

## 각종 탈검제에 의한 식물성 기름의 탈검효과

김 덕 숙 · 안 명 수\*

서일전문대학 식품가공과 \*성신여자대학교 식품영양학과

## Degumming Effect on Vegetable oil of Degumming agent

Duk Sook Kim, and Myung Soo Ahn\*

*Dept. of Food Technology, Seoil Junior College*

*Dept. of Food and Nutrition, Sungshin Women University\**

### Abstract

The almost similar degumming effect was obtained by using oxalic acid instead of phosphoric acid, which also improves waste-water treatment. At this point, solution of Phosphoric, Acetic, Citric, Oxalic, and Nitric acid were used for degumming of rapeseed and soybean oil. Compared with Phosphoric(PA) and Oxalic acid(OA) were showed a simillar degumming effect in these vegetable oils. In rapeseed oil of 85% PA treating group and 5, 10% OA treating group, residual soap and phosphorus content in neutralized oil, color in bleached oil, and peroxide value and fatty acid content in deodrized oil were showed to simillar result. Soybean oil as well as rapeseed oil were showed to similar result.

As a result, we could confirmed substitutive possiblity, which change PA into OA as a degumming agent. In the other hand, waste waters were obtained from 85% PA treating group and 10% OA treating group. Analytical result for this waste waters has showed a wide difference, especially in the BOD and COD. The amount of treating agents and time required in the precipitation seperation and chemical treatment each 3 and 1.7 times, which is PA treating group than OA treating group. We have investigated both the simillar degumming effect by OA solution and an alternative the pollution program means of a chemical treatment process is not possible.

### 서 론

식물성 기름의 원유중에는 유용성(oil soluble) 및 유불용성(oil insoluble) 성분의 불순물이 함유되어 있다. 유불용성 불순물은 착유과정에서 생성되는 배아입자, 수분, 왁스 물질 등으로 이는 기름의 탁도 증가 또는

clouding 현상의 원인이 된다. 한편 유용성 성분은 유리지방산, phosphatides 와 검질(gummy or mucilaginous materials), 색소, 중금속, 단백질, 토코페롤, 스테롤, 탄화수소, aldehydes 및 ketones 등이 있다. 이들 중 토코페롤은 천연항산화제로서 뿐만 아니라 영양 성분으로 작용하므로 최대한 잔류시켜야 하며, 스테롤은 무색, 무미, 무취한 물질로서 열에 안정하고 기름

의 특성에 관여하지 않는다. 또한 인지질은 식물성 기름에서 토크페롤과 함께 항산화제의 상승제로 작용<sup>1~3)</sup> 할 뿐만 아니라 금속이온에 대한 chelating 효과에 따라 항미안정성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다<sup>4~7)</sup>. 레시틴을 비롯한 검질(gums)은 식물성 기름의 최종 추출단계에서 거의 제거된다. 추출유에 잔류하는 점액성분은 대부분이 "phosphatide"로서 이는 기름내의 인(phosphorus)의 함량을 측정함으로써 쉽게 알 수 있다. "phosphatide"의 존재는 정제공정을 곤란하게 하고, 정제감량을 증가시키며, 탈산유 중의 비누물질(soapstock) 형성량을 증가시킬 뿐만 아니라 비누물질내에 중성유의 혼입량을 증가시킨다<sup>8)</sup>. 또한 탈색효과를 저하시키고, 탈취공정중에 기름의 색상을 나쁘게 하는 원인이 되기도 하며<sup>9)</sup>, 최종제품의 색상 및 냄새의 변향을 초래하는 등<sup>10)</sup> 많은 악영향을 미치므로 이는 반드시 정제공정 이전에 제거되어야 한다. 탈검방법으로는 초산, 구연산, 수산<sup>9)</sup>, 붕산<sup>10)</sup>, 질산처리 등 여러 방법이 알려지고 있다. 탈취유중의 인 함량은 5ppm 이하로 정제하여야만 이취의 전구체 형성 및 산화불안정성(oxidation instability)의 유도를 극소화할 수 있는데<sup>11)</sup>, Kim 등<sup>9)</sup>은 미강유에 85% 인산 및 4% 수산용액을 이용하여 96.6%의 인을 제거할 수 있었고 Roser<sup>14)</sup>는 250~560ppm의 인을 함유한 옥수수 기름으로부터 0~2ppm이 잔류하는 최종제품을 얻을 수 있었다고 한다. Diosady 등<sup>15)</sup>은 탈검제와 함께 탈검온도 및 가수량과 잔류인 함량간에는 밀접한 상관관계가 있다고 보고한 바 있다. 이러한 식용유의 탈검에 가장 일반적으로 통용되어 온 것은 0.02~0.2%의 인산처리였다. 그러나 본법의 결점은 폐수처리에서 큰 문제를 야기시킨다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 대체 탈검제를 찾기 위하여 기존의 인산 및 수산, 초산, 구연산, 붕산, 질산을 이용하여 평지씨기름과 대두유를 탈검하여 과

산화물값, 유리지방산 및 trans 지방산 함량을 측정하고, 이와함께 각각의 탈검제 처리에 의하여 생성된 폐수의 pH, BOD, COD, SS 함량을 측정 비교하여 대체가능성을 검토하고자 하였다.

## 실험 재료 및 실험 방법

### 1. 실험 재료

본 실험에 사용한 평지씨는 1987년 농촌진흥청 작물시험장에서 재배 수확한 Norin 26호였으며, 대두는 미국산 수입품을 동방유량(주)로부터 제공 받아 각각 사용하였다.

### 2. 실험 방법

평지씨 및 대두를 30mesh로 분쇄한 후 chloroform/methanol(2:1, V/V)용매로 Bligh 등<sup>16)</sup>의 방법에 따라 총지방질을 추출하여 원유를 얻었다. 이 원유의 탈검은 Kim 등<sup>9)</sup>의 방법에 의하였다. 즉, 온도계 및 stirrer를 장치한 2l 둥근바닥 플라스크에 이들 원유 1kg을 각각 취하여 80~90°C로 조절된 수조중에 넣어 계속 교반하면서 예열하였다. 원유 온도가 80~90°C에 도달하였을 때 탈검제를 가하고 400rpm의 속도로 5분간 걸쳐 연속적으로 교반한 다음 1분후 원유에 대하여 2%(W/W)의 온수(60°C)를 가하여 200rpm의 속도로 15분간 교반하였다. 탈검유의 분리는 10,000g의 원심분리에 의하였으며, 분리된 탈검유는 90°C의 온수로 수세하여 다시 원심분리하였다. 탈검이 진행되는 동안 상단부를 통하여 연속적으로 질소가스를 주입하였다. 탈검제로는 초산, 구연산, 수산, 질산, 붕산을 처리하였으며, 참고로 인산 처리도 겸하였다. 이 때의 처리 조건은 Table 1, 2와 같았으며, 이후의 정제공정은 Fig. 1과 같았다.

Table 1. Degumming condition for rapeseed oil

Degumming agent	Concentration of added solution (%)	Added amount of solution about oil (ml/1,000g)	Temperature(°C)	Contact time (min)
Phosphoric acid	85	1	90	5
Acetic acid	98~100	1	80	15
Acetic acid	5	50	80	15
Citric acid	5	50	90	5
Oxalic acid	5	50	90	5
Oxalic acid	10	10	90	5
Nitric acid	5	50	90	5
Boric acid	5	50	90	5

Table 2. Degumming condition for soybean oil

Degumming agent	Concentration of added acid weight (%)	Added amount for oil (ml/1,000g)	Temperature (°C)	Contact time (min)
Phosphoric acid	85	1	90	5
Oxalic acid	10	10	90	5

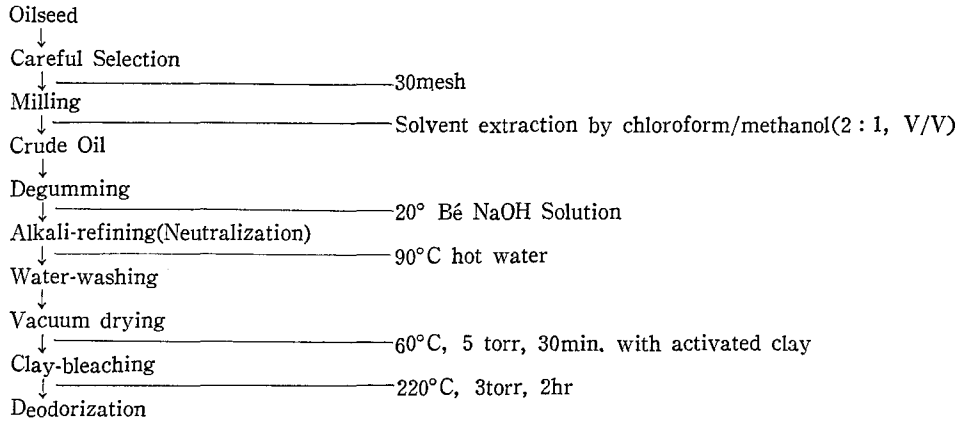


Fig. 1. Manufacturing process from oilseed to deodorized oils (products).

탈검 후 20° Bé NaOH 용액으로 중화하여 비누물질을 분리하고 수세, 건조를 실시하였으며, 이 건조유의 탈색은 활성백토를 이용하여 90°C, 5 torr(mmHg)에서 30분간, 탈취공정은 220°C, 3torr에서 2시간동안 행하였다. 최종제품의 저장은 평지씨 기름의 경우 50% 구연산용액(용매: EtOH) 0.012%, 대두유는 0.024%를 처리하여 냉장고에 보관하며 시료로 사용하였다. 한편 시료유내의 비누, 유리지방산함량 및 과산화물값은 각각 AOCS<sup>17)</sup> Cc 15-60, Ca 5a-40, 및 Cd 8-53법에 의하였다. 인 함량은 UV-Spectrophotometer(Hwlett packard 8452A) 560nm에서 측정하였으며, 기기에 연결된 Hwlett packard 8452A 컴퓨터 시스템에 의하여 정량하였다. Trans 지방산 함량은 Infrared Spectrophotometer (Analect, RFX-30)를 이용한 AOCS Cd14-이법에 의하였으며, 탈색유의 색상은 Lovibond tintometer (Type D, Tintometer LTD., England)를 이용하여 황색 및 적색의 정도를 3회 이상 측정하여 그 평균값을 계산하였다. 공정상에서 생성된 폐수는 3회의 침전분리와 소석회(CaO), 유산반도(Al<sub>2</sub>D<sub>3</sub>), 및 응집제를 이용한 화학처리를 행하였다. 이때, 탈검제로 사용한 인산 및 수산에 대하여 얻어진 폐수를 각각 별도로 처리하였으며, 처리전후의 BOD, COD, SS 및 함량은 Emile<sup>18)</sup>의 방법에 의하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 평지씨 기름

탈검, 탈산, 탈색공정을 거친 결과는 Table 3과 같았다. 즉, 다른 탈검제들에 비하여 인산 및 수산처리시 기름내에 인의 잔류량은 각각 2, 3, 4ppm으로 현격한 차이를 보였으며, 비누 잔류량에서도 이들의 경우는 탈산유에서 각각 2, 3, 4ppm이 검출되었을 뿐 탈색유에서는 전혀 검출되지 않았다, 색상은 10% 수산처리시 황색 24, 적색 1.2로 가장 낮은 최적상태를 나타내었다. 한편, 탈취유에서 유리지방산 함량은 인산 및 수산 처리시 0.03%로 가장 낮았으며, 과산화물은 각 탈검제에 대하여 0으로 전혀 존재하지 않았고, trans 지방산 함량은 초산과 수산 처리시 2.0%로 가장 낮음을 Table 3에서 볼 수 있다.

### 2. 대두유

대두유의 탈검, 탈산, 탈색후의 결과는 Table 4와 같았다. 즉 수산 처리시 인의 잔류량은 3ppm으로 나타났고, 인산의 경우는 30ppm으로 높았으나 비누물질의 잔류가 전혀 없었으며, 기름의 색상에 있어서는 수산처리시 90으로 더 맑고 투명한 색상을 나타내었다 또한 탈취 후 최종제품의 이화학적 특성은 Table 5에

Table 3. Physicochemical characteristics of neutralized, bleached and deodorized reseeded oil.

Degumming agent	Concentration of added solution (%)	Neutralized oil		Bleached oil		color Red	5 1/4 cell Total <sup>a</sup>	Peroxide value (meq/kg)	Trans fatty acid (%)
		Soap (ppm)	Phosphorus (ppm)	Soap (ppm)	Lovibond Yellow				
Phosphoric acid	85	13	2	0	30	2.0	50	0.0	3.2
Acetic acid	98~100	760	52	210	55	1.7	72	0.0	2.0
Acetic acid	5	500	53	150	55	1.9	74	0.0	3.7
Citric acid	5	220	38	24	30	1.2	42	0.0	3.1
Oxalic acid	5	0	4	0	40	1.1	51	0.0	2.6
Oxalic acid	10	13	3	0	24	1.2	36	0.0	2.0
Nitric acid	5	34	14	0	50	4.0	90	0.0	15.6
Boric acid	5	480	23	23	30	1.2	42	0.0	2.6

<sup>a</sup>Yellow+10×Red=Total

Table 4. Physicochemical characteristics of neutralized and bleached soybean oil.

Degumming agent	Neutralized oil		Bleached oil		
	Soap (ppm)	Phosphorus (ppm)	Soap (ppm)	Lovibond color Yellow	5 1/4'' cell Red Total <sup>a</sup>
Phosphoric acid	0	30	0	30	9.0
Oxalic acid	25	3	0	40	5.0

<sup>a</sup>Yellow+10 Red=Total

Table 5. Chemical properties of deodorized soybean oil.

Degumming agent	Peroxide value (meq/kg)	Free fatty acid(%)	Trans fatty acid (%)
Phosphoric acid	0.0	0.07	2.0
Oxalic acid	0.0	0.03	2.8

Table 6. Physicochemical characteristics of waste water obtained after degumming by 85% Phosphoric(PA) and 10% Oxalic acid(OA).

Physicochemical characteristics	PA treating group		OA treating group	
	A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>
pH	4.2	6.6	6.0	6.8
BOD(ppm)	1230.77	25.27	260.86	18.48
COD(ppm)	3299.68	35.13	950.60	38.41
SS(ppm)	180	42	64	42

<sup>a</sup>A : Non-treated waste water

<sup>b</sup>B : Treated waste water

나타낸 바와 같았다. 즉 유리지방산 함량은 인산처리 시 0.07%, 수산의 경우 0.03%로 수산 처리가 효과적이었고, 과산화물은 인산 및 수산처리군에서 0으로 전혀 존재하지 않았으며, trans 지방산 함량에 있어서는 인산, 수산 처리시 각각 2.0, 2.8%로 큰 차이가 없었다.

### 3. 폐수 처리

시료유에 대한 탈검제로서 85% 인산 및 10% 수산 용액이 가장 적합하다는 결론을 얻었으므로 이를 탈검제를 이용한 탈검 및 동일한 탈산, 탈색, 탈취 과정을 거친 후 얻어진 폐수와 이들을 각각 침전분리 및 화학

처리하여 얻어진 최종방류수의 이화학적 특성은 Table 6에 나타내었다. 즉 COD 3299.68ppm, SS 180ppm을 나타내었고, 이에 비하여 수산처리군은 pH 6.0, BOD 260.86ppm, COD 950.60ppm, SS 64ppm으로 현격한 차이를 보였다. 이러한 결과는 인산의 경우 3차 해리까지 진행되는 자체 특성에 기인하여 생성된 폐수의 pH가 수산 처리군의 그것에 비하여 특히 낮은 값을 나타낸 것으로 사료되어진다. 현재 우리나라 환경청에서 정하고 있는 방류수의 기준치를 보면 pH 5.8~8.6, BOD 100ppm 이하, COD 100ppm 이하, SS 100ppm 이하로 하고 있다. 따라서 각각의 폐수는 이 기준치 이하가 되도록 처리하였으며, 이에 따라 화학 처리제의 투입량, 침전 분리시간 등에서 큰 차이를 나타내었다. 뿐만 아니라, 인산처리군의 경우 화학처리제의 투입량 (W/W)은 폐수에 대하여 소석회 3.78%, 유산반도 2.15% 및 응집제 7.51% 처리에 의하여 1.26%, 0.72% 및 2.53%를 각각 처리한 수산처리군과 동등한 결과를 얻을 수 있었다. 이에 따라 폐수처리에 소요된 시간은 각각 5.4시간 및 3.2시간으로 큰 차이를 나타내었다. 이러한 폐수처리과정에서의 문제점은 탈검제로서 85% 인산을 10% 수산용액으로 대체함으로써 해결할 수 있다고 본다.

### 요 약

탈검제로 인산 및 초산, 구연산, 수산, 질산, 붕산 등 6종을 평지씨 기름과 대두유에 적용시킨 결과 수산을 사용하여 인산과 거의 동일한 탈검 효과를 얻을 수 있었다. 즉, 평지씨 기름에서 85% 인산 처리군과 5.10% 수산 처리군의 탄산유내의 잔류 비누물질과 인 함량, 탈색유에서의 색상, 탈취유의 과산화물값, trans 지방산 함량 등은 유사한 결과를 나타내었다. 대두유에서도 동일한 결과를 얻었으므로 탈검제로서 인산 대신 수산을 사용할 수 있음을 확인하였다. 한편 85% 인산처리군과 10% 수산 처리군으로부터 얻어진 폐수를 분석한 결과 특히 BOD, COD 등에서 현격한 차이를 보였으며 침전분리 및 화학처리한 결과 인산 처리군은 수산 처리군에 비하여 처리시약 요구량 및 처리시간이 각각 3배, 1.7배로 차이가 극심하였다. 따라서 이들 식물성 기름에서 인산대신 수산을 사용하여 동일한 탈검효과를 얻을 수 있었을 뿐만 아니라 폐수 처리도 개선할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1) Cowan, J.C.: Degumming, Refining, Bleaching, and Deodorization Theory, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 344(1976)
- 2) Carr, R.A.: Degumming and Refining Practices in the U.S., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 347(1976)
- 3) Morrison, W.H. and J.K. Thomas: Degumming of Vegetable Oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 485(1976)
- 4) Hildebrand, D.H., J. Terao, and M. Kito: Phospholipids plus Tocopherols Increase Soybean Oil Stability, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 55(1984)
- 5) Dziezic, S.Z., and B.J.F. Hudson: Problems of Oil Refining Process, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1042(1984)
- 6) Kwon, T.W., H.E. Snyder, and H.G. Brown: Change of the Storage Stability as for Refining of Soybean Oil, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1843(1984)
- 7) Yoon, S.H., and David B. Min: Roles of Phospholipids in Flavor Stability of Soybean Oil, Korean J. Food Sci. Technol., 19, 23(1987)
- 8) Martin Jefferies, Geoffrey Pass, Glyn O. Phinlipsis, and Mat B. Zakaria: The Effect of Metal Ion Content on the Viscosity of Gum Ghatti, J. Sci. Fd Agric., 29, 193(1978)
- 9) Kim S.K., S.H. Yoon, C.J. Kim, and H.S. Cheigh: Effect of Oxalic and Phosphoric acid on Degumming of Rice Bran Oil, Korean J. Food Sci. Technol., 17, 128(1935)
- 10) Anderson, A.J.C.: Refining of Oils and Fats for Edible Purpose, Pergamon Press, London, England (1962)
- 11) Guillaumin, R.: Degumming of Vegetable Oils by Nitric Acid, Rev. Franc. Corps Gras, 8, 463(1962)
- 12) Guillaumin, R.: Degumming of Soybean Oil by Each Degumming Agents, Rev. Franc. Corps Gras, 9, 486(1963)
- 13) Formo, M.W., E. Jungermann, F.A. Norris, and N.O. Sanntag: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by D. Swern, John Wiley and

- Sons., New York, p.146(1979)
- 14) Sinram, R.D.: Nephelometric Determination of Phosphorus in Soybean and Corn Oil Processing, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 667(1986)
- 15) Diosady, L.L., P.W. Sleggs, and T. Kaji: Degumming, Refining and Bleaching, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1366(1984)
- 16) Bligh, E.G. and W.J. Dyer: Separation of Blood lipids by Solvent Extraction from Animal Tissues, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911(1959)
- 17) AOCS: Official and Tentative Method of the American Oil Chemists' Society, 3rd. ed. (1978)
- 18) Harp, E.F.: Waste Treatment in Food Industry, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 4A(1975)