

옥수수기름의 탈납조건 확립 및 탈납부산물의 성분조성 분석

김덕숙^{1*} · 이근보²

¹서일대학 식품가공과, ²영미산업(주)

Establishment of Winterizing Conditions and Analysis of Component Composition of Winterizing By-product in Corn Oil

Duk-Sook Kim^{1*}, Keun-Bo Lee²

¹Dept. of Food Science and Technology, Seoil College, Seoul, Korea, ²Young Mi Ind. Co. Ind., Kyungkido

Abstract

Optimal winterizing condition of corn oil was cooling temperature of bleached oil from 105°C to 40°C. Then, filtering it after keeping 1~2°C by lowering the temperature gradually with treating perlite of 0.3%(w/w) amount about bleached oil and stirring. We could measure that triglyceride(TG) that extracted from lipid components from spent perlite(SP) obtained through filtration after winterizing by SACC method is major causing materials of clouding in corn oil. The result of separating TG fraction by agmentation TLC was that it classified into 4 kinds -U3, SU2, S2U, S3 type and the most were U3 type. From this, it's easy to identify cause of clouding in corn oil is TG fraction and most of them form wax materials that can observed. The results were they kept clear appearance at 0°C generally during 39.6 to 96.5 hours, especially the result of A sample that had the lowest temperature condition while they have some difference by condition of treating temperature.

Key Words : corn oil, winterizing, spent perlite, triglyceride, cold test

I. 서 론

식용유지에서 탈납(winterizing, dewaxing)공정은 액상유지에서 왁스 및 고용점을 갖는 물질(wax, saturated triglycerides 등)들을 저온에서 응결 하여 제거함으로써 좀 더 맑고 투명하며 저온에서도 잘 엉기지 않는 고 품질의 식용유를 얻기 위하여 행하는 공정이다. 따라서, 당연히 왁스성분을 비롯한 포화지방 등의 고용점 물질만이 선별적으로 제거되어야 하지만 실제로 이들 성분만을 제거하기는 어렵다. 그러나 우리나라 식품공전 (2005)에서는 단순히 냉각시험 5.5시간 이상으로만 샐러드유에 대한 규격 기준을 설정하고 있어 이에 대한 공정상의 해석이 다소 혼란을 야기시킬 수 있는 것으로 보인다. 탈납공정을 거친 샐러드유는 상대적으로 저온에서도 맑고 투명할 뿐만 아니라 일반적으로 발연점(smoke point)이 높은 등 많은 이점을 가질 수 있으나 저온 숙성을 요하는 공정특성상 제조 경비가 상승하고 공정조건이 까다로울 뿐만 아니라 공정 손실이 발생하기 때문에 과거에는 해바라기유, 면실유 등에서만 특징적으로 행하였다(Lee KB 1998; Turkulov' JD 1986). 종전 탈납공정은 단순히 clouding을 형성하는 물질이 무엇이냐에 집중되어 왔다. 이는 상대적으로 좀 더

맑고 투명한 식용유를 얻어 발연점 등을 상승시키고 외관을 중시하는 소비경향에 편중한 일부의 현상으로 판단된다. 그 처리공정은 과거에는 batch type으로 침전분리법에 의하여 탈납공정을 거치는 관계로 일정한 품질의 제품 생산에 한계가 있었으며, 부산물의 재활용 등에 관한 관심이 거의 없었다. 그러나 최근에는 연속식 설비에 의한 탈납공정이 실시되면서 폐페라이트의 재활용 방안 즉, 사료자원 및 화장품 원료로의 활용방안이 검토되고 있다. 그러나 문제는 부산물의 정확한 성분조성이 규명되지 못한 관계로 실시에는 많은 문제점이 도사리고 있다. 이의 확실한 성분조성이 밝혀지면 그 동안 여러 연구자들에 의하여 확립된 바 있는 각종 유기 용매추출법, 진공농축법 등을 활용하여 성분의 변화가 거의 초래되지 않는 수준에서의 특정성분 분리, 정제 및 재활용 방안의 확립이 가능할 것으로 판단된다. 옥수수기름의 경우 이 공정에서 제거되는 물질은 대부분이 triglycerides인 것으로 밝혀진 바 있는데, 함께 제거되는 왁스물질 등은 식품용뿐만 아니라 화장품의 원료물질로도 유용할 것으로 판단되어 이의 회수 및 재사용이 요구된다. 또한, 과거 마가린, 쇼트닝 등의 제조공정에서는 대부분 대두유 등을 경화 하여 물성을 조절하였으나 이 경화공정에서 trans 지방산이 다량 생성(Nazir J

* 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 : 82-2-490-7456 E-mail : dskim@seoil.ac.kr

1976; Smith LM 1978)되고, 이 물질이 건강상 유해 (Moore CE 1980; Emken EA 1984)하다는 사실이 밝혀지면서 이제는 대부분 palm stearin과 다른 액상유를 이용한 단순 배합에 의한 물성조절이 시도되고 있는 실정이다. 따라서, 탈납부산물로부터 회수한 기름성분을 이들의 제조에 사용하는 방안도 고려해 볼 수 있을 것이다. 또한, 본 공정에서 혼탁유발 물질만을 선택적으로 선별하여 제거하므로서 공정손실율을 극소화하여 상대적으로 탈납유 회수율을 증대시키는 방안이 동시에 확립될 수 있을 것으로 기대된다.

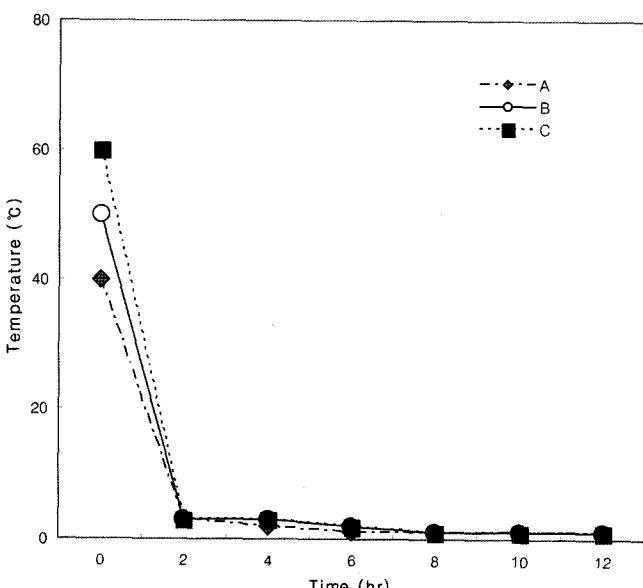
II. 재료 및 방법

1. 재료

옥수수 탈색유는 옥수수배아로부터 착유-추출공정을 통하여 얻어진 원유를 사용하여 영미산업(주)에서 탈검-탈산-탈색공정을 거친 공정유를 제공 받아 사용하였다. 탈납공정에서 여과조제로 사용한 퍼라이트(perlite)는 식품첨가물용으로 (주)삼손 제품을 사용하였다. 유기용매 등 분석용 시약은 전량 특급시약을 사용하였다.

2. 옥수수기름의 탈납

105°C의 탈색유를 Laboratory cooler(Adventec, LC-250H, Japan)를 이용하여 40°C, 50°C, 60°C로 온도를 낮춘 다음 여기에 0.3%(w/w)의 퍼라이트를 투입하고 급격히 온도를 낮추었다. 이때의 온도조건은 <Figure 1>에 나타낸 바와 같이 4시간 후 1~5°C, 6시간 후 1~3°C로 조절한 후 이 온도를 그대로 유지하여 12시간 후 여과하였다. 여과는 소형 여과기(filter press, DK-382, Dongkwang



<Figure 1> Temperature curve for winterizing process of bleached corn oil.

Oil Press, Korea)를 이용하였으며, 여기서 얻어진 퍼라이트를 분석용 시료로 활용하였다. 이를 이용한 각종 성분의 분석과정은 <Figure 2>에 나타낸 바와 같다.

3. 퍼라이트로부터 지방질 성분의 추출 및 회수

페라이트에 10배량의 chloroform/MeOH(1:1, v/v) 혼합용매를 24시간 동안 진탕한 후 여과하고 진공감압농축하여 지방질 성분을 얻었다.

4. 지방질 성분의 분석

(1) Triglyceride 획분의 분리 및 지방산 조성

분리된 지방질 성분으로부터 triglyceride(TG) 획분의 분리는 Rouser 등(1967)의 방법에 따라 silicic acid column chromatography(SACC)로 분리하였다. 즉, silicic acid(Bio-Red HA-325 mesh, Bio-Red, Richmond, CA, USA) 11.7 g을 직경 2.5 cm의 유리관에 충전하고 지방질 시료 200 mg을 5 mL의 n-hexane-diethyl ether(95:5, v/v) 혼합용매에 녹여 주입한 후 질소가스로 3 mL/min의 속도로 흘리 내리도록 압력을 조절하면서 혼합용매 100 mL로 용리하였다. 분리된 TG획분은 진공감압농축기로 용매를 제거한 후 중량법에 의하여 그 함량을 정량하였다. 이의 지방산 조성은 기체크로마토그라피(GC)에 의하여 분리 정량하였다.

(2) Triglyceride 획분의 조성

SACC에 의하여 분리한 TG획분은 agmentation TLC에 의하여 Lee(1989)의 방법에 따라 그 조성을 각각 분별 확인하였다. 즉, TG 획분을 3% AgNO₃ (w/w)를 함유한 silica gel G(E. Merk)로 0.50 mm의 얇은 막을 입힌 유리판에 spotting한 후 petroleum ether-acetone(100:4, v/v)의 전개용매로 전개하고, 40% 황산용액을 도포한 후 탄화시켜 표준 TG의 R_f값과 비교하여 동정하였다. 표준 TG로는 Supelco(Bellefonte, PA, USA)의 tripalmitin(S₃), trisrearin(S₃), 2-oleodipal-mitin(S₂U), 2-oleodistearin(S₂U), 1-srearendiolein(SU₂), 1-palmitodilinolein(SU₂), triolein(U₃) 및 trilinolein(U₃)을 사용하였다.

5. 탈납유의 냉각시험

탈납유에 대한 냉각시험은 Laboratory cooler를 이용하여 AOCS Cc 11-53법(1989)에 의하여 측정하였다.

6. 분리된 triglyceride 획분에 함유된 왁스물질의 형성량

SACC에 의하여 분리한 TG획분을 Laboratory cooler에서 0°C를 유지하며 24시간 동안 정치하였다. 이 후 여과지로 여과하여 걸려진 왁스물질을 diethyl ether-MeOH(1:1, v/v) 혼합용매로 녹인 다음 용매를 제거하고

왁스물질을 정량하였다.

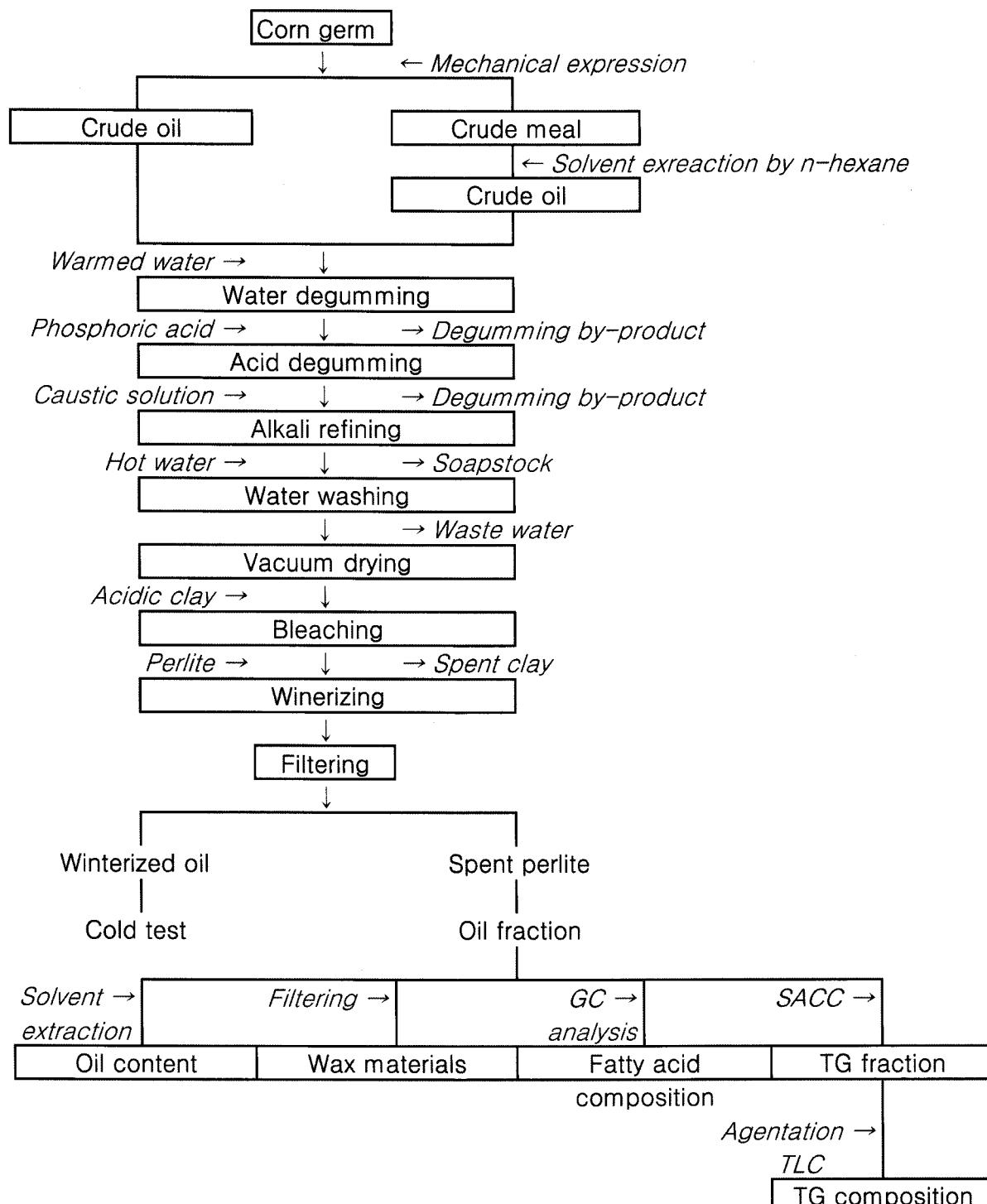
7. 통계처리

본 연구에서 얻어진 데이터는 SPSS통계 프로그램 (version 10.0)을 이용하여 분석하였으며, 처리의 결과는 평균 표준편차로써 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 탈납조건의 설정 및 처리결과 분석

옥수수기름 원유로부터 <Figure 2>에 나타낸 바와 같은 탈검-탈산-탈색공정을 거쳐 얻어진 탈색유의 온도는 105 °C였다.



<Figure 2> Flowsheet of manufacturing process of corn oil from corn germ and component analysis through oil extraction from spent perlite.

<Table 1> Relationship between recovery amount of spent perlite and oil content in spent perlite according to temperature conditions in winterizing process

	A	B	C
Recovery amount of spent perlite (w/w,%)	0.68±0.13	0.83±0.19	0.52±0.08
Oil content in spent perlite (w/w,%)	56.09±3.27	63.74±4.85	41.52±2.63

<Table 2> Result of cold test of winterized corn oil obtained at different temperature condition

	A	B	C
Cold test (hr)	96.5±3.2	57.4±1.4	39.6±1.5

이를 40°C, 50°C, 60°C로 냉각하고 여기에 탈색유 대비 0.3%(w/w)의 퍼라이트를 투입하여 교반하며 점진적으로 온도를 낮추어 1~2°C를 유지하여 12시간이 경과한 후 이를 여과하여 폐퍼라이트(spent perlite, SP)를 얻었다. 처리온도 조건에 따라 차등화한 A, B, C 3개의 시료군에서 이 SP의 획득량은 <Table 1>에서 나타낸 바와 같이 각각 0.68%, 0.53%, 0.50%로 나타났다. 여기서 상대적으로 처리온도가 가장 낮은 A의 경우 가장 높은 SP 획득량을 보이는 것으로 나타났다. 이와 함께 각각의 조건에서 얻어진 SP에 함유된 기름함량을 측정한 결과는 각각 56.09%, 63.74% 및 41.52%였다. 이 결과로부터 탈납효과가 동일할 경우 SP의 발생량은 가장 낮고 이에 함유된 기름함량이 가장 높은 것이 상대적으로 탈납유의 수율증대에 유리한 것으로 판단할 수 있다. 이에 따라 가장 적합한 탈납온도 조건을 확립하기 위하여 각각의 처리조건에 따라 얻어진 탈납유에 대한 냉각시험을 실시한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

즉, A, B, C처리군에서 각각 96.5 시간, 57.4 시간 및 39.6 시간을 나타내어 A의 처리조건에서 얻어진 탈납유의 탈납효율이 가장 우수한 것으로 나타났다. 결론적으로 옥수수기름의 적정 탈납조건은 초기 투입온도 40°C, 2 시간 후 8°C, 6 시간 이후부터는 3°C를 유지하여 12 시간 경과 후 여과하여 약 100시간에 이르는 냉각시험 결과를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다. 따라서, 5.5 시간 이상으로 규정하고 있는 식품공전(2005) 규격을 모두 만족하였으며, 특히 온도조건이 가장 낮았던 A 시료에서 가장 우수한 결과를 나타내었다.

2. Triglyceride 획분의 지방산 조성

저온하에서 12 시간 동안 settling하여 탈납이 완료된 후 얻어진 SP에 10 배량의 chloroform/MeOH(1:1, v/v) 혼합용매를 투입하고 24시간 동안 진탕한 후 여과 및 진공감압농축하여 지방질 성분을 얻었다. 이 지방질 성분으로부터 SACC법에 의하여 분리한 triglyceride(TG) 함량은

<Table 3> Triglyceride fractions content separated by SACC method from spent perlite at different winterizing temperature condition

TG fraction content (w/w,%)	A	B	C
89.6±5.8	76.3±3.9	72.4±4.5	

<Table 4> Fatty acid composition of triglyceride fractions separated by SACC method from spent perlite at different winterizing temperature condition

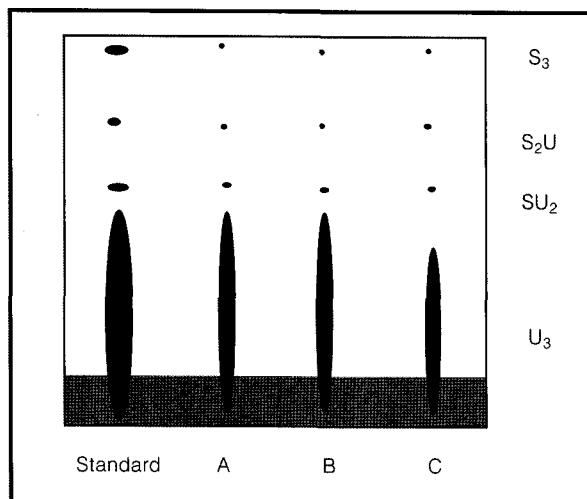
Fatty acid	A	B	C
Myristic acid	0.03	0.04	0.05
Palmitic acid	11.05	11.13	11.33
Palmitoleic acid	0.14	0.11	0.09
Stearic acid	2.10	2.19	2.23
Oleic acid	26.58	26.52	26.48
Linoleic acid	58.63	58.58	58.43
Linolenic acid	0.57	0.54	0.52
Arachidic acid	0.45	0.45	0.45
Eicosenoic acid	0.45	0.44	0.42
Total saturated (%)	13.18	13.36	13.61
Total unsaturated (%)	86.82	86.64	86.39

<Table 3>에 나타낸 바와 같다. 즉, A, B, C 시료에서 각각 89.6%, 76.3% 및 72.4%의 TG 성분이 얻어졌다. 이로부터 옥수수기름에서 혼탁을 유발하는 주요 성분은 TG라는 것을 쉽게 확인할 수 있었다.

한편, GC를 이용하여 이 TG의 지방산 조성을 측정한 결과는 <Table 4>에 나타낸 바와 같다. 즉, 3 종의 시료에서 부분적인 차이는 있었으나 옥수수기름의 TG를 구성하고 있는 주요 지방산은 포화지방산인 팔미트산, 불포화지방산인 올레산 및 리놀레산임을 쉽게 확인할 수 있었다. 여기서, 냉각시험 결과, SP 발생량, SP에 함유된 지방질 성분 함량 등을 종합적으로 고려해 보았다. 즉, 전체적으로 탈납효율이 우수하고 SP 발생량이 적어 탈납유 수율을 증대시킬 수 있는 조건인 것으로 확인된 A의 조건에서 얻어진 탈납유의 지방산 조성에서 상대적으로 포화지방산 함량이 낮고, 불포화지방산 함량이 높은 상관관계를 확인할 수 있었다.

3. Agentation TLC 결과

SACC에 의하여 분리한 TG획분을 agentation TLC에 의하여 분리한 결과는 <Figure 3>에 나타낸 바와 같다. 즉, A, B, C 3 종의 시료에서 공통적으로 U₃, SU₂, S₂U, S₃형 TG획분 4 종이 분리 되었으며, 대부분이 U₃형이었다. 이러한 결과로부터 옥수수기름에서 혼탁을 유발하는 주요 원인물질은 TG이며, 이 TG의 대부분이 글리세롤에 3 개의 불포화지방산이 에스테르 결합으로 형성된 U₃형이라는 것을 확인할 수 있었다. S₃형 TG획분도 3 종의 시료에서 모두 검출되었으나 그 양이 미미하였으며, 이러한 현상은 <Table 4>에서 나타낸 바와 같이 그 지방산 조성에서 포화지방산 함량이 약 13%선이었고, 상대적으로 불



<Figure 3> Agitation thin layer chromatogram of triglycerides separated by silicic acid column chromatography from wax materials.

포화지방산 함량이 86% 이상을 차지한 것과 깊은 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Lee 등(1997)의 연구결과와 거의 일치하는 경향이 있다.

4. 분리된 triglyceride 획분에 함유된 왁스물질의 형성량
SACC에 의하여 분리한 TG획분에 함유된 왁스물질의 형성량을 측정한 결과는 <Table 5>에 나타낸 바와 같다. 즉, A, B, C 시료에서 각각 75.3%, 49.8% 및 29.9%의 왁스물질이 정량되었다. 이는 곧 옥수수기름에서 혼탁을 유발하는 원인물질은 TG획분이며, 이 TG획분이 대부분 육안으로 관측되는 왁스물질을 형성함을 쉽게 확인할 수 있었다. 옥수수기름은 옥수수의 품종, 재배조건 등에 따라 차이는 있으나 일반적으로 옥수수 배아로부터 얻은 원유는 93~96%의 중성지방질(주로 triglycerides), 2~4%의 유리지방산, 1~2%의 인지방질과 스테롤, 0.05~0.10%의 왁스, 극소량의 색소(주로 carotenoids로 0.0005~0.0015%)로 구성되어 이는 것으로 알려지고 있다 (Anderson RA 1970).

Table 5. Wax materials content in triglyceride fractions separated by SACC method from spent perlite at different winterizing temperature condition

	A	B	C
Wax materials (w/w,%)	75.3±1.2	49.8±0.9	29.9±0.8

5. 폐퍼라이트의 재활용방안

탈납공정에서의 온도조건에 따라 차이는 있었으나 <Table 1>에서 나타낸 바와 같이 SP의 발생량은 0.50~0.68%였고, 이에 함유된 기름성분의 함량은 41.52~63.74%였다. 따라서, 탈색유 대비 0.21~0.43%의 기름성분이 SP에 함유되어 폐기처분 된다는 결론이다. 여기서, SP에 함유된 이 기름성분은 대부분이 TG, 왁스물질 임을

감안할 때, 이는 충분한 재활용 가치가 있을 것으로 판단된다. 즉, 마가린, 쇼트닝의 원료로 사용하던 대두경화유 또는 palm stearin의 대체용 유지로의 사용이 가능할 것이다. 이는 단순히 자원재활용의 차원뿐만 아니라 대두경화유의 과다한 trans 지방함량(Saguy I 2003) 및 palm stearin의 높은 포화도를 해결할 수 있는 대안으로서의 가치가 충분하다. 또한, 사과, 수박 등의 신선한 과일의 표면에 코팅처리하여 수분의 증발을 방지하는 용도, 피부보습제 등의 화장품공업에 원료로 활용하는 방안, 각종 성분검사를 통한 사료자원으로의 재활용 방안 등 다양한 가능성 이 있을 것으로 판단된다.

IV. 요 약

옥수수기름의 적정 탈납조건은 105°C의 탈색유를 40°C로 냉각하고, 여기에 탈색유 대비 0.3%(w/w)의 폐퍼라이트를 투입하여 교반하며 점진적으로 온도를 낮추어 1~2°C를 유지하여 12 시간이 경과한 후 이를 여과하는 방법이었다. 탈납 후 여과하여 얻어진 폐퍼라이트(spent perlite, SP)로부터 지방질 성분을 얻고 이로부터 SACC법에 의하여 89.6%의 triglyceride(TG) 획분을 얻어 이 물질이 옥수수기름의 주요 혼탁유발 물질임을 확인할 수 있었다. TG획분을 agitation TLC에 의하여 분리한 결과 U3, SU2, S2U, S3형 TG획분 4종이 분리되었으며, 대부분이 U3 형이었다. 이로부터 옥수수기름에서 혼탁을 유발하는 원인물질은 TG획분이며, 이 TG획분이 대부분 육안으로 관측되는 왁스물질을 형성함을 쉽게 확인할 수 있었다. 탈납유에 대한 냉각시험 결과는 냉각온도 처리조건에 따라 약간의 편차는 있었으나 전체적으로 0°C에서 39.6~96.5 시간 동안 맑고 투명한 상태를 유지하였고, 특히 온도조건이 가장 낮았던 A 시료에서 가장 우수한 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 서일대학 학술연구비 지원에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

■ 참고문헌

- American Oil Chemists' Society. 1989. Official Method and Recommended Practices of AOCS, 4th. ed.
- Anderson, RA. 1970. "Corn:Culture, processing and products". AVI Publishing Co, Westport, Connecticut
- Emken, EA. 1984. Nutrition and biochemistry of trans and positional fatty acid isomers in hydrogenated oils. *Annu. Rev. Nutr.*, 4(2):339-345
- Korea Food Industrial Association. 2005. Food Codex, p.259
- Lee, KB, Han, MK and 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, Hong, M, Han, MK and 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. 1989. Effect of wax content and temperature on the appearance of turbidity in corn germ oil. Thesis of master degree in Dongguk University, Seoul, Korea
- Moore, CE, Roslyn B. Alfin-slater and Lilla A. 1980. Effects of trans fatty acids on serum lecithin ; cholesterol acyltransferase in rats. *J. Nutr.*, 110(6):2284-2289
- Nazir, J, Moorecroft, J and Mishkel, MA. 1976. Fatty acid composition of margarines, *Am. J. Clin. Nutr.*, 29(3):331-335
- Rouser, G, Kritchervsky, G, Simon, M and Nelson, GJ. 1967. Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipids*, 2(1):37-42
- Saguy, I. and Dana, D. 2003. Integrated approach to deep fat frying : engineering, nutrition, health and consumer aspects. *J. Food Engineering*, 56(1):143-152
- Smith, LM, Dunkley, WL, Frank, Aand Dairiki, T. 1978. Measurement of trans and other isomeric unsaturated fatty acids in butter and margarine. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55(2):257-260
- Turkulov', J, Dlmlc, E, Karlovic, DJ and Vuksa, V. 1986. The effect of temperature and wax content on the appearance of turbidity in sunflowerseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(3):1360-1364

(2007년 9월 4일 접수, 2007년 10월 19일 채택)