

工學碩士 學位論文

천연첨가물의 식품산업에의
활용방안 모색 :
사과, 포도 및 상추 추출물을
이용한 개발

이 논문을 종합선사 하의 논문으로 제출함

2005년 8월

부경대학교 산업대학원

식품산업공학과

강 승 극

강승극의 공학석사 학위논문을 인준함

2005년 6월 17일

주 심 농학박사 이 양 봉



위 원 농학박사 안 동 현



위 원 농학박사 김 선 봉



목 차

Abstract.....	1
서 론	3
재료 및 방법	7
1. 실험재료	7
1. 1. 시료	7
1. 2. 사용시약	7
1. 3. Methyl mercaptan 표준액 제조.....	7
1. 4. 완충용액의 제조.....	7
2. 실험방법	8
2. 1. 구취억제 활성 측정.....	8
2. 2. Gas chromatography (GC).....	8
2. 3. Water soluble 및 ethanol soluble 제조.....	10
2. 4. Supercritical fluid extract 제조.....	10
2. 5. Water soluble 및 ethanol soluble의 동결건조.....	11
2. 6. 캔디의 제조.....	11
2. 7. 캔디의 구취억제 활성 측정.....	11
2. 8. 캔디의 경제성 분석.....	12

결과 및 고찰	13
1. 사과 추출용매의 종류에 따른 시제품 캔디의 구취억제 활성..13	
1. 1. Water soluble의 구취억제 활성.....13	
1. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성.....13	
1. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성.....18	
2. 포도 추출용매의 종류에 따른 시제품 캔디의 구취억제 활성..21	
2. 1. Water soluble의 구취억제 활성.....21	
2. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성.....25	
2. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성.....25	
3. 상추 추출용매의 종류에 따른 시제품 캔디의 구취억제 활성..30	
3. 1. Water soluble의 구취억제 활성.....30	
3. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성.....34	
3. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성.....34	
4. 구취억제 소재의 경제성 분석.....38	
5. 구취억제 캔디의 경제성 분석.....42	
요 약	45
참 고 문 헌	47
감 사 의 글	50

**Study for Application of National Food
Additives in Food Industries :
Development of Deodorizing Candies
with Apple, Grape and Lettuce Extracts**

Seung-Kug Kang

*Department of Food Industrial Engineering, Graduate School of
Industry, Pukyong National University*

Abstract

The objectives of this study were to investigate deodorizing activities from apples, grapes and lettuces and to develop the advanced technologies for the application of food products.

The extraction of deodorizing ingredients used water, ethanol and supercritical fluid extraction methods and their ingredients were used

to make candies for deodorization.

In water soluble method with apples, the more the amount of deodorizing ingredients and the higher the deodorizing activity. The apple extracts of 60mg/g showed the highest deodorizing activity in 76.87%. Supercritical fluids extraction method represented the same trends as the water soluble method. The apple extracts of 30mg/g showed the highest deodorizing activity in 37.39%. However, ethanol soluble method did not show any difference in the deodorizing activity.

In water soluble method with grapes, the more the amount of deodorizing ingredients and the higher the deodorizing activity. The grape extracts of 60mg/g showed the highest deodorizing activity in 78.01%. The grape extracts of 60mg/g in ethanol soluble method resulted in 76.4% deodorizing activity. The grape extracts of 30mg/g in supercritical fluids extracts showed 59.89% deodorizing activity.

The deodorizing activities of 5mg/g lettuce extracts are 68.79% in water soluble and 45.61% in ethanol soluble. When 30% extracts of lettuce was added to candies, the deodorizing activity was 16.71%

On the base of candies (300g) in commercial market, the deodorizing candies cost 333won in apple, 297won in grape, and 185won in lettuce. Therefore, these results of this study are considered economically effective for commercialization and have high value as the fundamental data for the deodorizing candies development.

서 론

사회문명이 발달함에 따라 현대인들은 사회활동이 활발해지고 청결의식이 증가하게 됨으로써 구취에 대한 관심이 증가하고 있다.

구취는 개인적으로 스트레스의 원인이 될 수 있으며, 심할 경우 사회생활 및 정신건강에 심각한 영향을 미칠수 있기에 (Yaegaki et al, 1992) 구취치료 및 구취억제 소재에 대한 요구가 한층 증가하고 있는 경향이다.

구취의 원인은 주로 구강내에 존재하는 혐기성 그람음성세균이 구강내의 음식물 잔사나 타액 중의 단백질을 분해하여 생성되는 hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide 등의 휘발성 황화합물에 의해서 발생하며, 특히 hydrogen sulfide 및 methyl mercaptan이 주요 원인이라고 보고되고 있다 (Tonzetich et al, 1964; Tonzetich, 1977). 또한 이러한 휘발성 황화합물 중에서 methyl mercaptan 농도와 감각적으로 느끼는 구취 사이에는 높은 상관관계가 있으며, 구취를 감소시키기 위해서는 methyl mercaptan을 억제하는 것이 대단히 중요하다고 주장하였다 (Kaizu, 1976; Schmidt and Tarbet, 1978).

이러한 구취를 감소시키기 위해서는 methyl mercaptan의 생성을 억제할 필요가 있는데, 현재 밝혀진 구취억제 작용 기작은 과채류에 널리 분포하는 polyphenol류의 산화과정에서 생성되는 ortho-quinone

이 methyl mercaptan 및 다른 thiol 화합물과 반응하여 휘발성이 강한 methyl mercaptan을 비휘발성으로 전환시킴으로써 구취억제 작용을 한다고 알려져 있다 (Yasuda et al, 1995; Negishi et al, 1997; Cho et al, 2001).

구취억제에 관한 연구를 보면, 녹차 추출물에 많이 함유된 catechin의 주성분인 epigallocatechin gallate (EGCg)는 구취억제 효과가 뛰어나 캔디나 껌의 제조시에 사용되고 있다고 보고하였으며 (Sato and Ishikawa, 1984; Suzuki and Uchida, 1984), 해조류 추출물의 구취억제 효과에 관한 연구에서는 구취억제 활성에 관여하는 물질은 phenol화합물이라고 추정 보고하면서 시중에 판매되고 있는 구강세정액의 methyl mercaptan에 대한 구취억제 효과가 8.1~24.0% 인데 반해 대황추출물 첨가제품의 구취억제 효과는 첨가량에 따라 2~6배 우수하다고 보고하였다 (Lee et al, 2000). 또한 Hur (2005)는 포도의 water soluble에 대한 구취억제활성 보고에서 water soluble, ethanol soluble 및 methanol soluble을 제조하여 구취억제활성 및 수율을 측정한 결과, 추출용매에 따른 구취억제 활성의 차이는 크지 않았으나 수율은 water soluble이 가장 높게 나타났으며, 구취억제 소재의 제조조건은 pH에 대한 특별한 조작없이 원료자체를 20℃ 이하의 온도에서 water soluble을 제조하고 동결건조하는 것이 가장 적당하다고 보고하였다. 또한 Cho (2002)는 사과 polyphenol oxidase (PPO)에 대한 연구 결과에서 구취억제효과는 PPO의 활성과 비례하며, polyphenol화합물 중 chlorogenic acid 및 catechol이 높은 구취억제활성을 나타낸다고 보고하였다.

사과 (Fuji, *Malus pumila*)의 전국 재배면적은 1995년 50,103ha에서 2004년에는 26,367ha로 계속 감소하고 있는 추세다. 사과소비에 대한 2001년도 통계에 의하면 생과용 소비가 90.6%인데 비해 가공용 소비는 8.4%에 불과하며 대부분 사과즙의 원료로 사용되고 있으며 이것마저도 값싼 수입산 원료로 인해 감소되고 있다.

포도 (Campbell early, *Vitis vinifera*)의 전국 재배면적은 1999년 30,537ha로 최고조를 보이고 있었으나, 가격하락에 따른 채산성의 악화로 인해 계속적으로 재배면적이 감소하여 2004년에는 22,909ha가 재배되고 있다. 포도의 소비 동향을 살펴보면, 생과용 소비는 93%이상으로 계속 늘어나고 있으나, 가공용으로의 소비는 포도주의 수입증가 및 값싼 수입산 농축액의 수입증가 등으로 오히려 계속적으로 감소하고 있는 추세이다.

상추 (*Lactuca sativa* L.)는 경제발전에 따른 식생활의 변화로 그 수요가 꾸준히 증가하고 있는 품목이다. 상추는 쌈이나 샐러드용등 생식으로 주로 이용되고 있으며, 가공용으로의 소비는 거의 전무한 실정이다.

캔디는 설탕을 주원료로 하여 식품으로써 달콤한 맛, 휴대의 간편함 및 섭취의 편리함 등으로 인하여 많은 사람들로부터 애용되고 있는 기호성 식품이다. 우리는 흔히 식당에서 식사 후 입냄새를 줄이기 위하여 캔디가 제공되는 것을 보게 되는데 이러한 후식용 캔디는 대부분 박하, 계피 등 진한 향기성분을 발산함으로써 상대하는 사람의 감각적 구취를 줄여주는 제품이 대부분이다. 그러므로 실제로 구취를 억제시키는 캔디가 개발된다면 이에 대한 수요잠재

성은 매우 크다고 판단된다. 기능성 캔디의 제조를 위한 연구를 보면 도라지의 기관지 보호기능을 이용한 캔디의 제조에 관한 연구 (Lee et al, 2001)와 기업체에서 개발·시판되고 있는 자일리톨 캔디 등이 대부분으로써, 구취억제용 캔디의 개발에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 구취억제 효과가 뛰어난 기능성 캔디개발을 목적으로 사과, 포도 및 상추를 이용한 water soluble, ethanol soluble 및 supercritical fluid extract를 제조한 후, 그 첨가량을 달리 하여 캔디를 제조하고 구취억제 활성을 조사하였으며, 캔디 제조시의 경제성을 분석하여 실제 산업적 상품화의 가능성에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

1. 1. 시료

본 연구에 사용된 사과 (Fuji, *Malus pumila*), 포도 (Campbell early, *Vitis vinifera*)는 2003년 부산시 반여동 소재의 도매시장에서 구입하였고, 상추 (*Lactuca sativa* L.)는 부산시 대연동 소재의 할인마트에서 구입하여 4℃의 냉장고에 보관하며 실험에 사용하였다.

1. 2. 사용시약

구취억제 활성 측정에 사용한 methyl mercaptan은 Wako Pure Chem., Osaka, Japan(98.0%)를, 기타 시험에 사용된 시약은 실험용 특급시약을 사용하였다.

1. 3. Methyl mercaptan 표준용액 제조

Methyl mercaptan 표준액(1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ in benzene ; Wako Pure Chem., Osaka, Japan) 2 mL 를 18 mL ethanol 용액에 용해시켜 다시 40% ethanol 용액에 10배 희석하여 5 mL의 vial에 담아, -70℃에 냉동 보관하였다. 그리고 구취억제 활성 측정시 이 표준액(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)을 녹여 실험에 사용하였다.

1. 4. 완충액 제조

0.2M Potassium phosphate buffer(PPB)이며, pH 7.5로 조절하여 사용하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 구취억제 활성 측정

구취억제 활성 측정은 Tokita et al. (1984)의 방법을 변형하여 실험하였으며 그 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 시료 일정량과 0.2M potassium phosphate buffer (PPB) 4 mL를 내용량 50 mL의 vial에 넣고 pH를 7.5로 조절하였다. 여기에 methyl mercaptan 표준액 (10 µg/mL) 1 mL를 가하여 즉시 실리콘 캡으로 밀봉하여 vortex mixer로 5초간 교반하고, 37℃에서 6분간 incubate한 후 vial의 headspace에 유리된 methyl mercaptan을 FPD (flame photometric detector)가 장착된 GC에 gas tight syringe로 50 µL를 주입하여 분석하며, 이 때 구취억제 활성은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{구취억제 활성 (\%)} = \frac{C-S}{C} \times 100$$

C : control의 methyl mercaptan 피크 면적

S : 시료 첨가시의 methyl mercaptan 피크 면적

2. 2. Gas chromatography (GC) 조건

Methyl mercaptan의 분석을 위해 gas chromatography (Hewlett Packard 5890, series II)를 사용하였고, column은 HP-1 phase (25m×0.2mm×0.33µm)였으며, column temperature는 35℃였고, injector temperature는 150℃였으며, detector temperature는 200℃였다. Carrier

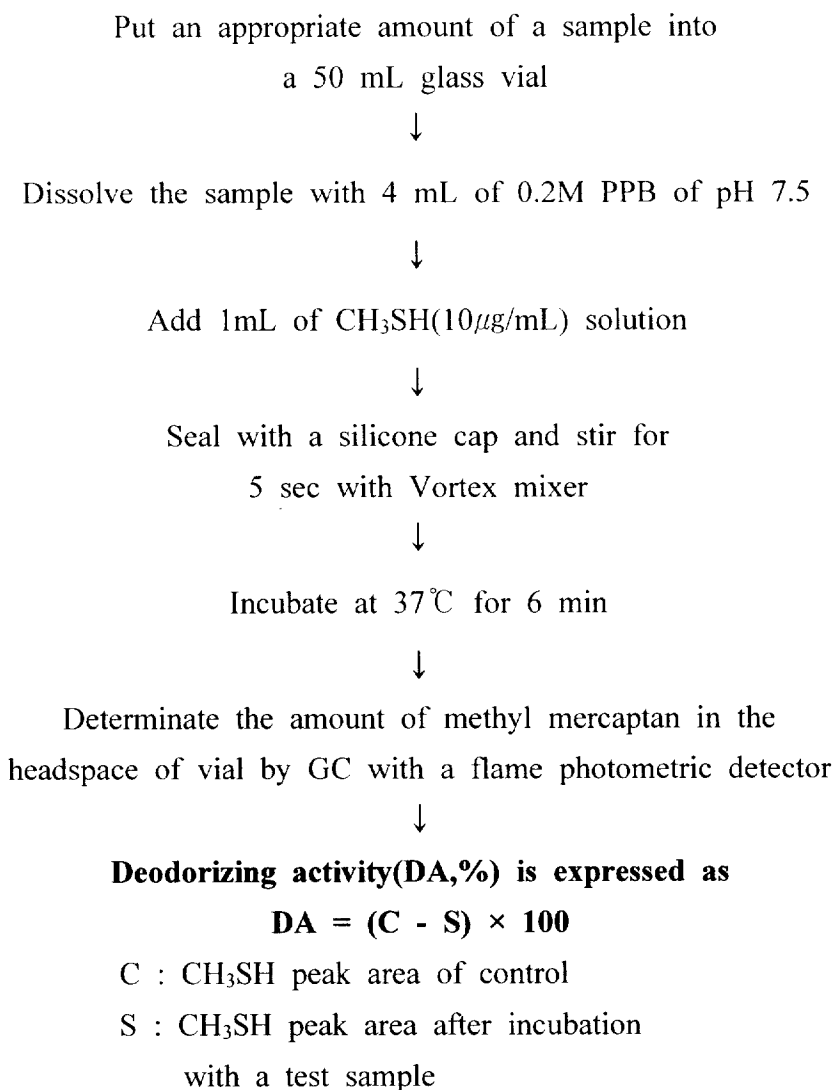


Fig. 1. Flow chart for the deodorizing assay.

gas는 N₂를 1.45 mL/min의 유속으로 사용하였고, detector로는 FPD (flame photometric detector)를 사용하였다.

2. 3. Water soluble 및 ethanol soluble 제조

Water soluble은 사과, 포도 및 상추를 각각 균질기로 잘게 마쇄하여 거즈를 이용해 착즙하고, 잔사에 3배량의 물을 가해 추출하여 제조하였다. Ethanol soluble은 water soluble에 4배량의 에탄올 최종 농도가 80%가 되게 하여 4℃에서 2시간 동안 방치한 후 동일온도의 3,000 rpm에서 30분간 원심분리한 후 다시 상층액을 여과하여 60℃에서 감압 농축하여 제조하였다.

2. 4. Supercritical fluid extract 제조

동결건조된 사과 200 g, 포도 100 g 그리고 상추 50 g을 추출조에 넣어 초임계추출하였다. 추출조는 1000 mL의 용량으로 100 bar의 압력, 100℃의 온도 범위를 유지할 수 있도록 고압용 stainless steel (316ss)을 사용하였고 이산화탄소가 흐르는 전 구간은 1/4 " 와 1/8 " 의 stainless steel (316ss)을 사용하였다. 추출조의 압력은 초임계 이산화탄소가 추출조를 통하여 나오는 추출조 상단은 analogue pressure gauge (Heise co. model No. CM-123958, WIKA co. model No. DM-16007)을 이용하여 측정하였다. 추출탑내의 미세한 압력은 2개의 metering value에 의해 조절되었다. 초임계 이산화탄소를 이용한 추출공정에서 추출물과 기화된 이산화탄소를 분리하기 위한

분리조를 이용하여 추출물을 전량 회수 하였으며 온도는 45℃, 50 bar의 압력을 유지시켰다.

2. 5. Water soluble 및 ethanol soluble의 동결건조

Water soluble 및 ethanol soluble은 원료자체의 당분으로 인해 동결건조에 어려움이 있어 5%의 dextrin을 첨가하여 동결건조하였다. 동결건조방법은 -70℃에서 동결한 후 35℃에서 5 μHg의 조건에서 3일간 실시하였다.

2. 6. 캔디의 제조

캔디의 제조를 위한 구취억제 소재는 water soluble, ethanol soluble 및 supercritical fluid extract를 동결건조하여 분말상태에서 사용하였다. 제조방법은 설탕을 증류수에 녹여 동량의 물엿과 혼합하여 졸여질 때 까지 가열하였다. 가열 후 졸여진 사탕소재가 굳어지기 전 구취억제 소재를 첨가한 후, 균질화시켜 틀에 성형한 후 굳혀 캔디를 제조하였다. 캔디 제조는 부산시 사하구 소재 캔디 제조업체인 「일광제과」의 시설 및 설비를 이용하여 제조하였다.

2. 7. 캔디의 구취억제 활성 측정

캔디를 잘게 분쇄한 후 60℃에서 중탕하여 완충용액과 함께 녹인 후, methyl mercaptan 표준용액을 첨가하여 구취억제 활성(%)을 측정하였다.

2. 8. 캔디의 경제성 분석

구취억제용 시제품 캔디를 제조하기 위한 경제성 분석을 위하여 구취억제용 소재 제조사의 경제성 분석 및 시제품 캔디 제조사의 경제성 분석으로 나누어 조사하였다.

결과 및 고찰

1. 사과 추출용매의 종류에 따른 시제품 캔디의 구취억제 활성

1. 1. Water soluble의 구취억제 활성

Water soluble을 동결건조한 후 첨가량을 달리하여 Table 1의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Water soluble의 첨가량이 높아질수록 구취억제 활성은 점차적으로 높아지는 경향을 나타내었으며, 60 mg/g을 첨가하였을 경우 76.87%로 가장 높은 구취억제 활성을 나타내었다. 본 실험에 사용된 water soluble 제조시의 수율은 83.5%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 각각의 첨가량에 관계없이 연한 갈색을 띠는 반투명한 형태로 사과 특유의 좋은 향을 가지고 있었다.

Cho(2002)는 사과추출물에 대한 구취억제활성 조사에서 사과추출물의 농도가 증가할수록 구취억제활성이 증가한다고 보고하여 본 실험의 결과와 일치하는 결과를 나타내었다.

1. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성

Ethanol soluble을 동결건조한 후 첨가량을 달리하여 Table 2의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ethanol soluble의 첨가량에 따른 구취억제 활성은 40 mg/g까지는 증가하는 경향을 나타내었으나, 40 mg/g 이후에는 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 최고의 활성은 50 mg/g

**Table 1. Formulation of candy product containing
water soluble from apples**

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	20	30	40	50	60
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2
Water	18.6	17.9	17.2	16.5	15.8

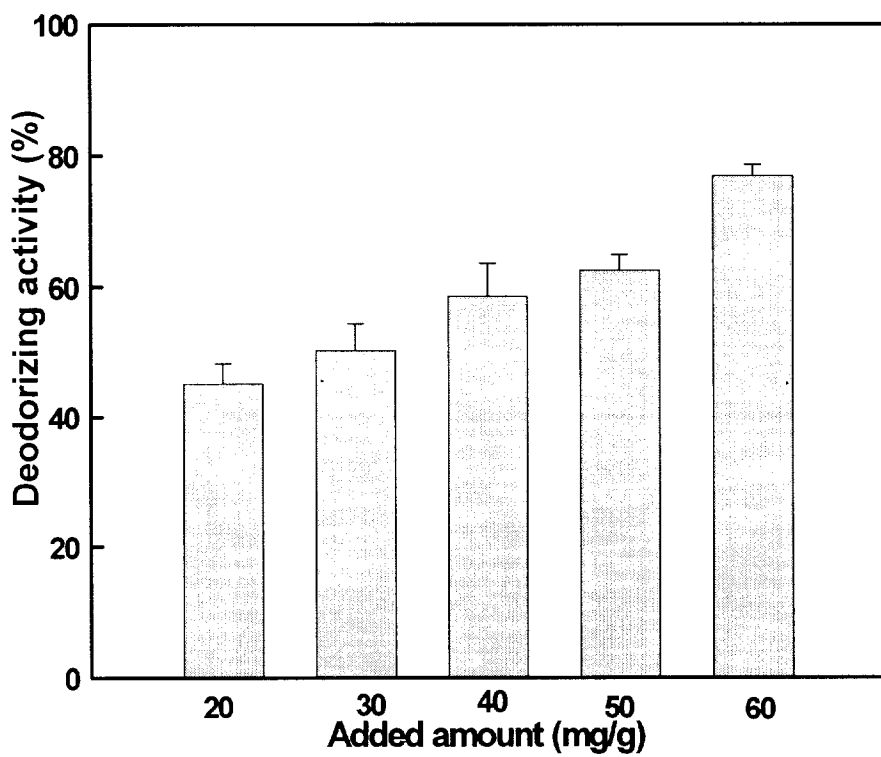


Fig. 2. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using water solubles of apples.

Table 2. Formulation of candy product containing ethanol soluble from apples

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	20	30	40	50	60
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2
Water	18.6	17.9	17.2	16.5	15.8

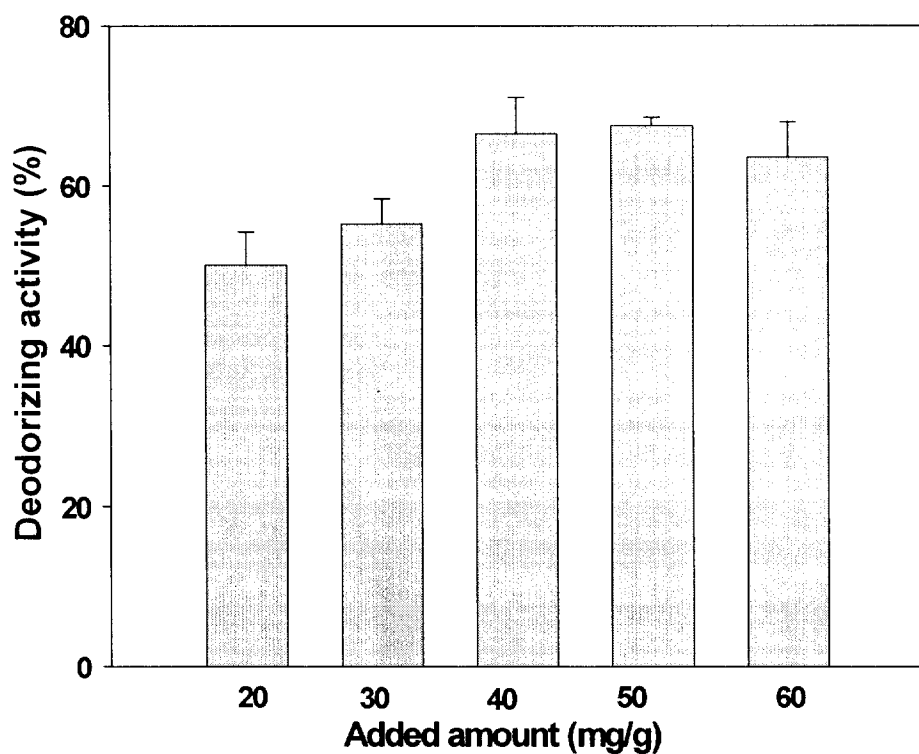


Fig. 3. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using ethanol solubles of apples.

첨가하였을 경우 67.5%로 나타났으나 water soluble에 비하여 대체적으로 낮은 활성을 나타내는 것으로 조사되었다. 본 실험에 사용된 ethanol soluble 제조시의 수율은 57.7%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 water soluble과 유사한 연한 갈색을 띠는 반투명한 형태로써 사과 특유의 향을 가지고 있었다. Lee (2000)는 대황추출물의 추출용매에 따른 구취억제활성 조사에서 극성도가 높은 water, ethanol, methanol, ethyl acetate 및 acetone은 90%이상의 유사한 구취억제 활성을 나타낸다고 보고하여 본 실험의 결과와 약간의 차이를 나타내었다.

1. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성

Supercritical fluid extract의 첨가량을 달리하여 Table 3의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Supercritical fluid extract의 첨가량이 증가함에 따라 구취억제 활성은 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 30%를 첨가하였을 경우 37.39%로써 최고의 활성을 나타내었다. 본 실험에 사용된 supercritical fluid extract 제조시의 수율은 0.2%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 맑고 투명한 외관이나 향기 등에서 water soluble 및 ethanol soluble에 비하여 뛰어난 것으로 조사되었으나 수율 및 구취억제 활성이 water soluble 및 ethanol soluble에 비하여 현저히 떨어짐으로 인해 경제적인 측면에서 고려할 경우 비효율적인 추출방법으로 판단되어지나, Yang et al. (2004)은 초임계 이산화탄소를 이용한 가시오갈피로부터 Acanthoside-D를 추출

**Table 3. Formulation of candy product containing
supercritical fluid extract from apples**

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(%)				
	10%	15%	20%	25%	30%
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	9.0	13.5	18.0	22.5	27.0
Water	31.0	26.5	22.0	17.5	13.0

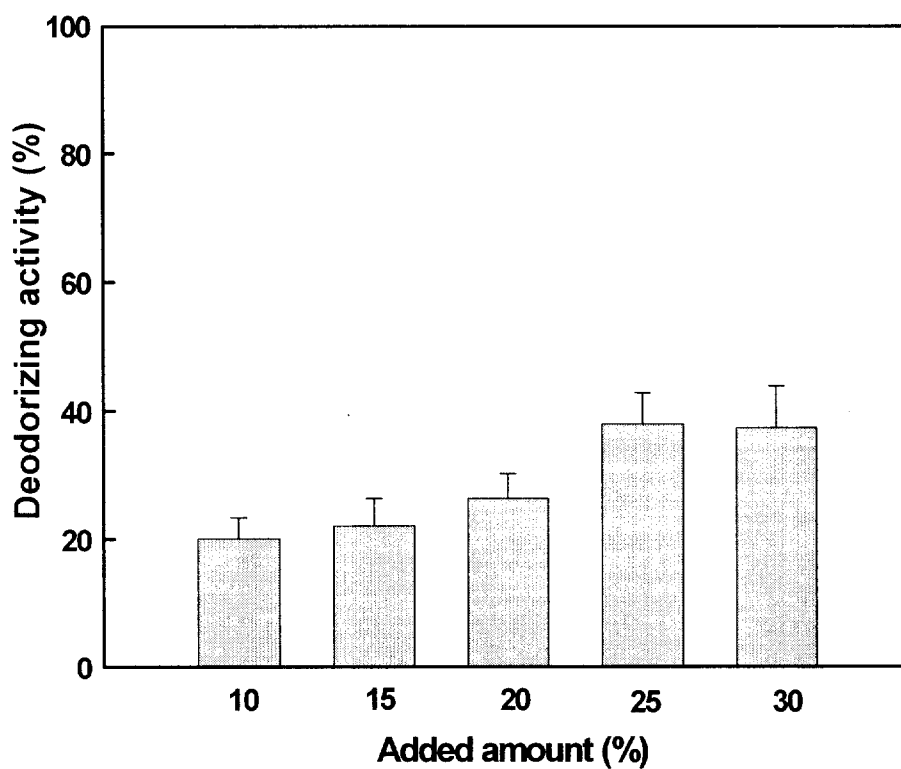


Fig. 4. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using supercritical fluid extract of apples.

하는 과정에서 300 bar의 높은 압력 및 1.5 ml/g 이상의 높은 유량에서 높은 추출효율을 나타낸다고 보고하였는 바, 본 실험에 사용된 초임계유체추출장치는 재순환냉각장치가 설치되지 아니하였고 압력의 한계가 100 bar인 점 등을 고려할 경우 최상의 추출조건이 되지 못한 것으로 판단되었다.

이상의 결과에서 사과를 이용한 구취억제용 캔디 제조시 수율 및 구취억제 활성을 고려할 경우 추출용매로서 water soluble이 가장 우수한 것으로 판단되어진다.

사과 추출용매의 종류에 따라 제조한 시제품캔디를 Fig. 5에 나타내었다.

2. 포도 추출용매의 종류에 따른 시제품 캔디의 구취억제 활성

2. 1. Water soluble의 구취억제 활성

Water soluble을 동결건조 한 후 첨가량을 달리하여 Table 4의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 구취억제 활성은 사과와 마찬가지로 water soluble의 첨가량이 증가함에 따라 점차적으로 높아지는 경향을 나타내었으며, 60 mg/g을 첨가하였을 경우 78.01%로 가장 높은 활성을 나타내었다. 본 실험에 사용된 water soluble 제조시의 수율은 81.7%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 포도 특유의 붉은 색소로 인해 진한 남색을 띠는 형태로써 포도 특유의 좋은 향을 가지고 있었다.

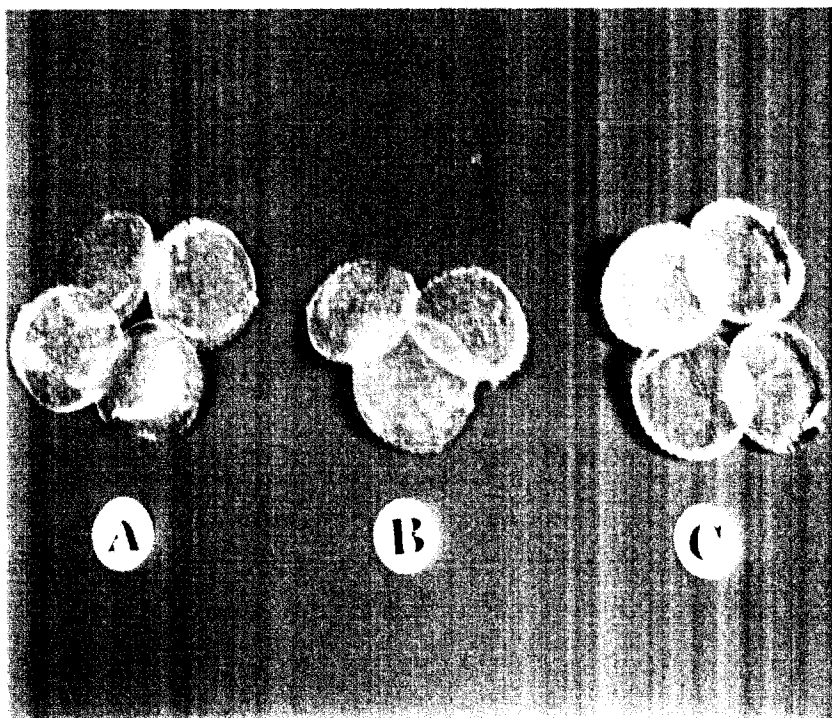


Fig. 5. Prototype candies from water soluble (A), ethanol soluble (B) and supercritical fluid extract (C) of apples.

Table 4. Formulation of candy product containing water soluble from grapes

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	20	30	40	50	60
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2
Water	18.6	17.9	17.2	16.5	15.8

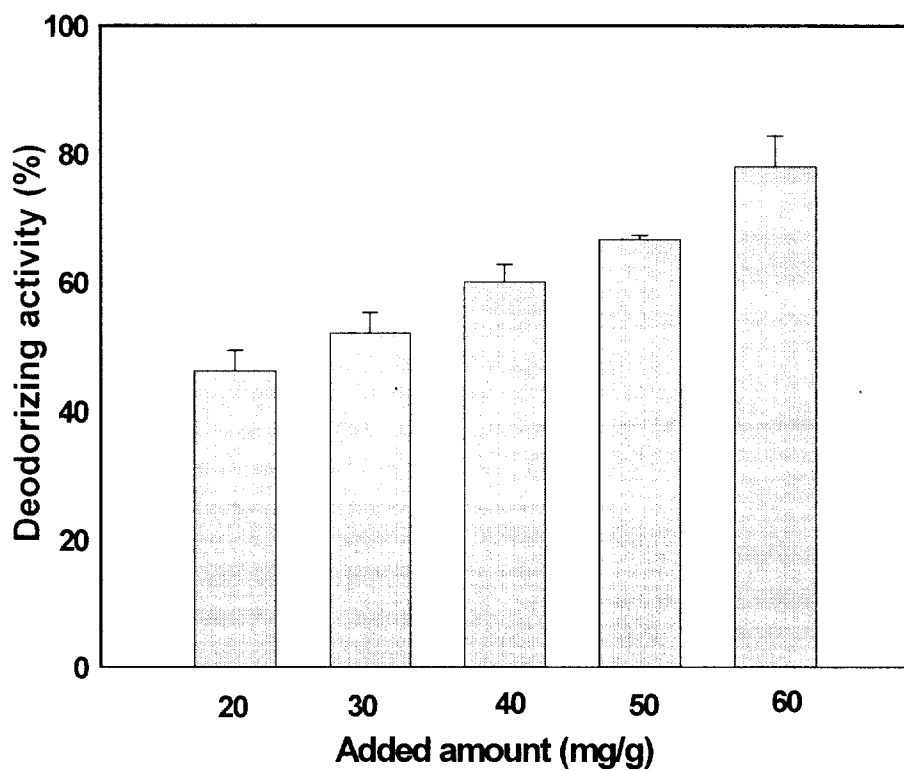


Fig. 6. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using water solubles of grapes.

2. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성

Ethanol soluble을 동결건조 한 후 첨가량을 달리하면서 Table 5의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Ethanol soluble의 첨가량에 따른 구취억제 활성은 40 mg/g까지는 점차 증가하는 경향을 나타내었으나, 40mg/g 이상에서는 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 최고의 활성은 60 mg/g을 첨가하였을 경우 76.4%로 최고의 활성을 나타내었다. 본 시험에 사용된 ethanol soluble 제조시의 수율은 39.1%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 water soluble과 유사한 진한 남색을 띠는 형태로 포도 특유의 좋은 향을 가지고 있었다. 실험결과 구취억제 활성은 water soluble과 비슷하게 나타났으나 수율은 낮은 것으로 조사되었다.

2. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성

Supercritical fluid extract의 첨가량을 달리하여 Table 6의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Supercritical fluid extract의 첨가량이 증가함에 따라 구취억제 활성은 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 30%를 첨가하였을 경우 59.89%로써 최고의 활성을 나타내었다. 본 시험에 사용된 supercritical fluid extract 제조시의 수율은 0.8%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 사과와 마찬가지로 water soluble 및 ethanol soluble에 비하여 맑은 색상을 띠었으나 수율 및 구취억제 활성을 고려할 경우 경제적인 측면에서 비효율적인 추출

Table 5. Formulation of candy product containing ethanol soluble from grapes

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	20	30	40	50	60
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	1.4	2.1	2.8	3.5	4.2
Water	18.6	17.9	17.2	16.5	15.8

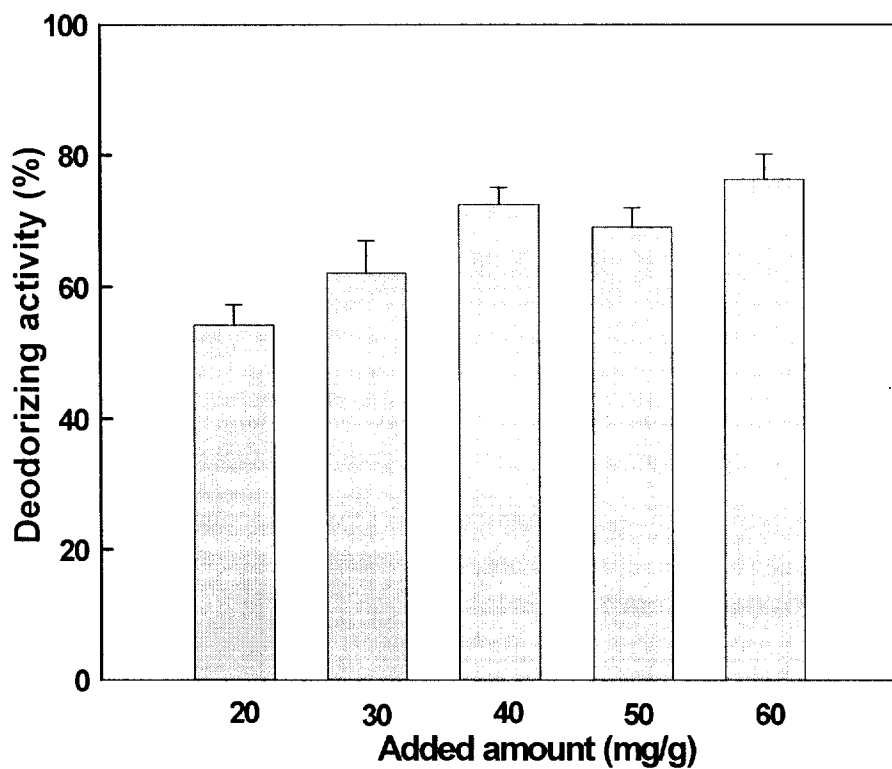


Fig. 7. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using ethanol solubles of grapes.

**Table 6. Formulation of candy product containing
supercritical fluid extract from grapes**

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(%)				
	10	15	20	25	30
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	9.0	13.5	18.0	22.5	27.0
Water	31.0	26.5	22.0	17.5	13.0

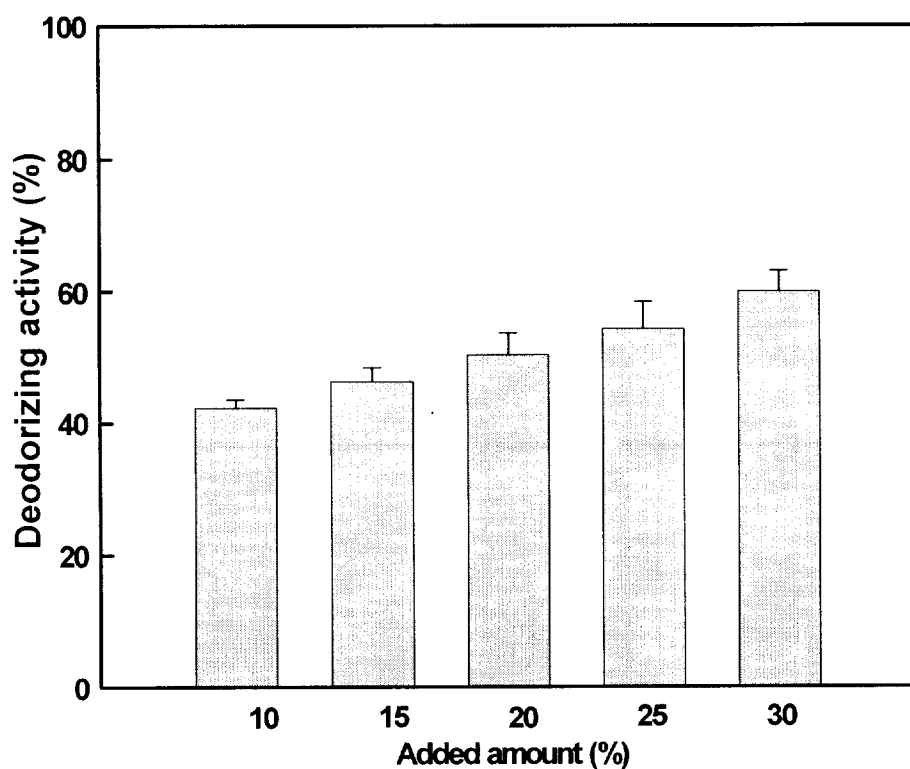


Fig. 8. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using supercritical fluid extract of grapes.

방법으로 조사되었다.

Hur (2005)는 포도추출물의 구취억제 특성 해석에 관한 연구에서 water soluble, ethanol soluble 및 methanol soluble의 구취억제 활성은 69~78%로 차이가 크지 않았다고 보고하여 본 실험과 유사한 결과를 나타내었으며, 포도 추출물을 이용한 캔디 제조시의 가열등의 가공공정에 의한 구취억제 활성의 저하는 미미한 것으로 판단된다. 포도의 경우 수율은 water soluble이 가장 우수하였으며 구취억제 활성은 water soluble과 ethanol soluble이 유사한 수준이었다. 따라서 수율 및 구취억제 활성을 고려할 경우 water soluble이 가장 우수한 추출용매로 조사되었다. 포도의 추출용매의 종류에 따라 제조한 시제품 캔디를 Fig. 9에 나타내었다.

3. 상추 추출용매의 종류에 따른 시제품캔디의 구취억제 활성

3. 1. Water soluble의 구취억제 활성

Water soluble을 동결건조한 후 첨가량을 달리하여 Table 7의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Water soluble의 첨가량이 높아질수록 구취억제 활성은 점차적으로 높아지는 경향을 나타내었으며, 최고의 활성은 5 mg/g을 첨가하였을 경우 68.79%로 나타났다.

Shin(2004)은 사과, 포도 및 상추 polyphenol oxidase의 정제 및 특성에 관한 연구에서 상추의 polyphenol oxidase 활성이 사과 및 포도에 비하여 월등한 것으로 보고하였고, Cho (2002)는 구취억제 활성은 polyphenol oxidase의 활성과 비례한다고 보고하였기에 본 실험

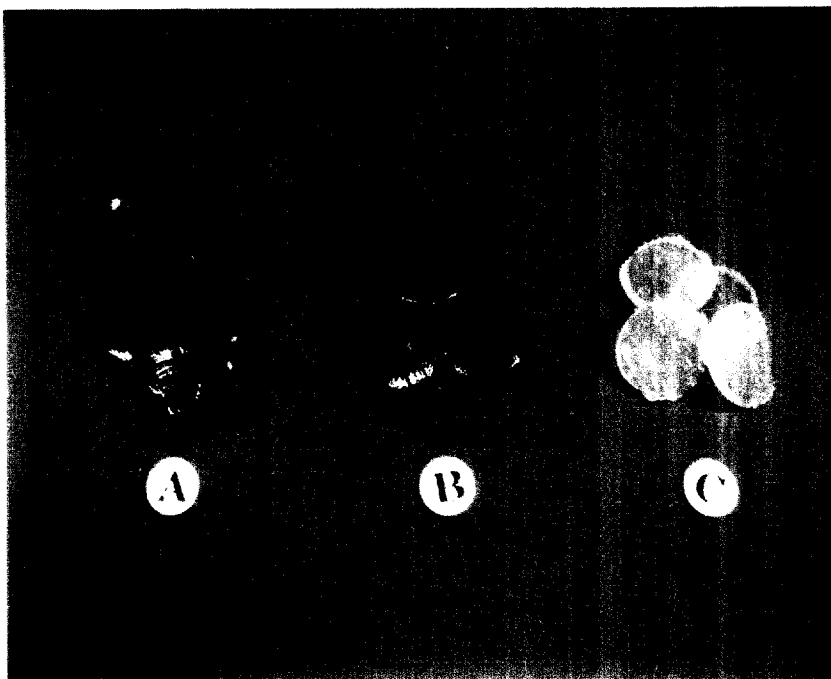


Fig. 9. Prototype candies from water soluble (A), ethanol soluble (B) and supercritical fluid extract (C) of grapes.

Table 7. Formulation of candy product containing water soluble from lettuces.

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	1	2	3	4	5
Millet jelly	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Sugar	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Deodorizing material	0.07	0.14	0.21	0.28	0.35
Water	19.93	19.86	19.79	19.72	19.65

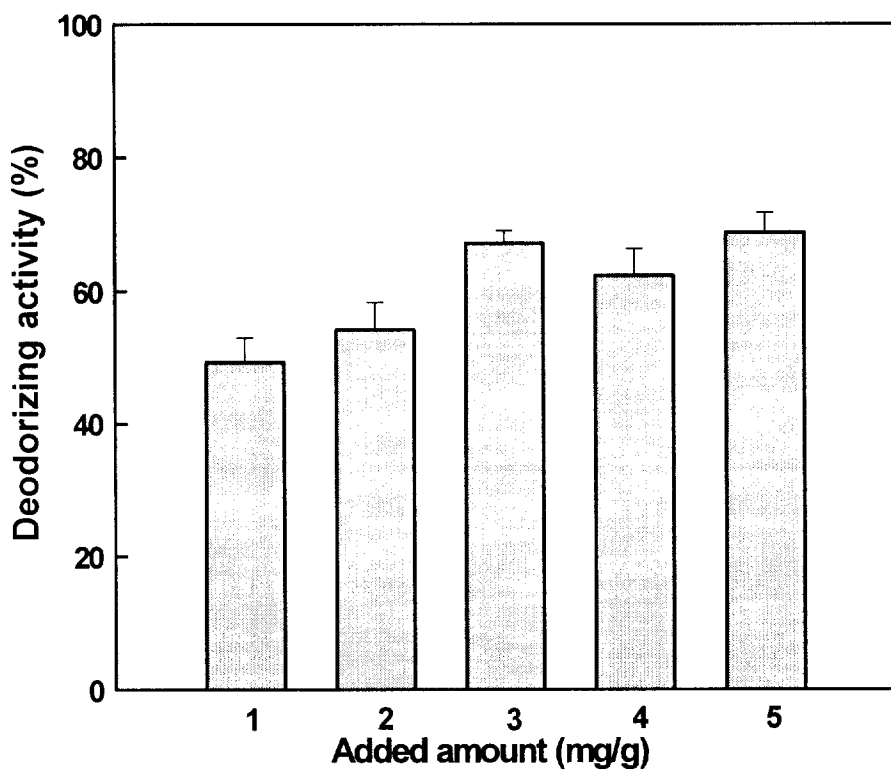


Fig. 10. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using water solubles of lettuces.

험에서는 상추추출물의 사용량을 사과 및 포도에 비하여 소량 사용하였다. 본 실험에 사용된 water soluble 제조시의 수율은 26.0%로 조사되었는데, 이는 상추추출물 제조시 상추 자체의 많은 섬유질로 인하여 추출물의 회수에 어려움이 있어 수율이 떨어지는 것으로 판단된다. 제조한 시제품 캔디는 각각의 첨가량에 관계없이 연한 노랑색을 띠는 반투명한 형태였으며 특히 사과 및 포도와 달리 상추 특유의 불쾌취가 있어 산업화를 위한 구취억제 캔디 제조시에는 이의 개선을 위한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3. 2. Ethanol soluble의 구취억제 활성

Ethanol soluble을 동결건조한 후 첨가량을 달리하여 Table 8의 배합비로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Ethanol soluble의 첨가량에 따른 구취억제 활성은 사과 및 포도와 마찬가지로 3 mg/g까지는 점차 증가하는 경향을 나타내었으나, 3 mg/g 이상에서는 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 최고의 활성은 5 mg/g 첨가하였을 경우 45.6%로 나타났으나, water soluble에 비하여 낮은 활성을 나타내는 것으로 조사되었다. 본 실험에 사용된 ethanol soluble 제조시의 수율은 15.2%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 water soluble과 유사한 연한 노랑색을 띠는 반투명한 형태로서 상추 특유의 불쾌취를 가지고 있었다.

3. 3. Supercritical fluid extract의 구취억제 활성

Supercritical fluid extract의 첨가량을 달리하여 Table 9의 배합비

Table 8. Formulation of candy product containing ethanol soluble from lettuces.

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(mg/g)				
	1	2	3	4	5
Millet jelly	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Sugar	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
Deodorizing material	0.07	0.14	0.21	0.28	0.35
Water	19.93	19.86	19.79	19.72	19.65

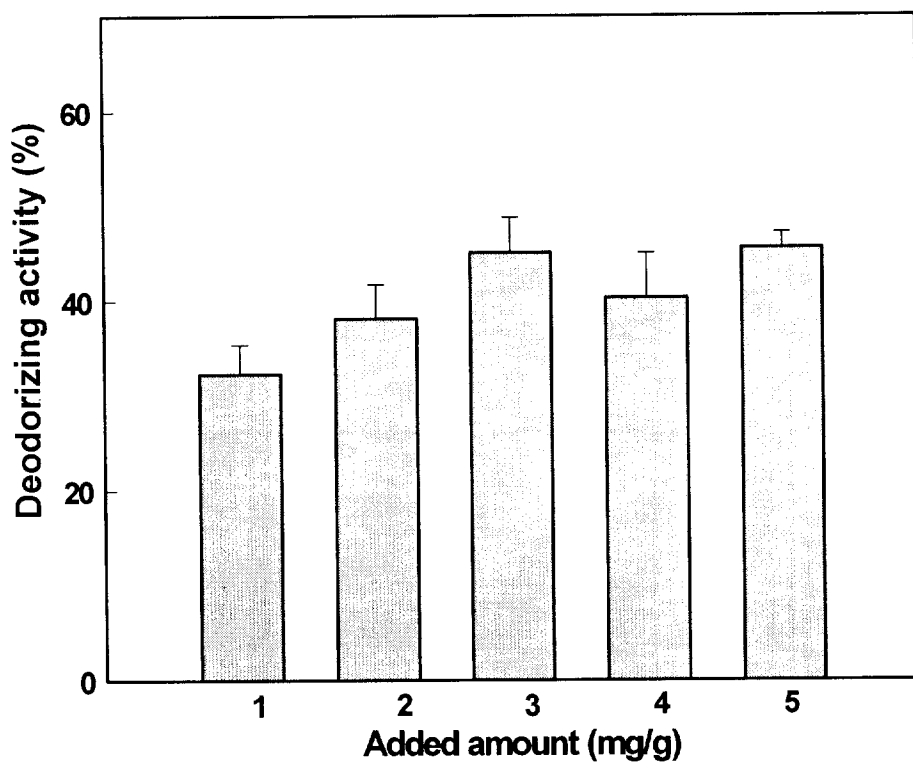


Fig. 11. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using ethanol solubles of lettuces.

**Table 9. Formulation of candy product containing
supercritical fluid extract from lettuces.**

Ingredient	Add ratios of deodorizing material(%)				
	10	15	20	25	30
Millet jelly	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Sugar	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Deodorizing material	9.0	13.5	18.0	22.5	27.0
Water	31.0	26.5	22.0	17.5	13.0

로 시제품 캔디를 제조하여 구취억제 활성을 조사하고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Supercritical fluid extract의 첨가량이 증가함에 따라 구취억제 활성은 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 30%를 첨가하였을 경우 16.71%의 구취억제 활성을 나타내어 water soluble 및 ethanol soluble에 비하여 낮은 활성을 나타내었다.

본 실험에 사용된 supercritical fluid extract 제조시의 수율은 0.4%로 조사되었으며, 제조한 시제품 캔디는 외관이나 향기등에서 water soluble 및 ethanol soluble에 비하여 뛰어난 것으로 조사되었으나 역시 상추 특유의 불쾌취가 남아있었으며, 수율 및 구취억제 활성을 비교할 경우 가장 비효율적인 추출방법으로 판단되었다.

상추의 경우 구취억제 활성 및 수율은 water soluble이 가장 우수하였으나, 수율의 경우 사과 및 포도에 비하여 1/3이하의 낮은 수준으로써 산업화를 위해서는 수율을 증가시키기 위한 추출방법의 개발이 선행되어야 할 것으로 판단된다. 상추의 추출용매의 종류에 따라 제조한 시제품 캔디를 Fig. 13에 나타내었다.

4. 구취억제 소재의 경제성 분석

구취억제용 캔디의 제조를 위한 사과, 포도 및 상추의 water soluble을 동결건조하여 구취억제 소재를 제조할 경우의 비용 내역을 조사하여 Table 10에 나타내었다. 캔디의 제조시 사용된 구취억제 소재는 시중에서 사과, 포도 및 상추를 구입하여 압착·여과하고 추출물의 동결이 용이하도록 5%의 dextrin을 첨가하여 즉시 동

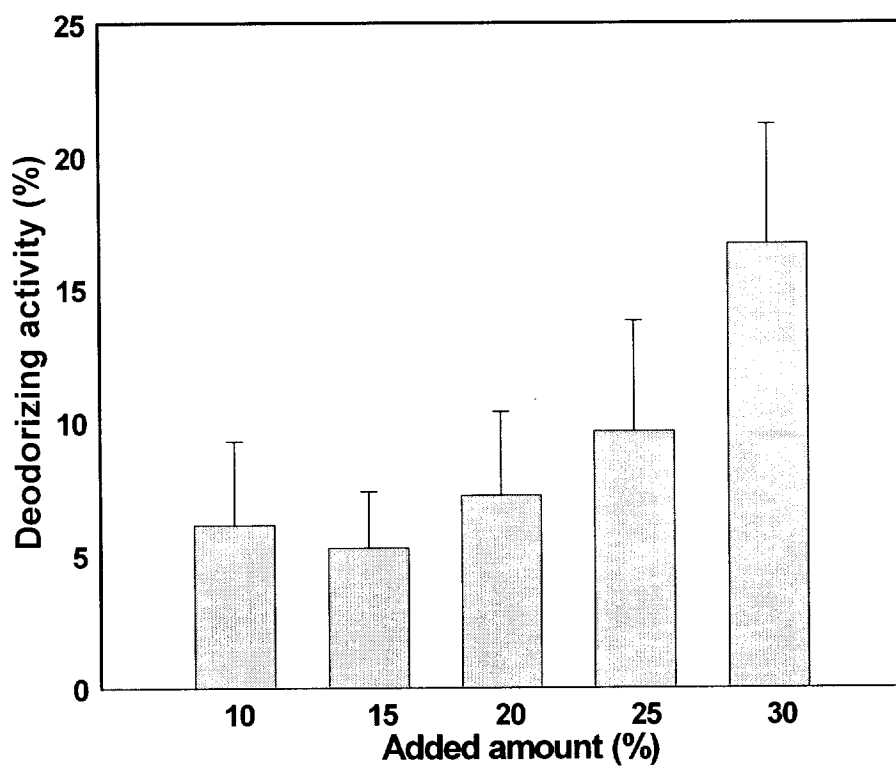


Fig. 12. Deodorizing activity against methyl mercaptan of prototype candy using supercritical fluid extract of lettuces.

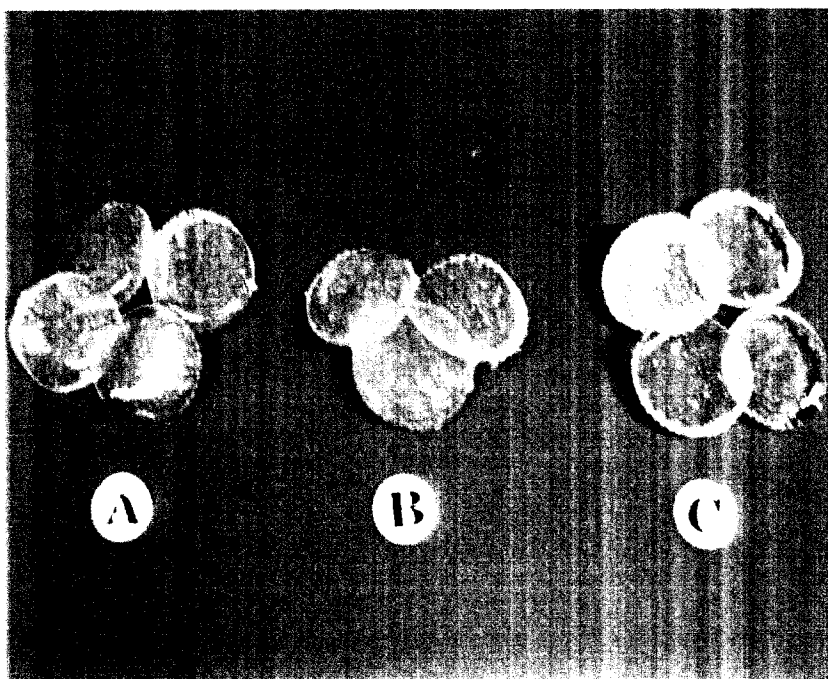


Fig. 13. Prototype candies from water soluble (A), ethanol soluble (B) and supercritical fluid extract (C) of lettuces.

Table 10. Price estimation of deodorizing materials from apples, grapes and lettuces.

Section	Unit price (Won/kg)
Apple	4,400
Grape	2,400
Lettuce	1,500
Dextrin	1,500
Freeze drying	4,000
Filter press	100
Freezing	100

결한 후 동결건조기를 이용하여 제조하였다.

조사 결과 가장 많은 비용이 들어가는 부분은 동결건조비용과 사과원료 구입비로 나타났다. 동결건조비용은 실제 제조회사에서 대량생산에 의해 일부 저감화가 가능할 것으로 판단되며, 사과원료 구입비는 제철 일괄구매 및 적과(숙음 사과)의 이용등으로 비용절감이 가능할 것으로 판단된다. Park et al. (2004)은 미숙사과의 페놀계 화합물의 특성에 관한 연구에서 미숙사과에는 폴리페놀류의 함량이 성숙사과의 10배이상 존재하며, 폴리페놀성 물질은 주로 chlorogenic acid라고 보고하였다.

구취억제 소재의 제조원가는 사과 8,675 원/kg, 포도 6,675 원/kg 및 상추 5,775 원/kg이 소요되었다.

5. 구취억제 캔디의 경제성 분석

구취억제 소재를 이용한 캔디의 생산에 소요되는 주재료의 단가는 Table 11과 같다.

구취억제 소재 제조 단가와 캔디 제조에 사용되는 첨가물의 단가로부터 캔디의 제조에 소요되는 경비를 계산해 보면, 대부분의 시중 판매 포장단위인 300 g을 기준으로 할 경우 사과캔디는 333 원, 포도캔디는 297원 그리고 상추캔디는 185원으로 계산되었다 (Table 12). 이는 실제 시중에 판매되고 있는 기능성을 표방하는 캔디의 가격인 4,000원의 약 10% 의 가격으로써 인건비, 설비비, 유통마진등을 고려하더라도 경제성이 우수하다고 판단되어진다.

Table 11. Cost estimation of prototype candy processing with deodorizing activity.

Material	Unit price (Won/kg)	Amount (kg)	Cost (Won/kg)
Deodorizing material from apple	8,675	0.06	520.5
Deodorizing material from grapee	6,675	0.06	400.5
Deodorizing material from lettuce	5,775	0.005	28.875
Millet jelly	850	0.355	301.75
Sugar	800	0.355	284
Water	10	0.226	2.26

Table 12. Cost estimation for prototype candy with deodorizing activity.

Products	Cost (Won/kg)	Cost (Won/300g)
Apple candy	1108.51	332.55
Grape candy	988.51	296.55
Lettuce candy	616.89	185.07

요 약

본 연구에서는 사과, 포도 및 상추 추출물을 이용한 구취억제용 캔디의 개발을 목적으로 water soluble, ethanol soluble 및 supercritical fluid extract을 제조하여 그 첨가량을 각각 달리하면서 시제품 캔디를 제조하였다. 각각의 제조된 캔디를 이용하여 구취억제 활성을 조사하였으며, 캔디 제조시의 경제성을 분석하였다.

추출 용매에 따른 사과추출물을 시제품 캔디에 첨가하여 구취억제 활성을 조사한 결과, water soluble의 경우 첨가량이 증가함에 따라 구취억제 활성이 증가하는 경향을 나타내었으며 60 mg/g을 첨가하였을 때 76.87%로 활성이 가장 높게 나타났다. Supercritical fluid extract 역시 첨가량이 증가할수록 구취억제 활성이 증가하여 30%의 첨가량일 때 37.39%로 가장 활성이 높은 것으로 나타났다. 그러나 ethanol soluble은 첨가량에 따른 구취억제 활성의 차이가 크지 않았으며 50 mg/g을 첨가하였을 때가 67.5%로 가장 높게 나타나 다른 추출물과 약간 상이한 결과가 나타났다.

추출 용매에 따른 포도추출물을 시제품 캔디에 첨가하여 구취억제 활성을 조사한 결과, water soluble의 경우 첨가량이 증가함에 따라 구취억제 활성이 증가하였으며 60 mg/g 첨가시에 78.01%의 활성으로 가장 높게 나타났으며, ethanol soluble, supercritical fluid extract 역시 같은 경향으로 60 mg/g과 30% 일 때 76.4%와 59.89%의 활성을 나타내었다.

추출 용매에 따른 상추추출물을 시제품 캔디에 첨가하여 구취억

제 활성을 조사하였다. 상추추출물의 첨가량은 사과, 포도와 달리 1 mg/g의 간격으로 적게 사용하였으나 첨가량에 따른 구취억제 활성의 경향은 다르지 않았다. Water soluble과 ethanol soluble의 첨가량이 최대 5 mg/g일 때, 활성이 68.79%와 45.61%로 가장 높게 나타났으며, supercritical fluid extract 또한 30%를 첨가하였을 때 16.71%의 활성을 나타내었다.

사과, 포도 및 상추추출물을 이용한 구취억제 캔디 제조시의 경제성 조사 결과, 시중 판매단위인 300 g을 기준으로 할 경우 사과 333원, 포도 297원 및 상추 185원으로 조사되어 실제 시중에 판매되고있는 캔디가격 (4,000원)의 10%의 가격으로서 경제성이 우수하다고 판단되어진다.

이상의 결과에서 사과, 포도, 상추추출물을 이용한 시제품 캔디의 구취억제 활성 및 경제성이 우수한 것으로 조사됨에 따라, 본 연구의 결과는 산업적 구취억제 캔디의 개발을 위한 기초자료로서의 활용 가능성이 매우 높을 것으로 판단되어진다.

참 고 문 헌

- Kaisu T. 1976. Analysis of volatile sulphur compounds in mouth air by gas chromatography. *Nippon Shishubyo Gakkai Kaishi*, 18(1), 1-12.
- Lee S T, Lee Y H, Choi Y J, Son G M, Shim K H and Heo J S. 2001. Preparation and characteristics of candy using doraji. *Korean J. Postharvest Sci. Technol*, 8(2), 146-150.
- Negishi O and Ozawa T. 1997. Effect of polyphenol oxidase on deodorization. *Biosci. Biotech. Biochem*, 61(12), 2080-2084.
- Park M W, Park Y K and Kim E S. 2004. Properties of phenolic compounds in unripened apples. *J. East Asian Soc. Dietary Life*, 14(4), 343-347.
- Sato Y, Terazawa M and Ishikawa M. 1984. Deodorant gums containing green tea flavonoids. *Shokuhinkogyo*, 27, 42-48.
- Schmidt N F and Tarbet W J. 1978. The effect of oral rinses on organoleptic mouth odor ratings and levels of volatile sulfur compounds. *Oral Surg*, 45, 876-884.

- Suzuki S, Moroe M and Uchida Y. 1983. Green tea flavonoids. *Shokuhinkogyo*, 26, 57-65.
- Tokita F, Ishikawa M, Shibuya K, Koshimizu M and Abe R. 1984. Deodorizing activity of some plant extracts against methyl mercaptan. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 58, 585-589.
- Tonzetich J and Richer V J. 1964. Evaluation of volatile odoriferous components of saliva. *Arch. Oral Biol*, 9, 39-45.
- Tonzetich J. 1977. Production and origin of oral malodor : a review of mechanisms and methods of analysis. *J. Periodontol*, 48, 560-567.
- Yaegaki K, Sanada K, 1992. Effects of a two phase oil-water mouthwash on halitosis. *Clinic. Preventive Dent*, 14, 5-9.
- Yang S J, Shin J S and Kang C H. 2004. Extraction of acanthoside-D from acanthopanax coetex using supercritical carbon dioxide. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 19(4), 284-287.
- Yasuda H and Arakawa T. 1995. Deodorizing mechanism of (-)-epigallocatechin gallate against methyl mercaptan. *Biosci. Biotech*

Biochem., 59, 1232-1236.

이두석. 2000. 해조류 추출물의 구취억제 효과 및 산업적 이용. 부경대학교 대학원 박사학위논문.

조상원. 2002. 사과 추출물의 구취억제효과. 부경대학교 대학원 석사학위논문

허민수. 2005. 포도 추출물의 구취억제 특성 해석. 부경대학교 대학원 석사학위논문

감사의 글

본 논문이 마무리 되는 이 시점에서 부족한 논문이 완성되기 까지 지도와 조언을 아끼지 않으셨던 김선봉 교수님께 진심으로 감사드립니다. 아울러 부족한 논문심사를 맡아 지도해 주신 이양봉 교수님, 안동현 교수님께 고개숙여 감사의 마음을 전합니다. 그리고 지금까지 많은 관심과 지도로 이끌어 주신 박희열 교수님, 장동석 교수님, 이근태 교수님, 조영제 교수님, 전병수 교수님, 안동현 교수님께도 깊이 감사드립니다. 그리고 어려울 때 따뜻한 마음으로 많은 도움을 주었던 실험실의 후배이자 동료였던 정은이, 진욱이에게 특히 깊은 감사의 마음을 전합니다. 그리고 실험실을 방문할 때 마다 항상 환한 웃음으로 반겨주며 여러 가지 궂은 일을 도와 주던 재환이, 주련이, 혜진이에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 회사일과 학업을 병행하느라 힘들어 할때 즐거운 웃음과 함께 많은 도움을 주신 김성근님, 최수호님, 전현진님, 조문태님, 김성필님, 강용모님 등 동기 여러분들과, 바쁜 업무속에서도 학업진행이 가능하도록 배려하여 주신 직장동료 및 선·후배님께도 감사의 마음을 전하고자 합니다.

그리고 본 논문을 진행할 수 있도록 기회를 베풀어 주신 행정자치부 및 식약청의 담당자님께도 지면으로나마 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 끊임없는 관심으로 성원해 주셨던 어머니와, 항상 옆에서 힘이되어 주신 장인, 장모님 및 누님에게 머리숙여 감사드리며,

특히 쌍둥이를 키우면서도 힘든 내색하지 않고 묵묵히 옆에서 큰 힘이 되어준 아내 미정기와 사랑하는 우리 공주 지현이, 서현이, 나현이에게 이 자그마한 결실을 바칩니다.