

High Performance Size Exclusion Chromatography 를 이용한 튀김유의 중합체 분석

김인환·김철진·신현경
한국식품개발연구원

High Performance Size Exclusion Chromatographic Analysis of Polymerization Products in Used Frying Oil

In-Whan Kim, Chul-Jin Kim and Hyun-Kyung Shin
Korea Food Research Institute, Seoul

Abstract

A simple and rapid method, based on separation of a frying oil into monomeric, dimeric and oligomeric triglyceride by means of high performance size exclusion chromatography on Ultrastylragel column (500 A), is proposed for evaluation of the quality of used frying oil. The relative area of the monomeric triglyceride was decreased with frying time increase, however, the decrease rate was significantly reduced by treatment of a composited powder (porous rhyorite/citric acid 40/56/4). This measurement showed good linear relationship with change in polar component measurement. There were no significant differences between the slopes of regression lines in both treated and non-treated frying oil system for relationship between monomeric triglyceride and polar component. By this method, it was found that a frying oil have to be discarded if the content monomeric triglyceride decreased to 71%, which was corresponded to 27% polar component.

Key words: high performance size exclusion chromatography, frying oil, monomeric triglyceride

서 론

튀김식품 제조에 사용되는 튀김유는 140-200°C 정도의 고온에서 장시간 유지되기 때문에 여러 종류의 화학 반응(Oxidation, hydrolysis, polymerization, conjugation)들이 활발히 진행되며 이로인하여 여러 종류의 휘발성 및 비휘발성 산화생성물들이 생성된다⁽¹⁻⁴⁾.

이들 산화생성물 중 대표적인 비휘발성 산화생성물인 중합체는 분자량이 큰 물질로써 가열시간이 길어짐에 따라 삼중체(Trimer), 사중체(Tetramer) 등의 고중합체가 생성된다⁽⁵⁾.

이들 중합체들은 튀김유의 가열산화과정 중 탈수소(Dehydrogenation)와 분열(Homolytic cleavage) 등의 반응을 통해 생성된 활성라디칼이 서로 결합하여

형성된 물질로서, 인체에 해로운 물질일 뿐만 아니라, 튀김유의 점도증가, 기포성 증가 및 유지 흡수율 증가 등을 일으키는 요인으로서 튀김유 및 튀김식품에 바람직하지 못한 영향을 끼치는 물질로서 알려져 있다⁽⁶⁻¹⁰⁾.

비휘발성 산화생성물인 중합체는 다른 산화생성물과는 달리 휘발성이 낮고, 비교적 안정하기 때문에, 최근 10년 동안 튀김유의 품질평가 방법으로 중합체 함량을 이용하려는 시도가 있어 왔다⁽¹¹⁾.

그 예로서 Peled 등⁽¹²⁾은 산화되지 않은 중성지질을 에스터(ester)화시켜 무게정량법으로 중합체 함량을 측정하였으며, Aitzetmuller 등⁽¹³⁾은 GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 튀김유의 중합체 함량을 측정하였다. 그러나 이와 같은 방법은 재현성이 낮고, 분석에 소요되는 시간이 적어도 5-6시간 정도 소요된다는 단점을 갖고 있다.

따라서 본 실험에서는 튀김유의 중합체 함량은 보다 정확하고 신속하게 측정하기 위해 HPSEC(High

Corresponding author: Chul-Jin Kim, Korea Food Research Institute, 39-1, Hawaalgokdong Seonbukgu, Seoul 130-605, Korea

performance size, exclusion chromatography)를 이용하여 dimeric triglyceride 및 polymeric triglyceride(trimer 이상) 함량과 triglyceride 감소량을 측정하였다, 그리고 전보에서 사용한 복합처리제 (Composited powder)가 가열산화 과정 중 중합반응을 억제하는데 효과적인가도 아울러 검토하였다.

재료 및 방법

본 실험에서 사용한 대두유와 튀김재료, 복합처리제 (Composited powder)는 전보¹⁾에서 사용한 것과 동일한 것을 사용하였다. 대두유를 이용하여 튀김재료를 1일 7시간씩 튀긴 후, 12일간 계속적으로 튀김을 행하였으며, 이에 사용한 튀김유 시료는 복합처리제 (Composited powder)를 처리한 처리구와 처리하지 않은 대조구로 나누어 전보에서와 같은 방법으로 제조하였다.

무게 정량법에 의한 중합체 함량 측정

시료유지 약 3g을 500 ml round flask에 정확히 평량하고, 여기에 1% methanolic H₂SO₄ 용액 250 ml를 가한 후 2시간 동안 reflux heating을 하여 중합체를 형성하지 않은 중성지질은 FAME(fatty acid methyl ester) 형태로 전환시켰다. Methanol 용액에 용해되어 있는 FAME를 제거한 후, 이 때 얻어진 불용성 물질을 15 ml의 ethanol로 3회에 걸쳐 세척하였다. 세척한 불용성 물질에 petroleum-ether 60 ml를 가하여 완전히 용해시킨 후 미리 칭량된 100 ml round flask로 옮기고, petroleum ether는 evaporation을 통해 제거하였다. 이 때 남은 불용성 물질의 무게를 측정하여 다음 식에 의해 중합체 함량을 계산하였다.

$$\text{중합체 함량(\%)} = \frac{\text{불용성 물질} \times \text{g}}{\text{시료유지} \times \text{g}} \times 100$$

HPSEC에 의한 dimeric 및 polymeric triglyceride 함량측정

시료유지 0.2g을 정확히 평량하여 100 ml의 methylene chloride 용매에 녹인 후 여과를 통해 불순물을 제거하고 분석용 시료를 제조하였다. Waters의 HPLC(High performance liquid chromatography) model 440을 이용하여 중합체 함량을 측정하였는데, 이 때 사용한 column은 Waters사 GPC

column(Ultrastaygel 500A)을 사용하였으며 이동 상으로는 methylene chloride를 1 ml/min의 유속으로 하여 분석하였다. 검출기로는 RI(Refractive index) detector를 사용하였으며, 분리된 물질의 분자량 확인을 위하여 MW 500-7600 사이의 polystyrene 표준물질을 이용하여 분자량을 확인하였다. 이 때 얻어진 chromatogram상의 monomeric, dimeric, polymeric, triglyceride는 relative area %로 나타냈다.

극성지질 함량 측정

시료유지의 극성지질 함량 측정은 Billek, G 등의 방법에 따라 하였다.

결과 및 고찰

중합체 함량의 변화

높은 온도 (140-220°C)에서 유지를 가열하게 되면 여러 종류의 비휘발성 산화생성물이 생성되며 특히 중합체는 가열산화과정 중에 생성되는 대표적인 비휘발성 산화생성물로서 산화 정도를 추정하는데 효과적인 지침으로서 사용될 수 있다.

사용한 튀김유의 가열시간에 따른 중합체 함량의 변화를 측정하여 그림 1과 같이 복합처리제를 처리한 처리구의 튀김유는 54시간까지 큰 변화를 나타내지 않은

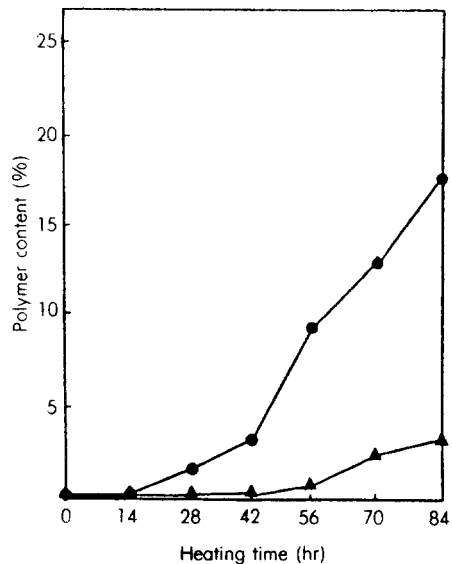


Fig. 1. Changes of polymer content of cooking oil during in termittent heating period at 185 ± 2°C (▲) with and (●) without composited powder

반면에 대조구의 튀김유는 42시간 이후부터 중합체 함량이 급속히 증가되어 84시간에 이르러서는 중합체 함량이 16.9%를 나타낸 반면에 처리구의 경우에는 2.81%로 비교적 낮은 값을 나타냈다.

가열시간에 따른 dimeric 및 polymeric triglyceride 함량의 변화

그림 2는 가열시간에 따른 두 가지 튀김유를 HPSEC로 분석하여 얻은 chromatogram으로서 가열하지 않은 유지에는 단순히 triglyceride peak (1)만이 나타났으나, 가열시간이 길어짐에 따라 triglyceride peak는 점차적으로 줄어들고 dimeric triglyceride peak (2)가 서서히 증가되는 경향을 나타냈다.

복합처리제를 처리하지 않은 대조구의 튀김유는 28시간 이후부터 trimeric triglyceride로 생각되는 중합체가 명확히 나타나기 시작했으며, 튀김시간이 더 길어짐에 따라 점차적으로 증가되는 경향을 나타냈다. 그러나 복합처리제를 처리한 처리구의 튀김유에 있어서는

가열시간에 따라 triglyceride peak의 감소속도가 훨씬 둔화되는 경향을 나타냈으며, dimeric 및 polymeric(trimeric 이상) triglyceride의 경우에도 매우 서서히 증가되었다. 즉, 가열시간이 길어짐에 따라 중합체 함량은 증가되었으며, 가열 초기에는 비교적 분자량이 작은 중합체가 생성되었으나 장시간 가열된 튀김유에서는 분자량이 5,000 이상되는 고분자물질의 함량이 점차적으로 증가하였고, 복합처리제를 사용한 처리구가 대조구에 비하여 중합체 함량이 월등히 낮았다. 이와 같은 결과는 복합처리제가 유지의 가열산화과정 중 일어나는 가열중합반응(Thermal Polymerization)을 효과적으로 저해한다는 것을 입증해 주었다.

극성지질 함량과 monomeric 및 dimeric triglyceride 함량과의 상관관계

튀김유의 수명을 결정하는데 사용되는 품질평가 방법으로서 극성지질 함량이 현재 가장 널리 사용되고 있으며, 많은 연구보고에 의하면 극성지질 함량 27%를 한계치로 규정하고 있다(15).

가열시간에 따른 두 가지 튀김유의 극성지질 함량과 monomeric 및 dimeric triglyceride 함량과의 관계를 회기분석을 통하여 표 1과 같은 회기식과 상관계수를 구하였다. 극성지질 함량과 HPSEC로부터 얻은 dimeric triglyceride 함량과의 상관계수가 처리구와

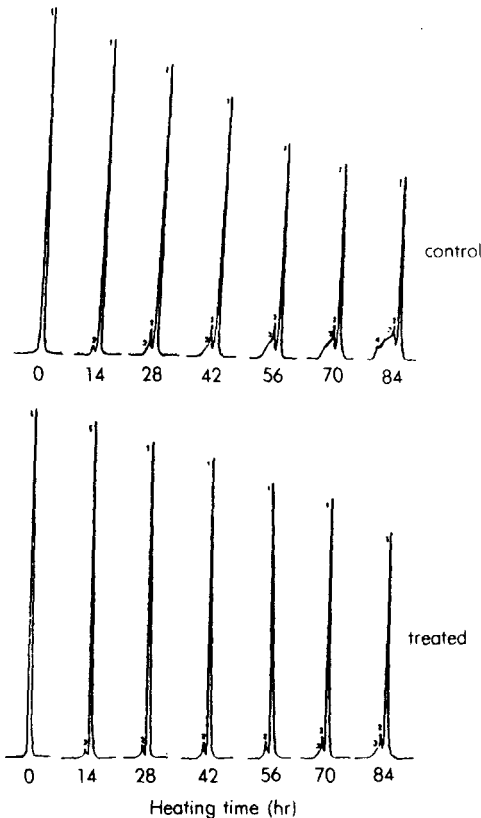


Fig. 2. Changes of HPSEC Chromatogram of cooking oil during intermittent heating period with and without composited powder

Table 1. Relationships between polar lipid contents and polymer contents, monomeric triglycerides, dimeric triglycerides of used frying oil with and without composited powder

System	Equation	Correlation coefficient
A: treated, B: control		
Polar lipid content vs Polymer content*		
A:	$Y = 7.998X + 7.241$	0.916
B:	$Y = 2.371X + 8.397$	0.963
Polar lipid content vs Dimeric triglyceride		
A:	$Y = 2.432X + 0.918$	0.987
B:	$Y = 1.730X + 1.325$	0.973
Polar lipid content vs monomeric triglyceride		
A:	$Y = -0.758X + 79.964$	0.990
B:	$Y = -0.870X + 88.579$	0.993

*gravimetric method

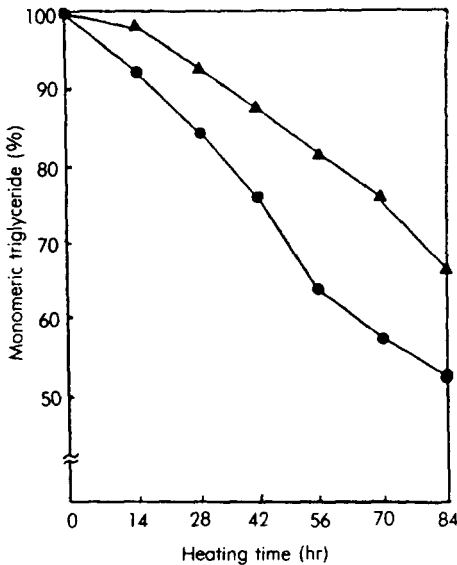


Fig. 3. Changes of monomeric triglyceride of cooking oil during intermittent heating period (▲) with and (●) without composited powder

대조구에서 0.987과 0.973인 반면에 monomeric triglyceride 함량과의 상관계수는 처리구와 대조구 모두 0.990과 0.993으로 비교적 높은 상관계수를 나타내었다. 즉, 회기식으로부터 monomeric triglyceride의 경우에는 기울기가 dimeric triglyceride 보다 처리구와 대조구 모두 근사치를 나타냈으며 가열시간에 따른 monomeric triglyceride 함량의 변화를 HPSEC로 분석한 결과 그림 3과 같이 복합처리제의 처리가 튀김유의 중합반응을 억제하는데 매우 효과적인 것으로 나타났다. 표 1의 회기식으로부터 극성지질 함량 27%와 대응하는 각 측정값들을 비교해 본 결과, 중합체 함량과 dimeric triglyceride 함량에 있어서도 처리구와 대조구에서 다소 차이를 나타낸 반면에 monomeric triglyceride 함량과의 관계에서는 처리구와 대조구 모두 거의 71%와 일치하는 값을 나타냈다. 따라서 튀김유 품질 평가방법으로 HPSEC를 이용한 monomeric triglyceride 함량의 분석이 가장 좋은 결과를 나타냈다.

요 약

튀김유의 품질평가 방법으로서 high performance size exclusion chromatography를 이용하여 이중체, 다중체 등의 중합체를 보다 신속하게 분리할 수 있었다. 단일체 triglyceride는 가열시간이 경과함에 따

라 감소하는 경향을 나타냈으나, 복합처리제를 처리한 처리구의 경우에는 감소속도가 현저히 늦어지는 경향을 나타냈다. 단일체 triglyceride와 극성지질 함량사이에는 좋은 상관관계를 나타냈으며, 회기직선의 기울기에 있어서는 처리구와 대조구 모두 거의 같은 경향을 나타냈다. 이러한 방법에 의하면, 단일체 중성지질 함량이 71% 이하로 저하된 튀김유는 폐기되어야 하며, 이 값은 극성지질 함량 27%에 대응하는 측정값이다.

문 헌

1. Perkins, E.G.: Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technology*, 21, 611 (1967)
2. Tangel, F.P., JR., Leeder, J.G. and Chang, S.S.: Deep fat frying characteristics of butteroil. *J. Food. Sci.*, 42, 1110 (1977)
3. Chang, S.S., Peterson, R.J. and Ho, C.T.: Chemical reactions involved in the deep fat frying of food. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 55, 718 (1978)
4. Firestone, D., Horowitz, W., Friedman, L. and Shue, G.M.: The examination of fats and fatty acids for toxic substances. *J.A. Chem. Soc.*, 38, 418 (1961)
5. Arthur, E. Waltking, William, E. Serry and George, W. Bleffert: Chemical Analysis of Polymerization products in abused fats and oil. *J. Am. Oil. Soc.*, 52, 96 (1972).
6. Crampton, E.W., Common, R.H., Farmer, F.A. Wells, A.F. and Crawford, D.: Studies to determine the nature of the damage to the nutritive value of some vegetable oils from heated treatment. *J. Nutrition*, 49, 333 (1958)
7. Johnson, O.C. and Kummerow, F.A.: Chemical changes takes place in an edible oil during thermal oxidation. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 34, 407 (1957)
8. Granville, A., Nolen, J., Craig Alexander and Neil, R. Artman: Long-term rat feeding study with used frying fats. *J. Nutrition*, 93, 337 (1967)
9. Poling, C.E., Warner, W.D., Mone, P.E. and Rice, E.E.: The Nutritional value of fats after use in Commercial deep-fat frying. *J. Nutrition*, 72, 109 (1960).
10. Leo Friedman, Willian Horwitz, Glen M. Shue and David Firestone: The nutritive properties of

- heated cottonseed oil and of heated cottonseed oil and of heated cottonseed oil fractions obtained by Distillation and Urea adduct formation. *J. Nutrition.*, **73**, 85 (1961).
11. Pamela, J. White and Yen-Chin Wang: A high performance size-exclusion chromatographic method for evaluating heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 914 (1986).
 12. Micha peled, Tamar Gutfiryer and Arieh Letan: Effect of water and BHT on stability of cottonseed oil during frying. *J. Sci. Fd. Agri.*, **26**, 1655 (1975).
 13. Aitzetmuller, A.: Investigation of heated and oxidized oils and fats by gradient elution liquid chromatography. *J. Chromatography.*, **83**, 461 (1973).
 14. Chul-Jin Kim, In-Whan Kim and Hyun-Kyung Shin: Effects of composited powder treatment on the increase of the useful life-time of frying oil. *Korean J. Food. Sci. Technol.*, **20**, 637 (1988).
 15. Billek, G., Guhr, G. and Waibel, J.: Quality assessment of used frying fats, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 728 (1978).
-

(1989년 9월 18일 접수)