

精製정어리油의 貯藏安定성에 관한 研究*

李康鎬 · 鄭寅鶴** · 陸知希
釜山水產大學 食品工學科

Storage Stability of Refined Sardine Oil

Kang-Ho LEE, In-Hack JEONG and Ji-Hee RYUK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan, 608-737, Korea

For the utilization of polyunsaturated fatty acids in sardine (*Sardinops melanosticta*) oil, mainly as a source for dietary supplement of eicosapentaenoic acid(EPA) and docosahexaenoic acid(DHA), the effects of refining and storage, conditions, and addition of stabilizing agents on the storage stability of EPA condensed and refined sardine oil were tested. Refined, sardine oil deacidified, decolorized, and deodorized, was more stable to autoxidation than crude or partially purified oils such as deacidified or/and decolorized. The refined sardine oil must be kept at 5°C or lower temperature for longer than two month storage. The addition of 0.018% α -tocopherol or BHT could enhance the stability to autoxidation, and EDTA or citric acid was useful as synergist. Especially the addition of 0.02% citric acid to the oil still hot after deodorizing process (125°C) was of benefit to stabilize the refined oil.

서 론

오메가-3 계 고도불포화지방산인 eicosapentaenoic acid(EPA), docosahexaenoic acid(DHA) 등이 血除症, 동맥경화성 심장질환에 예방효과가 있다고 알려짐에 따라(Bang and Dyerberg, 1972; Dyerberg et al., 1978; Sanders and Hochland, 1983; Shore et al., 1983; Conner et al., 1983) 이들 지방산을 다량 함유(전지방산의 25~40%) 하는 정어리油가 EPA·DHA의 공급원으로 이용되어 EPA 농축유 또는 정제유가 만들어져 의약품 또는 건강식품의 소재로서 보급되게 되었다(Sanders et al., 1981; 竹内 등, 1983; 長谷川, 1984).

EPA와 DHA는 長鎖구조일뿐 아니라 분자내에 5개 이상의 이중결합을 가져 고도로 농축하였을 경

우 저장안정성이 문제되어 저온(5°C)에 저장하더라도 자동산화 誘導期가 3~4일에 불과할 정도로 불안정하다(Cho et al., 1987). 그러므로 고농축유의 이용보다는 어느정도의 정제유를 만들어, 이것을 食用油 또는 低温保藏魚肉煉製品과 같은 日常食品에 첨가하여 이들 지방산을 안정화 합과 동시에 食用을 통한 장기공급의 형태로 이용하자는 연구도 있다(李 등, 1988b; 李 등, 1988c). 그러나 정제유의 경우에도 EPA·DHA함량이 전지방산량의 20% 이상일 경우에는 여전히 그 품질의 저하와 산화방지를 위한 적절한 대책이 요청된다.

본 연구에서는 정제정어리油의 저장안정성을 높이기 위하여 정어리油의 정제공정에 따른, 온도, 빛 등 저장조건에 따른, 그리고 항산화제와 상송제의 첨가에 따른 정제油의 산화안정성을 실험하였다.

** Department of Fisheries Resources Development.

Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

* 本 研究는 1987년도 文敎部學術研究助成費 지원에 의하여 수행되었음.

재료 및 방법

1. 시료유의 제조

본 실험에 사용된 정어리油는 부산 사하구 소재 사료공장(株, 大一飼料)에서 부산물로 얻은 원심분리유를 사용하였으며 정제는 李 등(1988a)의 조건으로 하였다.

2. 시료유의 저장

시료정어리油를 갈색병(Ø 4 cm × H12 cm, 75 ml)에 50 ml씩 담아서 5℃, 상온(25 ± 5℃), 30℃, 50℃에 저장하였고 α-Tocopherol, BHT, EDTA, 구연산 등을 첨가한 정어리유는 30℃에 저장하면서 산패도를 측정하였다. 빛의 영향을 실험하기 위하여 같은 용량의 무색병에 저장하였다.

3. 지질산패도의 측정

정제정어리油의 산화안정성을 실험하기 위하여 과산화물값(Peroxide value, POV)은 AOAC 법(1980), 카르보닐값(Carbonyl value, COV)은 Henick 법(1954)에 따라 측정하였으며 산소의 흡수로 인한 증량증가는 前報(李 등, 1988b)와 같이 실험하였다.

4. 지방산조성의 분석

지방산분석을 위한 시료유를 메탄올 톨루엔 · 황산혼합용매로 메칠화하여(Hammond, 1981) 李 등(1988b)의 조건으로 gas-liquid chromatography로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 정제공정에 따른 저장안정성

정어리油를 정제하기 위해서 탈산, 탈색, 탈취의 공정을 거치는 과정에서 각 단계를 마친 정어리油의 산화안정성을 실험한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에서 보면 탈취까지 하여 정제를 완료한 것이 과산화물값과 카르보닐값의 증가가 가장 늦어 안정하였으며 탈색까지만 한 것은 산화안정성이 가장 낮아서 급격한 POV와 COV의 증가를 보였다. 원유는 탈취까지 마친 것보다는 안정하지 않았으나 탈산한 것보다는 안정하여 대량장기저장할 경우에는 오히려 정제하지 않은 원유상태로 저장하였다가 정제油가 필요할 경우 직전에 정제하여 사용하는 것이 바람직 할 것으로 생각되었다. 정제과정 중 탈산, 탈색으로 인하여 유지중에 함유된 천연 항산화제가 감소한다는 보고도 있으나(Kim et al., 1985) 본 실험

에 사용된 어유의 경우는 철 등 산화촉진인자의 감소로 인한 안정화효과가 더욱 큰 것으로 생각되었다.

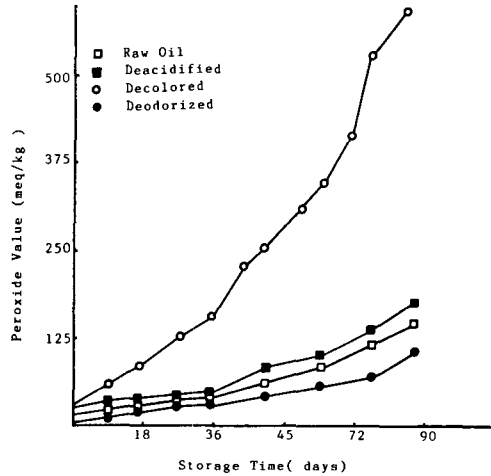


Fig. 1. Changes of peroxide value in sardine oil according to degree of purification

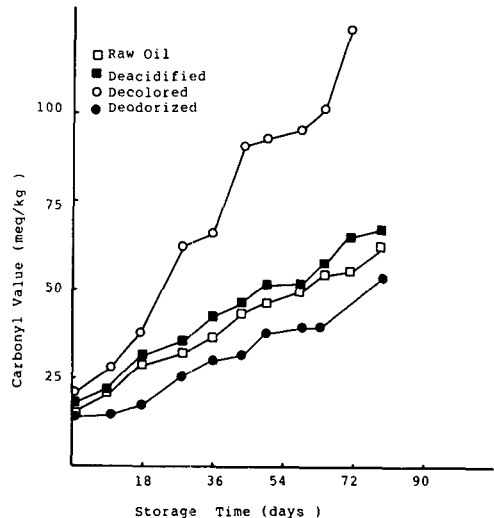


Fig. 2. Changes of carbonyl value in sardine oil according to degree of purification

2. 정제정어리油의 저장조건과 안정성

고도불포화지방산의 농도에 따른 저장안정성을 실험하기 위하여 정제정어리油를 냉장고(5℃)에서 2단계로 wintering하여 Table 1과 같이, 불포화도를 높은 것을 30℃에 저장하면서 POV와 COV 그리고

중량증가를 실험한 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과를 보면 불포화도가 높음에 따라 지질산패의 속도가 증가함을 알 수 있으며 필요에 따라 EPA·DHA의 함량비를 높이는 것이 바람직하나 상대적으로 저장안정성이 매우 낮아진다. 그러므로 대량 저장시에는 wintering하지 않고 불포화도가 낮은 상태로 저장하면서 필요시 농도를 높여 이용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

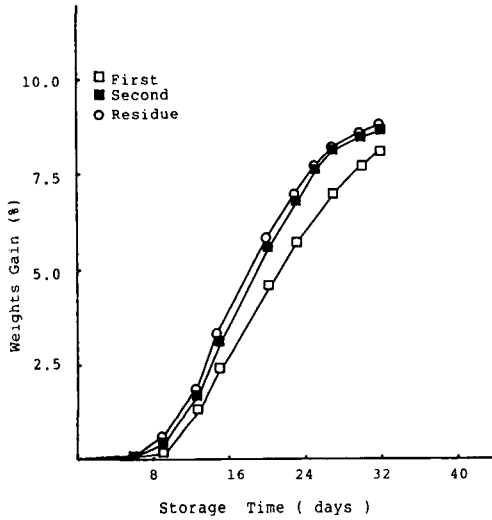


Fig. 3. Weight gains of sardine oil according to levels of polyunsaturated fatty acids

Table 1. Fatty acid composition of sardine oil winterized by two steps in refrigerator

(area %)			
Fatty acid	Crystallized at first step	Crystallized at second step	Residue
12 : 0	3.0	1.7	4.5
14 : 0	6.0	5.8	6.0
15 : 0	0.6	0.5	0.5
16 : 0	18.2	16.4	16.2
17 : 0	1.4	1.5	1.0
18 : 0	3.8	3.4	3.0
19 : 0	0.7	0.7	0.2
20 : 0	2.1	1.31	1.0
Saturated	35.8	31.3	32.4
16 : 1	9.4	10.5	9.6
18 : 1	15.4	17.0	16.3
20 : 1	3.8	4.5	3.2
22 : 1			
Monoenoid	28.3	32.0	29.1
18 : 2	3.1	3.4	3.5
20 : 2	5.8	6.5	6.5
20 : 3	0.7	0.1	0.1
20 : 4	5.3	4.6	4.2
20 : 5	8.8	9.7	11.4
22 : 3	1.9	1.7	1.2
22 : 4	0.8	0.6	0.3
22 : 5	1.9	1.9	1.8
22 : 5	7.5	8.1	9.2
Polyenoid	35.8	36.6	38.3

Table 2. The oxidation of sardine oil according to levels of polyunsaturated fatty acids stored at 30°C

		Storage time (days)			
		0	7	13	21
POV (meq/kg)	First	10	51	111	240
	Second	11	55	135	310
	Residue	13	60	197	364
COV (meq/kg)	First	15.67	18.3	31.6	73.3
	Second	15.63	18.4	32.8	81.5
	Residue	15.18	19.7	34.1	98.3

Fig. 4와 5는 저장온도가 정제정어리油的 안정성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 5°C, 실온(20±5°C), 30°C, 50°C에 저장하면서 POV, COV를 측정된 결과이다. 저장 50일에 POV값이 위의 저장 온도별로 10, 60, 95, 135의 값을 나타내며 저장온도가 낮을 수록 산화억제가 뚜렷함을 나타내었다. 5°C 저

장한 정어리油는 저장기간이 50일에 POV가 10에 불과하였으며 이 값에 달하는데 걸리는 시간으로 비교하면 실온저장은 13일로 약 4배, 30°C저장은 6일로 약 8배로서 정어리油의 산화가 온도의존성이 높다는 것을 보였다.

정제정어리油의 안정성에 대한 빛의 영향을 실험

험한 결과를 Fig. 6에서 보면 투명한 유리병에 저장하였을 때는 18일이 경과하여 POV가 50에 달한 반면 갈색병에 저장했을 때는 26일이 걸려서 정어리油의 안정성에 대한 빛의 영향이 큰 것을 알 수 있었다.

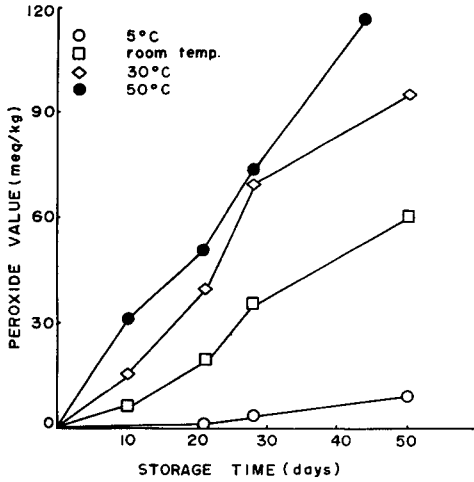


Fig. 4. The effect of storage temperatures on the peroxide value of bland sardine oil

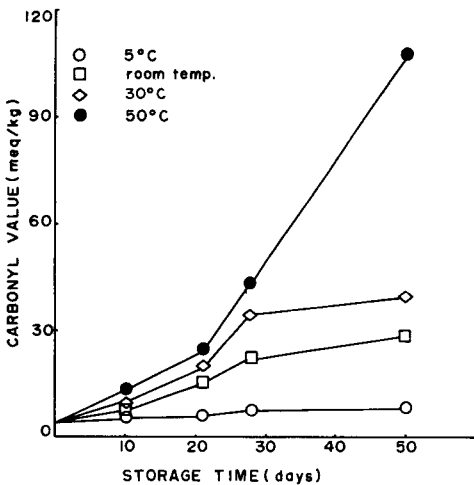


Fig. 5. The effect of storage temperatures on the carbonyl value of bland sardine oil

3. 安定化劑의 첨가

산화방지제로 α -tocopherol과 BHT를 농도별로 첨가하여 정제정어리油의 산화안정성을 POV 및 COV로써 검토하였다. 정제油에 α -tocopherol을

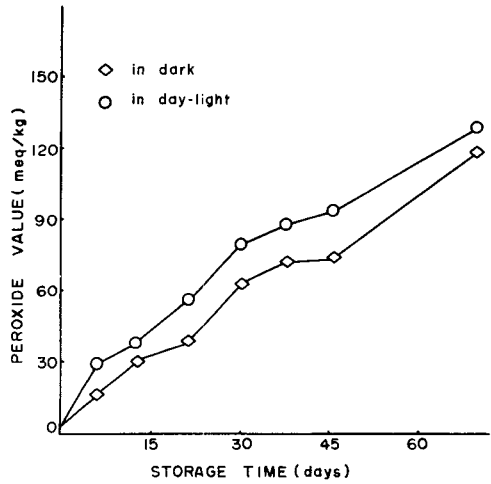


Fig. 6. The changes in peroxide value of bland sardine oil stored in dark and under daylight

0.01~0.1%로 첨가하여 저장안정성을 검토한 결과를 Fig. 7과 8에서 보면 POV가 50에 달하는 데 무첨가시료유가 22일 0.01% 첨가한 경우는 28일로 산화안정성이 가장 높았다. 한편 0.02% 이상의 α -tocopherol의 첨가는 항산화효과가 오히려 감소하였으며, 이러한 경향은 카르보닐값의 변화에서도 동일하였다. 豚脂에 대하여 α -tocopherol을 농도별로 첨가하고 저장중의 산화안정성을 실험한 연구에서도(Kanematsu et al., 1983) 0.02% 첨가가 가장 효과적이었고, 그 이상의 농도는 오히려 그 효과가 저하하였다고 보고하였는데 본 실험에서 0.01% 첨가가 0.02% 보다 항산화효과가 우수하였던 것은 정어리油 자체에 상당량의 tocopherol이 존재하기 때문이 아닌가 여겨진다(Ackman and Cormier, 1967; Ikeda and Taguchi, 1966).

또한 EDTA의 α -tocopherol과의 상승효과를 실험한 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에서 보면 POV가 50에 달하는데 무첨가시료유에서 22일, EDTA 단독첨가유는 19일 EDTA- α -tocopherol 첨가유는 28일이 소요되어 EDTA의 상승효과를 나타내었다. 이러한 결과는 COV의 변화를 측정된 실험에서도 같은 경향을 보여 그 효과가 인정되었다. 靑山等(1985)은 역시 금속 chelate제인 구연산을 유지에 첨가하여 실험한 결과 상승효과가 강하게 나타난다고 보고한 바 있다. Fig. 11과 12는 탈취후 정어리油의 온도가 비교적 고온(약 125°C)일 때 0.02%의 구연산을 정어리油에 첨가하여 안정성에 미치는 효과를 실험한 결과이다. 이에 따르면 POV와 COV 모두 구연산을 첨가한 정어리油의 값이 낮아서 산화에

대한 안정성이 높아졌음을 알 수 있고, α -tocopherol의 첨가로 그 안정성은 더욱 향상되었다. 그러나 구연산은 1차 항산화제가 아니기 때문에 나타난 안정화효과는 정어리油 속에 함유되어 있는 금속을 봉쇄한 결과일 것으로 생각된다.

최근 안전성 때문에 사용이 규제되고 있는 합성 항산화제 중 아직 널리 사용되고 있는 BHT의 정

제정어리油에 대한 항산화효과와 BHT에 대한 EDTA의 상승작용을 실험한 결과를 Fig. 13과 14에서 보면 BHT만의 항산화효과는 POV가 저장 25일에 50에 달하여 α -tocopherol과 거의 비슷한 효과를 나타내었다. 그러나 EDTA의 BHT에 대한 상승효과는 α -tocopherol에 대한 것보다 강하여 저장 29일에 POV가 50에 달하였다.

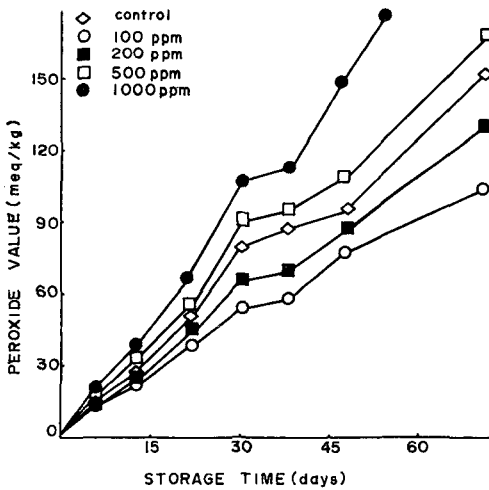


Fig. 7. The changes in peroxide value of bland sardine oil added with α -tocopherol during the storage at 30°C

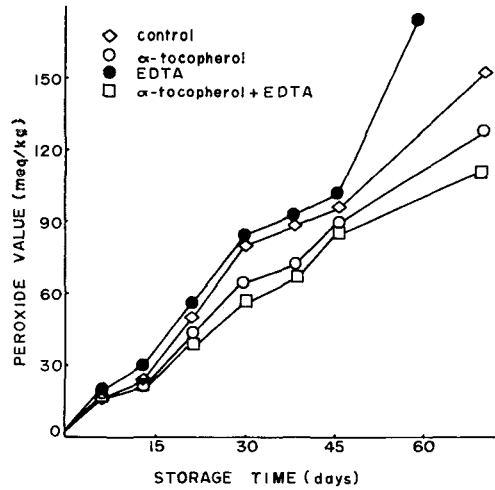


Fig. 9. The changes in peroxide value of bland sardine oil added with α -tocopherol(0.02%) and EDTA (0.02%) during the storage at 30°C

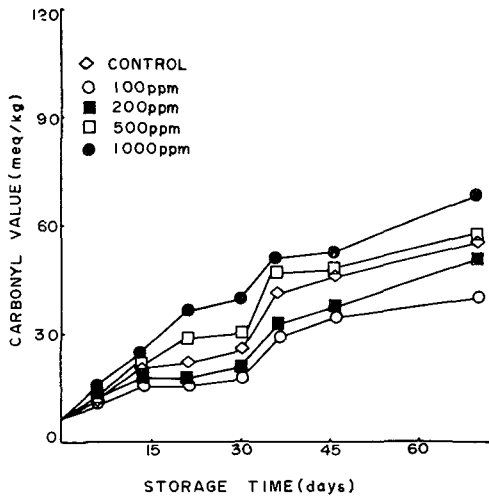


Fig. 8. The changes in carbonyl value of bland sardine oil added with α -tocopherol during the storage at 30°C

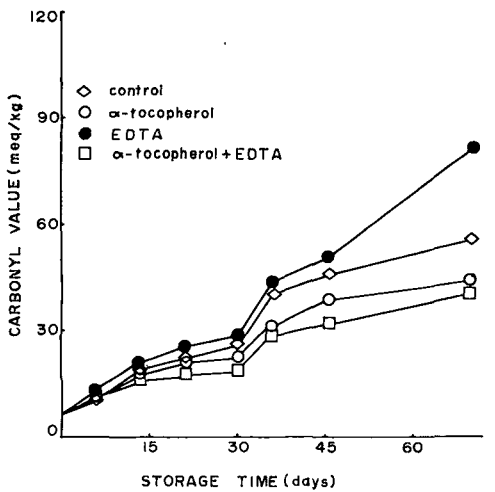


Fig. 10. The changes in carbonyl value of bland sardine oil added with α -tocopherol(0.02%) and EDTA(0.02%) during the storage at 30°C

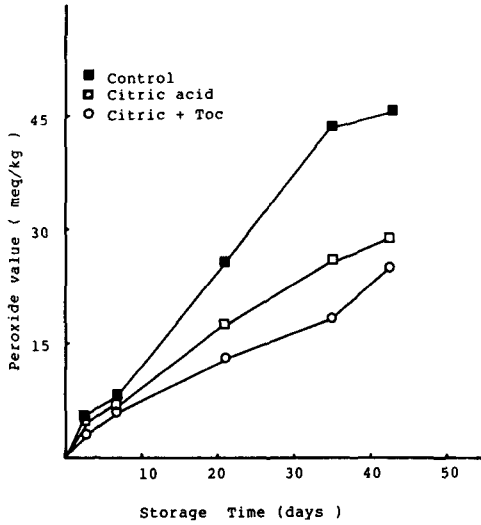


Fig. 11. Changes in peroxide value of sardine oil with citric acid and/or α -tocopherol(0.02%) and EDTA(0.02%) during the storage at 30 $^{\circ}$ C

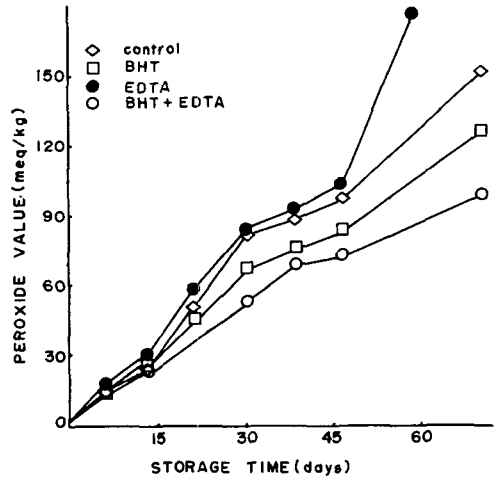


Fig. 13. The changes in peroxide value of bland sardine oil added with BHT(0.02%) and EDTA (0.02%) during the storage at 30 $^{\circ}$ C

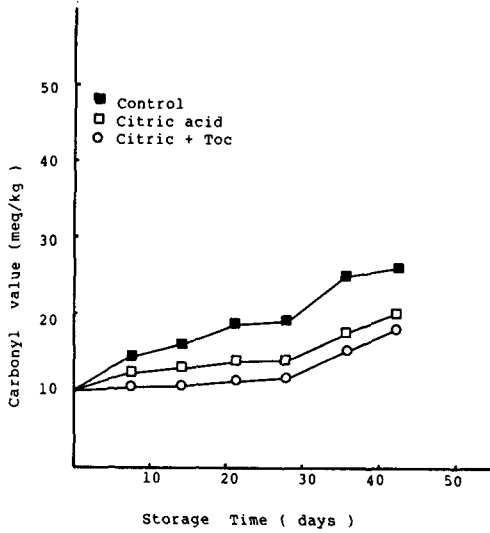


Fig. 12. Changes in carbonyl value of sardine oil with citric acid and/or α -tocopherol(0.02%) and EDTA(0.02%) during the storage at 30 $^{\circ}$ C

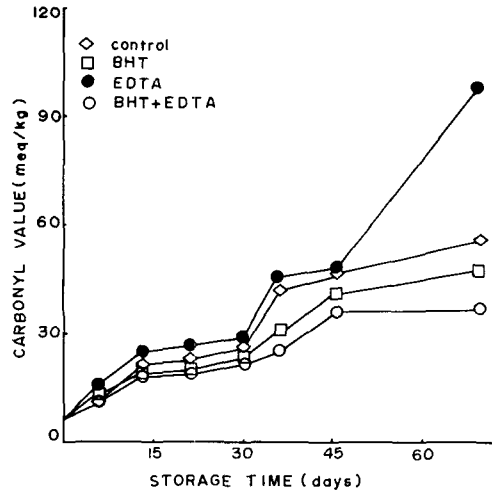


Fig. 14. The changes in carbonyl value of bland sardine oil added with BHT(0.02%) and EDTA (0.02%) during the storage at 30 $^{\circ}$ C

결론 및 요약

정어리油를 EPA·DHA의 공급원으로 이용하기 위하여 정제유를 제조하거나 저장할때 단계적인 정제조건에 따른, 온도, 빛 등 저장조건에 따른, 그리고 항산화제의 첨가에 따른 농축·정제유의 안정성을 검토하였다.

탈산, 탈색, 탈취로 정제한 정어리油의 저장을 위하여는 저온이 필수적이었고, 5 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 2개월간의 저장 안정성이 있었다. 빛의 영향이 현저하여 정제유의 저장에는 차광(갈색용기)용기가 필요하였다. 기름의 정제정도는 탈산 또는 탈색 등 부분적인 정제보다는 탈취까지 처리한 것이 더 안정하였다.

안정화제로서는 α -tocopherol과 BHT의 첨가(0.018%)가 효과적이었고 EDTA와 구연산의 첨가는 상승효과가 인정되었다. 특히 탈취처리 후 아직 식지 않은 기름(약 125℃)에 구연산을 첨가(0.02%)했을때 안정성이 향상되었다.

참 고 문 헌

Ackman, R. G., and M. G. Cormier. 1967: α -Tocopherol in Some Atlantic fish and shell-fish with particular reference to live-holding without Food. J. Fish. Res. Board Canada, 24(2), 357-373

A. O. A. C., 1982: Official Method of Analysis. 14th ed., Assoc. of Offic. Agric. Chem. Washington, D. C., p. 489

青山稔·丸山武紀·兼松弘·新谷員力·塚本正人·東海林茂·松本太郎. 1985: 토포페롤의 산화방지효과 向上에 關する 研究 (第9輯) *ワエン酸イソプロピル及びフェノール性酸化防止劑との相乗性*. 油化學, 34(7), 558-562.

Bang, H. O. and J. Dyerberg. 1972: Plasma lipids and lipoproteins in Greenlandic West Coast Eskimos. *Acta Med. Scand.* 192, 85

Cho, S. Y., K. Miyashita, T. Miyazawa, K. Fujimoto and T. Kaneda. 1987: Autoxidation of ethyleicosapentaenoate and docosahexaenoate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64(6), 876-879

Connor, W. E., M. D. William, S. Harris and S. H. Goodnight Jr. 1983: The hypolipidemic and antithrombotic effects of salmon oil. in "Dietary Fats and Health" edited by E. G. Perkins and W. J. Visek. *Am. Oil Chem. Soc.*, Illinois, pp. 518-529

Dyerberg, J., H. O. Bang, E. Stoffersen, S. Moncada and J. R. Vane. 1978: Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis. *Lancet* ii, 117

長谷川峯天. 1984: 高度脱臭 EPA油について. *New Food Industry*, 26(4), 26-29.

Hammond, E. W. 1981: The analysis of lipids, a personal approach to an analytical service. *Chemistry and Industry*, 17(10), 710-715.

Henick, A. S., M. F. Benca and J. H. Mitchell Jr. 1954: Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 928

Ikeda, S. and T. Taguchi. 1966: Improved assay

method and levels of vitamine E in Fish tissues. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 32(4), 346-351

Kanematzu, H., M. Aoyama, T. Maruyama, I. Niiya, M. Tsukamoto, S. Tokairin and t. Matsumoto. 1983: Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols, I. Addition levels of tocopherols and oxidation stability of edible fats. *Yukakagu*, 32(9), 475-479

Kim, S. K., C. J. Kim, H. S. Cheigh and S. H. Yoon. 1985: Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(10), 1492-1495

Sanders, T. A. B., M. Vickers and A. P. Haines. 1981: Effect of blood lipids and haemostasis of a supplement of cod-liver oil, rich in eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acids in healthy young men. *Clin. Sci.*, 61, 317

Sanders, T. A. B. and M. C. Hochland. 1983: A Comparison of the influence on plasma lipids and platelet function of supplements of ω -3 and ω -6 polyunsaturated fatty acids. *Brit. J. Nutri.*, 50, 521-529

Shore, V. G., G. Butterfield and R. M. Krauss. 1983: Effect of varying the dietary ratio of polyunsaturated to saturated fats on plasma lipids and lipoproteins in "Dietary fats and Health" edited by E. G. Perkins and W. J. Visek, *Am. Oil Chem. Soc.*, Illinois, pp. 667-678

竹内務·片平亮太. 1983: EPAについて. *New Food Industry*, 25(4), 5-9

이강호·정인학·서재수·정우진·육지희. 1988a: 적색육어류의 고도불포화지질의 이용에 관한 연구 3. 정제정어리유의 제조. *한국수산학회지* 21(4), 225-231

이강호·정인학·서재수·정우진·유병진. 1988b: 적색육어류의 고도불포화지질의 이용에 관한 연구 4. 정제정어리유의 식용유중의 첨가 및 저장중의 고도불포화지방산의 안정성. *한국수산학회지*, 21(4), 232-238

이강호·정인학·서재수·유병진·육지희. 1988c: 적색육류의 고도불포화지질의 이용에 관한 연구 5. 정제정어리유의 어육면제품중의 첨가 및 저장중의 고도불포화지방산의 안정성. *한국수산학회지*, 21(4), 239-245

1989년 3월 31일 접수
1989년 4월 19일 수리