

초임계 이산화탄소를 이용한 참치유로부터 휘발성 성분의 분리

노형섭 · 윤현석 · 정선미 · 홍언련 · 강길윤 · †전병수
부경대학교 식품생명공학부 수산식품연구소
(접수 : 2004. 7. 15., 게재승인 : 2005. 2. 12.)

Separation of Volatile Compounds from Tuna Fish Oil with Supercritical Carbon Dioxide

Hyung Seob Roh, Hyun Seok Youn, Sun Mi Jung, Yeon Ryun Hong, Kil Yoon Kang, and Byung Soo Chunt
Institute of Seafood Science, Faculty of Food Science & Biotechnology,
Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
(Received : 2004. 7. 15., Accepted : 2005. 2. 12.)

Despite a wide range of fatty acids in fish oil, its the usage are very limited owing to off-flavors and volatile compounds in the oil. A way to extract and remove volatile compounds was performed at a semi-flow extractor by using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). Samples of the oil were treated at the conditions which ranged from 30 to 80°C and from 80 to 200 bar with 10 mL/min flow rate of carbon dioxide. In the oil the volatile compounds were analyzed by gas chromatography. Before extraction with SC-CO₂ the oil sample was detected over 129 peaks but 99 compounds were identified. The results demonstrated that at 40°C and 200 bar extraction condition the volatile compounds in the tuna fish oil were removed, except for 14 compounds identified after extraction and other SC-CO₂ extraction conditions reached to high reduction of the volatile compounds.

Key Words : Volatile compounds, off-flavors, tuna fish oil, supercritical carbon dioxide

서 론

어유에 대한 영양학적·약학적 효과에 대한 인식과 다각적인 연구가 활발하게 이루어지게 된 것은 어유 내에 함유된 eicosapentaenoic acid (EPA; 22:5,n-3)와 docosahexaenoic acid (DHA; 22:6,n-3)와 같은 ω-3계 고도불포화 지방산에 기인한다. 어유에 있어서 이 두 지방산의 함량은 어종과 수확시기에 따라 13~42% 정도로 차이를 보이며 동맥경화, 혈전증, 혈압 등 심혈관 질환의 예방과 치료에 매우 효과가 있는 것으로 널리 알려져 있다(1).

고도불포화 지방산은 혈액 중의 중성지방, 콜레스테롤, HDL-cholesterol, HDL-triglyceride 등을 감소시키거나 혹은 상승시킨다. 또한 이들 지방산은 생성되는 eicosanoid 중 항 혈전 작용이 있는 물질의 합성을 촉진시키며 혈전생성을 촉진하는 물질의 생성 억제를 통해 질병의 치료 및 예방을 가져

오는 역할을 하는 것으로 나타났다. 또한 ω-3계 지방산은 인체의 성장과 발달에 중요한 영향을 미치며 특히, 뇌, 망막, 기타 신경조직의 성장과 발달에 직접적으로 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.

ω-3계 지방산의 식이급원은 대체로 생선, 잎야채 (leaf vegetables), 해물 및 종실유 (seed oils)에 한정되어 있다. ω-3계 지방산을 공급하는 가장 적절한 방법은 정상적인 식사형태에 의한 것이 좋으며 이런 관점에서 볼 때 생선과 해산물이 가장 적합한 급원으로 보고되고 있다(2). 정상적인 성인이 순환기 계통 질병의 예방효과를 얻기 위해서는 EPA와 DHA를 하루 2~3g을 섭취해야 하는데 이 양은 정어리 5마리분에 해당한다. 이는 통상적인 식생활 습관으로 볼 때 섭취가 불가능하므로 이 지방산들을 농축해서 사용해야 하는 단점도 있다(3).

어유의 이용에 있어서 가장 장애가 되는 요소로는 비린냄새 및 산패취의 발생을 들 수 있다. 이는 어유의 높은 고도 불포화 지방산의 함량에 기인하는 것이다. 이외에도 토코페롤과 같은 천연 산화방지제의 함량이 다른 유지에 비해 월등히 낮으며, 어유에 함유된 질소 화합물들이 고도 불포화지방산과 결합하여 산화됨으로써 산패취의 발생이 가속화되는 것으로 보고되고 있다(4). 증기 증류공정 (a high-temperature and high-vacuum steam distillation process)은

† Corresponding Author : Faculty of Food Science & Biotechnology, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
Tel : +82-51-620-6428, Fax : +82-51-622-9248
E-mail : bschun@pknu.ac.kr

어유의 이취성분을 없애기 위한 탈취공정 (deodorization)으로서 식용유지의 정제과정 중에서 마지막에 행해지는 공정이며 일반적으로 고온, 고진공 하에서 행해진다(5). 따라서 기존의 탈취공정은 공정상의 고온에서 불포화 지방산의 파괴와 물리·화학적 변화가 수반될 가능성이 높다는 문제점을 가지고 있다(6). 재래식 유기용매 분리기술의 대체로서 초임계 이산화탄소를 예로 들 수 있다. 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분 및 off-flavor 등에 관한 연구는 Timon 등(7), Taylor 등(8), 및 Riha 등(9)에 의해 보고되고 있다. 이는 식품이 함유하는 원래 성분의 변화가 거의 없는 추출물을 얻을 수 있고 또한 다른 추출법보다 더 높은 추출 효과를 가지고 있다(7). 아울러 경제적인 측면에서도 기존의 탈취방법에 비해 운전 조건이 간단하며, 운전비가 적게 든다는 장점을 가지고 있다.

본 실험에 사용된 참치유에는 고도불포화 지방산의 높은 함유량으로 식품분야에 다양하게 이용할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 제품의 관능평가에 영향을 미치는 비린내 등의 이취성분으로 인하여 그 사용에 제한을 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 참치유로부터 발생되는 휘발성 이취성분을 동정하고(10) 추출 전과 후의 이취성분 및 서로 다른 조건의 온도와 압력에 대한 이취성분 제거율을 비교하여 이취성분 제거의 최적조건을 찾는 데 목적을 두었다.

재료 및 방법

재료 및 시약

참치유는 경남 창원시 (주)동원산업으로부터 제공받았다. 참치유를 넣은 후 용기의 남은 공간인 head space를 질소 가스로 치환하였고 -60℃에서 보관하였다. 이산화탄소는 순도 99.9%이며 지방산의 표준물질은 Fatty acid methyl estermixture (Sigma Co.)이었다. 그 외, 분석에 사용된 시약은 특급시약이다.

참치유의 지방산 분석

시료는 A.O.A.C.법에 의해 0.2 g을 환류 냉각관이 장착된 둥근 바닥 플라스크에 칭량한 후 0.5 N NaOH in methanol을 6 mL 가하여 100℃에서 10분간 중탕한다. 10% BF₃ in methanol (Fluka Co.) 7 mL를 가하여 잘 흔들어준 후 5분간 방치한다. 6 mL의 hexane (Fisher scientific Co.)을 가하여 2분간 방치 후 이 액을 분액 여두에 옮긴다. 포화 NaCl 용액 2 mL를 가하여 30초간 혼합하고 방치한 후 윗층을 분리하여 놓아둔다. 아랫층은 hexane으로 추출해 낸 다음 윗층과 합하여 물을 첨가한 뒤 혼합한 후 물을 제거하고, anhydrous sodium sulfate로 여분의 물을 완전히 제거한 뒤 GC (Hewlett Packard 5890II)로 분석하였다. Column은 HP-INNOWax (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm)이며, 검출기는 FID를 사용하였다.

초임계 이산화탄소 추출 장치를 이용한 어유의 휘발성 성분 제거

초임계 이산화탄소를 이용한 참치유로부터 휘발성성분

의 제거에 이용된 장치는 Fig. 1과 같다. 장치와 휘발성 성분 제거의 원리는 Kang 등(11)에 따랐다. 실험이 행해진 온도와 압력의 조건은 30~60℃, 80~200 bar이다.

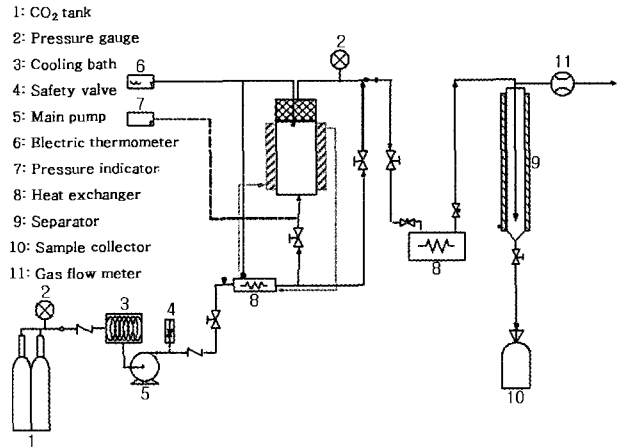


Figure 1. A schematic diagram of supercritical fluid extraction process.

초임계 이산화탄소 추출에 의해 제거된 휘발성 성분의 분석

참치유와 초임계 이산화탄소를 이용하여 휘발성성분을 추출·제거한 추출물에 대한 휘발성 성분의 분석은 GC/MSD로 동정하였다. 분석에 사용된 시료는 Canister System을 이용하여 시료의 headspace를 1 L 농축 injection하였으며, 모든 시료에서 동일한 온도와 동일한 시간으로 시료를 sampling하였다. GC-MSD와 Canister System의 조건은 Table 1, 2와 같다. 휘발성 성분의 동정은 GCQ library search system (NIST Mass Spectra Data Base)에 의한 검색, Willey/NBS Registry of Mass Spectra Data, Eight Peak Index of Mass Spectra에 의한 문헌의 질량분석 데이터 검색으로 물질을 추정하였으며, 유사성 80% 이하와 신빙성이 낮은 peak에 대해서는 미지의 물질로 분류하였다.

Table 1. Analytical conditions of gas chromatography and mass detector

Gas Chromatography	
Model	Shimadzu GC-17A
Control Mode	Splitless
Injection Temp.	250℃
Interface Temp.	250℃
Carrier Gas/ Flow	He, 1 mL/min constant flow
Oven Temp.	35℃(10 min)-8℃/min→120℃(10 min)-12℃/min→180℃
Column	AT-1 (Alltech), Non-polar 100% Dimethyl Siloxane (60 m × 0.32 mm × 1 μm)
Mass detector	
Model	GCMC - QP5050A
Acquisition mode	Scan
Interface temp.	250℃
Ionization energy	70eV
Mass range	35 ~ 350 M/Z

Table 2. Analytical conditions of canister system

Canister system	
Model	AUTOCAN Canister
	Autosampler/Concentrator, Tekmar. Co.
GC start option	End of desorb
GC cycle time	40 min
Cryo	On
Line temp.	200 ℃
Valve temp.	200 ℃
MCS line temp.	70 ℃
Trap standby temp.	100 ℃
Cryo standby temp.	200 ℃
MFC standby flow	100
Dry purge time	0.5 min
Dry purge temp.	-50 ℃
Dry purge flow	5
Desorb preheat temp.	270 ℃
Trap desorb time	4 min
Trap desorb temp.	270 ℃
Cryo cold temp.	-185 ℃
Cryo inject time	1 min
Cryo inject temp.	200 ℃
Trap bake time	10 min
Trap bake temp.	270 ℃
MCS bake temp.	270 ℃
MCS cool	70 ℃

결과 및 고찰

참치유의 지방산 조성

Table 3에 나타난 것과 같이 butyric acid, palmitic acid, stearic acid와 같은 포화지방산이 전체 지방산의 43% 가량을 차지하고 있었다. 불포화지방산의 경우 전체의 57% 정도로 이중 DHA와 EPA의 합량은 35.45%를 나타내었다.

Table 3. Fatty acid composition (%) of fish oil

Compounds	Composition (%)
Butyric acid (C _{4:0})	7.62
Caprylic acid (C _{8:0})	1.53
Capric acid (C _{10:0})	0.85
Myristic acid (C _{14:0})	4.51
Pentadecanoic acid (C _{15:0})	1.45
Palmitic acid (C _{16:0})	22.34
Palmitoleic acid (C _{14:1})	6.90
Heptadecanoic acid (C _{17:1} ; cis-10)	0.96
Stearic acid (C _{18:0})	4.51
Oleic acid (C _{18:1})	9.41
Elaidic acid (C _{18:1} ; trans-9)	0.71
Eicosadienoic acid (C _{20:2} ; cis-11,14)	2.85
Eicosapentaenoic acid (C _{20:5} ; cis-5,8,11,14,17)	8.52
Eruic acid (C _{22:1})	0.92
Docosahexaenoic acid (C _{22:6} ; is-4,7,10,13,16,19)	26.93
Total	100.00

참치유의 휘발성 성분의 동정

Fig. 2에 분석물질의 chromatogram을 나타내었으며, Table 4에 동정된 물질을 나타내었다. 모두 129개의 peak가 검출되었으며, 이중 99개의 peak에 대해서는 각 성분을 동정하

였으나, 신빙성이 낮은 30개의 물질에 대해서는 미동정으로 처리하였다.

Table 4. Volatile compounds identified in the fish oil determined by GC/MS

Peak no.	R.T.	Compound name	Area (%)
1	5.1	2-Propenal	0.30
2	5.2	Propanal	0.14
4	5.5	1-Pentene	0.73
5	5.7	2-Butene-1,4-diol	0.66
6	5.8	unknown	1.79
7	5.9	unknown	1.82
8	6.0	2-Methyl-1-propanol	1.79
9	6.1	2-Methyl-2-butene	5.01
10	6.3	1,1-Dimethyl-cyclopropane	2.18
11	6.4	2-Methyl-1-butene	0.01
12	6.5	1,3-Pentadiene	0.10
13	7.8	Ethylcyclopropane	0.01
14	8.0	2-Methylpentane	0.02
15	8.3	Butanal	0.47
17	8.6	2-Methyl-1-butanol	0.02
18	9.7	2-Methyl-1-Pentene	0.03
19	10.0	2-Methyl butanal	0.14
21	10.4	Ethyl acetate	0.09
23	11.5	2-Methyl-1-pentene	0.05
24	12.0	3-Hydroxy butanal	0.04
25	12.2	3-Methyl butanal	0.26
26	12.8	1,5-Hexadiyne	0.06
27	13.3	1-Hexene	0.03
28	13.8	1-Penten-3-one	0.19
29	14.1	3-Methyl-2-butanone	0.17
31	14.3	Pentanal	1.42
32	14.4	3-Pentanone	0.41
33	14.6	3-Methyl pentane	0.03
34	14.9	2,4-Hexadienal	11.48
35	15.0	4-Methylcyclohexanol	0.11
36	15.4	Heptane	1.24
38	16.7	2-Methyl-2-butenal	0.95
39	16.8	Dimethyl disulfide	0.33
40	16.9	2-Hexenal	0.05
45	17.8	1,3,5-Cyclo heptatriene	0.11
46	18.1	1-Nitro-pentane	0.86
48	18.9	n-Hexanal	6.04
49	19.1	1,1-Dimethyl-2-allylcyclo propane	6.19
50	19.3	1,7-Octadiene	6.15
51	19.5	2-Methylcyclohexanol	0.05
52	19.8	Octane	2.02
53	19.9	2-Octene	2.12
54	20.0	2,5-Octadiene	10.56
55	20.2	3-Octene	0.83
56	20.3	3-Octyne	7.50
57	20.5	3,5-Octadiene	7.47
58	20.7	2,4-Dimethyl heptane	0.10
59	20.9	2,4-Hexadien-1-ol	0.50
60	21.1	1-Ethyl-2-methylcyclo pentane	0.27
61	21.2	3-Methyl-1,4-heptadiene	0.04
62	21.3	4-Methyl-1-heptene	0.03
63	21.4	1-Decyne	0.25
64	21.7	Ethylbenzene	0.07
66	22.0	1,3-Cyclo pentadiene	0.21
67	22.1	2,3,4-Tri methylhexane	0.03
68	22.2	1,3,6-Octatriene	0.15

69	22.3	1-Octen-4-yne	0.15
70	22.4	2-Heptanone	0.83
71	22.5	4-Heptenal	1.32
72	22.7	Heptanal	0.89
73	22.8	1,2-Dimethyl benzene	0.08
74	22.9	2-Ethyl-2-pentenal	0.89
76	23.3	Nonane	0.37
78	23.5	3-Ethylphenol	0.12
83	24.6	2-Octenal	0.08
82	24.4	Cyclopropane	0.01
92	25.6	Dimethyl trisulfide	0.02
93	26.0	2,3-Octanedione	0.64
94	26.5	1-Nonen-3-ol	0.16
95	27.0	2,4-Heptadienal	1.11
96	27.1	2-Pentyl-1-Pentene	0.76
97	27.2	Octanal	0.57
98	27.5	2,5-Cyclo octadien-1-one	2.46
99	28.0	Decane	0.09
102	30.3	2-Nonenal	0.08
103	31.0	3,5-Octadien-2-one	0.05
106	31.9	diallylsulfone	0.06
108	32.3	2-Nonanone	0.11
110	32.5	1,5,9-Decatriene	0.21
112	32.8	10-Undecene-1-ol	0.77
113	33.2	1-Undecen-3-yne	0.65
114	33.3	3-Undecyne	0.09
115	33.4	3-methyl-1-butenylcyclo hexene	1.01
118	33.7	3-Undecen-5-yne	0.67
119	34.5	2,6-Nonadienal	0.46
125	38.4	4-Decenal	0.01

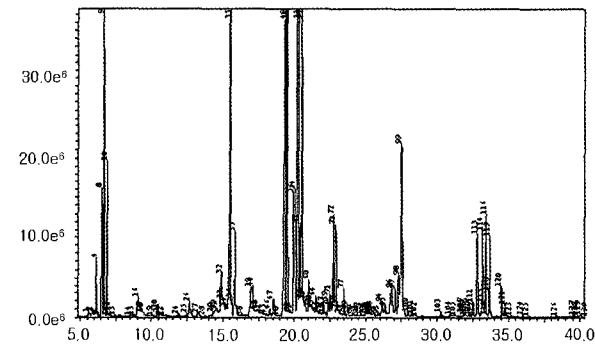


Figure 2. A total ion chromatogram of volatile compounds from fish oil.

99종의 동정된 성분은 alkene류 24종, aldehyde류 20종, alkane류 15종, alcohol류 13종, ketone류 9종, alkyne류 7종, 황화합물 3종, furan류 2종, 방향성화합물 2종, acid 2종, phenol류와 pyridazine이 각 1종씩이었다. 이상의 99개의 동정된 성분 중 유기용매의 냄새를 유발시키는 대부분의 alkane류와는 별도로 21개의 냄새유발 성분이 검출되었다. 이들 냄새 유발성분은 Table 5에 나타내었다(12). 이 중에는 dimethyldisulfide와 같이 짙은 양파 냄새와 같은 강력한 악취성분도 포함되어 있었다. Aldehyde류 중 hexanal (threshold = 4.5 ppb)은 어유의 비린내와는 크게 밀접한 관련이 없는 것으로 보이고 heptanal (threshold = 31 ppb)은 특징적인 풀냄새뿐만 아니라 어유의 비린내도 함께 나타

나는 것으로 보인다. 반면, 2-octenal, (E)-2-nonenal (threshold = 0.08 ppb), 및 (Z)-4-decenal (threshold = 0.5 ppb)은 각각 강한 지방취와 cardboardlike을 나타내는 물질로서 어유의 불쾌취에 크게 관여할 것으로 보인다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화 생성물로 알려져 있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져 있다. 이와 같이 C₇의 aldehyde류인 (E,E)-2,4-heptadienal은 신선한 해산 물에 존재하며, 고도불포화지방산 (polyunsaturated fatty acid)의 자동산화에 의하여 생성·증가되는 것이 보고되었다. 이와 같이, 극히 낮은 한계값을 나타내는 enal류 및 dienal류는 어유에 있어서 휘발성 성분으로서 양적으로는 미량이지만, 비린내 형성에 있어 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 불포화지방산의 함유가 높은 참치유와 같은 어유에 있어서는 이들 고도불포화지방산의 자동산화에 의하여 휘발성 이취 성분들이 증가하게 되고 이로 인하여 비린내와 같은 불쾌취 및 이취를 유발하는 것으로 생각된다.

Table 5. Aroma-active compounds in fish oil

R.T. (min)	Compounds	Odor description	Area (Area ; × 10 ⁵)	
			Control	SC-CO ₂
8.6	2-Methyl-1-butanol	wine, fusel oil, sweet	1.06	n.d.
10.0	2-Methyl butanal	roasted cocoa	8.58	n.d.
10.4	Ethyl Acetate	pineapple, solvent-like, fruit	5.16	n.d.
12.0	3-Hydroxybutanal	dark chocolate	2.23	n.d.
13.3	1-Hexene	solvent-like	1.53	n.d.
13.8	1-Penten-3-one	camphor	11.14	n.d.
14.3	Pentanal	pungent	83.83	n.d.
16.8	Dimethyldisulfide	onion	19.59	n.d.
16.9	2-Hexenal	fatty, stinkbug	2.86	n.d.
18.9	n-Hexanal	green leaf	357.71	1.7
22.4	2-Heptanone	soapy, blue cheese	49.21	n.d.
22.5	4-Heptenal	biscuit	78.40	0.4
22.7	Heptanal	green leaf, fatty	52.88	0.2
24.6	2-Octenal	fatty, green leaf	4.64	n.d.
25.6	Dimethyl trisulfide	garlic, rotten	1.23	n.d.
27.0	2,4-Heptadienal	fishy, nutty	65.51	n.d.
27.2	Octanal	soapy, fatty	33.67	n.d.
30.3	2-Nonenal	fatty, orris	4.78	n.d.
32.3	2-Nonanone	hot milk	6.70	n.d.
34.5	2,6-Nonadienal	waxy, cucumberpeel	27.29	n.d.
38.4	2-Decenal	orange, tallowy	0.88	n.d.

n.d. : not detected

초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 제거 및 분석

40℃, 200 bar에서는 모두 21개의 성분이 검출되었고, 이 중 14개의 peak가 동정되었다(Fig. 3). 동정된 성분은 aldehyde류 5종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 2종, alkane류가 2종이었다. 제거율은 99.03%였고, heptanal과 octanal과 같은 지방취 등의 이취를 발생시키는 물질을 모두 제거할 수 있었다(Table 6).

그 외의 조건을 살펴보면 30℃ 경우 200 bar에서 가장 높은 제거율인 99.17%를 나타내었고 30℃의 모든 조건에

서 대부분의 악취 유발성분들이 제거되었으나 octanal과 heptanal 같은 지방취를 야기시키는 물질이 일부 잔존하는 것으로 나타났다. 25개의 검출된 성분들 중 20개의 peak가 동정되었고 이들 중 aldehyde류 9종, ketone류 3종, alkene류 3종, 산 1종, amine류 1종, alcohol류 1종 그리고, alkane류가 3종이었다.

Table 6. Volatile compounds of tuna fish oils after SC-CO₂ extraction at 200 bar, 40°C (Area : ×10⁵)

Retention time	Compound name	Area
5.1	2-Propenal	0.4
5.2	Propanal	0.6
5.5	1-Pentene	0.4
5.8	Isopropyl alcohol	-
6.2	Methyl nitrate	5.7
6.3	Acetic acid	-
6.7	1-Chloro-1-propene	2.8
8.3	Butanal	-
8.4	2,3-Dimethylbutane	-
10.4	Ethyl acetate	-
11.2	1,2-Dichloroethane	14.8
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	-
12.8	1,5-Hexadiyne	-
13.8	1-Penten-3-one	-
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	0.9
14.2	2-Penten-1-ol	1.0
14.3	Pentanal	-
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-
14.4	3-Methylbutanal	-
14.6	3-Methylpentane	1.6
17.7	1,6-Heptadien-3-yne	0.1
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	-
18.7	3-Hexenal	-
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-
18.9	Hexanal	1.7
22.5	4-Heptenal	0.4
22.7	Heptanal	0.2
26.0	2,3-Octanedione	-
27.2	Octanal	-
32.9	Undecineol	0.3
35.2	Octane, 2,7-dimethyl	-

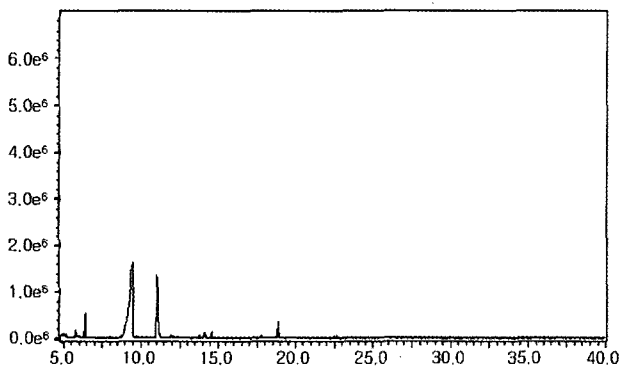


Figure 3. A typical total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 40°C, 200 bar.

50°C의 경우도 200 bar에서 99.37%의 최대 제거율을 보였고 heptanal은 제거되었으나 octanal은 일부 잔존하는 것

으로 나타났다. 여기서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, aldehyde류 9종, ketone류 1종, alkene류 4종, 산 1종, alcohol류 1종 그리고, alkane류 1종의 총 17개의 peak가 동정되었다.

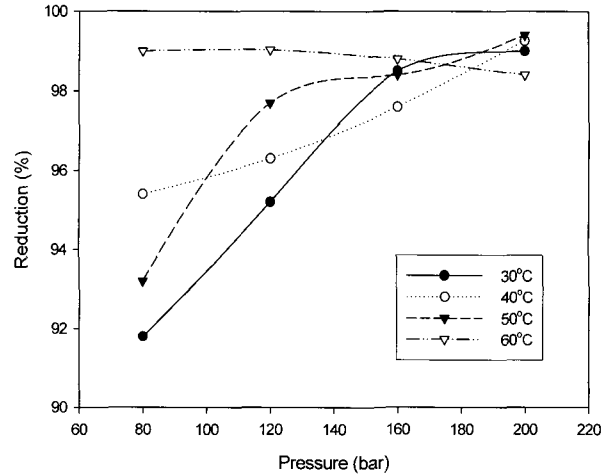


Figure 4. The efficiency of the volatile compounds removed by SC-CO₂ extraction at different temperatures and pressures.

60°C에서는 120 bar 조건에서 가장 높은 제거율인 99.26%를 나타내었고 그 외의 압력조건에서는 모두 98%정도로 제거율이 비슷하게 나타났다. 60°C, 120 bar에서도 heptanal은 제거되었으나 octanal은 일부 잔존하였다(Fig. 4). 이 조건에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고 19개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 10종, ketone류 1종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 2종이었다. 또한 60°C의 다른 압력 조건인 80 bar, 160 bar 그리고, 200 bar에서 octanal과 heptanal이 제거되지 않고 잔존하였다.

모든 압력과 온도조건에 있어서 dimethyldisulfide 등의 강한 악취성분은 모두 제거되었다. 또한 aldehyde류 중 2-nonenal 또한 모든 실험조건에서 성분이 검출되지 않았으며, octanal과 2,4-heptadienal의 경우는 일부 실험 조건에서 소량의 성분이 검출되었다. 하지만 고도불포화지방산의 자동산화로 생성되는 2,4-heptadienal의 경우 40°C, 200bar에서 검출되지 않는 것으로 나타났다. 비록 60°C의 경우 최대 제거율의 압력은 120 bar였으나 실험 결과를 비교하였을 때 200 bar에서 전반적으로 높은 제거율을 나타내었으므로 200 bar 조건을 최적이라고 본다. 또한 40°C, 200 bar는 다른 조건에서 제거되지 않았던 octanal 또는 heptanal 모두가 제거된 것으로 보아 참치유의 휘발성 성분 제거에 가장 효과적인 조건임을 확인할 수 있었다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 참치유의 휘발성성분을 제거할 경우 다량으로 함유되어 있는 고도불포화 지방산의 산화를 억제하면서도 높은 이취성분의 제거가 가능할 것으로 생각된다. 이는 비린내 등의 이취로 인하여 사용에 많은 제약이 따르는 어유의 활용방안을 넓힐 수 있으며, 특히 영양적으로 문제가 되는 축산 지질을 부분적으로 대체하여 영양적으로 균형을 맞출 수도 있다. 또한 초임계

이산화탄소 추출로 참치유의 영양적인 손실 및 독성 물질의 생성을 억제하여 안전한 식품 및 의약품의 원료로서 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

어류에 다량 함유된 EPA와 DHA에 대한 관심이 높아지고 있다. 하지만 어유의 이용에 있어 가장 장애가 되는 요소는 비린내 및 산패취이며 이를 제거하기 위한 연구를 필요로 하고 있다. 본 논문에서는 초임계 이산화탄소를 추출용매로 하여 참치 안구유로부터 제거된 휘발성 이취성분을 동정하고 초임계 이산화탄소 추출 전과 후의 이취성분을 비교해 보았다. 또한 추출 조건인 온도와 압력 조건을 달리 함으로써 휘발성 성분의 제거에 있어서의 최적조건을 찾아보았다. 추출 전 참치 안구유에서 99종의 휘발성 성분을 동정할 수 있었던 반면, 40°C, 200 bar 조건에서의 추출 후의 분석결과에서는 14개 이취성분을 동정할 수 있었으며, 어유 이취 유발성분인 heptanal과 octanal이 제거되었다. 60°C, 80 - 200 bar 영역에서는 휘발성 성분의 제거율이 높게 나타났다. 초임계 이산화탄소 추출에 의한 참치유의 휘발성 성분의 제거는 기존의 방법에 비교하여 효율성과 안정성이 우수하여 생물 및 식품산업분야에 다양하게 이용될 것으로 전망된다.

감 사

본 연구는 본 연구는 해양수산부 마린바이오21사업의 해양바이오프로세스연구단 연구비 지원 (과제관리번호 P-2004-02)과 2001년 해양수산부 지원 KSGP (Korea Sea Grant Program)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Yi, O. S., D. S. Han, and D. W. Cho (1994), Effect of steam sources and glycerol on the storage stability of fish oil, *Korean J. Food Sci. Technol.* **26**, 824-827.
2. Lee, H. A., I. J. Yoo, and B. H. Lee (1997), Research and development trends on omega-3 fatty acid fortified food stuffs, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **26**, 161-174.
3. Kinsella, J. E., G. G. Bruckner, and G. J. Bruce (1986), Lipoxygenase in trout gill tissue acting on arachidonic, eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids, *Biochemica et biophysica acta, Lipids and lipid metabolism*, **875**, 12-20.
4. Stansby, M. E. (1962), Speculations on fishy odors and flavors. *Food Technol.* **16**, 28.
5. Lee, K. B., M. K. Han, and M. S. Lee (1998), Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil. *Korean J. Food and Nutr.* **11**, 272-277.
6. Lim, S. B., M. K. Jwa, and D. J. Song (1998), Concentration of polyunsaturated fatty acids from anchovy oil by supercritical carbon dioxide, *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**, 848-854.
7. Timon, M. L., J. Ventanas, L. Martin, J. F. Tejada, and C. Garcia (1998), Volatile compounds in supercritical carbon dioxide extracts of Iberian Ham, *J. Agric. Food Chem.* **46**, 5143-150.
8. Taylor, D. L. and D. K. Larick (1995), Investigations into the effect of supercritical carbon dioxide on the fatty acid and volatile profiles of cooked chicken, *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2369-2374.
9. Riha, V. and G. Brunner (2000), Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluid.* **17**, 55-64.
10. Peralta, R. R., M. Shimoda, and Y. Osajima (1996), Further identification of volatile compounds in fish sauce, *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3606-3610.
11. Kang, S. S., B. J. Kim, and B. S. Chun (1999), Recovery of high unsaturated fatty acid from squid processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction method, *J. Korean Fish Soc.* **32**, 217-222.
12. Cha, Y. J. and K. R. Cadwallader (1998), Aroma-Active Compounds in Skipjack Tuna Sauce, *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1123-1128.