

탈취온도가 옥수수기름의 이화학적 특성에 미치는 영향(제1보) 탈취온도가 옥수수기름의 지방산 및 triglyceride 조성에 미치는 영향

이근보·홍민·한명규*·이미숙**

영미산업주식회사 연구실

*용인대학교 식품영양학과

**대원전문대 식품영양과

(1997년 6월 5일 접수)

Effect of Deodorizing Temperature on Physicochemical Characteristics in Corn Oil (I) Effect of Deodorizing Temperature on Fatty Acid and Triglyceride Composition in Corn Oil

Keun-Bo Lee, Min Hong, Myung-Kyu Han* and Mi-Sook Lee**

R&D center, Youngmi Ind. Co., Ltd., Yongin

*Department of Food and Nutrition, Yongin University, Yongin

**Department of Food and Nutrition, Daewon Junior College, Jaechun

(Received June 5, 1997)

Abstract

A study was conducted to investigate the effects of deodorizing temperature on physicochemical characteristics, fatty acid and triglyceride (TG) composition, and to establish the optimal deodorizing conditions in corn oil. Acid value (AV) of 240°C treating group was showed 0.065 as the lowest level, the AV range was 0.08~0.09 at 250~270°C. Lovibond total color was 24 as the lowest level, peroxide values (POV) were zero at 240~270°C range. But POV was showed 0.42 meg/kg oil at 235°C, according to the optimal deodorizing temperature for the complete removal of peroxides was required more than 240°C. On the other hand, increase of deodorizing temperature was conducted to the increase of saturated fatty acid content as myristic, palmitic, stearic and arachidic acid etc. Change of TG composition at treated group more than 250°C was reliable, S₃ type TG was appeared. As a result, high temperature deodorizing was induced the undesirable influence at the physicochemical properties in deodorized corn oil.

I. 서 론

옥수수기름은 옥수수의 품종, 재배조건 등에 따라 차이는 있으나 일반적으로 배아로부터 얻은 원유는 93~96%의 중성지질(주로 triglycerides), 2~4%의 유리지방산, 1~2%의 인지질과 스테롤, 0.05~0.10%의 왁스, 극소량의 색소(주로 carotenoids로 0.0005~0.0015%)로 구성되어 있다¹⁻²⁾. 이 원유의 정제공정은 여타 식용유들과 거의 유사한데, 최종 정제공정인 탈취공정은 탈산-탈색공정에서도 제거되지 않고 잔류하는 유리지방산, 과산화물, 휘발성색소, 이취물질(aldehydes, ketones 등) 등의 제거를 통하여 이미·이취가

없고 안전성이 향상된 식용유지를 얻게 되는 가장 중요한 공정의 하나로 정제유의 품질을 좌우하는 절대적인 공정이다³⁾. 여기서 중요한 변수는 유리지방산과 다른 제거 대상 물질의 기압, 탈취온도, 제거물질의 농도, 절대압력(진공도), oil 단위당 stripping steam의 사용량 및 혼합정도, 원료유와 제품의 성분구성, 탈취 시간 등을 들 수 있으며^{4,5)}, 이는 유종, 원료유의 성상, 최종제품의 요망 품질상황 등에 따라 그 조건을 차별화하여야 한다⁶⁾. 이 탈취공정은 산소가 완전히 존재하지 않는 상태에서 행하는 것이 바람직 하지만 일반적으로 6 torr 이내의 진공도에서 행하고 있는 실정이다.

따라서, 고온하에서의 탈취중 내부에 미량 존재하는

산소가 탈취유의 이화학적 특성, 지방산 및 triglyceride 조성 등에 영향을 미칠것으로 예상된다. 이에 본 연구에서는 일정한 탈취시간, 진공도, stripping steam 주입량의 조건 하에서 탈취온도 변화에 따른 탈취유 성상을 조사하여 몇 가지 결과를 얻었기에 그 일부를 이에 보고하는 바이다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

공장단위의 정제설비를 이용하여 미국 Cargill사로부터 도입한 옥수수 배아 원유를 탈검, 탈산, 탈색, 탈납한 탈납유(Winterized corn oil)를 탈취탑(Deodorizer, Miura New Campro type, Japan)에서 Table 1에 나타난 바와 같은 조건을 설정하고, 탈취온도를 240~270°C로 변화시켜 얻어진 탈취유를 분석시료로 이용하였다. 이때, 분석시료의 저장온도는 탈취 직후 4 l PE용기에 주입하여 질소가스를 충전한 다음 -20°C의 냉동고(LG, GC-17AEM)에 보관하며 시료로 사용하였다.

2. 방법

(1) 이화학적 항수 측정

시료유의 산값, 과산화물값, Lovibond color 등은 AOCS법⁷⁾에 따라 측정하였다.

(2) 지방산 분리 및 정량

시료유의 지방산 분리 및 정량은 GC(gas chromatography)에 의하여졌다. 이때, 지방산의 methyl ester는 AOCS Ce 2-66법⁷⁾에 의하였으며, GC 분석조건은 Table 2와 같이 하였고, 각 지방산의 동정은 chromatogram 상의 표준품의 RT와 비교하여 결정하였다. Chromatogram에 나온 peak의 면적은 기기에 부착된 적분계(model 3390A, Hewlett-Packard, USA)에 의하였으며, 각 지방산의 함량은 g/100g fatty acids로 나타내었다.

(3) Triglycerides 조성 분석

1) Triglycerides 획분의 분리

시료유로부터 triglycerides 획분의 분리는 Rouser 등⁸⁾의 방법에 따라 silicic acid column chromatography (SACC)에 의하여졌다. 즉 silicic acid(Bio-Red HA-325 mesh, Bio-Red, Richmond, CA, USA) 11.7g을 직경 2.5 cm의 유리관에 충전하고 시료유 200 mg을 5 ml의 n-

Table 1. Deodorizing condition of winterized corn oil

Vacuum degree (torr)	4~5
Stripping steam (w/w, %)	5
Retention time in tray (min)	120

Table 2. Operating conditions for gas chromatography

Instrument: GC model 5890. Hewlett-packard, USA
Column: 0.32 mm I.D×25 mm. Hewlett-packard, USA
Temperature: Column temp. 200°C
Injection temp. 200°C
Detector temp. 240°C
Carrier gas: N ₂
Speed: 3 ml/min
Split ratio: 45 : 1

Hexane : diethyl ether(95 : 5, v/v) 혼합용매에 녹여 주입한 후 질소가스로 1분에 3 ml의 용매가 흘러 내리도록 압력을 조절하면서 혼합용매 100 ml로 용리하였다. 분리된 TG획분은 진공회전 농축기(Rotary vacuum evaporator, Buchi 461, Germany)로 용매를 제거한 후 증량법에 의하여 그 함량을 정량하였다.

2) Triglycerides 획분의 조성

SACC에 의하여 분리한 TG획분은 agentation TLC에 의하여 그 조성을 각각 분별 확인하였다. 즉, TG 획분은 3% AgNO₃(w/w)를 함유한 silica gel G(E. Merk)로 0.5 mm의 얇은막을 입힌 유리판에 spotting한 후 petroleum ether : acetone (100 : 4, v/v)의 전개용매로 전개하고, 40%의 황산용액을 도포한 후 탄화시켜 표준 TG의 R_f값과 비교하여 동정하였다. 표준 TG로는 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의 tripalmitin(S₃), tristearin(S₃), 2-oleodipalmitin(S₂U), 2-oleodistearin(S₂U), 1-stearodiolein(SU₂), 1-palmitodilinolein(SU₂), triolein(U₃) 및 trilinolein(U₃)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 지방산 조성 및 이화학적 특성 변화

탈취온도 변화에 따른 옥수수기름의 이화학적 특성, 지방산 및 triglycerides 조성 변화를 종합적으로 검토하기 위하여 Table 1에 나타난 바와 같이 탈취공정에서 진공도 4~5 torr, stripping steam 주입량 5%(w/w), tray별 RT 20분을 setting시킨 후 탈취온도에 변화를 주어 얻어진 탈취유를 시료유로 하여 분석하였다. 이때, 원료유로 주입된 탈납유의 이화학적 특성은 Table 3에 나타난 바와 같이 산값 0.13, 과산화물값 0.10~0.23, Lovibond color 20.0Y/5.3R이었다. 탈취온도에 따른 지방산 조성의 변화는 Table 4에 나타난 바와 같았다. 즉, 탈납유 및 탈취유의 주요 지방산은 palmitic, stearic, oleic, linoleic acid였으며, 탈취온도의 상승에 따라 myristic, palmitic, stearic acid 등의 포화지방산 함량은

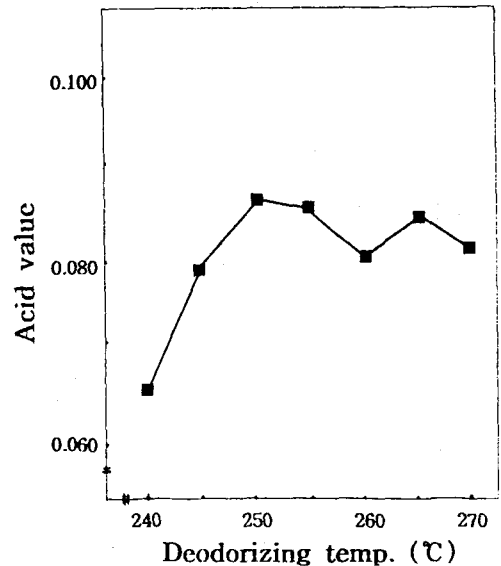
Table 3. Physicochemical characteristics of winterized corn oil

Characteristic	Value
Acid value	0.13
Peroxide value (meg/kg oil)	0.10~0.23
Lovibond color (Y/R)	20.8/5.3

지속적인 증가 경향을 나타내었고, 특히 탈납유에서는 나타나지 않았던 arachidic acid 함량이 급속히 증가하였다. 따라서, 총포화도는 탈취전 13.10%에서 점진적인 증가경향을 보여 250°C에서 13.57%, 270°C에서 무려 14.14%로 증가하였으며, 상대적으로 총불포화도는 탈취전 86.90%에서 탈취온도가 증가할수록 지속적인 감소현상을 보여 270°C 처리군에서 85.86%를 나타내었다. 이러한 지방산 조성의 변화로 볼 때, 4~5 torr의 진공도하에서는 stripping steam 및 고온처리에 의하여 지방산의 분해, 중합 및 재결합 반응이 일어나며, 특히 이중결합의 분해가 쉽게 발생함을 알 수 있었다. 이는 Table 4의 탈취온도별 지방산 조성 변화에서 재확인할 수 있었다.

한편, 탈취온도에 따른 산값의 변화는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 240°C에서 0.07으로 가장 낮은 값을 나타낸 이후 온도 상승에 따라 0.08~0.09로 상승하였으며, 250°C에서 0.09로 가장 높은 값을 나타내어 지나친 고온 탈취는 지방산의 분해 등과 아울러 중성유의 안정성에 큰 손상을 유발시키는 것으로 추론할 수 있었다.

또한, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Lovibond total color는 240°C부터 초기에는 탈취온도의 상승에 따라 점진적으로 착색물질의 분해, 휘발 등에 의하여 좋은 색상을 유지하였으나 260°C 이상에서는 급격한 색상증가 현상을 보였다. 이는 착색물질의 분해는 가속화 되는데

**Fig. 1.** Changes of acid value according to deodorizing temperature.

비하여 휘발 제거에 한계가 있었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 240~270°C 전구간에서 과산화물값은 0을 나타내었으나 235°C에서는 0.42로 과산화물이 완전 제거되지 않은 것으로 나타나 240°C 이하의 탈취는 부분적인 문제를 야기시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

2. Triglyceride 조성 변화

탈취온도 변화에 따른 탈취유의 TG 조성 변화를 agentation TLC로 확인한 결과는 Fig. 3에 나타낸 바와 같았다. 즉, 탈취온도가 상승할수록 S₃형 TG가 뚜렷이 발견되고 있어 Table 4에서 살펴본 지방산 조성 변화와

Table 4. Changes of fatty acid composition according to deodorizing temperature

Fatty acid	Winterized oil	Deodorizing temperature (°C)						
		240	245	250	255	260	265	270
14:0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04
16:0	11.00	11.03	11.00	11.00	11.00	11.01	11.03	11.07
16:1	0.05	0.08	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.14
18:0	2.09	2.07	2.07	2.08	2.08	2.10	2.11	2.12
18:1	27.24	26.83	26.74	26.72	26.73	26.63	26.53	26.52
18:2	59.01	59.34	59.27	59.01	58.91	58.83	58.71	58.63
18:3	0.60	0.60	0.58	0.57	0.56	0.58	0.63	0.57
20:0	0	0.04	0.21	0.48	0.57	0.70	0.83	0.91
Total sat.(%)	13.10	13.14	13.29	13.57	13.67	13.83	13.99	14.14
Total unsat.(%)	86.90	86.86	86.71	86.43	86.33	86.18	86.01	85.86

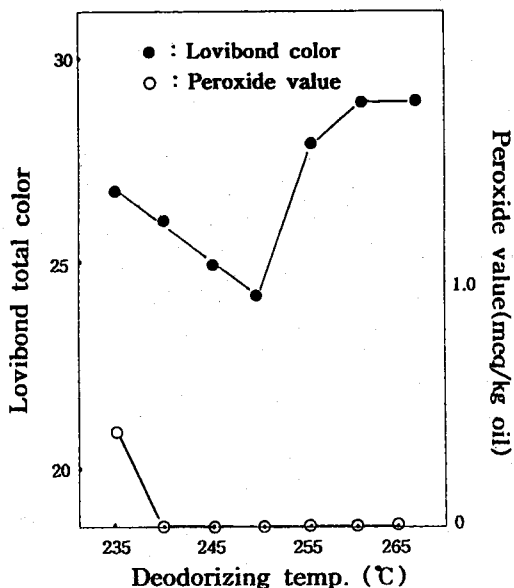


Fig. 2. Changes of Lovibond total color and peroxide value according to deodorizing temperature.

깊은 연관성이 있음을 쉽게 알 수 있었다. 이러한 TG 조성의 변화로부터 고온 탈취는 단순히 불포화지방산의 이중결합이 산화되어 포화지방산으로 변환될뿐 아니라 TG를 형성하고 있는 지방산들간에 ester결합의 파괴 및 재결합 반응이 수반되어 전체적인 조성변화를 유도하는 것으로 사료된다. 일반적으로 옥수수기름에는 S₃형 TG가 전혀 존재하지 않는 것으로 알려져 왔으나⁹⁾, 본 연구 및 옥수수기름에서 clouding물질을 분리하여 본 연구에서와 동일한 agmentation TLC에 의하여 TG 조성을 확인한 연구결과¹⁰⁾ 등에서 S₃형 TG가 발견된 바 있다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 clouding 물질이 아닌 옥수수기름 자체에서의 S₃형 TG는 탈취 온도 250°C 이하에서는 전혀 발견되지 않았고, 260~270°C에서는 확연한 반점을 나타내어 앞서 추측한 바와 같이 각종 물리화학적 반응의 결과로 포화도가 증가함에 따라 나타나는 현상의 일부인 것으로 사료된다. 이상의 결과들로 볼 때, 고온탈취는 기름의 안정성 저해 및 각종 이화학적 특성에 악영향을 미치는 것은 물론 산업적 차원에서의 energy 절약에도 크게 역행하는 것으로 밝혀져 설비조건에 따른 적정 탈취온도의 설정은 식용유지 제조공정상에서 빼놓을 수 없는 중요한 인자인 것으로 확인되었다.

요 약

옥수수기름의 탈취온도가 탈취유의 이화학적 향수,

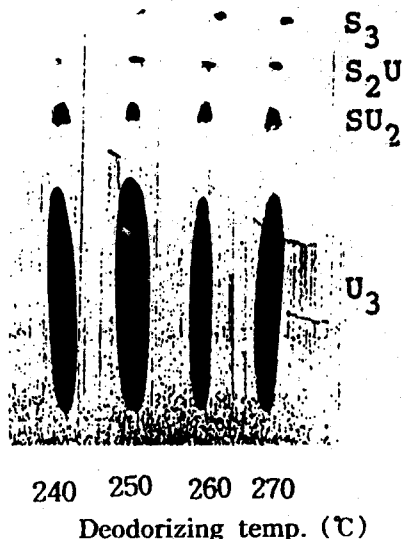


Fig. 3. Agmentation thin layer chromatogram of triglycerides separated by silicic acid column chromatography from corn oils. Adsorbent, silica gel G+3% silver nitrate (w/w) (0.25 mm); solvent system, petroleum ether/acetone (100 : 4, V/V) visualization, charring by heating with 40% H₂SO₄. The spots were identified as follows: S₃, trisaturated triglyceride; S₂U, disaturated monounsaturated triglyceride; S_U2, monosaturated diunsaturated triglyceride; U₃, triunsaturated triglyceride.

지방산 조성 및 triglyceride 조성에 미치는 영향을 알아보고 적정 탈취온도 조건을 확립하기 위하여 본 연구를 수행하였다. 240~270°C의 탈취온도에서 산값은 240°C 처리군에서 0.07로 가장 낮았고, 250~270°C에서는 0.08~0.09의 범위를 나타내었다. Lovibond total color는 255°C에서 가장 낮은 24였으며, 과산화물값은 240~270°C 전구간에서 0을 나타내었으나 235°C에서는 0.42로 과산화물이 완전 제거되지 않아 240°C이상의 탈취온도가 요망되었다.

한편, 탈취온도가 증가할수록 myristic, palmitic, stearic acid 등의 포화지방산 함량이 지속적으로 증가하였고, 특히 탈납유에서는 존재하지 않았던 arachidic acid함량이 급속한 증가 경향을 보였다. 탈취온도에 따라 TG조성도 변화를 보여 250°C 이상 처리군에서는 S₃형 TG가 발견되는등 고온탈취는 탈취유의 이화학적 특성에 좋지 못한 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

1. Anderson, R.A.: In "Corn: Culture, Processing and

- Products". AVI Publishing Co., Westport, Connecticut (1970).
2. 日本 油脂化學 協會: 油脂化學便覽(改訂 二版), 丸善株式會社, p.2 (1971).
 3. 김덕숙: 달맞이 종실유의 탈취조건이 최종제품의 색상에 미치는 영향. 서일논총, **12**, 363(1994).
 4. David R. Erickson, Everette H. Pryde, Ordean L. Breeke, Timothy L. Mounts, Richard A. Falb: Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, American Soybean Association and the American Oil Chemists, Society, Illinois, pp 155-188(1980).
 5. Ernesto Bernadini: Vegetable Oils and Fats Processing (Vol. II)-Oilseeds, Oils and Fats, Interstampa, Rome, pp 221-252(1983).
 6. 전제현: 대두유의 제조원리와 실제. 한국과학기술원 산학협동공개강좌 교재. 한국과학기술원·한국식품과학회 (1986).
 7. A.O.C.S.: Official Methods and Recommended Practices, 4th. ed., American Oil Chemists' Society, Illinois (1990).
 8. Rouser, G., Kritchervsky, G. Simon, M. and Nelson, G.J.: Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipids*, **2**, 37 (1967).
 9. Daniel Swern: Bailey's Industrial Oil and Fat Product, John Wiley and Sons, Inc., New York, p.210 (1974).
 10. 이근보: 옥수수기름의 혼탁도에 대한 왁스함량과 온도의 영향. 동국대학교 대학원 석사학위논문(1989).