KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 29, No. 3, pp. 407~411 (1997)

가열시간과 저장온도가 가열팜유의 산화안정성에 미치는 영향

최은옥
인하대학교 가정대학 식품영양학과

Effects of Heating Time and Storage Temperature on the Oxidative Stability of Heated Palm Oil

Eunok Choe
Department of Food Science and Nutrition, The Inha University

Abstract

Effects of heating time and storage temperature on the oxidative stability of heated palm oil were studied. Palm oil was heated at 150°C for 0, 1, 10 or 20 min and stored at 4, 20 or 65°C. The oxidative stability of the sample was evaluated by determining peroxide value of the oil and measuring the volatiles in the headspace of the sample. Significant difference in the peroxide or volatile formation was observed ($p<0.05$) in heated palm oils between samples stored at 4 or 20°C and those stored at 65°C. Pentane, hexanal, heptane and total volatiles increased with heating time, while storage temperature did not significantly affect their formation, indicating that heating time played more important role in volatile formation in the heated palm oil than storage temperature. However, adverse results were observed for the formation of peroxide. The interaction effect of heating time and storage temperature on the oxidative stability of heated palm oil was also observed.

Key words: heating, storage, oxidative stability, palm oil

서 론

사회가 복잡하고 다양해짐에 따라 편이식품 및 스낵식품에 대한 소비가 늘어나 식용유지의 소비 또한 증가되어 왔다. 식용유지나 유지제품은 가공, 조리 및 저장중에 일어나는 변화로 인하여 그 이용성이 제한되기도 한다. 그중 가열조작은 기름의 산화, 분해, 중합등의 반응을 일으켜 많은 변화를 야기시킨다[1]. 특히 기름은 여러 지방산들의 glyceride혼합체이므로 가열산화는 n-alkane, alkene, ketone, aldehyde등을 생성하며[2] 이들의 생성은 튀김유의 품질결정에 중요한 인자가 된다. 또한 튀김을 위해 가열된 기름은 대개 일정시간 경과후 재가열과정을 거치는 일련의 cycle을 이루는데 가열조건과 냉각 또는 냉각후 방치되는 저장조건에 따라 기름의 산화정도는 차이가 나타날 수 있다. 그러나 튀김유에 대한 연구가 계속적으로 진행되었음에도 불구하고 대부분의 연구가 튀김과정중의 기름의 물리화학적 변화[3-5]에 국한되었다. 이에 본 연구는 기름의 가열시간과 가열후 냉각되어 저장되는 동안 저장온도가 가열팜유의 산화안정성에 미치는 효과를 살펴보았다.

Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food Science and Nutrition, The Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Inchon 402-751, Korea

재료 및 방법

시료의 준비 및 저장조건

팜유는 산화방지제가 첨가되지 않은 제품으로 (주)농심으로부터 공급받아 사용하였다. 팜유는 1 kg씩 온도 조절기가 부착되고 teflon으로 coating된 fryer에서 150°C로 0, 1, 10 또는 20분동안 가열하였다. 가열된 기름은 30 mL씩 50 mL 시료병에 넣어져 teflon으로 coating된 septa와 aluminum cap을 사용하여 완전히 밀폐시켜 시료로 삼았다. 이때 동일한 조건에서 기름을 가열하여 시간과 시료준비를 위해 덜어낸 기름으로 인한 감소를 보충하였다. 준비된 시료는 4, 20, 또는 65°C항온기에서 각각 10일간 저장하였는데 이틀에 한 번씩 취하여 산화안정성을 평가하였다. 모든 시료는 중복 실험을 할 수 있도록 준비하였다.

가열유의 산화 안정성 분석

가열유의 저장중 산화 안정성은 static headspace gas chromatography법에 의한 시료병의 headspace에서의 pentane, heptane, hexanal 및 total volatile생성 및 튀김유의 과산화물가에 의해 평가되었다. 일정 기간이 경과한 시료는 2.5 mL gas tight syringe (Hamilton Co., Reno, U.S.A.)를 사용하여 headspace gas 2.5 mL를 정확히 취한 후 flame ionization detector를 내장한 Shimadzu GC R1A gas chromatograph (Shimadzu Co., Kyoto, Japan)에 주입시켰다. 이때 사용된 GC의 조건은 최 등의 방법[6]과 동일하였으며 기름에서의 volatile 생성 정도는 GC chromatogram의 각 봉우리 넓이를 GC에 연결된 적분기(Shimadzu RPR-G1 processor; Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 사용, electronic count로 나타내었다. 튀김유의 과산화물값은 AOCS법[7]에 의하여 결정하였다.

결과의 통계적 처리

얻어진 결과는 Duncan's multiple range test를 포함한 general linear models procedure를 이용하여 가열시간과 가열유의 저장온도가 가열된 팜유의 산화안정성에 미치는 개별 또는 상호 효과를 분석하였는데 이때 사용된 유의 수준은 5%이었다.

결과 및 고찰

가열시간이 저장중인 가열유의 산화안정성에 미치는 영향

0, 1, 10, 20분의 가열시간이 다른 팜유의 65°C 저장중 과산화물의 생성은 Fig. 1과 같다. 저장기간이 경과함에 따라 가열팜유의 과산화물 생성은 증가하였으며 저장 초기에 그 증가는 더욱 급격하였다. 또한 비가열팜유는 가열팜유에 비해 과산화물생성이 적었으나 1, 10 또는 20분의 가열시간에 따른 과산화물의 생성은 큰 차이를 보이지 않았다. 저장 초기에 비가열팜유는 가열팜유에 비하여 과산화물 생성이 적은 경향을 보였으나 저장 후기로 갈수록 그 차이는 줄어들었다. 팜유의 이러한 경향은 가열된 우지가 비가열 우지에 비해 저장초기에 매우 안정하였으나 저장기간이 길어짐에 따라 그 차이가 줄어든 것과 매우 비슷하였다[8].

한편 가열시간이 다른 팜유의 65°C 저장중 total volatile 생성은 Fig. 2와 같다. 비가열팜유에 비해서 가열팜유가, 그리고 가열시간이 1분에서 10분, 다시 20분으로 증가할수록 total volatile의 생성이 많았다. 또한 가열시간이 증가할수록 저장중 volatile 생성의 변화가

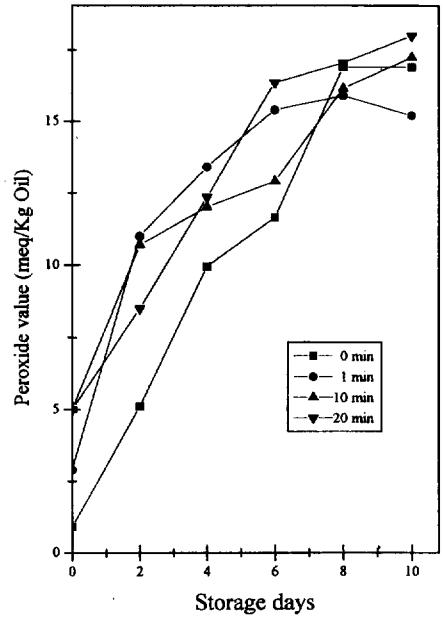

Fig. 1. Effects of heating time at 150°C on peroxide values of palm oil during storage at 65°C under dark.

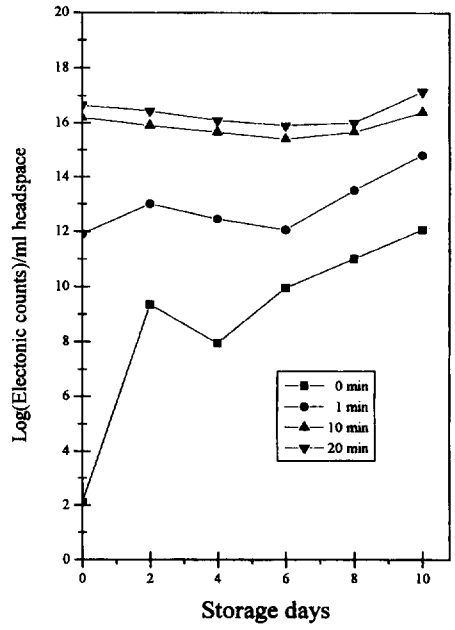

Fig. 2. Effects of heating time at 150°C on volatile formation in the headspace of palm oil during storage at 65°C under dark.

적었다. 4°C 또는 20°C에 저장되었던 팜유도 저장중 이와 동일한 경향을 보였으며 가열시간이 다른 팜유는 저장중 과산화물보다는 과산화물의 분해에서 유래

되는 volatile생성의 차이가 나타나 팜유의 경우 가열과정중 과산화물의 생성속도에 비해 분해속도가 우세하다는 것을 암시한다.

저장온도가 저장중인 가열유의 산화안정성에 미치는 효과

150℃에서 10분간 가열한 팜유를 4, 20, 65℃로 저장하였을때 과산화물가의 변화는 Fig. 3과 같다. 65℃에 저장된 가열 팜유는 4℃ 또는 20℃에 저장된 팜유에 비해 과산화물 생성이 많았으며 4℃ 또는 20℃에 저장된 시료간에는 큰 차이를 찾을 수 없었다. 또한 동일한 시료의 저장중 total volatile 생성의 변화는 Fig. 4와 같다. 65℃에 저장한 시료에서의 total volatile의 생성은 4℃ 또는 20℃ 시료에 비해 많았으나 저장에 따라 total volatile의 생성도 감소하였다가 증가하는 경향을 보여주었다. 이것은 가열중 많이 생성되던 volatile이 낮은 온도에서 저장되는 동안 가열에 비해 과산화물의 분해 속도가 낮아지고 따라서 volatile의 양도 줄어든 것으로 보인다. 그러나 저장 4~6일을 지나면서 가열과정에서 기름에 생성된 고리화합물, 이합체 및 중합체 등의 2차 산화 및 분해에 의하여 저분자량의 volatile 생성[9]이 다시 늘어난 것으로 생각된다. 이 경향은 1 또는 20분간 가열한 팜유에서도 비슷하였다.

가열시간 및 저장온도를 달리한 팜유의 저장중 과산화물 및 volatile 생성에 대한 평균값들을 Table 1에 나타내었다. 가열팜유와 비가열팜유사이의 과산화물의 생성은 사용된 3가지 저장온도에서 유의적인 차이를 나타내었으나($p<0.05$) 가열시간에 따른 유의적인 차이는 보이지 않았다($p<0.05$). 또한 동일한 열처리를 받은후 4 또는 20℃에 저장된 팜유는 과산화물 생성에 유의적인 차이를 보이지 않았으며 단지 65℃에 저장된 시료만이 유의적인 차이를 보였다. 특히 65℃에 저장된 가열팜유들은 이들보다 열처리 시간이 긴 4 또는 20℃에 저장된 시료보다 높은 과산화물 생성을 보여주고 있다.

Pentane, heptane, hexanal 및 total volatile의 생성은 모든 시료에서 매우 비슷한 양상을 보여 가열시간이 길수록 그 생성이 많았다. 또한 동일한 열처리를 받은 팜유는 4 또는 20℃에 저장되었을 때 volatile생성에 유의적인 차이를 나타내지 않았으나 65℃에 저장되었을 때는 유의적으로 높은 값을 나타내었다($p<0.05$). 이것은 저장중 가열팜유의 volatile 생성에 저장온도보다 가열시간이 더 큰 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

위에서 보는 바와 같이 과산화물의 생성은 가열시간보다 저장온도에 따라, volatile 생성은 저장온도보다 가열시간에 따라 더욱 유의적으로 영향받고 있음

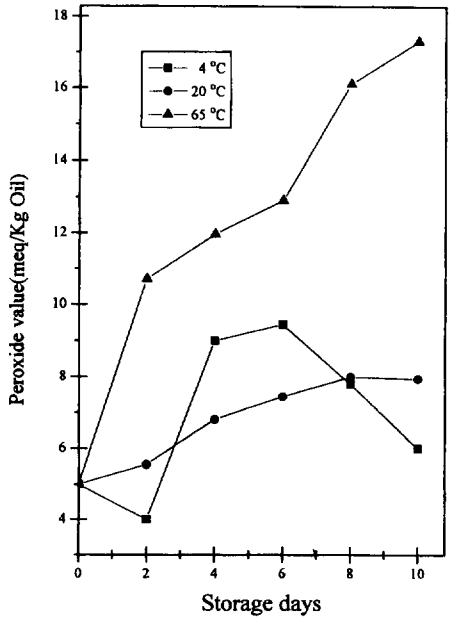

Fig. 3. Effects of storage temperature on peroxide values of palm oil heated at 150°C for 10 min.

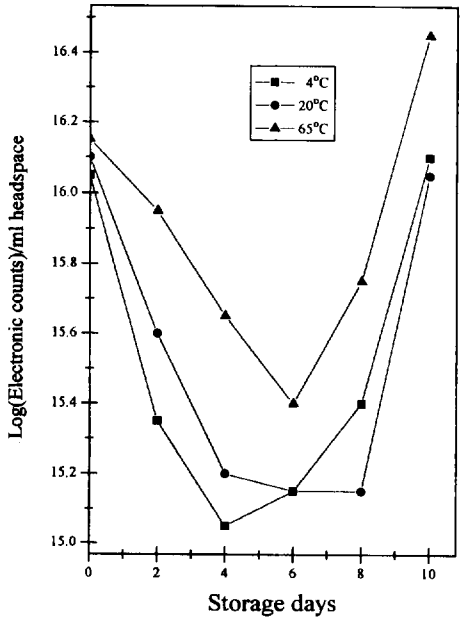

Fig. 4. Effects of storage temperature on volatile formation in the headspace of palm oil heated at 150°C for 10 min.

Table 1. Effects of heating time and storage temperature on the oxidative stabilities of headspace palm oil using Duncan's multiple range test

Heating Time (min.)	Storage Temp (°C)	Mean(electronic counts in GC chromatograms)[1]				
		PV[2]	Pentane	Heptane	Hexanal	Total Volatiles
0	4	3.408^{d}	12756^{e}	4393^{f}	1167^{g}	20656^{f}
1	4	10.198^{c}	58041^{d}	13162^{e}	7589^{f}	81557^{e}
10	4	13.606^{c}	263037^{c}	21002^{d}	15070^{e}	291901^{c}
20	4	13.718^{c}	292586^{b}	30230^{c}	19201^{bcd}	343088^{b}
0	20	4.973^{d}	13568^{e}	5831^{f}	693^{g}	16611^{f}
1	20	13.769^{c}	56799^{d}	13765^{e}	8193^{f}	80449^{e}
10	20	13.547^{c}	256132^{c}	23308^{d}	15727de	295627^{c}
20	20	14.394^{c}	294090^{b}	30600^{c}	19760^{bc}	345314^{b}
0	65	20.637^{b}	12110^{e}	13517^{f}	3998^{g}	36728^{f}
1	65	24.877^{a}	59324^{d}	31516^{c}	19005^{cd}	120118^{d}
10	65	24.656^{a}	269402^{c}	38076^{b}	22870^{ab}	352762^{b}
20	65	25.704^{a}	317908^{a}	45061^{a}	26151^{a}	396386^{a}

[1]Means with the same superscript letter are not significantly different ($p<0.05$).
[2]Peroxide value.

Table 2. Effects of heating time and storage temperature on the oxidative stabilities of heated palm oil by using General Linear Models Procedure

Source	Degree of Freedom	F-Values				
		PV[1]	Pentane	Heptane	Hexanal	total volatiles
Heating time(H)	3	81.00***	5999.19***	406.75***	373.03***	3995.98***
Storage temp.(S)	2	410.48***	30.55***	262.34***	121.09***	101.87***
Days(D)	5	79.65***	87.75***	124.65***	59.61***	133.32***
H*S	6	4.47***	4.82***	3.84**	4.61***	3.98***
H*D	15	3.34***	30.01***	5.11***	4.46***	22.39***
S*D	10	27.74***	3.34***	41.52***	17.77***	7.89***
H*S*D	30	1.76*	1.06	1.22	1.27	1.43

[1]Peroxide value.
*$p<0.05$.
**$p<0.01$.
***$p<0.001$.

을 알 수 있다. 이것은 volatile이 기름의 산화과정중 생성된 과산화물의 분해에서 비롯됨을 고려할때 150°C에서 팜유를 가열하는 동안 과산화물의 분해가 생성에 비해 우세하며 가열후 저장하는 동안에는 그 반대현상이 일어남을 암시한다.

가열유의 저장중 산화 안정성에 미치는 가열시간과 저장온도의 상호효과

가열팜유의 과산화물 및 volatile생성에 미치는 가열시간, 저장온도, 저장기간 및 이들의 상호효과는 Table 2에 나타나 있다. 가열시간, 저장온도 및 저장기간이 모두 가열팜유의 과산화물과 pentane, heptane, hexanal 및 total volatile 생성에 모두 유의적으로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다($p<0.001$). 또한 과산화물 생성에는 저장온도가, volatile 생성에는 가열시간이 더욱 큰 영향을 주고 있음을 F값으로부터 보여주고 있으며 가열시간과 저장온도가 가열팜유에서의 과산화물과 volatile 생성에 유의적인 상호작용을 나타내고 있음을 보여주고 있다($p<0.01$). 이것은 열처리를 받은 기름을 저장할 때 열처리 조건뿐 아니라 저장온도도 기름의 산화안정성을 결정하는 중요한 인자이며 튀김유의 저장성 산정에 두 인자를 모두 고려해야 함을 의미한다. 그러나 volatile 생성에 대한 가열시간, 저장온도와 저장기간의 3개 인자의 상호작용은 관찰되지 않았으며 단지 과산화물의 생성만 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.05$).

요 약

가열시간과 저장온도가 가열팜유의 산화안정성에 미치는 영향을 연구하였다. 팜유는 150°C에서 0, 1, 10 또는 20분동안 가열된 후 4, 20 또는 65°C에 넣어 저장하였다. 시료의 산화안정성은 저장중인 시료의 과산화물가와 시료의 headspace에서의 휘발성 물질의 양을 측정함으로써 평가되었다. 4 또는 20°C에 저장한 가열팜유와 65°C에 저장한 팜유는 과산화물과 휘발성 물질 생성에 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.05$). Pentane, hexanal, heptane과 total volatile은 가열시간이 증가함에 따라 많이 생성되었으나 저장온도는 유의적으로 그 생성에 영향을 미치지 못하였다. 이것은 가열팜유의 휘발성 물질의 생성에는 저장온도보다 가열시간이 더욱 중요한 역할을 수행함을 의미한다. 그러나 과산화물 생성에는 반대 결과가 관찰되었다. 또한 가열팜유의 산화안정성에 대한 가열시간과 저장온도의 상호효과도 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 인하대학교 생활과학연구소 연구비 지급에 의해 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. Nawar, W.W.: Chemistry of thermal oxidation of lipids. In *Flavor Chemistry of Fats and Oils.* Min, D.B. and Smouse, T.H. (Ed.), American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.39 (1985)
2. Chang, S.S., Peterson, R.J. and Ho, C.-T.: Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* **55**, 718 (1978)
3. Yoon, S.H., Kim, S.K., Shin, M.G. and Kim, K.H.: Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* **62**, 1487 (1985)
4. 장영상, 이영수, 조경련, 이철원 : 분광기를 이용한 가열산화유지의 품질측정, 한국식품과학회지, **26**, 655 (1994)
5. Cuesta, C., Sanchez-Muniz, F.J., Garrido-Polonio, C. Lopez-Valera, S. and Arroyo, R.: Thermoxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in fryings with a fast turnover of fresh oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.,* **70**, 1069 (1993)
6. 최은옥, 강우석, 장영상 : 라면의 저장중 생성되는 Flavor 화합물의 종류 및 양적변화, 한국식품과학회지, **25**, 52 (1993)
7. AOCS: *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society,* 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, Cd 8-53 (1990)
8. 최홍식, 권태완 : 라면유지의 안정성에 관한 연구, 제2보 공장규모에서의 라면 frying유지의 성상변화, 한국식품과학회지, **5**, 36 (1973)
9. Nawar, W.W.: Chemistry of thermal oxidation of lipids. In *Flavor Chemistry of Fats and Oils.* Min, D.B. and Smouse, T.H. (Ed.), American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.56 (1985)

(1996년 12월 9일 접수)