

소맥배아유의 산화안정성

—Oxidative stability of crude wheat germ oil—

성신여자대학교 식품영양학과
강 사 표 영 희

Dept. of Food and Nutrition, Sung Shin Womens University
Lecturer; Pyo, Young Hee

목 차

I. 서론
II. 재료 및 방법

III. 결과 및 고찰
참고문헌

<Abstract>

Oxidative stability of crude wheat germ oil(WGO) was determined by the active oxygen method(Rancimat, hrs at 98°C). The induction time of crude WGO was 7.6hrs as compared to 23.7hrs of crude soybean oil.

However, the induction time of WGO could be extended by 2-3 times with 300ppm of mixed tocopherols and 200ppm of organic acids. The antioxidant effect of organic acids increased in the order of L-ascorbic acid > tartaric acid > citric acid > malic acid. Especially, the induction time of WGO could be extended by ca. 38hrs with 500ppm of L-ascorbic acid. This antioxidative effect of 500ppm L-ascorbic acid on WGO was higher than that of 500ppm L-ascorbic acid with mixed tocopherol(100, 200, 300 or 500ppm). It seems that the synergistic effect of L-ascorbic acid was due to the high content of tocopherols(0.4%) in WGO.

I. 서 론

소맥의 제분과정에서 부산물로 얻어지는 배아(wheat germ)는 단백질, 비타민, 무기질 등의 영양소가 골고루 풍부하게 함유되어 있어 오래전부터 제과류를 비롯한 여러 식품에 우수한 영양강화제로 널리 이용되어 왔다.^{1) 2)} 뿐만 아니라 배아에서 얻는 소맥배아유(wheat germ oil)는 생물활성이 가장 큰 α -토코페롤을 비롯한 β -토코페롤을 179-300mg/100g으로 함유하고³⁾ 있어 천연 비타민 E의 주요 공급원으로 건강식품이나 화장품 등의 원료로 재 활용하고 있으며⁴⁾ 일본은 일찌기 소맥배아유의 품질표시 및 규격기준을 마련하여⁵⁾ 국민보건 증진을 위한 여러 특수 기능식품의 자원으로 유용하게 이용하고 있다. 제분산업의 부산물로 얻어지는 배아의 양은 소맥의 중량의 약 1% 정도이고 기름회수율은 5% 전후로 알려지고 있으므로⁶⁾ 연간 200만톤의 소맥이 수입되고 있는 국내의 실정에서는 부산물로 얻어지는 소맥배아유의 양이 연간 1,000톤 정도로 추산될 수 있다. 밀가루의 소비량은 쌀에 비해 해마다 급증하는 추세이므로 국내에서의 소맥배아의 회수율은 점차 늘어날 전망이다. 현재는 대부분이 사료로 이용되고 있는 실정이다. 국내의 유지수급 동향은, 총유지소비량에 비해 자급율은 해마다 감소하여 1988년의 경우 9.5% 정도로⁷⁾ 대부분이 수입에 의존하고 있어 국내의 유지생산의 극대화는 시급히 해결해야 할 중요한 과제이다. 그러나 대부분의 곡류지질이 자체내의 가수분해 효소 및 높은 함량의 유리지방산으로 인해 저장성이 취약한 것처럼⁸⁾ 소맥배아유의 저장 중 과산화물의 생성에 대한 연구도 오래전부터 보고되어 왔다. 즉 40°C의 암소에서 소맥배아유를 30일간 저장했을 때 산가와 과산화물가가 모두 유의적으로 증가하였다고 하며,⁹⁾ 열안정성의 측정에서 면실유와 옥배유에 비해 현저히 낮게 나타나 튀김유료씨의 이용은 적합치 않다고 하였다.⁹⁾ 그러나 Barnes는⁷⁾ 100°C의 Schaal oven test에 의한 유도기간의 비교에서 소맥배아유가 해바라기유에 비해 오히려 유도기간이 2배로 연장되었다고 하나 이같은 소맥배아유의 이화학적 성질에 대한 국내에서의 연구보고는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. 특히 소맥배아유의 지방산 조

성중 불포화지방산 함량은 80% 정도로 알려져 있기 때문에^{10) 11)} 자체내의 천연 항산화제인 토코페롤의 함량이 높다고 해도 저장중의 과산화물의 생성은 쉽게 예측될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 부산물의 효율적인 활용을 위한 모색으로 제분산업의 부산물인 소맥배아에서 기름을 추출하여 AOM시험에 의한 유도기간의 측정으로 산화안정성을 검토하였으며, 적합한 항산화제의 종류와 농도의 효과를 동일한 시험법에 의해 비교 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

소맥배아는 (주) 제일제당에서 신선한 것으로 구입하여(1991년 6월, 24kg) 기름추출시의 토코페롤 등의 주요 영양성분의 파괴를 막기 위해 상온(24±2°C)에서 24시간동안 n-Hexane으로 추출하였다(시료: 용매=1:5). 추출된 기름은 여과하여 40°C에서 감압농축하여 용매를 제거한 뒤 동량의 n-Hexane으로 재용해시켰다. 미량의 잔존 불순물을 제거하기 위해 원심분리기(2,000×g)로 20분간 처리한 뒤 남은 용매는 다시 증발시켜서 질소가스로 충전하여 -15°C에서 보관하면서 시료로 이용하였다. 본 실험에 사용된 미정제된 대두유는 (주) 동방유장에서 구입하였다. (1991년 8월) 이들 실험재료는 모두 항산화제나 금속제거제가 함유되지 않은 것으로, 소맥배아유의 몇 가지 이화학적인 특성은 Table 1과 같았다. 과산화물가는 AOCS방법 Cd 8-53¹²⁾으로 측정하여 meq/kg oil로 나타내었으며, 요오드가는 AOCS-Wijs 방법 Cd 1-25¹³⁾로 측정하였고 검화가와 굴절율은 AOAC방법으로^{14) 15)} 각각 측정하였다. 산가는 Pearson의 방법¹⁶⁾으로 측정하여 Oleic acid로 나타내었다. 토코페롤 함량은 Tanabe 등¹⁷⁾의 방법을 수정하여 HPLC로 Table 2의 조건에서 분석하였다. 첨가물로 사용한 토코페롤은 理研비타민 제품의 70% mixed tocopherol (α -toc.: 7-15%, β , γ -toc.: 60-70%, δ -toc.: 20-30%)이었고, 유기산은 일반 시약품을 사용하였다.

Table 1. Some physicochemical properties of wheat germ oil(WGO)

Refractive index	1.4703
Saponification value(mg / g)	186
Iodine value(g / 100g)	128
Free fatty acid(as % oleic acid)	5.87
Peroxide value(meq / kg)	0.95
Tocopherol composition(mg / 100g)	
Alpha	307.5
Beta	146.3
Gamma	-
Delta	12.3
Total	466.1

Table 2. The operating conditions for tocopherol amounts determination by HPLC

Instrument : Water 510, HPLC(U.S.A.)
Colum : μ -Porasil (4mm \times 30cm, water)
Solvent : n-Hexane : Isopropyl alcohol : Acetic acid (100 : 0.5 : 0.5, v / v / v)
Flow rate : 1.2ml / min
Chart speed : 30cm / hr
U.V.Detector : 295nm

2. 실험방법

소맥배아유의 과산화물가가 100에 이르는 AOM시간을 Rancimat 679(Metrohm, 스위스)를 사용하여 공기공급량 20l/hr, 시료량 2.5g, 온도 98 $^{\circ}$ C 조건에서 유도시간 (Induction time, IT)을 측정하였고 상대시간(Relative time, RT)은 유도시간을 항산화제를 첨가하지 않은 유도시간으로 나누어 산출하였다. 시료유에 첨가된 토코페롤의 농도는 50, 100, 200, 300, 500, 또는 700ppm이었고 유기산의 종류는 L-ascorbic acid, citic acid, malic acid, tartaric acid로 각각 200ppm을 에탄올에 녹여 첨가한 후에 질소치환으로 에탄올을 제거하여 시료로 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

소맥배아유의 AOM측정에 의한 유도시간은 7.6hrs로 대두유의 23.7hrs에 비해 산화반응이 빠르게 진행

되었다. 이것은 곡류의 부산물에서 얻는 기름, 즉 미강유나 소맥배아유 등은 자체내의 유리지방산의 함량이 다른 종자유에 비해 높게 함유되어 탈산 정제처리를 하지 않으면 산화촉진제로 작용한다는 기존의 보고내용들⁸⁾과 유사한 결과로, 소맥배아유와 대두유의 초기 유리지방산의 함량은 각각 5.78%와 1.27%로 나타나 소맥배아유가 4배이상 높게 나타났다.

소맥배아유의 산화안정성을 증진시키기 위해 토코

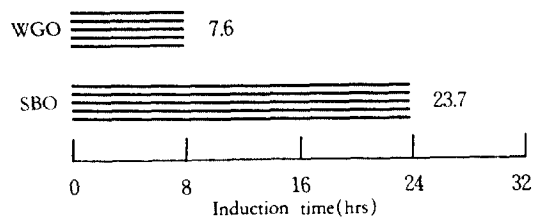


Fig.1. The induction time of wheat germ oil(WGO) and soybean oil(SBO) determined by AOM at 98 $^{\circ}$ C

페롤을 50, 100, 200, 300, 500, 또는 700ppm 단위로 첨가하여 무첨가군의 유도기간과 비교한 결과는 Table 3과 같았다. 시료유인 소맥배아유의 토크페롤 함량은 0.4%로 측정되어 대두유나 옥배유의 0.08~

0.12%²⁰⁾에 비해 함유량이 상당히 높았다. 보통 유지 중의 토크페롤함량의 농도는 0.1% 전후일 때, 항산화력이 최대가 되며¹⁹⁾, 그 이상의 농도에서는 α 토크페롤의 경우 오히려 산화촉진작용을 나타내는 것

Table 3. The induction time of wheat germ oil with mixed tocopherol determined by AOM at 98°C

Tocopherol(ppm)	IT(hrs)	RT(hrs)
0	7.2	
50	9.4	1.3
100	10.4	1.4
200	13.6	1.9
300	18.5	2.6
500	11.0	1.5
700	12.2	1.7

IT : induction time

RT : relative time

으로 보고되고 있다.^{21) 22) 23)} Cillard들²¹⁾은 α -토크페롤은 액체기질(aqueous media)에서 PUFA의 자동산화율을 증대시키며 특히 linoleic acid의 산화율은 $1.25 \times 10^{-4} M$ 의 고농도에서 arachidonic acid의 산화율보다 유의적으로 높았다고 하였다.²²⁾ 이같은 고농도시의 α -토크페롤의 산화촉진작용은 기질중의 전이금속 이온(Fe^{++})을 환원시켜 반응성이 강한 hydroxy radical($\cdot OH$)을 생성시키기 때문으로 보고되고 있다.²³⁾ 그러나 소맥배아유에 첨가된 토크페롤은 Table 3에서처럼 무첨가군에 비해 모두 약간의 항산화효과가 나타났다. 특히 첨가농도 300ppm단위는 상대시

간이 2.6배나 연장되어 항산화효과가 가장 높게 나타났다. 이것은 첨가물로 사용된 mixed tocopherol의 조성이 β -와 γ -토크페롤의 함유량이 가장 높기 때문에 시료유의 α -토크페롤함량에는 큰 영향이 없었기 때문으로 추정된다. 한편 유기산 첨가시의 소맥배아유의 산화안정성은 Fig. 2에서와 같이 L-ascorbic acid 첨가군의 유도기간이 다른 유기산 첨가군에 비해 항산화효과가 높게 나타나 무첨가군에 비해 상대시간은 3.3배로 연장되어 300ppm의 mixed tocopherol 첨가시의 2.6배보다 더 효과적으로 나타났다. 이같은 결과는 시료유에 높게 분포된 토크페롤과의 상승작

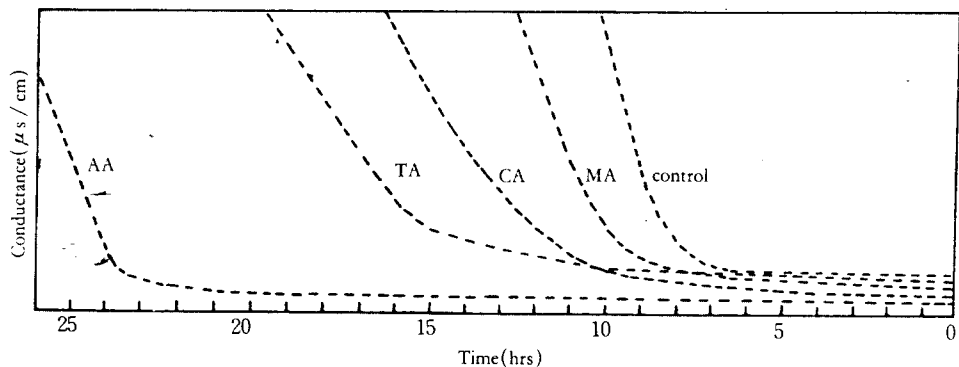


Fig.2. Effects of organic acids(200ppm) on the oxidative stability of wheat germ oil determined by AOM at 98°C

(AA : L-ascorbic acid, TA : tartaric acid, CA : citric acid, MA : malic acid)

용에 의한 효과로 L-ascorbic acid의 첨가농도는 Fig. 3과 같이 첨가농도가 증가함에 따라 유도기간이 증진되었다. 특히 500ppm단위의 첨가농도는 유도기간

이 38.0hrs로 무첨가군의 7.6hrs에 비해 5배정도 연장되어 1000ppm의 6배보다 첨가농도에 비해 가장 효율적으로 시료의 유도기간을 연장시킨 것으로 비

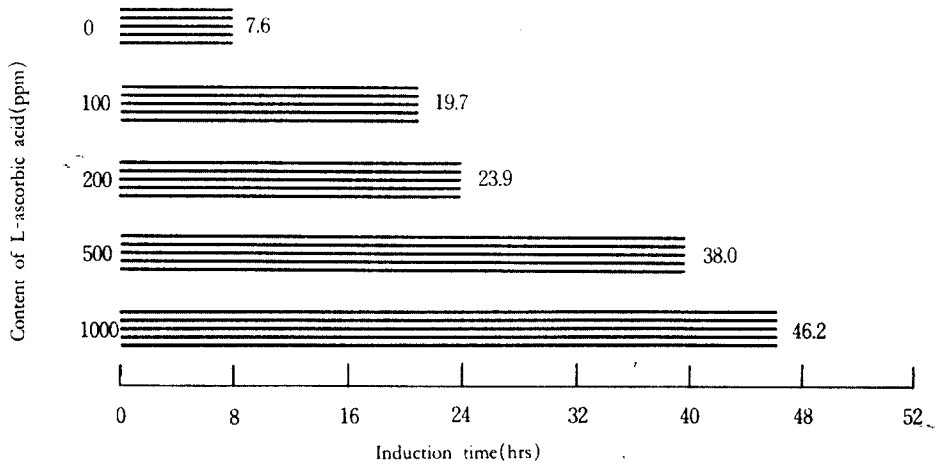


Fig.3. Effects of L-ascorbic acid on the induction time of wheat germ oil determined by AOM at 98°C

교되었다. 따라서 500ppm의 L-ascorbic acid가 첨가된 시료에 100, 200, 300, 또는 500ppm의 mixed tocopherol을 첨가하여 두 첨가물간의 상승효과가 어느정도 증진되는가를 알아본 결과는 Fig. 4와 같았

다. 모두 무첨가군에 비해 상대시간은 3배 이상이었 고 특히 100ppm의 토코페롤 첨가군은 30.7hrs로 가장 항산화효과가 높았으나 500ppm의 L-ascorbic acid만을 첨가했을 때의 38.0hrs에 비해 낮으므로 두 첨

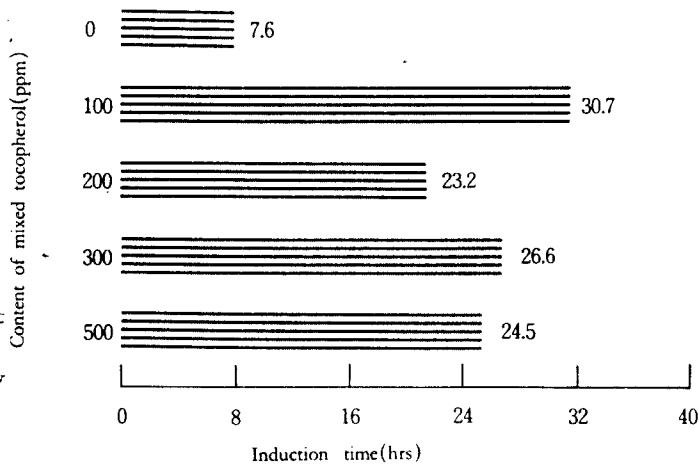


Fig.4. Synergistic effects of mixed tocopherol with L-ascorbic acid(500ppm) on the induction time of wheat germ oil determined by AOM at 98°C

가물간의 상승효과는 그다지 두드러지지 않았다. 이것은 소맥배아유 자체의 토코페롤함량이 0.4% 정도로 높기 때문에 추가로 첨가된 토코페롤의 효과는 나타나지 않은 것으로 생각된다. 따라서 정제되지 않은 소맥배아유의 산화안정성을 증진시키기 위해서는 유기산인 L-ascorbic acid를 단독으로 사용하는 것이 mixed tocopherol을 단독으로 또는 유기산과 혼합하여 사용하는 것보다 더 효과가 좋았으며 그때 L-ascorbic acid의 첨가농도는 500ppm 정도가 적당할 것으로 사료되었다.

요 약

제분산업의 부산물로 얻어지는 소맥배아유의 산화안정성을 AOM시험(Rancimat, hrs at 98℃)으로 측정한 결과는 다음과 같다. 소맥배아유의 유효기간은 7.6hrs로 대두유의 23.7hrs에 비해 매우 짧았으나, 300ppm의 mixed tocopherol과 200ppm의 유기산류를 첨가했을 때 효과적으로 유효기간을 연장할 수 있었다. 유기산의 종류는 malic acid < citric acid < tartaric acid < L-ascorbic acid 순으로 항산화효과가 증진되었다. 특히 500ppm의 L-ascorbic acid 첨가시의 유효기간은 38.0hrs로 나타나 무첨가군의 7.6hrs에 비해 약 5배정도 산화안정성이 증진되었다. 이것은 500ppm의 L-ascorbic acid와 mixed tocopherol을 100, 200, 300 또는 500ppm 단위로 함께 첨가했을 때의 결과보다도 더 높은 것으로, 소맥배아유 자체에 높은 함량으로 함유된 토코페롤과 L-ascorbic acid와의 상승작용에 의한 효과로 추정되었다.

감사의 말

본 연구는 성신여자대학교 학술연구조성비에 의해 이루어진 연구의 일부로서 연구비 지원에 감사드립니다.

【참고문헌】

- 1) Advanced in food reserch, 23:285. Academic Press. INC., 1977.
- 2) Netherlands Patent Application, Method of production of edible fat products, Patent Appl. No. 6, 908.382, 1970.
- 3) Frank D. Gunstone, John L. Harwood, Fred B. Padlev, The lipid handbook, Chapman and Hall, p. 96, 1986.
- 4) Talwinder S. Kahlon, Nutritional implications and uses of wheat and oat kernel oil, Cereal Foods World, 34(10):872, 1989.
- 5) 胚芽油, V.E. 카プヤル製品 農水省指導で規格基準案 まとまる, 食品開發, 20(2):35, 1985.
- 6) 신희선, 우리나라 식용유지 산업의 현황과 발전방향, 식품과학과 산업, 23(2):3, 1990.
- 7) Barnes, P.J., Wheat germ oil. In: Lipids in cereal technology. Academic Press. London, 1983.
- 8) Peter Barnes, Cereal Lipids, Nutr. Food Sci., 87: 14, 1984.
- 9) Ivanova, B. and Popov, A., Stabilization of wheat germ. Khran, Promo., 24: 30, 1975.
- 10) Peter J. Barnes and Philip W. Taylor. The composition of acyl lipids and tocopherols in wheat germ oils from various sources, J. Sci. Food Agric., 31:997, 1980.
- 11) Masayuki T., Toshifumi T., Masahito So and Takeshik., Extraction of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide. Agric. Biol. Chem., 49(8): 2367, 1985.
- 12) AOCS: Official and tentative of the american oil chemists society, 2nd ed. method Cd 8-53, Am. oil Chem. Soc., chicago, 1964.
- 13) AOCS: Official and tentative of the american oil chemists society, 2nd ed. method Cd 1-25, Am. oil chem. Soc., chicago, 1964.
- 14) AOAC: Official methods of analysis, 13th ed., washington DC. p. 441, 1980.
- 15) AOAC: Official methods of analysis, 13th ed., washington DC. p. 437, 1980.
- 16) Pearson, D.: Laboratory techniques in food analysis, Butterworth Co., London, p. 215, 1964.
- 17) Tanabe K., Yamaoka M, and Kato A., HPLC and mass spectra of tocotrienols in rice bran oils, 油化學, 30:50, 1981.

- 18) Nasirullah, M.N. Krishnamurthy and K.V. Nagaraja. Effect of stabilization on the quality characteristics of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66(5): 661, 1989.
- 19) 酸化防止対策の新潮流, 食品開発, 19:11, 1984.
- 20) Kanematsu H., Ushigasa T., Marayama T. and Matsumoto T., Comparison of tocopherol contents in crude refined edible vegetable oils and fats by HPLC. *油化学*, 32(2): 56, 1983.
- 21) J. Cillard and P. Cillard, Behavior of alpha. gamma and delta tocopherols with linoleic acid in aqueous media. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57(1): 29, 1980.
- 22) S. Rafat Husain, J. Cillard and P. Cillard, alpha-Tocopherol proxidant effect and malondialdehyde production, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64(1), 109, 1987.
- 23) J. R. Mahoney JR., Erast Graf., *J. Food Sci.* 51, 5, 1293, 1987.