

대하여 조사한 결과 말쥐치 내장에 성인병 예방에 효과가 있는 고도불포화지방산이 다량 함유되어 있다는 결과를 얻어 본보에서는 말쥐치 가공중 폐기되고 있는 말쥐치 내장중의 지질을 보다 효율적으로 이용화하기 위해 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취 등 말쥐치 내장유의 정제조건에 대하여 검토하였다.

재료 및 방법

시료유

정제하여 효과적으로 식용화하기 위해 본 실험에 사용된 대량의 말쥐치 내장유는 말쥐치를 fillet처리 후 등뼈와 함께 내장을 수증기로 약 5시간 자숙한 후 압착(50kg/cm²)하여 기름과 물을 일차 분리한 다음 원심분리(15,000rpm, 20min)하여 얻어진 분리유를 한국 여수시 오천공업단지에 있는 미성식품(주)에서 구하여 드라이아이스를 채워 동경으로 공수하여 사용하였다.

시료유의 정제

탈검

60°C부근으로 가온한 정제하지 않은 말쥐치 내장유에 같은 온도의 물을 동량 가한 다음 옥살산은 4%, 8% 및 12%로 그리고 인산은 75% 및 85%로 각각 첨가한 후 질소를 주입하면서 15분간 교반시켰다. 이어서 교반물을 원심분리하여 침전물을 제거한 후 인지질 함량을 측정하여 탈검효과를 검토하였다.

탈산

탈검처리한 말쥐치 내장유를 충분히 교반하면서 알칼리 첨가량, 반응온도, 반응시간 및 알칼리 과잉 첨가량을 각각 변화시켜 산값, 과산화물값, 색조 및 수율 등을 측정하여 탈산효과를 검토하였다.

탈색

탈산된 말쥐치 내장유의 탈색조건을 구명하기 위해 감압하에서 교반하면서 내장유의 반응온도, 산성백도의 첨가량, 반응시간을 변화시키면서 과산화물값, 색조 등의 실험을 통하여 탈색효과를 검토하였다.

탈취

탈취조건을 구명하기 위해 탈색처리한 말쥐치 내장유를 수증기 증류법으로 4 torr의 감압하에서 온도를

160°C, 180°C, 200°C 및 230°C로 변화시키면서 60분 동안 탈취한 후 말쥐치 내장유의 산값, 과산화물값, 카르보닐값, 요오드값, 색조 및 관능검사로 탈취효과를 검토하였다.

실험방법

인의 정량

AOAC법⁷⁾의 습식분해법으로 시료유를 분해하여 전처리 용액을 제조한 후 molybden비색법⁸⁾으로 탈검처리한 말쥐치 내장유에 잔존하는 인의 함량을 정량하였다.

산값, 과산화물값, 카르보닐값 및 요오드값의 측정

산값은 N/10 KOH/메탄올 용액을 사용하는 基準油脂分析試驗法⁹⁾에 따라 측정하였고, 과산화물값은 포화요오드화칼륨용액을 사용하는 AOAC법¹⁰⁾에 따라 측정하였다. 카르보닐값은 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) / benzene 용액을 사용하는 Henick 등의 방법¹¹⁾으로 측정하였고, 요오드값은 KI용액을 사용하는 Wijis법¹²⁾으로 측정하였다.

지방산 조성의 분석

말쥐치 내장유의 정제공정 중의 지방산 조성은 전보¹²⁾와 같은 방법에 따라 GLC (gas liquid chromatography, Shimazu GC-7AG)로 분석하였다.

색조의 측정

색차계(日本電色 : Model ND-1001 DP)를 이용하여 시료유의 명도, 적색도 및 황색도를 측정하였다.

결과 및 고찰

탈검

유지의 갈변과 이취의 원인이 되는 인지질을 제거할 목적으로 말쥐치 내장유에 옥살산과 인산의 농도 및 양을 달리하여 첨가한 후 60°C에서 15분간 탈검처리하였을 때 말쥐치 내장에 잔존하는 인함량을 살펴본 결과(Table 1), 말쥐치 내장유의 탈검제로서 옥살산을 사용하여 탈검처리한 경우 옥살산의 농도는 낮으면서, 첨가량은 많을수록 인의 잔존함량이 낮았다. 즉 4% 옥살산을 말쥐치 내장유 100ml에 대하여 20ml 첨가하여 탈검처리한 말쥐치 내장유의 경우 인의 잔존함량이 115.8ppm으로 탈검효과가 가장 우수하였다. 이는 동

Table 1. Effect of concentration and volume of oxalic and phosphoric acid on removal phosphatides in crude filefish viscera oil¹⁾
(ppm)

Volume of oxalic acid (ml/100ml crude oil)	Concentration of oxalic acid (%)			Volume of phosphoric acid (ml/100ml crude oil)	Concentration of phosphoric acid (%)	
	4	8	12		75	85
5	398.4	423.6	444.5	0.4	623.5	680.3
10	227.8	268.3	289.5	1.4	543.5	572.8
15	168.4	203.6	226.4	2.0	423.8	396.5
20	115.8	145.3	155.8	3.0	425.8	392.6

¹⁾Phosphorus content in crude filefish viscera oil was 1822.5ppm

량의 옥살산을 첨가하여 탈검처리할 경우 물의 양이 많을수록 탈검효과가 좋다는 것을 의미해 단순히 옥살산의 탈검효과 외에 수세에 의한 탈검효과도 있었으리라 생각된다¹⁵⁾. 역시 탈검제로서 인산을 사용하여 말쥐치 내장유를 탈검처리한 경우 탈검효과는 인산의 농도에 관계없이 2ml까지는 인산의 첨가량이 많을수록 우수하였으나, 그 이상의 첨가량에서는 차이가 없었다. 4% 옥살산을 20ml 첨가하여 탈검시킨 말쥐치 내장유의 인함량이 115.8ppm으로 85% 인산을 20ml 첨가하여 탈검시킨 말쥐치 내장유의 인함량인 396.5ppm 보다 훨씬 낮아 말쥐치 내장유의 탈검처리는 말쥐치 내장유 100ml에 대하여 4% 옥살산을 20ml 첨가하여 처리하는 것이 가장 좋았다.

탈산

탈검된 말쥐치 내장유의 산값은 20.2로 유리지방산의 함량이 매우 높아 정제유의 성상에 상당히 영향을 미치리라 생각되어 이의 제거가 필요하다. 탈산시 사용되는 수산화나트륨용액의 농도, 반응온도 및 반응시간이 말쥐치 내장유의 탈산 및 성상에 미치는 효과를 검토한 결과(Table 2), 수산화나트륨 용액으로 처리한 탈산 말쥐치 내장유는 처리하지 않은 말쥐치 내장유에 비해 산값은 훨씬 감소한 0.6~1.0의 범위이었고, 과산화물값은 약간 감소한 17.2~19.2meq/kg의 범위이었으며, 명도는 11.8~23.5의 범위로 밝은색을 나타내었고, 수율은 69~75% 범위이었다. 이상의 결과로 볼 때 수산화나트륨용액의 농도를 4M로 하였을 때 말쥐치 내장유의 산값, 과산화물값은 가장 낮았고, 명도 및 수율은 가장 좋아 수산화나트륨용액의 최적처리 농도는 4M이라 생각되며 이 농도의 수산화나트륨으로 탈산 처리한 말쥐치 내장유의 산값, 과산화물값 및 수율은 0.6, 17.2meq/kg 및 75%였다. 그래서 말쥐치내장유에 수산화나트륨용액의 농도가 4M이 되도록 하고 50

Table 2. Deacidification condition for purification of filefish viscera oil

	AV	POV	Color value		Yields		
			(meq/kg)	L		a	b (%)
Degummed raw oil ¹⁾	0	20.2	1.0	9.5	0.8	1.3	100
Concentration of NaOH soln.(M) (40° C, 30min)	2	1.0	18.3	11.8	4.6	7.7	69
	3	0.8	17.6	16.4	7.3	11.7	73
	4	0.6	17.2	23.5	5.8	16.0	75
	5	1.0	19.2	20.6	6.1	14.3	75
Temperature(° C) (4M NaOH, 30min)	50	0.8	17.8	24.5	6.4	16.6	
	60	0.5	17.5	28.5	6.2	18.0	
	70	1.0	16.9	25.3	5.4	17.2	
Time(min) (4M NaOH, 60° C)	10	1.1	16.8	25.6	7.2	15.9	
	20	0.9	18.2	27.1	8.2	13.9	
	30	0.6	17.5	28.5	6.2	16.9	
	40	1.0	18.8	22.5	8.2	16.9	
	50	1.1	19.5	20.6	7.9	15.8	

¹⁾The filefish viscera oil degummed by serial treatment with 20 (ml/100ml crude oil) of 4% oxalic acid and 10ml of hot water

~70° C에서 30분간 처리한 결과 산값 및 과산화물값은 각각 0.5~1.0 및 16.9~17.8meq/kg의 범위로 큰 차이가 없었으나, 산값이 다소 낮으면서 명도가 높은 60° C를 최적 반응온도로 하였다. 말쥐치 내장유에 수산화나트륨용액의 농도가 4M이 되도록 첨가한 후 60° C에서 반응시간을 달리하여 탈산처리한 결과 30분 처리 시까지 산값은 감소하는 경향을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었고, 명도는 증가하는 경향을 나타내어 밝아지다가 그 후 다시 암흑색을 나타내었으며, 과산화물값은 16.8~19.5meq/kg으로 거의 변화가 없었다.

이상의 결과로 미루어 보아 수산화나트륨용액의 농도가 4M이 되도록 첨가한 후 60° C에서 30분간 탈산 처리한 말쥐치 내장유가 탈산처리 효과가 가장 좋았다고 생각되며 이때의 산값, 과산화물값 및 색조는 각각 0.

6, 17.5meq/kg 및 28.5이었다.

탈산과정에 사용되는 알칼리 용액의 농도는 4M이 적절하였으나, 산값으로 판단한 당량만으로는 부족하여 어느정도의 과잉량을 첨가하여야 한다¹⁶⁾. 말취치 내장유에 양을 달리하여 최적 알칼리 농도 보다 초과 첨가하여 탈산처리하였을 때 말취치 내장유의 산값, 과산화물값 및 색조의 변화를 살펴본 결과(Table 3), 산값은 0.5% 과잉첨가하여 반응시킨 내장유의 경우 효과가 좋았으나, 1.0% 이상을 과잉첨가하여 반응시킨 내장유의 경우 오히려 증가하였다. 과산화물값은 과잉첨가하여 반응시킨 내장유의 경우 12.0~16.0meq/kg의 범위로 큰 차이는 없었으나 과잉첨가량이 증가할수록 미미하나 값이 낮았다. 색조에 있어서 명도의 경우 0.5% 과잉첨가하여 반응시킨 내장유는 증가하여 30.9로 최고값을 나타내었으나, 그 이상의 양으로 과잉첨가하여 탈산 처리한 내장유는 과잉첨가량이 많을수록 감소하여 10.0% 과잉첨가하여 반응시킨 내장유가 24.3이었다.

이상의 결과로 미루어볼 때 말취치 내장유의 탈산은 4M의 알칼리 용액을 계산량 보다 0.5% 과잉으로 첨가하여 60°C에서 30분간 처리하는 것이 적당하리라 판단된다.

Table 3. Effect of excessive amount of sodium hydroxide solution for deacidification of filefish viscera oil¹⁾

		Excess NaOH(%)				
		0	0.5	1.0	5.0	10.0
AV		0.6	0.4	1.7	2.2	3.6
POV(meq/kg)		17.5	16.8	15.7	14.9	12.0
Color values	L	28.5	30.9	27.5	25.2	24.3
	a	6.2	5.8	6.1	5.3	7.5
	b	18.0	19.3	17.5	15.8	13.6

¹⁾Deacidified at 60°C for 30min

Table 4. The bleaching condition for purification of filefish viscera oil

		Temperature(°C) ¹⁾						Amount of bleaching earth(%) ²⁾						Time(min) ³⁾		
		20	40	60	80	100	120	1	3	5	10	15	20	10	20	30
POV(meq/kg)		16.0	15.4	15.0	13.6	14.0	10.5	17.9	15.5	15.0	14.0	13.2	13.6	15.3	14.0	12.1
Color value	L	33.9	35.6	44.2	39.8	35.5	34.3	35.1	39.5	44.2	46.2	46.3	45.9	40.5	46.2	38.5
	a	3.5	3.2	2.4	2.8	2.1	4.5	2.6	2.8	2.4	2.5	2.2	2.7	2.7	2.5	3.1
	b	18.6	21.5	18.6	15.4	22.8	21.2	16.4	17.2	18.6	20.0	22.1	19.9	18.9	20.0	16.9

¹⁾Bleached with 5% bleaching earth for 20min

²⁾Bleached at 60°C for 20min

³⁾Bleached with 10% bleaching earth at 60°C

탈색

말취치 내장유는 탈검 및 탈산 과정을 거치면서 원유에 비해 색도가 개선되었으나, 시판대두유에 비해 명도는 낮고, 적색도는 높아 적절한 탈색공정이 요구되었다. 산성백토로써 탈색을 행할 때 반응온도, 첨가량 및 반응시간의 변화에 따른 탈색효과를 검토하여 Table 4에 나타내었다. 말취치 내장유에 대하여 5% 산성백토를 첨가하고, 온도를 20°C에서 120°C까지 변화시키면서 20분간 탈색을 실시한 결과, 온도가 높아짐에 따라 과산화물값은 약간씩 감소하였으나, 색조는 60°C에서 탈색시킨 말취치 내장유가 명도의 경우 44.2로 가장 높은값을 나타내었고, 적색도의 경우 2.4로서 탈색전에 비해 훨씬 낮아져 색조 개선 효과가 뚜렷하였다. 그러나 60°C이상 또는 그 이하의 온도에서는 명도는 낮아지고, 적색도와 황색도는 높아져 60°C가 적당하리라 판단 되었다. 산성백토를 유지에 대해 1~20%범위로 달리하여 첨가한 후 60°C에서 20분간 탈색시킨 말취치 내장유는 산성백토량이 증가할수록 과산화물값은 약간 감소하는 경향이였으나 전체적으로 13.2~17.9meq/kg의 범위이었고, 색조는 산성백토를 10%와 15% 첨가하여 반응시켰을 때 명도의 경우 가장 높은 값을 나타내었으며, 적색도의 경우 가장 낮은 값을 나타내어 탈산 효과 면으로 고려해 볼 때 산성백토량의 적정 첨가량은 10% 또는 15%이나, 경제성을 고려한다면 산성백토의 최적 첨가량은 10%라 판단된다. 말취치 내장유에 대하여 산성백토를 10%첨가하고 60°C에서 반응시간을 10~30분으로 달리하여 탈색한 결과 20분간 탈색한 말취치 내장유가 명도와 적색도의 경우 각각 46.2, 2.5로 색조가 가장 좋았다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 말취치 내장유에 10%에 해당하는 산성백토량을 첨가하여 60°C에서 20분간 처리하는 것이 말취치 내장유의 탈색에 가장 효과적이

Table 5. Deodorization condition for purification of filefish viscera oil

	Deodorized temperature (°C)				
	160	180	200	230	
POV (meq/kg)	2.9	1.8	1.3	1.2	
COV (meq/kg)	17.1	12.8	11.5	12.0	
IV	156.8	153.3	139.0	124.7	
AV	0.4	0.3	0.3	0.3	
Color values	L	38.0	43.3	44.2	45.0
	a	1.2	3.7	4.1	2.7
	b	5.1	8.2	4.9	3.7

라 생각된다.

탈취

탈검, 탈산 및 탈색과정을 거쳐도 잔존하는 저급 지방산, 카르보닐화합물 등으로 인해 여전히 이취와 불쾌취는 잔존한다. 이러한 이취를 제거하기 위해 온도를 160°C에서 230°C까지 변화시키면서 수증기 증류법으로 탈취를 하였을 때 일어나는 말쥐치 내장유의 물리, 화학적 성상의 변화를 검토한 결과 (Table 5), 산값과 과산화물값은 각각 0.3~0.4 및 1.2~2.9meq/kg의 범위로 탈취온도가 상승하여도 큰 변화를 보이지 않았으나, 카르보닐값은 160°C로 탈취한 내장유는 17.1meq/kg이었으나, 그 이상의 온도로 탈취한 내장유는 11.5~12.8meq/kg이었다. 요오드값은 180°C에서 탈취한 내장유는 153.3이었으나 탈취온도가 높아감에 따라 급격히 감소하여 230°C에서 탈취한 내장유는 124.7이었다. 이는 200°C이상의 과도한 고온처리에는 고도불포화지방산의 조성비가 높은 말쥐치 내장유의 이중결합에 상당한 변화를 일으켰으리라 생각되었다. 색조는 180°C이상에서 탈취한 내장유는 최적조건에서 탈색한 내장유와 명도는 비슷하였으나, 황색도는 상당히 감소하였고, 적색도는 다소 증가하였다. 관능검사를 실시한 결과 180°C에서 탈취한 것이 냄새나 색깔에서 가장 좋은 평점을 얻었다.

이상의 결과로 미루어 보아 압력을 4 torr이하로 유지하면서 수증기 증류법으로 180°C에서 60분간 탈취하는 것이 가장 바람직하다고 생각되었다.

최적 정제 조건으로 정제한 내장유의 지방산조성

말쥐치 내장유의 정제 단계별 최적조건으로 정제되었을 때의 지방산 조성을 분석한 결과 (Table 6), 정제

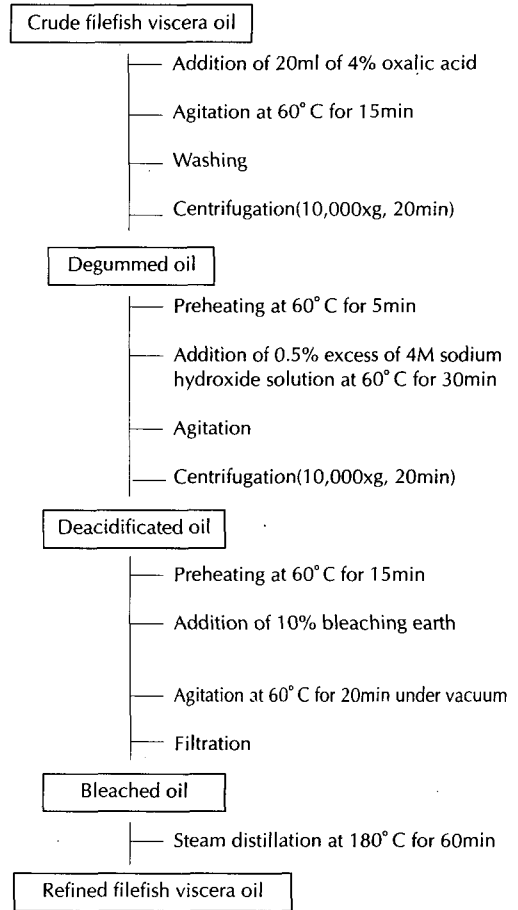


Fig. 1. Optimal procedure for refining filefish viscera oil resulted in the experiment of degumming, deacidification, decoloring and deodorization.

과정이 진행될수록 20 : 5 및 22 : 6을 주로 하는 폴리엔산은 감소하는 경향을, 16 : 0 및 18 : 0를 주성분으로 하는 포화산 및 16 : 1 및 18 : 1을 주성분으로 하는 모노엔산은 증가하는 경향을 나타내었다. 탈취과정까지 끝낸 정제 말쥐치 내장유의 주요지방산조성은 16 : 0, 18 : 0, 16 : 1, 18 : 1 및 22 : 6 등이었다.

이상의 구명한 정제조건 즉, 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취조건은 Fig.1과 같다.

요 약

말쥐치 가공중 폐기되고 있는 말쥐치 내장중의 지질을 보다 효율적으로 이용하기 위해 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취 등 말쥐치 내장유의 정제조건에 대하여 검토하였

Table 6. Fatty acid composition of filefish viscera oil after treatment of degumming, deacidification, bleaching and deodorizing

Fatty acid	Sample oil* ¹			
	Degummed	Deacidified	Bleached	Deodorized
	(Area%)			
12 : 0	trace	trace	trace	0.1
14 : 0	2.9	3.2	3.5	4.0
15 : 0	1.0	0.9	0.7	0.7
16 : 0	25.6	26.3	26.9	27.4
17 : 0	1.4	1.0	1.2	1.2
18 : 0	7.5	7.8	8.0	8.6
20 : 0	0.6	0.6	0.5	0.6
22 : 0	0.2	0.2	0.3	0.2
Saturates	39.2	40.0	41.1	42.8
16 : 1	10.8	11.3	12.0	13.0
18 : 1	14.0	13.9	14.3	14.9
20 : 1	2.5	2.6	2.2	3.0
Monoenes	27.5	27.8	28.5	30.9
18 : 2	3.1	3.3	2.9	3.3
18 : 3	3.1	2.8	3.4	2.9
20 : 2	0.5	0.6	0.8	1.1
20 : 4	2.5	2.3	2.0	2.0
20 : 5	5.9	5.3	4.9	4.0
22 : 2	1.0	1.0	1.2	1.3
22 : 4	0.5	0.6	0.4	0.4
22 : 5	1.9	1.8	1.0	1.1
22 : 6	14.8	14.4	13.2	10.2
Polyenes	33.3	32.2	30.4	26.3

*¹Sample oils were treated at optimal condition

다. 말취치 내장유 100ml에 대하여 4% 옥살산을 20ml 첨가하고 이어서 60°C에서 15분간 교반하여 탈검한 다음 이것에 4M의 알칼리 용액을 계산량 보다 0.5% 과잉으로 첨가한 후 60°C에서 30분간 탈산 처리 하는 것이 효과적이었다. 탈산처리한 말취치 내장유의 10%에 해당하는 산성백토를 첨가하고 감압하에 60°C에서 20분간 탈색처리한 후 압력을 4 torr이하로 유지하면서 수증기 증류법으로 180°C에서 60분간 처리한 말취치 내장유가 물리, 화학적 성상이 가장 우수하였다.

문 헌

1. 보건사회부편 : 보건사회부통계연보. 제33호(1987)
2. Dyerberg, J. and Bang, H. O. : Lipid metabolism atherogenesis and homeostasis in Eskimos the role of the prostaglandin-3 family. *Homeostasis*, **8**, 227(1979)
3. Bang, H. O. and Dyerberg, J. : Plasma lipids and lipoproteins in Greenlandic west coast Eskimos. *Acta. Med Scand.*, **192**, 85(1972)
4. Crawford, M. : Dietary management in multiple sclerosis. *Pro. Nutr. Soc.*, **38**, 373(1979)
5. 이용호 : 오징어내장유의 이용에 관한 실험. 부산수대연보, **6**(2), 35(1966)
6. 이용호, 김진수, 주동식, 김봉호 : 말취치 내장유의 특성(한수지투고중)
7. A.O.A.C. : *Official method of analysis*. 14th ed., Assoc. of offic. analytical chemists, Washington, D. C., p.164(1985)
8. 小原哲二郎, 鈴木陸雄, 岩尾裕之 : 食品分析ハンドブック. 建帛社, p.275(1982)
9. 日本油化學協會 : 基準油脂分析試驗法. 1.1.3. p.4 (1983)
10. A.O.A.C. : *Official method of analysis*. 14th ed., Assoc. of offic. analytical chemists., Washington, D. C., p.489(1985)
11. Henick, A. S., Benca, M. F. and Mitchell, J. H. : Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 89(1954)
12. Gunstone, F. D. : Fatty acid structure, in the lipid hand-book. Gunstone, Harwood and Padley (eds.), Chapman and Hall, London, p.7(1986)
13. 金敬三, 吳光秀, 李應昊 : 養殖 및 天然産魚類의 化學成分에 관한 研究. (1) 養殖 및 天然産 鰾장어의 脂質成分. *韓水誌*, **17**(6), 506(1984)
14. List, G. R., Avellaneda, J. M. and Mounts, T. L. : Effect of degumming conditions on removal and quality of soybean lecithin. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**(10), 892 (1981)
15. Kim, S. K., Yoon, S. H., Kim, C. J. and Cheigh, H. S. : Effect of oxalic and phosphoric acid on degumming of rice bran, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**(2), 128 (1985)
16. 安田耕作, 福永良一郎, 松井宣也 : 油脂製品の知識. 幸書房, p.63(1977)

(1992년 3월 14일 접수)