

가열산화중의 콩기름의 유동학적 연구

신애자 · 김동훈

고려대학교 식품공학과

Studies on Thermal Oxidation of Soybean Oil : Changes in Some Rheological Properties of a Soybean Oil during Thermal Oxidation

Ae-Ja Shin and Dong-Hoon Kim

Department of Food Technology, Korea University, Seoul

Abstract

In the present study, an attempt was made to investigate the characteristics of rheological properties of a thermally oxidized soybean oil. Various flow curves of the oxidized oils were obtained using a broad range of shear rate (452-904 rpm). The flow curves showed the characteristics of thixotropic flow, and as temperature decreased (range: 13-37°C) they demonstrated increasingly stronger thixotropic properties. A thixotropic slope similar to the coefficient of thixotropy was applied to the rheological characteristics of the thermally oxidized soybean oil to predict its rheological properties quantitatively at an equilibrium state. The empirical formula with the thixotropic slope was found satisfactory in predicting the Non-Newtonian behavior of the thermally oxidized soybean oil.

서 론

식용유지의 유동학적 성질은 식용유지 자체로써도 물론이거니와 각종 혼합유나 가공식품 제조시에서도 매우 중요한 특성으로 볼 수 있다. 특히 콩기름으로 튀김식품을 만드는 경우 콩기름은 공기중의 산소와 접촉하여 급격한 산화반응을 일으킨다. 이때 영양의 손실 뿐 아니라 중합반응등의 화학적 변화가 일어난다. 이로 인한 유동학적 특성의 변화는 조리상의 문제뿐만 아니라 튀김식품들은 먹을 때 입안에서 느끼는 촉감에 큰 영향을 미친다. 그리고 유동학적 특성은 식품가공상의 여러조작, 즉, 가열, 열 교환, 여과 그리고 수송등에 직접 영향을 준다.

식용유지의 점성을 비롯한 유동학적 연구는 이상과 같은 이유 때문에 꾸준히 실시되어 왔다. 즉 Rescorla와 Carnahan⁽¹⁾은 30여종의 유지류의 100°F와 210°F에서의 점도를 측정보고 하였으며, 또한 점도와 측정온도 사이의 관계식을 제시하고 있다. 한편 Formo⁽²⁾는 유지와 지방산의 물리적 특성을 다루는 가운데 각종 지방산, 지방산 에스터 및 트리글리세라이드의 점도와 그 구조사이의 관계를 설명하고 있다.

한편 대부분의 식용유지는 일반적으로 뉴우톤 유체의 성질을 갖고 있으나 어느 한계 이상의 전단속도 (limiting rate shear)가 가해졌을 때는 비뉴우톤 유체의 특성을 나타내는 사실이 여러 연구자들⁽³⁻⁵⁾에 의해서 보고되고 있다. Weltman⁽⁵⁾에 의하면 아마인유는 대부분의 광물유의 경우와 마찬가지로 높은 전단속도에서는 텍소트로피(thixotropy)의 유체특성을 나타내며, 이는 기름속의 분자집합체들의 위치 변동에 따른 것이라고 보고하고 있다. 그러나 가열산화된 식용유지에 대한 유동학적 성질에 대해서는 별로 연구되어 있지 않은 듯하다. 국내에서 튀김식품의 소비량이 증가함에 따라 튀김에 사용된 식용유지의 유동학적 성질의 연구는 앞으로 더 중요해질 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 가열산화된 콩기름의 유동학적 특성을 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에서 사용한 식용유는 시판중인 식용정제 콩기름(농방유량 주식회사 제품)이었으며, 실험직전의

이 공기름의 과산화물가, 산 가 및 요오드가는 각각 4.3 meq/kg, 0.11 및 130.0 이었다.

가열산화유지 시료의 조제

본 연구에서는 전술한 300 ml의 공기름을 신등⁽⁶⁾이 사용한 것과 같은 실험장치내에서 120 ml/min의 공기 주입속도로 180°C에서 가열산화시켰다. 한편, 예비실험을 통해서 산화정도가 심하지 않은 공기름은 한계 전단속도가 높았으며, 반면에 산화정도가 심한 경우에는 높은 전단응력이 요구되었음을 알 수 있었다. 따라서 측정계의 제한범위와 예비실험의 결과를 고려하여 본 연구에서는 180°C에서 7시간 가열 산화시킨 공기름을 택하였으며 이를 대상으로 유동특성을 고찰하였다.

유동학적 성질의 측정

이상의 가열산화된 공기름의 유동학적 성질을 조사하기 위하여 Rheotron rheometer (Brabenda, Co., W. Germany)를 사용하였다.

본 실험에서는 또한 Couette A-1 측정계를 사용하였으며 이 장치의 외부 실린더의 내경은 5.6 cm 그리고 내부 실린더의 외경은 5.4 cm이며 높이는 8 cm였다.

Rheometer에서의 속도의 변화는 전단속도를 임의적으로 연속적으로 변화시키면서 전단응력 관계를 고찰할 수 있는 연속변화법과 주어진 일정한 전단속도를 순간적으로 계(system)에 전달시켜 측정시간에 따라 전단응력의 변화를 고찰할 수 있는 사전조건 설정법이 사용되었다.

본 실험에서 얻은 유동곡선들은 모두 X-Y recorder에 자동적으로 기록되었다. 즉, X축에는 전단속도(γ), Y축에는 전단응력(τ)의 상대적 값들이 기록되었다. 이상의 값들은 다음과 같은 관계식에서 부터 계산되었다.

$$\gamma = N \cdot X \text{ (sec}^{-1}\text{)} \dots\dots(1)$$

$$\tau = B \cdot S \cdot Y \text{ (dyn/cm}^2\text{)} \dots\dots(2)$$

여기서 N는 rpm, X는 전단속도 상수, B는 감도 (sensitivity) 범위, Y는 전단응력 상수, 그리고 S는 좌표계의 눈금크기를 나타낸다.

본 연구에서 사용한 측정계는 Couette A-1였으므로 뒷식에 적용한 X, Y 값들은⁽⁷⁾ 각각 X=2.985 와 Y=1.338 였다.

한편, 식(1)과 (2)로부터 계산된 γ 와 τ 를 사용하여 유동곡선을 작성하였다. 평형점도는 이 경우

$$K = \frac{B \cdot S \cdot K}{N}$$

$$K = \frac{Y}{X} = \text{viscosity constant} \dots\dots(3)$$

과 같이 표시된다.

결과 및 고찰

유동곡선

본 연구에서 120 ml/min의 공기주입속도를 유지하면서 180°C의 가열산화온도에서 7시간 가열 산화시킨 시료 공기름의 10.5°C에서의 전단응력과 전단속도 사이의 관계를 표시한 유동곡선은 Fig.1과 같았으며 틱소트로피유체의 성질을 나타냈었다. 이 실험결과를 일반유지에서 한계전단속도 이상에서는 틱소트로피의 유동학적성질을 보여 주었다는 Weltmann^(5,8)의 실험결과들과 비슷한 결과였다.

이와같이 가열산화된 공기름이 틱소트로피 유동학적 특성을 보여 준것은 가열산화과정중 중합반응에 의하여 형성된 고분자 물질들의 분자량 분포, 모양, 그리고 크기 등에 의해서 유동학적 특성이 달라졌기 때문이다. 즉, 공기름내의 이들의 집합체의 구조가 전단 (shearing)에 의하여 파괴와 회복이 연속적으로 일어날 것이므로 비뉴우톤 유동학적 특성을 갖게된다.

본 연구에서 가열산화시킨 공기름의 중합반응의 정도를 알기 위하여 평균분자량을 light scattering (KMX-6, Chromatit, U.S.A.)에 의해 측정된 결과는 Table 1과 같았다.

이와 같이 고온(180°C)에서 가열산화된 공기름의 분자량이 산화시간에 따라 크게 증가한 것은 공기름내에서의 중합반응이 빠르게 일어났음을 의미한다.

회복시간

이상의 가열산화된 공기름의 틱소트로피 유체의 성질을 좀더 자세히 고찰하기 위하여 이 시료 공기름에

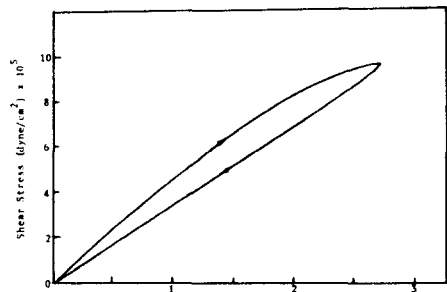


Fig.1 Flow curve of the themally oxidized soybean oil / (oxidation temperature : 180°C, oxidation time : 7 hours, air flow rate : 120(ml/min), Measured at 10.2±0.2°C

Table 1. Equivalent molecular weights of the thermally oxidized soybean oil at various oxidation times

Thermal oxidation time in hr (oxidation temperature 180°C)	1	3	4	5	6	7
Equivalent molecular weight	957	1,861	2,192	3,270	3,871	4,350

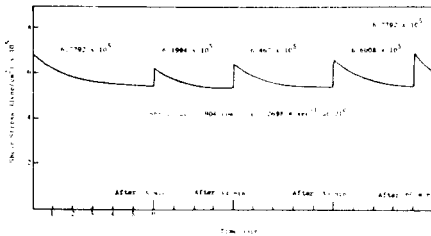


Fig. 2 Changes of the shear stress of the thermally oxidized soybean oil after various time intervals at a constant shear rate of 2698.4sec⁻¹ (904 rpm) (oxidation temperature: 180°C, oxidation time: 7h, air flow-rate: 120ml/min)

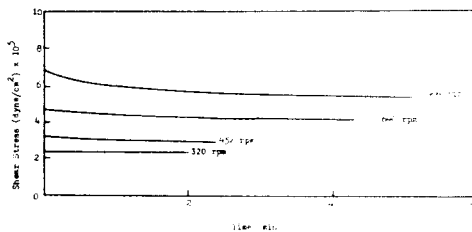


Fig. 3 Shear stress-time curves of the thermally oxidized soybean oil at various constant shear rates (oxidation temperature: 180°C, oxidation time: 7h, air flow-rate: 120ml/min)

순간적으로 904 rpm, 즉, 2,698.4sec⁻¹의 전단속도를 적용하고 평형에 도달케 한후 일정기간동안 전단속도의 적용을 중지시킨후 다시 전술한 전단속도를 적용하는 과정을 반복하였었다. 그 결과 Fig 2에서 볼 수 있듯이 이 시료 콩기름의 유동학적 성질은 5분을 경과한 후 점차 그 원래의 특성을 회복하며, 30분 경과한 후에는 그 원래의 특성의 대부분을, 한편 1시간 후에는 그 특성을 완전히 회복함을 알 수 있었다. 이같은 현상은 텍소트로피 유체의 특성중의 하나로 볼 수 있다⁽⁹⁾.

평형유동곡선

가열산화된 콩기름의 온도를 24°C로 일정하게 할때 주어진 회전수, 즉, 일정 전단속도에서의 측정시간에 따른 전단응력의 변화는 Fig. 3과 같았다. 여기서 보는 바와 같이 전단속도가 320 rpm 이하에서는 측정시간에 따른 점도의 변화는 없었으며 뉴우톤 유체의 특성을 나타냈었다. 따라서 24°C에서의 한계전단속도 (limiting of shear rate)가 320 rpm임을 의미한다. 이

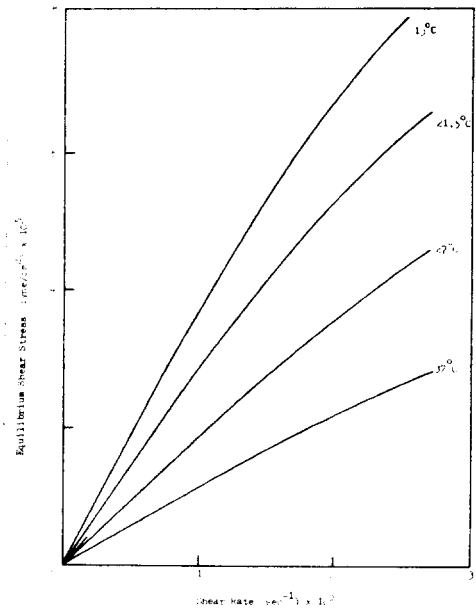


Fig. 4 Equilibrium shear stress vs. shear rate curves of the thermally oxidized soybean oil obtained at various constant temperatures (oxidation time: 7hrs, air flow-rate: 120ml/min)

와같은 한계전단속도의 범위내에서는 전술한 바와 같이 뉴우톤 유체 특성을 나타냈으나 전단속도가 320 rpm을 넘었을 때는 전단속도가 증가할수록 이에 대응하는 전단응력의 감소율이 현저하였다. 즉, 텍소트로피 유체의 성질이 점차 뚜렷해지는 것을 알 수 있었다. 또한 전단속도가 클수록 평형전단응력값에 도달하는데 소요되는 시간이 길어짐을 알 수 있었다. 한편, 회전수 904 rpm에서 전단응력이 평형에 이르는 시간은 약 240 초였다.

Fig. 3에서 보는 바와같이 본 연구의 실험범위내에서 최고의 회전수인 904 rpm (2,698.4 s⁻¹)에서 전단시간이 240 초이상인 경우에는 전단시간에 관계없이 거의 일정한 전단응력을 보여 주었다. 이는 중합반응 생성물의 구조회복과 파괴의 속도가 평형상태에 도달 하였음을 의미한다. Fig. 3에서와 같이 주어진 측정 온도(항온상태)에서 얻어진 평형상태의 전단응력과 이에 상응하는 일정 전단속도와의 관계는 Fig. 4와 같았다. 이 유동곡선은 시간에 무관한 평형유동곡선이다. 그리고 일정온도, 일정 전단속도에서 형성된 평형상태로부터 계산된 평형점도(equilibrium viscosity)와의

관계는 Fig. 5와 같았다. 여기서 보는바와 같이 점선으로 표시된 부분이 한계 전단속도를 의미한다. 한계 전단속도 이상에서는 Fig. 6에서 보는바와 같이 대수 좌표계에서 직선으로 표시되므로

$$\eta_e \propto \gamma^{n-1}$$

와 같은 관계식으로부터 텍소트로피유체의 특성을 고찰하였다. 여기에서 η_e 는 평형점도, γ 는 전단속도, 그리고 기울기 $n-1$ 은 Dintenfass⁽¹⁰⁾에 의해서 텍소트로피 기울기(thixotropic slope)라고 정의된 바 있으며, 텍소트로피계수(coefficient of thixotropy)와 유사성이 있다. 여기서 $n-1$ 일 때는 뉴우톤 유체특성을 나타낸다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 일정 전단속도에서는 측정온도가 낮을수록 이에 상응되는 전단응력이 컸다. 반면에 측정온도가 높을수록 시료 공기류의 유동학적 성질은 텍소트로피의 성질에서 뉴우톤 유체로 접근함을 보

여주고 있다. 이와같은 결과를 요약하면 Table 2와 같다. 즉, 한계전단속도는 점도가 높을수록, 온도가 낮을수록 감소하고 반면에 텍소트로피유체의 특성이 강하게 나타나는 경향을 보여 주었다. 이와같은 결과는 Weltmann⁽⁵⁾이 여러 유체를 대상으로 텍소트로피상수를 측정온도에 따라 고찰한 결과와 같은 경향을 보여주고 있다.

요 약

가열산화된 식용 콩기름시료(가열온도 : 180°C, 가열시간 : 7시간, 공기주입속도 : 120 ml/min)를 여러 측정온도에서 320 rpm에서 904 rpm의 넓은 전단속도 범위에서 그 유동곡선을 얻어 그 유동학적 특성을 조사하였던바 텍소트로피 유체의 특성을 나타냈었다. 또한 전단속도가 증가함에 따라, 그리고 측정온도가 낮아짐에 따라(측정온도범위 : 13~37°C) 텍소트로피의 유체특성을 더 강하게 나타냈었다. 한편 가열산화된 콩기름 시료의 유동학적 특성을 반복하여 측정하고자 할 때에는 최소한 1시간 이상의 "휴식기"를 두어야 그 유동학적 특성이 완전히 회복됨을 알 수 있었다. 평형 상태에서 가열산화된 콩기름 시료의 유동학적 특성을

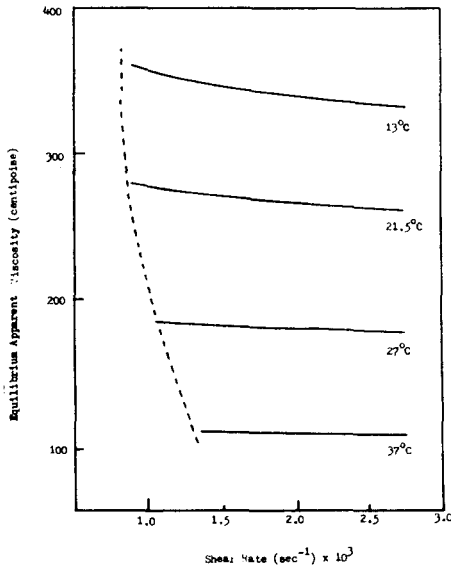


Fig. 5 Changes of the equilibrium apparent viscosity of the thermally oxidized soybean oil with shear rates at various constant temperatures (oxidation time: 7hrs, air flow-rate: 120ml/min)

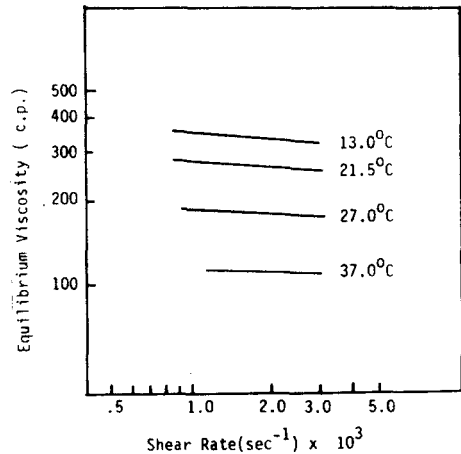


Fig. 6 The variation of equilibrium apparent viscosity with shear rate

Table 2. Limiting rate of shear and effect of temperature on rheological properties

Max. shear rate (rpm)	Temp. (°C)	Limiting rate of shear (rpm)	η (from thixotropic slope)
900	13	—	0.9237
900	21.5	283	0.9374
900	24	320	0.9462
900	27	339	0.9574
900	37	452	0.9708

정량적으로 나타내기 위해서 텍소트로피계수 (coefficient of thixotropy) 와 유사성이 있는 텍소트로피 기울기 (thixotropic slope) 를 적용하였으며 이들은 유동학적 특성에 관한 본 연구의 실험결과들을 만족스럽게 예측하여 주었다.

문 헌

1. Rescorla, A.R. and Carnahan, F.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**(10), 1212(1936)
2. Formo, M.W.: in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, vol.1., p.178(1979)
3. Sims, R.P.M.: in *Autoxidation and Antioxidants*, Lundberg, W.O. (ed.), Interscience Publishers Co., Inc., New York, vol.11, p.632(1962)
4. Perpins, E.G.: *Food Technol.*, **14**, 508 (1960)
5. Wetmann, R.N.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**(10), 272(1948)
6. 신애자, 김동훈: 한국식품과학회지, **14**, 257(1982)
7. Brakender: Instruction manual, Rheotron.
8. Weltmann, R.N.: *Ind. Eng. Chem.* **35**, 424(1943)
9. Bauer, W.H. and Collins, E.H.: *Thixotropy and Dilatancy in Rheology*, Frisch, F.R. (ed.), Academic Press, New York, vol.4, p.423(1967)
10. Dintenfass, L.: *Kolloid. Z.*, **163**, 48(1959)

1985년 1월 15일 접수