

초임계 이산화탄소 및 유기용매를 이용하여 추출된 붕장어(*Conger myriaster*) 오일의 품질특성

박진석, 조연진, 정유린, 전병수*

부경대학교 식품공학과
48513 부산시 남구 용소로 45

(2019년 10월 29일 접수; 2019년 11월 14일 수정본 접수; 2019년 11월 14일 채택)

Quality Properties of Conger Eel (*Conger myriaster*) Oils Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Conventional Methods

Jin-Seok Park, Yeon-Jin Cho, Yu-Rin Jeong, and Byung-Soo Chun*

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-Gu, Busan 48513, Republic of Korea

(Received for review October 29, 2019; Revision received November 14, 2019; Accepted November 14, 2019)

요 약

본 연구는 초임계 이산화탄소 및 유기용매를 이용하여 동결건조된 붕장어로부터 초임계 이산화탄소 및 유기용매를 이용하여 오일을 추출하고 그 특성을 파악하였다. 초임계 이산화탄소의 경우 압력(25, 30 MPa) 및 온도(45, 55 °C) 조건을 변화시켜 실험을 수행하였으며, 초임계 이산화탄소의 유량(27 g min⁻¹)은 실험 중 일정하게 유지되었다. 유기용매로는 헥산(hexane)을 사용하였다. 오일 추출 수율의 경우 55 °C, 30 MPa에서 추출한 오일이 37.73 ± 0.14%로 가장 높은 수율을 나타내었다. 추출된 오일의 지방산 조성은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였으며, myristic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, oleic acid, eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA)가 붕장어 오일의 주요 지방산으로 확인되었다. 산가, 과산화물가 및 유리지방산을 측정함으로써 추출된 붕장어 오일의 산화 안정성을 평가하였으며, 55 °C, 30 MPa에서 추출한 오일로부터 최상의 산화 안정성을 확인하였다. 소비자들의 선호도에 직접적인 영향을 끼치는 색도의 경우는 초임계 이산화탄소를 통해 추출된 오일이 유기용매를 이용하여 추출된 오일보다 뛰어난 색도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 붕장어로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 오일을 추출하게 되면 유기용매를 사용한 방법보다 더 나은 경제적 이익을 가져올 수 있으며, 초임계 이산화탄소를 이용할 경우 후처리 공정이 없기 때문에 더 친환경적인 오일의 추출방법을 확인하였다.

주제어 : 붕장어, 초임계 이산화탄소, 오일, 품질특성

Abstract : In this study, the extraction of *Conger myriaster* oil by using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) and organic solvent was investigated. The extraction conditions conducted for SC-CO₂ varied for pressure (25, 30 MPa) and temperature (45, 55 °C), while the SC-CO₂ flow rate was kept constant during the experiment (27 g min⁻¹) and hexane was used as a conventional organic solvent. The extraction yield indicated that the best extraction condition would be SC-CO₂ at 55 °C and 30 MPa, resulting in the highest yield of 37.73 ± 0.14%. The oils were characterized for their fatty acid (FAs) composition using gas chromatography, while it was revealed that the major FAs were myristic acid, palmitoleic acid, oleic acid, eicosapentaenoic acid (EPA), and docosahexaenoic acid (DHA). The oxidation stability of the extracted *C. myriaster* oil was evaluated by measuring the acid value, peroxide value, and free fatty acid. The best oxidative stability was obtained from SC-CO₂ extracted oil at 30 MPa and 55 °C. There was a significant difference in the color properties of the SC-CO₂ and hexane extracted oils, with the SC-CO₂ extracted oil showing better chromaticity than the oil extracted using hexane. Extracting oils from *C. myriaster* with SC-CO₂ could bring better economic benefits than using organic solvents. When supercritical carbon dioxide was used, there was no post-treatment process; thus, it was confirmed that this is a more environmentally friendly oil extraction method.

Keywords : *Conger myriaster*, Supercritical carbon dioxide, Oil, Quality property

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bschun@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-5830; Fax: +82-51-629-5824

doi: 10.7464/ksct.2019.25.4.275 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

붕장어는 경남 통영 수산업의 주 어획 대상어종으로 일본 및 동중국해 등에서 연중 어획되고 있고[1], 뱀장어, 검은점곰치, 날붕장어 등과 함께 어체가 뱀 모양을 하고 있어 뱀장어목으로 분류되어 있다[2]. 일반적으로 장어류는 단백질, 비타민, 무기질 및 고도 불포화 지방산을 많이 함유하고 있어 수산자원으로서 이용가치가 매우 높고, 이 중 고도 불포화 지방산은 혈중 콜레스테롤의 농도를 저하시키고 두뇌성장을 촉진하며, 심장질환, 동맥경화, 고혈압 등을 예방하는 중요한 생리적 기능을 지니고 있어 건강 회복용 식품 소재로 널리 이용되고 있다[3]. 식품으로 우리나라에서는 주로 구이, 회, 탕 등으로, 일본에서는 뱀장어보다 산뜻한 맛이 있다고 하여 초밥, 튀김, 또는 굽거나 찜으로 많이 이용한다. 이러한 붕장어의 식품에 관한 연구는 국·내외 간에 식품관의 차이로 인하여 국내에서 주로 이루어졌다. 계절에 따른 일반성분 및 맛의 변화[4], 크기에 따른 지방질 성분 및 아미노산 조성의 비교, 생선회로서 식품성분 특성과 같은 기초 연구[5], 근육으로부터 항산화 펩타이드의 정제 및 특성[6], 머리와 프레임을 활용한 탕의 제조[7], 그리고 머리와 내장을 활용한 효소분해 소재의 제조 등과 같은 부산물의 응용에 관한 연구 등이 있다[8].

이와 같이 장어류는 영양학적인 측면에서 매우 우수한 수산식품자원으로 주목을 받고 있지만 현재의 소비형태와 유통 방법을 살펴보면 대부분 반 가공제품으로 냉동되고 있으며 또한 기호면에 있어서도 일부 소비자 계층에만 한정되어 있어 앞으로 장어의 소비 확대를 위해서는 다양한 가공제품의 개발에 대한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다[9].

지금까지 이런 수산물의 추출에는 유기용매, 증류법을 이용한 추출이 많이 이용되어 왔으나, 이는 잔존용매의 위험성이 있고 열을 가하는 공정이 추가되므로 성분 변성 등의 위험 뿐 아니라 산화로 인한 문제점이 있어 경쟁력의 한계성을 나타내고 있다. 반면 초임계 유체 추출법은 유체의 임계점 근방 또는 그 이상의 온도와 압력에 유체의 특이적 성질을 이용하여 유용물질을 추출하는 방법으로 비교적 낮은 온도(40 ~ 60 °C)에서 수행되므로 열에 민감한 천연물질의 분리·정제에 많이 이용되고 있으며, 초임계 유체 추출법은 유기용매 사용으로 인해 야기되는 여러 환경문제를 해결하는데 적합한 추출법이다[10-11].

초임계 유체로 사용되는 이산화탄소는 다른 유체에 비해 임계점이 낮고, 무색, 불연성, 무독성 및 용질과의 비 반응성과 같은 이점으로 인해 많이 이용되고 있으며, 또한 기존의 용매 추출법에 비하여 추출 시간이 짧고, 샘플 처리량이 우수하며 높은 선택성을 지닌다[12]. 초임계 이산화탄소(supercritical carbon dioxide; SC-CO₂)를 이용한 어유의 추출에 관련된 연구는 계속 진행되어 왔으며, 이를 이용하여 추출된 ω-3 고도 불포화 지방산 함유 어유 화합물에 대한 용해도 측정 연구 또한 많이 발표되었다[13-19].

따라서 본 논문에서는 청정기술인 초임계 이산화탄소 공정을 활용하여 이용가치가 높은 수산자원인 붕장어로부터 오일

을 추출하고 수율의 비교, 화학적·물리학적 특성을 비교 및 분석하였다. 또한 유기용매 추출 오일과의 비교실험을 수행함으로써, 식품산업에서 해당 소재와 기술의 활용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 붕장어 시료는 부산광역시 중구 자갈치시장에 위치한 (주)대강수산에서 머리와 뼈, 내장이 모두 제거된 냉동필렛상태의 냉동 붕장어를 구입하였다. 구입한 붕장어는 동결건조하기 위하여 잘게 자르고 동결건조기(EYELA FDV-2100, Rikakikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)에 의해 72 h 동안 동결건조하였으며 건조 후 블렌더(PN SMKA-4000 mixer, PN Co., Ltd., Korea)를 이용하여 분쇄한 후 밀봉하여 -40 °C 암소에 보관하여 실험에 사용하였다. 초임계 이산화탄소 추출에 사용된 이산화탄소는 순도 99.9%의 것을 KOSEM (Yangsan, Korea)에서 구입하였고, 그 외 분석 및 보조용매로 사용된 시약은 특급시약 및 HPLC grade를 사용하였다.

2.2. 초임계 이산화탄소를 이용한 오일 추출

동결건조된 붕장어의 오일 추출은 초임계 이산화탄소 추출장비를 이용하여 진행하였다(Figure 1). 운전 조건은 온도(45, 55 °C) 및 압력(25, 30 MPa)으로 추출하였다. Monjurul (2017)의 최적 조건에 근거하여 약간의 변형을 통해 적용하였다[20]. 실험 전 시료 60 g을 추출용기에 넣고 추출기 내부에서 유체의 흐름으로 인한 시료의 이탈을 방지하기 위해 탈지면을 반응기 크기에 맞게 잘라 반응기 내부 하단과 상단에 고정하였다. 용매인 이산화탄소를 실린더로부터 냉각기(-20 °C)로 주입하여 액화시킨다. 그 후 고압펌프를 통해 목표 압력까지 도달시킨 후, 항온수조에서 목표 온도로 가온하여 초임계 이산화탄소 상태로 도달하였다. 초임계 이산화탄소는 추출기로 유입되어 추출기 내의 시료로부터 정유성분을 추출한 뒤 분리조에서 저압화 단계를 거친 후 대기압 상태가 되어 용제와 용매가 분리되었다. 주 용매인 이산화탄소의 유량은 27 g min⁻¹으로 주입하였고 건식 가스계량기에 의해 양을 측정된 뒤 이산화탄소를 배출하였다. 총 추출시간은 2 h으로, 15 min 단위로 수기와 추출물의 무게를 측정함으로써 압력과 온도조건 변화에 따른 초임계 이산화탄소의 추출곡선을 작성하였다.

2.3. 유기용매를 이용한 오일 추출

붕장어의 지질을 추출하기 위하여 유기용매 추출을 수행하였다. 비커에 동결 건조된 시료 100 g과 1 L의 노말헥산(n-hexane)을 채운 후 자력교반기(MS-20D, Daihan Scientific Co. Ltd., South Korea)를 이용하여 400 rpm, 40 °C의 조건으로 24 h 동안 추출 후 회전감압농축기(EYELA N-1000, Rikakikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 유기용매를 제거하였다.

- 1: CO₂ tank
- 2: Pressure gauge
- 3: Cooling bath
- 4: Safety valve
- 5: Main pump
- 6: Electric indicator
- 7: Pressure indicator
- 8: Heat exchanger
- 9: BPR valve
- 10: Separator
- 11: Sample collector
- 12: Gas flow meter

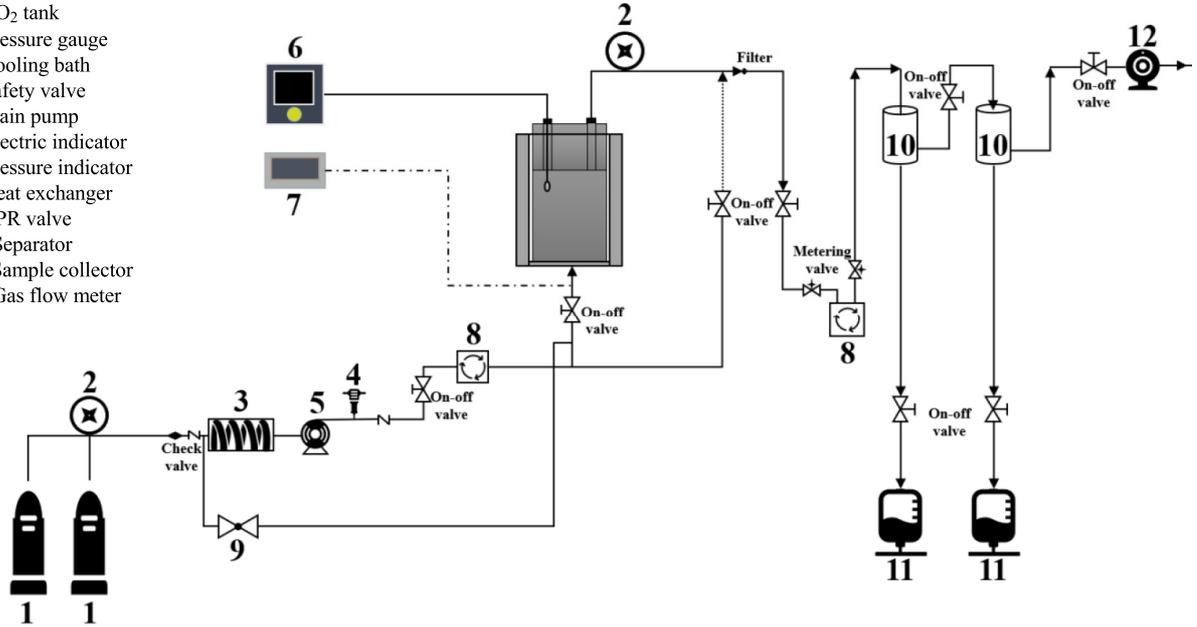


Figure 1. A schematic diagram of SC-CO₂ extraction process.

Table 1. Gas chromatography operate conditions for fatty acid analysis of *C. myriaster* oil

Parameter	Conditions
Instrument	Agilent 6890 N GC System
Split	Splitless
Inject temperature	250 °C
Carrier gas & flow rate	He, 0.5 mL min ⁻¹
Oven condition	140 °C (5 min) → 4 °C min ⁻¹ for 25 min → 240 °C (17 min)
Detect temperature	260 °C
Column	Supelco sp. 2560, capillary column Fused silica capillary 100.0 m × 250 μm × 0.2 μm film thickness

2.4. 초임계 이산화탄소 오일 추출 전·후의 일반성분 분석

동결건조 및 초임계 이산화탄소 추출 후 회수된 시료 각각의 일반성분을 비교하였다. 일반성분의 측정은 AOAC (2000) 법에 준하여 변형 후 측정하였다[21]. 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법 및 조회분은 건식회화법으로 측정하였다. 탄수화물은 100-(수분+회분+조단백질+조지방)으로 나타내었으며 3번 측정한 뒤 평균내었다.

2.5. 오일의 지방산 조성 분석

각 조건별로 추출된 오일의 지방산 조성 분석은 메틸화(methylation) 후 지방산 분석이 수행되었다[22]. 메틸화는 시료 0.1 g을 취해 25 mL 바이알에 넣은 후 C₁₇ (heptadecanoic acid) 0.1% 헥산 용액 2 mL를 넣었다. 이후 0.5 N 메탄올성 수산화나트륨(NaOH-methanol) 용액 3 mL를 넣은 후 30 s 간 격렬하게 혼합한 후 75 °C에서 45 min 간 방치하였다. 이후 상온에서 10 min 간 방치한 뒤 3 mL BF₃ (Boron trifluoride)을 넣은 후 75 °C에서 30 min 간 방치하였다. 이후 상온에서 10 min 간 냉각하여 3 mL 헥산 및 10% 염화나트륨(NaCl)을 넣고 주사기(syringe)를 이용하여 상등액을 취해 0.22 μm, 25

mm 소수성 PTFE 주사기 필터를 이용하여 여과하였다. 이후 지방산 분석을 위해 Agilent GC system을 이용하였으며 운전 조건은 Table 1과 같다.

2.6. 오일의 산가 및 과산화물가, 유리지방산 측정

추출된 오일의 산가는 AOCS, Official Method Cd 3d-63, 1999의 방법을 이용하여 측정하였다[23]. 250 mL 삼각플라스크에 오일을 각 0.5 g을 취하고 1% 페놀프탈레인(phenolphthalein) 용액을 지시약으로 하여 2~3 방울 넣은 후 뷰렛을 이용하여 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨(KOH-ethanol)을 한 방울씩 첨가하면서 플라스크를 흔들어 연분홍색을 30 s 간 유지할 때를 종말점으로 하였다. 이와 같은 방법으로 증류수를 이용하여 공시험을 수행하였다. 산가는 아래의 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, mg KOH g⁻¹으로 나타내었다.

$$\text{Acid value (mg KOH g}^{-1}\text{)} = \frac{(A - B) \times F \times 5.611}{W} \quad (1)$$

여기서 A는 적정에 사용된 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨의

부피(mL), B는 공시험 적정에 사용된 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨의 부피(mL), F는 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨의 역가, W는 시료채취량(g)을 나타낸다.

추출된 오일의 과산화물가는 AOCS official method Cd 8-53 (2009)의 방법을 약간 변형하여 수행되었다[24]. 오일 0.5 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 초산:클로로포름(3:2, v/v) 용액 30 mL와 혼합하여 오일을 용해시키고 요오드화칼륨(KI) 포화용액 1 mL를 첨가한 뒤 강하게 흔들고 암소에 5 min 간 방치한 후, 30 mL의 증류수와 1% 전분지시약(starch indicator solution)을 1 mL 넣고 0.01 N 티오황산나트륨(sodium thiosulfate, Na₂S₂O₃) 용액으로 적정하였다. 종말점은 혼합액의 색이 청남색에서 무색으로 변하는 지점으로 하였다. 이와 같은 방법으로 증류수를 이용하여 공시험을 수행하였다. 과산화물가는 아래의 식 (2)을 이용하여 계산하였으며 meq kg⁻¹으로 나타내었다.

$$\text{Peroxide value (meq kg}^{-1}\text{)} = \frac{(A - B) \times F}{W} \quad (2)$$

여기서 A는 적정에 사용된 0.01 N 티오황산나트륨의 부피(mL), B는 공시험 적정에 사용된 0.01 N 티오황산나트륨의 부피(mL), F는 0.01 N 티오황산나트륨의 역가, W는 시료채취량(g)을 나타낸다.

추출된 오일의 유리지방산은 AOCS official method Ca 5a-40 (2009)의 방법을 약간 변형하여 수행되었다[25]. 오일 1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 95% 에탄올(ethanol) 50 mL와 혼합하여 오일을 용해시킨다. 충분히 녹인 후 1% 페놀프탈레인 용액을 1~2 방울 넣어 지시약으로 한다. 뷰렛을 이용하여 0.1 N 수산화나트륨을 한 방울씩 첨가하면서 플라스크를 흔들어 연분홍색을 30 s 간 유지할 때를 종말점으로 하였다. 이와 같은 방법으로 증류수를 이용하여 공시험을 수행하였다. 유리지방산은 아래의 식 (3)을 이용하여 계산하였으며, %로 나타내었다.

$$\text{Free fatty acid (\%)} = \frac{N \times (A - B) \times F \times 28.2}{W} \quad (3)$$

여기서 N은 NaOH 용액의 노르말 농도, A는 적정에 사용된 0.1 N 수산화나트륨의 부피(mL), B는 공시험 적정에 사용된 0.1 N 수산화나트륨의 부피(mL), F는 0.1 N 수산화나트륨의 역가, W는 시료채취량(g)을 나타낸다.

2.7. 오일의 색도 분석

동결건조된 봉장어 및 추출된 오일의 색도 측정은 셀(cell)에 시료를 넣은 다음 색차계(Lovibond RT series, The Tintometer Ltd, Amesbury, UK)를 사용하였고, 결과는 3차원 좌표 값(L, a*, b*)으로 표현되었다. 색 공간에서 L은 0(암)에서 100(명)의 명도를 나타내며, a*는 빨강(+a*)과 녹색(-a*)의 차이, 그리고 b*의 경우는 황색(+b*)과 파랑(-b*) 사이의 위치를

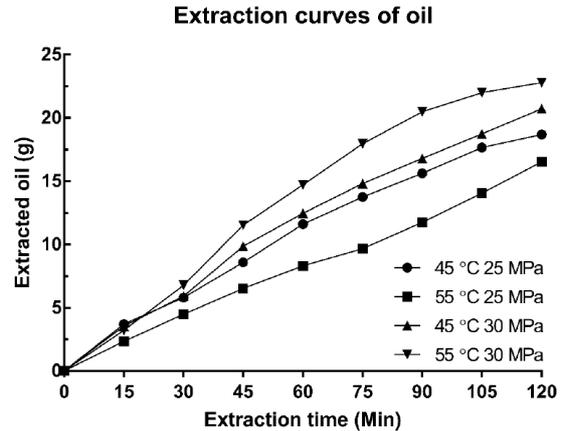


Figure 2. *C. myriaster* oil extraction curves by each condition of SC-CO₂.

Table 2. The percentage of oil yield from *C. myriaster* by different methods

Conditions	Oil yield (%)
45 °C 25 MPa	31.02 ± 0.53 ^d
55 °C 25 MPa	27.36 ± 0.09 ^e
45 °C 30 MPa	34.35 ± 0.29 ^c
55 °C 30 MPa	37.73 ± 0.14 ^a
Hexane	35.84 ± 1.31 ^b

• Values are expressed as mean ± SD.
 • Different letters indicate significant differences (p < 0.05) according to Duncan's multiple range test.

나타낸다. 이때 사용된 표준백판의 값은 L = 96.63, a* = -1.01, b* = 0.06이었다. 측정은 3회 이상 반복한 후 평균값으로 나타내었다.

2.8. 통계처리

실험결과와 통계처리는 SPSS (Version 25.0 software, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 프로그램을 이용하여 결과에 대한 분산분석 후 평균 및 표준편차를 구하고, 항목들 간의 유의성 검정은 Post-hoc Duncan의 다중비교로 p < 0.05 유의수준에서 유의차 검정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출 조건에 따른 오일 수율 분석

본 연구에서 봉장어로부터 추출된 오일의 수율은 Table 2에 나타내었다. 기존의 추출법인 유기용매를 이용한 추출의 경우는 35.84 ± 1.31%, 초임계 이산화탄소 추출은 55 °C, 30 MPa에서 37.73 ± 0.14%로 최고수율을, 55 °C, 25 MPa에서 27.36 ± 0.09%로 최저 수율을 나타내어 추출 압력 조건의 변화에 따라서 유의적으로 차이를 나타낸 것을 확인하였다. 유기용매와 초임계 이산화탄소를 사용한 추출은 수율에 있어서 큰 차이가 나지는 않지만 추출 시간에 있어서 초임계 이산화탄소 추출이 유기용매에 비해서 12배 정도 단축됨을 확인

Table 3. General composition of *C. myriaster* before and after SC-CO₂ extraction

Composition	Raw material (%)	After SC-CO ₂ extraction (%)
Moisture	3.48 ± 0.02 ^d	2.00 ± 0.27 ^c
Ash	3.70 ± 0.06 ^d	5.03 ± 0.14 ^d
Crude Protein	50.22 ± 0.48 ^a	77.53 ± 0.57 ^a
Crude Lipid	35.84 ± 1.31 ^b	8.19 ± 0.85 ^b
Carbohydrate	6.76 ± 0.87 ^c	7.16 ± 0.34 ^c

• Values are expressed as mean ± SD.

• Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) according to Duncan's multiple range test.

할 수 있었고, 독성물질인 용매 제거와 같은 후처리 공정이 없다는 점에서 초임계 이산화탄소를 이용한 붕장어 오일의 추출이 유기용매를 이용한 방법보다 뛰어난 공정임을 확인할 수 있었다. 초임계 이산화탄소 추출 조건의 변화에 따라서는 온도와 압력 변화에 따라 오일의 추출 수율에 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 25 MPa의 조건에서는 온도가 증가함에 따라서 추출 수율이 감소하고 30 MPa의 조건에서는 온도가 증가함에 따라서 추출 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 용매의 밀도와 용질의 휘발성 사이의 경쟁적 관계에 기인한다고 알려져 있는데, 용매 밀도의 감소는 추출상의 용질분자가 용매분자와 작용할 확률을 감소시켜 용해도를 감소시킨다. 반면에 용질의 휘발성의 증가는 용질이 용매상으로부터 탈출하려는 경향을 증가시켜 용해도를 증가시킨다 [26]. 즉, 이번 연구결과를 보게 되면 25 MPa의 압력에서는 온도가 증가함에 따라 일정 압력에서 용매의 밀도가 급격하게 감소하여 용해도를 감소시키며, 30 MPa의 압력에서는 밀도에 미치는 압력의 영향이 적어지게 되는 반면에 용질의 휘발성의 증가로 용해도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 이전의 달맞이꽃유를 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 결과와 같이 [26], 초임계 이산화탄소의 온도가 증가함에 따라 붕장어 오일의 용해도에 대한 압력 의존성이 더 큰 것으로 나타났다.

3.2. 오일 추출 전 후 붕장어의 일반성분 분석

동결건조된 붕장어 시료와 초임계 이산화탄소 추출(55 °C, 30 MPa) 후 회수된 시료의 일반성분 변화는 Table 3과 같다. 초임계 이산화탄소 추출에 의해 붕장어의 오일이 제거됨에 따라 추출 후 시료의 오일 함량이 약 77% 제거되었다. 반면 단백질의 함량은 50.22 ± 0.48%에서 추출 후 77.53 ± 0.57%로 증가하였는데 이는 오일이 제거됨에 따라 상대적으로 단백질의 함량이 증가된 것으로 볼 수 있다.

3.3. 추출된 오일의 지방산 조성 분석

추출 조건에 따른 지방산의 조성은 Table 4에 나타내었다. 주요 지방산은 Mystric acid, Palmitic acid, Palmitoleic acid, Oleic acid, EPA, DHA 등으로 나타났고, 단일 불포화 지방산인 Oleic acid가 23.86 ~ 26.45%로 가장 높은 함량을 나타냈으며, 다음으로는 Palmitic acid로, 16.36 ~ 18.88%의 함량을 보여

포화지방산에 비해 불포화 지방산 함량이 높은 것을 확인할 수 있었다. DHA, EPA의 경우 추출 조건에 따라서 큰 차이를 보이지 않았으며 이러한 결과는 연어 및 참치 부산물로부터 유기용매 및 초임계 이산화탄소에 의해 얻어진 지방산 사이에 큰 차이가 없다는 이전 결과와 비슷하게 나타났다[20,27].

3.4. 추출된 오일의 산화 안정성 평가

산가는 유리지방산 함량의 척도로써, 유리지방산은 자동산화 반응을 촉진하여 품질을 저하시키는 원인이 된다[28]. 고도 불포화 지방산 함량이 높은 어유는 저장조건 및 지방산 조성에 따라 가수분해 되어 변질되는 속도가 빠르고 산화되어 열에 불안정하다[29]. 추출 조건에 따른 산가는 Table 5에 나타내었다. 실험결과, 유기용매로 추출한 오일에서 산가는 2.75 ± 0.07 mg KOH g⁻¹으로 30 MPa의 압력에서 추출한 오일과 비교하였을 때 유의한 차이는 없는 것으로 나타났으며(45, 55 °C에서 각 2.93 ± 0.29, 2.36 ± 0.32 mg KOH g⁻¹), 25 MPa에서 추출한 오일(45, 55 °C에서 각 4.92 ± 0.07, 5.86 ± 0.73 mg KOH g⁻¹)과는 유의한 차이를 나타내어 압력에 따라 오일의 산가에 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 추출 조건에 따라 이산화탄소에 녹는 glyceride와 유리지방산의 용해도에 차이가 있다는 것을 의미하며, 추출 조건을 변화시켜 오일의 산가를 선택적으로 조절할 수 있다[26]. 또한 오일의 산가는 오일 성분, 추출 절차, 샘플 준비 및 원료의 신선도 등 여러가지 요인에 따라 달라진다고 알려져 있다[30].

과산화물가는 과산화물 측정을 기본으로 하는 검사로써 지질 산화의 범위를 평가하는데 사용되는 가장 일반적인 시험으로 초기 산화도를 나타내는 지표로 이용된다[29]. 산화 생성물은 추후 분해되어 유리지방산, 알코올 및 알데히드와 같은 저분자 화합물을 생성한다[31]. 추출 조건에 따른 과산화물가는 Table 4에 나타내었다. 실험결과 유기용매로 추출한 오일에서 과산화물가는 2.40 ± 0.09 meq kg⁻¹로 산가에서와 마찬가지로 30 MPa의 압력에서 추출한 오일(45, 55 °C에서 각 2.64 ± 0.06, 2.38 ± 0.19 meq kg⁻¹)과는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 하지만 25 MPa에서 추출한 오일(45, 55 °C에서 각 2.92 ± 0.06, 3.45 ± 0.11 meq kg⁻¹)과는 유의한 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있어 초임계 이산화탄소의 압력 조건에 따른 오일의 산화를 방지하는 물질 또한 높은 압력에서 많이 추출됨을 유추할 수 있다.

유리지방산 값은 트리아실글리세롤(triacylglycerol)의 에스테르 결합의 가수분해에 의해 생성된 오일의 유리지방산 함량을 결정한다. 앞에서 설명한 산가 및 과산화물가의 값과 비슷하게 유기용매로 추출한 오일(1.57 ± 0.16%)과 30 MPa의 압력에서 추출한 오일(45, 55 °C에서 각 1.66 ± 0.02, 1.27 ± 0.15%)의 유리지방산 함량은 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으며, 25 MPa에서 추출한 오일(45, 55 °C에서 각 2.63 ± 0.16, 3.13 ± 0.15%)과 유의적인 차이를 나타내는 것으로 확인되었다. Bimbo (1998)에 따르면, 원유에 대한 유리지방산의 허용 한계는 1-7%인 것으로 나와있어, 각 조건별로 추출된 오일의 경우 모두 허용 한계 내에 있는 것으로 확인되

Table 4. Fatty acids composition *C. myriaster* oil obtained by SC-CO₂ extraction and organic solvent extraction

Fatty acids (%)	45 °C, 25 MPa	55 °C, 25 MPa	45 °C, 30 MPa	55 °C, 30 MPa	Hexane
Myristic acid (C14:0)	7.20	7.11	6.24	6.70	6.97
Pentadecanoic acid (C15:0)	0.48	0.48	0.45	0.47	0.38
Palmitic acid (C16:0)	17.92	17.54	17.66	18.88	16.36
Palmitoleic acid (C16:1)	7.97	7.86	7.44	8.00	6.39
cis-10-Heptadecanoic acid (C15:1)	0.29	0.3	0.29	0.31	0.28
Stearic acid (C18:0)	4.43	4.37	4.83	5.19	5.40
Oleic acid (C18:1n9c)	23.83	23.34	24.46	26.45	23.86
Arachidic acid (C20:0)	ND	ND	ND	ND	0.29
Linoleic acid (C18:2n6c)	0.81	0.81	0.85	0.98	0.79
cis-11- Eicosenoic acid (C20:1)	1.18	1.18	1.38	1.48	1.62
Linolenic acid (C18:3n3)	0.47	0.47	0.52	0.57	0.46
Henicosanoic acid (C21:0)	0.31	0.32	0.37	0.40	0.41
cis-11,14-Eicosadienoic acid (C20:2)	0.89	0.92	0.95	1.00	0.90
Tricosanoic acid (C23:0)	1.01	1.01	1.00	1.06	1.02
cis-13,16-docosadienoic acid (C22:2)	0.43	0.45	0.50	0.53	0.55
Eicosapentanoic acid (C20:5n3)	5.63	5.65	5.80	6.09	5.71
Nervonic acid (C24:1)	ND	ND	ND	0.30	0.50
Docosahexanoic acid (C22:6n3)	5.25	5.42	6.25	6.48	7.27
Σω-3 PUFAs	11.35	11.54	12.57	13.14	13.44
Σω-6 PUFAs	0.81	0.81	0.85	0.98	0.79
ΣSFAs	31.35	30.83	30.55	32.70	30.83
ΣUFAs	76.75	46.40	48.44	52.19	48.33

• Values are expressed as mean ± SD.

• Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) according to Duncan's multiple range test.

• ND: Not detected

• Σω-3 PUFAs: Total omega-3 polyunsaturated fatty acids.

• Σω-6 PUFAs: Total omega-6 polyunsaturated fatty acids.

• SFAs: Saturated fatty acids

• UFAs: Unsaturated fatty acids

Table 5. Comparison of oil oxidation values *C. myriaster* oil obtained by SC-CO₂ extraction and organic solvent extraction

Condition	Acid value (mg koh g ⁻¹)	Peroxide value (meq kg ⁻¹)	Free fatty acid (%)
45 °C 25 Mpa	4.92 ± 0.07 ^b	2.92 ± 0.06 ^b	2.63 ± 0.16 ^b
55 °C 25 Mpa	5.86 ± 0.73 ^a	3.45 ± 0.11 ^a	3.13 ± 0.15 ^a
45 °C 30 Mpa	2.93 ± 0.29 ^c	2.64 ± 0.06 ^c	1.66 ± 0.02 ^c
55 °C 30 Mpa	2.36 ± 0.32 ^c	2.38 ± 0.19 ^d	1.27 ± 0.15 ^d
Hexane	2.75 ± 0.07 ^c	2.40 ± 0.09 ^d	1.57 ± 0.16 ^{cd}

• Values are expressed as mean ± SD.

• Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) according to Duncan's multiple range test.

었다[32].

3.5. 추출된 오일의 색도 비교

일반 어유 및 기타 식용유의 경우 아스타잔틴과 같이 특정한 성분이 함유되어 있는 경우가 아닌 이상 소비자는 밝은 색의 오일을 선호하며 이는 소비자의 제품의 구매에 있어서 가장 먼저 고려되는 사항 중 하나이다[33]. 추출 조건에 따른 봉장어 오일의 색도를 측정된 결과는 Table 6에 나타내었다. 명도 L값은 유기용매를 통해 추출된 오일의 경우 35.24 ±

0.31로 측정되었으며, 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 오일은 41.58 ± 0.36에서 48.25 ± 0.38의 범위로 측정되어 유기용매를 이용하여 추출된 오일보다 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 오일이 더 밝은 것으로 나타났으며, 일반적으로도 초임계 이산화탄소 추출로 얻어진 오일의 색상은 더 밝은 것으로 알려져 있다[34-35]. 적색도 a값은 유기용매로 추출한 오일의 경우 9.20 ± 0.02로 상대적으로 가장 붉은색을 나타냄을 알 수 있었다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 오일의 경우는 압력보다는 온도에 의존하여 다른 a값을

Table 6. Color properties *C. myriaster* oil obtained by SC-CO₂ extraction and organic solvent extraction

Conditions	L*	a*	b*
Raw material	70.02 ± 0.17 ^a	3.59 ± 0.63 ^b	15.20 ± 0.16 ^d
45 °C 25 MPa	41.58 ± 0.36 ^d	1.30 ± 0.16 ^c	25.52 ± 0.20 ^a
55 °C 25 MPa	44.98 ± 0.12 ^c	-5.76 ± 0.26 ^e	23.37 ± 0.23 ^b
45 °C 30 MPa	45.19 ± 0.51 ^c	1.00 ± 0.09 ^c	25.61 ± 0.18 ^a
55 °C 30 MPa	48.25 ± 0.38 ^c	-3.22 ± 0.29 ^d	22.91 ± 0.53 ^b
Hexane	35.24 ± 0.31 ^d	9.20 ± 0.02 ^a	18.79 ± 0.29 ^c

• Values are expressed as mean ± SD.

• Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$) according to Duncan's multiple range test.

나타내는 것을 알 수 있었다. 황색도 b값의 경우도 적색도와 비슷하게 압력보다는 온도에 따라 유의적인 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었으며 45 °C에서 추출한 오일이 유기용매를 사용하여 추출한 오일보다 상대적으로 노란색을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 추출된 오일을 제품화하기 위하여서는 정제과정이 필수인데, 오일의 색상과 밝기 등은 정제 비용을 결정함에 있어서 중요한 역할을 한다[36]. 어두운 색상의 오일은 소비자에게 판매하기 위해 높은 비용의 가공이 필요하므로 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 오일이 유기용매를 통해 추출된 오일보다 더 밝은 값을 나타내는 것으로 보아 추후 정제과정에 있어서 드는 비용에 있어서 초임계 이산화탄소를 통해 추출된 오일이 이점을 가질 것으로 여겨진다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 수산물의 공급원인 붕장어(*Conger myriaster*)에 초임계 이산화탄소의 다양한 조건(온도 45, 55 °C, 압력 25, 30 MPa) 및 유기용매(헥산)를 이용하여 추출을 수행하였다. 그 결과 초임계 이산화탄소의 경우는 55 °C, 30 MPa에서 37.73 ± 0.14%로 가장 높은 수율을 나타냈으며 유기용매의 경우 35.84 ± 1.31%의 수율을 확인하였다. 추출된 오일의 지방산 조성을 확인한 결과 초임계 이산화탄소 및 유기용매 추출 오일 간 지방산 조성의 큰 차이는 없었으나 불포화 지방산의 함량이 풍부한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 추출 오일의 산화 안정성을 산가, 과산화물가, 유리지방산을 통해 비교하였을 때 25 MPa에서 추출한 오일보다 30 MPa에서 추출한 오일이 전반적으로 뛰어난 산화 안정성을 보이는 것을 확인하였다. 이를 통해 추출 조건을 변화시키면 오일의 산화 안정성을 선택적으로 조절할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 초임계 이산화탄소를 이용하면 소비자의 기호도가 높은 붕장어 오일을 회수할 수 있으며, 기존의 재래식 유기용매법으로 야기되는 공정의 어려움, 제품품질 저하, 유기용매에 의한 환경오염 등을 보완할 수 있는 청정기술로써 효과적인 공정으로 이용될 수 있다.

감사

“이 논문은 2019년 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(미래수산식품 연구센터)”.

References

1. Lee, E., Kim, S., and Cho, G., “Nutritional Component and Health in the Fishery Resources of the Coastal and Offshore Waters in Korea” (1977).
2. Kim, Y., Myoung, J., Kim, Y., Han, K., Kang, C., Kim, J., and Ryu, J., *The marine fishes of Korea*. Hangeul, Pusan. Vol. 222. 2001.
3. Choi, J.-H., Rhim, C.-H., Bae, T.-J., Byun, D.-S., and Yoon, T.-H., “Comparison of Lipid Components among Wild and Cultured Eel (*Anguilla japonica*), and Conger Eel (*Astroconger myriaster*)”. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **18**: 439-446 (1985).
4. Ryu, K.-Y., Shim, S.-L., Kim, W., Jung, M.-S., Hwang, I.-M., Kim, J.-H., Hong, C.-H., Jung, C.-H., and Kim, K.-S., “Analysis of the Seasonal Change of the Proximate Composition and Taste Components in the Conger Eels (*Conger myriaster*)”. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **38**(8): 1069-1075 (2009).
5. Kim, J.-S., Oh, K.-S., and Lee, J.-S., “Comparison of Food Component between Conger Eel (*Conger myriaster*) and Sea Eel (*Muraenesox cinereus*) as a Sliced Raw Fish Meat”. *Kor. J. Fish Aquat. Sci.*, **34**(6): 678-684 (2001).
6. Ranathunga, S., Rajapakse, N., and Kim, S.-K., “Purification and Characterization of Antioxidative Peptide Derived from Muscle of Conger Eel (*Conger myriaster*)”. *Eur. Res. Technol.*, **222**(3-4): 310-315 (2006).
7. Heu, M.-S., Lee, T.-S., Kim, H.-S., Jee, S.-J., Lee, J.-H., Kim, H.-J., Yoon, M.-S., Park, S.-H., and Kim, J.-S., “Food Component Characteristics of Tang from Conger Eel by-products”. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **37**(4): 477-484 (2008).
8. Kang, S.-T., Kong, C.-S., Cha, Y.-J., Kim, J.-T., and Oh, K.-S., “Processing of Enzymatic Hydrolysates from Conger Eel Scrap”. *Kor. J. Fish Aquat. Sci.*, **35**(3): 259-264 (2002).
9. Kim, H.-Y., and Lim, Y.-i., “Studies on Quality Changes of Ready-Prepared Conger Eel Products Adding Ginseng and Pine Mushroom during Storage and Sterilization”. *Korean J. Food Cook Sci.*, **19**(3): 396 (2003).
10. Yoo, B.-S., Lee, H.-J., Ko, S.-R., Yang, D.-C., and Byun, S.-Y., “Studies on the Extraction of Polyacetylene from Korean

- Ginseng using Supercritical Carbon Dioxide”. *Korea T. Biotechnol. Bioeng.*, **15**(1): 80-83 (2000).
11. Joung, S.-N., Kim, S.-Y., and Yoo, K.-P., “Ultra Dry-Cleaning Technology using Supercritical Carbon Dioxide”. *Clean Technol.*, **7**(1): 13-25 (2001).
 12. Turner, C., King, J. W., and Mathiasson, L., “Supercritical Fluid Extraction and Chromatography for Fat-Soluble Vitamin Analysis”. *J. Chromatogr. A.*, **936**(1-2): 215-237 (2001).
 13. Chun, B.-S., “Extraction and Fractionation of Lipids from Squid Internal Organs using Supercritical Carbon Dioxide with Entrainer” Published: Institut National Polytechnique
 14. Kang, K.-Y., Ahn, D.-H., Wikinson, G. T., and Chun, B.-S., “Extraction of Lipids and Cholesterol from Squid oil with Supercritical Carbon Dioxide”. *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(3): 399-405 (2005).
 15. Timón, M., Ventanas, J., Martin, L., Tejada, J., and Garcia, C., “Volatile Compounds in Supercritical Carbon Dioxide Extracts of Iberian Ham”. *J. Agr. Food Chem.*, **46**(12): 5143-5150 (1998).
 16. Taylor, D. L., and Larick, D. K., “Investigations into the Effect of Supercritical Carbon Dioxide Extraction on the Fatty Acid and Volatile Profiles of Cooked Chicken”. *J. Agr. Food Chem.*, **43**(9): 2369-2374 (1995).
 17. Kim, H.-S., Lee, S.-Y., Kim, B.-Y., Lee, E.-K., Ryu, J.-H., and Lim, G.-B., “Effects of Modifiers on the Supercritical CO₂ Extraction of Glycyrrhizin from Licorice and the Morphology of Licorice Tissue after Extraction”. *Biotechnol. Bioproc. E.*, **9**(6): 447-453 (2004).
 18. Woolfenden, E. A., and McClenny, W. A., “Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Active Sampling onto Sorbent Tubes”. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Compendium Method TO-17*: (1999)
 19. Bligh, E. G., and Dyer, W. J., “A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification”. *Can. J. Biochem. Phys.*, **37**(8): 911-917 (1959).
 20. Haq, M., Getachew, A. T., Saravana, P. S., Cho, Y.-J., Park, S.-K., Kim, M.-J., and Chun, B.-S., “Effects of Process Parameters on EPA and DHA Concentrate Production from Atlantic Salmon by-product Oil: Optimization and Characterization”. *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(8): 2255-2264 (2017).
 21. William, H., *Official methods of analysis of rnational*. AOAC official method. 2000.
 22. AOCS, “AOCS official method Ce 2-66: Preparation of methyl esters of fatty acids”. *Official methods and recommended practices of the AOCS* (2017).
 23. AOCS, “Official method Cd 3d-63: acid value” (1999).
 24. Firestone, D., “AOCS Official Method Cd 8-53: Peroxide Value-Acetic Acid-Chloroform Method”. *AOCS Cd*: 8-53 (2009).
 25. Society, A. O. C., *AOCS Official Method*. AOCS official method. 2009: AOCS.
 26. Lee, B. C., Kim, J. D., Hwang, K. Y., and Lee, Y. Y., “Extraction Characteristics of Evening Primrose Oil with Supercritical Carbon Dioxide”. *Korean Chem. Eng. Res.*, **27**(4): 522-530 (1989).
 27. Ferdosh, S., Sarker, Z. I., Norulaini, N., Oliveira, A., Yunus, K., Chowdury, A. J., Akanda, J., and Omar, M., “Quality of Tuna Fish Oils Extracted from Processing the By-Products of Three Species of Neritic Tuna Using Supercritical Carbon Dioxide”. *J. Food Process. Pres.*, **39**(4): 432-441 (2015).
 28. Cho, H.-S., and Park, B.-H., “Effect of Onion and Garlic Juice on the Lipid Oxidation and Quality Characteristics during the Storage of Conger Eel (*Astroconger myriaster*)”. *Korean J. Soc. Food Sci.*, **16**(2): 135-142 (2000).
 29. Lee, S.-M., Yun, J.-H., and Chun, B.-S., “Fatty Acid Composition and Oxidative Properties of Anchovy Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide”. *Clean Technol.*, **17**(3): 266-272 (2011).
 30. Wrolstad, R. E., Acree, T. E., Decker, E. A., Penner, M. H., Reid, D. S., Schwartz, S. J., Shoemaker, C. F., Smith, D. M., and Sporns, P., *volume 1: Water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates*. Handbook of food analytical chemistry. 2005: John Wiley & Sons.
 31. Boran, G., Karaçam, H., and Boran, M., “Changes in the Quality of Fish Oils due to Storage Temperature and Time”. *Food Chem.*, **98**(4): 693-698 (2006).
 32. Bimbo, A. P., “Guidelines for characterizing food-grade fish oils”. *Inform.*, **9**(5) (1998).
 33. Ohgami, K., Shiratori, K., Kotake, S., Nishida, T., Mizuki, N., Yazawa, K., and Ohno, S., “Effects of Astaxanthin on Lipopolysaccharide-Induced Inflammation in vitro and in vivo”. *Invest. Opth. Vis. Sci.*, **44**(6): 2694-2701 (2003).
 34. Stahl, E., Schuetz, E., and Mangold, H. K., “Extraction of Seed Oils with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide”. *J. Agr. Food Chem.*, **28**(6): 1153-1157 (1980).
 35. Friedrich, J. P., and List, G. R., “Characterization of Soybean Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Hexane”. *J. Agr. Food Chem.*, **30**(1): 192-193 (1982).
 36. Noriega-Rodriguez, J., Ortega-Garcia, J., Angulo-Guerrero, O., García, H., Medina-Juarez, L., and Gamez-Meza, N., “Oil Production from Sardine (*Sardinops sagax caerulea*)”. *CYTA-J. Food*, **7**(3): 173-179 (2009).