

참깨기름의 日射光線에 依한 酸敗

尹 衡 植 · 崔 寅 郁

慶北大學校 農科大學 食品加工學科

Yoon, Hyung Sik · Choi, In Wook

Rancidity Development of Sesame Oil Irradiated with Direct Sunlight

Dept. of Food Science and Technology, Coll. of Agric., Kyungpook Natl. Univ.

Summary

To study the relative effectiveness of the antioxidants (BHA, BHT) and the transparent cellophane films (colorless, blue and red) on rancidity development of the sesame oils treated with sunlight - irradiation condition, this experiment was carried out.

The results obtained as follows ;

1. The retarding effect of the antioxidants on POV, COV and TBA development was more effective than control, and BHT was more effective than BHA.
2. The transparent cellophane films were more effective than antioxidants, and red was more effective than blue transparent cellophane film.
3. During the storage of the sesame oils which were covered with colorless, blue and red transparent cellophane film respectively, the contents of linoleic acid in sesame oil were decreased, while oleic acid were increased.

緒 論

油脂加工食品의 貯藏에 있어서 가장 重要한 問題는 油脂成分의 自動酸化에 依한 酸敗이다.

一般的으로 自動酸化는 光線 및 溫度 等에 依해 促進되며 特히 短波長領域의 光線의 照射에 依해 더욱 促進된다고 한다.^{1),2)}

한편, 各種 光線 中에서도 日射光線에 依한 促進效果는 顯著하게 컸었다고 報告되었다.³⁾

이러한 酸敗의 結果, 過酸化物, Carbonyl 化合物, 遊離脂肪酸 等이 增加하며, 脂肪酸 組成에

있어서도 oleic acid 가 增加하고 反面에 linoleic acid 가 減少한다고 한다.^{4),5)}

따라서 食用油脂의 酸敗를 抑制하고 이들 食品의 貯藏壽命을 延長시키기 爲하여 抗酸化劑를 使用하여 各種 食品에 對한 抗酸化效果 比較實驗은 많이 이루어졌고^{6),7)} 또 食品油脂 및 脂肪質食品의 包裝時에 着色된 包裝材料를 使用하여 光線을 遮斷함으로써 그 酸敗를 抑制하고자 하는 研究도 이루어졌다.⁸⁾

한편, 참깨기름은 動脈硬化, 高血壓 等の 循環器障蔽의 豫防과 治療에 좋은 效果가 있어 예로

부터 食用으로 널리 利用되어왔다. 참깨기름은 一般的으로 抽擗法에 依하여 採油하므로 이러한 참깨기름의 酸敗에 對해서는 많은 研究가 있었다⁶⁾. 抽擗法으로 採油한 기름에는 各種 天然 抗酸化性 物質이 含有되어 있음으로 本 實驗은 有機 溶媒로 抽出한 純粹한 脂肪으로 構成된 참깨기름을 日射光線 下에서 貯藏시켰을 때 抗酸化劑와 各種 着色셀로판필름의 酸化抑制效果를 究明하고자 이들의 效果를 比較, 檢討한 몇가지 結果를 얻었기에 報告하고자 한다.

材料 및 方法

材 料

市販되는 참깨를 購入하여 脂肪을 抽出하는 方法은 Fig. 1과 같이 하였다.

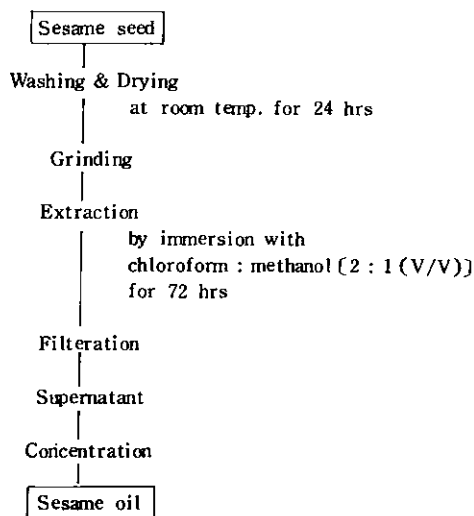


Fig. 1. Sample preparation.

即, 磨碎한 참깨를 큰 유리병에 注入하고 여기에 chloroform; methanol {2 : 1 (v/v)} 을 加하여 蓋를 하고 室溫에서 72時間동안 隨時로 흔들어 주면서 기름을 抽出하였다. 이를 上澄液과 殘渣로 濾過, 分離하고 上澄液을 分液濾斗에 옮겨 蒸溜水로 씻어서 分離되는 chloroform 層을 分取하여 40℃ 以下에서 rotary evaporator로 濃縮한 것을 實驗材料로 하였다.

脂肪酸 分析

참깨기름의 脂肪酸 組成은 Gas chromatography 法⁷⁾에 依해 分離, 定量하였다. 即, 各 試料를 ester 化試驗管에 一定量을 取하고 H₂SO₄ : benzene : methanol (1 : 30 : 90)의 混液으로 溶解시켜 密封한 後에 2.5時間 沸騰시켜 methylation 시켰다. Methylation 後 試料는 石油 ether로 抽出하여 蒸溜水로 2~3回 洗液이 litmus paper에 酸性을 나타내지 않을 때까지 反復하였다. 洗滌한 後 Na₂SO₄로 脫水시키고 40℃에서 rotary evaporator로 濃縮시킨 後 hexane에 溶解시켜 G. C 分析試料로 使用하였다.

脂肪酸의 同定은 同一條件에서 標準脂肪酸 methyl ester (日本 Sigma 社)의 retention time과 比較하여 行하였으며 各 chromatogram의 面積은 半直幅法으로 求하여 脂肪酸의 構成比를 算出하였다.

이때 使用한 G. C의 分析條件은 Table 1과 같다.

Table 1. Instrument and operating conditions for Gas-Chromatography

Instrument	: PYE Unicam
Detector	: F. I. D
Column	: 2m × 4mm, Glass column with 10% Alltech CS-10 on chromosorb
Column temp.	: Initial 170°C. Final 200°C Programmed rate : 2°C/min
Injection temp.	: 240°C
Detector temp.	: 240°C
Carrier gas	: N ₂ (30 ml/min)
Chart speed	: 300 mm/hr
Attenuation	: 10 ³ × 16

處理 및 貯藏方法

抽出한 참깨기름을 아크릴樹脂로 製作한 너비 18cm, 길이 24cm, 높이 3cm의 容器에 一定量을 넣고 無色, 靑色, 赤色셀로판 필름을 붙인 프레임을 두경으로 하여 덮었다. 但 無色셀로판 필름으로 덮개를 한 實驗區에는 抗酸化劑인 BHA와 BHT를 各各의 試料에 0.02%씩 添加하였다.

無色, 靑色, 赤色셀로판필름의 두께는 0.024mm였으며, 이 필름들의 各 波長에 있어서의 光線透

過率을 Spectro photometer (pu 8800) 로 測定한 結果는 Fig. 2와 같다.

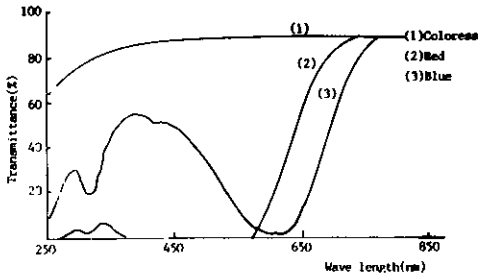


Fig. 2. Transmittance spectra of colored transparent cellophane films.

이렇게 處理한 各各의 試料는 實驗室內 照射가 잘 되는 곳에 두고 午前 10時에서 午後 2 시 까지 하루 4 시간씩 동시에 받도록 하였고 그 後엔 暗所에 貯藏하였다.

照査時 平均室內溫度는 31℃ 內外였다.

酸敗度 測定

試料가 酸敗된 程度를 알아보기 爲하여 過酸化物價, Carbonyl 價, TBA 價를 測定하였다.

過酸化物價는 Lea 改良法¹⁾, Carbonyl 價는 熊澤의 方法²⁾, TBA 價는 Side well의 方法³⁾으로 行하였다.

結果 및 考察

過酸化物價의 變化

各 試料의 過酸化物價의 變化는 Fig. 3과 같다.

貯藏初期의 過酸化物價는 12.3m.e.q/kg 이었으며 無色透明셀로판필름으로 덮은 control의 境遇 2 日에는 104.7m.e.q/kg으로 急激히 增加하다가 4 日에는 112.3m.e.q/kg으로 徐徐히 增加하였으며 6 日에는 다시 急激히 增加하여 10日 經過 後에는 207.9m.e.q/kg를 나타내었다.

이와 같은 實驗結果는 崔와 權⁴⁾의 結果에서처럼 control에서 全實驗期間동안 過酸化物의 生成과 分解가 交互로 일어나고 있음을 示唆한다.

BHA나 BHT 添加區에서도 이와 類似한 現象을 볼 수 있었으며 10日 經過 後 過酸化物價가

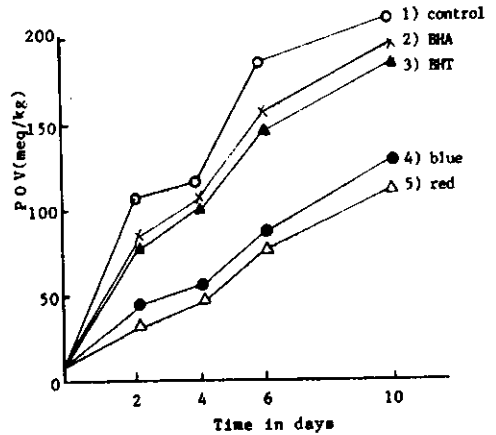


Fig. 3. Changes in POV development of sesame oil irradiated with direct sunlight.

各各 193.5m.e.q/kg, 186m.e.q/kg으로 初期에 比해 時日이 經過할수록 過酸化物 生成抑制效果가 弱해졌음을 알 수 있었다.

BHT가 BHA보다 過酸化物 生成抑制效果가 좋았으나 青色, 赤色 셀로판필름 處理區보다는 그 效果에 있어서 많은 差異를 보였다.

青色, 赤色 셀로판필름 處理區의 境遇, 全實驗 期間동안 過酸化物價가 徐徐히 增加하고 있으며 10日 經過 後 各各 124.8m.e.q/kg, 110.2m.e.q/kg으로 control과 比較해 볼 때 顯著히 酸化가 抑制되었다.

青色보다 赤色 셀로판필름이 過酸化物 生成抑制가 더 效果적이었는데 이는 Fig. 2에서와 같이 赤色이 青色에 比해 特히 550nm 以下의 短波長에서의 光線透過率이 낮았기 때문인 것으로 생각된다.

Carbonyl 價의 變化

Carbonyl 價의 變化는 Fig. 4에 나타난 바와 같다.

油脂는 酸化가 進行됨에 따라 carbonyl 化合物이 生成되는데 control의 境遇 貯藏 4 日까지는 62.7m.e.q/kg으로서 大體의으로 徐徐히 增加하다가 4 日以後에는 急激히 增加하여 10日에는 198.3 m.e.q/kg에 이르렀다.

이는 酸化反應에 依한 carbonyl 化合物의 生成이 全實驗期間동안 크게 나타났음을 알 수 있으

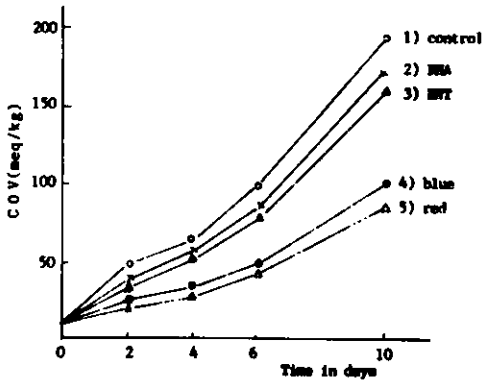


Fig. 4. Changes in COV of sesame oil irradiated with direct sunlight.

며 分解에 依한 減少現象¹⁾은 나타나지 않았다.

BHT가 BHA보다 carbonyl化合物的 生成抑制效果가 좋았으며 6日經過 後에는 BHA, BHT添加區 共히 carbonyl價가 急激히 增加하여 10日에는 各各 187.4m.e.q/kg, 183.6m.e.q/kg으로 carbonyl化合物 生成抑制作用이 青色, 赤色 셀로판 필름보다 效果의이지 못하였다.

青色과 赤色 셀로판 필름은 全實驗期間동안 carbonyl價가 比較的 徐徐히 增加하여 10日經過後에는 各各 101.3m.e.q/kg, 86.5m.e.q/kg였으며 赤色 셀로판 필름이 青色 셀로판 필름보다 더 效果의이었다.

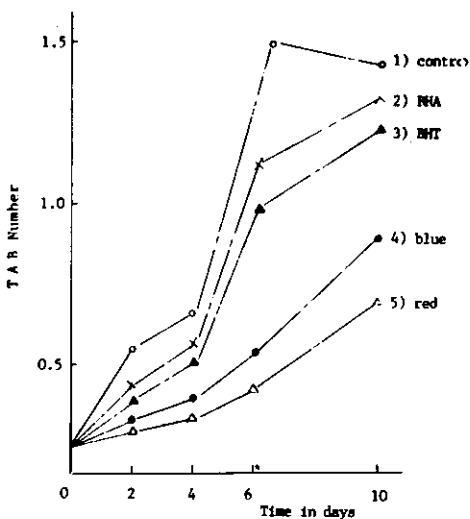


Fig. 5. Changes in TBA Number of sesame oil irradiated with direct sunlight.

TBA 價의 變化

油脂酸化의 酸化生成物인 malonaldehyde를 2-thiobarbituric acid와의 反應에 依한 TBA 價의 變化는 Fig. 5에 나타내었다.

Control은 貯藏 4日 以後 急激히 增加하여 6日에는 1.52로 頂點을 이루었고 그 後 10日에는 1.43으로 減少하는 傾向을 보이고 있다. 이는 酸化生成物인 malonaldehyde가 重合, 揮發 및 他化合物과의 結合에 依하여 그 自体가 消耗하는 것으로 推測되며 이들 變化에 依한 損失이 生成보다 더 크기 때문이라 생각된다.

BHT나 BHA添加區는 TBA 價의 減少現象은 나타나지 않았으나 control과 비슷한 變化樣相을 보였으며 青色 및 赤色 셀로판 필름 處理區는 6日 以後에 增加幅이 커서 10日에는 各各 0.9, 0.71을 나타냈다.

POV, COV 變化에서와 같이 BHT나 BHA보다 赤色, 青色 셀로판 필름이 TBA 生成抑制效果가 全實驗期間동안 좋은 것으로 나타났다.

脂肪酸 組成의 變化

Chloroform : methanol(2:1)로 抽出한 直後의 참깨기름의 脂肪酸 組成과 gas chromatogram은 Table 2와 Fig. 6과 같다.

Table 2. Fatty acid composition of untreated sesame oil

Fatty acids	content (%)
Palmitic acid C ₁₆	9.9
Stearic acid C ₁₈	6.5
Oleic acid C _{18:1}	37.7
Linoleic acid C _{18:2}	43.4
Linolenic acid C _{18:3}	2.5

抽出直後의 脂肪酸 組成은 oleic acid가 37.7%, linoleic acid가 43.4%로써 全體의 80% 이상을 차지하고 있다. 이러한 結果는 Enzo³⁾, 牟⁴⁾ 등과 類似하게 나타났다.

한편, 하루에 4時間씩 日射光線下에서 10일 동안 貯藏한 control과 青色, 赤色 셀로판 필름 處理區의 脂肪酸 組成을 살펴 본 結果는 Table 3에 나타내었다.

日射光線下 貯藏 10日 後의 control 區는 抽出

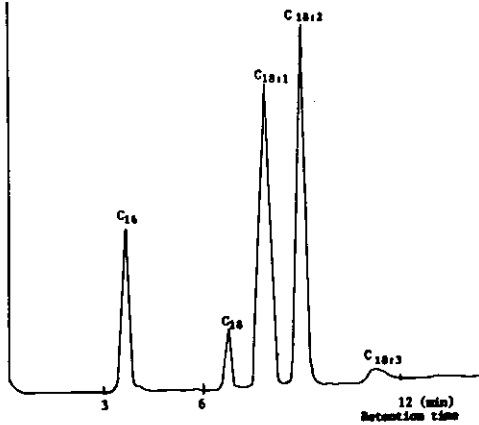


Fig. 6. Gas-Chromatogram of methylester of untreated sesame oil.

Table 3. Fatty acid compositions of sesame oil during irradiation with direct sunlight

Fatty acid (%)	Untreated	Control *	Blue *	Red *
C ₁	9.9	11.8	12.8	10.8
C ₁	6.5	7.6	7.5	7.7
C _{18:1}	37.7	39.4	38.3	37.9
C _{18:2}	43.4	39.4	39.2	41.3
C _{18:3}	2.5	2.1	2.2	2.3

* After 10 days (4hrs/day) storage

直後에 비해 oleic acid는 1.7% 增加하였으며 linoleic acid는 4.3% 減少하였고 青色 셀로판 필름 處理區는 oleic acid가 0.6% 增加, linoleic acid는 4.3% 減少하였으며 赤色 셀로판 필름 處理區는 oleic acid가 0.2% 增加, linoleic acid는 2.1% 減少하였다.

이와 같은 결과는 酸化가 進行됨에 따라 酸化되기 쉬운 linoleic acid의 量은 減少하고 反面에 oleic acid, stearic acid, palmitic acid 등이 增

加한 것으로 생각할 수 있으며 그 程度는 Control > 青色 > 赤色 셀로판 필름 順이었다.

摘 要

Chloroform:methanol {2:1(v/v)} 로 抽出한 참깨기름에 無色, 青色, 赤色透明 셀로판 필름으로 덮개를 한 實驗區에는 試料무게에 對하여 各各 0.02%의 BHA와 BHT를 添加하여 日射光線下에서 하루에 4時間동안 照射시켰을 때의 이들의 抗氧化效果를 過酸化物質, carbonyl價, TBA價, 脂肪酸 組成의 變化를 通해 觀察하였다.

抗氧化劑添加區의 境遇 BHT가 BHA보다 酸化抑制效果가 컸으며 BHT나 BHA 모두 照射日數가 經過할수록 그 效果는 減少하였다. 赤色 및 青色 透明 셀로판 필름은 강한 酸化抑制效果를 나타내었으며 특히 赤色이 青色 透明 셀로판 필름보다 강한 效果를 보였다. 이는 赤色이 青色보다 短波長領域의 光線透過率이 낮았기 때문인 것으로 생각된다. 赤色, 青色 透明 셀로판 필름과 BHA, BHT의 酸化抑制效果를 比較해 본 結果, 赤色 및 青色 透明 셀로판 필름이 BHA나 BHT보다 貯藏初期부터 持續的인 酸化抑制效果를 보였다.

抽出 直後の 참깨기름의 脂肪酸 組成은 주로 oleic acid (37.7%), linoleic acid (43.4%)로 構成되었으며 着色 透明 셀로판 필름을 덮은 試料를 하루 4時間씩 日射光線下에서 10日동안 照射시킨 後の 脂肪酸 組成을 살펴본 結果 oleic acid의 含量이 control의 境遇 1.7%, 青色은 0.6%, 赤色은 0.2% 各各 增加하였으며 linoleic acid는 control이 4.3%, 青色이 4.2%, 赤色은 2.1% 씩 減少하였다.

引用 文 獻

1. 崔弘植, 權泰完: 1972, 라면油脂의 安定性에 관한 研究. 韓國食品科學會誌., 4(4): 271-275
2. 崔弘植, 權泰完: 1972. 溶媒浸漬에 의하여 抽出된 살알의 油脂劃分の 酸化에 대하여. 韓國食品科學會誌., 4(3): 206-212
3. Enzo Fedeli, and Giovanni Tacini: 1971.

- Advances in Lipid Research., 9 : p. 335
4. 福田靖子, 大澤俊彦, 並木滿夫: 1981. 마의 抗氧化性について. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi., 28(8): 461-464
5. Jacobson, G. A.: 1967. Quality control of commercial deep fat frying. Food Technol., 21: 147-159

6. 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之: 1975. 食品分析建帛社. 東京: 146 - 159
7. 態澤恒, 大山保: 1965. 油化學, 14: 167
8. 具滋賢, 金東勳: 1971. 食用油脂의 酸化過程에 대한 日射光線, 白熱燈光線, 螢光燈光線 및 殺菌燈光線의 促進作用에 대하여. 韓國食品科學會誌, 3 (3): 178 - 184
9. 李泳時, 金東勳: 1972. 着色透明 셀로판 및 피리딘, 벤조페논, p-아미노 벤졸酸 등으로 處理된 無色透明 셀로판으로 덮은 食用大豆油의 直射光線에 의한 酸敗에 대하여. 韓國食品科學會誌, 4 (4): 239 - 244
10. 李良子, 李瑋烈: 1979. 貯藏條件이 들깨油 및 참깨油의 酸敗도에 미치는 影響. 韓國營養學會誌, 12(1): 51 - 57
11. Lea, C. H. : 1949. Peroxide number - cold method. J. Am. Oil Chemists' Soc., 26: p. 152
12. Marvin W. Formo : 1979. Bailey's Industrial oil and fat products., 1(4): 99 - 177
13. Mitsuo Namiki, Akira Shigeta and Tateki Hayashi : 1982. Antioxidant Effect of the Reaction Mixture of Dehydroascorbic Acid with Tryptophan. Agric. Biol. Chem., 46 (5): 1199 - 1206
14. 宮川高明: 1984. 酸素酸化反應とその防止の機構. New Food Industry., 26(10): 49 - 64
15. 牟壽美: 1975. 韓國產 各種 種實油의 脂肪酸에 관한 研究. 韓國營養學會誌, 8 (2): 83 - 90
16. Perkins, E. G : 1967. Formation of non - volatile decomposition products in heated fats and oils. Food Technol., 21: 611 - 616
17. 山下太郎: 1970. 油脂および油脂製品試驗法部分. 油化學., 19: 337 - 343
18. 尹衡植: 1977. 抗酸化劑 및 有色容器가 해바라기 기름의 抗酸化 效果에 미치는 影響. 慶北大論文集., 23: 291 - 294
19. 尹世億, 金東勳: 1973. 暗所貯藏 및 日射光線照射 條件下에서의 一部 抗酸化劑의 抗酸化 效果에 대하여. 韓國食品科學會誌., 5 (1): 42 - 48