

가열산화중인 콩기름에서의 하이드로퍼로키사이드(hydroperoxide)의 분해기구

신애자 · 김동훈

고려대학교 식품공학과

A Mechanism for the Hydroperoxide Decomposition in a Soybean oil during Thermal Oxidation

Ae-Ja Shin and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, Korea University, Seoul

Abstract

In the present study, a tentative mechanism for the decomposition of the hydroperoxide formed during the thermal oxidation of an edible soybean oil was proposed. The soybean oil was thermally oxidized at 120°C for 7 hrs with air injection at a rate of 120 ml/min. Through kinetic studies of the decomposition process based on the tentative mechanism and the actual experimental data obtained from the hydroperoxide decomposition at 100, 120, 150 and 180°C, it was found that the reaction order of the hydroperoxide decomposition in these conditions was of first order. It was also estimated that the dissociation energy for the hydroperoxide in the same conditions was 15.876 kcal/g. mol.

서 론

식용유지의 가열산화과정이란 공기 존재하에서 고온(식용유지의 경우 보통 140~200°C)에서 가열된 유지에서의 산화과정이므로 일반적으로 라면, 튀김감자등의 튀김식품에서 볼 수 있는 산화과정이라고 할 수 있다. 이 과정은 또한 튀김식품을 비롯한 많은 가공식품들의 품질과 깊은 관련이 있는 과정이므로 매우 중요하다고 하겠다. 이와같은 가열산화 과정에서는 가속된 자동산화이외에 가열분해, 가열중합과 같은 여러 반응들이 복합적으로 일어나는 매우 복잡한 과정으로 알려져 있다. (1~5)

식용유지의 자동산화의 일반적 기구로써는 1940년 초기에 Farmer, Sutton들에 의해서 제창되었으며 계속 널리 인정받고 있는 allyl라디칼, peroxy라디칼등을 중심으로 하는 활성라디칼에 의한 연쇄반응 기구가 있다. (1,6~10)

이와 같은 자동산화과정에서는 잠정적인 안정성을 가진(meta-stable) 중간산화 생성물인 하이드로퍼로키사이드가 먼저 형성된다. 이 하이드로퍼로키사이드는 곧 분해되어 라디칼연쇄반응을 유발할 수 있는 여러형태의 라디칼들을 공급하는 동시에 자신도 계속 산화되어 각종 알콜류와 카보닐 화합물들을 형성한다.

또한 식용유지의 가열산화시에는 유리지방산의 급격

한 증가와 하이드로퍼로키사이드의 분해속도가 그 생성속도보다 커짐에 따라 각종 라디칼들의 재결합에 의한 중합이 계속 진행되며, 결과적으로 가열산화된 유지의 점도는 급격하게 증가된다. (11)이와같이 중합된 유지분자들은 요소와 부가반응을 일으키지 않을뿐더러 체내흡수가 어렵게 되기 때문에 과도로 가열산화된 유지는 영양가의 급속한 감소가 일어난다. 또한 필수지방산 함량의 급속한 감소도 동시에 일어남으로써(12) 가열산화된 식용유지의 전반적인 품질의 저하를 가져온다.

본 연구에서는 식용유지의 가열산화과정 초기에 일어나는 가장 중요한 중간생성체인 하이드로퍼로키사이드의 분해기구에 대해서 하나의 모델을 설정하여 이 기구를 반응속도론적으로 분석하고 이해함으로써 식용유지의 가열산화기구의 규명에 도움이 되고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용한 식용유는 시판 정제 콩기름(동방유량 주식회사 제품)으로써 실험직전의 이 콩기름의 과산화물 값, 산 값 및 요오드 값은 각각 4.3 meq/kg, 0.11 및 130 이었다.

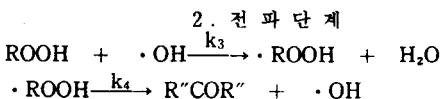
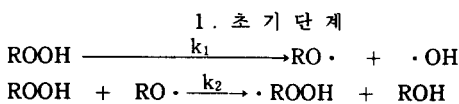
실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용한 식용 콩기름시료의 가열산화물 위해서 사용한 장치는 전보⁽¹¹⁾에 사용한 것과 동일한 장치였다. 또한 콩기름의 가열산화 과정중의 주요 초기 생성체인 하이드로퍼옥시사이드의 분해기구를 규명하기 위해서 우선 120°C에서 콩기름 300 ml에 공기를 일정속도(120 ml/min)로 주입하면서 7시간 동안 가열산화 시켰다. 그다음, 공기주입을 중단하고 질소를 주입시키면서 이 가열산화된 시료를 실온까지 냉각시킨 후 그 과산화물 값을 정확하게 측정하였다. 이때의 가열산화된 시료 콩기름의 과산화물 값은 약 200 meq/kg이었다. 이 값은 이와같은 조건에서 얻을 수 있는 최대치였다. 이 시료유지 10 ml씩을 취하여 질소기류안에서 ampule을 만든다음 100°C, 120°C, 150°C와 180°C에서의 과산화물의 분해속도 측정에 사용하였다. 즉, 여러 ampule을 전술한 바와 같은 각 온도를 유지하고 있는 항온조에 두고 일정시간마다 ampule을 한개씩 취하여 그속의 가열산화된 시료유지의 과산화물 값을 측정하였다.

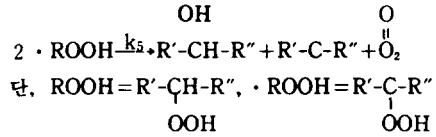
결과 및 고찰

하이드로퍼옥시사이드의 분해기구 및 분해속도

전보⁽¹¹⁾에서 설명한바와 같이 고온에서의 가열산화에서는 하이드로퍼옥시사이드의 분해속도가 크며, 따라서 하이드로퍼옥시사이드의 생성량이 최대치에 도달한 후 분해되는 기간이 극히 짧기 때문에 생성기구를 고찰하기는 매우 어렵다. 그러므로 본 실험에서는 유지의 가열산화에서 가장 중요한 초기 생성체인 하이드로퍼옥시사이드의 생성과정대신 분해과정에 대해서 다음과 같은 단순화된 기구의 한 모델⁽¹²⁾을 설정하고 이 기구의 적부에 대해서 실험적으로 판정하고자 하였다. 여기서 ROOH는 하이드로퍼옥시사이드분자, ROH 및 R'COR"은 각각 형성된 알콜 및 케톤을, ROO·는 제이차 하이드로퍼옥시사이드 라디칼 (secondary hydroperoxide radical)를 나타낸다.



3. 종결 단계



상기에 표시된 분해기구로부터 하이드로퍼옥시사이드의 분해속도식을 구하면 다음과 같다. 즉,

$$\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = k_1(\text{ROOH}) + k_2(\text{RO}\cdot) \times (\text{ROOH}) + k_3(\cdot\text{OH})(\text{ROOH}) \dots\dots\dots(1)$$

분해과정에서 형성되는 각종 라디칼들에 대하여 정상상태를 가정한다면,

$$-\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = 3k_1(\text{ROOH}) + k\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} \times \sqrt{\text{ROOH}} \quad (2)$$

여기서 k₁과 k₅는 각각 초기단계 및 종결단계에서의 반응속도상수 이므로 k₁ < k₅로 가정할 수 있다.⁽¹³⁾ 그러므로 위의 (2)식에서 다음 식을 유도할 수 있다. 즉,

$$-\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = k(\text{ROOH}) \dots\dots\dots(3)$$

여기서 k는 3k₁이며 이 식이 의미하는것은 하이드로퍼옥시사이드의 분해속도가 자신의 농도에 대하여 1차적으로 반응한다는것이다. 여기서 C = (ROOH)라고 한다면 (3)식은 $-\frac{dC}{dt} = kC$, $-\ln \frac{C}{C_0} = kt$ 로 표시할 수 있다. 여기서 C₀는 하이드로퍼옥시사이드의 초기 농도를 나타낸다.

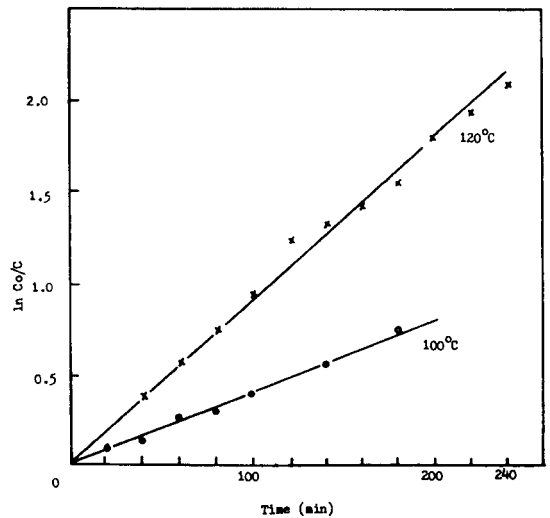


Fig. 1. Rate constants for the hydroperoxide decomposition in the thermally oxidized soybean oil (oxidation temperature: 120°C, oxidation time: 7 hours, air flow-rate: 120 ml/min)

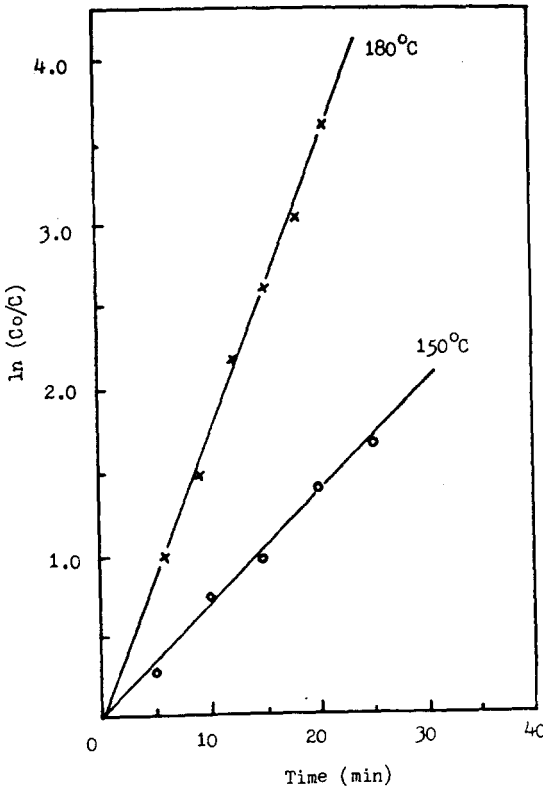


Fig. 2. Rate constants for the hydroperoxide decomposition in the thermally oxidized soybean oil (oxidation temperature :120°C, oxidation time: 7 hours, air flowrate: 120ml/min)

하이드로퍼로키사이드의 해리에너지

하이드로퍼로키사이드의 해리에너지는 시료콩기름을 가열산화 온도 120°C에서 120 ml/min의 공기주입 아래 7시간 가열산화시킨 시료중의 하이드로퍼로키사이드의 분해실험을 통해서 산출하였다. 이상의 분해실험의 결과는 Fig. 1 및 2와 같았다. Fig 1과 2에서 볼수 있는바와 같이 반응시간과 반응계에 남아있는 하이드로퍼로키사이드의 양, 즉, 농도는 반대수도표상에서 직선관계로 표시될 수 있었다. 이와같은 사실은 앞에서 설정한 바와같이 하이드로퍼로키사이드의 분해기구에서, 그 분해속도의 차수가 1차적이라는 사실을 말

Table 1. Rate constants of the hydroperoxide decomposition of the thermally oxidized soybean oil at various oxidation temperatures

Temp. (°C)	Rate Constant(min ⁻¹)
100	4.0 × 10 ⁻³
120	9.2 × 10 ⁻³
150	6.1 × 10 ⁻²
180	1.71 × 10 ⁻¹

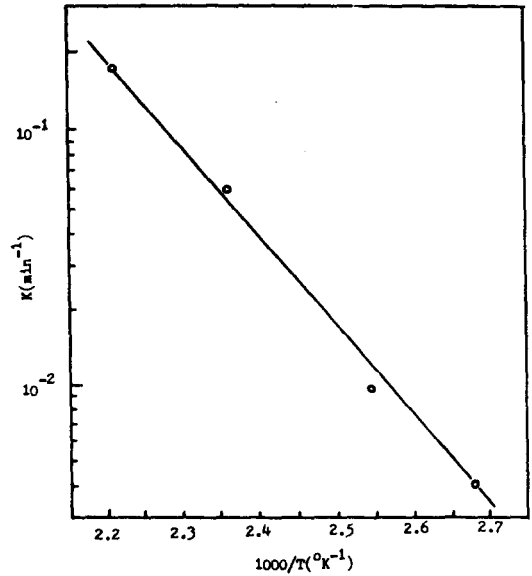


Fig. 3. Temperature dependence of the reaction rate for the hydroperoxide decomposition of the thermally oxidized soybean (oil oxidation temperature: 120°C, oxidation time: 7 hours, air flow-rate: 120 ml/min)

해주는것으로 볼 수 있다. 한편, 이들 직선의 기울기로부터 계산된 하이드로퍼로키사이드의 분해반응속도 상수는 Table 1과 같았다. 이 Table 1에서, 가열산화 중인 시료 콩기름의 180°C에서의 하이드로퍼로키사이드 분해속도는 100°C에서의 분해속도에 비해서 약 40 배가 크다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 하이드로퍼로키사이드의 각 분해온도에 해당하는 절대온도의 역수치와 분해속도상수 (min⁻¹)의 자연대수치 사이의 관계를 표시한 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 이상의 관계는 직선관계로 표시될 수 있으며, 따라서 다음과 같은 Arrhenius의 관계식, 즉, $K = K_0 \cdot \exp(-E/RT)$ 로 표시할 수 있었다. 여기서 E는 하이드로퍼로키사이드가 어떤 형태로든지 분해되는데 필요한 에너지, 즉 해리 에너지이며, 본 실험에서 계산된 값은 15.876 Kcal/g·mol 이었다.

요 약

식용 콩기름의 가열산화과정 초기에 형성되는 가장 중요한 중간생성체인 하이드로퍼로키사이드 (hydroperoxide)의 생성기구대신 분해기구의 한 모델을 설정하였다. 100°C, 120°C, 150°C와 180°C에서 120 ml/min의 공기주입하에 가열산화된 콩기름시료의 하

이드로퍼로키사이드의 분해속도를 실험을 통하여 측정하고 위의 분해기구에 적용하여 분석, 검토하였다. 이상의 분석결과 하이드로퍼로키사이드 분해반응의 반응속도차수는 1 차적이었음을 알 수 있었다. 또한 이상의 분해속도 측정치에서 산출한 하이드로퍼로키사이드의 해리에너지는 $15.876 \text{ Kcal/g} \cdot \text{mol}$ 이었다.

문헌

1. Lundberg, W. O. (editor): "Autoxidation and Antioxidants", Vol. II, Interscience Publishers Co., Inc., New York, p. 632-636
2. Paschke, R. F. and Wheeler D. H. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 278(1949)
3. Meltzer, J. B., Frankel, E. N., Bessler, T. R. and Perkins, E. G. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 779(1981)
4. Perkins, E. G. : *Food Technol.*, 14, 508(1960)
5. Firestone, D., Horwitz, W., and Shue, G. M. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38, 418(1961)
6. 김동훈 : "식품화학", 탐구당, 서울, p. 440-458 (1975)
7. Bateman, L. : *Quart. Revs. (London)*, 8, 147(1954)
8. Bolland, J. L. : *Quart. Revs. (London)*, 3, 1(1949)
9. Ross, J., Gelhart, A. I. and Gerecht, J. F. : *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 282(1949)
10. Sherwin, E. R. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 809(1978)
11. 신애자, 김동훈 : 한국식품과학회지, 14, 257(1982)
12. 工藤士郎, 下村國夫, 根岸喜代美 : 工業化學雜誌(日本), 65(9), 1372(1962)
13. Emanuel, N. M., Densinoy, E. T. and Marizus, A. K. : "Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbon", Plenum Press, New York, Chap. III(1967)

(1984년 11월 8일 접수)