

초임계 이산화탄소 추출법을 이용한 오징어 가공 부산물로부터 고도불포화 지방산 회수

강성실 · 김병준* · 전병수
부경대학교 식품공학과, *부산광역시 보건환경연구원

Recovery of High Unsaturated Fatty Acid from Squid Processing Wastes using Supercritical Carbon Dioxide Extraction Method

Seong-Sil KANG, Byung-Jun KIM* and Byung-Soo CHUN

Department of Food Science & Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
*Health and Environmental Institute of Pusan Metropolitan City

A squid viscera oil contains a high content of EPA, DHA, and other valuable polyunsaturated fatty acids. The extractions of squid viscera oil by supercritical carbon dioxide both with/without 3% (v/v) ethanol were performed in a semicontinuous flow extractor at 8.3 to 13.8 MPa and 25 to 50°C. When ethanol was added to SC-CO₂, the extraction ratio of lipid increased. The extracts contained high content of unsaturated oils like DHA and EPA. The highest extraction yield of lipid from squid viscera oil extracted by supercritical carbon dioxide was obtained at 12.4 MPa and 40°C with/without entrainer. The main fatty acids of squid viscera oil extracted by supercritical carbon dioxide were myristic acid (14:0), palmitic acid (16:0), palmitoleic acid (16:1), oleic acid (18:1), arachidic acid (20:0), eicosapentaenoic acid (20:5), and docosahexaenoic acid (22:6).

Key words: squid viscera oil, unsaturated fatty acid, EPA, DHA, supercritical carbon dioxide, entrainer

서 론

오징어는 옛날부터 기호식품으로 우리와 밀접한 관계를 맺어 오고 있으며, 또한 최근에는 각종 영양소를 함유한 건강 식품으로도 각광 받고 있을 뿐만 아니라 여러 형태의 가공식품이 최근에 개발되어 그 수요가 폭발적으로 늘어가고 있으며 시장성이 높아 어업인 소득 증대에 큰 몫을 차지하고 있다. 국내 오징어의 연간 생산량은 원양산이 172,090톤이고 연근해산이 252,618톤(수산업협동조합중앙회, 1997)으로 약 40% 정도가 건조오징어, 조미오징어, 조미냉동식품 및 젓갈로 가공되며 약 60%는 생체상태로 이용되고 있다. 이와 같은 가공과정에서 표피, 몸통, 지느러미와 족육 등의 식용부분을 제외한 내장 등은 비식용 부분으로 제거되는데 그 양은 전체의 20% 이상을 차지하며 대부분이 사료나 사료용 오징어간유로 이용되고 있다.

오징어 내장은 수분함량이 약 65%, 단백질함량이 14~19% 그리고 지방함량이 14~18%이다.

오징어 내장에는 일반 어류에 비해 지방질, 비타민 B군, 무기질 함량이 높고, 특히 유지 중에는 ω3계 지방산인 EPA (20:5 ω3), DHA (22:6 ω3)의 함량이 40% 이상으로 그 함량이 저가 다핵성 어류인 정어리의 25%에 비하여 월등히 높다. EPA, DHA는 최근 동맥경화나 고혈압 등의 성인병과 순환기계 질환의 예방과 치료, 두뇌 활동에 대한 효과 등으로 영양생리학적으로 중요성이 강조되고 있는 물질이다(Kim et al, 1997). 그러나, EPA와 DHA가 풍부하게 함유된 어유를 이용한 제품은 극히 드물게 시판되고 있다. 따라서 오징어 내장유를 이용한 초임계 유체 추출에 관한 연구는 현재 사료용으로 이용되고 있는 어유에 높은 상업적 가치를 부여하기 위한 기초자료를 얻기위해 수행되었다.

최근 20여 년간, 다양한 혼합물 분리 정제 목적으로서 초임계

추출 원리를 이해하려는 기초 연구와 실제 분리 공정에 이용하는 데 필요한 실험 데이터의 수집에 관한 많은 연구 사례들이 보고되고 있으며 현재 초임계 기술의 산업화가 활발히 진행되고 있다. Yamaguchi et al. (1986)은 동결 건조된 남극새우와 새우가루로부터 지질을 추출하기 위해 25.0 MPa 압력과, 40, 60, 80°C의 온도에서 초임계 CO₂를 이용하였다. Lin and Zayas (1987)은 초임계 CO₂로 탈지된 corn germ 단백질이 핵산으로 탈지된 단백질보다 더 효과적인 기능적 특성 등 높은 용해도, 유화안정성 그리고 유화능력을 가졌다고 보고하였다. Fujimoto et al. (1989)은 액체 CO₂를 이용한 지질 추출 후에 Surimi로 이용할수 있는 고품질의 다져진 정어리육을 개발하였다.

오징어 내장유와 비슷한 예로 M. Mercedes et al. (1997)은 정어리의 초임계 이산화 탄소 추출을 보고하였으며 Feral et al. (1995)은 고등어로부터 oil 추출을 보고했으며 Arne and Horgen (1993)은 가나리 지방산의 초임계 추출에 대한 용해도를 보고하였다. 그리고 Yoon (1993)은 참치유에서의 EPA 및 DHA 추출을 보고하였다. 이들 연구는 fish muscle로부터 지질을 추출하거나 지질 추출 후의 잔여물에서 단백질을 회수하는 것이 대부분이지만 식품 가공부산물인 오징어 내장으로부터 EPA 및 DHA를 포함한 고도불포화 지방산을 추출한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 이러한 이유로 본 연구에서는 가공부산물로 폐기되고 있는 오징어 내장을 효율적으로 이용하기 위해서 오징어 내장유에 함유된 고도불포화 지방산 추출에 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 연구하였다. 또한 본 실험에서는 초임계 CO₂를 이용한 생선유의 추출 연구들에서 수행되지 않은 지질추출 전과 후의 중금속함량을 측정하여 선택적인 초임계 유체 추출을 연구하였다.

따라서 본 실험의 목적은 초임계 이산화탄소를 이용하여 오징어에서 20% 이상 비식용으로 폐기되고 있는 오징어 내장으로

부터 고도불포화 지방산을 추출하는데 있어서 연구된 범위에서의 최대 추출 수율을 얻기 위한 압력 및 온도 조건을 찾고 추출물의 지방산 조성의 측정 그리고 추출 전과 후의 증금속 함량을 측정하여 초임계 CO₂ 추출에 의해 추출된 오징어 내장유를 연구하는 것이다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 오징어 내장유 (squid viscera oil)는 1998년 3월 경상북도 포항시 구룡포읍 소재 (주)동우산업으로부터 제공받아 오징어 내장유의 head space를 질소가스로 치환한 후 냉장 (4°C) 보관하여 추출용 시료로 사용하였다. 이산화탄소는 순도 99.9%의 식품용이었으며, 분석에 사용된 시약은 1급 시약이었다. 추출물의 분석은 lipid standard (fatty acid methyl ester mixture : Sigma co., 189-19)를 사용하여 비교하였다.

초임계 이산화탄소 추출장치

초임계 이산화탄소를 사용한 오징어 내장유의 지질추출에 대한 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 추출탑은 내경 2.9 cm, 150 ml 용량의 고압용 stainless steel을 사용하였고 flow line은 1/4"와 1/8"의 stainless steel pipe (316ss)를 사용하였다. 액체 이산화탄소로부터 용매를 초임계 압력으로 변환시키는 고압펌프는 51.7 MPa의 용량을 가진 Milton Roy Pump로 추출탑으로 유입되는 이산화탄소의 유량을 정량적으로 pumping하였고, 고압 상태로 추출탑에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도를 측정하는 digital temperature measuring (Model No.:461-112020, Wavetek Co., USA) 장치와, 추출탑의 압력은 정확도가 높은 Heise gauge에 의해 측정되었다. System내의 압력은 2개의 back pressure regulators로 조절하였고 추출탑 내의 미세한 압력은 metering valve와 needle valve로 조절하였다. 초임계 이산화탄소의 흐름공정은 초임계 이산화탄소와 지질을 분리하는 separator, 압력을 조절하는 metering valve와 needle valve, 온도를 조절하는 열교환기, 추출탑에 유입되는 초임계 이산화탄소의 사용된 양을 측정하는 flow meter (Model No.:DC-2A, Sinagawa co., Tokyo, Japan)로 구성되어 있다. 또한, 추출 용매로 작용하는 CO₂와 보조용매 pump로부터 유입되는 에탄올은 고압 펌프로부터 추출탑에 유입되기 전에 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열되어지며 추출탑 내의 온도는 thermocouple에 의해 감지되어 추출 온도를 조절하게 된다. System내의 전체 압력은 2개의 압력 조절기를 부착시켜 순간 압력변화로 인한 system내의 추출 조건 변화를 방지하였으며, 고압 pump와 압력 조절기 앞에 7 micron filter를 설치하여 추출이 진행되는 동안 용매 CO₂와 고체 시료의 입자에 의한 system의 흐름이 중단되는 것을 방지시켰으며 safety valve를 부착시켜 system내의 excess pressure를 제거하였다. 또한 실험 종료 후 system내의 고압으로 인한 압력의 역류로 고압펌프의 손상을 방지하기 위하여 고압펌프 출구에 check valve를 설치하였다.

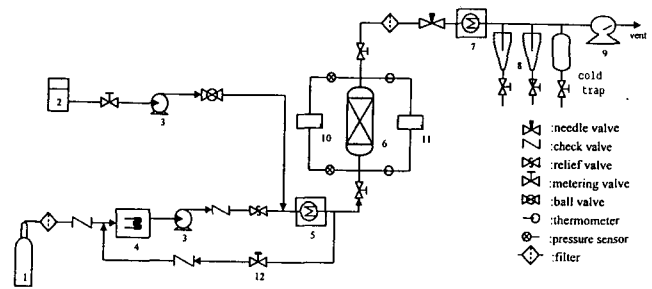


Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid process.

1:CO₂ cylinder, 2:co-solvent tank, 3:high pressure pump, 4:chiller, 5:preheater, 6:extractor, 7:heat exchanger, 8:separator, 9:gas meter 10:pressure indicator, 11:temperature indicator, 12:back pressure regulator

초임계 이산화탄소 추출장치를 이용한 추출방법

실험에 사용된 초임계 유체 추출은 semi-continuous flow extractor로 수행되었다. 실험 방법은 먼저 추출탑 속에 시료를 솜에 묻혀 넣었다. 포화 압력 상태인 이산화탄소 (CO₂)가 cylinder로부터 냉각기 (-20°C)를 통과하여 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 system내의 설정 압력까지 조절되어져 추출탑을 통과하게 하였다. 초임계 이산화탄소는 추출탑 내의 시료로부터 지질을 추출하여 낮은 압력 상태로 separator를 통과하며 지질 추출물은 separator에 수집되었다. 이때 추출공정 동안 사용된 CO₂의 양은 CO₂가 gas meter를 통과함으로써 측정되었으며 gas meter통과 후 대기로 방출시켰다.

지방산 분석

추출된 시료 0.2 g에 6 ml의 0.5N NaOH in methanol을 가하여 100°C에서 증탕한 다음 7 ml의 10% BF₃ in methanol (Fluka Co., Switzerland)을 가하였다. 5분 후 6 ml의 hexane을 가하여 2분간 방치 후 이 액을 분액여두에 옮긴 후 포화 NaCl용액 2 ml을 가하여 30초간 흔든 다음 방치하였다. 윗층을 별도로 분리하여 놓아두었다. 아래층은 hexane으로 다시 추출해낸 다음 윗층과 합하여 물을 첨가하여 혼합한 후 물을 제거하며 anhydrous sodium sulfate로 아주 소량 남아 있을 물을 확실히 제거한 후 1 µl를 gas-chromatography (Hewlett Packard 5890 II, USA)에 주입하여 분석하였으며, column은 Hp-Innowax (Fused Crosslinked Polyethylene Glycol Capillary Column, 30 m×0.32 mm i.d., 0.15 µm film thickness, Hewlett Packard, USA)를 사용하였고 검출기는 FID였으며 오븐온도는 150, 201 및 210°C (150°C 10 min hold increase 3°C/min, 201°C 12 min hold increase 3°C/min, 210°C 15 min hold)이며 주입구, 검출기의 온도는 각각 250, 300°C이었다. Gas-chromatography에 의해 측정되어진 추출물의 지방산 조성은 표준물질 (Sigma, 189-19, USA)의 peak와 비교하여 지방산 조성을 분석하였다.

증금속 분석

초임계 이산화탄소에 의해 추출된 시료의 증금속정량은 식품공전, 금아말감법 및 ICP법에 따라 실시하였다. 즉 시료 100 ml를

취하여 황산-질산으로 습식분해 시킨 후 추출과정을 거쳐 ICP (Model: Applied research laboratories, Fisons Instruments, Switzerland)로 비소, 납, 카드뮴의 함량을 각각 측정하였고, 수은의 경우 시료 100 μl 를 연소해서 금아말감에 의한 포집, 냉원자 흡광도법에 의한 측정까지 자동화한 수은 측정장치 (Model: sp-3a, Nippon Instruments Co., Japan)를 써서 Table 1의 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 오징어 내장유 추출

추출 압력은 8.3 MPa에서 13.8 MPa까지 그리고 추출 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 범위에서 오징어 내장유로부터 초임계 CO_2 추출에 의한 지질 추출이 이루어졌다. 또한, 이 범위에서 entrainer로서의 2% (v/v) 에탄올을 첨가했을 때의 추출과 첨가하지 않았을 때의 추출을 비교하였다. 본 실험에서 연구된 비교적 낮은 온도와 압력범위는 고온에서 불안정해질 수 있는 시료와 상업적 적용에 대한 비용절감을 고려하였다.

초임계 CO_2 에 의한 오징어 내장유의 추출은 압력 12.4 MPa과 온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 밀도는 0.73 g/cm^3 로 1.48 g oil/kg CO_2 의 가장 높은 용해도를 나타냈으며 entrainer로서의 2% (v/v) 에탄올을 첨가했을 때는 압력 12.4 MPa과 온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4.85 g oil/kg CO_2 로 가장 높게 나타났다. CO_2 의 밀도는 Peng-Robinson의 상태방정식을 이용한 Augus et al. (1996)의 IUPAC table로부터 구하였다 (Peng and Robinson, 1976). Entrainer로서의 2% (v/v) 에탄올을 첨가했을 때 더 높은 추출 용해도를 나타내는 것은 CO_2 는 비극성 물질만을 선택적으로 이끌어 내는 반면 에탄올은 극성과 중성지질까지 이끌어 내기 때문이다.

Hardardottir and Kinsella (1988)는 78%의 지질과 97%의 콜레스테롤의 제거가 이루어진 무지개 송어로부터 oil과 콜레스테롤의 초임계 CO_2 추출을 보고하였는데 entrainer로서의 10% (v/v) ethanol을 첨가한 것의 지질과 콜레스테롤은 각각 97~98%까지 회수하였으나 에탄올 첨가는 극성지질과 비극성지질을 함께 추출하게 되며 지질을 추출하기 위해 유기용매를 사용하는 것은 단백질 변성을 가져온다고 보고하였다. 또한 Maria and Lourdes (1996)는 해바라기씨유의 초임계유체 추출에 있어서 5% ethanol과 10% ethanol을 첨가했을 때의 효과를 비교하였는데 10%의 ethanol을 첨가했을 때 훨씬 더 높은 용해도를 나타낸다고 보고하였다.

Fig. 2는 압력 10.3 MPa 과 12.4 MPa에서 온도의 변화에 따른 추출된 oil 양을 측정하여 나타내었다. 압력 12.4 MPa, 온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.48 g으로 가장 높은 추출량을 나타냈으며, 10.3 MPa에서는 12.4 MPa보다 더 낮은 추출량을 보였다. 일정온도에서 압력과 용해도가 비례하는 것은 CO_2 의 밀도와 용매용량이 증가하기 때문이라고 Kuk와 Hron은 보고하였다. 또한 10.3 MPa에서는 온도가 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가할수록 추출량은 비례적으로 감소하였다. 이것은 온도가 증가할수록 감소된 CO_2 의 밀도로 인한 것으로

여겨진다 (Feral et al., 1995).

Fig. 3은 압력 10.3 MPa와 12.4 MPa에서 ethanol을 1 ml/min으로 CO_2 와 함께 흘려 보냈을 때 각 온도에서의 추출된 oil양을 나타낸 것이다. 이것은 Fig. 2에서의 추출량보다는 월등히 높은 양을 나타내고 있다. Ethanol을 흘려 보냈을 때 역시 12.4 MPa에서의 더 높은 추출율을 보이고 있다.

Entrainer로서의 ethanol을 흘려 보냈을 때에는 압력 12.4 MPa, 온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7.28 g으로 가장 많은 양이 추출되었다.

Fig. 4는 온도 30 $^{\circ}\text{C}$ 와 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 entrainer로서의 2% (v/v) ethanol을 1 ml/min으로 첨가했을 때 각 압력에 따른 추출량을 나타낸 것이다. 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 추출된 것이 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 추출된 것 보다 높게 나타났다. 압력 12.4 MPa, 온도 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 밀도가 0.82 g/cm^3 이며 2.97 g으로 가장 많은 양이 추출되었으며, 압력이 10.3 MPa, 온도 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 밀도가 0.43 g/cm^3 이며 0.52 g으로 가장 낮은 추출을 보이고 있다. 10.3 MPa과 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 낮은 추출량은 0.466 g/cm^3 인 CO_2 의 임계 밀도보다 더 낮은 밀도를 나타내어 sub-supercritical영역으로 용매력이 떨어져 낮은 추출량을 나타내고 있다. Arne and Horgen (1993)은 sub-supercritical과 supercritical CO_2 영역에서의 fish

Table 1. Gold amalgam conditions for heavy metal concentration of squid viscera oil extracted by SC- CO_2

Operating conditions	
model	Nippon Instrument SP-3a
sample amount	100 μl
mode	3
additive	B ¹ + S ² + B + M ³
heating condition	1 step : 10 min
	2 step : 6 min

¹B : Al_2O_3

²S : Sample

³M : Na_2CO_3 & $\text{Ca}(\text{OH})_2$

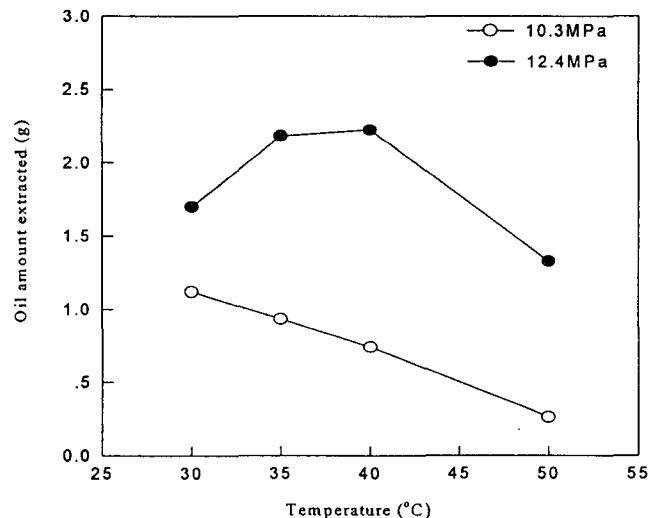


Fig. 2. Extraction of fatty acids from aquid viscera oil by supercritical CO_2 at different temperatures and pressures.

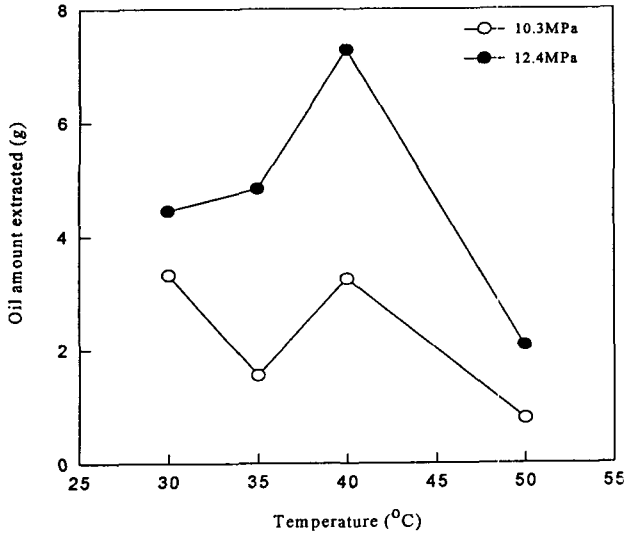


Fig. 3. Extraction of fatty acids from squid viscera oil by supercritical CO₂ with ethanol at different temperatures.

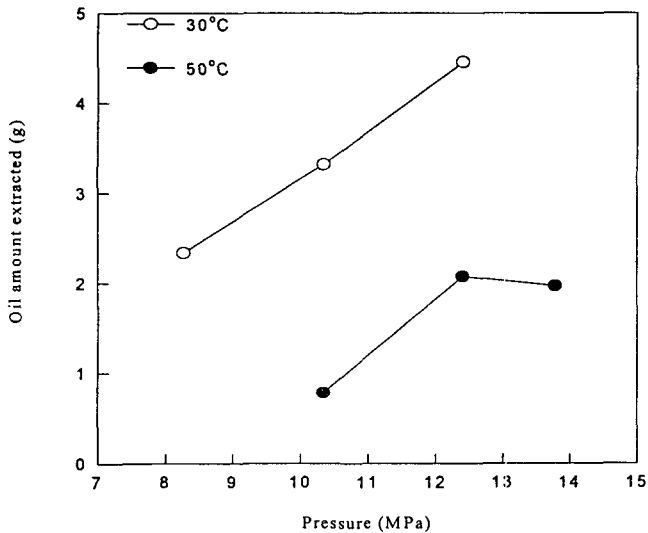


Fig. 4. Extraction pattern of fatty acids from squid viscera oil by supercritical CO₂ at different pressures and temperatures.

oil에 대한 용해도를 보고하였는데 sub-supercritical 영역에서 더 낮은 용해도를 나타낸다고 보고하였다.

Fig. 5는 추출압력 12.4 MPa에서 추출 온도를 35°C와 50°C로 변화시켰을 때 추출 시간에 따른 지방산의 추출량을 나타낸 것으로 Fig. 2에서와 마찬가지로 50°C보다 더 낮은 온도인 35°C의 조건에서 더 높은 추출량을 나타내고 있다.

2. 지질추출물의 조성

초임계 CO₂에 의해 추출된 지질추출물의 지방산은 gas chromatography에 의해 분석하였다. Myristic acid (14:0), palmitic acid (16:0), palmitoleic acid (16:1), oleic acid (18:1), arachidic acid (20:0), eicosapentaenoic acid (20:5), docosahexaenoic acid

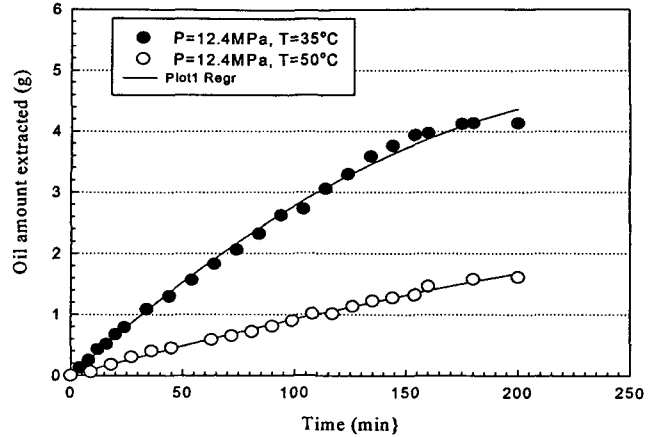


Fig. 5. Total fatty acids extracted from squid viscera oil by supercritical CO₂ at different temperatures and pressures (45 ml/min, oil charged: 5 g).

(22:6)의 순으로 peak가 나타났다. Palmitic acid (16:0), oleic acid (18:1), eicosapentaenoic acid (20:5) 그리고 docosahexaenoic acid (22:6)가 지방산의 peak들 중 큰 부분을 차지하였다.

8.3, 10.3, 12.4 및 13.8 MPa까지의 압력과 25°C에서 50°C까지의 온도에서 초임계 CO₂에 의해 추출된 오징어 내장유의 주요 지방산을 Table 2에 나타내었다. 오징어 내장유의 주요 지방산 성분은 myristic acid (14:0), palmitic acid (16:0), palmitoleic acid (16:1), oleic acid (18:1), eicosapentaenoic acid (20:5), docosahexaenoic acid (22:6) 이었다.

EPA는 압력 10.3 MPa과 온도 30°C에서 15.82%로 가장 높은 수율을 나타내었으며 DHA는 압력 10.3 MPa과 온도 40°C에서 24.78%로 가장 높은 수율을 나타내었다 (Table 2).

Feral et al. (1995)은 고등어로부터의 초임계 CO₂를 사용한 추출에서 압력 34.5 MPa과 온도 55°C에서의 EPA+DHA의 농도가 18%로 가장 높은 수율을 나타내었다고 하였다. M. Mercedes et al. (1997)은 정어리로부터의 초임계 CO₂ 추출에서 EPA는 압력 18 MPa과 온도 48°C에서 165.0 g/kg 추출된 oil로 가장 높은 수율을 나타내었다고 보고하고 있다.

3. 중금속 제거효과

Table 3은 원료유와 초임계 CO₂를 이용해 추출한 오징어 내장유의 중금속분석을 나타낸 것이다. 원료유에서는 비소와 납이 0.01 ppm이며 수은이 0.002 ppm으로 검출되었고 초임계 CO₂를 이용한 추출물에서는 비소와 납은 검출되지 않았고 수은은 0.001 ppm을 나타내었다. 이러한 Table 3에서의 결과로 볼 때 비교적 낮은 온도에서 이루어지는 초임계 CO₂ 추출이 비소와 납은 추출되지 않았으나 수은은 아주 미량으로 추출되어 있음을 알 수 있다.

요 약

초임계 CO₂를 이용한 오징어 내장유 추출은 8.3~13.8 MPa과 25~50°C에서 semi-continuous flow extractor로 수행되었다.

Table 2. Fatty acid compositions of squid viscera oil extracted by SC-CO₂ at different temperatures and pressures

Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Fatty acid (%) ¹								
		Myristic C14:0	Palmitic C16:0	Palmitoleic C16:1	Oleic C18:1	Octadeca-tetraenoic C18:4	Arachidic C20:0	Eicosate-traenoic C20:4	EPA ² C20:5	DHA ³ C22:6
8.3	25	5.83	23.43	6.18	16.78	2.92	3.10	1.72	15.14	24.91
	30	6.86	23.55	6.20	16.17	2.81	4.66	1.62	14.52	23.62
	35	6.11	23.67	6.07	16.57	2.63	4.77	1.60	14.13	24.46
10.3	30	7.45	22.06	6.62	15.23	3.32	4.01	1.68	15.82	23.81
	35	8.06	21.99	6.64	14.60	3.42	3.60	1.63	15.73	24.34
	40	6.12	22.41	5.96	16.21	2.87	4.82	1.74	15.10	24.78
	45	7.21	24.12	6.27	16.18	2.71	4.21	1.60	14.02	23.26
12.4	35	6.79	22.46	6.54	15.41	3.25	4.10	1.68	15.64	24.12
	40	7.61	22.47	6.58	15.23	3.28	3.97	1.66	15.56	23.63
	45	8.64	24.97	6.85	15.52	2.97	4.06	1.58	14.01	21.40
	50	7.97	22.63	6.76	14.77	3.36	3.68	1.63	15.58	23.62
13.8	40	6.69	22.12	6.21	15.39	2.93	4.23	1.62	14.62	26.20
	45	6.13	23.70	6.12	16.42	2.69	4.75	1.63	14.25	24.30
	50	6.99	22.91	6.19	15.50	2.98	4.20	1.64	14.88	24.69

¹Percentage of gas chromatography area²EPA : eicosapentaenoic acid³DHA : docosahexaenoic acid

Table 3. Heavy metal analysis of squid viscera oil

Source	Concentration of heavy metals (mg/kg)		
	arsenic	lead	mercury
Control	0.01	0.01	0.005
Squid viscera oil extracted by SC-CO ₂ at 8.3 MPa, 25°C	nd	nd	0.001

*nd : not detected

그리고 초임계 CO₂에 entrainer로서의 2% (v/v) ethanol을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것으로 수행되었다. 초임계 CO₂를 이용한 오징어 내장유 추출에서 지질의 최고 추출 수율은 조건 12.4 MPa과 40°C에서 이루어 졌다. 초임계 CO₂를 이용한 오징어 내장유 추출에서 최고 용해도는 압력 12.4 MPa 40°C에서 entrainer를 첨가하지 않았을 때 1.48 g oil/kg CO₂를 나타내었고, entrainer를 첨가하였을 때 압력 12.4 MPa 40°C에서 4.85 g oil/kg CO₂를 나타내었다. 초임계 CO₂를 이용하여 추출된 오징어 내장유의 주요지방산조성은 myristic acid (14:0), palmitic acid (16:0), palmitoleic acid (16:1), oleic acid (18:1), arachidic acid (20:0), eicosapentaenoic acid (20:5), docosahexaenoic acid (22:6)이다. 초임계 CO₂추출에 의해 추출된 추출물중 비소와 납은 검출되지 않으나 수은은 아주 미량으로 검출되었다.

사 사

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비 (해양수산과학분야)에 의하여 연구된 결과이며 원료를 제공해 주신 (주)동우산업에 감사의 말씀을 전합니다.

참 고 문 헌

- Angus, S., B. Armstrong, and K.M. de Reuck. 1976. International thermo-dynamic tables of fluid state carbon dioxide. Pergamon press, Oxford.
- Fujimoto, K., Y. Endo, S.Y. Cho, R. Watabe, Y. Suzuki, M. Konno, K. Shoji, K. Arai, and S. Saito. 1989. Chemical characterization of sardine meat powder produced by dehydration with high osmotic pressure resin and defatting with high pressure carbon dioxide. *J. Food Sci.*, 54, 265~268.
- Hardardottir, I. and J.E. Kinsella. 1988. Extraction of lipid and cholesterol from fish muscle with supercritical fluids. *J. Food Sci.*, 53, 1656~1661.
- Kim, E.M., S.W. Oh, and Y.M. Kim. 1997. Characteristics of squid viscera oil. *J. Korea Fish. Soc.*, 30 (4), 595~600 (in Korean).
- Kuk, M.S. and R.J. Hron. 1994. Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed with co-solvents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 (11), 1353~1356.
- Lin, C.S. and J. Zayas. 1987. Protein solubility, emulsifying stability and capacity of two defatted corn germ proteins. *J. Food Sci.*, 52, 1615~1619.
- Maria, J.C. and C. Lourdes. 1996. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO₂-ethanol mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 (11), 1573~1578.
- Mercedes Esquivel, M., M. Narcisa Bandarra, M. Isabel Fontan. Gabriela Bernardo-gil, Irineu Batista, M. leonor Nunes, and Jose Aempis. 1997. Supercritical carbon dioxide extraction of sardine *Sardina pilchardus* oil. *Lebensm.-Wiss. U-Tecnol.*, 30, 715~720.
- Nilsson, W. B., E.J. Gauglitz, and J. Spinelli. 1988. Fractionation of menhaden oil ethylesters using supercritical fluid CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65, 109~1172.
- Peng, D.Y. and Robinson, D.B., 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59~65.

- Staby, A. and H. Mollerup. 1993. Solubility of fish oil fatty acid ethylesters in sub and supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70 (6), 583~588.
- Temelli, E., Le Blanc, and L. Fu. 1995. Supercritical CO₂ extraction of oil from atlantic mackerel (*scomber scombrus*) and protein. *Functionality J. Food sci.*, 60 (4), 703~706.
- Yamaguchi, K., M. Murakami, H. Nakano, S. Konosu, T. Kokura, H. Yamamoto, M. Kosaka, and K. Hata. 1986. Supercritical carbon dioxide extraction of oils from antarctic krill. *J. Agric. Food Chem.*, 34, 904~907.
- Yoon, J.R. 1993. Extraction of EPA and DHA from tuna oil using supercritical carbon dioxide, 25 (3), 288~294.
- 수산업협동조합중앙회. 1997. 수산경제연구원 주요수산물 편람, 234~257.

1999년 1월 8일 접수

1999년 3월 13일 수리