

“油脂食品중 酸化防止劑 사용 實態에 關한 研究”

食 品 衛 生 科

柳 邦 烈 · 李 夏 鵬

A Study on the Antioxidants in oil fat products by Gas Chromatography

food Sanitation Division

Bang Lyul Yoo, Ha Bung Lee

=Abstract=

This experiment was carried out to investigate the levels of Antioxidants in oil fat products by G.C Method.

Number of samples were 30 in oil fat products (palm: 9, beef tallow: 5, margarine: 8, shortening: 6, lard: 2)

The results obtained were as follows:

1. The samples used of BHT in 30 samples were 40 percentage, BHA were 6.6 percentage in 30 samples and PG was not used alone.
2. The case of samples mixed BHT, BHA were 3 of 9 samples in palm oil products, 3 of 5 samples in beef tallow products, 1 of 6 samples in shortening products. and 1 of 2 samples in lard products, but not used in lard products.
3. The case of samples mixed BHA, PG were 2 of 9 samples in palm oil products, 2 of 5 samples in beef tallow products, but not used in margarine and lard products.
4. The case of samples mixed BHT, BHA and PG was 1 of 3 samples (3.3%).
5. The case of samples which not used BHT, BHA, PG were 6 samples, and 4 samples of those was detected unknown peak in G. C paper.
6. The case of used the Antioxidants, Average of amounts of BHT were 0.1110g/kg, BHA were 0.097g/kg and PG were 0.035g/kg.

緒 論

食品工業이 발전함에 따라 食品의 安定度에 對한 관심이 高조되어 왔으며 問題點中 하나로 微生物에 依한 腐敗와 공기중의 酸素에 依한 酸化變質, 특히 산패가 문제되어 왔다. 그중 油脂의 산패는 異味, 異臭, 변색 및 독성의 생성으로 인하여 問題가 되어 왔으며 이러한 산패를 막기 위해 油脂에 있어서는 공기와의 접촉을 방지하는 方法과 酸化防止劑(Antioxidants)를 첨가하는 方法이 있다.

한편, 近年 世界적인 경향으로 食品工業에 利用되어 지는 식물성 油脂는 종류 및 양이 증가되고 있으며 불

포화도가 높은 植物성 油脂에 效果인 酸化防止劑의 研究가 進行되고 있고 이미 食用 油脂에 새로운 酸化防止劑를 使用하는 나라도 數個國에 이르고 있다. 또한 各國에 따라 油脂에 使用하는 酸化防止劑의 종류 및 사용량이 다른 실정이다.

日本에서 사용되던 酸化防止劑로서는 tert-butyl-4 hydroxy anisole (BHA), 3-5 di-tertbutyl-4-hydroxy toluene (BHT), n-propyl gallate (PG) 및 Nordi-hydroguaiaretic (NDGA) 등이며 美國등에서 使用이 허가된 酸化防止劑는 그 외에 2,4,5 Trihydroxy butyropheneone (THBP), 4-hydroxymethyl-2-6-ditert-butyl phenol (HMBP) 및 TBHQ가 사용되어 지고 있으나 우리나라에서는 BHT, BHA, PG 등이 一般의

로 허용되고 있다.

위에서 말한 산패를 막는 2가지 方法중 공기의 접촉을 막는 방법은 어려운 문제이므로 酸化防止劑의 사용이 이용되는데 酸化防止劑는 主로 水分, 금속, 열, 광선 효소 등에 의하여 酸化가 촉진되어 산화속도를 빠르게 하는, 산패를 가져오는 시간(Induction period)을 연장하기 위하여 사용하고 있으며 산화방지제의 mechanism²⁾은 油脂의 자동酸化과정중의 hydroperoxide형성 과정에 있어서 各種 활성의 유리 radical의 數를 대폭 감소시켜 주거나 연쇄반응의 속도를 늦추어 주는 효과를 가져오므로써 hydroperoxide의 생성속도를 억제하는 것으로 되어 있고 이런 mechanism에 관련하여 산화방지제를 첨가할 경우 兼松 弘¹²⁾ 등 많은 學者는 酸化防止의 효과가 현저히 높다고 보고하고 있다. 그러나 WHO자료를 보면 우리나라에서 허용된 산화방지제의 종류인 "BHT와 BHA의 毒性評價"에서 Rat, Mouse에 BHA의 경우투여 代謝研究 보고서를 보면 Rat의 경우 체중 kg당 0.5%(5,000ppm)가 毒性學上 無作用수준이며 1日 허용섭취량은 체중 kg당 0~0.5mg/kg으로 보고한 바 있다. BHA의 경우 俊藤力雄¹⁰⁾은 "식품添加物の 安全性"에서 Rat의 경우 0.5~1%(5,000ppm~10,000ppm), propyl gallate의 경우 0.5~1%(5,000ppm~10,000ppm)이 毒性上 無作用 수준임을 보고한 바 있다. 따라서 허용된 酸化防止劑라 할지라도 혹은 허용기준량에 적합할지라도 제품의 관리와 人體의 영향등을 연구, 고찰하여 적은 양을 사용하는 것도 바람직하다.

그런데 현재 우리나라에서 허용된 酸化防止劑의 종류는 BHT (Bibutyl hydroxy Toluene), BHA (Butyl hydroxy Anisole), PG (propyl gallate), EA (Erythorbic acid), Sod erythorbate, Vitamin E, Ascorbyl palmitate 등 7種이며 마아가린, 쇼팅, 버터에서 BHT, BHA를 단독 혹은 병행해서 使用할 때 0.2g/kg을 초과해서는 안되고 PG는 0.1g/kg을 초과해서는 안되는 것으로 食品別 規格 및 基準을 정하고 있다.

이러한 여건하에서 실제 사용하고 있는 市中 유지의 酸化防止劑 實態를 파악코저 저자들은 유지류 食品 30種에 대한 실험을 하였기 그 결과를 보고한다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

본 실험에 使用한 檢體는 시판되고 있는 팜유, 우지 마아가린, 쇼팅, 돈지를 對象으로 팜유(palm oil) 9種 우지(beef tallow) 5種, 마아가린(margarine) 8種, 쇼

팅(shortening) 6種, 돈지(lard) 2種, 5種類 총 30種을 대상으로 하였다.

2. 實驗方法

1) 표준용액

BHT, BHA 및 PG를 TMS유도체로 한후 시험용액으로 하였다(시약: BHT, BHA, PG(和光純藥(株))).

◦ TMS (Trimethyl silyl) 유도체화: 酸化防止劑 및 benzophenone을 각각 1mg씩 정밀히 평량하여 공전시험관에 取해서 無水 pyridine 1ml로 용해하고 hexamethyl disilazane (HMDS) 0.2ml 및 Trimethyl chlorosilane (TMCS) 0.1ml를 加한 뒤 진탕혼화한다.

◦ 내부표준물질: benzophenone.

2) 장 치

◦ Gas chromatograph (HITACHI 063-FID)

◦ Column: Stainless steel (3mm×2m)

3) 시험용액의 조제

시료를 40°에서 加溫용해하고 그 5g을 採取하여 n-pentane 20ml를 넣어 혼화한 다음 28% Ammonia water 5ml를 넣고 10分間 진탕후 pentane층을 합친다. 無水 Na₂SO₄로 脫水하고 10分間 방치후 여과하여 여액을 분액여두에 옮긴다. 여액을 n-pentane포화 Acetonitrile 100ml로 4回 抽出하여 추출액을 합하고 Kudernadaniush로 농축한다. 130°C에서 15시간 활성화한 Florisil column관(10mm×30cm)에 넣고 다음 아세토니트릴 약 20ml를 유출시켜 씻는다. 이 칼럼에 앞의 농축액을 加하고 농축용 수기에 1分間에 2ml의 유출속도로 칼럼상부에 용액이 소량 남을 정도까지 유출시키고 다음에 앞의 농축용기를 아세토니트릴 2ml로 3回 씻어 column에 넣고 다시 아세토 니트릴 10ml를 가하여 유출시킨다. 유출액을 감압농축하고 TMS유도체로 하여 내부표준물질용액 1.0ml 및 Dichloromethane으로 전량을 5.0ml로 하여 시험용액으로 한다.

4) 분석조건

Column Temp: 150~180°C사이의 一定溫度.

Detector Temp: 230°C.

Injection Temp: Column Temp보다 10°C~20°C 높게 設定.

Carrier Gas: N₂ 30~60ml/min.

Sensitivity: 장치의 安定限度內에서 최고감도.

Chart Speed: 5~20mm/min.

5) 檢量線의 作成

◦ BHT, BHA, PG

BHT, BHA 이외의 PG (propyl gallate) 酸化防止劑¹²⁾는 分子內에 -OH基가 數個있기 때문에 Column에 吸着시켜 peak 검출이 어려움으로 -OH基를 T.M.S유

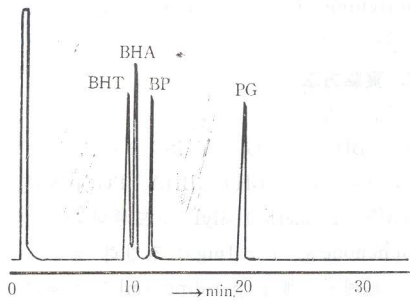


Fig. 1. Gas chromatogram of TMS derivatives of Antioxidants and benzophenone.
(BHT: Dibutyl hydroxy toluene. BHA: butyl hydroxy anisole. BP: benzophenone. PG: propyl gallate.)

도체로 하였고 그러한 Typical chromatogram은 Fig. 1과 같다.

實驗結果

1) 회수율 실험결과

유지중에서 BHT, BHA, PG의 回收率을 測定하기 위하여 酸化防止劑를 含有치 않은 palm oil, beef tallow, Margarine, Shortening, Lard 각 5g에 酸化防止劑(BHT, BHA, PG) 각 2mg을 添加하여 시험방법에 따라 Recovery를 5종류 유지에 對하여 각 6회 行하였던 바 Table 1와 같다.

回收率은 4회 抽出하여 百分율을 求하였는데 Table 1에서 보는 바와 같이 回收率에 있어서 97.05 ± 0.1281

Table 1. Recovery of Antioxidants (BHT, BHA, PG) added to 5g in the oil fat products.

(unit: Mean \pm SD)

| samples | Antioxidants | | | |
|-------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | No. | BHT (%) | BHA (%) | PG (%) |
| Palm oil | 6 | 90.00 \pm 0.0816 | 96.46 \pm 0.3681 | 90.83 \pm 0.1247 |
| Beef tallow | 6 | 99.36 \pm 0.2624 | 96.56 \pm 0.2867 | 92.43 \pm 0.2054 |
| Margarine | 6 | 98.13 \pm 0.1247 | 95.63 \pm 0.0471 | 91.06 \pm 0.7930 |
| Shortening | 6 | 98.33 \pm 0.1247 | 97.16 \pm 0.1247 | 91.66 \pm 1.1469 |
| Lard | 6 | 99.43 \pm 0.0471 | 96.16 \pm 0.1247 | 92.13 \pm 0.6649 |
| Average | | 97.05 \pm 0.1281 | 96.39 \pm 0.1902 | 91.62 \pm 0.5869 |

Table 2. Found of Antioxidants detected in oil fat products.

| sample name | No. of sample | sample number | BHT amounts(g/kg) | BHA amounts(g/kg) | PG amounts(g/kg) |
|-------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Palm oil | | 1 | Detect | — | — |
| | | 2 | — | Detect | Detect |
| | | 3 | Detect | Detect | — |
| | | 3 | — | — | — |
| Beef tallow | | 2 | Detect | — | — |
| | | 1 | Detect | Detect | — |
| | | 2 | — | Detect | Detect |
| Margarine | | 4 | Detect | — | — |
| | | 1 | — | Detect | — |
| | | 3 | — | — | — |
| Shortening | | 4 | Detect | — | — |
| | | 1 | Detect | Detect | Detect |
| | | 1 | — | Detect | — |
| Lard | | 1 | Detect | — | — |
| | | 1 | Detect | Detect | — |

Table 3. Determination of BHT, BHA, PG in oil fat products by G.C.

| Sample | No. of Sample | Amount | | | |
|-------------|---------------|------------|------------|-----------|---------|
| | | BHT (g/kg) | BHA (g/kg) | PG (g/kg) | others |
| Palm oil | 1 | 0.184 | — | — | |
| | 2 | — | 0.102 | 0.043 | |
| | 3 | — | 0.113 | 0.040 | |
| | 4 | 0.097 | 0.082 | — | |
| | 5 | 0.182 | 0.033 | — | |
| | 6 | 0.093 | 0.091 | — | |
| | 7 | — | — | — | unknown |
| | 8 | — | — | — | |
| | 9 | — | — | — | |
| Beef tallow | 1 | 0.091 | — | — | unknown |
| | 2 | 0.101 | — | — | |
| | 3 | 0.040 | 0.074 | — | |
| | 4 | — | 0.198 | 0.032 | |
| | 5 | — | 0.163 | 0.020 | |
| Margarine | 1 | 0.100 | — | — | |
| | 2 | 0.036 | — | — | |
| | 3 | 0.064 | — | — | |
| | 4 | 0.097 | — | — | |
| | 5 | — | 0.102 | — | |
| | 6 | — | — | — | |
| | 7 | — | — | — | unknown |
| | 8 | — | — | — | unknown |
| Shortening | 1 | 0.164 | — | — | |
| | 2 | 0.200 | — | — | |
| | 3 | 0.116 | — | — | |
| | 4 | 0.075 | — | — | |
| | 5 | 0.049 | 0.074 | 0.042 | |
| | 6 | — | 0.098 | — | |
| Lard | 1 | 0.176 | — | — | |
| | 2 | 0.134 | 0.036 | — | |
| <i>n</i> | 30 | 18 | 12 | 5 | 4 |
| \bar{X} | — | 0.1110 | 0.097 | 0.035 | |

로 BHT가 가장 높았고 그 다음이 96.39±0.1902로 BHA, 그 다음이 91.62±0.5869로 PG가 다소 낮음을 보였다.

2) 酸化防止劑의 定量

GC에 의해 각 검체중에 함유된 酸化防止劑의 현황과 정량결과는 Table 2와 Table 3과 같다

考 察

上記 실험결과에서 보는 바와같이 시판하고 있는 팜유 9종, 우지 5종, 마아가린 8종, 쇼팅 6종, 돈지 2종 총 30종 가운데 산화방지제를 사용한 검체가 24종이었으며 酸化防止劑를 사용하지 않은 검체가 6종으로 나타났다고 팜유에 있어서 BHT만 사용한 제품이 1件, BHA, PG를 혼합사용한 제품은 2件, BHT와 BHA를 혼합사용하고 있는 제품은 3件으로 나타났고 酸化防止劑를 사용하고 있지않은 제품도 3件으로 나타났다. 다른 peak가 검출된 검체가 1件 있었는데 어떤물질인가는 잘 알수는 없었다. 日本의 경우 佐藤洋子¹¹⁾ 등은 산화방지제 사용실태조사에서 118件중 산화방지제 BHT, BHA를 혼합사용한 검체가 59건, BHT만 사용한 검체가 7件으로 나타났으며 酸化防止劑를 사용하고 있지않은 검체가 77件으로 전체의 65.3%로 보고하였다.

함량은 BHT가 최저 0.093g/kg, 최고 0.184g/kg 수치를 나타냈으며 BHA는 최저 0.033g/kg, 최고 0.113g/kg, PG는 최저 0.040g/kg, 최고 0.043g/kg의 수치를 나타냈다. 또한 Table 3에서 보는 바와같이 검체번호 5의 palm油는 BHT, BHA를 병용 사용한 수치가 0.215g/kg으로 나타났다. 日本의 경우 佐藤洋子¹¹⁾ 등은 함량에서 BHT가 최저 0.003g/kg, 최고 0.244g/kg, BHA는 최저 0.005g/kg, 최고 0.092g/kg으로 나타났음을 보고하고 있다.

검체별로 보면 우지는 5件중 BHT만 사용한 검체가 2件, BHA만을 사용한 검체가 2件, BHT, BHA를 혼합사용한 검체가 1件, BHT, PG를 혼합사용한 검체가 2件으로 나타났으며 우지는 3個會社 제품이었는데 제품은 모두 각각 다른 종류를 혼합사용하고 있는 것으로 나타났으며 BHT는 최저 0.090g/kg, 최고 0.101g/kg, BHA는 최저 0.074g/kg, 최고 0.918g/kg의 數値를 보였으며 PG의 경우 최저 0.020g/kg, 최고 0.032g/kg으로 나타났다. 또한 1件의 檢體는 알 수 없는 다른 peak를 나타냈다.

마아가린은 BHT만 사용하고 있는 검체가 6件으로 가장 많았으며 BHA를 사용한 검체가 1件으로 나타났고 3件은 BHT, BHA, PG 어느것도 사용하지 않았으나 3件중 2件은 다른 종류의 산화방지제 peak를 나타냈고 10件중 PG를 사용한 검체가 한건도 없었음을 알 수 있었다. 량을 보면 BHT는 최저 0.036g/kg, 최고 0.100g/kg, BHA는 0.102g/kg으로 나타났다. 표기된

원료배합비율을 보면 마아가린의 원료는 옥배유를 가장 많이 사용하여 팜유, 우지, 식용경화유 등과 함께 혼합하여 사용하고 있었다.

소팅은 BHT만 사용한 검체가 4件, BHT, BHA, PG 3종의 酸化防止劑를 혼합사용한 검체가 1件, BHA만 사용한 검체가 1件으로 나타났으며 BHT는 최저 0.049 g/kg, 최고 0.200g/kg으로 나타났다. BHA는 최저 0.074g/kg, 최고 0.098g/kg으로 나타났으며 PG는 0.042g/kg으로 나타났다. BHT가 최고 0.200g/kg으로 나타난 검체는 우리나라에서 허용된 양의 최고 상한선으로 나타난 것이 특이했으며 Recovery를 고려하면 많은 양의 酸化防止劑를 사용한 것으로 생각되어 진다.

돈지는 BHT만 사용한 검체가 1件, BHT, BHA를 병용한 검체가 1件으로 나타났으며 BHT는 최저 0.134 g/kg, 최고 0.176g/kg으로 나타났으며 BHT, BHA를 병용사용시 그 양은 0.170g/kg으로 계산되었다.

未知(unknown) peak에 대해서는 우리나라에서 허용되지 않은 酸化防止劑로 생각되어지며 이러한 관점에서 볼 때 酸化防止劑 사용에 있어서 문제가 있다고 생각된다.

油脂중 사용되는 酸化防止劑는 18件(60%)로 BHT가 많았다. BHT, BHA를 병용하여 사용한 검체중 우리나라 허용기준 0.2g/kg을 초과한 검체가 6件中 1件(16%)로 나타났고 unknown peak가 검출된 것으로 보아 우리나라에서 허용되지 않은 산화방지제일 수도 있음을 전혀 배제할 수 없으므로 수입이나 添加시 검토하여야 할 문제로 생각된다.

結 論

本 실험에서 몇가지 결과를 얻었기 보고하고자 한다

1. 검체 30件중 40%인 12件이 BHT를 사용하였고 6.6%인 2件이 BHA를 사용하였으며 PG를 단독 사용한 검체는 한건도 없었다.

1. BHT와 BHA를 혼용사용한 검체는 palm oil 9件중 3件, beef tallow 5件중 1件, Shortening 6件중 1件, Lard 2件중 1件이며 Margarine에서는 없었다.

1. BHA, PG를 혼합 사용한 검체는 palm oil 9件중 2件, beef tallow 5件중 2件, Margarine과 Lard는 한건도 없었다.

1. BHT, BHA, PG를 혼용 사용한 검체는 30件중 3.3%인 1件이었다.

1. BHT, BHA, PG 모두를 사용하지 않은 검체 6件중 4件은 unknown peak가 검출되었다.

1. 酸化防止劑別로 보면 사용하였을 경우 BHT가 평

균 0.1110g/kg, BHA가 0.097g/kg, PG 0.035g/kg의 順으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 食用油脂中の 酸化防止劑의 系統分析法: 食衛誌 Vol. 22, No. 3 239-245 (1981).
2. 신희선 등: 最新 식품위생학, 251-253, 신희출판사 (1981).
3. B Denis Page: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 62, 1239-1246 (1979).
4. 酸化防止劑 BHA와 BHT의 毒性評價(WHO): New Fd. Ind., Vol. 21, No. 11, p.36-40 (1979).
5. 日本藥學會編: 위생시험법주해 345-350 (1980).
6. 노경배: 食品中 첨가물의 分析法연구, 국립보건연구원보(1980).
7. Daniel Swern: Baley's Industrial oil and fat products, 317-331 (1974).
8. Edward R. Cole: J. Agric. Food Chem. 719-724 (1982).
9. 和泉次天: 팜유 및 카카오脂의 食品에의 利用, New Fd. Ind, Vol. 21, No. 11, p.711 (1979).
10. 俊藤力雄: 食品添加物の 安定性에 對한 고찰. 每誌時報 Vol. 51, No. 5, p.11-16 (1980).
11. 佐藤洋子: 食品中の 酸化防止劑에 관한 연구(3보), 식위지 Vol. 13, No. 1, p.57-60 (1972).
12. 兼松 弘: 食用油脂中の 酸化防止劑의 동시정량법, 식위지 Vol. 14, No. 4, p.357-363 (1973).
13. 食用油脂中の Tert-butyl hydroquinone, BHA, BHT의 同時分析法.
14. 中里光男: 식위지 Vol. 21, No. 1, p.64-69 (1980).
15. K.J. Hammond: The Determination of Butylated Hydroxy anisole (BHA) Butylated Hydroxy Toluene (BHT) and Individual Gallate esters in fat and oils by high performance Liquid Chromatography, J. Assoc. Publ. Analysts, 16, 17-24. (1978),
16. B Denis Page: High Performance Liquid Chromatographic Determination of nine phenolic antioxidants in oils, Lard, and Shortenings, J.A.O. A.C, Vol. 62, No. 6, p.1239-1245.
17. X. T. Kurechi, al: et Studies on the antioxidants, J. Am, Oil, Chem. Soc., Vol. 57, No. 7, p. 216-219 (1980).

18. T. Kurechi et al: Studies on the antioxidants XI, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 57, No. 7, p. 220-223 (1980).
19. Kenneth. T. Hartman. et al: A Rapid G.C. Method of the determination of BHA and BHT in vegetable oils, J. Am, Oil. Chem. Soc., Vol. 47, p.7-10.
20. Edward R. Cole: Antioxidant Properties of Synthetic 5-hydroxy-1, 3-Benzodioxide Derivatives. J. Agric. Fd. Chem, (1982) 30, 719-724
21. 丸山武紀: 精油定量器에 의한 食品中の BHA, BHT의 分析, 식위지 Vol. 18, No. 3, 283-289.