

油脂食品의 酸化에 對한 問題點

辛 孝 善

〈東國大 教授〉

1. 序 言

油脂食品이란 첫째 마아가린, 마이요네이즈 등과 같이 油脂를 주성분으로 하는 식품, 둘째 튀김물, 파이등과 같이 油脂를 多量으로 사용하여 만든 식품, 셋째 햄, 크림등과 같이 본래의 성분으로서 油脂를 많이 함유하고 있는 식품들을 총칭하는 것이 일반적이다.

그러나 오늘날 대부분의 加工食品에서는 油脂를 전혀 사용하지 않고 제조되는 것은 거의 찾아 볼 수 없을 정도이다.

그러므로 앞에서 언급한 바와 같은, 우리들이 일반적으로 지칭하는 油脂食品을 加工食品 전반에서 別途로 취급하지 않더라도 가공식품은 대부분이 油脂와 깊은 관계가 있는 것으로 취급하여도 좋을 것으로 생각된다.

그리하여 本稿에서 말하는 油脂食品도 우리가 일반적으로 지칭하는 油脂食品은 물론이며, 油脂를 사용한 대부분의 加工食品들을 포함시켜 말하며, 이종의 油脂의 酸化에 대한 여러가지 문제점들에 대하여 간단히 記述하고자 한다.

2. 油脂食品의 酸化

加工食品에 있어서, 油脂를 원인으로 하여 발생하는 각종 문제점은 대부분 油脂의 酸化와 관련이 있다고 하여도 지나친 말은 아니다.

油脂의 酸化 메카니즘 및 그 방지 방법 등에 대하여는 古來로 부터 많은 研究와 考察이 이루어지고 있으나, 아직까지 油脂食品의 酸化에 대한 방지대책은 불충분한 상태에 있는 것이다.

한편, 食用油脂의 製油, 精製, 加工방법 등의 발전에 의한 品質向上과 또 식품 제조과정 상에 있어서 油脂의 사용방법에 대한 기술 향상도 현저하게 발전한 바 있으나, 이들 기술에 어느 정도의 한계가 있는 것도 숨길수 없는 사실인 것이다.

油脂의 酸化는 본질적으로 보아서 化學적으로 일어나고 있으므로 이것을 완전하게 방지한다는 것은 거의 불가능한 일에 가깝다고 생각된다.

따라서 油脂의 酸化 방지 방법은, 실은 그의 輕減方法에 지나지 않는 것이다.

油脂의 酸化에 의한 油脂食品의 品質上의 문제로서 가장 중요한 것은 첫째로 shelf life (저장수명)와의 관계이고 둘째는 毒性문제 인 것이다.

3. 加工食品의 shelf life

加工食品의 流通형태는 최근 큰 변화를 가져왔다. 즉, 家內工業에서 大規模生産으로, 地域판매에서 廣域판매로, 無包裝商品에서 包裝商品으로, 小賣店판매에서 슈퍼 마아케트 판매 등과 같이 加工食品의 生産, 流通, 商品 形態등이 변화됨에 따라 加工食品에서 shelf life의 연장이 要求되고 있다.

油脂의 酸化에 의한 변질은 화학적으로 과산화물 값(Per Oxide Value, POV), carbonyl 값 등의 측정에 의하여 용이하게 평가할 수 있으며 油脂食品의 酸化에 의한 변질은 주로 이의 變敗臭의 발생에 의하여 평가하는 경우가 많다.

한편, 油脂의 臭菌성분 및 酸化生成物의 조성에 대하여는 分析기술의 발전에 의하여 많이 解明되고 있다. 그러나 인간의 味覺, 嗅覺은 매우 복잡하고 個人差 및 地域差등이 심하여 油脂食品의 劣化에 대한 평가기준은 매우 流動的이다.

油脂의 酸化정도가 동일하다고 할지라도 油脂食品의 성격에 따라 전혀 다른 결과로 판정될 수 있다. 예를들면 綿實샐러드油를 원료로 한 마요네이즈의 경우, 이 油脂의 과산화물 값이 20정도로 산화되어 있더라도 별로 불쾌한 냄새를 느끼지 않지만, 같은 綿實샐러드油를 掛油로 사용한 米菓의 경우는 POV가 20에 도달하기도 전에 불쾌한 냄새를 느끼게 된다 또 油脂의 종류에 따라 생성되는 變敗臭에는 제각기 특이한 차이가 있으며, 이것이 油脂食

品の 종류와 성격에 따라 적합 여부를 만들게 된다. 예를들면 大豆샐러드油는 魚貝類의 油 漬통조림용으로 사용하여도 부적당하지 않으나, 같은 大豆샐러드油를 洋菓子등에 사용하였을 경우에는 현저한 異臭를 제품에 주게 된다.

이상과 같이 油脂의 變敗臭가 油脂食品에 미치는 官能的 評價를 수치로서 측정하여, 이것으로 油脂식품의 shelf life를 평가하는데는 곤란한점이 많다.

4. 油脂의 酸化生成物에 의한 毒性

油脂의 酸化에 의하여 생성되는 hydro peroxide와 酸化生成物이 毒性을 나타낸다는 데 대하여는 많은 연구결과가 보고되고 있으며, 또 그 성분조성과 成因에 대하여도 많은 것들이 밝혀지고 있다. 그러나 油脂의 生成物이 나타내는 毒性의 生理的 작용 메카니즘에 대하여는 잘 밝혀지고 있지 않으며, 또 이들의 毒性의 限界도 확실하지 않다. 예를들면 油脂食品 중의 油脂에 대한 POV의 許容限界에 대하여는 定說이 없다. FAO/WHO에서는 食用油脂의 POV를 10mg/kg이하로 제한하고 있으나 이의 이론적 근거는 매우 희박하다.

毒性문제에 대해서도, 油脂食品의 경우, 油脂食品이외의 식품성분과의 관련성, 즉, 식품의 종류와 성격이 중독의 출현에 크게 관여하고 있는 것으로 생각되고 있다. 예를들면 건조한 魚類의 鹽藏物에 함유될 油脂의 POV가 극단적인 경우는 100이상인 것도 있지만, 이것을 먹고 급성 중독 증상을 일으켰다는 보고는 거의 찾아 볼 수 없다. 그러나 기름에 튀긴 instant 면류의 경우에는 POV가 20~50정도에서도 구토, 설사 등 급성중독증상을 일으

키는 것이다.

5. 油脂食品의 酸化의 要因

油脂食品의 酸化의 遲速을 지배하는 要因은 매우 복잡하다. 일반적으로 油脂를 산화시키는 인자로서는 공기와 接觸, 熱, 光線, 酸化促進 미량성분등을 생각할 수 있으며, 이들 인자들은 식품성분 또는 식품의 가공과정중에서 피할 수 없는 경우가 많다.

예를들면 스낵식품들은 그 표면이 油脂로 coating된 것이 많고, 이 油脂는 공기와 接觸면적이 최대한으로 확장되어 있으며, 이들 제품은 투명한 플라스틱으로 포장되어 가게에서 광선에 폭로되어 있다. 또 이들 제품은 제조 과정 중, 油脂는 多少라도 가열을 받는다. 한편, 식품의 성분중에는 油脂에 대하여 抗氧化性を 나타내는 것이 존재하는 반면에 酸化促進因子들이 식품자체내에, 첨가물, 또는 장치에 존재하여 油脂의 shelf life를 감소시키는 경우가 많다. 이와 같은 油脂 酸化에 영향을 미치는 여러가지 要因을 자세히 검토하여

油脂食品의 酸化에 대한 安定性を 향상시키지 않으면 안될 것이다. 油脂食品에 있어서 酸化의 要因들을 보면 그림 1과 같다.

그러나 이러한 여러가지 要因들을 하나 하나 파악하는 일은 실제로 대단히 곤란하고, 경험적으로 처리하는 것이 일반적이다. 따라서 새로운 油脂食品을 개발함에 있어 그 shelf life를 예측하기는 매우 곤란하다. 실제로 어떤 試製品에 대하여 연구실에서 실험한 결과를 토대로 하여, 공장생산을 하게 되면 의외로 保存性이 나빠지는 경우가 흔히 있다. 또 식품성분 개개에 대하여는 많은 연구가 이루어지고 있으나, 식품의 재료와 그 가공법은 매우 다양하므로 식품전체에 적용하거나 또 어떤 예측을 하기는 매우 곤란한 점이 많다.

6. 食用油脂의 改良의 새로운 技術

油脂食品의 品質向上에 대해서는 앞에서 언급한 바와 같이 앞으로 더욱 연구할 문제가 많으나 식품가공에 사용되는 油脂자체의 保存

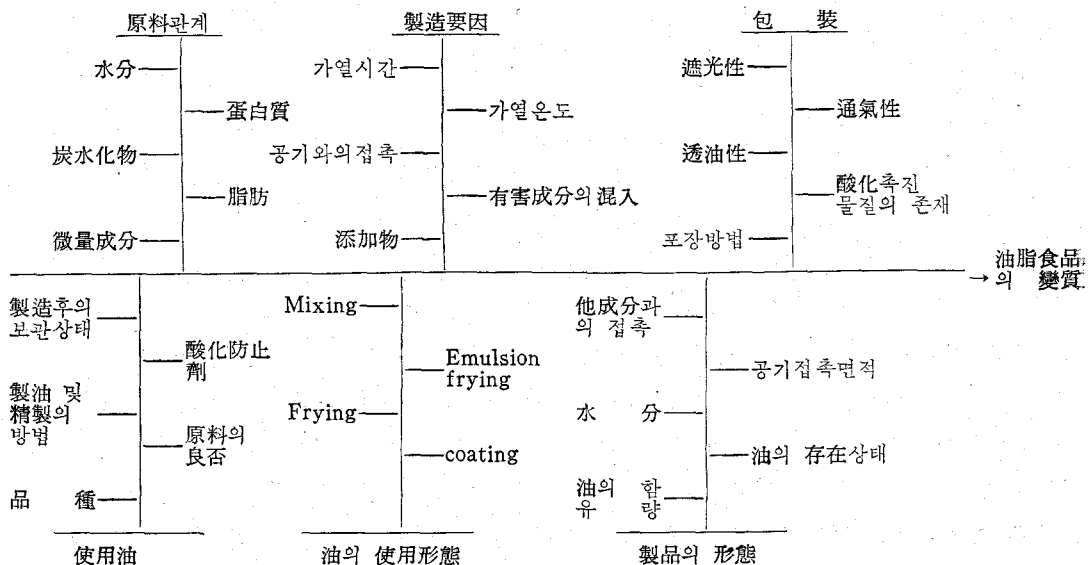


그림 1. 油脂食品의 變質에 關여하는 要因

성의 개선에 대하여는 많은 진보가 이루어지고 있다.

그것은 품종개발에 의한 새로운 植物油의 出現과 다른 하나는 油脂 자체를 화학적으로 처리하여 개량하는 것이다.

최근, 캐나다, 미국등지에서는 새로운品種의 油糧種子가 개발되고 있다. 즉, 미국에서 이미 15년 전에 개발한 safflower의 新品種이 그 대표적인 例다. 종래의 safflower油는 linolic acid가 主要構成脂肪酸이나, 新品種의 safflower는 oleic acid가 약 80%를 차지하고 있다. 그리하여 종래의 safflower油는 保存性(風味 安定性), 耐熱性(frying 安定性)이 좋지 않았으나, high oleic acid의 新 safflower油는 이러한 결점이 없어 식품가공용 액체유로서 매우 좋은 것으로 알려지고 있다. 또 캐나다에서 lenic acid를 함유하지 않은 새 품종의 菜種油가 개발되고 있으며, 이것은 종래의 菜種油에 비하여 酸化 安定성이 좋지 못한 것으로 알려지고 있다.

한편, 油脂의 화학적인 酸化 安定性向上의 수단으로서선 선택 水素添加와 합성 glyceride의 제조기술을 들 수가 있다. 선택 水素添加는 大豆油의 저장에 큰 역할을 주고 있다. 즉 大豆油에는 全脂肪酸 중 4~10%의 linolenic acid를 함유하고 있어, 自動酸化 과정 중에 2,4-decadienal, 2-pentyl furan등에 의한 소위 bean flavor의 발생이 심하여 保存性을 요하는 각종 油脂식품의 원료유로서 적당치 못한 경우가 많다. 이러한 大豆臭을 개선하는 방법으로 大豆油중의 linolenic acid를 1~2%로 줄이는 선택 수소첨가의 방법이 매우 유효한 것으로 알려지고 있으며, 이렇게 제조된 大豆油가 실지로 식품가공에 사용되어 상당한 효과를 보고 있다. 한편 酸化에 대한 安定성이 좋은 合成油로서는 acetyl, butyl 등의 쇼

위 short chain fatty acid glyceride가 상품화되고 있으나, 식품가공용 유지로서의 용도는 한정되고 있는 실정이다. 또 이의 제조원료가 되는 glycerol과 지방산이 일반적으로 油脂보다 값이 비싸고, 반응물에서 목적하는 glycerol를 分子蒸溜 등의 방법으로 분리하는 데는 많은 경비가 요구되는 것이다. 그러나 앞으로 合成油의 문제는 유지자원의 측면에서 볼 때 연구하여야 할 중요한 과제가 되리라 예상된다.

7. 油脂食品과 酸化防止劑

油脂食品의 酸化를 방지하는 수단의 하나로 산화방지제가 오늘날까지 광범위하게 사용되어 오고 있다.

油脂에 대하여 抗酸化作用을 나타내는 물질의 종류는 매우 많으나, 그 효과가 약하든가 異味異臭의 발생, 毒性등의 이유로 인하여 食品添加物로 허가되고 있는 항산화제는 BHA, BHT, propyl gallate, L-ascorbic acid등 數種에 불과하다.

이들 허가된 산화방지제에 대한 특성 문제는 별도로 하더라도, 산화방지제는 油脂食品에 대하여 충분치 못한 경우가 많다. 예를들면, 高溫에서 장시간 기름을 가열하여 제조한 유지식품에서는 산화방지제의 효과가 거의 나타나지 않는 것이 보통이다. 이것은 산화방지제 자체의 분해, 희발등의 이유도 있지만, 유지자체의 가열에 의한 영향으로 제품의 포장 및 보관과정에서의 산화의 진행이 산화방지제의 항산화 기능을 매우 감소시키기 때문이며, 또 유지의 자동산화과정중의 2차 생성물이 다소라도 유지식품에 축적되어, 이들에 의한 變敗臭의 발생을 산화방지제가 완전히 방지할 수 없기 때문이다. 또 식품의 가공방법 뿐만 아

니라, 원료로서 사용하는 유지의 종류에 대하여 산화방지제의 효과는 동일하지 않다. 일반적으로 식물유에 비하여 동물성 유지와 수소첨가유에 대하여 산화방지제의 효과가 큰 것으로 알려지고 있다. 또 한가지 附言할 것을 褐色化반응에서 생성되는 amino-carbonyl reductone의 유지식품에 대한 산화방지 효과인 것이다.

식품가공과정중의 갈색화 반응에서 생성되는 amino-carbonyl reductone이 유지식품의 保存性을 향상시킨다는 사실은 최근 많은 연구결과로 밝혀지고 있으며, 실제로 燒菓子등이 비교적 좋은 保存性을 가지는 것은 amino-carbonyl reductone의 효과 때문인 것으로 생각되고 있다.

8. 油脂食品의 製造機械裝置

식품공업은 원래 原始的인 家內工業에서 출발하여 근년에 이르러 近代산업으로서의 생산태세를 확립하였다고 할 수 있는데, 근대화의 중심이 되는 식품제조기계의 개발은 매우 후진적이며, 특히 우리나라의 경우는 그 후진성이 더욱 심한 듯 하다. 사실 맥주, 乳製造業, chocolate 등에서는 歐美 先進諸國의 기계장치를 수입하여 출발하였다고 할 수 있으며, 油脂식품의 경우(食用油脂 製造는 除外하고), 그 기계장치는 後進性을 면치 못하고 있는 듯 하며, 기술적으로 검토하여야 할 문제점이 많을 것으로 생각된다.

식품제조기계는 그 종류가 대단히 많다. 油脂식품에 있어서 식용유치의 이용 방법만을 생각하더라도 frying, coating, mixing 등 여러가지 방법이 있으며, 이에 원료, 형태, 제품등에 따라 千差萬別하다. 또 식품제조기계는 식품원료와 그 제품의 물리적, 화학적, 더

우기 영양적, 관능적 성질에 따른 여러가지 성질을 잘 파악하여 설계 하지 않으면 안된다.

식품제조기계의 필요성은 두말할 나위도 없이 mass production의 요구에 응하는데 있을 것이다. 그러나 단순히 기계적인 大量生産化만을 생각하여 기계를 설계하면, 특히 油脂식품의 경우에는 이로인하여 品質저하를 초래하는 경우가 많다. 만일 fryer의 용량이 너무 크면 新油添加율이 저하되고, 그 때문에 튀김油가 심한 熱劣化를 받아 외관이나 食味が 좋지 못하게 될 뿐만 아니다. 대량의 廢油가 생기게 되어 製品의 coast를 높이는 결과도 초래하게 된다.

그 뿐만 아니라 기계 장치의 材質 및 구조 등의 欠陷으로 인하여 油脂식품의 품질에 나쁜 영향을 미치는 예는 許多하다고 하겠다.

9. 油脂食品의 包裝

加工식품의 대부분은 포장되어 있고, 특히 근년에 식품의 流通消費구조가 변화됨에 따라 포장의 기능이 매우 중요시 되고 있다. 포장의 意義는 두말할 것도 없이 상품의 保護, 취급의 便利性, 宣傳등에 있는 것이다. 그러나 油脂식품의 포장에는 이러한 의의외에 油脂의 酸化를 방지하여 상품을 보호하는데 더욱 큰 의의가 있다고 하겠다. 그러므로 油脂식품의 포장은 결코 소홀히 다룰 문제가 아니다.

앞에서 이미 言及한 바와 같이 油脂식품은 街頭판매와 소비자가 보관하는 동안에 광선에 노출될 때가 많다.

광선은 油脂식품을 산화시켜 劣化를 촉진시키는 최대의 원흉인 것이다.

따라서 油脂식품은 가능한 광선이 제품으로부터 차단되도록 포장되는 것이 바람직하다.

그런데 油脂의 산화를 촉진하는 광선의 波長영역은 短波長의 紫外 및 近紫外線 영역 뿐만 아니라 可視영역의 광선도 대단히 유해한 것이다.

일반적으로 油脂는 550m μ 전후의 黃色帶의 可視光線에 대하여 吸收가 최대이고, 短波長의 광선을 거의 가지고 있지 않는 室內의 散光에 의해서도 油脂는 용이하게 산화가 촉진된다.

이와같은 광선을 차단하는 포장재료로는 알루미늄箔과 같은 빛을 전혀 통과하지 않는 것이 라든, 지투명한 포장을 할 경우에는 濃綠色, 褐色, 赤色 등의 색을 넣지 않는한 효과를 얻을 수 없다.

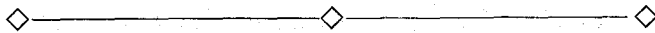
그러나 식용유, 우유, 마이오네이즈등과 같은 無定形, 油脂식품의 경우는 내용물을 완전히 볼 수 있는 포장이 소비자측에 요구되는 것이므로, 난처한 문제가 제기 된다.

이와같은 문제를 해결하기 위하여 산화방지

제의 이용과 眞空包裝방법이 제창되고 있다. 그러나 전자는 앞에서 言及한 바와 같이 확실한 효과를 얻지 못하고 있으며, 후자의 경우는 이론적으로는 가능하지만 현재의 진공포장 기술로는 완전한 脫氣, 즉 油脂의 자동산화물 완전히 정지시키는 산소의 分壓까지 脫氣 또는 不活性개스로 치환하는 것은 경제적, 정칙적으로 거의 불가능한 일인 것이다.

한가지 예를들면 인스턴트 라면을 20mmHg의 진공하에서 단시간 脫氣하고 질소개스와 치환한후 필름포장을 한것과 對照群을 광선조사하에서 보존하였을 경우라면 油脂의 shelf life가 거의 연장되지 않았다고 한다. 이것은 단시간의 脫氣에 의해서는 라면중에 함유된 공기와, 油脂중에 용존한 공기가 용이하게 질소개스로 치환되지 않을 뿐만 아니라,

이미 油脂중에 생성된 과산화물의 2차적 분해가 정지되지 않기 때문인 것으로 생각된다. 이와같이 油脂식품의 포장도 기계장치와 같이 식품이 가진 특성을 잘 파악하여 행하지 않으면 충분한 효과를 얻을 수 없는 것은 당연하다.



작년도 1인당 국민총생산액(GNP)이 가장 많은 나라의 순위는 쿠웨이트 스위스 스웨덴 캐나다 미국등이라고 스위스聯邦은행이 최근 발표한 조사서에서 밝혔다.

조사서는 세계 1백 60개국 가운데 1인당 GNP가 1천달러 이상인 나라는 49개국이며 이들이 전세계 생산의 85%를 차지하고 있다고 밝혔다.

한편 전체 GNP면에서는 美國이 1조 6천 9백 20억달러로 단연 1위이며 소련에 비해 2배이상인 1인당



GNP는 美國이 5위, 소련은 29위다.

- 10위까지의 국가와 액수는 다음과 같다. ① 쿠웨이트=1만 2천 5백 65달러, ② 스위스=9천 3백 20달러, ③ 스웨덴=8천 9백 95달러, ④ 캐나다=8천 90달러, ⑤ 미국=7천 8백 65달러, ⑥ 노르웨이=7천 6백 85달러, ⑦ 덴마크=7천 4백 65달러, ⑧ 서독=7천 2백 55달러, ⑨ 벨기에=6천 9백 30달러, ⑩ 프랑스=6천 5백 55달러.

쿠웨이트 1萬2千\$로 1位
1人當 GNP...美國은 5位