

# 混合油의 熱酸化에 對한 Tocopherol, 구연산 및 燐酸鹽의 相乘效果

張 賢 基

송의여자전문대학 식품영양과

## Synergistic Effect of Tocopherol, Citric Acid and Sodium Polyphosphate on the Thermal Oxidation of Blending Oil

Chang, Hun-Ki

*Dept. of Food & Nutrition, Soong Eui  
Woman's Junior College*

(Received May 9, 1990)

### ABSTRACT

Influence of mixing ratio of blending oil (rice bran oil : RBD palm olein = 1 : 1, 1 : 4 mixture : w/w) and natural tocopherol, citric acid, and sodium polyphosphate on enhancement of oxidation stability of blending oil under the condition of tap water influx (1 ml/min/200g oil) were compared by AOM test after heating these system at 180°C. In addition, the effects of tocopherol, and synergist on oxidation stability were also tested with potato chips fried with blending oil (1 : 4 mixture).

The result obtained were as follows;

1. The test of RBD palm olein addition of 50% and 80% against rice bran oil on oxidation stability showed that the higher the palm olein contents in blending oil, the higher the oxidation stability.
2. The test of oxidation stability, adding 100ppm, 200ppm and 400ppm of natural tocopherol in two different types of blending oils, A (1 : 1 mixture) and B (1 : 4 mixture), disclosed that blending oil B was more positively effective, and this trend was superior at 200ppm level particularly.

Furthermore, oxidation stability was enhanced remarkably upon addition of 100ppm of natural tocopherol, and 50ppm of citric acid together with 50ppm, 100ppm and 200ppm of sodium polyphosphate in general. Especially, 200ppm of sodium polyphosphate addition induced the most synergetic effect on oxidation stability showing as much as 3 times compare to control.

3. The results of oxidation stability obtained by peroxide value on potato chips fried with blending oil (1:4 mixture) added tocopherol, citric acid and sodium polyphosphate and preserved at 60°C revealed that addition of tocopherol and 50ppm of citric acid together with 200ppm of sodium polyphosphate treatment was the most synergistic coinciding with AOM test results.

## I. 緒 論

最近急速한 經濟發展에 따른 所得水準의 向上은 食品의 消費構造 Pattern을 크게 變化시켰으며 食用油脂 및 各種 油脂含有食品의 소비도 급격히 증가되고 있다. 즉 우리나라의 食用油脂 총공급량은 1967년의 18,600 M/T에서 1987년에는 433,000 M/T으로<sup>1)</sup> 약 20년동안 무려 20배 이상 증가하였고 이와같은 현상은 그동안 人口增加를 감안하더라도 매우 높은 증가율이다.

그러나 賦存油脂資源은 매우 빈약하여 油脂의 自給率은 10%水準에 불과한 실정으로 이 가운데 가장 중요한 資源이 米糠油이다. 米糠油의 1987년도 生産量은 약 13,000 M/T으로 米糠原料中 30% 정도만이 搾油된 실정이며<sup>2)</sup> 최근 쌀의 持續的인 增産추세에 따라 生産量은 크게 늘어날 전망이다.

이와같은 米糠油는 맛이 淡泊하고 風味가 우수하여 食用油 뿐만 아니라 potato Chips, Snack類 등의 제조에 튀김유, coating 油로 많이 사용되는데 특히 油脂의 固化현상이 나타나지 않아서 製品表面에 흰 반점이 생기지 않고 食感, 風味 등을 向上시키는 등 低融點油의 長點을 갖고 있기 때문이다.

그러나 미강유는 高度不飽和酸型이므로 脂肪酸 組成面에서 볼때 不飽和脂肪酸의 含量이 82.2%로<sup>3)</sup> 牛脂의 48.5%,<sup>4)</sup> 팜유의 47.9%<sup>4)</sup>보다 월등히 높아서 酸化安定性에서 문제가 있다. 특히 튀김유로 사용될 경우 大部分 空氣에 노출된 상태로 高溫에서 加熱되므로 熱酸化, 熱重合 또는 튀김식품 중 水分으로 인한 加水分解가 촉진되어<sup>5,6)</sup> 品質을 低下시키거나 Self-life를 단축시키는 중요한 요인으로 작용한다.

따라서 食用油脂의 酸化安定性을 向上시키는 方案으로 Tocopherol, BHT, BHA 등 각종 酸化防止劑를 添加하던가 水素添加 또는 팜유와 미강유, 牛脂 및 유채유 등의 高融點脂와 低融點油를 混合하고 酸化安定

性을 검토한 研究보고는 많이 있으나<sup>7-11)</sup> 低融點油인 米糠油와 palm olein을 적당한 비율로 混合하던가 Tocopherol 및 相乘劑를 添加하고 酸化安定性을 比較검토한 研究보고는 거의 찾아 볼 수 없다.

최근 우리나라에 많이 수입되고 있는 팜유는 安定性, 經濟性 등으로 각광을 받는 油種으로서 특히 分別기술이 발전되면서 低融點油로 分別한 palm olein은 비교적 安定性도 우수한<sup>12)</sup> 品質로 알려지고 있다.

그러므로 著者는 近來에 튀김용, Coating 용으로 그 利用度가 크게 높아지고 있는 米糠油, palm olein으로 混合油를 만들고 天然Tocopherol 과 Citric acid, 重合磷酸鹽 등을 相乘劑로 添加한 다음 실제 튀김조건과 類似한 高溫加熱과 水道水를 一定量 注入하여 水蒸氣를 發生시키면서 加熱油로 調製하는 한편 별도로 potato chips를 製造, 貯藏하면서 酸化安定性을 比較檢討한 結果 몇가지 資料를 얻었기에 이를 報告하고자 한다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 試 料

試料는 精製직후의 米糠油(佛新양현미유 제공)와 palm olein(佛서울 하인즈社 제공)을 다음과 같은 比率로 混合하여 混合油를 調製하였고 이들 試料의 一般性狀은<sup>13)</sup> Table 1과 같다.

混合油 A      미강유 : palm olein = 1 : 1(w/w)

混合油 B      미강유 : palm olein = 1 : 4(w/w)

天然 Tocopherol 과 相乘劑인 Citric acid, Sodium polyphosphate 등은 前報와<sup>14)</sup> 同一한 製品을 사용하였다.

### 2. 天然 Tocopherol과 相乘劑의 添加方法

酸化防止劑인 天然 Tocopherol 과 상승제로서 Ci-

Table 1. General properties of Rice bran oil, Palm olein and Blending oils

	Rice bran oil	palm olein	Blending oil A	Blending oil B
Peroxide value (meq/kg)	0.65	0.21	0.56	0.43
Acid value	0.07	0.04	0.06	0.06
Iodine value	104.9	56.2	95.2	80.7

tric acid, Sodium polyphosphate는 前報<sup>14)</sup>와 同一方法으로 調製하여 所定濃度로 첨가하였다.

3. 加熱油의 調製

內徑 7.6cm의 500ml stainless Steel Beaker 에 試料를 각각 200g씩 넣고 oil bath 中에서 온도 180±5℃에서 6시간 연속 加熱하였다. 加熱하면서 水道水를 1ml/min. 比率로 注入하였으며 新鮮油를 時間當 10% 상당량을 交替하므로써 실제 튀김공정과 類似한 水蒸氣 發生量과 新油回轉率을 유지하였다. 이때 加熱油와 空氣와의 接觸비율(比表面積)은 0.23 cm<sup>2</sup>/g 이었다.

4. Potato Chips의 製造

감자는 市販品(品種 남작)을 두께 약 1.5mm 로 slice 하고 冷水에 一夜浸漬한 다음 튀김 直前에 水切하였다. Fryer 는 35×30×15cm의 Stainless steel 製로서 熱源은 電熱heater 를 사용하였다. 이와같은 Fryer 에 試料油 4.0kg 을 각각 넣고 油溫이 100℃ 정도에 도달할 때 所定量의 天然 Tocopherol 과 구연산, Sodium polyphosphate 를 添加하여 溶解하였다. 油溫이 180℃에 도달하여 30分 經과후 Slice 된 감자 500g 을 Fryer 에 넣고 7分間 튀김 하여 Potato chips 을 製造하였다.

5. 酸化安定性 試驗

加熱油는 AOM裝置를 利用하여 溫度 97.8℃, 通氣 2.33ml/min/油 20g 의 조건하에서 酸化시키면서 經時的으로 過氧化物價를 測定하여 酸化安定性을 比較하였다.<sup>15)</sup>

또한 potato chips試料는 투명 polyethylene bag 에 넣고 밀봉하여 60±5℃로 유지된 恒溫器에 保存하면서 그 抽出油에 對하여 經日的으로 過氧化物價를 測定하여 酸化程度를 比較하였다.

III. 結果 및 考察

1. 米糠油, Palm olein의 混合比率에 따른 混合油의 酸化安定性

米糠油와 palm olein 을 1:1, 1:4 로 混合한 混合油 A, 混合油 B를 각각 加熱油로 調製하고 AOM 시험으로 酸化安定性을 比較 測定한 結果는 Fig. 1 과 같다.

즉 米糠油에 palm olein 을 50%, 80% 混合하고 水道水를 注入하면서 高溫加熱했을때 對照區 보다는 酸化安定性이 增加되는 傾向을 보였으며 특히 80% 混合油에 있어서는 顯著한 向上效果를 나타냈다.

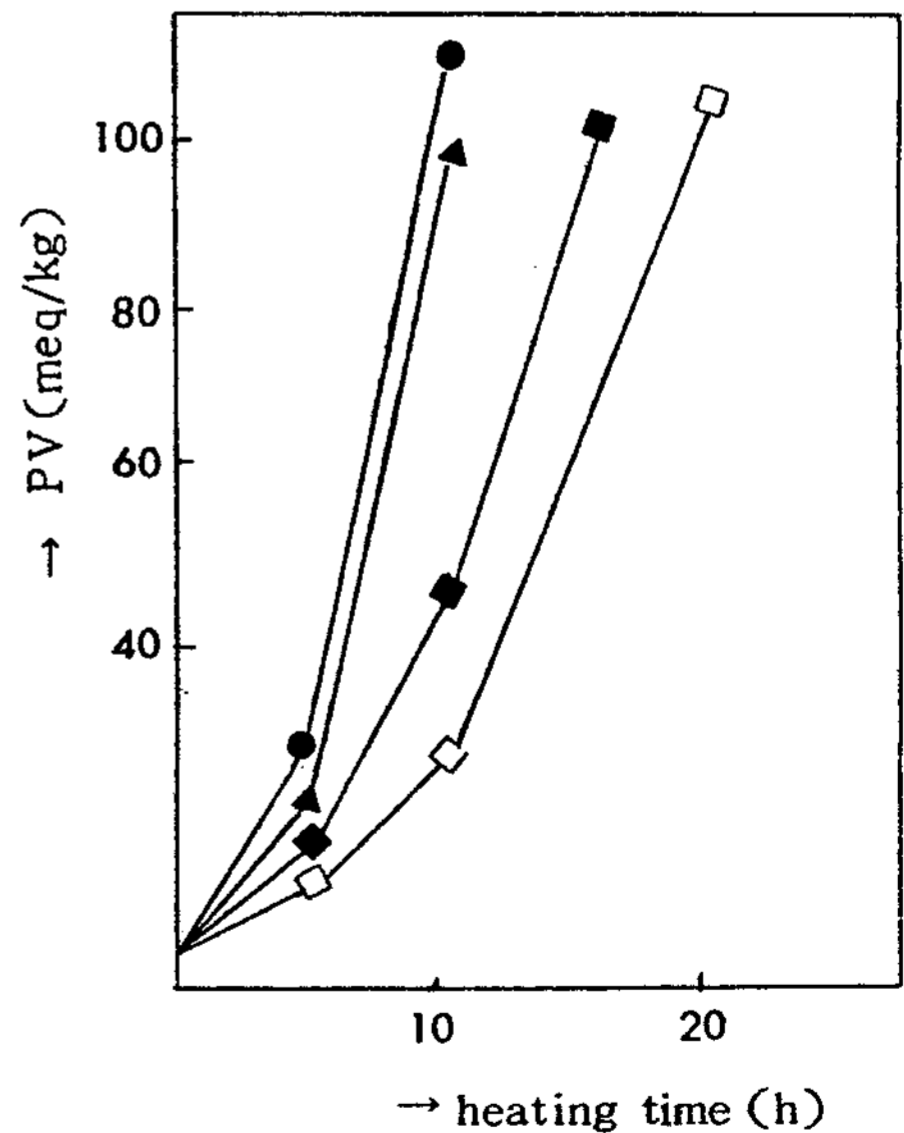


Fig. 1. Effect of Palm olein amount added Oxidative stability of Blending oils after heating at 180°C for 6h

● Rice bran oil ▲ Blending oil A  
 ■ Blending oil B □ palm olein

이와같은 결과는 강<sup>15)</sup>등의 米糠油와 팜유의 混合油를 調製하여 튀김하고 酸化安定性を 검토한 결과 팜유의 混合比率이 높아질수록 安定성은 向上되었다는 報告와 類似하였다. 또한 加藤등<sup>16)</sup>도 palm油의 分別로서 얻어지는 palm olein은 Tocopherol의 分配率이 높아서 多量の Tocopherol을 함유하므로 比較的 酸化安定성이 높으며 180°C로 加熱할 경우 polymerization 速度도 미강유보다 매우 늦다는 報告<sup>17)</sup>를 보면 首肯이 간다.

따라서 미강유와 palm olein의 혼합유를 사용하여 튀김할 때는 palm olein의 混合比率이 높을수록 酸化安定성은 向上되는 경향을 나타내므로 80%이상의 palm olein을 混合하는 것이 적당할 것으로 생각된다.

2. 加熱 混合油의 酸化安定성에 미치는 天然 Tocopherol의 效果

混合油 A(1:1), 混合油 B(1:4)에 대하여 天然 Tocopherol 100, 200, 400 ppm의 濃度로 각각 添加하여 加熱油로 調製한 다음 AOM시험으로 酸化安定성을 測定한 결과는 Fig. 2, 3과 같다.

즉 미강유-palm olein(1:1), (1:4)의 混合油 A, B에 대한 天然 Tocopherol의 添加效果는 그 濃度を 증가시킴에 따라 安定성은 점차 向上되었으며 특히 200 ppm첨가구에서 比較적 安定성이 높은 결과를 보였고 400 ppm첨가구와는 거의 비슷하거나(A) 微微하게나마 증가되는 경향을 나타냈다. 또한 天然 Tocopherol 100 ppm첨가구에 있어서는 混合油 A에서 比較적 安定성이 向上되는 경향을 보였다.

따라서 混合油에 대한 天然 Tocopherol의 添加效果는 200 ppm에서 가장 우수한 酸化安定성을 나타냈는데 이와같은 결과는 前報에서<sup>14)</sup> 팜유의 加熱安定성에 對한 天然 Tocopherol의 첨가효과는 400 ppm 농

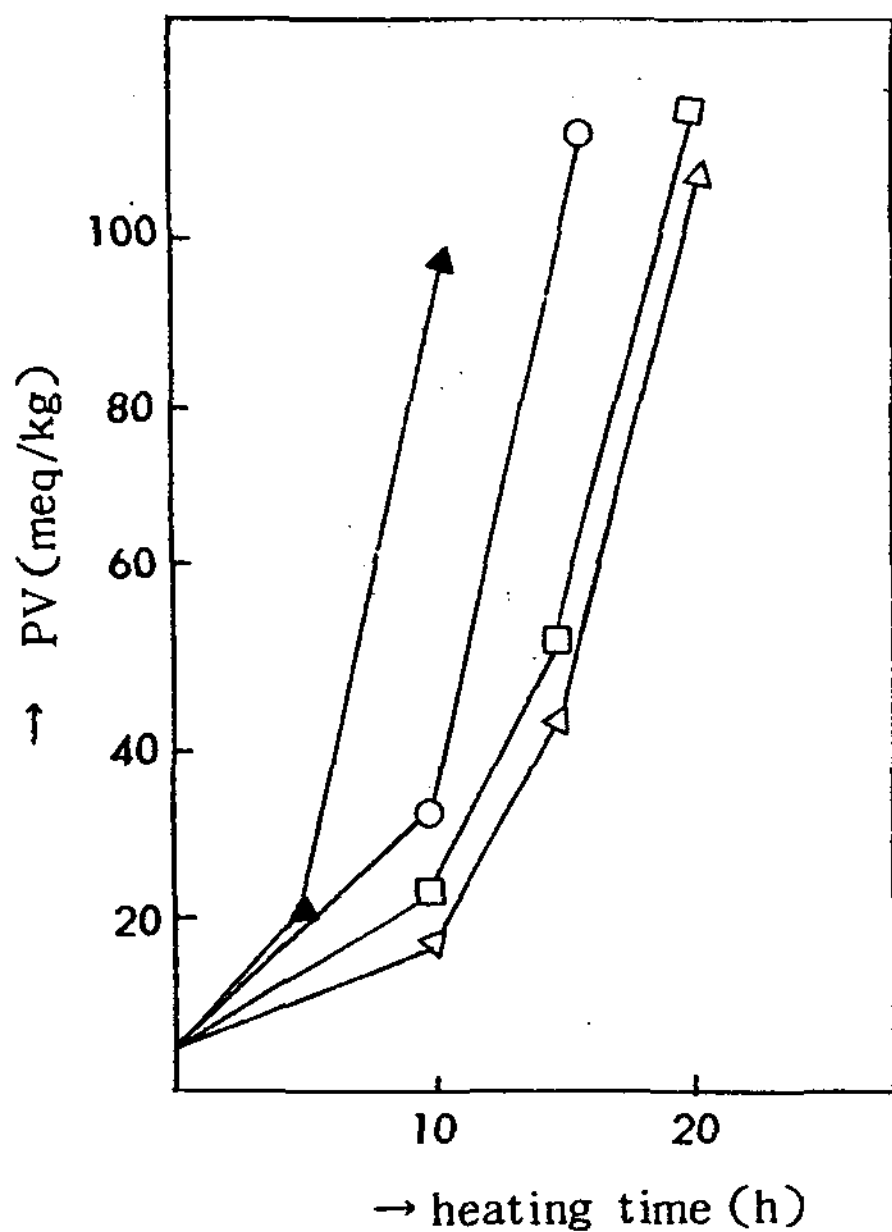


Fig. 2. Effect of natural tocopherol amount added on oxidative stability (AOM test) of Blending oil A after heating at 180°C for 6h

- ▲ Blending oil A (Control)
- Tocopherol 100 ppm
- Tocopherol 200 ppm
- △ Tocopherol 400 ppm

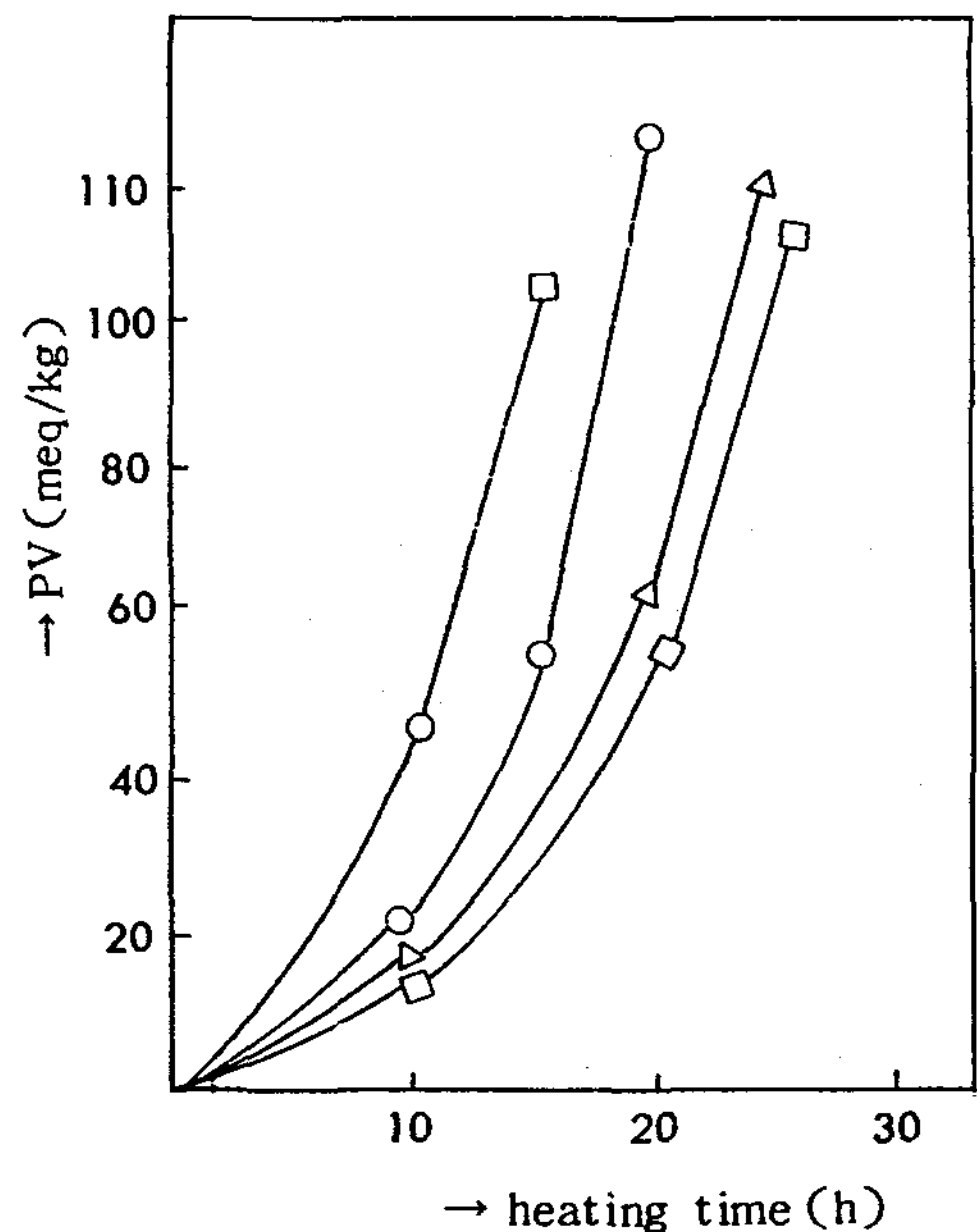


Fig. 3. Effect of natural tocopherol amount added on oxidative stability of Blending oil B after heating at 180°C for 6h

- Blending oil B (Control)
- Tocopherol 100 ppm
- Tocopherol 200 ppm
- △ Tocopherol 400 ppm

도에서 最高의 안정성을 보이다가 600ppm 농도에서 는 오히려 감소되었다는 結果와 相異하나 palm olein 은 分別時 Tocopherol의 分配率이 높기 때문에 많은 量의 Tocopherol을 含有하며<sup>16)</sup> 脂肪酸 組成面에서도 linoleic acid 보다 oleic acid 함량이 비교적 높아서 抗酸化作用에 매우 효과적이라는 報告<sup>17)</sup>와 Tocopherol의 抗酸化作用은 最適濃度 이상으로 多量 添加하더라도 增加되지 않으며<sup>19, 20)</sup> 오히려 酸化 促進현상을 나타냈다는 報告들을<sup>21)</sup> 보면 首肯이 간다.

또한 天然 Tocopherol을 100ppm 농도로 첨가할 때 混合油 A에서 비교적 安定性의 向上效果를 보였는데 이와같은 結果는 palm olein의 混合比率이 높아지면서 自體 Tocopherol 含量도 증가됨에 따라 Tocopherol의 低濃度 첨가효과는 相對적으로 감소한 것으로 생각된다.

그러므로 混合油를 튀김공정에 이용할 때 天然 Tocopherol의 添加量은 200ppm 水準이 酸化防止面에서 適當한 것으로 생각된다.

### 3. 加熱混合油의 酸化安定성에 미치는 天然 Tocopherol 및 相乘劑의 效果

미강유-palm olein의 混合油中에서 비교적 酸化安定性이 우수하게 나타난 混合油 B에 대하여 天然 Tocopherol을 100ppm 농도로 각각 添加하고 相乘劑로서 Citric acid를 25, 50, 100ppm씩 첨가한 試料區와 別도의 混合油 B에 同量의 天然 Tocopherol을 添加하고 相乘劑인 Citric acid 50ppm 및 Sodium Polyphosphate 50, 100, 200ppm씩 併用添加한 試料區에 대하여 加熱油로 調製하고 AOM 시험에 의한 酸化安定性을 비교 측정한 結果는 Fig. 4, 5와 같다.

즉 混合油 B에 天然 Tocopherol은 전부 100ppm을 첨가하고 구연산만을 25, 50, 100ppm 농도로 각각 첨가하여 酸化安定性을 측정한 結果 50, 100ppm 첨가구에서는 약간의 向上效果를 보였으나 25ppm 첨가구는 대조구와 비슷한 경향을 나타냈다. 이와같은 結果는 前報<sup>14)</sup>와 一致하였으며 양등도<sup>2)</sup> palm 油에 天然 Tocopherol 0.01% 및 Citric acid을 0.001~0.05%씩 첨가한 結果 약간의 相乘效果가 인정되었음을 보고하였고 Berger<sup>22)</sup>는 palm 油에 구연산

50ppm을 첨가한 結果 酸化安定性이 약간 向上되었다는 보고와 類似하였다.

한편 혼합유 B에 대하여 天然 Tocopherol 100ppm, 상승제인 Citric acid 50ppm을 同一하게 添加하고 Sodium polyphosphate만을 50, 100, 200ppm 농도로 併用첨가한 結果 Fig. 5와 같이 Tocopherol에 구연산만을 單一 상승제로 첨가한 試料구에 비하여 酸化安定性은 현저히 向上되었으며 특히 구연산 50ppm과 Sodium polyphosphate 200ppm의 併用첨가구에서 가장 우수한 相乘效果를 나타냈다. 이와같은 效果는 Tocopherol과 구연산을 첨가하지 않은 대조구에 비하여 산화안정성은 約 3배가 向上되었고 Tocopherol 單用區중에서 가장 우수한 200ppm 첨가구보다 約 2배가 向上되는 結果였다.

이와같은 結果는 palm olein이 分別후 생산지로부터 長期間의 海上을 통한 수송기간 중 液狀으로 유

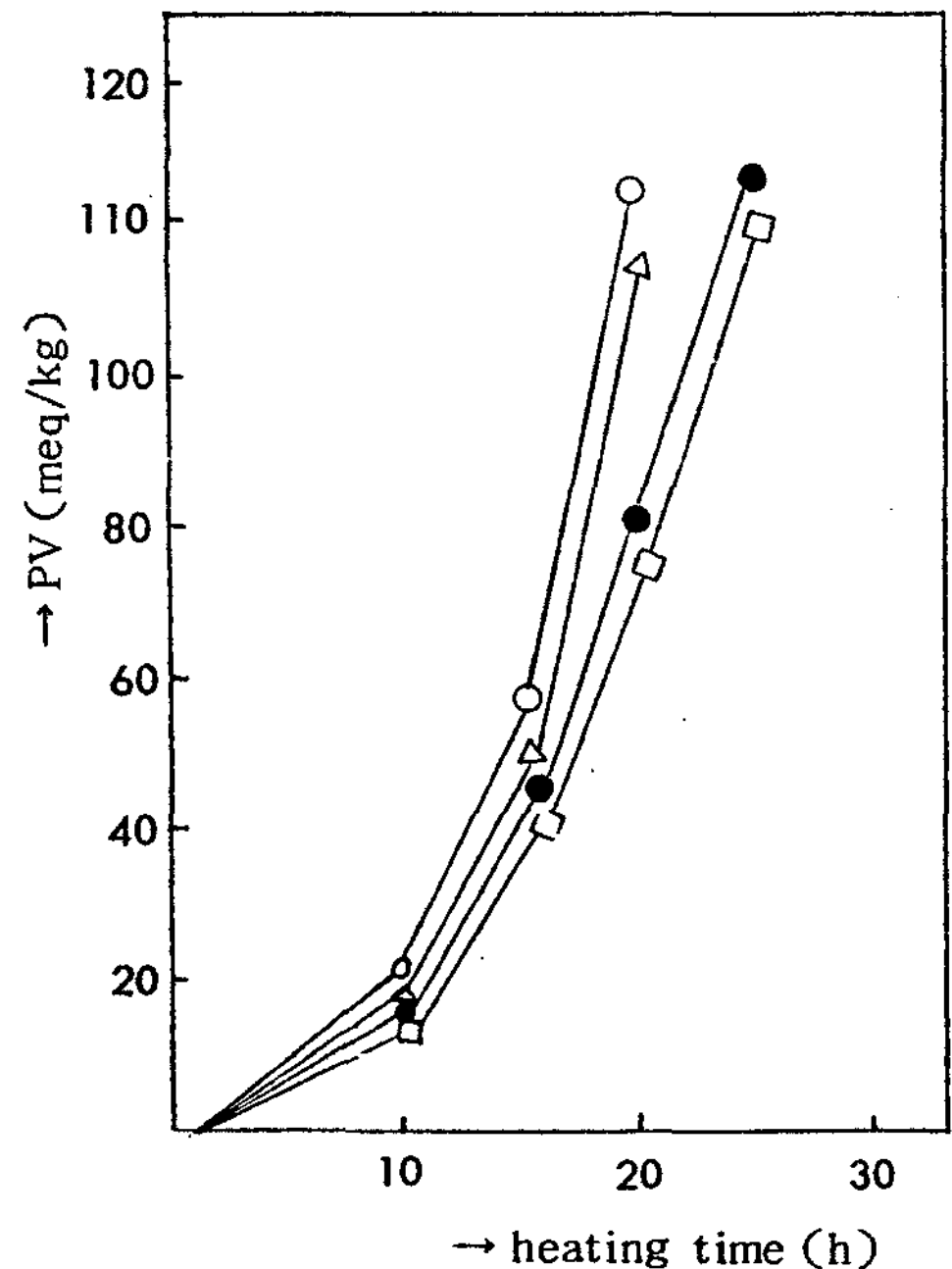


Fig. 4. Effect of citric acid amount added on oxidative stability of Blending oil B containing tocopherol by AOM test

- Blending oil B (Control)
- △ Citric acid 25ppm
- Citric acid 50ppm
- Citric acid 100ppm

Table 2. Synergistic effect of Tocopherol, Citric acid and Sodium polyphosphate on the autoxidation of potato chips fried by Blended oil B, during the storage at 60°C

N-Tocopherol added (%)	Citric acid Concentration (ppm)	Sod. Polyphosphate concentration (ppm)	PV of lipid fraction (days)							
			0	5	10	15	20	25	30	35
0.01	50	0	1.5	4.2	6.2	14.9	19.4	27.5	36.8	42.3
		50	1.0	3.8	5.5	13.8	16.5	25.8	30.1	35.8
		100	1.5	4.1	5.4	12.7	16.2	24.6	28.8	33.6
		200	0.9	4.0	4.8	12.0	14.8	19.6	24.9	28.5
		400	1.0	4.1	5.0	13.1	15.3	23.8	29.2	34.3

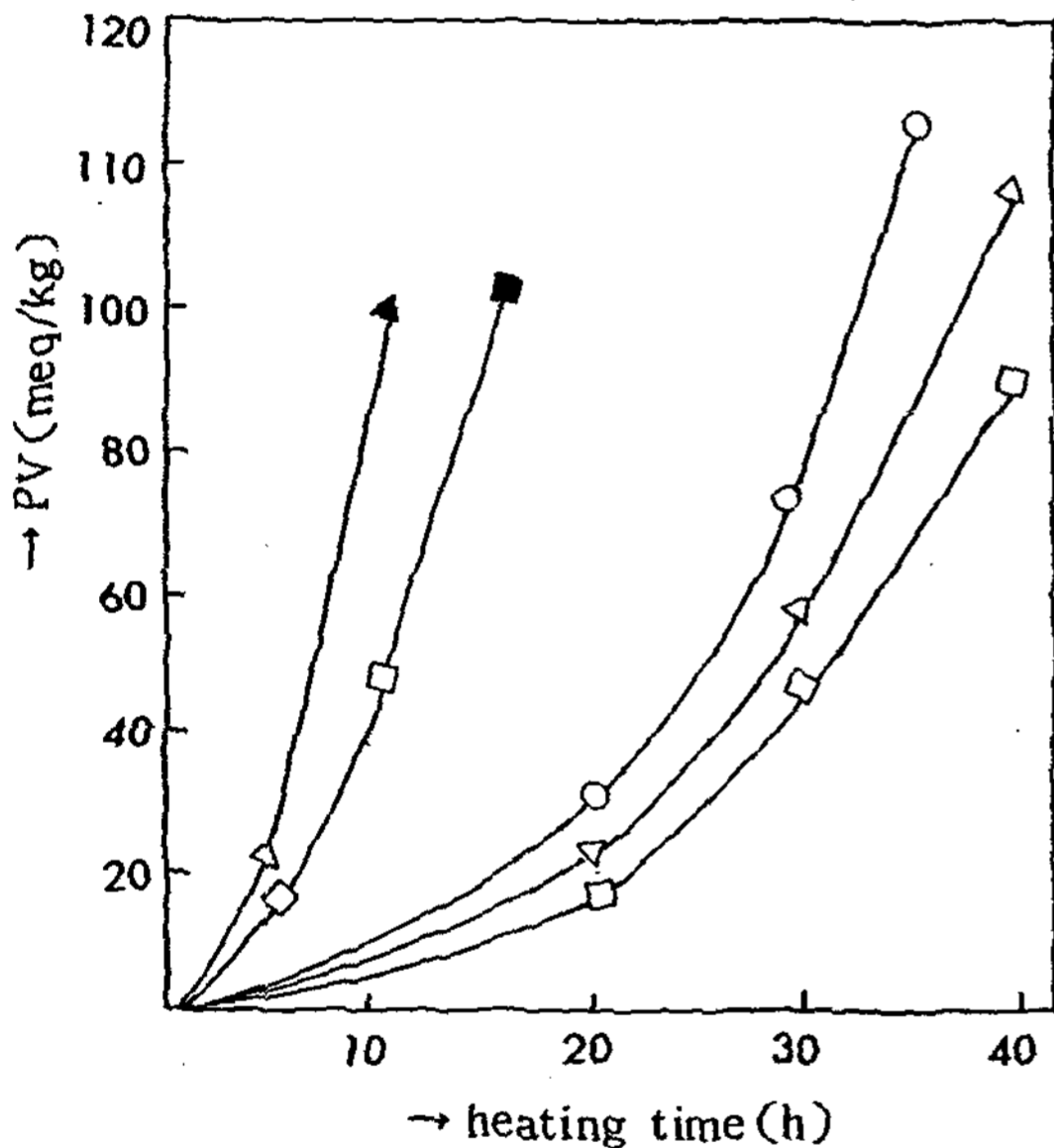


Fig. 5. Synergistic effect of tocopherol citric acid and sodium polyphosphate on oxidative stability of Blending oil B after heating at 180°C for 6h

- ▲ Blending oil B (Control)
- Tocopherol 100ppm
- Tocopherol 100ppm + Citric acid 50ppm + Sodium polyphosphate 50ppm
- △ Tocopherol 100ppm + Citric acid 50ppm + Sodium polyphosphate 100ppm
- Tocopherol 100ppm + Citric acid 50ppm + Sodium polyphosphate 200ppm

지되므로 Cu, Fe 등의 酸化促進物質들을 비교적 많이 함유하며 또한 加熱中 水道水の 注入으로 因한 미량의 金屬들을 多價基酸의 일종인 구연산을 添加하므로서 이들 物質을 Chelate化<sup>23)</sup>하며 특히 重合磷酸鹽의 하나인 Sodium polyphosphate를 併用添加하므로서 金屬 Ion에 대한 封鎖性을 效果的으로 強化시켜서<sup>24)</sup> Tocopherol의 酸化防止 效果에 相乘的으로 作用한 結果로 생각된다.

이와같은 磷酸鹽 첨가에 따른 抗酸化作用의 相乘性은 이미 1930년대 부터 보고<sup>25)</sup>되어 왔으며 watts<sup>26)</sup> 등도 각종 인산염은 水分과 共存하는 油水系에 있어서 Tocopherol에 대한 相乘效果가 있다고 보고하였다.

#### 4. Potato chips의 酸化安定性에 미치는 天然 Tocopherol 및 相乘劑의 效果

미강유-palm olein의 混合油 B(1:4)에 酸化防止劑 및 상승제로서 天然 Tocopherol 100ppm, 구연산 50ppm을 첨가하고 Sodium polyphosphate 만을 50, 100, 200, 400 ppm농도로 添加하여 磷酸鹽의 含量만이 差異가 있는 混合油를 만들고 180±5°C의 온도에서 튀김하여 potato chips를 제조하였다. 이와같은 potato chips를 polyethylen bag에 넣어 밀봉하고 60°C의 恒溫器중에 저장하면서 35日間 經日적으로 그 抽出油에 對하여 과산화물가(PV)를 측정한 結果를 Table 2와 같다.

저장중 過酸化物價(PV)의 變化는 磷酸鹽 첨가구가 대조구에 비하여 全般的인 安定效果를 나타냈는데 35

日 경과후 대조구의 PV는 42.3에 비하여 50ppm첨가구는 35.8, 100ppm 첨가구는 33.6, 200ppm첨가구는 PV 28.5, 400ppm 첨가구는 PV 34.3으로서 200ppm 첨가농도가 가장 安定한 경향을 나타냈다.

이와같은 結果는 加熱油에 대한 酸化安定性 시험에서 磷酸鹽 200ppm 첨가구가 가장 우수하였다는 경향과 一致하였다.

#### IV. 要 約

최근 potato chips, Snack 류 등의 제조에 튀김유 또는 coating 油로 가장 많이 사용되는 米糠油의 酸化安定性を 向上시키기 위해 비교적 安定성이 있는 palm olein 과 混合油(미강유 : palm olein = 1:1, 1:4로 혼합(w/w))를 만들고 혼합비율 및 天然 Tocopherol, 구연산, Sodium polyphosphate 등을 併用첨가한 다음 水分의 注入下(1ml/min/油 200g)에서 180℃로 加熱하고 AOM시험으로 酸化安定성을 비교측정하였다.

또한 혼합유(1:4)로 potato chips를 제조하고 Tocopherol 과 相乘劑가 酸化安定성에 미치는 영향을 調査한 結果는 다음과 같다.

1. 米糠油에 palm olein을 50%, 80% 혼합한 混合油의 高溫加熱에 따른 酸化安定성은 palm olein의 혼합비율이 增加할수록 向上되었다.

2. 混合油에 天然 Tocopherol을 100, 200, 400 ppm농도로 첨가하고 酸化安定성을 비교측정한 결과 全般的으로 Tocopherol의 농도가 一定水準까지 높아지면 安定성은 向上되었으며 특히 200 ppm농도로 첨가할 때 그장 效果的이었고 400 ppm 첨가구에서는 오히려 安定 効果는 감소되었다.

3. 혼합유에 天然 Tocopherol 과 상승제인 구연산만을 첨가한 결과 酸化安定성은 50ppm 첨가구에서 다소 向上되었다. 또한 天然 Tocopherol 100ppm, 구연산 50ppm 및 Sodium polyphosphate를 50, 100, 200ppm농도로 併用하프로서 酸化安定성은 현저히 向上되었으며 특히 Sodium polyphosphate 200 ppm농도에서 가장 우수한 相乘效果를 나타냈다. 이와같은 結果는 대조구에 비하여 約 3倍의 酸化安定성을 向上시킨 것으로 보인다.

4. 混合油에 天然 Tocopherol 과 상승제인 구연산

및 Sodium polyphosphate를 첨가하여 potato chips를 제조하고 60℃에서 저장하면서 과산화물가(PV)를 측정된 결과 인산염 200ppm첨가구에서 가장 우수한 安定效果를 보였으며 加熱油의 AOM시험결과와 一致하였다.

#### 文 獻

1. 한국농촌경제연구원 : 食品需給表, 1987년도 (1988)
2. 李枝炯 : 한국油化學會誌, 4, 2, 1(1987)
3. Eckey, E.W.: Vegetable Fats and oils 296, Reinhold pub. Co., New York(1954)
4. Weiss, T.: Food oils and Their Uses, 40-47, Second ed., Avi pub. Co., Inc., West port, CN.,(1983)
5. 太田靜行 : 油脂食品の劣化とその防止, 243~259, 辛書房(1977)
6. 太田靜行, 湯木悅二 : フライ食品の理論と實際, 37, 辛書房(1976)
7. 양주홍, 장영상, 신효선 : 한국식품과학회지, 20(4), 563(1988)
8. 강동호, 박혜경, 김동훈 : 한국식품과학회지, 21(3), 409(1989)
9. 박연보, 박혜경, 김동훈 : 한국식품과학회지, 21(4), 468(1989)
10. Augustin, M.A., Berry, S.K.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(8) 1520 (1983)
11. Asap, T., Augustin M.A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(9) 1169(1986)
12. Sakata, M., Takahashi, Y and Sonehara, M.: *J. Am. Oil Chem., Soc.*, 62(2) 449(1985)
13. 鄭東孝, 張賢基 : 食品分析, 294~301, 진로연구사 (1988)
14. 張賢基 : 한국유화학회, 6(1), 15(1989)
15. A.O.C.S.: Official and Tentative method, Cd. 12-57 American oil chemists Soc., Chicago (1973).
16. 加藤秋男, 山岡正和 : 化學工業資料, 7, 227, (1983)
17. Yoon, S.H., Kim, M.G., Shin and Kim, K.H.: J.

- Am Oil Chem. Soc.*, 62(10) 1487(1985)
18. Cort, W.M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51(6) 321 (1974)
19. Parkhurst, R.M. et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45,641(1969)
20. 立川ら : 油化學, 17, 77(1968)
21. Dugan, L.R., Krayhill, H.R.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 527(1956)
22. Berger, K.G.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(2) 434(1985)
23. 益山新六 : 油化學, 14, 692(1965)
24. 平田行 : *New food Ind.* 11, 34(1969)
25. Eckey, E.W.: U.S. 1982, 907, (1934); C.A. 29 518(1935)
26. Watts, B.M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 27, 48 (1950)