

리보플라빈 광산화에 의한 올레산 모델시스템에서 휘발성 물질 발생연구

양승옥 · 장판식 · 이재환*
서울산업대학교 식품공학과

Effects of Riboflavin-photosensitized Oxidation on the Formation of Volatile Compounds in Oleic Acid Model Systems

Seung-Ok Yang, Pahn-Shick Chang, and Jae-Hwan Lee*

Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology

Formation mechanisms of light-induced volatile compounds were studied using riboflavin-photosensitized oleic acid model systems. Volatile compounds in model systems with 4000 ppm riboflavin at 35°C under light or in the dark for 39 hr were isolated and identified by a combination of solid phase microextraction (SPME), gas chromatography (GC), and mass spectrometry (MS). Total volatiles in oleic acid with riboflavin under light for 13, 26, and 39 hr increased by 90, 190, and 270%, respectively, compared to those in oleic acid without riboflavin under light. Total volatiles in samples without riboflavin under light or samples with riboflavin in the dark were not significant in tested conditions ($p > 0.05$). Riboflavin did not act as a photosensitizer when it was dispersed in oleic acid. Heptane, octane, heptanal, octanal, nonanal, and 2-nonenal were significantly increased in riboflavin-photosensitized samples compared to those in samples without riboflavin ($p < 0.05$). Light-induced volatile compounds including heptanal and 2-nonenal from oleic acid could be explained using singlet oxygen oxidation, the formation mechanism of which were not understood using triplet oxygen oxidation. These results will help to understand volatile formation in oleic acid containing foods stored under light.

Key words: volatiles, riboflavin, singlet oxygen, oleic acid, photosensitized oxidation

서 론

지방(lipids)은 인체를 구성하는 주요 구성 성분이며 식품의 맛과 풍미를 제공하고 열량을 공급한다(1). 포화 지방산은 적정량 이상 섭취 시 동맥경화, 심장발작 등의 심혈관 질환을 유발하고 혈중 콜레스테롤 수치를 증가시키나 불포화 지방산은 각종 심혈관 질환을 감소시켜주는 것으로 보고되고 있다(2). 그러나 불포화 지방산이 다량 함유된 식품은 빛의 조사, 열 에너지, 금속이온 등에 불안정하고 산소와 결합하여 쉽게 산화된다(3).

자연계에 존재하는 산소는 삼중항산소(triplet oxygen)와 일중항산소(singlet oxygen)로 나누는 데, 일중항산소는 삼중항산소보다 각각 22 및 35 kcal/mol 높은 에너지를 갖는 Δ 형과 Σ 형이 있다(4,5). 일중항산소에 의한 식품산화는 Δ 형에 의해 주로 발생하는데 Δ 형 일중항산소는 진공상태에서 40분간, 용액 상태에선 용매의 종류에 따라 $50\text{-}700 \times 10^{-6}$ sec 동안 존재하면서 이중결합을 갖는 화합물들과 ene reaction, 1,2 cycloaddition, 1,4

cycloaddition 등의 반응을 일으킨다(6). 일중항산소 발생 기작 중 가장 많이 연구된 분야는 감광제(photosensitizers)를 이용한 광산화 기작이며(7-9) 빛과 감광제에 의한 일중항산소의 발생 기작은 다음과 같다. 일중항 상태의 기저 상태 감광제(^1Sen , ground state)가 빛 에너지를 흡수하면 들뜬 상태의 일중항 감광제 상태($^1\text{Sen}^*$, excited state)로 전환된다. 높은 에너지 상태인 $^1\text{Sen}^*$ 는 에너지를 빛의 형태인 fluorescence로 발산하여 안정된 ^1Sen 로 전환되거나 intersystem crossing을 통해 들뜬 삼중항 감광제($^3\text{Sen}^*$)가 된다. $^3\text{Sen}^*$ 는 삼중항산소의 농도에 따라 다른 반응성을 보인다. 삼중항산소의 농도가 낮은 경우, 다량 존재하는 화합물로부터 전자나 수소원자를 제거하여 새로운 자유 라디칼(free radical)을 생성시키는 type I 반응을 한다. 다량의 삼중항산소 존재 시에는 물리적 에너지 반응(physical energy transfer)을 통해 삼중항산소를 Δ 형 일중항산소로 전환시키는 type II 반응을 한다. 또한 $^3\text{Sen}^*$ 는 phosphorescence를 발산하면서 기저 상태의 ^1Sen 로 전환된다(10,11).

식품성분 중 감광제 기능을 갖는 물질은 주로 색소성분으로 비타민 B_2 인 리보플라빈(riboflavin)과 엽록소(chlorophyll) 등이 대표적이다. 리보플라빈은 7,8-dimethyl-10-(1'-D-ribityl) isoalloxazine 화학구조를 갖고 있으며 우유와 간에 각각 0.17 mg/100 g과 3.5 mg/100 g씩 함유되어 있다(12). 리보플라빈은 빛의 조사에 불안정하고 excitation과 emission의 파장은 각각 445와 515

*Corresponding author: JaeHwan Lee, Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology, Nowon-gu, Gongneung-2-dong, Seoul 139-743, Korea
Tel: 82-2-970-6739
Fax: 82-2-976-6460
E-mail: jhlee@snut.ac.kr

nm이다. 리보플라빈은 type I과 type II 반응을 동시에 수행하며 비타민 D₂와 hydroxypyridin의 광분해, 우유에서 발생하는 소위 'sunlight flavor'를 유발하는 dimethyl disulfide의 생성 등에 관여하는 것으로 보고되었다(13,14). 또한 리보플라빈 자체도 일중항산소에 의해 $1.01 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 속도로 분해되는 것으로 보고되었다(15,16).

감광제에 의해 발생하는 일중항산소는 불포화지방산과 결합하여 특이적인 휘발성 물질을 생성한다. 많은 경우 불포화지방산 다량 함유 식품은 형광등 혹은 백열등 조사아래 전시 및 판매되고 있다. 그러므로 불포화지방산 다량 함유 식품에서 광산화 및 일중항산소에 의해 발생하는 휘발성분에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 특히 트랜스 지방산(trans fatty acid)문제가 대두되어 기존 식품성 유지에 대한 대체 유지 개발 연구가 활발한 지금, 올레산 함량을 상대적으로 높은 식물성유지 개발이 트랜스 지방산의 문제를 해결하는 방안으로 연구 되고 있으므로 올레산의 광산화에 대한 안정성 연구가 더욱 필요하다(17).

본 연구에서는 올레산 모델시스템에서 리보플라빈 광산화에 의해 생성되는 휘발성 물질들을 분리·동정하였고 일중항산소에 의한 휘발성 물질의 생성 기작을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

리보플라빈, 99% 올레산, hexane, heptane, heptanal, octanal 및 다른 화합물들은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였다. Teflon-coated rubber septum, aluminum cap, 10 mL 시료병, 0.75 mm 유리liner, 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene(PDMS/DVB)은 Supelco Inc.(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였다.

올레산 모델시스템 준비

리보플라빈을 4000 ppm 농도로 1g 올레산에 첨가 한 시료와 리보플라빈 4000 ppm을 증류수에 녹인 후 1g 올레산과 1:1 (w/w) 비율로 섞은 시료를 10 mL 시료병에 제조하였다. 대조구로서 리보플라빈이 첨가되지 않은 1g 올레산 시료 및 증류수와 올레산 혼합시료(1:1, w/w)를 각각 준비하였다. 모든 시료는 air-tight 조건을 만들기 위해 aluminum cap과 rubber septum을 이용하여 밀봉시켰으며 암조건용 시료는 알루미늄호일을 이용하여 제작하였다. 각각의 시료들을 자체 제작한 백열등 및 상자(100 cm \times 60 cm, 높이 60 cm)에 넣고 0, 13, 26, 39 시간 동안 저장하였다. 수용액 올레산 혼합시료 중 리보플라빈 첨가 및 빛의 조사 여부에 따라 각각의 시료를 암소 저장 리보플라빈 첨가 시료(WRD), 암소 저장 리보플라빈 무첨가 시료(WORD), 빛의 조사 처리 리보플라빈 무첨가 시료(WORL), 빛의 조사 처리 리보플라빈 첨가 시료(WRL)로 명명하였다. 빛 상자내의 빛의 강도는 1,330 Lux(Tenmars Electronics Co., Taipei, Taiwan)였으며 온도는 35°C였다. 각 시료는 3개씩 준비하였으며 3번씩 측정하였다.

휘발성 물질 추출

휘발성 물질 추출 조건은 Lee 등(18,19)의 조건을 이용하여 solid phase microextraction(SPME)법을 이용하여 추출하였다. 빛 상자로부터 옮겨진 시료병을 1시간 동안 상온 암소에 방치시켜 headspace내 휘발성 물질의 평형을 이루도록 하였다. 시료병을 30°C 항온수조에 넣은 후 SPME fiber를 삽입 후 fiber를

돌출 시켜 30분간 방치시켰다. Flame ionization detector(FID)가 설치된 gas chromatograph(Shimadzu GC-17A, Kyoto, Japan)를 이용하여 SPME fiber로부터 휘발성 물질을 분리하였다.

휘발성 물질 분리 조건

분리 조건은 Lee 등(18,19)에 의해 민감도와 재현성이 확인된 조건을 본 연구에 적합하게 수정하여 사용 하였다. SPME fiber는 식용유지의 휘발성 물질을 높은 민감도로 추출할 수 있다고 보고된 65 μm PDMS/DVB로 선정하였다(20). Gas chromatography의 조건으로 0.75 mm 내경 injection liner, FID, HP-5(30 m \times 0.32 mm ID, 0.25 mm film) gas chromatography컬럼을 사용하였다. Gas chromatography오븐의 온도 조건은 초기에는 40°C에서 2분간 방치 후 6°C/분의 속도로 160°C까지 증가시키고 160°C에서 220°C까지 10°C/분의 속도로 증가시켰다. Injector와 detector의 온도는 각각 250과 300°C이었고 carrier gas는 질소로서 flow rate는 1.0 mL/min이었다. Splitless mode를 이용하였고 SPME fiber는 injector내에서 2분간 방치하였다.

휘발성 물질 동정

휘발성 물질의 동정은 gas chromatography(Agilent technology 6890, Palo alto, CA, USA)-mass spectrometry(Agilent technology 5973, Palo alto, CA, USA)를 사용하였다. 휘발성분의 추출 조건은 GC-FID조건과 동일하며 동일 SPME fiber, 동일 column 및 동일 오븐 온도 변환 조건을 사용하였다. Carrier gas는 헬륨을 사용하였고 flow rate는 1.0 mL/min이었다. Mass spectrometry 분석 조건은 70 eV와 220°C ion source 온도를 사용하였다. 각 휘발성분의 동정은 NIST Mass spectra library와 표준물질들의 retention time을 이용하였다.

통계처리

측정된 휘발성 물질의 결과는 평균값으로 표시 하였고 SAS program을 이용하여 분산분석 후 유의차가 있는 경우에는 다중비교법인 Duncan's multiple range test를 이용하여 $p < 0.05$ 유의수준에서 비교하였다.

결과 및 고찰

총 휘발성 물질 생성량

SPME 방법으로 리보플라빈 광산화에 의해 올레산으로부터 생성된 휘발성분을 분석한 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다. SPME추출법이 지방산이나 식용유지에서 휘발성분을 분석하는데 적절한 분석방법이라는 것은 이미 여러 연구자들에 의해 보고 되었다(19,20).

빛의 조사 유무와 감광제로서 리보플라빈 첨가 유무에 의한 휘발성물질 생성량은 Fig. 2와 같다. 지방산화에 의해 발생하는 휘발성물질의 측정은 지방산화 정도를 측정할 수 있는 좋은 지표로서 사용되어 왔다(18-20). 리보플라빈이 수용액 상태가 아닌 경우에는 빛의 조사 유무에 관계없이 휘발성 물질의 생성은 대조구에 비해 유의적인 차이가 없었다($p > 0.05$)(Fig. 2). 이는 수용성 물질인 리보플라빈을 직접 올레산에 첨가 한 경우에는 리보플라빈이 감광제로서의 기능을 수행하지 못함을 의미한다.

빛의 조사아래 리보플라빈 수용액 첨가 시료의 휘발성 물질량은 13, 26, 39시간에 리보플라빈 무첨가 대조구에 비해 각각 90, 190, 270% 증가하였다. 반면에 빛의 조사가 있는 리보플라빈 무첨가 시료나, 빛의 조사가 없는 리보플라빈 첨가 시료는

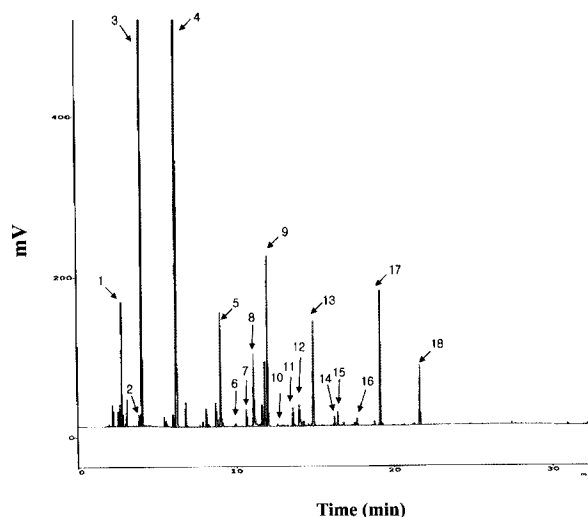


Fig. 1. Representative gas chromatogram of volatile compounds from riboflavin photosensitized oleic acid. Peaks with numbered arrow are listed in Table 1.

휘발성 물질의 증가가 35°C와 39시간의 저장조건에서 유의적인 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$). 이는 리보플라빈이 감광제로서 기능을 수행하기 위해서는 수용액 상태여야 하며 빛의 조사가 있을 경우에만 지방산화가 되어 휘발성물질이 생성됨을 의미한다. 이하 모든 실험은 리보플라빈을 증류수에 녹인 상태를 이용 하였다. 광산화에 의한 휘발성 물질의 검출에 대해서

는 리놀레산(linoleic acid)에서 엽록소를 감광제로 사용한 연구가 보고되었으며 지용성인 엽록소의 경우에는 지방산에 직접 첨가한 경우에도 감광제로서의 기능을 수행하였다(20,21).

휘발성 물질의 동정 및 생성

리보플라빈 첨가 올레산에서 39시간 빛의 조사에 의해 생성 및 동정된 주요 휘발성 물질은 Table 1과 같다. 초기 시료의 경우 hexane, octane, heptanal, nonane, 1-heptanol, octanal, 1-octanol, nonanal 및 decanal 등이 검출되었다. 이는 사용된 올레산이 산화가 어느 정도 진행되어 휘발성 물질이 이미 생성되어 있음을 의미한다. 본 실험조건에서 리보플라빈 광산화에 의해 올레산에서 가장 많이 검출된 peak는 heptane과 octane이었다(Fig. 1). Jelen 등(22)은 octanal과 nonanal이 올레산으로부터 SPME 분석 방법에 의해 측정되는 주요한 휘발성 물질임을 보고하였다. Ho와 Chen(23)은 올레산 자동산화로부터 생성되는 휘발성 물질과 hydroperoxide의 관계를 연구하여 8-hydroperoxide에서는 2-undecenal과 decanal이, 9-hydroperoxide에서는 nonanal과 2-decenal이, 10-hydroperoxide에서는 nonanal이, 11-hydroperoxide로부터는 octanal이 생성된다고 보고하였다. 리보플라빈 첨가 암소 저장 시료(WRD), 리보플라빈 무첨가 암소 저장 시료(WORD)나 빛의 조사 처리 리보플라빈 무첨가 시료(WORL)에는, 초기 시료에 비해 39시간 동안 새롭게 생성된 peak는 검출 및 동정되지 않았다. 초기에 검출된 hexane은 올레산 추출 제조 시 사용된 유기용매에서 나온 것으로 추정된다. Lee(20)는 시약 회사에서 구입한 리놀레산에서 limonene 및 chloroform등의 휘발성분을 검출하였는데 이들 역시 시약 제조 시 사용되었던 원료와 용

Table 1. Major volatile compounds identified from oleic acid model systems for 39 hr at 35°C with or without light and riboflavin in electronic counts ($\times 10^5$)

No.	Volatile compounds	Retention time (min)	0 hr sample	WORD ¹⁾	WORL ²⁾	WRD ³⁾	WRL ⁴⁾
1	Hexane ⁵⁾	2.79	5.996 ⁶⁾	6.193	6.309	6.931	2.880
2	1-Heptene	3.89	0.974	0.863	0.858	1.277	0.317
3	Heptane	4.06	2.610	2.991	3.655	3.113	27.132
4	Octane	6.16	6.262	7.433	7.743	6.766	39.786
5	Heptanal	8.89	0.674	1.832	1.740	1.423	3.675
6	<i>trans</i> -2-Heptenal	10.54	n.d. ⁷⁾	n.d.	n.d.	n.d.	0.104
7	1-Heptanol	10.98	0.198	0.308	0.287	0.271	0.536
8	Unidentified	11.12	0.249	1.439	1.255	0.957	3.392
9	Octanal	11.80	1.740	3.555	2.836	2.642	5.714
10	Unidentified	12.99	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.053
11	<i>trans</i> -2-Octenal	13.49	0.194	0.291	0.262	0.232	0.615
12	1-Octanol ^{MS8)}	13.98	0.081	0.435	0.390	0.296	1.161
13	Nonanal	14.78	0.815	1.912	1.530	1.419	3.987
14	2-Nonenal	16.43	0.047	0.113	0.105	0.086	0.503
15	Octanoic acid	16.75	0.033	0.049	0.071	0.040	0.188
16	Decanal ^{MS)}	17.61	0.079	0.182	0.132	0.134	0.268
17	2-Decenal ^{MS)}	19.08	0.329	1.051	1.038	0.821	4.651
18	2-Undecenal ^{MS)}	21.60	0.137	0.430	0.466	0.357	1.993

¹⁾Oleic acid model system without riboflavin stored in the dark.

²⁾Oleic acid model system without riboflavin stored under light.

³⁾Oleic acid model system with riboflavin stored in the dark.

⁴⁾Oleic acid model system with riboflavin stored under light.

⁵⁾Volatiles were identified with a combination of mass spectrometry and retention time of standard compounds.

⁶⁾Average of triplicate in electronic counts.

⁷⁾Not detected.

⁸⁾Volatiles were tentatively identified with mass spectrometry only.

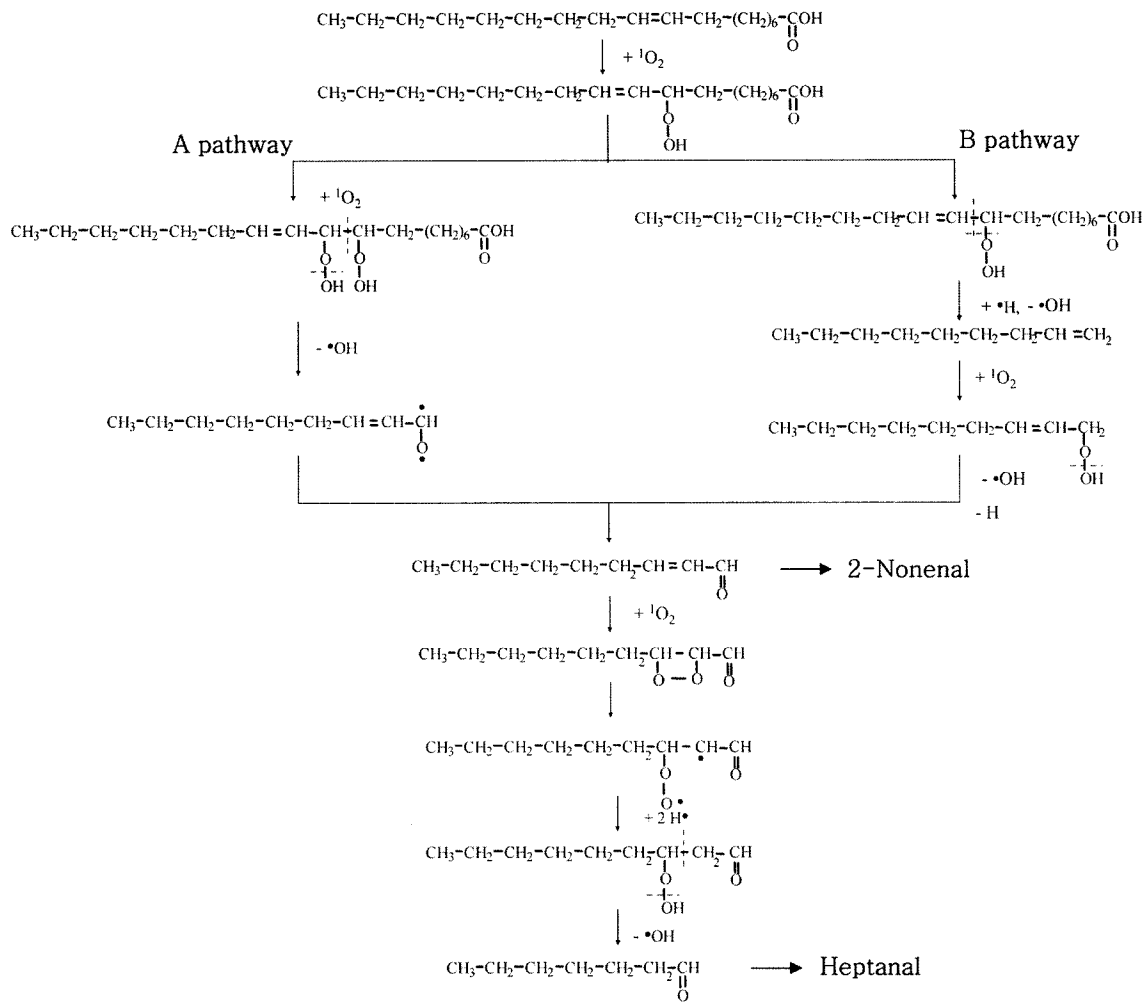


Fig. 5. Suggested formation mechanisms of 2-nonenal and heptanal from oleic acid using singlet oxygen oxidation.

일중항산소에 의한 휘발성 물질의 생성 기작

감광제 첨가 시료에서 발생한 휘발성 물질의 생성기작은 일중항산소에 의한 산화기작으로 설명할 수 있다. 일중항산소에 의한 2-decenal, 2-nonenal 및 heptanal의 생성 기작을 Fig. 4와 5에 제시 하였다. 2-Decenal의 경우 올레산에 일중항산소가 탄소 9번째에 붙어 hydroperoxide가 생성되면서 이중결합이 탄소 10-11사이에 생성된다. Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)이 hydroperoxide에서 분리되고 탄소 8-9결합이 분리되면 2-decenal이 생성 된다 (Fig. 4). 이는 삼중항산소에 의한 기작으로도 설명 가능하나 상대적으로 생성량을 비교해 보면 2-decenal이 일중항산소에 의해 발생하였음을 알 수 있다. 2-Decenal의 경우 39시간 저장기간 중 초기 시료에 비해 WRD에서는 2.52배 증가 하였으나 WRL에서는 14.13배 증가하였다(Table 1).

Heptanal과 2-nonenal의 경우 기존의 자동산화로는 생성기작이 설명 되지 않았다(25). 이는 heptanal과 2-nonenal의 생성이 일중항산소에 의한 산화기작에 의해 생성 될 수 있기 때문이다. 2-Nonenal의 경우 올레산 탄소 9번째에 hydroperoxide가 생성되면서 이중결합이 탄소 10-11사이에 생성된다. 일중항산소가 탄소 10-11사이 이중결합에 ene reaction반응으로 결합하여 탄소 10번째 hydroperoxide가 생성되면 2-nonenal이 발생하게 된다(Fig. 5, A pathway). 혹은 다른 기작으로 탄소9 hydroperoxide에서 탄소 9-10사이에서 scission이 발생하여 1-nonenal이 생성된 후 다시 일중항산소가 탄소 1번에 결합하고 이중결합

이 탄소 2-3번째로 이동하면 2-nonenal이 발생하게 된다(Fig. 5, B pathway). Heptanal의 경우 hydroperoxide가 탄소 12번 위치에 생성되어야 하나 삼중항산소나 일중항산소의 경우 12번 위치의 hydroperoxide는 발견되지 않았다. Heptanal은 2-nonenal을 시점으로 하여 일중항산소에 의해 생성될 수 있다(Fig. 5). 즉 2-nonenal의 이중결합에 일중항산소가 1,2 cycloaddition결합반응을 통해 새로운 hydroperoxide를 생성하게 되면 heptanal이 생성되게 된다. 이와 같이 일중항산소의 ene reaction과 1,2 cycloaddition을 동시에 이용한 휘발성분의 생성 기작은 여러 연구자들에 의해 그 가능성이 보고되고 있다(15,18,20).

본 연구를 통해 밝혀진 올레산에서 발생하는 휘발성물질의 연구를 통해 일중항산소에 의해 발생하는 휘발성물질의 profile을 유추할 수 있다.

요 약

불포화지방산의 대표적인 물질 중 하나인 올레산에 백열등 조사와 리보플라빈에 의해 생성되는 휘발성 물질들을 분리 및 동정하였다. 리보플라빈 첨가 시료에서는 리보플라빈 무첨가 시료 보다 39시간 동안 270%의 휘발성 물질이 더 생성되었으며 수용액형태가 비수용액 시료보다 휘발성 물질이 유의적으로 많이 발생 하였다($p < 0.05$). 2-Heptanal은 리보플라빈 첨가 시료에서만 검출되었으며 heptane, octane, heptanal, octanal,

nonanal, 2-nonenal은 리보플라빈 광산화 시료에서 대조구에 비해 39시간 동안 각각 8.71, 5.88, 2.58, 2.16, 2.80, 5.84배 이상 증가하였다. 2-Nonenal과 heptanal과 같이 기존 삼중항산소 산화기작에 의해 설명될 수 없었던 휘발성물질의 생성 기작을 일중항산소에 의한 산화 기작을 통해 제시 하였다. 본 연구는 올레산 첨가 식품의 광산화에 의한 휘발성분 profile 규명 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 서울산업대학교 학술연구 지원비로 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

문 헌

- Kritchevsky D. Fats and oils in human health. pp. 449-461. In: Food Lipids: Chemistry, Nutrition, Biotechnology. Akoh CC, Min DB (eds). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1998)
- Watkins SM, German JB. Omega fatty acids. pp. 463-494. In: Food Lipids: Chemistry, Nutrition, Biotechnology. Akoh CC, Min DB (eds). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1998)
- Min DB, Lee HO. Chemistry of lipid oxidation. pp. 175-187. In: Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress. Teranishi R, Wick EL, Hornstein I (eds). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY, USA (1999)
- Foote CS. Photosensitized oxidation and singlet oxygen: consequences in biological systems. Vol. 2, pp. 85-133. In: Free Radicals in Biology. Pryor WA (ed). Academic Press, NY, USA (1976)
- Foote CS, Wexler S. Olefin oxidations with excited singlet molecular oxygen. J. Am. Chem. Soc. 86: 3879-3883 (1964)
- Korycka-Dahl MB, Richardson T. Activated oxygen species and oxidation of food constituents. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 10: 209-240 (1978)
- Edwards AM, Silva E. Effect of visible light on selected enzymes, vitamins and amino acids. J. Photochem. Photobiol. B 63: 126-131 (2001)
- Min DB, Choi E. Effects of singlet oxygen oxidation on the flavor of foods and stability of vitamins. Food Sci. Biotechnol. 11: 582-586 (2002)
- Yang WT, Lee JH, Min DB. Quenching mechanisms and kinetics of α -tocopherol and β -carotene on the photosensitizing effect of synthetic food colorant FD and C Red No. 3. J. Food Sci. 67: 507-510 (2002)
- Foote CS, Denny RW. Chemistry of singlet oxygen quenching by β -carotene. J. Am. Chem. Soc. 90: 6232-6238 (1968)
- Lledias F, Hansberg W. Catalase modification as a marker for singlet oxygen. Vol. 319, pp. 110-119. In: Methods in Enzymology. Packer L, Sies H (eds). Academic Press, NY, USA (2000)
- Cooperman JM, Lopez R. Riboflavin. pp. 299-327. In: Handbook of Vitamins, Nutritional Biochemical and Clinical Aspects. Machlin LJ (ed). Marcel Dekker, New York, NY, USA (1984)
- Jung MY, Yoon SH, Lee HO, Min DB. Singlet oxygen and ascorbic acid effects on dimethyl disulfide and off-flavor in skim milk exposed to light. J. Food Sci. 63: 408-412 (1998)
- Li TL, King JM, Min DB. Quenching mechanisms and kinetics of carotenoids in riboflavin photosensitized singlet oxygen oxidation of vitamin D₂. J. Food Biochem. 24: 477-492 (2000)
- Huang R, Choe E, Min DB. Kinetics for singlet oxygen formation by riboflavin photosensitization and the reaction between riboflavin and singlet oxygen. J. Food Sci. 69: C726-732 (2004)
- Boff JM, Min DB. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. Compr. Rev. Food Sci. Food Safety 1: 58-72 (2002)
- Hunter JE. Dietary levels of trans fatty acids: basis for health concerns and industry efforts to limit use. Nutr. Res. 25:499-513 (2005)
- Lee JH, Diono R, Kim GY, Min DB. Optimization of solid phase microextraction on the headspace volatile compounds in parmesan cheese. J. Agric. Food Chem. 51: 1136-1140 (2003)
- Stenson DF, Lee JH, Min DB. Solid phase microextraction analyses of volatile compounds of soybean and corn oils. J. Food Sci. 67: 71-76 (2002)
- Lee JH. Photooxidation and photosensitized oxidation in linoleic acid, milk, and lard. PhD thesis, The Ohio State University, Columbus, OH, USA (2002)
- Lee EC, Min DB. Quenching mechanism of β -carotene on the chlorophyll sensitized photooxidation of soybean oil. J. Food Sci. 53: 1894-1895 (1988)
- Jelen HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wasowicz E. Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. J. Agric. Food Chem. 48: 2360-2367 (2000)
- Ho CT, Chen Q. Lipids in food flavors. An overview. pp. 2-14. In: Lipids in Food Flavors-ACS Symposium Series 558. Ho CT, Hartman TG (eds). American Chemical Society, Washington, DC, USA (1994)
- Rawls HR, VanSanten PJ. A possible role for singlet oxidation in the initiation of fatty acid autoxidation. J. Am. Oil Chem. Soc. 47: 121-125 (1970)
- Frankel EN, Neff W, Selk E. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. Lipid 16: 279-285 (1981)

(2005년 7월 2일 접수; 2005년 8월 9일 채택)