

金屬이온이 大豆油의 酸敗에 미치는 影響

Effect of Metal Ions on the Rancidity of Soybean Oil

大田實業專門大學

助教授 任 菊 二

Daejeon Vocational Junior College

Assistant Prof. Kook Yi Yim

<目 次>

I. 緒 論

II. 實驗材料 및 方法

1. 試 料

2. 實驗方法

III. 結果 및 考察

IV. 要 約

參考文獻

<Abstract>

In order to verify to what extent the rancidity of the soybean oil is occurred and how the various metal ions effect on the rancidity-as a result of applying heat to the soybean oil-the followings are obtained through experiments:

1. From analyzing the refractive index of soybean oil,

The results are: the specific gravity-0.925, refractive index-1.475, saponification value-190, acetyl value-5.0, iodine value-120, peroxide value-5.0.

2. The degree of expediting rancidity take the following order: $\text{Cu}^{++}/\text{Fe}^{++}/\text{Cr}^{++}/\text{Zn}^{++}/\text{Ni}^{++}/\text{Al}^{+++}$.

3. The degree of expediting rancidity of Cu^{++} and Fe^{++} is showed the abrupt increase of peroxide value in accordance with the increase of density. The most abrupt increase of peroxide shows when the duration of heating reaches to the range between 20 minutes and 30 minutes. After heating for 60 minutes no definite variation is showed.

4. The degree of rancidity in heating the soybean oil added Cu^{++} , Fe^{++} and BHA shows the decrease of peroxide value by 2,3 after adding Cu^{++}

0.5 ppm. and heating for 30 minutes. As the result of measuring the value of peroxide after adding Cu^{++} by 1.0 ppm and BHA by 0.01% and heating, peroxide shows the decrease by 7.8 when adding anti-oxidant.

Fe^{++} as well as Cu^{++} shows that BHA prevents the metal ions from the expedition of rancidity.

I. 緒 論

韓國人の 食品消費패턴이 國民所得의 增大와 教育수준의 向上으로 變化되고 있으며 특히 食生活의 西歐化로 인하여 傳統的인 穀類食品, 즉 植物性食品의 消費에서 動物性食品을 비롯한 채소, 과일, 설탕, 油脂類의 섭취가 增加되고 있다.^{1,2)} 近來 우리나라의 食用油脂 消費에 있어서 國民 1人當 1日 平均 脂肪섭취량은 1972~75년 기준하여 13~18g, 1976년 기준으로 27.9g으로 추정되고 있다.²⁾

全體 熱量섭취면에서 油脂가 20%內외의 理想的인 수치에 比하면 現在 10%미만에 해당되는 미급한 상태이나 增加추세에 있음은 반가운 일이다.

韓國人の 食用油脂 섭취에 있어서 全體 脂肪섭취량에 대한 植物性 脂肪의 섭취량은 主要 西歐人の 경우에 比하여 相對적으로 매우 높다는 것은 바람직한 일이다.^{3,4)} 이와같은 경향은 植物性 油脂가 동맥경화증, 高血壓等 國民의 가장 심각한 疾患, 즉 순환기 질환 발생의 原因이 되고 있는 血情 Cholesterol을 저하시켜 주는 高不飽和脂肪酸 (poly unsaturated fatty acid)이 含有된 利點이 國民保進의 營養學의 意義가 있다고 본다.^{2,3,6,12,13)} 이와같이 營養學으로 重要한 油脂를 原因으로 하여 發生되는 各種 問題點은 大部分 油脂의 酸化와 관련이 있다고 하여도 지나친 말은 아니다.^{5,8,9)} 油脂의 酸化要因으로 空氣와의 접촉, 加熱, 光線,

酸化促進 微量成分等을 생각할 수 있으며 이들 因자들은 食品成分 또는 食品의 加工進程 중에서 피할 수 없는 경우가 많다. 特別히 加工된 油脂食品들은 最大限으로 空氣와 접촉되어 있으며 이들의 製品은 투명한 plastic으로 포장되어 光線에 의한 變化를 받고 있다.

또한 이들의 製品은 製造過程中 加熱에 의한 영향을 받게되며 食品의 成分中에서는 酸化促進因子, 즉 微量 金屬이온이 存在하며 油脂의 酸化을 촉진하게 된다.^{2,4,10,11)} 特別히 油脂를 加熱하면 여러가지 變化가 일어나지만 그중 가장 重要한 것은 重合반응이다.

油脂가 重合되면 원래의 油脂에 比하여 營養價가 저하된다.

現在 世界의 食用油脂는 動物性油脂에서 植物性油脂로 이행하고 있으며 그중에서도 大豆油이다. 앞으로 國民 食生活向上에 의하여 食用油脂의 消費增加가 전망되며 이에 본 實驗을 통하여 油脂의 酸敗를 促進시키는 要因 中에서 加熱에 의한 金屬이온이 大豆油의 酸敗에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 試 料

(1) 大豆油; 압착법에 의하여 大豆油를 착유하여 試料로 하였다.

(2) 無機試藥; 시판중의 試藥을 사용하였다.

2. 實驗方法

(1) 大豆油의 現化學的 性質 分析

① Specific gravity; 비중계에 의하여 측정하였다.

② Refractive index; I.V 를 이용하여 환산식에 의해 計算하였다.

③ Saponification Value; Shaw¹⁷⁾ 등의 方法에 의하여 실시하였다.

④ Acetyl Value; 아세틸화 시킨 脂肪算 1g 에 結合되어 있는 acetic acid 을 中和하는데 必要한 KOH 의 mg 數로 표시하였다.

⑤ Iodine Value; Wijs¹⁸⁾ methods 에 의하여 측정하였다.

⑥ Acid Value; 脂示藥에 의한 中和 滴定法으로 측정한 KOH 의 mg 수로 표시하였다.

⑦ Peroxid Value; July¹⁵⁾에 의한 方法으로 측정하였다.

(2) 大豆油에 金屬이온의 첨가方法

① 各種 金屬이온의 첨가 方法; 먼저 金屬이온을 첨가하지 않고 실온에서 過酸化 物價를 측정한 후 10, 20, 30, 60, 120분 동안 가열한 다음 各各의 過酸化 物價를 측정하여 대조구로 하며 Fe⁺⁺, Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Cr⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, 등을 各各 1ppm 씩 넣고 10, 20, 30, 60, 120분 동안씩 加熱한 다음 各各의 過酸化 物價를 측정하여 酸化의 정도를 비교하였다.

② Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺의 농도에 따른 첨가 方法; 金屬이온 중에서 가장 酸敗에 影響을 주는 Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺을 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ppm 씩 各各 첨가한 후 10, 20, 30, 60, 120 분동안 가열하고 各各의 過酸化 物價를 측정하여 酸化의 정도를 비교하였다.

③ 抗酸化劑의 첨가 方法; Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺을 0.5, 1.0ppm 씩 첨가한 후 各各에

抗酸化劑인 BHA(Butyl hydroxy anisol)을 0.01% 되도록 첨가한 후 10, 20, 30, 60, 120분 동안 가열하여 各各의 過酸化 物價를 측정하여 酸化의 정도를 비교하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 大豆油의 理化學的 性質 分析

實驗材料를 사용하여 理化學的 性質을 살펴 보면 Table 1. 과 같다.

Table 1. 大豆油의 理化學的 性質

Specific gravity	0.925(at 15°C)
Refractive Index	1.475(at .25°C)
Saponification value	190.0
Acetyl value	5.0
Iodine value	120.0
Acid value	0.15
peroxide value	5.0

Table 1. 에서 보는바와 같이 大豆油의 비중은 0.925, 굴절율은 1.475, Hodgeman¹⁴⁾의 實驗結果와 비슷하며, 檢化가는 190¹⁴⁾, Acetyl Value 는 5.0¹⁵⁾, Iodine Value 는 120¹⁴⁾, Acid Value 는 0.15¹⁴⁾로 Hodgeman의 實驗分析과 약간의 차이는 인정할 수 있었다.

過酸化 物價는 5.0으로 최¹⁶⁾ 등의 實驗結果와 근사한 傾向을 보였다.

2. 各種 金屬이온의 영향

金屬이온을 전혀 첨가하지 않고 가열하여 過酸化 物價를 측정한 結果는 Table 2. 와 같다.

Table 2에서 보는바와 같이 大豆油의 酸敗促進에 있어서의 큰 影響은 Cu⁺⁺>Fe⁺⁺>Cr⁺⁺>Zn⁺⁺>Ni⁺⁺>Al⁺⁺⁺의 순서로 나타났으며, 이것을 Marcuse¹⁶⁾의 實驗結果와 비

Table 2. 各種 金屬 이온을 첨가하여 가열후의 과산화물가

가열시간	재료		실험대조	Cu ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cr ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺
	온도								
0분	10°C		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
10분	125°C		8.7	25.0	12.5	9.8	11.0	10.5	8.5
20분	134°C		12.5	41.8	28.9	14.5	26.3	25.2	14.5
30분	142°C		35.0	86.5	59.0	35.1	49.5	46.6	35.5
60분	163°C		39.2	93.2	65.7	40.4	57.8	52.9	40.3
120분	215°C		45.6	98.7	78.5	48.7	67.8	60.0	45.9

교하면 Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺의 영향은 비슷하였으나 Zn⁺⁺ 및 Ni⁺⁺의 영향은 조금 차이가 있었다.

이것은 大豆油도 脂肪質 組成에 의한 差異로 추정된다.

油脂를 가열할 경우 여러가지 金屬이 Table 2.와 같이 大豆油에 있어서 酸敗를 促進시키는데 各種 金屬이온 중에서 Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺가 酸敗를 促進함에 가장 큰 영향을 미치므로 Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺의 농도별로 大豆油의 酸敗促進 영향을 검토하였다.

3. Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺의 농도가 酸敗促進에 미치는 영향

① Cu⁺⁺의 농도의 영향 ; Cu⁺⁺을 0.1, 0.5, 1.0, 2.0ppm씩 첨가한 후 가열하여 過酸化物價를 추정하여 보면 Fig 1.과 같은 결과를 얻을 수 있다.

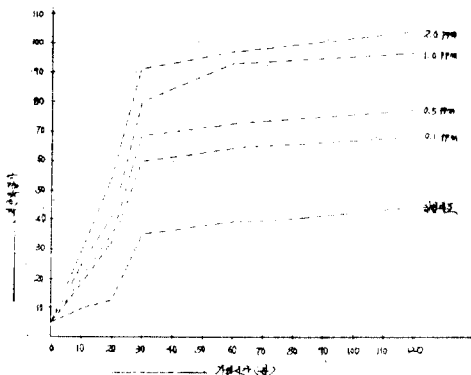
Fig. 1. Cu⁺⁺농도에 따른 과산화물가

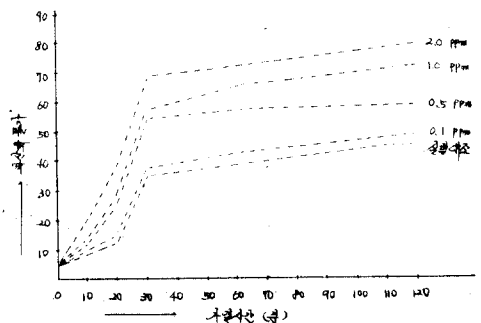
Fig 1.에서 보는바와 같이 Cu⁺⁺가 가장 많이 첨가되는 2.0ppm일때 過酸化物價는 가장 급격히 增加되었다.

이로써 Cu⁺⁺의 첨가시는 농도가 짙을수록 過酸化物價가 급격히 증가하며 酸敗度는 또한 促進되었다.

加熱時間別로 보면 20분까지는 過酸化物價가 증가되는데 20분에서 30분에 이르러 급격히 過酸化物價가 增加하고 加熱價 20분에서 30분까지가 가장 급격히 酸敗하게 됨을 알 수 있었다.

② Fe⁺⁺의 농도의 영향 ; Fe⁺⁺을 0.1, 0.5, 1.0, 2.0ppm씩 첨가하여 10, 20, 30, 60, 120분 가열한 후의 過酸化物價는 Fig. 2.와 같다.

Fig. 2.에서 보는바와 같이 0.1ppm의 Fe⁺⁺을 첨가하여 加熱한 후의 過酸化物價는 각각 10.8, 15.0, 37.8, 42.5, 48.7이며 0.5ppm 첨가시는 12.0, 26.1, 52.7, 56.3, 59.8이

Fig. 2. Fe⁺⁺농도에 따른 과산화물가

고, 1.0ppm 첨가시의 過酸化物價는 12.5, 28.6, 56.5, 66.2, 72.5로 나타났으며 2.0 ppm 첨가시의 過酸化物價는 26.3, 39.7; 68.8, 72.3, 80.1로 되었다. 이와 같이 00 분까지는 서서히 過酸化物價가 증가되고 30 분에 가장 급격히 증가되었으며 60분 이후에는 서서히 증가되었다.

4. 金屬이온의 첨가시의 抗酸化劑에 의한 酸敗阻害作用

Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺을 첨가하고 또다시 抗酸化劑인 BHA 0.01%를 첨가한 후 10, 20, 30, 60, 120분 가열하여 過酸化物價를 측정한 결과는 Fig. 3. 와 같다.

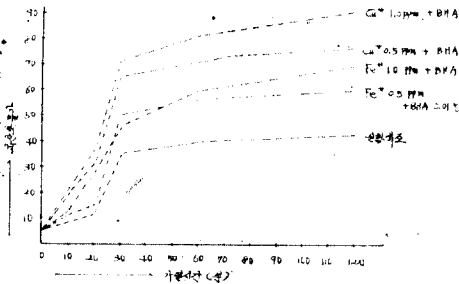


Fig. 3. 金屬이온 첨가시 抗酸化劑에 의한 과산화물가의 변화

Fig. 3. 에서 보는 바와 같이 金屬이온과 BHA 를 첨가한 大豆油를 가열한 結果 酸敗의 정도는 Cu⁺⁺ 0.5ppm 첨가시 30분 동안 가열하였을 때 過酸化物價는 2.3 정도 저하하였으며 Cu⁺⁺을 1.0ppm, BHA를 0.01% 첨가한 후 가열하여 過酸化物價를 측정한 結果 抗酸化劑를 넣지 않은 것보다 약 7.8 정도 감소되었다.

또 Fe⁺⁺ 역시 過酸化物價는 감소되었는데 Fe⁺⁺을 0.5ppm, 1.0ppm씩 첨가하여 그것의 過酸化物價의 감소는 각각 0.8 정도와 4.0 정도였다. 이로써 BHA가 金屬이온의 酸敗促進을 阻害하고 있음이 추정된다.

IV. 要 約

加熱에 따른 大豆油의 酸敗의 정도와 各種 金屬이온이 酸敗에 미치는 影響을 검토하고자 實驗한 結果는 다음과 같다.

1. 大豆油의 理化學的 性質을 조사한 結果 比重은 0.925, 굴절율은 1.475, 점화가는 190, Acetyl가는 5.0이며 옥소가는 120, 過酸化物價는 5.0이었다.

2. 大豆油에 있어서 各種 金屬이온의 酸敗 促進作用度는 Cu⁺⁺>Fe⁺⁺>Cr⁺⁺>Zn⁺⁺>Ni⁺⁺>Al⁺⁺⁺의 순이었다.

3. Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺가 산패를 촉진시키는 정도는 농도가 증가할수록 過酸化物價의 급격한 증가를 가져 왔으며 가열 시간은 20분에서 30분 사이가 가장 급격한 過酸化物價의 증가를 보였고, 60분 후에는 별다른 變化가 인정되지 않았다.

4. Cu⁺⁺ 및 Fe⁺⁺과 BHA 를 첨가한 大豆油를 가열하는 경우 酸敗의 정도는 Cu⁺⁺ 0.5 ppm 첨가시 30분동안 가열한 후 過酸化物價는 2.3정도 저하하였으며 Cu⁺⁺를 1.0ppm BHA 를 0.01% 첨가한 후 가열하여 過酸化物價를 측정한 結果 抗酸化劑를 넣지 않은 것 보다 약 7.8정도 감소 되었으며 Fe⁺⁺에 있어서도 Cu⁺⁺와 같이 BHA가 金屬이온의 산패촉진을 저해하고 있음이 나타났다.

參 考 文 獻

1. 한인규: 韓國人的 食品消費構造—그 現況과 改善展望. 한국영양학회지, 11: 2, 1978.
2. 김동훈: 우리나라에 있어서의 食用油脂 및 脂肪質食品의 消費現況과 앞으로의 문제점을 한국영양학회지, 11: 2, 1978.
3. 이양자: 油脂食品의 營養性化學的 意義. 한국영양학회지, 11: 2, 1978.

4. 오영복, 김광호: 시판 식용유의 高溫 연속가열에 따르는 경시적 변화에 關한 연구. 한국영양학회지, 11: 3, 1978.
5. 김영민: 가정에서 사용하는 튀김油脂의 이용도 및 산패도에 關한 연구. 대한가정학회지, 15: 4, 1977.
6. 이양자: 필수 지방산. 가정학 연구의 최신정보 서울·신광출판사, 1977.
7. 고영수, 장유경, 이효지: 한국산 식물 식용유지의 成時에 關한 연구(제 2보). 한국영양학회지, 12: 1, 1979.
8. 김은수, 정태영, 김행자, 박재욱: 가열 식용유에 關한 연구(II). 한국영양학회지, 11: 1, 1978.
9. 김혜경, 이양자, 이기열: 저장조건이 들깨및 油 참깨油의 산패도에 미치는 영향. 한국영양학회지, 12: 1, 1979.
10. 최면, 김태웅, 이양희: 各種 金屬이온이 大豆 油 및 그 튀김면의 산패도에 미치는 영향에 대하여. 한국식품과학회지, 9: 2, 1977.
11. 김은애, 신갑철, 김행자, 박재욱: 가열 식용유에 關한 연구 (I). 한국영양학회지, 10: 3, 1977.
12. 김숙희, 박일화, 모수미: 영양원리와 식이요법. 서울·이대출판부, 1976.
13. 채례석, 유정열, 한인규: 영양학. 서울·집현사, 1979.
14. Hodgeman, C.D., ed. 1957. "Handbook of Chemistry and physics". 39th ed, p1405~1415, Chemical Rubber. pub. Co, Ohio.
15. J. July; J. Am. Oil Chemists' Soc., 26, 152 (1949).
16. Marcuse, R: Fette und Seifen, 54, 53(1952)
17. J.H. Shaw and M.W. Formo; J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 448 (1954).