

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

尹 世 億 · 金 東 勳

高麗大學校 農科大學 食品工學科
(1973年 1月 13日 수리)

Relative Effectiveness of Some Antioxidants in A Dark and A Sunlight-irradiated Condition

by

Sei-Uk Yoon and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, College of Agriculture, Korea University

(Received January 13, 1973)

Abstract

Relative retarding effect of BHA, BHT, PG, α -tocopherol, ascorbic acid, pyrogallol, and antage 3C on the peroxide value and the free fatty acid value development of two groups of edible soybean oils was studied. The antioxidants were added respectively to the oils at a level of 0.05%, and one group of the oils was irradiated, 4 hours daily, with direct sunlight and the other group was stored in a dark place at $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

The retarding effect of the antioxidants on the P. V. development was, in general, more pronounced in case of the oils stored in the dark place than in case of the irradiated oils. BHT, PG, and antage 3C exhibited, in both cases, strong retarding effect on the P. V. development of the oils. In both cases, α -tocopherol showed some retarding effect, but the effect decreased rapidly as storage time increased.

The inhibitory effect of the antioxidants on the free fatty acid value development was much more pronounced in case of the irradiated oils than in case of the oils stored in the dark place. The inhibitory effect of pyrogallol on the free fatty acid value development of the oils was, in both cases, especially strong and lasting.

序 論

食用油脂나 脂肪質食品의 酸敗를 抑制하고 이들 食品의 貯藏壽命 또는 商品價値를 延長하기 위해서 많은 抗酸化劑들이 사용되고 있다.^(1~7) 食用油脂나 脂肪質食品에 사용할 抗酸化劑를 선택하는데 있어서 食品添加物로서 그 사용이 許容되고 있어야한다는 條件을 除外한다

면, 第一次的으로 고려되어야할 條件은 그 抗酸化劑가 食用油脂나 脂肪質食品의 酸敗를 抑制하는데 있어서 얼마나 效果的이나 하는데 있을 것이다.

各種 抗酸化劑의 食用油脂 또는 脂肪質食品에 대한 抗酸化效果의 比較研究는 비교적 많으나, 지금까지의 各種 抗酸化劑의 抗酸化效果의 比較研究는 주로 室溫 또는 高溫을 유지하고 있는 暗所에 貯藏된 基質을 對象으로 實施되었었다.^(8,9,10,11)

그러나 日射光線에 間歇적으로 露出된 食用油脂나 脂肪質食品을 基質로 사용한 各種 抗酸化劑의 抗酸化效果의 比較研究는 별로 없는 듯하다.⁽¹²⁾

室溫 또는 比較적 高溫을 유지하고 있는 暗所에서 貯藏된 어떤 基質의 酸敗過程과 日射光線照射에 의해서 促進되는 以上の 基質의 酸敗過程은 그 酸化速度나 기타의 點에 있어서도 差異가 있는 것으로 생각되므로, 以上の 두 條件下에 있는 어떤 基質에 含有된 抗酸化劑들의 相對的인 抗酸化效果에도 어떠한 差異가 있을 것으로 豫想된다. 또한 우리나라에서와 같이 食用油脂나 脂肪質食品들이 間歇적으로 日射光線에 露出될 與件이 存在하는 경우에 있어서는 抗酸化劑를 선택하는데 있어서 間歇的인 日射光線照射 條件下에서도 그 抗酸化效果가 쉽게 喪失되지 않는 抗酸化劑를 선택함이 바람직할 것이다.

따라서 本實驗에서는 一部分의 食品抗酸化劑를 주로 하는 몇가지 抗酸化劑의 實際的인 適用性を 檢討하기 위해 이들의 間歇的인 日射光線照射 條件下에 있어서와 暗所貯藏條件下에 있어서의 食用大豆油에 대한 過酸化物形成 抑制效果와 遊離脂肪酸形成 抑制效果를 比較 研究하고자 하였다.

實驗材料 및 方法

1. 基質 및 實驗에 사용한 抗酸化劑

各種 抗酸化劑의 抗酸化效果의 比較를 위한 基質로서 市販의 食用大豆油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 4.5 ± 0.1 , 0.16 ± 0.01 및 120.0 ± 1.6 이었다.

本實驗에 사용한 抗酸化劑는 現在 우리나라에서 食品 抗酸化劑로서 그 使用이 許可되고 있는 BHA (butylated

hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene), PG (*n*-propyl gallate), α -tocopherol, ascorbic acid (As.A) 와 工業抗酸化劑인 pyrogallol 및 Antage 3 C (*N*-phenyl *N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine)였다.

2. 各 抗酸化劑의 抗酸化效果의 比較

상기의 各 抗酸化劑를 同量의 食用大豆油에 0.05%의 濃度로써 添加하여 3個의 同一規格의 容器에 넣은 후, 이것을 한 實驗區 內의 한 試料區로 삼았다. 한편 抗酸化劑가 들어있지않은 食用大豆油가 들은 3個의 容器로써 한 實驗區의 control로 삼았다. 두개의 實驗區를 만들어 한 實驗區는 每日 4時間씩 (8 A.M. ~ 12 A.M.) 日射光線에 照射한 후, 暗所(室溫)에서 貯藏하였으며, 또 하나의 實驗區는 $45.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 一定溫度를 유지하고 있는 恒溫器속에서 貯藏하였다.

各 試料區의 油脂試料의 過酸化物價는 Wheeler의 方法⁽¹³⁾과 Lundberg 등의 方法⁽¹⁴⁾을 약간 修定한 方法으로 측정하였으며, 遊離脂肪酸價는 Triebold의 方法⁽¹⁵⁾을 사용하였다. 한편 沃度價는 AOAC 公定試驗法중의 Hanus 法⁽¹⁶⁾을 사용하여 측정하였다.

各 試料區의 3個의 容器중 基質의 過酸化物價, 遊離脂肪酸價 및 沃度價를 측정하여, 그 平均值로써 그 試料區의 過酸化物價, 遊離脂肪酸價 및 沃度價로 하였다.

結果 및 考察

1. 日射光線照射 條件下에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各 抗酸化劑의 過酸化物形成 抑制效果

每日 4時間씩 日射光線에 直接照射된 各 試料區의 時日經過에 따른 過酸化物의 變化는 Table 1, Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

Table 1. Variations of peroxide values¹⁾ of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

Time in hrs	0	1	3	5	7	8
Samples						
Control	4.5 ± 0.1	13.6 ± 0.4	32.9 ± 2.4	54.8 ± 1.3	73.2 ± 1.5	—
BHA	4.5 ± 0.1	11.7 ± 0.2	23.9 ± 0.3	35.3 ± 1.9	52.8 ± 0.6	—
BHT	4.5 ± 0.1	8.5 ± 0.3	18.8 ± 0.6	26.8 ± 0.2	37.4 ± 0.8	—
PG	4.5 ± 0.1	8.1 ± 0.2	15.9 ± 0.9	21.2 ± 0.8	27.6 ± 1.8	29.6 ± 1.4
α -Tocopherol	4.5 ± 0.1	10.3 ± 0.8	23.0 ± 1.0	40.0 ± 2.6	70.8 ± 1.5	—
As.A	4.5 ± 0.1	9.8 ± 0.2	19.3 ± 1.2	31.1 ± 1.2	40.9 ± 1.3	70.8 ± 1.8
Pyrogallol	4.5 ± 0.1	8.5 ± 0.4	12.3 ± 0.7	18.1 ± 0.9	20.6 ± 0.5	22.0 ± 0.4
Antage 3 C ²⁾	4.5 ± 0.1	$4.8^{2)}$	6.0 ± 0.7	$9.7^{2)}$	12.0 ± 0.9	16.7 ± 0.9

1) Peroxide values are expressed as a number of millimoles of peroxides per kg oil.

2) Figures without S.D.s are the mean values.

3) Antage 3 C, a commercial antioxidant, is a trade name for *N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine.

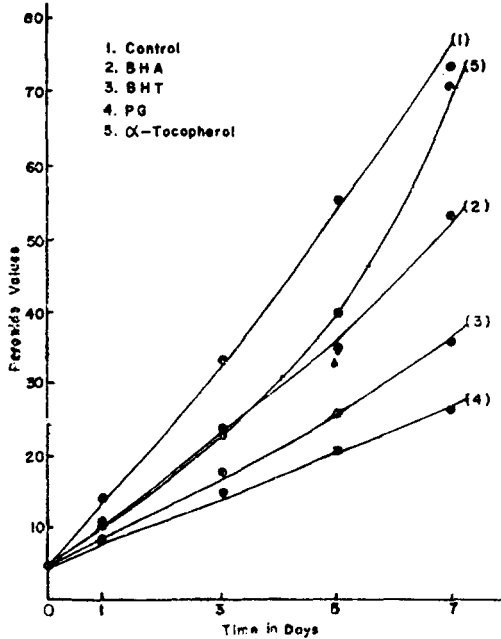


Fig 1. Variations of peroxide values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

Fig. 1 및 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 BHT, PG의 過酸化物價 増加에 대한 抑制效果는 強力하였으며 또한 持續的이었다.

한편 α -tocopherol은 初期에는 비교적 강한 抑制效果를 보였으나, 5日 후부터는 그 效果는 急速度로 減少되었으며 7日 후부터는 거의 喪失되었었다.

Ascorbic acid (As.A)도 初期에는 큰 抑制效果를 보였으나 貯藏日數가 길어짐에 따라 그 效果는 急速하게 減少하였다. 日射光線의 間歇的인 照射條件下에서 貯藏된 無色透明필름 또는 黃色필름으로 包裝된 potato chips에 있어서 As. A는 酸敗抑制效果를 急速히 喪失하였거

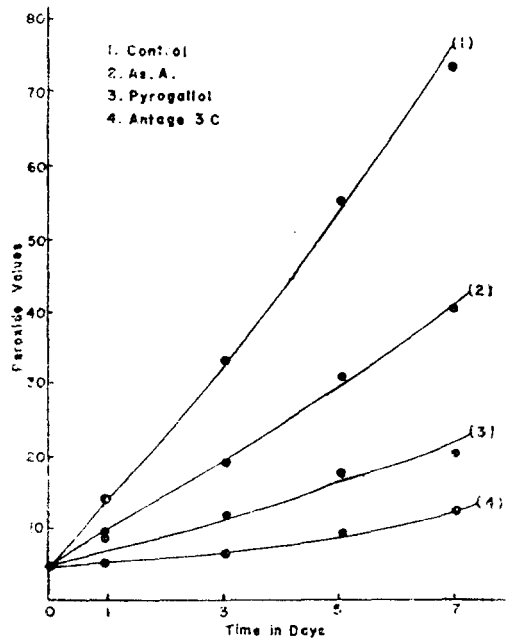


Fig 2. Variations of peroxide values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

나, 그 效果가 매우 微弱하였다는 報告⁽¹²⁾와 아울러 생각할 때, As.A의 過酸化物形成 抑制效果는 日射光線照射下에서는 急速하게 減少되는 듯하다.

한편 pyrogallol, antage 3C의 抑制效果는 매우 크고 持續的이었으며 BHA, BHT, PG 등 비교적 抗酸化效果가 큰 것으로 알려져 있는 食品抗酸化劑의 抑制效果를 훨씬 증가하였었다.

2. 日射光線照射 條件下에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各 抗酸化劑의 遊離脂肪酸形成 抑制效果

Table 2, Fig. 3 및 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 本實驗에 使用된 모든 抗酸化劑는 日射光線의 間歇

Table 2. Variations of free fatty acid values¹⁾ in soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

Samples	Time in hrs	0	2	4	6	8
Control		0.16±0.01	0.44±0.11	0.70±0.13	1.37±0.20	1.80±0.20
BHA		0.16±0.01	0.17±0.01	0.21±0.03	0.25±0.01	0.23±0.01
BHT		0.16±0.01	0.17±0.01	0.26±0.02	0.28±0.01	0.29±0.01
PG		0.16±0.01	0.21±0.02	0.32±0.00	0.35 ²⁾	0.36±0.00
α -Tocopherol		0.16±0.01	0.17±0.01	0.22±0.01	0.25±0.01	0.28±0.01
As.A		0.16±0.01	0.21±0.01	0.23±0.03	0.27 ²⁾	0.29±0.03
Pyrogallol		0.16±0.01	0.18±0.02	0.21±0.02	0.22±0.02	0.24±0.03
Antage 3C ³⁾		0.16±0.01	0.19±0.01	0.20±0.01	0.23±0.01	0.24±0.02

1) Free fatty acid values are expressed as a number of milligrams of KOH required to neutralize the free fatty acid present in 1 g of fat.

2) Figures without S. D. s are the mean values.

3) Antage 3C, a commercial antioxidant, is a trade name for *N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine.

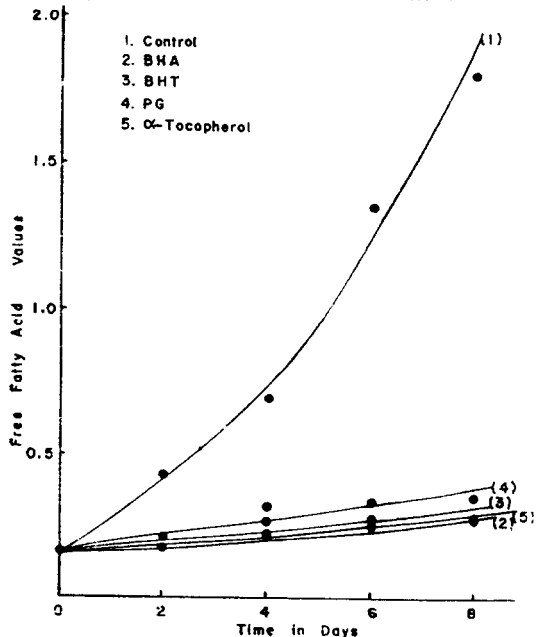


Fig 3. Variations of free fatty acid values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

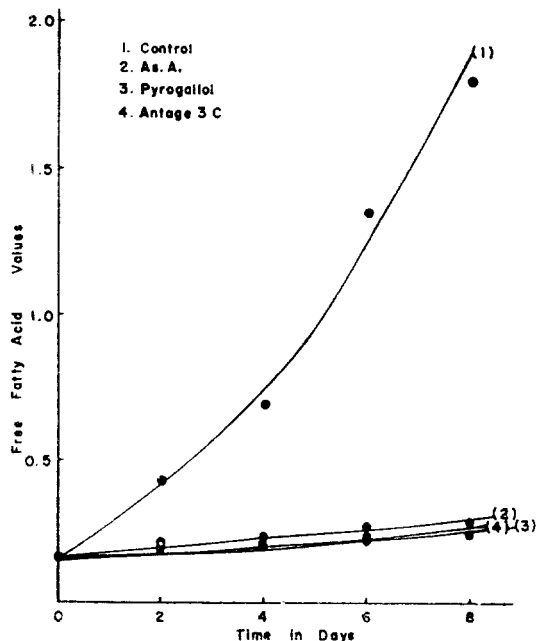


Fig 4. Variations of free fatty acid values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 4 hours daily, with time in days

의인 照射 條件下에서 貯藏된 基質에 대하여는 遊離脂肪酸의 形成을 매우 效果의으로 抑制하는 듯하였으며, 그 效果도 實驗期間을 통해 그대로 持續되었다. 이러한 結果는 Kim 들⁽¹²⁾의 實驗에서 사용된 BHA, As.A 가 日射光線照射 條件下에 있는 potato chips의 遊離脂肪酸의 形成을 매우 效果의으로, 그리고 持續的으로 抑制하였던 實驗事實과 잘 一致하고 있는 듯하다.

3. 暗所貯藏 條件下에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各 抗酸化劑의 過酸化物形成 抑制效果

Table 3, Fig. 5 및 Fig. 6 에서 볼 수 있듯이 本實驗에 사용된 各 抗酸化劑의 過酸化物形成 抑制效果는

Table 3. Variations of peroxide values¹⁾ of soybean oils, kept in a dark place at 45 ± 0.5°C, with time in days

Time in days	0	1	3	5	7	9
Control	4.5±0.1	5.7±0.2	7.1±0.1	8.5±0.2	11.5±0.7	26.8±1.5
BHA	4.5±0.1	5.0±0.4	5.7±0.3	6.7±0.5	7.6±0.4	9.6±1.0
BHT	4.5±0.1	4.8 ²⁾	5.9±0.8	6.5±0.3	7.5±0.3	9.4±1.1
PG	4.5±0.1	5.0±0.4	5.3±0.4	5.9±0.4	6.5±0.2	8.0±0.5
α-Tocopherol	4.5±0.1	5.1±0.7	5.7±0.9	7.1 ²⁾	10.4±0.2	22.3 ²⁾
As.A	4.5±0.1	5.0±0.3	5.8±0.6	6.2±0.2	6.2±0.2	7.8±0.4
Pyrogallol	4.5±0.1	5.2±0.1	5.4±0.8	7.7±0.5	9.0±0.3	9.7±0.5
Antage 3C ³⁾	4.5±0.1	5.2±0.3	5.8±0.7	5.7±0.2	7.3±0.4	8.3±0.6

1) Peroxide values are expressed as a number of millimoles of peroxides per kg oil.

2) Figures without S. D.s are mean values.

3) Antage 3C, a commercial antioxidant, is a trade name for *N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine.

α-tocopherol을 除外하고는 모두 컸으며, 특히 PG, BHT, antage 3C, As. A. 등의 抑制效果는 매우 컸었다.

α-Tocopherol은 Inoue 들⁽⁴⁾과 Lehmann 들⁽¹⁰⁾의 實驗 結果에서도 그 抗酸化力이 극히 弱한 것으로 나타나고 있으며, 本實驗의 結果와 아울러 생각할 때, α-tocopherol의 過酸化物形成 抑制效果는 暗所貯藏 條件下에서도 매우 弱한 듯하다.

4. 暗所貯藏 條件下에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各 抗酸化劑의 遊離脂肪酸形成 抑制效果

Table 4, Fig. 7 및 Fig. 8 에서 볼 수 있는 바와 같이 BHT, BHA, pyrogallol, antage 3C는 基質의 遊離

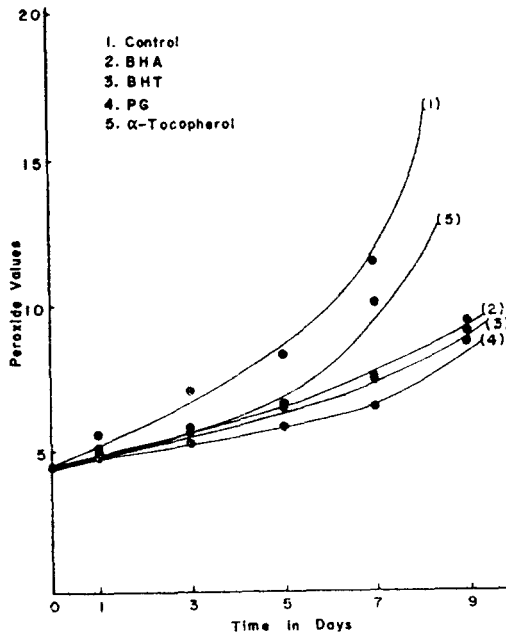


Fig 5. Variations of peroxide values of soybean oils, kept in a dark place at 45±0.5°C, with time in days

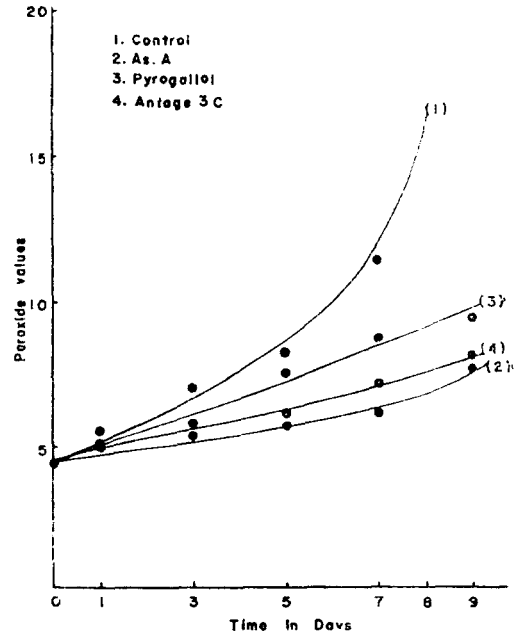


Fig 6. Variations of peroxide values of soybean oils, kept in a dark place at 45±0.5°C, with time in days.

Table 4. Variations of free fatty acid values¹⁾ of soybean oils, kept in a dark place at 45±0.5°C, with time in days

Time in Days	0	4	8	12	16
Samples					
Control	0.16±0.01	0.26±0.02	0.31±0.01	0.40±0.02	0.50±0.02
BHA	0.16±0.01	0.17±0.01	0.19±0.01	0.21±0.02	0.34±0.04
BHT	0.16±0.01	0.18±0.01	0.23±0.02	0.25±0.02	0.32±0.04
PG	0.16±0.01	0.20±0.01	0.22 ²⁾	0.35±0.01	0.43±0.03
α-Tocopherol	0.16±0.01	0.21±0.01	0.26±0.01	0.28±0.03	0.38±0.01
As.A	0.16±0.01	0.18 ²⁾	0.23±0.03	0.25±0.02	0.34±0.11
Pyrogallol	0.16±0.01	0.18±0.01	0.20±0.02	0.23±0.03	0.25 ²⁾
Antage 3C ³⁾	0.16±0.01	0.17±0.01	0.18 ²⁾	0.23±0.02	0.32±0.02

1) Free fatty acid values are expressed as a number of milligrams of KOH required to neutralize the free fatty acid present in 1g of fat.

2) Figures without S.D.s are the mean values.

3) Antage 3C, a commercial antioxidant, is a trade name for N-phenyl-N-isopropyl-p-phenylenediamine.

지방산形成을 매우 効果的으로 抑制하였다. 한편 As.A 도 以上에 言及한 抗氧化劑들보다는 못하나 相當한 抑制 效果를 보여주었다.

PG, α-tocopherol 도 그 抑制效果를 認定할 수 있었으나, 그 效果는 微弱하였으며, 특히 貯藏日數가 經過됨 에 따라 急速하게 弱화되었다.

本實驗의 結果는 暗所貯藏 條件下에 있는 BHA 가 potato chips 의 遊離脂肪酸形成에 대해서 비교적 強한 抑制效果를 보였던 反面에 As.A 의 抑制效果는 이보다 못하였다는 kim 들⁽¹²⁾의 實驗結果와 대체로 一致된다.

5. 日射光線照射 條件下에서와 45.0±0.5°C의 暗所貯藏 條件下에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各

抗氧化劑의 過氧化物形成 抑制效果

一般的으로 45.0±0.5°C의 暗所에서 貯藏된 食用大豆油에서의 各 抗氧化劑의 過氧化物形成 抑制效果는 日射光線照射 條件下에서 貯藏된 경우보다 그 效果가 훨씬 더 效果의인 듯하였다.

BHT, PG, antage 3C는 상기의 서로 다른 두 條件下에서도 다 같이 強力한 過氧化物形成 抑制效果를 보였으며, 反面에 pyrogallol은 暗所貯藏 條件下에서보다도 日射光線照射 條件下에서 그 效果가 더 큰 듯하였다. As.A.는 暗所貯藏 條件下에서는 相當한 抑制效果를 보였으나, 日射光線照射 條件下에서는 그 效果는 상당히 減少되었다.

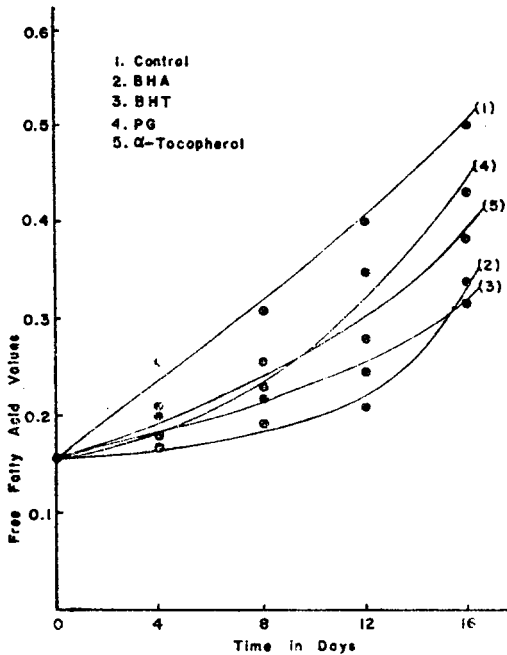


Fig 7. Variations of free fatty acid values of soybean oils, kept in a dark place at $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$, with time in days

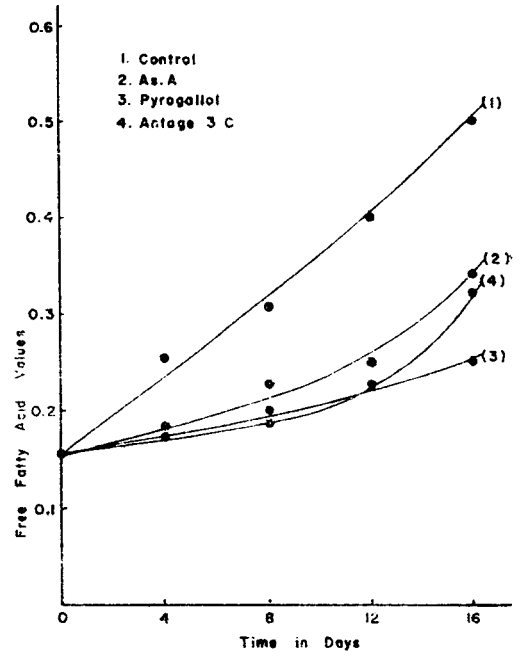


Fig 8. Variations of free fatty acid values of soybean oils, kept in a dark place at $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$, with time in days

한편 暗所貯藏 條件下에서 α -tocopherol의 抗酸化劑로서의 優秀한 效果에 관한 報告(17,18)가 있으나, 本實驗에 있어서는 α -tocopherol의 抗酸化劑로서의 價値는 두 條件의 경우에서 다 같이 매우 낮은 것으로 보였다.

Antage 3C는 두 條件에서 다 같이 매우 強力한 抑制效果를 보였으나, 食品에 사용되기 위해서는 그 毒性問題의 解決이 앞서야 할 것이다.

6. 日射光線照射 條件下에서의 暗所貯藏 條件下에서의 各 抗酸化劑의 遊離脂肪酸形成 抑制效果

一般的으로 日射光線照射 條件下에서는 모든 抗酸化劑가 다 같이 強力한 遊離脂肪酸形成 抑制效果를 보여 주는데 反하여 暗所貯藏 條件下에서의 抑制效果는 抗酸化劑에 따라 그 差異가 크고 強力하지도 않았다. 다만 pyrogallol의 경우에서는 매우 強力한 抑制效果를 보여주었다.

暗所貯藏 및 日射光線照射 條件下에서 다 같이 過酸化物形成 抑制效果가 컸던 PG는 暗所貯藏 條件下에서의 遊離脂肪酸形成 抑制效果는 例外的으로 弱하였다.

要 約

一部 食品抗酸化劑를 主로하는 抗酸化劑들, 즉 BHA, BHT, PG, α -tocopherol, ascorbic acid (As.A), pyrogallol, 및 antage 3C를 食用大豆油에 各各 0.05%의 濃度로 添加하여, 日射光線照射 條件下 및 暗所貯藏 條件下 ($45.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$)에서의 이들 抗酸化劑의 食用大豆油에 대한 過酸化物形成 抑制效果와 遊離脂肪酸形成 抑制效果를 比較 檢討하였다.

暗所貯藏 條件下에서 貯藏할 때는 α -tocopherol을 除外한 다른 抗酸化劑들은 비교적 強力한 過酸化物形成 抑制效果를 보였으며, 특히 PG, BHT, antage 3C, As.A 등의 抑制效果는 매우 強하였다.

日射光線照射 條件下에서도 BHT, PG 등은 強하고 持續的인 效果를 나타냈었다. 한편 同一條件下에서의 pyrogallol, antage 3C의 抑制效果는 BHA, BHT, PG 등의 食品抗酸化劑의 效果를 훨씬 증가하였었다. α -Tocopherol의 抑制效果는 상기의 두 條件下에서 다 같이 貯藏日數가 經過함에 따라 急速히 喪失되었었다.

一般的으로 暗所貯藏 條件下에서의 各 抗酸化劑의 過酸化物形成 抑制效果는 日射光線照射 條件下에서보다 훨씬 더 效果의인 듯하였다.

各 抗酸化劑의 遊離脂肪酸形成 抑制效果는 暗所貯藏 條件下에서 더 強力하고 效果의인 듯하였다.

특히 pyrogallol은 상기의 두 條件下에서 다 같이 強力한 抑制效果를 보여주었다. 또한 모든 抗酸化劑의 日射光線照射 條件下에서의 遊離脂肪酸形成 抑制效果는 同一條件下에서의 過酸化物形成 抑制效果와 比較할 때 매우 현저하였다.

文 獻

- 1) Hannah, F. D., Jr.: *Cereal Sci. Today*, 1, 78 (1962).
- 2) Caldwell, E. F., Nehrung, E. W., Postweiler, J. E., Smith, C. M., Jr., and Wilbur,

- C. J. : *Food Technol.*, **18**, 383 (1964).
- 3) Kumazawa, H. and Sugiura, A. : *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, **8**, 289 (1959).
- 4) Inoue, Y., Hashimoto, A., and Mukai, K. : *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **10**, 399 (1963).
- 5) Dugan, L. R., Jr. and Kraybill, H. R. : *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **33**, 527 (1956).
- 6) Kimura, S. : *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **13**, 3 (1966).
- 7) Anderson, R. H., Moran, D. H., Huntley, T. E., and Hikahan, J. L. : *Food Technol.*, **17**, 1587 (1963).
- 8) Paquot, C. and Mercier, J. : *Rev. Franc. Corps Gras*, **10**, 337 (1963).
- 9) Tompson, J. W. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 683 (1966).
- 10) Lehmann, B. T. and Watts, B. M. : *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **28**, 475(1951).
- 11) Fukuzumi, K. and Ickeda, N. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **48**, 384 (1971).
- 12) Kim, H. L. and Kim, D. H. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**, 245 (1972).
- 13) Wheeler, D. H. : *Oil & Soaps*, **9**, 89 (1932).
- 14) Lundberg, W. O. and Chipault, J. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 833 (1947).
- 15) Triebold, H. O. and Aurand, L. W. : "Food Composition and Analysis", D. Van Nostrand Co., New York, p. 164 (1963).
- 16) Association of Official Agricultural Chemists : "Methods of Analysis of A. O. A. C." 9th ed., Washington, D. C., p. 361 (1963).
- 17) Kuwahara, M., Uno, H., Fujiwara, A., Yoshihara, T., and Uda, I. : *J. Food Sci. Technol. (Japan)*, **18**, 64 (1971).
- 18) Yuki, E. : *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, **20**, 488 (1971).