

증숙면 튀김 과정 중 대두유, 우지, 팜유의 가열 산화 안정성

최은옥 · 이진영

인하대학교 가정대학 식품영양학과

Thermooxidative Stability of Soybean Oil, Beef Tallow and Palm Oil during Frying of Steamed Noodles

Eunok Choe and Jinyoung Lee

Department of Food Science and Nutrition,
The Inha University

Abstract

Thermooxidative stabilities of soybean oil, beef tallow and palm oil were studied during frying of steamed noodles. Steamed noodles were fried in 150°C oils for 70 sec at the interval of 30 min. The frying oil was taken every 8 hrs for the analysis of peroxide value (PV) and free fatty acid (FFA) content, fatty acid composition, and tocopherol and tocotrienol content. A little change was shown in PV and FFA content in soybean oil during frying; on the other hand, rapid increase in beef tallow and palm oil was observed. Unsaturated fatty acid content was the highest in soybean oil, followed by palm oil and beef tallow. While fatty acid composition in soybean oil was not changed during frying, unsaturated fatty acid content decreased and saturated fatty acid increased in beef tallow and palm oil, which showed susceptibility to the oxidation. The ratio of linoleic acid to palmitic acid did not show difference with frying time in soybean oil; however, it decreased in other oils with a high correlation with frying time and higher decreasing rate in palm oil was observed. These suggested that soybean oil was the most stable to thermooxidation and the stability was followed by beef tallow and palm oil. Tocopherol was disappeared during frying and 87.5, 81.1, and 73.1% were remained in soybean oil after 8, 16 and 24 hour frying, respectively. Also the rate decreased in the order of γ -, β - and α -tocopherol. However, 34.2 and 169.0 ppm tocopherol and tocotrienol which were present in control samples of beef tallow and palm oil were completely disappeared by 8 hr frying. Therefore, high thermooxidative stability of soybean oil resulted from higher residual amount of tocopherol during frying, and lower stability of palm oil than beef tallow was partly due to high degree of unsaturation.

Key words: thermooxidative stability, soybean oil, beef tallow, palm oil

서 론

사회가 점점 복잡해지고 다양화되면서 우리의 식생활문화도 과거와는 매우 다르게 변모해가고 있다. 튀김 식품을 과거에 비해 많이 먹는 경향도 그 중의 하나이다. 튀김과정을 통하여 식품은 여러 가지 물리 화학적 변화를 거친다. 식품의 성분중 유지는 가열되는 동안 산화, 중합 및 분해반응이 일어난다. 산화반응을 통하여 과산화물이 기름내에 생성되고 이들은 다시 분해하여 알데히드, 케톤 등의 물질을 생성하거나 각종 라디칼들이 반응하여 새로운 물질을 만드는 것으

로 알려져 있다⁽¹⁾. 산화, 분해 또는 중합반응의 생성물들은 인체에 바람직하지 못한 해악을 일으키는 것으로 알려져 있어^(2,3) 유지를 가열하는 동안 이들 반응이 일어나는 정도를 파악하는 것은 매우 중요하다. 더우기 상업적인 튀김 공정은 기름의 가열상태에서 어느 기간동안 튀김이 반복되기 때문에 튀김유에 유지의 산화 분해 산물의 축적과 궁극적으로 튀김 식품에 이들 화합물이 함유될 가능성이 있어 그 중요성은 더욱 크다고 할 수 있다. 본 연구에서는 일정기간동안 실제로 라면을 튀겨 내면서 대두유, 우지, 팜유 등의 튀김유에서의 과산화물 및 유리지방산의 생성 정도, 지방산 조성 및 산화방지제인 토크페롤 및 토크트리엔올의 함량 변화를 살펴봄으로써 튀김유의 가열 산화 안정성을 연구하였다.

Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food Science and Nutrition, The Inha University, 253 Yonghyundong, Namku, Incheon 402-751, Korea

재료 및 방법

시료의 준비

본 실험에 사용된 튀김유는 대두유, 우지, 팜유이었으며 대두유는 수퍼마켓에서 구입하였고 우지와 팜유는 각각 (주)서울하인즈와 (주)농심으로부터 공여받아 사용하였다. 온도조절기가 부착된 튀김기를 준비하여 튀김유를 넣고 150°C로 가열하면서 (주)농심으로부터 공여받은 증숙면을 30분 간격으로 약 70초간 튀겨내었다. 튀김과정중 8시간 간격으로 24시간동안 튀김기름을 뚜껑이 있는 플라스틱병에 채취하여 질소로 충전한 후 -20°C에 보관하여 분석시료로 삼았다. 대조구는 튀김유의 온도가 150°C에 도달하자마자 증숙면을 넣어 튀겨낸 시료로 하였다.

튀김유의 분석

증숙면의 튀김과정중 튀김유에 생성된 과산화물 및 유리지방산 함량은 AOCS법⁽⁴⁾에 준하여 평가하였다. 튀김유의 지방산 조성은 14% BF₃-methanol을 이용하여 methyl ester화한 후 gas chromatography법을 이용하여 분석하였다. 영린 gas chromatograph (M600D, 영린기기, 서울)와 Supelcowax™-10 capillary column (30 m×0.53 mm; id, 10 μm)을 이용하였다. 이때 oven, injector, flame ionization detector의 온도는 각각 230, 280, 280°C이었다. 질소가스의 유속은 5 mL/min이었고 split ratio는 1:33이었다.

튀김유에 존재하는 토크페롤 및 토크트리엔올은 고속액체크로마토그래피법에 의하여 정량분석하였다⁽⁵⁾. 즉, 시료 2.00±0.01 g을 10 mL 헥산에 녹여 20 μl를 주입하였다. 사용된 기기는 Orom 2000 HPLC (Orom Tech., 서울)이었고 α-chrom silica column (25 cm×3 mm; id, 5 μm)과 형광검출기(excitation: 294 nm, emission: 330 nm)가 사용되었다. 용출용매는 헥산과 이소프로판올(99.8:0.2, v/v)의 혼합용액으로 매분 1.5 mL씩 흘려주었다.

결과 및 고찰

튀김유에서의 과산화물 및 유리지방산의 생성

증숙면을 30분 간격으로 150°C에서 70~80초간 튀겨낼 때 튀김유인 대두유, 우지, 팜유에서의 과산화물의 생성은 Fig. 1과 같다. 튀김과정중 대두유, 우지, 팜유의 과산화물가는 증가하다가 16시간을 정점으로 감소하였다. 이는 튀김유의 가열 초기에는 과산화물의 생성이 분해에 비해, 16시간 이후에는 분해가 생성에

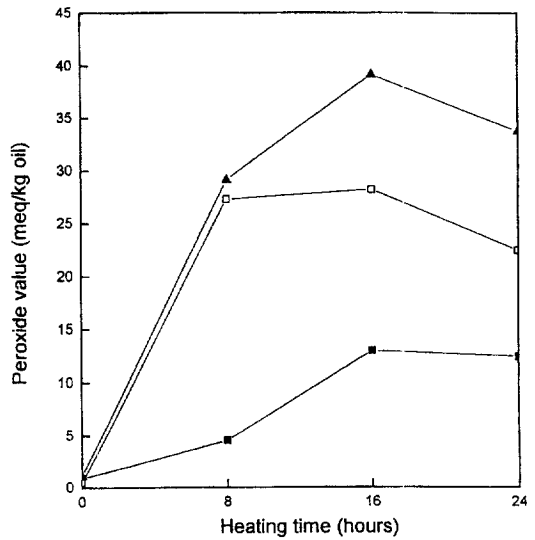


Fig. 1. Peroxide value change in soybean oil (■), beef tallow (□) and palm oil (▲) during frying of steamed noodles at 150°C.

비해 우세함을 나타낸다. 또한 같은 시간동안 가열할 때 대두유에서의 과산화물가는 낮았으며 팜유에서 가장 높은 과산화물가를 보였다.

동일한 조건하에서 증숙면을 튀겨낼 때 대두유, 우지, 팜유의 유리지방산 생성은 Fig. 2와 같다. 튀김과정중 튀김유에서의 유리지방산의 생성은 증가하였는데 이것은 특히 튀김과정동안 증숙면에

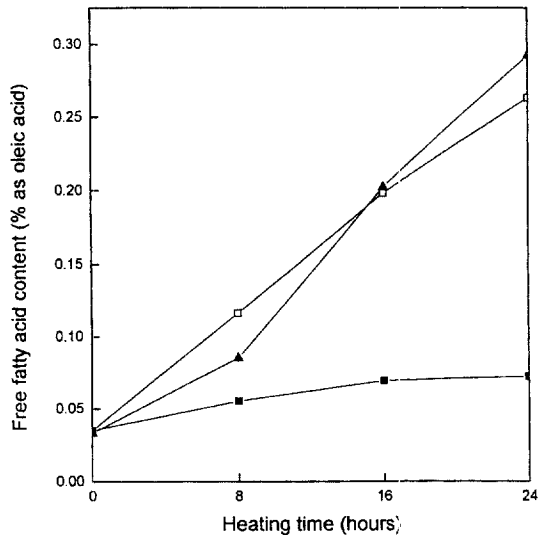


Fig. 2. Free fatty acid content change in soybean oil (■), beef tallow (□) and palm oil (▲) during frying of steamed noodles at 150°C.

Table 1. Fatty acid composition of heated soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodle at 150°C

Oils	Heating time (hrs)	Content (%)							L/P ¹⁾	U/S ²⁾
		Myristic acid	Palmitic acid	Palmitoleic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid	Linolenic acid		
Soybean	0		12.32		5.50	26.67	47.44	8.13	3.851	4.615
	8		11.11		4.95	25.00	52.04	6.70	4.684	5.214
	16		10.93		4.99	24.73	51.02	6.87	4.668	5.190
	24		11.15		5.32	25.62	52.15	4.97	4.677	5.024
Beef tallow	0	2.77	27.37	3.21	14.56	42.81		4.91	0.179	1.139
	8	2.74	27.35	3.13	14.74	42.91		4.41	0.161	1.125
	16	2.79	28.33	3.16	15.13	42.43		3.92	0.138	1.070
	24	2.89	28.79	3.26	15.00	42.06		3.47	0.121	1.045
Palm	0		28.69		7.96	43.27	15.96		0.556	1.616
	8		34.87		6.36	44.77	11.38		0.326	1.362
	16		35.44		6.53	44.72	10.36		0.292	1.312
	24		39.96		6.01	43.09	8.33		0.208	1.119

¹⁾Ratio of linoleic acid to palmitic acid.

²⁾Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid.

존재하는 수분에 의하여 튀김유의 중성지방이 지방산으로 가수분해가 일어난 때문이다. 대두유에 비하여 우지와 팜유에서의 유리지방산의 생성이 많았고 증가 속도도 빠르게 나타나 가열에 의한 분해에 팜유와 우지가 대두유에 비하여 민감한 경향을 가지고 있음을 암시한다.

튀김유의 지방산 조성

150°C에서의 증숙면 튀김과정중 튀김유인 대두유, 우지 및 팜유의 지방산 조성은 Table 1과 같다. 또한 가열 시간에 따른 이들 기름에서의 리놀레산과 팔미트산의 비와 불포화지방산과 포화지방산의 비율 변화에 대한 회귀분석은 Table 2와 같다. 튀김 0시간의 대두유에는 팔미트산, 스테아린산, 올레산, 리놀레산 및 리놀레인산이 각각 12.32, 5.50, 26.67, 47.44, 8.13% 존재하였는데 리놀레인산의 감소가 두드러졌을뿐 튀김과정중 이들 지방산의 조성은 크게 변하지 않았다. 또한 대두유는 150°C 튀김과정 8시간째 불포화지방산 함량에 대한 포화지방산 함량의 비율이 튀김전 가열 대두유에 비하여 증가하였으나 8시간 이후 불포화지방산의 가열산화에 따른 감소로 그 비율이 서서히 감소하였다.

우지에는 미리스틴산, 팔미트산, 팔미톨레인산, 스테아린산, 올레산 및 리놀레산이 각각 2.77, 27.37, 3.21, 14.56, 42.81, 4.91% 존재하였는데 튀김과정 중 미리스틴산, 팔미트산과 스테아린산은 서서히 증가를, 올레산과 리놀레산은 감소하였다. 특히 올레산에 비해 리놀레산의 감소속도가 컸다. 튀김 유지의 산화정도

Table 2. Regression analysis of the ratio of linoleic acid to palmitic acid and ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid content in soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodles at 150°C

Oils	Regression equation ¹⁾	L/P ²⁾	U/S ³⁾
Soybean oil	r	0.770	0.561
	a	4.101	4.830
	b	0.031	0.015
Beef tallow	r	-0.998	-0.976
	a	0.179	1.145
	b	-0.003	-0.004
Palm oil	r	-0.935	-0.972
	a	0.507	1.583
	b	-0.014	-0.019

¹⁾L/P or U/S=a+b×heating time (r=correlation coefficient).

²⁾Ratio of linoleic acid to palmitic acid.

³⁾Ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acid.

를 평가하는 방법으로 널리 쓰이고 있는 리놀레산과 팔미트산의 비는 우지에서 튀김 0시간에 0.179이던 것이 튀김중 시간당 0.003씩 감소하여 24시간째에는 0.121이었으며 불포화지방산과 포화지방산의 비율은 1.139에서 시간당 0.004씩 감소하여 24시간째 1.045까지 감소하였다.

튀김 0시간의 팜유에는 팔미트산, 스테아린산, 올레산 및 리놀레산이 각각 28.69, 7.96, 43.27, 15.96% 존재하였는데 튀김과정 중 팔미트산은 증가한 반면 리놀레산은 급격히 감소하였다. 한편 가열팜유에서 증숙면 튀김중 리놀레산과 팔미트산 함량비는 0.556에서 시작하여 시간당 0.014씩 감소하였고 불포화지방

산과 포화지방산 함량의 비는 1.616으로부터 시간당 0.019씩 감소하였다. 이와같이 우지보다 팜유에서의 높은 리놀레산과 팔미트산 함량비의 변화는 우지가 팜유에 비하여 가열산화안정성이 우수함을 의미한다. 일반적으로 구성지방산의 불포화도가 높을수록 가열 산화에 더욱 민감한 것으로 알려져 있으며 팜유에 비해 우지에서의 낮은 리놀레산 함량이 가열산화안정성에 일부 기여했을 것으로 생각된다. 그러나 팜유나 우지에 비해 리놀레산과 리놀레인산의 함량이 높은 대두유의 가열산화안정성이 높게 나타난 것으로 보아 Gebhardt⁽⁶⁾ 및 Warner와 Mount⁽⁷⁾가 주장한 것처럼 튀김유의 가열 산화 안정성에 지방산 조성뿐만이 아닌 다른 중요한 요인이 크게 기여하고 있음을 암시한다.

하는 토코페롤이 파괴되었음을 의미한다. Table 4는 가열시간에 따른 토코페롤의 파괴속도를 보여준다. 가열 대두유에서 증숙면을 튀기는 동안 가장 많이 존재하던 γ -토코페롤이 가장 빠르게 파괴되어 "우지에 가장 많은 양으로 존재하는 토코페롤의 감소 속도가 가장 크다"⁽⁸⁾는 것을 확인해 주었다. γ -토코페롤 다음으로 β -, α -토코페롤의 순으로 감소하였다. 자동산화에 대한 산화방지 역할은 보통 δ -토코페롤이 가장 크고, γ -, β -, α -토코페롤 순서로 작아지는 것으로 알려져 있으며⁽⁹⁾ 산화 방지 효과에 대한 최적 농도를 지나더라도 산화를 촉진시키지 않는 것으로 보고된⁽¹⁰⁾ γ -토코페롤이 많이 잔존하여 대두유의 가열 산화 안정성을 증가시키는데 크게 기여했을 것으로 생각된다.

튀김유에 존재하는 토코페롤 및 토코트리엔올

150°C 대두유, 우지, 팜유에서의 증숙면 튀김과정중 튀김유에 남아있는 토코페롤의 함량은 Table 3과 같다. 튀김 0시간의 가열대두유에는 α -, β -, γ -토코페롤이 각각 37.1, 13.5, 445.4 ppm 존재하였으나 튀김시간 8, 16, 24시간을 거치면서 처음의 87.5, 81.1, 73.1%만이 남았다. 이것은 튀김 과정을 통해서 대두유에 존재

튀김 0시간의 가열 우지에는 α -와 γ -토코페롤이 각각 30.4, 3.8 ppm 존재하였으나 튀김시간 8시간을 거치면서 모두 파괴되어 튀김유에서 산화 방지 역할을 수행할 수 없었으므로 대두유에 비해 우지에서 가열 산화가 쉽게 일어날 수 있었을 것으로 생각된다.

한편, 튀김 0시간의 가열 팜유에는 α -토코페롤, α -와 γ -토코트리엔올이 각각 38.4, 42.0, 88.6 ppm 존재하였으나 튀김 8시간을 거치면서 모두 파괴되어 튀김

Table 3. Tocopherol composition of heated soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodle at 150°C

Oils	Heating time (hrs)	Content (ppm)					Total	Relativity of tocopherol remained (%)
		Tocopherol			Tocotrienol			
		α -	β -	γ -	α -	γ -		
Soybean oil	0	37.1	13.5	445.4	0	0	496.0	100
	8	33.4	9.3	391.4	0	0	434.1	87.52
	16	33.6	8.4	360.0	0	0	402.0	81.05
	24	31.4	3.6	327.6	0	0	362.6	73.10
Beef tallow	0	30.4	0	3.8	0	0	34.2	100
	8	0	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0	0	0
	24	0	0	0	0	0	0	0
Palm oil	0	38.4	0	0	42.0	88.6	169.0	100
	8	0	0	0	0	0	0	0
	16	0	0	0	0	0	0	0
	24	0	0	0	0	0	0	0

Table 4. Regression analysis of tocopherol content in heated soybean oil during frying of steamed noodles at 150°C

Regression equation ¹⁾	Tocopherol				Relativity of tocopherol remained
	α -	β -	γ -	Total	
r	-0.9212	-0.9725	-0.9904	-0.9897	-0.9897
a	36.41	13.29	438.82	489.51	98.50
b	-0.2113	-0.3825	-4.81	-5.4113	-1.0888

¹⁾Tocopherol content (ppm)=a+b × heating time

유에 남아 있지 않았다. 즉 본 실험에서 사용한 팜유는 우지에 함유된 34.6 ppm의 토코페롤에 비하여 훨씬 많은 양의 산화방지제(169.0 ppm)를 함유하고 있었으나 튀김 과정에서 쉽게 파괴되어 이들로부터의 산화방지 작용은 기대할 수 없었고 오히려 불포화 지방산의 높은 함량으로 인하여 산화가 촉진된 것으로 생각된다.

따라서 다른 튀김유에 비하여 높은 불포화도를 가진 대두유가 높은 가열산화안정성을 보인 것은 튀김 과정에 있어서 토코페롤이 비교적 안정하였고, 팜유가 우지에 비하여 가열산화안정성이 떨어진 것은 우지보다 높은 불포화도에 기인한 것으로 생각된다.

요 약

대두유, 우지, 팜유에서 증숙면을 튀겨내면서 튀김유의 가열산화안정성을 살펴보았다. 튀김유를 150°C로 가열하고 증숙면을 30분 간격으로 70초간 튀기는 도중 8시간 간격으로 튀김유를 채취하여 과산화물가와 유리지방산의 함량, 지방산 조성의 변화, 토코페롤 및 토코트리엔올을 분석하였다. 튀김과정중 대두유에서의 과산화물가와 유리지방산가는 별다른 변화를 보이지 않은 반면, 우지와 팜유에서는 급격한 증가를 보였다. 구성 지방산의 불포화도는 대두유가 가장 높았고 다음이 팜유, 우지의 순이었다. 대두유의 지방산 조성은 튀김과정 동안 거의 변하지 않았으나 우지와 팜유에서는 불포화지방산의 함량이 줄어드는 대신 포화지방산의 함량이 증가하여 산화에 대한 민감성을 나타내었다. 리놀레산과 팔미틴산의 함량비는 대두유의 경우 튀김시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 우지와 팜유에서는 튀김시간에 따라 높은 상관관계로 감소하였고 우지보다는 팜유에서 그 속도가 빨랐다. 이것은 대두유가 가열 산화에 가장 안정하고 우지, 팜유가 그 뒤를 따르고 있음을 암시한다. 토코페롤은 대두유에서 튀김과정에 의해 파괴되어 8, 16, 24시간 후 87.5, 81.1, 73.1%가 잔존하였으며 그 파괴 속도는 γ -토코페롤이 가장 컸고 β -, α -토코페롤 순으로 나타났다. 그러나 대조군 우지와 팜유에 각각 34.2, 169.0 ppm 존재하던 토코페롤과 토코트리엔올은 튀김 8시간을 지

나면서 모두 파괴되었다. 따라서 높은 불포화도에도 불구하고 대두유에서 나타난 가열산화안정성은 토코페롤의 높은 잔존량에 기인하였고, 팜유가 우지보다 낮은 가열산화안정성을 보인 것은 구성 지방산의 높은 불포화도에서 일부 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 인하대학교 부설 생활과학연구소 연구비 지원으로 이루어진 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Rojo, J.A. and Perkins, E.G.: Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. determination and structural study. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 414-421 (1987)
2. Artman, N.R.: The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. *Adv. Lipid Res.*, **7**, 245-330 (1969)
3. Kitts, D.: Toxicity and safety of fats and oils. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th ed., Hui, Y.H.(Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, Vol. 1, p.249 (1996)
4. AOCS: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, IL (1990)
5. Van Niekerk, P.J.: Determination of vitamins. In *HPLC in Food Analysis*, 2nd ed., Macrae, R.(Ed.), Academic Press, London, p. 152 (1988)
6. Gebhardt, B.: Oils and fats in snack foods. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th ed., Hui, Y.H.(Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, Vol. 3, p.412 (1996)
7. Warner, K. and Mount, T.L.: Frying stability of soybean and canola oils with modified fatty acid compositions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 983-988 (1993)
8. Schuler, P.: Natural antioxidants exploited commercially. In *Food Antioxidants*, Hudson, B.J.F.(Ed.), Elsevier Applied Science, London, p.143 (1990)
9. Belitz, H.D, Grosch, W.: *Food Chemistry*. 2nd. ed., Springer-Verlag, Berlin, p.176 (1987)
10. White, P.J and Xing, Y.: Antioxidants from cereals and legumes. In *Natural Antioxidants*, Shahidi, F.(Ed.), AOCS Press, Champaign, IL, p.30 (1997)

(1997년 12월 23일 접수)