

오징어 내장유의 정제

김진수* · 하진환¹ · 이응호²

경상대학교 수산가공학과, ¹제주대학교 식품공학과, ²부경대학교 식품공학과

초록 : 수산가공 부산물을 식용자원으로 이용하기 위한 일련의 연구로서 오징어 내장유의 정제조건에 대하여 검토하였다. 오징어 내장유 100 ml에 대하여 인산 3 ml를 첨가하고 60°C에서 30분간 교반하여 탈검한 다음 이것에 20% 수산화나트륨을 0.6% 과잉첨가한 후 탈산처리 하는 것이 효과적이었다. 탈산유에 대하여 10%에 해당하는 활성백토를 가한 후 감압하에 100°C에서 20분간 탈색처리한 후 압력을 4torr 이하의 감압하에서 수증기증류법으로 180°C에서 60분간 처리한 오징어 내장유가 물리, 화학적 성상이 가장 우수하였다. 정제유의 산값, 과산화물값 및 색도는 각각 0.20, 0.8 meq/kg 및 0.019이었다. 정제유의 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율은 1.28이었고, 주요 구성 지방산은 16 : 0, 18 : 1n-9, 20 : 5n-3 및 22 : 6n-3 등으로 기능성이 우수하였다.(1997년 3월 24일 접수, 1997년 5월 22일 수리)

서 론

근년 고도의 경제성장으로 식생활의 패턴도 변화하여 서구화 됨으로 인해 축육식품과 같은 고지방질 식품을 섭취하는 빈도가 높아져 과거에 주로 발병하던 전염병이나 기생충에 의한 질환보다는 심근경색, 뇌혈전과 동맥경화성 질환에 의한 사망율이 점차 늘어나는 추세에 있다.¹⁾ 이러한 일면에서 수산부산물에 다량 함유되어 있는 EPA 및 DHA 등과 같은 고도불포화지방산은 생체 내에서 prostaglandin으로 전환되어 심근경색, 뇌혈전 등을 예방할 뿐 만이 아니라 학습능력 향상, 제암작용 및 시력저하 억제 등과 같은 생리작용이 있어 상당히 주목을 받고 있는 기능성 성분 중의 하나이다.²⁻⁴⁾ 하지만 수산가공중 연간 약 15만톤이나 발생하는 부산물은 이러한 기능성 성분이 다량 함유되어 있음에도 불구하고 일부 만이 사료 등으로 이용되고 나머지의 대부분은 폐기되고 있는 실정이다.⁵⁾ 한편 저자 등은 전보⁶⁾에서 수산부산물을 식용자원으로 효율적으로 이용하기 위한 일련의 연구로 수산부산물의 특성을 조사한 결과 뉴질랜드산 오징어 내장에 다량의 지질이 존재하고, 이를 구성하는 지방산은 성인병 예방 효과가 있는 고도불포화지방산의 조성비가 높다는 결과를 얻은 바 있다. 한편, 고도불포화지방산을 이용하기 위하여 추출한 조유는 불순물과 함께 상당량의 인지질, 유리지방산, 색소 및 취기성분을 함유하고 있어 이것들을 적절히 제거하지 않는 경우 식용으로서 뿐 만이 아니라 공업용으로도 조차 사용하기 곤란하여 이들을 효율적으로 이용하고자 하는 경우 반드시 이들 성분을 제거하기 위한 정제공정은 거쳐야 한다. 정제공정중 제거하여야 하는 성분 중 제거하지 못하고 잔존하는 경우 인지질은 에멀전 생성에 의한 중성지질 감소, 이색 및 이취가 우려되고, 유리지방산은 수열저하 및 다음공정에서의 효과

저하, 색소는 착색으로 인한 기호도 저하 및 유취성분은 어취의 발생이 우려된다. 이러한 이유로 인하여 유지를 추출하여 효율적으로 이용하기 위하여는 반드시 유지의 특성 및 사용 목적에 따라 적절한 조건의 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취공정을 거쳐야 한다. 본 연구에서는 DHA 등과 같은 고도 불포화지방산을 다량 함유하고 있는 오징어 가공 부산물인 내장유를 식용 자원으로서 효율적으로 이용하기 위하여 정제조건에 대하여 살펴보고, 아울러 정제유의 특성에 대하여도 검토하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 시료유는 전보⁶⁾의 뉴질랜드산 오징어 (*Nototodarus sloani sloani*, 전장 : 64~76 cm, 체장 : 520~660 g) 내장에 물(43%, w/v)을 가하고, 가열(100°C, 2시간)하여 추출하였고, 이를 정치 및 원심분리하여 오징어 내장 조유를 얻었다. 오징어 내장조유는 냉동실(-25°C)에 보관하여 두고 실험에 사용하였다.

오징어 내장유의 정제 및 농축

가온(60°C)한 오징어 내장조유에 인산의 농도가 0~0.5%가 되도록 가한 후 질소를 주입하면서 교반(30분) 및 정치(20분)하였다. 이어서 침전물을 제거하고 온수(80°C)로 수세한 다음 원심분리하여 탈검유를 얻었다. 탈검유를 일정한 온도(50~90°C)로 가온한 후 일정농도(12~24%) 및 과잉량(0~1.0%)의 수산화나트륨을 가하고 일정시간(5~20분)동안 교반하였다. 그리고 정치(20분) 및 원심분리(2,000×g, 20분)한 후 온수(80°C)로 수세하고 이어서 탈수하여 탈산유를 얻었다. 탈산유에 대하여 일정량(2.0~12.0%)의 활성백

찾는말 : seafood processing by-products, squid viscera oil, refining condition

*연락처

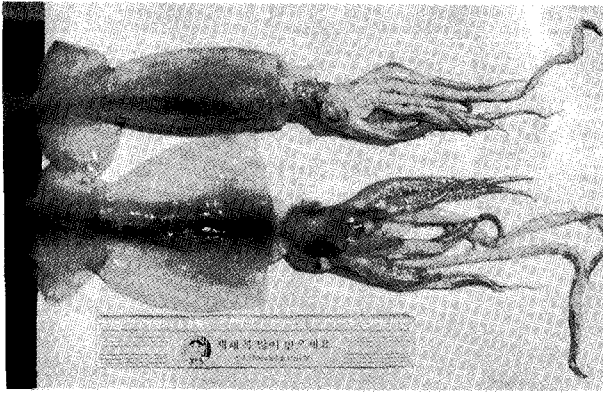


Fig. 1. Photograph of newzealand squid.

토를 가한 후 감압하에서 가열처리(95°C, 20분)하고 감압하에서 과하여 탈색유를 얻었다. 탈색유를 4torr 이하의 감압하에서 가열처리(160~180°C, 60분)하여 수증기증류법으로 탈취유 즉 정제유를 얻었다. 한편, 농축유는 일정농도(0~3%)의 수분이 함유된 아세톤을 탈취유에 대하여 7배량으로 가한 후 냉동고(-25°C)에서 정지(12시간) 및 여과한 다음 감압농축하고 이어서 탈취(180°C, 60분)하여 제조하였다.

인함량 및 색도의 측정

인함량은 Bartlett의 방법¹¹⁾에 따라 측정하였다. 일정량의 지질을 10N 황산으로 가수분해시킨 다음 5% ammonium molybdate, Fiske-Subba-Raw 시약 및 물을 각각 가하고 가열(100°C, 15분)하였다. 이어서 이를 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 흡광도(830 nm)를 측정 후 인산칼륨을 이용한 표준곡선으로부터 구하였다. 색도는 이 등의 방법¹²⁾에 따라 n-hexane을 용매로 한 2% 용액으로 만들어 분광광도계(Shimadzu UV-140-02)로 측정된 흡광도(469 nm)로 하였다.

산값, 과산화물값 및 지방산조성의 측정

산값은 N/10 KOH/메탄올 용액을 사용하는 基準油脂分析試驗法¹³⁾에 따라 측정하였고, 과산화물값은 포화 요오드화칼륨 용액을 사용하는 AOAC법¹²⁾에 따라 측정하였다. 지방산조성의 분석을 위한 시료는 1.0N 알코올성 KOH 용액으로 검화한 다음 14% BF₃-methanol(3 ml)을 가하고 환류 가열하여 지방산 메틸에스테르화 하여 조제하였고, 이를 capillary column(Supelcowax-10 fused silica wall-coated open tubular column, 30 m×0.25 mm i.d., Supelco Japan Ltd., Tokyo)을 장착한 GLC(Shimadzu 14A, carrier gas; He, detector; FID)로 분석하였다. 지방산의 동정은 표준 지방산(Applied Science Lab. Co.)과의 retention time을 비교하여 동정하였다.

수율 및 관능검사

수율은 정제과정 중에 투입된 오징어 내장유의 부피에 대하여 각 정제공정을 거친 오징어 내장유 부피의 상대비율(%)로 하였다. 관능검사는 오징어 내장유를 색조 및 냄새

새에 대하여 5단계 평점법으로 평가한 후 분산분석법¹⁴⁾으로 제품간의 유의차 검정을 실시하였다.

결과 및 고찰

오징어 내장유의 정제 및 농축

일반적으로 수산동물의 조직으로부터 채유한 원유에는 불용성 불순물, 수분, 인지질 등이 콜로이드상으로 혼재하여 있고, 이들을 적절히 제거하지 않는 경우 탈산공정에서 검화물 등이 분리되지 않아 정제효율 및 정제유의 품질을 저하시킨다.¹⁵⁾ 인산의 첨가량에 따른 탈검효과를 잔존 인함량, 색도 및 수율의 변화로 살펴 본 결과는 Table 1과 같다. 인함량은 원유 100 ml에 대하여 첨가하는 인산량이 0.3 ml로 될 때까지는 인산량이 증가할수록 감소하여 탈검효과가 있었으나, 첨가량을 그 이상으로 하는 경우 거의 차이가 없어 탈검효과가 없었다. 색도의 경우도 인함량의 경우와 같이 색도가 0.414인 원유 100 ml에 대하여 첨가하는 인산량이 0.3 ml로 될 때까지는 인산량이 증가할수록 점차 개선되었으나 인산을 그 이상의 농도로 첨가한 경우 색도는 오히려 증가하였다. 탈검유의 수율은 원유 100 ml에 대하여 첨가하는 인산량이 0.2 ml로 될 때까지는 인산량이 증가할수록 점차 감소하여 0.2 ml를 첨가한 경우 68.9%이었고, 그 이상의 첨가량에서는 거의 차이가 없었다. 본 실험에서 검토한 탈검처리 오징어 내장조유의 수율은 67~72% 범위로 탈검처리 대두유의 일반적인 수율인 95%¹⁶⁾에 비하여 상당히 낮았는데, 이는 전보¹⁰⁾에서 언급한 바와 같이 오징어 내장조유의 경우 유리지방산 외에도, 유화력이 상당히 강한 모노글리세리드 및 디글리세리드의 함량이 높아 수세 및 분리 중에 트리글리세리드와 함께 제거되었기 때문이라 생각되었다.¹⁷⁾ 이상의 인산첨가량에 따른 잔존 인함량, 색도 및 수율의 결과로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈검을 위해 첨가하는 인산량은 원유 100 ml에 대하여 0.3 ml가 적절하다고 판단되었고, 이렇게 처리한 탈검 오징어 내장유의 인함량, 색도 및 수율은 각각 192.1 ppm, 0.320 및 68.0%이었다.

유리지방산은 지질산화를 촉진할 뿐 만이 아니라, 이를 다량 함유하고 있는 유지를 식용하는 경우 설사 등을 유발한다.¹⁸⁾ 탈검 오징어 내장유는 산값이 42.1로 다량의 유리지방산이 함유되어 있어 알칼리처리에 의해 유리지방산을 유지에 난용인 검화물로 형성시켜 분리, 제거하는 공정이 필요

Table 1. Effect of adding volumes of phosphoric acid on residual phosphorus contents, chromaticity and yields in the degummed-washed viscera oil of newzealand squid

Adding volumes (ml/100 ml oil)	Phosphorus (ppm)	Chromaticity (OD at 469 nm)	Yields(%)
Raw oil	495.9	0.414	100.0
0.1	350.1	0.379	71.5
0.2	239.4	0.339	68.9
0.3	192.1	0.320	68.0
0.4	194.7	0.336	67.4
0.5	192.6	0.382	67.0

Table 2. Effect of deacidification condition on acid value(AV),peroxide value(POV), chromaticity and yields in acidificated viscera oil of newzea squid

	AV	POV (meq/kg)	Chromaticity (OD at 469 nm)	Yields (%)	
Degummed oil	42.1	14.3	0.336	100.0	
Condition:excessiveness-0%, temperature-60°C, time-20 min					
Sodium hydroxide concentration(%)	12	0.18	7.9	0.147	48.5
	14	0.20	8.2	0.137	53.6
	16	0.20	8.6	0.129	55.3
	18	0.20	8.3	0.120	57.3
	20	0.18	8.7	0.121	59.5
	22	0.20	8.0	0.129	56.3
	24	0.20	8.3	0.135	54.6
Condition:concentration-20%, temperature-60°C, time-20 min					
Excessiveness amount(%)	0	0.18	8.7	0.121	59.5
	0.2	0.20	9.2	0.108	59.9
	0.4	0.20	9.2	0.103	60.8
	0.6	0.18	9.2	0.096	62.1
	0.8	0.21	7.0	0.101	61.0
	1.0	0.18	6.5	0.105	59.0
Condition:concentration-20%, excessiveness-0.6%, time-20 min					
Temperature(°C)	50	0.20	10.0	0.100	58.5
	60	0.18	9.2	0.096	62.1
	70	0.18	9.2	0.098	63.1
	80	0.18	8.8	0.099	65.0
	90	0.18	6.0	0.110	65.8
Condition:concentration-20%, excessiveness-0.6%, temperature-60°C					
Time(min)	5	0.20	11.2	0.107	67.2
	10	0.18	11.2	0.097	68.0
	15	0.18	9.7	0.097	66.9
	20	0.18	8.8	0.099	65.0

요하다. 수산화나트륨용액의 농도, 과잉량, 반응온도 및 반응시간에 따른 오징어 내장유의 산값, 과산화물값, 색도 및 수율의 변화는 Table 2와 같다. 수산화나트륨의 농도를 달리하여 탈산처리(60°C, 20분)한 오징어 내장유의 산값 및 과산화물값은 각각 0.18~0.20범위 및 7.9~8.7 meq/kg범위로 탈검유의 산값 및 과산화물값인 42.1 및 14.3 meq/kg에 비하여 상당히 감소하여 알칼리처리에 의해 대부분의 유리지방산은 제거되었다고 판단되었다. 그러나 수산화나트륨의 농도 차이에 의한 산값 및 과산화물값의 차이는 없었다. 색도의 경우 수산화나트륨 농도가 증가할수록 개선되어 농도 18~20%에서 약 0.120으로 상당히 낮았으나, 그 이상의 농도에서는 점차 증가하였다. 수율도 색도의 경우와 유사하게 수산화나트륨 농도가 증가할수록 증가하여 농도 20%에서 59.5%로 가장 높았고, 그 이상의 농도로 처리한 경우는 오히려 저하하였다. 이상의 알칼리 농도에 따른 산값, 과산화물값, 색도 및 수율의 결과로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈산을 위한 수산화나트륨의 적정농도는 20%로 판단되었다. 한편, 이 등^{9,19)}은 탈산을 위한 수산화나트륨의 적정농도가 정어리유(산값: 27.1)의 경우 0.08~0.12%, 말취치 내장유(산값: 20.2)의 경우 0.16%로 보고하여 본 실험의 결과보다 처리농도가 낮았는데, 이는 일반적으로 유리지방산의 조성비가 높을수록 고농도의 수산화나트륨으로 탈산하는

것이 효과적이기 때문이라 생각되었다.¹⁸⁾ 탈산을 위한 수산화나트륨의 처리량은 실제로 탈검유에 함유되어 있는 착색 성분, 금속염 및 미량의 유용성 인지질 등으로 인해 유리지방산 함량에 기초로 한 이론치보다 약간의 과잉량을 사용하여야 한다.¹⁵⁾ 20% 수산화나트륨용액으로 과잉량을 달리 첨가하여 탈산처리(60°C, 20분)한 오징어 내장유의 산값 및 과산화물값은 거의 차이가 없었으나, 색도 및 수율은 0.6% 과잉 첨가한 경우가 각각 0.096 및 62.1%로 가장 낮거나 높았고, 그 이상 또는 그 이하의 과잉량을 첨가하는 경우에는 각각 증가하거나 감소하였다. 이상의 알칼리 과잉량 처리에 따른 산값, 과산화물값, 색도 및 수율의 결과로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈산을 위한 수산화나트륨의 적정 과잉량은 0.6%로 판단되었다. 20% 수산화나트륨용액을 0.6% 과잉 첨가하고 온도를 달리하여 탈산처리(20분)한 오징어 내장유의 산값, 과산화물값 및 색도는 온도에 의한 영향이 거의 없었으나, 수율은 80°C까지는 약간씩 증가하여 80°C에서 65.0%이었고, 그 이상의 온도에서는 거의 차이가 없었다. 이러한 결과로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈산을 위한 처리온도는 80°C가 적절하리라 판단되었다. 20% 수산화나트륨용액을 0.6% 과잉 첨가하여 시간을 달리하여 탈산처리(80°C)한 오징어 내장유의 산값은 처리시간에 관계없이 거의 일정하였고, 과산화물값 및 수율은 10분까지는 거의 변화가 없었으나 그 이상의 시간으로 처리하는 경우 이들의 값은 감소하였다. 색도의 경우는 10분까지는 약간 개선효과가 있었으나 그 이상의 시간으로 처리하는 경우 거의 차이가 없었다. 이상의 결과들로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈산은 20% 수산화나트륨을 0.6% 과잉 첨가하여 80°C에서 10분간 처리하는 것이 가장 적절하였다.

탈산유 중에는 천연색소, 검화물 및 금속화합물 등이 잔류하고 있어 색이 진하면서 정제 및 저장 중 유지의 품질저하를 야기하기도 하여 일반적으로 탈산공정이 끝나면 흡착제를 이용하여 탈색공정을 실시한다.¹⁵⁾ 활성백토량을 달리하여 탈색처리(100°C, 20분)한 오징어 내장유의 탈색효과는 Table 3과 같다. 활성백토량의 증가에 따른 탈색 오징어 내장유의 과산화물값은 차이가 없었고, 수율의 경우 중성지질이 활성백토에 혼입되어 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 색도의 경우 서서히 감소하여 10%로 가한 경우

Table 3. Effect of activated clay amount on peroxide value (POV), chromaticity, yields and sensory evaluation of color in the bleached viscera oil of newzea squid

	POV(meq/kg)	Chromaticity (OD at 469 nm)	Yields(%)	Sensory evaluation ¹⁾
2%	3.5	0.073	67.3	1.4 ^{bd}
4%	3.0	0.052	66.7	1.8 ^{bd}
6%	3.4	0.040	66.5	2.6 ^{bde}
8%	2.9	0.030	65.6	3.3 ^{bc}
10%	3.6	0.018	65.2	4.5 ^a
12%	2.9	0.024	64.7	4.6 ^a

¹⁾Five scale: 5, similar to color of edible oil on the market; 1, similar to color of crude viscera oil. The same letters indicate insignificant difference at the 5% level using Duncan's multiple range test.

Table 4. Effect of volumes of adding water on fatty acid composition and yields of newzealand squid viscera oil fractionated with acetone at low temperature

	Bleached oil	Volumes of adding water (ml/100 ml acetone)			
		0	1	2	3
14:0	3.9	3.9	3.8	3.7	3.8
15:0iso	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
15:0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
16:0iso	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
16:0	20.2	19.0	17.9	17.0	15.0
17:0iso	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
17:0	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
18:0	1.9	3.0	2.1	2.0	1.9
Saturates	27.5	27.6	25.6	24.5	22.4
16:1n-7	5.2	5.0	5.7	5.5	5.4
16:1n-5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1
18:1n-9	14.0	13.5	12.6	12.6	11.5
18:1n-7	4.2	3.3	3.7	3.5	3.9
18:1n-5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.3
20:1n-11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
20:1n-9	6.0	4.8	5.0	4.7	5.2
20:1n-7	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4
22:1n-9	4.6	4.7	3.9	3.5	3.8
22:1n-7	trace	0.1	trace	0.1	0.1
24:1n-9	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5
Monoenes	36.0	33.1	32.6	31.7	31.3
16:2n-4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
16:3n-4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
16:4n-3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
18:2n-6	0.9	0.6	0.5	0.7	0.6
18:2n-4	0.1	0.1	0.1	trace	0.1
18:3n-3	0.6	0.4	0.3	0.5	0.4
18:4n-3	0.8	0.9	0.8	0.6	0.9
20:2n-9	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
20:2n-6	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
20:3n-3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2
20:4n-6	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0
20:4n-3	0.6	0.3	0.6	0.4	0.4
20:5n-3	10.6	11.7	13.5	14.6	15.3
22:4n-6	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2
22:5n-6	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
22:5n-3	0.3	0.5	0.6	0.5	0.6
22:6n-3	20.0	21.7	22.9	24.0	25.5
Polyenes	36.5	39.3	41.8	43.8	46.3
Yields(%)	100.0	44.3	40.4	45.9	33.6

0.018로 최저값을 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 약간 증가하였다. 색조에 대한 관능검사의 경우 활성백토의 첨가량이 증가할수록 좋은 평점을 받았고, 활성백토를 10%와 12%로 각기 달리 첨가하여 탈색한 오징어 내장유 간에는 거의 차이가 없었다.

이상의 결과로 미루어 보아 오징어 내장유의 탈색은 활성백토를 10%로 첨가하여 감압하에서 처리(100°C, 20분)하는 것이 가장 적절하였다.

탈색 오징어 내장유를 구성하는 지방산 중 고도불포화지방산의 조성비를 높이기 위하여 소량의 물을 첨가한 아세

Table 5. Effect of deodorizing temperature on peroxide value(POV), sensory evaluation of odor and fatty acid composition in the deodorized viscera oil of newzealand squid

	Bleached	160°C	180°C	200°C
POV (meq/kg)	3.6	0.8	0.8	0.8
Sensory evaluation ¹⁾	1.4 ^{bd}	3.4 ^{bc}	5.0 ^a	4.9 ^a
14:0	3.8	4.2	4.1	3.6
15:0iso	0.1	0.1	0.2	0.2
15:0	0.5	0.8	0.5	0.8
16:0iso	0.1	0.1	0.2	0.3
16:0	18.9	19.8	19.1	20.1
17:0iso	0.2	0.1	0.2	0.2
17:0	0.8	0.8	0.9	1.2
18:0	2.8	2.6	2.8	2.8
Saturates	27.2	29.5	28.0	29.2
16:1n-7	5.0	5.2	5.5	5.6
16:1n-5	0.3	0.3	0.3	0.3
18:1n-9	14.4	14.7	14.6	15.2
18:1n-7	3.7	3.8	3.9	3.9
18:1n-5	0.6	0.8	0.6	0.6
20:1n-11	0.2	0.3	ND	0.2
20:1n-9	5.5	5.2	5.7	6.0
20:1n-7	0.6	0.4	0.5	0.5
22:1n-9	4.3	4.0	4.8	3.9
22:1n-7	trace	trace	trace	trace
24:1n-9	0.4	0.4	0.4	0.6
Monoenes	35.0	35.1	36.3	36.8
16:2n-4	0.5	0.4	0.3	0.2
16:3n-4	0.3	0.3	0.1	0.1
16:4n-3	trace	0.2	0.2	0.1
18:2n-6	1.0	0.7	0.7	0.6
18:2n-4	0.2	0.2	0.1	0.1
18:3n-3	0.8	0.7	0.5	0.8
18:4n-3	0.9	0.8	0.8	1.1
20:2n-9	0.1	0.2	0.1	0.2
20:2n-6	0.3	0.2	0.1	0.2
20:3n-3	0.1	0.2	0.2	0.1
20:4n-6	1.0	1.1	0.9	0.7
20:4n-3	0.4	0.3	0.3	0.2
20:5n-3	10.5	10.2	10.3	9.9
22:4n-6	0.1	0.1	0.2	0.2
22:5n-6	0.2	0.2	0.3	trace
22:5n-3	0.6	0.5	0.4	0.3
22:6n-3	20.8	20.1	20.1	19.2
Polyenes	37.8	36.4	35.7	34.0

¹⁾Five scale: 5, very good; 3, fair; 1, very poor. The same letters indicate insignificant difference at the 5% level using Duncan's multiple range test.

톤으로 저온(-25°C)에서 분리시킨 결과는 Table 4와 같다. 탈색유의 경우 20:5n-3 및 22:6을 주로 하는 폴리엔산의 조성비가 가장 높았고, 다음으로 18:1n-9을 주로 하는 모노엔산 및 16:0를 주로 하는 포화산의 순이었다. 아세톤으로 저온에서 분리한 오징어 내장유의 경우도 이러한 경향이었고, 포화산에 대한 폴리엔산의 상대비율은 물의 첨가량이 많은 내장유일수록 높아 고도불포화지방산의 농축효과가 좋았다. 탈색유에 대한 농축유의 수율은 순수 아세톤으

로 분리한 내장유가 44.3%였고, 농축효과를 높이기 위하여 물의 첨가량을 높일수록 수율은 감소하여 아세톤 100 ml에 대하여 3 ml의 물을 첨가한 농축유의 경우 33.6%에 불과하였다. 탈색 오징어 내장유를 아세톤으로 저온 분리함으로써 다소의 고도불포화지방산을 농축할 수는 있었으나 수율이 상당히 낮아 경제적인 면까지 고려한다면 산업적으로 응용하기는 곤란하다고 판단되었다.

일반적으로 오징어 내장유의 경우 탈검, 탈산 및 탈색공정을 거쳐 그 특유의 불쾌한 냄새와 맛을 가지는데, 이는 주로 불포화탄화수소, 저급지방산 및 카르보닐 화합물 등에 의한 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 탈색 오징어 내장유의 불쾌한 냄새 및 맛의 개선을 위하여 온도를 달리하여 수증기 증류법으로 오징어 내장유를 탈취한 결과는 Table 5와 같다. 과산화물값은 탈색 오징어 내장유가 3.6 meq/kg으로 상당히 미미하였고, 또한 고온의 탈취 온도(160~200°C)로 인해 탈취 오징어 내장유의 경우 거의 흔적량에 불과하여 과산화물값에 의한 적정 탈취온도를 구명하기는 어려울 것으로 판단되었다. 관능검사의 경우 탈취공정에 의해 이취에 대한 개선효과가 인정되었으나 160°C에서 탈취처리한 경우 약간의 이취를 느낄 수 있었고, 그 이상의 온도 즉 180°C 이상으로 탈취처리한 경우 거의 이취를 느낄 수 없었다. 탈취온도에 의한 지방산조성은 미미한 정도에서 20:5n-3 및 22:6n-3을 주로 하는 폴리엔산의 경우 감소하였고, 18:1n-9를 주로 하는 모노엔산 및 16:0를 주로 하는 포화산의 경우 증가하였다. 탈취온도에 의한 지방산조성의 변화는 온도가 낮을수록 적었다. 이상의 결과로 미루어 보아 뉴질랜드산 오징어 내장유의 탈취를 위한 적절한 온도는 180°C로 판단되었다.

이상에서 검토한 오징어 내장유의 정제 조건을 간략히 나타내면 다음과 같다. 가온(60°C)한 오징어 내장유에 인산의 농도가 0.3%가 되도록 가한 후 질소를 주입하면서 교반(30분) 및 정지(20분)하였다. 이어서 침전물을 제거하고 온수(80°C)로 수세한 다음 원심분리하여 탈검유를 얻었다. 탈검유를 질소를 주입하면서 가온(80°C)한 후 20% 수산화나트륨을 0.6% 과잉 첨가하고 교반(10분)하였다. 그리고 정지(20분) 및 원심분리(2,000×g, 20분)한 후 온수(80°C)로 수세하고 이어서 탈수하여 탈산유를 얻었다. 탈산유에 대하여 10%에 해당하는 활성백토를 가한 후 감압하에서 가열처

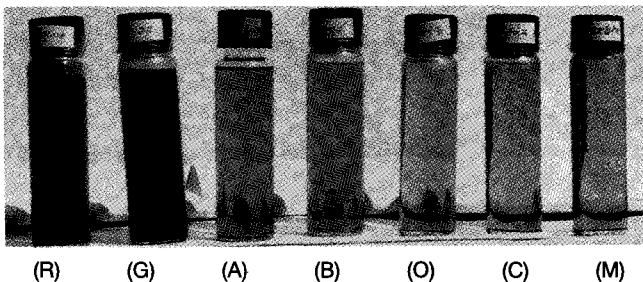


Fig. 2. Photograph of viscera oil of newzealand squid during refining process. (R) raw oil, (G) degummed oil, (A) deacidified oil, (B) bleached oil, (O) deodorized oil, (C) concentrated oil, (M) oil from skipjack orbital tissue on the market.

Table 6. Chemical properties of the refined viscera oil of newzealand squid

	Raw oil	Refined oil
Acid value	44.2	0.20
Peroxide value (meq/kg)	15.8	0.8
Chromaticity (OD at 469 nm)	0.414	0.019
Fatty acid composition (%)		
14:0	3.6	4.1
15:0	0.1	0.2
15:1	0.4	0.5
16:0	0.1	0.2
16:1	18.3	19.1
17:0	0.1	0.2
17:1	0.5	0.9
18:0	2.6	2.8
18:1	25.6	28.0
Saturates		
16:1n-7	5.5	5.5
16:1n-5	0.3	0.3
18:1n-9	14.3	14.6
18:1n-7	3.6	3.9
18:1n-5	0.4	0.6
20:1n-11	0.2	ND
20:1n-9	6.2	5.7
20:1n-7	0.4	0.5
22:1n-9	4.7	4.8
22:1n-7	0.1	trace
24:1n-9	0.5	0.4
Monoenes	36.2	36.3
16:2n-4	0.4	0.3
16:3n-4	0.3	0.1
16:4n-3	0.1	0.2
18:2n-6	1.2	0.7
18:2n-4	0.1	0.1
18:3n-3	0.6	0.5
18:4n-3	1.0	0.8
20:2n-9	0.3	0.1
20:2n-6	0.1	0.1
20:3n-3	0.2	0.2
20:4n-6	1.0	0.9
20:4n-3	0.5	0.3
20:5n-3	10.4	10.3
22:4n-6	0.1	0.2
22:5n-6	0.3	0.3
22:5n-3	0.6	0.4
22:6n-3	21.1	20.1
Polyenes	38.2	35.7

리(100°C, 20분)하고 감압여과하여 탈색유를 얻었다. 탈색유를 4torr이하의 감압하에서 가열처리(180°C, 60분)하여 수증기증류법으로 탈취유를 얻었다. 이상의 조건으로 탈검, 탈산, 탈색, 저온에서 고도불포화 지방산 분리 농축 및 탈취한 뉴질랜드산 오징어 내장유의 사진은 Fig. 2와 같다.

정제 오징어 내장유의 특성

뉴질랜드산 오징어 내장으로부터 추출한 원유 및 탈검, 탈산, 탈색 및 탈취공정을 거친 정제유의 산값, 과산화물값, 색도 및 지방산조성을 비교하여 나타난 결과는 Table 6과 같다. 산값은 원유가 44.2에 달하였으나 알칼리처리 등으로

대부분의 유리지방산이 제거되어 0.20으로 낮아졌고, 과산화물값은 원유가 15.8 meq/kg이었으나 고온에서 탈취를 하는 등의 공정에 의해 과산화물이 분해되어 흔적량 정도만이 검출되었고, 색도의 경우도 원유는 0.414이었으나 탈색 공정에 의해 거의 투명화되어 정제유는 0.019이었다. 지방산조성의 경우 원유에 비해 정제유가 폴리엔산은 감소하였으나 상대적으로 모노엔산은 약 3%정도 증가하였다. 한편 日本厚生省은 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율이 1.0 이상인 어류의 지질이 혈중 콜레스테롤치의 개선 및 성인병 예방에 효과적이라 보고²⁰⁾한 바 있는데, 본 실험에서 정제한 오징어 내장유의 경우 포화지방산에 대한 고도불포화지방산의 비율은 1.27로 기능성이 우수한 어유라고 판단되었다. 정제유의 주요 구성 지방산은 16:0, 18:1n-9, 20:5n-3 및 22:6n-3 등으로 원유의 주요 구성지방산과 차이가 없었다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제(자유공모) 연구비에 의하여 연구된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 보건사회부편 (1987) 보건사회부 통계연보. 진흥사, 제 33호.
2. 佃信夫 (1985) いわし, さば油かりのEPA分離技術と利用. 食品工業 9下, 30-34.
3. 失澤一浪, 影山治夫 (1991) ドコサヘキサエン酸の生理活性. 油化學 10, 974-978.
4. 이응호, 오광수, 안창범, 김진수, 지승길, 김우준 (1987) 국내 시판 수산건제품의 지방산조성. 한국유화학회지 4, 83-89.
5. 한국수산회편 (1992) 수산년감. p.570 진흥사, 서울, 한국.
6. 김진수, 김정균, 이응호 (1997) 기능성 지질 추출소재로서 수산부산물들의 검색. 한국농화학회지 40, 215-219.
7. 김진수 (1996) 수식 어류껍질 젤라틴에 의한 적색육어류 연제품의 품질 개선. 한국농화학회지 39, 361-367.
8. Bartlett, G. R. (1959) Phosphorus assay in column chromatography. *J. Biol. Chem.* 234, 466-468.
9. 이강호, 정인학, 서재수, 정우진, 육지희 (1988) 적색육어류의 고도불포화지질의 이용에 관한 연구. 3. 정제 정어리유의 제조. 한국수산학회지 21, 225-231.
10. Bligh, E. G. and Dyer, W. J. (1959) A rapid method of lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911-917.
11. 日本油化學協會 (1983) 基準油脂分析試驗法. p.4, 동경, 일본.
12. AOAC (1985) Official method of analysis. 14th ed., p 489. Assoc. of offic. analytical chemists., Washington, D. C., USA
13. Hirano, T., Suzuki and M, Suyama (1987) Changes in extractive components of bigeye tuna pacific halibut meats by thermal processing at high temperature of F0 values of 8 to 21. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 53, 1457-1461.
14. Duncan, D. B. (1955) Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 11, 1-5.
15. 外山健三, 高木徹, 渡武 (1988) 水産油糧學. p. 133-151 恒星社厚生閣, 東京, 日本.
16. List, G. R., J. M. Avellaneda and T. L. Mounts (1981) Effect of degumming conditions on removal and quality of soybean lecithin. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58, 892-898.
17. Kim, S. K., S. H. Yoon, C. J. Kim and H. S. Cheigh (1985) Effect of oxalic and phosphoric acid on degumming of rice bran oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* 17, 128-130.
18. 安田耕作, 福永浪一郎, 松井宣也 (1977) 油脂製品の知識, p. 63-130 辛書房, 東京, 日本.
19. 이응호, 김진수, 주동식, 김풍호 (1992) 말취치 내장유의 특성. 한국수산학회지 25, 236-240.
20. 竹内昌昭 (1990) 魚肉の栄養成分とその利用. p. 34-43 恒星社厚生閣, 東京, 日本.

Refining of Squid Viscera Oil

Jin-Soo Kim*, Jin-Hwan Ha¹ and Eung-Ho Lee²(*Department of Marine Food science and Technology, Gyeongsang National University, Tongyeong 650-160, Korea; ¹Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea; ²Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea*)

Abstract : As a part of basic investigation for utilizing by-products derived from marine food processing more effectively as a food source, refining of viscera oil of squid caught off Newzealand were investigated. In the process of refining, degumming with 3% of phosphoric acid at 60°C for 30 min was effective in removing phosphatides, and optimal condition to neutralize was treating with 0.6% excess of 20% sodium hydroxide solution at 80°C for 20 min. Bleaching was optimized by adding 10% activated clay and treating for 100°C for 20 min under vacuum, and deodorizing was done by steam distillation at 180°C for 60 min under 4 torr of vacuum. Acid value, peroxide value and chromaticity of refined squid viscera oil were 0.20, 0.8 meq/kg and 0.019, respectively. The ratio of polyenoic acid composition to saturated acid composition of refined squid viscera oil was 1.28 and its major fatty acids were 16 : 0, 18 : 1n-9, 20 : 5n-3 and 22 : 6n-3.

key words : seafood processing by-products, squid viscera oil, refining condition

*Corresponding author