

食用油脂의 Winterization에 의한 分割

曹 哉 銑

〈同德女大 教授〉

I. 머릿말

食用油脂 加工에서 winterizing에 의한분획은 용점이 다른 劃分을 서로 분리하는 조작이다. 즉 winterizing 과정에서 기름을 냉각하는 간단한 처리 방법에 의해서 液狀油와 固體狀脂肪이 形成되며 이것을 여과에 의해서 분리한다. 그러나 실제로 분획조작에서 기름의 냉각온도, 냉각속도, 방치시간 및 분리 조작은 보다 엄격하게 조절된 조건하에서 실시되고 있다.

동남아, 남아메리카, 서아프리카 등 코코넛유와 낙화생유를 생산하여 식용유로 사용하는 여러나라들에서는 이들 기름을 분획하여 얻은 液狀油를 값비싼 재래의 食用油代用으로 이용하고 있다. 최근 5년 동안에 말레시아, 인도네시아, 싱가포르, 황금해안, 콜롬비아 등지에는 20여개의 팜유(palm oil)의 분획공장이 설립되어 하루에 2,000t의 원유를 처리하고있다

팜유 획분의 세계시장은 아직도 미미하지만 분획에 대한 시험단계 연구가 완료되어 그의 활용이 증대될 것으로 예상된다.

여기서는 세계적으로 연구된 winterizing에 의한 분획방법의 원리와 활용현황을 개괄적으로 살펴 보고저 한다.

II. 分割方法의 原理

유지 획분의 분리는 서로 다른 相간의 triglyceride 분포에 기초를 두고있다. 섞이지 않는 두 液相에서 기름을 선택적으로 추출하는 것은 머지 않아 해결 되겠지만 지금까지공업적으로 가능한 방법은 液體相에서 부분적인 침전을 만드는 일이다.

이 방법은 다음과 같은 조작을 연속적으로 진행시켜 분획을 한다. 즉,

- 1) 液狀油를 過飽和 상태까지 냉각하여 結晶化를 위한 核을 형성시킨다.
- 2) 점진적인 冷却으로 結晶의 成長을 進行시킨다.
- 3) 마지막으로 液相과 結晶을 분리한다.

液相과 固體相을 分離하는 效率은 냉각방법에 따라 달라지며, 결정의 크기나 형태가 이것을 결정해 준다. 급속 냉각은 지나친 過飽和상태가 되고 많은 微細結晶이 형성되며 그

결과 여과가 잘되지 않는 부드럽고 미세한 무정형의 결정을 생성한다. 이러한 형태는 미세 결정성의 특성을 가진 불안정한 α 형으로 서서히 변형되고 혼합 결정을 형성하게 된다.

한편 서서히 냉각하면 안정된 β -형과 β -형이 많이 함유된 巨大結晶을 형성하고 이러한 형태의 결정은 여과에 의해서 쉽게 분리된다.

따라서 分割設備은 하나 또는 그 이상의 結晶化 장치 가 있어서 장시간 서서히 냉각해야 한다. 장시간을 필요로 하기 때문에 많은 설비가 필요하다.

분리된 액상부분과 고체상 부분은 물리화학적 특성이 현저히 다르다. 그러나 분리된 획분간의 지방산 분포는 예상보다는 차이가 나지 않는다. 서부 아프리카의 자이레에서 생산된 팜유의 분획물을 분석한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 팜유의 분획물

지 방 산	액상부분(%)	고체상부분(%)
lauric	0.1	0.1
myristic	0.6	0.7
palmitic	35.7	45.3
stearic	4.0	5.0
oleic	46.3	40.3
linoleic	12.5	7.6
linolenic	0.3	0.2
arachidonic	0.3	0.4
palmitoleic	0.3	0.3
요오드가	60.8	42.9
융 점	20	48

표 1에서 보는바와 같이 지방산 조성의 차이가 아주 적은 반면에 요오드가와 융점은 현저하게 다르다. 유지를 여러 획분으로 분획하는 것은 지방산의 종류를 분리하는 것과는 별개이다. 이런 점에서 분획의 목적은 일반적으로 triglyceride의 조성에 의존하는 texture, 結晶化, 융점등을 변형시키는 것이다.

III. 분획방법의 실시예

요즈음 팜유를 분획하는데 3가지 방법이 적용되고 있다. 즉, 1) 냉각을 조절하면서 유지를 결정화 시킨후 계속해서 여과함으로써 달성되는 직접 분획법, 2) 위의 방법과 같이 실시하되 계면활성제를 첨가하여 연속적으로 여과하는 Lanza분획법, 3) 용매중에서 유지를 계속적으로 결정시키고 드럼여과기등으로 연속적으로 분리하는 용매처리 분획방법 등이 있다.

또 흥미있는 방법으로 이스라엘의 한 회사에서 개발된 연속식 isopropyl alcohol 분획법이 있다. 즉 팜유를 isopropyl alcohol과 1:1로 혼합하여 녹인다. 혼합물을 1단계 또는 2단계로 냉각하고 isopropyl alcohol중의 결정형태인 고체지방을 함유한 윗부분을 경사법에 의해서 분리한다. 이 방법으로 시간당 500kg을 처리하는 시험공장에서 철저한 시험을 행하였지만 아직 실용화되고 있지 않다.

1. 직접분획법(dry fractionation)

이 방법의 원리는 아무런 첨가제를 가하지 않고 단순히 냉각조건을 조절하는데에 바탕을 둔 것이다.

이 방법중 가장 많이 알려진 것으로는 Tirtiax법이 있는바 이는 반 연속식법으로서 그 공정은 그림 1과 같다. 하루에 80톤 처리규모의 분획공장에는 100톤규모의 예비결정화장치가 있어서 여기에 원유를 넣어 교반하면서 50°C로 유지해 준다. 여기에는 20톤규모의 결정화장치(2)가 4개 있어서 6시간 간격으로 seeder로부터 기름을 채운다. 이것을 2시간에 걸쳐서 70°C로 맞춘다. 결정화장치 내부에는 교반기, 냉각관 및 2중 코일벽으로 되어 있다. 기름은 냉각수(3)로 6시간에 걸쳐서 40°C로 냉각한 다음 연속식 벨트여과기(4)로 6시간 여과한다. 냉각은 순환장치와 조절장치(6)로 조절하고 만일 어느정도 정제된 기름을 분획

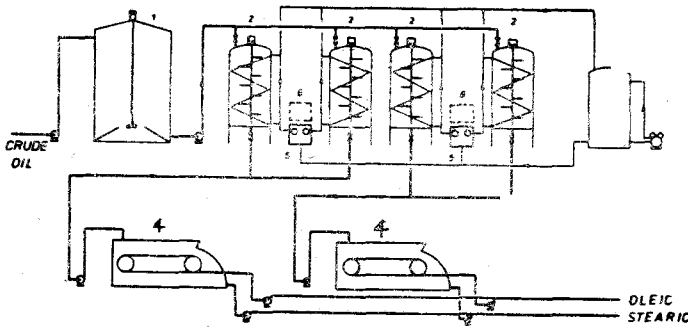


그림 1. Tirtiaux법에 의한 분획공정도

- | | |
|-----------|------------|
| 1. Seeder | 4. 연속식 여과기 |
| 2. 결정화장치 | 5. 순환장치 |
| 3. 냉각수탱크 | 6. 조절장치 |

할 경우 1회전은 20시간이 소요되고 기름은 여과온도인 17°C까지 냉각된다.

2. Lanza분획법

이 방법의 원리는 용매 첨가없이 일정한 조건으로 냉각하는 직접분획법과 유사하다. 액체와 고체는 세제를 첨가한 후 원심분리기로 연속적으로 분리한다. 계면활성제는 결정표면의 기름과 대치되고 수용액과 결정은 현탁액을 형성하여 원심분리에 의해서 분리된다.

Alfa-Laval Lipofrac system이 그 대표적인 예로서 그 공정은 그림 2와 같이 반연속적이다. 하루 80톤 처리능력을 가진 공장은 20톤 규모의 결정화장치 4개를 가지고 있으며 필요

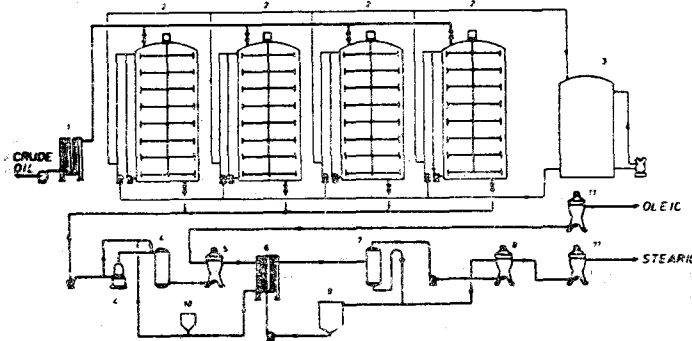


그림 2. Alfa-Laval공장의 분획 공정도

- | | |
|------------|------------|
| 1, 6. 열교환기 | 7. 중간탱크 |
| 2. 결정화 장치 | 8. 분리기 |
| 3. 냉각수 탱크 | 9. 세제용액탱크 |
| 4. 혼합기 | 10. 세제공급탱크 |
| 5. 분리기 | 11. 세척기 |

한 경우에는 하나의 열교환기(1) 내에서 예냉된 유지는 결정화장치(2)로 펌프질되어 거기서 필요한 온도까지 냉각된다. 냉각탱크는 교대로 이용되거나 분리기에 연속적으로 공급할 수 있도록 배열되어 있다. 유지의 냉각과 결정화 과정에서 발생하는 열의 제거

는 탱크의부에 냉각수를 뿌려서 도와준다. 냉각수는 유지와 냉각매체간의 온도차를 자동적으로 조절한다. 결정화가 끝나면 반 고형물은 분리공장으로 수송되어 세제와 혼합한다(4). 이 용액은 0.5% sodium lauryl sulfate와전해질로서 황산마그네슘을 함유한다. 결정현탁액은 분리기(5)에서 액상으로부터 분리된다 한편 지방 결정은 열교환기(6)에서 뜨거운세제와 증기에 의해서 융해되고 뜨거운 [기름-물] 혼합물은 중간 탱크(7)를 통하여 stearic 획분을 분리하는 분리기(8)로 옮겨간다. 세제용액은 반응에 재사용된다. oleic과 stearic 획분은 원심분리기(11)에서 세척된다.

3. 용매에 의한 분획

용매로 희석된 지방의 냉각은 안정된 β형과 β형의 결정이 형성되고 혼합결정의 형성을 감소시킨다. 들어오는 기름은 유기용매로 일정한 비율로 혼합한다. 이렇게하여 생성된 miscella는 예냉하고 결정화 장치로 옮겨진다. 여기서 glyceride의 일부가 결정화에 의해서 침전한다. 혼합물은 기름과 용매, glyceride 결정의 고체상과 용매로 분리된다. 두 획분은 증류에 의하여 용매로부터 분리된다. 코코아 버터를 생산하는 분획과정에 일반적으로 아세톤이 쓰이지만 때로는 2-nitro-propane

도 쓰인다.

팜유를 분획함에 있어서 Bernardini의, hexane을 사용한 용매법이 공업화되어 있다. 연속식인 이 방법을 적용한 공장이 말레이시아에 설립되어 있는바 그 공정도는 그림 3과 같다. 즉 원유인 팜유는 혼합가열기 (1)내에서 45°C로 가열되고 hexane과 1:1로 혼합한 다음 제 1 단지의 냉각탱크 (2)로 보낸다. 여기서 30~33°C로 냉각되고 제 1 결정화 장치로

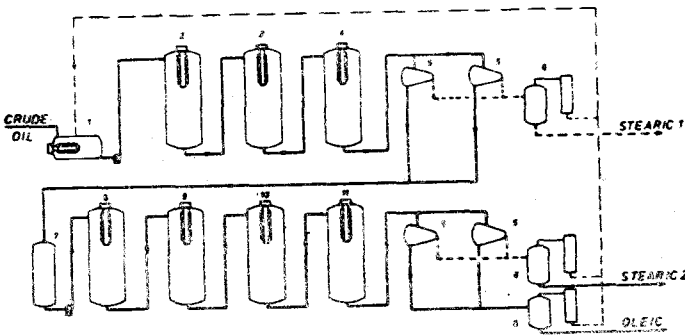


그림 3. Bernardini공장의 분획 공정도

- | | |
|------------|-------------|
| 1. 혼합기/가열기 | 6. 핵산증류 |
| 2. 냉각탱크 | 7. 미셀라탱크 |
| 3-4. 결정화장치 | 8. 냉각탱크 |
| 5. 연속식여과기 | 9-11. 결정화장치 |

(3) 가서 20°C로 다시 냉각된다. 그다음 제 2 결정화 장치 (4)로 가서 10°C로 냉각된다. 결정된 덩어리는 두개의 연속식 드럼여과기 (5)를 통하여 고체 glyceride와 용매로부터 액체유와 용매가 분리된다. 고체인 결정은 탱크에 들어가고 증류장치 (6)에 들어가서 hexane으로부터 분리되고 이 hexane은 다시 사용된다. 액상의 내용물은 miscella 탱크 (7)로부터 제 2 냉각탱크 (8)와 제 1 결정화장치 (9)로 들어가서 10°C이던 것이 7°C로 냉각된다. 그다음에 제 2 결정화 장치 (10)로 가서 4°C로 냉각되고 제 3 결정화장치 (11)에서 2°C로 냉각된다. 제 2차 여과에서 고체 glyceride는 액상으로부터 분리된다. 두 획분은 증류에 의해서이 완전 제거된다.

Ⅳ. 열대지역에서 팜유분획의 활용

열대지역에서 팜유의 분획은 1970년대부터 시작되었다. 황금해안의 Blohorn Cy는 Bernardini 공장을, 싱가포르의 Lam Soon은 Alfa-Laval 공장을, 콜롬비아의 Gasco는 Tirtiaux 분획공장을 각각 사용하고 있다.

1973년에 Blohorn은 Bernardini공장 규모에 Tirtiaux 공장을 더 증축했고. 1974년 말레이시아의 Edible oils Products Co.는 하나의 Bernardini 공장을, 또 말레이시아의, Unitata은 1975년에 Tirtiaux공장으로 출발하였다. Lam Soon은 분획처리 능력을 2개의 Alfa-Laval공장으로 확대하였다. 1974년 인도네시아의 PNP-VI는

Tirtiaux 공장을 착공하였고, 말레이시아에서는 그밖에 10개공장이 1976년에 완성되었다. 이와같이 많은 공장이 세워진 동기는 말레이아 정부에 의해서 팜유가공제품에 대한 수출관세가 현저히 인하되었기 때문이다. 관세율은 원유의 cif가격과 관련되기 때문에 1974년의 팜유가격이 폭등하여 가공업자에게는 가공 또는 수출된 팜유 톤당 190달러의 이득을 가져왔다.

원유의 지역적인 부족과 팜유의 세계시장가격의 하락은 팜유가공업자의 이윤폭을 감소시켜 수출용 정제팜유의 단순한 분획은 수지맞는 것이라고 할 수 없다. 경험이 많은 진용, 강력한 판매기구, 연구시설, 종합적인 가공공장만이 말레이아정부의 관세해제의 환원의 위협으로부터 견뎌낼수 있을 것이다. 이들 가공업자들은 수출용 또는 국내 수요를 위한 반가공품이나 최종제품을 생산하기 위한 분획방법을 개선하고 있다.

표 2.

팜유와 그 획분의 분획방법에 따른 조성

	Bernardini				Alfa-Laval			Tirtiaux			Tirtiaux Double fract. olein
	원유	Crude olein	Crude stear	Crude stear2	원유	Crude olein	Crude stearic	원유	Crude olein	Crude stearic	
유리지방산	3.17	4.21	2.64	2.76	3.94	4.07	3.57	2.60	2.69	1.82	
요오드가-이론치	55.6	59.2	39.6	47.9	55.5	57.9	44.0	53.7	58.3	42.7	59.1
요오드기 (Hanus)	54.7	58.1	35.6	45.0	55.3	58.7	43.6	53.3	57.5	41.5	59.2
Slip melting point	37.7	20.2	53.4	39.3	35.2	18.2	46.7	37.8	18.4	50.9	19.2
Cloud test		8.6				6.9			7.9		7.1
Cold test (17-18C, 4일)		a				a			a		a
Cold test (20.5C, 4일)		b				c			a		c
Cold test (21.9C, 4일)		b				c			b		c
C12	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C14	1.0	1.1	1.3	1.1	1.1	1.2	1.4	1.0	0.9	1.2	1.1
C16	41.6	38.4	55.2	47.5	41.7	39.2	50.8	43.1	38.6	52.3	38.3
C18	5.0	4.3	5.3	5.2	4.8	4.3	5.1	4.6	4.7	5.1	4.5
C18 : 1	39.5	42.9	29.5	35.8	39.7	42.7	33.2	39.7	43.2	32.4	42.8
C18 : 2	12.1	12.5	8.0	9.5	11.9	11.9	8.6	10.9	11.9	8.3	12.5
C18 : 3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
C20	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Oleic fraction (%)		65				70			65		
Stearic 1 fraction (%)			15				30			35	
Stearic 2 fraction (%)				20							

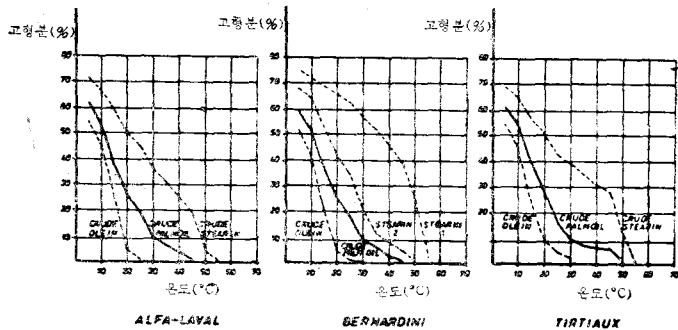


그림 4. 분획방법에 따른 유지 획분별증가곡선

분획방법에 따른 팜 원유, oleic, stearic fraction의 증대곡선은 그림 4와 같다. Bernardini법의 처음 stearic fraction은 15°C와 50°C에서 단일 분획을 하는 Alfa-Laval과 Tirtiaux법보다 높은 증가를 하고 융점도 높다 Tirtiaux법은 Alfa-Laval법보다 Stearic fraction 5, 10, 15°C에서 증가율이 낮고 50°C에서는 대략 같다.

이들을 종합한 팜원유의 stearic fraction., oleic fraction의 융점, 결정화, 요오드가 및 지방산조성은 표 2와 같다. 표 2에서 보는 바

와 같이 oleic fraction의 지방산 조성과 냉각시험결과가 약간 다를 뿐이다.

V. 맺음말

세계적으로 가장 많이 유통되는 유지는 팜유, 대두유, 코코넛유 등이다. 그중에서 열대지방에서 생산되는 코코넛유와 팜유를 가공하지 않고 그대로 식용유로 사용하기는 곤란하다. 이러한 기름들을 이상 살펴본 분획방법으로 처리한다면 정제후 조리용 유지용으로 적합하다. 팜유의 고체지방은 마아가린 제조에 이용할 수 있고 고체획분을 적당히 조정하면 튀김유나 제빵용으로 적합하다.

유지자원이 부족한 우리나라에서는 대두유를 비롯하여 팜유를 일부 수입하고 있다. 따라서 가급적이면 값싼 유지를 수입하여 적당한 가공으로 향상된 품질의 원료를 사용할 수 있도록 노력하는것이 요망된다.