

몇가지 천연 산화방지물의 첨가가 가열 팜유에 미치는 영향

장영상 · 이영수 · 강우석 · 신재익

농심기술개발연구소

Influence of some Natural Antioxidants Effect on Thermal Oxidation in Palm Oil

Chang, Young-Sang · Yi, Young-Soo
Kang, Woo-Suk · Shin, Zae-Ik

Nong Shim R & D Center, Kunpo

(Received May 25, 1989)

ABSTRACT

Effectiveness of some natural antioxidants were investigated by measuring the physico - chemical characteristics and fatty acid composition during thermal oxidation in palm oil. Tocopherol showed most enhanced thermal oxidation stabilities compared to the other natural antioxidants. AR spice was no good AOM stability and changes of acid value but the other parameters were obtained desirable results. The changes of linoleic acid content was slightly decreased during thermal oxidation. Addition of rosemary and glycyrriza extract increased the stabilities of oil less than tocopherol and AR spice. Order of antioxidative effects was tocopherol, AR spice and others. There was no significant difference in stability of rosemary and glycyrriza extract.

KEY words: natural antioxidant, thermal oxidation, stability.

I. 서 론

유지는 중요한 에너지 공급원인 동시에 필수지방산의 급원으로 영양적으로 중요한 식품이다. 최근 생활수준의 향상과 함께 유지의 소비가 급격히 증가하였다.

이들 유지류들은 유통과정중의 산패 또는 튀김과정중의 열화현상으로 인하여 영양적 가치를 저하시킬 뿐 아니라 심각한 경우는 독성 물질을 형성하기도 한다.¹⁾ 이들 유지 및 유지 함유 식품의 열화를 방지하기 위하여 이들 제품의 제조 및 가공시에 BHA(butylated hydroxyanisole), BHT(butylated hydroxytolue-

ne), PG(propyl gallate)와 같은 phenol계의 합성 산화방지제와 tocopherol 과 같은 천연산화 방지제가 많이 사용되고 있다.

그러나 항산화제의 효과는 기질 유지의 종류 및 유지 및 유지식품의 초기 상태 및 그의 성상에 의하여 크게 영향을 받는다.²⁾ 여러가지 항산화제중 천연물로부터 추출된 항산화제들은 오래전부터 알려져 있었지만 그들의 항산화 효과, 추출 및 정제 과정의 번거로움과 가격적인 문제 등으로 인하여 실용화되지 못하고 있는 형편이었다.

그러나 합성 항산화제에 대한 소비자의 인식이 좋지 않으므로 천연 항산화제에 대한 소비자의 인식을 새롭게하고 이들의 효과성분을 다량 추출해내거나, 새로운 자원으로부터 항산화 성분을 추출하는 시도가 계속진행되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 현재 상품화되어 판매되고 있는 몇가지 천연산화 방지물을 이용하여 가열시의 산화 안정성을 비교 검토하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 정제 팜유는 산화 방지제를 첨가하지 않고 -20℃ 냉동고에 저장하면서 시료로 사용하였다. 그리고 시료의 이화학적 특성과 지방산 조성은 Table 1과 같다.

각종 산화 방지제의 표준품 중 tocopherol은 Henckel 회사(Minnesota, MN, U. S. A)에서, rosemary 추출물은 Kalsac 회사(Michigan, U. S. A)에서, 감초 추출물은 丸善化成(Japan)제품을, Labiata科 추출물 AR spice는 Food Ingredients Specialities 회사(Chatel-st-Denis, Switzerland)의 제품을 각각 구입하여 사용하였다.

2. 이화학적 항수 측정

유지의 각종 이화학적 항수 중 AOCS의 방법³⁾에 의해서는 과산화물 값 Cd 8-53, 산 값 Cd 3a-63, 요오드 값 Cd 1-25, 비누화 값 Cd 3-25 및 Conjugated diene 산 Ti 1a-64을 따르고, 일본 기준 유지 시험분석법⁴⁾에 의해서 아니시딘 값 2.4.26-81, 색도는 2.3.1.1-71에 의해 Lovibond 비색계

(Model E, Tintometer, England)를 이용하여 황색(Y), 적색(R)의 값으로 측정하여 total color로 표시하였다.

유지의 지방산 분석은 Gas Chromatography(Hw-ellet Packard HP 5790 U. S. A)로 분리 정량하였다. 지방산의 메칠에스테르는 14% BF₃-MeOH를 사용하여 Mecalfe 방법⁵⁾으로 만들었다. 분석조건은 FID를 사용하여 스텐레스 스틸컬럼(200cm×1.8mm)에 Sila CP-7를 충전하고 관의 온도를 180℃로 하고 질소를 운반 기체로 하여 매분당 20ml의 속도로 용출하였다.

3. AOM 시험

AOM 시험은 Metrohm Rancimat(Model 617, Switzerland)에 의하여 측정하였다.⁶⁾ 시료유지 2.5g을 반응관에 취한 후 100℃의 block 상에서 20l/hr로 공기를 주입하였을때 생성되는 산화물을 증류수에 흡수시켜 이의 conductivity를 기록한 곡선으로부터 유도기간을 계산하여 나타내었다.

4. 유지의 가열방법

유지의 가열은 tocopherol, AR spice, 감초추출물 및 rosemary 추출물 500ppm씩을 각각 팜유에 첨가하여 용해시킨 후 200g씩을 500ml 비이커에 나누어 넣은 후 forced-draft air-oven (Mod-

Table 1. Physico-chemical characteristics and fatty acid composition of fresh palm oil used in this experiment

Characteristics	Values
Iodine value (Wijs)	51.3
Saponification value	194.4
Acid value	0.03
Peroxide value (meg/kg)	0.02
Fatty acids	
14 : 0	1.1
16 : 0	45.3
18 : 0	4.2
18 : 1	40.1
18 : 2	8.1
18 : 3	0.3

All values are means of triplicate determinations.

el 0 - 1010, Hwadong Engr.)에서 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 가열하며 일정 시간마다 꺼내어 분석 시료로 사용하였다. 이때 비표면적(specific surface area)는 $0.29 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 가열중의 conjugated diene 산, 산값, 아니시딘값의 변화

시료유지를 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 가열하였을 때 시간의 변화에 따른 conjugated diene 산, 산값, 아니시딘값의 변화는 Fig. 1~3 과 같다.

Conjugated diene 산의 변화는 무첨가구에 비하여 tocopherol, AR spice 및 rosemary 추출물 첨가구는 가열시간에 따라 완만한 증가를 보였다. 이는 가열시간의 경과에 따라 무첨가구 및 감초추출물 첨가구의 이중결합의 이동이 tocopherol, AR spice 및 rosemary 추출물 첨가구 보다 빠른 산화가 이루어진 결과로 추정된다. 이는 太田⁷⁾의 결과와도 잘 일치되고 있었다.

산값도 가열시간이 경과됨에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 보였다. 특히 tocopherol 및 rosema-

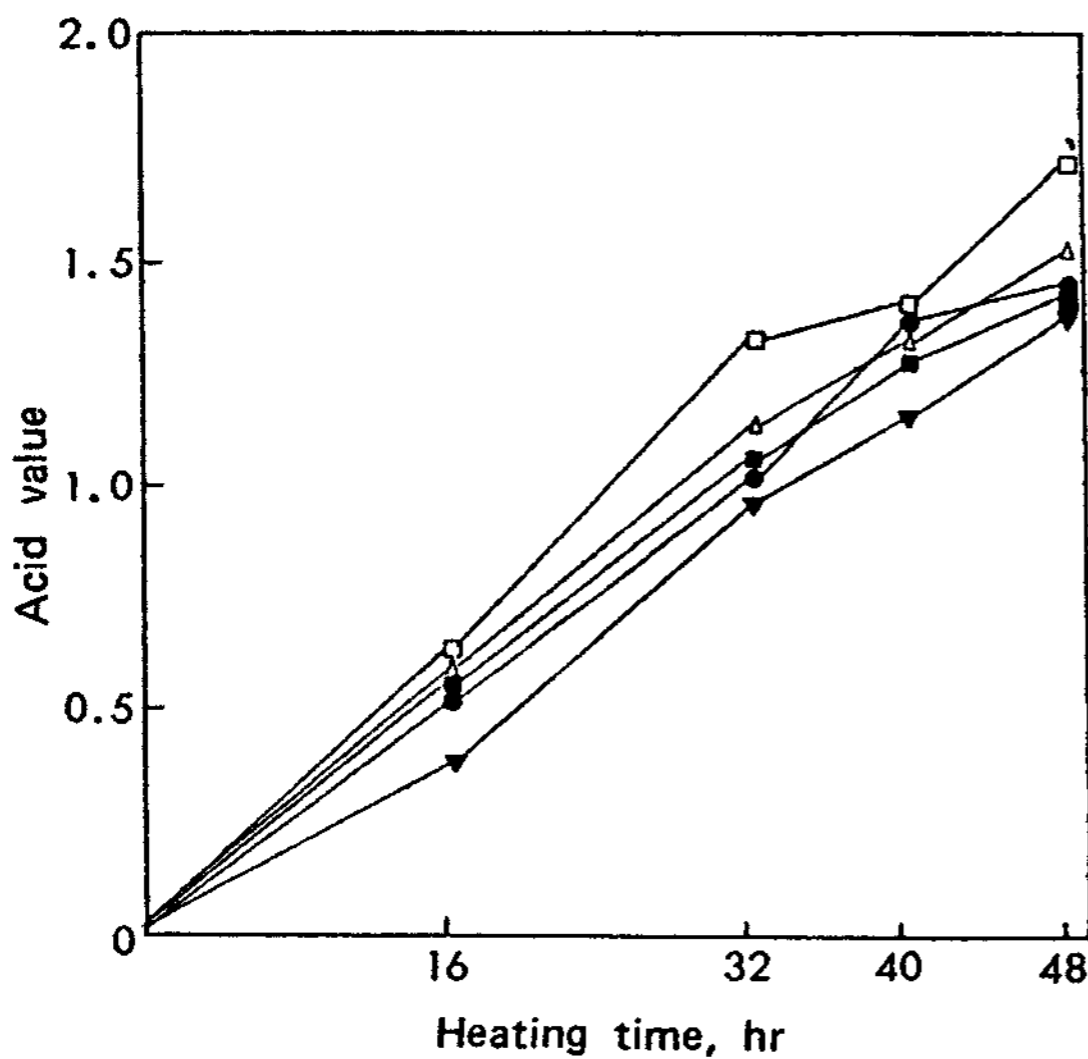


Fig. 2. Influence of natural antioxidants on the changes in acid value during thermally oxidized at 180°C .
Legends are the same as Fig. 1.

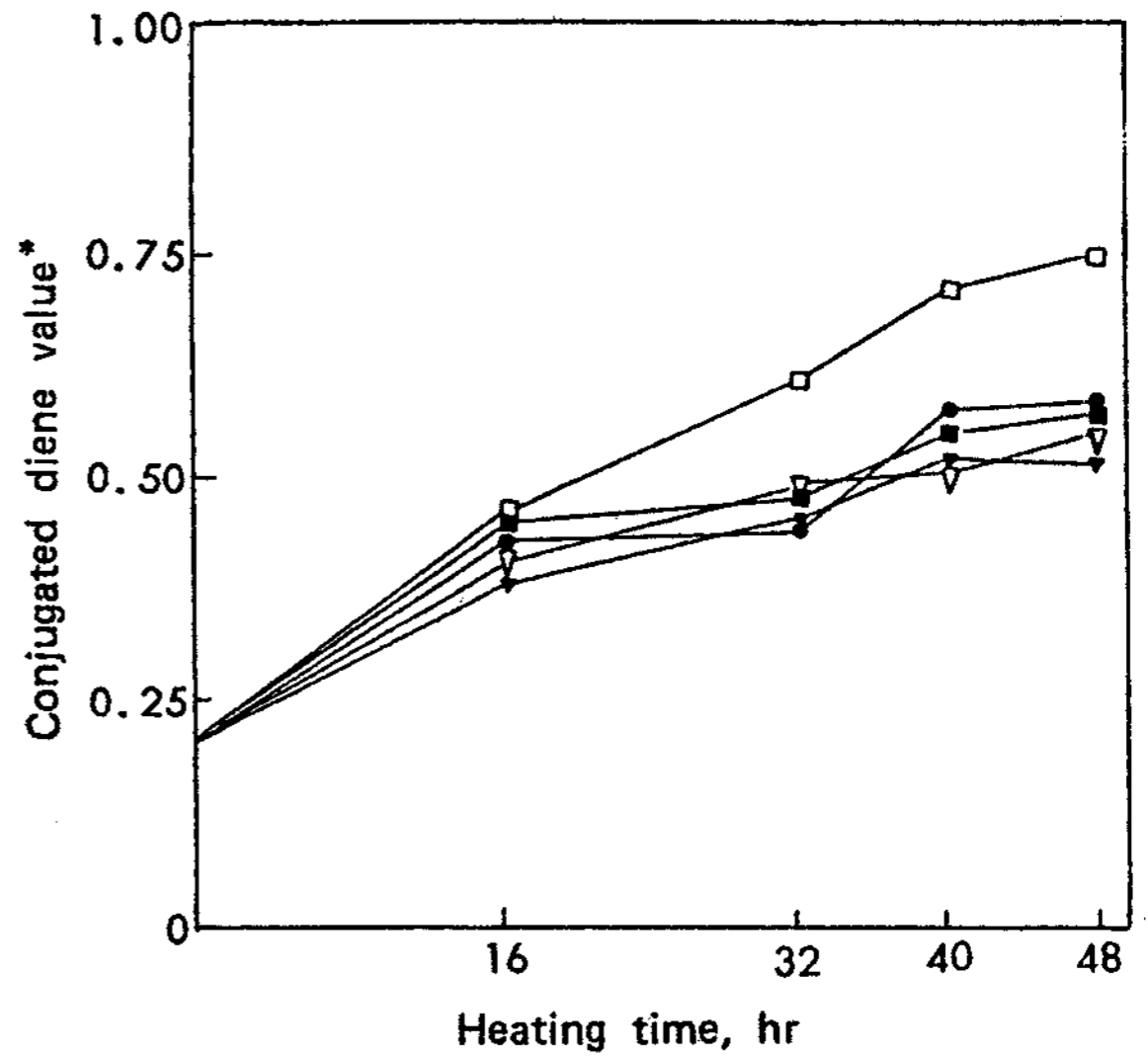


Fig. 1. Influence of natural antioxidants on the changes in conjugated diene acid during thermally oxidized at 180°C .

* Optical density at 233mm

- Control
- ▽ AR spice
- Rosemary extract
- ▼ Tocopherol
- Glycyrriza

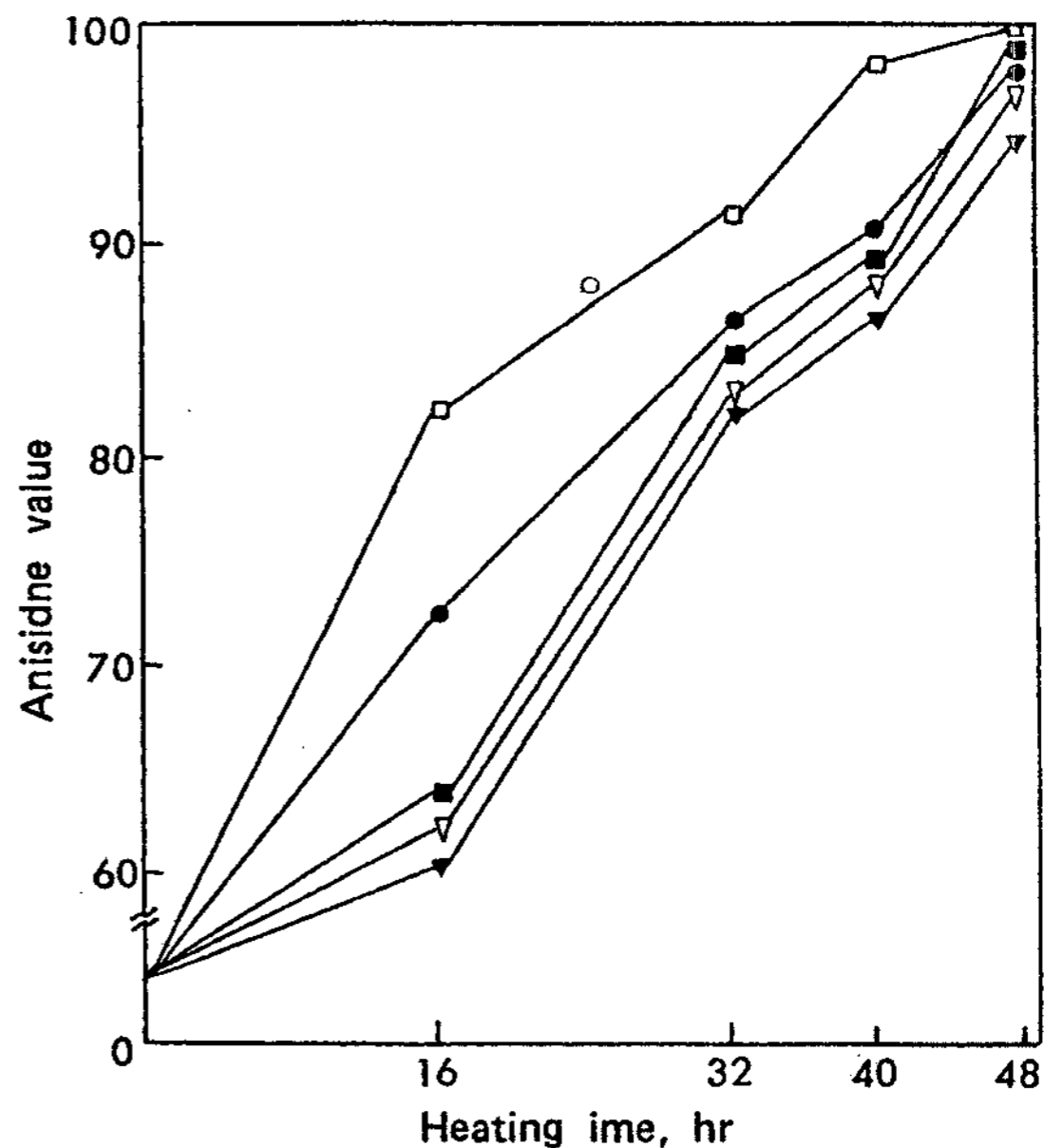


Fig. 3. Influence of natural antioxidants on the changes in anisidine value during thermally oxidized at 180°C .
Legends are the same as Fig. 1.

ry 추출물에서 다른 첨가구에 비하여 완만한 증가를 보였다. 이는 산화방지제의 효과에 의한 차이에 의한 결과로 추정된다. 이러한 결과는 팜유에 수분을 가열과정중 첨가하지 않았을때 일어나는 glyceride 자체 열화에 의한 현상이라는 Augustin의 결과⁸⁾와도 일치하였다.

아니시딘값은 16시간 가열시 0.6에서 60 이상으로 모든 첨가군이 급격한 증가를 보인후 가열시간이 길어질수록 증가속도가 완만해졌다. 이는 아니시딘값이 1차 생성물인 hydroperoxide가 2차생성물을 형성하는데, 이 과정 중에서 형성되는 알데히드류 중 불포화 알데히드류인 2,4-dienal 류와 잘 반응한다⁹⁾는데 그 원인이 있는 것으로 추정된다.

2. 가열중의 색도 변화

가열시간에 따른 색도의 변화는 Table 2와 같다. 가열시간의 경과에 따라 전체적으로 색도가 크게 변하였으며, 특히 16시간까지 전체적으로 급격한 변화를 보였다. 그러나 AR spice 첨가구는 완만하게 증가

하는 경향이 있었다. Tocopherol 첨가구는 32시간 가열경과 후 색도가 급격히 증가하였는데 이는 tocopherol 자체 산화물에 의한 결과로¹⁰⁾ 추정된다. Rosemary 추출물 및 감초추출물 첨가구는 비슷한 경향으로 가열시간에 따라 색도가 변화하였다.

3. AOM에 의한 산화 안정성

산화 방지제의 종류를 달리하여 가열시간에 따른 유지의 산화 안정성을 유도기간으로 산정하여 비교한 결과는 Table 3과 같다.

시료유인 팜유의 유도기간은 가열시간이 경과함에 따라 감소하였는데 무첨가군은 초기 유도기간이 46.8시간에서 4.2, 3.6, 2.7 및 1.2시간으로, rosemary 추출물은 초기 유도기간이 51시간에서 6.4, 4.0, 3.5 및 1.3시간으로 감소하였으며, 감초추출물의 초기 유도기간은 47.9시간에서 5.2, 3.8, 2.7 및 1.4시간으로, AR spice는 초기 59.9시간에서 8.4, 3.6 및 1.5시간으로, tocopherol은 초기 유도기간이 53.2시간에서 11.7, 4.4, 4.2 및 1.6시간으로 감소하였다.

Table 2. Influence of natural antioxidants on the changes in total color* during thermally oxidized at 180°C

Antioxidants	Thermal oxidation time (Hr)				
	0	16	32	40	48
Control	22	61	104	109	140
Tocopherol	22	64	77	132	136
AR Spice	23	50	65	71	84
Rosemary Extract	22	64	79	87	105
Glycyrriza Extract	23	72	83	92	112

* Total color = 10 Red + Yellow.

Table 3. Influence of natural antioxidants on the changes in induction period during thermally oxidized at 0°C

Antioxidants	Thermal oxidation time (Hr)				
	0	16	32	40	48
Control	46.8	4.2	3.6	2.7	1.2
Tocopherol	53.2	11.7	4.4	4.2	1.6
AR Spice	59.9	8.4	3.6	4.1	1.5
Rosemary Extract	51.0	6.4	4.0	3.5	1.3
Glycyrriza Extract	47.9	5.2	3.8	2.7	1.4

따라서 산화방지제의 종류에 따른 신선한 유지의 산화 안정성은 AR spice가 가장 좋았으며, tocopherol, rosemary 추출물, 감초추출물의 순서였으며, AR spice는 무첨가구에 비해 1.3배 정도, tocopherol은 1.14배 정도 안정성이 증가하였다. 그러나 가열시간이 경과됨에 따라 AR spice의 항산화력은 tocopherol에 비해 점차 떨어지는 경향을 보였다. rosemary 추출물 및 감초추출물 첨가구의 경우 16시간

부터 40시간 사이의 가열시간중에 비교적 완만하게 유도기간이 감소하는 현상을 보였다. 32시간 가열경과 후에는 산화방지제의 종류에 따라서 큰 유의차가 없이 변화가 일어나고 있었다.

4. 지방산 조성의 변화

가열시간에 따른 지방산 조성의 변화는 Table 4와 같다. 가열시간의 경과에 따라 가장 크게 영향을 받

Table 4. Influence of fatty acid composition of palm oil added in natural antioxidant thermally oxidized at 180°C

	Thermal oxidation time(hr)				
	0	16	32	40	48
Control					
C ₁₄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
C ₁₆	45.3	45.6	45.3	45.8	47.4
C ₁₈	4.2	4.8	5.0	4.9	5.0
C ₁₈₋₁	40.1	40.9	40.1	40.0	39.9
C ₁₈₋₂	8.1	7.6	7.4	7.0	6.7
AR Spice					
C ₁₄	1.1	1.2	1.1	1.0	1.2
C ₁₆	45.3	46.0	45.8	45.9	45.5
C ₁₈	4.2	4.4	4.8	4.8	4.9
C ₁₈₋₁	40.1	39.4	39.7	39.7	39.5
C ₁₈₋₂	8.1	7.6	6.8	6.9	6.8
Tocopherol					
C ₁₄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
C ₁₆	45.3	45.5	45.6	46.0	45.5
C ₁₈	4.2	4.4	4.7	4.8	4.9
C ₁₈₋₁	40.1	40.1	41.9	39.7	39.8
C ₁₈₋₂	8.1	8.2	7.9	7.6	7.0
Glycyrriza					
C ₁₄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
C ₁₆	45.3	45.9	45.9	45.5	45.3
C ₁₈	4.2	4.6	4.6	4.8	4.8
C ₁₈₋₁	40.1	40.0	40.0	40.0	39.5
C ₁₈₋₂	8.1	7.8	7.5	7.2	6.9
Rosemary extract					
C ₁₄	1.1	1.1	1.0	1.0	1.2
C ₁₆	45.3	45.8	45.8	45.6	45.8
C ₁₈	4.2	4.6	4.8	4.8	4.9
C ₁₈₋₁	40.1	40.4	39.6	40.0	39.7
C ₁₈₋₂	8.1	7.9	7.3	7.3	6.8

는것은 linoleic acid이다. 이는 가열에 의한 열화의 대표적인 현상으로 지방산 조성의 변화를 직접보여 주고있다. 즉 포화지방산의 함량은 거의 변화가 없었으나 불포화지방산중 linoleic acid 함량의 변화를 보면 초기함량이 8.1%였던것이 가열시간이 48시간이되면 무첨가구에선 6.7%로, AR spice 첨가구에서는 6.8%로, tocopherol 첨가구에서는 7.0%로, 감초추출물 첨가구에서는 6.9%로, rosemary추출물 첨가구에서는 6.8%로 각각 저하되었다. 그러나 이결과는 항산화제의 종류에 따라서 linoleic acid 함량의 변화는 미량으로 본 실험결과에 크나큰 영향을 주지는 못하였다. 이것은 khattab 등¹¹⁾의 결과와도 잘 일치되었다.

IV. 결 론

몇가지 천연 산화 방지제를 팜유에 첨가하여 가열하였을 때 일어나는 지방질의 산화정도를 나타내는 각종 이화학적 항수들과 지방산 조성 및 색도의 변화를 측정하여 이들 각각의 항산화력을 비교하였다. 사용한 여러가지 산화방지제중 천연 토코페롤의 경우, 색도의 변화가 심하였으나 그외 이화학적 항수들은 모두 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, AP spice의 경우는 산값과 AOM안정성이 좋지 않았으나 기타 다른이화학적 항수들이 안정되어 있었다. 산화방지제의 종류에 따른 linoleic acid의 함량을 가열시간별 측정한 결과 큰 차이가 없었다. 이상의 결과로 미루어 보아 tocopherol, AR spice의 순서로 항산화력이 우수한 것으로 측정되었으며, 감초추출물 및 rosemary 추출물은 팜유에 미치는 항산화력은 미약한 것으로 나타났다.

문 헌

1. Logani, M.K. and Davies, R.E.: Lipid Oxidation:

- biologic effects and antioxidants. *Lipids*, **15**, 485 (1980)
2. Uri, N: Mechanism of autoxidation. In *autoxidation and antioxidants*. Lundberg, W.O. (ed), Interscience, New York, pp. 133-169 (1961)
3. A.O.C.S.: Official and Tentative Methods, 3rd ed., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Chicago (1973)
4. 日本油化學會: 基準 油脂分析 試驗法, 日本油化學協會, 東京(1983)
5. Mecalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatography analysis. *Anal. Chem.* **38**, 514 (1966)
6. Laubil, M.W. and Bruttel, P.A.: Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 792 (1986)
7. 太田 靜行: 油脂食品の劣化とその防止, 幸書房, 東京, p. 261 (1977)
8. Ausustin, M.A. and Berry, S.K.: Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm oil during heating and frying. *J. Am. oil Chem. Soc.*, **60**, 1520 (1983)
9. Swoboda, P.A.T.: Presentation at conference on palm oil product technology in the eighties, Kuala Lumpur, Malaysia (1981)
10. 김현구, 신동화, 신호선: 알카리 정제와 에스테르화에 의한 미강유의 열안정성의 비교, 한국식품과학회지, **17**, 180 (1985)
11. Khattab, A.H., Khalifa, A.H. and Mirghani, S.: Stability of peroxidized oils and fats to high temperature heating, *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 689 (1974)