J. Fd Hyg. Safety 12(2), 107 - 110(1997)

잔류 인함량이 옥배유의 변색및 저장안정성에 미치는 영향

이근보 · 김종승*† · 이미숙**

*영미산업주식회사 연구실, *한국식품위생연구원, **대원전문대학 식품영양과*

Effects of Residual Phosphorus Content on Color Reversion and Storage Stability of Corn Germ Oil

Keun-Bo Lee, Jong-Seung Kim*† and Mi-Sook Lee**

Young-Mi Industrial Co. Ltd., Yongin, 449-040, Korea

**Korea Institute of Food Hygiene, Seoul, 156-050, Korea*

***Department of Food Nutrition, Daewon Junior College, Jaechun, 390-230, Korea*

ABSTRACT — To examine the effects of residual phosphorus content on color reversion and storage stability of corn germ oil, the changes of Lovibond total color and stability of oxidation were determined according to the different storage periods at room and incubating temperature, respectively. The residual phosphorus content and storage temperature had the synergistic effect on color reversion during short time storage. The extent of color change was the greatest when oils were stored for 1.0~1.5 years at room temperature and thereafter gradually tended to reverse color reversion. It is supposed that the double bonds of carotenoids in oils were oxidized and then turned to the volatiles such as epoxide, ionone, and etc. In contrast, the residual phosphorus content increased oxidation stability of oils. The residual phosphorus content was closely correlated with the color reversion and storage stability, respectively.

Key words □ Storage stability, Color reversion, Corn germ oil, Residual phosphorus content

서 론

식용유에서 인지질은 각종 항산화제의 상승제, 금속 제거제, 산화 및 이취 전구체로 작용하며,[1] 이의 함량은 인함량을 정량함으로써 간단하게 측정할 수 있다.[2] 이러한 인지질은 식용유의 품질관리에 있어 중요한 공정중의 하나인 탈검공정에서 대부분이 제거되는데,[3] 정제공정상에서 인지질의 과다 잔류는 유화력으로 인하여 탈산작업을 곤란하게 하고 탈산분리물인 soapstock 함량 증가 및 중성유 손실량을 증가시켜 정제감량을 증가시킬뿐만아니라 탈색효과 저하 및 탈취공정중 기름의 색상을 나쁘게 하는 원인이 되어 정제유의 변색, 변향의 원인이 되므로 탈산작업 이전에 반드시 제거되어야 한다.[4-8] 옥수수기름에서 원유를 탈검공정 이전에 규조토에 의한 전처리를 실시하여 원유의 품질 및 정제수율 향상을 기할 수 있었으며,[9] 1 ppm의 철분 함유 대두유에 인지질을 첨가하였을 때 금속이온에 대한 제거효과에 기인하여 향미 안전성이 개선되었으나 철분을 전혀 함유하지 않은 순수 정제 대두유에서는 인지질 첨가가 오히려 향미안정성 감소요인으로 작용하여 향미안정성을 개선 시키기 위하여는 유지내 인지질의 농도를 금속이온을 제거시킬 적당량만을 유지하는 것이 바람직했다는 보고가 있다.[1]

한편, 각종 식물성 기름을 일광 및 형광조사하에서 실온 장기저장한 결과 색소물질의 분해에 의하여 역변색(reverse color reversion)현상이 초래 되었다는 보고도 있다.[10] 이와 같이 식용유내에 존재하는 인지질은 제거대상 물질로 지목되기도 하였고, 한편으로는 인지질 및 각종 원유중에 함유되어 있는 물질들이 천연항산화제로 작용하여 산화 및 향미 안정성에 기여한다는 등,[11] 각종 역할이 밝혀짐에 따라 식용유중에서 인지질의 존재가 논란의 대상이 되고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 옥수수기름에서 잔류 인지질의 역할을 규명하기 위하여 상온 및 항온기 내에 저장하여 변색 및 저장안정성 등을 저장기간별로 측정하여 몇가지 결과를 얻었기에 이에 보고하고자 한다.

† Author to whom correspondence should be addressed.

재료 및 방법

재료

옥수수 배아로부터 얻어진 원유(crude corn germ oil)을 Westafalia separator를 이용한 생산공정 라인에서 60°C 온수 및 75% 인산용액 처리량을 차등화하여 2단계의 탈검을 실시하고 연속적으로 동일한 공정조건 하에서 탈산, 탈색, 탈취하여 각각의 시료유를 채취하였다.

시료유의 저장 및 이화학적 특성 분석

각 시료유를 900 ml PET병에 40병씩 포장한후 2개군으로 분류하여 일광 및 형광조사를 받은 실온군(25±2°C)과 40±2°C로 조절된 항온기(Precision Scientific Model 355371, USA)내에서 장기저장한 군으로 나누어 측정기간별로 시료를 취하여 사용하였다. 시료유의 이화학적 항수즉, 산값, 과산화물값 및 잔류 인함량은 AOCS[12] Cd 3a-63, Cd 8-53 및 Ca 12-55법에 의하여 측정하였으며, Lovibond total color는 Lovibond tintometer(Tintometer Ltd., Type E, England)에서 5¼"cell을 이용하여 yellow 및 red color를 조합하여 각각 측정한 후 yellow+red×10의 계산식으로 total color를 산출하였다.

AOM 시험

AOM시험은 Metrohm Rancimat(Model 617, Switzerland)을 이용하여 Laubli 등의[13] 방법으로 측정하였다. 즉, 저장시료유 2.5 g을 reaction vessel에 취하여 130°C의 oil bath상에서 시간당 20 l의 공기를 주입하면서 산화시켰을 때 생성되는 산화 생성물을 증류수에 흡입시켜 이의 conductivity를 자동 기록한 곡선으로부터 유도기간을 2회 측정하여 평균값을 산출하였다.

결과 및 고찰

시료유의 이화학적 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같이 산값, 과산화물값 및 Lovibond total color가 각각 0.083~0.086, 0.1~0.2 및 24~26, 잔류 인함량은 3~19 ppm으로 탈검공정조건에 따라 차이를 나타내었다. 이와 같이 잔류 인함량이 상이한 시료유를 일광 및 형광조사를 받는 실온(25±2°C) 및 40±2°C로 조절된 항온기 내에서 4개월간 저장하며 색상변화를 측정한 결과는 Fig. 1에 나타낸 바와 같았다. 즉, 잔류 인함량이 증가할수록 비례적으로 변색현상이 유발되어 실온저장품에서는 잔류 인함량에 따라 3 ppm잔류군의 경우 저장 4개월 동안 거의 변화를 보이지 않은 반면, 8 ppm잔류군에서는 저장 이전 25에서 4개월후 30을 나타내었다. 그러나 13, 19 ppm 잔류군에서는 저장 이전 26에서 저장초기 1개월후 급격한 변색현상을 보여 각각 30, 31로 상승하였고, 4개월 후에는 35, 37을 나타내어 저장조건 보다도 잔류 인함량이 결정적인 요인임을 쉽게 확인할 수 있었다. 이러한 변색현상의 주요 유발인자는 리놀레산 유도체, 인지질, 비비누화물, 광선등인 것으로 알려지고 있어[14] 잔류 인함량은 변색에 직접적인 영향을 미치는 물질인 것으로 사료된다.

또한, 항온저장 시료들에서는 실온저장 시료에서 보다 극심한 변색현상을 나타내어 잔류 인함량과 거의 무관하게 전체 시료군에서 급격한 변색현상이 유발되었으며, 상대적으로 잔류 인함량이 높을수록 그 변색정도가 심하게 나타났다. 즉, 저장초기 24~26에서 4개월 저장후 3, 8, 13, 19 ppm 잔류군에서 각각 37, 42, 46, 53으로 상승하여 결과적으로 원유에서부터 완제품에 이르기까지 고온하에서의 저장시에는 color fixation이 유발될 수 있다는[15] 점과 밀접한 상관관계를 나타내어 잔류 인함량과 고온하에서의 저장에 따른 변색현상은 두가지 인자가 상호간에 상승작용을 하는 것으로 예측할 수 있었다.

한편, 25±2°C의 실온하에서 3년간 장기저장하며 경시적

Table 1. Physicochemical characteristics of sample oils

Characteristics	A*	B*	C*	D*
Acid value	0.084	0.086	0.083	0.085
Peroxide value (meq/kg)	0.2	0.2	0.1	0.2
Residual phosphorus content (ppm)	3	8	13	19
Lovibond total color (5¼ " cell)	24	25	26	26

*Treating amount of phosphoric acid (75%) about crude oil (w/w): A, 0.040%; B, 0.035%; C, 0.030% and D, 0.020%. Each value represents mean of triplicate.

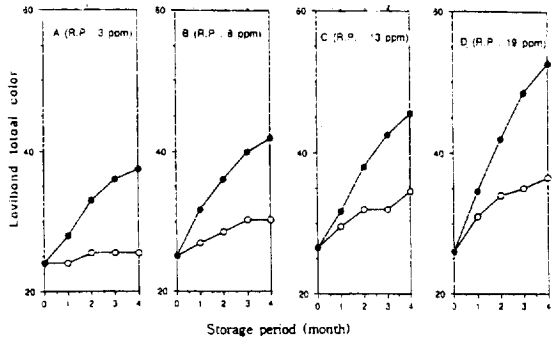

Fig. 1. changes of Lovibond total color according to short time storage condition and period.
●: storage at 40°C in incubator, ○: storage at room temperature (25±2°C), R.P: residual phosphorus content in sample oil.

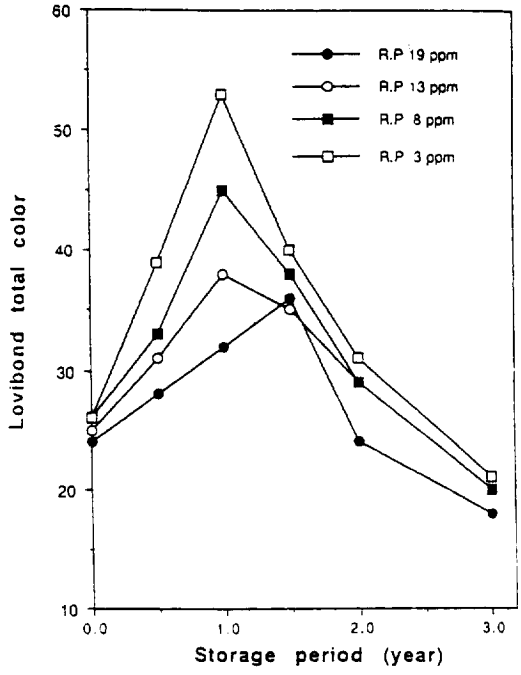

Fig. 2. Changes of Lovibond total color according to long time storage at room temperature.

변색현상을 관찰한 결과는 Fig. 2에 나타낸 바와 같았다. 즉, 저장 1년까지는 지속적인 색상증가 현상을 보였으나 1년을 기점으로하여 역으로 지속적인 감소현상을 보여 저장 3년 후에는 전체 시료군에서 최초 색상보다도 낮은 결과를 보여 역변색(reverse color reversion)현상이 뚜렷하게 관찰되었다. 예외적으로 3 ppm 잔류군에서는 1.5년 저장후 가장 높은 36을 나타내어 특이성을 보였다. 잔류 인함량에 따른 변색현상의 정도 차이는 뚜렷하여 저장 1년후 최고치를 나타내었으나, 1~1.5년 저장후 잔류인함량 3,8,13,19 ppm잔류군에서 각각 36, 38, 45, 53으로 최고치를 보인 이후 급격한 색상감소 현상이 초래되었다. 일반적으로 알려지고 있는 변색현상과 달리 이와 같은 역변색 현상이 초래되는 이유는 옥수수기름의 주요 색소가 carotenoid계 색소이고, 이 색소는 이중결합 구조를 갖고 있어 저장기간 경과에 따라 이중결합이 head space의 산소에 의하여 산화, 분해등의 화학변화를 일으켜 epoxide, ionone 등의 휘발성 물질로 변환됨에 따른 현상의 일부인 것으로 판단된다고한 구 등의 보고[10]와 일치하는 경향을 나타내었다.

이러한 저장에 따른 변색현상과 저장 안정성간의 상관관계를 규명하기 위하여 실온 및 항온 저장시료군의 산화 안정성을 측정해 본 결과는 Fig. 3에 나타낸 바와 같았다.

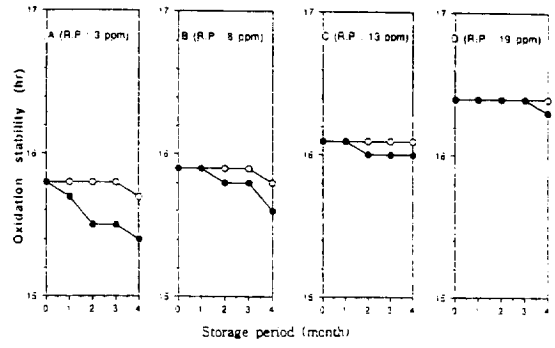

Fig. 3. Changes of oxidation stability according to storage condition and period.
●: storage at 40°C in incubator, ○: storage at room temperature, R.P: residual phosphorus content in sample oil.

즉, 잔류 인함량이 증가할수록 저장조건과 무관하게 상대적으로 안정성이 부여되어 저장 4개월 동안에는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 3 ppm 잔류군의 항온저장 시료유에서는 최초 15.8시간에서 4개월후 15.4시간으로 감소한 반면, 19 ppm 잔류군에서는 최초 16.4시간에서 4개월후 16.3시간으로 거의 변화를 보이지 않아 대조적이었다. 이러한 현상은 실온에서 3년간 장기저장하며 산화 안정성을 측정한 결과를 나타낸 Fig. 4에서 극명한 차이를 보였

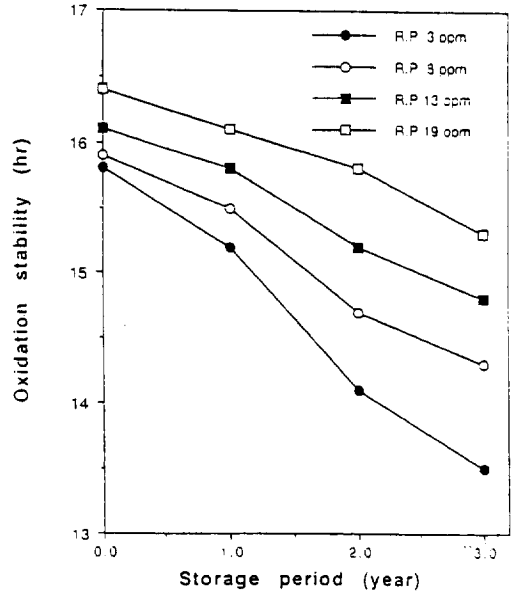

Fig. 4. Changes of oxidation stability according to long time storage at room temperature.

다. 즉, 잔류 인함량이 높을수록 산화 안정성이 우수하였으며, 상대적으로 잔류 인함량이 낮을수록 심한 안정성 하락현상을 나타내어 색상변화에서와는 역의 관계가 성립하였다. 이러한 현상은 대두유에서 정제공정이 진행될수록 저장 안정성이 떨어져 안정성 측면에서는 원유상태가 가장 안정하였다는 Kwon 등의 보고[11]와 대체적으로 일치하는 경향을 보였다.

국문요약

옥수수 기름의 변색 및 저장안정성에 미치는 잔류 인함량의 영향을 규명하기 위하여 실온 및 항온 저장하며 Lovibond total color 및 산화 안정성을 측정하였다. 단기 저장 시료군에서 잔류 인함량과 저장온도는 변색현상에 있어 상승작용을 하는 것으로 나타났으며, 장기저장 시료군에서는 1~1.5년 저장 후 가장 높은 색상의 변화를 나타내었으나 이후부터 점진적인 역 변색 현상을 보였다. 이는 옥수수기름의 주요색소인 carotenoids의 이중결합이 산화, 분해되어 휘발성 물질인 epoxide, ionone 등으로 변환되기 때문인 것으로 예측되었다. 산화 안정성은 변색현상과는 역의 관계가 성립하여 잔류 인함량이 높을수록 저장 안정성이 부여되어 옥수수 기름에서 잔류 인함량은 변색 및 저장안정성과 밀접한 상관관계를 갖는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

1. Yoon, S.H and David B. Min: Roles of phospholipids in flavor stability of soybean oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **19**, 23 (1987).
2. Ohlson, R. and Svensson, C.: Comparison of oxalic acid and phosphoric acid as degumming agents for vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 8 (1976).
3. Kim, S.K., Yoon, S.H., Kim, C.J. and Cheigh, H.S.: Effect of oxalic and phosphoric acid on degumming of rice bran oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**,. 128 (1985).
4. 이형재: 유지의 기초공정, 식용유지기술강좌 교재, 한국과학기술원.한국식품과학회 (1984).
5. 김덕숙, 안명수: 각종 탈검제에 의한 식물성 기름의 탈검효과. 한국조리과학회지, **4**, 27 (1988).
6. Cowan, J.C.: Degumming, refining, bleaching and deodorization theory. *J. Am. Oil chem. Soc.*, **53**, 344 (1976).
7. Carr, R.A.: Degumming and refining practices in the U.S. *J. Am Oil Chem, Soc.*, **53**, 347 (1976).
8. Martin Jefferies, Geoffrey Pass, Glyn O. Phinllips and Mat B. Zakaria: The effect of metal ion content on the viscosity of Gum Ghatti. *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 193 (1978).
9. 김덕숙: 규조토에 의한 탈검 전처리 공정이 옥수수 배아유의 품질 및 수율에 미치는 영향. 성신여자대학교 대학원 논문집, **4**, 1 (1989).
10. 구본순, 이근보: 식물성 기름의 실온하에서의 장기저장에 따른 이화학적 특성변화. 제2보. 일광 및 형광조사하에서의 저장중 색소물질의 분해에 따른 역변색 현상. 서일 전문대학 논문집, **7**, 139 (1988).
11. Kwon, T.W., Snyder, H.E. and Brown, H.G.: Oxidative Stability of soybean oil at different storage of refining. *J. Am. Oil chem. Soc.*, **61**, 1843 (1984).
12. American Oil Chemists' Society: Official Method and Recommended Practices of AOCS, 4th. ed. (1989).
13. Laubli, M.W. and Bruttel, P.A.: Determination of the oxidative stability of fats and oils : Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 792 (1986).
14. David B. Min and Thomas H. Smouse: Flavor chemistry of fats and oils American Oil Chemists' Society, U.S.A., P. 95 (1985).
15. John P. Burkhalter: Crude oil handling and storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 332 (1976).