

Methyl Linoleate의 산화중 형성된 Monohydroperoxide 이성체들의 조성에 미치는 온도의 영향

김인환 · 김철진 · 김동훈*
한국식품개발연구원, *고려대학교

Effect of Temperature on Composition of Monohydroperoxide Isomers Formed in Oxidation of Methyl Linoleate

In-Hwan Kim, Chul-Jin Kim and Dong-Hoon Kim*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Technology, Korea University

Abstract

An attempt was made to study the relative composition of monohydroperoxide isomers of methyl linoleate oxidized to different peroxide values at 60, 90, 120 and 150°C, respectively. HPLC was used to analyze and isolate the monohydroperoxide isomers fractionated by silica gel column after reduction with NaBH₄. GC-MS was used to identify four monohydroperoxide isomers as trimethylsilyl (TMS) in mixtures of oxidized methyl linoleate. In the geometrical isomers, the proportions of 9/13-OOH-trans, trans-diene were higher than those of 9/13-OOH-cis, trans-diene at 60°C and 90°C. However, in the initial stage at 150°C, the proportions of 9/13-OOH-cis, trans-diene were slightly higher than those of 9/13-OOH-trans, trans-diene. In case of positional isomers, equal proportions of 9-OOH-10, 12-diene and 13-OOH-9, 11-diene were found in all samples of methyl linoleate oxidized at different temperatures and peroxide levels.

Key words: methyl linoleate, monohydroperoxide isomers, HPLC, GC-MS, trimethylsilyl (TMS)

서 론

유지의 산화과정에는 여러 가지 산화생성물이 형성된다. 이러한 유지산화생성물은 식품의 품질저하 및 독성물질의 발생 등 바람직하지 못한 반응으로서 오래 전부터 산화반응 메커니즘에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. Monohydroperoxide는 1차 산화물로서 유지산화 반응과정에 있어서 가장 중요한 비휘발성 산화생성물로 알려져 있다^(1,3). 1차 산화생성물인 monohydroperoxide는 지방산의 종류에 따라 여러가지 이성체가 생성되며 유지산화 반응 중 연쇄반응에 참여하여 산화반응을 가속시킬 뿐만 아니라 계속 산화되어 epoxy, epoxy-hydroxy, dihydroxy, trihydroxy, tetrahydroxy 등의 과산화물이나 중합체 또는 여러 종류의 휘발성 산화생성물등 2차 산화생성물로 전환되기도 한

다. 이러한 중요성때문에 monohydroperoxide에 대한 연구는 지방산 또는 그 에스터를 이용하여 생성되는 이성체의 구조확인 및 생성량 또는 생성비를 연구함으로써 유지산화 메커니즘을 이해하는데 큰 역할을 해왔다^(4,5). 그 예로서 Frankel 등⁽⁶⁾은 methyl oleate를 자동산화시켜 이때 생성되는 monohydroperoxide의 이성체 종류를 조사한 결과 8-, 9-, 10-, 11-OOH-octadecanoate가 주요 1차 산화물임을 확인하였다. Chan 등⁽⁷⁾은 methyl linolenate를 40°C에서 자동산화시킨 후 이때 생성된 1차 산화생성물인 monohydroperoxide의 이성체를 확인한 결과 12-, 13-OOH-octadecatrienoate와 9-, 16-OOH-octadecatrienoate가 주요 1차 산화생성물임을 확인하였고, HPLC로 이들 이성체의 생성비를 조사한 결과, 12-, 13-OOH-octadecatrienoate가 훨씬 낮은 비율을 나타냈다고 보고하였고 그 이유를 12-, 13-OOH-octadecatrienoate가 1,3-cyclization에 의해 환상 과산화물인 epidioxide로 전환되기 때문인 것으로 설명하고 있다. 따라서 본 연구에서는 methyl linoleate를 기질로 하

Corresponding author: In-Hwan Kim, Korea Food Research Institute, P.O. Box 2, Bundang-gu, Songnam-si, Kyunggi-do 463-420, Korea

여 monohydroperoxide 이성체의 확인과 60°C와 90°C 그리고 120°C와 150°C에서 산화정도에 따른 각 이성체의 생성비를 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용한 methyl linoleate는 표준품으로서 순도가 99%이상인 Sigma사(Sigma No. L-1876, Sigma Chem. Co., St. Louis, Mo., U.S.A.)제품을 사용하였다. 한편 그 이외에 사용한 모든 시약은 특급 이상의 것을 사용하였다.

과산화물가(POV)

산화된 methyl linoleate의 과산화물가는 AOCS법⁽⁸⁾에 의하여 측정하였다.

Methyl linoleate의 산화과정

공기를 주입할 수 있는 유리관(AOM 반응기)에 methyl linoleate 10 g을 정확히 칭량한 후 가열교반기(Model No. D-8., Hakke Co. U.S.A.)로 항온이 유지되는 oil bath ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)에 유리관을 담근후 유량조절기(Model No. 8272-0413, MFC, Matheson Co.)를 이용하여 산소를 분당 200 ml/씩 흘리면서 methyl linoleate를 산화시켰다. 먼저 각 온도에서 산화시간에 따른 과산화물가의 변화를 조사한 후 온도별 최대 과산화물가를 갖는 methyl linoleate와 최대 과산화물가에 약 10%의 과산화물가를 갖는 methyl linoleate 및 최대 과산화물가의 50%의 과산화물가를 갖는 methyl linoleate 그리고 최대 과산화물과로부터 약 20%정도 감소된 과산화물과를 갖는 methyl linoleate 등 각 온도에서 4종류의 산화된 methyl linoleate 시료를 준비하였다.

Monohydroperoxide 분획

본 연구에서는 산화된 methyl linoleate로부터 monohydroperoxide를 분획하기 위해 Sessa 등⁽⁹⁾의 방법을 변형하여 사용하였다. 먼저 silica gel (Model No. 7734, 70-240 mesh, Merck Co., Germany)을 130°C에서 3시간 활성화시켜 desiccator에서 냉각시킨 후 그 중 25 g을 n-hexane과 diethyl ether (95 : 5, v/v)의 혼합용매에 현탁시켜 유리칼럼 (내경 2 cm × 길이 40 cm)에 충전하였다. 산화된 methyl linoleate (POV=3,106 meq/kg) 1 g을 소량의 용매에 녹인 후 column에 주입하고 n-hexane과 diethyl ether (95 : 5, v/v)의 혼합용매 200 ml와 n-hexane과 diethyl ether (80 : 20, v/v)의 혼

합용매 50 ml를 통과시켜 산화되지 않은 methyl linoleate를 분리하였다. 다시 n-hexane과 diethyl ether (80 : 20, v/v)의 혼합용매를 50 ml 더 흘려 epoxy-monoene으로 추정되는 분획을 분리하였다. 그리고 n-hexane과 diethyl ether (70 : 30, v/v)의 혼합용매를 흘려서 monohydroperoxide로 추정되는 분획을 분리하였고, 그 이외에 극성이 큰 산화생성물은 100% methanol을 200 ml 흘려 분획하였다. 이상의 4가지 분획은 TLC를 이용하여 확인하였으며, 이때 사용한 TLC plate는 silica gel G 60 (No. 5748., Merck Co. Germany)이었으며, 전개용매로는 n-hexane : diethyl ether (60 : 40, v/v)의 혼합용매를 사용하였다.

Monohydroperoxide 이성체 확인 및 분리

Monohydroperoxide 이성체의 확인을 위해 HPLC와 GC-MS를 이용하여 분리 확인하였다. 먼저 Chan 등⁽¹⁰⁾의 방법에 따라 silica gel column으로 분획한 이성체 분획을 NaBH₄를 이용하여 peroxy group (-OOH)을 hydroxy group으로 전환시킨 후 HPLC를 이용하여 분획하고, 각 분획을 HPLC로 재확인하여 각 이성체 함량이 95% 이상임을 확인하였다. 이때 분획 및 분석을 위해 사용한 column은 μ -porasil (3.9 × 300 mm)을,

Table 1. Operating conditions of the mass spectrometer used for the identification of the monohydroperoxide isomers

1. Instrument: Concept II (Kratos Analytical, Manchester, UK)
2. Setup source
1) Electron voltage: 70 eV
2) Resolution: 1000
3. Setup scan
1) Mass range: 10-600 m/e
2) Maximum mass: 1000
3) Heat temperature of detector is set to 8000 V
4) Scan speed: 1 second per decade
5) Scan using: digital analog calculator (DAC)
4. Data collection
1) Data collected : nominal
2) Filter: automatic set to 30 KHz
3) Mass defect: 0.5 amu
4) Accept peaks up to: 3.00 times resolution
5) Minimum valley depth: 10 mV
5. Acquisition sequence
1) Delay to first scan: 1 : 51
2) Maximum running time: 100 : 00
3) Maximum scan: 10000
6. Data handling system
1) Computer system: Sun operating system Ver. 3.60
7. Mass standardization reagent: Perfluorokerosene (BDH Limited Poole)

Table 2. Peroxide values of methyl linoleate at different oxidation temperatures

Temperature (°C)	Time (min)	POV (meq/kg)
60°C	226.81 ¹⁾	295
	504.02 ²⁾	1476
	840.03 ³⁾	3104
	1410.04 ⁴⁾	2600
90°C	22.01 ¹⁾	232
	68.02 ²⁾	1133
	200.03 ³⁾	2199
	380.04 ⁴⁾	1865
120°C	5.01 ¹⁾	126
	22.02 ²⁾	670
	70.03 ³⁾	1380
	140.04 ⁴⁾	1080

¹⁾Initial stage, ²⁾Increasing stage

³⁾Maximum stage, ⁴⁾Decreasing stage

검출기는 UV (233 nm)를, 이동상은 n-hexane : EtOH (99.25 : 0.75, v/v)를 사용하였으며 유속은 분당 1 ml 이었다. 4가지 이성체 분획은 silylation시약(Catalog No. 3-3037, Supelco Co., Bellefonte, U.S.A.)으로 hydroxy group을 TMS 형태의 유도체로 전환시켜 GC-MS로 확인하였다. 이때 사용한 GC는 Hewlett-Packard 5890 Series-II였으며, 사용한 column은 SPB^m-1 fused silica capillary column (length 30 m, ID 0.32 mm, film thickness 1 µm, Supelco Co., Bellefonte, U.S.A.)이었다. 이때 주입구 및 검출기의 온도는 각각 270°C와 280°C였으며, column 온도는 180°C에서 1분간 유지하고 다시 분당 3°C씩 240°C까지 올린 후 10분간 유지하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고 주입구의 압력은 15 psi로 고정하였다. 한편 이성체 확인을 위해 사용한 mass spectrometer의 기중 및 분석조건은 Table 1과 같았다.

결과 및 고찰

가열온도 및 시간별 과산화물가의 변화

각 가열온도에서 과산화물가를 기준으로 하여 산화 정도를 규정하기 위해 최대 과산화물가를 갖는 최대 단계, 최대 과산화물가에 대하여 10%의 과산화물가를 갖는 초기단계, 최대 과산화물가에 대하여 50%의 과산화물가를 갖는 가속단계, 최대 과산화물가 이후 최대 과산화물가에 대하여 20%의 과산화물가가 감소된 상태를 감소단계로 규정하여 각 온도별 4종류 총 16종류의 산화된 methyl linoleate를 시료로 사용하였으며 산화온도 및 산화시간에 따른 과산화물가의 변

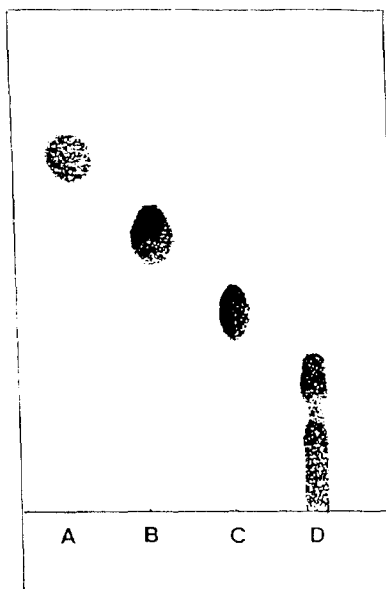


Fig. 1. Thin layer chromatography of the four fractions separated by silica gel column from oxidized methyl linoleate A: unoxidized methyl linoleate, B, C and D: oxidized methyl linoleates

화를 조사하여 Table 2와 같은 결과를 얻었다. 각 온도에서 시간에 따른 과산화물가 변화는 온도가 증가할수록 전체적인 과산화물가는 감소하는 경향을 나타내었는데, 60°C의 경우 최대 과산화물가가 3104 meq/kg 인데 비하여 90°C에서는 2199 meq/kg, 120°C에서는 1380 meq/kg이었고, 150°C에서는 583 meq/kg로 가열 온도가 증가함에 따라 전체적인 과산화물가는 반비례하게 감소하는 것으로 나타났으며, 초기단계와 가속 단계 그리고 최대 과산화물가 이후의 감소단계 역시 온도증가에 따라 반비례적인 관계를 나타내었다. Lomanno와 Nawar⁽¹¹⁾는 ethyl linolenate를 기질로하여 70°C부터 250°C까지 공기 존재하에 가열시간에 따른 과산화물가의 변화를 조사한 결과, 본 실험의 결과와 유사하게 온도가 증가함에 따라 과산화물가는 반비례적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이와같은 결과는 과산화물이 높은 온도에서 쉽게 파괴되기 때문인 것으로 생각된다.

Monohydroperoxide 분리 및 확인

Chan과 Levett⁽¹²⁾은 산화된 methyl linoleate로부터 monohydroperoxide 이성체 분획을 NaBH₄로 환원시킨 후 hypersil column (normal phase)을 이용하여 각 이성체 peak를 분획하여 NMR, IR, MS 등으로 확인한 결

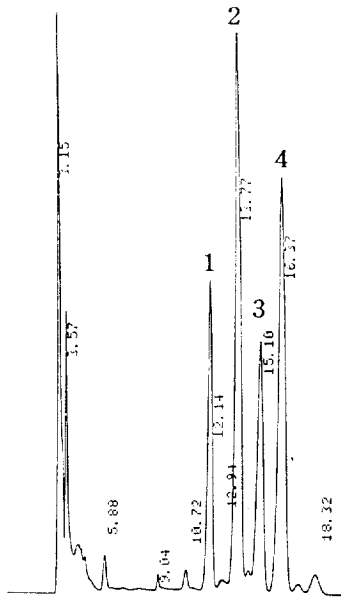


Fig. 2. HPLC chromatogram of reduced monohydroperoxide fractionated by silica gel column

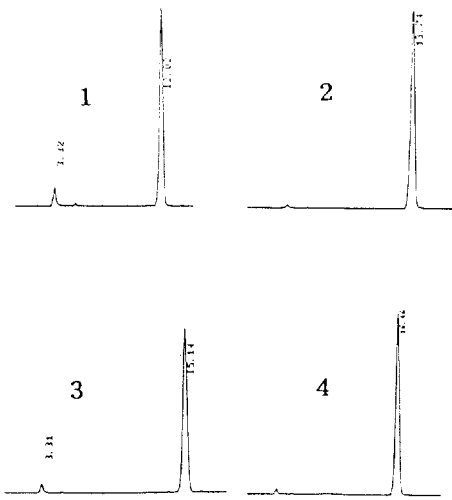


Fig. 3. HPLC chromatogram of four monohydroperoxide isomers isolated by μ -porasil column after reduction 1 : 13-OH-cis, trans-diene 2 : 13-OH-trans, trans-diene, 3 : 9-OH-trans, cis-diene, 4 : 9-OH-trans, trans-diene

과 elution순서에 따라 첫번째 peak는 환원된 형태로 9-OH-10, 12-trans, cis-octadecadienoate, 두번째 peak는 9-OH-10, 12- trans, trans-octadecadienoate, 세번째 peak는 13-OH-9, 11- cis, trans-octadecadienoate, 네번째 peak는 13-OH-trans,trans-octadecadienoate이었다고

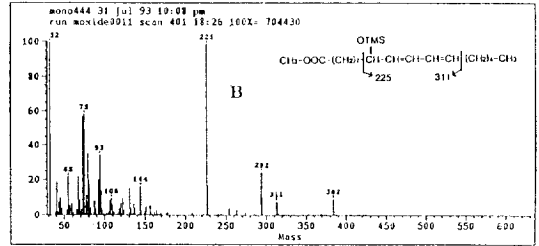
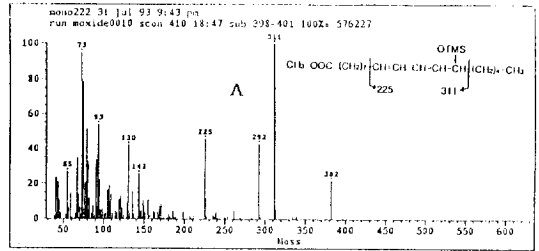


Fig. 4. Mass spectrums of trimethylsilyl ester of monohydroperoxide isomers A: 13-OH-9, 11-cis, trans-diene, B: 9-OH-10, 12-trans, trans-diene

보고하였다. 본 연구에서는 60°C에서 산화된 methyl linoleate (POV=3,104 meq/kg)로부터 monohydroperoxide 이성체 혼합물을 분획하기 위해 silica gel column을 이용하여 4가지로 분획한 후 TLC로 확인한 결과 Fig. 1과 같이 분리되었다. TLC로 분획한 4종류의 분획물중 monohydroperoxide 분획물로 추정되는 C 분획을 NaBH_4 로 환원시킨 후 μ -porasil column (normal phase)을 이용하여 HPLC로 분석하여 Fig. 2와 같이 4가지 peak를 확인할 수 있었다. 한편 monohydroperoxide 이성체들로 추정되는 4가지 peak를 HPLC로 분획하여 재분석한 결과 Fig. 3과 같이 4가지 peak가 완전히 분획된 것을 확인할 수 있었다. HPLC chromatogram의 4가지 peak들을 확인하기 위해 HPLC로 분획한 4가지 분획물을 질소가스로 용매를 제거하고 silylation시약으로 trimethylsilyl esters 형태의 유도체로 전환시켜 GC-MS로 분석하였다. 그 결과 monohydroperoxide trimethylsilyl esters 유도체의 총 분자량인 382 m/z peak와 225 m/z, 292 m/z, 311 m/z 등의 특징적 분자조각들(characteristic fragments)이 확인되었으며, 이들 특징적 분자조각(characteristic fragments)들의 RI(relative intensity)값과 HPLC 분석결과들을 Chan 등⁽¹⁰⁾과 Frankel 등⁽¹¹⁾의 실험결과와 비교하였을 때 잘 일치되는 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 2의 4가지 주요 peak는 환원된 형태로 순서에 따라 1번 peak가 9-OH-10, 12-trans, cis-octadecadienoate, 2번 peak가 9-OH-10, 12-trans, trans-octadecadienoate,

Table 3. Changes of composition of monohydroperoxide isomers formed during the oxidation of methyl linoleate at 60°C, 90°C, 120°C and 150°C
(Unit: relative %)

Temp. (°C)	POV (meq/kg)	13-OOH-9,11-c, t-diene	13-OOH-9,11-t, t-diene	9-OOH-10,12-t, c-diene	9-OOH-10,12-t, t-diene
60°C	2951 ¹⁾	22.0	25.2	23.4	29.5
	14762 ²⁾	21.2	26.6	22.4	29.8
	31043 ³⁾	17.5	28.9	19.8	33.8
	26004 ⁴⁾	17.5	29.1	20.0	33.4
90°C	2321 ¹⁾	21.9	25.6	23.9	29.7
	11332 ²⁾	17.3	29.3	19.5	33.9
	21993 ³⁾	16.7	31.6	18.4	33.3
	18654 ⁴⁾	16.7	32.6	18.2	32.5
120°C	1261 ¹⁾	23.4	24.0	26.4	26.2
	6702 ²⁾	13.8	33.3	16.0	36.9
	13803 ³⁾	16.4	31.4	16.5	35.7
	10804 ⁴⁾	16.0	34.5	16.1	33.4
150°C	601 ¹⁾	24.1	20.6	29.3	26.0
	3102 ²⁾	20.3	32.1	16.2	31.2
	5833 ³⁾	16.6	33.6	15.8	34.0
	4584 ⁴⁾	18.1	33.5	17.3	31.1

¹⁾Initial stage, ²⁾Increasing stage, ³⁾Maximum stage, ⁴⁾Decreasing stage

3번 peak가 13-OH-9, 11-cis, trans-octadecadienoate, 4번 peak가 13-OH-trans, trans-octadecadienoate인 것으로 확인되었다. 이상의 확인결과는 각 이성체를 순수한 형태로 분리한 후 MS로 분석한 결과로서 Chan 등⁽¹⁰⁾과 Frankel 등⁽¹¹⁾의 실험결과와 비교하여 보다 정확한 mass spectrum의 결과를 제시하여 주었다. Fig. 4는 4가지 이성체중 TMS 유도체로서 13-OH-9, 11-cis, trans-octadecadienoate와 9-OH-10, 12-trans, trans-octadecadienoate의 mass spectrum이다.

Monohydroperoxide 이성체 조성변화

지방산 또는 지방산 에스터를 산소존재하에 산화시키면 monohydroperoxide 이외에 R-O-O-R 형태의 합산소 중합체(oxypolymer)가 생성되기 때문에 NaBH₄로 환원시키는 과정에서 R-O-O-R 형태의 중합체가 monohydroperoxide의 환원형태인 R-OH로 전환된다고 보고되어 있다⁽¹²⁾. 따라서 본 연구에서는 methyl linoleate의 산화중 형성되는 순수한 1차 산화생성물인 monohydroperoxide 이성체들의 조성변화를 조사하기 위해 silica gel column으로 분획하고 TLC로 확인하였다. TLC로 확인된 각 산화된 시료중 monohydroperoxide 이성체 분획

을 NaBH₄로 환원시켜 HPLC를 이용하여 그들의 조성변화를 조사하고자 하였다. Table 2는 60°C와 90°C 그리고 120°C와 150°C에서 산화된 methyl linoleate의 monohydroperoxide 이성체의 조성변화를 나타낸 결과이다. 60°C와 90°C에서는 모든단계에서 9/13-OOH-trans, trans-diene 형태의 이성체 생성비율이 9/13-OOH-cis, trans-diene보다 높은 경향을 나타냈으며 이러한 경향은 산화가 진행됨에 따라 보다 뚜렷해졌다. 그러나 120°C와 150°C의 초기단계에서는 9/13-OOH-cis, trans-diene 형태의 이성체가 차지하는 비율이 9/13-OOH-trans, trans-diene 형태의 이성체보다 거의 같거나 3-5% 정도 높게 나타났다. 그 예로서 150°C의 초기단계(POV=60 meq/kg)에서는 13-OOH-cis, trans-diene과 9-OOH-trans, cis-diene이 각각 24.1%와 29.3%로 13-OOH-trans, trans-diene과 9-OOH-trans, trans-diene이 각각 20.6%와 26.0%으로 다소 높은 경향을 나타내었다. 한편 위치이성체(positional isomer)의 경우에는 9-OOH-10, 12-diene이 13-OOH-9, 11-diene에 비하여 같거나 약간 높은 경향을 나타냈으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. Frankel 등⁽¹³⁾은 40°C와 80°C에서 서로 다른 과산화물가를 갖는 methyl linoleate의 monohydroperoxide의 이성체중 위치이성체(positional isomer)의 생성비를 GC로 분석한 결과 9-OOH-10, 12-diene과 13-OOH-9, 11-diene의 생성비율이 대략 50 : 50의 비율로 생성된다고 보고하였는데, 이러한 결과는 본 실험의 결과와도 일치하는 결과이다. 따라서 온도 및 산화 정도에 따른 monohydroperoxide 이성체의 생성비율의 변화를 조사해 본 결과 기하이성체(geometrical isomer)에 있어서는 차이를 나타냈으나 위치이성체(positional isomer)의 생성비는 큰 차이를 나타내지 않았다.

요 약

Methyl linoleate를 기질로하여 온도 및 과산화물가에 따른 monohydroperoxide 이성체의 조성변화를 60°C와 90°C 그리고 120°C와 150°C에서 조사하여 보았다. Silica gel column으로 분획한 monohydroperoxide 분획물을 NaBH₄로 환원시켜 HPLC를 이용하여 분석 및 분획하였다. 각각의 이성체 분획은 trimethylsilyl ester 형태로 유도체화시킨 후 GC-MS로 확인하였다. 확인된 이성체중 기하이성체의 조성변화

는 60°C와 90°C의 경우 9/13-OOH-trans, trans-diene이 9/13-OOH-cis, trans-diene보다 높게 나타났으나 150°C의 초기단계에서는 9/13-OOH-cis, trans-diene이 9/13-OOH-trans, trans-diene보다 다소 높게 나타났다. 한편 위치이성체의 경우에는 온도 및 과산화물가의 변화에 따라 거의 비슷한 비율을 나타내었다.

문 헌

1. Coxon, D. T., Price, K. R. and Chan, H. W. S.: Formation, isolation and structure determination of methyl linolenate diperoxides. *Chemistry and Physics of Lipids*, **28**, 365 (1981)
2. Perrs, K. E., Coxon, D. T. and Chan, H. W. S.: Autoxidation of methyl linolenate. The effect of antioxidants on product distribution. *J. Sci. Food. Agric.*, **35**, 813 (1984)
3. Yamamoto, Y., Niki, E. and Kamiya, Y.: Oxidation of methyl linoleate in solution I. *Lipids*, **17**, 870 (1982)
4. Plattner, R. D. and Gardner, H. W.: Mass spectrometry of isomeric fatty acid hydroperoxides by chemical ionization via direct exposure probe. *Lipids*, **20**, 126 (1985)
5. Terao, J. and Matsushita, S.: Further oxygenated compounds produced from methyl linoleate monohydroperoxides at the process of autoxidation. *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 2027 (1975)
6. Frankel, E. N., Neff, W. E. and Rohwedder, W. K.: Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: I. Methyl oleate. *Lipids*, **12**, 901 (1977)
7. Chan, H. W. S. and Levett, G.: Autoxidation of methyl linolenate: Analysis of methyl hydroxylinolenate isomers by high performance liquid chromatography. *Lipids*, **12**, 837 (1977)
8. A. O. C. S.: *Official Method and Analysis*, 4th ed., Method Cd 8-53., Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C. (1990)
9. Sessa, D. J., Gardner, H. W., Kleiman, D. and Weisleder, D.: Oxygenated fatty acid constituents of soybean phosphatidylcholins. *Lipids*, **12**, 613 (1977)
10. Chan, H. W. S. and Levett, G.: Oxidation of methyl linoleate. Separation and analysis of isomeric mixtures of methyl linoleate hydroperoxides and methyl hydroxylinolenates. *Lipids*, **12**, 99 (1977)
11. Lomanno, S. S and Nawar, W. W.: Effect of heating temperature and time on the volatile oxidative decomposition of linolenate. *J. Food Sci.*, **47**, 744 (1982)
12. Frankel, E. N., Neff, W. E. and Rohwedder, W. K.: Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: II. Methyl linoleate. *Lipids*, **12**, 908 (1977)
13. Miyashita, K., Fujimoto, K. and Takashi, K.: Structural studies of polar dimers in autoxidized methyl linoleate during the initial stages of autoxidation. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2511 (1984)

(1995년 12월 21일 접수)