

대두유의 탈취조건과 *trans* 지방산 생성의 상관관계

김덕숙* · 이근보
서일대학 식품가공과

Relationship between Deodorizing Condition and Production of Trans Fatty Acids in Soybean Oil

Duk-Sook, Kim*, Keun-Bo, Lee
Dept. of Food Science and Technology, Seoil College, Seoul 131-208, Korea

Abstract

Soybean oil (SBO) was carried out deodorization at 4 factors as controlled maximum deodorizing temperature (DT), vacuum degree (VD), cycle time (CT) and treating amount of stripping steam (TASS). The results were as follows, acid value (AV), peroxide value (PV) and *trans* fatty acid content (TFAC) in produced deodorized SBO. Obtained deodorized SBO at high DT had the lower AV, PV, but TFAC was increased relatively. A suitable level of VD and TASS was 4.0 torr and 2.0%(w/w), than the longer CT was appeared a superior quality level. As a result, the best deodorizing conditions in SBO for lower TFAC were maximum DT; 235°C, VD;4.0torr, CT; 14~15min and TASS; 2.0% (w/w). Deodorizing conditions for lower TFAC in deodorizing of SBO was the major factor, more than lower DT was difficult because of the others quality factors.

Key Words : soybean oil, deodorizing conditions, trans fatty acid

1. 서론

식용유지의 품질평가 기준은 화학적 기준에서의 유리지방산, 인지질, 색소, 금속이온, 왁스 등의 함량과 관능적 측면에서의 풍미, 식감, 색택 그리고 저장성과 안정성 측면에서의 냉장안정성 (cold stability), 산화안정성 등을 중요시하였다. 그러나 오늘날에는 다양한 유종들의 새로운 영양학적 품질이 매우 중요하게 인식되면서 고도불포화지방산, 토크페롤과 스테롤 등의 유용성 미량성분 함량, *trans* 지방산과 중합 및 산화생성물 등의 유해성 지방질 변성체 함량, 그리고 polychlorinated biphenyls(PAH)와 농약 등 지속성 유기오염물질의 잔류량 등이 고품질 식용유지의 품질지표로 새롭게 등장하고 있다(De Greyt 등 1999). 여기서 *trans* 지방산은 “비생리적” 또는 “비정상적” 물질이라고 정의(Mattias 1983)되고 있는데, Anderson 등(1967), Privett 등(1977)과 Shimp 등(1981)에 의하면 *trans* 지방산은 필수 지방산 대사의 중요한 rate-limiting enzyme인 6 desaturase의 활성을 저하시켜 정상적인 지질대사를 방해한다고 하였다. 또한, *trans* 지방산은 혈청 콜레스테롤 양을 증가시켜 동맥경화증을 촉진시킬 가능성이 있다고 주장한 바 있으며, Moore 등(1984)은 미국인의 식이 중에 다량 함유된 *trans* 지방산은 혈청 콜레스테롤의 양을 증가시키지는 않지만 심장 콜레스테롤 축적과 심근경색증의 유발을 크게 촉진시키는 원인이 될 수 있다고 경고하였다. 모유에 존재하는 prostaglandin 생합성을 감소시키고 뇌세

포의 myelination을 감소시켜 유아에게도 좋지 못한 영향을 미친다는 연구도 있었다(Emken EA 1984). 이와 함께 각종 암의 발생과도 상관관계가 있는 것으로 일부에서는 주장하고 있는 실정이다. 이의 생성경로를 보면, 거의 대부분이 마가린, 쇼트닝 제조동종 중 식물성 기름의 경화공정에서 다량의 *trans* 지방산과 conjugated isomer가 형성되며, 또 이중결합의 위치가 이동된 기하 이성체도 생성된다. 이와 같이 *trans* 지방산 생성을 촉진하는 경화공정의 대체기술로 대두되고 있는 대표적인 상업화 기술로는 화학적/효소적 interesterification, 분별 및 이들 변형지방을 서로 혼합하는 방안이 최근 제시되고 있다(Quinlan.P 1998; Jandacek R. 1994; Kim JI 2003).

또한, 탈취공정에서 생성되는 *trans* 지방산 함량을 극소화할 수 있는 방안으로는 저온탈취법(Lee 등 1998)이 제시된 바 있고, Kim(2004)은 이의 생성을 최대한 억제할 의무가 우리에게 있으나 구체적인 대안을 제시하기는 쉽지 않은 문제라고 주장한 바 있다. 탈취의 목적은 유취성분(undesirable odor and flavor)과 유리지방산을 제거하여 부드러운 식감을 갖게 하고, 과산화물을 분해하여 유지의 안정성을 향상시키며 열탈색 효과(heat bleaching effects)에 의해 일부의 carotenoids 색소를 분해하여 맑고 투명한 색상의 제품을 얻기 위한 것이다(Athanassiadis A 1991). 탈취공정은 두 가지의 상호 연관된 과정 즉, 물리적 탈취단계와 화학적 탈취단계의 진행으로 이루어지는데, 고온처리 과정에서 증류에 의한 물리적 변화와 열분해에 의한 화학적 변화

* Corresponding author : Duk-Sook, Kim, Department of Food Science and Technology, Seoil College, 49-3, Myunmok 8-dong, Jungrang-Gu, Seoul, Korea
Tel : 82-2-490-7457 Fax : 82-2-490-745 E-mail : dskim@seoil.ac.kr

가 유발된다(Kim 2003). 여기서 중요한 변수는 유리지방산과 다른 제거 대상 물질의 기압, 탈취온도, 제거물질의 농도, 절대압력(진공도), oil 단위당 stripping steam의 사용량 및 혼합정도, 원료유와 제품의 성분구성, 탈취시간 등을 들 수 있으며(David RE 1980; Ernesto B 1983), 이는 유종, 원료유의 성상, 최종제품의 요망 품질상황 등에 따라 그 조건을 차별화하여야 한다(Cheon JH 1986). 이러한 탈취조건을 조절하여 고유의 옅은 노란색과 함께 검은 갈색 및 연한 녹색의 대두유 탈취조건을 확립하여 향미유의 원료유로 조달하는 방안이 연구된 바 있다(Kim DS 2005). 또한, 옥수수기름의 탈취조건이 지방질 조성(Lee KB 등 1997), 냉각시험 및 발연점(Lee KB 등 1998), trans 지방산(Lee KB 1998), 향미안정성(Lee KB 1998) 등에 미치는 영향을 검토한 바 있으며, 달맞이 종실유에 대한 탈취조건을 정립하여 탈취 전후의 색상변화에 대한 원인까지 규명(Kim DS 1994)한 바 있다. Kim(2003)은 대두유 탈취공정을 국내 제유업체에서 가동하고 있는 설비별, 탈취조건별로 조사해 본 결과 국내에서 생산되는 대두 탈취유에 함유된 trans 지방산 함량은 0.54-0.87%로 낮은 수준이었다고 보고한 바 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 탈취조건에 따라 동일한 대두유에서도 많은 항목의 품질특성이 차이를 나타낼 수 있으며 특히, trans 지방산 생성과도 밀접한 상관관계가 있을 것으로 예상되어 이들의 상관관계를 규명해 보고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 사용한 탈색 대두유는 식용유지 전문제조업체 영미산업(주) 정제공정에서 채취하여 사용하였으며, 탈취실험에 사용한 탈취설비는 영미산업(주)에서 사용하고 있는 설비(New Campro type, 95ton/day, Miura Co., Ltd., Japan)를 그대로 이용하였다.

2. 이화학적 특성의 분석

원료유인 탈색 대두유 및 탈취 대두유에 대한 산가(acid value, AV), 과산화물가(peroxide value, POV)는 AOCS법(1989)에 의하였으며, Lovibond color는 Lovibond tintometer (Tintometer Co., Model E type, England)를 이용하여 황색(yellow)과 적색(red)의 조합색으로 측정하였다.

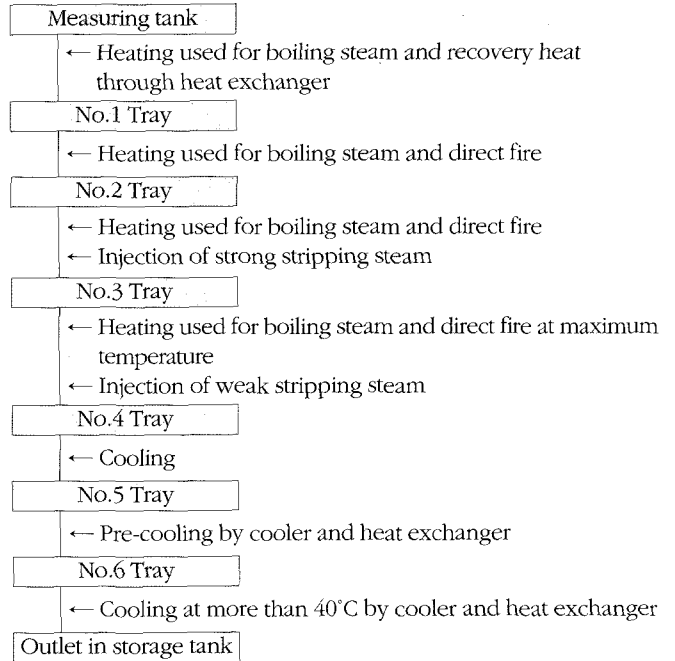
3. 대두유의 탈취

동일한 탈색 대두유를 이용한 탈취공정에서의 탈취조건은 <Table 1>에 나타난 바와 같이 최고온도 235℃, 240℃, 245℃, 250℃, 255℃, 진공도 3.0torr, 4.0torr, 5.0torr, cycle time 13분, 14분, 15분 및 stripping steam 주입량 1%, 2%, 3% (w/w)를 기준으로 실시하였다. 즉, <Fig. 1>에 나타난 바와 같이 탈색유를 정량탱크에 주입하여 계량을 행한 후 1~6번 tray로 이

<Table 1> Deodorizing condition of bleached soybean oil

Maximum temperature(°C)	Vacuum degree(torr)	Cycle time (min)	Stripping steam(%)
235~255(245) ¹⁾	3.0~5.0(4.0)	13~15(14)	1~3(2)

¹⁾() : Standard condition



<Figure 1> Deodorizing process of soybean oil in continuous deodorizing apparatus

동시키면서 탈취를 행하였다. 정량 후 1번 tray로 내리면서 보일러를 이용한 직화열과 함께 열교환을 통한 회수열을 이용하여 품온을 상승시켰다. 2번 tray에서 3번 tray로의 이동 후에는 전체 주입량의 2/3에 해당하는 stripping steam의 주입과 함께 가운을 행하였다. 후속 단계에서도 동일하게 처리하였으나 이 때는 전체 주입량의 1/3에 해당하는 stripping steam의 주입과 함께 지속적으로 가운을 행하여 최고온도에 도달하게 하였다. 실제적인 탈취는 이 단계에서 끝난 후 이후의 공정은 열교환 및 냉동기를 이용하여 내부 품온을 40℃까지 내린 후 저장탱크로 이송하였다. 이 때, 각 tray별 이동시간은 위에서 밝힌 바와 같이 13분, 14분, 15분으로 지정하여 총 탈취 소요시간을 78~90분이 소요되었다.

4. Trans 지방산 함량 분석

시료유지의 지방산 조성 및 trans 지방산의 함량은 FID detector가 부착된 gas chromatograph(GC, model 5890, Hewlett-Packard, USA)로 분리 정량하였다. 지방산 methyl ester는 AOCS Ce 2-66법(1989)에 따라 12.5% BF₃-MeOH을 사용하여 만들었다. 칼럼은 SP-2340 capillary column(60m length×0.25mm I.D.×0.2μm film thickness, Supelco, USA)을 사용하였고, 분석조건으로는 오븐 온도 192℃,

injection 온도 225℃, detector 온도 240℃로 하였다. 이때 운반기체는 질소를 사용하였고, 유속은 0.8ml/min, split ratio는 80:1로 하였다. 각 지방산의 동정은 표준 지방산 methyl ester의 머무름 시간과 비교하여 확인하였고, 각 피크의 면적은 기기에 연결된 적분계(3390A, Hewlett-Packard, USA)에 의하여 구한 다음 총 지방산에 대한 상대적인 백분율로 나타내었다. 총 trans 지방산의 함량은 분리된 trans 지방산의 이성질체를 모두 합쳐서 내부표준물질로 사용된 cis-10-heptadecenoic acid methyl ester 피크와의 면적비에 의하여 나타내었다.

5. 통계처리

본 연구의 자료는 SPSS통계 프로그램(version 10.0)을 이용하여 분석하였으며, 처리결과는 평균±표준편차로써 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 원료유의 이화학적 특성

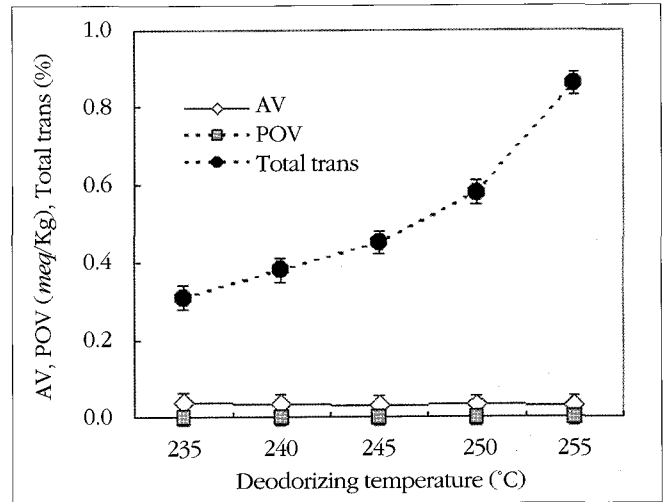
탈취공정에서 원료유로 사용한 대두 탈색유의 이화학적 특성은 <Table 2>에 나타낸 바와 같다. 즉, AV 0.153, POV 1.05meq/kg였으며, Lovibond color는 33.0Y (yellow)/4.8R(red)이었다. 대두 탈색유의 trans 지방산 함량은 0%로 전혀 함유되어 있지 않은 것으로 밝혀졌다.

2. 탈취온도가 이화학적 특성 및 trans 지방산 함량에 미치는 영향

탈취온도가 탈취 대두유(deodorized soybean oil, DSBO)의 이화학적 특성 및 trans 지방산 생성량에 미치는 영향은 <Figure 2>에 나타낸 바와 같다. 즉, 진공도, cycle time(CT), stripping steam(SS) 주입량을 동일하게 하고 탈취 최고온도를 235~255℃로 차별화하여 탈취를 행한 결과 AV는 탈취온도가 상승할수록 상대적으로 낮게 측정되었으나 245~255℃ 범위에서는 0.032~0.033으로 차이를 보이지 않았다. 235~255℃의 범위에서 PV는 전체적으로 0을 나타내어 이 온도 범위에서의 과산화물 제거는 충분하였으며, 탈취온도에 크게 의존하지 않는 것으로 밝혀졌다. 그러나 trans 지방산 함량은 탈취온도의 상승에 따라 비례적인 증가를 보여 240℃에서 0.38%, 250℃에서 0.58%로 나타났으며, 255℃에서는 0.86%를 나타내었다. 따라서, 탈취과정에서 생성되는 trans 지방산은 탈취온도와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Lee 등(1998)의 연구결과와도 거의 일치하는 것으로 탈취온도가 trans 지방산 생성량과 밀접한 상관관계를 갖는 것으로 확인되었다.

<Table 2> Physicochemical characteristics of bleached soybean oil

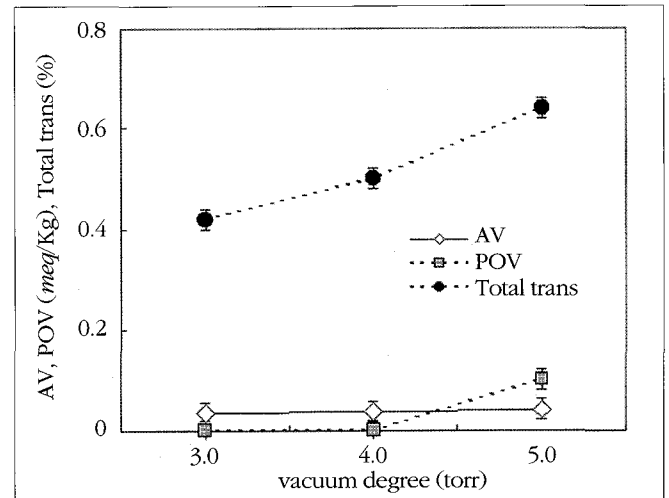
Acid value	Peroxide value (meq/kg)	Lovibond color (yellow/red)	Total trans (%)
0.153	1.05	33.0/4.8	0



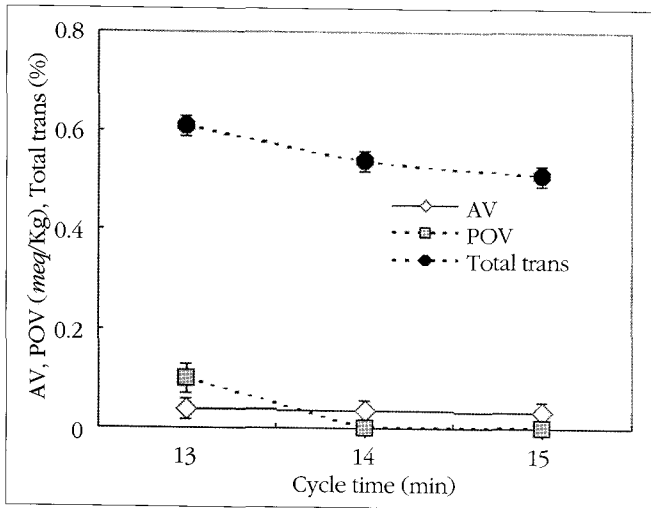
<Fig. 2> Changes of physicochemical characteristics according to various deodorizing temperature

3. 진공도가 이화학적 특성 및 trans 지방산 함량에 미치는 영향

탈취온도, CT, SS 주입량을 동일하게 고정한 상태에서 진공도를 3.0, 4.0, 5.0torr로 차별화하여 탈취를 실시한 후 각종 이화학적 특성을 측정된 결과는 <Figure 3>에 나타낸 바와 같다. 즉, AV는 진공도와 정비례의 관계를 보여 진공도에 따라 각각 0.034, 0.038, 0.041을 나타내어 진공도가 약해질수록 상승하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 POV에서도 유사하게 나타나 3.0~4.0torr에서는 0으로 과산화물이 전혀 존재하지 않았으나 진공도가 5.0torr로 약해지면서 POV가 0.1meq/kg 검출되는 차이를 나타내었다. 이러한 차이는 trans 지방산 함량에서는 더욱 확연한 차이를 보여 진공도에 따라 3.0~5.0torr에서 0.42~0.64%로 비례적인 상관관계를 나타내었다.



<Fig. 3> Changes of physicochemical characteristics according to various vacuum degree



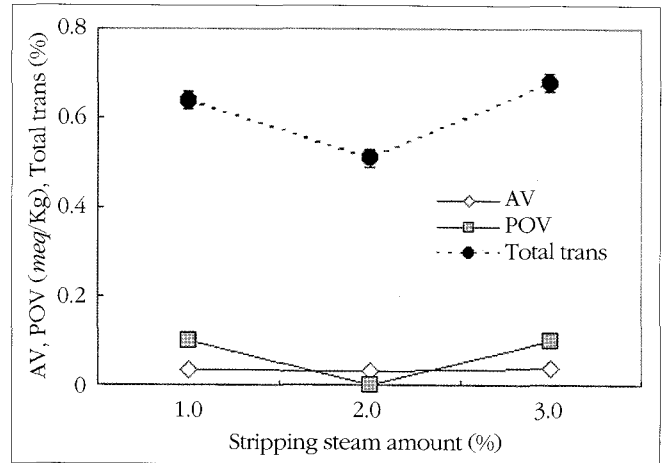
<Fig. 4> Changes of physicochemical characteristics according to various cycle time

4. 탈취시간이 이화학적 특성 및 trans 지방산 함량에 미치는 영향

탈취시간이 탈취유의 품질에 미치는 영향을 측정해 보기 위하여 다른 3개 항목을 고정시킨 후 CT를 13~15분으로 차별화하여 탈취를 행한 후 얻어진 탈취유의 이화학적 특성을 측정한 결과는 <Figure 4>에 나타낸 바와 같다. 즉, CT가 길어질수록 AV는 비례적으로 감소하여 각 측정구간에서 각각 0.037, 0.035, 0.033으로 나타났으며, POV는 CT 13분에서 0.1meq/kg 검출되었으나 CT를 14, 15분으로 연장할 경우 전혀 검출되지 않았다. 그러나 trans 지방산 함량은 CT가 길어질수록 비례적으로 감소하여 13~15분 처리구간에서 각각 0.61%, 0.54%, 0.51%를 나타내었다. 일반적으로 CT가 길어질수록 탈취효과가 상승할 것으로 예상하기 쉬우나 각종 탈취조건에 따라 반드시 일치하는 것은 아닌 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 CT 단독조건으로 볼 때는 이의 연장이 필요한 것으로 판정할 수 있으나 진공도, 탈취온도, SS주입량 등을 종합적으로 고려해 볼 때, 적정 CT는 14분대인 것으로 판단된다.

5. Stripping steam 주입량이 이화학적 특성 및 trans 지방산 함량에 미치는 영향

동일한 탈취조건에서 SS주입량을 증가시키면 상대적으로 탈취과정에서 휘발성물질의 휘발율이 증대되어 우수한 탈취효율을 달성할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 이에 따라 탈취온도, 진공도, CT를 고정한 후 SS주입량을 1.0~3.0%(w/w)로 차별화하여 탈취를 행하였다. 그 결과는 <Figure 5>에 나타낸 바와 같이 AV는 SS주입량 1.0%에서 0.035를 나타내었으나 2.0%로 상승시키면서 0.032로 낮아졌다. 그러나 3.0% 처리 결과는 0.036으로 다시 상승하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 SS주입량의 증가에 따라 유리지방산의 휘발율은 증가하지만 상대적으로 고온 하에서 과다한 수분함량에 따른 유리지방산의 분해에 따른 생성율이 더 크게 상승함에 따른 결과의 일부로 해석할 수 있었다.



<Fig. 5> Changes of physicochemical characteristics according to various stripping steam amount

이러한 결과는 Lee 등(19980)의 연구결과에서도 유사하게 밝혀졌으나 이들은 SS주입량을 5%(w/w)로 고정하고 탈취온도에 변화를 주었기 때문에 직접적인 비교는 어려웠다. 이는 POV에서도 동일한 경향을 나타내어 SS주입량 1.0%, 3.0% 처리군에서는 각각 0.1meq/kg의 과산화물이 검출되었으나 SS주입량 2.0% 처리군에서는 전혀 검출되지 않는 것으로 나타났다. trans 지방산 함량도 거의 동일한 경향을 보여 SS주입량의 변화에 0.51%~0.68%를 보였는데, SS주입량 2.0%에서 가장 낮은 0.51%를 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때, 적정 SS주입량은 2.0% 내외인 것으로 확인되었다.

IV. 요약

대두유의 탈취과정에서 탈취온도, 진공도, cycle time 및 stripping steam 주입량의 4대 요소를 조정하여 탈취를 행한 후 탈취유의 산가, 과산화물가 및 trans 지방산 함량을 측정된 결과는 다음과 같았다. 즉, 탈취온도가 높을수록 AV, POV는 하락하였으나 trans 지방산 함량이 비례적으로 증가하였다. 진공도는 4torr 수준이 적정하였으며, CT는 길어질수록 효과가 우수하였다. SS주입량은 2.0%(w/w) 수준이 가장 적절한 조건이었다. 이러한 결과를 종합적으로 볼 때, 대두유에서 trans 지방산 함량을 상대적으로 낮게 할 수 있는 탈취조건은 최고 탈취온도 235℃, 진공도 4torr, CT 14~15분 및 SS주입량 2.0%(w/w)내외의 조건에서 trans 지방산 함량 0.31% 내외의 우수한 탈취유의 생산이 가능하였다. 결과적으로 탈취과정에서 trans 지방산 생성량을 극소화하기 위하여는 탈취온도가 가장 중요하였는데, AV, POV 등 다른 품질 요인들을 동시에 고려할 때, 더 이상의 탈취온도 하락은 어려운 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 서일대학 학술연구비 지원에 의하여 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

■ 참고문헌

- American Oil Chemists' Society. 1989. Official Method and Recommended Practice of AOCS, 4th. ed.
- Athanassiadis, A. 1991. Emerging technology in deodorization: Lecture presented at the AOCS meeting in Chicago, Illinois, the 15th May. 115
- Cheon, JH. 1986. Manufacturing principle and practice of soybean oil, Korea Advanced Institute and Science Technol. & Korean Society of Food Science and Technol.
- David, RE, Everette, HP, Ordean, LB, Timothy, LM, Richard, AF. 1980. Handbook of soy oil processing and utilization, Am. Soybean Association and the Am. Oil Chem. Soc., Illinois, p.155-188
- De Greyt, WF, Kellens, MJ, Huyghebaert, AD. 1999. Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils, *Lipid/Fett*, 101(3): 428-432
- Emken, EA. 1984. Nutrition and biochemistry of trans and positional fatty acid isomers in hydrogenated oils, *Annu. Rev. Nutr.*, 4(2): 339-343
- Ernesto B. 1983. Vegetable oils and fats processing (Vol. II) Oilseed, oils and fats, Interstampa, Rome, p.221-252
- Jandacek, R. 1994. Structured lipids : An overview and comments on performance enhancement potential. Food components to enhance performance, National Academy Press, p.351-379
- Kim, DS. 1994. Effects of deodorizing conditions on the color of final products in evening primrose oil, *Collection of learned papers of Seoil junior college*, 12: 363-368
- Kim, DS. 2004. Risk and minimization project of trans fatty acids in edible fats & oils and its products, *J. Food Industry*, 182: 24-43
- Kim, DS, Lee, KB. 2005. Effect of deodorizing conditions on color in soybean oil, *Korean J. Dietary Culture*, 20(5), 627-635
- Kim, JI. 2003. Effects of deodorization step on formation of trans fatty acids and contents of tocopherol during industrial refining process of soybean oil, Thesis of master degree of Graduate School in Yonsei University.
- Lee, KB, Han, MK, Lee, MS. 1998. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil. 3. Effect of deodorizing temperature on trans fatty acid formation in corn oil, *Korean J. Food Nutr.*, 11(1): 26-30
- Lee, KB, Hong, M, Han, MK, Lee, MS. 1997. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil. 1. Effect of deodorizing temperature on fatty acid and triglyceride composition in corn oil, *Korean J. Dietary Culture*, 12(2): 189-193
- Lee, KB, Han, MK, Lee, MS. 1998. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil. 2. Effect of deodorizing temperature on cold test and smoke point in corn oil, *Korean J. Food Nutr.*, 11(1): 6-10
- Lee, KB, Han, MK, Lee, MS. 1998. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil. 4. Effect of deodorizing temperature on volatile flavor component corn oil, *Korean J. Food Nutr.*, 11(3): 272-277
- Matthias, S. 1983. Trans unsaturated fatty acids in natural products and processed Foods, *Prog. Lipid Res.*, 21(2): 221-226
- Moore, EA. 1984. Effects of trans fatty acids on tissue lipids and lecithin: Cholesterol acyltransferase, *Health Sci. Nutr.*, Dissertation Abstracts International, 40(2): 215-220
- Privett, OO, Phillips, F, Shimasaki M, Nazawa T, Nickell EC. 1977. Studies of effects of trans fatty acids in the diet on lipid metabolism in essential fatty acid deficient rats, *Am. J. Clin.*, 30(1): 100-104
- Robert, LA. 1967. Oxidation of the geometric isomer of Δ^9 -octadecanoic acid by rat-liver mitochondria, *Biochem. Biophys. Acta*, 144(1): 68-72
- Shimp JL. 1981. The effects of trans fatty acids on essential fatty acid metabolism, *Food Sci. Technol.*, 42(2): 261-266
- Quinlan. P. 1998. Modification of triglycerides by lipases: process technology and its application to the production of nutritionally improved fats, *INFORM*, 4(2): 271-276

(2005년 11월 31일 접수, 2006년 4월 7일 채택)