

Methyl Linoleate에 대한 Phenol성 물질의 항산화성과 산화 생성물

김정숙 · 이기동 · 권중호 · 윤형식
경북대학교 식품공학과

Antioxidative Effectiveness and Oxidized Products in Mixture of Methyl Linoleate and Phenolic Compounds

Jeong-Sook Kim, Gee-Dong Lee, Joong-Ho Kwon and Hyung-Sik Yoon
Department of Food Science and Technology Kyungpook National University

Abstract

Antioxidative effectiveness and oxidized products in mixture of methyl linoleate(ML) and phenolic compounds were investigated under oxygen blowing at 37°C for 9 days. Caffeic acid (3,4-dihydroxy cinnamate; CML) and phloroglucinol(1,3,5-trihydroxy benzene; PML) showed higher antioxidative effectiveness for methyl linoleate than 0.05% α -tocopherol (TML). Oxidized products in ML group were methyl 8-(2-furyl)-octanoate, 9,13-trans, cis hydroperoxide isomer, 9,13-trans, trans hydroperoxide isomer, and 9-TMSO-12,13-epoxy-10-octadecenoate. In CML group the oxidized products were methyl-8-(2-furyl)-octanoate, 9-trans, cis hydroperoxide isomer and 9-trans, trans hydroperoxide isomer, but 13-hydroxy isomer was not identified. It was shown that that CML were oxidized more slowly than ML group and at 6th day of oxidation, caffeic quinone was found to be major oxidized product of caffeic acid. Oxidized Products in PML group were methyl-8-(2-furyl)-octanoate, 9-trans, cis hydroperoxide isomer, and 9-trans, trans hydroperoxide isomer, but phloroglucinol was not oxidized even at the 9th day of reaction.

Key words: phenolic acids, antioxidative effectiveness, oxidation products.

서 론

불포화지방산과 그 에스테르 화합물들은 분자상 산소 존재하에서 유리기의 생성과 1차 산화생성물로서 과산화물을 생성하며^(1,2), 이들 과산화물과 과산화물의 분해로 생긴 2차 산화물들은 유지 및 유제품에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^(3,4).

식품의 가공 및 저장 중 지방질 성분의 변화는 품질 열화 등 많은 문제점을 야기하므로 산패를 억제하기 위한 여러 방법들이 연구되고 있으며^(5,6), 이들 중의 하나가 항산화제를 첨가하는 방법이다⁽⁷⁾. 지질의 자동산화를 억제하는 항산화제로서는 천연 항산화제와 합성 항산화제가 있으며⁽⁸⁾, 합성 항산화제로서 널리 사용되고 있는 것은 대부분 phenol계 물질로서⁽⁹⁾ 이들은 일정한 허용기준에 따라 각종 유지식품에 사용되고 있다.

천연 항산화제인 tocopherol⁽¹⁰⁾과 phenol성 합성항산화제들은 산소 존재나 고온 조건에서 지질의 유리기

생성을 지연시키거나 활성을 저해하여 유통기간을 연장시켜 준다. 이 같은 산패억제 과정에서 항산화제는 구조적 특성에 따라 자신이 산화되게 되며⁽¹¹⁾, 그 산화시거나 속도에 차이가 있는 것으로 보고되고 있다⁽¹²⁾. 유지의 산패는 주로 불포화지방산의 자동산화에 의한 것으로서 singlet oxygen이 지방산의 불포화기를 공격하여 hydroperoxide의 생성과 분해가 연쇄적으로 일어나는 반응이다^(13,14). 이 때 이들 phenol성 물질에 함유된 OH기는 유지의 유리기 수용체로서 유지산패의 초기단계에 생성된 유리기들이 안정된 공명 혼성체를 형성하도록 하여 산화억제 작용을 하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁵⁾.

이와 관련하여 지금까지 methyl linoleate의 단독 산화시 산화 생성물들에 관한 연구는 있으나, 지질에 phenol성 물질을 첨가하였을 때 지질은 지질대로, phenol성 물질은 phenol성 물질대로 각각 분해산물을 생성할 것으로 사료되나 이 분야에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 저자 등⁽¹⁶⁻¹⁸⁾에 의해 산사 및 가자의 항산화성 물질로 확인된 phenol계 화합물로서 산소를 잘 흡수하며 hydroxyl기가 두개인 caffeic acid와 산소를 거의 흡수하지 않으며 hydroxyl기가 세개인 phloroglucinol을 선택하여 methyl linoleate에 첨가시 항

Corresponding author: Hyung-Sik Yoon, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Sankyuk-dong, Teagu 702-701, Korea

산화 효과를 α -tocopherol 군과 비교하면서 산화생성물의 구조 및 생성기구에 대하여 검토하였다.

재료 및 방법

시약 및 분석기기

본 실험에 사용된 표준시약은 methyl linoleate, phloroglucinol 및 α -tocopherol(Sigma), caffeic acid, N-O-bis(trimethylsilyl) acetamide(Fluka), pyridine(Aldrich)이며, 기타 시약 및 용매는 특급품이었다. 사용된 기기는 UV-visible spectrophotometer(Shimadzu UV-265, Japan), gas chromatograph-mass spectrometer(Shimadzu Qp 1000A, Japan), milli-Q water purification system(Waters Associates, U.S.A.), high performance liquid chromatograph(Waters Associates, HPLC, 440, U.S.A) 등 이었다.

Methyl linoleate 기질의 조제와 산화

Methyl linoleate 10g만을 단독으로 산화시킨 군(이하 ML)과 methyl linoleate 기질에 caffeic acid(이하 CML)와 phloroglucinol을 각각 0.02%(w/w) 농도로 첨가한 군(이하 PML) 및 methyl linoleate 기질에 α -tocopherol을 0.05%(w/w) 첨가한 군(이하 TML)으로 구분하여 암소에서 25 ml의 시험관에 37°C 조건으로 산소를 주입하면서(5 l/hr) 9일간 산화시켰다.

항산화 효과의 측정

반응개시 후 3일 간격으로 과산화물가를 측정하여 항산화 효과를 비교하였다⁽¹⁹⁾.

산화 생성물의 분리 확인

시료 1g에 ethanol 20 ml와 증류수(pH 9.5) 50 ml를 가한 후 sodium borohydride 0.15g을 첨가하였다. 37°C에서 환원시킨 뒤⁽²⁰⁾ ether로 5회 추출하고 그 추출액을 질소가스로 주입하면서 농축하여 N-O-bis-trimethyl silyl acetamide와 pyridine으로 trimethylsilylation하였다.

UV 흡광분포도 측정

Methyl linoleate와 caffeic acid의 흡광도 분포를 측정하기 위하여 ethanol에 10⁻⁴ mole 정도의 시료를 녹여 200~400 nm에서 scanning하였다.

HPLC에 의한 caffeic acid 산화물 분석

Caffeic acid를 물에 녹여 산화시키고 모두 SEP-PAK silica cartridge를 사용하여 정제한 후 U-bondapak C-18(3.9 mm×30 cm) reversed-phase column에 의해 분석하였다.

Cilliers 등⁽²¹⁾의 방법에 따라 Mobile phase A는 0.001 M triethylamine을 함유하는 0.05 M ammonium phosphate 용액을 조제하여 85% 인산용액으로 pH를 2.6으로 고정하였다. Mobile phase B는 80% 량(v/v)의 acetonitrile

과 20% 량(v/v)의 mobile phase A를 사용하였으며, 용매의 linear gradient는 0%에서 시작하여 40%의 mobile phase B에 도달하는데 30분이 걸리도록 조작하였고 시료당 분석시간은 40분으로 하였다. Detection은 200 nm에서 행하였으며, 시료는 20 μ 씩 주입하였고 flow rate는 4 ml/min로 하였다.

GC-MS에 의한 지질산화물 분석

지질산화물 분석에는 GC-MS(Shimadzu Qp 1000A model)를 사용하였으며, fused silica WCOT capillary column(0.2 mm×25m)에 충전물질로서 3% SE-30 chromosorb W(80/100 mesh)를 사용하였고, detector는 FID를 사용하였다. Flow rate는 28 ml/min., carrier gas는 helium, injection volume은 2 μ l, splitless mode, oven temperature는 180°C에서 1분, 216°C에서 5분, 250°C에서 10분이었으며, rate는 6°C/min, 9°C/min, ion source pressure는 1.8×10⁻⁵ torr, ionizing voltage는 70 eV, injector temperature는 260°C 및 detector temperature는 270°C였다.

결과 및 고찰

Methyl linoleate에 대한 천연 항산화 물질의 항산화 효과 비교

Hydroxyl기의 수와 산화 흡수속도 등을 고려하여 선택된 caffeic acid와 phloroglucinol을 methyl linoleate에 첨가하고 산화시키면서 항산화력을 무첨가군 및 α -tocopherol 첨가군과 비교한 결과는 Fig. 1과 같다. 37°C에서 3일, 6일 및 9일을 경과한 methyl linoleate군의 과산화물가는 56, 82, 104로 나타났다. 이에 비해 caffeic acid 첨가(CML)군은 18, 32, 38, phloroglucinol 첨가군(PML)군은 24, 36, 42의 POV를 나타내어 페놀물질 첨가군의 항산화 효과를 확인하였으며, 그 중에서도 CML군이 가

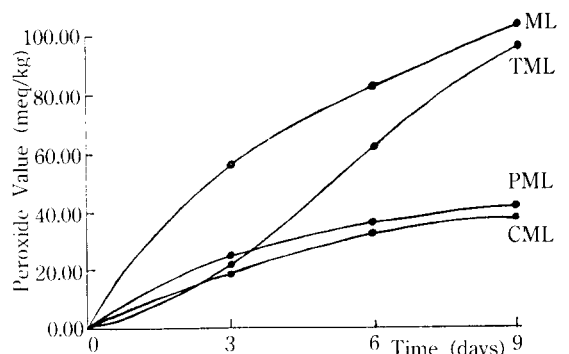


Fig. 1. Variations of peroxide value in ML, CML, PML and TML groups

(ML: methyl linoleate, CML: caffeic acid + methyl linoleate, PML: phloroglucinol + methyl linoleate, TML: α -tocopherol + methyl linoleate)

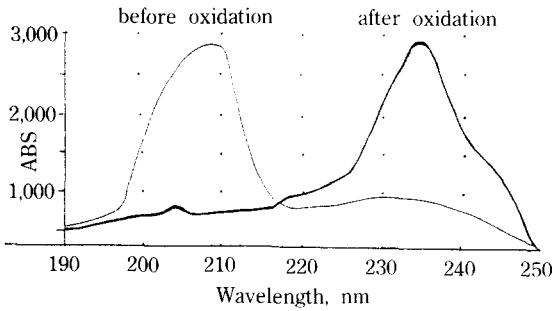


Fig. 2. UV spectra of methyl linoleate and oxidized methyl linoleate

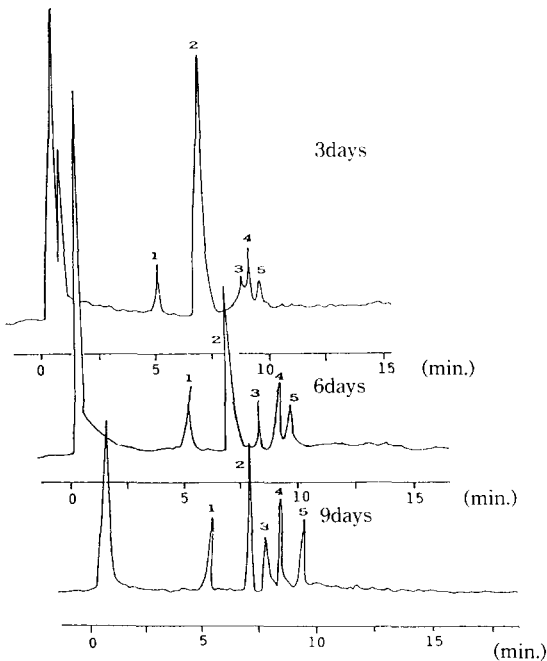


Fig. 3. GC chromatogram of oxidized ML group (peak 1: methyl-8-(2-furyl)-octanoate, peak 2: methyl linoleate, peak 3: methyl-9-hydroxy cis, trans isomer and methyl-13-hydroxy cis, trans isomer, peak 4: methyl-9-hydroxy trans, trans isomer and methyl-13-hydroxy trans, trans isomer, peak 5: 9-TMSO-12,13-epoxy-10-octadecenoate)

장 우수하였다. 또한 α -tocopherol 첨가군(TML)과 비교해 보아도 caffeic acid가 더 우수한 항산화성을 나타내었다.

Methyl linoleate의 산화생성물 분석

37°C 정온기에서 산소를 주입하면서(5 l/hr) 서서히 산패시킨 methyl linoleate에 대하여 UV spectrum을 측정할 결과 Fig. 2와 같이 산패 전의 흡수 극대파장은 208 nm였으나 3일부터는 235 nm에 나타났는데, 이는

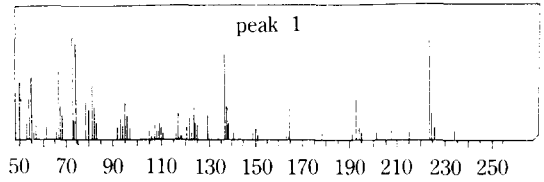


Fig. 4. MS spectrum of methyl-8-(2-furyl)-octanoate

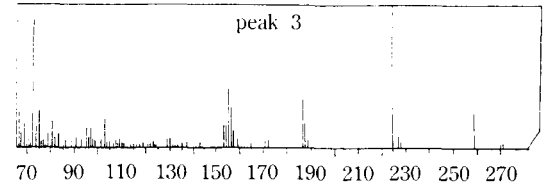


Fig. 5. MS spectrum of methyl-9-hydroxy-cis, trans-isomer and methyl-13-hydroxy-cis, trans-isomer

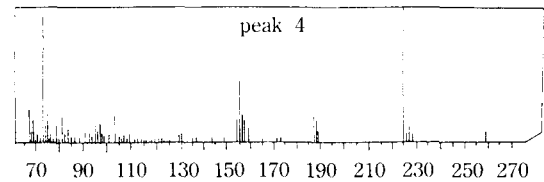


Fig. 6. MS spectrum of methyl-9-hydroxy-trans, trans-isomer and methyl-13-hydroxy-trans, trans-isomer

diene 화합물의 생성에 기인한다고 사료된다⁽²²⁾. 또한 TMS화한 methyl linoleate의 GC 분석결과에서(Fig. 3), GC chromatogram에서 나타난 peak 1은 MS spectrum 분석결과 M^+ 224, 193($M-OCH_3$)⁺, 137($M-CH_2$)₂COOCH₃⁺, 123($137-CH_2$)⁺, 95($M-(CH_2)_5$ COOCH₃)⁺, 81($M-(CH_2)_6$ COOCH₃)⁺로서 methyl-8-(2-furyl)-octanoate (Fig. 4)로 밝혀졌으며, peak 2는 M^+ 294로서 methyl linoleate로(Fig. 5), peak 3은 methyl-9-hydroxy-10 trans, 12 cis-octadecadienoate와 13-hydroxy-9- cis, 11 trans-octadecadienoate의 혼합물로(Fig. 6), peak 4는 methyl-9-

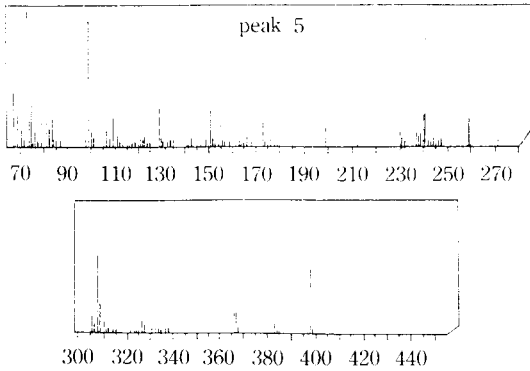


Fig. 7. MS spectrum of 9-TMSO-12,13-epoxy-10-octadecenoate

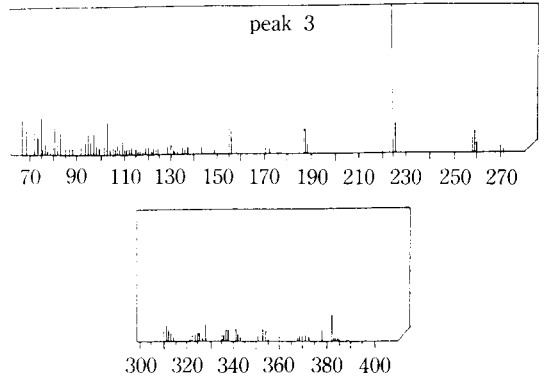


Fig. 9. MS spectrum of methyl-9-hydroxy-cis, trans isomer

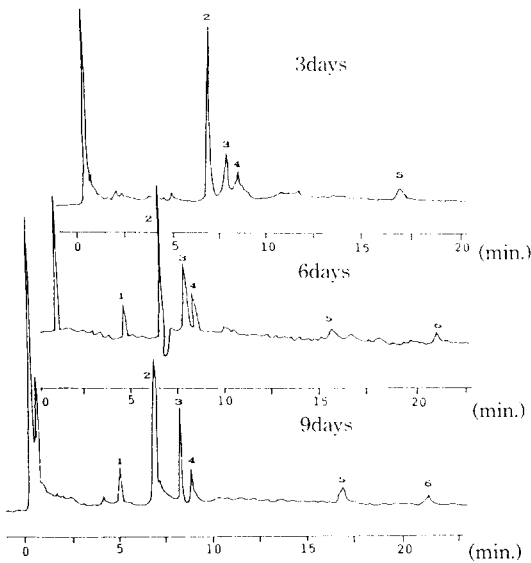


Fig. 8. GC chromatogram of oxidized CML group (peak 1: methyl-8-(2-furyl)-octanoate, peak 2: methyl linoleate, peak 3: methyl-9-hydroxy cis, trans isomer and methyl-13-hydroxy cis, trans isomer, peak 4: methyl-9-hydroxy trans, trans isomer and methyl-13-hydroxy trans, trans isomer, peak 5: caffeic acid, peak 6: caffeic quinone)

hydroxy-10 trans, 12 trans-octadecadienoate와 13-hydroxy-9-trans, 11 trans-octadecadienoate의 혼합물로(Fig. 7) 각각 동정되었다. 또한 peak 5는 9-TMSO-12,13-epoxy-10-octadecenoate로서(Fig. 8) MS chromatogram 상에서 M^+ 398, $383(M-CH_3)^+$, $367(M-OCH_3)^+$, 259 $(CHO-TMS(CH_2)_7COOCH_3)^+$, $241(M-(CH_2)_7COOCH_3)^+$, $99(CH_3(CH_2)_4CO)^+$ 로 나타났다. 이 epoxy-octadecenoate는 9 혹은 13-hydroxy-isomer에 의해 형성되며 epoxy-octadecenoate는 다시 methyl trihydroxy octadecenoate를 생성하는 것으로 보고되고⁽²³⁾ 있으나 triene

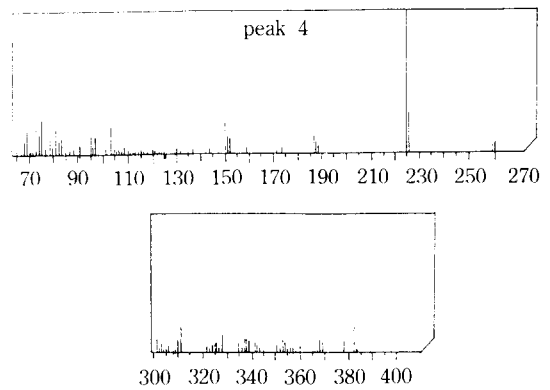


Fig. 10. MS spectrum of methyl-9-hydroxy-trans, trans isomer

Table 1. Oxidized product of methyl linoleate

Days	9,13-hydroxy-cis, trans isomer(%)	9,13-hydroxy-trans, trans isomer(%)	cis,trans/trans, trans
3	47	53	0.89
6	42	58	0.71
9	38	62	0.61

compound는 생성되지 않았다.

한편 반응 3일, 6일 및 9일에 있어서의 peak 3과 4의 hydroperoxide isomer 생성 및 그 변화율은 peak area로서 비교하여 Table 1에 나타내었다.

앞에서와 같이 methyl linoleate로부터 생성된 4종류의 isomer 중에서 9,13-hydroxy-cis, trans isomer는 저온이나 초기단계에서의 생성비율이 높으며, 온도가 높아 질수록 또 산화가 진행될수록 9,13-hydroxy-trans, trans isomer의 생성비율은 증가된다고 보고되어 본 실험의 결과와 일치하였다⁽²⁴⁾. 이에 저장일수가 경과할수록 9,13-hydroxy-trans, trans isomer에 대한 9,13-hydroxy-cis,

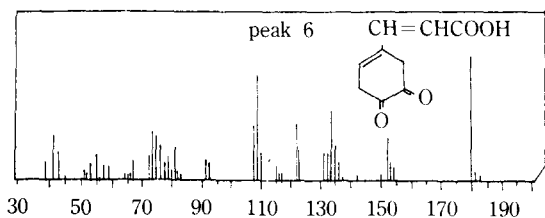


Fig. 11. MS spectrum of caffeic quinone

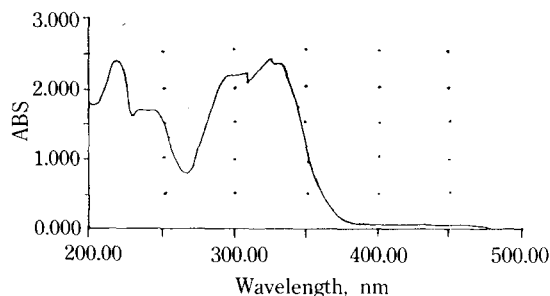


Fig. 12. UV spectrum of caffeic acid

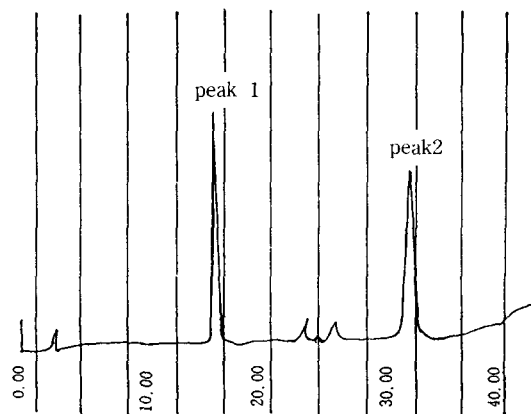


Fig. 13. HPLC chromatogram of oxidized caffeic acid and oxidation products

peak 1: caffeic acid, peak 2: caffeic quinone (column: U-bondapak C-18 column, detection: 200 nm, injection: 20 μ l, flow rate: 4 ml/min. mobile phase A: 85% phosphoric acid solution containing 0.001 M triethyl amine and 0.05 M ammonium phosphate, mobile phase B: 80% acetonitrile and 20% mobile phase A(v/v))

trans isomer(cis, trans/trans, trans)의 비율은 감소하는 경향을 보였다.

Caffeic acid 첨가시 methyl linoleate의 산화

Methyl linoleate 산화에 미치는 caffeic acid의 효과 : Methyl linoleate에 caffeic acid를 첨가하여 37°C 에서 3일, 6일 및 9일이 경과된 후의 GC 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 3일 저장군에서는 peak 1의 methyl-8-(2-fu-

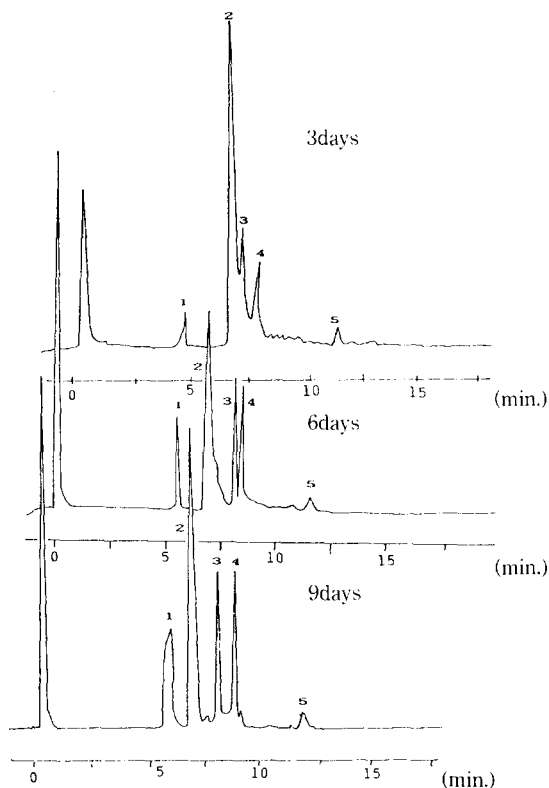


Fig. 14. GC chromatogram of oxidized PML group (peak 1: methyl-8-(2-furyl)-octanoate, peak 2: methyl linoleate, peak 3: methyl-9-hydroxy cis, trans isomer and methyl-13-hydroxy cis, trans isomer, peak 4: methyl-9-hydroxy trans, trans isomer and methyl-13-hydroxy trans, trans isomer, peak 5: phloroglucinol)

Table 2. Product distribution of methyl linoleate oxidized with caffeic acid

Concentration of caffeic acid	9-hydroxy-cis,trans isomer(%)	9-hydroxy-trans,trans isomer(%)	cis,trans/trans, trans
0.02%	57	43	1.3
0.06%	78	22	3.5
0.12%	89	11	8.1

ryl)-octanoate가 검출되지 않아 산화속도는 ML군에 비해 느리다는 것을 알 수 있었다. Peak 3은 9-hydroxy-12 trans, 10 cis-octadecadienoate, peak 4는 9-hydroxy-10 trans, 12 trans-octadecadienoate로 각각 동정되었으며, 이들의 MS spectra를 Fig. 9, 10에 나타내었다. Peak 5는 caffeic acid이며 peak 6은 caffeic acid의 산화물인 caffeic quinone으로 동정되어 이의 MS spectrum를 Fig. 11, 12에 나타내었다.

Caffeic acid의 농도에 따른 hydroperoxide isomer의

생성을 비교: Caffeic acid의 농도를 달리하여 methyl linoleate에 첨가하고 37°C에서 9일간 산화시켰을 때의 9-hydroxy-cis, trans isomer와 9-hydroxy-trans, trans isomer의 생성 비율을 Table 2에 나타내었다.

Caffeic acid의 농도를 높임에 따라 trans, trans isomer에 대한 cis, trans isomer의 비율은 높아지는 것으로 나타났으며, trans, trans isomer에 비교하여 cis, trans isomer의 생성이 많을수록 산화속도가 감소된다는 연구^(24,25)처럼 caffeic acid와 같은 o-dihydroxy cinnamate들은 수소공여능이 그 농도가 증가함에 따라 더 커진다고 사료되었다.

Caffeic acid의 산화: Fig. 12에서 caffeic acid의 산화 생성물이 동정됨에 따라 UV로 caffeic acid의 최대흡광도를 측정할 결과에 의하여 HPLC의 column을 선택한 후 caffeic acid만을 단독으로 물에 녹여 산화시킨 뒤 HPLC로 그 산화 생성물을 확인해 본 결과는 Fig. 13과 같다. 37°C에서 9일간 산화시킨 caffeic acid와 그 생성물은 Fig. 13과 같았으며, peak 2는 caffeic acid가 산화되어 생기는 주된 생성물로서 caffeic quinone으로 동정되었다. 이 때 3일 및 6일간 산화시에는 HPLC chromatogram에서 산화생성물들이 확인되지 않았다. 한편 Fig. 8에서는 반응 6일째에의 산화 생성물인 caffeic quinone이 검색되는 것으로 보아 caffeic acid와 같은 o-dihydroxy cinnamate들은 산화되어 quinone을 형성하였으므로 α -tocopherol의 경우와 유사한 것으로 나타났다⁽²⁶⁾.

Phloroglucinol 첨가시 methyl linoleate의 산화

Methyl linoleate에 phloroglucinol을 첨가하여 동일조건에서 산화시켜 GC로 분석한 결과는 Fig. 14와 같다.

Peak 1은 methyl-8-(2-furyl)-octanoate로 밝혀졌으며, peak 3은 9-hydroxy-10 trans, 12 cis-octadecadienoate로, peak 4는 9-hydroxy-10 trans, 12 trans-octadecadienoate로 각각 확인되어 caffeic acid와 같이 9-isomer만 나타냈다. Peak 5는 phloroglucinol로서 반응 9일째에도 변화가 없이 산화 생성물이 검색되지 않았다. 이는 여러가지 phenol성 물질들의 total oxygen uptake를 조사한 결과에서^(27,28) caffeic acid 3.4 atom oxygen/mole, pyrogallol 3.2 atom oxygen/mole, catechol 4.0 atom oxygen/mole, gallic acid 4.8 atom oxygen/mole을 나타낸 반면 phloroglucinol이나 coumaric acid는 산소를 흡수하지 않고 있다가 다른 산화물과 결합하게 되면 산화가 가능한 dimer를 형성하므로, 이에 따라 total oxygen uptake가 증가하게 된다는 보고와 일치하였다⁽²⁹⁾. 그러므로 methyl linoleate hydroperoxide가 2차 산물을 형성하여 더 많은 산화물이 생성되면 phloroglucinol도 산화되어 산화물을 생성하게 될 것으로 예상할 수 있다. 이상에서 CML군과 PML군의 POV를 비교할 때 CML군이 다소 항산화력에서 우수하게 나타난 것은 일반적으로 hydroxyl기가 두개인 caffeic acid보다 세개인 phloroglucinol이 항산화 효과가 더 클 것이라는 예상과는 달리, 이러한

산호흡수 속도에 의해 항산화 작용이 영향을 받게 됨을 예측할 수 있었다.

요 약

Phenol성 물질로서 hydroxyl기가 두개인 caffeic acid와 세개인 phloroglucinol을 methyl linoleate에 첨가하여 산화시키면서 항산화 효과와 산화생성물을 분석하였다. Methyl linoleate에 대한 37°C, 3~9일간의 산화반응에서 caffeic acid 및 phloroglucinol 첨가군은 α -tocopherol 첨가군에 비해 높은 항산화성을 나타내었다. 이 때 산화생성물로서는 methyl linoleate(ML)군은 methyl-8-(2-furyl)-octanoate, 9,13-trans, cis hydroperoxide isomer 9,13-trans, trans hydroperoxide isomer 및 9-TMSO-12, 13-epoxy-10-octadecenoate로 나타났으며, 기간이 경과함에 따라 9,13-trans, trans isomer에 대한 9,13-trans, cis isomer의 비율이 낮아졌다. Caffeic acid 첨가군(CML)에서는 methyl-8-(2-furyl)-octanoate, 9-trans, cis hydroperoxide isomer 및 9-trans, trans hydroperoxide isomer였으며, 13-hydroxy isomer는 검출되지 않았다. Caffeic acid의 농도를 높일수록 9-trans, trans isomer에 대한 9-trans, cis isomer의 비율이 높아지는 것으로 나타났으며, 이 때 가장 주된 산화물인 caffeic quinone이 생성되는 것으로 보아 caffeic acid와 같은 o-dihydroxy cinnamate들은 lipid media에서 산화가 쉽게 일어나는 것으로 나타났다. 또한 phloroglucinol 첨가군(PML)의 산화 생성물들은 methyl-8-(2-furyl)-octanoate, 9-trans, cis hydroperoxide isomer, 9-trans, trans hydroperoxide isomer 및 9-hydroxy-12,13-epoxy-10-octadecenoate로서 CML군과 유사한 경향을 보였으나 phloroglucinol은 반응 9일째에도 산화되지 않았다.

문 헌

1. Buck, D.F.: Antioxidants in soya oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 275(1981)
2. Porter, Ned A. and Weber, B.A.: Autoxidation of polyunsaturated lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 5597 (1980)
3. Clark, P.K. and Snyder, H.E.: Hydroperoxide formation in soybean seeds during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 346(1991)
4. Junji, T. and Setsuro, M.: The isomeric compositions of hydroperoxides produced by oxidation of arachidonic acid with singlet oxygen. *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 587(1981)
5. Hayes, R.E., Bookwalter, G.N. and Bayley, E.B.: Antioxidant activity of soybean flour and derivatives. *J. Food Sci.*, **42**, 1527(1977)
6. Lin, C.F., Gray, J.I. and Flegal, C.J.: Effects of dietary oils and α -tocopherol supplementation on lipid composition and stability of broiler meat. *J. Food Sci.*, **54**, 1457(1989)

7. Rhee, K.I., Yolanda, A.Z. and Rhee, K.C.: Antioxidant activity of methanolic extracts of various oilseed protein ingredients. *J. Food Sci.*, **46**, 75(1981)
8. Choe, N.Y. and Yang, Y.H.: Toxicological studies of antioxidant, BHT and BHA. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **14**, 283(1982)
9. Huffaker, J.E.: TBHQ treatment for crude palm oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 381(1982)
10. Mahoney, J.R.: Role of α -tocopherol, ascorbic acid, citric acid and EDTA as oxidants in model systems. *J. Food Sci.*, **51**, 1293(1986)
11. Cilliers, J.J.L. and Singleton, V.L.: Caffeic acid autoxidation and the effect of thiols. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1789(1990)
12. Cillard, J. and Cillard, P.: Behavior of α , γ , δ -tocopherols with linoleic acid in aqueous media. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 39(1980)
13. Frankel, E.N.: Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1908(1984)
14. Faustman, C., Buege, D.R. and Scheller, K.K.: Improvement of pigment and lipid stability in holstein steer beet by dietary supplementation with vitamin E. *J. Food Sci.*, **54**, 858(1989)
15. Bruno, B., Cillard, J. and Cillard, P.: Arachidonic acid autoxidation in an aqueous media effect of tocopherol, cysteine and nucleic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1212(1984)
16. 김정숙, 이기동, 권중호, 윤형식: 산사 항산화성 물질의 분리 및 동정. *한국농화학회지*, **36**(3), 154(1993)
17. 김정숙, 이기동, 권중호, 윤형식: 산사 및 가자 에테르 추출물의 항산화 효과. *한국농화학회지*, **36**(3), 203(1993)
18. 김정숙, 이기동, 권중호, 윤형식: 산사 항산화성 물질의 분리 및 확인. *한국농화학회지*, **36**(4), (1993)
19. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis, 15th ed., Association of official analytical chemists, Washington, D.C., p.956(1990)
20. Kazuki, K. and Masato, N.: Some analytical observations of autoxidation products of linoleic acid and their thiobarbituric acid reactive substances. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2791(1983)
21. Cilliers, J.J.L. and Singleton, V.L.: Autoxidative phenolic ring opening under alkaline conditions as a model for natural polyphenols in food. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1797(1990)
22. Husain, S.R., Junji, T. and Setsuro, M.: Effect of browning reaction products of phospholipids on autoxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1457(1986)
23. Junji, T. and Setsuro, M.: Further oxygenated compounds produced from methyl linoleate monohydroperoxides at the process of autoxidation. *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 2027(1975)
24. Junji, T. and Setsuro, M.: Geometrical isomers of monohydroperoxides formed by autoxidation of methyl linoleate. *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 401(1977)
25. Cilliers, J.J.L. and Singleton, V.L.: Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 890(1989)
26. Cillard, J.: Autoxidation of linoleic acid and behavior of its hydroperoxides with and without α -tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1466(1984)
27. Singleton, V.L.: Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 69(1987)
28. Singleton, V.L. and Lea, A.G.H.: The phenolic cinnamates of white grapes and wine. *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 403(1978)

(1993년 6월 19일 접수)