

## Casein-어유 모델시스템에 있어서 지질산화와 단백질특성변화에 미치는 아미노산 첨가의 영향

유 정 희

군산대학교 식품영양학과

### Effects of Amino Acid Addition on The Lipid Oxidation and Protein Properties in Casein-Fish Oil Model System during Storage

Chung-Hee Ryu

Dept. Food and Nutrition, Gun San College, Gunsan 573--360, Korea

#### Abstract

The effect of lysine or methionine addition on the lipid oxidation and protein properties in casein-fish oil model system during the storage of 21 days at 37°C was studied. The peroxide and TBA values were increased markedly and the amino acids addition to the system caused to reduce the extent of lipid oxidation in comparison with that of casein-fish oil system which was a control group. Significant changes in fatty acid composition of each group were observed. Polyenoic acid contents were drastically decreased during the storage in the groups with and without the amino acids additions. And also, significant losses of several amino acids were occurred with the reduction of solubility and digestibility of casein during the storage. However, no different effects were observed in both additions of lysine and methionine to the system.

#### 서 론

지질의 산화결과 hydroperoxides, cyclic peroxides, epoxides들의 중간 물질들이 생성되며, 이러한 산물들은 계속해서 포화 혹은 불포화 aldehydes나 ketones 및 hydrocarbons 등과 같은 2차적 산물로 분해되며, 결국 식품의 갈변, 이취를 형성하고 영양가의 손실을 초래하기도 한다<sup>1,2)</sup>. 특히, potato flakes, 생선류, 곡류, 가공류 및 유제품에 있어서 이들 반응은 이미 보고된 바 있으며<sup>3)</sup>, 지질함량이 50~55%인 땅콩류도 구성성분 중 불포화 지방산 함량이 높으므로 가공, 저장 중 쉽게 변질된다<sup>2,4)</sup>.

1, 2차 지질산화물은 단백질을 구성하고 있는

아미노산의 결사슬 작용기 즉, -SH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -NH 및 SCH<sub>3</sub> 등과 서로 반응하며 결국 단백질의 영양가에 영향을 준다<sup>2,3)</sup>. Roubal<sup>7)</sup>과 Horigome 등<sup>16)</sup>에 의하면 거의 모든 아미노산이 지방산화물과 반응한다고 하였으며, 이 중 비교적 민감한 아미노산은 methionine<sup>3,6-12)</sup>, cyst(e)ine<sup>3,6,7,13)</sup>, tryptophan<sup>3,14)</sup>, lysine<sup>3,6,7,15-19)</sup>, histidine<sup>3,6,15,20-22)</sup> 및 tyrosine<sup>3,6,7,23)</sup> 등으로 특히 tryptophan 및 함유황 아미노산은 주로 1차 산화물에 의해 산화되며<sup>8,14)</sup>, lysine은 2차 지방산화물에 의해 산화된다고 보고된 바 있다<sup>3)</sup>. 이들 보문에서는 대부분 단백질원으로 cytochrome C, catalase, trypsin 등의 효소와 linoleate, arachidonate 등의 산화지방산과의 반응에 의해 생긴 아

미노산의 손실을 나타낸 것으로 lysine과 함유량 아미노산 특히 methionine은 감자, 곡류와 두류 등의 식품단백질에서 제한 아미노산<sup>11,24)</sup>이므로 이들의 감소로 인해 단백질의 영양가 감소를 예측할 수 있다. 실제로 동물 실험 결과에서도 체중, biological value, true faecal N digestibility 등의 감소가 보고된 바 있다<sup>12, 16, 25)</sup>.

본 연구에서는 어유 중에 함유된 고도불포화 지방산 특히 eicosapentaenoic acid(EPA)와 docosahexaenoic acid(DHA)를 비교적 많이 함유한 정어리유<sup>26, 27)</sup>와 casein으로 model system을 만들고 여기에 lysine 및 methionine을 첨가하여 이들 시스템에서 저장중 지질산화 및 단백질 특성변화 그리고 아미노산 첨가 영향을 살펴 보았다.

## 실험재료 및 방법

### 실험재료

Model system 조제를 위한 단백질은 casein(Difco, D336-17, USA)을, 어유는 정제정어리유(이화유지, 부산)을 사용했으며, L-lysine monohydrochloride(Kano Chem, Co., Japan), L-methionine(Sigma Chem, Co., USA)등을 첨가 아미노산으로 각각 사용하였다.

### 실험방법

Model system을 위한 시료의 조제

Casein : fish oil(2 : 1, w/w)을 기본구로 하고 여기에 각각 lysine, methionine을 4%(w/w)씩 첨가하되, 0.2N NaOH를 가하여 pH 7.0으로 조절한 후 균질혼합(3000PSI : APV Gaulin homogenizer)하고 냉동건조시킨 다음 분쇄하여 시료로 사용하였다.

### 저장조건

위 시료를 petri dish(직경 9cm)에 얇게 편 후 37°C 항온조(RH 80%)에서 21일간 저장하면서 기간별로 시료채취를 하였다.

Table 1. Condition of HPLC for amino acid analysis

Item	Condition
Instrument	Waters HPLC PICO TAG system
Column	PICO TAG column(15cm×3.9mm, 4μ)
Pump	M510 pump ×2대
Gradient controller M 820 & Integrator	
Detector	M 441 UV/VIS Detector, 254 nm
Eluent	Eluent A(sodium acetate, TEA buffer soln.) Eluent B(60% CH <sub>3</sub> CN)
Injection volume	10μl
Temperature	48°C

### 분석방법

지질 산화도 측정을 위해 위 시료를 methanol : chloroform(1 : 2)로 추출정제한 후 과산화불가(POV)는 AOCS법<sup>28)</sup>의 cd 8-53, TBA가는 Sidwell<sup>29)</sup>의 방법으로 측정하였으며, 지방산 조성분석은 안 등<sup>30)</sup>의 방법에 준하였다. 한편, 단백질의 solubility는 diethyl ether로 탈지한 casein에 대해 AOCS법<sup>28)</sup> Ba 11-65에 의해 측정하였으며, trypsin(Sigma Chem., Co., USA, 11680 BAEE Unit)에 의한 digestibility는 diethyl ether로 탈지한 시료 1g을 50ml phosphate buffer(pH 7.6, 0.2M)에 분산시켜 25°C 항온조에서 30분간 반응시키는 Kunitz<sup>31)</sup>의 casein digestion 방법에 의해 실시하였다. 그리고 총아미노산은 HPLC Pico-Tag Workstation(Waters Assoc. System)<sup>32)</sup>에 의해 탈지시료 0.02g을 6N-HCl로 가수분해한 후 phenylisothiocyanate(PITC)로 유도체화 시키고 Table 1의 조건으로 정량하였다.

## 결과 및 고찰

저장중 지질의 POV 및 TBA가의 변화

Casein과 정어리유 혼합 system을 기본구로 하고 여기에 lysine 및 methionine을 각각 첨가하여 저장중 POV 및 TBA가의 변화를 조사한 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 즉, 저장 7일

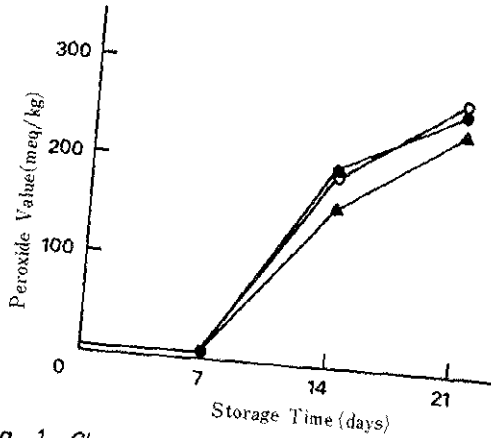


Fig. 1. Changes in peroxide value of casein-fish oil model systems during storage at 37°C

- Casein-Sardine oil
- Casein-Sardine oil-Lysine
- ▲ Casein-Sardine oil-Methionine

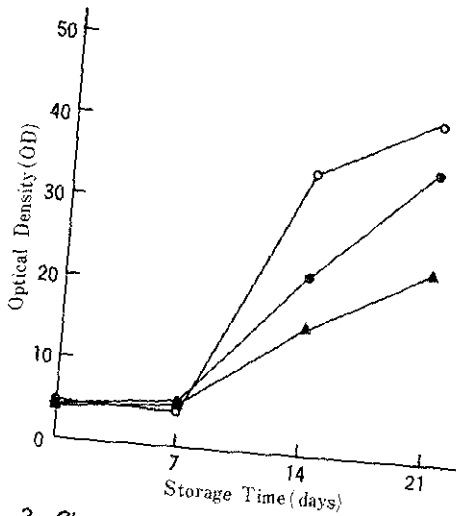


Fig. 2. Changes in TBA value of casein-fish oil model systems during storage at 37°C

- Casein-Sardine oil
- Casein-Sardine oil-Lysine
- ▲ Casein-Sardine oil-Methionine

까지는 각 실험구 모두 POV의 변화가 거의 없다가 그 이후부터 급격한 상승을 보였으며, 21일에는 아미노산 첨가구가 기본구 보다 다소 낮았으나, 실험구간에 큰 차이는 없었다. 이 같은 결과는 정어리유에 BHA, BHT 및  $\alpha$ -tocopherol 등의 항산화제를 첨가하여 저장실험을 행한 이전의 보문

27,34,35)과 경향이 비슷하였으며, 다만 지질산화 유도기간이 본실험 경우 다소 길편이었다.

과산화물은 유지 자동산화의 주된 1차 산물이며, 이 과산화물은 주로 carbonyl 화합물로 분해하고 이것은 thiobarbituric acid(TBA)와 민감하게 반응한다<sup>33)</sup>. 이때 TBA반응물이나 그의 carbonyl 화합물은 단백질의  $\epsilon$ -amino group에 cross-linking되며<sup>18, 22)</sup>산화가 계속됨에 따라 TBA 반응물이 증가하는 것은, 산화로 인하여 단백질과 cross-linking한 TBA반응물이 보다 더 많기 때문이다<sup>22)</sup>. 저장중 TBA의 변화를 보면 POV의 변화와 마찬가지로 7일후부터 급격히 지방산화가 진행되어 21일말 경에는 methionine 첨가구가 지방산화가 가장 느리고, 기본구가 빠른 편이었다(Fig. 2 참조). 그리고 lysine, methionine 첨가구에서 아미노산의 항산화 효과를 인정할 수 있으나 지방산화는 계속 진행되고 있음을 알 수 있었다. 아미노산의 항산화 효과는 이미 다른 천연 항산화물과 함께 여러 연구자들에 의해 확인된 바 있으며, 특히 lysine, methionine은 solid system에서 더 큰 항산화력을 갖는다고 하였다<sup>36)</sup>.

#### 저장 중 지질의 지방산 조성 변화

각 시료를 37°C 항온 저장시 지방산 조성 변화를 조사한 결과는 Table 2와 같았다. 각 시료 공히 최초의 지방산 조성은 palmitic acid가 가장 많이 함유되고 있고, 다음이 EPA, oleic acid, DHA의 순이었다. 이 같은 결과는 정제 정어리유의 지방산 조성<sup>27,34)</sup>과 같았으며, 비교적 많이 함유된 EPA와 DHA는 기본구, 아미노산 첨가구 모두 저장중 현저하게 감소되어 21일 후에는 거의 미량만이 존재하였다.

그리고 각 실험구의 기타 다른 지방산 조성의 변화를 보면 지방산 증감 경향이 서로 거의 비슷하였으며, 또한 POV 및 TBA의 변화에서와 같이 저장 7일까지는 대체로 미미하였다. 한편, 최초의 P/S ration가 56.7/29.4이던 것이 저장 후에는 44.6/54.5(기본구), 45.1/52.6(lysine 첨가구) 및 45.2/47.2(methionine 첨가구)등으로 저장중 포화도가 각각 증가하였다.

Table 2. Changes in fatty acid compositions of casein-fish oil model systems during storage at 37°C

Fatty acids	Casein-fish oil model systems											
	Casein-sardine oil				Casein-sardin oil + lysine				Casein-sardine oil + methionine			
	Storage time(day)				Storage time(day)				Storage time(day)			
	0	7	14	21	0	7	14	21	0	7	14	21
14:0	6.6	7.1	12.3	12.4	6.6	7.2	10.9	12.0	6.6	6.4	10.7	10.1
16:0	19.9	24.7	36.4	37.0	19.9	28.6	34.9	35.7	19.9	30.1	31.8	33.1
17:0	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.4	—	0.4
18:0	2.3	2.5	4.1	4.6	2.3	2.7	3.9	4.3	2.3	2.4	3.6	3.6
24:0	0.2	0.1	—	—	0.2	0.2	0	0	0.2	0.1	0	0
Saturated	29.4	37.8	53.3	54.5	29.4	39.2	50.3	52.6	29.4	39.4	46.1	47.2
16:1	5.6	6.2	9.1	8.8	5.6	6.3	10.1	9.3	5.6	6.2	13.4	9.6
17:1	0.5	0.6	0.4	0.4	0.5	0.6	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4
18:1	10.7	11.6	18.7	18.8	10.7	12.1	19.2	18.6	10.7	11.3	20.4	18.2
20:1	4.4	4.8	7.0	6.6	4.4	4.9	7.1	7.0	4.4	4.5	7.5	7.1
22:1	3.9	4.2	5.1	5.2	3.9	4.3	5.5	5.2	3.9	3.9	5.8	5.3
24:1	1.9	1.6	1.3	1.4	1.9	1.6	1.4	1.4	1.9	1.5	1.4	1.3
Monoenoic	27.0	29.0	41.6	41.2	27.0	29.8	43.6	42.0	27.0	27.9	48.8	41.9
16:4	1.2	1.4	—	—	1.2	1.2	—	—	1.2	1.4	—	—
18:2	1.0	1.1	0.9	0.7	1.0	1.1	0.8	1.0	1.0	1.3	0.8	0.7
18:3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
18:4	2.4	2.7	—	1.0	2.4	2.5	—	—	2.4	2.7	—	—
20:2	0.2	0.2	0.9	1.0	0.2	0.2	0.8	1.2	0.2	0.2	0.4	0.8
20:4	0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	—	—
20:5	13.3	14.3	0.5	0.5	13.3	13.3	0.8	0.6	13.3	13.9	1.0	1.4
22:5	2.2	2.0	—	—	2.2	2.0	0.1	—	2.2	1.9	0.1	0.1
22:6	8.4	8.5	0	0	8.4	7.8	0.2	0.1	8.4	7.8	0.2	0.1
Polyenoic	29.7	31.3	2.5	3.4	29.7	29.1	2.9	3.1	29.7	30.2	2.7	3.3

#### 저장중 casein의 아미노산 조성의 변화

Casein과 정제 정어리유를 사용한 model system으로 21일간 저장후의 아미노산 조성은 Table 3과 같았다. 각 실험구 모두 저장 후 casein의 아미노산 함량이 전반적으로 감소하였으며, 특히 glycine, tyrosine, methionine, cystine 및 lysine 등의 아미노산이 상당량 감소하였다.

기본구의 아미노산 손실은 Gly(50.6%), Tyr(44.6%), Met(69.1%), Cys(56.3%), Ile(22.7%) 및

Lys(20.0%) 등이 비교적 컸으며, lysine 첨가구에서는 Gly(40.8%), Tyr(29.9%), Met(60.2%), Cys(37.9%), Phe(28.8%) 및 Lys(47.9%) 등이 손실이 많았고, Arg(4.2%), Thr(7.5%), Ala(8.3%)은 비교적 변화가 적었다. 또한 methionine 첨가구에서는 Gly(24.8%), His(25.6%), Tyr(35.8%), Met(73.4%), Cys(44.4%), Phe(26.1%) 및 Lys(40.6%) 등이 손실량이 많았고, Ser(5.5%), Ala(6.9%)은 변화가 적었다.

위의 변화를 살펴보면 저장이 진행되는 동안

Table 3. Changes in amino acid contents of casein-fish oil model systems after 21 days of storage at 37°C \*

Amino acids	Casein-sardine oil		Casein-sardine oil + lysine		Casein-sardine oil + methionine	
	0**	21**	0	21	0	21
Aspartic acid	6.11	5.04	5.31	4.29	5.47	4.93
Glutamic acid	22.74	20.19	25.04	20.21	24.79	20.76
Serine	5.75	5.15	5.56	5.04	5.43	5.13
Glycine	1.58	0.78	1.20	0.71	1.45	1.09
Histidine	3.41	3.09	2.98	2.57	2.93	2.18
Arginine	2.13	1.97	1.90	1.82	1.86	1.63
Threonine	4.30	3.90	4.27	3.95	4.19	3.80
Alanine	3.17	2.88	2.65	2.43	3.30	3.07
Proline	12.01	10.23	10.89	9.53	11.71	10.54
Tyrosine	5.43	3.01	5.08	3.56	4.97	3.19
Valine	7.06	5.76	7.15	5.80	6.90	5.88
Methionine	2.98	0.92	3.04	1.21	5.76	1.53
Cyst(e)ine(1/2)	0.32	0.14	0.29	0.18	0.27	0.15
Isoleucine	6.56	5.07	6.32	5.11	6.18	5.12
Leucine	10.04	9.16	10.07	8.94	9.84	9.04
Phenylalanine	5.07	4.18	4.85	3.45	4.55	3.36
Lysine	7.19	5.75	10.02	5.22	6.77	4.02

\*Tryptophan is not analyzed

\*\*Storage time(days)

지질산화와 동시에 이때 생성된 지질산화물은 다소의 차이는 있으나 식품단백질의 구성 아미노산과 전반적으로 반응하였음을 알 수 있었다. Horigome 등<sup>37)</sup>에 의하면 casein과 peroxidized ethyl linoleate를 반응시켜 저장(80%RH, 60°C, 4 days)한 결과 Lys(50%), Met(47%), Ile(30%), Phe(30%), Arg(29%), Asp(29%), Gly(29%), His(28%), Thr(27%), Ala(27%), Tyr(27%) 등의 아미노산 손실을 보고한 바 있으며, Nielsen 등<sup>3)</sup>은 Whey protein-methyl linolenate model systems에서 저장조건을 달리하면서 4주간 단백질과 과산화지질과의 반응을 조사연구한 결과 Lys(71%), Met(2%), Try(31%) 및 His(57%) 등의 손실을 보고하였다.

식품중의 불포화지질의 산화는 이미 알려진 바와 같이 유리기 연쇄반응에 의해 시작되며,

단백질의 전달체가 완전히 규명되지는 않았으나 여러 연구자들<sup>5,37,38)</sup>에 의해 보고된 바 있다. 예를 들면 지질산화로 생긴 생성물 중 hydroperoxides는 cystine과 반응하여 cystine monoxide 및 cystine dioxide 등을, cysteine과의 반응에서는 cysteic acid, 그리고 methionine과 반응하여 methionine sulphone 및 methionine sulphoxide를 생성한다<sup>5,8,11-13)</sup>. 또한 Roy 등<sup>21)</sup>에 의하면 histidine과 산화된 methyl linoleate와의 반응에서 aspartic acid, histamine 및 ethylamine 등의 생성물을 보고한 바 있다. 한편 malonaldehyde는 분자내 cross-linking를 통해 casein 성분의 polymerization을 일으키기도 한다<sup>5,18,37)</sup>. 본 실험 결과를 살펴보면 casein의 아미노산 조성이 다소 차이는 있으나 전반적으로 변화를 보인 것은 정제 정어리유의 불포화도<sup>27)</sup>가 크고, 지질산화 정도가 큰것

등 model system의 특성에 의한 결과라고 예측되었다.

저장중 casein의 solubility 및 digestibility 변화

Model system에서 저장 중 생성된 과산화물과 2차 생성물은 불용성 casein을 형성하며 저장 전 기간중 감소하였으며(Fig. 3 참조), trypsin에 의한 digestibility도 마찬가지로였다(Fig. 4 참조).

Kanazawa 등<sup>39)</sup>에 의하면 linoleic acid의 1차 과산화물 보다 2차 지질 산화물이 casein digestibility를 크게 감소시킨다고 하였으며, casein의 소수성, 친수성 부분과 쉽게 결합하여 불용성 casein을 형성한다고 하였다. 또 Gardner<sup>37)</sup> 등에 의하면 산화지질과 반응한 단백질의 불용성에 대한 mechanism을 유리기 반응과 amino-carbonyl 반응의 2가지로 제안하고 있으나 좀더 정확한 규명이 필요한 것 같다. 결국, 단백질의 손상은 단백질의 영양가는 물론 단백질의 기능에도 영향을 미친다고 생각되며<sup>5)</sup>, 아미노산 첨가구가 기본구 보다 solubility 및 digestibility가 다소 높았다.

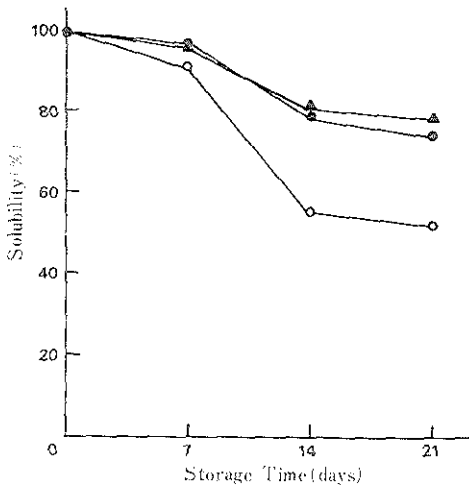


Fig. 3. Changes in solubility of casein-fish oil model systems during storage at 37°C  
 ○ Casein-Sardine oil  
 ● Casein-Sardine oil-Lysine  
 ▲ Casein-Sardine oil-Methionine

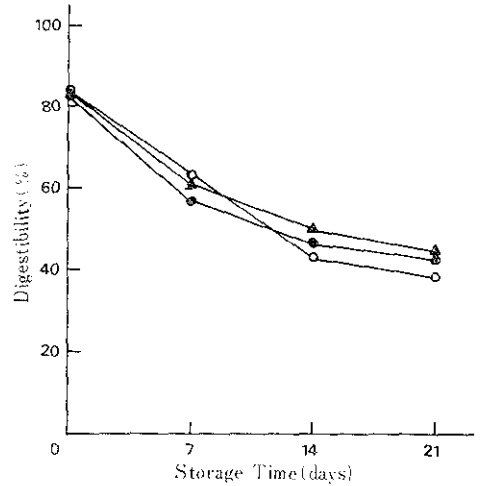


Fig. 4. Changes in digestibility of casein-fish oil model systems during storage at 37°C  
 ○ Casein-Sardine oil  
 ● Casein-Sardine oil-Lysine  
 ▲ Casein-Sardine oil-Methionine

요약

Casein-fish oil model system을 기본구로 하고, 여기에 lysine과 methionine을 각각 첨가하여 21일간 저장(37°C RH 80%)하면서 지질산화와 단백질 특성변화를 조사한 결과 다음과 같았다. 즉 POV, TBA가 저장 7일 후 부터 급격하게 상승하였으며, 저장중 지질산화 정도는 아미노산 첨가구에서 비교적 낮았다. 그리고 저장중 지방산 조성의 변화는 기본구 및 아미노산 첨가구 모두 서로 지방산 증감 경향이 비슷하였으며, 또한 EPA와 DHA 함량이 크게 감소하였고, 저장후 모두 포화도가 증가하였다. 또한 지질산화가 진행됨에 따라 기본구, 아미노산 첨가구 모두 산화지질에 의해 아미노산 함량이 전반적으로 감소하였으며, 특히 Gly, Tyr, Met, Cys, Phe, His 및 Lys 등의 아미노산이 상당량 감소하였다. 또한 산화지질과 casein 단백질과의 중합반응으로 casein의 solubility 및 digestibility도 저장중 점차 감소하였으며, 기본구 보다 아미노산 첨가구의 감소 경향이 상대적으로 낮았다.

## 문헌

1. Frankel, E. N. : Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. *Prog. Lipid Res.* 23, 197(1985)
2. Ory, R. L., Angelo, A. J. St, Gwo, Y. Y., Flick, G. J. Jr, and Mod, R. R. : Oxidation induced changes in foods. In (*Chemical Changes in Food during Processing*), Richardson, T. and Finbey, J. W.(eds) AVI Publishing Co., Inc., Westport, connecticut, 9, 205(1985)
3. Nielsen, H. K., Löliger, J. and Hurrell, R. F. : Reactions of proteins with oxidizing lipids. *British J. Nutr.*, 53, 61(1985)
4. Angelo, A. J. St. and Graves, E. E. : Studies of lipid-Protein interaction in stored raw peanuts and peanut flours. *J. Agric. Food Chem.* 34, 643(1986)
5. Finley, J. W. and Given, P. Jr. : Technological necessity of antioxidants in the food industry. *Fd chem. Toxic.*, 24(10-11), 999(1986)
6. Desai, I. D. and Tapple, A. L. : Damage to proteins by peroxidized lipids. *J. Lipid Research*, 4(2), 204(1963)
7. Roubal, W. T. and Tapple, A. L. : Damage to proteins, enzymes, and amino acids by peroxidizing lipids. *Arch. Biochem. Biophys.* 113, 5(1966)
8. Tannenbaum, S. R., Barth, H. and Le Roux, J. P. : Loss of methionine in casein during storage with autoxidizing methyl linoleate. *J. Agric. Food Chem.*, 17, 1353(1969)
9. Cug, J. L., Provansal, M., Guilleux, F. and Chetel, C. : Oxidation of methionine residues of casein by hydrogen peroxide : Effects on *in vitro* digestibility. *J. Food Sci.* 38, 11(1973)
10. Karel, M., Schaich, K. and Roy, R. B. : Interaction of peroxidizing methyl linoleate with some proteins and amino acids. *J. Agric. Food Chem.*, 23(2), 159(1975)
11. Tufte, M. C. and Warthesen, J. J. : Methionine stability in methionine-fortified model food systems as influenced by method of methionine incorporation and by lipid oxidation. *J. Food Sci.*, 44, 1767(1979)
12. Chang, K. C., Kendrick, J. G., Marshall, H. F. and Satterlee, L. D. : Effect of partial methionine oxidation on the nutritional quality of soy isolate and casein. *J. Food Sci.*, 50, 849(1985)
13. Lewis, S. E. and Wills, E. D. : The destruction of SH groups of proteins and amino acids by peroxides of unsaturated fatty acids. *Biochemical Pharmacology*, 11, 901(1962)
14. Yong, S. H., Hsieh, Y., Lau, S. and Karel, M. : Degradation products of L-tryptophan reacted with peroxidizing methyl linoleate. In "*Autoxidation in Food and Biological Systems*", Simic, M. G. and Karel, M.(eds.), Plenum Press, New York and London, p. 223(1980)
15. Yanagita, T., Sugano, M., Cho, S. and Wada, M. : Changes in available lysine and *in vitro* digestibility of casein accompanied with oxidation of ethyl linoleate. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 47(1), 73(1973)
16. Horigome, T., Yanagita, T. and Miura, M. : Nutritive value of proteins after reaction with oxidized ethyl linoleate in aqueous medium. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 48(3) 195(1974)
17. Ko, Y. T., Yanagita, T. and Sugano, M. : Changes in available lysine and digestibility of proteins accompanied with lipid oxidation. *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 49(8), 435(1975)
18. Chiba, H., Doi, H., Yoshikawa, M. and Sugimoto, E. : Deterioration of casein components by malonaldehyde. *Agric. Biol. Chem.*, 40(5) 1001(1976)
19. Andrews, F., Bjorksten, J. and Trenk, F. B. : the reaction of an autoxidized lipid with proteins. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42(9), 779(1965)
20. Matoba, T., Yoshida, H. and Yonezawa, D. : Changes in casein and egg albumin due to reactions with oxidizing methyl linoleate in dehydrated systems. *Agric. Biol. Chem.*, 46(4), 979(1982)
21. Roy, R. B. and Karel, M. : Reaction products of histidine with autoxidized methyl linoleate. *J. Food Sci.*, 38, 896(1973)
22. Braddock, R. J. and Dugan, L. R. : Reaction of autoxidizing linoleate with Coho salmon myosin. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 50, 343(1973)
23. Gamage, P. T. and Mastushita, S. : Interactions of the autoxidized products of linoleic acid and with enzyme proteins. *Agric. Biol. Chem.*, 37(1), 1(1973)
24. Food and Agriculture Organization : Amino acid content of foods and biological data on proteins, Rome, Italy(1970)

25. Nielsen, H. K., Finot, P. A. and Hurrell, R. F. : Reactions of proteins with oxidizing lipids, Part II. *British J. Nutr.*, **53**, 75(1985)
26. 이효상, 최임순 : 정어리유 섭취시 지질과산화 억제를 위한 몇가지 산화방지제의 효과. *한국영양학회지*, **22**(6), 466(1989)
27. 한국과학기술원 : 연구보고서, BSN 7027-72-5, 어류의 고도 불포화 지방산 추출 및 활용에 관한 연구(1988)
28. Am. Oil Chemist' Soc. : Official and Tentative Method, Illinois(1973)
29. Sidwell, C. G. : TBA determination. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603(1954)
30. 안병락, 신현경 : 한국 주요 어종의 지방산 조성 및 W-3고도 불포화 지방산의 함량. *한국 식품과학회지*, **19**(3), 181(1987)
31. Kunitz, M. : Crystalline soybean trypsin inhibitor, II, General properties. *J. Physiol.*, **30**, 291(1947)
32. Bidlingmeyer, B. A., Cohen, S. A. and Tarvin, T. L. : Rapid analysis of amino acids using pre-column derivatization. *J. Chromatography*, **336**, 93(1984)
33. Kanazawa, K., Danno, G. and Natake, M. : Some analytical observations of autoxidation products of linoleic acid their thiobarbituric acid reactive substances. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2035(1983)
34. 이강호 : 적색육 어류의 고도 불포화지방질의 이용에 관한 연구. *한국수산학회지*, **19**(5), 436(1986)
35. 이효상, 최임순 : 정어리유 섭취시 지질과산화 억제를 위한 몇가지 산화방지제의 효과. *한국영양학회지*, **22**(6) 466(1989)
36. Dugan, L. R. : Natural antioxidants, In "Autoxidation in Food and Biological Systems", Simic, M. G. and Rarel, M., (eds) Plenum Press, NY, p. 261(1980)
37. Gardner H. W. : Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids : A Review. *J. Agric. Food Chem.*, **27**(2), 220(1979)
38. Schaich, K. M. : Free radical initiation in proteins and amino acids by ionizing ultraviolet radiation and lipid oxidation III. Free radical transfer from oxidizing lipids. *CRC Crit. Rev. Fd Sci. Nutr.* **13**, 189(1980)
39. Kanagawa, K., Ashida, H. and Natake, M. : Autoxidizing Process interaction of linoleic acid with casein. *J. Food Sci.*, **52**(2), 475(1987)

(1990년 6월 27일 접수)