

## 지질의 산화 및 갈변에 미치는 각종 식품성분의 영향

박정희 · 최병대 · 김태수\* · 이종호

경상대학교 식품영양학과

\*동의공업전문대학 식품공업과

## The Effect of Food Components on Lipid Oxidation and Browning

Jung-Hee Park · Byeong-Dae Choi · Tae-Soo Kim\* · Jong-Ho Lee

Dept. of Food Science and Nutrition, Gyeongsang National University, Jinju, 600-701, Korea

\*Dept. of Food Technology, Dongeui, Technical Junior College

### Abstract

Some sugars and proteins were mixed with yellow corvenia lipids, soybean lipids or egg yolk lipids to study the influence of the sugars or proteins on lipid oxidation and browning in dry and wet system during kept at 40°C. In the yellow corvenia lipids mixed with various food components, peroxide value(POV), carbonyl value(COV) and brown pigments were much higher than the case that soybean lipids or egg yolk lipids were mixed.

In terms of the food components, they appeared high in glucose, sucrose and starch but low in albumin and casein. When the soybean lipids were mixed, POV appeared low in all these maxture. COV and brown pigments appeared high in glucose, sucrose and starch but low in albumin and casin. In the case of egg yolk lipids, POV appeared lower than that of soybean lipids but COV and brown pigments were similar. In the starch mixture of three lipids in wet system, POV and COV in yellow corvenia lipids appeared lower, but appeared higher in soybean lipds and egg yolk lipids than those in dry system. Brown pigments appeared similary with the case in dry system. And the all mixtures of casien in wet system, POV and COV appeared lower thanthose of the dry system, but brown pigments appeared high.

### 서 론

건조식품의 저장중 함유지질의 산화는 영양가의 손실, 착색 및 풍미변화의 원인이 될 뿐만 아니라 hydroperoxide나 불포화 알데하이드등과 같은 독성 물질을 생산하여 식품의 품질을 저하시킨다. 그러므로 유지함유식품의 가공 및 저장에는 지질의 산화에 의한 품질열화를 방지하기 위하여 butylated hydroxyanisole 이나 butylated hydroxytoluene등의 합성항산화제를 사용하여 왔으나 이들 화합물은 인체에 여러가지 독성을 나타내므로 그 사용이 제한

되고 있는 실정이다. 따라서 인체에 해가 없고 항산화력이 우수한 천연항산화제를 개발하기 위하여 많은 연구가 수행되어 천연의 tocopherol류<sup>1-8)</sup>와 마늘, 고추 및 겨자등의 향신료의 신미성분<sup>9-14)</sup>, 그리고 phenol 화합물<sup>15)</sup>, flavonoid와 그 유도체<sup>16-18)</sup>, 일부의 아미노화합물<sup>19-22)</sup> 등 다수의 항산화성물질이 밝혀졌다.

당류와 단백질등의 식품 주요성분이 지질의 산화에 미치는 영향에 대하여 Bishov 등<sup>23)</sup>은 전분 및 단백질등에 지질을 분산시키고 thiobarbituric acid (TBA)치를 측정 한 결과 starch나 cellulose 혼합구

에서는 높은 값을, egg white, ovalbumin 및 gelatin 구에서는 낮은 값을 나타내어 단백질의 항산화효력을 인정한 바 있다. Matsushita 등<sup>24)</sup>은 casein에 soybean oil을 흡착시켜 50℃ 보존중의 POV의 변화를 측정하여 carein의 항산화작용을 밝혔고, Taguchi<sup>25)</sup> 등도 safflower oil과 sardine oil을 gliadin, egg white, casein 및 stasch 등에 혼합하여 37℃ 보존중의 TBA치를 측정한 결과 stasch 구에서는 지질의 산화가 촉진되고 salbumin과 casein구에서는 억제된다고 보고하였다. 그러나 Yukami<sup>20)</sup>와 Tappel<sup>26)</sup>은 albumin과 casein이 지질의 산화를 촉진한다는 상반된 보고를 하였고 八木等<sup>27)</sup>은 단백질이 건조식품계에서는 항산화작용을 하나 수분함량이 높은 계에서는 산화 촉진작용을 하는 것으로 기술하고 있다.

수산가공품의 저장중 지질의 산화생성물과 질소화합물의 갈변반응에 대하여 Fujimoto 등<sup>28)~31)</sup>은 비휘발성 염기질소보다 휘발성 염기질소에서 갈변이 잘 일어나며 산화유지의 갈변에는 불포화 aldehyde와 carhonyl 외에 2-hexenal 등이 관여한다고 하였으며 Uematsu 등<sup>32)</sup>은 methyl linoleate와 각종 아미노산을 여과지에 흡착시켜 건조시킨 후 50℃에서 갈변을 조사한 결과 methyl linoleate 단독으로 갈변이 일어나지 않으나 아미노산과 함께 흡착시킨 경우에는 갈변이 잘 일어나므로 아미노산이 지질의 갈변에 관여함을 확인하였다. 그러나 이들 연구는 지질의 산화나 갈변에 대한 단편적인 모델계의 실험에 의한 것이고 각종 식품성분이 함유지질의 산화와 갈변에 미치는 영향이나 상관관계 등에 대하여는 검토된 바 없으므로 본 연구에서는 각종 식품성분에 지방산조성이 상이한 지질들을 혼합 분산시키고 건계와 습계의 실험구를 조성하여 40℃ 보존중의 과산화물가와 카아보닐가 및 갈변도를 측정하여 그 상관성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 시 료

조기는 삼천포 어시장에서 체장 40±5 cm, 체중 1100±50 g의 선도가 좋은 것을 구입하고 어육만을 취하여 waring blender에서 2분간 마쇄하였고, 난황은 삼천포시 송포동 양계단지에서 50±2 g의 신선

한 계란을 구입하여 난황을 분리하였으며, 대두는 사천군 사남면에서 재배된 1986년산 대두로써 50 mesh로 분쇄하여 시료로 하였다.

### 실험구의 조성

건계 실험구: 각종 식품성분(glucose, sucrose, cellulose, starch, albumin 및 casein)에 조기육, 대두 및 난황으로부터 추출한 지질을 9:1의 비율로 균일하게 흡착시켜 petri dish에 0.5cm의 두께로 깔아 40±1℃에 보존하였다.

습계 실험구: 건계에서 지질의 산화를 촉진하였던 starch와 억제하였던 casein에 각 지질을 9:1의 비율로 혼합하고 20%의 물을 첨가하여 waring blender로 균질화한 후 petri dish에 0.5 cm의 두께로 깔고 밀봉한 후 40±1℃에 보존하였다.

### 지질의 추출

Folch 법<sup>33)</sup>에 준하여 함유지질을 추출하였다.

### 과산화물가의 측정

AOAC 공정법<sup>34)</sup>에 준하여 측정하였다.

### 카아보닐가의 측정

2,4-Dinitrophenylhydrazine 법<sup>35)</sup>에 준하여 측정하였다.

### 지질의 갈변도 측정

시료지질의 1% chloroform 용액의 400 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 건계에서의 지질산화와 갈변

각종 식품성분에 조기유, 대두유 및 난황유를 각각 9:1의 비율로 흡착시킨 후 40±1℃에 보존중 식품성분이 지질의 산화와 갈변에 어떤 영향을 미치는 가를 알아보기 위하여 과산화물가, 카아보닐가 및 갈변도의 변화를 측정하였다.

각종 식품성분과 지질혼합구에서의 과산화물가의 변화

Fig. 1~3은 각종 식품성분에 조기유, 대두유, 및 난황유를 혼합하여 40°C 보존중의 과산화물가의 변화를 측정된 결과이다.

조기유를 혼합한 경우(Fig. 1)에는 과산화물가가 급격히 상승하여 보존 4주만에 glucose구 505, sucrose 구 398, starch구 346meq/kg 등으로 대조구의 32-2meq/kg보다 높은 값을 나타내어 지질의 산화가 촉진됨을 알 수 있었고 albumin, casein 및 cellulose 구에서는 보존 5주에 118, 102, 163 meq/kg 등의 대조구보다 훨씬 낮은 값으로 지질의 변화가 크게 억제되고 있음을 알 수 있었다. 단백질의 항산화효력에 대하여는 Bishov 등<sup>23)</sup>, Matsushita 등<sup>24)</sup>과 Taguchi 등<sup>25)</sup>이 그 효력을 인정하였으나 Yukami<sup>20)</sup>와 Tappel<sup>26)</sup>은 오히려 촉진한다고 보고한 바 있으므로 단백질의 지질산화에 미치는 영향은 반응계의 조성이나 환경도에 따라 상이하게 나타날 가능성을 시사하고 있다.

대두유를 혼합한 경우(Fig. 2), glucose, sucrose 및 starch 구에서는 보존 1주부터 완만한 증가를 보여 보존 9주째 172, 138 및 118 meq/kg으로 대조구보다 높은 값이었고 albumin과 casein구에서는 보

존 3주부터 과산화물가가 측정되었으나 보존 9주까지도 40 meq/kg 이하의 낮은 값이었다.

난황류 혼합구(Fig. 3)에서는 약 3주간의 유도기 후 과산화물가가 극히 완만하게 증가하였으나 보존 9주까지 모든 실험구에서 100 meq/kg의 낮은 값을 나타내었고, 특히 albumin과 casein 구에서는 과산화물가가 측정되지 않았다. 이와같이 난황유등에서 과산화물가가 크게 증가하지 않는 이유에 대하여 Lee 등<sup>36,37)</sup>은 krill lipids와 대두유 및 난황유등을 대상으로 연구조사한 결과, 인지질 구분의 과산화물 분해작용에 기인된 것임을 밝혔다. 따라서 본 실험의 대두유 및 난황유 혼합구에서 과산화물의 생성이 적은 것은 항산화작용만에 의한 것이 아니고 다량으로 함유된 인지질 구분의 과산화물 분해작용이 주동적인 역할을 하였을 것으로 생각되었다.

각종 식품성분과 지질혼합구에서의 카아보닐가의 변화

Fig. 4~6은 1)의 과산화물가와 동일한 조건의 실험구에서 카아보닐가의 변화를 측정된 결과이다.

조기유 혼합구(Fig. 4)에 있어서 카아보닐가의 변

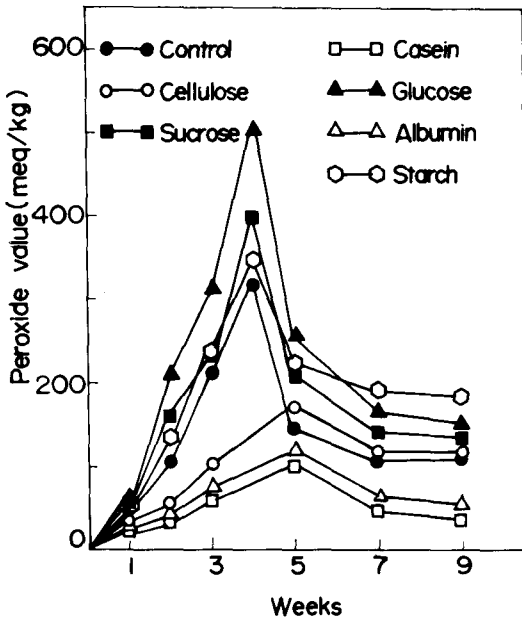


Fig. 1. Changes of POV in mixtures of yellow corvenia lipids and several food components during kept at 40°C.

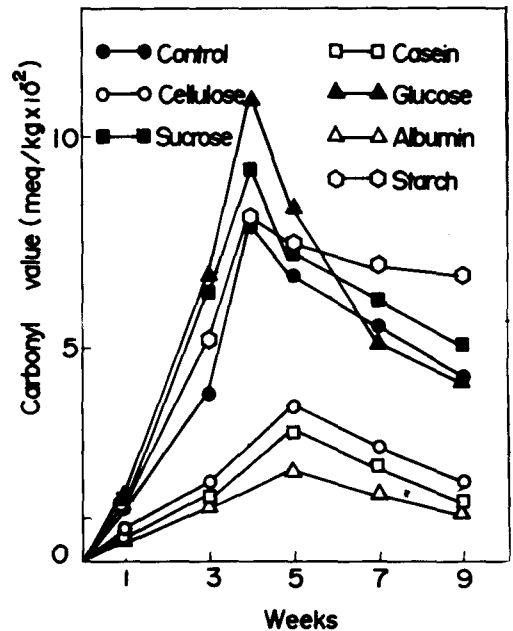


Fig. 2. Changes of COV in mixtures of yellow corvenia lipids and several food components during kept at 40°C.

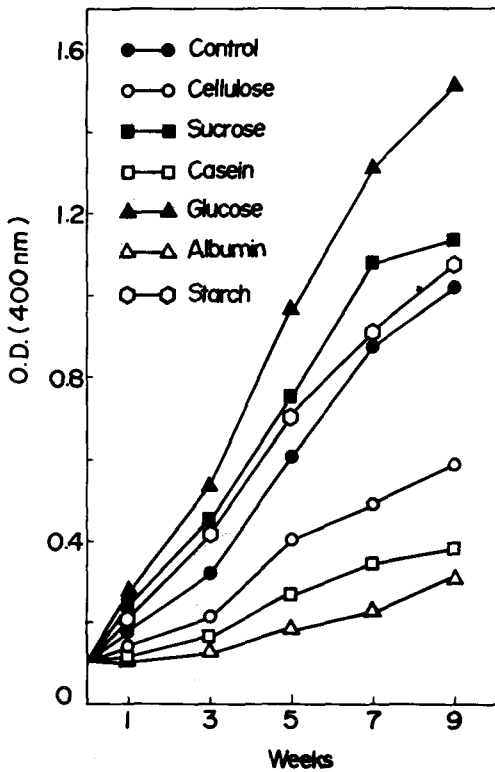


Fig. 3. Changes of brown pigments in mixtures of yellow corvenia lipids and several food components during kept at 40°C.

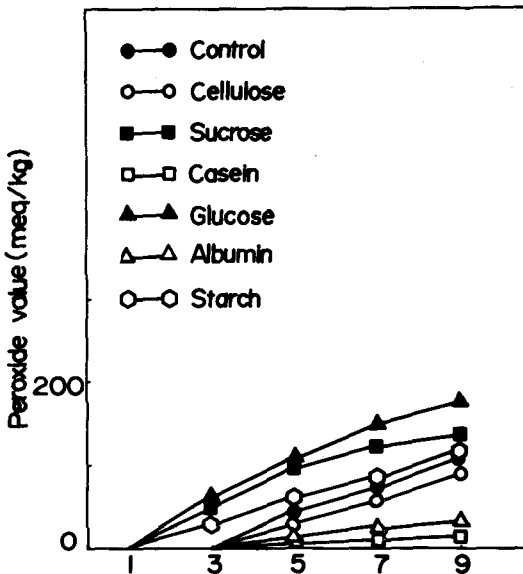


Fig. 4. Changes of POV in mixtures of soybean lipids and several food components during kept at 40°C.

화는 과산화물가와 마찬가지로 초기부터 급격히 상승하여 보존 4주만에 최고치에 도달하여 glucose구 1080, sucrose구 923, 및 starch 구 812 meq/kg 등으로 대조구 788 meq/kg 보다 높은 값을 나타내었고 casein 구 299, albumin구 236 및 cellulose구 331 meq/kg 등으로 낮은 값을 나타내어 과산화물가의 측정결과에서의 마찬가지로 지질의 산화가 억제되고 있음을 나타내었다.

대두유 혼합구(Fig. 5)는 조기유에 비하면 카아보닐가가 전반적으로 낮았고, 보존중의 변화는 과산화물가와 동일한 경향을 보였으며 보존 5주만에 최고치에 도달하여 glucose구 319, sucrose구 268 및 starch 구 203 meq/kg이었고, cellulose구 125, casein구 97 및 albumin구 65 meq/kg이었다.

난황유 혼합구(Fig. 6)에서는 과산화물물의 축적은 적었으나 카아보닐가는 저장초기부터 상승하여 보존 5주만에 glucose구 243, sucrose구 218 및 starch구 193 meq/kg 등으로 대조구 124 meq/kg보다 높은 값을, albumin구 63, casein구 72 meq/kg 등으로

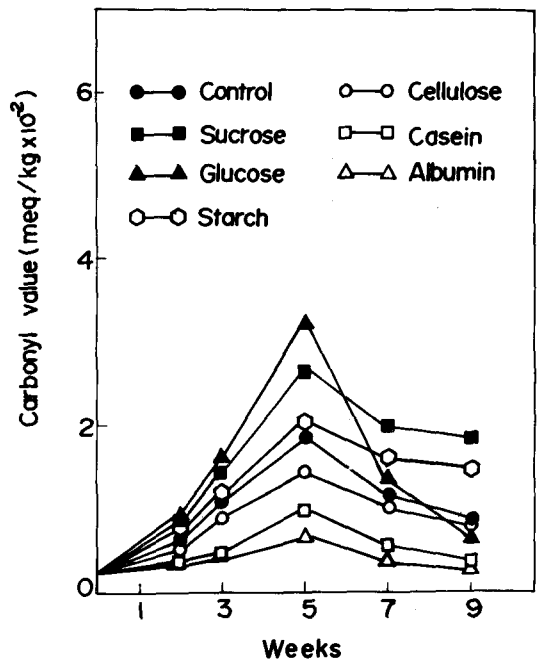


Fig. 5. Changes of COV in mixtures of soybean lipids and several food components during kept at 40°C.

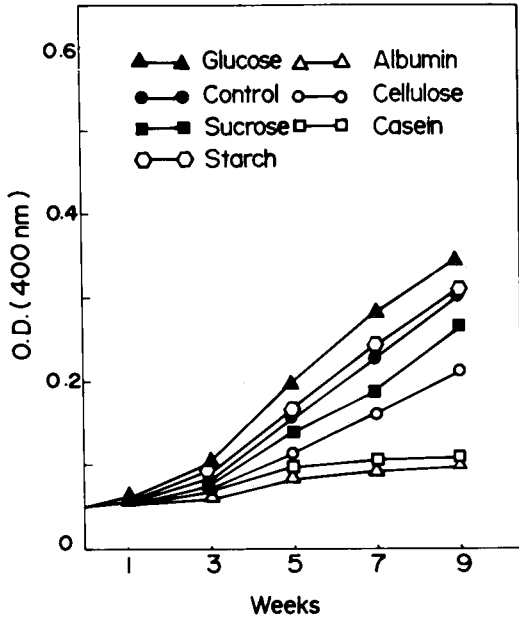


Fig. 6. Changes of brown pigments in mixtures of soybean lipids and several food components during kept at 40°C.

낮은 값을 나타내었고 cellulose구는 대조구와 비슷한 값을 나타내었다.

각종 식품성분과 지질혼합구에서의 갈변도의 변화

Fig. 7~9는 각 실험구에서 지질의 갈변도의 변화를 측정된 결과인데 조기유 혼합구(Fig. 7)에서는 저장 1주부터 갈변도가 상승하기 시작하였는데 과산화물가와 카아보닐가가 높았던 glucose, sucrose 및 starch구에서는 갈변도가 높았고 과산화물가의 카아보닐가가 낮았던 casein, albumin 및 cellulose 구에서는 갈변도도 낮았다. Fujimoto 등<sup>29)</sup>은 수산가 공품의 갈변은 지질의 산화에 의해 생성된 카아보닐화합물과 휘발성 염기질소에 의한 반응이 주체가 된다고 하였으며 갈변이 진행되는 동안 불포화지방산 유래의 카아보닐화합물이 현저히 감소하였으므로 갈변에 불포화지방산이 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 본 실험결과에서도 카아보닐화합물이 많이 생성된 1주일후부터 갈변도가 상승하기 시작하였으므로 지질산화의 2차 생성물인 카아보닐화합물이 갈변의 주역으로 작용하고 있는 것으로 추정되었다.

대두유 혼합구(Fig. 8)에서는 보존 3주부터 갈변

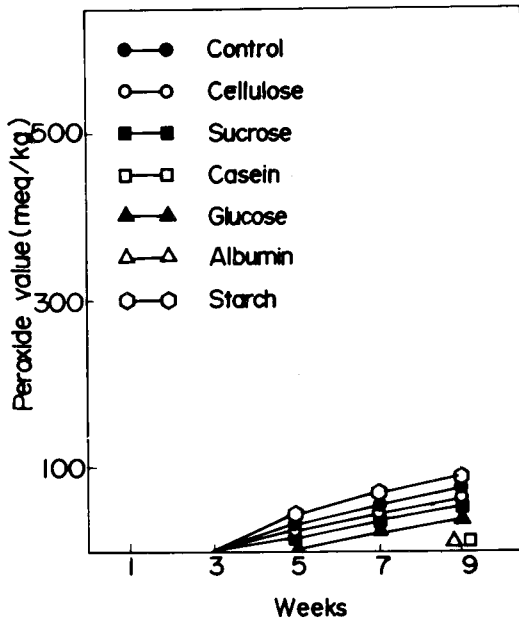


Fig. 7. Changes of POV in mixtures of egg yolk lipids and several food components during kept at 40°C.

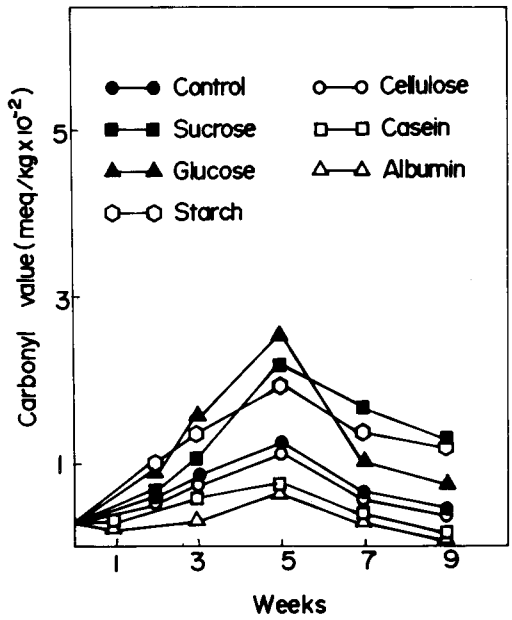


Fig. 8. Changes of COV in mixtures of egg yolk lipids and several food components during kept at 40°C.

도가 지속적으로 상승하였으나 조기 혼합구에서보다 속도가 늦고 생성량도 적었다.

난황유 혼합구(Fig. 9)에서는 카아보닐화합물의 생성량이 많았던 보존 5주부터 갈변물질의 형성이 현저하였고, 특히 glucose구와 sucrose구에서 높은 갈변도를 나타내었다. Pokorony 등<sup>38,39)</sup>은 phosphatidylethanolamine (PE)을 casein과 cellulose에 혼합하여 갈변을 조사해 본 결과 casein 혼합구보다 cellulose 혼합구의 갈변도가 높았으며 egg albumin의 혼합구에서는 casein 혼합구보다 갈변물질이 40~50% 적게 형성된다고 보고하였다. 또한 PE의 자동산화로 생성되는 갈변물질에 대하여 고도불포화지방산이 신속히 conjugated hydroperoxide로 되고 hydroperoxide 분해생성물은 PE의 일급아미노그룹과 반응하여 schiff base를 형성하고 schiff base는 축합반응에 의하여 갈변물질을 형성한다고 보고하였다. 따라서 난황유는 다른지질에 비하여 인지질 함량이 높으므로 난황유 혼합구의 갈변물질중에는 인지질자체의 갈변과 지질산화 생성물인 카아보닐화합물과 인지질 유래의 질소화합물과의 반응에 의한 갈변물질이 공존할 것으로 생각되었다.

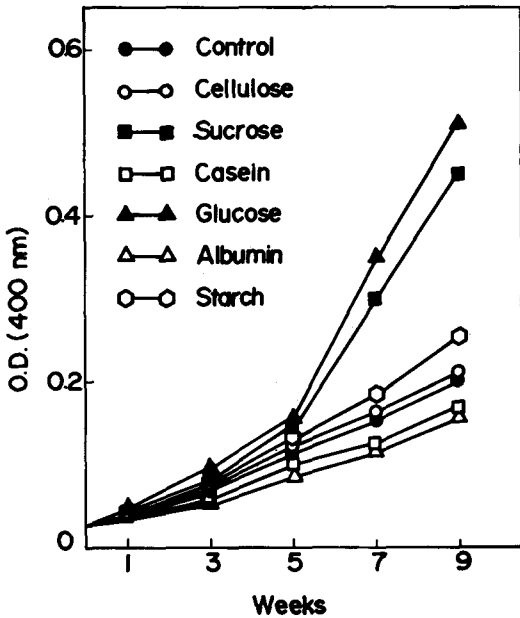


Fig. 9. Changes of boown pigments in mixtures of egg yolk lipids and several food components during kept at 40°C.

습계에서의 지질산화의 갈변

앞장에서는 수분을 함유하지 않은 건계에서 각종 식품성분이 지질의 산화와 갈변에 어떠한 작용을 하는가에 대하여 검토하였으나 본 장에서는 수분이 이들 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 건계에서 과산화물가가 대조구보다 높았던 starch 혼합구와 낮았던 casein 혼합구에 물을 20% 첨가하여 균질화한 후 40°C 보존중의 과산화물가, 카아보닐가 및 갈변도의 변화를 측정하였다.

과산화물가의 변화

Fig. 10은 각 지질의 starch와 casein 혼합구를 40°C에 보존하고 과산화물가의 변화를 측정한 결과이다.

조기유의 starch 혼합구에서는 초기부터 과산화물이 급격히 증가하여 보존 3주째에 과산화물가가 344 meq/kg에 달하였으므로 건계에 비하면 초기에 지질산화가 급격히 일어남을 알 수 있었으나 과산화물의 최고 생성량은 건계의 349 meq/kg과 거의 비슷한 값이었다. casein혼합구에서는 과산화물가가 보존 3주까지 43 meq/kg으로 측정되었으나 5주이후

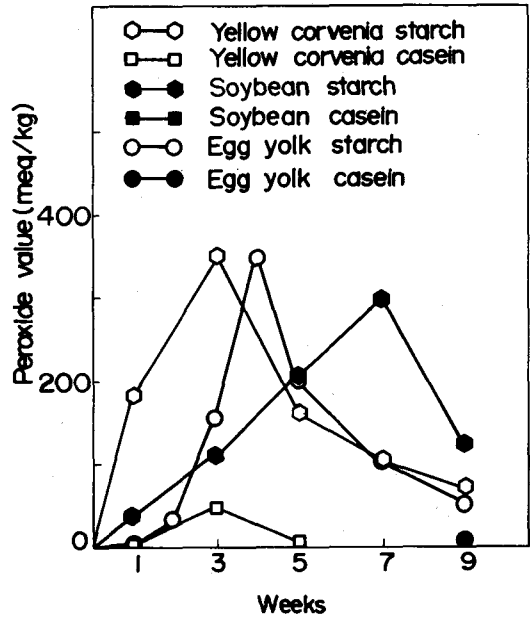


Fig. 10. Changes of POV in yellow corvenia, soybean and egg yolk lipids-starch and casein in the 20% moisture system during kept at 40°C.

는 측정되지 않았으며 견계에 비하여 과산화물의 생성량이 적은 것을 알 수 있었다.

대두유의 starch 혼합구에서는 유도기없이 초기부터 과산화물가가 지속적으로 상승하여 보존 7주만에 294 meq/kg으로 최고치에 달하여 견계에서보다 과산화물의 생성속도가 빠르고 생성량도 많았다. 그러나 casein 혼합구에서는 보존 9주가지도 과산화물이 측정되지 않았다.

난황유의 starch 혼합구의 경우는 약 1주 정도의 유도기를 지난후 과산화물가가 급격히 상승하여 보존 4주째에 341 meq/kg의 높은 값을 나타내어 견계에서보다 과산화물의 축적이 현저하였고 casein 혼합구에서는 대두유의 casein 혼합구의 경우와 마찬가지로 보존 9주까지 과산화물가가 측정되지 않았다.

Matsushita 등<sup>24)</sup>은 동두부의 50℃ 보존중 tocopherol 함량의 변화를 측정하여 상대습도가 높을수록 tocopherol의 잔존량이 적었다고 보고하고 습계에서는

지질의 산화가 촉진됨을 시사하였다. 그러나 본 습계 실험의 casein 혼합구에서는 과산화물의 생성량이 적거나 측정되지않아 단백질의 항산화작용이 견계에서보다 더욱 효과적으로 나타난 것으로 볼 수 있다.

카아보닐가의 변화

Fig. 11은 1)의 과산화물가의 측정과 동일한 실험구에서 카아보닐가의 변화를 측정한 결과이다. 조기유의 starch 혼합구에서는 초기부터 카아보닐가가 상승하여 보존 4주만에 최고치인 488 meq/kg에 달하였으나 견계에서보다 낮은 값을 나타내었고 casein 혼합구에서는 카아보닐가가 약간 상승하였으나 견계에서보다 훨씬 낮은 값을 유지하였다.

대두유의 starch 혼합구에서는 초기부터 카아보닐가가 상승하여 보존 7주만에 512 meq/kg으로 견계

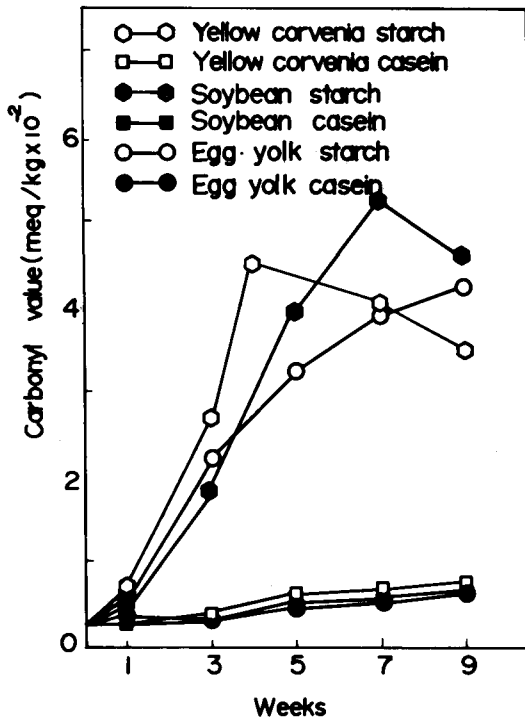


Fig. 11. Changes of POV in yellow corn, soybean and egg yolk lipids-starch and casein in the 20% moisture system during kept at 40℃.

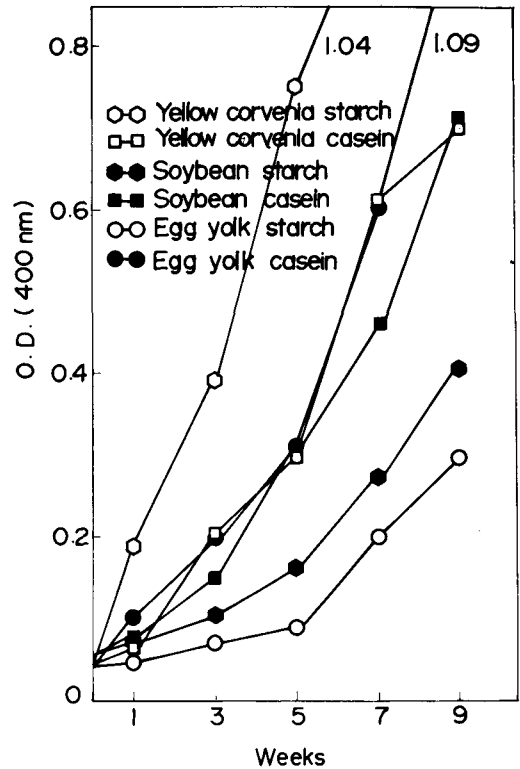


Fig. 12. Changes of brown pigments in yellow corn, soybean and egg yolk lipids-starch and casein in the 20% moisture system during kept at 40℃.

에서보다 약 2.5배 정도의 높은 값을 나타내었으나 casein 혼합구는 오히려 낮은 값을 나타내었다.

난황유의 starch 혼합구에서는 카아보닐가가 초기부터 지속적으로 상승하여 보존 9주만에 421 meq/kg으로 건계에서보다 높은 값을 나타내었는데 casein 혼합구에서는 보존 9주 이후까지도 70 meq/kg 이하의 낮은 값으로 측정되었다. 이상의 실험결과로써 대두유와 난황유의 starch 혼합구에서의 카아보닐화합물의 축적이 건계에서보다 습계에서 현저하게 많은 것을 알 수 있는데 이는 저분자 카아보닐화합물의 생성이 억제되었거나 생성된 저분자 카아보닐화합물의 휘산이 억제되었기 때문이 아닌가 생각된다.

#### 갈변도의 변화

Fig. 2는 각 실험구에서의 갈변도의 변화를 측정한 결과이다. 조기유의 starch 혼합구와 casein 혼합구에서는 공히 갈변도가 급격히 상승하여 건계에서와 비슷한 경향을 나타내었으나 casein 혼합구에서는 월등히 높은 값을 보여 습계에서 단백질의 갈변반응에 대한 기여도가 높은 것으로 생각되었다.

대두유의 starch 혼합구에서는 건계와 별다른 차이가 없었으나 casein 혼합구에서는 역시 건계에서보다 높은 값을 나타내었다.

난황유 혼합구는 대두유 혼합구와 비슷한 경향으로 starch 혼합구에서는 건계에서와 마찬가지로 완만한 증가를 보였고 casein 혼합구에서는 초기부터 갈변도가 급격히 상승하여 높은 값을 나타내었다. 이와같이 casein 혼합구에서의 갈변도의 증가가 건계에 비하여 습계에서 높게 나타나는 것을 casein의 수용성 질소화합물에 의한 반응성의 증대에 기인된 것으로 생각되며 앞의 1)과 2)에서 casein 혼합구의 과산화물가와 카아보닐가가 낮은 것은 생성된 갈변물질의 항산화작용에 기인된 것으로 추정된다.

#### 요 약

당이나 단백질등의 식품성분이 지질의 산화와 갈변에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 각종 식품성분에 조기유, 대두유 및 난황유를 각각 9:1의 비율로 혼합하여 건계의 실험구를 조성하고 건계에서의 실험결과 지질산화가 촉진되었던 starch

구와 억제되었던 casein구에 각각 물을 20% 첨가하여 습계의 실험구를 조성하여  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  보존중의 과산화물가, 카아보닐가 및 갈변도의 변화를 조사한 결과는 다음과 같다.

건계에서의 지질산화와 갈변은 조기유 혼합구의 경우는 대두유와 난황유 혼합구에 비해 과산화물가, 카아보닐가 및 갈변도가 월등히 높았다. 식품성분별로는 glucose, sucrose 및 starch구에서 높게 나타났고 cellulose, albumin 및 casein 구에서는 낮게 나타났다. 대두유 혼합구에서는 전 구분 공히 과산화물가가 낮았으며 카아보닐가와 갈변도는 glucose, sucrose 및 starch 구에서는 높게 나타났고 albumin과 casein구에서는 낮게 나타났다.

난황유 혼합구에서는 과산화물가가 대두유 혼합구에서보다 낮았으며 특히 albumin과 casein구는 보존 9주까지 과산화물가가 측정되지 않았다. 카아보닐가와 갈변도는 대두유와 동일한 경향이였다.

습계에서의 지질산화와 갈변은 각 지질을 starch에 혼합시킨 경우 조기유 혼합구에서는 과산화물가와 카아보닐가가 건계에서 보다 낮았으며 난황유 및 대두유 혼합구에서는 높은 경향을 나타내었다. 갈변도는 건계에서와 비슷한 값을 나타내었다.

각 지질을 casein에 혼합시킨 경우 과산화물가와 카아보닐가는 각 지질 공히 건계에서보다 낮았으나 갈변도는 오히려 높은 값을 나타내었다.

이상의 실험결과에서 지질의 산화와 갈변도와와의 상관관계를 검토해 본 결과 갈변반응은 건계에서보다 습계에서 잘 일어나며 지질의 산화정도가 낮은 식품계에서 생성된 갈변반응물질은 지질의 산화에 억제효과를 나타내나 지질의 산화가 격심한 식품계에서는 효력을 발휘하지 못하거나 상승효과를 나타내는 것으로 판단되었다.

#### 문 헌

1. Kanematsu, H., Morise, E., Niuya, I., Inamura, M., Matsumoto, A. and Katsui, G.: Influence of tocopherols on oxidative stability of margarines. *J. Jap. Soc. Food and Nutr.*, 25(4), 343 (1972).
2. Yamaguchi, R. and Mastushita, S.: Quenching effect of tocopherols on the methyl linoleate



- peroxidation and their oxidation products. *Agric. Biol. Chem.*, **4**(8), 1425(1977).
3. Ishikawa, R. and Itoh, K. : Synergism between  $\gamma$ -tocopherol and amino compounds in the inhibition of the autoxidation of fatty acid methyl esters. *J. Oil Chem.*, **30**(11), 41(1981).
  4. Yamaguchi, R., Kato, K. and Ueno, Y. : Reaction of  $\alpha$ -hydroperoxy tocopherones with ascorbic acid. *Agri. Biol. Chem.*, **45**(12), 2855(1981).
  5. Peers, K.E., Coxon, D.T. and Chan, H.W.S. : Autoxidation of methyl linoleate and methyl linolenate : The effect of  $\alpha$ -tocopherol. *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 898(1981).
  6. Ohno, Y. and Hara, I. : New aspects on nutrition. VII. Vitamin E. *J. Oil Chem.*, **31**(30), 46(1982).
  7. Kajimoto, G., Yoshita, H. and Shibahara, A. : A role of tocopherol on the heat stability of vegetable oils. *J. Jap. Soc. Food and Nutr.*, **38**(4), 318(1985).
  8. Tarao, J. and Matsusunita, S. : The peroxidizing effect of  $\alpha$ -tocopherol on autoxidation of methyl linoleate in bulk phase. *Lipids*, **21**(4), 255(1986).
  9. Yamaguchi, N., Kanoo, M., Ikeda, K. and Kijima, I. : Antioxidative activities of horse radish and mustard powder. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **31**(2), 114(1984).
  10. Natio, S., Yamaguchi, N. and Yokoo, Y. : Fractionation of antioxidant extracted from garlic. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**(9), 465(1981).
  11. Fujimoto, K., Kanno, Y. and Kaneda, T. : Antioxidant activity and pungency of synthetic capsaicin homologues. *J. Oil Chem.*, **29**(6), 31(1980).
  12. Byun, H.S., Kim, S.B., Park, Y.H. and Yoon, H.D. : Antioxidative effect of ginger extracts on fish oil. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **19**(4), 327(1986).
  13. Byun, H.S., Kim, S.B., Park, Y.H. and Yoon, H.D. : Antioxidative effect on onion and mustard powder extracts on fish oil. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **19**(5), 453(1986).
  14. Inatani, R., Nakutani, N. and Fuwa, H. : Antioxidative effect of the constituents of rosemary. *Agric. Biol. Chem.*, **47**(3), 521(1983).
  15. Kirleis, A.W. and Stine, C.M. : Retention of synthetic phenolic antioxidants in model freeze dried food system. *J. Food Sci.*, **43**, 1457(1978).
  16. Pratt, D.E. : Water soluble antioxidant activity in soybean. *J. Food Sci.*, **37**, 322(1972).
  17. Pratt, D.E. and Briace, P.M. : Source of antioxidant activity of soybeans and products. *J. Food Sci.*, **44**, 1720(1979).
  18. Hammerschmidt, P.A. and Pratt, D.E. : Phenolic antioxidants of dried soybeans. *J. Food Sci.*, **43**, 556(1978).
  19. Pokorny, J., Janicek, G. and Vasakova, M. : Effect of amino acids and proteins on the stability of fats. *Proze Protravinaraka Technol.*, **5**, 161(1961).
  20. Yukami, S. : Autoxidation of sodium linoleate in the protein solution. *Agric. Biol. Chem.*, **36**(5), 871(1972).
  21. Rhee, K.S., Ziprin, Y.A. and Rhee, K.C. : Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, **4**, 675(1981).
  22. 山口直彦 : 含酸素天然抗酸化物質について. *調理科学*, **9**(2), 86(1976).
  23. Bishov, S.V., Henick, A.S. and Koch, R.B. : Oxidation of fat in model systems related to dehydrated foods. II. Composition their effect on oxidation rates. *J. Food Sci.*, **26**, 1980(1961).
  24. Matsushita, S. and Asakawa, T. : Change of lipids and protein in dried foods during storage. *J. Jap. Soc. Food and Nut.*, **31**(6), 557(1978).
  25. Taguchi, K., Iwami, K., Kawabata, M. and Ibuki, F. : Antioxidant effects of wheat gliadin and hen's egg white in powder model systems protection against oxidative deterioration of safflower oil and sardine oil. *Agric. Biol. Chem.*, **52**(2), 539(1988).
  26. Tappel, A.L. : Oxidative fat rancidity in food products. *Arch. Biochem. Biophys.* **54**, 266(1955).
  27. 八木一文 秋谷年見 : 食品の酸化とその防止(光琳書院, 東京), 99(1967).
  28. Fujimoto, K., Maruyama, M. and Kaneda, T. : Studies on the brown discoloration of fish products. I. Factors affecting the discoloration. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **34**(6), 519(1968).
  29. Fujimoto, K., Maruyama, M. and Kaneda, T. : Studies on the brown discoloration of fish products. II. Effect of several aldehydes especially azelaldehydic acid in the autoxidized oil on discoloration. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **37**(1), 40(1971).
  30. Fujimoto, K., Maruyama, K. and Kaneda, T. : Studies on the brown discoloration of fish products. III. Effect of ribose on the browning reaction derived from autoxidized oil. *Bull. Japan.*

- Soc. Sci. Fish.*, 37(1), 44(1971).
31. Fujimoto, K., Maruyama, M. and Kaneda, T. : Studies on the brown discoloration of fish products. IV. Nitrogen content of the browning substances. *Bull. Japan. Soc. Sic. Fish.*, 39(2), 179(1973).
  32. Uematsu, t. and Ishi, K. : Browning reaction of oxidized methyl linoleate with amino acid on filter paper. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakashi*, 30(7), 385(1983).
  33. Folch, J., Ascoli, I., Lees, M., Meath, J.A. and Lebaron, F.N. : A simple method for the isolation and purification of total lipids from tissues. *J. Biol. Chem.*, 226, 497(1957).
  34. AOAC : "Official methods of analysis" 13th ed., Association of official analysis chemists, Washinton, D.C., 223(1980).
  35. Henic, A.S., Benca, M.F. and Mitchell, J.H. : Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem., Soc.*, 31, 38(1954).
  36. Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kaneda, T. : Antioxygenic and peroxide decomposition properties of antarctic krill lipids. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 47(1), 881(1981).
  37. Lee, J.H., Fujimoto, K. and Kaneda, T. : Peroxide-decomposing activities of antarctic krill lipids and certain other oils. *Agric. Biol. Chem.*, 47(9), 2001(1983).
  38. Pokorny, J., Tai, D.T. and Janicek, G. : Kinetics of the oxidative browning of phosphatidylethanolamine. *Z. Lebensm.*, 156, 257(1974).
  39. Pokorny, J., Smidrkalova, E., Zwainand, H. and Janicek, G. : Reaction of oxidized lipids with protein. Part 10. Effect of protein on the autoxidation of phospholipids. *Die Nahrung*, 19(8), 635(1975).

(Received October 27, 1988)