

탈취공정 중 steam source의 조절과 glycerol 첨가가 어유의 저장안정성에 미치는 영향

이옥숙 · 한대석 · 조동욱
한국식품개발연구원

Effects of Steam Sources and Glycerol on the Storage Stability of Fish Oil

Ock-Sook Yi, Daeseok Han and Dongwuk Cho

Korea Food Research Institute

Abstract

Sardine oil was vacuum-steam deodorized at 170°C with acid (acetic and citric acid) and ethanol solution as steam sources. Glycerol was added to fish oil to remove volatile odorous constituents. The storage stability of deodorized fish oil was determined by totox value, secondary parameter obtained from peroxide and anisidine values. Both deodorization with acetic acid solution and addition of glycerol to the oil resulted in improved storage stability. The totox values of fish oil deodorized with water, glycerol+water and glycerol+acetic acid solution were 936, 611, and 443, respectively after 10 days at 30°C. The result showed that acetic acid seemed to destroy the odorous constituents and glycerol accelerated the removal of odorous constituents, such as amines in fish oil.

Key words: deodorization, fish oil, oxidation, acetic acid, glycerol

서 론

어유의 영양학적·약학적인 효과는 주로 어유에 다량 함유되어 있는 eicosapentaenoic acid(EPA; 20:5, n-3)와 docosahexaenoic acid(DHA; 22:6, n-3)에 기인하는 것이며, 이 두 유효지방산의 함량은 어종과 수확시기에 따라 13.3~42.8%로 다양하다^(1,2). 어유의 이용에 있어 가장 장애가 되는 요소로는 비린냄새 및 산패취의 발생을 들 수 있다. 이는 어유의 높은 고도 불포화지방산 함량에 기인하는 것 이외에도 토크페롤과 같은 천연 산화방지제의 함량이 다른 유지에 비해 월등히 낮으며⁽³⁾, 어유에 함유된 합질소 화합물들이 고도 불포화지방산과 결합하여 산화됨으로써 산패취의 발생이 가속화되는 것으로 보고되어 있다⁽⁴⁾.

탈취공정(deodorization)은 식용유지의 정제과정 중에서 가장 마지막에 행해지는 공정으로서 일반적으로 고온 고진공하에서 행해지는 증기 증류공정(a high-temperature and high-vacuum steam distillation process)이다. 이 공정은 유지내에 존재하는 유리 지방산들과 유지 하이드로퍼옥사이드의 산화·분해 결과 형성된 휘발성 냄새물질들을 제거하고, 또한 탈산(caustic refining), 탈색

(bleaching), 수소화공정(hydrogenation)에서 유래된 여러 가지 바람직하지 않은 성분들을 제거함으로써 유지의 풍미(flavor)와 산화안정성을 향상시킬 수 있게 된다. 탈취공정에 대한 보고들로는 탈취공정의 온도와 시간에 따른 물리·화학적 성질들의 변화에 대한 연구들⁽⁶⁻⁷⁾이 있으며, 공정 중에 첨가되는 증기 함량에 따른 유지의 품질에 대한 연구⁽⁸⁾가 있다.

한편, 일반가정에서는 생선을 조리할 때 비린 냄새를 제거하고 향미를 부여할 목적으로 식초, 감귤류 등의 유기산 성분과 청주, 포도주 등의 알코올 성분을 첨가하고 있는데 이들 물질은 비린냄새의 차폐효과 이외에 탈취효과도 함께 가지고 있을 것으로 사료된다⁽⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 탈취공정의 증기원(steam source)으로서 식초와 감귤류에 많이 들어 있는 유기산인 초산(acetic acid)과 구연산(citric acid) 및 주류에 함유되어 있는 에탄올의 첨가가 최종 탈취어유의 저장안정성에 미치는 영향을 살펴 보고자 하였다. 또한 탈취시 어유에 글리세롤을 혼합한 후 글리세롤을 증류함으로써 또는 부가적으로 초산 용액을 steam source로 사용함으로써 얻어지는 탈취효과와 저장안정성 향상 효과들에 대해서도 살펴보고자 하였다.

Corresponding author: Ock-Sook Yi, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Republic of Korea

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 어유는 정어리(sardine, *Sardinops melanosticta*)로부터 추출한 것으로 이화유지산업(주)에서 구입하였다. 이는 탈검 및 탈산공정만을 거친 반정 제품이었으므로 활성탄(Showa Chemical Inc., Japan)을 이용하여 색을 제거한 후 시료로 사용하였다. 초산, 구연산, 에탄올 및 글리세롤은 Sigma사(U.S.A.)의 제품이었으며 DL- α -모노올레인은 Fluka Chemie AG(Switzerland)의 제품이었다.

탈취장치 및 방법

본 실험에서 사용한 탈취장치는 실험실 수준(laboratory scale)의 탈취장치로서 Kim 등⁽¹⁰⁾이 사용한 것과 유사한 것이었다. 탈취는 170°C, 1 mmHg 조건하에서 어유에 대하여 5 wt%의 증기원(steam source)을 일정한 속도로 첨가하며 1시간 동안 행하였고, steam source로는 순수한 증류수, 0.2 vol% 초산 용액, 0.2 wt% 구연산 용액 및 2 vol% 에탄올 용액을 사용하였다. 한편, 글리세롤 혼합 증류실험을 위해서는 우선 어유에 계면활성제로서 5 wt%의 모노올레인을 첨가한 후 10 wt%의 글리세롤을 첨가하고, 질소가스하에서 10분 동안 교반하여 글리세롤을 균일하게 용해시킨 후 증류하였다.

분석방법

각 시료들의 저장안정성을 측정하기 위해 시료 20g 씩을 Petri dish에 옮겨 담은 후 30°C 항온기에 저장하였다. 2일 간격으로 A.O.C.S. Method Cd 8-53⁽¹¹⁾에 따라 peroxide value(POV)를 측정하고 I.U.P.A.C. Method 2.504⁽¹²⁾에 따라 anisidine value(AV)를 측정한 후 totox value(totox value=2 POV+AV)를 산출하였다. Acid value와 carbonyl value는 각각 A.O.C.S. Method Te 2a-64⁽¹¹⁾와 J.O.C.S. Method 2.4.22-73⁽¹³⁾에 준하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Steam source로 사용된 초산, 구연산 및 에탄올 용액의 영향

탈취공정 중 steam source에 첨가된 초산(0.2 vol%), 구연산(0.2 wt%) 및 에탄올(2 vol%)이 탈취가 완료된 시료들의 저장안정성에 미치는 영향은 Fig. 1과 같았다. 즉, 일차 산화생성물의 지표인 peroxide value와 이차 산화생성물의 지표인 anisidine value로부터 도출된 totox value를 산화의 지표로 steam source에 따른 산화안정화 효과들을 살펴볼 때, 초산 용액을 이용하여 탈취한 시료의 경우 저장 초기의 totox value는 8.49로 가장 낮았고 산화도 가장 느린 속도로 진행되어 저장 10일 경과시 totox value는 438로 대조구 시료에 비하면 그 값이 절반 이하인 것으로 나타났다. 이러한 결과들로부터 구연산 용액과 에탄올 용액을 steam source로 사용할 경우에도 탈취된 어유의 저장안정성은 다소 향상되나, 초산 용액을 사용할 경우가 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

글리세롤과 초산 용액의 탈취 및 저장안정성 향상 효과 어유에 10 wt% 수준으로 첨가된 글리세롤의 탈취효과와 이에 보충적으로 초산 용액이 steam source로 공급되었을 때의 탈취효과에 대한 결과는 Table 1과 같았다. Table 1에서 볼 수 있듯이 글리세롤이 10 wt%

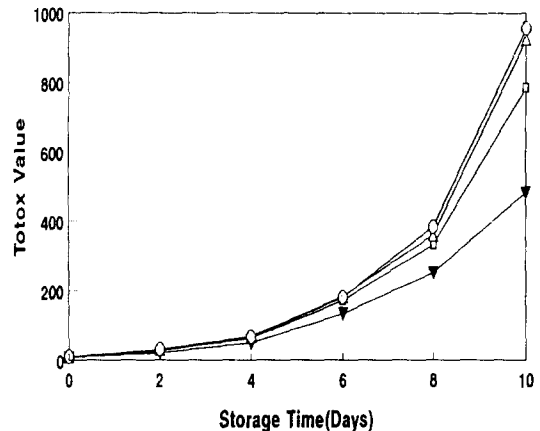


Fig. 1. Changes of totox values of fish oil deodorized at 170°C with acid(acetic and citric acid) and ethanolic solution as steam sources

○—○; Water, △—△; 0.2% citric acid, □—□; 2% ethanol, ▼—▼; 0.2% acetic acid

Table 1. Chemical properties of fish oil deodorized at 170°C for 1 hour with water, glycerol and acetic acid solution as steam sources

	Before deodorization (refined and bleached)	Water	10% Glycerol & Water	10% Glycerol & Acetic acid solution
POV(meq/kg)	15.3±0.06	0.21±0.05	0.18±0.05	0.08±0.05
Acid value(mg KOH/g)	0.53±0.01	0.18±0.01	0.05±0.02	0.06±0.01
Carbonyl value	1.45±0.03	0.64±0.02	0.47±0.02	0.45±0.02

All the values are means of 3 replicates.

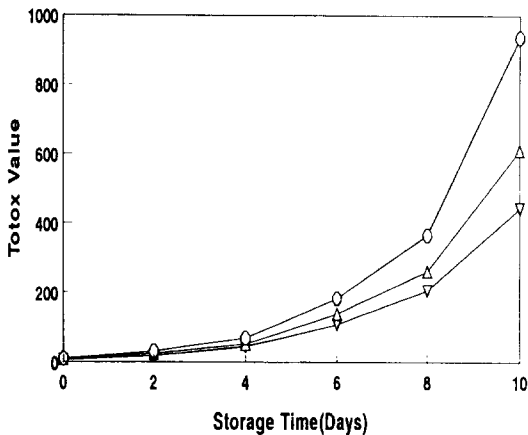


Fig. 2. Changes of totox values of fish oil deodorized at 170°C with glycerol and acetic acid solution as steam sources

○—○; water, △—△; glycerol & water, ▽—▽; glycerol & acetic acid

첨가되고 초산 용액이 steam source로 사용되었을 때 탈취가 완료된 시료의 peroxide value 및 carbonyl value는 단순한 수증기 탈취나 글리세롤을 첨가하여 탈취한 시료에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 따라서 글리세롤과 초산 용액을 이용한 탈취공정을 통해 우수한 탈취효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 한편, 이러한 공정에 의해 얻어진 탈취유들의 저장안정성을 살펴보았을 때 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 즉, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 글리세롤을 첨가한 후 수증기를 이용하여 탈취한 경우 어유의 저장안정성이 대조구에 비하여 향상된 것으로 나타났으며, 이에 부가적으로 초산 용액을 이용하여 탈취한 경우에는 산화안정성이 더욱 향상되어 저장 10일 후의 totox value는 수증기로 탈취한 시료의 경우 611이었으나 초산 용액으로 탈취한 시료의 경우에는 443을 나타내었다. Josephson과 Lindsay⁽¹⁴⁾ 및 Karahadian과 Lindsay⁽¹⁵⁾의 연구결과와 이상의 연구 결과들을 종합해 볼 때 증기증류시 첨가된 초산은 탈취의 조건을 산성화함으로 2-alkenal 화합물들의 carboxyl group을 관능적으로 활성이 없는 물질들로 수화시키는 작용 이외에도 이차산화생성물의 모체가 되는 과산화물들을 분해, 탈취단계에서의 제거를 촉진시켜 주는 것으로 사료된다. 또한, 글리세롤의 첨가는 아민류 등과 같은 글리세롤의 수산기와 친화성을 가지며 유지의 산화와 냄새발생에 기여하는 물질들이 글리세롤과 함께 증류, 제거됨으로써 어유의 탈취 정도와 저장안정성이 향상되는 것으로 사료된다.

요 약

어유의 탈취공정에서 첨가되는 steam source로서 초산

용액(0.2 vol%), 구연산 용액(0.2 wt%) 및 에탄올 용액(2 vol%)을 사용했을 때 탈취된 어유의 저장안정성을 살펴보았다. 초산 용액을 사용한 경우가 에탄올 용액, 구연산 용액 및 증류수를 사용했을 때보다 어유의 저장안정성이 향상되는 결과를 나타내었다. 또한 글리세롤을 어유에 첨가한 후 글리세롤을 증류함으로 탈취시킬 경우 탈취 정도와 저장안정성이 향상되었으며, 여기에 steam source로서 초산 용액을 사용할 경우에는 탈취 정도와 저장안정성 향상에 있어 단순한 수증기 증류 탈취공정에 비하여 훨씬 효과적인 것으로 나타났다. 즉, steam source로서 초산 용액을 사용한 경우 저장 10일 후의 totox value는 443이었으나 증류수를 사용한 경우에는 936을 나타내었다. 이러한 결과는 초산에는 비린 냄새 발생에 관여하는 물질들의 분해효과가 있으며 글리세롤에는 저급 냄새물질분자들을 용해, 함께 휘발시키는 효과가 있기 때문인 것으로 사료된다.

문 헌

1. Stansby, M.E.: Marine-derived fatty acids or fish oils as raw material for fatty acids manufacture. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 793A(1979)
2. 안병화, 신현경: 한국 주요 어종의 지방산 조성 및 ω-3 고도 불포화 지방산의 함량. *한국식품과학회지*, **19**, 181(1987)
3. Anon.: Aquaculture. New markets for meals, fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1531(1989)
4. Stansby, M.E.: Speculations on fishy odors and flavors. *Food Technol.* **16**(4), 28(1962)
5. Kim, C.J., Ahn, B.H., Hwang, S.Y. and Shin, H.K.: Effects of process conditions on sardine oil during bleaching and deodorization. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **19**, 420(1987)
6. Gümüşkesen, A.S. and Çakaloz, T.: Chemical and physical changes in cottonseed oil during deodorization. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 392(1992)
7. Dinamarca, E., Garrido, F. and Valenzuela, A.: Simple high vacuum distillation equipment for deodorizing fish oil for human consumption. *Lipids*, **25**, 170(1990)
8. Maza, A., Ormsbee, R.A. and Strecker, L.R.: Effects of deodorization and steam-refining parameters on finished oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 1003(1992)
9. 김세권, 이용호: 생선냄새의 성분과 그 제거법. *냉동공조공학*, **3**(2), 22(1984)
10. Kim, S.K., Kim, C.J., Cheigh, H.S. and Yoon, S.H.: Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1492(1985)
11. American Oil Chemists' Society: *Official and Tentative Methods of the A.O.C.S.*, 4th ed., A.O.C.S., Champaign, Illinois, U.S.A.(1989)
12. Paquot, C. and Hautfenne, A.: *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, U. K.(1987)
13. Japanese Oil Chemists' Society: *J.O.C.S. Standard*

method, J.O.C.S., Tokyo, Japan(1980)

14. Josephson, D.B. and Lindsay, R.C.: Retro-aldol degradations of unsaturated aldehydes. Role in the formation of c4-heptenal from t2, c6-nonadienal in fish, oyster and other flavors. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 132 (1987)

15. Karahadian, C. and Lindsay, R.C.: Low temperature deodorizations of fish oils with volatile acidic and basic steam sources. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 85 (1990)

(1994년 10월 5일 접수)