

## 알칼리 精製와 에스테르화에 의한 미강유의 理化学的 特性的 比較

김현구 · 신동화 · 신호선\*

농어촌개발공사 종합식품연구원 · \*동국대학교 식품공학과

### Comparison of Physicochemical Characteristics of Alkali Refined and Esterified Rice Bran Oils

Hyun-Ku Kim, Dong-Hwa Shin and Hyo-Sun Shin

Food Research Institute/AFDC, Siwon, \*Department of Food Technology, Dongguk University, Seoul

#### Abstract

The alkali refined rice bran oil (ARBO) and the esterified rice bran oil (ERBO) with glycerol were analyzed for their physicochemical characteristics and the compositions. Specific gravity, refractive index and yellowness of ERBO was higher than ARBO but smoking point was 60-80°C higher than ERBO. The free fatty acid content was 0.05% ARBO and 0.88-1.36% ERBO. The wax was not detected in ARBO but the soft and hard waxes were detected in ERBO. The lipids were composed of 98-99% neutral lipid, 0.2-0.5% glycolipid and 0.1-0.5% of phospholipid in all samples. The triglyceride content of neutral lipid was 96.3% ARBO and 93.0-94.1% ERBO, and its monoglyceride content was 0.11% ARBO and 0.39-0.69% ERBO. The major fatty acid composition of samples were 41-42% oleic, 36-40% linoleic and 17-18% of palmitic acid.

#### 서 론

우리나라의 쌀 생산량은 1982년도에 5,572,000톤<sup>(1)</sup>이었으며, 도정중에 생산되는 부산물인 미강은 7~8%로써 이것은 14~18%<sup>(2)</sup>의 지방질을 함유하고 있으므로 여기에서 얻을 수 있는 미강유는 연간 약 6~7만톤으로 추정된다. 그러나 미강에는 지방질 가수분해 효소(lipase), 왁스, 검질 및 인지지방질등을 함유하고 있어 식용 미강유의 제조를 위한 정제과정에서 많은 문제점을 가지고 있으며, 또한 이들 성분은 미강유의 품질에 중요한 영향을 미친다<sup>(2-7)</sup>. 특히 미강은 리파제에 의하여 가수분해되어 유리 지방산이 증가되므로 미강유의 정제과정중 탈산과정은 미강유의 품질에 가장 중요한 영향을 미치는 공정이다.

미강유중의 유리지방산을 제거하기 위한 탈산과정에는 많은 방법<sup>(2)</sup>이 알려지고 있으나 우리나라에서는 알칼리를 첨가하여 유리 지방산을 비누로 전환시켜 분리 제거하는 방법과 글리세린을 첨가하여 유리지방산과 에스테르화 반응을 시켜서 제거하는 방법으로 미강유를 정제하고 있다<sup>(3-4)</sup>. 알칼리에 의한 정제미강유는 정제과정에서 중성지방질의 손실이 큰 단점이 있는 반면, 알칼리로 유리 지방산을 제거하기 때문에 양질의 미강유를 생산할 수 있으며 글리세린에 의한 에스테르

화 정제미강유는 생산수율이 높은 장점이 있으나 비중 및 굴절율이 높으며, 유지의 발연점이 낮고 거품이 심하게 일어나는 결점이 있다<sup>(3,8,9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 미강유중의 유리 지방산을 분리 제거하기 위하여 알칼리 처리와 글리세린으로 에스테르화 반응을 시킨 탈산공정에 의하여 정제한 각 미강유의 이화학적 항수, 지방질 및 지방산 조성 등을 비교하였기에 그 결과를 보고한다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

본 실험에 사용한 미강유는 알칼리 처리에 의하여 정제한 미강유 1종과 글리세린 처리에 의하여 에스테르화등을 정제한 미강유 2종을 사용하였다.

##### 유지의 이화학적 항수

시료유지의 각종 이화학적 항수의 측정은 AOCs 법<sup>(10)</sup>에 따랐다. 즉, 발연점(smoke point)은 Cc 9 a-48, 비중(specific gravity)은 Cc 10 a-25, 굴절율(refractive index)은 Cc 7-25, 색도(color)는 Cc 13 b-45, 비누화 값(saponification value)은 Da 16-48, 요오드 값(iodine value)은 Da 15-48, 산 값(acid

value)은 Cd 3 a-63, 과산화물 값(peroxide value)은 Cd 8<sup>53</sup>에 의하였고, 유리 글리세린(free glycerol)은 AACC법<sup>(11)</sup>, 왁스의 정량은 Yoon등의 방법<sup>(6)</sup>에 의하였다.

#### 중성지방질 및 극성지방질의 분리 및 정량

시료유지를 Hirsch 등의 방법<sup>(12)</sup>에 따라 실리산관 크로마토그래피법(silicic acid column chromatography, SACC)에 의하여 중성지방질, 당지방질 및 인지지방질을 분리하였다. 즉, 실리산(silicic acid)(Bio-Rad HA-325 mesh, Bio-Rad, Richmond, CA, USA) 15g을 직경 20 mm의 유리관에 충전하고 시료 지방질 250~300 mg을 약 3 ml의 클로로포름에 녹여 주입한 후 질소가스로 1분 동안에 약 3 ml의 용매가 흘러 내리도록 압력을 조절하면서 클로로포름, 아세톤 및 메탄올로 각각 용리하여 중성지방질, 당지방질 및 인지지방질을 각각 분리하였다. 이들 각 지방질획분종의 용매를 질소기체하에서 진공회전증발기로 제거한 후 중량법에 의하여 그 함량을 각각 계산하였다.

#### 중성지방질의 분별 및 정량

SACC에 의하여 분리한 중성지방질획분을 Iatroscan TH-10(일본, Iatron 회사)으로 그의 조성을 분별 정량하였다<sup>(13-15)</sup>, 즉, Chromarod S-II 석영봉(0.9 OD×152 mm)에 약 2 μg의 시료 지방질을 점적한 후 n-헥산-디에틸에테르-아세트산(80:20:1, v/v)의 용매로 전개한 다음 수소불꽃(흐름속도:수소, 160 ml/min, 공기, 2,000 ml/min)으로 전개물질을 이온화시킨 후, 이를 불꽃 이온화 검출기(FID)로 감지 기록하여 크로마토그램을 얻었다.

표준 중성지방질은 Supelco 회사(Bellefonte, PA, USA)제품의 모노 올레인을 모노 글리세리드(MG)로, 1,2-디 팔미틴을 디 글리세리드(DG)로, 리놀레산을 유리 지방산(FFA)으로, 트리 올레인을 트리 글리세리드(TG)로, 콜레스테롤을 유리 스테롤(FS)로, 콜레스테롤 팔미테이트를 스테롤 에스테르(SE)로 각각 사용하였으며, 이들의 혼합물을 시료와 동일하게 처리하였다. 표준 중성지방질의 크로마토그램과 머무름시간을 시료의 것과 비교하여 각 성분의 종류를 확인하고, 각 크로마토그램의 면적을 각 성분의 단위 무게당 면적으로 나누어 중량 백분율로 표시하였다. 중성지방질 각 성분의 단위무게에 대한 면적의 비율은 MG 112, DG 131, FFA 92, TG 133, FS 191, SE 102 이었다.

#### 지방산 분석

지방산 조성은 기체-액체 크로마토그래피(GLC)에 의하여 분리 정량하였다. 지방산의 메틸 에스테르는 BF<sub>3</sub>-methanol을 사용하여 Metcalfe등의 방법<sup>(16)</sup>에 의하여 만들었다. GLC의 분석조건은 Varian GC 6,000(FID)의 기기로 스텐레스관(10×1/8" OD)에 15% DEGS를 입힌 100~120 mesh Chromosorb W HP로 충전하여 사용하였고 관 온도는 160°C에서 5분간 유지한 다음 175°C까지 분당 1°C씩 승온시켰으며, 주입온도는 180°C, 검출기 온도는 280°C에서 운반기체의 흐름속도는 질소를 30 ml/min, 수소는 30 ml/min, 공기는 400 ml/min로 조절하였고 도표지에 나타난 각 봉우리는 표준 지방산의 메틸 에스테르(Supelco 회사 제품)의 것과 비교하여 확인하였으며, 봉우리의 면적은 기기에 부착된 자동 적분계에 의하여 구하였으며 총지방산에 대한 백분율로 표시하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 이화학적 특성

시료 미강유의 각종 이화학적 특성은 Table 1과 같다.

즉, 알칼리 처리에 의한 정제미강유(ARBO)는 비

Table 1. Physicochemical characteristics of alkali refined and esterified rice bran oils

	ARBO	ERBO-1	ERBO-2
Smoke point(°C)	222	141	160
Specific gravity(25°C)	0.918	0.923	0.922
Refractive index(25°C)	1.4715	1.4741	1.4739
Color(Lovi bond 1/2" cell)	2.4Y/0.6R	70Y/5.6R	70Y/4.0R
Saponification value	194.5	187.7	189.3
Iodine value	104.7	94.5	97.6
Free glycerol(%)	0.07	0.12	0.12
Acid value	0.10	2.71	1.75
FFA(% as oleic)	0.05	1.36	0.88
Peroxide value(meq/Kg)	1.09	2.75	4.53
Wax(%)	soft	0.600	0.871
	hard	0.00	0.035

ARBO, alkali refined rice bran oil; ERBO, esterified rice bran oil.

중 및 굴절율과 같은 물리적 항수는 우리나라 보전사 회부의 식품등의 규격 및 기준규격<sup>(17)</sup>에 적합하였으나, 글리세린 처리에 의한 정제미강유(ERBO)는 2종류가 약간의 차이가 있었으나 일부가 규격에 적합하지 못하며, 또한 식용유를 취김용으로 사용할 때 중요한 발연점도 알칼리정제미강유는 글리세린처리미강유보다 60~80°C 정도 높았으며, 색도도 알칼리정제미강유는 2.4 Y(yellow), 0.6 R(red)이나 글리세린처리미강유는 70 Y, 5.6 R 및 70 Y, 4.0 R로서 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 훨씬 진한 황색도를 나타내어 초기 색도에 있어서 현격한 차이가 있었다.

이와같은 결과는 미강유의 비중<sup>(3, 4, 18)</sup>, 굴절율<sup>(2-4, 8, 18)</sup>, 발연점<sup>(3)</sup> 및 색도<sup>(2-3, 8)</sup>에 대해서 보고한 여러 연구결과와 대체로 일치하였다. 그러나 발연점은 신<sup>(8)</sup>의 연구에 의하면 알칼리정제미강유는 242°C, 글리세린처리미강유는 198°C로 보고하고 있어 본 실험결과와 상이한데 이는 시험에 사용한 미강유 종류의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 유지의 발연점이 낮을 때에는 튀김조리에 많은 지장을 초래하며 위생상 문제가 되기 때문에 튀김유로서는 발연점이 높은 기름이 요구되는데 Goodman<sup>(19)</sup>은 튀김유 발연점의 최소한계점을 185°C로 보고하고 있으며, 서독에서는 170°C 이상으로 법적으로 규제하고 있다.<sup>(20)</sup>

알칼리정제미강유의 비누화 값, 요오드 값 및 산 값과 같은 화학적 항수는 식품등의 규격 및 기준규격<sup>(17)</sup>에 적합하였으나, 글리세린처리미강유는 유리글리세린 함량이 0.12%로서 알칼리정제미강유 0.07%보다 2배 정도 더 함유되어 있었고, 과산화물 값은 알칼리정제미강유가 1.09이고 글리세린처리미강유는 2.75 및 4.53으로서 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 약 2배 내지 4배 높았다. 왁스함량은 알칼리정제미강유에서는 검출되지 않았으나, 글리세린처리미강유에서는 soft wax가 0.600~0.871%, hard wax가 0.035~0.486% 검출되었다.

이와같은 결과는 미강유의 비누화 값<sup>(2-4, 18)</sup>, 요오드 값<sup>(2-4, 8, 18)</sup>, 산 값<sup>(3, 8, 18)</sup>, 과산화물 값<sup>(8, 18)</sup> 및 왁스함량<sup>(6, 21)</sup>에 대해서 보고한 여러 연구결과와 대체로 일치하나 과산화물 값에 있어서 장등<sup>(22)</sup>은 13.1, 한등<sup>(23)</sup>은 23.80으로 보고하여 본 실험결과보다는 높게 나타났으나 Akiya등<sup>(18)</sup>의 보고와는 일치하는 경향을 나타냈다. 그리고 왁스함량에 대해서 Yoon등<sup>(6)</sup>은 조제미강유에 soft wax가 6.9%, hard wax가 5.9%로 보고하고 있고 Abhay등<sup>(21)</sup>은 4.8%로 보고하고 있는데 본 실험결과 알칼리정제미강유는 탈납과정이 잘되어 왁스가 검출되지 않았으나, 글리세린처리미강유는 탈납과정이

잘되지 않은 것으로 판단되었다. 일반적으로 미강유에는 왁스함량이 높아서 식용화하기 위한 정제과정에서의 완전한 제거가 상당한 문제점으로 대두되고 있다<sup>(2)</sup>.

**중성 및 극성지방질의 함량**

본 실험에 사용한 시료 미강유의 중성지방질, 당지방질 및 인지지방질을 SACC에 의하여 분리한 후 그 함량을 정량한 결과는 Table 2와 같다.

즉, 미강유중의 중성지방질 함량은 약 98~99%로서 대부분 중성지방질로 구성되어 있었으며, 당지방질 함량은 약 0.2~0.5%, 인지지방질 함량은 약 0.1~0.5%로서 소량 함유되어 있었으며 탈산 처리의 방법에 따라 큰 차이가 없었다.

유등<sup>(7)</sup>의 연구에 의하면 미강유중의 중성지방질은 약 90%, 당지방질은 약 8.0%, 인지지방질은 약 2.0%로 보고되고 있으며, 이것은 사용한 추출용매와 방법으로 보아 극성지방질이 많이 추출될 수 있는 클로로포름-메탄올의 혼합용매를 사용하였기 때문에 본 실험결과보다 극성지방질이 많이 추출되었으며, 본 실험에서는 비극성 용매인 헥산으로 추출하였기 때문에 유등<sup>(7)</sup>의 보고보다 중성지방질 함량은 많고 당지방질 및 인지지방질 함량은 적게 함유된 것으로 판단된다.

**중성지방질의 조성**

시료로 사용한 미강유중 중성지방질의 구성 지방질을 정량한 결과는 Table 3과 같다.

즉, 미강유의 중성지방질을 구성하는 지방질중 TG가 알칼리정제미강유는 96.3%, 글리세린처리미강유는 93.0~94.1%로 그 함량이 가장 높았으며, 이의 함량은 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 낮은 경향을 보였다. 그리고 DG와 FS는 알칼리정제미강유는 1.19% 및 2.35%였으나, 글리세린처리미강유에서 각각 1.97~2.21% 및 3.05~4.61%로 대체로 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 그 함량이 2배

**Table 2. Distribution on Neutral and polar lipids in alkali refined and esterified rice bran oils(%)**

	NL	GL	PL
ARBO	99.65	0.22	0.17
ERBO-1	98.09	0.49	0.43
ERBO-2	98.01	0.54	0.50

\* Each lipid fraction was separated by silicic acid column chromatography and quantitated by gravimetric measurement. Abbreviations are : NL, neutral lipids; GL, glycolipids; PL, phospholipids.

**Table 3. Composition of neutral lipid in alkali refined and esterified rice bran oils(%)**

Lipids	ARBO	ERBO-1	ERBO-2
Monoglycerides	0.11	0.39	0.69
Diglycerides	1.19	1.97	2.21
Free sterols	2.35	4.61	3.05
Free fatty acids	Tr.	Tr.	Tr.
Triglycerides	96.34	93.03	94.05
Sterol esters	ND	ND	ND

\*Composition of neutral lipid was separated and quantitated by Iatroscan TH-10.

\*\*Trace <0.1%. ND: Not detected

정도 높았다. MG는 알칼리정제미강유는 0.11%, 글리세린처리미강유는 0.39~0.69%로서 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 3배 내지 6배 정도 높은 경향이었다. 그리고 FFA는 모두 흔적량만이 함유되어 있었으며 SE는 검출되지 않았다.

이와같은 결과는 시판 미강유의 중성지방질 조성에 대해서 보고한 김등<sup>(3)</sup> 및 신<sup>(6)</sup>의 보고와는 상이하다. 즉, 이들은 알칼리정제미강유는 TG함량이 약 92%, 글리세린처리미강유는 66~80%로 보고하고 있는데 글리세린처리미강유에서 본 실험결과와 차이가 나고 있으나 일반적으로 콩기름, 평지씨기름, 옥수수기름 등 대부분의 식물성기름은 TG 함량이 90% 이상으로 보고되고 있다.<sup>(8,24~25)</sup>

#### 지방산 조성

시료로 사용한 알칼리정제미강유와 글리세린처리미강유의 지방산 조성을 GLC에 의하여 분리 정량한 결과는 Table 4 와 같다.

즉, 미강유의 주유지방산은 그 함량순으로 보면 올레산이 약 41~42%로 가장 많았고, 그 다음이 리놀레산(약 36~40%), 팔미트산(약 17~18%)의 순이었으며, 그외에 스테아르산, 리놀레산 및 미리스트산이 소

량 함유되어 있었으며 탈산처리 방법에 따라 큰 차이가 없었다.

이와같은 결과는 미강유의 지방산 조성에 대하여 보고한 여러 연구결과<sup>(2,3,7,8,26~29)</sup>와 유사한 경향이었으며, 특히 미강유중에 토크페놀 함량이 많고 리놀레산이 적게 함유되어 있는 것은 산화 안정성 측면에서 중요하다 보고되고 있으며<sup>(2)</sup>, 본 실험결과 리놀레산 함량이 0.80~1.70%로서 대두유의 2~10%<sup>(2)</sup> 및 목화씨기름의 0~11%<sup>(2)</sup>에 비하여 적게 함유되어 있음을 알 수 있었다.

#### 요 약

알칼리 처리와 글리세린으로 에스테르화 반응을 시킨 탈산공정에 의하여 정제한 각 미강유의 이화학적 항수 및 지방질 조성을 비교하였다. 비중 및 굴절율은 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 높았고, 색도는 글리세린처리미강유가 알칼리정제미강유보다 훨씬 진한 황색도를 나타내었으며, 발연점은 알칼리정제미강유가 글리세린처리미강유보다 60~80°C 높았다. 유리지방산의 함량은 알칼리정제미강유(0.05%)보다 글리세린처리미강유(0.88~1.36%)가 높았으며, 왁스는 알칼리정제미강유에서는 검출되지 않았으나 글리세린처리미강유에서는 soft wax가 0.600~0.871%, hard wax가 0.035%~0.486% 함유되어 있었다. 알칼리정제미강유와 글리세린처리미강유의 중성지방질, 당지방질 및 인지지방질의 함량은 큰 차이가 없었다. 중성지방질중의 TG 함량은 알칼리정제미강유(96.3%)가 글리세린처리미강유(93.0~94.1%)보다 많았으며 MG 함량은 알칼리정제미강유(0.11%)가 글리세린처리미강유(0.39~0.69%)보다 낮았다. 알칼리정제미강유와 글리세린처리미강유의 주유지방산은 올레산, 리놀레산, 팔미트산 이었으며 처리방법에 따라 큰 차이가 없었다.

#### 문 헌

1. 대한민국 농수산부 : 농림통계연보(1983)
2. Cornelius, J.A.: *Trop. Sci.*, **22**, 1 (1980)
3. 김점식, 염초애 : 한국식품과학회지, **15**, 77 (1983)
4. 문성훈, 이준식 : 한국식품과학회지, **12**, 193 (1980)
5. Iwama, F. and Maruta, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 2605 (1969)
6. Yoon, S.H. and Rhee, J.S.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **59** 561 (1982)

**Table 4. Fatty acid composition of total lipid in alkali refined and esterified rice bran oils(%)**

Fatty acid*	ARBO	ERBO-1	ERBO-2
14:0	0.39	0.22	0.35
16:0	18.09	17.80	17.02
18:0	1.48	1.43	1.13
18:1	41.90	40.75	40.83
18:2	36.43	38.81	39.88
18:3	1.70	0.98	0.80

\* Fatty acids are expressed as number of carbons: number of double bonds.

7. 유정희, 최홍식 : 한국식품과학회지, **12**, 278 (1980)
8. 신정미 : 석사학위논문, 숙명여자대학교 대학원 (1984)
9. 염초애 : 박사학위논문, 숙명여자대학교 대학원 (1982)
10. AOCS Official and Tentative Methods, vol. II, 3rd ed. (1979)
11. American Association of Cereal Chemists, Approved Methods, vol. II, 8th ed. Minnesota, USA (1983)
12. Hirsch, J. and Ahrens, E.H. : *J. Biol. Chem.*, **233**, 311 (1958)
13. Tanaka, M., Itoh, T. and Kaneko, H. : *Japan Oil Chem. Soc.*, **25**, 263 (1976)
14. 유진영, 신동화, 임호, 민병용, 서기봉 : 한국식품과학회지, **12**, 97 (1980)
15. Sipos, J.C. and Ackman, R.C. : *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 443 (1978)
16. Metcalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J.R. : *Anal. Chem.*, **38**, 514 (1966)
17. 한국식품공업협회 : 식품등의 규격 및 기준(1983)
18. Akiya, T., Ochi, A., Ando, M. and Yamazaki, M. : *Shokuryo Kenkyujo Kenkyu Horoku.* **25**, 37 (1970)
19. Goodman, A.H. and Block, Z. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 616 (1952)
20. 吉川俊一, 藤原光雄 : 油化學, **29**, 34 (1980)
21. Abhay, S., Agrawal, B.K.D. and Shukla, L.S. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **60**, 466 (1983)
22. 장유경, 이정원, 김택재 : 한국식품과학회지, **10**, 112 (1978)
23. 한덕봉, 석한균, 유영진 : 한국식품과학회지, **5**, 129 (1973)
24. 양민석, 조무재, 정태명 : 경상대논문집, **18**, 147 (1979)
25. 강 숙, 이강현, 신효선 : 한국식품과학회지, **12**, 115 (1980)
26. Gaydou, E.M., Raonizafinimanana, R. and Bianchini, J.P. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **57**, 141 (1980)
27. Hartmann, L. and Lago, R.C.A. : *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 939 (1976)
28. Resurreccion, A.P. and Juliano, B.O. : *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 437 (1975)
29. Lugay, J.C. and Juliano, B.O. : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 273 (1964)  
1985년 2월 13일 접수