

수용성 토코페롤 에스테르의 개발

이은현, 김은미¹, 이경행², 장규섭^{1,*}

(주)일신웰스, ¹충남대학교 식품공학과, ²충주대학교 식품생명공학과

Development of Water-Soluble Tocopherol Ester

Eun-Hyun Lee, Eun-Mi Kim¹, Kyong-Haeng Lee², Kyu-Seob Chang^{1,*}

Ilshin Wells Co., Ltd.

¹Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

²Devision of Food and Biotechnology, Chungju National University

Abstract

DL- α -tocopherol is the most potent vitamin E isomer. Many studies have been reported which indicate that α -tocopherol has antioxidant activity during storage. However, tocopherol is only oil-soluble and it is used to antioxidant in oils. Therefore, this study was carried out to make water-soluble tocopherol ester, being applicable in water. The esterification of succinic acid and tocopherol have been finished 30 min to 1hour. If the esterification has progressed over 1hr, the product contained the succinic di-tocopherol ester more than the former. The optimized combination of succinic mono-tocopherol esterification could be 1 : 1 in tocopherol and anhydride succinic acid. In the result of esterification of polyglycerine tocopherol succinate, the most stability emulsion in water was the product esterated by 1 mole of polyglycerine and 0.8 mole of tocopheryl succinate. The anti-oxidant effect about polyglycerine tocopheryl succinate showed good effect in DL- α -tocopherol but the low effect in ascorbic acid and BHA. During storage of mayonnaise at 20°C and 50°C the samples prescribed polyglycerine tocopheryl succinate was lower peroxide value than blank sample. In conclusion, polyglycerine tocopheryl succinate has a high effect of stability and antioxidant in food.

Key words: water-soluble tocopherol ester, DL- α -tocopherol, polyglycerine tocopheryl succinate

서 론

토코페롤(tocopherol)은 비타민 E로 불리며, 녹색식물과 광합성 세균에 의해 합성이 되어 식물체에 많이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 특히 대두, 밀, 옥수수, 쌀, 목화, 자주개자리(alfalfa) 및 건과의 종자유 등 다수의 식물성 기름에 풍부하며, 과일이나 야채, 예를 들면, 라즈베리, 콩, 완두콩, 회향, 고추 등에도 함유되어 있다. 이 밖에도 몇몇의 동물성 유지에도 소량(0.001~0.005%) 존재하며, 최근에는 dl- α -tocopherol을 주로 하는 토코페롤류가 어류에도 100 g 중 0.2~0.5 mg 가량 함유되어 있다고 보고된 바 있다(Abbas et al., 1993; Erickson, 1991; Kim & Lee, 1982). 토코페롤은 자연 항산화제로써 항산화능은 일부 페놀계 합성 항산화제들의 경우와 비교하면 상당히 약한 편이나, 동

식물체에 매우 널리 분포되어 있으며, 생체 내의 여러 중요한 조직의 구성 지방질 성분의 자동산화를 억제하고, 또한 광선조사와 감광체에 의해 형성된 활성 산소(singlet oxygen)의 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다(Valenzuela et al., 2002; Cort et al., 1978; King et al., 1995). 이와 더불어 토코페롤이 영양학적으로나 생리학적으로 중요하다는 점 등을 생각할 때, 비타민 C(ascorbic acid)와 함께 가장 중요한 항산화제라고 할 수 있다(Jung & Min, 1990; Huber et al., 1995; Kim et al., 2005). 그러나 그 항산화 효과에 반하여, 불안정하고 수용성 물질에 대한 낮은 용해 특성으로 항산화제로서 사용하는데, 다른 항산화제들(레티놀, 비타민 C, 플라보노이드계류)보다 어려움이 있다고 보고되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 토코페롤 유도체들이 개발되었으며, 이는 생체 내에서 효소에 의해 분해되어서 외부 환경에 의하여 손상된 피부의 회복 및 예방, 생체막의 노화를 방지하는 등 특유의 생리 활성을 발휘하며, 분자내에 친수기와 친유기를 모두 가지고 있어 매우 안정하고, 기존의 토코페롤 보다 우수한 항산화 효과를 갖는 화합물이라고 보고된 바 있다(Patent,

Corresponding author: Kyu-Seob Chang, Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: 82-42-821-6727; Fax: 82-42-821-8897
E-mail: changks@cnu.ac.kr

2003-0071009; Patent, 2002-0029443). 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate)의 제조에 관하여 살펴보면, 먼저 토크페롤(α -tocopherol) 6.762 g(15.7 mmol)과 무수 석신산(succinic anhydride) 7.4 g(74 mmol)을 피리딘 30.4 mL에 용해시킨 후, 90°C에서 4시간 동안 반응 후, 냉각시킨 다음, 에틸에테르 22 mL를 넣어 희석시키고, 3°C에서 15시간 방치한 후 필터 → 세척 → 건조 → 증발 → 세정 → 증발의 후처리 공정을 거쳐 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate)를 제조하고(Patent, 2001-0086577) 이렇게 합성된 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate)에 글루코스 아민, 폴리옥시 에틸렌 부가물, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 등 많은 친수성 물질들을 에스테르 결합시키는 특허들이 많이 보고되고 있다(Patent, 1991-0000896; Patent, 2001-0095682; Patent, 2002-0042176). 그러나 본 연구에서는 과량의 무수 석신산(succinic anhydride)과 피리딘을 사용하지 않고, 무수 석신산(succinic anhydride)의 자발적인 에스테르 화학 반응을 통하여 토크페롤 구조 내에 존재하는 하이드록실기(hydroxyl subunit)에 무수 석신산(succinic anhydride)를 결합시킨 후, 다시 친수성 다가알콜인 폴리글리세린(polyglycerine)과 에스테르화를 진행함으로써, 수용성 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)를 제조하였고, 그 항산화 효과를 평가하기 위하여 과산화물가와 Free radical 억제 효과를 측정 한 결과, 기존 토크페롤에 비하여 우수한 효과를 확인하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용한 토크페롤(Tocopherol)은 DSM사에서 판매하고 있는 dl- α -tocopherol을 사용하였으며, 그에 대한 품질 분석 자료는 Table 1과 같고 무수 석신산(succinic anhydride)은 Kanto chemical사에서 판매하고 있는 시약을 사용하였다. 폴리글리세린(polyglycerine)은 Sakamoto Yakuhin Kogyo(Japan)사에서 판매하고 있는 polyglycerine #750을 사용하였으며, 그에 대한 품질 분석 자료는 Table 2와 같다.

토크페롤의 분자량 분석

토크페롤의 분자량 분석은 GPC(gel permeation chromatography)을 이용하여 수행하였으며, 이용한 컬럼의 분자량 범위는 10^3 이하인 Showa Denko사(Japan)의 Shodex KF-801 컬럼을 이용하였다. 컬럼의 오염을 막기 위하여 Shodex KF-gaurd 컬럼을 이용하였고, 이동상은 THF(tetrahydrofuran)를 이용하였으며, 분당 1 mL씩 이송시키면서 RI-detector로 측정하였다(Ye et al., 2001; Seppanen et al., 2003; Du et al., 2002; Lee et al., 1999). 분석에 이용한 HPLC는 Shimadzu (Japan) 사의 SCL-10A series로 측정하였다.

Table 1. The specification of DL- α -tocopherol used in the experiment.

Test	Result
Appearance	Clear viscous oil
Colour	Slightly yellow
Identity	Corresponds
Refractive index, 589 nm, 20°C	1.506
Optical rotation	0.000
Absorbance in ethanol (at about 292 nm)	74.400
Absorbance in ethanol (at about 255 nm)	7.400
Sulphated ash (%)	< 0.100
Heavy metals (ppm)	< 10.000
Lead (ppm)	< 2.000
Arsenic (ppm)	< 3.000
Mercury (ppm)	< 1.000
Assay (%)	99.600

Table 2. The specification of polyglycerine used in the experiment.

TEST	RESULT
Physical form	Viscous liquid
Color	APHA 30
Hydroxyl value	885.00
Moisture (%)	10.00
Glycerol (%)	1.20
Polyglycerol (%)	88.80
Residue on ignition (%)	0.01
Arsenic	Less than 2 μ g/g
Heavy Metal	Less than 10 μ g/g

에스테르화 반응

에스테르화 반응은 1차 반응, 2차 반응으로 나누워서 진행하였으며, 1차 반응은 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate)의 합성 과정으로 토크페롤 1 mole에 무수 석신산(succinic anhydride) 0.8 mole, 1 mole, 1.2 mole의 에스테르 화학 반응을 진행하였고, 2차 반응은 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)의 합성 과정으로 1차 반응에서 합성된 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate) 0.8 mole, 1 mole, 1.2 mole과 1 mole의 폴리글리세린(polyglycerine)을 각각 에스테르 화학 반응을 진행하였다.

화학적 측정

토크페롤의 크로만 핵의 반응기 중에서 하이드록실기(hydroxyl subunit)와 폴리글리세린(polyglycerine)이 에스테르 화학 반응을 진행하기 위하여, 중간 가교물로서 석신산(succinic acid)을 이용하여 에스테르 반응을 진행하면서, 에스테르가를 확인하기 위하여 산가, 검화가, 하이드록실가

등의 화학적 시험을 진행하였다(AOCS, 1990).

$$\begin{aligned} & \text{*산가(mg KOH/g)} \\ & = \frac{0.1N\text{KOH소비량} \times 5.61 \times 0.1N\text{KOH의 factor}}{\text{시료량}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{*검화가(mgKOH/g)} \\ & = \frac{(BT\ 0.5N-Hcl\text{소비량}) - (\text{시료}\ 0.5N-Hcl\text{소비량})}{\text{시료량}} \\ & \quad \times 28.05 \times 0.5N\text{Hcl의 factor} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{*하이드록실가(mg KOH/g)} \\ & = \frac{(\text{공시험}\ 0.5N\text{KOH소비량} - \text{시료}\ 0.5N\text{KOH소비량})}{\text{시료량}} \\ & \quad \times 28.05 \times 0.5N\text{KOH의 factor} \end{aligned}$$

$$\text{*에스테르가(mg KOH/g)} = \text{검화가} - \text{산가}$$

항산화능 측정

ABTS radical cation decolorization는 potassium persulphate의 반응에 의해 생성된 Free radical이 항산화능력을 가지는 물질에 의해 제거되어 radical 특유의 청록색이 흐려지는 것을 측정하는 분석법으로 사용한 표준 ABTS 시약은 7.4 mM ABTS(2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid))와 2.6 mM potassium persulphate 제조한 후, 암소에 하루 동안 방치하여 양이온(ABTS⁺)을 형성시킨 후, 734 nm에서 흡광도를 측정하여 OD 값이 1.5 이하가 나오도록 희석하여 보관하면서 실험에 적용하였다. 표준물질로 토코페롤(dl-α-tocopherol)과 BHA(butylated hydroxy anisole)을 대조구로 이용하여 저해능을 아래와 같이 산출하였다.

$$\text{*저해율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{Sample O.D.}}{\text{Control O.D.}}\right) \times 100$$

과산화물가(peroxide value) 측정

식품에 첨가시의 항산화 효능을 평가하기 위하여 시판되고 있는 오뚜기사의 골드 마요네즈에 제조된 폴리글리세린 토코페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)를 첨가하여 상온(20°C) 및 고온(50°C)에서 저장하면서 과산화물가(peroxide value)를 측정하였다.

$$\begin{aligned} & \text{*과산화물가(meq./kg)=} \\ & \frac{(\text{본시험값} - \text{공시험값})}{\text{시료량}} \times 0.01N - \text{치오 황산나트륨의 factor} \end{aligned}$$

결과 및 고찰

토코페롤(dl-α-tocopherol)의 분석

dl-α-Tocopherol의 분자량 분석은 GPC(gell permeation chromatography)법을 이용하였으며, 표준물질로 평균 분자량이 358인 글리세린 모노스테아린산(glycerine monostearate)를 비교 분석한 결과는 Fig. 1에서 알 수 있듯이, 연구에 적용한 토코페롤(dl-α-tocopherol)의 검출시간은 6.799초이며, 표준물질인 글리세린 모노스테아린산(glycerine monostearate)은 검출시간이 6.785초로 확인하였다. 이와 같이, 두 물질이 매우 유사한 검출시간을 나타냄으로 토코페롤(dl-α-tocopherol)의 분자량은 340-360 임을 확인하였다.

토코페롤(dl-α-tocopherol)의 일반 분석을 진행한 결과 산가는 0 KOH mg/g으로 유리 지방산은 전혀 존재하지 않았다. 검화가는 31.9 KOH mg/g으로 토코페롤(dl-α-tocopherol)의 크로만 핵에 결합되어 있는 하이드록실(hydroxyl)기와 카르복실(carboxyl)기 또는 산 계통의 물질이 소량 에스테르 결합되어 있음을 의미한다. 하이드록실가는 111.6 KOH mg/g으로 측정되었으며, 이 값을 dl-α-tocopherol의 크로만 핵에 결합되어 있는 하이드록실(hydroxyl)기의 존재여부와 에스테르 반응을 일으킬 수 있는 무수 석신산(succinic

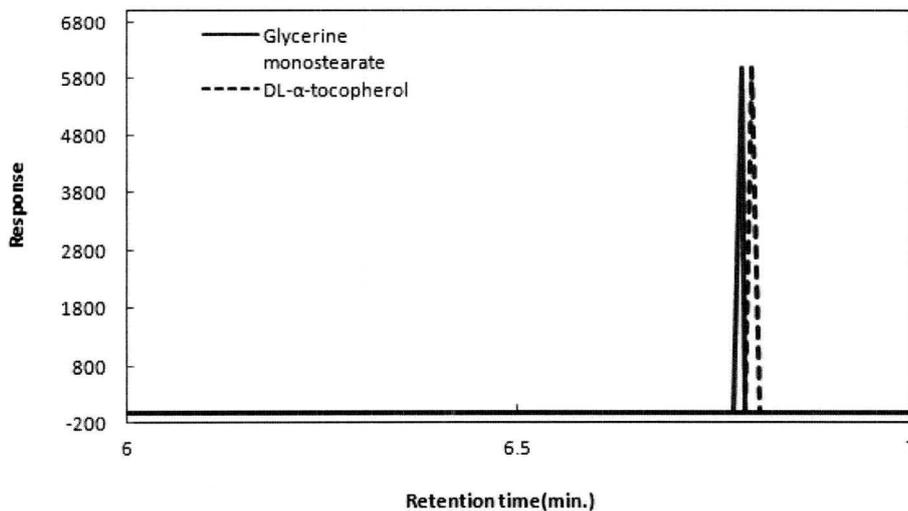
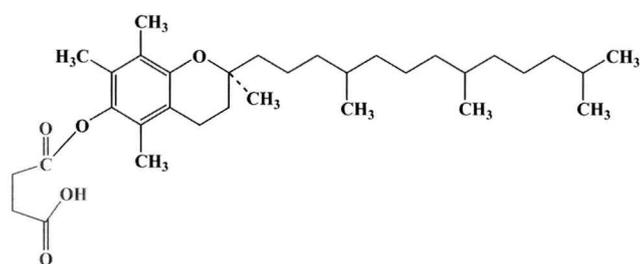


Fig. 1. Chromatogram of standard glycerine monostearate and DL-α-tocopherol by HPLC.

Table 3. Changes in acid, saponification and ester value of tocopheryl succinate according to reaction conditions.

Samples	Tocopherol	Succinic anhydride	Reaction time (hr)	Acid value	Saponification value	Ester value
TS-1	1.0 mole	0.8 mole	0.5	110	238	128
			1.0	92	233	141
			1.5	88	227	139
TS-2	1.0 mole	1.0 mole	0.5	126	245	119
			1.0	104	240	136
			1.5	90	237	147
TS-3	1.0 mole	1.2 mole	0.5	142	270	128
			1.0	121	267	146
			1.5	115	260	145

**Fig. 2. Formation of tocopheryl succinate from DL- α -tocopherol and succinic anhydride by esterification.**

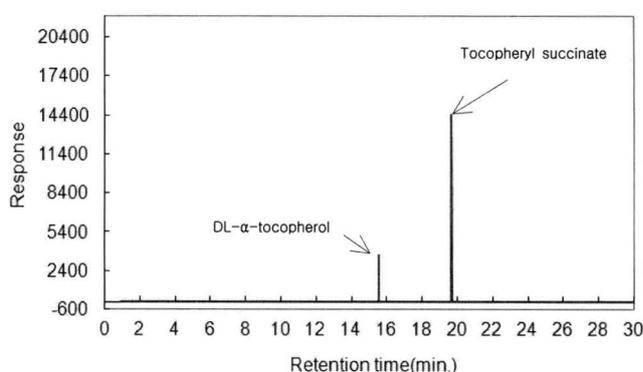
anhydride)의 함량을 예측할 수 있는 척도로 이용하였다.

토코페릴 석신산(tocopheryl succinate)의 제조

토코페롤(dl- α -tocopherol) 1 mole에 무수 석신산(succinic anhydride)을 0.8 mole, 1 mole, 1.2 mole로 에스테르 화학 반응을 진행한 결과는 Table 3과 같으며, 그 반응 기작은 Fig. 2와 같다. 반응 중에 산가, 검화가, 에스테르가의 변화를 살펴본 결과, 반응이 진행될수록 산가는 약 140 KOH mg/g에서 90 KOH mg/g이하로 감소되었으며, 검화가는 초기 배합 몰수에 따라 238 KOH mg/g에서 270 KOH mg/g으로 변화되었고, 에스테르가는 119 KOH mg/g에서 147 KOH mg/g로 증가하였으며, 이는 에스테르 반응이 진행되었음을 의미한다. 또한 반응 진행 정도를 살펴보면, 30분에서 1시간 사이에 반응이 종결되었으며, 그 이상에서는 디토코페릴 석신산(ditocopheryl succinate)이 생성됨을 일반분석을 통하여 알 수 있었다. 제조된 모노토코페릴 석신산(monotocopheryl succinate)의 성분 분석은 GC를 이용하여 분석하였으며, 진행한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 분석 결과, TS-2에서 모노토코페릴 석신산(monotocopheryl succinate)이 79%로 가장 높게 합성됨을 확인하였다.

폴리글리세린 토크페릴 석신산(Polyglycerine tocopheryl succinate)의 제조

에스테르화 1차 반응인 토크페릴 석신산의 제조를 통하여 합성된 TS-2(tocopheryl succinate)를 폴리글리세린(poly-

**Fig. 3. Chromatogram of tocopheryl succinate from DL- α -tocopherol and succinic anhydride by esterification.**

glycerine) 1 mole과 각각 0.8 mole, 1 mole, 1.2 mole로 에스테르화 반응을 진행시킨 결과는 Table 4와 같으며, 그 반응 기작은 Fig. 4와 같다. 합성 결과를 토대로 HLB(hydrophilic lipophilic balance)가를 환산한 결과 PTS-1의 HLB value가 10.2로 유화 분산력이 가장 우수하였다. 따라서 이를 적용하여 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)의 항산화능 평가를 진행하였다.

항산화능 측정

ABTS radical cation decolorization 측정 결과는 Table 5와 같다. PTS-1을 토크페롤(dl- α -tocopherol)과 비교했을 때, 폴리글리세린 토크페릴 석신산(PTS-1) 중에 토크페롤의 함량이 약 40% 정도임을 감안한다면 1.4~1.5배 이상의 항산화능을 발현하였으며, BHA에 비하여는 다소 낮은 효과를 나타내었다(Seppanen et al., 2001).

시판되고 있는 마요네즈의 과산화물가(Peroxide value)를 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 마요네즈의 과산화물가는 0.53 meq/kg, 토크페롤(dl- α -tocopherol)을 첨가시킨 제품은 0.44 meq/kg(0.02%), 0.75 meq/kg(0.06%)이고 폴리글리세린 토크페릴 석신산을 첨가시킨 제품은 0.44 meq/kg(0.02%), 0.53 meq/kg(0.06%)이었다. 25°C에서 보관하면서 과산화물

Table 4. Changes in acid, saponification ,ester value and HLB of polyglycerine tocopheryl succinate according to reaction conditions

Samples	Polyglycerine	Tocopheryl succinate	Reaction time (hr)	Acid value	Saponification value	Ester value	HLB
PTS-1	1.0 mole	0.8 mole	1.0	15	109	94	10.2
			1.5	5	107	102	
			2.0	1	107	106	
PTS-2	1.0 mole	1.0 mole	1.0	21	120	99	9.1
			1.5	10	118	108	
			2.0	2	117	115	
PTS-3	1.0 mole	1.2 mole	1.0	30	130	100	8.2
			1.5	10	125	115	
			2.0	2.5	123	120.5	

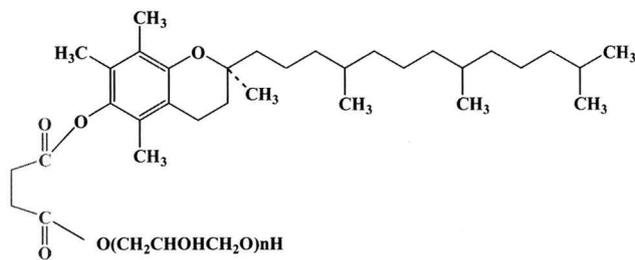


Fig. 4. Formation of polyglycerine tocopheryl succinate from tocopheryl succinate and polyglycerine by esterification.

Table 5. Antioxidant capacity of polyglycerine tocopheryl succinate by ABTS⁺ decolorization assay

Content (%)	Antioxidant(%)		
	PTS-1 ¹⁾	DL- α -tocopherol	Butylated hydroxy anisole
0.00	1.383	1.383	1.383
0.02	28.344	50.325	99.928
0.04	57.339	92.552	99.928
0.06	88.069	98.698	99.855
0.08	99.277	99.566	99.928

¹⁾Reaction of polyglycerine 1.0 mole and tocopheryl succinate 0.8 mole.

가의 변화를 살펴본 결과, 시판되고 있는 마요네즈에서 1일 경과 후, 0.79 meq/kg을 나타내었으며, 토코페롤(dl- α -tocopherol)을 첨가한 제품에서 1일 경과시 0.59 meq/kg (0.02%), 0.82 meq/kg(0.06%)로 상승한 후, 조금씩 감소하였다. 폴리글리세린 토코페릴 석신산을 첨가한 마요네즈의 경우, 0.02% 첨가한 마요네즈가 0.06% 첨가한 마요네즈보다 과산화물가의 안정성이 뛰어난 것을 확인하였다. 또한, 50°C에서 보관하면서 과산화물가의 변화를 살펴본 결과는 Fig. 6과 같다. 기존 마요네즈 제품은 1.04 meq/kg이었고, 토코페롤(dl- α -tocopherol)을 0.06% 첨가한 제품은 1.26 meq/kg으로 기존 제품보다 높게 나타났으며, 토코페롤(dl- α -tocopherol)을 0.02% 첨가한 마요네즈와 폴리글리세린 토코페릴 석신산을 첨가한 제품에서는 1일 경과시 소폭 감소하다가 서서히 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는

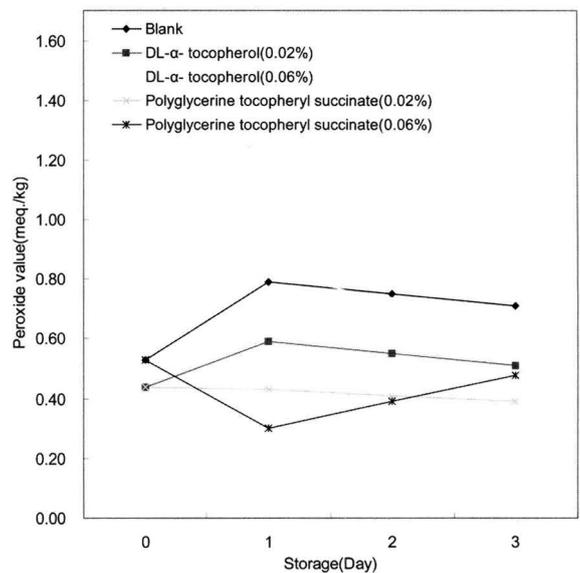


Fig. 5. Effects of storage time of antioxidant at 25°C on peroxide value of mayonnaise.

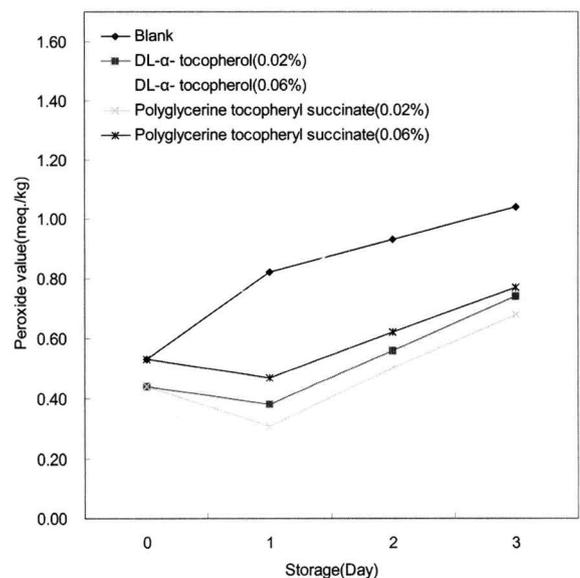


Fig. 6. Effects of storage time of antioxidant at 50°C on peroxide value of mayonnaise

고온 보관시 마요네즈에 함유되어 있는 초산이 휘발되면서 공기와 접촉하는 면적을 감소시킴으로서 산소에 의한 자동산화 보다는 열에 의한 산화로 과산화물이 형성된 것으로 판단된다(Kentaro et al., 2002).

요 약

토크페롤(dl- α -tocopherol)과 무수 석신산(succinic anhydride)의 에스테르 화학 반응 결과 토크페롤(dl- α -tocopherol) 1 mole과 무수 석신산(succinic anhydride) 1mole의 반응이 가장 많은 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate)를 합성하였으며, 친수력이 우수한 폴리글리세린(polyglycerine) 1 mole을 1차로 합성된 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate) 0.8 mole, 1 mole, 1.2 mole과 각각 에스테르 반응을 진행시킨 결과, 토크페릴 석신산(tocopheryl succinate) 0.8 mole과 결합된 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)의 HLB(hydrophilic lipophilic balance) 값이 10.2로 유화 분산력이 가장 우수하였다. 합성된 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)의 항산화능 평가를 위한 ABTS radical cation decolorization 측정 결과, 토크페롤(dl- α -tocopherol)과 비교시, 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate) 합성물안에 토크페롤(dl- α -tocopherol)의 함량이 약 40% 함유되어 있음으로 이를 적용한다면, 1.4~1.5배 이상의 항산화능을 발현하였으며, 합성 항산화제인 BHA에 비하여는 다소 낮은 효과를 나타내었다. 또한 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)를 함유시킨 마요네즈의 상온 및 고온 보관 중에 과산화물가 측정 결과 폴리글리세린 토크페릴 석신산(polyglycerine tocopheryl succinate)를 0.02% 첨가한 마요네즈에서 가장 높은 항산화능을 나타내었다.

참고문헌

Abbas A, Neal SR, Jerrey G 1993. Tocopherol Micro-Extraction Method with Application to Quantitative Analysis of Lipophilic Nutrients. *J. Food Sci.* 58: 663-66

AOCS. 1990. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. 4th ed. AOCS press, USA.

Cort WM, Mergens W, Greene A. 1978. Stability of Alpha- and Gamma-Tocopherol. *J. Food Sci.* 43: 797-798

Du M, Ahn DU. 2002. Simultaneous Analysis of Tocopherols,

Cholesterol, and Phytosterols Using Gas Chromatography. *J. Food Sci.* 67: 1696-1700

Erickson MC, 1991. Extraction and Quantitation of Tocopherol in Raw and Cooked Channel Catfish. *J. Food Sci.* 56: 1113-1114

Huber KC, Pike OA, Huber CS. 1995. Antioxidant Inhibition of Cholesterol Oxidation in a Spray-Dried Food System during Accelerated Storage. *J. Food Sci.* 60: 909-912

Jung MY, Min DB. 1990. Effect of α -, γ -, and δ -Tocopherols on Oxidative Stability of Soybean Oil. *J. Food Sci.* 55: 1464-1465

Kentaro K, Motoki M, Susumu H, Sawa T, Akira N, Kenji F. 2002. Enhancement by α -Tocopheryl hemisuccinate of nitric oxide production induced by lypopolysaccharide and interferon- γ through the upregulation of protein kinase C in rat vascular smooth muscle cells. *Eur. J. Biochem.* 269: 2367-2372

Kim SK, Rhee JS. 1982. Isolation and Purification of Tocopherols and Sterols from Distillates of Soy Oil Deodorization. *Korean J. Food Sci. Technol.* 14: 174-178

Kim SH, Kwon TW, Lee YS, Choung MG, Moon GS. 2005. A Major Antioxidative Components and Comparison of Antioxidative Activities in Black Soybean. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 73-77

King AJ, Uijttenboogaart TG, Vries AW. 1995. α -Tocopherol, β -Carotene and Ascorbic Acid as Antioxidants in Stored Poultry Muscle. *J. Food Sci.* 60: 1009-1012

Lee J, Suknark K, Kluitse Y, Phillips RD, Eitenmille RR. 1999. Rapid Liquid Chromatographic Assay of Vitamin E and Retinyl Palmitate in Extruded Weaning Foods. *J. Food Sci.* 64: 968-972

Seppanen CM, Rahmani M, Csallany AS. 2003. Simultaneous Determination of Chlorophylls, Pheophytins, β -Carotene, Tocopherols, and Tocotrienols in Olive and Soybean Oils by High-performance Liquid Chromatography. *J. Food Sci.* 68: 1644-1647

Valenzuela A, Sanhueza J, Nieto S. 2002. Differential Inhibitory Effect of alpha-, beta-, gamma-, and delta-Tocopherols on the Metal-Induced Oxidation of Cholesterol in Unilamellar Phospholipid-Cholesterol Liposomes. *J. Food Sci.* 67: 2051-2055

Ye L, Landen WO, Eitenmiller RR. 2001. Simplified Extraction Procedure and HPLC Determination for Total Vitamin E and β -Carotene of Reduced-Fat Mayonnaise. *J. Food Sci.* 66: 78-82

Patent 2003-0071009. Manufacturing method of tocopherol derivatives having antioxidative activities.

Patent 2002-0029443. Manufacturing method of tocopherol derivatives.

Patent 2002-0042176. Manufacturing process of good producing rate and high purity DL- α -tocopherol.

Patent 2001-0086577. Manufacturing process of the surfactant having the tocopherol as lipophilic part.

Patent 2001-0095682. Manufacturing process of the α -tocopherol acetate.

Patent 1991-0000896. Manufacturing process of the dl- α -tocopherol acetate.

(접수 2008년 6월 2일, 수정 2008년 7월 14일, 채택 2008년 7월 30일)