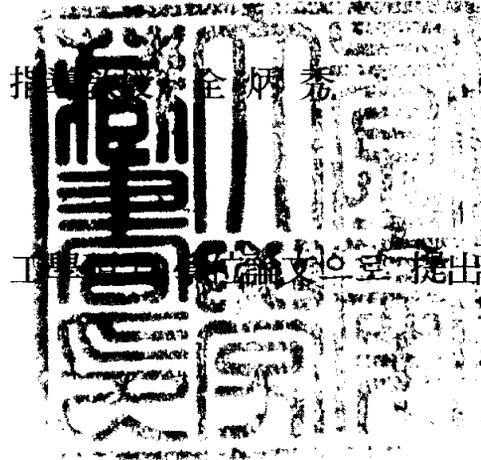


工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소를 이용한
참치안구유로부터 휘발성 성분의
제거에 관한 연구



이 論文을 工學 碩士 學位 論文으로 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

食品工學科

盧 亨 燮

盧亨燮의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月

主 審 農學博士 안 동 현



委 員 工學博士 조 영 제



委 員 工學博士 전 병 수



목 차

Abstract	3
서 론	4
재료 및 방법	9
1. 재료 및 시약	9
2. 실험 방법	9
2.1. 참치안구유의 지방산 분석	9
2.2. 초임계 이산화탄소 추출장치	10
2.3. 초임계 이산화탄소 추출장치를 이용한 어유의 휘발성성분 제거	11
2.4. 초임계 이산화탄소 추출에 의해 제거된 휘발성 성분의 분석	12
결과 및 고찰	17
1. 참치안구유의 지방산 함량	17
2. 참치안구유의 휘발성성분의 동정	18
3. 초임계 이산화탄소 추출장치에 의한 휘발성성분의 제거	27
3.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 제거 조건	27
3.2. 압력변화에 따른 휘발성 성분의 제거	27
3.3. 온도변화에 따른 휘발성 성분의 제거	33

요 약 72

참 고 문 헌 75

감사의 글 83

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

Hyung-Seob Roh

*Department of Food Science and Technology,
Graduate school of
Pukyong National University*

Abstract

Off-flavors and volatile compounds in tuna fish oil were successfully removed using supercritical carbon dioxide. Samples of the oil were extracted in a 56ml semi-batch stainless steel vessel under conditions which ranged from 80 to 200 bar and 20 to 80°C with carbon dioxide flows from 10ml/min. Volatiles were analyzed by gas chromatography, mass detector with canister system. Concentrates of volatile compounds of fish oil had fatty, fishy and off-flavor. Aroma concentrates 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). Analyses of the oil extracted at 50°C, 200 bar showed a 99.4% reduction of volatile compounds.

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 부터이다.

ω -3계 지방산의 인체에 미치는 영향에 대한 연구가 활성화되기 시작한 것은 북서부 그린랜드 에스키모인들을 대상으로 실시한 역학조사 결과, 생선이나 생선유등에 풍부한 ω 3계 지방산을 많이 섭취하는 인구집단에서 관상동맥 경화증과 같은 심혈관질환 등의 발병율이 낮아 졌다는 연구결과가 보고되면서 부터였다. 즉, 1800명의 그린랜드 에스키모인 중에서 25년동안 단 3명에서 심장병이 발생한 것에 비해 같은 기간 중 덴마크인에게서는 40명의 환자가 발생하였다고 보고하였다(Kromann et al, 1980). 우선 ω -3계 지방산의 주요한 영향은 동맥경화, 혈전증, 혈압 등 심혈관 질환의 예방과 치료에 매우 효과가 있는 것으로 밝혀졌으며, ω -3계 지방산이 영향을 미치는 기전은 혈액 중의 중성 지방, 콜레스테롤, HDL-cholesterol, HDL-triglyceride 등을 감소 혹은 상승시키는 것과 ω -3계 지방산으로부터 생성되는 eicosanoids중 항혈전 작용이 있는 물질 합성의 촉진 및 혈전생성 촉진물질의 생성 억제를 통해 이들 질병의 치료 및 예방을 가져오는 것으로 나타났다. 한편 ω -3계 지방산은 인체의 성장과 발달에 중요한 영향을 미치는데 특히, 뇌, 망막, 기타 신경조직의 성장과 발달에 직접적이 영향을 주는 것으로 보고되었다(Yi, 1994). ω -3계 지방산의 식이급원은 대체로 생선, 잎야채(leaf vegetables), 해물 및 종실유(seed oils)에 한정되어 있으며 ω -3계 지방산을 공급하는 가장 적절한 방법은 정상적인 식사 형태에 의한 것이 좋으며 이런 관점에서 볼 때 생선과 해산물이 적합한 급원

으로서 보인다(Lee et al, 1997).

현재 국내에서 생산, 시판되고 있는 ω -3계 지방산 강화 축산물은 DHA돼지고기, 강화우유, 치즈, 계란, 조제분유, 햄등이 있으며 최근들어 많은 식품에 DHA함량을 증가시키려는 노력이 계속되고 있는데 이는 DHA가 두뇌발달에 중요한 성분임이 발표되면서 특히 유아나 아동이 소비자인 과자류나 참치류 등에 DHA를 첨가하여 이들 식품의 부가가치를 높이려는 개발경향이 주도적이다(Lee et al, 1997). 한편 DHA 및 EPA 함유 건강보조식품이라 함은 식용 가능한 어류에서 채취한 EPA 및 DHA를 식용에 적합하도록 정제한 것 또는 이를 주원료로하여 섭취가 용이하도록 액상, 페이스트상, 분말, 과립, 정제 또는 캡셀로 가공한 것을 말하며 주어로 성분 배합기준으로는 EPA 함유식품의 경우 EPA 12% 이상, DHA 함유식품의 경우 DHA 12% 이상 이어야 한다고 한다(식품공전, KFDA).

DHA는 어류, 절족동물, 연체동물을 근원으로 하는 해양동물에 많이 함유되어 있다. 가식부위에 DHA함유가 높은 어류로서는 정어리류, 참치류, 고등어류가 있고, 그 외 DHA를 자원으로 하는 것은 오징어간유와 특히 함량이 높은 참치, 다랑어류의 안와이다. 어유의 영양학적·약학적인 효과는 주로 어유에 다량 함유되어 있는 eicosapentaenoic acid (EPA; $C_{20:5}$, n-3)와 docosahexaenoic acid(DHA; $C_{22:6}$, n-3)에 기인하는 것이며, 이 두 유효 지방산의 함량은 어종과 수확시기에 따라 13~42%로 다양하다. 정상적인 성인이 순환기 계통 질병의 예방효과를 얻기 위해서는 EPA와 DHA를 하루 2~3g을 섭취해야되나 이 양은 정어리 5마리분에 해당해 통상적인 식생활 습관으로 볼 때 사실상 섭취가 불가능하므로 농축해서 사용해야한다(Kinsellar et al, 1997). 어유의 이용에 있어 가장 장애가 되는 요소로는 비린냄새 및 산패취의 발생

을 들 수 있다. 이는 어유의 높은 고도 불포화 지방산의 함량에 기인 하는 것 이외에도 토코페롤과 같은 천연 산화방지제의 함량이 다른 유지에 비해 월등히 낮으며, 어유에 함유된 함질소 화합물들이 고도 불포화지방산과 결합하여 산화됨으로써 산패취의 발생이 가속화되는 것으로 보고되어 있다(Stansby et al, 1962). 이러한 어유의 이취성분을 없애기 위한 탈취공정(deodorization)은 식용유지의 정제과정 중에서 마지막에 행해지는 공정으로서 일반적으로 고온 고진공하에서 행해지는 증기 증류공정(a high-temperature and high-vacuum steam distillation process)이다. 이 공정은 유지내에 존재하는 유리 지방산들과 유지 하이드로퍼옥사이드의 산화.분해 결과 형성된 휘발성 냄새 물질들을 제거하고, 또한 탈산(caustic refining), 탈색(bleaching), 수소화공정(hydrogenation)에서 유래된 여러 가지 바람직하지 않은 성분들을 제거함으로써 유지의 풍미(flavor)와 산화안정성을 향상시킬 수 있게 된다(Han et al, 1994). 하지만 기존의 탈취공정은 고온의 증기와 고진공을 요구하게 되고 공정상 고온에서의 불포화 지방산의 파괴와 물리.화학적 변화가 수반될 가능성이 높다는 문제점을 가지고 있다.

초임계 유체 기술(Supercritical Fluid Technology)은 최근 20여 년간 미국, 일본 및 독일 등 선진 외국의 화학산업 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 높이 비이상적으로 용해되는 현상을 이용하는 물질분리 기술을 말한다.

증류나 추출은 일반적으로 화학공정에서 광범위하게 응용되고 있는 물질분리 방법이다. 증류에 의한 분리법이 성분들의 증기압 차이를 이용하는 반면, 추출에 의한 분리법은 성분들과 추출용매의 상호작용을 결정하는 물성치들의 특성 차이를 이용하고 있다. 초임계 추출법은 이러한 증류법이나 추출법에 의한 분리효과를 모두 이용하고 있으며, 추출 원리는 기본적인 상평형 관계와 임계점 근방에서 열역학적 물성 및 점도와 확산계수 등의 이동특성(transport property) 변화를 고찰함으로써 이해할 수 있다.

온도-압력-부피에 대한 상 평형에서 이산화탄소의 임계점(critical point)은 $T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=7.38\text{MPa}$ 이며 이 온도 및 압력의 조건보다 높은 영역에서 초임계 이산화탄소 추출이 이루어진다. 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(Lee and Hong, 1985).

초임계 이산화탄소로 휘발성성분이나, off-flavor 등의 추출에 대한 연구는

Timon(1998)등과 Taylor(1995)등에 의해 연구 보고 된바 있다. 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 추출.제거는 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. 본 연구의 실험에 사용된 참치 안구유에는 고도불포화 지방산의 높은 함유량으로 식품분야에 다양하게 이용할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 제품의 관능평가에 영향을 미치는 비린내등의 이취성분으로 인하여 그 사용에 제한을 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 추출용매로하여 온도, 압력 변화에 의한 어유로부터 제거된 휘발성 이취성분을 동정하고 어유처리 최적조건을 알아보고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용된 참치 안구유는 경상남도 창원시 소재 (주)동원산업으로부터 제공받아 참치안구유의 head space를 질소가스로 치환한 후 초저온냉동 (-60℃) 보관하여 실험용 시료로 사용하였다. 휘발성 성분의 제거에 사용된 이산화탄소는 순도 99.9%의 식품용이었으며, 분석에 사용된 시약은 특급시약을 사용하였다. 원료의 지방산 분석은 lipid standard(fatty acid methyl estermixture ; Sigma, 189-19)를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 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 in methanol을 6mL 가하여 100℃에서 10분간 중탕한다. 10% BF₃ in methanol(Fluka Co.)7ml를 가하구 잘 흔들어준 후 5분간 방치한다. 6mL의 hexane(Fisher scientific Co.)을 가하여 2분간 방치 후 이 액을 분액 여두에 옮긴다. 포화 NaCl용액 2ml를 가하여 30초간 혼합 후 방치한다. 윗층을 분리하여 놓아둔다. 아래층은 hexane으로 추출해낸 다음 윗 층과 합하여 물을 첨가하여 혼합한 후 물을 제거하며 anhydrous sodium sulfate로 아주 소량 남아 있을 물을 완전히 제거한다. 1μl를 sandwich 기법으로 Table 1과 같은 조건으로 Gas-Chromatography (Hewlett Packard 5890II)에

주입하여 분석하였으며, Gas-Chromatography에 의해 측정되어진 원시료의 지방산 조성은 표준물질(lipid standard : fatty acid methyl estermixture ; Sigma, 189-19)와 비교 분석하였다.

2.2 초임계 이산화탄소 추출장치

초임계 이산화탄소를 이용한 참치안구유로부터 휘발성성분의 제거에 이용된 장치는 Fig. 1과 같다. 추출조는 56ml 용량으로 400bar의 압력, 100℃의 온도 범위를 유지할 수 있도록 고압용 stainless steel(316ss)을 사용하였고 이산화탄소가 흐르는 전 구간은 1/4"와 1/8"의 stainless steel (316ss)을 사용하였다. 액체 이산화 탄소로부터 용매를 초임계 이산화탄소로 전환시키는 고압펌프는 700bar의 용량을 가지는 Thar deigns의 P-50 pump를 사용하여 추출조로 유입되는 이산화탄소의 유량을 정량적으로 pumping하였다. 추출조 내부에는 3mm의 glass bead를 채워 초임계 이산화탄소와의 반응이 충분히 일어날 수 있도록 설계되었다. 고압상태로 추출조에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도는 digital temperature measuring(Kyungjin instruments. model No. :DI-48)장치를 사용하여 초임계 이산화탄소의 온도와 열교환기의 온도를 측정하였고 순환 jacket에도 digital temperature measuring(Sato keiryoki MFG co.)을 이용하여 온도를 측정하였다. 추출조의 압력은 초임계 이산화탄소가 들어가는 추출조의 하단은 digital pressure measuring (Valcom co. model NO.:VPRQ-A3-350K-4C) 장치로, 초임계 이산화탄소가 추출조를 통과하여 나오는 추출조 상단은 analogue pressure gauge(Heise co. model No. CM-123958, WIKA co. model No. DM-16007)을 이용하여 측정하였다. 추출 탭내의 미세한 압력은 2개의 metering valve에 의해 조절되었다. 초임계 이산

화탄소를 이용한 추출공정에서 추출물과 기화된 이산화탄소를 분리하기 위한 분리조는 Desaga사의 170050 separator를 이용하여 추출물을 전량 회수 하였다. 분리된 유체는 flow meter(Sinagawa co. model No.:DC-2A)를 거쳐 대기중으로 방출되도록 구성되었다. 또한 check 밸브와 relief valve를 부착시켜 다양한 온도 및 압력 변화에 대한 추출공정의 안전성을 최대화하였다.

2.3 초임계 이산화탄소 추출장치를 이용한 어유의 휘발성성분제거

초임계 이산화탄소를 이용한 어유의 휘발성 성분을 제거하기 위한 실험 방법은 포화 압력 상태인 이산화탄소가 cylinder로부터 냉각기(-20℃)를 통과하여 이산화탄소내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 system내의 설정 압력까지 수행되어 졌다. 고압 펌프로부터 추출조에 유입되기 전에 추출 용매로 작용하는 이산화탄소는 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열되어진다. 추출조 내의 온도는 thermocouple에 의해 감지되어 추출 온도를 조절하게 되며 추출조 외부에 heating jacket을 설치하여 추출조 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. System내의 전체 압력은 2개의 metering valve를 부착시켜 순간 압력변화로 인한 system내의 추출 조건 변화를 방지하였다. 고압 pump와 압력 조절기 앞에 7 micron filter를 설치하여 추출이 진행되는 동안 용매 이산화탄소와 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. 초임계 이산화탄소는 추출조 내의 시료로부터 휘발성성분을 준리하여 낮은 압력 상태로 분리조 내에 유입

되어 이산화탄소와 용제를 쉽게 분리시키게 하였다. 이때 추출과정 동안 사용된 CO₂의 양은 CO₂가 gas meter를 통과함으로 측정되며 gas meter통과 후 대기로 방출된다.

2.4 초임계 이산화탄소 추출에 의해 제거된 휘발성 성분의 분석

참치안구유와 초임계 이산화탄소를 이용하여 휘발성성분을 추출.제거한 추출물에 대한 휘발성 성분의 분석은 Gas-chromatography(Shimatsu Co. model No. :GC-17A)를 이용하여 mass detector(Shimatsu Co. model NO.:QP5050A)로 동정하였다. 분석하고자하는 휘발성성분들의 함량이 매우 낮으며 악취를 유발하는 성분들의 경우 역치가 ppb 단위로 매우 낮아 분석에 사용된 시료는 canister system을 이용하여 시료의 headspace를 1ℓ 농축 injection 하였으며, 모든 시료에서 동일한 온도와 동일한 시간으로 시료를 sampling 하였다. GC-MSD와 Canister System의 분석조건은 Table 2와 Table3에 각각 나타내었다. 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 휘발성유기화합물이나 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 추지하였으며, 유사성 80%이하와 신빙성이 낮은 peak에 대해서는 미지의 물질로 분류하였다.

Table 1. Analytical condition of GC/FID

Model	Hewlett-Packard 5890
Column	HP-INNOWAX (30m×0.32mm×0.5 μ m)
Carrier gas & Flow rate	N ₂ 0.1ml/min
Injector temperature	230°C
Detector temperature	260°C
Air/H ₂	9/1
Oven Temperature	150°C → 2°C/min → 240°C (15min)

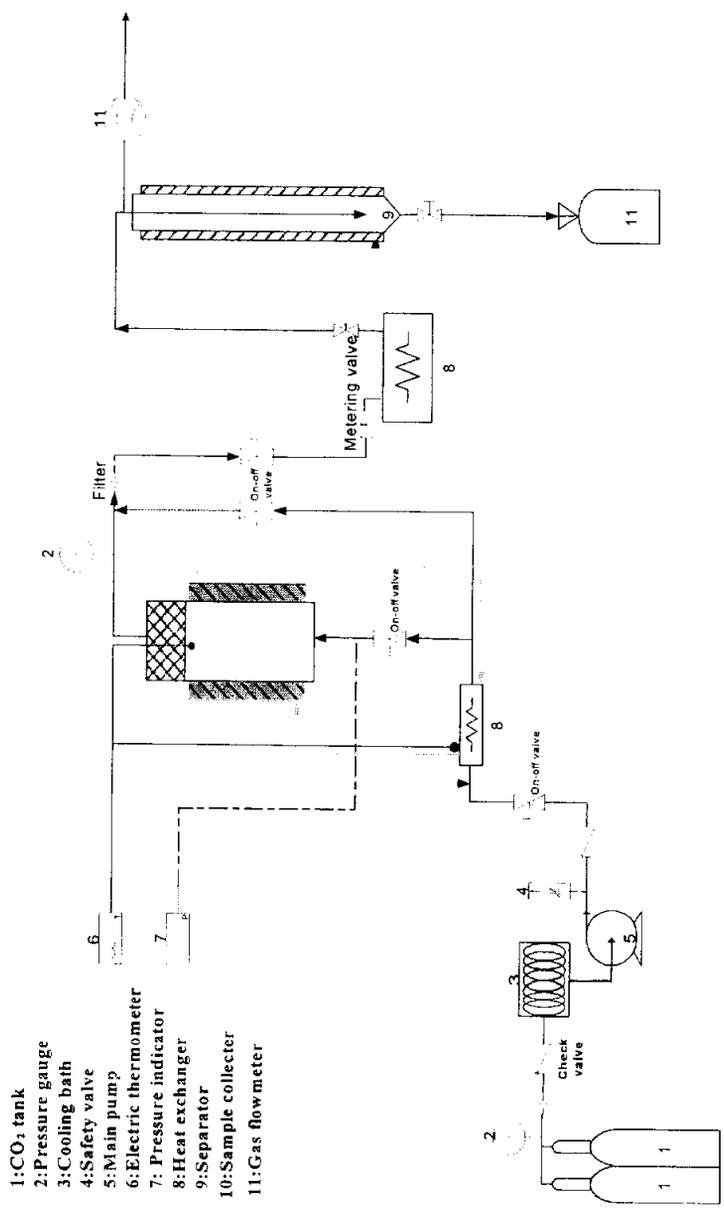


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical fluid process.

Table 2. Analytical Condition of Gas Chromatography & Mass Detector

Gas Chromatography	
Model	Shimadzu GC-17A
Control Mode	Splitless
Injection Temp.	250°C
Interface Temp.	250°C
Carrier Gas / Flow	He, 1ml/min constant flow
Oven Temp.	35°C(10min)-8°C/min→120°C(10min)-12°C/min→180°C
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°C
Ionization energy	70eV
Mass range	35 ~ 350 M/Z

Table 3. 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 °C
Valve temp.	200 °C
MCS line temp.	70 °C
Trap standby temp.	100 °C
Cryo standby temp.	200 °C
MFC standby flow	100
Dry purge time	0.5 min
Dry purge temp.	-50 °C
Dry purge flow	5
Desorb preheat temp.	270 °C
Trap desorb time	4 min
Trap desorb temp.	270 °C
Cryo cool temp.	-185 °C
Cryo inject time	1 min
Cryoi inject temp.	200 °C
Trap bake time	10 min
Trap bake temp.	270 °C
MCS bake temp.	270 °C
MCS cool	70 °C

결과 및 고찰

1. 참치안구유의 지방산 조성

실험에 사용된 원료는 (주)동원산업으로부터 제공 받은 것으로 지방산의 조성은 Table 4에 나타내었다. Table에 나타난것과 같이 butyric acid, palmitic acid, stearic acid와 같은 포화지방산이 전체 지방산의 43%가량을 차지하고 있었으며, docosahexaenoic acid(DHA)와 eicosapentaenoic acid(EPA)를 포함한 불포화 지방산은 57% 함유 되어있었다. 이중 DHA와 EPA의 함량은 35.45%를 나타내었다.

Table 4. 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} ; <i>cis</i> -10)	0.96
Stearic acid (C _{18:0})	4.51
Oleic acid (C _{18:1})	9.41
Elaidic acid (C _{18:1} ; <i>trans</i> -9)	0.71
Eicosadienoic acid (C _{20:2} ; <i>cis</i> -11,14)	2.85
Eicosapentaenoic acid (C _{20:5} ; <i>cis</i> -5,8,11,14,17)	8.52
Eruic acid (C _{22:1})	0.92
Docosahexaenoic acid (C _{22:6} ; <i>cis</i> -4,7,10,13,16,19)	26.93
Total	100.00

2. 참치안구유의 휘발성 성분의 동정

참치안구유 원시료의 분석에는 앞서 설명한 cannister system을 이용하여 1L의 head-space를 포집 후 GC-MSD를 사용하여 분석하였다. 분석 결과는 Fig. 2에 분석물질의 chromatogram을 나타내었으며, Table 5에 동정된 물질을 그리고 Table 6에 특징적인 냄새를 나타내는 물질들을 나타내었다.

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·동정되어졌다.

Alkene류의 성분은 1-pentene, methyl-2-butene, methyl-1-butene, 1,3-pentadiene, 2-methyl-1-pentene, n-hexene, 1,3,5-cycloheptatriene, 2-octene, 2,5-octadiene, 3-octene, 3,5-octadiene, 3-methyl-1,4-heptadiene, 4-methyl-1-heptene, 1-decyne, 5-(1-methylethylidene)-1,3-cyclopentadiene, 1,3,6-octatriene, 1-undecene, 3,3,6-trimethyl-1,4-heptadiene, (E)-1,5,9-decatriene, 3-(3-methyl-1-butanyl)-cyclohexene, 1-undecene, 3-tridecene의 24종이었다.

Aldehyde류로는 2-propenal, propanal, butanal, 3-hydroxy butanal, 3-methyl-butanal, pentanal, 2,4-hexadienal, 2-methyl-2-butenal, 2-hexenal, n-hexanal, 4-heptenal, heptanal, 2-pentenal, 4-methylenecyclopropyl-butyraldehyde, 2-octenal, 2,4-heptadienal, octanal, 2-nonenal, trans-2-cis-6-nonadienal, 4-decenal의 20종으로 동정되었다.

Alkane류는 1,1-dimethyl-cyclopropane, ethyl-cyclopropane, 2-methyl-pentane, n-hexane, heptane, 1-nitro-pentane, 1,1-dimethyl-2-allyl-cyclopropane, octane, 2,4-dimethyl-heptane, 1-ethyl-2-methyl-cyclopentane, 2,3,4-trimethyl-hexane, nonane, cyclopropane, 4-methyl-tridecene의 15종이었다.

13종으로 동정된 alcohol류는 2-butene-1,4-diol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol, trans-4-methyl-cyclohexanol, cis-2-methyl-cyclohexanol, 2,4-hexadien-1-ol, 3-nonyl-2-ol, 1-nonen-3-ol, 3-nonyl-2-ol, 3-decyl-2-ol, 10-undecyne-1-ol, tert-dodecanethiol, 1,3-dimethyl-2-methylene-cyclopentyl-methanol이었다.

Ketone류는 1-pentene-3-one, 3-methyl-2-butanone, 3-pentanone, 2-heptanone, 2,3-octanedione, 2,5-cyclooctadien-1-one, 3,5-octadiene-2-one, 4-(5-methyl-2-furyl)-2-butanone의 9종이었다.

Alkyne류는 1,5-hexadiyne, 3-octyne, 1-octen-4-yne, 1-nonyne, 1-undecen-3-yne, 3-undecyne, 3-undecen-5-yne의 7종이었다.

황화합물은 dimethyldisulfide와 dimethyltrisulfide, diallylsulfone의 3종으로 동정되었다.

그리고, ethylacetate와 hexylformate 2종류의 acid가 동정되었으며, 2-methyl-furan과 2-amylfuran의 2종의 furan류가 검출되었다.

방향족화합물로는 ethylbenzene과 1,2-dimethyl-benzene이 검출되었고, phenol류와 pyridazine은 각각 3-ethyl-phenol과 3-methylpyridazine 한종씩이 검출되었다.

이상의 99개의 동정된 성분중 유기용매의 냄새를 유발시키는 대부분의 alkane류와는 별도로 21개의 냄새유발 성분이 검출되었다. 이들 냄새 유발성분은 T

able 6에 나타내었다. 이 중 dimethyldisulfide와 같이 썩는 양파냄새와 같은 강력한 악취성분도 포함되어있었다. Aldehyde류중 hexanal (threshold=4.5ppb), heptanal(threshold=31ppb)은 특징적인 풀냄새를 갖지만 어유의 비린내와는 크게 밀접한 관련이 없는 것으로 보인다. 반면, 2-octenal, (E)-2-nonenal(threshold=0.08ppb), 및 (Z)-4decenal(threshold=0.5ppb)은 각각 강한 지방취와 cardboardlike을 나타내는 물질로서 어유의 불쾌치에 크게 관여할 것으로 보인다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화생성물로 알려져있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져있다. 이와같이 C₇의 aldehyde류인 (E,E)-2,4heptadienal은 신선한 해산물에 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 참치안구유와 같은 어유에 있어서는 이들 고도불포화지방산의 자동산화에 의하여 지방치등의 비린내를 유발하는 성분들이 증가하게되고 이로 인하여 비린내와 같은 불쾌치 및 이취를 유발하는 것으로 생각된다.

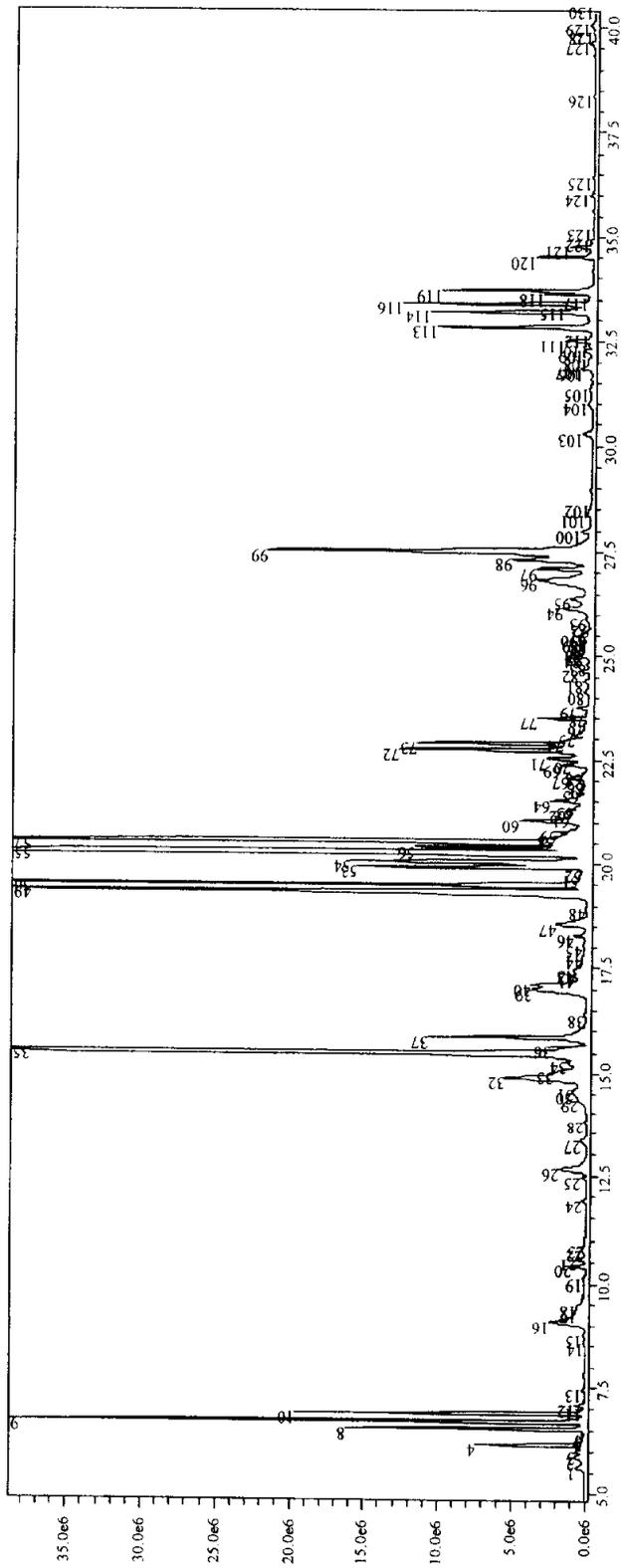


Fig. 2. Total ion chromatogram of volatile compounds from fish oil.

Table 5. Volatile compounds identified in fish oil as determined GC/MS

(Area ; $\times 10^3$)

Peak No.	Retention time (min)	Compounds	Area	Area %
1	5.1	2-Propenal	17.90	0.30
2	5.2	Propanal	8.27	0.14
3	5.3	unknown	2.76	0.05
4	5.5	1-Pentene	43.31	0.73
5	5.7	2-Butene-1,4-diol	39.13	0.66
6	5.8	unknown	105.81	1.79
7	5.9	unknown	107.77	1.82
8	6.0	2-Methyl-1-propanol	106.27	1.79
9	6.1	2-Methyl-2-butene	297.04	5.01
10	6.3	1,1-Dimethylcyclopropane	129.18	2.18
11	6.4	2-Methyl-1-butene	0.33	0.01
12	6.5	1,3-Pentadiene	6.08	0.10
13	7.8	Ethylcyclopropane	0.81	0.01
14	8.0	2-Methylpentane	1.15	0.02
15	8.3	Butanal	27.63	0.47
16	8.5	unknown	22.72	0.38
17	8.6	2-Methyl-1-butanol	1.06	0.02
18	9.7	2-Methyl-1-Pentene	1.75	0.03
19	10.0	2-Methyl butanal	8.58	0.14
20	10.2	unknown	7.51	0.13
21	10.4	Ethyl acetate	5.16	0.09
22	10.5	unknown	0.44	0.01
23	11.5	2-Methyl-1-pentene	2.71	0.05
24	12.0	3-Hydroxybutanal	2.23	0.04
25	12.2	3-Methylbutanal	15.26	0.26
26	12.8	1,5-Hexadiyne	3.29	0.06
27	13.3	1-Hexene	1.53	0.03
28	13.8	1-Penten-3-one	11.14	0.19
29	14.1	3-Methyl-2-butanone	10.27	0.17
30	14.2	Hexylformate	0.05	0.00
31	14.3	Pentanal	83.83	1.42
32	14.4	3-Pentanone	24.32	0.41
33	14.6	3-Methylpentane	1.94	0.03

Table 5. Continued

(Area ; $\times 10^3$)				
Peak No.	Retention time (min)	Compounds	Area	Area %
34	14.9	2,4-Hexadienal	680.26	11.48
35	15.0	4-Methylcyclohexanol	6.52	0.11
36	15.4	Heptane	73.35	1.24
37	16.1	3-Methylpyridazine	0.82	0.01
38	16.7	2-Methyl-2-butenal	56.53	0.95
39	16.8	Dimethyldisulfide	19.59	0.33
40	16.9	2-Hexenal	2.86	0.05
41	17.1	unknown	0.44	0.01
42	17.2	unknown	0.58	0.01
43	17.3	unknown	1.07	0.02
44	17.6	unknown	0.48	0.01
45	17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	6.50	0.11
46	18.1	1-Nitro-pentane	50.65	0.86
47	18.5	unknown	1.25	0.02
48	18.9	n-Hexanal	357.71	6.04
49	19.1	1,1-Dimethyl-2-allylcyclopropane	366.95	6.19
50	19.3	1,7-Octadiene	364.22	6.15
51	19.5	2-Methylcyclohexanol	2.79	0.05
52	19.8	Octane	119.60	2.02
53	19.9	2-Octene	125.40	2.12
54	20.0	2,5-Octadiene	625.24	10.56
55	20.2	3-Octene	49.01	0.83
56	20.3	3-Octyne	444.31	7.50
57	20.5	3,5-Octadiene	442.77	7.47
58	20.7	2,4-Dimethylheptane	6.14	0.10
59	20.9	2,4-Hexadien-1-ol	29.57	0.50
60	21.1	1-Ethyl-2-methylcyclopentane	16.25	0.27
61	21.2	3-Methyl-1,4-heptadiene	2.09	0.04
62	21.3	4-Methyl-1-heptene	1.84	0.03
63	21.4	1-Decyne	15.05	0.25
64	21.7	Ethylbenzene	4.30	0.07
65	21.8	unknown	4.22	0.07
66	22.0	1,3-Cyclopentadiene	12.59	0.21

Table 5. Continued

Peak No.	Retention time (min)	Compounds	(Area ; $\times 10^4$)	
			Area	Area %
67	22.1	2,3,4-Trimethylhexane	1.95	0.03
68	22.2	1,3,6-Octatriene	9.00	0.15
69	22.3	1-Octen-4-yne	9.00	0.15
70	22.4	2-Heptanone	49.21	0.83
71	22.5	4-Heptenal	78.40	1.32
72	22.7	Heptanal	52.88	0.89
73	22.8	1,2-Dimethylbenzene	4.77	0.08
74	22.9	2-Ethyl-2-pentenal	52.66	0.89
75	23.2	unknown	1.35	0.02
76	23.3	Nonane	21.98	0.37
77	23.4	unknown	0.13	0.00
78	23.5	3-Ethylphenol	6.93	0.12
79	23.9	unknown	2.50	0.04
80	24.1	unknown	1.69	0.03
81	24.2	4-Methylenecyclopropylbutylaldehyde,	3.32	0.06
82	24.4	Cyclopropane, (3-chloropropyl)methylene-	0.52	0.01
83	24.6	2-Octenal	4.64	0.08
84	24.7	unknown	0.01	0.00
85	24.8	unknown	1.06	0.02
86	24.9	unknown	2.30	0.04
87	25.0	unknown	0.02	0.00
88	25.1	1-Nonyne	0.65	0.01
89	25.2	unknown	1.00	0.02
90	25.4	3-Nonyl-2-ol	0.04	0.00
91	25.5	unknown	0.43	0.01
92	25.6	Dimethyl trisulfide	1.23	0.02
93	26.0	2,3-Octanedione	37.93	0.64
94	26.5	1-Nonen-3-ol	9.28	0.16
95	27.0	2,4-Heptadienal	65.51	1.11
96	27.1	2-Pentyl-1-Pentene	45.21	0.76
97	27.2	Octanal	33.67	0.57
98	27.5	2,5-Cyclooctadien-1-one	145.58	2.46
99	28.0	Decane	5.22	0.09

Table 5. Continued

Peak No.	Retention time (min)	Compounds	(Area ; $\times 10^3$)	
			Area	Area %
100	28.4	3-Nonyn-2-ol	0.95	0.02
101	28.6	unknown	0.58	0.01
102	30.3	2-Nonenal	4.78	0.08
103	31.0	3,5-Octadien-2-one	2.74	0.05
104	31.3	1-Undecene	0.84	0.01
105	31.8	3-Decyn-2-ol	0.76	0.01
106	31.9	diallylsulfone	3.34	0.06
107	32.1	5-Methyl-2-1-Pentenyl-2-butanone	0.61	0.01
108	32.3	2-Nonanone	6.70	0.11
109	32.4	3,3,6-Trimethyl-1,4-heptadiene	1.88	0.03
110	32.5	1,5,9-Decatriene	12.57	0.21
111	32.6	unknown	0.44	0.01
112	32.8	10-Undecene-1-ol	45.80	0.77
113	33.2	1-Undecen-3-yne	38.44	0.65
114	33.3	3-Undecyne	5.63	0.09
115	33.4	3-methyl-1-butenylcyclohexene	59.89	1.01
116	33.5	unknown	0.12	0.00
117	33.6	unknown	6.86	0.12
118	33.7	3-Undecen-5-yne	39.50	0.67
119	34.5	2,6-Nonadienal	27.29	0.46
120	34.8	tert-Dodecanethiol	9.17	0.15
121	34.9	unknown	0.66	0.01
122	35.2	1-Undecene	0.81	0.01
123	36.0	1,3-Dimethyl-2-methylene-cyclopentylmethanol	1.35	0.02
124	36.4	unknown	0.79	0.01
125	38.4	4-Decenal	0.88	0.01
126	39.6	unknown	4.63	0.08
127	39.9	unknown	0.60	0.01
128	40.1	3-Tridecene	3.02	0.05
129	40.5	4-Methyltridecane	3.52	0.06
Total			5923.36	100.00

Table 6. Aroma-active compounds in fish oil

(Area ; $\times 10^5$)

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

3.1 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 성분의 제거 조건

초임계 유체를 이용한 참치 안구유로부터 휘발성 성분의 제거실험은 온도범위 20℃ ~ 60℃, 압력범위 80bar ~ 200bar, 유량은 10g/min, 반응시간은 40분의 조건에서 수행되었다.

3.2 압력변화에 따른 휘발성성분의 제거

Fig. 3은 온도조건 20℃에서의 압력 변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 온도조건 20℃, 압력조건 80bar에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 86.33%의 제거율을 나타내었으며, 온도조건 20℃, 압력조건 120bar에서는 83.65%의 제거율을 나타내었다. 그리고 온도조건 20℃, 압력조건 160bar에서는 95.41%의 제거율을, 온도조건 20℃, 압력조건 200bar에서는 92.54%의 제거율을 나타내었다. Fig. 4에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 7에 나타내었다. 온도조건 20℃, 압력조건 80bar에서는 모두 30개의 성분이 검출되었고, 이 중 24개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 2종, alkene류 5종, 산 1종, amine류 1종, alcohol류 2종, alkyne류 1종, alkane류가 4종으로 동정되었다. 온도조건 20℃, 압력조건 120bar에서는 모두 27개의 성분이 검출되었고, 이 중 23개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 6종, ketone류 1종, alkene류 8종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 2종, alkane류가 3종으로 동정되었다. 그리고 온도조건 20℃, 압력조건 160bar에서는 모두 27개의 성분이 검출되었고, 이 중 23개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 10종, alkene류 5종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 2종, alkane류

가 3종으로 동정되었으며, 온도조건 20℃, 압력조건 200bar에서는 모두 27개의 성분이 검출되었고, 이 중 22개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 8종, ketone류 1종, alkene류 4종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 2종, alkane류가 4종으로 동정되었다.

온도조건을 20℃고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 160bar의 압력 조건에서 휘발성 성분의 제거율이 95.41%로 가장 높았다. 반면 120bar의 압력 조건에서는 제거율이 83.65%로 가장 낮게 나타났다. 20℃, 160bar의 조건에서 휘발성 성분의 제거율은 높게 나타났으나 2,4-heptadienal과 같은 비린내 및 이취 유발성분의 제거에 있어서는 다른 조건 보다 나쁜 것으로 나타났다. 하지만 20℃의 모든 조건에서도 dimethyldisulfide와 같은 강한 악취 성분은 검출되지 않았으며, 2-nonenal이나 기타의 -dienal도 대부분이 감소 됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 온도조건 30℃에서의 압력 변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 온도조건 30℃, 압력조건 80bar에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 91.79%의 제거율을 나타내었으며, 온도조건 30℃, 압력조건 120bar에서는 95.74%의 제거율을 나타내었다. 그리고 온도조건 30℃, 압력조건 160bar에서는 8.68%의 제거율을, 온도조건 30℃, 압력조건 200bar에서는 99.17%의 제거율을 나타내었다. Fig. 6에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 8에 나타내었다. 온도조건 30℃, 압력조건 80bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 17개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 8종, alkene류 1종, 산 3종, alcohol류 3종, alkane류가 2종으로 동정되었다. 온도조건 30℃, 압력조건 120bar에서는 모두 25개의 성분이 검출되었고, 이 중 17개의 peak가 동정되었

다. 동정된 성분은 aldehyde류 8종, ketone류 1종, alkene류 2종, 산 1종, alcohol류 1종, alkyne류 1종, alkane류가 3종으로 동정되었다. 그리고 온도조건 30℃, 압력조건 160bar에서는 모두 25개의 성분이 검출되었고, 이 중 17개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 7종, ketone류 3종, alkene류 1종, 산 1종, alcohol류 2종, alkane류가 3종으로 동정되었으며, 온도조건 30℃, 압력조건 200bar에서는 모두 25개의 성분이 검출되었고, 이 중 20개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 3종, alkene류 3종, 산 1종, amine류 1종, alcohol류 1종, alkane류가 3종으로 동정되었다.

온도조건을 30℃고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 200bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 제거율이 99.17%로 가장 높았다. 가장 낮은 실험 압력 이었던 80bar의 압력조건에서는 제거율이 91.79%로 가장 낮게 나타났다. 30℃의 모든 조건에서는 대부분의 악취 유발성분들이 제거되었으나 octanal과 heptanal같은 지방취를 야기시키는 물질은 일부 잔존하는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 온도조건 40℃에서의 압력 변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 온도조건 40℃, 압력조건 80bar에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 95.19%의 제거율을 나타내었으며, 온도조건 40℃, 압력조건 120bar에서는 96.63%의 제거율을 나타내었다. 그리고 온도조건 40℃, 압력조건 160bar에서는 96.95%의 제거율을, 온도조건 40℃, 압력조건 200bar에서는 99.03%의 제거율을 나타내었다. Fig. 8에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 9에 나타내었다. 온도조건 40℃, 압력조건 80bar에서는 모두 20개의 성분이 검출되었고, 이 중 14개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 6종, alkene류 1종, 산 2종, alcohol류 2종, alkyne류 1종, alkane류가 2종으로 동정되었다. 온도조건

40℃, 압력조건 120bar에서는 모두 27개의 성분이 검출되었고, 이 중 21개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 1종, alkene류 4종, 산 1종, alcohol류 2종, alkane류가 4종으로 동정되었다. 그리고 온도조건 40℃, 압력조건 160bar에서는 모두 26개의 성분이 검출되었고, 이 중 20개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 3종, alkene류 2종, 산 1종, alcohol류 2종, alkane류가 3종으로 동정되었으며, 온도조건 40℃, 압력조건 200bar에서는 모두 21개의 성분이 검출되었고, 이 중 14개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 5종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 2종, alkane류가 2종으로 동정되었다.

온도조건을 40℃고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 30℃에서의 결과와 같은 200bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 제거율이 99.03%로 가장 높았다. 가장 낮은 실험 압력 이었던 80bar의 압력조건에서는 제거율이 95.19%로 가장 낮게 나타났다. 40℃의 모든 조건에서는 대부분의 악취 유발성분들이 제거되었으나 octanal과 heptanal같은 지방취를 야기시키는 물질은 일부 잔존하는 것으로 나타났다. 하지만 40℃, 200bar의 조건에서는 heptanal과 octanal과 같은 지방취등의 이취를 발생시키는 물질을 모두 제거 할 수 있었다.

Fig. 9은 온도조건 50℃에서의 압력 변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 온도조건 50℃, 압력조건 80bar에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 93.05%의 제거율을 나타내었으며, 온도조건 50℃, 압력조건 120bar에서는 97.87%의 제거율을 나타내었다. 그리고 온도조건 50℃, 압력조건 160bar에서는 98.84%의 제거율을, 온도조건 50℃, 압력조건 200bar에서는 99.37%의 제거율을 나타내었다. Fig. 10에는 각 실험조건에서의 크로마토

그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 10에 나타내었다. 온도조건 50℃, 압력조건 80bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 15개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 6종, alkene류 4종, alcohol류 2종, alkyne류 1종, alkane류가 2종으로 동정되었다. 온도조건 50℃, 압력조건 120bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 19개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 10종, ketone류 1종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 2종, alkane류가 2종으로 동정되었다. 그리고 온도조건 50℃, 압력조건 160bar에서는 모두 20개의 성분이 검출되었고, 이 중 18개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 11종, alkene류 2종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 1종으로 동정되었으며, 온도조건 50℃, 압력조건 200bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 17개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 1종, alkene류 4종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 1종으로 동정되었다.

온도조건을 50℃고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 30℃에서의 결과와 같은 200bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 제거율이 99.37%로 가장 높았다. 가장 낮은 실험 압력 이었던 80bar의 압력조건에서는 제거율이 93.05%로 가장 낮게 나타났다. 50℃의 모든 조건에서는 대부분의 악취 유발성분들이 제거되었으나 octanal과 heptanal같은 지방취를 야기시키는 물질은 일부 잔존하는 것으로 나타났다. 하지만 40℃, 200bar의 조건에서는 heptanal은 제거되었으나 octanal은 일부 잔존 하는 것으로 나타났다.

Fig. 11은 온도조건 60℃에서의 압력 변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 온도조건 60℃, 압력조건 80bar에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 98.95%의 제거율을 나타내었으며, 온도조건 60℃, 압력

조건 120bar에서는 99.26%의 제거율을 나타내었다. 그리고 온도조건 60℃, 압력조건 160bar에서는 98.84%의 제거율을, 온도조건 60℃, 압력조건 200bar에서는 98.87%의 제거율을 나타내었다. Fig. 12에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 11에 나타내었다. 온도조건 60℃, 압력조건 80bar에서는 모두 22개의 성분이 검출되었고, 이 중 18개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 1종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 2종, alkyne류 1종, alkane류가 1종으로 동정되었다. 온도조건 60℃, 압력조건 120bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 19개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 10종, ketone류 1종, alkene류 3종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 2종으로 동정되었다. 그리고 온도조건 60℃, 압력조건 160bar에서는 모두 20개의 성분이 검출되었고, 이 중 18개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 11종, ketone류 2종, alkene류 2종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 1종으로 동정되었으며, 온도조건 60℃, 압력조건 200bar에서는 모두 23개의 성분이 검출되었고, 이 중 17개의 peak가 동정되었다. 동정된 성분은 aldehyde류 9종, ketone류 1종, alkene류 4종, 산 1종, alcohol류 1종, alkane류가 1종으로 동정되었다.

온도조건을 60℃고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 120bar의 압력조건에서 휘발성 성분의 제거율이 99.26%로 가장 높았다. 그 외의 압력조건에서는 모두 98%로 제거율이 비슷하게 나타났다. 120bar의 조건에서는 2,4-heptadienal과 heptanal은 제거 되었으나, octanal은 일부 잔존 하였다.

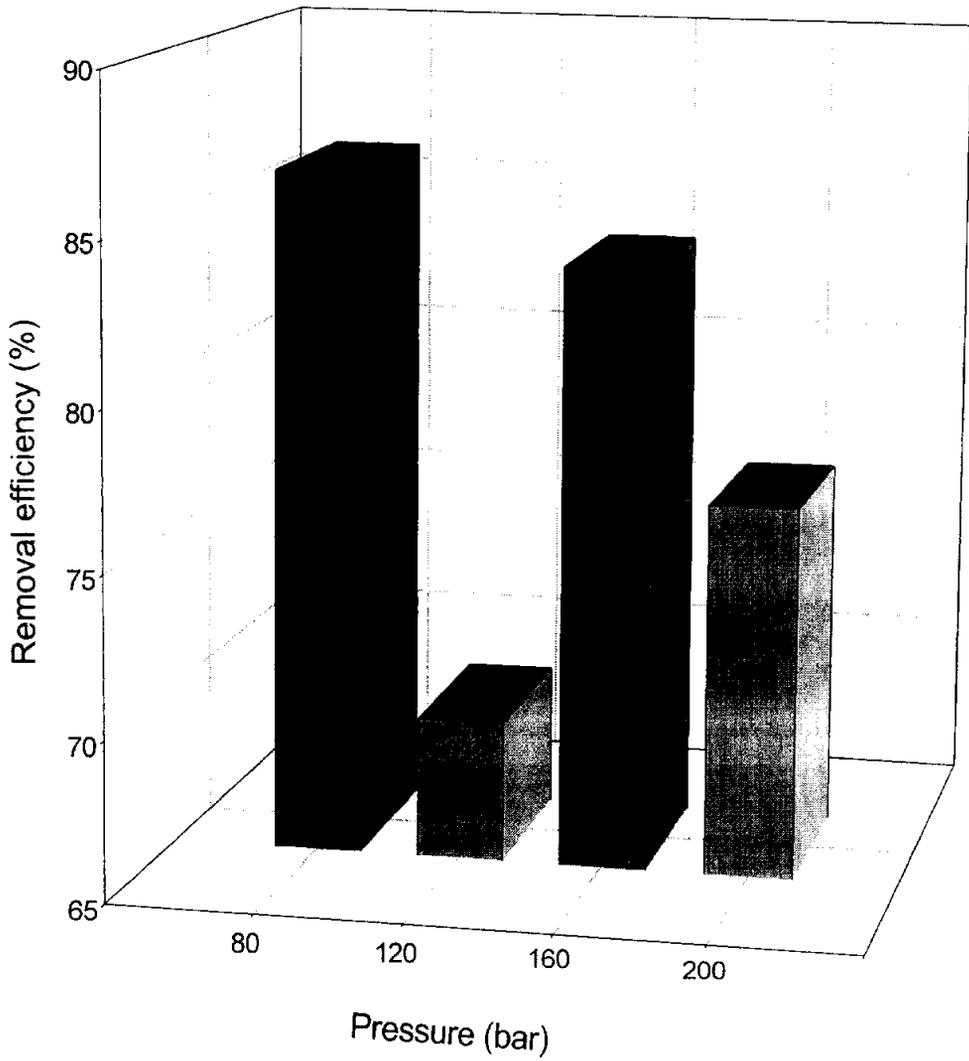


Fig. 3. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar at 20°C.

Table 7. Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 20°C
(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(20)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
5.1	2-Propenal	14.1	15.8	22.0	7.5
5.2	Propanal	10.6	15.3	19.1	8.8
5.3	Acetone	-	17.9	-	-
5.5	1-Pentene	-	5.0	-	-
5.9	unknown	-	-	-	6.9
6.2	Methyl nitrate	115.2	85.2	11.9	19.9
6.7	1-Chloro-1-propene	-	41.1	10.7	6.0
7.2	unknown	9.8	-	-	-
7.5	unknown	35.9	-	-	-
7.6	N-Methoxy-methanamine	9.8	-	-	-
8.3	Butanal	6.7	3.9	9.7	-
9.6	unknown	12.2	0.3	20.6	20.9
10.2	unknown	120.7	76.7	-	-
11.2	1,2-Dichloro-ethane,	4.5	576.8	27.3	22.2
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane,	44.5	13.0	-	-
12.7	unknown	-	6.6	5.1	-
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	3.9	-	-
13.9	unknown	-	-	2.0	-
14.2	2-Penten-1-ol	5.6	14.2	12.3	21.4
14.3	2-Methyl-3-pentanone	249.5	-	-	-
14.3	Pentanal	-	-	10.5	-
14.6	3-Methyl-pentane	12.7	6.6	-	-
14.9	2,4-Hexadienal	3.6	-	13.9	37.7
15.4	Heptane	-	-	4.0	4.4
16.5	2-Methyl-2-butenal	2.5	3.7	5.0	8.5
16.9	unknown	2.6	-	-	-
17.7	unknown	4.4	-	-	-

Table 7. Continued

(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(20)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
18.9	Hexanal	53.0	15.4	30.9	61.9
19.1	6-Methyl-1,5-heptadiene	-	12.0	-	-
19.3	1,7-Octadiene	53.0	-	9.5	19.7
19.7	unknown	-	-	-	5.4
19.8	Octane	-	-	1.7	-
19.9	2-Octene	-	2.5	2.6	-
20.0	2,5-Octadiene	4.3	21.8	21.7	58.0
20.2	4-Octene	-	-	1.1	-
20.3	3-Octyne	2.9	12.9	11.7	28.3
20.7	unknown	-	-	-	3.1
22.4	2-Heptanone	-	-	-	7.0
22.5	4-Heptenal	4.1	2.8	3.9	10.7
22.7	Heptanal	3.1	-	2.5	6.4
26.0	2,3-Octanedione	6.7	-	-	10.5
27.0	2,4-Heptadienal	-	-	5.0	-
27.2	Octanal	2.6	-	-	5.9
27.4	Cycloocta-2,7-diene	-	-	-	-
27.4	Cycloocta-2,7-dienone	3.5	5.6	-	9.5
30.4	2-Propenyl-1,3-Dioxolane	9.0	-	-	-
32.8	10-Undecyn-1-ol	-	-	-	9.6
32.9	Undecineol	-	4.8	3.1	-
33.2	1-Undecen-3-yne	-	2.6	2.4	5.8
33.5	unknown	-	1.8	1.4	5.2
34.8	5-Methoxy-4-methyl-1-heptene	2.7	-	-	-
37.2	Dodecane	-	-	-	11.0
37.4	2-Methyldodecane,	-	-	-	19.9

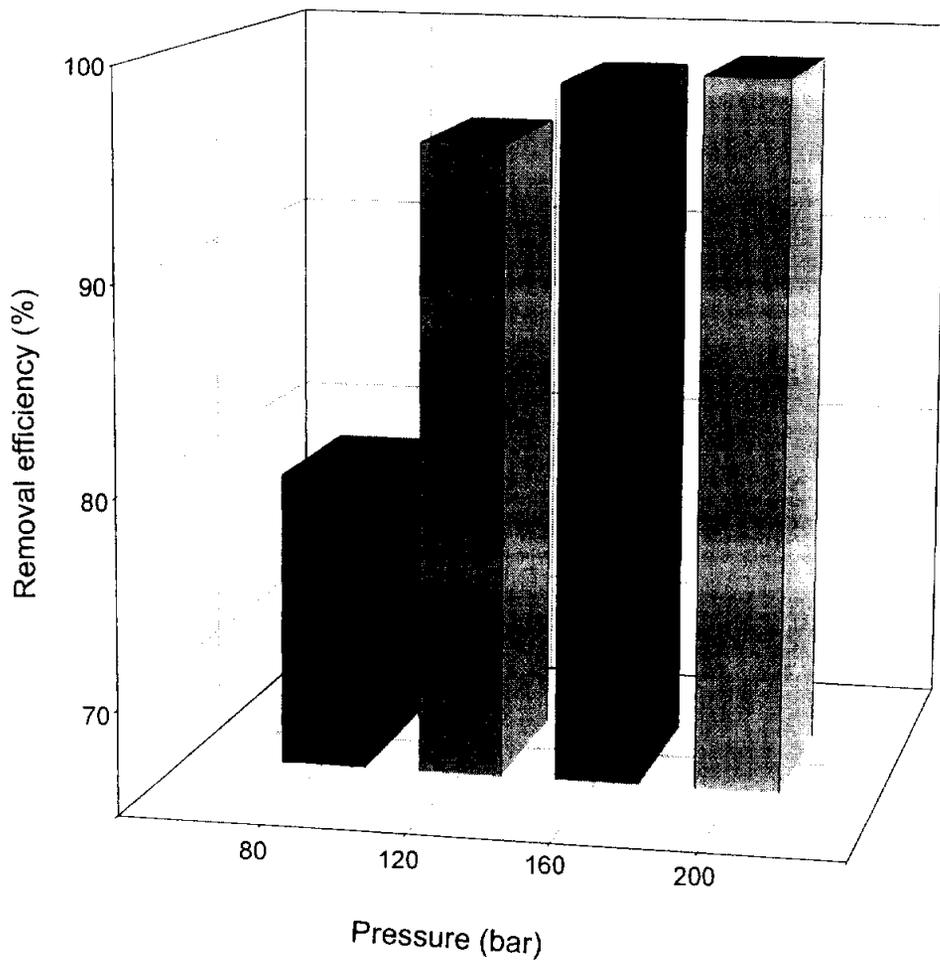


Fig. 5. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar at 30°C.

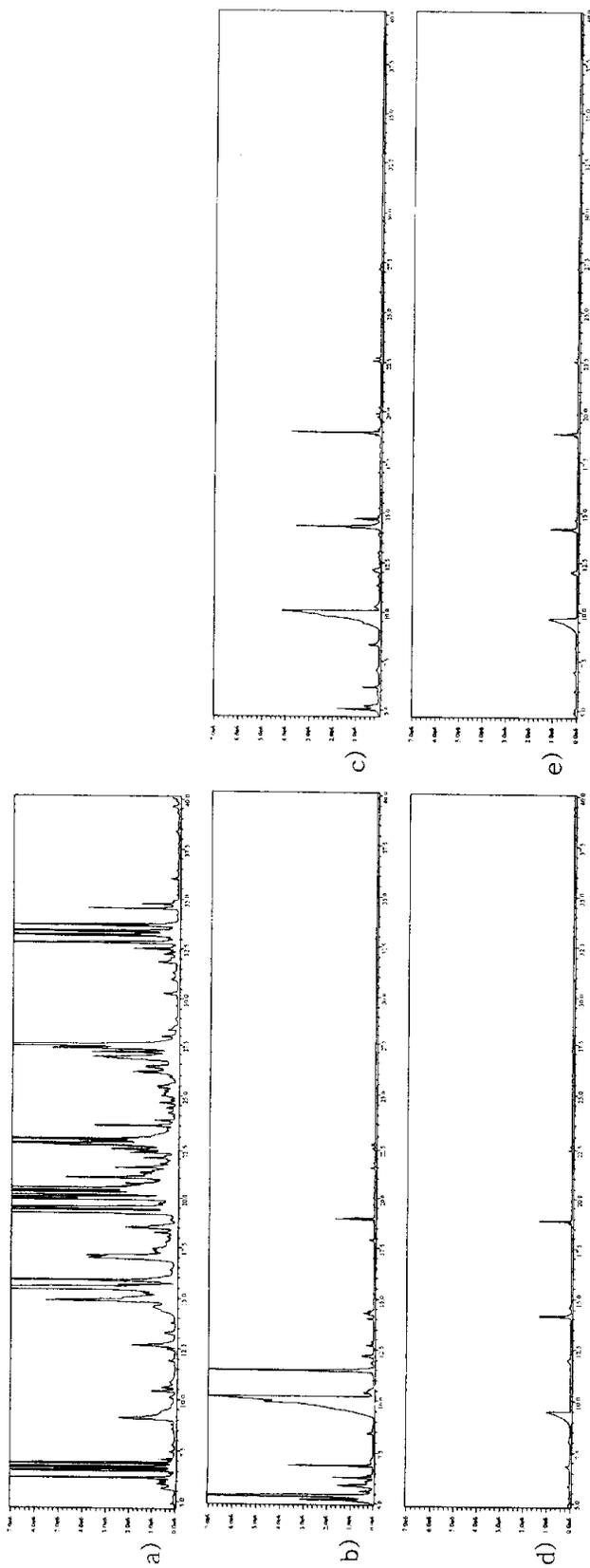


Fig. 6. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 30°C : a) raw material b) 80bar, c) 120bar, d) 160bar, e) 200bar.

Table 8. Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 30°C
(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(30)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
5.1	2-Propenal	1.4	15.7	0.9	1.9
5.2	Propanal	42.5	5.5	1.0	1.3
5.4	ethanol	83.9	-	-	-
5.5	1-Pentene	3.4	-	-	-
5.8	Isopropyl alcohol	39.6	-	1.2	-
5.9	unknown	39.6	-	-	-
6.2	Methyl nitrate	41.7	18.4	3.5	3.7
6.3	Acetic acid	3.2	-	-	-
6.7	1-Chloro-1-propene	22.4	-	-	-
6.9	n-Methoxymethanamine,	-	-	-	3.0
7.0	unknown	-	-	0.5	-
7.2	Nitromethane	-	-	2.5	-
8.3	Butanal	2.3	5.7	0.6	0.8
8.8	unknown	-	-	2.6	-
9.6	unknown	-	7.7	30.0	7.0
10.2	unknown	87.8	73.3	-	-
10.3	Ethyl Acetate	4.7	-	-	-
10.5	unknown	4.7	-	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane,	66.8	1.5	0.5	0.5
11.8	unknown	-	-	0.5	0.6
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane,	7.5	7.2	-	6.2
12.7	unknown	3.4	0.6	4.5	-
12.9	2-Nethyl-1-pentene,	-	1.1	-	-
13.8	1-Penten-3-one	-	-	0.5	0.9
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-Butadiene	2.5	-	-	-

Table 8. Continued

(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(30)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
14.2	2-Penten-1-ol	5.1	-	-	-
14.3	Pentanal	1.9	-	-	-
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-	34.4	11.3	7.2
14.6	3-Methylpentane	-	8.2	1.0	1.2
14.8	2,4-Hexadienal	-	1.1	-	0.2
17.1	unknown	-	0.5	0.2	0.3
17.6	unknown	3.6	-	-	-
18.5	unknown	-	20.2	6.4	-
18.8	2-Methyl-4-pentenal	7.9	-	-	1.2
18.9	Hexanal	7.5	18.9	6.4	4.5
19.2	unknown	-	18.9	-	-
19.8	unknown	-	3.6	0.5	4.4
19.9	2,5-Octadiene	-	1.2	-	0.4
20.3	3-Octyne	-	0.8	-	-
21.5	unknown	1.5	-	-	-
22.5	4-Heptenal	0.6	2.1	0.9	0.8
22.7	Heptanal	1.0	1.1	0.6	0.5
26.0	2,3-Octanedione	-	-	1.1	-
26.1	unknown	-	2.6	-	-
26.2	2,4-Dimethyl-3-pentanone	-	-	-	1.2
26.4	unknown	-	-	-	0.1
27.1	Octanal	-	1.1	0.5	0.5
27.4	Cycloocta-2,7-diene	-	-	0.3	0.3
32.9	Undecineol	-	0.7	0.3	0.4

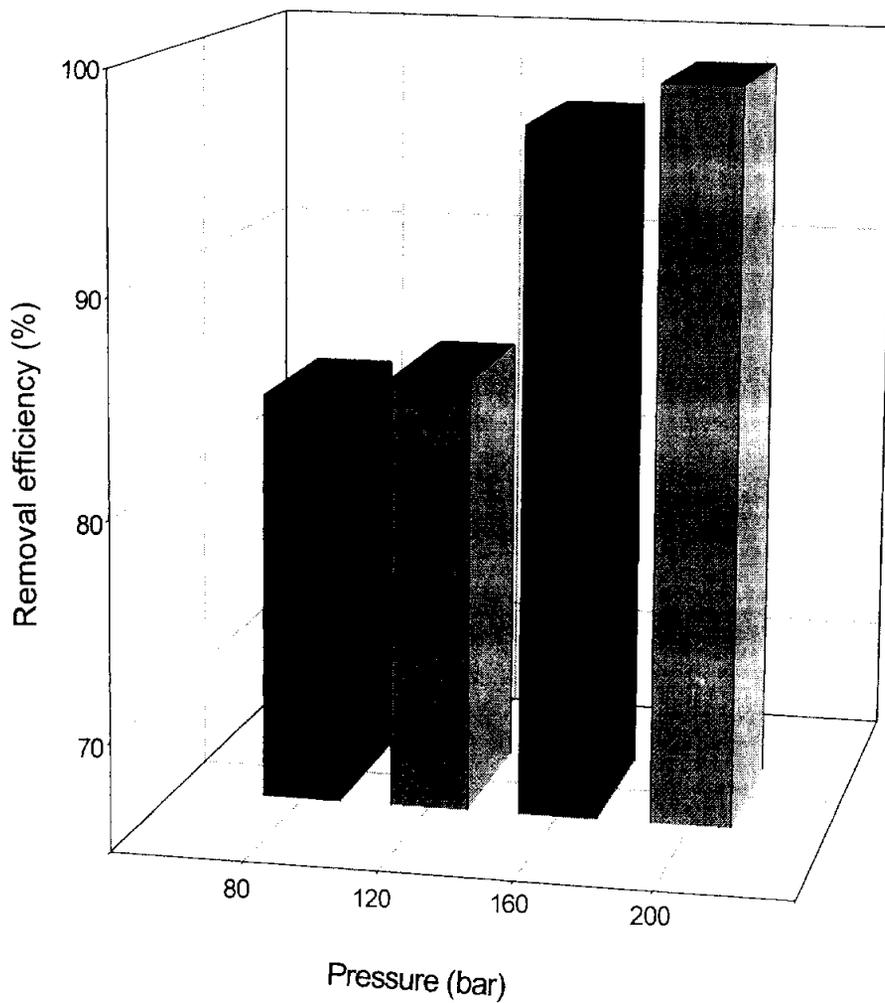


Fig. 7. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar at 40°C.

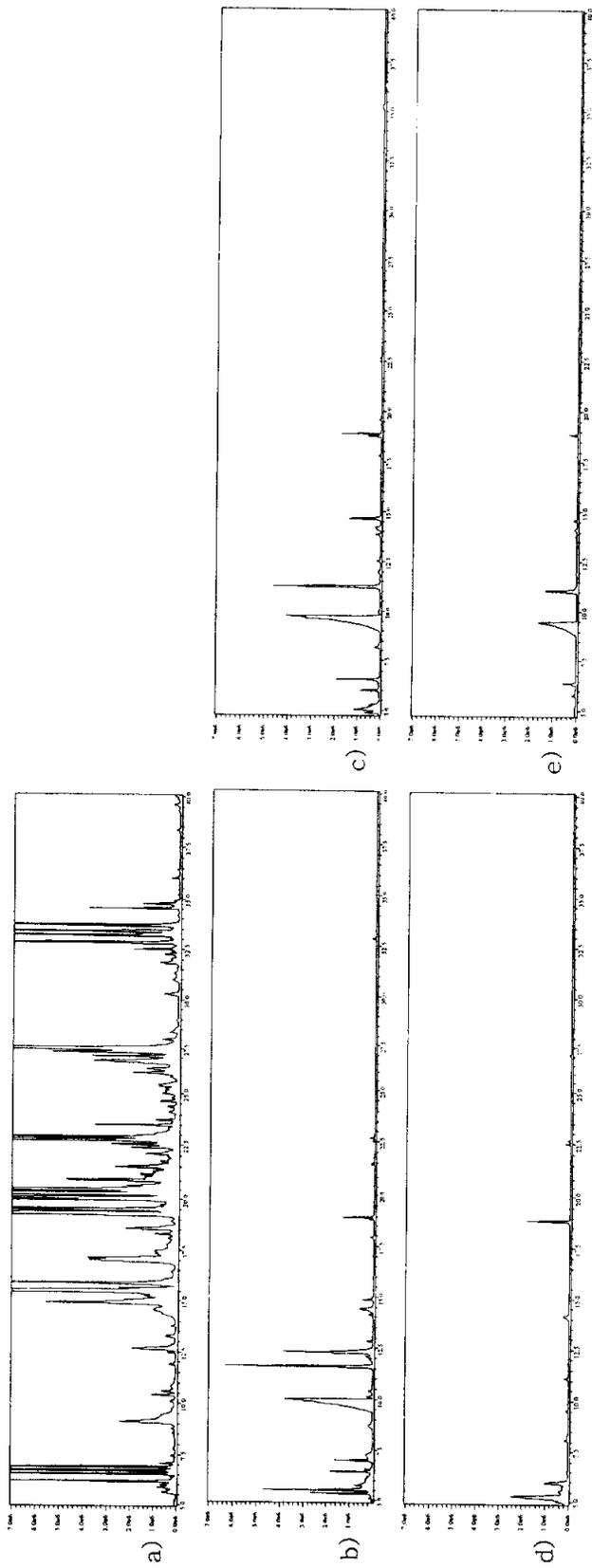


Fig. 8. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 40°C : a) raw material b) 80bar, c) 120bar, d) 160bar, e) 200bar.

Table 9. Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 40°C
(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(40)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
5.1	2-Propenal	20.9	6.0	2.3	0.4
5.2	Propanal	46.3	18.4	3.5	0.6
5.5	1-Pentene	-	1.9	98.8	0.4
5.8	Isopropyl alcohol	-	-	30.7	-
5.9	unknown	2.7	-	5.1	-
6.2	Methyl nitrate	44.6	28.4	-	5.7
6.3	Acetic acid	4.4	-	-	-
6.4	unknown	-	0.4	0.2	1.0
6.7	1-Chloro-1-propene	9.8	11.6	0.4	2.8
7.0	unknown	-	-	1.7	-
8.3	Butanal	1.2	2.3	1.7	-
8.4	2,3-Dimethylbutane	-	-	0.1	-
8.8	unknown	-	-	0.2	0.5
9.6	unknown	-	40.5	2.9	22.9
10.2	unknown	51.2	3.8	-	-
10.4	Ethyl acetate	-	-	1.1	-
10.5	unknown	-	0.4	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane	61.7	40.4	2.2	14.8
11.8	unknown	-	-	0.5	-
12.0	unknown	8.6	-	-	0.9
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	-	2.2	-	-
12.8	1,5-Hexadiyne	2.5	-	-	-
13.8	unknown	-	1.9	-	-
13.8	1-Penten-3-one	-	1.3	1.0	-
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	1.9	-	0.9
14.1	unknown	4.0	-	-	-
14.2	2-Penten-1-ol	4.9	3.0	-	1.0

Table 9. Ccontinued

(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(40)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
14.3	Pentanal	-	2.9	-	-
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-	-	1.4	-
14.4	3-Methylbutanal	-	-	3.7	-
14.6	3-Methylpentane	4.0	11.7	0.5	1.6
17.1	unknown	1.5	-	-	-
17.6	unknown	-	-	-	0.1
17.7	1,6-Heptadien-3-yne	-	-	-	0.1
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	-	1.4	-	-
18.5	unknown	-	-	-	0.3
18.7	3-Hexenal	6.5	-	-	-
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-	4.4	9.2	-
18.9	Hexanal	6.5	7.5	9.2	1.7
19.8	unknown	-	3.1	-	0.6
21.5	unknown	1.0	-	-	-
22.5	4-Heptenal	-	0.5	1.2	0.4
22.7	Heptanal	1.2	0.8	0.9	0.2
26.0	2,3-Octanedione	-	-	0.9	-
27.2	Octanal	-	0.5	0.8	-
32.9	Undecineol	1.3	0.4	0.4	0.3
35.2	Octane, 2,7-dimethyl-	-	1.9	-	-

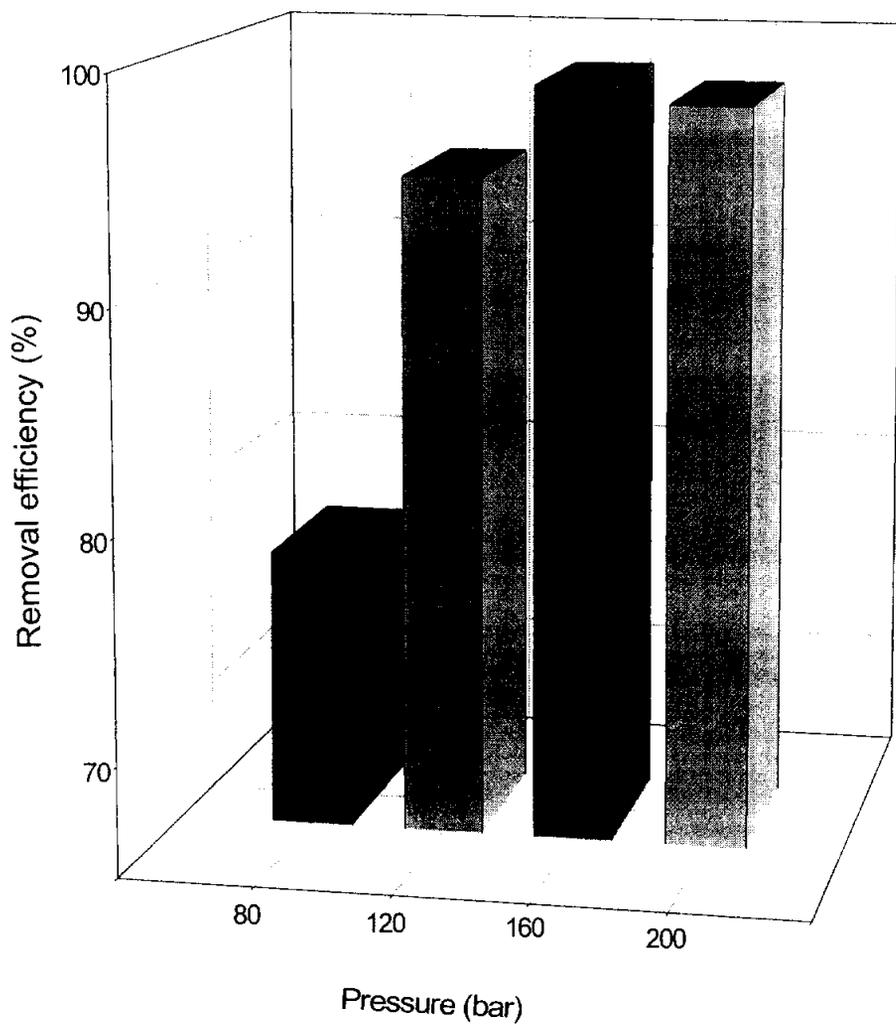


Fig. 9. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar at 50°C.

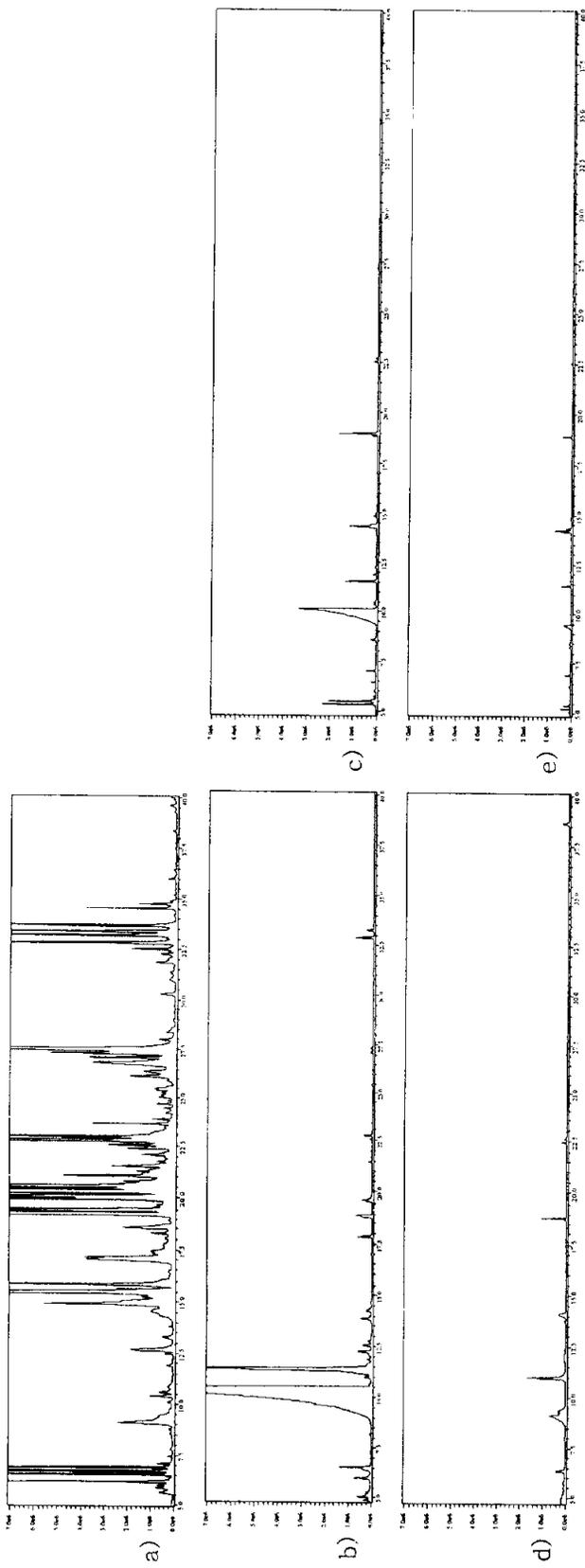


Fig. 10. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 50°C :a) raw material b) 80bar, c) 120bar, d) 160bar, e) 200bar.

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

R.T	Compounds	Area(50)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
5.1	2-Propenal	4.5	17.2	0.3	2.9
5.2	Propanal	6.8	19.4	1.3	2.9
5.5	1-Pentene	1.5	0.9	-	0.3
5.8	Isopropyl alcohol	-	2.1	-	-
6.2	Methyl nitrate	23.3	5.5	4.2	2.1
6.4	unknown	3.2	-	-	-
6.7	1-Chloro-1-propene	7.4	2.9	3.9	1.7
7.7	2,2-Dimethyl-oxirane	-	-	0.3	-
8.1	2,3-Dimethylbutane	-	-	-	1.6
8.3	Butanal	-	2.7	-	1.2
8.8	unknown	-	-	1.8	-
9.6	unknown	8.6	-	15.3	4.1
10.2	unknown	156.7	22.9	-	-
10.4	Ethyl acetate	-	2.7	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane	142.7	10.5	17.0	3.6
11.3	unknown	2.6	-	-	-
11.5	3-Methylbutanal	-	-	0.1	-
11.8	unknown	2.9	2.3	2.5	1.6
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	7.6	-	-	-
12.7	unknown	4.6	1.1	-	-
12.8	1,5-Hexadiyne	-	0.4	0.4	0.2
13.7	Unknown	-	-	0.2	-
13.8	1-Penten-3-one	-	1.8	-	1.0
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	4.7	-	1.0	-
14.0	unknown	-	-	-	0.3
14.2	2-Penten-1-ol	2.4	12.8	7.0	7.3

Table 10. Continued

(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(50)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
14.3	Pentanal	-	1.3	-	1.1
14.6	3-Methylpentane	-	1.2	-	0.7
14.9	2,4-Hexadienal	-	0.9	0.3	0.5
16.7	2-Pentenal	-	-	-	0.3
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	3.9	-	0.4	-
18.5	unknown	-	-	-	0.2
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-	7.2	0.9	-
18.9	Hexanal	3.7	7.2	5.1	2.6
19.8	unknown	13.6	-	-	-
21.5	unknown	1.1	-	-	-
22.5	4-Heptenal	-	0.9	1.1	0.5
22.7	Heptanal	2.0	0.8	0.7	0.3
27.0	2,4-Heptadienal	-	0.8	-	-
27.2	Octanal	1.2	0.8	0.6	-
27.4	Cycloocta-2,7-diene	-	-	-	0.3
32.9	Undecineol	4.8	-	0.3	0.2
33.2	1-Undecen-3-yne	1.7	-	-	-
38.7	Dodecane	-	-	4.1	-

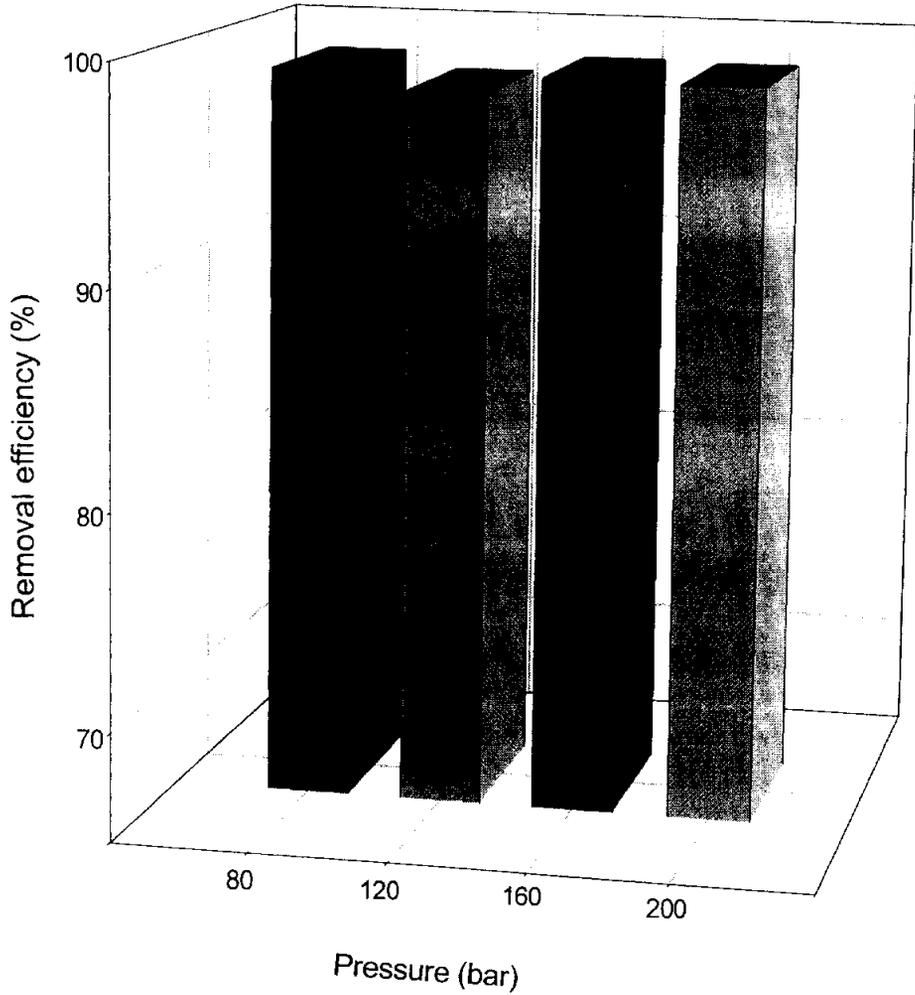


Fig. 11. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 80, 120, 160 and 200bar at 60°C.

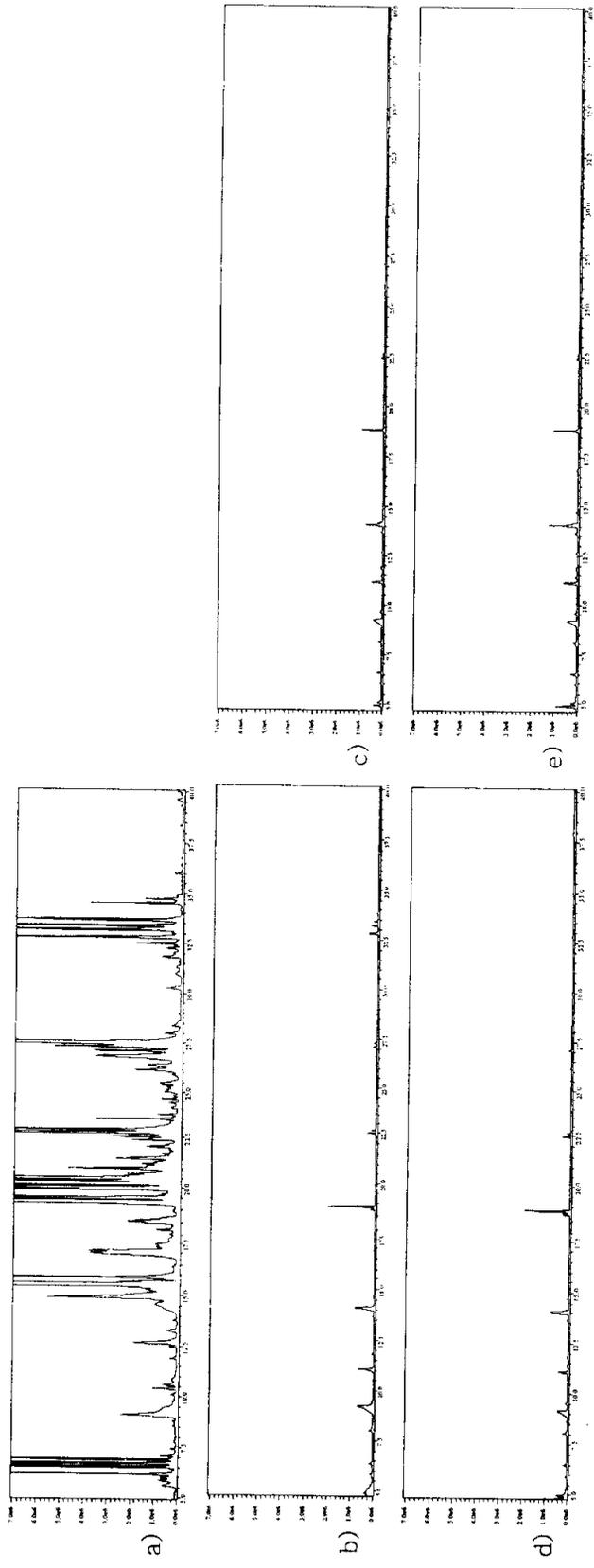


Fig. 12. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 60°C : a) raw material b) 80bar, c) 120bar, d) 160bar, e) 200bar.

Table 11. Volatile compounds of fish oil with 80, 120, 160 and 200bar at 60°C
(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(60)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
5.1	2-Propenal	4.0	3.0	8.9	7.1
5.2	Propanal	1.8	3.2	6.0	4.4
5.5	1-Pentene	0.5	0.2	-	0.4
6.2	Methyl nitrate	2.7	1.8	2.4	2.2
6.7	1-Chloro-1-propene	1.1	1.8	1.5	1.9
8.1	unknown	-	-	-	1.5
8.3	Butanal	1.7	2.9	1.3	1.6
9.6	unknown	7.2	1.8	11.0	4.4
11.2	1,2-Dichloroethane	5.3	5.1	5.3	5.5
11.5	3-Methylbutanal	-	-	0.4	-
11.8	unknown	-	1.9	-	2.6
12.7	unknown	-	0.4	-	0.9
13.8	1-Penten-3-one	2.0	1.8	2.1	2.8
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	0.4	-	0.4
14.1	2,3-Pentanedione	-	-	4.0	-
14.2	2-Penten-1-ol	11.3	6.8	-	14.8
14.3	Pentanal	-	1.6	2.9	1.8
14.6	3-Methylpentane	-	0.3	-	-
14.9	2,4-Hexadienal	-	0.4	0.7	1.0
16.8	2-Pentenal	0.7	0.5	0.8	0.7
18.5	unknown	-	-	-	5.1
18.7	3-Hexenal	1.9	-	2.6	-

Table 11. Continued

(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (60)			
		80 bar	120 bar	160 bar	200 bar
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-	3.7	-	-
18.9	Hexanal	10.3	4.2	9.4	5.1
20.0	2,5-Octadiene	-	-	0.4	1.0
22.5	4-Heptenal	1.7	0.9	1.7	0.8
22.7	Heptanal	1.2	0.5	1.0	0.6
26.1	unknown	0.4	0.2	-	-
27.0	2,4-Heptadiena	0.7	-	-	0.3
27.1	Octanal	1.1	0.3	1.1	-
27.4	Cycloocta-2,7-diene	1.2	-	-	-
27.6	unknown	-	-	-	0.3
32.9	Undecineol	2.4	0.2	0.5	-
33.2	1-Undecen-3-yne	1.7	-	-	-
33.5	unknown	0.9	-	-	-
33.8	unknown	0.5	-	-	-
38.3	unknown	-	-	2.9	-

3.2 온도변화에 따른 휘발성성분의 제거

Fig. 13은 압력조건 80bar에서 온도변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 압력조건 80bar, 온도조건 20℃에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 86.33%의 제거율을 나타내었으며, 압력조건 80bar, 온도조건 30℃에서는 91.79%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 80bar, 온도조건 40℃에서는 95.19%의 제거율을, 압력조건 80bar, 온도조건 50℃에서는 93.05%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 80bar, 온도조건 60℃에서는 98.95%의 제거율을 나타내었다. Fig. 14에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 12에 나타내었다.

압력조건을 80bar고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 가장 높은 온도였던 60℃의 조건에서 휘발성 성분의 제거율이 98.95%로 가장 높았다. 반면 20℃의 온도조건에서는 제거율이 86.33%로 가장 낮게 나타났다. 하지만, 80bar, 60℃의 조건에서 휘발성 성분의 제거율은 높게 나타났으나 2,4-heptadienal, heptanal, octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분의 제거에 있어서는 다른 조건 보다 나쁜 것으로 나타났다. 그러나 80bar의 모든 조건에서도 dimethyldisulfide와 같은 강한 악취 성분은 검출되지 않았으며, 2-nonenal이나 기타의 -dienal도 대부분이 감소 됨을 알 수 있다.

Fig. 15는 압력조건 120bar에서 온도변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 압력조건 120bar, 온도조건 20℃에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 83.65%의 제거율을 나타내었으며, 압력조건 120bar, 온도조건 30℃에서는 95.74%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 120bar, 온도조건 40℃에서는 96.63%의 제거율을, 압력조건 120bar, 온도조건 50℃에서

는 97.99%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 120bar, 온도조건 60℃에서는 99.11%의 제거율을 나타내었다. Fig. 16에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 13에 나타내었다.

압력조건을 120bar고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 가장 높은 온도였던 60℃의 조건에서 휘발성 성분의 제거율이 99.11%로 가장 높았다. 반면 20℃의 온도조건에서는 제거율이 83.65%로 가장 낮게 나타났다. 하지만, 120bar, 50℃의 조건에서 휘발성 성분의 제거율은 97.99%로 비교적 높게 나타났으나 2,4-heptadienal, heptanal, octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분은 완전히 제거되지 않고 검출되었다. 그러나 120bar의 모든 조건에서도 dimethyldisulfide와 같은 강한 악취 성분은 검출되지 않았으며, 2-nonenal이나 기타의 -dienal도 대부분이 감소 됨을 알 수 있다.

Fig. 17은 압력조건 160bar에서 온도변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 압력조건 160bar, 온도조건 20℃에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 95.41%의 제거율을 나타내었으며, 압력조건 160bar, 온도조건 30℃에서는 98.68%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 160bar, 온도조건 40℃에서는 96.95%의 제거율을, 압력조건 160bar, 온도조건 50℃에서는 98.84%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 160bar, 온도조건 60℃에서는 98.94%의 제거율을 나타내었다. Fig. 18에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 13에 나타내었다.

압력조건을 160bar고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 모든 온도조건에서 96%에서 98%의 거의 유사한 제거율을 나타내었다. 가장 높은 온도

었던 60℃의 조건에서 휘발성 성분의 제거율이 98.94%로 가장 높았으나 다른 온도 조건에 비해 그리 큰 차이는 나지 않았다. 반면 20℃의 온도조건에서는 제거율이 95.41%로 가장 낮게 나타났다. 하지만, 다른 압력 조건에 비해서는 20℃의 조건에서는 가장 효과적인 압력조건으로 나타났다. 160bar의 모든 조건에서도 dimethyldisulfide와 같은 강한 악취 성분은 검출되지 않았으며, 2-nonenal이나 기타의 -dienal도 대부분이 감소 됨을 알 수 있다. 그러나 2,4-heptadienal, heptanal, octanal과 같은 비린내 및 이취 유발성분은 완전히 제거되지 않고 검출되었다.

Fig. 19는 압력조건 200bar에서 온도변화에 대한 휘발성 성분의 제거율을 그래프로 나타 낸 것이다. 압력조건 200bar, 온도조건 20℃에서는 원시료 크로마토그램 면적 대비 92.54%의 제거율을 나타내었으며, 압력조건 200bar, 온도조건 30℃에서는 99.17%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 200bar, 온도조건 40℃에서는 99.03%의 제거율을, 압력조건 200bar, 온도조건 50℃에서는 99.37%의 제거율을 나타내었다. 그리고 압력조건 200bar, 온도조건 60℃에서는 98.87%의 제거율을 나타내었다. Fig. 20에는 각 실험조건에서의 크로마토그램을 나타내었다. 각 실험조건에서 각 물질의 성분은 Table 13에 나타내었다. 압력조건을 200bar고정하고 압력조건을 변화 시켜 실험한 결과, 초임계 조건에서의 실험에서는 99%이상의 높은 휘발성 성분 제거율을 나타내었다. 온도조건 50℃에서는 모든 실험 조건중 가장 높은 제거율인 99.37%의 휘발성 성분 제거율을 나타내었다. 또한 온도조건 50℃, 압력조건200bar에서는 heptanal을 제외한 대부분의 모든 비린내 및 악취 유발가능 성분들이 모두 제거됨을 나타내고 있다.

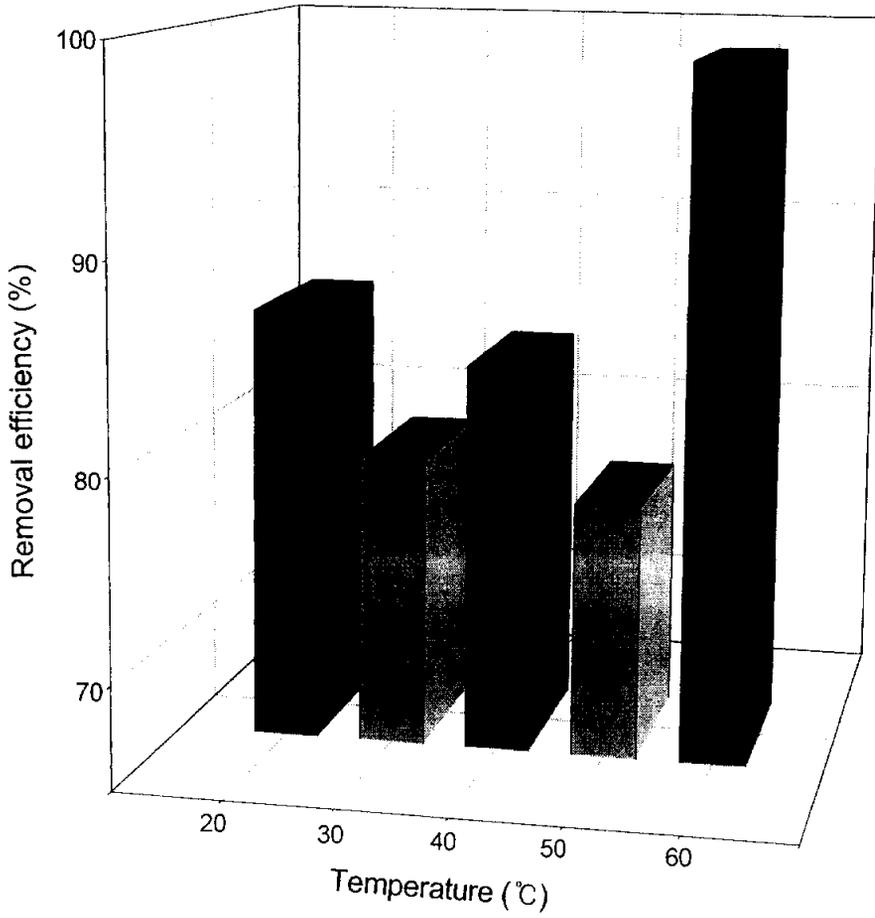


Fig. 13. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 80bar.

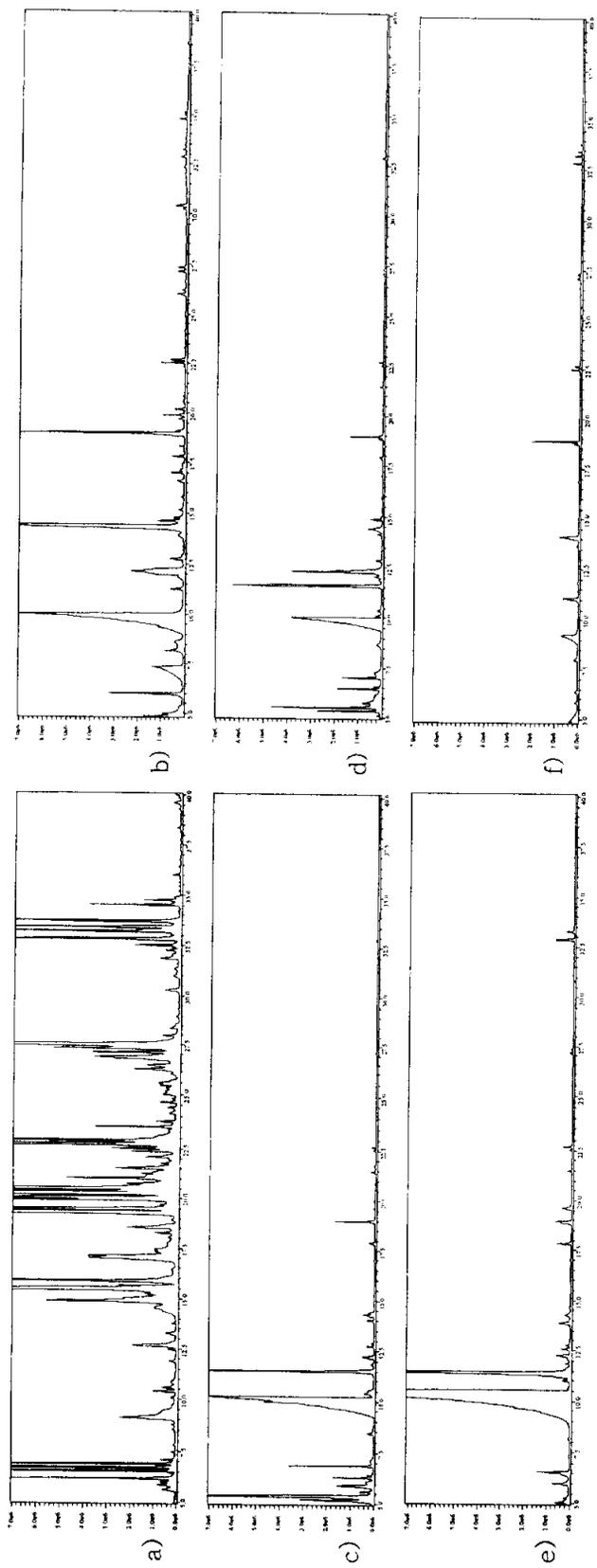


Fig. 14. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 80bar : a) raw material b) 20°C, c) 30°C, d) 40°C, e) 50°C, f) 60°C.

Table 12. Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 80bar
(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(80)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
5.1	2-Propenal	14.1	1.4	20.9	4.5	4.0
5.2	Propanal	10.6	42.5	46.3	6.8	1.8
5.4	ethanol	-	83.9	-	-	-
5.5	1-Pentene	-	3.4	-	1.5	0.5
5.8	Isopropyl alcohol	-	39.6	-	-	-
5.9	unknown	-	39.6	2.7	-	-
6.2	Methyl nitrate	115.2	41.7	44.6	23.3	2.7
6.3	Acetic acid	-	3.2	4.4	-	-
6.4	unknown	-	-	-	3.2	-
6.7	1-Chloro-1-Propene	-	22.4	9.8	7.4	1.1
7.2	unknown	9.8	-	-	-	-
7.5	unknown	35.9	-	-	-	-
7.6	n-Methoxymethanamine	9.8	-	-	-	-
8.3	Butanal	6.7	2.3	1.2	-	1.7
9.6	unknown	12.2	-	-	8.6	7.2
10.2	unknown	120.7	87.8	51.2	156.7	-
10.3	Ethyl acetate	-	4.7	-	-	-
10.5	unknown	-	4.7	-	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane	4.5	66.8	61.7	142.7	5.3
11.3	unknown	-	-	-	2.6	-
11.8	unknown	-	-	-	2.9	-
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	44.5	7.5	-	7.6	-
12.7	unknown	-	3.4	8.6	4.6	-
12.8	1,5-Hexadiyne	-	-	2.5	-	-
13.8	1-Penten-3-one	-	-	-	-	2.0
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	2.5	-	4.7	-
14.1	unknown	-	-	4.0	-	-

Table 12. Continued

		(Area ; $\times 10^5$)				
R.T	Compounds	Area(80)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
14.2	2-Penten-1-ol	5.6	5.1	4.9	2.4	11.3
14.3	2-Methyl-3-pentanone	249.5	-	-	-	-
14.3	Pentanal	-	1.9	-	-	-
14.6	3-Methylpentane	12.7	-	4.0	-	-
14.9	2,4-Hexadienal	3.6	-	-	-	-
16.5	2-methyl-2-butenal	2.5	-	-	-	-
16.7	2-Pental	-	-	-	-	0.7
16.9	unknown	2.6	-	-	-	-
17.1	unknown	-	-	1.5	-	-
17.6	unknown	-	3.6	-	-	-
17.7	unknown	4.4	-	-	-	-
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	-	-	-	3.9	-
18.7	3-Hexenal	-	-	6.5	-	1.9
18.8	2-Methyl-4-pental	-	7.9	-	-	-
18.9	Hexanal	53.0	7.5	6.5	3.7	10.3
19.3	1,7-Octadiene	53.0	-	-	-	-
19.8	unknown	-	-	-	13.6	-
20.0	2,5-Octadiene	4.3	-	-	-	-
20.3	3-Octyne	2.9	-	-	-	-
21.5	unknown	-	1.5	1.0	1.1	-
22.5	4-Heptenal	4.1	0.6	-	-	1.7
22.7	Heptanal	3.1	1.0	1.2	2.0	1.2
26.0	2,3-Octanedione	6.7	-	-	-	-
26.1	unknown	-	-	-	-	0.4
27.0	2,4-Heptadienal	-	-	-	-	0.7
27.2	Octanal	2.6	-	-	1.2	1.1
27.4	cyclooct-2,7-diene	3.5	-	-	-	1.2
30.4	2-propenyl-1,3-Dioxolane	9.0	-	-	-	-
32.9	Undecineol	-	-	1.3	4.8	2.4
33.2	1-Undecen-3-yne	-	-	-	1.7	1.7
33.5	unknown	-	-	-	-	0.9
33.8	unknown	-	-	-	-	0.5
34.8	5-Methoxy-4-methyl-1-heptene	2.7	-	-	-	-

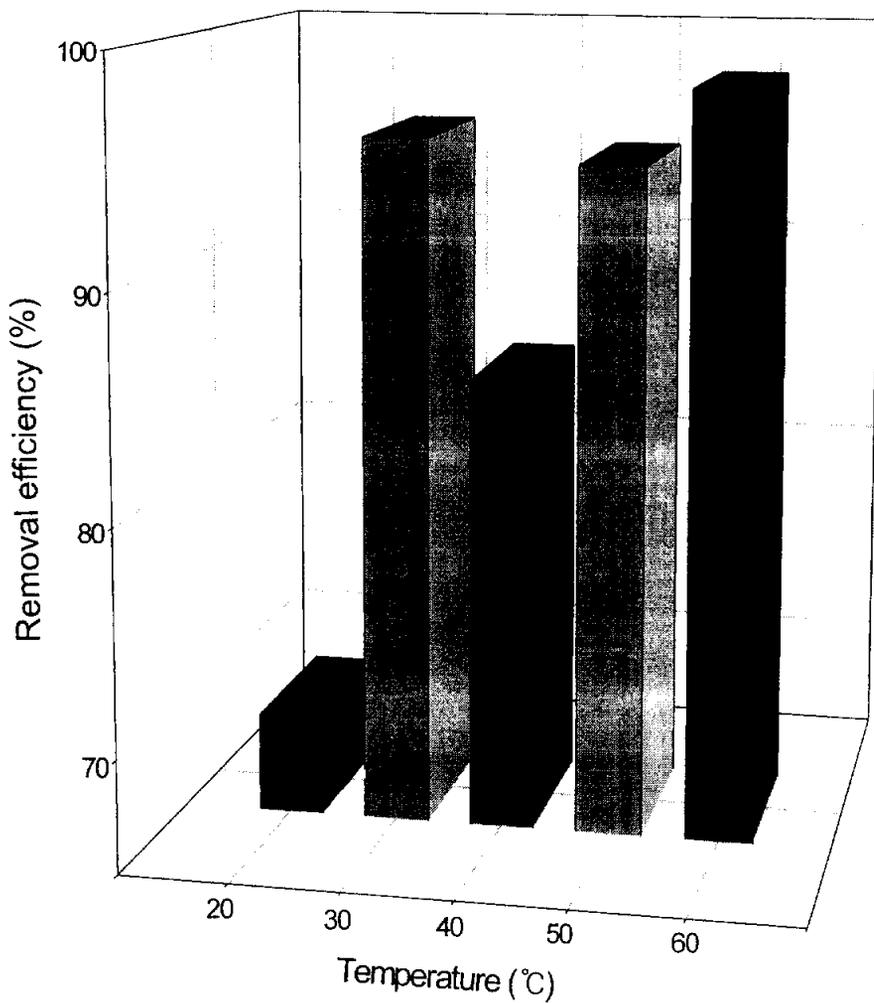


Fig. 15. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 120bar.

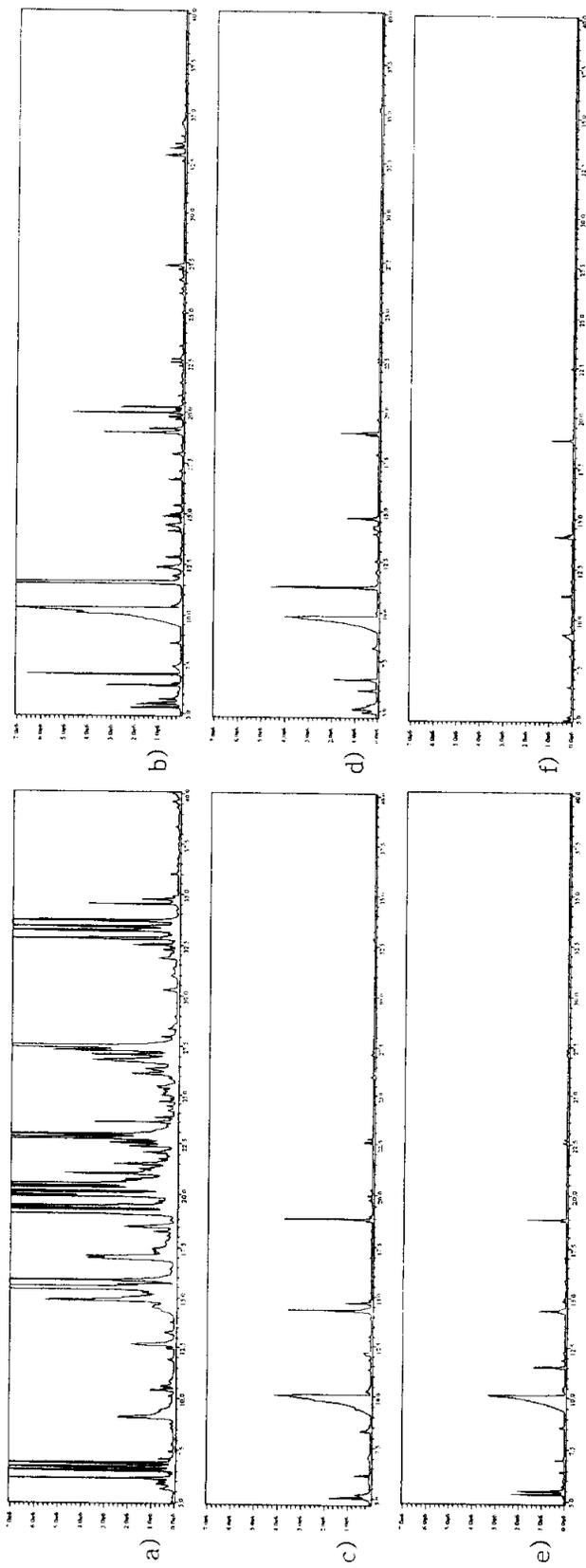


Fig. 16. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 120bar : a) raw material b) 20°C, c) 30°C, d) 40°C, e) 50°C, f) 60°C.

Table 13. Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 120bar
(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (120)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
5.1	2-Propenal	15.8	15.7	6.0	17.2	3.0
5.2	Propanal	15.3	5.5	18.4	19.4	3.2
5.3	Acetone	17.9	-	-	-	-
5.5	1-Pentene	5.0	-	1.9	0.9	0.2
5.8	Isopropyl alcohol	-	-	-	2.1	-
6.2	Methyl nitrate	85.2	18.4	28.4	5.5	1.8
6.4	unknown	-	-	0.4	-	-
6.7	1-Chloro-1-propene	41.1	-	11.6	2.9	1.8
8.3	Butanal	3.9	5.7	2.3	2.7	2.9
9.6	unknown	0.3	7.7	40.5	-	10.9
10.2	unknown	76.7	73.3	3.8	22.9	-
10.4	Ethyl acetate	-	-	-	2.7	-
10.5	unknown	-	-	0.4	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane	576.8	1.5	40.4	10.5	5.1
11.8	unknown	-	-	-	2.3	1.9
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	13.0	7.2	2.2	-	-
12.7	unknown	6.6	0.6	-	1.1	0.4
12.8	1,5-Hexadiyne	-	-	-	0.4	-
12.9	2-Methyl-1-pentene	-	1.1	-	-	-
13.8	unknown	-	-	1.9	-	-
13.8	1-Penten-3-one	-	-	1.3	1.8	1.8
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	3.9	-	1.9	-	0.4
14.2	2-Penten-1-ol	14.2	-	3.0	12.8	6.8
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-	34.4	-	-	-
14.3	Pentanal	-	-	2.9	1.3	1.6
14.6	3-Methylpentane	6.6	8.2	11.7	1.2	0.3

Table 13. Continued

(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area(120)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
14.9	2,4-Hexadienal	-	1.1	-	0.9	0.4
16.5	2-Methyl-2-butenal	3.7	-	-	-	-
16.8	2-pentenal	-	-	-	-	0.5
17.1	unknown	-	0.5	-	-	-
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	-	-	1.4	-	-
18.5	unknown	-	20.2	-	-	-
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-	-	4.4	-	3.7
18.9	Hexanal	15.4	18.9	7.5	7.2	4.2
19.1	6-Methyl-1,5-heptadiene	12.0	-	-	-	-
19.2	unknown	-	18.9	-	-	-
19.8	unknown	-	3.6	3.1	-	-
19.9	2-Octene	2.5	-	-	-	-
20.0	2,5-Octadiene	21.8	1.2	-	-	-
20.3	3-Octyne	12.9	0.8	-	-	-
22.5	4-Heptenal	2.8	2.1	0.5	0.9	0.9
22.7	Heptanal	-	1.1	0.8	0.8	0.5
26.1	unknown	-	2.6	-	-	0.2
27.0	2,4-Heptadienal	-	-	-	0.8	-
27.1	Octanal	-	1.1	0.5	0.8	0.3
27.4	Cycloocta-2,7-dienone	5.6	-	-	-	-
32.9	Undecineol	4.8	0.7	0.4	-	0.2
33.2	1-Undecen-3-yne	2.6	-	-	-	-
33.5	unknown	1.8	-	-	-	-
35.2	2,7-Dimethyl-octane	-	-	1.9	-	-

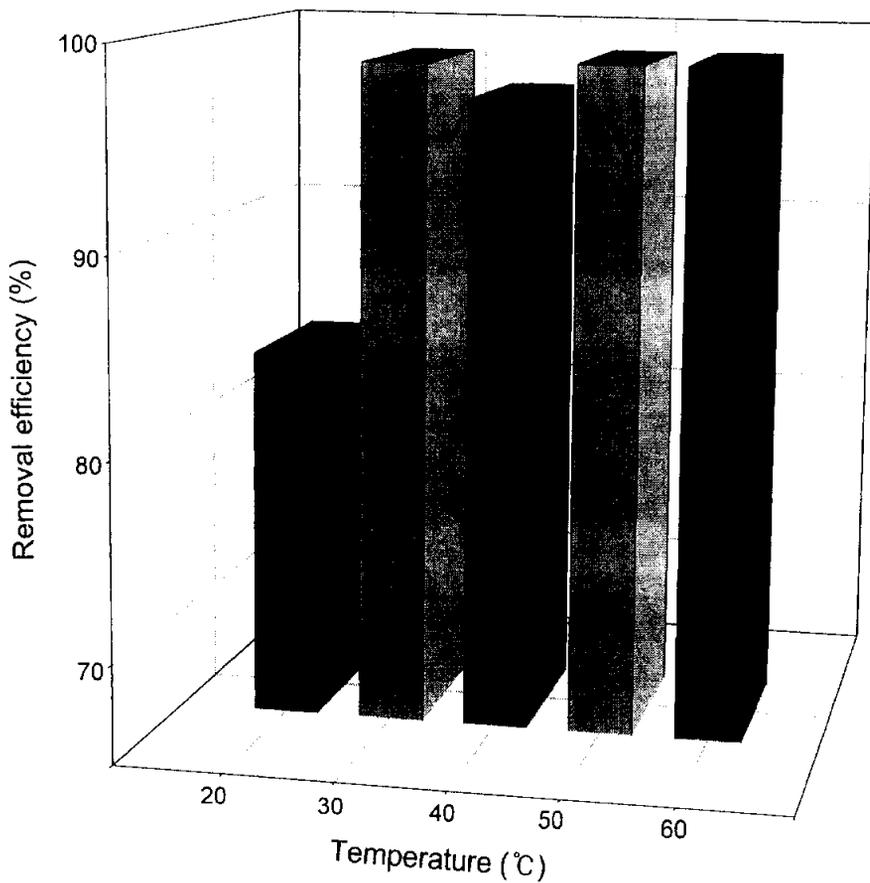


Fig. 17. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 160 bar.

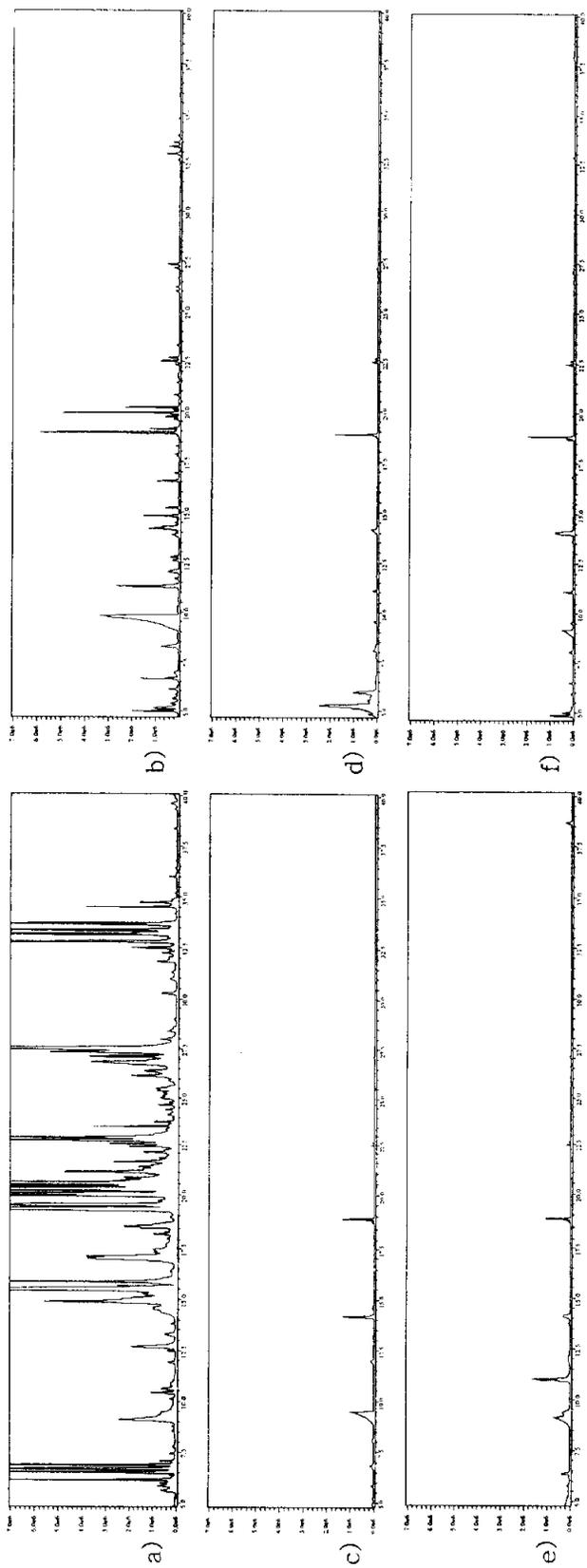


Fig. 18. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 160bar : a) raw material b) 20°C, c) 30°C, d) 40°C, e) 50°C, f) 60°C.

Table 14. Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 160bar
(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (160)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
5.1	2-Propenal	22.0	0.9	2.3	0.3	8.9
5.2	Propanal	19.1	1.0	3.5	1.3	6.0
5.5	1-Pentene	-	-	98.8	-	-
5.6	unknown	-	-	5.1	-	-
5.8	Isopropyl alcohol	-	1.2	30.7	-	-
6.2	Methyl nitrate	11.9	3.5	-	4.2	2.4
6.4	unknown	-	-	0.2	-	-
6.7	1-Chloro-1-propene	10.7	-	0.4	3.9	1.5
7.0	unknown	-	0.5	1.7	-	-
7.2	Nitromethane	-	2.5	-	-	-
7.7	2,2-Dimethyloxirane	-	-	-	0.3	-
8.3	Butanal	9.7	0.6	1.7	-	1.3
8.4	2,3-Dimethylbutane	-	-	0.1	-	-
8.8	unknown	-	2.6	0.2	1.8	-
9.6	unknown	20.6	30.0	2.9	15.3	11.0
10.4	Ethyl acetate	-	-	1.1	-	-
11.2	1,2-Dichloroethane	27.3	0.5	2.2	17.0	5.3
11.5	3-Methylbutanal	-	-	-	0.1	0.4
11.8	unknown	-	0.5	0.5	2.5	-
12.7	unknown	5.1	4.5	-	-	-
12.8	1,5-Hexadiyne	-	-	-	0.4	-
13.7	unknown	-	-	-	0.2	-
13.8	1-Penten-3-one	-	0.5	1.0	-	2.1
13.9	2,3-Dimethyl-1,3-butadiene	-	-	-	1.0	-
13.9	unknown	2.0	-	-	-	-
14.1	2,3-Pentanedione	-	-	-	-	-
14.2	2-Penten-1-ol	12.3	-	-	7.0	-
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-	11.3	1.4	-	-
14.3	Pentanal	10.5	-	-	-	2.9

Table 14. Continued

(Area ; $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (160)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
14.4	3-Methylbutanal	-	-	3.7	-	-
14.6	unknown	-	1.0	0.5	-	-
14.9	2,4-Hexadienal	13.9	-	-	0.3	0.7
15.4	Heptane	4.0	-	-	-	-
16.5	2-Methyl-2-butenal	5.0	-	-	-	-
16.8	2-Pentenal	-	-	-	-	0.8
17.1	unknown	-	0.2	-	-	-
17.8	1,3,5-Cycloheptatriene	-	-	-	0.4	-
18.5	unknown	-	6.4	-	-	-
18.7	3-Hexenal	-	-	-	-	2.6
18.8	2-Methyl-4-pentenal	-	-	9.2	0.9	-
18.9	Hexanal	30.9	6.4	9.2	5.1	9.4
19.3	1,7-Octadiene	9.5	-	-	-	-
19.8	Octane	1.7	-	-	-	-
19.8	unknown	-	0.5	-	-	-
19.9	2-Octene	2.6	-	-	-	-
20.0	2,5-Octadiene	21.7	-	-	-	0.4
20.2	4-Octene	1.1	-	-	-	-
20.3	3-Octyne	11.7	-	-	-	-
22.5	4-Heptenal	3.9	0.9	1.2	1.1	1.7
22.7	Heptanal	2.5	0.6	0.9	0.7	1.0
26.0	2,3-Octanedione	-	1.1	0.9	-	-
27.0	2,4-Heptadienal	5.0	-	-	-	-
27.1	Octanal	-	0.5	0.8	0.6	1.1
27.4	Cycloocta-2,7-diene	-	0.3	-	-	-
32.9	Undecineol	3.1	0.3	0.4	0.3	0.5
33.2	1-Undecen-3-yne	2.4	-	-	-	-
33.5	unknown	1.4	-	-	-	-
38.3	unknown	-	-	-	-	2.9
38.7	Dodecane	-	-	-	4.1	-

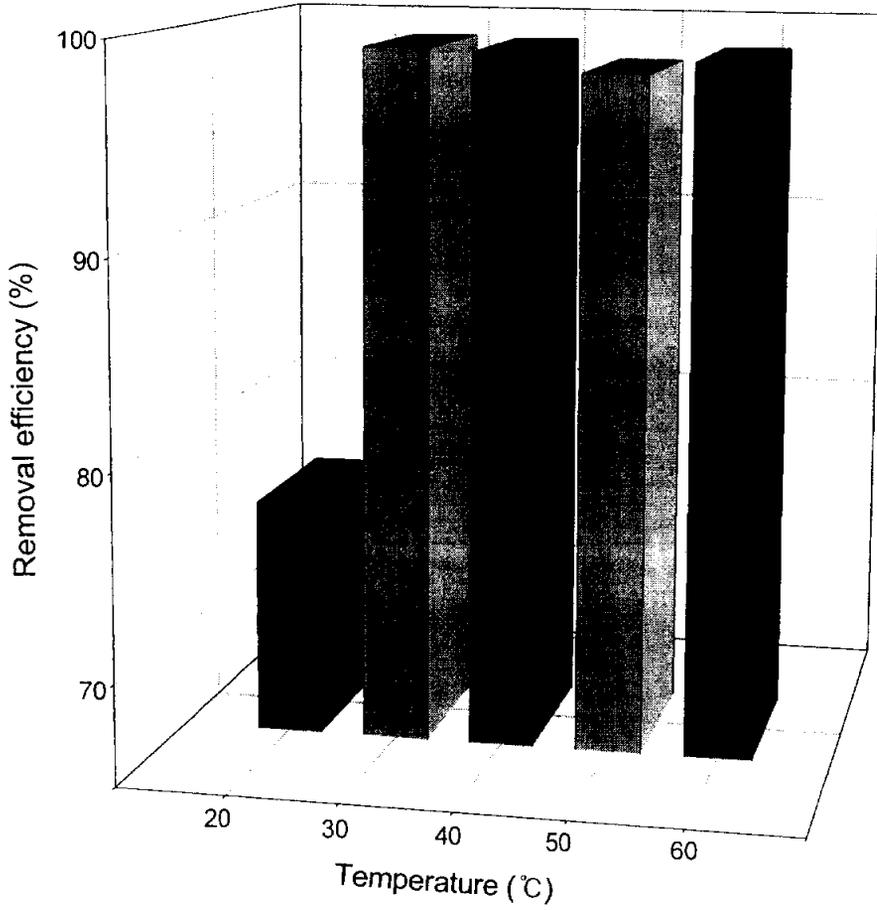


Fig. 19. Reducing ratio of volatile compounds from fish oil by supercritical carbon dioxide with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 200bar.

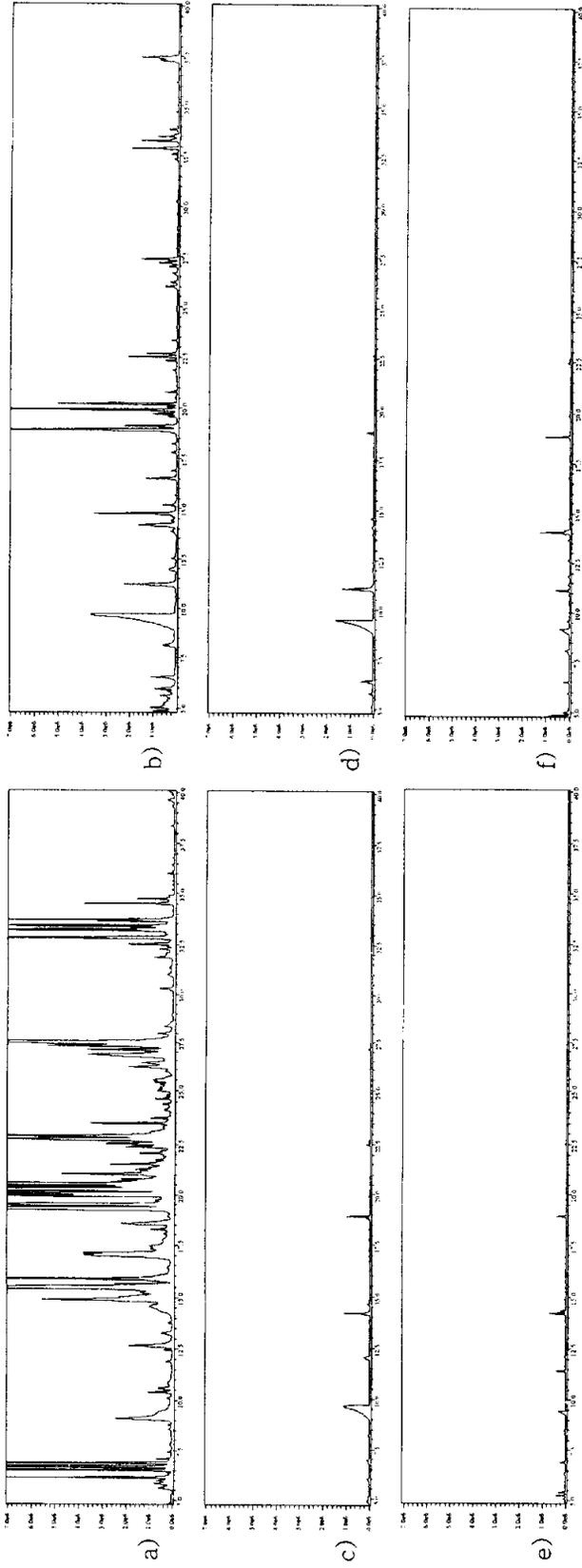


Fig. 20. Total ion chromatogram of volatile compounds separated from fish oil at 200bar : a) raw material b) 20°C, c) 30°C, d) 40°C, e) 50°C, f) 60°C.

Table 15. Volatile compounds of fish oil with 20, 30, 40, 50 and 60°C at 200bar
(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (200)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
5.1	2-Propenal	7.5	1.9	0.4	2.9	7.1
5.2	Propanal	8.8	1.3	0.6	2.9	4.4
5.5	1-Pentene	-	-	0.4	0.3	0.4
5.8	unknown	6.9	-	-	-	-
6.2	Methyl nitrate	19.9	3.7	5.7	2.1	2.2
6.4	unknown	-	-	1.0	-	-
6.7	1-Chloro-1-propene	6.0	-	2.8	1.7	1.9
6.9	Methoxymethanamine	-	3.0	-	-	-
8.1	2,3-Dimethylbutane	-	-	-	1.6	-
8.1	unknown	-	-	-	-	1.5
8.3	Butanal	-	0.8	-	1.2	1.6
8.8	unknown	-	-	0.5	-	-
9.6	unknown	20.9	7.0	22.9	4.1	4.4
11.2	1,2-Dichloroethane	22.2	0.5	14.8	3.6	5.5
11.8	unknown	-	0.6	-	1.6	2.6
12.0	unknown	-	-	0.9	-	-
12.1	2-Methyl-1,3-dioxolane	-	6.2	-	-	-
12.7	unknown	-	-	-	-	0.9
12.8	1,5-Hexadiyne	-	-	-	0.2	-
13.8	1-Penten-3-one	-	0.9	-	1.0	2.8
13.9	1,2,3-Dimethyl-3-butadiene	-	-	0.9	-	0.4
14.0	unknown	-	-	-	0.3	-
14.2	2-Penten-1-ol	21.4	-	1.0	7.3	14.8
14.3	2-Methyl-3-pentanone	-	7.2	-	-	-
14.3	Pentanal	-	-	-	1.1	1.8
14.6	3-Methylpentane	-	1.2	1.6	0.7	-
14.8	2,4-Hexadienal	37.7	0.2	-	0.5	1.0

Table 15. Continued

(Area : $\times 10^5$)

R.T	Compounds	Area (200)				
		20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
15.4	Heptane	4.4	-	-	-	-
16.7	2-Methyl-2-butenal	8.5	-	-	-	-
16.7	2-Pentalenal	-	-	-	0.3	0.7
17.1	unknown	-	0.3	-	-	-
17.6	unknown	-	-	0.1	-	-
17.7	1,6-Heptadien-3-yne	-	-	0.1	-	-
18.5	unknown	-	-	0.3	0.2	5.1
18.8	2-Methyl-4-pentalenal	-	1.2	-	-	-
18.9	Hexanal	61.9	4.5	1.7	2.6	5.1
19.3	1,7-Octadiene	19.7	-	-	-	-
19.8	unknown	5.4	4.4	0.6	-	-
19.9	2,5-Octadiene	58.0	0.4	-	-	1.0
20.3	3-Octyne	28.3	-	-	-	-
20.7	unknown	3.1	-	-	-	-
22.4	2-Heptanone	7.0	-	-	-	-
22.5	4-Heptenal	10.7	0.8	0.4	0.5	0.8
22.7	Heptanal	6.4	0.5	0.2	0.3	0.6
26.0	2,3-Octanedione	10.5	-	-	-	-
26.2	2,4-Dimethyl-3-pentanone	-	1.2	-	-	-
26.4	unknown	-	0.1	-	-	-
27.0	2,4-Heptadienal	-	-	-	-	0.3
27.2	Octanal	5.9	0.5	-	-	-
27.4	Cycloocta-2,7-dienone	9.5	0.3	-	0.3	-
27.6	unknown	-	-	-	-	0.3
32.9	Undecineol	9.6	0.4	0.3	0.2	-
33.2	1-Undecen-3-yne	5.8	-	-	-	-
33.5	unknown	5.2	-	-	-	-
37.2	Dodecane	11.0	-	-	-	-
37.4	2-Methyldodecane	19.9	-	-	-	-

결론 및 요약

참치안구유 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·동정되어졌다. 99개의 동정된 성분중 유기용매의 냄새를 유발시키는 대부분의 alkane류와는 별도로 21개의 냄새유발 및 악취성분이 검출되었다. 이 중 dimethyldisulfide와 같이 썩는 양파냄새와 같은 강력한 악취성분도 포함되어있었다. Aldehyde류중 hexanal (threshold=4.5ppb), heptanal(threshold=31ppb)은 특징적인 풀냄새를 갖지만 어유의 비린내와는 크게 밀접한 관련이 없는 것으로 보인다. 반면, 어유의 불쾌치에 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 cardboardlike을 나타내는 물질로 나타났다. 이들 aldehyde류 중 (Z)-4-decenal의 경우 arachidonic acid의 산화생성물로 알려져있다. 또한 (E,E)-2,4-heptadienal의 경우 진한 지방취와 비린내를 유발하는 물질로 알려져있다. 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 참치안구유와 같은 어유에 있어서는 이들 고도불포화지방산의 자동산화에 의하여 지방치등의 비린내를 유발하는 성분들이 증가하게되고 이로 인하여 비린내와 같은 불쾌치 및 이취를

유발 하는 것으로 생각된다.

초임계 이산화탄소를 이용한 참치 안구유의 휘발성 성분의 제거에는 50℃, 200bar의 조건에서 원시료의 면적대비 99.37%의 감소율을 나타내어 참치 안구유의 휘발성 성분에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 모든 압력조건과 온도 조건에 있어서 dimethyldisulfide등의 강한 악취성분은 모두 제거되었다. 또한 aldehyde류중 2-nonenal 또한 모든 실험조건 결과 성분이 검출되지 않았으며, octana과 2,4-heptadienal의 경우는 일부 실험 조건에서는 소량의 성분이 검출되었다. 하지만 고도불포화지방산의 자동산화로 생성되는 2,4-heptadienal의 경우 온도조건 50℃, 압력조건 200bar의 실험조건에서 검출되지 않는 것으로 나타났다. 가장 높은 휘발성 성분의 제거율을 나타내었던 실험조건인 온도조건 50℃, 압력조건 200bar의 실험에서는 소량의 heptanal을 제외한 대부분의 악취유발 가능성 성분이 제거되었으며, 비리내와 같은 어유 특유의 이취를 유발하는 성분은 모두 제거되는 것으로 나타났다.

실험결과 가장 낮은 온도 조건이었던 반응온도 20℃에서는 반응압력이 160bar에서 휘발성 성분의 제거율이 95.41%가장 높았다. 반면, 30℃와 40℃, 50℃의 조건에서는 200bar의 가장 높은 실험 압력에서 휘발성 성분의 제거율이 높게 나타났다. 반응온도 60℃에서는 모든 압력 조건에서 거의 비슷한 휘발성 성분의 제거율을 나타내었으며, 대부분의 압력조건에서 99%이상의 휘발성 성분의 제거율을 나타내고 있다.

참치 안구유속에서 동정된 21종의 악취 유발 가능성분의 제거에 있어서는 20℃와 60℃의 모든 압력 조건에서 각각 유사한 제거율을 나타내었으며, 30℃와 40℃, 50℃의 온도조건에서는 압력이 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 나타내었다. 반응온도 50℃에서는 200bar의 압력에서 가장 높은 제거율을

나타내었고 안구유속의 휘발성 성분의 제거율은 99.37%에 달했다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 참치안구유의 휘발성성분을 제거 할 경우 다량으로 함유되어있는 고도불포화 지방산의 산화를 억제하면서도 높은 이취성분의 제거가 가능할 것으로 생각된다. 이는 비린내등의 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 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Air-pollution standard test method, The ministry of environment, *Republic of Korea notice No. 2000-138*
- Bang, H. O., Dyerberg, J. and Hjerne, 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 CO₂, *Proc. Int. Symp. on Supercritical Fluids*, 2, 691.
- Bruner, G. Rhia, V. : Separation of fish oil ethyl esters with supercriticalcarbon dioxide, *J. Supercritical Fluids*, 17, 55-64 (2000)
- 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.

Chun, B.S., Yang, G.Y. and Wilkinson, G.T. 1995. Mass transfer for alcohol recovery in a countercurrent extraction column using supercritical CO₂, *Foods and Biotechnology*, 4, 174.

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., H. O. Bang, and E. Stohersen. 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 Y. I. Liaw. 1993. Deodorization and deacidification of edible oils with dense carbon dioxide. *JAOCS*. 70, 10,
- Hennekens, C. H., J. E. Buring and S.S. Mayrent. 1990 Clinical and epidemiological data on the effects of fish oil in cardiovascular disease. In *Omega-3 Faaty 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. of Food Science*, 53, 1656.
- Irani, C.A. and Funk, E.W. : "DRD Handbook. Recent Development in Separation Science", *CRC Press, Boca Raton(1997)*
- Im S. L. and S. H. Choi. 2003. Study on fishy off-flavor in porcine liver by GC-O. *Korean J. Food. Sci. Tecnol.*, 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 A. Green. 1980. Epidemiological studies in the Upernavlk District, Greenland. Incidence of some chronic diseases 1950-1974. *Acta Med. Scand.*, 208, 401.
- 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.
- Kim C. J., B. H. Ahn, S. Y. Hwang and H. K. Shin. 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 feart disease. *N. Eng. J. Med.* 312, 1205.
- 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(1), 161-174.
- Lee K. B., M. H. Han and M. S. Lee. 1998. Effect of deodorizing temperature on physicochemical characteristics in corn oil ; IV. Effect

- of deodorizing temperature on volatile flavor component composition in corn oil. *Korean J. Food & Nutr.*, 11(3), 272-277.
- Liang, J.H. and A. Yeh. : Process conditions for separating fatty acid esters by supercritical CO₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68. 687-693. (1991)
- Markk A. McHugh and Val J. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice", *Butter worths, second edition(1993)*
- Mchugh, M. and krukoni, V. : Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice, *Butterworths, London(1986)*
- Neuringer, M. and Connor, W. E. 1988. n-3 fatty acids in the brain and retina ; Evidence for their essentiality. *Nutr. Rev.*, 44, 285.
- Penninger, J.M.L., Radozs, M., Mchugh, M.A. and Krukoni, V.J.,eds. : Supercritical Fluid Technology, *Proc. Tech. Proc.,3, Elsevier, Amaterdam(1985)*
- 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.

- Rizvi S.S., Chao R.R. and Liaw Y.J. 1988. Concentration of omega-3-fatty acids from fish oil using supercritical carbon dioxide, in Chap 5. at *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography*, 89.
- Rossana R. Peralta, Mitsuya Shinmoda, and Yutaka Osajima. : Further Identification of Volatile Compounds in Fish Sauce. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3606-3610 (1996)
- 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. : Extraction with Supercritical Gases, *Verlag Chemic, Deerfield Beach, FL(1980)*
- Schults, W. G. and Randall J. M. : Liquid Carbon Dioxide for Selective Aroma Extraction, *Food Technology*, 24, 94 (1970)
- Timon, M. L., J. Ventanas and L. Martin. 1998. Volatile compounds in supercritical carbon dioxide extracts of Iberian ham. *J. Agric. Food Chem.* 46, 5143-5150.

- Taylor, D. L. and D. K. Larick. 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.
- Wilkie J. G., D. C. Eric, Y. K. Kim, M. Holcomb, J. B. Sutherland and D. W. Miller. 2000. Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *J. Chromatography A*, 80, 3-33.
- Yi O. S., D. S. Han and D. W. Cho. 1994. Effect of steam sources and glycerol on the stored stability of fish oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* 26(6), 824.
- Y. J. Cha and K. R. Cadwallader. : Aroma-Active Compounds in Skipjack Tuna Sauce. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1123-1128 (1998)
- 박희열, 조영제, 오광수, 구재근, 이남걸. 2000. 응용수산가공학. 수협문화사. pp. 331-365
- 박영호, 장동석, 김선봉. 1994. 수산가공이용학. 형설출판사. pp. 208-219.
- 이윤용, 홍원희. 1985. 초임계 유체를 이용한 분리법. 화학공업과 기술, 3권, 59-70.

이양자. 1994. 식이성지방과 건강-한국인의 지방산 섭취현황. 건국대학교 동물
자원연구센터 국제 심포지움, 87.

감사의 글

26년의 삶 동안 제게 많은 힘과 용기를 주신 아버지와 언제나 가족을 위해 노력하시는 어머니, 멀리 이국땅에서도 항상 제 뒤에서 말없이 저를 도와주는 누나와 자형에게 먼저 고마움을 전합니다.

석사과정동안 많은 지도와 관심을 가져주신 지도교수 전병수 교수님께 깊이 감사드립니다. 또한, 바쁘신 와중에도 귀중한 시간을 내주시어 논문에 대한 충고를 해 주신 조영제 교수님, 안동현 교수님께도 감사드립니다.

그밖에도 지난 4년 간의 학부시절과 2년 간의 석사시절동안 많은 가르침을 주신 식품공학과 장동석 교수님, 이근태 교수님, 김선봉 교수님, 이양봉 교수님, 양지영 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

항상 실험실의 만형으로 많은 도움을 주신 기욱이형과 승진이형에게 감사의 마음을 전합니다. 또한 후배로서 많은 도움을 준 성진에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 실험실의 막내로서 열심히 한 수은이 그리고 이제 새로 대학원 생활을 시작하는 민진이와 선미에게도 앞으로의 미래에 보다 좋은 일들만이 생기기를 바랍니다. 아울러 항상 큰형님처럼 때론 삼촌처럼 자상하게 대해 주셨던 한정호 박사님, 강길윤 박사님, 홍언련 박사님께 감사의 말씀을 드립니다.

석사 2년동안 같은 동기로서 생활했던 의철이형, 승목이형, 주현이형에게 앞으로 밝은 미래가 오기를 바랍니다. 또한 박사과정 중인 호수형과 같이 생활했던 석사과정 해진, 성구형, 현덕형, 민수형, 찬웅, 진한, 해경, 보미, 미경, 성준에게 앞으로 좋은 논문 쓰고 좋은 일들만 생기길

바라며 지난 날들의 좋은 추억으로 남길 바랍니다.

또한 제가 힘들고 지칠 때마다 항상 곁에서 힘이 되어 준 미영 선배님
에게도 감사의 마음을 전합니다.

이 밖에도 저를 아는 모든 분들께 이제까지의 제 삶에 영향을 준 것에
대해서 깊은 감사의 마음을 전하며, 항상 건강하시고 웃음을 잃지 않으
시길 바랍니다.

다시 한번 이제까지의 제 삶에 저의 정신적 지주이신 아버지와 어머
니, 또한 누나와 자형에게 머리 숙여 감사의 마음을 전하며 이 글을 마
칩니다.

2004년 1월

노형섭