



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#)

공학석사 학위논문

화학적 처리에 의한 남극크릴의 불소 저감 효과



2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

정 해 립

공학석사 학위논문

화학적 처리에 의한 남극크릴의 불소 저감 효과



지도교수 김 선 봉

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

식 품 공 학 과

정 해 립

鄭海臨의 工學碩士 學位論文을 認准함

2013 년 2 월 22 일



목 차

I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	6
1. 실험재료	6
2. 실험방법	7
2.1 체장, 체중 및 수분함량 측정	7
2.2 불소의 정량	7
2.3 동결크릴의 실온해동	8
2.4 화학적처리 조건	9
2.5 통계분석	9

Ⅲ. 결과 및 고찰	10
1. 크릴 몸체 부위별 무게 비율과 불소함량	10
2. 실온해동에 따른 불소함량의 변화.....	14
3. 화학적 처리에 따른 크릴 whole body의 수율과 불소함량.....	17
4. 화학적 처리에 따른 탈각크릴육의 수율과 불소함량	21
IV. 요약.....	29
V. 참고문헌	31

**Decreasing Effect of Fluoride Content in Antarctic Krill (*Euphausia superba*)
by Chemical Treatments**

Hae-Rim Jung

Department of Food Science and Technology, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Decreasing effect of fluoride contents in Antarctic krill (*Euphausia superba*) as affected by chemical treatments with and without heating were investigated. The used chemicals were NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, citric acid, acetic acid, phosphoric acid, HCl, ethanol, lysine, aminoguanidine, arginine, carnitine, betaine and creatine. Fluoride contents per dry weight were 788 ±10 mg/kg in the whole body of krill (WBK) and 294±4 mg/kg in the peeled krill meat (PKM), respectively. In the whole body weight of krill, the head represented highest proportion of 37%, and the meat, body shell, leg and tail occupied 33%, 20%, 7% and 3% respectively. The fluoride content per the unit weight was represented highest in the body shell as it was measured as 1,397±10 mg/kg. When WBK was treated with chemicals with and without heating or thawed, fluoride was not decreased. On the other hand, when the PKM was treated with chemicals without heating was remarkably decreased to less than 100 mg/kg which is the criteria recommended by FDA. Particularly, the treatment of betaine without heating showed the best reduction effect of 30±6 mg/kg, followed by

carnitine (38 ± 17 mg/kg), acetic acid (52 ± 1 mg/kg), phosphoric acid (67 ± 2 mg/kg) and hydrochloric acid (68 ± 1 mg/kg).



I. 서론

남극크릴(*Euphausia superba*)은 지구상에서 가장 풍부한 동물 종으로 알려져 있고(Nicol & Endo, 1997), 자원량은 379 million tonnes 에 달한다(Atkinson *et al.*, 2009). 크릴은 고래, 바다표범, 오징어, 어류의 먹이로, 남극바다의 생태계 먹이사슬에서 아주 중요한 역할을 수행한다(Everson, 2000). 크릴은 11.3-44.9 g/m³ 의 밀도로 큰 무리를 지어 생활하기 때문에 (Kang *et al.*, 2005), 미래 식량자원으로서 사용을 위해 대규모 상업적 어업과 집중적인 연구로 어획이 가능하다. 크릴 자원은 남극의 어류, 포유류, 조류들의 먹이로 소비되고 전세계 어업활동으로 소비된다. 남극해양생물자원보존위원회(CCAMLR)에서는 남극생태계를 보호하기 위해 연간 크릴의 허용어획량을 400 만톤으로 제한하고 있다(Atkinson *et al.*, 2009; CCAMLR, 2000). 1973 년부터 2011 년 까지 크릴의 연간 총 어획량은 40 만 톤 이하였다. 이것은 허용어획량의 10% 수준의 어획량이다(CCAMLR, 2012). 1980 년부터 2009 년까지 크릴의 주요 어업국은 일본, 대한민국, 노르웨이, 폴란드, 우크라이나, 구소련/러시아, 미국 그리고 바누아투 였다. 구소련과 러시아는 1980 년부터 1990 년까지 전세계 어획량의 90%를 어획하였다. 오늘날, 어획되는 크릴의 대부분은 일본, 대한민국, 노르웨이에서 어획되고 있다(FAO, 2011).

크릴은 단백질(52%)과 불포화지방산(48.6%)의 함량이 높고, 불포화 지방산에는 DHA (16.6-36.5%)와 EPA (11.1-24.8%)가 높은 비율로 함유되어 있다(Virtue, 1995). 크릴의 단백질은 FAO/WHO/UNU 에서 요구하는 성인에게 필요한 필수아미노산 9 종을 모두 함유하고 있는 가치 있는 단백질 공급원이다(Nicol *et al.*, 2000; Young and pellet, 1991). 또한, 크릴단백질의 소화율은 우유 단백질인 casein 과 비슷하여 영양학적으로도 우수한 것으로 알려져 있다(Gigliotti *et al.*, 2008). 그러나 크릴은 whole body 기준으로 536-2,400 mg/kg, muscle 에 4.5-570 mg/kg, 그리고 cuticle 에 1,800-4,260 mg/kg 농도의 불소를 다량 함유하고 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). 대부분의 불소는 크릴의 껍질에 분포하고 있다. Zhang *et al.* (1993)은 krill 의 불소가 칼슘과 인과 함께 반응하여 농축될 수 있고, 칼슘, 인 그리고 마그네슘은 크릴의 껍질에 불소를 농축시키는 중요한 요소라고 보고하였다.

고농도의 불소를 섭취하면 체내에 불소가 축적될 뿐만 아니라 뇌기능을 떨어뜨리는 등의 부작용이 보고되고 있다(Ishiguro *et al.*, 1993; Vani and Reddy, 2000; Lu *et al.*, 2000). 또한 오랜 기간 불소를 섭취할 경우 반상치(mottled teeth), 골경화(osteosclerosis), 뼈 사이 막과 관절의 석회화(calcification of ligaments and tendons), 신장질환(renal disease), 당뇨병(diabetes mellitus), 알레르기(allergies)를

초래할 수 있다(Spittle, 2009). 크릴을 통째로 이용할 경우 고농도 불소로 인하여 인체 유해성이 우려되므로 대부분의 크릴은 양어장의 사료원료나 낚시 미끼로 이용되고 있다(Yoshitomi, 2004). 하지만, 크릴이 함유된 사료를 먹인 어류에서 성장 저해 작용이 발생하고 체내 근육이나 뼈에 불소가 축적된다는 보고가 있다(Oehlenschläger and Manthey, 1982; Camargo, 2003; Shi *et al.*, 2009; Hansen *et al.*, 2010; Yoshitomi and Nagano, 2012). 남극에서 크릴을 주 먹이원으로 하는 생물에 대해서도 체내 불소 함량을 연구한 결과 adélie penguins (*Pygoscelis adeliae*)의 대퇴골에 건조물 기준으로 약 10,000 mg/kg, fin whales (*balaenoptera physalus*)의 골격에 4,340-18,570 mg/kg 농도로 불소가 축적된다고 알려지고 있다(Culik, 1987; Landy *et al.*, 1991).

이와 같이 크릴을 먹이로 하는 남극 생물의 체내에 불소가 축적되나, 그들 생물에 대한 독성 등에 대해서는 아직 알려진 바가 없다. 크릴은 오랜 세월 남극 생태계의 먹이 생물로서 중요한 역할을 해 왔고, 크릴을 대량 섭취한 각종 동물 (고래, 바다표범, 어류 등)이 여전히 생태계를 유지하는 것으로 보아 크릴에 함유된 불소의 유해성은 논란이 있을 수 있다.

크릴의 높은 불소함량은 대량으로 소비하기에 부적합하다(Soevik and Breakkan, 1979; Sands *et al.*, 1998). 식품으로 이용도를 높이하고자 크릴에 함유된 불소의 제거 방법에 대해 다양한 연구가 진행되고 있다. Park *et al.* (1988)은 크릴단백질 추출용액의 pH, 이온의 종류 및 이온강도에 따른 불소 감소에 미치는 영향을

검토하였다. Kim *et al.* (1990)은 불소를 알루미늄전극에 결합, 침전시키는 방법을 이용하여 크릴 중의 불소 제거법을 보고하였다. Wang *et al.* (2011)은 pH 4.6에서 크릴단백질을 침전 시키고 묽은 염산으로 수세하여 저불소 단백질추출물을 얻었다. Miller (1987)는 jet sieve를 이용하여 크릴의 껍질을 제거함으로써 불소의 함량이 낮은 크릴육을 얻는 방법을 소개하였다. Sands *et al.* (1998)는 크릴을 포르말린에 보관함으로써 불소를 제거하는 방법에 대해 보고하였다. Xie *et al.* (2012)는 유기산으로 크릴을 추출하였을 때 불소의 저감효과에 대해 연구하였다. Kim *et al.* (1990b)는 해동하는 동안 껍질에서 육으로 불소의 이동에 대해 보고하였다. Wang & Yin (2012)은 calcium phosphate와 chitin의 불소 제거능에 대해 연구하였고 Tenuta-Filho & Costa Alvarenga (1999)는 calcium에 의한 크릴에 함유된 불소의 생물학적 이용도의 감소에 대하여 연구하였다. Lv *et al.* (2012)는 크릴 가공공정에서 발생하는 폐수로부터 불소를 제거하기 위해 Mg-Ca-Al(NO₃) hydrotalcite의 흡착능을 연구 보고하였다. 미국 FDA(2012)는 식품으로 불소의 상한치를 100 mg/kg으로 권고하고 있다. 그러므로 크릴을 식품소재로 이용하기 위해서는 크릴의 불소함량을 100 mg/kg 이하로 낮추는 것을 아주 중요하다.

본 연구에서 NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, citric acid, acetic acid, phosphoric acid, HCl, ethanol, lysine, aminoguanidine, arginine, carnitine, betaine 그리고 creatine의 화학적 용매에 각각 크릴을 침지 시킨 후 비가열, 가열교반처리를 통해 불소저감화

효과에 대하여 연구하였다.



II. 재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용한 크릴은 2010년 3월부터 2010년 8월까지 남극해에서 어획하여 냉동 상태의 것을 2011년 4월에 (주)동원산업(Busan, KOREA)으로부터 제공받아 -51°C 냉동고에 저장하여 두고 실험에 사용하였다. 크릴의 체장은 28.6-48.5 mm (average 38.99 ± 6.02 mm), 체중 200.80-534.00 mg (average 344.59 ± 98.34 mg), 수분함량 $80.03 \pm 0.50\%$ 이었다. 탈각크릴육(PKM : Peeled krill meat)은 크릴 whole body (WBK : Whole body of krill)의 껍질을 벗겨서 얻었다. 실험에 사용된 시약은 실험용 특급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 체장, 체중 및 수분함량 측정

크릴 10마리를 몸체가 상하지 않게 Vernier calipers (model-530, Mitutoyo Co., Kanagawa, Japan)를 이용하여 체장을 측정하고, analytical balance (XB220A, Presisa, Dietikon, Switzerland)로 체중을 측정하였다. 수분함량은 105℃의 Isotemp vacuum oven (Model-281, Fisher, Waltham, USA)에서 AOAC (2005a)의 방법으로 5시간 동안 건조한 후 무게를 측정하여 구하였다.

2.2 불소의 정량

불소 함량은 ASTM (2002)과 AOAC (2005b)의 방법을 수정하여 측정하였다. 연소장치(1108 oxygen combustion bomb, Parr, Moline, Illinois, USA)에 1 N NaOH 10 mL 와 동결 건조 시료 0.5 g 을 각각 따로 넣고, 밀폐하였다. 그 후 산소를 주입(30 atm)하고 점화(2901 ignition unit, Parr, Moline, Illinois, USA)시켜 5 분간 완전 연소시켰다. 연소 후 기화된 불소는 연소장치를 흔들어 1 N NaOH 에 용해시키고, 연소장치의 압력을 대기압으로 하였다. 그 후 연소장치를

개방하여 NaOH 용액을 황산:물 (2:3, v/v) 용액 150 mL 가 들어있는 증류 플라스크(500 mL)에 옮겼다. 증류플라스크는 냉각관이 달린 증류장치에 연결하고 시료 주입구를 통해 물을 보충하며 170℃에서 3 시간 증류하였다. 증류액은 물을 가하여 500 mL 로 하였다. 증류액 25 mL 에 5% alfosone (La+ALC+Buffer, Dojindo, Kumamoto, Japan)용액 5 mL 와 acetone 10 mL 를 가하여 50 mL 로 하고 1 hr 실온에서 방치하였다. 이를 UV-Spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 620 nm 에서 흡광도를 측정하여 불소를 정량 하였다. 불소의 정량은 fluoride ion standard solution (F^- 1,003 mg/L, Kanto Chemical, Tokyo, Japan)을 이용한 검량선으로 구하였다. 불소의 회수율은 $103.33 \pm 1.77\%$ 이었다.

2.3 동결 크릴의 실온해동

동결된 WBK의 해동은 Kim *et al.* (1990b)의 방법에 따라 실시하였다. WBK 100 g을 체(20mesh)에 담아 drip이 빠질 수 있도록 하고, 그 아래에는 500 mL 비커를 받쳐서 실온에서 중심온도가 20℃에 도달할 때까지 3 hr 방치하여 완전해동 하였다. 해동 후 육과 껍질을 핀셋으로 분리하였다. 분리한 육과 껍질, 그리고 drip을 동결건조 한 후 불소함량을 측정하였다.

2.4 화학적 처리 조건

비가열처리는 실온에서 200rpm에서 20분간 교반처리 하였다. 초음파처리(JAC-2010, KODO, Hwaseong, Gyeonggi-do, Korea)는 실온에서 10분간 처리하였다. 용매는 증류수와 화학적용매 0.1 N sodium hydroxide, 0.1 N sodium carbonate, 0.1 N sodium sulfite, 3.2% sodium chloride, 10% ethanol, 0.1 N citric acid, 0.1 N acetic acid, 0.1 N phosphoric acid, 0.1 N hydrochloric acid, 0.1 N L-lysine, 0.1 N aminoguanidine hydrochloride, 0.1 N L-arginine, 0.1 N L-carnitine hydrochloride, 0.1 N betaine hydrochloride, 그리고 0.1 N creatine hydrate를 사용하였다. 반면 가열처리는 100℃, 200 rpm에서 5분간 교반처리하고, 초음파가열처리는 80℃에서 5분간 처리하였다. 용매는 비가열 교반처리와 같은 용매를 사용하였다. 화학적 처리 후 20mesh 체로 걸러낸 시료는 동결건조하고 분쇄하여 실험에 사용하였다.

2.5 통계처리

모든 결과는 3반복하여 평균±표준오차로 나타내었으며, 각 군별 유의차 검증은 분산분석을 한 후 $P < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test에 따라 분석하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 크릴 몸체 부위별 무게 비율과 불소함량

크릴의 부위별 무게 비율을 Fig. 1에 나타내었다. 크릴을 각 부위별로 분리한 후 동결건조하여 건조물 기준으로 부위별 무게 비율을 측정하였다. 크릴에서 가장 많은 비율을 차지하는 부분은 머리로 전체의 약 37%를 차지하였고, 그 다음으로 육이 33%, 몸체 껍질부분이 20%, 다리가 7%, 꼬리부분이 3%를 차지하였다.

크릴의 각 부위에 대한 불소함량은 Fig. 2에 나타내었다. WBK의 불소함량은 788 ± 10 mg/kg이었다. 단위 중량당 불소함량은 몸체 껍질부분에서 $1,397 \pm 10$ mg/kg으로 가장 높았고, 꼬리가 $1,256 \pm 4$ mg/kg, 다리가 995 ± 18 mg/kg, 머리가 831 ± 11 mg/kg, 육이 294 ± 4 mg/kg 순으로 나타났다. 부위별 중량비에 따라 크릴의 불소함량에 가장 큰 영향을 미치는 부위는 머리와 몸체 껍질부분으로 크릴의 불소함량을 100%로 보았을 때 머리는 39%를 차지하고, 몸체 껍질부분은 35%를 차지하였다. 꼬리와 다리는 불소함량이 높은 부위지만 몸 중량에서 차지하는 비율이 낮으므로 전체 중량에서 차지하는 불소함량은 꼬리가 4%, 다리가 9%에 불과하였다. 크릴육은 몸체중량에서 차지하는 비율은 33%로 높았지만 불소함량은 294 ± 4 mg/kg으로 가장 낮아 크릴의 전체 중량에서

차지하는 불소함량은 12%로 낮았다. Adelung *et al.*(1987)의 연구에서는 건조물 기준으로 크릴 whole body의 불소 함량은 $1,058 \pm 108$ mg/kg, 껍질이 $2,594 \pm 661$ mg/kg, 육이 4.5 ± 2.4 mg/kg의 결과를 보였다. 또한 Yoshitomi *et al.*(2007)의 연구에서는 크릴 whole body 870 mg/kg, 껍질이 1,800 mg/kg의 결과를 나타내었다. Soevik & Braekkan (1979)의 연구에서는 건조물 기준 크릴 whole body 1,330-240 mg/kg, 껍질이 4,260 mg/kg, 육이 570 mg/kg의 불소함량을 나타내었다. 그리고 Zhang *et al.* (1993)의 연구에서 크릴 whole body, 껍질, 머리, 꼬리와 다리, 육의 불소함량은 각각 1,232 mg/kg, 4,028 mg/kg, 2,724 mg/kg, 2,828 mg/kg 그리고 226 mg/kg으로 보고하였다. Kim *et al.* (1990b)의 연구에서는 크릴 whole body는 1,920.4 mg/kg으로 보고하고 있고, 육은 98.6 mg/kg으로 보고하였다. Park *et al.* (1988)의 연구에서 크릴육은 215 mg/kg 불소 함량을 보였고, Sands *et al.* (1998)의 연구에서는 껍질에 2,232.28 mg/kg, 육에 74.44 mg/kg 불소함량을 보고하였다. 이들 연구에서 보면, 크릴의 불소함량은 육에서는 낮고 껍질에서 높은 것을 알 수 있다. 이는 대부분의 불소가 크릴의 껍질에 분포하는 것을 확인 할 수 있었다.

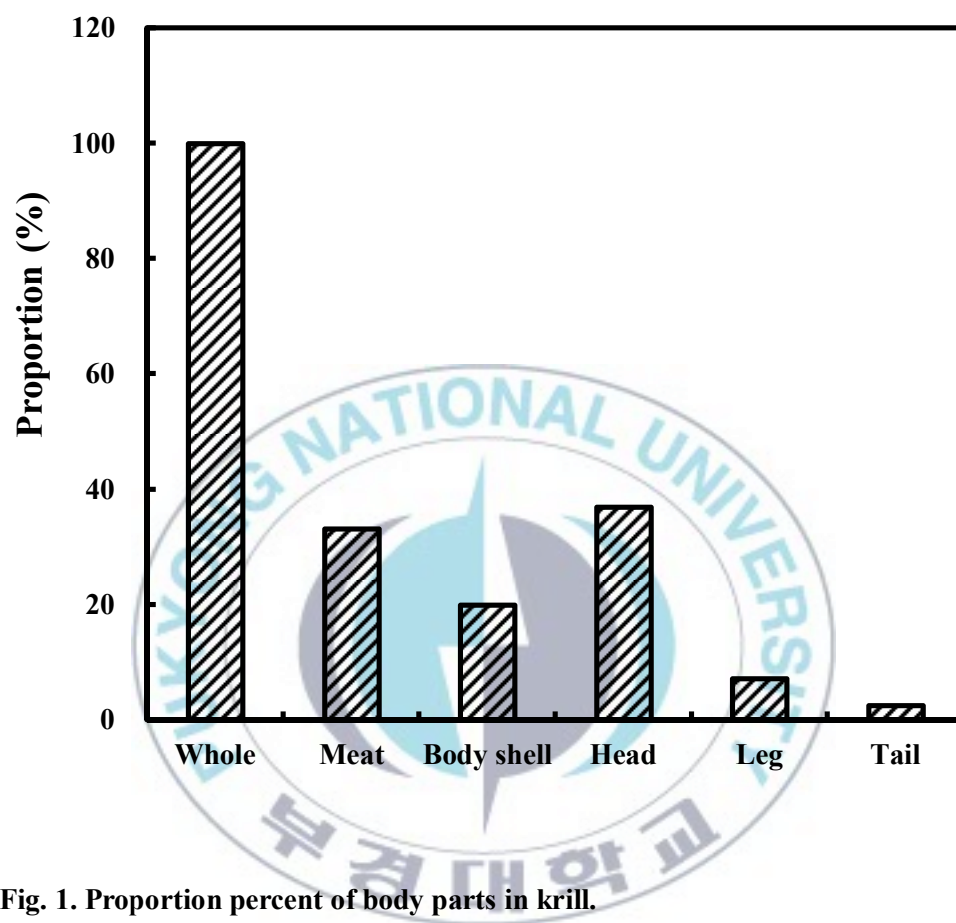


Fig. 1. Proportion percent of body parts in krill.

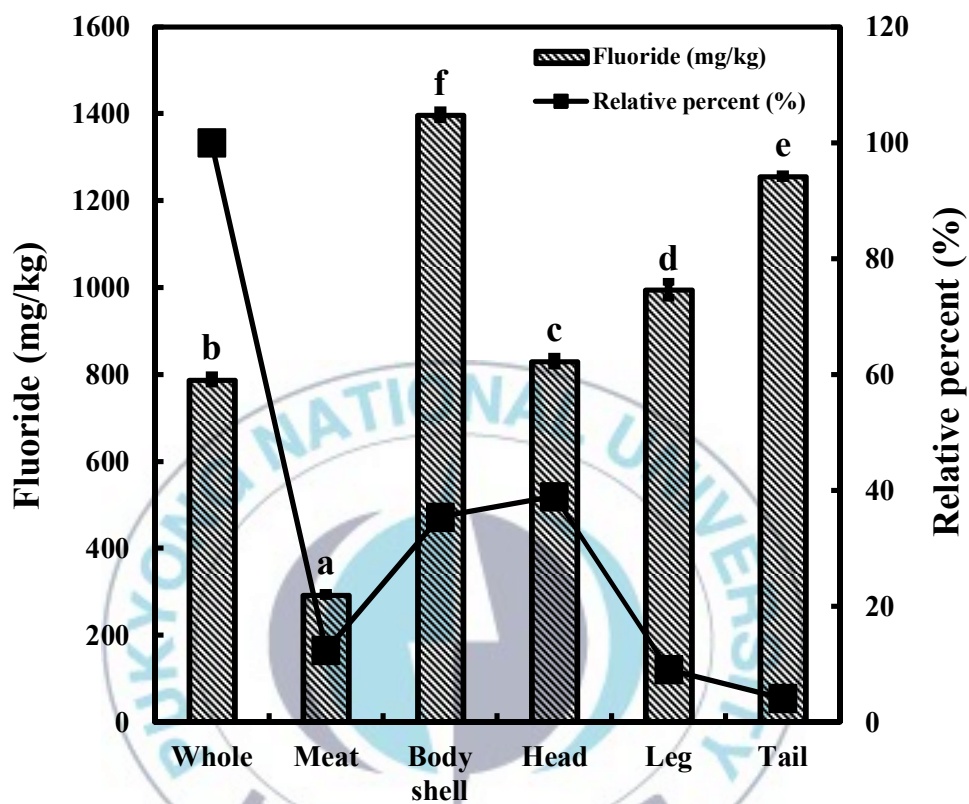


Fig. 2. Fluoride contents and relative proportion of whole body of krill by body parts (dry weight).

2. 실온해동에 따른 불소함량의 변화

WBK를 실온해동 하였을 때 크릴육과 껍질 그리고 drip의 불소함량은 Fig. 3과 같았다. WBK의 불소함량은 788 ± 10 mg/kg이었다. 해동된 크릴육의 불소함량은 건조물 기준으로 206 ± 6 mg/kg이었고, 껍질은 $1,236 \pm 21$ mg/kg, drip은 197 ± 5 mg/kg이었다. 해동된 크릴의 몸체 무게에서 가장 많은 부분을 차지하는 부분은 껍질로 전체 중량의 56%였고, 육은 27%, drip은 17%였다. 몸체 중량비에 따른 상대적인 불소 함량 비율은 Fig. 4에 나타내었다. 상대적 불소함량은 WBK 100%에서 육이 7%, 껍질이 89%, drip이 4%를 차지하였다. WBK의 해동과정에서 불소의 저장 효과는 나타나지 않았다. Kim *et al.* (1990b)의 연구에서 껍질에 함유된 불소는 해동되는 동안 육으로 이동한다고 보고하고 있다. 해동과정에서 껍질에서의 불소 저감은 일어났지만 WBK에서 불소 저장 효과는 나타나지 않았다.

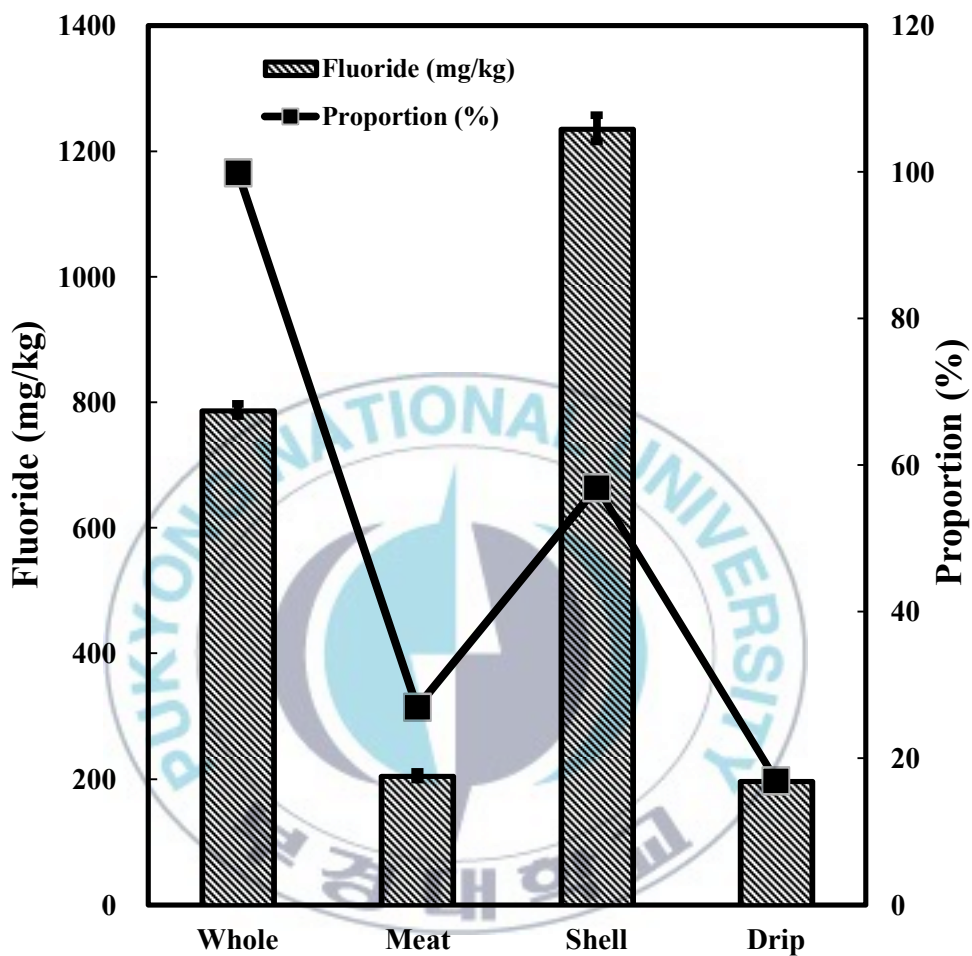


Fig. 3. Fluoride content and weight proportion according to body parts in frozen whole body of krill after thawing at an ambient temperature (dry weight).

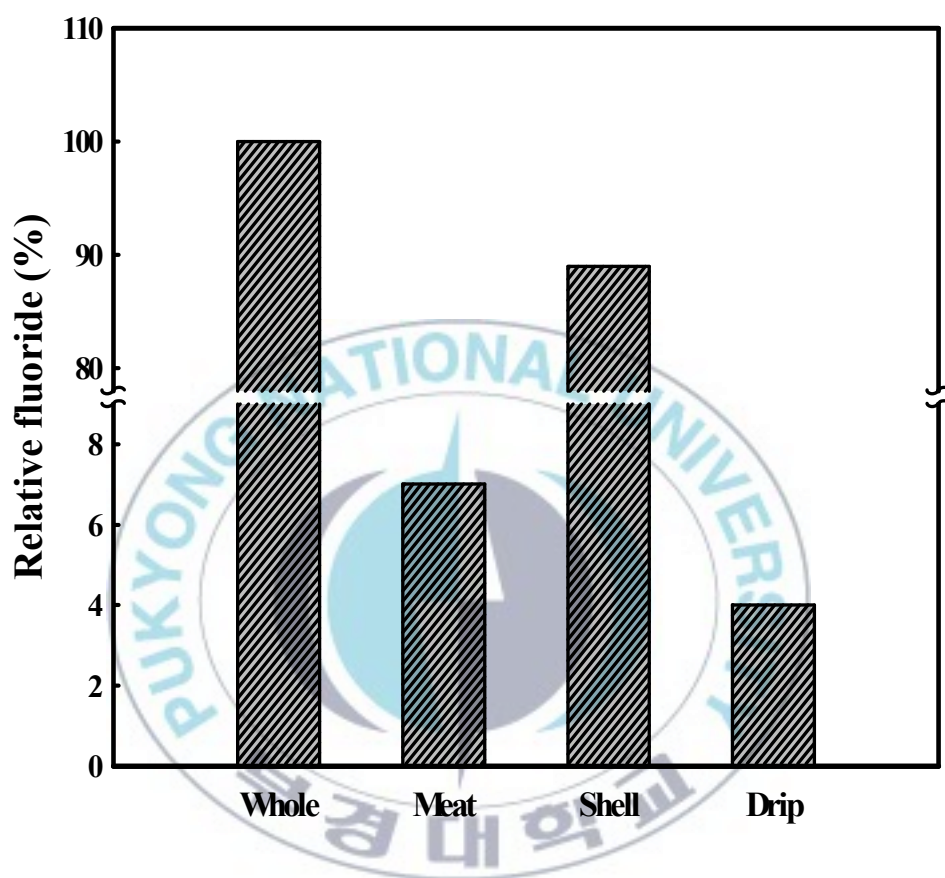


Fig. 4. Relative fluoride percent according to body parts in fresh frozen krill after thawing at an ambient temperature (dry weight).

3. 화학적 처리에 따른 WBK의 수율과 불소함량의 변화

화학적 처리 조건에 따른 WBK의 불소함량과 수율의 변화는 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다. WBK의 비가열교반처리시 용매상으로 육의 손실이 일어나면서 수율이 낮아지고, 상대적으로 불소함량이 높은 껍질의 비율이 늘어나 단위중량당 불소함량이 높아지는 결과를 나타내었다.

WBK에 대하여 가열 교반처리를 하였을 때 WBK의 비가열 교반처리 결과와 같이 가열 교반처리의 결과에서도 육의 손실이 일어나면서 수율이 낮아지고, 상대적으로 불소함량이 높은 껍질의 비율이 늘어나 단위중량당 불소함량이 높아졌다. 초음파가열처리의 결과에서 수율이 다른 시료와 비교하여 가장 낮은 41%, 불소 함량은 가장 높은 $1,451.28 \pm 41.84$ mg/kg으로 나타났다. 비가열교반처리와 가열교반처리를 비교하였을 때 비가열교반처리가 상대적으로 수율이 높고, 불소함량이 낮았다. 비가열 교반처리에서는 평균 수율이 72%이고 평균 불소함량은 893 mg/kg 이었고, 가열 교반처리에서 평균 수율은 59%이고 평균 불소함량은 1,150 mg/kg 이었다. Control (788 ± 10 mg/kg)과 비교하여 WBK의 비가열과 가열 교반처리 방법은 불소 저감 효과가 없는 것으로 나타났다.

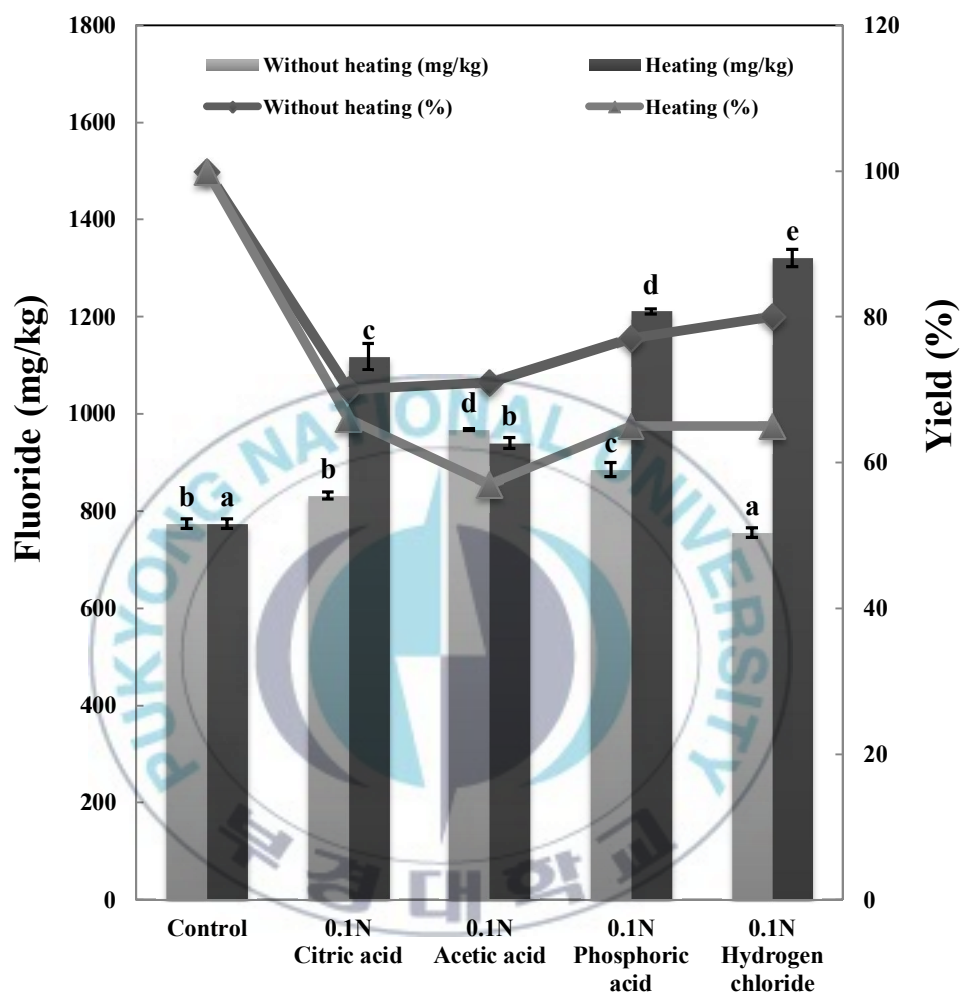


Fig. 5. Fluoride contents and yield of whole body of krill (WBK) by the acid treatment condition with and without heating (dry weight).

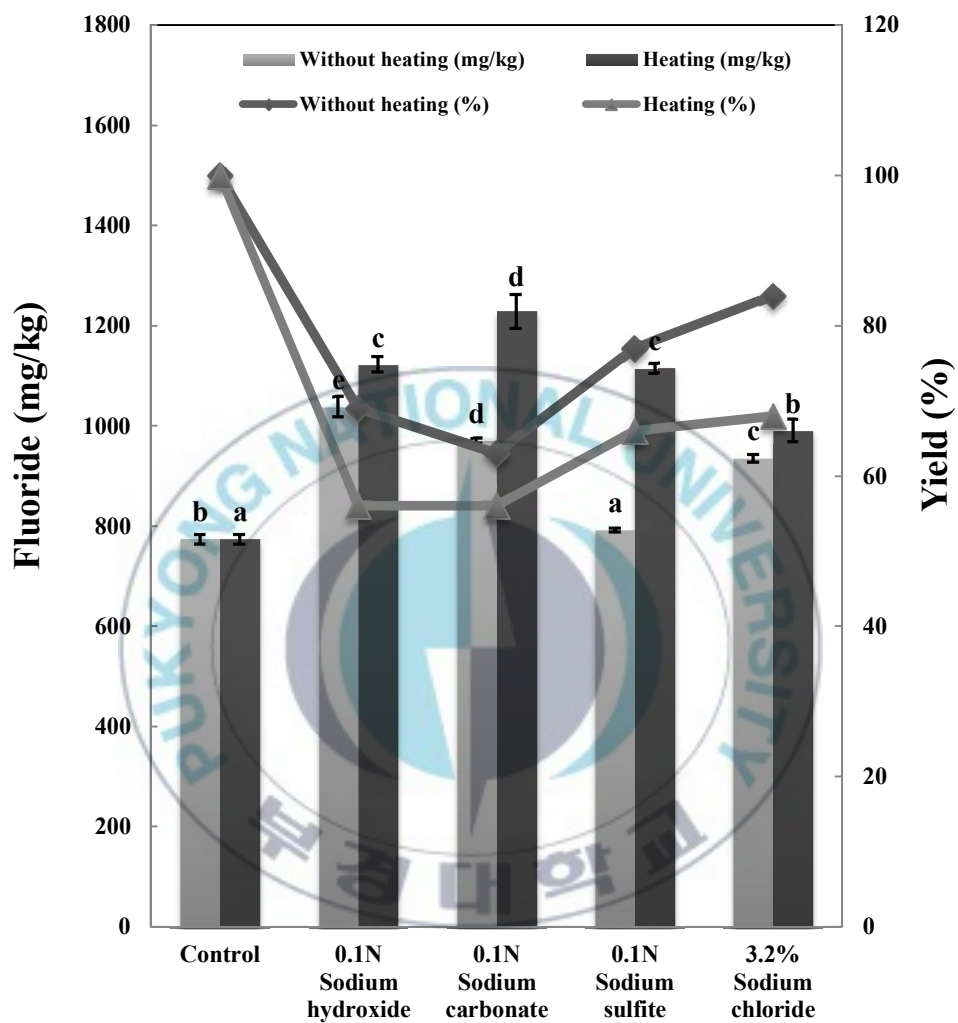


Fig. 6. Fluoride contents and yield of whole body of krill (WBK) by the alkali and sodium compound treatment condition with and without heating (dry weight).

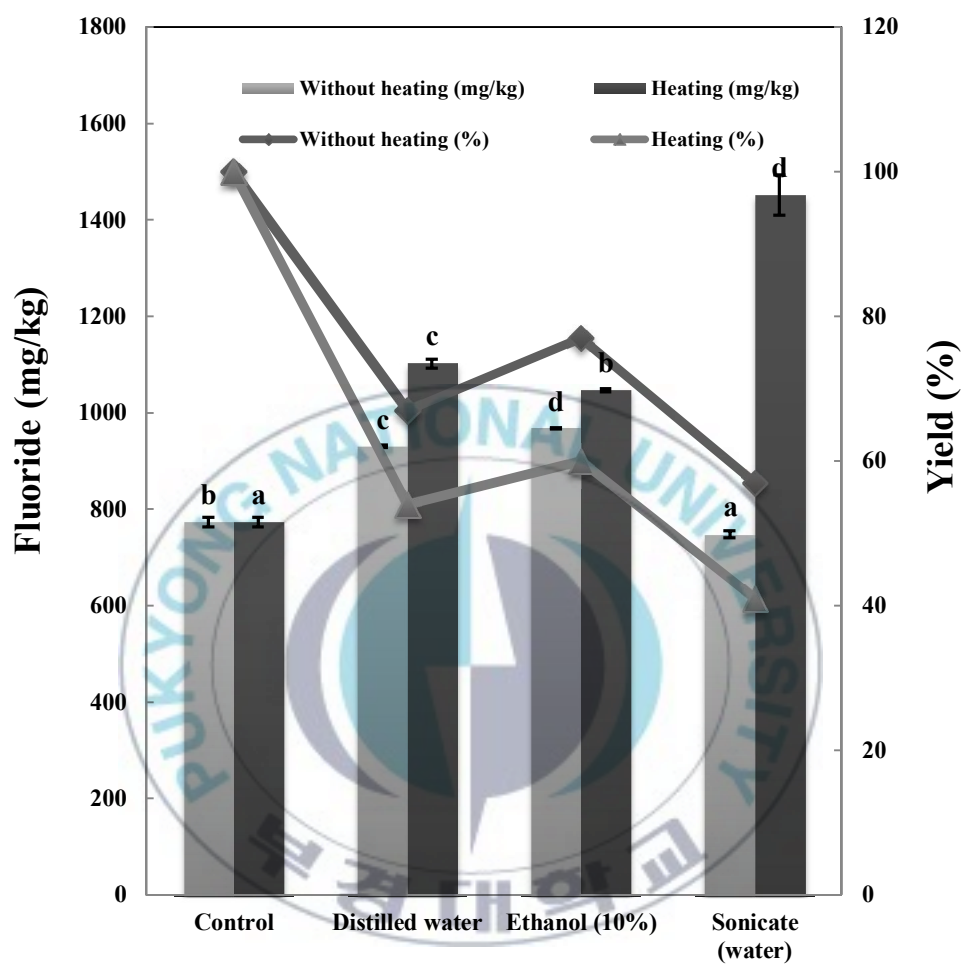


Fig. 7. Fluoride contents and yield of whole body of krill (WBK) by the water, ethanol and sonication treatment condition with and without heating (dry weight).

4. 화학적 처리에 따른 PKM의 수율과 불소함량의 변화

PKM에 대하여 화학적 처리에 따른 불소함량과 수율의 변화를 Fig. 8, 9, 10, 11에 나타내었다. 화학적 처리를 하지 않은 PKM (control)의 불소함량은 294 ± 4 mg/kg으로 나타났고, 비가열교반처리에 의하여 유의적으로 불소 저감 효과가 있었다. 그 중에서도 0.1 N betaine 처리시 30 ± 6 mg/kg, 0.1 N L-carnitine은 38 ± 17 mg/kg, 0.1 N acetic acid는 52 ± 1 mg/kg, 0.1 N phosphoric acid는 67 ± 2 mg/kg, 0.1 N hydrochloric acid는 68 ± 1 mg/kg, 0.1 N L-lysine은 71 ± 10 mg/kg, 0.1 N aminoguanidine은 85 ± 9 mg/kg, 0.1 N citric acid는 91 ± 2 mg/kg, 0.1 N L-arginine은 93 ± 13 mg/kg 으로 불소 저감 효과가 나타났다. 화학적 처리에 의해 PKM의 불소 함량은 FDA 권고 기준인 100 mg/kg 이하로 저감화 되었다. PKM의 비가열 교반처리에서 수율이 더 가열교반처리 보다 높게 나타났다.

가열 교반처리에서도 유의적으로 불소 저감 효과가 있었다. 대부분 화학적 처리에서 불소 함량은 0.1 N sodium sulfite에서 74 ± 9 mg/kg, 0.1 N L-arginine은 77 ± 7 mg/kg, 0.1 N betaine은 80 ± 20 mg/kg, 초음파 처리는 82 ± 1 mg/kg, 0.1 N creatine은 88 ± 6 mg/kg, 0.1 N L-carnitine은 89 ± 10 mg/kg, 0.1 N citric acid는 92 ± 3 mg/kg, 0.1 N hydrochloric acid는 97 ± 1 mg/kg으로 나타났다. 가열 교반처리에서도 100 mg/kg 이하로 불소 저감 효과가 나타났다.

크릴에서 불소는 calcium, phosphate, magnesium과 결합형태로 존재하는 것으로

보인다(Zhang et al., 1993). 크릴의 껍질과 머리에 결합상태로 존재하는 불소 때문에 화학적 처리에 의해서 WBK의 불소 저감 효과는 없었다. 껍질과 머리를 제거한 PKM은 화학적 처리에 의해 유의적으로 불소 저감 효과가 나타났다. 가열 교반처리에서 distilled water, 0.1N sodium sulfite, 3.2% sodium chloride, ultrasonic, 0.1N L-arginine 그리고 0.1N creatine를 처리한 실험군에서 불소 저감 효과가 높게 나타났다. 비가열 교반처리에서는 0.1N sodium hydroxide, 0.1N sodium carbonate, 10% ethanol, 0.1N citric acid, 0.1N acetic acid, 0.1N phosphoric acid, 0.1N hydrochloride, 0.1N L-lysine, 0.1N aminoguanidine, 0.1N L-carnitine 그리고 0.1N betaine를 처리한 실험군에서 불소 저감 효과가 높게 나타났다. 대부분 화학적처리에서 산과 베타인류 처리는 알칼리처리보다 불소 저감 효과가 더 있었고 수율도 더 높았다. 이 결과는 Park et al. (1988)의 연구와 유사했다. Park et al. (1988)의 연구에서 pH 2 이하에서 크릴단백질 추출 수율이 56%였고, pH 11 이상에서 단백질 추출 수율이 80%로 나타났다.

Wang et al. (2011)의 연구에서는 크릴단백질의 용해성은 알칼리 조건에서 증가하고 불소는 산성 조건에서 쉽게 녹는다고 보고하였다. 알칼리용매로 크릴단백질을 추출 후 2M HCl로 수세하였을 때 불소함량 9.89 mg/kg의 단백질을 얻을 수 있었다. Xie et al. (2012)는 유기산 추출을 통해 크릴로 부터 불소를 제거하는 방법을 보고하였다. 대부분 유기산은 불소 저감화 효과가 있었다. 특히 citric acid가 가장 좋은 효과를 보였다. 이 결과는 본 연구와 비슷한 결과를 보인다. Miller (1987)는 jet sieve를 이용하여 크릴 껍질을 탈각

시킴으로써 17 mg/kg의 저불소 크릴육을 얻었다. Kim *et al.*(1990a)은 알루미늄 전극을 이용하여 크릴의 불소함량을 낮추는 방법을 연구하였는데, 처리 후 불소의 농도는 whole body가 1,920.4 mg/kg에서 849.8 mg/kg로 감소하였고, 크릴육은 98.6 mg/kg에서 50.5 mg/kg로 감소하였다. Sands *et al.* (1998)의 연구에서 크릴을 formalin에 1-5년간 보관 후 불소함량을 측정하였는데 처음 불소함량 $2,035 \pm 724$ mg/kg에서 보관 후 불소함량 0.85 ± 0.28 mg/kg으로 대부분의 불소가 제거된 것을 확인할 수 있었다. 또한 몇 가지 보고에 따르면 calcium phosphate는 훌륭한 불소 제거능을 가지고 있다고 보고되고 있다(Tenuta-Filho & Costa Alvarenga, 1999; Wang & Yin, 2012; Lv *et al.*, 2012).

이번 연구에서 크릴에 화학적 처리를 하였을 때 불소 제거 mechanisms을 알아보면 첫째, 화학적 용매에 의한 불소의 용해성 때문이다. PKM에 포함된 불소는 대부분 껍질로부터 이행된 것으로 유리된 상태로 존재한다. 그래서 불소는 화학적 처리와 함께 이온화의 증가로 인해 쉽게 제거 된다. 둘째, 불소와 단백질 사이의 결합력의 약화 때문이다. 단백질은 양성물질(ampholite)로 등전점보다 낮은 pH에서 (+) charge를 띄고, 등전점보다 높은 pH에서 (-) charge를 띈다. 크릴단백질은 등전점 보다 낮은 pH에서 불소와 반응할 수 있고, 등전점 보다 높은 pH에서는 반응할 수 없다. 크릴 단백질의 등전점 pH는 4.6이다(Wang *et al.*, 2011). 무처리 PKM의 pH는 7.55-7.80이다. PKM의 pH는 화학적 처리에 의해 등전점으로 근접해지고, 단백질의 불소 결합력은 약해진다. 등전점에서 단백질은 일반적으로 변성되는데 변성된 단백질은 생물활성을 잃어

불소와의 결합력이 감소한다. 화학적 처리에 따른 크릴 단백질의 기능적 특성의 변화와 제어방법은 앞으로 연구 되어야 한다. 이번 연구는 화학적 처리에 의해 PKM의 불소함량을 FDA(2012)의 권고기준인 100 mg/kg이하로 저감화 하는데 효과적이었다.



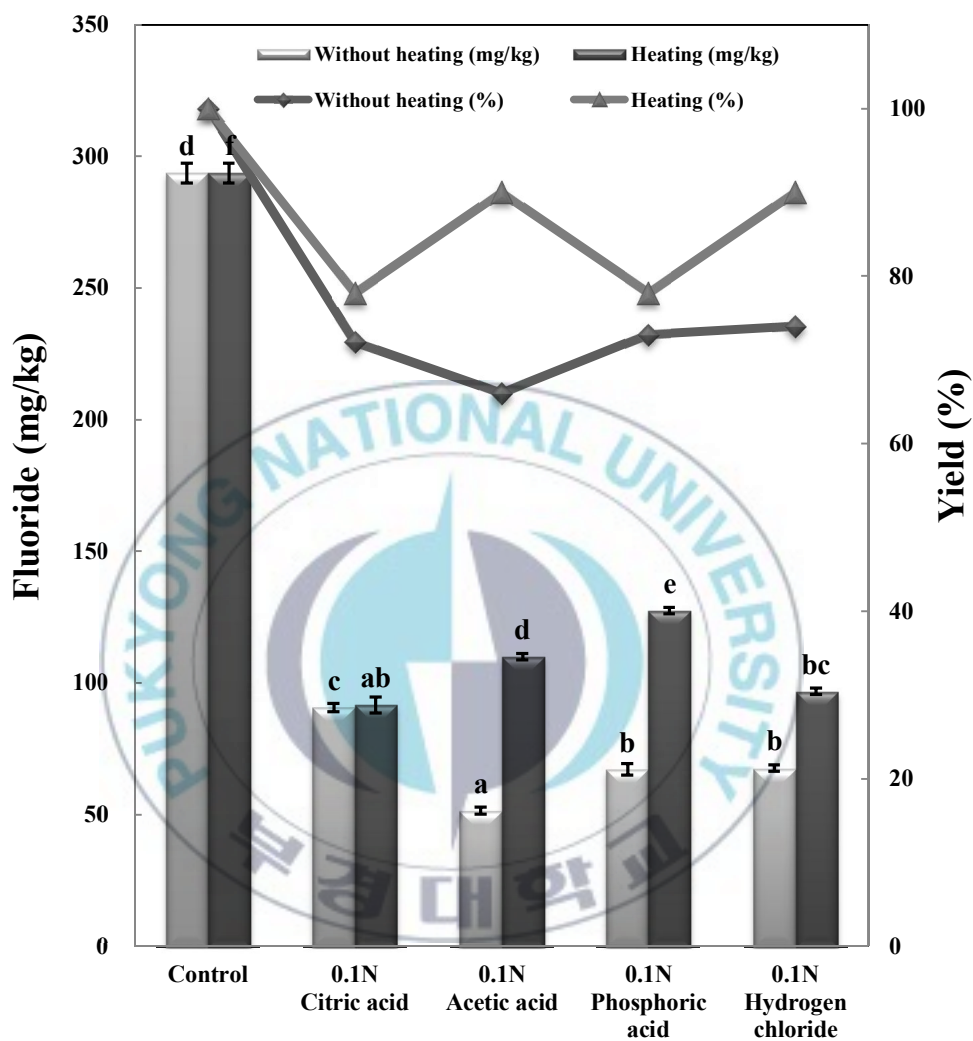


Fig. 8. Fluoride contents and yield of peeled krill meat (PKM) by the acid treatment condition with and without heating (dry weight).

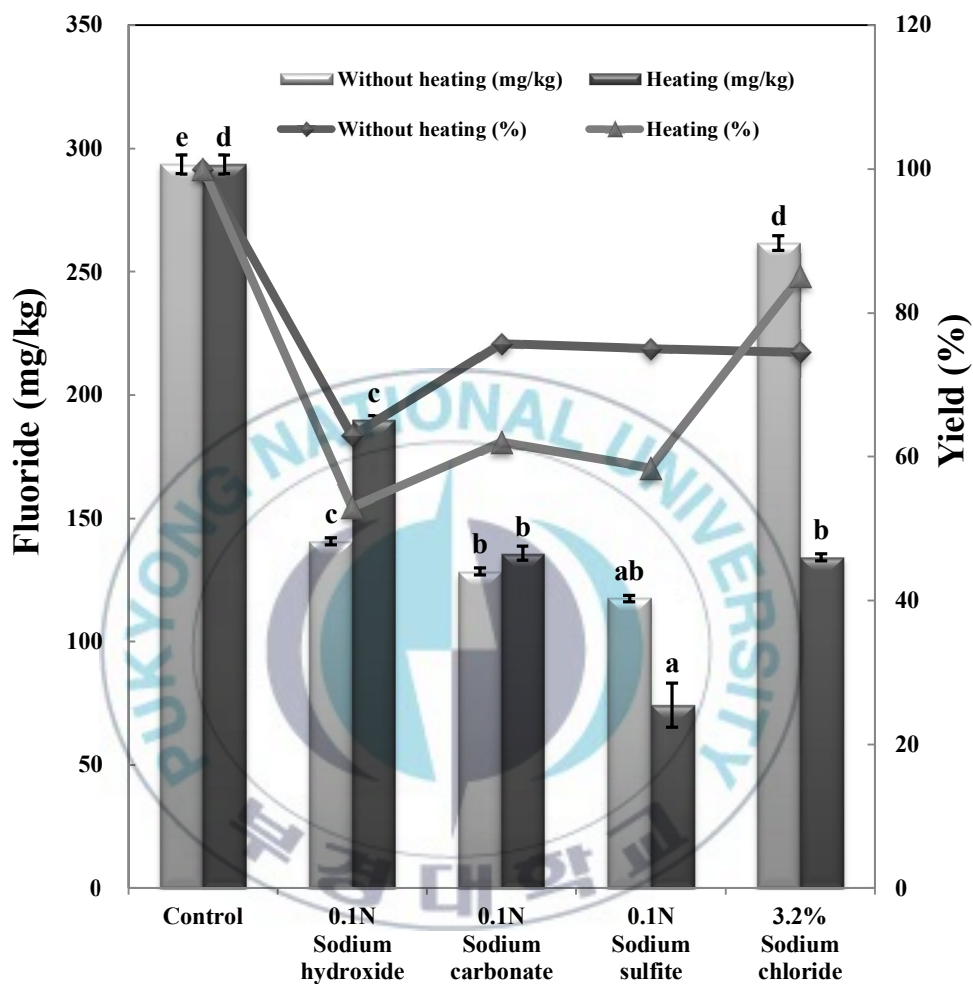


Fig. 9. Fluoride contents and yield of peeled krill meat (PKM) by the alkali and sodium compound treatment condition with and without heating (dry weight).

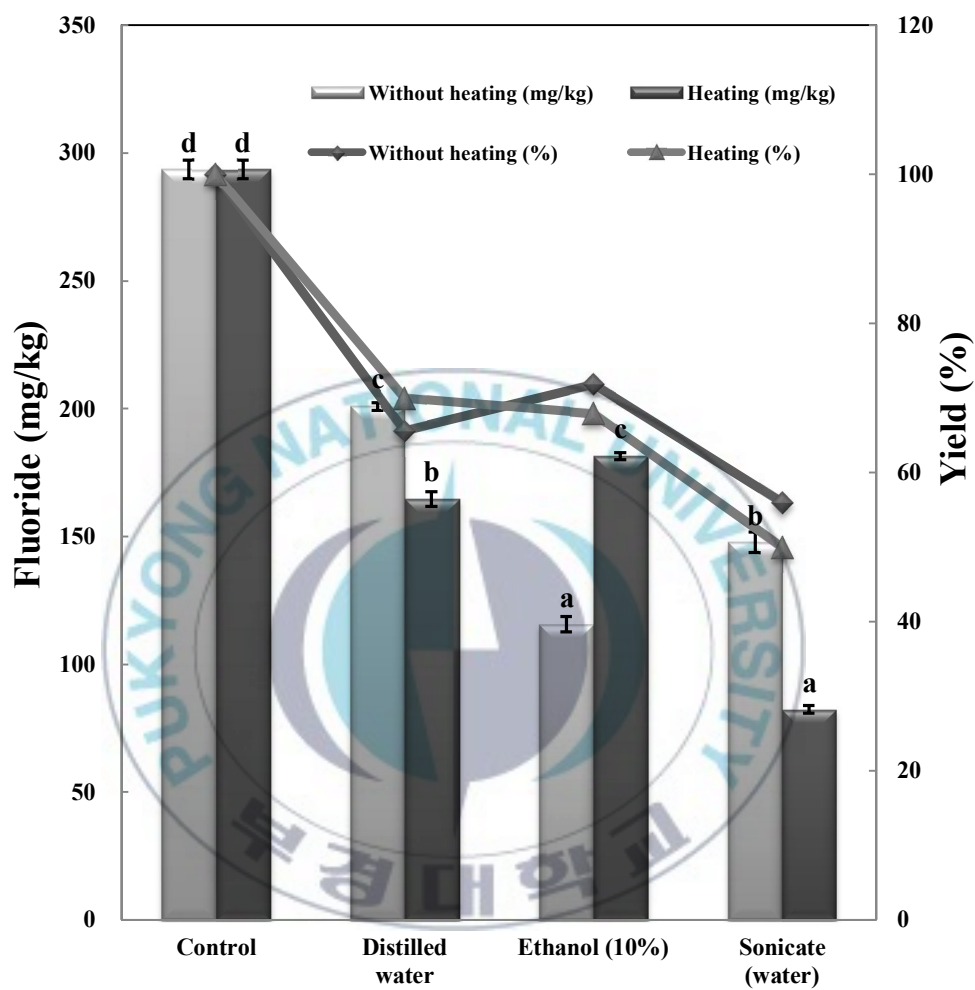


Fig. 10. Fluoride contents and yield of peeled krill meat (PKM) by the water, ethanol and sonication treatment condition with and without heating (dry weight).

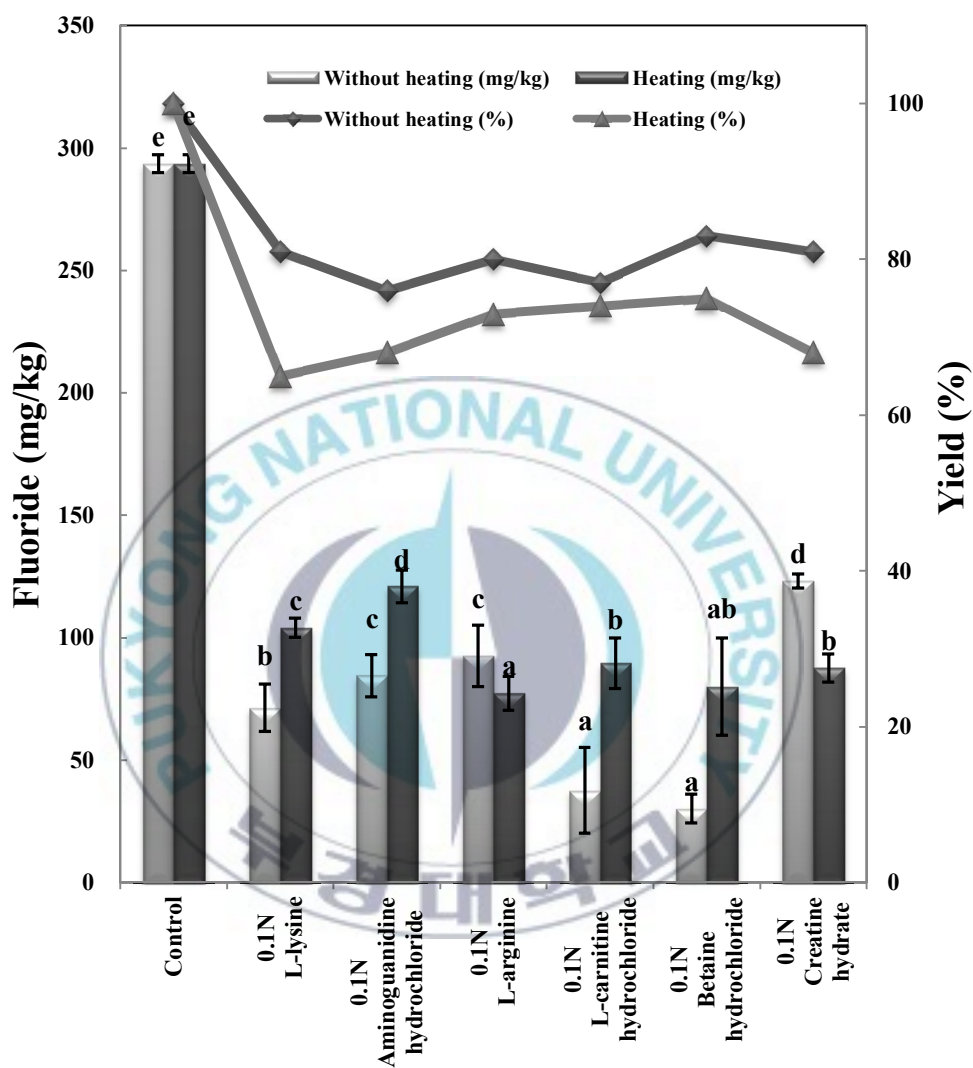


Fig. 11. Fluoride contents and yield of peeled krill meat (PKM) by the amino acid and betaines treatment condition with and without heating (dry weight).

IV. 요약

남극크릴은 막대한 자원량과 뛰어난 영양학적 가치가 있음에도 불구하고 다량의 불소를 포함하고 있어 식용으로 이용하는 것에 제한적이다. 본 연구는 화학적 처리를 통한 남극크릴의 불소저감효과를 연구하였다. 크릴의 부위별 불소 분포를 보면 몸체 껍질에 $1,397 \pm 10$ mg/kg, 꼬리에 $1,256 \pm 4$ mg/kg, 다리에 995 ± 18 mg/kg, 머리에 831 ± 11 mg/kg, 육에 294 ± 4 mg/kg 농도로 함유되어 있었다. 크릴의 불소 분포를 보면 키틴질로 구성된 외골격에 다량의 불소가 결합상태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 결합상태로 존재하는 불소는 해동이나 화학적 처리에 의하여 저감효과가 없는 것으로 나타났다. 외골격을 제거한 탈각크릴육(PKM : Peeled krill meat)은 전체 크릴의 중량에서 33%를 차지하며, 불소함량이 100-300 mg/kg(dry basis)으로 높아 FDA의 기준(100 mg/kg)에 적합하지 않다. 탈각크릴육(PKM : Peeled krill meat)에 화학적 처리를 하여 불소 저감화한 결과 유기산, 무기산, 아미노산류 및 베타인류에서 저감 효과가 있었다. 특히 betaine 을 처리한 비가열 교반처리에서 30 ± 6 mg/kg 으로 가장 불소 저감 효과가 좋았고 그 다음으로 carnitine 은 38 ± 17 mg/kg, acetic acid 는 52 ± 1 mg/kg, phosphoric acid 는 67 ± 2 mg/kg, hydrochloric acid 는 68 ± 1 mg/kg 으로 불소 저감 효과가 좋았다. 이는 FDA의 권고기준에 적합한 수준이었다.

식품으로 크릴을 이용하기 위해서는 불소 함량을 낮추는 일은 매우

중요하다. 더불어 앞으로는 크릴의 유기불소, 무기불소의 함량과 독성에 관한 연구와 화학적 처리를 통한 크릴 단백질의 기능적 특성의 변화와 제어방법이 더 연구되어야 할 것이다.



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. (2005a). AOAC official method 935.29 Moisture in malt. In: *Official Methods of Analysis* (edited by Horwitz W.). Chapter 27, Pp. 25-26. Maryland, USA : AOAC International.
- AOAC. (2005b). AOAC official method 978.03 Fluoride in plants. In: *Official Methods of Analysis* (edited by Horwitz W.). Chapter 3, Pp. 16-20. Maryland, USA : AOAC International.
- ASTM. (2002). Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method. D 3761-96: Pp. 1-3. PA, USA : ASTM International.
- Atkinson, A., Siegel, V., Pakhomov, E. A., Jessopp, M. J. & Loeb, V. (2009). A re-

appraisal of the total biomass and annual production of Antarctic krill. *Deep-sea research I*, **56**, 727-740.

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](#).

Culik, B. (1987). Fluoride turnover in Adélie Penguins (*Pygoscelis adeliae*) and other bird species. *Polar Biology*, **7**, 179-187.

Everson, I. (2000). Distribution and standing stock : the southern ocean. In: *krill biology, ecology and fisheries* (edited by Everson, I.). Pp. 63-79. London, UK: Blackwell Science.

FAO. (2011). Data extracted from the [FAO Fisheries Global Capture Production](#)

Database (FIGIS) for Antarctic krill. <http://www.fao.org/fishery/statistics/global-capture-production/en>. Accessed 07/09/2011.

FDA (2012). Whole fish protein concentrate. *Code of Federal Regulations*, 21CFR172.385.

Gigliotti, J. C., Jaczynski, J. & Tou, J. C. (2008). Determination of the nutritional value, protein quality and safety of krill protein concentrate isolated using an isoelectric solubilization / precipitation technique. *Food Chemistry*, **111**, 209-214.

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.

- 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.
- 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.
- Landy, R. B., Lambertsen, R. H., Palsson, P. A., Krook, L., Nevius, A. & Eckerlin, R. (1991). Fluoride in the bone and diet of fin whales, *Balaenoptera physalus*. *Marine Environmental Research*, **31**, 241-247.
- 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.

Lv, T., Ma, W., Xin, G., Wang, R., Xu, J., Liu, D., Liu, F. & Pan, D. (2012). Physicochemical characterization and sorption behavior of Mg-Ca-Al(NO₃) hydrotalcite-like compounds toward removal of fluoride from protein solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **237-238**, 121-132.

Miller, G. (1987). Production of krill for human consumption. *Australian Fisheries*, **46**, 33-34.

Moren, M., Malde, M. K., Olsen, R. E., Hemre, G. I., Dahl, L., Karlsen, Ø. & 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., Forster, I. & Spence, J. (2000). Products derived from krill. In : *Krill: Biology, Ecology and Fisheries* (edited by Everson, I.). Pp. 262-283. Oxford,

UK: Blackwell Science.

Oehlenschläger, 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.

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**, 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 4th printing). Pp. 1-48. Dunedin, New Zealand : Paua Press.

Tenuta-Filho, A. & Costa Alvarenga, R. C. (1999). Reduction of the bioavailability of fluoride from Antarctic krill by calcium. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, **50**, 297-302.

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.

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**, 121-128.

Wang, L., Xue, C., Wang, Y. & Yang, B. (2011). Extraction of proteins with low fluoride level from Antarctic krill (*Euphausia superba*) and their composition analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 6108-6112.

- Wang, Z. & Yin, X. (2012). Comparison of the defluoridation efficiency of calcium phosphate and chitin in the exoskeleton of Antarctic krill. *Advances in Polar Science*, **23**, 149-154.
- 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.
- Yoshitomi, B. (2004). Utilization of Antarctic krill for food and feed. *Developments in Food Science*, **42**, 45-54.
- 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., 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.

Young, V. R. & Pellett, P. L. (1991). Protein evaluation, amino acid scoring and the Food and Drug Administration's proposed food labeling regulations. *The Journal of Nutrition*, **121**, 145–150.

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.

