

## 가열산화에 의한 대두유와 면실유의 물리화학적 특성변화와 상관관계

이근태<sup>†</sup> · 박성민 · 황영길 · 강옥주

부산수산대학교 식품공학과

### Relationship between Physical and Chemical Properties of Frying Vegetable Oils

Keun-Tai Lee<sup>†</sup>, Seong-Min Park, Young-Gil Hwang and Ok-Ju Kang

Dept. of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

#### Abstract

To elucidate the relationship between physical and chemical properties of frying vegetable oils, soybean oil and cottonseed oil were heated in air at temperatures from 160°C to 220°C for 60 hours. Acid value, carbonyl value, iodine value, viscosity and content of polymer were remarkably changed as higher heating temperature and/or longer heating time. Correlation coefficient of viscosity to acid value was 0.9843 for soybean oil and 0.9819 for cottonseed oil. In case of viscosity and carbonyl value, viscosity also showed good relationship to carbonyl value as 0.9779 for soybean oil and 0.9797 for cottonseed oil. And correlation coefficient of viscosity to iodine value of soybean oil was 0.9852 and cottonseed oil was 0.9948.

**Key words** : frying vegetable oils, chemical properties, viscosity, relationship

#### 서 론

산업 사회의 발달은 인간의 생활 양식을 변화시켰을 뿐만 아니라 식생활에도 영향을 미쳐 식품에 대한 소비자들의 기호가 다양해지게 되었다. 또한 경제적인 여유로 인해 외식 산업이 발달하게 되었고, 이와 발맞추어 여러 종류의 가공 식품들도 개발되고 있는 실정이다. 그 중에서도 튀김 식품은 독특한 맛과 조리상의 간편성이 뛰어나 지속적인 소비의 증가가 기대된다. 튀김 식품의 제조에 필수적인 유지는 풍미의 부여와 열 전달매체로서의 작용 외에 영양학적으로도 중요한 역할을 하고 있다. 유지의 가열중에는 가속화된 자동산화에 의해 과산화물이 급격히 형성되고, 이 과산화물은 계속 산화되어 2차 생성물인 alcohol류, aldehyde류 등과 같은 휘발성 물질과 이중체, 삼중체, epoxides 등과 같은 중합체를 형성하게 되어 유지의 향미나 기타 유지의 품질에 나쁜 영향을 주게 된다. 또한 영양가의 감소와 심한 경우 독성 물질의 형성도 간과할 수 없다

<sup>1-3)</sup>. 따라서 튀김 식품은 고온(150~200°C)으로 가열된 유지에서 조리되고 또 유지를 흡수하게 되므로 튀김용 유지의 품질 관리는 더욱 중요하게 된다. 일반적으로 유지의 품질 관리는 산가, 과산화물가, 카르보닐가, 요오드가 등을 유지의 산패 정도의 지표로 이용하는 화학적 방법에 의해 이루어지고 있다. 그러나 화학적 방법의 단점으로 지적되고 있는 재현성과 측정에 소요되는 시간때문에 유지의 굴절률<sup>4)</sup>이나 유전상수(dielectric constant)<sup>5)</sup> 같은 물리적 성질의 측정 또는 시차열분석(differential thermal analysis)<sup>6)</sup> 등을 통해 화학적 측정 방법을 대체함으로써 효율적인 유지의 품질 관리가 이루어지도록 하려는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 가열시간 및 가열온도에 따른 대두유와 면실유의 화학적 변화와 물리적 변화를 살펴보고, 이들 간의 상관관계를 검토해 봄으로써 가열에 의한 이들 유지의 특성 변화를 신속하게 예측하고 측정할 수 있는 기초 자료를 제시하고자 하였다.

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

실험재료

시판되는 대두유와 면실유를 본 실험의 시료로 사용하였으며, 실험적인 이들 유지의 조건은 Table 1과 같다.

시료유지의 가열

유지의 가열은 용량 2,000ml 원통 스테인레스 용기에 1,500ml의 시료를 넣고, 온도 조절기가 부착된 가열기로 160, 180, 200, 220°C에서 60시간 까지 연속적으로 행하였다. 가열 시작 후 12시간 간격으로 채취한 시료는 마개 달린 플라스틱 용기에 넣어 질소로 치환한 후 냉동고(-25°C)에 보관하면서 실험에 사용하였다.

가열에 의한 화학적 변화 측정

산가의 측정은 기준유지분석시험법<sup>1)</sup>에 따라 행하였고, 카르보닐가의 측정은 Henick법<sup>2)</sup>에 따라 실시하였다. 그리고 요오드가는 Wijs법<sup>3)</sup>으로 측정하였다. 실험 결과는 각각 3번 측정하여 평균값으로 나타내었다.

점도 측정 및 중합체 정량

점도는 회전 점도계 (BROOKFIELD LVTDV-II)를 이용하여 25°C에서 측정하였고, 중합체의 정량은 Rojo와 Perkins<sup>4)</sup>의 방법에 따라 gel permeation chromatography (GPC) column (30cm × 7.8cm I.D.)을 사용하여 HPLC로 행하였다.

결과 및 고찰

가열에 의한 화학적 특성변화

가열온도와 시간을 달리하여 가열한 대두유와 면실유의 산가는 Fig. 1에서와 같이 가열시간이 경과함에 따라 증가하였으며, 가열온도가 높을수록 높게 나타났다. 이러한 산가의 증가는 주로 유지 분자내 에스터 결합의 분해에 의한 것이다. 160°C와 180°C에서 가열했을 때 전체 가열시간을 통해 두 유지의 산가는 완만하게 증가하였으며, 두 온도간 산가의 차이도 크지 않았다. 200°C 이상에서는 높은 증가속도를 보여 180°C 이

하의 온도와는 상당한 차이를 보였으며, 220°C에서는 더욱 큰 차이를 나타내었다. 따라서 대두유와 면실유를 튀김유로 사용할 경우 유지의 안정성을 산가의 측면에서 본다면 180°C 이하의 온도에서 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 또한 220°C에서 가열한 면실유의 산가는 다른 값들에 비해 특히 높았는데 이것은 대두유와 면실유에 함유되어 있는 tocopherol의 산화 안정성 차이 때문인 것으로 생각된다. 梶本<sup>5)</sup>은 대부분의 항산화제는 고온가열에 의해 분해되며, 그 정도는 유지의 종류에 따라 다른데 면실유중의 tocopherol이 대두유에 비해 높고, 산화안정성도 낮다고 하였다. 한편 가열한 유지의 사용관계에 대해서는 업자나 연구자들 간에 각각의 주장이 달라 정설은 없으나 한국식품공업협회 식품연구소 보고<sup>12)</sup>에 의하면 튀김 식품의 경우는 5.0 이하이고 라면의 경우는 3.0 이하이나 대부분의 경우 튀김유의 산가는 그 이하에서 관리된다고 하였다. 그리고 서독 유지협회에서는 산가 2.5를 사용한계로 정하고 있다.

대두유와 면실유의 카르보닐가 변화 (Fig. 2)에서도 산가와 같이 가열시간이 경과함에 따라 증가하였으며, 가열온도가 높을수록 카르보닐가는 높았다. 이러한 카르보닐 화합물의 증가는 지방산기에 수산기와 같은 기능그룹이 존재할 때 C-C 결합의 분해에 의해서 탄소수가 더 적은 지방산 에스터, 카르보닐 화합물 및 락톤

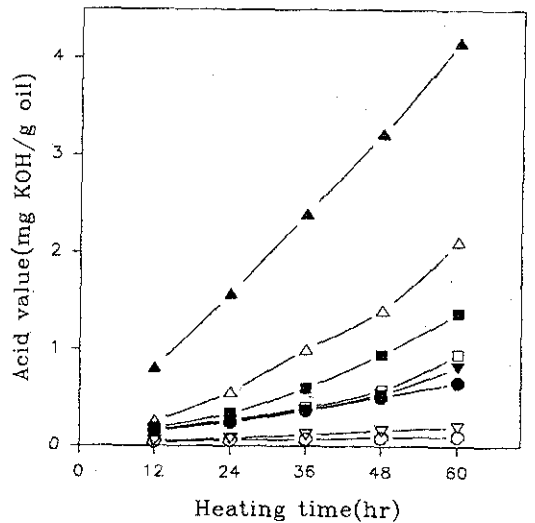


Fig. 1. Changes in acid value of vegetable oils during thermal oxidation.

Hollow symbol ; soybean oil, Filled symbol ; cottonseed oil

○, ● ; 160°C, ▽, ▼ ; 180°C,

□, ■ ; 200°C, △, ▲ ; 220°C

Table 1. Physicochemical properties of fresh vegetable oils

	Soybean oil	Cottonseed oil
Acid value (mg KOH/g oil)	0.02	0.10
Carbonyl value (meq/kg)	8	25
Iodine value	133	110
Viscosity (cps)	53	64

류 등의 생성에 의한 것이다. 가열온도에 대해서 대두유의 경우는 160°C와 180°C 간에는 큰 차이가 없었으나 200°C 이상에서는 뚜렷한 차이를 보이고 있어 산가와 유사한 경향을 보였다. 대두유와 면실유의 카르보닐가를 비교해 보면 전체적으로 면실유의 카르보닐가가 훨씬 높은 속도로 증가하는 것으로 나타났는데

이는 가열직전의 카르보닐가가 대두유는 8이고 면실유는 25로 면실유가 높았던 것 때문이기도 하지만 지방산 조성의 차이에도 원인이 있다고 추정된다. 가열산화에 의해 유지내에 생성된 과산화물이 다시 분해되어 생성되는 물질은 포화지방산과 불포화지방산이다. 그런데 카르보닐 화합물들은 포화지방산의 분해에 의해 더 많이 생성된다고 알려져 있다<sup>12)</sup>. 대두유와 면실유의 불포화지방산과 포화지방산의 비율은 대두유가 85 : 15이고, 면실유가 75 : 25로 면실유의 포화지방산 함량이 대두유에 비해 높은 것으로 보고되어 있다<sup>13)</sup>. 한편 그림에 나타나지 않은 대두유의 220°C에서 60시간 가열한 카르보닐가와 면실유의 몇 개 카르보닐가는 본 실험의 측정방법으로 측정할 수 있는 한계(O.D.=2.0)를 벗어난 값들이었다.

요오드가 (Fig. 3)의 경우에는 가열시간이 경과할수록 요오드가는 감소하였으며, 가열온도가 높을수록 요오드가는 낮게 나타났다. 이러한 요오드가의 감소는 산화에 의해 지방산의 이중결합 부분의 수소원자가 탈환되어 라디칼을 형성하면서 산소 또는 다른 라디칼과 결합하여 요오드가 반응할 수 있는 부분이 줄어들기 때문에 일어나는 현상이다. 가열온도에 따른 요오드가의 변화에 있어서도 180°C 이하의 온도에서는 낮은 감소를 보였고, 200°C 이상의 온도에서는 비교적 높은 감소를 나타내었으며, 대두유의 감소율이 면실유 보다 약간 더 높았다. 이는 불포화지방산의 함량이 면실유

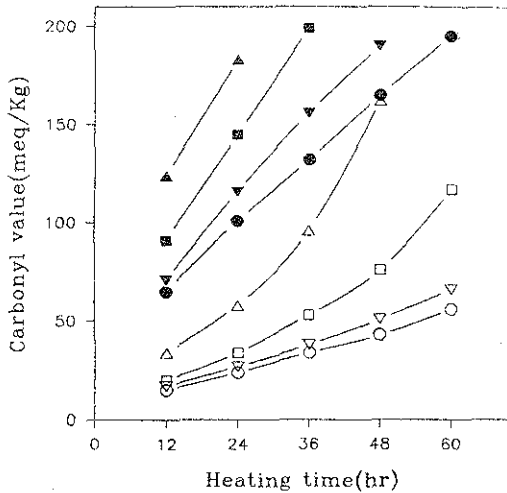


Fig. 2. Changes in carbonyl value of vegetable oils during thermal oxidation.

Hollow symbol ; soybean oil, Filled symbol ; cottonseed oil  
 ○, ● ; 160°C, ▽, ▼ ; 180°C,  
 □, ■ ; 200°C, △, ▲ ; 220°C

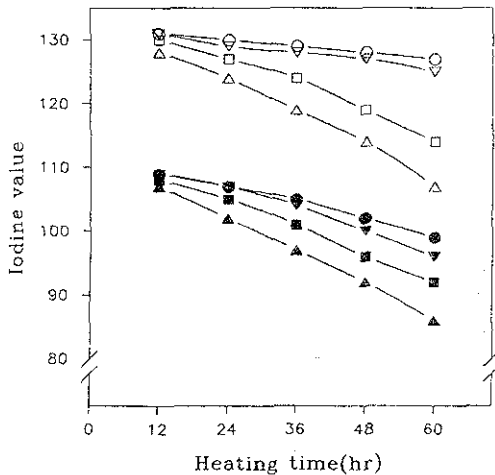


Fig. 3. Changes in iodine value of vegetable oils during thermal oxidation.

Hollow symbol ; soybean oil, Filled symbol ; cottonseed oil  
 ○, ● ; 160°C, ▽, ▼ ; 180°C,  
 □, ■ ; 200°C, △, ▲ ; 220°C

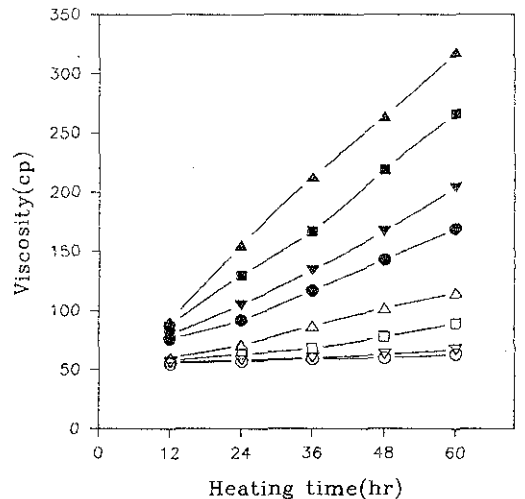


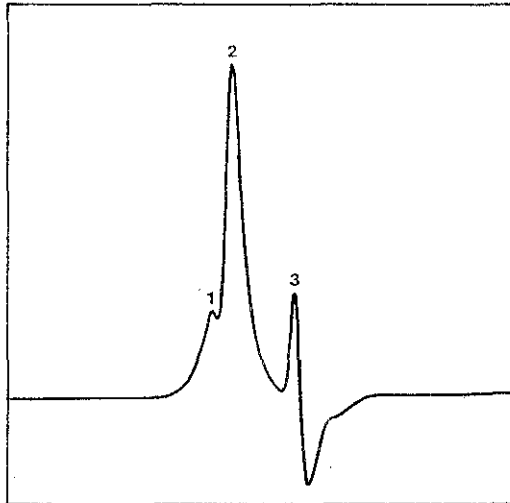
Fig. 4. Changes in viscosity of vegetable oils during thermal oxidation.

Hollow symbol ; soybean oil, Filled symbol ; cottonseed oil  
 ○, ● ; 160°C, ▽, ▼ ; 180°C,  
 □, ■ ; 200°C, △, ▲ ; 220°C

에 비해 대두유가 더 높기 때문인 것으로 생각된다.

가열에 의한 물리적 특성변화

대두유와 면실유의 가열에 의한 점도의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 가열시간이 경과함에 따라 두 유지의 점도는 증가하였으며, 가열온도가 높을수록 점도 역시 높았다. 점도의 증가는 이중결합의 공액화, cis-형의 trans-형으로의 이성화, 그리고 무엇보다도 고온에서



Retention time(min)  
 Fig. 5. HPLC chromatogram of GPC in vegetable oil.  
 1 ; Polymer, 2 ; TG, DG, MG, 3 ; Fatty acid

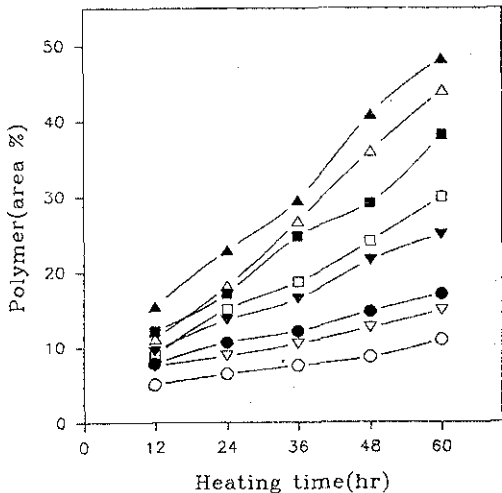


Fig. 6. Changes in content of polymer in vegetable oils during thermal oxidation.  
 Hollow symbol ; soybean oil, Filled symbol ; cottonseed oil  
 ○, ● ; 160° C, ▽, ▼ ; 180° C,  
 □, ■ ; 200° C, △, ▲ ; 220° C

의 급격한 가열중합반응에 의한 중합체의 형성 등에 기인하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 대두유와 면실유의 점도 변화를 비교해 보면 160°C에서 가열한 면실유의 점도보다 220°C에서 가열한 대두유의 점도가 오히려 낮을 정도로 면실유의 점도 증가는 급속하게 진행되었다. 이러한 경향은 카르보닐가에서도 나타났는데 이것으로 보아 점도 증가에 주요한 원인인 중합체의 형성이 카르보닐 화합물의 생성과 같은 시기에 일어나는 것으로 추정된다.

식용유를 고온에서 장시간 가열하면 여러 종류의 화학반응이 활발히 진행되어 여러가지 휘발성 및 비휘발성 산화생성물이 생성된다. 이들 산화생성물 중 대표적인 비휘발성 산화생성물인 중합체는 가열시간이 경과함에 따라 이중체, 삼중체 등의 고중합체를 형성한다. 이러한 중합체들은 인체에 해로운 뿐만 아니라 유지의 점도 증가, 기포성 증가 및 유지흡수율 증가 등의 원인이 된다고 알려져 있다. 또한 비휘발성 산화생성물인 중합체는 다른 산화생성물과는 달리 휘발성이 낮고, 비교적 안정하기 때문에 튀김유지의 품질평가 방법으로 중합체 함량을 이용하는 것도 효과적인 것으로 사료된다<sup>14)</sup>. 따라서 식용유지에 함유되어 있는 중합체를 GPC Column을 사용하여 HPLC로 정량한 대표적인 chromatogram은 Fig. 5와 같고, 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 점도의 변화에서 예측할 수 있었던 가열시간이 경과함에 따라, 온도가 높을수록 중합체의 형성은 증가하였다. 가열산화에 의한 유지내의 중합체 형성은 주로 라디칼 반응에 의해 진행되는데 이들 중합물은 카르보닐

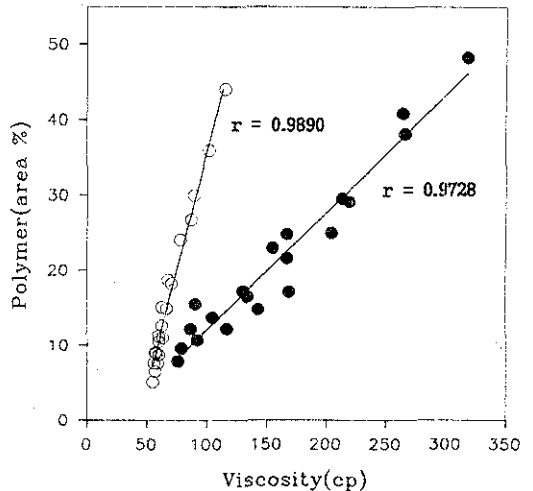


Fig. 7. Correlation of viscosity to content of polymer of vegetable oils.  
 ○ ; Soybean oil, ● ; Cottonseed oil

기 또는 수산기 등을 함유하는 C-C 결합물이 많고, C-O 결합물도 일부 존재한다고 보고되어 있다<sup>19</sup>.

가열산화에 의해 형성된 중합체가 점도 증가의 주요 원인지 확인하기 위해 점도 변화와 중합체 함량 변화의 상관관계를 검토한 결과 (Fig. 7) 대두유의 상관도는 0.9890, 면실유의 상관도는 0.9728로 높은 상관관계를 나타내고 있어 중합체 형성이 점도 증가의 주요 원인이라는 것을 확인할 수 있었다.

#### 가열에 의한 점도 변화와 화학적 변화의 상관관계

가열한 식용유의 특성 변화를 보다 신속하게 예측하고 측정하기 위한 기초 자료를 얻기 위한 일환으로 점도 변화와 화학적 변화와의 상관관계를 검토하였다. Fig. 8은 대두유와 면실유의 점도와 산가와의 상관관

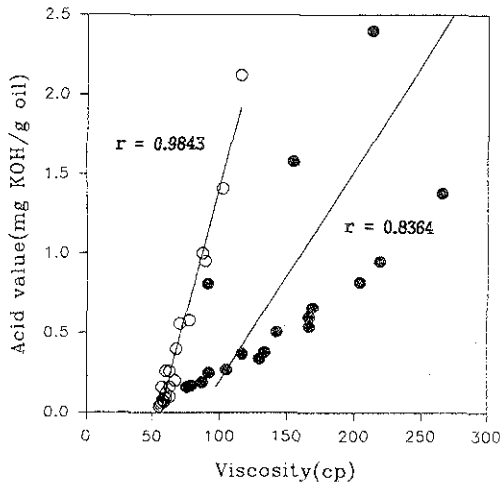


Fig. 8. Correlation of viscosity to acid value of vegetable oils.

○; Soybean oil, ●; Cottonseed oil

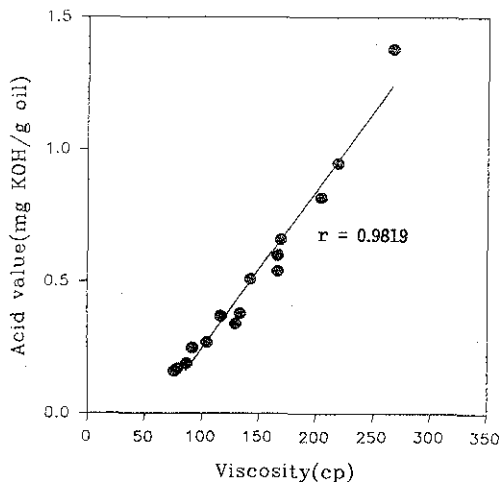


Fig. 9. Correlation of viscosity to acid value of cottonseed oil.

계를 나타낸 것이다. 대두유의 경우는 상관도가 0.9843이었으며 면실유는 0.8364이었다. 면실유의 상관도가 낮은 것은 220°C에서의 산가의 증가가 다른 온도에 비해 매우 빨랐던 때문인데 이것은 앞의 산가의 변화에서 언급했듯이 면실유내 tocopherol의 안정성이 낮고 또 분해된 tocopherol로 인한 산화의 촉진이 원인이라고 생각된다. 따라서 220°C에서의 산가와 점도의 값을 제외하여 상관도를 조사해 본 결과 (Fig. 9) 상관도가 0.9819로 높은 값을 나타내었다. 이와 같이 점도의 증가와 산가의 증가 사이에 높은 상관관계가 성립하므로 점도의 측정으로 산가의 변화를 추측할 수 있을 것으로 여겨진다. 한편 박 등<sup>16</sup>은 유리지방산은 중합물의 증가와 비례하므로 산가의 측정으로 중합물의 형성 정도를 추측할 수 있다고 하였다.

점도와 카르보닐가의 경우 (Fig. 10)에는 대두유 0.9779, 면실유 0.9797로 두 유지가 높은 상관도를 보였다. 이것은 유지의 가열산화에서 카르보닐 화합물의 생성에 기여하는 과산화물의 분해반응과 점도 증가의 직접적인 원인인 중합물의 생성이 이루어지는 중합반응이 거의 같은 시기에 이루어지는데 원인이 있다고 생각된다. 점도와 산가, 점도와 카르보닐가의 상관관계에서 대두유의 기울기가 면실유 보다 크게 나타났는데 이것으로 미루어 보아 가열산화에 있어서 대두유는 분해반응, 면실유는 중합반응이 각각 상대적으로 더 활발히 진행된다고 추측된다.

점도와 요오드가 변화의 상관관계 (Fig. 11)는 그림에서 보는 바와 같이 대두유 0.9852, 면실유 0.9948로 높게 나타났는데, 이것은 가열산화로 인한 이중결합의 감

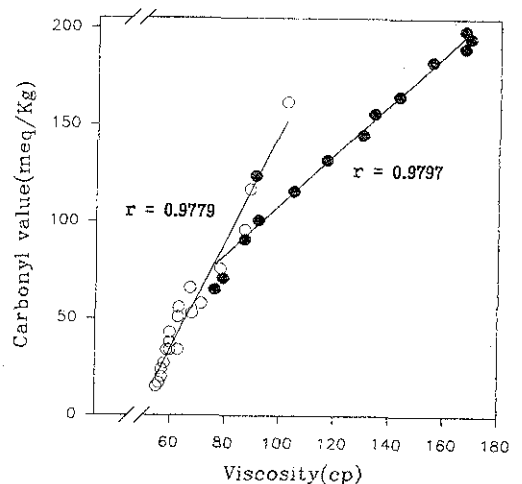


Fig. 10. Correlation of viscosity to carbonyl value of vegetable oils.

○; Soybean oil, ●; Cottonseed oil

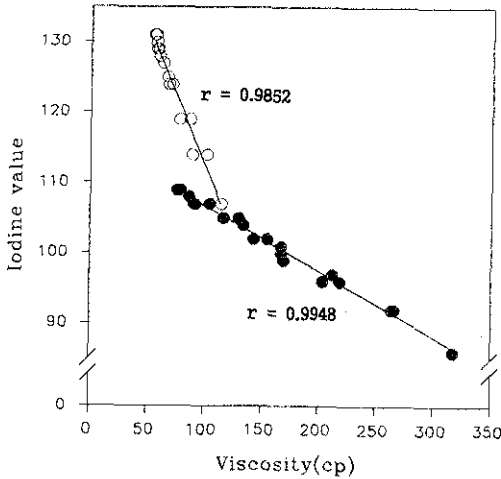


Fig. 11. Correlation of viscosity to iodine value of vegetable oils.

○ ; Soybean oil, ● ; Cottonseed oil

소는 중합물의 형성으로 이어지고 이로 인해 유지의 점도가 증가한다는 사실을 나타내는 것이라 여겨진다.

이상의 결과로 보아 가열산화된 유지의 물리적 특성의 하나이며 측정이 손쉬운 점도의 변화를 측정함으로써 측정시 요구되는 시간이나 재현성에 문제가 있는 화학적 특성을 비교적 정확하게 예측할 수 있어 튀김용 유지의 품질관리에 보다 효과적인 것으로 사료된다. 한편 유지내 중합물의 함량변화와 화학적 특성변화의 사이에도 높은 상관관계가 있을 것으로 여겨지나 중합물 함량을 측정하는 방법이 간단치가 않아 중합물 함량의 측정으로 화학적 특성변화를 예측하는 것은 본 연구의 목적에 다소 부합되지 못하는 점이 있다고 생각된다.

### 요 약

대두유와 면실유를 160°C, 180°C, 200°C 및 220°C에서 60시간 연속 가열하면서 이 때 일어나는 물리화학적 특성변화를 살펴보고 이들 간의 상관관계를 조사하였다. 가열시간이 경과함에 따라 산가, 카르보닐가, 요오드가, 점도, 중합체 함량은 증가하였고, 요오드가는 감소하였으며, 가열온도 180°C 이하에서는 이들의 변화가 낮았고, 200°C 이상에서는 전체적으로 높게 나타났다. 점도와 산가 변화의 상관도는 대두유 0.9843, 면실유 0.9819이었고, 점도와 카르보닐가의 변화에서는 대두유 0.9779, 면실유 0.9797이었다. 점도와 요오드가의 변화에서는 대두유 0.9852, 면실유 0.9948로 나타났다. 이상의 결과는 튀김유의 가열산화에 있어서 점도

의 변화를 측정함으로써 산가, 카르보닐가 및 요오드가의 변화를 비교적 정확하고 빠르게 예측할 수 있음을 시사하고 있다고 사료된다.

### 감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단의 일반기초연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 문 헌

- Robertson, C. J. : The practice of deep fat frying. *Food Technol.*, **21**, 34 (1967)
- Kaunitz, H. : Nutritional aspects of thermally oxidized fats and oils. *Food Technol.*, **21**, 60 (1967)
- Perkins, E. G. : Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technol.*, **21**, 611 (1967)
- Arya, S. S., Ramanujam, S. and Vijayaraghavan, P. K. : Refractive index as an objective method for evaluation of rancidity in edible oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 28 (1969)
- Fritsch, C. W., Egberg, D. C. and Magnuson, J. S. : Changes in dielectric constant as a measure of frying oil deterioration. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 746 (1979)
- Buzas, I., Kurucz, E. and Hollo, J. : Study of the thermooxidative behavior of edible oils by thermal analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 685 (1979)
- 日本油化学協会 : 基準油脂分析試験法. 朝倉書店, 東京, 2.4.1-83 (1983)
- Henick, A. S., Benca, M. F. and Mitchell, J. H. Jr. : Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88 (1954)
- Gustone, F. D., Harwood, J. L. and Padley, F. B. : The lipid handbook. Chapman and Hall, New York, p.259 (1986)
- Rojo, J. A. and Perkins, E. G. : Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats ; I. Determination and structural study. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 414 (1987)
- 梶本五郎 : 抗酸化劑とその使用限界. 食の科學, **91**, 60 (1985)
- 한국식품공업협회 식품연구소 : 가열산패유에 관한 연구. p.61 (1988)
- Padley, F. D., Gunstone, F. D. and Harwood, J. L. : Occurrence and characteristics of oils and fats. In "The lipid handbook" Padley, F. D., Gunstone, F. D. and Harwood, J. L. (eds.), Chapman Hall, p.63 (1986)
- Pamela, J. W. and Wang, Y. C. : A high performance size exclusion chromatographic method for evaluating heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 914 (1986)
- 太田静行, 湯木悦二 : フライ食品の理論と實際. 辛書房, p.39 (1989)
- 박영호, 장동석, 김선봉 : 수산가공이용학. 형설출판사, p.535 (1994)

(1994년 4월 16일 접수)