

미강유에 대한 코발트 60-감마선의 영향에 관한 연구

韓德鳳 · 石漢均* · 俞永鎮

國立工業標準試驗所 食品試驗科

*仁荷大學校 工科學 化工科

(1973년 3월 20일 수리)

Effects of ⁶⁰Co-gamma Radiation on Ricebran Oil

by

Deok Bong Han, Han, Gyun Suck*, Young Jin Yoo

National Industrial Standards Research Institute and* College of Technology, In Ha University

(Received March 20, 1973)

Abstract

The accumulation of peroxides, acid values, and carbonyl values during irradiation and post-irradiation storage of the ricebran oil has been studied. The rice bran oils were irradiated two doses of 2 and 7 megarads (300 rads/sec) at 23°C atmospheric circumstance. The acid values, peroxide values and carbonyl values were measured at regular intervals of one week during the storage at 5° and 25°C.

- 1) During the storage, the acid values of the irradiated rice bran oils increased or decreased insignificantly regardless of the addition of antioxidants and storage temperature.
- 2) The peroxide values were not increased continuously but increased zigzag.

The result was indicated that the composition and decomposition of peroxides occurred continuously throughout the storage.

- 3) As the peroxide values increased, carbonyl values decreased and changed quite differently, but, especially in 7th week, they were constant or insignificant.
- 4) Dibutylhydroxytoluene is more effective than caffeic acid in retarding the formation of peroxides during irradiation of rice bran oils and post-irradiation storage. The effect of antioxidant is more efficient at 2 megarads than at 7 megarads irradiation. When we store the rice bran oil, the addition of antioxidants of post-irradiation is more desirable than that of preirradiation.
- 5) In spite of changing conditions such as storage temperature and addition of antioxidants, the peroxide values of rice bran oils irradiated at 2 megarads were always greater than those at 7 megarads during the storage. Peroxide values of samples at high temperature (25°C) storage increased as twice as those of low temperature (5°C) storage samples. At low temperature, peroxide values in the first week increased twice during the period of 8th weeks storage, but those did from three to four times at higher temperature in the same period. Therefore, the low temperature storage is recommendable too.

서 언

미강유는 장기저장 중 hydrolytic rancidity 를 일으켜 유지분의 산가(酸價)가 상승하고 유리지방산의 함량이 현저히 증가하여 산패가 빠르다. 이는 미강 중에 존재하는 lipase 가 지방산 glycerides 를 분해하여 지방산을 유리하기 때문이라는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.

이와 같은 미강의 lipase 에 의한 산가 상승을 방지하려는 연구는 Brown⁽¹⁾을 비롯하여 Houston⁽²⁾, 日高⁽³⁾의 가열처리방법, 염류 용액의 lipase 저해작용⁽⁴⁾, 휘발성 유기시약에 의한 lipase의 유지분해작용 억제⁽⁵⁾ 등 화학적 방법도 있다.

조사(Irradiation)에 관한 연구로는 Kimura⁽⁶⁾의 발표도 있으나, 자외선 조사로서는 효과를 얻지 못했다.

Kinoshita⁽⁷⁾는 미강에 ⁶⁰Co-gamma 선을 7×10^6 rads 로 조사하여 산가 상승을 억제하였고, 동시에 유추출율의 증대, 추출속도의 촉진, 탈색효과를 얻었다. 이는 방사선 특유의 화학반응 효과와 매우 큰 energy 를 갖고 있어, 이에 조사된 물질에 강력한 작용을 일으키므로 미강내에 함유된 색소, 단백질, 섬유질, lipase 의 파괴에 기인한 것으로 생각된다.

유지 및 유지 함유 물질에 대한 방사선 조사의 연구는 원자력의 개발과 방사선 화학(radiation chemistry)의 진보에 따라 많은 보문이 발표되고 있다.

즉 Albricht⁽⁸⁾ 등은 면실유의 hydrogenation, Polister⁽⁹⁾는 methyl linoleate 에 첨가한 항산화제와 vitamins 의 파괴, Lavinge⁽¹⁰⁾는 safflower oil 의 탈색에 관한 연구를 하였고, Chipault 등은 corn oil 과 methylester 의 조사 생성 물질인 peroxides, carbonyl 화합물과 flavour, odors 와의 관계⁽¹¹⁾, 조사에 의한 peroxides 와 carbonyl 화합물의 축적⁽¹²⁾, 항산화제의 파괴에 대한 영향⁽¹³⁾, 진공 조사 후 저장 중의 유지의 stability 에 관한 결과⁽¹⁴⁾를 발표하였다. 또 Merritt⁽¹⁵⁾는 butter fat 의 조사생성 휘발물질의 분리 동정, Dubravic⁽¹⁶⁾는 simple glycerides 의 radiolytic mechanism 을 제안하였으며, Kavalam⁽¹⁷⁾은 식물유지의 radiolytic products 와 유지 지방산 조성과의 관계 등 많은 연구가 있다.

이상 알아본 바와같이, 미강유에 방사선을 조사한 보문은 별로 없으며, 미강 자체에 방사선을 조사하여 산가 상승을 억제⁽⁷⁾ 하더라도, 산가 측정만으로는 유지의 산화정도를 판단할 수 없다는 Kumazawa⁽¹⁸⁾의 발표가 있다.

본 연구에서는 미강유에 인공 항산화제인 dibutylhydroxytoluene (B. H. T.)과 caffeic acid (C. A.)를 첨가 ⁶⁰Co-gamma 선을 2 Mrads, 7 Mrads 로 조사하여 저장 중

산가의 변화 및 산패를 살펴 보았다.

유지의 산화정도 측정법으로는 여러가지 방법이 있으나, 유지의 산화 mechanism 이 fats & oils oxidation peroxides decomposition oxidized products (mainly carbonyl compounds)와 같은 것을 참작하여, 본 실험에서는 acid value (A.V.), peroxide value (P.O.V.), total carbonyl value (C.O.V.)를 측정하여 산화정도를 표시하였으며, control 은 조사하지 않고, 항산화제도 첨가하지 않은 것으로 하였다.

실험 방법

1. 시료조제

1. 추 출

시판 미강을 Soxhlet 추출장치를 사용하여 n-hexane (bp 66~70°C)으로 추출하였다.

2. 정 제

상법에 준하여 정제한 후 5°C에서 1 주야 방치 생성하는 포화 glycerides 를 원심 분리 제거하여 salad oil 을 조제하였다.

3. 항산화제 첨가

항산화제는 조사전과 후에 각각 첨가하였는데, dibutylhydroxytoluene (B.H.T.) (Wako Co., EP)와 caffeic acid (3,4-dihydroxyphenylpropenic acid, C.A.) (Tokyo-Kasei Co., GR)를 각각 0.01%가 되게 첨가하였다.

4. 조 사

시료 미강유를 100 ml 시험관에 취해 마개를 하여 조사하였고, 운반 중에는 흑지(黑紙)로 포장하였다. Control 은 다른 시료와 똑 같은 조건을 주기 위해 조사 시료와 동일하게 취급하였으며 조사만을 제외하였다. 그리고 저장중의 분석에서 zero time 은 시료가 본 실험에 임한 시간으로 정하였고, zero time 이전에 control 과 조사 시료에 큰 변화가 없는 것으로 고려하였다.

조사조건은 방사선화학연구소의 BNL Shipboard Irradiator (⁶⁰Co-25,000 Ci)로 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 300 rads/sec 의 dose rate 로 2 Mrads 와 7 Mrads 의 두가지 선량으로 조사하였다.

5. 저 장

저장은 $5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 냉장고와 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 incubator 에 넣어 보관하였으며, 경시적(經時的)으로 동일 시료에 대하여 측정하였다.

2. 분석방법

산가(acid value)는 AOAC 법, 과산화물가(peroxide value)는 Wheeler 변법⁽¹⁹⁾에 의하였고 카보닐가(carbonyl

value)는 Henick 변법⁽²⁰⁾에 준하여 total carbonyl로 표시하였다.

결과 및 고찰

방사선 조사 직후 미강유의 변화를 보면 Table 1 과 같이, 산가는 최고가 3.05 이며 최저가 2.31 이었다. 즉 산가는 control 의 2.81 보다 증가한 것도 있고 반면에 감소된 것도 있으나 그 차의 뚜렷한 일관성을 볼 수 없다.

그러나 P.O.V.를 보면 조사 미강유의 P.O.V.는 control 에 비하여 최초 23.8에서 조사에 의해 2 Mrads에서 14.25 와 7 Mrads 의 14.50 Mmole/kg 로 즉 거의 절반정도로 감소하였다. 이는 일단 조사에 의해 과산화물이 생성하여도 조사 energy 로 인해 다시 파괴된 것으로 생각되며 조사선량이 2 Mrads 에서 7 Mrads 로 커짐으로서 P.O.V. 도 약간 증가하였고, 항산화제를 첨가한 것은 첨가하지 않은 미강유보다 P.O.V. 가 작았다.

즉 methyl esters 의 산소 존재하 방사선 조사에서 과산화물은 대략 조사 선량의 증가에 비례한다는 사실⁽¹²⁾ 과 잘 일치하며, 일반적으로 항산화제는 산소를 취하기 쉬운 물질로서 과산화물의 분해를 빠르게 하므로 P.O.V. 가 감소된 것으로 추정된다.

Carbonyl 화합물은 2 Mrads 의 조사에서는 control 에 비하여 증가하였으나, 7 Mrads 에서는 감소하는 경향이 있었다. Chipault 등은 산소존재하 methyl myristate 의 방사선 조사에서 carbonyl 화합물은 조사 선량에 비례하여 증가한다고 발표하였으나, 본 연구에서는 공기 중의 조사조건에서 선량간에 뚜렷한 유의성(有意性)을 보이지 않았다. 또한 대기 중에서는 조사로 carbonyl 화합물의 생성도 과산화물의 경우와 비슷하다고 하나, 항산화제의 첨가에 의한 영향도 현저하지 않았는데, 이는 carbonyl value 가 substrate, irradiation temp, total dose, atmosphere 에 따라 크게 다르며, 일정한 pattern 에 따르지 않는다는 보고⁽¹¹⁾와 같은 경향인 것으로 생각된다.

Table 1. Effects of ⁶⁰Co-gamma radiation on ricebran oil (23°C, in the air)

Sample	Dose (Mrads)	A.V.	P.O.V. (Mmole/kg)	C.O.V. (Mmole/kg)
Control	0	2.81	23.80	0.323
Ricebran oil	2	3.05	14.25	0.376
+0.01% B.H.T.	2	2.58	12.95	0.209
+0.01% C.A.	2	2.59	11.02	0.452
Ricebran oil	7	2.84	14.50	0.279
+0.01% B.H.T.	7	2.31	13.62	0.314
+0.01% C.A.	7	2.88	13.78	0.213

1. 저장 중 산가의 변화

유지의 산화적으로 상용(常用)되는 산가의 상승 원인은 유지의 가수분해에 의한 유리지방산의 증가와 과산화물의 분해에 의해 생성한 carbonyl 화합물이 다시 산화되어 지방산이 생성하기 때문인데, Table 1에서 보는 바와같이 조사미강유로 5°C, 25°C에서 8주간 저장 시험을 하였으나 항산화제의 종류, 첨가여부, 첨가시기 및 조사 선량에 따른 산가의 변화는 식물유의 산화변패 시험⁽¹⁸⁾에서 보는 바와같이 현저한 변화를 보이지 않았다.

Table 1. Acid value changes of irradiated ricebran oil during storage

Sample	Dose (Mrads)	Storage temp & time (week)								
		5°C				25°C				
		2	4	6	8	2	4	6	8	
Ricebran oil	2	2.75	2.59	2.45	1.92	2.55	2.58	2.59	2.59	
	7	—	—	—	—	2.71	2.68	2.35	2.70	
Before B.H.T.	0.01%	2	3.11	2.67	2.66	2.51	2.84	2.75	2.53	2.79
	7	—	—	—	—	2.77	2.70	2.72	2.95	
Irrdn C.A.	0.01%	2	3.06	2.64	2.68	2.95	2.71	2.71	2.65	2.25
	7	—	—	—	—	2.86	2.55	2.67	2.93	
After B.H.T.	0.01%	2	2.92	2.61	2.56	2.56	2.81	2.84	2.62	2.47
	7	—	—	—	—	2.75	2.72	2.53	2.54	
Irrdn C.A.	0.01%	2	2.72	2.54	2.51	2.78	2.74	2.72	2.51	2.64
	7	—	—	—	—	2.61	2.69	2.70	2.70	

2. 저장 중의 P.O.V. 변화

일반적으로 생각되고 있는 것처럼 P.O.V.는 계속 증가하는 것과는 달리 본 실험에서는 Fig. 1에서와 같은 증가양상을 보였다. Control 을 보면, 1~5주 동안에 25°C에서의 저장은 5°C에서 저장한 것보다 P.O.V.가 작았으나 상승율은 더 급격하였고, 6주에서는 거의 같은 값인 39.9 Mmole/kg 이었는데 7주부터는 고온 저장시의 P.O.V.가 크기 시작하였다. 이는 잘 알려진 바와같이, 함유된 산화물의 분해는 촉매반응이므로 최소 시료중의 유기과 과산화물(P.O.V. 23.80 Mmole/kg)이 높은 온도의 저장에 의해 과산화물이 쉽게 분해되어 저장초기에는 P.O.V.가 작았으나 계속 높은 온도와 장시간의 공기중 저장에 의해 산화가 점차 진행됨에 따라 과산화물이 다시 축적함에 기인한 것으로 생각된다.

조사한 시료를 보면, 2 Mrads, 25°C로 저장한 시료는 처음부터 P.O.V. 가 컸고 상승율도 급격하였다. 일반적으로

로 과산화물의 축적과 분해는 온도, 광선, 공존물질 및 그 자체의 축적량에 영향을 받고, P.O.V.는 유지의 산화가 진행됨에 따라 함께 증가하므로, 일단 조사에 의해 산패하기 시작한 미강유는 다시 높은 저장온도에 의해 과산화물의 생성이 촉진되어 5°C로 저장할 때보다 25°C인 경우의 P.O.V.가 큰 것은 타당한 결과라고 본다.

2 Mrads 조사 5°C로 저장한 시료는 같은 온도조건의 control보다 P.O.V.가 작은 것은 조사 energy에 의해 저장초기의 원래 시료중에 함유된 과산화물이 분해되어 P.O.V.가 감소하였고 계속 낮은 온도에서의 저장으로 인해 과산화물의 생성이 저하된 것으로 추측된다.

또 대체적으로 control 조사 시료의 P.O.V.가 모두 지그자그형으로 증가하고 있는데, 이는 과산화물의 축적과 분해가 일어남에 의한 것이라고 생각되며, 6주에서는 P.O.V.의 peak, 즉 2 Mrads 조사유는 5°C와 25°C 저장에서 각각 25.8, 68.6 Mmole/kg에 달한 후 점차 감소하는 경향이였다.

저장온도가 P.O.V.에 미치는 영향을 보면 Table 3에서와 같이 항산화제의 종류에 무관하게 대체로 높은 온도로 저장한 시료의 P.O.V.가 저온저장의 것보다 컸으며 온도별 저장의 P.O.V.차는 점차 증가하다가 5주부터는 25°C인 때의 P.O.V.가 5°C인 때보다 약 2배였고, 8주에서 B.H.T. 첨가시료의 P.O.V.는 14.1과 32.6 Mmole/kg 이었고, C.A.를 첨가한 것의 P.O.V.는 20.0과 52.7 Mmole/kg 이었다. 또 저장시간에 따른 P.O.V. 상승은 낮은 온도(5°C)에서 B.H.T., C.A. 첨가는 1주의 7.74와 9.60 Mmole/kg에서 8주의 14.1과 20.0 Mmole/kg로 약 2배의 상승을 보였고, 높은 온도(25°C)에서 B.H.T., C.A. 첨가시료는 32.6과 52.7 Mmole/kg로 증가하여 3~4 배로 상승하였다.

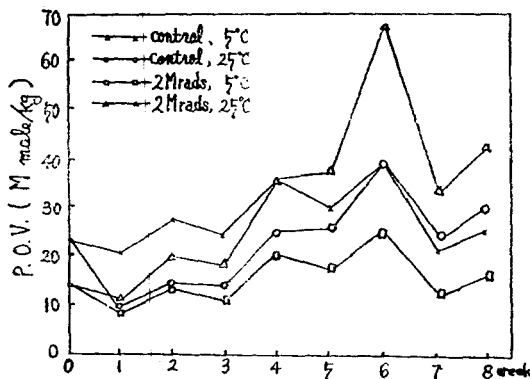


Fig. 1. Increases of P.O.V. in irradiated ricebran oil during storage

보통 항산화제의 첨가는, 산화가 되었을 때는 첨가하여도 그 효과가 현저하지 않으며 산화초기의 완만한 산패의 진행단계 즉 유도기간 중에 기하는 것이 효과적이며, 조사에 의한 산화를 방지하는 최선의 방법의 하나로 조사 후에 항산화제를 첨가하는 것이 좋다하나 본 실험에서는 조사전과 후에 각각 첨가하였으며 조사전후에 있어서의 항산화제 첨가에 따른 P.O.V.의 변화는 Table 4와 같이 조사선량, 항산화제의 종류에 따른 P.O.V.는 현저한 차를 보이지 않았으나, 선량에 무관하게 대체로 B.H.T. 첨가가 C.A. 첨가 시료보다는 P.O.V.가 작았으며 7 Mrads로 조사한 시료의 8주 저장인 때, B.H.T. 첨가는 조사전과 후에 각각 46.5, 21.7 Mmole/kg 이며 C.A. 첨가는 41.8과 21.8 Mmole/kg으로 조사전과 후에 항산화제를 첨가한 시료 P.O.V.의 경향을 나타냈다. 즉 저장 초기에서는 P.O.V.의 차가 심하지 않았으나 장시간의 저장에서는 조사 후에 항산화제를 첨가하는 것이 훨씬 좋은을 알 수 있다.

Table 3. P.O.V. changes of irradiated ricebran oil during storage (2 Mrads, 23°C, in the air)

Anti-oxidants	Storage temp. (°C)	P.O.V. Mmole/kg							
		Storage time (week)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
0.01%	5	7.74	11.8	11.8	18.0	15.5	23.5	11.5	14.1
	25	9.76	21.7	18.0	30.3	38.0	42.0	27.7	32.6
0.01%	5	9.60	18.4	14.7	24.1	18.8	28.8	7.2	20.0
	25	13.82	31.8	24.0	40.8	33.9	45.3	33.7	52.7

진공하 5 Mrads 조사에서 propyl gallate (P.G.)는 50%가 파괴되며, butylhydroxyanisole (B.H.A.)는 27%, tocopherol (Toco.)는 거의 전부가 파괴되며, 공기 중에서는 P.G., B.H.A., Toco. 등 대부분의 항산화제가 다 파괴되고 (13) 1,000 roentgen 조사에서도 vitamins나 항산화성이 있는 essential metabolites는 크게 파괴되거나, 유용성 항산화제가 수용성보다는 조사에서 항산화력이 크므로 (9) 항산화력이 크고 염가(廉價)인 B.H.T.와 미강내의 천연 항산화제인 ferulates 유사물 중에서 항산화력이 제일 큰 열수용성인 C.A. (21)를 대표적인 항산화제로 첨가하였던 바, 그 결과물 보면 Fig. 2와 같다.

즉, 2 Mrads 조사에서 항산화력은 시간이 경과함에 따라 역시 유용성인 B.H.T.가 C.A.보다 훨씬 효과적임을 알 수 있었고, 선량이 7 Mrads인 때는 B.H.T., C.A. 공히 거의 파괴되기 때문에 앞의 Table 4에서 보이는 바와 마찬가지로 근소한 차가 있으나 둘 사이에 현격한 차가 없는 것으로 보여진다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 2 Mrads 조사유의 P.O.V.가 7 Mrads 조사시료의

Table 4. Effects of antioxidants on P.O.V. changes of irradiated ricebran oil during storage at 25°C

Antioxidants	Dose (Mrads)	Add. of Anti-oxidant/Irrdn.	Storage time (week)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
0.01% B.H.T.	1	Before	9.76	21.7	18.0	30.3	30.0	42.0	27.7	32.6
		After	10.1	21.0	18.0	29.4	29.3	46.5	26.3	38.5
	7	Before	49.5	14.6	8.24	18.1	14.9	29.4	12.2	46.5
		After	4.71	16.3	8.42	18.1	14.7	28.1	11.9	21.7
0.01% C.A.	3	Before	13.8	22.3	18.6	40.8	39.7	53.8	37.4	52.7
		After	13.4	27.4	21.9	39.1	36.8	55.7	34.9	50.6
	7	Before	5.19	14.3	8.86	20.1	15.8	32.3	14.3	41.8
		After	4.92	21.1	9.43	19.9	14.9	29.0	12.2	21.8

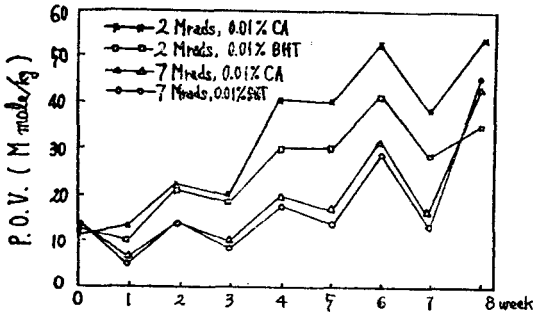


Fig. 2. P.O.V. changes in irradiated ricebran oil during storage at 25°C

P.O.V. 보다 컸는데, 이는 7 Mrads 조사 미강유에서는 과산화물의 생성보다는 큰 조사 energy에 의해 과산화물의 분해가 우선하였기 때문이 아닌가 추측되며 저장기간이 길수록 큰 차가 없는것 같다. (8주 이후). 또 2 Mrads의 P.O.V. 최고치는 6주에서 B.H.T. 첨가가 42.0, C.A. 첨가는 53.8 Mmole/kg 이었으나, 7 Mrads 조사의 P.O.V.는 7주와 8주 사이에서 급격히 증가하여 peak 치는 8주에서 B.H.T., C.A. 첨가는 각각 46.5, 41.8 Mmole/kg 으로 비슷한 값을 나타내고 있으며 저장기간이 길수록 고선량 조사 사료의 P.O.V.는 급격히 증가하였다. methyl myristate의 산소 존재하 5 Mrads 조사 25°C 저장의 P.O.V.는 8주에서 PG 첨가가 18, Toco. 첨가는 23, B.H.A.는 22 m. e./kg 인것⁽¹²⁾을 참조하면 조사 미강유의 산패가 포화지방산 esters 보다 빠르기 때문인 것으로 본다. 그리고 0.01% P.G. 첨가

methyl myristate의 산소 존재하 방사선 조사에서 조사 직후에 P.O.V.의 최고치를 가지며 저장에 의해 점차 감소하나, Fig. 2의 7 Mrads 조사유에서 P.O.V.의 급격한 상승이 있는 부분을 유도기간으로 본다면 약 3주까지는 유도기간에 해당하는 것 같으며, 2 Mrads 조사유에서는 유도기간이 없이 곧 과산화물 생성에 들어가며 6주의 peak가 지난 후 부터 약간 감소하였다.

3. 저장 중 carbonyl 화합물의 변화

산화에 의해 나타나는 유지의 변패취는 carbonyl 화합물이 원인물질이며, 휘발성 carbonyl fraction이 가장 변패취에 가까운 취기를 갖고⁽²²⁾ 있으나 유지의 산화로 생성된 carbonyl 화합물에서는 유리의 휘발성과 불휘발성 carbonyl 화합물 및 glycerides 내에 생성한 carbonyl 화합물이 있고, 이들을 합하여 total carbonyl 화합물이라고 칭하는데, carbonyl 정량에는 DNPH법에 의한 정량치가 산화유의 취기의 정량에 적합⁽¹⁸⁾하므로 DNPH에 의한 total carbonyl value로 나타낸 값은 Fig. 3와 같다.

Fig. 3에서 C.O.V.의 변화는 그 pattern이 P.O.V.(Fig. 2 참조)와 차이를 보이고 있다. 조사선량으로 보면 대체적으로 2 Mrads로 조사한 시료의 C.O.V.가 컸고, methyl esters의 방사선 조사에서 C.O.V.는 조사선량과 비례한다는 보고⁽¹²⁾와는 상반되는 결과였으며, 3주와 5주에서 C.O.V.는 peak를 이루었고 6, 7주에서는 급격히 감소한 후 8주에서 다시 증가하며, Table 5.에서 보는 바와같이 7 Mrads의 8주 25°C 저장은 Table 4에서 P.O.V.가 큰 것은 C.O.V.도 컸다. 그리고 C.O.V.의 변화 범위는 3~11 Mmole/kg 인데, 취급한 단위는 다르지만 식물유의 가열산화에서 산패취는 C.O.V.가 490μμ의 흡광도에서 좁은 범위내에 있다는 보고⁽¹⁵⁾와 일치했다. 그러나, 2.3 Mrads로 조사한 beef나 pork의 저장에서

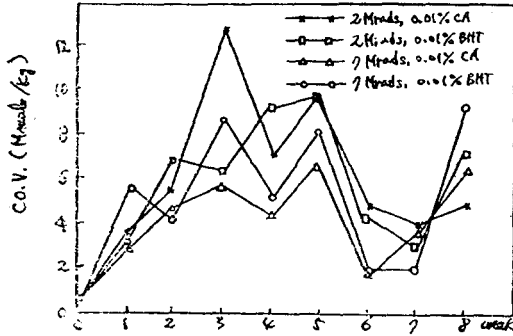


Fig. 3. Carbonyl value changes in irradiated ricebran oil during storage of 25°C

Table 5. Carbonyl value changes of irradiated ricebran oil during storage at 25°C

Antioxidants	Dose (Mrads)	Add. of anti-oxidants/Irrdn	Storage time (week)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
0.01% E.H.T.	2	Before	3.01	6.95	6.25	9.40	10.0	4.49	3.19	7.84
		After	5.49	5.87	6.92	7.56	11.10	4.37	3.60	6.07
0.01% C.A.	7	Before	5.78	4.11	8.95	5.00	8.56	2.05	2.16	9.63
		After	4.39	7.77	9.54	4.78	8.56	3.17	2.59	5.36
0.01% BHT	2	Before	3.31	5.57	12.90	7.02	10.50	4.89	4.17	5.26
		After	3.98	6.90	9.50	6.36	11.95	3.13	3.80	7.62
0.01% CA	7	Before	2.94	4.67	5.76	4.36	6.89	2.09	3.74	7.00
		After	5.57	6.59	10.60	6.72	9.57	5.32	4.16	5.61

Co. V. M mole/kg

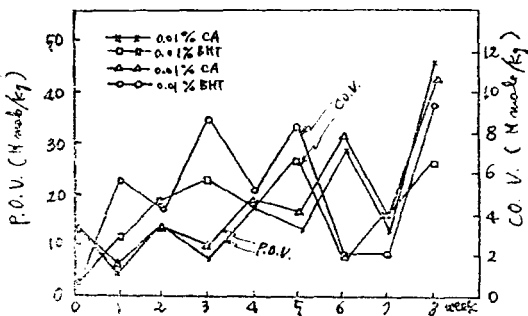


Fig. 4. Correlation between peroxide values and carbonyl values of irradiated ricebran oil during storage at 25°C (7 Mrads)

carbonyls는 각각 4개월 저장 후는 C.O.V.가 최초의 50%로 감소한다는 보문(23)이 있으며, Monty에 의하면, 이는 시료 중에 함유된 dehydrogenase에 의해 carbonyl의 산화 혹은 환원에 의한 산, alcohol의 생성에 기인하거나 carbonyl-amine 축합반응에 의한 것으로 추정하였으나, 이와같은 반응은 조사 시료의 재료에 따라 차이가 있는 것으로 보이며 미강유에서는 이런 현상은 없는 것 같다.

이상과 같은 고찰에서 P.O.V.는 그 증감이 반복되면서 증가하며, C.O.V.는 Fig. 3와 같으므로 이들 P.O.V.와 C.O.V. 간의 상호 관계를 알아 본 결과 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다. Chipault(12)는 methyl myristate의 조사에서 과산화물의 carbonyl로의 전환은 정량적이며, 대두유와 rape seed oil의 가열산화에서 P.O.V.와 C.O.V.는 직선적인 관계에 있다는 발표(17)도 있으나, Fig. 4에서 보면 P.O.V.가 증가할 때 C.O.V.는 감소하며, P.O.V.

가 감소하면 P.O.V.는 증가하고 있는데, 이들의 증감관계는 조사에 의한 산화로 과산화물의 생성과 분해에 따라 carbonyl 화합물도 증감하는 것으로 생각된다. 본 실험에서 6~7주 사이에서 B.H.T.를 첨가한 시료의 C.O.V.는 거의 일정한 값(6주의 2.05, 7주에 2.16 Mmole/kg)을 나타냈고, C.A. 첨가는 큰 차가 없었으며, P.O.V.는 7주에서 급격히 감소하였다. 이와 같은 결과는 과산화물이 많을 때는 P.O.V.가 감소함에 따라 C.O.V.도 저하하며, 즉 C.O.V.는 과산화물의 영향을 받으나 C.O.V.는 각각의 유지에 대하여 일정한 값까지 감소하며 이 일정치를 유지하는 동안에서도 P.O.V.는 여전히 감소하며 이 기간에는 C.O.V.는 과산화물의 영향을 받지않는다는 보고(24)와 같은 결과였다. 지금 이상의 모든 결과를 살펴볼 때 산가와 P.O.V.의 변화만으로 방사선 조사 유지

의 초기의 산패정도를 논할 수 없으며, C.O.V. 는 1 주서부터 급격히 상승하여 산패한 유지의 특성을 나타내므로, 조사 미강의 추출유에서 비조사 미강의 추출유에 비해 산가상승이 억제된다고 하여도 장기 저장이 곤란할 것이며, 유지의 정제에 많은 애로점이 있을 것이며 고로 유지의 산패의 감정은 A.V., P.O.V., C.O.V.의 3가지 factor로서 결정하여야 한다.

결 론

미강유에 미치는 방사선 조사의 영향과 이에 따른 변화를 연구하기 위하여 용매 추출한 미강유에 B.H.T., C.A.를 각각 0.01% 첨가, 공기 존재하에서 2 Mrads와 7 Mrads의 두가지 선량으로 dose rate 300 rads/sec 인 ^{60}Co -gamma (25,000 Ci) 선원을 조사지후 5°C와 25°C에서 저장하여 경시적으로 A.V., P.O.V., C.O.V.를 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) A.V.는 저장 중 온도차, 항산화제의 첨가 유무에 관계없이 조사에 의한 상승이나 감소는 별로 없었다.

2) P.O.V.는 저장 중 계속 증가하는 것이 아니고 증감의 반복을 유지하면서 즉 과산화물의 생성과 분해가 일어나면서 증가했다.

3) C.O.V.는 P.O.V.가 증가하면 감소하는 결과를 보여 P.O.V.와 다른 경향을 나타 냈으며 7 주에서는 거의 일정하거나 변화가 없었다.

4) 항산화제는 2 Mrads 조사에서는 B.H.T.가 C.A.보다 항산화력이 좋았으나, 7 Mrads에서는 별 차이를 보이지 않았고, 장기저장면에서 보면 조사후에 항산화제를 첨가하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

5) 조사선량에 따른 영향에 있어서, 시료의 처리조건(저장온도, 항산화제의 첨가등)에 관계없이 일률적으로 2 Mrads로 조사된 시료의 P.O.V.가 높았다.

6) 고온 저장(25°C)은 저온 저장(5°C)때 보다 P.O.V.의 상승이 2배였으며, 8 주저장중 저온에서는 1 주 P.O.V.의 2배의 상승을, 고온에서는 3~4 배로 상승하여 역시 저온 저장이 효과적임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Brown, C. R. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 948 (1903).
- 2) Houston, D. F., Hunter, I. R. and Kesterm. E. B.: *Chem. Abstr.*, **46**, 653 (1952).
- 3) 日高梯: *日本工業化學雜誌*, **42**, 474 (1939).
- 4) Kimura, G.: *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **9**, 486 (1960).
- 5) 片山龍朋, 王木隆之: *油化學(日本)*, **2**, 156 (1953).
- 6) Kimura, G.: *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **9**, 365 (1960).
- 7) Kinoshita, S. and Kato, N.: *Food Irrad., Japam.* **2**(1), 118 (1967).
- 8) Albricht, L., Harrison, L. J. and Sesanske, A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 241 (1958).
- 9) Polister, B. H. and Mead, J. F.: *J. Agr. Food Chem.*, **2**, 199 (1954).
- 10) Lavinge, J. B.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 117 (1958).
- 11) Chipault, J. R. and Lundberg, W. O.: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1713 (1957).
- 12) Chipault, J. R. and Mizuno, G. R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 468 (1964).
- 13) Chipault, J. R. and Mizuno, G. R.: *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 221 (1966).
- 14) Chipault, J. R. and Mizuno, G. R.: *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 225 (1966).
- 15) Merritt, C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 146 (1967).
- 16) Dubravic, M. F. and Nawar, W. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 656 (1968).
- 17) Kavalam, J. P. and Nawar, W. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 387 (1969).
- 18) Kumazawa, H.: *J. Japam Oil Chem. Soc.*, **7**, 99 (1958).
- 19) Oyabu, D. and Ota, S.; *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **18**, 699 (1969).
- 20) Kumazawa, H. and Oyama, T.; *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **14**, 167 (1965).
- 21) Daniels, D. G. H. and Martin, H. F.: *J. Sci. Food Agr.*, **18**, 589 (1967).
- 22) Iwata, N., Morita, M. and Ota, S.; *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **14**, 241 (1965).
- 23) Monty, K. J.: *J. Agr. Food Chem.*, **9**(1), 55 (1961).
- 24) Kumazawa, S: *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **14**, 229 (1965).

본 연구에 조언과 도움을 주신 방사선농학연구소의 박승희연구관과 여러분들에게 충심으로 감사할 드리며, 국립공업표준시험소의 김기주연구관, 신경은, 유주하, 김재복 제씨에게 감사드린다.