

大豆 및 大豆粉 저장중 지방질의 변화

張榮相·趙庚蓮*·張鶴吉**

농심 기술개발연구소, *한양여자전문대학 식품영양학과

**농촌진흥청 농촌영양개선연수원

Changes of Lipids in Whole Soybean and Soy Flour during Storage

Young-Sang Chang, Kyung-Yeon Cho* and Hak-Gil Chang**

Technology Development Institute, Nhung Shim Co., Ltd., Anyang

*Department of Food and Nutrition, Hanyang Womans Junior College, Seoul

**Rural Nutrition Institute, Rural Development Administration, Suweon

Abstract

Whole soybean and soy flour were stored under two humidities (65% and 85% RH) at 25°C for 90 days to investigate the oxidation of total lipids. It was found that acid value and peroxide value of total lipids extracted from whole soybean and soy flour increased in proportion with the storage period. The change was more pronounced for soy flour stored at 85% RH. The increase of acid value and peroxide value was retarded by using the OPP/Al/PE film as packing material and the change of fatty acid was also reduced for whole soybean and soy flour. As for the change of fatty acid composition, polyunsaturated fatty acids such as linoleic and linolenic acid decreased while saturated fatty acid content increased in proportion with the storage period.

서 론

지방질성분은 탄수화물 단백질성분과 함께 식품의 3대 영양성분의 하나로서 매우 효율적인 칼로리원일 뿐만 아니라 필수지방산과 각종 脂溶性 성분을 공급하여 주는 중요한 영양성분이다.⁽¹⁾

그러나 食用油脂 또는 脂肪含有食品은 저장중에 構成脂肪成分의 酸化 혹은 加水分解에 의해서 비정상적인 냄새와 맛을 갖게 된다. 즉 상온보존에서는 공기중의 산소에 의한 自動酸化, 고온조리에 의한 重合, 分解 등 加熱酸化를 일으킨다.⁽²⁾ 특히 지방질 식품에서 脂肪質成分의 酸敗는 자연적인 화합변화의 하나인 酸化過程으로 산소가 완전히 제거된 상태가 아니고서는 방지할 수가 없다. 또한 大豆에 많이 함유되어 있는 lipoxygenase와 같은 효소에 의한 산화도 저장중 大豆의 품질을 저하시키는 원인이 되고 있는데 이 반응도 공기중 산소의 존재가 직접적으로 원인이고 그밖에 평선, 온도, 중금속 등이 이 반응을 촉진시킨다.⁽³⁾ 따라서 食用油脂 및 脂肪含有食品의 저장중 산화에 관해서는 국내에서도 많은 연구결과가 보고되었다.⁽⁴⁻⁶⁾ 大豆加工品으로서는 納豆, 된장의 지방질에 관한 보고^(7,8)는 있지만 보조종에 있어서 지방질의 산화에 관한 보고는 극히 적으며, 특히 大豆粉은 시판되고 있음에도 불구하고 저장중 지방질의 산화에 관해서 보고된 바가

없다.

본 연구에서는 大豆 및 大豆粉의 저장중 지방질의 산화를 검토하고, 아울러 저장방법을 구명코자 일련의 실험을 실시한바 그 결과를 보고하는 바이다.

재료 및 방법

供試된 大豆品种은 1985년도산 장엽콩 (*Glycine max* (L.) Merril Syn.)으로 作物試驗場으로부터 분양받아 사용하였으며, 大豆粉의 제조는 roller mill을 사용하여 40mesh 이상으로 분쇄하여 供試 材料로 하였다.

사용된 포장재료로서는 Oriented Polypropylene 20μ/Aluminium/polyethylene 20μ(OPP/Al/PE) film과 High Density Polyethylene 30μ(HDPE) film으로써 수분함량 7.4%의 大豆와 大豆粉을 각각 300g씩 넣고 밀봉한 후 즉시 온도 25°C, 습도 65%RH와 85%RH에서 90일간 암소에 저장하였다.

지방질의 抽出 및 定量은 Soxhlet抽出器에서 디에틸에테르로 24시간 추출하고 Folch法⁽⁹⁾에 의하여 정제후 전공농축기를 이용하여 용매를 제거하고 중량에의해 그 함량을 측정하였으며, 지방질 특성으로 酸값과 過酸化物값을 측정하였다.⁽¹⁰⁾

지방산 조성은 $\text{BF}_3\text{-methanol}$ 을 이용한 Metcalfe 등^(11,12)의 방법에 의하여 지방질을 구성하고 있는 지방

산을 메칠 에스테르화 시켜 가스 크로마토그래피 (Varian Model 3700)로 분석하였으며 각 자방산은 半幅值法으로 면적을 구한 다음 構成脂肪酸의 백분율을 표시 하였다. 분석조건은 다음과 같다.

Column : 2m×1/8 inch stainless steel
Packed With 15% OV-275 Chromosorb W (80-100 mesh)
Column temp. : Initial, 135°C for 4 min
Program rate, 4°C/min
Final, 195°C for 1 min
Carrier gas : He
Detector : FID(220°C)

결과 및 고찰

상대습도에 따른 大豆 및 大豆粉의 저장중 수분함량 변화는 Table 1 과 같다. 25°C 온도에서 65%RH와 85%RH에 90일간 저장시 大豆와 大豆粉의 吸水率를 비교하여 보면 大豆粉의 吸水率이 전체적으로 높았으나 큰 차이는 볼 수 없었다. 그러나 85%RH에 저장시는 包裝

材料間に 吸水率에 큰 차이를 보였는데, 특히 OPP/Al/PE 필름 사용시는 저장 초기수분에 비하여 10% 정도밖에 흡수되지 않았는데, 이와 같은 결과는 포장재료의 耐吸湿性의 개선에 의한 것으로 생각된다.

유지의 加水分解에 의하여 생성된 遊離脂肪酸은 유지의 비정상적인 맛이나 냄새에 관여할 뿐만 아니라 2차적으로 유지의 自動酸化過程을 촉진시켜 중으로 遊離脂肪酸含量, 즉 酸값은 유지식품의 品質指標로 사용되고 있다.

酸값의 변화는 Fig. 1, 2와 같이 大豆 및 大豆粉 모두 습도가 높으므로 증가되었다. 大豆의 경우에는 무포장의 상태에서도 90일동안 3mg/g을 넘지 않았으나, 大豆粉을 무포장의 상태로 저장할 경우에는 85%RH에서 90일간 70mg/g 이상 증가 되었는데 이와 같은 결과는 太田 등⁽¹³⁾의 보고와 유사한 경향을 보았다.

한편 HDPE 또는 OPP/Al/PE film을 사용하였을 때 酸값은 저장기간에 따라 증가는 되었지만 저장초기와 큰 차이를 보이지 않았다.

大豆 및 大豆粉 저장중 過酸化物값의 변화는 Fig. 3, 4에서 보는 바와 같다.

즉, HDPE 또는 OPP/Al/PE film을 사용했을 때는

Table 1. Changes in moisture content of whole soybean and soy flour during storage

Relative humidity %	Packing material	Storage period, days		
		30	60	90
Whole soybean				
65	Control	8.1	8.6	9.8
	HDPE ¹	7.5	7.6	8.7
	OPP/Al/PE ²	7.5	7.6	8.4
85	Control	9.1	9.5	13.6
	HDPE	7.9	8.3	9.2
	OPP/Al/PE	7.5	7.7	8.5
Soy flour				
65	Control	8.4	8.9	10.1
	HDPE	7.6	7.8	8.8
	OPP/Al/PE	7.5	7.6	8.4
85	Control	9.1	11.1	14.3
	HDPE	8.0	8.1	9.6
	OPP/Al/PE	7.5	7.9	8.2

Initial moisture content of sample : 7.4%.

1 High density polyethylene.

2 Oriented polypropylene/Aluminium/polyethylene.

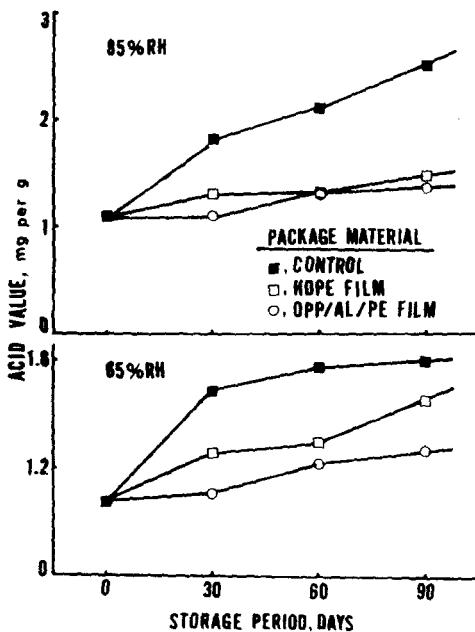


Fig. 1. Changes in acid value of whole soybean during storage (stored at 25°C)

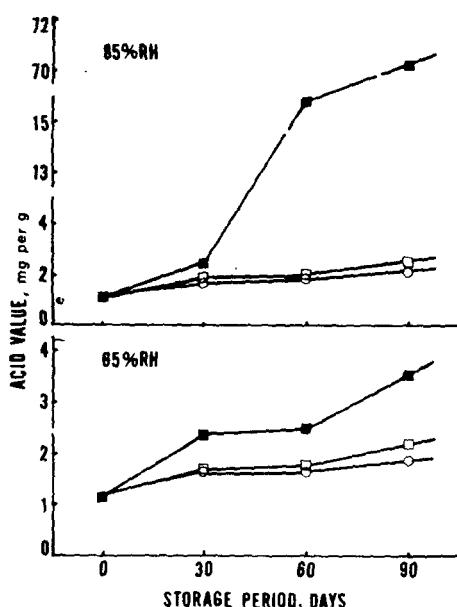


Fig. 2. Changes in acid value of soy flour during storage (stored at 25°C). Package material designated as in Fig. 1

65%RH와 85%RH에서 모두 작은 증가율을 보였으며 저장기간에 따른 증가율도 유사한 경향을 보였으나, 85%RH에서 무포장의 경우는 90일간 12mg/kg에 이

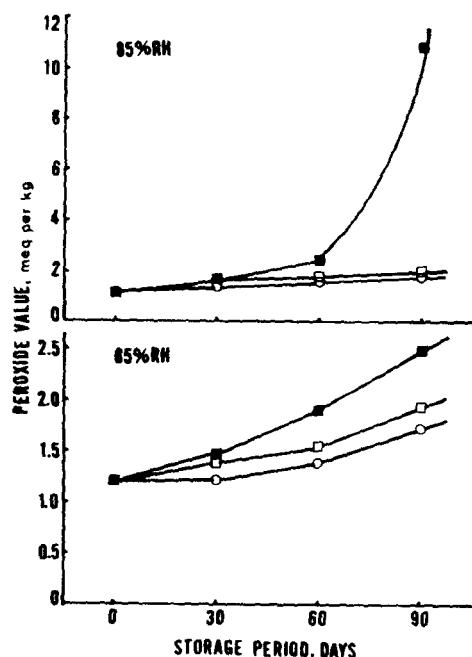


Fig. 3. Changes in peroxide value of whole soybean during storage (stored at 25°C). Package material designated as in Fig. 1

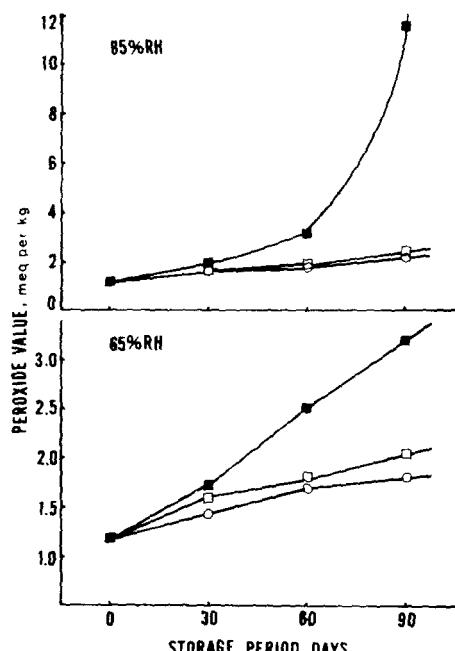


Fig. 4. Changes in peroxide value of soy flour during storage (stored at 25°C). Package material designated as in Fig. 1

르는 높은 증가율을 보였다.

이상의 결과를 종합하여 보면 大豆 또는 大豆粉을 저장할 때 HDPE나 OPP/AI/PE film을 이용함으로써 수분율을 감소시키고 加水分解에 의해서 형성되는 遊離脂肪酸 함량을 감소시키며, 따라서 지방질의 酸敗도 방지 할 수 있다고 생각된다.

總脂肪質의 지방산 조성은 Table 2와 같다. 즉 總脂肪質의 지방산 조성 중 18:2酸(52.3%)이 가장 높았으며, 다음에 18:1酸(26.8%), 16:0酸(10.3%), 18:3酸(7.9%)의 순위였다.

윤등⁽¹⁴⁾은 한국산 大豆에서 총 12개의 지방산을 확인한 바 있는데, 이들 지방산 중에는 10:0酸, 12:0酸,

Table 2. Fatty acid composition of total lipid in soy flour before storage

Fatty acid	Total lipid, %
16:0	10.3
18:0	3.0
18:1	26.8
18:2	52.3
18:3	7.9
20:0	tr
22:0	tr
Saturated	13.3
Unsaturated	86.7
P/S ratio*	4.5

* Polyunsaturated/saturated fatty acid ratio.

14:0酸, 16:1酸, 17:0酸이 포함되어 있었으나 그 함량은 극히 적었으며, 10% 이상인 주요 지방산은 16:0酸 18:1酸 및 18:2酸로서 본 실험 결과와 같았다.

이와 같이 大豆의 不飽和脂肪酸은 86.7%으로서 영양적으로는 우수하나 오히려 높은 不飽和度로 인해 저장시 酸敗의 발생으로 향미의 변화, 必須脂肪酸 및 脂溶性 비타민 등 영양분의 감소와 소화율의 저하 등 여러 가지 품질 특성의 감소를 초래하게 된다.^(15, 16)

大豆 및 大豆粉의 저장기간에 따른 總脂肪質의 주요 지방산의 경시적 변화를 보면 18:1酸 18:2酸 및 18:3酸 조성비는 감소하고 飽和脂肪酸인 16:0酸 및 18:0酸은 상대적으로 증가하였다(Table 3~6). 이와 같은 경향은 습도가 높을수록 그리고 저장기간이 연장될수록 현저히 나타났는데 竹永 등⁽¹⁷⁾도 이와 같은 현상을 밝힌바 있으며 저장온도가 높을수록 더욱 뚜렷하다고 보고하였다.

大豆에 많이 함유되어 있는 lipoxygenase는 1,4-cis, cis pentadiene system을 가진 지방산, 즉, 18:2酸, 18:3酸에 작용하여 산화를 촉진시키는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서도 저장기간이 경과함에 따라 18:2酸과 18:3酸의 함량이 감소된 것은 lipoxygenase의 산화작용의 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

이와 같은 감소 경향은 OPP/AI/PE<HDPE<無包裝의 순으로, 그리고 大豆보다 大豆粉에서 심하게 나타난는데, 이와 같은 원인은 지방질의 酸敗 및 lipoxygenase의 산화작용의 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

Table 3. Changes in fatty acid composition of total lipid in whole soybean by storage period (stored at 25°C and 65% RH)
unit: %

Fatty acid	Storage period								
	30 days			60 days			90 days		
Control	HDPE*	OPP**	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP	
16:0	10.3	10.2	10.4	10.0	10.7	10.5	11.9	9.7	10.5
18:0	3.1	3.1	3.0	3.1	3.1	3.1	3.4	3.2	3.1
18:1	26.8	26.7	26.7	26.7	27.6	27.4	25.2	25.6	26.0
18:2	52.1	52.1	54.8	51.8	51.7	51.9	50.1	51.7	52.0
18:3	7.5	7.6	7.5	7.2	7.5	7.3	7.1	7.0	7.1
20:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
22:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Saturated	13.4	13.3	13.4	14.0	13.8	13.6	15.3	12.9	13.6
Unsaturated	86.4	86.4	89.0	85.7	86.8	86.6	82.4	84.3	85.1
P/S ratio	4.5	4.5	4.7	4.2	4.3	4.4	3.7	4.6	4.4

* High density polyethylene.

** Oriented polypropylene/Aluminium/Polyethylene.

Table 4. Changes in fatty acid composition of total lipid in whole soybean by storage period (stored at 25°C and 85% RH)

unit: %

Fatty acid	Storage period								
	30 days			60 days			90 days		
	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP
16:0	10.4	10.6	10.3	11.0	11.0	10.0	12.2	11.1	10.6
18:0	3.1	3.0	3.0	3.2	3.3	3.2	3.8	3.4	3.3
18:1	25.5	25.9	26.7	25.3	25.7	26.3	24.7	24.8	26.2
18:2	51.7	52.0	52.2	50.9	52.1	51.2	49.9	52.0	51.2
18:3	7.5	7.5	7.6	7.2	7.4	7.5	6.8	7.0	7.3
20:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
22:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Saturated	13.5	13.6	13.3	14.2	14.3	13.2	16.0	14.5	13.9
Unsaturated	84.7	85.4	86.5	83.4	85.2	85.0	81.4	83.8	84.7
P/S ratio	4.39	4.38	4.50	4.09	4.16	4.45	3.54	4.07	4.21

Table 5. Changes in fatty acid composition of total lipid in soy flour by storage period (stored at 25°C and 65% RH)

unit: %

Fatty acid	Storage period								
	30 days			60 days			90 days		
	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP
16:0	11.2	10.8	10.6	12.0	11.8	10.9	14.9	12.7	10.9
18:0	3.2	3.0	2.9	3.5	3.4	3.2	3.6	3.6	3.3
18:1	26.8	26.7	26.8	25.2	26.1	27.2	24.7	25.4	25.9
18:2	51.3	51.5	52.6	50.1	51.1	52.2	49.1	50.7	51.2
18:3	7.6	7.6	7.6	7.2	7.0	7.5	7.0	6.1	6.7
20:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
22:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Saturated	14.4	13.8	13.5	15.5	15.2	14.1	18.5	16.3	14.2
Unsaturated	85.7	85.8	87.0	82.5	84.2	86.9	80.8	82.2	83.8
P/S ratio	4.09	4.28	4.46	3.70	3.82	4.23	3.03	3.48	4.08

ygenase 活性의 증가에 의한 것이라고 생각된다.

일반적으로 18:3酸의 酸化速度는 18:2酸의 1.5~2배, 18:1酸의 16~25배로 다른 不饱和脂肪酸의 산화보다 빠른 것으로 알려져 있는데,⁽¹⁷⁾ 大豆에는 18:3酸이 비교적 많은데도 불구하고 저장 중 18:3酸의 감소폭이 적은 것은 지방의 산화가 반드시 不饱和度나 相對酸化比에만 의존하는 것이 아님을 알 수 있으며, Khattab 등⁽¹⁸⁾ 도 이와 같은 견해를 보고한 바 있다.

한편 P/S ratio를 보면, 저장기간이 연장될수록, 저장습도가 높을수록, 그리고 포장재료의 耐吸湿性이 작을수록 감소되는 경향이 있었는데, 이는 지방질의 산

화가 계속적으로 진행됨을 의미하는 것이다.

이상의 결과를 보면, 大豆 및 大豆粉의 저장 중 지방산 조성의 변화는 습도가 높음에 따라 현저함으로 저장시에는 보다 낮은 습도에서 실시하는 것이 좋다고 생각된다. 특히 大豆粉의 경우는 大豆보다 저장 중에 지방질의 변화가 크므로 저장 중 포장재료로서 OPP/AI/PE film을 사용하는 것이 바람직하다고 생각한다.

요약

Table 6. Changes in fatty acid composition of total lipid in soy flour by storage period (stored at 25°C and 85% RH)
unit: %

Fatty acid	Storage period								
	30 days			60 days			90 days		
	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP	Control	HDPE	OPP
16:0	12.0	10.9	10.3	13.5	10.8	10.4	15.1	11.4	10.4
18:0	3.1	3.1	3.2	3.5	3.3	3.2	4.6	4.1	3.4
18:1	25.7	25.8	26.7	27.4	26.9	25.8	22.4	27.0	26.0
18:2	51.8	51.7	52.2	49.7	50.0	51.5	47.8	49.1	50.4
18:3	7.2	7.5	7.5	6.9	7.1	7.4	6.0	6.7	7.3
20:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
22:0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Saturated	15.1	14.0	13.5	17.0	14.1	13.6	19.7	15.5	13.8
Unsaturated	84.7	85.0	86.4	84.0	84.0	84.7	76.2	82.8	83.7
P/S ratio	3.91	4.23	4.42	3.33	4.05	4.33	2.73	3.60	4.18

大豆 및 大豆粉 저장 중 總脂肪質의 酸化指數 및 脂肪酸組成을 경시적으로 검토하였다.

저장기간이 경과함으로써 酸값과 過酸化物값이 증가되었는데, 이와같은 경향은 大豆보다 大豆粉에서, 그리고 저장습도가 높을수록 현저하게 나타났다.

또한 포장재료는 OPP/Al/PE film을 사용함으로써 大豆 및 大豆粉의 酸값과 過酸化物값의 증가를 억제시킬 수 있었을뿐 아니라, 지방산의 변화도 감소되었다. 지방산조성은 저장기간에 따라 18:2酸과 18:3酸은 감소되었으나 飽化脂肪酸은 상대적으로 증가되었다.

문 헌

1. Norman, A.G.: *Soybean physiology, agronomy, and utilization*, Academic press (1978)
2. 김동훈: 식품과학, 14, 17(1981)
3. Kirschenbauer, R.: *Fats and Oils - An Outline of Their Chemistry and Technology*, 2nd ed., Reinhold Publishing Corp., (1982)
4. 민용규, 김영상, 이병영, 한관주: 농사시험연구보고(원예, 농공편), 18, 13(1976)
5. 윤세억, 김동훈: 한국식품과학회지, 5, 42(1973)
6. 신효선, 제이아이그레이: 한국식품과학회지, 15, 189(1983)

7. Kiuchi K., Ohta, T., Itoh, H., Takebayash; Ti. and Ebine, H.: *J. Agric. Food Chem.*, 24, 404, (1976)
8. Kiuchi, K., Ohta, T. and Ebine, H.: *J. Ferment. technol.*, 53, 869 (1975)
9. Folch, J., Lees, M. and Sloane-Stanley, G.A.: *J. Biol. Chem.*, 226, 497 (1957)
10. 신효선: 식품분석, 신팹출판사, p.181(1985)
11. Metcalf, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: *Anal. Chem.*, 18, 514 (1966)
12. Edron, O.S. and Nowony, A.: *Anal. Chem.*, 35, 370 (1963)
13. 太田輝夫, 高野健二, 新國郁美, 橋詰和宗, 齊尾恭子, : 食總研報, 35, 56(1979)
14. 윤태현, 임경자, 김동훈: 한국식품과학회지, 16, 375(1984)
15. 林隆大: 日本食品工業學會誌,, 17, 315(1970)
16. 薄木理一郎: 油化學, 30, 548(1981)
17. 竹永章生, 伊藤眞吾, 露木英男, : 日本食品工業學會誌, 33, 28(1986)
18. Khatab, A.H., Eltinay, A.H., Khalifa, H.A. and Mighani, S.: *J. Sci. Food Agric.*, 25, 689 (1982)

(1987년 3월 26일 접수)