

Phytosteryl Ferulate의 抗酸化效果에 關한 研究

洪元杓* · 姜仁喆

漢陽大學校 工科大学 高分子工學科
(1973. 10. 15 接受)

Study on the Antioxidant Effect of Phytosteryl Ferulate

Won Pyo Hong* and Inchul Kang

Department of Polymer Technology, College of Engineering, Han Yang University,
Seoul, Korea

(Received Oct. 15, 1973)

要約. 여러가지 기름에 대한 phytosteryl ferulate 의 抗酸化效果를 A.O.M. 法에 의하여 측정하였다.

그 결과, phytosteryl ferulate 는 抗酸化效果를 갖는 것이 확인되었으며, 그 유효첨가량은 1.5~2.0% 이었다.

또한 phytosteryl ferulate 가 上記의 농도로 유지에 첨가되었을 경우에는 tocopherol 0.02% 가 첨가되었을 경우와 거의 같은 抗酸化效果를 나타내었으며, 油脂中에 phytosteryl ferulate 가 tocopherol 과 공존하면 상승효과라고는 할 수 없으나 각각 단독으로 존재하는 경우에 비하여 抗酸化能力이 向上됨을 알 수 있었다.

Abstract. The possibility of phytosteryl ferulate as an antioxidant to the various oils has been studied by the active oxygen method. It was found that the effect was noticeable in the lard, and the best result was observed when the concentration of the phytosteryl ferulate ranged 1.5 to 2.0%. The effectiveness of phytosteryl ferulate as an antioxidant in this concentration range showed nearly the same result as that obtained when the 0.02% tocopherol was added in the oil. There appeared no noticeable effect between ferulate and tocopherol, but it was found that the ability as an antioxidant was increased when they coexisted with each other than they were added separately.

1. 서론

우리나라의 油脂資源中 大宗을 이루고 있는 米糠油는 특수한 몇가지 성분을 함유하고 있어, 다른 기름에 비하여 원료처리, 採油, 精製등이

특이하다.

1954년 土屋가 米糠油로부터 ferula 酸 에스테르를 분리하여¹ 生化學的 活性을 나타냄을 발표한 후 이를 oryzanol 이라 하고 이는 triterpene 알코올과 ferulic acid 와의 에스테르라고 하였다². 그 후 이는 遠藤에 의하여 7종의 triterpenoid 알코올의 혼합물임이 밝혀졌고, 그 구조가 TLC, GLC, IR, NMR 및 Mass spectrometry 에 의

*Department of Chemical Engineering, Chung Nam University, Taejon, Korea

Table 1. Characteristics of the oils

oils	Items	AV	SV	IV (Wij's method)	POV (Wheeler's method)
Lard		0.1	202	70	2.0
Soy bean oil		0.5	190	125	4.5
Rice bran oil		0.3	185	102	1.0
*Rice bran oil		6.0	184	100	56.0

*Rice bran oil from which ferulate is removed.

하여 究明되고 있다.^{3,4} 金點植은 米糠油中에 많이 함유되어 있는 이 ferulate가 米糠油의 특이한 暗色化 現象에 대한 絶對적인 要因이 된다고 발표하였다⁵.

Ferulate는 化學구조상 4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid의 에스테르이므로 電子供與基를 갖는 페놀이기 때문에 산소에 의하여 산화되어 着色物質로 변하게 될 것으로 보아 油脂의 酸化防止를 나타낼 것으로 추정되고, 또한 米糠油는 다른 일반 기름에 비하여 酸化安定성이 높기 때문에 本 研究에서 米糠油로 부터 分離精製한 ferulate의 抗酸化效果를 A. O. M. 法에 의하여 측정하였고, 이 ferulate가 많이 함유된 米糠油의 抗酸化性を 측정하여 다른 기름과 비교실험하였다. 그 效果 및 安定性에 대하여 얻은 결과를 보고한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

(1) 油脂. 本 實驗에 사용한 油脂의 性狀은 Table 1과 같으며 酸化를 방지하기 위하여 窒素 가스 充塡下에 보관하여 사용하였다.

(2) Ferulate. 米糠原油로부터 순수한 ferulate를 얻기 위하여 basic alumina를 充塡한 column에 米糠原油를 petroleum 에테르로 展開시켜, 脂肪酸, 中性油, 色素, 기타 불순물등을 분리시키고, 흡착된 ferulate를 Fig. 1과 같은 조작으로 얻었다.

시약은 화학용 시약 특급을 사용하였다.

2.2. 실험방법

(1) 供試用 油脂의 精製

米糠油. 室溫에서 dewaxing 한 米糠原油

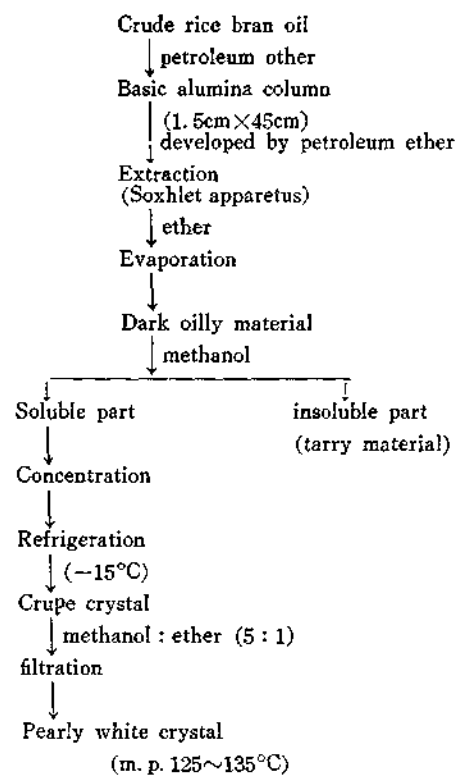


Fig. 1. Crystallization of ferulate from rice bran oil.

(Table 1 참조)에 中和量보다 20% 과잉의 NaOH (20° Bé) 용액을 加하여 60°C를 유지시킨 후 방치하여 생성된 비누분을 침전 분리하고, 上層의 脫酸油를 取하여 증류수로 2회 洗滌한 다음 無水황산나트륨으로 탈수한 것을 90°C로 가열하여 脫酸油의 1.5% 활성백토를 加하여 저온 후, 여과하여 백토를 제거하고 사용하였다.

大豆油 및 豚脂는 常法에 의하여 정제한 것을 사용하였다.

(2) A. O. M. 시험. 지름 25 mm, 길이 200 mm

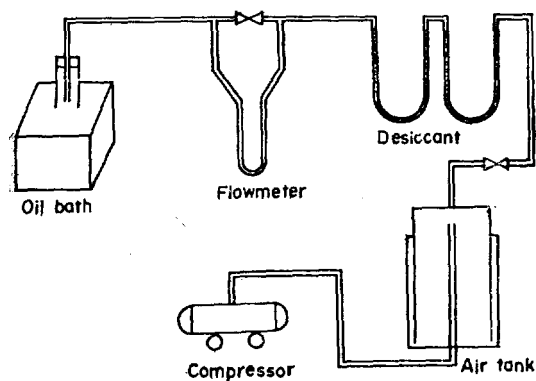


Fig. 2. Air oxidation apparatus

의 시험관에 供試用 油脂(2.2.1(1))를 각각 30g씩 넣고 抗酸化劑(ferulate, tocopherol, B. H. T.)를 첨가한 후, 이를 Fig. 2와 같은 공기산화장치에서 $98 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 공기를 3ml/sec로 통과시키고 一定時間마다 시료를 取하여 Wheeler's method의 改良法에 의하여 P.O.V.를 측정하고, P.O.V.가 대략 200 meq/kg이 될 때까지 공기산화를 계속하여 이를 비교 검토하되 ferulate의 抗酸化能과 tocopherol 및 B.H.T.와의 상호작용 등에 대하여 실험하였다.

3. 실험결과

3.1. Ferulate의 抗酸化效果 및 有效添加量

Fig. 2와 같은 장치의 시험관에 豚脂를 넣고 ferulate의 농도가 0.1~3%가 되도록 주입한 후, 시험관의 온도가 $98 \pm 1^\circ\text{C}$ 가 되도록 조정하고, 이미 공기의 流速이 3 ml/sec가 되도록 조정된 콤프를 열어 공기를 주입하면서 일정시간마다 P.O.V.를 측정하여 油脂의 抗酸化效果에 대한 검토를 한 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

여기에서 ferulate를 첨가하지 않은 豚脂에서는 별다른 誘導期間이 없이 P.O.V.가 급상승함을 보여주고 있다. 그러나 ferulate의 첨가량이 증가함에 따라 酸化安定性이 증가하고 있으나, ferulate의 첨가량이 2% 前後가 되면 거의 같은 抗酸化度를 나타낼 수 있다. 이 결과로 보아 豚脂에 대한 ferulate의 有效添加量은 1.5

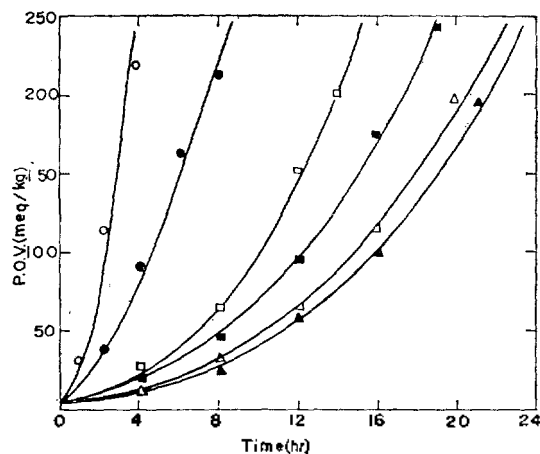


Fig. 3. A.O.M. stability of lard containing phytosteryl ferulate at different concentration.
○: control, ●: 0.1%, □: 0.5%, ■: 1.0%,
△: 1.5%, ▲: 2.0~3.0%

~2%로 볼 수 있으며 이것은 대략 天然米糠油中の ferulate含量(1.5~2.9%)⁶과 거의 비슷함을 알 수 있다.

3.2. 다른 抗酸化劑와의 비교

Ferulate가 抗酸化效果를 나타내는데 대하여 상대적인 抗酸化效果를 알아보기 위한 실험으로 이미 알려진 油脂에 사용하는 抗酸化劑와의 성능을 검토해 보기 위하여 tocopherol 0.02%와 B.H.T. (butylated hydroxy toluene) 0.02%를 각각 添加한 豚脂와를 비교실험하였다.

그 결과 (Fig. 4) ferulate 1.5~2.0%의 抗酸化效果는 tocopherol 0.02%때의 抗酸化效果와 거의 비슷한 결과를 나타내고 있으며 B.H.T. 0.02%때의 효과에는 거의 미치지 못함을 알 수 있었다.

3.3. Ferulate와 Tocopherol 共存時의 抗酸化效果

米糠油中에는 ferulate와 더불어 tocopherol이 29~160 mg/100g 정도 함유되어 있는 것으로 보고되어 있어서⁷ ferulate가 tocopherol과 共存할 때의 抗酸化效果를 실험한 결과는 Fig. 5와 같다.

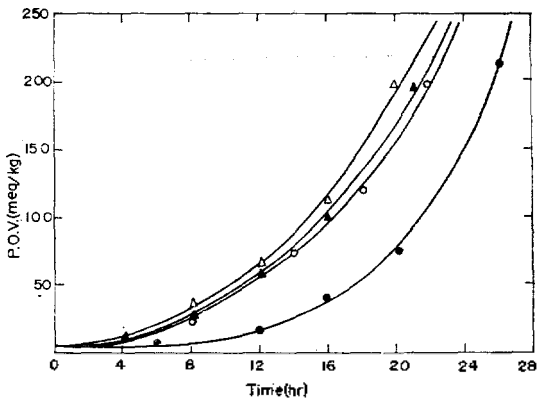


Fig. 4. Comparison of antioxidant effect of phytosteryl ferulate with tocopherol and B. H. T. for lard.

△: 1.5%, ▲: 2.0~3.0%, ○: tocopherol 0.02%, ●: B. H. T. 0.02%

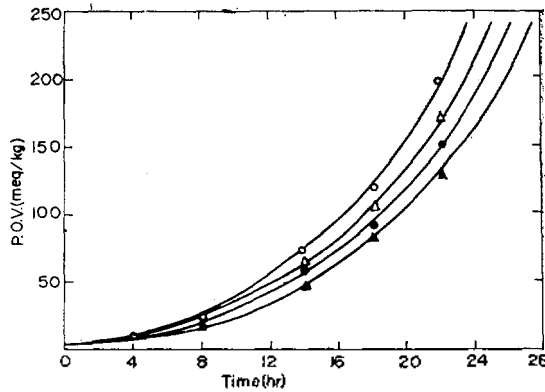


Fig. 5. Antioxidant effect of phytosteryl ferulate, when coexists with tocopherol.

○: tocopherol (0.02%) △: tocopherol (0.02%) + ferulate 0.5% ●: tocopherol (0.02%) + ferulate 1.0% ▲: tocopherol (0.02%) + ferulate 1.5%

먼저 豚脂에 tocopherol 一定量(0.02%)을 添加하고 여기에 ferulate의 添加量을 0.1~1.5%의 범위내로 변화시키면서 酸化安定性を 비교실험한 결과(Fig. 5) ferulate의 添加量이 증가함에 따라 대체적으로 酸化安定性도 증가함을 보여 주고 있다.

이것은 ferulate와 tocopherol이 共存할 경우 각각 단독으로 含有되어 있는 경우에 비하여 上昇效果라고는 할 수 없으나 抗氧化 효과가 증가함을 알 수 있으며 이로 미루어 보아 米糠油가 다른 油脂에 비하여 酸化安定성이 비교적 크다는 것을 뒷받침해 주는 것을 알 수 있다.

3.4. Ferulate의 米糠油에 대한 抗氧化效果

실제로 ferulate가 많이 含有되어 있는 米糠油에 있어서의 抗氧化效果를 究明해 보기 위하여 Fig. 1과 같은 조작으로 ferulate를 완전히 제거한 米糠油(Table 1)에 tocopherol 0.02%, ferulate 2.0%를 각각 添加하고 그 酸化安定性を 비교실험한 결과는 Fig. 6과 같다

이 결과에서 ferulate를 완전히 제거한 米糠油는 豚脂의 경우와 거의 비슷한 酸化安定성을 나타내고 있으며 tocopherol을 添加한 米糠油와 ferulate를 添加한 米糠油는 거의 비슷한 酸化安定성을 나타냄을 알 수 있었다.

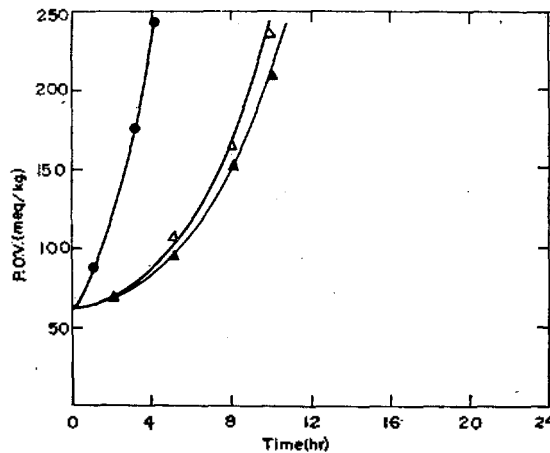


Fig. 6. Antioxidant effect of phytosteryl ferulate and tocopherol for rice bran oil from which ferulate is removed.

●: control, △: ferulate 2.0%, ▲: tocopherol 0.02%

또한 이것은 ferulate가 tocopherol과 거의 비슷한 抗氧化效果를 갖고 있음을 보여주고 있으며, 이들 두 抗氧化劑가 混合 共存하고 있는 경우에 대하여는 前述한 바 있다.

3.5. 大豆油와 米糠油의 酸化安定性

Fig. 7은 大豆油와 精製 米糠油와의 酸化安定性

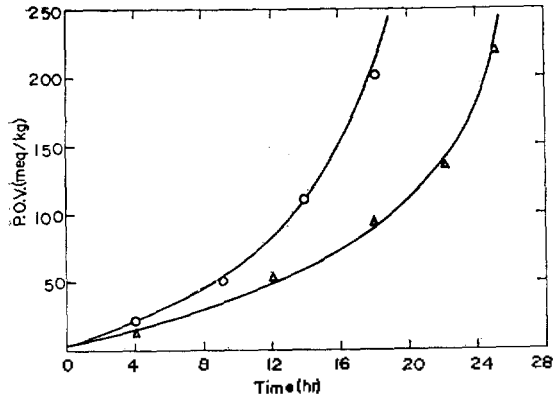


Fig. 7. Comparison of A. O. M. stability of rice bran oil with soybean oil.
○:soybean oil, △: rice bran oil

을 비교실험한 결과로서 精製 米糠油와 大豆油를 서로 비교하여 보면 米糠油가 酸化安定性の 면에서 우수함을 알 수 있다. 이는 米糠油가 大豆油보다 I. V. 가 낮기 때문에 그만큼 酸化安定性에 미치는 영향도 있겠으나 反面, ferulate의 함량이 많고 tocopherol이 共存하므로 因한 抗酸化劑의 영향이 크게 작용하는 것으로 추정할 수 있겠다.

4. 결 론

(1) 米糠油中에 廣範하게 분포되어 있는 ferulate는 抗酸化效果를 갖고 있는 것이 확인되었으며, 그 有效添加量은 米糠油에 일반적으로 含有되어 있는 ferulate의 量과 거의 같은 1.5~2.0% 임을 알 수 있었다.

(2) 油脂中에 ferulate의 농도가 1.5~2.0%인 경우의 抗酸化效果는 tocopherol 농도 0.02%인 경우와 거의 비슷한 抗酸化效果를 나타내었다.

(3) 油脂中에 ferulate와 tocopherol이 共存하는 경우, 뚜렷한 상승효과는 없으나 각각 단독으로 存在하는 경우에 비하여 抗酸化能의 向上을 볼 수 있었고 이로 미루어 보아 米糠油의 酸化安定性이 이 抗酸化劑의 共存으로 因한 영향을 받고 있는 것으로 추정할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. 金子, 土屋, 工化, 57, 526, (1954).
2. 土屋, 加藤, 東工試報, 51, 359, (1956).
3. 遠藤, 上野, 稻葉, 油化學, 17, 344, (1968).
4. 遠藤, 三栖, 稻葉, *ibid.*, 18, 63, (1969).
5. 金點植, 本誌, 13, 325, (1969).
6. 土屋, 金子, 大久保, 東工試報, 52, 1, (1957).
7. M. Beroza, *J. A. O. C. S.* 31, 302, (1954).