

## 탈취온도가 옥수수기름의 이화학적 특성에 미치는 영향 제3보. 탈취온도가 옥수수기름의 *Trans* 지방산 생성에 미치는 영향

이근보 · 한명규\* · 이미숙\*\*

영미산업주식회사 연구실

\* 용인대학교 식품영양학과

\*\* 대원전문대학 식품영양과

### Effect of Deodorizing Temperature on Physicochemical Characteristics in Corn Oil Ⅲ. Effect of Deodorizing Temperature on Trans Fatty Acid Formation in Corn Oil

Keun-Bo Lee, 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

#### Abstract

It was determined the effect of deodorizing temperature on forming amount and its composition of trans fatty acids by GLC in corn oil. Trans fatty acids were detected a trace amount at the low temperature deodorizing as 240~250°C, but its amounts were showed to 0.30, 0.57, 0.64 and 0.81% at the high temperature deodorizing as 255~270°C, respectively. The isomerization phenomenon was remarkably in order that double bond number might to increase, tt and ttt type were not detected nearly, that the ct, tc, cct and tcc type were detected to the large amount, respectively.

Key words : trans fatty acid, deodorizing temperature.

#### 서 론

필수지방산(EFA)은 신체의 성장과 유지 및 각종 생리적 기능을 수행하는 물질로 동물의 체내에서는 합성되지 않거나 불충분한 양만이 합성되기 때문에 *cis*형의 polyunsaturated fatty acid(PUFA)는 반드시 식이를 통하여 섭취하여야 한다. PUFA의 *cis-trans*와 *trans-trans* 이성체는 진정한 EPA로 작용하지 못하며<sup>1)</sup>, *trans* 지방산은 EFA대사의 중요한 rate-limiting enzyme인  $\Delta 6$  desaturase의 활성을 저하시켜 지질대사를 방해하는 것으로 알려지고 있다<sup>2~4)</sup>. 대부분의 식물성 조성 지방산은 *cis*형의 이중

결합을 하고 있으나 추출·정제(탈취)과정중 일부의 *cis*형이 열 역학적으로 좀더 안정한 *trans*형으로 이성화하며<sup>5)</sup>, 마가린, 쇼트닝 등의 경화과정에서 다량의 *trans* 지방산과 conjugated 이성체가 형성되고, 또 이중결합의 위치가 이동된 기하이성체도 생성된다<sup>6~8)</sup>. 이러한 *trans* 지방산은 체내에서 혈청 cholesterol 양을 증가시켜 동맥경화를 촉진시킬 가능성이 있으며<sup>9)</sup>, 심장 cholesterol 축적과 심근경색증 유발 촉진<sup>10)</sup> 및 각종 암을 유발시킬 수 있고<sup>11~13)</sup>, 모유에 존재하는 prostaglandin 생합성을 감소시키고 뇌세포의 myelination을 감소시켜 유아에게도 좋지 못한 영향을 미칠 수 있다<sup>14)</sup>는 보고가 있었다. 이 *trans* 지

지방산의 측정방법으로는 TLC<sup>15-16)</sup>, GLC<sup>17-20)</sup>, IR<sup>21)</sup>, HPLC<sup>22)</sup> 등 각종 분석방법이 알려져 있으나 분석법에 따라 상당한 편차가 발생하는 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 GLC 분석법을 적용하여 옥수수 기름에서 이러한 *trans* 지방산의 생성경로 및 영향인자를 구체적으로 파악하여 그 실태를 규명하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 재 료

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

Table 1. Deodorizing condition of winterized corn oil

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

### 2. 방 법

각종 분석법중 GLC에 의한 분석결과가 가장 합리적인 것으로 판명되어<sup>23)</sup> 본 분석법을 채택하였으며, 시료유의 지방산 methyl ester는 Morrison 등<sup>24)</sup>의 순서에 따랐고, GLC(Hewlett-Packard, 5790A, USA)를 이용한 *trans* 지방산 함량 측정은 Lawrence 등<sup>19)</sup>의 방법에 의하였다. 즉, FID를 사용하여 glass column(2mm×6.1m)에 1.5% OV-275를 입힌 100~120mesh Chromosob PAW-DMCS로 충전하고, column의 온도는 220℃에서 헬륨 및 질소를 이동기체로 하였으며, 유속은 15~20ml/min였다. 시료 injector 및 detector의 온도는 각각 240~270℃ 및 250~300℃였으며, 시료 주입량은 예상 *trans* 지방산 함량에 따라 0.1~10μl로 하여 얻어진 표준 *trans* 지방산의 chromatogram(Fig. 1)과 비교하여 동정하였고, 각 peak의 면적은 기기에 부착된 적분계(Hewlett-Packard, 3390A, USA)로부터 각각의 중량 %를 산출하였다.

## 결과 및 고찰

식물성 기름에서 *trans* 이성체는 주로 추출 및 탈취공정에서 생성되는 것으로 알려지고 있는데<sup>5)</sup>, 탈취탑에 주입되기 이전의 탈납유는 Table 2에 나타난 바와 같이 리놀렌산에서 tcc, cct형의 *trans* 지방산이 각각 0.06, 0.04% 함유되어 있었다. 이를 240~250℃로 상대적으로 낮은 저온 탈취하였을 때는 극미량의 *trans* 지방산이 검출되었으나 탈취온도가 상승

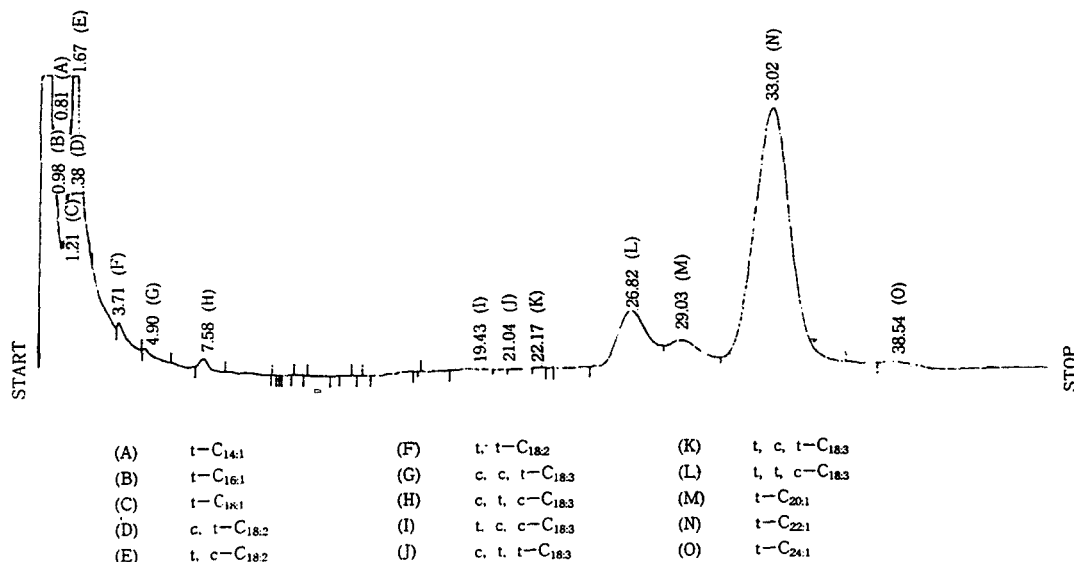


Fig. 1. Chromatogram of the standard *trans* fatty acid methyl esters by GLC.

Table 2. Changes of isomer composition of unsaturated fatty acids according to deodorizing temperature in corn oil

Deodorizing temperature (°C)	16 : 1				18 : 1				18 : 2				18 : 3				Total trans (%)				
	c	t	t	c	t	c	ct	tc	tt	t	ccc	tcc	ctc	cct	ctt	tct		tcc	tct	t	
	ratio(%)*				ratio(%)*				ratio(%)				ratio(%)								
Input**	0.05	0	0	27.24	0	0	59.01	0	0	0	0.05	0.06	0	0.04	0	0	0	0	16.67	0.10	
240	0.08	0	0	26.83	0	0	59.34	0	0	0	0.58	Tr***	0	Tr	0	0	0	0	0	Tr	0.30
245	0.12	0	0	26.74	0	0	59.27	0	0	0	0.58	Tr	0	Tr	0	0	0	0	0	Tr	0.57
250	0.12	0	0	26.72	0	0	59.01	0	0	0	0.56	Tr	0	Tr	0	0	0	0	0	Tr	0.64
255	0.13	0	0	26.73	0	0	58.90	0.01	Tr	0.20	0.27	0.08	Tr	0.06	0.11	0.04	0	0	51.79	0.30	
260	0.13	Tr	0	26.53	Tr	0	58.71	0.08	0.04	0.20	0.13	0.10	0.04	0.11	0.13	0.07	Tr	0	77.59	0.57	
265	0.13	Tr	0	26.43	0.10	0.38	58.59	0.07	0.05	0.20	0.21	0.08	0.05	0.11	0.10	0.08	Tr	0	66.67	0.64	
270	0.11	0.03	2.63	26.41	0.12	0.45	58.47	0.05	0.11	Tr	0.07	0.06	0.05	0.12	0.11	0.13	0.03	0	87.72	0.81	

\* t ratio (trans fatty acid ratio, %), \*\* Inlet : Winterized corn oil, \*\*\* Tr : Trace

할수록 그 함량이 급속히 증가하는 경향을 보였다. 즉, 255~270°C 구간에서는 탈취온도를 5°C씩 상승 시킬 때마다 그 함량이 증가하여 Fig. 2에 나타난 바와 같이 각각 0.30, 0.57, 0.64 및 0.081%를 나타내었다. 공통적으로 이중결합수가 증가할수록 이성체 형성이 두드러지게 활발하여 상대적으로 안정성이 떨어지는 현상을 보였으며, tt 및 ttt형은 거의 검출되지 않는데 비하여 ct, tc, cct 및 tcc형이 다량 검출되었다.

한편, 리놀렌산의 이성화율은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 탈취온도 250°C까지는 거의 검출되지 않았으나 255°C에서 급속히 증가하여 51.79%, 260°C에서 77.59%를 나타낸 후 265°C에서는 66.67%로 감소하였다가 270°C에서 다시 증가하여 87.72%로 최고치를 나타내었다. 이러한 현상은 일부의 cis형이 열역학적으로 좀 더 안정한 trans형으로 이성화되어 안정한 형태를 취한다는 Grandgirad 등<sup>5)</sup>의 주장과 일치하는 경향으로 볼 수 있으나 265°C에 감소한 점은 이해하기 어려운 부분이었다.

옥수수기름을 185±2°C로 24시간동안 가열처리하여 trans지방산 함량변화를 측정된 결과 최초 0.5%에서 24시간후 GLC, IR, HPLC 측정치가 각각 2.0, 3.3, 3.0%로 큰 차이를 보여 평균 2.8%를 나타낸

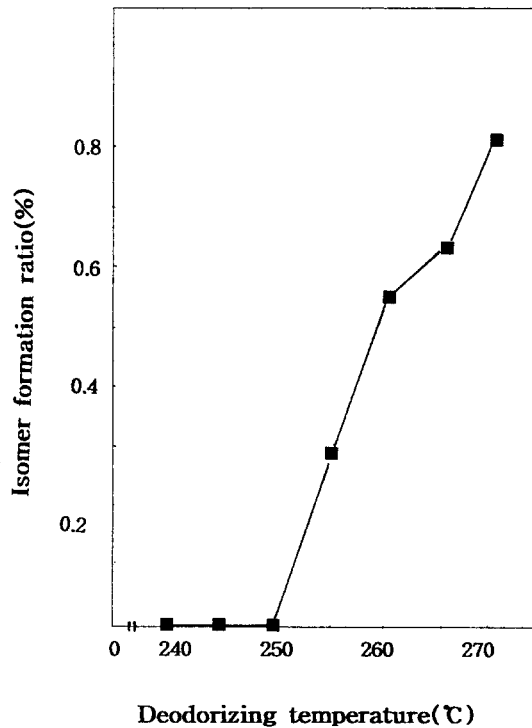


Fig. 2. Changes of isomer formation ratio according to deodorizing temperature in corn oil.

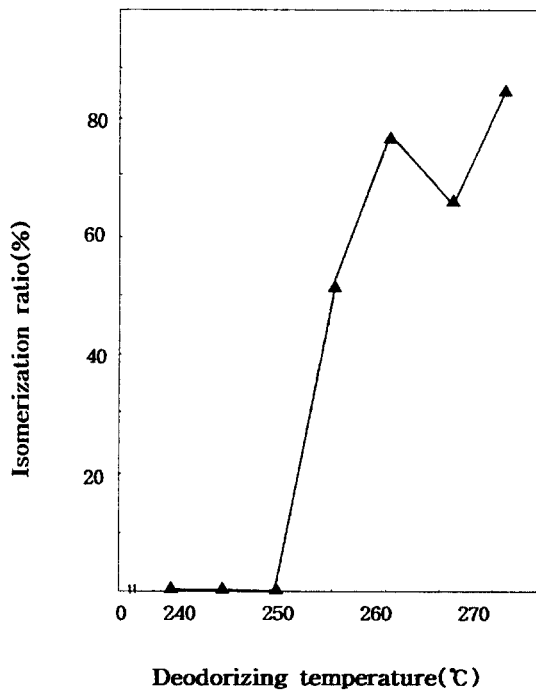


Fig. 3. Changes of isomerization ratio of linolenic acid according to deodorizing temperature in corn oil.

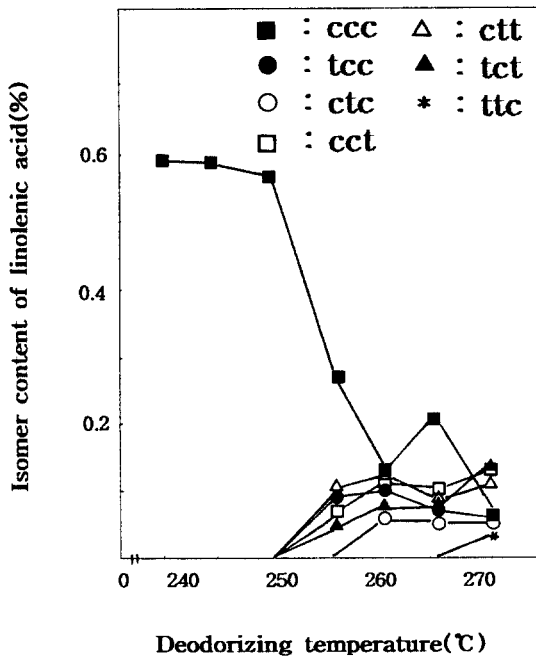


Fig. 4. Changes of isomer composition of linolenic acid according to deodorizing temperature in corn oil.

데 비하여, 동일 조건하에서 대두유 3.2%, 면실유 2.0%, 마아가린 37.2% 및 쇼트닝 21.8%와 대조적인 차이를 보였으며, 가열처리 이전의 *trans* 지방산 함량은 분석방법간 차이가 발생하지 않았다는 김의 보고<sup>23)</sup>와 거의 일치하는 경향을 보였다. 따라서 전보<sup>25)</sup>에서 지적한 바와 같이 탈취유의 이화학적 특성뿐만 아니라 각종 질병의 원인물질<sup>9-14)</sup>이 될 수 있는 *trans* 지방산 함량을 극소화하기 위하여는 가능한한 저온탈취로 최대의 효과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 요 약

옥수수기름의 탈취온도가 *trans* 지방산 생성량 및 그 구성에 미치는 영향을 GLC를 이용하여 측정하였다. 상대적으로 저온탈취인 240~250°C에서는 극미량의 *trans* 지방산만이 검출되었으나, 고온탈취인 255~270°C 구간에서는 0.30, 0.57, 0.64 및 0.81%를 나타내었다. 이성화 현상은 이중결합수가 증가할수록 두드러졌으며, tt 및 ttt형은 거의 검출되지 않는데 비하여 ct, tc, cct 및 tcc형이 다량 검출되었다. 따라서, 탈취유의 이화학적 특성과 함께 이성체 형성의 극소화는 저온탈취에 의하여 최대의 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

### 참고문헌

1. Kochhar, S. P. and Matsui, T : Essential fatty acids and *trans* contents of some oils, margarine and other food fats, *Food Chem.*, **13**, 85 (1984).
2. Robert L. Anderson : Oxidation of the geometric isomer of  $\Delta^9$ -octadecanoic acid by rat-liver mitochondria, *Biochem. Biophys. Acta.*, **144**, 68 (1967).
3. Privett, O. O., Phillips, F., Shimasaki, M., Nazawa, T. and Nickell, E. C. : Studies of effects of *trans* fatty acids in the diet on lipid metabolism in essential fatty acid deficient rats, *J. Clin.*, **30**, 100 (1977).
4. Shimp James Luther : The effects of *trans* fatty acids on essential fatty acid metabolism, *Food Sci. Technol.*, **42**, 261 (1981).
5. Grandgirad, A., Sebedio, J. L. and Fleury, J. : Geometrical isomerization of linolenic acid during heat treatment of vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1563 (1984).
6. Edward Hunter, J. and Thomas, H. Applewhite : Isomeric fatty acids in the US diet : Levels and health perspectives, *Am. J. Clin. Nutr.*, **44**, 707 (1986).

7. Kummerow F. A. : Current studies on relation of fat to health, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 255 (1974).
8. 趙英宇, 菅野道廣 : 국산 마아가린 중의 트랜스산 함량, *한국식품과학회지*, **17**, 219 (1985).
9. Moore, C. E., Roslyn B. Alfin-Slater and Lilla Aftergood : Effect of trans fatty acids on serum lecithin : Cholesterol acyltransferase in rats, *J. Nutr.*, **110**, 2284 (1980).
10. Moore, C. E. : Effects of trans fatty acids on tissue lipids and lecithin : Cholesterol acyltransferase, Health Sciences Nutrition, Dissertation Abstracts International, **40**, 215 (1979).
11. Emig, Mary Gertrude : Modification of membrane lipid composition and mixed-function oxidases in mouse liver microsomes by dietary trans fatty acids, *Chem. Biochem.*, **46**, 1033 (1985).
12. Mieke M. van den Reek, Margaret C. Craigschmidt, MS, John D. Weate and Clark, A. J. : Fat in the diets of adolescent girls with emphasis on isomeric fatty acids, *Am. J. Clin. Nutr.*, **43**, 530 (1986).
13. Sandra L. Selenskas, Margot M.1p and Clement 1p : Similarity between trans fat and saturated fat in the modification of rat mammary carcinogenesis, *Cancer Res.*, **44**, 1321 (1984).
14. Emken, E. A. : Nutrition and biochemistry of trans and positional fatty acid isomers in hydrogenated oils, *Annu. Rev. Nutr.*, **4**, 339 (1984).
15. Lund, P. and Jensen, F. : Agentation thin layer chromatographic determination of trans unsaturation in fats and oil, *Milchwissenschaft*, **37**, 645 (1982).
16. Smith, L. M., Dunkley, W. L., Frank, A. and Dairiki, T. : Measurement of trans and other isomeric unsaturated fatty acids in butter and margarine, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 257 (1978).
17. Henry, B. S. Conacher and Jagannath, R. Iyengar : Gas-liquid chromatographic determination of trans-unsaturation in fats and oils on packed columns : Effect of positional isomers, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 307 (1978).
18. Perkins, E. G., Mccarthy, T. P., O'Brien, M. A. and Kummerow, F. A. : The application of packed column gas chromatographic analysis to the determination of trans unsaturation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 279 (1977).
19. Lawrence Gildenberg and David Firestone : Gas chromatographic determination to trans unsaturation in margarine ; Collaborative study, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 46 (1985).
20. Henry, B. S. Conacher, Jagannath R. Iyengar and Joyce L. Beare-Rogers : Gas liquid chromatographic determination of trans unsaturation in fats and oils on packed columns; Preliminary studies, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **60**, 899 (1977).
21. Anita Hung and David Firestone : Comparison of two infrared methods for determination of isolated trans unsaturation in fats, oils and methyl ester derivatives, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 134 (1971).
22. Daivd Warthen, JR.J. : Separation of cis and trans isomers by reverse phase high pressure liquid chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 151 (1974).
23. 김덕숙 : 유지의 가열 및 저장에 따른 trans 지방산 생성에 관한 연구, 성신여자대학교 대학원 박사학위논문 (1990).
24. Morrison, W. R. and Smith, L. M. : Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol, *J. Lipid Res.*, **5**, 600 (1964).
25. 이근보, 홍민, 이미숙 : 탈취온도가 옥수수기름의 이화학적 특성에 미치는 영향 ; 제1보. 탈취온도가 옥수수기름의 지방산 및 triglyceride 조성에 미치는 영향, *한국식생활문화학회지*, **12**(2), 189 (1997).

---

(1997년 11월 18일 접수)