



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

향류 초임계 이산화탄소를 이용한
간장의 처리 및 천연 원료 추출물
첨가에 따른 품질특성



釜慶大學校 産業大學院

食 品 産 業 工 學 科

朴 榮 植

工學碩士 學位論文

향류 초임계 이산화탄소를 이용한
간장의 처리 및 천연 원료 추출물 첨가에
따른 품질특성

指導教授 全 炳 秀

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2008 年 6 月

釜慶大學校 産業大學院

食 品 産 業 工 學 科

朴 榮 植

朴榮植의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2008年 6月



主 審 農 學 博 士 梁 志 榮 印

委 員 農 學 博 士 安 東 賢 印

委 員 工 學 博 士 全 炳 秀 印

목 차

Abstract	iii
서 론	1
재료 및 방법	10
1. 재료 및 시약.....	10
2. 실험방법.....	10
2.1 연속식 향류 초임계 유체 추출 공정을 이용한 간장의 처 리.....	10
2.2 일반성분 분석.....	11
2.3. 초임계 이산화탄소를 이용한 천연 기능성 물질 추출.....	12
2.4. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 제조.....	14
2.5. 항산화 활성 측정.....	15
결과 및 고찰	17
1. 연속식 향류 초임계 이산화탄소 처리에 따른 간장의 성분	17
2. 천연 기능성 물질 첨가간장의 일반성분.....	22
2.1 목초액 첨가 간장의 일반성분.....	22
2.2 인진쑥 추출물 첨가 간장의 일반성분.....	25
3. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 저장 중 변화.....	28
3.1 목초액 첨가 간장의 저장 중 변화.....	28
3.2 인진쑥 추출물 첨가 간장의 저장 중 변화.....	32
4. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 항산화성.....	35
4.1 목초액 첨가 간장의 항산화성.....	35
4.2 인진쑥 추출물 첨가 간장의 항산화성.....	35

요 약	40
참 고 문 헌	41
감사의 글	51



Quality Characteristics of Soy Sauce Treated by Supercritical Carbon Dioxide in A Countercurrent Process and Natural Active Compounds

Young-Seek Park

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

Abstract

The quality characteristics of soy sauce were studied using a continuous countercurrent separation process by supercritical carbon dioxide (CC-SCO₂) at various conditions. Pyroligneous liquid and functional compounds, artemisia capillaris, extracted from natural resources by supercritical carbon dioxide (SCO₂) was added to the soy sauce recovered after CC-SCO₂ extraction and the soy sauce containing functional compounds were investigated for quality characteristics and anti-oxidative activity.

The extraction column of 1,200 mm height and 19 mm I.D. was used as a spray and packed with rasching ring modes respectively. Treatment conditions of a raw soy sauce were temperature(35, 45°C), pressure(100, 170 bar), the sort of column and the change of continuous phase. During the storage period, the treated soy sauce was examined for chemical and micro-organisms properties such as amino nitrogen, browning, buffer action. And then natural functional compounds extracted from the natural resources(pyroligneous liquid,

artemisia capillaris) by SCO_2 were added to the treated soy sauce. The soy sauce containing functional compounds were examined for chemical properties and anti-oxidative activity .

In this study, it was founded that the anti-oxidant activity of the soy sauce containing functional compounds was higher than non-containing soy sauce.



서 론

식품공전 상의 간장은 “단백질 및 탄수화물이 함유된 원료로 제국하거나 메주를 주원료로 하여 식염수 등을 섞어 발효한 것과 효소분해 또는 산분해법 등으로 가수분해하여 얻은 여액을 가공한 것을 말한다.”로 정의되고 있으며, 양조간장, 산분해간장, 혼합간장, 효소분해간장, 한식간장으로 나뉠 수 있다(한국식품공전). 간장은 국민들의 식생활에 없어서는 안 되는 중요한 조미료로써 오랜 전통과 역사를 가지고 고대로부터 온 국민이 사용해 오고 있는 전통 대두 발효식품이다(Jo *et. al.*, 1989). 육류자원이 부족한 우리 민족에게 곡류에서 부족하기 쉬운 필수 아미노산과 필수 지방산의 주된 공급원이며 독특한 향미를 제공하여 영양적으로나 식품학적으로 매우 우수한 식품이다(Cheigh, *et. al.*, 1993; Ito, *et. al.*, 1993). 간장의 향기 성분의 특징은 원재료와 사용된 미생물의 균주의 종류 뿐 아니라 생산 방법에 따라 달라진다. 또한 간장의 제조 과정 중 원재료의 가열 처리, 미생물 발효, 숙성, 살균 과정을 거치는 동안에 향기성분이 생성되게 된다.(Nunomura, *et. al.*, 1993; Pitipong, *et. al.*, 2003)

우리나라에서 장류가 산업적으로 생산되기 시작한 것은 일본인의 정치 침투와 더불어 시작되었으며, 해방이후 국군이 창설되면서 수요가 급격히 증가하였다. 또한 서구화의 영향으로 사회구조가 바뀌고 인구의 도시집중화, 주택구조의 변화와 자가 제조 등의 어려움으로 공장 제품에 대한 수요가 증가하였다. 1910년 일본

식 간장이 생산되기 시작한 이래 1960년대 식품위생법이 공포되면서 장류 산업도 감독을 받게 되었다. 1970년대에는 장류 산업이 급격하게 발전을 이루었으며, 1985년에 산분해간장의 유해성으로 인한 간장 파동으로 침체기를 겪었으나, 최근 품질 향상으로 인해 간장의 소비가 증가하고 있다(Jeong, 1995). 최근에는 장류는 조미료로서의 역할 이외에 영양 강화나 생리활성물질을 함유한 식품으로서 그 가치를 찾을 수 있다(Shin, 2001). 2004년 간장 생산량은 연간 43,587톤이며 출하액이 21,024,536,000원이며, 55개국에 수출되는 간장의 수출량은 7,464톤으로 이중 러시아에 가장 많은 양이 수출되고 있다(Shin, 2005).

최근 간장의 소비동향은 건강을 중요시하는 소비자의 경향이 식품 선택에 있어서 중요한 요인으로 인식되고 있는 가운데 천연 자연식품을 섭취하려고 함으로써 방부제나 사카린의 사용보다는 천연 감미료인 스테비오사이드를 이용한 무 사카린 간장과 주정을 사용한 무 방부제 간장이 생산되고 있다. 또한 소금대신에 죽염을 사용한 죽염간장, 마늘의 알리신 성분을 최대한 살린 마늘 간장, 장내 세균인 비피더스균의 생성력을 높여주는 올리고당 간장, 유해 산소제거 효소를 첨가한 제품들이 생산, 판매되고 있다. 또한 불고기 양념간장, 초간장, 회간장, 조림간장, 무침간장의 기능별 간장과 저염간장(염분 12%), 감염간장(염분 8%)과 같은 특수 소비자를 위한 간장이 국내에서도 생산 판매되기 시작했다. 여기에 생리활성 물질을 함유하도록 하거나 건강보조식품으로 쓰이는 것을 함유한 기능성 간장이 특허를 받고 일부는 생산되고 있다(Shin, 2001).

노화진행의 주요원인이 일반적인 산화적 대사에서 발생하는 해로운 프리라디칼의 형성 때문이라고 발표하였다(Harman, 1956). 이러한 프리라디칼들은 우선적으로 세포막 구조내의 지질과 지질 분자를 우선적으로 공격하는 것으로 알려져 있다(Del Maestro, 1980) 즉, 프리라디칼은 세포내에서 거대분자, 부 세포성 성분 또는 세포, 조직에서 생성될 때 독성을 일으킴으로써 질병을 일으키거나 질병의 원인이 될 수 있다(Kim, 2004; Yoo, 2005). 이러한 산화적 스트레스로 인한 조직의 손상체계를 예방하고 치료하는 물질을 항산화물이라고 하며 항산화물의 역할은 크게 금속이온의 착염화 기능, enzyme(superoxide dismutase)활성과 enzyme 유사 활성 물질에 의한 프리라디칼 포집력으로 radical 반응을 종결시키는 것으로 보고되고 있다(Babizhayev, 1994; Decker, 1992).

간장이 항산화효과는 많은 연구자들에 의해 이미 밝혀졌다. 보고에 따르면 대두에서 유래하는 flavone물질, 아미노산류, 펩타이드 등에 의해 간장이 항산화 효과를 가진다는 보고가 있으나(Moon, 1987), 가장 큰 영향을 주는 물질은 간장의 흑갈색 색소인 melanoidin인 것으로 밝혀졌다(Hayes, 1977; Moon, 1989; Cheigh, 1990). 즉 식품의 저장, 가공 과정에 있어서 가장 빈번하게 생성되는 검은색 색소 물질인 melanoidin은 색, 향 등 간장의 품질에 영향을 미친다고 보고되어 있으며(Kim, 1995; Jeong, 1981), melanoidin이라는 물질은 carbonyl 화합물과 amino 화합물(amino acid, peptide, protein 등)을 기질로 하여 maillard 반응을 통해 생성되며, 여러 가지 생리활성 작용에 대해 관심이 증대되고 있다(Kawamura, 1983; Yamaguchi, 1986). Melanoidin

의 항산화 효과는 여러 연구자들에 의해 보고되고 있는데, maillard 반응의 초기반응에서 생성되는 reductone 구조로 인한 환원작용과 금속 킬레이트 작용 등이 중요한 항산화 메커니즘으로 밝혀지고 있다(Krigaya, 1969).

간장의 항산화 효과에 대한 연구로 간장이 가열우육 및 리놀렌산에 대해 강력한 항산화효과를 나타낸다는 것을 보고하였다(Cheigh, *et. al.*, 1986; 1987; 1993). 또한 불포화지방산의 함량이 높은 생선을 조리 할 때 간장을 사용하면 지방 산화를 상당히 억제할 수 있다고 보고 하였다(Ryu *et. al.*, 2002).

목훈취가 매우 강한 목초액은 참나무류(*Quercus* spp.), 소나무(*Pinus densiflora*) 등의 천연목재를 400-700℃로 가열하여 탄화시키는 과정에서 발생하는 연기와 수증기를 포집, 냉각, 응축, 추출 정제시킨 담갈색의 산성 액상 천연물질로서, 80~90%가 수분이고 나머지는 유기산류, 페놀류, 카아보닐 화합물류, 알코올류, aldehyde류 등 약 200~250여종의 유기화합물과 다수의 미네랄 성분 등이 함유되어 있는 복합적인 추출물이면서, 그 자체가 미생물의 생육을 억제하는 기능이 있는 것으로 알려져 있다. (Yatagai, *et. al.*, 1989). 이러한 구성 물질들의 상호 보완이나 상승 및 화학결합에 의하여 목초액은 농업 및 환경정화분야에서 여러 가지 효능이 있는 것으로 밝혀져 있다(Jun, *et. al.*, 1998; Yu, 1998, Kim, *et. al.*, 1993). 최근에는 간기능 회복효과, 항당뇨 효과, 알코올해독 효과, 내분비 호르몬 조절작용, 아토피성 피부염의 치료 효과, 온열작용, 위암과 대장암에 대한 증식억제 효과와 면역조절 효과가 있다는 보고에서 보듯이 우수한 약리 및 임상효능이 있는

것으로도 알려지고 있다(Meguro, *et. al.*, 1992; Chang, *et. al.*, 1995, Kim, *et. al.*, 2000).

식품가공 분야에서는 목초액 5%를 대두유에 첨가하였을 때 유지의 산패를 억제시켰다는 보고가 있고(Jeong, *et. al.*, 2002), 발효소시지에 2% 목초액을 첨가했을 때 항산화효과가 있다는 보고가 있다(Park, *et. al.*, 1988). 또한 간장과 된장에 첨가하였을 때 저장성이 우수하다는 결과도 있다(Youn, *et. al.*, 2003). 이처럼 소세지, 햄 뿐 아니라 튀김유, 두부, 계란 등의 식품에 적용시 맛과 보존성, 산패방지 등 품질향상에 크게 기여할 수 있다(Kim, *et. al.*, 2005).

우리나라 전역에서 봄철부터 자생하고 있는 쑥은 변식력이 강한 다년생 초본으로 우리나라에서 서식하는 종으로는 30여종이 알려져 있으며, 민간요법이나 한방에서 많이 이용되고 있는 쑥으로는 참쑥(*Artemisia mongolica*), 약쑥(*Artemisia vulgaricus*), 인진쑥(*Artemisia capillaris*) 및 개똥쑥(*Artemisia annua*)등이 알려져 있다(Kim, *et. al.*, 2003). 민간요법이나 한방등에 주로 이용되어 왔으나 최근에 들어 쑥의 강한 항균 작용이 과학적으로 인정되고 있다(Jong, 1990). 쑥에 대한 생리활성을 조사한 연구로는 항돌연변이 효과(Kim, *et. al.*, 1992)와 항균 및 항산화 효과(Lee, 1996) 등이 보고된 바 있으며 말라리아 치료를 위한 성분도 검출되고 있다(Sahai, *et. al.*, 1998). 쑥의 주요성분으로는 alkaloid, 정유류, 각종 무기질 및 비타민류 등이 있고 특히 정유에는 cineol, sesquiterpene, scopoletin 및 choline등이 함유되어 있으며, 특히 인진쑥은 참쑥이나 약쑥에 비해 항산화 효과가 더 크다

고 보고되어져 있다(Kim, 2007).

인진쑥은 냇가의 모래땅에서 자라는 국화과에 속하는 다년초로 높이 약 30-100 cm이며 겨울에 죽지 않고 이듬해 줄기에서 다시 싹이 나온다고 해서 사철쑥 또는 정경쑥이라 불린다. 인진쑥은 참쑥이나 약쑥에 비해 항산화 효과가 더 크다고 보고되어 있다. 또한 충치유발균이 생산하는 glucosyltransferase 저해효과와 멜라닌 색소 형성에 관여하는 tyrosinase 저해 효과가 다른 종의 쑥들에 비해 높다고 보고되어 있다(Lim, 1992). 또한 인진쑥은 간 기능 개선이나 혈관팽창작용 및 항암효과등이 있다고 보고되어 있으며 scopoletin 성분이 많아 담즙 분비를 촉진한다고 한다(Bae, 2003).

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 상평형에서 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).

이산화탄소(CO_2)가 항균 활성을 가지며, 압력을 가할 때 그 억제효과는 증가 된다고 알려져 있다. 식품의 살균에 대안적인 방법으로써 고압 CO_2 처리를 이용한 방법이 이전 연구들에 의해 실행되었다(Osman, 2000; Haas, 1989; Lin, 1994). 가압 하의 CO_2

처리는 멸균, 살균 등에 이용되는 시간이나 온도를 낮출 수 있으며, 이에 따라 천연물질의 민감한 성분의 열적 변성을 최소화 할 수 있다(Ballestra, 1996). 고압 하의 CO₂에 대한 기존 연구가 많이 행해졌으나 세포 비활성에 대한 메커니즘은 아직 명확하지 않다. 일반적으로 산업적 운전에서 batch 식이나 반 연속식 공정과 비교했을 때 연속식 공정에서 경제적 편의성이 더 높다. 또한 향류식 운전은 용매와 용질간의 물질 전달에 대해 더 큰 추진력을 가지므로 더 효과적인 경향이 있다. 또한 용매의 필요량이 적은 반면 원료의 처리량을 증가시킬 수 있어 효율적이며, 일반적인 초임계 유체 추출공정에 비해 용매 내에 추출물의 농도를 증가시킬 수 있고 raffinate 내에 잔류물의 양을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 적당한 분리를 달성하기 위해 비교적 낮은 분리 요인을 가진 두 종의 기질을 필요로 한다(Gerd, 2005).

향류식 공정을 초임계 유체 추출에 이용 한다면 유사한 특성을 지닌 성분들의 분리에 이용 가능할 것이다. 향류식 초임계 유체 추출 공정은 유리 지방산, tocochromanols, carotenoids와 같은 고순도 화학약품에 일반적으로 적용 되고 있다. 향류식 초임계 유체 공정은 n-3 지방산 에스테르의 분별, 알코올과 물의 분리, 향기성분의 분리, 또한 감귤류 오일의 분별, 가식용 오일로부터의 squalene의 회수, 가식용 오일의 탈산, carotenoids의 강화에 적용된다. 특히 초임계 이산화탄소를 이용 추출한 간장의 향기성분에 관한 연구는 보고되었으나(Kitakura, 1994), 이는 초임계 이산화탄소 추출에 의한 간장의 향기성분 제거율에 관해서만 보고했다.

따라서 본 연구에서는 간장의 저장성 증진에 대해 연구하기 위해 연속식 향류 초임계 이산화탄소(CC-SCO₂)를 이용 간장 내 지질을 제거하여 기간에 따른 간장의 화학적 변화를 관찰하였다. 또한 목초액과 인진쑥에서 항산화 물질을 추출하여 농도별로 간장에 첨가 시 화학적 변화 및 항산화 효과에 대해 연구 하였다.



재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에 사용된 간장은 (주) 오복식품으로부터 제공받아 실험에 사용하였다. 간장 제조에 사용된 균주는 *Aspergillus oryzae*이며, 제조과정 중 압착과정이 끝난 간장으로 살균과 배합과정 전의 생 간장을 사용하였다. 천연 향산화물질 추출을 위해 인진쑥 (*Artemisia capillaris*)과 목초액을 사용하였으며, 각각 3일 동안 동결건조 하여 심은 저장고(-60℃)에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

추출에 사용된 이산화탄소는 순도 99.9%의 식품용이며, HPLC 분석에 사용된 유기용매는 모두 HPLC grade(Sigma co. Ltd.)를 사용하였다. 또한 분석에 사용된 모든 시약은 1급 분석용 시약을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 연속식 향류 초임계 유체 추출 공정을 이용한 간장의 처리

초임계 유체로 이산화탄소를 사용하여 간장내의 지질 및 이취성분을 제거하는 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 추출탑 (Separation column)은 길이 1,200 mm, 내경 19 mm 크기로 stainless steel을 사용하여 고압 하에서 추출이 수행되도록 설계되었고, 공정에 연결되는 pipe는 stainless steel (SS-316)을

사용했다. 시료인 간장은 추출탑의 상부에서 펌프를 이용하여 탑 내부로 유입되고, 추출 용매인 액체 상태의 이산화탄소는 탑의 하부를 통해 탑 내부로 유입되도록 설계되었다. 액체 이산화탄소로부터 용매를 초임계 압력으로 변환시키는 펌프는 약 500 bar까지 유지할 수 있는 액체 형 고압펌프를 사용했다. 액체 상태로 추출탑에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도는 센서를 사용하여 측정되었고 추출탑, 분리조, 펌프에서의 압력은 센서를 이용한 압력변환장치 또는 압력 gauge를 사용하여 측정했다. 추출공정내의 압력은 back pressure regulator로 조절하고 초임계 이산화탄소와 분리된 지질 및 이취성분은 탑의 상부를 통해 나와 분리조(separator)에서 분리되었고, 사용된 초임계 이산화탄소의 양은 습식 flow meter로 측정된다. 지질 및 이취가 제거된 간장은 탑의 하부를 통해서 housing filter를 거쳐 회수된다. 추출탑 내부를 채우는 충전물은 rasching ring을 사용하였으며, 충전물의 공극률은 62%였다. 간장은 분당 12.8 mL가 추출탑 내부로 유입되고 이산화탄소의 유량은 분당 15 mL로 도입되었다. 간장내의 지질 및 이취성분 제거를 위한 CC-SCO₂ 실험 조건은 35℃, 170 bar, 충전물이 없는 상태(spray column), 연속상을 간장으로 한 경우이다.

2.2. 일반성분 분석

SCO₂ 처리 전과 처리 후의 간장의 일반성분은 총질소, 아미노산성 질소, 갈색도, 식염, 완충능, 조지방을 측정하였다.

Buchi distillation unit(Germany ; B-324) 장치를 이용해 총질소 함량을 구했다. 아미노산성 질소는 Sorensen formal titration법에 의해(Sorensen, 1907), 갈색도는 여과액의 흡광도(O.D. 500 nm)로 구했다(Park. et. al.,1989). 식염은 Mohr 법에 의해 측정하였으며(Chung, et. al. 1992), 완충능은 간장 시료 원액 10 mL를 pH meter(Delta350, Mettler, USA)를 이용하여 측정하고, 0.1 N NaOH 6 mL를 넣은 후 pH 값의 차이를 완충능으로 하였다. 조지방은 soxhlet법에 의해 실험하였다(Joo et. al., 1992).

또한 SCO_2 처리에 따른 간장의 저장 중 변화를 살펴 보기 위해 각 조건에 따라 처리된 간장을 37°C , 암소에서 밀봉 상태로 저장하면서 경시적으로 일반성분 검사를 행하였다.

2.3. 초임계 이산화탄소를 이용한 천연 기능성 물질 추출

천연물로부터 기능성 물질의 추출은 초임계 이산화탄소 추출 장치를 이용하여 추출하였으며 추출 공정도는 Fig. 2와 같다. 실험 방법은 포화압력 상태인 이산화탄소가 실린더로부터 냉각기(-20°C)를 통과하여 이산화탄소 내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 시스템내의 설정 압력까지 수행되었다. 고압 펌프로부터 추출조에 유입되는 에탄올을 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열되도록 설계되었다. 추출조 내의 온도는

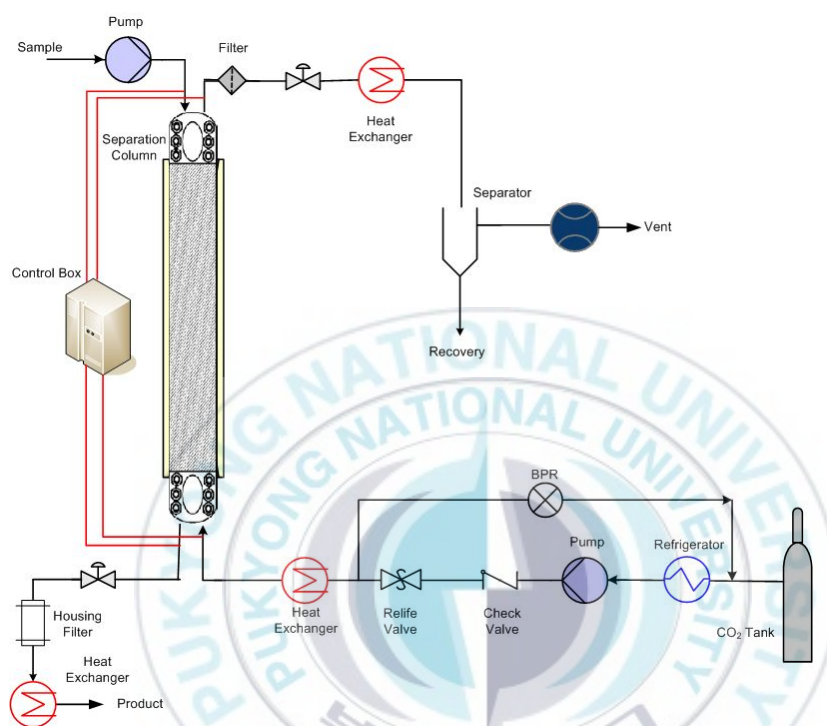


Fig. 1. Diagram of a continuous countercurrent extraction apparatus using supercritical carbon dioxide.

thermocouple에 의해 감지되어 추출 온도를 조절하게 되며 추출조 외부에 heating jacket을 설정하여 추출조 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 시스템내의 전체 압력은 back pressure regulator valve를 부착시켜 순간 압력변화로 인한 시스템내의 추출조건 변화를 방지하였다. 고압 pump와 압력 조절기 앞에 7 micron filter를 설치하여 추출이 진행되는 동안 용매 이산화탄소와 고체 시료의 입자에 의한 시스템의 흐름이 중단되는 것을 방지시켰으며 safety valve를 부착시켜 시스템내의 excess pressure를 제거하였다. 또한 실험 종료 후 system 내의 고압으로 인한 압력의 역류로 고압펌프의 손상을 방지하기 위해 고압펌프 출구에 check valve를 설치하였다. 초임계 이산화탄소는 추출조 내의 시료로부터 지질을 추출하여 낮은 압력 상태로 분리조 내에 유입되어 용제와 용매를 쉽게 분리시키며 이 때 휘발성 정유성분의 손실을 최소화하기 위하여 cold trap을 설치하였다. 이 때 추출과정 동안 사용된 이산화탄소의 양은 이산화탄소가 gas meter를 통과함으로 측정하였다. 인진쑥은 35℃, 100 bar에서 추출하였다.

2.4. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 제조

간장의 추출조건 중 저장성에 있어 가장 효과적이라고 판단된 조건인 35℃, 170bar, 충전물이 없는 상태(spray column), 연속상을 간장으로 했을 때 추출한 간장에 기능성을 증진시키기 위한 목적으로 인진쑥으로부터 추출한 기능성 물질을 발효

주정에 용해된 상태로 각각 0.1%, 0.3%, 0.5% 및 1%를 첨가하였다.

2.5. 항산화 활성 측정

연속식 향료 초임계 이산화탄소 추출 조건에 따라 추출한 각 간장과 천연 기능성 물질을 각 농도별로 첨가한 간장에 대해 항산화성을 평가하였다. 실험의 대조구로써 합성 항산화제인 BHT(butylated hydroxytoluene)을 사용하였다.

DPPH radical 소거활성은 시료용액 0.2 mL에 2×10^{-4} M DPPH (in Methanol) 0.8 mL을 넣고 vortex후에 30 min 동안 실온에서 방치 후에 517 nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조구로써 시료 대신 같은 양의 ethanol을 가하여 흡광도를 측정하였다(Blois, 1958).

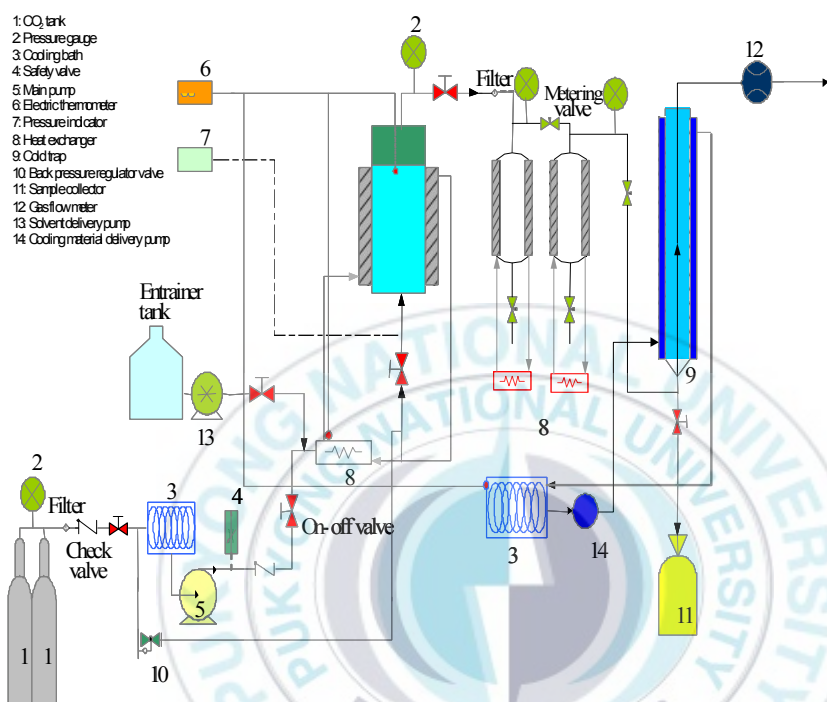


Fig. 2. Diagram of a SCO₂ extraction apparatus for natural functional materials extraction.

결과 및 고찰

1. 연속식 향류 초임계 이산화탄소 처리에 따른 간장의 성분

SCO₂처리에 따른 간장의 일반성분 변화를 관찰하기 위해 시판간장과 살균과 배합과정을 거치지 않은 원액 간장을 비교하였다. 간장의 일반성분은 조단백, 조지방, 식염, 아미노산성 질소, 갈색도, 완충능을 실험하였으며, 그 결과는 Table 1과 2와 같았다.

SCO₂를 이용하여 간장을 처리 할 때 시료의 밀도보다 초임계 상태의 이산화탄소의 밀도가 증가하게 되어 계면이 형성되지 않는 flooding point가 형성되게 되는데, 간장을 시료로 사용하여 처리 시 45℃, 170 bar, packed column, 연속상을 간장으로 할 경우 flooding point가 형성되어 간장의 처리 되지 않았다.

간장에서의 질소 성분은 원료로 사용된 대두에서 유래하는 것으로 메주 중에 존재하던 단백질이 간장의 담금 기간 중에 미생물이 생산하는 효소에 의해 분해되어 생성되는데 이는 간장의 정미성에 영향을 미친다(Park *et. al.*, 1997). 시중에 유통되고 있는 간장 제품의 총질소 함량은 0.7~1.2%라고 보고되고 있다(Lee, 1976). 총질소 함량의 경우 처리 전 간장과 시판간장의 경우보다 작게 나왔다. 모든 처리 조건별 간장에서는 총질소 함량의 차이가 없어 처리조건에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다. 현재 우리나라의 시판간장의 규격 상 1급 간장의 경우 총질소의 함량이 1.0% 이상으로 규정하고 있으며 본 연구에서 SCO₂를 이용하여 처리한 간장의 경우 총질소 함량이 1.7%대로 간장 규격 상 1등급에 해당한다고 볼 수 있다(Kim, *et. al.*, 2001).

Table 1. The comparison of general ingredients(total nitrogen, amino nitrogen, crude lipid) of soy sauce by SCO_2 treatment

Condition		Total nitrogen (%)	Amino nitrogen (%)	Crude lipid (%)
Commercial soy sauce		2.59	0.72	7.76
Untreated soy sauce		2.42	0.89	6.73
Treated soy sauce with SCO_2 ¹⁾	35℃-170 bar-SC ²⁾ -S.S ⁴⁾ / CO_2	1.74	0.95	1.60
	35℃-170 bar-SC- CO_2 /S.S	1.69	0.99	1.04
	35℃-170 bar-PC ³⁾ -S.S/ CO_2	1.76	1.00	1.43
	35℃-170 bar-PC- CO_2 /S.S	1.63	0.97	1.86
	35℃-100 bar-SC-S.S/ CO_2	1.70	0.98	2.87
	35℃-100 bar-SC- CO_2 /S.S	1.45	0.82	2.04
	35℃-100 bar-PC-S.S/ CO_2	1.71	0.97	1.16
	35℃-100 bar-PC- CO_2 /S.S	1.71	0.93	1.20
	45℃-170 bar-SC-S.S/ CO_2	1.76	0.98	1.30
	45℃-170 bar-SC- CO_2 /S.S	1.64	1.20	1.32
	45℃-170 bar-PC-S.S/ CO_2	1.72	1.00	1.95
	45℃-170 bar-PC- CO_2 /S.S	Flooding point		
	45℃-100 bar-SC-S.S/ CO_2	1.72	1.01	2.70
	45℃-100 bar-SC- CO_2 /S.S	1.67	0.98	1.20
	45℃-100 bar-PC-S.S/ CO_2	1.73	0.96	1.97
	45℃-100 bar-PC- CO_2 /S.S	1.75	1.01	2.60

¹⁾Extraction condition of soy sauce using SCO_2 : temperature(℃) -pressure(bar) -sort of column- dispersed phase/continuous phase

²⁾ Spray column ³⁾ Packed column ⁴⁾ Soy sauce

Table 2. The comparison of general ingredients (saltness, browning, buffer action) of soy sauce by SCO₂ treatment

Condition		Saltness (%)	Browning (O.D. at 500 nm)	Buffer action
Commercial soy sauce		12.87	8.85	0.69
Untreated soy sauce		14.21	5.27	0.74
Treated soy sauce with SCO ₂ ¹⁾	35℃-170 bar-SC ²⁾ -S.S ⁴⁾ /CO ₂	12.97	5.77	0.75
	35℃-170bar-SC-CO ₂ /S.S	13.01	6.03	0.70
	35℃-170bar-PC ³⁾ -S.S/CO ₂	12.04	5.15	0.67
	35℃-170bar-PC-CO ₂ /S.S	12.32	4.59	0.77
	35℃-100bar-SC-S.S/CO ₂	12.71	5.23	0.70
	35℃-100bar-SC-CO ₂ /S.S	12.51	5.10	0.84
	35℃-100bar-PC-S.S/CO ₂	12.43	5.26	0.70
	35℃-100bar-PC-CO ₂ /S.S	12.53	5.14	0.70
	45℃-170bar-SC-S.S/CO ₂	13.01	5.92	0.80
	45℃-170bar-SC-CO ₂ /S.S	12.90	5.89	0.72
	45℃-170bar-PC-S.S/CO ₂	12.85	6.22	0.63
	45℃-170bar-PC-CO ₂ /S.S	Flooding point		
	45℃-100bar-SC-S.S/CO ₂	13.14	5.86	0.70
	45℃-100bar-SC-CO ₂ /S.S	12.85	5.73	0.69
	45℃-100bar-PC-S.S/CO ₂	12.98	5.62	0.64
	45℃-100bar-PC-CO ₂ /S.S	12.43	5.34	0.65

¹⁾Extraction condition of soy sauce using SCO₂ : temperature(℃) -pressure(bar) -sort of column- dispersed phase/continuous phase

²⁾ Spray column ³⁾ Packed column ⁴⁾ Soy sauce

아미노산성 질소는 총질소와 함께 간장 보존 기간 중 품질 평가의 지표중의 하나이다. 즉 간장의 제조와 숙성 과정 중에 콩 단백질이 효소 작용으로 가수분해 되어 맛을 내는 아미노산을 생성하게 되며, 일반적으로 아미노산성 질소의 함량이 높은 장류가 성분면에서도 좋은 것으로 평가되고 있다(Kim, 2004). 양조간장의 아미노산성 질소는 0.70%, 전통간장의 경우는 0.5-0.7% 정도라고 보고되고 있다(Lee, 1976; Song, 2001). 본 실험에서 시판간장의 아미노산성 질소의 함량은 0.72%이고, 원액 간장의 경우 0.89%로써 시판간장 보다 함량이 더 높았다. 또한 CC-SCO₂를 이용하여 처리한 간장의 경우는 0.82-1.20% 범위로 처리전의 간장 원액보다 높았다.

간장의 지질은 시판간장의 경우 7.7%, 처리 전 간장의 경우에는 6.7%였으나, 초임계 이산화탄소 처리를 통해 지질이 제거됨에 따라 지질의 농도가 약 1% 대로 감소하여 약 80%의 지질 제거율을 보였다. 35℃, 170bar, spray column의 조건에서 처리한 간장에서 가장 낮은 지질이 함유되어 있어 약 84.5%의 제거율을 나타내었으며, 반대로 가장 낮은 지질 제거율을 보인 조건은 45℃, 100bar, spray column의 조건으로 약 59.8%의 제거율을 나타내었다. 초임계상태의 이산화탄소는 비극성인 물질을 선택적으로 처리하여 지질이 제거되고 이때 일정한 온도일 때 압력이 증가할수록 지질의 처리 효율은 증가한다고 일반적으로 보고되고 있다(Peter, 1999).

간장에 있어서 식염의 농도는 Aw를 변화시켜 발효에 유용한 균을 선택적으로 자라게 하며(Mary, *et. al.*, 1988), 식염의 농도가 29% 이상일 때 미생물의 생육이 억제된다는 보고가 있다(Joo *et. al.*, 1997). 전통 간장의 염도는 28.9~30.96%이고, 시판간장

의 염도는 18.17%인데 이는 전통간장 맛의 특성이라고 할 수 있다. 하지만 식염을 과도하게 섭취할 시에는 고혈압, 심장병 등을 유발 할 수 있어 최근에는 식단에서 식염의 섭취량을 줄이려는 노력이 증가하고 있다. 일반적으로 식염의 농도가 높은 간장의 식염 농도를 낮춘 저염간장이 생산되고 있으며, 이때의 식염농도는 12%이다. 본 연구에서 사용된 시판간장과 원액 간장의 식염 농도는 12.87%와 14.21%로 시판간장이 식염 농도가 더 낮았다. 이는 간장 원액에 맛을 내기 위해 다른 첨가물들을 함유시킴에 따라 염 농도가 상대적으로 감소하였을 것으로 생각되어 진다. SCO_2 를 이용하여 간장을 처리 시에는 11.26~13.85%로써 간장 원액에 비해 식염 농도가 감소했다. 동일한 압력일 때 낮은 온도(35℃)에서 처리 시에 식염의 농도가 더 낮았고, 압력이나 column의 종류 및 이동상의 변화에 대해서는 차이를 보이지 않았다.

간장의 색은 소비자들의 관능성에 미치는 요인으로 고유의 갈색은 바람직한 것이다. 하지만 저장 동안에 점차 암갈색으로 변하게 되고 시간이 지날수록 색은 짙어져 제품의 품질을 나쁘게 하는 요인으로 지적 되고 있다(海老根 英雄, 1980). 간장의 색은 maillard reaction의 산물인 melanoidin 물질에 의한 것으로(Kim 1995), 간장의 갈변은 색과 향을 좋게 하여 간장의 품질을 향상시키나 지나친 갈변은 영양성분을 감소시키고 맛이나 향을 나쁘게 한다(Jeong, 1981). 간장을 10배 희석 후 500 nm에서 흡광도를 측정한 결과 원액 간장의 경우 5.27, 시판간장의 경우 8.85로 시판 간장이 원액 간장보다 높았다. 이는 원액 간장에 여러 종류의 첨가제를 첨가하고 살균하는 과정을 거치면서 간장의 색이 짙어진 것으로 보인다. 또한 CC-SCO_2 처리 후 간장의 갈색도는 5.10~6.22 범위로 처리 전 원액 간장에 비해 증가 하였는데, 이

는 처리 시 온도를 가해줌에 따라 간장의 농축 된 결과로 보이며, 35℃보다 45℃에서 갈색도가 더 높았다. 압력에 따라서는 큰 영향이 없는 것으로 보인다.

완충능은 1/10N NaOH 6 mL을 첨가했을 때 pH 변화로 시판간장의 경우 0.69, 처리 전 간장의 경우 0.74로써 시판간장이 낮은 값을 나타내었다. 또한 초임계 유체 처리 후에 완충능은 0.6~0.8의 범위로써 처리 전 생 간장에 비해 낮은 값을 나타내는 것으로 보였다. 하지만 처리 조건에 따라서는 차이를 보이지 않았다. 즉, 간장의 완충능에 있어서 초임계 이산화탄소 처리는 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 간장내의 glutamic acid와 aspartic acid 등의 아미노산과 젖산의 양이 많아지면 완충능이 낮아지게 되며, 순고형분 함량과 완충능에 기여하는 성분이 많을수록 완충능은 높아진다고 보고되고 있다(Lee 2002). 간장의 품질이 우수할수록 완충작용이 높게 나타나며 시판간장의 경우 1.6 이하의 완충능을 가진 간장을 1등급 간장으로 판단하고 있으며, 초임계 상태의 이산화탄소로 처리한 간장의 경우 이보다 낮은 값을 가지고 있어 1등급간장에 포함된다(Kim, *et. al.*, 2001).

2. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 일반성분

2.1 목초액 첨가 간장의 일반성분

목초액을 일정 농도(0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0%)로 간장에 첨가 시 간장의 일반성분 변화를 SCO₂를 이용하여 처리한 간장 (treatment condition : 35℃, 170 bar, spray column, 연속상(간장), 분산상(CO₂))과 비교한 결과는 Table 3과 같았다.

간장에서의 질소 성분은 원료로 사용된 대두에서 유래하는

Table 3. The comparison of general ingredients of soy
sauce containing pyroligneous liquid

	Control ¹⁾	Soy sauce containing pyroligneous liquid			
		0.1%	0.3%	0.5%	1.0%
Total nitrogen (%)	1.69	1.59	1.69	1.71	1.74
Amino nitrogen (%)	0.99	0.87	0.71	0.89	0.71
Crude lipid (%)	1.04	1.04	1.06	1.08	1.07
Saltiness (%)	13.01	13.21	13.59	14.12	14.60
Browning (O.D. at 500 nm)	6.03	4.98	4.72	4.98	4.74
Buffer action	0.70	0.80	0.79	0.82	0.88

¹⁾ Soy sauce extracted using SCO₂ at 35°C, 170 bar, spray column, continuous phase(Soy Sauce)/ dispersed phase(CO₂)

것으로 메주 중에 존재하던 단백질이 간장의 담금 기간 중에 미생물이 생산하는 효소에 의해 분해되어 생성되는데 이는 간장의 정미성에 영향을 미친다(Park *et. al.*, 1997). 시중에 유통되고 있는 간장 제품의 총질소 함량은 0.7~1.2%라고 보고되고 있다(Lee, 1976). 총질소 함량은 대조구 1.69%이나 각 첨가구에서는 1.59~ 1.74%로 나타났다.

아미노산성 질소는 총질소와 함께 간장 보존 기간 중 품질 평가의 지표중의 하나이다. 즉 간장의 제조와 숙성 과정 중에 콩 단백질이 효소 작용으로 가수분해 되어 맛을 내는 아미노산을 생성하게 되며, 일반적으로 아미노산성 질소의 함량이 높은 장류가 성분 면에서도 좋은 것으로 평가되고 있다(Kim, 2004). 양조간장의 아미노산성 질소는 0.70%, 전통간장의 경우는 0.5-0.7% 정도라고 보고되고 있다(Lee, 1976; Song, 2001). 아미노산성 질소의 함량은 대조구가 0.99%인데 비해 첨가구는 농도에 따라 0.71~0.89%로 대조구에 비해 낮은 값을 보였다.

조지방의 함량은 대조구는 1.04%이고, 첨가구에서는 각 농도별로 1.04~1.08%였다. 지질의 농도는 변화가 없었는데 이는 목초액에 지방성분이 함유되어 있지 않기 때문이다.

간장에 있어서 식염의 농도는 Aw를 변화시켜 발효에 유용한 균을 선택적으로 자라게 하며(Mary, *et. al.*, 1988), 식염의 농도가 29% 이상일 때 미생물의 생육이 억제된다는 보고가 있다(Joo *et. al.*, 1997). 전통 간장의 염도는 28.9~30.96%이고, 시판간장의 염도는 18.17%인데 이는 전통간장 맛의 특성이라고 할 수 있다. 하지만 식염을 과도하게 섭취할 시에는 고혈압,

심장병 등을 유발 할 수 있어 최근에는 식단에서 식염의 섭취량을 줄이려는 노력이 증가하고 있다. 일반적으로 식염의 농도가 높은 간장의 식염 농도를 낮춘 저염간장이 생산되고 있으며, 이때의 식염농도는 12%이다. 본 연구에서 사용된 시판간장과 원액 간장의 식염 농도는 12.87%와 14.21%로 시판간장이 식염 농도가 더 낮았다. 이는 간장 원액에 맛을 내기 위해 다른 첨가물들을 함유시킴에 따라 염 농도가 상대적으로 감소하였을 것으로 생각되어 진다. 식염의 농도는 대조구가 13.01%인데 반해 첨가구가 13.21~14.60%로 나타났다. 간장의 색은 소비자들의 관능성에 미치는 요인으로 고유의 갈색은 바람직한 것이다. 하지만 저장 동안에 점차 암갈색으로 변하게 되고 시간이 지날수록 색은 짙어져 제품의 품질을 나쁘게 하는 요인으로 지적되고 있다(海老根 英雄, 1980). 간장의 색은 maillard reaction의 산물인 melanoidin 물질에 의한 것으로(Kim 1995), 간장의 갈변은 색과 향을 좋게 하여 간장을 품질을 향상 시키나 지나친 갈변은 영양성분을 감소시키고 맛이나 향을 나쁘게 한다(Jeong, 1981). 간장내의 glutamic acid와 aspartic acid 등의 아미노산과 젖산의 양이 많아지면 완충능이 낮아지게 되며, 순고형분 함량과 완충능에 기여하는 성분이 많을수록 완충능은 높아진다고 보고되고 있다(Lee 2002). 대조구의 갈색도와 완충능은 각각 6.03과 0.70이었으며, 첨가구에서는 각 농도별로 4.72~4.98, 0.79~0.88이었다.

2.2 인진쑥 추출물 첨가 간장의 일반성분

수증기 증류법을 이용한 인진쑥의 추출시 정유(essential oils)의 함량은 0.5%라고 보고되어 있으며, 인진쑥의 정유는 약 96종 이상의 화합물의 혼합체로서 cineole, β -myrcene, thujone, camphor, borneol, caryophyllene, muurolene, logniverbenone 등의 다량 성분과 camphene, p-cymene, 3-thujanone, α -terpinen-4-ol, cis-1-methyl-4(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol 등으로 Joo, *et. al.*(1998)의 연구에 의해 밝혀졌다.

인진쑥을 SCO_2 를 이용하여 정유성분을 추출하여 간장에 일정 농도(0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0%)로 첨가 시 간장의 일반성분 변화를 SCO_2 를 이용하여 처리한 간장(treatment condition : 35°C, 170 bar, spray column, 연속상 (간장), 분산상(CO_2))과 비교한 결과는 Table 4와 같았다.

총질소 함량은 대조구 1.69%이나 각 첨가구에서는 1.65~1.75%로 나타났고, 아미노산성 질소의 함량은 대조구가 0.99%인데 비해 첨가구는 농도에 따라 0.69~0.75%로 대조구에 비해 낮은 값을 보였다. 조지방의 함량은 대조구는 1.04%이고, 첨가구에서는 각 농도별로 1.34~1.67%였으며, 식염의 농도는 대조구가 13.01%인데 반해 첨가구가 13.67~14.78%로 나타났다. 대조구의 갈색도와 완충능은 각각 6.03과 0.70이었으며, 첨가구에서는 각 농도별로 4.59~4.93, 0.74~0.78이었다.

지질의 함량이 증가한 이유는 SCO_2 를 이용하여 인진쑥의 정유성분을 추출하는 과정에서 계 껍질 내의 지질도 함께 추출되어 간장에 첨가되어 그 함량이 증가된 것으로 보인다.

Table 4. The comparison of general ingredients of soy sauce containing *Artemisia capillaris* extracts using SOC₂

	Control ¹⁾	Soy sauce containing <i>Artemisia capillaris</i> extracts			
		0.1%	0.3%	0.5%	1.0%
Total nitrogen (%)	1.69	1.65	1.70	1.73	1.75
Amino nitrogen (%)	0.99	0.69	0.70	0.73	0.75
Crude lipid (%)	1.04	1.34	1.45	1.60	1.67
Saltiness (%)	13.01	13.67	14.27	14.45	14.78
Browning (O.D. at 500 nm)	6.03	4.59	4.75	4.83	4.93
Buffer action	0.70	0.74	0.77	0.78	0.78

¹⁾ Soy sauce extracted using SCO₂ at 35°C, 170 bar, spray column, continuous phase(Soy Sauce)/ dispersed phase(CO₂)

3. 천연 기능성 물질 첨가 간장의 저장 중 변화

3.1 목초액 첨가 간장의 저장 중 변화

목초액을 첨가한 간장의 아미노산성 질소의 기간별 변화는 Fig. 3과 같다. 저장 기간이 길어질수록 아미노산성 질소가 감소하였으며, 목초액을 첨가하지 않은 간장에 비해 목초액을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 낮은 값을 나타내었다. 간장을 저장함에 따라 아미노산성 질소의 함량이 감소했다. 간장의 발효기간 중 미생물에 의해 분해된 원료(탈지대두와 소맥)의 아미노산 질소는 간장의 숙성도를 결정하는 중요한 성분이며, 간장 고유의 조미료적 성질을 부여함과 동시에 영양학적 가치를 부여한다고 보고된바 있다(Jang et. al., 2003). 보리등겨를 첨가해 제조한 간장과 표고버섯을 첨가한 간장의 경우의 기간에 따른 아미노산성 변화를 연구와는 다른 결과를 보였다(Lee, et. al., 2002; Jang, et. al., 2003).

목초액을 첨가한 간장의 갈색도의 기간별 변화는 Fig. 4와 같다. 저장 기간이 길어질수록 갈색도가 증가하였으며, 목초액을 첨가하지 않은 간장에 비해 목초액을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 높은 값을 나타내었다. 첨가 농도별로는 큰 차이를 나타내지 않았다.

목초액을 첨가한 간장의 완충능의 기간별 변화는 Fig. 5와 같다. 저장 기간이 길어질수록 완충능이 감소하였으며, 목초액을 첨가하지 않은 간장에 비해 목초액을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 초기에는 높은 값을 나타내다가 저장의 후반기에

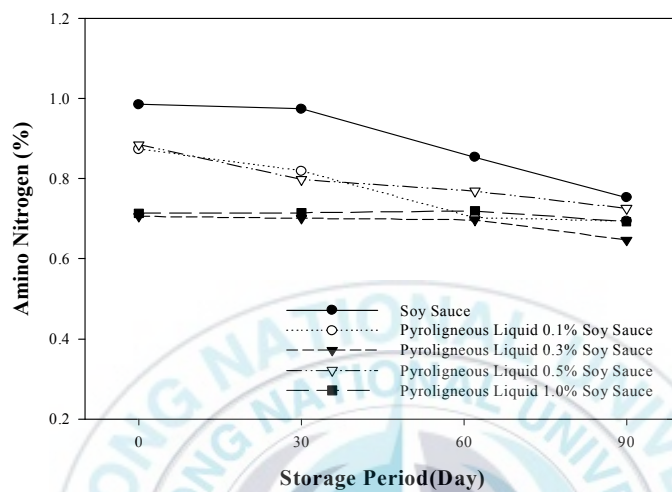


Fig. 3. The change of amino nitrogen according to storage period for fermented soy sauce containing pyroligneous liquid.

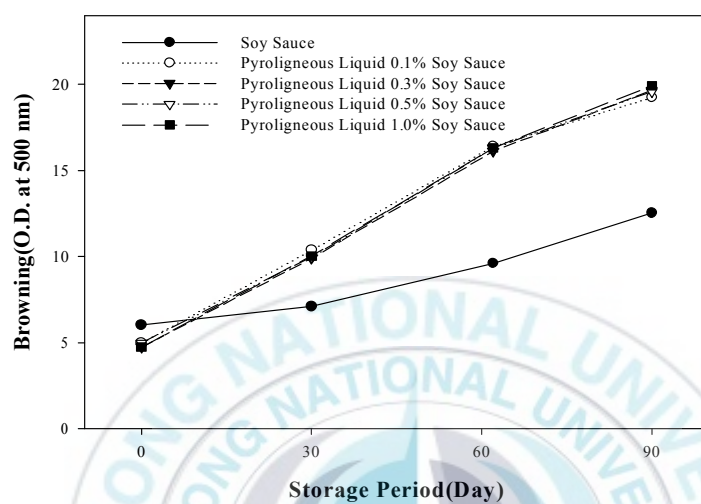


Fig. 4. The change of browning according to storage period for fermented soy sauce containing pyroligneous liquid.

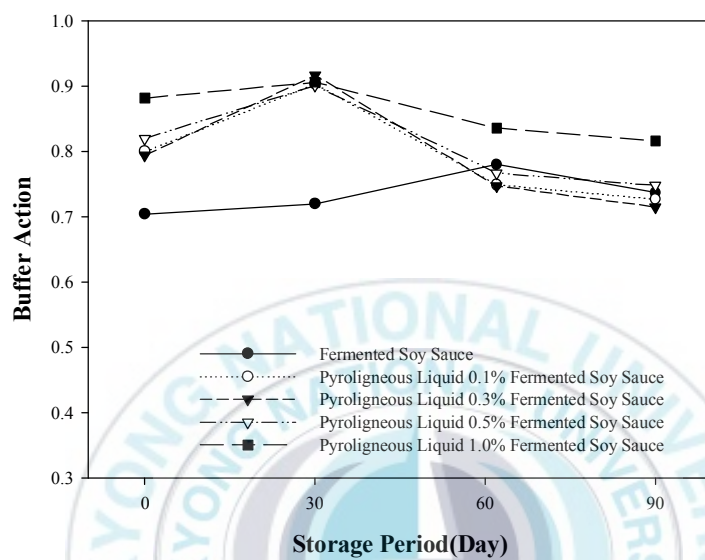


Fig. 5. The change of browning according to storage period for fermented soy sauce containing pyroligneous liquid.

는 거의 유사한 값을 나타냈다. 첨가 농도별로는 큰 차이를 나타내지 않았으나, 1.0%농도로 첨가한 간장이 가장 높은 값을 나타내었다.

Youn, et. al. (2003)의 보고에 의하면 40℃, 110 bar 조건에서 초임계 유체 추출장치를 이용하여 추출한 목초액을 천연 보존제로써 간장 및 된장에 첨가하여 보존성을 관한한 결과, 간장의 경우 정제 목초액의 첨가 농도가 증가할수록 첨가하지 않은 것에 비해 총균수가 적었으며, 간장 내에 있는 미생물이 어느정도 성장에 저해를 받은 것으로 나타나 보존성 및 품질향상 효과를 기대할 수 있다고 했다.

3.2 인진쑥 추출물 첨가 간장의 저장 중 변화

인진쑥 추출물을 첨가한 간장의 아미노산성 질소의 기간별 변화는 Fig. 6과 같다. 그림에서 보듯이, 저장 기간이 길어질수록 아미노산성 질소가 증가하였으며, 인진쑥 추출물을 첨가하지 않은 간장에 비해 인진쑥 추출물을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 낮은 값을 나타내었다. 첨가 농도에 따라 큰 차이를 나타내지 않았으나 0.1%농도로 첨가한 간장에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

인진쑥 추출물을 첨가한 간장의 갈색도의 기간별 변화는 Fig. 7과 같다. 그림에서 보듯이, 저장 기간이 길어질수록 갈색도가 증가하였으며, 인진쑥 추출물을 첨가하지 않은 간장에 비해 인진쑥 추출물을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 높은 값

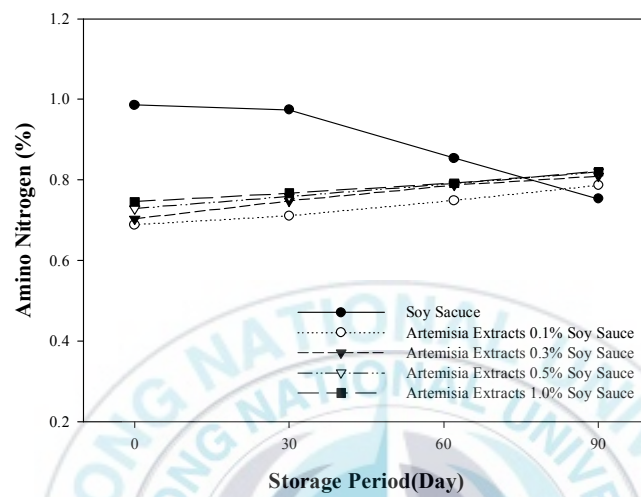


Fig. 6. The change of amino nitrogen according to storage period for soy sauce containing *Artemisia capillaris* extracts.

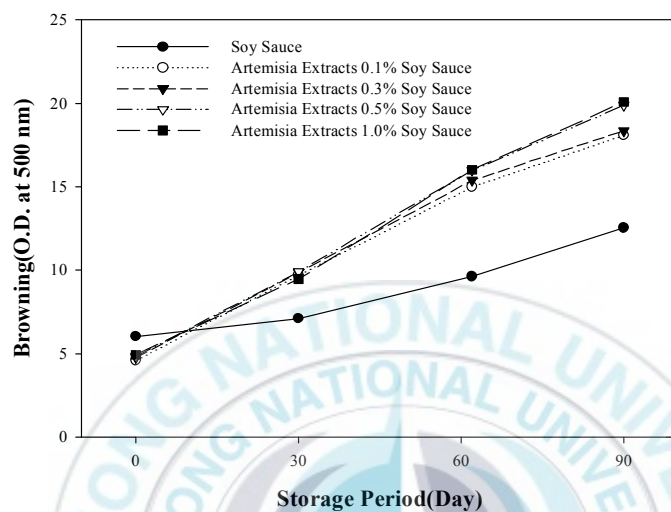


Fig. 7. The change of browning according to storage period for soy sauce containing *Artemisia capillaris* extracts.

을 나타내었다. 첨가 농도별로는 큰 차이를 나타내지 않았다.

인진쑈 추출물을 첨가한 간장의 완충능의 기간별 변화는 Fig. 8과 같다. 그림에서 보듯이, 저장 기간이 길어질수록 완충능이 감소하였으며, 인진쑈 추출물을 첨가하지 않은 간장에 비해 인진쑈 추출물을 농도 별로 첨가한 간장의 경우가 초기에는 높은 값을 나타내다가 저장의 후반기에는 거의 유사한 값을 나타냈다. 첨가 농도별로는 큰 차이를 나타내지 않았으나, 1.0% 농도로 첨가한 간장이 가장 높은 값을 나타내었다.

4. 천연기능성 물질 첨가 간장의 항산화성

4.1 목초액 첨가 간장의 항산화성

기능성 물질 첨가에 따른 간장의 항산화성을 평가하기 위해 전자공여능을 합성 항산화제인 BHT와 비교하여 실험하였다.

기능성물질인 목초액을 간장에 농도별로 첨가하였을 때 DPPH에 대한 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 9와 같다. 목초액 첨가구에서는 무첨가 간장의 전자공여능에 비해 높은 값을 나타내었으며, 0.1%와 0.3% 첨가구에서 거의 차이가 나지 않았다. 특히 1.0% 첨가구(42%)는 무첨가구(22%)에 비해 약 2배 높은 값을 나타내었다. 합성 항산화제인 BHT를 0.01% 첨가한 경우보다는 낮은 값을 나타내었다.

4.2 인진쑈 추출물 첨가 간장의 항산화성

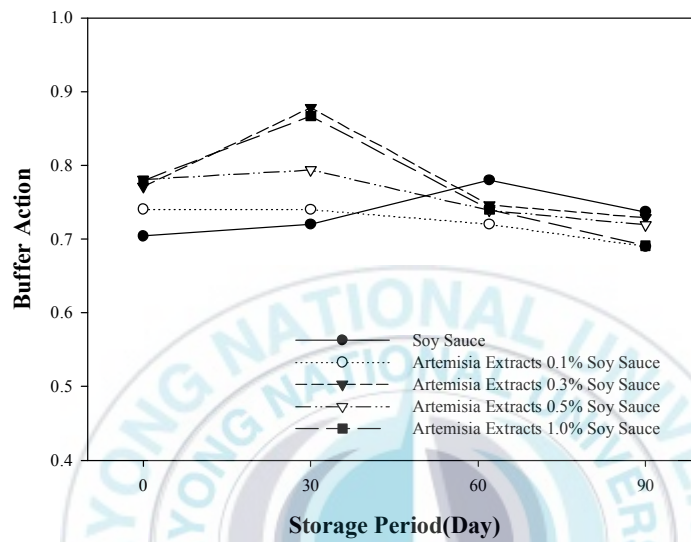


Fig. 8. The change of buffer action according to storage period for soy sauce containing *Artemisia capillaris* extracts.

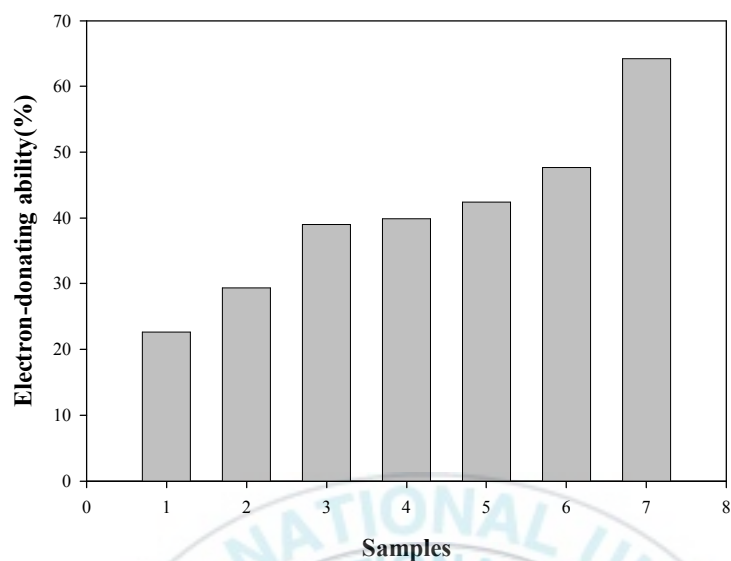


Fig. 9. Electron-donating ability of five different soy sauce containing pyroligneous liquid and BHT. Symbols are as follows: 1. soy sauce(control), 2. pyroligneous liquid 0.1% soy sauce, 3. pyroligneous liquid 0.3% soy sauce, 4. pyroligneous liquid 0.5% soy sauce, 5. pyroligneous liquid 1.0% soy sauce, 6. BHT 0.01% 7. BHT 0.1%.

기능성물질인 인진쑥 추출물을 간장에 농도별로 첨가하였을 때 DPPH에 대한 전자공여능을 측정한 결과는 Fig. 10과 같다. 인진쑥 추출물 첨가구에서는 무첨가 간장의 전자공여능에 비해 높은 값을 나타내었으며, 0.1% 첨가구는 약 37%로써 대조구에 비해 높은 값을 나타내었으며, 1.0% 첨가구는 약 51%로 합성 항산화제인 BHT 0.01%보다도 높은 값을 나타내었다. 인진쑥 추출물을 첨가한 간장의 경우 목초액을 첨가한 간장에 비해 높은 항산화 활성을 보임을 알 수 있다.

간장은 강한 항산화성과 free radical scavenging 활성을 가진다고 알려져 있으며, 간장내의 질소 화합물이 간장의 항산화성에 크게 기여하는 요소 중의 하나라고 알려져 있으나, maillard 반응의 최종산물인 melanoidin이라고 알려진 갈색물질이 간장의 항산화 물질에 기여하는 가장 중요한 물질로 보고되어 있다(Yamaguchi, *et. al.*, 1974).

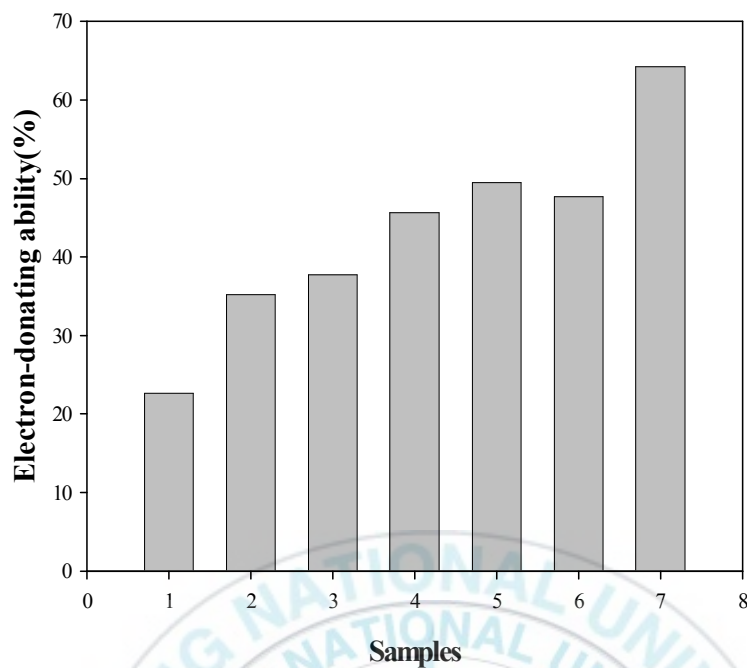


Fig. 10. Electron-donating ability of five different soy sauce containing *Artemisia capillaris* extracts and BHT.

Symbols are as follows: 1. soy sauce(control),
 2. *Artemisia capillaris* extracts 0.1% soy sauce,
 3. *Artemisia capillaris* extracts 0.3% soy sauce,
 4. *Artemisia capillaris* extracts 0.5% soy sauce,
 5. *Artemisia capillaris* extracts 1.0% soy sauce,
 6. BHT 0.01% 7. BHT 0.1%.

요 약

본 연구에서는 연속식 향류 초임계 이산화탄소를 이용하여 처리한 간장에 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 기능성 물질 첨가시 간장의 특성에 대해 실험하였다. 간장에 천연 물질인 목초액과 인진쑥 추출물을 첨가하였을 때의 간장의 품질 변화 및 항산화 활성과 이를 일정기간 저장 하면서 간장의 품질변화에 대해 연구하여 얻은 결과는 다음과 같았다.

1. 기능성 물질을 함유한 간장의 갈색도의 경우 첨가하지 않은 간장에 비해 높은 활성을 나타내었으나, 첨가 농도별로는 별 차이가 없으나 무첨가구와 비교하였을 경우 높은 활성을 나타내었다. 두 가지 기능성 물질 중 목초액 첨가 간장이 농도별 차이가 더 안정적인 결과를 내었다.
2. 기능성 물질을 함유한 간장의 완충능의 경우 저농도(0.1%, 0.3%)에 비해 고농도(0.5%, 1%)에서 초기에 높은 값을 나타내었으나, 기간이 길어질수록 완충능은 감소하는 것을 알 수 있었다. 두가지 기능성 물질중 목초액 첨가 간장의 경우 고농도(1%)에서 가장 안정적인 이었다.
3. 항산화성을 평가하기 위한 전자공여능은 목초액 첨가의 경우 저농도(0.1%, 0.3%)에서는 별 차이가 없었으나 고농도(1%)에서는 무첨가구에 비해 약2배 높은 값을 나타내었으며, 인진쑥 추출물 첨가 간장은 농도별로 증가하여 고농도(1%)에서 무첨가구에 비해 약 2배의 높은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

- Babizhayev, M. A., M. C. Seguin, J. Gueyne, R. P. Evstigneeva, E. A. Ageyeva and Zheltukhina, G. A., 1994, L-carnosine(β -alanyl-L-histidine) and carcinine (β -alanylhistamine) act as natural antioxidants with hydroxyl radical-scavenging and lipid-peroxidase activities. *Biochem. J.* 304, 509-516.
- Bae, J. H., 2003 Effect of *Artemisia Capillaris* extract on the growth of food-borne pathogens, *The korean Nutrition Society*, 36(2), 147-153.
- Ballestra, P., A. A. D. Silva and Cuq, J. L., 1996, Inactivation of *Escherichia coli* by carbon dioxide under pressure *J. Food Sci.* 61, 829-836.
- Blosi M. S. 1958, Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 181: 1199-1200.
- Buchbauer, G. 1991. Aromatherapy : evidence for sedative effects of the essential oil of lavender after inhalation. *Z. Naturforschc.* 46:1067-1072
- Chang, H. Y., Kang, A. S., Cha, D. Y., Sung, J. M., Morinaga, T., 1995, Effects of wood vinegar on the mycelial growth promotion of some edible mushrooms and *Trichoderma* pathogen inhibition, *J. Agri. Sci.*, 37, 766-771.
- Cheigh H. S. and Moon G. S.. 1986, Antioxidative effect of soybean sauce on the lipid oxidation of cooked meat. *Korean J. Food Sci. Technol.* 18, 313-318.
- Cheigh H. S. and Moon G. S.. 1987 Antioxidative characteristics of soybean sauce in lipid oxidation process, *J. Food Sci. Technol.* 19, 537-541.

- Cheigh H. S. and Moon, G. S., 1990, Separation and characteristics of antioxidative substance in fermented soybean sauce, *J. Food Sci Technol.*, 22, 461-465.
- Cheigh H. S., J. S. Lee, G. S. Moon and Park K. Y., 1993, Antioxidative activity of browning products fractionated from fermented soybean sauce. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 22 565-569.
- Cheigh, H. S., J. S. Lee and Lee, C. Y. 1993, Antioxidative Characteristics of melanoidin related products fractionated from fermented soybean sauce, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 22(5), 570-575.
- Chou, C. C. and Ling, M. Y., 1998, Biochemical changes in soy sauce prepared with extruded and traditional raw materials, *Food Research International*, 31(6-7), 487-492.
- Chu, Y. H., Yu, T. J. and Yu, J. H., 1976, Studies on the film forming yeasts isolated from commercial soy sauce, *Korean J. Food Sci. Technol.* 7, 61-68.
- Chung, D. H. and Chang, H. K. 1992, Food Analysis. Jinro Publishing Co., Seoul, Korea. 214.
- Collins, C. H., Lyne, P. M. and Grange, J. M., 1989, Microbiological methods, 6th ed. Butterworths, London, Great Britain, 330-334.
- Dean, S.G. and P.G. Waterman. 1993. Biological activity of volatile oil Crops. Edt. Hay and waterman, p.97-111
- Decker, E. A., A. D. Crum and Calvert, J. T., 1992, Differences in the antioxidant mechanism of carnosine in the presence of copper and ion. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 756-759.
- Del Maestro, R. F., H. H. Thaw, J. Bjork, M. Planker and Arfors, K. E. 1980. Free radicals and mediators of tissue injury. *Acta*

- Physiol Scand(Suppl)*, 492, 43-57.
- Desmond K. O'Toole, 1997, The role of microorganisms in soy sauce production, *Advanced in Applied Microbiology*, 45, 87.
- Difco Laboratories a. Difco Manual 10thed., Detroit Michigan 48232 U.S.A. 404-405.
- Difco Laboratories b. Difco Manual 10thed.,Detroit Michigan 48232 U.S.A. 689.
- Erkmen, O., 2000, Antimicrobial effects of pressurized carbon dioxide on *Brocothrix thermosphacta* in broth and foods. *Journal of the science of food agriculture*, 80, 1365-1370.
- Farag. R.S. (1989) Antimicrobial activity of some egyptian spice essential oils. *J. Food Prot.* 52, 665-670
- Haas, G. J., H. E. Prescott, E. Dudley Jr, R. Dik, C. Hintlian and Keanc, L., 1989, Inactivation of microorganisms by carbon dioxide under pressure. *J. Food Safety*, 9, 253-265.
- Harman, D., 1956, Aging: A theory based on free radical and radiation chemistry. *J. Gerontol.*, 11, 298-300.
- Hayes, R. E., G. N. Bookwalter and Bagley, E. B., 1977, Antioxidant activity of Soybean flour and derivatives-A review, *J. Food Sci.*, 42, 1527-1531.
- Hong, M. S., 1983, Sanlimkyongjae. cf. Sanlimkyoungjae (korean translated ed.) vol.II, Minjokmoonhwachujinhoe, Seoul, 235-238.
- Hong, S. I. and Pyun, Y. R., 1999, Inactivation kinetics of *Lactobacillus plantarum* by high pressure carbon dioxide, *Journal of Food Science*, 64, 728-733.
- Isenschmid, A., Marison, I. and von Stockar, U., 1995, The influence of pressure and temperature of compressed CO₂ in the survival of yeast cells, *Journal of Biotechnology*

- Netherlands*, 39, 229-237.
- Ito, A., H. Watanabe and Basaran, N., 1993, Effects of soy products in reducing risk of spontaneous and neutron induced liver tumors in mice, *Int. J. Oncol.*, 2, 773-775.
- Jang, D. K., K. L. Woo and Lee, S. C. 2003. Quality characteristics of soy sauce containing shiitake mushroom (*Lentinus edodes*), *J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol.*, 46(3), 220-224.
- Jeon, M. S., Sohn, K. H., Chae, S. H., Park, H. K. and Jeon, H. J., 2002, Color characteristics of Korean traditional soy sauces prepared under different processing conditions, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 31(1), 32-38.
- Jeong, C. H., Shim, K. H., 2002, Nitrate-scavenging and antioxidant activities of wood vinegar, *Kor. J. Food Preser.*, 9, 351-355.
- Jeong, K. M., J. W. Kim and Jo, S. H., 1981, A study on the color change of soysauce. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 200-206.
- Jeong, K. S., 1995, The present condition and reserch and development of soysauce industry, *Korean J. Appld Microbiol. Bioeng.*, 8(2), 2013-2015.
- Jeong, K.M., Kim, J. W. and S. H. Jo, 1981, A study on the color change of soy sauce, *J. Agric. Food Chem.*, 24, 200-206.
- Jo, J. S., H. Y. Yoo and kim, Y. M., 1993, The present condition and prospects of traditional fermented food industry, *Korean J. Appld Microbiol. Bioeng.*, 6(1), 1011-1015.
- Joo, H. K. and Jo, G. H., 1992, The Methods of Food Analysis, Yoorim Press Co., Seoul, Korea.
- Joo, H. K., 1998, Current trends and problems of fermented soysauce products. Lecture 1, 1st Symposium and Expo for

- Soybean Fermentation Foods, The Research Institute of Soybean Fermentation Foods, Yeungnam Univ. Korea.
- Joo, M. S., K. H. Sohn and H. K. Park, 1997, Change in taste characteristics of traditional korean soy sauce with ripening period(I)-Analysis of general compounds and sugar, *Korean J. Dietary Culture*, 22(2), 183-188.
- Joo, Y. H., 1998, Essential oil composition and antibacterial activity of *Artemisia capillaris*, *Artemisia argyi*, and *Artemisia princeps*, *Kor. J. Intl. Agri.*, 13(4), 313-320.
- Jun, S. J., G. H. Lee, Sel, G. S., 1998, Pathogen, insert control in plants and apple, pear freshness maintenance by pyroligneous liquor, *Res. Natural Resour.*, 1, 91-97.
- Jung, P. G., Herbal medicine, 1990, Hongshin Publishing Co., Seoul, 189-201.
- Kawamura S. 1983, Seventy years of the Maillard reaction. In The Maillard reaction in foods and nutrition. waller GR and Feather MS, eds. American chemical society, Washington DC. 3.
- Kim, Y. C., Lee, J. W., 1993, Pyroligneous liquor in low pesticide which it contributes in quality production, *Kor. Material Horticul. Res. Assoc.*, 6, 105-119.
- Kim, D. H., 1995, Food Chemistry: Maillard reaction. Tamgudang, Seoul, 403-416.
- Kim, G. Y., Park, S. B., Ahn, G. M., 2000, Charcoal and pyroligneous liquor, *HanlimJournalsa*, 77.
- Kim, J. G., 2004, Change of components affecting organoleptic quality during the ripening of korean traditional soy sauce - Amino nitrogen, amino acids, and color, *Kor. J. Env. Hlth.*, 30(1), 22-28.
- Kim, J. O., Y. S. Kim, J. H. Lee, M. N. Kim, S. H. Lee, S. H.

- Moon, Park, G. Y., 1992, Antimutagenic effect of the major volatile compounds identified from Mugwort(*Artemisia asiatica nakai*) Leaves, *J. Kor. Soc. Food Nutr.*, 21(3), 308-313.
- Kim, J. S., S. W. Park, J. H. Choi, E. Y. Lee, S. H. Lee, Chung, S. K., Volatile substances and physicochemical characteristics of pyroligneous liquor, *Korean J. Food Preserv.*, 12(6), 656-661.
- Kim, Y. K., 2004, Antioxiantes, Ryo Moon Gak. P. Co., Seoul, Korea, V. Free radicals and disease, 233.
- Kim, Y. M., 2001, Fermentation engineering; Chap. 4. Soy Sauce, Urim Press, Korea, 288-305.
- Kim, Y. S., K. H. Kyung and Kim, Y. S., 2000, Inhibition of soy sauce film yeasts by allyl isothiocyanate and horse-radish powder, *Korean J. Food & Nutr.*, 13(3), 263-268.
- Kirigaya N. Kato H. Fujimaki M. 1969. Studies on antioxidant activity of nonenzymatic browning reaction products. Part2. Antioxidant activity of nondialyzable browning reaction products. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* 43, 484-491.
- Kiso Y. Ogasawara S, Hiro K, Watanabe N, Oshima Y, Konno C, Hikino. Antihepatotoxic principles of *Artemisia capillaris* buds. *Planta Medica* 1984; 50: 81-85
- Kitakura, Y., H. Imamura, S. Hayakawa, M. Hamano and Hashimoto, S., 1994, Separation of aroma components from soy sauce by continuous supercritical CO₂ extraction, *Developments in food engineering:proceedings of the 6th International congress on Engineer Food. International Congress on Engineer and Food.*
- Lee, B. 1869 Kyuhabchongseo. cf. Kyuhabchongseo. Korean translated ed. of Dong chi gi sa maeng chun shin gan, Shingwang moonhwasa, Seoul, 19-21.

- Lee, C. J. and Koh, H. S., 1976, Standardization of korean soy sauce, *Korean J. Food Sci. Technol.* 8(4), 247-252.
- Lee, E. J., D. H. Son, U. Ky. Choi, S. I. Lee, M. H. Im, D. G. Kim, O . J. Kwon and Chung, Y. G., 2002, Chemical change of Kanjang made with barley bran, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 34(5), 751-756.
- Lee, J. S., 1996, Studies on the antimicrobial effect in Mugwort(*Artemisia asiatica nakai*) Leaves, Master thesis, The Catholic Univ. of Korea.
- Lee, N. S. and Oh, N. S., 1996, Distribution and gas producing characteristics of yeasts in fermentation process of Doenjang, *Korean J. Agricul. Chem. and Biotechnol.*, 39, 255-259.
- Lee, S. K. and Lee, T. S. 1976. Studies on the effect of seed koji for the soysauce qualities, *J. Korean Agricultural Chemical Society*, 19(3), 155-161.
- Lee, S. R., 1997, Soybean Fermented food, In : Fermented Food of Korea, University of Ewha Press Co., Seoul, Korea, 87-88.
- Lee, S. W., 1978, The Study of Korea food dietary life in Goryeo, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 11(1), 26.
- Lee, T. S., Y.H. Chu, B. K. Shin and Yu, J. H., 1975, Studies on the preservation of soy sauce : Part 1. The periodical change of chemical composition and microflora, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7(4), 200-207.
- Lin, H. M., N. Cao and Chen, L. F., 1994, Antimicrobial efect of pressurized carbon dioxide on *Listeriamonocytogenes*. *J. Food Sci.*, 59, 657-659.
- Mary An Godshall, 1988, The role of carbohydrates in flavor development, *Food Technol.*, 11, 71.
- Meguro, S., Kawachi, S, Tanaka, T., 1992, Protection of *Lentinus*

- edodes* from mycoparasites by acetic acid and wood vinegar. *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 1057-1062.
- Moon, G. S. and Cheigh, H. S., 1987, Antioxidative Characteristics of Soybean sauce in Lipid Oxidation Process, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 19(6), 537-542.
- Moon, G. S., 1989, Separation of antioxidative substances in fermented soybean sauce using ion exchange resin, *Inje J Inje Univ Korean*, 5, 119-127.
- Nunomura, N. and Sasaki, M., 1993, The shelf life of soy sauce. In G. Charalambous (Ed.). Shelf life studies of foods and beverages: chemical, biological, physical and nutritional aspects, The Netherlands: Elsevier Science, 391-408.
- Osman Erkmén, 2000, Effect of carbon dioxide pressure on *Listeria monocytogenes* in physiological saline and foods, *Food Microbiology*, 17, 589-596.
- Park, C. K., Nam, J. H., Song, H. I. and Park, H. Y., 1989, Studies on the shelf-life of the grain shape improved Meju. *Korean J. Food Sci. Technol.* 21, 876-883.
- Park, O. J., K. H. Sohn and Park, H. K., 1996, Analysis of taste compounds in traditional Korean soy sauce by two different fermentation jars, *Korean J. Dietary Culture*, 11(2), 229-233.
- Peter C. K. Cheung, 1999, Temperature and pressure effects on supercritical carbon dioxide extraction of n-3 fatty acids from red seaweed, *Food Chemistry*, 65, 399-403.
- Pitipong, W. and Sittiwat, L., 2003, Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce, *Food Chemistry*, 83, 617-629.
- Ryu S. H., Y. S. Lee and Moon, G. S., 2002, Effects of salt and soy sauce condiment on lipid oxidation in broiled

- mackerel(*Scomber japonicus*). *Korean J. Food Sci. Technol.* 34, 1030-1035.
- Sahai, P, R. A. Vishwakarma, S. Bharel, Jain, S., 1992, HPLC-electrospray ionization mass spectrometric analysis of antimalarial drug artemisinin, *Anal. Che.*, 70(14), 30-33.
- Shin, D. H., 2005, The present condition and products developments of korean soysauce industry, *Food Preservation and Processing Industry*, 5(1), 31-46.
- Shin, H. K., 1972, Origin and Importance of Protein and Oil of Korean Soybean, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 4(2), 158-161.
- Shin, M. S., 2001, The present condition and developments of commercial soy sauce, *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.*, 17(3), 102-112.
- Sirisee, U., Hsieh, F., and Huff, H. E., 1998, Microbial safety of supercritical carbon dioxide process. *Journal of Food Processing and Preservation*, 22, 387-403.
- Sorensen, S.P.L., 1907. *Biochem.* 7. 45.
- Spilimbergo, A., I. W. Marison and Von Stockar, U., 1995, The influence of pressure and temperature of compressed CO₂ on the survival of yeast cells, *Journal of Biotechnology*, 39, 229-237.
- Spilimbergo, S., . Bertucco, F. M. Lauro, Bertoloni, G., 2003, Inactivation of *Bacillus subtilis* spores by supercritical CO₂ treatment, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4, 161-165.
- T. H. Song, D. H. Kim, B. J. Park, M. G. Shin and M. W. Byun, 2001, Changes in Microbiological and general quality characteristics of gamma irradiated kanjang and shoyu, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 33(3), 338-344.

- Yamaguchi N, 1986. Antioxidative activity of the oxidation products prepared from melanoidins. In Aminocarbonyl reactions in food and biological systems. *Fujimaki M, Namiki M, Kato H, eds. Elsevier, Tokyo.* 291-299.
- Yamaguchi, N. and Fujimaki, M. 1974 Studies on browning reaction products from reducing sugars and amino acids: Part 14. Antioxidative activities of purified melanoidin and their comparison with those of legal antioxidants, *Journal of Food Science and Technology (Japan)*, 21, 6.
- Yatagai, M., Unrinine, G., 1989, By-products of wood carbonization V. germination and growth regulation effects of wood vinegar components and their homologs on plant seeds. Acids and naturals, *Mokuzai Gakkaishi*, 35, 564-571.
- Yoo, M. Y., 2005, Isolation and Identification of antioxidative compound from sporophyll of *Undaria pinnatifida*, Master's Thesis, Dept. of Food Science and Technology, Pukyung National Univesity, Korea.
- Youn, S. K., Lee, S. J., Yoon, S. O., Park, S. Y., Kim, H. K., Jun, B. S., 2003, Effect of quality improvement and the preservation on soybean sauce and paste by adding pyroligneous liquor treated with supercritical carbon dioxide, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, 18, 117-121.
- 이윤용, 홍원희. 1985. 초임계 유체를 이용한 분리법. 화학공업과 기술, 3권, 59-70.
- 한국 식품 공전, 식약청, 14-1

감사의 글

논문이 완성되기까지 도움을 주시고 관심을 아끼지 않으신 많은 분들에게 진심어린 감사의 마음을 전합니다. 학문의 길로 들어서게 하시고 늘 관심과 사랑으로 지켜보아주신 전병수 교수님께 먼저 진심으로 감사를 드립니다. 또한 학문의 길을 걸을 수 있도록 격려와 지도를 아끼지 않으신 이근태 교수님, 조영제 교수님, 김선봉 교수님, 양지영 교수님, 안동현 교수님, 이양봉 교수님, 김영목 교수님께 진심으로 감사드립니다.

논문이 완성되기까지 실험에 함께 참여하여 주시고 언제든지 부족한 부분을 채워주시고 이해할 수 있도록 도움주신 이민경 석사님께 감사를 드리고 2년동안 함께 하며 힘이 되어준 대학원의 동기들 강채구, 김성아, 김영생, 김영호, 김진율, 박수내, 박신영, 이상범, 이지윤, 장성욱, 정영아, 최석순선생님들께 감사를 드립니다.

회사생활 가운데에서 항상 지켜봐주시며 격려해 주신 (주)오복식품 채경석 사장님과 채용관 상무님께 깊은 감사를 드리며 항상 옆에서 지원하며 도움을 준 연구소의 정진웅, 김준기 연구원님들께 감사를 드립니다.

끝으로 지금까지 항상 기도와 격려로 도움을 준 아내 그리고 이 아버지를 가장 자랑스럽게 여기는 아들 해찬과 해성에게 감사와 사랑의 마음을 전합니다.