

混合油中 Tocopherol의 熱酸化에 미치는 大豆 Lecithin의 效果

張 賢 基

숭의 여자 전문대학 식품영양과

Effect of Soybean Lecithin on the Thermal Oxidation of Tocopherol in Blended Oil

Chang, Hyun-Ki

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

(Received Sep. 24, 1993)

ABSTRACT

The blended oil was prepared from cottonseed oil and palm oil. The oxidative stability of blended oil after the addition of natural tocopherol and soybean lecithin during heating was investigated and the effects of lecithin were evaluated.

The result obtained were as follows:

1. When the concentration of palm olein in blended oil during heating was increased, the oxidative stability was improved.
2. By both addition of natural tocopherol and soybean lecithin during heating in blended oil, induction period was considerably increased and residual ratio of tocopherol was high.
3. The oxidative stability of potato chips prepared from blended oil was higher in the presence of lecithin than in the absence of it.

I. 서 론

최근 食生活의 다양화, 고급화 경향에 따라 Potato chips, 도넛, 라면 등 유지가공 식품의 소비가 급속히 증가되고 있으며 이들 식품의 제조, 가공용으로 대두유, 면실유, 미강유 등의 液狀油 사용량이 계속 증대되고 있다. 이들 액상유를 튀김유로 사용할 때는 튀김과정중 산소의 존재하에서 高溫으로 연속 가열되므로 熱分解, 自動酸化, 重合反應 등을 일으켜 酸化安定性 뿐만 아니라 풍미, 영양가 등을 低下시키며 튀김식품의 품질을 떨어뜨리는 요인으로 작용한다.

특히 이들 액상유와 Olive유, 야자계 유지 및 경화

유 등의 飽和系 油脂를 각기 고온으로 가열 처리하면 자동산화에 대해 비교적 안정성이 높은 포화계 유지가 오히려 산화안정성이 급속히 저하되는데^{1,2)} 이같은 현상은 가열에 의해 천연 Tocopherol이 포화계 유지에서 신속히 열산화, 분해되어 Tocopherol 함유량이 급격히 消失되는 결과로³⁻⁵⁾ 생각된다. 즉 Tocopherol류는 식물성 유지중 어느 정도는 함유되어 있어 가열하더라도 소량 殘存하였을 때는 산화안정성의 급격한 저하는 방지할 수 있으나 Tocopherol 함량이 완전히 소실되거나 殘留量이 적정농도를 초과하게 되면 오히려 산화촉진 현상이 나타나므로⁶⁾ 천연 Tocopherol의 活用만으로는 만족할 만한 산화방지 효과는 기대할 수 없다.

따라서 加熱油의 산화안정성을 높여서 유지함유 식품의 변패를 방지하기 위해서는 산화안정성이 큰 다른 유지와 적절한 비율로 배합하는 混合油를 조제⁷⁻⁹⁾하거나 적당한 산화방지제 및 相承劑를 선택하고 이를 단독 또는 併用하는 것이 가장 효과적인 방법으로 생각된다.

지금까지 유지중 Tocopherol의 열분해를 방지하는 효과적인 상승제로서 Lecithin,¹⁰⁻¹³⁾ Gallic acid,^{4, 14, 15)} Thiodipropionic acid,^{16, 17)} Silicon oil^{18, 19)} 등이 알려지고 있으나 기질의 종류, 가열중 생성되는 산화 촉진 물질 그리고 항산화제의 종류와 함량, 이화학적 성질 등에 따라 커다란 영향을 받는다.²⁰⁾

그러므로 저자는 Snack, 제과용으로 점차 사용량이 증가되고 있으나 열안정성에 문제가 있는 면실유, Palm olein으로 혼합유를 만들고 천연 Tocopherol 과 大豆 Lecithin을 併用첨가한 다음 水道水를 注入하면서 고온가열하여 튀김공정과 유사한 조건으로 가열유를 조제하는 한편 별도로 potato chips를 제조, 저장하면서 혼합유의 산화안정성을 비교 검토한 결과 몇가지 자료를 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 시 료

시료는 정제직후의 면실유((株)서울 하인즈사 제공)와 Palm olein(左同)을 다음과 같은 비율로 배합하여 혼합유를 조제하였고 이들 시료의 一般性狀은 Table 1과 같다.

Table 1. General properties of cottonseed oil, palm olein and Blended oils

	cotton-seed oil	palm olein	Blended oil A	Blended oil B
Acid value	0.04	0.04	0.04	0.04
Peroxide value (meq/kg)	0.15	0.12	0.14	0.13
Iodine value	117.0	56.0	80.4	68.2

혼합유 A : 면실유 : Palm olein=2 : 3(W/W)

혼합유 B : 면실유 : Palm olein=1 : 4(W/W)

천연 Tocopherol은 전보²¹⁾와 동일한 제품을 사용하였고 大豆 Lecithin은 일본의 Ajinomoto(株)제의 시판품(P, 1.25%, N, 0.38%)을 그대로 사용하였다.

2. 加熱油의 조제

전보²¹⁾와 같은 방법으로 온도 180±5℃에서 5시간 연속가열 하였고 가열중 수돗물을 1ml/min 비율로 주입하므로써 실제 튀김공정과 유사한 수증기 발생량을 유지하였다. 이때 가열유와 공기와의 접촉비율(比表面積)은 0.23cm²/g이었다.

3. Potato chips의 제조

전보²²⁾와 동일한 방법으로 튀김하여 제조하였으며 시료유중 소정량의 천연 Tocopherol과 大豆 Lecithin을 첨가, 용해하여 사용하였다.

4. 산화안정성의 시험

Rancimat 679(Metrohm, Switzerland)를 사용하여 측정하였다.²³⁾ 즉 시료 2.0g을 reaction vessel에 취하고 120℃의 oil bath 上에서 공기량은 20l/hr의 유속으로 주입하였다. Absorption vessel 내의 전기 전도도가 기록된 곡선으로 부터 가열 혼합유 산화의 유도기와 대수적 상승기간의 기울기가 교차되는 시점까지의 시간을 유도기간(induction period)로 측정하여²⁴⁾ 산화안정성을 비교하였다.

Oven시험은 가열시료유 10g을 100ml Beaker에 취하고 60±2℃로 조정된 전기항온기에 넣어 저장하면서 경시적으로 PV를 측정하였다. 또한 Potato chips시료는 투명 Polyethylene bag에 넣어 밀봉한 다음 가열유와 동일한 조건으로 저장하였다. 저장중 경시적으로 시료를 취하여 조쇄한 다음 Ethyl ether로 유지를 抽出하고 Rotary vacuum evaporator에 의해 ether를 제거하여 얻은 추출유지에 대해 PV를 측정하였다. 과산화물가(PV)는 일본기준유지분석법 2.4.12-71(日本油化學會)에 의해 측정하였다.

5. 총 Tocopherol의 정량

시료중 총 Tocopherol 함량은 고속액체 크로마토그래프(HPLC) 방법으로²⁵⁾ 측정하였다. 즉 시료 10g을 n-hexane 100ml로 정용후 Sonication으로 30분간 침출후 ISP 여과지로 탈수 여과하고 이를 시험용액으로 HPLC에 주입하였다. 이때 HPLC는 Waters 510(USA)으로 model-470의 UV detector(295nm)가 부착되었고 column은 μ-Porasil, 이동상은 isopropylether:n-hexane(8:92, v/v)을 사용하여 유속 1.0ml/min에서 Chromato peak의 면적의 총량을

측정하고 Tocopherol의 검량선에서 총 Tocopherol 함량을 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 면실유, Palm olein의 배합비율에 따른 加熱혼합유의 산화안정성

정제면실유와 Palm olein을 2:3, 1:4의 비율로 배합한 혼합물 A, B를 각각 加熱油로 조제하여 Oven시험에 의해 산화안정성을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

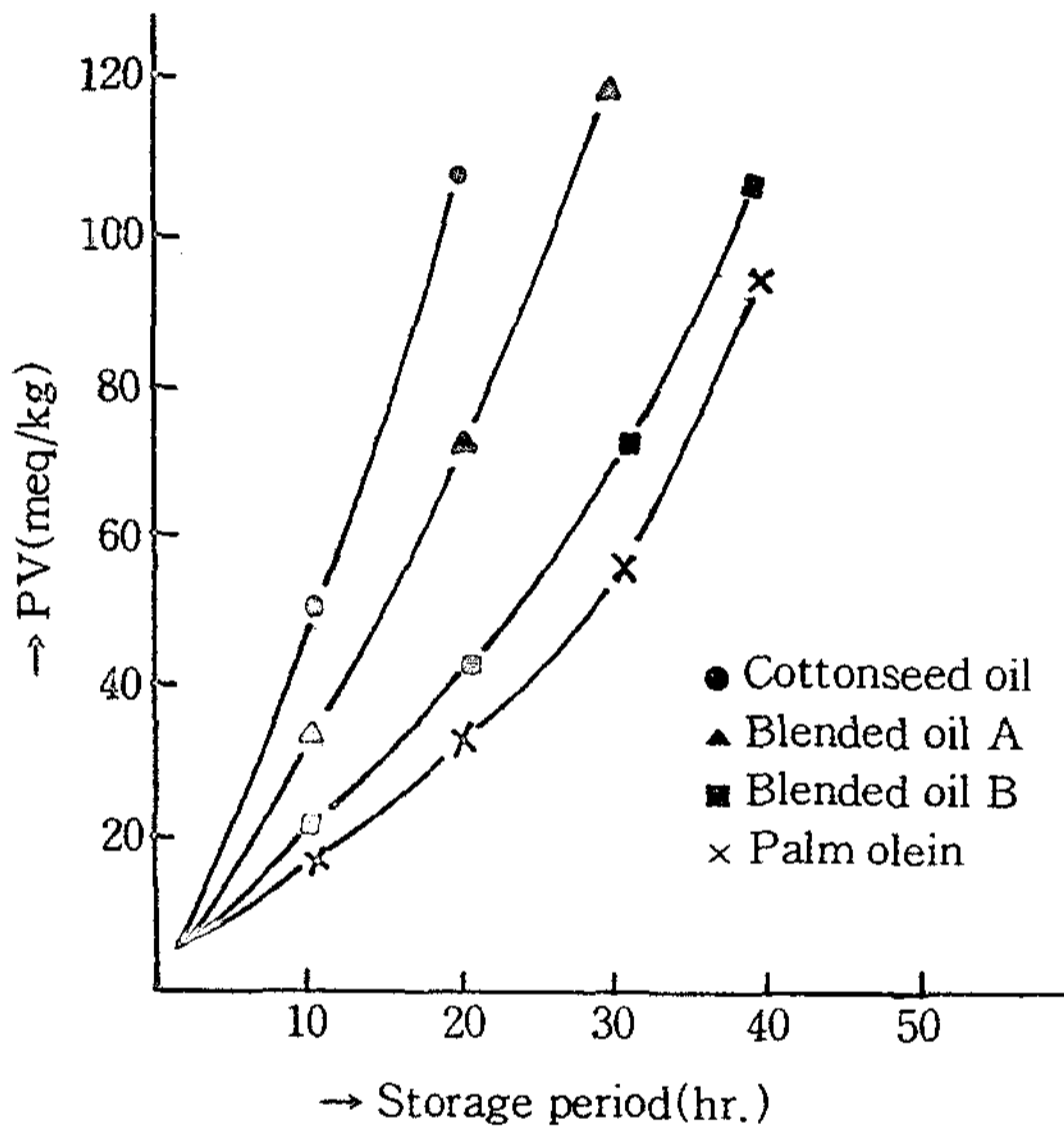


Fig. 1. Effect of palm olein amount added oxidative stability(oven test) of Blended oils after heating at 180°C for 5h.

즉 면실유에 Palm olein을 60, 20%씩 배합하고 튀김조건과 유사하게 水道水를 注入하면서 고온가열했을때 면실유에 대한 Palm olein의 배합비율이 증가됨에 따라 酸化安定性은 증가되는 경향을 보였으며 특히 80% 혼합유에 있어서는 면실유, 단일유보다 현저한 향상 효과를 나타냈다.

이와같은 결과는 Palm olein이 비교적 산화안정성이 높은 Palm油로부터 低融点油로 分別된 액상유로서 Tocopherol의 分配率이 높아 Tocopherol 함유량이 증가됨에 따른 효과²⁶⁾로 보이며 또한 전보²²⁾에서 미강유와 Palm olein을 배합한 가열혼합유의 산화안정성을 검토하고 Palm olein의 배합비율이 높아짐에

따라 산화안정성을 증가되었다는 결과와 一致하였다.

따라서 면실유와 Palm olein의 혼합유에서 Palm olein의 배합비율이 80% 정도를 차지하면 면실유 특유의 고소한 맛과 튀김적성 뿐만 아니라 산화안정성의 향상효과도 나타나므로 우수한 액상튀김유의 역할이 기대된다.

2. 加熱混合油의 산화안정성에 대한 천연 Tocopherol 및 大豆 Lecithin 效果

혼합유 A, B에 대해 천연 Tocopherol 0.01, 0.03%를 첨가하는 동시에 大豆 Lecithin을 각각 0.05, 0.1 및 0.15%씩 併用하고 가열유로 조제한 다음 Rancimat 시험으로 유도기간을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

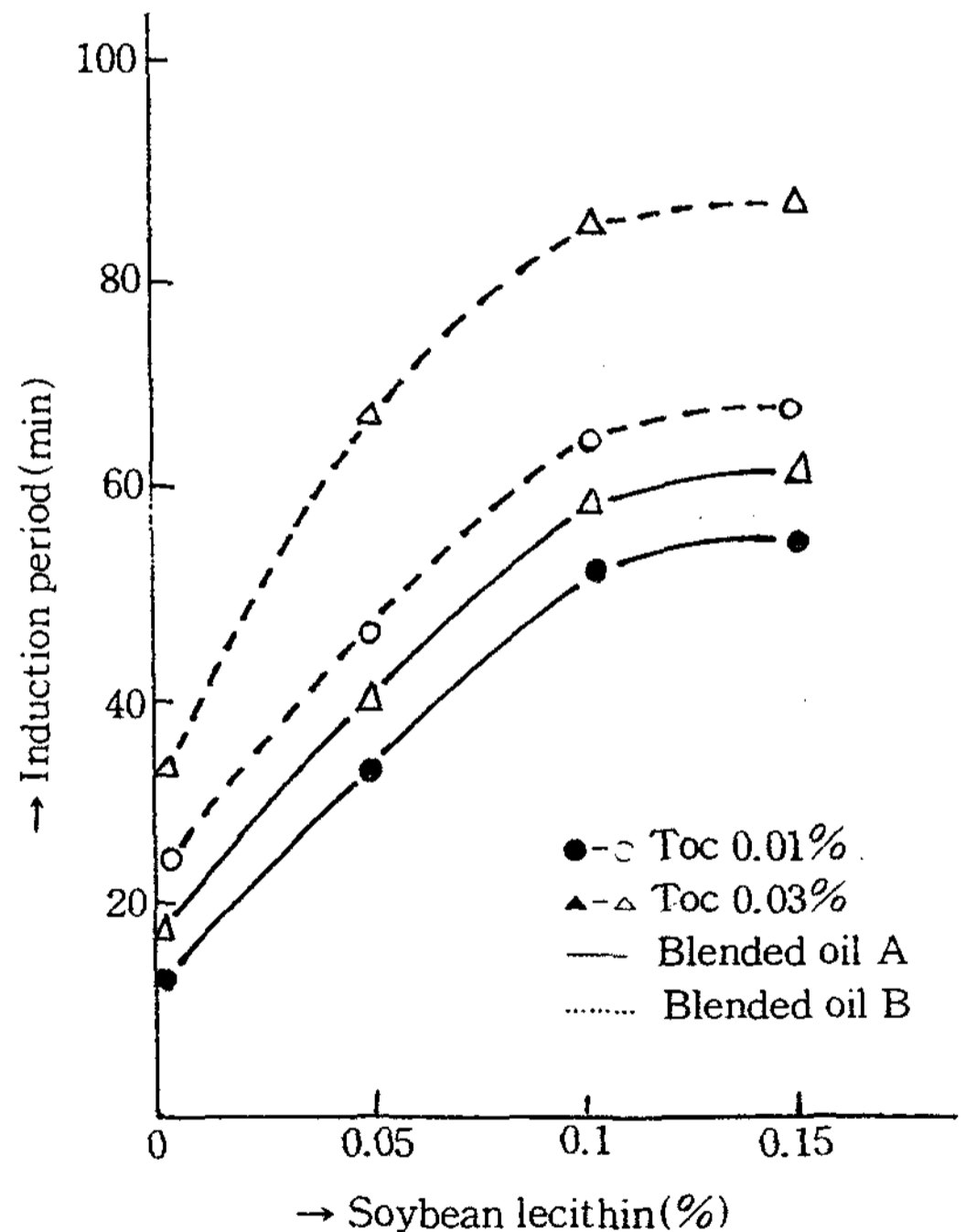


Fig. 2. Effect of soybean lecithin to the oxidative stability(Rancimat test) of Blended oil after heating at 180°C for 5h.

즉 천연 Tocopherol을 첨가한 혼합유 A, B에 大豆 Lecithin을 併用하면 유도기간을 증가하였으며 혼합유 A보다 B가 전반적으로 유도기간이 크게 연장되어 산화안정성의 향상효과를 나타냈는데 이는 Oven시험과 일치하는 결과이다. 특히 산화안정성이

우수한 혼합유 B에 대해 천연 Tocopherol만 0.01% 단독첨가하면 유도기간은 24.8분임에 비하여 大豆 Lecithin을 0.05% 併用했을 때 유도기간은 46.8분으로 연장되었고 첨가량을 0.1%로 높이면 65.6분으로 그리고 0.15%에서는 67.8분으로 연장되는 효과를 나타냈다.

또한 천연 Tocopherol을 0.03% 단독첨가하면 유도기간은 33.2분이었으나 大豆 Lecithin을 0.1% 併用하면 85.3분으로 약 2.6배의 상승효과를 보였고 첨가량을 0.15%로 증가시키면 87.8분으로 연장되어 대두 Lecithin 첨가량이 0.1% 이상에서는 미미한 증가 현상을 나타냈다.

이와같은 결과는 湯木^{27, 28)}등이 Tocopherol의 熱酸化에 미치는 大豆 Lecithin의 효과를 검토하고 Lecithin의 첨가량을 증가시키면 酸化安定성을 향상되었으며 Lecithin 첨가량이 0.15% 이상 높아지면 그 효과는 어느 정도 저하되었다는 연구 보고와 일치되는 현상이다. 또한 안^{12, 13)}등도 魚油 또는 들기름에 대해 Lecithin을 첨가한 결과 유도기간을 연장시켜 산화안정성을 크게 향상시켰으며 Tocopherol, 구연산 등은 상승효과가 나타났음을 보고하였다.

따라서 유지의 가열과정에서 Tocopherol을 적당량 보충하는 동시에 大豆 Lecithin을 併用하면 Lecithin의 보호작용으로 Tocopherol의 열산화를 억제시켜 분해, 손실을 방지하는 효과가 인정되었다.

3. 가열혼합유의 Tocopherol 殘存量과 Lecithin 효과

혼합유중에서 비교적 산화안정성이 우수한 혼합유 B에 대하여 천연 Tocopherol을 각각 0.01, 0.03% 첨가한 다음 大豆 Lecithin을 0.05, 0.1% 농도로 併用하여 가열유로 조제한 각 시료에 대해 총 Tocopherol의 殘存量을 HPLC로 측정된 결과 Table 2와 같다.

즉 천연 Tocopherol을 0.01% 단독첨가구의 총 Tocopherol 함량은 가열에 의해 급속히 소실되어 180℃에서 5시간 가열하였을 때 잔존량은 15.7mg%로 7.5%만이 잔존하였으나 大豆 Lecithin을 0.05, 0.1% 併用하면 잔존율은 13.2, 18.9%로 증가되어 Lecithin을 첨가하지 않은 무첨가구 보다 약 2.5배의 높은 잔존효과를 나타냈다. 또한 천연 Tocopherol을 0.03% 단독첨가구의 총 Tocopherol 함량은 60.4 mg%, 잔존율은 14.7%를 나타냈으나 Lecithin을

0.05, 0.1%씩 併用하면 잔존율은 각각 21.6, 22.7%로 증가되었는데 이는 Tocopherol 0.01% 첨가구보다 비교적 낮은 수준의 잔존효과를 보였다.

따라서 加熱混合油중 천연 Tocopherol과 大豆 Lecithin을 병용하면 Tocopherol의 殘存효과는 크게 증가하였으며 유지중 Tocopherol 함유량이 비교적 소량이었을때 잔존효과는 현저하게 높아지는 경향을 나타냈다.

이와같은 결과는 梶本^{10, 29)}등의 대두유 olive유를 높은 온도에서 가열하면 Tocopherol 함유량은 완전히 분해, 소실되나 大豆 Lecithin을 0.1% 첨가하면 Tocopherol의 잔존율은 크게 향상되었다는 보고와 도지(Lard)에서도 동일한 결과를 나타냈다는 湯本³⁰⁾ 등의 연구보고들을 보면 수긍이 간다.

그리고 총 Tocopherol의 잔존율과 유도기간을 비교해 보면 거의 일치하는 경향을 보였는데 이는 천연 Tocopherol과 적당량의 Lecithin을 併用할때 Tocopherol의 熱酸化를 효과적으로 방지시켜 유지의 유도기간을 연장시킨 결과로 생각된다.

4. 大豆 Lecithin첨가 혼합유로 제조한 Potato chips의 酸化安定性

혼합유 B에 대해 천연 Tocopherol을 0.01, 0.03%씩 첨가하고 大豆 Lecithin을 각각 0.05, 0.1% 농도로 併用한 혼합유를 제조한 다음 180±5℃의 온도에

Table 2. Synergistic effect of soybean lecithin on the thermal decomposition of tocopherol in Blended oil B after heating^{a)}

Natural-Tocopherol added %	Soybean Lecithin added %	Percent of residual Total-Tocopherol(%) ^{c)}	Induction period (min.) ^{b)}
0.01	0	7.5	24.8
	0.05	13.2	46.8
	0.1	18.9	65.6
0.03	0	14.7	33.2
	0.05	21.6	68.2
	0.1	22.7	85.3

a) Conditions: 180±5℃, Specific surface area exposed to air 0.23cm²/g, 5h.

b) Induction period of Blended oil B was determined by Rancimat test at 120℃.

c) Ratio of total-Tocopherol

Table 3. Composition of thermal oxidation of fried Potato chips during storage at 60°C

Natural-Tocopherol added %	Soybean Lecithin added %	PV of lipid fraction(days)						
		0	5	10	15	20	25	30
0.01	0	3.2	7.6	12.1	16.8	22.4	33.5	46.3
	0.05	1.5	5.0	7.1	18.2	16.7	23.5	37.2
	0.1	1.6	5.2	6.6	11.4	16.3	22.0	32.5
0.03	0	2.6	7.0	8.6	11.8	16.8	26.3	38.8
	0.05	1.8	5.2	6.5	10.6	15.5	22.4	32.0
	0.1	1.7	5.0	5.8	9.5	12.2	17.6	28.7

서 튀김하여 Potato chips를 제조하였다. 이를 PE bag에 넣고 60°C의 항온기중에 저장하면서 그 추출유에 대해 經日的으로 과산화물가를 측정 한 결과는 Table 3과 같다.

항온기내에서 저장중 과산화물가의 변화는 천연 Tocopherol만의 단독첨가구 보다 大豆 Lecithin의 병용구에서 전반적으로 과산화물가의 증가율을 둔화시키는 안정효과를 나타냈다.

즉 30일 경과후 천연 Tocopherol 0.01% 단독 첨가구의 PV는 46.3으로 증가되었으나 Lecithin을 0.05, 0.1% 병용할때 PV는 37.2, 32.5을 보여 Lecithin을 첨가함에 따라 산화안정성은 향상되는 경향을 나타냈다.

또한 Tocopherol 0.03% 첨가구에서도 유사한 경향을 보였으므로 Lecithin첨가 효과가 인정되었다.

이와같은 결과는 梶本¹⁰⁾등이 Lecithin첨가 대두유와 무첨가 대두유를 사용하여 즉석라면을 제조하고 산화안정성을 비교한 결과 Lecithin첨가 대두유로 만든 라면이 우수한 산화안정성을 보였으며 Lecithin이 Tocopherol의 열분해 방지에 효과가 있었다는 연구보고와 일치하였다.

그러나 혼합유에 대해 Lecithin을 첨가할때 농도가 0.2%를 초과하면 가열초기에 심한 거품과 착색현상이 나타나는등 실용상 문제점이 있으므로 이를 개선할 수 있는 Lecithin의 개발이 요망된다.

IV. 결 론

최근 Snack, 제과용으로 점차 사용량이 증가되고 있는 면실유, Palm olein 등의 酸化安定성을 向上시키기 위해 混合油(2:3, 1:4)를 조제하였다. 이들 혼

합유에 대해 천연 Tocopherol과 大豆 Lecithin을 併用한 다음 튀김조건과 유사하게 180±5°C에서 물을 注入하여 수증기를 발생시키면서 5시간 가열하여 加熱油를 만들고 Rancimat시험, Oven시험 및 HPLC 방법으로 유도기간과 Tocopherol의 잔존량을 측정하고 가열유의 산화안정성을 비교 검토하였다.

한편 大豆 Lecithin첨가 혼합유로 Potato chips를 제조하고 Lecithin첨가가 Potato chips의 산화안정성에 미치는 효과에 대해 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 배합비율에 따른 가열혼합유의 산화안정성은 Palm olein의 배합비율이 증가할수록 향상되었다.

2. 가열혼합유에 천연 Tocopherol을 0.01, 0.03% 첨가함과 동시에 大豆 Lecithin을 각각 0.05, 0.1% 씩 併用하면 유도기간이 연장되었으며 산화안정성은 향상되었다.

3. 가열혼합유에 대해 大豆 Lecithin을 첨가하면 Tocopherol의 잔존량은 증대되었고 특히 Tocopherol을 0.01% 첨가하고 Lecithin 0.1%를 併用하면 Lecithin 무첨가유 보다 잔존율은 약 2.5배 증가되므로 유도기간의 상승효과와 일치하였다.

4. 大豆 Lecithin 첨가혼합유로 제조한 Potato chips의 산화안정성은 무첨가유로 제조한 Potato chips 보다 높게 나타났다.

문 헌

1. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 日本 營養食糧學會誌, 38, 301(1985)
2. Yuki, E. and Ishikawa, Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 673(1976)

3. 梶本五郎, 平野美香, 吉田弘美, 芝原章, 日本 營養食糧學會誌, 39, 397(1986)
4. 梶本五郎, 高岡眞由美, 吉田弘美, 芝原章, 日本 營養食糧學會誌, 41, 405(1988)
5. 梶本五郎, 高岡眞由美, 吉田弘美, 芝原章, 日本 農化學會誌, 63, 37(1989)
6. Dugan, L. R., Krayh, H. H. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 527(1956)
7. Berry, S. K., and Awang, C. R., Palm oil Research Institute of Malaysia and the Incorporated Soc. of planters, 483(1983)
8. 윤석후, 김선기, 테야쿤, 김길환, 권태완, 한국식품과학회지, 18, 329(1986)
9. 한운숙, 윤재영, 이서래, 한국식품과학회지, 23, 465(1991)
10. 梶本五郎, 大西久子, 吉田弘美, 芝原章, 日本 農化學會誌, 61, 191(1987)
11. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 日本 營養食糧學會誌, 40, 497(1987)
12. 안태희, 김진호, 김현석, 박기문, 최춘언, 한국식품과학회지, 23, 578(1991)
13. 안태희, 김종수, 박성준, 박기문, 최춘언, 한국식품과학회지, 23, 251(1991)
14. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 日本 營養食糧學會誌, 40, 321(1987)
15. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 山廣司志朗, 日本營養食糧會誌, 40, 53(1987)
16. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 油化學, 37, 294 (1988)
17. 梶本五郎, 吉田弘美, 芝原章, 營養食糧學會誌, 43, 139(1990)
18. 梶本五郎, 嘉ノ海有紀, 田村辛一, 田口信夫, 調理科學, 24, 198(1991)
19. 日下兵爾, 柿崎淳一, 篠崎輝博, 太田靜行, 油化學, 29, 341(1980)
20. Uri, N., Mechanism of autoxidation, Lundberg, w. o. (ed), Interscience, New York, 133 ~169(1961)
21. 張賢基, 한국유화학회지, 6, 15(1989)
22. 張賢基, 한국유화학회지, 7, 63(1990)
23. Laubil, M. W. and Bruttel, P. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 792(1986)
24. Woestenburg, W. J. et., *Fette Seifen Austri.*, 88, 53(1986)
25. 廉松弘, 牛草泰昭, 丸山武紀, 新谷勛, 松本太郎, 油化學, 32, 51(1983)
26. 加藤秋男, 山岡正和, 日本化學工業資料, 7, 227 (1983)
27. E. Yuki, K. Morimoto, Y. Ishikawa and H. Noguchi, *Yukagaku*, 27, 425(1978)
28. Y. Ishikawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 505 (1982)
29. 梶本五郎, 嘉ノ海有紀, 吉田弘美, 芝原章, 日本營養食糧學會誌, 43, 281(1990)
30. 湯木悅二, 守本京三, 石川行弘, 油化學, 29, 764 (1980)