

흡착법을 이용한 어유의 탈취

김귀식* · 배태진

여수대학교 식품공학 · 영양학부

Deodorization of Fish Oil Using Adsorption Method

Kui-Shik Kim* and Tae-Jin Bae

Division of Food Technology and Nutrition, Yosu University, Yosu 550-749, Korea

Abstract

Instead of deodorization apparatus of fish oil, an adsorbent such as activated charcoal, activated alumina, silicagel, bamboo charcoal was packed in column alone or mixed with preparative ratio, and then test the effective deodorization with bleaching. In the progress of degumming, the effective method was 18 ml of 2.5% oxalic acid per 100ml of crude large anchovy oil. The optical condition to deacidified was treating for 30 min at 40°C with 2.5% sodium hydride solution. The effective deodorization was added with 3% silicagel under the alone treating adsorbent, and mixed treating was 30% activated alumina and 10% silicagel but added to green tea powder was not effective. The major fatty acid of total lipid were 16:0, 20:5n-3, 18:1n-9, 16:1n-7 and 22:6n-3 after treatment of degumming, deacidification and deodorizing in the large anchovy oil. The oxidative stability of refined anchovy oil added to α -tocopherol was validated 20 days under the control, and 30 days in the case of α -tocopherol. The 0.01% α -tocopherol was more effective than 0.02% α -tocopherol.

Key words – Deodorization, adsorbent, large anchovy, degumming

서 론

어유에 대량으로 함유된 n-3 고도 불포화 지방산 중 Eicosapentaenoic acid(EPA)나 Docosahexaenoic acid(DHA)가 혈관이나 동맥경화에 있어 혈관확장작용, 혈소판 응집작용, 혈압강하작용, 혈중의 TG, 콜레스테롤 저하작용, 면역작용, 학습능력 향상, 및 노화등에 중요한 생리작용이 있다는 것이 알려져 관심의 대상이 되고 있다[6,20,25].

어유를 이용하기 위해서는 대개 용출법 중 자취법에 의

해서 유지를 채취후 원심분리하여 유지와 물을 분리한다. 채취된 어유는 단백질, 섬유질 및 색소등의 불순물을 함유하고 있어 강한 어취를 갖고 있어서 직접 식용이나 식품가공의 원료로 이용하기에는 곤란할 뿐 아니라, 가공 및 저장 안정성에도 문제가 있기 때문에 정제할 필요성이 있다. 일반적으로 유지의 정제에는 탈검, 탈산, 탈색, 탈취 등의 공정을 거치게 된다[29]. 탈검은 물을 이용하여 조유중의 lecithin이나 점질물 등의 gum질을 제거한다. 탈산공정은 유리지방산을 제거하기 위하여 NaOH 등 alkali로 처리하며 탈색은 carotene이나 chlorophyll과 같은 색소를 제거하기 위하여 주로 활성백토를 이용한 흡착법이 이용되고 있다. 탈취는 유지정제의 마지막 공정으로서 조유의 불쾌한

*To whom all correspondence should be addressed

Tel : 061-659-3215, Fax :

E-mail : kimks@yosu.ac.kr

냄새성분과 여러 불순물 및 불용성분중에서 탈검, 탈산 및 탈색공정 중에 제거되지 않고 남아있는 성분을 제거함으로써 유지의 풍미와 산화 안정성을 향상시킬수 있는데 일반적으로 고온 고진공하에서 행해지는 수증기 증류법이 이용되고 있다[28]. 이와 같이 정제된 어유는 양어 사료나 도료용 페인트 및 인쇄용 잉크에 이용되며 EPA와 DHA를 추출하기도 한다. 또한 Ni 촉매하에 수소를 첨가하여 불포화 지방산을 포화지방산으로 경화시켜 마가린이나 쇼트닝 가공에도 이용된다.

현재까지의 탈취장치는 batch식과 반 연속식 및 연속식이 있는데 소량의 경우는 batch식, 대량처리의 경우는 연속식이 많이 쓰이고 있다. 일반적으로 많이 쓰이는 탈취장치는 탈취함에 여러개의 tray가 들어있고 유지는 탈취탑의 상부로부터 아래로 흘러 내리면서 탈취되는데 이때 일정한 진공(3~6mmHg)을 유지해야 된다. tray에는 간접적인 증기에 의해 150~160℃로 예열되어 있고 더욱이 고압수증기에 의해 220~270℃까지 되어 탈취된다[27]. 다음에 탈취가 끝난 어유는 냉각 tray에서 70℃까지 온도를 낮춰 10~30분간 유지시켜 냉각시킨후 탈취탑에서 꺼낸 후 여과한다. 그러나 이와 같은 탈취장치는 탈취탑이 필요하고 그 안에 수많은 tray를 설치해야 될뿐 아니라 과열증기를 불어넣어 탈취해야 하기 때문에 설치비용이 과다하고 면적을 많이 차지한다. 아울러 높은온도를 유지하기 때문에 어유의 품질열화를 가져올 우려가 있고 탈취에 많은 시간이 걸리므로 수율이 떨어진다. 따라서 이러한 단점을 보완하여 새로운 탈취방법을 모색할 필요성이 있는 것이다. 지금까지의 어유 탈취에 관한 연구로서는 말취치 내장유의 정제[13], 오징어 내장유의 정제[16], 정어리유의 정제[23], 정어리유에 대한 탈색 및 탈취 조건의 영향[14], 탈취공정중 steam source의 조절과 glycerol첨가가 어유의 저장 안정성에 미치는 영향[27]등이 있으며 이들 연구 모두가 수증기 증류장치에 의한 탈취이고, 컬럼에 흡착제를 넣어 탈취한 연구는 찾아볼수 없다. 따라서 본 연구에서는 탈취장치 대신 컬럼에 활성탄, 활성 알루미늄, 실리카겔 및 대나무 숯 등 흡착제를 단독 혹은 적당한 비율로 혼합하여 충전시켜 낮은 온도에서 탈색과 동시에 탈취시킴으로서 경제적이고도 효율적인 탈취방법을 개발하는데 필요한 기초자료를 얻기 위해 실험하였다.

재료 및 방법

시료유

시료유인 대멸치(Large Anchovy, *Engraulis Japonica*)유는 주식회사 한진(여수시 오천동 소재)이 칠레에서 직접 수입한 것을 구입하여 사용하였으며, 실험실로 운반하여 5℃ 이하의 저온실에 보관하면서 실험하였다.

탈취장치 및 방법

컬럼에 의한 탈취장치는 Fig. 1에서와 같이 경질유리로 만든 컬럼(80cm×5cm)에 자켓을 붙여 항온수조와 연결시켜 40℃의 정도의 따뜻한 물이 순환 motor에 의해 순환하도록 하였으며, 컬럼안에 흡착제를 충전시켜 그 상단부에 시료유를 흘려 aspirator에 의해 탈취를 시행하였다. 즉 흡착제(활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 등)를 110℃에서 1시간 건조시킨후 컬럼에 충전시킨다. 다음에 시료유 50 g과 주

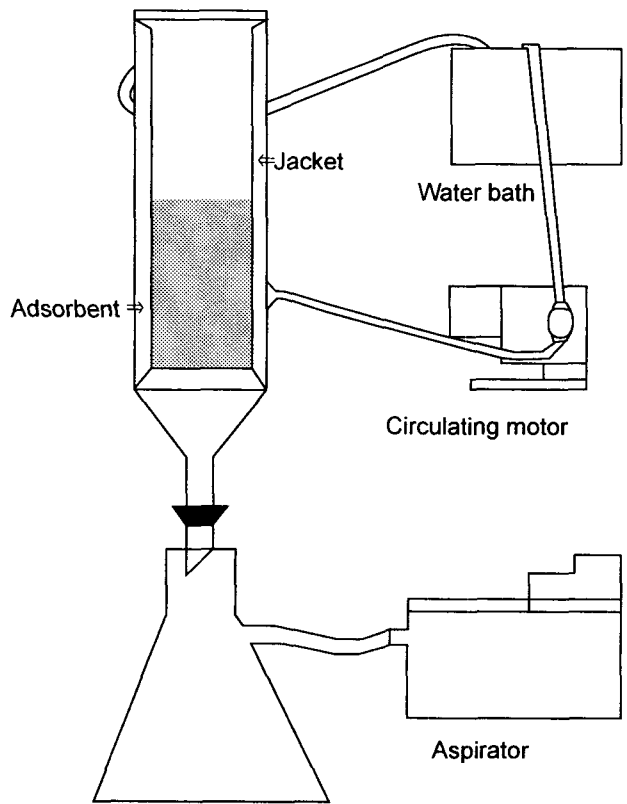


Fig. 1. The diagram of deodorizing apparatus by Column adsorption.

흡착법을 이용한 어유의 탈취

정 10 ml (에탄올)를 넣고 잘 교반시켜 컬럼 상부에서 흘러내리면서 aspirator로서 시료유가 컬럼 하단으로 서서히 흐르도록 하면서 탈취시켰다. 탈취된 시료유는 감압농축시켜 여러 화학성상의 실험에 사용하였다.

탈검

어유를 60°C로 가온한후 60°C의 물을 동량 가한 다음 수산을 3, 6 및 9% 각각 농도를 달리하여 농도별로 6, 12, 18, 및 21 ml씩 첨가 한후 질소를 주입하면서 30분동안 교반시켰다. 교반후 분별깔대기에 옮겨 정치시킨후 침전물을 제거하고 80°C의 온수로 수세한 다음 상층의 인의 함량을 측정하여 탈검 조건을 실험 하였다.

탈산

탈검유를 60°C로 가온 후 일정농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 및 4.0%)의 NaOH를 가하여 30분 동안 교반하여 정치후 원심분리(3,000 rpm, 20 min)를 실시하였다. 분리액 중 상층액을 분별깔대기에 취하여 온수로 수세한후 탈수여과 하여 산값, 과산화물값, 색도 및 수율등을 실험하여 탈산 조건을 구명하였다.

인의 정량

습식분해법으로 시료유를 분해한 용액을 만든 후 molybden비색법[10]으로 인의 함량을 측정하였다.

산값 및 과산화물값

산값은 0.1N KOH/메탄올 용액을 사용하는 기준 유지 분석시험법[12]에 따라 측정하였고, 과산화물값은 포화 요오드 칼륨 용액을 사용하는 AOAC법[3]에 의하였다.

요오드값, 색도 및 수율의 측정

요오드값은 KI포화용액을 사용하는 Wijis법[7]으로, 색도는 Lee et al.[22]의 방법에 의해 레시틴을 n-hexane에 2% 용액으로 만들어 469 nm에서 분광광도계(LKB Biochrome, UV II-4050)로 흡광도를 측정하였다. 수율의 측정은 각각 공정의 실험에서 부피에 대한 백분율로 하였다.

카르보닐값의 측정

카르보닐값은 Henick 등의 방법[9]에 따라 시료유 50

mg을 삼각플라스크에 취하고, carbonyl free benzen 5 ml, 0.05% 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)-benzen 용액 5 ml와 4.3% trichloroacetic acid(TCA)-benzen 용액 3 ml를 각각 가하고, 60°C수조에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 방냉시켜 4% KOH-ethanol 용액 10 ml를 가하여 10분 후에 440 nm에서 흡광도를 측정하였다.

지방산 조성의 분석

Bligh and Dyer법[4]에 의하여 총 지질을 추출하였고, 지방산 조성은 Kim[17]의 방법에 따라 GLC(gas liquid chromatography, Shimadazu GC-14A)로 분석하였다. 분석 조건에서 컬럼 온도는 180°C에서 230°C(3°C/min)까지 승온시켰으며, 검출기(FID)온도는 270°C, 헬륨가스의 압력은 1kg/cm²였다. 지방산 동정은 표준품의 retention time과 ECL(equivalent chain length)법[1]에 의해 동정하였다.

지질획분의 조성

추출한 총지질 중 100mg을 chloroform : methanol(98:2, V/V) 혼합용매 0.5 ml에 용해시켜 silica sep-pak cartridge(water chromatography division, Milipore Corporation, USA)에 넣은 후 chloroform : methanol(98:2, V/V) 혼합 30 ml를 sep-pak cartridge에 흘려(유속 5~10 ml/min) 비극성 지질을 분획시키고 다음에 methanol 30 ml를 흘려 극성지질을 분획시켰다.

분획된 비극성지질과 극성지질의 조성은 TLC에 의해 분리·동정하였다. TLC plate는 Kieselgel 60F₂₅₄(0.2mm pre-coated, Merck Co.)를 사용하였으며, 전개용매는 비극성지질의 경우 petroleum ether : diethyl ether : acetic acid(80: 20:1, V/V), 극성지질은 chloroform : methanol : acetic acid : water (25:15:4:2, V/V) 혼합용매를 사용하였다[18]. 그리고 황산-중크롬산 용액을 분무한 다음 120°C에서 탄화시켰다. 동정은 각 표준품과의 R_f값과 비교하였고, TLC scanner(Shimadzu CS-900)에 의하여 각기 분획된 지질성분의 상대함량(%)을 계산하였다[8].

정제 어유의 저장성 실험

정제 어유에 α-tocopherol를 각각 0.01 및 0.02%씩 첨가하여 40일간 저장하면서 과산화물가와 카르보닐값을 측정하여 산화 안정성을 실험하였다.

결과 및 고찰

탈검

유지의 정제시 가장 먼저 탈검 공정을 거치게 되는데 탈검은 갈변과 탈산, 탈취공정에 좋지 못한 영향을 주는 인지질을 제거하기 위해 수산, 인산 등으로 처리하는 조작이다. 본 연구에서는 대멸치유에 수산을 이용하여 탈검을 하였을 때 수산의 농도 및 양을 달리하여 첨가한후 60℃에서 30분간 처리시 잔존하는 인함량을 조사한 결과는 Table 1과 같다. 3%의 수산을 대멸치유 100 ml에 대하여 6ml 첨가하여 탈검처리한 경우 인의 잔존량이 10.7 ppm이었으나 수산 첨가량이 많을수록 인의 잔존량은 적어졌다. 또한 수산 6%와 9%를 첨가하여도 3% 첨가때와 비슷하였기 때문에 수산 3%를 어유 100 ml에 대하여 18 ml첨가하는 것이 가장 바람직하다고 생각된다. 강등[13]은 말취치 내장유의 탈검에 대하여 조사한 결과 시료유 100 ml에 대하여 4% 수산 20 ml를 첨가하는 것이 가장 좋았다고 하였다.

탈산

탈검된 대멸치유의 산가는 9.4로서 다소 높은 편이었는데 이는 어유의 정제과정에 상당한 영향을 미칠것으로 생

Table 1. Effect of concentration and volume of oxalic acid on residual phosphorus contents in crude large anchovy oil

Concentration of oxalic acid (%)	Volume of oxalic acid (ml/100ml crude oil)	Phosphorus (ppm)
3	6.0	10.7
	12.0	10.3
	18.0	9.4
	21.0	9.0
6	6.0	11.7
	12.0	11.0
	18.0	9.3
	21.0	9.3
9	6.0	12.4
	12.0	11.7
	18.0	10.7
	21.0	10.4

*Phosphorus contents in crude large anchovy oil was 15.4ppm.

각되어 유리지방산의 제거가 필요하다. 탈산시 사용되는 수산화 나트륨 용액의 농도가 대멸치유의 성상에 미치는 효과를 검토한 결과는 Table 2와 같다. 수산화 나트륨으로 처리한 대멸치유는 처리하지 않는 대멸치유에 비해 산값은 훨씬 감소한 1.5~2.9범위이었고, 수산화나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으나 3.5%이후에는 산값이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 과산화물값은 탈검유보다 상당히 감소한 9.4~23.1 meq/kg의 범위이었으나 수산화 나트륨의 농도가 증가함에 따라 차츰 감소하다가 3.5% 농도부터는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 색도는 탈검유보다 훨씬 밝은 0.398~0.539범위로 비교적 밝은 색을 나타내었으며, 수율은 42.6~62.0% 범위이었다. 이와같이 수산화 나트륨의 농도에 따른 산값, 과산화물값, 색도 및 수율의 결과로 미루어 대멸치유의 탈산을 위한 수산화나트륨의 가장 적합한 농도는 2.5 %로 하여 40℃에서 30분간 처리하는 것이 효과적이었다.

Lee at al.[23]은 정어리유의 탈산은 2M NaOH용액을 0.5% 과잉첨가하고 40℃에서 30분간 처리가 적당한 조건이라고 보고한바 있어 약간의 차이를 나타내었다.

탈취

탈색유의 불쾌한 냄새나 맛을 개선하기 위하여 종래의 고 수증기 증류법 대신 흡착제를 단독 혹은 혼합하거나 녹차 분말을 첨가하여 처리하였을때의 탈취효과는 Table 3, 4 및 5와 같다. 탈산된 대멸치유에 보편적으로 쓰이는 흡착제(활성탄, 활성 알루미늄, 실리카겔)를 농도별로 단독 첨가시의 산값, 요오드값, 과산화물 값, 색도 및 수율은 Table 3과 같다. 활성탄의 경우 산값은 0.9~1.4, 요오드값은 66.3~76.4, 과산화물값은 3.2~3.8 meq/kg, 색도는 0.042~0.139 및 수율은 48~92%로서 탈산유에 비해 산값은 약간 낮았고 과산화물값은 훨씬 낮았으며 색도도 비교적 밝았으나, 어유 특유한 냄새인 비린내가 상당량 남아있어 탈취제로서는 별로 효과가 없는 것으로 판단되었다. 활성 알루미늄의 경우도 활성탄과 비슷하였다. 실리카겔의 경우 산값은 1.1~1.4, 요오드값은 71.7~88.8, 과산화물값은 3.0~3.5 meq/kg, 색도는 0.02~0.043 및 수율도 78~92%로 비교적 높았다. 특히 실리카겔 30%를 첨가한 경우 색도도 밝아 탈색의 효과도 있었고 수율이 높았을 뿐만 아니라 어유 특유의 아민과 같은 취기 성분이 상당량 제거되어 흡착제를 단

흡착법을 이용한 어유의 탈취

Table 2. Effect of acid values(AV), peroxide values(POV), chromaticity and yields of deacidified large anchovy oil with various concentration of sodium hydroxide solution

Degummed oil		AV	POV (meq/kg)	Chromaticity (OD at 469nm)	Yields (%)
		9.4	29.4	0.816	100.0
Concentration of sodium hydroxide solution(%)	0.5	2.9	23.1	0.475	62.0
	1.0	2.2	18.4	0.489	55.0
	1.5	2.2	13.2	0.413	52.0
	2.0	1.8	11.1	0.539	50.6
	2.5	1.7	10.3	0.398	51.3
	3.0	1.5	9.4	0.416	47.0
	3.5	1.7	10.9	0.419	45.0
	4.0	1.8	11.1	0.434	42.6

Table 3. Effect of acid values (AV), iodine values (IV), peroxid value(POV), chromaticity and yields adding adsorbent alone in the deacidified large anchovy oil

		AV	IV	POV (meq/kg)	Chromaticity (OD at 469nm)	Yields (%)
Deacidified large anchovy oil		1.7	93.6	10.3	0.398	100
Activated charcoal (%)	10	1.0	66.3	3.8	0.047	92
	20	1.2	75.2	3.7	0.042	78
	30	0.9	76.4	3.7	0.094	50
	40	1.4	73.4	3.2	0.139	48
Activated alumina (%)	10	1.5	70.5	3.6	0.041	96
	20	1.5	75.2	3.3	0.038	98
	30	1.2	76.4	3.3	0.035	88
	40	1.7	73.4	3.5	0.027	68
Silicagel (%)	10	1.1	79.5	3.4	0.037	92
	20	1.4	71.7	3.5	0.032	88
	30	1.1	75.0	3.0	0.022	90
	40	1.2	88.8	3.1	0.043	78

독으로 첨가할 경우 실리카겔 30%첨가가 가장 적합하다고 여겨진다. Takeshi et al.[25]은 다랑어유와 가다랭이유의 DHA 경우 과산화물가는 정제전 각각 7.5와 9.1 meq/kg이었던 것이 컬럼으로 정제후 거의 0이라고 하여 본 연구와는 다소 차이가 있었으나 흡착제의 종류가 불분명하였다.

Table 4는 흡착제를 혼합하여 첨가하였을때의 산값, 요오드값, 과산화물값, 색도 및 수율을 나타내었다. 이 경우도 흡착제를 단독 첨가한 경우와 거의 차이가 없었으나 그 중 대나무 숯 30%와 실리카겔 10%를 혼합하여 첨가할 경우 산값이 1.7, 요오드값이 60.8, 과산화물값이 2.2 meq/kg

이었고 색도는 0.015, 수율도 80%로 높았고 어유 특유의 비린내도 많이 제거되었다. 또한 활성알루미나 30%와 실리카겔 10%를 혼합한 경우 산값은 1.1, 요오드값 61.7, 과산화물값은 1.7 meq/kg으로서 다른 혼합 흡착제에 비해 훨씬 낮았고, 색도도 0.032로서 밝았으며 수율도 82%로 상당히 높아 비린내도 거의 없었다. 따라서 이 둘을 비교해 본 결과 후자가 색도나 냄새가 전자에 비해 우수하여 탈색과 탈취가 동시에 이루어진 가장 우수한 흡착제라고 판단되었다.

Table 5는 탈산된 대멸치유에 흡착제와 탈취효과가 있

Table 4. Effect of acid values (AV), iodine values(IV), peroxide values(POV), chromaticity and yields adding adsorbent mixed in the deacidified large anchovy oil

Adsorbent	AV	IV	POV (meq/kg)	Chromaticity (OD at 469nm)	Yields (%)
Activated charcoal 10% + Silicagel 30%	1.2	78.1	3.8	0.026	72
Activated charcoal 10% + Silicagel 10%	1.2	75.3	3.4	0.006	52
Activated charcoal 10% + Activated alumina 30%	1.7	83.8	3.2	0.005	40
Silicagel 30% + Activated alumina 10%	1.7	84.9	2.3	0.028	72
Bamboo charcoal 30% + Silicagel 10%	1.7	60.8	2.8	0.015	80
Activated alumina 30% + Silicagel 10%	1.1	61.7	1.7	0.032	82

Table 5. Effect of acid values (AV), iodine values(IV), peroxide values(POV), chromaticity and yields adding green tea powder to mixed adsorbent in the deacidified large anchovy oil

Adsorbent	AV	IV	POV (meq/kg)	Chromaticity (OD at 469nm)	Yields (%)
Silicage 30% + Activated alumina 10% + Green tea powder 2%	1.4	77.9	1.5	0.047	84
Bamboo charcoal 30% + Silicagel 10% + Green tea powder 2%	1.4	80.1	2.3	0.046	66
Activated alumina 30% + Silicagel 10% + Green tea powder 2%	1.1	79.3	2.2	0.048	74
Activated alumina 30% + Green tea powder 2%	1.3	62.0	1.4	0.040	89
Silicagel 30% + Green tea powder 2%	1.2	81.9	1.6	0.063	80

다고 알려진 녹차 분말을 첨가하였을때의 산값, 요오드값, 과산화물값, 색도 및 수율을 나타내었다. 5가지 방법중 활성 알루미나 30%에 녹차 분말 2%를 첨가한 경우 산값이 1.3, 요오드값이 62.0, 과산화물값이 1.4 meq/kg, 색도 0.040 및 수율이 89%이었고, 실리카겔 30%와 활성 알루미나 10%에 녹차분말 2%를 첨가한 경우 산값이 1.4, 요오드값이 77.9, 과산화물값이 1.5 meq/kg, 색도 0.047 및 수율도 84%로서 둘다 화학적 성상이 비슷하였다. 따라서 관능검사를 실시한 결과 전자가 후자에 비해 어유 특유의 비린내도 적었고 색도도 더 밝았으며 수율도 높아 활성 알루미나 30%에 녹차 분말 2%를 첨가한 것이 더 효과적이라고 판단되었다.

지질성분

탈취후의 비극성 지질 분획을 TLC로 분리, 동정한 결과는 Table 6과 같다. 대멸치 조유의 경우 triglyceride(TG)의 비율이 가장 높아 77.5%를 차지하여 주성분을 이루고 있었고 그의 sterol ester(SE, 80.0%), free sterol(FS, 7.6%)가 상당량 함유되어 있었고 free fatty acid(FFA, 3.2%) 및 diglyceride(DG, 2.7%)의 조성비는 낮았다.

Table 6. Lipid composition of non-polar lipid fraction after treatment of deodorizing large anchovy oil (% of total lipid)

	TG	FFA	DG	FS	SE
Crude oil	77.5	3.2	2.7	7.6	8.0
After deodorization (Activated alumina 30% + Silicagel 10%)	73.8	7.3	1.3	4.8	12.8

TG : Triglyceride, FFA : free fatty acid, DG : diglyceride, FA : free sterol, SE : sterol ester

여러 가지 흡착제 첨가에 의한 탈취효과를 검토한 결과 활성 알루미나 30%에 실리카겔 10% 첨가가 모든면에서 가장 우수하다고 판단되었다. 따라서 이들 혼합 흡착제로 탈취후의 비극성 지질의 조성을 탈취전과 비교시 TG, DG 및 FS는 감소한 반면 FFA와 SE는 증가하는 경향을 나타내었다. Takeshi et al.[25]은 흡착제에 의한 컬럼 정제로 cholesterol과 DG가 제거되었다고 하였는데 이는 DG가 TG보다도 소화되기가 어려운 것으로 알려져 있어 본 연구에서도 DG가 상당량 감소되어 소화에 도움을 줄것으로 예측된다.

흡착법을 이용한 어유의 탈취

탈취후 극성지질 분획중의 지질조성은 Table 7과 같다. 대멸치 조유의 경우 phosphatidy choline(PC, 69.7%)이 주 성분이었고 그외에 phosphatidy ethanolamine (PE, 26.4%) 및 sphingo myeline(SM, 3.9%)도 주요성분이었다. 탈취후와 비교시 조유에 비해 PC는 감소하였으나 PE와 SM은 증가하였다. Lee et al.[20]은 말취치 내장유 경우 PC가 65.7%라 하여 본 연구와 비슷하였으나 오징어 내장유[15]는 PC

가 32%라 하여 본 연구와 비교시 값이 낮았는데 이는 시료 및 기타의 차이로 생각된다.

지방산 조성

Table 8은 대멸치유의 탈검, 탈산 및 탈취공정에 따른 지방산 조성을 나타내었다. 시료유, 탈검, 탈산 및 탈취의 경우 polyene산, monoene산 및 포화산의 순으로 비율이 높았고 포화산에는 16:0, monoene산에는 16:1n-7과 18:1n-9, 그리고 polyene산은 20:5n-3와 22:6n-3가 각각 주성분을 이루고 있었다. 또한 이들을 구성하는 주요 지방산은 16:0, 20:5n-3, 18:1n-9, 16:1n-7, 22:6n-3 및 18:0의 순으로 이들이 구성지방산의 주체를 이루고 있었다. 또한 정제함에 따라 포화산과 monoene산은 다소 증가하는 경향을 나타냈으나 polyene산은 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 아마도 정제과정중 고도 불포화 지방산이 약간 변화되어 상대적으로 포화산과 monoene산이 다소 증가된 것으로 추측된다.

이와 같은 결과는 한국산 대멸치[5] 시료의 경우 poly-

Table 7. Lipid composition of polar lipid fraction after treatment of deodorizing large anchovy oil (% of total lipid)

	PE	PS	PI	PC	SM
Crude oil	26.4	trace	trace	69.7	3.9
After deodorization (Activated alumina 30% + Silicagel 10%)	30.5	trace	trace	64.8	4.7

PE : phosphatidyl ethanolamine, PS : phosphatidyl serine, PI : phosphatidyl inositol, PC : phosphatidyl choline, SM : sphingomyelin, trace: below to 0.1%

Table 8. Fatty acid composition of large anchovy oil after treatment of degumming, deacidification and deodorizing (Area %)

Fatty acid	Crude oil	Degummed	Deacidified	Deodorized
14 : 0	0.6	0.7	0.8	0.7
16 : 0	21.5	22.3	22.2	23.2
18 : 0	5.7	5.2	5.4	5.7
Saturates	27.8	28.2	28.4	29.6
16 : 1n-5	0.8	0.8	0.9	0.9
16 : 1n-7	14.1	13.2	13.6	13.3
18 : 1n-9	15.9	16.3	16.6	17.7
22 : 1n-7	0.7	0.6	0.9	0.8
22 : 1n-9	2.7	3.5	3.0	3.4
Monoenes	34.2	34.4	35.0	36.1
18 : 2n-4	0.6	0.8	0.6	0.7
18 : 2n-6	1.6	1.4	1.7	1.8
18 : 3n-3	1.0	1.0	0.8	1.0
18 : 4n-6	2.4	2.2	2.3	2.5
20 : 4n-3	0.3	0.4	0.5	0.9
20 : 4n-6	2.7	2.7	2.2	2.1
20 : 5n-3	16.1	15.5	14.9	14.0
22 : 6n-3	13.3	13.4	13.6	11.3
Polyenes	38.0	36.6	36.6	34.3

Table 9. Change in peroxide value (POV) and carbonyl value (COV) of refined large anchovy oil added to α -tocopherol during the storage at 25°C

	Samples	Storage days				
		0	10	20	30	40
POV(meq/kg)	control	1.7	14.1	48.6	76.3	82.9
	α -tocopherol 0.01%	1.8	13.6	44.8	56.4	58.8
	α -tocopherol 0.02%	1.8	14.8	45.7	64.7	68.2
COV(meq/kg)	control	2.0	22.6	42.5	67.3	79.6
	α -tocopherol 0.01%	2.1	18.1	34.7	52.3	57.9
	α -tocopherol 0.02%	2.1	17.8	39.2	58.6	63.5

ene산, 포화산, monoene산의 순이라 하여 칠레산과 다소 차이를 보였으나 포화산에는 16:0, monoene산에는 16:1과 18:1, 그리고 polyene산은 20:5와 22:6이 각각 주성분이라 하여 본 연구와 비슷하였다. 그러나 본 연구에서는 20:5n-3의 조성비가 22:6n-3 보다 더 높아 22:6n-3의 조성비가 20:5n-3 보다 더 높다는 한국산 대멸치와는 차이를 나타내었다.

정어리유[23]를 정제시 탈취전 시료유는 polyene산, monoene산 및 포화산 순이었고 포화산에는 16:0, monoene산에는 16:1과 18:1 및 polyene 산은 20:5와 22:6이 각각 주성분이라 하여 본 연구와 비슷하였다. 또 탈취하였을 경우 polyene산, monoene산 및 포화산의 순이라 하여 본 연구와 약간의 차이를 나타냈으나 포화산과 monoene산은 다소 증가하였고 polyene 산의 다소 감소하는 경향은 비슷하였다.

정제유의 안정성

Table 9는 대멸치 정제유에 α -tocopherol를 0.01% 및 0.02% 첨가하여 25°C에서 40일간 저장시 과산화물값과 카르보닐값의 변화를 나타내었다. 과산화물값의 대조구 경우 처음 1.7 meq/kg에서 20일째에는 급격히 증가하여 48.1 meq/kg이었고 40일째는 82.9 meq/kg을 나타내었다. 일반적으로 산화안정성은 POV 50 까지로 알려져 있으므로[21] 대멸치 정제유의 경우 20일까지는 안정하다고 판단되었다. α -tocopherol를 0.01% 첨가할 경우 안정성이 더욱 향상되어 30일째에도 56.4 meq/kg을 나타내어 항산화제를 첨가할 경우 안정성은 30일 전후라 생각된다. α -tocopherol를 0.02% 첨가할 경우 0.01% 첨가 때보다 오히려 POV값이 증가되어 별 효과가 없었는데 이는 대멸치유에 상당량 함유된 α -

tocopherol의 영향이 아닌가 여겨진다[2,11]. 카르보닐값은 과산화물값과 비슷하여 대조구 경우 처음 2.0 meq/kg이었던 것이 20일째에는 42.5 meq/kg으로서 산화안정성을 나타내었으며 α -tocopherol를 0.02% 첨가한 것보다 0.01% 첨가한 것이 더 효과적이었다.

요 약

어유의 탈취장치 대신 컬럼에 활성탄, 활성 알루미늄, 실리카겔, 대나무 숯 등 흡착제를 단독 혹은 적당한 비율로 혼합하여 충전시켜 탈색과 동시에 탈취시킴으로서 효율적인 탈취효과를 검토하였다. 대멸치유의 탈취효과는 수산 30%를 어유 100 ml에 대하여 18 ml첨가한 것이, 탈산은 수산화 나트륨을 2.5%로 하여 40°C에서 30분간 처리한 것이 효과적이었다. 탈취의 경우 흡착제(활성탄, 활성알루미늄, 실리카겔)를 농도별로 단독 첨가할 경우는 실리카겔 30% 첨가가, 그리고 흡착제를 혼합하여 첨가할 경우는 활성알루미늄 30%와 실리카겔 10% 혼합 첨가가 가장 우수하였으나 흡착제에 녹차분말 2%를 첨가할 경우 큰 효과가 없었다. 대멸치유의 탈취, 탈산 및 탈취 후의 주요지방산 조성은 16:0, 20:5n-3, 18:1n, 16:1n-7, 22:6n-3 및 18:0이었다. 대멸치 정제유에 α -tocopherol를 첨가하여 25°C에서 40일간 저장시 산화 안정성은 대조구는 20일까지 항산화제를 첨가한 경우는 30일까지라 생각되며 α -tocopherol 0.02%첨가보다 0.01% 첨가가 더 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. Ackman, R. G. 1989 WCDT(capillary) gas liquid chromatography. In analysis of oils and fats. Hamilton,

- K.G. and Rossel, J.B. (eds), *New York*, pp. 153~159.
2. 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**, 357~373.
 3. A.O.A.C. 1985. Official method of analysis. pp. 489. 14th ed., Assoc. of Offic. Analytical Chemists, Washington, D. C.
 4. Bligh, E. G. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipids extraction and purification, *Can. J. Biochem. Physical*. **37**, 911~917.
 5. Cho, Y. J, K. B. Shim, T.J. Kim, S. T. Kang, H.S. Lee and Y. J. Choi. 2000. Effects of drying conditions on lipid oxidation and fatty acids compositions of large anchovy. *J. Korean Fish. Soc.* **33**, 192~197.
 6. Fernandes, G. and J.T. Venkatraman. 1993. Role of n-3 fatty acids in health and disease. *Nutrition Reserch* **13**, 819~823.
 7. Gunston, F. D. 1986. Fatty acid structure, in the lipid hand book, edited by gunstone, Harwood and padley, Chapman and Hall, London, 7~11.
 8. Ha. B.S. 1982. Studies on the lipid of aquatic products(part 4) on the flesh lipid composition of cephalopods. *Bull. Korean Fish. Soc.* **15**, 59~73.
 9. Henick, A. S., M.F.Benca and J.H. Michell. 1954. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and food. *J. Am. Oils Chem. Soc.* **31**, 89~91.
 10. Horwitz, W. 1980. Official methods of analysis of the association of analytical chemists 13th Ed. 261.
 11. Ikeda, S. and T. Taguchi. 1966. Improved assay method and levels of vitamin E in fish tissues. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **32**, 346~351.
 12. Japan oil chemist's society . 1996. Standard method for the analysis of fats and related materials. 2,3,1. pp. 1-2, Tokyo.
 13. Kang, H. I., T. Ohshima, C. Koizumi, D.Y. Kim and E.H. Lee. 1992. Studies on the refining and utilization on file fish viscera oil. 1. The refining of file fish viscera oil. *J. Korean Soc. Food Nut.* **21**, 175~180.
 14. Kim, C. J, B. H. Ahn, S. Y. Hwangd and H. K. Shin. 1987. Effects of process conditions on sardinee oil during bleaching and deodorization. *Korean J. Foos. Sci. Technol.* **19**, 420~424.
 15. Kim, E. M., J. H. Jo, S. W. Oh and Y. M. Kim. 1997. Characteristics of squid viscera oil. *J. Korean Fish Soc.* 595~600.
 16. Kim, J. S, J. H. Ha and E. H. Lee. 1997. Refining of squid viscera oil. *Agricural Chemistry and Biotechnology*. **40**, 294~300.
 17. Kim, K. S. 1996. Studies on photosensitized oxidation in the lipids of marine products. I. Changes in fatty acid composition in total lipid in the irish moss, laver and oyster during the sun-dride and irradiating the ultra violet. *Bull. Mar. Sci. Inst., Yosu Nat'l Fish Univ.* **5**, 83~91.
 18. Kim, K. S, B. S. Ha, T. J. Bae, J. H. Jin and H. J. Kim. 1993a. Comparison of food components in the raw cooked meat and cooked extracts of cockle shell. 1. Proximate compositons and lipid components. *Bull. Korean Fish. Soc.* **26**, 102~110.
 19. Lands, W. E. M. M. E. Hemler and C. G. Crawford. 1977. Functions of polyunsaturated fatty acids. Biosynthesis of prostaglands. *Am. Oil Chem. Soc.* pp. 193, Campaine, illinois.
 20. Lee. E. H, J. S. Kim and P. H. Kim. 1992. Characteristics of file fish visera oil. *Bull. Korean Fish. Soc.* **25**, 236~240.
 21. Lee, K. H, I. H. Jeong and J. H. Ryuk. 1989. Storage stability of refined sardine oil. *Bull. Korean Fish. Soc.* **22**, 95~101.
 22. Lee, K. H, I. H. Jeong, J. S. Shu, B. J. You and J. H. Ryuk. 1988. Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes. 5. Addition of refined oil to fish meat paste and storage stability of polyunsaturated fatty acids. 1988. *Bull. Korean Fish. Soc.* **21**, 239~245.
 23. Lee, K. H., I. H. Jeong, J. S. Shu, W. J. Jung and J. H. Ryuk. 1988. Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes. 3. The conditions of refining, decoloring and deodorization for processing of refined sardine oil. *Bull. Korean Fish. Soc.* **21**, 225~231.
 24. Saito, M. 1988. Interaction between lipid peroxide formation and nutritional status. *J. Japanese. Soc. Nutr. Food Sci.* **41**, 343~347.
 25. Takeshi, K. and T. Muragishi, T. 1999. Characteristics of columm adsorption and using . *New food indstry.* **41**, 14-18.
 26. Yamaguchi, T . 1998. Processing of edible oil. *Technical Journal of Food Chemistry & Chemicals.* **14**, 66-70.
 27. Yi. O. S, D. S. Han and D. W. Cho. 1994. Effects of steam sources and glycerol on the storage stability of fish oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 824~829.

(Received February 24, 2003; Accepted June 20, 2003)