

# Amino산-Xylose 갈변반응 물질의 항산화성

## 1. 아미노산과 갈변 반응 물질의 항산화성

유 병 진·이 강 호\*·김 장 량\*·이 종 호\*\*  
강릉대학 식품영양학과·\*부산수산대학 식품공학과·\*\*경상대학 식품영양학과  
(1985년 11월 20일 수리)

## Antioxidant Activity of Amino Acid-Xylose Browning Reaction Products

### 1. Antioxidant Activity of Various Amino Acids and Their Browning Reaction Products

Byeong-Jin YOU

Department of Food & Nutrition, Kangreung National University, Kangruung 210, Korea

Kang-Ho LEE, Chang-Yang KIM

Department of Food Science & Technology, National Fisheries University of Pusan  
Nam-gu, Pusan 608, Korea

and

Jong-Ho LEE

Department of Food & Nutrition, Gyeongsang National University, Chinju 620, Korea

(Received November 20, 1985)

In order to isolate and clarify the antioxygenic substances from the browning reaction products, the antioxidant activity of various amino acids and their browning reaction products were measured when they were reacted with xylose.

Among nonpolar amino acids Met and Trp appeared to have stronger antioxidant effect than others. Most of polar and basic amino acids, however, did not have antioxidant activity. Ser and Cys showed a rather slight prooxidant effect.

The browning reaction products of Trp and His had a higher level of antioxidant activity than that they were reacted as free amino acids. But the browning product of Met did not show the antioxidant activity.

When all amino acids were divided on their polar characteristics, the higher optical density of the browning reaction products showed, the stronger antioxidant activity revealed.

## 서 론

지질은 단백질과 더불어 식품중의 중요한 영양소로서 인체내에서 에너지원이 될 뿐만 아니라 필수지방산의 공급원이 되며 가공식품의 풍미에도 관여한다. 그러나 지질이 산화되거나 변패되었을 때는 생체장애 등의 독성을 나타낸다. Kaunitz등(1956, 1957), Matsui(1954) 및 Matano(1970)에 의하면 산패된 지

질은 성장억제와 설사를 유발시키며 지질 산화생성물중에서 가장 독성이 뚜렷한 성분은 휘발성 생성물이라고 하였고 이들은 갈변을 촉진하여 식품저장중의 변색과 냄새등 품질열화의 원인이 된다(Labuza 등, 191; Kim 등, 1973). 그러므로 식품의 가공 저장에서는 지질의 산화방지를 위하여 propyl gallate, BHA 및 BHT 등의 합성항산화제를 이용하고 있다. 최근 합성항산화제는 신장에 직접적인 해를 주거

나 혈중에 cholesterol 량을 증가시키며 빈혈을 일으키는 등 독성을 나타내므로(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive 1962, 1965) 그 사용량을 규제하거나 잠정적인 사용금지를 취하게 됨에 따라 천연항산화제의 연구 개발에 대한 관심이 높아지고 있다.

이미 밝혀진 천연항산화제로서는 단백질(Pokorny 등, 1961; Kajimoto 와 Kamo, 1964)과 이의 가수분해물(Bishov 등, 1977; Lim 과 Shipe, 1972), 아미노산(Olcott 와 Kuda, 1959; Marcuse, 1961) 및 flavonoid (Metha 와 Seshadri, 1959)와 이의 유도체들(Pratt 와 Watts, 1964; Pratt, 1976; Hayes 등, 1977; Hammerschmidt 와 Pratt, 1978) 등이 있는데 Yamaguchi 등 (1964)과 Yamaguchi 와 Koyama(1967a, b)는 식품의 가공저장중에 식품의 성분간에 쉽게 일어나는 갈변반응물질이 지질에 대한 항산화성이 있다고 보고한 이후로 이들을 항산화제로 이용하려는 연구가 진행되고 있다.

갈변반응물질의 항산화성에 관하여 Yamaguchi 등 (1964)과 Griffith 와 Johnson(1957) 등은 갈변반응 중간생성물인 reductone에 의해서 항산화작용이 나타난다고 하였으나 Kirigaya 등 (1968, 1969)은 최중생성물인 melanoidin 색소가 항산화성의 원인물질이라고 보고하는 등 갈변반응물질의 항산화성에 대한 원인물질이 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 실험에서는 항산화효과를 내는 원인물질을 분리, 정제하기 위하여 먼저 여러가지 아미노산의 항산화력을 측정하였고 이들과 xylose 를 반응시켜 얻어진 갈변 반응물질의 항산화성을 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 갈변반응물질의 조제

Table 1에 나타낸 12종의 아미노산 0.5M 용액과 D-xylose(Hayashi 社製) 0.5 M 용액을 동량섞어 100°C 에서 환류냉각시키면서 5시간동안 가열하여 갈변 반응물질을 얻었다.

### 2. Methyl Linoleate의 조제

safflower oil (日本 油脂(株)製)에 KOH 를 가하여 검화시키고 불검화물을 제거하기 위하여 ether 로 세척하고 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로써 pH 를 1~2로 조절한 뒤 ether 로써 지방산을 추출하였다. 지방산이 용해된 ether 층은 수세하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로써 탈수여과한 후 진

Table 1. Various amino acids used in browning reaction

DL-Alanine	(Ala)
L-Phenyl alanine	(Phe)
L-Tryptophan	(Trp)
L-Methionine	(Met)
L-Leucine	(Leu)
L-Serine	(Ser)
L-Glycine	(Gly)
L-Threonine	(Thr)
L-Cysteine	(Cys)
L-Lysine HCl	(Lys)
L-Arginine HCl	(Arg)
L-Histidine	(His)

공증발기에서 ether 를 제거하여 얻어진 혼합지방산에 methanol 을 5배량 가하고 황산을 3% 되도록 가하여 환류냉각시키면서 가열하였다. 생성된 지방산 methyl ester 를 hexane 으로 추출하여 진공증발기에서 hexane 을 제거한 다음 감압증류시켜 methyl linoleate 를 분취하였다.

### 3. 반응계의 조성

갈변반응물질 및 각각의 아미노산의 항산화성을 측정하기 위한 반응계는 다음과 같이 조성하였다. 각각의 갈변반응물질과 아미노산 0.1 g 을 15 ml 의 증류수에 분산시켜 만든 용액에 10 g 의 celite 545 를 가하여 고르게 흡착시키고 진공동결건조시킨 다음 여기에 methyl linoleate-ether 용액(5 g/10 ml)을 가하여 잘 섞은 다음 진공증발기에서 ether 를 증발시키고 25°C 에 보존하면서 과산화물가와 carbonyl 가를 측정하였다.

### 4. 실험방법

#### (1) 과산화물가의 측정

과산화물가는 AOAC(1980)법에 따라 측정 하였다. 시료 1~0.5 g 에 chloroform/acetic acid(1:2v/v)혼합용액을 가한 후 포화 KI 용액 1 ml 를 가하고 잘 흔들어서 정확히 30초 후에 증류수 50 ml 를 넣고 잘 흔들어서 전분용액을 지시약으로하여 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 적정하였다.

#### (2) Carbonyl 가의 측정

carbonyl 가는 Hernick 법 (1954)에 준하였다. 즉, 시료의 산화도에 따라 시료량을 500~20 mg 으로 조절하여 공전삼각플라스크에 취하고 carbonyl free benzene 5 ml 를 가하여 용해한 후 0.05% 2,4-DNPH benzene 용액(w/w) 5 ml 와 4.3% TCA·benzene 용

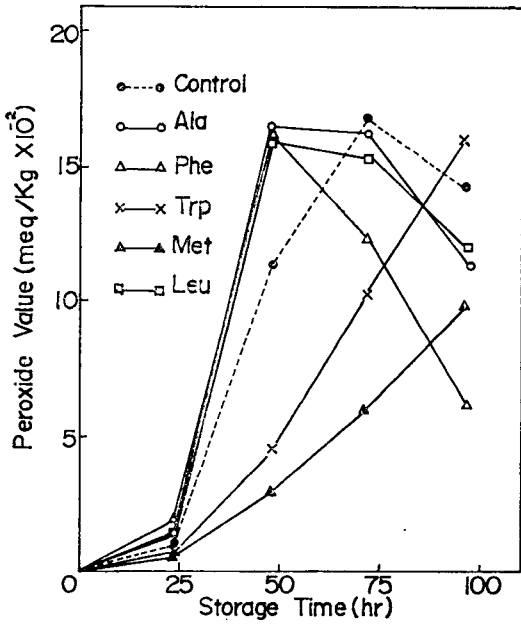


Fig. 1. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with nonpolar R group amino acids.

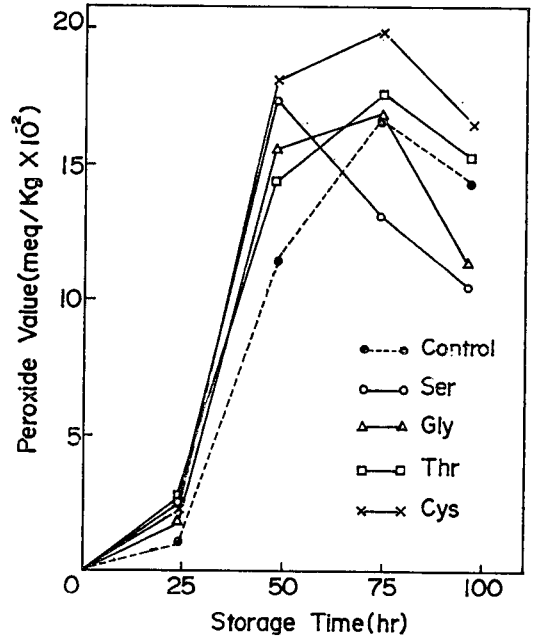


Fig. 2. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with polar R group amino acids.

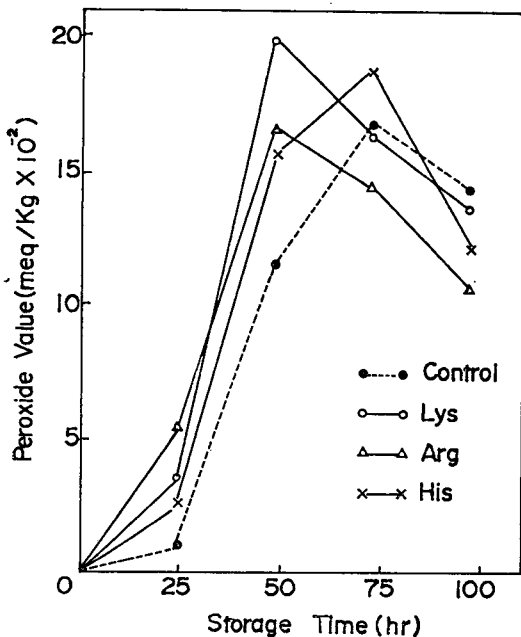


Fig. 3. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with basic amino acids.

액 3 ml 를 각각 가하고 60°C 수조에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 방냉하고 4% KOH·ethanol 용액을 10 ml 가하여 440 nm 에서의 흡광도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 아미노산의 항산화성

갈변반응의 원인물질인 아미노산의 항산화성을 조사하기 위하여 아미노산의 측쇄의 극성에 따라 분류하여 methyl linoleate 에 각각 첨가한 후 보존기간에 따른 과산화물가의 변화를 측정하였다(Fig. 1~3).

비극성, 소수성아미노산에서 Ala, Phe 과 Leu 는 보존초기부터 과산화물가가 급속히 증가하여 48시간 만에 1,620~1,680 meq/kg 까지 도달하여 대조구와 비슷한 결과를 나타내었으나 Met 와 Trp 는 보존초기에는 과산화물가의 상승이 완만하여 96시간을 경과한 후에 각각 1,610, 987 meq/kg 를 나타내었으므로 항산화효과가 있는 것으로 생각되었다. Met 의 항산화성은 Met 이 S 원자에 의한 하전이동이 용이하여 지질의 산화생성물인 과산화물과 쉽게 반응하여

methionine sulfoxide를 생성하게되므로 산화의 억제 반응을 차단하게되는 것(Natake와 Danno, 1973a)으로 해석되며 Trp는 safflower oil, linolenic acid와 인산완충용액과의 에밀전계에서도 항산화효과가 있음(Riisom 등, 1980; Marcuse, 1962, 1967; Marcuse와 Fredriksson, 1969)이 밝혀져 있으나 그 반응기구에 대해서는 확실히 알려져 있지않다. 극성 아미노산중에서는 Ser이 보존 48시간만에 과산화물가가 1,757 meq/kg에 달하였고 Gly, Thr과 Cys은 보관 72시간만에 각각 1,702, 1,784 및 1,999 meq/kg으로 최고치를 나타내었다. 이들 극성아미노산첨가구는 대조구와 비교할 때 약간의 산화촉진작용이 있는 것으로 보였으며 특히 Ser과 Cys의 작용력이 크다는 것을 알 수 있었다. Cys의 산화촉진작용은 지질의 자동산화 초기반응에서 산소흡수를 용이하게 해주거나(Natake와 Danno, 1973b; Marcuse, 1960) free radical 형성을 촉진하기 때문일 것(Natake와 Danno, 1973b)으로 추정하고 있다. 염기성아미노산인 Lys과 Arg은 보존 48시간만에 최고치인 1,971과 1,673 meq/kg에 달하였고 His은 72시간만에 1,882 meq/kg이나 이르러 약한 산화촉진작용을 나타내었으나 Stanley 등(1971)은 염기성아미노산이 지질과의 혼합

형태가 고체상태일 경우에 약한 항산화성을 나타낸다고 하였는데 이로 미루어보아 지질과 아미노산의 혼합형태가 항산화작용에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

항산화효력을 과산화물가만으로서 나타낼 때에는 항산화물질이 지질의 과산화물 생성을 억제하기 때문인지 아니면 생성된 과산화물이 2차생성물인 carbonyl 화합물로 분해되기 때문인지 알 수 없다. Totani 등(1975)에 의하면 아미노기를 가진 화합물은 과산화물을 분해시켜 과산화물가를 감소시키는 작용이 있다고 보고 하였으므로 아미노산의 항산화효력을 밝히기 위해서는 지질산화의 분해생성물인 carbonyl 화합물의 생성량을 측정할 필요가 있다고 판단되므로 보존기간에 따른 carbonyl가의 변화를 측정하였다(Fig. 4~6). 그 결과 소수성아미노산에서는 보존기간동안 carbonyl가가 계속하여 증가하는 추세를 보였으나 Met과 Trp를 첨가한 시료에서는 다소 억제되어 보존 96시간에서는 518과 698 meq/kg으로 Ala과 Phe에서 보다 낮은 값을 나타내었다. 따라서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Met과 Trp 첨가구에서 과산화물가의 상승이 억제된 것은 이들 아미노산이 과산화물의 생성을 억제하기 때문인 것을 알 수 있

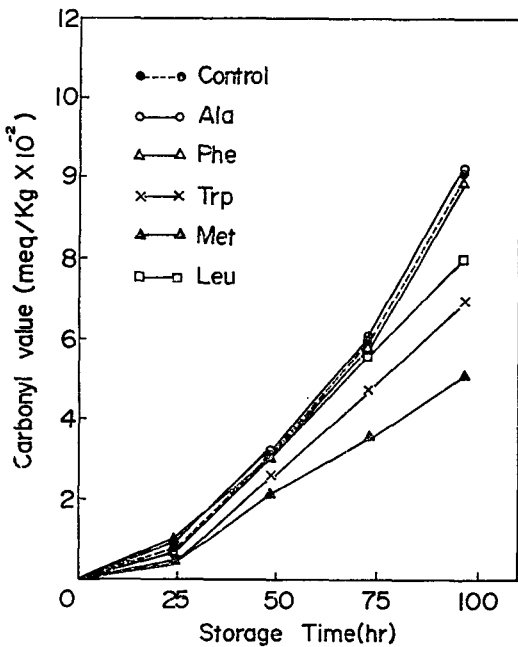


Fig. 4. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with nonpolar R group amino acids.

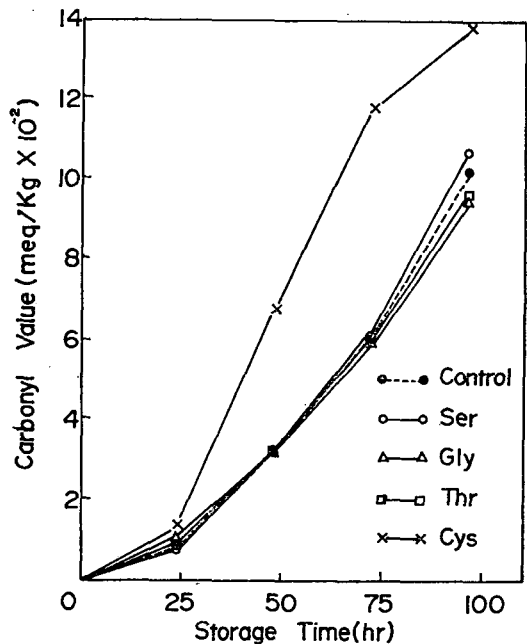


Fig. 5. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with polar R group amino acids.

Amino산-Xylose 갈변반응 물질의 항산화성

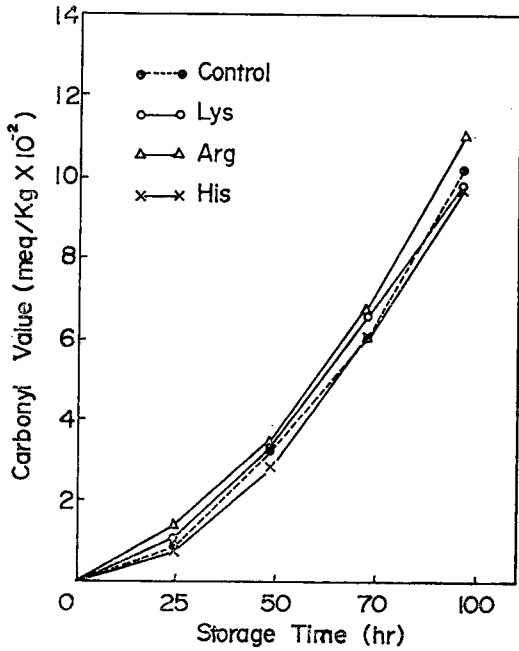


Fig. 6. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with basic amino acids.

었다. 극성아미노산과 염기성아미노산은 보존 96시간에 carbonyl가 935~1,066 meq/kg으로 대조구의 1,036 meq/kg과 거의 비슷하게 나타났으나 Cys은 1,389 meq/kg으로 강력한 산화촉진 작용을 나타내었다. 이와 같은 실험결과를 미루어 볼 때 아미노산의 항산화성은 측쇄의 극성보다는 관능기의 종류 및 수 그리고 분자구조상의 특징에 기인된 것으로 생각되었다.

2. 갈변반응 물질의 항산화성

1) 각종 아미노산 갈변반응물질의 항산화성

각종 아미노산과 xylose를 32시간 반응시킨 갈변반응물질의 항산화성을 methyl linoleate에 2%가 되도록 첨가한 후의 과산화물가와 carbonyl가의 변화로써 측정하였다(Fig. 7~12). 비극성아미노산의 갈변반응 물질을 첨가한 경우는 과산화물가가 보존 120시간만에 1,797~1,972 meq/kg에 달하여 항산화효력이 거의 없는 것으로 나타났고 특히 강한 항산화력을 나타내었던 Met의 갈변반응물질은 거의 항산화효과가 없었으나 Trp의 경우는 보존 170시간 후에도 과산화물가가 842 meq/kg으로 강한 효과를 나타

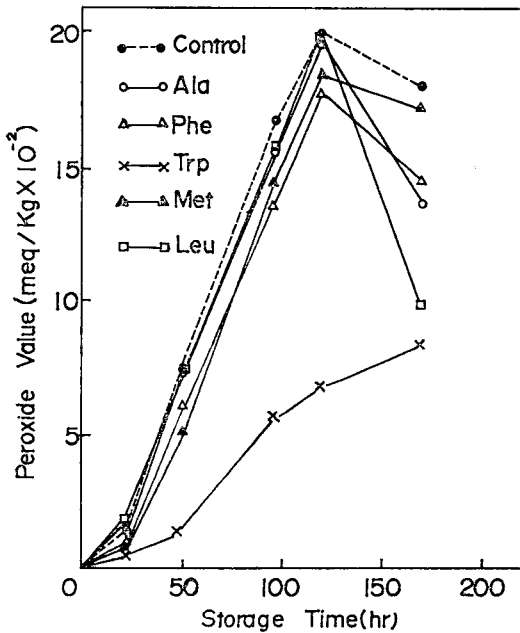


Fig. 7. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and amino acids with nonpolar R group.

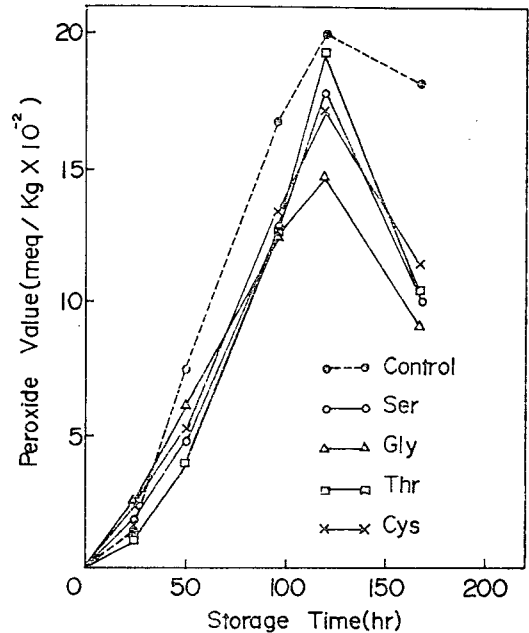


Fig. 8. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and amino acids with polar R group.

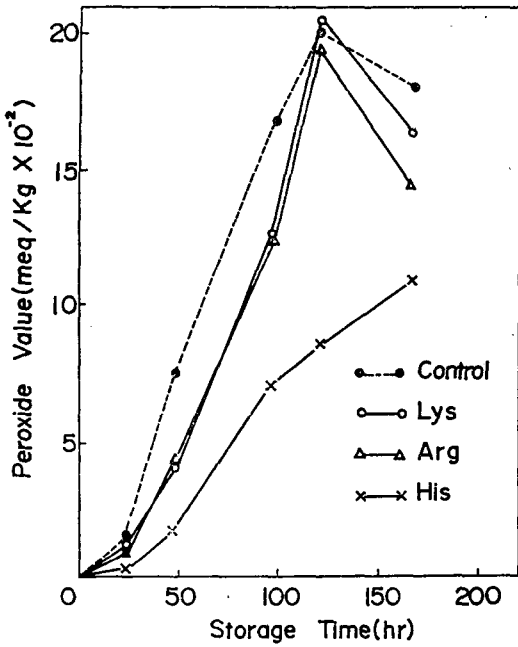


Fig. 9. Variation of peroxide value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and basic amino acids.

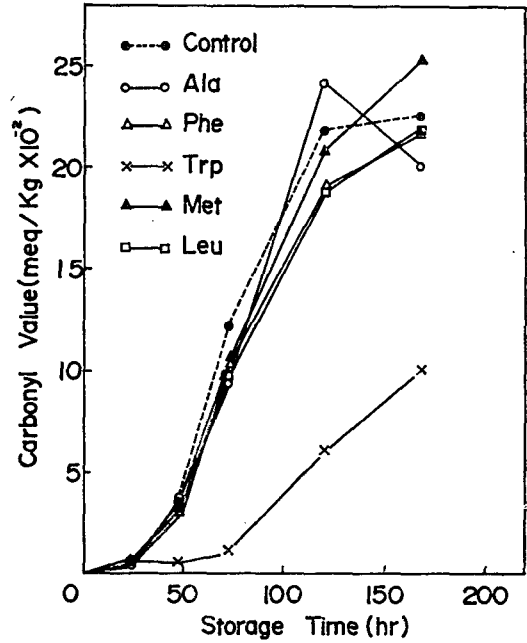


Fig. 10. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and amino acids with nonpolar R group.

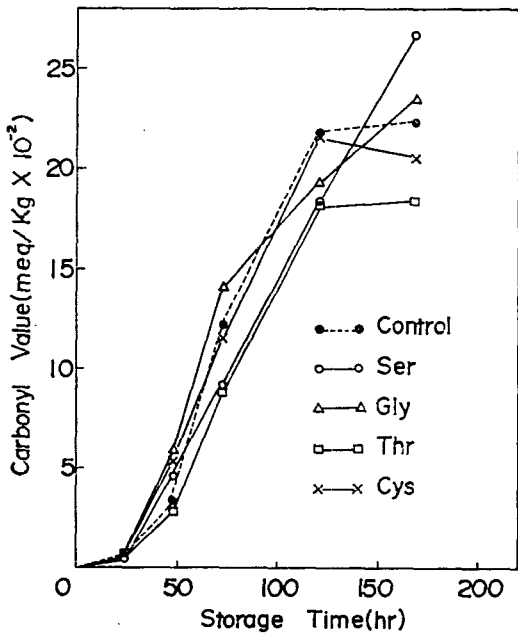


Fig. 11. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and amino acids with polar R group.

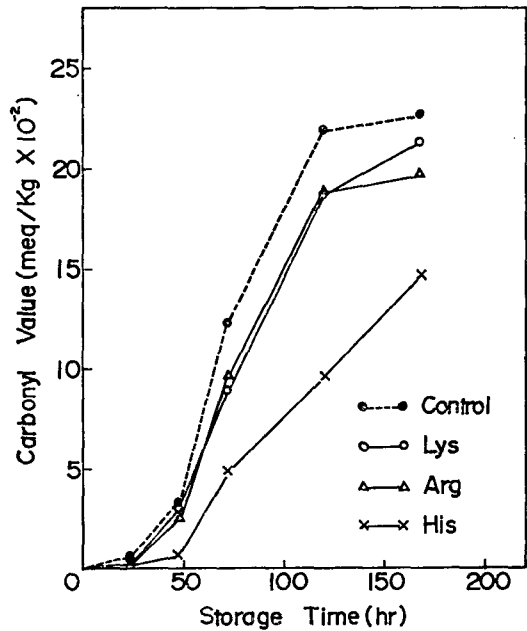


Fig. 12. Variation of carbonyl value of methyl linoleic ester added with browning reaction mixture formed by xylose and basic amino acids.

Amino산-Xylose 갈변반응 물질의 항산화성

내었다. 이와 같은 Trp와 ascorbic acid를 반응시켜 조제한 갈변반응물질이 강한 항산화효과가 있다고 보고한 Namiki 등(1982a)의 실험결과와도 일치되는 데 Trp이 다른 아미노산에 비하여 강한 항산화효과를 나타내는 것은 Trp의 indole group의 작용에 기인되는 것이 아닌가 생각된다(Namiki 등, 1982b). 극성 아미노산의 갈변반응물질의 경우는 보존 120시간만에 과산화물가가 1,489~1,902 meq/kg에 달하여 항산화력이 거의 없는 것으로 나타났으나 아미노산만을 첨가했을 때보다 과산화물가의 상승이 어느 정도 억제된 것은 Cys의 -SH기가 갈변반응에 의해 활성화(Kirigaya 등, 1969)되는 등 갈변반응에 의하여 환원력이 증가되기 때문으로 추정된다. 염기성아미노산의 갈변반응물질에 있어서 Lys과 Arg의 경우는 보존 120시간만에 과산화물가가 2,086과 1,889 meq/kg으로 나타나 항산화성은 거의 없는 것으로 보였으나 His 경우에는 보존 180시간이후에도 과산화물가가 1,120 meq/kg 정도에 머물러 강한 항산화력을 나타내었다. Lingertt와 Waller(1983) 및 Kirigaya 등(1969)의 보고에서는 His이 glucose와 반응하여 형성된 갈변반응물질은 강한 항산화효과가 있는 것으로 지적된 바 있다. 이상의 결과에서 Trp와 His은 아미노산 단독일 때 보다 당과 갈변반응물질을 형성하였을 때 더 큰 항산화력을 나타내었고 Met은 갈변반응물질을 형성함으로써 항산화력이 소실됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 carbonyl 화합물의 변화를 측정한 결과(Fig. 12~14)에서도 동일하게 나타났다. 즉, 비극성아미노산의 갈변반응물질의 경우 Ala, Phe, Met과 Leu은 보존 120일 이후에 carbony가 1,800 meq/kg 이상에 달하였으나 Trp는 601 meq/kg 정도에 그쳤으며 염기성아미노산의 경우에는 Lys과 Arg이 1,800 meq/kg 이상으로 나타났으나 His은 1,000 meq/kg 이하로 나타나 비극성 아미노산인 Trp과 염기성아미노산인 His의 갈변반응물질은 항산화효과가 있는 것으로 밝혀졌다.

2) 갈변도와 항산화성

아미노산의 종류에 따른 갈변반응물질의 갈변도와 항산화력과의 관계를 알기 위하여 각각의 갈변반응물질을 methyl linoleate에 첨가하여 시료의 96시간 후의 과산화물가와 갈변도를 측정하였다(Fig. 13).

그 결과 비극성아미노산의 갈변반응물질의 갈변도는 Leu 0.67, Ala 1.53, Phe 1.75, Trp 2.50 및 Met 5.45 순으로 증가하였고 과산화물가는 각각 1,610, 1,587, 1,376, 611 및 1,479 meq/kg으로 Met

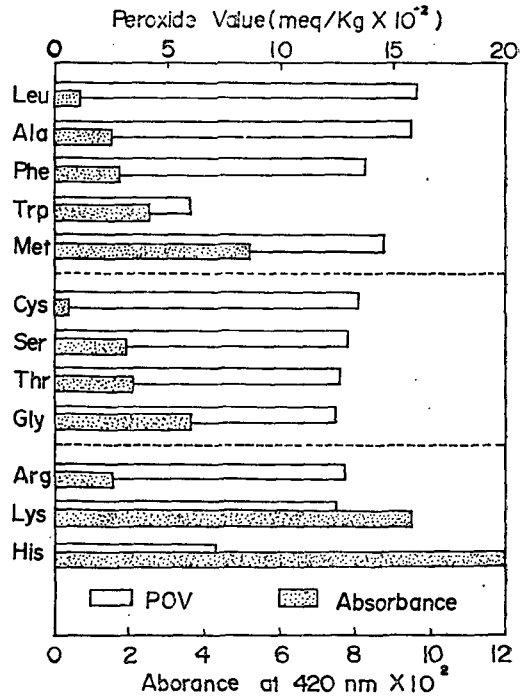


Fig. 13. Relation between antioxidant activity and color intensity of browning reaction mixture formed by xylose and amino acids.

의 경우만 제외하고 갈변도가 큰 아미노산일수록 항산화효과가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 극성 아미노산인 Cys, Ser, Thr과 Gly의 갈변반응물질에 있어서도 갈변도는 각각 0.358, 1.87, 2.09 및 3.64의 순으로 증가하는 반면 과산화물가는 1,350, 1,300, 1,292 및 1,260 meq/kg으로 감소하는 경향을 나타내어 갈변이 잘 일어나는 아미노산의 갈변반응물질일수록 항산화효과가 더 큰 것으로 생각되었다. 염기성아미노산인 Arg, Lys 및 His의 갈변반응물질도 같은 경향을 나타내어 갈변도가 1.55, 9.48 및 12.00으로 증가됨에 따라 과산화물가는 1,295, 1,261 및 725 meq/kg으로 감소되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Kirigaya 등(1968, 1969)이 glucose와 각종 아미노산을 반응시킨 갈변반응물질에서도 갈변도가 큰 것일수록 항산화효과가 크게 나타난다고 보고한 것과 일치하였다. 그러나 각 아미노산 갈변반응물질의 항산화성은 아미노산 측쇄의 극성과는 큰 관련이 없는 것으로 생각되었다.

결론 및 요약

갈변반응물질중 항산화효과를 내는 물질을 분리

경제하기 위한 기초자료로 이용하기 위하여 여러가지 아미노산의 항산화력을 측정하고 각각 이들과 xylose를 반응시켜 얻어진 갈변반응물질의 항산화성을 비교검토한 결과는 다음과 같다.

1. 비극성아미노산중에서는 다른 아미노산에 비하여 Met과 Trp이 항산화작용을 강하게 나타내었다.
2. 극성아미노산과 염기성아미노산은 항산화작용이 거의 없거나 약한 산화촉진작용을 나타내었고 Ser과 Cys은 다소 강한 산화촉진효과가 있었다.
3. 각각의 아미노산과 xylose를 반응시킨 갈변반응물질의 항산화성에 있어서는 비극성아미노산의 경우 Trp이 강한 항산화효과가 있었으며 염기성아미노산에서는 His이 다소 강한 항산화력을 보여주었다.
4. Trp과 His의 갈변반응물질은 아미노산만의 항산화효과보다 강하게 나타났다.
5. 아미노산에서는 강한 항산화효과를 보여준 Met은 xylose와 반응시킨 갈변반응물질에서는 거의 항산화력을 나타내지 않았다.
6. 아미노산을 극성별로 구분했을 때 Met을 제외하고 실험에 사용된 모든 아미노산의 갈변반응물질은 갈변도가 큰아미노산일수록 항산화성이 증가하는 경향을 나타내었다.

## 문 헌

- AOAC 1980. "Official method of analysis", 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C.
- Bishov, S. J., Y. Masuoka and J. G. Kapsalis. 1977. Antioxidant effect of spices, herbs and protein hydrolyzates in freeze-dried model systems; Synergistic phenolic antioxidants. *J. Food Processing and Preservation* 1, 153.
- Griffith, T. and J. A. Johnson, 1957. Relation of the browning reaction to storage stability of sugar cookies., *Cereal Chem.* 34, 159.
- Hammerschmidt, P. A. and D. E. Pratt. 1973. Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.* 43, 556.
- Hernick, A. S., M. F. Benca and J. H. Mitchell Jr. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31, 38.
- Hayes, R. E., G. N. Bookwalter and E. B. Bagley. 1977. Antioxidant activity of soybean flour and derivatives—A review. *J. Food Sci.* 42, 1527.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on food Additives. Specification for identity and purity and toxicological evaluation of some antimicrobials and antioxidants. *FAO Nutr. Meetings Rept. Ser. No. 38A*
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives—Sixth Report. 1962. Evaluation of the toxicity of a number of antimicrobials and antiactivity of some extracts from various stages of a Maillard-type browning reaction mixture. *Korean J. Food Sci. & Technol.* 5, 84.
- Kajimoto, G. and K. Kamo. 1964. Influence of food constituents on the rancidity oil. *Eiyo To Shokuryo* 16, 510.
- Kaunitz, H. et al. 1956. Biological effects of the polymeric residues isolated from autoxidized fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33, 630.
- Kaunitz H., C. A. Slanetz and R. E. Johnson. 1957. Utilization of food for weight maintenance and growth. *J. Nutr.* 62, 551.
- Kim, M. N., H. Y. Choi and K. H. Lee 1973. Nonenzymatic browning reactions in dried Alaska pollack stored at different water activities. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 2, 41.
- Kirigaya, N., H. Kato and M. Fujimaki. 1968. Studies on antioxidant of nonenzymatic browning products. part 1, Relations of color intensity and reductions with antioxidant activity of browning reaction products. *Agric. (Japan)* 3, 287.
- Kirigaya, N., H. Kato and M. Fujimaki. 1969. Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products. Part 2. Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products. *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)* 43, 484.
- Labuza, T. P., N. P. Heidelbaugh, M. Silver and M. Karel. 1971. Oxidation at intermediate moisture content. *JAOCS.* 48, 46.
- Lim, D. and W. F. Shipe. 1972. Proposed mechanism for the antioxygenic action of trypsin in milk. *J. Dairy Sci.* 55, 753.



Amino산-Xylose 갈변반응 물질의 항산화성

- Lingnert, H. and G. R. Waller. 1983. Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.* 31, 27.
- Marcuse, R. 1960. Antioxidative effect of amino acids. *Nature* 186, 886.
- Marcuse, R. 1961. Zur Wirkung von Aminosäuren bei der Fettoxidation. 1. Untersuchungen mit Heringol. *Fette, Seifen, Anstr.* 63, 547.
- Marcuse, R. 1962. The effect of some amino acids on the autoxidation of linoleic acid and its methyl ester. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 39, 97.
- Marcuse, R. 1967. Combined effect of amino acids and metal salts on fat oxidation. *Metal Catal. Lipid Oxid. SIK Symp., Pap. discuss.* 1967, 123.
- Marcuse, R. and P. O. Frederikson. 1969. Fat oxidation at low oxygen pressure. 11. Kinetic studies on linoleic acid oxidation in emulsions in the presence of antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46, 262.
- Matano, K. 1970. Toxicity of oxidized and heated fats. *J. Japan. Oil Chem. Soc.* 19, 197.
- Matsui, N. 1954. Studies on the toxicity of fish oils. *J. Biochem.* 41, 481.
- Metha, A. C. and T. R. Seshadri. 1959. Flavonoids as antioxidants. *J. Sci. Ind. Res.*, 18B, 24.
- Namiki, M., A. Shigeta and T. Hayashi. 1982a. Antioxidant effect of the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan. *Agric. Biol. Chem.* 46, 1207.
- Namiki, M., T. Hayashi and A. Shigeta. 1982b. Isolation and identification of an antioxidant product from the reaction mixture of dehydroascorbic acid with tryptophan. *Agric. Biol. Chem.* 46, 1207.
- Nataka, M. and G. Danno. 1973a. Antioxidative action of methionine in the autoxidation of linoleic acid. *J. Japan Soc. Food and Nutr.* 23, 245.
- Nataka, M. and G. Danno. 1973b. Peroxidative action of cysteine in the autoxidation of linoleic acid. *J. Japan Soc. Food and Nutr.* 26, 251.
- Olcott, H. S. and E. J. Kuta. 1959. Basic substances as synergists for fat oxidants. *Nature* 183, 1812.
- Pokorny, J., G. Janicek and M. Vasakova. 1961. Effect of amino acids and proteins on the stability of fats. *Sb. Vysoke Skoly Chem-Technol. Praze, Potravinarska Technol.* 5, 161.
- Pratt, D. E. 1976. Role of flavones and related compounds in retarding lipid-oxidative flavor changes in food in phenolic, sulfur and nitrogen compounds in food flavors. *ACS Symposium Series* 26, Washington.
- Pratt, D. E. and B. M. Watts. 1964. The antioxidant activity of vegetable extracts. 1. Flavone aglycones. *J. Food Sci.* 29, 27.
- Riison, T., R. J. Sims and J. A. Fioriti. 1980. Effect of amino acids on the autoxidation of safflower oil in emulsions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, 354.
- Stanley, O. K., A. H. Asher and D. V. Lopicke. 1971. Basis of stability of amine salts of linoleic acid. 1. Generality of the oxidation protection and effect of physical state. *J. Food Sci.* 36, 477.
- Totani, N., Y. Totani and N. Matsuo. 1975. Decrease in the hydroperoxide of fatty acid ester caused by amines. *J. Japan Soc. Food and Nutr.* 28, 485.
- Yamaguchi, N., Y. Yokoo and Y. Koyama. 1964. Studies on the browning reaction products yielded by reducing sugar and amino acid. Part 1. Effect of browning reaction products on the stability of fats contained in biscuits and cookies. *J. Food Sci. & Technol. (Japan)* 11, 184.