

미강유의 자동산화에 미치는 Stearic Acid의 첨가 효과

이 성 호 · 신 영 순

경남전문대학 식품영양과

Effects of Stearic Acid on the Autoxidation of Rice Bran Oil

Sung-Ho Lee · Young-Soon Shin

Dept. of Food and Nutrition, Kyung Nam Junior College

ABSTRACT

In the present study, an attempt was made to investigate the effect of stearic acid on the autoxidation of the commercial rice bran oil.

Rice bran oil samples with stearic acid at 0.1, 0.3 and 0.5% level were kept at $45 \pm 0.3^\circ\text{C}$ for 40 days. The rate of autoxidation of each samples was estimated regulary on the basis of the changes of peroxide value, acid value, anisidine value and the fatty acid composition.

The results were as follows :

The peroxide, acid and anisidine values of the rice bran oil with the stearic acid at 0.1, 0.3 and 0.5% levels during the autoxidation increased as compared with that of the rice bran oil without the stearic acid. The induction period of the rice bran oil without the stearic acid, control was 19.8 days, while those of the bran oil with stearic acid at 0.1, 0.3 and 0.5% levels varied 19.0 days, 17.7 days and 14.2 days, respectively.

In conclusion, it seemed that stearic acid acted as weak prooxidant when added at 0.1, 0.3 and 0.5% levels to the commercial rice bran oil. The prooxidant activity of the stearic acid appeared to depend on the oxidative mechanism and their concentration.

I. 서 론

유지의 자동산화는 유지가 가열됨 없이 산소를 흡수하여 자연발생적으로 일어나는 반응이다. 자동산화는 활성 자유 라디칼 연쇄반응으로 유지 분자내의 지방산의 이중결합의 바로 옆의 위치인 allylic position에서 분자상의 산소와 반응하여 allyl radical, peroxide radical을 통하여 과산화물을 생성하며 과산화물의 분해나 부반응으로 유리지방산, carbonyl 화합물과 mono 및 diglyceride의 생성, triglyceride의 감소, 포화 지방

산, dimer, trimer 증가 등의 여러 가지 변화가 일어난다. 그 결과 산폐취, 점도 증가, 영양가 감소, 과산화물의 측적과 중합유물에 의한 소화율 저하, 발암을 비롯한 노화, 동맥경화 등에 관여하고 있어 산폐된 유지의 영양적 측면에서의 연구도 꽤 넓게 이루어져 오고 있다^{1~3)}.

Brodnits⁴⁾는 포화 지방산의 자동산화 초기 반응의 radical들은 carbonyl group에 대해서 α -위치에 있는 수소의 제거로 이중결합이 형성되어 정상적인 자동 산화 과정에 들어가게 된다는 α -산화설을 주장하고 있으며 그리고 포화 지방산에 불포화 지방산이 공존할 때나 포화지방산 분자들

의 탄소의 길이가 길어질수록 자동 산화는 촉진된다고 하였다.

Stirton⁵⁾에 의하면 stearic acid, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid의 methyl esters의 100°C에서의 자동산화 속도의 비율은 1:11:114:179였다고 보고한 바 있으나 식품 중에 존재하는 유지는 여러 가지 지방산이 혼합되어 있으며 이들 지방산은 자동 산화되는 속도가 서로 다르며, 또한 자동 산화 속도는 지방 이외의 성분에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 유지 자체의 구조의 복잡성과 산화과정에서 형성된 각종 산화생성물들의 종류가 너무나 다양하거나 유사하며, 이들의 분리나 그 구조 결정 등이 매우 어렵기 때문에 유지가 식품 중에서의 자동 산화되는 속도를 정확히 알아내기가 힘들다⁶⁾.

미강은 현미를 도정할 때 얻어지는 부산물로서 보통 현미의 6~8%를 차지하고 있으며 약 18~20%의 유지 성분과 12~18%의 단백질이 함유되어 있다. 미강유는 oleic-linoleic acid group에 속하는 반전성유로서 주된 지방산은 oleic acid, linoleic acid, palmitic acid이므로 불포화도가 낮고 tocopherol, γ -oryzanol 및 ferulic acid와 같은 산화방지제의 함량이 높아서 다른 식물성 기름에 비하여 비교적 산화 안전성이 높으며 또한 비타민 B군의 공급원으로 알려져 있다^{7,9)}. 따라서 국민 식생활 향상으로 국내에서 소비되는 유지량의 매년 증가로 유지의 외국 의존도는 점점 높아질 전망이므로 자급도 향상을 위해 국내 최대 부존자원인 미강유의 안전성과 영양적인 면에서의 재검토가 필요하다.

유지내에 첨가된 stearic acid가 산화에 미치는 영향에 대한 연구는 Mistry와 Min¹⁰⁾들이 대두유에 stearic acid, oleic acid, linoleic acid 및 linolenic acid를 0.5~1% 첨가했을 때 산화 촉진제로 작용한다고 보고한 바 있으며 Miyashita와 Takagi¹¹⁾들은 대두유 또는 methyl linoleate에 stearic acid를 0.02~5% 첨가했을 때 첨가된 stearic acid농도가 높을수록 산화가 촉진된다고 보고하였다. 또한 Park¹²⁾은 미강유에 stearic

acid, oleic acid, linoleic acid를 0.5% 첨가했을 때 35°C에서는 산화촉진제로 85°C와 185°C에서는 항산화제로 작용한다고 보고하였다.

본 실험에서는 시판 미강유에 포화 지방산인 stearic acid를 농도별로 첨가했을 때 종래 여러 연구자들의 실험결과들, 즉 지방산의 첨가가 유지의 산화를 촉진하는 일반적인 실험결과들이 미강유의 45°C 자동산화 경우에도 적용되는지 알아보자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 미강유는 시판용 신양 현미유(주) 제품이었으며 포화지방산인 stearic acid는 Sigma Chemical Co. (U.S.A)에서 구입하였으며 순도는 99%였다.

실험전 미강유의 일부 물리적, 화학적 성질은 Table 1과 2와 같았다.

2. 시료의 조제

미강유를 500ml 용량의 tall beaker에 각각 300g씩 취하였다. Stearic acid 0.1%, 0.3% 및 0.5%(W/W) 농도가 되도록 일정량 취하여 각각 10ml의 chloroform 용액으로 완전히 용해시켜 미강유에 첨가한 후 stirrer로 30분 동안 섞어준 후 진공농축기로 35±1°C에서 chloroform을 제거하여 사용하였다.

Stearic acid를 첨가하지 않고 동일한 방법으로 조제된 미강유를 실험 대조용으로 사용하였다. 이 시료들은 각각 3개의 petri dish (inside diameter : 11.3±0.5cm, inside height : 2.3±0.5cm)에 똑같이 나누어 담은 즉시 45±0.3°C의 항온기에 40일 동안 저장하였다. 저장하면서 각기 일정한 간격으로 과산화물가, 산가와 anisidine 가를 측정하여 미강유에 첨가된 stearic acid 효과를 조사하였다.

Table 1. Some physico-chemical characteristics of the rice bran oil prior to the autoxidation at 45±0.3°C

Peroxide value ¹⁾	1.90±0.10
Anisidine value ²⁾	6.07±0.40
Acid value ³⁾	0.23±0.01
Iodine value ⁴⁾	102.10±0.20
Conjugated diene value ⁵⁾	0.43±0.00
Refractive index ⁶⁾	1.4705
Dielectric constant ⁷⁾	2.85

- 1) Peroxide value was determined by the AOCS method¹³⁾ and expressed milliequivalent /kg oil.
- 2) Anisidine value was determined by the IUPAC method¹⁴⁾.
- 3) Acid value was determined by the method described by Pearson.¹⁶⁾
- 4) Iodine value was determined by the AOCS Wijs method.¹⁶⁾
- 5) Conjugated diene value was determined by the AOCS method Ti-la-64.¹⁷⁾
- 6) Refractive index was measured with an Abbe refractometer(model No.16093. Erma Optical Co. Japan).
- 7) Dielectric constant was measured with a Food oil-Sensor(model Ni-22, Northern Instruments Co. Mn. U.S.A.)^{18, 19)}

Table 2. The fatty acid compositions of the rice bran oil prior to the autoxidation at 45±0.3°C

Fatty acid component	Rice bran oil
C ₁₄ :0 ¹⁾	0.3
C ₁₆ :0	17.6
C ₁₆ :1	0.9
C ₁₈ :0	1.5
C ₁₈ :1	38.8
C ₁₈ :2	37.5
C ₁₈ :3	1.8
U.R ²⁾	38.5

1) The first two digits denote the number of carbon atoms in the fatty acids, and the last digit the number of double bonds.

2) Unsaturation ratio = (C₁₆:1 + C₁₈:1 + (C₁₈:2 + C₁₈:3)) / (C₁₄:0 + C₁₆:0 + C₁₈:0)

3. 실험 방법

각 시료에 대해서 과산화물가는 AOCS method 8-53¹³⁾ 방법으로 측정하였으며, 유지 1kg의 과산화물의 milliequivalent수로 표시하였다. 산가는 Pearson의 방법으로¹⁵⁾, anisidine가는 IUPAC method¹⁴⁾로 측정하였다.

지방산 조성은 Metcalf et al²⁰⁾의 방법으로 methyl ester로 전환한 후 AOCS method²¹⁾에 따

Table 3. Specifications and operating conditions of the gas chromatograph used in the present study

Instrument	: Hewlett Packard 5840A gas chromatograph, U.S.A.
Detector	: Flame ionization detector
Column	: 10%-DEGS on 80/100 chromosorb W-AW (H ₃ PO ₄), 6ft glass (ID : 2mm, OD : 6mm)
Column temp.	: 180°C (Isothermally)
Injection temp.	: 250°C
Detection temp.	: 280°C
Carrier gas and flow rate	: N ₂ , 27ml /min
Injection volume	: 0.4μl

라 gas chromatographic method로 측정하였다. 이때 사용한 Hewlett Packard 5840A gas chromatograph의 조건은 Table 3과 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 자동산화증의 과산화물가의 변화

저장기간 중의 대조구와 각 시료구의 과산화물가의 변화는 Fig. 1과 같다.

대조구와 0.1%, 0.3% 및 0.5%의 stearic acid 시료구의 과산화물가는 저장 일수에 따라 증가했으며 과산화물가의 감소현상은 거의 없었다.

0.1 및 0.3% stearic acid 시료구의 과산화물가의 증가속도는 대조구와 거의 비슷했지만, 0.5%의 stearic acid 시료구는 대조구보다 높은 속도로

증가했다. 이러한 변화는 Miyashita¹¹⁾ 등의 보고에서도 대두유 또는 methyl linoleate에 stearic acid를 0.02% 및 0.1%를 첨가했을 때 과산화물가의 증가속도는 대조구와 큰 차이가 없으나, 0.5%, 1%, 3% 및 5% 첨가했을 때는 과산화물가의 자동산화속도는 첨가된 stearic acid 농도가 증가할수록 크게 증가했다는 보고와 일치하였고 또는 초기단계에서 형성된 소량의 과산화물이 fatty acid의 carboxyl group에 작용하여 산화촉진작용을 한다고 했다.

따라서 저장기간이 증가할수록 과산화물가는 0.5% stearic acid 시료구 > 0.3% stearic acid 시료구 > 0.1% stearic acid 시료구 > 대조구의 순으로 감소되므로 stearic acid의 첨가 농도가 낮을수록 과산화물가가 낮았다.

한편 과산화물가가 15meq/kg oil에 도달하는

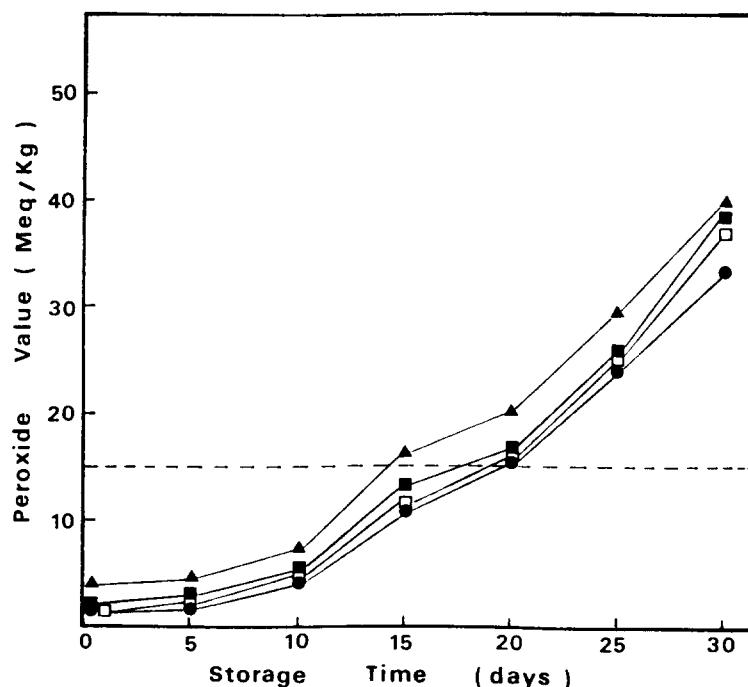


Fig. 1. Changes of the peroxide values of the rice bran oil samples with various concentration of stearic acid during the storage period.

● — ● control
■ — ■ 0.3% stearic acid
□ — □ 0.1% stearic acid
▲ — ▲ 0.5% stearic acid

기간을 유도기간(τ)으로 정했을 경우 Table 4에 나타낸 바처럼 0.1%, 0.3% 및 0.5% stearic acid 시료구의 유도기간은 19.0일, 17.7일 및 14.2일인 반면에 control은 19.8일 이였다. 첨가된 stearic acid의 농도가 증가할수록 유도기간은 단

Table 4. Induction periods¹⁾ of the rice bran oil samples in the present study.

Samples	Induction periods(days)		
Without added stearic acid		19.8	
Without stearic acid	0.1%	19.0	
	0.3%	17.7	
	0.5%	14.2	

1) Induction period : the time needed for a sample to reach a peroxide value of 15

축되었지만, 대조구와 0.1% stearic acid 시료구의 유도기간은 유사하여 낮은 농도의 유리지방산 첨가는 산화촉진작용이 거의 없는 것으로 나타났다.

이러한 사실은 높은 농도의 stearic acid가 산화촉진제로 작용했음을 나타내며 높은 농도의 유리지방산이 유지의 지방질 성분의 산화를 촉진시키므로 유지의 유도기간이 단축되는 결과와 유사하다²²⁾.

2. 저장기간 중의 산가의 변화

저장기간 중의 산가의 변화는 Fig. 2와 같다. 저장전의 0.1%, 0.3% 및 0.5% stearic acid 시료구의 산가는 0.33, 0.38 및 1.29인 반면 대조구는 0.23으로 stearic acid의 시료구가 대조구보

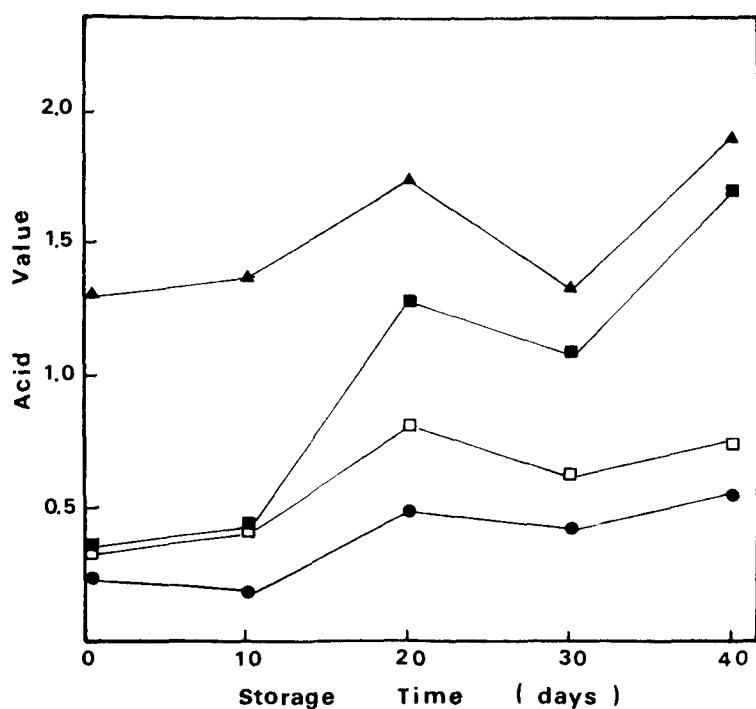


Fig. 2. Changes of the acid value of the rice bran oil samples with various concentration of stearic acid during the storage period.

● —●— ● control
■ —■— ■ 0.3% stearic acid
□ —□— □ 0.1% stearic acid
▲ —▲— ▲ 0.5% stearic acid

다 산가가 높게 나왔으며, 0.5% stearic acid의 시료구는 식품위생 규정치인 1.0을 훨씬 초과를 했다. 저장초기인 10일까지는 산가의 변화가 거의 없다가 10일 이후 급격한 증가를 보였는데, 이러한 경향은 Okada²³⁾들의 즉석라면 보존시험에서 저장초기에는 거의 변화가 없다가 유도기간이 끝난 후에서야 급격한 증가를 보인 결과와 일치하였다.

30일에는 약간 감소되었다가 40일에 대조구 및 0.1, 0.3, 0.5% stearic acid시료구의 산가는 각각 0.54, 0.75, 1.70 및 1.88로서 다시 증가되었 다. 본 실험의 저장기간 중 산가의 변화는 증가와 감소가 반복되면서 증가하는데 정도의 차이는 있으나 과산화물가가 증가될 때 산가는 감소되었

고 반면 과산물가가 감소될 때 산가는 증가했다. 이러한 경향은 유지가 산화될수록 가수분해에 의한 유리지방산의 증가와 과산화물의 분해속도의 증가로 과산화물에서 생성된 카아보닐류가 더욱 산화되어 산을 형성하기 때문에 산가가 증가되며^{24, 25)}, 반면 과산화물의 분해속도보다 생성속도가 클 때나 유리지방산이 유지의 유리클리세롤의 수산기와 ester결합을 많이 할 경우는 산의 생성이 작아져 산가가 감소되는 것으로 추정할 수 있다⁹⁾.

대조구에 비해 첨가된 stearic acid의 양이 증가할수록 산가는 증가되었는데 이러한 경향은 첨가가 stearic acid 때문으로 사료되며 첨가 농도별 산가의 증가는 과산화물가의 경우와 같았다.

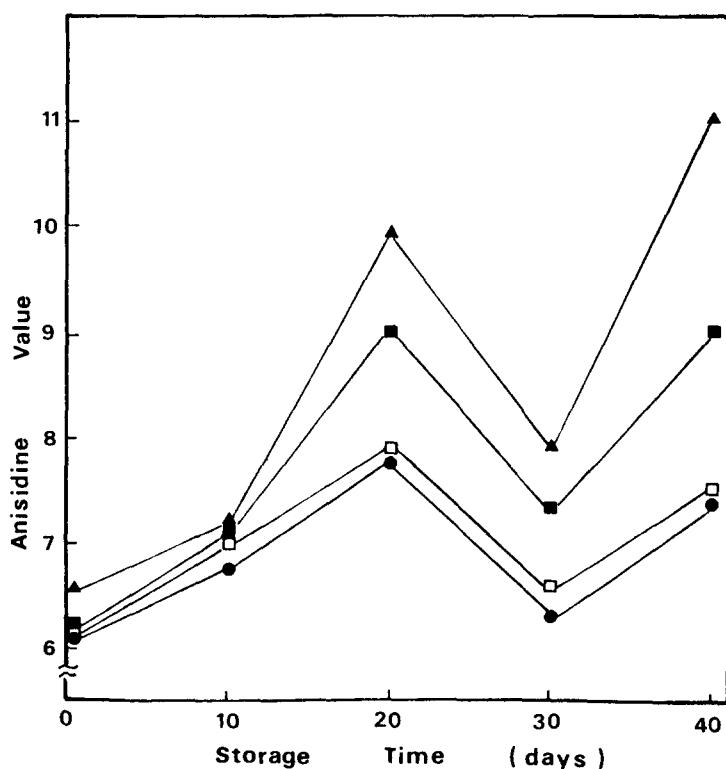


Fig. 3. Changes of the anisidine values of the rice bran oil samples with various concentration of stearic acid during the storage period.

● — ● control □ — □ 0.1% stearic acid
 ■ — ■ 0.3% stearic acid ▲ — ▲ 0.5% stearic acid

3. 자동산화 중의 Anisidine가의 변화

저장기간 중의 anisidine의 변화는 Fig. 3과 같았다.

Anisidine가는 carbonyl화합물중 불포화 aldehyde 특히 2,4-dienal에 대해 높은 예민도를 갖는다²⁶⁾.

저장전의 대조구와 0.1%, 0.3% 및 0.5% stearic acid의 anisidine가는 각각 6.07, 6.10, 6.17 및 6.55이며 저장 초기에는 완만한 증가를 하다가 10일 이후 급격한 증가를 보인 후 20일에는 각각 7.69, 7.83, 9.04 및 9.89로 최고로 증가되었다. 30일에 감소되었다가 40일에 7.40, 7.53, 9.03 및 11.01로 다시 증가를 했는데 이러한 경향은 산가의 경우와 거의 비슷했다. 대조구에 의해 첨가된 stearic acid의 양이 증가할수록 anisidine가는 증가하였다.

이상의 결과를 종합하여 판단할 때 시판 미강유에 stearic acid를 0.1%, 0.3% 및 0.5% 첨가했을 때 각 시료구들의 자동산화속도는 stearic acid의 첨가농도와 저장기간이 증가될수록 상승하는 경향을 보였고 첨가된 stearic acid의 농도별 영향은 0.5% stearic acid 시료구 > 0.3% stearic acid 시료구 > 0.1% stearic acid 시료구 > 대조구 순서로 자동산화속도가 증가되었다. 이는 Miyashita와 Takagi¹¹⁾들이 대두유에 첨가된 stearic acid 농도의 증가에 따라 자동산화속도가 촉진되었다는 것과 Park¹²⁾ 및 Mistry와 Min¹⁰⁾들이 자동산화에서 첨가된 지방산들이 산화촉진제로 작용했다는 보고와 좋은 일치를 보였다.

그러므로 시판 미강유에 첨가된 stearic acid는 45±0.3°C 자동산화에서 약한 산화촉진제로 작용했으며 산화촉진제의 작용은 첨가된 지방산의 농도가 높을수록 컸다.

따라서 유지의 산화 안전성을 위해서 유리지방산을 많이 함유한 유지의 저장 보존에 유의해야 할 것 같다.

IV. 요 약

본 실험에서는 포화 지방산인 stearic acid 함량이 시판 미강유의 자동산화에 미치는 영향에 대하여 연구하고자 시판 미강유에 stearic acid를 각각 0.1%, 0.3 및 0.5%의 비율로 첨가하여 시료구를 만들었다. 이 시료구들은 45±0.3°C에서 40일간 저장하였으며, peroxide value, anisidine value 및 acid value의 변화에 근거를 두어 자동산화의 진행 정도를 규칙적으로 측정하였다.

그 결과는 다음과 같았다.

자동산화가 진행되는 동안 0.1%, 0.3% 및 0.5%의 stearic acid 시료구의 peroxide value, acid value와 anisidine value의 경우 stearic acid를 첨가한 농도별 영향은 0.1% < 0.3% < 0.5%의 순서로 증가되었으며 저장기간이 길어질수록 자동산화속도는 더욱 커짐을 알 수 있었다.

대조구의 유도기간은 19.8일인데 비하여 0.1%, 0.3% 및 0.5%의 stearic acid 시료구의 유도기간은 각각 19.0일, 17.7일, 14.2일였다.

이상의 결과에서 시판 미강유에 stearic acid를 0.1~0.5% 농도에서 첨가되었을 때 stearic acid는 약한 산화촉진제로 작용했으며 농도가 높을수록 산화촉진 작용이 강했다.

V. 참고문헌

1. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울, p. 543 (1988)
2. Fennema, O. R. : *Food Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York. p. 139(1971)
3. Lundberg, W. O. : *Autowxidation and antioxidaions*, Vol. I, John Weley and Sons, Inc., p. 91(1961)
4. Brodnits, M. H. : *J. Agr. Food Chem.*, 16, 994(1968)

5. Stirton, A. S. : *Oil and Soap*, 22, 81(1945)
6. 박동기 : 제5장 유지의 산화-분자 구조적 고찰
식용유지 공업기술, 한국식품과학회, (1987)
7. Cornelius, J. A. : *Trop. Sci.*, 22(1), (1980)
8. Moon, S. H. and Rhee, J. S. : *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 12(3), 193(1980)
9. Kim, G. S. and Yum, C. A. : *Kor. J. Food Sci. Technol.*, 15(1), 193(1983)
10. Mistry, B. S. and Min, D. B. : *Effects of Monoglycerides and Fatty Acid on the Flavor Stability of Soybean Oil*, Mtg., Dallas, Tx., 6 (1986)
11. Miyashita, K. and Takagi, T. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(10), 1380(1968)
12. Park, H. Y. : Thesis for the Degree of Master, Korea University (1988)
13. A. O. C. S : *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Cd 8-53(1964)
14. I. U. P. A. C : *Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Derivatives*, 6th ed., Pergamon, Prees, p. 143(1979)
15. Pearson, D. : *Food Analysis*, Butterworth Co., Ltd., London, p125(1972)
16. A. D. C. S : *Official Method of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p. 440 (1980)
17. A. D. C. S : *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ti-La 64(1964)
18. Fritsch, C. W., Egberg, D. C. and Magnuson, J. S. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, 746(1979)
19. Graziano, V. J. : *Food Tech.*, 31, 50(1979)
20. Metcalf, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R. : *Anal. Chem.*, 38, 514(1978)
21. A. O. C. S : *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ce 1-62, Ce 2-66 (1980).
22. Schultz, H. W. : *Lipids and Their Oxidation*. AVI Publishing Co. Inc., p. 219(1980).
23. Okada, Y. and Koyoma, Y. : *Food Sci. Tech. (Japan)*, 16(8), 359(1969).
24. Swern, D. : *Baileus Industrial Oil and Fat Production*, 4th ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 407(1907)
25. Frankel, E. N. : *Prog. Lipid Res.*, 23, 197 (1985)
26. Allen, J. C. and Hamilton, R. J. : *Rancidity in Foods*, Applied Science Publishers, p. 49 (1983)

(1991년 9월 13일 수리)