

加熱食用油에 關한 研究(I)

—大豆, 菜種, 米糖, 옥수수, 들깨油의 流動性에 關하여—

慶尙大學 家政教育科

金恩愛 · 申甲徹* · 金幸子 · 朴載玉

=Abstract=

A Study on the Heated Edible Oils(I)

Flow Properties of Soybean, Rapeseed, Rice bran, Corn and Perilla Oils

Dept. of Home Economic Education, Gyeongsang National University

Eun-Ae Kim, Kab-Choul Shin*, Haeng-Ja Kim and Jae-Ok Park

Flow properties of heated edible oils, such as soybean, rapeseed, rice bran, corn and perilla oils, were measured with Maron-Belner type capillary viscometer. These oils were heated at $180\pm 5^{\circ}\text{C}$ (general cooking temperature) for 5~20 hours except soybean oils (5~40 hours).

Fluidities of these heated oils except rice bran oil were decreased according to heating time and decreasing ratio of fluidity was outstanding after 15 hour heating in corn oil and 20 hours heating in soybean and perilla oils.

All the oils examined in this experiments except rice bran oil showed non-Newtonian motion after 15 hour heating at high shear stress and Newtonian motion at less than 10 hour heating.

In the soybean oil, non-Newtonian flow property was outstanding after 30 hour heating at $180\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Rice bran oil exhibit characteristic flow property, that is, non heated rice bran oil has lowest fluidity but heated one has highest fluidity compared to other oils examined in this experiment. Change of fluidity with extension of heating time was not detected and non heated rice bran oil showed non-Newtonian motion.

緒 論

食用油는 營養上 重要한 食品의 하나로 널리 利用되고 있으나 調理上 加熱을 要하는 경우가 많다. 油脂가 加熱, 貯藏, 紫外線等에 依해서 變質한다는 것은 周知의 事實이기는 하나 이러한 化學的 變化가 調理食品의 맛과 品質에 큰 影響을 미치고 있다. 特히 加熱油의 경우는 營養價의 低下뿐만 아니라 毒性까지 있다고 하는데 Crampton¹⁾과 松尾²⁾는 그 毒性의 主因이 加熱重

合油中에 含有되어 있는 環狀化合物이라고 밝혔다. 한편 기름은 常溫에서 液體이므로 그것의 加熱에 따르는 流動性的 變化는 調理上 問題가 될뿐만 아니라 기름의 重合, 環化 등의 化學的 變化와 깊은 關係가 있는 것으로 생각된다. 金光, 宮川³⁾는 綿實油, 大豆油, 菜種油의 3가지 기름에 對해서 加熱에 依한 流動特性을 報告한바 있으나 著者들은 大豆油와 菜種油外에 우리 나라에서 널리 食用에 利用되고 있는 미강油, 옥수수油, 들깨油를 包含시켜 5가지 기름에 對해서 加熱에 따르는 流動性을 調査하여 몇가지 結果를 얻었으므로 報告한다.

* 科學教育科.

Dept. of Science Education.

實驗材料 및 方法

實驗材料

大豆油는 東邦油糧社 製品이며, 菜種油, 미강油, 옥수수油는 南江油脂製의 市販品을, 들깨油는 種子에서 압착法으로 榨油한 것을 一次 여과하여 特別히 精製하지 않고 그대로 使用하였다. 各기름의 純化價와 옥소價를 Table 1에, 그리고 脂肪酸成分을 gas liquid chromatography 로서 分析한 data 를 Table 2에 表示하였다.

實驗方法

위의 材料 100 ml 적을 300 ml 비-커(직경 7cm, 공기적측면적 38.5 cm^2)에 넣어 프로판가스로 $180(\pm 5)^\circ\text{C}$ 로 5~20時間 加熱한 後 Fig. 1에 있는 Maron-Belner 型 粘度計를 써서 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 維持되는 恒温조속에서 時間에 따른 流動速度를 測定하였으며³⁾, 이때 使用한 粘度計의 各部分의 크기는 Table 3과 같다.

計算 및 結果

여러가지 食用油(大豆油, 菜種油, 미강油, 옥수수油

Table 1. Saponification value(SV) and Iodine value (IV) of individual oil

Oil	SV	IV*
Soybean	152.9	133.8
Rapeseed	166.7	125.6
Rice bran	173.7	102.1
Corn	175.0	116.5
Parilla	201.7	185.6

* Wijs' method

Table 2. Composition of fatty acids in individual oil-

Fatty acid Oils	Fatty acid										
	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{17:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	Unknown	C _{18:3}	C _{20:1}	C _{22:1}
Soybean	trace	12.8	—	—	4.4	21.8	53.7	—	7.3	—	—
Rapeseed	trace	4.1	—	—	1.1	21.4	17.7	—	9.5	12.4	33.8
Rice bran	trace	20.7	1.5	—	1.7	37.4	33.8	1.7	1.4	1.8	—
Corn	trace	14.3	—	—	1.8	23.8	60.1	—	—	—	—
Parilla	trace	7.6	—	trace	2.5	15.0	13.5	—	61.4	—	—

Operacting conditions for GLC. Instrument: Shimadzu 4-MB type. Column: DEGS (2m×3mm. ID).
 Detector: Flame Ionization Detector. Column Temp.: 180°C. Detector Oven Temp.: 200°C.
 Carrier gas: N₂ 60ml/min. H₂ 40ml/min. Air 1l/min. Chard Speed: 5 mm/min.

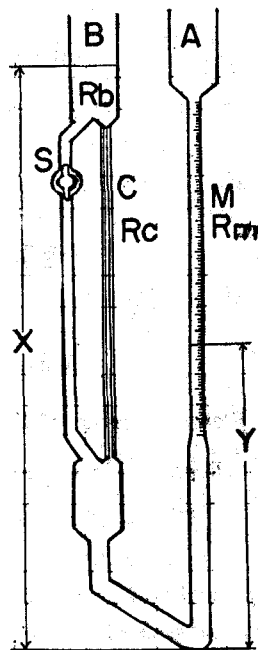


Fig. 1. Maron-Belner type viscometer.

Table 3. Individual dimensions of Maron-Belner type viscometer

		cm
Radius of capillary	Rc	7.25×10^{-3}
Radius of bulb	Rb	1.09
Radius of manometer	Rm	3.85×10^{-1}
Length of capillary	L	27.23

들깨油)의 加熱時間에 따르는 流動特性을 定量的으로 알아보기 위해 Fig. 1에서 나타낸바의 粘度計를 使用하여 시료용액이 모세관을 통해 흐르는 速度를 時間에 對해 測定하였고 다음의 식을 적용시켜 實驗結果를 처리

하였다⁴⁾.

$$p = \rho g(x-y) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 p 는 모세관의 양단의 압력차이고 ρ 는 食用油의 密度, g 는 重力加速度이다. 靜水壓平衡의 위치를 $x=x_0, y=y_0$ 이며 이때 $p=0$ 이므로

$$p = \rho g[(x-x_0)-(y-y_0)] \dots\dots\dots(2)$$

同一한 부피의 食用油가 모세관과 manometer를 통해 흐르므로

$$(x-x_0) = \frac{R_m^2}{R_b^2}(y_0-y)$$

$$\therefore p = \rho g(y_0+y)[(R_m^2/R_b^2)+1] \dots\dots\dots(3)$$

만약 $h=(y_0-y)$ 로 두면

$$p = \alpha \rho h \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{여기서 } \alpha = g[(R_m^2/R_b^2)+1] \dots\dots\dots(5)$$

유량 Q 와 모세관에서의 shear stress F_m 은 다음과 같이 주어진다.

$$Q = -\pi R_m dh/dt \dots\dots\dots(6)$$

$$F_m = R_c p / 2L \dots\dots\dots(7)$$

여기서 Poiseuille's equation에 따라 Newton fluid의 粘度(η)는 다음과 같이 주어진다.

$$\eta = \pi R_c^4 p / 8LQ \dots\dots\dots(8)$$

(4)와 (6)을 (8)에 대입하면

$$\eta = \frac{R_c^4 \alpha \rho h}{8LR_m^2(dh/dt)}$$

$$\begin{aligned} \text{또는 } \frac{d \log_{10} h}{dt} = m &= - \left[\frac{R_c^4}{8(2.303)LR_m^2} \right] \cdot \frac{\rho}{\eta} \\ &= -B \left(\frac{\rho}{\eta} \right) \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

$$\text{여기서 } B = \frac{R_c^4 \alpha}{8(2.303)LR_m^2} \dots\dots\dots(10)$$

그러므로 유체가 Newton 運動을 할 때는 $\log_{10} h \sim t$ 의 plot가 직선이고 이직선의 기울기로부터 粘度을 계산할 수 있으나 유체가 非 Newton 運動을 할 때는 $\log_{10} h \sim t$ 의 plot가 비직선이므로 shear stress G 와 shear stress F_m 사이의 관계는 Krieger⁴⁾의 方法으로 얻을 수 있다.

$$G/F_m = \phi_a \left[1 + \frac{1}{4} \cdot \frac{d \ln \phi_a}{d \ln F_m} \right] \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{여기서 } \phi_a = \frac{1}{\eta} = -\frac{1}{B} \cdot \frac{m}{\rho} \dots\dots\dots(12)$$

이 관계를 (11)에 대입하고 정 하면

$$G/F_m = -\frac{m}{\rho B} \left[1 + \frac{1}{4(2.303)m^2} \cdot \frac{dm}{dt} \right] \dots\dots(13)$$

가 얻어진다.

많은 유체들은 낮은 shear stress에서는 거의 Newton 運動을 하므로⁴⁾ 이와 같은 系에서는 $\log_{10} h \sim t$ 의 plot가 거의 직선이다.

이와 같은 경우는 식 (13)을 利用하기는 대단히 어려우므로 다음과 같이 처리함으로써 効果적으로 利用

Table 4. Flow time (sec) for various heated soybean oil at 30°C

h*	heated times (hr)							
	none	5	10	15	20	30	40	
21	15.1	19.3	28.2	32.7	46.5	77.3	120.8	
20	31.4	40.1	58.4	76.6	9.78	162.5	254.8	
19	48.4	61.7	90.1	105.3	152.1	253.7	355.1	
18	67.1	84.8	125.2	146.5	212.2	354.0	515.2	
17	86.9	109.3	162.8	190.0	275.9	460.6	682.7	
16	107.9	136.4	202.5	236.3	345.4	578.6	864.7	
15	130.2	165.2	244.8	286.1	417.9	699.3	1061.3	
14	154.5	196.9	290.2	339.4	497.5	832.1	1265.6	
13	180.6	231.3	341.6	399.2	587.2	980.0	1489.4	
12	209.0	267.9	395.8	464.7	682.7	1138.9	1731.0	
11	240.4	308.6	457.0	353.5	791.0	1131.8	1999.4	
10	274.7	353.8	521.8	613.1	906.3	1496.3	2288.9	
9	313.3	430.8	598.2	695.6	1034.3	1705.7	2616.5	
8	356.8	460.1	679.7	791.1	1176.4	1941.2	2962.7	
7	406.8	525.6	771.4	898.8	1339.8	2212.4	3357.8	

* Scales of manometer

할 수 있다.

우선 $\log_{10} h \sim t$ 를 plot 하고 낮은 t 에서 곡선의 접선을 긋는다. 이 접선의 방정식을

$$\log_{10} H = a + bt \dots \dots \dots (14)$$

라 하면 a, b 는 상수

$$\delta = \log_{10} h - \log_{10} H = \log_{10} h - a - bt \dots \dots \dots (15)$$

이 식을 t 에 관해 미분하면

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{a \log_{10} h}{dt} - b \dots \dots \dots (16)$$

$$\frac{d \log_{10} h}{dt} = m = \frac{d\delta}{dt} + b \dots \dots \dots (17)$$

δ 와 t 를 plot 하고 곡선의 여러 점에서의 기울기가 $\frac{d\delta}{dt}$ 이므로 m 를 쉽게 求할 수 있다.

지금까지의 理論을 토대로 하여 여러가지 食用油에 對한 流動特性을 알아보기 위해 대표적으로 大豆油에 對한 實驗結果를 Table 4에 실었다.

Table 4의 結果를 加熱時間에 따른 流動特性을 알기 위해 $\log_{10} h \sim t$ 를 plot 하여 Fig. 2를 얻었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 大豆油는 30時間以上 加熱에서는 分明히 非 Newton 運動임을 알 수 있었고 流動特性을 보다 定量的으로 나타내고져 (13)식을 利用하기 위하여 대표적으로 Fig. 2中的 40時間 加熱 大豆油에 對해 (15)식을 利用하여 Fig. 3을 얻었으며, Fig. 3의 各점에서의 기울기가 m 이고 이 m 을 다시 t 에 對해 plot 한 結果는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 各점에서의 기울기가 $\frac{dm}{dt}$ 이므로 여기서

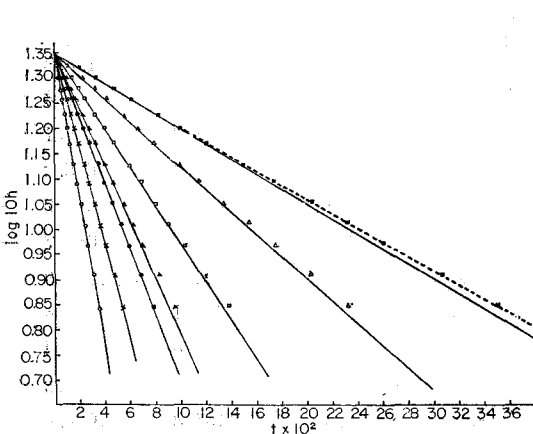


Fig. 2. The plots of $\log_{10} h$ vs t for soybean oil at 30°C

- non heated oil.
- 10 hour heated oil.
- 20 hour heated oil.
- 40 hour heated oil.
- × 5 hour heated oil.
- ▲ 15 hour heated oil.
- △ 30 hour heated oil.

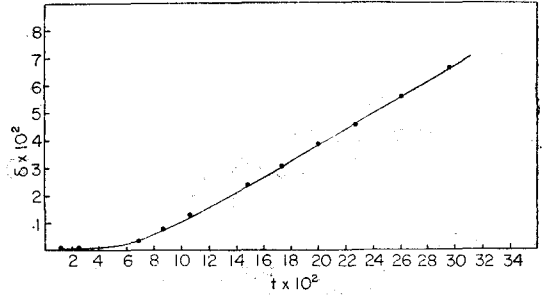


Fig. 3. The plots of δ vs, t for 40 hour heated soybean oil.

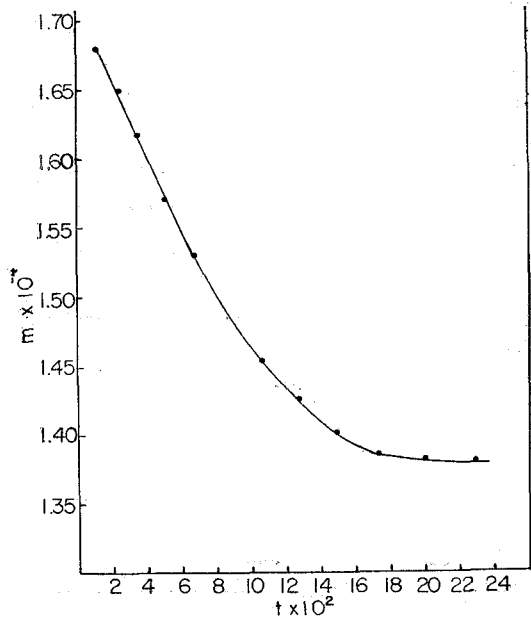


Fig. 4. The plots of m vs t for 40 hour heated soybean oil.

求한 $m, \frac{dm}{dt}$ 및 (8)식에서 求한 B 및 實驗的으로 測定한 ρ 를 (13)식에서 代입하여 G/F_m 을 求하였으며, shear stress 에 따른 F_m/G 을 plot 하여 Fig. 5를 얻었고, 다른 食用油(채종油, 미강油, 옥수수油, 들깨油) 등에 對해서도 同一한 方法으로 求하였으며, 그것을 Fig. 6~9에 나타내었다.

即 Fig. 5~9는 이들 기름들의 加熱時間別 shear stress 에 對한 粘度의 依存性을 30°C 에서 測定한 結果이다. 미강油를 除外한 모든 기름은 加熱時間의 增加와 더불어 流動度는 減少하고 있으며 換言하면 粘度는 增加하고 있다. 그 增加率은 加熱時間이 길어짐에 따라 顯著하다. 또 미강油를 除外한 末加熱油는 모두 Newton 運動을 했으며, 大豆油, 채종油, 옥수수油는

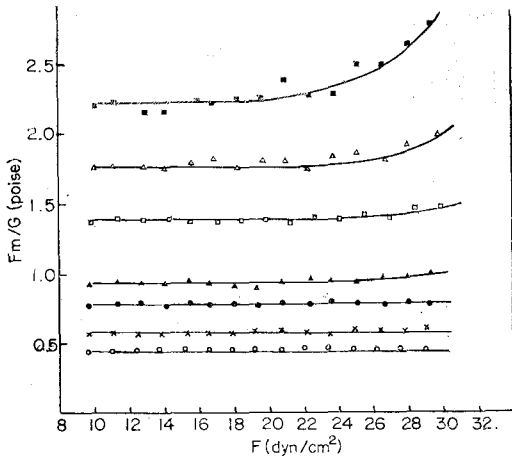


Fig. 5. Flow properties of soybean oil.

- non heated oil.
- 10 hour heated oil.
- 20 hour heated oil.
- 40 hour heated oil.
- ×- 5 hour heated oil.
- ▲- 15 hour heated oil.
- △- 30 hour heated oil.

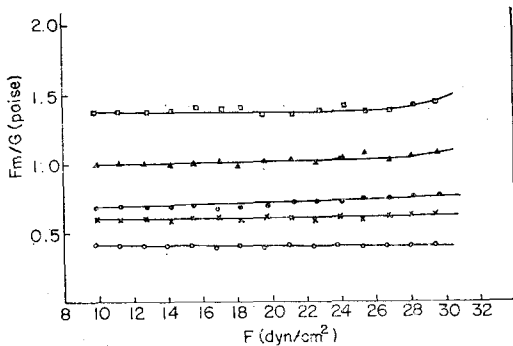


Fig. 6. Flow properties of rapeseed oil.

- non heated oil.
- 10 hour heated oil.
- 20 hour heated oil.
- ×- 5 hour heated oil.
- ▲- 15 hour heated oil.

10時間, 들깨油는 15時間까지는 本實驗의 shear stress 범위 내에서는 역시 Newton 運動이었다. 本實驗에서 大豆油만은 40時間까지 加熱했는데 15時間과 20時間때는 높은 shear stress 에서 약간의 非 Newton 運動을 보였지만 30時間부터는 상당히 낮은 shear stress 에서부터 非 Newton 運動을 하였으며 이러한 傾向은 40時間에서는 더욱더 두드러지게 나타났다.

채종油와 옥수수油도 大體로 大豆油와 비슷한 流動성을 나타내고 있다. 들깨油는 加熱時間에 따르는 流

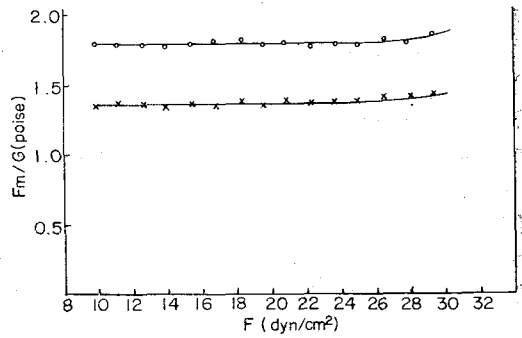


Fig. 7. Flow properties of rice bran oil.

- non heated oil.
- ×- 5, 10, 15 and 20 hours heated oil.

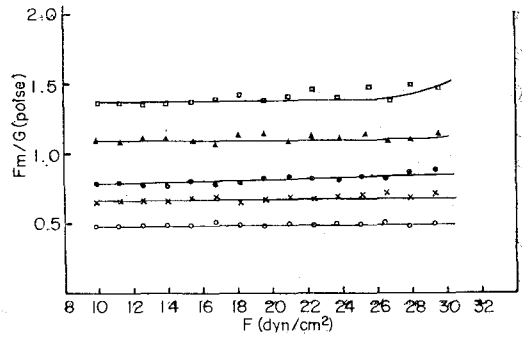


Fig. 8. Flow properties of corn oil.

- non heated oil.
- 10 hour heated oil.
- 20 hour heated oil.
- ×- 5 hour heated oil.
- ▲- 15 hour heated oil.

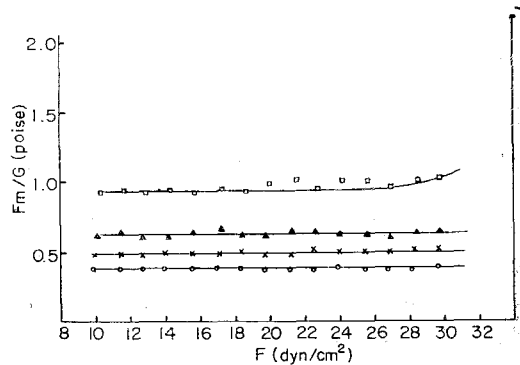


Fig. 9. Flow properties of perilla oil.

- non heated oil.
- ▲- 15 hour heatedoil.
- - - 10 and 5 hours heated oil.
- 20hour heated oil.

動度の變化가 적고 특히 5時間加熱油와 10時間加熱油에 있어서는 特異하게도 流動도에 差가 없고 또 같은 流動特性을 나타냈다. 20時間加熱에서도 粘度는 0.9 poise에 不過했으며 實驗한 기름中 同一한 加熱時間으로는 가장 낮은 粘度를 보였다. 非 Newton 運動도 20時間의 높은 shear stress 범위에서 약간 나타났을 따름이다.

미강油는 未加熱油의 粘度가 가장 컸고 加熱에 따라 粘度는 오히려 顯著하게 減少하여 實驗한 다른 기름과는 反對되는 現象이었다. 뿐만 아니라 Fig. 7에서 보는 바와 같이 5時間~20時間까지의 加熱에 依한 流動性的變化가 全然 없었으며, 未加熱油나 加熱油가 다같이 높은 shear stress에서 非 Newton 運動을 하는 것이 또한 特徵的이었다.

考 察

本實驗結果中 大豆油와 菜種油에 對해서 金光, 宮川の 加熱油의 流動特性에 관한 報告^{3,5)}와 比較해 보면 大豆油에 있어서는 加熱時間에 따라 流動性的 減少 即 粘度의 增加와 非 Newton 運動성이 다같이 뚜렷한 點에서 비숫했다. 그러나 菜種油에 있어서는 金光, 宮川の 報告로서는 加熱時間에 따라 流動性的 變化가 극히 적은 것으로 나타나 있는데에 비해 本實驗에서는 그것이 比較的 크게 나타나 있다. 이것은 前者가 菜種油의 一般 옥소價인 94~107⁶⁾인데 비해 後者는 Table 1에서 보는 바와 같이 125.6이란 비교적 높은 옥소價를 가진 때문이라고 생각된다.

기름의 流動性變化는 기름에 含有되어 있는 成分의 化學的變化和 깊은 關係가 있으며 그 化學變化는 기름 成分의 分解, 酸化, 重合, 環化 등에 起因되는 것으로 알려져 있다.

기름成分의 大部分을 차지하는 脂肪酸 特히 不飽和脂肪酸는 化學變化에 큰 影響을 미칠 것으로 본다면 옥소價와 流動性變化 사이에는 깊은 相關關係가 있을 것이다.

本實驗結果로서는 이러한 關係가 반드시 뚜렷하지는 못했으나 大豆油(JV: 133.8), 菜種油(125.6) 및 옥수수油(116.5)에서는 서로 비슷한 傾向을 보여주고 있다. 그러나 두드러지게 特異한 것은 미강油(102.1)와 들깨油(185.6)이다. 미강油는 비록 낮은 옥소價를 갖기는 하나 未加熱油보다 加熱油의 流動도가 커서 다른 기름들에 비해 反對現象이었으며 들깨油는 本材料油中에서

가장 높은 옥소價를 가지면서 加熱時間에 따라 流動度的 變動幅이 가장 적게 나타났다. 이것은 기름成分中 脂肪酸以外的 어떤 物質이 加熱에 依해서 分解하여 流動度的 減少를 相殺하는 새 物質의 生成 때문이라고 생각되며 미강油의 경우는 그 分解生成物이 流動度的 減少要因이 되는 物質의 生成보다 많았으므로 나타나는 現象으로 推定된다. 이에 關係서는 다음 研究에서 詳細히 밝히고자 한다.

結 論

食用油의 加熱時間에 따르는 流動性變化를 要約하면

1. 加熱時間의 增加에 따라 流動도는 減少한다(粘度 增加)

2. 20時間까지의 加熱에서 보면 大體로 15時間 以上 20時間까지의 加熱에서 流動度的 變化가 甚하다.

3. 15時間까지의 加熱油는 Newton 運動을 하고 15時間 以上 加熱한 기름은 높은 shear stress 범위에서 非 Newton 運動을 보였다. 30時間 以上 加熱한 大豆油는 非 Newton 運動이 顯著하게 나타났다.

4. 미강油는 加熱에 依해서 粘度가 減少했으며 5時間 以上 20時間까지에 있어서는 流動성에 變化가 없었다. 또 未加熱油와 加熱油가 다같이 높은 shear stress에서 非 Newton 運動을 했다.

5. 들깨油는 높은 옥소價를 가지면서 加熱時間에 따라 流動度的 變化幅이 다른 기름에 比해서 적었다.

(本實驗에서 始終 指導와 助言을 해주신 本大學 農化學科 鄭泰明 교수님께 感謝드립니다.)

文 獻

- 1) E.W. Crampton, et al.: *J. Nutrition*, 49, 333 (1953).
- 2) 松尾登, 油化學, 18, 447(1969).
- 3) 金光聽子, 宮川金二郎, 家政學雜誌, 26, 571 (1975).
- 4) S.H. Maron and R.J. Belner: *J. Appl. Phys.*, 26, 1457(1955).
- 5) 金光聽子, 宮川金二郎, 家政學雜誌, 27, 24 (1976).
- 6) 日本油化學協會編, 油化學便覽, 丸善株, 1971.