

분광기를 이용한 가열산화 유지의 품질측정

장영상 · 이영수 · 조경련* · 이철원**

농심기술개발연구소, *한양여자전문대학 식품영양학과, **국립보건원

Quality Evaluation of Thermal Oxidized Fats and Oils by Spectrophotometer

Young-Sang Chang, Young-Soo Yi, Kyung-Ryun Cho* and Lee-Chul Won**

Nong Shim Research & Development Center

**Department of Food and Nutrition, Hanyang Women's Junior College*

***National Institute of Health*

Abstract

This study was designed to investigate the suitability of oxidation matters and physico-chemical characteristics as a quality evaluation for the extent of rancidity development in fats and oils undergoing thermal oxidation. The results showed that acid value rapidly increased during heating time. Soybean oil, especially revealed a faster increase than palm oil and palm olein. Anisidine value and conjugated diene value also increased. Especially, soybean oil increased more rapidly than palm oil and palm olein. Active oxygen method stability was good in the ranks of palm oil, palm olein and soybean oil. Primary oxidation matter (POM) and secondary oxidation matter (SOM) were surveyed as an evaluation method for the extent of rancidity development in fats and oils. POM and SOM showed a sharp increase during the thermal oxidation period.

Key words: thermal oxidation, spectrophotometer, primary & secondary oxidation matter

서 론

유지의 산화는 자동산화, 가열산화 및 광산화등으로 나눌 수 있는데, 식품의 가공 공정 중에 가장 문제가 되는 것은 가열공정에 의한 산화라고 할 수 있다^(1, 3). 식품가공 공정에서의 유지 이용은 대부분이 유통처리에 의해 과정이 연속적으로 이루어지며, 유지가 반복적으로 사용됨으로서 가열에 의한 산화적 분해가 문제가 된다. 이때 발생하는 산화물은 휘발성 산화물과 비휘발성 산화물로 구분된다^(4,5).

가열 산화된 유지에서 발생하는 문제점은 필수지방산 및 유용성 비타민의 분해에 따른 영양물질의 감소와 산화물들이 중합되어 생성되는 중합물에 의한 독성물질의 증가, 가열분해에 의해 형성되는 휘발성 물질로 인한 관능의 저하 등을 들 수 있다^(6,7).

산소와 접촉하고 있는 상태에서 유지를 가열하게 되면, 불포화 지방질의 알릴부분에서 과산화물이 형성된 후, 생성된 과산화물이 카보닐화합물이나 히드록시산류로 분해가 되며, 가열 산화된 유지의 일부는 서로 중합되어 분자량이 큰 중합물을 형성하게 된다⁽⁸⁾.

가열산화된 유지의 변화를 추정하는 방법으로는 이미 여러가지 방법이 발표되어 있는데 대표적인 방법으로는 칼럼을 이용하여 중합물의 양과 극성 지질의 양을 측정하여^(9,10) 가열 산화된 유지의 산패도를 측정하거나 석유 에틸 불용성분의 양을 측정하여⁽¹¹⁾ 가열 산화된 정도를 추정하는 방법이 있다. 그러나 이런 방법들은 시간이 오래 걸리며 세밀한 실험이 필요하다는 단점들을 지니고 있다. 최근 실험기기로 널리 보급되어 있는 분광기를 이용한 유지의 산화안정성 측정 방법은 Chong⁽¹²⁾에 의해 발표된 바 있다. 이 방법에 의하면 적은 양의 시료로서 빠른시간 내에 손쉽게 산패정도의 측정이 가능하며, 재현성 또한 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 현재 유지의 이화학적 평가 방법으로 널리 사용되는 방법들과 분광기를 이용하여 가열산화 과정 중에 발생하는 일차 산화생성물(primary oxidation matter, POM)과 이차 산화생성물(second oxidation matter, SOM)의 양을 측정하여 유지의 품질평가 방법에 산업적 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서는 시판 대두유(D사), 팜유 및 팜올레인유(N사)를 다른 처리없이 사용하였다. 실험에 사용한 유

Corresponding author: Young-Sang Chang, Nong Shim Research and Development Center, 203-1, Danjeong-Dong, Kunpo-si, Kyonggi-Do 435-030, Korea

Table 1. The physico-chemical characteristics and fatty acid compositions of oils used in this experiment

Characteristics	Palm oil	Palm olein	Soybean oil
Iodine value(wijs)	53.6	56.5	126.8
Peroxide value(meq/kg)	0.2	0.2	0.3
Acid value	0.11	0.06	0.06
Fatty acid (%)			
14 : 0	0.9	1.0	0.1
16 : 0	42.9	42.1	10.8
18 : 0	4.3	4.6	3.8
18 : 1	39.6	41.2	23.4
18 : 2	9.7	11.5	53.6
18 : 3	0.2	0.2	7.9

*All values are means of triplicate determinations.

지들의 이화학적 항수 및 지방산 조성은 Table 1과 같다.

시료의 제조

시료 유지 600g씩을 비이커에 담은 후 180±1℃ 로 유지한 송풍식 dry oven(Han-Kook Eng., HK-CO)에 넣고 8시간마다 시료를 채취하며 40시간 동안 가열하였다. 이때 시료들의 비 표면적은 0.16 cm²/g이었다.

시료의 분석

시료의 분석 항목중 산값, 과산화물값, 아니시딘값, 공액이중 지방산값 및 요오드값은 일본 기준 유지 분석 시험법⁽¹³⁾에 따라 실시하였으며, 지방산의 분석은 Metcalf 등⁽¹⁴⁾의 방법에 메칠화를 실시한 후 G.C(Hewlett Packard 5890 Series II, U.S.A)를 이용하였다. 이때 inject port 및 detector는 280℃, oven은 230℃ 였으며, column은 SupelcowaxTM 30(I.D. 0.53 mm×50 m)를 사용하였고 split ratio는 30 : 1이었다. AOM(Active Oxygen Method)은 Rancimat(Methrom, Rancimat 679, Switzerland)를 사용하였는데 이때 분석은 115℃ 에서 가열하며, 여과 정제된 공기를 20 l/hr로 투입하면서 전도도와 시간 굴곡상의 변곡점을 찾아 유도기간의 길이를 측정하였다. 일차 산화생성물 및 이차 산화생성물의 측정은 분광기(Kontron, UVKON 940, Switzerland)를 사용하여 233, 269 및 446 nm에서의 흡광도를 구한 후 다음식에 따라 구하였다⁽¹²⁾.

$$POM = \lambda^{233} 233 \text{ nm} - 0.06\lambda^{446} 446 \text{ nm}$$

$$SOM = \lambda^{269} 269 \text{ nm} - 0.18\lambda^{446} 446 \text{ nm}$$

λ : Absrance

결과 및 고찰

시료유지들의 가열시간에 따른 산값의 변화를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 즉, 가열시간의 경과에 따라 산값은 점진적으로 증가하여 상승하는 경향을 나타냈다. 특히, 유종별로 보면 팜유 및 팜올레인유에 비하여 대두유의 산값이 다소 높은 증가를 나타냈다. 이와같은 결과는

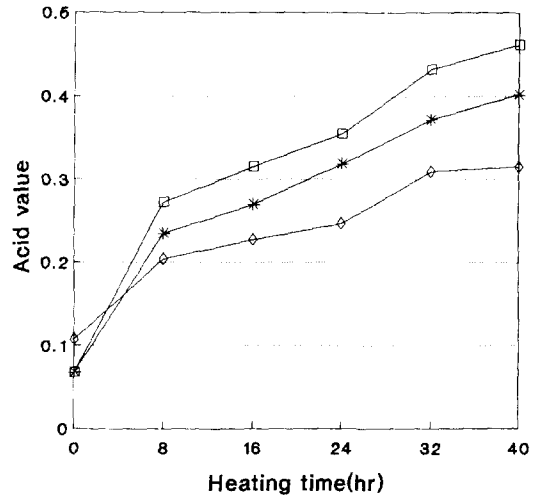


Fig. 1. Changes of acid value of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs

□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

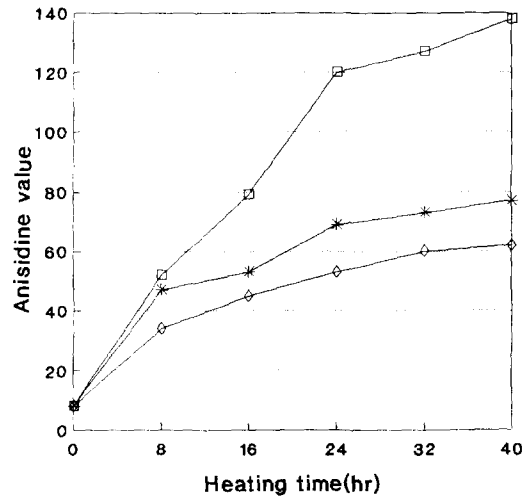


Fig. 2. Changes of anisidine value of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs

□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

일반적인 자동산화 과정은 물론 가열산화유지의 경우에 있어서도 불포화지방산의 함량이 많을수록 산값의 변화가 빨리 증가하였다. 가열산화에 있어서 불포화지방산의 함량이 많은 유종, 특히 대두유에 있어서 가수분해가 더욱 빨리 진행되는 경향은 Park⁽¹⁵⁾의 결과와 일치하는 현상이다. 그러나 다른 실험에 비하여 비교적 산값이 낮게 측정된 것은 가열과정 중에 산값의 작용을 촉진시키는 수분이나 식품이 첨가되지 않았기 때문으로 해

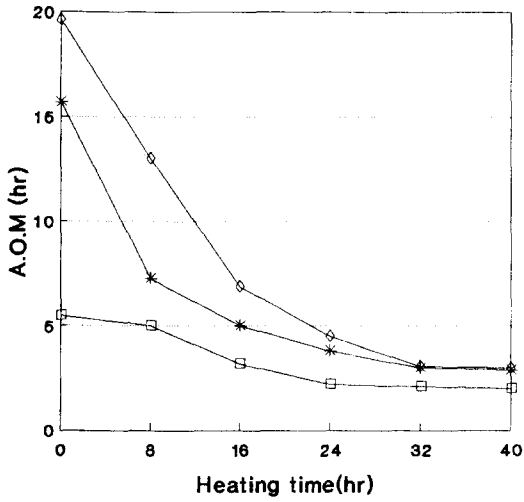


Fig. 3. Changes of active oxygen method (A.O.M.) of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs
□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

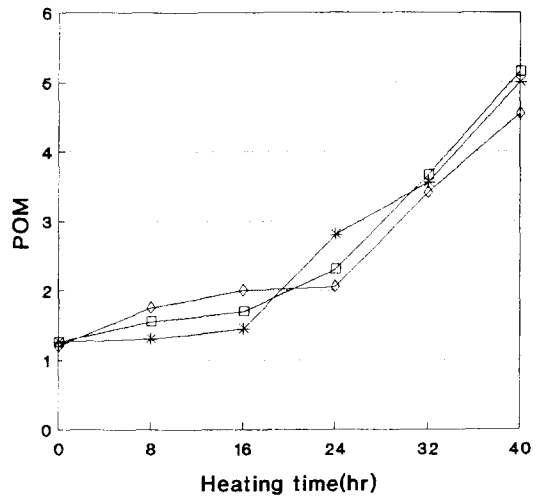


Fig. 5. Changes of primary oxidation matter (POM) of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs
□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

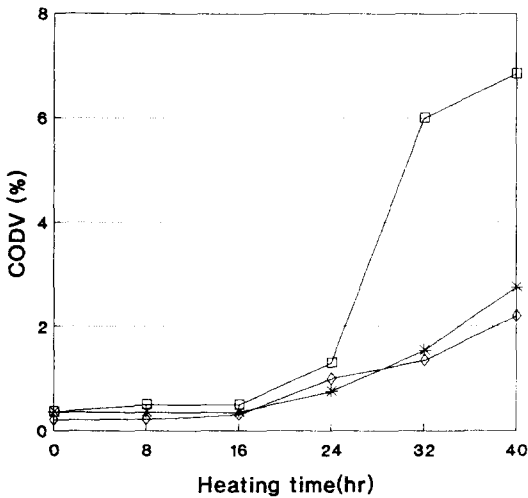


Fig. 4. Changes of conjugated diene value (CODV) of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs
□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

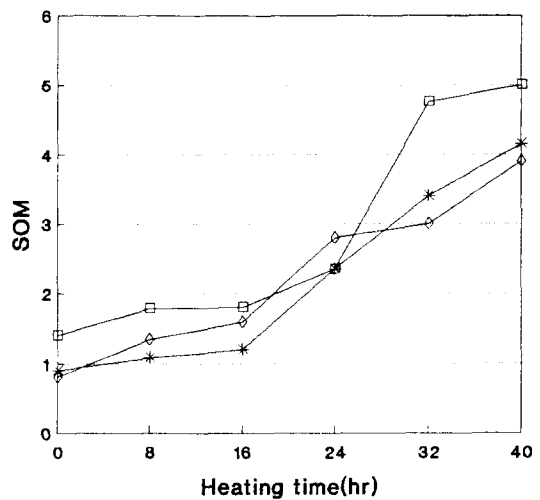


Fig. 6. Changes of secondary oxidation matter (SOM) of the fats thermally oxidized at 180°C for 40 hrs
□—□; Soybean oil, ◇—◇; Palm oil, *—*; Palm olein

석된다(16,17).

아니시딘값의 변화는 Fig.2에 표시하였다. 즉, 아니시딘값의 변화는 대두유가 가장 급격하게 증가하였으며 팜유와 팜올레인유에서는 그 증가폭이 낮았다. 대두유에서 아니시딘값의 상승이 가장 빨리 증가하는 현상은 대두유에는 리놀레산이 50% 이상 함유되어 있으므로 나타난 결과이다. 또한, 가열된 유지에서는 trans-2-trans-4-decadienal류와 같은 알데히드류와 함께 케톤류가 다

량으로 생성되므로 아니시딘값의 상승이 일어난다(18).

시료 유지들의 가열시간의 변화에 따라 측정된 AOM 안정성은 Fig.3에 나타내었다. AOM 안정성의 변화는 팜유, 팜올레인유, 대두유의 순으로 좋았으나, 가열시간이 경과된 유지에서의 AOM의 차이는 미미하였다. 이와같은 결과는 비록 초기 AOM 안정성이 우수한 팜유 및 팜올레인유라 할지라도 고온에서 일정시간(25 hr)에서 산화된 경우에는 과산화물의 생성이 연쇄 라디칼 반응으로

안정성이 급격히 저하되었기 때문으로 사료된다.

180°C 에서 가열된 시료유들이 시간의 경과에 따른 공액 이중 지방산값의 변화는 Fig. 4에 표시하였다. 결과에 나타난 바와 같이 불포화 지방산량이 많은 대두유에서는 공액 이중 지방산값의 증가가 빨리 일어나고 있어 산화에 대하여 팜유나 팜올레인유 보다 좋지 않았다. 가열시에 공급된 에너지에 의하여 근접된 이중 결합 부분들에서 공액화가 일어나게 되므로 가열시간의 경과에 따라 비례적으로 상승하며 증가되고 있었다¹⁹⁾.

POM과 SOM의 가열시간의 경과에 따른 변화는 Fig. 5 및 6과 같다. 즉, 가열산화유지가 가열시간의 경과에 따라 일차산화생성물 및 이차산화생성물이 크게 증가함을 보여주었다. 이와같은 결과는 가열에 의하여 생성되는 발색단의 양이 증가하면서 상승하는 현상으로¹²⁾ POM은 hydroperoxide에서의 공액 이중결합에 의해 결정되며, carbonyl oxygen과 conjugated diene의 증가 정도에 따라 SOM이 결정됨을 알 수 있다.

요 약

가열 산화된 유지들의 품질평가를 위한 방법의 하나로 분광기를 이용한 산화생성물의 측정과 여러가지 이화학적 항수들을 분석하였다. 산값은 가열시간의 경과에 따라 증가하는 경향이였으며, 특히 가열산화의 경우 대두유가 팜유 및 팜올레인유 보다 상승이 뚜렷하였다. 아니사딘값 및 공액이중지방산값은 가열시간의 경과에 따라 증가하는 경향이였으며 팜유 및 팜올레인유보다 대두유에서 크게 상승하는 경향이였다. AOM 안정성의 변화는 팜유, 팜올레인유, 대두유의 순으로 좋게 나타났다. 또한, 가열산화유지의 산화정도를 POM과 SOM으로 측정할 수 있었고, 일차 및 이차산화생성물은 가열산화시간에 따라 전반적으로 빠르게 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구의 결과로서 간단한 분광기를 이용하여 가열유지중의 POM과 SOM을 신속하게 측정할 수 있었고, 산업적으로 가열유지의 품질을 평가하는 방법의 하나로 사용가능할 것으로 본다.

문 헌

1. Patterson, H.B.W.: Safeguarding quality and yield. In *Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meals*, Elsevier applied science, London, p.23(1989)
2. 김동훈: 식품화학, 탐구당, 서울, p.543(1989)
3. Berger, K.G.: Practice of frying, PORIM, Kuala Lumpur(1984)
4. Artman, N.R.: The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. *Adv. Lipid Res.*, 7, 245

- (1969)
5. Yasuda, K., Reddy, B.R. and Chang, S.S.: Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. IV. Identification of acidic volatile decomposition products of hydrogenated cottonseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45, 625(1968)
6. May, W.A., Peterson, R.J. and Chang, S.S.: Chemical reactions involved in the deep fat frying of food. IX. Identification of the volatile decomposition products of triolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 990(1983)
7. Nawar, W.W.: Chemistry of thermal oxidation of lipids. In *Flavor Chemistry of lipid foods*, D.B. Min and T.H. Smouse(ed), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, p.39 (1985)
8. Harris, W.C., Crowell, E.P. and Burnett, B.B.: Quantitative analysis of polymerized fatty acids using gel permeation chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, 537(1973)
9. IUPAC: Determination of polar compounds in frying fats. Method 2.507. In *Standard for Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. 7th ed., IUPAC App. Chem. Commission on Oils, Fats and Derivatives. ed. Paquot & Hautfenne, A., Blackwell Pub., Oxford(1987)
10. AOAC: Polar components of frying fats. Method 18. 074. In *Official Method of Analysis*, 14th ed., Assn. of Official Anal. Chem. Washington, D.C.(1984)
11. Arens, V.M., Guhrt, G., Waibel, J. and Kroll, S.: Bestimmung des gelhaltes an petrolather-unloslichen oxidierten fettsauren zur beurteilung von bratund siedefetten. *Fette Seifen Anstrich.*, 79, 310(1977)
12. Chong, C.L.: Ultraviolet-visible light spectroscopy-instrumental parameters, scope of application and experimental precautions in the analysis of vegetable oils. *PORIM Bulletin*, No.15, p.18(1987)
13. 日本 油化学會(編): 基準油脂分析試驗法. 日本油化学會, 東京(1985)
14. Metcalf, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R.: Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatography analysis. *Anal. Chem.*, 38, 514(1966)
15. Park, H.K.: Kinetic study on the rate of oxidation of some edible oils in the temperature range of 25°C ~ 185°C. *Ph. D. Thesis*, Korea university(1991)
16. Rock, S.P. and Roth, H.: Factors affecting the rate of deterioration in the frying qualities of fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 228(1964)
17. 太田静行, 湯木悦二: フライ食品の理論と實際. 幸書房, 東京, p.90(1988)
18. Nowar, W.W.: Lipids. In *Food chemistry*, Fennema, O.R. (ed), Dekker Inc., New York, p.137(1985)
19. DuPlessis, L.M., Van Twisk, P., Van Niekerk, P.J. and Steym, M.: Evaluation of peanut and cottonseed oils for deep fat frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 575(1981)

(1993년 1월 16일 접수)