韓國環境衛生學會誌
Kor. J. Env. Hlth. Soc.
Vol. 5, No. 1, 21~24, 1978

유용성산화방지제에 대한 유기산의 협력효과에 대한 연구

우 세 훈·김 선 덕·윤 오 섭
서울보건전문학교

Studies on co-Operative Effect of Oil-Soluble Antioxidants and Organic Acid.

S.H. Woo, S.D. Kim, O.S. Yun
Seoul Health Junior College.

Abstract

This study was conducted to find out the co-operative effect of antioxidants (butyl hydroxy anisol, dibutyl hydroxy toluene, propyl gallate, dl-α-tocopherol) and organic acid (citric acid, tartaric acid, succinic acid) on the stability of soybean oil by active oxygen method.

The results obtained were summarized as follows:

1. When antioxidants and organic acid were used together, the antioxidants activity was more strong than antioxidants were used only.
2. The co-operative effect of citric acid for antioxydants was the strongest whereas succinic acid was the weakest.
3. The co-operative effect of phenolic antioxydants for organic acid was more strong than dl-α-tocopherol.

1. 서 론

유지를 방치하면 공기중의 산소에 의해 산화가 되는데 이때 불포화지방산과 폴리엔산의 함량이 높으면 산화는 급속히 진전된다. 유지가 산화되면 제1차 산화생성물과 하이드로퍼록사이드를 만들고 이는 다시 여러 종류의 제2차 산화생성물을 만든다. 불포화유지는 하이드로퍼록사이드를 연쇄적으로 생성하여 과산화물가는 높아지고 자동산화 결과 연쇄적으로 생성된 하이드로퍼록사이드는 분해되어 알데히드를 만들어 악취를 내게된다. 또 알데히드 및 생성된 알콜 등은 산을 만들어 맛을 나쁘게하고 퍼록시라디칼 사이에 2량체나 기타 중합물을 생성한다.[1]

이러한 반응은 열·광·금속 등에 의해 촉진되는데 자외선 및 단파장의 가시광선은 유지중에 생성된 미량의 하이드로퍼록사이드에 작용, 광분해에 의해 후리라디칼을 만들고 이 후리라디칼은 산화의 연쇄반응계에 들어가 산화를 촉진시킨다. 또한 유지는 가열하면 중합물 이외에 분해물이 생성되는데 알데히드, 케톤, 탄화수소, 지방산, 알콜, 락톤, 방향족화합물 등의 휘발성 및 불휘발성 분해물이 생성된다. 이러한 자동산화유를 동물에 투여하면 설사, 장카탈, 장출혈, 간과 심장 및 신장의 비대, 간의 변성, 지방간, 네크로시스, 간세포의 위축 등을 일으키므로[2][3][4][5] 산패유는 식품위생상 커다란 문제점을 갖게된다.

유지의 산패를 억제시키기 위한 방법은 여러가지가 있으나 이중에서 산화방지제를 첨가하는 방법이 널리 쓰이고 있는데 이때 2종이상의 산화방지제를 병용하여 효과를 높일 수 있고 또 산화방지작용은 없으나 다른 산화방지체의 작용을 증강시키는 협력제를 사용할 수 있다.[6]

협력제로는 축합인산염·아스콜빈산 및 구연산 등에 대한 보고는 있으나[7][8][9][10][11] 다른 유기산에 대한 보고가 없으므로 몇종의 유기산을 유용성산화방지제와 병용하여 이에 대한 협력효과를 비교 검토한 결과를 보고하는 바이다.

2. 실험방법

① 시 료

산화방지제에 대한 유기산의 협력효과를 보기위한 기질은 국내 S산업(주)에 주문하여 산화방지제를 일체 첨가하지 않은 신선한 식용대두유로서 실험에 사용하기 직전의 시료의 산가[5]는 0.14, 과산화물가[5]는 2.0 요드가[5]는 129.1이었다.

본실험에 사용한 산화방지제는 현재 우리나라에서 그 사용이 허용된 BHA, BHT(日上野製藥), propyl gallate(日東京化成), dl-α-tocopherol(獨 E. Merck)이며 유기산으로는 citric acid, succinic acid, tartaric acid(日林純)를 사용하였고 시료의 조제는 무첨가의 control, 산화방지제를 각기 0.01%씩 직접 첨가한 것과 이에 각기 유기산 0.01%씩을 소량의 알콜에 녹여 첨가한 후 후술의 방법으로 유지의 안정성을 일정한 시간 간격으로 측정하였다.

② 방 법

1) 유지의 안정성 측정법 : Active oxygen method (AOM)로 유지에 대한 안정성을 측정하였는데 시료 20g을 일정한 규격의 시험관에 취해 매초 2.33ml의 속도로 깨끗한 공기를 불어 넣으며 시험관을 98.7°C의 유욕중에 두어 과산화물가가 70meq/kg에 달하는데 요하는 시간을 AOM가로 하였다.[12)13)14)]

2) 과산화물가 측정 : 250ml공전 3각후라스크에 클로로포름 10ml를 가하고 용기내 공기를 건조 CO_2로 치환시킨후 시료 1g을 가해 녹인후 빙초산 15ml를 가하고 요드칼륨포화용액 1ml를 가한다. CO_2공급을 중지하고 공전후 1분간 진탕하고 5분간 암소에 방치한후 증류수 75ml를 가해 공전하여 혼들어 섞은다음 전분시약 1ml를 가하고 0.01N-치오황산나트륨액으로 적정한다. 따로 공시험을 실시하여 다음식에 의해 POV를 구하였다.[15)]

$$\text{POV(meq/kg)} = \frac{(a-b)\times f\times 10}{S}$$

a: 본시험에 소비된 0.01N-$Na_2S_2O_3$의 량(ml)
b: 공시험에 소비된 0.01N-$Na_2S_2O_3$의 량(ml)
f: 0.01N-$Na_2S_2O_3$의 역가
S: 시료의 중량(g)

3. 결과 및 고찰

각 시료구에 대한 AOM가는 표 1과 같은데 우선 산화방지제를 각기 단독으로 첨가했을 때 과산화물가의 경시변화는 그림 1에서 보는 바와 같다. 이러한 결과는 산화방지제를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우 보다 산화방지작용이 있음을 나타내는데 Sherwin 등[16)]이

Table 1. Hours to reach 70 meq peroxide in soy bean oil

Treatment	AOM value(hrs)
Control	11
BHA	12
BHA+Citric Acid	18
BHA+Succinic Acid	13
BHA+Tartaric Acid	17
BHT	15
BHT+Citric Acid	20
BHT+Succinic Acid	16
BHT+Tartaric Acid	20
Propyl gallate	25
PG+Citric Acid	39
PG+Succinic Acid	26
PG+Tartaric Acid	29
dl-α-Tocopherol	12
Toco+Citric Acid	14
Toco+Succinic Acid	12
Toco+Tartaric Acid	13

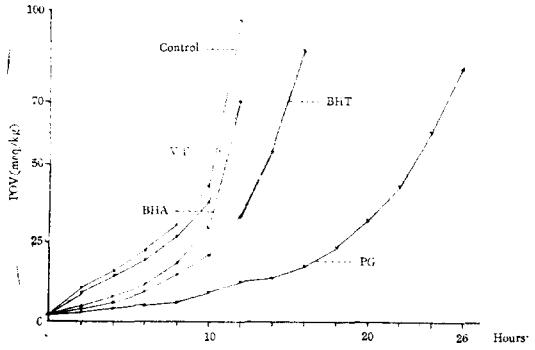

Fig 1. Comparison of antioxidants on AOM stability.

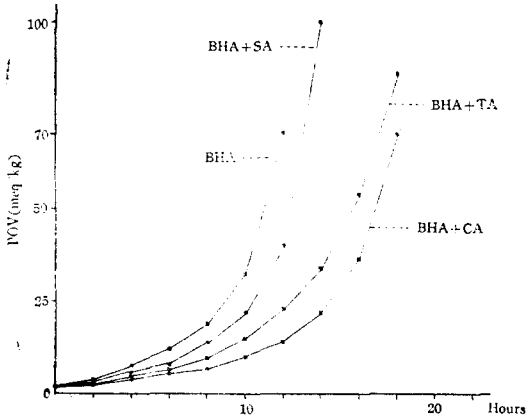

Fig 2. Comparison of BHA with BHA+organic acid by AOM

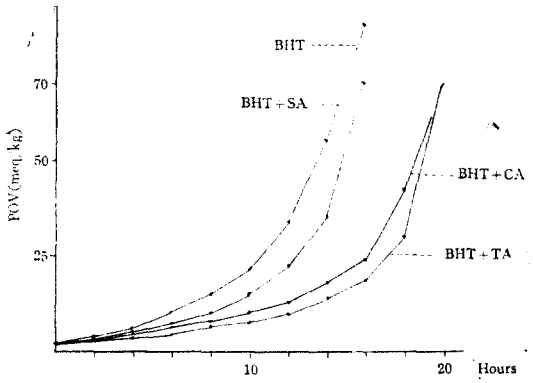

Fig 3. Comparison of BHT with BHT+organic acid by AOM

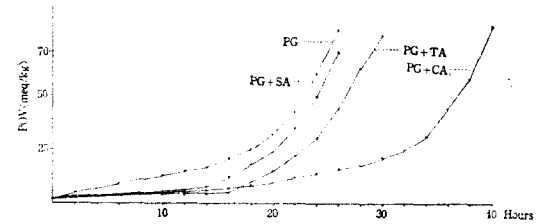

Fig 4. Comparison of propyl gallate with PG+ organic acid by AOM

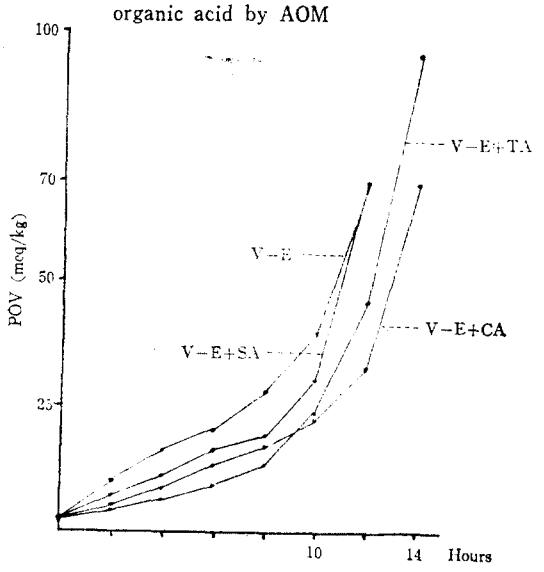

Fig 5. Comparison of dl-α-Tocopherol with V-E +organic acid by AOM

BHA, BHT, propyl gallate를 대두유에 0.02%를 첨가하여 AOM을 구한 결과와 거의 비슷하다. 그리고 라드를 기질로 하여 실험한 Moore 등[17], Dugan 등[18], Higgins 등[19] Griewahn등[20]의 결과와도 기질은 다르지만 효과면에 있어서는 대체로 유사한 경향을 엿볼 수 있다.

유기산을 산화방지제와 함께 첨가한 경우 과산화물가의 경시변화는 그림 2.3.4.5에서 보는 바와 같이 구연산은 propyl gallate에 대해서는 유지안정성이 가장 크며 dl-α-tocopherol에 대한 협력효과는 별로 크게 나타나지 않고 있다. Lehmann 등[9]이 라드에 대해 0.1%를 BHA, propyl gallate, dl-α-tocopherol과 함께 첨가하여 이들에 대한 구연산의 협력효과를 보고한 결과와 본 실험결과와는 거의 일치된다. 주석산의 협력효과 역시 propyl gallate에 대하여 가장 크고 BHT, BHA, dl-α-tocopherol의 순으로 약한데 호박산도 역시 같은 경향을 나타낸다.

이러한 결과를 볼때 산화방지제를 단독으로 사용하는 것보다는 유기산을 병용하는 경우에 산화방지효과가 더 크다는 사실을 알 수 있다.

한편 유기산 중에서 구연산, 주석산, 호박산의 협력효과를 비교해보면 구연산이 효과가 가장 크고 주석산이 다소 약하며 호박산의 효과가 가장 떨어진다. 金등[21]이 감자튀김을 기질로 하여 아스콜빈산의 BHA에 대한 협력효과를 검토하였으나 BHA를 단독으로 첨가한 경우와 별차이가 인정되지 않았는데 본실험에서 사용한 유기산류는 dl-α-tocopherol에 대한 것을 제외하고는 현저한 협력작용을 나타내고 있다. 다시 말해서 구연산, 주석산, 호박산은 페놀성산화방지제에 대하여 협력작용이 강함을 알 수 있는데 협력기작은 정확히 알 수 없으나 Fe, Cu, Co 등 천이금속은 자동산화촉진작용을 갖는 것으로 알려지고 있으므로 유기산이 chelate제로 작용되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

대두유를 기질로 하여 유용성산화방지제(BHA, BHT, propyl gallate, dl-α-tocopherol)에 대한 유기산(citric acid, tartaric acid, succinic acid)의 협력효과를 active oxygen method에 의해 비교검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화방지제를 단품으로 사용하는 것보다 유기산을 병용하는 경우가 산화방지작용이 강하다.

2. 유기산의 협력효과는 구연산이 가장 크고 호박산이 가장 약하다.

3. dl-α-tocopherol은 페놀성산화방지제에 비해 유기산에 의한 협력작용이 약하다.

참 고 문 헌

1) 金田尙志 ; 食衛誌, 11, 5, 1970

2) M.C. Reporter, R.S. Harris; J. Am. Oil Chem. Soc. 38, 47, 1961

3) C.H. Lea, L.J. Parr; ibid, 20, 123, 1966
4) E.D. Wills; Biochem. Pharmacol. 7, 7, 1961
5) I.D. Desai, A.L. Tappel; J. Lipid Res. 4, 204, 1964
6) 禹世鴻 ; 食品添加物, 開文社 61~67p. 1977
7) B.M. Watts; J. Am. Oil Chem. Soc. 27, 48, 1950
8) J.H. Mahon, R.A. Chapman; J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 108, 1954
9) B.T. Lehmann, B. M. Watts; J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 475, 1951
10) V.P. Calkins, H.A. Mattill; J. Am. Oil Chem. Soc. 66, 239, 1944
11) A.L. Tappel et al; J. Am. Oil Chem. Soc. 38, 5, 1961
12) F. Bernheim et al; J. Biol. Chem. 174, 257, 1948
13) American Oil Chemists' Society, Official and Tentative Methods; CA 5A-50 Free Fatty Acid, CD 8-53 Peroxide Value, CD 12-57 Fat-Stability-Active Oxygen Method, The Am. Oil Chem. Soc. 35 East Wacker Drive, Chicago, U.S.A.
14) A.E. King et al; Oil and Soap, 10, 105, 1933
15) 日本油化學協會編 ; 基準油脂分析試驗法, 朝倉書店 139, 147, 170p. 1966
16) E.R. Sherwin, J.W. Thompson; Food Tech. 21, 6, 1967
17) R.N. Moore, W.G. Bickford; J. Am.Oil Chem. Soc. 29, 1, 1952
18) L.R. Dugan et al; Am. Meat Inst. Foundation Bull. No. 18 1954
19) J.W. Higgins, H.C. Black; Oil and Soap, 21, 277, 1944.
20) J. Griewahn, B.F. Daubert; J. Am. Oil Chem. Soc. 25, 26, 1948.
21) 金弘烈, 金東勳 ; 한국식품과학회지, 4, 4, 1972.