

온도에 따라 산화된 Methyl Linoleate의 물리화학적 특성

김인환 · 김철진* · 김동훈**

고려대학교 병설 보건대학 식품영양과, *한국식품개발연구원

**고려대학교 자연자원대학

Physicochemical Properties of Methyl Linoleate Oxidized at Various Temperatures

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

Department of Food and Nutrition, College of Health Sciences, Korea University

*Korea Food Research Institute

**College of Natural Resources, Korea University

Abstract

Methyl linoleate was oxidized at 60, 90, 120 and 150°C, respectively, with sparging oxygen for different periods of time. On the basis of the peroxide values determined at four temperatures, four heating times were chosen for the analysis of physicochemical parameters, such as peroxide value, total oxidation products, polymer content, viscosity, refractive index and characteristics of thermal degradation by DSC (Differential Scanning Calorimeter). The content of peroxide linkage (C-O-O-C) polymer and ether or carbon to carbon linkage (C-O-C/C-C) polymer were analyzed by High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC). The polymer formed at four temperatures was qualitatively identified as dimer. The polymer with peroxide linkage (C-O-O-C) were detected from methyl linoleate oxidized at 60°C and 90°C, but they were not detected from methyl linoleate oxidized at 120°C and 150°C. The enthalpy changes increased as peroxide value increased whereas maximum degradation temperature decreased. The highest correlation coefficients were obtained between maximum degradation temperature (T_m), exothermic enthalpy changes and peroxide value, peroxide linkage (C-O-O-C) polymer content.

Key words: methyl linoleate, peroxide linkage, ether linkage, DSC

서 론

유지의 산화과정 중에는 여러 형태의 산화생성물들이 생성된다⁽¹⁻⁵⁾. 그 예로서 과산화물형태 및 중합체 형태와 같은 비 휘발성 산화생성물과 산패취의 주요 원인 물질인 여러 종류의 휘발성 산화생성물 등 크게 세 종류의 산화생성물로 구분된다. 이러한 산화생성물들은 식품의 품질을 저하 시킬 뿐만 아니라 인체에도 유해한 물질로서 유지의 산화기작에 대한 연구는 꾸준히 계속되고 있다^(6,8). 유지산화 과정 중에는 앞에서 언급한 세 종류의 산화물 중 과산화물 형태와 중합체형태 즉 비휘발성 산화생성물이 대부분을 차지하고 이들은 산화생성물들은 유지의 물리적 변화를 초래한다. 특히 중

합체 형태의 비 휘발성 산화생성물은 가열산화 온도에 따라 결합 형태가 차이를 나타내는 것으로 알려져 있다^(9,11). Nawar 등⁽¹²⁾에 의하면 공기 차단 상태에서 불포화지방산을 튀김온도 정도의 고온에서 가열했을 때 생성된 중합체의 결합 형태는 유지분자의 탄소와 탄소가 직접 결합된 비 환산소 중합체(C-C)가 형성된다고 보고하였으며, 김 등⁽¹³⁾은 산소 존재하에 지방산 에스터를 이용하여 온도별로 가열산화 시킨 시료의 중합체 결합 형태를 조사하였을 때 120°C이상에서는 peroxide 결합 형태(C-O-O-C)를 갖는 중합체가 생성되지 않았다고 보고하였으며 열에 비교적 안정한 중합체들, 예로서 탄소가 직접 결합된 형태(C-C)나 ether 결합형태(C-O-C)를 갖는 중합체만이 생성되었다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 식물성 유지의 구성 지방산 중 산패에 가장 중요한 영향을 끼치는 linoleic acid methyl ester를 사용하여 산화온도 및 과산화물가의 변

Corresponding author: In-Hwan Kim, Department of Food and Nutrition, College of Health Sciences, Korea University, Chungneung 3-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-703, Korea

화에 따른 총 산화물 함량과 결합특성이 서로다른 중합체 함량 등의 화학적 변화와 굴절률과 점도 그리고 differential scanning calorimeter (DSC)의 열분해 특성 등의 물리적 특성을 서로 비교 검토하여 보았다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용된 methyl linoleate는 표준품으로서 순도가 99%이상인 Sigma사(Sigma Chem. Co., St. Louis, Mo., U.S.A.)제품이었다. 그 이외의 모든 시약들은 특급시약 이상의 것들이 사용되었다.

과산화물가

산화된 methyl linoleate의 과산화물가(peroxide value)는 AOCS법⁽⁴⁾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 온도가 유지된 oil bath (60, 90, 120, 150±0.5°C)에 유리관을 담근후 mass flow controller (Model No. 8272-0413, Matheson, NJ, USA)를 이용하여 산소를 분당 200 mL씩 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 과산화물가를 갖는 methyl linoleate 그리고 최대 과산화물과로 부터 약 20%정도 감소된 과산화물가를 갖는 methyl linoleate 등 각 온도에서 4종류의 산화된 methyl linoleate 시료를 준비하였다.

총 산화물 분리

온도 및 산화정도에 따라서 산화되는 methyl linoleate의 총 산화물 함량을 측정하기 위해 silica gel column을 사용하였으며 그 분석 과정은 다음과 같다. 먼저 silica gel (70~240 mesh, Merk Co., Germany)을 130°C에서 3시간 활성화 시켜 dessicator에서 냉각시킨후 그 중 25 g을 n-hexane과 diethyl ether (95:5, v/v)의 혼합용매에 현탁시켜 유리칼럼(I.D 2×40 cm)에 충전 하였다. 산화된 methyl linoleate 1 g을 정확히 칭량하여 소량의 용매에 녹인 후 칼럼에 주입하고 300

mL의 혼합용매를 흘려 산화되지 않은 methyl linoleate를 분리하였고 산화된 분획은 메타놀 300 mL를 흘려 분획 하였다. 두 분획물을 35°C에서 진공 농축한 후 무게 정량법에 의해 산화된 methyl linoleate 함량을 구하였으며 두 분획물은 TLC로 확인하였으며 이때 사용한 TLC plate는 silica gel G60 (Merk Co., Germany)이었고 전개용매는 n-hexane : ethyl ether (60:40, v/v)인 혼합용매를 사용하였다.

결합 특성별 중합체함량 분석

본 연구에서는 산화된 각 시료의 총 중합체 함량 및 중합체 결합특성을 조사하기 위해 Miyashita 등⁽⁵⁾의 방법에 따라 NaBH₄로 환원시켜 반응 전과 후의 중합체 함량을 HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography)로 분석하여 결합특성에 따른 중합체 함량을 조사하였다. 즉 산화된 시료 0.1 g을 100 mL round flask에 취하고 여기에 methyl alcohol 5 mL를 가하여 -30°C 냉동고에서 1시간 방치한 후 NaBH₄ 20 mg을 가하고 20분후에 꺼내어 실온에서 30분간 방치한 후 30 mL의 ethyl ether로 3회 추출하였다. 모아진 ether층은 evaporator를 이용하여 40°C이하의 온도에서 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 시료에 dichloromethane 5 mL를 가하여 잘 용해시킨 후 유기용매용 GPC 칼럼을 이용하여 분석하였다. 중합체분석을 위해 사용된 유기용매용 GPC 칼럼(Ultrastyrigel 100 Å, I.D 7.8×300 mm, Waters Co.)을 사용하였다. 분자량 확인 및 내부표준품 으로는 순수 methyl linoleate와 polystyrene (Polymer Laboratories LTD, Essex Road, Church Stretton, U.K.)을 사용하였다. 검출기는 RI 검출기를 사용하였으며 칼럼 및 RI 검출기 cell 온도는 40°C로 유지하였다. 한편 이동상인 dichloromethane의 유속은 분당 1mL가 되도록 하였다.

굴절률 및 점도 측정

각각의 산화된 methyl linoleate 시료의 굴절률 특성은 heating circulator가 연결된 Abbe refractometer (Bauch & Lomb Co., Rochester, NY, U. S. A.)를 이용하여 40°C에서 측정하였고, 점도 특성은 각각의 산화된 methyl linoleate를 toluene에 15%로 희석하여 Hakke Rotovisco viscometer (Model No. RV 20, Hakke Co. U.S.A.)를 이용하여 20°C에서 측정하였다. 전단속도는 0-2700 (1/s)까지 변화시키면서 전단응력의 변화를 측정하였다.

DSC를 이용한 열분해특성

각각의 산화된 methyl linoleate 시료의 열분해 특성

을 DSC (Model No. DSC-4, Perkin Elmer Co. U.S.A.) 를 이용하여 측정하였으며 이때 사용한 온도범위는 30~250°C까지 였으며 승온속도는 분당 20°C였다. 한편 DSC thermogram 상에 나타나는 발열곡선(exotherm)의 분해개시온도(onset temperature, T_o), 최대분해온도(maximum degradation temperature, T_m) 그리고 분해종료온도(complete temperature T_c)로부터 standard program (Perkin Elmer, USA)을 이용하여 엔탈피(ΔH , cal/g)를 계산하였다.

결과 및 고찰

온도 및 가열시간에 따른 과산화물가의 변화

온도별 가열시간에 따른 과산화물가의 변화는 Fig. 1과 같다. 60°C의 경우 최대 과산화물가에 도달하는데 약 14시간이 소요된 반면 90°C의 경우에는 약 3.3시간, 120°C의 경우에는 1.2시간 그리고 150°C의 경우에는 단지 30분만에 최대과산화물가에 도달하였다. 온도에 따라 최대과산화물가는 3104 meq/kg부터 585 meq/kg까지 온도증가에 따라 급속히 감소하는 경향을 나타냈다.

산화된 methyl linoleate의 물리화학적 성질

Fig. 1에서와 같이 각 온도에서 최대과산화물가를 갖는 최대단계(maximum stage) 시료를 기준으로 하여 최대 과산화물가에 약 10% 정도의 과산화물가를 갖는 초기단계(initial stage) 시료와 50% 정도의 과산화

물가를 갖는 가속단계(increasing stage) 시료 그리고 최대과산화물가 이후에 약 20% 감소된 감소단계(decreasing stage) 시료 등 각 온도별 4종류, 총 16종류의 산화된 methyl linoleate의 물리화학적 특성을 조사 비교하여 보았다. 일반적으로 유지산패 과정 중 생성되는 중합체는 점도 및 굴절률의 변화에 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다⁽¹⁶⁾. 온도별 산화 시료들의 총 산화물 함량(total oxidation product)과 C-O-O-C 형태 및 C-O-C/C-C 형태의 중합체 함량 그리고 점도 변화 및 굴절률 변화는 Table 1과 같다. 총 산화물의 함량은 과산화물가의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 최대과산화물가 이후에 과산화물 함량이 감소한 이후에도 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 과산화물가의 감소 이후에도 여러 종류의 활성 라디칼들이 서로 중합반응을 통하여 C-O-C/C-C 형태의 중합체와 같은 여러 종류의 비휘발성 산화생성물이 계속적으로 생성되기 때문인 것으로 사료된다. 본 연구에서 확인된 중합체들은 모두 이중체(dimer) 형태의 중합체만이 확인되었다. 가열온도가 60°C와 90°C의 경우에는 초기단계의 경우를 제외하고는 C-O-O-C 형태의 중합체 및 C-O-C/C-C 형태의 중합체가 확인되었으나 120°C와 150°C의 경우에는 C-O-C/C-C 형태의 중합체만이 확인되었다. 이러한 결과는 생성된 중합체 중 C-O-O-C 형태의 중합체는 자동산화과정 중에 주로 생성되는 것으로서 열에 비교적 불안정한 특성을 갖고 있기 때문인 것으로 추정된다. 반면에 C-O-C/C-C 형태의 중합체는 튀김 온도인 고온에서 주로 생성되는 중합체 결합 특성으로서 120°C이상의 온도에서 생성되는 중합체는 대부분이 C-O-C/C-C 결합 특성을 갖는다는 결론을 얻을 수 있었다.

점도 및 굴절률 등의 물리적 특성 변화의 경우에는 온도별에 따라 다소 차이를 나타냈지만 산화진행 정도에 따라 비례적으로 증가되는 경향을 보여 주었다.

산화된 methyl linoleate의 열분해특성

산화된 methyl linoleate의 열분해 특성을 조사해 보기 위해 DSC를 이용하여 각 산화된 methyl linoleate의 최대분해온도와 엔탈피값(ΔH , cal/g)을 구하였다. Fig. 2는 60°C에서 산화된 methyl linoleate 3종의 DSC thermogram으로서 산화된 methyl linoleate의 경우 발열반응(exothermic reaction)을 나타내었다. 과산화물 함량이 증가함에 따라 최대분해 온도는 점점 낮아지는 경향을 보여주었으며 엔탈피값은 반대로 증가하는 경향을 보여주었다. Table 2는 온도 및 과산화물가에 따른 산화된 methyl linoleate의 DSC 열분해 특성을 보

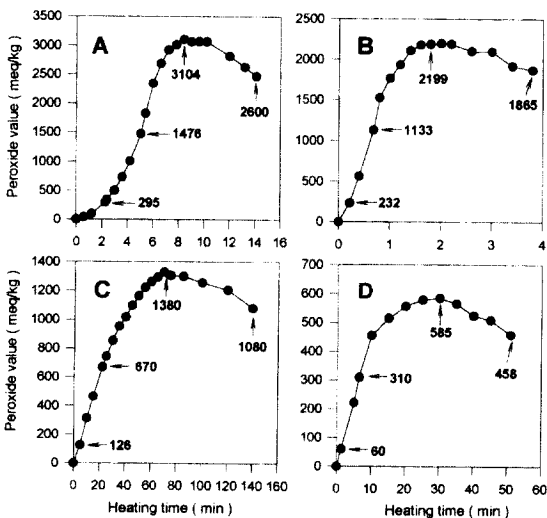


Fig. 1. Changes of peroxide values of methyl linoleate oxidized at various temperatures with oxygen sparging. A: 60°C, B: 90°C, C: 120°C, D: 150°C

Table 1. Changes of TOP, dimer contents, viscosities and refractive indices of methyl linoleate oxidized at various temperatures

Temperatures (°C)	POV (meq/kg)	TOP ¹⁾ (%)	C-O-O-C dimer (%)	C-O-C/C-C dimer (%)	Viscosity (Pa · s)	Refractive index
60	295 ²⁾	5.6	-	-	8.961 × 10 ⁻⁴	1.453
	1476 ³⁾	23.5	3.5	2.4	9.308 × 10 ⁻⁴	1.457
	3104 ³⁾	65.5	8.9	24.3	1.096 × 10 ⁻³	1.465
	2600 ⁴⁾	91.8	7.8	44.4	1.097 × 10 ⁻³	1.467
90	232 ²⁾	4.1	-	-	9.683 × 10 ⁻⁴	1.453
	1133 ³⁾	19.6	1.6	4.9	9.430 × 10 ⁻⁴	1.456
	2199 ⁴⁾	54.3	4.5	22.2	9.831 × 10 ⁻⁴	1.462
	1865 ⁵⁾	77.8	4.3	36.3	1.087 × 10 ⁻³	1.465
120	126 ²⁾	2.4	-	-	9.144 × 10 ⁻⁴	1.453
	670 ³⁾	12.9	-	4.4	9.542 × 10 ⁻⁴	1.455
	1380 ⁴⁾	42.4	-	17.0	9.952 × 10 ⁻⁴	1.459
	1080 ⁵⁾	70.5	-	36.6	1.033 × 10 ⁻³	1.463
150	60 ²⁾	2.2	-	-	9.455 × 10 ⁻⁴	1.453
	310 ³⁾	7.3	-	2.1	9.490 × 10 ⁻⁴	1.454
	583 ⁴⁾	30.0	-	16.7	9.599 × 10 ⁻⁴	1.456
	458 ⁵⁾	46.3	-	29.2	9.853 × 10 ⁻⁴	1.457

¹⁾Total oxidation product, ²⁾Initial stage, ³⁾Increasing stage, ⁴⁾Maximum stage, ⁵⁾Decreasing stage.

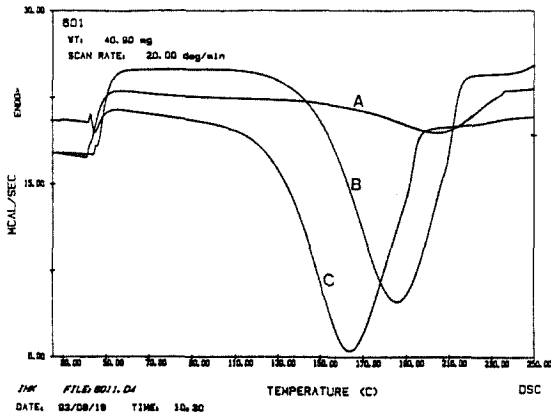


Fig. 2. DSC thermograms of methyl linoleate oxidized at 60°C.

여주는 결과로서 최대분해온도와 엔탈피값의 변화를 보여주고 있다. 60°C의 경우 과산화물값이 295, 1476, 3104 meq/kg으로 증가함에 따라 최대분해온도는 205, 188, 160°C로 반비례적인 관계를 나타낸 반면에 엔탈피값의 경우에는 12.3, 52.7, 149.3 cal/g으로 비례적으로 증가하는 경향을 보여 주었다. 이러한 경향은 90, 120, 150°C에서도 유사한 경향을 나타내었다. 한편 과산화물 함량이 높으면 높을수록 최대분해온도는 큰 폭으로 감소하였으며 반대로 엔탈피값은 큰 폭으로 증가하는 경향을 보여 주었다. 이상의 물리화학적 측정치들 간의 상관관계를 검토해 보고자 SAS 통계 program 중

Table 2. Changes of the maximum degradation temperatures and enthalpy on the DSC-thermogram of methyl linoleate oxidized at various temperatures

Temperatures (°C)	POV (meq/kg)	Maximum degradation temperature (T _m , °C)	ΔH (Enthalpy, cal/g)
60	295 ¹⁾	205	12.3
	1476 ²⁾	188	52.7
	3104 ³⁾	160	149.3
	2600 ⁴⁾	159	143.3
90	232 ¹⁾	203	9.2
	1133 ²⁾	192	40.1
	2199 ³⁾	175	90.6
	1865 ⁴⁾	175	90.5
120	126 ¹⁾	202	6.3
	670 ²⁾	198	25.2
	1380 ³⁾	185	55.0
	1080 ⁴⁾	190	42.2
150	60 ¹⁾	203	6.3
	310 ²⁾	198	13.0
	583 ³⁾	196	21.5
	458 ⁴⁾	196	17.7

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

simple correlation test를 이용하여 물리적 측정치와 화학적 측정치 사이에 상관관계를 조사해 보았다(Table 3). 과산화물가와 점도 및 굴절률과의 상관관계에 있어서는 다른 물리적 측정치에 비하여 낮은 상관관계를 나타낸 반면에 DSC의 분석으로부터 얻은 엔탈피값(p<0.05)과 최대분해온도(p<0.01) 사이에는 높은 상

Table 3. Simple correlation coefficients between chemical and physical parameters of methyl linoleate oxidized at various temperatures

Temperature (°C)		POV	TOP ¹⁾	C-O-O-C Dimer	C-O-C Dimer
60	Viscosity	0.9504**	0.9610**	0.9684**	0.9177*
	Refractive index	0.9475**	0.9867**	0.9672**	0.9426*
	ΔH (cal/g)	0.9879***	0.9698**	0.9930***	0.9155*
	Maximun degradation	-0.9795**	-0.9598**	-0.9908***	-0.8947
90	Viscosity	0.4733	0.8416	0.6164	0.8861
	Refractive index	0.9067*	0.9973***	0.9630**	0.9870**
	ΔH (cal/g)	0.9833***	0.9510**	0.9991***	0.9214**
	Maximun degradation	-0.9819**	-0.9492**	-0.9989***	-0.9187*
120	Viscosity	0.8570	0.9815*	-	0.9605**
	Refractive index	0.7981	0.9990***	-	0.9890**
	ΔH (cal/g)	0.9987***	0.7817	-	0.6966
	Maximun degradation	-0.9784**	-0.7927	-	-0.7078
150	Viscosity	0.6061	0.9600*	-	0.9730**
	Refractive index	0.8682	0.9874**	-	0.9756**
	ΔH (cal/g)	0.9992***	0.7905	-	0.7496
	Maximun degradation	-0.9671**	-0.4000	-	-0.3524

¹⁾Total oxidation product *P<0.10, **P<0.05, ***P<0.01.

관관계를 나타내었다. 또한 총 산화물 함량과 물리적 측정치 사이에서는 굴절률($p < 0.05$)이 가장 높은 상관관계를 나타내었다. 한편 60°C와 90°C의 경우에는 과산화물가의 경우와 같이 C-O-O-C 형태의 중합체 함량과 DSC로부터 얻은 엔탈피값 및 최대분해온도 사이에는 높은 상관관계($p < 0.01$)를 나타내었다. 이러한 결과는 C-O-O-C 형태의 중합체는 과산화물과 같이 열에 매우 불안정한 중합체 결합형태이기 때문인 것으로 생각된다. 한편 E-O-C/C-C 결합 형태인 중합체의 경우에는 60°C와 90°C의 경우에는 물리적 측정치 간에 비교적 낮은 상관관계를 보여준 반면에 120°C와 150°C의 경우에는 점도와 굴절률에 있어서 0.9 이상의 비교적 높은 상관관계($p < 0.05$)를 보여 주었다. 따라서 C-O-O-C 형태보다는 C-O-C/C-C 형태의 중합체가 점도나 굴절률 같은 물리적 측정치에 보다 많은 영향을 준다는 결과를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 과산화물가 및 C-O-O-C 형태의 중합체함량은 DSC로부터 얻은 엔탈피값 및 최대분해온도와 높은 상관관계를 보여준 반면 C-O-C/C-C 형태의 중합체 함량은 단지 120°C와 150°C에서만 굴절률과 점도 사이에 높은 상관관계를 보여주었고 총 산화물함량의 경우에는 굴절률과 높은 상관관계를 보여 주었다.

요 약

산소 존재하에 4가지 온도(60, 90, 120, 150°C)에서

methyl linoleate를 산화시켰다. 각 온도에서 시간에 따른 과산화물가를 조사한 후 4가지의 산화된 methyl linoleate 총 16종을 제조하여 이들의 과산화물가, 총 산화물함량, 중합체함량 및 그 결합특성, 점도, 굴절률, DSC에 의한 열분해 특성 등의 물리화학적 특성을 비교하여 보았다. High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC)에 의하여 분석된 산화된 methyl linoleate의 결합특성은 60°C와 90°C에서 산화된 시료의 경우에는 C-O-O-C 결합형태를 갖는 중합체가 확인되었으나 120°C와 150°C에서는 단지 C-O-C/C-C 결합형태를 갖는 중합체만이 확인되었다. 한편 DSC에 의한 열분해 특성은 과산화물 함량이 증가함에 따라 엔탈피값은 비례적으로 증가하였으나 최대분해온도는 반대로 낮아지는 경향을 보여 주었다. 이상의 물리적 측정치와 화학적 측정치와의 상관관계를 조사한 결과 DSC에 의한 물리적 측정치들과 과산화물가 및 C-O-O-C 결합을 갖는 중합체 함량 사이에 가장 높은 상관관계를 보여주었다.

문 헌

1. Paulose, M.M. and Chang, S.S.: Chemical reactions involved in deep fat frying of foods: VI. Characterization of nonvolatile decomposition products of trilinolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 147-151 (1973)
2. Perkins, E.G.: Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food. Technol.*, **21**, 125-131 (1967)

3. Frankel, E.N., Neff, W.E. and Selke, E.: Analysis of autoxidation fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids.*, **16**, 279-285 (1981)
4. Frankel, E.N., Neff, W.E., Selke, E. and Weisleder.: Photosensitized oxidation of methyl linoleate: Secondary and volatile thermal decomposition products. *Lipids.*, **17**, 11-19 (1982)
5. Yamauchi, R., Yamada, T., Kato, K. and Ueno, Y.: Monohydroperoxides formed by autoxidation and photosensitized oxidation of methyl eicosapentanoate. *Agri. Biol. Chem.*, **47**, 2829-2833 (1983)
6. Takehiko, O. and Takashi, K.: Characterization of toxic compound in thermally oxidized oil. *Lipids*, **8**, 353-359 (1973)
7. Lopez, V.S., Sanchez, M.F.J. and Cuesta, C.: Decreased food efficiency ratio growth retardation and changes in liver fatty acid composition in rats consuming thermally oxidized and polymerized sunflower oil used for frying. *Food Chem. Toxicol.*, **33**, 181-189 (1995)
8. Alexander, J.C., Valli, V.E. and Chanin, B.E.: Biological observations from feeding heated corn oil and heated peanut oil to rats. *J. Toxicol. Envir. Health*, **21**, 295-309 (1987)
9. Frankel, E.N., Evans, C.D. and Cowan, J.C.: Thermal dimerization of fatty ester hydroperoxides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **21**, 418-422 (1960)
10. Perkins, E.G.: Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technol.*, **21**, 125-138 (1967)
11. Miyashita, K., Fujimoto, K. and Kaneda, T.: Formation of dimers during the initial stage of autoxidation in methyl linoleate. *Agri. Biol. Chem.*, **46**, 751-759 (1982)
12. Nawar, W.W.: Thermal degradation of lipids. *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 18-23 (1969)
13. Kim, I.H., Kim, C.J. and Kim, D.H.: Effect of temperature on formation of polymer in oxidation of methyl linoleate. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 446-450 (1996)
14. A.O.C.S.: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed., Analysis 13th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL., Cd 8-53 (1990)
15. Miyashita, K., Hara, K., Fujimoto, K. and Takashi, K.: Dimers formed in oxygenated methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids.*, **20**, 578-583 (1985)
16. Augustin, M.A., Asap, T. and Heng, L.K.: Relationship between measurements of fat deterioration during heating and frying in RBD olein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1670-1675 (1987)

(1999년 1월 21일 접수)