

# 팜(PALM) 기름 안정성 향상을 위한 항산화제 적정첨가조건 조사

## Studies on the Find out of Optimum Condition with Treated Antioxidants for the Stability of PALM Oil after Frying

### ○ 목 차

Abstract

I. 서론

II. 시험재료 및 방법

III. 결과 및 고찰

IV. 요약

李 亨 載\*  
Lee, Hyung Jae

李 聖 甲\*\*  
Rhee, Seong Kap

### Abstract

The effect of heat treatment and the order of antioxidants treatment toward the thermally oxidized palm oil which has been stored at 60°C was studied. The summerized results of this study are as follows;

1. In the accelerated autoxidation condition, tocopherol showed no distinct effect on the changes of peroxide of value between added tocopherol samples pre- and post treatment by heating. But, rosemary extract showed opposite result. It was supposed that rosemary extract had lower thermostability than tocopherol, because rosemary extract lost it's antioxidative activity during heating process.

2. The changes of acid value and anisidine value were more affected by heat treatment than the order of antioxidant treatment.

3. The oxidative stability measured by OSI showed same tendency as peroxide value. That is, the antioxidative activity of tocopherol in palm oil was more dependent on addition of antioxidants than heat treatment, but the rosemary extract had opposite character for antioxidative action in palm oil.

### I. 서론

식품 중의 지방질은 3대 영양소의 하나로서 탄수화물, 단백질과 함께 중요한 열량원이고 지용성 비타민과 미량성분의 운반 기능 외에 식품의

풍미 부여와 조직감 개선에도 중요한 성분이다.

이러한 지방은 부적절하게 보관하게 되면 산패가 일어나 변질될 뿐만아니라 산화물이 생성되어 인체에 유해한 물질로 작용하여 건강을 해치게 된다<sup>1)</sup>.

\*식품기술사, (주)농심 이사, 안산공과대학 시간강사, 이형재 식품기술사 사무소 대표.

\*\*식품기술사, 농학박사, 국립경인대학교 아공대학장, 본회 이사/홍보위원, 식품기술사분회장.

유지 식품 중 튀김처리 하는 라면에서의 기름의 역할은 열 전달 매체 기능과 면발 팽창 기능 그리고 첨가스와 맛을 향상시켜 주는 데 튀김 시 고온에 의한 산패나 저장중 부주의하여 산소, 수분, 금속성분, 광선 등이 작용하게 되면 산패는 신속히 일어나게 된다.

라면 중의 기름은 튀김 전의 저장 중 자동산화나 튀김 중 가열산화 그리고 라면 유통 중의 자동산화 과정 등 3단계로 산패를 일으키기 때문에 단일반응으로 생각할 수 없으며 따라서 산패억제 방안도 각 단계에서 적절하게 수행되어야 할 것이다.

유통유의 품질변화는 가속된 자동산화 과정으로 해석되는 가열산화에 기인되는 데 보통 140~200°C의 범위에서 일어나는 변화이며 고온에서는 산소 없이도 일어나는 비산화적인 열분해 반응들도 포함하게 된다<sup>2)</sup>.

라면용 튀김기름으로 열대산 팜(PALM)기름이 많이 이용되는 데 이는 우수한 산화안정성을 갖고 지방산 조성이나 자체 함유하고 있는 토크페롤이나 토크트리엔올은 강한 항산화력을 가져 deep fat 튀김류로서 우수하다<sup>1)</sup>.

일반적으로 유지는 자동적이거나 가열에 의하거나 효소에 기인되는 산화로 off flavor 산화유해물 생성, 탈색, 향미소실, 영양가 손실을 초래하는 데 이의 억제법은 산소제거가 필수적이다<sup>3)</sup>. 산패에 관하여 광산화와 자동산화의 기구가 다름이 구명<sup>4,5)</sup> 되었고 불포화 지방산의 이중결합수가 증가하면 산화 속도가 신속하게 되고<sup>6)</sup> 또다른 연구는 특정 시스템에서의 산화 속도는 불포화도 보다 황산화제의 종류에 영향이 크다는 보고도 있다<sup>7)</sup>.

유지산패 예방을 위하여 식품에 적은 양의 기름을 유지하거나 우수한 기름을 사용하거나 산화방지제 첨가나 기밀포장이 계속 시도 되었고 최근에는 대체유지를 개발사용하는 방법도 이용되고 있다<sup>8~10)</sup>.

가장 많이 이용되는 산화방지제는 천연품과 합성품이 있는 데 합성산화제는 페놀계, 아민계, 유황계로 구분되며 이들중 현재 안전한 것은 페놀계인 BHA, BHT, TBHQ, PG 등이 있고 이러한 방지제의 산화억제 효과는 잘 알려지고 있다<sup>11~12)</sup>.

그러나 합성품은 화학적 합성품으로 과량이나 장기간 섭취시 몸에 유해함을 동물 실험결과 확인<sup>13)</sup> 되어 법적으로 그 사용량을 규제하고<sup>14)</sup> 소비자들도 섭취를 꺼려 해가 없는 천연품의 항산화제가 연구되고 있으며<sup>15~16)</sup> 식물성 기름 중의 토크페롤<sup>17~18)</sup> 향신료<sup>19~21)</sup>나 생약추출물<sup>22~25)</sup>로부터 황산화물질 분리연구가 진행되고 있다.

튀김식품 중의 기름산패는 자동산화와 튀김 중의 heat stress에 의한 천연 지질인 인지질을 비롯한 유도지질의 변패 문제가 있는 데 이는 용매 추출도 잘 안되고 함량도 적어 존재 확인도 어려워 산패 예측에 어려운 성분이다<sup>26)</sup>

라면의 유지 산패로 인한 저장안정성의 예측에 대한 연구로 공정요소 변화에 따른 제면물성 연구나 원료 품질의 개선 또는 컴퓨터를 이용한 자동생산공정연구가 시도되고 있고<sup>27)</sup> 많은 연구는 라면에 함유된 기름 성분으로 인한 산패예방과 저장성 연장에 대한 내용들과 그중에서 산화방지제의 종류와 사용법에 대한 보고가 많다<sup>5), 22), 28)</sup>.

라면의 유지 안정성 조사는 라면을 통상 유통 조건에 저장하면서 경시적으로 관능검사와 그때 추출한 유지의 이화학적 시험으로 기름의 산패 정도를 판단하고 있으나 이는 장기간이 소요되어 신속한 조사를 위하여 가속시험으로 온도와 습도를 조절하거나 광도를 함께 조절하기도 한다.

따라서 본 연구는 라면의 제조, 유통, 소비 단계에서의 복잡한 품질변화를 단순변화에 국한시켜서 팜유를 기질로 한 모델 시스템을 만들어 가열산화 된 팜유의 자동산화 특성을 관찰함으로써 유지의 산패기작과 황산화 기작을 정밀 추적하기

위한 기초 자료로서 유지의 품질결정단계와 황산 화제 첨가 시기별 효과를 조사하였다.

## II. 시험재료 및 방법

### 1. 실험재료

실험에 사용된 팜유는 말레이시아에서 수입된 RBD팜유를 (주)농심에서 산화방지제가 전혀 첨가되지 않은 상태로 정제하였다. 실험에 사용된 팜유의 초기 물리, 화학적 특성과 지방산 조성은 Table 1에 나타내었다.

산화 방지제로 사용된 토크페롤은 믹스드 토크페롤(mixed tocopherol)인 E-MIX 60(Eisai 회사, 일본)이었으며 로즈메리 엑스트랙트(rosemary extract)는 Visuvia GmbH(Germany)제품인 Rosmanox를 사용하였다. E-Mix60과 Rosemanox에 대한 특성은 Table 2에 나타내었다. *p*-Anisidine 시약은 Sigma 회사 제품이었으며 나머지 분석용 시약은 특급 시약을 사용하였다.

#### 1-1. 기질의 제조

실험에 사용된 각 실험군들은 산화방지제의 종류와 산화방지제 처리 유무, 가열 처리 유무에 따라 세분하였다. 본 실험에 사용된 실험군을 Table 3에 정리하였다.

Table 1. Some physico-chemical characteristics of palm oil used

Peroxide value(meq/kg)	2.3
Acid value	0.08
Anisidine value	3.65
CDM(OSI hours)	15.5
Polar compounds(%)	1.67
Fatty acid composition(area %)	
C12:0	0.2
C14:0	1.3
C16:0	43.6
C18:0	4.3
C18:1	39.6
C18:2	9.6
C18:3	0.2
C20:0	0.3

Table 2. The characteristics of E-MIX 60 and Rosemanox

E-MIX 60		Rosemanox
Typical composition		
$\alpha$ -tocopherol	6%	Oleoresin rosemary extract from rosemary leaves, Rosemary Officinalis, L.
$\beta$ + $\gamma$ -tocopherol	27%	
$\delta$ -tocopherol	27%	
soybean oil	40%	

Table 3. Substrate system used in this study

	No. additive	Antioxidants	
		Tocopherol	Rosemary
No. 1 (x)	No. 1 (x)	No. 3(T) ▲	No. 3(R) △
		No. 4(T) ◆	No. 4(R) ◇
No. 2 (*)	No. 2 (*)	No. 5(T) ■	No. 5(R) □

### 2. 실험방법

#### 2-1. 저장실험

Table 3에 정리한 바와 같이 항산화제(토크페롤과 로즈메리 엑스트랙트)에 대해 각각 5개의 실험군으로 나누어 실험을 진행하였다. 즉 각 실험군들은 대조군, 가열처리를 하지 않고 항산화제를 500ppm 첨가한 실험군, 가열처리를 하고 항산화제를 첨가하지 않은 실험군, 항산화제를 500ppm 첨가하고 가열처리 한 실험군, 가열처리를 완료한 후 항산화제를 투입한 실험군으로 세분하였다. 항산화제의 첨가 농도는 산업적으로 사용하는 천연 항산화제의 최고 첨가 농도인 500ppm으로 하였고 모든 실험군은 1,500g의 팜유를 2 liter pyrex beaker에 넣고 필요에 따라

가열처리와 항산화제 첨가를 실시하였다. 가열처리 조건은 150°C 오븐에서 24 시간 방치하는 것으로 대신하였다. 150°C에서 가열처리하는 조건은 가열산화의 공정으로, 그 후 다시 60°C 오븐에서 저장 실험하는 조건은 가속화 된 자동산화 조건으로 간주하여 유탕제품의 품질변화를 추정하기 위한 기초 실험 모델로 설정하였다. 전처리가 완료된 실험군들은 60±3°C 오븐에 저장하면서 일정 시간별로 100ml 씩 샘플링하여 -30°C 냉동고에 보관하면서 분석 시료로 사용하였다.

### 2-2. 화학적 성질의 측정

과산화물가(peroxide value), 산가(acid value), 아니시딘가(anisidine value)는 각각 일본 기준유지분석시험법 2-5-2<sup>29)</sup>, 2-3-1<sup>30)</sup>, 2-3-3<sup>31)</sup>에 따라 실시하였으며, 산화안정성의 측정에는 CDM(Conductometric Determination Method)을 변형한(일본 기준유지분석시험법 2-5-1-2) 방법인<sup>32)</sup> OSI(Oxidative Stability Instrument)를 사용하여 평가하였다. OSI의 분석 조건은 시료 유지 5g을 실험관에 넣고 120°C로 유지되는 heating block에서 온도를 유지시키면서 5.0±0.5psi의 압력으로 공기를 주입하고 휘발성 산화 생성물들을 50ml의 증류수로 포집하여 증류수의 전기전도도의 변화를 측정하는 방법이다. Polar compounds(%)<sup>33)</sup>의 함량은 AOAC Official Method 98.2.27의 방법으로 분석하였다. 지방산 조성은 시료 유지를 BF<sub>3</sub>-methanol로 methylation 시킨 후 HP 5890 시리즈II의 GC를 사용하여 분석하였다. Column은 Supelcowak™(0.53mm×30m)이었으며 helium을 carrier gas로 사용하여 분석하였다. carrier gas의 flow rate는 3ml/min였고 주입구와 FID 검출기의 온도는 270°C, 오븐의 온도는 230°C였다. 실험에 사용된 팜유의 지방산 조성은 Table 1에 나타내었다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 과산화물가(Peroxide value)의 변화

과산화물가의 변화에 대한 토코페롤을 첨가한 실험군의 경시적 변화는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 가열처리를 거치지 않고 토코페롤을 첨가한 실험군이 가장 안정된 상태를 나타내는 것으로 확인되었고, 가열처리 후 토코페롤을 첨가한 실험군도 과산화물가의 증가폭이 다른 실험군에 비해 낮게 나타났다. 토코페롤은 저장 초기보다 후기로 갈수록 토코페롤을 첨가하지 않은 다른 실험군에 비하여 산화억제 능력의 차이가 크게 나타나는 경향을 보여주고 있는 데 이는 토코페롤이 radical의 생성을 억제하는 효과 보다는 생성된 radical의 제거 능력이 크기 때문으로 해석된다.

Witting<sup>34)</sup>은 불포화도가 높은 식물성 유지에서는 토코페롤이 유도기간 중 과산화물가를 상당히 높은 수준으로 생성시킨다고 보고한 바 있는 데, 본 실험에서도 과산화물가의 변화 경향은 저장 초기에는 가열처리의 유무나 토코페롤 첨가 유무에 상관없이 모든 실험군에서 비슷한 수준으로 상승하는 것으로 나타났으나 저장 후기로 갈수록 토코페롤 처리 유무에 따라 과산화물가의 증가속도가 차이가 나는 것으로 확인되었다. 일반적으로 토코페롤의 항산화 효과는 농도, 수분활성도, linoleic acid 함량, 경우에 따라서는 온도에도 의존하는 것으로 알려져 있다<sup>35)</sup>.

토코페롤의 산화는 perhydroxy radical(·OOH)의 생성을 촉진하고 이런 radical들은 산화 촉진작용을 나타낸다는 사실은 이미 잘 알려져 있다<sup>36)</sup>. 토코페롤의 경우 그들의 항산화력이 산화 촉진능력으로 바뀌는 이른바 inversion activity가 나타나기도 하는 데 이런 현상들은 기질의 종류와 첨가된 토코페롤의 농도에 의존하게 된다.

Parkhurst<sup>37)</sup> 등은 tocopherol 동족체들의 농도 변화에 따른 lard에 대한 항산화력을 조사한 결과 그 농도를 250  $\mu\text{g/g}$  이상으로 증가시켰을 때에는 항산화 효과를 거의 상실했음을 보고한 바 있다. Tocopherol은 다른 합성 항산화제들과는 달리 높은 온도에서도 소실되는 정도가 작아서 튀김유 등에 널리 사용되고 있는 항산화제이다.

Fig. 2는 각각의 실험군에서 rosemary extract의 효과를 비교한 것이다. Rosemary extract의 항산화 성분으로는 carnosol과 rosemanol, carnosic acid, rosemary quinone 등이 알려져 있는데<sup>38-39)</sup> 본 실험에서도 rosemary extract는 과산화물의 생성 억제 능력이 tocopherol보다 우수하게 나타났으며 tocopherol과는 달리 저장 초기부터 과산화물가의 증가를 억제하는 효과가 뛰어난 것으로 확인되었다. 그러나 rosemary extract는 가열처리 과정에 의해 그 효과를 많이 상실하는 것으로 추정된다. Rosemary extract를 첨가시킨 후 가열처리 과정을 거친 실험군과 가열과정을 거치고 항산화제를 첨가하지 않은 시료군, 그리고 가열과정을 거치지 않고 rosemary extract도 첨가하지 않은 3개의 시료군이 비슷한 과산화물가의 변화 양상을 보여주고 있으며 가열과정을 거치지 않고 rosemary extract를 첨가한 시료군과 가열과정을 거친 후 rosemary extract를 첨가한 시료군이 다른 시료군에 비해 비교적 낮은 과산화물가의 변화를 보여주었다. Rosemary extract는 tocopherol에 비해서 가열처리 과정을 거치게 되면서 과산화물가의 증가 억제 효과가 소실되는 것으로 나타나 열안정성은 tocopherol보다 떨어지는 것으로 판단된다.

가열 전후의 항산화제 처리 효과의 차이가 rosemary extract에서 tocopherol이 보다 큰 이유는 항산화 성분들의 가열 안정성에 기인되는 것으로 추정된다. Rosemary extract의 경우 가

열처리 과정을 거치지 않고 첨가한 실험군이 가열처리 과정을 거친 후 첨가한 실험군보다 과산화물가의 상승폭이 월등히 높게 나타난 것은 특이할 만한 결과로 추후 정밀한 실험을 통해 재확인 할 필요가 있는 것으로 사료된다.

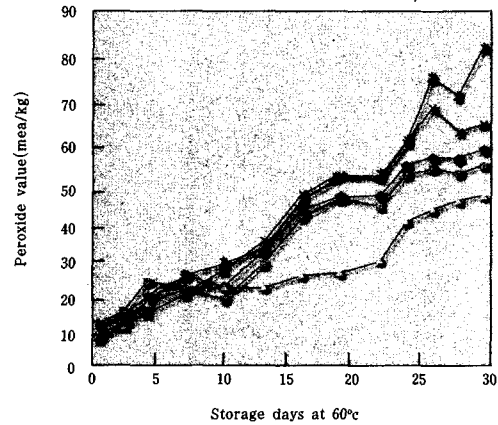


Fig. 1. Effects of tocopherol and heat treatment on the changes of peroxide values in palm oil during storage at 60°C

× No addition, no heat treatment  
\* No addition, heat treatment  
▲ Addition, no heat treatment  
◆ Added before heat treatment  
■ Added after heat treatment

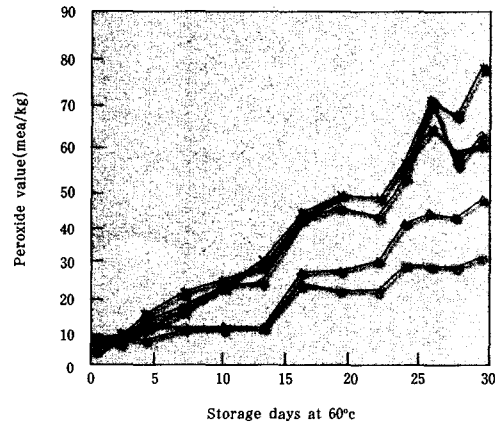


Fig. 2. Effects of rosemary extract and heat treatment of the changes of peroxide values in palm oil during storage at 60°C

× No addition, no heat treatment  
\* No addition, heat treatment  
▲ Addition, no heat treatment  
◆ Added before heat treatment  
□ Added after heat treatment

## 2. 산가(Acid value)의 변화

산가의 변화는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 본 실험결과 과산화물가의 변화와는 달리 산가의 변화는 가열처리 유무에 따라 두 group으로 확연히 나누어지는 것으로 나타났다. 산가는 수분의 존재 하에서는 저장 기간에 따라 아주 서서히 증가하는 경향을 나타내지만 단순 유지의 자동산화에서는 그 값의 변화가 크지 않은 것이 일반적이다. 수분의 공급이 없었던 본 실험 system내에서는 생성된 과산화물들이 분해되면서 수분을 system내에 제공하고 가수분해에 관여하여 산가가 상승된다는 mechanism을 가정할 수 있다. 즉 free radical chain reaction에서 초기 반응으로 알려져 있는  $2ROOH \rightarrow RO\cdot + RO_2\cdot + H_2O$ 와 같은 bimolecular reaction에 의해서 생성된 수분이 가수분해에 어느 정도 관여하는 것으로 추정할 수 있다. Tocopherol이나 rosemary extract 모두 가열처리 과정을 거치지 않은 실험군에서는 산가의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 가열처리 유무에 따라서 초기 산가가 0.2 정도의 차이를 보여주고 있지만 가열처리 과정을 거치지 않은 실험군에서는 저장 30일 동안의 산가 상승폭이 0.1이하로 나타나는 것으로 미루어 가열처리 공정이 산가 상승의 직접적인 원인을 제공하는 것으로 보여진다. 항산화제의 첨가 유무가 자동산화에서는 산가의 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되며 결국은 유지를 구성하는 지방산과 glycerol의 ester 결합의 분해는 온도에 의존하는 반응으로 해석할 수 있다. Nawar<sup>40)</sup> 등은 유리지방산의 산화 속도가 ester 결합을 이룬 상태의 유지보다 다소 빠르다고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 과산화물가의 변화와 산가의 변화를 함께 연관시켜 보더라도 nawar의 주장을 입증할 만한 결과는 얻을 수

없었다. 산가의 상승에 대한 tocopherol과 rosemary extract의 효과를 함께 비교해 보았을 때 rosemary extract에 비해 tocopherol 첨가군의 산가가 다소 빠르게 상승하는 것으로 나타났

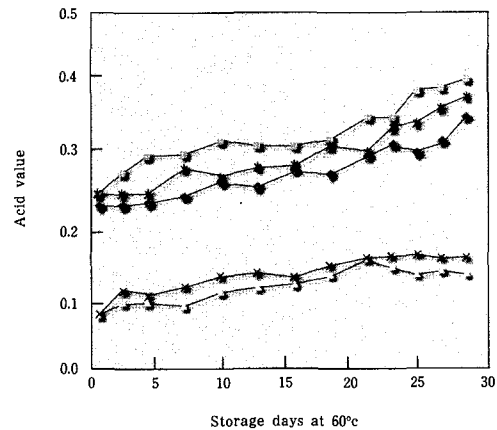


Fig. 3. Effects of tocopherol and heat treatment on the changes of acid values in palm oil during storage at 60°C

- × No addition, no heat treatment
- \* No addition, heat treatment
- ▲ Addition, no heat treatment
- ◆ Added before heat treatment
- Added after heat treatment

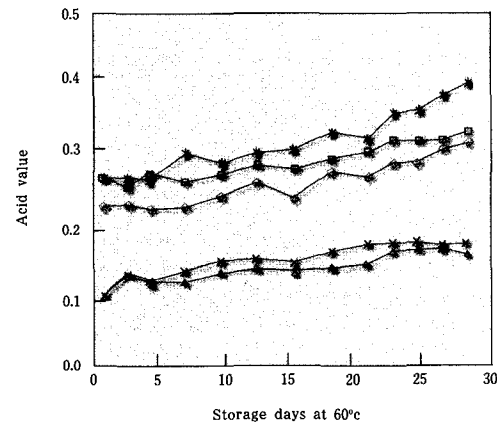


Fig. 4. Effects of rosemary extract and heat treatment on the changes of acid values in palm oil during storage at 60°C

- × No addition, no heat treatment
- \* No addition, heat treatment
- ▲ Addition, no heat treatment
- ◆ Added before heat treatment
- Added after heat treatment

는데 이는 tocopherol mixture를 구성하는 성분의 40%를 차지하는 대두유의 산화에 기인되는 것으로 추정된다. 액상 식물유인 대두유는 가열과정중에 팜유에 비해 빠른 산화속도를 나타내는 것으로 알려져 있다.

### 3. 아니시딘가(Anisidine value)의 변화

아니시딘가는 과산화물들이 계속 산화되어 생성되는 각종 aldehyde류 중 2-alkenal과  $\rho$ -anisidine 사이에 일어나는 화학 반응을 기본으로 하는 정량법의 하나로 산패가 과도하게 진행된 유지의 경우 과산화물가가 낮게 나타날 수도 있는 결점을 보완해 주는 효과적인 산패 측정 방법의 하나이다.

Table 4와 Table 5에서 아니시딘가의 변화를 보면 초기 제품의 아니시딘가는 4정도를 나타내고 있는데 항산화제 처리 유무에 관계없이 가열처리를 거친 실험군의 경우 25정도를 나타내고 있으며 저장 기간에 따른 변화도 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

60°C oven에서 저장 30일 동안에도 시료 유지는 비교적 안정한 상태로 존재하기 때문에 아니시딘가의 변화는 tocopherol이나 rosemary extract의 항산화제 종류에 따라 차이가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 아니시딘가도 산가의 변화와 마찬가지로 가열처리군과 가열처리과정을 거치지 않은 2group으로 나뉘어 변화되는 양상을 보여주고 있고, 가열처리 과정을 거치지 않은 각 실험군간에는 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 아니시딘가의 변화와 함께 시료 유지의 부수적인 품질 평가를 위하여 저장 30일째의 각 시료의 polar compounds의 함량을 측정하여 보았다. 가열처리 과정을 거치지 않은 시료군에서는 항산화제의 첨가 유무에 상관없이 10%정도의 polar compounds의 함량을 나타내었고 가열처리 과정을 거친 실험군들은 13-14% 정도의 polar compounds 함량을 나타내었다. polar compounds의 함량으로 평가하였을 때 frying oil의 폐기 기준인 25-27%<sup>41)</sup>에 비하면 아직까지는 양호한 수준의 품질을 갖는 기름이라고 할 수 있다.

맹<sup>42)</sup>은 가열산화된 튀김유지 속의 불포화 알데

Table 4. Effect of tocopherol and heat treatment on the changes of anisidine values in palm oil during storage at 60°C

Storage days	Samples				
	No.1	No.2	No.3(T)	No.4(T)	No.5(T)
0	3.800	25.545	3.800	24.000	25.545
2	4.817	26.991	5.819	26.222	27.608
4	5.522	27.239	4.668	26.114	22.509
7	5.400	26.596	6.073	25.294	24.606
10	6.755	25.833	6.081	23.116	27.109
13	5.761	25.986	4.316	22.202	27.796
16	7.018	25.193	5.671	24.575	25.821
19	6.577	25.738	5.345	24.168	25.970
22	6.397	25.469	5.469	24.390	25.684
24	6.613	26.834	5.197	24.200	25.888
26	6.807	26.939	5.215	24.156	25.974
28	6.410	27.202	5.453	24.102	26.156
30	6.328	27.763	5.269	24.160	26.498

Table 5. Effects of rosemary extract and heat treatment on the changes of anisidine values in palm oil during storage at 60°C

Storage days	Samples				
	No.1	No.2	No.3(R)	No.4(R)	No.5(R)
0	3.800	25.545	3.800	24.000	25.545
2	4.817	26.991	3.347	23.500	24.700
4	5.522	27.239	5.407	24.400	25.200
7	5.400	26.596	4.700	24.700	24.200
10	6.755	25.833	4.884	25.000	23.700
13	5.761	25.986	3.587	23.395	23.107
16	7.018	25.193	3.834	24.268	23.459
19	6.577	25.738	3.863	24.400	24.000
22	6.397	25.469	4.017	24.958	23.057
24	6.613	26.834	5.211	24.777	23.934
26	6.807	26.939	5.198	24.872	22.538
28	6.410	27.202	5.415	25.099	23.703
30	6.328	27.763	4.723	25.105	23.273

Table 6. Effects of tocopherol and heat treatment on the changes of OSI hours in palm oil during storage at 60°C

Storage days	Samples				
	No.1	No.2	No.3(R)	No.4(R)	No.5(R)
0	11.15	11.40	15.40	14.10	13.40
2	12.25	10.60	16.25	15.00	14.75
4	12.05	9.30	16.10	14.45	14.75
7	8.10	5.95	12.05	10.50	10.75
10	9.35	5.50	13.15	13.65	12.35
13	6.75	4.65	11.35	9.30	9.25
16	5.15	3.50	9.40	7.85	7.95
19	4.45	2.60	8.85	7.05	7.70
22	3.25	1.45	6.35	6.40	6.10
24	3.00	1.15	5.65	5.25	5.80
26	2.60	0.75	5.60	5.70	5.70
28	1.80	0.60	5.80	4.95	4.60
30	1.65	0.50	5.80	4.90	4.45

Table 7. Effects of rosemary extract and heat treatment on the changes of OSI hours in palm oil during storage at 60°C

Storage days	Samples				
	No.1	No.2	No.3(R)	No.4(R)	No.5(R)
0	11.15	11.40	14.00	11.40	15.40
2	12.25	10.60	14.55	11.25	16.00
4	12.05	9.30	14.80	10.40	16.45
7	8.10	5.95	12.50	6.90	13.15
10	9.35	5.50	12.70	8.35	13.90
13	6.75	4.65	12.25	6.15	12.65
16	5.15	3.50	10.25	4.40	10.70
19	4.45	2.60	9.35	3.85	10.45
22	3.25	1.45	6.70	2.50	8.00
24	3.00	1.15	5.95	1.90	6.80
26	2.60	0.75	5.30	1.65	6.65
28	1.80	0.60	4.35	1.15	5.80
30	1.65	0.50	4.05	1.00	5.00

하이드의 함량, 특히 2,4-dienal 함량에 대해서는 아니시딘가가 예민하고 또한 고온에서 산화된 유지의 경우 과산화물가와 totox value보다 아니시딘가가 훨씬 산패 측정에 예민하다고 보고하였다. Jackson<sup>43)</sup>과 이<sup>44)</sup>도 유지의 이취 성분(off-flavor)중 dienal이 일정한 비율로 형성되는 동안 아니시딘가가 직선적으로 증가하기 때문에 유지 산패의 실제 상태를 나타내는 유용한 척도가 되며 산패취에 대한 관능적 특성과 아니시딘가는 높은 상관관계를 보인다고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 저장기간에 따른 아니시딘가의 변화는 크지 않았으며 이러한 결과로 볼 때 자동 산화 과정에서의 아니시딘가의 변화는 품질 변화를 측정하는 평가 지표로 사용하는 데는 무리가 있는 것으로 판단된다.

#### 4. OSI에 의해 측정된 산화안정성의 변화

OSI에 의해 측정된 시료 유지의 산화안정성의 변화는 Table 6과 7에서 보면 120°C에서 일정속도로 공기를 주입하면서 가속화된 상태로 인위적으로 산화시키면서 전기 전도도의 변화로 유도가

간을 산출해내는 OSI에 의한 산화안정성의 변화는 tocopherol의 경우 가열처리를 거치지 않고 tocopherol을 첨가한 시료군, 가열처리 후에 tocopherol을 첨가한 시료군, 가열처리 전에 tocopherol을 첨가한 시료군 등이 비슷한 변화 curve를 보여주었다. Tocopherol이 첨가되지 않은 시료군의 산화안정성은 가열 유무와 상관없이 tocopherol이 첨가된 다른 시료군에 비해 낮게 나타났다. 이런 현상은 tocopherol이 고온에서도 파괴되지 않고 기질에 남아 강제적인 산화 조건에서 항산화제의 역할을 수행하기 때문인 것으로 생각되어진다.

Rosemary extract의 경우에는 가열처리를 거치지 않은 rosemary extract 첨가군과 가열처리를 거친 후 rosemary extract를 첨가한 시료군이 나머지 3가지 시료군과 구분되는 것으로 확인되었는데 이는 rosemary extract가 비교적 열에 약하기 때문에 가열조건에 의해 쉽게 분해되고 가열산화에서는 항산화제의 역할을 하지 못하는 것으로 해석할 수 있다. Frankel은<sup>45,46)</sup> 유지의 산화 반응 기구가 1000°C 이상에서는 급격하게 변하므로 AOM과 같은 고온이 사용되는 측정 방법들에



서 얻은 결과들은 정상적인, 즉 더 낮은 온도에서의 유지들의 산화과정에 대해서 적절한 예측을 할 수 없는 것으로 생각하고 있기도 하다. 본 실험 결과에서도 산가나 아니시딘가는 시료의 저장 일수에 따라 그 변화폭이 크지 않았으나 OSI 시간은 저장 일수에 직접 비례하여 감소하는 사실을 확인할 수 있었다. OSI에 의한 산화안정성의 결과는 과산화물가의 변화와도 비교적 변화 경향이 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 OSI의 실험 결과는 저장 기간에 따라 급격히 감소하는 경향으로 보아서 산가나 아니시딘가 또는 polar compounds 함량 등으로는 제공할 수 없는 품질 지표로 인식해야 할 것으로 판단된다.

#### IV. 요약

본 실험에서는 가열산화 시킨 팜유에 항산화제 처리 순서를 달리하여 가열처리 과정을 거치지 않은 팜유와 함께 60°C에서 저장하면서 그들의 가속화된 자동산화 특성을 관찰하였다. 본 실험

에서 얻은 결과들을 요약하면 다음과 같다.

1. 가속화된 자동산화 실험 조건에서 tocopherol은 가열처리 전, 후에 첨가한 실험군의 과산화물가의 변화에 뚜렷한 유의차가 없는 것으로 판단되었으나 rosemary extract의 경우에는 가열처리 전, 후에 첨가한 시료군 사이에 유의차 있는 변화가 관찰되었다. 이는 rosemary extract가 tocopherol보다 가열에 의해 쉽게 파괴되어 고온에서 항산화력을 소실하기 때문인 것으로 추정된다.

2. 산가나 아니시딘가의 변화에서는 가열처리 유무에 의한 효과만이 관찰되었으며 항산화제 투입 순서에 의한 영향은 확인할 수 없었다.

3. OSI에 의해 측정된 산화안정성은 과산화물가와 같은 경향으로 변화하고 있는 것으로 확인되었다. 즉 tocopherol은 팜유의 산화안정성에 그들의 첨가 효과에 의존하는 것으로 확인되었으나 rosemary extract는 첨가 유무보다는 가열처리 효과에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다.

(원고 접수일 1998. 9. 14)

#### 참고문헌

1. Rhee, Seong-Kap : Agricultural products technology, 147-208, Yurim pub.co(1998)
2. 김동훈 : 식용유지의 가열산화 식용유지의 산패. 202-235, 고려대학교 출판부(1994)
3. Richard, F. Stier : Quality control in deep-fat frying, Baking & Snacks Feb. 67-77(1993)
4. Min, D. B., Min, Lee, S. H. and Lee, E. C. : Singlet oxygen oxidation of vegetable oils in Flavor Chemistry of Lipid Foods, Edited by Min, D. B. and Smouse, T. H. A.O.C.S. Champaign, Illinois(1989)
5. Terao, J. and Matsushita, S. : Reactivity and products in photooxidation of unsaturated triglyceride. Agri. Biol. Chem., 42, 667(1978)
6. Privett, O. S. and Bland, M. L. : The initial stages of autoxidation. J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 465(1965)
7. Sattar, A. DeMan, J. M. : Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. J. Am. Oil.

- Chemists' Soc., 53,473(1976)
8. 後藤直宏, : 油脂代替物, 日本油化學會誌 46, 1299(1997)
  9. Giese, J. : Fats, oils and fat replacers. Food Tech., 50(4), 78(1996)
  10. Paula, A. L. and Beverly, J. T. : Fat replacers and functionality of fat in foods. Trend in Food sci. & Technol., 5,12(1994)
  11. Sherwin, E.R. : Antioxidants for fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 468(1972)
  12. Thompson, J. W. : Investigation of antioxidants for polyunsaturated edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 43,683(1996)
  13. Choe, S. Y. and Yang, K. H. : Toxicological studies of antioxidants, BHT and BHA, Korean J. Food Sci. Technol., 14,283(1982)
  14. 보건복지부. 식품첨가물공전(1997)
  15. 정석옥 : 탈지미강으로부터 항산화성 물질 추출에 관한 연구. 고려대학교 식량개발대학원, 석사학위논문(1990)
  16. 신재익 : 탈지미강 에탈올추출물의 항산화성분 분리, 정제에 관한 연구. 연세대학교 산업대학원, 석사학위논문(1994)
  17. Kuwahara, M., Uno, H., Fujiwara, A., Yoshikawa, T. and Uda, I. : Antioxidative effect of natural vitamin E for lard used for frying instant ramen. J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol., 18, 64(1971)
  18. Swem, D. : Bailey's Industrial oil and fat products, 4th ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York P.72(1979)
  19. Inatani, R., Nakatani, N. and Fuwa, H. : Antioxidant effect of the constituents of rosemary and their derivatives. Agric. Biol. Chem. 47,521(1983)
  20. Nakatani, N. and Inatani, R. : Two antioxidative diterpenes from rosemary and a revised for rosmanol. Agric. Biol. Chem. 48, 2081(1984)
  21. Watanabe, Y., and Ayano, Y. : The antioxidant activities of distilled water soluble and ethanol soluble fractions from ground spices. J. Jpn. Soc. Food Nutr., 27, 181(1974)
  22. 강우석 : 울금의 항산화 활성과 이용. 중앙대학교 산업기술경영대학원, 석사학위논문(1994)
  23. Su, J.D., Osawa, T. and Namiki, M. : Screening for antioxidative of crude drugs, Agric. Biol. Chem., 50, 199(1986)
  24. Su, J.D., Osawa, T. and Namiki, M. : Antioxidative flavonoids isolated from *Osbeckia chinensis* L., Agric. Biol. Chem., 51, 2801(1987)
  25. Hirose, T., Kwai, H. and Hosogai, Y. : On the antioxidative activities of crude. J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol., 25, 691(1978)
  26. 박경태 : 유지가공공정의 이론과 실제. 실용유지 기술의 원리와 응용, 식용유지공개강좌, 한국식품과학회(1994)
  27. 이영진 : 즉성생면 공장의 컴퓨터 통합 제조 관리 시스템, 서울대학교 대학원 박사학위논문(1996)
  28. 清水扇二, 黒川 準 : 油脂の特性と應用(16) ゴメ油(2), 油脂, 37(3), 56(1984)

29. 日本油化學會 : 基準油脂分析試驗法( I ) 2.5.2.(1996)
30. 日本油化學會 : 基準油脂分析試驗法( I ) 2.3.1.(1996)
31. 日本油化學會 : 基準油脂分析試驗法( I ) 2.3.3.(1996)
32. 日本油化學會 : 基準油脂分析試驗法( I ) 2.5.1.2.(1996)
33. A.O.A.C. Official Method 982.27(1996)
34. Writting, L. A. : Vitamine E as a food additive. J. Am. Oil Chem. Soc., 52, 64(1978)
35. Foote, C.S., Ching, T.Y. and Geller, G.G. : Chemistry of singlet oxygen. XVⅢ. Rate of reaction and quenching of  $\alpha$ -tocopherol and singlet oxygen, Photochem. Photobiol., 20,511(1974)
36. Cillard, J. and Cillard, P. : Behavior of  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -tocopherols with linolenic acid in aqueous media, J. Am. Oil Chem. Soc., 57,39(1980)
37. Parkhurst, R. M., Skinner, W. A. and Sturm, P. A. : The effect of various concentrations of tocopherol and tocopherol mixture on the oxidative stability of a sample of lard. J. Am. Oil Chem. Soc., 45, 641(1968)
38. Haumann, B. F. : Antioxidats : Firms seeking products they can. INFORM, 1(12), 1002(1990)
39. Houlihan, C. M., Ho, C. T. and Chang, S. S. : the structure of rosemaryquinone- A new antioxidant isolated from Rosemainus officinalis L., A. Am. Oil Chem. soc., 62(1), 96, (1998)
40. Nawar, W. W. : Lipids in "Food Chemistry" 2nd edition, Revised and Enlarged., Edited by Fennema, O. R., Marcel Dekker. Inc. New York(1985)
41. Firestone, D., Stier, R. F. and Blumenthal, M. M. : Regulation of frying fats and oils. Food Tech., 45(2), 90(1991)
42. Maeng, Y. S. : Physico-chemical characteristics for the stability evaluation of commercial frying fats and oils during thermal oxidation. Thesis for the degree of doctor. Korea University(1981)
43. Jachson, H. W. : Technique for flavor and odor evaluation of soy oil. J. am. Oil Chem. Soc., 58, 227(1981)
44. 이영철 : 식용유지의 산패 측정법. 한국유화학회지. 7(2), 91(1990)
45. Frankel, E. N. : Lipid oxidation : Mechanism, products, and biological significance, J. Am. Oil Chem. Soc., 61(2), 1908(1984)
46. Frankel, E. N. : In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids, Trend in Food Sci. & Technol., 4, 220(1993)