

## 초임계 이산화탄소를 이용한 참치안구유로부터 지방산 및 휘발성 성분의 분리 동정

노형섭 · 윤현석 · 박지연 · 신상규 · 이민경 · 백성신 · 전병수\*

부경대학교 식품생명공학부

Isolation and Identification of Fatty Acid and Volatile Compounds from Tuna Fish Oil with Supercritical Carbon Dioxide. Hyung-Seob Roh, Hyun-Seok Youn, Ji-Yeon Park, Sang-Kyu Sin, Min-Kyung Lee, Sung-Sin Back and Byung-Soo Chun\*. *Institute of Fisheries Sciences, Faculty of Food Science & Biotechnology, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

**Abstract** Isolation and Identification of fatty acid and volatile compounds in tuna fish oil were successfully carried out using supercritical carbon dioxide. Samples of the oil were extracted in a 56 ml semi-batch stainless steel vessel under conditions which ranged from 80 to 200 bar and 40 to 60°C with carbon dioxide flows from 10 ml/min. Volatiles in the oil extracted from the samples with supercritical carbon dioxide were analyzed by gas chromatography, mass detector with canister system. The extracts were contained with various fatty acids, 57.0% of unsaturated fatty acids such as docosahexaenoic acid(DHA) and eicosapentaenoic acid(EPA), and 43.0% of saturated fatty acids. The aroma compounds in the oil showed over 129 peaks, of which 100 compounds were identified. Volatile components included 2,4-heptadienal(fishy), dimethyldisulfide (unpleasant), dimethyltrisulfide (unpleasant) and 2-nonenal(fatty). The isolation efficiency of the volatile compounds from the samples was 99.4% at 50°C and 200 bar.

**Key words :** Fatty acid, volatile compounds, tuna fish oil, supercritical carbon dioxide

### 서 론

어유에 대한 다각적인 연구가 활발하게 이루어지게 된 것은 생선에 함유된 고도의 불포화 지방산인 EPA와 DHA가 인간의 건강과 질병에 중요한 역할을 하고 있다는 사실이 알려지면서 이다.  $\omega$ -3계 지방산의 인체에 미치는 영향에 대한 연구가 활성화되기 시작한 것은 북서부 그린란드 에스키모인 들을 대상으로 실시한 역학조사 결과, 생선이나 생선 유 등에 풍부한  $\omega$ -3계 지방산을 많이 섭취하는 인구집단에서 관상동맥 경화증과 같은 심혈관질환 등의 발병률이 낮아 졌다는 연구결과가 보고되면서부터였다[2,3, 20,22]. 우선  $\omega$ -3계 지방산의 주요한 영향은 동맥경

화, 혈전증, 혈압 등 심혈관 질환의 예방과 치료에 매우 효과가 있는 것으로 밝혀졌으며,  $\omega$ -3계 지방산이 영향을 미치는 기전은 혈액 중의 중성지방, 콜레스테롤, HDL-cholesterol, HDL-triglyceride 등을 감소 혹은 상승 시키는 것과  $\omega$ -3계 지방산으로부터 생성되는 eicosanoids중 항 혈전 작용이 있는 물질 합성의 촉진 및 혈전생성 촉진물질의 생성 억제를 통해 이들 질병의 치료 및 예방을 가져오는 것으로 나타났다[6,10,13]. 한편  $\omega$ -3계 지방산은 인체의 성장과 발달에 중요한 영향을 미치는데 특히, 뇌, 망막, 기타 신경조직의 성장과 발달에 직접적이 영향을 주는 것으로 보고되었다[36].  $\omega$ -3계 지방산의 식이급원은

\* Corresponding author

Phone: +82-51-620-6428, Fax: +82-51-622-9248

E-mail: bschun@pknu.ac.kr

대체로 생선, 잎 야채(leaf vegetables), 해물 및 종실 유(seed oils)에 한정되어 있으며  $\omega$ -3계 지방산을 공급하는 가장 적절한 방법은 정상적인 식사형태에 의한 것이 좋으며 이런 관점에서 볼 때 생선과 해산물이 적합한 급원으로서 보인다[11,23]. 그러나 정상적인 성인이 질병의 예방효과를 얻기 위해서는 EPA와 DHA를 하루 2~3g을 섭취해야 되지만 이 양은 정어리 5마리에 해당해 통상적인 식생활 습관으로 볼 때 사실상 섭취가 불가능하므로 농축해서 사용해야 한다[19].

어유의 이용에 있어 가장 장애가 되는 요소로는 비린 냄새 및 산패취의 발생을 들 수 있다[9,16-17]. 이는 어유의 높은 고도 불포화 지방산의 함량에 기인하는 것 이외에도 토크페놀과 같은 천연 산화방지제의 함량이 다른 유지에 비해 월등히 낮으며, 어유에 함유된 함 질소 화합물들이 고도 불포화지방산과 결합하여 산화됨으로써 산패취의 발생이 가속화되는 것으로 보고되어 있다[29-30]. 이러한 어유의 이취성분을 없애기 위한 탈취공정(deodorization)은 일반적으로 고온진공에서 행해지는 증기 증류공정(a high-temperature and high-vacuum steam distillation process)이다[8,12,21,24]. 하지만 기존의 탈취공정은 고온의 증기와 고진공을 요구하게 되고 공정상 고온에서의 불포화 지방산의 파괴와 물리·화학적 변화가 수반될 가능성이 높다는 문제점을 가지고 있다[1,5,7].

초임계 유체 기술(Supercritical Fluid Technology)은 최근 20여 년간 미국, 일본 및 독일 등 선진 외국의 화학 산업 분야에서 새로운 관심을 모으고 있는 재래식 유기용매 분리기술의 대체기술의 하나라 할 수 있다. 초임계 상태란 유체의 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달 물성을 갖고 액체상과 비슷한 밀도를 갖도록 조절시켜 놓은 양면성 상태하의 유체를 말한다. 균질의 유체들은 임계점에서는 두 상의 구분이 어려워 보통 액체와 기체 두 가지로 구분된다. 초임계 유체 추출(Supercritical fluid extraction)은 임계점 근처의 온도와 압력에서 존재하는 초임계 유체 중에 비휘발성의 고체가 증기압으로부터 계산된 예측보다 훨씬 높게 비이상적으로 용해되는 현상을 이용하는 물질분리 기술을 말한다. 온도-압력-부피에 대한 상평형에서 이산화탄소의 임계점(critical point)은  $T_c=31^\circ\text{C}$ ,  $P_c=73.8\text{bar}$ 이며 이 온도 및 압력의 조건보

다 높은 영역에서 초임계 이산화탄소 추출이 이루어진다[15,18,26,27]. 이 영역에서는 온도와 압력의 변화에 따라 유체의 밀도가 크게 변하는 영역이므로 추출 조건에 따라 용질의 용매에 대한 용매력이 크게 달라진다. 임계점에서는 액체와 기체간의 경계가 없어지고 임계점 이상의 온도와 압력에서는 기체, 액체의 구분을 할 수 없어 초임계 유체라고 칭하며 초임계 유체는 온도가 상승함에 따라 기체에 가까워지고, 반면에 압력이 증가함에 따라 밀도가 커지면서 액체에 가까운 성질을 갖는다. 일반적으로 초임계 유체를 이용한 추출은 임계온도보다 약간 높은 온도에서 고압으로 수행함으로써 선택적인 용매효과를 크게 얻을 수 있지만 압력의 상한선은 적용하는 물질에 따라 제한을 받는다[28,32].

초임계 이산화탄소로 휘발성성분 추출에 대한 연구는 Timon(1998)등과 Taylor(1995)등에 의해 연구 보고 된바 있다[4, 33-35]. 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 추출·분리는 다른 방법들에 비해 높은 효과를 가지고 있다. 또한 경제적인 측면에서도 고온의 증기와 고진공을 요구하는 기존의 탈취방법에 비해 운전조건이 간단하며, 운전비가 적게 든다는 장점을 가지고 있다[14,25,31]. 본 연구의 실험에 사용된 참치 안구유에는 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 추출용매로 하여 온도, 압력 변화에 의한 어유로부터 분리된 휘발성 이취성분을 동정하고 분리 최적조건을 알아보려고 한다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 재료

본 실험에 사용된 참치 안구유는 경상남도 창원시 소재 (주)동원산업으로부터 제공받아 참치안구유의 head space를 질소가스로 치환한 후 초저온냉동( $-60^\circ\text{C}$ ) 보관하여 실험용 시료로 사용하였다. 휘발성 성분의 분리에 사용된 이산화탄소는 순도 99.9%의 식품용이었으며, 분석에 사용된 시약은 특급시약을 사용하였다. 원료의 지방산 분석은 lipid standard(fatty acid

methyl ester mixture; Sigma, 189-19)를 사용하였다.

**실험방법**

**참치안구유의 지방산 분석**

실험에 앞서 원료의 지방산 함량을 알아보기 위하여 지방산 분석을 실시하였다. 시료는 AOAC법에 의해 0.2g을 환류 냉각관이 장착된 둥근 바닥 플라스크에 칭량한 후 0.5N NaOH methanol 혼합용액을 6 mL 가하여 100°C에서 10분간 중탕하고 10.0% BF<sub>3</sub> methanol(Fluka Co.)용액 7ml를 가하고 잘 흔들어준 후 5분간 방치하였다. 6mL의 hexane(Fisher scientific Co.)을 가하여 2분간 방치 후 이 액을 분액 여두에 옮기고 포화 NaCl용액 2ml를 가하여 30초간 혼합 후 방치하였다. 하층은 hexane으로 추출해낸 다음 상층과 합하여 물을 첨가하여 혼합한 후 물을 제거하며 anhydrous sodium sulfate로 아주 소량 남아 있을 물을 완전히 제거하였다. 1μl를 sandwich 기법으로 Column은 HP-INNOWAX (30m×0.32mm×0.5μm)를 사용하고 Carrier gas 는 N<sub>2</sub> 를 0.1ml/min 유량으로 Gas-Chromatography (Hewlett Packard 5890 II)에 주입하여 분석하였으며, Gas-Chromatography에 의해 측정된 원시료의 지방산 조성은 표준물질(lipid

standard : fatty acid methyl ester mixture ; Sigma, 189-19)과 비교 분석하였다.

**초임계 이산화탄소 추출장치**

초임계 이산화탄소를 이용한 참치안구유로부터 휘발성성분의 분리에 이용된 장치의 공정도는 Fig. 1과 같다. 추출기는 56ml 용량으로 400 bar의 압력, 100°C의 온도범위를 유지할 수 있도록 고압용 stainless steel(316ss)을 사용하였다. 고압펌프는 700 bar의 용량을 가지는 Thar deigns의 P-50 pump를 사용하여 추출기로 유입되는 이산화탄소의 유량을 정량적으로 pumping하였다. 반응기 내부에는 3 mm의 glass bead를 채워 초임계 이산화탄소와의 반응이 충분히 일어날 수 있도록 설계되었다. 고압상태로 반응기에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도는 디지털 온도 측정 장치(Kyungjin instruments. model No. ;DI-48)를 사용하여 초임계 이산화탄소의 온도와 열교환기의 온도를 측정하였고 순환 jacket에도 디지털 온도 측정 장치(Sato keiryoki MFG co.)을 이용하여 온도를 측정하였다. 추출기의 압력은 초임계 이산화탄소가 들어가는 추출기의 하단은 디지털 압력 측정 장치(Valcom co. model NO.:VPRQ- A3-350K-4C) 장치로, 초임계 이산화탄소가 추출기를 통과하여 나

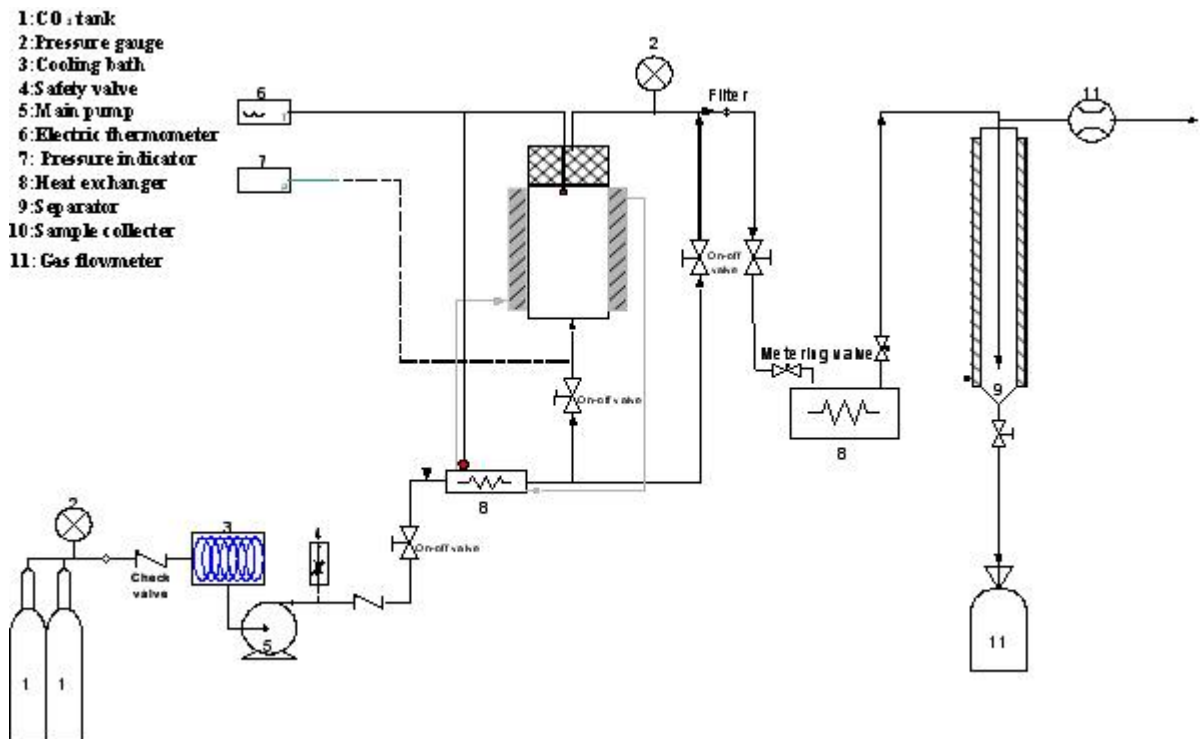


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid process.

오는 추출기 상단은 아날로그 압력 게이지(Heise co. model No. CM-123958, WIKA co. model No. DM-16007)를 이용하여 측정하였다. 추출탑 내의 미세한 압력은 2개의 metering valve에 의해 조절되었다. 초임계 이산화탄소를 이용한 추출공정에서 추출물과 기화된 이산화탄소를 분리하기 위한 분리조는 Desaga사의 170050 분리조를 이용하여 추출물을 전량 회수 하였다. 분리된 유체는 유량계(Sinagawa co. model No.:DC-2A)를 거쳐 대기 중으로 방출되도록 구성되었다. 또한 check 밸브와 relief valve를 부착시켜 다양한 온도 및 압력 변화에 대한 추출공정의 안전성을 최대화하였다.

#### 초임계 이산화탄소 추출장치를 이용한 어유의 휘발성성분 분리

초임계 이산화탄소를 이용한 어유의 휘발성 성분을 분리하기 위한 실험 방법은 포화 압력 상태인 이산화탄소가 실린더로부터 냉각기(-20℃)를 통과하여 이산화탄소 내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 추출기 내의 설정 압력까지 수행되었다. 고압 펌프로부터 추출기에 유입되기 전에 추출 용매로 작용하는 이산화탄소는 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열된다. 추출기 내의 온도는 센서에 의해 감지되어 추출 온도를 조절하게 되며 추출기 외부에 heating jacket을 설치하여 추출기 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 장치내의 전체 압력은 2개의 metering valve를 부착시켜 순간 압력변화로 인한 장치내의 추출 조건 변화를 방지하였다. 고압 pump와 압력 조절기 앞에 micron 필터를 설치하여 추출이 진행되는 동안 용매 이산화탄소와 시료의 입자에 의한 장치내의 흐름이 중단되는 것을 방지시켰다. 초임계 이산화탄소는 추출기 내의 시료로부터 휘발성 성분을 분리하여 낮은 압력 상태로 분리조 내에 유입됨으로써 이산화탄소와 용제를 쉽게 분리시키게 하였다. 이때 추출공정 동안 사용된 CO<sub>2</sub>의 양은 CO<sub>2</sub>가 기체 유량계를 통과함으로써 측정되며 통과 후 대기로 방출된다.

#### 초임계 이산화탄소 추출에 의해 분리된 휘발성 성분의 분석

참치안구유와 초임계 이산화탄소를 이용하여 휘발성성분을 분리한 추출물질에 대한 휘발성 성분의

분석은 Gas-chromatography(Shimatsu Co. model No.:GC- 17A)를 이용하여 mass detector(Shimatsu Co. model NO.:QP5050A)로 동정하였다. 분석하고자 하는 휘발성성분들의 함량이 매우 낮으며 악취를 유발하는 성분들의 경우 역치가 ppb 단위로 매우 낮아 분석에 사용된 시료는 canister system을 이용하여 시료의 headspace를 1 l 농축 injection 하였다. 본 실험에서 사용된 Canister System의 1차 트랩과 2차 트랩의 온도는 모두 액체질소를 이용 -185℃로 하여 시료를 농축하였다. 그리고 시료가 흐르는 모든 구간은 모두 200℃로 설정하여 휘발성 유기화합물이나 악취물질이 부착되지 않도록 고려하였다. 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 80.0%이하와 신빙성이 낮은 peak에 대해서는 미지의 물질로 분류하였다.

## 결 과

### 참치안구유의 지방산 조성

실험에 사용된 원료의 지방산 조성은 Table 1에 나타내었다. butyric acid, palmitic acid, stearic acid와 같은 포화지방산이 전체 지방산의 43.0%가량을 차지

Table 1. Fatty acid composition (%) of fish oil

Compounds	Composition(%)
Butyric acid (C <sub>4:0</sub> )	7.6
Caprylic acid (C <sub>8:0</sub> )	1.5
Capric acid (C <sub>10:0</sub> )	0.9
Myristic acid (C <sub>14:0</sub> )	4.5
Pentadecanoic acid (C <sub>15:0</sub> )	1.5
Palmitic acid (C <sub>16:0</sub> )	22.3
Palmitoleic acid (C <sub>14:1</sub> )	6.9
Heptadecanoic acid (C <sub>17:1</sub> ; cis-10)	1.0
Stearic acid (C <sub>18:0</sub> )	4.5
Oleic acid (C <sub>18:1</sub> )	9.4
Elaidic acid (C <sub>18:1</sub> ; trans-9)	0.7
Eicosadienoic acid (C <sub>20:2</sub> ; cis-11,14)	2.9
Eicosapentaenoic acid (C <sub>20:5</sub> ; cis-5,8,11,14,17)	8.5
Eruic acid (C <sub>22:1</sub> )	0.9
Docosahexaenoic acid (C <sub>22:6</sub> ; cis-4,7,10,13,16,19)	26.9
Total	100.0

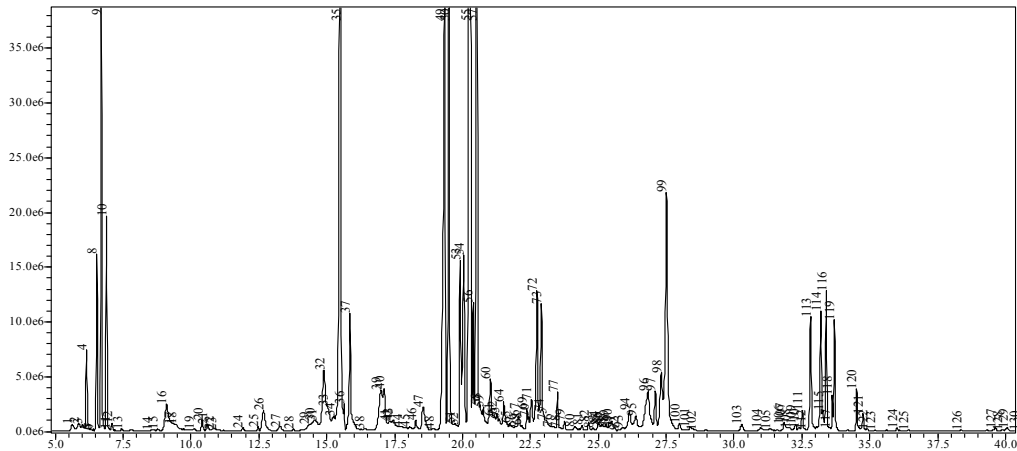


Fig. 2. Total ion chromatogram of volatile compounds from fish oil.

하고 있었으며, docosahexaenoic acid(DHA)와 eicosapentaenoic acid(EPA)를 포함한 불포화 지방산은 57.0% 함유 되어있었다. 이중 DHA와 EPA의 함량은 35.4%를 나타내었다.

#### 참치안구유의 휘발성 성분의 동정

휘발성 성분 분석은 GC-MSD를 사용하여 분석하였다. 분석 결과는 Fig. 2에 분석물질의 chromatogram을 나타내었으며, Table 2에 동정된 물질을 그리고 Table 3에 특징적인 냄새를 나타내는 물질들을 나타내었다. 동정된 성분은 모두 99종으로, alkene류 24종, aldehyde류 20종, alkane류 15종, alcohol류 13종, ketone류 9종, alkyne류 7종, 황화합물 3종, furan류 2종, 방향성화합물 2종, acid 2종, phenol류와 pyridazine이 각 1종씩 검출·동정 되었다. 동정된 성분 중 유기 용매의 냄새를 유발시키는 대부분의 alkane류와는 별도로 21개의 냄새유발 성분이 검출되었다. 이들 냄새 유발성분은 Table 4에 나타내었다. 이 중 dimethyldisulfide와 같이 썩는 양과냄새와 같은 강력한 악취성분도 포함되어있었다. 2-octenal, (E)-2-nonenal(threshold=0.08ppb), 및 (Z)-4decenal(threshold=0.5ppb)은 각각 강한 지방취와 card-boardlike을 나타내는 물질로서 어유의 불쾌취에 크게 관여할 것으로 사료된다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화생성물로 알려져 있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져 있다. 이와 같이 C7의 aldehyde류인 (E,E)-2,4heptadienal은 신선한 해산물

에 존재하며, 고도불포화지방산(polyunsaturated fatty acid)의 자동산화에 의하여 생성·증가되는 것이 보고되었다. 이와 같이, 극히 낮은 한계 값을 나타내는 enal류 및 dienal류는 어유에 있어서 휘발성 성분으로서 양적으로는 미량이지만, 비린내 형성에 있어 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 불포화 지방산의 함유가 높은 참치안구유와 같은 어유에 있어서는 이들 고도불포화지방산의 자동산화에 의하여 지방취 등의 비린내를 유발하는 성분들이 증가하게 되고 이로 인하여 비린내와 같은 불쾌취 및 이취를 유발 하는 것으로 생각된다.

#### 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 분리 조건

초임계 유체를 이용한 참치 안구유로부터 휘발성 성분의 분리실험은 온도는 40℃~60℃, 압력은 80bar~200bar, 유량은 10 g/min, 반응시간은 40분의 조건에서 수행되었다.

#### 압력변화에 따른 휘발성성분의 분리

Fig. 3은 40℃에서 60℃까지 각 온도조건에서 압력 변화에 의한 휘발성 성분의 분리효율을 그래프로 나타낸 것이다. 각 실험조건에서 각 물질의 동정한 성분은 Table 4-6에 나타내었다. 온도를 40℃ 고정하고 압력조건을 변화하여 실험한 결과 200bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 분리효율이 99.0%로 가장 높았다. 40℃의 모든 조건에서는 대부분의 악취 유발성분들이 분리되었으나 octenal과 heptanal같은 지방취를 야기시키는 물질은 일부 잔존하는 것으로 나타났

**Table 2.** Volatile compounds identified in fish oil as determined GC/MS (Area ; × 10<sup>5</sup>)

Compounds	Area %	Compounds	Area %
2-Propenal	0.30	2,4-Hexadienal	11.48
Propanal	0.14	4-Methylcyclohexanol	0.11
1-Pentene	0.73	Heptane	1.24
2-Butene-1,4-diol	0.66	3-Methylpyridazine	0.01
2-Methyl-1-propanol	1.79	2-Methyl-2-butenal	0.95
2-Methyl-2-butene	5.01	Dimethyldisulfide	0.33
1,1-Dimethylcyclopropane	2.18	2-Hexenal	0.05
2-Methyl-1-butene	0.01	1,3,5-Cycloheptatriene	0.11
1,3-Pentadiene	0.10	1-Nitro-pentane	0.86
Ethylcyclopropane	0.01	n-Hexanal	6.04
2-Methylpentane	0.02	1,1-Dimethyl-2-allylcyclopropane	6.19
Butanal	0.47	1,7-Octadiene	6.15
2-Methyl-1-butanol	0.02	2-Methylcyclohexanol	0.05
2-Methyl-1-Pentene	0.03	Octane	2.02
2-Methyl butanal	0.14	2-Octene	2.12
Ethyl acetate	0.09	2,5-Octadiene	10.56
2-Methyl-1-pentene	0.05	3-Octene	0.83
3-Hydroxybutanal	0.04	3-Octyne	7.50
3-Methylbutanal	0.26	3,5-Octadiene	7.47
1,5-Hexadiyne	0.06	2,4-Dimethylheptane	0.10
1-Hexene	0.03	2,4-Hexadien-1-ol	0.50
1-Penten-3-one	0.19	1-Ethyl-2-methylcyclopentane	0.27
3-Methyl-2-butanone	0.17	3-Methyl-1,4-heptadiene	0.04
Hexylformate	0.00	4-Methyl-1-heptene	0.03
Pentanal	1.42	1-Decyne	0.25
3-Pentanone	0.41	Ethylbenzene	0.07
3-Methylpentane	0.03	1,3-Cyclopentadiene	0.21
2,3,4-Trimethylhexane	0.03	3-Nonyn-2-ol	0.02
1,3,6-Octatriene	0.15	2-Nonenal	0.08
1-Octen-4-yne	0.15	3,5-Octadien-2-one	0.05
2-Heptanone	0.83	1-Undecene	0.01
4-Heptenal	1.32	3-Decyn-2-ol	0.01
Heptanal	0.89	diallylsulfone	0.06
1,2-Dimethylbenzene	0.08	5-Methyl-2-1-Pentenyl-2-butanone	0.01
2-Ethyl-2-pentenal	0.89	2-Nonanone	0.11
Nonane	0.37	3,3,6-Trimethyl-1,4-heptadiene	0.03
3-Ethylphenol	0.12	1,5,9-Decatriene	0.21
4-Methylenecyclopropylbutylaldehyde,	0.06	10-Undecene-1-ol	0.77
Cyclopropane, (3-chloropropyl)methylene	0.01	1-Undecen-3-yne	0.65
2-Octenal	0.08	3-Undecyne	0.09
1-Nonyne	0.01	3-methyl-1-butenylcyclohexene	1.01
3-Nonyn-2-ol	0.00	3-Undecen-5-yne	0.67
Dimethyl trisulfide	0.02	2,6-Nonadienal	0.46
2,3-Octanedione	0.64	tert-Dodecanethiol	0.15
1-Nonen-3-ol	0.16	1-Undecene	0.01
2,4-Heptadienal	1.11	1,3-Dimethyl-2-methylene	0.02
2-Pentyl-1-Pentene	0.76	-cyclopentylmethanol	0.01
Octanal	0.57	4-Decenal	0.05
2,5-Cyclooctadien-1-one	2.46	3-Tridecene	0.06
Decane	0.09		

**Table 3.** Aroma-active compounds in fish oil (Area ;  $\times 10^5$ )

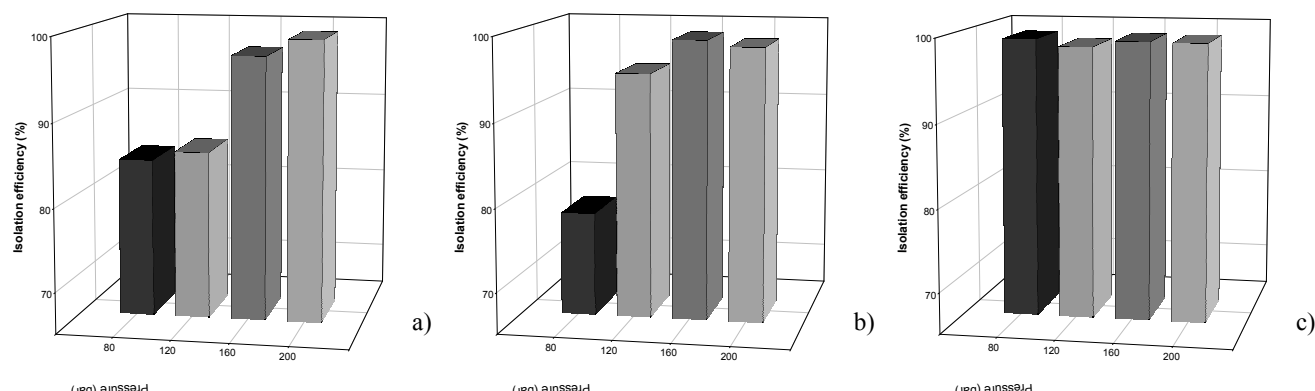
Compounds	Odor description	Area
2-Methyl-1-butanol	wine, fusel oil, sweet	1.06
2-Methyl butanal	roasted cocoa	8.58
Ethyl Acetate	pineapple, solvent-like, fruit	5.16
3-Hydroxybutanal	dark chocolate	2.23
1-Hexene	solvent-like	1.53
1-Penten-3-one	camphor	11.14
Pentanal	pungent	83.83
Dimethyldisulfide	onion	19.59
2-Hexenal	fatty, stinkbug	2.86
n-Hexanal	green leaf	357.71
2-Heptanone	soapy, blue cheese	49.21
4-Heptenal	biscuit	78.40
Heptanal	green leaf, fatty	52.88
2-Octenal	fatty, green leaf	4.64
Dimethyl trisulfide	garlic, rotten	1.23
2,4-Heptadienal	fishy, nutty	65.51
Octanal	soapy, fatty	33.67
2-Nonenal	fatty, orris	4.78
2-Nonanone	hot milk	6.70
2,6-Nonadienal	waxy, cucumberpeel	27.29
2-Decenal	orange, tallowy	0.88

**Table 4.** Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 40°C (Area ;  $\times 10^5$ )

Compounds	Area				Compounds	Area			
	80 bar	120 bar	160 bar	200 bar		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
2-Propenal	20.9	6.0	2.3	0.4	Pentanal	-	2.9	-	-
Propanal	46.3	18.4	3.5	0.6	2-Methyl-3-pentanone	-	-	1.4	-
1-Pentene	-	1.9	98.8	0.4	3-Methylbutanal	-	-	3.7	-
Isopropyl alcohol	-	-	30.7	-	3-Methylpentane	4.0	11.7	0.5	1.6
Methyl nitrate	44.6	28.4	-	5.7	1,6-Heptadien-3-yne	-	-	-	0.1
Acetic acid	4.4	-	-	-	1,3,5-Cycloheptatriene	-	1.4	-	-
1-Chloro-1-propene	9.8	11.6	0.4	2.8	3-Hexenal	6.5	-	-	-
Butanal	1.2	2.3	1.7	-	2-Methyl-4-pentenal	-	4.4	9.2	-
2,3-Dimethylbutane	-	-	0.1	-	Hexanal	6.5	7.5	9.2	1.7
Ethyl acetate	-	-	1.1	-	4-Heptenal	-	0.5	1.2	0.4
1,2-Dichloroethane	61.7	40.4	2.2	14.8	Heptanal	1.2	0.8	0.9	0.2
2-Methyl-1,3-dioxolane	-	2.2	-	-	2,3-Octanedione	-	-	0.9	-
1,5-Hexadiyne	2.5	-	-	-	Octanal	-	0.5	0.8	-
1-Penten-3-one	-	1.3	1.0	-	Undecineol	1.3	0.4	0.4	0.3
2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	1.9	-	0.9	Octane, 2,7-dimethyl-	-	1.9	-	-
2-Penten-1-ol	4.9	3.0	-	1.0					

다. 하지만 40°C, 200bar의 조건에서는 heptanal과 octanal과 같은 지방취 등의 이취를 발생시키는 물질을 모두 분리 할 수 있었다. 50°C 온도에서 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과 200bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 분리효율이 99.4%로 가장 높았다. 50°C의 모든 조건에서는 대부분의 악취 유발성분들이 분리

되었으나 octanal과 heptanal같은 지방취를 야기 시키는 물질은 일부 잔존하는 것으로 나타났다. 60°C 온도 조건에서 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 120bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 분리효율이 99.3%로 가장 높았다.



**Fig. 3.** Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar. a) 40°C, b) 50°C, c) 60°C

**Table 5.** Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 50°C (Area ;  $\times 10^5$ )

Compounds	Area				Compounds	Area			
	80 bar	120 bar	160 bar	200 bar		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
2-Propenal	4.5	17.2	0.3	2.9	Pentanal	-	1.3	-	1.1
Propanal	6.8	19.4	1.3	2.9	3-Methylpentane	-	1.2	-	0.7
1-Pentene	1.5	0.9	-	0.3	2,4-Hexadienal	-	0.9	0.3	0.5
Isopropyl alcohol	-	2.1	-	-	2-Pentenal	-	-	-	0.3
Methyl nitrate	23.3	5.5	4.2	2.1	1,3,5-Cycloheptatriene	3.9	-	0.4	-
1-Chloro-1-propene	7.4	2.9	3.9	1.7	2-Methyl-4-pentenal	-	7.2	0.9	-
2,2-Dimethyl-oxirane	-	-	0.3	-	Hexanal	3.7	7.2	5.1	2.6
2,3-Dimethylbutane	-	-	-	1.6	4-Heptenal	-	0.9	1.1	0.5
Butanal	-	2.7	-	1.2	Heptanal	2.0	0.8	0.7	0.3
Ethyl acetate	-	2.7	-	-	2,4-Heptadienal	-	0.8	-	-
1,2-Dichloroethane	142.7	10.5	17.0	3.6	Octanal	1.2	0.8	0.6	-
3-Methylbutanal	-	-	0.1	-	Cycloocta-2,7-diene	-	-	-	0.3
2-Methyl-1,3-dioxolane	7.6	-	-	-	Undecineol	4.8	-	0.3	0.2
1,5-Hexadiyne	-	0.4	0.4	0.2	1-Undecen-3-yne	1.7	-	-	-
1-Penten-3-one	-	1.8	-	1.0	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	4.7	-	1.0	-
2-Penten-1-ol	2.4	12.8	7.0	7.3	Dodecane	-	-	4.1	-

**Table 6.** Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 60°C (Area ;  $\times 10^5$ )

Compounds	Area				Compounds	Area			
	80 bar	120 bar	160 bar	200 bar		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
2-Propenal	4.0	3.0	8.9	7.1	2-Methyl-4-pentenal	-	3.7	-	-
Propanal	1.8	3.2	6.0	4.4	3-Methylpentane	-	0.3	-	-
1-Pentene	0.5	0.2	-	0.4	2,4-Hexadienal	-	0.4	0.7	1.0
Methyl nitrate	2.7	1.8	2.4	2.2	2-Pentenal	0.7	0.5	0.8	0.7
1-Chloro-1-propene	1.1	1.8	1.5	1.9	3-Hexenal	1.9	-	2.6	-
Butanal	1.7	2.9	1.3	1.6	Hexanal	10.3	4.2	9.4	5.1
1,2-Dichloroethane	5.3	5.1	5.3	5.5	2,5-Octadiene	-	-	0.4	1.0
3-Methylbutanal	-	-	0.4	-	4-Heptenal	1.7	0.9	1.7	0.8
1-Penten-3-one	2.0	1.8	2.1	2.8	Heptanal	1.2	0.5	1.0	0.6
2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	0.4	-	0.4	2,4-Heptadiena	0.7	-	-	0.3
2,3-Pentanedione	-	-	4.0	-	Octanal	1.1	0.3	1.1	-
2-Penten-1-ol	11.3	6.8	-	14.8	Cycloocta-2,7-diene	1.2	-	-	-
Pentanal	-	1.6	2.9	1.8	Undecineol	2.4	0.2	0.5	-
					1-Undecen-3-yne	1.7	-	-	-



온도변화에 따른 휘발성성분의 분리

Fig. 4는 온도변화에 대한 휘발성 성분의 분리효율

을 그래프로 나타낸 것이다. 80bar, 60°C의 조건에서 휘발성 성분의 분리효율은 높게 나타났으나 2,4-

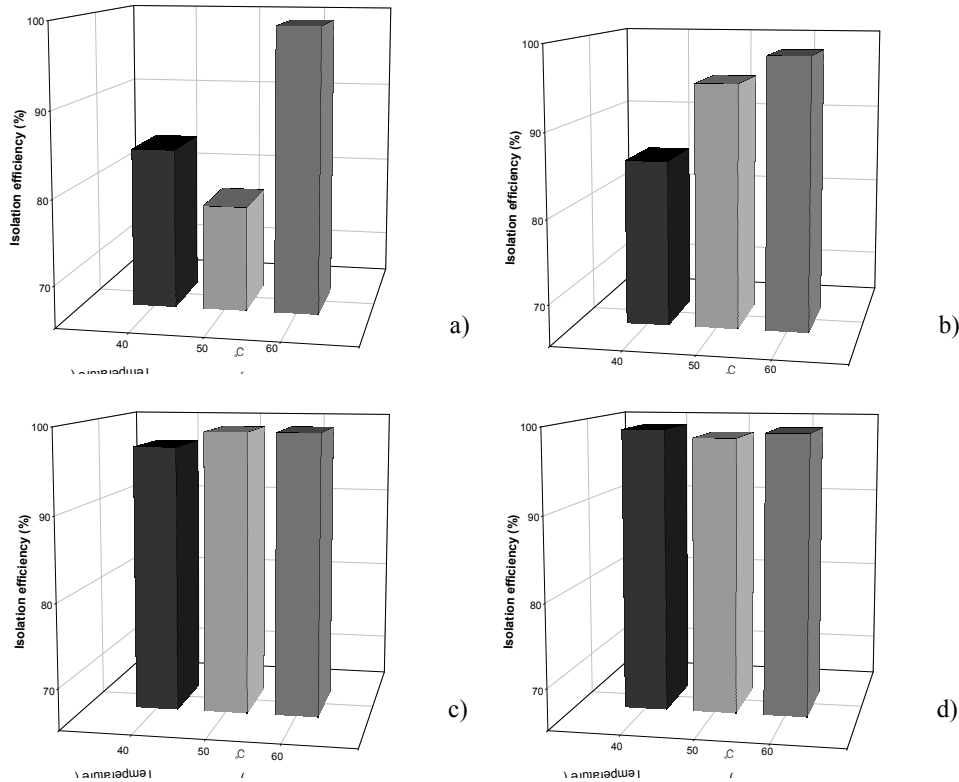


Fig. 4. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 20, 30, 40, 50 and 60°C. a) 80 bar, b) 120 bar, c) 160 bar, d) 200 bar.

Table 7. Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 80bar (Area ; × 10<sup>5</sup>)

Compounds	Area			Compounds	Area		
	40°C	50°C	60°C		40°C	50°C	60°C
2-Propenal	20.9	4.5	4.0	2-Penten-1-ol	4.9	2.4	11.3
Propanal	46.3	6.8	1.8	2-methyl-2-butenal	-	-	-
ethanol	-	-	-	2-Pentalenol	-	-	0.7
1-Pentene	-	1.5	0.5	1,3,5-Cycloheptatriene	-	3.9	-
Isopropyl alcohol	-	-	-	3-Hexenal	6.5	-	1.9
Methyl nitrate	44.6	23.3	2.7	2-Methyl-4-pentalenol	-	-	-
Acetic acid	4.4	-	-	Hexanal	6.5	3.7	10.3
1-Chloro-1-Propene	9.8	7.4	1.1	1,7-Octadiene	-	-	-
n-Methoxymethanamine	-	-	-	2,5-Octadiene	-	-	-
Butanal	1.2	-	1.7	3-Octyne	-	-	-
Ethyl acetate	-	-	-	4-Heptenal	-	-	1.7
1,2-Dichloroethane	61.7	142.7	5.3	Heptanal	1.2	2.0	1.2
2-Methyl-1,3-dioxolane	-	7.6	-	2,3-Octanedione	-	-	-
1,5-Hexadiyne	2.5	-	-	2,4-Heptadienal	-	-	0.7
1-Penten-3-one	-	-	2.0	Octanal	-	1.2	1.1
2-Methyl-3-pentanone	-	-	-	cyclooct-2,7-diene	-	-	1.2
Pentanal	-	-	-	2-propenyl-1,3-Dioxolane	-	-	-
3-Methylpentane	4.0	-	-	Undecineol	1.3	4.8	2.4
2,4-Hexadienal	-	-	-	1-Undecen-3-yne	-	1.7	1.7
2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	4.7	-	5-Methoxy-4-methyl-1-heptene	-	-	-

**Table 8.** Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 120bar (Area ;  $\times 10^5$ )

Compounds	Area			Compounds	Area		
	40°C	50°C	60°C		40°C	50°C	60°C
2-Propenal	6.0	17.2	3.0	2,4-Hexadienal	-	0.9	0.4
Propanal	18.4	19.4	3.2	2-Methyl-2-butenal	-	-	-
Acetone	-	-	-	2-pentenal	-	-	0.5
1-Pentene	1.9	0.9	0.2	1,3,5-Cycloheptatriene	1.4	-	-
Isopropyl alcohol	-	2.1	-	2-Methyl-4-pentenal	4.4	-	3.7
Methyl nitrate	28.4	5.5	1.8	Hexanal	7.5	7.2	4.2
1-Chloro-1-propene	11.6	2.9	1.8	6-Methyl-1,5-heptadiene	-	-	-
Butanal	2.3	2.7	2.9	2-Octene	-	-	-
Ethyl acetate	-	2.7	-	2,5-Octadiene	-	-	-
1,2-Dichloroethane	40.4	10.5	5.1	3-Octyne	-	-	-
2-Methyl-1,3-dioxolane	2.2	-	-	4-Heptenal	0.5	0.9	0.9
1,5-Hexadiyne	-	0.4	-	Heptanal	0.8	0.8	0.5
2-Methyl-1-pentene	-	-	-	2,4-Heptadienal	-	0.8	-
1-Penten-3-one	1.3	1.8	1.8	Octanal	0.5	0.8	0.3
2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	1.9	-	0.4	Cycloocta-2,7-dienone	-	-	-
2-Penten-1-ol	3.0	12.8	6.8	Undecineol	0.4	-	0.2
2-Methyl-3-pentanone	-	-	-	1-Undecen-3-yne	-	-	-
Pentanal	2.9	1.3	1.6	2,7-Dimethyl-octane	1.9	-	-
3-Methylpentane	11.7	1.2	0.3				

**Table 9.** Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 160bar (Area ;  $\times 10^5$ )

Compounds	Area			Compounds	Area		
	40°C	50°C	60°C		40°C	50°C	60°C
2-Propenal	2.3	0.3	8.9	3-Methylbutanal	3.7	-	-
Propanal	3.5	1.3	6.0	2-Methyl-2-butenal	-	-	-
1-Pentene	98.8	-	-	2-Pentenal	-	-	0.8
Isopropyl alcohol	30.7	-	-	1,3,5-Cycloheptatriene	-	0.4	-
Methyl nitrate	-	4.2	2.4	3-Hexenal	-	-	2.6
1-Chloro-1-propene	0.4	3.9	1.5	2-Methyl-4-pentenal	9.2	0.9	-
Nitromethane	-	-	-	Hexanal	9.2	5.1	9.4
2,2-Dimethyloxirane	-	0.3	-	1,7-Octadiene	-	-	-
Butanal	1.7	-	1.3	Octane	-	-	-
2,3-Dimethylbutane	0.1	-	-	2-Octene	-	-	-
Ethyl acetate	1.1	-	-	2,5-Octadiene	-	-	0.4
1,2-Dichloroethane	2.2	17.0	5.3	4-Octene	-	-	-
3-Methylbutanal	-	0.1	0.4	3-Octyne	-	-	-
1,5-Hexadiyne	-	0.4	-	4-Heptenal	1.2	1.1	1.7
1-Penten-3-one	1.0	-	2.1	Heptanal	0.9	0.7	1.0
2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	1.0	-	2,3-Octanedione	0.9	-	-
2,3-Pentanedione	-	-	-	2,4-Heptadienal	-	-	-
2-Penten-1-ol	-	7.0	-	Octanal	0.8	0.6	1.1
2-Methyl-3-pentanone	1.4	-	-	Cycloocta-2,7-diene	-	-	-
2,4-Hexadienal	-	0.3	0.7	Undecineol	0.4	0.3	0.5
Heptane	-	-	-	1-Undecen-3-yne	-	-	-
Pentanal	-	-	2.9	Dodecane	-	4.1	-

heptadienal, heptanal, octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분의 분리에 있어서는 다른 조건 보다 나쁜 것으로 나타났다. 그러나 모든 조건에서도 dimethyldisulfide와 같은 강한 악취 성분은 검출되지

않았으며, 2-nonenal이나 기타의 -dienal도 대부분이 감소됨을 알 수 있다. 120bar 압력조건에서는 50°C의 조건에서 휘발성 성분의 분리효율이 98.0%로 비교적 높게 나타났으나 2,4-heptadienal, heptanal,

**Table 10.** Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 200bar (Area ; × 10<sup>5</sup>)

Compounds	Area			Compounds	Area		
	40°C	50°C	60°C		40°C	50°C	60°C
2-Propenal	0.4	2.9	7.1	Heptane	-	-	-
Propanal	0.6	2.9	4.4	1,6-Heptadien-3-yne	0.1	-	-
1-Pentene	0.4	0.3	0.4	2-Methyl-4-pentenal	-	-	-
Methyl nitrate	5.7	2.1	2.2	Hexanal	1.7	2.6	5.1
1-Chloro-1-propene	2.8	1.7	1.9	1,7-Octadiene	-	-	-
Methoxymethanamine	-	-	-	2,5-Octadiene	-	-	1.0
2,3-Dimethylbutane	-	1.6	-	3-Octyne	-	-	-
Butanal	-	1.2	1.6	2-Heptanone	-	-	-
1,2-Dichloroethane	14.8	3.6	5.5	4-Heptenal	0.4	0.5	0.8
2-Methyl-1,3-dioxolane	-	-	-	Heptanal	0.2	0.3	0.6
1,5-Hexadiyne	-	0.2	-	2,3-Octanedione	-	-	-
1-Penten-3-one	-	1.0	2.8	2,4-Dimethyl-3-pentanone	-	-	-
12,3-Dimethyl-3-butadiene	0.9	-	0.4	2,4-Heptadienal	-	-	0.3
2-Penten-1-ol	1.0	7.3	14.8	Octanal	-	-	-
2-Methyl-3-pentanone	-	-	-	Cycloocta-2,7-dienone	-	0.3	-
Pentanal	-	1.1	1.8	Undecineol	0.3	0.2	-
3-Methylpentane	1.6	0.7	-	1-Undecen-3-yne	-	-	-
2-Methyl-2-butenal	-	-	-	Dodecane	-	-	-
2-Pentenal	-	0.3	0.7	2-Methyldodecane	-	-	-
2,4-Hexadienal	-	0.5	1.0				

octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분은 완전히 분리되지 않고 검출되었다. 160 bar 조건에서는 2,4-heptadienal, heptanal, octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분은 완전히 분리되지 않고 검출되었다. 200 bar 온도 50°C에서는 모든 실험 조건 중 가장 높은 분리효율인 99.4%의 휘발성 성분 분리효율을 나타내었다. 또한 heptanal을 제외한 대부분의 모든 비린내 및 악취 유발가능 성분들이 모두 분리됨을 나타내고 있다.

## 고 찰

참치 안구유 원시료의 분석결과 모두 129개의 peak가 검출되었으며, 이중 99개의 peak에 대해서는 각 성분을 동정하였으나, 신빙성이 낮은 30개의 물질에 대해서는 미동정으로 처리하였다. 동정된 성분은 모두 99종으로, alkene류 24종, aldehyde류 20종, alkane류 15종, alcohol류 13종, ketone류 9종, alkyne류 7종, 황화합물 3종, furan류 2종, 방향성화합물 2종, acid 2종, phenol류와 pyridazine이 각 1종씩 검출·동정되었다. Aldehyde류 중 hexanal (threshold=4.5ppb), heptanal(threshold=31ppb)은 특징적인 풀 냄새를 갖지만

어유의 비린내와는 크게 밀접한 관련이 없는 것으로 보인다. 반면, 어유의 불쾌취에 크게 관여하는 것으로 보이는 2-octenal, (E)-2-nonenal (threshold=0.08ppb), 및 (Z)-4-decenal(threshold=0.5ppb)이 검출되었으며 이들은 각각 강한 지방취와 card-boardlike을 나타내는 물질로 나타났다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화생성물로 알려져 있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져 있다. 이와 같이, 극히 낮은 한계 값을 나타내는 -enal류 및 -dial류는 어유에 있어서 휘발성 성분으로서 양적으로는 미량이지만, 비린내 형성에 있어 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 불포화지방산의 함유가 높은 참치안구유와 같은 어유에 있어서는 이들 고도불포화지방산의 자동산화에 의하여 지방취 등의 비린내를 유발하는 성분들이 증가하게 되고 이로 인하여 비린내와 같은 불쾌취 및 이취를 유발하는 것으로 생각된다.

초임계 이산화탄소를 이용한 참치 안구유의 휘발성 성분의 분리에는 50°C, 200bar의 조건에서 99.4%의 감소율을 나타내어 참치 안구유의 휘발성 성분

가장 효과적인 조건으로 판단되었다. 모든 조건에 있어서 dimethyldisulfide 등의 강한 악취성분은 모두 분리되었다. 또한 aldehyde류 중 2-nonenal 또한 모든 실험조건 결과 성분이 검출되지 않았으며, octanal과 2,4-heptadienal의 경우는 일부 실험 조건에서는 소량의 성분이 검출되었다. 하지만 고도불포화지방산의 자동산화로 생성되는 2,4-heptadienal의 경우 온도조건 50°C, 압력조건 200bar의 실험조건에서 검출되지 않는 것으로 나타났다. 가장 높은 휘발성 성분의 분리효율을 나타내었던 실험조건인 온도조건 50°C, 압력조건 200bar의 실험에서는 소량의 heptanal을 제외한 대부분의 악취유발 가능성 성분이 분리되었으며, 비린내와 같은 어유 특유의 이취를 유발하는 성분은 모두 분리되는 것으로 나타났다.

참치 안구유속에서 동정된 21종의 악취 유발 가능성 성분의 분리에 있어서는 40°C와 60°C의 모든 압력 조건에서 각각 유사한 분리효율을 나타내었으며, 40°C와 50°C의 온도조건에서는 압력이 증가할수록 분리효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 반응온도 50°C에서는 200bar의 압력에서 가장 높은 분리효율을 나타내었고 안구유속의 휘발성 성분의 분리효율은 99.4%에 달했다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 참치안구유의 휘발성성분을 분리 할 경우 다량으로 함유되어있는 고도불포화 지방산의 산화를 억제하면서도 높은 이취성분의 분리가 가능할 것으로 생각된다. 이는 비린내 등의 이취로 인하여 사용에 많은 제약이 따르는 어유의 활용방안을 극복할 수 있으며, 특히 영양적으로 문제가 되는 축산 지방을 부분적으로 대체하여 영양적으로 균형을 맞출 수 있고, 특히 초임계 유체 처리에 의해 산화를 억제할 수 있기 때문에 영양적인 손실 및 독성 물질의 생성을 억제하여 안전한 식품 및 의약품의 원료로 개발 할 수 있을 것으로 생각된다.

## 요 약

참치 안구유 원시료의 분석결과 모두 129개의 peak

가 검출되었으며, 이중 99개의 peak에 대해서는 각 성분을 동정하였으나, 신빙성이 낮은 30개의 물질에 대해서는 미동정으로 처리하였다. 동정된 성분은 모두 99종으로, alkene류 24종, aldehyde류 20종, alkane류 15종, alcohol류 13종, ketone류 9종, alkyne류 7종, 황화합물 3종, furan류 2종, 방향성화합물 2종, acid 2종, phenol류와 pyridazine이 각 1종씩 검출·동정되었다. Aldehyde류 중 hexanal (threshold=4.5ppb), heptanal(threshold=31ppb)은 특징적인 풀 냄새를 갖지만 어유의 비린내와는 크게 밀접한 관련이 없는 것으로 보인다. 반면, 어유의 불쾌취에 크게 관여하는 것으로 보이는 2-octenal, (E)-2-nonenal (threshold=0.08ppb), 및 (Z)-4-decenal(threshold=0.5ppb)이 검출되었으며 이들은 각각 강한 지방취와 card-boardlike을 나타내는 물질로 나타났다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화생성물로 알려져 있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져 있다.

초임계 이산화탄소를 이용한 참치 안구유의 휘발성 성분의 분리에 50°C, 200bar의 조건에서 99.4%의 감소율을 나타내어 참치 안구유의 휘발성 성분에 가장 효과적인 조건으로 판단되었다. 이 조건에서는 소량의 heptanal을 제외한 대부분의 악취유발 가능성 성분이 분리되었으며, 비린내와 같은 어유 특유의 이취를 유발하는 성분은 모두 분리되는 것으로 나타났다.

참치 안구유속에서 동정된 21종의 악취 유발 가능성 성분의 분리에 있어서는 40°C와 60°C의 모든 압력 조건에서 각각 유사한 분리효율을 나타내었으며, 40°C와 50°C의 온도조건에서는 압력이 증가할수록 분리효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 반응온도 50°C에서는 200bar의 압력에서 가장 높은 분리효율을 나타내었고 안구유속의 휘발성 성분의 분리효율은 99.4%에 달했다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 참치안구유의 휘발성성분을 분리 할 경우 다량으로 함유되어있는 고도불포화 지방산의 산화를 억제하면서도 높은 이취성분의 분리가 가능할 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 해양수산부 마린바이오21사업의 해양 바이오프로세스연구단 연구비지원(과제번호 P2004-02)에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- Air-pollution standard test method, The ministry of environment, Republic of Korea notice No. 2000-138.
- Bang, H. O., Dyerberg, J. and Hjorne, N. 1976. The composition of food consumed by Greenland Eskimos. *Acta Med. Scand.* **69**, 200.
- Bang, H. O., Dyerberg, J. and Sinclair, H. M. 1980. The composition of the Eskimo food in North western Greenland. *Am. J. Clin. Nutr.* **33**, 2657.
- Brunner, G. 1988. Extraction of caffeine from with supercritical CO<sub>2</sub>, Proc. Int. Symp. on Supercritical Fluids. **2**, 691.
- Bruner, G. and Rhia, V. 2000. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids* **17**, 55-64.
- Carrol, K. K. 1990. Experimental and epidemiological evidence on marine lipids and carcinogenesis. In omega-3 fatty acids in health and disease, R.S. Lees and M. Karel (Eds.). Marcel. Dekker, Inc., New York, U.S.A., 99.
- Chun, B. S. Kang, S. S. and Kim, B. J. 1999. Recovery of high unsaturated fatty acid from squid processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction method. *J. Korean Fish. Soc.* **32**, 217.
- Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second edition, Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tube, EPA, (1997)
- Dudrow, F. A. 1983. Deodorization of edible oil. *JAOCS.*, **60**(2).
- Dyerberg, J., Bang, H. O. and Stohersen, E. 1978. Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and atherosclerosis. *Lancet* **2**, 117
- Esquivel, M. M., Bandarra, N. M., Fontan, I., Bernardo-Gil, M. G., Batista, I., Nunes, M. and Empis J. A. 1997. Supercritical carbon dioxide extraction of sardine pilchardus oil LWT, **30**(7), 715.
- Gregory, R. Z. and Liaw, Y. I. 1993. Deodorization and deacidification of edible oils with dense carbon dioxide. *JAOCS.* **70**, 10.
- Hennekens, C. H., Buring, J. E. and Mayrent, S. S. 1990. Clinical and epidemiological data on the effects of fish oil in cardiovascular disease. In omega-3 fatty acids in health and disease, R.S. Lees and M. Karel (Eds.). Marcel. Dekker, Inc., New York, U.S.A., 71.
- Hardardottir, I. and Kinsella, J. E. 1988. Extraction of lipid and cholesterol from fish muscle with supercritical Fluids. *J. Food Science* **53**, 1656.
- Irani, C. A. and Funk, E. W. 1997. "DRD Handbook. Recent development in Separation Science", CRC Press, Boca Raton.
- Im, S. L. and Choi, S. H. 2003. Study on fishy off-flavor in porcine liver by GC-O. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **35**(3), 353-358.
- Josephson, D. B. 1991. Volatile compounds in foods and beverages. Marrs, H. (ed), Marcel Dekker, Inc., New york, USA. 179-256.
- Johnson. K., eds. : Supercritical fluids, in Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 3rd eds.
- Kromann, N. and Green, A. 1980. Epidemiological studies in the Upernavik District, Greenland. Incidence of some chronic diseases 1950-1974. *Acta Med. Scand.* **208**, 401.
- Kinsella, J. E., Bruckner, G. G. and Bruce, G. J. 1986. Lipoxygenase in trout gill tissue acting on arachidonic, eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids. *Biochim. Biophys. Acta*, Lipids and lipid metabolism **875**, 12-20.
- Kim, C. J., Ahn, B. H., Hwang, S. Y. and Shin, H. K. 1987. Effects of process conditions bleaching and deodorization. *Korean J. Food Sci. Technol.* **19**(5), 420.
- Kromhout, D. M., Bosschieter, E. B. and Coulander, C. 1985. The inverse relation between fish consumption and 20-year mortality from coronary heart disease. *N. Eng. J. Med.* **312**, 1205.
- Lee, H. A., Yoo, I. J. and Lee, B. H. 1997. Research and development trends on omega-3 fatty acid fortified food stuffs. *J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr.* **26**(1), 161-174.
- Lee, K. B., Han, M. H. and Lee, M. S. 1998. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil ; IV. Effect of deodorizing temperature on volatile flavor component composition in corn oil. *Kor. J. Food Nutr.* **11**(3), 272-277.
- Liang, J. H. and Yeh, A. 1991. Process conditions for separating fatty acid esters by supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **68**. 687-693.
- Markk A. McHugh and Val J. Krukonis. "Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice", Butter worths, second edition.
- McHugh, M. and Krukonis, V. 1986. Supercritical fluid extraction principles and practice, Butterworths, London.
- Rizvi, S. S., Daniels, J. A., Benado, A. L. and Zollweg, J. A. 1986. Supercritical fluid extraction: Operation principles and modelong methods. *Food Technol.* **40**, 55.
- Rossana, R. Peralta, Shinmoda, M. and Osajima, Y. 1996. Further Identification of Volatile Compounds in Fish Sauce. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3606- 3610.
- Stansby, M. E. 1962. Speculations on fishy odors and flavors. *Food Technol.* **16**(4), 28.
- Stay, A. and Mollerup, J. 1993. Solubility of fish oil fatty acid esters in sub and supercritical carbon dioxide, *JAOCS*, **70**, 583.
- Schneider, G. M., Stahl, E. and Wilke, G.,eds. 1980. Extraction with supercritical gases, Verlag Chemic,

- Deerfield Beach, FL.
33. Schults, W. G. and Randall, J. M. : Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. *Food Technol.* **24**, 94 (1970)
  34. Timon, M. L., Ventanas, J. and Martin, L. 1998. Volatile compounds in supercritical carbon dioxide extracts of Iberian ham. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 5143-5150.
  35. Taylor, D. L. and Larick, D. K. 1995. Investigations into the effect of supercritical carbon dioxide extraction on the fatty acid and volatile profiles of cooked chicken. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 2369-2374.
  36. Yi O. S., Han, D. S. and Cho, D. W. 1994. Effect of steam sources and glycerol on the stored stability of fish oil. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **26**(6), 824.