

## 總 說

## 食用油脂의 自動酸化

朴 東 基

建國大學校 自然科學大學 生化學科

## Autoxidation of Edible Fats and Oil

Park, Dong-Ki

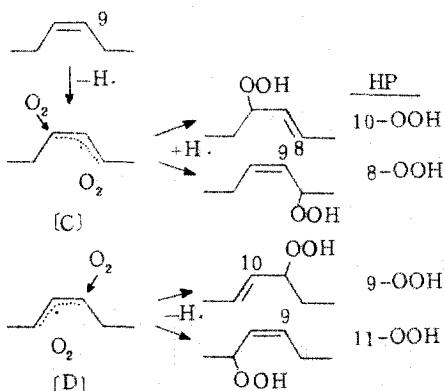
Dept. of Biochemistry, Kon-Kuk University

(Received March 4, 1985)

食品中の油脂は保存中 空氣中の 酸素와 接觸해서 酸化가 일어나 그結果, 不快한 氷새를 發生함과 同時に 毒性을 나타내는 등 食品의 品質을 低下시킴은 물론 養養上 바람직하지 못한 여러 가지 變化를 일으킨다.

油脂의 自動酸化는 不飽和油脂에 對하여 일어나며, 遊離라디カル連鎖反應(free radical chain reaction)에 의해서 進行한다. 먼저 모노하이드로페르옥사이드(mono-hydroperoxide : MHP)가 生成되어 이것이 酸化, 分解 및 重合反應을 일으키면서 各種 多樣한 二次生成物이 生成되어 變敗의 原因物質을 만드는 것으로 생각된다.

筆者は 食用油脂의 主成分인 脂肪酸 및 트리아실글리세롤(triacylglycerol : TG)의 自動酸化機構(autoxidation mechanism) 및 酸化生成物에 對하여 研究하고자 한다.



## 1. 不飽和脂肪酸의 自動酸化

## (1) 不飽和脂肪酸의 自動酸化機構

不飽和脂肪酸의 自動酸化는 라디칼連鎖反應에 의해 일어나는 事實은 잘 알려져 있다<sup>1)</sup>. 먼저 Fig. 1에서 보는 것처럼, MHP가 共鳴現象에 의해 數種의 异性質體가 生成되는 것으로 생각된다<sup>2)</sup>.

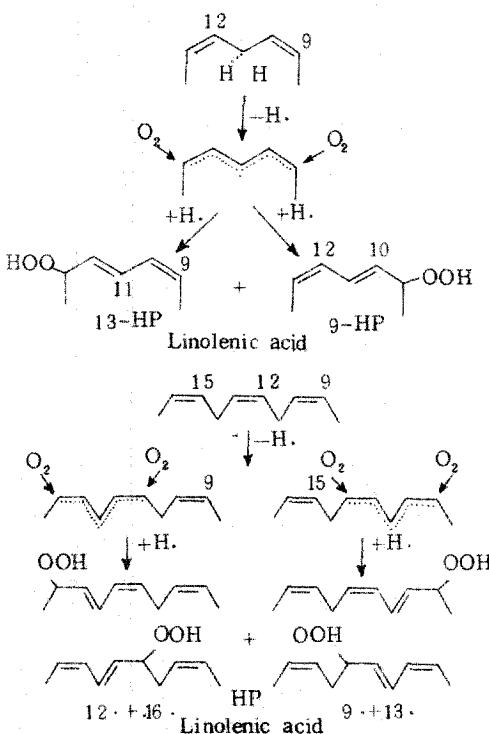


Fig. 1. Autoxidation mechanism of unsaturated fatty acid.

酸素分子가付加될 때에 二重結合에 移動이 일어나, linoleic acid(18:2) linolenic acid(18:3) 및 arachidonic acid(20:4)으로부터 生成되는 MHP는 모두 짹지은 二重結合(conjugated-dien)型이다.  
이들 脂肪酸에스테르의 酸化生成物로부터 얻어진 MHP를 還元, 水素添加, TMS化하여 GC-MS分析結果로 얻어진 MHP異性質體의 組成比를 Table 1에 나타냈다<sup>2)</sup>. 18:1의 methyl ester 경우 8-, 11-異性質體는 9- 및 10-異性質體에 比해 多少 많다. 18:2의 경우 同量의 9- 및 13-MHP가 生成되었으며, 18:3의 경우는 9- 및 16-MHP, 쪽이 12- 및 13-異性質體에 比해 높은 比率로 生成된다. 한편 20:4의 경우, 6種의 異性質體가 檢出되었으며, 18:3의 生

成物 처럼 양 끝쪽에 생긴 MHP의 量이 多이 나타난다. 天然油脂는 이들 不飽和脂肪酸의 에스테르結合에 의해 構成된 TG의 混合物이므로 自動酸化中에相互 어떤 作用이 있는지 檢討해 볼 必要가 있다.

Frankel<sup>2)</sup> 등은 18:1, 18:2 및 18:3의 麥脂에 스테로이의 混合物을 酸化시켜 그들이 生成하는 MHP의 組成을 GC-MS, 分析을 통해 조사(=Table 2). 18:1의 경우 10- 및 11-MHP가 다른 異性質體들과 重複되지 않는다는 點에 考慮하여 (Fig. 1 참조), 다른 脂肪酸 MHP의 生成量은 이들을 뛰 差에 의해 서 계산했다. linoleic acid과 linolenic acid을 混合했을 경우 酸化生成物을 보면 18:3로부터 由來된 MHP量이 많음을 알 수 있는데 이는 linolenic acid의

Table 1. GC-MS Analysis of Isomeric Hydroxyoctadecanoate from Autoxidized Fatty Acid Methyl Ester

FAME	PV	Relative percent**							
		8-OH	9-OH	10-OH	11-OH	12-OH	13-OH	15-OH	16-OH
18:1	200~461	27	23	23	27				
18:2	261~1,249		50				50		
18:3	212~495		31			11	12		46

Table 2. GC-MS Analysis of Autoxidized Mixtures of Oleate(O1): Linoleate(Lo): Linolenate(Ln)

Mixtures O1:Lo:Ln	PV	Temp °C	Relative percent						Hydroperoxides, % <sup>a)</sup>			
			8-OH	9-OH	10-OH	11-OH	12-OH	13-OH	16-OH	O1	Lo	Ln
0:1:1	200	60	-	36.3	-	-	3.9	43.2	16.6	-	64	36
	491	60	-	42.1	-	-	3.6	36.7	17.6	-	62	38
	1,197	60	-	44.1	-	-	3.4	38.1	14.4	-	68	32
0:1:1	401	80	-	38.3	-	-	4.1	34.5	23.1	-	52	48
	1,238	80	-	41.0	-	-	5.2	38.8	15.0	-	64	36
	340	80	-	35.2	-	-	0.1	36.9	27.9	-	68	32
0:9:1	1,708	80	-	47.9	-	-	1.6	46.6	3.9	-	90	10
	120	60	5.2	29.3	5.3	4.8	6.8	12.1	36.5	24	-	76
	574	60	6.0	27.3	5.7	4.5	6.8	8.4	41.3	15	-	85
1:0:1	763	60	6.7	29.5	5.6	5.8	8.0	9.4	35.0	24	-	76
	552	80	5.3	21.2	2.9	3.1	5.6	13.5	48.4	4	-	96
	1,181	80	9.7	21.3	8.6	8.2	11.1	8.4	32.7	22	-	78
9:0:1	530	80	24.5	24.0	20.7	24.6	1.2	1.3	3.7	91	-	9
	1,353	80	25.8	20.9	20.9	24.2	0.9	0.9	6.2	89	-	11
	114	60	2.6	35.7	2.0	2.3	5.0	28.1	24.4	9	39	52
1:1:1	563	60	3.1	41.0	2.1	2.3	3.6	32.5	15.4	9	57	34
	1,071	60	3.3	41.4	2.2	2.3	3.1	33.5	14.2	9	60	31

a) Assuming that  $12\text{-OH} + 16\text{-OH} = 56.5\%$  in autoxidized linolenate (Table III) and that  $10\text{-OH} + 11\text{-OH} = 50\%$  in autoxidized oleate(1). Ln-hydroperoxide =  $(12\text{-OH} + 16\text{-OH}) / 0.565$ . O1-hydroperoxides =  $(10\text{-OH} + 11\text{-OH}) \times 2$ . Lo-hydroperoxides =  $100 - (Ln\text{-OOH} + O1\text{-OOH})$ .

Table 3. Quantitative Changes of Monohydroperoxides at the Autoxidation of Methyl Linoleate

Temperature (°C)	Incubation time (hr)	Produced monohydroperoxides (wt %)	Ratio of geometrical isomers cis-trans:trans-trans
37	48	11	60:40
	96	24	49:51
	144	14	44:56
60	12	12	43:57
	24	23	35:65
90	3	16	32:68

MHP 가 쉽게 分解되어 残存量이 적기 때문이다. 三種의 不饱和脂肪酸을 꼭 같이 섞었을 때 酸化初期에 있어서는 linolenic acid에서 由來된 MHP 가 많으나 酸化가 進行됨에 따라 역전 現象을 나타내고 있다.

高速液體クロマト그래피(HPLC)를 利用하면 MHP 異性體混合物을 보다 細分해서 分離해 볼 수 있다. Chan<sup>3)</sup> 등은 methyl linolenate monohydroperoxid (LAME-MHP)를 還元한 뒤, HPLC에 의해 8種類의 成分으로 分離했다. 各各의 分割(fraction)에 對하여 UV, IR, GC-MS를 利用해 機如, 位置異性質體를 決定했다(Fig. 2),

9-1 12-1 13- 및 16-異性質體의 組成比는 33:10 : 13:44로 역시 바깥쪽에 있는 9-와 16-異性質體가 많았다. methyl olate 및 methyl linolate의 MHP의 異性質體에 對해서도 HPLC에 의해서 Neff<sup>4)</sup> 등이 分析을 실사했다. MHP의 異性質體가 生成될 때, cis型이 trans型으로 轉換한다는 事實은 잘 알려져 있다.<sup>5)</sup> 이의 比率은 時間과 溫度 및 基質의 濃度의 영향을 받게된다<sup>6)</sup>. 時間의 經過와, 더불어 더욱 安定한 trans型으로 轉換되며(Table 3), 이는 溫度가 높을수록 變化하기 쉬우며(Table 4), 또한 基質의 濃度가 낮을수록 變화하기 쉽다. 그러나 抗酸化劑의 添加로 이들의 變化를 억제할 수 있다.

位置異性質體의 變化도 高溫에서 쉽게 일어나며<sup>17)</sup> linoleic acid의 MHP의 경우는 20°C에서는 安定하나 溫度가 上昇함에 따라 9- 및 13-異性質體 사이에 異性體가 일어난다. 이 反應은 용매의 영향을 받게 되며, 極性이 낮은 溶媒일수록 일어나기 쉽다. 이 反應은 또한 抗酸化劑를 添加함으로써 억제되는 것으로 보아 라디칼構造를 거쳐 異性質體의 變化가 일어나는 것으로 생각된다.

## 2. 不饱和 triacylglycerol(TG) 및 植物性 油脂

### (1) 不饱和 TG 및 植物性油脂의 MHP

triolein(TO), trilinolein(TL), trilinolenin(TLn) 및 植物性油脂를 自動酸化시켜 生成된 TG-MHP를 水素添加, 에스테르화하여 脂肪酸메칠에스테르로 만든 다음 TMS誘導體로 誘導하여 GC-MS에 의한 分析結果를 Table 5, 6에 나타냈다<sup>8)</sup>. 各 異性質體의

Table 4. Ratio of Geometrical Isomers at the Degradation of Monohydroperoxides

Day	Monohydroperoxides content (wt %)	Ratio of geometrical isomers cis-trans:trans-trans
0	100	66:34
2	43	51:49
4	11	39:61
6	2	16:84

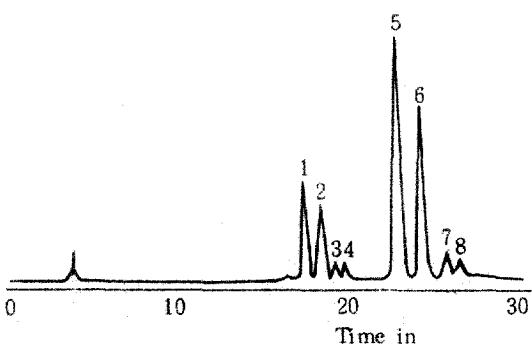


Fig. 2. High performance liquid chromatography of isomers of methyl hydroxylinolenate. column packing : Partisil-5; eluting solvent : 0.75% ethanol in hexane; rate of solvent flow : 4 ml/min. Structures of isomers : 1, 13-cis-trans ; 2, 12-cis-trans ; 3, 12-trans-trans ; 4, 13-trans-trans ; 5, 16-cis-trans ; 6, 9-cis-trans ; 7, 16-trans-trans ; 8, 9-trans-trans.

Table 5. The Isomeric Compositions of Methyl Hydroxy Octadecanoate Obtained from MHP of Unsaturated TG

TG	Peroxide value(meq/kg)	Percent composition							
		8-OH	9-OH	10-OH	11-OH	12-OH	13-OH	14-OH	15-OH
TO	670	27	24	20	29	-	-	-	-
	1,300	26	22	22	30	-	-	-	-
	1,600	25	22	22	31	-	-	-	-
TL	51	-	49	-	-	-	51	-	-
	170	-	48	-	-	-	52	-	-
	230	-	53	-	-	-	47	-	-
	2,500	-	53	-	-	-	47	-	-
TLN	89	-	37	-	-	6	11	-	46
	390	-	39	-	-	7	8	-	46
	540	-	38	-	-	7	8	-	47
	940	-	39	-	-	8	9	-	44

Table 6. The Isomeric Compositions of Methyl Hydroxy Octadecanoate Obtained from Autoxidized Soybean Oil and Soybean Oil TG

PV (meq/kg)	Percent composition								
	8-OH	9-OH	10-OH	11-OH	12-OH	13-OH	14-OH	15-OH	16-OH
<b>Soybean oil</b>									
19	2	39	(5)	tr.	10	39	-	-	5
64	1	44	2	tr.	6	41	-	-	6
93	1	46	2	tr.	4	40	-	-	7
110	1	47	2	tr.	3	41	-	-	6
210	1	46	3	tr.	3	41	-	-	4
470 <sup>a</sup>	3	45	3	1	3	41	-	-	4
1,400 <sup>a</sup>	2	47	2	2	tr.	46	-	-	1
<b>Soybean oil TG</b>									
26	5	45	3	3	(3)	37	-	-	(4)
58	4	46	3	3	(3)	39	-	-	(3)
140	3	49	2	2	tr.	41	-	-	3
480 <sup>a</sup>	3	48	1	2	tr.	44	-	-	(2)

tr.: Trace amounts (less than 1%). Percent in Parentheses:  $\alpha$ -cleavage ions of the isomers were detected incompletely in the mass chromatogram.

a: MHP fractions of oxidized oil were used for the determination of isomeric composition.

組成에 있어서는 그들의 脂肪酸의 경우(Table 2)와 같은 結果를 나타냈으며, 酸化度에 關係없이 异性質體組成比는 一定했다. 한편, 植物性油脂의 酸化生成物中 MHP에 있어서는 그의 异性質體組成比가 油脂의 脂肪酸組成을 잘 反映하고 있다.

즉, 大豆油의 酸化에 있어서 MHP가 生成된 不飽和脂肪酸斗種類를 보면, 過酸化物質(PV)가 높아감에 따라 18:1로부터 由來된 MHP가 增加하는 반

面, 18:3由來의 MHP가 減少되었다(Fig. 3). 이 같은 結果는 不飽和度가 높은 脂肪酸殘基의 MHP가 二次反應을 받기 쉽다는 事實을 말해주고 있으며 이는 遊離脂肪酸에 있어서의 結果와 같은 傾向을 나타내고 있다.

TL을 自動酸化시켜 이로 부터 얻어진 MHP에 對하여 HPLC의 分析結果를 Fig. 4에 表하였다<sup>9</sup>. 각각의 Peak에 對하여 IR, GC-MS 및 酶素分解의 分析

結果, 各異性質體의 構造가 明確졌다.  $\alpha$ - 및  $\beta$ -位의 酸化는 無作爲의 으로 일어나고 있음을 보여주고 있다. 한편 酸化油脂를 直接 HPLC에 injection 한 結果 TG-MHP의 Peak面積과 過酸化物價(10~50meq/kg) 사이에는 直線關係를 나타냈다 (Fig. 5). 이와 같은 事實로 HPLC는 自動酸化生成物의 構造解析 및 酸化初期에 있어서 油脂의 安定度를 測定함에 有用한 手段이 될 수 있음을 보여주고 있다.

#### (2) TG 및 植物性油脂의 無作爲에스테르交換反應 (interesterification reacting)과 酸化安定性

에스테르交換反應은 TG의 分子種組成에 變化를 일으켜 油脂의 物性을 改良할 目的으로 널리 利用되고 있다. 이 反應에 따른 酸化安定性의 變化에 對合成 TG 및 大豆油를 가지고 檢查했다<sup>10)</sup>.

合成 TG의 경우, 에스테르交換反應에 의해 TG分子種組成이 현저하게 變化(2種에서 4種으로 GLC上의 分離로) 함에도 불구하고 酸化安定性에는 전연 變化를 나타내지 않았다 (Fig. 6). 그러나 市販 大豆油에 있어서는 에스테르交換 結果 酸化安定性이 현

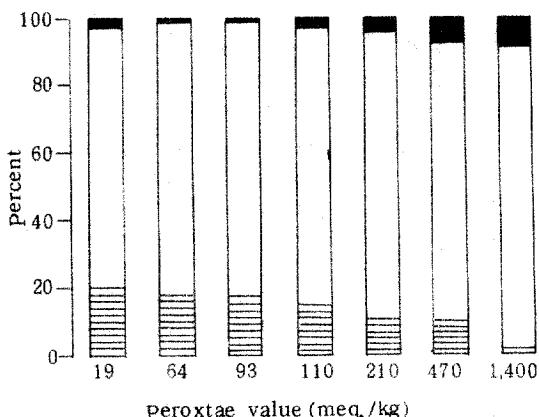


Fig. 3. The proportion of unsaturated fatty acyl group of soybean oil to the formation of hydroperoxy fatty acid components

■ : 18:1 ; □ : 18:2 ; ▨ : 18:3.

The proportion of each acyl group was calculated as follows : 18:3 = (12-OH) + (16-OH) + 0.78 × (16-OH) + 0.19 × (16-OH)  
 18:2 = 1.0 × [(13-OH) - 0.19 × (16-OH)] + [(13-OH) - 0.19 × (16-OH)]

$$18:1 = 100 - (18:3 + 18:2)$$

$$0.78 \times (16-OH) : 9-OH \text{ from } 18:3.$$

$$0.19 \times (16-OH) : 13-OH \text{ from } 18:3.$$

$$1.0 \times [(13-OH) - 0.19 \times (16-OH)] : 9-OH \text{ from } 18:2.$$

$$(13-OH) - 0.19 \times (16-OH) : 13-OH \text{ from } 18:2.$$

저하게 低下했다. 에스테르交換後에 있어서 大豆油中의 tocopherol(TOC)含量이 크게 減少했다(大豆油에 對하여 殘存率,  $\alpha$ -TOC = 0%,  $\gamma$  = 12%,  $\delta$  =

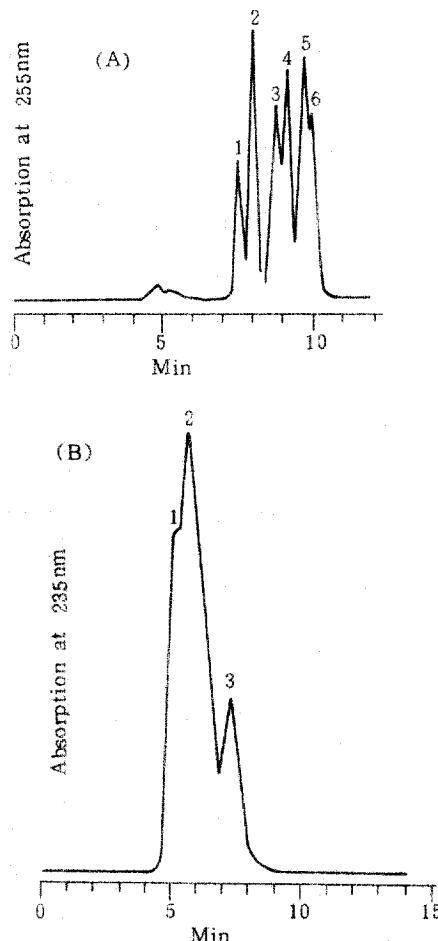


Fig. 4. HPLC of TL-MHP

Operation conditions were as follows : A, column packing of Zorbax SIL, eluting solvent of 1.0% isopropanol in hexane, flow rate of 1.0 ml/min; and B, column packing of Zorbax ODS, eluting solvent of acetonitrile and isopropanol (3:1) and flow rate of 1.5 ml/min. Peaks were identified to be as follows : A-1,  $\beta$ -13-hydroperoxy-(c-t) isomer ; A-2,  $\alpha$ -13-hydroperoxy-(c-t) isomer ; A-3, and A-4, a mixture of 9-(c-t) and 13-hydroperoxy-(t-t) isomer ; A-5,  $\beta$ -9-hydroperoxy-(t-t) isomer ; A-6,  $\alpha$ -9-hydroperoxy-(t-t) isomer ; B-1, 13-hydroperoxy-(t-t) isomer ; B-2, a mixture of 9-hydroperoxy-(c-t) and 13-hydroperoxy-(c-t) isomers ; B-3, 9-hydroperoxy-(t-t) isomer.

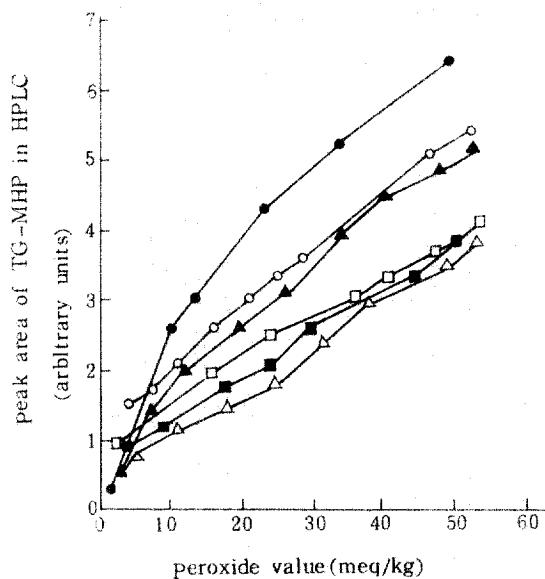


Fig. 5. Relationship between Peak Ratio of TG-MHP on HPLC and Peroxide Value of Oxidized Vegetable Oil.

▲ soybean oil, △ commercial salad oil, ■ sesami oil, ○ peanut oil, ● corn oil, □ linseed oil.

The procedure and conditions of HPLC analysis of each oxidized oil were the same as described in the legend to Fig. 4.

39%). 에스테르交換反應中 TOC 은 少量 빠에 分解하는데 차나지 않으나 反應中 生成되는 비누 및 色素를 제거시키는 過程에서 대부분 減少를 보였다. 以上의 結果로부터 大豆油의 경우 에스테르交換反應에 따른 TOC 量의 減少가 酸化安定性을 低下시키는 要因이 되고 있다고 생각할 수 있다. 즉, 食用油의 에스테르交換反應에 있어서 TG 分子種組成의 變化豆나도 TOC 量의 減少가 酸化安定性에 크게 영향을 미치고 있는 것으로 나타났다.

(3) 合成 TG 및 食用油脂分子種組成과 酸化安定性  
食用油脂의 主成分인 TG 는 構成하고 있는 脂肪酸에 의해 多數의 分子種이 存在하고 있다. 그러므로 TG 分子種組成과 酸化安定性과의 關係를 明確히 밝힐 必要가 있다. 合成 TG 를 에스테르交換시켜 갖가지 分子種을 만들어 自動酸化시킨 뒤 각種 TG 分子種의 量의 變化를 經時의 으로 分析했다<sup>10</sup>. tricaprin(TCo), tricaprin(TCr), tripalmitin(TP) 및 trilinolein(TC)을 가지고 에스테르交換을 시킨 결과 16種의 TG 分子種이 GLC에 分離되어(Fig. 7), 이를

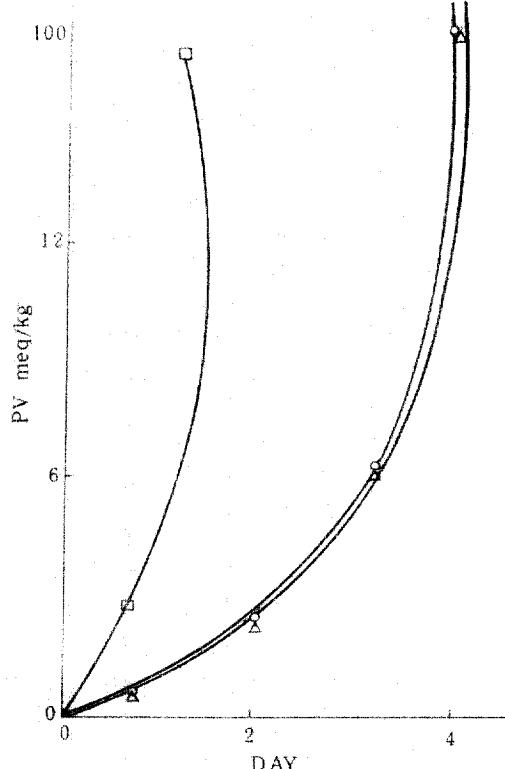


Fig. 6. Effect of interesterification against autoxidative stability of TL and TLa mixtures  
□ : TL ; ○ : TL and TLa mixture ; △ : interesterified TL and TLa mixtures.  
TG (100 mg) was autoxidized in the dark at 60°C. Autoxidative extent was determined by measuring PV after intervals of time.

分子種의 酸化安定性은 構成不飽和脂肪酸殘基의 不飽和度 및 共存하고 있는 饱和脂肪酸殘基의 鎮長에 影響을 받았다. 즉 酸化安定性은 LCoCo > LCrCr > Lpp, LLCr > LLp의 順으로 나타났다. 또한 tricaprin (TC), TO 및 TL을 가지고 에스테르交換을 시킨 뒤 역상 HPLC를 利用해, 分析結果 10種의 TG 分子量이 分離된 이들을構成하고 있는 각각의 脂肪殘基의 不飽和度의 영향을 받고 있다는 사실이 밝혀졌다(Fig. 8).

大豆油에 있어서는 13種의 分子種이 逆相 HPLC에 의해 分離된 이들의 酸化安定性은 構成脂肪酸의 不飽和度의 영향을 받아 SOP, POP, SOS 및 OPP 등의 分子種이 酸化安定度가 높은 것으로 밝혀졌다.

(4) TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 酸化에 對한 饱

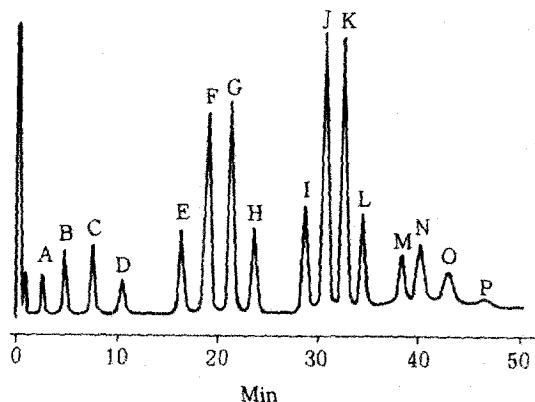


Fig. 7. GLC of interesterified mixtures of TCo, TCy, TP, and TL (mole weight)

TC: CoCoCo; B: CoCoCy; C: CoCyCy;  
D: CyCyCy; E: CoCoP; F: CyCyL and  
G: CoCyL and CyCyP; H: CyCyL; I: CyPP;  
J: CoPL; K: CoLL and CyPL; L: CyLL;  
M: PPP; N: PPL; O: PLL; P: LLL. Co: 6:0;  
Cy: 8:0; P: 16:0; L: 18:2

Conditions: 0.35m × 3mm columns packed with 3% Dexsil on Chromosorb W (60~80mesh). Programmed temperature (200~340°C at 4°C/min), injection and detection temperature: 370°C. Carrier gas: N<sub>2</sub>. Flow rate: 60ml/min.

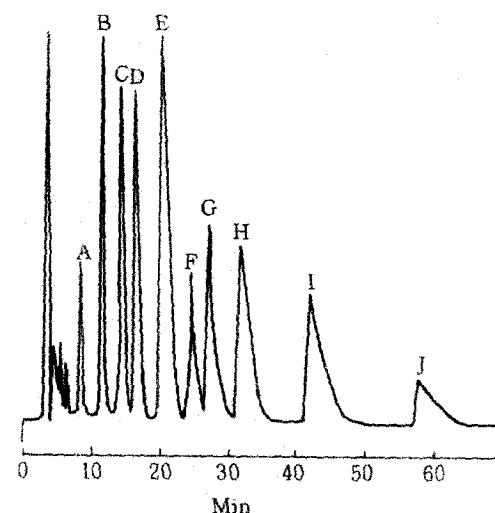


Fig. 8. HPLC of synthesized TG obtained by interesterification of TP, TO, and TL

A: CCC; B: LCC; C: OCC; D: LLC; E: LOC;  
F: LLL; G: COO; H: LLO; I: LOO; J:  
OOO. C: capric acid; O: oleic acid; L:  
linoleic acid. Operation conditions: column (25  
cm × 4.5 mm) packed with Zorbax ODS; eluting solvent: aceton and acetonitril (64:36);  
flow rate: 0.7 ml/min.

Table 7. The Remnant Linoleic Acid Residues in TL when Saturated TGS were Incubated TL<sup>a)</sup>

TG <sup>b)</sup>	Remnant LA (%)				B			
	0	5	17	22hrs	0	2.4	3.0	4.2 days
TL <sup>a)</sup>	100	99.8	81.7	65.8	100	98.2	82.6	74.0
TM	100	98.2	77.6	62.0	100	88.0	78.0	67.9
TP	100	97.3	76.7	61.3	100	71.0	55.8	29.0
TS	100	94.3	74.2	59.3	100	23.6	16.6	11.7

a : TG mixtures of TL and saturated TG incubated at 37°C or 73°C and the amounts of remnant linoleic acid (LA) residues in TL were determined after intervals of elapsed time.

b : The mixtures of TL and saturated TGS (1:1, W/W).

A : incubated at 73°C, B : incubated at 37°C.

和脂肪酸殘基의 鎮長의 影響<sup>12)</sup>, 饱和脂肪酸基의 鎮長은 油脂의 物性과 깊은 關係가 있으나 酸化安定性에 對한 影響은 거의 밝혀져 있지 않다.

鎮長을 달리하는 여러種의 饱和TG를 TL에 混合 또는 에스테르交換시켜 酸化에 對한 饱和TG의 鎮長의 影響을 檢討한 結果, 饱和TG의 鎮長이 短을 수록 酸化安定性이 增加했

록 不飽和脂肪酸殘基의 酸化가 抑制되었다 (Table 7) 또한 에스테르交換에 의해 생긴 TG의 分子內에 있어서의 酸化에 對한 饱和脂肪酸殘基의 영향 및 合成한 PLnP와 LaLnLa에 對한 分子間에 있어서의 酸化安定性를 檢討한 結果에 있어서도 역시 饱和脂肪酸殘基의 鎮長이 短을 수록 酸化安定性이 增加했

Table 8. Relative Amounts of LaLNLa and PLNP when two Glycerides were Incubated<sup>a)</sup>

TG	Relative amounts <sup>b)</sup>					
	0	2	3	4	7	15 days
LaLNLa	45.50	48.60	51.12	51.82	56.00	70.82
PLNP	51.50	51.40	48.88	48.12	44.00	29.18

a : Autoxidation was carried out at 37°C in the dark.

b : Remnant amounts were measured through analysis of TG content by means of GLC after elimination of the oxidized TG.

다(Table 8). 이러한現象은 脂肪의 保存 및 加工程에 있어서 큰 영향을 미칠 가능성을 말해 주고 있다.

(5) 酸化安定性에 對한 TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 結合位置의 影響<sup>13)</sup>.

TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 結合位置( $\alpha$ -,  $\beta$ -位)의 酸化安定性에 對한 影響을 밝히기 위해 PLP 와 PPL, 및 PLNP 와 PPLn을 合成하여 이들에 對한 酸化過程을 PV(過酸化物價) 및 溶存酸素消費量을 測定해 比較検討했다(Fig. 9). TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 結合位置에 依한 酸化 安定性에는 差가 나타나지 않았다. TL 的 酸化 分解物分析結果에 있어서도  $\alpha$ -,  $\beta$ -位置에 無作爲의으로 酸化가 일어났다. TL을 酸化시켜 생긴 TLMHP에 대하여 酶素(pancreatic lipase) 分解分析結果에 있어서도  $\alpha$ - 및  $\beta$ -position에 無作爲의으로 酸化가 일어났다(Fig. 10).

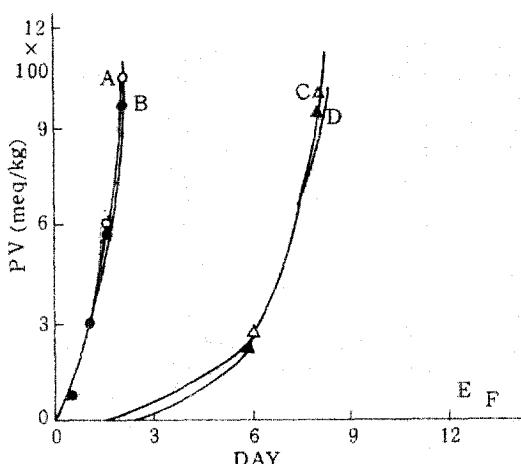


Fig. 9. Autoxidative stability of synthesized TGs  
A: PLNP, B: PPLN, C: PLP, D: PPL, E: PPO, F: POP. Autoxidation was carried out by means of incubation at 37°C in the dark. The extent of oxidation was determined by analysis of the peroxide value. P: 16:0, 0: 18:1, L: 18:2, LN: 18:3.

大豆油로 부터 調製한 TG 를 使用해서 에스테르교환을 시켰을 때 TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 結合位置가 無作爲의으로 变動에도 불구하고 에스테르

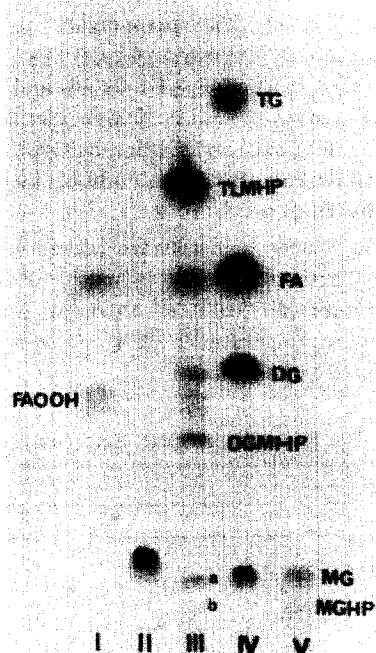


Fig. 10. Lipase hydrolyzed products of TLMHP on TLC

Experimental systems : III : hydrolysis products of TLMHP, IV : hydrolysis products of TL and authentic samples ; I : linoleic acid and linoleic acid monohydroperoxides, II : 2-monolinoleoylglycerol, V : MG and MGMHP.  
Developed with hexane : ethylether : acetic acid (60:40:0.75, v/v).

交換 前後에 있어서의 酸化安定性에는 差를 나타내지 않았다. 以上의 結果로부터 TG 中의 不飽和脂肪酸殘基의 結合位置는 酸化安定性에 影響을 미치지 않는 것으로 생각되어진다.

## 문 헌

1. E.H. Farmer, G.F. Bloomfield, A. Sundaralingan and D.A. Sutton, *Trans Faraday Soc.*, **38**, 348 (1942).
2. E.N. Frankel, Autoxidation in food and biological Systems (M.G. Simic and M.Karel eds), *Plenum*, New York, p.141(1980).
3. H.W.S. Chan and G. Levett, *Lipids*, **12**, 837 (1977).
4. W.E. Neff, E.N. Frankel, C.R. Scholfield and D. Weisleder, *Lipids*, **13**, 415(1978).
5. R.T. Holman, Progress in the Chemistry of fats and other lipids (R.T. Holman, W.O. Lundberg and T. Malkin eds), Vol. II, *Pergamon press*, London, **51** (1954).
6. J. Terao and S. Matsushita, *Agric, Biol, Chem.*, **41**, 2401(1977).
7. K.E. Peers, D.T. Coxon and H.W.S., *J. Sci, Food Agric.*, **32**, 898(1981).
8. D.K. Park, J. Terao and S. Matsushita, *Agric, Biol, Chem.*, **45**, 207(1981).
9. D.K. Park, J. Terao and S. Matsughita, *Agric, Biol, Chem.*, **45**, 2443(1981).
10. D.K. Park, J. Terao and S. Matsushita, *Agric, Biol, Chem.*, **47**, 121(1982).
11. D.K. Park, J. Terao and S. Matsushita, *Agric, Biol, Chem.*, **46**, 2243(1983).
12. D.K. Park, J. Terao and S. Matsushita, *Yuhagaku*, **32**, 418(1983).
13. D.K. Park, J. Terao and S. Matsushita, *Agric, Biol, Chem.*, **47**, 2251(1983).