

## 냉장저장중 고기모형유화물에서 활성산소의 생성에 관한 연구

박형일 · 정명섭\* · 이무하\*\* · 이성기\*\*\*

롯데중앙연구소, \*한국식품위생연구원

\*\*서울대학교 농업생명과학대학 동물자원과학과

\*\*\*강원대학교 동물자원과학대학 축산가공학과

## Formation of Active Oxygen in Meat Emulsion System

Hyung Il Park, Myung Sup Chung\*, Moo Ha Lee\*\* and Sung Ki Lee\*\*\*

Lotte R & D center, \*Korea Institute of Food Hygiene

\*\*Department of Animal Science and Technology,

College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University

\*\*\*Department of Animal Science and Technology,

College of Animal Resource Sciences, Kangwon National University

Emulsion products with water soluble protein were exposed under light at 5°C for 8 days. Peroxide value (POV) was increased significantly at the beginning of storage and 2-thiobarbituric acid (TBA) value also increased until 4 days of storage with increase of the production of carbonyl compounds, suggesting that the condition was reacted different from that of the lipid autoxidation. The reaction was similar to the flavor reversion that usually produced from the beginning of soybean oil oxidation. The reason might be the meat pigment, myoglobin, oxidation and it would be due to the singlet oxygen rather than superoxide anion. When the light was excluded general pattern was similar but the production of oxidation products were smaller than that when the sample was exposed under light. The effect of the singlet oxygen was also smaller which meant that the singlet oxygen produced during emulsion process may affect on the flavor reversion at the beginning of storage. The POV of the emulsion without water soluble protein increase gradually by storage and the results indicated that the degradation rate of the peroxides were lower than the sample with water soluble protein. Especially after 4 days of storage, production of carbonyl compounds were decreased. During storage it would be possible to produce the singlet oxygen and the sensitizer from the plants that can be produced during decoloration of soybean oil may be responsible for it. When the light was excluded the production of oxidation products were reduced at the beginning of storage and the effect of quencher also was not detected. Therefore the results indicated that the light can accelerate the lipid oxidation.

**Key words :** triplet oxygen, singlet oxygen, superoxide anion, hydroperoxides, carbonyl compounds

### 서 론

육류나 가공 육제품에 있어서는 냉동상태에서도 산패가 쉽게 일어날 수 있는데 이는 육류에 존재하는 lipoxigenase 같은 효소들의 작용이외에도 지방질 성분의 자동산화나 산화를 촉진시키는 화합물이 함께 존재하기 때문인 것으로 알려져 있다. Watt 등<sup>(1)</sup>은 냉동저장 중의 육류에서 산패를 촉진시켜 주는 물질이 heme 화합물이라고 하였고, Tappel<sup>(2,3)</sup>도 냉동저장 중인 육류조직에는 lipoxigenase가 실질적으로 존

재하지 않으며 따라서 hematin 같은 heme 화합물들이 냉동저장 중인 육류조직의 지방질 성분의 산패를 촉진시켜 주며 이들은 또한 과산화물의 분해에 필요한 해리 에너지를 급격히 낮춰서 분해를 촉진시킨다고 보고하였다. 육색소 화합물의 산화촉진 기전을 설명하는 학설에는 두 가지가 있는데 활성화된 감광체(photosensitizer)가 기질분자와 복합체를 형성한 후 삼중항 산소와 반응하여 산화물을 생성하는 type I과 감광체가 기질내의 산소 분자를 활성화하여 보통 산소보다 반응성이 월등히 큰 활성산소를 형성하고 이들이 지방질 성분의 산화를 촉진하는 type II로 구분된다<sup>(4,5)</sup>. 일반적인 정상상태의 산소는 삼중항 상태(triplet state)인 반면, 활성화된 산소 분자는 일중항 상태(singlet state)로써  $^1O_2$ 로 표시하며 Frankel<sup>(6)</sup>은 methyl linoleate에 대한 일중항 산소의 반응속도는 보통산소의 1,500배 이상이라고 보고하였다. Auran 등<sup>(7)</sup>

Corresponding author : Hyung Il Park, Lotte group R&D center, 4-23 Yangpyeng-dong, Youngdungpo-Ku, Seoul 150-104, Korea  
Tel : 82-2-670-6568  
Fax : 82-2-670-6510  
E-mail : gbypark@hanmail.net

에 의하면 우유에서 일어나는 지방산화 중 superoxide anion 과 일중항 산소에 의한 영향을 실험한 연구에서 일중항 산소가 관여할 가능성이 높았으며 superoxide anion이 일중항 산소 생성에 직접적인 원인을 제공하지는 않았다고 보고하였다. Whang과 Peng<sup>(8)</sup>은 분쇄한 돈육과 칠면조육에서 일어나는 감광체에 의한 산화과정을 고찰한 연구에서 돈육에서 일어나는 과산화물 생성의 원인에는 일중항 산소에 의한 것과 free radical에 의한 산화가 모두 있는 것으로 나타났고 칠면조육의 산화과정에는 myoglobin 같은 heme 단백질에 의한 일중항 산소가 관여할 가능성이 높은 것으로 나타났다고 보고하였다. 한편 여기상태의 삼중항 감광체는 전술한 type I, type II의 산화과정 이외에도 기질에 존재하는 삼중항 산소와 전자이동을 주로하는 상호반응에 의해 자신은 감광체 라디칼 이온이 되면서 삼중항 산소를 superoxide anion(O<sub>2</sub>·)으로 만드는 또 다른 형태의 산화과정이 있는 것으로 알려졌다<sup>(4)</sup>. 따라서, 본 실험에서는 고기모형 유탄물을 제조하여 일중항 산소나 활성산소가 관여하는 광 산화에 의한 지방산화 발생 여부를 조사하기 위해 superoxide anion, 일중항 산소에 대한 소거제들을 첨가하여 과산화물과 카르보닐 화합물 생성에 대한 각 활성산소류들의 연관성을 추정하고자 수행되었다.

**재료 및 방법**

**시료**

시중 수입육 판매점에서 구입한 우둔 부위의 수입쇠고기를 3 mm plate-eye를 장착한 grinder(Kitchenaid K45SS, USA)로 분쇄시 실험에 사용하였다.

**수용성 및 염용성단백질 추출**

수용성 단백질(WSP) 추출을 위해 분쇄육 200 g을 400 mL의 증류수와 함께 blender(Kitchen Center, USA)에서 3,000 rpm의 속도로 5분간 균질시킨 후 혼합액을 원심분리기(DuPont, RC5B, USA)에서 5,000 rpm, 10분의 조건하에서 원심분리시켰다. 냉장고에서 2분간 방치한 후 상층액을 여과지(whatman No. 1)를 사용하여 여과하였다. 여과된 용액을 병에 넣고 알루미늄 호일로 싸서 빛을 차단시킨 후 냉장 보관하였다. 침전물에 남아 있는 수용성단백질을 제거하기 위해 400 mL의

증류수로 앞서 한 것과 같은 조건으로 다시 균질과 원심분리를 실시하였다. 상층액을 버린 후 세척과정을 한번 더 반복하였다.

염용성 단백질(SSP) 추출을 위해 원심분리 후의 침전물을 3%(w/v) NaCl 용액 400 mL와 함께 3,000 rpm에서 균질시킨 후 13,000 rpm에서 20분간 원심분리시켰다. 상층액을 glass wool을 통해 걸러낸 후 용액을 병에 담아 빛을 차단시킨 후 냉장 보관하였다.

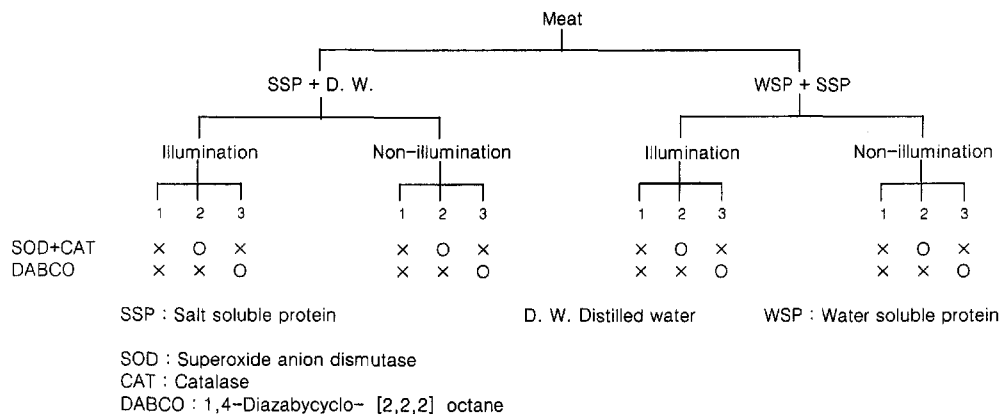
**효소 및 소거제의 첨가와 유탄물 제조**

수용성 단백질 용액은 근육조직으로부터 유래하는 내생성 효소들을 변성시켜 그들의 활성을 배제시킬 목적으로 water bath에서 90°C까지 가열한 후 상온에서 완전히 식힌 다음 여과지(Whatman No. 1)로 거른 후 첨가하였다.

염용성 단백질 용액 400 mL를 취해서 두개의 1,000 mL 비이커에 200 mL씩 나누어 담고 한쪽에는 100 mL의 수용성 단백질 용액을, 다른 한쪽에는 100 mL의 증류수를 넣은 후 각각 3,000 rpm의 속도에서 homogenizer(Virtis 6-105-AF, USA)로 균질시켰다.

균질 도중에 non-heme iron에 의한 산화촉진 효과를 배제시키기 위해 최종 유탄물 내의 EDTA 용액의 농도가 10-2 M이 되도록 각각에 22 mL의 EDTA 용액(0.5 M, pH 8.0)을 넣고 균질시켰다. WSP 처리구와 SSP 처리구의 유탄물은 염용성 단백질 용액의 4배에 해당하는 대두유를 3회에 걸쳐 첨가하면서 blender 속도를 5,000 rpm에서부터 5,400 rpm까지 증가시켜 제조하였다.

SOD(Superoxide dimutase)와 CAT(catalase)의 첨가는 두 효소의 최종 농도가 각각 0.5 L/mL, 200 unit/mL 가 되게 한 후 앞서와 마찬가지로 세 단계에 걸쳐 대두유를 첨가하여 유탄물을 완성시켰다. 일중항 산소 소거제인 diazabicyclo-[2,2,2] octane(DABCO)는 용액의 농도가 10<sup>-2</sup> M(molarity)이 되게 하였고, 수용성 단백질 무 처리구의 경우도 같은 방법으로 유탄물을 만들었다. 마지막 세 종류의 소거제를 모두 첨가하는 처리에서는 위와 같은 과정을 거치되 SOD와 catalase, DABCO는 대두유 첨가 전 수용성 분획에 분산시켰다. 유탄물이 만들어진 각각의 비이커에서 유탄물을 취한 후 24개의 15 mL vial에 3 g씩 채워 넣고 뚜껑으로 밀봉하였고 24개의



**Fig. 1. Experimental design of SSP and WSP, Illumination and non-illumination, SOD, Catalas and DABCO treatments**

vial중 절반인 12개는 알루미늄 호일로 싸서 빛을 차단시킨 후 형광등 조사하에 5°C의 냉장실에서 보관하였다. TBA (thiobarbituric acid)값 및 POV(peroxide value)값은 저장 1, 2, 4, 8일째에 각각 분석되었다. Fig. 1에는 형광 조사와 수용성 단백질, SOD와 catalase, DABCO 처리구들의 실험배치도가 나타나 있다.

**분석**

TBA 분석은 Witte 등<sup>(9)</sup>의 방법에 따라 분석하였고 POV 분석은 AOCS법<sup>(10)</sup>에 따라 분석하였다. 통계분석은 SAS<sup>(11)</sup>에 있는 Duncan의 multiple range test로 처리간의 결과의 차이를 분석하였다.

**결과 및 고찰**

수용성 단백질을 첨가해서 만든 유화물과 첨가하지 않은 유화물을 5°C에 저장하며 형광 조사했을때와 빛을 차단했을때의 POV 값의 변화가 각각 Fig. 2, 3과 Fig. 4, 5에 나타나 있다.

저장 1일째의 POV 값의 변화를 보면 형광조사하의 수용성단백질 처리구에서는 대조구의 POV 값이 가장 높았고 혼

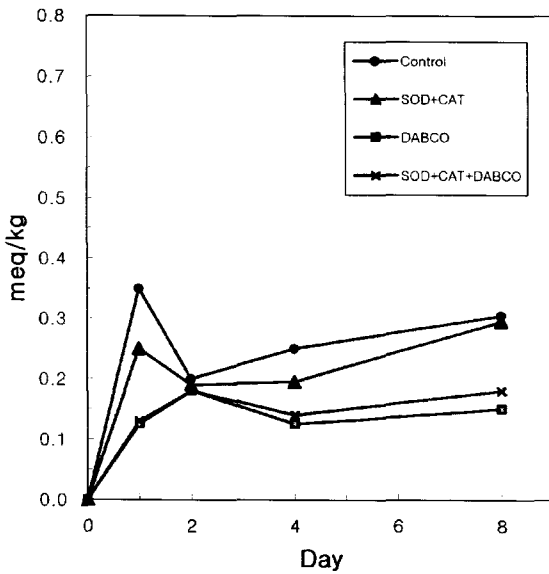


Fig. 2. POV changes of meat model system with water soluble protein stored for 8 days at 5°C under light

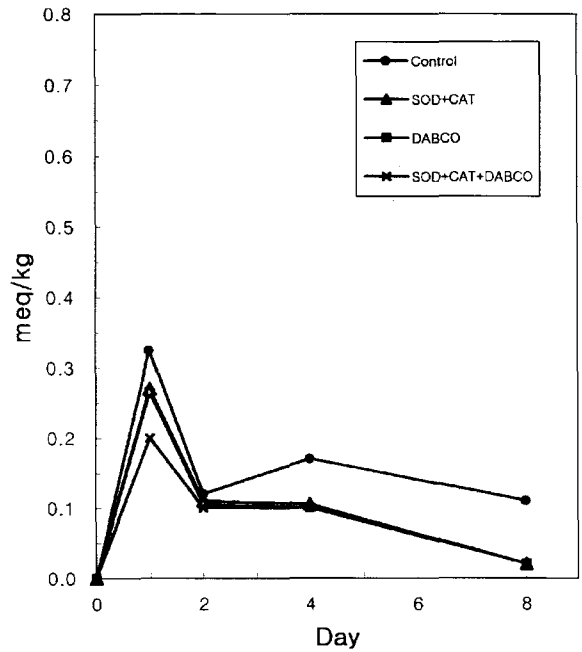


Fig. 4. POV changes of meat model system with water soluble protein stored for 8 days at 5°C under dark

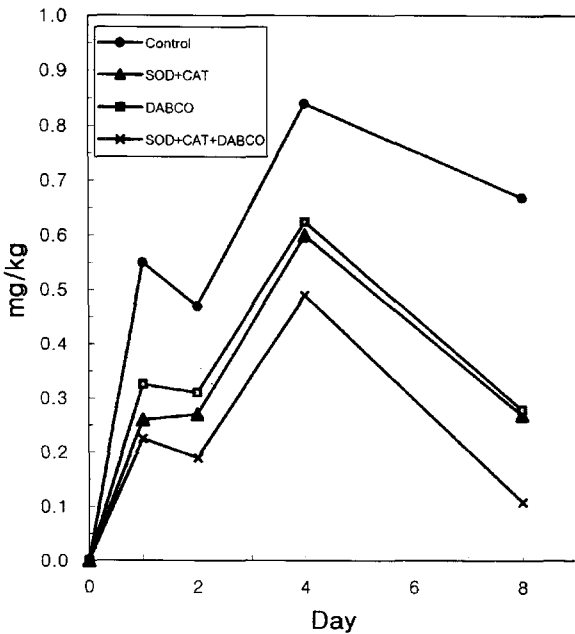


Fig. 3. TBA changes of meat model system with water soluble protein stored for 8 days at 5°C under light

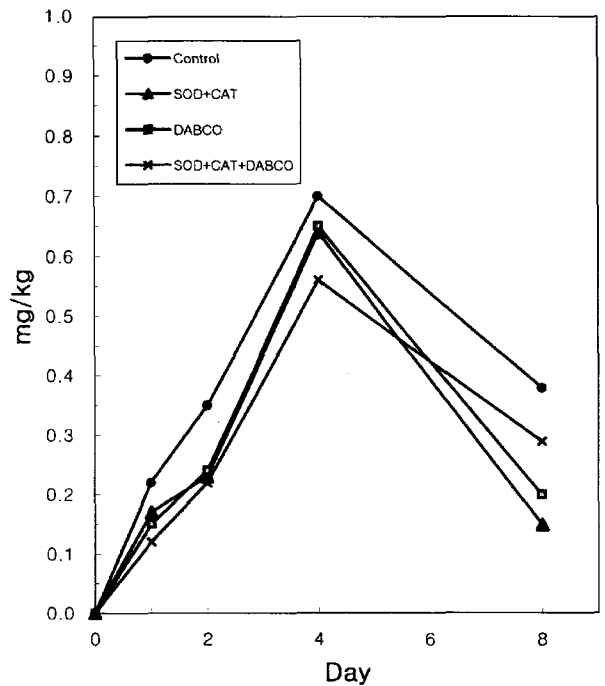


Fig. 5. TBA changes of meat model system with water soluble protein stored for 8 days at 5°C under dark

합 처리구의 값이 가장 낮아서 유의성 있는 차이를 보였는데( $p < 0.01$ ) 8일간의 저장 기간 중 가장 높은 POV 값을 보임으로 저장 초기에 산화반응이 많이 일어나는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 일반적인 지질 산화의 유형과는 달리 유도기간이 매우 짧은 것으로 보여지는데 지방질 식품에서의 본격적인 산화가 시작되기까지 시간이 요구되며 이러한 유도기간(induction period)은 실온에서 수일에서 수개월에 이르는 경우도 있다고 하였다<sup>(12)</sup>. Fig. 2, 3에서 보여지듯 저장 1일째 수용성단백질 처리구에서의 POV 값의 빠른 변화는 감광체(photosensitizer)에 의한 산화와 저장 초기의 과산화물의 형성을 보고한 연구들과 일치하는 결과라고 사료된다. 즉 유지에서의 변형은 자동산화과정의 극히 초기에 형성된 과산화물의 신속한 분해, 산화에 의한 휘발성 카르보닐 화합물들의 형성이 특징인데 이러한 변화는 일반적인 유지의 자동산화 기전으로는 설명하기 힘들며 감광체에 의한 산화 같은 별도의 기전이 원인일 것으로 보고하였다<sup>(13,14,15,16,17)</sup>. 감광체가 관여하는 광선 조사하에서의 불포화지방산을 포함하는 올레핀화합물의 산화는 일반적인 자동산화와 그 반응기구가 다르며 따라서 형성된 과산화물을 비롯한 산화생성물의 종류와 조성도 달라진다는 사실이 알려져 왔으며 9-, 16-OOH 같이 탄소 사슬의 외곽에 위치한 이중결합과 결합한 산화생성물과 내부의 이중결합일 경우 환상 과산화물의 발생량이 높았다고 보고하였다<sup>(18)</sup>. 소거제 처리에 따른 차이에 있어 SOD와 catalase 처리구보다는 DABCO 처리구의 과산화물 생성 억제 효과가 큰 것으로 보아 superoxide anion보다는 singlet oxygen에 의한 산화촉진 효과가 있을 것으로 사료되며 실제 식용유지나 지방질 성분에서 일어나는 감광체에 의한 산화는 거의 대부분이 type II, 즉 여기된 삼중항 감광체와 기저상태의 삼중항 산소 사이의 에너지 전이반응으로 형성된 활성 일중항 산소와 기질분자 사이의 반응이라고 알려져 있다<sup>(19)</sup>. 대조구, SOD와 catalase 처리구는 저장 1일째 이후 POV 값

이 줄어든 후 완만하게 상승하는 것으로 나타났고 DABCO, 혼합 처리구의 경우 저장 2일까지 증가하다 그 후 완만한 하강과 상승 곡선을 보이거나 유의적인 증감을 나타내지는 않았다. 저장 2일 이후의 POV 값의 변화에서 나타난 곡선의 정체 내지 완만한 상승이 과산화물 생성속도의 저하에서 비롯된 것인지 이차 산물로의 전변 속도 증가가 이유인지 확실하지 않으나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 저장 4일째까지의 TBA 값의 유의적인 증가는 과산화물이 이차산물인 카르보닐 화합물로의 신속한 전변을 추측케 한다. 유지에서 일어나는 변형의 경우 산패와는 달리 일단 형성된 과산화물이 매우 빠른 속도로 분해되는 특성 때문에 자동산화의 극히 초기에 발생하는 것으로 보고되었다<sup>(20)</sup>.

수용성 단백질을 첨가하고 빛을 차단시켰을 때 과산화물의 생성 추이는 저장 1일까지 높은 증가세를 보인 후 줄어드는 것으로 나타났다. 저장 1일째의 경우 대조구의 POV 값이 가장 컸고 SOD와 catalase, DABCO 처리구 그리고 혼합 처리구의 값이 가장 낮아서 유의차를 보였다( $p < 0.01$ ). SOD와 catalase, DABCO 처리구의 값에서 유의적인 차이가 없는 것으로 보아 한 가지 요인에 의한 것보다는 복합적인 요인에 의한 억제 효과가 예상되며 2일 이후의 완만한 하강곡선도 빛을 쬐었을 때의 결과와 다른 점으로 사료된다. 빛을 쬐인 처리구와 비슷한 양상을 보인 저장 초기의 과산화물의 빠른 생성과 감소는 수용성단백질 첨가에 따른 효과로 보이는데 이는 heme 단백질이 과산화물의 증가와 분해에 관여한다는 기존의 보고와 일치하는 결과라고 사료된다<sup>(3)</sup>. 그러나 저장 중 빛을 차단했음에도 불구하고 초기에 유의적인 과산화물의 증가가 있는 것으로 보아 유통물 제조과정 중에 생성된 일중항 산소나 superoxide anion 같은 산화촉진 물질이 원인인 것으로 사료된다. 최근의 연구들도 변형되기 쉬운 식용유지의 경우 정제과정 중에 일어나는 산화반응들이 정제 후

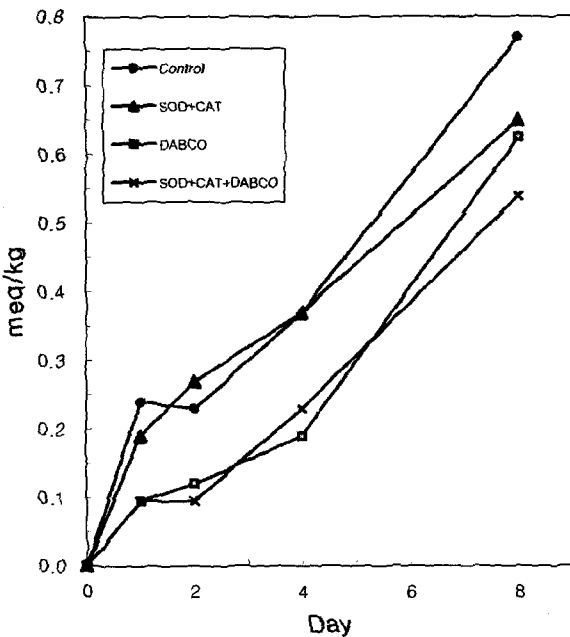


Fig. 6. POV changes of meat model system without water soluble protein stored for 8 days at 5°C under light

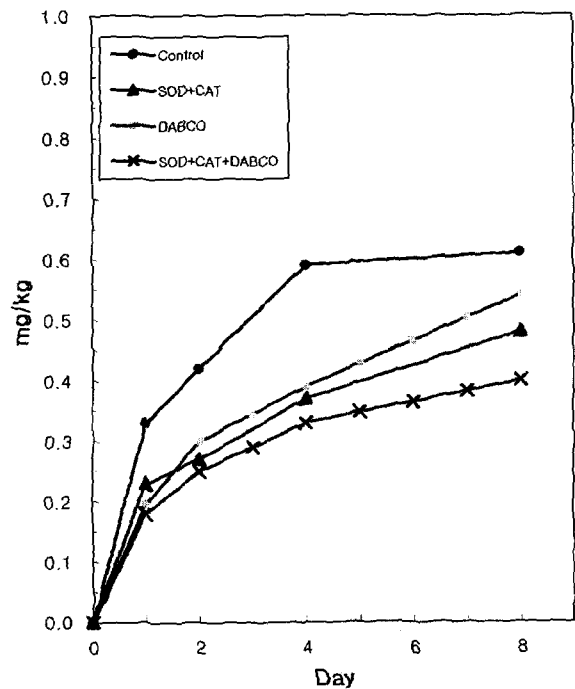


Fig. 7. TBA changes of meat model system without water soluble protein stored for 8 days at 5°C under light

기름의 변형 발생에 영향을 준다고 보고되었다<sup>(21)</sup>. 또한 과산화물들이 거의 완전하게 제거된 탈취기름에서 비정상적인 냄새의 발생이 감지될 수 있을만한 양의 변형 성분들이 형성되는데 필요한 반응시간은 실온에서 불과 몇 시간이라고 보고하였다<sup>(13)</sup>. 수용성 단백질을 첨가하고 빛을 차단했을 때의 TBA 값의 변화는 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 빛을 쬐인 경우와 비슷하게 4일까지 빠른 증가를 보이다가 이후에 급격한 감소를 나타냈는데 heme 단백질이 카르보닐 화합물의 감소에도 어떤 역할을 하는 것이 아닌가 하는 추측을 갖게 하는 결과이나 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. 식용유지의 변형 과정에서 발생하는 주요 성분은 휘발성 알데하이드류를 비롯한 카르보닐 화합물로 알려졌다<sup>(16,17)</sup> 그에 대한 분리, 동정 결과 여러 가지 알데하이드류와 펜타날, 테카다이에날, 케톤류가 주성분이었다고 보고하였다<sup>(22,23,24)</sup>. 일반적으로 TBA 값의 경우 산패가 진행됨에 따라 그 값은 계속 증가하며 과산화물가처럼 산화가 고도로 진행됨에 따라 그 값이 다시 감소되는 일은 없는 것으로 알려졌으나 Laleye 등<sup>(25)</sup>은 저장초기에 지방산화에 의하여 MA (malonaldehyde) 가 다량으로 생성되나 일정시간 경과 후에는 MA 생성이 감소되거나 분해 또는 histidine 같은 아미노산과의 결합으로 TBA 값이 감소한다고 보고하였다.

수용성 단백질을 첨가하지 않고 빛을 쬐인 처리의 경우 저장 기간에 지속적인 증가 양상을 나타내서 수용성 단백질 처리구와 차이를 나타냈다. 이러한 결과는 칠면조 고기에서의 photosensitized lipid peroxidation에 관한 Whang과 Peng<sup>(8)</sup>의 연구에서 색소함량이 많은 칠면조 다리육의 POV 값이 색소함량이 적은 가슴육의 그것보다 작았다는 보고와 연관이 있을 것으로 사료되는데 과산화물의 생성속도가 이차산물인 카르보닐 화합물로의 전변 속도보다 빠르기 때문인 것으로 추측되며 Fig. 7에 나타난 바와 같이 TBA 값은 완만히 증가하는 양상을 나타냈다. 4일 이후에 보이는 TBA 값 기울기의

감소는 Fig. 6에서 나타난 과산화물의 축적에 기여하였을 것으로 사료된다. 자동산화과정에서 중간 산화생성체로 형성되는 과산화물은 어느 정도 안정된 산화생성물로 반응체계에 형성, 축적되며 분리할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>(26)</sup>. SOD와 catalase, DABCO 처리구를 비교했을 때 저장 5일까지는 유의적인 차이를 나타내서 일중항 산소의 생성 가능성을 추정케 하는데 일반적으로 일중항 산소는 여기상태의 감광체에 의해 생성되는 것으로 알려져 있기 때문에<sup>(14)</sup> 이에 비추어 볼 때 의외의 결과로 사료된다. 이러한 결과는 감광체에 의한 일중항 산소 생성 경로 이외의 기전을 추론케 하지만 그 보다는 대두유의 탈색과정에서 남아 있던 미량의 chlorophyll 같은 식물성 감광체가 원인일 가능성이 더 높은 것으로 사료된다. 그림 7에 나타난 SOD와 catalase, DABCO 처리구의 TBA 값 변화는 POV 값의 경우와는 달리 두 처리구에 별 차이가 없어서 생성된 카르보닐 화합물의 생성량이 비슷할 것으로 추정된다.

수용성 단백질을 첨가하지 않고 빛을 차단하였을 경우 Fig. 8에 나타난 바와 같이 4일 까지 과산화물의 생성이 완만한 증가를 보여서 빛을 쬐인 경우와 차이를 나타냈는데 산소 존재하에 지방질에 고 에너지의 광선을 조사할 때 상당량의 과산화물과 카르보닐 화합물이 생성되며 또한 항산화제도 파괴되는 것으로 보고되었다<sup>(27)</sup>. 4일 이후에는 빛을 쬐었을 때와 비슷하게 큰 폭의 증가를 나타냈다. 이로 미루어 저장 초기의 과산화물 생성 속도가 미미한 것으로 사료되며 이러한 결과는 Fig. 2와 4에 나타난 수용성단백질 처리구의 경우와는 다른 양상을 나타내는 것으로 사료된다. Fig. 9에 나타난 TBA 값의 증감 곡선도 빛을 쬐인 경우보다 저장 초기의 기울기가 완만하여 카르보닐 화합물의 생성속도가 작을 것으로 사료된다. 4일 이후의 증가 속도가 줄어드는 것은 앞서와 마찬가지로 Fig. 8에서 나타난 과산화물의 축적과 관련이 있

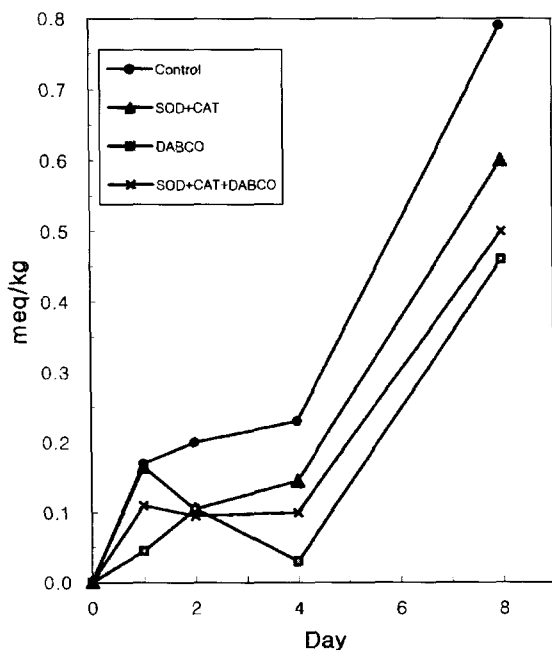


Fig. 8. POV changes of meat model system without water soluble protein stored for 8 days at 5°C under dark

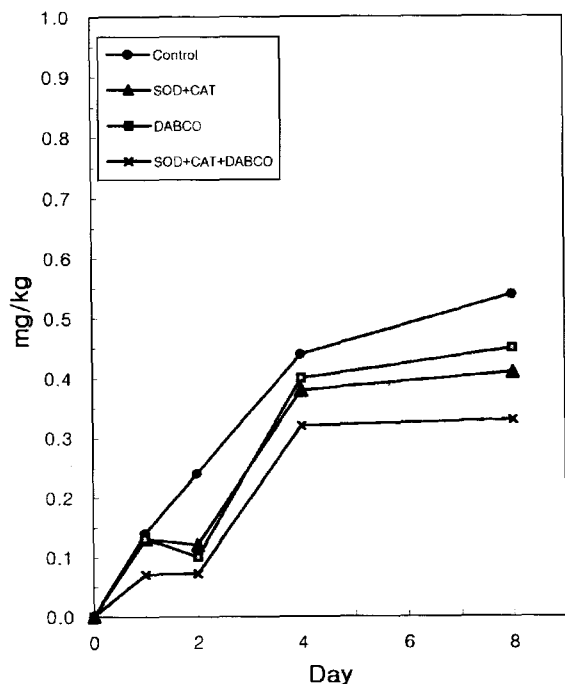


Fig. 9. TBA changes of meat model system without water soluble protein stored for 8 days at 5°C under dark

을 것으로 사료된다. SOD와 catalase, DABCO 처리구간의 차이는 Fig. 6과 7에서 나타난 바와 비슷한 양상을 보였으며 그 원인도 빛을 쬐인 경우와 유사할 것으로 사료된다.

## 요 약

수용성 단백질을 첨가한 유탄유를 형광 조명하에서 5°C에서 8일간 저장하였을 때 POV(Peroxide value) 값의 변화를 측정한 결과 저장 초기에 유의적인 증가를 나타냈고 TBA (Thiobarbituric acid) 값의 변화에서도 저장 4일까지 상당량의 카르보닐 화합물이 발생하는 것으로 나타나서 일반적인 지방의 자동산화와는 다른 양상을 보였고 대두유 같은 유지에서 저장 초기에 나타나는 변질의 발생과 비슷한 결과를 나타냈다. 이러한 원인으로는 육색소인 myoglobin에 의한 산화로 사료되며 superoxide anion보다는 일중항 산소에 의한 산화일 가능성이 높은 것으로 사료된다. 빛을 차단하였을 때에도 전체적인 양상을 비슷했지만 산화생성물의 생성량이 빛을 쬐었을 때보다 약간 적었고 일중항 산소의 효과도 두드러지지 않았으며 유탄유 제조과정 중에 생성된 일중항 산소가 저장 초기의 변향에 관여하였을 것으로 추정된다. 수용성 단백질을 첨가하지 않은 경우에는 과산화물의 생성량이 지속적인 증가를 나타내서 수용성 단백질 처리구와 차이를 보였는데 과산화물의 분해속도가 수용성 단백질 처리구에 비해 작은 것으로 사료되며 특히 저장 4일 이후에 카르보닐 화합물의 생성속도가 줄어드는 것으로 나타났다. 저장 중에 일중항 산소의 발생 가능성이 있는 것으로 나타났으나 대두유의 탈색과정에서 잔존하였을 식물성 감광체가 원인일 것으로 추정된다. 빛을 차단하였을 때에는 저장 초기의 산화생성물 발생량이 빛을 쬐었을 때보다 미미했고 소거제 처리에 대한 효과도 드러나지 않아서 지질의 산화에 대한 빛의 촉진 효과를 나타내는 결과라고 사료된다.

## 문 헌

1. Watts, B.M. Oxidative rancidity and discoloration in meat, pp. 1-42. In: *Advances in Food Research*. Mark, E.M. and Stewar, G.F. (ed.). Academic Press, New York, USA (1954)
2. Tappel, A.L. Linoleate oxidation catalyzed by hemin, hemoglobin, and cytochrome C. *Food Res.* 18: 560-573 (1953)
3. Tappel, A.L., Brown, W.D., Zalkin, H. and Maier, V.P. Unsaturated lipid peroxidation catalyzed by hemein compounds and its inhibition by Vitamin E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38: 5-9 (1961)
4. Frimer, A.A. Singlet oxygen in peroxide chemistry, pp. 201-234. In: *The Chemistry of Peroxides*. Patai, S. (ed.). John Wiley and Sons Inc., New York, USA (1983)
5. Rawls, H.R. and Van Sante, P.J. A possible role for singlet oxygen in the inhibition of fatty acid autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47: 121-125 (1970)
6. Frankel, E.N. Chemistry of Autoxidation. The mechanism, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1908-

- 1917 (1984)
7. Aurand, L.W., Boone, N.H. and Giddings, S.G. Superoxide and singlet oxygen in milk lipid peroxidation. *J. Dairy Sci.* 60: 363-369 (1977)
8. Whang, K and Peng, I.C. Photosensitized lipid peroxidation in ground pork and turkey. *J. Food Sci.* 53: 1596-1598 (1988)
9. Witte, V.C., Krause, G.F. and Bailey, M.E. A new extraction for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage. *J. Food Sci.* 35: 582-585 (1970)
10. AOCS. Official Tentative Methods. American Oil Chemist's Society, Champaign, IL., USA (1980)
11. SAS Institute, Inc. SAS User's Guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA (1985)
12. Stirtton, A.J., Turner, J. and Riemenschneider, R. W. Oxidative rancidity and antioxidants, pp 237-278. In: *Handbook of food and agriculture*, Blank, F.C. (ed.). Reinhold Publishing Co., New York, USA (1955)
13. Keppler, J.G. Twenty-five years of flavor research in food industry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54: 474-477 (1977)
14. Clememts, A.H., Van Den Engh, R.H., Frost, D.J. and Hoogenhout, K. Participation of singlet oxygen in photosensitized oxidation of 1,4-dienoic systems and photooxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 50: 325-330 (1973)
15. Warner, K. and Frankel, E.N. Effects of  $\beta$ -carotene on light stability of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64: 213-218 (1987)
16. Selke, E. and Frankel, E.N. Dynamic headspace capillary gas chromatographic analysis of soybean oil volatiles. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64: 749-753 (1987)
17. Frankel, E.N., Neff, W.E. and Selke, E. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate, linolenate. *Lipids* 16: 279-282 (1981)
18. Min, D.B., Lee, S.H. and Lee, E.C. Singlet oxygen oxidation of vegetable oils, pp. 57-97. In: *Flavor Chemistry of Lipid Foods*. Min, D.B. and Smouse, T.H. (ed.). American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA. (1989)
19. Cowan, J.C. and Evans, C.D. Flavor reversion and related forms of oxidative deterioration, Vol. 2, pp. 540-587. In: *Autoxidation and Antioxidants*. Lundberg, W.O. (ed.), John Wiley and Sons Inc., New York, USA. (1962)
20. Gupta, M.K. Processing to improve soybean oil quality. *Inform.* 4: 1267-1272 (1993)
21. Johnson, O.C., Chang, S.S. and Kummerow, F.A. Volatile Decomposition products of the oxidative polymers of ethyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 30: 317-324 (1953)
22. Hoffman, G. Isolation of two pairs of isomeric 2,4-alkadi enals from soybean oil reversion flavor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38: 30-32 (1961)
23. Mattick, L.R. and Hand, D.B. Identification of a volatile component in soybeans that contributes to the raw bean flavor. *J. Agr. Food Chem.* 17: 15-17 (1969)
24. Laleye, C.L., Simard, R.E., Lee, B.H. and Holley, R.A. Shelf-life of vacuum of nitrogen packed pastrami, effects of packaging atmospheres, temperature and duration of storage on microflora changes. *J. Food Sci.* 49: 827-832 (1984)
25. Perkins, E.G. Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technol.* 21: 611-616 (1967)
26. Chipault, J.R. and Mizuno, G.R. Effect of Ionizing radiations on stability of fats. *J. Agric. Food Chem.* 14: 225-229 (1966)