

대두유의 탈취과정에서 생성되는 *trans* 지방산의 정량

박철수 · 윤광로*

광동제약 중앙연구소, *중앙대학교 식품공학과

Effect of Deodorizing Conditions on Formation of *trans*-Fatty Acids of Soybean Oil

Choul-Soo Park, Kwang-Ro Yoon*

Central Research Institute, Kwang-Dong Pharm. Co.

*Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Abstract

Degummed and bleached soybean oil was deodorized at a temperature range of 220~280°C under the vacuum (4-5 torr) for 1 or 2 hrs. Gas chromatography with SP-2560 100 m capillary column was used to separate and quantitate fatty acid methyl esters and their isomers. Fatty acids were identified by comparing retention time with standards and GC-MS spectrum. The isomers of linoleic acid and linolenic acid in deodorized soybean oils were identified to be C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, C_{18:2} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*trans*, C_{18:3} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*, C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, Δ15-*cis* and C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*. The formation of *trans*-fatty acids by deodorization at 240~280°C for 2 hrs was in the range of 1.78 to 5.74%. Conclusively, the deodorizing conditions of 240°C for 2 hrs or 250°C for 1 hr were suggested as the best conditions which could minimize the formation of *trans* isomers of fatty acids in soybean oils.

Key words: deodorization, soybean oil, *trans*-fatty acids, isomers

서 론

대두유 생산공정은 원료의 전처리, 추출 그리고 정제 공정으로 구분되며, 정제공정^(1,2)은 탈검, 탈산, 탈색 그리고 탈취의 과정으로 구성된다. 탈취 등 유지의 정제 공정시 가열에 의한 생성물질로는 알데히드, 케톤, 산 또는 알콜류 등의 휘발성물질이 있다는 것은 잘 알려져 있으며, 이들은 유지의 탈취과정에서 대부분 제거될 수 있는 것이다. 한편 유지의 탈취중에 여러종류의 지방산 이성체들이 생성되며 특히 천연계에 주로 분포하는 *cis*형의 지방산들이 이성화되어 *trans*형으로 전환될 수 있다.

식용유지중의 *trans* 지방산이 존재할 수 있는 가능성은 일찍이 알려져 왔으며 특히 이들의 안전성^(3,4)에 대하여 이미 1950년대에 거론된 바 있음에도 불구하고 연구의 진행은 완만한 편이었다. 그 이유는 주로 *trans* 지방산의 분석방법이 확립되지 못한 점에서 찾

을 수 있다. 총 *trans* isomer의 함량 분석은 IR법^(5,6)이 알려져 있으나 개별 이성체의 분석법으로는 적합치 않은 방법이어서 최근에는 주로 GC나 HPLC 등의 크로마토그래피법에 의존하고 있다.

한편 *trans* 지방산의 안전성에 관한 연구는 비교적 다양하게 진행되어서 Matthias⁽⁷⁾는 *trans* 지방산을 비생리적 물질로 정의한 바 있다. 이러한 *trans* 지방산의 부정적인 측면은 대체로 마가린중의 *trans* 지방산이 유지의 소화 흡수율에 미치는 영향⁽⁸⁾, 정상적인 지질 대사의 저해작용⁽⁹⁾과 동물실험 결과 심장기능을 저하⁽¹⁰⁾시킬 수 있다는 연구결과 등이다. 또한 prostaglandin 생합성의 저하⁽¹¹⁾, *trans* 지방산의 산화 생성물이 위암, 대장암 그리고 동맥경화증의 요인⁽¹²⁾이 될 수 있으며, 뇌세포의 myelination을 감소⁽¹³⁾시킬 수 있다는 연구보고와 *trans* 지방산이 인간의 혈소판에서 C_{20:4} ω-6 대사를 저해⁽¹⁴⁾한다는 사실을 확인한 바 있다.

식용유지의 공업적 탈취는 비교적 높은 온도조건을 수반하기 때문에 이 과정에서 *trans* 지방산과 중합체들의 생성 가능성은 충분히 있으며, 그렇기 때문에 이들의 생성량에 따라 그 식용유의 식품학적 품질뿐만

Corresponding author: Choul-Soo Park, Kwang-Dong Pharmaceutical Corporation, 212-13 Kuro-dong, Kuro-gu, Seoul, 152-053, Korea

아니라 영양학적인 가치도 결정될 수 있다.

이러한 관점에서 본 연구는 우리나라에서 소비량이 가장 많은 대두유를 재료로 탈취 모델 시스템을 설정하고 GC-MS를 이용하여 *trans* 지방산의 생성율을 조사하여 가장 적합한 탈취조건을 선정하였다.

재료 및 방법

원료 유지

본 실험에 사용된 대두(soybean) 및 대두원유(crude oil), 탈검유(degummed oil), 탈색유(bleached oil)는 D사에서 생산중인 유지를 공급받아 사용하였다. 비교제품(control)으로는 시중에서 판매되는 대두유 중 제조일이 3개월을 초과하지 않은 제품을 구입, 활용하였다.

유지의 탈취조건 설정 및 처리

탈취는 유리 탈취장치를 사용하여 탈색유(500 g)를 1 L 탈취관에 주입한 뒤 4~5 torr의 감압상태에서 탈취 온도 220±2°C부터 280±2°C까지 10°C 간격으로 행하였고 탈취시간은 각각 1시간 및 2시간씩 실시하였으며 이때 live steam의 첨가량은 2%였다. 또한 산화방지제 첨가에 의한 유지의 유해물질 생성 억제를 관찰하기 위하여 같은 탈취조건에서 탈색유(500 g)에 대하여 산화방지제로서 citric acid 및 catechin을 각각 200 ppm 첨가하여 동일한 방법으로 탈취유를 제조하였다. 탈취된 모든 시료는 냉각 후 밀봉하여 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

trans 지방산의 분석

정제 공정과 탈취조건에 따라 생성된 유지의 지방산 *trans* isomer들의 분석은 GC 분석 후 GC-MS에 의해서 실시하였다. 사용된 기기는 HP-5890A GC 이며 지방산 isomer 분석은 100 m SP-2560 capillary column을 사용하였고 검출된 peak의 동정은 GC-MS의 spectrum을 검색하여 동일 분자량 여부로 확인하였으며 지방산 분석을 위한 전처리로 AOCS법⁽¹⁾을 변형하여 지방산을 methylation 시켰다.

즉, 시료유 500 mg을 50 mL flask에 넣고 0.5 N methanolic NaOH 용액 7.5 mL와 benzene 3 mL를 가한 후, 환류냉각기가 부착된 sand bath (120~130°C)에서 1시간 동안 검화시켰다. 이어서 14% BF₃-methyl alcohol 용액 7.5 mL를 넣고 다시 한시간 가열하여 (120~130°C) 지방산을 methyl ester화 시킨 후, n-hexane으로 추출하여 Table 1과 같은 조건에 의해 지방산을 분석하였다. 적분기(Hewlett Packard社 HP-3396A,

Table 1. Conditions for GC-MS analysis of fatty acids

| |
|--|
| Mass detector: HP-5970 |
| Column: SP-2560 (0.25 mm Fused silica, 0.2 μm × 100 m) |
| Carrier gas: N ₂ |
| Split ratio: 100/1 |
| Column temp.: 220°C |
| Injector temp.: 240°C |
| Detector temp.: 250°C |
| Interface line: 250°C |
| eV: 70 eV |
| Mass range : 60~800 amu |

USA)에 나타난 peak는 표준지방산 methyl ester의 머무름 시간과 비교하여 확인하였으며, 그 면적을 적분기에 의하여 구한 다음 총 지방산에 대한 중량 백분율로 나타내었다.

유지의 이화학적 상수

산값(acid value: AV): 시료 20 g을 삼각 flask에 취하여 ethyl ether 및 ethyl alcohol (1:1, v/v) 혼합용액 100 mL를 가해서 시료가 완전히 용해될 때까지 진탕하였다. 여기에 페놀프탈레인 지시약을 가한 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하여 변색이 30초간 지속될 때를 종말점으로 정하여 산값을 측정하였다.

과산화물값(peroxide value: POV): 과산화물값은 추정 과산화물값에 따라 적정시료를 공전 삼각 flask에 취하여 chloroform:acetic acid=2:3 (v/v) 혼합용액 35 mL를 가한 후 투명할 때까지 교반하여 용해시킨 다음 질소가스를 통과시켜 내부공기를 차단하였다. 포화 KI 용액 1 mL를 주입하고 마개를 한 후 1분간 진탕하여 5분간 암소에서 방치하였다. 여기에 다시 75 mL 증류수를 가하여 흔들어 준 다음 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01 N Na₂S₂O₃ 표준액으로 적정하였다.

결과 및 고찰

정제 공정에 따른 유지의 지방산 조성

유지의 정제는 추출, 탈검, 탈산, 탈색, 및 탈취의 과정으로 이루어지고 있으며 각 공정별로 생산된 유지의 지방산 분석 결과는 추출원유와 탈색유의 palmitic acid가 각각 10.97%, 10.92%이고 stearic acid가 4.35%, 4.56% oleic acid 22.63%, 23.85% linoleic acid 54.58%, 53.55%이며 linolenic acid가 7.65%, 7.12%로서 유지 정제공정에 따른 구성 지방산의 변화는 거의 없었다. 이는 Dudrow⁽²⁾가 보고한 바와 같이 정제공정에 의해서 지방산의 조성 변화는 거의 일어나지 않는다는 결과와 일치한다.

탈취유의 *trans* 지방산의 동정

탈취유의 *trans* 지방산의 동정을 위하여 280°C에서 2시간 탈취한 시료유를 methylation시킨 후, GC 분석에 의하여 Fig. 1과 같이 10개의 peak를 얻었다. 이들 중 peak No. 1, 2, 3, 6, 10은 지방산 methyl ester standard의 t_R (retention time)을 비교함으로써 각각 palmitic, stearic, oleic, linoleic, linolenic acid 임이 확인되었다. 지방산 isomer들은 GC-MS에 의해 동정하였으며 peak No. 4와 6의 spectrum (Fig. 2)을 분석한 결과 Fig. 2의

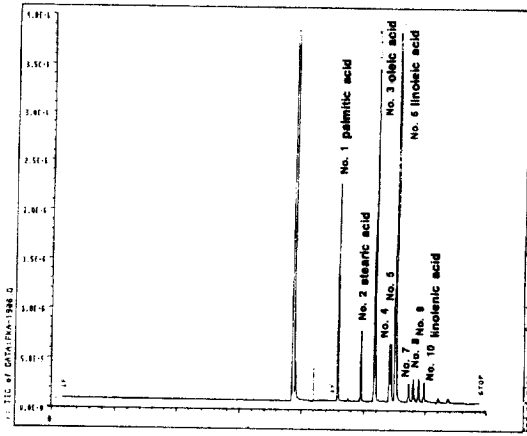


Fig. 1. Fatty acids chromatogram of deodorized soybean oil processed at 280°C for 2 hours.

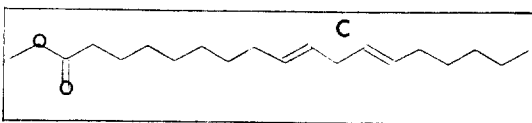
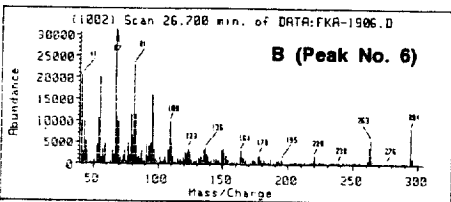
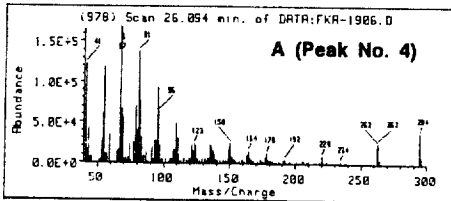


Fig. 2. Mass-spectrum of linoleic acid in deodorized soybean oil. A: $C_{18:2}$ Δ^9 -*cis*, Δ^{12} -*trans*, B: $C_{18:2}$ Δ^9 -*cis*, Δ^{12} -*cis*, C: Detected structural formula by GC-MS

A (peak No. 4)의 경우 주 peak가 mass charge에서 55, 69, 83, 97, 264가 검출되었으며, Fig. 2의 B (peak No. 6)의 경우도 Fig. 2의 A와 같이 mass charge에서 동일하게 검출되어 두 물질은 동일 물질로서 그의 구조식은 Fig. 2의 C와 같이 이중결합을 2개 가지고 있으며 18개의 탄소로 구성된 linoleic acid의 이성체임을 확인하였다. Fig. 3은 linolenic acid의 mass-spectrum으로 A, B, C, D 모두 41, 67, 79, 108, 135, 292에서 mass charge의 주 peak로 검출되어 A, B, C, D가 동일한 물

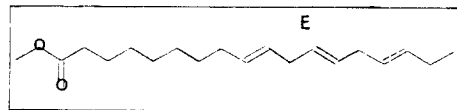
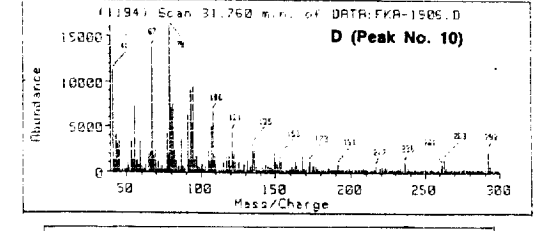
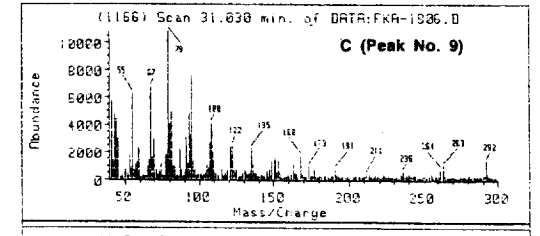
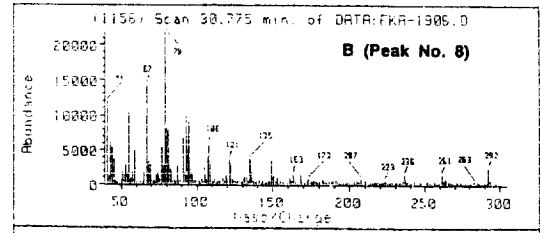
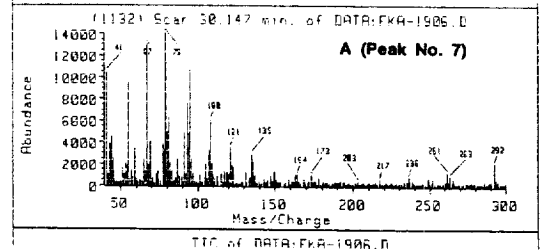


Fig. 3. Mass-spectrum of linolenic acid in deodorized soybean oil. A: $C_{18:3}$ Δ^9 -*cis*, Δ^{12} -*cis*, Δ^{15} -*trans*, B: $C_{18:3}$ Δ^9 -*trans*, Δ^{12} -*cis*, Δ^{15} -*cis*, C: $C_{18:3}$ Δ^9 -*cis*, Δ^{12} -*trans*, Δ^{15} -*cis*, D: $C_{18:3}$ Δ^9 -*cis*, Δ^{12} -*cis*, Δ^{15} -*cis*, E: Detected structural formula by GC-MS

질로 확인되었다. 그 구조식은 Fig. 3의 E와 같이 이중 결합을 3개 가지고 있으며 18개의 탄소로 구성된 linolenic acid의 이성체임을 알 수 있었다. 즉, 이들 isomer들은 linoleic acid (C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*)와 linolenic acid (C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*)의 이성체들로서 이중결합의 위치에 따라 일부가 *trans*로 전환되어 서로 다른 위치에서 검출된 것으로 사료된다.

따라서 본 실험과 동일한 column (SP-2560 capillary column)을 사용하여 마가린 및 유지방의 *trans* 지방산 분석을 실시한 Ratnayake 등⁽¹⁷⁾ 및 Chen 등⁽¹⁸⁾의 문헌을 근거로 각 isomer들을 동정한 결과 peak No. 4는 C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*로, peak No. 5는 C_{18:2} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*로, peak No. 6은 C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*로, peak No. 7은 C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*trans*로, peak No. 8은 C_{18:3} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*로, peak No. 9는 C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, Δ15-*cis*로, peak No. 10은 C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*로 추정되었다.

탈취 조건에 따른 *trans* 지방산의 변화

탈취 조건에 따른 지방산의 isomer의 함량을 측정하기 위하여 탈취시간(1시간, 2시간) 및 탈취온도(220~280°C)를 10°C 간격으로 변화시켜 탈색유를 탈취하였다. 또한 Yuko 등⁽¹⁹⁾과 Hirohisa 등⁽²⁰⁾이 산화방지제로 효과가 있다고 발표한 citric acid 및 catechin을 각각 200 ppm을 첨가하여 동일한 조건으로 탈취를 행하여 지방산을 분석한 결과는 Table 2-3과 같다.

즉, 탈취 1시간의 경우 250°C에서 linoleic acid의 isomer (C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*)와 linolenic acid isomers (C_{18:3} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*와 C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, Δ15-*cis*)가 각각 0.70%, 2.15%가 최초 검출되기 시작하여 280°C에서는 총 isomer의 함량이 13.49%로 증가하였다. 또한 2시간 탈취시에는 240°C에서 linolenic acid의 isomers (C_{18:3} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*와 C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, Δ15-*cis*)가 1.76% 검출되기 시작하여 270°C에서는 280°C, 1시간 탈취보다 많은 14.38%의 isomer가 검출되었으며 280°C에서는 15.57%로 증가하였다. 이는 탈취시간과 탈취온도가 모두 isomer의 생성에 큰 영향을 미치는 것으로 사료되며 본 실

Table 2. Fatty acid composition of deodorized soybean oils with antioxidants at different temperature (1 hour processing) (%)

| Deodorizing condition | Palmitic | Stearic | Oleic | Linoleic | | | Linolenic | | | |
|---------------------------------|----------|---------|-------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | <i>c-c</i> ²⁾ | <i>c-t</i> ³⁾ | <i>t-c</i> | <i>c-c-c</i> | <i>c-c-t</i> | <i>t-c-c</i> | <i>c-t-c</i> |
| 220°C none | 10.90 | 3.91 | 22.10 | 55.14 | - | - | 7.95 | - | - | - |
| 220°C citric acid ¹⁾ | 11.02 | 4.12 | 23.04 | 54.17 | - | - | 7.65 | - | - | - |
| 220°C catechin ¹⁾ | 10.82 | 4.27 | 22.56 | 54.52 | - | - | 7.93 | - | - | - |
| 230°C none | 10.82 | 3.99 | 22.24 | 55.39 | - | - | 7.57 | - | - | - |
| 230°C citric acid | 10.95 | 4.05 | 22.48 | 54.60 | - | - | 7.92 | - | - | - |
| 230°C catechin | 11.20 | 4.22 | 22.18 | 54.88 | - | - | 7.54 | - | - | - |
| 240°C none | 11.11 | 4.14 | 21.76 | 55.79 | - | - | 7.21 | - | - | - |
| 240°C citric acid | 11.25 | 4.32 | 21.32 | 54.63 | - | - | 7.48 | - | - | - |
| 240°C catechin | 10.95 | 3.95 | 22.15 | 54.43 | - | - | 7.52 | - | - | - |
| 250°C none | 10.77 | 4.17 | 22.16 | 54.02 | 0.70 | - | 6.04 | - | 1.02 | 1.13 |
| 250°C citric acid | 11.45 | 4.26 | 22.63 | 52.80 | 0.68 | - | 6.32 | - | 0.92 | 0.94 |
| 250°C catechin | 11.20 | 4.08 | 21.96 | 53.81 | 0.72 | - | 6.40 | - | 1.00 | 0.83 |
| 260°C none | 10.76 | 4.16 | 22.17 | 52.69 | 1.30 | 1.29 | 4.27 | - | 1.52 | 1.68 |
| 260°C citric acid | 10.68 | 4.24 | 22.48 | 52.37 | 1.42 | 1.30 | 4.16 | - | 1.63 | 1.72 |
| 260°C catechin | 10.97 | 4.08 | 22.24 | 53.05 | 1.25 | 1.34 | 4.20 | - | 1.42 | 1.45 |
| 270°C none | 10.80 | 4.09 | 22.41 | 50.24 | 2.29 | 2.36 | 2.75 | 0.86 | 2.07 | 2.13 |
| 270°C citric acid | 10.56 | 3.95 | 22.62 | 50.70 | 2.24 | 2.21 | 2.85 | 0.72 | 1.94 | 2.21 |
| 270°C catechin | 11.24 | 3.86 | 21.79 | 50.88 | 2.31 | 2.17 | 3.02 | 0.68 | 1.85 | 2.20 |
| 280°C none | 11.05 | 4.25 | 22.46 | 47.13 | 3.75 | 3.86 | 1.60 | 1.48 | 2.08 | 2.32 |
| 280°C citric acid | 10.90 | 4.14 | 22.32 | 47.80 | 3.65 | 3.74 | 1.65 | 1.32 | 2.20 | 2.28 |
| 280°C catechin | 10.73 | 4.03 | 22.59 | 47.64 | 3.76 | 3.92 | 1.57 | 1.36 | 1.98 | 2.42 |
| Control none | 11.29 | 4.87 | 23.19 | 52.73 | - | - | 6.19 | - | 0.80 | 0.90 |

¹⁾ Added at the level of 200 ppm (wt/wt).

²⁾ *cis*.

³⁾ *trans*.

Table 3. Fatty acid composition of deodorized soybean oils with antioxidants at different temperature (2 hour processing) (%)

| Deodorizing condition | Palmitic | Stearic | Oleic | Linoleic | | | Linolenic | | | |
|---------------------------------|----------|---------|-------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | <i>c-c</i> ²⁾ | <i>c-t</i> ³⁾ | <i>t-c</i> | <i>c-c-c</i> | <i>c-c-t</i> | <i>t-c-c</i> | <i>c-t-c</i> |
| 220°C none | 10.61 | 4.32 | 23.22 | 55.11 | - | - | 7.74 | - | - | - |
| 220°C citric acid ¹⁾ | 10.89 | 4.54 | 22.89 | 54.60 | - | - | 7.08 | - | - | - |
| 220°C catechin ¹⁾ | 11.20 | 4.62 | 22.10 | 54.79 | - | - | 7.29 | - | - | - |
| 230°C none | 10.94 | 4.36 | 23.24 | 54.12 | - | - | 7.34 | - | - | - |
| 230°C citric acid | 11.18 | 4.48 | 23.32 | 54.18 | - | - | 6.84 | - | - | - |
| 230°C catechin | 11.23 | 4.36 | 22.67 | 54.79 | - | - | 6.95 | - | - | - |
| 240°C none | 10.78 | 4.30 | 23.17 | 53.54 | - | - | 6.43 | - | 0.89 | 0.89 |
| 240°C citric acid | 11.03 | 4.52 | 23.25 | 53.45 | - | - | 6.73 | - | tr. | 1.02 |
| 240°C catechin | 10.76 | 4.07 | 23.79 | 54.20 | - | - | 6.25 | - | tr. | 0.93 |
| 250°C none | 10.86 | 4.44 | 23.30 | 52.74 | 0.76 | - | 5.11 | - | 1.47 | 1.31 |
| 250°C citric acid | 11.12 | 4.57 | 23.72 | 52.10 | 0.64 | - | 5.51 | - | 1.06 | 1.28 |
| 250°C catechin | 10.93 | 4.36 | 23.04 | 52.78 | 0.72 | - | 5.35 | - | 1.52 | 1.30 |
| 260°C none | 10.86 | 4.46 | 23.76 | 51.80 | 1.48 | 1.49 | 3.72 | tr. | 1.99 | 1.94 |
| 260°C citric acid | 10.74 | 4.28 | 23.25 | 51.74 | 1.38 | 1.42 | 3.64 | tr. | 1.76 | 1.79 |
| 260°C catechin | 10.85 | 4.54 | 22.89 | 51.16 | 1.40 | 1.55 | 3.78 | tr. | 2.02 | 1.81 |
| 270°C none | 10.89 | 4.44 | 23.68 | 45.36 | 4.29 | 4.45 | 1.26 | 1.71 | 1.69 | 2.24 |
| 270°C citric acid | 10.74 | 4.29 | 23.28 | 45.63 | 3.98 | 4.60 | 1.24 | 1.83 | 1.75 | 2.38 |
| 270°C catechin | 10.85 | 4.40 | 23.57 | 45.31 | 4.39 | 4.45 | 1.30 | 2.00 | 1.43 | 2.22 |
| 280°C none | 10.74 | 4.35 | 23.22 | 43.91 | 4.91 | 4.92 | 2.21 | 1.26 | 2.16 | 2.32 |
| 280°C citric acid | 10.92 | 4.37 | 23.29 | 44.13 | 4.27 | 4.87 | 2.37 | 1.32 | 2.03 | 2.43 |
| 280°C catechin | 10.68 | 4.13 | 23.48 | 43.63 | 5.01 | 5.17 | 2.08 | 1.15 | 2.42 | 2.25 |
| Control none | 11.29 | 4.87 | 23.19 | 52.73 | - | - | 6.19 | - | 0.80 | 0.90 |

¹⁾Added at the level of 200 ppm (wt/wt).

²⁾*cis*.

³⁾*trans*.

험에서 isomer의 생성을 방지하기 위해서는 탈취 1시간의 경우 250°C 이하에서, 탈취 2시간의 경우는 240°C 이하에서 이루어져야 함을 알 수 있었다.

한편, 지방산 isomer의 생성을 방지하기 위해서 산화방지제로 사용된 citric acid 및 catechin를 첨가하여 탈취한 기름은 무첨가유와 거의 유사한 수준의 isomer를 생성하였다. 즉, 250°C에서 무첨가유와 citric acid 및 catechin을 각각 200 ppm 첨가하여 1시간 탈취하였을 때 linoleic acid에 있어서 0.70%, 0.68%, 0.72%의 *trans* 지방산의 생성이 관찰되었고 280°C에서도 각각 7.61%, 7.39%, 7.68%의 *trans* 지방산이 검출되어 탈취 중의 citric acid 및 catechin의 첨가는 *trans* 지방산의 형성을 방지할 수 있는 효과가 없는 것으로 판단되었다.

O'Keefe 등⁽¹⁾의 보고에 의하면 240°C 1시간 탈취시 linolenic acid (C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*trans*)의 *trans* 지방산 함량이 2.4±0.24% 이었으나 본 연구에서는 250°C에서 탈취시부터 *trans* 지방산이 검출되어 다소의 차이는 있었으나 탈취에 의해서 *trans* 지방산이 생성된다는 것은 확인이 되었다.

한편 탈취온도가 270°C 이상에서는 총 *trans* 지방산 함량이 급격히 증가하여 linolenic acid (C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*)는 대부분이 *trans*로 전환되어 필수 지방산으로서의 역할을 기대할 수 없었다(Fig. 4). 즉,

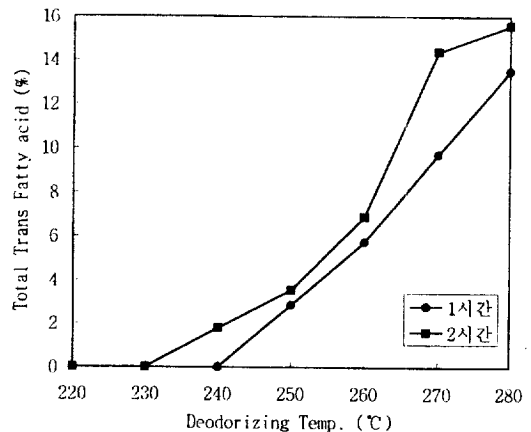


Fig. 4. Changes in total trans fatty acids in deodorized soybean oil.

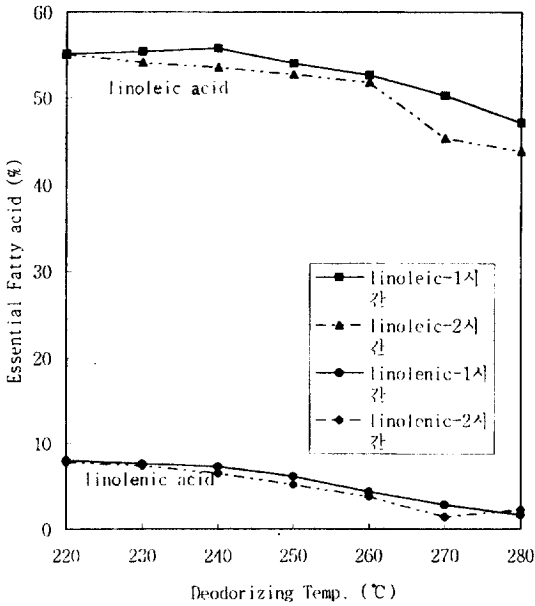


Fig. 5. Changes in essential fatty acid in deodorized soybean oil.

1시간 탈취시 240°C까지는 *trans* 지방산이 생성되지 않았으나 250°C부터 *trans* 지방산이 생성되어 총 *trans* 지방산의 함량은 2.85%였다. 이들의 함량은 계속 증가되어 280°C 탈취시에는 총 *trans* 지방산의 함량이 13.44%까지 증가하였다. 또한 2시간 탈취의 경우 280°C에서 총 *trans* 지방산의 생성은 17%까지 증가하였다.

Fig. 5는 탈취시간 및 탈취온도에 따라 필수지방산인 linoleic acid와 linolenic acid의 감소 추이를 나타낸 것으로 두 경우 모두 탈취온도 및 탈취시간이 증가할수록 필수지방산의 급격한 감소가 나타났다. 따라서 Hill 등⁽²³⁾이 보고한 바와 같이 고온에서의 탈취는 필수지방산의 감소로 인하여 대두유의 특징인 ω-3계인 linolenic acid의 함량이 급격히 감소하여 타 유종에 비해 linolenic acid의 함량이 많다는 대두유의 특징을 상실하는 결과를 초래하였다. 감소 비율은 280°C, 2시간 탈취시에 가장 심해 220°C 탈취조건에 비해 linoleic acid의 함량은 55.11%에서 43.91%로, linolenic acid의 함량은 7.74%에서 2.21%로 감소하였으며 특히 linolenic acid의 감소가 두드러져 Ackman 등⁽²³⁾이 발표한 바와 같이 고온 탈취시 linolenic acid의 감소가 더욱 크다는 결과와 잘 일치한다.

이화학적 항수의 측정

탈취유의 품질 평가를 위하여 유지의 물리, 화학적

Table 4. Physical-chemical properties of soybean oil deodorized at various temperature

| Deodorizing temp. | Heating time (hr) | AV ¹⁾ | POV ²⁾ |
|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 220°C | 1 | 0.088 | 0 |
| | 2 | 0.074 | 0.34 |
| 230°C | 1 | 0.059 | 0 |
| | 2 | 0.071 | 0.35 |
| 240°C | 1 | 0.045 | 0 |
| | 2 | 0.063 | 0.29 |
| 250°C | 1 | 0.026 | 0.25 |
| | 2 | 0.069 | 0.25 |
| 260°C | 1 | 0.024 | 0.24 |
| | 2 | 0.058 | 0.29 |
| 270°C | 1 | 0.033 | 0.25 |
| | 2 | 0.053 | 0.14 |
| 280°C | 1 | 0.034 | 0.24 |
| | 2 | 0.081 | 0.24 |
| Control | | 0.023 | 0.24 |

¹⁾Acid value.

²⁾Peroxide value.

특성을 측정하였다. 즉, 유지의 특성을 나타낼 수 있는 산값과 과산화물값을 측정하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 시료에 대한 산값의 측정 결과 탈취온도 및 시간이 증가할수록 산값의 측정치는 감소하였으나, 270°C 이상에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 2시간 탈취시 220°C에서 0.074, 260°C에서 0.024, 280°C에서 0.081이 측정되어 250°C 및 260°C에서 가장 낮은 산값을 나타내었다.

이러한 결과는 230°C 이하의 저온탈취에서는 유리지방산의 미제거로, 270°C 이상의 고온 탈취에서는 triglycerides가 분해되어 유리지방산의 생성에 의해 산값이 높아진 것으로 사료되었다. 또한 과산화물값 역시 산값과 같은 경향을 나타내어 탈취시스템에서 가장 좋은 탈취조건은 240°C, 2시간 또는 250°C, 1시간 이 *trans* 지방산의 생성을 억제하면서 유지품질에도 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다.

요 약

Trans 지방산의 생성은 탈취온도 240°C에서 2시간 탈취시부터, 250°C에서 1시간 탈취시부터 생성되었으며, 검출된 함량은 각각 0.70%, 2.15%이었다. 한편 이들 *trans* 지방산을 GC-MS 의하여 동정한 결과 C_{18:2} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, C_{18:2} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*cis*, Δ15-*trans*, C_{18:3} Δ9-*trans*, Δ12-*cis*, Δ15-*cis*, C_{18:3} Δ9-*cis*, Δ12-*trans*, Δ15-*cis*로 추정하였다. *Trans* 지방산의 생성 억제 여부를 조사하기 위하여 첨가된 citric acid 및 catechin의 효과를 관찰한 결과 *trans* 지방산의

생성 억제에는 효과가 없었다. 탈취된 대두유의 품질을 평가하기 위하여 산값, 과산화물값 등을 측정하고 결과 240°C에서 2시간 이하 또는 250°C에서 1시간 이하의 탈취조건에서 가장 좋은 대두유의 성상을 나타냈다. 이상의 모든 결과를 종합하면 240°C에서 2시간 또는 250°C에서 1시간의 탈취조건에서 trans 지방산의 생성을 억제할 수 있으며 이 조건에서 탈취된 대두유의 품질은 양호한 것으로 판단되었다.

문 헌

1. John, C.C.: Degumming, refining, bleaching, and deodorization theory. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**(6), 344 (1976)
2. Forster, A. and Harper A.T.: Physical refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**(2), 265 (1983)
3. Aaes-Jorgensen, E.: Unsaturated fatty acid isomers in nutrition. *Nutr. Rev.* **24**, 1 (1966)
4. Brisson, G.J.: Lipids in human nutrition. Jack K. Burgess Inc., p.41 (1981)
5. cholfield, C.R., Davison, V.L. and Dutton, H.J.: Analysis for geometrical and positional isomers of fatty acids in partially hydrogenated fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 648 (1967)
6. Kim, D.S, Koo, B.S. and Ahn, M.S.: A study on the formation of trans fatty acids with heating and storage of fats and oils (I) (in Korean). *Korean J. Soc. Food Sci.*, **6**(2), 37 (1990)
7. Matthias, S.: Trans unsaturated fatty acids in natural products and processed foods. *Prog. Lipid Res.*, **21**, 221 (1983)
8. Cho, Y.J. and Sugano, M.: Content of trans fatty acids in korean margarine (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**(3), 219 (1985)
9. Robert, L.A.: Oxidation of the geometric isomer of Δ^9 -octadecanoic acid by rat-liver mitochondria. *Biochem. Biophys. Acta*, **144**, 68 (1967)
10. Hsu, C.M.L. and Kummerow, F.A.: Influence of elaidate and erucate on heart mitochondria. *Lipids*, **12**, 486 (1977)
11. Peter, H.Y., Jombin, M. and Kinsella J.: The effects of dietary trans-trans methyl octadecadienoate acid on composition fatty acids of rat heart. *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 598 (1980)
12. Hopkins, G.S. and West, C.E.: Possible roles of dietary fat in carcinogenesis. *Life Sci.*, **19**, 1103 (1976)
13. Emken, E.A.: Nutrition and biochemistry of trans and positional fatty acid isomers in hydrogenated oils, *Annu. Rev. Nutr.*, **4**, 339 (1984)
14. O'Keefe, S.F., Lagarde M., Grandirard A. and Sebedio L.: trans ϵ -3 eicosapentaenoic and docosahexaenoic acid isomers exhibit different inhibitory effects on arachidonic acid metabolism in human platelets compared to the respective cis fatty acid. *J. Lipid Res.*, **31**, 1241 (1990)
15. A.O.C.S.: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 14th ed., Champaign, IL. Ce 2-66 (1989)
16. Dudrow, F.A.: Deodorization of edible oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**(2), 272 (1983)
17. Ratnayake, W.M.N., Hollywood R., O'Grady E. and Rogers B.: Determination of cis and trans-octadecenoic acids in margarines by gas liquid chromatography-infrared spectrophotometry. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**(11), 804 (1990)
18. Chen, Z.Y., Pellctier G., Hollywood R. and Ratnayake W.M.N.: Trans fatty acid isomers in canadians human milks. *Lipids*, **30**(1), 15 (1995)
19. Yuko, H., Hiroshi, Y. and Mitsuru, N.: A novel quasi-dimeric oxidation product of (+)-catechin from lipid peroxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**(2), 131 (1991)
20. Hirohisa, O., Tamiyoshi, S., Yoichiro, A., Makoto, M. and Hidefumi, T.: Effect of amino acid on the antioxidative activity of the browning system of apple enzyme and catechol. *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, **22**(8), 395 (1975)
21. O'Keefe, S.F., Wiley V.A. and Wright D.: Effect of temperature on linolenic acid loss and 18:3 Δ^9 -cis, Δ^{12} -cis, Δ^{15} -trans formation in soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**(9), 915 (1993)
22. Hill, E.G., Johnson, S.B. and Holman, R.I.: Intensification of essential fatty acid deficiency in the rat by dietary trans fatty acids. *J. Nutr.*, **109**, 1059 (1979)
23. Ackman, R.G. and Hooper S.N.: Linolenic acid artifacts from the deodorization of oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**(3), 42 (1974)

(1997년 9월 8일 접수)