

BHT (Butylated hydroxy toluene)의 抗酸化性에 대한 citric acid의 相乘效果

충북대학 농화학과

李 熙 鳳

=Abstract=

Synergistic Effect of Citric Acid on Antioxidant Property of BHT

Hi-Bong Lee

Department of Agricultural Chemistry, Chung Buk national university

Relative retarding or pro-oxidant effect of 0.02% BHT, 0.01% citric acid and 0.1 ppm $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, on the peroxide value and the free fatty acid value development of two groups of edible soybean osils was studied.

One group of the oils was stored in a dark place at $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$, and the other group was irradiated 3 hours daily, with direct sunlight.

The results of the study were as follow;

1. Peroxide value and free fatty acid value were, in general, more rapidly promoted in the case of the irradiated oils than in case of the oils stored in the dark place.
2. Peroxide value and free fatty acid value were rapidly increased in the case of the sample in addition to $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in both caies.
3. Synergistic effect of citric acid on BHT was strong pronounced in both cases.

序 論

食用油脂나 脂肪質食品의 酸敗는 보통 油脂成分의 自動酸化에 의하여 일어나고 이 自動酸化는 고온, 광선, 산소, 중금속(Cu , Fe) 등에 의하여 강력하게 促進되며 실제로 여러 실험결과 이들이 促進作用이 크다는 사실을 말해주고 있다¹⁻³⁾. 또한 食用油脂와 脂肪質食品의 自動酸化를 억제 하기 위하여 많은 抗酸化劑들이 사용되고 있고^{4,5)} 이들 抗酸化劑에 대한 比較研究도 여러가지 조건하에서 실시되었다⁶⁻⁸⁾.

한편 어떤 抗酸化劑는 다른 抗酸化劑들과같이 作用할 때 相乘效果를 나타낼 수 있으며 合成抗酸化劑와 有機酸들중 그 일부를 併用하였을때 相乘效果를 나타내고 있는데⁹⁻¹¹⁾ 이들 酸性 synergists의 作用은 抗酸化劑와

함께 어떤 基質에 첨가 되므로서 그 基質에 存在하는 強力한 酸化促進劑로 作用할 수 있는 여러 금속 이온들과 킬레이트 化合物을 形成하므로서 이들 금속이온들을 반응체계에서 제거하여 抗酸化劑의 作用이 금속이온에 의하여 억제됨을 방지하여 주는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 Cu 이온의 油脂에 대한 自動酸化 촉진작용과 citric acid의 合成抗酸化劑에 대한 相乘效果에 대하여 연구하고자 하였다.

實驗材料 및 方法

1. 基質 및 實驗에 사용한 抗酸化劑와 有機酸

各種 實驗群의 抗酸化效果 및 相乘效果를 比較를 위한 基質로서는 市販의 食用大豆油를 사용하였으며 實驗 직전 試料의 過酸化物價, 遊離脂肪酸價 및 沃度價는

2.7±0.1, 0.1, 0.19±0.01, 121±1.8이었다.

本實驗에 사용된 抗酸化劑로는 BHT(butylated hydroxy toluene)를 사용하였고 금속화합물로는 $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ 를 70% Ethyl alcohol에 용해하여 사용하였고有機酸으로는 citric acid를 사용하였다.

2. 食用大豆油에 대한 各實驗區의 抗酸化効果의 比較

上記의 BHT, $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$, citric acid를 各各 0.02%, 0.1 ppm, 0.01%를 단독 또는 혼합하여 첨가하였다. 이상과같이 처리한 食用大豆油를 3개의 同一規格의 petri dish에 넣어 한 試料區로 하였고 아무처리도 하지 않은 食用大豆油가 들은 3개의 petri dish로써 한 實驗區의 control로 삼았다. 2개의 實驗區를 만들어 한 實驗區는 40±0.5°C의 恒溫器에 저장하였고 또하나의 實驗區는 每日 3時間씩(9 AM~12 AM) 日射光線에 照所에서 저장하였다.

各試料區의 처리는 다음과 같다.

Sample 1: Soybean oil (control)

Sample 2: Soybean oil +0.02% BHT

Sample 3: Soybean oil +0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 4: Soybean oil +0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 5: Soybean oil +0.0% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid.

各試料區의 過酸化物價는 Wheeler의 方法¹²⁾과 Lundberg들의 方法¹³⁾을 약간 수정한 方法으로 측정하였으며 遊離脂肪酸價는 Triebold의 方法¹⁴⁾을 사용하였

다. 한편 沃度價는 AOAC 公定 驗法 중의 Hanus法¹⁵⁾을 사용하여 측정하였다. 各 試料區의 3개의 petridish 속에 들어있는 基質의 過酸化物價, 遊離脂肪酸價를 측정하여 그 平均値로서 各 試料區의 過酸化物價와 遊離脂肪酸價로 하였다.

結果 및 考察

1. 暗所貯藏條件下에서 BHT의 抗酸化性에 대한 citric acid의 相乘效果

食用大豆油에 上記와같이 처리하여 暗所貯藏條件下에서 過酸化物價와 遊離脂肪酸價의 變化는 Table 1, 2와 Fig. 1, 2와 같다. Table 1, 2와 Fig. 1, 2에서 볼 수 있듯이 $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ 를 0.1 ppm 처리한 경우에는 過酸化物價와 遊離脂肪酸價가 급격히 상승되었으며 이러한 결과를 미루어 보아 C_{12} 이온이 食用大豆油의 酸敗에 있어 自動酸化의 初期에 遊離 라디칼의 形成을 促進하여 주고 自動酸化의 結果 形成된 過酸化物의 分解를 促進하고 있다는 것을 잘 말하여 주고있다. 0.05 ppm C_{12} 가 Lard에 대하여 過酸化物의 形成을 약 2배로 증가시켜 주었다는 OSTEN DORF¹²⁾의 연구와 본 실험의 결과도 대체로 같은 경향을 나타내고 있다. BHT의 食用大豆油에 대한 酸化抑制作用은 비교적 효과가 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 尹⁹⁾들의 여러가지 抗酸化劑의 抗酸化效果에 대한 연구와도 비슷한 결과였다. 한편 BHT와 citric acid를 併用하였을때 過酸化物과 遊離脂肪酸 形成은 매우 강력하게 억제되었으며 精製된 Lard에 BHT와 citric acid를 併用하였을때 過酸化物의 形成을 강력하게 억제시켰다는 報告¹²⁾와 食用

Table 1. Variations of peroxide values of soybean oils, kept in a dark place at 40±0.5°C with time in day

| Time in days | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|--------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Sample 1 | 2.7±0.1 | 4.9±0.1 | 6.7±0.2 | 7.9±0.6 | 12.3±0.7 | 22.5±0.8 |
| Sample 2 | 2.7±0.1 | 3.0±0.3 | 3.4±0.4 | 4.0±0.2 | 6.1±0.2 | 9.4±0.6 |
| Sample 3 | 2.7±0.1 | 5.2±0.2 | 9.1±0.3 | 12.0±0.8 | 19.5±0.8 | 35.1±0.8 |
| Sample 4 | 2.7±0.1 | 3.3±0.3 | 4.4±0.5 | 6.4±0.2 | 8.5±0.4 | 14.7±0.7 |
| Sample 5 | 2.7±0.1 | 2.9±0.2 | 3.2±0.3 | 3.5±0.4 | 4.6±0.6 | 6.2±0.5 |

peroxide values are expressed as number of millimoles of peroxides per kg oil.

Sample 1: control

Sample 2: control+0.02% BHT

Sample 3: control+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 4: control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 5: control+0.02% BHT+0.01 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid.

Table 2. Variations of free fatty acid values of soybean oils, kept in a dark place at $40\pm 0.5^\circ\text{C}$ with time in days

| Time in days \ Sample | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.19 ± 0.01 | 0.31 ± 0.01 | 0.35 ± 0.02 | 0.42 ± 0.02 | 0.52 ± 0.04 | 0.64 ± 0.03 |
| 2 | 0.19 ± 0.01 | 0.27 ± 0.01 | 0.25 ± 0.01 | 0.28 ± 0.01 | 0.32 ± 0.02 | 0.38 ± 0.02 |
| 3 | 0.19 ± 0.01 | 0.30 ± 0.01 | 0.40 ± 0.02 | 0.05 ± 0.03 | 0.63 ± 0.02 | 0.83 ± 0.04 |
| 4 | 0.19 ± 0.01 | 0.25 ± 0.01 | 0.28 ± 0.02 | 0.34 ± 0.02 | 0.41 ± 0.03 | 0.52 ± 0.01 |
| 5 | 0.19 ± 0.01 | 0.21 ± 0.01 | 0.22 ± 0.01 | 0.23 ± 0.01 | 0.26 ± 0.02 | 0.30 ± 0.02 |

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

Sample 1: control

Sample 2: control+0.02% BHT

Sample 3: control+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sample 4: control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sample 5: Control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.01% citric acid.

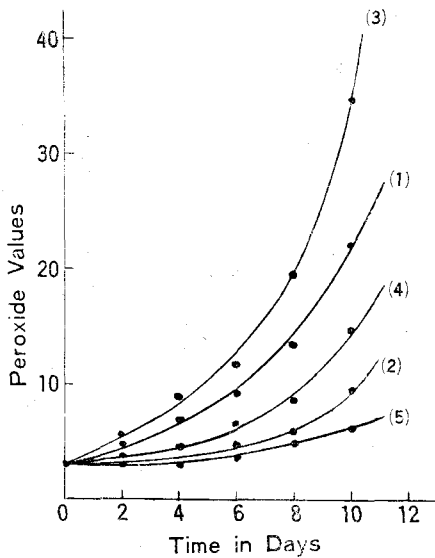


Fig. 1. Variations of peroxide values of soybean oils, kept in a dark place at $40\pm 0.5^\circ\text{C}$ with time in days.

(1) control.

(2) control+0.02% BHT.

(3) control+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(4) control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(5) control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.01% citric acid.

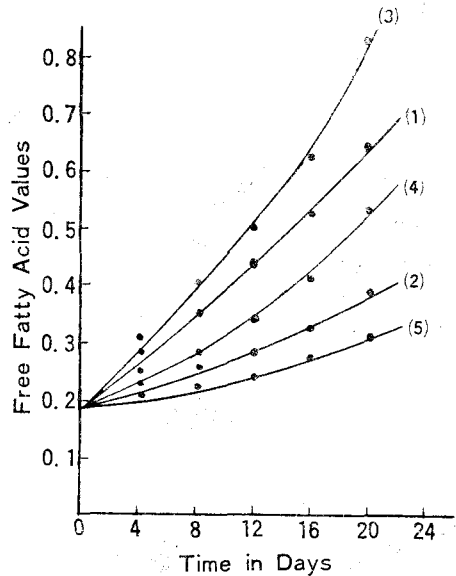


Fig. 2. Variations of free fatty acid values of soybean oils, kept in a dark place at $40\pm 0.5^\circ\text{C}$ with time in days.

(1) control.

(2) control+0.02% BHT.

(3) control+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(4) control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(5) control+0.02% BHT+0.1 ppm $\text{CaSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.0% citric acid.

大豆油에 고추피의 알코올 抽出物과 citric acid의 併用결과, citric acid가 相乘劑로서의 效果가 있었다는 報告¹⁶⁾등과 잘 一致하고 있는듯 하며, 따라서 citric

acid가 BHT의 食用大豆油에 대한 自動化抑制作用을 방해하고 있는 Ca^{2+} 이온을 잘 除去하여 주므로서 BHT의 抗酸化性에 대하여 相乘劑의 效果를 충분히 발휘

Table 3. Variations of peroxide values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 3 hours daily, with time in days

| Time in days \ Sample | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-----------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 2.7±0.1 | 11.6±0.3 | 27.9±0.6 | 41.3±1.2 | 55.6±1.3 | 79.7±1.6 |
| 2 | 2.7±0.1 | 10.0±0.2 | 18.6±0.4 | 28.3±0.8 | 44.2±0.7 | 45.3±1.2 |
| 3 | 2.7±0.1 | 16.8±0.2 | 33.5±0.5 | 51.3±0.6 | 73.1±1.4 | 94.4±1.8 |
| 4 | 2.7±0.1 | 13.3±0.3 | 15.4±0.8 | 30.2±1.1 | 36.5±1.3 | 64.2±1.3 |
| 5 | 2.7±0.1 | 9.2±0.2 | 14.1±0.3 | 18.8±0.5 | 27.5±0.9 | 37.0±0.9 |

peroxide values are expressed as a number of millimoles of peroxides per kg oil.

Sample 1: control

Sample 2: control+0.02% BHT

Sample 3: control+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 4: control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 5: control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid

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

| Time in days \ Sample | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-----------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0.19±0.1 | 0.32±0.01 | 0.51±0.02 | 0.74±0.03 | 1.25±0.02 | 1.72±0.02 |
| 2 | 0.19±0.1 | 0.25±0.01 | 0.28±0.01 | 0.34±0.02 | 0.41±0.03 | 0.45±0.03 |
| 3 | 0.19±0.1 | 0.42±0.02 | 0.72±0.03 | 1.12±0.04 | 1.75±0.02 | 2.96±0.03 |
| 4 | 0.19±0.1 | 0.24±0.01 | 0.27±0.02 | 0.36±0.02 | 0.43±0.01 | 0.50±0.01 |
| 5 | 0.19±0.1 | 0.24±0.01 | 0.26±0.01 | 0.32±0.01 | 0.36±0.02 | 0.41±0.02 |

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.

Sample 1: control

Sample 2: control+0.02% BHT

Sample 3: control+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 4: control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$

Sample 5: control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid

하고 있다고 생각된다.

2. 日射光線 照射條件下에서 BHT의 抗酸化性에 대한 citric acid의 相乘効果

每日 3時間씩 日射光線에 直接照射된 各 試料區의 時日 經過에 따른 過酸物과 遊離脂肪酸의 變化는 Table 3, 4 및 Fig. 3, 4와 같다. 食用油脂나 脂肪質食品에 照射된 光線은 一般的으로 油分子들에게 에너지를 供給함으로써 라디칼 形成을 促進하여 自動酸化過程中的의 連鎖反應을 促進하여 주며 특히 短波長의 充線은 그만큼 에너지를 供給하므로 그 酸化促進作用도 相對的으로 크다고 생각한다. 또한 日射光線은 매우 강한 酸化促進作用을 갖고있는 사실이 알려져 있다. 具²⁾들의 연구에

의하면 食用大豆油를 暗所에 貯藏하였을때 그 大豆油의 過酸化物價가 15가 되는데 198日 所要 되었으나 日射光線에 每日 日出時부터 日沒時까지 照射시켰던바 6日만에 過酸化物價가 15로 되었다고 한다. 본 실험에서도 Table 3, 4와 Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 모든 試料區에서 日射光線 照射 條件下에서는 過酸化物과 遊離脂肪酸 形成이 상당히 빠른 속도로 진행되었으며 특히 $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ 처리구에서는 過酸化物과 遊離脂肪酸의 形成이 빠른속도로 진행되었다. 그러나 BHT와 citric acid 併用試料區에서는 過酸化物價와 遊離脂肪酸價 증가에 대한 抑制効果는 強力하였으며 持續적이었다. 이와같은 結果는 Osten Dorf¹²⁾들의 연구와도 잘 一致하고 있는듯 하다.

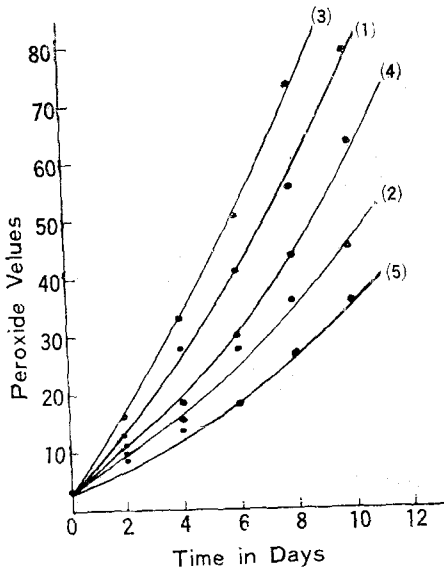


Fig. 3. Variations of peroxide of soybean oils, irradiate with direct sunlight for 3 hours daily, with time in days.

- (1) control
- (2) control+0.02% BHT
- (3) control+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$
- (4) control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$
- (5) control+0.2% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid.

要 約

食用大豆油에 0.02% BHT, 0.01% citric acid 및 0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ 를 단독 또는 혼합 첨가하여 暗所貯藏條件下($40 \pm 0.5^\circ C$) 및 日射光線照射條件下에서貯藏하여 過酸化物質과 遊離脂肪酸價의 變化를 측정하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 一般的으로 日射光線照射條件에서는 暗所貯藏條件에서 보다 過酸化物質과 遊離脂肪酸價가 빠른 속도로 상승하였다.

2. $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ 를 첨가한 試料區에서는 日射光線條件과 暗所貯藏條件에서 過酸化物質과 遊離脂肪酸을 強하게 形成하였다.

3. BHT에 대한 citric acid의 相乘效果는 暗所貯藏條件과 日射光線條件에서 모두 強하게 나타났다.

參 考 文 獻

1) 具滋賢, 金東勳: 한국 식품 과학회지, 3(3)178

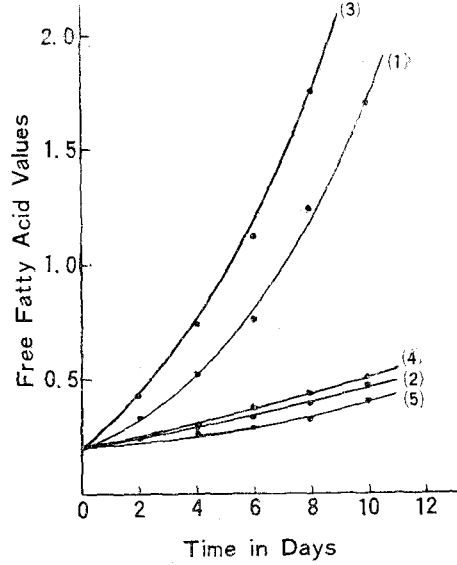


Fig. 4. Variations of free fatty acid values of soybean oils, irradiated with direct sunlight for 3 hours daily, with time in days.

- (1) control
- (2) control+0.02% BHT
- (3) control+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$
- (4) control+0.02% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$
- (5) control+0.0% BHT+0.1 ppm $C_{12}SO_4 \cdot 5H_2O$ +0.01% citric acid.

(1971).

2) 李永時, 金東勳: 한국 식품 과학회지, 4(4)239 (1972).

3) 金弘烈, 金東勳: 한국 식품 과학회지, 4(4)245 (1972).

4) Kumazawa, H. and Sugiura, A.: *J. Jap. Oil Chem. Soc.*, 8, 289(1959).

5) Anderson, R.H., Moran, D.H., Huntley, T.E., and Hikahan, J.L.: *Food Technol.*, 17, 1587 (1963).

6) Tompson, J.W.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 43, 683(1966).

7) Fukuzumi, K. and Ickeda, N.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 48, 384(1972).

8) 尹世億, 金東勳: 한국 식품 과학회지, 5(1)42 (1973).

9) Mahon, J.H. and Chapman, R.A.: *J.A.O.C.S.*, 31 108(1954).

10) Dugan, L.R., Lotte Marx, Paul Ostby and Wi-

- lder, O.H.: *J.A.O.C.S.*, 31 45(1954).
- 11) R.W.L, Good Win.: *Chemical Additives in Food*, J. and A. Churchill LTD. London p.63 (1967).
 - 12) Wheeler, D.H.: *Oil and Soap*. 9. 89, (1932).
 - 13) Lundberg, W.O, and Chipault, J.R.: *J, Am, Chem, Soc* 69, 833 (1947).
 - 14) Triebold, H.O. and Aurand, L.W.: *Food Composition and Analysis*,
 - 15) Association of official Agricultral Chemists.: *"Methods of Analysis of A.O.A.C, 11 thed, Washington D.C. p.446 (1970).*
 - 16) 양기선, 유주현, 황적인, 양용 : 한국 식품 과학회 지 6.(4) 193 (1974).