

赤色肉魚類의 高度不飽和脂質의 利用에 關한 研究

2. 정어리油의 高度不飽和脂質의 濃縮·精製 및 貯藏 安定性

李康鎬·李炳昊* · 鄭寅鶴·徐載壽·崔炳大·宋承虎
釜山水產大學 食品工學科, *東義大學校 食品營養學科
(1986년 7월 20일 수리)

Utilization of Polyunsaturated Lipids in Red Muscled Fishes

2. Concentration, Refining, and Storage Stability of Polyunsaturated Lipids of Sardine Oil

Kang-Ho LEE, In-Hak JEONG, Jae-Soo SUH, Byeong-Dae CHOI, Sung-Ho SONG
Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Nam-gu, Pusan 608, Korea

and

Byeong-Ho LEE

Department of Food and Nutrition, Dong Eui University
(Received July 20, 1986)

As the second part of the studies on the utilization of polyunsaturated lipids in sardine oil as a nutritional or medical supplement, the conditions of lipid extraction and concentration, refining, and storage stability of EPA-condensed sardine oil were investigated.

In extraction of lipids, solvent ratios of chloroform-methanol mixture(2:1 v/v) affected the final content of unsaturated lipid in extracted oil and recovery. Stepwise solvent fractionation method at various low temperatures was effective to concentrate polyenoic acids like EPA and DHA when acetone or acetone-methanol mixture, added in the ratio of 1:5 (v/v) was applied step by step to different temperatures at 0 to -35°C.

Addition of 1 to 5% (v/v) of water to acetone was also benefit to raise EPA content but that resulted in reducing the yield of condensed oil from 65% to 28%. Concentration rate of polyenoic acids by solvent fractionation in lipid-actone solution (1:5, v/v) at 0 to -30°C seemed limited to 5~8% in fatty acid composition depending on the initial content of those polyenoic acids in the sardine oil.

During the extraction, concentration, and alkaline treatment, oxidation was rapidly induced but oxidation products could be thoroughly removed on the process of decoloration and peroxide elimination.

To stabilize the reactive polyenoic acid condensed oil during the storage, stuffing nitrogen gas was essential to expel dissolved oxygen in oil or to seal the oil from open air, and the addition of antioxidative agents as BHA and tocopherols were greatly helpful to extend the storage life.

서 론

트 등 공업용과 식용경화유의 원료로 주로 이용되어 왔다.

중래 정어리지질을 포함한 어류지질은 비누, 페인

그러나 최근 고도불포화지질의 영양적가치와 생리

적 활성에 관한 여러가지 새로운 사실들이 밝혀지면서(Sanders *et al.*, 1981; Bronsgeest-Schoute *et al.*, 1981; O'Dea and Sinclair, 1982; Sanders and Hochland, 1983) 전강식품소재로 어류의 지질이 관심의 대상이 되고 있다(露木, 1985). 특히 정어리지질은 EPA 및 DHA의 함량이 높은 것으로 밝혀져(大鶴 등, 1984; Hayashi and Takagi, 1977) 이의 활용방법으로 정제된 EPA·DHA 농축어유 또는 증유물을 제조하려는 시도가 이루어지고 있다(長谷川, 1984; 竹内 등, 1983).

이들 EPA와 DHA의 생리활성으로는 혈관확장작용, 혈소판응집작용, 혈압저하작용, 혈액중의 중성지질, 저비중인 단백질 및 콜레스테롤 저하작용, 심근 및 흉근경색방지작용 등이 있음이 알려져 있고(秦 등, 1985; 鹿山, 1982) 이와 같은 사실은 그린랜드 에스키모(Dyerberg, 1982; Bang *et al.*, 1976)와 일본어촌에 관한 역학조사(Hirai *et al.*, 1976) 및 어유 섭취임상시험결과(Sanders *et al.*, 1981; Bronsgeest-Schoute *et al.*, 1981; O'Dea and Sinclair, 1982; Sanders and Hochland, 1983)에서 확인되고 있다.

어유의 불포화지질의 농축방법으로 Wintering 법, 저온분별결정법, 요소부가법, 조임제 탄산가스법 등이 알려져 있고(齋藤, 1985; Schneider *et al.*, 1980) 본 실험에서는 前報(李 등, 1986)에 이어 정어리油의 불포화지질은 저온용매분별정출법으로 실험하고 어유의 추출, 농축, 정제조건을 밝히는 동시에 농축정어리유의 저장안정성에 대하여 고찰하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

(1) 시료어

본실험에 사용된 정어리(*Sardinops melanosticta*)는 부산 공동어시장에서 신선한 것을 구입하여 사용하였다.

(2) 시료유의 채취 및 정제

시료 정어리를 통채로 브렌더에서 마쇄하고 클로로포름-메탄올 혼합용매(2:1 v/v)를 시료중량의 2배량 가하여 24시간 암소에 방치한 후 시료유를 채취하였다.

2. 시료유의 불포화지질의 농축

시료유 중의 불포화지질의 함량을 높이기 위하여

아세톤, 메탄올, 물 등 용매를 각각 특정한 비로 혼합하고 여기에 시료유를 여러가지 비율로 녹인 다음 저온분별법으로 포화지질을 정출시켜 감압여과하여 제거하였다. 여러가지 온도별로 실험을 반복하여 시료유 중의 불포화지질의 함량을 높였다.

3. 지질산패도의 측정

과산화물값(POV), 카르보닐값(COV) 산값(AV) 등은 前報(李 등, 1986)와 동일한 방법으로 측정하였다.

4. 지방산 조성의 분석

지질의 지방산 조성은 前報(李 등, 1986)와 동일한 방법으로 분석하였다.

5. 유지의 정제 및 과산화물의 분리

활성탄과 산성백토를 이용하여 탈색을 행하였으며 8%의 NaOH 용액으로 알카리 처리하여 유리 지방산을 제거하였다.

과산화 지질은 silicic acid(Wako, 60~80 mesh) 크로마토그래피로 제거하였다.

결과 및 고찰

1. 지질의 추출조건

Table 1은 지질추출용매(클로로포름:메탄올, 2:1 v/v)를 마쇄한 정어리에 증량에 대하여 1, 2, 4배량 가하였을 때의 추출시험 결과로서 어육 g 당 1배의 용매를 첨가한 것이 0.138 g, 2배량 첨가한 것이 0.153 g, 4배량 첨가한 것이 0.165 g 추출되어 용매가 많을수록 지질이 많이 추출되었으며 4배량 첨가한 것

Table 1. Lipid extraction from ground sardine with different ratio of the solvent, mixture of chloroform and methanol

Solvent ratio (v/v)	Extracted lipid (g/g. fish)	Recovery
1:1	0.138	81.7%
1:2	0.153	90.5%
1:4	0.165	97.6%

이 1배 첨가한 것에 비하여 약 20% 증가하였다. 추출율은 각각의 경우 81.7%, 90.5% 및 97.6%였다. Table 2는 Table 1의 각 추출시험 때 지방산 조성을 나타낸 것으로 용매의 양이 많아짐에 따라 포화산의

Table 2. Fatty acid composition of sardine oil extracted with various ratio of solvent

fatty acid	Solvent ratio(v/v)		
	1:1	1:2	1:4
12:0	0.5	0.5	0.4
14:0	8.7	8.0	7.7
15:0	0.9	0.9	1.0
16:0	20.0	17.7	16.8
17:0	2.4	1.7	2.7
18:0	5.4	4.6	5.8
20:0	1.1	0.8	1.3
Saturated	38.9	33.9	35.8
16:1	12.7	10.9	12.5
18:1	10.9	10.2	11.1
20:1	3.7	6.5	4.0
22:1	0.5	0.6	0.3
Monoenoic	27.9	28.3	27.9
18:2	4.7	3.4	5.3
20:2	2.8	2.5	2.9
20:3	0.1	0.1	0.1
20:4	2.4	6.1	2.3
20:5	14.0	13.2	15.2
22:3	—	—	—
22:4	1.4	1.4	1.2
22:5	1.6	1.8	1.9
22:6	6.2	9.3	7.4
Polyenoic	33.3	37.8	36.2

함량비가 줄어든 반면 불포화산의 비가 증가한 결과였고 C_{22:5}와 C_{22:6} 산의 양이 1배량일 때는 전체의 20.2%, 2배량일 때는 22.5%, 4배량 일 때는 22.6%로 증가하였다.

2. 용매분별정출에 의한 불포화 지질의 농축

Table 3은 정어리유의 고도불포화지질의 비율을 높일 목적으로 아세톤-지질 용액을 저온에서 용매분별할 때 각 처리온도 별로 얻은 정출(晶出)된 지질의 지방산 조성을 나타낸 것이다. 이때의 용매분별은 一次로 0°C에서 행하고 그때 晶出된 지질을 제거한 기름에 대하여 二次로 -5°C에서, 이와같이 -15°C에서 三次로 -25°C에서 四次로 실시하였다. 이실험에 사용된 정어리유의 주요지방산은 C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:0}, C_{16:1}, C_{18:1}, C_{20:1}, C_{18:2}, C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:6} 산이었다.

시료지질은 포화산이 34%, C_{16:0} 산이 17%, C_{20:5} 산이 18.9%였으나 0°C에서 처리하였을 때 晶出되는 지질의 지방산 조성은 포화산이 83.6%로 대부분이었으며 특히 C_{16:0}가 50.9%로 전체의 반 이상을

Table 3. Fatty acid composition of sardine oil fractionated in acetone at different temperatures

Fatty acid	Control	* Solvent fractionation at				After fractionation
		0	-5	-15	-25	
12:0	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5
14:0	9.2	20.3	15.6	11.2	8.7	8.7
15:0	0.9	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6
16:0	17.0	50.9	35.2	21.8	19.5	11.9
17:0	1.8	0.1	1.0	1.5	0.8	2.1
18:0	4.2	9.1	7.1	5.2	6.1	3.3
20:0	0.5	1.1	0.8	1.1	1.4	0.7
Saturated	34.0	83.6	61.5	42.2	38.5	27.8
16:1	10.7	—	7.5	10.6	11.3	11.9
18:1	11.1	6.8	13.0	10.1	9.6	11.2
20:1	3.1	2.5	4.1	2.6	2.0	2.4
22:1	0.7	—	—	2.0	0.6	1.4
Monoenoic	25.6	9.3	24.6	25.3	23.5	26.9
18:2	4.1	0.2	1.2	3.6	4.3	5.0
20:2	2.2	—	—	2.0	2.4	2.5
20:3	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2
20:4	4.2	2.6	4.4	2.5	3.7	3.1
20:5	18.9	1.5	4.6	15.7	18.2	24.0
22:3	0.9	2.3	0.5	0.8	0.9	0.9
22:4	0.1	—	1.8	1.0	0.9	0.7
22:5	1.9	—	0.5	1.7	1.9	2.3
22:6	7.8	0.2	1.1	5.2	5.7	6.7
Polyenoic	40.3	7.3	14.2	32.6	38.1	45.4

* Solvent fractionation in acetone was done step by step at 0, -5, -15 and -25°C.

Table 4. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation in acetone at different temperatures

Fatty acid	Control	Temperature (°C)			
		0	-10	-20	-30
12:0	—	—	—	—	—
14:0	12.1	12.8	8.6	7.8	7.2
15:0	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7
16:0	24.2	24.6	18.2	17.0	14.6
17:0	1.0	1.0	0.5	1.2	1.3
18:0	3.5	4.2	1.3	2.7	2.3
20:0	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4
Saturated	41.7	43.6	29.5	29.8	26.5
16:1	9.5	9.1	12.5	10.2	10.4
18:1	13.8	15.2	16.2	14.9	15.1
20:1	7.8	5.2	6.7	7.1	7.4
22:1	0.3	—	0.8	0.8	0.8
Monoenoic	31.4	29.5	36.2	33.0	33.7
18:2	1.2	2.2	3.0	3.2	3.7
20:2	1.3	1.6	3.2	3.6	4.1
20:3	0.1	—	0.1	0.1	0.1
20:4	9.8	5.7	4.0	4.1	4.4
20:5	7.4	8.9	13.1	13.9	14.5
22:3	1.0	0.6	1.1	1.1	1.1
22:4	—	—	—	0.2	0.2
22:5	0.8	0.8	1.6	1.4	1.5
22:6	4.7	6.8	8.3	9.6	10.2
Polyenoic	26.9	26.6	34.4	37.3	39.8

차지하고 C_{14:0}와 C_{16:0}의 함이 70.9%에 달한 반면 C_{20:5} 산은 1.5%에 불과하였다. 0°C 용매분별후의 잔여기름에 대하여 -5°C에서 분별정출되는 지질은 포화산이 61.5% C_{16:0} 산이 35.2% C_{20:5} 산이 4.6%였고 三次로 처리되는 -15°C 때는 포화산이 42.2%, C_{16:0} 산이 21.8% C_{20:5} 산이 15.7%, 마지막 단계인 -25°C에서는 포화산이 38.5%, C_{16:0} 산이 19.5%, C_{20:5} 산이 18.2%로 온도가 낮을 수록 포화지질이 점차 낮아지고 불포화지질이 다소 정출되는 경향이였다. 그리고 -25°C 처리를 마친 정출잔여 지질의 지방산 조성을 보면 포화산이 27.8%, C_{16:0} 산이 11.9%로 감소하였으며 monoene 산은 변동이 없었으나 polyene 산은 45.4%로 증가하였으며 그중 C_{20:5} 산은 24.0%로 5.1% 증가하였다. 그러나 C_{22:6} 산은 6.7%로 1.1% 감소하였다.

Table 4는 정어리지질을 아세톤으로 0, -10, -20 및 -30°C에서 축차 용매분별 정출시킨 후 잔여지질의 지방산 조성을 나타낸 것이다. 시료유의 지방산 조성은 포화산이 43.6%, monoene 산이 29.5%, polyene 산이 26.6%였다. 이것을 위의 각 온도에서 순

차로 분별정출시키고 석출된 지질을 제거한 결과 불포화도가 점차 높아져 포화산은 41.7, 29.5, 29.8, 26.5%로 감소하였고 polyene 산은 26.6, 34.4, 37.2, 39.8%로 점차 증가하였다. monoene 산은 31.4, 36%로 증가하다가 -20°C와 -30°C에서는 33%, 33.7%로 감소하였다. C_{20:5} 산은 7.4%에서 14.5%로 96% 증가하였고 C_{22:6} 산은 4.7%에서 10.2%로 117%의 증가를 보였다.

Table 5는 정어리유를 아세톤-메탄올 혼합용매(4:1 v/v)로서 분별정출(Table 4 때와 같은 요령으로) 시킨 결과인데 -20°C 까지는 아세톤 단일용매의 경우와 거의 비슷한 불포화 지방산 농축도를 보였으나 -30°C에서는 monoene 산의 함량이 아세톤만의 경우보다 5% 높고 polyene 산은 오히려 3% 낮았다. C_{20:5} 산의 함량은 -20°C, -30°C에서 모두 15% 정도를 보여 아세톤에서 보다 약간 높은 경향이였으나 C_{22:6} 산에는 차이가 없었다.

Table 6은 C_{22:6} 산의 함량이 높은 정어리유를 아세톤에서 분별 정출시킨 결과이다. 본 시료유의 C_{20:5} 산의 함량은 8.5%인 데 비하여 C_{22:6} 산은 15.5

Table 5. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation in acetone-methanol (4:1_{v/v}) mixture

Fatty acid	Control	Temperature (°C)			
		0	-10	-20	-30
12:0					
14:0	12.1	12.8	8.1	8.6	7.3
15:0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6
16:0	24.2	24.6	17.8	16.2	14.8
17:0	1.0	1.0	0.5	1.4	0.5
18:0	3.5	4.2	2.1	2.1	1.3
20:0	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2
Saturated	41.7	43.6	29.4	29.4	24.7
16:1	9.5	9.1	12.5	11.0	16.7
18:1	13.8	15.2	14.3	14.8	14.4
20:1	7.8	5.2	7.1	6.2	6.7
22:1	0.3	—	—	0.7	0.9
Monoenoic	31.4	29.5	33.9	32.7	38.7
18:2	1.8	2.2	2.5	3.8	2.5
20:2	1.3	1.6	3.2	4.0	3.4
20:3	0.1	—	0.1	0.2	0.1
20:4	9.8	5.7	4.2	3.1	3.9
20:5	7.4	8.9	13.5	15.5	15.1
22:3	1.0	0.5	1.1	0.7	0.2
22:4	—	—	0.2	0.1	0.1
22:5	0.8	0.8	1.6	1.3	0.1
22:6	4.7	6.8	9.6	9.3	10.2
Polyenoic	26.9	26.6	36.0	38.0	36.5

Table 6. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation in acetone

Fatty acid	Control	Temperature (°C)	
		-20	-30
12:0	—	—	—
14:0	7.0	6.4	5.9
15:0	1.1	0.7	0.6
16:0	21.3	14.5	13.4
17:0	1.0	0.6	0.7
18:0	5.9	2.2	1.5
20:0	—	0.6	0.3
Saturated	36.0	24.4	22.4
16:1	8.0	11.9	10.0
18:1	13.6	15.7	12.4
20:1	5.9	3.4	3.8
22:1	0.6	0.9	0.9
Monoenoic	28.1	31.9	27.1
18:2	2.6	3.1	2.5
20:2	1.9	2.3	2.6
20:3	—	0.2	0.2
20:4	5.6	5.1	3.8
20:5	8.5	11.4	15.3
22:3	1.6	1.4	1.0
22:4	0.4	0.6	0.7
22:5	0.1	2.2	2.1
22:6	15.5	14.8	22.6
Polyenoic	36.2	41.1	50.8

%였다. 이를 -20°C와 -30°C에서 분별시킨 후의 지방산 조성을 살펴보면 포화산은 36%에서 24.4%, 22.4%로 감소하였고 monoene 산은 28.1%에서 31.9%로 증가하였다가 27.1%로 다시 감소하였으며 polyene 산은 36.2%에서 41.1%, 50.8%로 각각 증가하였다. C_{20:5} 산은 8.5%에서 11.4%, 15.3%로 증가하였고 C_{22:6} 산은 15.5%에서 14.8%, 22.6%로 증가하였다.

Table 7은 용매분별정출시 시료와 용매의 비를 달리하여 실험한 결과이다. 용매를 시료량의 4배, 5배 6배로 하고 -20°C에서 분별시킨 결과 포화산과 불포화산의 비가 5배의 경우 25:75로 가장 높았으며 4배와 6배의 경우 약 27:73을 나타내었다. 그리고 C_{20:5} 산도 5배량의 경우 11.4%로 4배와 6배의 10.7%보다 높았다. C_{22:6} 산의 경우도 5배량의 경우 14.8%로 4배와 6배의 12.9%와 13.1% 보다 높았다.

Table 8은 정어리유 용매분별정출시 아세톤에 소량의 물을 가했을 때의 효과를 실험한 결과로서 -20°C에서 정출시킨 지질의 지방산 조성을 나타낸 것이다. 첨가하는 물의 양을 아세톤 100 ml에 대하여 1 ml, 2 ml, 3 ml로 하였을 때 물의 양이 많을

赤肉魚類의 高度不飽和脂質의 利用에 關한 研究

Table 7. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation in acetone with different solvent ratio

Fatty acid	Control	Oil: Acetone ratio (v/v)		
		1:4	1:5	1:6
12:0				
14:0	7.0	6.9	6.4	6.8
15:0	1.0	0.8	0.7	0.7
16:0	21.3	16.2	14.5	16.2
17:0	1.0	0.6	0.6	0.5
18:0	5.9	2.1	2.2	2.0
20:0	—	0.6	0.6	0.6
Saturated	36.5	27.2	25.0	26.8
16:1	8.0	12.7	11.7	12.5
18:1	13.6	16.6	15.7	16.4
20:1	5.9	5.4	5.4	5.5
22:1	0.6	0.8	0.9	0.8
Monoenoic	28.1	35.5	33.9	35.2
18:2	2.6	3.1	2.3	2.9
20:2	1.9	2.2	2.3	2.9
20:3	—	0.2	0.2	0.1
20:4	4.6	4.9	5.1	4.8
20:5	8.5	10.7	11.4	10.7
22:3	1.6	1.3	1.4	1.3
22:4	0.4	0.5	0.6	0.5
22:5	0.1	0.8	2.2	1.9
22:1	15.5	12.9	14.8	13.1
Polyenoic	35.2	37.6	41.1	38.4

수록 지질의 불포화도는 증가하였다. 즉 물의 첨가 없는 아세톤만의 경우 -20°C 에서 정출시킨 지질의 polyene 산 함량비가 41.1%였으나 물을 1 ml, 2 ml, 3 ml, 첨가한 것은 그 함량이 각각 45.4%, 47.1%, 48%로 증가하였다. monoene 산은 물량을 0, 1, 2, 3 ml 첨가한 경우 31.9%, 32.9%, 28.5%, 21.5%로 물 1 ml 첨가구에서는 증가하다가 2 ml와 3 ml 첨가구에서는 감소하였다. 그리고 포화산과 불포화산의 비는 24:76, 22:78, 24:76, 26:74로 물 1 ml 첨가 때가 가장 높고 2 ml, 3 ml, 때가 다소 낮았다. $\text{C}_{20:5}$ 와 $\text{C}_{22:6}$ 산은 시료유에서 각각 8.5%, 15.5%였던 것이 0 ml 첨가시 각각 11.4%, 14.8%, 1 ml 첨가시 13.3%, 17%, 2 ml 첨가시 14.3%, 18.4%, 3 ml 첨가시 15.1%, 19.2%로 증가하였다.

이상의 결과로 부터 polyene 산이 어느 한계점 이상(불포화도, 13.59) 되면 monoene 산이 감소하고 polyene 산과 포화산이 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 9는 $\text{C}_{20:5}$ 산 함량이 $\text{C}_{22:6}$ 산 보다 높은 정어리유를 소량의 물을 첨가한 아세톤으로 -20°C 에서 분별정출시킨 실험 결과이다. 시료 정어리유는 포화산이 33.4%, monoene 산이 25.1%, polyene 산이

Table 8. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation at -20°C in acetone added with parts of water

Fatty acid	Control	Water content (ml/100 ml acetone)			
		0	1	2	3
12:0					
14:0	7.0	6.4	6.6	6.1	6.9
15:0	1.1	0.7	0.4	0.8	0.4
16:0	21.3	14.5	12.3	12.4	13.2
17:0	1.0	0.6	0.6	1.5	1.5
18:0	5.9	2.2	1.3	2.9	3.0
20:0	—	0.6	0.6	0.6	0.5
Saturated	36.0	24.4	21.8	24.3	25.5
16:1	8.0	11.9	12.3	9.5	4.5
18:1	13.6	15.7	14.7	13.6	12.5
20:1	5.9	5.4	4.9	4.4	3.7
22:1	0.6	0.9	1.0	1.0	1.0
Monoenoic	28.1	31.9	32.9	28.5	21.7
18:2	2.6	3.1	3.5	3.6	3.5
20:2	1.9	2.3	3.1	3.2	3.4
20:3	—	0.2	0.2	0.2	0.1
20:4	4.6	5.1	4.1	3.5	3.0
20:5	8.5	11.4	13.3	14.3	15.1
22:3	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8
22:4	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6
22:5	—	2.2	2.4	2.3	2.2
22:6	15.5	14.8	17.0	18.4	19.2
Polyenoic	36.2	41.1	45.4	47.1	48.0

Table 9. Fatty acid composition of sardine oil after solvent fractionation at -20°C in acetone added with parts of water

Fatty acid	Control	Water content (<i>ml/100 ml</i> acetone)			
		0	1	3	5
12:0	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5
14:0	8.5	8.4	8.0	8.6	9.2
15:0	0.8	0.6	0.6	0.5	0.5
16:0	17.0	12.3	12.0	11.2	11.4
17:0	2.0	2.4	2.0	2.4	2.3
18:0	4.7	3.5	3.3	3.3	3.3
20:0	—	0.5	0.4	0.3	—
Saturated	33.4	28.2	25.6	26.8	27.2
16:1	11.3	11.5	11.2	10.8	10.9
18:1	11.9	11.4	11.1	9.6	8.9
20:1	1.3	3.1	3.0	2.2	1.7
22:1	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8
Monoenoic	25.1	26.7	26.0	23.4	22.3
18:2	5.0	5.2	5.1	6.1	5.3
20:2	2.7	2.6	2.7	2.8	2.9
20:3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3
20:4	3.0	4.4	4.3	4.0	4.0
20:5	20.6	23.3	23.8	26.4	28.2
22:3	0.5	1.2	1.6	1.5	1.2
22:4	—	—	—	—	—
22:5	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1
22:6	7.5	6.2	6.4	6.6	6.6
Polyenoic	41.4	45.3	46.2	49.7	50.6

41.4% 였다. 물을 첨가하지 않은 경우 포화산이 28.2%, monoene 산은 26.7%, polyene 산은 45.3% 였고 물을 1 ml 첨가한 경우는 포화산이 25.6%, monoene 산이 26%, polyene 산이 46.2%로 불포화지질의 함량이 증가하였다. 물을 3 ml 첨가한 경우는 polyene 산은 49.7%로 증가하였으나 monoene 산은 23.4%로 감소하였다. 물을 5 ml 가한 경우 monoene 산은 22.3%로 감소하였고 polyene 산은 50.6%로 증가하였다. 포화산과 불포화산의 비율 보면 시료유의 33:67이 물을 0, 1, 3, 5 ml 첨가함에 따라 28:72, 26:74, 27:73, 27:73으로 증가하였다. $C_{20:5}$ 산은 시료 유에서 20%이던 것이 물 5 ml 첨가구는 28.2%로 증가하였으며 물을 첨가하지 않은 것의 23.3%보다 월등히 높은 것을 볼 수 있다. $C_{22:6}$ 산은 시료유의 그것보다는 약간 감소하였으나 큰 변화는 아니었다.

Table 10은 아세톤을 이용한 용매분별 정출법에 의한 EPA 농축유 조제시 정출조건에 따라 농축유의 수율을 실험한 것으로 Table 8의 실험조건과 같은 조건 즉 아세톤에 물을 가하고 -20°C 에서 조작하였다. 결과에 따르면 물을 첨가하지 않은 시료유에

Table 10. The yield of EPA-concentrated oil prepared by solvent fractionation at -20°C in acetone added with parts of water

Water content (<i>ml/100 ml</i> acetone)	Yield (%)
0	65
1	60
3	45
5	28

서는 수율이 65%였으나 물을 1 ml 첨가했을 때는 60% 3 ml 첨가 때는 45%, 5 ml 첨가 때는 28%에 불과하였다. 첨가하는 물의 양이 증가함에 따라 EPA 함량비는 증가하였으나 그 수율은 급속히 감소하는 것으로 불포화지질의 농도와 수율 간에는 상반되는 관계가 있다.

3. 불포화지질 농축유의 탈취정제

위에서 적은 시료유의 용매분별 정출법에 의하여 얻어진 EPA 농축유를 정제하기 위하여 박막식분자 증류장치(전유리 제품)로서 300°C 에서 감압(10^{-3}

Torr) 증류하여 완전 탈취하였다.

4. 불포화지질 농축유의 제조시 및 저장 중의 산화안정성

불포화산의 함량이 70% 이상이며 그중 고도불포화 지방산인 C_{20:5} 및 C_{22:6} 산 만도 30% 에 달하는 농축유 제조시는 무엇보다도 산화의 방지가 문제된다. 특히 알카리처리, 탈취, 탈색, 농축과정에서는 적절한 산화방지 내지 안정화의 조치가 필요하다.

Table 11은 정어리유의 추출에서 부터 농축유의 제조 및 저장에 이르는 과정중의 지질의 변패를 측

Table 11. The changes of lipid deterioration while making the EPA-concentrated sardine oil

	POV	COV	AV
After extraction	3.04	2.10	2.73
After EPA concentration	15.20	13.87	2.85
After decoloration	4.40	8.52	2.30
After alkaline treatment	21.20	10.51	0.00
After removing peroxide	2.00	8.54	0.08

정한 결과이다. EPA 농축과정과 알카리 처리과정에서 과산화물값이 상당히 상승하였으나 탈색과정에서 과산화지질이 상당량 제거되고 또 과산화물 제거 조작을 통하여 POV 를 저하시킬 수 있었다. 산값(AV)은 지질 추출후 EPA 농축과정중 약간의 증가가 측정되었으나 탈색과정에서 약간 제거되었고

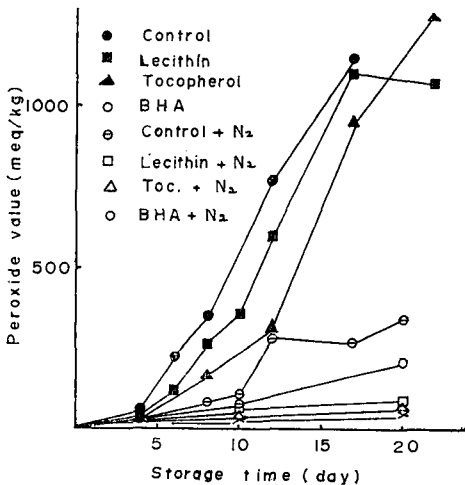


Fig. 1. Changes in peroxide value of EPA-concentrated sardine oil during the storage at 37°C.

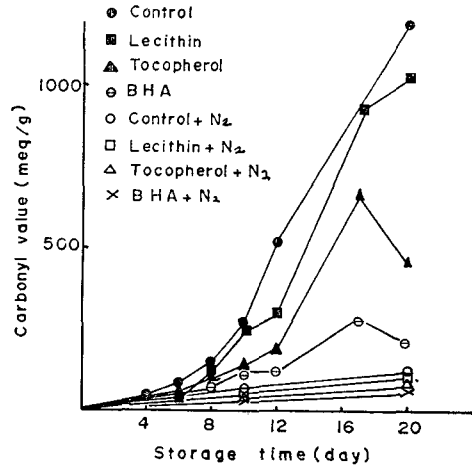


Fig. 2. Changes in carbonyl value of EPA-concentrated sardine oil during the storage at 37°C.

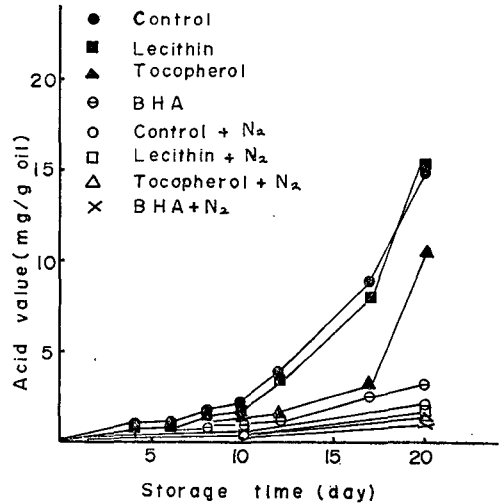


Fig. 3. Changes in free fatty acid content of EPA-concentrated sardine oil during storage at 37°C.

알카리 처리로 완전히 제거할 수 있었다. 그러나 가능한 전과정을 저온에서 신속하게 처리하고 즉시 항산화제를 첨가하여 포장하는 것이 필요할 것으로 여겨진다.

Fig. 1~Fig. 3은 EPA 농축유의 저장 안정성을 37°C 항온기에서 실험한 결과이다. 저장 10일경까지는 토크페롤이 가장 큰 항산화 효과를 나타내었으나 10일 이후에는 항산화효과가 급격히 저하하는 것으로 나타났다으며 BHA 는 저장 20일까지 상당한 항산화력을

보여 주었다. 시험관(h 5 cm, φ 1 cm)에 EPA 농축유를 취하고 질소가스충진 후 밀봉하여 37°C 항온기에 저장하였을 때는 저장 20일 경까지 BHA, 토크페놀, 테시틴 첨가구 모두 산화가 거의 진행되지 않았으나 항산화제를 첨가하지 않은 첨가구는 20일 저장후에 POV가 200이상에 달하였다. 이는 농축유 내에 용존하는 산소를 질소로서 추방하는 동시에 항산화제의 효과가 나타난 것으로 여겨진다.

앞으로 보다 나은 산화안정제에 대한 연구가 요청된다. 카아보닐가와 산가에 대한 실험결과(Fig.2와 Fig.3)도 과산화물가의 실험결과와 같았다.

결론 및 요약

최근 우리나라 연근해에서 대량어획되고 있는 정어리를 산업적으로 유효하게 이용하기 위한 연구의 하나로 고도불포화지질 특히 EPA 농축유 제조를 위한 추출조건, 농축조건, 정제 및 저장중의 안정성등을 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 지질 추출시 추출용매 (클로로포름-메탄올, 2:1 v/v)의 시료에 대한 첨가비가 증가할 수록 추출되는 지질의 불포화도가 증가하였고 추출율도 높았다.

2. 시료유의 불포화지질의 농축은 저온에서의 용매분별정출법이 효과가 좋았고 저온처리는 단계적으로 하고 0~30°C 범위에서는 온도가 낮을 수록 성적이 좋았고, 아세톤 또는 아세톤-메탄올용매의 첨가비는 1:5일 때 좋았다.

3. 아세톤에 1~5%(v/v)의 물을 첨가할 때 불포화지질 특히 EPA의 농축도가 높았으나 상대적으로 농축유의 수율이 65~28%로 감소하였다.

4. 불포화지질의 농축도는 5배량의 용매첨가, 0~30°C 처리로서 EPA 농도 증가는 5~8%가 한계였고 이는 시료유의 최초의 불포화지질의 조성에 따라 달랐다.

5. 시료유의 추출, 농축 및 알카리처리 과정에서 약간의 과산화물이 생성되었으나 탈색과 과산화물 제거조작을 통하여 거의 전부 제거할 수 있었다.

6. 농축, 탈취, 정제된 정어리유의 저장시 안정화를 위하여는 질소가스치환에 의한 용존산소 추방 또는 차단이 절대적이었고 항산화제로써는 BHA와 토크페놀이 효과적이었다.

문 헌

Bang, H. O., J. Dyerberg, and N. Hjorne. 1976.

The composition of food consumed by greenland Eskimos, *Acta Med Scand.* 200, 69-73.

Bronsgest-Schoute, H. C., C. M. Van Gent, J. B. Luten and A. Ruiter. 1981. The effect of various intakes of ω3 fatty acids on the blood lipid composition in healthy human subjects. *Am. J. Clin Nutr.* 34, 1752-1757.

Dyerberg, J. 1982. in "Nutritional Evaluation of Long-chain Fatty Acids in Fish Oil" (Barlow and Stansby ed.), Academic press, New York, 245-261.

秦和彦·藤田孝夫. 1985. EPA의 생리활성효과, *食品工業*, 9下 53-59.

長谷川峯天. 1984. 高度脱臭 EPA 油について, *New Food Industry*, 26(4), 26-29.

O'Dea, K., and A. J. Sinclair. 1982. Increased proportion of arachidonic acid in plasma lipids after 2 weeks on a diet of tropical seafood. *Am. J. Clin. Nutr.* 36, 868-872.

大鶴勝, 藤井美由紀, 石永正隆, 鬼頭誠. 1984. 魚の脂肪酸組成-山口縣近海産魚の脂肪酸組成, *日本農藝學會誌* 58(1), 35-42.

Sanders, T. A. B., S. M. Vickers, and A. P. Haines. 1981. Effect on blood lipids and haemostasis of a supplement of cod liver oil, rich in EPA and DHA in healthy young men, *Clin Sci.* 61, 317-324.

Sanders, T. A. B and M. C. Hochland. 1983. A comparison of the influence on plasma lipids and platelet function of supplements of ω3 and ω6 polyunsaturated fatty acids, *Brit. J. Nutri.* 50, 521-529.

Hayashi, K. and T. Takagi. 1977. Seasonal variation in lipids and fatty acids of sardine, *Sardinops melanosticta*, *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.* 28(2), 83-94.

Hirai, A., T. Hamazak, T. Terano, T. Nishikawa, Y. Tamura, A. Kumagai and J. Sajiki. 1980. Eicosapentaenoic acid and platelet function in Japanese. *Lancet*, II, 1132-1133.

李康鎬·李炳吳·鄭寅鶴·徐載壽·丁宇鎮·金忠坤. 1986. 赤色肉魚類의 高度不飽和脂質의 利用에 關한 研究, 1. 고등어·정어리의 부위별 지방산 조성의 계절적 변화, *한국수산학회지* 19(5), 423-435.

鹿山光. 1982. 魚油, その營養と復權, 1-27.

赤色肉魚類의 高度不飽和脂質의 利用에 關한 研究

- 齊藤正三郎. 1985. 食品・天然物の超臨界ガス抽出(2)
エタノールの濃縮と高度不飽和脂肪酸分離への
應用, 化學と生物 24(3), 201-210.
- Schneider, G.N., E. Stahl and G. Wilke. 1980.
“Extraction with Supercritical Gases” Verlag-
chemie, Weinheim, Germany, p.118.
- 露木英男. 1985. 赤身魚の脂質の EPA, 食品工業,
9下, 20-29.
- 竹内務・片平亮太. 1983. EPAについて, New Food
Industry 25(4), 5-9.