

새우 加熱중의 아미노산의 變化 및 香氣成分 生成機構에 관한 研究

崔 聖 姬 · 李 炳 昊

東義大學校 食品營養學科
(1987년 11월 20일 접수)

Changes of Amino Acids and Formation Mechanism of Flavor in Cooked Small Shrimps

Sung Hee Choi and Byung Ho Lee

Department of Food and Nutrition, Donggeui University
(Received November 20 1987)

Abstract

Free and total amino acids of before and after the heating of the small shrimps were analysed quantitatively, in order to confirm the role of amino acids as important precursors of cooked odor components. Differences of free amino acids contents of the three samples were slightly reconized but free amino acids contents of all sample decreased as about half by heating. It seems that decreased amino acids participate in volatile components of the small shrimps. (*Sergia lucens* Hancen, *Euphausia Surperba* and *Euphausia pacifica* Hancen).

The amino-carbonyl model reaction was carried out, in order to confirm formation mechanism of volatile compounds of the small shrimps during cooking. The model systems constituted by diluted solutions of glucose and amino acids (proline, taurine and betaine) the most containing in small shrimps. The volatile odor concentrates of model system were obtained by simultaneous distillation and extraction with Nickerson's apparatus. The odor concentrates of model systems(I, III) had not small shrimp-like odor and main compounds were 1,4,5,6-tetrahydro-2-acetopyridine and 2-acetyl pyridine. In model system II, hetero ring nitrogen and sulfur compounds identified in small shrimps were not did.

序 論

糖과 아미노산의 加熱反應에 의해 生成되는 香氣는 糖보다도 아미노산의 종류에 의해 그 香氣特性이 현저하게 달라진다고 한다.¹⁾

著者 중의 1人은 動物性食品, 즉 水産物 중에서 특히 기호도가 높은 몇 가지 새우 종류와 크릴에 대해 新鮮香氣와 加熱香氣 成分을 分離 同定하여 報告한 바가 있다.^{2~7)} 本報는 새우 香氣生成의 前

驅物質 糾明과 生成機構에 관하여 研究하기 위해 새우 중의 遊離아미노산과 結合아미노산에 관하여 加熱前後의 組成을 조사하였다. 또 加熱香氣形成에 寄與하는 成分간 反應 中에서 가장 重要한 役割을 하리라 豫想되는 아미노산과 糖을 利用하여 이것들이 새우류의 加熱香氣 成分形成에 어떻게 關여하는가를 모델實驗에 의하여 檢討했다. 本研究에서는 새우류의 遊離아미노산 分析에서 共通의으로 含量이 많고, 특히 젓새우에서 가장 含量

이 많은 Pro를 아미노化合物로서 선택하고, 그 외 새우류에 量的으로 많이 存在하여 주목이 되고, 특히 연체류나 갑각류의 조직에도 다량 存在⁸⁾하는 Tau과 Bet을 첨가해 보았다. 糖은 카르보닐化合物로서 가장 보편적인 glucose를 선택하여 모델系를 설정했다.

材料 및 方法

1. 試料

1) 첫새우(*Sergia lucens* Hancen): 日本 駿河灣에서 魚獲되어 凍結한 것을 使用 直前까지 -25℃ 이하로 保存한 것.

2) 南極크릴(*Euphania Surbera*): 南氷洋(65° 35'S, 56°0E)에서 魚獲되어 -25~40℃에서 5개월 保存된 크릴.

3) 곤쟁이(*Euphausia pacifica* Hancen): 日本 三陸沖에서 魚獲되어 -25℃ 이하로 凍結한 것.

2. 分析用 試料 調製

試料 중 새우류는 50g을 몸체 그대로, 또 짓갈은 액즙과 함께 50g 취해 凍結乾燥시켜 유발에 분쇄하여 分析用 試料로 하고, 加熱試料도 上同과 같이 각 試料 50g을 취해 동량의 증류수를 넣어 동근바닥 플라스크에 還流冷却機를 달아 98~99℃에서 1時間 加熱시킨 후 冷却시켜, 凍結乾燥하여 분말로 하여 分析用 試料로 하였다.

3. 遊離아미노산 및 全아미노산 定量用 試料 調製 및 分析

정정한 분말 試料 50mg을 증류수 1ml에 녹여 常法⁹⁾에 따라 16% 트리클로로 초산용액 1ml를 첨가하여 除단백하였다. 트리클로로초산을 에테르로 3번 抽出하여 지방을 없애고 트리클로로 초산층을 減壓乾燥하여 0.02N 염산으로 희석하여 遊離아미노산 分析用 試料로 하였다. 한편 각 試料 약 20mg에 6N염산 4ml를 넣고 달기 후 밀봉하고 110℃, 24時間 加水分解한 후 加水分解物 염산을 減壓下에 留去하고 0.02N 염산으로 희석한 것을 全아미노산 分析用 試料로 하였다.

分析은 히타치(Hitachi) 835型 自動 아미노산 분석기를 利用하여 遊離아미노산은 生體分析法, 全아미노산은 標準分析法으로 하였다.

4. 모델系에서의 揮發性 反應生成物의 調製

Nickerson型 연속증류 抽出裝置를 使用하여 새우 혹은 새우젓의 香氣成分을 分析할 때와 거의 같은 條件^{2,7)}으로 Table 1에 나타낸 反應系 1(glucose+proline), 反應系 2(glucose+proline+taurine), 反應系 3(glucose+proline+betaine)에 각각 에테르 50ml를 抽出溶劑로서 使用하여, 교반하면서 4時間 加熱 환류하였다. 에테르추출액은 無水황산나트륨으로 탈수 후 에테르를 유거하여 揮發性 濃縮物을 얻었다.

Table 1. System of model reaction

System	*pH	Temp. (°C)	Glucose (g)	Proline (g)	Taurine (g)	Betaine (g)	Water (ml)
1	9	99	13.5 (0.15mol)	8.6 (0.15mol)			1000
2	8	99	13.5	8.6 (0.15mol)	9.5		1000
3	9	99	13.5	8.6		8.8 (0.15mol)	1000

*: pH was adjusted with saturated Na₂CO₃ solution.

5. 反應生成物의 分析과 同定

分析과 同定은 가스크로마토그래피(GC)와 GC-질량분석기(MS)에 의하였다. GC裝置는 Shi-

madzu GC-9A型을 利用하였으며, 分析條件은 다음과 같다. 즉, Column은 PEG 20M을 도포한 석영(Capillary column 0.28mm×50m)를 使用하였고, Carrier gas는 N₂; 1.23ml/min로 하고 昇溫

條件은 60℃→190℃(2℃/min)로 하였다. 使用한 GC-MS裝置는 日本電子DX300이고, 이온화전압은 70eV로 하였다.

結果 및 考察

1. 젓새우의 아미노산 組成

未加熱 젓새우와 加熱 處理한 젓새우의 遊離아미노산과 全아미노산 組成을 Table 2에 나타내었

다. 젓새우의 遊離아미노산 중 含量이 현저하게 많은 것은 Pro(27.2%)과 Tau(22.6%)으로서 이 두 종류의 아미노산이 遊離아미노산 총량의 반을 차지하였다. 그 다음에 Arg(8.5%), Ala(6.6%)과 Gly(5.5%)이 많았다. 含量이 적은 것은 Cys, Tyr과 His 등이었다. 새우의 遊離아미노산에 관하여는 몇 개의 報告가 있다.^{10~14) 정¹⁴⁾은 젓새우(A. Chinensis)의 遊離아미노산 分析結果, 含量이 많은 것으로 Pro, Arg, Ala과 Gly 등을 들고}

Table 2. Free and total amino acid contents in *S. lucens* (μ mol/g dry matter)

Amino acid	Free		Total	
	Raw	Boiled	Raw	Boiled
Asp	4.57	3.17	496.12	499.14
Thr	25.76	3.22	213.58	224.47
Ser	17.90	6.69	237.76	236.67
Glu	22.62	13.27	612.57	565.36
Pro	313.38	174.17	427.23	398.21
Gly	63.09	32.54	411.05	405.50
Ala	75.62	47.38	446.85	441.32
Val	24.22	4.84	257.61	250.25
Cys	1.42	0.47	20.90	19.90
Met	9.72	1.22	102.81	96.26
Ile	14.99	2.97	214.62	178.59
Leu	26.85	2.74	328.66	319.44
Tyr	5.59	1.32	120.18	111.44
Phe	11.66	10.72	176.42	177.78
NH ₃	15.21	5.48	412.54	382.19
Lys	36.77	5.85	232.83	249.70
His	6.14	2.45	85.67	76.54
Tau	259.37	119.07		
AspNH ₂	33.28	18.95		
Sar	3.12	1.23		
Gln	10.67	1.62		
GlcNH ₂	1.21	t		
β -Ala	1.86	1.40		
γ -ABA	1.19	1.13		
EtOHNH ₂	2.87	2.11		
Orn	53.00	46.29		
Car	6.21	6.50		
	1148.36	595.00	5071.11	4910.21

함량이 적은 것으로 Tyr, His 등을 들었다. Pro, Ala과 거의 같은 크기의 큰 Reak를 Tau이라고 예상했지만 확인하지 못했으며, Cys도 검출되지 않았으나 本 研究의 結果와 遊離아미노산 組成상 대체로 類似하였다. 本 實驗結果, Tau의 꽤 높은 함량이 注目된다. Tau은 단백질을 구성하지 않는 아미노산이고 海産動物 특히 무척추동물의 근육에 많은 傾向이 있다.⁸⁾ 加熱前後의 遊離아미노산의 變化를 比較하면 많은 차이가 認定되었으나 거의 대부분의 遊離아미노산이 加熱處理에 의해 減少하였다. 특히 80% 이상 減少하는 것으로는 Thr, Val, Ile, Leu, Lys과 Glu 등이었다. 加熱處理에 의해 減少한 아미노산은 amino-carbonyl 반응과 같은 화학반응에 관련한 것이라 생각된다. 遊離아미노산의 加熱前後의 變動에 관한 研究는

새우류에서는 거의 없고 肉類에 해서는 몇 개의 報告가 있다.^{15~17)} Macy¹⁶⁾는 소, 돼지, 양고기를 대상으로 可溶性香氣 前驅物質에 하여 일련의 研究를 하였는데, 그 中에 쇠고기의 水溶性 前驅物質部의 아미노산 化合物의 주된 것은 Ala, Ans, Car, Tau이고, 이것들은 前驅體百分의 水溶液을 물속에서 1時間 加熱한 것으로 인해 상당량 減少했다고 報告하고 있다. 또 져새우의 全아미노산 中에서 量的으로 많은 것은 Glu, Asp, Ala. 및 Pro 등이었다.

2. 크릴류의 아미노산 組成

南極크릴과 곤쟁이의 未加熱과 加熱處理한 것에 대한 遊離아미노산과 全아미노산 分析 結果를 Table 3과 4에 각각 나타내었다. 南極크릴의 遊

Table 3. Free and total amino acid contents in *E. superba* (μ mol/g dry matter)

Amino acid	Free		Total	
	Raw	Boiled	Raw	Boiled
Asp	21.87	10.32	338.41	345.62
Thr	47.87	5.78	188.60	193.62
Ser	39.71	4.41	202.53	207.11
Glu	7.40	5.69	533.05	487.37
Pro	145.17	73.91	277.80	274.24
Gly	234.42	166.18	500.38	402.86
Ala	157.64	87.57	305.37	328.89
Val	64.00	12.79	215.81	220.42
Cys	2.28	0.38	42.16	48.66
Met	22.74	2.51	95.31	92.79
Ile	48.13	8.02	214.70	224.58
Leu	68.32	6.76	285.30	300.83
Tyr	19.00	2.27	107.77	102.39
Phe	25.96	24.20	131.09	134.19
NH ₃	45.73	27.73	421.21	410.58
Lys	125.25	14.22	260.93	261.63
His	18.06	6.02	72.11	63.29
Arg	78.21	6.54	200.25	214.60
Tau	196.05	97.02		
AspNH ₂	34.57	t		
Sar	190.15	122.77		
Gln	4.15	3.94		
GlcNH ₂	2.62	1.72		
β -Ala	22.28	t		
EtoHNNH ₂	18.16	t		
Orn	75.57	t		
Car	8.62	6.54		
	1726.93	697.28	4392.78	4313.58

Table 4. Free and total amino acid contents in *E. pacifica* (μ mol/g dry matter)

Amino acid	Free		Total	
	Raw	Boiled	Raw	Boiled
Asp	7.47	5.04	381.84	383.96
Thr	16.69	10.02	200.74	191.07
Ser	13.52	6.47	203.65	203.87
Glu	2.47	1.51	458.21	466.24
Pro	82.11	46.46	249.47	246.83
Gly	152.01	77.80	498.22	500.98
Ala	61.52	32.31	343.30	344.65
Val	20.99	10.97	194.20	173.69
Cys	0.44	0.31	19.63	23.77
Met	8.84	4.78	105.46	109.05
Ile	14.56	7.66	183.29	159.99
Leu	21.01	12.35	273.47	267.86
Tyr	7.66	4.79	123.28	129.05
Phe	11.09	6.12	142.56	145.36
NH ₃	16.83	12.13	450.63	434.63
Lys	41.02	19.96	271.30	270.61
His	5.22	0.25	71.28	80.44
Arg	18.42	11.16	161.46	156.99
Tau	137.17	73.52		
AspNH ₂	15.00	3.43		
Sar	35.60	19.53		
Gln	2.60	1.81		
β -Ala	2.10	0.93		
EtOHNH ₂	8.40	4.19		
Orn	39.51	16.14		
Car	1.63	4.22		
	743.86	393.85	4331.99	4289.04

離아미노산의 총 含量은 것새우보다 많고 특히 含量이 많은 것은 Gly(13.6%), Tau(11.4%), Sar(11.0%), Ala(9.1%)과 Lys(7.3%)이었다. 위의 5種의 아미노산이 遊離아미노산 총 量의 약 52.4%를 나타내었다. 다음에 Leu, Arg, Orn 등이 많고 量이 적은 것은 Cys, Glu, Gln 등이었다. 南極크릴 근육 엑스 중의 含窒素化合物에 관해서 須山¹⁸⁾ 등의 報告가 있다. 그 외에도 아미노산에 관해서 몇 개의 報告^{19,20)}가 있다. 本 研究의 定量値는 文獻値와 대체로 一致했으나 Gly과 Arg의 量이 文獻値에 비해 적었다. 本 研究과 文獻

의 結果로부터 관찰할 때 크릴에는 必須아미노산이 많고 必須아미노산 組成은 쇠고기와 우유단백질^{20,21)}과 類似하고, 그 營養學的 特徵으로서는 Lys이 많고 Tau을 除外한 합황아미노산이 비교적 적다. 加熱前後의 遊離아미노산의 變化를 보면 모든 아미노산이 加熱에 의해 減少하였다. 加熱에 의해 減少하는 것은 化學反應에 의한 것이라 생각된다. 총 遊離아미노산의 減少量은 것새우에 비해 높다. 특히 Thr, Ser, Cys, Leu과 Lys 등의 減少量이 현저하고 이들의 급격한 減少는 褐變反應에 기어하리라 생각된다. 加熱香氣成分을

分析할 때 첫새우에 비해 反應溶液의 褐變化가 빠르고 褐色이 진한⁹⁾ 것도 위의 사실과 관련되리라 생각된다.

南極크릴의 竣아미노산 分析 結果 量的으로 많은 것은 Glu, Gly, Asp, Ala 등이었다. 竣아미노산의 含量은 첫새우보다 조금 적고 加熱에 의한 變化는 거의 認定되지 않았다. 한편 곤쟁이의 遊離아미노산의 總 含量은 南極크릴과 첫새우에 비해 적었다. 遊離아미노산 中 含量이 많은 것은 Gly(20.4%), Tau(18.4%), Pro(11.0%), Ala(8.3%)으로 이 4종의 아미노산이 遊離아미노산 總량의 약 58.1%를 차지하였다. 이것에 대해 Lys(5.5%), Orn(5.3%)과 Sar(4.8%)가 많았고, 含量이 적은 것은 Car, β -Ala과 Glu 등이었다. 加

熱前後의 遊離아미노산의 變化를 보면 대부분의 遊離아미노산이 加熱에 의해 減少하였다. 減少率이 특히 높은 것은 Lys, His, Asn 등이었다. 遊離아미노산의 總량의 약 절반가량이 加熱에 의해 減少하였다. 이와 같이 減少한 遊離아미노산은 첫새우와 南極크릴의 경우와 같이 amino-carbonyl 反應 등의 化學反應으로 加熱香氣에 關여하리라 생각된다.

3. 모델系에서의 揮發性 反應生成物

모델系 1의 揮發性 濃縮物은 새우와 같은 냄새는 전혀 없고 빵이 타는 듯한 냄새와 볶은 땅콩과 같은 냄새를 느끼게 했다. 모델系 2에서는 증류시에는 動物性食品의 냄새가 약간 나는 듯했으

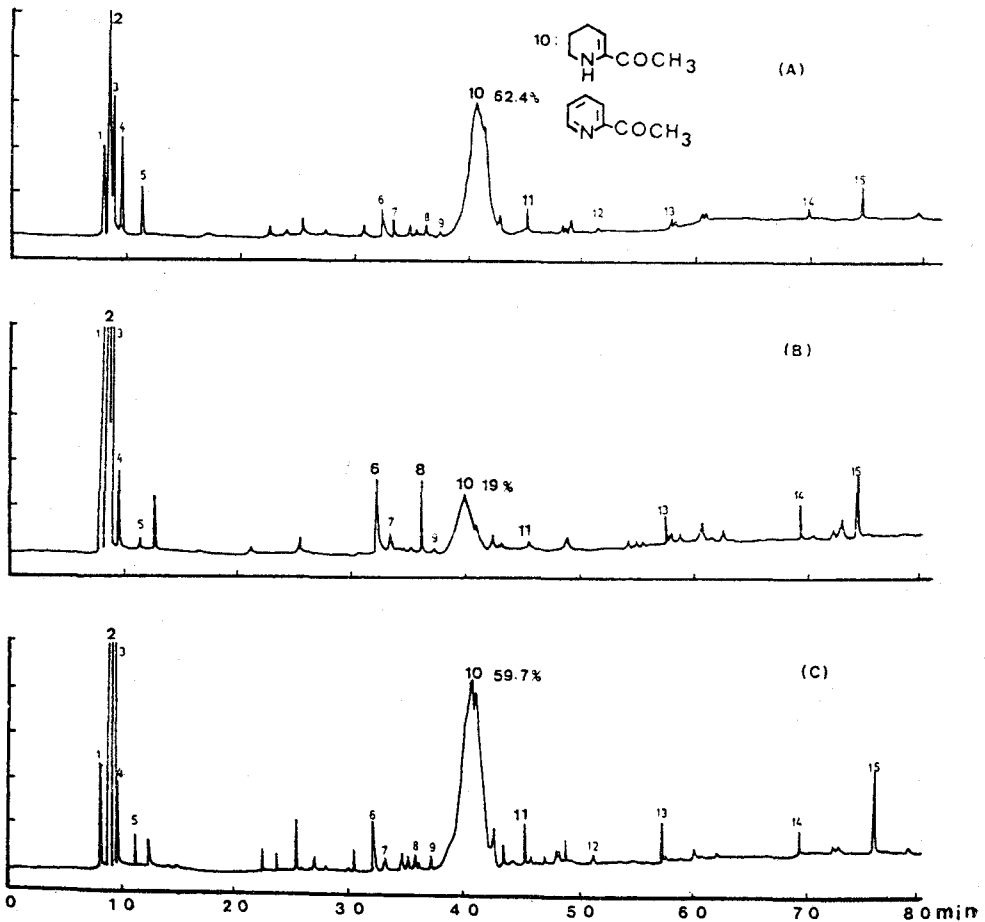


Fig. 1. Gas chromatograms of the odor concentrate from model reaction 1(A), model reaction 2(B) and model reaction 3(C).

Table 5. Identification and composition of the volatile concentrate from model system

Peak No	Identified compound	t _R (min.)	Model 1 Peak area %	Model 2 Peak area %	Model 3 Peak area %
*1	2-Methylfuran	7.99	3.4	18.4	3.4
*2	Ethylacetate	8.48	13.0	24.0	8.9
3	Isovaleraldehyde	8.7	6.2	18.8	8.6
4	2,3-Butanedione	9.59	4.3	3.0	2.6
5	2,3-Pentanedione	11.54	1.0	0.2	0.9
6	Acetic acid	32.32	1.4	4.8	1.3
7	Furfural	33.44	0.6	0.5	0.3
8	Acetylfuran	36.15	0.2	2.0	0.1
9	Propionic acid & Furfurylacetate	37.28	trace	trace	0.4
10	1,4,5,6-Tetrahydro-2-acetopyridine & 2-Acetylpyridine	40.73	62.4	19.1	59.7
11	Furfuryl alcohol	45.5	0.7	0.1	1.1
12	Cyclotene	51.54	0.1		0.2
13	Ionol	57.68	0.2	0.9	1.3
14	Methyldecanoate	69.93	0.5	1.4	0.9
15	5-Acetyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizine	74.5	2.2	3.1	3.1

*: tentative identification.

나 濃縮物에서는 전혀 느낄 수 없었고, 모델系 1과 거의 비슷한 냄새가 났다. 모델系 3의 揮發性濃縮物도 모델系 1,2와 비슷한 냄새가 느껴졌다. 各 揮發性濃縮物에 대한 gas chromatograms을 Fig. 1에 나타내었다. 또 GC-MS 分析을 하여 各 peak 成分을 推定하고 標準物質의 retention time과 비교하여 同定한 結果를 Table 5에 나타내었다. 모델系 1에서는 揮發性成分의 약 60%가 1,4,5,6-tetrahydro-2-aceto pyridine과 2-acetyl pyridine(peak 10)이었다. 前者는 Kobayashi²²⁾와 Hunter²³⁾에 의해서 빵 香氣의 cracker-odor로서 報告되고 있다. 後者는 땅콩과 roast filbert²⁴⁾에서 同定되고 있다. 모델系 1의 主成分인 이 化合物들은 Pro 유래의 것으로 생각된다. Fujimaki²⁵⁾의 實驗에 의하면 Pro과 glucose를 200℃ 6분간 加熱하면 furfuryl alcohol이 同定된다고 報告하고 있다. 새우류에는 少量, 것갈에는 꽤 많은 量의 furfuryl alcohol이 同定^{2,9)}되었으나 모델系 1에서 少量의 farfuryl alcohol이 同定되었다. 모델系 2의 揮發性 濃縮物의 GC 結果를 고찰하면 모델系 1과 3에 비해 peak 10의 化合物은 적었지

만 새우류에서 同定된 含窒素와 含黃化合物은 同定되지 않았다. Tau을 分子 中에 窒素와 硫黃을 포함하고 있기 때문에 種래 생각되어 온 糖과 Cys의 加熱分解 이외의 Tau 유래의 含窒素, 含黃化合物의 生成機構를 예상했지만, 이 實驗條件에서 Tau 添加만으로는 含窒素, 含黃化合物이 生成되지 않았다. 모델系 3의 揮發性濃縮物의 GC 結果를 고찰하면 모델系 1과 같이 1,4,5,6-tetrahydro-2-aceto pyridine과 2-acetyl pyridine이 全成分의 약 60%를 차지했다. 또 새우의 加熱香氣에서 同定된 含窒素化合物은 거의 同定되지 않았다. 그 結果로서 모델系 1,2,3은 새우의 加熱香氣에 그 기여도가 낮은 것이 認定되었다. 이와 같은 結果로부터 새우류에 含量이 많은 아미노산과 糖을 利用한 단순系만으로는 加熱香氣를 在現하는 것이 어렵고 pH의 영향 등 더욱 복잡한 要因들이 反應에 關여하여 특유의 加熱香氣를 生成하는데 기여하리라 생각된다.

要約

새우 및 크릴류 香氣生成의 前驅物質을 밝히기 위해 遊離아미노산과 全아미노산에 關하여 加熱前後의 組成을 調査하였다. 젓새우에 있어서 遊離아미노산 中 含量이 현저하게 많은 것은 Pro과 Tau이고 含量이 적은 것은 Cys, Tyr과 His 등이었다. 대부분의 遊離아미노산은 加熱處理에 의해 減少하였다. 현저하게 減少하는 것으로는 Thr, Val, Ile, Leu, Lys과 Glu 등이었다.

南極크릴의 遊離아미노산 中 含量이 많은 것은 Gly, Tau, Ala 등이고, 含量이 적은 것은 Cys, Glu 등이었다. 곤쟁이의 遊離아미노산 中 含量이 많은 것은 Gly, Tau, Pro 등이고, 含量이 적은 것은 Car, Glu 등이었다. 南極크릴과 곤쟁이에 있어서도 加熱前後의 遊離아미노산의 현저한 減少가 보였다. 南極크릴에서는 Thr, Ser, Cys, Leu과 Lys이, 곤쟁이에서는 Lys, His과 Asn 등이 특히 급격하게 減少하였다. 젓새우 및 크릴류에서 加熱 중에 減少된 遊離아미노산은 amino-carbonyl 反應 등의 化應反應을 일으켜 새우 혹은 크릴류의 加熱香氣 生成에 크게 기여하리라 생각된다. 또 새우류의 加熱香氣 生成機構를 糾明하기 위해 새우 中에 있는 低分子의 糖과 遊離아미노산의 加熱反應, 즉 amino-carbonyl 反應을 利用한 모델系를 설정하여 檢討한 結果 모델系 1 (Pro+glucose), 모델系 2(Pro+glucose+Tau)와 모델系 3(Pro+glucose+Bet)의 揮發性濃縮物은 새우香氣가 거의 없고 揮發性成分의 대부분은 1, 4, 5, 6-tetrahydro-acetopyridine과 2-acetylpyridine이었다. 이것들은 Pro 유래의 것이라 생각되며, 이 結果 새우류에 含量이 높은 아미노산과 糖을 利用한 단순系만으로는 새우류의 加熱香氣를 재현하는 것이 어렵고, pH의 영향 등 더욱 복잡한 요인들이 關여하여 특유의 加熱香氣를 生成하리라 생각된다.

감사의 말

본 研究의 일부는 한국과학재단 연구비 지원으로 수행된 것임을 밝히며 이에 깊은 감사를 드립니다.

參考文獻

1. 藤卷正生, 倉田忠男: *化學と生物*, 9(2), 85 (1971).
2. Choi, S.H., Kobayashi, A and Yamanishi, T: *Agric. Biol. Chem.*, 47(2), 337(1983).
3. 崔聖姬·小林彰夫: *日本食品工業學會誌*, 30(7), 404(1983).
4. 崔聖姬·加藤博通: *日本農藝化學會誌*, 57(11), 1121(1983).
5. Choi, S.H. and Kato, H: *Agric. Biol. Chem.*, 48(6), 1479(1984).
6. Choi, S.H. and Kato, H: *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 32(4), 274(1985).
7. 崔聖姬: *韓國食品科學會誌*, 19(2), 157(1987).
8. 池田靜德: 魚介類의 微量成分, 恆星社, 厚生閣版, p.9(1981).
9. 秦忠夫·林力丸 共著: *アミノ酸, タンパク質分析*, 講談社, サイエンス・フィク, p.27 (1975).
10. 鴻巢章二: *日本水産會誌*, 37, 763(1971).
11. 鴻巢章二: *日本食品工業會誌*, 20, 38(1973).
12. 日本化學會: *海洋天然物化學, 化學總說(東京)* 25, p.217(1979).
13. 鴻巢章二: *月刊海洋科學*, 12, 839(1980).
14. Chung, S.Y. and Lee, E.H: *Bull. Kor. Fish. Soc.*, 9, 79(1967).
15. Bender, A.E, Wood, T, and Palgrave, J.A: *J. Sci Food Agric*, 9, 812(1958).
16. Macy, L. Nanmann, Jr, H.D and Bailey, M.E: *J. Food Sci*, 35, 83(1970).
17. 須山三千三, 中島喜久一, 野中順三九: *日本水産會誌*, 31, 302(1965).
18. 田村盈元輔, *New Food Industry*, 19, 26 (1978).
19. 藤田眞夫, 東京大學校 博士學位論文(1961).
20. 渡邊篤二監修, *新タンパク食品の知識(辛書房)* p.226(1983).
21. Kobayashi, N and Fujimaki, M.: *Agric. Biol. Chem.* 29, 1059(1965).
22. Hunter, I.R., Walden, M.K, Scherer, J.R, and Lundin, R.E, *Cereal Chem.*, 46, 181(1969).
23. Kinlin, T.E., Muralidhara, R., Dittet, A.O, Sanderson, A and Walradt, T.P., *J. Agric Food Chem.*, 20, 1021(1972).
24. Shigematsu, H., Shibata, S., Kurata, T., Kato, H and Fujimaki, M., *J. Agric. Food Chem.*, 23, 233(1975).