KOREAN J. FOOD & NUTRITION
Vol. 6. No. 1, 47~52(1993)

미강유의 자동산화에 미치는 Oleic Acid의 첨가 효과

이 성 호 · 신 영 순
경남전문대학 식품영양과

Effects of Oleic Acid on the Autoxidation of Rice Bran Oil

Sung-Ho Lee · Young-Soon Shin
Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungnam Junior College

Abstract

In the present study, an attempt was made to investigate the effect of oleic acid on the autoxidation of the commercial rice bran oil. Rice bran oil samples with oleic acid at 0.1, 0.3 and 0.5% level were kept at 45±0.3℃ 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 peroxide, acid and anisidine values of the rice bran oil with the oleic acid increased as compared with that of the rice bran oil without the oleic acid during the autoxidation. The induction period of the rice bran oil without the oleic acid, control was 19.8 days, while those of the rice bran oil with oleic acid at 0.1, 0.3 and 0.5% levels were 18.3 days, 16.8 days, and 15.5 days, respectively. In conclusion, it seemed that oleic acid acted as weak prooxidant when added at 0.1, 0.3 and 0.5% levels to the commercial rice bran oil.

Key words : rice bran oil, autoxidation, oleic acid, prooxidant

서 론

유지의 자동산화는 활성유리 라디칼 연쇄반응으로 유지분자내 allylic position에서 분자상의 산소와 반응하여 allyl radical 및 peroxide radical을 통하여 hydroperoxide를 생성한다. 이 hydroperoxide는 불안정한 화합물로서 분해되기 쉬워서 여러 단계를 거쳐 aldehyde 및 ketone 등의 산화분해물들을 형성하고 중합체들도 형성하게 되어 결과적으로 식품에 산패취를 발생시키고 영양적인 손실을 초래할 뿐만 아니라 위생적인 문제까지도 야기하므로 식용유지공업 및 각종 가공식품들의 저장상 중요한 문제가 되고 있다[1,2].

Logani와 Davis[3] 및 Frankel[4]에 의하면 methyl oleate의 자동산화는 불포화지방산이 탈수소되어 free radical이 생성되는 위치인 α-methylene기에서 일어나며 그 결과 형성된 주된 hydroperoxide는 8-hydroperoxy △9-, 9-hydroperoxy △10-, 10-hydroperoxy △8- 및 △11-hydroperoxy △9-octadenoate가 생성되는데 이 생성물들은 각각 cis- 및 trans isomer를 갖기 때문에 모두 8개의 생성물이 생긴다고 보고하고 있으며 Frankel[4]은 자동산화 과정중 형성되는 hydroperoxide는 공액이중결합을 가진 화합물로 전환된다고 한다.

Oleic acid는 linoleic acid보다 이중결합을 한개 적게 가지고 있기 때문에 linoleic acid보다 약 10~40배 정도 늦은 속도로 장시간의 유도기간을 거쳐 자동산화가 서서히 진행되지만 pro-oxidant인 광선, 온도, 방사선, lipoxydase 효소, 유지속의 과산화물, 유리지방산, 햄류, 중금속 등에 의해서는 촉진되고, 같은 불포화지방산이라도 conjugated double bond로 된 것은 non conjugated double bond로 된 것보다, cis형의 불포화지방산은 trans형보다 더욱 산화되기 쉽다[5,6].

Frankel[7]은 자동산화에서 oleic, linoleic 및 linolenic acid의 methyl esters의 상대적 반응속도는 1:12:25이었다고 보고하였고, Park[6]은 arachidonic, linolenic, linoleic 및 oleic acid의 상대적 산화속도는 40:20:10:1이라고 했다.

Corresponding author : Sung-Ho Lee

이상의 결과들과 같이 Morser[8]는 불포화 지방산과 자동산화속도의 관계에서 유지의 산화속도는 그 구성지방의 불포화도를 증가시키면 활성화된 methylene기의 수가 증가하여 산화속도가 급격히 증대된다고 하였다.

그러나 유지의 자동산화속도는 불포화도에 크게 영향을 받지만, methyl oleate와 동일한 요오드가를 가진 methyl linolenate와 methyl stearate의 혼합물의 산화속도를 비교했을 때 혼합물의 산화속도가 훨씬 크다고 하므로 언제나 이와 같은 관계가 성립되는 것은 아닌 것 같다[2].

국내 최대 부존자원인 미강유는 현미를 도정할 때 얻어지는 부산물로서 현미의 약 6~8%을 차지하며, 약 18~20%의 유지와 12~18%의 단백질을 함유하고 있다. 미강유는 oleic-linoleic acid group에 속하는 반건성유로서 불포화도가 낮고, tocopherol, γ-oryzanol 및 ferulic acid와 같은 산화방지제가 함유되어 있어서 다른 식물성 기름에 비하여 비교적 산화안정성이 높으며, 또한 비타민 B군을 비롯하여 여러가지 유효성분들을 많이 가지고 있어서 인체의 생리작용에 좋으며, 영양적 가치가 있는 유지이다[9,10].

그러나 미강에는 지방질 이외에도 lipase, lipoxygenase, wax, gum질 및 phospholipid 등이 함유되어 있어서 식용 미강유 제조의 정제과정에 많은 문제점이 되고 있다. 그러나 미강의 합리적 공급체계, 적절한 착유 및 정제 기술의 발달이 이루어진다면 품질이 우수한 고급 식용유로서 널리 이용 가능하므로 국내유지의 자급도 향상에 기여할 수 있을 것이다[11].

유지내에 첨가된 유리지방산이 산화에 미치는 영향에 대한 연구에서 Mistry와 Min[12]들이 대두유에 stearic, oleic, linoeic 및 linolenic acid를 0.5~1% 첨가했을 때 산화촉진제로 작용한다고 보고한 바 있으며, Miyashita와 Takagi[13]들은 50℃의 자동산화에서 대두유 또는 methyl linoleate에 stearic, oleic, linoleic 및 linolenic acid를 0.02~0.5% 첨가했을 때 첨가된 농도가 증가할수록 산화가 촉진된다는 보고와 같이 유지속의 유리지방산은 그 자체가 유지의 품질저하에 직접 원인이 될 뿐만 아니라 유지의 자동산화 과정을 촉진시켜 준다고 한다[1,2]. 그러나 다음과 같은 연구에서 보면 항상 이와 같은 관계가 성립이 되는 것 같지는 않다.

Kim[14]은 미강유의 가열산화에서 미강유에 oleic acid를 0.02~0.35% 농도범위에서 첨가했을 때 oleic acid의 첨가량이 증가할수록 가열산화가 억제되었다고 하였고 Park[15]은 미강유에 stearic, oleic, linoleic acid를 0.5% 첨가했을 때 35℃의 자동산화에서는 산화촉진제로 작용했고 반면 85℃의 가속화된 자동산화와 185℃의 가열산화에서는 산화안정제로 작용했다고 보고하였다.

이러한 보고들을 볼 때 유지의 산화반응은 유지속의 여러지방산의 혼입상태와 이들 지방산의 각각의 다른 산화속도 및 지방이외의 성분에 의해서도 산화속도가 영향을 받는다는 점[6]과 자동산화, 가속화된 자동산화 및 가열산화반응의 작용기구가 여러면에서 다른점 등을 고려할 때 미강유에 여러 지방산들을 첨가했을 때 지방산의 첨가영향은 산화온도에 따라 유지의 산화양상이 서로 달라질 수도 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 미강유에 불포화지방산인 oleic acid를 0.1%, 0.3% 및 0.5% 농도별로 첨가했을 때 45±0.3℃의 미강유의 자동산화에서는 어떻게 영향을 미치는지에 대해서 연구하고저 하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 미강유는 시판용 신양 현미유(주) 제품이었으며 불포화지방산인 oleic 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 및 실험 방법

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

Oleic acid를 첨가하지 않고 동일한 방법으로 조제된 미강유를 실험 대조용으로 사용하였다. 이 시료들을 각각 3개의 petri dish(inside diameter : 11.3±0.5 cm, inside height : 2.3±0.5 cm)에 똑같이 나누어 담은

Table 1. Some physico-chemical characteristics of the rice bran oil prior to autoxidation

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 method[16)] and expressed milliequivalent /kg oil.
2) Anisidine value was determined by the IUPAC method[17)].
3) Acid value was determined by the method described by Pearson[18)].
4) Iodine value was determined by the AOCS-Wijs method[19)].
5) Conjugated diene value was determined by the AOCS method Ti-la-64[20)].
6) Refractive index was measured with an Abbe refractometer(moel 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)[21,22)].

Table 2. The fatty acid compositions of the rice bran oil prior to autoxidation

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 = $(C_{16:1}+C_{18:1}+C_{18:2}+C_{18:3}) / (C_{14:0}+C_{16:0}+C_{18:0})$

즉시 45±0.3℃의 항온기에 40일 동안 저장하였다. 저장하면서 각기 일정한 간격으로 과산화물가, 산가와 아니시딘가를 측정하여 미강유에 첨가된 oleic acid의 효과를 조사하였다.

자동산화시키기전의 미강유의 물리 화학적 성질 및 지방산 조성은 Table 1과 2에 각각 나타내었으며, 지방산조성은 Metcalf et al[23)]의 방법으로 methyl ester로 전환한 후 AOCS method[24)]에 따라 gas chromatographic method로 측정하였다. 이때 사용한 Hewlett Packard 5840A gas chromatograph의 조건은 Table 3과 같다.

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_3PO_4), 6ft Glass(ID:2mm, OD:6mm)
Column Temp.	: 180℃ (Isothermally)
Injection Temp.	: 250℃
Detection Temp.	: 280℃
Carrier gas and Flow rate	: N_2, 27ml/min
Injection volume	: 0.4 μl

결과 및 고찰

1. 자동산화중의 과산화물가의 변화

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

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

0.1%의 oleic acid 시료구의 과산화물가의 증가속도는 대조구와 비슷했지만, 0.3% 및 0.5%의 oleic acid 시료구는 대조구보다 높은 속도로 증가했다. 이러한 변화는 Miyashita[13)] 등의 보고에서 50℃의 자동산화에서 대두유 또는 methyl linoeate에 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, 불포화지방산인 oleic acid가 탈수소되어 methylene기에서 free radical이 생성되고 그 결과

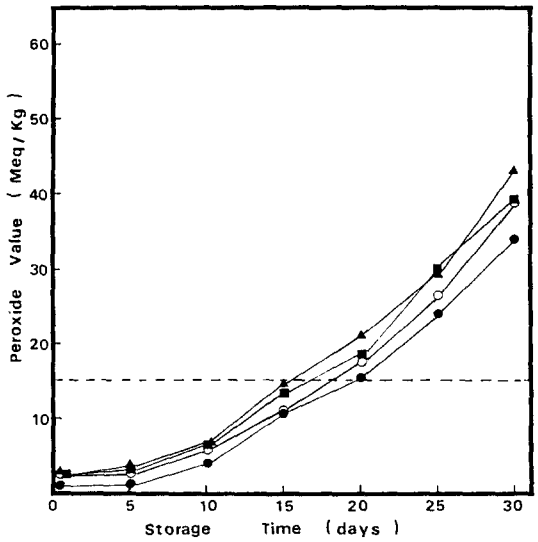

Fig. 1. Changes in the peroxide values of the rice bran oil samples with various concentration of oleic acid during storage at 45±0.3℃.
●——● control, ○——○ 0.1% oleic acid
■——■ 0.3% oleic acid, ▲——▲ 0.5% oleic acid

Table 4. Induction periods[1] of the rice bran oil samples in the present study

Sampels		Induction periods(days)
Without added oleic acid		19.8
With oleic acid	0.1%	18.3
	0.3%	16.8
	0.5%	15.5

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

hydroperoxide가 생성되므로 과산화물가가 증가한다는 Logani와 Davis[3] 및 Frankel[4]의 보고와 일치하였다.

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

한편 과산화물가가 15meq /kg oil에 도달하는 기간을 유도기간(τ)으로 정했을 경우 Table 4에 나타낸 것처럼 0.1%, 0.3% 및 0.5% oleic acid 시료구의 유도기간은 18.3일, 16.8일 및 15.5일인 반면에 control은 19.8일이었다. 첨가된 oleic acid의 농도가 증가할수록 유도기간은 단축되었다. 대조구와 0.1% oleic acid 시료구의 유도기간은 유사하여 낮은 농도의 유리 지방산 첨가는 산화촉진작용이 미약한 것으로 나타났다.

이러한 사실은 높은 농도의 oleic acid가 산화촉진제로 작용했음을 나타내며 높은 농도의 유리지방산이 유지의 지방질성분의 산화를 촉진시키므로 유지의 유도기간이 단축된다는 Schultz[25]의 내용과 일치하는 것으로 볼 수 있다.

2. 저장기간 중의 산가의 변화

저장 기간 중의 산가의 변화는 Fig. 2와 같다.

저장전의 0.1%, 0.3% 및 0.5% oleic acid 시료구의 산가는 0.40, 0.52 및 1.12인 반면 대조구는 0.23으로 oleic acid 시료구가 대조구 보다 산가가 높게 나왔으며, 첨가 농도가 높은 0.5% oleic acid의 시료구는 식

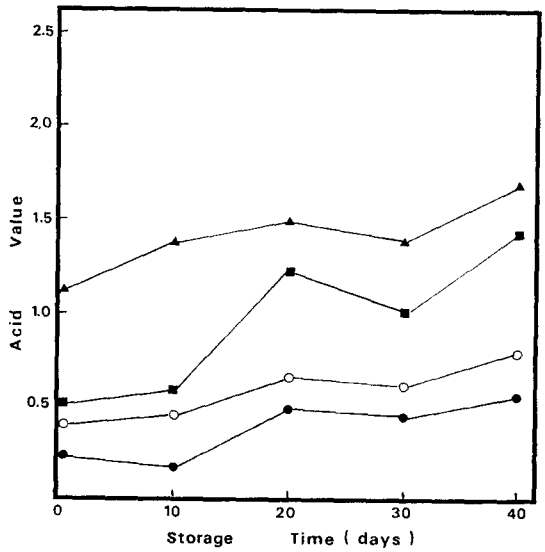

Fig. 2. Changes in the acid values of the rice bran oil samples with various concentration of oleic acid during storage at 45±0.3℃.
●——● control, ○——○ 0.1% oleic acid
■——■ 0.3% oleic acid, ▲——▲ 0.5% oleic acid

품위생법상의 규정치인 1.0을 훨씬 초과했다.

저장 초기인 10일까지는 산가의 변화가 거의 없다가 10일 이후 급격한 증가를 보였는데, 이러한 경향은 Okada[26]들의 즉석 라면 보존시험에서 저장 초기에는 거의 변화가 없다가 유도기간이 끝난 후에서야 급격한 증가를 보인 결과와 일치하였다.

30일에는 약간 감소되었으나 40일에 대조구 및 0.1, 0.3, 0.5% oleic acid 시료구의 산가는 각각 0.56, 0.78, 1.41 및 1.68로서 다시 증가되어 전반적으로 산가는 증가하는 경향을 보여 과산화물가의 경우와 유사하였다.

과산화물가에서와 같이 대조구에 비해 첨가된 oleic acid의 양이 증가할수록 산가는 증가되었는데 이러한 현상은 첨가한 oleic acid때문인 것으로 생각된다.

3. 자동산화 중의 아니시딘가의 변화

저장기간 중의 아니시딘가의 변화는 Fig. 3과 같았다.

아니시딘가는 carbonyl 화합물중 불포화 aldehyde 특히 2,4-dienal에 대해 높은 예민도를 갖는다[27].

저장전의 대조구와 0.1%, 0.3% 및 0.5% oleic acid 시료구의 아니시딘가는 각각 6.07, 6.08, 6.10 및 6.42이며 저장초기에는 완만한 증가를 하다가 10일 이후 급격한 증가를 보인 후 20일에는 각각 7.69, 8.50, 8.62 및 10.40로 상승했다가 30일에는 감소된 후 40일에 7.40, 8.87, 9.02 및 11.27로 다시 증가를 했는데 이러한 경향은 산가의 경우와 거의 비슷했다. 대조구에 비해 첨가된 oleic acid의 양이 증가할수록 아니시딘가는 증가하였다.

이상의 결과를 종합하여 판단할 때 45±0.3℃의 자동산화에서 시판 미강유에 oleic acid를 0.1%, 0.3% 및 0.5% 첨가했을 때 각 시료구들의 자동산화 속도는 oleic acid의 첨가농도와 저장기간이 증가될수록 상승하는 경향을 보였고 첨가된 oleic acid의 농도별 영향은 0.5% oleic acid 시료구>0.3% oleic acid 시료구>0.1% oleic acid 시료구>대조구 순서로 자동산화속도가 증가되었다.

이는 Mistry와 Min[12]들이 자동산화에서 첨가된 지방산들이 산화촉진제로 작용했다는 연구결과와 Miyashita와 Takagi[14]들은 50℃의 자동산화에서 대두유 및 methyl linoleate에 첨가된 stearic acid의 농도의 증가에 따라 자동산화속도가 촉진되었다는 연구결과와 일치하며, Park[15]의 연구에서 미강유에 stearic, oleic 및 linoleic acid를 첨가했을 때 85℃의 가속화된 자동산화와 185℃의 가열산화에서는 산화안정제 작용이 있지만 35℃의 자동산화에서는 산화촉진제로 작용했다는 보고와 좋은 일치를 보였다.

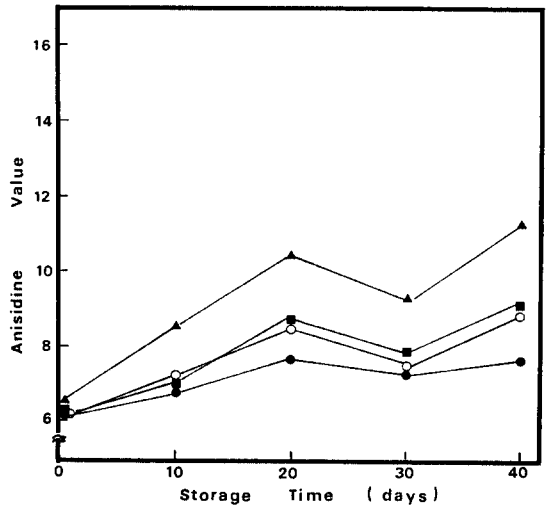

Fig. 3. Changes in the anisidine values of the rice bran oil samples with various concentration of oleic acid during storage at 45±0.3℃.

●——● control, ○——○ 0.1% oleic acid
■——■ 0.3% oleic acid, ▲——▲ 0.5% oleic acid

이상의 결과들에서 본 바와 같이 시판 미강유에 첨가된 oleic acid는 45±0.3℃의 자동산화에서도 약한 산화촉진제로 작용했으며 산화촉진제의 작용은 첨가된 지방산의 농도가 높을수록 컸다.

요 약

본 실험에서는 불포화 지방산인 oleic acid 함량이 시판 미강유의 자동산화에 미치는 영향에 대하여 연구하고저 시판 미강유에 oleic acid를 각각 0.1%, 0.3% 및 0.5%의 비율로 첨가하여 시료구를 만들었다. 이 시료구들은 45±0.3℃에서 40일간 저장하였으며, peroxide value, anisidine value 및 acid value의 변화에 근거를 두어 자동산화의 진행 정도를 규칙적으로 측정하였

다. 자동산화가 진행되는 동안 0.1%, 0.3% 및 0.5%의 oleic acid 시료구의 peroxide value, acid value와 anisidine value의 경우 oleic acid를 첨가한 농도별 영향은 0.1%<0.3%<0.5%의 순서로 증가되었으며 저장기간이 길어질수록 자동산화 속도는 더욱 커짐을 알 수 있었다. 대조구의 유도기간은 19.8일인데 비하여 0.1%, 0.3% 및 0.5% oleic acid 시료구의 유도기간은 각각 18.3일, 16.8일, 15.5일이었다. 이상의 결과에서보면, 45℃의 자동산화에서는 시판 미강유에 oleic acid를 0.1~0.5% 농도로 첨가했을 때 oleic acid는 약한 산화촉진제로 작용했으며 농도가 높을수록 산화촉진 작용이 강했다.

참고문헌

1. Fennema, O.R. : *Food Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, p.139(1971)
2. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, 서울, p.543(1988)
3. Logani, M.K. and Davis, R.E. : *Lipid*, **15**, 485 (1985)
4. Frankel, E.N. : *Prog. Lipid Res.*, **23**, 197(1985)
5. Privett, O.S. and Blank, M.L. : *J. Am. Oil Chem. Sci*, **39**, 465(1962)
6. 박관화 : 제6장 유지의 산화 메카니즘과 산화 안정성. 식용 유지공업기술, 한국식품과학회, (1986)
7. Frankel, E.N., Neff, W.E., Selke, E. and Weisleder, D. : *Lipids*, **17**, 11(1982)
8. Moser, H.A., Evans, C.D., Cowan, J.C. and Kwolec, W.F. : *J. Am. Oil Chem. Sci.*, **42**, 30 (1965)
9. Cornelius, J.A. : *Trop. Sci.*, **22**(1), 1(1980)
10. Kim, G.S. and Yum, C.A. : *Kor. J. Food Sci. Technol*, **15**(1), 193(1983)
11. 김철진 : 식품과학, **19**, 14(1986)
12. 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)
13. Miyashita, K. and Takagi, T. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**(10), 1380(1986)
14. Kim, K.N. : *Thesis for the Degree of Master*, Korea University, (1987)
15. Park, H.Y. : *Thesis for the Degree of Master*, Korea University, (1988)
16. A.O.C.S. : *AOCS official and Tentative Method* 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Cd 8-53, (1964)
17. I.U.P.A.C. : *Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Derivatives*, 6th ed., Pergamon, Press., p.143(1979)
18. Pearson, D. : *Food Analysis*, Butterworth Co., Ltd., London, p.125(1972)
19. A.D.C.S. : *Official Method of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.440(1980)
20. A.D.C.S. : *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ti-la 64, (1964)
21. Fritsch, C.W., Egberg, D.C. and Magnuson, J.S. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 746(1979)
22. Graziano, V.J. : *Food Tech.*, **31**, 50(1979)
23. Metcalf, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R. : *Anal. Chem.*, **38**, 514(1978)
24. A.O.C.S. : *AOCS Official and Tentative Method*, 2nd ed., Am. Oil Chem. Soc., Chicago, Method Ce 1-62, Ce 2-66.(1980)
25. Schultz, H.W. : *Lipids and Their Oxidation*, AVI Publishing Co. Inc., p.219(1980)
26. Okada, Y. and Koyoma, Y. : *Food Sci. Tech (Japan)*. **16**(8), 359(1969)
27. Allen, J.C. and Hamilton, R.J. : *Rancidity in Foods*, Applied science Publishers, p.49(1983)

(1993년 3월 7일 수리)