

## 栽培環境이 麥酒麥의 $\beta$ -Glucan 含量과 $\beta$ -Glucanase 活性에 미치는 影響

金 源 一·張 錦 世\*·朴 魯 東·金 廣 植

全南大學 農科大學 農化學科, \*農村振興廳 麥類研究所  
(1986년 4월 8일 수리)

Effect of Cultural Environments on  $\beta$ -Glucan Contents  
and  $\beta$ -Glucanase Activities on Malting Barley Varieties

Won-Il Kim, Hyun-Se Chang\*, Ro-Dong Park and Kwang-Sik Kim

Department of Agricultural Chemistry, Chonnam National University and  
\*Wheat and Barley Research Institute, Office of Rural Development, Suwon, Korea

### Abstract

The contents of water soluble  $\beta$ -glucan were 1.4~4.0% in grains of 4 recommended varieties, and 0.3~0.6% in their malt. The  $\beta$ -glucan content was subject to environmental factors such as cultivating region and nitrogen fertilizer level. The  $\beta$ -glucan content of grains was positively correlated with the viscosity, but negatively with the protein and total gum contents. The  $\beta$ -glucanase activity was 11.0~20.0 sec as the reduced flow time in malt of 4 recommended varieties and was also subject to environmental factors.  $\beta$ -Glucanase activity showed the highest level after the 6th day during malting. The  $\beta$ -glucanase activity in malt was positively correlated with malt extract, but negatively with the residual  $\beta$ -glucan content. The protein content in malt was negatively correlated with malt extract, but positively with the diastatic power.

### 緒 論

麥酒麥 中의  $\beta$ -glucan은 麥酒麥種實의 濕粉性胚乳組織 細胞膜의 構造의 한 層을 形成하여 製麥芽過程 中 主로 胚乳에 存在하는 여려 酵素들의 作用에 物理的 障害가 되며, 釀造過程 中 麥汁의 分離를 어렵게 하고, 또 贯藏中에 沈澱되어 麥酒의 shelf life를 短縮시키는 等의 저해적인 作用과 관련이 있다.<sup>1, 2, 3)</sup>

한편  $\beta$ -glucanase에 의한  $\beta$ -glucan의 分解는 製麥芽過程中 amylase를 비롯한 여려 酵素活性를 促進할 수 있는 것으로 보인다.<sup>2, 4)</sup> Luchsinger<sup>5, 6)</sup> 등은 發芽된 보리에서 두 가지 形態의 endo- $\beta$ -glucanase를 分離하고, 이들 酵素의 溶解度, 最適 pH, 熱安定性, 酵素의 作用機作에 對하여 報告하였다.

本研究는 現在 우리나라 장려품종 麥酬麥을 栽培하여 原麥과 麥芽의 重要한 品質特性인  $\beta$ -glucan含量과  $\beta$ -glucanase活性의 麥酒麥 品種, 栽培

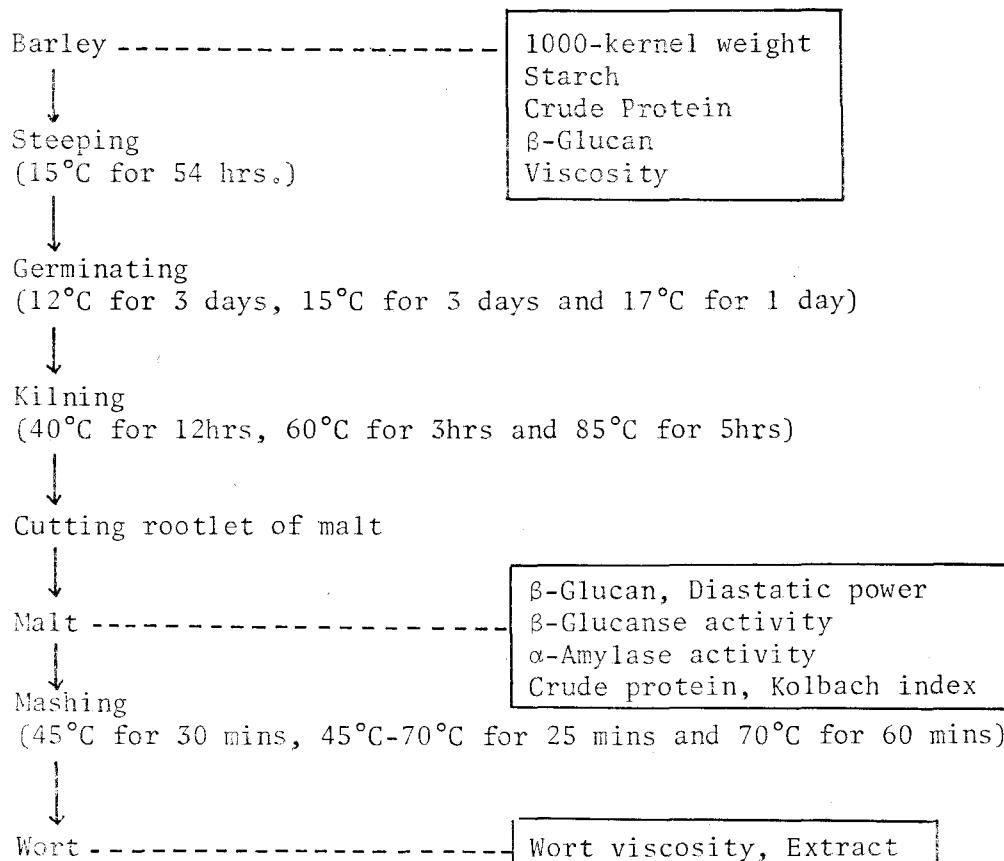


Fig. 1. Outlines for experimental procedure

地域 및 塞素質肥料의 施用量에 따라 어떻게 影響 받는가를 규명하고, 또 蛋白質含量, 粘度, 抽出收量, 酵素力價 등 他品質特性과의 相關係를 알아보고자 遂行하였다.

### 材料 및 方法

#### 1. 麥酒麥의 栽培 및 試料研究

1) 品種別 品質檢定을 爲하여 4品種(Goldenmeli-on, 香麥, 泗川 6號, 斗山 8號)을 晉州에서 麥類研究所 標準栽培法에 準하여 栽培하였다.

2) 品種 및 栽培地域에 따른  $\beta$ -glucan含量과  $\beta$ -glucanase活性의 變異를 보기 위하여 4品種(香麥, 泗川 6號, 斗山 22號, 濟州 1號)을 3地域(晋州, 海南, 濟州)에서 栽培하였다.

3) 施肥量에 따른  $\beta$ -glucan含量과  $\beta$ -glucanase活性의 變異를 보기 위하여 2品種(香麥, 泗川 6號

을 塞素肥料 3水準(8, 10, 12kg/10a)으로 처리하였으며 半은 基肥로서 나머지 半은 追肥로 栽培하여 麥酒麥 種實을 收穫 乾燥한 後에 휴면타파를 위하여 3個月間 保管한 다음 使用하였다.

原麥試料로는 malting barley sieving grader로 2.2mm 이상의 原麥을 選別하여 千粒重을 조사하고 細碎하여 0.5mm체를 통과한 分割을 사용하였으며, 麥芽試料로는 日本 楠木 農試 方法<sup>7)</sup>에 따라 麥芽를 製造하여 細碎한 後 0.5mm체를 통과한 分離을 使用하였다.

#### 2. 原麥과 麥芽의 $\beta$ -glucan含量測定

Soluble  $\beta$ -glucan含量은 Meredith等의 方法<sup>8)</sup>에 따라 測定하였다. Total gum과 starchy gum含量은 Fleming 等의 方法<sup>9)</sup>을 수정하여 測定하였다. 즉 試料 1.25g에 0.1M carbonate buffer(pH 10) 溶液 25ml를 加하여 45°C에서 50分間 過濾후

출하고, 3,000rpm에서 10분間 원심분리시켜 얻은 上澄液 5ml를 각각 取하여, 하나는 0.7N HCl 溶液 60ml를 加하여 98°C에서 2時間 酸加水分解한 後 200ml로 定容하고 다른 하나는 pH를 5.5로 調節하여 1% amyloglucosidase溶液 2ml를 加한 뒤 37°C에서 1시간 培養하고 70% ethanol 15ml를 加하여 0°C에서 1시간 放置한 後 3,000rpm에서 10分間 원심분리하여 上澄液을 100ml로 定容하였다. 定容한 두 液을 각각 anthrone法<sup>10)</sup>과 glucose oxidase-peroxidase法<sup>10)</sup>으로 glucose含量을 測定하여 算出하였다.

### 3. 麥芽의 $\beta$ -glucanase活性 測定

粗酵素液은 Morgan等의 方法<sup>11)</sup>에 따라 調製했으며, 酵素活性은 Bourne과 Pierce의 方法<sup>12)</sup>을 應用하여 Cannon-100 viscometer로 flow time을 測定하여 算出하였다.

### 4. 原麥과 麥芽의 品質檢定

1) 原麥의 成分分析 : 粗蛋白質은 kjeldahl法<sup>10)</sup>, starch는 酵素法<sup>10)</sup>으로 定量하였다. 粘度는 試料 1.25g을 0.1M carbonate buffer(pH 10) 溶液 25ml로 45°C에서 50分間 친탕抽出하여 3,000rpm에서 10分間 遠心分離한 後, 上澄液 8ml를 Cannon-100 viscometer에 넣고 20°C 항온에서의 flow time을 測定하였으며 이를 Bendelow의 方法<sup>13)</sup>에 따라 cst單位로 补正하였다.

2) 麥芽의 成分分析 : 日本 栃木 農試方法<sup>7)</sup>에 따라 酵素力價(diastatic power),  $\alpha$ -amylase活性, kolbach index를 測定하였으며, 粗蛋白質含量은 kjeldahl法으로 測定하였다. 단 抽出收量과 麥汁粘度 測定을 위한 麥汁은 당화조에서 麥芽紛 30g을 糖化 beaker에 넣고 45°C 증류수 120ml를 加하여 100rpm으로 30分間 交拌한 다음, 水溫을 1

分間 1°C씩, 25分後 70°C로 上昇시키고 70°C 증류수 60ml를 加하였다. 70°C에서 60分間 維持하여 糖化를 마친 다음 糖化 beaker를 室溫으로 冷却시킨 後 증류수를 加하여 beaker 안의 무게를 270g이 되게 한 後 Toyo No. 2. 여자로 여과하여 이 여액으로 抽出收量과 麥汁粘度를 測定하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 麥酒麥의 $\beta$ -glucan含量

1)  $\beta$ -glucan과 total gum含量 : 原麥中の 水溶性  $\beta$ -glucan含量은 斗山 8號에서 2.5%로 가장 많았으며 泗川 6號에서 1.7%로 가장 적었다(Table 1). 이는 Bourne와 Pierce<sup>12)</sup>가 報告한 1.5~2.5%와 비슷한 水準이었으나, Prentice等<sup>14)</sup>의 4.6~8.2%보다는 낮은 水準이었다. Total gum含量은 6.0~7.4%로  $\beta$ -glucan含量보다 2~3倍 높았는데 이것은 pH10의 carbonate buffer溶液 抽出物에  $\beta$ -glucan以外相當量의 濃粉, pentosan, hemicellulose 等이 含有되어 있음을 나타내고 있다. 여기서는 total gum에서 starchy gum과 水溶性  $\beta$ -glucan을 合한 것을 other gum substance로 表示하였다.

2) 品種과 栽培地域別 變異 : Table 2는 4장려품종 麥주麥의 品種 및 栽培地域에 따른 原麥과 麥芽의  $\beta$ -glucan含量을 나타낸 것으로 品種에 따른 原麥에서의 平均含量은 斗山 22號가 3.46%로 가장 많았으며, 濟州 1號가 2.05%로 가장 낮은 含量을 보였다. 또 栽培地域에 따른 原麥에서의 平均含量은 晉州地域이 3.32%로 가장 많았으며, 海南地域이 2.77%, 濟州地域이 2.31%를 보였으나, 品種 및 栽培地域에 대한 有意的인 差異는 없었다.

Table 1. Contents of total gum, starchy gum, water soluble  $\beta$ -glucan and other gum substances in malting barley varieties.

Varieties	Gum substance			
	Water soluble $\beta$ -glucan(%)	Starchy gum(%)	Other gums(%)	Total gum(%)
Goldenmelon	2.00	0.49	3.46	5.95
Hyangmack	1.88	0.73	3.49	6.10
Sacheon*6	1.73	1.06	3.70	6.49
Doosan*8	2.48	1.06	3.87	7.41

Table 2. Water soluble  $\beta$ -glucan content (%) in barley and malt with cultivating regions and varieties.

Variety	Barley				Malt			
	Jinju	Haenam	Jeju	Mean	Jinju	Haenam	Jeju	Mean
Hyangmack	3.23	1.98	3.37	2.86 <sup>a,y</sup>	0.39	0.44	0.38	0.40a
Sacheon #6	3.84	3.23	1.41	2.83a	0.47	0.46	0.47	0.47a
Doosan #22	3.95	3.46	2.97	3.46a	0.29	0.43	0.52	0.41a
Jeju #1	2.24	2.42	1.49	2.05a	0.47	0.62	0.34	0.48a
Mean	3.32a	2.77a	2.31a		0.41a	0.49a	0.43a	

y) Mean separation within each column and each row by Duncan's multiple test at 5% level

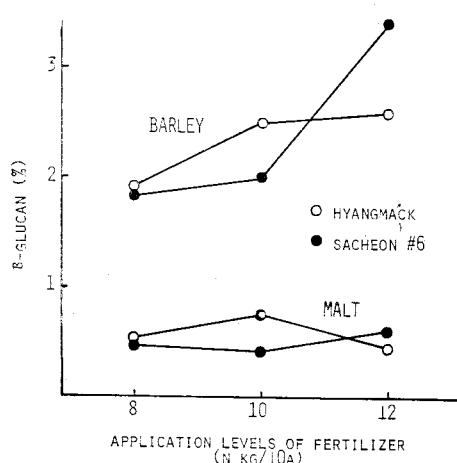


Fig. 2. Variation of  $\beta$ -glucan content in malting barley and malt with application levels of nitrogen fertilizer

麥芽中의  $\beta$ -glucan含量은 0.3~0.6% 수준으로 品種別, 栽培地域別 差異가 적었다(Table 2).

3) 施肥量의 影響 : Fig. 2는 窒素質 肥料의 施用量에 따른  $\beta$ -glucan의 含量을 測定한 結果로 窒素質 肥料의 增加는  $\beta$ -glucan 含量을 크게 增加시켰으며, 品種에 따라 相異한 反應을 보여 香麥에서는 窒素 10kg/10a區에서, 泗川 6號에서는 12kg/10a區에서 크게 增加하였다. 이는 窒素質 肥料의 增施가 穀粒內 蛋白質 含量의 增加를 誘導하고  $\beta$ -glucan이 이를 蛋白質과 化學結合<sup>15)</sup>하여 胚乳細胞膜의 構成成分으로 薯積됨으로서 酶素的 分解를 抑制하여 含量이 높아진 것으로 생각되었다. 그러나 麥芽에서는 그 含量이 0.4~0.6%로서 窒素質肥料 水準間에 差異가 거의 없었다(Fig. 2).

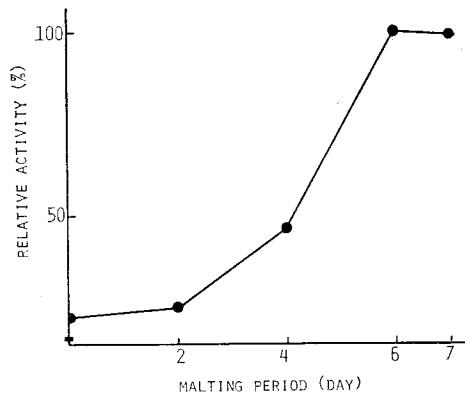


Fig. 3. Changes of  $\beta$ -glucanase activity in malt during malting

## 2. 麥芽의 $\beta$ -glucanase活性

1) 製麥芽期間中  $\beta$ -glucanase活性의 經時的 變化 : 製麥芽過程에서  $\beta$ -glucanase活性의 變化는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 製麥初期에는 그活性이 대단히 약하나, 製麥 2일째 부터 增加하여 6일 以後 最高水準에 도달하였다.

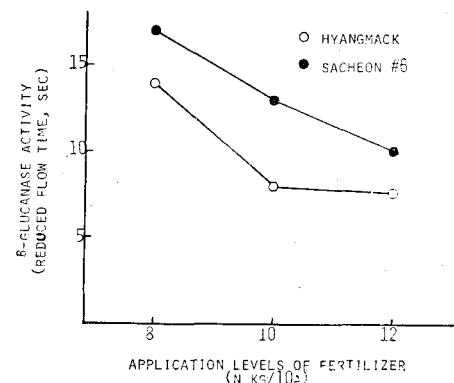
이는 製麥期間中에 穀粒內의水分의 增加로 組織內 變化가 일어나 植物 hormone인 GA<sub>3</sub>가 分泌되어 酶素의 生合成을 誘導하는 糊粉層을 자극함으로써活性이增加하였던 것으로 추정되었다.<sup>16)</sup>

2) 品種 및 栽培地域別 變異 : Table 3은 品種 및 栽培地域에 따른 麥芽  $\beta$ -glucanase活性을 나타낸 것이다. 品種에 따른 平均活性은 泗川 6號가 18.7秒 減少하여 가장 높았으며 香麥이 13.0秒 減少하여 가장 낮은活性을 보였고 각 品種間에有意의 差異가 있었다. 栽培地域에 따른 平均活性은  $\beta$ -glucan含量이 가장 적었던 濟州地域 麥酒麥

**Table 3.**  $\beta$ -Glucanase activity (Reduced flow time, sec) in malt with cultivating regions and varieties.

Region Variety	Jinju	Haenam	Jeju	Mean
Hyangmack	11.0	11.0	17.0	13.0a <sup>y</sup>
Sacheon#6	18.0	19.0	19.0	18.7b
Doosan#22	16.0	16.0	15.0	15.7ab
Jeju#1	15.0	17.0	19.0	17.0b
Mean	15.0a	15.8a	17.5a	

y) Mean separation within each column and each row by Duncan's multiple range test at 5% level



**Fig. 4.** Variation of  $\beta$ -glucanase activity in malting barley with application levels of nitrogen fertilizer

**Table 4.** Quality characteristics of 4 varieties of malting barley

Varieties	1,000 kernel weight (g)	Water soluble $\beta$ -glucan (%)	Starch (%)	Crude protein (d.b%)	Viscosity (cSt)	Total gum (%)
Goldenmelon	L*	51.4	2.07	54.4	12.51	2.98
	S	33.0	1.92	50.0	12.95	2.96
Hyangmack	L	46.8	2.15	54.4	14.00	3.43
	S	30.6	1.61	51.2	14.45	3.03
Sacheon#6	L	47.4	2.00	49.6	13.62	2.63
	S	31.7	1.33	43.9	14.65	2.39
Doosan#6	L	53.2	2.91	51.4	12.89	4.33
	S	34.9	2.04	49.8	13.67	3.23

\*L : Large size (> 2.5mm) of grain

S : Small size (2.5~2.2mm) of grain

**Table 5.** Quality characteristics of malt from 4 varieties of malting barley

Varieties	$\beta$ -Glucanase activity (Reduced flow time, sec)	Water soluble $\beta$ -glucan (%)	Crude protein (d.b%)	Kolbach index (%)	$\alpha$ -Amylase activity (glucose gr. malt 100gr.)	Diastatic power ( $^{\circ}$ WK)	Extract (%)	Wort viscosity (cSt)
Goldenmelon	L*	36.0	0.32	11.97	39.3	36.5	261	70.5
	S	31.9	0.41	12.68	39.2	42.9	319	67.1
Hyangmack	L	16.9	0.82	13.19	29.4	35.8	288	68.2
	S	20.8	0.54	14.18	29.9	46.4	319	61.4
Sacheon#6	L	28.8	0.50	13.60	26.7	31.4	282	68.8
	S	11.8	0.81	14.53	35.4	31.7	313	63.5
Doosan#8	L	27.2	0.56	12.78	28.6	40.9	240	72.8
	S	27.8	0.56	12.96	36.2	56.4	273	69.5

\*L : Large size (> 2.5mm) of grain

S : Small size (2.5~2.2mm) of grain

이 17.5秒로 가장 높은活性을 보였고, 晉州地域이 가장 낮은 15.0秒를 보였으나 각 地域間의活性에有意的 差異는 없었다(Table 3).

3)施肥量의影響:施肥量의變化에 따른  $\beta$ -glucanase活性은 Fig. 4와 같이 窓素의施肥量이增加함에 따라서  $\beta$ -glucan分解에 關與하는  $\beta$ -gluca-

Table 6. Correlation coefficients among various qualities in barely and malt (M=16)

Quality	Barley $\beta$ -glucan	Malt $\beta$ -glucan	Malt $\beta$ -glucanase
Barley	1000 kernel weight	0.796**	-0.197
	$\beta$ -Glucan	—	-0.226
	Starch	0.369	-0.099
	Protein	-0.667**	0.757**
	Total gum	-0.729**	0.214
	Viscosity	0.895**	-0.016
Malt	$\beta$ -Glucan	—	-0.936**
	Extract	0.926**	-0.402
	Protein	-0.639**	0.640**
	Kolbach index	-0.305	-0.380
	Diastatic power	-0.829**	0.220
	$\alpha$ -Amylase	0.151	-0.143
	Wort viscosity	0.148	0.224

\* Significant at the 5% level

\*\* Significant at the 1% level

nase는兩品種에서共히減少하는傾向을 나타내었다(Fig. 4).

### 3. $\beta$ -glucan含量 및 $\beta$ -glucanase活性과 麥酒麥品質特性과의關係

Table 4는晋州에서栽培한 4獎勵品種原麥의一般的의品質特性이다. 良質의原麥은千粒重과澱粉含量, 그리고낮은蛋白質含量과粘度를要求하는데<sup>17)</sup>澱粉은45~55%範圍로Goldenmelon과香麥에서높았으며, 千粒重은40~50g範圍로Goldenmelon과斗山8號에서높았다. 蛋白質含量은12~15%範圍로, 우리나라麥酒麥의蛋白質含量이品種에따라상이하나대개7.8~12.5%範圍라고한申등의報告<sup>18)</sup>보다높은倾向이있으며, 千粒重이큰Goldenmelon과斗山8號에서낮았다.粘度는2.4~4.3cSt範圍로泗川6號과Goldenmelon에서낮았다.  $\beta$ -glucan含量은1.3~2.9%로Bendelow가報告<sup>19)</sup>한캐나다產麥酒麥의 $\beta$ -glucan含量1.7~3.4%와비슷하였다.

Table 5는麥芽와芽汁에서調查한一般的의品質特性이다. 良質의麥芽와麥汁은낮은麥芽蛋白質과麥汁粘度, 그리고높은Kolbach index와 $\alpha$ -amylase活性, 酶素力價, 抽出收量을要求하는데,<sup>17)</sup>Goldenmelon과斗山8號가 다른두品種에

비해모든項目에서좋은品質을가진것으로나타났다.本實驗에서 $\alpha$ -amylase活性은31.4~56.4unit였고, 麥汁粘度는1.30~1.44cSt였다.  $\alpha$ -amylase活性은캐나다產麥酒麥의麥芽를대상으로實驗한Bendelow의報告<sup>19)</sup>와비슷하였으나, 麥汁粘度는약간낮은水準을보였다. 한편 $\beta$ -glucanase活性은11.8~36.0秒의範圍로Goldenmelon과斗山8號에서높았고,  $\beta$ -glucan含量은0.32~0.82%의範圍로역시Goldenmelon과斗山8號에서낮았다.

Table 6은原麥과麥芽의 $\beta$ -glucan含量및麥芽의 $\beta$ -glucanase活性과他麥酒麥品質特性과의相關關係를나타내고있다.原麥의 $\beta$ -glucan含量은粘度와正의相關이있었는데, 이로써 $\beta$ -glucan含量이粘度에影響을미치는主要因으로서해석되었다. 또 $\beta$ -glucan은蛋白質含量과負의相關을보임으로서Chung의報告<sup>20)</sup>와一致하였으나, Macleod<sup>15)</sup>와鄭<sup>21)</sup>의報告와는상이하였다. 이점에대해서는이미언급한窒素質肥料水準의增加에따른 $\beta$ -glucan含量이增加하였다는點과함께앞으로폭넓은檢討를해야할것으로생각된다. 한편原麥의 $\beta$ -glucan含量은千粒重과正의相關을Total gum과負의相關을나타냈다.

麥芽의 $\beta$ -glucan含量은 $\beta$ -glucanase活性과高

度의 負의 相關을 갖는 데, 이는  $\beta$ -glucanase活性이 麥芽內의 殘存  $\beta$ -glucan含量에 크게 影響을 미치기 때문이라고 생각되었다. 麥芽의  $\beta$ -glucanase活性은 抽出收量과 正의 相關을 보였는데 이는 澱粉粒子를 둘러싸고 있는  $\beta$ -glucan이 製麥期間中  $\beta$ -glucanase에 의해 分解되어 抽出이 容易해진 原因으로 생각되었다.

한편 Den Hartog와 Lambert<sup>22)</sup>는 麥芽品質로서蛋白質含量과 酶素力價, 抽出收量을 重要視하였으며, 蛋白質含量과 抽出收量 사이에는 負의 相關이 있음을 報告하였는 바, 本 實驗에서도 蛋白質含量은 抽出收量과 負의 相關을, 酶素力價와 正의 相關을 보임으로써 이들의 報告와 같은 傾向이 있었다 (Table 7).

Table 7. Correlation coefficients among protein, extract and diastatic power in malt ( $M = 16$ )

Quality	Extract	Diastatic power
Protein	-0.785**	0.605**
Extract	—	-0.916**

\*\* Significant at the 1% level.

### 抄 錄

麥酒麥獎勵品種의 原麥과 麥芽에서 水溶性  $\beta$ -glucan含量은 각각 1.4~4.0%와 0.3~0.6%範圍였다. 原麥의  $\beta$ -glucan含量은 品種, 栽培地域 및 塵素質肥料 水準의 影響을 많이 받는 것으로 나타났다. 原麥의  $\beta$ -glucan含量은 粘度와 高度의 正의 關係를 보였으며, 蛋白質含量과 total gum含量에 對하여는 각각 負의 相關을 나타내었다. 麥芽의  $\beta$ -glucanase活性은 粘度減少의 相對時間으로 標示할 때 11.0~20.0秒였으며, 品種, 栽培地域 및 塵素肥料 水準의 影響을 많이 받았으며, 製麥芽中  $\beta$ -glucanase活性은 第6日째 以後부터 最高水準을 유지하였다. 麥芽  $\beta$ -glucanase活性은 麥芽의 殘存  $\beta$ -glucan含量과 負相關을 抽出收量과는 正相關을 보였다. 麥芽의 蛋白質含量은 抽出收量과 負相關을, 酶素力價와 正相關을 보였다.

### 參 考 文 獻

1. Bamforth, C.W.: Brewers Digest, 57 : 22(19

- 82).
- Bourne, T.D. and Pierce, J.S.: Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am., 9(3) : 151(1972).
  - Morgan, A.H. and Gothard, P.G.: J. Inst. Brew., 83 : 231(1977).
  - Bathgate, G.N. and Dolglesh, C.E.: ASBC Proceeding, 33 : 32(1975).
  - Luchsinger, W.W., Ferrell, W.J. and Schneberger, G.L.: Cereal Chem., 41 : 554(1963).
  - Luchsinger, W.W.: Cereal Chem., 39 : 225 (1961).
  - Ujihara, K.: 日本 栃木 農試 研報. 21(1976).
  - Meredith, W.O.S., Watts, T.A. and Anderson, J.A.: J.A. Chem., 31 : 653(1953) [The Brewers Digest, 33 : 38(1958)].
  - Flaming, M., Manners, D.J., Jackson, R.M. and Cooke, S.C.: J. Inst. Brew., 80 : 399 (1974).
  - Approved method of the American Association of Cereal Chemists II, 8th Ed., 46, 76, 80(1983).
  - Morgan A.G., Smith, D.B. and Gill, A.A.: Barley Genetics, IV: 586(1982).
  - Bourne, T.D. and Pierce, J.S.: J. Inst. Brew., 76 : 328(1970).
  - Bendelow, V.M.: J. Inst. Brew., 81 : 127 (1975).
  - Prentice, N., Babler, S. and Faber, S.: Cereal Chem., 57(3) : 198(1980).
  - MecLeod, A.M. and McCorquodale.: J. Inst. Brew., 64 : 162(1958).
  - Russell, L.J.: Plant Physiol., 47 : 412(1971).
  - 曹章煥·張鶴吉·李殷燮: 韓育誌. 14(1) : 75 (1982).
  - 申鉉國·金泳相·裴聖浩·金載旭: 韓農化誌. 23(3) : 150(1980).
  - Bendelow, V.M.: J. Amer. Soc. Brew. Chem., 35 : 81(1977).
  - Chung, T.Y.: Ph. D. Thesis, Montana State Univ., (1982).
  - 鄭東熙: 全南大學校 碩士學位 論文(1984).
  - Den Hartog, G.T. and Lambert, J.W.: Agron. J., 45 : 208(1952).