

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건
 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 <u>이용허락규약(Legal Code)</u>을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer -



공학석사 학위논문

화학적 처리에 의한 krill oil의 특성 변화



식 품 공 학 과

이 수 빈



공학석사 학위논문

화학적 처리에 의한 krill oil의 특성 변화

지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부경대학교 대학원

식 품 공 학 과

이 수 빈



李修彬의 工學碩士 學位論文을 認准함

2015년 2월 27일





목 차

ABSTRACT	····· iii
I. 서 론 ··································	1
II. 재료 및 방법 ······	4
1. 실험재료	4
1.1 재료	4
2. 실험방법	4
2.1 크릴 오일의 제조	4
2.2 크릴 오일의 화학적 처리	4
2.3 산가의 측정	····· 5
9 4 회사하므기이 추저	
9 5 ㅇㅇㄷ가이 츠저	
2.6 Fluoride의 정량 ······	6
9.7 Astoventhin이 저라	
2.7 Astaxantının의 성당 2.8 Fatty acid 조성의 분석 ······	7
2.9 통계분석	
III. 결과 및 고찰 ·······	C
1. 산가의 변화	g
2. 과산화물가의 변화	11
3. 요오드가의 변화	11
4. Fluoride의 함량 변화	13
5. Astaxanthin의 함량 변화	15

	6. Fatty acid 조성의 변화	17
IV.	요약	· 21
V .	참고문헌	23
VЛ	간사의 극······	31





Soo-Bin Lee

Department of Food Science and Technology, Graduate School Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

Abstract

This study was to elucidate changes of chemical indexes such as acid value, peroxide value, iodine value, astaxanthin content and fluoride content in Antarctic krill oils by chemical treatments. Krill oils was treated with chemicals such as acetic acid, phosphoric acid, citric acid, hydrochloric acid, sodium acetate, sodium citrate, sodium phosphate, sodium hydroxide, and sodium carbonate.

Acid value was highest in the untreated krill oils (2.58) and those treated with the chemicals exhibited the value of 0.11 except those treated with citric acid, sodium acetate, sodium citrate and sodium carbonate (0.2). Peroxide value was highest in the untreated krill oils (41.44 mg/kg) and the lowest value was found in krill oils treated with citric acid (2,0 mg/kg) and phosphoric acid (1.4 mg/kg). Iodine value were similar for krill oils with and without chemical treatments (134.5-143.6). Astaxanthin content showed 7.8 ppm in the untreated krill oils and did 19.5 ppm, 13.2 ppm and 13.1



ppm in those treated with acetic acid, citric acid and hydrochloric acid, respectively. Fluoride content was highest in the untreated krill oils (100.72 mg/kg) and remarkably decreased in those treated with citric acid (34.15 mg/kg), sodium carbonate (26.5 mg/kg), and sodium hydroxide (32.9 mg/kg). The results mean that applying the chemical treatments into value improved krill oil can lead the potential of producing the extra valued products.





I. 서 론

남극 새우로도 불리는 크릴은 새우와 생김새는 비슷하지만 다른 어종의 동물성 플랑크톤으로 지구상에서 가장 풍부한 동물 종으로 알려져 있다(Nicol & Endo, 1997). 크릴은 어류, 조류 및 고래류의 먹이로 남극 생태계를 유지하는데 중요한 역할을 하고 있으며, 자원량이 방대하여 미래의 단백질 식량자원으로서 주목받고 있다(Everson, 1977; Nicol & Endo, 1999; Komaki & Matsue, 1958).

크릴은 큰 무리를 지어 생활하고 있어(Kang et al., 2005), 대규모 상업적 어업 및 식량 자원을 위한 연구로 어획이 가능하다. 남극해양생물자원보존위원회(CCAmLR)에서는 연간 크릴 어획량을 400만톤으로 제한하고 있는데, 1973 년부터 2011 년 까지 크릴의 연간 어획량은 40만톤 이하로 허용 어획량보다 현저하게 낮음을 알 수 있다. 이는 아직도 크릴의 영여 자원량이 방대하다는 것을 알 수 있다(Atkinson et al., 2009; CCAmLR, 2000., CCAmLR, 2012).

크릴은 불포화지방산 (48.6%)의 함량이 높고, 불포화지방산 중에 DHA (16.6-36.5%)와 EPA (11.1-24.8%)와 같은 n-3 지방산이 높은 비율로 함유되어 있다(Virthe, 1995). n-3 지방산은 적색육 어류와 어유에 많이 함유되어 있으며, DHA와 EPA는 혈압과 혈액중의 콜레스테롤 및 중성지방을 감소시켜 동맥경화나 심장질환 예방에 관여한다(Kelly, 1991; Singh et al., 1988; Venugopal, 2009). 특히 DHA의 경우 저밀도 콜레스테롤 함량을 낮추어 심혈관계 질환, 고혈압, 혈소판 응집을 방지할 뿐만 아니라 뇌세포활성화를 도와 두뇌 발달에도 효과적인 것으로 알려져 있다(Siscovick et al., 1995).



크릴 오일에 다량 함유되어있는 astaxanthin은 항산화력이 강하며, 자연적으로 생성되는 붉은 색소로 새우, 가재, 게 등의 갑각류의 붉은 색을 띄게 하고, β-carotene보다 10배, 비타민 E보다 100배의 항산화력을 가지고 있으며, 면역 자극 효과도 우수하다(Mortensen & Skibsted, 1997; Kim et al., 2004). 항산화력은 저밀도 콜레스테롤의 산화를 막아 동맥경화의예방에도 중요한 역할을 한다. 또한, astaxanthin은 cardiovascular, immune, inflammatory에 도움을 주고, oxidative damage로 부처 조직을 보호하는 기능을 한다(Guerin et al., 2003; Fassett & Coombes, 2009).

영양학적으로 우수한 자원임에도 불구하고, 크릴 및 크릴 오일은 현 재 식용으로는 제한적으로 이용되고 있다. 그 이유는 고농도의 불소를 다량 함유하고 있기 때문인데, 크릴의 불소 함량은 전 어체 기준으로 536-2,400 mg/kg, 근육에 4.5-570 mg/kg, 그리고 껍질에 1,800-4,260 mg/kg 함유되어 있다(Soevik and Breakkan, 1979; Adelung et al., 1987; Park et al., 1988; Kim et al., 1990a; Zhang et al., 1993; Sands et al., 1998; Moren et al., 2007; Yoshitomi et al., 2007; Xie et al., 2012; Jung et al., 2013). \exists 릴의 껍질에 대부분의 불소가 분포하고 있는데, Zhang et al. (1993) 의 연구에서는 칼슘, 인, 마그네슘은 크릴의 껍질에 불소를 농축시키는 중요 한 요소라고 보고되어 있다. 고농도의 불소를 섭취할 경우, 체내에 불소 가 축적이 되며, 뇌기능을 떨어뜨린다고 알려져 있다(Ishiguro et al., 1993; Vani & Reddy, 2000; Lu et al., 2000). 오랜 기간 불소를 섭취하면 알레르기, 당뇨병, 신장질환 등을 초래한다(Spittle, 2009). 이러한 이유로 크릴을 식용으로 이용할 경우, 인체에 유해한 영향을 미칠 우려가 있으 므로 현재 통째로 이용하지 않고 제한해서 이용하고 있으며, 양어장의 사료원료나 낚시 미끼로 이용하고 있지만(Yoshitomi, 2004), 크릴이 함유 된 사료를 먹인 어류에서 불소가 축적되고 성장이 저해되고 있다는 보고



가 있다(Oehlenschlager & Manthey, 1982; Camargo, 2003; Shi et al., 2009; Hansen et al., 2010; Yoshitomi and Nagano, 2012).

크릴의 높은 불소 함량 때문에 크릴 자체를 식품으로 이용하기에는 부적합하다(Soevik & Breakkan, 1979; Sands et al., 1998). 크릴을 식품으로 이용도를 높이고자 불소 저감화 방법에 대한 다양한 연구가 진행중이다. Park et al. (1988)은 크릴단백질 추출용액의 pH, 이온의 종류 및 이온강도에 따른 불소 감소에 미치는 영향을 연구하였다. Kim et al. (1990)은 불소를 알루미늄전극에 결합, 침전시키는 방법을 이용하여 크릴 중의 불소 제거법을 보고하였다. Xie et al. (2012)은 유기산으로 크릴을 추출하였을 때 불소의 저감 효과에 대해 연구하였으며, Jung et al. (2013)은 화학적 처리에 의한 크릴 육의 불소 저감 효과에 대해 연구하였다.

미국 FDA (2012)는 식품으로 불소의 상한치를 100 mg/kg으로 권고하고 있는데, 크릴 및 크릴 오일의 경우 FDA의 권고기준을 초과하고 있으므로 안전한 크릴 오일을 생산하기 위해서는 불소 함량의 저감화가 필요하다.

본 연구에서 citric acid, acetic acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, sodium carbonate, sodium citrate, sodium phosphate, sodium hydroxide, sodium acetate을 이용한 화학적 처리로 크릴 오일을 정제하여 산가, 과산화물가, 요오드가, 지방산 조성, astaxanthin 및 불소 함량의 변화를 체계적으로 해석하여 불소 함량이 낮고 astaxanthin 함량이 높은 고품질의 크릴 오일 생산에 대하여 연구하였다.



Ⅱ. 재료 및 방법

1. 실험재료

크릴 오일 제조를 위해 사용된 남극크릴(Euphausia superba) 육은 냉동 상태의 것을 ㈜동원산업(Busan, Korea)으로부터 제공받아 -20℃ 냉동고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 실험용 특급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 크릴 오일의 제조

크릴 오일은 동결 건조한 whole body 크릴을 분쇄한 후, 일정량을 시료로 하였다. 시료의 약 4배가량의 hexane을 넣어 4시간 침지한 후 상층액만 여과하여 사용하였다. 그 후 다시 시료의 약 2배가량의 hexane을 넣어 다시 침지한 후, 여과하고 시료와 동량의 hexane을 가하여 침지하고 여과하였다. 여과한 액은 회전감압농축기를 이용하여 농축하였다. 얻어진 크릴 오일의 수율은 시료의 15.1±2% 이었다.

2.2 크릴 오일의 화학적 처리

산, 유기산염 및 알칼리를 이용한 화학적 처리를 통해 크릴 오일의 화



학적 특성 변화를 측정하였다. 화학적 처리에 사용한 화합물로는 산으로는 무기산, 유기산, 유기산염 알칼리를 사용하였다. 무기산은 hydrochloric acid를 사용하였고, 유기산은 acetic acid, citric acid, phosphoric acid를 사용하였다. 그리고 유기산염은 sodium acetate, sodium citrate, sodium phosphate를 사용하였다. 알칼리로는 sodium hydroxide와 sodium carbonate를 사용하여 처리하였으며, 모두 1 N 농도의 것을 사용하였다.

화학적 처리는 크릴 오일의 20%에 해당하는 산 또는 알칼리를 첨가하여 60℃에서 15분 교반한 후, 3,667 g에서 10분간 원심분리 하였다. 그후, 상층액에 sodium hydroxide 용액을 오일의 20%넣고 60℃에서 15분 교반한 후에 3,667 g에서 10분간 원심 분리하여 상층액만 사용하였다.

2.3 산가의 측정

산가는 AOCS (2006)의 방법을 수정하여 측정하였다. 즉, 시료 5 g을 정밀히 취한 후, ether-ethanol (2:1) 혼합용액을 100 mL 가하여 완전히 용해시켰다. Phenolphthalein 지시약 2~3방울을 떨어뜨리고 시료가 완전히녹을 때까지 충분하게 흔든 후, 0.1 N potassium hydroxide 용액으로 엷은미홍색이 30초간 유지될 때까지 적정하였다.

2.4 과산화물가의 측정

과산화물가는 AOAC (2005)의 방법으로 측정하였다. 즉, 시료 5 g을 정밀히 취한 후, acetic acid:chloroform (3:2) 25 mL에 완전히 용해시켰다. Potassium iodine 포화용액 1 mL을 가하고 마개를 막은 후 흔든 다음, 10



분간 암실에서 방치하였다. 방치 후, 증류수 30 mL과 전분지시약 1 mL을 넣고 흔들어 혼합하였다. 그 다음 0.01 N sodium thiosulfate로 무색이 30초간 유지될 때 까지 적정하였다. 공시험은 시료를 넣지 않고 동일한 방법으로 시행하였다.

2.5 요오드가의 측정

요오드가는 AOAC (2005)의 방법을 수정하여 측정하였다. 시료 0.3 g을 정밀히 취한 후, chloroform 용액 10 mL을 가하여 가볍게 흔들어 시료를 완전히 용해시켰다. 그 후, Wijs액 25 mL를 가한 후 마개로 막아 10분동안 암실에서 방치하였다. 10% potassium iodide 용액 20 mL와 증류수 100 mL을 가한 후, 0.1 N sodium thiosulfate로 적정하였다. 엷은 노란색이 나타날 때, 1% 전분지시약을 2~3방울 가한 후, 청자색이 없어질 때까지 적정하였다. 공시험은 시료를 넣지 않고 동일한 방법으로 시행하였다.

2.6 Fluoride의 정량

불소 함량은 ASTM (2002)과 AOAC (2005)의 방법을 수정한 Jung et al. (2013)의 방법으로 측정하였다. 오일 0.5 g을 정밀히 취하여 1 N sodium hydroxide 10 mL와 함께 연소장치(1108 oxygen combustion bomb, Parr, Moline, Illinois, USA) 에 넣고 밀폐하였다. 그 후 산소를 30 atm 주입하고, 점화(2901 ignition unit, Parr, Moline, Illinois, USA)하여 5분간 연소시켰다. 연소 후, 1 N sodium hydroxide 에 용해시키고, 연소장치를 개방하여 sodium hydroxide 용액을 황산:물 (2:3) 용액 150 mL와 함께 증류 플



라스크에 옮겨 담았다. 증류 플라스크는 냉각관이 달린 증류 장치와 연결하여 증류수를 보충해가며 170℃에서 3시간 증류하였다. 증류액은 500 mL로 정용하고, 증류액 25 mL에 acetone 10 mL, 5% alfusone 용액 5 mL를 가하여 50 mL로 정용하고 1시간 방치하였다. 그 후, 620 nm 에서 흡광도를 측정하여 불소를 정량하였다. 불소의 정량은 fluoride ion standard solution (F-1,003 mg/L, Kanto Chemical, Tokyo, Japan)을 이용한 검량선으로 구하였다.

2.7 Astaxanthin의 정량

Astaxanthin 분석은 Pavasant et al. (2008)의 방법을 수정하여 사용하였다. 크릴 오일 0.038 g을 dichloromethane:ethanol (1:4)에 10 mL로 정용한후, 0.45 μm membrane filter (Tyko Roshi Kaisha, Japan)로 여과하여 HPLC (HITACHI 2000, Tokyo, Japan)로 분석하였다. HPLC 분석조건은 C18 column (250×4.6 mm 5 μm, Waters)을 사용하였으며, 용매는 acetonitirile/dichloromethane/ethanol (5:10:85)을 혼합하여 사용하였다. 유속은 1.0 mL/min, 시료 주입량은 10 μL 로 하여 470 nm에서 분석하였다. Astaxanthin 표준검량곡선은 astaxanthin (Dr. Ehrenstorfer GmbH Co., Germany)를 사용하였다.

2.8 Fatty acid 조성의 분석

Fatty acid 분석은 Folch et al. (1957)의 방법과 Horwitz (2005) 방법을 수정하여 사용하였다. 크릴 오일 0.05 g을 heptodexanoide acid (C17) 0.1% hexane solution 2 mL에 용해하고, 0.5 N sodium hydroxide methanol



solution 3 mL를 가한 후, 105°C에서 5분간 가열한다. 그 후에 BF3-methanol 3 mL를 가하고 다시 105°C에서 5분간 가열한 후, hexane 3 mL, 10% sodium chloride 1 mL을 첨가하여 methylation 하여 GC로 지방산을 분석하였다. GC 분석조건은 HP-INNOWax capillary column (30m x 0.32mm i.d., film thickness 0.5µm, Hewlett-packard, USA)이 장착된 gas chromatography (GCMS QP-5050A, Shimadzu., Japan)로 carrier gas는 헬륨을 사용하였다. Injector와 detector (FID)온도는 각각 250°C, 270°C로 설정하였고 오븐온도는 170°C에서 225°C까지 1°C/min 증가시켰다.

각 지방산은 동일조건에서 표준지방산 methyl ester mixture (Sigma-Aldrich Co., U.S.A)와 retention time을 비교하여 동정하였으며 함량은 각 피크면적을 상대적인 백분율로 나타내었다.

2.9 통계분석

실험 결과는 mean \pm S.E.M (standard error of the meas) (n=3)으로 나타내었으며 각 그룹의 유의차 검증은 IBM SPSS Statistic v.21 (SPSS, Chicago, USA)을 이용하여 분산분석 한 후 P<0.05 수준에서 Duncan's multiple range test을 실시하였다.



Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 산가의 변화

산가는 지질의 가수분해로 생성되는 유리지방산의 함량을 나타내며, 유지의 가열 및 보존방법, 산패 등에 따라 변화되는 변수로 유지의 품질 판정에 크게 도움을 준다. 유리 지방산은 자동산화를 촉진하여 지질의품질이 저하되는 산패현상을 일으키므로 유지의 맛과 냄새에 큰 영향을 미친다(Cho et al., 2000).

크릴 오일을 각종 화학물질로 처리하여 정제한 후 산가의 변화를 Fig. 1에 나타났다. 정제한 크릴 오일의 산가는 전체적으로 정제하기 전의 오일 보다 두드러지게 산가 저감 효과가 나타났다. 시료 전반에 걸쳐 알칼리를 사용하여 정제한 크릴 오일보다 산 및 유기산염을 사용하여 정제한 크릴 오일네서 높은 저감 효과가 관찰되었으며, 특히 phosphoric acid, acetic acid, hydrochloric acid, sodium phosphate, sodium hydroxide를 사용하여 정제한 오일이 0.11로 산가의 결과값이 가장 낮게 나타났다. 정제어유의 산가는 0.2 이하로 규제하고 있는데, 실험 결과를 보았을 때, 산, 유기산 및 알칼리를 통하여 화학처리를 한 정제오일 모두 0.2 이하로 나타났다. 이런 실험 결과를 통해, 크릴 오일을 정제하였을 때, 산가가 감소하여 산돼도가 낮음을 알 수 있으며, 전 시료군에 걸쳐 산가적인 측면에서는 문제가 없음을 확인할 수 있었다.



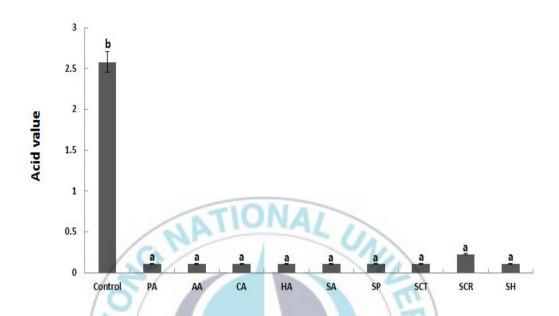


Fig. 1. Changes in acid value of krill oil as affected by treatment of different chemicals. PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



2. 과산화물가의 변화

과산화물가(peroxide values, POV)는 지방의 산패도를 나타내는 것으로서, 과산화물은 쉽게 분해되어 aldehyde, ketone 및 alcohol류 등의 휘발성물질을 생성하므로 지질산화의 초기단계에서 산패도의 지표가 되며, 값이 높을수록 산패도가 높다고 볼 수 있다(Cho et al., 2000). 일반적으로유지를 상온 보관 또는 가열하였을 때, 공기 중의 산소와 만나 지질 성분이 산화반응을 일으켜 과산화물이 생성되며, 이는 화학적 반응을 일으켜 각종 병을 유발시키기 때문에 산화가 되지 않도록 주의하여야 할 필요가 있다(Lee et al., 2013).

크릴 오일을 각종 화학물질로 처리하여 정제한 후 과산화물가의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 서료 전반적으로 정제하기 전 오일보다 과산화물가가 감소하는 경향을 나타내었으며, 알칼리를 사용하여 정제한 크릴 오일보다 산, 유기산염을 이용하여 정제한 크릴 오일이 과산화물가 감소효과가 크게 나타났다. 2.0 mg/kg으로 과산화물가 감소효과가 가장 크게 나타났다. 반면, sodium carbonate를 사용하였을 경우, 과산화물가 값이 29.4 mg/kg으로 특히, phosphoric acid와 citric acid를 사용하였을 경우, 각각 1.4 mg/kg, 과산화물가 감소효과가 낮음을 확인할 수 있었다.이를 보아, phosphoric acid와 citric acid를 사용하였을 경우 저장안정성에효과가 있음을 확인하였다.

3. 요오드가의 변화

요오드가는 유지의 불포화 지방산 함유량을 나타내는 수치로, 크릴 오일 및 각종 화학물질로 처리하여 정제한 크릴 오일의 요오드가 변화는





Fig. 2. Changes in peroxide value of krill oil as affected by treatment of different chemicals. PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



Fig.3과 같다. 전반적으로 화학처리를 하지 않은 오일 보다 산, 유기산염, 알칼리를 이용하여 정제한 오일이 요오드가가 감소하는 것으로 나타났다. 특히, citric acid, phosphoric acid, sodium citrate를 사용하여 정제한오일은 각각의 수치가 134.65, 135.43, 134.49로 화학처리를 하지 않은 오일 보다 (143.62) 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

요오드가는 유지 중의 불포화지방산의 이중결합의 수를 나타내는 수치로써, 요오드가가 높은 것은 이중결합이 많은 것을 의미한다. 요오드가가 높은 유지는 일반적으로 산화되기 쉬운 것으로 보이는데, 정제를 하였을때 요오드가가 감소되는 것으로 보아 화학처리를 하지 않은 크릴 오일보다 저장 안정성이 높은 것으로 나타났다.

4. Fluoride의 함량 변화

크릴은 껍질에 불소 함량이 높기 때문에(Christians & Leinemann, 1983; Nicol & Stolp, 1991; Soevik & Breakkon, 1979; Virtue et al., 1995) whole body 식품으로 이용할 경우 안전성 논란이 제기 되고있다 (Budzinski et al., 1985). 크릴은 536-2,400 mg/kg 농도의 불소를 함유하고 있으며, 껍질을 제거하고 난 후, 근육에는 4.5-570 mg/kg 농도의 불소를 함유하고 있다(Soevik & Breakkan, 1979; Adelung et al., 1987; Sands et al., 1998; Moren et al., 2007; Yoshitomi et al., 2007; Xie et al., 2012). Jung et al (2013) 은 크릴의 부위별 불소 분포를 연구하였는데, 몸체 껍질에 1,397±10 mg/kg, 꼬리에 1,256±4 mg/kg, 다리에 995±18 mg/kg, 육에 294±4 mg/kg 농도로 불소가 함유되어 있다고 보고하였다.

크릴 오일을 화학적으로 처리하여 정제한 후 불소함량의 변화를 Fig.4



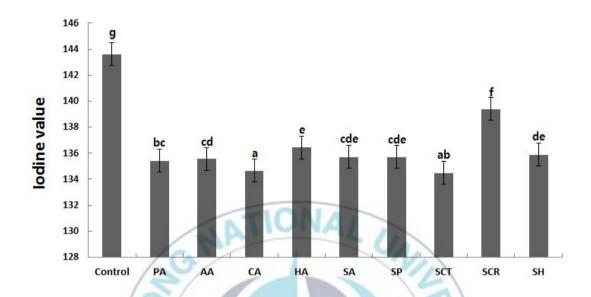


Fig. 3. Changes in iodine value of krill oil as affected by treatment of different chemicals. PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



에 나타내었다. 정제를 하지 않은 크릴 오일의 fluoride 함량은 100.7 mg/kg으로 다소 높은 수치를 나타내었다. 이러한 높은 수치의 불소로 인한 독특한 냄새와 흑변 현상으로 선도 유지가 어려워 크릴 자체로는 식용으로 잘 활용되지 못하고 있으므로 불소를 저감화 시킬 필요가 있다. 정제한 크릴 오일의 경우 sodium carbonate와 sodium hydroxide, citric acid로 정제하였을 경우, 각각 26.51 mg/kg, 32.92 mg/kg, 34.15 mg/kg으로 불소함량이 가장 낮게 나타났으며, phosphoric acid로 정제하였을 때는 87.77 mg/kg으로 불소 저감 효과가 가장 낮았다. FDA에 따르면 식품에 사용하는 크릴의 불소함량은 100 mg/kg 이하로 권고기준이 제시되어있는데(FDA, 2012), 정제한 크릴 오일의 불소함량은 FDA의 권고 기준 이하로 나타났다.

크릴 및 크릴 오일의 불소를 저감화 하기 위해 다양한 물리화학적 방법으로 많은 연구가 시도되고 있다(Jung et al., 2013). 본 연구를 통하여다양한 화학적 처리를 통한 크릴 오일의 정제로 FDA 권고 기준에 부합하는 불소 농도를 저감화함으로써 부가가치가 높은 제품 생산이 가능할것으로 생각된다.

5. Astaxanthin의 함량 변화

크릴 오일을 각종 화학물질로 처리하여 정제하여 astaxanthin 함량 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 크릴 오일의 astaxanthin 함량은 전체적으로 7.3-19.5 ppm 범위로 나타났으며, 유기산 및 유기산염을 이용하여 정제하였을 경우, astaxanthin의 함량이 증가한 반면, 알칼리를 이용하여 정제한 경우 astaxanthin의 함량이 감소하였다. 유기산으로 정제하였을 때에는 9.2-19.5 ppm 범위로 나타났으며, 특히 acetic acid, hydrochloric acid, citric



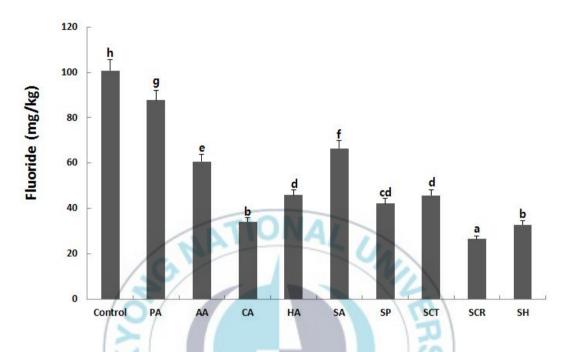


Fig. 4. Changes in fluoride contents of krill oil as affected by treatment of different chemicals. PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



acid로 정제하였을 때, 각각 19.51 ppm, 13.19 ppm, 13.05 ppm으로 가장 크게 증가하였다. Sodium acetate, sodium phosphate, sodium citrate를 사용하여 정제한 크릴 오일은 각각 10.0 ppm, 11.5 ppm, 12.5 ppm으로 유기산으로 정제한 크릴 오일보다 astaxanthin 함량이 낮게 나타났으며, sodium hydroxide, sodium carbonate 와 같은 알칼리로 정제한 크릴 오일은 각각 7.3 ppm, 7.4 ppm으로 astaxanthin 함량이 가장 낮게 나타났다.

Yamaguchi et al. (1983)의 연구에 따르면 크릴 중의 총 카로티노이드 함량은 3-4 mg/100 g이고, 이 중에서 astaxanthin diester 가 40-50%, astaxanthin monoester 가 30-40%, astaxanthin이 15-25% 차지한다고 보고하고 있다. Astaxanthin 은 carotene과는 달리 비타민 A의 기능이 없으나, β-carotene 에 비하여 10배 강한 항산화력을 가지며, 비타민 E보다 100배의 항산화력을 가진다고 밝혀진 바 있다(Mortensen & Skibsted, 1997; Kim et al., 2004). 또한, astaxanthin은 cardiovascular, immune, inflammatory 에 도움을 주며, ozidative damage 로 부처 조직을 보호하는 기능을 하는 것으로 보아(Guerin et al., 2003; Fassett & Coombes, 2009), 본 연구의 정제 크릴 오일의 astaxanthin은 높은 항산화력을 가질 것으로 기대된다.

6. Fatty acid 조성의 변화

크릴 오일을 각종 화학물질로 처리하여 정제한 후 지방산 조성 변화를 Table 1.에 나타내었다. 정제하지 않은 크릴 오일의 전체 지방산의 구성을 비교해 보면 포화 지방산은 56.09%, 불포화 지방산은 43.91%로 나타났다. 포화 지방산의 경우 acetic acid와 sodium citrate로 처리하였을 때가장 높게 나타났으며, phosphoric acid로 처리하였을 때가장 낮게 나타



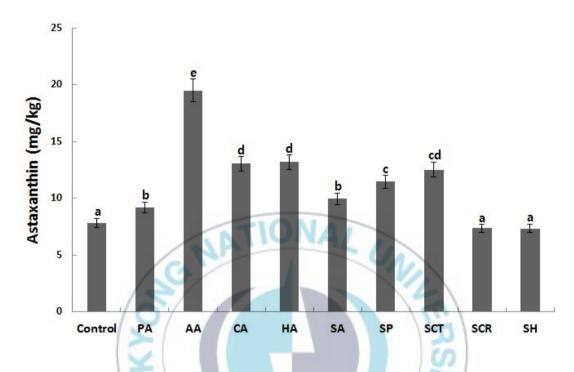


Fig. 5. Changes in astaxanthin contents of krill oil as affected by treatment of different chemicals. PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



났다. 불포화 지방산의 경우, 포화 지방산과 반대로 phosphoric acid로 처리하였을 때 가장 높게 나타났고, acetic acid와 sodium citrate로 처리하였을 때 가장 낮게 나타났다. 포화 지방산 중에서는 C16:0 (0-37.54%) 와 C17:0 (11.00-74.98%)가 주요 지방산으로 나타났으며 C16:0은 아무 처리하지 않은 크릴 오일과 sodium carbonate로 처리했을 때 37.5%로 가장 높았고, C17:0 은 acetic acid, sodium citrate로 처리하였을 때, 각각 74.98%, 73.19%로 높게 나타났다.

불포화 지방산은 n-3 polyunsaturated fatty acid 지방산인 C20:5n3 (EPA) (1.67-32.39%)와 C22:6n3 (DHA) (1.27-24.06%) 가 높게 나타났다.

각각의 화학적 용매를 사용하여 정제를 하였을 때, 특히 phosphoric acid를 사용하여 정제하였을 경우, EPA와 DHA의 함량이 각각 32.39%, 24.06%로 가장 높게 나타났으며, sodium carbonate, sodium acetate, hydrochloric acid, citric acid를 사용하여 정제하였을 경우에도, EPA (14.79-19.78%), DHA (9.12-15.34%)의 함량이 높게 나타났다. 전체적으로 보았을 때, 포화지방산은 acetic acid와 sodium citrate로 처리하였을 때 높게 나타났다며, 불포화 지방산은 phosphoric acid로 처리하였을 때 높게 나타났다. EPA와 DHA는 혈액중의 콜레스테롤 및 중성지방을 감소시켜 동맥경화와 심혈관질환 예방을 예방하고 혈전 방지, 면역 및 노화에도 효과적인 것으로 알려져 있어(Venugopal, 2009), 본 연구의 다양한 화학처리를 한 크릴 오일은 n-3 지방산의 공급원으로서 중요한 역할을 할 수 있을 것이라고 기대된다.



Table 1. Changes in fatty acid compositions of krill oil as affected by treatment of different chemicals.

	Control	CA	AA	PA	HCl	SA	SCT	SP	SH	SCR
C12:0	0.10	0.18	0.00	0.16	0.09	0.08	0.23	0.00	0.15	0.10
C14:0	5.41	6.72	6.23	9.07	4.57	4.18	5.56	5.20	5.23	5.41
C15:0	0.32	0.29	0.00	0.52	0.30	0.28	0.28	0.27	0.29	0.32
C16:0	37.54	27.93	13.10	0.00	37.14	35.54	14.15	21.49	29.76	37.54
C17:0	11.00	33.13	74.98	16.70	18.00	20.77	73.19	57.94	38.02	11.00
C18:0	1.36	1.27	1.25	2.22	1.42	1.32	1.28	1.41	1.24	1.36
C23:0	0.36	0.26	0.00	0.56	0.30	0.30	0.00	0.00	0.12	0.36
	56.08	69.79	95.56	29.23	61.83	62.48	94.69	86.31	74.82	56.08
C16:1	1.16	1.14	0.00	1.91	0.96	0.88	0.71	0.94	0.99	1.16
C20:1	0.15	0.00	0.00	0.26	0.13	0.13	0.00	0.00	0.00	0.15
	1.31	1.14	0.00	2.17	1.08	1.01	0.71	0.94	0.99	1.31
C18:1n9c	3.65	2.68	1.16	6.05	3.52	3.31	1.23	2.18	3.21	3.65
C18:2n6c	1.60	1.14	0.31	2.63	1.42	1.33	0.29	0.75	1.09	1.60
C18:3n3	1.96	1.33	0.00	3.06	1.71	1.57	0.00	0.70	1.11	1.96
C18:3n6	0.06	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
C20:3n3	0.21	0.00	0.00	0.34	0.18	0.20	0.00	0.00	0.16	0.21
C20:5n3	19.78	14.79	1.70	32.39	16.98	16.64	1.66	4.33	9.43	19.78
C22:6n3	15.34	9.12	1.27	24.06	13.27	13.47	1.42	4.79	9.21	15.34
	42.61	29.07	4.44	68.61	37.09	36.51	4.60	12.75	24.20	42.61

^{*} PA; phosphoric acid, AA; acetic acid, CA; citric acid, HA; hydrochloric acid, SA; sodium acetate, SP; sodium phosphate, SCT; sodium citrate, SCN; sodium carbonate, SH; sodium hydroxide.



Ⅳ. 요약

크릴 오일은 영양학적으로 우수한 가치가 있음에도 불구하고, 불소함 량이 높아 식용으로 제한되고 있다. 본 연구는 화학적 처리를 통한 크릴 오일의 특성 변화를 연구하였다. 크릴 오일의 산가, 과산화물가 및 요오 드가는 phosphoric acid 및 citric acid를 사용하여 정제하였을 때, 화학적 처리를 하지 않은 오일 보다 결과 값이 크게 감소하여 저장 안정성을 확 인하였다. 또한 astaxantin 분석 결과, acetic acid와 citric acid, hydrochloric acid를 사용하여 정제하였을 때, 결과 값이 화학 처리를 하지 않은 크릴 오일 보다 크게 증가하였으며, 이를 통해 크릴 오일이 높은 항산화력을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 지방산 조성 측정 결과, 불포화지방 산의 함량이 높게 나타났으며, 특히 phosphoric acid, citric acid, sodium acetate, hydrochloric acid, sodium acetate로 정제하였을 때, 불포화지방산 함량이 높게 나타났다. EPA와 DHA와 같은 n-3 불포화지방산은 심혈관 질환, 혈전 방지, 노화 및 면역에 효과적인 것으로 알려져 있어, 크릴 오 일은 n-3 지방산의 공급원으로서 중요한 역할을 할 것이라고 예상 된다. 불소 정량 결과, 어떤 처리를 하지 않은 크릴 오일은 다소 높은 불소 함 량이 나타났다. 불소 함량이 높은 식품을 섭취하였을 경우, 반상치, 골경 화, 신장질환, 알레르기 등 다양한 질병을 초래할 수 있다. citric acid와 sodium hydroxide, sodium carbonate를 사용하여 정제하였을 때, 불소 함량 이 화학 처리를 하지 않은 오일 보다 가장 크게 감소하였다. 화학적 처 리를 한 정제 오일은 모두 100 mg/kg 이하로 식용으로 이용가치가 있다 고 판단된다. 본 연구를 통해 citric acid를 사용하였을 때, 전체적으로 가 장 효과가 좋은 것을 알 수 있었고, 부가가치가 높은 제품생산이 가능할



것이라고 생각된다. 더불어 앞으로 크릴을 식용으로 이용하기 위해 크릴의 불소 및 독성을 효과적으로 저감화 시키고 단백질 및 불포화지방산 변질을 방지하기 위한 연구가 더 활발히 진행되어야 할 것이라고 생각된다.





V. 참고문헌

- Adelung, D., Buchholz, F., Culik, B. & Keck, A. (1987). Fluoride in tissues of krill Euphausia superba Dana and Meganyctiphanes norvegica M. Sars in relation to the moult cycle. Polar Biology, 7, 43-50.
- AOAC. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists's Society (2005). 17th(ed), USA. Chapter 41, 7-9.
- AOAC. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists's Society (2005). 17th(ed) USA. Chapter 41, 11-12.
- AOAC. AOAC official method 978.03 Fluoride in plants. In: Official Methods of Analysis (edited by Horwiz W.) (2005). Chapter 3, 16-20.
- AOCS. American Oil Chemist' Society (2006). 15th(ed) USA.
- ASTM. Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method. D 3761-96: 1-3.
- Atkinson, A., Siegel, V., Pakhomov, E. A., Jesoopp, M. J. & Loeb, V. (2009). A reappraisal of the total biomass and annual production of Antarctic krill. Deep Sea Reseearch I, 56, 727-740.
- Budzinski, E., Bykowski, P., & Dutkiewicz, D. (1985). Possibilities of processing and marketing of products made from Antarctic krill. FAO



Fisheries Technical, 268, 1-46.

- Camargo, J. A. (2003). Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. Chemosphere, 50, 251-264.
- CCAmLR. (2000). Report of the nineteenth meeting of the commission. Commission for the conservation of Antarctic Marine Living Resources, CCAmLR-XIX, 163.
- CCAmLR. (2012). Krill fisheries. http://www.ccamLr.org/ en/fisheries/krill-fisheries. Accessed 17/11/2012.
- 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. Journal of the Korean Society of Fisheries Technology. 33, 192-197.
- Christians, O., & Leinemann, M. (1983). Investigations on the migration of fluoride from the shell into the muscle flesh of Antarctic krill (*Euphausia superbDana*) in dependence of storage temperature and time. Archiv fuer Fischereiwissenschaft. 34(1), 87-95.
- EVFRSON, I. (1977). The living resources of the Southern Ocean. Rome. Food and Agriculture Organisation of the United Nations: United Nations Development Programme, Southern Ocean Fisheries Survey Programme GLO/SO/77/1,156.



- Fassett, R. G., & Coombes, J. S. (2009). Astaxanthin, oxidative stress, inflammation and cardiovascular disease. Future Cardiology, 5(4), 333-342.
- FDA (2012)., Whole fish protein concentrate. Code of federal regulations, 21CFR172.385.
- Guerin, M., Huntley, M. E., & Olaizola, M. (2003). Haematococcus astaxanthin: applications for human health and nutrition. Trends in Biotechnology, 21(5), 210-216.
- Hansen, J. Ø., Penn, M., Øverland, M., Shearer, K. D., Krogdahl, A., Mydland, L. T. & Storebakken, T. (2010). High inclusion of partially deshelled and whole krill meals in diets for Atlantic salmon (Salmo salar). Aquaculture, 310, 164-172.
- Ishiguro, K., Nakagaki, H., Tsuboi, S., Narita, N., Kato, K., Li, J., Kamei, H., Yoshioka, I., Miyauchi, K., Hosoe, H., Shimano, R., Weatherell, J. A. & Robinson, C. (1993). Distribution of fluoride in cortical bone of human rib. Calcified Tissue International. 52, 278-282.
- Japan Oil Chemist's Society. (1996). Standard method for the analysis of fats and related materials. pp. 1-2, Tokyo, Japan.
- Jung, H., Kim, M., Seo, Y., Lee, Y., Chun, B. & Kim, S. (2013)

 Decreasing effect of fluoride content in Antarctic krill (*Euphausia*



- *superba*) by chemical treatment. International journal of Food Science and Technology. 48, 1252-1259.
- Kang, D., Shin, H. C., Lee, Y. H., Kim, Y. & Kim, S. (2005). Acoustic estimate of the krill (*Euphausia superba*) density between south Shetland islands and south Orkney islands, Antarctica, during 2002/2003 Austral summer. Ocean and Polar Research. 27, 75-86.
- Kelly, F. J. (1991). The metabolic role of n-3 fatty acid: relationship of human disease. Comparative Biochemistry and Physiology. 98, 581-585.
- Kim, K. H., Kim, D. M. & Kim, Y. H. (1990a). Fluoride reduction of Antarctic Krill by electrocondensation method. Korean Journal of Food Science and Technology, 22, 172-176.
- Kim, K. H., Kim, D. M., Kim, Y. H. & Yoon, H. H. (1990b). Fluoride migration of frozen Antarctic krill according to thawing methods. Korean Journal of Food Science and Technology, 22, 168-171.
- Komaki, Y. and Mastsue, Y. (1958). Ecological studies on the Euphausiacea distributed in the Japan Sea. Report Cooperative Survey Warm Tsushima Current Related Waters. 2, 146-159.
- Lee, K., Kim, G., Kim, H., Seong, B., Kim, S., Han, S., Lee, S. & Lee, G. (2013). Physicochemical properties of frying ginseng and oils derived from deep-frying ginseng. Journal of the Korean society of



food science and nutrition, 42(6), 947-947

- Lu, Y., Sun, Z. R., Wu, L. N., Wang, X., Lu, W. & Liu, S. S. (2000). Effect of high-fluoride water on intelligence in children. Fluoride, 33, 74-78.
- Moren, M., Malde, M. K., Olsen, R. E., Hemre, G. I., Dahl, L., Karlsen, & Julshamn, K. (2007). Fluorine accumulation in Atlantic salmon (*Salmo salar*), Atlantic cod (*Gadus morhua*), rainbow trout (*Onchorhyncus mykiss*) and Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) fed diets with krill of amphipod meals and fish meal based diets with sodium fluoride (NaF) inclusion. Aquaculture, 269, 525-531.
- Nicol, S and Endo, Y. (1997). Krill fisheries of the world. FAO Fisheries Technical Paper, 367.
- Nicol, S ,and Endo, Y. (1999). Krill fisheries: development, management and ecosystem implications. Aquatic Living Resources. 12, 105-120.
- Nicol, S., & Stolp, M. (1991). Molting, feeding and fluoride concentration of the Antarctic krill, *Euphausia superba* Dana. Journal of Crustacean Biology, 11(1), 10-16.
- Oehlenschlager, J. & Manthey, M. (1982). Fluoride content of Antarctic marine animals caught off Elephant Island. Polar Biology, 1, 125-127.



- Park, H. J., Ham, K. S., Kim, D. M. & Kim, K. H. (1988). Decrease of fluoride content of Antarctic Krill. Korean Journal of Food Science and Technology, 20, 19-22.
- Sands, M., Nicol, S. & McMinn, A. (1998). Fluoride in Antarctic marine crustaceans. Marine Biology, 132, 591-598.
- Shi, X., Zhuang, P., Zhang, L., Feng, G., Chen, L., Liu, J. & Wang, R. (2009). Growth inhibition of Siberian sturgeon (Acipenser baerii) from dietary and waterborne fluoride. Research Report Fluoride, 42, 137-141.
- Singh, G. and Chandra, R. K. (1988). Biochemical and cellular effects of fish and oil. Progress in food & nutrition Science. 12, 371.
- Siscovick DS, Raghunathan TE, King I, Weinmann S, Wicklund KG, Albright J, Bovbierg V, Arbogast P, Smith H, Kushi LH, Cobb La, Copass MK, Psaty BM, Lemaitre R, Retzlaff B, Childs M, Knopp RH. (1995). Dietary intake and cell membrane levels of long chain fatty acids and the risk of primary cardiac arrest. Jama. 274,1363-1367.
- Soevik, T. & Braekkan, O. R. (1979). Fluoride in Antarctic Krill (*Euphausia superba*) and Atlantic Krill (*Meganyctiphanes norvegica*). Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 36(11), 1414-1416.
- Spittle, B. J. (2009). Fluoride poisoning: Is fluoride in your drinking



water-and from other sources-making you sick? In: Fluoride fatigue (revised 4thprinting). Paua. 1-48.

Vani, M. L. & Reddy, K. P. (2000). Effects of fluoride accumulation on some enzymes of brain and gastrocnemius muscle of mice. Fluoride, 33, 17-26.

Venugopal, V. (2009). Marine products for healthcare. Boca Raton: CRC Press, 143.

Virtue, P., Johannes, R. E., Nichols, P. D. & Young, J. W. (1995). Biochemical composition of *Nyctiphanes australis* and its possible use as an aquaculture feed source: lipids, pigments and fluoride content. Marine Biology, 122(1), 121-128.

Xie, C. L., Kim, H. S., Shim, K. B., Kim, Y. K., Yoon, N. Y., Kim, P. H. & Yoon, H. D. (2012). Organic acid extraction of fluoride from Antarctic krill *Euphausia superba*. Fisheries and Aquatic Sciences, 15, 203-207.

Yamaguchi, K., Miki W., Toriu N., Kondo, Y., Murakami M. & Konosu S. (1983). The composition of carotenoid pigments in the Antarctic krill *Euphasia superb*. Nippon Suiean Gakkaishi, 49(9), 1411-1415.

Yoshitomi, B., Aoki, M. & Oshima, S. (2007). Effect of total replacement of dietary fish meal by low fluoride krill (*Euphausia superba*) meal on



growth performance of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in fresh water. Aquaculture, 266, 219-225.

Yoshitomi, B. & Nagano, I. (2012). Effect of dietary fluoride derived from Antarctic krill (*Euphausia superba*) meal on growth of yellowtail (*Seriola quinqueradiata*). Chemosphere, 86, 891-897.

Yoshitomi, B. (2004). Utilization of Antarctic krill for food and feed. Developments in Food Science, 42, 45-54.

Zhang, H., Pan, J., Cheng, X. & Zhu, B. (1993). Biogeochemistry research of fluoride in Antarctic Ocean I. The study of fluoride anomaly in Antarctic Krill. Antarctic Research, 4, 55-61



Ⅵ. 감사의 글

이 논문이 완성되기까지 많은 관심과 격려로 도움을 아끼지 않으신 분들에게 지면으로나마 진심으로 감사의 인사를 드립니다. 가장 먼저 부족한 저를 피가 되고 살이 되는 좋은 말씀으로 잡아주시고 이끌어주신 지도교수님이신 김선봉 교수님께 진심으로 깊은 감사의 인사를 올립니다. 또한 논문을 감수해주시고 대학원 생활에 따뜻한 조언을 해주신 김영목교수님과 이양봉교수님께도 깊은 감사의 인사를 올립니다. 그리고 많은지도와 가르침으로 이끌어주신 조영제교수님, 양지영교수님, 전병수교수님, 안동현교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

따뜻한 가족같았던 많은 청운회 선후배분들에게 감사드립니다. 자주 뵙지는 못했지만 자상하시고 좋은 말씀 많이 해주신 김인수 선배님, 따뜻하고 친절하신 이동호 선배님, 청운회의 든든한 기둥이신 박영훈 선배님, 밝은 에너지 넘치시는 정태화 선배님, 늘 따뜻하고 자상하신 류영무선배님, 인정 많은 유승재 선배님, 아낌없이 조언해주시는 박정현 선배님, 부드러운 카리스마 김기현 선배님, 유쾌하고 벗지신 이영준 선배님, 호탕하신 박성현 선배님, 엄청 동안이신 조승목 선배님, 항상 친절하신 변상훈 선배님, 따뜻하고 친절하신 주련언니, 유쾌한 카리스마 수연언니, 짧은시간 같이 실험실 생활 하였지만 편하게 대해주셨던 도형선배, 아낌없는 조언해주셨던 후배사랑 주연선배, 어린 후배가 귀찮을만도한데 늘 따뜻했던 해림언니, 뭐든지 상담해주었던 든든한 민아언니, 보장실의 존재감 연주언니, 대학원 생활의 활력소 은혜언니, 츤데레 정욱선배, 시크한 경신선배, 친절한 윤필선배, 편하고 늘 유쾌한 남훈선배, 정말 정말착해서 자꾸 놀리고싶은 설형이 많이 놀려서 미안해, 4층깡패 다 휘어잡는 승은이, 독특한 웃음소리랑 말투로 웃음 주는 귀여운 막내들 영주랑



수경이, 어떤 말로도 고마움을 표현하기 힘든 가장 힘이 되어주었던 든 든한 홍덕선배, 앞으로 홍덕선배와 함께 이끌어나갈 착하고 늘씬한 수지, 다사다난했던 대학원 생활에 선물과 축복같았던 연이언니랑 은희 모두 감사의 말을 전합니다.

함께 대학원 생활을 하는 동안 의지할 수 있었던 10년 친구 현진이, 한떨기 꽃 예주, 착하고 편한 효정언니, 대화는 많이 못했지만 충무한다고 수고 많이 한 진용선배, 맛있는 냄새 잘맡는 신국선배, 바빠서 같이 얘기할 시간도 없었던 보경이랑 원민이, 동결건조할 때 많이 도와줬던 고마운 시우선배, 지방산 한다고 고생한 성훈선배, 같이 포스터 붙이면서 우리 친해진거 맞죠 착한 지영언니, 언어천재 중국어 더 가르쳐줘 세붕이, 늘 웃는 착하고 예쁜 윤혜, 미생물 실험 물어볼때마다 친절하게 잘 가르쳐준 해나, 친절하고 다정한 기언선배, 좋은 맛집 공유해요 홍엽선배, 싹싹한 송희, 해피바이러스 혜림이에게도 감사드립니다.

2009년부터 지금까지 수많은 추억을 안겨준 잊을 수 없는 송웨이브 가족 여러분께도 진심으로 감사드립니다. 송웨이브의 든든한 기둥이신 따뜻한 동문회장님 김태훈 선배님, 우연히 마주쳐도 항상 응원해주시는 장세현 선배님, 오랜만에 만나도 편한 명화언니, 장난끼 넘치지만 진지할땐 진지한 학률오빠, 항상 좋게 봐줘서 황송스러운 로우횽아 석민오빠, 결혼진심으로 축하해요 완태오빠, 요즘 가장 행복해보이는 사랑꾼 서준애비형진오빠, 친오빠같은 성규오빠 사격하러 갑시다! 촌철살인이지만 정많은 성희언니, 마라톤에 예정이지만 사격까지 은근 오빠랑 한 것들 많네요 상진오빠, 언니 우리 이제 말로만 말고 진짜 연락해서 만나요 미선언니, 호주에서 열심히 인생수업중인 너무 여려서 걱정인 내동생 희수, 그리고 동기사랑 나라사랑 동기는 하나다 사랑하는 10명의 동기들에게도 깊히 감사드립니다.



항상 곁에서 힘이 되어주는 또 다른 가족들, 형용할 수 없는 고마움설빈이, 임영이, 좋은 사람 만나서 행복한 보라, 이웃사촌 우리 올해는꼭 사진찍자 지영이, 꿈을 위해 열공중인 자랑스러운 수경이, 늘 바쁜 유치원 선생님 현지, 오랜만에 봐도 어제 만난 사이같은 영경이, 정말 보고싶은 우경이, 대학 4년내내 나 데리고 다닌다고 고생했던 가영이, 더 빨리친해졌으면 좋았을텐데 공감대 많은 보경이, 늘 좋은 말 많이 해주고 도움 많이 준 유근선배, 간간히 연락해도 늘 편한 승우, 꼭 다시 찾아뵙고싶은 강화정 선생님, 이렇게 공부할 수 있게 근본적으로 잡아주신 니마모두 사랑하고 감사드립니다.

백을 주고도 계속 주려는 세상에서 제일 사랑하는 우리 엄마, 나중에 만났을 때 부끄럽지 않은 떳떳한 딸이 될게요 천사 아빠, 어머니와 아버지의 딸로 살아갈 수 있어서 정말 행복하고 감사드립니다. 또 다른 엄마눈물 많은 우리 함안 이모, 이모부, 띠동갑 호예오빠, 또 애기 봐줄게요 문조언니, 애주가 호상이오빠, 항상 먼저 연락해주는 선희언니, 친언니보다도 닮았단 소리 많이 듣는 지애언니와 형부, 항상 다정하신 삼촌, 숙모, 얘기 잘 들어주는 신세대 고모, 지금처럼만 항상 건강하세요 할머니, 착하고 미안한 언니, 어른스럽다는 말로 어른스럽게 만든 것 같아 미안한 사랑하는 동생 준민이에게도 모두 고개숙여 감사드립니다.

