

放射線 照射線量에 따른 油脂의 理化學的 性質變化 (I)

- 대두 추출유 -

Changes of the physico-Chemical Characteristics of oils treated by the γ - ray irradiation

(I)

- The Extracted soybean oil -

대전실업전문대학 식품영양과
교수 임국이
성신여자대학교 식품영양학과
교수 안명수

Dept. of Food and Nutrition, Daejon Vocational junior College

Prof.: Kook Yi Yim

Dept. of Food and Nutrition, Sungshin Women's University

Prof.: Myung Soo Ahn

〈목 차〉

I. 서 론

IV. 요약 및 결론

II. 실험재료 및 방법

참고문헌

III. 실험결과 및 고찰

〈 Abstracts 〉

To investigate the oxidative stabilities of the γ - ray irradiated soybean during storage and heating and some physico-chemical characteristics of soybean and the extracted soybean oil (SBO) with/without the γ - ray irradiation were determined.

The γ - ray level used in irradiation for soybean were 2.5, 5.0 and 10.0 KGY respectively and Acid Value, Peroxide Value, Conjugated Diene Value, Composed Fatty Acids amounts, and Trans Fatty Acid occurrence were determined for all samples which were incubated at $45 \pm 1^\circ\text{C}$ for 25 days and heated at $180 \pm 1^\circ\text{C}$ for 30 hours.

And these values of the γ - ray treated samples were compared to those of non-treated samples.

The results were obtained as follows :

- According to the increased level of the γ - ray irradiation, there was little

difference in Dielectric Constant, Viscosity, and the Induction Period by Rancimat. But, in case of 5.0 KGY, oxidative stability was increased more twice than that of non-irradiation.

In the quantity of fatty Acids composition of the extracted soybean oil irradiated with 10.0 KGY, palmitic, oleic and linoleic acids were less increased than those of non-irradiation, while stearic, linolenic acids were decreased.

In the case of 2.5 KGY irradiation, stearic and oleic acids were increased.

2. The Acid Value of SBO according to the γ -ray irradiation level was almost not changed, but was 0.1 lower than that of non-irradiation during incubation ($45 \pm 1^\circ\text{C}$). The Peroxide Value of SBO with the γ -ray irradiation, was very lower than that of non-irradiation, but its effect on oxidative stability was better of SBO treated with 5.0 KGY and 10.0 KGY.

In the Fatty Acids composition of SBO, palmitic, stearic, oleic acids were increased, while linoleic, linolenic acids were decreased during incubation ($45 \pm 1^\circ\text{C}$). This tendency was more obvious due to the γ -ray level.

While heating ($180 \pm 1^\circ\text{C}$), the Acid Value of SBO treated with the γ -ray irradiation was decreased, the Acid Value of SBO irradiated with 2.5 KGY was the lowest. Also the peroxide Values of SBO treated with 5.0 KGY, 10.0 KGY were very lower than that of non-irradiation. Conjugated Diene Value of SBO was almost unchanged according to the γ -level and heating time.

3. When the methyl linoleate was irradiated with the γ -ray, the Trans Fatty Acid was little produced.

In case of SBO with non-irradiation, the trans $\text{C}_{18:1}$ was occurred about 6.5-7.9%, but trans $\text{C}_{18:2}$ and $\text{C}_{18:3}$ were not shown. While SBO irradiated with the γ -ray 2.5, 5.0, 10.0 KGY, trans $\text{C}_{18:1}$ and $\text{C}_{18:2}$ amount in SBO were increased according to heating time, but trans $\text{C}_{18:3}$ was little occurred.

As these results, the effects of the γ -ray irradiation to oil containing food were to cut down the energy for food storage and to increase oxidative stability during storage. And also it was shown to be the best that 10.0 KGY of the γ -ray irradiation would be applied to soybean.

I. 서 론

방사선을 이용하는 식품보존기술은 원자력을 평화적으로 사용하는 전형적인 분야로서 국제원자력기구(IAEA)와 선진 여러나라에서 연구조사한 결과,¹⁾ 우수성은 널리 인정되었으나 조사식품의 안전성과 소비자의 수용성 및 경제적 타당성에 대한 의구심때문에 그동안 일반적인 실용화가 지연되어 왔다. 그러나 방사선의 식품조사는 식량의 손실을 감소시키고, 식품저장에 소요되는 에너지를 절감시키며, 인

체에 유해한 훈증제 및 방부제와 같은 약품에 대한 대체방안이 될 수 있다는 세가지 명제하에 국제기구(IAO / IAEA / WHO)와 FDA 및 세계각국의 공동연구결과에 따라 안전성 및 우수성이 인정되어 실용화가 개속 확대되고 있다.²⁾

마음직한 방사선의 조사결과는 불쾌한 냄새억제, 식품에 좋지 못한 영향을 주는 화학변화의 최대한 억제, 그리고 경제적인 면 등에 적합하여야 하며 또한 이와 같은 목적을 달성시킬 수 있는 최소의 필요선량을 규정하는 것이 중요한 과제이다.²⁾

한편 유지는 가장 농축된 energy 원으로서 조리시 열매체이며 식품의 품미를 증진 시켜준다.³⁾ 유지를 160~180°C 정도로 공기중에서 가열산화되면 과산화물이 생성되고 계속 열분해와 중합으로 저분자물질이나 중합물을 형성하며^{4~7)} 거품형성, 발연점 저하, 착색 등으로 튀김식품의 품질과 보존성이 저하된다.^{8~10)}

Margarine이나 shortening은 경화유로 식물성 유지중 이중결합을 수소침가로 경화하여 용점과 산화안정성을 증가시키고 가소성을 높인 것으로 그 이용이 확대되고 있다.⁹⁾ 불포화지방산의 수소침가과정에서 cis 형의 이중결합은 trans 형 지방산으로 이성화되며, 이 때 생성된 trans 지방산, 특히 $t_{12}C_{18}$ 는 prostaglandin의 생성을 저해하며,¹¹⁾ eicosatrienoic acid ($C_{20:3\omega-6}$)의 생성을 억제시키는 한편,⁹⁾ 포화지방산과 같이 혈청 cholesterol의 농도를 증가시키는 것으로 알려졌다.¹²⁾

한편 수확된 곡류는 비위생적인 저장방법, 농약성분의 잔류, 유해불질의 생성, 영양성분의 파괴 등 많은 문제점이 발생되고 있어 세계각국에서는 곡류의 저장성을 높이기 위한 방법으로 곡류식품에 방사선조사를 실시하여 방사선의 실용화를 꾀하고 있다.¹³⁾ 현재 방사선 조사식품의 건전성이 국제적으로 공인됨으로써 그 실용화가 확대되고 있고 국내에서도 이에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 식품저장이 방사선 조사에 의한 에너지 절감과 안전성 및 방사선조사선량의 결정등에 대한 연구가 극히 적으며 국내에서는 과채류, 곡류, 수산물, 육류, 인삼제품에 대한 방사선 조사에 대하여 연구한 논문이 소수 있을 뿐 유자류 및 유자 함유식품에 방사선 처리를 한 때의 이화학적 성질의 변화에 대한 연구는 매우 부족한 상태이다.

이에 본 연구에서는 유지를 다양 함유한 식품종에서 대두에 대하여 2.5, 5.0, 10.0 KGY의 방사선을 조사하고 방사선 조사선량에 따른 대두 식품의 이화학적 성질 변화와 조사식품중에 함유된 유지를 추출하여 저장 안전성과 가열 안전성을 측정하였으며, 또한 linoleic acid methyl ester와 대두에 방사선을 조사한 후 trans 지방산의 생성여부 및 그 양에 관하여

고찰함으로써 유지함유식품의 보존과 가공을 위한 방사선 조사의 실용화에 대한 기초자료를 제시하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 시료제조

대두는 1991년 9월 미국산 Yellow soya No. II를 구입하여 시료로 사용하였으며 1991년 11월 초 경기도 여주 그린피아기술주식회사의 방사선 조사시설을 이용하여 Dose 0.0, 2.5, 5.0, 10.0 KGY로 조사하였다. 시료를 햄기상태에서 폴리에틸렌 주머니(polyethylene bag)에 각각 2 Kg씩 포장하여 Pallet Irradiator Automatic(^{60}Co 390,000 Ci)으로 0.5 KGY/hr의 선량으로 조사하였다.

각각의 시료는 마쇄하여 n-Hexane(시료:용매 = 1:5)으로 추출한 다음 용매를 제거하고 질소가스로 충전하여 밀폐시킨 후 냉동 보관하면서 시료로 사용하였다.

2) 추출 유지 시료의 항온 저장 및 가열

방사선 조사된 각 시료에서 추출한 유지를 45±1°C의 항온기(ELECTRIC HOTPACK COMPANY Model 28912)에서 25일간 저장하면서 5일 간격으로 0, 5, 10, 15, 20, 25일에 각각 15ml씩 취하였다. 또한 가열중의 변화를 조사하기 위하여 추출유지 15ml를 tube에 각각 담아 180±1°C의 Oil Bath(PHILLIPS, HP 4255)상에서 가열하면서 0, 6, 12, 18, 30 시간의 간격으로 각 시료를 취하였으며, 모든 유지시료는 Cap으로 봉하고 5±1°C에 보관하면서 사용하였다.

2. 실험방법

1) 방사선 조사 대두추출유의 이화학적 특성

(1) 산값(AV, Acid Value)

Pearson¹³⁾의 측정방법에 따라 측정하였다.

(2) 과산화물값(POV, Peroxide Value)

과산화물값은 AOCS¹⁴⁾의 방법에 따라 측정하였으며 이 때의 과산화물값은 mg당량수(milliequivalent weight : meq)로 표시하였다.

(3) 점도(Viscosity)

점도는 기준 유지분석시험법¹⁵⁾ 2., 3., 9., 5-71에 따라 Brookfield Viscometer(Model LVF-115V, Brookfield Engeneering Laboratories, Inc., Stoughton, MA, USA)로 측정하였다.

(4) 유전항수(Dielectric constant)¹⁴⁾

Dielectric constant 는 Food-oil sensor(Model Ni-21 A Northern instrument Co., MN, USA)로 측정하였으며 유지내의 산화생성물속에 존재하는 조성물질의 양으로 나타내었다.

(5) 유도기간(Induction period)

유도기간은 Rancimat에 의하여 측정하였으며 측정 조건은 Table 1과 같았다.

2) 공액 이중산값(CDNV, Conjugated Diene Value)

공액 이중산값은 AOCS 공정법¹⁴⁾ Ti-la-64에 따라 spectrophotometer(Cecil U.K Instruments, Model 342-2, England)를 사용하여 233 nm에서 흡광도를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{CDNV (\%)} = 0.84 (\text{As} / \text{bc}) - \text{Ko}$$

CDNV = Conjugated Diene Value

Ko = Absorptivity by acid or ester groups

ester : Ko = 0.07

acid : Ko = 0.03

As = Absorbance at 233 nm

b = Cell length in(cm)

c = Oil concentration(g/l) of the final

3) 조성 지방산량 측정

시료로 사용된 유지의 지방산 조성은 AOCS¹⁴⁾ Gas liquid Chromatography 방법에 의해 분석되었다. 유지 시료는 가수분해되었으며 생성된 지방산은 Metcalf 등의 방법¹⁶⁾에 따라 methyl ester화 하였으며 분석

〈Table 1〉 Operating conditions of Induction period

Instrument		Rencimat (Methrom Co.) 617
Temperature	oil extracted from soybean	110°C
Air Flow Rate		20 L / 1 hr
Preheating		10 min.
sample Amount		2.5 g

〈Table 2〉 The specification and operating condition of the Gas Liquid chromatography used for the analysis of Fatty Acids composition

Instrument	Hewlett 5890 Packard Series II
Detector	Flame Ionization Detector
Column	Sopelco Wax 10
	Capillary Column 0.53mm * 30mm
Injection temperature	280°C
Column temperature	230°C
detector temperature	280°C
Carrier gas, flow rate	He, 3ml / min

조건은 Table 2와 같았다.

4) trans 지방산량 측정

방사선 조사시의 trans 지방산의 생성여부 및 그 양을 측정하기 위하여 linoleic acid의 methyl ester와 방사선 처리한 대두의 추출 유지에 대하여 AOCS official method Ce 2-66¹⁷⁾에 의해 전처리를 하여 trans 지방산량을 측정하였으며 이 때의 분석조건은 Table 3과 같았다.

III. 결과 및 고찰

1. 방사선 조사선량에 따른 대두 추출유의 이화학적 성질변화

1) 시료유지의 이화학적 특성

대두에 방사선 조사선량을 2.5, 5.0, 10.0 KGY로 달리하여 조사한 때의 이화학적 특성중, 산값, 과산

화물값, 유전항수, 점도 및 유도기간 지방산 조성량의 측정 결과는 Table 4, 5와 같았다.

(1) 산값

산값은 Table 4에서와 같이 방사선 무처리시에 0.2이었으며 Dose 양을 2.5, 5.0, 10.0 KGY로 한 때에도 각각 0.2, 0.2, 0.3으로 나타나 방사선 조사량에 따른 산값의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 면실유, 페마자유, 아마인유에 1.5Mrad의 방사선을 조사하였을 때 산값이 약간의 변화가 있었다는 KaValam 등¹⁸⁾의 연구보고와 미강유에 방사선을 조사하였을 때 산값이 크게 변화하지 않는다는 한 등¹⁹⁾의 결과와 유사하였다.

(2) 과산화물값

방사선 조사시 대두 추출유의 과산화물값의 변화는 Table 4에서 보는 것과 같이 무처리시에 0.6 meq/kg oil 이었으며 Dose 2.5 KGY 와 5.0 KGY에서는 0.5 meq/kg oil 이었고 10.0 KGY에서는 0.8 meq/kg oil로 거의 변화가 없었다.

〈Table 3〉 The operating conditions of the Capillary Gas Chromatography used for the determination of the trans fatty acids amounts

Column	supelco - 2560 100M Capillary Column
Detector	Flame Ionization Detector
Comlumn temperature	200°C
Injection temperature	240°C
Detector temperature	250°C
Carrier gas	N ₂
Sprit ration	98 : 2

〈Table 4〉 Physico-chemical characteristics of each extracted soybean oil by γ -ray irradiation

Characteristics	Extracted Soybean oil			
	irradiation (KGY)	0.0	2.5	5.0
Acid Value	0.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	0.3±0.1
Peroxide Value (Meq/kg)	0.6±0.2	0.5±0.1	0.5±0.1	0.8±0.1
Dielectric constant	1.76	1.92	1.90	1.48
Viscosity (25°C)	46.1	50.2	51.1	45.6
Induction period (hr)	5.21	8.15	11.90	9.06

이와 같은 결과는 미강유의 과산화물값이 2 Mrad (20 KGY)와 7 Mrad (70 KGY)에서 반으로 감소하였고 조사선량의 증가에 따라 과산화물값도 증가하였으며 항산화제를 첨가한 미강유는 증가하지 않은 미강유보다 과산화물값이 낮았다는 힌 등¹⁹⁾의 연구 보고와 상이한 결과이나 이는 본 실험에서 조사된 방사선량보다 미강유에 조사된 선량이 고선량이어서 조사에 의해 과산화물의 파괴속도가 커진 때문으로 생각한다.

(3) 유전항수

유전항수의 변화는 Table 4에서 보는 것과 같이 무처리시에 1.76이던 것이 2.5, 5.0, 10.0 KGY로 조사시 각각 1.92, 1.90, 1.48로 나타나 10.0 KGY 조사시의 유전항수값이 크게 감소되었다.

(4) 절도

절도 변화는 Table 4에서 보는 것과 같이 대체적으로 조사선량이 5.0 KGY 이내에서는 거의 변화가 없었으나 10.0 KGY에서는 상당히 감소된 것으로 나타났다.

즉 무조사시 46.1을 나타내던 것이 Dose 2.5, 5.0 KGY에서 각각 50.2, 51.1이었으며 Dose 10.0 KGY에서는 45.6로 상당량 감소되었으며 이는 방사선량이 높으면 충합이 저해되기 때문인 것으로 본다.

(5) 유도기간

유도기간은 Table 4에서와 같이 무처리시에 5.21시간이던 것이 Dose 2.5, 5.0, 10.0 KGY에서는 각각 8.51, 11.90, 9.6 시간으로, 5.0 KGY 까지는 유도기간이 약 2배 증가하였으나 10.0 KGY에서는 오히려 단축되었다.

(6) 조성 지방산의 변화

대두에 2.5, 5.0, 10.0 KGY의 방사선을 조사한 경

우 조성 지방산의 종류와 함량비는 Table 5와 같이 주된 지방산은 linoleic acid로 52% 정도 함유되어 있으며 그 다음이 oleic acid이고 linolenic acid는 9% 정도 함유되어 있었다.

여기에서 palmitic, stearic, oleic acid는 방사선 조사량이 증가함에 따라 그 함량이 약간 증가하였으며 linoleic, linolenic acid의 함량은 5.0 KGY 조사량까지는 약간 감소하였고 10.0 KGY에서는 오히려 약간 증가한 값을 보였으나 전반적으로 큰 변화는 아니었다.

이러한 결과들은 대두유에 6 Mrad의 방사선을 조사한 때 linoleic acid는 소량 감소되고 stearic, oleic acid 이 증가되었다는 KaValam 등¹⁸⁾의 결과와 유사하였다.

2. 방사선 조사시 대두추출유의 산패도 변화

1) 항온 저장시 산패도의 변화

(1) 산값의 변화

대두 추출유를 45±1°C에서 항온 저장한 경우의 산값변화는 Table 6에서 보는 것과 같이 무처리시에는 초기 0.2이었던 것이 5일후부터 25일 저장시까지 0.3~0.4를 나타내 약간 증가하는 경향을 보였다. 한편 Dose 2.5, 5.0, 10.0 KGY로 조사한 시료에서도 무처리시와 거의 같은 값을 보여 저장기간에 따른 경우와 같이 방사선량에 따른 산값의 변화도 5일 저장이후 거의 유사하였다. 이러한 결과는 박²⁰⁾, 신²¹⁾의 결과와 거의 일치하며 Chipault²²⁾의 보고에서와 같이 식용유나 지질 성분의 경우, 이온화 방사선(ionizing radiations)에 노출될 때 초기단계(the initiation stage)를 제외한 전체 산화과정에서 자동산화

〈Table 5〉 Fatty acid composition by γ -ray irradiation of the extracted Soybean oil

Fatty acids Dose (KGY)	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
0.0	9.79	3.87	21.78	52.48	9.54
2.5	9.83	3.96	21.92	52.41	9.34
5.0	9.75	3.89	21.83	51.64	9.28
10.0	10.05	3.70	22.53	53.21	9.42

〈Table 6〉 Acid values in the irradiated soybean extracted oil during 25 days storage at 45±1°C

Storage(days) Dose(KGY)	0	5	10	15	20	25
0.0	0.2±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1
2.5	0.2±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1	0.2±0.1	0.3±0.1
5.0	0.2±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1	0.2±0.1	0.3±0.1
10.0	0.2±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1

와 매우 유사한 연쇄반응(chain reactions)들이 일어나기 때문으로 사료된다.

(2) 과산화물값의 변화

대부 추출유의 항온 저장시 과산화물값의 변화는 Fig. 1과 같이 무처리시에는 25일에 56.1 meq/kg oil로 급격히 증가되었으며, 방사선량이 2.5 KGY 인 때는 20일 후부터 급격히 증가하여 25일에 26.7 meq/kg oil로 되었다. 한편 5.0 KGY 인 때는 2.5 KGY 와 유사하나 그 수준이 약간 낮은 편이며 10.0 KGY 에

간 항온 저장한 경우 조성 지방산의 함량변화는 Table 7과 같이 방사선 조사선량에 따른 조성 지방산 함량의 변화와 유사한 경향을 보였다. 즉 palmitic, stearic 및 oleic acid의 함량은 조사선량이 증가되고 저장기간이 경과됨에 따라 약간 증가하는 현상을 보인 반면, linoleic acid와 linolenic acid의 양은 감소되는 경향을 보였다.

2) 가열처리시 산화도의 변화

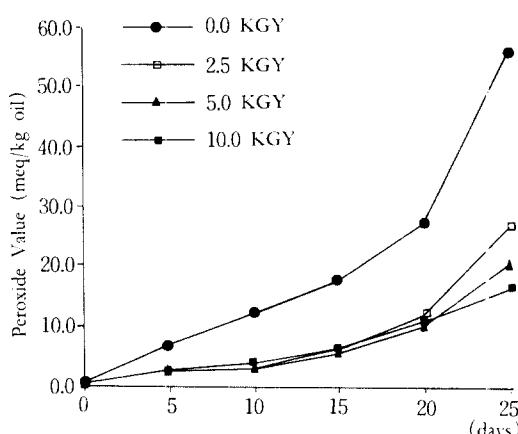
(1) 산값의 변화

대부 추출유의 가열 산화시 산값은 Table 8과 같이 방사선 처리시에 무처리시보다 약간 낮았으며 모든 시료에서 가열시간이 경과됨에 따라 산값이 약간 증가되었다. 이와 같은 결과는 뒤김횟수가 늘수록 산값이 증가하였다는 신²⁴⁾의 보고와 비슷하며 또한 김²⁵⁾, 장²⁶⁾ 등의 연구에서 가열시간의 경과에 따른 산값의 증가경향과도 유사하였다.

(2) 과산화물값의 변화

과산화물값의 변화는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 Dose 2.5 KGY에서는 무처리인 때와 유사한 경향을 보였으나 5.0 KGY에서는 최초 6시간 가열시 1.2 meq/kg oil로 약간 증가되었고 12시간 가열 이후부터는 감소되었으며 10.0 KGY에서는 30시간 가열하는 동안 초기의 과산화물값보다 적은 양을 유지하면서 증가되지 않았다.

무처리된 대부유의 가열시 산값의 변화는 신⁴, 박²⁰, 허²⁶ 등의 보고와 유사하였으며 방사선 처리시의 과산화물값의 변화는 Chipault²²⁾ 등과 Nawar²⁷⁾의 보고와 같이 방사선 조사에 의해 오히려 과산화물값이 낮았으며 특히 5.0 ~ 10.0 KGY 인 때 그와 같은



〈Fig. 1〉 Changes of the Peroxide values in the irradiated soybean extracted oil during 25 days storage at 45±1°C

서는 가장 낮은 값인 16.7 meq/kg oil을 나타내었으며 이러한 결과는 김²³⁾의 결과와 유사하였다.

(3) 조성 지방산의 변화

방사선 처리된 대부 추출유를 45±1°C에서 25일

〈Table 7〉 Fatty acid composition of the irradiated soyteab extracted oil during 25 days storage at
45±1°C

Fatty Acid		(%)				
Dose(KGY)	Stor.(days)	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
0.0	0	9.79	3.87	21.78	52.48	9.54
	5	9.93	3.83	22.66	53.40	9.41
	10	9.89	3.67	21.83	51.79	9.46
	15	10.05	3.80	22.26	54.22	9.41
	20	10.04	3.72	22.16	52.65	9.40
	25	10.13	3.08	22.13	51.72	9.35
2.5	0	9.83	3.96	21.92	52.41	9.34
	5	10.04	3.79	22.04	52.77	9.34
	10	10.08	3.79	22.16	52.86	9.30
	15	10.04	3.58	22.37	52.91	9.28
	20	9.86	3.75	22.16	53.11	9.28
	25	10.15	3.74	22.01	52.13	9.27
5.0	0	9.75	3.89	21.83	51.46	9.28
	5	9.73	5.08	22.40	51.64	9.01
	10	10.13	3.84	22.10	53.08	8.63
	15	10.58	3.86	22.37	50.62	7.45
	20	10.26	3.88	22.06	52.46	7.40
	25	9.92	3.83	21.99	53.06	7.29
10.0	0	10.05	3.70	22.53	53.21	9.42
	5	9.46	4.62	21.94	50.23	8.96
	10	9.36	3.46	21.14	49.10	8.35
	15	9.99	3.70	22.12	52.97	8.30
	20	9.83	3.74	22.22	52.34	8.26
	25	9.92	3.97	22.04	52.34	8.19

〈Table 8〉 Acid values in the irradiated soybean extracted oil during 30 hrs. heating at 180±1°C

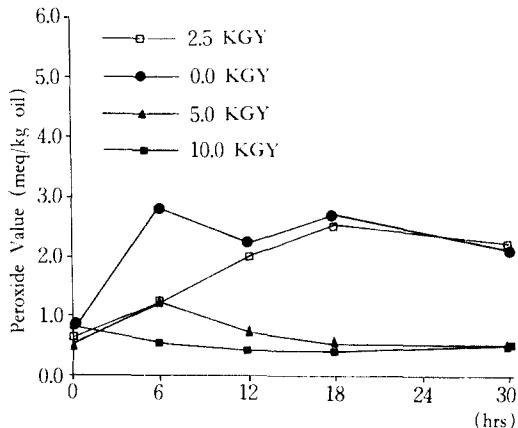
Heating(hrs.)\Dose(KGY)	0	6	12	18	30
0.0	0.2±0.1	0.7±0.2	0.8±0.1	0.7±0.1	0.8±0.1
2.5	0.2±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1
5.0	0.2±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	0.7±0.1
10.0	0.2±0.1	0.3±0.1	0.3±0.1	0.6±0.1	0.6±0.1

현상은 뚜렷하였다.

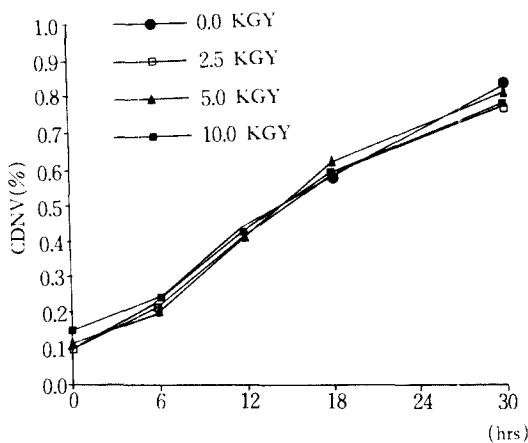
(3) 공액 이중산값(CDNV)의 변화

공액 이중산값의 변화는 Fig. 3 과 같이 2.5, 5.0,

10.0 KGY로 하여 조사한 대두 추출유를 가열한 때에는 무처리시의 경우에 비하여 CDN가 약간 낮으나 거의 유사하였다. 이와 같은 결과는 가열온도와



〈Fig. 2〉 Change of the Peroxide values in the irradiated soybean extracted oil during 30 hrs. heating at $180 \pm 1^\circ\text{C}$.



〈Fig. 3〉 Changes of the Conjugated diene values in the irradiated soybean extracted oil during 30 hrs. heating at $180 \pm 1^\circ\text{C}$.

시간이 증가함에 따라 공액 이중산값이 증가하였다는 김²³⁾의 보고와 같이 방사선 조사에 따라 공액 이중산값은 크게 변하지 않았다.

(4) 조성 지방산의 변화

방사선을 조사한 대두 추출유를 $180 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 30시간 가열하는 동안 조성 지방산량의 변화는 무처리에는 가열시간이 경과됨에 따라 palmitic, stearic, oleic, linoleic acid 가 다소 증가된 반면 linolenic acid

는 감소되었으며 방사선량이 2.5, 5.0 KGY 인 때에도 무처리시와 같은 경향을 보였으나 10.0 KGY 인 때에는 stearic acid를 제외한 모든 지방산이 감소된 경향을 보였으며 특히 30시간 가열시 그 변화는 매우 크게 나타났다.

이러한 결과는 Dubravcic 등²⁸⁾의 연구결과와 Kalvalam¹⁸⁾의 결과에서 불포화지방산($\text{C}_{18:3}, \text{C}_{18:2}$)이 가열시간의 경과에 따라 감소되는 결과와 유사한 경향을 보여 주었다.

3. 방사선 조사 대두 추출유의 trans 지방산의 생성

1) Methyl linoleate 의 trans 이성체 생성

Methyl linoleate 에 2.5, 5.0, 10.0 KGY 의 방사선을 조사하여 trans 지방산량을 측정한 결과는 Table 9와 같이 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 단일물질이므로 특히 미량이 생성되고 또한 공존하는 다른 지방산의 영향이 없기 때문인 것으로 보인다.

〈Table 9〉 Trans fatty acid occurrence of methyl linoleate by γ -ray irradiation

Sample Dose(KGY)	linoleic methyl ester	
	cis	trans
0.0	100	-
2.5	100	-
5.0	100	-
10.0	100	-

2) 가열처리시 trans 지방산의 생성

방사선 조사된 대두 추출유의 가열시 trans 지방산의 생성은 Table 10 과 같이 $\text{C}_{18:1}$ 의 trans 지방산이 약 6.5 ~ 7.0% 정도 생성된 것에 비하여 $\text{C}_{18:2}$ 는 극히 미량으로 생성되었고, 또한 $\text{C}_{18:3}$ 은 거의 생성되지 않았다.

무처리시에 trans 지방산의 생성비율은 가열시간에 따른 변화가 거의 없었고 방사선 조사선량 2.5, 5.0

〈Table 10〉 Ratio of cis & trans acid of Soybeau extract oil during 30 hrs. heating at 180±1°C

(%)

Fatty Acid		C _{18:1}			C _{18:2}			C _{18:3}		
Dose(KGY)	Heat.(hrs.)	cis	trans	t-ratio	cis	trans	t-ratio	cis	trans	t-ratio
0.0	0	20.27	1.51	6.93	52.48	tr.	-	9.54	-	-
	6	20.53	1.45	6.59	53.56	tr.	-	9.49	-	-
	12	20.92	1.46	6.52	53.01	tr.	-	9.30	-	-
	18	21.19	1.57	6.89	52.25	tr.	-	8.51	-	-
	30	20.77	1.54	6.90	53.13	-	-	8.50	-	-
2.5	0	20.38	1.54	7.02	52.41	-	-	9.34	-	-
	6	20.55	1.52	6.88	52.69	0.05	0.09	9.25	-	-
	12	20.71	1.51	6.79	52.23	0.06	0.11	8.92	-	-
	18	20.22	1.64	7.50	51.63	0.07	0.13	8.91	-	-
	30	20.97	1.57	6.96	52.52	0.08	1.15	8.73	-	-
5.0	0	20.27	1.56	7.14	51.64	tr.	-	9.28	-	-
	6	20.24	1.54	7.07	51.88	0.06	0.11	8.94	-	-
	12	20.54	1.56	7.05	52.49	0.07	0.13	8.92	-	-
	18	20.67	1.56	7.01	52.44	0.07	0.13	8.81	-	-
	30	21.09	1.46	6.47	52.23	0.09	0.17	8.45	-	-
10.0	0	21.02	1.51	6.70	53.13	0.08	0.15	9.42	-	-
	6	20.67	1.47	6.63	52.40	0.08	0.15	9.25	-	-
	12	21.05	1.57	6.94	52.48	0.09	0.17	8.99	-	-
	18	21.29	1.59	6.94	51.17	0.09	0.17	8.48	-	-
	30	18.16	1.57	7.95	43.30	0.19	0.43	6.97	-	-

$$* t \text{ ratio(trans fatty acid ratio)} (\%) : \frac{\text{trans}}{\text{cis} + \text{trans}} \times 100$$

KGY 의 경우에서는 C_{18:1}의 trans 지방산의 함량비는 7.02%, 7.14%로 30시간 가열후에도 변화하지 않았으나 10.0 KGY 에서는 초기 6.70%에서 7.95%로 상당히 증가된 것을 보여 주었다.

또한 C_{18:1}의 trans 이성체는 모든 조사선량에서 가열시간에 따른 변화가 특히 미미하였으며 C_{18:2}의 trans 이성체는 모든 경우에서 거의 생성되지 않았다. 이와 같은 결과는 김^[29]이 대두유를 가열처리할 때의 trans 지방산 생성에 대하여 연구한 결과에서 linolenic acid 가 가열시간에 따라 다르게 이성화되었다는 것과 다소 다르게 나타났다.

IV. 결 론

대부에 γ-ray 방사선량을 2.5, 5.0, 10.0 KGY 로 조사한 후 유지를 추출하여 이들에 대하여 일부 이화학적 성질을 측정하였고 또한 45±1°C에서 25일간 항온 저장하거나 180±1°C에서 30시간 가열 처리한 경우 산값, 과산화물값, 공액 이중산값, 조성 지방산량 및 trans 지방산 생성을 경시적으로 측정하여 방사선 처리 유무가 유지의 이화학적 성질에 미치는 효과를 고찰한 결과는 다음과 같았다.

1. 대부분에 방사선처리후 추출유의 이화학적 성질 중 유전황수, 절도, 유도기간은 방사선량의 증가에 따른 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 산화안정성은 5.0 KGY 방사선 조사시 무처리에 비해 2배 정도 증

가되는 것으로 나타났고 조성 지방산량은 무처리에 비해 10.0 KGY 조사시에 palmitic, oleic, linoleic acid 가 약간 증가한 반면 stearic, linolenic acid는 감소하였다.

2. 방사선 조사된 대두 추출유의 $45\pm1^{\circ}\text{C}$ 에서 항온 저장시 산값은 무처리에 비하여 0.1정도 낮았으며 방사선량에 따른 변화는 거의 보이지 않았다. 과산화물값의 경우에는 방사선 처리시가 무처리시보다 월등히 낮았으며 그 효과는 5.0, 10.0 KGY 인 때에 더 좋았다.

조성 지방산중 palmitic, stearic, oleic acid 의 양은 저장기간이 경과됨에 따라 약간 증가한 반면, linoleic, linolenic acid 의 양은 감소되는 경향이었으며 그 경향은 방사선량이 클수록 심하였다. 이에 비하여 $180\pm1^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 처리한 경우 산값은 방사선 처리한 때가 무처리시보다 낮았으며 그 효과는 2.5 KGY 인 때 컸다. 또한 과산화물값은 방사선조사량이 높은 5.0, 10.0 KGY인 때 낮았으며 궁금 이 중 산값은 방사선량과 가열시간의 경과에 따른 변화는 거의 없었다.

조성 지방산량은 가열시간이 경과됨에 따라 stearic, linolenic acid 가 감소되었고 palmitic, oleic, linoleic acid 는 다소 증가되었으며 방사선량이 2.5, 5.0 KGY 인 때는 무처리시와 유사하였으나 10.0 KGY 인 때는 stearic acid를 제외한 모든 지방산이 감소되었다.

3. methyl linoleate 에 방사선 조사한 때에 trans 이성체는 모든 선량에서 거의 생성되지 않았다. 대두 추출유의 경우 방사선 무처리시 $\text{C}_{18:1}$ 의 trans 지방산 함량비는 6.5 - 7.9% 였으나 $\text{C}_{18:2}$ 와 $\text{C}_{18:3}$ 은 거의 생성되지 않았다. 그러나 2.5, 5.0, 10.0 KGY 로 방사선량을 달리 조사한 경우 $\text{C}_{18:1}$ 과 $\text{C}_{18:2}$ 는 가열시간이 경과함에 따라 증가되었고 $\text{C}_{18:3}$ 은 무처리시인 때와 같이 거의 생성되지 않았다.

이상의 결과에서 유지함유식품의 저장성을 높이기 위한 방사선 조사처리방법은 유효성이 있다고 보며 대두의 경우는 10.0 KGY 에서, 가장 좋은 효과를 얻을 수 있다고 판단되었다.

【참 고 문 헌】

- 1) 권중호 : 식품조사 실용화에 대한 배경과 전망, 한국영양식량학회지, 14(1), 88 (1984)
- 2) 林力丸 외 1人(譯) : 食品照射化學, 學會出版센타 (1981)
- 3) 松下雪郎 외 21인 : 食品의 加工과 榮養科學, 朝倉書店, 47, 74-75, 77 (1986)
- 4) 신애자, 김동훈 : 대두유의 가열산화중의 특성변화, 한국식품과학회지, 14(3), 257 (1982)
- 5) 권혜숙 : 대두유 가열시 금속이온이 미치는 영향, 숙명여자대학교 대학원 석사학위논문 (1986)
- 6) 김은애, 신갑철, 김행자, 박재우 : 가열식용유에 관한 연구 I, -대두, 다종, 옥수수, 풀깨유의 유동성에 관해서-, 한국영양학회지, 10(3), 131 (1977)
- 7) White P.J. & Miller L.A. : Oxidative stabilities of low-linolenate, high-stearate and common soybean oils, JAOCS, 65(8), 1334 (1988)
- 8) 김동훈 : 우리나라에 있어서의 식용유 및 지방질식품의 소비현황과 앞으로의 문제점들, 한국영양학회지, 11, 12 (1978)
- 9) 김천호, 島田淳子 : 참기름의 조리에 관한 연구 (제2보), 참기름의 가열에의한 변화와 향신료의 영향, 대한가정학회지, 17, 45 (1979)
- 10) 최영진, 고영수 : 고추씨 기름의 저장 및 가열에 따른 이화학적 변화에 관한 연구, 한국조리과학회지, 6(2), 67 (1990)
- 11) Peter H.Y., Jombin Mai & Kinsella J.E. : The effects of dietary trans, trans methyl octadecadienoate acid on composition fatty acids of rat heart, Am. J. Clin. Nutr., 33, 598 (1980)
- 12) Beare-Rogers J.L., Gray L.M. & Hollywood R. : The linoleic acid and trans fatty acids of margarines, 32(September), 1805-1809, (1979)
- 13) Pearson D. : Laboratory Techniques in Food Analysis, Butterworthes and Co., Ltd., London., 125 (1970)
- 14) A.O.C.S. : "AOCS Official and Tentative

- Method," 2nd ed., Method ed.8-53, Am. oil Chem. Soc., Chicago (1946)
- 15) 기준분석유지법 : 일본 유화학협회 (1984)
- 16) Metcalf L.D., Schmitz A.A. & Pelka J.R. : Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatography analysis, Anal. Chem., 38, 514 (1966)
- 17) A.O.C.S. Official Method Ce 2-66
- 18) KaValam J.P. & Nawar W.W. : Effects of ionizing radiation on some vegetable fats, JAOCs, 46, 387 (1969)
- 19) 한덕봉, 석한규, 유영진 : 미강유에 대한 코발트 60 · 감마선의 영향에 관한 연구, 한국식품과학회지, 59(2), 129 (1973)
- 20) Hye-Kyung Soon : Kinetic study on the Rate of oxidation of some Edible oils in the Temperature Range of 25°C ~ 185°C, 고려대학교 박사학위 논문 (1991)
- 21) Shin Young Soon : Effects of some free fatty acid on the autoxidation of rice bran oil, department of Food Technology, Graduate school of Food & Agriculture Korea Uni., December, (1987)
- 22) Chipault J.R. & Mizuno G.R. : Effect of ionizing Radiation on Antioxidants in fats, J. Agric. Ed. chem., 14(3), 221 (1966)
- 23) 김덕숙, 구본순, 안명수 : 유지의 가열 및 저장에 따른 trans 지방산 생성에 관한 연구(1), 한국조리과학회지, 6(2), 37 (1990)
- 24) 신정관 : 둑김조리에 의한 식용유지의 변화에 관한 연구, 대한가정학회지, 11(4), 12 (1973)
- 25) 장유경, 이정원, 김택제 : 시판식용유의 가열시간에 따른 품질변화에 관한 연구, 한국식품과학회지, 10(2), 112 (1978)
- 26) 허태련, 김동훈 : 한국식품과학회지, 6(1), 24 (1974)
- 27) Nawar W.W. : Chemical Changes in Food during Processing, AVI Publishing Co., 79 (1985)
- 28) Dubravcic M.F. & Nawar W.W. : Radiolysis of lipids : Mode of cleavage in simple triglycerides, J. Am. oil chem. soc., 45, 656 (1968)
- 29) 김덕숙, 구본순, 안명수 : 유지의 가열 및 저장에 따른 trans 지방산 생성에 관한 연구, 제2보, Trans 지방산 함량에 및 조성 변화를 중심으로, 한국조리과학회지, 6(3), 25 (1990)