

수입 팜기름과 카놀라기름의 국내에서의 산업적 탈색과 탈취에 따른 산화관련 특성과 벤조피렌 함량

박재현 · 최은옥*
인하대학교 식품영양학과

Oxidation-related quality and benzo(a)pyrene content of imported palm and canola oils after domestic industrial bleaching and deodorization

Jaehyun Park and Eunok Choe*
Department Food and Nutrition, Inha University

Abstract Effects of bleaching and deodorization on the quality of imported palm and canola oils were evaluated. Imported palm oil and deacidified canola oil were bleached with acid clay, followed by deodorization. Oxidation-related quality was evaluated by determining fatty acid composition by GC, acid and peroxide values, induction period by Rancimat, and off-flavor compounds by GC-MS. Tocopherols and benzo(a)pyrene were analyzed by HPLC. Acid and peroxide values were decreased by bleaching and deodorization, and tocopherol content was decreased to 60-70% ($p < 0.05$). Aldehydes were major off-flavor compound class of imported oils, most of which were removed after deodorization. No significant change was observed in benzo(a)pyrene content ($\sim 0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$) of both oils by bleaching and deodorization ($p > 0.05$). The oxidation-related quality of palm and canola oils was more improved after industrial bleaching than by deodorization. These results suggest that a careful control of bleaching during domestic refining can improve the quality of palm and canola oils.

Keywords: palm oil, canola oil, bleaching, deodorization, quality

서 론

우리나라는 식용 유지 자원이 풍부하지 않아 해마다 많은 양의 유지를 수입하고 있으며, 그 중 팜기름, 콩기름, 카놀라기름이 주를 이루고 있다(1). 대부분의 수입 기름은 원유(crude oil) 상태로, 우리나라에서 정제공정을 거쳐 식용유지로 전환되지만, 팜기름은 생산지에서 간략하게 정제공정을 거쳐 수입된 후 우리나라에서 탈색과 탈취공정을 거쳐 식용유지로 전환된다. 탈색공정에서는 주로 색소, 과산화물, 비누, 금속이온을, 탈취공정에서는 알데하이드, 케톤 등 비정상 향미 화합물(off-flavor compounds)과 함께 잔류 색소, 자유지방산, 고분자 화합물 등을 제거한다(2,3). 식용유지 가공산업체에서는 유지의 정제과정 중 품질변화를 산값, 과산화물값, 아이오딘값, 색상 등의 지표로 관리해 왔으나(4), 건강과 안전에 대한 소비자들의 인식수준이 향상됨에 따라 벤조피렌 등 위해요인에 대한 관리가 심도있게 요구되고 있다. 벤조피렌은 유기화합물의 불완전연소 등에 의해 생성되는 여러고리방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 하나이며, 유지를 고온으로 가열할 때 생성되는 대표적인 화합물로(5,6), 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)의 제 1군 발암물질로 분류되어 있다(7).

식용유지에 존재하는 벤조피렌에 대해서는 해바라기씨기름, 코코넛기름, 팜기름, 올리브기름, 콩기름, 참기름 등 의 벤조피렌 분석 등 주로 가정에서 사용하는 시판 식용유지를 대상으로 벤조피렌 함량 평가와 관련된 연구들이 대부분을 차지하였으며(8-11), 팜기름 등 산업용 유지의 정제 과정 중 이들에 대한 연구는 드물었다. 본 연구에서는 수입 팜기름과 카놀라기름의 국내에서의 탈색과 탈취공정 중 지방산조성, 산값, 과산화물값, 산화유도기간, 향화합물, 토코페롤 등 산화 관련 특성과 위해인자인 벤조피렌 함량을 모니터링하여 이들 기름의 탈색과 탈취공정에서의 종합적 품질지표 설정을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용한 수입팜기름은 수출을 위해 생산지에서 간략하게 정제공정을 거친 기름으로서 Sandakan Edible Oils Sdn Bhd (Sandakan, Sabah, Malaysia)로부터 2016년 수입된 제품으로 (주)삼양사(Incheon, Korea)로부터 공여받았으며, 카놀라기름은 원유(crude canola oil)상태로 Cargill Limited (Clavet, Canada)에서 2016년 수입한 제품으로 (주)삼양사(Incheon, Korea)로부터 공여받았다. HPLC 용 *n*-헥세인과 물, 아세토나이트릴, 아이소프로판올은 Mallinckrodt Baker 사(Phillipsburg, NJ, USA), 다이클로로메테인은 Honeywell 사(Morris Plains, NJ, USA), 소듐메톡사이드는 Junsei 사(Tokyo, Japan), 벤조피렌, 3-메틸콜란쓰렌(3-methylcholanthrene), α -, γ -, δ -토코페롤과 토코트리엔올 표준품과 표준 지방산 메틸에스터 화합물은 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, MO, USA)로부터

*Corresponding author: Eunok Choe, Department of Food and Nutrition, Inha University, Incheon 22212, Korea
Tel: 82-32-860-8125
E-mail: eochoe@inha.ac.kr
Received June 10, 2017; revised July 9, 2017;
accepted July 13, 2017

터 구입하여 사용하였다. 그의 시약은 분석용 시약을 사용하였다.

시료의 준비

생산지에서 간략한 정제과정을 거친 수입 팜기름은 그대로, 수입 카놀라기름은 탈산 후 탈색과 탈취공정을 거쳤다. 즉 수입 카놀라기름은 원유 100톤을 약 80°C로 가온 후 원심분리기(Alfa Laval, Tumba, Sweden)로 이송하고, 85% 인산(H_3PO_4 , 200 mg/kg)를 이용하여 산처리하고 다시 50% 수산화소듐(NaOH) 용액(~0.6%)으로 중화한 후, 약 85°C의 물로 수세하여 건조시켜 탈산하였다. 탈산 카놀라기름과 수입 팜기름을 각각 약 110°C로 가온하고 산성백토(Daeil Chemistry Co., Pohang, Korea)를 1% 농도로 투입하여 80분 동안 반응시킨 후 여과하여 탈색기름을 얻었다. 탈색기름은 탈취기(Miura Co. Ltd., Matsuyama, Japan)로 이송하여 250°C, 3 torr에서 180분 동안 탈취하였다. 탈색기름과 탈취기름은 각각 암갈색의 50 mL 유리병에 10 g씩 담고 밀봉하여 분석할 때까지 10°C 이하에서 냉장보관 하였다.

기름의 지방산 조성과 산화 지표 분석

팜기름과 카놀라기름의 지방산 조성은 AOCS법 Ce 1-62를 이용하여(12) 기름을 0.5 N 소듐메톡사이드로 메틸화 한 후 Supelco SP-2560 (100 m×0.25 mm×0.2 μm, Bellefonte, PA, USA) 컬럼과 불꽃이온화검출기가 장착된 Agilent 6890 GC (Santa Clara, CA, USA)로 분석하였다. 이동상은 질소 기체(99.999%)이었으며, 오븐, 주입구, 검출기 온도는 각각 180, 250, 280°C이었다.

팜기름과 카놀라기름의 산값과 과산화물값은 각각 식품공전 제 9. 일반시험법 1.1.5.3.1과 제 9. 일반시험법 1.1.5.3.5에 의해 구하였으며(13), 산화안정성은 Rancimat 743 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland)을 사용하여 130°C에서 전기전도도 곡선으로부터 유도시간을 측정하여 평가하였다(14).

기름의 향화합물

기름의 향 화합물은 SPME (solid-phase microextraction)를 이용한 GC-MS방법으로 분리, 동정하였다(15). 기름 5 g을 20 mL 시료병에 넣고 테프론 셉타와 알루미늄 뚜껑으로 밀봉하였다. 시료병을 40°C에서 30분간 방치하여 평형상태에 도달시킨 후 SPME fiber (50/30 μm divinylbenzene/camoxen/polydimethylsiloxane, Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 1 cm 노출시켜 30분 동안 향 화합물을 흡착시켰다. GC (Agilent 6892, Palo Alto, CA, USA)의 주입구(200°C)에 fiber를 3.5 cm 노출시키고 10분 동안 탈착하여 GC-MS (Agilent 5977 MSD, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. Fused silica 컬럼(DB-wax, 60 m×0.25 mm×0.25 μm, J&W Scientific, Folsom, CA, USA)을 사용하였으며, 오븐은 최초 40°C에서 5분간 유지한 후 1분당 3°C의 속도로 200°C까지 올려서 20분간 유지하였다. 이동상으로 헬륨을 1초당 25.0 mL 속도로 흘려주었고 검출기(mass spectrometer detector) 조건은 capillary direct interface 온도 200°C, 이온원(ion source) 온도 300°C, 이온화에너지 70 eV, mass range 33-350 a.m.u. 그리고 스캔 속도는 1초당 2.2 스캔이었다. 향 화합물은 표준 알케인 화합물(Aldrich, Milwaukee, WI, USA)을 지표로 이용하여 계산한(16) 머무름지수(retention index, RI)와 Wiley mass spectral database (Agilent Co., Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 동정하였다.

기름의 토코페롤 함량

팜기름과 카놀라기름에 함유된 토코페롤은 Lee와 Choe(17)의 방법을 이용하여 분석하였다. 즉 기름 0.1 g을 *n*-헥세인 1 mL에

녹이고 소수성 막거르개(hydrophobic membrane filter; PTFE 0.2 μm, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Tokyo, Japan)로 여과한 후, 자동시료주입기, μ-porasil™ 컬럼(3.9 mm×330 mm, 10 μm size; Waters, Milford, MA, USA)과 형광검출기(excitation 290 nm, emission 330 nm)가 장착된 HPLC (YL 9100 system, Younglin, Anyang, Korea)를 사용해 분석하였다. 이동상으로는 *n*-헥세인과 아이소프로판올의 혼합물(99.8:0.2, v/v)을 1 분당 2.0 mL 속도로 흘려주었다. 토코페롤과 토코트리엔올의 동정과 정량은 표준품을 이용한 머무름시간과 검량곡선($r^2 > 0.999$)을 통해 구하였다.

기름의 벤조피렌 함량

팜기름과 카놀라기름의 벤조피렌은 식품공전 제 9. 일반시험법 7.8.1을 이용하여 분석하였다(13). 기름 10 g을 정밀히 취해 내부표준물질인 3-메틸콜안쓰렌(3-methylcholanthrene)을 아세트나이트릴에 녹인 용액(50 μg/kg) 1 mL를 첨가하고 헥세인(100 mL)에 녹인 후 *N,N*-다이메틸폼아마이드와 증류수(double distilled water, DDW)의 혼합용액(9:1, v/v; 50 mL), 1% 황산소듐 용액(100 mL)과 헥세인(50 mL)을 차례로 섞은 후 정치하여 분리된 헥세인 층을 취하였다. DDW와 헥세인을 사용하여 층분리를 반복한 후 헥세인층을 탈수 여과하고 40°C에서 감압하여 농축하였다. 농축액은 Florisil cartridge (Phenomenex Co., Torrance, CA, USA)를 통해 헥세인과 다이클로로메테인 혼합용액(3:1, v/v)으로 용출시킨 후 40°C에서 감압 농축하고 잔류물을 다시 아세트나이트릴에 녹여 0.25 μm 막거르개(EMD Millipore, Darmstadt, Germany)로 여과하여 Zorbax Eclipse PAH (4.6×250 mm×5 μm, Agilent Co.) 컬럼과 형광검출기(Ex 294 nm, Em 404 nm)가 장착된 HPLC (1200 series, Agilent Co.)에 주입하였다. 컬럼 온도는 35°C, 이동상은 80% 아세트나이트릴(1.2 mL/min)이었다. 기름의 벤조피렌 함량은 벤조피렌과 내부표준물질의 검량곡선($r^2 > 0.9999$)을 이용하여 구하였다.

자료의 통계처리

모든 시료는 3반복 준비하여 분석하였으며 얻은 자료는 통계처리용 소프트웨어인 SAS/PC (SAS 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 사용하여 다중범위검정(Duncan's multiple range test)에 의해 분석하였으며, 유의수준은 5%로 하였다.

결과 및 고찰

지방산 조성과 산화 지표

수입 팜기름과 카놀라기름, 그리고 이들 기름의 탈색과 탈취 후 지방산 조성은 Table 1과 같다. 수입 팜기름은 팔미트산과 올레산을 각각 43.00, 40.73%로 가장 많이 함유하였고 리놀레산과 스테아르산 함량은 각각 9.39, 4.50%로, 포화지방산 대비 불포화지방산 함량 비율(U/S)은 1.03이었다. 탈색 팜기름과 탈취 팜기름의 지방산 조성은 수입 팜기름의 지방산조성과 유의한 차이를 보이지 않아($p > 0.05$), 팜기름의 탈색과 탈취공정이 지방산 조성에 영향을 주지 않았음을 의미한다. 본 결과는 Low 등(18)의 결과와 유사하였다. 수입 후 탈산한 카놀라기름은 올레산과 리놀레산을 각각 64.71, 18.06%로 많이 함유하였고, 리놀렌산과 팔미트산 함량은 각각 8.42, 4.02%로, 포화지방산 함량에 비하여 불포화지방산 함량이 매우 높았다(U/S=13.06). 카놀라기름을 탈색, 탈취하였을 때 큰 차이는 아니었으나 올레산 함량은 유의하게 감소, 리놀레산 함량은 증가하였으며($p < 0.05$), 리놀렌산 함량은 탈색에 의해 증가, 탈취에 의해 감소하여($p < 0.05$) Wroniak 등(19)의 연구

Table 1. Fatty acid composition (relative content,%) of palm and canola oils after bleaching and deodorization

Fatty acid	Palm oil			Canola oil		
	Imported	Bleached	Deodorized	Imported	Bleached	Deodorized
C10:0	n.d. ¹⁾	n.d.	n.d.	0.01±0.00 ²⁾	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a
C12:0	0.17±0.01 ^a	0.18±0.01 ^a	0.19±0.06 ^a	n.d.	n.d.	n.d.
C14:0	0.94±0.03 ^b	0.96±0.04 ^b	1.09±0.09 ^a	0.05±0.01 ^a	0.05±0.01 ^a	0.05±0.01 ^a
C16:0	43.00±0.63 ^a	43.29±0.05 ^a	42.58±0.95 ^a	4.02±0.10 ^b	4.05±0.05 ^b	4.24±0.09 ^a
C18:0	4.50±0.12 ^a	4.40±0.12 ^a	5.14±0.92 ^a	1.94±0.06 ^a	1.78±0.03 ^b	1.87±0.02 ^a
C18:1	40.73±1.17 ^a	40.40±0.82 ^a	39.80±1.25 ^a	64.71±0.65 ^a	62.96±0.16 ^b	61.56±0.28 ^c
C18:2	9.39±0.49 ^a	9.39±0.32 ^a	9.17±0.43 ^a	18.06±0.69 ^b	19.40±0.01 ^a	20.03±0.68 ^a
C18:3	0.17±0.01 ^a	0.17±0.02 ^a	0.16±0.02 ^a	8.42±0.08 ^b	9.01±0.03 ^a	7.76±0.24 ^c
U/S ³⁾	1.03	1.02	1.01	13.06	13.45	12.85

¹⁾Not detected²⁾Different letters mean significantly different values in each fatty acid of palm or canola oil with different treatments by Duncan's multiple range test at 5%.³⁾Content ratio of unsaturated fatty acid to saturated fatty acids**Table 2. Acid value, peroxide value, and induction period of palm and canola oils after bleaching and deodorization**

	Palm oil			Canola oil		
	Imported	Bleached	Deodorized	Imported and then deacidified	Bleached	Deodorized
Acid value (mg of KOH/g)	0.26±0.02 ^{b1)}	0.33±0.04 ^a	0.05±0.00 ^c	0.56±0.13 ^a	0.13±0.01 ^b	0.03±0.00 ^b
Peroxide value (meq/kg)	12.97±0.07 ^a	0.43±0.01 ^b	0.10±0.00 ^c	4.51±0.12 ^a	0.40±0.01 ^b	0.10±0.00 ^c
Induction period (h) ²⁾	4.86±0.05 ^c	7.40±0.15 ^a	6.38±0.05 ^b	1.87±0.06 ^a	1.45±0.03 ^b	1.37±0.02 ^b

¹⁾Different letters mean significantly different values in each attribute of palm or canola oil with different treatments by Duncan's multiple range test at 5%.²⁾Determined by rancimat

결과와 유사하였다.

탈색, 탈취공정에 따른 팜기름과 카놀라기름의 산화 관련 지표는 Table 2와 같다. 수입 팜기름과 수입 후 탈산한 카놀라기름의 산값은 각각 0.26, 0.56 mg/g이었으나 탈색 후 각각 0.33, 0.13 mg/g으로, 탈취 후 각각 0.05, 0.03 mg/g으로, 팜기름은 탈취에서, 카놀라기름은 탈색에서 산값이 유의하게 감소하였다($p<0.05$). 수입 팜기름의 탈색 후 산값의 증가는 Skevin 등(20), Silva 등(21)의 연구결과와 유사하였는데 탈색공정에서 산성백토를 활성화시키는데 필요한 수분이 부분적으로 기름의 가수분해를 초래했을 것으로 생각된다(22).

수입 팜기름과 수입 후 탈산한 카놀라기름의 과산화물값은 각각 12.97, 4.51 meq/kg 이었으나 110°C에서 80분간 탈색한 후 각각 0.43, 0.40 meq/kg으로 급격히 감소하였고($p<0.05$), 250°C, 3 torr에서 180분간 탈취한 후에는 두 기름 모두 0.10 meq/kg으로 과산화물값이 더욱 감소하였다($p<0.05$). 본 결과는 팜기름과 카놀라기름의 과산화물이 정제과정 중 제거되며, 특히 탈취보다는 탈색공정이 과산화물을 더 효과적으로 제거함을 보여주었다. Hopia(23) 또한 탈색에 의해 거의 모든 과산화물이 제거되었으나 탈색유의 탈취공정은 과산화물값에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

식용유의 산화안정성을 표시하는 지표로 Rancimat를 사용하여 측정된 산화유도기간은 수입 팜기름 4.86시간, 탈색 팜기름 7.40시간, 탈취 팜기름 6.38시간으로 탈색공정에 의해 팜기름의 산화안정성은 유의하게 개선되었으나 탈취공정은 탈색공정에 비해 팜기름의 산화안정성을 다소 감소시켰다(Table 2). 탈색 팜기름의 개선된 산화안정성은 탈색 공정 중 과산화물 등 기름의 산화안정성을 억제하는 화합물들이 제거된 데서 기인한 것(24)으로

생각되며, 탈색공정 중 이들 화합물들이 이미 충분히 제거되었으므로 탈취공정에 의한 산화안정성 개선은 미미했던 것으로 생각된다(25). 수입 후 탈산한 카놀라기름은 1.87시간의 산화유도기간을 보였으나 탈색과 탈취후 각각 1.45, 1.37시간으로 산화안정성은 다소 감소하였다($p<0.05$). 카놀라기름에 비해 팜기름의 높은 산화안정성은 카놀라기름에 비해 팜기름이 불포화지방산 특히 다중불포화지방산 함량이 낮았기 때문이다. 올레산, 리놀레산, 리놀렌산의 자동산화속도는 산소흡수량을 기준으로 1:40-50:100로 알려져 있다(24).

탈색, 탈취공정에 따른 팜기름과 카놀라기름의 토크페롤 함량은 Table 3과 같다. 수입 팜기름에서는 α -, γ -토크페롤과 α -, γ -, δ -토크트라이엔올이 각각 221.13, 19.31, 57.66, 8.75, 214.71 mg/kg으로 검출되었으나, 탈색 팜기름에서는 각각 152.70, 9.53, 35.82, 5.71, 130.57 mg/kg으로 유의하게 감소하여($p<0.05$) 탈색공정 중 토크페롤이 분해되거나 또는 손실됨을 확인하였다. 토크페롤은 낮은 온도보다는 260°C 이상의 고온에서 분해되므로(26), 본 연구의 탈색 온도(110°C)에서의 토크페롤 함량 감소는 토크페롤이 산성 백토에 흡착된 것이 주요한 원인이었을 것으로 생각된다(27). 탈색 팜기름을 탈취하였을 때 α -, γ -토크페롤과 α -, γ -, δ -토크트라이엔올 함량은 각각 134.48, 9.74, 33.23, 5.69, 122.89 mg/kg로 탈색 기름과 유의한 차이를 보이지 않아($p>0.05$) 탈취보다는 탈색 공정에서 팜기름의 토크페롤 손실이 많음을 알 수 있었다. 또한 토크페롤 이성질체 중 α -토크페롤의 손실이 조금 낮았는데 이것은 좀 더 비극성인 α -토크페롤이 극성인 산성백토에 덜 흡착된데서 기인한 것으로 생각된다. 수입 후 탈산한 카놀라기름에서는 토크트라이엔올이 검출되지 않았고 α -, γ -, δ -토크페롤 함량은 각각 289.08, 889.67, 24.91 mg/kg, 탈색 기름에서 175.01,

Table 3. Tocopherol contents (mg/kg) of palm and canola oils after bleaching and deodorization

		Palm oil			Canola oil		
		Imported	Bleached	Deodorized	Imported and then deacidified	Bleached	Deodorized
Tocopherol	α-	221.13±20.68 ^{a1)} (100) ²⁾	152.70±3.49 ^b (69.1)	134.48±3.71 ^b (60.8)	289.08±22.45 ^a (100)	175.01±6.53 ^b (60.5)	212.31±10.23 ^b (73.4)
	γ-	19.31±1.73 ^a (100)	9.53±0.31 ^b (49.4)	9.74±0.30 ^b (50.4)	889.67±55.34 ^a (100)	714.68±17.15 ^b (80.3)	636.31±47.78 ^b (71.5)
	δ-	n.d. ³⁾	n.d.	n.d.	24.91±3.50 ^a (100)	19.62±0.65 ^a (78.8)	12.64±0.66 ^b (50.7)
	Sub total	240.44±22.41 (100)	162.23±3.8 (67.5)	144.22±4.01 (60.0)	1203.66±81.29 (100)	909.31±24.33 (75.5)	861.26±58.67 (71.6)
Tocotrienol	α-	57.66±5.81 ^a (100)	35.82±1.68 ^b (62.1)	33.23±1.11 ^b (57.6)	n.d.	n.d.	n.d.
	γ-	8.75±0.58 ^a (100)	5.71±0.12 ^b (65.3)	5.69±0.19 ^b (65.0)	n.d.	n.d.	n.d.
	δ-	214.71±15.91 ^a (100)	130.57±2.50 ^b (60.8)	122.89±2.31 ^b (57.2)	n.d.	n.d.	n.d.
	Sub total	281.12±22.3 (100)	172.1±4.3 (61.2)	161.81±3.61 (57.6)	n.d.	n.d.	n.d.
Total	521.56±44.71 (100)	334.33±8.10 (64.1)	306.03±7.62 (58.7)	1203.66±81.29 (100)	909.31±24.34 (75.5)	861.26±58.67 (71.6)	

¹⁾Different letters mean significantly different values in each tocopherol isomer of palm or canola oil with different treatments by Duncan's multiple range test at 5%.

²⁾Relativity(%) based on the content of imported oil

³⁾Not detected

Table 4. Volatile compounds (peak area, ×10⁶)¹⁾ identified by SPME-GCMS from palm and canola oils after bleaching and deodorization

Compound	Palm oil			Canola oil			
	Imported	Bleached	Deodorized	Imported and then deacidified	Bleached	Deodorized	
Aldehydes	Pentanal	2.83±0.12	1.75±0.41	n.d.	5.17±0.22	6.16±0.40	n.d.
	Hexanal	270.73±8.43	681.52±70.98	11.68±0.03	49.35±1.08	153.72±6.31	n.d.
	Heptanal	2.00±0.18	13.70±0.22	0.83±0.30	22.79±0.10	35.37±0.54	n.d.
	(E)-2-Hexenal	0.70±0.10	17.42±2.61	n.d.	1.72±0.04	16.25±0.87	n.d.
	Octanal	1.14±0.23	9.80±0.69	0.21±0.00	14.61±0.10	13.91±1.82	n.d.
	(E)-2-Heptenal	7.93±0.14	23.29±1.70	n.d.	5.22±0.09	25.58±0.17	n.d.
	Nonanal	2.04±0.24	32.09±7.60	0.59±0.02	21.64±1.55	32.31±2.91	n.d.
	(E)-2-Octenal	1.91±0.34	33.07±5.06	n.d.	1.92±0.19	13.82±0.52	n.d.
	Furfural	2.30±0.38	7.15±0.16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	(E,Z)-2,4-Heptadienal	n.d. ²⁾	n.d.	n.d.	1.55±0.08	20.57±0.34	n.d.
	(E,E)-2,4-Heptadienal	1.85±0.47	6.69±3.52	n.d.	3.83±0.69	43.00±0.26	n.d.
	(E)-2-Nonenal	9.81±0.42	584.59±73.21	n.d.	3.59±0.27	14.54±1.16	n.d.
	(E,Z)-2,6-Nonadienal	n.d.	1.29±0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	(E,Z)-2,4-Nonadienal	n.d.	7.53±0.06	n.d.	n.d.	2.13±0.20	n.d.
	(E)-2-Decenal	n.d.	7.14±1.02	n.d.	n.d.	9.54±0.76	n.d.
	(Z,E)-2,4-Nonadienal	0.34±0.04	7.89±1.31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	(E,E)-2,4-Nonadienal	1.86±0.14	11.93±2.57	n.d.	0.88±0.29	1.68±0.04	n.d.
	(E)-2-Un.decenal	n.d.	3.91±0.13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	(E,Z)-2,4-Decadienal	n.d.	1.53±0.14	n.d.	n.d.	1.94±0.00	n.d.
	(E,E)-2,4-Decadienal	0.66±0.08	4.72±0.43	n.d.	0.88±0.07	3.51±0.10	n.d.
	Sub total	306.10±11.31	1457.01±171.84	13.31±0.35	133.15±4.77	399.64±16.72	n.d.

Table 4. Continued

Compound	Palm oil			Canola oil			
	Imported	Bleached	Deodorized	Imported and then deacidified	Bleached	Deodorized	
Alcohols	1-Penten-3-ol	2.10±0.07	n.d.	n.d.	n.d.	6.08±0.53	n.d.
	1-Pentanol	1.34±0.05	10.24±2.48	0.32±0.01	2.06±0.10	7.85±0.94	n.d.
	1-Hexanol	1.01±0.12	5.15±0.48	0.23±0.03	15.07±0.35	16.65±0.11	n.d.
	2-Heptanol	n.d.	n.d.	n.d.	1.55±0.04	1.85±0.15	n.d.
	1-Heptanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.50±0.02	n.d.
	3-Octanol	n.d.	n.d.	n.d.	1.61±0.06	1.19±0.20	n.d.
	1-Octen-3-ol	0.96±0.30	n.d.	n.d.	4.79±0.12	5.47±0.27	n.d.
	1-Octanol	n.d.	3.53±0.68	n.d.	3.78±0.05	4.29±0.45	n.d.
	1-Nonanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.93±0.20	n.d.
Sub total	5.41±0.54	18.92±3.64	0.55±0.04	32.28±0.83	49.81±2.87	n.d.	
Ketones	2-Heptanone	0.51±0.04	7.34±0.53	0.47±0.12	6.73±0.01	7.86±0.04	n.d.
	2-Octanone	0.18±0.04	1.07±0.23	n.d.	11.29±0.04	8.03±0.98	n.d.
	3-Octanone	n.d.	n.d.	n.d.	4.44±0.44	3.23±0.25	n.d.
	6-Methyl-5-hepten-2-one	3.08±0.59	n.d.	n.d.	27.17±1.28	5.52±0.07	n.d.
	5-Pentyl-2(3H)-furanone	n.d.	0.96±0.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	5-Pentyl-2(5H)-furanone	n.d.	3.66±0.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2-Nonanone	n.d.	n.d.	n.d.	2.01±0.09	1.36±0.21	n.d.
	2-Decanone	n.d.	n.d.	n.d.	7.93±0.39	6.60±0.71	n.d.
	Butyrolactone	n.d.	n.d.	n.d.	17.33±0.28	n.d.	n.d.
Sub total	3.77±0.67	22.66±1.23	0.47±0.12	76.90±2.53	32.60±2.26	n.d.	
Acids	Ethanoic	6.65±1.88	18.64±1.96	1.15±0.05	74.87±0.46	7.54±0.12	0.71±0.03
	Methanoic	4.89±2.31	5.47±0.73	0.86±0.13	2.44±0.05	9.69±0.02	n.d.
	Propanoic acid	1.31±0.39	2.08±0.18	n.d.	35.66±0.02	3.34±0.08	n.d.
	2-Methylpropanoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	2.54±0.05	n.d.	n.d.
	Butanoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	147.12±2.50	0.77±0.08	n.d.
	Pentanoic acid	0.65±0.11	0.57±0.21	n.d.	9.84±0.85	1.19±0.11	n.d.
	4-Pentenoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	53.14±0.48	n.d.	n.d.
	Hexanoic acid	2.83±1.25	13.50±3.62	0.81±0.09	21.78±0.51	4.86±0.47	n.d.
	5-Hexenoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	33.41±0.22	n.d.	n.d.
	Heptanoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	2.12±0.17	0.44±0.01	n.d.
	Octanoic acid	n.d.	n.d.	n.d.	1.50±0.01	0.40±0.16	n.d.
Sub total	16.33±5.94	40.26±6.70	2.82±0.27	384.42±5.32	28.23±1.05	0.71±0.03	
Hydrocarbons	Hexane	n.d.	n.d.	n.d.	83.80±4.68	26.49±3.11	n.d.
	Octane	n.d.	3.64±1.73	n.d.	40.91±1.82	48.57±8.89	n.d.
	1-Nonene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.31±0.05	n.d.
	5,5-Dimethyl-2-ethyl-1,3-cyclopentadiene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	64.37±3.36	n.d.
	Limonene	1.10±0.04	0.64±0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Sub total	1.10±0.04	4.28±1.87	n.d.	124.71±6.50	146.74±15.41	n.d.
Esters	Ethyl butanoate	n.d.	n.d.	n.d.	13.73±0.34	5.55±0.97	n.d.
	Ethyl 4-pentenoate	n.d.	n.d.	n.d.	6.88±0.17	3.96±0.14	n.d.
	Ethyl caproate	n.d.	n.d.	n.d.	2.56±0.18	n.d.	n.d.
	Sub total	n.d.	n.d.	n.d.	23.17±0.69	9.51±1.11	n.d.
Nitriles	3-Methyl-3-butenenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	114.67±0.06	66.41±0.38	n.d.
	Hexanenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	2.94±0.06	n.d.	n.d.
	Hex-5-enenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	89.38±0.52	63.54±0.36	n.d.
	5-Methylhexanenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	20.94±0.17	13.44±0.43	n.d.
	Heptanenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	10.65±0.19	6.74±0.24	n.d.
	4-Isothiocyanato-1-butene	n.d.	n.d.	n.d.	9.95±0.11	6.60±0.03	n.d.
	Phenylpropanenitrile	n.d.	n.d.	n.d.	9.01±0.08	6.05±0.08	n.d.
Sub total	n.d.	n.d.	n.d.	257.54±1.19	162.78±1.52	n.d.	
Miscellaneous	10.69±0.69	34.12±8.64	0.37±0.04	103.79±4.82	133.40±13.77	n.d.	
Total	343.40±19.19	1577.25±193.92	17.52±0.82	1135.96±26.65	962.71±54.71	0.71±0.03	

¹⁾Mean±standard deviation²⁾Not detected

714.68, 19.62 mg/kg, 탈취 기름에서 212.31, 636.31, 12.64 mg/kg 로, 팜기름과 유사하게 탈색 공정에서 토코페롤이 더 많이 손실 되는 경향을 보였다. Ergönül과 Köseoğlu(28)는 팜기름 정제공정에서 탈취보다는 탈색 공정에서 토코페롤의 손실이 컸음을 보고 하였으나, Naz 등(29)은 해바라기씨기름의 정제 공정 중 탈취 공 정에서 토코페롤의 높은 손실을 보고하여, 토코페롤의 손실은 기 림의 종류와 정제 공정을 위한 전처리에 좌우되는 것으로 생각된다.

향 화합물

수입 팜기름, 탈색 팜기름, 탈취 팜기름의 향화합물 조성은 Table 4와 같다. 수입 팜기름의 향화합물 중 헥산알이 가장 큰 비 중을 차지하였고, 헵텐알과 2-노넨알 등 알데하이드 화합물 비중 이 높았다. 이들 화합물은 대표적인 비정상향미(off-flavor) 화합물 로 특히 감지최저농도(threshold value)가 매우 낮아(<100 ppm) 기 림의 품질 결정에 매우 중요한 것으로 보고되었다(30,31). 이외에 도 1-펜텐-3-올, 헥산올 등의 알코올, 메탄산, 에탄산, 프로판산, 헥산산 등의 카복시산도 검출되었다. 팜기름의 탈색 후 2-노넨알 과 헥산알 등 알데하이드 화합물 함량이 매우 뚜렷하게 증가하 였고, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 등 알코올 화합물, 에탄산, 헥산산 등 카복시산 화합물 함량이 많이 증가하였다. 이들 화합물은 탈 색공정 중 팜기름에 많이 함유된 올레산과 리놀레산의 산화에 의 한 결과물로 생각된다. 그러나 이후 탈취 공정에 의해 향화합물 대부분은 제거되어 수입 팜기름의 5.1% 수준으로 감소하였다.

수입 후 탈산한 카놀라기름에서도 팜기름과 비슷한 그룹의 향 화합물들이 검출되었으며 알데하이드 화합물을 제외한 각 그룹 의 화합물 총 함량이 팜기름에 비해 높은 수준으로 검출되었다. 또한 카놀라기름에서는 뷰탄산 에틸, 3-메틸-3-뷰텐나이트릴, 5-헥 센나이트릴 등 에스터와 나이트릴 화합물이 검출되어 팜기름과 차이를 보였다. 카놀라기름은 십자화과 식물인 유채꽃 씨에서 추 출한 기름으로, 씨에 함유되어 있던 글루코시놀레이트(glucosinolate) 가 미로시네이스(myrosinase)에 의해 분해되어 나이트릴 화합물을 생성하고(32) 기름 추출과정에서 중성지방질과 함께 추출되었을 것으로 사료된다. 카놀라기름을 탈색한 후 헥산알, 2-헥센알, 2-헵텐알, 2-옥텐알, 2,4-헵타다이엔알, 2-노넨알, 2-데센알 등 알데 하이드 화합물 함량이 뚜렷하게 증가하였으며, 1-펜텐-3-올, 1-펜 탄올 함량도 증가하여 탈색 중 카놀라기름의 산화를 보였다. 헥 센알은 리놀레산의 C13-과산화물, 노넨알과 2-데센알은 각각 리 놀레산과 올레산의 C9-과산화물이 분해되어 생성된다(33). 그러 나 6-메틸-5-헵텐-2-온, 뷰탄산, 뷰탄산 에틸, 3-메틸-3-뷰텐나이트 릴 등 케톤, 카복시산, 에스터, 나이트릴 화합물의 총 함량은 감 소하였다. 또한 탈색 카놀라기름에 존재하던 대부분의 향화합물 은 팜기름과 마찬가지로 탈취공정에 의해 제거되어 수입 후 탈 산한 카놀라기름의 0.01% 미만 수준으로 검출되었다.

기름의 벤조피렌 함량

팜기름과 카놀라기름의 탈색과 탈취 공정 후의 벤조피렌 함량 은 Table 5와 같다. 벤조피렌은 수입 팜기름과 수입 후 탈산한 카놀라기름에서 우리나라 식용유지 벤조피렌 허용기준치(2.0 µg/kg)(13) 미만 범위인 0.45, 0.38 µg/kg농도로 각각 검출되었으며, 탈색(각각 0.54, 0.52 µg/kg)과 탈취(각각 0.39, 0.42 µg/kg)공정에 따른 유의한 차이는 관찰되지 않았다($p>0.05$). 식물성기름은 건조 등 기름 추출 전 과정에서 PAHs에 오염 또는 생성 가능성이 보 고된 바 있지만(34), 본 결과는 팜기름과 카놀라기름이 수입된 후 본 조건 하에서의 탈색과 탈취 공정에서 벤조피렌을 부가적으로 생성시키지 않고 있음을 제시하였다.

Table 5. Benzo(a)pyrene content (µg/kg) of palm and canola oils after bleaching and deodorization

	Imported	Bleached	Deodorized
Palm oil	0.45±0.19 ^{a1)}	0.54±0.25 ^a	0.39±0.20 ^a
Canola oil	0.38±0.10 ^a	0.52±0.20 ^a	0.42±0.11 ^a

¹⁾Different letters mean significant differences in the benzo(a)pyrene contents of palm or canola oil with different treatments by Duncan's multiple range test at 5%.

요 약

수입 팜기름과 수입 후 탈산한 카놀라기름은 110°C에서 80분 동안 산성백토(1%)를 이용한 탈색과 250°C, 3 torr에서 3시간 동 안의 탈취공정을 거치면서 토코페롤 함량이 감소하였음에도 불 구하고 산값과 과산화물값의 감소와 함께 산화 관련 특성은 개 선되었으며, 탈취보다는 탈색공정에 의한 개선 효과가 높았다. 탈 취공정은 기름의 비정상 향미화합물을 대부분 제거하였으며, 고 온에서의 탈색과 탈취공정에도 불구하고 위해 화합물인 벤조피 렌 함량에 유의한 증가를 보이지 않았다. 따라서 본 결과는 국내 정제 공정에서 수입 팜기름과 카놀라기름의 품질 개선에 탈취보 디는 탈색이 큰 영향을 나타냄을 제시하였다.

References

1. Korea Customs Service. Trade statistics. Available from: <https://unipass.customs.go.kr:38030/ets/index.do>. Accessed June 06, 2017.
2. Cmolik J, Pokorny J. Physical refining of edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102: 472-486 (2000)
3. Chandrasekar V, Sampath C, Prasanna D, Regupathi I. Refining of edible oils: A critical appraisal of current and potential technologies. *Int. J. Food Sci. Tech.* 50: 13-23 (2015)
4. Roden A, Ullyot G. Quality control in edible oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1109-1111 (1984)
5. Kim HY, Chung SY, Sho YS, Park S, Lee EJ, Suh JH, Lee YD, Choi WJ, Kim JS, Eom JY, Park HO, Jin MS, Kim DS, Ha SC, Lee JO. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in cereals, pulses, potatoes, and their products. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 537-541 (2005)
6. Hu S, Woo GJ, Choi D. Determination of benzo(a)pyrene in olive oils. *Anal. Sci. Technol.* 20: 170-175 (2007)
7. World Health Organization. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. International agency for research on cancer. Available from: http://monographs.iarc.fr/eng/classification/latest_classif.php. Accessed June 06, 2017
8. Pandey MK, Mishra KK, Khanna SK, Manoj K. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81: 1131-1136 (2004)
9. Sung T, Lee J, Lee H. Benzo(a)pyrene contents in commercial vegetable oils and changes during processing of vegetable oils. *Korean J. Food Sci. Technol.* 44: 269-273 (2012)
10. Olatunji OS, Fatoki OS, Ximba BJ, Opeolu BO. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oil: Temperature effect on recovery from base hydrolysis product and health risk factor. *Food and Public Health.* 4: 23-30 (2014)
11. Pschenitzka M, Hackenberg R, Niessner R, Knopp D. Analysis of benzo(a)pyrene in vegetable oils using molecularly imprinted solid phase extraction (MISPE) coupled with enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA). *Sensors (Basel).* 14: 9720-9737 (2014)
12. AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. The American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA (1990)

13. Ministry of Food and Drug Safety. Korean Food Code. Available from http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_01.jsp. Accessed June 06, 2017
14. Reza F, Razieh N, Mitra R, Mahboobe S. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 587-592 (2008)
15. Lee S, Chung M, Kim M, Baek H, Lee S. Volatile compounds of *Elsholtzia splendens*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 339-344 (2005)
16. Van Den Dool H, Kratz DJ. A generalization of the retention index system including liner temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatogr.* 11: 463-467 (1963)
17. Lee J, Choe E. Effects of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the photooxidation of canola oil. *J. Food Sci.* 74: 481-486 (2009)
18. Low KS, Lee CK, Kong LY. Decolorisation of crude palm oil by acid-activated spent bleaching earth. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 67-73 (1998)
19. Wroniak M, Krygier K, Kaczmarczyk M. Comparison of the quality of cold pressed and virgin rapeseed oil with industrially obtained oils. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 58: 85-89 (2008)
20. Skevin D, Domijan T, Kraljic K, Kljusuric JG, Nederal S, Obranovic M. Optimization of bleaching parameters for soybean oil. *Food Technol. Biotechnol.* 50: 199-207 (2012)
21. Silva SM, Sampaio KA, Ceriani R, Verhe R, Stevens C, De Greyt W, Meirelles AJA. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Food Eng.* 118: 341-349 (2013)
22. Zschau W. Bleaching of edible fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103: 505-508 (2001)
23. Hopia A. Analysis of high molecular weight autoxidation products using high performance size exclusion chromatography. II. Changes during processing. *J. Lebensm-Wiss. Technol.* 26: 568-571 (1993)
24. Min DB, Choe E. Mechanisms and factors of edible oil oxidation. *Comp. Rev. Food Sci. Food Saf.* 6: 169-186 (2006)
25. Bachari-Saleh Z, Ezzatpanah H, Aminafshar M, Safafar H. The effect of refining process on the conjugated dienes in soybean oil. *J. Agric. Sci. Tech.* 15: 1185-1193 (2013)
26. De Greyt WF, Kellens MJ, Huyghebaert AD. Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils. *Lipids* 101: 428-432 (1999)
27. Ostrić-Matijasević B, Turkulov J, Karlović D. Quality of sunflower oil bleached during deodorization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 57: 323-325 (1980)
28. Ergönül PG, Köseoğlu O. Changes in α -, β -, γ - and δ -tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process. *CyTA-J. Food.* 12: 199-202 (2014)
29. Naz S, Sherazi STH, Talpur FN. Changes of total tocopherol and tocopherol species during sunflower oil Processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88: 127-132 (2011)
30. Reiners J, Grosch W. Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles. *J. Agric. Food Chem.* 46: 2754-2763 (1998)
31. Morales MT, Rios JJ, Aparicio R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem.* 91: 293-301 (2005)
32. Fenwick GR, Heaney RK, Mullin WJ. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 18: 123-201 (1983)
33. Frankel EN. Lipid oxidation: Mechanisms, products and biological significance. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1908-1917 (1984)
34. Pupin AM, Toledo FMC. Benzo(a)pyrene in brazilian vegetable oils. *Food Addit. Contam.* 13: 639-646 (1996)