

대두유의 탈취과정에서 생성되는 Dimeric Acids

박철수 · 윤광로*

광동제약 중앙연구소, *중앙대학교 식품공학과

Formation of Dimeric Acids in Soybean Oil in the Deodorizing System

Choul-Soo Park and Kwang-Ro Yoon*

Central Research Institute, Kwang-Dong Pharm. Co.

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

Abstract

Deodorization of soybean oil was carried out at a temperature range of 220~280°C for 1 or 2 hrs. HPSEC (high performance size exclusion chromatography) method was used for the analysis of dimeric acids in deodorized soybean oil. Dimeric acid moieties were produced through the deodorization at 240~280°C for 2 hrs. The amount of dimeric acids produced was found to be in the range of 0.36 to 3.39%. Dimeric acids were not detected under the deodorizing condition of 240°C, 2 hrs or 250°C, 1 hr. The soybean oil deodorized in these conditions had good quality by the color and viscosity tests. The best condition of minimizing the formation of dimeric acids in soybean oils was the deodorizing conditions of 240°C, 2 hrs or 250°C, 1 hr.

Key words: deodorization, soybean oil, dimeric acids, polymers

서 론

유지의 triglyceride는 고온 처리에서 일부가 비휘발성 산화생성물에서 유래하는 여러 형태의 중합체가 형성될 수 있다. 이들 중합체는 triglyceride가 2분자 이상이 중합하여 형성되는 dimer 또는 trimer⁽¹⁾ 등이 있으며, 한편으로는 triglyceride가 열에 의하여 분해되어 지방산이 유리되고 그 유리된 지방산들이 중합한 dimeric acid^(2,3)를 비롯한 polymeric acid들도 있다. 이들 중 불포화 지방산이 중합한 dimeric acid는 탄소수 36개의 dicarboxylic acid로서 결합은 주로 불포화 위치에서 이루어진다. 이러한 dimeric acid는 상업적으로 大豆油나 목재 펄프 제조형태의 부산물인 tall oil을 열 처리에 의한 중합반응을 유도하여 생산하고 있으며 페인트 제조, 접착제, 윤활제 그리고 계면활성제 등 공업적인 용도로 활용^(4,5)되고 있다. 그러나 이러한 중합체⁽⁶⁾들은 식품학적인 입장에서 튀김의 점도 증가, 기포성 및 유지 흡수율 증가 등을 일으켜 식용유의 품질을 저하시키며 인체에 대해서도 해로운 물질로 알려

져 있다. Ohfuji 등⁽⁶⁾은 dimeric acid 분획을 실험 쥐에 투여했을 때 신장계통에 강한 독성을 나타냈다고 보고하였다. 또한 Yoon 등⁽⁹⁾은 미강유와 팜올레인유를 180°C에서 50시간 가열시 미강유의 경우 20% 이상, 팜올레인유의 경우 9% 이상이 중합체로 전환되어 식용으로서 사용이 불가능함을 지적하였다.

이상과 같은 여러 연구 결과들은 가열조건에서 형성되는 dimeric acid를 비롯한 중합체들이 식용유지의 품질을 저하시키고 경우에 따라서는 인체의 생리기능에도 부적절한 영향을 미칠 수 있는 가능성을 충분히 입증하는 것이다. 본 연구는 이와 같은 연구결과들을 감안하여 대두유를 원료로 탈취조건에 따른 중합체의 가열 생성율과 탈취 후 색조와 점도를 조사하였다.

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.

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

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 산화방지제의 효과를 관찰하기 위하여 같은 탈취조건에서 탈색유(500 g)에 대하여 산화방지제로서 citric acid 및 catechin을 각각 200 mg/kg 첨가하여 동일한 방법으로 탈취유를 제조하였다. 탈취된 모든 시료는 냉각 후 밀봉하여 냉각고에 보관하면서 사용하였다.

중합체 분석

Douglas 등⁽⁶⁾과 Kupranycz 등⁽¹⁰⁾의 분석법을 응용한 HPSEC법을 이용하여 탈취 중에 형성된 monomeric, dimeric, trimeric acid의 분석을 실시하였다. 시료유 500 mg을 n-hexane 50 mL에 용해시킨 후 0.45 µm filter로 여과하여 HPLC (Waters, USA)에 주입하였다. Column은 Ultrastaygel 500 Å과 Ultrastaygel 100 Å (Waters, USA)을 연결하여 시료가 2개의 column을 통과하도록 장치하였으며 이동상으로 methylen chloride를 사용하였고 유속은 0.8 mL/min로 조절하였다. RI 검출기(Waters R410, USA)에 의해 검출된 peak는 적분기(740 data module, Waters, USA)에서 면적비에 대한 중량 백분율로 나타내었다.

유지의 색조와 점도

색조(color): A.O.C.S.법⁽¹¹⁾에 따라 Lovibond 비색계로 측정하였다. 즉, 5.25 inch cell에 시료유를 넣고 표준 glass slide와 대조하여 Y(yellow)값과 R(red)값을 측정하였다.

점도(viscosity): 시료유의 점도는 Brookfield 점도계를 사용하여 측정하였다. 시료유를 100 mL flask의 표시된 선까지 채운 후, 25°C에서 spin의 회전수를 측정하여 점도를 나타내었다.

결과 및 고찰

Dimeric acid의 함량 변화

유지의 정제중 탈취시간(1시간, 2시간) 및 탈취온도(220~280°C)에 따라 생성될 수 있는 중합체들을 확인하기 위하여 HPSEC법을 사용하여 탈취 중에 생성된 monomer, dimer, trimeric acid를 분석한 결과는 Table 1 및 2와 같다. 추출원유, 탈검유, 탈색유 및 220°C,

230°C에서 1시간 및 2시간 탈취한 시료에서는 모두 dimeric acid의 존재는 검출되지 않았으나 탈취온도 및 탈취시간이 증가할수록 dimeric acid의 생성이 증가하였다. 즉, 250°C에서 1시간 탈취시부터 dimeric acid가 0.36% 정도 검출되기 시작하여 280°C에서는 2.81%가 검출되었다. 또한 2시간 탈취의 경우 240°C부터 dimeric acid의 존재가 검출되기 시작하여 280°C에서는 1시간 탈취시의 2.81%보다 많은 3.39%의 함량이 측정되었다. 이는 전보⁽¹²⁾에서 보고한 지방산 isomers의 생성과 같은 탈취조건에서 dimeric acid가 검출된 것으로 중합체의 형성과 지방산 isomers의 생성은 관련이 있는것으로 사료된다. 한편 모든 시료에서 trimeric acid의 존재는 검출되지 않았다.

중합체의 형성을 방지하기 위하여 citric acid와 catechin을 200 ppm 첨가하여 탈취한 경우 1시간 탈취시 250°C에서 무첨가유가 0.36%의 dimeric acid가 검출된 데 비해 citric acid와 catechin 첨가유는 모두 검출되지 않았으며 이들의 dimeric acid 생성억제 효과는 260°C에서도 지속되었다. 또한 280°C에서 1시간 탈취한 경

Table 1. Monomer and dimeric acid contents of soybean oil deodorized at 220~280°C with antioxidants (for 1 hour)

Temperature	Antioxidant	Monomer (%)	Dimer (%)
220°C	none	100	-
	citric acid	100	-
	catechin	100	-
230°C	none	100	-
	citric acid	100	-
	catechin	100	-
240°C	none	100	-
	citric acid	100	-
	catechin	100	-
250°C	none	99.64	0.36
	citric acid	100	trace
	catechin	100	trace
260°C	none	99.30	0.70
	citric acid	100	trace
	catechin	100	trace
270°C	none	98.56	1.44
	citric acid	98.95	1.05
	catechin	99.72	0.78
280°C	none	97.19	2.81
	citric acid	97.57	2.43
	catechin	98.23	1.77
Curde oil	none	100	-
Degummed oil	none	100	-
Bleached oil	none	100	-
Control	none	99.69	0.31

Table 2. Monomer and dimeric acid contents of soybean oil deodorized at 220~280°C with antioxidants (for 2 hour)

Temperature	Antioxidant	Monomer (%)	Dimer (%)
220°C	none	100	-
	citric acid	100	-
	catechin	100	-
230°C	none	100	-
	citric acid	100	-
	catechin	100	-
240°C	none	99.64	0.36
	citric acid	100	trace
	catechin	100	trace
250°C	none	99.49	0.51
	citric acid	99.69	0.31
	catechin	99.70	0.30
260°C	none	99.08	0.92
	citric acid	99.23	0.77
	catechin	99.35	0.65
270°C	none	98.12	1.88
	citric acid	98.67	1.33
	catechin	99.01	0.99
280°C	none	96.61	3.39
	citric acid	91.95	3.05
	catechin	97.28	2.72
Curde oil	none	100	-
Degummed oil	none	100	-
Bleached oil	none	100	-
Control	none	99.69	0.31

우 무침가구에서 dimeric acid가 2.81%, citric acid 첨가구에서 2.43%, 그리고 catechin 첨가구에서 1.77%가 검출되었고, 2시간 탈취에서도 무침가구 3.39%에 비해 citric acid 첨가시 3.09%, catechin 첨가시 2.86%로 감소되었다. 따라서 이들 citric acid와 catechin의 첨가는 dimeric acid 생성을 다소 억제함을 알 수 있었으며 citric acid보다는 catechin이 dimeric acid의 생성 억제에 효과적이었다. 이러한 결과는 citric acid와 catechin이 산화방지제로서의 가능성을 시사한 Warner 등⁽¹³⁾과 Yuko 등⁽¹⁴⁾의 결과와 일치하고 있다. 또한 김 등⁽¹⁵⁾이 유지의 가열 중합반응을 억제하기 위하여 사용된 튀김유 수명연장제의 하나인 복합처리제(Mir oil powder)를 첨가하여 실험한 결과보다는 citric acid 및 catechin의 첨가시에 dimeric acid의 생성율이 다소 높았으나 본 실험에 사용된 첨가제도 dimeric acid의 생성을 저해하는데 매우 효과적인 것으로 사료되어 이들의 사용여부가 검토될 수 있을 것으로 판단된다. 이들 산화방지제의 효과는 중합체가 고온, 고압하에서 장시간 탈취시에 탈수소 반응(dehydrogenation)과 균질 분해(homolytic

cleavage) 등의 반응을 통해 생성된 활성 라디칼^(15,16)이 서로 결합할 때 이들 산화방지제들이 라디칼과 반응하여 중합체의 형성을 억제하는 것으로 사료되었다. 한편 본 실험에서 dimeric acid가 생성되는 탈취조건에서는 이중결합을 2개 이상을 가진 linoleic, linolenic acid가 열분해(pyrolysis)를 받는 것으로 추정되며 이에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 상기의 결과에 따라 유지의 유해물질 생성 억제를 위한 탈취조건은 240°C에서 2시간 이하 또는 250°C에서 1시간 이하가 가장 적합한 것으로 사료된다.

색조와 점도의 측정

탈취유의 품질 평가를 위하여 유지의 물리, 화학적 특성을 측정하였다. 즉, 유지의 특성을 나타낼 수 있는 색조(R값, Y값)와 점도를 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 색조의 경우 1시간 탈취시 탈취온도 220°C에서는 R값과 Y값이 각각 1.3, 6.5로 측정되었으며, 280°C에서는 각각 0.9, 2.8로 감소하였다. 이는 탈취에 의해 대두유에 함유되어 있는 chlorophyll과 carotenoid가 감소한 결과로 사료되었다. 그러나 280°C에서 2시간 탈취시 R값과 Y값은 각각 1.3, 3.2로 증가하였으며 이는 고온에서 장시간 탈취할 때 일어나는 탄화현상에 기인한 것으로 사료되었다.

유지의 물성을 측정짓는 가장 중요한 요소의 하나인 점도는 탈취온도가 증가하면서 증가하였으며, 특히 2시간 탈취시 270°C 이상의 온도에서 점도는 51.0 cp (centi-poise)에서 57.8 cp로 급격한 증가를 나타내

Table 3. Color and viscosity of soybean oil deodorized at various temperatures

Deodorizing temp.	Heating time (hours)	Color		Viscosity (cp)
		Red	Yellow	
220°C	1	1.3	6.5	49.6
	2	1.3	5.7	48.0
230°C	1	1.2	5.7	49.1
	2	1.3	5.3	49.5
240°C	1	1.2	4.9	49.3
	2	1.2	4.3	48.4
250°C	1	1.1	4.3	49.0
	2	1.1	3.7	47.5
260°C	1	1.0	3.5	50.3
	2	1.1	3.3	51.0
270°C	1	0.9	3.1	52.8
	2	1.0	2.3	57.8
280°C	1	0.9	2.8	56.7
	2	1.3	3.2	58.0
Control		1.0	3.4	48.8

었다. 이러한 점도의 증가는 식용유의 유동성을 감소시켜 제품의 품질을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문에 260°C 이상에서의 탈취는 식용유의 가공온도는 부적절하다고 사료된다.

이에 근거하여 본 실험에서는 유지의 유해물질의 생성을 최소화하면서 물리 화학적 성상이 양호한 탈취조건은 240°C에서 2시간 이하인 것으로 판단되었다.

요 약

본 연구는 대두유의 탈취과정에서 생성되는 dimeric acid의 생성추이를 조사하여 이들의 생성이 최소화될 수 있는 탈취조건을 설정하기 위하여 진행되었으며, 이 조건에서 대두유의 품질을 측정하였다. 250°C, 1시간 또는 240°C, 2시간의 탈취조건에서부터 dimeric acid가 생성되었으며 280°C에서 1시간 및 2시간 탈취시 dimeric acid의 함량은 각각 2.81%, 3.39%로 증가하였다. Dimeric acid의 생성 억제 여부를 조사하기 위하여 탈취중에 첨가된 citric acid 및 catechin의 효과를 관찰한 결과 dimeric acid의 생성은 무첨가군에 비하여 탈취온도 260°C까지 억제되었다. 탈취된 대두유의 품질을 평가하기 위하여 색조, 점도 등을 측정 한 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 dimeric acid의 생성을 억제할 수 있으며 이 조건에서 탈취된 대두유의 색조와 점도는 양호하였다.

문 헌

- Constantina, N.C. and Edward, G.P.: High performance size exclusion chromatography of fatty acids, mono-, di- and triglyceride mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**(5), 679-684 (1986)
- Nelson, J.P. and Milum, A.J.: Dimer acids: Gas chromatographic analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**(3), 81-83 (1975)
- Christopoulou, C.N. and Rerkins, E.G.: Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**(9), 1360-1370 (1989)
- Leonard, E.C.: Polymerization-Dimer acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**(11), 782A-785A (1979)
- Logan, R.L.: Tall oil fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**(11), 777A-779A (1979)
- Douglas, A.B., Rovert, K.: Preparation of meadowfoam dimer acids and dimer esters, and their use as lubricants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**(8), 600-603 (1991)
- Nolen, G.A., Alexander, J.C. and Artman, N.R.: Long-term rat feeding study with used frying fats. *J. Nutr.*, **93**, 337-341 (1967)
- Ohfujii, T. and Kaneda, T.: Characterization of toxic compound in thermally oxidized oil. *Lipids*, **8**(6), 353-358 (1973)
- Yoon, S.H., Kim, S.K., Shin, M.G. and Kim, K.H.: Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**(10), 1487-1489 (1985)
- Kupranycz, D.B., Amer, M.A. and Baker, B.E.: Effect of thermal oxidation on the constitution of butterfat, butterfat fractions and certain vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 332 (1986)
- A.O.C.S.: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society 14th ed. Champaign, Illinois, Cc 13a-43 (1989)
- Park, C.S., Yoon, K.R.: Formation of dimeric acids in soybean oil in the deodorizing system. *Korean J. Food Sci. Technol.* (in Korean), **30**(1), in press (1998)
- Waner, K., Frankel, E.N. and Mounts, T.L.: Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**(4), 558-564 (1989)
- 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)
- 김인환 : 튀김유의 중합체 형성 및 복합처리제의 효과. *식품기술*, **6**, 54 (1989)
- Zaldman, B., Kisllev, A., Sasson, Y. and Garti, N.: Double bond oxidation of unsaturated fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**(4), 611 (1988)

(1998년 3월 20일 접수)