

가열유지의 저장조건에 따른 일부 항산화제의 항산화 효과

윤수홍 · 이명진 · 박병운*

효성여자대학교 약학과 · *경북대학교 농화학과

Antioxidative Effects of Some Antioxidants according to Storage Conditions of Cooked Soybean Oil

Soo-Hong Yoon, Myoung-Jin Lee and Byoung-Yoon Park*

Dept. of Pharmacy, Hyosung Women's University, Hayang, 713-900, Korea

*Dept. of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Teagu, 702-010, Korea

Abstract

The changes of the physico-chemical properties and fatty acid compositions of cooked soybean oil, 30 min at $180 \pm 5^\circ\text{C}$, were investigated to compare the antioxidative effects of some antioxidants such as BHA, α -tocopherol and sesamol according to various storage conditions (room temperature, room temperature with a air tight in the dark and low temperature with air tight) for 4 weeks. The order of antioxidative effects according to different storage conditions was low temperature with air tight, room temperature with air tight in the dark and room temperature. Acid values, peroxide values and carbonyl values of soybean oil stored under low temperature with air tight after α -tocopherol treatment were similar to those of soybean oil stored under room temperature after BHA treatment. The relative contents of linoleic acid and linolenic acid decreased during storage, whereas those of oleic acid and palmitic acid increased. The contents of linoleic acid in soybean oil treated with α -tocopherol and BHA under low temperature with air tight storage were 53.61~50.29% and 53.78~50.68%, respectively. These contents were very high in comparison with those in untreated oil under room temperature storage, 52.09~43.96%.

서 론

생활습관과 식습관 등의 변화로 인스턴트식품이 대량 생산되고 있으며, 특히 기호성향의 변화로 튀김조리식품의 이용이 급격히 증대되고 있는 실정이다. 그러나 튀김은 고온가열조리이므로 유지가 가열산화되어 aldehyde류, alcohol류, ketone류 및 각종 산화중합물이 생성되어 풍미가 떨어질 뿐만 아니라 인체에 유해작용을 일으킬 경우가 많다¹⁻³⁾. 따라서 이들 식품에 사용되는 유지의 산패를 방지하기 위하여 각종 항산화제처리와 저장조건 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁷⁾.

현재 항산화제로서 주로 사용되고 있는 BHA(3-tert-butyl-4-hydroxyanisole)과 BHT(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy toluene)과 등은 합성항산화제로서 튀김에 의한 유지의 항산화에 그 효력이 우수한 것으로 알려져 있으나⁸⁾ 최근 이들의 각종 유해작용이 보고¹⁻³⁾됨에 따라 천연항산화제의 개발에 대한 요구가 크게 대두되고 있다.

본 연구에서는 천연항산화제 이용의 일환으로 전보⁹⁾에서 천연항산화제로서 비교적 효력이 양호하였던 α -tocopherol과 sesamol을 저장조건을 달리하여 산가, carbonyl가, 과산화물가, 점도 비중 및 지방산 조성 등을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 식용유는 100% 정제 대두유 (제일제당, 백선표)이며 항산화제로서는 BHA(동경 화학, 98%), DL- α -tocopherol(Junsei Chem, 98%) 및 sesamol(Fluka Ag. Chem., 98%)을 사용하였다.

유지의 가열처리와 저장조건

정제 대두유 100ml를 200ml 삼각 플라스크에 넣고 항산화제의 농도를 0.02%로 하여 180±5℃에서 30분간 가열한 후 실온방치, 실온차광밀폐, 저온밀폐(4℃)로 하여 매주 1회씩 반복가열, 저장하여 4주간 실험하였다. 대조구는 항산화제를 처리하지 않고 가열한 후 실온방치한 것으로 하였다.

물리적 화학적 변화의 측정

전보의 방법에 준하며 산가, 과산화물가 및 carbonyl 가 점도 및 비중^(11,12)을 측정하였다.

지방산의 분석 및 정량^(3,14)

검체를 sulfuric acid : benzene : methanol(1 : 30 : 90, v/v) 혼합액으로 methylation시켜서 gas chromatography 용 분석시료로 하였다.

측정조건은 전보⁽⁹⁾와 동일하였으며 각 지방산의 함량은 peak의 면적을 반치폭법으로 구하여 구성 지방산의 비로 산출하였다.

결과 및 고찰

화학적 변화

정제 대두유에 항산화제를 처리한 후 몇 가지 저장조건으로 저장하면서 유지 산패의 기준이 되는 산가, 과산화물가 및 carbonyl가의 경시적 변화를 조사한 결과로는 Fig. 1~3과 같았다.

BHA처리구가 천연항산화제인 α -tocopherol과 sesamol 처리구에 비하여 산가, 과산화물가 및 carbonyl 가가 낮게 나타나 BHA의 항산화력이 가장 높았으며, 저장조건에 따른 산화억제효과는 저온밀폐, 실온차광밀폐, 실온방치의 순으로 높았다. 특히 저온밀폐로 저장한 α -tocopherol 처리구의 산가, 과산화물가,

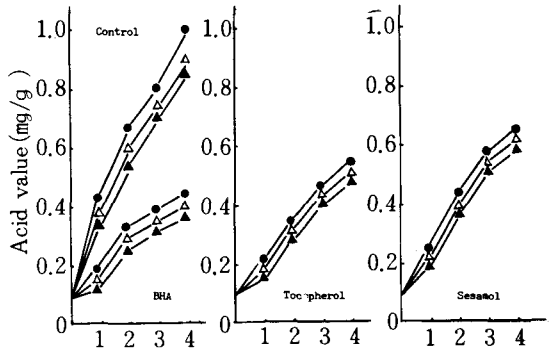


Fig. 1. Changes in acid value of cooked soybean oil according to storage periods and conditions.

Symbols: -▲-, low temperature (4°C) with airtight; -△-, room temperature with airtight in the dark; -●-, room temperature enclosed; -○-, room temperature.

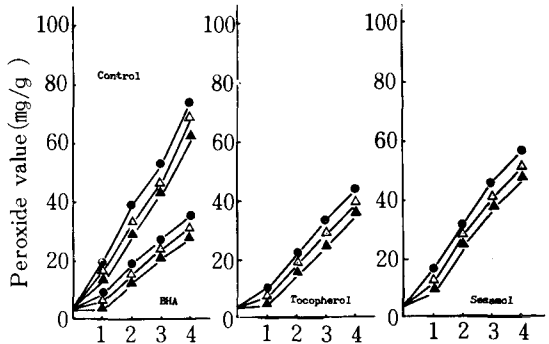


Fig. 2. Changes in peroxide value of cooked soybean oil according to storage periods and conditions.

Symbols: -▲-, low temperature (4°C) with airtight; △, room temperature with airtight in the dark; -●-, room temperature enclosed; -○-, room temperature.

carbonyl가는 실온방치로 저장한 BHA처리구와 거의 동일하였으며, 저장 3주째까지는 오히려 낮았다. 따라서 α -tocopherol 처리식품을 저온밀폐저장함으로써 합성항산화제인 BHA의 다량 투여 및 연용시에 일어나는 각종 인체의 유해작용을 피할 수 있을 것으로 사료된다.

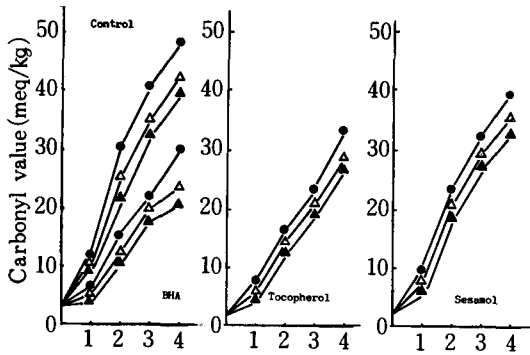


Fig. 3. Changes in carbonyl value of cooked soybean oil according to storage periods and conditions.

Symbols; -▲-, low temperature (4°C) with airtight; -△-, room temperature with airtight in the dark; -●-, room temperature

물리적 변화

점도와 비중의 변화는 고분자중합물의 함량과 관련이 있으며 일반적으로 식용유의 점도와 비중은 산화가 진행될수록 증가한다^{15,16)}. 따라서 유지의 산화에 의한 산화중합체의 생성정도를 알아 보기 위하여 정제 대두에 항산화제를 처리한 후 저장조건에 따른 점도 및 비중의 경시적 변화를 조사한 결과는 Table 1,2와 같았다.

점도의 상승은 저온밀폐, 실온차광밀폐, 실온방치의 순으로 억제되었으며 비중의 상승억제도 동일한 경향을 나타내었다.

저온밀폐로 저장한 α-tocopherol 처리구의 4주간의 점도는 51.60~77.1로 실온방치로 저장한 BHA 처리구의 점도 52.46~75.46과 거의 비슷하게 증가하였으며, 특히 저장 3주째까지는 α-tocopherol 처리구의 점도 상승이 오히려 억제되었다.

지방산조성의 변화

저장조건이 유지의 산화에 미치는 영향을 보다 상세히 조사하기 위하여 산패과정중 대두유의 주요 지방산인 oleic acid, linoleic acid, linolenic acid 및 palmitic acid의 상대적 함량변화를 조사한 결과는 Table 3~5와 같았다.

경시적으로는 불포화도가 높은 linoleic acid와 linolenic acid의 함량은 감소하였고 불포화도가 낮은 oleic acid와 palmitic acid의 상대적 함량은 증가하였다. 이는 유지의 산패시 불포화지방산이 감소한다는 장¹⁶⁾ 등과 황¹⁷⁾ 등의 보고와도 일치하였다.

저장조건별 불포화지방산의 산화분해 및 중합체형성 억제효과는 저온밀폐, 상온차광밀폐, 상온방치의 순으로 나타났으며 저온밀폐의 경우 linoleic acid의 상대함량은 α-tocopherol 처리구는 53.61~50.29%,

Table 1. Changes in viscosity of cooked soybean oil according to storage periods and conditions

Storage conditions	Storage periods (weeks)	Antioxidants			
		Control	BHA	Tocopherol	Sesamol
Room temp.	1	56.99	52.46	53.01	54.97
	2	68.24	60.07	61.98	65.06
	3	82.18	68.39	70.05	74.08
	4	99.85	75.46	80.13	92.19
Room temp. with airtight in the dark	1	55.27	51.54	51.93	53.37
	2	66.58	58.69	59.28	63.49
	3	80.21	66.13	68.77	72.58
	4	89.12	73.70	78.22	90.28
Low temp.(4°C) with airtight	1	54.59	51.30	51.60	52.63
	2	65.87	57.42	58.10	62.76
	3	81.24	65.21	67.99	87.89
	4	86.29	72.76	77.11	89.24

Table 2. Changes in specific gravity of cooked soybean oil according to storage periods and conditions

Storage conditions	Storage periods (weeks)	Antioxidants			
		Control	BHA	Tocopherol	Sesamol
Room temp.	1	0.937	0.922	0.923	0.934
	2	0.943	0.925	0.930	0.938
	3	0.947	0.931	0.935	0.941
	4	0.952	0.934	0.940	0.945
Room temp. with airtight in the dark	1	0.935	0.920	0.922	0.927
	2	0.940	0.923	0.928	0.931
	3	0.944	0.928	0.933	0.936
	4	0.947	0.933	0.938	0.940
Low temp.(4°C) with airtight	1	0.934	0.920	0.921	0.930
	2	0.939	0.922	0.926	0.935
	3	0.943	0.927	0.931	0.938
	4	0.945	0.929	0.938	0.943

Table 3. Fatty acid composition of cooked soybean oil treated with antioxidants at room tem (%)

Fatty acids	Storage periods (weeks)	Antioxidants			Control
		BHA	Tocopherol	Sesamol	
Palmitic acid	1	10.99	11.21	11.90	11.96
	2	11.98	12.03	13.32	13.71
	3	13.21	13.96	15.47	15.69
	4	14.43	15.33	16.43	16.78
Oleic acid	1	22.98	23.01	23.87	23.99
	2	23.31	23.79	25.06	25.64
	3	24.13	24.52	26.78	27.26
	4	25.97	26.03	28.01	28.78
Linoleic acid	1	53.69	53.31	52.67	52.09
	2	52.01	52.69	50.03	49.76
	3	51.12	50.02	48.14	46.26
	4	50.02	48.21	46.92	43.96
Linolenic acid	1	8.81	8.78	8.50	8.49
	2	8.41	8.23	7.80	7.61
	3	7.96	7.59	6.97	6.84
	4	7.12	7.01	6.21	6.03

BHA 처리구는 53.78~50.68%로 대조구의 52.09~43.96%에 비하여 매우 높았다. 이는 유지의 산패에 관

계되는 주요 인자인 공기와 열이 차단됨으로써 유지의 산화분해가 억제되기 때문으로 사료된다.

Table 4. Fatty acid composition of cooked soybean oil treated with antioxidants at room temp. (%)

Fatty acids	Storage periods (weeks)	Antioxidants			Control
		BHA	Tocopherol	Sesamol	
Palmitic acid	1	10.97	11.03	11.88	11.96
	2	11.86	11.92	13.09	13.71
	3	13.02	13.88	15.36	15.69
	4	14.21	15.03	16.32	16.78
Oleic acid	1	22.94	23.08	23.81	23.99
	2	23.05	23.69	25.09	25.64
	3	24.79	24.41	26.73	27.26
	4	25.32	25.75	27.65	28.78
Linoleic acid	1	53.71	53.48	52.79	52.09
	2	52.72	52.33	50.00	49.76
	3	51.33	50.12	48.43	46.26
	4	50.08	48.65	46.11	43.96
Linolenic acid	1	8.85	8.80	8.60	8.49
	2	8.52	8.43	7.95	7.61
	3	8.01	7.91	7.07	6.84
	4	7.38	7.10	6.58	6.03

Table 5. Fatty acid composition of soybean oil treated with antioxidants at low temp. with airtight (%)

Fatty acids	Storage periods (weeks)	Antioxidants			Control
		BHA	Tocopherol	Sesamol	
Palmitic acid	1	10.71	10.96	11.55	11.96
	2	11.58	11.87	13.04	13.71
	3	12.96	13.22	15.21	15.69
	4	14.01	14.98	16.13	16.78
Oleic acid	1	22.53	23.89	23.76	23.99
	2	22.97	23.55	24.52	25.64
	3	23.63	24.21	26.47	27.26
	4	25.57	25.68	27.13	28.78
Linoleic acid	1	53.78	53.61	52.71	52.09
	2	53.22	53.03	51.06	49.76
	3	52.41	51.88	49.21	46.26
	4	50.68	50.29	46.39	43.96
Linolenic acid	1	8.90	8.86	8.58	8.49
	2	8.61	8.54	8.03	7.61
	3	8.09	7.96	7.45	6.84
	4	7.63	7.37	6.96	6.03

요약

합성항산화제인 BHA와 천연항산화제인 α -tocopherol 과 sesamol을 첨가한 가열유지를 실온방치, 의 순으로 높았으며, 특히 저온밀폐로 저장한 α -tocopherol 처리구의 산가, 과산화물가, carbonyl가는 실온방치로 저장한 BHA 처리구와 거의 동일하였다. 실온차광밀폐, 저온밀폐(4°C)로 4주간 동안 두면서 항산화력을 측정하였다.

산화억제효과는 저온밀폐, 실온차광밀폐 실온방치 점도와 비중의 상승은 저온밀폐, 실온차광밀폐, 실온방치의 순으로 억제되었다. 대부분의 가열처리유지의 linoleic acid와 linolenic acid의 함량은 감소하였고 oleic acid와 palmitic acid의 상대적 함량은 증가하였으나 특히 저온밀폐 α -tocopherol 처리구의 linoleic acid의 상대함량은 53.61~50.29%, BHA 처리구는 53.78~50.68%로 대조구의 52.09~43.96%에 비하여 매우 높았다.

문헌

1. Kenautou, C. B., Willur, K.H. and Berheim, F. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32, 33(1955).
2. Arya, S. S., Romanijam, S. and Vigaraghavan,

- P. K. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 46, 8(1969).
3. 岡田安司, 石田一 : 日本食品工業學會誌, 15, 140 (1968).
4. 최홍식, 권태완 : 한국식품과학회지, 4, 259~264 (1972).
5. 최홍식, 권태완 : 한국식품과학회지, 5, 36~41 (1973).
6. 윤세억, 김동훈 : 한국식품과학회지, 5, 42~48 (1973).
7. 황주호, 윤형식 : 한국영양식량학회지, 10, 17~25 (1981).
8. 新村壽夫 : 食品添加物の生花學と安全性, 192~209 (1979).
9. 윤수홍, 김종원 : 한국영양식량학회지, 17, 19~23 (1988).
10. 한국식품공업협회 : 식품의 규격 및 기준, 61~63 (1983).
11. 高分子學會會編 : 高分子科學實驗法, 179~185 (1981).
12. 대한약전 제4개정 : 1122~1123
13. Urakami, C., Oka, S. and Han, J. S. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, (1976).
14. Alonzo, D., Kozarek, W.J. and Wharton, H. W. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, March, 215-216(1981).
15. 이성우, 김광수, 김순동 : 삼고식품화학, 수학사, 서울, 88(1987).
16. 장유경, 이정원, 김택제 : 한국식품과학회지, 10 (2), 112~118(1978).

(Received May 26, 1988)