

통조림에 주입된 유지중 Trans 지방산 함량에 관한 연구

안 미 영 · 안 명 수

성신여자대학교 식품영양학과

A Study on Trans Fatty Acids Contents of Vegetable Oils Added to Can

Mi Young, Ahn, Myung Soo, Ahn

Dept. of Food and Nutrition, Sung Shin Women's University

Abstract

Trans fatty acids are formed during refining process of vegetable oils (deodorization), hydrogenation, the high temperature treatment of oils and rancidity.

Trans fatty acids contents were measured in vegetable oils added to tuna, oyster and mussel Can by Glass Capillary Gas Chromatography. Also Acid Values, Peroxide Values, Iodine Values and Saponification Values of vegetable oils added to Can were determined.

The results were as follows;

1. Among vegetable oils added to Can, trans fatty acids isomer of cotton seed oil were mostly t, c-18:2 and t,c,c-18:3.
2. Total average contents of trans fatty acids of soybean oil added to tuna Can (Ab) were shown the highest values among tuna (Aa, Ab), oyster, mussel (Cb) Cans.
3. All of oils added to Can had been keeping safe quality during 1 year or more with low Acid and Peroxide Values.

I. 서 론

면실유 제조시의 탈취공정과정에서 trans 지방산이 형 성됨이 알려졌다²⁾.

천연유지중의 불포화지방산은 cis 형인데 유지의 경화나 정제 또는 튀김시의 고온 가열 및 산화과정에서 일부의 지방산은 이성화가 일어나 trans 형으로 재배열된다³⁾. trans 지방산은 입체적 배치와 물리화학적 성질이 포화지방산과 유사하며 또 섭취량과 체내 축적량이 상당

면실유는 Tocopherol과 포화지방산의 함량이 다른 식물유에 비하여 높아 비교적 산화안정성이 우수하므로 기름담금 통조림을 하는 수산물통조림의 주입유로 사용된다¹⁾. 통조림가공공정중 살균목적의 고온처리 과정과

Table 1. Canned foods as experimental materials

Item	Company	Sample	Added oil	Manufactured date	Months after producing	Container	
Tuna (A)	D co. (a) P co. (b) YD co. (c)	A-a A-b A-c	CS ¹⁾ SB ²⁾ CS	87.7—88.7 87.12—88.5 87.7—88.1	2—4 4—11 6—15	Tin can (round)	For domestics
Oyster (B)	Y co. (a) C co. (b)	B-a B-b	CS CS	87.2—88.5 87.2—88.4	4—19 5—19	Tin can (square)	For export
Mussel (C)	Y co. (a) C co. (b)	C-a C-b	CS CS	87.5—88.2 87.5—88.6	7—16 3—16	Tin can (square)	For export

(1) CS : Cotton seed oil

(2) SB : Soybean oil

하므로 인체에 여러 생리적 영향을 주는 것으로 보고되고 있다³⁾.

Carpenter 등⁴⁾은 유지의 경화시에 trans 지방산이 약 5~45%가 생성된다고 하였고 Ohlrogge 등^{5,6)}은 포유동물이 지방을 소화시키는 동안 bacteria의 작용에 의해 trans 지방산이 생성된다고 하였다. 또한 Grandgirard 등⁷⁾은 고온처리시 trans 지방산이 생성된다고 보고하였으며 Sebedio 등^{8,9)}은 180°C에서 뒤김시 linoleic acid의 trans 이성체인 18:3, Δ9c, 12c, 15t; 18:3 Δ9t, 12c, 15t; 18:3 Δ9t, 12c, 15t 등이 생성된다고 하였다.

Brisson 등¹⁰⁾은 cis형의 지방산이 trans형으로 변하면 용점이 높아져 지방소화율이 저하된다고 하였으며 또한 쥐에 대한 식이실험¹¹⁾에서 trans 지방산은 혈청 cholesterol량을 증가시킨다고 보고된 바도 있다.

본 연구에서는 통조림에 주입된 식물유에 대하여 trans 지방산의 생성 가능성을 확인하기 위하여 현재 우리나라에서 생산되고 있는 참치, 굴, 홍합통조림을 시료로 하여 유통기간 또는 저장기간별 지방산 조성의 변화와 trans 지방산 함량 및 그외의 이화학적 성질의 변화를 측정하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

국내에서 생산되는 통조림 중 식물유가 주입되는 기름 담금통조림인 참치, 굴, 홍합통조림이 통조림회사, 공장창고와 도소매시장, 수퍼마켓, 서울과 근교의 일반 상점에서 판매될 때까지 보관되거나 또는 재고품으로 보관되어 있는 것 중 제조일자를 고려하여 최근의 일자로부터

Table 2. Analytical conditions for cis and trans fatty acids contents by Glass Capillary Gas Chromatography

Instrument	Hewlett Packard (5880A)
Column	HP-FFAP (Crosslinked polyethylene glycol TPA phase), 0.2mm x 50 m capillary column
Column temp.	220°C (isothermal)
Injection temp.	240°C
Detector temp.	250°C
Detector	FID, 1x10
Carrier gas	N ₂ , 50ml/sec at 220 25 psi
Make up gas	N ₂ , 30 ml/min
Injection	1 μl at split ratio 1 : 50

1개월 간격으로 가장 오래된 일자까지의 통조림을 구입하였다. 본 실험에서 사용한 통조림의 회사명, 주입식물유의 종류, 제조일자, 경과일수와 용기 및 사용법위는 Table 1에서 보는 바와 같으며 이때 control로 사용한 식물유는 시판 면실유와 대두유(동방유량주식회사)였다.

2. 실험방법

1) 기름의 채취

통조림 뚜껑을 따서 그 속의 주입된 식물유 20ml를 원심분리관에서 1500 rpm으로 20분간 원심분리한 후 청정한 상층을 피펫으로 취해 재여과하고 시험관에 담아 N₂ gas를 충진하여 분석시까지 냉동보관하면서 사용하였다.

2) trans 지방산 정량

시료유지의 cis 및 trans 지방산량 측정을 위한 메틸

에스터는 Metcalfe²⁾의 분석법에 따라 14% BF₃-1MeOH를 촉매로 사용하여 조제하였다. 이때 사용한 Glass Capillary Gas Chromatography (Hewlett Packard, 5880 A)의 분석조건은 Table 2와 같으며 표준 지방산은 c,c-octadienoic acid, t,c-octadienoic acid, c,c,t-octatrienoic acid, c,c,c-octatrienoic acid, t,c,c-octatrienoic acid (Sigma, Co.)였으며 측정된 cis 및 trans 지방산의 양은 % Area로 나타내었다.

3) 이화학적 성질측정

산가, 과산화물가, 요오드가, 겔화가는 AOCS 공정법¹³⁾으로 측정하였으며 과산화물가의 단위는 meq/kg 으로 나타내었다.

III. 실험결과 및 고찰

1. trans 지방산 함량

Control로 사용된 면실유와 대두유의 지방산 조성과 trans 지방산의 양을 측정한 결과는 Table 3과 같았으며 시간경과에 따른 참치, 굴, 홍합통조림의 지방산 조성과 trans 지방산 함량은 Table 4 및 5와 같았다.

여기에서 면실유가 주입된 참치(Aa)와 굴(Bb) 및 홍합(Cb) 통조림에서 검출된 trans 지방산의 대부분은 t,c-18:2이며 t,c,c-18:3은 거의 없었으나 대두유가 주입된 참치(Ab) 통조림에서는 t,c-18:2뿐 아니라 c,c,t-18:3과

Table 3. Fatty acids and trans fatty acids contents of soybean oil and cotton seed oil as control

Fatty acid Sample	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1 n-9	n-7	18:2 cc	tc	cct	18:3 ccc	tcc	Total trans fatty acids (%)
Cotton seed oil	0.94	21.06	0.02	2.37	16.90	0.64	51.31	0.99	—	0.56	—	0.99
Soybean oil	0.09	9.96	0.07	3.87	19.92	0.81	54.46	—	0.30	7.26	0.21	0.5

Table 4. Changes of fatty acids contents of added oils into tuna, oyster and mussel Can

Months Sample	FA	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Aa*-	2	0.76	19.73	0.32	2.95	21.26	54.31	0.67
	4	1.00	20.18	0.65	3.21	19.72	55.24	—
	6	0.73	19.06	0.55	2.80	18.83	56.36	1.14
	8	0.68	19.76	0.49	2.92	20.98	54.06	1.08
	10	0.71	19.26	0.93	2.95	20.95	54.52	0.72
	12	0.59	19.81	0.43	2.70	20.13	55.70	0.64
	14	0.59	18.08	0.42	3.02	19.65	55.78	2.49
Ab*-	4	1.79	13.98	1.75	4.44	23.44	47.42	7.23
	6	1.31	12.80	1.06	4.13	22.89	50.36	7.45
	8	0.24	11.13	0.17	4.01	22.47	54.20	7.78
	10	0.24	11.28	0.22	4.09	22.50	54.40	7.88
Bb*-	5	0.83	20.46	0.72	2.67	20.78	54.37	0.19
	11	0.82	18.68	0.52	2.54	21.23	55.26	0.95
	19	0.77	20.41	0.56	2.81	19.03	55.36	1.07
Cb*-	3	0.85	20.87	0.78	2.57	18.91	55.23	0.79
	10	0.51	16.48	0.34	3.23	20.03	55.69	3.72
	16	0.82	21.31	0.44	2.47	16.34	57.93	0.68

*Added oil : Aa (Tuna, Cotton seed oil)
Bb (Oyster, Cotton seed oil)

Ab (Tuna, Soybean oil)
Cb (Mussel, Cotton seed oil)

Table 5. Changes of trans fatty acids contents of added oils into tuna, oyster and mussel Can

fatty acid Months	Sample	18 : 2		18 : 3		Total trans fatty acids (%)	% Area P/S**
		cc	tc	cct	ccc		
Aa*-	2	54.31	—	—	0.67	—	2.65
	4	55.24	—	—	—	—	2.61
	6	56.11	0.25	0.36	0.78	—	0.61
	8	53.03	1.03	0.46	0.62	—	1.49
	10	53.66	0.86	0.72	—	—	1.58
	12	54.98	0.72	—	0.64	—	0.72
	14	55.00	0.78	0.50	1.59	0.40	1.68
Ab*-	4	46.99	0.43	0.72	5.73	0.78	1.93
	6	49.88	0.48	0.94	5.87	0.64	2.06
	8	53.59	0.61	0.87	5.86	1.01	2.53
	10	53.78	0.62	0.89	5.98	5.98	2.52
Bb*-	5	53.99	0.38	—	0.19	—	0.38
	11	54.83	0.43	0.30	0.65	—	0.73
	19	55.36	—	0.16	0.91	—	0.16
Cb*-	3	55.23	—	—	0.79	—	—
	10	55.53	0.16	0.13	3.39	0.20	0.49
	16	57.54	0.39	—	0.68	—	0.39

* Added oil : Aa (Tuna, Cotton seed oil)

Ab (Tuna, Soybean oil)

** P/S : Bb (Oyster cotton seed oil)

Cb (Oyster cotton seed oil)

*** P/S : 18:2/14:0+16:0

t,c,c-18:3도 소량 존재하는 것으로 나타났다.

trans 지방산의 총 평균 함량은 대두유가 주입된 참치 (Ab)에서 1.9~2.5%로서 가장 높았고 이는 Slover⁵⁾ 과 Grandgirard⁷⁾가 가공식품의 trans 지방산 연구에서 축정한 결과와 유사하였다.

참치(Aa) 통조림의 경우 control인 면실유의 총 trans 지방산 함량은 0.99%인 것으로 나타난데 반하여 14개월 경과된 통조림 중 면실유의 총 trans 지방산 함량은 1.68% 이었고 대두유가 주입된 참치 (Ab)는 control 대두유의 trans 지방산 함량이 0.5%이었는데 10개월 경과된 통조림의 경우는 52%로 비교적 많은 수치를 보였으나 면실유가 주입된 굴(Bb)과 홍합(Cb) 통조림의 경우에는 11개월 경과된 때 0.73%로, 10개월 경과후 0.49%로 각각 낮은 수치를 보였다. 여기에서 참치통조림의 경우 홍합이나 굴통조림보다 대두유, 면실유 모두 약 2% 이상의 더 많은 trans 지방산량을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

2. 이화학적 성질 변화

Control인 면실유와 대두유의 기본적인 산가, 과산화

Table 6. Some chemical properties of soybean oil and cotton seed oil used as control

Rancidity Sample	AV ¹⁾	POV ²⁾ (meq/kg)	IV ³⁾	SV ⁴⁾
Cotton seed oil	0.03 ± 0.02	0.62 ± 0.12	115.92 ± 0.01	194.71 ± 0.01
Soybean oil	0.08 ± 0.01	0.69 ± 0.06	129.09 ± 0.76	192.02 ± 0.01

1), 2), 3), 4) Method described by the A. O. C. S

물가, 요오드가, 겔화기는 Table 6에서 보는 바와 같으며 시간경과에 따른 통조림내 주입유의 산가 및 과산화물가는 Table 7 및 8과 같았다.

통조림에 주입된 유지의 산가는 참치의 경우는 면실유가 0.9~2.0 정도이고 대두유는 0.7~1.8로 나타나 굴의 면실유가 0.27~0.76, 홍합의 면실유는 0.5~0.8 정도인 것보다 훨씬 높은 값으로 나타났으며 1년 내외의 유통기간중에는 큰 변화를 보이지는 않았다.

과산화물가는 모든 통조림에서 0.6~3.5 meq/kg oil의 매우 낮은 값으로 나타나면서 산가와 마찬가지로 시간경과에 따른 변화는 거의 없었다. 또한 Table 8에서

Table 7. Variations of acid values and peroxide values of oils added to tuna, oyster and mussel Can

Sample	Rancidity Months after producing		Sample	Rancidity Months after producing		Sample	Rancidity Months after producing				
	AV ¹⁾	POV ²⁾ (meq/kg)		AV ¹⁾	POV ²⁾ (meq/kg)		AV ¹⁾	POV ²⁾ (meq/kg)			
Aa-	2	0.91	2.43	Ac-	6	2.08	1.96	Bb-	5	0.32	2.69
	3	0.94	1.96		8	1.40	1.76		6	0.64	2.07
	4	1.59	1.60		9	1.11	2.51		7	0.49	1.96
	5	1.41	1.77		10	1.51	3.47		9	0.48	1.94
	6	1.62	2.16		11	1.79	2.65		10	0.37	1.93
	7	0.98	1.33		14	0.88	1.60		11	0.47	2.59
	8	1.13	1.44		15	0.70	1.67		17	0.66	2.02
	9	1.33	2.16						18	0.70	1.22
	10	0.85	2.49	Ba-	4	0.38	1.62		19	0.54	1.42
	11	1.22	2.04		5	0.42	1.76				
	12	1.15	1.79		6	0.27	1.95	Ca-	7	0.66	2.16
	14	1.30	.181		7	0.59	2.57		8	0.69	2.52
					8	0.33	2.51		9	0.54	1.24
Ab-	4	1.87	1.95		9	0.38	1.78		10	0.63	1.98
	5	1.46	1.42		15	0.76	3.02		14	0.63	0.62
	6	1.52	1.70		16	0.69	2.31		15	0.70	1.25
	7	1.21	1.06		17	0.43	1.24		16	0.57	2.13
	8	0.76	1.08		18	0.43	1.67	Cb-	3	0.59	1.25
	9	1.43	1.32		19	0.54	1.60		4	0.50	1.66
	10	1.33	1.49						10	0.60	2.11
	11	1.30	1.76						11	0.49	1.79
									12	0.82	3.00
									14	0.75	2.68
									15	0.26	1.66
									16	0.71	1.31

1)2) Method described by the A.O.C.S

보는 것과 같이 옥소가나 겔화가도 과산화물가의 경향과 마찬가지로 참치의 경우가 다른 것보다 높고 경과된 시간에 따라 약간 증가된 경향이나 굴, 흥합의 경우는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 여기에서 통조림에 주입된 식물유지의 산폐도는 1년 내외의 유통기간 중에는 큰 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

IV. 요 약

참치기름담금통조림과 굴, 흥합훈제기름담금통조림을 구입하여 Glass Capillary Gas Chromatography (Hewlett Packard, 5880 A)로 분석한 trans 지방산 함

량과 산가, 과산화물가, 요오드가, 겔화가 측정으로 판찰된 이화학적 성질의 변화는 다음과 같다.

1. 면실유가 주입된 참치, 굴, 흥합통조림에서 겔출된 trans 지방산의 대부분은 t,c-18:2이며 대두유가 주입된 참치통조림에서 겔출된 trans 지방산은 t,c-18:2 뿐만 아니라 c,c,t-18:3과 t,t,c-18:3도 소량 존재하였다.

2. Trans 지방산의 총평균함량은 대두유가 주입된 참치통조림에서 2.26%로 가장 높았다. 또한 참치통조림의 경우 주입된 면실유나 대두유 모두 유통기간 긴 것에서 총 trans 지방산 함량이 다소 더 높은 값을 보인 반면, 굴, 흥합통조림에서는 총 trans 지방산 함량도 낮으면서 유통기간 중 변화도 거의 없는 것으로 나타났다.

Table 8. Variations of iodine values and saponification values of oils added to tuna, oyster and mussel Can

Rancidity Months after producing Sample	IV ¹⁾	SV ²⁾
Aa— 2	114.0	192.8
4	112.9	192.2
6	117.0	191.2
8	114.8	192.1
10	114.6	192.1
12	115.7	192.1
14	120.3	191.4
Ab— 4	121.5	192.1
6	126.7	191.6
8	133.8	192.3
10	134.5	192.9
Bb— 5	115.7	192.2
11	116.7	192.1
19	115.3	191.8
Cb— 3	114.2	192.1
10	123.7	192.1
16	116.4	191.9

1),2), Method described by the A.O.C.S

3. 통조림에 주입된 유지의 유통기간 중 산패도는 1년 내외의 기간에서는 산가가 0.5~2.0 정도, 과산화물기는 0.6~3.5 meq/kg oil 정도로 나타나 안정된 상태를 유지하고 있는 것으로 나타났다.

REFERENCES

- 1) 사조산업 생산 연구보고서, 사조산업 생산 기획담당부(1988).
- 2) 김상순: 식품가공저장학, 수학사(1985).
- 3) 후지마기마사오 외 21인: 식품의 가공과 영양과학(1986).
- 4) Slover, H.T. & Carpenter, D.L.: Relative Nutritional Value of Various Dietary Fats and Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**:372 (1973).
- 5) Ohlrogge, J.B., Gulley, R.M. & Emken, E.A.: Occurrence of Octadecenoic Fatty Acid Isomers from Hydrogenated Fats in Human Tissue Lipid Classes, *Lipids*, **17**, 8:551 (1982).
- 6) Slover, H.T.: The Use of SP 2340 Glass Capillary Columns for the Estimation of the trans Fatty Acid Content of Food, *Lipids*, **16**, 4:260 (1981).
- 7) Grandgirard, A., Sebedio, J.L. & Fleury, J.: Geometrical Isomerization of Linolenic Acid During Heat Treatment of Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 10:1563-1568 (1984).
- 8) Grandgirard, A., Julliard, F., Prevost, J. & Sebedio, J.L.: Preparation of Geometrical Isomers of