

## 랜시맷법에 의한 들기름의 산화안정성 측정

차가성·최춘언  
오뚜기 중앙연구소

### Determination of Oxidation Stability of Perilla Oil by the Rancimat Method

Ga-Seong Cha, Chun-Un Choi

Ottogi Research Center, Anyang

#### Abstract

Comparison of induction times among the Rancimat Method, the Oven Test and the Weight Method were investigated, and the oxidation stability of perilla oil was determined by the Rancimat Method. The induction times determined by three methods using perilla oil show a good correlation. And the temperature dependence of the induction times of perilla oil was as follows.

$$t_p = e^{-0.0815T + 9.183}$$

The antioxidant effect of Tocopherols on the oxidation of perilla oil was not observed, and the antioxidant effect of the organic acids was increased in the order of Ascorbic acid > Ascorbyl stearate > Malic acid > Tartaric acid > Citric acid. The synergistic effect of Ascorbic acid (500 ppm) and Tocopherols was not observed below 200 ppm of Tocopherols, but became larger with increasing Tocopherols level over 200 ppm.

Key words: Rancimat method, oxidation stability, perilla oil

#### 서 론

우리나라에서 오래 전부터 식용으로 사용하고 있는 들기름에는 다른 식용유에 비하여 매우 많은 양(약 55%)의 리놀렌산( $\alpha$ -linolenic acid)이 포함되어 있다. 리놀렌산은 필수지방산의 하나로서 그 중요성은 종 전부터 알려져 왔으나, 최근 리놀렌산이 암의 증식억 제<sup>(1,2)</sup>, 학습능력 향상<sup>(3)</sup>, 망막 및 뇌의 발달<sup>(4,5)</sup> 등과 관련이 있다는 것이 알려져 새롭게 주목을 받고 있다. 국내의 들기름에 대한 연구로는 들기름 섭취에 의한 흰 쥐 세포조직의 지방산 조성에 미치는 영향<sup>(6-8)</sup>, 들기름의 성분에 관한 보고<sup>(9,10)</sup> 등 비교적 활발한 편이다. 그러나, 국내외를 막론하고 들기름의 산화 및 항산화에 대한 것은 보고되지 않았다. 식용유로서 들기름의 문제 점은 고도불포화산인 리놀렌산이 주성분이기 때문에 산패되기 쉽다는 점이다.

유지의 산화는 매우 복잡한 과정이어서 아직도 밝혀 지지 않은 부분이 많으나, Pardun 등<sup>(11)</sup>은 유도기간

의 마지막에 상당량의 저분자량 휘발성 카보닐산이 유리된다는 사실에 착안하여 Zn-Cu 전극에 의해 전압차를 자동 측정하는 방법을 보고하였으며, Hadorn 등<sup>(12)</sup>은 장치적 보완을 하여 Rancimat 법을 개발하였다. 그 후 Frank 등<sup>(13)</sup>은 Rancimat 법에 의해 채종유, 땅콩유, 해바라기유, 대두유, 옥배유 등의 유도기간을 측정하여 보고하였고, Pongracz<sup>(14)</sup>는 코코아 버터 유지의 안정성에 대하여 보고하였다. Woestenburg 등<sup>(15)</sup>은 Rancimat 법의 실험실간 측정오차를 비교하여 이 방법이 유지의 산화안정성 측정에 유용한 방법이라고 보고하였으며, Läubli 등<sup>(16)</sup>은 Rancimat 법과 A.O.M. 법에 의한 측정결과를 비교하여 두 측정법 사이에 기울기 1.005, 상관계수 0.987의 관계가 있다고 하였다.

본 연구에서는 Rancimat 법에 의한 들기름의 유도기간 측정결과를 oven 시험 및 중량법에 의한 결과와 비교하여 Rancimat 법의 유용성을 확인하고, 또 들기름에 대한 토크페롤 및 유기산의 항산화 효과에 대하여 검토하였으므로 그 결과를 보고한다.

Corresponding author: Ga-Seong Cha, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-do, Korea

재료 및 방법

재료 및 장치

실험에 사용한 들기름 및 대두유는 일반시판품을 사용하였으며, 구입 당시 제조일로부터 1개월 이상 경과된 것이었기 때문에 수증기 증류법에 의해 실험실적으로 재정제하여 사용하였다. 정제는 진공 1~2mm Hg에서 210°C, 2시간 실시하였으며, 정제 후에는 4°C 냉장고에 보관하며 시료로 사용하였고, 사용시의 POV는 1.0 meq/kg 이하였다.

토코페롤은 日本油脂(株)의 Mix Tocopherol(상품명 E<sub>mix</sub> D, 이하 TOC로 약함)을 사용하였으며, TOC의 성분은 δ-Tocopherol이 대부분(95.7%)이었다.

유기산은 일반시약품을 사용하였으며, 유기산의 첨가 방법은 ethanol에 녹여 첨가한 후에 질소 치환에 의해 ethanol을 제거하였다. 예비실험에 의해 미량 남아있는 ethanol은 산화안정성 측정결과에 영향이 없음을 확인하였다.

산화안정성의 측정에는 Rancimat 617(Metrohm社, 스위스)를 사용하여 공기공급량 20l/hr, 시료량 2.5g의 조건에서 측정하였으며, POV 측정에는 Automatic Titrator GT-05(三菱化成工業, 일본)를 사용하였다.

Oven 시험

50ml 비이커 3개에 들기름을 약 30g씩 취하여 37°C oven에 보존하며 2개의 시료는 1주일 간격으로, 1개의 시료는 5일 간격으로 POV를 측정하여 POV가 100 meq/kg에 달하는 기간을 유도기간으로 하였다. POV의 측정은 原 등(17)의 방법에 따라 電位差滴定法을 사용하였다.

중량법 시험

내경 45mm의 평량병에 약 1g의 들기름을 정확히 취하여(소수점 이하 4자리), 37°C oven에 보존하며 중량 증가를 측정하여 중량이 0.5% 증가하기까지의 기간을 유도기간으로 하였다.

결과 및 고찰

Rancimat 법과 Oven 시험법 및 중량법의 비교

들기름에 대한 37°C oven 시험의 결과는 Fig. 1과 같다. 3개의 시료는 각각 13일, 21일, 28일만에 POV 100 meq/kg에 달하여 평균 유도기간은 20.7일이었다. 중량법의 결과는 Fig. 2와 같다. 2개의 시료는 각

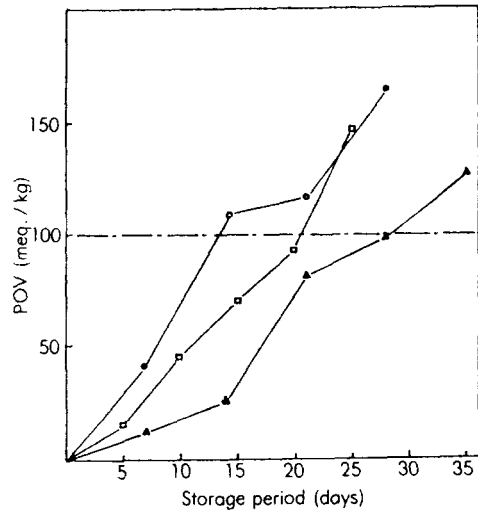


Fig. 1. Changes of POV of perilla oil during storage at 37°C

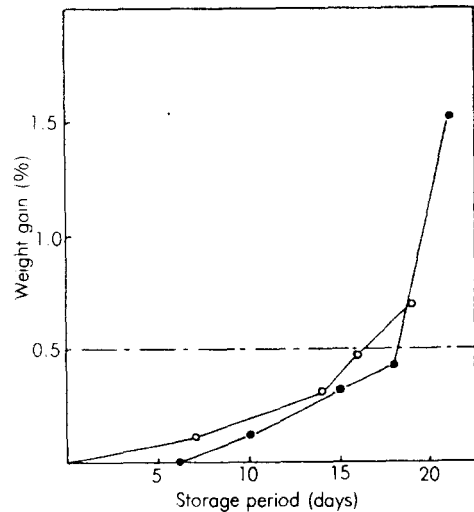


Fig. 2. Changes of weight of perilla oil during storage at 37°C

각 17일, 18일만에 중량이 0.5% 증가하여 평균 유도기간은 17.5일이었다.

Rancimat 장치의 측정온도를 다르게 하였을 경우 들기름 및 대두유의 유도기간은 Table 1과 같았으며, 이 결과를 semi-log graph에 표시하면 Fig. 3과 같이 되어 거의 일직선을 이루고 있다. 이로부터 least-squares method(最小二乘法)에 의해 다음의 관계식을 얻었다.

$$t_p = e^{-0.0815T + 9.183} \tag{1}$$

$$t_s = e^{-0.0783T - 10.6} \tag{2}$$

Table 1. Changes of induction time at various temperatures

Temperature (°C)	Induction time (hr)	
	perilla oil	soybean oil
75	21.5	—
85	9.77	45.78
90	6.48	—
95	3.89	22.33
100	—	15.54
105	1.93	9.05
115	—	4.38

\*air flow rate: 20 l/hr  
 \*sample amount: 2.5 g

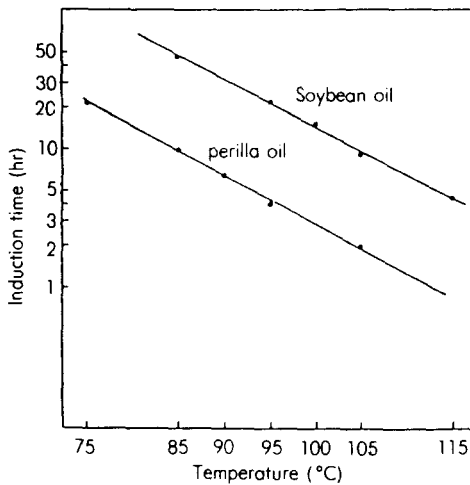


Fig. 3. Changes of induction time at various temperature

$t_p$ : 들기름의 유도기간 (hr)

$t_s$ : 대두유의 유도기간 (hr)

T: 측정온도 (°C)

들기름의 관계식 (1)에 37°C를 대입하면 유도기간은 477 hr (19.9일)로 되어 oven 시험, 중량법, Rancimat 법의 결과가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. Läubli 등<sup>(16)</sup>은 Rancimat 측정결과와 A.O.M. 측정결과 사이에 아주 밀접한 상관관계가 있음을 밝힌 바 있으며, 이상의 결과들로부터 Rancimat 법은 일반적으로 널리 통용되고 있는 A.O.M.법, oven 시험법, 중량법 등과 마찬가지로 유지의 산화안정성 측정에 유용한 방법임을 확인하였다. 다른 시험법의 경우 보존 중 일정시간마다 시료의 POV, 중량 등을 측정하여, 그래프에 기록하여 유도기간을 결정하여야 하나 Rancimat의 경우는 결과가 자동적으로 기록되므로 그

와 같은 노력이 불필요하게 된다. 또한 Rancimat 법은 12시간 이내에 결과를 알 수 있으므로 다른 방법에 비해 시험시간이 단축되며, 재현성도 높으므로 유지의 산화안정성 측정에 적절한 방법으로 생각된다.

Table 1의 결과에서 들기름, 대두유 모두 온도 10°C 차이에 의해 유도기간은 약 2.2배 차이가 있음을 알 수 있다. 같은 온도일 경우를 비교하여 보면 들기름은 일반적으로 널리 사용되고 있는 대두유에 비하여 약 5배 정도 빠르게 산화가 진행되어 보존성이 매우 나쁨을 확인하였다.

항산화제 검토

들기름에 TOC를 50, 100, 200, 500, 1000 ppm 씩 첨가하여 산화안정성을 비교한 결과 Fig. 4에서와 같이 유도기간의 차이가 없었다. 실험에 사용한 들기름의 토코페롤 성분을 田邊 등<sup>(18)</sup>의 방법에 따라 분석한 결과  $\gamma$ -tocopherol 327.48 ppm,  $\alpha$ -tocopherol 31.07 ppm,  $\delta$ -tocopherol 8.05 ppm 이었고,  $\beta$ -tocopherol도 미량 검출되었다. 이처럼 약 400 ppm의 토코페롤이 본래부터 존재하였기 때문에 추가로 TOC를 첨가하여도 효과가 나타나지 않은 것으로 생각된다. ascorbic acid(AA), malic acid(MA), tartaric acid(TA), citric acid(CA), ascorbyl stearate(ASE) 등 5종의 유기산을 각각 200 ppm 씩 첨가하여 항산화성을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유도기간은 AA가 11.7hr로 가장 길었고, 다음으로 ASE 10.1hr, MA 8.3hr, TA 5.8hr, CA 5.6hr의 순서였다. 앞의 실험에서 가장 효과가 좋았던 AA에 대

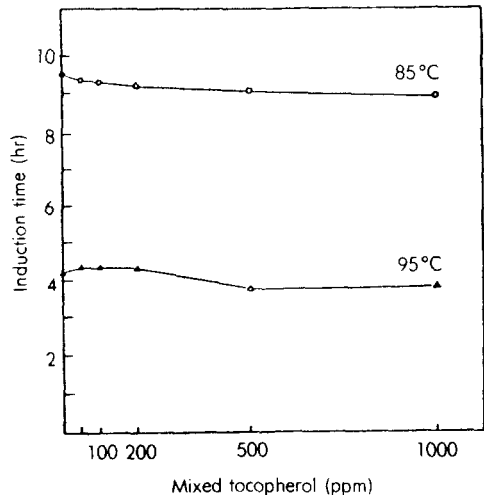


Fig. 4. Changes of induction times of perilla oil by addition of mixed tocopherol

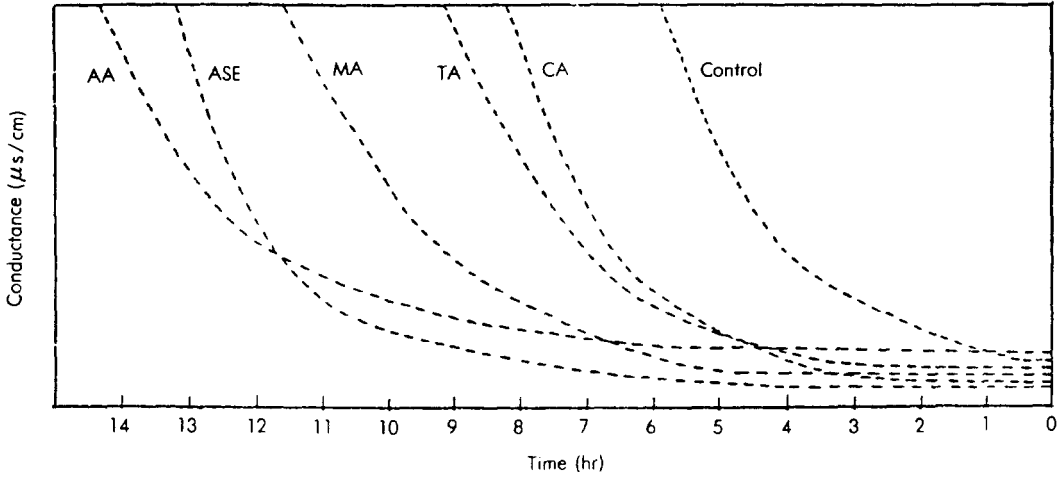


Fig. 5. Effects of metal inactivators (200ppm) on the oxidative stability of perilla oil at 95°C. (AA: L-ascorbic acid, ASE: L-ascorbyl stearate, MA: DL-malic acid, TA: tartaric acid, CA: citric acid)

하여 첨가량을 변화시켜 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 500 ppm까지는 첨가량이 증가함에 따라 유도기간이 급속히 증가하나 그 이후에는 완만한 변화를 보여 AA의 첨가량은 500 ppm 정도가 적당한 것으로 판단되었다.

AA 500 ppm에 TOC를 100, 200, 300, 500, 700 ppm씩 첨가하였을 경우의 상승효과는 Fig. 7과 같았다. TOC 200 ppm까지는 AA 단독의 경우와 차이가 없으나, TOC의 양을 더욱 늘렸을 경우에는 상승효과가 나타나 TOC 700 ppm의 경우에는 유도기간이 17.9 hr로 항산화제를 첨가하지 않은 들기름의 3.89 hr에 비해 약 4.6배 연장되었다.

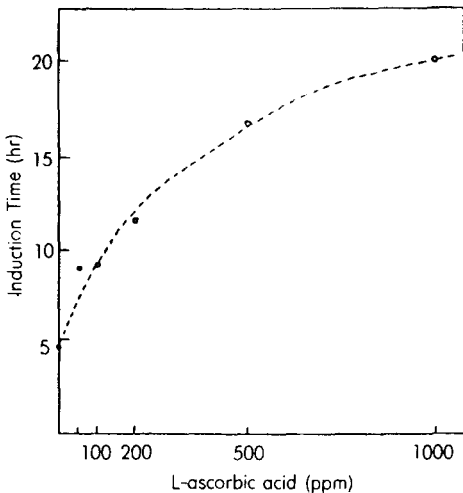


Fig. 6. Changes of induction times of perilla oil by addition of L-ascorbic acid at 95°C

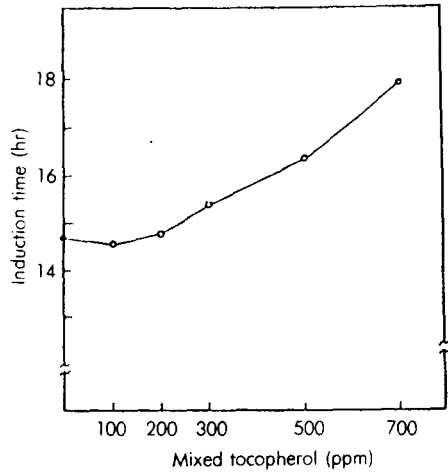


Fig. 7. Synergistic effect of mixed tocopherol and L-ascorbic acid on the oxidative stability of perilla oil at 95°C. (L-ascorbic acid; 500 ppm)

요 약

최근 유지의 산화안정성 측정방법으로서 이용되기 시작한 Rancimat 법의 측정결과를 oven 시험 및 중량법의 결과와 비교하여 세 측정법의 결과가 거의 일치함을 확인하였고, Rancimat 측정에 있어서 들기름의 측정 온도와 유도기간 사이에는 다음의 관계가 있음을 알았다.

$$t_p = e^{-0.0815T + 9.183}$$

들기름의 항산화제로서 TOC 단독으로는 효과가 없

으며, 유기산의 경우에는 AA>ASE>MA>TA>CA 순으로 항산화 효과가 있었다. AA의 경우 500 ppm까지는 항산화 효과가 급속히 증대하나 그 이상 첨가시에는 완만하였다. AA 500 ppm에 TOC를 함께 첨가한 경우 TOC 200 ppm까지는 상승효과가 없었으며, TOC 200 ppm 이상 첨가할 경우 상승효과가 나타나 TOC 700 ppm의 경우에는 들기름의 산화안정성을 4.6배 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구를 위해 지도와 협조를 아끼지 않았던 日本油脂(株) 筑波研究所의 平野 二郎 所長을 비롯하여 磯田好弘, 西澤 幸雄, 그의 연구소 모든 분들에게 감사드립니다.

문헌

1. Bégin, M.E. and Ells, G.: Effects of C<sub>18</sub> Fatty Acids on Breast Carcinoma Cells in Culture, *Anticancer Research*, 7, 215(1987)
2. Takamitsu Hori, Atsuko Moriuchi, Harumi Okuyama, Takeshi Sobajima, Keiko Tamiya-Koizumi and Kiyohide Kojima: Effect of Dietary Essential Fatty Acids on Pulmonary Metastasis of Ascites Tumor Cells in Rats. *Chem. Pharm. Bull.*, 35(9), 3925(1987)
3. Nobuhiro Yamamoto, Masaki Saitoh, Atsuko Moriuchi, Masahiko Nomura and Harumi Okuyama: Effect of dietary  $\alpha$ -linolenate/linoleate balance on brain lipid compositions and learning ability of rats. *J. Lipid Research*, 28, 144(1987)
4. Martha Neuringer, William E. Connor, Cyma Van Petten and Louise Barstad: Dietary Omega-3 Fatty Acid Deficiency and Visual Loss in infant Rhesus Monkeys. *J. Clin. Invest.*, 73(1), 272(1984)
5. Martha Neuringer, William E. Connor, Don S. Lin, Louise Barstard and Steven Luck: Biochemical and functional effects of prenatal and postnatal  $\omega_3$  fatty acid deficiency on retina and brain in rhesus monkeys. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 83, 4021(1986)

6. 정승용, 서맹희, 박필숙, 강진숙, 강정옥: 섭취유지의 종류가 高콜레스테롤 食餌원래의 혈청 및 간장의 지질성분에 미치는 영향, *한국영양식량학회지*, 15(1), 75(1986)
7. 서미영, 조성희: 식이  $\omega_3$  지방산 섭취가 흰쥐 심장 미토콘드리아 호흡 및 지질구성에 미치는 영향, *한국생화학학회지*, 19(2), 160(1986)
8. 한용남, 윤혜원, 김숙희, 한병훈: 들깨유 섭취가 흰쥐의 출혈시간, 토름복산 생성 및 혈소판의 지방산조성에 미치는 영향, *생약학회지*, 18(1), 5(1987)
9. 박영호, 김동수, 천석조: 들깨기름의 Triglyceride 조성에 관한 연구, *한국식품과학회지*, 15(2), 164(1983)
10. 고영수, 장유경, 이효지, 우상규, 양차범: 한국산 식물식용유지의 성분에 관한 연구, *한국영양학회지*, 10(2), 104(1977)
11. Pardun, H. and Kroll, E.: Determination of Oxidation Stability of Oils and Fats by an Automated Version of SWIFT-Test. *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 74(6), 366(1972)
12. Hadorn, H. and Zürcher, K.: Determination of Oxidation Stability of Oils and Fats. *Dtsch. Lebensm. -Rundsch.*, 70, 57(1974)
13. Frank, J., Geil, J.V. and Robert Freaso: Automatic Determination of Oxidation Stability of Oil and Fatty Products. *Food Technology*, 36(6), 71(1982)
14. Pongracz: Stabilization of Cocoa Butter Substitute Fats. *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 84(7), 269(1982)
15. Woestenburg, W.J. and Zaalberg, J.: Determination of the Oxidative Stability of Edible Oils-Interlaboratory Test with the Automated Rancimat Method. *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 88(2), 53(1986)
16. Markus W. Läubli and Peter A. Bruttel: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils. *JAACS*, 63(6), 792(1986)
17. 原節子, 鷺巢治, 戸谷洋一郎: 電位差滴定による低過酸化物價測定法, *油化學(日本)*, 31(12), 1004(1982)
18. 田邊惠三, 山岡正和, 田中章夫, 加藤秋男, 雨宮純子: Determination of Tocopherols in Rice Bran Oils by High Performance Liquid Chromatography. *油化學(日本)*, 31(4), 205(1982)

(1989년 11월 2일 접수)