韓國營養學會誌：第11卷 第 1 號
K.J.N., Volume11, Number 1, 1978

加熱食用油에 關한 硏究(Ⅱ)

—米강油의 流動性과 脂肪酸變化에 關해서—

慶尙大學 家政敎育科

金恩愛 · 鄭泰明* · 金幸子 · 朴載玉

=Abstract=

A Study on the Heated Edible Oils(II)

—Flow Properties and Changes of Fatty Acid Compositions on the Rice Bran Oil—

Eun-Ae Kim, Tae-Myoung Jeong*, Haeng-Ja Kim and **Jae-Ok Park**

Dept. of Home Economic Education, Gyeongsang National University

The effect of heating time (0 to 30 hours at 180±5°C) on the change of flow properties, fatty acid compositions and some other characteristics such as acid value, iodine value, peroxide value and density of purified edible rice bran oil were observed. Flow properties were measured with Maron-Belner type capillary viscometer. Newtonian motion was observed in non-heated oil and the oil heated for 5 hours but non-Newtonian motion was observed in the oil heated for more than 10 hours and at high shear stress. The fatty acid compositions were analyzed by gas liquid chromatography and all the components of fatty acids were reduced in amounts with extention of heating time. The acid value, peroxide value and density were increased but iodine value were decreased with extension of heating time.

Ⅰ. 緖 論

加熱油의 變性에 關한 問題는 여러가지 側面에서 널리 擧論되고 있으며 特히 加熱에 依한 營養價의 低下 및 毒性에 關한 硏究가 많다[1~5]. 그러나 기름이 液體인 만큼 加熱油의 變敗에 對한 所見을 얻기 위해서 流動性變化를 알아두는 일은 매우 重要한 일로 여겨진다. 著者들은 前報[6]에서 몇가지 食用油 即 大豆, 菜種, 米강, 옥수수, 들깨油의 流動特性에 關해서 報告한바 있으나 이들中 米강油는 餘他의 기름과는 特異하게 다른 傾向을 나타냈다. 即 未加熱油의 粘度가 가장 컸으며 加熱時間에 따라 粘度는 오히려 顯著하게 減少하고 5~20時間까지의 加熱에 依한 流動性의 變化가 全然없는 것으로 나타났다. 이것은 그 米강油中에 加熱에 依해서 分解되는 어떤 混入物에 基因되는 것으로 推定되었다. 本實驗에서는 이와같은 米강油의 流動特性을 좀더 밝히기 위해서 前報의 米강油試料를 잘 精製하여 썼으며 아울러 加熱時間에 따르는 各種特數의 變化와 脂肪酸의 組成이 어떻게 變하는가를 gas liquid chromatography (GLC)로서 分析한 끝에 若干의 所見을 얻었으므로 報告한다.

* 農化學科, Dept. of Agricultural Chemistry

Ⅱ. 實驗材料 및 方法

1. 試 料 油

南江油脂工業(晋州)에서 hexane 抽出法으로 얻은 米강油를 日本油化學協會의 基準油脂分析試驗法[7]에 依해서 精製하여 使用하였다. 精製前後의 特數變化를 Table 1에 表示한다.

2. 實驗方法

1) **流動特性**：위의 精製된 試料油 100 ml 씩을 300 ml 비커(직경 7 cm, 공기 접촉면적 : 38.5 cm^2)에 넣고 前報[6]와 같이 프로판까스로 180±5°C로 5~30時間 加

Table 1. Characteristics difference between crude and purified rice bran oil

	AV*	IV**	POV***	density
Crude oil	1.44	101.01	0.87	0.92
Purified oil	0.47	94.35	0.00	0.91

* AV……Acid Value.
** IV……Iodine Value (Wijs' method).
*** POV …Peroxide Value.

熱한後 Maron-Belner 型 粘度計[8]로서 30±0.5°C로 維持되는 恒溫조작에서 加熱時間에 따른 流動速度를 測定하였다. 流動特性을 얻기 위한 모든 計算역시 前報[6]에 따랐다.

2) **脂肪酸의 esterfication**: 加熱時間이 다른 기름들을 常法에 의해서 검화시키고 분리된 유리脂肪酸 0.5 g과 內部標準物質인 $C_{15:0}$ 脂肪酸 50 mg을 1% p-toluene sulfonic acid methanol 液으로 esterfication 하였다[9]. 生成된 脂肪酸 methylester는 acetone 溶媒로서 1%液이 되도록 調製하여 GLC에 使用하였다. 但 本實驗에 쓰인 米강油 脂肪酸에는 $C_{15:0}$ 酸의 peak가 나타나지 않는것을 미리 確認하였다.

3) **特數測定**: 特數測定은 日本油化學協會의 基準分析法에 따랐으며 그中 沃素價는 Wijs 法에 의했다.

4) **GLC 測定條件**: FID가 붙어있는 Shimadzu GC-4 BM 型(日本島津製作所) 器機로서 昇溫法으로 다음 條件으로 測定하였다. Column은 DEGS(1.5%) stainless, 2 m×3 mm ID, 檢出器는 Flame ionization Cetector, Column 溫度는 75~180°C(4°C/min), Detector oven 溫度는 200°C, Carrier gas(N_2)流速은 40 ml/min, H_2 gas는 80 ml/min이고 空氣는 650 ml/min였으며 chard speed는 5mm/min였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 流動特性

Fig. 1은 精製된 試料油의 加熱時間別 shear stress에 對한 粘度의 依存性 即 流動性을 30°C에서 測定한 deta를 前報[6]와 같은 方法으로 處理하여 plot한 結果이다. 未加熱油와 5時間 加熱油에 있어서는 本實驗의 모든 shear stress에서 Newton 運動을 하고 있으며 또이 加熱時間 間隔에서 粘度變加가 가장 甚한 것을 볼 수 있다. 10時間 以上 30時間까지의 加熱油에 있어서는 다같이 높은 shear stress에서 非 Newton 運動을 나타내고 있으며 이것은 前報[6]의 大豆, 菜種, 옥수수 및

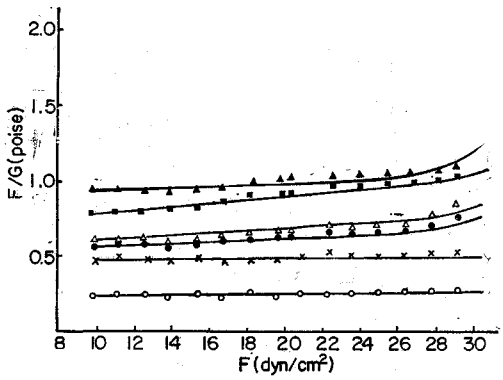

Fig. 1. Flow properties of rice bran oil.
-○- non heated oil. -×- 5 hour heated oil.
-●- 10 hour heated oil. -△- 15 hour heated oil.
-■- 20 hour heated oil. -▲- 30 hour heated oil.

들깨기름과 多少의 程度差는 있지마는 비슷한 傾向이라고 볼 수 있다. 10時間과 15時間 사이에서는 가장 적은 粘度差를 보이고 있는데 이것은 glyceride의 異性化 및 脂肪酸의 重合等의 化學的變化가 적게 일어났기 때문인 것으로 推定된다. 한편 20時間 加熱油의 粘度變化를 보면 前報[6]에서 같은 時間으로 加熱한 어느 기름보다도 낮은 粘度를 나타내고 있는것이 特異했다. 그러나 未精製 米강油가 前報[6]에서 보이던 것과 같이 未加熱油가 가장 높은 粘度를 나타내고 加熱油가 낮은 粘度를 示顯하는 것과같은 現象은 精製된 米강油에서는 이미 볼 수 없었다.

2. 特數의 變化

加熱時間에 따르는 酸價(A.V)의 變化를 Fig. 2에 表示한다.

大體로 加熱時間에 따라 A.V는 增加하고 있으나 特히 10時間과 15時間 사이의 增加率이 현저하여 같은 加熱區間에서 流動性의 變化가 적은 것과는 대조적이었다. 이것은 이 區間에서 glyceride의 加水分解는 많이 일어났으나 流動性變化의 要因이 될만한 變化는 적었다고 볼수밖에 없다. 本試料油의 酸化變化는 大豆油, 菜種油, 綿實油[10]와 比較할때 그 어느것보다 높았다.

沃素價(I.V)의 變化는 Fig. 3에 나타냈으나 加熱時間에 따라 減少하는 傾向이다.

15時間까지의 加熱에서는 급격한 減少인데 比하여 15時間부터 30時間까지는 比較的 완만한 減少率을 보이고 있다. 減少幅은 94에서 86까지 8에 不過했으나 金光[11]등이 大豆油를 30時間 加熱했을 때 121에서 83까지의 38에 比하면 두드러지게 적은 편이었다. 一般的

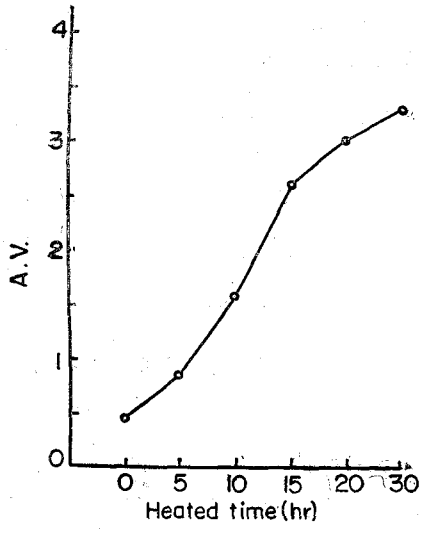

Fig. 2. Changes of Acid Value.

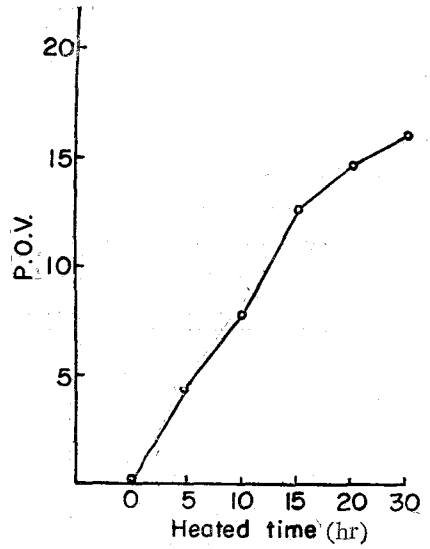

Fig. 4. Changes of Peroxide Value.

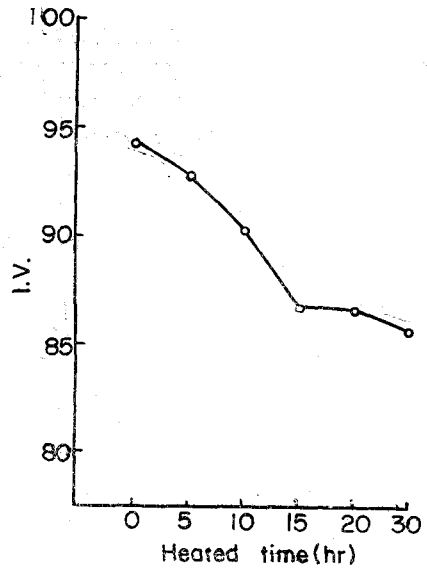

Fig. 3. Changes of Iodine Value.

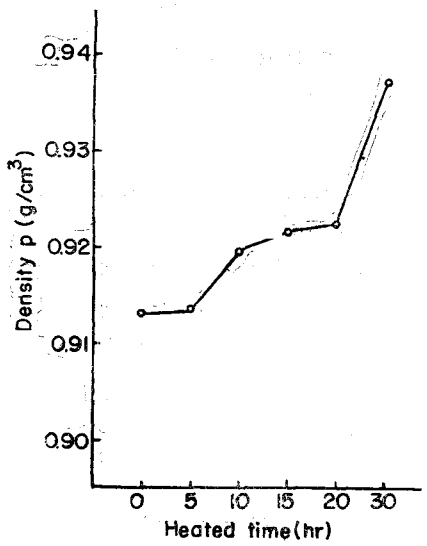

Fig. 5. Changes of Density.

으로 加熱油의 酸化重合的 變質은 그기름의 最初의 沃素價와 密接한 關係가 있는 것으로 알려져 있으나 本試料油는 最初의 沃素價가 낮은 便이였으며 따라서 變質도 적게 일어나는 것으로 보아진다.

過酸化物價(P.O.V)의 變化는 Fig. 4로서 表示했다.

酸化는 加熱時間에 따라 增加하고 있다. 역시 金光등[10]에 의한 大豆油와 菜種油를 20時間까지 加熱했을 때의 過酸化物價의 變動을 보면 15時間에서 peak를 나타내고 그後 갑자기 減少하여 過酸化物의 分解가 일어나는 것을 나타내고 있으나 本實驗에서는 30時間까지 연속增加를 보이고 있을 뿐이다.

過酸化物은 加熱油의 毒性의 큰 原因으로 간주되고 있으나 Crampton[12]은 過酸化物價가 100以下에서는 rat에 對해 나쁜 症狀이 없는 것으로 報告되고 있으나 松尾[13]는 過酸化物價 30以上의 油脂는 食用油로서 使用하지 말것을 提案하고 있다.

密度變化는 Fig. 5에 提示한다.

20時間과 30時間 사이에서 顯著한 增加率을 나타내고

있으며 大體로 密度는 粘度와 相關關係가 있는 것으로 보아지나 上記 加熱區間에서는 그렇게 두드러진 粘度變化가 없는것은 特異한 現象이다.

3. 脂肪酸組成의 變化

脂肪酸組成變化를 보기 위해서 GLC로서 그려진 chromatogram의 內部標準物質인 $C_{15:0}$ metloy late peak의 面積(1.00)을 基準으로 해서 未加熱油의 脂肪酸面積比를 求한後 脂肪酸의 組成을 따로 總面積에 對한 比로서 計算하였다. 加熱時間別 脂肪酸變化는 未加

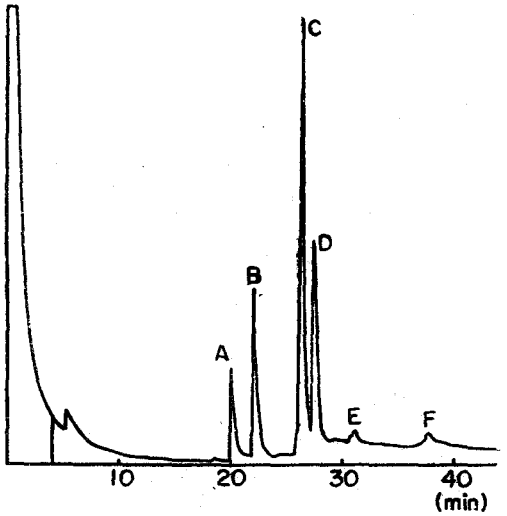

Fig. 6. Gas liquid Chromatogram of fatty acids in non heated oil.

熱油의 各해당 脂肪酸面積에 對한 比로 換算하여 表示하였으며 그 結果를 Table 2에 表示했다.

加熱時間의 增加에 따라 모든 脂肪酸이 漸次로 減少하고 있다. 이러한 傾向은 大田[10]등의 大豆油脂肪酸變化에서도 볼 수 있었다. 30時間까지의 加熱을 通해서 減少率이 가장 높은 것은 二重結合 3個를 갖는 linolenic acid이며 이것은 未加熱油中의 含量의 大部分이 重合體로 變한 것으로 推定된다. 그러나 最初의 含量이 적었던만큼 이것이 全體의 流動性이나 沃素價등에 미치는 영향은 적었을 것이다. 含量이 가장 높은 oleic acid는 比較的 낮은 減少率을 나타내고 있으며, 金光[11]등의 加熱大豆油에서 가장 높은 減少率을 보였던 linoleic acid는 本實驗에서는 linolenic acid보다는 훨씬 낮은 減少率이었다. 아무튼 加熱油에 있어서 不飽和度가 높은 脂肪酸이 dimer 또는 trimer로서 變하기 쉽다는 것은 充分히 납득할 수 있는 일이다. 加熱油의 變質에서 脂肪酸의 變化는 營養價와도 깊은 關係가 있는만큼 앞으로 더욱더 追求되어야 할 問題라고 생각된다.

Ⅳ. 結　　論

1. 前報에서 精製하지 않은 米강油에서는 5時間 加熱했을 때 未加熱油보다 낮은 粘度(높은 流動性)를 보였고, 5時間 以上 20時間까지 加熱했을 때는 流動性에 變化가 없었는데 精製된 米강油에서는 이러한 現象은 없었다.

2. 精製米강油는 未加熱 및 5時間까지 加熱했을 때는 全 shear stress 區間에서 Newton 運動을 보였으나 10時間 以上의 加熱에 있어서는 높은 shear stress에 있어서 非 Newton 運動을 나타냈다.

3. 30時間까지의 加熱을 通해서 총체적인 流動性變化는 적은 便이고 10時間과 15時間 및 20時間과 30時間의 區間에서 그 變化가 特히 적었다.

4. 모든 脂肪酸成分은 加熱時間에 따라 減少되는 傾

Table 2. Composition(%) of fatty acid at various heating times

Heated time (hr) / Fatty acids	0	5	10	15	20	30	decreasing ratio(%)*
$C_{16:0}$	19.0	18.6	18.3	15.5	14.8	14.0	26
$C_{18:0}$	trace	trace	trace	trace	trace	trace	
$C_{18:1}$	40.4	39.9	39.4	28.9	28.9	28.1	30
$C_{18:2}$	24.0	23.3	21.4	18.2	17.4	15.3	36
$C_{18:3}$	8.3	5.8	4.4	2.1	1.4	0.8	90
$C_{20:0}$	8.3	7.3	6.6	6.2	5.6	5.5	34
Total	100.0	94.9	90.1	70.9	68.1	63.7	

* Decreasing ratio of each component fatty acids in the oil heated for 30 hours, against respective fatty acids in non-heated oil.

向이었으며 特히 linolenic acid의 減少率이 컸고 不飽和脂肪酸의 減少率은 적은 便이었다.

5. 酸價. 過酸化物價 및 密度는 모두 增加했으나 過酸化物價는 分解하는 일이 없이 연속 增加를 보인것이 特異했고, 密度에 있어서는 特히 20~30時間 區間에서 급격한 增加率을 보였다.

6. 沃素價는 減少했으나 그率은 낮은 便이었다.

(本實驗에서 여러가지 助言을 주신 申甲徹 先生, 그리고 GLC를 지원해주신 梁敬錫先生께 감사드립니다.)

文　　獻

1. 大藤武彦, 金田尙志：重合油の 構造と 營養價に關する研究(第6報). 熱酸化重合油の 有毒成分の分別(その II)油化學, *21:13, 1972.*
2. 大藤武彦, 櫻井和惠 金田尙志：重合油の 構造と 營養價に 關する研究 (第7報) 熱酸化重合油の 生體內呼吸なうびに移行程度. *Ibid, 21:68, 1972.*
3. 梶本五郎, 向井克憲：變敗油の 毒性(第9報) 加熱劣化大豆油の 脂肪酸重合物の 消化性. *Ibid, 19: 66, 1970.*
4. 松尾登：油脂の 加熱による 變性(總說). *Ibid, 12: 261, 1963.*
5. 吉田弘美, 芝原章, 梶本五郎：變敗油の 毒性(第17報) 熱酸化重合油の 投與時の ラット組織脂質成分とトリグリ セリド 組成に對するトコフエロールの効果. *Ibid, 24:575, 1975.*
6. 金恩愛, 申甲徹, 金幸子, 朴載玉：加熱食用油에 關한 研究(I) 大豆, 菜種, 米강, 옥수수, 들깨油의 流動性에 關해서. 韓國營養學會誌, *10:131, 1977.*
7. 日本油化學協會編基準, 油脂分析試驗法, 日本朝倉書店, *pp. 63-64, 1966.*
8. Maron, S.H. and R.J. Belner: *Low Shear Capillary Viscometer with Continuously Varying Pressure Head. J. Applied Physics, 26:1457, 1955.*
9. 日本製油會社研究所, ガヌワロヌトグラフイートよる脂肪酸. 定量分析法, 改訂案, 第*701*號 *1964.*
10. 金光聰子, 宮川金二郎：加熱油の 流動特性(第*1*報) 棉實油 大豆油, なたお油の流動特性. 家政學雜志 *26:571, 1975.*
11. 金光聰子, 宮川金二郎：加熱油の 流動特性(第2報) 大豆油の 流動特性と 脂肪酸の 重合度. *Ibid, 27: 24, 1976.*
12. Crampton, E.W., et al.: *J. Nutrition, 49:333, 1953.*
13. 松尾登：油脂の 酸化および加熱による 變性(總說) 營養と 食糧, *25:579, 1972.*
14. 大田靜行, 岩田直樹, 向井明, 江井仁：食用油の加熱による 揮發性成分にブこ(第*4*報) 劣化の 程度の異なる 大豆油からの 揮發性生成物, 油化學, *12: 403, 1963.*