

市販食用油的 高溫連續加熱에 따르는 經時的 變化에 關한 研究

서울 보건 전문학교

吳 英 福*

경희대학교

金 光 湖**

=Abstract=

Study on Deterioration of Domestic Edible Oils Upon Heating at High Temperatures

Young Bok Oh* and Kwang Ho Kim**

A study was planned to evaluate the influence of continual heating at $150 \pm 5^\circ\text{C}$ and $170 \pm 5^\circ\text{C}$ respectively upon edible oils for frying the several food. Two kinds of domestic edible oils (Sample A and B) were collected by random sampling from market and in order to estimate deterioration degrees at both temperatures previously mentioned, thiobarbituric acid (TBA) value, acid value (AV), peroxide value (POV) and carbonyl value (CV) were measured at intervals due to its optical density.

Those values were examined and compared according to the temperatures and times, and it was concluded as follows:

- 1) TBA value was rapidly increased until 24 hours in both temperatures and after 1 day its value have shown a slower increase as compared with initial rapid reaction.
- 2) Acid value and peroxide value of both oils (A & B) used for frying were increased continuously during heating and the changes in these values were dependent on the thermal oxidation, and moreover at low temperature ($150 \pm 5^\circ\text{C}$) these values were found to be increased more readily than at high temperature ($170 \pm 5^\circ\text{C}$).
- 3) Carbonyl value of both sample A and B show almost the same increasing rate at either $150 \pm 5^\circ\text{C}$ or $170 \pm 5^\circ\text{C}$ in proportion to the heating time.
- 4) It was found that there were differences between the chemical changes caused by heating sample A and B at high and low temperature.

I. 緒 論

近來 우리나라의 油脂 需要量이 國民經濟發展과 食生活改善 等の 諸影響으로 크게 增加되어 1973年の 總

消費量이 1967년에 比하여 2.8倍나 되었다^{1,2)}.

油脂는 加熱의 經過에 따라서 加熱酸化(thermal oxidation)를 받고 加熱 後에는 自動酸化하여 加熱重合(thermal polymerization), carbonyl化合物의 形成 過酸化物의 形成 및 過酸化物의 分解 等を 가져오는데 이는 油脂의 酸敗를 나타내는 것으로서 酸敗된 油脂를 動物에게 給養하면 體組織內의 Vitamin A가 破壞되고

* Seoul Health Junior College

** Kyung Hee University

腎臟과 肝에 變性이 오는 等 食品衛生上 커다란 문제가 생기게 된다³⁾.

現在 油脂의 營養衛生에 關連된 報告는 多數가 있으며 그 중 浦上等⁴⁾은 大豆油를 低溫貯藏하였을 때의 日數에 따른 變敗에 대하여 報告하였으며 三浦⁵⁾, 岡田⁶⁾, 日下⁷⁾ 등은 油脂加工食品의 貯藏中の 變敗 및 그 影響을 報告하였다.

이 외에도 浦上等⁸⁾의 低溫에서 加熱한 大豆油의 貯藏中の 變化와 Johnson⁹⁾, 熊澤¹⁰⁾ 등의 加熱酸化中の 化學的 變化 등이 報告되었다.

以上の 報告에 依하던 油脂는 時間이 經過함에 따라서 酸敗의 程度가 甚하였으며 加熱溫度에 따라서도 變化를 나타낸다고 하였다.

그러나, 이들 實驗에서 行한 油脂의 加熱溫度와 時間 등이 實生活에서의 食品의 frying溫度와 한번 購入된 油脂가 使用되는 時間과 많은 差異가 있기에 著者는 市販 食用油中 2種을 無作爲로 選定하여 食品을 frying할 때의 溫度와 한번 購入된 食用油가 使用되는 時間을 감안하여 連續的으로 加熱·處理한 食用油를 變質試驗項目인 Thiobarbituric acid價(TBA Value), 酸價(Acid Value), 過酸化物價(Peroxide Value), Carbonyl價(Carbonyl Value)를 測定하여 變質 및 變敗의 程度를 比較·檢討한 바 몇가지 知見을 얻었으므로 報告한다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

1) 本 實驗에 使用한 檢體는 市販品 2種(Sample A·Sample B)을 無作爲로 選定하였다.

2) 選定한 食用油를 茶蔬의 frying溫度인 150±5°C와 魚肉類의 frying溫度인 170±5°C에서 168時間(1週日)동안 連續加熱하면서 時間마다 試料를 取하여 實驗에 使用하였다.

3) 24時間마다 取한 試料는 油脂의 變質試驗項目인 TBA價(TBA value), 酸價(Acid Value), 過酸化物價(Peroxide value), Carbonyl價(Carbonyl value)의 4가지 項目을 各々 5回測定하여 그 平均値를 값으로 하였다.

2. 實驗方法

1) TBA價(TBA value) : 試料 약 1g을 共栓試驗管中에 正밀히 달아 여기에 TBA試液 15ml를 넣고 60~70°C의 水浴上에서 2分間 加溫한 後 즉시 振盪器에서 3分間 振盪하였다.

다음 甌는 水浴上에서 30分間 흔들어서 正밀히 달아 加熱하여 冷却시킨다음 紅色으로 呈色된 試液層을 定量用 濾紙로 濾過하였다. 이 濾液을 Spectrophotometer (Spectronic 20, BAUSCH & LOMB)로 530nm에서 吸光度를 測定하였으며, 對照液은 水를 使用하였다.

2) 酸價(Acid Value) : 試料 약 1g을 正밀히 달아 中性 Ethanol·Ether 同容量混液 50ml에 녹이고 phenolphthalein 1ml를 加하여 0.1N-KOH液으로 滴定하였다. 指示藥의 分홍색이 20~30秒間 持續하는 時를 終末點으로 하고 다음式에 의하여 試料의 酸價를 求하였다.

$$\text{酸價} = \frac{(0.1N\text{-KOH 消費ml 數}) \times 5.6108}{\text{試料의 g 數}}$$

3) 過酸化物價(Peroxide Value) : 試料 약 1g을 正밀히 달아 水醋酸·CHCl₃ (3:2)混液 25ml에 녹이고 飽和 KI 液 1ml를 넣어 가볍게 흔들어서 後 暗所에서 正確히 10分間 放置하고 水 30ml 및 澱粉試液 1ml를 넣어 0.01N-Na₂S₂O₃液으로 滴定하였다. 次로 空試驗을 하여 다음式에 의하여 Peroxide Value를 算出하였다.

$$\text{Peroxide Value (meq/kg)} = \frac{(A-B) \times 10}{S}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A; \text{本試驗에 消費된 } 0.01N\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{의 量(ml)} \\ B; \text{空試驗에 消費된 } 0.01N\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{의 量(ml)} \\ S; \text{試料의 重量(g)} \end{array} \right.$$

4) Carbonyl價(Carbonyl Value) : 試料 약 10~50mg을 正밀히 달아 50ml의 mess flask에 Benzene 10ml로 씻어 넣고 4% CCl₃COOH·Benzene液 4ml 및 0.05% 2,4-Dinitrophenylhydrazine液 5ml를 넣고 가볍게 마개를 하여 60°C의 水浴上에서 30分間 加溫하였다. 다음 放冷하여 4% KOH·Ethanol液 10ml를 加하여 紫色으로 呈色시키고 標線까지 精製 Ethanol을 넣어 약 15分間 放置한 後 Spectrophotometer로 480nm에서 吸光度를 測定하였다. 空試驗을 對照로 하고 다음式에 의하여 Carbonyl value를 算出하였다.

$$\text{Carbonyl value} = \frac{E(\text{吸光度})}{(\text{試料의 mg數}) \times 0.854} \times 1000$$

III. 實驗結果 및 考察

檢體 A 및 B를 150±5°C와 170±5°C의 2段階의 溫度로 168時間(1週日) 동안 連續加熱하면서 24時間間隔으로 取한 試料의 經時的 變化를 比較·檢討한 結果 酸化終產物인 malonaldehyde와 2-thiobarbituric acid와의 反應에 의한 TBA價의 變化는 Table 1. 및 Fig.

Table 1. Changes in TBA values of the edible oils due to heating temperatures
(at $150\pm 5^\circ\text{C}$ and $170\pm 5^\circ\text{C}$)

Time (hrs)	(530nm) (Mean \pm S.E.)			
	at $150\pm 5^\circ\text{C}$		at $170\pm 5^\circ\text{C}$	
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
0	0.09 \pm 0.004	0.12 \pm 0.008	0.09 \pm 0.004	0.12 \pm 0.008
24	0.42 \pm 0.013	0.47 \pm 0.013	0.28 \pm 0.008	0.31 \pm 0.008
48	0.51 \pm 0.017	0.49 \pm 0.008	0.33 \pm 0.013	0.32 \pm 0.008
72	0.55 \pm 0.017	0.58 \pm 0.008	0.39 \pm 0.008	0.34 \pm 0.017
96	0.65 \pm 0.017	0.63 \pm 0.013	0.54 \pm 0.008	0.42 \pm 0.013
120	0.49 \pm 0.017	0.58 \pm 0.013	0.42 \pm 0.008	0.38 \pm 0.008
144	0.63 \pm 0.013	0.56 \pm 0.008	0.60 \pm 0.008	0.39 \pm 0.013
168	0.70 \pm 0.008	0.64 \pm 0.013	0.66 \pm 0.008	0.53 \pm 0.008

1. 에 나타난 바와 같다.

$150\pm 5^\circ\text{C}$ 로加熱한 Sample A (A₁)의 TBA價는 對照가 0.09이며 24時間 後에 0.42로 增加하는 傾向을 나타내어 96時間까지 계속 增加하였으나 96時間 後에 減少하였으며 120時間 後에 다시 增加의 傾向을 나타내었다. $150\pm 5^\circ\text{C}$ 로加熱한 Sample B (B₁)도 對照의 TBA價가 0.12로 始作하여 24時間 後에 0.47, 48時間 後에 0.49 등으로 96時間까지 增加의 傾向을 나타내다가 96時間 後부터 多少 減少를 보였으며 120時間 後에 다시 增加하였다.

이와 같은 傾向은 $170\pm 5^\circ\text{C}$ 로加熱한 Sample A (A₂), Sample B (B₂)에서도 마찬가지로 96時間

이후에 TBA價가 減少를 나타낸 것은 酸化終產物인 malonaldehyde가 重合·揮發 및 他化合物과의 結合으로 因한 損失이 生成보다 컸기 때문¹⁾이라고 생각된다. 또한 같은 加熱時間에서 比較하였을 때 대체적으로 $170\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 보다 $150\pm 5^\circ\text{C}$ 의 溫度에서 TBA價가 높게 나타난 것으로 보아 $150\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 檢體의 酸化가 활발하였음을 알 수 있다.

酸價는 Table 2. 및 Fig. 2. 에서와 같이 A₁은 처음의 0.44에서 24時間 後에는 0.76, 48時間 後에는 0.93, 72時間 後에는 1.12로 계속 增加하는 傾向을 나타내어 168時間 後에는 1.80을 나타내었다. B₁의 酸價도 처음의 0.58로부터 24時間, 48時間, 72時間 加熱함에 따라

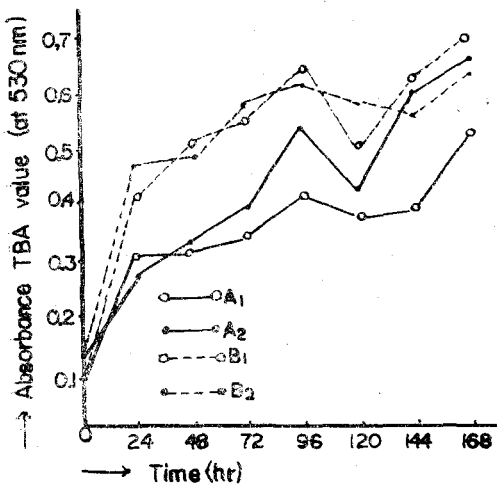


Fig. 1. Comparison with variations of TBA values of edible oils due to heating temperatures.

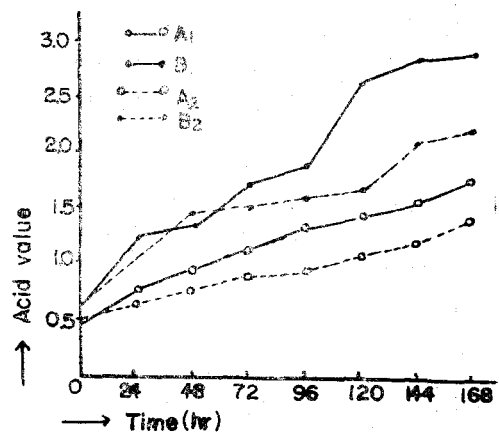


Fig. 2. Comparison with variations of acid values of edible oils due to heating temperatures.

Table 2. Changes in acid values of the edible oils due to heating temperatures.
(at $150\pm 5^\circ\text{C}$ and $170\pm 5^\circ\text{C}$)

(Mean \pm S.E.)

Time (hrs)	at $150\pm 5^\circ\text{C}$		at $170\pm 5^\circ\text{C}$	
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
0	0.44 \pm 0.12	0.58 \pm 0.13	0.44 \pm 0.12	0.58 \pm 0.13
24	0.76 \pm 0.04	1.25 \pm 0.05	0.67 \pm 0.03	1.04 \pm 0.04
48	0.93 \pm 0.04	1.36 \pm 0.08	0.79 \pm 0.05	1.43 \pm 0.06
72	1.12 \pm 0.05	1.71 \pm 0.09	0.90 \pm 0.04	1.51 \pm 0.07
96	1.35 \pm 0.04	1.87 \pm 0.03	0.95 \pm 0.03	1.59 \pm 0.17
120	1.46 \pm 0.06	2.64 \pm 0.06	1.10 \pm 0.05	1.68 \pm 0.09
144	1.57 \pm 0.07	2.87 \pm 0.05	1.19 \pm 0.05	2.13 \pm 0.09
168	1.80 \pm 0.07	2.93 \pm 0.07	1.49 \pm 0.07	2.24 \pm 0.08

Table 3. Changes in peroxide values of the edible oils due to heating temperatures
(at $150\pm 5^\circ\text{C}$ and $170\pm 5^\circ\text{C}$)

(meq/kg) (Mean \pm S.E.)

Time (hrs)	at $150\pm 5^\circ\text{C}$		at $170\pm 5^\circ\text{C}$	
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
0	7.0 \pm 0.28	8.7 \pm 0.23	7.0 \pm 0.28	8.7 \pm 0.23
24	37.1 \pm 1.33	34.8 \pm 0.53	20.4 \pm 0.92	14.7 \pm 1.27
48	40.9 \pm 2.15	40.4 \pm 2.62	22.1 \pm 1.16	18.3 \pm 0.47
72	41.3 \pm 1.85	41.6 \pm 1.50	28.5 \pm 0.48	21.9 \pm 1.16
96	43.8 \pm 2.17	43.2 \pm 2.03	29.7 \pm 0.80	23.0 \pm 0.54
120	42.5 \pm 1.64	40.3 \pm 1.71	31.9 \pm 2.56	26.1 \pm 1.41
144	41.4 \pm 2.46	38.1 \pm 2.71	24.7 \pm 1.61	21.7 \pm 1.21
168	44.2 \pm 3.49	38.6 \pm 1.27	32.5 \pm 1.48	22.6 \pm 1.13

各各 1.25, 1.36 및 1.71을 나타내어 계속 增加傾向을 보였으며 168時間에 이르러는 2.93의 높은 酸價를 나타내었다. A₂와 B₂에서도 加熱時間이 經過함에 따라 經時的으로 增加하였으며 Sample A group과 B group 모두에서 $170\pm 5^\circ\text{C}$ 보다 $150\pm 5^\circ\text{C}$ 의 溫度에서 높은 酸價를 나타내었다.

또한 同一한 加熱溫度에서의 比較는 Sample A group보다 B group에서 높게 나타났다.

過酸化物價는 Table 3와 Fig. 3.에 나타난 바와 같이 모든 Sample에서 經時的인 增加를 나타내었으며 過酸化物價도 $170\pm 5^\circ\text{C}$ 보다 $150\pm 5^\circ\text{C}$ 의 溫度에서 더 높은 값을 나타내었다. A₁은 加熱 前에는 7.0meq/kg 이었으나 24時間의 加熱에서 37.1meq/kg으로 급격히 增加하였으며 48時間·72時間·96時間 後에는 各各 40.9, 41.3, 43.8meq/kg의 完만한 증가 傾向을 나타내다가 120時間 後에는 42.5meq/kg으로 減少하였으며 144時間 後에는 다시 增加하였다. B₁도 加熱 前의 過酸化物價 8.7meq/kg에 比하여 24時間 後에는 34.8

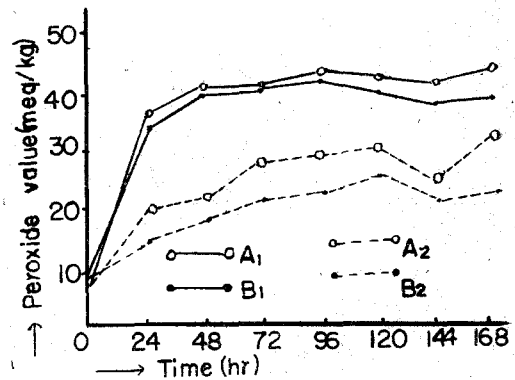


Fig. 3. Comparison with variations of peroxide values of edible oils due to heating temperatures.

Table 4. Changes in carbonyl values of the edible oils due to heating temperatures
(at $150\pm 5^{\circ}\text{C}$ and $170\pm 5^{\circ}\text{C}$)

Time (hrs)	(meq/kg) (Mean \pm S.E.)			
	at $150\pm 5^{\circ}\text{C}$		at $170\pm 5^{\circ}\text{C}$	
	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
0	30.3 \pm 0.46	30.5 \pm 0.89	30.3 \pm 0.46	30.5 \pm 0.89
24	76.7 \pm 2.15	87.8 \pm 3.40	81.6 \pm 2.33	124.6 \pm 4.56
48	116.3 \pm 5.23	146.4 \pm 4.74	130.9 \pm 7.02	164.4 \pm 3.67
72	143.3 \pm 6.89	175.5 \pm 7.42	183.1 \pm 6.17	217.2 \pm 7.02
96	175.6 \pm 5.99	184.2 \pm 9.88	195.2 \pm 6.93	261.1 \pm 8.85
120	281.0 \pm 15.65	293.3 \pm 14.18	285.4 \pm 11.31	310.3 \pm 11.39
144	309.3 \pm 11.00	338.3 \pm 12.79	322.0 \pm 13.10	355.5 \pm 16.77
168	460.6 \pm 19.68	405.0 \pm 16.19	482.2 \pm 19.14	409.2 \pm 14.44

meq/kg으로 크게 증가하였으며 48시간부터 완만한 증가傾向을 나타내어 96시간 후에는 43.2meq/kg이었던 것이 120시간 후에 40.3meq/kg, 144시간 후에 38.1meq/kg으로 감소하였으며 그 후에는 다시 증가하여 168시간의加熱에서는 38.1meq/kg을 나타내었다.

A₁와 B₂에서는 120시간 加熱까지 계속증가의傾向을 나타내다가 120시간 후에 감소하였으며 이것도 144시간 후에는 다시 증가하였다.

以上에서 볼 때 過酸化物質은 모든 Sample에서 24시간의 加熱동안에 급격히 증가하였으며 그以後의時間 經過에서는 커다란 變化를 나타내지 않았음을 알 수 있다. 이와 같은 現象은 熊澤¹¹⁾의 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 의 高溫의 酸化에서 過酸化物質의 生成과 分解는 均衡의이었다는 報告와 一致하였으며 朴官和¹²⁾ 등의 高溫에서의 Peroxidase의 不活性化와도 關聯이 있는 것으로 生覺된다.

한편 Carbonyl 價(C.V.)의 變化는 Table 4 및 Fig. 4와 같이 A₁은 加熱 前에 30.3meq/kg이었는데 加熱時間이 24, 48, 72時間 등으로 經過함에 따라서 C.V가 각각 76.2, 116.3, 143.3meq/kg 등으로 크게 증가하였으며 168時間까지 계속하여 같은 傾向을 나타내었다. 이와 같은 時間의 經過에 따르는 C.V의 直線的인 增加傾向은 B₁, A₂ 및 B₂ 모두에서 같은 樣相을 나타내었는데, 이는 加熱하는 동안에 生成된 Carbonyl 化合物의 分解反應보다 酸化反應이 계속적으로 크게 일어나고 있는 것으로 추측된다.

以上の 여러가지 變質試驗項目에서 食用油의 變化를 檢討·比較하면 酸敗는 주로 $170\pm 5^{\circ}\text{C}$ 보다는 $150\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 活潑하였으며 Sample A group보다 B group에서 顯著하였다.

Sample group間的 酸敗程度의 差異는 現在 우리나라

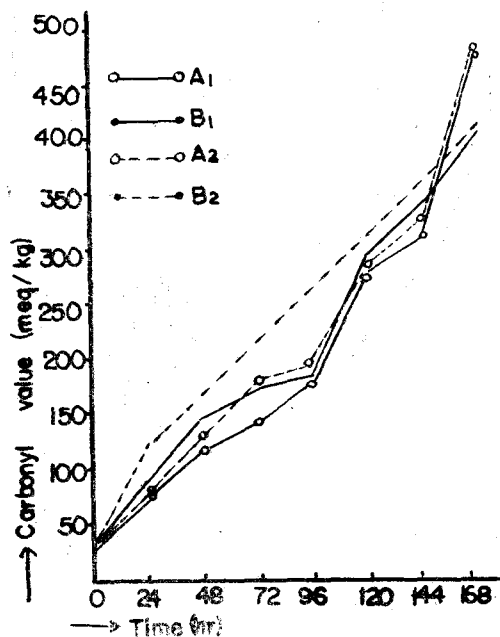


Fig. 4. Comparison with variations of carbonyl values of edible oils due to heating temperatures.

라에서 市販되고 있는 食用油의 製造原料가 個個의 製品마다 差異가 있으므로 그 成分의 差異에 基因되는 것으로 思慮된다.

IV. 結 論

食品의 frying溫度에서 食用油가 變質되는 程度를 觀察하고자 市販品 2種類를 食品의 frying溫度인 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 와 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 168時間(1週日)동안 連續的으로 加熱하면서 經時的으로 TBA價와 酸價, 過酸化物價 및 carbonyl價를 測定하여 比較·檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 檢體A와 B를 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 및 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 加熱했을 때의 TBA價는 24時間까지의 加熱에서는 급격히 增加하다가 그 以後는 時間의 經過에 따라 서서히 增加하는 傾向을 나타내었다.

2. 酸價와 過酸化物價는 檢體A와 B의 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 및 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 加熱에서 時間이 經過함에 따라 그 값이 緩慢하게 增加되었는데 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 보다는 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 높은 數値를 나타내었으며 특히 過酸化物價는 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 時間까지의 加熱동안에 變化가 活潑하였다.

3. Carbonyl 價는 檢體A와 B 모두가 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 및 에서 거의 同一하게 加熱時間과 比例하여 增加하는 傾向을 나타내었다.

4. 檢體A와 檢體B는 加熱에 따르는 化學的 變化에 差異가 있음을 알 수 있고 이것은 檢體A와 B의 組成의 差異에 의한 것으로 思慮된다.

5. 우리나라 食品攝取狀態에 있어 차차 油脂의 攝取量이 增加됨에 따라 油脂類가 國民保健에 미치는 影響이 多大함을 생각할 때 本 研究과 같은 油脂의 變質이 健康에 미치는 影響이 고려되어야 할 殊 矣.

參 考 文 獻

- 1) 黃基鉉: 油脂消費推移와 需要展望, 食品工業, 第28號, 9, 11, 1975.
- 2) 食品工業調查部: 製品別現況, 食品工業, 第26號, 1975, 6.
- 3) Reporter M.C. and Harris R.S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38, 47, 1961.
- 4) 浦上智子, 梅村和子, 後藤喜子: 油化學, 第18卷, 第10號, pp. 52-56, 1969.
- 5) 三浦利之, 候野景典, 宮木高明: 油化學, 第16卷, 第9號, pp. 13-15, 1967.
- 6) 岡田安司, 小山聲人: 日本食品工業學會誌, 第16卷, 第8號, pp. 19-24, 1969.
- 7) 日下兵爾, 深澤輝, 松尾登: 榮養と食糧, 第22卷, 第8號, pp. 72-76, 1969.
- 8) 浦上智子, 松尾和子, 梅谷惠子: 油化學, 第18卷, 第11號, pp. 45-48, 1969.
- 9) Johnson, O.C. and Kummerow F.A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34, 407, 1957.
- 10) 熊澤恒: 油化學, 第14卷, 第5號, pp. 11-15, 1965.
- 11) 崔弘植, 權泰完: 韓國食品科學會誌, 第4卷, 第4號, pp. 259-263, 1972.
- 12) 朴官和, Stahl R., Srimani B.N., Loncin M.: 韓國食品科學會誌, 第9卷, 第2號, pp. 165-169, 1977.