

溶媒浸漬에 의하여 抽出된 쌀알의 油脂劃分の 酸化에 對하여

최 홍 식 · 권 태 완
한국과학기술연구소 식량자원연구실
(1972년 7월 10일 수리)

On the Oxidation of Rice Lipid Fractions Extracted from the Whole Grain by Immersion

by

Hong-Sik Cheigh and Tai-Wan Kwon

Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received July 10, 1972)

Abstract

Oxidative changes in the rice lipids under accelerated condition were studied by measuring the changes in weight gain, total carbonyl compound, malonaldehyde, and fatty acid composition. Rice lipids were prepared by extraction with either n-hexane or ethanol from polished rice grain and purified by Folch's method. The lipid preparations were either incubated in dark at 40°C or irradiated with ultra-violet light for a period of 55 days. Weight gain by oxygen absorbed sharply increased within 3 days in the rice lipids under UV light irradiation. However, with the rice lipids at 40°C incubation a moderate increase in weight was observed only after 45 days storage. Their induction periods were one day (hexane extracted, under UV light), 2 days (ethanol extracted, under UV light), 30 days (hexane extracted, at 40°C), and 40 days (ethanol extracted, at 40°C) respectively. Oxidative rancid odor appeared at the end of the induction period. Total carbonyl compound and malonaldehyde markedly increased within 7 days, and decreased in the rice lipids under ultra violet light irradiation, while at 40°C incubation they were continued to increase slowly through out the storage. The hexane extracted lipid were less stable than ethanol extracted lipid on the basis of oxygen absorption, malonaldehyde and other carbonyl compound formation. With the hexane extracted lipid during 55 days incubation at 40°C, the contents of linoleic and linolenic acids decreased, while the oleic, stearic, and palmitic acids increased.

서 론

쌀 및 그 加工品을 長時間 貯藏할 때, 그 油脂成分이 酸化變敗 됨에 따라 一般의 過酸化 物, carbonyl 化合物 및 遊離脂肪酸 등이 增加하며,^(1,2) 脂肪酸組成에

있어서 oleic acid가 增加하는 反面에 linoleic acid이 減少한다.^(3,21) 그리고 貯藏中 生成되는 古米臭 즉, 쌀의 味내는 主로 不飽和脂肪酸의 自動酸化에 의한 carbonyl 化合物의 生成에 基因하는 것으로 보고있다.⁽⁴⁾ 그러므로 쌀은 비록 0.5%內외의 微量의 油脂가 含有되어 있

으나 그것이 貯藏中 쌀의 品質에 미치는 영향은 대단히 크다고 하겠다. 本研究에서는 저장중 쌀 加工製品的의 品質을 低下시키는 古米臭의 生成을 可能限 한 阻止하기 위하여, 쌀 油脂를 쌀알(全米粒) 상태 하에서 溶媒에 의한 抽出을 試圖하였다. 쌀알에 對한 溶媒浸出이 비록 쌀 油脂의 全體量을 抽出할 수는 없으나, 이미 抽出되어진 쌀알의 貯藏性을 本研究와 함께 檢討한 結果, 古米臭 阻止에 對한 意味는 대단히 크므로, 本報에서는 1차로 抽出 油脂의 酸化樣相을 抽出 溶媒의 種類 및 貯藏 조건에 따라 論하고자 한다. 그리고 同抽出 쌀의 貯藏性에 對하여서는 次報에 論하기로 한다.

실 험 방 법

1. 實驗材料

國立農産物檢査所에서 분양받은 10分搗米(1971年度産)을 搗精直後 材料로 사용하였으며 이 材料에 對한 化學成分 組成은 Table 1과 같다. 油脂 抽出 溶媒로는 食品工業에 常用하고 있는 n-hexane 과 ethanol (99.5%, 日本和光純藥工業株式會社의 試藥 1級)을 使用하였고, 미

Table 1. Analytical data of the polished rice sample

Component	Percent (%)
Moisture	13.8
Ether extractable	0.60
Chloroform-methanol (2:1) extractable	0.75
Total nitrogen	1.20
Ash	0.50

리 N_2 bubbling을 20분간 행하여 溶存하고 있는 酸素를 可能限한 除去하였다.

2. 實驗方法

가. 試料의 調製

試料의 調製는 Fig. 1과 같이 실시하되, 精選한 쌀을 $5^{\circ}C$ 로 냉각된 물로 2回 신속히 씻고, 다시 0.5 cm 정도의 두께로 편 다음 室溫에서 送風기로 送風하여 水分含量이 $14.0 \pm 0.2\%$ 가 될 때까지 건조시켰다. 이와 같이 前處理를 행한 쌀 2,000 g씩을 2個의 大形硝子容器에 넣고, 여기에 溶媒를 各各 4,000 ml씩 넣고 密

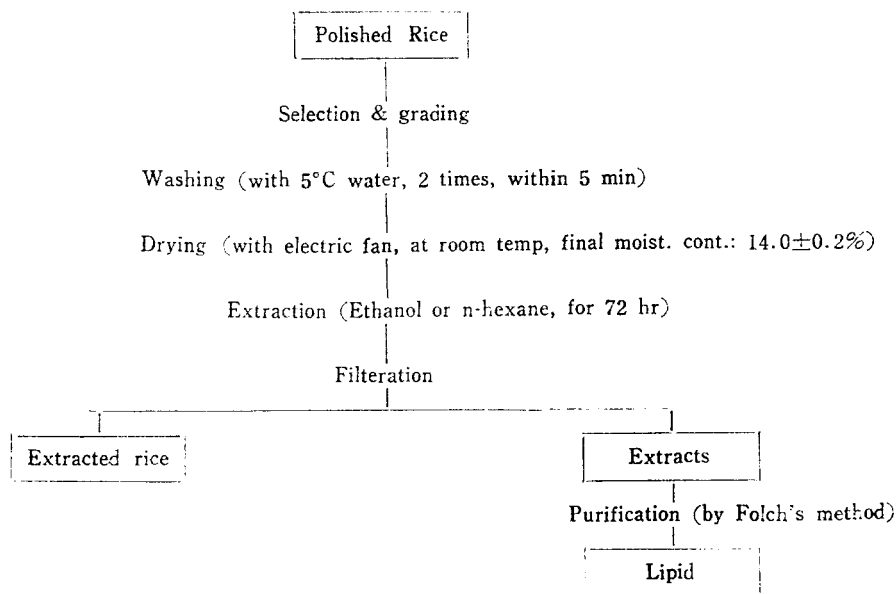


Fig. 1. Sample preparation

封한 후 수시로 흔들어 주면서 72시간 동안 常溫 ($22^{\circ} \sim 25^{\circ}C$)의 暗所에서 보관하면서 米粒의 油脂를 抽出하였다. 抽出液은 芒硝로 脫水하고 여지를 통해서 여과한 후, 이를 vacuum flash evaporator (Buchler Instruments, Fort Lee, U.S.A.)로 $30^{\circ}C$ 이하를 유지하면서 溶媒를 除去하였다. 이때의 쌀 油脂劃分の 抽出量 및 全油

脂含量에 對한 脂出率을 보면 Table 2와 같다. 이를 다시 Folch's⁽⁵⁾法으로 精製하고 $-20^{\circ}C$ freezer에 보관하면서 수시로 각종 실험을 위한 試料로 사용하였다. 精製直後의 n-hexane 및 ethanol抽出 油脂의 脂肪酸組成은 gas chromatography에 의하여 분석(다음 다. 分析方法"중 5항 참조)한 결과 Table 3과 같다.

Table 2. Amounts of rice lipid fractions extracted from the whole grains by solvent immersion

Treatment	Non-lipid (%)	Lipid ^(a) (%)	Total extractable (%)	Extraction rate to total crude fat ^(b) (%)
n-Hexane	0.003	0.410	0.413	68.8
Ethanol	0.040	0.342	0.382	63.6

a : By Folch's purification method

b : Ethyl ether extractable, obtain from rice flour (60 mesh)

Table 3. Fatty acid composition of the polished rice lipid preparations (wt %)

	Hexane extracted	Ethanol extracted
Miristic acid, C _{14:0}	0.30	1.27
Palmitic acid, C _{16:0}	17.60	17.70
Palmitoleic acid, C _{16:1}	0.49	0.60
Stearic acid, C _{18:0}	1.85	1.12
Oleic acid, C _{18:1}	32.50	32.10
Linoleic acid, C _{18:2}	46.20	46.60
Linolenic acid, C _{18:3}	1.06	0.61

Table 4. Operating condition^s for gas chromatography

Instrument : Varian Aerograph Model 204
 Detector : Flame Ionization Detector
 Column : 20' x 1/8" FFAP(5%)
 Chromosorb W(100~120 mesh)
 Carrier gas : N₂(30 ml/min)
 Column temperature : Initial 50°C, final 225°C
 programmed rate : 10°C/min
 Injection temperature : 200°C
 Detector temperature : 250°C
 Chart speed : 10 in/hr

나. 抽出脂質의 試驗저장조건

쌀油脂의 酸化樣相을 살펴보기 위하여, hexane 및 ethanol 抽出 油脂를 各各 200 mg (100 ml beaker 內 얇게 퍼둠) 단위로 40°C 暗所區 및 紫外線照射區로 나누어 다음과 같이 50 여일간 酸化를 進行시켰다.

(1) 40°C 暗所區 : 溫度 40°C를 유지하는 恒溫器內에 放置하였으며, 相對濕度를 60~70%로 유지시키고, 內部는 外部에서 오는 모든 光源에서 차단되도록 하였다.

(2) 紫外線照射區 : 길이 90 cm, 너비 50 cm 그리고 높이 70 cm의 glove box(LABCON, Corp., Cansas, U. S.A.)의 윗 부분 中央에 殺菌用 紫外線燈(日本三共電氣, C型 15 W)을 設置하고 燈에서 거리(照射거리)가 50 cm 가 되는 位置에 試料를 放置하였고, 그 內部는 室溫과 60~70%의 相對濕度를 유지하였다.

다. 分析方法

(1) 수분·회분·粗지방·總질소 : AACC의 Cereal Laboratory Method⁽⁶⁾.

(2) Carbonyl value : 2,4-Dinitrophenylhydrazine을 이용한 熊澤⁽⁷⁾의 방법.

(3) Malonaldehyde : 2-Thiobarbituric acid와 malonaldehyde 反應에 기초를 둔 Tarladgis⁽⁸⁾ 등의 방법.

(4) 脂質의 重量增加 : 酸素吸收에 의한 重量增加를 측정하는 Olcott⁽⁹⁾ 등의 방법.

(5) 脂肪酸組成 : 油脂試料를 BF₃-methanol로 反應시키는 Metcalfe⁽¹⁰⁾ 등의 방법으로 methylation시켜 fatty acid ester를 만들고, 同 methyl ester 2 μl를 gas chromatography에 供하였으며, 이때의 器機 및 그 조작조

건은 Table 4 와 같다. 그리고 relative retention volumes 및 retention time (chart distances)을 既知 濃度의 標準 脂肪酸(F & OR Mixture No 6, Applied Science Laboratories, Inc., Inglewood, U.S.A.)의 peak와 試料 peak를 相互對照하여 脂肪酸을 確認하고 A.O.C.S. Tentative Method Ce 1-62⁽¹¹⁾ 방법¹⁾ 및 半值幅法⁽¹²⁾으로 그 量을 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 吸收된 酸素에 의한 油脂試料의 重量增加 米粒에서 부더 抽出한 쌀油脂를 紫外線照射 및 40°C

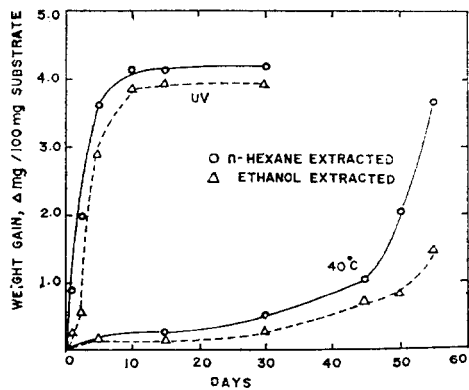


Fig. 2. Weight gain during autoxidation of the polished rice lipids under UV light irradiation and incubation at 40°C

에서 酸化反應을 시켰을 때, 酸素吸收에 의한 重量增加 現象은 Fig. 2 및 Table 5에서 보는 바와 같다. Fig. 2 및 Table 5에서와 같이 紫外線照射는 油脂의 酸化速度를 급격히 促進시키므로써, 貯藏 3日以內에 현저한 重量增加 現象을 보이고 있으며 10日以後는 거의 水平의 狀態를 유지하는 反面, 40°C의 경우는 45日以後 重量增加 現象을 볼 수 있다. 이미 紫外線照射의 酸化促進作用 및 그 機構는 報告된 바^(15,16) 있으며, 本實驗에서도 紫外線의 급격한 油脂酸化 促進作用을 確認할 수 있었다.

Table 5. Apparent changes in weight of the polished rice lipids during storage at different conditions^(a, b, c)

Days	Hexane extracted		Ethanol extracted	
	UV	40°C	UV	40°C
1	0.9(R) ^(d)	0	0.2	0
3	2.0	—	0.6(R) ^(d)	—
5	3.6	0.1	2.9	0.1
10	4.2	—	3.8	—
15	4.1	0.2	3.9	0.1
30	4.2	0.5	3.9	0.3
45	—	1.1(R) ^(d)	—	0.7
50	—	2.0	—	0.8(R)
55	—	3.7	—	1.5
Induction period ^(e)	1	30	2	40

- a : 200 mg of samples of rice lipids
- b : UV light irradiated, 40°C incubation
- c : The induction period was the time(day) required for the sample to gain 0.5% in weight
- d : R, definit rancid odor
- e : Weight gain, 4 mg/100 mg substrate

本實驗의 結果에서 100 mg의 油脂에서 0.5 mg의 重量增加에 所要되는 日數를 誘導期間(induction period)⁽⁶⁾ 이라고 한다면, 紫外線照射의 hexane 抽出油脂는 1日, ethanol 抽出油脂는 2日, 그리고 40°C의 hexane 抽出油脂는 30日, ethanol 抽出油脂는 40日을 그 期間이라고 할 수 있다. 이와 같은 誘導期間에서도 알 수 있는 바와 같이 各處理에 따른 脂質의 安定性은 相當히 差異가 있으며, 이미 言及한 紫外線照射와 40°C處理와의 현저한 差異外에, 抽出溶媒間에도 相異함을 注目할 수 있다. 즉 誘導期間으로 보아 紫外線照射區에서 溶媒間에는 1日, 40°C 溫度에서는 10日의 差異를 認定할 수 있다. 그리고 變敗臭의 확인은 Table 5에서 表示된 바와 같으며, 同處理別 誘導期間보다 다소 늦게 分명한 變敗臭가 나타나고 있었다.

一般的인 油脂의 自動酸化는 誘導期 · 過酸化物生成 · 過酸化物分解 · 重合 · 分解의 5 단계로 進行된다고 한

다⁽¹⁷⁾. 따라서 Fig. 2의 紫外線照射區의 重量增加曲線으로 推論해 볼 때, 誘導期를 경과하고 있는 2日以後부터 酸素의 吸收가 지극히 완만한 10日까지 過酸化物의 生成과 分解 및 重合現狀이 계속적으로 그리고 신속히 進行되었음을 알 수 있고, 따라서 2日에서 10日사이의 期間에 過酸化物 및 carbonyl化合物의 급격한 增加와 減少가 豫想된다.

2. 總 Carbonyl 化合物 및 Malonaldehyde(M.A.)의 변화

쌀抽出油脂의 酸化 進行中 經時的으로 살펴본 carbonyl 價와 M.A. 量은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 紫外線照射區에 있어서 carbonyl 價는 2~4日에 그 生成量의 頂點을 이루었고, M.A. 量은 7日頃에 그 頂點을 이루다가 減少되며 全體의으로 보아 hexane 抽出油脂가 더 急速히 酸化가 進行됨을 알 수 있다.

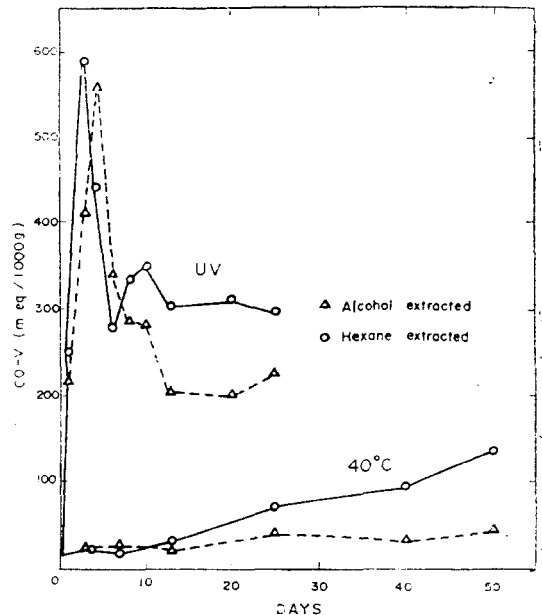


Fig. 3. Changes in carbonyl value during autoxidation of the polished rice lipids under UV light irradiation and incubation at 40°C

한편 40°C 暗所區에서는 carbonyl 價, M.A. 量 共히 50日까지 徐徐히 增加하고 있으며, 40°C 區 亦是 ethanol 抽出油脂보다는 hexane 抽出油脂가 더 빨리 酸化가 進行됨을 알 수 있다.

油脂의 酸化初期단계 즉 重合과 分解反應이 일어나기 前의 단계에선 carbonyl 價 및 M.A. 生成量은 同脂質의 酸化度와 잘 一致한다는 報告⁽¹⁸⁻²⁰⁾와 같이 40°C 暗所區에서는 實驗終了까지 즉, 50여일까지 carbonyl 化合物의 완만한 生成反應이 일어나고 있다. 反面에 紫外線照射區에 있어서는 處理初에 급격히 增加하다가 다시 減少

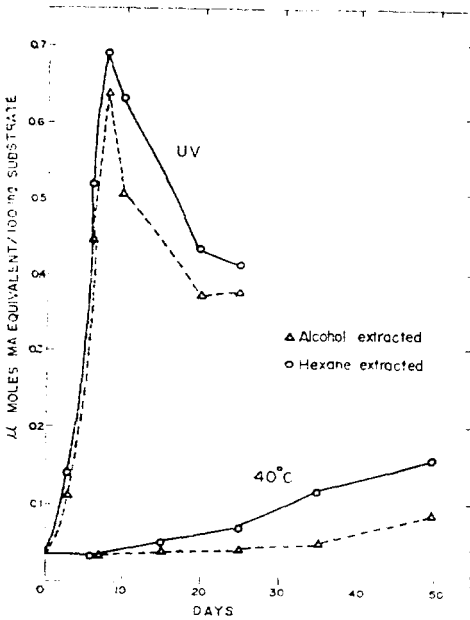


Fig. 4. Malonaldehyde production during autoxidation of the polished rice lipids under UV light irradiation and incubation at 40°C

Table 6. Changes in fatty acid composition of the polished rice lipids during storage (a, b) (wt %)

	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
0 day	0.30	17.60	0.49	1.85	32.5	46.20	1.06
55 days	0.41	32.30	1.70	5.22	48.00	12.37	T

a : Hexane extracted lipid b : Stored at 40°C

96% 이상을 차지하고 있다. 이러한 결과는 palmitic acid 38.8%, linoleic acid 18.0%를 발표한 Lugay⁽¹³⁾ 등의 보고서와는 상당히 차이가 있으나 Wu⁽¹⁴⁾ 및 Yasumatsu⁽⁴⁾ 등의 보고서와는 대단히 類似한 결과를 보이고 있다. 한편 40°C에서 55일간 저장한 酸化脂質은 palmitic acid 32.3%, stearic acid 5.22%, oleic acid 48.0%로서 추출 직후에 비하여 현저히 증가하였다. 反面에 linoleic acid는 46.20%에서 12.37%로 크게 減少하였으며 抽出直後 1.06% 存在하던 linolenic acid도 trace로 減少하였다. 이와같은 결과는 一般的으로 linolenate는 linoleate보다 1.5~2배, 그리고 oleate 보다 16~25배 빨리 酸化된다는 報告⁽²²⁾로 미루어 보아, hexane으로 抽出한 植物油를 40°C에서 55일간 thin film (0.3~0.6 mm 정도의 두께) 狀態로 저장하여 酸化제 하였던 本試料의 linolenic 및 linoleic acid도 亦是 다른 어느 脂肪酸보다 신속히 酸化하였다고 볼 수 있으며, 그 결과 相對的인 이들의 量은 크게 減少하였으며 反對로 oleic acid 등이 增加

하고 있는데, 이는 carbonyl 化合物의 生成이 peak를 이룬 후 계속적인 酸化反應에 의하여 揮發·重合·分解 등으로 그 自體가 소모되기 때문이며, 이것이 生成보다도 현저히 크기 때문이라고 生覺된다. 이와 같은 紫外線 照射處理에 의한 급격한 增加와 減少는 Fig. 2의 酸素吸收에 의한 重量增加現象에서도 예측한 바와 같다.

한편 各處理 共히 ethanol抽出油脂에서 보다도 hexane抽出油脂에서 酸化反應이 더 빨리 일어났고 酸化進行에 따라 carbonyl 化合物 및 酸素吸收量(Fig. 2 참조)이 많음을 發見할 수 있는데, 이는 linolenic acid(C_{18:3})의 含量이 hexane抽出油脂에서 높은 뿐만 아니라(Table 3 참조) 未確認된 抗酸化物質의 溶存量이 抽出溶媒에 따라 相異한 것이므로 同酸化作用에 間接的으로 영향을 준 것이 아닌가 生覺된다.

3. 脂肪酸組成의 變化

Hexane 으로 抽出된 직후의 植物油와 저장후의 同油脂(40°C에서 55日間, 즉 Fig. 2에서 酸素吸收에 의하여 重量이 현저히 증가된 후의 酸化油脂)에 대한 脂肪酸組成을 살펴본 결과, Table 6 및 Fig. 5와 같다.

抽出直後의 脂肪酸組成은 palmitic acid가 17.6%, oleic acid가 32.5% 그리고 linoleic acid가 46.2%로서 全體의

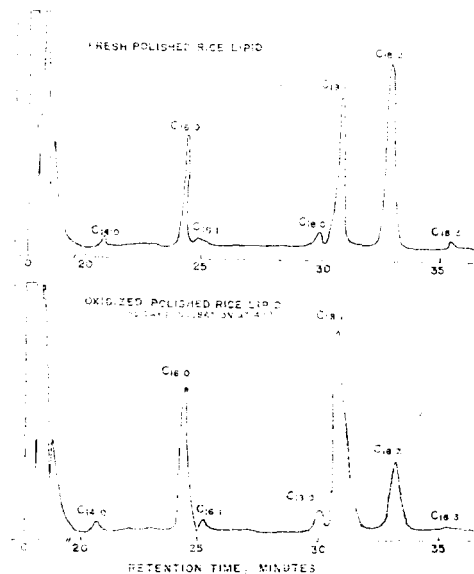


Fig. 5. Gas chromatogram for methyl esters of polished rice lipids

었다고 生覺된다.

本實驗에서와 같이 米粒에서 抽出한 쌀油脂를 試驗 貯藏하여 貯藏前後의 脂肪酸을 分析한 結果는 『文獻』에서 發見하지 못하였으나, 쌀을 그대로 貯藏하고, 貯藏한 쌀에서 抽出한 油脂의 脂肪酸組成의 變化를 살펴 본 결과, 總脂質⁽⁴⁾에서 그리고 磷脂質⁽⁵⁾ 혹은 遊離脂肪酸 획분에서 각각 linoleic 및 linolenic acid의 減少現象을 報告하고 있다. 이와 같은 事實은 米粒에서 抽出한 쌀油脂의 抽出量이 쌀이 含有하고 있는 全 油脂量의 약 60~70%(Table 2 참조)이긴하나 脂肪酸의 變化樣相은 서로 類似하다고 할 수 있다.

요 약

Hexane 및 ethanol을 利用하여 쌀알(米粒)로부터 抽出한 쌀油脂을 Folch's法에 의해 精製하고, 이들을 紫外線照射 또는 40°C 暗所에 貯藏하여 쌀油脂의 酸化樣相을 經時的으로 살펴 본 바, 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 酸素吸收에 의한 重量增加現象은 紫外線照射에 의하여, 處理 3日 以內에 현저한 重量增加(元來 試料重量의 0.6% 이상)를 보였으나, 40°C 暗所에서는 45日 以後에 비로소 현저한 重量增加가 있었다. 各處理別 誘導期間은 hexane 抽出油脂가 紫外線照射에서는 1日, 40°C 暗所에서는 30日이었고, ethanol 抽出油脂는 紫外線照射에서는 2日, 40°C 暗所에서는 40日이었으며, hexane 抽出油脂가 ethanol 抽出油脂보다 그 安定性이 다소 낮았다. 한편 各 처리別 變換期는 誘導期間보다 약간 늦게 확인 되었다.

2. 各處理別로 總carbonyl化合物 및 malonaldehyde (M.A.)의 變化를 살펴 본 바, 紫外線照射區에서는 carbonyl價가 2~4日째, M.A.는 7日頃에 그 生成量이 各 頂點을 이루었다가 다시 減少되었고, 40°C 暗所에서는 carbonyl價 및 M.A. 生成量 共히 55日까지 徐徐히 增加하였다.

3. 전체적으로 보아 hexane 抽出油脂가 ethanol 抽出油脂보다 酸化反應이 더 빨랐으며 이는 脂肪酸組成 및 未確認된 抗酸化物質의 存在에 의한 可能性으로 고려된다. 그리고 紫外線照射는 이미 알려진 바 있지만 油脂의 酸化를 급격히 促進시키고 있었다.

4. Hexane에 의해 抽出된 쌀油脂를 抽出直後와 40°C 55일간 貯藏處理한 후의 脂肪酸組成을 살펴본 바 linoleic 및 linolenic acid가 현저히 減少하였고, 相對적으로 oleic, stearic, palmitic acid 등이 增加하였다.

참 고 문 헌

- 1) Houston, D. F., Hunter, I. R. and Kester, E. B.: *J. Agr. and Food Chem.*, 4 (11), 964 (1956).
- 2) Houston, D. F., Hunter, I. R., McComb, E. A. and Kester, E. B.: *J. Agr. and Food Chem.*, 2 (23), 1185 (1954).
- 3) Lee, T. C., Wu, W. T. and Williams, V. R.: *Cereal Chem.*, 42, 498 (1965).
- 4) Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Wada, S.: *Agr. Biol. Chem.*, 30 (5), 483 (1966).
- 5) Folch, J., Lees, M. and Sloanestanley, G. H.: *J. Biol. Chem.*, 226, 497 (1957).
- 6) Am. Associ. of Cereal Chemists': *Cereal Lab. Methods*(6th ed.), *Am. Associ. of Cereal Chemists'*, Inc., St. Paul (1962).
- 7) 熊澤恒, 大山保: 油化學(日本), 14, 167 (1965).
- 8) Tarladgis, B. G., Watts, B. M. and Younathan, M. T.: *J. Am. Oil Chemists' Society*, 37 (1), 44 (1960).
- 9) Olcott, H. S. and Einset, E.: *J. Am. Oil Chemists' Society*, 35 (4), 161 (1958).
- 10) Metcalfe, L. D., Schmitz, A. A. and Pelka, J. R.: *Anal. Chem.*, 38 (3), 514 (1966).
- 11) Sallee, E. M.: *Official and Tentative Methods of the Am. Oil Chemists' Society* (2nd ed.), Am. Oil Chemists' Society, Chicago (1964).
- 12) 日本化學會編: 實驗化學講座(續 9), 丸善株式會社, 東京, 13 (1965).
- 13) Lugay, J. C. and Juliano, B. O.: *J. Am. Oil Chemists' Society*, 41, 273 (1964).
- 14) Wu, W. T. and Williams, V. R.: *Proc. Rice Technical Working Group*, Houston, Texas, Feb. 21~23, 26 (1962). (Houston, D. F. and Kohler, G. O.: *Nutritional Properties of Rice*: N.A.S. Washington, 20 (1970)).
- 15) Lundberg, W. O.: "Mechanism", in *Symposium on Foods: Lipid and their oxidation*, Schultz, H. W. et al ed., the AVI Publishing Co., Inc., Westport, 36~42 (1962).
- 16) 具滋賢, 金東勳: 한국식품과학회지, 3(3), 178 (1971).
- 17) Kummerow, F. A.: *Fats and Oils, in Proceedings of Flavor Chemistry Symposium 1961*, Campbell Soup Company, Cadmen, pp.109~115 (1961).

- 18) Swern, D.: "Primary products of olefinic autoxidations," in *autoxidation and antioxidants* (II), Lundberg, W. O. ed., Interscience Publisher, New York, pp.44~45 (1961).
- 19) Kwon, T. W. and Watts, B. M.: *J. Food Sci.*, 29 (3), 294 (1964).
- 20) 權泰完: 化學과 工業의 進歩, 8(2), 137 (1968).
- 21) Yasumatsu, K. and Moritaka, S.: *Agr. Biol. Chem.*, 28(5), 257 (1964).
- 22) Kawahara, F. K., Dutton, H. T. and Cowan, J. C.: *J. Am. Oil Chemists' Society* 29, 633 (1952)..