

# 알칼리 精製와 에스테르화에 의한 미강유의 熱安定性的의 比較

김현구 · 신동화 · 신호선\*

농어촌개발공사 종합식품연구원 · \*동국대학교 식품공학과

## Comparison of Thermal Stability of Alkali Refined and Esterified Rice Bran Oils

Hyun-Ku Kim, Dong-Hwa Shin and Hyo-Sun Shin

Food Research Institute AFDC, Suwon, \*Department of Food Technology, Dongguk University, Seoul

### Abstract

The alkali refined rice bran oil (ARBO) and the esterified rice bran oil (ERBO) with glycerol were compared for their thermal stabilities at 150°C and 180°C, respectively. The acid value gradually increased in ARBO during heating period but increased slowly in ERBO-2 and declined gradually in ERBO-1. The peroxide value was somewhat fluctuated during heating period, and the maximum peroxide value in all samples was 13.3 meq/kg. TBA value was sharply increased for the first 10 hr. heating and slowed down thereafter for all samples but ERBO were intensely colored after the heat treatment. The TG ratio of the oils after 90 hr. heating was not different at 150°C but ERBO was 2-7% higher ratio of TG than ARBO at 180°C. The oxidative stability of ARBO was twice higher than ERBO according to the result of active oxygen test.

### 서 론

식용유지를 일반적으로 튀김으로 사용할 때는 약 140~200°C 내외로 가열되므로<sup>(1)</sup> 열산화, 가수분해 및 분해반응이 일어나는 한편, 發煙, 發泡 및 着色 등 열화현상이 나타난다.<sup>(2-4)</sup> 따라서 가열산화에 의한 유지의 물리화학적 성질의 변화<sup>(5)</sup>는 매우 중요하다. 그리고 유지의 가열산화 중에는 자동산화에 비하여 과산화물이 급격하게 형성되며,<sup>(6)</sup> 과산화물은 각종 휘발성 물질<sup>(7)</sup>과 중합체<sup>(8-10)</sup>를 형성하고 영양가의 감소<sup>(8,11)</sup> 및 독성물질<sup>(10-11)</sup>을 형성한다. 그러나 미강유는 리놀렌산 함량이 낮고 토코페롤 및 페룰산(ferulic acid)과 같은 산화방지제의 함량이 높아서<sup>(12,13)</sup> 다른 식물성기름에 비하여 비교적 산화 안정성이 높다. 미강유에 대한 열안정성 시험은 김등<sup>(14)</sup>과 장등<sup>(15)</sup>이 연구한바 있는데, 이들은 글리세린을 첨가하여 미강유 중에 함유된 유리 지방산을 에스테르화한 미강유를 사용한 결과 거품, 점도 및 색도 등의 물성에 있어서 문제점이 많은 것으로 보고되었다.

따라서 본 연구에서는 미강유중의 유리 지방산을 분리 제거하는 공법으로 알칼리 처리에 의하여 정제된 미강유와 글리세린을 처리하여 에스테르화하여 탈산 정제된 미강유의 열안정성을 비교하였기에 그 결과를

보고한다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험에 사용한 미강유는 前報<sup>(17)</sup>와 같다.

#### 실험조건

가로, 세로 및 높이가 35 cm × 24 cm × 20 cm 되는 恒溫油槽에 미강유를 9 l씩 넣고 온도를 150°C 와 180°C 로 조절하여 90 시간 연속가열하면서, 시료는 5, 10, 15, 30, 60 및 90 시간 경과 후 각각 채취하여 분석하였다.

#### 이화학적 항수

시료유지를 가열하였을 때, 산 값(acid value), 과산화물 값(peroxide value), 색도(color)는 前報<sup>(17)</sup>와 같은 방법으로 측정하였으며, AOM(active oxygen method)은 AOCS의 Cd 12-57<sup>(16)</sup>에 따라서, TBA 값은 Sidwell 등의 방법<sup>(18)</sup>에 따랐다.

#### 중성지방질의 분별 및 정량

시료유지를 가열하였을 때, 중성지방질의 분별 및 정

량은 前報<sup>(17)</sup>와 같다.

결과 및 고찰

가열중의 산 값, 과산화물 값 및 TBA 값의 변화 시료 미강유를 가열하였을 때 시간 및 온도에 따른 산 값, 과산화물 값 및 TBA 값의 변화는 Fig. 1~3 과 같다.

산 값은 알칼리정제 미강유에서는 초기 0.10에서 150°C 및 180°C에서 90 시간 가열 후는 각각 0.91 과 0.95로서 가열시간에 따라 증가하는 경향을 보였고, 글리세린처리미강유는 초기 1.75에서 150°C에서 90 시간 가열후 1.94, 180°C에서는 1.80으로서 완만한 증가추세를 보였으며, 또다른 글리세린처리 미강유는 초기 2.71에서 150°C에서 90 시간 가열후 2.07 및 180°C에서 1.97로서 글리세린처리 미강유에서는 150°C에서 180°C보다 산 값이 높게 나타났다. 이와같은 결과는 알칼리정제 미강유에서는 김등<sup>(14)</sup> 및 신<sup>(19)</sup>의 보고와 유사한 경향을 나타냈으나 일부 글리세린처리 미강유에서는 초기 산 값에서 가열시간이 경과함에 따라서 오히려 산 값이 감소하였는데 이는 글리세린처리 미강유중에 상당량 잔존하고 있는 유리 글리세린이 지방산과 결합하여 에스테르화 되기때문인 것으로 추측된다. 과산화물 값은 알칼리정제 미강유에서 초기 1.09에서 가열시간이 경과함에 따라서 150°C에서는 60 시간

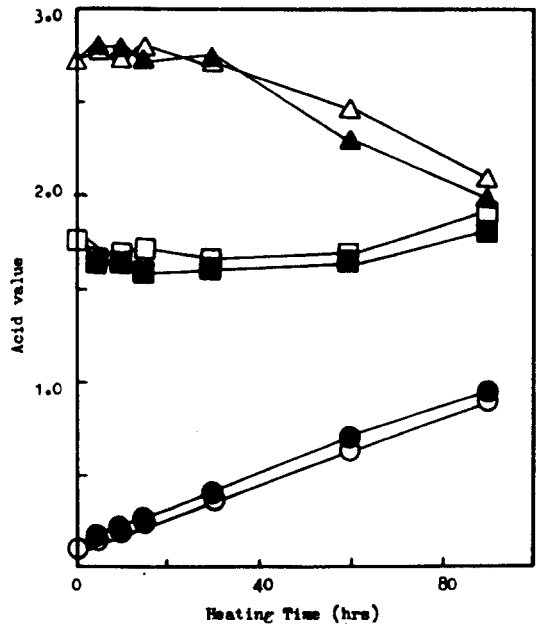


Fig.1 Effect of heating time and temperature on the acid value of alkali refined and esterified rice bran oils

- : alkali refined rice bran oil (ARBO, 150°C)
- : alkali refined rice bran oil (ARBO, 180°C)
- △—△ : esterified rice bran oil (ERBO-1, 150°C)
- ▲—▲ : esterified rice bran oil (ERBO-1, 180°C)
- : esterified rice bran oil (ERBO-2, 150°C)
- : esterified rice bran oil (ERBO-2, 180°C)

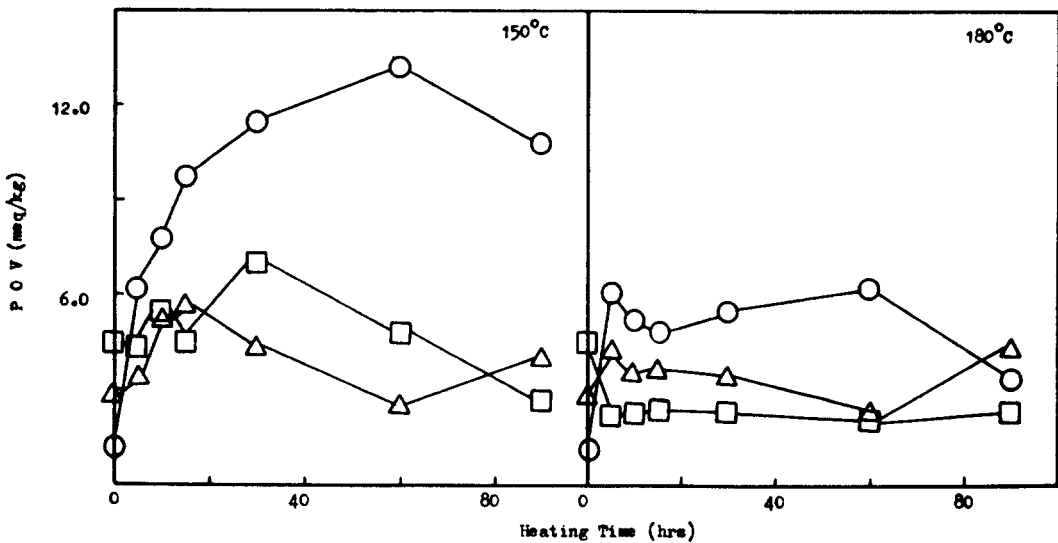


Fig.2 Effect of heating time and temperature on the peroxide value of alkali refined and esterified rice bran oils

- : alkali refined rice bran oil (ARBO)
- △—△ : esterified rice bran oil (ERBO-1)
- : esterified rice bran oil (ERBO-1)

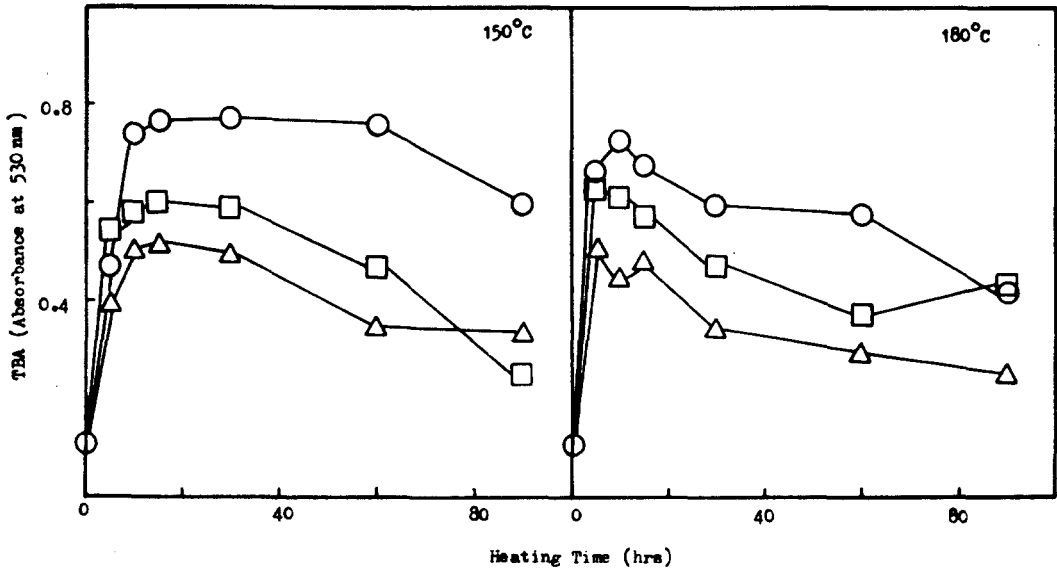


Fig.3 Effect of heating time and temperature on the thiobarbituric acid value of alkali refined and esterified rice bran oils Abbreviations are the same as in Fig. 2

까지 계속 증가하다가 감소하였고, 180°C에서도 증가와 감소의 반복추세를 나타냈다. 그리고 150°C 및 180°C에서 글리세린처리 미강유의 과산화물 값 변화도 역시 증가와 감소의 반복추세를 나타냈다. 이와같이 과산화물 값이 증가와 감소의 반복추세를 나타내는 것은 유지의 산패중 1차 생성물인 과산화물의 분해와 생성속도<sup>(6)</sup>가 다르기 때문인 것으로 판단되었으며 신<sup>(19)</sup>의 결과와도 일치하고 있었다. 그리고 과산화물 같은 산패취와도 관계가 있다고 알려져 있는데 신<sup>(20)</sup>은 과산화물 값이 50 meq/kg 이상에서 산패취가 발생한다고 보고하였는데 본 실험에서는 90 시간 연속가열에서도 알칼리정제 미강유와 글리세린처리 미강유의 과산화물 값이 13.3 meq/kg 이하로 낮은 수준이었다.

TBA 값은 모든 시료가 초기 0.11에서 가열 10 시간까지 급격하게 증가하고 그후 완만한 감소추세를 보였는데 90 시간 가열 후 알칼리정제 미강유는 150°C 및 180°C에서 각각 0.60 과 0.42, 글리세린처리 미강유에서는 각각 0.33 과 0.25, 또다른 글리세린처리 미강유는 0.25와 0.43 으로서 가열 60 시간까지는 일정수준을 유지하다가 가열 60 시간을 기점으로하여 90 시간에 이르는 동안 TBA값은 더욱 감소하였다. 이와같은 결과는 미강유의 가열중 TBA값의 변화에 대해서 보고한 신<sup>(19)</sup>의 결과와 대체로 일치하고 있는데 이들은 가열 60 시간까지 실험하였기 때문에 가열 90 시간에서는 비교할 수 없었으며 신동<sup>(21)</sup>은 TBA 값은 80°C 이상의 가열온도에서 그 형성속도가 급격하게 증

가했다가 120°C에서 최대형성속도를 나타냈으며 그 이상의 온도에서 감소한다고 보고하였는데 본 실험에서는 150°C 및 180°C에서 가열하였기 때문에 가열 60 시간을 기점으로하여 TBA값이 감소하는 것으로 판단되었다.

AOM에 의한 산화 안정성

유지가 산패되기까지의 유도기간을 알아보기 위한 AOM 시험 결과는 Fig.4 및 5와 같다.

즉, 과산화물 값이 100 meq/kg에 이르는 시간은 알칼리정제 미강유에서는 약 18 시간, 글리세린처리 미강유에서는 약 10 시간으로서 알칼리정제 미강유는 글리세린처리 미강유에 비하여 약 2배의 산화 안정성이 있는 것으로 나타났다.

이와같은 결과는 Formo등<sup>(22)</sup> 및 신<sup>(19)</sup>의 결과와 유사하였으며, 과산화물 값이 100 meq/kg에 이르는 시간이 콩기름은 11.5 시간<sup>(23)</sup>이고 목화씨기름은 3 시간<sup>(24)</sup>인데 비하면 산화 안정성이 상당히 우수한데 이는 미강유중의 리놀렌산 함량이 낮고 토코페롤 등 산화 방지제의 함량이 높기 때문인 것으로 판단되었다.<sup>(12)</sup> 그리고 TBA값도 글리세린처리 미강유는 초기 0.11에서 10 시간만에 흡광도가 0.98 과 1.07에 이르렀으나 알칼리정제 미강유는 18 시간에 0.96에 이르러 과산화물 값과 유사한 경향을 나타내고 있었다.

가열중의 색도의 변화

가열시간 및 온도에 따른 색도의 변화는 Table 1

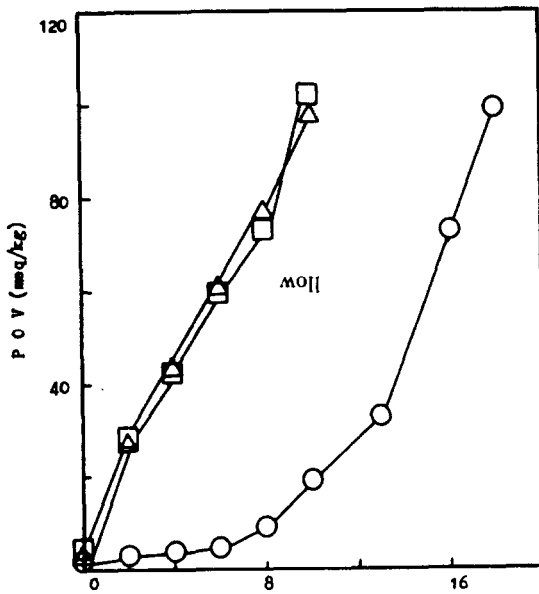


Fig. 4 Changes of the peroxide value of alkali refined and esterified rice bran oils by AOM  
Abbreviations are the same as in Fig. 2

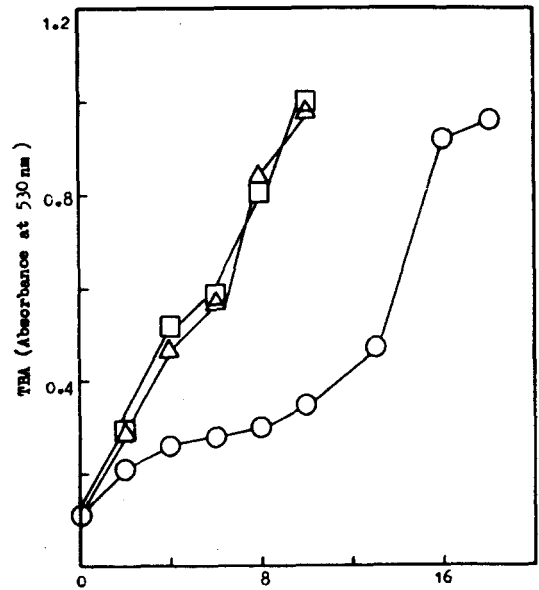


Fig. 5 Changes of the thiobarbituric acid value of alkali refined and esterified rice bran oils by AOM  
Abbreviations are the same as in Fig. 2

Table 1. Effect of heating time and temperature on the color of alkali refined and esterified rice bran oil

Heating Time(hrs)	ARBO(Y/R)		ERBO-1(Y/R)		ERBO-2(Y/R)	
	150°C	180°C	150°C	180°C	150°C	180°C
0	2.4/0.6	2.4/0.6	70/5.6	70/5.6	70/4.0	70/4.0
5	3.8/0.7	4.3/0.7	70+/7.8	70+/7.6	70+/5.2	70+/6.6
10	4.4/0.7	6.2/1.0	70+/7.1	70+/7.7	70+/6.4	70+/6.6
15	4.8/0.8	6.7/1.2	70+/7.4	70+/8.5	70+/6.6	70+/7.7
30	6.4/0.9	11.0/0.6	70+/8.2	70+/10.0	70+/7.9	70+/9.3
60	13.0/1.5	34.0/3.8	70+/9.9	70+/18.0	70+/10.0	70+/14.0
90	27.0/2.5	54.0/6.3	70+/10.0	70+/18.0	70+/12.0	70+/14.0

Abbreviations are: Y, yellow; R, red

과 같다.

즉, 알칼리정제 미강유는 초기 색도가 2.4 Y(yellow), 0.6 R(red)이었고 글리세린처리 미강유는 70 Y 5.6 R, 또다른 글리세린처리 미강유는 70 Y 4.0 R로서 초기 색도에 있어서 현격한 차이가 있었으며 가열 시간이 경과함에 따라서 글리세린처리 미강유는 착색 현상이 심하였는데, 미강유의 가열중 착색현상이 일어나는 것은 phyosterolferulate,<sup>(25)</sup> 토코페놀의 산화물<sup>(26)</sup> 및 인지방질<sup>(27)</sup> 등에 기인하는 것으로 추측된다.

가열중의 중성지방질 조성의 변화

시료로 사용한 미강유를 가열하였을 때 중성지방질의 구성 지방질의 변화를 정량한 결과는 Table 2 와

같다.

즉, 가열시간이 경과함에 따라서 TG함량은 알칼리 정제 미강유에서 초기 96.3%에서 90 시간 가열 후 150°C에서 84.8%, 180°C에서 81.8%로 감소된 반면에 MG는 초기 0.11%에서 150°C에서 7.3%, 180°C에서 9.8%로 증가하였다. 그러나 글리세린처리 미강유에서는 TG함량이 초기 93.0~94.0%에서 90 시간 가열 후 150°C에서 83.9~84.7% 및 180°C에서 71.7~77.5%로 감소된 반면에 MG는 초기 0.4~0.7%에서 150°C에서 2.0~6.5%, 180°C에서 12.4%~17.6%로 크게 증가하였다. FFA와 SE는 가열처리구 간에 큰 차이 없이 대체로 초기에 각각 혼적량이 검출되지 않았으나 90 시간 가열 후 FFA는 알칼리정제 미강유 및 글리세린처리 미강유의 경우 150°C에서 1.0~2.9% 및 180°C에서

Table 2. Composition of neutral lipid in alkali refined and esterified rice bran oils(%)

Heating Time (hrs)	Lipids	ARBO		ERBO-1		ERBO-2	
		150°C	180°C	150°C	180°C	150°C	180°C
0	MG	0.11	0.11	0.39	0.39	0.69	0.69
	DC	1.19	1.19	1.97	1.97	2.21	2.21
	FS	2.35	2.35	4.61	4.61	3.05	3.05
	FFA	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
	TG	96.34	96.34	93.03	93.03	94.05	94.05
	SE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30	MG	1.14	0.55	0.50	1.20	1.36	2.77
	DG	1.18	0.72	2.64	2.24	1.29	2.31
	FS	2.02	2.55	4.25	4.35	3.48	4.04
	FFA	0.41	0.65	0.86	0.79	1.75	0.68
	TG	95.13	95.43	91.48	90.54	91.56	89.58
	SE	0.13	0.10	0.27	0.89	0.57	0.61
90	MG	7.31	9.80	2.03	17.61	6.52	12.39
	DG	2.56	1.43	3.41	2.29	2.36	2.00
	FS	3.06	3.68	4.86	4.89	2.50	3.78
	FFA	1.03	2.04	2.91	2.11	1.79	3.03
	JG	84.80	81.12	83.90	71.70	84.73	77.49
	SE	1.25	1.93	2.89	1.40	2.11	1.32

\* Composition of neutral lipid was separated and quantitated by Iatrosan TH-10.

\*\*Trace <0.1%, ND: Not detected

Abbreviations are: MG, monoglycerides; DG, diglycerides; FS, Free sterols; FFA, free fatty acids; TC, triglycerides; SE, sterol esters.

2.0~3.0% 검출되었고 SE는 150°C에서 1.3~2.9% 및 180°C에서 1.3~1.9% 검출되었다. 그리고 90 시간 가열 후 TG의 감소율은 알칼리정제 미강유의 150°C에서 12.0% 및 180°C에서 15.8%, 글리세린처리 미강유의 150°C에서 9.8~9.9% 및 180°C에서 17.6~22.9%의 감소율을 보였는데 150°C에서는 처리 방법에 따라 TG의 감소율은 큰 차이가 없었으나 180°C에서는 글리세린처리 미강유가 알칼리정제 미강유보다 TG의 감소율이 약 2~7% 높았으며 이와같이 가열중에 TG가 감소하는 것은 장시간의 가열과정에서 열중합 및 에스테르 교환반응에 의하여 글리세리드의 조성 변화는 불가피한 것으로 생각되었다.

이와같이 가열시간이 경과함에 따라서 TG함량은 감소하고 MG, DG 및 FFA는 증가하는데 이는 가열에 의한 해바라기 기름중 중성지방질의 변화에 대해서 보고한 황등<sup>(28)</sup>의 결과와도 일치하는 경향을 나타냈다.

킨 탈산공정에 의하여 정제한 각 미강유의 열안정성을 비교하였다. 가열중 산 값의 변화는 알칼리정제 미강유에서는 가열시간에 따라서 증가하였으나, 글리세린처리 미강유의 일부는 완만한 증가추세를, 또 일부는 가열시간이 경과함에 따라서 산 값이 감소하였다. 과산화물 값의 변화는 가열중 증가와 감소의 반복추세를 나타냈으며 알칼리정제 미강유와 글리세린처리 미강유의 과산화물 값이 13.3 mg/kg 이하였다. TBA값의 변화는 가열 10 시간까지 급격하게 증가하고 그후 완만한 감소추세를 나타냈다. 가열중 글리세린처리 미강유는 착색현상이 심하였다. 알칼리정제 미강유와 글리세린 미강유의 90 시간 가열 후 TG의 감소율은 150°C에서는 처리방법에 따라 큰 차이가 없었으나, 180°C에서는 글리세린처리 미강유가 알칼리정제 미강유보다 TG의 감소율이 약 2~7% 높았다. AOM 시험에서 알칼리정제 미강유는 글리세린처리 미강유보다 약 2배의 산화 안정성이 있었다.

## 요 약

알칼리 처리와 글리세린으로 에스테르화 반응을 시

## 문 헌

1. Jacobson, G.A.: *Food Technol.*, 21, 147 (1967)

2. Goodman, A.H. and Block, Z.: *J. Amer. Oil chemists' Soc.*, **29**, 616 (1952)
3. Thompson, J.A., Paulose, M.M., Reddy, B.R., Krishnamurthy, R.G. and Chang, S.S.: *Food Technol.*, **21**, 405 (1967)
4. 湯木悅二: 油化學, **19**, 644(1970)
5. Sims, R.J. and Stahl, H.D.: *Baker's Digest*, **44**, 50 (1970)
6. Grosch, W.: *Food Flavours*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam-Oxford-New York, P.325 (1982)
7. Ellis, R., Baddis, A.M. and Currie, G.T.: *J. Food Sci.*, **26**, 131 (1961)
8. Perkins, E.G.: *Food Technol.*, **14**, 508 (1960)
9. Perkins, E.G.: *Food Technol.*, **21**, 611 (1967)
10. Meltzer, J.B., Frankel, E.N., Bessler, T.R. and Perkins, E.G.: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **58**, 779 (1981)
11. Manto, K.: *Food Industuy (Japan)*, **13**, 45 (1970)
12. Cornelius, J.A.: *Trop. Sci.*, **22**, 1 (1980)
13. Tanaka, A., Tanabe, K., Kato, A. and Muramatsu, J.: *J. Japan Oil Chemists' Soc.*, **26**, 119 (1976)
14. 김점식, 염초애: 한국식품과학회지, **15**, 77 (1983)
15. 장유경, 이정원, 김택제: 한국식품과학회지, **10**, 112 (1978)
16. AOCS Official and Tentative Methods, Vol. II., 3rd ed. (1979)
17. 김현구, 신동화, 신효선: 한국식품과학회지, **17**, 175 (1985)
18. Sidwell, C.G., Salwin, H., Benca, M. and Mitchell J.H.: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 603 (1954)
19. 신정미: 석사학위논문, 숙명여자대학교 대학원 (1984)
20. 신정균: 대한가정학회지, **11**, 374 (1973)
21. 신애자, 김동훈: 한국식품과학회지, **14**, 257 (1982)
22. Formo, M.W., Jungermann, E., Norris, F.A. and Sonntag, N.O.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. I, 4th ed., A Wiley-Interscience Pub., New York, P. 409 (1979)
23. Formo, M.W., Jungermann, E., Norris, F.A. and Sonntag, N.O.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. I, 4th ed., A Wiley-Interscience Pub., New York, p. 434 (1979)
24. Formo, M.W., Jungermann, E., Norris, F.A. and Sonntag, N.O.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. I, 4th ed., A Wiley-Interscience Pub., New York, p. 362 (1979)
25. 김점식: 대한화학회지, **13**, 325 (1969)
26. Swift, C.E.: *Oil and Soap*, **21**, 317 (1974)
27. 金田光志, 富岡交枝: 油化學, **12**, 777 (1974)
28. 황주호, 윤형식: 한국영양식량학회지, **10**, 17 (1981)

1985년 2월 13일 접수