

## 초임계 이산화탄소에 의한 멸치어유의 고도불포화지방산 농축

임상빈 · 좌미경 · 송대진  
제주대학교 식품공학과

### Concentration of Polyunsaturated Fatty Acids from Anchovy Oil by Supercritical Carbon Dioxide

Sangbin Lim, Mi-Kyung Jwa and Dae-Jin Song

Department of Food Science and Technology, Cheju National University

#### Abstract

To concentrate polyunsaturated fatty acids from anchovy oil by supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>), effects of different adsorbents, cosolvents and extraction pressures on the extraction yield and fatty acid composition in the extract and the residue fractions were investigated. Anchovy oil mixed with silver nitrate-coated silica gel showed higher extraction yield and concentration of EPA and DHA in the residual fraction than that mixed with only silica gel at 60°C/345 bar. Ethyl acetate was a promising cosolvent for concentrating polyunsaturated fatty acids in the residual fraction from anchovy oil mixed with silica gel. For the extraction pressures tested, 276 bar showed a maximum value in the extraction yield and concentration of EPA and DHA in the residue. Starting with anchovy oil containing 13.3% EPA and 16.2% DHA mixed with a silver nitrate-coated silica gel, the residue fraction containing 28.2% EPA and 38.3% DHA was obtained when ethyl acetate was used as a cosolvent with SC-CO<sub>2</sub> at 60°C/276 bar.

Key words: supercritical carbon dioxide, anchovy oil, EPA, DHA, adsorption

## 서 론

어유에 함유되어 있는 all cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid (EPA, C20:5 $\omega$ 3)와 all cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid (DHA, C22:6 $\omega$ 3)는 혈액순환기계통의 질병에 예방효과가 있으며, 특히 DHA는 두뇌인지질의 구성성분으로 유아의 두뇌발달 및 노인성 치매에 효과적이라는 연구결과로부터 이들이 건강식품소재로 주목받고 있다<sup>1)</sup>. 그런데 정제하지 않은 어유는 영양학적으로 바람직하지 않은 지방산들인 myristic (14:0), palmitic (C16:0), stearic acids (18:0)를 다량 함유하고 있으므로, 영양학적인 면을 고려할 때 EPA와 DHA를 농축하여 섭취하는 것이 바람직하다<sup>2)</sup>. 지금까지 어유로부터 EPA와 DHA가 농축된 분획을 제조하기 위하여 요소부가법, 크로마토그래피법, 분자증류법 등이 시도되어 왔으나, 이들은 조작이 복잡하며, 시간이 많이 소요되며, 해로운 유기용매가 사용되며

또한 고온으로 인하여 지방산의 변성과 독성물질의 형성을 유발시키는 단점이 있다<sup>3)</sup>. EPA, DHA와 같은 고도불포화지방산들은 대기중의 산소와 쉽게 반응하여 풍미에 영향을 주는 바람직하지 않은 물질을 생성하며, 심한 경우 지방알데히드, 과산화물, 과산화수소, 지방 알코올 등과 같이 인체에 해로운 산화생성물을 생성한다<sup>4)</sup>.

초임계유체 추출법은 어유를 분획할 수 있는 유용한 방법으로써, 상온에서 조작할 수 있으므로 어유에 함유되어 있는 고도불포화지방산들의 중합을 최소화할 수 있으며, 탄산가스를 이용하므로 산소가 없는 상태에서 조작이 가능하여 자동산화를 억제할 수 있는 장점이 있다<sup>5)</sup>. 지금까지 초임계유체에 의한 EPA와 DHA 농축은 어유를 메칠에스테르화시킨 후 행하여져 왔는데, 이는 주어진 조작온도와 압력조건에서 어유 트리글리세리드보다는 어유 에스테르의 증기압이 높기 때문이다. 한편 지방산에스테르 형태보다는 트리아실글리세리드 형태의 EPA와 DHA가 더 안정성이 있으며<sup>6)</sup>, 식품공전상 EPA와 DHA 함유식품의 성분배합 기준은 EPA와 DHA로 12.0% 이상 30.0% 미

Corresponding author: Sangbin Lim, Department of Food Science and Technology, Cheju National University, Cheju, Cheju-do 690-756, Korea

만이다<sup>6)</sup>. 그런데 어유는 다양한 종류의 포화와 불포화 지방산들로 이루어진 극히 복잡한 혼합물이므로 초임계유체 추출만으로 EPA, DHA와 같은 고도불포화지방산들을 분리하는 것은 매우 어렵다. 따라서 최근에는 초임계유체추출법(SFE)과 다른 방법들을 병합하여 사용하는 경우가 많다. 즉 SFE-reflux column, SFE-urea adduction, SFE-reflux column with urea adduction, SFE-AgNO<sub>3</sub> solid adduction 및 SFE-supercritical fluid chromatography 등<sup>6)</sup>이다.

따라서 본 연구에서는 어유로부터 EPA와 DHA가 농축된 분획을 제조할 목적으로, 흡착제, 보조용매, 추출압력을 달리하여 추출 분획한 후 각 분획들의 추출 수율과 지방산 조성을 측정하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

멸치는 1997년 4월에 어획된 것을 산지에서 구입하여 사용하였다.

### 멸치어유 제조

신선한 멸치를 약 1.5 kg 씩 증기솥에서 쪄 후 압착식 압착기로 착즙한 것을 hexane으로 추출한 후 40°C에서 회전진공증발농축하여 갈색병에 넣고 head space를 질소가스로 치환한 후 약 -20°C에서 저장하면서 추출 시료로 사용하였다.

### 초임계 이산화탄소에 의한 멸치어유의 추출

본 실험에 사용한 초임계유체 추출장치(Autoclave Engineers, Inc., USA, 08U-06-60-FS)는 최대 압력이 413 bar까지 사용 가능한 연속 유통형으로 개략도는 Fig. 1과 같다. 먼저 추출조(EV)에 멸치어유 10 g를 흡착제 25 g와 잘 혼합한 후 주입하였다. 탄산가스는 실린더(TK)로부터 check valve (CV)를 거쳐 고압 피스톤 펌프(HPP1)에 의하여 가압되었다. 이 때 탄산가스 주입부의 공동화 현상을 방지하기 위하여 -20°C 냉각조(HE)를 설치하여 이산화탄소의 기화를 방지하였다. 가압된 이산화탄소는 역압 조절기(BPR)에 의하여 압력(P)이 조절된 후 추출조로 이송되었다. 추출조의 내용적은 300 mL이고, 온도는 비례형온도조절기에 의하여 조절되었으며 열전쌍온도계(T)에 의하여 측정되었다. 이와 같이 일정 압력과 온도에서 정상상태로 유지된 후 추출조 출구로 나가는 고압의 추출물은 가운데 metering valve (MV)를 통하여 분리조(S)에서 대기압으로 감압, 팽창되면서 탄산가스와 추출물로 분리

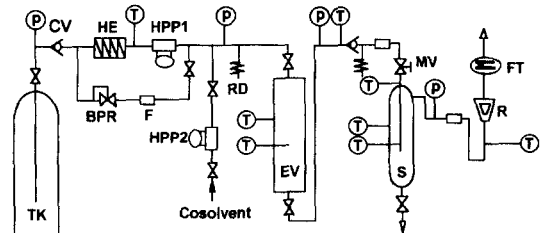


Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction system. BPR, back pressure regulator; CV, check valve; EV, extraction vessel; F, filter; FT, flow totalizer; HE, heat exchanger; HPP, high pressure pump; MV, metering valve; P, pressure gauge; R, rotameter; RD, rupture disk; S, separator; T, temperature indicator; TK, carbon dioxide tank.

되었다. 이때 통과되는 탄산가스의 유량은 rotameter (R)에 의하여, 적산부피는 totalizer (FT)에 의하여 측정되어진 후 대기 중으로 방출되었다.

추출온도는 60°C, 추출압력은 207~345 bar, 흡착제로는 실리카겔, 보조용매로는 hexane, ethyl acetate, ethanol을 사용하였다. 흡착제로 일부는 실리카겔 그 자체를, 일부는 실리카겔을 질산으로 코팅하여 사용하였으며, 이때 어유와 흡착제의 무게비율은 1:2.5이었다. 코팅방법은 질산은 1 g를 acetonitrile 50 mL에 녹여 실리카겔 10 g와 잘 혼합한 후 회전진공증발농축기로 용매를 제거하였다. 이산화탄소와 보조용매의 유속은 각각 4 L/min과 1.5 mL/min이었으며, 이 때 사용한 펌프는 각각 duplex와 simplex 모델(Milton Roy Comp., Riviera Beach, FL)이었다. 2~3시간 동안 추출하면서 매 30분마다 시료를 취하여 추출수율과 지방산 조성을 측정하였다. 한편 흡착제와 혼합한 어유를 초임계 이산화탄소로 추출한 후 추출잔류물의 회수가 실험 조작상 쉽지 않기 때문에, 추출잔류물의 수율과 지방산 조성은 원료투입량과 추출물량으로부터 물질 수지에 의하여 계산하였다. 모든 실험은 2회 반복하여 평균하였다.

### 지방산 분석

어유와 추출물의 지방산 조성은 GC (Hewlett-Packard 5890 series II)에 의하여 분석하였으며, column은 DB™-WAX capillary (30 m×0.25 mm i.d., Supelco, Inc., Bellefonte, PA, U.S.A.)를 사용하였고, 검출기는 FID였으며 오븐, 주입구, 검출기의 온도는 각각 230, 250, 300°C이었다. 운반기체로써 질소가스는 split ratio를 100:1로 주입하였다. 정량분석을 위한 표준시약은 NU-CHEK-PREP사(Elysian, MN, U.S.A.) 제품을 구입하여 사용하였다

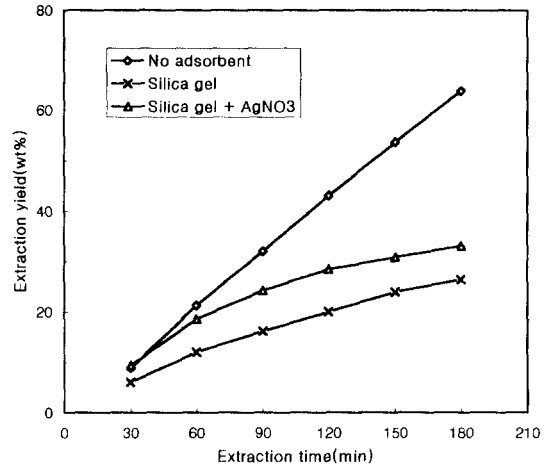
**결과 및 고찰**

Suzuki 등<sup>(6)</sup>은 어유로부터 고도불포화지방산 에스테르의 농축에 초임계유체 추출법과 질산은 흡착법의 조합을 이용하였다. 즉 어유 에틸에스테르와 질산은 수용액을 25°C에서 12시간 동안 반응시켜 EPA, DHA 에스테르와 Ag<sup>+</sup>의 착화합물을 형성시킨 후, oil phase와 aqueous phase로 분리하고, aqueous phase을 초임계유체로 추출하여 EPA와 DHA 에스테르가 농축된 분획을 얻었다. 여기서 질산은의 역할은 Ag<sup>+</sup>의  $\pi$  전자가 고도불포화지방산의  $\pi$  전자와  $\pi$ - $\pi$  결합을 일으켜 착화합물을 형성하므로써 Ag<sup>+</sup>이 선택적으로 고도불포화지방산과 결합하는 성질을 이용하고 있다. 그런데 어유 에틸에스테르와 반응시키는 질산은 수용액의 농도가 5 M으로 그 사용량이 너무 많아 EPA와 DHA가 농축된 식품을 제조하기에는 비실용적이다.

한편 지질성분은 adsorption chromatography에서 고체지체체에 수소결합, van der waals 힘, 이온결합 등에 의하여 흡착되는 정도의 차이에 따라 분리되어지는데, 지질에 포함된 기능기의 극성이 클수록 더 강하게 흡착된다. 실리카겔은 지질을 분리하는데 있어서 지금까지 가장 널리 사용되어온 흡착제이다<sup>(7)</sup>. 따라서 본 연구에서는 Suzuki 등<sup>(6)</sup>이 사용한 방법을 수정하여, 소량의 질산은을 사용하고 실리카겔의 지질 흡착특성을 이용할 목적으로, 질산은을 실리카겔에 코팅하여 어유로부터 EPA와 DHA의 농축을 시도하였다. 어유를 흡착제와 혼합하여 추출하면 어유와 초임계유체 사이의 접촉을 좋게 하며 또한 다공질인 실리카겔과 각 불포화지방산들 사이의 친화도의 차이에 의한 분리의 가능성을 기대할 수 있다<sup>(8)</sup>.

**흡착제별 멸치어유 추출물과 추출잔류물 분획들의 추출수율과 지방산 조성**

Fig. 2는 멸치어유를 흡착제 없이, 흡착제로 실리카겔만을, 그리고 질산은을 코팅한 실리카겔과 혼합하여 60°C/345 bar에서 3시간 동안 추출하였을 때 추출물의 추출수율을 나타내고 있다. 흡착제를 사용하지 않았을 때는 추출수율은 추출시간의 증가에 따라 급격히 증가하여 추출 3시간 후에는 63%였지만, 흡착제로 실리카겔과 질산은을 코팅한 실리카겔을 사용하였을 때는 추출수율이 추출시간의 증가에 따라 완만하게 증가하여 추출 3시간 후에는 각각 26%와 33%로 흡착제를 사용하지 않았을 때보다 반 이상 감소하였다. 이는 흡착제에 흡착되어 있는 지방이 초임계 이산화탄소에 의하여 용출(elution)되지 않았기 때문이다.



**Fig. 2. Extraction yield of SC-CO<sub>2</sub> fractions obtained from anchovy oil mixed with different adsorbents at 60°C/345 bar.**

한편 질산은을 코팅한 실리카겔과 혼합한 어유인 경우 실리카겔과 혼합한 어유에 비하여 추출수율이 추출시간에 따라 동일한 폭으로 증가하였는데, 이는 실리카겔에 코팅된 질산은이 고도불포화지방산들과 선택적으로 친화도가 높아, 상대적으로 친화도가 낮은 저급지방산을 함유한 지방들이 보다 많이 추출되었기 때문인 것으로 추정된다<sup>(6)</sup>.

Fig. 3은 흡착제 종류에 따른 멸치어유 추출물과 추출잔류물의 지방산 조성을 나타내고 있다. Fig. 2에서와 같이 추출 3시간 동안 매 30분마다 시료를 취하여 추출물 분획들의 지방산 조성을 분석하였으나 분획간의 차이가 크지 않아 전체 추출물의 지방산 조성으로 나타내었다. 흡착제를 사용하지 않았을 때, 즉 어유만을 추출하였을 때는 추출물에서는 휘발성이 크며 분자량이 작은 저급지방산들의 농도가 원료 어유에 비하여 다소 증가하므로 인하여, 추출잔류물에서 분자량이 큰 고급지방산들의 농도가 다소 증가하였다. 그러나 추출되는 성분에 대한 뚜렷한 선택성을 보이지 않고 있어, 분획들의 조성이 시료의 조성 and 비슷하였다. 이는 멸치어유 구성 지방산의 분자량 차이도 그리 크지 않고, 또한 탄소수는 동일하지만 이중결합수가 다른 것도 많이 함유하고 있기 때문이며, 이로부터 초임계 이산화탄소 추출만으로는 이들의 효율적인 분리가 어렵다는 것을 알 수 있었다. 따라서 어유 중의 분자량이 큰 불포화지방산들은 흡착제를 이용하여 선택적으로 흡착시키고, 분자량이 작은 물질들은 초임계 이산화탄소로 추출하므로써 고도불포화지방산들을 추출잔류물에 농축시키기 위하여, 어유를 흡착제

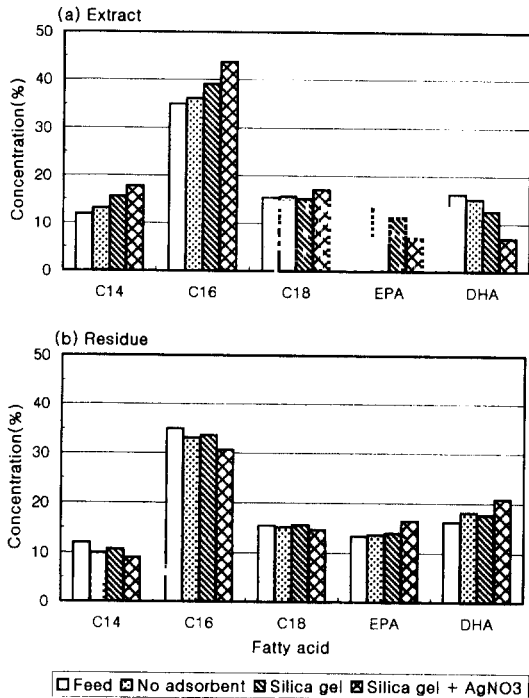


Fig. 3. Fatty acid composition (wt%) of SC-CO<sub>2</sub> fractions obtained from anchovy oil mixed with different adsorbents at 60°C/345 bar.

와 혼합한 후 초임계 이산화탄소로 추출하는 방법을 시도하였다.

먼저 지질 분리에 가장 많이 사용되어온 실리카겔의 어유 흡착특성을 검토하기 위하여 60°C/345 bar에서 10 g의 어유를 25 g의 실리카겔과 혼합한 후 3시간 동안 추출하였다. 그 결과 흡착제를 사용하지 않았을 때와 비교하여 볼 때 추출물 분획에서의 C14와 C16의 농도는 증가하여 각각 15.5와 39.0%였고, 추출물과 추출잔류물 분획에서의 EPA와 DHA 농도 차이를 확인할 수 있었다. 이것으로 보아 어유를 실리카겔과 혼합하여 초임계 이산화탄소로 추출하면 추출물과 추출잔류물의 지방산 조성을 달리할 수 있는 가능성을 확인하였다. 그러나 분획간의 지방산 조성 차이가 그다지 크지 않은 것으로 보아, 실리카겔이 고도불포화지방산들을 선택적으로 흡착하지 않음을 알 수 있었다. 한편 질산은은 고도불포화지방산들과 선택적으로 π-π 결합하는 것으로 알려져 있기 때문에<sup>(6)</sup>, 어유를 질산은으로 코팅한 실리카겔과 혼합하여 60°C/345 bar에서 3시간 동안 추출하였다. 그 결과 원료 어유에 비하여 추출물에서 C14와 C16의 농도가 각각 150%와 125% 증가하였고, 이로 인하여 추출잔류물 분획에서의 EPA

와 DHA 농도는 각각 123%와 128% 증가하였다. 따라서 어유를 질산은으로 코팅한 실리카겔과 혼합하여 추출하면 추출잔류물 분획에 고도불포화지방산들을 농축시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

보조용매별 멸치어유 추출물과 추출잔류물 분획들의 추출수율과 지방산 조성

Fig. 2와 3에서와 같이 실리카겔과 혼합한 어유를 초임계유체만을 이용하여 추출할 경우 추출수율이 적으며, 분획간의 지방산 조성 차이도 그다지 크지 않았는데, 그 이유는 어유성분들이 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 낮으며<sup>(4)</sup>, 지질이 흡착제에 흡착되어 있기 때문이다<sup>(7)</sup>. 따라서 지질을 흡착제로부터 분리하기 위해서는 극성이 높은 유기용매로 추출하면 가능하므로, 초임계 이산화탄소와 더불어 적당한 보조용매를 첨가하여 추출할 필요가 있다<sup>(9)</sup>.

어유와 실리카겔의 혼합물을 초임계 이산화탄소에 보조용매로 hexane, ethyl acetate, ethanol을 사용하여 60°C/345 bar에서 3시간 동안 매 30분마다 추출하였을 때 추출수율은 Fig. 4와 같다. 초임계 이산화탄소만으로 추출하였을 때(Fig. 2)는 추출 2시간 후 추출수율이 20.0%인 반면 hexane, ethyl acetate, ethanol을 보조용매로 첨가하였을 때는 각각 53.1, 86.3, 88.5%로 추출수율이 약 2.7~4.4배 증가하였다. 추출수율은 극성용매인 ethanol과 ethyl acetate를 사용하였을 때가 비극성용매인 hexane을 사용하였을 때보다 약 1.7배 더 증가하였다. 보조용매에 의한 추출수율의 증가현상은 보조용매의 첨가에 따른 용매의 밀도증가와, 용질분자들과 보조용매 사이의 수소결합과 같은 화학적 상

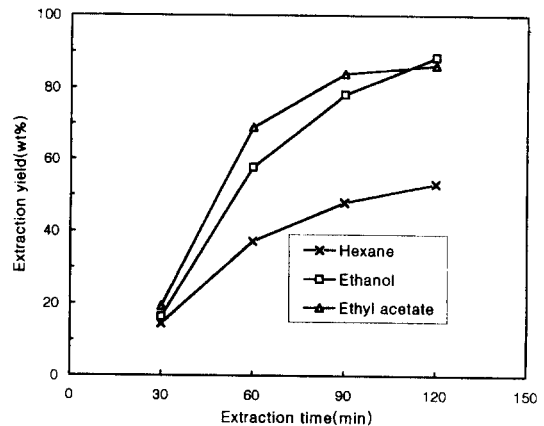


Fig. 4. Extraction yield of SC-CO<sub>2</sub> and different cosolvent fractions from anchovy oil mixed with silica gel at 60°C/345 bar.

호작용의 증가 때문이다<sup>(9)</sup>.

Fig. 5는 보조용매 종류에 따른 멸치어유 추출물과 추출잔류물의 지방산 조성을 나타내고 있다. 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때는 추출물에서 C14와 C16의 농도가 각각 15.5와 39.0%였는데 비하여(Fig. 3) 초임계 이산화탄소에 보조용매를 첨가하여 추출하였을 때는 각각 12.7~14.9%와 35.6~38.4%로 저급지방산의 농도가 감소하였다. 그 이유는 보조용매를 사용하여 추출하였을 때는 Fig. 4에서와 같이 추출수율이 증가하여 상대적으로 농도가 감소되었기 때문이다. 반면 추출잔류물에서 C14와 C16의 농도는 현저히 감소하였는데, 이는 추출물에서의 저급지방산 농도는 감소하였으나 추출수율의 증가로 그 절대적인 양은 증가하여 추출잔류물에서의 EPA와 DHA의 농도가 증가하게 된 것이다. Nilsson 등<sup>(10)</sup>도 menhaden oil 에스테르를 초임계 이산화탄소와 보조용매로 ethanol을 사용하여 60°C/125 bar에서 추출하였을 때는 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때 보다 14.0~22.6에 대한 분배계수(partition coefficient)는 1.4~3.1배 증가하였다고 보고하였다.

한편 ethyl acetate를 보조용매로 사용하였을 때는 다른 보조용매에 비하여 C14와 같은 저급지방산에 대

한 추출효과가 높으며, 이로 인하여 추출잔류물 분획에서의 고도불포화지방산들의 농축효과도 높아져, 추출잔류물 분획에서의 EPA와 DHA 농도는 각각 15.4와 21.3%였다. 김과 강<sup>(11)</sup>은 대두유의 대표적인 불포화 지방산들인 oleic, linoleic, linolenic acid를 선택적으로 추출하기 위하여 실리카겔과 혼합한 모델용액을 35°C/207 bar에서 초임계 이산화탄소와 보조용매로 추출하였다. 이 때 oleic acid의 추출에 미치는 보조용매의 영향은 hexane, acetone, toluene, n-octane, ethyl acetate, benzene 순으로 증가하여 oleic acid를 선택적으로 추출하므로써 나머지 지방산들을 추출잔류물에 농축시키는 효과는 ethyl acetate가 hexane보다 높았다고 보고하였는데, 본 연구의 결과와 같은 경향을 보였다.

**추출압력별 멸치어유 추출물과 추출잔류물 분획들의 추출수율과 지방산 조성**

어유를 흡착제로 실리카겔 대신에 고도불포화지방산들과 결합력이 강한 질산은을 실리카겔에 코팅하여, 60°C에서 초임계 이산화탄소와 보조용매로 ethyl acetate를 사용하여 추출압력을 달리하여 3시간 동안 추출하여 각 추출물 분획들의 추출수율을 측정하였다(Fig. 6). 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때는(Fig. 2) 추출 3시간 후 추출수율은 33.1%인 반면, ethyl acetate를 보조용매로 사용하였을 때는 추출압력 207, 276, 345 bar에서 각각 67.3, 76.4, 67.1%로 추출수율이 2배 이상 증가하였다. 추출압력별 추출수율은 추출 시간에 따라 276 bar에서 가장 높았으며, 207과 345 bar에서는 거의 유사하였다. 일반적으로 추출압력의 증가에 따라 초임계 이산화탄소의 밀도가 증가하므로

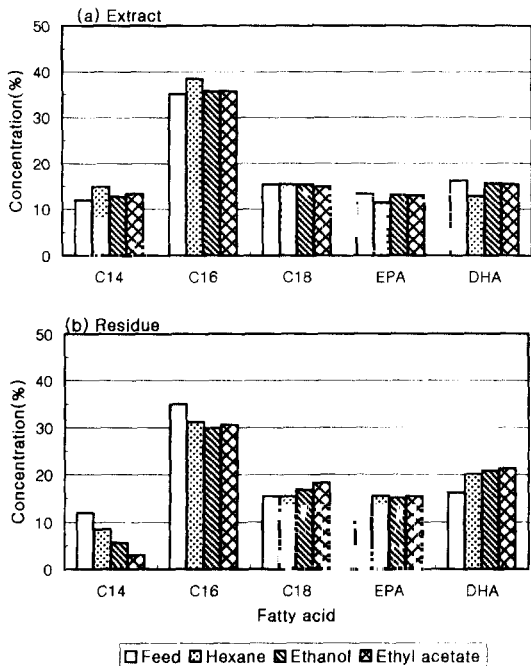


Fig. 5. Fatty acid composition (wt%) of SC-CO<sub>2</sub> and different cosolvent fractions from anchovy oil mixed with silica gel at 60°C/345 bar.

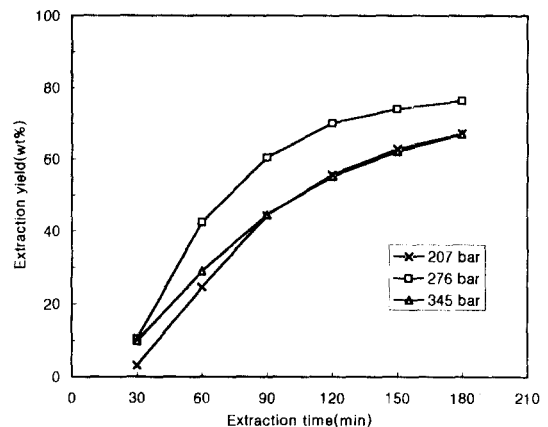


Fig. 6. Extraction yield of SC-CO<sub>2</sub> and ethyl acetate fractions from anchovy oil mixed with silver nitrate-coated silica gel at 60°C and different extraction pressures.

추출수율이 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>(10)</sup>. 그런데 Suzuki 등<sup>(6)</sup>은 어유 에틸에스테르와 질산은 착화합물의 추출속도는 어유의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 물론, 고도불포화지방산 에스테르-은이온 착화합물과 유리 고도불포화지방산 에스테르와의 반응평형에 의하여 좌우된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 276 bar보다 345 bar에서 추출수율이 낮은 이유는 추출압력이  $\pi$ - $\pi$  결합에 의한 착화합물 반응안정성과 관련 있는 평형상수에 어떤 영향을 미치는 것으로 추정되며, 앞으로 이에 대한 연구가 필요하다.

Fig. 7은 추출압력에 따른 멸치어유 추출물과 추출잔류물의 지방산 조성을 나타내고 있다. 추출물 분획들의 지방산 조성을 보면 원료 어유에 비하여 모든 추출압력 조건에서 C14~C18의 농도는 증가하였고, EPA와 DHA 농도는 큰 폭으로 감소하였다. 추출잔류물 분획에서의 EPA와 DHA 농도는 207과 345 bar에서는 각각 22.7%와 29.6%, 22.6%와 29.7%로 거의 유사하였으나, 276 bar에서는 각각 28.2%와 38.3%로 원료어유에 비하여 각각 212%와 236% 농축되었다. 이와 같은 결과는 추출수율과 밀접한 관계가 있어서, 어유를 질산은으로 코팅한 실리카겔과 혼합하여 추출하

였을 때 추출수율이 높으면 흡착제에 친화도가 낮은 저급지방산들이 보다 많이 추출되므로 추출잔류물의 수율은 적어지지만 흡착제에 친화도가 높은 고도불포화지방산인 EPA와 DHA가 보다 많이 농축되었다. 한편 DHA의 농축효과는 EPA보다 높았는데, Suzuki 등<sup>(6)</sup>도 DHA 에스테르가 C18:4나 EPA 에스테르에 비하여 Ag<sup>+</sup>에 대한 친화도가 높았다고 보고하였다.

이상의 결과로부터 어유를 질산은으로 코팅한 실리카겔과 혼합하여 초임계 이산화탄소와 보조용매로 ethyl acetate를 사용하여 추출하면 추출잔류물에 EPA와 DHA가 농축된 분획을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 추출잔류물은 hexane에 소량의 benzene을 첨가하여 추출하면 실리카겔과 질산은은 용해되지 않으므로 쉽게 회수할 수 있다.

### 요 약

멸치어유로부터 EPA와 DHA가 농축된 분획을 제조할 목적으로, 흡착제, 보조용매, 추출압력을 달리하여 초임계 이산화탄소로 추출 분획한 후 추출수율과 지방산 조성을 측정하였다. 추출수율은 흡착제를 사용하지 않은 경우 추출시간의 증가에 따라 급격히 증가하여, 추출 3시간 후에는 63%였지만, 흡착제로 실리카겔과 질산은을 코팅한 실리카겔을 사용한 경우는 완만하게 증가하여 각각 26%와 33%였다. 어유를 질산은으로 코팅한 실리카겔과 혼합하여 추출하였을 때 추출잔류물 분획에 고도불포화지방산들이 농축되었다. 어유를 실리카겔과 혼합하여 초임계 이산화탄소에 보조용매로 hexane, ethyl acetate, ethanol과 함께 추출하였을 때 추출 2시간 후 추출수율은 각각 53.1, 86.3, 88.5%로 초임계 이산화탄소만으로 추출하였을 때인 20.0%에 비하여 2.7~4.4배 증가하였다. 보조용매로 ethyl acetate를 사용하였을 때 추출잔류물 분획에서의 EPA와 DHA의 농도가 가장 높았다. 어유를 질산은이 코팅된 실리카겔과 혼합하여 초임계 이산화탄소에 보조용매로 ethyl acetate와 함께 추출하였을 때 추출 3시간 후 추출수율은 207, 276, 345 bar에서 각각 67.3, 76.4, 67.1%로 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때인 33.1%보다 2배 이상 증가하였다. 추출물 분획들의 지방산 조성은 원료 어유에 비하여 모든 추출압력 조건에서 C14~C18의 농도는 증가하였고, EPA와 DHA 농도는 큰 폭으로 감소하였다. 추출압력 276 bar에서 추출잔류물 분획의 EPA와 DHA 농도는 각각 28.2%와 38.3%로 원료 어유에 비하여 각각 212%와 236% 농축되었다.

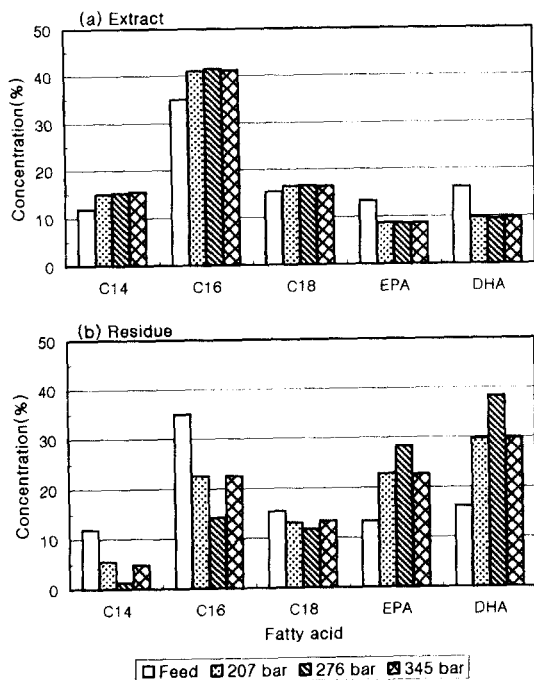


Fig. 7. Fatty acid composition (wt%) of SC-CO<sub>2</sub> and ethyl acetate fractions from anchovy oil mixed with silver nitrate-coated silica gel at 60°C and different extraction pressures.

## 감사의 글

본 연구는 농림수산부에서 시행한 농림수산물특정연구사업(수출용 수산 신제품 개발) 지원으로 수행된 연구결과와 일부로서 이에 감사드립니다.

## 문헌

1. Kinsella, J.E.: Food lipids and fatty acids: importance in food quality, nutrition, and health. *Food Technol.*, **42**(10), 124-145 (1988)
2. Rizvi, S.S.H., Chao, R.R. and Liaw, Y.J.: Concentration of  $\omega$ -3 fatty acids from fish oil using SC-CO<sub>2</sub>. In *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography: Techniques and Applications*, Charpentier, B.A. and Sevenants, M.R. (Eds), ACS Symposium Series #366, Washington, p.89-108 (1988)
3. Mishra, V.K., Temelli, F. and Ooraikul, B.: Extraction and purification of  $\omega$ -3 fatty acids with an emphasis on supercritical fluid extraction-a review. *Food Res. Int.*, **26**, 217 (1993)
4. Liang, J.H. and Yeh, A.I.: Process conditions for separating fatty acid esters by SC-CO<sub>2</sub>. *JAOCS*, **68**(9), 687-692 (1991)
5. 한국식품공업협회: 식품공전 (I). 문영사, 서울, p.371 (1997)
6. Suzuki, T., Kikuchi, S., Nakano, K., Kato, S. and Nagahama, K.: Supercritical fluid extraction of polyunsaturated fatty acid ethyl esters from aqueous silver nitrate solution. *Bioseparation*, **3**, 197-204 (1993)
7. Christie, W.W.: *Lipid Analysis*. Pergamon Press, New York, p.30 (1982)
8. Kim, B.U. and Kang, U.S.: Supercritical fluid extraction of unsaturated fatty acids from soybean oil. *Hwahak Konghak*, **30**(6), 635-640 (1992)
9. Nilsson, W.B., Seaborn, G.T. and Hudson, J.K.: Partition coefficients for fatty acid esters in supercritical fluid CO<sub>2</sub> with and without ethanol. *JAOCS*, **69**(4), 305-308 (1992)
10. Yun, J.: Extraction of EPA and DHA from tuna oil using supercritical CO<sub>2</sub> (in Korean). *Korean J. Food Sci. Technol.*, **25**(3), 288-294 (1993)

---

(1998년 3월 19일 접수)