

라면油脂의 安定性에 관한 研究

제 2 보 공장규모에서의 라면 Frying 油脂의 性狀變化

崔 弘 植 · 權 泰 完

韓國科學技術研究所 食糧資源研究室
(1973년 1월 10일 수리)

Stability of Lipid in Ramyon(deep fat fried instant noodle)

II. Chemical Changes of Frying-fats during Frying Process in Ramyon Producing Plant

by

Hong-Sik Cheigh and Tai-Wan Kwon

Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received January 10, 1973)

Abstract

Chemical changes with time of frying-fats during the frying process (beef tallow with 0.01% BHA and 0.01% BHT, turnover rate 9%/hr and $140 \pm 10^\circ\text{C}$ temperature) of Ramyon on a commercial scale were studied.

No significant changes of carbonyl value and peroxide value were noted up to 120 hrs. However, small increases in acid value, color and dimeric fatty acid were noted. Small decreases in iodine value and the content of unsaturated fatty acids were also observed. Under the experimental storage condition, when the stability of fats heated were compared to fresh fat, minor differences in carbonyl value and weight gain were noted. All of these demonstrated that frying-fats commercially used in Ramyon frying system were maintained in good quality during the frying process.

서 론

라면은 우리나라 代表的인 튀김식품의 하나로서, 油熱處理(deep fat frying)에 의하여 生産되고 있다.

一般的으로 油熱處理과정중 油脂자신은, 熱酸化, 加水分解 그리고 熱에 의한 重合 및 分解反應이 일어나는 한편, 油脂는 점차 發煙, 發泡, 着色등 여러가지의 劣化現象이 일어나고 아울러 튀김식품의 品質이 低下된다.^(1~3) 통상 $140 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 溫度에서 油熱處理를 行하게 되며, 이때 기대되는 frying 油脂의 主要特性 變化는 沃

度價의 減少, 粘度의 上昇, 屈折率의 增加, 遊離脂肪酸의 增加 및 發煙點의 低下 등이며, 이와같은 變質에 영향을 주는 主要因子는 溫度, 空氣接觸面積, 水分蒸發量 및 油脂의 回轉率(turnover rate) 등으로 고려되고 있다.^(1~8) 한편 이와같은 理化學的 變化가 일어나고 있는 加熱油脂에 對한 營養學的인 問題는 現在까지도 많은 論爭의 對象이 되고 있다.

라면製造時 油熱處理과정중의 理化學的 性狀變化에 대한 研究는 酸價의 推移⁽⁹⁾, 一般特性 및 BHT의 殘存量⁽¹⁰⁾, sesame oil 첨가시의 영향⁽²⁴⁾ 등에 對한 報告가 있으며, 이들은 주로 lard를 frying 油脂로 사용하였을 때

의 결과였다. 本研究는 前報⁽¹²⁾인 라면제품의 시험저장 중 油脂酸敗에 관한 研究에 이어, 國內 라면 생산공장에 있어서 油熱處理과정중 同 油脂(beef tallow가 주원료인⁽¹²⁾)의 主要特性變化, 重合體의 形成 및 脂肪酸組成의 變化, 試驗貯藏에 의한 安定性등 일련의 實驗을 行하였으므로 그 결과를 報告하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료용 frying 油脂

1972년 4월, 서울市内 某食品工場의 frying 槽에서 작업중에 있는 油脂를 직접 채취하였다. 試料채취방법은 同 frying 槽에, 신규의 油脂를 全量注入하고부터 작업의 進行에 따라 Table 1과 같이 行하였으며, 채취된 試

Table 1. Sampling procedure of fats⁽¹⁾ during Ramyon frying process⁽²⁾⁽³⁾

Code	Sampling Time	Descriptions
I	1972. 4. 6. 08:30	Initial (fresh) fat in frying kettle
II	4. 6. 10:00	1.5 hr fat, before 1st new fat addition to kettle
III	4. 6. 11:00	2.5 hr fat, 0.5 hr after 1st new fat addition
IV	4. 6. 12:30	4.0 hr fat, before 2nd new fat addition
V	4. 8. 08:30	48 hr fat in continuous frying process
VI	4. 11. 08:30	120 hr fat in continuous frying process

- (1) 0.01% BHA & 0.01% BHT added initially
- (2) Frying Temp. : 140°±10°C
- (3) Turnover rate of fat : 9%/hr

料는 -5°C 이하의 freezer에 보관하면서 각종 실험의 材料로 사용하였다. 이때의 新鮮원료油脂는 이미 精製된 것으로 合成抗酸化劑인 BHA 및 BHT가 각각 0.01%씩 함유된 것이며 同油脂의 特性 및 gas chromatography 法에 의하여 분석한 脂肪酸組成은 Table 2와 같다.

한편 frying 槽의 油脂容量은 1,200 kg, 油熱處理 溫度는 140°C±10°C, 新油(抗酸化劑 포함)는 약 110분 간격으로 약 200 kg씩 補給되며, 따라서 그 回轉率은 약 9%/hr 이었다.

2. 실험방법

가) 油脂特性의 測定

試料의 각종 油脂特性에 있어서 酸價는 A.O.C.S. Tentative Method Cd 3 a-63⁽¹³⁾, 過酸化物價는 A.O.C.S. Official Method Cd 8-53⁽¹³⁾, 沃度價는 A.O.C.S. Official Method Cd 1-25(Wijs method)⁽¹³⁾, 檢化價는 A.O.C.S.

Table 2. Characteristics and fatty acid composition of fresh fat

	Value or content
Characteristics	
Iodine value (I. V.)	52.3
Saponification value (S.V.)	205.1
Acid value (A.V.)	0.13
Peroxide value (P.O.V.)	3.3
Carbonyl value (Co-V)	9.36
Fatty acid content (wt.%)	
Myristic acid, C ₁₄ : ⁰	3.4
Palmitic acid, C ₁₆ : ⁰	26.5
Palmitoleic acid, C ₁₆ : ¹	3.1
Stearic acid, C ₁₈ : ⁰	18.3
Oleic acid, C ₁₈ : ¹	43.2
Linoleic acid, C ₁₈ : ²	4.1
Linolenic acid, C ₁₈ : ³	0.5

Official Method Cd 3-25⁽¹³⁾등의 方法에 의하였으며, carbonyl 價는 2,4-dinitrophenylhydrazine을 이용한 熊澤^(14,15)의 方法에 의하였다. 한편 色相은 試料를 benzen에 녹인 후 (1:2 w/v), 400 μ에서 그 absorbance를 측정하였다.

나) Liquid partition chromatography 法에 의한 重合物의 測定

1) 試料의 調製

각종 試料를 A.O.C.S. Official Method Cd 3-25⁽¹³⁾의 方法으로 檢화시켜 비檢화물질은 ethyl ether로 完全히 추출제거시킨 후, 檢화물은 pH를 2이하로 調整하여 脂肪酸를 遊離시켰다. 이를 다시 ethyl ether로 脂肪酸를 추출분리한 후 중류수로 세척하고 activated Alumina (F-6, Aluminium Co. of America)가 담긴 desiccator에 72시간 放置, 수분을 完全히 제거시킨 다음 重合物 分劃用 試料로 사용하였다.

2) Silicic acid column chromatography

Liquid-partition chromatography를 위한 column의 調製, 분획용출 및 滴定方法은 Frankel⁽¹⁸⁾등의 方法에 의하되, 다음과 같이 실시하였다. 즉 silicic acid (50 g, Mallinckrodt Chemical Works)를 40 ml의 immobile solvent (20% methanol in benzen, v/v)로 mortar 內에서 均一하게 飽和시키고 여기에 다시 100 ml의 mobile solvent (2.0% methanol in benzene, v/v)로 신속히 懸濁시킨 다음, 이를 column (24×400 mm)에 조심스럽게 注入한 후, 그 높이가 일정할 때까지 air pressure (5 psi)를 보내면서 silicic acid column을 만들었다.

한편 0.25 g의 試料를 mobile solvent에 녹인 후 이를

silicic acid column의 表面이 흡어지지 않도록 column에 정량적으로 吸着시키고, 다시 10 ml의 mobile solvent로 씻어내린 다음, 350 ml의 mobile solvent 및 150 ml의 ethyl ether를 차례로 流下 溶出시켰다. 그리고 이때의 용출속도가 60 drops/min가 되도록 air pressure (3~5 psi)에 의하여 계속 조정하였으며, fraction collector (Beckman Model 132)를 사용하여 5 ml씩 분획하였다. 이와같이 分取된 脂肪酸획분은 thymol blue를 指示藥으로, 그리고 microburet를 이용하여, 0.1N alcoholic potassium hydroxide (95% ethanol)로써 滴定하였다.

다) Gas chromatography법에 의한 脂肪酸의 分析
 油脂試料를 檢査시킨 후, 遊離脂肪酸을 分離하고 BF₃-methanol로 反應시키는 Metcalfe⁽¹⁶⁾등의 方法으로 methylation시켜 fatty acid ester를 만들고 同 methyl ester 2 μ를 gas chromatography에 供하였으며 이때의 器機 및 그 操作조건은 Table 3과 같다.

그리고 relative retention volumes 및 retention time을 既知濃渡의 標準脂肪酸(F & OR Mixture No 6, Applied Science Laboratories, Inc., Inglewood)의 peak

Table 3. Operating condition for gas chromatography

Instrument : Varian Aerograph Model 204
Detector : Flame Ionization Detector
Column : 20' x 1/8" stainless steel with FFAP (5%) on Chromosorb W (100~120 mesh)
Carrier gas : N ₂ (30 ml/min.)
Column temperature : Initial 50°C, final 225°C programmed rate: 10°C/min.
Injection temperature : 200°C
Detector temperature : 250°C

와 試料 peak를 相互對照하여 脂肪酸을 확인하고 A.O. C.S. Tentative Method Ce 1-62⁽¹³⁾의 方法 및 半值幅法⁽¹⁷⁾으로 그 量을 계산하였다. 이와같은 方法에 의하여 얻어진 各 脂肪酸의 組成은 相對的인 것이며, 油熱處理과정에서 微量으로 生成되는 hydroxy-, 혹은 polymeric acid 등과 같은 보다 더 極성이거나 높은 沸點을 가진 脂肪酸들은 이와같은 조건하에서는 측정되지 않으리라 고려되며, 따라서 各 脂肪酸量의 比率에도 이것이 다소 영향을 줄 것이라 생각된다.

라) Frying 油脂의 試驗貯藏

油熱處理과정중 frying 槽에서 채취된 試料油脂가운데 試料番號 I, II 및 VI (Table 1참조)등의 frying 油脂에 對하여 다음과 같은 貯藏試驗을 실시하였다. 즉 길이 90 cm, 넓이 50 cm, 높이 70 cm의 Glove Box (Labcon Corp., Kansas)의 윗부분 中央에 殺菌用 紫外線燈(日本 三共電氣 C型, 15 W)을 設置하고, 그 內部는 24±2°C

의 溫度와 60~70%의 相對濕度를 유지하였다. 이때 試料는 200 mg 單位로 10 ml beaker에 얇게 펴 두었고 時間경과에 따라 同 試料의 重量增加⁽¹⁹⁾ 및 carbonyl value^(14,15)를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 油熱處理時間에 따른 油脂의 特性變化

라면 生産공장에 있어서 frying 槽內의 油脂의 特性을 작업진행에 따라 살펴 본 결과 Table 4와 같다. carbonyl 價 및 過酸化物價 등은 時間 경과에 따라 多少 증가 혹은

Table 4. Characteristics of frying fat during Ramyon frying process

Sample ⁽¹⁾	P.O.V.	Co-V.	A.V.	Color ⁽²⁾	I.V.
I	3.3	9.4	0.13	0.12	52.3
II	3.9	8.9	0.17	0.12	50.1
III	3.8	12.7	0.16	0.13	51.5
IV	4.2	11.4	9.17	0.12	51.7
V	4.4	13.2	0.26	0.15	51.0
VI	3.9	12.7	0.30	0.18	50.3

(1) See Table 1

(2) Absorbance at 400 mμ

은 감소하고는 있으나, 일률적으로 變化하고 있지는 않았다. 이는 frying 과정중 carbonyl 化合物의 生成 및 一部 휘발성 carbonyl 化合物의 消失, 過酸化物의 生成과 第2次反應의 進行 등 일련의 계속적인 反應에 의한 것으로 생각된다. 酸價는 최초 0.13에서 48시간 경과시에는 0.26, 그리고 120시간에는 0.30으로 다소 증가하는 경향을 보이고 있으나 全體의으로 살펴본 酸價의 推移는 0.30미만임을 알 수 있다. 이러한 酸價의 變化는 0.22~0.55⁽⁹⁾ 또는 0.34~0.44⁽¹⁰⁾의 既存結果에서와 같이 麵類製造業에 있어서 frying 油脂의 酸價의 推移는 비교적 安定범위내에 있다.

一般的으로 油脂回轉率 10%/hr 程度를 유지하고 있는 frying system에 있어서 同 油脂의 變質은 대단히 적다는 報告^(10,21)를 고려할 때, 9%/hr 정도的인 油脂回轉率을 유지하는 本試料들 역시 比較的인 安定할 것임을 推論할 수 있다. 그러나 微微하나마 작업경과 日數에 따른 酸價의 增加는 油熱處理과정중 라면이 함유하고 있는 수분의 증발에 의한 frying 油脂의 加水分解의 產物로 고려되나,^(3,4,10) 一部는 油脂酸化의 中間生成物인 carbonyl 化合物이 더욱 酸化하여 carboxylic acids의 生成에 의한 것⁽⁴⁾으로 생각된다.

한편 着色性은 작업경과에 따라 증가하고 있으며, 이

는 既存의 報告^(2,10)와도 一致하고 있으며, frying 油脂의 着色性과 酸價의 相關關係를 報告⁽²³⁾한 바와 같이, 本實驗에서도 酸價의 증가에 따른 着色性的 증가를 확인할 수 있었다. 또한 沃度價는 新鮮油脂가 52.3을, 그리고 계속적인 作業 120시간 경과후의 油脂는 50.3을 나타내고 있으며, 作業진행에 따라 다소 낮아지는 듯 하나 일률적으로 변하고 있지는 않았다.

2. 重合物の 生成 및 그 變化

Frying 作業의 진행에 따른 重合物의 生成에 대한 것을 살펴보기 위하여 6個試料가운데 油脂特性으로 보아 특히 意味가 있는 3個試料 즉, frying 槽에 옮겨진 新鮮油脂(試料 I), 始業 1.5시간 경과후 第1次新油添加直前의 油脂(試料 II) 및 계속적인 作業 120시간 경과 후의 油脂(試料 VI)를 각각 脂肪酸으로 調製한 후 이를 liquid partition chromatography 法에 의하여 分劃하였다. 그 結果 同 silicic acid column chromatogram 은 Fig. 1과 같고, 同 劃分의 比率은 Table 5와 같다.

各試料 共히 mobile solvent 溶出區分에서는 monomer acid가 主體가 되는 첫劃分外에 其他의 획분은 거의 나타나지 않았고, ethyl ether 溶出區分에서는 二次生成物 (polar fraction)의 적은 peak가 나타나고 있다. 이들 monmer와 polar material의 두 획분의 비율은 99.4 : 0.6(試料 I), 98.4 : 1.6(試料 II) 및 98.1 : 1.9(試料 VI)

Table 5. Polymeric products of fatty acid in frying fats during Ramyon frying process⁽¹⁾

Sample ⁽²⁾	Monomer ⁽³⁾	Polymer ⁽³⁾	2nd products ⁽⁴⁾
I	99.4	0.0	0.6
II	98.4	0.0	1.6
VI	98.1	0.0	1.9

(1) Liquid partition chromatographic method with silicic acid column

(2) See Table 1

(3) Mobile solvent (2.0% methanol in benzene, v/v) elution

(4) Ethyl ether elution

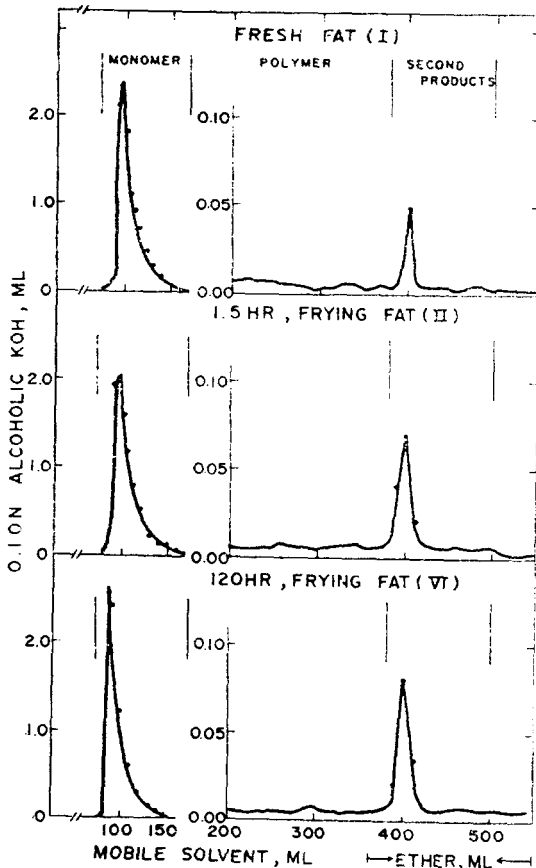


Fig 1. Chromatograms of polymeric product of fatty acid in frying fats during Ramyon frying process

VI)으로서, 試料脂肪酸의 大部分은 monomer 狀態임을 認定할 수 있으나, 微量의 二次生成物인 polar material 이 存在하고 있으며 이는 作業시간의 경과에 따라 근소하지만 증가하고 있음을 알 수 있다. Ethyl ether 溶出區分의 polar material은 二次反應에 의하여 生成된 polymeric material 및 分解生成物의 復合物이며, 그 中 相當量이 oxidative-thermal (hydroperoxide) dimer 임을 報告⁽¹⁸⁾하고 있다. 따라서 作業경과에 따라의 polar fraction의 dimer는 비록 極微量이나마 증가하고 있음을 推論할 수 있다.

一般的으로 油脂에 있어서 重合物은 熱·酸化 또는 이들 복합작용에 의하여, Diels-Alder reaction 혹은 free radical mechanism에 의하여 生成된다고 하며, 高溫·UV light·peroxide·free radical·金屬 등의 存在下에서 그 生成反應이 促進^(4,31)된다고 하므로 라면製造時의 frying system에서도 酸化重合物 혹은 熱重合物이 生成될 可能性을 고려할 수 있다. 그러나 本試料에서의 重合物(polar fraction)의 收量(Table 5참조)은 微量이었으며, 이는 工場自體의 시설, quality control 특히 油脂 向轉率에 基因하는 것으로 해석할 수 있다.

3. 脂肪酸組成의 變化

Frying 作業중 時間경과에 따른 試料 I, II 및 VI에 있어서의 脂肪酸組成은 Fig. 2 및 Table 6과 같이 현저한 變化가 없음을 注目할 수 있으나, 新鮮油脂에 比하여 試料 II는 linolenic acid 및 linoleic acid가, 試料 VI은 linolenic acid, linoleic acid 및 oleic acid가 각각 減少하

였으며, 反面에 stearic acid 및 palmitic acid 가 다같이 增加하였다. 이와같은 불포화지방산(특히 二重結合 및 三重結合)의 相對的인 감소는 그 自體의 높은 酸化性⁽²⁰⁾ 과 一般食品 frying 油脂의 脂肪酸組成에 對한 以前의 報告^(2, 29) 등으로 미루어 볼때 수증할 수 있는 結果이다.

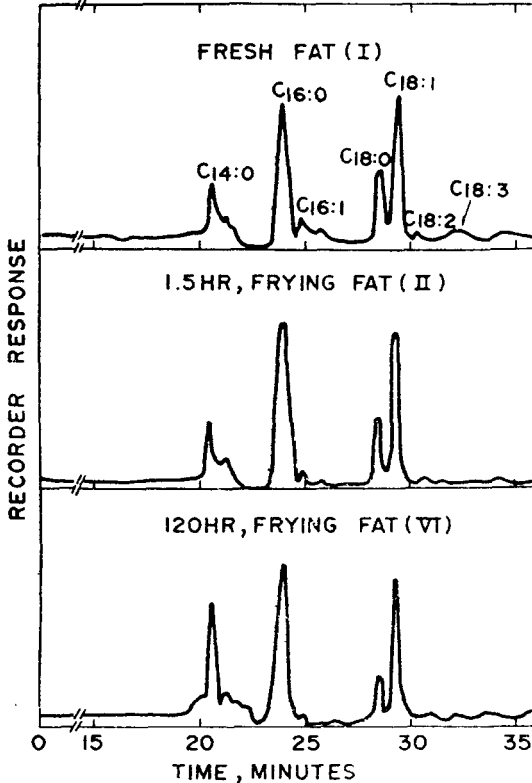


Fig 2. Gas chromatograms for fatty acid methyl esters of frying fats during Ramyon frying process

그러나 油熱處理時間과 脂肪酸組成間의 相關關係(1% level)⁽²²⁾를 고려한다면, 本試料에서 보이고 있는 작업

Table 6. Fatty acid composition of frying fats during Ramyon frying process

Sample ⁽¹⁾	(wt, %)						
	C ₁₄ :0	C ₁₆ :0	C ₁₆ :1	C ₁₈ :0	C ₁₈ :1	C ₁₈ :2	C ₁₈ :3
I	3.4	26.5	3.1	18.2	44.2	4.1	0.5
II	3.4	26.9	3.1	18.1	44.5	3.4	0.4
VI	3.3	27.2	3.1	19.1	43.2	3.6	0.4

(1) See Table 1

시간에 따른 微微한 脂肪酸組成의 變化는 frying 原料 自體가 지니는 本來의 脂肪酸組成(linoleic acid 가 5%이하) 외에도 계속적인 新油回轉에 의한 것으로 생각된다.

4. Frying 油脂의 試驗貯藏

라면生産공장의 frying 槽에서 채취한 試料 I, II, VI에 對하여, 각각 紫外線照射區에 저장하고, 經時的으로 調査한 重量增加와 carbonyl 價는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 試驗貯藏조건이 200 mg 單位의 量을, thin film 狀態로, UV 照射下에서 保存하는 등 比較的 苛酷조건인 關係로 全試料가 共히 重量은 저장 2日부터 급격히 增加하여 5日이후는 증가현상이 없이 水平으로 유지하는 反面에, carbonyl 價는 貯藏初부터 급격히 증가하다가 10日以後는 오히려 감소하고 있다. 新鮮油脂는 貯藏初期에

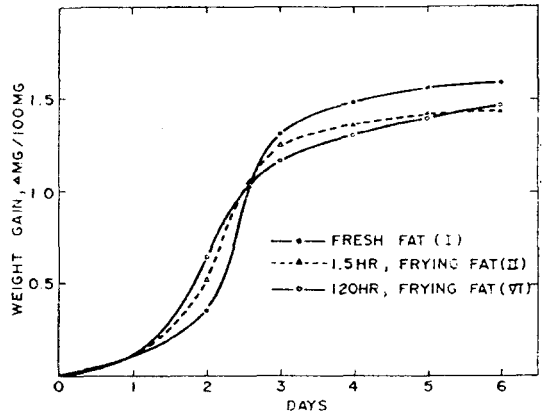


Fig 3. Weight gain of various frying fats during storage under UV light irradiation

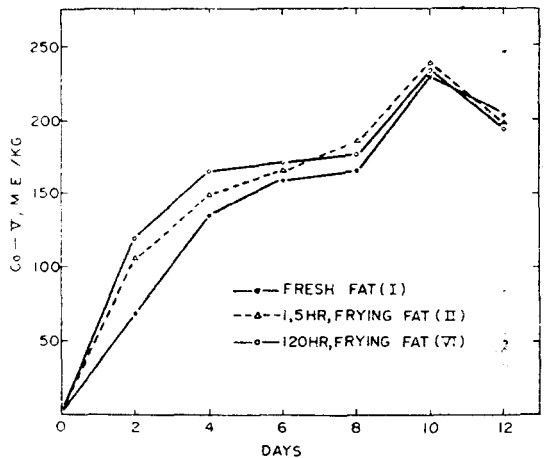


Fig 4 Changes in carbonyl value of various frying fats during storage under UV light irradiation

는 다른 古油(使用油脂)에 比하여 重量增加 및 carbonyl 價 共히 比較적 安定한 狀態를 유지하고 있으며, 이는 加熱에 의한 영향(heat shock)을 받지 않은 것 외에도 미리 첨가된 BHA 등의 抗酸化劑의 영향을 받은 것으로 고려되나, 저장후기에는 安定性에 대한 新鮮油脂의 의

미는 없어지고 있다. 이와같이 frying 과정중 古油는 新油에 比하여 다소 低下되는 것은 事實이며, 이는 既存의 報告^(10,11)와도 一致하는 결과이다. 한편 작업 진행에 따른 試料Ⅱ 및 Ⅲ間에는 약간의 差異를 인정할 수는 있었으나, 현저한 差異는 없었다. 이는 비록 시간이 경과 하였으나, 新油回轉에 의하여 多少 그 安定性を 회복하고 있는 것으로 해석된다.

요 약

라면製造과정중 frying 油脂(주원료 油脂는 beef tallow, 油脂回轉率 9%/hr, 加熱溫度 140±10°C)의 安定性を 작업시간 경과에 따라 工場規模로 검토한 바, 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 작업시간 경과에 따른 frying 油脂의 carbonyl 價 및 過酸化物價의 變化는 비교적 적었고, 酸價 및 着色성은 多少 증가하는 경향이였다.

2) Silicic acid column 을 이용한 liquid partition chromatography 法에 의하여 重合物을 검토한 바, 大部分이 monomer 이었으나 polar fraction 에서 微量이나마 frying 시간의 경과에 따른 dimer 의 증가를 注目할 수 있었다. 또한 脂肪酸組成에서는 현저한 變化는 없었으나 linolenic, linoleic 가 증가한 반면에 stearic, palmitic acid 가 감소하였으나 적은 量이었다.

3) 시간경과에 따른 각 試料의 시험저장결과, 新鮮油脂는 저장 初期에 있어서 다른 使用油에 比하여 重量增加 및 carbonyl 價 共히 安定한 경향이였고, 저장중 使用油間에 있어서 安定성의 차이는 적었다.



본 연구는 삼양식품공업주식회사와의 연구 용역 계약에 의거 이루어진 결과의 일부이다.

참 고 문 헌

- 1) Goodman, A. H. and Block, Z.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 616 (1952).
- 2) Thompson, J. A., Paulose, M. M., Reddy, B. R., Krishnamurthy, R. G. and Chang, S. S.: *Food Technol.*, **21**, 405 (1967).
- 3) 湯木悅二: 油化學(日本), **19**, 644 (1970).
- 4) Sims, R. J. and Stahl, H. D.: *The Baker Digest*, **44**(5), 50 (1970).
- 5) 太田靜行·妻鹿絢子·澁江暉子: 油化學(日本), **15**, 533 (1966).
- 6) Johnson, O. C. and Kummerow, F. A.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 407 (1957).
- 7) Jacobson, G. A.: *Food Technol.*, **21**, 147 (1967).
- 8) Perkins E. G.: *Food Technol.*, **21**, 611 (1967).
- 9) 片山修: 食品衛生研究(日本), **18**, 286 (1968).
- 10) 岡田安司, 小山吉人: 日本食品工業學會誌, **16**, 359 (1969).
- 11) Sims, R. J. and Hilfman, L.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 211 (1954).
- 12) 崔弘植, 權泰完: 한국식품과학회지, **14**, 259 (1972).
- 13) Sallee, E. M.: *Official and Tentative Methods of the Am. Oil Chemists' Society* (2nd ed.), Am. Oil Chemists' Soc., Chicago (1964).
- 14) 熊澤恒: 油化學(日本), **7**, 99 (1958).
- 15) 熊澤恒, 大山保: 油化學(日本), **14**, 167. (1965).
- 16) Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R.: *Anal. Chem.*, **39**, 514 (1966).
- 17) 日本化學會編: 實驗化學講座(續 9), 丸善株式會社, 東京, 13 (1965).
- 18) Frankel, E. N., Evans, C. D., McConnell, D. G. and Jones, E. P.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 130 (1961).
- 19) Olcott, H. S. and Einset, E.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 161 (1958).
- 20) Kawahara, F. A., Dutton, H. T. and Cowan, J. C.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 633 (1952).
- 21) 湯木悅二: 油化學(日本), **16**, 49 (1967).
- 22) Bennion, M.: *Food Technol.*, **21**, 1638 (1967).
- 23) 湯木悅二: 油化學(日本), **17** (2), 61 (1968).
- 24) 岡田安司, 小山吉人: 日本食品工業學會誌, **16**, 365 (1969).
- 25) Rice, E. E., Poling, C. E., Mone, P. E. and Waner, W. D.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 607 (1960).
- 26) Johnson, O. C., Sakuragi, T and Kummerow, F. A.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **33**, 433 (1956).
- 27) Poling, C. E., Waner, W. D. Mone, P. E. and Rice, E. E.: *J. Nutrition*, **72**, 109 (1960).
- 28) Matsuo, N.: "Nutritional Effects of Oxidized and Thermally Polymerized Fish Oil", in *Symposium on Foods: Lipid and Their Oxidation*, Schultz, H. W. et al., the AVI Publishing Co., Westport, 321~395 (1962).
- 29) 栃本安司, 金田尚志: 榮養と食糧(日本), **20**, 177 (1967).
- 30) 大藤武彦, 金田尚志: 油化學(日本), **19**, 1068 (1970).
- 31) Firestone, D.: *J. Am. Oil Chemists, Soc.*, **40**, 247 (1963).