

리놀산의 산패에 대한 전기화학적 특성 연구

김우성·이송주*

광주과학기술원 신소재 공학과, *광주보건대학 식품가공학과

Studies on the Electrochemical Properties for Rancidity of Linoleic Acid

Woo-Seong Kim and Song-Ju Lee*

Department of Materials Science & Engineering, K-JIST, Kwangju, 500-712, Korea

*Department of Food Technology, Kwangju Health College, Kwangju, 500-757, Korea

Abstract

We studied the degree of rancidity of linoleic acid for the electrochemical redox reaction in time course and the kinetic parameters. The current of the linoleic acid was increased and the potential was shifted to the positive potential when scan rates were faster. The redox reaction of the linoleic acid was proceeding to totally irreversible and diffusion controlled reaction. From these results, diffusion coefficient(D_0) of linoleic acid was observed to $2.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ in the 0.1 M TEAP/DMF electrolyte solution. Also, exchange rate constant(k^0) was observed to $9.79 \times 10^{-11} \text{ cm/s}$. The leaving time in air condition was found to affect the rancidity. We predicted that the product was carbonyl compounds.

Key words : linoleic acid, cyclic voltammery, oxidation, UV-VIS, electrolysis.

서 론

지질은 매우 효율 높은 칼로리원일 뿐만 아니라 필수 지방산과 각종 지용성 비타민을 공급해 주는 3대 영양소의 하나로서 식품 가공에 널리 이용되고 있다^{1~3}). 지질을 구성하는 고도 불포화 지방산은 공기중의 산소에 의하여 산화되어 과산화물을 생성하며, 또한 과산화물이 분해되어 aldehydes, ketones, free fatty acids 및 hydroxy 화합물 등을 형성한다⁴). 지질의 산화로 형성된 과산화물은 동물의 성장을 저하시키고, 고온에서 오래 가열한 식용유에서 형성된 산화 생성물 중에는 동물의 장에 암을 발생시키는 것도 있다.

생체막의 주성분인 인지질은 linoleic acid와 arachidonic acid 등의 불포화 지방산을 많이 함유되어 있어 자동 산화반응을 일으키기 쉬우며, 이러한 자동 산화반응은 free radical 반응에 의해 일어난다. 불포화 지방산의 자동 산화에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔다^{5~20}). 그러나 전기화학적 방법에 의한 불포화 지방산의 자동 산화과정에 대한 연구는 거의 이루

어지지 않은 상태이다²¹).

따라서 본 연구에서는 유지를 구성하는 불포화 지방산 중 필수 지방산인 linoleic acid의 산화과정에 대한 특성을 순환 전압전류법과 spectrometry를 이용하여 알아보았다.

실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 시약들은 모두 특급시약(aldrich 및 merch)을 사용하였으며, 비수용매로서는 dimethylformamide(DMF)를 사용하기 전에 molecular sieve 5A에서 48시간 수분 제거한 후, 증류하여 사용하였다. 이 때의 수분의 양은 Karl-fisher moisture titrator로 측정된 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서는 비수용매에서 측정할 수 있는 전위범위가 비교적 넓은 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)를 사용하였으며, 실험전에 70°C에서 감압 건조시켜 0.1M TEAP/DMF 용액으로 하여 실험하였다.

Linoleic acid가 수분과 민감하게 반응하므로 모든

* Corresponding author : Woo-Seong Kim

실험은 Ar 기체로 포화된 glove box 내에서 진행하였다. 순환 전압 전류법은 자체 제작한 3전극 시스템을 Auto lab의 potentiostat/galvanostat를 사용하여 측정하였다. 작업전극은 백금 전극과 유리질 탄소 전극을, 기준전극은 Ag-wire를, 보조전극으로는 Pt-wire를 사용하였다. 작업전극은 사용하기 전에 매번 0.1m alumina에서 거울상으로 연마한 후 사용하였다.

결과 및 고찰

유지의 산패에 대한 연구는 앞의 여러 연구자들에 의해 보고되어져 왔다. 유지의 산패는 가수분해에 의한 산패, 산화에 의한 산패, 그리고 변향에 의한 산패 등이 있다^{4-6,16,21}. 특히 산화 과정에 의한 산패에는 자동산화, 감광체에 의한 산화 그리고 가열 산화가 있다. Shin²²에 의하면 linoleic acid는 O₂ 존재하에서 변향에 의해 2-n-pentylfuran을 형성하는 분해과정을 거친다고 보고되었다. 그러나 변향과 자동 산화과정은 명확히 구별하기 어려우므로 형성 메카니즘을 예측하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 linoleic acid를 전기화학적으로 산화/환원시킴으로써 얻어지는 생성물을 분석하고, 산패를 정량적으로 예측함으로써 식가공에서 야기되는 문제를 해결하고, 최종적으로 유지에 대해 선택적으로 감응하는 선택전극을 개발하고자 한다. 백금 전극에서 linoleic acid의 전형적인 순환 전압 전류 곡선을 Fig. 1에 나타냈다. DMF 용매에서 linoleic acid의 산화 peak이 1.5 V에서 나타나고, -0.5 V에서 환원 peak이 나타남을 볼 수 있다. linoleic acid의 산화/환원 반응은 비가역적으로 진행됨을 알 수 있다.

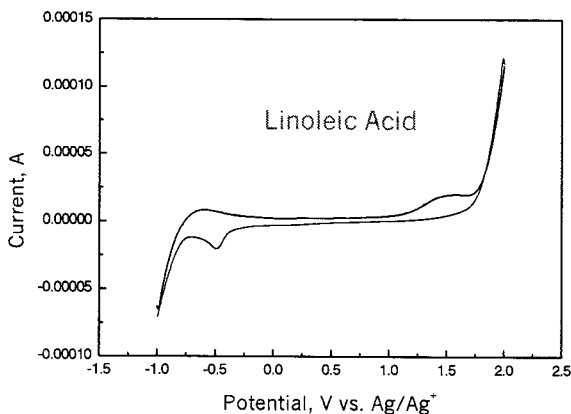


Fig. 1. Cyclic voltammograms recorded of the linoleic acid solution in 0.1 M TEAP/DMF. Scan rate is 50 mV/sec. Thick line is oxidation curve and thin line is reduction curve.

주사속도 변화에 따른 순환 전압전류 곡선을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 주사속도가 증가함에 따라 linoleic acid의 전류는 증가하고, 전위는 음전위 쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적으로 진행된다고 본다. 이 반응이 비가역적이므로 각 주사속도에 따른 전류 i_p 를 (1) 식²³에 따라서 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5)n(\alpha n_a)^{1/2}AC_o^*D_o^{1/2}v^{1/2} \quad (1)$$

$v^{1/2}$ 에 따른 전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 이 반응은 확산 지배적으로 진행된다고 본다. 또한 (2) 식으로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시한 것을 Fig. 4에 나타냈다.

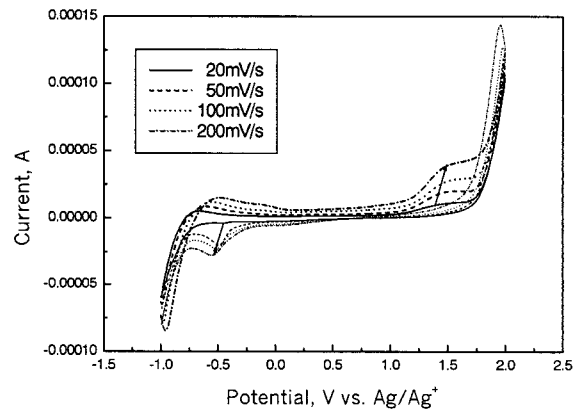


Fig. 2. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded of the linoleic acid solution in 0.1 M TEAP/DMF. Scan rates were 20, 50, 100, and 200 mV/sec, respectively. Thick lines are oxidation curve and thin lines are reduction curve.

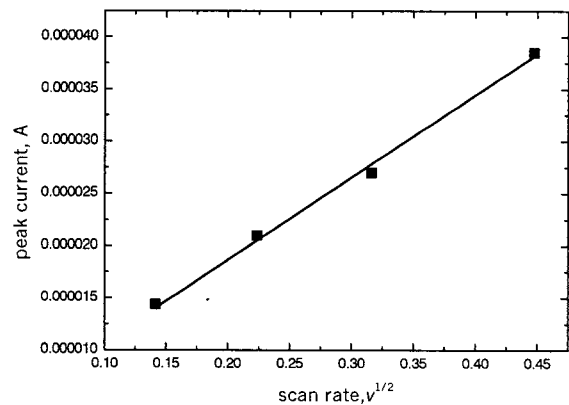


Fig. 3. Plot of i_p vs. $v^{1/2}$ at the Pt electrode of the linoleic acid solution.

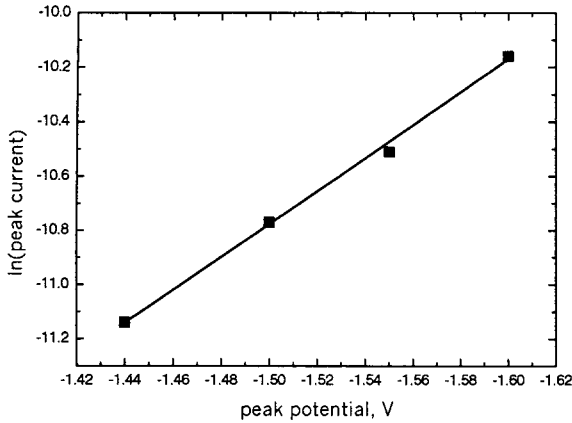


Fig. 4. Plot of $\ln(i_p)$ vs. E_p at the Pt electrode of the linoleic acid solution.

$$i_p = 0.227nFAC_o^*k^o \exp[-(a n_a F/RT)(E_p - E^o)] \quad (2)$$

이 식의 y축 절편으로부터 속도상수 k^o 를 얻을 수가 있고, 기울기로부터 전이계수 $a n_a$ 를 구할 수 있다. 여기에서 얻어지는 $a n_a$ 를 식(1)에 대입함으로써 확산 계수 D_o 를 예측할 수 있다. Fig. 3과 4에서 얻어진 확산 계수 D_o 는 2.61×10^{-6} 이고, 속도상수 k^o 는 9.79×10^{-11} 로 비가역적인 전기화학 반응계에서 예측되는 값과 유사하다.

작업전극을 달리한 경우에 대한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Glassy carbon을 사용한 경우 산화반응 영역에서 선택적으로 반응하였고, 백금전극은 환원반응 영역에서 선택적으로 반응하였다. 따라서 유지의 산

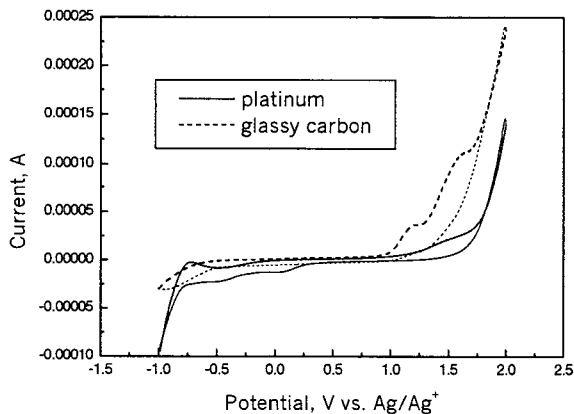


Fig. 5. Cyclic voltammograms recorded of the linoleic acid solution at the glassy carbon and platinum electrodes. Scan rate is 50 mV/sec. Thick lines are oxidation curve and thin lines are reduction curve.

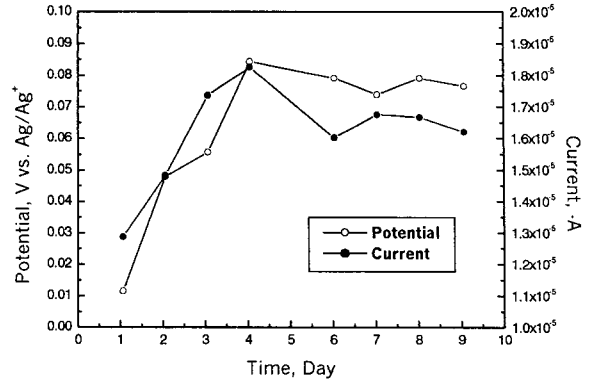


Fig. 6. Plots of peak current and peak potential vs. open time of the linoleic acid solution at the platinum electrode. Scan rate is 50 mV/sec.

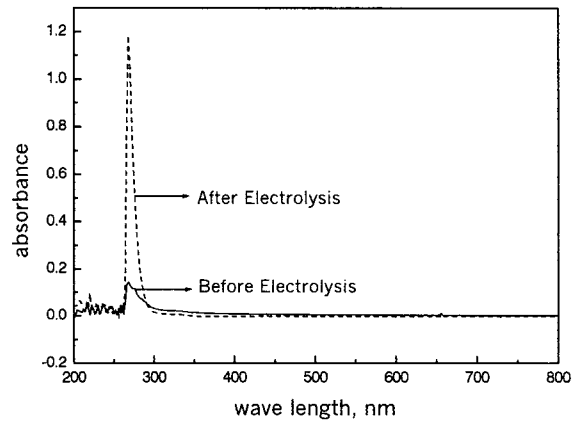


Fig. 7. UV-VIS spectra obtained from ex-situ of the linoleic acid solution electrolysis.

패를 측정하는 선택전극은 유리질 탄소전극을 사용하여야 한다.

대기중에 방치한 시간에 따른 순환 전압전류 곡선으로부터 시간 변화에 대한 전류값과 전위값을 plot하여 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 시간이 경과함에 따라 전위와 전류 모두 증가하다가 방치한 지 4일부터는 서서히 감소되어짐을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 linoleic acid가 대기중의 산소와 반응하여 산화 과정을 진행하게 되나 4일 이후에는 서서히 감소되어지는 것으로 보아 산패가 optimum 상태에 도달한 것으로 볼 수 있다. 따라서 방치 시간에 대한 optimum 값을 예측할 수 있다.

순환 전압전류 곡선으로부터 산화된, 혹은 환원된 반응 생성물을 확인하고자 peak이 나타난 전위에서 일정전위 전기분해를 진행하였다. 여기에서 생성된 생성물들을 UV-VIS과 IR 분광법을 이용하여 분석하였다. 전기분해에 의해 생성된 carbonyl group의 증가

로 인해 270nm 근처에서 absorbance가 증가됨을 볼 수 있다. 이들 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이들 결과로부터 linoleic acid는 산패에 의해 분해되는 것이 아니라, 9과 12번 탄소의 이중결합의 π -bond가 깨지면서 carbonyl compound을 형성하는 것으로 볼 수 있다.

요 약

유지에 존재하는 linoleic acid의 전기화학적 산화/환원로부터 속도론적 인자를 예측하고, 시간 변화에 대한 산패 정도를 조사하였다. Linoleic acid의 전기화학적 산화환원 반응은 비가역적이고, 확산지배적으로 진행됨을 알 수 있고, 주사속도에 따른 결과로부터 확산계수 D_0 는 2.61×10^{-6} 이고, 속도상수 k^0 는 9.79×10^{-11} 로 주어짐을 예측하였다. 또한 linoleic acid의 산화반응 영역과 환원반응 영역에서 작업전극의 선택도가 달라짐을 볼 수 있다. 대기중 방치시간에 따른 시험결과 방치한 지 4일을 전후로 산화 peak가 최대값으로 주어졌다. 특정 peak에서 일정전위 전기분해 한 후 전기분해 생성물을 분석한 결과 carbonyl group이 생성됨을 예측할 수 있었다.

참고문헌

- Wilson, E. D. : Principles of nutrition, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 71 (1979).
- Griffiths, B. : The role of fats in foods and food flavor, *Ingr. Proc. Pack*, 7, 43 (1985).
- Perkins, E. G. : Nutritional and chemical changes occur in heated fats, *Food Technol.*, 19, 508 (1969).
- Kim, D.-B. and Oh, M.-H. : The effect of squalene and tocopherols on their autooxidation of bean oil, *Korean J. Food & Nutr.*, 9, 331 (1996).
- Kim, D. B. and Oh, M. H. : The effect of squalene and tocopherols on their photosensitized and thermal oxidation of soybean oil, *J. Korean Soc. Ind. Food Technol.*, 3, 31 (1999).
- 백태홍, 이용국, 이준홍 : Linoleic Acid의 광산화와 항산화제의 방어작용, *한국생화학회지*, 25, 551 (1992).
- Cosgrove, J. P. Church, D. F. and Pryor, W. A. : The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids, *Lipids*, 22, 229 (1987).
- Creer, M. M. and Gross, R. W. : Separation of Isomeric Lysophospholipids, *Lipids*, 20, 922 (1985).
- Kosugi, H. and Kikugawa, K. : Thiobarbituric Acid Reaction of Aldehydes and Oxidized Lipids in Glacial Acetic Acid, *Lipids*, 20, 915 (1985).
- Moreno, M. C. M. M., Olivares, D. M., Lopez, F. J. A., Martinez, V. P. and Reig, F. B. : Study of the formation of carbonyl compounds in edible oils and fats by 1H-NMR and FT-IR, *J. Molecular Structure*, 482~483, 557 (1999).
- Sakai, T., Habiro, A. and Kawahara, S. : High-performance liquid chromatographic determination of 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid-malonaldehyde adduct in fish meat, *J. Chromatography B*, 726, 313 (1999).
- Visarius, T. M., Stucki, J. W. and Lauterburg, B. E. : Inhibition and Stimulation of Long-Chain Fatty Acid Oxidation by Chloroacetaldehyde and Methylene Blue in Rats, *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 289, 820 (1999).
- Timmins, G. S., dos Santos, R. E., Whitwood, A. C., Catalani, A. H., Mascio, P. D., Gilbert, B. C. and Bechara, E. J. H. : Lipid Peroxidation-Dependant Chemiluminescence from the Cyclization of Alkylperoxyl Radicals to Dioxetane Radical Intermediate, *Chem. Res. Toxicol.*, 10, 1090 (1997).
- Hodges, D. M., DeLong, J. M., Forney, C. F. and Prange, R. K. : Improving the thiobarbituric acid-reactive-substances assay for estimating lipid peroxidation in plant tissues containing anthocyanin and other interfering compounds, *Planta*, 207, 604 (1999).
- Wu, H.-Y. and Lin, J.-K. : Determination of Aldehydic Lipid Peroxidation Products with Dabsylhydrazine by High-Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, 67, 1603 (1995).
- Cheney, B. V. : AMI calculations on reactive oxygen species, *THEOCHEM*, 424, 207 (1998).
- Nakaminami, T., Iyo, I.-i., Kuwabata, S. and Yoneyama, H. : Amperometric Determination of Total Cholesterol at Gold Electrodes Covalently Modified with Cholesterol Oxidase and Cholesterol Esterase with Use of Thionin as an Electron Mediator, *Anal. Chem.*, 71, 1068 (1999).
- Wilson, R., Smith, R., Wilson, P., Sheoherd, M. J. and Riemersma, R. A. : Quantitative Gas Chromatography-Mass Spectrometry Isomer-Specific Measurement of Hydroxy Fatty Acids in Biological Samples and Food as a Marker of Lipid Peroxidation, *Analytical Biochemistry*, 248, 76 (1997).
- Asaf, S., Hadar, Y. and Dosoretz, C. G. : 1-Octen-3-ol and 13-Hydroperoxylinoleate are of products of distinct pathways in the oxidative breakdown of linoleic acid by *Pleurotus Pulmonarius*, *Enzyme Microb. Technol.*, 21, 484 (1997).
- Fukuda, T., Maeda, Y. and Kitano, H. : Stereoselective

- Inclusion of DOPA Derivatives by a Self-Assembled Monolayer of Tiolated Cyclodextrin on a Gold Electrode, *langmuir*, 15, 1887 (1999).
21. Cherqaoui, A., Takky, D., Kokoh, K. B., Hahn, F., Belgsir, E. M., Leger, J.-M. and Lamy, C. : Electro-oxidation of *meso*-erythritol on platinum in acid medium: analysis of the reaction products, *J. Electroanalytical Chemistry*, 464, 101 (1999).
22. Shin, H. S. : 最新食品化學, 新光出版社, Seoul (1991).
23. Bard, A. J., Faulkner, L. R. : *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York (1980).
-
- (2000년 8월 15일 접수)