

貯藏相對濕度에 따른 糖과 소금 二相混合物의 吸湿特性

吳勲一·金友政·朴來正*

세종대학 식품공학과, *홍익대학교 공과대학 화학공학과

(1982년 9월 13일 수리)

Sorption Characteristics of Binary Mixture of Sugar and Sodium Chloride

Hoon Il Oh, Woo Jung Kim and Nae Jung Park*

Department of Food Science & Technology, King Sejong University, Seoul 132,

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Hong-Ik University, Seoul 121

(Received September 13, 1982)

Abstract

A study was designed to investigate the sorption characteristics of binary mixtures of NaCl and sucrose or glucose stored at various relative humidities ranging from 46% to 92%. At low relative humidity below RH 65%, the sorption equilibrium was easily achieved, whereas at higher relative humidity values over 73%, all of the mixtures tended to continuously absorb moisture with increase in storage time. A linear equation of $\log \left(\frac{dw}{dt} \right) = \log(t) + \log(b)$ was found to be valid between the sorption rate and storage time with respect to storage humidities. In sucrose-NaCl mixture, the slope showed a increasing tendency as the percentage of NaCl increased in the mixture, while that of glucose-NaCl mixture failed to show a definite trend. Plateaus were obtained when the amount of water absorbed was plotted on the X axis and the percent composition of mixture on the Y axis at different storage time. The shape of plateau was varied with respect to the kind of sugar-NaCl mixture, composition of the mixture and relative humidities. A linearity was found between $\log(1-Aw)$ and the amount of water absorbed over the Aw range 0.73-0.92 and the slope was affected by the kind and composition of sugar-NaCl mixtures.

序 論

水分活性度(water activity, Aw)는 食品의 安定性에 影響을 미치는 가장 important 要因中의 하나로 오랫동안 알려져 왔으며, Aw와 微生物 生育과의 관계, 食品成分의 化學反應 kinetics 및 기타 品質要因과의 관계에 대하여, 많은 研究가 행하여져 왔다^(1~3). 이러한 研究의 結果는, 현재 乾燥食品 및 中間水分食品의 貯藏條件을 선정하는데 매우 유용하게 널리 利用되고 있다.

또한, Aw의 物理的 側面에 대해서도 상당한 관심을 가져, 특히 hygroscopic性質과 凝結 및 stick하는 경향이 있는 糖을 含有한 食品에 대하여 많은 研究가 行하여지고 있는바, 이러한 문제는 特히 乾燥粉末 우유에서 심각한 것으로 lactose가 結晶化하여 물을 放出하므로써 caking 現象을 일으키기 때문이다⁽⁴⁾. 또한 instant soups, drink powders 및 cake와 ice cream mixes와 같은 많은 粉末食品은 상당한 量의 結晶狀態의 소금과 糖을 含有하고 있다.

이들 食品原料의 水分吸湿特性에 관한 지식⁽¹⁾은 混

合物에서 水分의 移動方向을 알수없어 製品의 formulation을 開發하는데 매우 유용하며⁽²⁾, 乾燥食品이나 mix를 저장할 때 바람직스럽지 못한 物理的 化學的 및 微生物학적 變化가 발생하는 것을 예측할 수 있고⁽³⁾, 貯藏安定性의 最適條件를 찾기위한 적절한 包裝材料의 선택에 도움을 준다⁽⁵⁾. Iglesias 등^(6,7)은, 설탕과 같은 粒相食品을 상대습도와 온도를 달라하여 저장하였을 때에 낮은 상대습도(37.5%이하)에서는 단시간내에 平衡水分含量에 도달하였으나, 상대습도와 온도가 증가함에 따라(37.5%, 35°C; 24.5%, 47°C) 최대수분 함량에 도달한 후, 저장기간이 증가함에 따라 감소하였다고 보고하였으며, Brockmann⁽⁸⁾은 설탕, 소금과 glycerol의 混合比率를 달리하였을때의 Aw變化를 視察하였다. 100g 설탕을 함유한 용액의 Aw를 0.85에서 0.90으로 증가시키는데 22g의 물이 필요하였으나 glycerol과 소금용액은 훨씬 많은 물을 필요로 하였다.

最近에 Lang과 Steinberg⁽⁹⁾는 전분, 설탕 및 소금의 混合比率에 따른 binary 또는 ternary mixture의 Aw를 예측할 수 있는 方程式을 發表하였다.

本研究에서는, 食品의 添加物로 重要하며 또한 많이 사용되는 소금과 설탕 또는 glucose를 각 比率別로 混合하여, 각기 다른 相對濕度에 貯藏하였을 때의 吸濕度, 吸濕水分量 및 Aw의 變化를 貯藏期間別로 측정하여, 이들의 相關關係를 究明하고자 한다.

材料 및 方法

試料

本 실험에 사용한 試料는 粉末 NaCl, sucrose 및 glucose로, NaCl은 和光純樂株式會社 製品으로 수분함량이 0.0033%이었으며, sucrose는 DIFCO Laboratories에서 製造한 것으로 수분含量 0.0055% 이었고, glucose는 日本 Osaka モツダ 化學株式會社에서 구입한 것으로 수분含量이 0.6923%이었다.

貯藏溫度 및 吸濕速度의 測定

糖과 소금의 각 比率別混合時에는 시료를 mortor에서 손으로 완전히 混合한 후 약 3g을 25ml 비이커에 넣은 후, 이것을 Rockland⁽¹⁰⁾ 및 Willmer⁽¹¹⁾의 方法에準하여 만든 각종 포화염용액(KCNS, MgNO₃, Na₂NO₃, NaAc, (NH₄)₂SO₄ 및 NH₄H₂PO₄)을 Polyacryl moisture-chamber(가로21cm, 세로15cm, 높이21cm)에 넣어 밀봉하여 20°C를 유지한 恒溫室에서 저장하면서 상대습도 46%, 52%, 65%, 73%, 80% 및 92%를 유지하였다. 시료를 經時的으로 꺼내 무게를 칭량하여 흡습수분량을 구하였고, 흡습속도는 저장 시간에 따른 무

게의 變化로 산출하였다⁽¹²⁾

結果 및 考察

貯藏期間에 따른 水分含量의 變化

糖과 소금의 混合比率을 달리한 各混合物의 저장시간 중 吸濕으로 因한 수분含量의 變化는 混合物의 種類 및 混合比率에 따라 또한 貯藏相對濕度에 따라 그 樣相이 相異하였으며, Fig. 1은 glucose와 NaCl(80:20) 혼합물의 흡습곡선으로 전형적인 흡습곡선을 보여주고 있다.

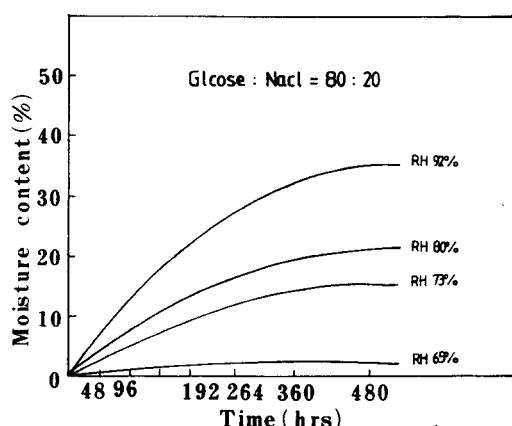


Fig. 1. Time course in moisture contents of sucrose-glucose moisture (80:20) at various relative humidities

糖과 소금 혼합물의 흡습곡선은 일반적으로 다른 乾燥食品과는 달리 initial slope가 매우 완만하였으며, RH 65%에서는 흡습량이 매우 적어 短時間內에 平衡에 도달하였으나, RH 73% 이상에서는 저장 기간이 증가함에 따라 吸濕量이 계속 증가하였다. 이는 저장 RH가 높아질수록 平衡에 도달하는데 많은 時間이 소요됨을 의미하며, 全 등⁽¹²⁾의 고추가루저장과 朴 등⁽¹³⁾의 紅蔴製品貯藏時에도 비슷한 경향을 나타내었다.

實際로 乾燥食品이나 中間水分食品 또는 instant food powders 등은 그 流通過程에서 비교적 높은 相對濕度에서 장시간 저장해야 하므로 製品의 品質을 安定하게 유지하기 위하여는, 제품별로 저장습도와 저장시간과의 관계를 규명하여 적절한 原料의 混合時의 조건 및 포장방법을 모색해야 할 것이다.

混合物別 貯藏時間과 吸濕速度

既知組成의 多成分食品에 대한 等温吸湿(water sorption isotherm)을 예측하는 많은 数式이 제안되었으나^(14~17), 이들 方程式에서는 吸濕速度의 개념이 포함되어

있지 않아 貯藏中 水分含量의 變化와 平衡水分含量에 도달하는 시간을 알 수 없다는 단점이 있다. 最近에 全等^[12]은 저장시간과 吸濕速度와의 관계를 兩對數座標에 도시하여 얻은 여러개의 直線들로부터 다음과 같은 관계식을 얻었다고 보고하였다.

$$\log \left(\frac{dw}{dt} \right) = a \log(t) + b$$

여기에서 w 는 吸濕量(%), t 는 저장시간, a 와 b 는 직선의 기울기 및 절편의 값으로 저장 RH%에 따라 결정되어지는 常數이다.

本實驗에서는 얻은 각混合物別 吸濕結果를 상대습도별로 吸濕速度와 저장시간과의 관계를 全等^[12]의 방법에 따라 兩對數座標에 도시한 결과의 예는 Fig. 2 및

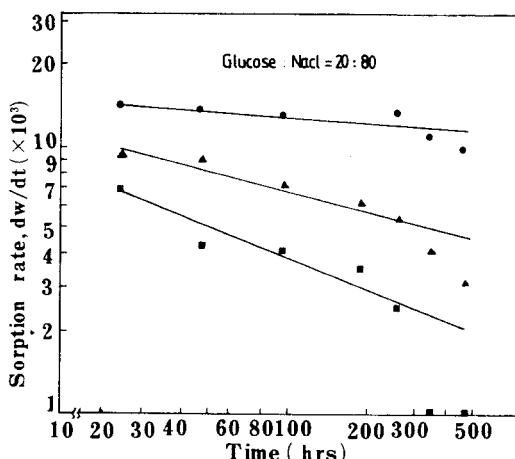


Fig. 2. The changes of sorption rate of sucrose-NaCl mixtures (80:20) during storage at 20°C

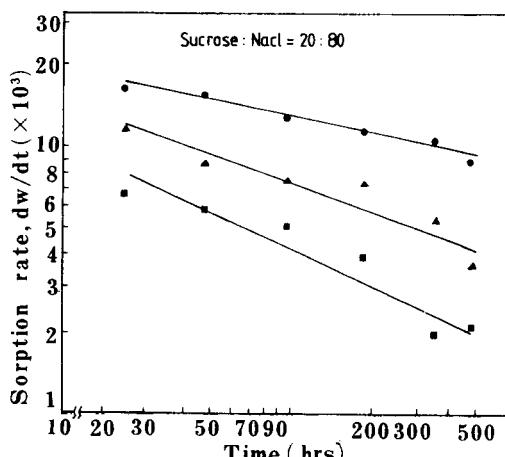


Fig. 3. The changes of sorption rate of glucose-NaCl mixture (80:20) during storage at 20°C

Fig. 3과 같으며, 吸濕速度公式에 의하여 계산한 sucrose-NaCl混合物 및 glucose-NaCl混合物의 a 와 b 및 상관관계계수(r)는 Table 1과 같다.

Sucrose와 NaCl을 80:20 및 60:40으로 混合한混合物의 경우 RH 80%에서 Slope가 가장 커졌으나, NaCl의混入含量%가增加됨에 따라 RH가 낮을수록 slope가 급속히 커졌으며, NaCl의含量이增加할수록 일반적으로 slope가 커지는 경향을 보였다. (Table 1) 여기서 slope가 커진다는 것은 평형에 도달하는 시간이 빠르다는 것을 의미하여 mole對mole base로 비교하여 볼 때 NaCl이 sucrose보다 Aw를 낮추는데 더 효과적이라는 보고^[18]와 일치된다고 생각된다. 한편 glucose와 NaCl混合物의 경우에는 NaCl의含量이 40% 및 60%混合物에서는 NaCl의含量이 증가함에 따라 각 해당相對濕度에서의 Slope가 커졌으나, NaCl의含量이 20% 및 80%에서는 뚜렷한 경향을 보여주지 않았다. 한편, sucrose-NaCl混合物과 glucose-NaCl混合物을 비교할 때 slope a 는 glucose-NaCl의混合物이 일반적으로 커졌으나, 절편 b 의 값은 NaCl의混入含量%에 따라 달라 40% NaCl含量의 경우는 sucrose-NaCl混合物이 커졌고 그 외의 NaCl含量에서는 glucose-NaCl混合物이 커졌다.

糖과 소금混合系의 吸濕曲線

一般的으로 有機化學物質은 外氣와 접촉할 경우, 一定한 温度와 濕度下에서 特有한 吸濕性을 나타내나 糖(結晶설탕 또는 포도당)과 소금을混入한混合系에서는 吸濕성이 변하는 아주 흥미있는 吸濕性을 나타내고 있다. 糖과 소금混合物의 上대습도 및 混合比率에 따른 吸濕量을 上대습도별 및 저장기간 별로

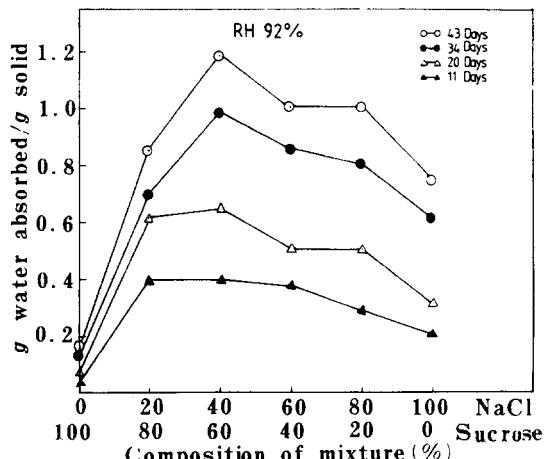


Fig. 4. Changes in water absorption of sucrose-NaCl mixtures as affected by composition of mixture during storage at RH 92% and 20°C

圖示한 결과는 Fig. 4 ~ 9 와 같다. Sucrose-NaCl 混合物의 경우 RH 92%에서 贯藏하면서 混合比率에 따른 吸湿量을 살펴보면(Fig. 4) 20日 贯藏時 NaCl은 乾物 g당 0.315g을 吸湿한 반면 sucrose는 0.07g을 吸湿하였으나, sucrose : NaCl = 80 : 20 混合物의 경우 약 0.61g을 흡습하여 개개化合物의 吸湿量의 합보다 훨씬

많은 수분을 吸湿하였다. 이러한 現象은 混合比率에 관계없이 全 混合系에 나타나고 있는데, 특히 주목할만한 것은 40% NaCl混入区를 頂點으로 最大吸湿量을 나타내었으며 NaCl의混入比率이 40%보다 增加함에 따라 混合物의 吸湿量이 減少하는 경향을 보였다. RH 80% 贯藏区(Fig. 5)의 경우 混合物의 吸湿量이 RH

Table 1. Data calculated by sorption rate equations of sucrose-NaCl and glucose-NaCl mixtures

Composition of mixture (%)	Relative Humidity (%)	a *	b **	Correlation coeff. (r)
Sucrose : NaCl (80 : 20)	92	-0.0822	1.3408	0.8793
	80	-0.1137	1.1305	0.6559
	73	-0.0816	0.8850	0.9176
Sucrose : NaCl (60 : 40)	92	-0.1132	1.4092	0.9389
	80	-0.2360	1.4049	0.8990
	73	-0.1812	1.1703	0.9526
Sucrose : NaCl (40 : 60)	92	-0.1386	1.4288	0.9639
	80	-0.1729	1.2568	0.9202
	73	-0.2147	1.1742	0.9771
Sucrose : NaCl (20 : 80)	92	-0.1863	1.4455	0.9526
	80	-0.1831	1.0993	0.8510
	73	-0.3377	1.3308	0.9612
Glucose : NaCl (80 : 20)	92	-0.2674	1.6375	0.8674
	80	-0.3307	1.4582	0.8790
	73	-0.2603	1.2185	0.8741
Glucose : NaCl (60 : 40)	92	-0.0905	1.3093	0.6962
	80	-0.2092	1.1997	0.8529
	73	-0.3599	1.3087	0.9485
Glucose : NaCl (40 : 60)	92	-0.1576	1.4725	0.8932
	80	-0.4349	1.6363	0.9680
	73	-0.4185	1.4244	0.9254
Glucose : NaCl (20 : 80)	92	-0.1891	1.5017	0.9683
	80	-0.3279	1.5250	0.9342
	73	-0.3464	1.3370	0.9407

*Slope of sorption rate equation

**Intercept of sorption rate equation

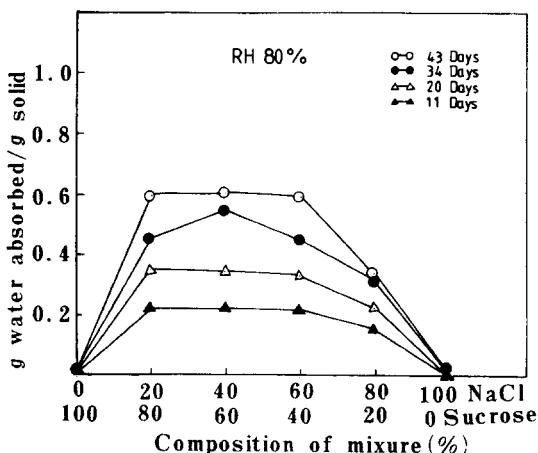


Fig. 5. Changes in water absorption of sucrose-NaCl mixtures as affected by composition of mixture during storage at RH 80% and 20°C

93%에 비해 약 절반으로 줄었으며, 20日 저장하였을 때 일반적으로 NaCl 20%와 60% 사이의 混入系의 最大吸湿量 범위를 보여 plateau의 모양을 보이고 있다. 이러한 현상은 RH 73%에서도 유사한 결과를 보였다 (Fig. 6).

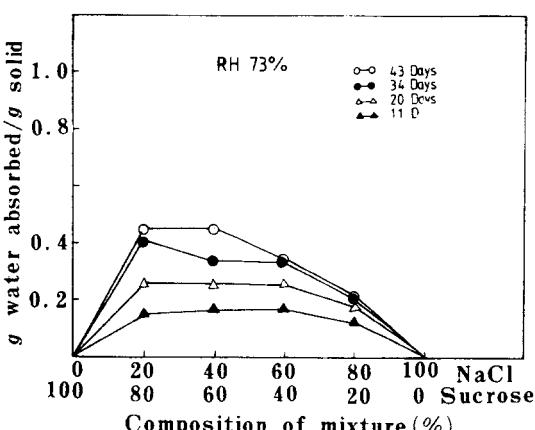


Fig. 6. Changes in water absorption of sucrose-NaCl mixtures as affected composition of mixture during storage at RH 73% and 20°C

일반적으로 糖類가 水分을 吸收하기 시작하는 것은 그 糖의 表面이 鮑和水溶液이 되었을 때 갖는 蒸氣壓이 外氣中 水蒸氣의 分壓보다 낮을 때 비로소 吸湿이 시작된다. 그러나 물에 녹기 쉬운 糖과 NaCl을 混合할 경우, 接触하는 RH의 變化에 따라서 結晶表面에 付着한 極少量의 水分이 兩者の 共存鮑和溶液을 形成하여 結晶糖 또는 소금 單獨의 鮑和溶液보다 全濃度가 높고 또 蒸氣壓이 작아 吸湿性이 增大되라고 생각된다.

한편, 結晶설탕과 結晶포도당의 混合系 (Fig. 7~9)에서도 비슷한 様相을 나타내어 RH 92%에 저장한 glucose-NaCl 混合物의 경우, 11日 貯藏��에는 20% NaCl 混入區가 20日 저장구에서는 40% NaCl 混入區가 34日 및 43日 저장구에서는 60% NaCl 混入區를 頂點으로 하여 最大吸湿量을 나타내었고, 그 외의 NaCl 混入系에서는 점차 吸湿量이 감소하였다 (Fig. 7).

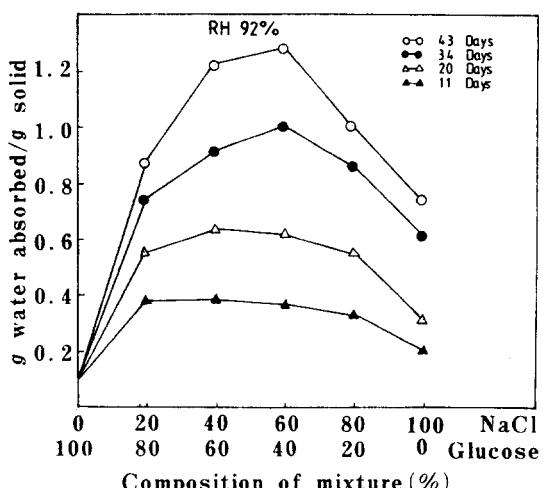


Fig. 7. Changes in water absorption of glucose-NaCl mixtures as affected by composition of mixture during storage at RH 92% and 20°C

이와 대조적으로, RH 80% 및 RH 73% 저장구 (Fig. 8, Fig. 9)에서는 NaCl混入%가 뚜렷한 경향을 나타내지 않고, 전반적으로 plateau의 様相을 나타냈다. 이것은 glucose-NaCl 混合系의 경우 貯藏 RH가 낮을수

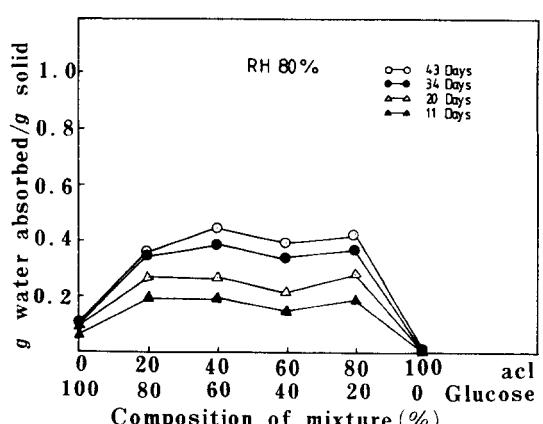


Fig. 8. Changes in water absorption of glucose-NaCl mixtures as affected by composition of mixture during storage at RH 80% and 20°C

록 glucose와 NaCl의 混入%量보다 저장상대습도가 더욱 吸湿樣相에 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

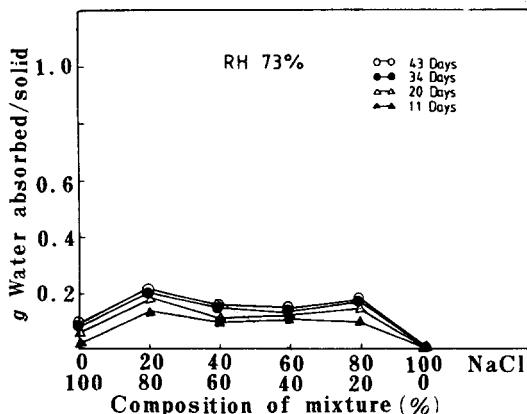


Fig. 9. Changes in water absorption of glucose-NaCl mixtures as affected by composition of mixture during storage at RH 73% and 20°C

Aw와 吸湿水分量과의 관계

最近 Lang과 Steinberg²⁰⁾는 Smith plot²¹⁾을 改良하여 $M = a + b \log(1 - Aw)$ 라는 公式을 發表하였다. 여기서 M은 水分含量, a는 절편, b는 slope로 半對數座標의 X抽에 $\log(1 - Aw)$ 를 plot하고 Y抽에 M을 plot 할 때 炭水化物 蛋白質과 같은 균일한 macromolecule 및 糖 또는 소금과 같은 溶質의 吸湿data가 Aw 0.30~0.95 사이에서 直線的인 관계가 있음을 증명하였다.

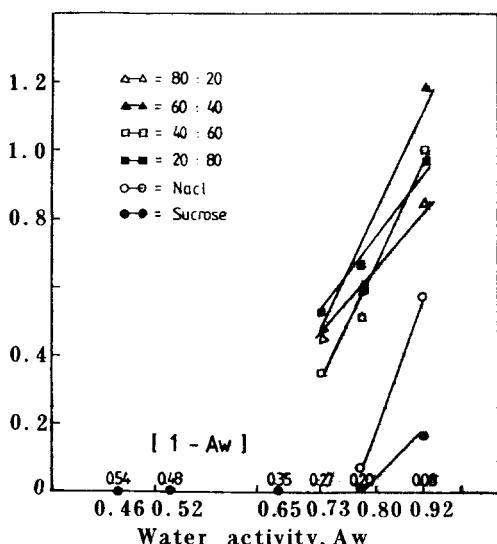


Fig. 10. Regression lines for the linear sorption isotherms at 20°C for sucrose-NaCl mixture over Aw 0.73~0.92

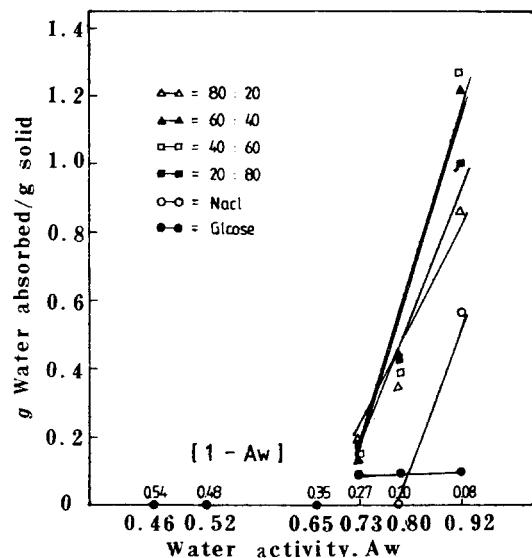


Fig. 11. Regression lines for the linear sorption isotherms at 20°C for glucose-NaCl mixture over Aw 0.73~0.92

糖과 소금混合物이 각 相對濕度에서 平衡水分含量에도 달했을 때의 Aw와 吸湿水分量을 Lang과 Steinberg의 方法²⁰⁾에 따라 도시한 結果는 Fig. 10 및 Fig. 11과 같으며 Smith plot의 slope a와 절편 b 및 직선의 相關係數(r)은 Table 2와 같다.

Glucose와 glucose-NaCl混合物 Aw 0.65까지 소금單獨은 Aw 0.80까지 거의 吸湿을 하지 않았으나, glucose-NaCl混合物은 Aw 0.73보다 吸湿이 急增하였다. 吸湿이 급격히 증가하기 시작한 Aw를 饱和 Aw(saturation Aw)라 하여 Lang과 Steinberg²⁰⁾는 glucose와 NaCl의 饱和 Aw가 각각 0.900 및 0.755라고 報告하였다. 本 実驗에서의 소금의 饱和 Aw는 0.80으로 Lang 및 Steinberg의 結果와 비슷하였으나, glucose의 Aw는 0.73으로 相異하였다. 이는 実驗에 使用한 glucose의 순도 및 頒粒狀態가 다르기 때문인 것으로 생각된다. glucose와 NaCl의混合物이 Aw 0.65 이하에서는 吸湿을 하지 않다가 Aw 0.73이상에서 吸湿量이 급증한 것은 이 Aw에서 糖과 소금混合物의 結晶性이 變한것에 起因한 것으로 추측된다. 結晶性은 糖類의 吸湿에 重大한 영향을 미쳐 結晶이 變形되거나膨潤되면 binding site가 增加하고 bond energy가 낮아져 吸湿이 增加된다고 알려져 있다^{22,23)}. 한편, 흡습물질의 성질을 나타내는 slope b는 glucose와 NaCl의混合比率에 따라 달랐으며, glucose:NaCl=40:60에 slope가 가장 커 이混合物의 吸湿하는 性質이 큰 것을 의미하며, glucose와 NaCl을 80:20으로 混合하였을 때 slope

Table 2. Smith plot parameters of sorption isotherm at 20°C
for glucose-NaCl and sucrose-NaCl mixtures

Composition of mixtures (%)	Intercept a	Slope b	Correlation coeff. (r)
Glucose:NaCl	100 : 0 0.098	-0.013	0.999
	80 : 20 -0.813	-1.727	0.996
	60 : 40 -1.451	-2.758	0.983
	40 : 60 -1.559	-2.909	0.992
	20 : 80 -1.120	-2.278	0.999
	0 : 100 -1.688	-2.520	1.000
Sucrose:NaCl	100 : 0 -1.688	-2.520	1.000
	80 : 20 -0.127	-1.017	0.999
	60 : 40 -0.619	-1.847	0.987
	40 : 60 -0.744	-1.857	0.994
	20 : 80 -0.182	-1.243	0.999
	0 : 100 -1.688	-2.520	1.000

가 가장 적어 吸湿을 가장 적게하는 경향을 나타내었다. 또한 sucrose와 NaCl의 混合物에서도 glucose-NaCl과 비슷한 경향을 나타내어 sucrose:NaCl=40:60의 slope가 가장 커었고, sucrose와 NaCl을 80:20으로 混合하였을 때 slope가 가장 적었다. 이 흡습성질의 차이는 糖과 소금의 混合比率에 따른 混合物이 개개성분 각각의 集團的인 吸湿性質(collective hygroscopic properties)을 나타내기 때문이라고 생각된다.

要 約

Sucrose 또는 glucose와 NaCl을 混合比率을 달리 하여 RH 46%에서 92%까지 6 단계의 相對濕度別로 20°C에서 貯藏하면서, 各 混合物의 吸湿特性을 調査한 결과를 要約하면 다음과 같다.

1. 貯藏時間에 따른 糖과 소금 混合物의 吸湿曲線은 初期의 吸湿速度가 매우 완만하였으며 RH 65%에서는 吸湿量이 매우 적어 平衡에 빨리 도달하였으나, RH 73% 이상에서는 吸湿速度가 증가하였을 뿐만 아니라 저장기간이 增加함에 따라 吸湿量이 계속적으로 증가하였다.

2. 貯藏時間과 吸湿速度간에는 $\log(\frac{ds}{dt}) = a \log(t) + \log(b)$ 의 직선관계식이 성립되었으며, Sucrose와 NaCl 혼합물의 경우에는 소금混入量이 增加함에 따라

一般的으로 slope가 커지는 경향을 보였으나, glucose와 NaCl混合物에서는 일정한 경향을 나타내지 않았다.

3. 糖과 소금混合物의 混合比率 및 貯藏期間에 따른 吸湿水分量은 plateau의 모양을 보였으며, 이 plateau의 様相은 混合物의 種類 및 混合比率 또는 相對濕度에 따라 각각 相異하였다.

4. $\log(1-Aw)$ 와 吸湿水分量은 Aw 0.73~0.92사이에 직선적인 관계가 成立되었으며, 이때 slope는 混合物의 種類 및 混合比率에 따라 相異하였으나 糖과 NaCl의 混合比率이 40:60일 때 最大의 slope를 보여 가장 큰 混合性質을 나타냈다.

文 呈

1. Karel, M.: in *Principles of Food Preservation*, Part II (Karel, M., Fennema O.R. and Lund, D., eds), Marcel Dekker Inc., New York (1957)
2. Schwimmer, S.: *Food Technol.*, 34, 64 (1980)
3. Troller, T.A.: *Food Technol.*, 34, 76 (1980)
4. Berlin, E., Anderson, B.A. and Pallanch, M.J.: *J. Dairy Sci.*, 51, 1330 (1968)
5. Smith, D.S., Mannheim, C.H. and Gilbert, S.G.: *J. Food Sci.*, 46, 1051 (1981)

6. Iglesias, H. A., Chirife, J. and Lombardi, J. L. : *J. Food Technol.*, **10**, 385 (1975)
7. Iglesias, H. A., Chirife, J. and Viollaz, P. : *J. Food Technol.*, **12**, 505 (1977)
8. Brockmann, M. C. : *Food Technol.*, **24**, 60 (1970)
9. Lang, K. W. and Steinberg, M. P. : *J. Food Sci.*, **46**, 670 (1981)
10. Rockland, L. B. : *J. Food Res.*, **22**, 23 (1957)
11. Willmer, A. W. : *Ind. Chem. Eng. Anal. Ed.*, **18**, 251 (1946)
12. 金在根, 徐挺植 : 韓國農化學會誌, **23**, 1 (1980)
13. 朴吉童, 金友政, 崔鎮浩, 梁宰源, 成鉤淳 : 高麗人蔘學會誌, **5**, 1 (1981)
14. Henderson, S. M. : *Agric. Eng.*, **33**, 29 (1952)
15. Rockland, L. B. : *Food Res.*, **22**, 604 (1957)
16. Norvish, R. S. : *J. Food Tech.*, **1**, 25 (1966)
17. Ross, K. D. : *Food Tech.*, **29**, 26 (1975)
18. Chirife, T., Boquet, R. and Iglesias, H. A. : *Lebensm-Wiss. n. Technol.*, **12**, 150 (1979)
19. Troller, J. A. and Christian, J. H. B. : in *Water Activity and Food*, Academic Press, New York p.189 (1978)
20. Lang, K. W. and Steinberg, P. : *J. Food Sci.*, **46**, 1450 (1981)
21. Smith, S. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 646 (1947)
22. Makower, B. and Dye, W. : *J. Agric. Food Chem.*, **4**, 79 (1956)
23. Lang, K. W. and Steinberg, M. P. : *J. Food Sci.*, **45**, 12228 (1980)