



Characterization and refining of *Berryteuthis magister* viscera oil

Ji-in Park, Won Ju Kwak, Kil Bo Shim, Poong Ho Kim, Mi-Soon Jang*
 Food Safety and Processing Research Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

갈고리흰오징어 내장 유지의 특성 및 정제

박지인 · 광원주 · 심길보 · 김풍호 · 장미순*
 국립수산물과학원 식품위생가공과

Abstract

To effectively utilize marine by-products, the characteristics of *Berryteuthis magister* viscera and refining of viscera oil were investigated. The proximate composition of *B. magister* viscera constituted 42.21% moisture, 6.15% crude protein, 46.74% crude lipid, and 0.81% ash. The fatty acid composition of the viscera comprised 44.29% polyenes, 35.25% monoenes, 20.45% saturates, and eicosapentaenoic acid (EPA) was major component as a 21.47%. Raw oil was extracted by heating the viscera at 80°C, which consisted of 68.49% neutral lipid, 30.56% glycolipid, 0.95% phospholipid, and 14.99 mg/kg astaxanthin. In the process of refining, degumming with 8% citric acid solution at 80°C for 20 min was effective in removing the phosphorous contents. Optimal conditions for neutralization included treatment with 5 mL of 20% sodium hydroxide solution per 100 g of degummed oil at 80°C for 20 min. The acid value decreased from 17.29 mg KOH/g to 0.27 mg KOH/g in the deacidified oil. Bleaching was optimized by adding 5% clay acid and heating for 20 min at 100°C under vacuum. After bleaching, the acid and peroxide values were 0.14 mg KOH/g and 9.78 meq/kg, respectively. The fatty acid composition of the refined viscera oil consisted of 48.03% polyenes, 33.02% monoenes, 18.97% saturates, and EPA (24.30%) as the major fatty acid. The results suggest that *B. magister* viscera can be used as a functional resource material.

Key words : *Berryteuthis magister* viscera, squid viscera oil, refining condition

서 론

갈고리흰오징어(*Berryteuthis magister*)는 개안아목(Oegopsida) 갈고리흰오징어과(Gonatidae)에 속하는 심해성 어종으로 냉수역에 서식하는 중-대형 오징어류에 속한다. 우리나라 동해안부터 오호츠크해, 배링해, 캘리포니아 남부까지 넓게 분포하고 있고, 주로 300 m보다 깊은 해역에서 서식하는 것으로 알려져 있으며, 우리나라 동해안에서는 수심 500-700 m에서 가장 많이 어획되고 있다. 러시아에서는 갈고리흰오징어가 주요 상업어종으로 판매·소비되고 있지만, 우리나라에서는 따로 조업하

고 있지 않아서 연안자망과 동해구기선저인망을 통해 부수어획물로 얻어지고 있다.

오징어 가공산업에서 원료로 주로 사용하던 연근해 오징어 어종이 지구 온난화로 인한 바다의 수온 상승과 남획으로 자원이 고갈됨에 따라 어획량이 급감하고 있다. 오징어는 다양한 수산식품의 가공원료로 이용되고 있지만, 이러한 원료 확보의 어려움과 가격상승으로 인해 가공업체는 비교적 가격이 저렴하고 가공수율이 좋은 대왕오징어를 수입하여 활용하고 있다. 따라서 국내산 오징어의 수요를 충족하고 대왕오징어의 수입을 대체할 가공원료를 확보하기 위해 갈고리흰오징어와 같은 새로운

*Corresponding author. E-mail : sunil@korea.kr, Phone : +82-51-720-2651, Fax : +82-51-720-2669

Received 24 September 2020; Revised 27 October 2020; Accepted 29 October 2020.

Copyright © The Korean Society of Food Preservation.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

어종에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

국내에서 어획된 갈고리흰오징어를 식품원료로서 효과적으로 활용하기 위해 가식부에 대한 영양성분과 가공기술에 대한 연구가 진행되었지만 비가식부인 내장에 대한 연구는 미미한 실정이다(Lee 등, 2012). 대부분의 어류 부산물은 어분 및 어유의 원료로 널리 사용되고 있으며, 퇴비 원료로도 사용되고 있다. 또한, 다양한 생리기능성 물질들을 함유하고 있어서 고도이용으로는 docosahexaenoic acid(DHA), eicosapentaenoic acid(EPA), 황산 콘드로이틴, 콜라겐 등의 추출이 이뤄지고 있다(Lee 등, 2013). 이처럼 갈고리흰오징어의 내장도 전체 중량의 약 40%를 차지하고 있어서 폐기되는 부산물을 효율적으로 활용하기 위해 내장의 특성에 대한 연구도 함께 필요할 것으로 보인다.

수산물의 내장을 가열 추출하여 얻은 유지는 인지질, 유리지방산, 색소 등 불순물을 함유하고 있어 직접 식용이나 식품가공의 원료로 사용하기 어렵다. 따라서 추출한 유지를 효율적으로 이용하기 위해 정제공정이 필요하다. 현재까지 어유정제에 관한 연구로는 오징어 내장유의 정제(Kim 등, 1997), 말쥐치 내장유의 정제(Kang 등, 1992), 정어리유의 정제(Kim, 1987; Lee, 1988; Soldo, 2019), 흡착법을 이용한 어유의 탈취(Kim과 Bae, 2003), 고등어 부산물 가수분해물에서 분리된 유지의 정제(Kim 등, 2016), 홍어 간을 이용한 유지의 정제(Yu, 2018) 등이 있었지만, 갈고리흰오징어 내장의 특성과 정제에 대한 연구는 없다.

본 연구에서는 갈고리흰오징어 내장을 활용하기 위한 기초 자료를 마련하고자 내장의 특성과 내장에서 추출한 유지의 정제조건에 관하여 연구하였다. 이를 통해 유지의 이용가능성에 대해 검토해보고, 기능성 식품소재 개발 및 유지가공산업에 활용할 수 있는 기초 자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

재료

갈고리흰오징어는 2019년 4월 독도연구센터에서 심해수 산자원 조사를 실시하여 채집한 시료를 사용하였다. 내장은 따로 분리하여 -25℃에서 냉동 보관하면서 실험을 진행하였다. 갈고리흰오징어의 내장을 80℃에서 30분 동안 가열하였고 상온에서 냉각시킨 후, 8,240 ×g에서 15분 원심분리하여 조추출유를 얻었다.

일반성분 분석

갈고리흰오징어 내장의 일반성분 측정은 AOAC(1995) 방법에 준하여 측정하였다. 수분은 105℃의 dry oven(Venticell 222, MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, München,

Germany)에서 4시간 건조 후 방냉하여 무게를 측정하였고, 조단백질은 Kjeltac 8400 analyser(Foss, Hillerod, Denmark)를 사용하여 분석하였으며, 조지방은 ethyl ether을 이용한 Soxhlet 추출법, 조회분은 550℃ 건식 회화법으로 측정하였다. 탄수화물의 경우 수분, 조단백질, 조지방 및 조회분 값을 모두 합하여 100에서 뺀 나머지값으로 하였다.

유지의 분획

갈고리흰오징어 내장 유지 중 중성지질, 당지질 및 인지질은 Kim 등(2013)과 Moon(1993)의 방법을 변형하여 sep-pak silica cartridge(Sep-Pak Vac 35cc(10 g), Waters, Milford, MA, USA)를 사용하여 분획하였다. 먼저 cartridge를 chloroform으로 활성화시키고, 유지 1 g을 3 mL의 chloroform으로 녹여 sep-pak silica column에 흡착시킨 후 chloroform 80 mL, acetone 60 mL, methanol 50 mL를 차례로 흘려주어 중성지질, 당지질, 인지질을 분획하였다. 타회분의 혼입 여부를 확인하기 위해 일정량의 회분을 TLC plate(TLC Silica gel 60 F254, Merck, Darmstadt, Germany)에 흡착시키고, 전개용매(petroleum ether : diethyl ether : acetic acid, 100 : 15 : 1, v/v/v)로 전개하였다. 그리고 5% 황산을 도포하여 탄화시킨 후 확인하였다.

지방산 분석

추출한 지질은 0.5 N NaOH methanol solution을 1.5 mL 첨가하여 100℃에서 7분간 가열시키고 방냉하였다. 14% BF₃-methanol(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA) 2 mL를 첨가하고 100℃에서 30분간 가열시키고 방냉시킨 후, isooctane 1.5 mL와 포화 NaCl 5 mL를 넣은 후 30초간 교반시켰다. 층분리가 일어나면 상층액을 무수황산나트륨으로 탈수하고, 0.45 µm membrane filter로 여과하였다. GC 분석조건은 HP-INNOWax capillary column(30 m×0.32 mm i.d., film thickness 0.5 µm, Hewlett-Packard, Avondale, PA, USA)이 장착된 gas chromatograph(HP6890, Palo Alto, CA, USA)로 carrier gas는 helium을 사용하였다. Injector와 detector(FID) 온도는 각각 250℃로 설정하였고, oven 온도는 170℃에서 225℃까지 1℃/min 증가시켰다. 각 지방산은 동일조건에서 표준지방산인 supelco 37 component FAME mix(Sigma-Aldrich Co.)와 retention time을 비교하여 동정하였으며, 조성비는 각 peak의 면적을 상대적인 백분율로 나타내었다.

내장 유지의 아스타잔틴 함량 분석

아스타잔틴 분석은 건강기능식품 공전 시험법에 준하여 실시하였다(MFDS, 2012). 유지를 acetone에 녹인 시험용액 3 mL와 cholesterol esterase(4 units/mL, Sigma-Aldrich Co.) 용

액 3 mL를 37°C 수욕상에서 45분 동안 계속 교반하면서 반응시켰다. 효소 분해 후 무수황산나트륨 1 g과 석유에테르 4 mL를 첨가하여 30초간 혼합하고 916 ×g에서 3분간 원심분리하여 석유에테르 층을 시험관에 옮겼다. 물층에 석유에테르 4 mL를 가하여 1회 반복 추출하여 석유에테르층을 합하고, 질소가스를 이용하여 완전히 건조시켰으며, acetone 3 mL를 넣고 용해시킨 후 0.2 μm membrane filter(Whatman, Maidstone, UK)로 여과한 것을 분석하였다. Astaxanthin 표준물질은 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였고, 정량 분석을 위한 기기는 UPLC(Acquity H-Class Plus, Waters, Milford, MA, USA)가 사용되었으며, 컬럼은 YMC carotenoid 4.6×250 (YMC Inc., Wilmington, NC, USA)를 사용하였다. 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

유지의 정제

유지의 정제는 탈검, 탈산, 탈색 공정으로 실시하였다. 탈검은 80°C로 가온한 내장 조추출유에 농도별(2%, 4%, 6%, 8%)로 제조한 구연산 수용액을 유지 중량의 10%(w/w) 첨가하고, 80°C에서 20분간 교반하며 반응시켰다. 이어서 원심분리(8,240 ×g, 15분)하여 인지질을 포함한 검질을 분리하였다. 가장 효과적인 탈검 조건을 조사하기 위해 탈검유의 수율 및 인의 함량을 분석하였다. 탈산은 탈검유에 20% NaOH 수용

Table 1. The operating condition of UPLC for analysis of astaxanthin

Condition	
Column	YMC carotenoid, 4.6 mm × 250 mm
Injection volume	10 μL
Column oven temperature	25°C
Flow rate	0.5 mL/min
Detector	PDA detector, 474 nm

Mobile phase	Min	A : methanol B : methyl tert-butyl ether C : 1% phosphoric acid		
		A(%)	B(%)	C(%)
	0	81	15	4
	15	66	30	4
	23	16	80	4
	27	16	80	4
	27.1	81	15	4
	35	81	15	4

액의 첨가량(3%, 4%, 5%, 6%, 7% v/w)을 다르게 하여 80°C에서 20분간 가열·교반한 뒤 원심분리(8,240 ×g, 15분)하여 상층의 유지를 얻었다. 유지와 60°C의 온수를 분획 깔때기에 넣고 흔들어 15분 이상 정치시킨 후, 하층의 액을 버려 잔여 NaOH와 유리지방산을 제거하는 과정을 반복하였고, 이어서 탈수하여 탈산유를 얻었다. 이것의 수율, 산가 및 흡광도를 측정하여 가장 효과적인 탈산 조건을 검토하였다. 탈색은 산성 백토(Junsei, Chuo-ku, Tokyo, Japan)를 탈산유 중량 대비 1%, 2%, 3%, 4%, 5%(w/w) 첨가하여 감압하에서 100°C, 20분간 처리하였다. 그리고 감압여과를 통해 산성백토를 제거하여 탈색유를 얻었다. 그리고 수율, 산가, 과산화물가, 흡광도 및 색도를 측정하여 가장 효과적인 탈색 조건을 검토하였다.

인 함량 측정

시료 20 g을 도가니에 넣고 예비탄화를 거쳐 회화로에서 500-550°C로 건식회화를 하였다. 회화 후 0.5 N nitric acid를 가하고 가온하여 회분을 녹이고 여과하였다. 그리고 0.5 N nitric acid로 정용하여 inductively coupled plasma(ICP, Optima 3300XL, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 통해 인의 함량을 분석하였다.

산가 측정

유지 3 g을 삼각플라스크에 취하고 ether : ethanol(2 : 1, v/v) 혼합용액 100 mL를 넣어 유지를 녹인 후, 1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 2-3 방울을 첨가하고, 0.1 N KOH-ethanol solution으로 적정하여 측정하였다(Kim과 Bae, 2003).

과산화물가 측정

유지 1-5 g을 acetic acid : chloroform(3:2, v/v) 용액 25 mL와 혼합하여 유지를 녹이고, KI 포화용액 1 mL를 넣고 세계 흔들어준 후 암소에서 10분간 방치하였다. 그리고 증류수 30 mL와 전분지시액 1 mL를 넣고 0.01 N sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃) 용액으로 적정하였다(Kim 등, 2016).

수율, 흡광도, 및 색도 측정

수율은 {정제 후 유지 무게(g) / 정제 전 유지 무게(g)} × 100으로 하였다. 흡광도는 microplate reader(PowerWave XS, Biotek, Winooski, VT, USA)로 480 nm에서 측정하여 유지 중 색소가 제거된 정도를 비교하였다. 색도는 광전비색계(Minolta CR-400, Konica Minolta, Inc., Osaka, Japan)를 사용하여 명도(lightness, L), 적색도(redness, a), 황색도(yellowness, b)를 측정하였고, 사용된 표준 백색판의 값은 L=93.11, a=-0.75, b=3.96이었다.

통계분석

실험결과는 R 프로그램(<http://cran.r-project.org>, version 4.0.2, 2020년)을 이용하여 95% 신뢰수준으로 통계분석하였다. 실험값의 유의성 검증을 위해 agricolae package로 one way ANOVA를 수행한 후 사후검정으로 Duncan's multiple range test를 수행하였다.

결과 및 고찰

갈고리흰오징어 내장의 일반성분

갈고리흰오징어 내장의 일반성분은 Table 2와 같다. 수분 42.21%, 조지방 46.74%, 조단백 6.15%, 조회분 0.81%로 조지방 함량이 가장 높게 나타났다. 갈고리흰오징어의 내장은 조단백질 함량이 낮고 조지방 함량이 높은 성분 특성으로 인해 어유 추출원으로 이용하고, 탈지 내장을 어분 소재로 이용하는 것이 적절할 것으로 판단되었다. 보통 어유는 전어체에서 채취한 어체유(fish body oils)와 간장에서 채취한 간유(liver oils)로 나뉘며, 어유 추출에 많이 사용되고 있는 원료로는 멸치, 고등어, 오징어 내장 등이 있다. 이들의 조지방 함량을 살펴보면, 멸치(*Engraulis japonica*)는 13%이고(Baek 등, 1996), 고등어(*Scomber japonicus*)는 13.27%(Lee 등, 1986)이었으며, 살오징어(*Todarodes pacificus*)의 내장은 30.3%로 보고되어 있었다(Kim 등, 1997). 기존의 연구보고들과 비교해 볼 때, 갈고리흰오징어 내장의 조지방 함량은 상당히 높은 것으로 판단해 볼 수 있으며, 어유를 개발할 때 타 어종보다도 수율적인 측면에서 유리할 것으로 판단되었다.

가열 추출한 갈고리흰오징어 내장 유지의 특성

갈고리흰오징어 내장을 가열하여 얻은 조추출유를 sep-pak silica cartridge로 분획한 결과는 Table 3과 같다. 갈고리흰오징어의 구성지질은 중성지질이 68.49%로 가장 함량이 높았으며, 당지질이 30.56%, 인지질이 0.95%로 나타났다. Kim 등(1997)의 연구에서 연안산(*T. pacificus*) 및 원양산(*Illex argentinus*) 오징어 내장에서 추출한 유지는 당지질 비율이 각각 2.85%와 2.63%라고 보고한 결과와 비교해 볼 때 갈고리흰오징어의 내장 유지는 당지질의 함량 비율이 상당히 높

Table 2. Proximate composition of *Berryteuthis magister* viscera (unit: %)

Moisture	Crude protein	Crude lipid	Ash	Carbohydrate ¹⁾
42.21±2.04 ²⁾	6.15±0.84	46.74±1.08	0.81±0.19	4.09

¹⁾Carbohydrate = 100 - (moisture+crude protein+crude lipid+ash).

²⁾Values are mean±SD (n=3).

Table 3. Lipid class composition in raw oil extracted by heating *Berryteuthis magister* viscera at 80°C

Lipid class	Neutral lipid	Glycolipid	Phospholipid
Ratio (%)	68.49±1.02 ¹⁾	30.56±1.15	0.95±0.21

¹⁾Values are mean±SD (n=3).

았다. 복합지질의 한 종류인 당지질은 glucose나 galactose와 같은 당이 지질과 공유 결합되어 있는 화합물 형태로 동식물 및 미생물에 널리 분포되어 있고, 세포막을 구성하고 있으며, 세포 외부의 신호를 인지하여 세포간의 신호전달자 역할을 한다고 알려져 있다(Kim 등, 2011).

갈고리흰오징어 내장에서 각각 분획한 중성지질, 당지질 및 인지질의 지방산 조성을 분석하여 Table 4에 나타내었다. 총지질의 68.49%를 차지하는 중성지질의 지방산 조성은 다불포화지방산이 49.27%로 가장 높았고, 다음으로 단일불포화지방산(36.97%), 포화지방산(13.76%) 순이었으며, 주요 구성지방산은 C16:0, C18:1n9c, C20:5n3 및 C22:6n3이었고, 특히 오메가-3라고 불리는 C20:5n3(EPA)와 C22:6n3(DHA)가 약 43%를 차지하여 갈고리흰오징어의 내장 유지는 건강 기능적으로 이용 가치가 높다고 판단되었다. 당지질에서는 다불포화지방산(47.01%)이 가장 높았으며, 주요 구성지방산은 C16:1, C18:1n9c, C20:5n3 및 C22:6n3으로 중성지질과 마찬가지로 20:5n3의 조성비가 가장 높았다. 인지질의 지방산 조성은 중성지질과 당지질과는 달리 단일불포화지방산이 42.2%로 가장 높았으며, 주요 구성지방산은 C14:0, C16:1, C18:1n9c, C20:5n3 및 C22:6n3이었다.

한편, 조추출유의 astaxanthin 함량을 분석해 본 결과, 14.99±0.24 mg/kg이었다(data not shown). Park 등(2014)의 연구에서 홍게 껍질 100 g에 157.5 µg의 astaxanthin이 함유되어 있다고 한 결과와 비교해 볼 때, 본 연구에서 사용된 갈고리흰오징어 내장의 조추출유에 더 많은 astaxanthin이 함유되어 있는 것으로 보였다. 일반적으로, 새우나 게와 같은 갑각류에서 발견되는 대표적인 색소 astaxanthin은 β-카로틴과 비타민 E보다 더 강한 항산화력을 가지고 있으며(Guerin 등, 2003), 과산화상태에서 막의 인지질을 포함한 다른 지질들을 보호하는 우수한 물질로 알려져 있다(Palozza and Krinsky, 1992). 부산물로 버려지는 갈고리흰오징어의 내장에서 astaxanthin과 같은 기능성 물질을 회수할 수 있는 원료로 활용할 수 있는 가능성이 보였다.

탈검 조건의 설정

수산동물의 조직으로부터 얻은 유지에는 불용성 불순물, 수분, 인지질 등이 존재하며, 인지질은 강한 유화성으로 탈산 공정 시 유리지방산염의 분리를 어렵게 하여 수율을 감소시

Table 4. Fatty acid composition of neutral lipid, glycolipid and phospholipid in *Berryteuthis magister* viscera oil (unit: %)

Fatty acid	Neutral lipid	Glycolipid	Phospholipid
C12:0	0.00±0.00 ^{b1)}	0.10±0.03 ^a	0.00±0.00 ^b
C14:0	2.91±0.13 ^c	3.81±0.21 ^b	8.93±0.11 ^a
C15:0	0.12±0.01 ^b	0.16±0.01 ^a	0.00±0.00 ^c
C16:0	6.85±0.03 ^b	4.49±0.05 ^c	8.25±0.03 ^a
C18:0	0.99±0.04 ^a	0.49±0.03 ^c	0.88±0.03 ^b
C20:0	0.17±0.02 ^a	0.06±0.03 ^b	0.00±0.00 ^c
C22:0	0.09±0.02 ^a	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b
C23:0	2.59±0.12 ^a	2.47±0.08 ^a	2.44±0.05 ^a
C24:0	0.03±0.01 ^a	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b
Saturates	13.76±0.38 ^b	11.58±0.46 ^c	20.50±0.21 ^a
C14:1	0.24±0.03 ^c	0.36±0.01 ^b	0.70±0.04 ^a
C16:1	6.37±0.05 ^c	10.38±0.06 ^b	14.02±0.03 ^a
C18:1n9t	0.20±0.01 ^a	0.17±0.01 ^b	0.00±0.00 ^c
C18:1n9c	22.68±0.10 ^c	24.35±0.02 ^a	23.39±0.03 ^b
C20:1	6.45±0.04 ^a	5.53±0.02 ^b	3.29±0.02 ^c
C22:1n9	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.48±0.01 ^a
C24:1	1.03±0.02 ^a	0.63±0.03 ^b	0.32±0.03 ^c
Monoenes	36.97±0.25 ^c	41.42±0.15 ^b	42.20±0.16 ^a
C18:2n6t	0.00±0.00 ^b	0.04±0.01 ^a	0.00±0.00 ^b
C18:2n6c	2.08±0.03 ^b	2.29±0.06 ^a	2.08±0.01 ^b
C18:3n6	0.12±0.01 ^a	0.13±0.02 ^a	0.00±0.00 ^b
C18:3n3	1.41±0.02 ^b	1.51±0.01 ^a	1.29±0.03 ^c
C20:2	0.69±0.04 ^b	0.95±0.03 ^a	0.00±0.00 ^c
C20:3n6	0.35±0.02 ^a	0.26±0.02 ^b	0.00±0.00 ^c
C20:3n3	0.40±0.03 ^a	0.38±0.02 ^{ab}	0.34±0.01 ^b
C22:2	0.99±0.02 ^a	0.92±0.03 ^a	0.63±0.05 ^b
C20:5n3	22.84±0.11 ^a	23.05±0.08 ^a	20.53±0.13 ^b
C22:6n3	20.39±0.23 ^a	17.48±0.12 ^b	12.43±0.07 ^c
Polyenes	49.27±0.51 ^a	47.01±0.40 ^b	37.30±0.30 ^c

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters within a row are significantly different (p<0.05).

키고, 열안정성이 적어 갈변을 일으키기 때문에 유지의 정제 시 가장 먼저 탈검처리를 한다(Ferdosh 등, 2015). 탈검 처리를 위한 citric acid 수용액의 최적농도 설정을 위해 인의 함

량 변화를 측정하여 Table 5에 나타내었다. 조추출유의 인 함량은 132.03 ppm이었고, 2% citric acid 수용액을 처리했을 때 인의 함량이 90.81 ppm으로 급격하게 감소하였다. Citric acid 수용액의 농도가 높아질수록 인의 함량은 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었고, 8% 농도로 처리하였을 때 58.02 ppm으로 가장 낮았다. 그리고 citric acid 수용액의 농도는 수율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타나, 탈검 처리는 조추출유 100 g에 대하여 8% citric acid 수용액을 10 mL 첨가하여 처리하는 것이 가장 적절하다고 판단되었다.

탈산 조건의 설정

유리지방산은 지질산화를 촉진시키고, 정제과정 중 성상에 영향을 미치며, 다량 섭취 시 설사를 유발한다(Kim 등, 1997). 이에 sodium hydroxide(NaOH) 수용액을 사용한 탈산처리로 유리지방산을 효율적으로 제거할 수 있도록 NaOH 수용액의 적정 사용량을 설정하고자 하였다. Table 6에 NaOH 수용액의 처리량에 따른 유지의 수율, 산가, 흡광도의 변화를 나타

Table 5. Changes in phosphorous content and yield affected by different concentrations of citric acid solution

Concentration of citric acid solution (%)	Phosphorous (ppm)	Yields (%)
Control	132.03±0.52 ^{a1)}	100±0.00 ^a
2	90.81±0.39 ^b	96.87±0.34 ^b
4	71.80±0.13 ^c	97.20±0.45 ^b
6	68.52±0.21 ^d	97.10±0.37 ^b
8	58.02±0.47 ^e	97.21±0.82 ^b

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters in the same column are significantly different (p<0.05).

Table 6. Changes in yield, acid value, and optical density (OD) affected by different treatment quantities of 20% sodium hydroxide solution

20% NaOH treatment (%)	Yields (%)	Acid value (mg KOH/g)	OD (480 nm)
Degummed oil	100±0.00 ^{a1)}	17.29±0.02 ^a	2.78
3	78.86±0.52 ^b	4.65±0.02 ^b	1.39
4	77.33±0.67 ^c	1.60±0.01 ^c	1.16
5	75.38±0.12 ^d	0.27±0.02 ^d	1.06
6	72.11±0.41 ^e	0.17±0.03 ^e	0.99
7	70.41±0.33 ^f	0.15±0.01 ^e	0.97

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters in the same column are significantly different (p<0.05).

내었다. 모든 시료에서 알칼리 처리에 의해 산가가 17.29 mg KOH/g에서 5 mg KOH/g 이하로 감소하였고, 5% 처리하였을 때 대부분의 유리지방산은 제거되었다고 판단하였다. 흡광도의 경우, NaOH 수용액의 처리량이 증가할수록 산가가 감소하면서 유지의 색상도 점점 밝아져 5% 처리 시 흡광도가 1.06을 나타내었으나, NaOH 수용액을 5% 이상 사용한 경우에는 큰 차이를 보이지 않았다. 수율의 경우, NaOH 수용액 처리량이 증가할수록 계속 감소하는 경향을 나타내었기 때문에 산가가 일정 수준에 이하에 도달하면 알칼리 수용액의 처리량을 높이는 것은 무의미하다고 판단되었다. 따라서 갈고리흰오징어 내장유의 탈산을 위한 NaOH 수용액의 처리량은 5%가 적절한 것으로 판단되었다.

탈색 조건의 설정

탈산유에는 색소, 금속화합물 등이 잔류하고 있기 때문에 저장 중에 유지의 품질 저하를 일으킬 수 있어 일반적으로 탈산 공정이 끝나면 흡착제를 이용하여 탈색공정을 거치게 된다. 본 연구에서는 산성백토를 탈색제로 사용하였으며, 산성백토 첨가량에 따른 유지의 수율, 산가, 과산화물, 흡광도의 변화를 Table 7에 나타내었다. 수율은 91.05-94.92%의 범위로 큰 차이는 없었으나, 산성백토 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내어 5%를 첨가한 경우에 수율은 91.05%를 나타내었다. 고등어 부산물 가수 분해물로부터 분리된 유지를 정제하는 연구에서는 탈색 공정에서 활성탄을 5% 사용하였을 때 수율이 80%로 본 연구와 차이가 있었다(Kim 등, 2016). 탈색공정을 통해 잔여 유리지방산이 제거되면서 산가도 감소하게 되는데, 산성백토를 5%까지 첨가하였을 때 0.27 mg KOH/g에서 0.14 mg KOH/g으로 조금씩 감소하는 경향을 나타내었지만 큰 변화는 보이지 않았다. 또한, 산성백토를 5%를 첨가하여 탈색처리한 유지의 과산화물가는 9.24 meq/kg으로 최저값을 나타내었다. 정어리유의 정제에 관한 연구에서 탈색을 마친 유지의 과산화물과는 14-38 meq/kg의 범위였

만, 수증기 증류장치에 의한 탈취 후에는 검출되지 않았다고 보고하였으며, 활성탄은 산성백토보다 7-8배 비싸고 여과도 어렵지만 적색소의 제거에 효과적이기 때문에 공업적으로는 산성백토의 5% 정도를 혼합하여 사용하고 있다고도 하였다(Lee 등, 1988). 식품공전에 따른 어유의 기준 및 규격에서 과산화물가가 5 meq/kg 이하인 것을 고려하였을 때(MFDS, 2019), 탈색공정 시 온도, 반응시간, 흡착제 종류 같은 조건을 고려하거나 이후의 탈취 공정을 추가함으로써 과산화물가를 더 낮출 수 있는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 흡광도는 Table 6과 Table 7에 나타내었듯이, 탈검유가 2.78이었던 것이 탈산공정을 통해 1.06까지 감소하였고, 이어서 탈색공정으로 모두 0.5 이하로 감소하였다. 산성백토 첨가량에 따른 유지의 색도 변화는 Table 8에 나타내었다. 명도(L값)의 경우 산성백토의 첨가량이 4-5%일 때 약 62로 가장 높았으며, 적색도(a값)의 경우 첨가량 2% 이상에서는 -5 정도의 값을 보이며 큰 차이가 없었고, 황색도(b값)의 경우 산성백토의 첨가량이 증가할수록 감소하여 5% 첨가하였을 때 5.92까지 떨어졌다. 다른 연구에서 정제된 정어리유의 적색도는 0.7이고, 황색도는 7.6으로 보고하였는데(Lee 등, 1988), 본 연구의 결과와 비슷하였다. 이상의 결과를 종합적으로 고려하였을 때 갈고리흰오징어 내장유의 탈색은 산성백토를 5% 첨가하여 처리하는 것이 가장 적절한 것으로 판단하였다.

정제된 유지의 지방산 조성

갈고리흰오징어의 내장, 내장으로부터 가열추출한 조추출유, 정제과정을 거친 탈색유의 지방산 조성을 분석한 결과는 Table 9와 같다. 내장 원료에 비해 조추출유에서 다가불포화 지방산의 함량이 약 4% 정도 높게 나타났고, 포화지방산 함량은 19.51%로 더 낮았다. 조추출유에서 탈색까지의 정제과정 중에서 유지의 지방산 조성은 거의 변화가 없었으며, 탈색유의 지방산 조성은 포화지방산이 18.97%, 단일불포화지방산이 33.02%, 다가불포화지방산이 48.03%로 나타났다. 탈색

Table 7. Changes in yield, acid value, peroxide value and optical density (OD) affected by different concentrations of clay acid

Contents of clay acid (%)	Yields (%)	Acid value (mg KOH/g)	Peroxide value (meq/kg)	OD (480 nm)
Deacidified oil	100±0.00 ^{a1)}	0.27±0.02 ^a	17.91±0.20 ^a	1.06
1	94.92±0.13 ^b	0.21±0.01 ^b	17.65±0.21 ^a	0.44
2	93.70±0.12 ^c	0.20±0.01 ^{bc}	15.80±0.05 ^b	0.24
3	93.57±0.14 ^c	0.20±0.01 ^{bc}	14.34±0.42 ^c	0.16
4	92.14±0.18 ^d	0.18±0.01 ^c	11.77±0.18 ^d	0.13
5	91.05±0.16 ^c	0.14±0.01 ^d	9.24±0.94 ^c	0.10

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters in the same column are significantly different (p<0.05).

Table 8. Color value as affected by concentration of clay acid

Contents of clay acid (%)	Color value		
	L	a	b
Deacidified oil	48.67±0.33 ^{e1)}	11.21±0.31 ^a	28.62±0.09 ^a
1	55.23±0.29 ^d	-2.08±0.09 ^b	24.98±0.10 ^b
2	58.85±0.20 ^c	-5.60±0.02 ^c	15.72±0.21 ^c
3	60.15±0.49 ^b	-5.85±0.06 ^c	9.69±0.23 ^d
4	61.99±0.23 ^a	-5.09±0.13 ^d	7.34±0.18 ^e
5	62.21±0.25 ^a	-4.29±0.16 ^c	5.92±0.11 ^f

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters in the same column are significantly different (p<0.05).

유의 주요 구성 지방산은 C16:1, C18:1n9c, C20:5n3 및 C22:6n3이었고, 특히 EPA가 전체 비율 중 24.3%로 가장 높았다. 한편, Kim 등(1997)은 탈색까지의 정제과정을 거친 오징어 내장유는 DHA가 20.8%, EPA가 10.5%라고 보고하였는데, 본 실험에서 정제한 갈고리흰오징어 내장유의 경우는 DHA보다 EPA의 함량이 더 높았다. EPA는 혈중 중성지방 및 콜레스테롤 저하, 혈소판 응집작용, 고지혈증, 동맥경화, 혈전증, 심장질환의 예방, 면역력 강화 등의 중요한 생리작용을 한다고 알려져 있다(Fernandes와 Venkatraman, 1993). 따라서 갈고리흰오징어 내장의 유지는 영양 및 생리활성 가능성이 우수할 것으로 판단되며, 향후 EPA가 강화된 제품으로 응용이 가능한 우수한 지질 소재라고 생각된다. 그러나, 일반적으로 어유에는 카드뮴 등 중금속 함량이 높아 주로 어분소재로 활용되고 있으며, 어분 제조 후 부산물로 생성되는 어유는 공업용 소재로 이용되고 있기 때문에 어유의 중금속 등을 효율적으로 제거할 수 있는 정제효율 향상 기술개발이 필요한 것으로 판단된다.

요 약

갈고리흰오징어 내장의 일반성분은 수분 42.21%, 조지방 46.74%, 조단백질 6.15%, 조회분 0.81%이었다. 내장의 지방산 조성은 다가불포화지방산이 44.29%, 단일불포화지방산이 35.25%, 포화지방산은 20.45%이었고 특히 EPA가 21.47%로 가장 많은 함량을 나타내었다. 조추출유의 구성지질은 중성지질 68.49%, 당지질 30.56%, 인지질 0.95%의 비율을 가지고 있었으며, astaxanthin의 함량은 14.99 mg/kg이었다. 조추출유를 효율적으로 이용하기 위해 정제공정인 탈검, 탈산 및 탈색 조건을 검토하였다. 탈검 공정에서는 유지 100 g에 대하여 8% citric acid 수용액 10 mL를 첨가하고, 80°C에서

Table 9. Comparison of fatty acid composition in viscera, raw oil and bleached oil (unit: %)

Fatty acid	Viscera	Raw oil	Bleached oil
C12:0	0.07±0.02 ^{b1)}	0.12±0.01 ^a	0.10±0.02 ^{ab}
C14:0	4.50±0.03 ^c	5.05±0.06 ^a	4.75±0.03 ^b
C15:0	0.26±0.02 ^a	0.28±0.02 ^a	0.27±0.03 ^a
C16:0	11.98±0.01 ^a	10.08±0.03 ^b	9.87±0.01 ^c
C17:0	0.17±0.01 ^a	0.18±0.01 ^a	0.19±0.01 ^a
C18:0	1.35±0.04 ^a	1.18±0.02 ^b	1.13±0.02 ^b
C20:0	0.23±0.02 ^a	0.17±0.02 ^b	0.17±0.01 ^b
C22:0	0.13±0.03 ^a	0.12±0.01 ^a	0.11±0.03 ^a
C23:0	1.76±0.05 ^b	2.32±0.02 ^a	2.38±0.02 ^a
Saturates	20.45±0.23 ^a	19.51±0.22 ^b	18.97±0.19 ^c
C14:1	0.29±0.05 ^b	0.49±0.01 ^a	0.45±0.02 ^a
C16:1	8.53±0.04 ^c	11.38±0.02 ^a	11.20±0.01 ^b
C18:1n9t	0.14±0.02 ^a	0.13±0.02 ^a	0.12±0.01 ^a
C18:1n9c	18.66±0.11 ^a	15.02±0.05 ^c	15.71±0.04 ^b
C20:1	4.92±0.07 ^a	3.57±0.03 ^c	3.88±0.03 ^b
C22:1n9	1.55±0.02 ^a	0.98±0.03 ^b	0.93±0.01 ^c
C24:1	1.16±0.03 ^a	0.70±0.02 ^b	0.72±0.02 ^b
Monoenes	35.25±0.34 ^a	32.27±0.18 ^c	33.02±0.15 ^b
C18:2n6c	2.13±0.05 ^b	2.44±0.03 ^a	2.36±0.04 ^a
C18:3n6	0.17±0.03 ^a	0.21±0.02 ^a	0.20±0.03 ^a
C18:3n3	1.45±0.04 ^a	1.38±0.01 ^b	1.36±0.03 ^b
C20:2	2.40±0.09 ^b	3.33±0.02 ^a	3.29±0.03 ^a
C20:3n6	0.36±0.02 ^a	0.30±0.02 ^b	0.32±0.01 ^b
C20:3n3	0.34±0.01 ^a	0.25±0.01 ^c	0.29±0.02 ^b
C22:2	0.91±0.03 ^a	0.90±0.04 ^a	0.91±0.03 ^a
C20:5n3	21.47±0.07 ^c	24.53±0.03 ^a	24.30±0.05 ^b
C22:6n3	15.07±0.04 ^a	14.89±0.02 ^c	15.00±0.03 ^b
Polyenes	44.30±0.38 ^b	48.23±0.20 ^a	48.03±0.27 ^a

¹⁾Values are mean±SD (n=3). Means with the different letters within a row are significantly different (p<0.05).

20분 처리하였을 때 인의 함량이 58.02 ppm으로 감소하였다. 탈산 공정에서는 20% NaOH 수용액을 유지 중량 대비 5% 첨가하여 80°C에서 20분 처리하였을 때 산가가 0.27 mg KOH/g까지 감소하였다. 탈색 공정에서는 탈산유의 중량 대

비 산성백토를 5% 첨가하고 감압하에서 100℃, 20분 처리하였을 때 산가는 0.14 mg KOH/g으로, 과산화물가는 9.78 meq/kg으로 감소하였고, 색도는 L값이 62.21, a값이 -4.29, b값은 5.92이었다. 또한, 이 때의 지방산 조성은 다가불포화 지방산이 48.03%, 단일불포화지방산이 33.02%, 포화지방산이 18.97%이었고, EPA가 24.30%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 따라서 정제과정을 거친 갈고리흰오징어 내장 유지는 기능성 식품소재로서의 가능성이 있으며, 이를 사용함으로써 영양성분이 강화된 식품제조가 가능할 것으로 기대되었다.

감사의 글

본 연구는 국립수산물과학원(R2020054)의 지원에 의해 운영되었습니다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Ji-in Park <https://orcid.org/0000-0001-9662-7761>
Mi-Soon Jang <https://orcid.org/0000-0001-7514-3725>

References

- Anthony PB. AOCS Lipid Library. The American Oil Chemists' Society, Illinois, USA. <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/marine-oils>. (accessed May 2020)
- AOAC. Official Method of Analysis. 15th ed, Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, USA, p 69-90 (1995)
- Baek SH, Lim MS, Kim DH. Studies on the physico-chemical properties in processing of accelerated low salt-fermented anchovy by adding koji. *Korean J Food Nutr*, 9, 385-391 (1996)
- Folch J, Lees M, Stanley GHS. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *J Biol Chem*, 226, 497-509 (1957)
- Ferdosh S, Sarker ZI, Norulaini N, Oliveira A, Yunus K, Chowdury AJ, Akanda J, Omar M. Quality of tuna fish oils extracted from processing the by-products of three species of neritic tuna using supercritical carbon dioxide. *J Food Process Preserv*, 39, 432-441 (2015)
- Fernandes G, Venkatraman JT. Role of ω -3 fatty acids in health and disease. *Nutr Res*, 13, S19-S45 (1993)
- Guerin M, Huntley ME, Olaizola M. *Haematococcus astaxanthin*: Applications for human health and nutrition. *Trends Biotechnol*, 21, 210-216 (2003)
- Kang HI, Ohshima T, Koizumi C, Kim DY, Lee EH. Studies on the refining and utilization of filefish viscera oil: 1. The refining of filefish viscera oil. *J Korean Soc Food Nutr*, 21, 175-180 (1992)
- Kim CJ, Ahn BH, Hwang SY, Shin HK. Effects of process conditions on sardine oil during bleaching and deodorization. *Korean J Food Sci Technol*, 19, 420-425 (1987)
- Kim EM, Jo JH, Oh SW, Kim YM. Characteristics of squid viscera oil. *J Korean Fish Soc*, 30, 595-600 (1997)
- Kim JS, Ha JH, Lee EH. Refining of squid viscera oil. *Agric Chem Biotechnol*, 40, 294-300 (1997)
- Kim KS, Bae TJ. Deodorization of fish oil using adsorption method. *Korean J Life Sci*, 13, 365-373 (2003)
- Kim CH, Jang HU, Seo SJ. A composition for anti-obesity comprising an extract of starfish. KR Patent No. 10-2011-0020114 (2011)
- Kim JW, Jeong YS, Gil NY, Lee ES, Lee YH, Jang YS, Lee KT, Hong ST. Extractions of surface-active substances from defatted rapeseed meal (*Brassica napus* L.) by supercritical carbon dioxide. *Korean J Food Nutr*, 26, 831-840 (2013)
- Kim SH, Shin JY, Kim HJ, Kim JH, Yang JY. Purification and characterization of fish oil obtained from hydrolysates of mackerel (*Scomber japonicus*) by-products. *J Life Sci*, 26, 1049-1055 (2016)
- Lee KH, Jeong IH, Suh JS, Jung WJ, Kim CG. Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes: 1. Lipid composition and seasonal variation in fatty acid composition of body oil and lipids from different sections of sardine and mackerel. *Bull Korean Fish Soc*, 19, 423-435 (1986)
- Lee KH, Jeong IH, Suh JS, Jung WJ, Ryuk JH. Utilization of polyunsaturated lipids in red muscled fishes: 3. The conditions of refining, decoloring, and deodorization for processing of refined sardine oil. *Bull Korean Fish Soc*, 21, 225-231 (1988)
- Lee DS, Cho HA, Yoon NY, Kim YK, Lim CW, Shim KB. Biochemical composition of muscle from Tanaka's eelpout *Lycodes tanakae*, magistrate armhook squid

- Berryteuthis magister*, and ocean sunfish *Mola mola*, caught in the east sea, Korea. *Fish Aquat Sci*, 15, 99-105 (2012)
- Lee JS, Jo JH, Kim DY, Hwang KH. Strategies for Eco-friendly Utilization and Industrialization of Fishery By-products. Report of Korea Maritime Institute. p 191-197 (2013)
- Ministry of Food and Drug Safety. Manual of Analysis Method for Health Functional Food [document file]. The MFDS Notification, Osong, Korea, p 346-351 (2012)
- Ministry of Food and Drug Safety. Korean Food Standards codex. The MFDS Notification, Osong, Korea, p 123-130 (2019)
- Moon SK. Studies on the lipid components in sweetfish from Korea: 1. Comparison of the contents of total lipid components. *Bull Korean Fish Soc*, 26, 235-240 (1993)
- Palozza P, Krinsky NI. Astaxanthin and canthaxanthin are potent antioxidants in a membrane model. *Arch Biochem Biophys*, 297, 291-295 (1992)
- Park BJ, Baek SO, Song YS, Seo YW. Antioxidant and nitric oxide inhibitory activities of pigments from *Chionoecetes japonicas* rathbun. *Korean Soc Biotechnol Bioeng J*, 29, 343-352 (2014)
- Soldo B, Simat V, Vlahovic J, Skroza D, Ljubenkovic I, Mekinac IG. High quality oil extracted from sardine by-products as an alternative to whole sardines: Production and refining. *Eur J Lipid Sci Technol*, 121, 1800513 (2019)
- Yu ES. Purification and characterization of functional oil from skate (*Okamejei kenojei*) liver. MS Thesis, Pukyong National University, Korea, p 1-3 (2018)