



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

고등어(*Scomber japonicus*)부산물
가수분해물로부터 분리된 유지의
정제 및 특성



2015年 8月

釜慶大學校 大學院

食 品 工 學 科

金 星 勳

工學碩士 學位論文

고등어(*Scomber japonicus*)부산물
가수분해물로부터 분리된 유지의
정제 및 특성

指導教授 梁 志 榮

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2015年 8月

釜慶大學校 大學院

食 品 工 學 科

金 星 勳

金 星 勳의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2015年 8月



주 심 약학박사 김 영 목



위 원 농학박사 이 양 봉



위 원 농학박사 양 지 영



목 차

ABSTRACT	iv
I.서론	1
II.재료 및 방법	4
1. 실험재료	4
2. 어유의 정제	4
2.1 탈검	4
2.2 탈산	5
2.3 탈색	5
2.4 냉침	6
3. 정제과정에 따른 어유의 성상분석	6
3.1 인의 함량 측정	6
3.2 산가의 측정	8
3.3 과산화물가의 측정	8
3.4 색도 및 수율 측정	9
3.5 요오드가의 측정	9
3.6 지방산 조성 분석	10
III. 결과 및 고찰	12
1. 탈검 조건에 따른 인의 함량 변화	12
2. 탈산 조건의 설정 및 성상의 변화	12
3. 탈색 조건의 설정 및 성상의 변화	14

4. 정제에 따른 지방산 조성의 변화	23
5. 정제어유의 DHA와 EPA함량	25
IV. 요약	27
V. 참고문헌	29
VI. 감사의 글	34



List of Tables

Table 1. Analytical conditions of gas chromatography	11
Table 2. Changes of phosphorous contents affected by different concentration of citric acid solution	13
Table 3. Changes of chromaticity and yields affected by different concentration of sodium hydroxide solution	17
Table 4. Changes of chromaticity and yields affected by different concentration of activated charcoal	22
Table 5. Changes in fatty acid composition after bleaching and low temperature crystallization	24
Table 6. DHA and EPA concentration after decolorizing and low temperature crystallization	26

List of Figures

Fig. 1. Flow chart for purification of sample oil	7
Fig. 2. Changes in acid value affected by different concentration of sodium hydroxide solution	15
Fig. 3. Changes in peroxide value affected by different concentration of sodium hydroxide solution	16
Fig. 4. Changes in acid value affected by different concentration of activated charcoal	19
Fig. 5. Changes in peroxide value affected by different concentration of activated charcoal	20
Fig. 6. Changes in iodine value affected by different concentration of activated charcoal	21

Purification and Characterization of Fish Oil
from Hydrolyzate of Mackerel(*Scomber japonicus*) By-product

Sung-Hoon Kim

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

Abstract

The purpose of this study is to provide effective method of using separated liquid from hydrolyzate of ground mackerel by-product for making liquid fertilizer. Refined lipid from mackerel by-product was made and its fatty acid composition was analyzed. The sample was delivered from Samda Co. in Jeju, and oil was hydrolyzed and separated but not refined. Crude lipid was degummed with 6% citric acid solution and phosphorous content (45mg/kg) was decreased to 5.8mg/kg. Acid value (18.03 mg KOH/g) was decreased to 1.19 mg KOH/g, peroxide value (30.25 meq/kg) was 3.18 meq/g and chromaticity (0.488) was 0.057 by adding 8% sodium hydroxide solution. Bleaching was conducted by adding 5% activated charcoal for 60°C for 20 min under vacuum. After that, acid value was 0.17 mg KOH/g and peroxide value was 1.21 meq/kg, but chromaticity was not changed remarkably (0.062). In order to increase the amount of unsaturated fatty acids, crystalization was conducted at isolated and refined oil after processing. Refined and crystalized lipid was analyzed by gas chromatography for quantitative and compositional analyses of docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA). After bleaching by activated charcoal, it was

dissolved at 10 volume of hexane, and then stored at -70°C for 12 hours. After the above process, the lipid was filtered with Buchner funnel at low temperature. Crude lipid of mono-unsaturated fatty acid composition was lower than viscera oil, but poly-unsaturated fatty acid composition had not much difference. Contents of DHA and EPA was increased by crystalization and total unsaturated fatty acid composition was 11% higher than before. Quantity of DHA and EPA also increased by crystalization. Total amount of EPA and DHA was 228.83mg/g. The result meant that it reached edible oil containing omega-3 fatty acid standard and available to using as omega-3 fatty acid product.



I. 서론

일반적으로 수산물 중에는 유용한 기능성 성분이 다량 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 단백질, 지방 및 탄수화물의 공급원으로 육상생물자원의 부족을 보완할수 있을 뿐만 아니라 육상생물이 생산할 수 없는 물질들을 함유하고 있으며 강력한 생리활성을 나타내는 물질들이 상당히 존재하여 식품뿐만 아니라 건강기능성 식품이나 의약산업분야 에서도 중요성이 높아지고 있다.

수산물의 처리에서 생성되는 어류 부산물은 가공과정에서 40%정도가 발생되고 대부분 폐기물로 처리되는데, 높은 지방함량으로 인해 산화가 빠르게 진행되어 기능성 성분이 다량 함유되어 있으나 일부만 낮은 품질의 사료나 어분 등으로 사용되며 높은 비율로 폐기되고 있다(조만기 등, 2012).

세계적으로 양식업 생산량은 1990년대 이후 정체된 어로어업생산량에 비해 급격히 증가하고 있으며 이에 따라 수산물 소비는 지속적인 증가세를 보이고 있다(FAO, 2012; OECD, 2012). 우리나라에서도 1인 수산물 소비량이 1990년대 30kg에서 2011년 53.5kg까지 증가하고 있으며 이 중 어류부산물은 대체로 40만톤 가까이 생성되고 있다. 하지만 다양한 단계에서 부산물이 발생하여 조사지역이 광범위해 지는 점과 타 폐기물과의 혼재 및 과소보고 등으로 실제 발생량을 조사하기에는 어려움이 있어 과소추정의 가능성이 있다(이정삼 등, 2013).

수산물은 높은 비가식 비율을 가지고 있으나 비식용으로 이용되고 있는 수산물의 소비량은 22만톤 내외를 유지하고 있어 증가하는 수산물 소비에 비해 증가를 나타내지 않고 있다. 이러한 수산부산물로 발생하는 폐기물을 저감화하기 위해 여러 가지 활용법이 사용되고 있다. 비타민이나 아스타잔틴등은 약

용으로 사용되고 있으며 굴폐각은 인공어초로 쓰인다. 또한 동아시아에서는 어류의 내장을 발효시켜 어간장등으로 사용하고 있다. 가장 많이 활용되고 있는 것은 어류양식에 쓰이는 어분이며 대부분의 어유는 어분의 제조공정에서 자숙, 압착시에 침출되는 자숙액과 압착액으로 부터 제조를 한다.

고등어(*Scomber japonicus*)는 우리나라 남해안, 동중국해, 일본 전 연안, 태평양 등 대부분의 대양에 서식하고 멸치, 오징어의 뒤를 이어 국내 연근해 어업으로 3번째로 많이 생산되고 있으며(통계청) 다른 어종에 비해 대중적이며 경제적 가치가 크다(조정희 등, 2001). 또한 4대 등푸른 생선 중 지질함량이 가장 높으며 특히, eicosapentaenoic acid (EPA) 및 docosahexaenoic acid (DHA)와 같은 고도 불포화 지방산(poly unsaturated fatty acid)이 풍부하다(Garcia, 1998). 고등어의 지질은 암예방(Hardman 등, 2002), 심혈관 질환의 예방(Vanschoonbeek 등, 2003), 혈중 cholesterol과 low density lipoprotein 수치를 낮추어 주는 것으로 알려져 있으며(Ursin et al, 2003) EPA는 순환기 계통의 질환방지(Lauritzen 등, 2001), DHA는 뇌기능향상 및 심혈관 질환방지의 기능이 확인되어 있다(Kris-Etherton 등, 2002). EPA와 DHA는 체내에서 합성됨이 보고되어 있으나(Innis 등, 1999) 전구체인 α -linolenic acid와 linoleic acid는 체내합성이 되지 않는다. EPA 및 DHA로 전환되는 효율은 매우 낮기때문에 EPA와 DHA 효능을 기대하기 위해서는 전구체를 함유한 식품보다 DHA와 EPA를 많이 함유하고 있는 식품을 직접 섭취하는 것이 효과적이다(Holub, 2002).

어유는 단백질, 색소 등의 불순물을 포함하고 있기 때문에 직접 식용이나 식품가공의 원료로 이용하기에는 어려움이 있으며, 가공 및 저장안정성에도 문제가 있어 정제를 필요로 하는데 일반적으로 탈검, 탈산, 탈색, 탈취등이 있다.(Yamaguchi, 1998.) 탈검은 인지질 등의 gum질을 제거하여 이후 단계를 수월하게 하고 탈산은 유리지방산을 제거하는 목적으로 알칼리 처리하여 유리

지방산염의 형태로 분리시키며 탈색은 색소를 제거하기 위하여 주로 흡착법이 이용된다(Kim and Bae, 2003).

일반적으로 어유는 어분의 제조공정에서 취하지만 본 연구에서는 고등어 부산물을 발효하여 액비를 제조하기 위하여 가수분해시 상층에 분리되는 지질을 어유로 활용하기 위해 정제를 행하였으며 산화가 진행된 지질을 기준에 적합하게 하는 각 공정의 최적조건과 특성을 분석하였다. 또한 기능성지표성분 중 하나인 DHA와 EPA의 함량을 분석함으로써 건강기능식품 원료인 오메가-3 지방산으로 사용가능성을 알아보았다.



II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에 사용한 시료는 수산물 가공 업체인 (주)삼다(Jeju, Korea)로부터 고등어부산물물을 발효시켜 액비로 제조하기 위하여 가수분해시 상층에 분리된 유리를 4℃ 이하 냉장고에 보관하여 실험하였으며 사용된 시약은 실험용 특급 시약을 사용하였다.

2. 어유의 정제

2.1 탈검

유지에 존재하는 인지질은 유화성을 가지고 있으므로 탈산 공정에서 생성된 유리지방산염의 분리를 어렵게 하고 갈변 등 좋지 않은 영향을 미치기 때문에 인산등의 처리를 행하는 탈검공정을 통해 제거되며(Ohlson and Svensson, 1976; Kim 등, 1985) 이때 단백질 또한 제거된다. 이 공정을 위해 식품첨가물로 사용되는 citric acid을 사용하였으며 원료유지에 60℃로 가열한 citric acid 수용액을 각각 농도를 달리하여 첨가 후 60℃에서 300 rpm으로 20분간 교반하였고 그 후 1,500 rpm에서 15분간 원심분리하여 인지질을 포함한 검질을 분리하였다. 검질이 분리된 유지는 인의 함량을 분석하여

인지질의 제거율이 가장 높은 조건을 조사하였다.

2.2 탈산

유지의 산폐에 따라 유리지방산이 생성되며 이를 나타낸 값이 산가이다. 산가가 높으면 식용으로 부적합하기 때문에 알칼리수용액과 반응시켜 유리지방산을 유리지방산염의 형태로 만든 후 제거하는 공정을 거치게 되는데 이 과정을 탈산이라고 한다. 탈검유에 각 농도별로 제조된 sodium hydroxide 수용액을 첨가한 후 60℃에서 200 rpm으로 20분간 교반 하여 반응시켰으며 그 후 3,000 rpm에서 15분간 원심분리하여 유리지방산염이 분리된 상층의 유지를 취하였다. 그 후 가온한 동량의 물을 첨가하고 혼합한 뒤 분획여두에 방치하고 하층의 액을 제거하는 과정을 반복하여 수세한 후 여과하여 잔여 유리지방산염과 가성소다를 제거하였다. 그 후 산가, 과산화물가, 수율 등을 실험하여 가장 효과적인 탈산 조건을 조사하였다.

2.3 탈색

유지에 포함된 색소와 납등의 중금속을 제거하기 위하여 탈색공정을 거치게 되는데 이때 주로 활성탄, 규산마그네슘, 활성백토등이 탈색제로 사용되며 이 공정을 통해 색소의 흡착과 함께 산가, 과산화물가 또한 감소하게 된다. 탈산 후 수세한 유지에 대해 첨가량을 달리한 activated charcoal(Junsei Chemical Co., Ltd)을 첨가한 후 60℃에서 20분간 감압 하에서 탈색하였다. 탈색제의 제거를 위해 감압여과를 통하여 여과필터를 통과시키고 과산화물가, 요오드

가, 색도변화, 수율 등을 실험하였다.

2.4 냉침

포화지방산의 감소와 오메가-3 지방산 조성의 증가를 위하여 저온결정법으로 냉침을 하였다(Gunstone et al, 1976). 시료대비 10배의 헥산과 탈색유를 혼합한 후 -70°C 에서 12시간 방치하여 결정화하였고 그 후 buchner funnel을 이용한 흡입여과로 결정을 신속히 여과하여 분리하였다. 여과지에 남은 여액은 저온으로 유지된 hexane을 부어 다시 여과한 후 합하였고 이 후 회전식 감압 농축기로 헥산을 제거하고 지방산 분석을 하여 냉침과정을 거치지 않은 정제유지와 비교하였다. 어유 정제의 전체과정은 Fig. 1에 나타내었다.

3. 정제 과정에 따른 어유의 성상 분석

3.1 인의 함량 측정

시료 20 g을 도가니에 취한 후 예비 탄화를 거쳐 회화로에서 $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 로 건식회화 하였다. 회화 후 회분에 0.5N nitric acid를 가하고 가온하여 녹인 후 여과하였고 0.5N nitric acid로 정용하여 inductively coupled plasma (Optima 3300XL, Perkin Elmer, USA)로 인의 함량을 분석하였다.

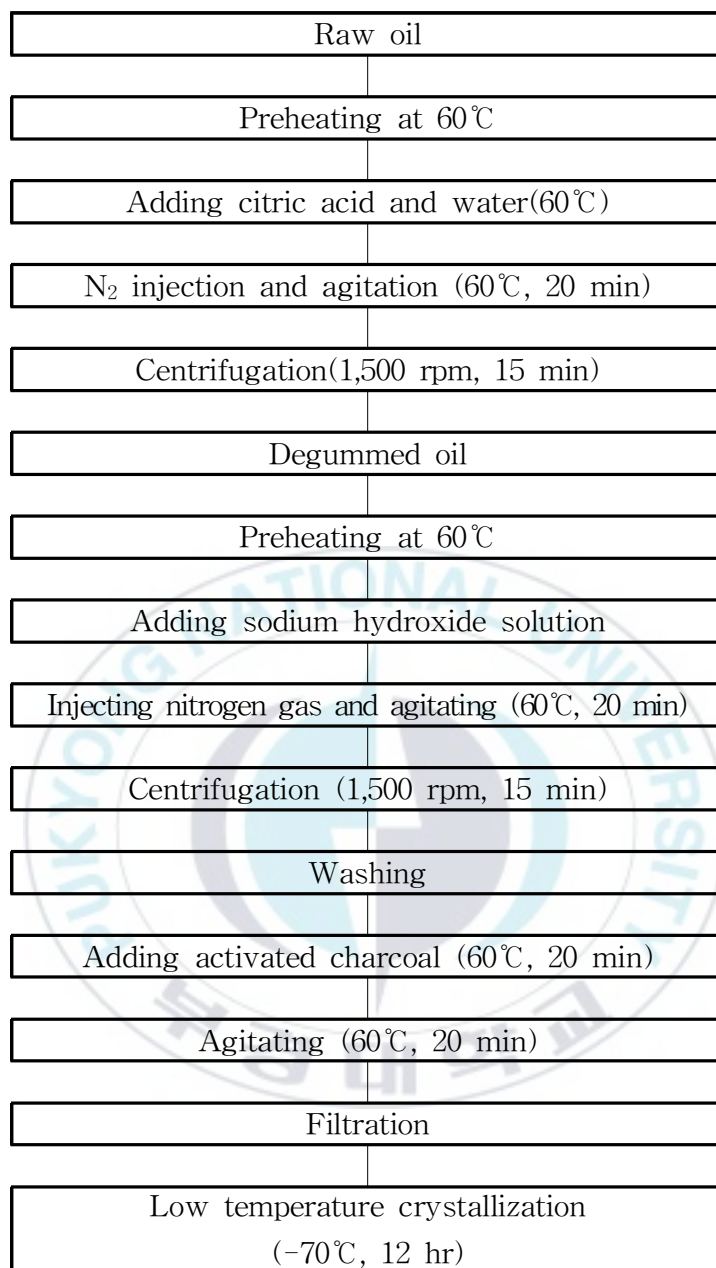


Fig. 1. Flow chart for purification of sample oil

3.2 산가의 측정

산가는 유지 1 g중에 함유되어 있는 유리지방산을 중화시키는데 필요한 KOH의 mg수로 glyceride의 결합형태로 있지 않는 유리지방산의 양을 측정하는 것이며 정제된 식용유에서 산가는 1.0이하로 측정된다.

시료 5 g을 250 ml 삼각플라스크에 취한 뒤 ethyl-ether : ethanol (2:1) 혼합용액 100 ml와 혼합하여 완전히 용해시켰다. 그 후 phenolphthalein 지시약 3방울을 가하고 0.1N KOH-ethanol 용액으로 연한 핑크색이 30초간 지속될 때까지 적정한 뒤 식에 대입하여 산가를 측정하였다(AOAC, 2006).

$$AV = 5.611 \cdot a \cdot F / b$$

a : 0.1N KOH-ethanol 소비량(ml)

b : 시료채취량(g)

F : 0.1N KOH-ethanol의 역가

3.3 과산화물가의 측정

과산화물가는 유지 1 kg에 함유된 과산화물의 mg당량수로 과산화물은 유지의 산화가 진행됨에 따라 증가하다가 carbonyl화합물로 분해되어 결국에는 감소하는 특징이 있다. 이 값이 높을수록 식품으로서 부적당하며 보통 동물성 유지는 20-40 meq/kg일 때 산패발생시기로 본다.

시료 5 g을 acetic acid : chloroform (3:2) 용액 30 ml와 혼합하여 유지를 용해시키고 potassium iodine 포화용액 1 ml를 첨가한 뒤 강하게 흔들고 어두운 곳에 5분간 방치하였다. 그 후 30 ml의 증류수와 1% 전분지시액을 1

ml 넣고 0.01 N sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 용액으로 보라색이 무색이 되어 30초간 지속될 때 까지 적정하고 식에 대입하여 구하였다(AOAC, 1985).

$$\text{POV} = (a-b) \cdot F \cdot 0.01 \cdot 1000 / c$$

a : 본 실험의 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 소비량(ml)

b : Blank의 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 소비량(ml)

c : 시료채취량(g)

F : 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 역가

3.4 색도변화 및 수율의 측정

색도의 변화는 n-hexane에 시료를 2%로 녹인 후 469 nm에서 흡광도를 측정하였으며(Lee 등, 1988) 수율은 각각의 정제과정을 거친 시료와 거치기 전 시료의 부피에 대한 비로 나타내었다.

3.5 요오드가의 측정

요오드가는 불포화 지방산의 이중결합의 수를 나타내며 이 값이 높을 수록 이중결합이 많음을 나타낸다.

시료 0.2 g을 chloroform 10 ml에 용해시킨 후 Wijs 시액 25 ml를 가하고 1시간 동안 암소에 방치하였다. 그 뒤 10% potassium iodine 용액 20 ml와 증류수 100 ml를 가하여 혼합하고 0.1N sodium thiosulfate 용액으로 적정 후 아래의 식에 대입하여 구하였다(AOAC, 1985).

$$IV = (a-b) \cdot F \cdot 0.01269 \cdot 100 / c$$

a : Blank의 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 소비량(ml)

b : 본 실험의 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 소비량(ml)

F : 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 역가

0.01269 : 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1ml에 상당하는 I_2 의 g수

3.6 지방산 조성 분석

지방산의 조성은 chloroform : methanol (2:1) 용액으로 지질을 용해하고 10% sodium chloride 용액과 증류수로 수세한 뒤 무수아황산나트륨과 filter paper로 탈수여과하고(Blight and Dyer, 1959) rotary evaporator (Eyela N-1000, Rikakikai Co., Tokyo, Japan)로 용매를 제거한 후 분석하였다. 유지 0.1 g을 heptadecanoic acid 0.1% hexane solution 2 ml에 용해시키고 0.5 N sodium hydroxide methanol solution 3 ml를 가한 후, 105°C에서 5분 가열시키고 방냉하였다. 그 후 10% Boron trifluoride 3 ml를 가하고 105°C에서 5분간 가열한 뒤 hexane 3 mL, 10% sodium chloride 1 ml를 가하여 methyl ester화 하였고 상층액을 취하여 0.45 μm syringe filter (Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)에 통과시킨 후 gas chromatography로 분석하였다(Ackman, 1989; AOCS, 1998). Methyl ester mixture (Sigma-Aldrich Co., USA)를 표준지방산으로 하여 나타난 각 지방산의 retention time을 비교하여 동정하였으며 gas chromatography 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 또한, docosahexaenoic methyl ester와 eicosapentaenoic methyl ester (Sigma-Aldrich Co., USA)를 100, 250, 500, 750, 1000 ppm의 농도로 각각 제조한 후 지방산 조성분석과 같은 조건으로 분석하여 탈색후의 어유와 저온결정화후의 어유에 대해 DHA와 EPA의 함량을 비교하였다.

Table 1. Analytical conditions of gas chromatography.

Items	Conditions
Column	HP-INNOWax capillary column (30m x 0.32mm i.d., film thickness 0.5μm, Hewlett-packard, USA)
Gas chromatography	GCMS QP-5050A, Shimadzu, Japan
Carrier gas	Helium
Inject temperature	250°C
Detect temperature	270°C
Oven temperature	170°C to 225°C (1°C/min)

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 탈검 조건에 따른 인의 함량 변화

인지질은 강한 유화성으로 이후의 공정에서 분리를 어렵게 하여 수율을 크게 감소시키고 열안정성이 적어 색을 검게 하기 때문에 유지의 정제시 가장 먼저 제거하게 되며 이 과정을 탈검이라고 한다. Citric acid 수용액의 처리에 따른 인의 함량변화는 Table 2 에 나타내었다. 원료의 인의 함량은 45mg/kg 을 나타내었고 2% 농도의 citric acid 수용액을 처리 시 잔존 인은 12.9mg/kg 으로 급격한 감소를 나타내었다. 4%의 경우에 인의 함량은 6.0mg/kg을 나타내었고 4% 농도 이후에는 큰 변화를 나타내지 않았다. 6% 농도를 처리하였을 때 인의 함량은 5.8 mg/kg으로 가장 낮은 값을 보였고 이 후에는 감소를 나타내지 않아 6%로 처리하는 것이 가장 적절하다고 판단하였으며 이 조건에서 처리하여 다음 단계의 정제를 행하였다.

2. 탈산 조건의 설정 및 성상의 변화

탈검된 어유는 산가가 18 mg KOH/g 으로 높은 수치를 나타내었는데 이는 이 후 정제과정인 탈색이나 탈취공정 중 유리지방산으로 인해 성상에 영향을 미치고 산화가 많이 일어났거나 정제가 잘못되었음을 나타내는 물질이므로

Table. 2. Changes of phosphorous contents affected by different concentration of citric acid solution

	Concent of citric acid				
	Control	2%	4%	6%	8%
Phosphorous content (mg/kg)	45	12.9	6.0	5.8	6.3



유리지방산의 제거가 필요함을 나타내었다. 유리지방산을 알칼리수용액과 반응하여 제거하는 공정을 탈산이라고 하며, 이 때 유리지방산 외에도 잔류인 지질, 산화물, 색소등도 일부 제거가 된다. Sodium hydroxide를 이용하여 탈산을 행하였고 수용액의 농도에 따른 시료의 산가와 과산화물가는 각각 Fig. 2 와 Fig. 3 에 나타내었다. 산가와 과산화물가는 sodium hydroxide 수용액의 농도에 따라 비례적으로 감소함을 나타내었고 가장 높은 농도로 사용된 8% 수용액을 처리시 산가는 1.12 mg KOH/g를 나타내었다. 과산화물가 또한 sodium hydroxide 수용액의 농도가 높을수록 감소율이 커졌으며 8% 처리시 3.178 meq/kg 으로 가장 낮은 수치를 나타내었다. 산가는 대부분의 유지제품의 품질측정에서 쓰이고 있으며 과산화물가는 자동산화에 의해 생성된 과산화물의 양을 나타내는 것으로 이는 노화나 발암의 원인이 되므로 산가와 과산화물가를 가장 감소시킬 수 있는 조건으로 정제를 행하였다. 탈산을 통한 수율과 흡광도의 변화는 Table 3 에 나타내었다. 수율은 6% 농도이상부터 큰 차이가 없었으며 흡광도는 탈산 전 0.488에서 매우 큰 폭으로 감소하여 최대 0.058까지 감소하였는데 이는 대멸치유의 탈산시 흡광도가 0.398인 것과 차이를 보였다(Kui and Tae, 2003).

3. 탈색 조건의 설정 및 성상의 변화

탈색의 주목적은 색을 제거하는 것이지만 이 외에도 클로로필, 탈산공정이 후 제거가 되지 않은 잔류 유리지방산염, 검질, 금속, 산화물이 제거되며 간접적으로 탈취에 영향을 준다. 탈산공정에서 원심분리 후 수세를 통하여 색도가 많이 향상됨을 볼 수 있었으나 추가적인 탈색 및 산가, 과산화물가의

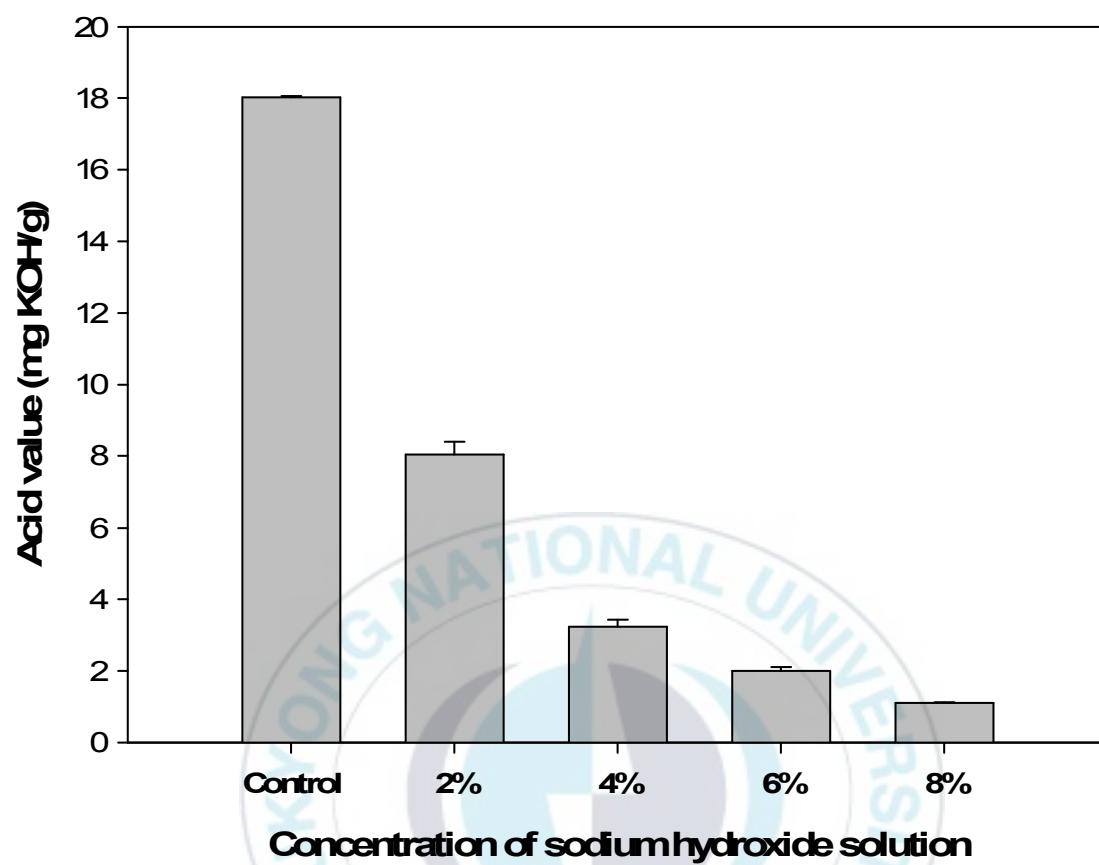


Fig. 2. Changes in acid value affected by different concentration of sodium hydroxide solution.

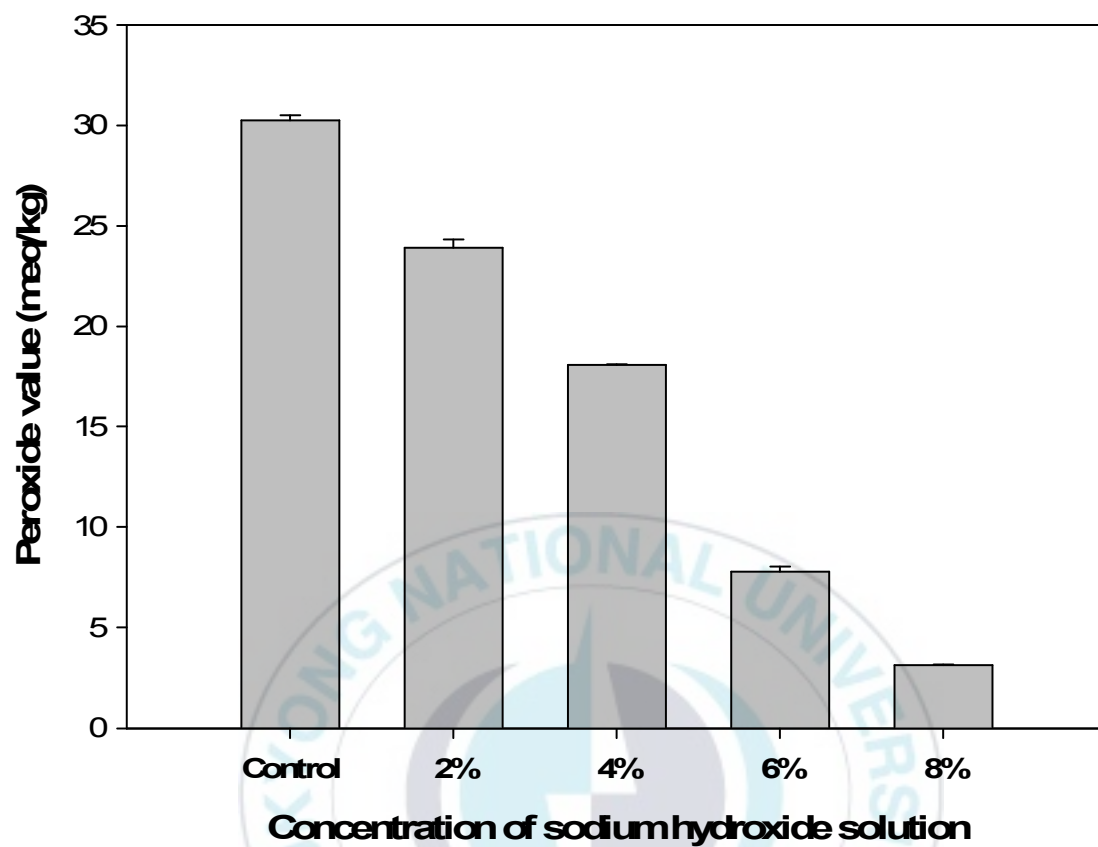


Fig. 3. Changes in peroxide value affected by different concentration of sodium hydroxide solution.

Table 3. Changes of chromaticity and yields affected by different concentration of sodium hydroxide solution

	Concentration of sodium hydroxide solution				
	Degummed oil (0%)	2%	4%	6%	8%
Yield rate (%)		0.73	0.68	0.65	0.65
O·D (469nm)	0.488	0.084	0.087	0.058	0.067



감소를 위해 탈색공정을 행하였다. Activated charcoal을 사용하여 탈색을 하였으며 탈색제의 사용량에 따른 시료의 산가, 과산화물가의 변화는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 산가는 5% 처리시 0.18 mg KOH/g 을 나타내었고 다른 농도로 처리시에도 모두 1이하의 값을 나타내었지만 5% 보다 높은 양의 activated charcoal을 사용하였을 때 0.5 mg KOH/g을 나타내어 유리지방산의 제거에는 5%의 activated charcoal을 사용하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 과산화물가는 activated charcoal의 사용량이 증가함에 따라 감소하였고 5% 처리시 1.58 meq/kg, 10% 처리시 1.21 meq/kg 을 나타내었지만 10% 이상 사용하였을 때부터 저감효과의 증가가 나타나지 않았다.

Fig. 6에 나타낸 요오드가는 탈색 후 감소함을 보였으나 모두 100이상으로 부산물에서 분리된 유지이지만 청어유와 비슷한 정도의 요오드가를 나타내었고 따라서 불포화 지방산의 함량이 상당할 것임을 알수 있었다.

수율 및 색도는 Table 4에 나타내었다. 색도의 변화는 탈산 이후와 큰 차이를 나타내지 않았고 수율은 모두 70~80%를 나타내었지만 사용량이 증가함에 따라 수율이 감소하였는데 이는 흡착제의 사용량의 증가로 인해 여과시 분리가 어려워지기 때문인 것으로 보인다. 탈산 후 0.067을 나타낸 색도는 탈색 시 0.04~0.06을 나타내어 탈산과정에서 크게 감소한 후 탈색과정에서는 큰 변화를 나타내지 않았는데 가수분해를 거치면서 색소성분이 영향을 받아 탈산과정에서 대부분의 색소가 제거되었기 때문인 것으로 보인다.

효과적인 산가의 감소를 위하여 activated charcoal을 5%처리하는 것이 가장 적합하다고 판단하였고 CODEX의 fish oil기준이 산가 3이하, 과산화물가 5이하인 것을 고려하였을 때 기준보다 매우 낮은 값을 나타내었다.

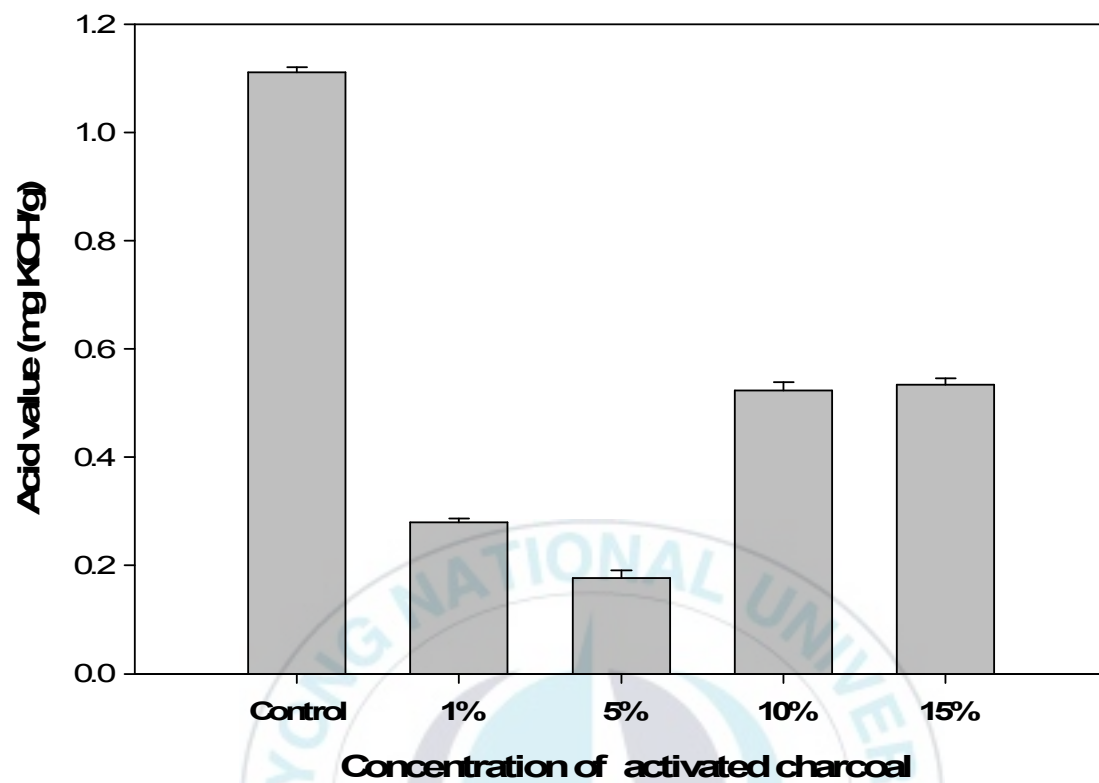


Fig. 4. Changes in acid value affected by different concentration of activated charcoal.

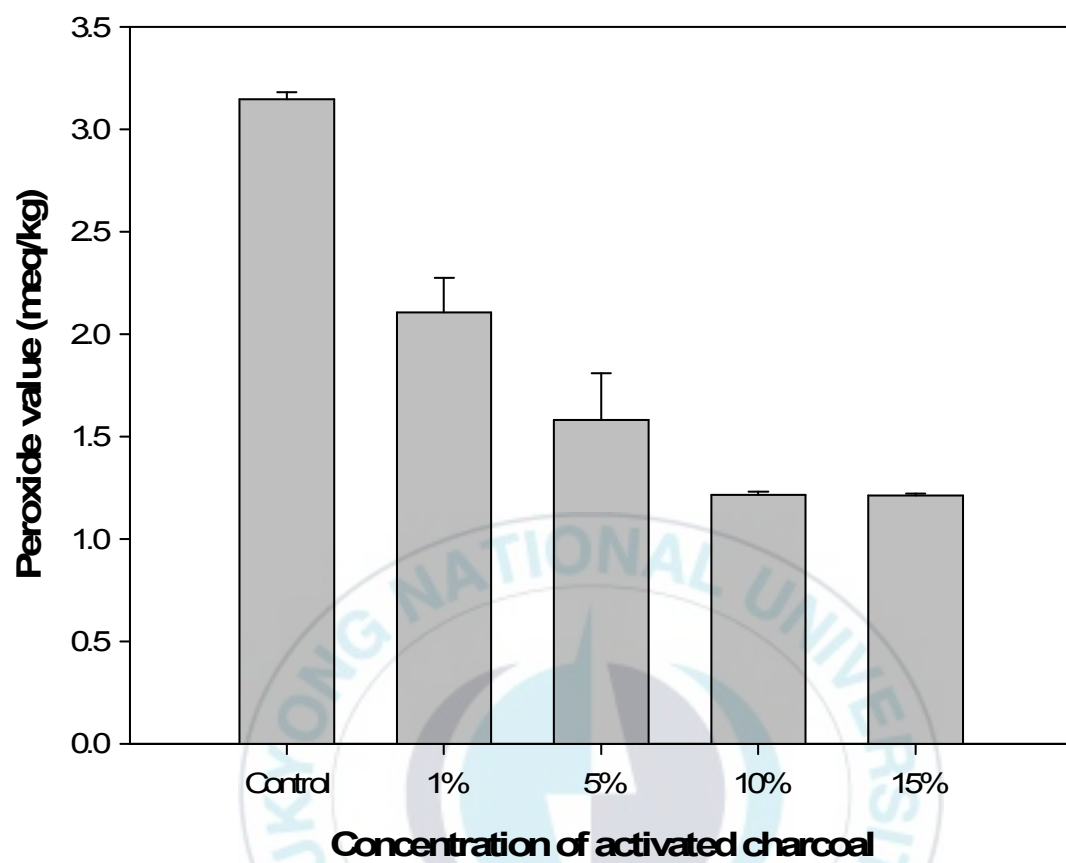


Fig. 5. Changes in peroxide value affected by different concentration of activated charcoal.

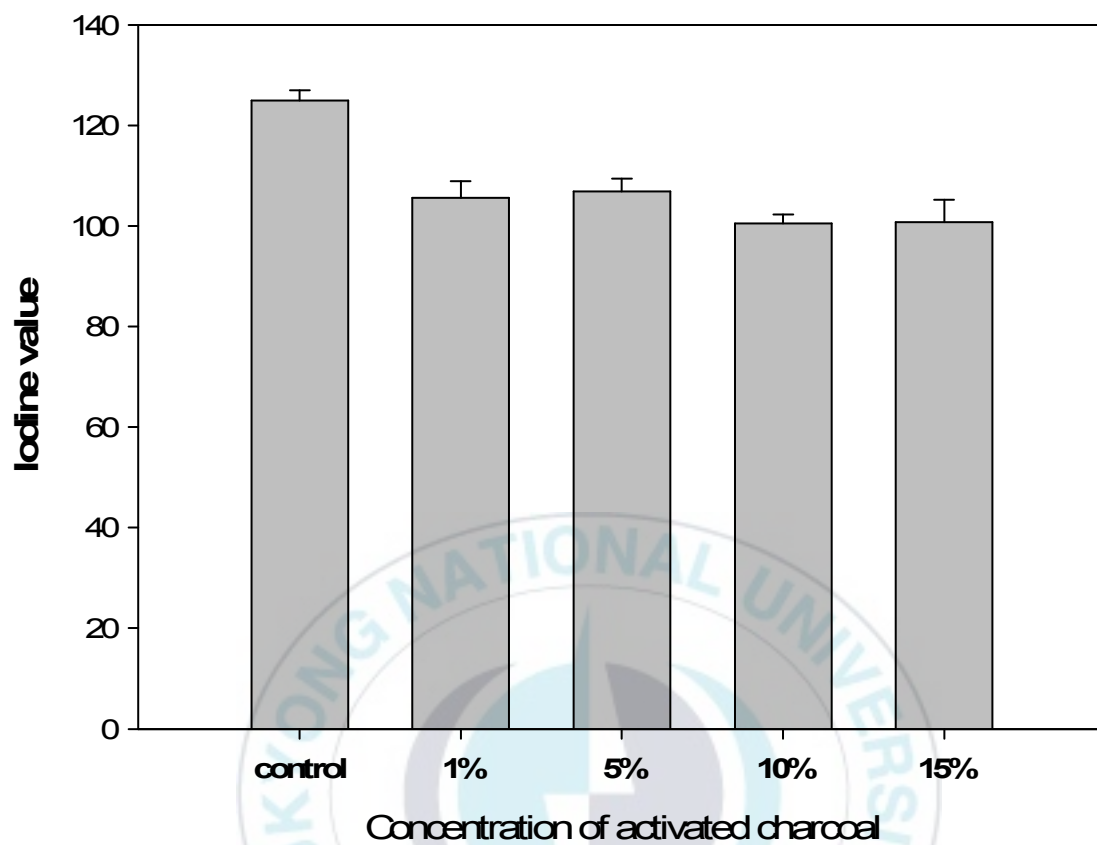


Fig. 6. Changes in Iodine value affected by different concentration of activated charcoal.

Table 4. Changes of chromaticity and yields affected by different concentration of activated charcoal

		Concentration of absorbent (activated charcoal)			
Deacidified oil		1%	5%	10%	15%
Yield rate (%)		80	80	76	70
O·D (469 nm)	0.067	0.047	0.062	0.045	0.043



4. 정제에 따른 지방산 조성의 변화

원료 유지의 지방산 조성과 탈색, 냉침 후 지방산 조성은 Table 5에 나타내었으며 일반적인 고등어 내장유의 지방산 조성과의 비교하였다(Jeong 등, 1995). 정제하지 않은 원료의 지방산 조성은 포화지방산 63.89%, 불포화 지방산 35.8%로 나타났으며 일반적인 고등어 내장유와 가수분해 시 분리된 유지와 비교하였을 때, 포화지방산 조성이 일반 내장유에 비해 23.38% 높은 조성을 나타내었고 불포화지방산은 23.2% 낮게 나타났다. 원료 유지의 불포화 지방산 중에 고도 불포화 지방산의 조성은 23.2%로 24.88%인 일반 고등어 내장유의 고도 불포화 지방산과 큰 차이를 나타내지 않았으나 단일 불포화 지방산은 12.6%로 나타나 34.12%인 내장유의 단일 불포화 지방산의 조성에 비해 21.52% 감소하였음을 나타내어 가수분해 후 층 분리로 유지를 취하였을 때 단일 불포화 지방산이 영향을 가장 많이 받는 것으로 나타났다.

정제를 탈색과정까지 거쳤을 때의 변화는 고도 불포화 지방산이 23.83%에서 20.92%로 감소하였으나 단일 불포화 지방산과 포화 지방산은 변화가 크지 않았다. 저온결정화는 포화 지방산을 저온에서 결정화를 일으켜 이를 여과를 통해 제거하는 과정으로 어유의 특징인 불포화 지방산의 증가를 위하여 행하였다. 저온결정화를 통해 포화 지방산이 10.5% 감소하였으며 불포화 지방산은 10.9% 증가하였다. 단일 불포화 지방산은 3.6%, 고도 불포화 지방산은 7.3% 증가하여 저온결정화를 행하였을 때 고도 불포화 지방산의 조성이 단일 불포화 지방산보다 더 영향을 많이 받는 것으로 나타났고 고도 불포화 지방산 중에 EPA와 DHA의 조성은 7.96%, 15.61%로 나타나 일반 고등어 내장유의 조성보다 더 높은 수치를 나타내었다.

Table 5. Changes in fatty acid composition after bleaching and low temperature crystallization.

Fatty acid	a	b	c	d
C14:0	11.10	11.50	9.99	–
C15:0	1.97	2.01	1.64	1.11
C16:0	36.65	37.71	31.87	28.50
C17:0	2.48	2.78	2.39	–
C18:0	9.51	9.59	7.44	7.03
C20:0	0.94	0.99	0.68	0.72
C21:0	0.15	0.16	0.11	1.58
C22:0	0.30	0.31	0.18	–
C23:0	0.68	0.63	0.87	–
C24:0	0.11	0.12	0.06	1.57
Saturated	63.89	65.80	55.23	40.51
C14:1	0.04	0.05	0.06	5.60
C16:1	2.68	2.71	3.58	5.78
C17:1	0.26	0.27	0.35	–
C18:1n9c	7.45	7.65	9.62	16.81
C20:1	1.45	1.52	1.83	4.38
C22:1n9	0.36	0.37	0.40	1.55
C24:1	0.36	0.37	0.35	–
Monoene	12.60	12.94	16.19	34.12
C18:2n6c	1.70	1.69	2.18	2.33
C18:3n6	0.09	0.09	0.12	–
C18:3n3	1.62	1.60	2.11	1.37
C20:2	1.47	–	–	–
C20:3n6	0.04	0.04	0.06	–
C20:3n3	0.15	0.16	0.20	–
C20:4n6	0.06	0.06	0.04	–
C20:5n3	6.11	5.81	7.96	6.55
C22:6n3	11.96	11.48	15.61	14.43
Polyene	23.20	20.93	28.28	24.88

a; raw oil, b; bleached oil, c; oil after crystallization process,
d: mackerel viscera oil

5. 정제어유의 DHA, EPA함량변화

탈색 후와 냉침 후의 DHA와 EPA의 함량은 Table 6에 나타내었다. 저온결정화전 EPA와 DHA의 함은 195.95 mg/g을 나타내었고 결정화 후에는 228.83 mg/g으로 결정화를 통해 32.1 mg/g이 증가함을 나타내었다.

이는 국내 기능성 식품 소재 중 어류 유래 원료를 사용한 오메가-3 지방산 함유 유지의 기준인 180 mg/g이상을 만족하였으며 CODEX의 concentrated fish oil 기준인 40~60%를 미치지 못하였으나 이는 탈랍, 에스테르화 또는 가수분해등의 공정을 거친 제품의 기준이므로 가수분해시 상층에 층 분리되는 유지를 오메가-3 지방산 제품의 원료로 사용이 가능할 것으로 예상된다.



Table 6. DHA and EPA concentration after bleaching and low temperature crystallization

Target compound		Concentration (mg/g)	Sum of EPA and DHA (mg/g)
After bleaching	EPA	56.01	195.95
	DHA	139.93	
After crystallization	EPA	65.97	228.83
	DHA	162.87	

IV. 요 약

어유는 일반적으로 어분 제조공정에서 가열과 압착을 통해 침출되는 유지로 제조한다. 본 연구에서는 고등어의 부산물을 이용한 액비 제조를 위해 가수분해 시 층 분리 되는 유지를 활용하기 위하여 어유 정제조건을 확립하고 오메가-3 지방산 함유 유지로 활용가능성을 알아보았다. 유화성 및 약한 열안정성으로 정제 과정에서 수율을 크게 낮추고 색을 어둡게 만드는 인지를 제거하기 위하여 citric acid 수용액과 반응시켜 탈검을 하였으며 6% 농도로 처리하였을 때 인의 함량은 45 mg/kg에서 5.8 mg/kg으로 감소함을 확인하였다. 지방의 산화로 인해 생성되는 유리지방산의 제거를 위한 탈산은 sodium hydroxide 수용액을 사용하여 행하였고 수용액의 농도가 높아질수록 비례적으로 산가와 과산화물가의 감소를 나타내었다. 8% 농도의 sodium hydroxide 수용액을 사용하여 산가는 18.03 mg KOH/g에서 1.11 mg KOH/g, 과산화물가는 30.25 meq/kg에서 3.15 meq/kg으로 감소하였으며 색도의 변화는 0.488 에서 0.057으로 크게 낮아짐을 확인하였다. 흡착제인 activated charcoal을 사용한 탈색과정에서 흡착제 농도를 5%로 사용하여 산가 0.17 mg KOH/g, 과산화물가 1.58 meq/kg인 정제어유를 얻을 수 있었으나 색도의 변화는 탈산과정에서 나타난 급격한 변화와는 다르게 나타나지 않았다. 원료의 지방산 조성은 포화지방산이 63.89% 로 일반적인 고등어 내 장유보다 23.38% 높은 값을 나타내었고 불포화지방산은 단일불포화지방산 12.6%로 내장유에 비해 21.52% 낮은 값을 나타내었으나 고도불포화지방산 23.2%로 조성에 큰 차이를 나타내지 않았다. 이를 통해 가수분해과정에서 단일불포화지방산이 고도불포화지방산보다 영향을 더욱 많이 받아 감소하는

것으로 나타났다. 탈색 후 불포화 지방산의 전체 조성이 33.87% 로 정제전보다 약간 낮은 수치를 나타내었으나 저온결정화를 통하여 포화 지방산은 55.23%, 불포화 지방산은 44.47%로 불포화 지방산의 조성이 증가함을 나타내었고 DHA와 EPA의 조성은 각각 15.61%, 7.96%로 일반적인 고등어 내장유의 조성보다 높은 수치를 나타내었다.

EPA와 DHA의 함량의 합은 탈색공정 후에 195.95 mg/g을 나타내었고 저온결정화후 228.83 mg/g을 나타내어 32.1 mg/g이 증가함을 나타내었다.



V. 참고문헌

식품의약품안전처, (2014). 건강기능식품의 기준 및 규격 고시전문.

이정삼, 조정희, 김대영, 황규환. (2013). 수산부산물의 친환경 이용 및 산업화 전략 연구. 한국해양수산개발원, p.19.

조만기, (2012). 지역 해양생물자원 재활용을 통한 사회적기업 발굴 및 육성방안 연구. 부산광역시.

조정희, 홍성걸. (2001). 생물경제모델을 이용한 고등어자원의 최적어획량 추정에 관한 연구. 한국해양수산개발원. p.3.

통계청, (2015). 2014년 어업생산동향조사결과.

Ackman, R. G. (1989). WCDT(capillary) gas liquid chromatography. In analysis of oils and fats. hamilton, K.G. and Rossel, J.B.(ed). New York. p.153-159.

American oil chemists' society, Official methods of analysis. (1998). 5th(ed). Champaign, IL. US.

AOAC. American oil chemist's society. (2006). 15th(ed). USA.

AOAC. Official methods and recommended practices of the american oil chemists's society (2005). 17th(ed). USA. chapter 41, p.11-12.

AOAC, Official method of analysis (1985). 14th(ed). Washington, D.C. p.489.

Bligh, E. G. and Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipids extraction and purification. Can. J. Biochem. Physical. 37, p.911-917.

Codex alimentarius commission, (2013). Proposed draft standard for fish oils, p.6-7.

FAO, The state of world fisheries and aquaculture. (2012). p.4.

Garcia, D. J. (1998). Omega-3 long-chain PUFA nutraceuticals. Food Technol. 52, p.44-49.

Gunstone, F. D., Mclaughlan, J., Scrimgeour, C. M. and Watson, A. P. (1976). Improved procedures for the isolation of pure oleic, linoleic and li-noleic acids ir their methyl esters from natural sources. J. Sci. Fd. Agric. 27, p.675-680.

Hardman, W. E. (2003). Omega-3 fatty acid to augment cancer therapy. J, Nutr. 133, p.4271-4274.

Holub, B. J. (2002). Clinical nutrition: 4. Omega-3 fatty acids in cardiovascular care. CMAJ. 166(5), p.608-615,

Innis, S.M., Sprecher, H., Hachey, D., Edmond, J. and Robert, E.A. (1999). Neonatal polyunsaturated fatty acid metabolism. J. Lipid Res. 34, p.139-149.

Lee, M, K., Uddin, M, S. and Chun, B, S. (2008). Off-flavors removal and storage improvement of mackerel viscera by supercritical carbon dioxide extraction. J. Environ Biol. 29(4), p.591-7.

Kim, K. S. and Bae, T. J. (2003). Deodorization of fish oil using adsorption method. Korean. J. Life Sci. 13(3), p.365-373.

Kim, S. K., Yoon, S. H., Kim, C. J. and Cheigh, H. S. (1985). Effect of oxalic and phosphoric acid on degumming of rice bran oil. Korean. J. Food Sci. Tech. 17(2), p.128-130.

Kris-Etherton, P. M., Harris, W. S. and Appel, L. J. (2002). Fish

consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. Am, J. Cardiol. 160, p.2747-2757.

Lauritzen, L., Hansen, H. S., Jorgensen, M. H. and Michaelsen, K. F. (2001). The essentiality of long chain n-3 fatty acids in relation to development and function of the brain and retina. J. Lipid Res. 40, p.1-94.

Lee, K. H., Jeong, I. H., Shu, J. S., You, B. J. and Ryuk, J. H. (1988). Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes. 5. Addition of refined oil to fish meat paste and storage stability of polyunsaturated fatty acids. Bull. Korean Fish. Soc. 21, p.239-245.

OECD. OECD Economic outlook. (2012). p.21.

Ohlson, R. and Svensson, C. (1976). Comparision of oxalic acid and phosphoric acid as degumming agents for vegetable oils. J. Am. oil Chemist. Soc. 53, p.8-11.

Ursin, V. M. (2003). Modification of plant lipids for human health: Development of functional land-based omega-3 fatty acids. J. Nutr. 133, p.4271-4274.

Vanschoonbeek, K., de Maat, M. P. M. and Heemskerk, J. W. M. (2003). Fish oil consumption and reduction of arterial disease. J. Nutr. 133, p.657-660.

Yamaguchi, T. (1998). Processing of edible oil. Technical Journal of Food Chemistry & Chemicals 14, p.66-70



VI. 감사의 글

엿그제 같은 대학원 생활이 벌써 2년 이라는 시간이 흘러 졸업을 앞두고 되니 감회가 새롭습니다. 우선 언제나 부족하고 철없는 저에게 넉넉한 마음으로 잡아주시고 이끌어주신 지도교수님 양지영 교수님께 깊은 감사의 말씀을 올립니다. 또한 논문을 감수해주시고 따뜻한 조언을 해주신 김영목 교수님과 이양봉 교수님께 감사의 말씀을 전하며 학부와 석사과정 동안 많은 지도와 가르침으로 이끌어주신 조영제 교수님, 김선봉 교수님, 전병수 교수님, 안동현 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

실험실에서 동거동락 하면서 다사다난했던 2년을 보내었던 김진희 박사님, 먼저 졸업하신 선배로서 많은 조언을 아끼지 않으신 동의과학 대학 김경환 선배님, 대동대학의 최성락 선배님, 롯데호텔의 유태현 선배님, 언젠가 해외가면 다시 보게 될 Liu Qing 박사님, 언제나 편하게 대해 주시는 문수현 선배님, 최근 알게 되었지만 많은 것을 도와주신 김홍표 선배님, 곧 좋은 소식 들리게 될 것 같은 숨겨진 춤꾼 서정환 선배님, 항상 힘을 내게 해주는 보물과 같은 키 큰 이효광 형, 동갑인지 연장자인지 알 수 없는 현명이, 항상 밝은 정효, 그리고 나에게 언제나 동기로 남을 한비 모두 감사의 말을 드립니다.

곧 박사님으로 부르게 될 신지영 누나, 학부생이자 석사인 현정과와 사회, 본인은 모르겠지만 한 해 동안 마스코트였던 지인이, 눈 큰 불링왕 고생한 동주, 그람염색의 달인이 될 윤지, 알바가 천직 같은 희

진이 와 남사친 준수, 그리고 앞으로 실험실의 얼굴들이 될 박지호 형, 지은이, 유정이, 도희 모두 감사의 말을 올립니다.

힘이되고 의지할 수 있었던 대학원생 여러분께도 감사의 말씀을 드립니다. 오토클레브하면 떠오르는 우영이, 많은 것을 알려 주었던 현진이, 아낌없이 도와줘서 지금도 고마운 강력한 연이와 첫 발표때 웃어준 수빈이, 그리고 옆에서 같이 웃은 은희, 총무할 때 많이 도와준 전 총무 박진용 선배님, 한 가지 주제로 한 학기동안 웃었던 예주, 한국어 잘하지만 못하는 척하는 지금은 중국 간 세붕이, 다시 만났다가 다시 서울 간 효정이, 말하는 대로 이루어지는 깔끔한 태룡이, 계속 얼굴이 좋아지는 대학원 체질 효정이, 벌써 반이 지났지만 한 학기 밖에 안된 현 총무 홍덕이, 천안아산에서 부터 친했으면 좋았을 실험실이웃 시후, 피부 미녀 이제 동기 원민이, 한국어 천재 adane, 일년세 늙은것 같은 sarawana, 잘 생기기로 소문난 지훈형과 팔방미남 덕훈이, 모두 감사하고 많이 그리울 것 같습니다.

벌써 인생의 반을 같이 보내게 된 친구들에게도 감사의 말씀을 드립니다. 성격이 나빠지고 있는 미래의 교수님 성지호, 이제는 서울사람 결혼 축하 이주광, 난쟁이에서 키가 훨씬 커 버린 이상훈, 성장판이 머리에 붙은 사진 찍으면 내 얼굴을 가리는 인기 많은 박재한, 영업의 신이 될 처음보다 가장 많이 변한 박영훈, 모범시민 같고 노래잘하는 윤정민, 무섭게 보이지만 착한 신준재, 미니카 가지고 놀다가 이제는 사장 수업 받는 노블레스 박진우, 드림태권도 장성하라 박재훈, 잠수 타는 법을 가르쳐 주는 앞으로 빛을 보게 될 최진석, 요식업의 큰 손이 될 이선웅, 많은 기억이 있는 고진우, 항상 미안함이 남는

언젠간 다시 보게 될 천사 노종욱, 모두 감사드리며 작성은 못하였지만 마음의 안식이자 재산인 동기들과 모든 지인들에게 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

마지막으로 늘 저를 응원해 주시고 믿어주시는 우리 아버지, 어머니, 그리고 언제나 뒤에서 힘이 되어 주고 챙겨주는 누나, 표현은 못하였지만 사랑합니다. 그리고 고맙습니다.

이 논문이 완성되기까지 도움 주신 모든 분들에게 고개 숙여 감사드리며 논문을 마치겠습니다.

