KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 44, No. 3, pp. 287~292 (2012)

KOREAN JOURNAL OF
한국식품과학회지
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
©The Korean Society of Food Science and Technology

빛이 홍화씨기름 산화 및 토코페롤 분해의 온도의존성에 미치는 영향

왕선영 · 최은옥*
인하대학교 식품영양학과

Effects of Light on Temperature Dependence of Safflower Oil Oxidation and Tocopherol Degradation

Sunyeong Wang and Eunok Choe*
Department of Food and Nutrition, Inha University

Abstract Light effects on temperature dependence of safflower oil oxidation and tocopherol degradation were studied. Safflower oil was oxidized at 20, 40, 60, or 80°C for 30, 30, 15, and 6 days, respectively, in the dark or under light. Oil oxidation was evaluated with peroxide value (POV) and conjugated dienoic acid (CDA) value, and tocopherols were monitored by HPLC. Safflower oil consisted of palmitic, stearic, oleic, and linoleic acids at 7.3, 2.0, 14.2, and 76.6%, respectively, with tocopherols at 1157.1 mg/kg. Peroxide and CDA values of safflower oil increased while tocopherol contents decreased with the oxidation time and temperature. Light increased and accelerated the oil oxidation and tocopherol degradation. Temperature dependence of the oil oxidation and tocopherol degradation was higher in the dark rather than under light. The results suggest that temperature control could be more essential in the dark rather than under light with regard to the oxidative stability of safflower oil.

Keywords: light, temperature dependence, safflower oil, oxidation, tocopherols

서 론

필수지방산인 리놀레산을 다량 함유하는 홍화씨기름은 습윤 및 동맥경화 예방 효과, 지방질 유도 인슐린 저항성 예방 효과(1,2) 등으로 화장품 또는 건강기능식품 소재로 관심을 받아왔다. 그러나 홍화씨기름은 고도불포화지방산 함량이 높아 산패에 취약하므로 식품 및 화장품에 적용할 때 산화안정성을 확보하는 것이 필수적이다. 기름의 산화안정성은 가공 및 저장 조건에 따라 유의하게 변화하며 기름의 산화안정성을 개선하기 위해서는 이들 요인에 대한 기본 정보가 필수적으로 요구된다. 기름의 산화에 영향을 미치는 인자로는 온도, 빛, 압력, 산화방지제 및 금속 이온 등이 있는데 이들 인자들은 개별적으로 작용하기도 하지만, 상호적으로 작용하기도 한다(3). 산화방지제 사이의 상승작용이나 길항작용은 여러 식용 기름에서 보고된 바 있으며(4), 기름의 자동산화 속도는 온도와 매우 밀접한 관계가 있다(5,6).

기름의 자동산화는 기름 분자에 있는 수소가 이탈되면서 시작되는데 수소가 이탈되기 쉬운 정도는 자동산화의 활성화 에너지에 유의하게 영향을 미치며, 온도가 높을수록 결합을 해리시킬 수 있는 에너지가 충분히 공급될 수 있으므로 온도 증가에 따라 자동산화 속도가 증가한다(3). 그러나 기름 산화의 온도의존성은 함께 존재하는 다른 요인들에 의해 영향을 받을 수 있으며, 빛의 존재 유무에 따라 온도의존성에는 차이가 있을 수 있다. 본 연구에서는 빛이 존재하는 경우와 빛을 차단한 상태에서 온도를 달리하여 기름을 산화시키면서 기름의 산화정도를 평가함으로써 빛의 존재가 기름 산화의 온도의존성에 미치는 영향을 살펴보았고 이와 함께 기름에 천연으로 존재하는 토코페롤의 함량을 모니터링함으로써 빛에 의한 기름 산화의 온도의존성과 관련된 산화방지제로서의 토코페롤의 역할을 평가하였다.

*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 402-751, Korea
Tel: 82-32-860-8125
Fax: 82-32-873-8125
E-mail: eochoe@inha.ac.kr
Received January 5, 2012; revised February 24, 2012; accepted March 15, 2012

재료 및 방법

실험재료 및 시약

홍화씨기름은 함양농협(Hamgyang, Korea)에서 구입하여 별다른 처리 없이 시료로 사용하였다. HPLC용 n-헥산과 아이소프로판올은 J.T Baker사(Phillipsburg, NJ, USA), 14% BF_3-메탄올, 카페산, 지방산 표준물질, 토코페롤, Folin's Ciocaltau 시약은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품이었다. 그 외의 모든 시약은 일급시약이었다.

시료의 준비 및 산화

홍화씨기름 10 g을 투명한 20 mL 시료병(Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA)에 넣고 한지와 고무줄로 입구를 단단히 막은 후 1,700 Lux의 20, 40, 60, 80°C 항온기(Daihan Lab Tech Co., Namyangju, Korea)에 각각 30, 30, 15, 6일 동안 저장하면서 산화시켰으며 일부 시료병은 빛을 차단하기 위하여 병 전체를 알루미늄 호일로 감싸주었다.

시료의 분석

홍화씨기름의 지방산조성은 기름을 14% BF_3-메탄올로 에스테

르화시킨 후 헥산으로 추출하여 가스크로마토그래프(M600L; Younglin, Seoul, Korea)를 사용하여 분석하였다(7). 분석 컬럼은 Supelcowax 10 capillary column(30 m×0.53 mm, 1.0 μm thickness; Supelco Inc.)이었고 불꽃이온화 검출기가 함께 사용되었다. GC의 주입구, 오븐, 검출기의 온도는 각각 280, 230, 280°C이었으며 질소를 5 mL/min 속도로 흘려주었고, split ratio는 33:1이었다. GC 크로마토그램의 지방산 동정 및 정량은 표준 지방산의 머무름 시간과 피크면적을 이용하여 구하였다.

홍화씨기름의 산화안정성 예측을 위한 산화 유도 기간은 Rancimat(Metrohm 743; Riverview, FL, USA)를 이용하여 90, 100, 110°C에서 측정한 후(8), 아레니우스의 식에 의거하여 홍화씨기름의 자동산화에 대한 활성화 에너지를 구하였다(9).

홍화씨기름의 토코페롤 함량은 μ-Porasil™ 컬럼(3.9×300 mm, 10 μm ID; Waters Co., Milford, MA, USA)이 장착된 HPLC (9100; Younglin)를 사용하여 고속액체 크로마토그래피법(High performance liquid chromatography, HPLC)으로 구하였다(6). 기름 0.1 g을 n-헥산 1 mL에 녹이고 polytetrafluoroethylene(PTFE) membrane filter(0.2 mm×13 mm; National Scientific Co., Lawrenceville, GA, USA) 로 여과한 후, 20 μL를 HPLC에 주입하였으며 헥산-아이소프로판올의 혼합용액(99.8:0.2, v/v)을 사용하여 2.0 mL/min의 속도로 용출시켰다. 형광검출기(G1321A; Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)의 파장은 excitation 290 nm, emission 330 nm이었다. 토코페롤 동정 및 정량은 표준 토코페롤의 머무름 시간과 이들의 검량곡선을 이용하여 시행하였다.

시료의 산화 평가

홍화씨기름의 산화 정도는 AOCS법(10) Cd 8-83과 Ti 1a-64에 따른 과산화물가(peroxide value, POV)과 공액이중산(conjugated dienoic acid, CDA) 값을 이용하여 평가하였다.

자료의 통계처리

자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC(SAS 9.1, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하였으며, 측정치들은 평균과 표준편차로 표현하였으며, 5% 신뢰수준에서 Duncan 다중범위검정(Duncan's multiple range test)과 회귀분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

홍화씨기름의 지방산 조성 및 자동산화 유도기간

홍화씨기름은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산이 각각 7.28±1.25, 1.99±0.56, 14.16±0.73, 76.57±1.53%의 비율로 구성되어 있었으며, 이는 다른 연구자의 결과(11)와 비슷하였다. Rancimat로 측정한 홍화씨기름의 자동산화 유도기간은 90, 100, 110°C에서 각각 7.94, 4.91, 2.25시간으로, 예측한 바와 같이 온도가 증가함에 따라 자동산화 유도기간은 감소하였다. 홍화씨기름의 자동산화 유도기간과 산화 온도의 관계를 나타내는 아레니우스의 식, log τ=Ea/2.303R(1/T)+constant(τ; 유도기간, Ea; 활성화 에너지, R; 기체상수, T; 절대온도)은 Fig. 1과 같으며, 이 식의 기울기인 Ea/2.303R(=3,798/h/°K)로부터 구한 홍화씨기름 자동산화의 활성화 에너지는 17.38 kcal/mole이었다. 이 값은 홍화씨기름과 비슷한 정도의 불포화지방산 함량(74%)을 가진 들기름의 23.94 kcal/mole(6)보다 낮아 홍화씨기름이 들기름에 비해 자동산화의 온도의존성이 낮음을 알 수 있었다. 활성화 에너지가 클수록 온도의존성이 높은 것으로 알려져 있다(12). 이것은 홍화씨기름과 들기름의 불포화지방산 함량은 유사했지만, 불포화지방산의 종류와 기름의

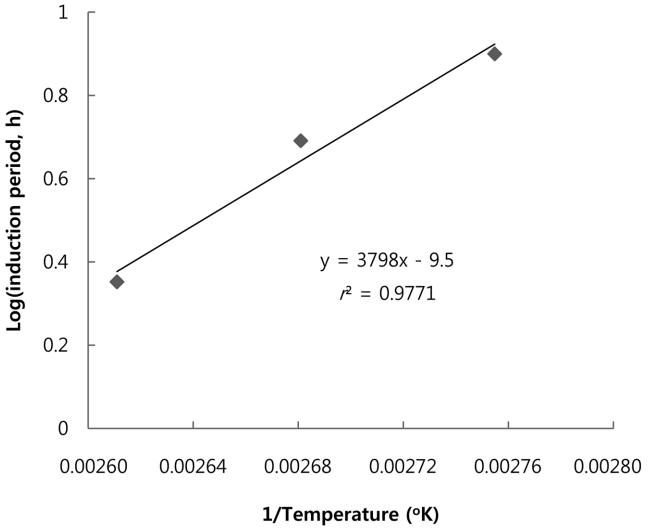

Fig. 1. Arrhenius plot of the oxidation of safflower oil based on Rancimat

조성 차이에서 일부 기인했을 것으로 생각된다. Wang 등(6)의 연구에 사용된 들기름의 폴리페놀 화합물 함량은 80.6 mg/kg이었으나 본 실험에서 사용한 홍화씨기름의 폴리페놀 화합물 함량은 0.5 mg/kg이었다. 즉, 산화방지제인 폴리페놀 화합물이 홍화씨기름보다 들기름에 더 많이 함유되어 들기름의 활성화 에너지를 더 높였을 가능성을 배제할 수 없다. Wang 등(6)은 토코페롤보다 폴리페놀 화합물이 들기름의 초기 산화를 억제하는 주요 산화방지제로서 작용함을 보고한 바 있다.

여러 온도 조건에서의 홍화씨기름의 산화

홍화씨기름을 20, 40, 60, 80°C에서 각각 30, 30, 15, 6일간 산화시켰을 때 기름의 과산화물가는 Fig. 2와 같이 모든 온도에서 기간이 길어짐에 따라 증가하였다. 즉, 홍화씨기름의 과산화물가는 산화 전 13.31±0.02 meq/kg이던 것이 빛을 차단한 상태로 20°C에서 30일, 40°C에서 30일, 60°C에서 15일, 80°C에서 6일 산화시킨 후 각각 56.9, 120.8, 91.3, 68.8 meq/kg으로 증가하였다. 또한 동일한 산화 기간에서는 온도가 증가함에 따라 기름의 과산화물가가 증가하여 40, 60, 80°C에서 3일간 산화시킨 후 기름의 과산화물가는 각각 20.9, 41.2, 57.4 meq/kg이었다. 이러한 온도 증가에 따른 홍화씨기름의 과산화물가 증가는 온도가 높을수록 기름 분자의 수소를 이탈시켜 기름 라디칼을 생성할 수 있는 충분한 에너지를 쉽게 공급할 수 있는데서 기인한다. 빛의 존재 하에서 홍화씨기름의 과산화물가는 빛이 차단된 경우에 비해 높아서, 빛이 홍화씨기름의 과산화물 생성을 증가시켰음을 확인할 수 있었다. 즉, 빛이 차단된 경우 20°C에서 20일간, 40°C에서 6일간, 60°C에서 1일간, 80°C에서 6시간 동안 저장했을 때 기름의 과산화물가는 각각 49.0, 31.1, 34.9, 32.0 meq/kg이었으나 빛의 존재 하에서는 각각 91.7, 58.2, 36.7, 32.7 meq/kg이었다. 빛 역시 기름 분자의 수소를 이탈시키는데 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 홍화씨기름의 산화 중 공액이중산값의 변화에 대한 산화 기간, 온도 및 빛에 의한 영향은 Fig. 3에 나타냈고, 이는 과산화물가 변화 경향과 유사하였다. 즉, 산화기간과 산화온도가 증가할수록 홍화씨기름의 공액이중산값은 증가하였으며, 빛이 존재할 때 기름의 공액이중산값은 더욱 높았다. 위의 결과들은 기존의 연구(3,13,14)와 같이 빛은 물론 온도 증가가 기름의 산화를 증가시킴을 확인시켜 주었다.

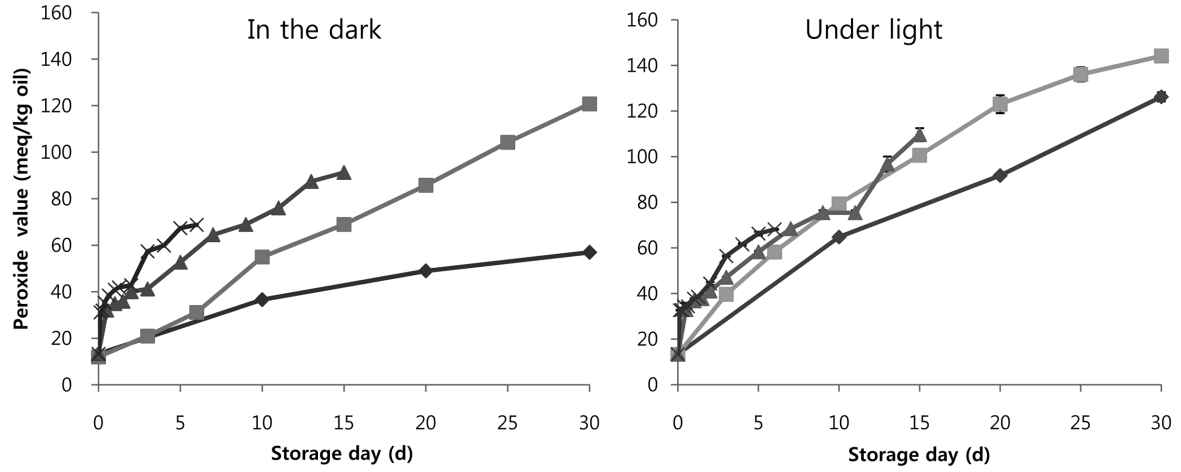

Fig. 2. Effects of temperature on peroxide value of safflower oil during oxidation in the dark and under light. ◆, 20°C; ■, 40°C; ▲, 60°C; ×, 80°C

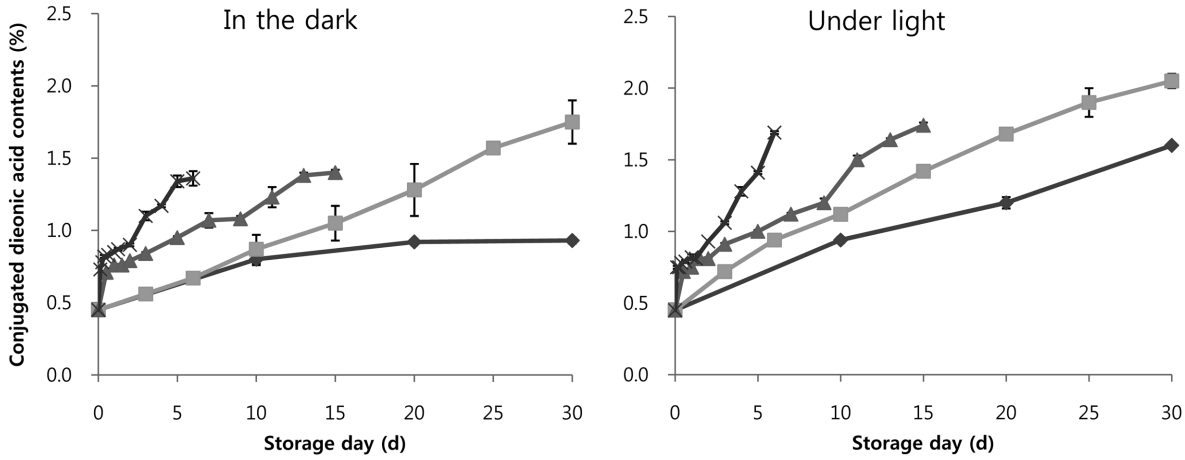

Fig. 3. Effects of temperature on conjugated dienoic acid contents of safflower oil during oxidation in the dark and under light. ◆, 20°C; ■, 40°C; ▲, 60°C; ×, 80°C

홍화씨기름의 과산화물가 또는 공액이중산값은 Table 1과 같이 산화시간과 높은 상관관계(r^2>0.80)를 보였다. 20, 40, 60, 80°C에서 홍화씨기름의 과산화물가 증가 속도는 빛이 차단된 상태에 비해 빛이 존재하는 상태에서 각각 2.55, 1.18, 1.16, 1.00배로 빛에 의한 과산화물가 증가 효과는 온도가 높아질수록 감소하였다. 공액이중산값의 경우에도 비슷한 경향을 나타내었으며 Velasco와 Dobarganes(15)가 보고한 것처럼 기름의 산화에 대한 빛의 영향은 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

또한 빛이 차단된 상태로 40, 60, 80°C에서의 홍화씨유의 과산화물가 증가 속도는 20°C에서의 그것에 비해 각각 2.6, 3.2, 5.2

Table 1. Light and temperature effects on the regression analysis between peroxide values (POV, meq/kg) or conjugated dienoic acid (CDA) contents (%) of safflower oil and time during oxidation

Light	Temperature (°C)	Regression parameter[1)]					
		POV			CDA contents		
		a	b	r^2	a	b	r^2
No	20	1.433	17.46	0.944	0.016	0.541	0.804
	40	3.661	12.63	0.995	0.044	0.418	0.997
	60	4.546	27.42	0.956	0.053	0.649	0.938
	80	7.443	29.43	0.872	0.121	0.695	0.891
Yes	20	3.658	19.14	0.982	0.037	0.491	0.987
	40	4.319	27.93	0.961	0.053	0.564	0.985
	60	5.276	27.81	0.955	0.075	0.630	0.965
	80	7.543	28.51	0.889	0.162	0.643	0.945

[1)]POV or CDA contents=a×oxidation time (days)+b, r^2=determination coefficient

Table 2. Effects of light on regression equations between peroxide values (POV, meq/kg) or conjugated dienoic acid (CDA) contents (%) increasing rate and temperature (°C) during oxidation of safflower oil

Light	Regression parameter[1)]					
	POV			CDA contents		
	a	b	r^2	a	b	r^2
No	0.026	1.005	0.931	0.032	0.009	0.942
Yes	0.012	2.768	0.966	0.024	0.021	0.956

[1)]Oil oxidation rate based on POV or CDA contents=b $e^{a\times\text{oxidation temperature}}$, r^2=determination coefficient

배 이었으나, 빛의 존재 하에서는 각각 1.2, 1.4, 2.1배로 빛이 존재할 때 온도에 따른 산화속도의 차이가 적었다. 또한 공액이중산값의 경우에도 유사한 현상이 관찰되어, 빛이 차단된 상태에서 40, 60, 80°C에서의 홍화씨유의 공액이중산값 증가 속도는 20°C에서의 그것에 비해 각각 2.8, 3.3, 7.6배였으나, 빛의 존재 하에서는 각각 1.4, 2.0, 4.4배였다. 따라서 빛은 홍화씨기름의 산화속도에 대한 온도의 영향을 감소시켰음을 알 수 있었다. 이것은 정제되지 않은 기름에서 클로로필과 같은 감광제에 의해 생성된 일중항산소에 의한 기름의 산화가 일부 관련되었을 가능성을 나타낸다. 즉, 빛이 차단된 상태의 자동산화에서는 기름 분자에서 수소를 이탈시켜 라디칼을 생성하는 과정이 포함되는데 이를 위한 에너지 흡수에 산화온도가 크게 기여한다. 그러나 일중항산소에 의한 광산화에서는 라디칼 생성 단계 없이 일중항산소가 기름의 이중결합과 바로 반응하므로 온도에 따른 기름 산화 정도는 자동산화에 비해 그 영향이 적을 것으로 생각된다. 홍화씨기름의 산화 속도는 Table 2에서 보는 바와 같이 20, 40, 60, 80°C에서 산화온도와 매우 높은 상관관계를 보이며(r^2>0.93) 지수함수(산화속도=b $e^{a\times\text{산화온도}}$)로 비례하였다. 즉, 과산화물가와 공액이중산값에 의거한 홍화씨기름의 산화속도와 온도 사이의 지수 함수에서 비례상수인 'a'값은 빛이 차단된 상태에서는 각각 0.026, 0.032%/d/°C, 빛의 존재 하에서는 각각 0.012, 0.024%/d/°C이었다. 이것은 빛이 차단된 상태에 비해 광산화에서 온도에 따른 산화속도의 비례상수 값이 낮았음을 나타내며, 빛이 존재하는 광산화의 경우 홍화씨기름 산화의 온도의존성이 낮았음을 의미한다. 따라서 산화온도는 홍화씨기름의 광산화에서보다 빛이 존재하지

Table 3. Effects of light and temperature on tocopherol contents (mg/kg) of safflower oil during oxidation

Temperature (°C)	Oxidation time (days)	Dark			Light		
		α-tocopherol	γ-tocopherol	Total	α-tocopherol	γ-tocopherol	Total
20	0	1150.82±10.20 (100)[1)]	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)
	30	1106.56±14.39 (96.2)	5.16±0.32 (82.9)	1111.72±14.71 (96.1)	458.60±4.01 (39.9)	3.93±0.10 (63.2)	462.53±3.91 (40.0)
40	0	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)
	10	1061.67±29.76 (92.3)	5.36±0.66 (86.1)	1067.03±30.41 (92.2)	532.83±23.99 (46.3)	3.39±0.28 (54.5)	536.23±23.71 (46.3)
	20	921.70±63.28 (80.1)	4.81±0.47 (77.2)	926.51±62.81 (80.1)	160.45± 1.98 (13.9)	1.41±0.24 (22,65)	161.86±2.22 (14.0)
	30	661.34±42.50 (57.5)	4.61±0.14 (74.0)	665.95±42.64 (57.6)	ND[2)]	ND	ND
60	0	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)
	3	1143.93±29.41 (99.4)	5.38±0.73 (86.4)	1149.31±30.14 (99.3)	882.70±23.21 (76.7)	5.07±0.58 (81.5)	887.77±23.80 (76.7)
	7	988.17±17.84 (85.9)	4.37±0.55 (70.2)	992.54±17.29 (85.8)	683.06±12.19 (59.4)	3.70±0.33 (59.5)	686.77±12.52 (59.4)
	11	918.67±12.76 (79.8)	4.36±0.06 (70.0)	923.02±12.82 (79.8)	439.28±8.46 (38.2)	3.51±0.49 (56.4)	442.79±7.97 (38.3)
	15	761.33±25.82 (66.2)	3.42±0.21 (54.9)	764.74±26.03 (66.1)	319.31±8.07 (27.8)	2.80±0.39 (45.1)	322.12±8.46 (27.8)
80	0	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)	1150.82±10.20 (100)	6.22±0.44 (100)	1157.05±9.76 (100)
	1	1079.56±0.05 (93.8)	5.56±1.15 (89.4)	1085.12±1.20 (93.8)	986.84±72.43 (85.8)	4.67±1.05 (74.9)	991.51±73.48 (85.7)
	2	999.26±13.61 (86.8)	5.27±0.34 (84.7)	1004.53±23.18 (86.8)	970.18±34.81 (84.3)	4.61±0.01 (74.1)	974.79±34.80 (84.3)
	4	810.90±13.61 (70.5)	4.41±1.24 (70.8)	815.30±12.38 (70.5)	698.90±6.24 (60.7)	3.06±0.7 (49.1)	701.95±6.94 (60.7)
	6	643.74±8.63 (55.9)	4.09±0.62 (65.7)	647.83±8.01 (56.0)	482.75±14.35 (42.0)	1.35±0.42 (21.8)	484.10±13.93 (41.8)

[1)]Retention (%) based on the content of zero day
[2)]Not detected

Table 4. Effects of light and temperature on the regression analysis between total tocopherol contents (mg/kg) and oxidation time (days) during oxidation of safflower oil

Light	Temperature (°C)	Regression parameters[1)]		
		a	b	r^2
No	20	-1.51	1157	1.000
	40	-16.1	1196	0.946
	60	-26.8	1191	0.963
	80	-84.4	1167	0.999
Yes	20	-23.2	1157	1.000
	40	-38.5	1041	0.933
	60	-55.3	1097	0.976
	80	-110.0	1148	0.984

[1)]Total tocopherol contents=a×oxidation time+b, r^2=determination coefficient

않는 자동산화에서 더욱 중요한 인자임을 알 수 있었다.

홍화씨기름의 산화 중 토코페롤의 변화

홍화씨기름에는 α-토코페롤과 γ-토코페롤이 각각 1150.82, 6.22 mg/kg농도로 함유되어 총 토코페롤 함량은 1157.04 mg/kg이었는데, 기름을 빛이 차단된 상태로 20, 40, 60, 80°C에서 각각 30, 30, 15, 6일간 산화시켰을 때 총 토코페롤의 함량은 Table 3과 같이 각각 1111.7, 666.0, 764.7, 647.8 mg/kg으로 감소하여 초기 함량의 각각 96.1, 57.6, 66.1, 56.1% 수준이었다. 이것은 홍화씨기름이 산화되는 동안 기름에 함유되어 있던 토코페롤이 분해되었음을 나타내며 토코페롤의 기름에 대한 산화방지 작용이 관련되었을 것으로 생각된다. 토코페롤은 기름의 산화 과정 중 생성된 기름 라디칼에 phenolic hydrogen을 제공하고 자신은 토코페롤 라디칼로 산화분해 됨으로써 유지의 산화를 억제하는 산화방지제로 작용한다(16). 또한 동일한 온도 및 산화 시간에서 빛이 차단된 상태에 비해 홍화씨기름의 광산화에서 더 많은 양의 토코페롤이 분해되었다. 즉, 40, 60°C에서 각각 30, 15일 동안 광산화시킨 홍화씨기름의 토코페롤 잔존량은 0, 322.1 mg/kg으로, 빛이 차단된 상태에서의 666.0, 764.7 mg/kg에 비해 현저히 낮았다. 이것은 빛이 홍화씨기름의 산화 중 토코페롤의 분해를 증가시켰음을 의미하며, 빛에 의한 기름의 산화 증가에 따른 토코페롤의 산화방지 작용의 증가가 이에 일부 기여하였을 것으로 생각한다.

Table 5. Effects of light on the regression analysis between tocopherol degradation rate (mg/kg/d) and oxidation temperature (°C) during oxidation of safflower oil

Light	Regression parameters[1)]		
	a	b	r^2
No	0.063	0.660	0.921
Yes	0.025	13.7	0.985

[1)]Tocopherol degradation rate=b $e^{a\times\text{oxidation temperature}}$, r^2=determination coefficient

홍화씨기름이 산화되는 동안 기름에서의 토코페롤 잔존량은 매우 높은 상관관계(r^2>0.93)로 기름의 산화시간에 비례하여 감소하였다(Table 4). 홍화씨기름의 산화 중 토코페롤의 분해 속도는 빛의 존재에 의해 증가하여 빛이 차단된 상태에서 산화 온도가 40, 60, 80°C이었을 때 총 토코페롤의 분해속도는 각각 16.1, 26.8, 84.4 mg/kg/d이었으나, 빛의 존재 하에서는 각각 38.5, 55.3, 110.0 mg/kg/d이었다. 또한 이 결과는 40, 60, 80°C에서 토코페롤의 분해속도가 빛의 존재에 의해 각각 2.4, 2.1, 1.3배 증가하였으며, 토코페롤 분해에 대한 빛의 영향이 온도가 증가함에 따라 감소했음을 의미한다.

홍화씨기름의 산화 중 토코페롤 분해속도의 온도의존성에 대한 빛의 영향은 Table 5와 같으며, 토코페롤 분해 속도는 산화온도에 대해 지수함수로 비례하였고(토코페롤 분해속도=b $e^{a\times\text{산화온도}}$), 비례상수인 'a'값은 빛이 차단된 상태에서 0.063 mg/kg/d/°C(r^2=0.921), 빛의 존재 하에서는 0.025 mg/kg/d/°C(r^2=0.985)이었다. 이것은 홍화씨기름의 산화 중 토코페롤 분해속도의 온도의존성이 기름의 산화에서와 마찬가지로 빛에 의한 광산화에서보다는 빛이 차단된 상태에서 더욱 높았음을 의미한다. Bostyn 등(17)은 빛보다 온도가 토코페롤의 분해에 매우 중요한 요인임을 밝힌 바 있다.

홍화씨기름의 산화 중 토코페롤 잔존량과 기름 산화의 관계

Table 6에서 보는 바와 같이 홍화씨기름의 산화 정도는 기름의 토코페롤 잔존량과 높은 상관관계를 보였다(r^2>0.83). 이것은 홍화씨기름의 산화에 토코페롤이 매우 중요한 요인임을 의미한다. 또한 토코페롤 잔존량에 따른 홍화씨기름의 산화 정도를 나타내는 회귀선의 비례상수인 'a'값의 (-)는 토코페롤 함량이 높을수록 기름의 산화 정도가 낮음을 의미하므로 토코페롤의 산화방지 작

Table 6. Effects of light and temperature on the regression analysis between total tocopherol contents (mg/kg) and peroxide values (POV, meq/kg) or conjugated dienoic acid (CDA) contents (%) of safflower oil during oxidation

Light	Temperature (°C)	Regression parameters[1)]					
		POV			CDA contents		
		a	b	r^2	a	b	r^2
No	20	-0.963	1127.0	1.000	-0.0106	12.7	1.000
	40	-0.382	463.3	0.937	-0.0048	6.0	0.972
	60	-0.174	230.5	0.871	-0.0021	3.0	0.839
	80	-0.095	134.4	0.859	-0.0016	2.4	0.901
Yes	20	-0.163	201.5	1.000	-0.0017	2.4	1.000
	40	-0.125	160.7	0.991	-0.0015	2.2	0.997
	60	-0.103	134.6	0.942	-0.0015	2.2	0.994
	80	-0.076	110.8	0.890	-0.0017	2.5	0.976

[1)]POV or CDA contents=a×total tocophrol contents+b, r^2=determination coefficient

용을, 절대값은 산화방지활성 정도를 나타낸다. 빛이 존재한 경우에 비해 빛이 차단된 상태에서 'a'값이 높았으며, 과산화물값을 기준으로 빛이 차단된 상태에서는 20, 40, 60, 80°C에서 각각 0.968, 0.382, 0.174, 0.095 meq/mg이었으며 빛의 존재 하에서는 각각 0.163, 0.125, 0.103, 0.076 meq/mg이었다.

또한 홍화씨기름의 산화 온도가 40, 60, 80°C로 증가함에 따라 빛이 차단된 상태에 대한 빛 존재 하에서의 'a'값의 비율은 POV에서 각각 33, 59, 80%, CDA 값에서는 각각 31, 71, 106%로, 빛의 존재 여부에 따른 토코페롤의 산화방지활성 차이가 감소하였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 기름 산화에 대한 산화방지제로서의 토코페롤 활성에 대한 빛의 영향이 감소하였음을 의미한다. 즉, 토코페롤 함량 변화에 따른 홍화씨기름 산화의 온도의 존성은 빛이 차단된 상태에서 더 높았으며, 따라서 빛이 차단된 상태보다는 광산화에서 토코페롤의 홍화씨기름 산화방지 작용의 온도의존성이 낮았다. 본 연구 결과는 빛의 존재가 온도 증가에 따른 산화방지제로서의 토코페롤 활성에 큰 영향을 미치지 못했으며, 따라서 토코페롤 함량 변화는 특히 빛이 차단되고 낮은 온도의 조건에서 기름의 산화안정성에 영향을 줄 수 있음을 암시한다. 홍화씨기름의 산화안정성을 유지하기 위하여는 빛을 차단하고 낮은 온도에서 저장함으로써 토코페롤의 산화방지 작용을 최대한 이용하는 것이 바람직하다.

요 약

홍화씨기름의 과산화물값과 공액이중산값은 빛의 존재와 상관없이 산화시간과 산화온도가 증가함에 따라 증가했으나, 동일한 온도에서는 빛의 존재 하에서 높은 과산화물값과 공액이중산값을 보여 빛은 홍화씨기름의 산화를 촉진시켰다. 빛은 홍화씨기름 산화 및 토코페롤 분해 속도의 온도의존성을 감소시켰으며, 따라서 산화온도는 광산화에서보다는 자동산화에서 더욱 중요한 인자로 작용했다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교에 의해 지원된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Cox C, Mann J, Sutherland W, Chisholm A, Skeaff M. Effects of coconut oil, butter, and safflower oil on lipids and lipoproteins in persons with moderately elevated cholesterol levels. J. Lipid Res. 36: 1787-1795 (1995)
2. Neschen S, Moore I, Regittnig W, Yu CL, Wang Y, Pypaert M, Petersen KF, Shulman GI. Contrasting effects of fish oil and safflower oil on hepatic peroxisomal and tissue lipid content. Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab. 282: E395-E401 (2002)
3. Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. Compr. Rev. Food Sci. F. 5: 169-186 (2006)
4. Choe E, Min DB. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. Compr. Rev. Food Sci. F. 8: 345-358 (2009).
5. Lee J, Lee Y, Choe E. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil. Eur. Food Res. Technol. 226: 239-246 (2007)
6. Wang S, Hwang H, Yoon S, Choe E. Temperature dependence of autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation. J. Food Sci. 75: C498-C505 (2010)
7. Vaidya B, Choe E. Stability of tocopherols and lutein in oil extracted from roated or unroasted mustard seeds during the oil oxidation in the dark. Food Sci. Biotechnol. 20: 193-199 (2011)
8. Läubli M W, Bruttel PA. Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 792-795 (1986)
9. Taoukis PS, Labuza TP. Integrative concepts. pp. 1013-1042. In: Food Chemistry. Fennema O, ed. Marcel Dekker New York, NY, USA (1996)
10. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 4th ed. Method Cd 8-83, Ti 1a-64. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL, USA (1998)
11. Necdet C, Cuneyt C, Enver E. Seed yield, oil content, and fatty acids composition of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) grown in northern Turkey conditions. Anadolu J. Agr. Sci. 22: 98-104 (2007)
12. Levenspiel O. Kinetics of homogenous reactions. pp. 27-29. In: Chemical Reaction Engineering. Levenspiel O, editor. 3rd ed. John Wiley and Sons Inc. New York, NY, USA (1999)
13. Shahidi, F, Spurvey SA. Oxidative stability of fresh and heated-processed dark and light muscles of mackerel (*Scomber scombrus*). J. Food Lipids 3: 13-25 (1996)
14. St. Angelo AJ. Lipid Oxidation in Foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 36: 175-224 (1996)
15. Velasco J, Dobarganes C. Oxidative stability of virgin olive oil. Eur. J. Lipid Sci. Tech. 104: 661-676 (2002)
16. Barrera-Arellano D, Ruiz-Méndez V, Velasco J, Márquez-Ruiz G, Dobarganes C. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content. J. Sci. Food Agr. 82: 1696-1702 (2002)
17. Bostyn S, Duval-Onen F, Porte C, Coïc J-P, Fauduet H. Kinetic modelling of the degradation of the α-tocopherol in biodiesel-rape methyl ester. Bioresource Technol. 99: 6439-6445 (2008)