

## 비정제 유채유의 산패에 미치는 금속이온의 영향

김연순<sup>1</sup> · 김윤수<sup>2</sup> · 남형근<sup>2\*</sup> · 서광엽<sup>3</sup>

조선대학교 사범대학 가정교육과<sup>1</sup> · 조선대학교 공과대학 생명화학공학과<sup>2</sup> · 광주광역시 보건환경연구원<sup>3</sup>

## Effect of Metal ion on Rancidity of Crude Rapeseed Oil

Youn-soon Kim<sup>1</sup> · Youn-su Kim<sup>2</sup> · Hyung-gun Nam<sup>2\*</sup> · Gwang-yeob Seo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Home Economics Education, Chosun University, Gwangju 501-759, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Republic of Korea

<sup>3</sup>Health and Environment Research Institute of Gwangju city, Gwangju 502-240, Republic of Korea

### Abstract

In order to investigate effect of metal ion and antioxidant on rancidity of crude rapeseed oil (CRO),  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and antioxidants including BHA, Vitamin C, and Tocopherol were used. The specific gravity and refractive index of CRO were  $0.92g/cm^3$  and  $1.45$ , respectively.

The chromaticities of light, red, and yellow in CRO were 88.6 and 98.7, respectively. Among various fatty acids, Oleic acid (C18:1) concentration was highest, 62.3% and Linoleic acid (C18:2) concentration was 19.16%. In the case of Linolenic acid (C18:3) and Palmitic acid (C16:0), they were 9.88 and 5.2%, respectively. The concentrations of unsaturated fatty acids and saturated fatty acid were 92.2 and 7.8%, respectively. The degree of expediting rancidity of CRO was an order of  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Al^{2+} > Mn^{2+} > Mn^{2+} > Sn^{2+} > Co^{2+} > Li^{2+}$ . Especially, when  $Cu^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  was used, the peroxide value concentration was about 4.0 fold higher than non addition of them. The inhibition effect of rancidity of CRO using antioxidant with  $Cu^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  was an order of BHA > Vitamin C > Tocopherol.

---

\*Corresponding author. E-mail: Nambosss@hanmail.net

## I. 서론

우리나라의 경제성장과 더불어 변천하여 온 우리의 식생활 패턴은 많은 식용유지를 소비하게 되었다. 한국인의 유지섭취는 전체 지방섭취량에 대한 식물성 지방의 섭취량이 서구인에 비하여 높은 실정이다. 유지 소비의 원인은 유탄면 및 유탄스낵, 튀김식품의 소비와 가공유지인 margarine, shortening 등의 소비가 크게 증가했기 때문이다. 이와 같은 경향은 식물성유지가 동맥경화증, 고혈압 등 국민의 가장 심각한 질환, 즉 순환기질환, 발생의 원인이 되고 있는 혈청 콜레스테롤을 저하시켜 주는 고 불포화지방산 (poly unsaturated fatty acid) 이 포함된 이점이 영양학적으로 의미가 있다고 사료된다. 식용유지를 비롯한 식품종의 지방질 성분은 다른 식품성분들과는 달리 정제, 가공, 저장과정 중 미생물작용은 거의 받지 않는데 반하여 공기중의 산소에 의해 매우 쉽게 산화되며 또한 그 산화과정도 다양하다. 유지의 산소에 의한 산화를 촉진시키는 요인으로는 저장온도, 가열온도, 일사광선, 미량금속의 접촉 및 이온화 방사선 조사 등으로 알려져 있다<sup>1-3)</sup>.

이들 요인들은 식품성분 및 식품가공 중에서 피할 수 없는 경우가 많다. 특히 가공된 유지식품들은 최대한으로 공기와 접촉되어 있으며 이들의 제품은 투명한 플라스틱으로 포장되어 광선에 의한 변화를 받고 있는 경우도 있다. 또한 이들은 제품의 제조 과정에 가열에 의한 영향을 받게 되며 식품 성분 중에서 산화촉진인자, 즉 미량금속이온이 존재하여 유지의 산화를 촉진하는 경우도 있다. 특히 유지를 가열하면 여러 가지 변화가 일어나지만 그 중 가장 중요한 것은 중합반응이다. 유지가 중합되면 원래의 유지에 비하여 영양가치가 저하된다. 또한 이들에 의해 악취를 내고 필수지방산과 지용성 비타민의 손실을 일으켜 식품의 품

질을 저하 시킬 뿐만 아니라 산화에 생성되는 여러 종류의 산화생성물들이 체내에서 DNA를 손상시키거나 암을 유발하기도 하며 세포의 노화에도 관련이 있는 것으로 알려지고 있다<sup>4)5)</sup>.

유채 재배는 충청이남 지역이면 어느 지역이든 재배가 가능하며 유채유는 국내에서 콩기름 다음으로 많이 사용 되고 있으며 특히 포화지방산이 모든 식용유 가운데 가장 낮고 불포화지방산이 풍부해 성인병 예방에 도움이 되고, 산과 열에 대한 안정성이 우수하고 발연점이 높아 튀김용이나 샐러드유로 많이 사용되고 있다. 또한 유채유는 다른 식물성 기름에 비하여 점도가 높고 산화 중화성이 적으므로 윤활유, 절삭유 등으로 사용되고 있다<sup>6)7)</sup>.

본 연구는 가열에 의한 금속이온이 정제하지 않는 유채유 산패에 어떠한 영향을 미치는가 검토 하였다. 또한 비정제 유채유에 산화방지제를 첨가하여 산패 억제 효과를 조사하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 유채유

유채유는 경남 진주에서 자란 2008년 재종씨앗을 채취하여 사용하였다.

### 2. 유채유 샘플 준비

씨를 deep freezer -75℃ 에서 12시간 동안 동결한 다음 freezer drier 에서 5일 동안 건조 했다. 건조가 끝난 샘플은 물리 및 이화적 성분 분석하기 위해서 믹서기로 분말을 만들어서 유채유를 추출하였다.

### 3. 일반 성분 분석

시료중의 수분, 조 단백질, 조 지방, 탄수화물, 회분 함량은 AOAC공정법으로 분석하였다<sup>8)</sup>.

### 4. 과산화물가 (Peroxide value)

균일한 유채유 1g을 250mL 삼각플라스크에 넣고 glacial acetic acid : chloroform = 3 : 2의 혼합액 30mL와 포화 KI용액 0.5mL를 가하여 1분간 진탕하였다. 암실에서 5분간 방치한 후 증류수 75mL를 가하고 다시 진탕한 다음, 전분 지시약 (1%) 1mL를 넣고 0.01N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>용액으로 무색이 되는 점을 종말점하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 유채유의 비중, 굴절률, 색도 비교

유채유에 대한 연구는 정제유에 대한 연구가 일부 이루어졌을 뿐 비정제유에 대한 연구는 진무한 상태이다. 현재 유채유는 외국에서 대부분 수입하고 있으며 모두 비정제 상태로 수입되고 있고 또한 비정제 상태로 저장되고 있다. 본 연구는 정제하지 않은 유채유를 이용하여 가열에 의한 금속이온이 산패에 어떠한 영향을 미치는가 검토하였다. 또한 비정제 유채유에 산화방지제로서 vitamin C, DHA, 토코페놀을 첨가하여 과산화물의 형성에 대한 억제 효과를 조사하였다. Table 1은 비정제 유채유 비중, 굴절률 그리고 색도를 분석한 결과이다. 유채유 비중은 추출방법에 관계없이 0.92g/cm<sup>3</sup>범위였다. 이 결과는 대두에서 추출한 대두유의 비중과 거의 비슷했다. 굴절률은 1.45이었다. 색도를 조사하기 위해 명도(L), 적색도 (a), 그리고 황색도 (b)를 측정 하였다. 명도 (L), 적색도 (a) 그리고 황색도는 각각 96.23, -10.81, 100.04으로 나타났다.

Table 1. Effect of extraction methods of oil on specific gravity, refraction coefficient, and chromaticity

Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )	Refractive index	Chromaticity		
		L(W&B)	a(red)	b(yellow)
0.92	1.45	88.6	-10.81	98.7

### 2. 유채유의 지방산 조성

일반적으로 식물 종자에 함유되어 있는 기름을 추출하는 방법으로는 로스팅, 분쇄 및 열처리 후 압착으로 하는 추출하는 방법, 분쇄 및 열처리 후 hexane를 이용하여 추출하는 방법, 그리고 단지 분쇄 후 hexane를 이용하여 추출하는 방법이 사용되고 있으며 또한 성분의 추출 수율도 중요하지만 고유

성분의 변화 없이 추출하는 것이 아주 중요하다. 로스팅, 분쇄 및 열처리 후 압착으로 하는 추출하는 법을 이용할 경우 녹차씨유의 수율은 78.1%이고 단지 분쇄 후 hexane 추출방법을 이용 할 경우 64.2%로 나타났었다. 그러나 분쇄 및 열처리 후 hexane를 이용하여 추출하는 방법을 이용 할 경우는 유채유의 수율이 89.7%로 가장 높게 나타났다. 이 방법은 대두로부터 대두유를 추출

하는 방법과 거의 비슷한 결과이다. 비정제 유채유 지방산 조성을 분석하기 위하여 먼저 탄산 탈취 및 탈색공정을 거친 후 C12:0에서 C22:1까지 분석하였다. 유채유 지방산 조성의 결과는 Table 2에 나타 내었다. 여러 지방산 중에서 Oleic acid (C18:1) 농도는 62.3%로 가장 높았다. 그리고 Linoleic acid (C18:2) 농도는 19.16%였다. Linolenic acid(C18:3)와 Palmitic acid(C16:0) 농도는 각각 9.88와 5.2%였다. Palmiteoleic acid(C16:1), Arachidic acid (C20:0) 및 Erucic acid(C22:1) 경우는 0.58% 이하였다.

그러나 Lauric acid(C12:0), Myristic acid(C14:0), 및 Behenic acid(C22:0)은 검출되지 않았다. 포화 지방산 농도는 7.8%이고 불포화지방산 농도는 92.2%였다.

Table 2. Fatty acid composition of rapeseed oil

Fatty acids	Concentration(%)
Politic acid (C16:0)	5.2
Palmitoleic acid (C16:1)	0.26
Stearic acid (C18:0)	2.02
Oleic acid (C18:1)	62.3
Linoleic acid (C18:2)	19.16
Linolenic acid ( C18:3)	9.88
Arachidic acid (C20:0)	0.58
Erucic acid (C22:1)	0.6

### 3. 금속이온이 유채유의 산패에 미치는 영향

유지의 산패에 영향을 주는 요소는 공기와의 접촉, 가열, 광선, 미량금속원소 등으로 알려져 있다. 이들 요인들은 식품성분 및 식품가공 중에서 피할 수 없는 경우가 많다. 특히 원료 자체에 미량금속이온이 존재하여 유지 산화를 촉진 하는 경우가 많다. 일반적으로  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  그리고  $Zn^{2+}$  등은 유지 산

화를 촉진한다고 알려졌다. 특히 Zeils와 schurmicht은  $Cr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  등이 면실유의 탈취 process에서 면실유의 stability 을 감소 시켰다고 보고 했다<sup>9)</sup>. Evans 등은 대두유에  $Fe^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$  농도 0.3ppm을 첨가할 경우 산화를 촉진한다고 보고했고 특히  $Cu^{2+}$ 이  $Fe^{2+}$ 보다도 최소 10배 이상 산화를 촉진 했다고 보고 했다<sup>10)</sup>. 유지의 산패를 촉진 시키는 여러 요인 중에서 금속이온이 유채씨의 산패에 미치는 영향을 검토하기 위해  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  그리고  $Zn^{2+}$  등을 각각 1.0ppm씩 넣고 150°C에서 30분 동안 가열한 다음 과산화물가를 측정하였다. 금속이온이 유채유의 산패에 미치는 결과는 Table 3에 나타 내었다. 유채유의 산패촉진 작용도는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Al^{2+} > Mn^{2+} > Mn^{2+} > Sn^{2+} > Co^{2+} > Li^{2+}$ 의 순서로 나타 났다. 특히  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 을 첨가할 경우 과산화물가는 첨가하지 않는 경우 비교할 때 약 4배 이상 산패가 되었다. 그러나 금속이온은 추출법에 관계없이 유채씨의 산패영향은 비슷했다(data not shown). 이상의 결과는 일부 금속이 유채유 산패에 영향을 주고 있는 것으로 나타내었다.

유채유를 가열할 경우 여러 금속이온 중에서  $Fe^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$ 가 산패를 촉진함에 가장 큰 영향을 미치므로  $Fe^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$ 의 농도별로 유채유의 산패 촉진도를 검토 하였다.  $Fe^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$ 의 농도 별로 산패촉진도를 검토한 결과는 Fig. 1와 2에 나타내었다.

$Cu^{2+}$ 농도가 1.0 ppm에서 3.0ppm까지 증가 할 경우 과산화물가는 402.7mEq/g에서 987.0mEq/g로 증가 하였다. 그러나  $Cu^{2+}$ 농도가 3.5ppm이상일 경우는 증가하지 않았다. 이상의 결과는  $Cu^{2+}$ 농도가 높을수록 과산화물가가 증가하여 산패도 또한 촉진되었다고 사료된다. 특히 가열시간을 보면 30분에서 50분으로 증가하면 급격히 과산화물가가 증가하고 산패도 역시 급격히 증가하였다.

또한  $\text{Fe}^{2+}$  농도가 1.0 ppm에서 3.0ppm까지 증가할 경우 과산화물가는 450.6mEq/g에서 1358.7mEq/g로 증가 하였다. 그러나  $\text{Fe}^{2+}$  농도가 3.5ppm이상일 경우는 서서히 증가 하였고 특히 90분 이후에는 별다른 변화가 없었다. 또한 과산화물가 농도는  $\text{Cu}^{2+}$  농도 (4.0ppm)에 비해 약 1.5배 증가 했다.

Table 3. Effect of metal ions on rancidity of oil

Metal ion	Peroxide value (mEq/g)
Non	91.5
$\text{Cr}^{2+}$	345.7
$\text{Zn}^{2+}$	311.7
$\text{Ni}^{2+}$	248.9
$\text{Cu}^{2+}$	402.7
$\text{Fe}^{2+}$	456.7
$\text{Al}^{2+}$	234.5
$\text{Mn}^{2+}$	221.0
$\text{Sn}^{2+}$	168.9
$\text{Co}^{2+}$	145.6
$\text{Li}^{2+}$	100.7

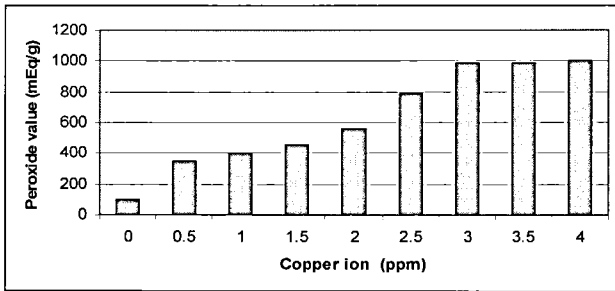


Fig. 1. Effect of copper ion concentration of Peroxide value.

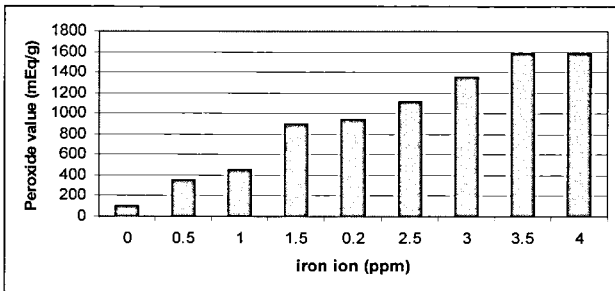


Fig. 2. Effect of iron ion concentration of Peroxide value.

4. 금속 이온의 첨가시 항산화제에 의한 산패저해작용 효과

유채유에 금속이온 첨가 시 항산화제에 의한 산패 저해효과를 검토하기 위해 vitamin C, DHA, 토크페놀(0.1%)등을 사용하였다. Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>은 각각 1.0ppm 넣고 150℃에서 10분, 30분, 60분, 120분, 150분, 180동안 가열한 다음 과산화물가를 측정하였다. 항산화제 첨가에 따른 유채유의 산패저해효과는 Fig. 3에 나타내었다. BHA와 Cu<sup>2+</sup> 첨가한 유채유를 가열할 때 Cu<sup>2+</sup> 0.5ppm을 첨가시 60분 동안 가열할 때 과산화물가는 크게 변화하지 않았다. 그러나 Cu<sup>2+</sup> 1.0ppm을 BHA 0.1%을 첨가 10분 후 190.3에서 90mEq/g으로 크게 감소하였고 그러나 180시간 이후부터는 크게 감소하지 않았다. Vitamin C 0.1%을 첨가하여 150분 동안 가열 후 과산화물가는 189.7에서

77mEq/g으로 크게 감소하였고 그 이후에는 약간 감소하였다. Tocopherol을 첨가 할 경우 가열 150분 후 과산화물가는 191.4에서 130mEq/g으로 감소하였고 그 이후는 감소하지 않았다. 그러나 Fe<sup>2+</sup> 1.0ppm을 첨가 할 경우 과산화물가 감소는 크게 영향을 받았다. 특히 BHA0.1%을 첨가 할 경우 150분 후 189.2에서 40mEq/g 크게 감소하였고 그 이후는 약간 감소하였다. 그리고 Vitamin C 0.1%을 첨가 150분 후 과산화물가는 189.7에서 24mEq/g 급격히 감소하였다. 그러나 Tocopherol 경우는 가열 150분에서 과산화물가는 199.2에서 120mEq/g 감소하였고 그 이후는 감소하지 않았다. 결과적으로 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup> 첨가 시 항산화제에 의한 산패저해작용 효과는 BHA > Vitamin C > Tocopherol 순이었다. 이로써 이러한 항산화제들은 금속이온에 의한 산패촉진을 저해하고 있다고 사료된다.

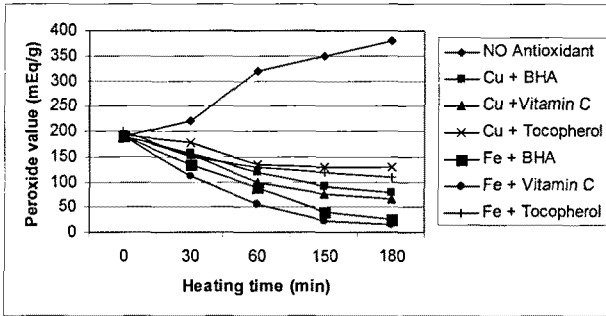


Fig. 3. Effect of antioxidants on rancidity of rapeseed oil.

IV. 결론

금속이온에 의한 비정제 유채유의 산패 영향을 검토하기 위해 여러 금속이온과 항산화제를 사용하였고 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 유채유 비중은 추출방법에 관계없이 0.92g/cm<sup>3</sup>범위였다. 굴절률은 1.45이었다. 밀도, 적색도 그리고 황색도는 각각 88.6, -10.81, 98.7으로 나타났다.
2. 여러 지방산 중에서 Oleic acid (C18:1) 농

도는 62.3%로 가장 높았다. 그리고 Linoleic acid (C18:2)농도는 19.16%였다. Linolenic acid(C18:3)와 Palmitic acid(C16:0 )농도는 각각 9.88와 5.2%였다. 포화 지방방산 농도는 7.8%이고 불포화지방산 농도는 92.2%였다.

3. 여러 금속이온 중에서 유채유의 산패 촉진 작용도는  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Al^{3+} > Mn^{2+} > Mn^{2+} > Sn^{2+} > Co^{2+} > Li^{2+}$ 의 순서로 나타났다. 특히  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 을 첨가할 경우 과산화물가는 첨가하지 않는 경우 비교할 때 약 4배 이상 산패가 촉진되었다.

4.  $Fe^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$  첨가 시 항산화제에 의한 산패저해작용 효과는 BHA > Vitamin C > Tocopherol 순이었다.

### 참고문헌

1. 김영민, 가정에서 사용하는 콩기름의 이 용도 및 산패도에 관한 연구, 대한 가정 학회지, 15, 4~9(1977).
2. 김혜경, 이양자, 이기열, 저장조건이 들

깨유 및 참깨유의 산패도에 미치는 영향, 한국영양학회지, 12, 1~6(1979).

3. 황기, 김혁일, 식용유지학, 탐구당 (2002).
4. Shamberger, R. J., Andreone, T. L. and Wills, C. E. Antioxidants and cancer, J.Nat'l.CancerInst., 53, 1771~1778 (1974).
5. Shamberger, R. J., Shamberger, B. A. and Wills, C. E., Malonaldehyde content of food, J.Nutr., 107, 1404~1409(1977).
6. 김상순, 김화선, 한국산 채종유의 (菜種油) 화학적 특성에 관한 연구, 대한가정 학회지, 21, 69~79(1983).
7. 고영수, 장유경, 이효치, 한국산 식물식 용유지의 성분에 관한 연구-, 한국영양학 회, 12, 1043~1050(1979).
8. Official methods of analysis of AOAC, Vol. II (16thed), 41, Oilsandfats, Virginia, 1~53(1995).
9. Zeil, N, W, and Schurmidt, W, H., OilandSoap, 22, 327~333(1945).
10. Evans, C. D., Schwab, A. W. Moser, H. A. Hawley, J. E. and Melvin, E. H., J.A., OilChem, Soc., 28, 68~72(1951).