Vol. 4, No. 1 (1987)

미강유의 광산화와 항산화제의 방어작용

白 台 鴻·李 用 國

漢陽大學校 自然科學大學 化學科

Photo oxidation of Rice Bran Oil and Protective Action of Antioxidants

Paik, Tai-Hong · Lee, Young-Kuk

Dept. of Chemistry, Hanyang University

(Received March 20, 1987)

ABSTRACT

To investigate the protective action of various antioxidants on the photooxidation of rice bran oil, it was irradiated with red and visible light in presence and absence antioxidants with or without sensitizer (methylene blue).

1. Rice bran oil with and without sensitizer in chloroform-ethanol (4:1, v/v) media was largely oxidized under visible light irradiation.
   On the other hand, rice bran oil without sensitizer was hardly oxidized under red light irradiation.
2. Rice bran oil with sensitizer was oxidized much faster than that without. And the absorbance of it irradiated with visible was increased more than that with red light.
3. The effectiveness of antioxidants on the rice bran oil photooxidation was same order as follows:
   Irradiation with visible light, no addition of sensitizer
   β-carotene > dl-α-tocopherol > BHT > BHA
   Irradiation with visible light, addition of sensitizer
   β-carotene > BHT > dl-α-tocopherol > BHA
   Irradiation with red light, addition of sensitizer
   β-carotene > BHA > BHT > dl-α-tocopherol

From these results, we concluded that rice bran oil was largely oxidized under visible light irradiation, therefore it must be protected from photooxidative deterioration by the addition of antioxidants.

I. 서 론

유지는 공기중의 산소에 의하여 쉽게 산화되어 불쾌한 냄새를 발생하며 식품의 품질을 저하시킬 뿐만 아니라 때에 따라서는 독성을 나타내기도 한다. 이러한 유지의 산화에는 자동산화, 광산화, lipoxygenase와 같은 효소에 의한 산화 등을 들 수 있다.

한편, 정제된 기름에는 간혹 미량의 chlorophyll이나 그의 분해 생성물이 함유되어 있어 광산화 반응에 대한 sensitizer로 작용한다는 것이 보고되어 있으며[1~3], 빛이 기름 변패의 원인이 된다는 것도 잘 알려져 있다[4~7].

본 연구에서는 시판용 미강유에도 미량의 chlorophyll이나 그의 분해생성물 또는 그밖의 광증감제 색소가 존재할 것으로 생각되어, 시료인 탈취만

된 미강유, 탈취 및 탈색된 미강유, 정제된 미강유(시판용)에 적색광과 백색광을 조사하여 산화정도를 측정함으로써 빛에 대한 안정성을 in vitro에서 검토하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 재 료

시료로는 국내 현미유 생산 공장으로부터 직접 제공받은 탈취만된 미강유, 탈취및탈색된 미강유, 정제된 미강유(시판용)을 사용하였다. 각 시료 미강유 100 mg을 chloroform-ethanol (4 : 1, v/v)에 녹여 전체 부피를 각각 10ml로 하여 반응 용액으로 사용하였으며, 각종 항산화제인 β-carotene, BHA, BHT와 dl-α-tocopherol을 이 반응 용액에 첨가하여 최종농도가 10^{-3}%가 되도록 하였다. 또한 정제된 미강유 10mg과 methylene blue 0.04 mg을 chloroform-ethanol (4 : 1, v/v)에 녹여 전체 부피가 10ml가 되도록 하였다.

2. 방 법

1) 광산화 과정

빛이 고루 조사되도록 양면을 평면으로 만든 20 ml 용기에 반응 용액 10ml를 넣은 다음 광원으로써 선명 Video Co. 제 projector에 부착된 300 W tungsten lamp를 사용하여, 실내 조명 및 온도하에서 반응 용기로부터 30 cm 거리에서 빛을 조사하거나, 렌즈 앞에 사진용 적색 필터(Kenko Optical Co., Japan)를 부착시킨 후 빛을 조사하였다.

2) 과산화물값의 측정

광산화에 의해 생성된 미강유의 과산화물은 Mitsuda 방법[8]에 기초한 rhodan법으로 측정하였다. 즉, 95% ethanol 4.7ml에 반응 용액 0.1ml를 가하고 여기에 30% ammonium thiocyanate 수용액 0.1ml와 3.5% HCl 수용액에 녹여 만든 5% ferrous ammonium sulfate 용액 0.1ml를 가한 후 vortex mixer로 심하게 교반하여 실온에서 정확히 3분간 방치한 다음 500nm에서 Spectronic 20 (Bauch and Lamb Co. 제)에 의해 흡광도를 10초 이내에 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 광산화 반응

시판용 미강유내의 광증감제 색소의 존재여부 및 빛에 대한 안정성을 조사하기 위하여 각 시료 미강유에 적색광과 백색광을 30분 간격으로 150분간 조사하여 흡광도를 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 보여주는 바와 같이 적색광을 조사하였을 때 탈취만된 미강유만이 산화되어 180분 후 0.277의 흡광도를 나타내었으나, 백색광을 조사하였을 때는 모두가 크게 산화되어 180분 조사후 0.671, 0.600, 0.585의 흡광도를 각각 나타내어 가시광선이 기름의 산화를 가속화한다는 Lea 등[9]의 보고와 일치하였다. 이것으로부터 탈취, 탈취 및 탈색된 미강유는 물론 정제된 미강유라 할지라도 미량의 광증감제가 함유되어 있는 것으로 생각되었다.

2. 항산화제의 효과

정제된 미강유의 광산화에 대한 각종 항산화제의 효과를 알아보기 위하여 β-carotene, dl-α-tocopherol, BHA 및 BHT를 최종농도가 10^{-3}% 되

Table 1 Change in absorbance on the photooxidation of rice bran oil in chloroform-ethanol

Irradiation time (min)	Absorbance					
	Red			Visible		
	Deodorized	Decolored	Refined	Deodorized	Decolored	Refined
30	0.050	–	0.003	0.152	0.206	0.259
60	0.127	–	0.010	0.273	0.341	0.395
90	0.174	–	0.022	0.404	0.459	0.461
120	0.219	–	0.028	0.511	0.527	0.528
150	0.277	0.009	0.035	0.671	0.600	0.585

Samples used in this experiment were consisted of 100 mg of each oil in 10 ml chloroform-ethanol (4:1, v/v) solution.

도록 첨가하여 광산화 과정과 같은 조건하에서 산화정도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

첨가된 각 항산화제는 모두 큰 quenching 효과를 나타냈으며, 특히 $^1O_2$ quencher 인 β-carotene은 현저하였다.

따라서 미강유에 빛을 조사하면 $^1O_2$에 의한 광산화반응과 free radical에 의한 자동산화 반응이 동시에 일어남을 알 수 있다. 또한, free radical scavenger 들의 항산화효과가 큰 것으로 보아, 초기에 $^1O_2$에 의해 생성된 과산화물이 파장이 적은 영역의 빛에 의해 쉽게 분해되어 자동산화를 빨리 일으키는 것[10]으로 생각되었다.

3. 광증감 산화반응

미강유의 광산화반응에 대한 광증감제의 영향을 조사하기 위하여, 정제된 미강유에 광증감제인 methylene blue를 최종 농도가 1.07×10^{-5} M이 되도록 첨가하여 적색광과 백색광을 10분간 조사한 결과는 Table Ⅱ와 같다.

Table Ⅱ에서 보여주는 바와같이 적색광과 백색광을 조사하였을 때, 모두 크게 산화되었으며 백색광일때의 산화정도는 적색광일 때에 비해 약 2배 정도 증가되어, 미강유의 광산화는 광의 세기에 비례함을 알 수 있었다. 또한, 미강유내에 존재하는 광증감제는 빛에 대한 안정성에 큰 문제가 됨을 알 수 있었다.

4. 각종 항산화제의 효과

미강유의 광증감산화에 대한 각종 항산화제의 효과를 알아보기 위하여 BHA, BHT, dl-α-tocopherol 및 β-carotene의 각 항산화를 최종농도가 10^{-3} %가 되도록 첨가하여 적색광을 8분간 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

Table 2. Change in absorbance on the photosensitized oxidation of refined rice bran oil in chloroform-ethanol

Irradiation time (min)	Absorbance	
	Red[a]	Visible[b]
2	0.042	0.061
4	0.114	0.158
6	0.134	0.230
8	0.189	0.310
10	0.220	0.350

a) : Red light-Irradiation of 300W tungsten lamp attached with red filter.

b) : Visible light-Irradiation of 300W tungsten lamp directly. Sample used in this experiment was consisted of 10 mg of refined rice bran oil and 0.04 mg of methylene blue (photosensitizer) in 10 ml of chloroform-ethanol (4:1, v/v) solution.

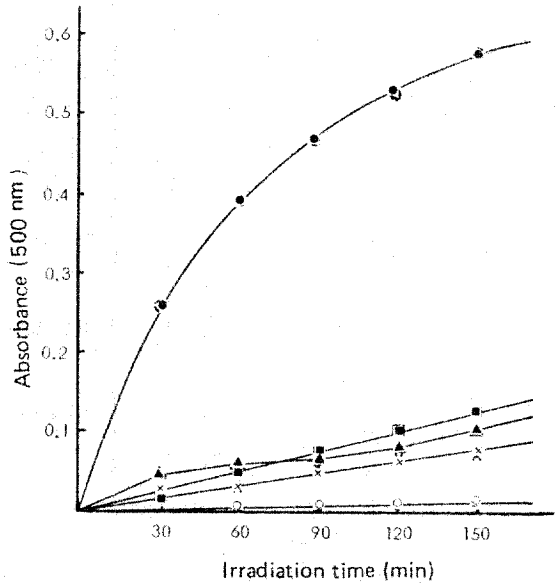

Fig. 1. The effect of antioxidants on the photooxidation of rice bran oil in chloroform-ethanol under visible light.

● : RO, ○ : RO + β-car, × : RO + dl-α-toc,
■ : RO + BHA, ▲ : RO + BHT.

Sample : 100 mg of refined rice bran oil in 10 ml of chloroform-ethanol (4:1, v/v) solution. 0.1 mg of antioxidants (1×10^{-3} %) was added into sample.

이때, $^1O_2$의 quencher 인 β-carotene은 약 50 %의 quenching 효과를 나타냈으나, 다른 항산화제들은 거의 항산화 효과를 나타내지 않았다. 따라서, 미강유의 광산화 반응은 $^1O_2$에 의하여 진행됨을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 시판 미강유의 광산화 반응은 미강유에 함유되어 있는 광증감제에 의해 발생된 $^1O_2$에 의해 진행됨을 알 수 있었으며, 품질 향상을 위하여 $^1O_2$ quencher 로 작용할 수 있는 β-carotene 과 같은 항산화제의 첨가가 기대된다.

Ⅳ. 결 론

시판용 미강유에 대한 광증감제 색소 존재여부

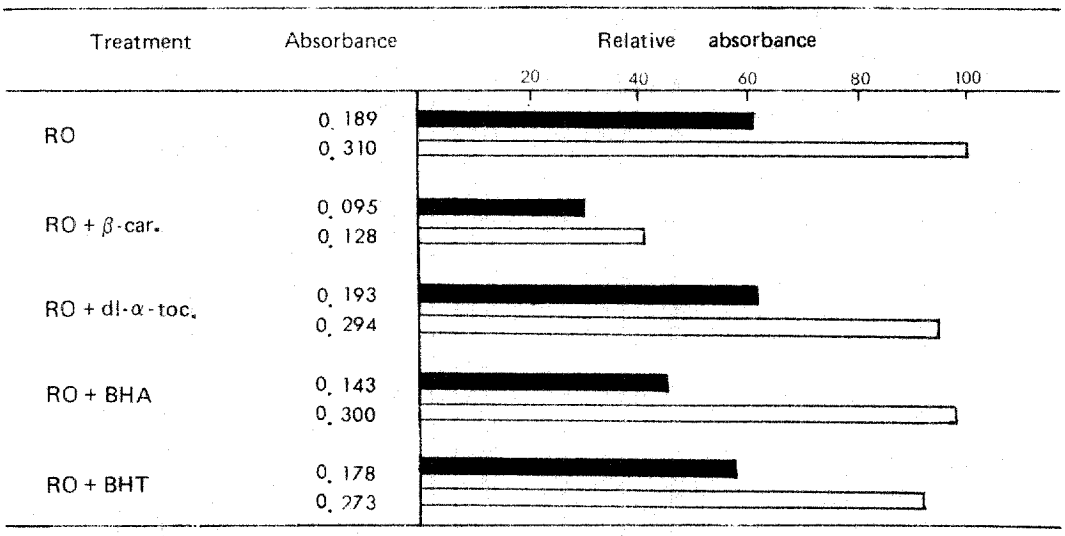

Fig. 2. The effect of antioxidants on the photosensitized oxidation of refined rice bran oil in chloroform-ethanol.

The preparation of samples and experimental condition was the same in table 11. Relative absorbance was calculated assuming the photooxidation of RO under visible light as 100.

■ : Red light □ : Visible light

및 빛에 대한 안정성을 알아보기 위하여 적색광 및 백색광을 조사하였을 때, 백색광 조사하에서 크게 산화되었으며, 이에 대한 억제 효과는 10^{-3}% 농도의 β-carotene, dl-α-tocopherol BHA 및 BHT 를 첨가하였을 때 모두 크게 나타났다.

또한, methylene blue가 첨가된 미강유의 광산화는 미강유만의 광산화에 비하여 크게 촉진되었으며, 백색광을 조사했을 때는 적색광을 조사했을 때보다 약 2배 정도의 산화 증가를 나타내었다.

methylene blue가 첨가된 미강유의 광산화에 대하여 β-carotene은 역시 큰 억제 효과를 나타내었으나, dl-α-tocopherol, BHA와 BHT는 억제 효과를 나타내지 못하였다.

이상의 결과로부터 시판용 미강유에는 광산화를 촉진시킬 수 있는 광증감제 색소가 함유되어 있어 변패의 원인이 될 수 있으며, 이의 반응은 singlet oxygen에 의해 유발되며 이때 생성된 과산화물이 빠르게 분해되어 생성된 radical 생성물에 의한 자동산화로 진행됨을 알 수 있었다. 따라서, 광산화에 의한 품질저하를 방지하기 위하여 $^1O_2$ quencher와 같은 항산화제의 첨가가 기대된다.

문 헌

1. 五十嵐脩, 金田尙志, 福場博保, 美濃, "過酸化脂質と榮養" 1st Ed., 光生館(1986).
2. A. H. Clements, R. H. Van Den Engh. D. J. Frost, K. Hoogenhout and J. R. Nool, *JAOCS*, **50**, 325 1973.
3. M. R. Coe, Oil Soap Chicago, **15**, 230, 1938.
4. C. H. Browne, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 975 1899.
5. H. A. Moser, C. D. Evans, J. C. Cowan and W. F. Kwolek, *JAOCS*, **42**, 30, 1965.
6. A. Sattar, J.M. Deman and J. C. Alexander, ibid. 53, 473, 1976.
7. J. E. W. McConnell and W. B. Esselen, ibid., 27, 6, 1947.
8. 滿田久輝, 安全教傳, 岩見公和, *J. Japan Soc. Food Natr.*, 19, 210 1966.
9. C. H. Lea, Proc. *Royal Soc.* B, 108, 175 1936.
10. J. G. Galvert and J. N. Pitts, *"Photochemistry"*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.