

着色透明셀로판 및 피리딘, 벤조페논, *p*-아미노벤조산 等
으로 處理된 無色透明셀로판으로 덮은 食用大豆油의
直射日射光線에 의한 酸敗에 대하여

李 泳 時 · 金 東 勳
高麗大學校 農科大學 食品工學科
(1972년 9월 4일 수리)

**Effects of Colored Transparent Cellophane Films
and Colorless Transparent Cellophane Films Coated
Respectively with Pyridine, Benzophenone, and
p-Aminobenzoic Acid on the Sunlight
Accelerated Oxidation of Edible Soybean Oil**

by

Yong-Sie Lee and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, College of Agriculture, Korea University

(Received September 4, 1972)

Abstract

Commercial edible soybean oil was introduced into plastic containers. Colorless transparent(control), red transparent, green transparent cellophane films and, also, colorless transparent cellophane films coated respectively with Cemedine C, Cemedine C containing 10% pyridine, benzophenone, and *p*-aminobenzoic acid were prepared, and the % transmittance of each film to lights at U.V. and visible regions were measured. The containers were covered with the films and irradiated simultaneously with direct sunlight for 4.5 hours daily.

The peroxide values of the oils in the plastic containers were determined at regular intervals. The effects of the films on the PV development of the oils were compared with that of the control, i.e., the colorless transparent films.

The red and green films showed strong retarding effects on the PV development. The red films showed a slightly stronger effect than the green ones. The colorless transparent films coated with Cemedine C showed an appreciable retarding effect. The films had absorbed the lights at the U.V. and visible regions considerably. The pyridine and benzophenone coated films lost their retarding effects after 10 and 4 days respectively. The *p*-aminobenzoic acid coated films showed a considerable retarding effect throughout the experimental period. The films had absorbed the lights strongly.

As a whole, the retarding effects of the films on the PV development were, in decreasing order, as follows; Red > Green > *p*-Aminobenzoic acid coated > Cemedine C coated > Control > Pyridine coated > Benzophenone coated

1. 序 論

食用油脂 및 脂肪質食品의 長期貯藏에 있어서 가장 중요한 문제는 유지 내지는 유지성분의 自動酸化에 의한 酸敗이다.

이러한 유지 및 유지성분의 自動酸化는 일반적으로 光線의 照射에 의해서 촉진되며, 특히 短波長領域의 光線의 照射에 의해서 더욱 촉진된다고 한다⁽¹⁻³⁾.

한편, 各種光線중에서도 日射光線의 촉진효과는 현저하게 컸었다고 보고되고 있다⁽⁴⁾.

그러므로 食用油脂 및 脂肪質食品의 包裝時에 着色된 包裝材料를 사용하여 光線을 遮斷함으로써 그 酸敗를 抑制하고자하는 연구가 많이 이루어져 왔다.

例로서 Coe⁽⁵⁾는 食用油脂의 包裝에 있어서 黑色과 綠色の 플라스틱 包裝材料를 사용하여 光線照射時의 酸敗를 抑制하였다고 한다. Barton과 David⁽⁶⁾은 올리브油의 경우, 12種의 着色셀로판 包裝材料의 紫外線에 의한 自動酸化에 대한 抑制效果의 크기는 深赤色>黃褐色>紫色>草綠色>黃色의 순서였으며 기타의 着色셀로판은 거의 抑制效果가 없었다고 보고하고 있다.

한편, 小泉과 野中⁽⁷⁾도 methyl oleate, 돼지기름을 사용할 때 直射日射光線에 대한 各種 着色셀로판의 酸敗 抑制效果는 오렌지色>赤色>柑色>綠色의 순서였다고 보고하고 있다. 日下⁽⁸⁾은 赤色과 綠色의 셀로판으로 市販중인 包裝된 라면을 덮을 때 그 酸敗는 상당히 抑制되었으며 이중에서도 赤色셀로판은 綠色셀로판에 비하여 過酸化物的 生成을 더욱 효과적으로 抑制하였다고 보고하고 있다.

한편, 密閉包裝된 脂肪質食品의 酸化過程은 包裝材料에 의한 光線의 部分的인 遮斷現象 이외에도 包裝材料의 酸素透過性도 고려되어야 한다.

內藤과 高橋⁽⁹⁾은 大豆油, 올리브油, 綿實油 등의 食用油脂를 各種 플라스틱 필름으로 密閉包裝하였을 때 이들 包裝材料의 酸素透過性과 내부油脂의 酸敗와는 거의 直線의인 關係가 성립하였음을 보고하고 있다. 渡邊과 小林⁽¹⁰⁾은 大豆油, 돼지기름을 各種 플라스틱 필름으로 包裝하여 紫外線을 照射하였을 때 이들 透明 包裝材料의 紫外線透過性 및 酸素透過性이 油脂酸敗에 미치는 영향은 酸素透過性이 큰 필름에 있어서는 紫外線透過率이, 酸素透過性이 적은 필름에 있어서는 酸素透過率이 내부 油脂의 酸敗를 一次的으로 지배하였다고 보고하고 있다.

이와 비슷한 研究가 西郷과 松井⁽¹¹⁾, 松井과 清水^(12,13), Hartman과 Hubig⁽¹⁴⁾에 의해서도 보고되고 있다.

한편, 一般消費者들은 食品의 品質包裝에 있어서 내부식품을 되도록이면 原狀대로 볼수 있는 無色透明性을 要求하므로 모두 着色된 필름만으로 包裝하기는 어렵다. 그러나 無色透明한 필름部分은 着色된 部分에 비하여 光線 특히 短波長의 光線을 잘 透過시키므로 酸敗抑制의 견지에서는 難點이 많다. 그러나 短波長의 光線, 즉 紫外線을 遮斷하는 방법으로 無色透明 필름의 外面에 透明性을 유지할 수 있는 紫外線吸收劑를 處理하여 油脂의 酸敗를 抑制하려는 試圖는 거의 없다. 다만 Radtke와 Heiss⁽¹⁵⁾은 紫外線을 吸收하는 와니스(varnish)를 칠한 透明셀로판으로 包裝한 버터와 植物油에 있어서 이 包裝材料의 光線에 대한 酸化抑制效果를 赤色 및 綠色셀로판과 비교한 結果 그 效果는 綠色>赤色>와 니스處理셀로판의 순서였다고 보고하고 있다.

本實驗에서는 直射日射光線의 照射아래에서도 充分한 酸敗抑制效果를 가질 수 있는 無色透明의 包裝材料의 開發을 目的으로, 우선 紫外線吸收劑로 알려진 피리딘, 벤조페논, p-아미노벤조酸 등의 無色透明의 얇은 被膜을 無色透明셀로판의 外面에 형성시켜 이것으로 덮은 食用大豆油의 日射光線照射에 의한 酸化作用 抑制效果를 無色, 赤色 및 綠色의 透明셀로판의 抑制效果와 비교하였다.

2. 實 驗

1) 試料 및 實驗材料

本實驗에서는 日射光線照射用 油脂試料로서 市販 大豆油(東邦油糧株式會社)를 사용하였다. 實驗直前의 試料의 過酸化物價, 遊離脂肪酸價 및 沃度價는 各各 3.5 ± 0.3, 0.28 ± 0.05, 121 ± 2였었다. 過酸化物價는 후술의 방법으로 遊離脂肪酸價는 Tribold⁽¹⁶⁾들이 설명한 방법⁽¹⁶⁾, 그리고 沃度價는 A.O.A.C.法⁽¹⁷⁾으로 各各 測定하였다.

한편, 아크릴樹脂로 製作된 너비 28 cm, 길이 16 cm, 높이 2.5 cm의 容器 여러개에 試料油脂를 600 g씩 넣고 후술의 各種 필름을 붙인 프레임(frame)을 뚜껑으로 덮었다.

필름으로서의 市販의 無色, 赤色, 綠色의 透明셀로판과 紫外線吸收劑를 處理한 無色透明셀로판등 7種의 필름이 사용되었다. 紫外線吸收劑 處理 無色透明셀로판은 피리딘, 벤조페논, p-벤조酸등 各 0.5 g 과 接着劑 Cemedine C (Cemedine Co. Ltd., Japan) 5 g 을 acetone 15 g 에 녹여 無色透明셀로판에 균일하게 塗布乾燥시켜 製作하였다. 이때 사용한 接着劑의 영향을 검토하기 위하여 Cemedine C 5 g 을 單獨으로 acetone 15 g 에 녹여 無色透明셀로판에 塗布乾燥시켜 별도로 필름을 製作하

었다.

本實驗에서는 이들 各種 셀로판 중에서 無色透明셀로판으로 덮은 試料를 control로 하였으며, 赤色, 綠色셀로판, Cedemine C 單獨處理 無色透明셀로판, 피리딘, 벤조페논, P-아미노벤조산으로 各各 處理한 無色透明셀로판들을 편의상 red, green, cemedine C, pyridine, benzophenone, P.A.B.A.로 표시하였다.

本實驗에 사용한 赤色, 綠色 및 無色の 透明셀로판의 두께는 0.022 mm였으며, 또한 紫外線吸收劑處理 및 Cedemine C 處理透明셀로판의 두께는 0.026 mm였다. 한편, 이상의 各種 필름의 各波長에 있어서의 光線透過率을 Spectrophotometer (Cari 14型)로 調査한 結果는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

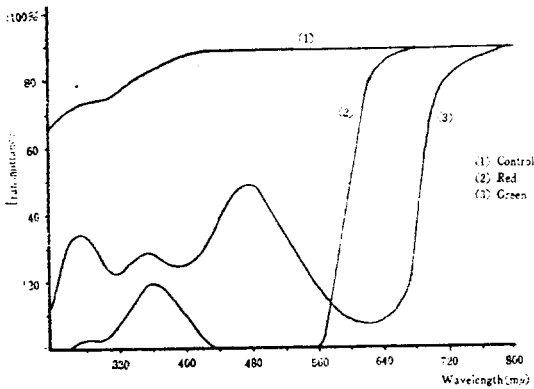


Fig 1. Transmittance spectra of colored transparent cellophane films

2) 試料의 貯藏方法

實驗室內的 採光이 좋은 곳에 두어 每日 午前 8시부터 12時 30分까지 4時間 30分間씩 동시에 直射日射光線을 照射받도록 하였고, 그後에는 遮光하였다. 照射時의 室內平均溫度는 23.8±2.6°C 이었다.

試料는 大氣에 대하여 密閉狀態가 아니므로 各 셀로판 필름의 酸素透過性의 差異는 문제되지 않으며, 또 同

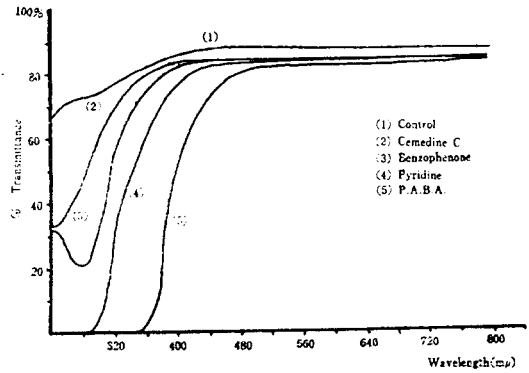


Fig. 2. Transmittance spectra of colorless transparent cellophane films and colorless-transparent cellophane films coated with some U.V. absorbing compounds

一場所에서 日射光線을 照射시켰으므로 各 容器內의 試料에 照射된 日射光線의 波長의 分布나 強度는 同一하다고 생각할 수 있다.

3) 各 照射試料의 酸化速度的 比較

各 試料의 過酸化物價를 2日마다 測定하여 그 酸化速度를 比較하였다. 過酸化物價는 Wheeler法⁽¹⁸⁾과 Lundberg와 Chipault法⁽¹⁹⁾을 약간 수정하여 測定하였으며 各 實驗區마다 3個의 容器중의 試料의 過酸化物價를 測定, 그 平均値를 取하였다.

3. 結果 및 考察

全 實驗期間을 통하여 各 實驗區 試料의 過酸化物價는 계속 增加하였으며 그 結果는 Table 1과 같다.

1) 赤色 및 綠色透明셀로판의 酸化抑制效果

赤色 및 綠色의 透明셀로판으로 덮은 試料大豆油의 過酸化物價의 變化는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 全 實驗期間을 통하여 赤色 및 綠色의 透明셀로판은 control의 無色透明셀로판

Table 1. Variation of peroxide values of various samples with time (in days)

Sample	Time in days	0	2	4	6	8	10	12
Control		3.5±0.3	11.2 ¹⁾	17.7±1.5	25.6±1.4	33.0±0.8	40.5±1.8	50.0±2.6
Red		3.5±0.3	5.1±0.2	6.7±0.4	9.2 ¹⁾	17.4±1.2	22.5±0.5	28.6 ¹⁾
Green		3.5±0.3	5.4±0.2	7.1 ¹⁾	12.0±0.7	19.5±0.8	23.4±1.1	31.2 ¹⁾
Cedemine C		3.5±0.3	10.9 ¹⁾	13.7±1.2	20.0±1.1	27.9±1.6	33.1±2.1	43.1±2.1
Pyridine		3.5±0.3	10.2±0.3	16.1±1.7	23.5±1.3	30.0±1.4	40.2±0.1	56.4±1.8
Benzophenone		3.5±0.3	10.3±0.3	14.1±0.7	30.6±2.0	36.3±1.5	54.8 ¹⁾	79.6±5.1
P.A.B.A.		3.5±0.3	8.5 ¹⁾	12.2±0.4	17.1±1.2	25.1±1.7	30.8±1.8	41.3±2.8

1) Values without S.D. are mean values.

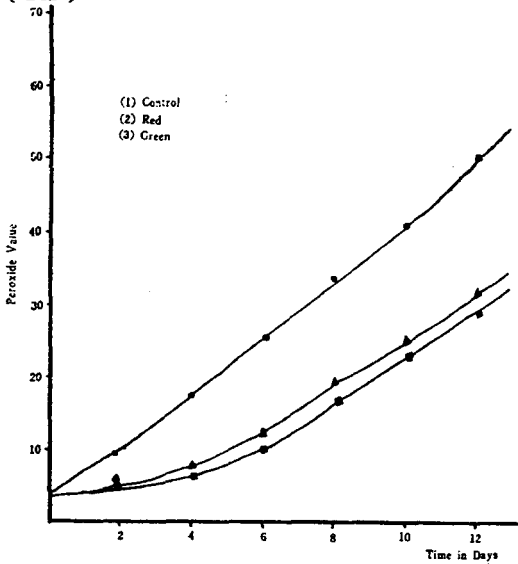


Fig. 3. Effects of red, green, and colorless transparent cellophane films on the P.V. development of edible soybean oil irradiation time (sunlight), 4.5 hrs/day

에 비하여 현저한 酸化抑制效果를 나타냈다. 이들 着色셀로판중에서는 赤色셀로판이 綠色셀로판에 비하여 다소 그 효과가 컸었다.

이 事實은 赤色셀로판 및 綠色셀로판이 無色셀로판에 비하여 各波長, 특히 短波長의 光線透過率이 현저하게 적었으며, 赤色셀로판이 綠色셀로판에 비하여 短波長에서의 透過率이 적었기 때문인 것으로 추측된다.

즉, 無色透明셀로판은 可視 및 紫外線領域의 光線을 대체로 70~90%정도 透過시켰는데 비하여 赤色透明셀로판은 640 m μ 이상의 光線을 90%정도 透過시켰으며, 440~565 m μ 의 光線은 全量 吸收하였다. 다만 440 m μ 이하에서는 다시 그 透過率이 增加하여 360 m μ 에서 極大值를 나타내어 20%정도 透過시키고 360 m μ 이하에서는 점차 減少되어 320 m μ 에서 1~2% 透過시킨것뿐이었다. 綠色透明셀로판은 640 m μ 에서 最小의 透過率(8%)을 나타내고 그 이하의 波長에서는 290 m μ 에서 33%, 485 m μ 에서 52%의 極大值를 이루며 320~240 m μ 에서는 20% 内外의 光線을 透過시켰었다. 일반적으로 無色透明셀로판은 赤色과 綠色의 透明셀로판에 비하여 光線透過率이 훨씬 높았으며, 한편 575 m μ 이하에서는 赤色셀로판이, 그 이상에서는 綠色셀로판의 光線透過率이 현저히 적었다. (Fig.1)

本實驗의 結果 赤色셀로판이 綠色셀로판보다 酸化抑制效果가 컸던 事實은 올리브油를 사용한 Barton과 David들⁽⁶⁾, methyl oleate와 돼지기름을 사용한 小泉과 野中들⁽⁷⁾, 脂肪質食品인 라면을 사용한 日下들⁽⁸⁾의

實驗結果와 대체로 일치되고 있다.

다만 Radtke와 Heiss들⁽¹⁵⁾의 綠色셀로판이 赤色셀로판에 비해 酸化抑制效果가 더 좋았다는 보고가 있으나 이는 사용한 着色셀로판의 光線透過率이 위에서 설명한 바와는 相異했기 때문인 것 같다.

2) 接着劑의 影響

Fig. 4에서와 같이 接着劑만을 塗布乾燥시킨 셀로판으로 덮은 試料의 過酸化物價는 control의 無色透明셀로판의 경우보다 다소 적었다.

接着劑 Cemedine C만을 單獨處理한 無色透明셀로판의 光線透過率은 control의 無色透明셀로판에 비하여 대체로 32%내지 3%적었다. (Fig. 2)

梶本들⁽²⁰⁾은 接着劑 Cemedine C가 包裝材料의 部分的인 接着에 사용될 때에는 내부 脂肪質食品의 酸敗에 큰 影響을 주지 않았다고 보고하고 있으나 本實驗의 結果로 볼 때 包裝필름에 全面的으로 塗布될 때는 内部의 油脂에 대하여 酸敗抑制效果가 있다고 생각된다.

3) 紫外線吸收劑 處理 無色透明셀로판의 酸化抑制效果

紫外線吸收劑 피리딘, 벤조페논, p-아미노벤조酸的 10%(重量比)의 接着劑 Cemedine C溶液을 塗布乾燥시킨 셀로판으로 덮은 試料의 過酸化物價의 增加는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 볼수 있듯이, 같이 p-아미노벤조酸的 酸化

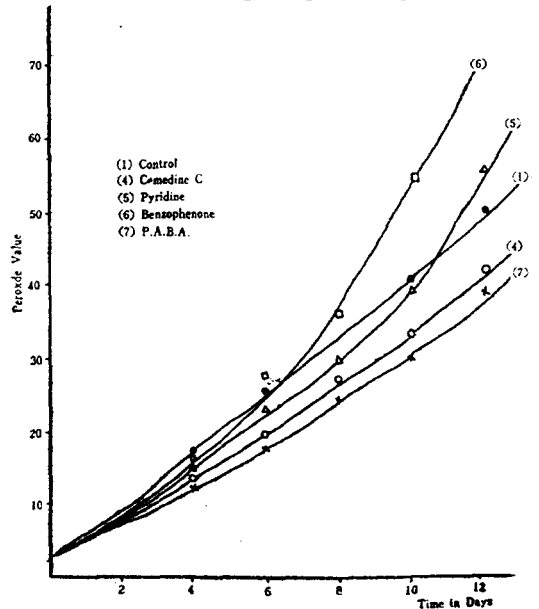


Fig. 4. Effects of colorless transparent cellophane films coated with some U.V. absorbing compounds on the P.V. development of edible soybean oil irradiation time (sunlight), 4.5 hrs/day

抑制效果가 가장 좋았으나 피리딘, 벤조페논의 경우는 control의 無色透明셀로판의 경우에 비하여 오히려 큰 酸化速度를 보였었다. 즉 피리딘, 벤조페논 處理透明셀로판으로 덮은 試料의 酸化速度는 日射光線 照射後 피리딘은 10日, 벤조페논은 4일까지 control에 비하여 적었으나 그 후에는 오히려 큰 酸化速度를 나타냈었다.

이러한 結果는 各 필름의 光線透過率에서 豫測되는 結果와는 相反되는 結果이었다.

피리딘 處理 透明셀로판 필름의 各波長에서의 光線透過率은 290 m μ 까지의 光線은 全量 吸收되었으며, 320 m μ , 380 m μ 및 560 m μ 의 波長의 光線의 경우, 各各 41%, 77.5% 및 83%를 透過시켰을 뿐이며, 한편 벤조페논 處理 透明셀로판은 270 m μ , 310 m μ 의 波長의 光線을 各各 17%, 83%정도 透過시켰으며, 모두 無色透明셀로판에 비하여 短波長에서의 光線透過率이 현저히 낮았다. (Fig. 2)

p-아미노벤조산 處理 透明셀로판으로 덮은 試料의 酸化速度는 全 實驗期間을 통하여 control보다 낮았다. 그 酸化抑制效果는 사용된 接着劑의 影響을 고려하더라도 有意의이다.

p-아미노벤조산 處理 透明셀로판은 各 波長에서의 光線透過率의 觀點에서도 本實驗에서 사용한 3種의 紫外線吸收劑 處理 透明셀로판중에서는 가장 光線透過率이 적었다. 즉 360 m μ 이하의 光線은 全量 吸收하고, 385 m μ , 440 m μ 에서 各各 50%, 17%의 光線을 吸收하였다. (Fig. 2)

이상의 結果를 고려한 때 無色透明셀로판의 表面에 P-아미노벤조산을 함유하는 아주 얇은 被膜을 形成시켜 사용하면 消費者들의 包裝材料에 대한 透明性要求를 어느 정도 충족시키면서도 내부 油脂나 脂肪質食品의 酸敗抑制에도 效果가 있으므로 이상의 方法에 대하여는 앞으로 더 계속 研究할 가치가 있다고 고찰된다.

4) 各種 셀로판 필름의 酸化抑制作用의 全體의인 比較 本實驗에서 사용한 各種 셀로판 필름으로 덮은 試料大豆油의 酸化速度의 實驗期間중의 變化를 綜合하면 Fig. 5와 같다.

한편, 各種셀로판 필름의 酸化抑制效果의 크기는 赤色透明셀로판>綠色透明셀로판>p-아미노벤조산 處理透明셀로판>Cemedine C 處理透明셀로판>無色透明셀로판 (control)>피리딘 處理透明셀로판>벤조페논 處理 透明셀로판의 順序였으며, 이 중에서 赤色, 綠色 및 p-아미노벤조산 處理 透明셀로판은 日射光線에 의한 酸化에 대하여 그 抑制效果가 현저하였고, 피리딘, 벤조페논 處理 透明셀로판은 酸化抑制效果보다는 오히려 促進效果가 認定되었다.

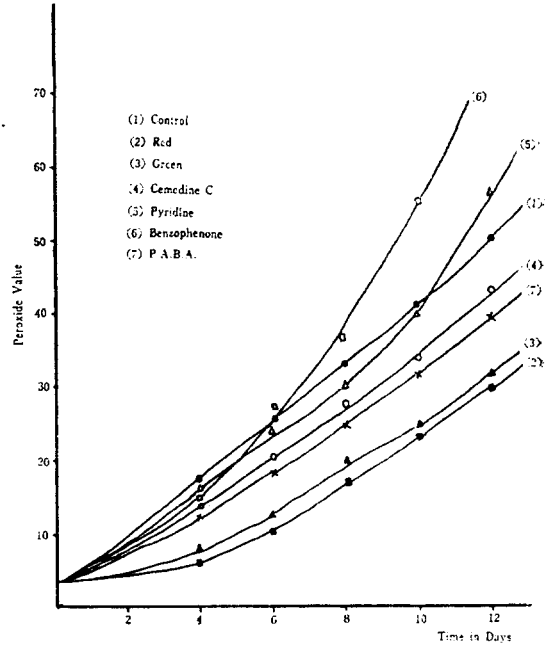


Fig. 5. Effects of various cellophane films on the P.V. development of edible soybean oil

3. 要 約

1) 市販 食用大豆油를 아크릴樹脂製 容器(28×16×2.5 cm)에 넣어 無色, 赤色, 綠色 透明셀로판 그리고 紫外線吸收劑 피리딘, 벤조페논, p-아미노벤조산 등의 接着劑 Cemedine C 溶液(10%, 重量比)을 塗布乾燥시킨 無色透明셀로판으로 덮고 每日 一定時間(4.5時間) 直射日射光線을 照射시켜 各種셀로판 필름의 酸化抑制效果를 無色透明셀로판의 경우를 control로 하여 比較검토하고, 또한 各試料의 酸化速度와 各種 셀로판 필름의 光線透過率과의 關係도 검토하였다.

2) 赤色 및 綠色의 透明셀로판은 현저한 酸化抑制效果를 보였으며, 兩者中에서는 赤色透明셀로판이 綠色透明셀로판에 비해 약간 더 강한 酸化抑制效果를 나타냈다. 이는 赤色透明셀로판이 綠色透明셀로판에 비해 短波長領域의 光線透過率이 적었기 때문인 것으로 생각된다.

3) 紫外線吸收劑를 塗布할때 사용한 接着劑 Cemedine C 자체도 상당한 酸化抑制效果를 보였었다. 이는 接着劑에 의한 얇은 被膜形成으로 control의 無色透明셀로판보다 各波長에서의 光線透過率이 적었기 때문인 것으로 생각된다.

피리딘, 벤조페논, p-아미노벤조산의 Cemedine 溶液을 處理한 透明셀로판은 無色透明셀로판에 비하여 적은 光線透過率을 보였다. 그러나 피리딘, 벤조페논 處理

透明셀로펜은 實驗初期에는 無色透明셀로펜과 비교할 때 酸化抑制效果가 어느정도 認定되었으나 實驗期間이 各 10日, 4日을 경과하면 그 酸化抑制 作用은 急速히 喪失되었다. *p*-아미노벤졸酸處理 透明셀로펜은 全實驗 期間을 통하여 無色透明셀로펜에 비할 때 현저한 酸化 抑制效果를 보였다.

4) 結論的으로 食用大豆油의 直射日射光線에 의해서 促進되는 自動酸化에 대한 이상의 各種 셀로펜 필름의 酸化抑制效果의 크기는 다음의 순서였었다.

赤色透明셀로펜 > 綠色透明셀로펜 > *p*-아미노벤졸酸處理 透明셀로펜 > Cemedine C 單獨處理 透明셀로펜 > 無色透明 셀로펜 > 프리던處理 透明셀로펜 > 벤조페논處理 透明셀로펜.

文 獻

- 1) 松本茂 : 食品衛生研究(日本), 18, 770 (1968).
- 2) 高岡京, 小林文代, 外山修之 : 工業化學雜誌(日本), 73, 444 (1970).
- 3) Radtke, R., Smits, P. and Heiss, R.: *Fette Seifen Anstrichmittel.*, 72, 497 (1970).
- 4) 具滋賢, 金東勳 : 한국식품과학회지, 3, 497 (1971)
- 5) Coe, M. R.: *Cereal Chem.*, 11, 241 (1934).
- 6) Barton, H. L. G. and David, A.: *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 189 (1939).
- 7) 小泉千秋, 野中順三九 : 日本水産學會誌, 25, 204 (1959).
- 8) 日下兵爾, 沈澤輝, 松尾登 : 榮養と食糧, 22, 582

- (1969).
- 9) 內藤泰俊, 高橋文男 : 合成樹脂(日本), 11, 100 (1965).
- 10) 渡邊涉, 小林晃, 久夫壽男, 川北紘 : 日本水産學會誌, 32, 327 (1967).
- 11) 西郷英昭, 松井悦造 : 東洋食品研究所研究報告(日本), 8, 120 (1968).
- 12) 松井悦造, 清水義弘 : 缶詰時報(日本), 50, 1031 (1971).
- 13) 松井悦造, 清水義弘 : 包裝技術(日本), 9, 747 (1971).
- 14) Hartman, G. and Hubig, W.: *Fette Seifen Anstrichmittel.*, 71, 685 (1969).
- 15) Radtke, R. and Heiss, R.: *Brot und Gebäck*, 20, 10 (1966).
- 16) Tribold, H. O. and Aurand, L. W.: *Food Composition and Analysis*, D. Van Nostrand Co., New York, p. 164 (1963).
- 17) Association of Official Agricultural Chemists: *Methods of Analysis of A. O. A. C.* 9th. ed., Washington, D. C., p. 361 (1963).
- 18) Wheeler, D. H.: *Oil & Soap*, 9, 89 (1932).
- 19) Lundberg, W. O. and Chipault, J. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 833 (1947).
- 20) 梶本五郎, 井上昭, 湯本甫, 加茂公子 : 日本食品工業學會誌, 13, 28 (1966).