

토코페롤 및 카로틴이 정제 잣 지방질의 산화에 미치는 효과

김 명 · 이숙희* · 최홍식*†

양산전문대학 식품영양과

*부산대학교 식품영양학과

Effect of Tocopherols and Carotene on the Oxidation of Purified Pinenut Oil in the Model System

Myung Kim, Sook-Hee Rhee* and Hong-Sik Cheigh*†

Dept. of Food and Nutrition, Yangsan Junior College, Yangsan 626-800, Korea

*Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

The oxidation of purified pinenut oil containing various concentration of tocopherols and β -carotene were studied. α -tocopherol revealed an antioxidant activity at the concentration of lower than 0.05%, however, it showed a prooxidant activity when the concentration was higher than 0.05%. The antioxidant activity of γ -tocopherol was not affected by the concentrations in the range of 0.01~0.10% in pinenut oil. γ -Tocopherol resulted in higher antioxidant activity than that of α -tocopherol. β -carotene seemed to be a prooxidant when 0.01% of β -carotene was added. The fatty acids composition of purified pinenut oil have been changed during autoxidation. The concentration of linoleic acid decreased readily while oleic acid seemed to increase. And the concentration of saturated fatty acid has'nt been changed much during autoxidation.

Key words : lipid oxidation, tocopherol, β -carotene, pinenut oil, antioxidant

서 론

잣의 조지방질이 갖는 높은 산화안정성에 대해 그 산화 양상을 살펴본 결과 조지방질은 정제 단계를 거친 지방질 보다 매우 안정됨을 나타내었으며 또한 항산화제로 알려진 토코페롤이 순차적으로 감소되었고 아울러 카로티노이드도 현저히 감소되었다^[1,2]. 천연의 항산화제로 알려진 토코페롤에는 수종의 isomer가 있으며 이들이 식품과 생체에서 나타내는 항산화효과에 대한 많은 연구^[3-5]가 있으나 이를 isomer가 동일한 작용을 나타내는지는 불분명하며 최근 기질에 따라 산화촉진제로 작용되기도 한다^[6-8]고 한다. 또한 정제과정 중 제거되어지는 색소성분 중 β -카로틴은 가열과 산화에 의해 분해되며 빛에 의하여 급속히 분해되나 한편으로는 빛 차단효과를 나타내기도 한다^[9-11]고 알려져 있다.

따라서 잣 지방질의 자동산화 과정 중 일어나는 토

코페롤 및 β -카로틴의 역할을 자세히 규명하기 위해 정제 잣 지방질을 조제하고 토코페롤과 β -카로틴을 농도별로 첨가하여 이 때 나타나는 산화 양상을 통해 이들의 효과를 살펴보고자 하였다.

재료 및 방법

정제 지방질의 조제

잣 지방질은 김 등^[9]과 동일한 것으로 그 중 탈검, 탈산, 탈색된 지방질을 Mistry와 Min의 방법^[12]에 따라 정제하였다. 즉 활성화시킨 Silicic acid(100mesh, Mallinckrodt 2847, USA) 350g을 충진시킨 유리컬럼(96.52 cm × 4.57cm)에서 감압하에 지방질을 통과시킨 후 hexane 300ml로 컬럼을 용출시키고, 무색의 지방질층과 hexane층을 모아 정제 지방질(P-PNO)로 하였다. 토코페롤 isomer 표준품 및 β -카로틴은 Sigma회사(USA)의 것을 사용하였다.

* To whom all correspondence should be addressed

자동산화 조건

P-PNO에 α -토코페롤을 0.01, 0.05, 그리고 0.10% 첨가한 군, P-PNO에 γ -토코페롤을 0.01, 0.05, 그리고 0.10% 첨가한 군과 P-PNO에 α -토코페롤 및 γ -토코페롤을 각각 0.05%, 그리고 P-PNO에 β -카로틴을 0.01% 첨가한 군 및 β -카로틴 0.01%와 γ -토코페롤 0.05%를 혼합하여 첨가한 군을 조제하였다. 즉, 각각의 첨가물질을 농도별로 가하고, 이들을 모두 hexane에 충분히 녹인 후 화전 진공증발기로써 농축시키고 질소 gas로 완전히 용매를 제거한 시료 3g씩을 직경 9.5cm의 petri dish에 담아 뚜껑을 닫지 않은 상태로 50°C incubator에서 14일간 자동산화시키면서 그 변화를 측정하였다.

분석

자동산화 양상은 과산화물값¹³⁾과 conjugated diene value¹⁴⁾로 측정하였으며, 토코페롤의 정량은 Emmerie-Engle법에 의한 비색정량법¹⁵⁾에 준하여 520nm에서 분석하였으며 흡광도측정에 사용한 분광광도계는 Cecil CE 292 (England)였다. β -카로틴의 변화는 각 시료를 일정 농도로 회석하여 UV-VIS 분광광도계 (Cecil CE 599, England)에서 그 흡수스펙트럼을 살펴보았으며 이 때의 기기조건은 scale expansion 20mm/cm, speed 5 mm/sec였다. 또한 각 지방질은 1.0N-KOH 95% ethanol로 비누화 한 다음 14% BF_3 methanol 3ml를 가하여 지방산 methyl ester로 만든 다음 GLC (Shimadzu GLS-7AG, Japan)로써 지방산 조성을 분석하였다. 분석 조건은 컬럼 : 15% DEGS on shimalite AW (60~80 mesh) 유리컬럼 (3.1m × 3.2mm i.d.), carrier gas : 195°C, 검출기 온도 : 250°C, 검출기 : FID이었다.

결과 및 고찰

정제 잣 지방질의 산화에 미치는 α -토코페롤의 효과

P-PNO에 α -토코페롤을 각각 0.01, 0.05, 그리고 0.10% 첨가한 군에서의 과산화물값과 α -토코페롤의 함량변화를 비교해서 Fig. 1에 나타내었다. P-PNO의 경우 2일까지는 대단히 안정하였으나 4일 부터 과산화물값이 급격히 상승하였으며, α -토코페롤을 0.01, 0.05 (잣 조지방질 중의 총 토코페롤량 수준) 및 0.10% 순으로 첨가하였을 경우 P-PNO에서 보다 과산화물값의 상승이 느리게 진행되었으므로 본 실험에서 α -토코페롤이 항산화제로 작용하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 농도가 높아질수록 과산화물값이 증가되었다. 0.01%

첨가군에서 과산화물값이 가장 낮았으며, 0.05%, 0.10% 순으로 토코페롤의 함량이 높아질수록 과산화물값도 높아졌고 8일 이후에는 0.01% 첨가군에서 급격한 증가를 보이고 있었으나, 0.05% 및 0.10% 첨가군에서는 서서히 증가되었다. 일반적으로 토코페롤은 항산화제로 작용한다고 알려져 있으나 Cort¹⁶⁾는 oxidizing fat system에서 다른 항산화제 등과 함께 사용시 토코페롤이 최적 농도 보다 많을 경우 산화촉진 효과가 있음을 보고하였으며, 이 때 최적농도는 0.01~0.02% 또는 0.05%라고 하였다. 최근에는 aqueous media에서 α -토코페롤이 산화촉진 효과를 나타낸다고 하며¹⁷⁾, 본 실험에서도 α -토코페롤이 0.05% 이상에서는 산화촉진 작용을 하는 것으로 나타나므로 0.01% 수준이 잣의 산화안정성에 초과적인 농도라고 여겨지나 4일 이후 과산화물값이 급격히 증가되므로 이 점을 고려한다면 0.01~0.05% 사이가 유도기를 지연시키면서 항산화 작용을 유지하게 하는 적정농도라고 생각된다. 또한 α -토코페롤의 감소는 고농도(0.10%)에서는 초기 6일까지 비교적 빨리 감소하나 그 후에는 서서히 감소하는 경향을 나타내었고 저농도(0.05%)에서는 서서히 감소되었다. 그리고 P-PNO에 미량(0.82mg)¹⁸⁾ 함유된 토코페롤이 초기 2일간의 안정성에 기여한다고 여겨지며, 토코페롤의 소실과 함께 과산화물값은 급격히 증가되었고, 이 현상은 0.01% 첨가군에서도 나타났다. 동일 과산화물값에 도달하더라도 존재하는 α -토코페롤의 양은 각 시료가

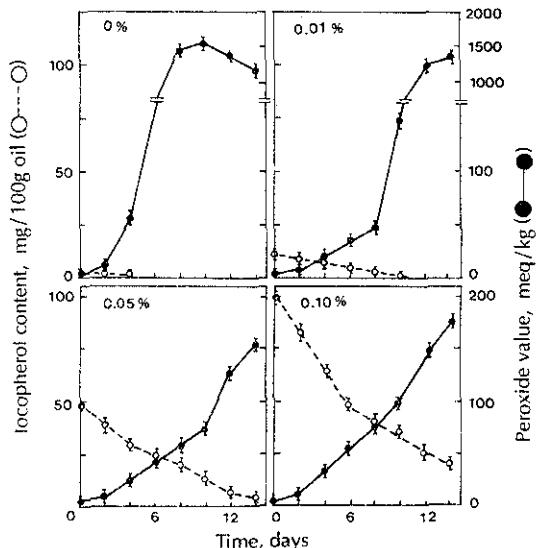


Fig. 1. Changes of tocopherol content and peroxide value in purified pinenut oil- α -tocopherol(0~0.10%) model system during autoxidation at 50°C.

가지고 있는 초기 함량에 따라 달라짐을 알 수 있으며, 따라서 α -토코페롤의 절대함량으로 각 시료의 산화정도를 나타낼 수는 없으나 상대적인 함량변화로 산화정도를 추정할 수 있으리라고 여겨진다¹⁰⁾.

정제 잣 지방질의 산화에 미치는 γ -토코페롤의 효과

P-PNO에 γ -토코페롤을 각각 0.01, 0.05, 그리고 0.10%씩 조합한 군에서의 γ -토코페롤의 변화를 과산화물값과 함께 Fig. 2에서 비교해 보았다. P-PNO는 초기 2일간은 안정하나 곧 과산화물값은 급격히 증가하였으며 10일 후에는 그 값이 1600에 이르렀다. γ -토코페롤을 첨가한 군에서는 첨가된 γ -토코페롤의 농도에 관계없이 과산화물값은 ANOVA test 결과 5% 유의수준에서 차이가 없었다. 따라서 γ -토코페롤을 첨가한 군과는 달리 초기 산화과정에서 농도 증가에 따른 산화촉진 효과는 거의 없다고 여겨진다.

γ -토코페롤 함량은 0.10% 첨가군에서 자동산화 과정 중 초기에는 급격히 감소되나 그 후 서서히 감소되며, 0.05% 및 0.01% 첨가군에서는 서서히 감소되었다. 4일 후에는 잔존하는 토코페롤이 감소되고 동시에 P-PNO는 급격히 과산화물값이 증가되었으며, 0.01%에서도 8일 이후 γ -토코페롤의 감소와 더불어 과산화물값이 급격히 증가되었다. 따라서 토코페롤의 존재가 과산화물값의 증가를 저지시키는 큰 요인으로 작용한

다고 볼 수 있었다.

정제 잣 지방질의 산화에 미치는 α -, γ -토코페롤 및 β -카로틴의 효과

P-PNO에 α -토코페롤 0.05%, γ -토코페롤 0.05%를 각각 첨가한 군 및 α -토코페롤과 γ -토코페롤 0.25%씩을 함께 첨가한 군과 γ -토코페롤 0.05%에 β -카로틴 0.01%(잣 조지방질 중의 β -카로틴량 수준)를 함께 첨가한 군에서의 과산화물값의 변화는 Fig. 3과 같다. 0.05% α -토코페롤을 첨가군에 비해 0.05% γ -토코페롤 첨가군에서 과산화물의 생성이 느렸으며, 이것은 동일 농도 조건에서 α -토코페롤에 비해 γ -토코페롤의 항산화효과가 크다는 사실을 나타내고 있다. 또한 α -토코페롤에 γ -토코페롤을 0.25%씩 함께 첨가하여 조지방질의 토코페롤 조성과 거의 비슷하게 조절한 군에서는 α - 및 γ -토코페롤이 각각 0.05%씩 첨가된 군들에 비해서 중간 정도의 항산화효과를 나타내었고 토코페롤 isomer의 혼합에 의한 상승효과는 없었다. 또한 조지방질에 비해서는 그 산화안정성이 현저히 낮았으며 이것은 조지방질에 들어있는 α , γ -토코페롤을 이외의 항산화 관련 물질들의 상호작용에 기인된 현상으로 여겨진다. 한편 β -카로틴을 0.01% 첨가한 군에서는 P-PNO 단독에서 보다 오히려 급격한 과산화물값의 증대를 나타내었고, 6일 후에는 과산화물값이 1600에 이르렀다. 그리고 γ -토코페롤 0.05%와 β -카로틴 0.01%를 함께 첨가한 군에서도 γ -토코페롤 단독으로 첨가된 군 보다 산화가 촉진되는 현상을 나타내었다. β -카로틴 분자는 공액 이중결합으로 인해 과산화반응에서 생성되는 유리기의 공격을 받기 쉬워 항산화작용을 나타내기도 하며 또 반응시스템에 따라 산화를 촉진시키기도 한다¹¹⁾. 최근의 실험들에서 β -카로틴은 산소분압에 의존하여 산소분압이 150Torr 이하에서 항산화작용을 나타내지만 산소분압이 높은 경우 항산화작용을 끊고 산화촉진 효과를 나타낸다고 보고¹²⁾되고 있다. 버터 중의 카로티노이드가 초기에는 산화작용을 저지시키나 곧 산화를 촉진시키며 그 자체의 산화생성물이 산화촉진제로 작용한다고 하였으며, $^1\text{O}_2$ 의 소거제로서의 역할도 short time effect로 설명되고 있다¹³⁾. 본 실험에서도 β -카로틴이 pigment로 작용되어 산화촉진효과를 가져온 것으로 보여지며, P-PNO의 산화에 대한 항산화작용은 β -카로틴 보다 토코페롤이 우세함을 나타내었다.

Conjugated dienoic acid의 생성은 지방질의 자동산화 과정 중 초기단계에서 이루어지므로 초기단계의 지

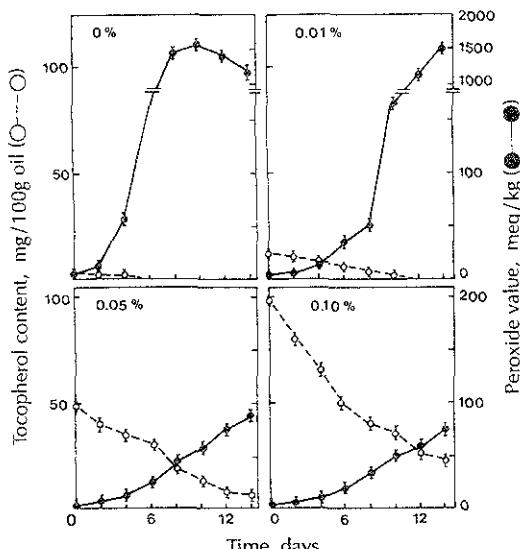


Fig. 2. Changes of tocopherol content and peroxide value in purified pinenut oil- γ -tocopherol(0~0.10%) model system during autoxidation at 50°C.

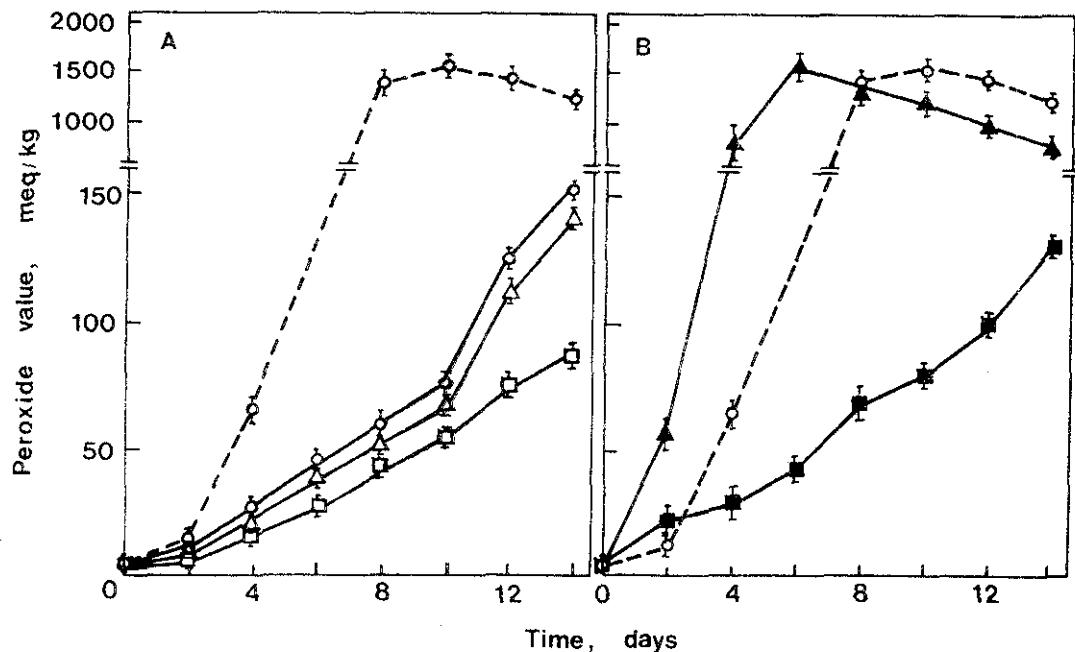


Fig. 3. Changes of peroxide value of purified pinenut oil(P-PNO)-tocopherol isomers(A) and β -carotene(B) model system during autoxidation at 50°C.

P-PNO (○---○), P-PNO+0.05% α -tocopherol (○—○), P-PNO+0.05% γ -tocopherol (□—□), P-PNO+0.025% α -tocopherol+0.025% γ -tocopherol (△—△), P-PNO+0.01% β -carotene (▲—▲), P-PNO+0.01% β -carotene+0.05% γ -tocopherol (■—■)

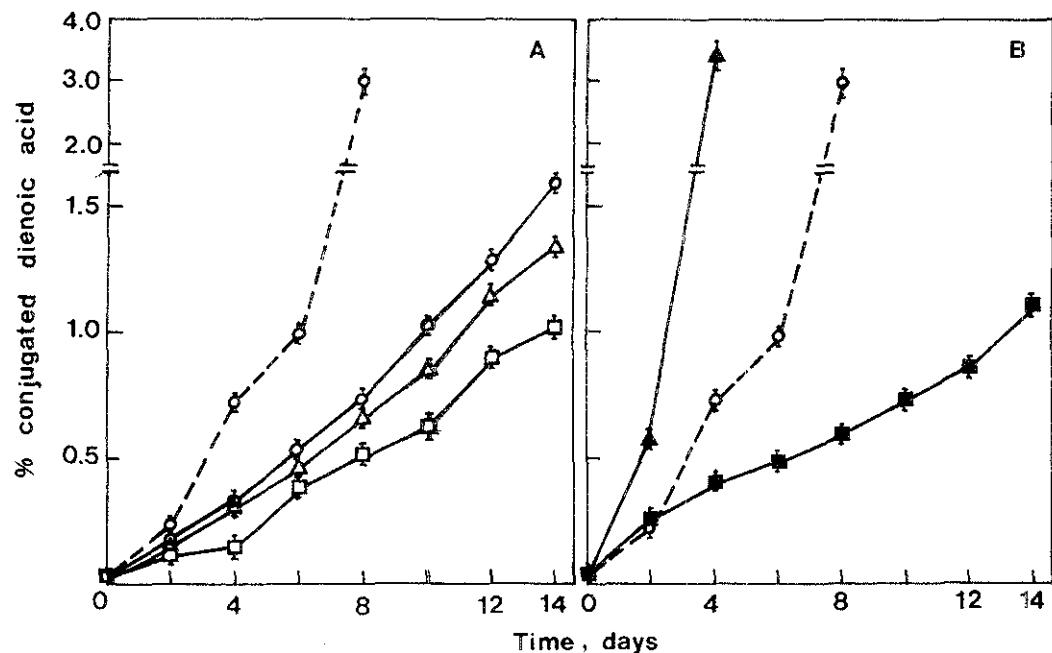


Fig. 4. Formation of conjugated dienoic acid of purified pinenut oil(P-PNO)-tocopherol isomers(A) and β -carotene(B) model system during autoxidation at 50°C.

P-PNO (○---○), P-PNO+0.05% α -tocopherol (○—○), P-PNO+0.05% γ -tocopherol (□—□), P-PNO+0.025% α -tocopherol+0.025% γ -tocopherol (△—△), P-PNO+0.01% β -carotene (▲—▲), P-PNO+0.01% β -carotene+0.05% γ -tocopherol (■—■)

방질의 산화를 평가할 수 있는 효과적인 방법으로 이 용되고 있으며 본 실험에서 conjugated dienoic acid의 생성은 Fig. 4와 같다. α -토코페롤 0.05% 첨가군에 비해 γ -토코페롤 0.05% 첨가군에서 conjugated dien-

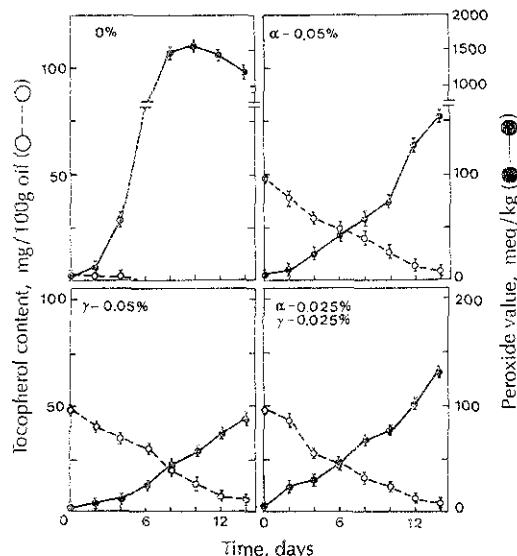


Fig. 5. Changes of tocopherol content and peroxide value in purified pinenut oil-tocopherol isomers (0~0.05%) model system during autoxidation at 50°C.

oic acid의 생성이 낮았으며, α -토코페롤 0.025%, γ -토코페롤 0.025% 씩을 함께 첨가한 군에서는 중간정도의 생성을 볼 수 있었다. 여기에서도 β -카로틴은 conjugated dienoic acid의 생성을 촉진시키는 작용을 나타내어 P-PNO에 α -토코페롤을 0.05% 첨가군 보다 β -카로틴을 0.01% 함께 첨가한 군에서 모두 conjugated dienoic acid 생성이 증가되었다. 이 때의 토코페롤 함량의 변화를 살펴보면 Fig. 5에서와 같이 α -토코페롤이 γ -토코페롤에 비해 비교적 빠르게 감소되었고 동량 혼합군에서는 초기에는 다소 빠르게 감소되었으나 6일 이후에는 서서히 감소되어 산화가 어느 정도 진행되어도 모든 군에서 토코페롤이 잔존함을 볼 수 있었다.

P-PNO에 첨가된 β -카로틴의 변화는 Fig. 6과 같다. P-PNO에 0.01%의 β -카로틴만 첨가한 경우 visible 영역의 특징적인 흡수 spectrum은 급격히 변화되어 4일 후 440nm 이후에서의 흡수 peak는 거의 나타나지 않았으며 380~420nm에 이르는 광장에서의 흡수대의 증가가 있었다. 그러나 P-PNO에 0.01% β -카로틴과 0.05% γ -토코페롤을 함께 첨가했을 경우에는 β -카로틴의 감소가 대단히 느렸다. 따라서 산화가 진행됨에 따라 β -카로틴의 분해가 일어나며 그 분해정도는 지방질의 산화정도와 밀접하게 관계를 갖는다고 여겨진다.

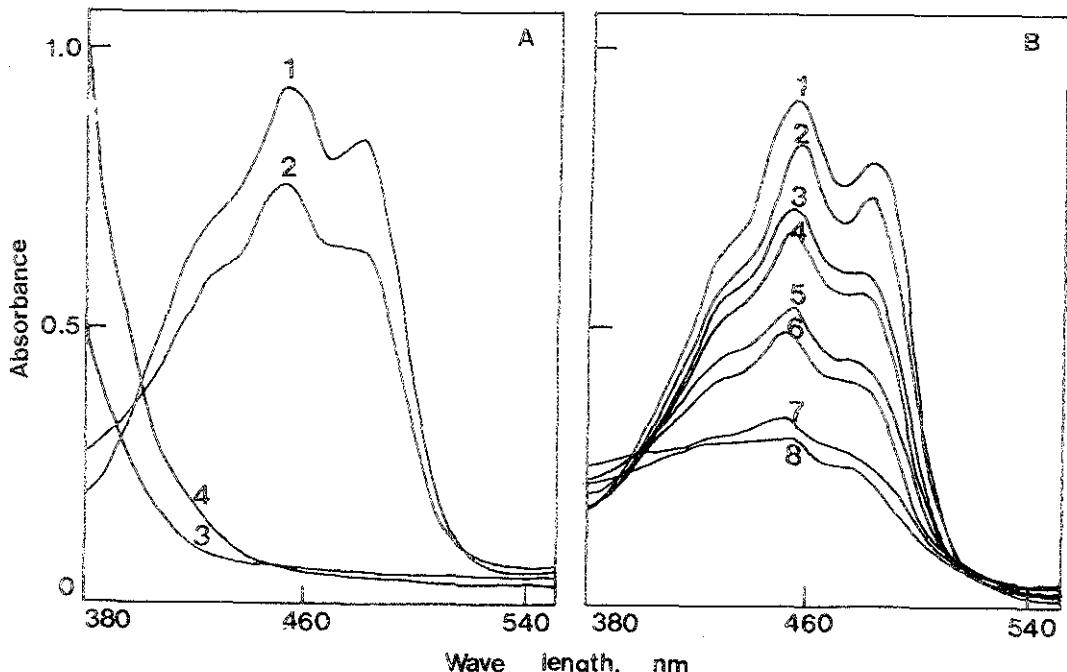


Fig. 6. Changes of absorption spectra of β -carotene in purified pinenut oil during autoxidation.

1~8 are the absorption spectra after 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 days storage at 50°C. Purified pinenut oil with 0.01% β -carotene (A), purified pinenut oil with 0.01% β -carotene and 0.05% γ -tocopherol (B).

Aray 등¹⁹에 의하면 β -카로틴의 안정성은 수분활성도에 크게 좌우되고 수분활성도가 증가됨에 따라 β -카로틴의 산화는 느려지며 butyl hydroxy anisol, propyl gallate 같은 항산화제를 첨가하면 수분활성도에 관계없이 안정하고 β -카로틴의 항산화효과는 δ -토코페롤과의 공존에 의해 조장된다고 하며, Terao 등²⁰은 대두유에서 β -카로틴과 δ -토코페롤과의 공존효과가 나타나고 있다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 γ -토코페롤이 β -카로틴의 안정성을 부여하는 것으로 여겨진다.

동일 조건에서 초기와 14일 후의 지방산 조성의 변화를 살펴보면 Table 1과 같다. P-PNO의 지방산 조성은 linoleic acid(46.1%), oleic acid(25.6), arachidonic acid(15.5%) 순으로 함유되어 있었으며, 포화지방산이 22.3%임에 비해 불포화지방산은 77.7%로 불포화지방산의 함량이 대단히 높았으며, 이 중 MUFA는 26.1%, PUFA는 51.6%로 이루어져 있었다. α -토코페롤 첨가군에 비해 비교적 산화가 느린 γ -토코페롤 첨가군에서는 PUFA의 함량이 좀 더 많았으며 MUFA는 비교적 적었다. 급격한 산화가 일어난 β -카로틴 첨가군에서는 linoleic acid가 절반 이하로 감소되었으며 따라서 상대적으로 oleic acid가 증가되는 경향을 보이고 있으나 포화지방산의 상대적 함량은 큰 변화가 없었다.

요약

정제 잣 지방질에 토코페롤 isomer 및 β -카로틴을 첨가하여 지방질의 산화과정 중 나타내는 이들의 작용을 살펴보았다. α -토코페롤은 항산화제로 작용하여 유도기를 자연시키나 첨가농도가 0.05% 이상에서 오히려 산화가 촉진되므로 본 실험에서는 0.05% 첨가가 잣 지방질의 안정성을 유지하는 적정농도라고 추정되었다. γ -토코페롤은 항산화작용을 나타내었고 이 때는 α -토코페롤과는 달리 농도에 따른 항산화력의 차이는 없었다. 또한 동일 농도에서 α -토코페롤에 비해 γ -토코페롤의 항산화효과가 크며 동량 혼합시에는 중간 정도의 항산화효과를 나타내었으며 상승효과는 없었다. β -카로틴을 0.01% 첨가하였을 때 지방질의 산화는 촉진되었으며, γ -토코페롤이 공존할 때 산화정도는 감소되었다. β -카로틴의 분해는 지방질의 산화에 의존하며 토코페롤이 공존할 경우 분해가 느렸다. 따라서 정제 잣 지방질의 산화안정성에는 β -카로틴 보다 토코페롤의 영향이 크다고 볼 수 있었으며, 지방산 조성은 산화가 진행될수록 linoleic acid가 급격히 감소되었으며 상대적으로 oleic acid가 증가되었으나 포화지방산들은 큰 변화가 없었다.

Table 1. Fatty acid composition of purified pinenut oil(PNO) - α -, γ -tocopherol (T) and β -carotene (C) model system autoxidized at 50°C for 14 days
(Area %)

Fatty acid	0		14th						
	PNO only	PNO only	PNO+0.05% α -T	PNO+0.05% γ -T	PNO+0.25% α -T 0.05% γ -T	PNO+0.01% β -C	PNO+0.05% β -C PNO+0.05% γ -T		
12 : 0	Trace	Trace	0.1	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
14 : 0	0.1	Trace	0.1	Trace	Trace	0.4	Trace	Trace	Trace
16 : 0	5.1	12.1	5.4	5.2	5.4	13.2	5.1	5.1	5.1
18 : 0	1.6	4.5	2.3	2.3	2.5	4.8	2.2	2.2	2.2
18 : 1	25.6	44.7	28.8	27.7	28.9	39.8	27.5	27.5	27.5
18 : 2	46.1	23.5	42.5	43.3	42.9	20.4	44.0	44.0	44.0
20 : 0	15.5	5.9	15.2	15.9	16.0	6.7	15.6	15.6	15.6
18 : 3	2.3	3.7	2.2	2.3	2.2	4.2	2.5	2.5	2.5
20 : 1	0.5	5.7	1.4	0.9	1.2	10.3	0.6	0.6	0.6
20 : 2	1.0	Trace	0.7	0.9	0.3	Trace	0.8	0.8	0.8
20 : 3	2.0	Trace	1.1	1.6	0.7	Trace	1.5	1.5	1.5
20 : 4	0.2	Trace	0.1	Trace	Trace	0.3	0.1	0.1	0.1
SFA	22.3	22.5	23.1	23.4	23.9	25.1	22.9	22.9	22.9
MUFA	26.1	50.4	30.2	28.6	30.1	50.1	28.1	28.1	28.1
PUFA	51.6	27.2	46.6	48.1	46.1	24.9	48.9	48.9	48.9
P/M/S	1.0/0.5/0.4	1.0/1.9/0.8	1.0/0.6/0.5	1.0/0.6/0.5	1.0/2.7/0.8	1.0/2.0/1.0	1.0/0.6/0.5	1.0/0.6/0.5	1.0/0.6/0.5

SFA or S ; saturated fatty acids, MUFA or M ; monounsaturated fatty acids, PUFA or P ; polyunsaturated fatty acids

문학

1. 김명, 이숙희, 유정희, 최홍식 : 잣 지방질의 산화안정성에 관한 연구. *한국식품과학회지*, **20**, 868(1988)
2. 김명 : 잣 지방질의 자동산화에 따른 토코페롤 및 카로티노이드의 변화. *한국영양식량학회지*, **22**, 96(1993)
3. Simic, M. G. and Karel, M. : Autoxidation in food and biological systems. Plenum Press, New York, p. 261(1980)
4. Cort, W. M. : Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate, and ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 32(1974)
5. Cort, W. M. : Hemoglobin peroxidation test screens antioxidants. *Food Technol.*, **28**, 60(1974)
6. Terao, I. and Matsushita, S. : The peroxidizing effect of α -tocopherol on autoxidation of methyl linoleate in bulk phase. *Lipids*, **21**, 255(1986)
7. Koskas, J. P., Cillard, J. and Cillard, P. : Autoxidation of linoleic acid and behavior of its hydroperoxides with and without tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1466(1984)
8. Cillard, J., Cillard, P., Cormier, M. and Girre, L. : α -Tocopherol prooxidant effect in aqueous media. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 252(1980)
9. Premavalli, K. S. and Arya, S. S. : Stability of watermelon carotenoid extract in isolated model systems. *J. Food Technol.*, **20**, 359(1985)
10. Pesek, C. A. and Warthesen, J. J. : Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system. *J. Food Sci.*, **52**, 744(1987)
11. Carnevale, J., Cole, E. R. and Crank, G. : Fluorescent light catalyzed autoxidation of β -carotene. *J. Agri. Food Chem.*, **27**, 462(1979)
12. Mistry, B. C. and Min, D. B. : Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, **52**, 786(1987)
13. A.O.C.S. : *Official and Tentative Method of AOCS*. 3rd ed., Am. Oil Chem. Soc., Champaign, Cd 8-53(1973)
14. A.O.C.S. : *Official and Tentative Method of AOCS*. 3rd ed., Am. Oil Chem. Soc., Champaign, Ti La-64(1973)
15. Tsai, C. C. : An improved spectrophotometric method of the determination of tocopherols using 4,7 diphenyl-1,10-phenanthroline. *Anal. Chem.*, **33**, 1849(1961)
16. Widicus, W. A. and Kirk, J. R. : Storage stability of α -tocopherol in a dehydrated model food system containing methyl linolate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 575(1981)
17. Olson, J. A. : Biological actions of carotenoids. *J. Nutr.*, **119**, 94(1989)
18. Burton, G. W. and Ingold, K. U. : β -carotene : an unusual type of lipid antioxidant. *Science*, **224**, 569(1984)
19. Aray, S. S., Natesan, V., Parihar, D. B. and Vijayraghavan, P. K. : Stability of carotenoids in dehydrated carrots. *J. Food Technol.*, **14**, 579(1979)
20. Terao, J., Yamauchi, R., Murakami, H. and Matsushita, S. : Inhibitory effect of tocopherols and β -carotene on singlet oxygen-initiated photooxidation of methyl linoleate and soybean oil. *J. Food Preser.*, **4**, 79(1980)

(1994년 10월 17일 접수)