

食用油의 酸價에 미치는 溫度, 重合物, 貯藏期間의 영향

食品營養科

副 教 授 南 賢 根

I. 서 론

인간이 살아가는데 필요한 오래 영양물질 중에서 유지식품은 Energy를 供給하는 원천적인 것으로 널리 알려져 있다.^{1~5} 우리나라의 식품 소비의 양상을 보면 탄수화물을 주로 한 식사에서 단백질과 유지를 많이 섭취하는 방향으로 기울여지고 있다. 이같은 경향은 우리에게 필수적으로 단백질과 지방질의 질에 관심을 불러 일으키게 되었다. 저자는 광주시중에 유통되고 있는 식용유를 구입하여 그것들의 품질을 조사하여 문제된 면을 찾아보았다.

保社部食品규격과 공업규격 등으로 시험을 치행하였으며 7個月間 常温에서 보관하면서 質의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 재료는 1978年 9月 10日 광주시내 4개시장에서 판매되고 있는 8종의 식용유를 구입하여 상온에서 보관하면서 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

식용유에 관한 보사부 규격과 한국공업규격 KSH 2101에 의하여 行하였다.^{6~7}

3. 지방산 分析

본 실험에 사용한 식용유의 지방산의 分析은 Gas Chromatography에 의하여 行하였다.⁸ 실험조건은 Table 1과 같다.

III. 실험 결과

광주시중에서 구입한 試料油를 콩기름, 채종유, 미강유 등으로 구분하여 조사한 결과는 다음과 같다.

Table 1. Operating Conditions for Gas Chromatography

Instrument	Hitachi Model 063-001, Length: 2m, I.D.: 1/4 inch DEGS chromosorb W 15%
Temperature	Column 200°C, Detector 250°C, Injector 230°C
Pressure	N ₂ 60ml/min. 1kg/cm ² , Air 1.2kg/cm ² , H ₂ 0.6kg/cm ²
Carrier gas	N ₂
Attuniation	2×10 ²
Sample size	1μl
Detector	FID

Table 2. Changes in Acid Value of the Edible Oils During Storage at Room Temperature

Sample number	9/20	10/20	12/20	3/20	Remark
1	0.12	0.25	0.30	0.31	Soybean oil
2	0.14	0.26	0.32	0.30	Soybean oil
3	0.23	0.34	0.34	0.36	Rapeseed oil
4	0.36	0.58	0.50	0.38	Rapeseed oil
5	1.01	1.31	1.63	1.95	Rice bran oil
6	0.97	1.16	1.88	2.15	Rice bran oil
7	0.79	0.53	0.59	0.76	Rice bran oil
8	1.35	2.67	3.15	3.45	Rice bran oil

Table 3. Changes in Acid Value of the Edible oils due to Heating Temperatures(RT, 50,100,150,200±5°C)

Sample number	RT	50°C	100°C	150°C	200°C	Remark
1	0.12	0.21	0.40	0.81	0.76	Soybean oil
2	0.14	0.30	0.46	0.82	0.78	Soybean oil
3	0.23	0.21	0.38	0.41	0.96	Rapeseed oil
4	0.36	0.21	0.44	0.97	1.27	Rapeseed oil
5	1.01	1.41	1.44	1.46	5.04	Rice bran oil
6	0.97	1.01	1.01	1.31	1.48	Rice bran oil
7	0.79	0.77	0.86	0.91	1.11	Rice bran oil
8	1.53	0.77	1.20	1.76	1.39	Rice bran oil

1. 化學的 性質

- 1) 산가는 7개월간 보관하면서 그 변화를 조사한 결과는 Table 2와 같다.
- 2) 시료유의 온도변화에 따른 산가의 변화를 조사하기 위하여一定한 온도에서 5시간동안 가열하였다가 24시간 방치한 후에 산가를 측정하였다. 그 결과가 Table 3에 나타나 있다.
- 3) 시료유들의 산가, 겹화가, 요오드가를 측정한 결과가 Table 4에 나타나 있다.

Table 4. AV, SV, IV, POV of the Edible Oils at Room Temperature

Sample number	AV	SV	IV	POV	Remark
1	0.12	189.54	125.45	1.53	Soybean oil
2	0.14	189.55	130.15	1.29	Soybean oil
3	0.23	175.65	109.15	1.75	Rapeseed oil
4	0.36	177.34	101.25	1.59	Rapeseed oil
5	1.01	182.54	101.35	5.22	Rice bran oil
6	0.97	182.59	101.93	4.56	Rice bran oil
7	0.79	182.74	101.97	4.45	Rice bran oil
8	1.53	176.46	98.35	5.48	Rice bran oil

Note: AV: Acid Value

SV: Saponification Value

IV: Iodine Value

POV: Peroxide Value

2. 시료유의 組成

시료유는 esterify하여 Gas Chromatography에 의하여 지방산의組成을 분석한 결과는 Table 5, 6, 7과 같다.

Table 5. Fatty Acid Compositions of the Soybean Oil

Carbon number	Sample 1.	Sample 2.
C ₁₆	9.333	11.506
C ₁₈	3.292	4.886
C ₁₈₋₁	17.749	25.150
C ₁₈₋₂	63.592	52.018
C ₁₈₋₃	5.434	6.440

Table 6. Fatty Acid Compositions of the Rapeseed Oil

Carbon number	Sample 3	Sample 4
C ₁₆	3.895	12.100
C ₁₆₋₁	0.396	None
C ₁₈	1.398	4.432
C ₁₈₋₁	15.722	23.809
C ₁₈₋₂	12.901	53.239
C ₁₈₋₃	13.282	6.420
C ₂₀₋₁	0.730	None
C ₂₂	0.786	None
C ₂₂₋₁	49.733	None
C ₂₂₋₂	1.157	None

Table 7. Fatty Acid Compositions of the Rice Bran Oil

Carbon number	Samples 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8
C ₁₄	None	0.498	0.410	0.744
C ₁₆	0.362	19.956	20.586	29.260
C _{16±1}	None	None	None	0.755
C ₁₈	19.659	1.672	1.769	2.604
C _{18±1}	45.051	46.146	47.650	59.135
C _{18±2}	30.305	28.238	25.173	4.450
C _{18±3}	1.137	None	None	None
C _{20±1}	0.750	1.189	1.292	0.400
Polymer	2.505	2.301	03.50	2.652

IV. 고 찰

우선 본 실험에서 사용한 시료유를 보사부 식용유 규격과 공업규격에 의하여 조사하여 보니 모두 식용유 규격에 잘 맞아 아무런 하자가 없었는데 공업규격의 가열에 관한 규정에는 저촉된 것이 있는 것을 알 수 있었다.

식용유 제조공정상 모든 식용유에 공통적으로 있을 수 있는 험유물로서 산성 화합물의添加에 의한 중합물의 過열로 인한 열중합물 등이 있을 수 있을 것이다.

그러므로 가열조건 저장조건 제조 공정상의 제조건 등은 식용유질에 상당한 변화를 가져다 줄 것으로 사료된다.

시료유를 상온암소에서 7개월간 저장하면서 온도변화에 따른 산가변화를 조사하여 Table 2,3에 나타낸 바와 같이 상당한 차가 있음을 알 수 있었다. 식용유에서 산가 불검화물 등은 영양학상 큰 문제가 있으며 특히 밀암성과 관계가 있다는 보고도 있다.¹⁰

한편 지방산의 조성도 중요하다. 이는 지방질의 지방산의 종류와 함량에 따라 혈관내 침착되면 고혈압 동맥경화증이 유발될 수 있다.^{11~12}

식물성유는 인체에 좋다는 막연한 생각은 좋지 않은 것 같다. 일본국립영양연구소의 Suzuki, Oshima와 그의 공동연구자들에 의하면 식물성유 중에서도 Cholesterol level을 증가시키는 것이 있었음을 지적한 바 있었으며 Chung¹³의 닭과 오리에 식용유를 섭취시켜 보았드니 닭의 Cholesterol level은 Control group보다 낮았고 오리에 있어서는 상당히 증가하였음을 보았다. 이러한 점으로 보면 식물성유의 종류에 따라서 인체에 미치는 영향이 다름은 분명하다고 보아진다.¹⁴

식물성 유중에 함유된 필수지방산의 종류와 함량, 제조공정상의 문제가 된다. 이같은 중합체는 소화불량의 원인이 된다. 열중합물의 존재는 필수지방산을 파괴하며 흡수를 방해

한다고 지적되고^{15~18} 있으며 유지의 유독성분은 Peroxide 濃度에 따라 좌우되고 있는 것 같다. 그러므로 peroxide value, acid value가 증가하면 인체에 害가 되며 발암성도 있다.

저자는 본 실험에서 중합물이 존재하는 시료를 알 수 있었으며 대부분이 약 2%정도의 중합물이 함유되었다. 이들은 모두 열중합체라 生覺되어진다. peroxide value가 증가함에 따라 중합물의 량도 다소 증가하였다. 한편 시료3에 의외의 성분이 함유되었음을 알았다. 식용유에 함유되면 안될 것들인데 Gadoleic acid, Gondoic acid, Cetoleic acid, Eurcic acid 등 불포화 지방산이 함유되어 있었다. 특히 Gadoleic acid, Gondoic acid, Cetoleic acid 등은 Marine oil에서만 볼 수 있는 것들이고 Eurcic acid는 Rape oil에서만 볼 수 있는 것들이다. 특히 중합물이 確認된 시료 5, 6, 7, 8에서 포화지방산과 불포화지방산의 비는 각각 21:79, 23:77, 24:76, 34:66 이었고 필수지방산은 각각 32%, 26%, 4.5% 이었다.

V. 결 론

광주시중에서 구입한 몇 종류의 식용유의 품질을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 시료유는 모두 보사부 식품규격에는 모두 통과되었다.
2. 시료유를 $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 이상 가열하였더니 시료 1, 4는 安定된 색을 하였으나 시료 3은 pink색으로 변하였으며 다른 시료유들은 pink-cloudy ambor로 변했다.
3. 시료유의 peroxide value가 높은 것의 산가변화가 현저하게 나타났다.
4. 시료유 5, 6, 7, 8에서는 중합물 각각 2.505, 2.301, 3.050, 2.652%의 존재가 확인되었으며 이는 영양상의 문제가 될 것 같다.
5. 식용유의 규격에 가열에 따른 변화와 지방산에 관한 것이 첨가되어야 하겠다.
6. 시료유의 저장중의 산가의 변화나 가열에 의한 산가의 변화는 일정하지 않고 유종에 따라 차이가 있으며 대두유의 경우는 150°C 에서 큰 변화를 볼 수 있었다.

参考 文 獻

1. E.D. Wilson, K.H. Fisher & M.E. Fugua, Principles of Nutrition, John Willy & Sons, New York, U.S.A. pp.123~150 (1975)
2. A. White, P. Handler & E.L. Smith, Principles of Biochemistry, McGraw-Hill, New York, U.S.A. pp.59~88, 542~600 (1973)
3. 南賢根, 最新生化學, 新光出版社, pp.137~170 (1978)
4. 油脂食品과營養, 韓國營養學會春季 Symposium, (1978)
5. S. Suzuki, O. Oshima, K. Yamakawa & K. Terade, *Jap. J. of Nutr.*, 19, 232 (1961)
6. 保社部食品規格 食用油 檢查法
7. 韓國工業規格 KSH 2101(1977-01-28)
8. Metcalf, L.D., A.A. Schmitz & J.R. Pelka, *Anal. Chem.*, 38, 54 (1966)

9. Y.B. Oh & K.H. Kim, *Korean J. of Nutr.*, **11** (3), 25 (1978)
10. E. Arffmann, *Acta Path. Microbiol. Scand.*, **61**, 161 (1964)
11. H. Suzuki, *Jap. J. of Nutr.*, **27**, 251 (1969)
12. S. Suzuki & O. Oshima, *Jap. J. of Nutr.*, **28**, 194 (1970)
13. Y.T. Chung & H.K. Nam, *J. Korean Soc. Food & Nutr.*, **7**(2), 29 (1978)
14. Hyun Keun Nam, *J. Korean Soc. Food & Nutr.*, **8**, 37 (1979)
15. H. Kaunitz & R.E. Johnson, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **42**, 776 (1965)
16. E.G. Perkins, *Lipids*, **11**, 349 (1976)
17. E.W. Crampton, *J. Nutr.*, **62**, 34 (1959)
18. N.R. Bottine, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **39**, 25 (1962)

Studies on the effect of temperature, polymer, and Storage period for acid value of edible oils.

Hyun-Keun Nam

Dept. of Food and Nutrition

Seowon Health Junior College

>Abstract<

Study on the quality of edible oils in Gwangju area was performed from Sept. 20, 1978 to March 20, 1979, for seven months. Samples were purchased on Sept. 20, 1978 in Gwangju area markets.

The results are as follows.

1. The tested samples were good enough for eating oil. It were tested by the Ministry of Health and Social Affairs Food Standard.
2. The color of edible oils due to heat for 5 hours were changed in various sites, yellowish-pink, pink cloudy amber, and dark red, except sample 1 and 4.
3. Acid values of the edible oils during storage in dark place of room temperature were changed in some extend. It showed that the acid value changes of the edible oils were dependent on peroxide values.
4. It was investigated that the polymer in the edible oils were analyzed by gas liquid chromatography. The content of polymer in the edible oils samples 5, 6, 7, and 8, were 2.505%, 2.301%, 3.050%, and 2.652%, respectively.
5. Fatty acids analyzed by GLC. contained 26~69%, of the essential fatty acids, and 66~94% of the unsaturated fatty acids in total samples.
6. It was investigated that Gadoleic acid, Gondoic acid, Catoleic acid, Erucic acid, and Behenic acid were contained in sample 3.
7. Acid value of soybean oil was changed to be increased more readily at the temperature($150 \pm 5^{\circ}\text{C}$) than any others.