

증자 난황 건조 조건이 오리 난황유 산가 변화에 미치는 영향

류일환 · 정인택* · †이갑상

원광대학교 생명자원과학대학, ** (주)보성

Effect of Drying Conditions of Steamed Egg Yolk on Acid Value of Duck Egg Yolk Oil

Il-Hwan Ryu, In-Teak Jung*, and †Kap-Sang Lee

Department of Agricultural Chemistry, Wonkwang University, *Bosung Co. Ltd.

Abstract

It is very important to minimize the acid value of oil in the oil and fat industry, because acid value of oil products are a indicator quality. This study was performed to investigate change of moisture content, acid value and free fatty acid content by drying condition such as drying method, temperature and drying time on steamed duck egg yolk. Also, change of fatty acid composition by acid value. The acid values, moisture contents and free fatty acid contents were showed comparatively lower value by spray drying and freeze drying than by steam drying. but difference that keep in mind between each drying method was not looked. Whereas moisture content, acid value and free fatty acid content of effect of drying temperature reaches in lowest value. also, did not show change until dry 12hours reaching to lowest value by 3.1, 3.0% and 0.98% after dry 9hours both moisture content, acid value and free fatty acid content. Also, acid value increase, free fatty acid was increased, where unsaturated fatty acid showed that decrease rapidly.

Key words : duck egg yolk oil, acid value, free fatty acid content, drying condition.

서 론

인간의 수명은 경제수준의 향상으로 양질의 의료와 식생활 개선으로 크게 연장되었으나 불행히도 순환기계 질환의 환자는 증가하는 추세에 있다.

오리알은 전통적으로 고혈압 예방과 중풍 예방의 효과가 크다고 전래되고 있으며, 중국에서는 피단(皮蛋), 즉 나무 재를 오리알에 묻혀 몇 달 항아리에 넣어 만든 것으로 노른자가 검게 변하고 흰자는 아교질로 쫄깃하게 된 별식이 건강식으로 애용되고 있다¹⁾. 특히, 오리 난황유 중에는, vitamin, mineral, 타우닌 및 불

포화 지방산이 풍부하여서 피부손상 및 치질 등의 치유²⁾ 효능이 있고, 이의 지속적인 섭취는 자양강장효과³⁾와 함께 체내의 cholesterol 함량을 감소시키는 등^{4,5)} 그 효과가 알려져 있다. 또 linoleic acid(C_{18:2}), linolenic acid(C_{18:3}), arachidonic acid(C_{20:4}), eicosapentaenoic acid(EPA C_{20:5}) 및 docosahexaenoic acid(DHA C_{22:6}) 등 불포화지방산이 계란의 13.5, 0.67, 3.29, 0 및 1.02%인 것에 비해 18.82, 0.14, 7.63, 0.08 및 1.19%로 상대적 함량 높아 혈압강하 등의 효과도 큰 것으로 예견되고 있다⁶⁾. 실제로 식품 중에 포함지방산이 높으면 이로 인한 성인병의 원인이 될 수 있어서 오리 난황유와 같

† Corresponding author : Kap-Sang Lee, Department of Agricultural Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Chonbuk Korea.

Tel: 82-63-850-6675, Fax: 82-63-850-6675, E-mail: kslee@wonkwang.ac.kr

이 불포화지방산이 풍부한 식품의 보급은 국민건강에도 크게 이바지할 것이다.

최근에는 이 오리 난황유가 건강 보조식품으로 인정되어 그 이용이 증대되고 있어서 부급과정에서 난황유 중에 존재하는 주요 성분의 변질을 막을 수 있는 방법들이 절실히 요구되고 있다. 그러나 계란 난황유의 경우 성분분석⁷⁾ 및 유화 특성에 미치는 동결 보존의 영향⁸⁾ 등 그 품질을 향상 및 보존을 위한 다양한 연구가 보고되고 있는 것과 달리, 오리 난황유에 있어서는 이에 대한 연구가 국내외적으로 거의 없어서 오리 난황유를 고품질화 하여 유통시킬 수 있는 보다 적극적인 연구가 필요하다. 식품 공전 규격에서 유지의 제조 및 저장 중 유발되는 산화로 인한 품질 손상을 방지하기 위해 그 산가를 10 이하로 규정하고 있다. 일반 유지는 탈산이 가능하여 산가의 조절이 용이하지만 난황유에서는 탈산이 안되므로 제조 과정에서 산가가 10이 넘지 않도록 주의하는 것이 바람직하다. 특히 불포화지방산이 많은 오리 난황유에서 산화는 심각한 성분 변화를 유발하게 되므로 산가를 가능한 낮추는 것이 제조 및 저장과정에서 필수적이라 할 수 있다. 난황은 50%의 수분과 32% 정도의 유지를 함유한 안정된 수중 유적형 emulsion이며, 단백질과의 상호작용으로 유화 안정성을 증가시키는 lecithin이 함유되어 있어 유지의 추출에 장애⁶⁾를 가져온다, 보다 효과적인 유지의 추출을 위해서는 수분 함량을 10% 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 또한 난황유의 추출시 수분이 제거되지 않으면 lecithin에 의해 유화되어 용출이 용이하지 않으며, 난황이 수분에 풀어져 불순물을 만들어 난황유 탁도를 증가시키는 원인이 되므로, 오리 난황유의 제조시 무엇보다도 수분의 제거가 우선되어야 하나 그 조건에 대한 보고는 전무하다.

따라서 본 연구에서 청둥오리알로부터 직접 분리 조제한 난황으로부터 난황유 추출 및 저장과정 중에 일어나는 유지의 품질 변화를 방지하기 위하여 오리 난황유의 추출 이전 단계인 증자 난황의 건조 방법 및 수분함량, 온도, 건조 시간에 따른 산가 및 수분 함량의 변화를 조사하여 그 결과를 난황유 제조시 산화 안정성을 위한 기초 자료로 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 재료

방사 사육한 1년생 청둥오리가 같은 날에 생산한 신선란 1,000개를 채집, 3일 이내 난황을 분리 후 5분간 교반하여 증자 후 -20℃ 냉동고에 보관하면서 분석

에 이용하였다.

2. 오리 난황유 제조

오리 난황유의 제조는 (주)보성의 자체 개발한 방법을 사용하였다. 즉, 신선란으로부터 분리한 난황 1 kg을 성형틀에 넣어 100℃, 2hr 스팀 증자하여 성형시킨 후 직경 5 mm 이하의 체를 통과시킨 과립을 50℃, 9 hr 동안 건조시켜 난황과립을 제조하였다. 이 난황분말 50 g에 n-hexane 100 ml (w/v)를 가하여 5~6회 정도 반복하여 추출하고, 원심분리하여 잔사를 제거한 후, 진공 농축법으로 95%까지 농축후 분무 건조방법으로 완전히 농축 건조하였다. 난황유 제조 공정을 Fig. 1에 요약하였다.

3. 건조조건에 의한 산가 변화

1) 건조 방법의 영향

증자난황을 열풍건조는 50℃, 9 hr의 조건으로, 분무

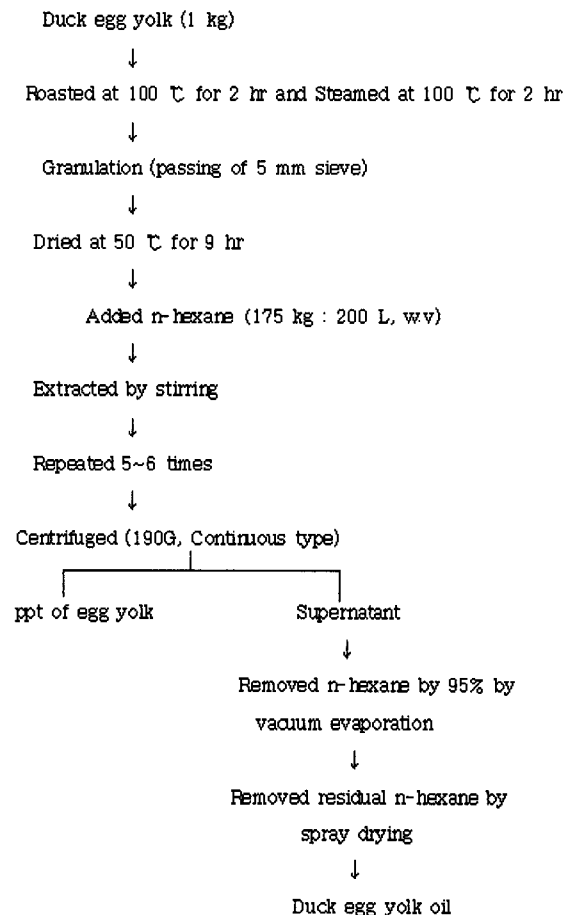


Fig. 1. Procedure of duck egg yolk oil production.

건조는 air temp. 132°C, disk type의 조건으로 그리고 동결건조(Boam Alpha 1-4, Christco)는 -30°C, 5 mmHg의 조건으로 건조한 후, 건조 방법에 따른 산가, 수분 함량 및 유리 지방산의 함량을 측정, 비교하였다.

2) 건조 온도의 영향

증자난황을 50°C부터 100°C까지 10°C 간격으로 9 hr 동안 건조한 후, 건조 온도에 따른 산가, 수분 함량 및 유리 지방산의 함량의 변화를 측정하였다.

3) 건조 시간의 영향

증자난황을 60°C에서 3, 6, 9, 12 hr 동안 건조한 후, 건조 시간에 따른 산가, 수분함량 및 유리 지방산 함량의 변화를 측정하였다.

4. 산가의 측정

산가는 식품공학실험서⁹⁾에 준하여 측정하였다. 즉, 각각의 조건으로 제조한 난황유 1 g을 취하여 50 ml의 methanol : benzene(1 : 1, v/v) 혼합용매로 용해 후 1% phenolphthalein 용액을 사용하여 0.1N KOH 표준용액으로 적정하였다.

5. 수분 함량의 측정

수분함량은 각각의 조건으로 제조한 난황유 5 g을 취하여 적외선 수분측정기를 사용하여 측정하였다.

6. 지방산 조성 및 유리 지방산 측정

산가에 따른 지방산 조성 및 유리 지방산 함량의 변화를 측정하기 위하여 각각의 조건에서 제조한 난황유의 지방산 조성은 일본 유지 분석 시험법¹⁰⁾에 준하여 지방산 조성을 분석하였으며, 유리지방산의 함량을 AOCS 방법¹¹⁾에 준하여 측정하였다. 지방산 조성을 측정하기 위하여 시료 약 0.5 g을 정확하게 칭량한 후 50~100 ml의 mess flask에 넣고, 0.5 N methanolic NaOH 7 ml를 가한다. 그런 후 비등석 2~3개를 넣고 약 100°C에서 5~10분간 가열한다. 다음 순서로 14% BF₃-methanol 시약 8 ml를 가하고 2분간 가열시켜 지방산의 methyl ester를 만들었다. 그 다음 여기에 n-hexane 5 ml를 첨가하여 1분간 가열 용해 후 냉각시킨 다음 포화 식염수를 충분히 가하고, 상등액을 취하여 sodium sulfate로 수분을 제거한 후, GC분석용 시료로 하였다. 이 때 사용한 GC의 분석은 GC-17A(Shimadzu Co., Japan)을 사용하였으며 HP-20M column (25 m × 0.32 mm, 0.3 μm)과 FID (Flame Ionized Detector)를 사용하였다. Injector temperature 250°C, Detector temperature

270°C, Oven temperature 10°C/min (3min holding) and to 200°C at 2°C/min의 조건에서 He를 Carrier gas로 사용하여 분석하였다. 또한 유리 지방산의 측정은 추출한 오리 난황유 56 g에 95% ethanol을 50 ml 첨가하여 실온에서 잘 혼합한 다음 1% phenolphthalein 용액(in 95% EtOH) 2 ml를 첨가하고 교반하면서 0.1 N NaOH 용액으로 적정하였다. 이때 30초 이상 pink의 색이 지속될 때를 종말점으로 하였으며, oleic acid를 기준으로 난황유 속에 포함된 유리 지방산의 함량을 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 건조조건에 의한 산가 변화

1) 건조 방법의 영향

증자난황을 건조방법을 달리하여 건조한 후 산가, 수분함량 및 유리 지방산 함량에 미치는 영향을 측정 한 결과는 Fig. 2와 같다. 열풍건조, 분무건조 및 동결건조에 따른 산가는 각각 3.7, 3.5 및 3.5였으며, 수분의 함량은 각각 4.0, 3.0, 3.0이었고, 유리지방산의 함량은 각각 0.83%, 0.80% 및 0.79%로 동결건조 및 분무 건조에 의한 건조 시 비교적 낮은 산가 및 수분함량을 보였으나, 각 건조 방법 간의 유의한 차이는 보이지 않았다. 동결건조의 경우, 영양성분의 파괴 없이 고품질의 난황유를 제조할 수 있으나 시설비 및 제조 경비가 많이 드는 단점을 갖고 있으며, 분무 건조의 경우 순간적

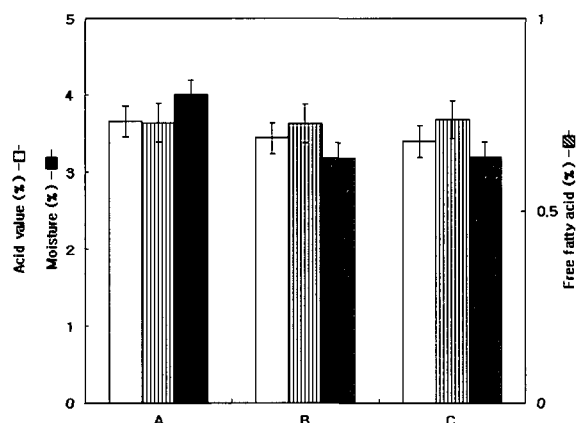


Fig. 2. Comparison in moisture content, acid value and free fatty content of the duck egg yolk oil obtained from steamed egg yolk by the difference of drying method.

A; Heat drying, B; Freeze drying, C; Spray drying, Values represent the mean ±SD.

으로 수분을 증발시켜 수분 및 공기와 접촉하는 시간을 줄임으로써 산가를 줄일 수 있는 장점이 있는 반면 제조기계가 대형으로 소량의 제조가 부적합한 단점을 갖고 있다. 이에 반해 열풍건조는 제반 조건에 따라 산가의 변화를 많은 영향을 미칠 수 있다는 우려가 있으나, 결과에 의하면 우려 할 수준은 아닌 것으로 판단된다. 또한 생산성 및 경제성 측면을 고려할 경우 난황유의 제조 시 증자난황의 건조는 열풍건조의 방법이 가장 적합한 것으로 판단된다.

2) 건조 온도의 영향

열풍 건조한 증자난황의 건조 온도가 유지 추출 후 산가, 수분 함량 및 유리지방산 함량에 미치는 영향을 측정 결과는 Fig. 3과 같다. 수분의 함량은 60℃에서 최저치에 도달하여 일정한 값을 보인 반면, 산가 및 유리 지방산의 함량은 추출온도가 60℃ 이상에서 급격히 증가하는 결과를 보였으며, 100℃에서의 산가는 50℃의 약 2배가 되었다. 이는 온도가 상승함에 따라 산화의 속도가 급격히 증가하며, methyl oleate에 대한 시험시 60℃의 산화율이 15℃의 약 2배가 되었다는 김등¹²⁾의 보고와 잘 일치하는 결과를 나타내었다. 반면 50℃와 60℃의 조건에서는 난황유의 산가가 3.1과 3.2로 큰 변화가 없었으나, 50℃의 경우 시험에 적용한 건조시간 동안 수분함량이 4.3%로 수분의 감소가 미약한 것이 문제점으로 생각되었다. 따라서 증자난황의 건조온도는 난황유의 수분 함량 및 산가의 변화가 양호한 60℃로 설정하였다.

3) 건조 시간의 영향

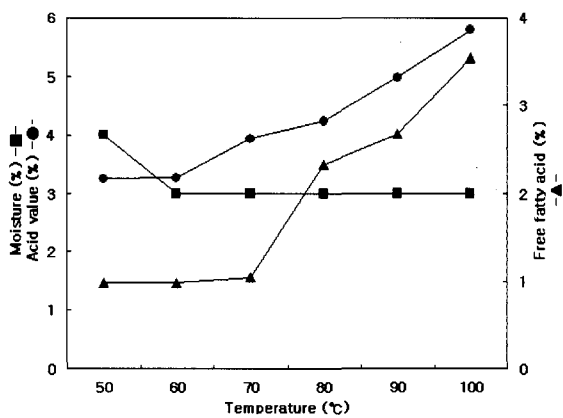


Fig. 3. Comparison in moisture content, acid value and free fatty content of the duck egg yolk oil obtained from steamed egg yolk by the difference of drying temperature. Values represent the mean ±SD.

열풍건조 방법을 이용하여 증자난황을 60℃에서 3, 6, 9, 12시간 동안 건조시킨 후 추출하여 얻은 난황유의 산가, 수분함량 및 유리 지방산의 변화를 측정한 결과 Fig. 4와 같다. 건조시간에 따른 산가 및 수분함량과 유리 지방산의 함량 모두 건조 9시간 후 각각 3.1, 3.0% 및 0.98%로 최저값에 도달하여 가장 안정한 결과를 보였고, 이후 12시간까지 큰 변화를 보이지 않았다. 반면, 건조 3시간의 경우 산가 및 수분함량과 유리 지방산의 함량이 각각 5.1, 8.9% 및 4.6이었으며, 건조 6시간의 경우 3.4, 4.3% 및 1.09%로 공전 규격에는 적합하나, 수분의 건조가 충분치 않아 난황유의 추출 시 산가의 추가 상승 위험이 있는 것으로 판단된다. 이는 수분이 유지의 산화와 관련이 있는 Cu, Fe, Mn, Ni 등 금속 촉매작용에 관련이 있으며 수분량이 증가할수록 촉매의 작용이 강해져 유지의 산화를 촉진시킨다는 일반적이 사실¹³⁾과 같이 수분의 함량이 높을수록 산가 및 유리 지방산의 유리 현상이 증가한 것으로 나타났다.

이상의 실험결과로부터 최적의 증자난황 건조조건으로 열풍건조법으로 60℃, 9시간 건조시 수분함량과 산가 및 유리지방산이 낮은 양호한 품질의 난황유를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다.

4) 산가에 따른 난황유의 지방산 조성

산가에 따른 난황유 지방산 조성을 측정한 결과 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 C_{18:0} (stearic acid)의 함량은 산가가 1.5 증가함에 따라 4.76%에서 7.11%로 약 2배 가량 증가한 반면 불포화 지방산의 함량은 급격히 감소함을 보였다. 불포화 지방산 중 함

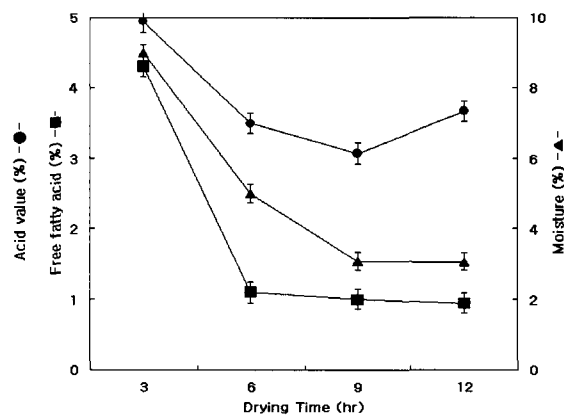


Fig. 4. Comparison in moisture content, acid value and free fatty content of the duck egg yolk oil obtained from steamed egg yolk by the difference of drying time. Values represent the mean ±SD.

Table 1. Change of fatty acid composition and free fatty acid content on acid value of duck egg yolk oil

Fatty acid	Acid value (%)		
	3.0	4.5	
Saturated	C14:0	0.58 ± 0.1	0.60 ± 0.1
	C16:0	25.02 ± 0.7	25.49 ± 1.0
	C18:0	4.76 ± 0.5	7.11 ± 0.7
Unasaturated	C16:1	3.23 ± 0.3	2.81 ± 0.5
	C18:1	56.48 ± 1.2	52.24 ± 0.9
	C18:2	7.43 ± 0.9	7.20 ± 0.7
	C18:3	1.29 ± 0.1	0.96 ± 0.2
	C20:4	0.63 ± 0.3	0.40 ± 0.2
Free fatty acid	0.98 ± 0.1	3.343 ± 0.5	

All value are expressed as mean ±SD of triplicate determination.

량이 많은 지방산의 감소폭이 커짐을 보였다. 불포화 지방산 중 linolenic acid(C_{18:3})의 경우 1.29%에서 0.96%로 약 3배 가량 감소되었으며, Arachidonic acid(C_{20:4})의 경우 0.63%에서 0.40%로 약 2배 가량 감소되었다. 이는 유지를 구성하는 지방산의 불포화도 즉, 이중 결합의 수에 따라 크게 영향을 받으며 요오드가가 큰 유지일수록 산화속도가 빠르다는 사실과 일치하는 경향을 보였다. 또한 linoleic acid(C_{18:2})의 경우 산가 7.5에 비해 12.0에서 오히려 함량이 증가하는 현상을 나타내었는데, 이는 이중결합의 분포상태의 변화에 의한 것으로 추정된다¹⁴⁾. 또한 유리지방산(free fatty acid, FFA)의 함량을 oleic acid 함량을 기준으로 계산시 산가 3.0에서 0.998%, 4.5에서 3.343%로 약 3.5배 가량 증가하여 산가가 높을 수록 산화에 의해 중성지방이 분해되어 유리지방산의 유리 현상이 증가함을 알 수 있었다.

요 약

오리 난황유는 난황을 성형 증자하여 만든 증자난황을 일정 조건 하에서 건조 후 용제 추출하여 제조하게 된다. 이때 증자 난황의 건조가 유제품의 품질에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 청둥 오리알로부터 직접분리 조제한 난황으로부터 난황유 추출 및 저장과정 중에 일어나는 유지의 품질 변화를 방지하기 위하여 오리난황유의 추출 이전 단계인 증자 난황의

건조 방법 및 수분함량, 온도, 건조 시간에 따른 산가 및 수분 함량의 변화를 조사한 결과, 열풍건조, 분무건조 및 동결건조에 따른 산가는 각각 3.7, 3.5 및 3.5였으며, 수분의 함량은 각각 4.0%, 3.0%, 3.0%이었고, 유리 지방산의 함량은 각각 0.83%, 0.80% 및 0.79%로 동결건조 및 분무 건조에 의한 건조 시 비교적 낮은 산가 및 수분함량을 보였으나 각 건조 방법 간의 유의한 차이는 보이지 않았다. 건조 온도의 영향은 60℃에서 수분의 함량은 최저치에 도달하여 일정한 값을 보인 반면, 산가 및 유리 지방산의 함량은 추출온도가 60℃ 이상에서 급격히 증가하는 결과를 보였다. 건조시간에 따른 산가 및 수분함량과 유리 지방산의 함량 모두 건조 9시간 후 각각 3.1, 3.0% 및 0.98%로 최저값에 도달하여 건조 12시간까지 변화를 보이지 않았다. 또한 산가에 따른 난황유 지방산 조성의 변화는 C_{18:0}(stearic acid)의 함량은 산가가 1.5 증가함에 따라 4.76%에서 7.11%로 약 1.5배 가량 증가한 반면 불포화 지방산의 함량은 급격히 감소함을 보였다. 불포화 지방산 중 함량이 많은 지방산의 감소폭이 커짐을 보였다. 불포화 지방산 중 linolenic acid(C_{18:3})의 경우 1.29%에서 0.96%로 약 3배 가량 감소되었으며, Arachidonic acid(C_{20:4})의 경우 0.63%에서 0.40%로 약 1.5배 가량 감소되었다.

이상의 실험결과로부터 최적의 증자난황 건조조건으로 열풍건조법으로 60℃, 9시간 건조시 수분함량과 산가 및 유리지방산이 함량이 낮은 양호한 품질의 난황유를 얻을 수 있는 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 유태중. 유태중 박사의 식품동의보감. 아카데미. pp. 433-434. 1999
2. 申佶求 : 申氏本草學(各論). pp.151-152. 1973
3. 中國萬物學. pp.424-425. 1960
4. Mensink, RP. Effect of the individual saturated fatty acids on serum lipids of the lipoprotein concentrations. *Am. J. Clin. Nutr.* 57(suppl): 711S. 1993
5. Bonanome, A and Grundy, SM. Effect of dietary stearic acid on plasma cholesterol and lipoprotein levels. *N. Engl. J. Med.* 318:1244-1251. 1988
6. Hong, IJ, Yoon, HK and Koo, SJ. Analysis of lipid composition and fatty acids in poultry eggs-cages system, open barn system's hen egg, moscovy duck's egg, mallard egg. *Korean J. Soc. Foo. Sci.* 15: 645-651. 1999
7. Panetscos, AG, Kilikids, SD and Psomas, JE. Elle-

- nike kteniatrike. 18:209-216. 1975
8. Kim, DH. Prevention of fat auto-oxidation. *Kor. J. Food Sci. Tech.* 14:17-25. 1981
 9. Department of Food Engineering Yon Sei University, Experiment in Food Science and Engineering. pp. 339-400. TamGuDang. 1992
 10. Society of Lipid Chemistry Japan, Standard Method of Lipid Analysis, 1: pp.4-83. 1983
 11. A.O.A.C. Official Method of analysis, 14th. pp. 236-245. Association of Official Analytical, Washington, DC.ed. 1984
 12. Kim, KS. Food Science. pp.49-55. Gigumunhwasa Co. 1996
 13. Gaman, PM and Sherrington, KB. The Science of Food Butterworth-Heinemann Liancre House. pp. 73-86. Jordan Hill Oxford. 1999
 14. Sung, HS and Yoon, SK. Effect of the extracting condition on the crude fat and free fatty acid of red Ginseng extract, *Korean J. Ginseng Sci.* 9:179-183. 1985
 15. Kim, SW, Kim, KS and Kim, SD. Food Chemistry. pp.66-70. Suhaksa CO. 1998.
 16. Douglas, RT. Jorge, FM. James, RD. Ng, WK. Jr. Gordon, B and Patrick, JC. Effect of water temperature and diets containing palm oil on fatty acid desaturation and oxidation in hepatocytes and intestinal enterocytes of rainbow trout(*Oncorhynchus mykiss*). *Compa. Biochem. Phys. Part B.* 137:49-63. 2004
-

(2004년 2월 25일 접수)