

乾魚肉 貯藏중 脂質이 蛋白質 消化率 低下에 미치는 影響

김 상 애 · 이 강 호* · 류 흥 수**

부산여자대학 교양학과 · *부산수산대학 식품공학과 · **부산수산대학 식품영양학과
(1986년 5월 25일 수리)

Influence of Lipids on the *in Vitro* Protein Digestibility of Dried Fish Meat

Sang-Ae KIM

Department of General Education, Pusan Women's University
Dongnae-gu, Pusan 607, Korea

Kang-Ho LEE

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

and

Hong-Soo RYU

Department of Nutrition and Food Science, National Fisheries University of Pusan
Nam-gu, Pusan 608, Korea
(Received May 25, 1986)

The interaction of myofibrillar protein with lipid or oxidized lipid was considered to be mostly contributing to the drop of digestibility of fish meat products. The digestibility of myofibrillar protein was 92.11% for flounder and 88.04% for hairtail fish, respectively, and as a rule it decreased as both the amount of lipid and reaction time increased. It also decreased with increase in the amount of added linoleate and oxidized linoleate. However, when the reaction continued for 6 hours or more the digestibility rather increased, which was provably due to the unfolding of protein structure.

The hot air dried hairtail fish showed the lowest C-PER values among all dried fish products. The protein quality of flounder, hairtail fish and their dried ones except hot air dried ones measured by C-PER procedure were superior to that of ANRC casein. DC-PER values of all samples were greater than those of C-PER values and the greater discrepancies were noted in hairtail fish (fatty fish) products which possessed the lower *in vitro* protein digestibilities. Predicted digestibilities, which were calculated using amino acid profiles, of all samples except raw ones were overestimated in comparison with *in vitro* protein digestibilities.

From the observations so far, formation of complex of lipids and protein was thought to be the most important factor in lowering protein digestibility of the dried fish meat products.

緒論

水產蛋白食品은 乾燥貯藏中에 酸化脂質과의 反應으로 蛋白質의 量的 損失, 非酵素的 褐變, 脂質-蛋自質의 不溶性複合體 形成, available lysine의 不溶

化, TIS의 生成, 魚肉의 構成脂肪酸 및 아미노산의 變化로 인한 魚肉의 褐變, 風味損傷, 營養價損失 및 *in vitro* protein digestibility 低下가 초래되어 魚肉의 品質低下가 일어난다¹⁾.

水產蛋白食品의 *in vitro* protein digestibility를 저

하시키는 要因은 上記에서 밝힌 바와 같으며 그 低下要因中에서 蛋白質과 脂質과의 相互反應으로 인한 要因이 크게 영향을 미치는바, 本研究에서는 魚肉蛋白質 중 많은 비율을 차지하는 myofibrillar 단백질과 지질과의 반응 및 model system 을 통한 *in vitro* protein digestibility 의 测定과 아미노산 組成을 이용한 豫測消化率, C-PER, DC-PER를 계산하여 實際 测定한 *in vitro* protein digestibility 와 비교검토한 결과를 보고하고자 한다.

材料 및 方法

1. 材 料

1984년 9월 2일 부산 공동어시장에서 구입한 갈가자미(*Tanakius kitaharai*, 體重 116 ± 15 g, 體長 20 ± 5 cm, 이하 가자미라 한다)와 갈치(*Trichiurus lepturus*, 體重 324 ± 12 g, 體長 86 ± 5 cm)를 氷藏하여 실험실로 옮겨 다음과 같이 처리하여 試料로 사용하였다.

2. 材料의 處理 및 贯藏

1) 試料의 調製

日乾 및 脱脂試料: 試料 가자미의 비늘을 제거하고 배갈이한 다음 水洗하여 그물 빨 위에서 16시간 ($28 \sim 30^\circ\text{C}$) 隱乾한 것을 日乾試料로, 같은 試料魚를 methanol 溶液으로 4°C 에서 2시간, chloroform 溶液에서 12시간 脱脂하여 같은 조건에서 隱乾한 것을 脱脂試料로 하였다.

갈치는 비늘을 제거하여 fillet 으로 만든 후 가자미의 경우와 같이 日乾 및 脱脂試料로 하였다.

2) 試料의 贯藏

乾燥된 試料의 肉部分만을 막자사발 및 電動모터(Type: RMO, Restch)로 마쇄한 후 80 및 100 mesh 의 표준체에 통과시킨 후 불투명한 플라스틱 용기($\phi 5.6$ cm, H 10.4 cm)에 200 g 씩 넣어 실온($20 \sim 25^\circ\text{C}$), 4°C 및 -20°C 에서 저장하면서 試料로 사용하였고 저장기간중 1日 1回 혼들어 試料가 空氣와 고루 접촉되게 하였다.

3. 方 法

1) Apparent *in vitro* protein digestibility

모든 試料의 apparent *in vitro* protein digestibility

는 Satterlee 등²⁾의 방법을 수정한 AOAC 방법³⁾으로 측정하였으며 이 實驗에 사용된 酶素는 Sigma 脢 trypsin(T 0134, 17,700 BAEE units), peptidase (P 7500, 50 units/g solid), α -chymotrypsin(C 4129, 51 units/mg solid), protease (P 0384, 5.8 units/mg solid)이며 % protein digestibility 를 구하기 위한 계산식은 다음과 같다.

$$\% \text{ digestibility} = 234.84 - 22.56X$$

X: 20분 incubation 때의 pH

2) Myofibrillar 蛋白質과 抽出 脂質과의 反應에 따른 消化率

Groninger⁴⁾ 및 Groninger 와 Miller法⁵⁾으로抽出, myofibrillar 蛋白質(가자미 0.1050 g, 갈치 0.1246 g 이하 myofibrillar 라 한다)에 앞의 방법으로抽出한 脂質을 生試料의 成分組成과 같은 比率(가자미 $1.3 : 0.2$ (w/w), 갈치 $0.75 : 0.6$ (w/w))로 섞어 $15 \sim 18^\circ\text{C}$ 에서 4시간 日乾한 것과 40°C dry oven에서 4시간 热乾한 것의 消化率를 测定하였다. 한편 蛋白質-脂質의 反應條件의 消化率에 미치는 影響을 紛明하기 위하여 蛋白質-脂質의 比率(가자미 $10 : 0.26 \sim 10 : 4.52$, 갈치 $10 : 3.8 \sim 10 : 30$), 反應溫度($20, 30, 40$ 및 60°C) 및 反應時間($1, 2, 4$ 및 6時間)을 달리하여 apparent *in vitro* protein digestibility 를 調査하였고, 또 生試料의組成과 같은 蛋白質, 脂質의 比率로서 위와 같은 溫度 및 時間條件에서 實驗하였다.

3) Myofibrillar 와 linoleic acid 와의 反應에 따른 消化率

抽出한 myofibrillar 와 linoleic acid(Free acid Grade Ⅲ, Sigma Co., USA), 酸化 linoleic acid (45°C 의 热風으로 酸化시켜 linoleic acid, POV 632.8)를 가자미 試料에는 $5:0, 5:1, 5:2, 5:4$ 및 $5:6$ (w/w)의 비율로 갈치 試料에는 $6:0, 6:1, 6:2, 6:4$ 및 $6:6$ (w/w)의 비율로 linoleic acid 를 增量시켜 섞고 37°C 에서 2시간 반응시켜 消化率를 测定하였다.

4) Predicted digestibility (P-dig.), computed protein efficiency ratio(C-PER) 및 discriminant computed protein efficiency ratio (DC-PER)

P-dig., C-PER 및 DC-PER 은 *in vitro* protein digestibility 와 아미노산 分析結果를 토대로 AOAC法³⁾으로 계산하였다.

乾魚肉 貯藏 중 脂質과 蛋白質 消化率 低下에 미치는 影響

結果 및 考察

1. Myofibrillar와 脂質과의 相互作用

1) 乾燥試料의 myofibrillar과 脂質과의 相互作用

가자미, 갈치肉에서 추출한 myofibrillar의 消化率은 각각 92.00, 89.08%이었고, 추출蛋白質과 脂質을 生試料의 組成으로 섞어 4시간 日乾한 試料의 消化率은 각각 85.26, 86.40%, 热乾試料는 83.42, 84.02%이었다(Table 1). 한편 純粹한 myofibrillar만을 같은 조건에서 日乾 및 热乾한 試料의 消化率은 각각 89.27, 89.88%(日乾) 및 90.63, 89.12%(热乾)으로 純粹 myofibrillar消化率이 脂質과 혼합된 것의 그것보다 더 높았다. 脂質과蛋白質과의 相互作用은蛋白質을 不溶化시키는데, 이는 遊離脂肪酸이나 aldehyde에 의하여 促進되며^{6,7)} 이로 인하여 消化率이 低下된다⁸⁾.

Table 1. Comparison of *in vitro* protein digestibilities of dried fish muscle with those of isolated myofibrillar and protein-lipid interacted product

Sample	Fish muscle Dig. (%)	Isolated myofibrillar protein Dig. (%)	Myofibrillar protein-lipid interacted Dig. (%)
Flounder			
Raw	87.63	92.11	92.00
Sundried	85.47	89.27	85.26
Hot air dried	86.62	90.63	83.42
Hairtail fish			
Raw	86.08	88.04	89.08
Sundried	85.18	89.88	86.40
Hot air dried	84.82	89.12	84.02

이들 蛋白質과 脂質과의 相互作用中 不飽和脂肪酸과의 相互反應이 더 커서 脂質-蛋白質複合體를 形成하며, 이複合體形成에 影響을 미치는 중요한 인자는蛋白質의 狀態이다. 即 純粹한蛋白質은 脂質과相互反應하는 傾向이 약하며 變性蛋白質은 그作用이 커진다는 보고⁹⁾와 같이 本實驗의 두魚種에서의 추출myofibrillar를 脂質과 反應시킨直後 热乾한 것은 그作用이 커서 消化率의 低下가 커고, 또한 不飽和脂肪酸比率이 높은 가자미試料는 갈치에 비하여 消化率이 더 低下되었다.

脂質과蛋白質과의相互反應이 魚肉蛋白質消化率低下에 寄與하는 程度를 다음과 같이 계산하였다.

$$\frac{(M-L \text{消化率} - \text{乾燥M-L消化率})}{(M \text{消化率} - \text{乾燥M消化率})} \times M\%$$

M: myofibrillar protein

M-L: myofibrillar protein-lipid

日乾 및 热乾直後 가자미肉과 갈치肉의 消化率低下에 미치는 脂質과蛋白質과의相互反應의 寄與度는 90% 이상으로 이 두成分의相互反應이 魚肉蛋白質消化率低下의 主原因이라고 생각된다.

純粹抽出된蛋白質과脂質과의相互反應은 이들이食品중에存在할 때에 비하여 어느程度反應되는가는正確하게糾明되지 못한狀態이나,反應基가서로 노출되어 있다고假定하면이들이同量食品중에存在할 때보다 다른成分의沮害내지妨害作用을받지않고比較的활발하게反應되리라推測할수있다. 그러므로上記와같이계산된寄與度는魚肉 자체에서는多成分으로인하여어느程度낮아질수있다고생각되나이두성분의相互反應이魚肉蛋白質消化率低下에決定的인影響을미치는것으로단정할수있다.

따라서乾燥, 貯藏時의脂質과蛋白質과의相互作用은酸化脂質과蛋白質과의反應으로生成된褐變物質, 硫素化合物 및 過酸化物의分解物 사이의相互作用等의複合的인反應이며이로인하여 *in vitro* protein digestibility가低下되며 부수적으로available lysine의不溶化, TIS등의影響도 받는다고생각된다.

2) Myofibrillar와 脂質과의相互作用

脂質量의 影響 生試料의蛋白質과脂質의組成比率(가자미 10:1.13, 갈치 10:7.5)을考慮하되脂質量을0.5, 1, 2, 4倍로하여 40°C에서 4시간反應시켰을 때의消化率은 Fig. 1과 같다. 純粹한myofibrillar의消化率은 가자미, 갈치가 각각 92.11, 88.04%이었는데, 이런消化率의差異는 두試料간의myofibrillar의特性에起因되는것으로생각된다. 0.5倍의脂質첨가시의가자미, 갈치의消化率은 85.04, 83.69%로減少되었는데이는純粹myofibrillar와脂質과의相互作用이급격히일어났기때문이라생각된다. 1倍量의脂質과myofibrillar와의反應時의消化率은低下되어, 갈치의경우生肉의成分含量으로myofibrillar와脂質과의相互作用이거의終結되어이이상의脂質을增量하더라도變化가없을듯하고,가자미의경우脂質量을1, 2, 4倍로增加하였을때계속消化率이減少되었는데이는脂質의絕對量이적어서계속myofibrillar와反應이진행된다고보아진다. 即蛋白

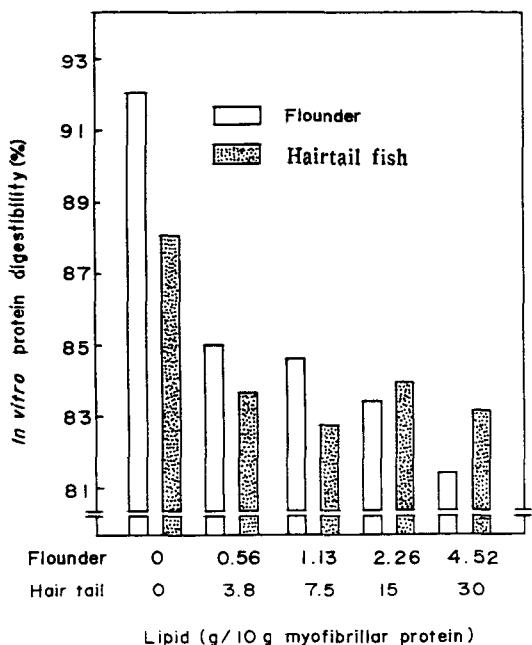


Fig. 1. Changes in the *in vitro* protein digestibility of flounder and hairtail fish as a function of myofibrillar protein to lipid ratio(w/w). The reaction of lipid with myofibrillar protein was carried out for 4 hours at 40°C.

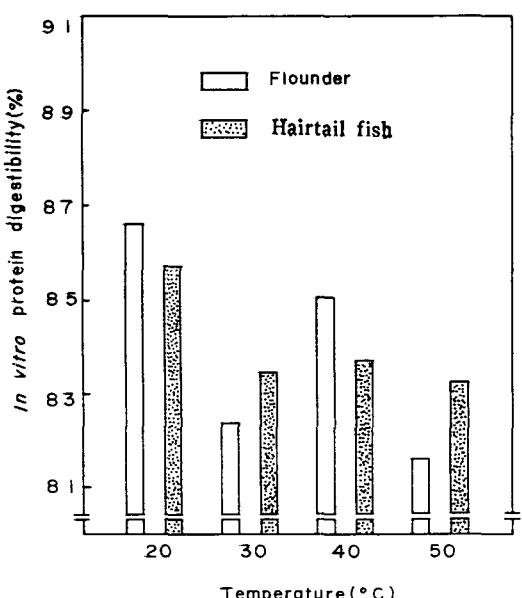


Fig. 2. Variation in the *in vitro* protein digestibility at different myofibrillar-lipid reaction temperatures. Reaction was conducted under the conditions for 4 hours. The ratio of myofibrillar protein vs lipid (w/w) was 10:0.56 for flounder and 10:3.8 for hairtail fish.

質의消化率은脂質含量 및蛋白質의種類에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

溫度의影響 蛋白質과脂質의比率을 가자미 10:0.56, 갈치 10:3.8로 하여 4시간 동안 20, 30, 40 및 50°C에서反應時의消化率은 Fig. 2와 같다.

20°C에서의 가자미, 갈치의消化率은 각각 86.62, 85.72%이었는데, 30°C에서는 각각 82.33, 83.24%로 저하되었다가 40°C에서는 85.04, 83.69%, 50°C에서는 81.62, 83.24%이었다.

20°C에서는脂質이蛋白質消化率低下에 크게 영향을 미치지 못하여 가장 높은消化率를 나타내었고, 30°C에서는脂質과蛋白質과의相互反應이活潑히 일어나消化率이 급격히減少되었으며, 40°C에서는脂質과蛋白質과의相互反應으로인하여消化率을低下시키는要因보다蛋白質이酵素作用을받기쉬운構造의變化와自家消化등으로인하여消化率을높이는現象이나타난것으로생각되며, 50°C에서는갈치의경우거의消化率에變化가없었고, 가자미의경우는消化率上昇要因보다는脂質과蛋白質과의相互反應과高溫으로인한蛋白質의變性即不溶化가일어나消化率이減少된것으로보인다.

따라서脂質과反應하고난나머지蛋白質의不溶化가일어나消化率이낮아진것으로생각된다⁹⁾.

한편生試料의蛋白質,脂質成分組成으로 20, 30, 40 및 50°C에서4시간反應시켰을때消化率을나타낸結果는Fig. 3과같다. 가자미, 갈치의소화율은20°C에서각각89.38, 89.10%, 30°C에서는84.37, 85.38%, 40°C에서는86.15, 86.62%, 50°C에서는84.59, 83.02%이었다. 30°C에서는脂質과蛋白質과의相互反應이거의일어나지않았으며, 30°C에서는相互反應이活潑히일어나消化率이低下되었으며, 40°C에서는脂質과蛋白質과의相互反應보다는大量抽出한myofibrillar중에존재하는여러成分即蛋白質分解酵素나그의成分들의作用,in vitro protein digestibility를측정하는데사용된酵素들의活性,溫度上昇에의한蛋白質構造의變化등으로인하여消化率이증가된것으로생각되며, 50°C에서는消化率上昇要因보다는脂質과蛋白質과의相互反應으로인한不溶性複合體의形成과比較的高溫으로인한蛋白質不溶化등으로消化率이극히低下된것으로보인다.

時間의影響 相互反應이가장낮았던條件(成分比率, 가자미 10:0.56, 갈치 10:3.8 w/w, 20°C)

乾魚肉 貯藏중 脂質이 蛋白質 消化率 低下에 미치는 影響

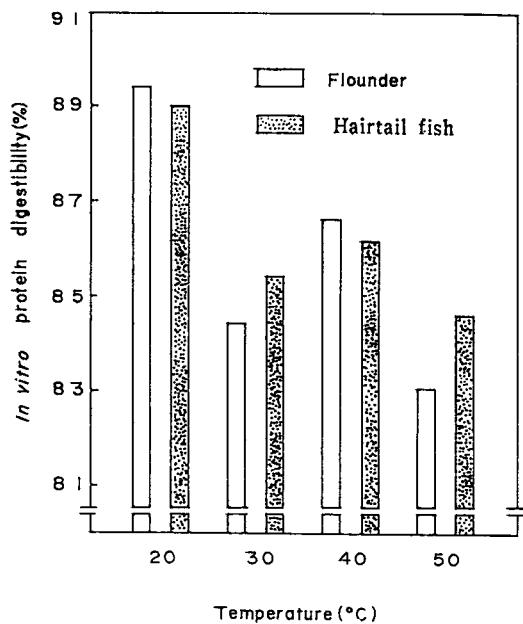


Fig. 3. The *in vitro* protein digestibility at various temperatures in the reaction of myofibrillar protein with lipid (reaction time; 4 hours, myofibrillar protein : lipid = 10:1.30 for flounder, 10:7.5 for hairtail fish).

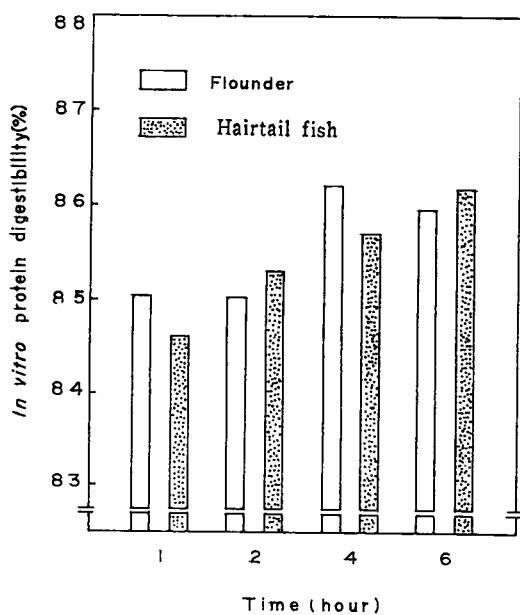


Fig. 4. Effect of reaction time on the *in vitro* protein digestibility at 20°C. The ratio of myofibrillar protein to lipid (w/w) was 10:0.56 for flounder and 10:3.8 for hairtail fish.

에서 1, 2, 4 및 6시간 반응시켜 消化率을 测定한結果를 Fig. 4에 표시하였다.

한시간 反應시켰을 때의 消化率은 가자미, 갈치가 각각 84.20, 85.04%, 2시간 반응에서는 85.27, 85.04%, 4시간에서는 86.16, 85.72%, 6시간에서는 85.98, 86.15%이었다. 即 魚肉의 實際構成比의 0.5倍인 小量의 脂質과 蛋白質이 20°C에서 不溶性複合體를 形成하여 消化率을 抑制하는 原因보다는 시간에 따른 酶素의 작용이 더 큰 것을 알 수 있었다.

生試料의 蛋白質, 脂質 成分 比率에서 反應온도를 50°C로 하여 1, 2, 4 및 6시간 반응시켰을 때의 消化率變化를 Fig. 5에 나타내었다. 即 4시간까지는 脂質과 蛋白質의 相互反應이 계속 일어나 消化率의 低下現象을 보였으나, 6시간 반응에서는 脂質과 蛋白質의 相互反應보다는 蛋白質이 酶素作用을 받기 쉬운 構造로 되어 消化率이 增加된 것으로 推測된다.

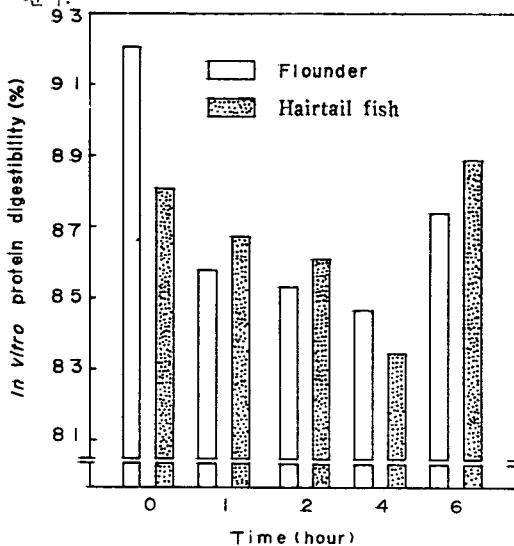


Fig. 5. Various *in vitro* protein digestibilities by different reaction time of myofibrillar protein with lipid (myofibrillar protein : lipid = 10:1.13 for flounder 10:7.5 for hairtail fish, reaction temperature; 50°C).

2. Myofibrillar와 linoleic acid 및 酸化linoleic acid의 相互反應

Myofibrillar 와 純粹한 linoleate 및 酸化시킨 linoleate를 앞의 實驗方法에서와 같은 比率로 가자미, 갈치試料에 混合하여 37°C에서 2시간 반응시킨 것의 消化率을 Fig. 6, 7에 나타내었다.

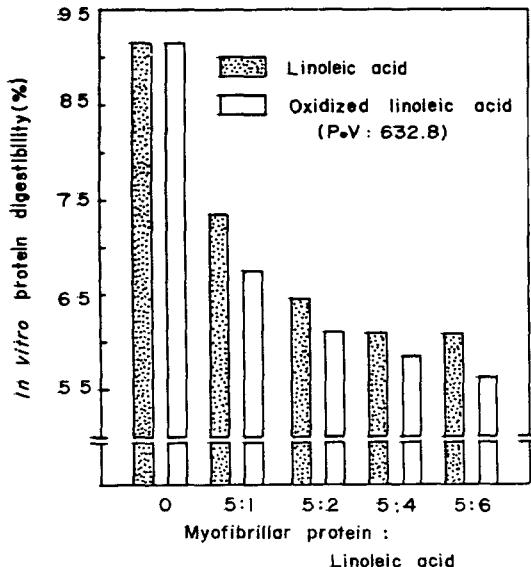


Fig. 6. *In vitro* protein digestibilities of myofibrillar protein (from flounder)-linoleic acid complexes by different mixing ratios (reaction temperature; 37°C, reaction time; 2 hours).

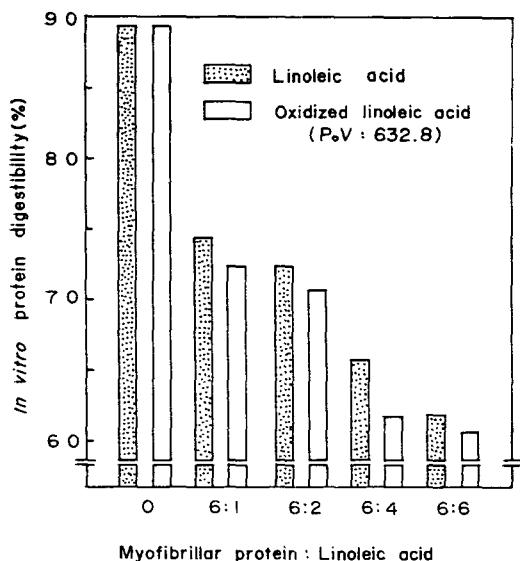


Fig. 7. *In vitro* protein digestibilities of myofibrillar protein (from hairtail fish) linoleic acid complexes by different mixing ratios (reaction temperature; 37°C, reaction time; 2 hours).

消化率은 不飽和脂肪酸의 量이 增加될수록 점차降低되었고, 가자미의 경우 5:4, 5:6, 갈치의 경우 6:4, 6:6의 比率에서는 거의 消化率에는 차이가 없었고, 不飽和脂肪酸을 더增加하더라도 相互反應이 더進行되지 않을 것으로 본다. 한편 蛋白質과 lino-

leate 와의 반응보다 酸化 linoleate 와의 반응에서는 消化率이 더욱 감소(가자미 2~6%, 갈치 2~4%) 되었는데, 이는 심하게 산화된 不飽和脂肪酸이 蛋白質과 trapped complex^{10~12)} 및 褐變物質^{13~15)}을 形成하여 酶素의 不活性化¹⁶⁾와 加水分解의 損害^{8,11,17,18)}, 蛋白質의 溶解性 減少^{19~22)} 아미노산 損失^{23~26)} 등을 招來하여 消化率이 低下된 것으로 보인다.

따라서 水產食品 加工貯藏 中의 蛋白質 消化率 低下에는 myofibrillar 와 不飽和脂肪酸과의 反應이 크게 영향을 미치며 酸化不飽和脂肪酸의 酸化生成物과의 反應은 큰 因子로서 作用하는 것을 알 수 있었다.

3.豫測消化率, C-PER 및 DC-PER

아미노산 組成을 이용하여 豫測消化率, C-PER, DC-PER를 계산하고, 이들 값을 實際測定한 *in vitro* protein digestibility 와 비교 검토하였다(Table 2).

豫測消化率은 모든 試料에서 誇大評價되어 *in vitro* digestibility 와 豫測消化率은 같은 傾向을 나타내지 않았다. 즉 豫測消化率은 脂質含量이 적은 食品이나 脂質을 거의 含有하지 않는 食品 또는 *in vitro* digestibility 가 88% 이상 되는 食品에서는 잘 맞으므로¹⁸⁾ 가자미肉은 갈치肉보다 豫測消化率이 잘 맞았다.

生試料의 C-PER은 가자미, 갈치가 각각 2.74, 2.69이었고, 热乾試料의 경우는 2.59, 2.14이었다. 蛋白質 損傷이 많이 일어난 食品이나 元來 消化率이 낮은 食品일 경우는 rat PER이 C-PER과 근사한 값을 가지므로^{2,18)} 本 實驗에서도 热乾 및 日乾試料의 경우 C-PER로서 rat PER을 예측할 수 있다. 即 C-PER은 TIS 含量이 많은 食品 또는 加工處理中 蛋

Table 2. *In vitro* digestibility, predicted digestibility, C-PER and DC-PER of dried fish samples stored at room temperature for 30 days

Sample	<i>In vitro</i> dig. (%)	Predicted dig. (%)	C-PER	DC-PER
<i>Flounder</i>				
Raw	87.63	82.79	2.74	2.90
Sundried	84.72	88.57	2.60	2.67
Hot air dried	84.82	85.12	2.59	2.68
Defatted and Sundried	88.54	82.28	2.59	2.73
<i>Hairtail fish</i>				
Raw	86.08	81.58	2.69	2.68
Sundried	82.68	86.33	2.63	2.93
Hot airdried	78.00	100.80	2.14	2.67
Defatted and sundried	84.52	85.89	2.61	2.71

乾魚肉貯藏中 脂質이 蛋白質 消化率 低下에 미치는 影響

白質 構造 變化가 크게 일어난 蛋白食品에서 비교적 정확하므로 이는 水產 乾製品 品質評價의 정확한 방법의 하나가 될 수 있다고 생각된다.

모든 試料의 DC-PER은 ARNC casein의 DC-PER 보다 높았다. 높은 *in vitro* digestibility를 가지는 水產食品의 蛋白質 品質을豫測하는 데는 C-PER 보다 DC-PER이 優先되어²⁾, 그외 TIS含量이 낮은 食品이나 蛋白質含量이 80% 이상(乾物重量)인 食品에는 잘 맞으나, 脂質含量이 많은 水產食品에는 적당하지 못하였다.

結論 및 要約

1. 乾魚肉의消化率 低下의 主原因是 myofibrillar 와 脂質의複合體形成이며, 脂質 및 酸化脂質의量과 反應時間이增加할수록 myofibrillar의消化率은 低下되었으나, 6시간 이상의反應에서는蛋白質構造의 unfolding으로 인하여 오히려 높아졌다.

2.豫測消化率은 生試料의 경우는 *in vitro* protein digestibility 보다 낮았고, 乾製品에서는 높았으며, 특히 脂質含量이 높은 갈치乾製品의 경우는 더욱 높은 값을 나타내었다.

3. C-PER 및 DC-PER은 乾製品에서는 生試料보다 낮았고, C-PER은 갈치의 경우가 가자미보다 더 낮은 값을 나타내었는데, 즉 脂質含量이 높고 品質低下가 심한 魚肉에는 C-PER이 유리함을 알 수 있었다.

이상의 結果에서 魚肉蛋白質의消化率低下는 加工貯藏中蛋白質과酸化脂質과의相互作用으로 인한複合體形成이主原因이며, 日乾 및 烘乾試料는蛋白質品質이低下되었고, 특히品質低下가 심한試料는 *in vitro* protein digestibility와 C-PER로蛋白質品質을豫測하거나評價하는데 유용하게 이용될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

文 獻

1. Kim, S. A., K. H. Lee and H. S. Ryu. 1986. Factors influencing on the drop of *in vitro* protein digestibility in dried fish meat, J. Korean Soc. Food Nutr. 15(1), 45-53.
2. Satterlee, L. D., J. G. Kendrick and G. A. Miller. 1979. Rapid *in vitro* assays for estimating protein quality. Food Tech. 31, 78-81.
3. AOAC. 1982. Calculated protein efficiency ratio (C-PER and DC-PER). Official First Action. J. AOAC, 65, 496-499.
4. Groninger, H. S., Jr. 1973. Preparation and properties of succinylated fish myofibrillar protein. J. Agric. Food Chem. 21, 978-981.
5. Groninger, H. S., Jr. and R. Miller. 1975. Preparation and aeration properties of an enzyme-modified succinylated fish protein. J. Food Sci. 40, 327-330.
6. Andou, S. I., K. Takama and K. Zama. 1981. Interaction between lipid and protein during frozen storage. Bull. Fac. Hokkaido Univ. 32 (1), 97-105.
7. Takama, K., K. Zama and M. Igarashi. 1972. Changes in the flesh lipids of fish during frozen storage. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 38, 607-612.
8. Almquist, H. L. 1956. Changes in extractability and protein digestibility in fish meal during storage. J. Agric. Food Chem. 4, 638-639.
9. Shenouda, S. Y. K. and G. M. Pigott. 1974. Lipidprotein interaction during aqueous extraction of fish protein. J. Food Sci. 39, 726-734.
10. Roubal, W. T. and A. L. Tappel. 1966. Damage to proteins, enzyme and amino acids by peroxidizing lipids. Arch. Biochem. Biophys. 113, 5-8.
11. Roubal, W. T. 1969. Trapped radicals in dry lipidprotein systems undergoing oxidation. J. Am. Oil Chem. Soc. 47, 141-144.
12. Khayat, A. and D. Schwall. 1983. Lipid oxidation in seafood. Food Tech. 37, 130-140.
13. Pokorny, J., B. A. El-Zeamy and G. Janicek. 1974. Browning reactions of oxidized fish lipid with protein. Congress Food Sci. Tech. 1, 217-221.
14. Fujimoto, K., M. Maruoama and T. Kaneda. 1968. Studies on the brown discoloration of fish products. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 34, 519-523.
15. Fujimoto, K. and T. Kaneda. 1973. Studies on the brown discoloration of fish products. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 39, 185-19.

16. Pande, S. V. and J. F. Mead. 1968. Inhibition of enzyme activities by free fatty acid. *J. Biol. Chem.* 243, 6180—6185.
17. Roubal, W. T. and A. L. Tappel. 1966. Damage to proteins, enzyme and amino acids by peroxidizing lipids. *Arch. Biochem. Biophys.* 113, 5—8.
18. Ryu, H. S. 1983. Nutritional evaluation of protein quality in some seafoods. Ph. D. thesis of Nat. Fish Univ. of Pusan.
19. Desai, I. D. and A. L. Tappel. 1963. Damage to proteins by peroxidized lipids. *J. Lipid Res.* 4, 204—207.
20. Andrews, F., J. Bjorksten, and F. B. Trenk. 1965. The reaction of an autoxidized lipid with proteins. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42, 779—871.
21. Andou, S. I., K. Takama, and K. Zama. 1981. Interaction between lipid and protein during frozen storage. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.* 32, 97—105.
22. Nakhost, Z. and M. Karel. 1983. Changes in a model system. *J. Food Sci.* 48, 1335—1339.
23. Tannenbaum, S. R., H. Barth, and J. P. Le Roux. 1969. Loss of methionine in casein during storage with autoxidizing methyllinoleate. *J. Agric. Food Chem.* 17, 1353—1354.
24. Matsushita, S. 1975. Specific interaction of linoleic acid hydroperoxides and their secondary degraded products with enzyme proteins. *J. Agric. Food Chem.* 23, 150—154.
25. Gardner, H. W. 1975. Decomposition of linoleic acid hydroperoxides. *J. Agric. Food Chem.* 23, 129—136.
26. Matoba, T., Z. Yonezawa, B. M. Nair, and M. Kito. 1984. Damage of amino acid residues of proteins after reaction with oxidizing lipids. *J. Food Sci.* 49, 1982—1084.