

특집

천연 항산화제의 연구와 전망

신동화

전북대학교 식품공학과

1. 항산화제의 필요성

식품의 변질은 물리 화학적 혹은 생물학적 작용에 의해서 일어난다. 생물학적 변화중 가장 큰 요인은 미생물에 의한 부패 변질이며, 이들이 전체 식품 변질의 주된 원인이 되고 있다. 그러나 미생물이 증식할 수 없는 조건의 식품들, 예를 들면 건조식품, 냉장·냉동식품, 저수분 식품들의 변질은 주로 물리학적 변화에 그 원인이 있다고 보며, 그 함량에 차이는 있지만 모든 식품에 들어 있는 유지의 산폐가 가장 초점의 대상이 되고 있다. 특히 유지함량이 높은 식품의 저장 수명은 유지의 산폐정도가 바로 그 척도가 되고 있으며, 이들의 보존기간 연장을 위해서 각종 산화억제 수단이 동원되고 있다.

유지의 산폐 경로는 첫째, 외기 성분의 흡수 또는 오염, 둘째, 가수분해에 의한 지방산의 방출로 불쾌취의 생성, 셋째, 유지의 산화에 의한 산화생성물의 발생으로 불쾌취와 나쁜 맛을 내는 것으로 알려져 있다¹⁾. 이를 유지의 산폐 경로 중 가장 빈번히 그리고 심각한 변화는 산화에 의한 변화를 들 수 있으며, 공기중의 산소와 결합하여 일어나는 즉, 산화반응에 의해서 일어나는 냄새나 맛의 변화

를 들 수 있다. 이들 산화 생성물은 식품에 풍미 변화뿐만 아니라 인체 내에서 독성 작용을 하는 것으로 알려져 있어²⁾ 식품의 보존뿐만 아니라 식품의 안전성 면에서도 유지의 산폐는 억제되어야 한다.

이와 같은 유지의 산폐를 억제키 위하여 각종 항산화제가 이용되고 있는데 이 항산화제는 “산화에 의해서 일어나는 변질, 산폐, 혹은 변색을 자연시켜 식품을 보존하기 위하여 사용하는 물질”이라고 미국의 FDA는 정의³⁾ 하고 있어 조금은 광범위한 의미를 갖고 있으나 좁은 의미로는 유지의 산화억제 작용을 하는 것으로 일컫고 있다.

항산화제는 미국의 경우 1947년에 유지의 안정을 위하여 사용하기 시작⁴⁾ 하였고, 이들의 주 기능은 free radical을 함유한 유지에 전자 혹은 수소를 공여하여 복합체를 만들게 하는 과정이다. 근래에 각종 항산화성 비타민, 즉 비타민 E, 비타민 C 그리고 carotene 등은 식품에 들어있는 유지의 산폐억제 작용을 하는 것은 물론이나 인체 내에서 항암, 관상동맥질환의 예방, 백내장의 발생 방지등 생리적 기능이 확인⁵⁾ 되고 있다.

인체 세포내 DNA는 하루에 10,000회 이상의 산화성 공격을 받고 있으며⁶⁾, 이에 따라 손상을 받

고 상당량이 복원되나 일부 손상된 DNA가 오랫동안 축적됨에 따라 문제를 일으키는 것으로 알려지고 있는데 늙은 동물의 DNA는 젊은 동물의 DNA보다 2배의 손상 DNA가 확인되고 있다⁶⁾.

항산화제는 유지 식품의 저장증 산화에 의한 변질을 지연시키기 위하여 필요한 식품첨가물이면서 이제는 인체내 각종 만성 질환을 예방하거나 발생을 지연시키는 생리적 기능이 확인된 생리 활성물질로서 조명을 받고 있다. 특히 유지 산화물에 의한 세포의 노화와 관계되어 각종 항산화제들, 특히 항산화성 비타민들은 노화의 지연에 상당한 작용을 할 것으로 믿어지고 있다.^{5), 6)}

유지의 산화에 의한 산파는 크게 free radical chain reaction에 의한 자동산화와 주로 lipoxygenase등에 의한 효소적 산화로 만들어진 일중항산소(singlet oxygen)가 불포화 지방산과 반응하여 생성된 nonconjugated diene 화합물에 의한 산파로 구분할 수 있으며⁸⁾, 모든 항산화제는 이들 산화기작을 여러 경로를 통하여 차단하거나 지연시키는 작용을 하고 있다.

항산화제는 크게 인공합성 항산화제와 천연물에서 얻는 천연 항산화제로 나눌수 있으며, 인공합성 항산화제는 BHA, BHT, TBHQ, PG 등으로 탁월한 효과와 경제성 때문에 폭넓게 이용되고 있으나 안전성에 논란이 있고^{9), 10)}, 소비자의 거부감이 날로 심해지고 있다. 따라서 근래에는 인간이 안전하게 오랫동안 먹어 왔던 식물로부터 항산화 효과가 있는 물질을 분리, 이용하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다^{11), 12), 13)}.

2. 천연 항산화제의 연구 동향

항산화 효과가 있는 물질은 동식물에 널리 분포되어 있으며, 100여년 전부터 관련 연구가 수행되었고, 특히 많은 연구가 이루어진 분야는 식물성 물질들이다. 상당한 고등식물의 효소들과 2차 대사산물들은 free radical과 활성 산소들의 생성을 억제하거나 제거시켜서 산화에 의한 세포 손상을 막

는다는 것이 생체 실험결과 밝혀졌으며, 이들은 인공합성 항산화제의 반응기작과 비슷한 양상이다.

2.1 천연 항산화제에 대한 연구

처음부터 천연 항산화제로 연구된 대상은 향신료들로서 caraway, sage, cumin, rosemary, thyme, clove 등에서 항산화 효과를 확인¹⁴⁾ 한바 있다. Thyme과 clove의 추출물이 면실유에 대하여 산화억제 효과를 보이며¹⁵⁾, 식물 속에 폭넓게 분포되어 있는 carotenoid는 peroxyyl radical과 반응하므로서 chain reaction을 막아 산파 진행을 억제하며¹⁶⁾, 각종 식물에 함유된 색소 물질인 anthocyanin도 항산화 효과가 밝혀지고 있다¹⁷⁾. 왕겨의 methanol 추출물에는 flavonoid계 물질이 존재하고 이들이 항산화 효과를 나타내는데 원인 물질은 C-glycosyl flavonoid로 isovitexin은 α -tocopherol과 비슷한 항산화 효과가 있으며^{18), 19)}, 인삼의 추출물에도 항산화성 물질이 존재함을 확인하였다^{20), 21)}. 식물성 유지가 많이 함유된 쟁실인 참깨의 박에는 sesamolinol, sesaminol, sesamol 등이 있고, 이들이 항산화 효과가 있음이 알려지고 있다²²⁾. 고추 과피 추출물은 마가린의 산화 억제에 효과가 있으며²³⁾ 갓과 겨자의 methanol 추출물도 유지의 산화 억제 작용이 있다²⁴⁾. 그 외에 각종 식용 식물이나 해초류의 성분에서도 항산화성 물질이 발견되는데 오미자²⁵⁾, 고구마²⁶⁾, 더덕²⁷⁾, 해조류²⁸⁾, 탈지 미강²⁹⁾, 양조간장³⁰⁾, 감초³¹⁾, 족뿌리³²⁾, ³³⁾ 등에서도 보고가 있다.

한편 한약재로 사용하고 있는 븚나무의 ethanol 추출물은 상당한 항산화 효과를 보였고^{34), 35)}, tocopherol과 같이 사용했을 때 강한 synergistic effect를 보이며, 라면 등 튀김 식품에서도 효과가 있었다.³⁶⁾

최근의 연구로 향신료인 생강 추출물중 cureyminoids³⁷⁾, 오리가노 추출물의 ethyl ether 층에 함유된 flavonoids 물질이 BHT와 비슷한 항산화 효과³⁸⁾가 확인되고 있으며, 야생 포도의 anthocya-

nin 색소중 malvidin-3, 5-diglucoside³⁹⁾, 보리 잎에서 2"(3)" glycosylisovitexin이 존재, α -tocopherol 보다 항산화력이 강했고^{40), 41)}, 녹차와 목단피에는 epigallocatechin 및 ephigallocatechin gallote가 존재, 항산화성을 보인다⁴²⁾. 칠레의 토착식물에서 얻은 flavonoid 중 항산화성이 있는 물질은 5,3',4' -trihydroxy-7-methoxy flavanone으로 특히 dl- α -tocopherol과 혼합시 synergistic effect가 나타나고 있다⁴³⁾. 또한 땅콩껍질⁴⁴⁾ 및 완두콩⁴⁵⁾ 등에도 항산화성 물질이 존재하며, 일부 tocopherol과 synergistic effect를 보이고 있다.

한편 동물 근육조직의 carnosine 함유 추출물에서도 항산화성이 밝혀지고 있으며, 가열처리에 의해서 효과가 증진되고 있다⁴⁶⁾. 일반적으로 식물 잎의 추출물에는 상당량의 tocopherol이 존재하여 이들이 항산화 효과를 나타내는데 항산화 효과는 tocopherol 함량과 비례하는 것으로 보고^{47), 48)} 된바 있다.

이와 같은 천연 항산화 물질을 실제 식품에 적용하여 효과가 인정된 경우도 있는데 메기 처리물에 rosemary 추출물을 첨가한 경우 효과가 있었고,⁴⁹⁾ 붉나무 추출물도 라면 및 감자 튀김에서 산화 안정 효과가 있었다^{50).}

2.2 천연물중 항산화효과 원인 물질

이상에서 검토해 본 바와 같이 천연에는 각종 항산화 물질이 존재하는데 이를 성분을 유형별로 구분해 보면 다음과 같다.

2.2.1 Ascorbic acid

천연 채소 및 과실류 중에 널리 분포되어 있는 성분⁵⁰⁾으로, Na, Ca의 염이나 ascorbyl palmitate 혹은 stearate 등이 있으며, 화학적으로 합성할 수도 있다. 뒤의 두 물질은 기름에 녹는 성질이 있다. 이성체인 erythorbic acid도 나라에 따라서는 허용되고 있다.⁵¹⁾ Ascorbic acid는 산소 제거제나 수소 공여체로 작용하며 폐놀성 항산화제의

synergist로 작용한다.

2.2.2 Tocopherol

식품에서 항산화제의 작용보다는 비타민으로서 많은 연구가 이루어졌다. 구조에 따라서 α , β , γ 혹은 δ 로 구분되며, 동물성 식품에는 오직 α -tocopherol 이 존재하나 식물의 지방 혼분에 각종 tocopherol이 함유되어 있다⁵²⁾. α -tocopherol의 항산화 기작은 수소 공여체로 작용하여 tocopheryl semiquinone이 되고 이들이 다시 tocopherol 분자를 재생성하는 과정을 거친다⁵³⁾. Tocopherol은 구조에 따라 항산화 효과가 다르며⁵⁴⁾, 식물성 기름과 동물성 기름에도 각기 다른 효과를 보인다. 한편 사용량이 많아지면 산화 촉진제로 작용하는 특징이 있다⁵⁵⁾.

2.2.3 Carotenoids

일중항 산소(singlet oxygen)에 의한 산화의 억제에 우수한 효과가 있으며, 에너지를 일중항 산소로부터 β -carotene 같은 에너지 흡수체로 이동시켜서 삼중항 상태의 산소로 만들어 안정화시킨다⁵⁶⁾. Carotenoid의 복합 이중결합이 증가할수록 항산화 효과는 증가한다⁵⁷⁾. Carotenoid는 일중항 산소의 제거제이기는 하지만 carotenoid 분자에 있는 복합 전자의 산화 감수성 때문에 유지 산화물에 의한 분해가 예상되나 소량이 존재하는 경우 일중항 산소 제거로 인하여 식품의 빠른 산화를 방지한다.

2.2.4 Flavonoids

식물에 널리 분포 되어 있는 flavonoid는 flavonol과 flavone의 존재에 따라 몇 가지로 분류된다. Flavonoid의 다른 분류에 속하는 것으로 과실, 꽃, 잎에 진한 색소로 존재하는 anthocyanin을 들 수 있다. Chalcone, aurone, flavonone, dihydrochalcone과 isoflavone 등은 자연에 별로 없어 보통 minor flavonoid로 분리된다. Flavonoid의 구조는 phenolic antioxidant와 매우 흡사한 화학구조를 가지고 있어 최초로 항산화 효과를 인정받았

다. 처음 flavonol 유도체인 gossypetin과 queracetagelin이 항산화 효과가 확인⁵⁸⁾ 되었고, 그 이후 많은 관련 유사물질이 알려지게 되었다.

Flavonoid는 산화촉진제로 알려진 금속과 결합 하므로서 금속 봉쇄제로 작용하는가하면⁵⁹⁾ 수소 공여체로 작용하여 항산화 효과를 낸다⁶⁰⁾. 한편 quercentin 같은 경우 lipoxygenase의 작용을 억제하므로서 산화를 억제하기 때문에 효소적 산파에도 효과가 있음을 알 수 있다.⁶¹⁾

2.2.5 Maillard 반응 생성물

단백질과 탄수화물의 상호 반응에 의해서 생성된 maillard 반응 생성물은 항산화 효과가 있음이 확인되었다⁶²⁾.

이들 반응 생성물은 반응 초기에 항산화 효과가 더 있다는 결과⁶³⁾와 반응 지속시간에 따라 항산화 효과가 상승한다는 결과가 있다⁶⁴⁾. 일반적으로 반응하는 아미노산과 당 혹은 peptide와 당의 종류에 따라 반응 생성물이 다르며, 이들의 항산화 효과는 각기 다름이 여러 연구를 통하여 확인되고 있다⁶⁵⁾. 반응 생성물에 의한 항산화 효과는 전자 공여에 의해서 free radical chain reaction을 종결시키는 작용으로 추정된다.

2.2.6 아미노산, 펩티드 그리고 단백질들

콩, 효모, 나뭇잎, 어육, 기타 단백질 가수분해물 등은 상당한 항산화 효과가 있으며⁶⁶⁾, 이들 분해물은 인공합성 항산화제와도 상승 효과를 보였다¹¹⁾. 아미노산의 경우도 종류에 따라 저농도에서 효과가 좋았으며, 다른 항산화제와도 상승효과⁶⁷⁾가 있었다.

2.2.7 Phospholipids

오래 전부터 인지질은 기름의 풍미 안정에 중요한 인자⁶⁸⁾로, 혹은 항산화제, synergist, 금속봉쇄제 또는 산화 촉진제, 불쾌한 풍미의 전구체 등으로 알려져 왔다⁶⁹⁾. 항산화 효과가 있는 인지질로는 phosphatidyl ethanolamine, phosphatidic acid,

phosphatidyl choline, phosphatidyl glycerol, phosphatidyl inositol 등이 알려지고 있다.

인지질은 산화에 민감한 불포화 지방산이 많이 함유된 유지에서는 산화 촉진제로 작용하며, 첨가량이 많은 경우 색이 어두워지고⁷⁰⁾ 불쾌한 풍미의 전구체가 되기도 한다⁷¹⁾.

2.2.8 기타 천연 항산화제

향신료들에는 오래 전부터 상당한 항산화성 물질이 함유되어 있다는 것이 알려져 왔으며, rosemary 추출물은 현재 상업적으로 이용되고 있다. Sage에는 항산화성 물질로 rosemary-9-ethyl ether⁷²⁾가 있으며, rosemary에는 carnosol⁷³⁾, rosmarinquinone과 rosemariidiphenol 등⁷⁴⁾이 알려지고 있다.

이들 외에도 앞에서 거론한 식용 식물에서 항산화 효과가 있는 물질들이 상당히 밝혀지고 있으며 앞으로 연구 수행에 따라 구조가 확인되는 항산화물질은 그 수를 크게 더해 갈 것으로 보인다.

3. 천연 항산화제의 전망

3.1 천연 항산화제가 활발히 상업화되지 않는 이유

지금까지 거론한 많은 천연물 중에는 상당한 항산화 효과가 있는 물질이 함유되어 있으며, 일부 추출물은 그 원인 물질까지 확인되었다. 아울러 이들 식물이나 동물성 재료들은 수천년 동안 우리 인간이 먹어 왔기 때문에 안전성 면에서도 문제가 없을 것으로 보이는데 이들의 극히 일부를 제외하고는 상품화 되지 않는 이유는 무엇인가?

그 이유는 첫째, 상업적 수준의 연구 부족이다. 즉 지금까지의 대부분 실험이 실험실에서 소량의 추출물로 실험한 결과로 대량 생산시 문제를 제시하고 해결하지 못하였다. 즉 적절한 추출 방법과 추출시 수율, 원인 물질의 정체 등에서 상업적 검토가 부족하였다. 둘째, 기능성 결합의 미해결 부

분이다. 즉 유지의 항산화제는 기름에 잘 녹아야되고, 저장중 변화가 없어야 하며, 자체가 독특한 향이나 맛이 없어야 실제 식품에 사용할 수 있으나 이런 기능성에서 만족 할 만한 것들이 그리 많지 않은 실정이다. Flavone, flavonone과 이들의 glycoside, 그리고 phenolic acid는 유용성이 좋지 않은 반면, garlic acid는 항산화 효과는 좋으나 추출물에서 독특한 향과 풍미를 제거하기 어렵다.셋째, 천연 추출물의 독성 문제이다. 대부분이 우리가 오랫동안 식용해 왔던 식재료로 부터 추출하였으나 정제된 순수 물질로 식품에 첨가하는 경우 원래 식재료의 양으로 환산하면 상당히 많은 양이므로 이에 대한 독성이 검토되어야 할 것이며, 아울러 농축된 형태로 첨가했을 때 첨가하는 식품 성분과의 상호 반응도 면밀히 연구되어 안전성이 입증되어야 할 것이다. 넷째, 소비자의 요구와 함께 식품첨가물에 대한 위해성 논란이 계속되므로 천연물에 대한 선호도는 높아 갈 것은 사실이나 아직까지도 천연물로부터 얻는 추출물은 인공 합성품에 비하여 수십배 혹은 수백배 비싼 것이 사실이다. 따라서 식품제조업자로서는 값싸고 효과가 뚜렷한 첨가물의 사용을 선호하게 될 것이다.

3.2 앞으로의 연구 방향

3.2.1 상업적 차원의 연구 수행

지금까지 연구 결과를 보면 인공합성 항산화제에 비하여 뒤떨어지지 않는 효과가 확인된 물질이나 추출물도 상당히 많다. 이들을 대상으로 추출 수율을 높이거나 정제과정을 단순화시키는 연구가 집중되어야 할 것이다. 즉 항산화제의 가격 경쟁력을 갖도록 대량 생산에 따른 문제점 해결 및 원가 절감 연구가 이루어져야 한다.

3.2.2 생명공학 기법의 접목

대부분의 천연 항산화제는 식물로부터 추출하고 있으므로 이를 식물의 조직배양, 유전자 조작을 통하여 원인물질의 생산량을 높이고, 추출을 쉽게 할

수 있는 방안이 연구되어야 한다. 보통 식물은 생장기간이 길고 계절성 이므로 이를 극복하기 위해서는 건물내 생산 및 유전자 조작 기술이 확립되어야 할 것이다.

3.2.3 독성 시험 수행

천연물에서 얻었다 하더라도 순수 정제된 상태의 물질을 상당량 사용했을 때 그 안전성은 식물을 먹었을 때와는 다른 생리적 반응을 보일 수 있을 것이다. 따라서 효과가 확인된 물질에 대한 안전성 평가를 철저히 실시하여 소비자로 하여금 천연물에 대한 신뢰를 계속 확보할 수 있도록 해야 한다.

3.2.4 천연물 검색의 계속

인공합성물에는 이제 한계가 왔다고 본다. 양의학 분야에서도 천연물에 대한 관심이 높아지고 있는 이유는 식물로부터 실로 다양한 물질과 폭넓은 기능의 성질을 가진 새로운 화합물을 얻을 수 있기 때문이다. 항산화제의 경우도 기존 연구가 이루어진 품목과 함께 새로운 식물에 대한 탐색이 계속되어야 한다. 지구상에는 식물문에 거의 300,000종의 被子(피자) 식물이 있고, 500종도 안되는 식물이 사람에게 이용되고 있다¹¹⁾. 따라서 미 개척된 식물을 대상으로 폭넓게 항산화 효과에 대한 검색이 이루어져서 세계 최초의 새로운 물질을 발견하고 이를 확보해야 할 것이다. 이를 위해서는 간단한 검색 방법의 개발 및 물질의 분리, 정제 체계가 확실히 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 김동훈 : 식용 유지의 산패. 고려대학교 출판부, P 921(1994)
2. Yagi K : Lipid peroxides and human diseases. Chemistry and Physics of Lipids 45, 337 (1987)
3. Dzjezak, J.D., : Antioxidants. Food Technology 40(9), 94 (1986)

4. Stuckey, B.N. : Antioxidants as food stabilizers., In "CRC Handbook of Food Additives" 2nd ed. Furia, T.E.(ed.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, P 185 (1972)
5. Block, G. and Langseth, L. : Antioxidant vitamins and disease prevention. *Food Technology*, **48**(7), 80 (1994)
6. Ames, B.N., Shigenaga, M.K., and Hagen, T.M. : Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 907915 (1993)
7. Langaniere, S. and Yu, B.P. : Anti-lipoperoxidation action of food restriction. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **145**, 1185 (1985)
8. King, D.L., Hahm, T.S. and Min, D.B. : Chemistry of antioxidants in relation to shelf life of foods. In "Shelf life studies of foods and beverages". Charalambous, G (ed.), Elsevier, P 629 (1993)
9. Ito, N., Fukushima, S., Hasegawa, A., Shibata, M. and Ogiso, T. : Carcinogenicity of butylated hydroxy anisole in F 344 rats. *J. Natl. Cancer Inst.* **70**, 343 (1983)
10. Branen, A.L. : Toxicological and biochemistry of butylated hydroxy anisole and butylated hydroxytoluene. *JAACS*. **52**, 59 (1975)
11. Pratt, D.E. and Hudson, B. J. F. : Natural antioxidant not exploited commercially. In "Food Antioxidants". Hudson, B.J.F. (ed.), Elsevier, P 171 (1990)
12. Larson, R.A. : The antioxidants of higher plants. *Phycochemistry*, **27**, 969 (1988)
13. 최웅, 신동화, 장영상, 신재익 : 식물성 천연 항산화 물질의 검색과 그 항산화력 비교. *한국*
- 식품과학회지, **24**, 142 (1992)
14. Farag, R.S., Badei, A. Z. M. A., Hewedi, F.M. and El-Baroty, G. S. A. : Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *JAACS*, **66**, 792 (1989)
15. Farag, R.S., Badei, A.Z.M.A. and Baroty, G.S.A. : Influence of thyme and clove essental oils in cotton seed oil oxidation. *JAACS*, **66**, 800 (1989)
16. Burton, G.W. : Antioxidant action of carotenoids. *J. of Nutrition*, **119**, 109 (1989)
17. Igarashi, K., Takanashi, K., Makino, M. and Yasui. T. : Antioxidative activity of major anthocyanin isolated from wild grapes. *Nippon Shokukin Kogyo Gakkaishi*, **36**, 852 (1989)
18. Ramarathnam, N., Osawa, T., Namiki, M. and Kawakishi, S. : Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 2. Identification of isovitexin, A C-glycosyl flavonoid. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 316 (1988)
19. Ramarathnan, N., Osawa, T., Namiki, M. and Kawakishi, S. : Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 1. Isolation, fractionation, and partial characterization. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 732 (1988)
20. 이근계 : 인삼 사포닌과 그 분획물이 유기산의 산화에 미치는 영향에 관한 연구, 상명여대 논문집. **10**, 425 (1982)
21. 김상달, 도재호, 오훈일 : 고려 인삼 갈변물질의 항산화 효과. *한국농화학회지*, **24**, 161 (1981)
22. 福田靖子 : ゴマ種子の 抗酸化成分に 關する 食品化學的 研究. 日本食品工業學會., **37**, 74 (1990)
23. 유주현, 조재민, 오두환, 변유량 : Margarine

- 에 대한 고추 파파 추출물의 항산화성에 관한 연구. 산업미생물학회지, 9, 21 (1981)
24. 한용봉, 김미라, 한병훈, 한용남 : 갓과 겨자의 항산화 활성성분에 관한 연구. 생화학회지, 18, 41 (1987)
25. 이정숙, 이성우 : 오미자의 부위에 따른 지방산 조성과 항산화 활성에 관한 연구. 한국식문화 학회지, 6, 147 (1991)
26. Hayase, F. and Kato, H. : Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutri. Sci. Vitaminol.*, 30, 37 (1984)
27. 맹영선, 박혜경 : 더덕 에탄올 추출물의 항산화 효과. 한국식품과학회지, 23, 311 (1991)
28. 박재한, 강규찬, 박상봉, 이윤형, 이규순 : 식용 해조류에서 항산화물질의 분리. 한국식품과학회지, 23, 256 (1991)
29. 정성욱 : 탈지 미강으로부터 항산화성 물질 추출에 관한 연구. 고려대학교 식량개발대학원, 석사논문 (1990)
30. 최홍식, 이정수, 문갑순, 박건영 : 지방의 산화에 대한 양조간장의 항산화 특성. 한국식품과학회지, 22, 332 (1990)
31. Hirose, T., Kawai, H. and Hosogai, Y. : Antioxidative substances in Glycyrrhizae radix. 일본식품공업학회지, 29, 418 (1982)
32. 오만진, 손화영, 강재철, 이가순 : 식용유지에 대한 쪽뿌리의 항산화 효과. 한국영양식량학회지, 19, 448 (1990)
33. 오만진, 이가순, 손화영, 김성렬 : 쪽뿌리의 항산화 성분. 한국식품과학회지, 22, 793 (1990)
34. 장영상, 최웅, 신동화, 신재익 : 항산화 효과가 있는 블나무 추출물의 몇가지 synergist 효과. 한국식품과학회지, 24, 149 (1992)
35. 최웅, 신동화, 장영상, 신재익 : 식용유지에 대한 블나무 추출물의 항산화 효과. 한국식품과학회지, 24, 320 (1992)
36. 신동화, 이연재, 장영상, 강우석 : 블나무 추출물과 몇가지 synergist를 첨가한 기름 튀김 식품의 저장 안정성 비교. 한국식품과학회지, 24, 547 (1992)
37. Jitoe, A., Masuda, T., Tengah, I.G.P., Suprapta, D.N., Gara, I.W. and Nakaatani, N. : Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1337 (1992)
38. Vekiari, S.A., Oreopoulou, V., Tzig, C. and Thomopoulos, C.D. : Oregano Havonoids as lipid antioxidants. *JAOCs*, 70, 483 (1993)
39. Igarashi, K., Takanashi, K., Makino, M. and Yasui, T. : Antioxidative activity of major anthocyanin isolated from wild grapes. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 36, 852 (1989)
40. Osawa, T., Katsuzaki, H., Hagiwara, Y., Hagiwara, H. and Shibamoto, T. : A novel antioxidant isolated from young green barley leaves. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1135 (1992)
41. Kitta, K., Hagiwara, Y. and Shibamoto, T. : Antioxidative activity of an isoflavonoid, 2"-O-glycosylisoritexin isolated from green barley leaves. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1843 (1992)
42. 부용출, 전체옥 : 녹차와 목단피의 항산화 성분. 한국농화학회지, 36, 326 (1993)
43. Nieto, S., Garrido, A., Sanhueza, J., Loyola, L.A., Morales, G., Leighton, F. and Valenzuela, A. : Flavonoids as stabilizers of fish oil. An alternative to synthetic antioxidants. *JAOCs*, 70, 773 (1993)
44. Yen, G.C. and Duh, P., D. : Antioxidative properties of methanolic extracts from peanut hulls. *JAOCs*, 70, 383 (1993)

45. Tsuda, T., Osawa, T., Nakayama T., Kawakishi, S. and Ohshima, K. : Antioxidant activity of pea bean (*Phaseolus vulgaris L.*) extract. *JAOCS*, **70**, 9 (1993)
46. Chan, K.M. Decker, E.A. and Means, W. J. : Extraction and activity of carnosine, a naturally occurring antioxidant in beef muscle. *J. of Food Sci*, **58**, 1 (1993)
47. Mallet, J.F., Cerrati, C., Ucciani, E., Gamisans, J. and Gruber, M. : Antioxidant activity of plant leaves in relation to their alpha-tocopherol content. *Food Chemistry*, **49**, 61 (1994)
48. Chevolleau, S., Mallet, J.F. Debal, A. and Ucciani : Antioxidant activity of Mediterranean plant leaves : occurrence and antioxidative importance of α -tocopherol. *JAOCS*, **70**, 807 (1993)
49. Eun, J.B., Hearnberger, J.O. and Kim, J. M. : Antioxidants, activators, and inhibitors affect-the enzymic lipid peroxidation system of catfish muscle microsomes. *J. of Food Sci.*, **58**, 71 (1993)
50. USDA Agriculture Handbook No. 8-1, (1976)
51. Schuler, P. : Natural-antioxidants exploited commercially. In "Food antioxidants". Hudson, B. J. F. (ed.), Elsevier, P 99 (1990)
52. USDA Agriculture Handbook. No. 8-4, (1979)
53. Tappel, A.L. : Vitamin E and free radical peroxidation of lipids. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **203**, 12 (1972)
54. Dugan, L.R., Jr. and Kraybill, H.R. : Tocopherols as carry-through antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 527 (1956)
55. Jung, M.Y. and Min, D.B. : Effect of α -, γ -, and δ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, **55**, 1464 (1990)
56. Stevens, B., Small, R. D., Jr. and Perez, S. R. : The photooxidation of unsaturated organic molecules. Singlet oxygen quenching by α -tocopherol. *Photochem. Photobiol.*, **20**, 515 (1974)
57. Jung, M. Y. and Min, D. B. : Effects of quenching mechanisms of carotenoids on the photosensitized oxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 653 (1991)
58. Lea, C. H. and Swoboda, P. A. T. : Antioxidative activity of flavonols gossypetin and quercetagetin. *Chem. Ind.*, 1426 (1956)
59. Kelley, G.G. and Watts, B. M. : Effect of copper chelating agents on the pro-oxidant activity of ascorbic acid with unsaturated fats. *Food Res.*, **22**, 308 (1957)
60. Torel, J., Cillard, J. and Cillard, P. : Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. *Phycochemistry*, **25**, 383 (1986)
61. Rhee, K. S. and Watts, B. M. : Effect of antioxidants on lipoxidase activity in model systems and pea (*Pisum sativum*) slurries. *J. of Food Sci.*, **31**, 669 (1966)
62. Evans, C.D., Moser, H. A., Cooney, P.M. and Hodge, J. E. : Amino hexose-reductones as antioxidants. Vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 84 (1958)
63. Rhee, C. and Kim. D. H. : Antioxidative activity of acetone extracts obtained from a caramelization-type browning reaction. *J. Food Sci.*, **40**, 460 (1975)
64. Lee, H. S. : Antioxidative activity of browning reaction products isolated from

- storage-aged orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 550 (1992)
65. Kawashima, K., Itoh, H. and Chibata, I.: Antioxidant effect of peptide in combination with sugar on autoxidation of edible oils. *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 987 (1981)
66. Pratt, D. E., Dipietro, C., Porter, W. L. and Giffee, J. W.: Phenolic antioxidants of soy protein hydrolyzates. *J. Food Sci.*, **47**, 24 (1981)
67. Clausen, D. F., Lundberg, W. O. and Burr, G.O.: Some effects of amino acids and certain other substances on lard containing phenolic antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **24**, 403 (1947)
68. Min, D. B. and Stasinopoulos, T. G.: Effect of phospholipids on the flavor stability of soybean oil. In "Lecithin", Szuhaj, B.F. and List, G. R. (ed.). *J. Am. Oil Chem. Soc., Champaign*, Il. (1985)
69. Hildebrand, D. H., Terao, J. and Kiton, M., Phospholipids plus tocopherols increase soybean oil stability. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 552 (1984)
70. Lea, C. H.: Deteriorative reactions involving phospholipids and lipoproteins. *J. Sci. Food Agric.*, **8**, 1 (1975)
71. Evans, C. D., Cooney, C. R., Scholfield, C. R. and Dutton, H. J.: Soybean lecithin and its fractions as metal inactivating agents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 295 (1954)
72. Djarmati, Z., Jankov, R. M., Schwirtlich, E., Djulinac, B. and Djorkjevic, A.: High antioxidant activity of extracts obtained from sage by super-critical CO₂ extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 731 (1991)
73. Brieskorn, C. H., Fuch, A., Bredenberg, J. B., Mc Chesney, J. D. and Wenkert, E.: The structure of carnosol. *J. Org. Chem.*, **29**, 2293 (1964)
74. Wu, J. W., Lee, M. H., Ho, C. T. and Chang, S. S.: Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 339 (1982)