

수산가공공장폐액의 등전점이동 응집처리에 의한 유용성분재회수이용 3. 회수지방의 가공식품소재로서의 이용

서재수 · 조순영* · 손광태** · 이응호**
고신대학 식품영양학과 · *강릉대학교 식품과학과 · **부산수산대학교 식품공학과

Recovery and Utilization of Proteins and Lipids from the Washing Wastewater in Marine Manufacture by Isoelectric Point Shifting Precipitation Method

3. Utilization of the Recovered Lipids as the Material for a Processed Food.

Jae-Soo SUH, Soon-Yeong CHO*, Kwang-Tae SON**, Jeong-Suk LEE**
and Eung-Ho LEE**

Department of Food and Nutrition, Kosin University, Pusan 606-701, Korea

**Department of Food Science, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea*

***Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Pusan 608-737, Korea*

When fish meat is washed for the processing of surimi, about 50% of lipid in the fish meat is removed from the fish meat to the effluent. The removed lipid was easily recovered by centrifugation or filtration of wastewater washed fish meat. Then, the recovered lipid was utilized as a material of mayonnaise sauce processing. The major fatty acids in the recovered lipids are C_{16:0}, C_{18:0}, C_{16:1}, C_{20:5} and C_{22:6}. Polyenoic fatty acids were composed of 33.6% to total fatty acids. When the recovered lipid was substituted for soybean oil in processing of mayonnaise sauce, the maximum percentage of substitution ratio presumed to be 30% according to viscosity, color difference, and emulsion stability evaluation for the substituted ones.

Key words : marine washing wastewater, Isoelectric point precipitation, recovered lipids, mayonnaise

서 론

냉동고기플 제조공정의 수세액중에는 다량의 수용성단백질(근형질단백질)과 함께 원료육의 지방함량의 대략 반에 해당되는 양의 지방도 녹아나오고 있다(Shimizu et al., 1992; Fujimoto et al., 1989). 지역에 따라 큰 차이가 있겠으나, 특히 Niki et al. (1985)의 보고에 의하면 수산가공공장폐액의 해양의 COD,

BOD값에 대한 각 성분의 기여율은 단백질 56%(이중 수용성단백질 70%), 지질 44%이었다고 하였는데, 이로써 지방도 결코 무시할 수 없는 오염원임을 짐작할 수 있다. 그리고, 수산가공공장 폐액내 지방에는 그 구성지방산중 EPA, DHA 등 고도불포화지방산이 다량 내재해 있어 그냥 폐기하기에는 아까운 주요 회수 대상자원의 하나라고 할 수 있다.

그러므로, 본 연구에서는 고등어육 냉동고기플 제

본 논문은 한국과학재단의 1991년도 특정기초연구과제 연구비지원(연구과제번호 91-0700-14)에 의한 연구결과의 일부임.

조를 실험실 규모로 시행했을 때 나오는 다량의 폐액에 대해 전보(Suh et al., 1994a)의 신페수처리법을 적용시켜 회수한 지방의 식품소재화 가능성 타진을 위해 회수지방의 정제조건결정, 마요네즈 제조를 위한 정제한 회수지방의 첨가시험 등을 시도해 보았다.

재 료 및 방 법

1. 재료

전보(Suh et al., 1994)에 보고한 시료어를 그대로 사용하였다.

2. 방법

(1) 고등어육 수세폐액의 조제 및 그 폐액중의 잔존지방회수방법

실험실 규모로 전보(Suh et al., 1995)와 같이 고등어 수세폐액을 대량 조제하여 전보(Suh et al., 1995)에서 개발된 페수처리장치로써 수용성단백질을 우선 응집침전시킨 뒤 부유하는 지방층을 유분리기로 회수하여 정제후 가공 이용가능성 타진용시료로 사용하였다.

(2) 회수율 측정

회수된 지질의 회수율 측정은 아래와 같이 행하였다.

$$\frac{\text{회수지질의 무게(g)}}{\text{채육한 육중 지질의 무게(g)}} \times 100$$

(3) 회수지질의 정제

어육수세를 위한 침지액의 상층에 부유하는 지질을 회수하여 Lee et al.(1988)의 방법에 따라 정제하였다. 즉, 미정제 지질을 먼저 시료유 100ml에 대하여 4% 수산을 첨가한 후 60°C에서 15분간 질소를 주입하면서 교반시킨 다음 원심분리(3,000rpm, 20min)하여 침전물을 제거 탈검을 행하였고, 이 탈검유에 3M NaOH 용액을 0.5% 정도 과잉되게 첨가하고 60°C에서 30분간 교반시킨 후 5,000rpm에서 20분간 원심분리하여 상층액을 취하고 여기에 열수(70~80°C)를 가해 수세한 다음 감압하에서 수분을 제거하였다. 탈색은 알칼리 정제유(탈산유)를 60°C로 가온하여 유지증량에 대

해 산성백토를 5%정도 첨가하고 60°C, 감압하에서 20분동안 처리한 후 감압여과하였다. 이렇게 얻어진 탈색유를 수증기 증류법으로 4torr의 감압조건에서 온도를 180°C로 유지하면서 탈취를 행하였다.

① 산가(AV : acid value)

산가는 상법(Fujino, 1969)에 따라 시료유를 ether-ethanol(1:1 or 2:1) 혼합액으로 녹인 다음, 1% phenolphthalein 지시약을 첨가하고 0.1N KOH-ethanol 용액으로 적정하였다.

② 과산화물가(POV : peroxide value)

과산화물가는 AOCS법(1960)에 따라 시료유에 아세트산-클로로포름(3:2, v/v) 혼합액을 30ml 가하여 잘 용해시키고, 여기에 포화 요오드칼륨 용액 1ml를 가한 후 암소(暗所)에 5분간 방치한 후 증류수 30ml를 가한 다음, 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01N Na₂S₂O₃용액으로 격렬하게 흔들면서 적정하였다.

③ 카르보닐가(COV : carbonyl value)

카르보닐가는 Henick et al.(1954)의 방법에 따라 시료유 50mg을 공진삼각플라스크에 취하고, carbonyl free benzene 5ml, 0.05% 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-benzene 용액 3ml를 각각 가하고, 60°C수조에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 냉각시켜 4% KOH-ethanol용액 10ml를 가하고 10분 후에 440nm에서 흡광도를 측정하였다.

④ 요오드가(IV : iodine value)

지질의 이중결합의 정도를 나타내는 요오드가는 Wijs법(Fujino, 1969)에 따라 측정하였다. 시료유를 삼각플라스크에 적당량 취하고, 클로로포름으로 잘 용해시킨 후 Wijs용액을 25ml 가하고, 잘 흔든 다음 어두운 곳에서 2시간 정도 방치후 10% KI용액 20ml와 물 150ml를 가하고 전분지시약을 첨가한 다음 0.05N Na₂S₂O₃용액으로 적정하였다.

(4) 지방산의 분석

Bligh and Dyer(1959)의 방법에 따라 총지질을 추출한 다음 1.0N KOH/95% ethanol 용액으로 검화한 후, 14% BF₃ methanol을 3ml 가하여 95°C에서 30분간 환류 가열한 다음 지방산 methylester를 조제한 후 GLC(Shimadzu GC-7AG)로써 분석하였다. 이때의 GLC분석조건은 Table 1과 같고, 지방산의 동정은 표준지방산의 retention time과의 비교 및 지방산의 이중결합 수와 retention time과의 상관관계를 이용하여

3. 회수지방의 가공식품소재로서의 이용

결정하였다.

Table 1. The conditions for GC analysis of fatty acids

Instrument	Shimadzu GC-7AG
Column	Glass column(3.1m×3.2mm i.d) packed with 15% DEGS on Shimalite AW(60-80mesh)
Column temp.	195°C
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C, FID
Carrier gas	Nitrogen(35ml/min)
Chart speed	2.5mm/min

(5) 회수지방의 이용

① 마요네즈의 제조

Table 2와 같은 조성비로 마요네즈를 제조하였다. 먼저 난황과 식염, 설탕등을 30~60초동안 1,000rpm에서 예비교반시킨 후, 식초와 대두유를 천천히 첨가하면서 homogenizer로 6,000rpm에서 10분간 교반하여, 마요네즈를 제조하였는데, 이때 정제된 회수지방을 대두유에 대해 각각 0%, 10%, 20%, 30% 및 100% 대체 첨가하여 그 색조, 점도를 조사해 보았다.

Table 2. Formula of mixing ingredients for preparation of experimental mayonnaise

Additives	Weight(g)	Percent(%)
Soybean oil	500	74
Egg york	100	15
Vinegar	50	7.6
Sugar	8.5	1.5
Salt	8.5	1.5
MSG	2.5	0.4

② 점도의 측정

마요네즈의 점도측정은 시료를 원통형 회전점도계(Brookfield PV-11, Spindle number 7, rpm 100)로써 Imai(1979)의 방법에 따라 20 ± 0.2°C에서 측정하였다.

③ 유화안정성의 측정

회수지방을 첨가하여 제조한 마요네즈의 유화안정성을 알아보기 위하여 진동원심법을 이용하였다. 즉

Oshida(1975)의 방법에 따라 진탕 항온조에서 진폭 10mm, 진동수 250cpm으로 일정시간 진동시킨 후 원심분리(10,000rpm, 1hr)하여 전체의 마요네즈의 무게에 대한 유출된 기름의 백분율로써 유화안정성을 구하였다.

④ 관능검사

시판마요네즈를 대조구로 하여 회수지방 첨가로 제조한 마요네즈의 상태를 육안으로 관찰함과 동시에 직접 맛을 보아 어취와 비린내가 있는지 비교 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 수산가공공장 폐액으로부터의 회수 정제지방의 물리화학적 성상

전보(Suh et al., 1994)에서와 같이 대량의 고등어육 고기플레조시 나오는 수세폐액을 등전점이동응집법(Suh et al., 1995)으로 처리하여 잔존지방을 회수한 뒤, 일반적인 정제법으로 정제를 행하였는데, 서 등이 개발한 폐수처리장치에 의해 처리대상육 kg당 70g있던 지방중 23.5g정도 까지 회수할 수 있었다(Table 3). 이것은 마쇄한 고등어육 총지방의 33.6%에 해당하는 것으로 만약 1차 수세에서 총지방의 50%정도가 제거 된다는 Fujimoto et al. (1989)의 결과를 본 결과에 적용시키면 수세로 씻겨 버려지는 지방의 약 67% 정도를 회수한 결과가 된다. 따라서 이러한 처리는 폐수의 오염부하를 크게 경감시킬 수 있을 것이다. 게다가, 회수지방의 정제 전후의 물리화학적 일반 성상을 조사해 본 결과(Table 4), 정제전의 경우 유지특가인 POV, COV, AV 및 IV값이 각각 25.5meq/kg, 21.1meq/kg, 1.7mg-KOH/g-oil 및 132.7이었으며, 정제된 지방의 경우 그 값이 각각 8.4meq/kg, 7.5meq/kg, 0.2mg-KOH/g-oil 및 129.2로 나타났다. 정제에 의해 다른 유지특가와 함께 IV값도 낮아졌는데 이는 정제과정중에 산화지방도 제거되었지만 일부 최종과정에서 열분해되어 내재되어있던 고도불포화 지방산이 감소된 결과인 것으로 생각되어졌다. 이런 비교적 낮은 산화정도, 높은 회수율 등으로 보아 고등어육 고기플레조시 나오는 수세액내의 지방을 회수하여 적절히 정제하면 유용한 식품소재로서 이용가능하리라 생각되어졌다.

Table 3. Estimation of recovery yield of lipids by the isoelectric point shifting treatment of the effluented wastewater washed the mince mackerel meat

Lipids content in minced mackerel meat	70g/kg
Recovered lipid	23.5g/kg
Yield	33.6%
Estimated yield*	67%

*It was supposed that the half of total lipids was removed by the 1st washing.

Table 4. Properties of the recovered crude oil and the refined oil

	Crude oil	Refined oil
POV(meq/kg)	26.5	8.4
COV(meq/kg)	21.1	7.5
AV(mg-KOH/g-oil)	1.7	0.2
IV	132.7	129.2

2. 회수 정제지질의 지방산조성

본 실험에 사용한 원료고등어 및 Suh et al.(1995)의 신페수처리법으로 고등어육 고기풀제조 수세폐액으로부터 회수 정제한 지방의 지방산조성은 Table 5와 같다. 회수 정제한 지질의 폴리엔산, 모노엔산 및 포화산비율은 각각 32.4%, 34.0%, 33.6%로 원료고등어육의 지방산조성과 비교하여 불 때 폴리엔산은 다소 낮았고, 모노엔산 및 포화산은 높았다. 이는 수세폐액 원료처리 및 회수지질을 정제하는 과정(탈검, 탈산, 탈색 및 탈취)에서 유리의 불포화지방산이 다소 제거된다는 것을 시사해주고 있다. 원료고등어육 및 신페수처리법으로 회수 정제한 지질의 주요 구성지방산은 C_{16:0}, C_{18:0}, C_{16:1}, C_{18:1}, C_{20:5}, C_{22:6} 등으로서, 그 회수정제지질의 일반적인 용도로서의 이용에는 큰 손색이 없으리라 생각되어진다.

요 약

냉동고기풀 제조과정중 나오는 수세폐액내 잔존지방을 등전점이동응집처리법으로 효율적으로 회수한 뒤, 적절히 정제하여 식품가공소재로서의 이용가능성 타진을 시도하였다.

1. 등전점이동응집처리에 의한 수세폐액내 지방의

Table 5. Fatty acid composition of raw mackerel and the recovered mackerel oil (Area %)

Fatty acid	Raw mackerel oil	Recovered mackerel oil*
14 : 0	1.28	2.90
15 : 0	1.29	2.12
16 : 0	18.68	20.22
17 : 0	1.35	1.15
18 : 0	7.69	7.23
Saturates	30.29	33.62
16 : 1	7.77	9.40
18 : 1	20.78	20.52
20 : 1	2.69	2.15
22 : 1	1.21	1.92
Monoenes	32.45	33.99
16 : 2	2.16	1.36
18 : 2	2.85	2.55
18 : 3	1.09	1.23
20 : 2	1.90	1.18
20 : 4	4.78	3.51
20 : 5	7.76	6.91
22 : 3	0.63	0.49
22 : 4	0.62	0.51
22 : 5	1.67	1.54
22 : 6	13.81	13.10
Polyenes	37.27	32.38

* Refined oil

Table 6. Formula of mixing ingredients in preparation of experimental mayonnaise for supplementing the recovered refined mackerel oil

Ingredients	Products*				
	I	II	III	IV	V
Yolk	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Oil*	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0
Vineger	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
Sugar	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Salt	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MSG	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

* I ; soybean oil
 II ; refined mackerel oil
 III ; refined mackerel oil: soybean oil=1 : 9
 IV ; refined mackerel oil: soybean oil=2 : 8
 V ; refined mackerel oil: soybean oil=3 : 7

3. 회수지방의 가공식품소재로서의 이용

Table 7. Viscosity and color values of prepared with soybean oil and the recovered and refined mackerel oil

		Product ²					
		VI ¹	I	II	III	IV	V
Viscosity(cps)		3.28×10 ⁴	2.4×10 ⁴	1.25×10 ⁴	2.53×10 ⁴	2.46×10 ⁴	1.95×10 ⁴
	L	87.7	83.3	85.4	85.6	85.4	85.0
Color	a	3.8	4.4	3.8	3.6	4.4	4.0
Value	b	19.1	23.6	24.9	24.4	24.8	25.3
	E	17.3	22.7	23.4	22.8	23.5	23.9

¹VI: The sold mayonnaise on the market

²Products : Refer to the footnote in Table 6.

Table 8. Emulsion stability of mayonnaise prepared with soybean oil and the recovered and refined mackerel oil

Products ¹	I	II	III	IV ²	V	VI
Emulsion stability(%)	99.34	96.72	99.56	99.57	99.59	99.76

¹Products: Refer to footnote in Table 6.

²VI: The sold mayonnaise on the market.

회수율은 처리 원료 육내 지방함량 기준으로 33.6% 정도이었고, 회수과정중에 다소 지방산화가 진행되었으나 이후의 정제 공정으로 그 산화생성물을 거의 제거할 수 있었다.

2. 회수 정제한 지방의 조성은 모노엔산 34.0%, 폴리엔산 32.4% 및 포화산 33.6%의 비율이었으며, 주요 구성지방산은 C_{16:0}, C_{18:0}, C_{16:1}, C_{18:1}, C_{20:5} 및 C_{22:6} 등이었다.

3. 마요네즈제조시 회수 정제한 기름을 주원료인 대두유에 대해 부분적으로 대체 첨가해 본 결과, 점도, 색조 및 유화안정성면에서 일부 미약하게 느껴지는 어취만 보완한다면 30%까지 대체 첨가가 가능하리라 생각된다.

이상의 결과로 미루어 고등어육 고기풀제조시 필연적으로 나오는 수세액에 대해 등진점이동응집처리를 행하여 잔존유지를 회수하여 정제함으로써 마요네즈 제조용 원료유지의 대체원으로서 충분히 이용가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

Aocs. 1960. Official Methods and recommended practices of American oil chemists' society.

Tentative method Cd. American Oil Chemists' Society, Champaign. IL., 8~53.

Bligh, E. G. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physio., 37, 911~917.

Fujimoto, K., Y. Endo, S. Y. Cho, R. Watabe, Y. Suzuki, M. Konno, K. Shoji, K. Arai and S. Saito. 1989. Chemical characterization of sardine meat powder produced by dehydration with high osmotic pressure resin and defatting with high pressure carbon dioxide. J. Food Sci., 54(2), 265~268.

Fujino, Y. 1969. Elementary lipid analysis. Center for academic publications Japan, Tokyo, pp. 50~62 (in Japanese).

Henick, A. S., M. F. Benca and J. H. Mitchell Jr. 1954. J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 88~91.

Imai, C. 1979. Manufacture and problems of mayonnaise and its related products. J. Jpn. Oil Chem. Soc., 28, 760.

Lee, K. H., I. H. Jeong, J. S. Suh, W. J. Jung and J. H. Ryuk. 1988. Utilization of polyunsaturated lipid in red muscled fishes. 3. The conditions of refining, decoloring and deodorization for

- processing of refined sardine oil. Bull. Korean Fish. Sci., 21(4), 225~231.
- Niki, H., T. Kato, E. Deya and S. Igarashi. 1985. Recovery of protein from effluent of fish meat in producing surimi and utilization of recovered protein. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 51(6), 959~964 (in Japanese).
- Oshida, K. 1975. Stability test of mayonnaise. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 22(4), 40~42 (in Japanese).
- Shimizu, Y., H. Toyohara and T. C. Lanier. 1992. Surimi production from fatty and dark-fleshed fish species. In Surimi Technology. Chap. 8, C. M. Lee and T. C. Lanier eds. Marcel Dekker, New York, pp. 194~195.
- Suh, J. S., S. Y. Cho, K. T. Son, H. S. Cho and E. H. Lee. 1995. Recovery and utilization of proteins and lipids from washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point precipitation method 1. The coagulation treatment for washing wastewater of minced mackerel meat. Korean J. Biotechnol Bioeng., 10(1), 1~8 (in Korean).
- Suh, J. S., S. Y. Cho, K. T. Son, J. S. Kim and E. H. Lee. 1994. Recovery and utilization of proteins and lipids from washing wastewater in marine manufacture by isoelectric point precipitation method 2. Utilization of the recovered proteins as the material of a processed food. Bull. Korean Fish. Soc., 27(5), 495~500 (in Korean).

1994년 8월 25일 접수

1995년 1월 5일 수리