

페놀성산화방지제에 대한 피로인산염의 협력효과에 대한 연구

우 세 홍·김 선 덕

서울보건전문대학위생과

Studies on co-operative effect of phenolic antioxidants and pyrophosphate

S. H. Woo, S. D. Kim

Dept. of Sanitary Science, Seoul Health Junior College.

Abstract

This study was conducted to find out the co-operative effect of antioxidants (butyl hydroxy anisol, dibutyl hydroxy toluene, propyl gallate) and pyrophosphate (tetrasodium pyrophosphate, disodium pyrophosphate) on the stability of soybean oil by determining the peroxide values.

The results obtained were summarized follows:

1. When antioxidants and pyrophosphates were used together, the antioxidants activity was more strong than antioxidants were used only.
2. The co-operative effect of disodium pyrophosphate for antioxidants was stronger than tetrasodium pyrophosphate.

1. 서 론

유지를 방지하면 공기중의 산소에 의해 산화가 되는 데 이때 불포화지방산과 폴리엔산의 함량이 높으면 산화는 급속히 진전된다. 유지가 산화되면 제 1차 산화생성물과 hydroperoxide를 만들고 이는 다시 여러종류의 제 2차 산화생성물을 만든다. 불포화유지는 hydroperoxide를 연쇄적으로 생성하여 과산화물가는 높아지고 자동산화결과 연쇄적으로 생성된 hydroperoxide는 분해되어 aldehyde를 만들어 악취를 내게된다. 또 aldehyde 및 생성된 alcohol 등은 산을 만들어 맛을 나쁘게 하고 peroxyradical 사이에 2량체나 기타 중합물을 생성한다¹⁾.

이러한 반응은 열, 광, 금속 등에 의해 촉진되는데

자동산화유를 동물에 투여하면 실사, 장카탈, 장출혈, 간과 심장 및 신장의 비대, 간의변성, 지방간, necrose, 간세포의 위축 등을 일으키므로 산패유는 식품위생상 커다란 문제점을 갖게 된다²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾.

유지의 산패를 억제시키기 위한 방법은 여러가지가 있으나 이 중에서 산화방지제를 첨가하는 방법이 널리 쓰이고 있는데 이때 산화방지제의 산화방지작용을 증가시키는 협력제를 병용하기도 한다. 산화방지에 대한 협력제로서 ascorbic acid⁶⁾, citric acid, succinic acid, tartaric acid⁷⁾, metaphosphate, polyphosphate⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾에 대한 보고가 있는데 현재 국내에서 허용된 페놀계 산화방지제에 대한 pyrophosphate의 효과에 대해서는 발표된 바가 없으므로 우선 1차적으로 tetrasodium pyrophosphate와 Disodium pyrophosphate의 협력작용을 검토하여 보고하는 바이다.

II. 실험방법

1. 기질 및 첨가물

산화방지제에 대한 피로인산염의 협력효과를 보기위한 기질은 롯데삼강산업(주)에 주문하여 산화방지제를 일체 첨가하지 않은 신선한 식용대두유로서 실험에 사용하기 직전의 시료의 산가는 0.9, 과산화물가는 0.2이었다.

본실험에 사용한 산화방지제는 日本東京化成製 Butyl Hydroxy Anisol (BHA), Dibutyl Hydroxy Toluene (BHT), propyl gallate (PG)이며 협력제로는 日本關東化學製 Tetrasodium pyrophosphate (TSPP, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), Disodium pyrophosphate (SAPP, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)를 사용하였다.

2. 시료의 조제

위의 산화방지제를 동량의 대두유에 0.01%씩 직접첨가한 후 이를 반분하여 받은 그대로, 나머지 받은 피로인산염 0.1% 액을 유화제와 함께 첨가하였고 산화방지제와 피로인산염을 첨가하지 않은 대두유를 Control로 하여 동일 규격의 초 자동기속에 달아 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지하는 incubator에 저장하였다.

3. 방법

저장된 유지의 안정성은 日本油化學協會의 基準油脂分所試驗法에 의해¹⁾ 과산화물가를 일정한 시간 간격으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

대두유를 기질로 하여 산화방지제인 BHA, BHT, PG를 첨가한 것과 여기에 협력제로서 SAPP와 TSPP를 첨가한 것을 35°C 에서 저장하여 경시적으로 살펴본 과산화물가의 변화는 table 1에서 보는 바와 같다. 먼저 산화방지제만을 첨가한 경우 BHA에 대해서는 TSPP보다는 SAPP가 과산화물의 생성을 억제시키는데 BHA 단독사용의 경우보다 효과가 크다. BHT에 대해서도 역시 SAPP가 더 효과가 인정되며 PG를 산화방지제로 사용했을 때는 SAPP나 TSPP가 모두 강한 협력작용을 나타내는데 이때도 SAPP가 TSPP보다 협력 작용이 강하다. (Fig. 1 참조)

Lehman 등²⁾은 수성마드를 기질로 하여 Buffer, Ascorbic acid, Citric acid, DSP, STP, SHMP, Madderell's salt을 Tocopherol, NDGA, BHA, PG, LG에 비해 협력작용을 보였는데 Citric acid 보다 DSP는 낮고 SHMP는 일정한 효과가 높다고 하였는데 본 실험에서도 pyrophosphate는 협력작용이 인정되었는데 특히 TSPP보다 SAPP가 효과가 높았다.

김문³⁾은 감자튀김을 기질로 하여 BHA에 비해 Ascorbic acid를 첨가하였을 때 협력효과는 별로 없었다고 하였으며 후등⁴⁾은 유제산의 협력작용을 인정하였고 Lehman 등⁵⁾은 유제산에 비해 중립인산염의 협력효과가 크다고 하였는데 이는 유제의 안정성을 촉진시키는 금속이온에 대한 불활성작용에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 1. Variation of peroxide value

Storage time (days)	0	3	8	13	19	26	33	40	47	54
Treatment										
Control	0.2	0.6	1.4	2.1	3.3	5.4	6.9	9.0	10.2	15.0
BHA	0.2	1.0	1.2	2.0	3.4	5.0	6.8	8.4	9.0	13.5
BHA + TSPP	0.2	0.6	0.6	1.0	1.4	2.9	5.0	5.5	5.7	6.5
BHA + SAPP	0.2	0.5	0.6	0.8	0.9	2.0	2.8	3.6	4.5	5.2
BHT	0.2	1.0	1.1	1.2	1.4	3.4	4.4	6.7	8.5	11.5
BHT + TSPP	0.2	0.5	0.6	0.9	1.0	2.5	3.2	4.3	4.8	5.3
BHT + SAPP	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.7	1.9	2.8	3.4	4.0
PG	0.2	0.4	0.5	0.6	0.9	1.2	1.6	1.6	6.7	8.0
PG + TSPP	0.2	0.4	0.5	0.7	0.9	1.0	1.3	2.2	2.8	3.5
PG + SAPP	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9	1.1	1.3	1.7	2.1

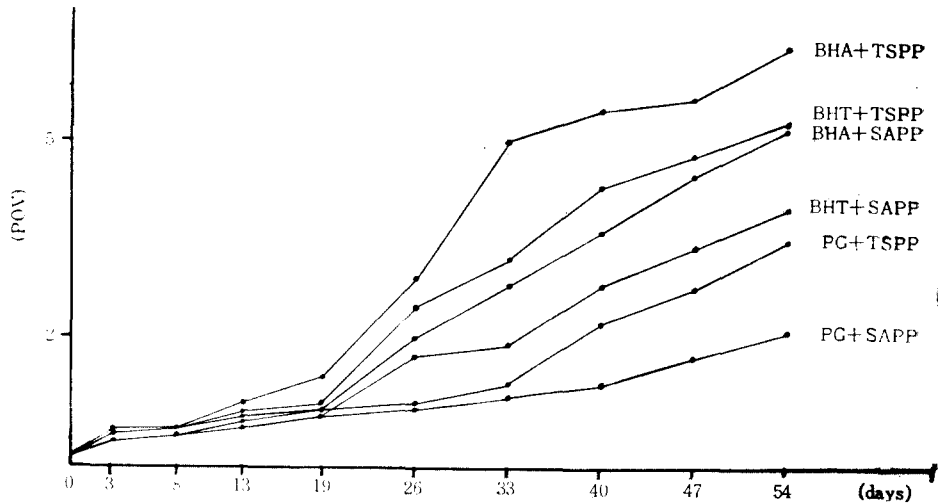


Fig. 1. Variation of Peroxide value

① BHA+TSPP ② BHA+SAPP ③ BHT+TSPP ④ BHT+SAPP ⑤ PG+TSPP ⑥ PG+SAPP

IV. 결 론

BHA, BHT, PG를 식용비두유에 0.01%의 농도로 첨가하고 이에 협력제로서 TSPP, SAPP를 0.1%씩 첨가하여 35°C의 암소에 저장하면서 과산화물의 형성 억제효과를 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

산화방지제를 단독으로 첨가했을 때 보다 협력제를 병용했을 때 과산화물의 형성이 더 억제되었으며 협력제 중에서 TSPP와 SAPP를 비교해 보면 SAPP의 효과가 더 크며 BHA, BHT, PG 중에서는 PG가 병용했을 때의 협력 효과가 가장 크다.

참 고 문 헌

1. 金田尙志: 食衛誌 11, 5, 1970.
2. M.C. Reporter, R.S. Harris: J. Am. Oil Chem. Soc. 38, 47, 1961.
3. C.H. Lea, L.T. Parr: ibid 20, 123, 1966.
4. E.D. Wills: Biochem. Pharmacol. 7, 7, 1961.
5. I.D. Besai, A.L. Tappel: J. Lipid. Res. 4, 204, 1963.
6. 金弘烈, 金東熙: 한국식품과학회지. Vol. 4 No. 4, 1972.
7. 우세홍, 김선덕, 윤오섭: 한국환경위생학회지, Vol. 5 No. 1, 1978.
8. Lehmann B. T., Watt B. M.: J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 475, 1951.
9. Watts, B. M., Lehmann B. T. and Goodrich F.: J. Am. Oil Chem. Soc. 26, 481, 1949.
10. Watts. B.M.: J. Am. Oil Chem. Soc. 27, 48, 1950.
11. 日本油化學協會編: 基準油脂分析試驗法, 朝書倉店, 1966.
12. Thillo E.: Angew. Chem. Inf. Ed. Engl. 67, 141, 1955.
13. Kutscher W.: Dtsch. Lebensm-Rundsch 57 (6), 140, 1961.