

國產 米糠油의 性狀과 튀김適性에 關한 研究

金点植 · 廉楚愛 *

漢陽大學校工科大学 工業化學科 * 淑明女子大學校 食品營養學科

(1983년 1월 29일 수리)

Studies on the Properties and Frying Performance of Domestic Rice Bran Oil

Gum Sik Kim and Cho Ae Yum*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Han Yang University, Seoul, Korea

** Department of Food Nutrition, College of Home Economics, Sook Myung Woman's*

Univerity, Seoul, Korea

(Received January 29, 1983)

Abstract

Properties and frying performance of domestic rice bran oil were studied. For this purpose, the analyses on the following characteristics were performed and their comparison with the characteristics of soybean oil was made: fatty acid composition, glycerides composition, acid value, specific gravity, color, petroleum ether insoluble oxidized fatty acid, viscosity, smoke point, foam test, and water solubility.

The results were as follows:

1) Fatty acid composition of domestic rice bran oil by gas chromatography was same as previously reported, and similar to the fatty acid composition of the rice bran oil in foreign countries. Also the glyceride composition of domestic rice bran oil was analyzed by the methods of TLC, column chromatography, and high performance liquid chromatography. The results were: monoglyceride ranged from one to four percent; diglyceride 30-30% and triglyceride 66-80%. Consequently, the composition was proven completely different from that of the other edible oils.

2) The high contents of mono-glyceride in rice bran oil resulted in high values of specific gravity and water-solubility respectively. However, high contents mono glyceride and diglyceride indicated little affection to changes of acid value, color, petroleum ether insoluble oxidized fatty acid, and smoke point on frying.

3) Because of low contents of linoleic acid, domestic rice bran oil was estimated stable on frying, whereas soybean oil was easily polymerized.

4) A serious foaming and low smoke point on Frying in domestic rice bran oil were caused by its impurities. It seems that monoglyceride and diglyceride had little relation with foaming and smoke point.

5) Oils with serious foaming and low smoke point on frying caused a substantial quality loss in terms of flavor and appearance of fried materials.

序 論

米糠油는 一般 植物油와 같은 方法으로 压榨과 抽出法에 依하여 米糠으로부터 採油된다. 우리나라와 같이 米穀을 主食으로 하는 나라에서는 油脂資源으로서 米糠油를 많이 活用하고 있다.

우리나라 年間 産 生産量은 약 6百萬ton이며 米糠은 이로부터 約8~9%가 나오므로 約50萬ton이 生産된다. 全体 米糠生産量의 25%만을 採油하여, 81年度 농수산부 농업정책국 통계에 의하면, 米糠油 生産量은 13,875ton이며 이는 우리나라 油脂 需給量의 6%로서 國內 油脂資源의 約60%에 該當한다. 따라서 國産食用油 資源開發이라는 點에서 米糠油에 對한 關心度는 높아져 가고 있다. 그러나 米糠油는 그 原料인 米糠이 貯藏中 lipase에 依하여 加水分解를 일으켜 遊離脂肪酸이 增加하고⁽¹⁾, 暗綠色으로 着色될 뿐만 아니라^(2,3) 다른 食用油에 比하여 wax分, gum質, 磷脂質등을 많이 含有하여 食用化하기 위한 精製過程에서 많은 問題點을 가지고 있다. 그러나 上記한 資源面에서나 後記하는 營養面에서, 米糠油는 精製方法에서 많은 技術開發이 이루어져 食用化하고 있으며 또한 脫脂된 米糠은 貯藏性이 좋고 營養의으로 좋은 飼料가 된다 하여⁽⁴⁾ 1966년에 米糠油 獎勵法이 制定되어 實施되고 있다. 米糠油의 脂肪酸組成에 關하여는 Mitchel⁽⁵⁾, Murti⁽⁶⁾등에 依하여 發表된 바 있고, 日本産에 對하여는 土屋⁽⁷⁾ 등이 發表한 以來 많은 사람들의 報文⁽⁸⁾이 있다. 우리나라 米糠油 脂肪酸組成에 關하여는 金⁽⁹⁾등에 依하여 發表된 바 있다. 米糠油는 大體로 올레산이 40~45%로 가장 많고 리놀레산 32~36%, 팔미트산 15~20%, 其他 5%정도를 含有한, 他植物油에 比하여 酸化 또는 熱重合에 있어서 安定한 食用油로 알려져 있다⁽¹⁰⁾ 또한 米糠油는 여러가지 不鹼化合物을 含有하고 있으며 그 不鹼化合物은 醫藥品등의 귀중한 原料로도 알려져 있다. Fisher⁽¹¹⁾는 米糠油중에 維生素E가 0.1~0.2% 含有함을 發表하였고, 特히 米糠油는 olizanol이라는 物質을 많이 含有하고 있어 動物에 營養 및 여러 效果가 있음을 土屋⁽¹²⁾가 發表하였으며 金⁽¹³⁾등에 依하여도 우리나라 米糠油中 olizanol含量에 關하여 發表되었다. 其他, 維生素 B群을 비롯하여 여러가지 有效成分이 많이 含有되어 있어 營養의으로 價値있는 油脂로 알려져 있으며⁽¹⁴⁾, 또한 最近 血液中에서 콜레스테롤 除去作用이 있음이 認定되었다⁽¹⁵⁾. 또한 米糠油는 精製가 잘 된 것은 高級 셀라드油로 好評을 받고 있으며 튀김기름과 마요네즈⁽¹⁶⁾ 등의 調理油로도 使用되고 있다. 特히 米糠油는 酸化防止性이 있어 酸敗가 잘 일어나지 않고 品

質의 保存性이 크다고 研究發表⁽¹⁷⁾ 되어 있다. 그러나 우리나라에서는 米糠의 貯藏管理 및 流通過程에서 잘못되어, 加水分解와 變敗가 일어나 遊離脂肪酸含量이 높은 米糠油만을 얻을 수 밖에 없는 實情이며 이와같은 높은 酸價를 갖는 米糠油는 正常的인 알칼리 脫酸精製法에 依하여는 中性油의 損失이 크기 때문에 食用化하기에는 困難하다. 따라서 高酸價油는 ester化에 의하여 脫酸⁽¹⁸⁾ 하고 있다. 即, glycerin으로 米糠油中에 많이 含有된 遊離脂肪酸를 ester化하여 脫酸하는 方法이며 우리나라 高酸價 米糠油는 全的으로 이 方法에 따라 精製하고 있다. 이 에스테르化 精製方法에 關하여는 많은 發表⁽¹⁹⁾가 있으나 아직 問題點이 있다. 우리나라 米糠油는 保健社會部 食品衛生法에서 當初 規制한 比重보다 높게 나온다하여 이를 보다 높게 改定하였으나 여전히 比重이 높은 값을 나타내는 實情이다. 이와같이 國産米糠油는 比重이 높으며 튀김과정에서 가장 重要한 發煙度가 낮아지는 現象과 또한 거품이甚하게 일어나는 結점이 있다. 튀김과정에서 거품이甚하게 일어나고 發煙도가 낮아짐으로써 튀김調理에 큰 支障을 주며, 또한 기름의 劣化가 甚하게 일어남으로써 劣化油가 된다. 劣化油가 毒性을 나타냄은 여러 사람에게 依하여 發表된^(20,21) 바 있고, 이와같이 튀김과정에서 劣化油가 되는것을 防止하기 위한 기름의 선택, 튀김조건 튀김장치, 튀김재료등에 關하여도 많은 研究^(22,23)가 있다.

著者は 이와같이 國産 米糠油에서 일어나는 現象의 原因究明을 위하여 理化學的 實驗을 한 結果, 元來의 米糠油 性狀과 다른 性狀임을 알 수 있었고 또한 이 기름이 튀김과정에서 일으키는 여러 現象에 關하여 實驗하였기에 이에 報告코자 한다.

材料 및 方法

實驗材料

實驗에 使用한 기름은 市販 米糠油 4種類(RA RB, RC, RD)를 試料로 使用하였으며 米糠油와 比較시험하기 위하여 市販 大豆油를 使用하였다. 또한 이 大豆油에 一定量의 glycerin을 넣고 ester화 교환반응시켜 triglyceride含量이 各各 90%, 80%, 70%가 되도록 調製하여 使用하였다. 試料로 使用한 각 기름의 性狀은 Table 1, 2, 3과 같다.

試藥 및 機器

가. 試藥

Methyl alcohol, Ethyl alcohol; Merck製 試藥 特級 Diethylether; Tedia Company製 試藥 特級

Table 1. Analytical data of the used oils

Samples Properties	RA	RB	RC	RD	SA	SB	SC	SD
Acid value	0.8	0.3	0.41	0.01	0.02	0.06	0.08	0.1
Saponification Value	186	189	188	189	195	194	193	192
Iodine value	92	94	93	99	126	123	122	122
Color	16.28	16.51	17.75	2.78	0.0	0.4	0.5	0.9
Refractive index (at 25°C)	1.4741	1.4740	1.4743	1.4727	1.4741	1.4741	1.4741	1.4741

RA;Rice bran oil, A

RB;Rice bran oil, B

RC;Rice bran oil, C

RD;Rice bran oil, D

SA;Soybean oil

SB;Soybean oil, containing 90% triglyceride

SB;Soybean oil, containing 80% triglyceride

SD;Soybean oil, containing 70% triglyceride

Table 2. Fatty acid composition of oils

Samples Fatty acids	RA	RB	RC	RD	SA	SB	SC	SD
Palmitic	19.7	17.8	16.7	16.8	10.3	10.4	10.6	11.0
Stearic	0.95	0.9	-	0.9	3.7	2.6	3.2	3.0
Oleic	44.3	43.2	45.8	42.6	24.3	22.2	24.0	24.0
Linoleic	34.7	35.6	36.1	38.6	54.8	56.0	54.4	55.0
Linolenic	-	0.4	0.43	0.8	6.8	8.8	7.7	0.0

Table 3. Glyceride composition of oils

Samples Glycerides	RA	RB	RC	RD	SA	SB	SC	SD
Triglyceride	67.3	68.5	66.2	78.0	100.0	90.0	83.0	66.7
Diglyceride	29.6	28.5	30.4	20.7	0.0	9.2	16.0	29.4
Monoglyceride	3.1	3.0	3.4	1.3	0.0	0.8	1.0	3.9

Benzene;日本 國產化學製, 試藥 1級

Petroleum ether;日本石油製, 試藥 特級

Chloroform;日本 Shinyo pure chemicals製, 試藥1級

Potassium hydroxide; Kanto chemical製, 試藥 1級

Hydrochloric acid; Junsei Chemical製, 試藥 1級

T. L. C用 Silica gel: Merck製, T. L. C用 Silica gel G

Column用 Silica gel; Merck製 Column用 (70~230

mesh)

나. 機 器

Gas chromatograph; Verian model 3700

High performance liquid chromatograph; Hitachi 635

Spectrophotometer; Bausch & Lomb spectronic 20

Viscometer; Brookfield LVF type

實驗條件

지름 13.5cm되는 2l들이 비이커에 각 기름을 1,800g씩 넣고 기름 중탕내에서 溫度를 180°C로 調節하면서 90時間 연속 가열하였다. 試料는 15時間마다 150g씩採取하였으며 試料를採取하기 전에 50g의 얇게 썰은 감자를 2分間 튀긴 다음 10分後에 기름試料를採取하였다. 감자는 남작을 실온에서 3日間 보관하였던 것을 사용하였다.

實驗方法

가. 國產米糠油와 對照實驗하기 위한 大豆油의 調製
大豆油의 triglyceride含量을 變化시키기 위하여 大豆

油에 理論量의 glycerin을 넣고 interesterification 시켰다. 즉, 70% triglyceride를 함유하는 大豆油를 調製하기 위하여 大豆油 2,100 g에 glycerin 40g 을 넣고 촉매로서 0.02% sodium methylate를 使用하여 加압하에 180 °C로 1時間 加熱 하였다. 反應後, 이를 급속히 冷却, 3倍量의 증류수로 5회 세척한후 加압하에서 건조시켜 使用하였다. 90 % 및 80 %의 triglyceride를 함유하는 기름은 위에서 調製한 70 %의 triglyceride를 함유하는 기름에 大豆油를 一定比로 섞어 調製하였다.

나. 分析 및 物性試驗

1) 박층크로마토그래피(T. L. C)

Merck製 silica gel G로서 0.25mm로 도포시킨 glass plate에 1% sample solution(in benzene)을 30λ정도 취하여 spot한 후, petroleum ether, diethylether, acetic acid(90 : 10 : 1)의 solvents로써 전개시켰다. 45분후 plate를 꺼내어 saturated chromic sulfuric acid solution으로 spray하여 發色시켰다²⁴⁾.

2) 比 重

Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists(A. O. A. C法) 28,003에 따라 測定하였다.

3) 酸 값

A. O. A. C法 28,029에 따라 測定하였다.

4) 비누화값

A·O·A·C法 28,025에 따라 測定하였다.

5) 요오드값

A·O·A·C法 28,020에 따라 測定하였다.

6) 굴절율

A·O·A·C法 28,006에 따라 測定하였다.

7) 脂肪酸 組成

A·O·A·C法 28,053에 따라 加水分解시켜 methyl ester化한 후, gas chromatograph에 의하여 Table 4에 따라 分析하였다.

8) 色 相

吸光度法에 따라 Bausch & Lomb製 Spectronic 20을 使用하여 460, 550, 620 및 670.nm에서의 吸光度를 測定하여 色度를 다음 式에 의해 表示하였다.

$$1.29D_{460} + 69.7D_{550} + 41.2D_{620} - 56.4D_{670}$$

9) 石油에테르 不溶性 酸化酸

Arens의 方法²⁵⁾에 따라 實驗하였다.

10) Mono-, Di-, Triglyceride定量

Column chromatography²⁶⁾ 및 high performance liquid chromatography(HPLC)²⁷⁾에 의하여 定量하였다. HPLC의 操作條件은 다음 Table 5와 같다.

Table 4. Operating condition for gas chromatography

Instrument	Varian model 3700
Detector	Flame ionization detector
Column	15% Ov-275 chromosorb w. 80/100mesh 200 cm×6.35mm×2mm, stainless steel
Column temp.	170°C
Detector temp.	240°C
Inlet temp.	230°C
Flow rate	N ₂ 20ml/min, air 300ml/min H ₂ 30ml/min
Range	10 ⁻⁹ amp/sec
Chart speed	1cm/min
Injection volume	0.5μl

Table 5. Operating condition for HPLC

Instrument	Hitachi 635
Column packing	Lichrosorb Si 60
Detector	R. I. detector at 40 °C
Solvents	Benzene: diethylether : ethyl alcohol (50 : 40 : 2)
Flow rate	1.5ml/min

11) 粘 度

Brookfield LVF type을 使用하여 spindle No. 2, 30rpm, 온도 30°C에서 測定하였다.

12) 發煙度

Cleveland open cup method에 따라 測定하였다.

13) 起泡性

직경 2cm, 길이 20cm인 column에 一定量의 試料를 넣고 180°C로 加熱한 후, 물에 1時間 정도 넣어 두었던 두께 1mm, 가로 및 세로가 各各 1cm 인 감자를 꺼내어 표면의 물기를 닦고 1g을 취하여 column에 投入하고, 1分 후 올라온 거품의 높이를 測定하였다. 거품이 일어나는 정도는 신선한 大豆油에 對한 比로서 나타내었다²⁸⁾.

$$\text{Foam index} = h/h_0$$

단, h : 試料의 1分 후 거품높이

h_0 : 신선한 大豆油의 1分 후 거품높이

14) 溶 解 度

기름에 對한 물의 용해도를 測定하기 위하여 試料 1g에 증류수 100ml를 넣고 격렬히 혼든 후, 이를 超音波洗滌機로 分散시킨 다음 하룻밤 방치하였다. 25°C에서 10,000rpm으로 15分間 遠心分離한 후 上層의 맑은 기름층을 取하여 Karl Fisher法²⁹⁾에 의하여 水分을 定量하였다.

結果 및 考察

박층 크로마토그래피(TLC)에 의한 油脂組成

國產 市販 米糠油의 組成을 T.L.C로 分析한 結果는 Fig. 1과 같다.

순수한 모든 油脂는 triglyceride만으로 이루어져 있는데, 國產 米糠油는 lipase에 의한 甚한 加水分解와 高酸價 米糠油에 含有된 遊離脂肪酸를 글리세린 에스테르화시키는 精製 過程에서 完全히 反應이 完결되지 못한 原因으로 TLC分析 結果, 모노 및 디-글리세리드가 相當量 含有되어 있음을 알 수 있었다. 이 모노글리세리드 및 디글리세리드가 國產 米糠油의 性狀에 어떠한 영향을 나타내는지 관찰하기 위하여는 이를 正確히 定量할 必要가 있어 column chromatography와 high performance liquid chromatography에 의하여 定量한 結果는 Table 3과 같다. Table 3에서와 같이 國產 米糠油는 트리글리세리드 含量이 가장 많은 것은 78%였으며, 가장 적은 것은 66%를 含有하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 一般 食用油는 triglyceride含量이 거의 100%에 가까운 데 比하여, 國產 米糠油의 油脂組成은 米糠 저장중 lipase 油脂分解에 의한 高酸價

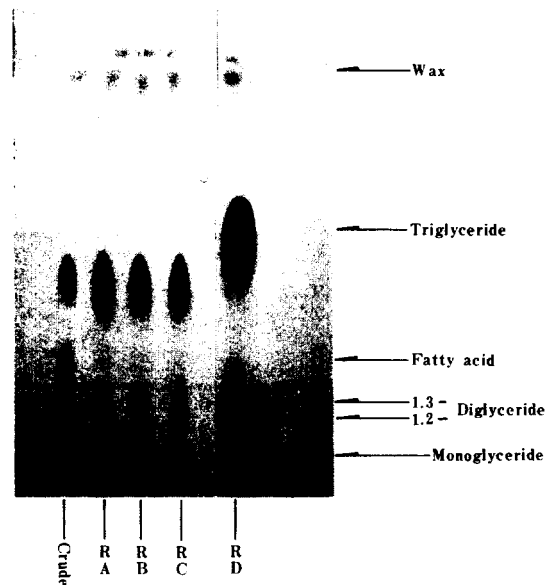


Fig. 1. Separation of rice bran oil by TLC

油의 生成과 ester化精製의 不安定으로 因하여 디-글리세리드 含量은 많고 트리글리세리드 含量은 적게 나타나는 것으로 사려된다. 이와같은 結果에 對하여 既 研究發表된 바 없으며 또한 이러한 組成이 기름이 튀김에 미치는 영향에 關하여도 研究發表된 바 없다.

monoglyceride의 含量이 점차 增加되는 경우, 기름의 여러 物性에 미치는 영향을 檢討하기 위하여 100% triglyceride含量의 大豆油를 interesterification 시켜 monoglyceride 및 diglyceride를 相當量씩 含有하도록 調製하여 對比實驗에 使用하였다.

比 重

各 油脂試料의 比重을 實驗한 結果는 다음 Table 6과 같다. Table 6에서 보는 바와 같이 米糠油 RD가 米糠油中에서는 가장 낮은 比重을 나타내는 데, 이 기름은 다른 米糠油(RA, RB, RC)에 比하여 monoglyceride 및 diglyceride含量이 가장 적고 triglyceride 含量은 많은 것으로 나타났다. 大豆油에 있어서도 100%의 triglyceride인 경우가 가장 낮은 比重을 나타냈으며 monoglyceride 및 diglyceride含量이 점차 增加함에 正比例하여 比重도 增加함을 알 수 있었다. 따라서 本 實驗結果, 國產 米糠油의 比重이 다른 나라의 比重規格보다 높은 값을 나타내는 原因은 國產 米糠油中에 monoglyceride 및 diglyceride가 다른 나라 米糠油보다 많이 含有되었기 때문인 것으로 볼 수 있다. 即, 米糠貯藏 또는 處理 過程에서 lipase에 의한 加水分解가 일어나 原油가 高酸價油로 되면서 monoglyceride 및 diglyceride가 生成되는 것과 高酸價 原油를 glycerin과

ester化 反應시켜 精製하는 過程에서 monoglyceride 및 diglyceride가 生成되는 2 가지 原因때문에 國產 米糠

油의 比重이 높게 되는 것으로 생각된다. 이와같은 現象에 關하여 이미 研究된 文献은 없었다.

Table 6. Specific gravity of oils(25° C/25° C)

RA	RB	RC	RD	SA	SB	SC	SD
0.9231	0.9231	0.9238	0.9186	0.9194	0.9212	0.9227	0.9241

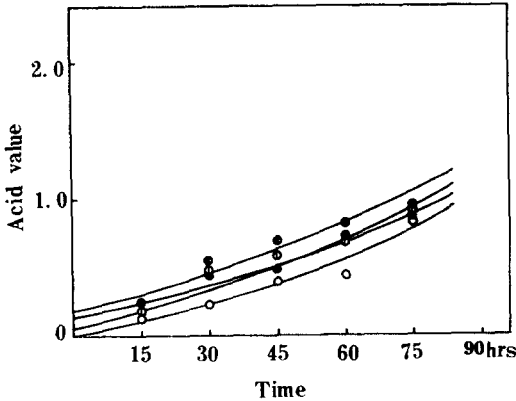


Fig. 2. Changes of acid value on frying at 180° C

- RA;Rice bran oil, A ○; SA ⊕; SB
- RB;Rice bran oil, B ⊖; SC ⊗; SD
- RC;Rice bran oil, C ⊙; RA ⊕; RB
- RD;Rice bran oil, D ⊚; RC ⊙; RD
- SA;Soybean oil
- SB;Soybean oil, containing 90% triglyceride
- SC;Soybean oil, containing 80% triglyceride
- SD;Soybean oil, containing 70% triglyceride

酸 값

튀김과정에서 酸값 變化를 實驗한 結果는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 米糠油試料 RA, RB, RC는 튀김과정에서 着色이 甚하게 일어나 酸값을 測定할 수 없으며 米糠油試料中 RD만은 測定이 可能하여 大豆油 試料들과 比較하였다.

米糠油試料 RD는 大豆油試料들과 비슷한 酸값의 增加를 나타내었고 大豆油間에도 서로 비슷한 傾向을 보였다. 따라서 本 實驗에서 使用한 試料의 monoglyceride 및 diglyceride含量 範圍內에서 기름中の monoglyceride 및 diglyceride는 酸값 增加原因이 되지 않음을 알 수 있다. 또한 튀김과정에서 遊離脂肪酸이 生成된다. 하더라도 monoglyceride 및 diglyceride의 水酸基와 ester化 反應이 進行된다고 보면 더욱 酸값의 增加는 나타날 수 없을 것으로 생각된다. 國產 米糠油나, monoglyceride 및 diglyceride를 含有한 大豆油의 酸값 變化는 一般 油脂의 酸값 變化와 같음을 알 수 있었고, 大豆油 및 米糠油 튀김과정에서의 酸값 變化에 對한 여러 報文(30,31)들과도 거의 같은 傾向임을 알 수 있었다.

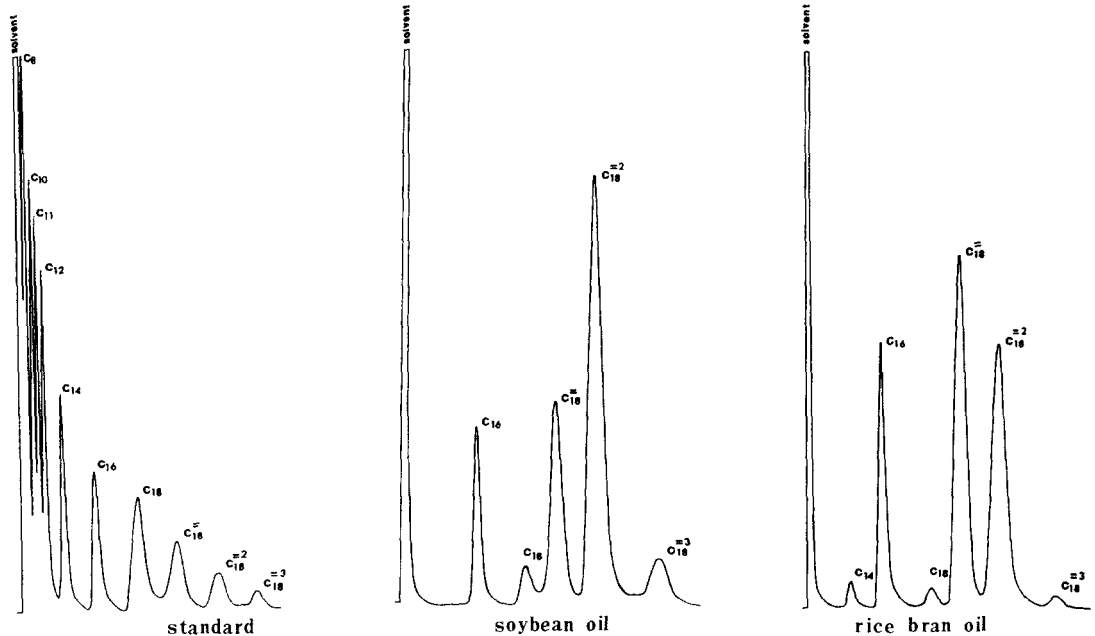


Fig. 3. Gas chromatogram of soybean oil and rice bran oil

Table 7. Changes of fatty acid composition on frying

Time	Samples Fatty acids	RA	RB	RC	RD	SA	SB	SC	SD
		0 hr	palmitic	19.7	17.8	16.7	16.8	10.3	10.4
	stearic	0.95	0.9	-	0.9	3.7	2.6	3.2	3.1
	oleic	44.3	43.2	45.8	42.6	24.3	22.2	24.0	24.0
	linoleic	34.7	35.6	36.1	38.6	54.8	56.0	54.4	55.0
	linolenic	-	0.4	0.43	0.8	6.8	8.8	7.7	6.0
30 hr	palmitic	18.6	18.8	18.0	19.8	14.3	10.9	12.2	11.5
	stearic	-	-	-	-	3.2	3.1	2.9	3.7
	oleic	46.5	48.5	49.0	49.2	28.1	24.9	26.3	26.1
	linoleic	33.6	31.8	32.0	30.7	49.2	55.7	52.6	53.1
	linolenic	0.5	0.3	0.35	-	4.1	5.4	6.1	5.0
60 hr	palmitic	23.0	19.8	18.9	19.0	16.8	11.4	12.0	11.9
	stearic	1.2	-	-	-	3.1	2.8	2.4	3.4
	oleic	47.7	49.8	50.2	48.5	34.3	25.7	26.0	25.9
	linoleic	27.2	29.9	29.7	31.6	43.0	52.4	52.5	52.4
	linolenic	-	-	0.39	0.3	3.5	7.2	6.8	6.3

脂肪酸 組成變化

기체-액체 크로마토그래피로 各 試料의 脂肪酸 組成과 튀김과정에서의 組成變化를 測定한 結果는 Fig. 3 및 Table 7과 같다.

油脂의 化學的 構造에 따른 기름의 酸化 安定性은 그 기름의 不飽和度, 組成比, 非 glyceride物質의 含量에 의하여 큰 영향을 받는다고 하는데 (32) 不飽和度가 높은 油脂일수록 酸化되기 쉽고 不飽和度가 낮은 油脂일수록 酸化에 대하여 安定한 것으로 알려져 있다. 脂肪酸 組成變化 實驗 結果, 米糠油는 大豆油에 比하여 不飽和 脂肪酸含量이 적기 때문에 튀김과정에서 큰 變化가 없었으며, 따라서 安定性있는 기름으로 볼 수 있었다. monoglyceride 및 diglyceride含量에 의한 큰 영향은 없는 것으로 나타났다. 그러나 大豆油의 경우에 triglyceride含量이 100%인 試料 SA가 다른 大豆油에 比하여 리놀렌산 含量이 減少되는 結果를 얻었다. 이는 酸化로 인한 것으로 생각된다. 米糠油의 경우, 이미 報告된 (9) 米糠油의 脂肪酸組成과 同一한 脂肪酸 組成임을 본 實驗에서 確認할 수 있었다.

色 相

各 試料油의 着色現象을 測定하기 위하여 460nm, 550nm, 670nm에서의 吸光度變化를 測定한 結果는 Fig. 4와 같다.

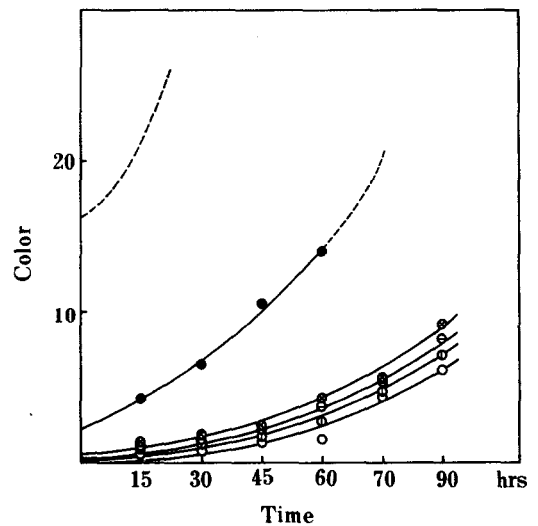


Fig. 4. Color changes of frying oils at 180°C

Fig. 4에서 보는 바와 같이 國產 米糠油는 대부분 (RA, RB, RC) 着色現象이 甚하게 일어나 測定範圍를 벗어나는 暗갈색을 나타냈으며, 大豆油의 경우는 monoglyceride 및 diglyceride含量에 關係없이 同一한 傾向을 나타내었다. 即, monoglyceride 및 diglyceride含量은 着色機構에 큰 影響이 없음을 알 수 있다. 米糠油

에 있어서도 monoglyceride 및 diglyceride의 영향은大豆油의 경우와 同一할 것으로 推定된다. 國產 米糠油는 全般的으로 着色이 大豆油보다 甚하게 일어나는 것으로 보아, 튀김과정에서 着色要因이 되는 어떤 未知의 物質이 甚하게 着色現象을 일으키는 것으로 생각되며 精製過程에서 一般 植物性油脂의 脱色方法과는 다른 特有的 脱色方法으로 未知의 物質을 除去하도록 하여야 하겠다.

이에 관한 研究로서 金⁽¹³⁾ 등은 米糠油의 着色現象은 phyosterolferulate임을 發表하여 이들 pheno性 物質을 米糠油中에서 除去해야 한다고 하였고, 金田⁽³³⁾ 등은 튀김과정에서 着色原因 物質을 磷脂質, Swift⁽³⁴⁾ 는 토코페놀의 酸化物이라 하였으며, 向井⁽³⁵⁾ 은 不飽和物의 酸化메카니즘에 關하여 發表하였다. 米糠油는 脱色過程에서 他 植物油보다 着色 要因이 되는 物質의 除去가 더욱 重要하며 이들 着色 原因物質의 究明도 빨리 이루어져야 하겠다.

石油에테르 不溶性 酸化酸

튀김과정에서의 石油에테르 不溶性 酸化酸 實驗結果는 Fig. 5와 같다.

튀김과정에서 기름이 酸化重合과 熱重合에 의하여 重合生成物이 생긴다는 것은 既知의 사실이며, 이들 重合物이 有毒하다는 것도 最近 많이 發表되고 있다⁽²⁰⁾. 이들 熱酸化重合物의 定量과 그 基準에 對하여는 Par dun⁽³⁶⁾이 發表한 바 있다. 即, 石油에테르 不溶化 酸化酸이 1%에 達하는 시간을 튀김 안정성의 指標로 하였다. 本 實驗 結果, Fig. 5에서 보는 바와 같이 米糠油 各 試料과 各豆油 各 試料의 에테르 不溶性酸化酸含量變化에는 큰 差異가 없었다. 即, monoglyceride 및

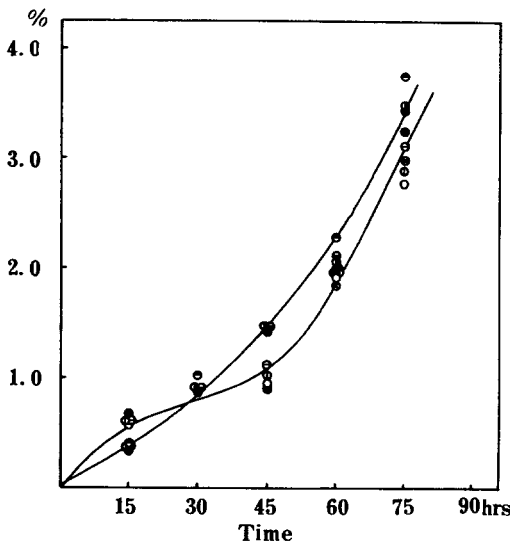


Fig. 5. Changes of petroleum ether insoluble oxidized fatty acid on frying

diglyceride含量이 熱酸化重合에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러나 180℃에서 30hr以上 長時間 加熱하게 되면 石油에테르 不溶性 酸化酸이 1%가 되며, 계속 加熱하게 되며 점차 急激히 增加하는 結果를 나타내었다.

人体에 有毒한 熱酸化重合物의 生成量은 기름의 種類, 튀김조건, 튀김物質 등에 따라 다르지만, 最近 植物油의 加熱에 의하여 生成되는 酸化重合物의 量은 先進國에서는 規制하려고 하고 있다⁽³⁷⁾. 따라서 酸化重合物이 생기지 않도록 튀김條件과 적합한 기름을 선택하는 研究가 必要하며, 大豆油 및 精製가 不良한 米糠油는 튀김과정에서 熱酸化重合物이 많이 生成되므로 長時間 튀김時, 튀김조건에도 많은 改善이 必要하다고 생각된다.

글리세리드 組成變化

monoglyceride 및 diglyceride를 含有한 國產 米糠油와 大豆油를 튀김으로 使用하였을 때 이를 構成하고 있는 各 glyceride間의 變化는 一定溫度로 튀기면서 一定時間 後 採取한 試料을 column chromatography 및 high performance liquid chromatography에 의하여 測定하였다. glyceride組成變化를 測定한 結果는 Table 8 및 Fig. 6과 같다.

Table 8 및 Fig. 6과 같이 glyceride含量變化는 大豆油의 경우, 米糠油에 比하여 현저한 變化를 일으켰다. 이는 熱重合에 依한 것으로 생각되며, 또한 長時間 튀김과정에서 熱重合 또는 ester交換反應등에 依하여 glyceride組成變化가 생기는 結果를 얻었다. monoglyceride 및 diglyceride含量보다도 不飽和脂肪酸含量에 依하여 變化가 甚하게 일어남을 알 수 있었으며 앞으로 變化된 各 glyceride 및 熱重合物을 單離하는 分析法과 그에 대한 研究가 계속되어야 하겠다.

Table 8. Changes of triglyceride composition on frying

Frying time (hr)	RB	RD	SA	SB	SC	SD
0	68.5	78.0	100.0	90.0	83.0	66.7
30	62.3	74.0	80.5	84.2	68.7	54.8
60	49.1	61.8	62.5	68.2	53.3	48.2

粘度變化

Fig. 7과 같이 國產 米糠油는 大豆油에 比하여 粘度 上昇率이 높고, 또한 튀김初期에는 monoglyceride 및 diglyceride含量에 따라 粘度가 약간씩 增加함을 表示하였다. 大豆油의 경우는 不飽和度가 높기 때문에 점차 重合되어 粘度가 上昇하는 結果를 얻었으며, 또한 튀김 後期에는 monoglyceride 및 diglyceride含量에 따

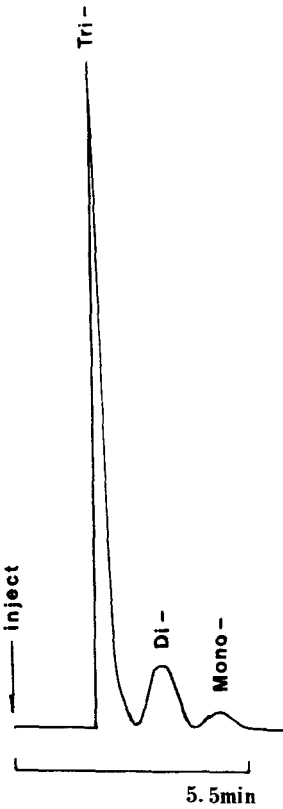


Fig. 6. HPLC separation of rice bran oil

되는데 기인한다고 보고 있다. 또한 米糠油에는 wax 및 gum質이 다른 植物性기름에 比하여 많이 含有되어 있어 이들이 精製過程에서 완전히 除去되지 않으므로써 이들이 因한 粘度上昇이 일어나는 것으로 생각된다. 순수한 기름에 있어서의 粘度上昇率은 加熱時間과 그 기름의 不飽和度에 比例한다고 湯木⁽³⁰⁾은 發表하였는데, 本 實驗에서도 同一한 結果를 얻었다.

發煙度

試料의 發煙度는 Fig. 8과 같다.

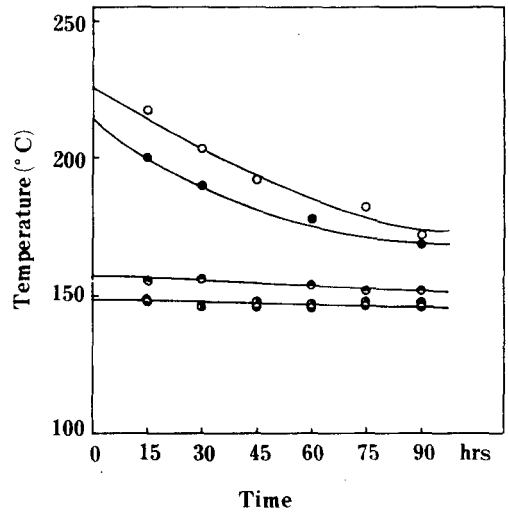


Fig. 8. Changes of smoke point on frying

Fig. 8과 같이 monoglyceride 및 diglyceride含量이 많은 米糠油 160°C에서부터 發煙하기 始作하여 튀김이 끝날 때까지 거의 160°C에 가까운 發煙度를 表示하였으며 精製가 잘된 RD는 거의 大豆油와 같은 發煙度를 나타냈다.

튀김과정에서 기름으로부터 發煙物質이 生成 되거나 또는 發煙度가 낮을 때에는 튀김調理에 많은 支障을 招來하며 또한 衛生上 問題가 되기 때문에 튀김으로는 發煙度가 높은 기름이 좋게 評價받고 있다. 發煙成分은 油脂의 揮發性 分解生成物인 脂肪酸, 알데히드, 케톤, 알코올, 炭化水素등 여러 物質이 原因이 된다. 發煙成分은 기름의 種類나 혹은 기름의 劣化程度에 따라 달라진다. 이는 특히 기름중에 含有된 不純物에 의하여 生成되는 初期發煙物質과 熱分解에 依하여 生成되는 後期發煙物質로 區分하고 있다. 따라서 튀김시간이 경과됨에 따라 發煙度가 낮아지는 傾向은 既 報告된 文獻과 同一하다. 米糠油의 경우 이와같이 낮은 發煙度를 갖는 것은 不純物에 의한 것으로 생각되며, 역시 精製를 잘 함으로써 發煙度가 높은 米糠油를 얻을 수 있음

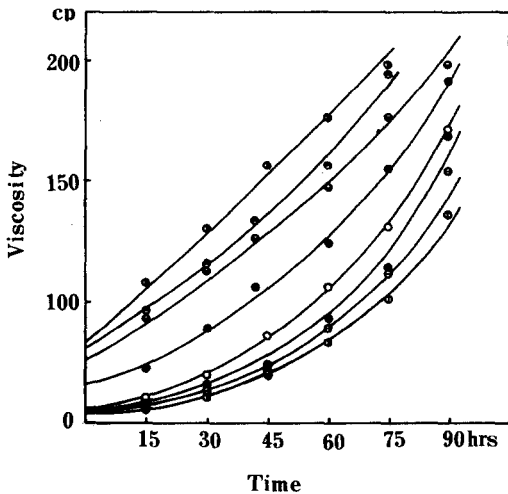


Fig. 7. Changes of viscosity on frying at 180°C

큰 粘度變化보다는 각 기름의 重合油에 依하여 粘度가 上昇하는 結果를 얻었다. 튀김과정에서 粘度가 上昇한다는 것은 많은 報文^(30,31)에 發表된 바 있으며, 이는 튀김이 계속되면 熱酸化重合이 進行되어 重合物이 生成

을 알 수 있었다.

起泡試驗

各 試料의 起泡性을 實驗한 結果는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 精製된 大豆油에 比하여 國產 米糠油는 튀김 初期부터 거품이 심하게 일어나 持續的으로 많은 거품이 發生되었으며, 튀김시간이 길어 질수록 거품 量도 점차 減하여짐을 알 수 있었다.

튀김作業에서 거품이 일어나는 現象은 實用上 여러가지로 支障을 가져온다. 거품이 甚하게 일어나는 경우, 튀김이 되는 양상이 보이지 않고 기름이 쉽게 減少되며 튀김제품의 外觀과 맛도 低質이 되어 保存性도 低下된다고 한다¹⁰. 油脂의 튀김과정에서 持續的으로 거품이 생기는 原因, 거품과 기름의 物性과의 관계, 거품이 일어나는 原因物質인 酸化重合物의 構造등에 對하여는 太田¹¹의 研究發表가 있고, Perkins¹²도 이 熱酸化의 機構에 關하여 報告한 바 있다.

本 實驗에서는 여러 報文¹³에서 發表된 바와 같이, 튀김이 계속되면 튀김기름은 점차 거품發生 原因이 되는 酸化重合物의 축적과 精製가 不充分하기 때문에 지속적으로 거품이 생기는 結果를 얻었다. 國產 米糠油가 大豆油보다 全般的으로 튀김 初期부터 거품發生이 많은 原因은 역시 不純物의 除去가 不充分하다는점과 大豆油料에서의 起泡實驗으로부터, monoglyceride 및 diglyceride含量은 거품發生에 큰 影響을 주지 않는다는 結果를 얻었다.

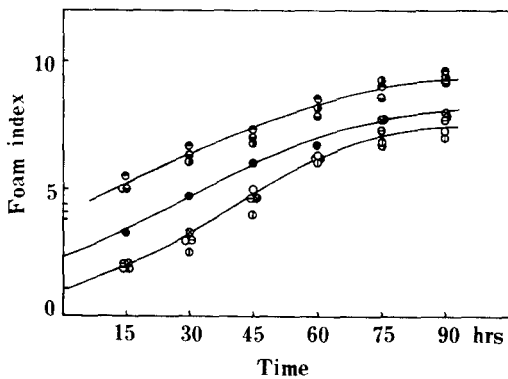


Fig. 9. Changes of foam index on frying at 180°C

튀김물의 色相

튀김물에 對한 色相變化는 Fig. 10-(a)에 表示한 바와 같다.

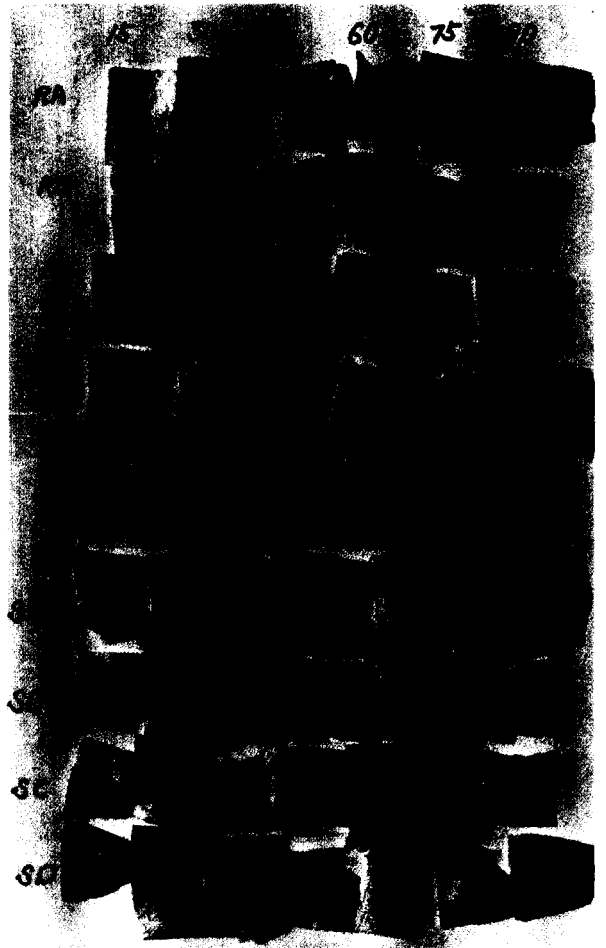
Fig. 10와 같이 米糠油의 경우, 大豆油에 比하여 튀김물은 全般的으로 진한 色을 나타내고 있으며 時間經過에 따른 色相變化도 뚜렷하였다. 이는 기름 自體의 色相變化로 因한 것으로 생각된다. 또한 Fig. 10-(b)(c)

에서 보는 바와 같이 米糠油의 경우, 튀김물은 그 表面이 매우 不均一한 반점들을 나타내고 있는데 이는 튀김過程에서 심한 거품이 發生함으로써 생기는 것으로 생각된다¹³. 이는 기름의 거품발생이 튀김물의 色相보다도 外觀에 더 큰 影響을 끼친다는 結果를 나타낸다. 거품의 發生은 튀김과정에서 큰 問題가 되므로 튀김물에 있어서 거품이 發生하지 않는 기름, 即 不純物이 混入된 기름과 熱重合된 기름을 除去하여 잘 선택하는것이 重要하다는 것을 알 수 있다.

水溶解度

各 기름의 물에 對한 溶解度 및 그 變化를 實驗한 結果는 Fig. 11과 같다.

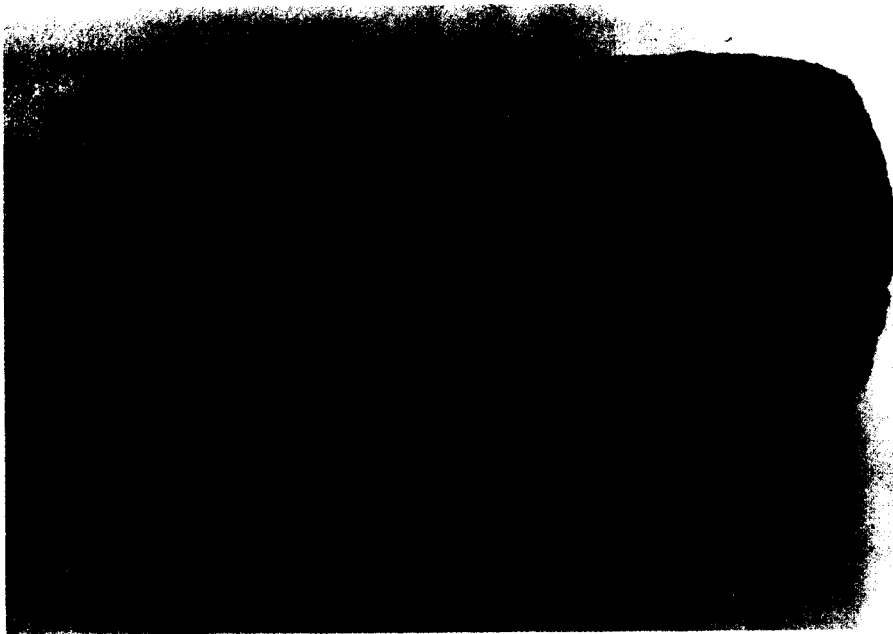
Fig. 11과 같이 大豆油에 있어 monoglyceride 및 di-



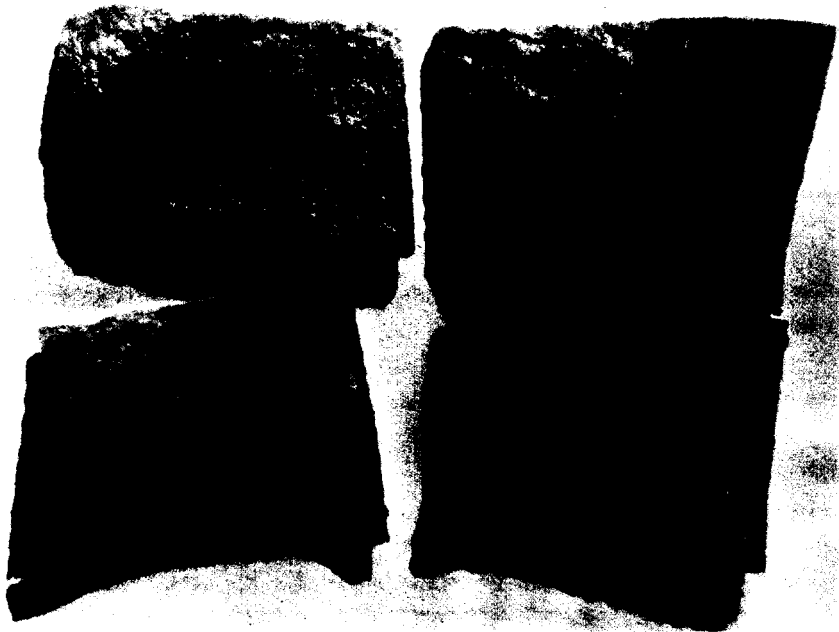
(a) Color changes of potato chips after frying

For rice bran oils, potato chips were colored obviously as frying time. In the case of soybean oils, color changes of potato chips were slight

Fig. 10. Appearances of potato chips after frying



(b) Comparison of potato chips frying with soybean oil (left) and rice bran oil (right) after 30hrs



(c) Appearances of potato chips frying with rice bran oil

glyceride含量이 增加함에 따라 水溶解度도 比例하여 增加하였다. 米糠油 RA, RB, RC의 경우, 大豆油나 米糠油 RD에 比하여 높은 수치를 나타내고 있는데 이는 주로 monoglyceride 및 diglyceride含量에 起因하는 것으로 사려된다.

기름에 녹아있는 溶存水가 기름을 長期保存 할때 自動酸化에 미치는 영향에 對하여 Takasago, Takaoka 등이 發表한 바 있는데, 이들은 溶存水가 많이 含有된 safflower oil은 溶存水가 적게 含有된 것에 比하여 酸化가 促進되었다고 報告한 바 있다. 그런데 튀김過程

에 있어서는 기름中 大部分의 水分이 蒸發하게 되므로 溶存水의 影響은 다른 因子에 比하여 크지 않을 것으로 생각된다. 그러나 튀김過程中的 튀김물에 의한 水分의 계속적인 供給은 그에 따른 연속적인 蒸發과 함께 잔존水分도 增加하여 酸敗를 加速化시킬 수 있는 要因이 될 수 있으므로 기름에 對한 水溶解度는 기름의 酸敗程度 또는 그 可能性을 예측할 수 있는 指標가 될수 있을 것이다.

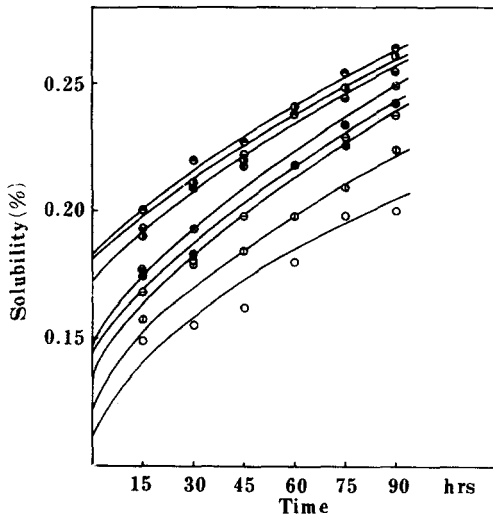


Fig. 11. Solubilities and their changes of frying oils at 25°C after frying(water in oil).

요 약

國產 米糠油의 性狀과 튀김適性을 調查하기 위하여 여러가지 物理化學的 實驗을 한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) Gas chromatography에 의한 國產 米糠油의 脂肪酸組成을 調查한 結果, 既 報告된 바와 같고 外國米糠油 脂肪酸組成과도 비슷한 수치임을 알 수있었다. 또한 TLC, column chromatography 및 high performance liquid chromatography分析法에 의하여 國產 米糠油의 mono-, di-, 및 triglyceride含量을 測定한 結果, monoglyceride 1~4%, diglyceride 20~30%, triglyceride 66~80%로서 一般 食用油와는 全然 다른 glyceride組成을 나타내었다.

2) 國產 米糠油는 monoglyceride 및 diglyceride含量이 많기 때문에 比重 및 水溶解度는 높은 값을 나타냈으나, 튀김過程에서 酸값, 色相, 石油에테르 不溶性 酸化酸, 發煙度등에 큰 影響을 끼치는 因子는 아니었다.

3) 國產 米糠油는 脂肪酸組成 分析結果, 不飽和度가 높은 리놀레산含量이 적기때문에 튀김實驗에서 安定된 기름으로 評價할 수 있으며 大豆油의 경우는역시 重合이 쉽게 일어나는 結果를 얻었다.

4) 國產 米糠油가 튀김過程에서 發煙도가 낮고, 거품이 甚하게 일어나며, 粘度上昇이 일어나는 現象은 米糠油中에 含有된 不純物로 因한 것으로서, monoglyceride 및 diglyceride의 影響은 적은 것으로 나타났다.

5) 거품이 甚하고, 發煙도가 낮은 기름에서는 튀김물의 맛과 外觀에 나쁜 影響이 나타났는데, 이는 기름中에 있는 여러가지 不純物로 因한 것이었다.

문 헌

- 1) Murti, K. S.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 26, 738 (1949)
- 2) 土屋知太郎: 東工試, 45, 252 (1950)
- 3) 竹下安日兒: 油化學, 11, 165 (1962)
- 4) 木村午郎, 稲葉彌之助: 油化學, 12, 69 (1963)
- 5) Mitchel, H. S.: *Oil & Soap*, 14, 215 (1937)
- 6) Murti, K. S.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 25, 211 (1948)
- 7) 土屋知太郎, 金子良平: 東工試, 45, 307 (1950)
- 8) 田中章夫, 田邊惠三, 加藤秋男, 林典子: 油化學, 31, 363 (1982)
- 9) 金點植, 崔洪植: 國立工業研究所報告, 12, 45 (1963)
- 10) Gavy, L. L.: *Food Tech.*, 22, 1250 (1968)
- 11) Fisher, G. S.: *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 17, 224 (1945)
- 12) 土屋知太郎, 加藤秋男: 東工試, 53, 222 (1958)
- 13) 金點植: 大韓化学會誌, 13, 325 (1969)
- 14) Meinke, W. W.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 26, 532 (1949)
- 15) 鈴木慎次郎: 油脂, 26, 96 (1973)
- 16) 장유경, 이정원, 김택제: 한국식품과학회지, 10, 112 (1978)
- 17) 梶本五郎: 油化學, 28, 680 (1979)
- 18) 문성훈, 이준식: 한국식품과학회지, 12, 193 (1980)
- 19) 松井宣也: 油化學, 28, 680 (1979)
- 20) 白台鴻, 金田尚志: 油化學, 72, (1972)
- 21) 元山正: 調理科學, 72, (1972)
- 22) 吉岡倭子, 金田尚志: 油化學, 23, 321 (1974)
- 23) 太田靜行, 宇田川健, 荒井君枝: 油化學, 27, 298 (1978)
- 24) Mangold, H. K.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 38, 708 (1961)

- 25) Arens, M.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, **79**, 310 (1977)
- 26) Quinlin, P. Weister, H. J.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **35**, 325 (1958)
- 27) Lawrence, J. G.: *J. chrom.*, **84**, 299 (1973)
- 28) Braco, U. Dieffenbachier, A. Kolarovic, L.: *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **58**, 6 (1981)
- 29) Karl Fisher.: 油脂化学便覽(日本油化学協會編第4版), 4-2D (1969)
- 30) 金英敏, 安淑子: 大韓家政学会誌, **14**, 655 (1976)
- 31) 盧信愛: 大韓家政学会誌, **14**, 79 (1976)
- 32) 松屋登: 油化学, **25**, 743 (1976)
- 33) 金田尚志, 富岡交枝: 油化学, **12**, 777 (1974)
- 34) Swift, C.E.: *Oil and Soap*, **21**, 317 (1974)
- 35) 向井明, 山本巖, 油化学, **14**, 292 (1965)
- 36) Pardun, H. Blass, J.: *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, **76**, 97 (1974).
- 37) 太田静行, 山本巖: 油化学, **13**, 651 (1974).
- 38) 湯木悦二: 油化学, **19**, 644 (1970)
- 39) Chang, S. S.: 油化學 **16**, 681 (1967)
- 40) 太田静行: 調理科学, **1**, 40 (1968)
- 41) 太田静行: 油化学, **14**, 743 (1965)
- 42) Perkins, E. G.: *Food Tech.*, **21**, 611 (1967)
- 43) 益山新六: 油化学, **14**, 37 (1965)
- 44) Takasago, M. Takaoka, K.: 油化学, **29**, 162 (1980)