

탈취온도가 옥수수기름의 이화학적 특성에 미치는 영향 제4보. 탈취온도가 옥수수기름의 휘발성 냄새성분 변화에 미치는 영향

이근보 · 한명규* · 이미숙**

영미산업주식회사 연구실, * 용인대학교 식품영양학과

** 대원공과대학 식품영양과

Effect of Deodorizing Temperature on Physicochemical Characteristics in Corn Oil

IV. Effect of Deodorizing Temperature on Volatile Flavor Component Composition 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 Technical College, Jaechun

Abstract

We carried out separation and quantitation of flavor components by GC about essential oils extracted from deodorized corn oil at the different deodorizing temperature. Flavor components were detected total 16 kinds included aldehydes of 8 kinds, major components were propane, pentane, hexanal etc. These major components content was about 70~75% of the total flavor components. According to rise of deodorizing temperature, both ethane and aldehydes of 8 kinds content were in proportion to increase, but propane, pentane, hexane, octan, pentyl furan content were decreased by contraries, respectively.

On the other hand, total flavor component content was appeared the lowest level at 245°C treating group, aldehydes content was in proportion to increase according to rise of deodorizing temperature. These phenomenons consider that the undesirable reactions such as partial auto-oxidation, degradation, polymerization and hydrolysis etc. by effecting factors of stripping steam and vacuum degree. Conclusively, deodorizing temperature under high temperature was undesirable for the minimization of off-flavor materials.

Key words : corn oil, flavor component, aldehyde, deodorizing temperature.

서 론

탈취공정은 식용유지 정제의 마지막 단계로 탈산-탈색공정에서도 제거되지 않고 잔류하는 유리지방산, 과산화물, 휘발성 색소, 이취물질(aldehydes, ketones 등) 등의 제거를 통하여 무미·무취하고 안정성이 향상된 식용유지를 얻게 되는 가장 중요한 공정의 하나로 정제유의 품질을 좌우하는 절대적인 공정이

다. 여기서 중요한 변수는 유리지방산 함량과 다른 제거대상물질의 기압, 탈취온도, 제거물질의 농도, 절대압력(진공도), oil 단위당 stripping steam의 사용량 및 혼합정도, 원료유와 제품의 성분조성, 탈취시간 등을 들 수 있다¹⁻²⁾. 따라서, 유종, 원료유의 성상, 최종 제품의 요망 품질상태 등에 따라 그 조건을 차별화 하여야 하며³⁾, 이들의 상관관계는 일반적으로 아래의 Raoult's and Dalton's Laws⁴⁾에 의하여 결정된다.

$$S = \frac{PO}{EPA} \left(\ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

- S : Moles of stripping steam
- O : Moles of oil
- P : Vapor pressure of the FFA
- V₁ : Initial number of moles of FFA
- V₂ : Final number of moles of FFA
- E : Vaporization efficiency of the steam
- A : Activity coefficient
- P : Total system pressure

한편, 식용유에서의 flavor는 식품의 roasting, frying, baking 등의 조리나 가공과정 중에 생성되거나 효소적 반응, 미생물 발효 등에 의하여 전구체로부터 생성되기도 하는데, 대부분의 flavor 화합물들은 안정성이 낮고 휘발성이 크기 때문에 저장중 증발되거나 자동산화, 중합, 분해, 가수분해 등의 화학반응을 통하여 불쾌취를 생성시키는 경우도 있으며, 일반적으로 flavor 화합물은 친유성으로 분자량 20~250, 비점 20~300℃ 정도의 물질들로 1~100ppb 범위에서 그 풍미가 감지되는데 Duppy 등⁵⁾은 옥수수기름의 휘발성 물질을 direct GC에 의하여 10ppb 농도에서 검출할 수 있었다고 보고한 바 있다. Duppy^{6,7)}와 Raghavan 등⁸⁾은 식물성 기름의 flavor를 측정하기 위하여 capillary gas chromatographic headspace 기법을 창안하였으며, Snyder 등^{9,10)}과 Selke 등¹¹⁾은 capillary GC method(direct injection, dynamic headspace, static headspace)를 이용하여 식물성 기름의 산화적 열화에 의하여 생성된 휘발성 물질을 분석하였다. 또한, Merritt 등¹²⁾과 Issenberg 등¹³⁾은 combined GC-MS가 휘발성 물질을 분리 확인하는데 효과적인 방법이라고 제안하기도 하였다. 이러한 식용유지 분야에서의 flavor성분 분석을 통한 연구는 과거 단순 식용유지에만 주로 적용되어 왔으나 최근 들어서는 2차 가공식품 특히, 라면의 저장중 flavor화합물 변화¹⁴⁾ 및 hexanal에 의한 저장성 예측¹⁵⁾ 등 그 응용범위를 넓혀가고 있는 실정이다. 이에 옥수수기름에서 탈취온도가 flavor성분 조성 및 함량변화에 미치는 영향을 고찰하여 옥수수기름의 품질향상 및 저장성 예측의 기초 자료로 활용하고자 본 연구는 시도하였다.

재료 및 방법

1. 재 료
전보¹⁶⁾와 동일

2. 방 법

탈취온도를 상이하게 처리하여 얻어진 옥수수 기름에 대한 휘발성 냄새 성분의 분석은 시료유로부터 정유(essential oil)를 얻은 다음 GC를 이용하여 각 성분을 분리 정량하였다. 즉, 시료유로부터 정유 추출 시 시료의 전처리는 Schultz 등¹⁷⁾의 방법에 따라 시료유 500g에 증류수 3ℓ를 가하여 waring blender(Sun-Mi Technol. Co., 300rpm)로 2분간 3회에 걸쳐 마쇄한 다음 5ℓ 플라스크에 넣고 개량된 SDE(Linkens-Nikens type simultaneous steam distillation and extraction apparatus)를 사용하여 2시간 동안 추출하였다. 추출용매로는 n-pentane(glass-distilled n-pentane) : diethyl ether(1:1, V/V) 100ml를 사용하였으며, 냉각수의 온도는 0℃를 계속 유지하였다. 이때 냉각수의 온도조절은 수욕중에 Laboratory cooler(Advantec, LC-250 H, Japan)를 장치하여 0℃를 유지하였으며, 전기모터를 이용한 순환 냉각수로 연속적으로 사용하였다. 추출물은 무수 Na₂S₂O₃로 탈수시키고 Spinning band distillation apparatus(Kontes CO., Vineland, New Jersey)를 이용하여 농축시킨 다음 Vigreux column(300mm)으로 질소기류 하에서 잔여용매를 제거하고 정유를 얻어 정량하였다. 한편 정유의 휘발성 물질 함량은 조 등¹⁸⁾의 방법에 따라 정유를 n-pentane : dichloromethane (2:1, V/V) 혼합용매에 용해시킨 후 GC분석용 시료로 사용하였으며, 이때, GC의 분석조건은 Table 1과 같았다. 즉, column은 BP-10 fused silica capillary column (0.32mm×30mm) 이었으며, column 온도는 50℃에서 230℃까지 분당 2℃의 속도로 승온하였고, injector 및 detector 온도는 250℃ 및 270℃, 질소

Table 1. Operating conditions for GC analysis of volatile flavor components

Gas chromatography	5790A, Hewlett-Packard
Column	BP-10 fused silica capillary column(0.32mm×30mm)
Carrier gas	N ₂ , 2.0 ml/min.
Column temperature	From 50℃ to 230℃ (+2℃/min.)
Injector temp.	250℃
Detector temp.	270℃

가스는 2.0ml/min으로 하고, 시료 주입량은 0.5 μ l를 split mode (split ratio = 50 : 1)로 하였다. 분리된 각 peak의 동정은 표준물질의 RT와 비교 확인하였으며, 각 성분의 표준품은 IFF(International Flavor and Fragrance, U.S.A.), Takasago 향료(Japan), Fluka (Switzerland), Tokyo Kasei (Japan)에서 구입한 표준품을 사용하였다. 각 휘발성 물질의 함량 (W/W, ppm)은 정유 획득량에 각 peak 면적 (%)을 곱하여 산출하였으며, 표준품의 chromatogram은 Fig. 1에 나타낸 바와 같았다.

결과 및 고찰

옥수수기름(corn salad oil)으로 부터 정유성분을 추출하여 이의 flavor성분을 GC로 분리 정량한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같이 aldehydes 8종을 포함하여 총 16종이었으며, 주요 성분은 propane, pentane, hexanal 등으로 이들의 전체의 70~75%를 차지하였다. 탈취온도가 상승할수록 ethane 및 8종의 aldehydes 성분함량이 점진적인 증가경향을 보인 반면, propane, pentane, hexane, octane, pentyl furan 함량은 감소현상을 뚜렷이 나타내어 Snyder 등¹⁰⁾의 보고와 차이를 보였고, UNK I, II 함량은 탈취온도 변화에 따른 정의 상관관계가 성립되지 않

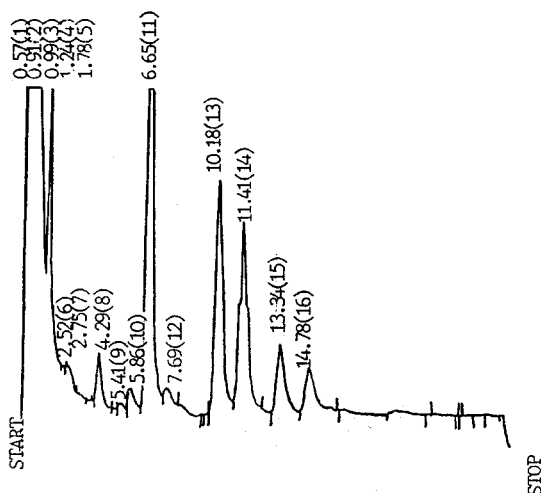


Fig. 1. Gas chromatogram of standard volatile flavor components in corn salad oil.

- | | | |
|----------------------------------|-------------------|--------------|
| (1) Ethane | (2) Propane | (3) Propenal |
| (4) Pentane | (5) Hexane | (6) Pentanal |
| (7) Hexanal | (8) Octane | (9) Heptanal |
| (10) trans-2-Heptenal | (11) Pentyl furan | |
| (12) UNK-I | (13) Octenal | (14) Nonanal |
| (15) trans, trans-2,4-Decadienal | (16) UNK-II | |

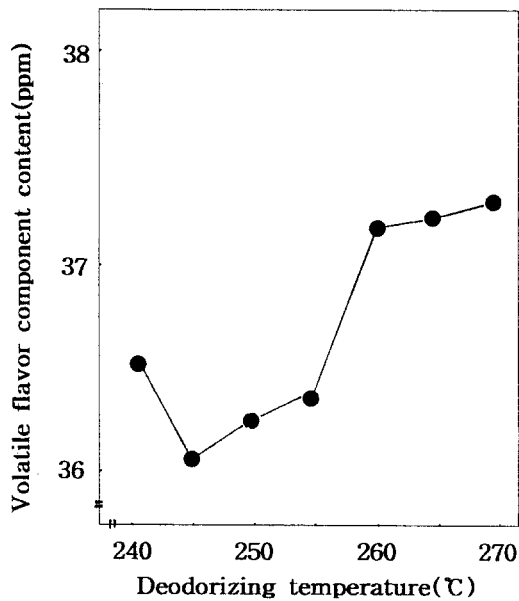
는 양적 변화양상을 나타내었다. 이러한 결과는 탈취 공정을 거치지 않은 옥수수기름(corn oil)으로부터 capillary GC를 이용하여 flavor성분을 분석한 결과 propane, pentane, propenal, hexanal, octane 등을 측정할 수 있었고, 60 $^{\circ}$ C에서 8일간 저장한 후에는 pentane, hexanal이 크게 증가하였다는 Snyder 등¹⁰⁾의 연구결과와 다소 차이를 보였다. 이는 본 실험에서 시료로 사용한 옥수수기름은 winterizing 공정을 거친 corn salad oil인데 비하여 이들은 이 공정을 거치지 않은 일반 옥수수기름(corn oil)으로 제조공정 상 차이가 있었을 뿐만 아니라 상호간의 분석조건이 판이한 등의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

상대적으로 Snyder 등⁹⁾, Selke 등¹¹⁾과 Warner 등¹⁹⁾은 대두유의 POV가 2~13mg/kg oil일 때 생성되는 주요 flavor성분은 pentane, hexanal, 2-heptenal, 2,4-heptadienal, 2,4-decadienal이었으며, 특히, linoleate와 linoleate hydroperoxides의 휘발성 가열 분해물인 pentane, 2,4-heptadienal, 2,4-decadienal은 유지의 품질저하에 가장 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 또한, 옥수수기름을 튀김유로 사용한 결과 무려 93종의 flavor화합물이 분리되는데, 이중 1-pentanol, 1-heptanol, 3-octanol, 1-octen-3-ol, pentanal, hexanal, nonanal, 2-heptenal, 2-octenal, 2-nonenal, 2-decenal, 2,6-nonadienal, 3-nonen-2-one, hexanoic acid가 주된 산화생성물 이었다고 보고하였다^{20,21)}. 이에 비하여 대두유에 경우에는 pentane, hexanal, 2-heptenal, 2-decenal, 2,4-heptadienal, 2,4-decadienal, acrolein, 1-pentene-3-ol, 2-pentene, pentanal, 2-hexanal, 2-heptenal, 2-octenal이 주된 flavor 화합물인 것으로 밝혀진 바 있다¹¹⁾.

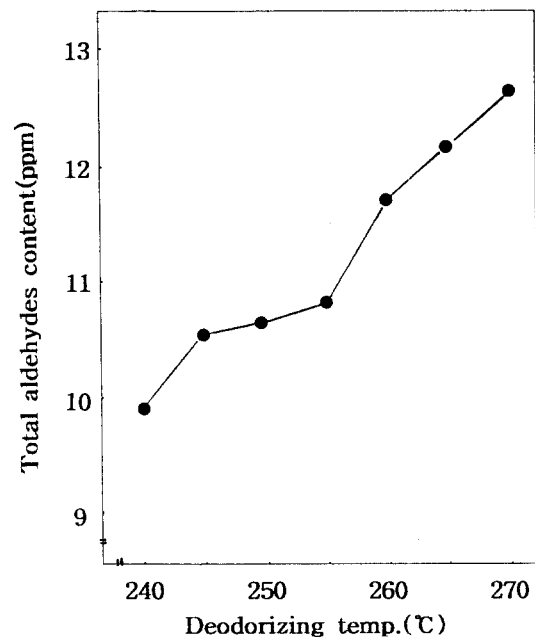
한편, 총 flavor성분 함량의 변화는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 탈취온도 240~270 $^{\circ}$ C 구간에서 각각 36.53, 36.07, 36.25, 36.37, 37.21, 37.28, 37.39ppm으로 245 $^{\circ}$ C처리군에서 가장 낮은 값을 보여 전보¹⁶⁾에서의 이화학적 항수 변화와는 일치하지 않는 특이한 변화양상을 나타내었다. 일반적으로 식용유지에서 바람직하지 못한 이취 (off-flavor or odor) 성분으로 지목되고 있는 aldehydes⁹⁾ 함량의 탈취온도별 변화를 살펴본 결과는 Fig. 3에 나타낸 바와 같았다. 즉, Fig. 2에서 나타내었던 총 flavor 성분함량 변화에서 245 $^{\circ}$ C처리군이 가장 낮았던 결과와는 상이하게 탈취온도의 상승에 따라 총 aldehydes함량은 240, 255, 270 $^{\circ}$ C 처리군에서 각각 9.92, 10.91, 12.52%로 비례적인 증가 경향을 보여 유의성이 인정되

Table 2. Changes of volatile flavor component composition according to deodorizing temperature in corn oil

Component	Deodorizing temperature(°C)						
	240	245	250	255	260	265	270
Ethane	0.83	0.91	0.98	1.02	1.35	1.38	1.37
Propane	7.02	6.98	6.90	6.92	6.86	6.80	6.71
Propanal	1.63	1.67	1.78	1.83	1.96	2.08	2.16
Pentane	14.98	14.02	14.05	13.96	13.87	13.69	13.62
Hexane	0.29	0.25	0.25	0.25	0.23	0.23	0.20
Pentanal	0.58	0.57	0.63	0.66	0.81	0.83	0.88
Hexanal	5.30	5.46	5.49	5.51	5.69	5.71	5.80
Octane	1.01	0.98	0.96	0.98	0.98	0.95	0.90
Heptanal	0.32	0.38	0.39	0.40	0.44	0.48	0.49
trans-2-Heptanal	0.94	1.16	1.13	1.18	1.26	1.32	1.38
Pentyl furan	0.49	0.40	0.36	0.32	0.27	0.27	0.23
UNK I	0.85	0.82	0.88	0.83	0.79	0.75	0.76
Octenal	0.26	0.29	0.28	0.32	0.38	0.42	0.49
Nonanal	0.28	0.32	0.33	0.35	0.41	0.46	0.47
t,t-2,4-Decadienal	0.61	0.65	0.64	0.66	0.79	0.84	0.85
UNK II	1.14	1.21	1.20	1.18	1.12	1.07	1.08
Total(ppm)	36.53	36.07	36.25	36.37	37.21	37.28	37.39

**Fig. 2. Changes of total volatile flavor component content according to deodorizing temperature in corn oil.**

었다. 따라서, aldehydes, ketones 등의 이취물질을 중점적으로 제거하는 공정이 바로 이 탈취공정^{1,2)}이라고 볼 때, 기타 조건을 동일하게 고정시킨 상태에서 탈취온도를 상승시키게 되면 이러한 이취물질 함량은 상대적으로 감소하여야 한다. 그러나 본 연구에서 밝

**Fig. 3. Changes of total aldehydes content according to deodorizing temperature in corn oil.**

혀진 바와 같이 이취물질의 대표적 성분이라 할 수 있는 aldehydes 함량이 탈취온도 상승에 따라 비례적으로 증가하는 것은 탈취과정중 휘발제거와 함께 stripping steam, 진공도 등의 영향으로 인하여 부분적인 자동산화, 중합, 분해, 가수분해 등의 부반응

을 수반하여 일부 생성되는 부분도 있기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같은 결과들로부터 옥수수기름의 탈취과정에서 aldehydes 등의 이취물질을 극소화하기 위하여는 각종 영향인자를 고려하여 지나친 고온탈취를 최대한 억제하는 것이 바람직하다는 결론을 얻을 수 있었다.

요 약

탈취온도를 상이하게 처리한 옥수수기름들로부터 정유성분을 추출하여 이의 flavor 성분을 GC로 분리 정량하였다. Flavor성분으로는 8종의 aldehydes를 포함하여 총 16종이 검출되었으며, 주요 flavor성분은 propane, pentane, hexanal 등으로 이는 전체의 70~75%를 차지하였다. 탈취온도가 상승할수록 ethane 및 8종의 aldehydes 함량은 점진적인 증가 현상을 보인 반면, propane, pentane, hexane, octane, pentyl furan 함량은 뚜렷한 감소현상을 나타내었다.

한편, 총 flavor성분함량은 245℃ 처리군에서 가장 낮아 특이성을 나타내었으며, 탈취온도의 상승에 따라 aldehydes 함량이 비례적으로 증가하였는데, 이는 탈취과정중 stripping steam, 진공도 등의 영향으로 인한 부분적인 자동산화, 분해, 중합, 가수분해 등의 부반응에 기인하는 것으로 사료된다. 따라서, 이취물질의 극소화를 위하여는 지나친 고온탈취를 억제하는 것이 바람직하다는 결론을 얻었다.

참고문헌

- David R. Erickson, Everette H. Pryde, Ordean L. Brekke, Timothy L. Mounts and Richard A. Falb : Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, American Soybean Association and the American Oil Chemists' Society, Illinois, pp. 155~188 (1980).
- Ernesto Bernardini : Vegetable Oils and Fats Processing (Vol. II) -Oilseeds, Oils and Fats, Interstampa, Rome, pp. 221~252 (1983).
- 전제현 : 대두유의 제조원리와 실제. 한국과학기술원 산학협동공개강좌교재, 한국과학기술원 · 한국식품과학회 (1986).
- Gunstone, F. D. and Norris, F. A. : Lipids in Foods, Pergamon Press Inc., New York, pp. 131~132 (1983).
- Duppy, H. P., Fore, S. P. and Goldbalt, L. A. : Direct gas chromatographic examination of volatiles in salad oils and shortenings, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 10 (1973).
- Duppy, H. P., Rayner, E. T., Wadsworth, J. I. and Legendre, M. G. : Analysis of vegetable oils for flavor quality by direct gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 445 (1977).
- Duppy, H. P., Flick Jr, G. J., Bailey, M. E., Angelo, A. J. ST and Legendre, M. G. Gene Sumrell : Direct sampling capillary gas chromatography of volatiles in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1690 (1985).
- Raghavan, S. K., Reeder, S. K. and Khayat, A. : Rapid analysis of vegetable oil flavor quality by dynamic headspace capillary gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 942 (1989).
- Snyder, J. M., Frankel, E. N., Selke, E. and Warner, K. : Comparison of gas chromatographic methods for volatile lipid oxidation compounds in soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1617 (1988).
- Snyder, J. M., Frankel, E. N. and Selke, E. : Capillary gas chromatographic analysis of headspace volatiles from vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1675 (1985).
- Selke, E. and Frankel, E. N. : Dynamic headspace capillary gas chromatographic analysis of soybean oil volatiles. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 749 (1987).
- Charles Merritt, Jr., Donald H. Robertson, John F. Cavagnaro, Richard A. Graham and Thomas L. Nichols : A combined gas chromatography-mass spectrometry-computer system for the analysis of volatile components of foods. *J. Agr. Food Chem.*, **22**, 750 (1974).
- Phillip Issenberg, Akio Kobayashi and Mysliwy, T. J. : Combined gas chromatography-mass spectrometry in flavor research methods and applications. *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 1337 (1969).
- 최은옥, 강우석, 장영상 : 라면의 저장중 생성되는 flavor 화합물의 종류 및 양적 변화. *한국식품과학회지*, **25**, 52 (1993).
- 김복순, 김성곤 : 핵사날에 의한 라면의 저장성 예측. *한국식품과학회지*, **26**, 331 (1994).
- 이근보, 홍민, 한명규, 이미숙 : 탈취온도가 옥수수기름의 이화학적 특성에 미치는 영향. 제 1보. 탈취온도가 옥수수기름의 지방산 및 triglyceride 조성에 미치는 영향. *한국식생활문화학회지*, **12**, 189 (1997).
- Schultz, T. H., Flath, R. A., Mon, T. R., Enggling, S. B. and Teranishi, R. : Isolation of volatile components from a model system. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 446 (1977).
- 조길석, 김현구, 하재호, 박무현, 신효선 : 마늘 정유물의 향기성분 및 저장안정성. *한국식품과학회지*, **22**, 840 (1990).
- Warner, K. and Frankel, E. N. : Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1 (1985).

20. Krishnamurthy, R. G. and Chang, S. S. : Chemical reactions involved in deep-fat frying of food. III. Identification of nonacidic volatile decomposition products of corn oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 136 (1967).

21. Chang, S. S., Peterson, R. J. and Ho, C. T. : Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 718 (1978).

(1998년 3월 30일 접수)