(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0140655
(43) 공개일자 2022년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/54 (2006.01) *A23L 33/115* (2016.01)
A61K 31/22 (2006.01) *C07C 67/56* (2006.01)
C07C 69/533 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 67/54 (2013.01)
A23L 33/115 (2016.08)
(21) 출원번호 10-2022-7034817(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년05월14일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2022-7010218
원출원일자(국제) 2013년05월14일
심사청구일자 2022년04월27일
(85) 번역문제출일자 2022년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/063425
(87) 국제공개번호 WO 2013/172346
국제공개일자 2013년11월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-110809 2012년05월14일 일본(JP)

(71) 출원인
닛폰 스이산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시심바시 1쵸메3반1고
(72) 발명자
도이사키, 노부시게
일본 도쿄도 하치오지시 나나쿠니 1쵸메 32-3 닛폰 스이산 가부시키가이샤 쥬오겡큐쇼 나이
하타, 가즈히코
일본 이바라키켕 가미스시 히가시후카시바 18-2 닛폰 스이산 가부시키가이샤 화인케미카루소고고죠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **환경 오염 물질을 저감시킨 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산 에틸에스테르 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지를 원료유로 하여 제조되고, 환경 오염 물질의 함유량이 저감된, 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르로서, 함유되는 다이옥신류 중, 폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD) 및 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 의 함유량이 0.05 pg-TEQ/g 미만, 코플레이너 PCB (Co-PCB) 가 0.03 pg-TEQ/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르 및 그 제조 방법으로서, 원료유로부터, 박막 증류에 의해 유리 지방산 및 환경 오염 물질을 제거하고, 얻어진 유지를 에틸에스테르화하고, 정류 및 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제를 실시하는 방법.

(52) CPC특허분류
A61K 31/22 (2013.01)
C07C 67/56 (2013.01)
C07C 69/533 (2013.01)
(72) 발명자
도키와, 신지
일본 이바라키켄 가미스시 히가시후카시바 18-2 닛폰 스이산 가부시키가이샤 화인케미카루소고고죠 나이
마츠시마, 가즈노리
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2쵸메 6방 2고 닛폰 스이산 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지를 원료유로 하여 제조되고, 환경 오염 물질의 함유량이 저감된, 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르로서, 함유되는 다이옥신류 중, 폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD) 및 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 의 함유량이 0.05 pg-TEQ/g 미만, 코플레이너 PCB (Co-PCB) 가 0.03 pg-TEQ/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로, 함유되는 브롬화 난연제의 함유량이 BDE-47 의 양이 0.18 ng/g 미만, BDE-100 의 양이 0.03 ng/g 미만, BDE-49 의 양이 0.05 ng/g 미만, 또는 BDE-99 의 양이 0.05 ng/g 미만으로 저감되어 있는 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 3

제1항에 있어서,

지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 4

제1항에 있어서,

고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지가 어유, 크릴유, 해양 포유류유 또는 미생물유인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 5

제1항에 있어서,

고도 불포화 지방산이 에이코사펜타엔산, 도코사헥사엔산, 도코사펜타엔산, 디호모-γ-리놀렌산, 아라키돈산 중 어느 것, 또는 이들의 조합인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 유효 성분으로서 함유하는 환경 오염 물질이 저감된 제품으로서,

상기 환경 오염 물질이 저감된 제품은 의약품, 서플리먼트 또는 식품인, 환경 오염 물질이 저감된 제품.

청구항 7

a) 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 원료유로부터, 박막 증류에 의해 유리 지방산 및 환경 오염 물질을 제거하고,

b) 얻어진 고도 불포화 지방산 함유 유지를 가수분해 또는 에틸에스테르화하고,

c) 정류 및 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써,

폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD), 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 및 코플레이너 PCB (Co-PCB) 의 함유량을 저감시킨 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

추가로, 브롬화 난연제의 함유량도 저하시키는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르의 지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 원료유가 어유, 크릴유, 해양 포유류유 또는 미생물유인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 박막 증류가 200-270℃, 220-260℃, 또는 220-250℃의 온도에서 실행되는 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 박막 증류가 5 Pa 이하, 2 Pa, 또는 1 Pa 이하의 압력에서 실행되는 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 박막 증류가 유속 20-200 (kg/h)/㎡, 또는 25-120 (kg/h)/㎡로 실행되는 방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 박막 증류가 분자 증류 또는 단행정 증류인 방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

정류가 3 탑 이상의 증류탑에 의해 실시하는 것인 방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

칼럼 크로마토그래피에 의한 정제가 역상분배계의 칼럼 크로마토그래피를 사용하는 것인 방법.

청구항 17

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 다이옥신류의 함유량이 0.07 pg-TEQ/g 미만, 또는 0.05 pg-TEQ/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 18

제17항에 있어서,

추가로, 함유되는 브롬화 난연제의 함유량이 BDE-47 의 양이 0.18 ng/g 미만, BDE-100 의 양이 0.03 ng/g 미만, BDE-49 의 양이 0.05 ng/g 미만, 또는 BDE-99 의 양이 0.05 ng/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 19

제17항에 있어서,

지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

청구항 20

제17항의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 함유하는 환경 오염 물질이 저감된 제품으로서,

상기 환경 오염 물질이 저감된 제품은 의약품, 서플리먼트, 또는 식품인, 환경 오염 물질이 저감된 제품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고도 불포화 지방산을 함유하는 유지를 원료로 하여 제조하는 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산 에틸에스테르의 제조에 있어서, 유지에 함유되는 환경 오염 물질, 특히 다이옥신류, 브롬화 난연제 등의 양을 저감시키기 위한 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그 방법에 따라 조제된 유지를 원료로 하는 식품, 서플리먼트, 의약품, 화장품 및 사료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다이옥신류로 대표되는 환경 오염 물질은, 오늘날 지구상의 거의 어디에서나 발견된다. 또, 오염된 해역에 생식하는 어류에도 영향이 있는 것이 알려져 있다. 미량이면 건강에 직접 영향은 없다고 생각되지만, 그래도 식품이나 사료로서 인간이 섭취하는 성분에 함유되는 환경 오염 물질의 양은 적은 것이 바람직하다.

[0003] 해산물유, 예를 들어 어유 중에는 EPA (에이코사펜타엔산, C 20 : 5, n-3, 전체-시스-5,8,11,14,17-에이코사펜타엔산) 및 DHA (도코사헥사엔산, C 22 : 6, n-3, 전체-시스-4,7,10,13,16,19-도코사헥사엔산) 등의 고도 불포화 지방산이 함유되어 있다. EPA, DHA 는 여러 가지 생리 기능이 알려져 있으며, 의약품, 건강 식품, 식품, 사료 등의 성분으로서 이용되고 있다. 해산물유 중의 EPA 및/또는 DHA 를 이용하기 위하여, 여러 가지 정제 공정이 실시된다.

[0004] 비특허문헌 1 에는, 분자 증류에 의해 어유로부터 살충제 DDT 및 그 대사물을 제거하는 것이 기재되어 있다. 비특허문헌 2 에는, 진공 스트리핑 또는 박막 증류를 사용하여, 지방 또는 오일로부터 염소화탄화수소 및 유리 지방산을 제거할 수 있다는 것이 기재되어 있다. 비특허문헌 3 에는, 오일 조성물로부터 유리 지방산 등의 바람직하지 않은 물질을 제거하기 위하여 물리적 정제 및 분자 증류를 사용하는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 1, 비특허문헌 4 에는, 유지 중의 환경 오염 물질을 저감시키기 위한 방법으로서 : 휘발성 작업 유체를 그 혼합물에 첨가하는 과정, 및 그 혼합물이 첨가된 그 휘발성 작업 유체와 함께 적어도 1 회의 스트리핑 처리 과정에 제공되는 과정을 포함하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 비특허문헌 5 에는, 어유를 고온에서 탈취하면 고도 불포화 지방산이 열분해되는 것이 기재되어 있다.

[0007] 비특허문헌 6 에는, 단행정 증류 방식으로 어유로부터 다이옥신이나 유리 지방산, 콜레스테롤을 제거하여, 에틸에스테르의 원료로 하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3905538호 (WO2004/007654)

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) K. Julshamn, L. Karlsen and O.R. Braekkan, Removal of DDT and itsmetabolites from

fish oils by molecular distillation, Fiskeridirektoratetsskrifter ; Serie teknologiske undersokelser, Vol. 5 No. 15 (1973)

(비특허문헌 0002) Anthony P. Bimbo : Guidelines for characterization of food-grade fishoil. INFORM 9 (5), 473-483 (1998)

(비특허문헌 0003) Jiri Cmolik, Jan Pokorny : Physical refining of edible oils, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 (7), 472-486 (2000)

(비특허문헌 0004) Harald Breivik, Olav Thorstad : Removal of organic environmentalpollutants from fish oil by short-Path distillation, Lipid Technology, 17 (3), 55-58 (2005)

(비특허문헌 0005) Veronique Fournier, et al. ; Thermal degradation of long-chainpolyunsaturated fatty acids during deodorization of fish oil., Eur. J. LipidSci. Technol., 108, 33-42 (2006)

(비특허문헌 0006) 유지, 62(11), 38-39, 2009

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지로부터 에틸에스테르를 제조할 때, 유지에 함유되는 환경 오염 물질, 특히 다이옥신류 및 브롬화 난연제를 저감시키는 방법 및 다이옥신류 및 브롬화 난연제의 함유량이 적은 에틸에스테르를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 산화, 이성화 등 변성되기 쉬운 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지의 정제에 있어서, 분자 증류 또는 단행정 증류를 일정한 조건으로 실시함으로써, 고도 불포화 지방산의 변성을 억제하면서, 환경 오염 물질을 매우 저농도로 저감시킬 수 있는 것을 알아내어 완성시킨 것이다. 이 방법에 의해, 유지 중의 환경 오염 물질량을, 다이옥신류의 총 함유량을 독성 등량 0.2 pg-TEQ/g 미만으로 저감시킬 수 있다. 나아가 그것을 원료로 하여, 에틸에스테르를 얻는다. 이 에틸에스테르를 증류 및 칼럼 크로마토그래피 처리함으로써, 에틸에스테르 중의 다이옥신류를 더욱 저하시킬 수 있다.

[0012] 본 발명은, 하기의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르 및 그 제조 방법, 및 그것들을 함유하는 사료, 식품, 의약품 등을 요지로 한다.

[0013] (1) 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지를 원료유로 하여 제조되고, 환경 오염 물질의 함유량이 저감된, 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르로서, 함유되는 다이옥신류 중, 폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD) 및 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 의 함유량이 0.05 pg-TEQ/g 미만, 코플레이너 PCB (Co-PCB) 가 0.03 pg-TEQ/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0014] (2) 추가로, 함유되는 브롬화 난연제의 함유량이 BDE-47 의 양이 0.18 ng/g 미만, BDE-100 의 양이 0.03 ng/g 미만, BDE-49 의 양이 0.05 ng/g 미만, 또는 BDE-99 의 양이 0.05 ng/g 미만으로 저감되어 있는 (1) 의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0015] (3) 지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 (1) 또는 (2) 의 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0016] (4) 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지가 어유, 크릴유, 해양 포유류유 또는 미생물유인 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0017] (5) 고도 불포화 지방산이 에이코사펜타엔산, 도코사헥사엔산, 도코사펜타엔산, 디호모-ɣ-리놀렌산, 아라키돈산 중 어느 것, 또는 이들의 조합인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0018] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 유효 성분으로서 함유하는 의약품, 서플리먼트 또는 식품.

[0019] (7) a) 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 원료유로부터, 박막 증류에 의해 유리 지방산 및 환경 오염 물질을 제거하고,

[0020] b) 얻어진 고도 불포화 지방산 함유 유지를 가수분해 또는 에틸에스테르화하고,

[0021] c) 정류 및 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써,

[0022] 폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD), 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 및 코플레이너 PCB (Co-PCB) 의 함유량을 저감시킨 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 제조하는 방법.

[0023] (8) 추가로, 브롬화 난연제의 함유량도 저하시키는 (7) 의 방법.

[0024] (9) 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르의 지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 (7) 또는 (8) 의 방법.

[0025] (10) 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 원료유가 어유, 크릴유, 해양 포유류유 또는 미생물유인 (7) 내지 (9) 중 어느 하나의 방법.

[0026] (11) 상기 박막 증류가 200 ~ 270 ℃, 220 ~ 260 ℃, 또는 220 ~ 250 ℃ 의 온도에서 실행되는 (7) 내지 (10) 중 어느 하나의 방법.

[0027] (12) 상기 박막 증류가 5 Pa 이하, 2 Pa 이하, 또는 1 Pa 이하의 압력에서 실행되는 (7) 내지 (11) 중 어느 하나의 방법.

[0028] (13) 상기 박막 증류가 유속 20 ~ 200 (kg/h)/㎡, 또는 25 ~ 120 (kg/h)/㎡ 로 실행되는 (7) 내지 (12) 중 어느 하나의 방법.

[0029] (14) 상기 박막 증류가 분자 증류 또는 단행정 증류인 (7) 내지 (13) 중 어느 하나의 방법.

[0030] (15) 정류가 3 탑 이상의 증류탑에 의해 실시하는 것인 (7) 내지 (14) 중 어느 하나의 방법.

[0031] (16) 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제가 역상분배계의 칼럼 크로마토그래피를 사용하는 것인 (7) 내지 (15) 중 어느 하나의 방법.

[0032] (17) (7) 내지 (16) 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된, 다이옥신류의 함유량이 0.07 pg-TEQ/g, 또는 0.05 pg-TEQ/g 미만인 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0033] (18) 추가로, 함유되는 브롬화 난연제의 함유량이, BDE-47 의 양이 0.18 ng/g 미만, BDE-100 의 양이 0.03 ng/g 미만, BDE-49 의 양이 0.05 ng/g 미만, 또는 BDE-99 의 양이 0.05 ng/g 미만으로 저감되어 있는 (17) 의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0034] (19) 지방산 중에서 차지하는 고도 불포화 지방산의 농도가 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상, 또는 96 면적% 이상인 (17) 또는 (18) 의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르.

[0035] (20) (17) 내지 (19) 중 어느 하나의 고도 불포화 지방산 또는 고도 불포화 지방산의 에틸에스테르를 함유하는 의약품, 서플리먼트, 또는 식품.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 방법은 고온, 고진공, 단시간의 증류에 의해 지방산 중의 고도 불포화 지방산 함유율에 영향을 미치지 않고, 어유 등에 함유되는 환경 오염 물질, 특히 다이옥신류를 매우 낮은 레벨로 저하시킬 수 있기 때문에, 다이옥신류에 의한 오염에 대해서 걱정할 필요가 없는 어유 등을 원료로 하는 사료, 식품, 서플리먼트, 의약품 등의 각종 제품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0038] 본 발명에 있어서, 고도 불포화 지방산이란, 탄소수 18 이상, 2 중 결합수 3 이상의 지방산이고, 보다 바람직하게는 탄소수 20 이상, 2 중 결합수 3 이상 또는 4 이상의 지방산, 특히 바람직하게는 탄소수 20 이상, 2 중 결

합수 5 이상의 지방산이다. 구체적으로는 α-리놀렌산 (18 : 3, n-3), ɣ-리놀렌산 (18 : 3, n-6), 디호모-ɣ-리놀렌산 (20 : 3, n-6), 아라키돈산 (20 : 4, n-6), 에이코사펜타엔산 (20 : 5, n-3), 도코사펜타엔산 (22 : 5, n-6), 도코사헥사엔산 (22 : 6, n-3) 등이 예시된다.

[0039] 이들은 어느 종류의 미생물유, 식물유나 해산 동물유 등에 많이 함유되는 것이 알려져 있다. 구체적으로는, 정어리유, 다랑어유, 가다랑어유, 맨헤이든유, 대구간유, 청어유, 빙어유, 및 연어유 등의 어유나 크릴 등의 갑각류의 해산 동물유, 들깨, 아마, 대두, 유채 등의 식물유, 모르티에렐라 (Mortierella) 속, 페니실륨 (Penicillium) 속, 아스페르길루스 (Aspergillus) 속, 로도토룰라 (Rhodotorula) 속, 푸사륨 (Fusarium) 속에 속하는 미생물이 산생하는 유지 등이 예시된다.

[0040] 본 발명의 방법은, 특히 다이옥신류에 의한 오염이 우려되는 해산물에서 유래된 유지, 예를 들어, 어유, 크릴유, 또는 해양 포유류유에 적합하다.

[0041] 본 명세서에 있어서 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지란 트리글리세리드, 또는 인 지질을 의미한다.

[0042] 이들 유지를 본 발명의 원료유로서 사용하는 경우, 분자 증류 또는 단행정 증류에 제공하기 전에, 전처리를 하여도 된다. 이와 같은 전처리로는, 탈검 공정, 활성 백토나 활성탄을 사용한 탈색 공정, 수세 공정 등이 예시된다.

[0043] 본 발명에 있어서, 환경 오염 물질이란, 폴리염소화비페닐 (PCB), DDT, 폴리염소화트리페닐 (PCT), 디벤조-다이옥신 (PCDD) 및 디벤조-푸란 (PCDF), 클로로페놀 및 헥사클로로시클로헥산 (HCH), 톡사펜, 다이옥신, 브롬화 난연제, 폴리 방향족 탄화수소 (PAH), 유기 주석 화합물 (예를 들어 트리부틸주석, 트리페닐주석), 유기 수은 화합물 (예를 들어 메틸수은) 등을 포함한다. 이들이 제거된 정도의 기준으로는, 제거하기 어렵고, 어디에라도 존재하는 대표적인 것으로서, 다이옥신류의 합계량을 독성 등량 (pg-TEQ/g) 의 단위로 표시하였다.

[0044] 본 발명에 있어서 다이옥신류란, 표 1 에 나타낸, 폴리염화디벤조파라다이옥신 (PCDD), 폴리염화디벤조푸란 (PCDF) 및 코플레이너 PCB (Co-PCB) 의 합계를 의미하며, 각 성분의 함유량을 측정하고, 각각의 실측값에 독성 등가 계수를 곱하여 합계하여 산출한 독성 등량 (pg-TEQ/g) 으로 나타냈다.

[0045] 또, 브롬화 난연제에 대해서도 측정하였다. 브롬화 난연제란, 표 9 에 나타내는 바와 같은 화합물의 총칭이다. 환경 중의 다이옥신류의 오염이 저하되기 시작하고 있는 것에 대하여, 브롬화 난연제에 대해서는 아직 증가 경향이 보이고 있어, 주목해야 할 물질이다. 어유 중에 비교적 많이 함유되는 BDE-100, BDE-49, BDE-99, BDE-47 등을 지표로 할 수 있다.

표 1

표-1 분석 대상 항목

		염소수	분석 대상 항목	약호
PCDD		4	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin	2,3,7,8-TeCDD
			Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins 총합	TeCDDs
		5	1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-*p*-dioxin	1,2,3,7,8-PeCDD
			Pentachlorodibenzo-*p*-dioxins 총합	PeCDDs
		6	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin	1,2,3,4,7,8-HxCDD
			1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin	1,2,3,6,7,8-HxCDD
			1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-*p*-dioxin	1,2,3,7,8,9-HxCDD
			Hexachlorodibenzo-*p*-dioxins 총합	HxCDDs
		7	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-*p*-dioxin	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
			Heptachlorodibenzo-*p*-dioxins 총합	HpCDDs
		8	Octachlorodibenzo-*p*-dioxin	OCDD
PCDF		4	2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran	2,3,7,8-TeCDF
			Tetrachlorodibenzofurans 총합	TeCDFs
		5	1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8-PeCDF
			2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran	2,3,4,7,8-PeCDF
			Pentachlorodibenzofurans 총합	PeCDFs
		6	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-HxCDF
			1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,6,7,8-HxCDF
			1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8,9-HxCDF
			2,3,4,6,7,8-hexachlorodibenzofuran	2,3,4,6,7,8-HxCDF
			Hexachlorodibenzofurans 총합	HxCDFs
		7	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
			1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
			Heptachlorodibenzofurans 총합	HpCDFs
		8	Octachlorodibenzofuran	OCDF
Co-PCB	논오르토체	4	3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl	3,4,4',5-TeCB(#81)
			3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	3,3',4,4'-TeCB(#77)
		5	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	3,3',4,4',5-PeCB(#126)
		6	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)
	모노오르토체	5	2',3,4,4',5-pentachlorobiphenyl	2',3,4,4',5-PeCB(#123)
			2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	2,3',4,4',5-PeCB(#118)
			2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)
			2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl	2,3,4,4',5-PeCB(#114)
		6	2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)
			2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)
			2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)
		7	2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)

[0046]

[0047] 본 발명에 있어서, 다이옥신류의 제거는 박막 증류에 의해 실시한다. 박막 증류 중에서도 분자 증류(Molecular Distillation) 또는 단행정 증류 (SPD : Short Path Distillation) 가 바람직하다. 박막 증류 중, 고진공 (< 0.1 Pa) 하의 일정 압력에 있어서 가열면으로부터 증발된 베이퍼 분자의 평균 자유 행정보다 짧은 거리 내에 응축기를 배치시켜 실시되는 증류를 분자 증류라고 부른다. 분자 증류의 증류 능력을 높이기 위하여 개발되었던 것이 단행정 증류이다. 단행정 증류는, 0.1 Pa 보다 높은 중진공 영역의 압력에서 실시되고, 응축기도 증발 분자의 평균 자유 행정과 등거리 전후에 배치되기 때문에, 분자 증류와 비교하여 증류 능력이 현격히 개선되어 실용적인 방법이다.

[0048] 분자 증류 또는 단행정 증류는, 피증류물이 고온에 노출되는 시간이 매우 짧기 때문에, 열에 약한 EPA, DHA 등을 함유하는 트리글리세리드로부터 불필요 성분을 제거하는 데에 적합하다.

[0049] 본 발명의 분자 증류 또는 단행정 증류는, 200 ~ 270 ℃, 바람직하게는 220 ~ 260 ℃, 특히 바람직하게는 220 ~ 250 ℃ 의 온도에서 실행된다. 또, 압력은 5 Pa, 바람직하게는 2 Pa, 더욱 바람직하게는 1 Pa 보다 낮은 압력에서 실행된다. 또, 유속은 20 ~ 200 (kg/h)/㎡, 바람직하게는 25 ~ 120 (kg/h)/㎡ 로 실행되는 박막법으로 실시한다. 유량은 지나치게 적으면 생산성이 저하되기 때문에, 다이옥신류가 제거되는 것을 확인하

면서, 제거할 수 있는 범위에서 최대량을 흘리는 것이 바람직하다. 이와 같은 조건으로 증류를 실시하면, 온도에 약한 고도 불포화 지방산이지만, 거의 품질의 열화를 발생시키지 않는다.

[0050] 이와 같은 조건으로 증류함으로써, 다이옥신류 중, PCDD 및 PCDF 는 측정 한계 미만, 즉 실질적으로 0 으로 할 수 있었다. 여기서 0 이란 예를 들어, 표 6 검출 한계의 수치로부터 계산하면 0.043 pg-TEQ/g 미만이고, 즉 0.05 pg-TEQ/g 미만으로 할 수 있다. 코플레이너 PCB 도 0.2 pg-TEQ/g 미만, 나아가 0.1 pg-TEQ/g 미만, 0.05 pg-TEQ/g 미만, 0.02 pg-TEQ/g 미만, 0.01 pg-TEQ/g 미만까지 저하시킬 수 있다.

[0051] 또, 브롬화 난연제에서는, BDE-100, BDE-49, BDE-99, BDE-47 등을 지표로 하면, 이들을 0.05 ㎍/g 미만, 바람직하게는 0.03 ㎍/g 미만, 나아가 0.02 ㎍/g 미만으로 저하시킬 수 있다.

[0052] 본 발명의 방법의 실시양태를 이하에 설명한다.

[0053] 원료유는 수세 등의 방법에 의해 탈검 처리를 실시한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 수세한 원료유를 그대로 상기 서술한 조건으로 분자 증류 또는 단행정 증류에 제공하고, 콜레스테롤, 유리 지방산, 환경 오염 물질 등을 유분 (留分) 으로서 제거하여, 트리글리세리드를 함유하는 잔류분을 얻는다. 이 잔류분은 그대로 사용하여도 되고, 추가로 활성탄, 활성 백토 등에 의한 탈색 처리, 수증기 증류 등에 의한 탈취 처리를 하여 사용할 수도 있다. 이렇게 하여 제조한 정제 유지는 사료, 식품, 서플리먼트의 성분으로서 사용할 수 있다.

[0054] 또한 상기한 잔류분을 원료로서 사용하여, 다이옥신류의 함유량이 저감된 에틸에스테르를 제조할 수 있다.

[0055] 잔류분에 에틸알코올과 촉매 또는 효소를 첨가하고, 반응시켜, 트리글리세리드의 구성 지방산과 에틸알코올의 에스테르를 생성시킨다. 에틸에스테르화는 공지된 어떠한 방법을 사용하여도 된다.

[0056] 에틸에스테르화한 후, 필요에 따라 더욱 정제하여도 된다. EPA 에틸에스테르나 DHA 에틸에스테르의 순도를 높이기 위해서는, 나아가 분자 증류, 정류, 칼럼 크로마토그래피 등의 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 일본 공개특허공보 평5-222392호 (패밀리 특허 EP0610506), 일본 공개특허공보 평4-41457호 (패밀리 특허 EP0460917), 일본 공개특허공보 평6-33088호 등에 기재된 방법에 의해 정제할 수 있다.

[0057] 정류는 고진공하에서 3 탑 이상의 증류탑에 의해 실시하고, EPA 에틸에스테르 및/또는 DHA 에틸에스테르를 주류 (主留) 로 하여, 보다 휘발성이 높은 초류 및 보다 휘발성이 낮은 잔류로 분리함으로써 얻을 수 있다. 정류의 조건으로는, 온도는 150 ~ 200 ℃, 바람직하게는 160 ~ 190 ℃, 더욱 바람직하게는 170 ~ 190 ℃ 이고, 압력은 1 ~ 300 Pa, 바람직하게는 1 ~ 200 Pa, 더욱 바람직하게는 1 ~ 133 Pa 이다. 1 ~ 133 Pa 의 진공도에서, 160 ~ 190 ℃, 바람직하게는 170 ~ 190 ℃ 의 주류를 얻는 것이 바람직하다.

[0058] 특히 바람직한 것은, 정류 후에 칼럼 크로마토그래피를 실시하는 방법이다. 본원 발명자들은 정류에 의해 EPA 나 DHA 를 농축하면, 상대적으로 다이옥신류의 농도가 상승하지만, 칼럼 크로마토그래피를 실시함으로써, 정류 전의 레벨보다 저하시킬 수 있는 것을 알아냈다. 칼럼 크로마토그래피에는 실리카겔, 이온 교환 수지, 활성 백토, 질산은 등을 사용할 수 있지만, 역상분배계의 칼럼 크로마토그래피가 특히 바람직하다. 역상분배계를 구성하도록, 예를 들어 알킬기 결합 실리카 충전제 (ODS 칼럼 등) 등을 사용하고, 또 용매계로는, 물, 알코올, 케톤류를 사용할 수 있다. 바람직하게는 메탄올이다. 이들은 단독, 혹은 혼합하여 사용하여도 된다.

[0059] 상기 서술한 정류, 칼럼 크로마토그래피를 조합함으로써, 고도 불포화 지방산을 농축하는 한편 환경 오염 물질의 농도를 저하시킬 수 있다. 고도 불포화 지방산, 예를 들어, EPA 에틸에스테르 및/또는 DHA 에틸에스테르의 농도를 80 면적% 이상, 85 면적% 이상, 90 면적% 이상, 95 면적% 이상 나아가 96 면적% 이상의 순도로 높이고, 또한 다이옥신류 중, PCDD 및 PCDF 는 측정 한계 이하, 즉 실질적으로 0 (검출 한계로부터의 계산에서는 0.043 pg-TEQ/g 미만) 으로 할 수 있고, 코플레이너 PCB 도 0.1 pg-TEQ/g 미만, 나아가 0.03 pg-TEQ/g 미만, 0.01 pg-TEQ/g 미만까지 저하시킬 수 있다. 혹은, 브롬화 난연제에서는, BDE-47 의 양으로 0.18 ng/g 미만, BDE-100 의 양으로 0.03 ng/g 미만, BDE-49 의 양으로 0.05 ng/g 미만, 또는 BDE-99 의 양으로 0.05 ng/g 미만으로 저하시킬 수 있다. BDE-100, BDE-49, BDE-99, BDE-47 을 0.05 ㎍/g 미만, 바람직하게는 0.03 ㎍/g 미만, 나아가 0.02 ㎍/g 미만으로 저하시킬 수 있다. 의약품으로는, EPA 에틸에스테르 및/또는 DHA 에틸에스테르의 농도가 96 면적% 이상인 순도가 바람직하다.

[0060] 이들과 같은 고도 불포화 지방산의 농도가 높고, 환경 오염 물질의 농도가 낮은 유리 지방산이나 지방산 에스테르는, 고도 불포화 지방산을 유효 성분으로 하는 의약품이나 서플리먼트 원료에 적합하다.

[0061] 의약품 및 식품 서플리먼트 등에 사용하는 경우, 목적에 따라 지방산 중의 EPA 및/또는 DHA 의 함량을 농축할 필요가 있다. 그 경우, 리파아제 반응에 의해 고도 불포화 지방산을 선택적으로 농축하는 방법

(WO2009/17102 등) 으로 글리세리드 중의 고도 불포화 지방산을 농축할 수 있다. 그러한 처리를 한 글리세리드에 대해서도, 본 발명의 방법을 사용함으로써, 고도 불포화 지방산의 농도를 높이는 한편, 환경 오염 물질을 저감시키는 것이 가능하다.

[0062] 고도 불포화 지방산은 상기한 방법으로 제조한 고도 불포화 지방산의 에스테르를 가수분해하여 얻을 수 있다.

[0063] 이하에 본 발명의 실시예를 기재하지만, 본 발명은 이들에 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0064] 다이옥신류, 브롬화 난연제의 측정

[0065] 본 발명의 실시예에 있어서, 다이옥신류의 측정은 재단 법인 일본 식품 분석 센터에 의뢰하였다. 측정 방법은,「식품의 다이옥신류의 측정 방법 잠정 가이드 라인 (2008년 2월)」(1999년 위식 제 138 호, 위유 제 200 호) 에 의한다.

[0066] 브롬화 난연제의 측정은, 식품 등의 분석 회사인 eurofins 에 의뢰하였다. 측정 방법은 고분해능 질량 분석법 (HRGC/HRMS 법) 에 의한다.

[0067] 산가 (AV) 의 측정

[0068] 본 발명의 실시예에 있어서, 산가 (AV) 의 측정은 기준 유지 분석 시험법 (2003년도판) (사단 법인 일본 유화학회편) 에 준하여 실시하였다.

[0069] 지방산 조성의 측정

[0070] 원료에 사용한 어유 및 단행정 증류에 의한 처리를 한 후의 오일의 지방산 조성은, 어유를 에틸에스테르화하여 가스 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 즉, 어유 40 ㎕ 에 1 N 나트륨에틸레이트/에탄올 용액 1 ㎖ 를 첨가하고, 약 30 초간 교반하였다. 그 후, 1 N 염산을 1 ㎖ 첨가하여 중화하고, 헥산 2 ㎖, 포화 황산암모니아 수용액 3 ㎖ 를 첨가하고, 교반, 가만히 정지시킨 후, 상층을 가스 크로마토그래피에 의해 측정하였다.

[0071] 가스 크로마토그래피 분석 조건

[0072] 기종 ; Agilent 6850 GC system (Agilent 사)

[0073] 칼럼 ; DB-WAX J&W 123-7032E

[0075] 칼럼 온도 ; 200 ℃

[0076] 주입 온도 ; 300 ℃

[0077] 주입 방법 ; 스플리트

[0078] 스플리트비 ; 100 : 1

[0079] 검출기 온도 : 300 ℃

[0080] 검출기 : FID

[0081] 캐리어 가스 : 헬륨

[0082] 실시예 1

[0083] 산가, 다이옥신류의 함유량이 상이한 2 종류의 정어리 원유를 사용하여, 각종 증류 조건으로 증류하여 다이옥신류을 제거하는 시험을 실시하였다. 사용한 증류 장치는, 단행정 증류 장치 (SPD) KD 10 (UIC GmbH 사 제조, 증류 표면적 0.1 ㎡) 이다. 증류의 조건 (온도, 압력, 유속) 은 표 2 에 나타냈다. 증류 온도를 250 ℃ 로 고정하고, 압력을 0.4 ~ 3.0 Pa, 유속을 25 ~ 121 (kg/hr)/㎡ 의 범위에서 변동시켰다.

[0084] 원료유와 증류 후의 다이옥신류 농도와 산가를 표 2 에 나타냈다.

[0085] 원료유의 산가의 고저에 관계없이, 또, 원료유의 다이옥신류의 함유량의 많고 적음에 관계없이, 어느 조건에서도 다이옥신류의 함유량을 0.1 pg-TEQ/g 이하로 저하시킬 수 있었다.

표 2

[0086]

원료		정어리 조유 1				정어리 조유 2			
		원료유 1	조건 1	조건 2	조건 3	원료유 2	조건 4	조건 5	조건 6
PCDD+PCDF	(pg-TEQ/g)	0.20	0.00	0.00	0.00	3.48	0.00	0.00	0.00
Coplaner PCBs	(pg-TEQ/g)	3.20	0.00	0.01	0.03	11.12	0.04	0.01	0.07
합계 (다이옥신류)	(pg-TEQ/g)	3.40	0.00	0.01	0.03	14.60	0.04	0.01	0.08
온도	°C		250	249	249		249	249	249
압력	Pa		0.7	1.3	1.5		0.4	0.8	3.0
유속	(kg/h)/m^2		25	78	112		30	72	121
산가		10.51	0.29	0.38	0.35	4.86	0.12	0.26	0.21

[0087] 실시예 2

[0088] 실시예 1 과 동일한 장치를 사용하여, 다랑어유 (탈검, 탈산 처리를 실시한 정제유) 에 대해서, 표 3 의 증류 조건으로 다이옥신류의 제거를 실시하였다. 표 3 에 나타내는 바와 같이, 다랑어유에서도 본 발명의 방법 (증류 온도를 250 ℃, 압력 0.1 Pa, 유속 48 (kg/hr)/㎡) 에 의해, 다이옥신류의 함유량을 0.1 pg-TEQ/g 이하로 저하시킬 수 있었다.

[0089] 또, 다른 단행정 증류 장치 (SPD) KD 6 (UIC GmbH 사 제조, 증류 표면적 0.06 ㎡) 을 사용하여 정어리 조유 (粗油) 로부터 다이옥신류의 제거를 실시하였다. 표 3 에 나타내는 바와 같이, 이 장치에서도 본 발명의 방법 (증류 온도를 270 ℃, 압력 0.6 Pa, 유속 20 (kg/hr)/㎡) 에 의해, 다이옥신류의 함유량을 0.1 pg-TEQ/g 이하로 저하시킬 수 있었다.

표 3

[0090]

원료		경도정제다랑어유		정어리조유3	
사용 장치		KD-10		KD-6	
		원료유3	조건 7	원료유4	조건 8
PCDD+PCDF	(pg-TEQ/g)	1.72	0.00	0.11	0.00
Coplaner PCBs	(pg-TEQ/g)	7.86	0.04	7.87	0.01
합계 (다이옥신류)	(pg-TEQ/g)	9.58	0.04	7.98	0.01
온도	°C		250		270
압력	Pa		0.1		0.6
유속	(kg/h)/m^2		48		20
잔류	wt%		99.2		92.1
증류제거분	wt%		0.8		7.9
산가		--	--	5.79	0.14

[0091] 실시예 3

[0092] 원심식 분자 증류 장치 MS380 (닛폰 차량 제조 주식회사 제조, 증류 표면적 0.11 ㎡) 을 사용하여, 정어리 조유에 대해서, 표 4 에 나타내는 증류 조건으로 다이옥신류의 제거를 실시하였다. 표 4 에 나타내는 바와 같이, 분자 증류 장치를 이용하여도, 실시예 1, 2 와 동일하게 다이옥신류의 함유량을 0.2 pg-TEQ/g 이하로 저하시킬 수 있었다.

표 4

원료		정어리 조유4			정어리 조유5		
		원료유5	조건9	조건10	원료유6	조건11	조건12
PCDD+PCDF	(pg-TEQ/g)	0.17	0.10	0.03	0.09	0.05	0.00
Coplaner PCBs	(pg-TEQ/g)	1.12	0.05	0.00	0.52	0.01	0.00
합계 (다이옥신류)	(pg-TEQ/g)	1.29	0.15	0.03	0.61	0.07	0.00
온도	℃		220	240		240	260
압력	Pa		0.67	0.67		0.67	0.67
유속	(kg/h)/m^2		182	182		182	182
산가		5.61	0.31	0.12	2.85	0.17	0.11

[0093]

[0094] 실시예 4

[0095] 정어리 원유 (산가 6, EPA 19 %, DHA 8 % 함유) 를 85 ℃ 의 온수 (오일에 대하여 5 %) 로 수세한 후, 단행정 증류 장치 (SPD) KD1800 (UIC GmbH 사 제조, 증류 표면적 18 ㎡) 을 사용하여, 단행정 증류를 실시하였다. 조건은, 진공도 0.7 ~ 1 Pa, 본체 온도 250 ℃, 피드량 약 2000 kg/H (유속 110 (kg/h)/㎡) 였다.

[0096] 원유와 증류 후 (SPD 유) 의 오일 중의 다이옥신류의 측정 결과를 각각 표 5, 6 에 나타낸다. 다이옥신류의 총량을 독성 등량으로 3.0 pg-TEQ/g 에서 0.014 pg-TEQ/g 으로 저하시킬 수 있었다. 또, 증류 후의 오일의 산가는 0.2 이하이고, 지방산 조성에 변화는 없었다.

표 5

정어리 원유					시료량 : 10.09 g
분석 항목		실측 농도 (pg/g)	시료에있어서의검출하한 (pg/g)	독성등가계수 (TEF)	독성 등량 (TEQ) (pg-TEQ/g)
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	N.D.	0.01	1	0
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.03	0.01	1	0.03
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D.	0.02	0.1	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	N.D.	0.03	0.01	0
	OCDD	0.08	0.05	0.0003	0.000024
	Total PCDDs	—	—	—	0.030024
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	0.32	0.01	0.1	0.032
	1,2,3,7,8-PeCDF (+1,2,3,4,8-PeCDF)	0.05	0.01	0.03	0.0015
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.09	0.01	0.3	0.027
	1,2,3,4,7,8-HxCDF (+1,2,3,4,7,9-HxCDF)	0.02	0.02	0.1	0.002
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.02	0.1	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0
	OCDF	N.D.	0.05	0.0003	0
	Total PCDFs	—	—	—	0.0625
Total (PCDDs+PCDFs)		—	—	—	0.092524
Co-PCB 논오르토체	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.75	0.02	0.0003	0.000225
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	82	0.05	0.0001	0.0082
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	28	0.04	0.1	2.8
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	1.9	0.02	0.03	0.057
	Total논오르토체	112.65	—	—	2.865425
Co-PCB 모노오르토체	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	19	0.4	0.00003	0.00057
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1400	2	0.00003	0.042
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	510	0.8	0.00003	0.0153
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	17	0.6	0.00003	0.00051
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	130	0.8	0.00003	0.0039
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	210	0.5	0.00003	0.0063
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	44	0.4	0.00003	0.00132
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	24	0.4	0.00003	0.00072
	Total모노오르토체	2354	—	—	0.07062
Co-PCB	Total Co-PCBs	2466.65	—	—	2.936045
Total다이옥신류		—	—	—	3.0
동족체 PCDD	TeCDDs	N.D.	0.01	—	—
	PeCDDs	0.03	0.01	—	—
	HxCDDs	N.D.	0.03	—	—
	HpCDDs	0.04	0.03	—	—
	OCDD	0.08	0.05	—	—
	Total PCDDs	0.15	—	—	—
동족체 PCDF	TeCDFs	0.43	0.01	—	—
	PeCDFs	0.14	0.01	—	—
	HxCDFs	0.02	0.03	—	—
	HpCDFs	N.D.	0.02	—	—
	OCDF	N.D.	0.05	—	—
	Total PCDFs	0.59	—	—	—
Total (PCDDs+PCDFs)		0.74	—	—	—

주1. 실측 농도가 검출 하한 미만인 경우에는 "N.D." 로 표시
2. 독성 등량 (TEQ) 은 검출 하한 미만의 실측 농도를 「0」 으로 하여 산출
3. 독성 등가 계수 (TEF) 는 WHO(2006) 을 사용
4. 1,2,3,7,8-PeCDF 및 1,2,3,4,7,8-HxCDF는 SP-2331칼럼으로 단리할수없기 때문에 합계값으로 표기

[0097]

표 6

정어리 SPD 유					시료량 : 10.04 g
분석 항목		실측 농도 (pg/g)	시료에있어서의 검출 하한 (pg/g)	독성등가계수 (TEF)	독성 등량 (TEQ) (pg-TEQ/g)
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	N.D.	0.01	1	0
	1,2,3,7,8-PeCDD	N.D.	0.01	1	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D.	0.02	0.1	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	N.D.	0.03	0.01	0
	OCDD	N.D.	0.05	0.0003	0
	Total PCDDs	—	—	—	0
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	N.D.	0.01	0.1	0
	1,2,3,7,8-PeCDF (+1,2,3,4,8-PeCDF)	N.D.	0.01	0.03	0
	2,3,4,7,8-PeCDF	N.D.	0.01	0.3	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDF (+1,2,3,4,7,9-HxCDF)	N.D.	0.02	0.1	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.02	0.1	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0
	OCDF	N.D.	0.05	0.0003	0
	Total PCDFs	—	—	—	0
Total (PCDDs+PCDFs)		—	—	—	0
Co-PCB 논오르토체	3,4,4',5-TeCB(#81)	N.D.	0.02	0.0003	0
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.23	0.05	0.0001	0.000023
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.10	0.04	0.1	0.010
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.02	0.02	0.03	0.0006
	Total 논오르토체	0.35	—	—	0.010623
Co-PCB 모노오르토체	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	1.6	0.4	0.00003	0.000048
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	75	2	0.00003	0.00225
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	18	0.8	0.00003	0.00054
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	1.5	0.6	0.00003	0.000045
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	10	0.8	0.00003	0.00030
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	13	0.5	0.00003	0.00039
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	2.8	0.4	0.00003	0.000084
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2.2	0.4	0.00003	0.000066
	Total 모노오르토체	124.1	—	—	0.003723
Total Co-PCBs		124.45	—	—	0.014346
Total 다이옥신류		—	—	—	0.014
동족체 PCDD	TeCDDs	N.D.	0.01	—	—
	PeCDDs	N.D.	0.01	—	—
	HxCDDs	N.D.	0.03	—	—
	HpCDDs	N.D.	0.03	—	—
	OCDD	N.D.	0.05	—	—
	Total PCDDs	0	—	—	—
동족체 PCDF	TeCDFs	N.D.	0.01	—	—
	PeCDFs	N.D.	0.01	—	—
	HxCDFs	N.D.	0.03	—	—
	HpCDFs	N.D.	0.02	—	—
	OCDF	N.D.	0.05	—	—
	Total PCDFs	0	—	—	—
Total (PCDDs+PCDFs)		0	—	—	—

주1. 실측 농도가 검출 하한 미만인 경우에는 "N.D." 로 표시
2. 독성 등량 (TEQ) 은 검출 하한 미만의 실측 농도를 「0」 으로 하여 산출
3. 독성 등가 계수 (TEF) 는 WHO(2006) 을 사용
4. 1,2,3,7,8-PeCDF 및 1,2,3,4,7,8-HxCDF는 SP-2331 칼럼으로 단리할수 없기 때문에 합계값으로 표기

[0098]

[0099] 실시예 5

[0100] 정어리 조유에 대해서 실시예 4 와 동일한 조건으로 단행정 증류를 실시하고, 증류 전후의 지방산 조성을 전술한 방법으로 측정하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다. 가열에 의해 산화, 이성화 등 변성되기 쉬운 탄소수 18 이상, 2 중 결합수 3 이상의 지방산에 대해서 원료유와 증류 후의 지방산 전체에서 차지하는 비율과 그 증감을 나타냈다. 어느 지방산의 증감도 약간이며, 2 중 결합수가 많은 지방산에 대해서도 특별히 변동이 큰 경우는 없었다. 이 결과로부터, 본 발명의 방법은 고도 불포화 지방산을 변성시키지 않고 다이옥신류를 제거하는 데에 우수한 방법인 것이 확인되었다. 표 7 중, ARA 는 아라키돈산, DPA 는 도코사펜타엔산이다.

표 7

[0101]

	C18:3 n-6	C18:3 n-3	C18:4 n-3	ARA	C20:4 n-3	EPA	DPA	DHA
원료유 (면적%)	0.65	0.62	2.55	1.25	0.85	21.89	2.60	7.67
증류 후 (면적%)	0.63	0.57	2.53	1.26	0.86	21.86	2.62	7.65
증감 (증류 후 - 원료유)	-0.02	-0.05	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.02	-0.01

[0102] 실시예 6

[0103] 실시예 4 에서 제조한 증류 후의 오일을 원료로 하여, EPA 에틸에스테르를 제조하였다.

[0104] 제조 방법은, SPD 에 의해 증류 처리한 오일을 알칼리 촉매하 에틸알코올과 에타놀리시스 반응을 실시하여, 에틸에스테르로 하였다. 온수로 수세한 후 탈수하고, 정류 (진공도 13 Pa, 주류의 온도 약 176 ℃) 에 의해 주류를 얻고, 추가로 역상분배계 (ODS) 의 칼럼 크로마토그래피를 사용한 HPLC 처리하고, 용제를 증류 제거하여, EPA 순도 97 % 의 EPA 에틸에스테르를 제조하였다.

[0105] 이 에틸에스테르의 다이옥신류를 실시예 4 와 동일하게 측정한 결과를 표 8 에 나타낸다. 에틸에스테르화 및 그 후의 정제 행정에서 다이옥신류를 농축하지 않고, 실시예 4 의 처리를 한 원료를 사용함으로써 다이옥신류의 총량이 독성 등량으로 0.07 pg-TEQ/g 이하인 EPA 에틸에스테르를 제조할 수 있었다. 표 8 은 3 개의 상이한 로트의 원료를 사용하여 실시한 결과를 나타낸 것이다. 본 발명의 방법에 의해, 안정적으로 다이옥신류의 총량이 독성 등량으로 0.006 ~ 0.021 pg-TEQ/g 인 EPA 에틸에스테르를 제조할 수 있는 것을 확인하였다. 측정 한계 이하의 ND 에 대해서, 측정 한계의 수치를 삽입하여 계산하여도, 값으로서 0.005 상승할 뿐이고, 0.011 ~ 0.026 pg-TEQ/g 의 EPA 에틸에스테르를 제조할 수 있는 것을 의미한다.

표 8

			Lot1		Lot2		Lot3	
		독성등가계수 TEF	실측 농도 (pg/g)	독성 등량 TEQ (pg-TEQ/g)	실측 농도 (pg/g)	독성 등량 TEQ (pg-TEQ/g)	실측 농도 (pg/g)	독성 등량 TEQ (pg-TEQ/g)
PCDD	2,3,7,8-TCDD	1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	OCDD	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
PCDF	2,3,7,8-TCDF	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	OCDF	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
total PCDDs +PCDFs				0		0		0
코플레이너PCB 논오르토	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.0001	0.82	0.000082	0.54	0.000054	0.45	0.000045
	3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.1	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.03	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
코플레이너PCB 모노오르토	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0003	66	0.0198	19	0.0057	31	0.0093
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.0003	3.1	0.00093	0.45	0.000135	1.2	0.00036
	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#157)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0003	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0
total coplaner PCBs				0.020812		0.005889		0.009705
total TEQ(pg-TEQ/g)			0.021		0.006		0.010	

[0106]

[0107] 실시예 7

[0108] 에틸에스테르화 후의 정제 공정의 정류와 칼럼 크로마토그래피 처리가 다이옥신류의 농도에 미치는 영향에 대해서 확인하였다. 원료유로서 탈산, 탈색 처리를 하였을 뿐, 박막 증류하지 않은 정어리 원유를 사용하였다. 다이옥신류를 조금이라도 많이 함유하는 유지를 사용하는 것이, 정제 처리의 영향을 관찰하기 쉽기 때문이다.

[0109] 원료유를 알칼리 촉매에 의해 에틸에스테르화하였다. 에틸에스테르를 먼저 정류 공정에 걸어서, 탄소수 20의 지방산의 에틸에스테르를 함유하는 유분을 채취하였다. 계속해서, ODS 의 칼럼 크로마토그래피에 의해, 에이코사펜타엔산에틸에스테르의 획분을 채취하였다.

[0110] 각각의 단계에서, 다이옥신류를 측정하였다.

[0111] 표 9 에 변동이 컸던 4 개의 성분 (절대량과 독성 등량) 과 다이옥신류의 합계 (독성 등량) 를 나타냈다. 에스테르화 후와 비교하여, 정류 공정에 의해, #105, #118 의 성분은 크게 농축되어 있었다. 한편, #77 에서는 오히려 저하되었다. 정류에 있어서는, 에이코사펜타엔산에틸에스테르 등과 다이옥신류가 유사한 거동을 나타내며, 에이코사펜타엔산에틸에스테르 등의 농축에 수반하여 다이옥신류가 농축된 것으로 생각된다.

[0112] 칼럼 처리에 의해, #77 은 불변, 혹은 약간 증가한 것에 대하여, 다른 성분은 크게 저하되었다. 칼럼 처리에 있어서는, 에틸에스테르와 다이옥신류가 상이한 거동을 나타내며, 분리할 수 있었던 것으로 생각된다.

[0113] 따라서, 정류와 칼럼 처리를 조합함으로써, 목적으로 하는 에틸에스테르를 농축하는 것과 다이옥신류를 저감시키는 것을 동시에 달성할 수 있다.

표 9

[0114]

	논오르토 3,3'4,4'-TeCB (#77)	논오르토 3,3'4,4',5-PeCB (#126)	모노오르토 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	모노오르토 2,3',4,4',5-PeCB (#118)	다이옥신류 합계
에스테르화 후	380 pg/g (0.038pg-TEQ/g)	82 pg/g (8.2 pg-TEQ/g)	4700 pg/g (0.47 pg-TEQ/g)	9700 pg/g (0.97 pg-TEQ/g)	(10.62 pg-TEQ/g)
정류 후	250 (0.025)	170 (17)	24000 (2.4)	30000 (3)	(23.44)
칼럼 후	260 (0.026)	0.69 (0.069)	3700 (0.37)	180 (0.018)	(0.48)

[0115] 실시예 8

[0116] 정어리 조유를 원료로 하고, 실시예 4 와 동일하게 SPD 로 증류한 SPD 유를 얻고, 나아가 실시예 6 과 동일한 방법으로 에틸에스테르화, 정제를 실시하여 EPA 에틸에스테르를 얻었다. 그들 브롬화 난연제의 함유량을 측정하였다. 측정은, 분석 기관인 eurofins 에 의뢰하였다. 결과를 표 10 에 나타냈다. 원료 정어리유에 함유되어 있던 브롬화 난연제 모두가 검출 한계 이하로 저감되어 있었다. 원료유에 검출 한계 이상 함유되어 있던 BDE-100, BDE-49, BDE-99, BDE-47, BDE-28, BDE-66, BDE-154 모두 저하되어 있고, 특히 BDE-100, BDE-49, BDE-99, BDE-47 은 명확하게 저감을 확인할 수 있었다.

표 10

	정어리유	SPD 유	에틸에스테르
CYR11 HBCD (헥사브로모시클로도데칸) 헥사브로모시클로도데칸 HBCD (α, β, γ 의 총합)	< 2.0 ng/g	< 2.0 ng/g	< 2.0 ng/g
CYR16 pbb (다브롬화비페닐)			
2,2',3,3',4,4',5,5',6-노나브로모벤젠 # BB 206	< 0.218 ng/g	< 0.216 ng/g	< 0.222 ng/g
2,2',3,3',4,4',5,5'-옥타브로모벤젠 # BB 194	< 0.109 ng/g	< 0.108 ng/g	< 0.111 ng/g
2,2',3,4,4',5,5'-헵타브로모벤젠 # BB 180	< 0.0544 ng/g	< 0.0541 ng/g	< 0.0554 ng/g
2,2',4,4',5,5'-헥사브로모벤젠 # 153	< 0.0326 ng/g	< 0.0325 ng/g	< 0.0333 ng/g
2,2',4,5,5'-펜타브로모벤젠 # 101	< 0.0218 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
2,2',5,5'-테트라브로모벤젠 # 52	< 0.0109 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
데카브로모벤젠 # 209	< 0.544 ng/g	< 0.541 ng/g	< 0.554 ng/g
브로모벤젠류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.990 ng/g	0.985 ng/g	1.01 ng/g
브로모벤젠류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	ND ng/g	ND ng/g	ND ng/g
CYR21 PBDE (LR)			
2,2',3,3',4,4',5,5',6-노나브로모디페닐에테르 (BDE-206)	< 0.218 ng/g	< 0.216 ng/g	< 0.222 ng/g
2,2',3,3',4,4',6,6'-옥타브로모디페닐에테르 (BDE-197)	< 0.109 ng/g	< 0.108 ng/g	< 0.111 ng/g
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-노나브로모디페닐에테르 (BDE-207)	< 0.218 ng/g	< 0.216 ng/g	< 0.222 ng/g
2,2',3,4,4',5,5',6-옥타브로모디페닐에테르 (BDE-196)	< 0.109 ng/g	< 0.108 ng/g	< 0.111 ng/g
2,2',3,4,4',5'-헥사브로모디페닐에테르 (BDE-138)	< 0.0326 ng/g	< 0.0325 ng/g	< 0.0333 ng/g
2,2',3,4,4',6,6'-헵타브로모디페닐에테르 (BDE-184)	< 0.0544 ng/g	< 0.0541 ng/g	< 0.0554 ng/g
2,2',4,4',5,6'-헥사브로모디페닐에테르 (BDE-154)	0.0384 ng/g	< 0.0325 ng/g	< 0.0333 ng/g
2,2',4,4',6-펜타브로모디페닐에테르 (BDE-100)	0.0691 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
2,2',4,5'-테트라브로모디페닐에테르 (BDE-49)	0.108 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
2,2',4-트리브로모디페닐에테르 (BDE-17)	0.0118 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
2,2',3',4,4',5',6-헵타브로모디페닐에테르 (BDE-183)	< 0.0544 ng/g	< 0.0541 ng/g	< 0.0554 ng/g
2,2',3,4,4'-펜타브로모디페닐에테르 (BDE-85)	< 0.0218 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
2,2',4,4',5,5'-헥사브로모디페닐에테르 (BDE-153)	< 0.0326 ng/g	< 0.0325 ng/g	< 0.0333 ng/g
2,2',4,4',5-펜타브로모디페닐에테르 (BDE-99)	0.0994 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
2,2',4,4'-테트라브로모디페닐에테르 (BDE-47)	0.354 ng/g	0.0131 ng/g	< 0.0111 ng/g
2,3,3',4,4',5,6-헵타브로모디페닐에테르 (BDE-191)	< 0.0544 ng/g	< 0.0541 ng/g	< 0.0554 ng/g
2,3,3',4,4',5-헥사브로모디페닐에테르 (BDE-156)	< 0.0326 ng/g	< 0.0325 ng/g	< 0.0333 ng/g
2,3',4,4',6-펜타브로모디페닐에테르 (BDE-119)	< 0.0218 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
2,3',4,4'-테트라브로모디페닐에테르 (BDE-66)	0.0281 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
2,3',4',6-테트라브로모디페닐에테르 (BDE-71)	< 0.0109 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
2,4,4'-트리브로모디페닐에테르 (BDE-28)	0.0251 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
3,3',4,4',5-펜타브로모디페닐에테르 (BDE-126)	< 0.0218 ng/g	< 0.0216 ng/g	< 0.0222 ng/g
3,3',4,4'-테트라브로모디페닐에테르 (BDE-77)	< 0.0109 ng/g	< 0.0108 ng/g	< 0.0111 ng/g
옥타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.218 ng/g	0.216 ng/g	0.222 ng/g
옥타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	ND ng/g	ND ng/g	ND ng/g
데카브로모디페닐에테르 (BDE-209)	< 1.09 ng/g	< 1.08 ng/g	< 1.11 ng/g
테트라브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.513 ng/g	0.0564 ng/g	0.0554 ng/g
테트라브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	0.491 ng/g	0.0131 ng/g	ND ng/g
트리브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.0369 ng/g	0.0216 ng/g	0.0222 ng/g
트리브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	0.0369 ng/g	ND ng/g	ND ng/g
노나브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.435 ng/g	0.433 ng/g	0.443 ng/g
노나브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	ND ng/g	ND ng/g	ND ng/g
브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	2.82 ng/g	2.21 ng/g	2.26 ng/g
브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	0.735 ng/g	0.0131 ng/g	ND ng/g
헥사브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.136 ng/g	0.130 ng/g	0.133 ng/g
헥사브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	0.0384 ng/g	ND ng/g	ND ng/g
헵타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.163 ng/g	0.162 ng/g	0.166 ng/g
헵타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	ND ng/g	ND ng/g	ND ng/g
펜타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값으로 환산)	0.234 ng/g	0.108 ng/g	0.111 ng/g
펜타브로모디페닐에테르류의 총합 (정량 한계값 이하는 삭제)	0.169 ng/g	ND ng/g	ND ng/g
CYR26 TBBPA (테트라브로모비스페놀 A) 테트라브로모비스페놀 A (정량 한계값 이하는 삭제)	< 0.538 ng/g	< 0.544 ng/g	< 0.544 ng/g

[0117]

산업상 이용가능성

[0119] 본 발명에 의해, EPA 나 DHA 를 함유하는 어유와 같은, 고도 불포화 지방산을 구성 지방산으로서 함유하는 유지에 함유되는 환경 오염 물질, 특히 다이옥신류나 브롬화 난연제를 매우 저감시킬 수 있고, 그러한 유지를 제공할 수 있다. 사료, 식품, 서플리먼트, 의약품 등에 사용할 수 있다.