

콩기름의 산패에 대한 전기화학적 연구

홍강희 · 김희철 · 박병호* · 이상미 · 정병구** · 김경남 · 고영춘*
대불대학교 생명응용과학부 · *금호 R & D 센터 · **성화대학 전기과
(2002. 3. 25 접수)

Electrochemical Study on Rancidity of a Soybean Oil

Kang Hee Hong, Hee Cheol Kim, Byung Ho Park*, Sang Mi Lee, Byeong Goo Jeong**, Kyung Nam Kim,
and Young Chun Ko*

School of Life Science Engineering, Daebul University, Sanhori Samhomyun Youngam-kuhn, Chonnam 526-702, Korea
*Kumho R & D Center, Gwangju 506-040, Korea

**Department of Electricity, Sunghwa College, Kangin-kuhn Chonnam 527-810, Korea
(Received Mar. 25, 2002)

요 약 : 전기화학적 방법으로 콩기름의 산패에 대한 연구를 하였다. 콩기름은 비가역적 전극반응을 하였다. 주사속도를 빠르게 함에 따라, 콩기름의 산화봉우리전위는 음의 방향으로 이동하였고, 그 봉우리전류는 증가했다. 42일까지 대기중의 실내온도에서 방치한 콩기름의 봉우리전위는 거의 변화를 보이지 않았고, 그 이상 방치 후에는 봉우리전위가 큰 폭으로 음의 방향으로 이동했다. 42일까지 방치한 콩기름의 산화봉우리전류는 점차 감소하다가, 그 이상 방치 후에는 봉우리전류가 갑작스럽게 증가했다. 42일 이상 방치 후의 봉우리전류의 증가는 콩기름의 산패에 따른 카보닐작용기의 형성 때문이다.

Abstract : Rancidity of a soybean oil is investigated by an electrochemical method. The redox process of the soybean oil is totally irreversible and diffusion-controlled reaction. As scan rates are faster, the anodic peak potential of the soybean oil is shifted to the positive potential and the anodic current is increased. The anodic peak potentials of the soybean oil is not rarely changed up to open-42 days in the both atmosphere and room temperature. After the open times, the anodic peak potential is largely shifted to a negative direction. This indicates the oxidation of the soybean oil becomes easier. The anodic peak current of the soybean oil is decreased gradually up to open-42 days. But after the open times, the anodic peak current increases suddenly. It must be due to the formation of a carbonyl group owing to rancidity of the soybean oil.

Key words : soybean oil, rancidity, cyclic voltammetry

1. 서 론

식용유지나 지방질 식품이 저장 도중에 유지의 화학적 변화 및 미생물의 증식 등에 의하여 색, 맛 및 냄새의 변화가 일어나고, 불쾌한 냄새와 맛이 발생된다. 이와 같은 유지의 질 저하 현상을 산패라 한다.¹ 이 유지의 산패는 산화성 산패와 미산화성 산패로 나누어진다.²⁻⁴ 이 산화성 산

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)61-469-1306 Fax : +82+(0)61-462-2510
E-mail : ycko@mail.daebul.ac.kr

패 중의 자동산화에 의한 산패는 대기중의 산소의 흡수에 의해 시작된다.⁵⁻⁶ 일정기간 동안은 산소의 흡수 속도가 일정하고 산소 흡수량이 매우 적지만, 이 기간이 지난 후에는 산소의 흡수 속도가 급격하게 증가한다. 이 때 생성된 산화물들은 유지의 분자들과 다른 물리·화학적 성질을 갖게 되고 냄새와 맛 등에도 관능적 변화를 주어 냄새와 맛을 나쁘게 한다.⁷

유지의 산패의 측정은 산소의 흡수량 측정법, 과산화물 첨가법, thiobarbituric acid첨가법 및 carbonyl첨가법 등이 이용되고 있으나,^{2-4,7} 전기화학적 분석 방법에 의한 유지의 산패 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.⁸ 그럼에도 불구하고 이 전기화학적 방법은 기존의 다른 분석법에 비해 분석방법이 간단하고 적은 양의 시료로도 실험이 가능하다는 장점을 지니고있다.

유지의 산패의 측정은 전기화학적으로 나타난 산화·환원봉우리 전위와 전류를 통해 알 수 있다. 이들 봉우리 전위와 전류를 측정물질의 산화·환원정도를 알 수 있는 지표로 사용할 수 있다.^{9,10} 그러므로, 본 연구자들은 비수용매인 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)/dimethylformamide (DMF) 용액에서 콩기름의 산화봉우리 전위와 전류를 측정하였고, 그 측정된 전위와 전류로 콩기름을 대기 중에 방치한 시간에 따라 콩기름의 산패에 대하여 고찰하였다.

2. 재료와 실험방법

본 실험에 사용한 콩기름은 코렉스마트 제품(진영식품, 경기도 용인, Korea)이고, 이 콩기름을 시간의 경과에 따라 뚜껑을 덮지 않은 상태로 대기 중에서 보관하였다. DMF는 Aldrich(USA)의 시약으로 사용했고, TBAP는 Southwestern (Texas, USA)으로 사용했다. 시료액 조제를 위해, 검량한 용량플라스크에 5 ml DMF와 0.3761 g TBAP를 넣고 콩기름을 부어 전체 용액부피가 11 ml가 되도록 눈금까지 채웠다. 순환전압전류곡선을 위한 전기화학 측정실험은 CHI 610 A model의 electrochemical analyzer (CH Instruments Inc., USA)를 사용하였고, 그 결과는 printer로 출력하였다. 모든 측정에는 3전극 셀 방식을 사용하였고, 용액저항에 의한 iR 강하를 자동보상 하였다. 이때 셀의 구성은 다음과 같다. 기준전극으로 CHI 111 P의 Ag/AgCl (3 M KCl)전극, 보조전극으로 CHI 115의 Pt wire, 작업전극으로 CHI 104 P의 유리탄소전극 (면적 : 0.07065 cm²)을 사용하였다. 사용한 작업전극을 tissue wiper로 닦고 매번 0.005 μm γ-Al₂O₃이 현탁된 용액으로

연마하여 이차증류수로 씻은 다음 전극표면을 더욱 깨끗이 하기 위해 초음파세척기로 약 3분 동안 세척하였다. 그 후 작업전극은 이차증류수로 씻고, 에탄올로 씻은 다음 드라이어로 건조하였다.

3. 결과와 고찰

유지의 산화에 의한 산패는 효소산화,¹⁻⁴ 자동산화,⁵⁻⁶ 및 가열산화¹¹에 의해 일어난다. 이중에서도 자동산화에 의한 산패는 상온에서 대기중의 산소의 흡수에 의해 시작된다. 따라서, 본 연구에서는 콩기름을 대기 중에 방치함으로써 자동산화에 의한 콩기름의 산패가 일어나게 하면서, 경과된 시간에 따른 콩기름의 산패를 전기분석적인 방법으로 정량하고자 한다. 0.1 M TBAP/DMF 용액에서 유리탄소전극을 사용해 콩기름에서 얻은 순환전압전류곡선을 Fig. 1에 나타냈다. 대기 중에 바로 방치된 (0일이 경과된) 콩기름의 산화 (주사속도 : 200 mV)는 820 mV에서 일어났고, 산화봉우리전류는 5.55×10⁻⁶ A이었다 (Fig. 1(a)). Fig. 1에서 볼 수 있듯이 주사속도가 증가할수록 콩기름의 산화봉우리전류는 증가되고 산화봉우리전위는 양전위 쪽으로 이동됨을 볼 수 있다. 콩기름의 환원봉우리전류는 관측되지 않았다. 이로써 전극반응이 비가역적 반응을 알 수 있다.

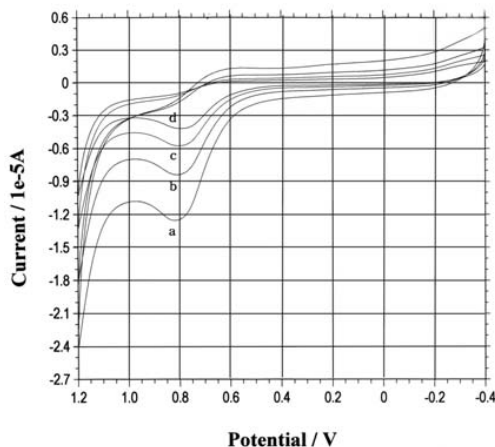


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the soybean oil in DMF with 0.1 M TBAP at a glassy carbon electrode vs. Ag/AgCl and a scan rate of a) 200, b) 100, c) 50, and d) 25 mV/sec.

0.1 M TBAP/DMF 용액에서 콩기름을 대기 중에 방치한 시간에 따라 측정된 산화붕우리 전위와 전류 값들을 Table 1에 나타냈고, 이들의 도시한 결과를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타냈다.

Table 1. Electrochemical data of the open-time for the soybean oil in the atmosphere

Open time (days)	E_p (mV)	i_p (μ A)
0	820	5.55
1	817	5.21
12	820	4.59
15	818	4.07
19	817	3.97
24	819	3.67
42	817	3.43
45	787	3.83
49	765	4.30
54	701	4.80

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 시간이 경과함에 따라 산화붕우리전위는 42일 까지는 거의 변화를 보이지 않다가 그 이후 날부터는 음전위 방향으로 이동하였다.

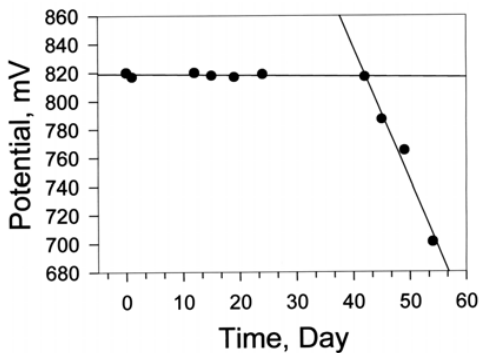


Fig. 2. Anodic peak potential dependence of the open-time for the soybean oil in the atmosphere. Scan rate=200 mV/sec.

Fig. 3에서 붕우리전류는 42일 까지는 점진적으로 감소되다가, 그 이후부터는 산화붕우리전류가 증가되었다. 즉, 42일까지는 콩기름의 α -methylene ($-CH_2$)의 작용기에서 수소를 이탈시켜 peroxy 라디칼을 만드는 동시에 hydroperoxide의 중간생성물이 생성된다.^{2,12} 이 과정에서

발생한 수소가 전극반응을 방해한다고 사료된다. 그 후 더욱 산화(콩기름의 산패)가 진행되면 hydroperoxide의 분해와 중합이 일어나 비공유전자쌍을 가진 카보닐작용기를 방출함으로써^{2,12} 전극반응에 전자반응을 돕는다고 사료된다.

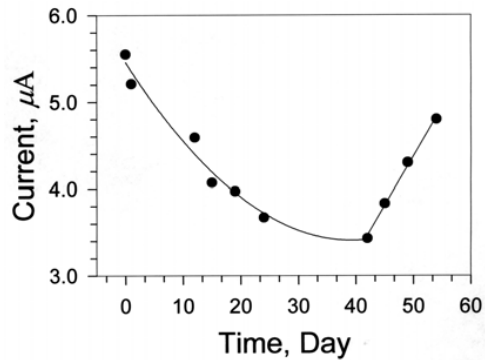


Fig. 3. Anodic peak current dependence of the open-time for the soybean oil in the atmosphere. Scan rate=200 mV/sec.

Fig. 2와 Fig. 3의 결과로써, 자동산화에 의한 콩기름의 산패는 42일 까지는 조금씩 일어나다가 42일 이후부터는 산화붕우리전위가 음전위로 이동됨에 따라 산화반응(콩기름에 산소가 흡착되는 반응)이 더욱 쉬워지고 많은 카보닐 작용기가 방출됨으로써 더욱 산패가 가속되어 감을 예측할 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3의 결과로써, 콩기름의 산패는 42일이 경과된 후에 뚜렷하게 일어남을 알 수 있었고, 좋지 않은 냄새도 급격히 증가됨을 관능적으로 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

0.1 M TBAP/DMF 용액의 유리탄소전극에서 대기 중에 바로 방치된 (0일이 경과된) 콩기름의 산화는 820 mV에서 일어났고 (주사속도 : 200 mV), 산화붕우리전류는 5.55×10^{-6} A이었다. 콩기름의 전기화학적 전극반응은 비가역적 반응이었다. 콩기름에 대한 산패의 연구는 콩기름이 대기 중에 방치된 시간의 경과에 따라 산화붕우리 전위는 42일 까지는 거의 변화를 보이지 않다가 그 이후 날부터는 음전위 방향으로 이동되었다. 산화붕우리 전류는 42일 까지는 점진적으로 감소되다가, 그 이후부터는 산화붕우리 전류가 증가되었다. 이로써, 콩기름의 산패는 42일이

경과된 후에 뚜렷하게 일어남을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. J. M. Ames, T. F. Hofmann, Am. Chem. Soc. Div. of Agr. and Food Chem., "Chemistry and Physiology of Selected Food Colorants", Oxford Univ. Press, 227, 2000.
2. J. M. Deman, "Principles of Food Chemistry", Aspen Pub. 520, 1999.
3. D. D. Miller, "Food Chemistry", Jhon Wiley & Sons, 153, 1998.
4. H. -D. Belitz, W. Grosch, M. M. Burghagen and H. D. Belitz, "Food Chemistry", Springer Verlag, 992, 1999.
5. M. M. Creer and R. W. Gross, *Lipids*, **20**, 922(1985).
6. R. Wilson, R. Smith, P. Wilson, M. J. Sheoherd and R. A. Riemersma, *Anal. Biochem.*, **248**, 76(1997).
7. 김광수, 김순동, 서권일, 신승렬, 조영수, "식품화학", 학문사, 412, 2000.
8. A. Cherqaoui, D. Takky, K. B. Kokoh, F. Hahn, E. M. Belgsir, J. -M. Leger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 464, 101(1999).
9. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts and Jr. "Electrochemistry For Chemists", John Wiley & Sons, 505, 1995.
10. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Jhon Wiley & Sons, 718, 1980.
11. S. -Y. Lee, J. -B. Choi and B. -I. Chun, *Korean J. Food Sci. Technol.* **17**, 131(1985).
12. 채수규, "표준 식품화학", 효일, 594, 2000.