3 ml/min 되도록 질소로 압력을 조절하고 200 ml의 hexane, chloroform, ethanol 순으로 각각 용출하였다. 각 용출액은 rotary vacuum evaporator로 질소기류하에 40°C에서 용매를 제거한 후 각각의 용매 25 ml로 정용하여 hexane 회분, chloroform 회분 및 ethanol 회분 시료로 하였다.

#### Ethanol 추출물의 항산화 효과 측정

ethanol 추출물의 항산화 효과를 측정하기 위한 반응 계는俞<sup>(21)</sup>의 방법으로 다음과 같이 하였다. ethanol 추출물은 일정량을, BHA 및 BHT, tocopherol은 각각 유지의 0.02%를, hexane 회분 및 chloroform 회분, 부분 정제 ethanol 회분 일정량을 15 ml의 95% ethanol(hexane 회분과 chloroform 회분은 각각 hexane과 chloroform)에 분산시켜 10g의 celite 545에 고르게 흡착시킨 다음 50°C에서 갑암 견조시키고 여기에 다시 들기름 5 g을 석유 ether 10 ml에 녹여 고르게 가한 다음 45°C에서 갑암진조시켜 석유 ether를 증발시킨 후 45°C에서 학온 저장하면서 과산화물가를 측정하였다. 과산화물가는 AOCS Cd 8-53 방법<sup>(22)</sup>으로 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

##### Ethanol 추출물 및 각 회분의 함량

탈지들깨박을 95% ethanol에 혼탁시켜 가용성인 물질을 추출한 결과 그 함량은 7.69%이었고 이를 원 들깨 중에 존재하는 량으로 환산하면 4.56%였다. 이 추출물을 silicic acid column chromatography에 의해 hexane, chloroform 및 ethanol로 연속 추출 분획한 결과 각 회분의 함량은 19.29, 5.99 및 74.72%이었다.

hexane 및 chloroform과 같은 비극성 용매의 회분은 적었고 ethanol 회분이 약 3/4로 대부분을 차지하였는데 이와 같은 현상은 들깨를 hexane으로 유지를 추출하고 탈지들깨박을 만들 때 비극성 용매에 가용성인 것은 유지와 함께 제거되었기 때문인 것 같다.

##### Ethanol 추출물의 항산화 효과

탈지들깨에서 추출한 ethanol 추출물의 항산화 효과를 조사하기 위하여 들기름에 粗 ethanol 추출물을 혼성 항산화제인 BHA와 BHT 및 천연 항산화제인 tocopherol을 0.02%씩 첨가하여 과산화물가의 변화를 조사한 결과 Fig. 1과 같았다. ethanol 추출물의 들기름 산파억제 효과는 매우 커서 tocopherol구는 물론 BHA 및 BHT구보다도 과산화물가가 낮았다.

여러가지 천연 항산화제에 관한 연구는 오래 전부터 있어 왔는데 특히 그 중에서도 rosemary의 ethanol 추출물이 뛰어난 것으로 밝혀지고 있다. Wu 등<sup>(23)</sup> 및 Nakatani 등<sup>(24)</sup>은 0.02%의 rosemary 추출물을 lard에 첨가하여 0.02%의 BHT, BHA 및 tocopherol과 비교한 결과 산파억제효과의 크기가 rosemary 추출물, BHA, BHT 및 tocopherol의 순서였음을 관찰하였다. 본 실험에서 사용한 ethanol 추출물의 양은 원 들깨에 함유되어 있는 양의 1/20이었는데 이 양은 유지의 0.54%로 상기 보고

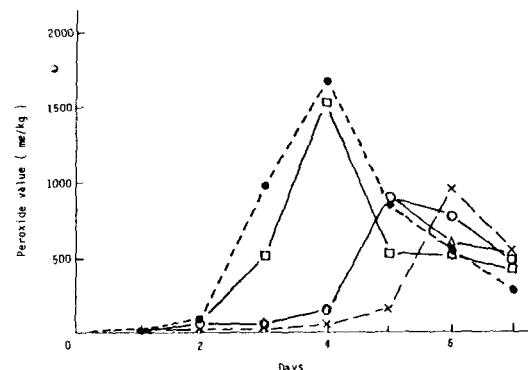


Fig. 1. Changes in peroxide value of perilla oil added with BHA, BHT, tocopherol and ethanol extracts during storage at 45°C

●—●; Control, ×—×; EtOH Ext(1/20), ○—○; BHA, △—△; BHT, □—□; Tocopherol

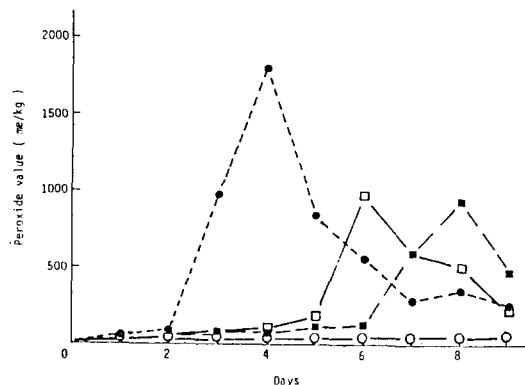


Fig. 2. Changes in peroxide value of perilla oil added with various concentration of ethanol extracts during storage at 45°C

●—●; Control, □—□; 1/20, ■—■; 1/5, ○—○; 1/10, ○—○; 1/200, ●—●

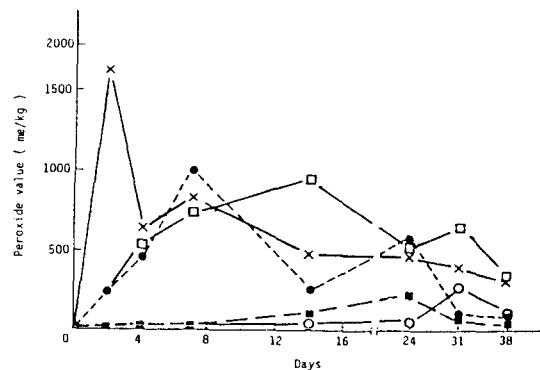


Fig. 3. Changes in peroxide value of perilla oil added with various fractions of ethanol extracts during storage at 45°C

●—●; Control, ○—○; Crude EtOH Ext, ■—■; Fractionated EtOH Ext, □—□; Chloroform frac, ×—×; Heptane frac

에서 사용한 rosemary 추출물의 양보다 약 28배가 많은 것이었다. 본 실험에서는 정제를 하지 않았으므로 정확히 비교될 수는 없으나 항산화성 물질들의 산화억제효과는 이들의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있는 것으로 생각된다. 金 등<sup>(18)</sup>은 탈지들깨박의 ethanol 추출물이 0.02%의 BHT보다 항산화 효과가 큰 것으로 보고하고 있어 본 실험의 결과와 같았다.

ethanol 추출물을 유지 5g에 0.55g, 0.11g, 0.028g 즉 원 둘깨에 존재하는 유지의 1배량, 1/5배량, 1/20배량에 해당하는 양은 들기름에 첨가하여 과산화물가의 변화를 관찰한 결과 Fig. 2와 같았다.

전체적으로 ethanol 추출물의 첨가농도가 1/20배량, 1/5배량, 1배량으로 많아질수록 들기름의 과산화물가가 낮게 나타났고 1배량을 첨가한 구는 35일째 되던날 비로소 과산화물가가 최고점에 달했다.

대두의 수용성 및 methanol 가용성인 항산화물질, 유지종자 단백질<sup>(9)</sup>, 생강<sup>(14)</sup>, rosemary<sup>(24)</sup>, 맥아<sup>(25)</sup> 등에서 추출된 항산화성 물질도 그 첨가농도를 높일수록 항산화성이 증가되는 것으로 알려졌다.

탈지들깨박의 조 ethanol 추출물을 silicic acid column chromatography를 이용해 분획한 hexane, chloroform 및 ethanol 혼분을 원 둘깨에 존재하는 양만큼 즉 들기름 5g에 hexane 혼분, chloroform 혼분, ethanol 혼분을 각각 0.1g, 0.03g, 0.4g 첨가하여 과산화물가를 조사한 결과 Fig. 3과 같았다.

hexane 혼분 첨가는 오히려 산화를 촉진하였고 chloroform 혼분은 항산화 효과가 약간 있었으나 크지는 않았으며 ethanol 혼분의 효과가 이에 비하여 탁월하였다. hexane 혼분을 첨가했을 경우 산화가 촉진되는 현상은 원 둘깨의 탈지과정 중 완전히 제거되지 못하고 잔존해 있던 지질이 들깨박의 ethanol 추출시에 용출되어 chromatography시 hexane 혼분으로 분리되었을 가능성이

이 있어, hexane 혼분의 첨가가 결과적으로 산화반응계의 지질량을 증가시키는 효과를 보였기 때문인 것으로 생각된다.

Chang 등<sup>(4)</sup>은 sage의 hexane 추출물을 lard에 대해 항산화 효과가 없음을 보고하였다. 또한 이들은 대두단백질 및 sage의 chloroform 혼분보다는 ethanol 및 methanol 혼분의 항산화 효과가 크다고 하였다. Baker 등<sup>(25)</sup> 및 Fukuda 등<sup>(26)</sup>은 맥아 및 참깨에서 비극성 용매에 가용성인 물질보다 극성용매에 가용성인 물질이 보다 더 항산화 효과가 크다고 하였는데 본 실험결과에서도 일치하는 경향을 보였다.

조 ethanol 추출물과 silicic acid column chromatography로 분획한 ethanol 혼분의 들기름 산화억제효과를 비교해 보았을 때 보존기간 4일까지는 부분정제된 ethanol 혼분의 항산화 효과가 더 컸으나 그 후부터는 다소 떨어져 7일 이후에는 조 ethanol 추출물의 효과가 우수했는데 이 결과로 탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화성은 chloroform 및 ethanol 혼분간의 상호작용에 의해 더 효과적일 수 있는 것 같다.

탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화 효과가 들기름에 대해서는 확인되었으므로 다른 식물성 유지 및 동물성 유지에서의 효과를 알아보기 위하여 옥배유 및 lard 각 5g에 ethanol 추출물을 원 둘깨에 존재하는 양의 1/5배량씩 첨가하여 45°C에서의 보존기간중 과산화물가의 변화를 조사한 결과 Fig. 4와 같았다.

탈지들깨박 ethanol 추출물은 옥배유 및 lard에 대해서도 우수한 항산화효과를 보여 대조구가 4~6일째에 과산화물가의 최고점을 보인데 비해 ethanol 추출물구는 15일까지도 거의 과산화물가가 증가하지 않았다. 각 유지의 주요 구성지방산을 불때 들기름의 경우는 linoleic acid, linolenic acid이고 옥배유는 linoleic acid와 oleic

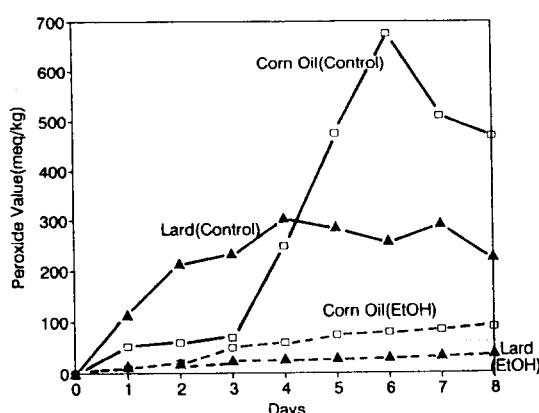


Fig. 4. Changes in peroxide value of corn oil and lard with and without ethanol extracts of defatted perilla flour during storage at 45°C

Table 1. Contents of total sugar and phenolic compounds contained in ethanol extracts from defatted perilla flour  
(unit = %)

	Total sugar	Total phenolic compounds
Crude ethanol extracts	33.5	9.3
Ethanol fraction	26.6	6.4

acid이며 lard는 oleic acid와 palmitic acid 및 stearic acid이므로 탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화 효과는 거의 모든 지방산에 대해 나타날 수 있는 것으로 생각된다.

#### 총당 및 총 phenol성 화합물

ethanol에 가용성인 것은 국성 화합물이 되므로 국성 화합물질 중 대표적인 당과 phenol성 화합물을 phenolic sulfuric acid<sup>(27)</sup>과 Taga 등<sup>(17)</sup>의 방법으로 각각 정량하여 ethanol 추출물 중의 이들의 함량을 알아본 결과 Table 1과 같았다.

ethanol 추출물 중 총당의 함량은 전 추출물 중 약 1/3이었고 phenol성 화합물은 당의 약 1/3정도 이었다. 당은 유리상태의 것 뿐만 아니라 phenol성 화합물과 배당체를 이루고 있을 것이라고 사료된다.

대두 및 chia 종자에서의 항산화성 물질은 isoflavone pentoside, flavonol, glycosides, chlorogenic acid 및 caffeic acid<sup>(17,20)</sup>이고<sup>(17,20)</sup> 귀리에서는 caffeic acid가 29%, ferulic acid 10% 함유된 phenol성 화합물이 주항산화 물질이었으며<sup>(16)</sup> canary 종자에서도 caffeic acid가 항산화 물질로 작용한다고 하였다<sup>(28)</sup>. 합성 항산화제의 대부분이 phenol성 화합물이고 천연 항산화제도 그 성분이 밝혀진 것은 phenol성 화합물이 많았다. 들깨에서도 항산화 효과를 보이는 물질은 phenol성 화합물이라고 추정되며

Hayer 등<sup>(10)</sup>은 대두에서 유기용매 추출물중 phenol성 화합물 외에 tocopherol과 인지질이 항산화성을 보인다고 하였는데 본 실험에서도 이와 같은 성분이 또한 작용했을 것으로 생각된다. 본 실험에서 조 ethanol 추출물이 부분정제한 ethanol 추출물보다 항산화성이 큰 것은 부분정제 ethanol 추출물의 총당 함량이 조 ethanol 추출물의 79.5%인데 반하여 총 phenol성 화합물은 조 ethanol 추출물의 68.7%로 column chromatography를 할 때 phenol성 화합물이 hexane이나 chloroform 획분으로 이행되어 phenol성 화합물이 적어졌기 때문인 것으로 추정된다.

#### 결 론

탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화성을 규명하기 위해 ethanol 추출물의 농도를 다르게 첨가하여 들기름의 산패도를 BHA, BHT, tocopherol과 함께 비교하였고 아울러 옥배유 및 lard에 대해서도 그 효과를 조사하였다. 탈지들깨박 중 95% ethanol에 가용성인 물질은 7.69%였고 이는 원 들깨의 4.56%에 해당한다. 탈지들깨박 ethanol 추출물은 원 들깨에 존재하는 양의 1/20배량 (0.028g)으로도 0.02%의 BHA나 BHT 및 tocopherol보다 들기름에 있어서 효과적인 항산화성을 나타내었다. ethanol 추출물을 silicic acid column chromatography로 분획했을 때 비극성 용매 획분(hexane 획분, chloroform 획분)은 거의 항산화성이 없었고 ethanol 획분의 항산화력은 원래의 조 ethanol 추출물 보다 약간 떨어졌다. 탈지들깨박 ethanol 추출물의 항산화력은 들기름 및 옥배유, lard에 대해 모두 현저하였다. 조 ethanol 추출물과 부분정제된 ethanol 획분의 phenol성 화합물의 함량은 각각 9.3%, 6.4%였다.

#### 문 헌

- Ames, B.N., Hollstein, M.C. and Cathcart, R.: Lipid peroxidation and oxidative damage to DNA. In Lipid peroxides in biology and medicine. Academic Press Inc., New York, p.339(1982)
- Hochstein, P. and Rice-Evans, C.: Lipid peroxidation and membrane alterations in erythrocyte survival. In Lipid peroxides in biology and medicine. Academic Press Inc., New York, p.81(1982)
- Hofeman, D.G. and Hoekstra, W.G.: Protein against carbon tetrachloride-induced lipid peroxidation in the rat by dietary vitamin E, selenium and methionine as measured by ethane evolution. *J. Nutr.*, 107, 667 (1977)
- Chang, S.S., Matijasevic, B.O., Hsieh, O.A.L. and Hwang, C.H.: Natural antioxidants rosemary and sage. *J. Food Sci.*, 42, 1102(1977)
- 이준식 : TBHQ, BHA/BHT 및 methyl silicone<sup>o</sup> 식용유의 저장성과 고온에서의 안정성에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 10, 250(1978)

6. Schafer, E. and Arnrich, L.: Effects of dietary vitamin E on serum and pulmonary fatty acids as prostaglandins in rats fed excess linoleic acid. *J. Nutr.*, **114**, 1130(1984)
7. Choe, S.Y. and Yang, K.H.: Toxicological studies of antioxidants butylated hydroxytoluene(BHT) and butylated hydroxyanisole(BHA). *Korean J Food Sci. Technol.*, **14**, 283(1982)
8. 이서래, 신효선 : 최신식품화학. 신광출판사, 서울, p.389 (1991)
9. Marshall, W.E.: Health foods, organic food, natural foods. *Food Tech.*, **28**, 50(1974)
10. Hayes, R.E., Bookwalter, G.N. and Bagley, E.B.: Antioxidant activity of soybean flour and derivatives-A review. *J. Food Sci.*, **42**, 1527(1977)
11. Naim, M., Gestetner, B., Zilkah, S., Birk, Y. and Bondi, A.: Soybean isoflavones. Characterization, determination and antifungal activity. *J. Agr. Food Chem.*, **22**, 806(1974)
12. Pratt, D.E. and Birac, P.M.: Source of antioxidant activity of soybeans and soy products. *J. Food Sci.*, **44**, 1720(1979)
13. 전희정, 이성우 : 마늘성분의 산화방지 작용에 관한 연구. 제 3보 가열수용성 성분의 과산화지질 생성 억제 효과에 미치는 영향. 대한가정학회지, **24**, 87(1986)
14. Lee, Y.B., Kim, Y.S. and Ashmore, C.R.: Antioxidant property in ginger rhizome and its application to meat products. *J. Food Sci.*, **51**, 20(1986)
15. Pratt, D.E. and Watts, B.M.: The antioxidant activity of vegetable extracts. Flavone aglycones. *J. Food Sci.*, **29**, 27(1964)
16. Daniels, D.G.H., King, H.G.C. and Martin, H.F.: Antioxidants in oats; Effects of phenolic acids. *J. Sci. Fd. Agri.*, **14**, 385(1963)
17. Taga, M.S., Miller, E.E. and Pratt, D.E.: Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *JAOCs*, **61**, 928(1984)
18. Kim, E.H. and Kim, D.H.: Antioxidant activity of ethanol extracts of defatted soybean, sesame, and perilla flours in a soybean oil-water emulsion system. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **13**, 283(1981)
19. 최수임, 윤석권 : 들기름의 산화억제에 관한 연구 1. 들깨의 온도처리 및 들깨씨의 ethanol 추출물이 들기름의 산화에 미치는 영향. 동대논총, **16**, 339(1986)
20. Hammerschmidt, P.A. and Pratt, D.E.: Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.*, **43**, 556(1978)
21. 유병진 : Amino-xylose 강변반옹 물질의 항산화성. 부산수산대학 대학원 박사학위논문 (1985)
22. AOCS: 3rd ed. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, IL. Cd 8-53(1978)
23. Wu, J.W., Lee, M.H., Ho, C.T. and Chang, S.S.: Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary. *JAOCs*, **59**, 339(1982)
24. Nakatani, N. and Inatani, R.: Two antioxidative diterpenes from rosemary (*Rosemarinus officinalis* L) and a revised structure for rosmanol. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2081(1984)
25. Baker, D.L. and Hellman, N.N.: Antioxidant in malt and malt sprouts. *Food Tech.*, **12**, 33(1958)
26. Fukuda, Y., Osawa, T., Namiki, M. and Ozaki, T.: Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 301(1985)
27. 日本食品工業學會 : 食品分析法, 光琳(株). 東京, p.189 (1983)
28. Takagi, T. and Iida, T.: Antioxidant for fats and oils from canary seed; Sterol and triterpene alcohol esters of caffeic acid. *JAOCs*, **57**, 326(1980)

(1992년 12월 31일 접수)