

Pentanal과 hexanal 측정에 의한 대두유의 산패도 측정

전호남 · 김재욱*

서울보건전문대학 전통조리과, *서울대학교 식품공학과

초록 : Headspace 가스크로마토그래피를 이용한 휘발성 산화생성물 분석으로 대두유의 산화진행도를 객관적으로 평가할 수 있는 방법을 연구하기 위하여, 휘발성 성분의 분리 방법으로 GC 주입부에 들어가는 splitless mode liner insert에 Tenax GC를 충전하여 휘발성 산화생성물을 포집 및 용출할 수 있는 방법을 고안하였다. 이 방법을 이용하여 polyethylene 용기에 포장된 대두유를 60°C에서 400 lux의 형광등을 12시간 주기로 점멸시켜 100일간 저장하고 휘발성 산화생성물의 변화를 분석한 결과와 관능검사 결과와의 상관 분석을 실시하여 headspace 가스크로마토그래피로, pentanal과 hexanal을 분석하면 대두유의 산화 진행도를 회귀식을 이용하여 평가할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 상기의 방법이 저장 온도를 달리한 대두유에도 적용이 가능한가를 알아보기 위하여 저장 온도를 20°C, 40°C 및 60°C로한 대두유의 pentanal과 hexanal을 가스크로마토그래피로 분석한 결과와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관 분석을 실시한 결과 pentanal(PE), hexanal(HE) 및 $\log(PE) \cdot \log(HE) \cdot \log(PE) \times \log(HE)$ 의 세 가지를 변수로 한 회귀식들의 상관 계수 값이 각각 0.941, 0.953 및 0.947로 다같이 높은 값을 보여 저장 온도가 다른 대두유의 경우에는 headspace 가스크로마토그래피로 분석한 pentanal과 hexanal이 대두유의 품질 지표 성분으로 이용 가능함을 알 수 있었다. 또한 널리 쓰이고 있는 산가, 과산화물가와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관 분석을 실시한 결과는 상관 계수의 값이 산가는 0.756, 과산화물가는 0.503으로 낮은 값을 보였다.

유지 제품은 대부분의 휘발성 성분이 지용성이므로 휘발성 성분의 증기압이 일반적인 식품에서의 증기압보다 상대적으로 떨어지고 통상의 용매 추출법으로는 분리가 어려운 문제점이 있다. 따라서 유지에서 휘발성 산화생성물을 분리하는 방법에 관해 많은 연구가 진행되었으며 특히 headspace gas 분석 방법에 대해 많은 연구가 진행되어왔다.⁽¹⁾ 이들 방법중 가장 널리 쓰이는 방법은 headspace vapor를 GC에 직접 주입(static headspace)하는 방법으로 Nawar와 Fager-son⁽²⁾에 의하여 개발되었고, Buttery와 Teanish⁽³⁾, Dupuy 등⁽⁴⁾에 의하여 개선되었으나 분리능이 나쁘고 수분이 함유된 식품을 분석할 경우에는 분석용 co-

lumn이 오염될 가능성이 많은 단점이 있었다. 따라서 Fore 등⁽⁵⁾은 수분을 제거하는 방법을 고안하였으며, Legendre 등⁽⁶⁾은 한 단계 더 발전시켜 지질과 액상의 식품도 분석할 수 있는 새로운 inlet system을 고안하였다. 그러나, 이와 같은 headspace vapor의 직접 주입 방법은 간단하고 시간이 적게 걸리는 장점은 있으나 headspace에 존재하는 휘발성 성분의 농도가 $10^{-11} \sim 10^{-5} \text{g(headspace)}$ 이어서 $10^{-7} \text{g/l (headspace)}$ 이상만을 분석할 수 있는 GC로는 주요 성분만이 분석 가능한 문제점이 있다. 한편, Tang과 Jennings⁽⁷⁾는 porous polymer를 이용하여 headspace 농축 방법을 개발하였고, 그 후 활성탄소에 흡착시킨 뒤 thermal

Key words : Soybean oil, rancidity, headspace gas chromatography, pentanal and hexanal, flavor score

Corresponding author : H. N. Chun

desorption을 하는 방법⁽⁸⁾이 개발되었으나, carbon 흡착 방법은 thermal desorption으로 인하여 artifact가 생성이 되는 문제점⁽⁹⁾이 있어, Tenax, Porapak, Chromosorb 등의 porous polymer를 이용하는 headspace 농축 방법⁽¹⁰⁾이 개발되었다.

그러나, 이들 방법도 휘발성 산화생성물의 분리시 precolumn을 사용하거나 별도의 thermal desorption unit를 부착하는 등 번거로운 단점이 있어, 전보⁽¹¹⁾에서 휘발성 산화생성물을 효율적으로 포집할 수 있는 방법을 고안하였으며, 그 방법을 이용하여 대두유를 60°C에서 400 lux의 형광등을 12시간 주기로 점멸시켜 저장하면서 휘발성 산화생성물의 변화를 분석한 결과와 관능검사 결과와의 상관 분석을 실시하여 headspace 가스크로마토그래피로 pentanal과 hexanal을 분석하면 대두유의 산화진행도를 회귀식으로 평가할 수 있다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 상기의 방법이 저장 온도를 달리한 대두유에도 적용이 가능한가를 알아보기 위하여 저장 온도를 달리한 대두유의 휘발성 산화생성물중 pentanal과 hexanal을 headspace 가스크로마토그래피로 분석한 결과와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관 분석을 실시하여 대두유의 산화진행도를 평가하고자 하였으며, 또한 널리 쓰이고 있는 산가, 과산화물가와 상기의 방법을 비교 분석하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 대두유는 제일제당 주식회사 제품으로서 0.9 l polyethylene(PE, 산소 투과도 : 100 cm³/m²·day·atm) 용기에 담고 뚜껑을 닫아 밀봉하고 70% PH와 20°C, 40°C 및 60°C의 항온 항습기에서 각 온도별로 보관하고 조도 400 lux의 형광등으로 12시간을 주기로 점멸시키면서 분석 시료로 사용하였다.

산가

산가는 AOAC 방법⁽¹²⁾에 의하여 식용유 1g에 들어 있는 유리 지방산을 중화하는데 소요되는 KOH의 mg수를 구하였다.

과산화물가

과산화물가는 AOAC 방법⁽¹³⁾에 의하여 1kg에 들어 있는 mg당량수를 구하였다.

휘발성 산화생성물의 분석

생성된 pentanal과 hexanal의 포집 및 분석은 전보⁽¹¹⁾와 동일한 방법으로 실시하였으며, 이때 GC는 flame ionization detector(FID)가 부착된 Hewlett Packard HP 5890A를 사용하였고, MS는 Hewlett Packard HP 59887A를 사용하였다.

관능검사

전보⁽¹¹⁾와 동일한 방법으로 실시하였다. 즉 시료의 관능검사는 60°C의 시료를 입안에 넣고 입을 통하여 숨을 3회 들이마신 후 코와 입을 통하여 느껴지는 산패취를 산패취가 매우 약하다 1점, 상당히 약하다 2점, 약하다 3점, 조금 약하다 4점, 보통이다 5점, 조금 강하다 6점, 강하다 7점, 상당히 강하다 8점, 매우 강하다 9점으로 구분하여 측정하도록 하였다.

산가, 과산화물가, pentanal·hexanal과 관능 검사와의 상관분석

상기의 방법에 의해 측정한 산가, 과산화물가, 휘발성 산화생성물중 pentanal과 hexanal의 분석 결과와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관분석은 statistical analysis system(SAS)⁽¹⁴⁾을 이용하여 실시하였다.

결과 및 고찰

산가의 변화

대두유를 20°C, 40°C 및 60°C에서 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시켜 저장하면서 측정된 산가의 변화는 Fig. 1과 같다. 즉, 초기 산가는 0.014이었으며 다같이 저장 기간이 길수록 전반적으로 높아지고 저장 온도가 높아질수록 산가가 많이 증가되는 경향을 보였으며 20°C에서 90일 경과후는 0.016, 40°C에서 100일 경과후는 0.023, 60°C에서 100일 경과후는 0.083으로 변화하였다.

과산화물가의 변화

대두유를 20℃, 40℃ 및 60℃에서 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시켜 저장하면서 측정한 과산화물가의 변화는 Fig. 2와 같다. 즉, 초기 과산화물가는 0.64이었으며 20℃의 경우는 비교적 직선적으로 변화하여 90일 경과후 1.87의 값을 보였고, 40℃의 경우는 40일까지는 증가하였으나 그 이후는 다소 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 또한 60℃의 경우는 50일 후에 2.67로 최고점에 다다른후 감소하는 경향을 보였다. 이와같은 결과는 Sherwin⁽¹⁵⁾의 연구 결과와 일치하는 것으로 밀폐 용기에 보관하는 경우는 headspace에 있는 산소나 용존 상태로 존재하는 산소가 소모된 후에는 hydroperoxide의 생성보다는 hydroperoxide가 분해되어 휘발성 성분 등의 2차 산화생성물로 변화하는 경향이 상대적으로 큰 까닭이라고 생각된다.

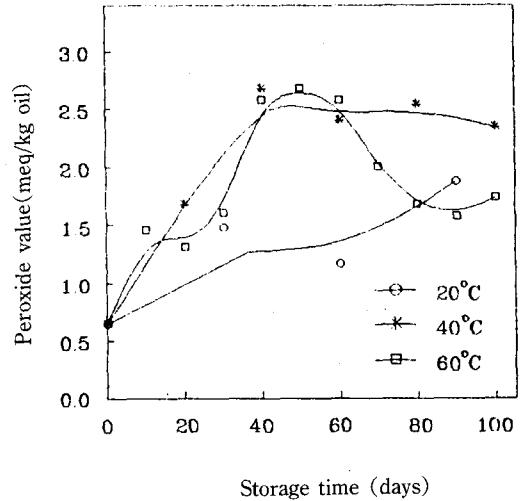


Fig. 2. Effect of storage temperature on the peroxide value of soybean oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage.

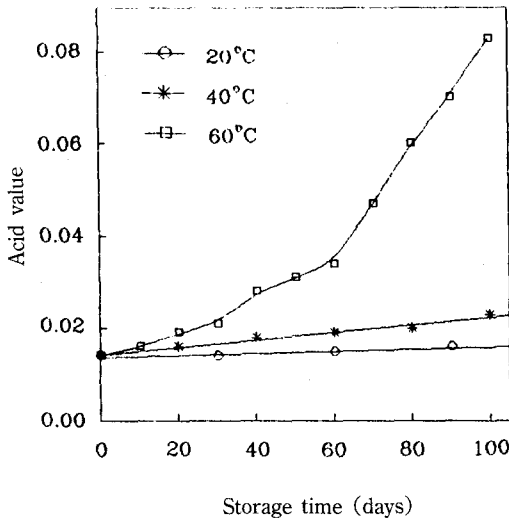


Fig. 1. Effect of storage temperature on the acid value of soybean oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage.

Pentanal과 hexanal의 변화

20℃, 40℃ 및 60℃에서 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시키면서 저장한 대두유에서 생성되는 pentanal의 변화는 Fig. 3과 같고, hexanal의 변화는 Fig. 4와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 초기값은 pentanal이 0.83mg/kg oil, hexanal은 4.62mg/kg oil이었고, pentanal은 20℃에서 90일간 저장한 후 5.98

kg/kg oil의 값을 보였고, 40℃에서 100일간 저장한 후에는 8.30mg/kg oil의 값을 보였으며 60℃에서 100일간 저장한 후에는 13.11mg/kg oil로 증가하였다. 또한 hexanal은 20℃에서 90일간 저장한 후에는 22.88 mg/kg oil로, 40℃에서 100일간 저장한 후에는 27.86 mg/kg oil로, 60℃에서 100일간 저장한 후에는 34.51 mg/kg oil로 각각 증가하였다.

산가, 과산화물가, pentanal·hexanal과 관능 검사와의 상관분석

전보⁽¹¹⁾의 연구 결과에서 60℃에서 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시키면서 저장한 대두유의 산화진행도를 측정하는 지표 성분으로 headspace 가 스크로마토그래피로 분석한 pentanal과 hexanal이 관능검사 결과와 0.990이상의 높은 상관 계수를 보여 품질 지표 성분으로서 이용 가능함을 밝힌 바 있다. 따라서 다른 온도에서 저장한 대두유에도 적용 가능함을 알아보기 위해 앞에서 구한 20℃, 40℃ 및 60℃에서의 저장중 산가, 과산화물가, pentanal·hexanal의 변화값의 회귀식을 이용하여 구한 관능검사 예측치와 관능검사 실측치 간의 상관 분석을 한 결과는 Table 1과 같다. 즉 산가와 과산화물가의 측정값,

산가와 과산화물가를 곱한 값, pentanal과 hexanal의 측정값, pentanal과 hexanal을 곱한값, 각 성분의 값에 log를 취한 값과 재품을 취한 값 등을 변수로하여 회귀식을 구한 결과 판능검사 예측치와 실측치간의 상관 계수의 값이 산가는 0.756, 과산화물가는 0.503으로 낮았으나, pentanal(PE), hexanal(HE) 및 log

(PE) · log(EH) × log(HE)의 세가지를 변수로한 회귀식들은 상관 계수의 값이 각각 0.941 및 0.947로 다같이 매우 높은 값을 보여 저장 온도가 다른 대두유의 경우에도 headspace 가스크로마토그래피를 이용하여 분석한 pentanal과 hexanal이 대두유의 품질 지표 성분으로 이용 가능함을 알 수 있었다.

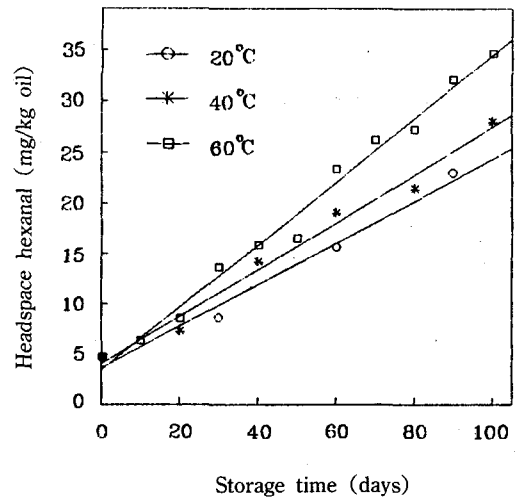
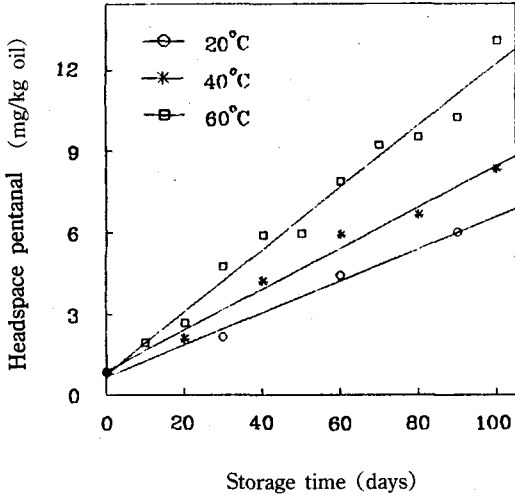


Fig. 3. Effect of storage temperature on the headspace pentanal of soybean oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage.

Fig. 4. Effect of storage temperature on the headspace hexanal of soybean oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage.

Table 1. Regression analyses of quality indice and sensory score of soybean oil in polyethylene bottle after 100 days storage at 20°C, 40°C and 60°C with daily 12 hours fluorescent light

Independent variables	Regression equation	Correlation coefficient
Acid value(AV) (mg KOH/g oil)	$y = 1.5935 + 61.0752(AV)$	0.756 ^{a)}
Peroxide value(POV) (meq/kg oil)	$y = 1.1668 + 1.2141(POV)$	0.503
Pentanal(PE) (mg/kg oil)	$y = 0.9430 + 0.4406(PE)$	0.941 ^{b)}
Hexanal(HE) (mg/kg oil)	$y = 0.5562 + 0.6138(HE)$	0.953 ^{b)}
Log(PE) · log(HE) · log(PE) × log(HE)	$y = 0.5424 - 1.2660 \times \log(PE) + 0.4593 \times \log(HE) + 0.7868 \times \log(PE) \times \log(HE)$	0.947 ^{b)}

a) Statistically significant at the 95% confidence level

b) Statistically significant at the 95% confidence level

참고문헌

1. Droze, J. and Novak, J. : J. Chromatogr., 165 : 141 (1979)
2. Nawar, W.W. and Fagerson, I.S. : I.S. : Food Technol., 16 : 107 (1962)
3. Buttery, R.G. and Teranishi, R. : J. Agric. Food Chem., 11 : 504 (1963)
4. Dupuy, H.P., Fore, S.P. and Goldblatt, L.A. : J. Am. Oil Chem. Soc., 50 : 340 (1973)
5. Fore, S.P., Legendre, M.G. and Fisher, G.S. : J. Am. Oil Chem. Soc., 55 : 482 (1978)
6. Legendre, M.G., Fisher, G.S., Schuller, W.H., Dupuy, H.P. and Rayner, E.T. : J. Am. Oil Chem. Soc., 56 : 552 (1979)
7. Tang, C.S. and Jennings, W.G. : J. Agric. Food Chem., 15 : 24 (1967)
8. Paillard, N. : Fruits, 20 : 189 (1965)
9. Baigrie, B.D., Laurie, W.A. and McHale, D. : In 'Progress in Flavor Research 1984', Adda, J. (ed), Elsevier, Amsterdam, p.577~582 (1985)
10. Tassan, C.G. and Russell, G.F. : J. Food Sci. 39 : 64 (1974)
11. 전호남, 김재욱 : 한국농화학회지, 34 (2):154 (1991)
12. AOCS : Official and Tentative Methods, Walker, R.C. (ed), American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 3a×63 (1986)
13. AOCS : Official and Tentative Methods, Walker, R.C. (ed), American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8×53 (1986)
14. SAS Institute : In 'SAS/STAT Guide for Personal Computers', Cary, North Carolina, pp.1~99 (1985)
15. Sherwin, E.R. : In 'Flavor Chemistry of Fats and Oils', Min, D.B. and Smouse, T.H. (ed), American Oil Chemists' Society, pp.155~173 (1985)

Evaluation of soybean oil rancidity by pentanal and hexanal determination

Ho-Nam Chun and Ze-Uook Kim* (Department of Traditional Cuisine, Seoul Health Junior College, *Department of Food Science and Technology, Seoul National University Suwon 441-744, Korea)

Abstract : Several commercial soybean oils were stored at 20°C, 40°C and 60°C with daily exposure of fluorescent light for 12 hours and evaluated their rancidity by headspace gas chromatographic analysis of pentanal and hexanal. The data of gas chromatographic analysis was compared with organoleptic flavor evaluation. For headspace gas chromatographic analysis, the volatile compounds were recovered by porous polymer trap and flushed into a fused silica capillary column at 250°C. The pentanal and hexanal separated were identified by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometric method. The results showed that the contents of pentanal and hexanal were linearly increased during storage for 100 days. A very simple linear relationship was found between organoleptic flavor scores and amounts of two volatile compounds with very high correlation coefficient. A similar linear relationship was also obtained for acid and peroxide value with sensory data. This results suggested the possible implication of pentanal and hexanal as an quality index for rancidity evaluation of soybean oil.