Hanguk Nonghwahak Hoechi
(J. Korean Agric. Chem. Soc.)
35(1), 36~41(1992)

Headspace 가스크로마토그라피를 이용한 식용유의 산패도 측정

전호남 · 김재욱*
서울보건전문대학 전통조리과, *서울대학교 식품공학과

초록 : 면실유, 옥배유 및 채종유의 산패도를 신속하고 재현성 있게 측정하고자 60℃ 및 70℃로 저장한 식용유의 pentanal과 hexanal을 headspace 가스크로마토그라피 방법으로 분석하였고, 그 결과를 관능검사 결과와 상관분석을 실시하였다. Headspace 가스크로마토그라피 방법에서 휘발성 산화생성물의 포집 및 용출은 cold trap-thermal desorption 방법으로 실시하였으며, GC 주입부에 들어가는 splitless mode glass liner insert에 Tenax GC를 충전하여 사용하였다. 23종의 휘발성 산화생성물이 gas chromatography 및 gas chromatography-mass spectrometry에 의하여 검출되었으며, 저장 기간에 따른 pentanal과 hexanal의 함량 변화와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과의 상관분석을 실시한 결과, pentanal(PE), hexanal(HE) 및 log(PE) · log (HE) · log(PE)×log(HE)의 세 가지를 변수로 한 회귀식의 상관계수의 값이 각각 0.831, 0.866 및 0.896으로 다같이 높을 값을 보였다. 따라서 headspace 가스크로마토그라피를 이용하여 면실유, 옥배유 및 채종유의 휘발성 산화생성물 중 pentanal과 hexanal을 분석하면 각각의 식용유의 산패도를 객관적으로 평가할 수 있음을 알 수 있었다(1991년 12월 23일 접수, 1992년 2월 8일 수리).

지질의 산화는 매우 복잡한 과정으로 생성된 산화생성물이 산패를 일으키게 되므로 과학적인 평가 방법에 대하여서도 많은 연구가 진행되었는데, 1940년대에 Moser 등[1]이 식용유 flavor에 대한 관능검사에 통계적인 처리 방법을 도입하여 탈취 최적 조건을 찾는 연구를 한 이후 40여년 간 사람의 관능 감각에 의한 여러 가지 검사 방법[2]이 연구되어 이것이 객관적인 분석 방법으로 인정되기에 이르렀다. 그러나, 이들 관능검사 방법은 재현성이 떨어지고, 시간이 오래 걸리는 등 반복적인 분석에는 적합하지 못하였다. 따라서 과산화물가, thiobarbituric acid, conjugated diene method, oxirane test 등의 물리 화학적인 방법이 개발되었는데 이들 방법들도 여러 가지 단점을 갖고 있다. 1960년대부터는 GC를 이용한 방법이 식용유에 이용되기 시작하여 packed column을 이용한 가스크로마토그라피 방법으로 지질의 산화생성물을 분석하는 방법에 관하여 연구[3]를 하였으나, 이들 방법은 liquid phase의 bleeding으로 재현성이 떨어지는 단점이 있어, capillary column을 사용하는 방법들이 고안되었고, 이후 수분이 함유된 식품을 분석할 경우 수분을 제거하여 분석용 column의 오염을 방지할 수 있는 방법, 지질과 액상식품도 분석할 수 있는 새로운 방법, headspace 가스의 농축 방법 등이 개발되었다.[4-6] 또한, GC 분석 결과를 관능검사 결과와 상관시키고자 하는 많은 연구[7]가 이루어졌으며, 휘발성 산화생성물을 동정하기 위하여 분리하는 방법[8]에 대해서도 많은 연구가 진행되어 왔으나, 대부분의 휘발성 성분의 한계값(threshold value)이 낮고, 분자량이 다양하고 불안정할 뿐만 아니라 많은 성분으로 구성되어 있으므로 시료에 따라 적당한 분리 방법을 선택하는데 많은 어려움이 있다.

따라서 본 연구실에서는 cold trap-thermal desorption에 의한 headspace 가스크로마토그라피 분석 방법으로 면실유, 옥배유 및 채종유의 산패도를 신속하고 재현성 있게 측정하고자 각각의 식용유를 저장하면서 휘발성 산화생성물 중 pentanal과 hexanal의 함량 변화를 headspace 가스크로마토그라피로 분석하였고, 그 결과와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관 분석을 실시하여 상기의 식용유의 산패도를 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에 사용한 식용유는 제일제당 주식회사의 면

Key words : Cottonseed oil, corn oil, rapeseed oil, rancidity, headspace gas chromatography, flavor score
Corresponding author : Z. U. Kim

실유, 옥배유 및 채종유로서 0.9 *l* polyethylene(PE, 산소투과도 : 100 $cm^3/m^2 \cdot day \cdot atm$) 용기에 담은 후 뚜껑을 닫아 밀봉하고 4℃의 저온 창고에 보관하면서 사용하였다. 휘발성 산화생성물의 분리 및 동정은 60℃에서 100일간 저장한 시료를 가지고 실시하였고, 식용유의 산패도 측정은 식용유를 비이커에 담아 60℃ 및 70℃의 온도로 저장하되 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시켜 보관하면서 분석 시료로 사용하였으며, flame ionization detector(FID)가 부착된 Hewlett Packard 5840A gas chromatograph로 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 또한 지방산 분석용 methylation 시약은 Tokyo Kasei사의 BF_3-Methanol을, 휘발성 산화생성물 흡착용 porous polymer는 Alltech사의 Tenax GC(80/100 mesh)를 사용하였으며, 지방산 표준품과 휘발성 산화생성물 표준품 중 hexanal과 1-pentanol은 Sigma사의 것을 사용하였고, n-octane, 1-octen-3-ol, t-2-hexenal, t-2-octenal, t-2-octenal, t-2-nonenal은 Tokyo Kasei사, pentanal과 heptanal은 Wako사, t,t-2,4-heptadienal과 t,t-2,4-decadienal은 CA Aromatics사, 1-penten-3-ol과 t-2-heptenal은 Aldrich사의 것을 사용하였으며 기타 시약은 Merck사의 특급시약을 사용하였다.

산 가

산가는 AOAC 방법[9]에 의하여 식용유 1g에 들어 있는 유리 지방산을 중화하는데 소요되는 KOH의 mg수를 구하였다.

휘발성 산화생성물의 포집 및 용출

휘발성 산화생성물의 포집 및 용출은 전과 김 등[10]의 방법으로 실시하였다. 즉 Tenax GC를 이용한 흡착 방법으로 휘발성 산화생성물을 포집하였고 porous polymer trap으로는 Tenax GC 0.07g을 넣은 GC splitless mode glass liner를 사용하였고, 이 때 포집은 시료 300 g과 내부 표준 물질(dodecane) 2 μl를 수기에 넣고 porous polymer trap을 연결한 후 He 가스의 유속을 80 ml/min로 조절하고 시료를 60℃로 가열하면서 1시간 하였다. 또한 porous polymer trap에 포집된 휘발성 산화생성물의 용출은 thermal desorption 방법으로 하였다. 즉, 휘발성 산화생성물이 포집된 porous polymer trap를 상온까지 미리 식힌 GC 주입부에 넣고 GC 주입부를 닫은 후, 주입부의 온도를 250℃까지 상승시켜 용출하였다. 이 때 용출된 휘발성 산화생성물은 분리능을 좋게하기 위하여 capillary column의 앞부분 50 cm를 직경이 6 cm 정도 되게 감고 dry ice와 아세톤을 넣은 Dewar flask에 담아 10분간 cold trap하였으며 이 때 가스의 유속은 0.9 ml/min가 되게 하였다.

Table 1. Fatty acid composition of vegetables oils used in the experiments (Unit=% area)

Fatty acid	$C_{14:0}$	$C_{16:0}$	$C_{16:1}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$
Cottonseed oil	0.7	19.8	0.6	2.3	20.3	55.2	1.1
Corn oil	—	10.4	0.2	1.8	26.8	58.9	1.9
Rapeseed oil	0.1	3.9	0.2	1.6	60.0	23.4	10.8

휘발성 산화생성물의 분석

상기와 같이하여 capillary column의 앞부분에 cold trap된 산화생성물은 GC 및 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)로 분리 동정하였다. GC는 FID가 부착된 Hewlett Packard HP 5890A를, MS는 Hewlett Packard HP 59887A를 사용하였고, OV-101 fused silica capillary column(50 m×0.2 mm)을 사용하여 질소가스의 유속을 30 ml/min가 되게 하고 oven의 온도를 35℃에서 5분간 머무른 후 7℃/min로 180℃까지 상승시키고, 그 온도에서 5분간 유지하여 분석하였으며, 주입부 및 검출기의 온도는 각각 250, 280℃로 하였다. 검출기의 질소가스 유속은 0.9 ml/min, 수소가스의 유속은 40 ml/min, 공기의 유속은 300 ml/min, auxillary gas의 유속은 12 ml/min로 조절하여 splitless mode로 분석하였다.

관능검사

관능검사는 Moser 등[11]의 방법을 변형하여 실시하였다. 즉, 선정된 8명의 관능검사 요원을 산패취를 갖는 대두유로 훈련을 시킨 후, 시료의 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 측정하였다. 이 때 시료의 관능검사는 온도 60℃의 시료를 입 안에 넣고, 입을 통하여 숨을 3회 들이마신 후 코와 입을 통하여 느껴지는 산패취를 측정하도록 하였다.

휘발성 산화생성물과 관능검사 결과와의 상관분석

상기의 방법에 의해 측정한 휘발성 산화생성물의 분석결과와 관능검사에 의한 산패취 측정 결과와의 상관분석은 statistical analysis system(SAS)[12]을 이용하여 실시하였다.

결과 및 고찰

휘발성 산화생성물

60℃에서 100일간 저장한 면실유, 옥배유 및 채종유의

휘발성 산화생성물을 GC로 분석한 chromatogram은 Fig. 1, 2 및 3과 같고 각 피크의 성분을 GC-MS로 동정한 결과는 Table 2와 같다. 즉, 세 가지의 식용유 모두 여러 가지 휘발성 산화생성물 중 pentanal과 hexanal의 함량이 비교적 많았는데, 이와 같은 결과는 대두유의 휘발성 산화생성물에 관한 전과 김의 연구 결과[10]와 유사한 것으로, 이것은 세 가지 식용유 모두 oleic acid와 linoleic acid의 함량이 전체 지방산의 80% 정도를 차지하고 있기 때문인 것으로 판단되며, 유지가 산화되면 pentanal은 linoleic acid의 13-hydroperoxide로부터 생성되며 hexanal은 oleic acid의 10-hydroperoxide로부터 생성된다고 보고[13]되어 있다. 그러나, Snyder 등[14]과 Dupuy 등[15]이 2,4-decadienal과 2,4-heptadienal이 검출되었다고 한 반

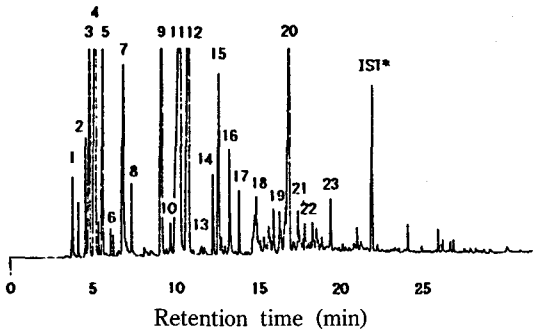

Fig. 1. Gas chromatogram of headspace volatiles in cottonseed oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage at 60°C with daily 12 hours fluorescent light.
*IST : Internal standard

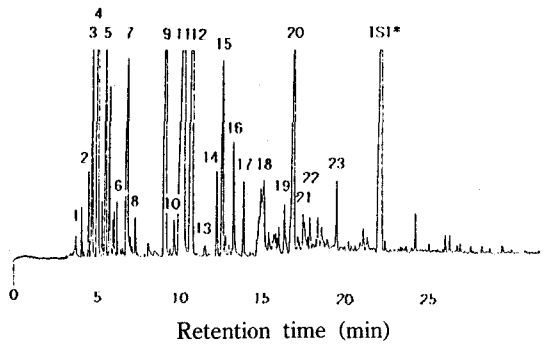

Fig. 2. Gas chromatogram of headspace volatiles in corn oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage at 60°C with daily 12 hours fluorescent light.
*IST : Internal standard

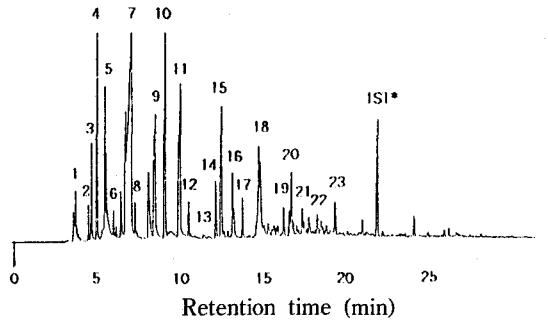

Fig. 3. Gas chromatogram of headspace volatiles in rapeseed oil packed in polyethylene bottle after 100 days storage at 60°C with daily 12 hours fluorescent light.
*IST : Internal standard

Table 2. Identification of volatile compounds in cottonseed, corn and rapeseed oils after 100 days storage at 60°C with daily 12 hours fluorescent light

Peak No.	Retention time (min)	Volatile compound	M.W.	Mass spectrum : 8 highest peaks m/z (% relative intensity)
1	3.53	Pentane	72	43(100), 42(58), 41(40), 27(35), 29(24), 39(14), 57(12), 72(9)
6	6.76	Pentanal	86	44(100), 58(45), 57(30), 41(24), 43(21), 45(12), 42(8), 55(6)
9	9.51	1-Pentanol	88	42(100), 55(96), 70(94), 41(59), 57(27), 43(26), 6(19), 69(12)
10	10.03	Hexanal	100	56(100), 44(90), 57(63), 41(46), 43(42), 72(33), 55(21), 45(19)
11	10.70	n-Octane	114	43(100), 41(38), 29(35), 57(34), 85(30), 27(29), 71(23), 56(18)
12	11.69	t-2-Hexenal	98	69(100), 55(88), 41(86), 83(79), 57(57), 42(55), 98(32), 43(22)
16	14.04	Heptanal	114	70(100), 44(69), 55(55), 43(52), 57(45), 41(42), 71(31), 42(30)
17	15.01	t-2-Heptenal	112	83(100), 55(93), 41(69), 57(66), 56(61), 70(56), 69(53), 68(45)
19	17.22	Decane	142	43(100), 57(82), 41(43), 29(38), 71(30), 27(28), 85(21), 56(18)
21	18.14	t-2-Octenal	126	70(100), 55(75), 83(66), 41(63), 57(57), 69(51), 82(36), 42(27)
22	19.74	Undecane	156	43(100), 57(85), 41(43), 29(39), 71(36), 27(23), 85(21), 42(16)
23	22.39	Dodecane(IST*)	170	43(100), 57(92), 41(47), 71(43), 29(41), 27(26), 85(25), 55(16)

*IST : Internal standard

면, 본 연구의 결과에서는 이들 성분이 전혀 나타나지 않은 것은 이들이 휘발성 산화생성물을 포집하는 온도를 180℃ 정도의 높은 온도에서 하였기 때문에 headspace에 존재하는 성분 이외에 휘발성이 약한 이들 성분이 검출되었던 것으로 판단되며, Swoboda와 Lea[16]는 낮은 온도에서의 주요 휘발성 산화생성물은 hexanal이고 열분해에 의해 2,4-decadienal과 같은 성분이 생성된다고 발표한 바 있다. 또한 전과 김[10]은 60℃에서 100일간 저장한 대두유의 휘발성 산화생성물을 headspace 가스크로마토그라피로 분석하여 pentanal과 hexanal이 관능검사 결과와 0.990 이상의 높은 상관계수를 보여 대두유의 산화진행도를 측정하는 품질 지표 성분으로서 이용이 가능하다고 하였다.

Pentanal의 변화

면실유, 옥배유 및 채종유를 60℃ 및 70℃에서 400 lux의 형광등을 12시간 주기로 점멸시켜 3주간 저장하면서 pentanal의 변화를 분석한 결과는 Fig. 4 및 5와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 pentanal의 초기값은 면실유가 0.86 mg/kg oil, 옥배유가 0.68 mg/kg oil, 채종유가 0.80 mg/kg oil으로 비교적 차이가 없었으며, 이 때의 산가는 각각 0.022, 0.132 및 0.069로 옥배유가 상대적으로 높았다. 또한 60℃ 20일 저장 후에는 pentanal의 함량이 면실유, 옥배유 및 채종유가 각각 25.19 mg/kg oil, 20.04 mg/kg oil 및 28.77 mg/kg oil로 채종유가 비교적 높은 값을 보였고, 70℃ 21일 저장 후에는 각각 19.11 mg/kg oil, 13.85 mg/kg oil 및 16.17 mg/kg oil로 면실유가 비교적 높은 값을 보였다.

Hexanal의 변화

면실유, 옥배유 및 채종유를 60℃ 및 70℃에서 400 lux의 형광등을 12시간 주기로 점멸시켜 3주간 저장하

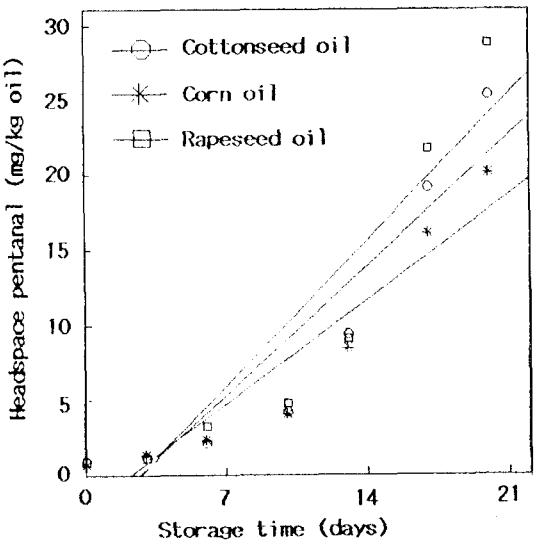

Fig. 5. Changes of headspace pentanal content in cottonseed, corn and rapeseed oils stored at 70°C.

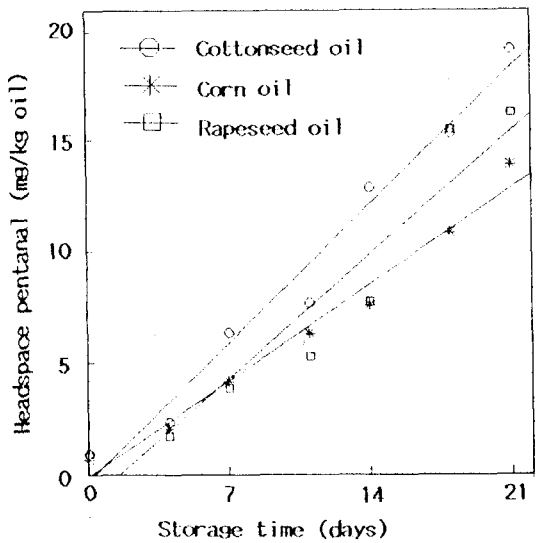

Fig. 4. Changes of headspace pentanal content in cottonseed, corn and rapeseed oils stored at 60°C.

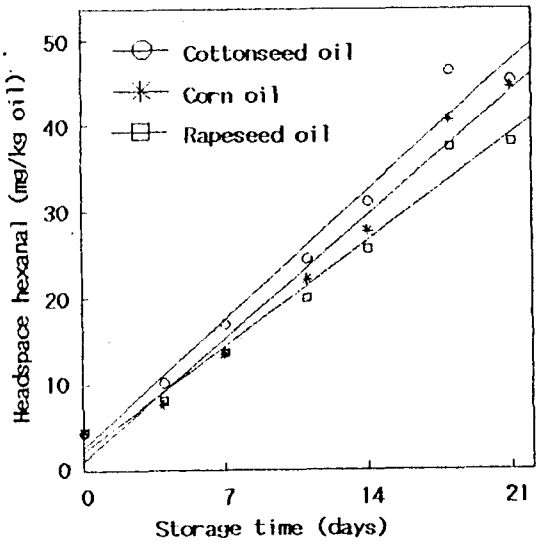

Fig. 6. Changes of headspace hexanal content in cottonseed, corn and rapeseed oils stored at 60°C.

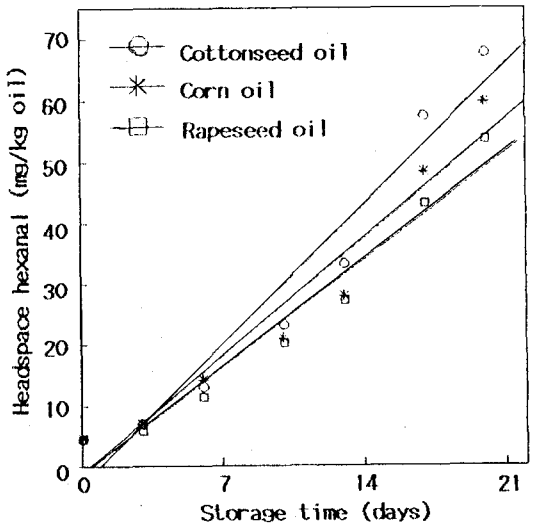

Fig. 7. Changes of headspace hexanal content in cottonseed, corn and rapeseed oils stored at 70°C.

Table 3. Comparison between actual and predicted sensory scores of cottonseed, corn and rapesseed oils. The predicted values were obtained from regression equation

	Actual sensory score	Predicted sensory score		
		RE 1[b]	RE 2	RE 3
Correlation coefficient	1.00	0.831[a]	0.866[a]	0.896[a]
Mean	3.75	3.66	3.91	3.68
Standard deviation	1.87	2.22	2.21	2.14
Minimum score	1.10	1.24	1.25	1.23
Maximum	8.30	13.62	11.63	9.09

[a] Statistically significant at the 95% confidence level
[b] Regression equations : RE 1; $y=0.9430+0.4406\cdot(PE)$, RE 2; $y=0.5562+0.6138\cdot(HE)$, RE 3; $y=0.5424-1.2660\cdot\log(PE)+0.4593\cdot\log(HE)+0.7868\cdot\log(PE)\cdot\log(HE)$, where, PE; Headspace pentanal content (mg/kg oil), HE; Headspace hexanal content (mg/kg oil)

면서 hexanal의 변화를 분석한 결과는 Fig. 6 및 7과 같다.

그림에서 보는 바와 같이 hexanal의 초기값은 면실유가 4.25 mg/kg oil, 옥배유가 4.42 mg/kg oil, 채종유가 4.35 mg/kg oil로 비교적 차이가 없었으며, 60℃ 20일 저장 후에는 hexanal의 함량이 면실유, 옥배유 및 채종유가 각각 45.21 mg/kg oil, 44.41 mg/kg oil 및 37.99 mg/kg oil로 면실유, 옥배유, 채종유의 순서로 높은 값을 보였으며, 70℃ 21일 저장 후에도 각각 67.63 mg/kg oil, 59.60 mg/kg oil 및 53.46 mg/kg oil로 면실유, 옥배유, 채종유의 순서로 높은 값을 보였다.

Pentanal hexannal과 관능검사와의 상관분석

면실유, 옥배유 및 채종유를 60℃ 및 70℃의 온도에서 400 lux의 형광등을 12시간을 주기로 점멸시켜 3주간 저장하면서 분석한 pentanal과 hexanal의 함량 변화로부터 얻은 회귀식을 이용하여 구한 관능검사 예측치와 관능검사 실측치 간의 상관 분석을 한 결과는 Table 3과 같다. 즉 pentanal의 측정값, hexanal의 측정값, pentanal과 hexanal을 곱한 값, 각 성분의 값에 log를 취한 값 및 제곱을 취한 값 등을 변수로 하여 회귀식을 구한 결과, 관능검사 예측치와 실측치 간의 상관계수의 값이 pentanal(PE) 및 hexanal(HE)이 각각 0.831 및 0.866으로 비교적 높은 값을 보였고, 특히 log(PE)·log(HE)·log(PE)×log(HE)을 변수로 한 회귀식에서 구한 관능검사 예측치와 실측치 간의 상관계수의 값은 0.896으로 매우 높은 값을 보였다. 따라서 headspace 가스크로마토그라피를 이용하여 면실유, 옥배유 및 채종유의 휘발성 산화생성물 중 pentanal과 hexanal을 분석하면 각각의 식용유의 산패도를 객관적으로 평가할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Moser, H.A., Dutton, H.J., Evans, C.D. and Cowan, J.C. : Food Technol., 4 : 105(1950).
2. Waltking, A.E. and Zmachinski, H. : J. Am. Oil Chem. Soc., 58 : 227(1981).
3. Waltking, A.E. and Goetz, A.G. : CRC Crit. Rev. in Food Sci. and Nutr., 19 : 99(1983).
4. Fore, W.P., Legendre, M.G. and Fisher, G.S. : J. Am. Oil Chem. Soc., 55 : 428(1978).
5. Legendre, M.G., Fisher, G.S., Schuller, W.H., Dupuy, H.P. and Rayner, E.T. : J. Am. Oil Chem. Soc., 56 : 552(1979).
6. Tang, C.S. and Jennings, W.G. : J. Agric Food Chem., 15 : 24(1967).
7. Dupuy, H.P., Rayner, E.T. and Wadsworth, J.I. : J. Am. Oil Chem. Soc., 53 : 628(1976).
8. Heath, H.B. and Reineccius, G. : In 'Flavor Chemistry and Technology', Avi, Connecticut, p. 1-42 (1986).
9. AOCS : Official and Tentative Methods, Walker, R. C.(ed), American Oil Chemists' Society, Champaign,

IL, Method Cd 3ax63(1986).
10. 전호남, 김재욱 : 한국농화학회지, 34(2) : 154(1991).
11. Moser, H.A., Jaeger, C.M., Cowan, J.C. and Dutton, H.J. : J. Am. Oil Chem. Soc., 24 : 291(1947).
12. SAS Institute : In 'SAS/STAT Guide for Personal Computers', Cary, North Carolina, p. 1-99(1985).
13. Frankel, E.N., Neff, W.E. and Selke, E. : Lipids, 16 : 279(1981).
14. Snyder, J.M., Frankel, E.N. and Selke, E. : J. Am. Oil Chem. Soc., 62 : 1675(1985).
15. Dupuy, H.P., Rayner, E.T. and Wadsworth, J.I. : J. Am. Oil Chem. Soc., 53 : 628(1976).
16. Swoboda, P.A.T. and Lea, C.H. : J. Sci. Food Agric., 16 : 680(1965).

Evaluation of vegetable oil rancidity by headspace gas chromatographic analysis

Ho-Nam Chun and Ze-Uook Kim*(Department of Traditional Cuisine, Seoul Health Junior College, Songnam 461-250, Korea, *Department of Food Science and Technology, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea)

Abstract : Several commercial cottonseed, corn and rapeseed oils were stored at 60℃ and 70℃ 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℃. Twenty-three GC peaks were identified on the basis of relative retention time of reference compounds and gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the contents of pentanal and hexanal were linearly increased during storage. A very simple linear relationship was found between organoleptic flavor scores and amounts of two volatile compounds with very high correlation coefficient. This results suggested the possible implication of pentanal and hexanal as an quality index for rancidity evaluation of cottonseed, corn and rapeseed oils.