공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소를 이용한 참깨박에서 추출된 오일의 특성

2011 년 8 월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

식 품 공 학 과

김 난 하

초임계 이산화탄소를 이용한 참깨박에서 추출된 오일의 특성

지도교수 전 병 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2011년 8월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

식 품 공 학 과

김 난 하의 공학석사 학위논문을 인준함

2011년 8월

주	심	농학박사	김 선 봉 (인)
위	원	농학박사	안 동 현 (인)
위	원	공학박사	전 병 수 (인)

목 차

서 론 ····· 1

재료 및 방법

1. 재료 및 시약 ····· 7

2. 실험방법

2. 1. 참깨박 일반성분 분석 ····· 7

2. 2. 참깨박 오일추출 ····· 7

2. 2. 1. 초임계 이산화탄소를 이용한 참깨박 오일 추출 ····· 7

2. 2. 1. 1. 온도, 압력 변화에 따른 추출률의 변화 ····· 8

2. 2. 2. 유기용매를 이용한 추출 ····· 9

2. 3. 추출오일의 지방산 분석 ····· 13

2. 4. 추출오일의 폴리페놀 농도 분석 및 수율 비교 ····· 15

2. 5. 추출오일의 산화도 및 항산화성 분석 ····· 15

2. 5. 1. Acid value ····· 15

2. 5. 2. Peroxide value ····· 16

2. 5. 3. Rancimat test ····· 17

2. 5. 4. DPPH 라디칼 소거능 활성 측정 ····· 17

2. 6. 추출오일 및 추잔물 색도 분석 ····· 18

2. 7. 추출오일의 휘발성 성분 분석 ····· 18

결과 및 고찰

1. 참깨박 일반성분 분석 ····· 20
2. 오일 추출 ····· 20
2. 1. 초임계 이산화탄소를 이용한 추출 조건 ····· 20
2. 1. 1. 초임계 이산화탄소의 온도와 압력에 따른 추출량 변화 ····· 21
2. 2. 추출오일에 대한 용해도 ····· 25
3. 추출 오일 지방산 분석 ····· 28
4. 폴리페놀 분석 ····· 30
4. 1. 폴리페놀 검량선 ····· 30
4. 2. 폴리페놀 분석 ····· 30
5. 산화도 및 항산화 활성 측정 ····· 34
5. 1. 산가 및 과산화물가 비교 ····· 34
5. 2. 항상화 실험Rancimat test ····· 36
5. 2. 1. Rancimat test ····· 36
5. 2. 2. DPPH 라디칼 소거능 측정 ····· 37
6. 참깨박 추출 오일의 색도 분석 ····· 40
7. 추출오일의 VOCs 분석 ····· 40

결론 ····· 46

참 고 문 헌 ····· 49

Characterization of Oils Extracted from Sesame Cake by Supercritical Carbon Dioxide

Department of Food Engineering
Graduate School Pukyong National University

Abstract

The sesame cake contains a high content of valuable polyunsaturated fatty acids and polyphenol which have the antioxidant characteristics with great potential health benefits such as reducing the risk of cardiovascular disease and cancer. Polyphenol are generally further subdivided into tannins, and phenylpropanoids; lignin's and flavonoids. Previous studies showed that the use of high temperature required for organic solvent extraction was not efficient due to the materials oxidization. However supercritical carbon dioxide (SCO_2) extraction can offer a non-oxidative environment due to the low critical temperature (31.05℃) which makes it suitable for processing the thermal sensitive materials. In this work, the extraction of sesame cake oil using SCO_2 was performed under the conditions range of pressure and temperature of 15 to 25 MPa and 35 to 55℃ respectively. The flow rate of carbon dioxide (23 ml/min) was constant entire the

extraction period. The maxwaum oil yield was found at the higher extraction pressure and temperature (25 MPa and 55℃). The solubility of sesame cake in SCO_2 was found to be increasing with the increase of temperature. The fatty acids composition was analysed by Gas Chromatography (GC) and the extracts showed a high amount of the saturated fatty acids especially palmitic acid. For the unsaturated fatty acids, linoleic and oleic acid showed the highest percentage in all extraction conditions. Also, polyphenol was quantitatively analyzed using UV-spectrometerly anathe extracted oil at different experimental conditions. The total phenolic content (TPC) in the extracts was compared with that obtained by hexane extraction. The highest TPC was 722 ppnaat 25 MPa and 45℃ SCO_2 extraction. However, it was 267 ppnain the extracts obtained by hexane extraction. On the other hand, AV and POV of hexane extracted oil were slightly higher than that extracted by SCO_2 showing high amount of polyphenol comparing with the hexane extracted oil. In rancimat test, sesame cake oil extracted by SCO_2 had longer induction period than obtained by hexane. The longest induction period was 10.2h at 25 Mpa and 35℃. The result of DPPH radical scavenging effect was excellent. In general, sesame cake oil showed appreciable free radical scavenging activities. And 25 MPa and 45℃ extracted oil had strongest radical scavenging. These results caused by high amount of antioxidant materials, such as TPC. The oil obtained at 25 MPa and 45℃ showed high antioxidant activities.

서 론

참깨는 참깨박(pedaliaceae) 참깨과(sesamum)에 속하는 1년생 초목(swsamum indicum)으로 그 종자가 식품으로 사용된다. 참깨의 원산지는 중앙아프리카로 약 6,000년 정도의 깊은 역사를 갖는 세계최고의 재배유량식물이며 이집트에서 중동, 인도, 중국을 거쳐 우리나라에는 삼국시대 이전에 들어온 것으로 추정하고 있다[1]. 참깨에는 지방 52%(올레산, 리놀렌산), 단백질 20%, 탄수화물 10%정도 함유되어 칼로리가 높은 식품이며 미량영양소로서 칼슘, 철, 셀레늄 및 비타민이 풍부히 함유되어 있는데 Vit B_1 , B_2 등이 상당히 많고 Vit E는 또한 풍부(r-토코페롤)하다[2]. 깨의 지방에 함유되어 있는 올레산은 동맥경화의 원인이 되는 저밀도콜레스테롤을 저하시키는 것으로 알려져 있으며 참기름은 리노레인산과 비타민 함량이 많아 산화에도 비교적 안전하다. 특징적인 미량성분으로 세사민(sesamin), 세사몰린(sesamolin)이라는 리그난(lignan)이 상당히 다량 함유되어 있는 것(각 0.5% 정도)이 알려지고 있다[3]. 이처럼 참깨는 영양학적인 가치가 클 뿐만 아니라 독특한 향기와 고소한 맛으로 한국인의 기호에 잘 맞는 전통식품으로 우리 식생활에 중요한 역할을 차지하고 있으며 통깨, 볶음참깨 및 깨소금 등의 형태로 식품재료로 사용되기도 하지만, 요리의 양념이나 고명으로 주로 이용되며 참기름은 배전하는 과정에서 좋은 향기와 색을 나타내는 배전참기름을 아주 선호하고 있다.

최근에는 참깨의 우수한 기능성이 확인되어 일본에서는 세사민을 캡슐화 하여 영양보조식품으로 판매하고 있으며 참깨탈지박에 함유되어 있는 세사미놀 배당체를 이용하여 노인성 식품이나 과자류 등에 첨가하여 제품화하였다. 우리나라에서도 참깨를 이용하여 간장 및 된장을 만들거나 천연오일을 만드는 등 가공식품으

로 다양하게 이용되고 있지만 아직도 우리나라에서는 참깨는 기름을 착유하여 조미 식용유로 이용하거나 통깨를 깨소금이나 식품에 첨가하여 섭취하는 등, 주로 식품으로 이용되고 있는 실정이다.

우리나라에서는 기름을 착유하여 조미 식용유로 이용하거나 통깨를 깨소금이나 식품에 첨가하여 섭취하는 등으로 주로 식품으로 이용되고 있는 실정이다. 참깨의 다른 이용으로는 가축의 사료로 사용되는 경우가 대부분이다. 이로 보아 참깨는 식품으로서 높은 이용가치가 있는 원료로 사용될 수 있음에도 불구하고 1차원적인 식품으로만 이용되고 있는 실정으로 참깨의 이용방법에 대한 연구가 필요한 실정이다. 또한 참깨로부터 참기름의 추출법에는 압착법이 주로 이루어지고 있으며, 일부 용매에 의한 추출이 이루어지고 있으나, 용매에 대한 위험성으로 압착법에 대한 선호도가 높은 편이고 용매를 사용하여 추출하였을 때 그 잔류용매에 대한 위험도를 무시할 수 없는 실정이다. 현재 높은 비율을 차지하는 압착법의 경우 폐자원인 참깨박이 발생하지만, 그 이용방법에 대한 연구는 미비한 실정이다.

이런 참깨박에는 폴리페놀(polyphenol)이 많이 함유되어 있다고 알려져 있는데 폴리페놀은 free radical을 소거할 수 있는 화합물 또는 과산화물 생성 억제물질과 같은 항산화 물질로 기대가 되고 있다[4]. 항산화 물질은 총 페놀 및 플라보노이드 화합물로서 천연식물 자원에 많이 함유되어 있는 성분으로 이들의 주요 생리적 역할로 자유 라디칼을 소거하는 항산화성 연구가 많이 보고되고 있으며[5], 또한 페놀성 화합물인 플라보노이드나 페놀산 및 안토시아닌 등의 총량인 총 페놀함량은 라디칼 소거활성과 같은 항산화 활성에 중요한 인자로 작용을 한다. 이렇게, 참깨에서 유래되는 참깨박에 포함되는 폴리페놀류 기능성 물질을 추출하게 된다면 참깨박의 효과적인 활용 개선이 이루어지므로, 유기용매를

이용하지 않고 폴리페놀을 추출하는 기술이 요구된다[6].

초임계 유체란 기체의 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달물성을 갖고, 액체상과 비슷한 밀도(용매효과)를 갖는 양면성 상태하의 유체를 말한다[7]. 초임계 유체에 의한 혼합물의 추출분리는 통상 상온 부근에서 이루어질 수 있기 때문에 화학공장의 조업기준에서 볼 때 에너지 수요 측면에서 재래 공정보다 경제적이며, 식품공업에서 볼 때 열에 민감한 물질의 추출분리에 적합하다고 볼 수 있다. 또한 식품 및 의약품에 응용 시 추출용매로써 이산화탄소와 같은 무독성 물질을 이용하므로 최종 제품에는 인체에 해로운 불순물이 없고, 용매회수가 용이하다는 장점을 지니고 있다. 또한 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). 그 외 초임계 유체 추출 분리법의 장점은 다음과 같다.

1)유체의 뛰어난 침투성에 의해 고체나 점도가 높은 액체 등 원재료로부터 추출을 빨리 할 수 있다.
2)분리공정의 전후 처리과정을 한 공정 내에서 수행할 수 있어 장치비와 에너지 소모를 절감하는 등 경제성을 갖고 있다.
3)사용되는 추출용매는 일반적으로 저장이 용이하고 값싸게 구입할 수 있다.
4)온도와 압력의 제어에 의하여 추출물로부터의 탈 용매가 쉽게 이루어진다.
5)초임계유체 추출 및 분리공정이 수행된 후에 용질의 분리조작이 간단하며 이때 이용한 유체는 회수가 용이하며 쉽게 recycle 된다.

6)대기압과 상온에서 기체 상태인 용매를 사용함으로서 추출 후에 추출 잔여물과 추출물을 손실 없이 회수 할 수 있다.

7)초임계 유체 추출법은 온도와 압력의 변화 뿐 만 아니라 보조용매를 첨가함으로서의 용매의 특성을 변화시킬 수 있고, 단계적인 밀도의 변화로 다단계 추출은 물론 다단계 회수공정을 사용할 수 있다.

8)액체용매보다 비교적 적은 용매능력 때문에 적당한 추출조건 및 용매의 선정에 의하여 선택적으로 저 휘발도를 갖는 물질의 분리가 가능하여 고가제품의 회수 등에 이용된다.

초임계 유체에 의한 추출공정은 목적성분을 초임계 유체로 추출하는 과정(추출조)과, 목적성분과 초임계 유체를 분리하는 과정(분리조)으로 구성된다. 초임계 유체 추출 분리공정은 다음 세 가지로 대표될 수 있는데, 첫 번째는 압력조절로 추출단계에서 용해된 혼합기체를 팽창밸브에 의해서 압력을 낮추어 추출된 용질을 추출용매와 분리시키는 것이다. 두 번째는 온도조절로 정압 하에서 온도를 급강하 하여 분리하는 것이고, 세 번째는 흡착제를 이용하는 방법으로 일정 온도와 압력 하에서 추출된 성분을 분리조 내에 흡착제를 충진 하여 원료중의 유해물질을 제거하는 경우에 많이 이용된다.

초임계 유체 추출법을 이용한 상용공정의 규모를 확립하고 장치들의 세부설계를 위해서는 Table 1. 과 같은 사항들이 필수적으로 결정되어야 한다.

초임계 유체 추출법은 수증기 증류법에 비하여 분리에 소요되는 에너지양이 적고 열에 변하기 쉬운 성분의 변질을 막을 수 있으며, 용매 추출법에 비해서는 용매의 회수가 용이하고 무독성 및 비활성이기 때문에 순도와 독성 문제가 까다로운 식품 및 의약품 등의 추출에 유리하다[8~11]. 사용되는 초임계 유체 중 이산

화탄소는 다른 유체에 비해 쉽게 초임계 상태를 만들 수 있고 무색, 불연성, 무독성 및 용질과의 비 반응성의 장점이 있어 식품의 추출용매로 가장 널리 사용되고 있다(Broge, 1982).

응용범위는 식품공업, 의약품공업, 화학공업 등 매우 광범위하며 식품공업에서의 응용에는 커피나 차로부터 카페인의 추출[13], 맥주원료인 호프로부터 쓴 맛 성분과 향의 추출, 담배로부터 니코틴의 추출[14], 향료로부터 정유성분의 추출, 향료의 추출, 어류로부터 DHA, EPA의 추출[15], 지방산의 추출 또는 분획, 유지방, 난황, 콜레스테롤의 추출[16], 어유 중의 잔류농약 추출, 해조류 중의 생리활성 물질 추출, 어유 중의 독성물질 추출, 해양미생물로부터 제 2차 대사산물의 추출 등을 들 수 있다.

초임계 유체 추출법의 응용방법 중 추출물의 분리능을 한층 높이기 위해 분별증류방법(fractionation)을 사용하기도 한다. 초임계 유체 fractionation은 분리 조에서 초임계유체의 온도, 압력을 조작함으로써 용해도를 변화시켜 한 번의 운전으로 원하는 성분들을 선택적으로 분별 분리하는 기술이다. 초임계 유체 fractionation 방법은 크게 압력을 조작하는 방법에 따라 압력 감소법과 압력 증가법 등 두 가지로 구분된다. 압력 감소법 은 여러 개의 분리기를 설치하여 혼합물이 용해되어 있는 초임계 유체의 압력을 순차적으로 감소시킴으로서 용해도가 감소되는 만큼 석출되는 각각의 성분들을 분류하는 것이고, 압력 증가 법은 혼합물을 추출 조에 넣고 통과되는 초임계 유체의 압력을 점차 증가시켜 각 압력범위에서 용해된 성분들로 분류하는 방법이다(Watkins 등, 1991).

초임계 유체 fractionation은 식품, 의약품 등의 분야에도 적용될 수 있다. 식품 및 의약품은 열적 또는 화학적으로 불안정한 성분이 많고 제품으로서

높은 안정성이 요구된다. 초임계 유체 분리법은 특히 이 분야에 매우 적합하여 많은 응용분야가 있다[17~23].

따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 참깨박에서 기능성 물질인 폴리페놀을 추출하기 위해 초임계 이산화탄소에 대한 참깨박 오일의 용해도를 측정하고 이 결과를 바탕으로 참깨박에서 폴리페놀을 추출하여 기능성 분석 및 유기용매 추출법과의 수율을 비교하여 보았다.

Table 1. Process design protocol

Preparation of feedstock
grating, grinding, rolling, wetting, drying
Extraction Conditions
Pressure, Temperature, Solvent/Feed Ratio, Superficial velocity Recycle effects, Entertainer and Co-solvents, Extractor Size, Shape, Configuration, Processing Modes(Sub/Supercritical CO_2 , Dry/Wet Extraction)
Separation Conditions
Pressure, Temperature, Fractional Separation, Adsorbent Separation.
Others
Screening Unit Testing - Assessing Technical Feasibility Process Development Unit Testing - optimizing process performance and economics Pilot plant testing - Scale-up verification Commercial plant design configuration

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

실험에 사용된 참깨박 시료는 주왕산 식품에서 제공받아 사용하였으며 500 ㎛로 분쇄하여 -20℃ 암소에서 보관하며 사용하였다. 실험에 사용된 이산화탄소는 식품용 순도 99.9%를 사용하였으며 표준시약으로는 galic acid(M.W 5,000~10,000)를 sigma사로부터 구입하여 사용하였고, 그 외 분석 용매로 사용된 시약은 특급 시약이었다. 참깨박의 초임계 이산화탄소 처리에 사용된 솜은 의약용 탈지면을 사용하였다.

2. 실험방법

2. 1. 참깨박의 일반성분 분석

일반성분 측정은 AOAC (2000) 법에 준하여 측정하였다. 즉, 수분은 상압가열건조법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법 및 조회분은 건식회화법으로 측정하였다.

2. 2 참깨박 오일 추출

2. 2. 1. 초임계 이산화탄소를 이용한 참깨박 오일 추출

초임계 이산화탄소를 이용하여 참깨박의 오일을 추출하기 위한 실험 방법은 포화 압력 상태인 이산화탄소가 cylinder로부터 냉각기(-20℃)를 통과하여 이산화탄소 내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 system내의 설정 압력까지 수행되어 졌다. 고압 펌프로부터 반

응기에 유입되기 전에 추출 용매로 작용하는 이산화탄소는 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열하였다. 초임계 이산화탄소 추출 장치는 Fig. 1.에 나타내었다. 추출조는 200 ml 용량인 고압용 stainless steel을 사용하였고 액체 이산화탄소로부터 용매를 초임계 압력으로 변환시키는 고압펌프는 추출조로 유입되는 이산화탄소의 유량을 정량적으로 pumping하였다. 고압 상태로 추출조에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도는 digital te 유입되는 이산화me액펌프는ing(Waveteck사헴 m량으로l N량. : 461 -112020) 장치를 이용하여 온도를 측정하였으며 추출조의 압력은 초임계 이산화탄소가 추출조로 들어가는 하단은 digital 뉡 고압펌프는 me액펌프는ing장치로, 초임계 이산화탄소가 추출조를 통과하여 나오는 추출 조 상단은 Co뷨 들어mer gauge로 측정하였다. System내의 압력은 1개의 back 뉡 고압펌프는 는 gu둬는 or valve로 조절하였고 미세한 유량 조절은 metering valve로 조절하였다. 분리된 이산화탄소는 flow meter(Sinagawa사, model No. : DC-2A)를 거쳐 대기 중으로 방출되도록 구성되었다.

2. 2. 1. 1. 온도, 압력 변화에 따른 추출률의 변화

초임계 이산화탄소를 이용한 추출에서는 반응기 내부 압력 및 온도 등의 추출 조건에 따라 용매의 용해도가 큰 변수로 작용한다. 이에 따라 압력은 (15~25 MPa) 온도는 35~55℃로 변화 시키면서 추출량을 분석하였다. 실험에 사용된 초임계 추출 장치 추출탑 속에 참깨박 시료를 50g 충진 시킨 후 포화 압력 상태인 이산화탄소가 실린더로부터 냉각기를 통과하면서 이산화탄소 내에 잔존하는 기포가 제거된 후 고압 펌프에 의해 시스템 내의 설정 압력까

지 일정한 유량으로 유입된다. 고압 펌프로부터 추출탑에 유입되기 전에 추출용매로 작용하는 이산화탄소를 설정된 추출온도에 따라 항온조에 의해 예열되고 추출탑 내의 온도는 열전지에 의해 감지되어 추출 온도를 결정하였다. 초임계 이산화탄소는 추출탑 내의 시료로부터 목적성분을 추출하여 낮은 압력 상태로 분리조 내에 유입되어 용제와 용매가 쉽게 분리되었으며, 이때 이산화탄소는 추출공정 동안 사용된 건식 가스 유량계에 의해 이산화탄소의 양을 측정한 후 대기로 방출시켰다. 주 용매인 이산화탄소는 23 ml/min 의 유량으로 주입하였고, 보조용매는 사용하지 않았다. 반응시간은 60분이였다.

2. 2. 2. 유기용매를 이용한 추출

초임계 이산화탄소와 유기용매 추출 수율을 비교하기 위해 Chen과 Meyers(1982) 방법을 응용하여 soxhlet추출을 하였다. 5 g의 시료를 timble holder (28 x 100 mm, Advantec, Tokyo, Japan) 에 채우고 그것을 증류플라스크(Fig. 2.) 에 끼워서 추출하였다. 그 후에 150 ml의 핵산으로 2시간 동안 추출하였다. 추출 후에 핵산은 rotary vacuum evaporator (EYELA, Japan) 을 이용하여 농축한 뒤 그 오일은 -40℃ 의 심온동결고 에서 보관하였다.

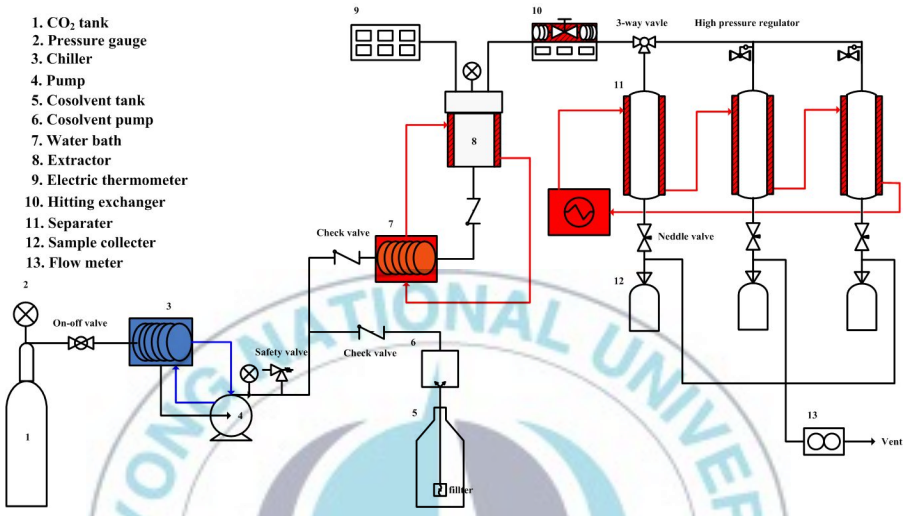

Fig. 1. A schematic diagram of SCO_2 extraction process.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 2. Operating conditions used in the experiments of SCO_2 extraction

Parameter	Conditions
Sample	Sesame Cake (50 g)
Solvent	Carbon dioxide
Temperature	35℃, 45℃, 55℃
Pressure	15 MPa, 20 MPa, 25 MPa
Operating time	1 hours
Flow rate of carbon dioxide	23 ml/min

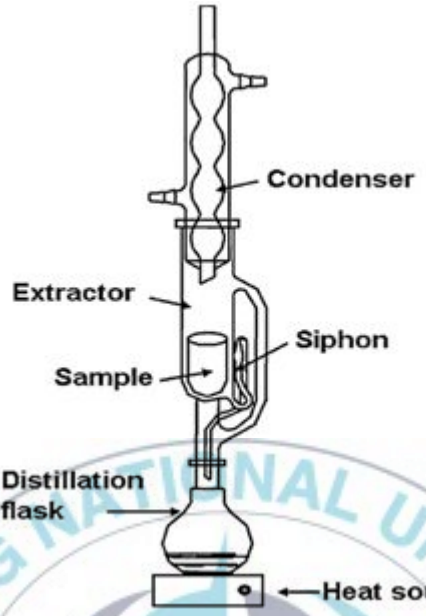

Fig. 2. A conventional soxhlet extractor.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2. 3. 참깨박 추출오일의 지방산 분석

추출된 시료는 AOAC법에 의해 0.2 g을 환류 냉각관이 장착된 둥근 플라스크에 칭량한 후 0.5 N NaOH in metanol을 6 ml 가하여 100℃에서 중탕하였다. 10분 후 10% BF_3 in methanol(Fluka Co.) 7 ml을 가하였다. 5분 후 6 ml의 핵산을 가하여 2분간 방치 후 이 액을 분액 여두에 옮긴 후 포화 NaCl 용액 2 ml을 가하여 30초간 shake 후 방치하였다. 상층을 분리하여 방치한다. 아래층은 핵산으로 추출해낸 다음 위층과 합하여 증류수를 첨가하여 혼합한 후 증류수를 제거하며 anhydrous sodium sulfate로 아주 소량 남아 있을 수분을 제거한 후 1 ㎕를 Table 3. 과 같은 조건으로 gas-chromatography (Hewlett Packard 5890Ⅱ)에 주입하여 분석하였다. Gas-Chromatograph에 의해 측정되어진 추출물의 지방산 조성은 표준물질(lipid standard : fatty acid methyl ester mixture : Sigma, 189-19)의 peak와 비교하여 지방산 조성을 분석하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 3. Operating conditions used in Gas chromatography the experiments of supercritical carbon dioxide extraction

Item	Operation condition
Instrument	Hewlett Packard 5890 II
Column	HP-Innowax(fused crosslinlinked polyethylene glycol capillary column, 30 m×0.32 mm I.D. 0.15 ㎛ film thickness, Hewlett Packard)
Carrier gas	N_2 1 ml/min
Split ratio	64:1
<Temperature>	
Detector(FID)	300℃
Injector	250℃
Oven temperature profile	150℃, hold 10 min ; increase 3℃/min to 201℃, hold 12 min ; increase 3℃/min to 210℃, hold 15 min

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2. 4. 참깨박 추출오일의 폴리페놀 농도 분석

초임계 이산화탄소 및 핵산을 이용하여 추출한 참깨박 추출오일의 폴리페놀 정성분석을 위해 UV-spectrometer를 사용하여 Folin-Ciocalteu법에 따라 측정하였다. 시료 0.5 g에 60% methanol 50 ml을 혼합하여 1시간동안 환류추출한 뒤 증류수로 6배 희석하여 추출액을 제조하였다. 이 추출액 0.1 ml와 증류수 3.9 ml, Folin-Ciocalteu reagent 0.5 ml, sodium carbonate 용액 0.5 ml를 혼합한 다음 UV-spectrometer를 이용하여 725 nm에서 흡광도를 측정하였고, galic acid 표준 품으로 검량선을 작성하여 정량하였다. 초임계 이산화탄소 추출 조건에 따라 농도를 분석한 후 추출물의 부피를 곱해 총 추출된 폴리페놀의 양을 계산하여 핵산 추출오일의 폴리페놀 함량과 비교하였다.

2. 5. 참깨박 추출오일의 산화도 및 항산화성 분석

2. 5. 1. Acid value

산가는 P. Sun et al.의 방법에 따라 산가를 측정하였다. 1 g의 샘플을 100 ml 의 ether : ethanol (1:1)의 용매에 녹였다. 그 용액에 페놀프탈레인-알코올 용액 2, 3 방울을 가한다. 그리고 교반기로 교반시키면서 1 ml용 피펫으로 0.1N KOH 용액을 한 방울씩 가하여 적정한다. 마지막으로 적색을 나타내어 30초간 사라지지 않는 순간을 종점으로 하여 그때까지 사용 된 0.1 N KOH 용액의 양을 기록한다. 산가의 산출은 다음의 식에 따라 한다.

$$\text{Acid value} = \frac{5.6108 \times F \times A}{M}$$

여기서 A = 적정에 사용된 0.1N KOH 용액의 소모량 (ml)

F = KOH 용액의 보정 계수 (Factor)

M = 시료의 무게

2. 5. 2. Peroxide value

과산화 물가(peroxide value)는 유지의 산화정도 즉 산가와 비슷하게 초기 단계의 산패를 나타내므로 이 값이 높을수록 신선하지 못하므로 식품으로 부적당하다고 사료된다. 유지가 산화할 경우 처음에는 이중결합 부위에 산소원자가 부가되어 과산화물(peroxide)을 만들어 과산화 물가는 이 부분의 산소의 양을 측정하는 것으로 유지 산패의 시작정도를 알 수 있다. 250 ml flask에 참깨박 추출 오일 및 핵산 추출 오일 1 g, chloroform 10 ml를 넣고 천천히 흔들어 주면서 용해시켜 여기에 15 ml 빙초산과 KI 분말 1 g을 가하여 1분간 흔들어준다. 75 ml 증류수를 가하여 급격히 교반한 후 1% 전분용액을 지시약으로 하여(5~6방울) N/100 thio황산나트륨으로 적정하여 요오드 양을 측정하였다. 계산식은 다음과 같은 식을 따랐다.

$$\text{과산화물가 계산} = \frac{(a-b)\times F}{S}\times 10$$

a : 본시험의 thio황산나트륨 용액 소비량(ml)

b : 공시험의 thio황산나트륨 용액 소비량(ml)

F : thio황산나트륨 용액의 역가

S : 시료의 채취량(g)

2. 5. 3. 항산화 활성 측정을 위한 Rancimat test

초임계 이산화탄소 와 핵산 추출한 참깨박 오일의 항산화지수를 비교하기 위하여 Rancimat (Metrohm model 743, Herisan, Switzerland)를 이용하였다. 핵산 추출오일과 초임계 이산화탄소 추출 오일 5 g씩 사용하였으며 모든 실험은 3회 반복하여 진행하였다.

2. 5. 4. DPPH radical 소거능 활성

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazy(DPPH) 소거작용은 광범위하게 쓰이는 간단한 항산화 검색방법으로 특히 phenol과 aromatic amines의 항산화 활성의 측정에 많이 사용하는 방법이다. 일종의 염료인 diphenylpicrylhydrazy는 자신이 가지고 있는 홀수의 전자 때문에 517 nm에서 강한 흡수 띠를 보인다. 그러나 phenol과 같은 수소나 전자를 제공해 주는 전자 공여체와 반응을 하게 되면 공여체로부터 전자나 hydrogen radical을 생성하게 된다. 이때 흡수 띠도 사라지고 안정한 분자가 된다. 또한 공여된 전자는 비가역적으로 결합하며, 그 수에 비례하여 진보라색의 DPPH색이 점점 옅어지게 되고, 흡광도도 감소하게 되므로 반응 액의 색이 노란색으로 변하는 것을 흡광도의 감소를 측정함으로써 라디칼소거활성을 알 수 있다.

DPPH라디칼 소거 활성 실험을 Hsu et al(2003). 방법을 응용하여 다음과 같이 실행하였다. 먼저 시료를 1 mg/ml의 농도로 methanol을 용매로 하여 녹인다. DPPH시약은 0.1 mM이 되도록 녹여준 뒤 사용한다. 그 후 DPPH시약과 시료를 1 ml씩 더하여 총 2 ml된다. 교반뒤 암실에서 50분간 방치 뒤 UV-spectrophotometer를 이용하여 517 nm에서 측정한다. 그리고 1 ml

methanol을 이용하여 blank를 만든 뒤 측정하여 비교한다. 계산식은 다음과 같은 식을 따랐다.

$$\text{라디칼소거능 (\%)} = [1-(A_{517nm,\ sample}/A_{517nm,\ blank})]x100$$

2. 6. 참깨박 추출오일과 추잔 물의 색도 비교 분석

분광측색기(SP60 Serie, Spektralphotometer)를 사용하여 초임계 이산화탄소 및 핵산을 사용하여 추출한 추출오일과 추잔 물의 색도를 비교분석한다. 색공간 좌표인 CIELAB를 이용하여 측색결과를 제시하였고 CIELAB 색좌표는 L^*, a^*, b^*로 표시하며 L^*은 명도, a^*는 red와 green의 정도, b^*는 yellow와 blue의 정도를 나타내는 입체좌표이다.

2. 7. 추출 오일의 휘발성 성분의 분석

유기용매와 초임계 이산화탄소를 이용하여 오일에 대한 휘발성 성분의 분석은 Gas-chromatography(Shimatsu Co. model No. :GC-17A)를 이용하여 mass detector(Shimatsu Co. model NO.:QP5050A) 로 동정하였다. 분석하고자하는 휘발성 성분들의 함량이 매우 낮으며 악취를 유발하는 성분들의 경우 역치가 ppb 단위로 매우 낮아 분석에 사용된 시료는 canister system을 이용하여 시료의 headspace를 1 ℓ 농축 injection 하였으며, 모든 시료에서 동일한 온도와 동일한 시간으로 시료를 sampling 하였다. 휘발성 성분의 동정은 GCQ library search system(NIST Mass Spectra Data Base)에 의한 검색, Willey/NBS Registry of Mass Spectra Data, Eight Peak Index of Mass Spectra에 의한 문헌의 질량분석 베이터 검색으로 물질을 추정하였으

며, 유사성 80%이하와 신빙성이 낮은 peak에 대해서는 미지의 물질로 분류하였다.

결과 및 고찰

1. 참깨박 일반성분 분석

Table 4.는 참깨박의 일반성분 조성을 나타낸 것이며 조단백이 높은 함량을 나타내고 있으며 다음으로 조지방의 함량이 높은 것을 확인할 수 있었다. 수분의 경우 시료가 건조된 상태이기 때문에 낮은 함량을 예측할 수 있었으며 풍부한 미량성분이 회분의 함량에 영향을 미쳤을 것이라 사료된다.

Table 4. General composition of sesame cake oil

Moisture	Ash	Crude fat	Crude protein
0.47%	10.95%	15.40%	42.58%

2. 참깨박으로부터 오일추출

초임계 이산화탄소는 식품으로부터 선택적 추출이 가능하다(J. W. Goodrum et al, 1987). Fig. 3-5.에 압력(15-25 MPa)과 온도(35-55℃)의 변화에 따른 오일 추출량을 나타내었다.

2. 1. 초임계 이산화탄소를 이용한 추출조건

본 실험은 추출 압력 15 MPa, 20 MPa, 25 MPa로 실행되어 졌으며 그리고 추출 온도 35℃, 45℃, 55℃의 범위에서, 이산화탄소의 유속은 23 ml/min으로 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소 추출이 이루어졌다.

2. 1. 1. 온도, 압력 변화에 따른 추출량의 변화

Fig. 3-5.에 같은 온도 조건내의 압력의 변화에 따라 추출된 오일 양을 측정하여 나타내었다. 압력 25 MPa, 온도 55℃에서 밀도가 0.73 g/㎤이며 추출량은 5.11 g으로 가장 높은 추출량을 나타냈으며, 압력 15 MPa, 온도 55℃에서 밀도가 0.52 g/㎤이며 추출량은 0.31 g으로 가장 낮은 추출을 나타내고 있다. 15 MPa에서는 35℃에서의 추출량이 55℃의 추출량보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 55℃에서의 추출량을 비교하여 보았을 때 15 MPa 와 20 MPa의 추출조건이 45℃에서 추출한 추출량보다 더 낮았다. 25 MPa의 압력조건에서 온도 35℃와 55℃에서 이산화탄소 유량 23 ml/min으로 1시간 동안 추출하였을 때 55℃에서 추출된 것이 35℃에서 추출된 것 보다 높게 나타났다. 이로써 추출량의 증가는 온도 조건보다는 압력조건에 더 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이전에 보고된 문헌에서도 이와 비슷한 결과를 볼 수 있다. 이러한 결과는 여러 문헌들에서 나타난 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다(Hardardottir and Kinsella, 1988, Liang and Yeh 1991).

Fig. 3. Sesame cake oil extraction curves by SCO_2 at 35℃ and CO_2 flow rate of 23 ml/min.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

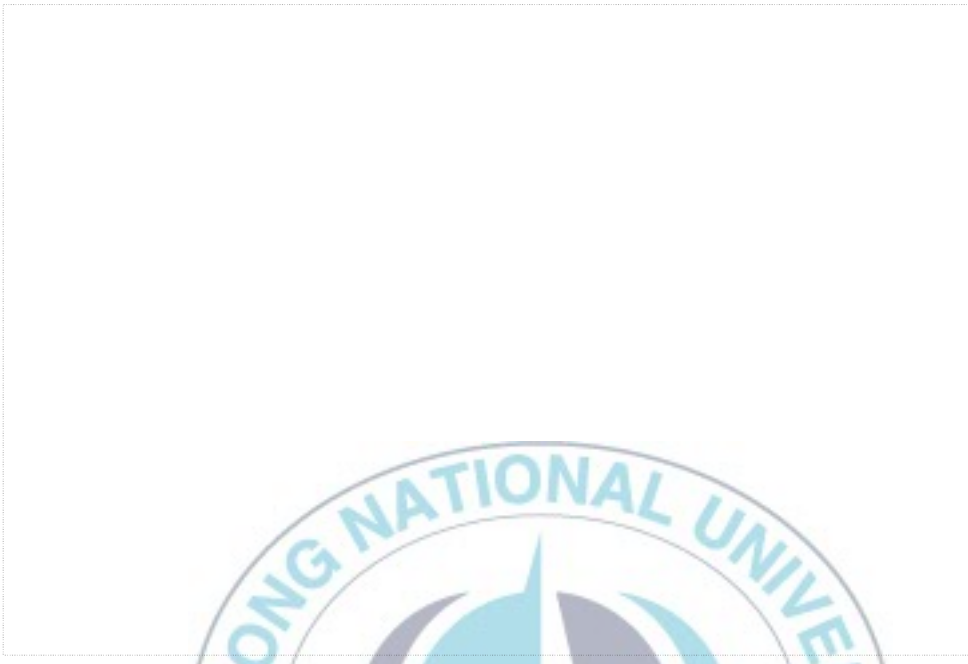

Fig. 4. Sesame cake oil extraction curves by SCO_2 at 45℃ and CO_2 flow rate of 23 ml/min.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

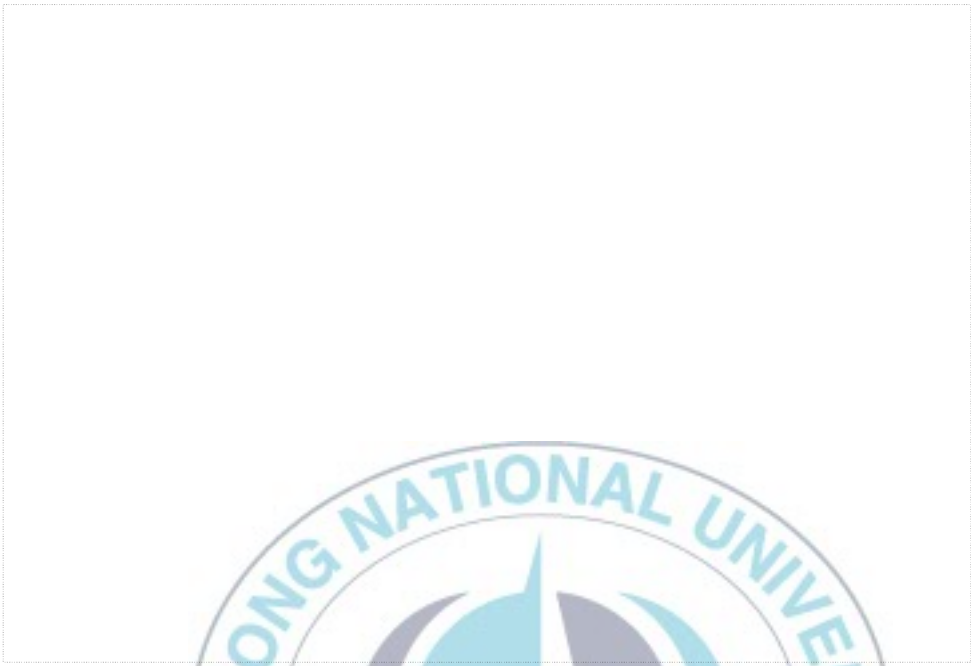

Fig. 5. Sesame cake oil extraction curves by SCO_2 at 55℃ and CO_2 flow rate of 23 ml/min.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2. 2. 참깨박 추출오일에 대한 용해도 측정

참깨박 오일의 용해도를 측정하고, 추출곡선의 직선 부분의 기울기를 계산하였다. 그 그래프를 Fig. 6.에 나타내었다. 25 MPa 55℃에서 추출되어진 참깨박 오일이 가장 높은 용해도를 나타내었고, 그 값은 5.11 mg/g CO_2였다. 용해도는 이산화탄소의 밀도와 초임계 이산화탄소 추출 부분에서 나타난 오일 성분의 증기 압력에 의존한다. 비슷한 온도와 압력에서 몇몇 논문은 black currant와 apricot seeds로부터의 오일의 용해도를 보고했다. 오일 용해도의 변화는 샘플의 변화, 추출 단위, 샘플 크기, 이산화탄소의 유속, 기타 요인 때문에 일어난다고 할 수 있다(H. Sovova et al. 2001: S. G. Ozkal et al. 2006). 초임계 이산화탄소로 추출된 참깨박 오일의 용해도는 Chrastill model(J. Chrastill ea al., 1982)과 연관되어져 있다. Chrastill model은 채소오일 용해도에 유용하다고 나타낸다(Sovova et al., 2001: Ozkal et al., 2006). 이 모델은 용질의 용해도와 용매의 밀도 사이의 직접적인 관계에 기초를 둔다. 실증적인 밀도에 기초를 둔 연관성은 간단하고, 용질의 물리화학적인 성질은 요구하지 않기 때문에 압축된 이산화탄소에서의 고체와 액체의 용해도를 결정하는데 매우 유용하다. Fig. 6.은 실험적 값과 계산되어진 용해도인 Chrastil model이 각각 점과 선으로 표현되어짐을 보여준다. 이것은 등온선과 온도와 용매 밀도의 효과를 명백하게 보여준다. 용매 밀도와 함께 오일 용해도의 연관성은 아래의 식으로부터 얻어진다.

$$y = \rho_{CO_2}^{k} \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$$

y는 참깨박 오일(mol/mol)의 용해도, p는 CO_2의 밀도, T는 실험적(켈빈) 온도(K), a와 b와 k는 실증적인 fitting parameters이다. 주어진 온도에서 오일의 용해도와 용매 밀도 사이는 대부분 직선 관계로 나타나기 때문에 초임계 이산화탄소 추출에 의해 얻어진 참깨박 오일의 용해도 데이터는 Chrastil model에 잘 맞는다고 볼 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

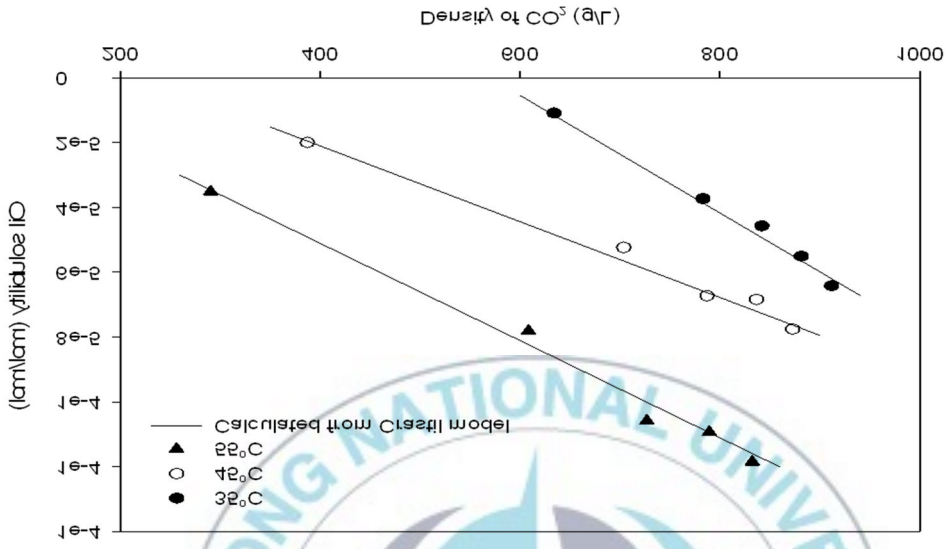

Fig. 6. The experimental values represented by points and the calculated solubilities by lines.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3. 추출오일 지방산 조성 분석

실험에 사용된 원료는 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 오일과 핵산을 이용하여 추출한 오일을 사용하여 지방산 분석을 하였다. 지방산의 조성은 Table 5.에 나타내었다. 지방산 조성을 보면 불포화 지방산인 linoleic acid는 전체 지방산의 42~43% 로 가장 높은 함유량을 보이고 있었으며 그 다음으로는 Oleic acid가 40%정도, 포화지방산인 palmitic acid는 10%가량 함유 되어있었다. 이밖에도 stearic acid, arachidic acid, cis-11-eicosenoic acid 등이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 초임계 이산화탄소 추출 참깨박 오일과 핵산으로부터 추출한 참깨박 오일의 지방산을 비교하여 보았을 때 지방산 조성에서 큰 차이는 없었으나 oleic acid가 가장 높은 함량을 나타내고 있었으며 다음으로 linoleic acid의 함량이 높았다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 5. Fatty acid compositions in sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction

Pressure (MPa)	Temperature (℃)	Fatty acids (%)					
		C14:0	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C20:1
15	35	8.9	5.6	38.7	46.0	0.6	0.2
	45	10.0	5.3	39.3	44.7	0.6	0.2
	55	11.4	5.2	42.4	40.3	0.5	0.1
20	35	10.0	5.1	38.7	45.6	0.6	0.2
	45	9.7	6.3	45.0	38.2	0.6	0.2
	55	9.5	6.5	45.3	37.7	0.7	0.2
25	35	9.2	6.2	44.4	39.3	0.7	0.2
	45	9.6	6.4	47.7	39.5	0.7	0.2
	55	9.4	6.0	44.3	39.5	0.6	0.2
Hexane		9.2	6.3	44.5	39.1	0.7	0.2

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4. 참깨박 추출 오일로부터 폴리페놀 분석

4.1. 폴리페놀의 검량선

폴리페놀의 정량 분석을 위해 분광광도법에 의한 총 폴리페놀을 125, 250, 500, 1000 ppm 농도별로 제조하여 검량곡선(Y=0.00082x+0.01935, r^2=0.958)을 얻은 후 함량계산에 사용하였다. 검량곡선은 아래 Fig. 7.에 나타내었다.

4.2. 폴리페놀 분석

Galic acid(Sigma, USA)를 이용하여 정량의 기준이 되는 표준검량곡선을 구하고 그 값에 비례하여 100배 희석한 시료의 양을 UV Spectro-photometer (KONTRON, UVKON 933)를 이용하여 흡광도 765 nm에서 측정하였다. 시료는 각각 초임계 이산화탄소 추출조건에 따라 추출한 후 추출물의 부피를 곱해 총 추출한 폴리페놀의 양을 산출 계산하였다.

재료 및 방법에서 기술하였듯이 초임계 이산화탄소를 이용한 추출에서는 추출조건에 따라 용매의 용해도가 크게 변하기 때문에 가장 적절한 추출 조건을 조사하기 위하여 다양한 압력조건 (15 ~ 25 MPa) 에서 온도를 35, 45, 55℃로 변화시키면서 총 페놀 함량을 분석하였다. 초임계 이산화탄소 및 핵산 추출에 따른 오일의 총 페놀 함량을 Table 6.에 나타내었다. 그 결과 높은 압력(25 MPa) 조건에서 추출했을 때 총 페놀함량은 평균 674 ppm으로 높은 총 페놀함량을 확인할 수 있었고 25 MPa 45℃추출조건 오일에서 가장 높은 총 페놀 함량 (722 ppm) 을 보였으며 이 결과로 미루어 보아 추출조건 중 25 MPa, 45℃ 조건이 폴리페놀을 추출하기 위한 최적조건이라는 것을 알 수 있

다. 또한 초임계 이산화탄소 추출 조건별 총 페놀 함량은 큰 차이는 나타나지 않았으나 낮은 압력 조건에서 낮은 총 페놀 함량을 나타냈고 그중 15 MPa, 55℃ 조건에서 가장 낮은 총 페놀 함량(587 ppm)을 나타냈다. 또한 핵산으로 추출한 오일의 총 페놀 함량(267 ppm)과 비교하였을 때 초임계 이산화탄소 추출 오일이 2배가량 높은 총 페놀 함량을 나타냈으며 이 또한 핵산 추출법에서 가하는 온도와 긴 추출시간으로 인하여 총 페놀 함량이 줄어드는 것이라 사료된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

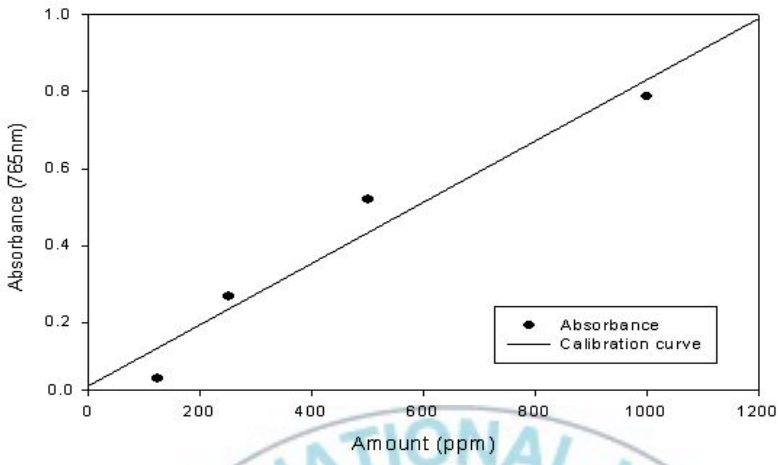

Fig. 7. A calibration curve for measuring polyphenol concentration.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 6. TPC in sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction

SCO_2		TPC (ppm)
Pressure (MPa)	Temperature (℃)	
15	35	598
	45	632
	55	587
20	35	647
	45	672
	55	609
25	35	666
	45	722
	55	634
Hexane		267

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5. 산화도 분석

5. 1. 참깨박 추출 오일의 산가 및 과산화 물가 비교

초임계 이산화탄소(추출조건 범위: 15 MPa, 35-55℃) 및 핵산을 이용하여 추출한 참깨박 오일의 산가 및 과산화 물가를 비교하여 보았다. 초임계 이산화탄소로 추출한 오일의 산가 및 과산화 물가는 핵산을 이용하여 추출한 오일의 측정가보다 낮게 측정되었으며 특히 산가에서 유의적인 차이를 나타내는 것을 볼 수 있었다. 핵산 추출 오일의 산가는 약 10.99로 초임계 이산화탄소 15 MPa 35℃ 추출 오일 산가인 5.09 와 약 2배가량 차이가 나는 것을 확인 할 수 있다. 이로 보아 핵산을 이용하여 추출한 오일은 그 추출과정에서 높은 산화가 진행되었음을 알 수 있으며 초임계 이산화탄소 추출오일의 산화 안정성이 핵산 추출오일에 비하여 비교적 높음을 알 수 있었다. 그 결과 그래프를 아래 Fig. 8~9.에 나타내었다. 초임계 이산화탄소 추출조건별 산가와 과산화 물가를 비교해보면 추출온도가 증가할수록 산가와 과산화물가의 값이 올라가는 것을 확인할 수 있었으나 유의적인 차이는 없었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

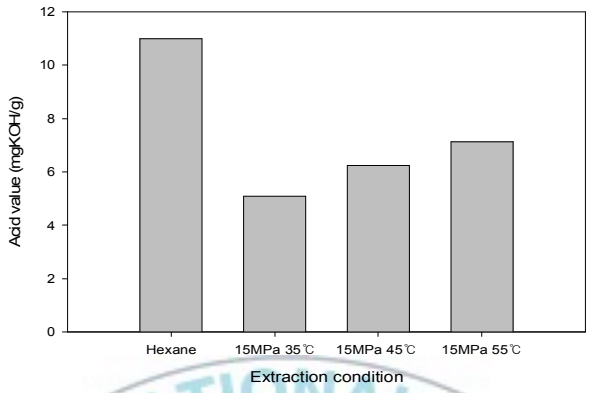

Fig. 8. Acid values of sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction.

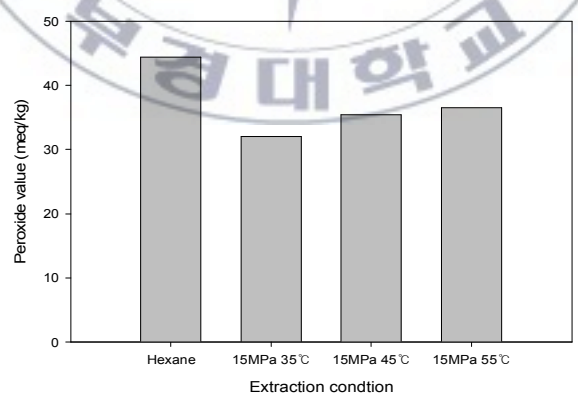

Fig. 9. Peroxide values of sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction.

5. 2. 항산화 실험

5. 2. 1. Rancimat test

Rancimat method는 일반적으로 다양한 항산화 물질의 항산화적 성질을 측정하기 위해 사용되고 있다. 지질산화의 결과물인 휘발성 dicarboxylic acids의 형성으로 인한 전기적 전도도의 증가에 기초를 두어 지질의 항산화활성을 평가한다. Rancimat machine은 유도기간을 사용하여 측정하는 기계로써 유도기간이란 산화 과정이 시작되는 기간을 의미한다. Table 9.에 Rancimat를 이용하여 측정한 유도기간을 나타내었다. Table 9.의 결과에 따르면, 초임계 이산화탄소 추출 오일과 핵산 추출 오일을 비교하였을 때, 초임계 이산화탄소 추출로 얻어진 오일의 유도기간이 핵산을 이용하여 추출한 오일에 비하여 길었다. 핵산으로 추출된 오일의 값은 6.42 h로 나타났다. 이 값은 모든 초임계 이산화탄소로부터 추출한 오일의 유도기간과 비교하였을 때 그 기간이 짧으며 특히 25 MPa 35℃ 추출조건이 가장 큰 차이를 보였다. 이런 결과는 보고된 기존의 유기용매를 이용하여 추출한 참깨박 오일의 유도기간 연구와 비슷한 양상을 나타내었다. 핵산으로부터 추출되는 오일은 긴 추출과정 동안 이미 영향을 받았고, 많은 항산화 물질을 잃어버렸다고 추측할 수 있다. 25 MPa 35℃에서 추출된 오일이 가장 긴 유도기간을 가졌고, 그 값은 10.21 h이다. 다음으로 25 MPa 45℃, 25 MPa 55℃가 8.43 h, 7.43 h 의 유도기간을 보였다. 이 유도기간의 경우 폴리페놀의 함량과 참깨박의 추출 온도의 영향을 받았을 것이라 사료된다.

5. 2. 2. DPPH 라디칼 소거능 측정

핵산 및 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 오일의 DPPH radical 소거능 활성은 Table 10. 에 나타내었다. 초임계 이산화탄소 추출오일의 경우 평균 약 77%의 소거능을 나타냈으며 가장 높은 소거능을 나타낸 조건은 25 MPa 45℃로 약 85%의 소거능을 나타냈다. 이는 앞서 나타낸 총 페놀함량과도 일치하는 결과로써 높은 페놀함량이 소거능에 영향을 준 것이라고 사료된다. 초임계 이산화탄소 추출오일의 소거능은 압력조건에 따라 증가하는 경향을 보였으며 온도조건의 영향은 나타나지 않았다. 25 MPa 조건에서 평균 83%로 높은 소거능 활성을 보였으며 15 MPa에서 평균 71%의 소거능 활성을 보여 높은 압력에서 더 높은 소거능을 나타내는 것을 확인 하였다. 한편 핵산을 이용하여 추출한 오일은 57%의 소거능을 나타냈으며 이는 초임계 이산화탄소 추출 오일의 소거능과 약 10~20% 가량 차이를 나타낸다. 참기름, 흑참기름, 들기름 및 올리브유 추출물의 생리활성 을 측정한 Kim (25)의 연구에서는 농도별로 참깨오일의 DPPH라디칼 소거능을 측정하였는데 이는 유기용매를 이용하여 추출한 오일로 약 50~60%의 소거능을 보였으며 본 연구에서 핵산을 이용하여 추출한 오일의 소거능과 같은 경향을 보였다. 이는 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 오일이 항산화제로써 우수하다는 것을 나타낸다.

Table 9. Induction periods of sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction

SCO_2 extraction conditions at 25 MPa				Hexane
Temperature (℃)	35	45	55	
Induction periods (hr)	10.2	8.5	7.4	6.4

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 10. DPPH free radical scavenging effect of the sesame cake oil obtained using SCO_2 and hexane extraction

SCO_2		DDPH free radical scavenging effect (%)
Pressure (MPa)	Temperature (℃)	
15	35	69.1
	45	73.4
	55	72.5
20	35	74.5
	45	79.2
	55	75.7
25	35	80.8
	45	85.2
	55	83.8
Hexane		57.0

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

6. 참깨박 추출 오일 및 회수된 추잔 물의 색도 분석

참깨박으로부터 추출한 오일 및 추잔 물의 색도 분석을 하였으며 추출 용매에 따른 Lightnes, Redness, Yellowness 비교를 Fig. 11~12. 나타내었다 에 나타내었다. 초임계 이산화탄소 의 Lightness가 핵산 추출보다 유의적으로 높은 것을 확인할 수 있었는데 일반적으로 Lightness가 높은 것이 관능적으로 보았을 때 더 우수한 제품으로 볼 수 있다. 그리고 Redness는 핵산 추출에 비해 초임계 이산화탄소 추출 오일이 조금 낮은 것을 확인할 수 있었다. Redness는 산화가 진행됨에 따라 Redness가 높아지는 것을 확인할 수 있으므로 Redness가 낮다는 것은 비교적 산화가 진행되지 않았다는 것을 의미한다. Yellowness는 큰 차이가 없었으며 이것에 따른 관능적 차이는 없어 보인다. 또한 각각 조건의 추잔 물의 색도 비교를 하였을 때 Lightnes가 비교적 조금 높고 Redness가 핵산 추출에 비해 조금 떨어지는 추출오일과 같은 양상을 보였다.

7. 참깨박 추출 오일 휘발성 성분 분석

참깨박 추출 오일이 가지는 휘발성 성분의 검증을 위해서 Gas Chromatography(GC)로 분석하였다. 일반적으로 GC는 구성 성분의 파괴나 분해 없이 휘발성이 있는 물질을 분리하거나 또는 분석하는데 사용된다. 본 연구에서는 참깨박 오일이 가지는 휘발성 성분을 25 MPa 압력조건에서 35, 45, 55℃의 온도 조건별 오일을 추출하여 그 성분을 분석하였으며 그 결과는 Fig. 13, Table 11에 나타내었다. 25 MPa 35℃ 조건에서는 ethanol, methanol, 2,3-dihydrofuran, 2-methyl hexane, 2,3-bis propylester lauricacid 등의

성분들이 주요 성분으로 분석되었다. 그리고 주요성분은 아니지만 3-methyl hexane, 1,3-dimethyl cyclopentane, methyl cyclohexane, hexanal, methyl pyrazine, styrene, 2,6-dimethyl pyrazine 과 같은 성분들이 검출되었다. 25 MPa 45℃ 조건에서 또한 ethanol, 2,3-dihydrofuran 그리고 methanol, 2-methyl hexane, hexanal 등의 성분들이 주요 성분으로 분석되었다. 그리고 미량으로 3-methyl butanal, cyclohexane 1,3-Hexadiene, pyrazine methyl 과 같은 성분들이 검출되었다. 25 MPa 55℃ 조건에서는 ethanol, 2-methyl hexane, 2-cyclopropyl pentane 등의 성분들이 주요 성분으로 분석되었고 methyl pyrazine, 2,3-dihydrofuran, 2-methyl propanal 같은 성분들이 소량 검출되었다. 핵산 추출 오일의 경우 ethanol, 2-methyl hexane 등이 주요 성분 이였으며 acetonitrile, 2-methyl pentane, cyclohexane 등이 소량 검출되었다. 초임계 이산화탄소 추출오일의 경우 각 조건에 따라서 검출 성분의 차이는 조금씩 보이고 있으나 모든 조건에서 대부분 일반적인 유기용매 성분과 방향성 성분들이 검출됨을 알 수 있었다. 이러한 일반적 유기용매를 제외하고 검출 량의 상대적인 양과는 상관없이 특히 주목할 만한 성분들은 2,3-ㅇihydrofuran, methyl-pyrazine 같은 성분들이 있다. methyl-pyrazine 은 pyrazine이라고도 하며 식품산업에 있어서 중요한 구성 성분중의 하나로 대표되고 있다. 벤젠 (benzene)의 1, 4번째 위치의 탄소가 질소로 치환된 헤테로방향족화합물의 하나로써 고리상태에 알킬기가 치환된 것은 탄 냄새가 나고 식품의 가열시 향기성분으로 두드러진다. 이것은 당과 아미노산에 의해 아미노카르보닐반응의 결과로 생성된다. 이런 pyrazine의 경우 핵산 추출물에서는 pyrazine와 같은 계열인 2,6-dimethyl pyrazine 이 0.1% 검출되었으나 그

양이 매우 미량이며 25 MPa 45℃조건에서 추출한 오일의 약 3%와 비교하였을 때도 매우 적게 검출되었음을 확인하였다. 초임계 이산화탄소 추출 오일의 경우 pyrazine류가 가장 많이 검출된 조건은 25 MPa 45℃이였으며 약 9.4%의 검출을 확인하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

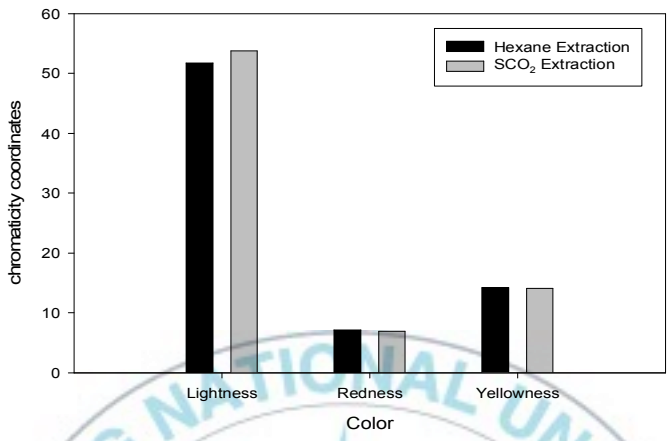

Fig.11. Chromaticity of sesame cake oil obtained by SCO_2 (25 MPa, 35℃) and hexane extraction.

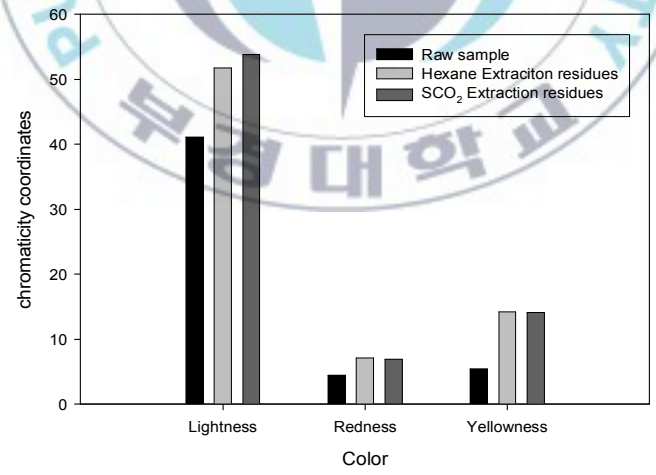

Fig.12. Chromaticity of sesame cake residues obtained by SCO_2 (25 MPa, 35℃) and hexane extraction.

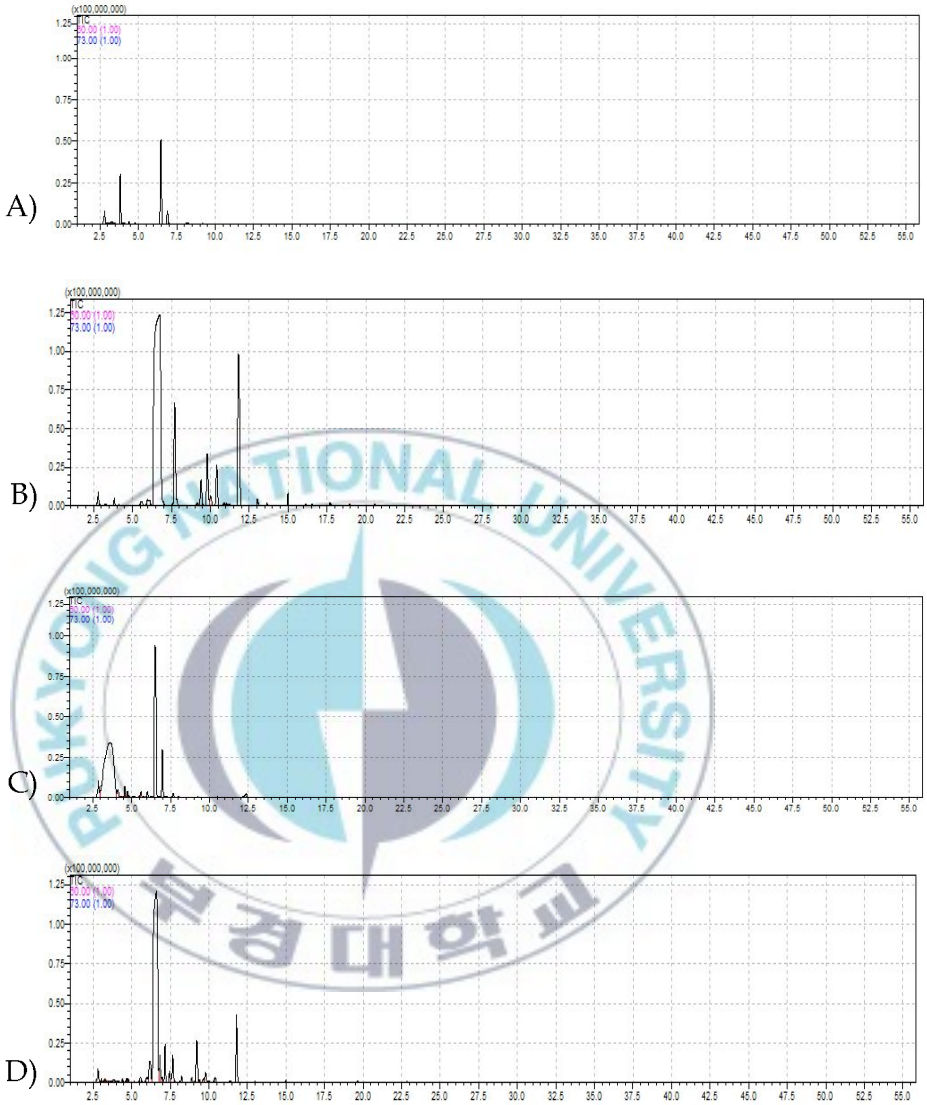

Fig. 13. GC spectrum of sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction A) hexane, B) 25 MPa 35℃, C) 25 MPa 45℃, D) 25 MPa 55℃.

Table 11. Component of GC analyzed volatile organic materials from sesame cake oil obtained by SCO_2 and hexane extraction

Chemical name	RT (min)	Area (%)			
		Hexane	25 MPa/ 35℃	25 MPa/ 45℃	25 MPa/ 55℃
2,3-Dihydro furan	2.803	ND	4.6	6.1	0.8
Acetaldehyde	3.223	ND	0.2	ND	0.5
Methanol	3.306	ND	0.2	6.9	ND
Oxirane	3.477	ND	ND	4.0	0.6
Ethanol	3.824	43.7	36.4	32.4	47.4
Acetonitrile	3.99	1.9	0.2	ND	ND
2-Propanone	4.118	ND	0.3	6.4	ND
Acetic acid	4.815	1.6	ND	4.0	1.6
2-Methyl propanal	5.165	0.1	0.2	ND	1.8
3-Methyl pentane	5.986	3.8	5.6	ND	4.1
2,3-bis propylester lauricacid	6.766	1.6	6.0	6.1	1.0
2-Cyclopropyl pentane	7.709	1.2	1.5	ND	12.5
3-Methyl butanal	8.614	1.9	0.3	2.6	ND
Cyclohexane	9.404	2.5	11.1	2.2	ND
2-Methyl hexane	9.806	38.4	24.2	18.1	22.1
3-Methyl hexane	10.421	0.2	3.9	ND	3.3
1,3-Dimethyl cyclopentane	10.87	2.3	0.9	ND	ND
Methyl cyclohexane	13.035	ND	2.1	ND	0.6
Hexanal	16.127	0.9	0.3	1.9	1.1
Methyl pyrazine	17.663	ND	1.3	6.4	2.3
Styrene	19.653	ND	0.1	ND	0.3
2,6-Dimethyl pyrazine	20.56	0.1	0.5	3.0	ND
		100	100	100	100

결론

참깨박 오일을 추출하기 위해 초임계 이산화탄소를 사용하였고 오일을 추출하기 전 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 측정하였다. 그 결과 동일한 온도 조건에서는 압력이 높아짐에 따라 용해도가 증가하였고, 동일한 압력 조건에서도 용해도는 증가하였으나 압력에 비해 큰 차이는 나타나지 않았다. 또한 55℃ 이상의 온도조건에서는 15 MPa 이상의 압력이 되어도 용해도는 압력에 따라 크게 차이가 없었다. 또한 용해도 결과를 초임계 이산화탄소의 밀도와 관련 있는 Chrastil 모델에 적용하여 보았으며 초임계 이산화탄소에 대한 추출 오일의 용해도 결과는 이 모델에 매우 적합하였다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 추출한 오일의 지방산 조성을 분석하여 보았을 때 필수 지방산인 linoleic acid는 전체 지방산의 42~43% 가량 차지하고 있었으며 그 다음으로는 40%가량 함유되어 있었다. 포화지방산인 palmitic acid도 10%가량 함유 되어 있었으며 이밖에도 stearic acid, arachidic acid, cis-11-eicosenoic acid 등이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 유기용매 추출법을 이용하여 추출한 오일의 지방산을 비교하여 보았을 때 조성의 차이는 크게 볼 수 없었지만 비슷한 조성내의 잔류용매를 함량을 본다면 초임계 이산화탄소의 안전성이 훨씬 뛰어나다고 볼 수 있다.

참깨박오일을 추출하여 폴리페놀을 측정한 결과 용해도와 같이 압력조건에서 폴리페놀의 함량이 높았고 25 MPa 35℃에 비해 25 MPa 45℃의 경우 함량이 높았다. 폴리페놀을 추출하는데 있어서 초임계 이산화탄소 추출과 기존의 유기용매 추출법과 수율을 비교하였을 때 핵산을 용매로 사용하여 soxhlet

추출하였을 경우 참깨박의 폴리페놀의 총량은 267 ppm 이었고, 초임계 이산화탄소의 조건 중 25 MPa 45℃ 에서는 722 ppm 으로서 2배 이상 차이나는 함량을 보였다. 또한 추출 시간을 비교하여 보면 유기용매인 핵산을 이용하여 추출하는 방법은 최소 6시간에서 24시간이 소요되지만, 초임계 이산화탄소 추출 방법에서 추출 소요시간은 1시간으로서 기존 유기용매 추출 방법에 비해 추출 소요 시간이 크게 단축됨을 알 수 있었다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 참깨박에서 추출한 폴리페놀의 항산화성과 산화도를 확인하기 위하여 Rancimat test, DPPH 라디칼 소거능, 산가 및 과산화 물가를 측정하였다. 이 결과 핵산 추출오일과 초임계 이산화탄소 추출 오일을 비교하여 보았을 때 산가와 과산화 물가는 유의적인 차이를 보였으며 Rancimat test 또한 유도기간의 차이로 인하여 초임계 추출 오일과 차이를 보였다. 유기용매를 이용하여 추출한 오일의 유도기간이 비교적 짧은 것을 확인할 수 있었다. 특히 DPPH라디칼 소거능의 경우 폴리페놀 함량과 같이 25 MPa 45℃의 소거능이 가장 높았으며 핵산추출오일의 소거능이 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 산가 및 과산화 물가는 핵산의 추출 온도와 추출시간의 영향으로 산가와 과산화물가가 초임계 이산화탄소 추출에 비하여 높은 것을 확인할 수 있었으며 참깨박오일이 가지는 방향성분을 조사하기위하여 초임계 이산화탄소 및 핵산으로 추출한 오일을 자동열탈착장비와 연동 된 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 일반적으로 추출되는 유기용매 종류들 외에 방향성분 관련되는 성분인 methyl pyrazine, 2,6-dimethyl pyrazine과 같은 성분들이 검출 되었다.

따라서 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 오일은

노르말 헥산을 사용하여 추출된 오일보다 폴리페놀함량이 높았으며, 항산화성이 우수하였고, 관능성이 우수함을 보임에 따라 산업적 적용 시 제품의 품질과 안정성에 기여할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1]. Kang MH, Ryu SN, Bang JK, Min KS, Lee BH. Physiological functions of sesamin and sesamolin in sesame. Korean J. Intl. Agric. 11:126-137(1999).

[2]. Ryu SN, Kim KW, Lee EJ, Current status and prospects of quality evaluation in sesame. Korean J. Crop Sci. 47:140-149(2002).

[3]. Ryu SN. Studies on quantitative analyses for antioxidants and their varietal and environmantal variation in sesame. Ph.D. thesis, Chungnam National University, Daejeon, Korea(1993).

[4]. Kikugawa, K, M, Arai and T, Kurechi. Participation of Sesamol in stability of Sesame Oil. JAOCS 60: 1528-1533(1983)

[5]. Yamasita, K, Y, Nohara, K, Katayama and M, Namiki. Sesame Seed Lignans and gamma-Tocopherol Act Synergistically to Produce Vitamin E Activity in Rats. America Institute of Nutrition. August:2440-2445(1992).

[6]. H. Yoshida and S. Takagi (1997), Effects of Seed Roasting Temperature and Time on the Quality Characteristics of Sesame(Sesamum indicum) Oil, J. Sci. Food Agric. 75, 19-26

[7]. Lang and Chien, Q. Lang and M.W. Chien,. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies—a practical review, Talanta 53, pp. 771-782(2001).

[8]. C. Turner, J. W. King, and L. Mathiasson. Supercritical fluid

extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis, J. Chromatography A, 936, 215-237(2001).

[9]. Lww, H., Chung, B. H., and Park, Y. H. , a Fundamantal Study of Supercritical Fluid Extraction Process for Concentration Tocopherols from Soybean Sludge, Hwahakkonghak. 29(2), 206-210, (1991).

[10]. S. B. Hawthorne and J. W. King., Practical supercritical fluid chromatography and extraction, M. Caude, D. Thiebaut, Eds., p219, Harwood academic publishers, Amsterdam.(1999).

[11]. Brunner, G. . Extraction of caffeine from with supercritical CO2, Proc. Int. Symp. on Supercritical Fluids, 2, 691(1988).

[12]. Buege, J. A. and Aust, J. D. Microsomal lipid peroxidation. *Methods enzymol.* 53, 302(1978).

[13]. Salda, M. A.; Mazzafera, P.; Mohamed, R. S. Extraction of Caffeine, Trigonelline and Chlorogenic Acid from Brazilian Coffee Beans with Supercritical Fluids, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCRITICAL FLUIDS, Vol.1 (1997).

[14]. Uematsu, H., Itoh, J., Takeuchi, M.; Yonei, Y. Selective Separation of Nicotine from Tobacco with Supercritical Carbon Dioxide. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPE, Vol.2 (1994).

[15]. Letisse, M., Rozieres, M., Hiol, A., Sergent, M., Enrichment of EPA and DHA from sardine by supercritical fluid extraction without

organic modifier. The Journal of supercritical fluids, Vol.38 No.1, (2006).

[16]. Sun, R., The Fractional Extraction of Lipids and Cholesterol from Dried Egg Yolk Using Supercritical Carbon Dioxide. Fett Wissenschaft Technologie, Vol.97 No.6, (1995)

[17]. Green, J. H. and Kramer, A. Food processing Waste Management. AVI Publishing Co., Westport, CT, 214(1984).

[18]. Kang, Y. H., Park, Y. K. and Lee, G. D. 1996. The Nitrite Scavenging and Electron Donating Ability of Phenolic Compounds. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28, 2. 232-239.

[19]. Go-Woon Jung, Md. Salim Uddin, Kyung-Tae Kwon and Byung-Soo Chun, Comparison of supercritical and near-critical carbon dioxide extraction of carotenoid enriched wheat bran oil. African Journal of Biotechnology Vol. 9 (45), 7702-7709 (2010).

[20]. Martino, J. C. and P. E. Savage, Oxidation and thermolysis of methoxy-, nitro-, and hydroxy-substituted phenols in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38. 1784-1791(1999).

[21]. Miki, W. 1991. Biological functions and activities of animal carotenoids. PureAppl. Chem. 63, 141-146.

[22]. S. Angus, B. Armstrong, K.M. de Reuck, 1976, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide., Pergamon Press.

[23]. Schroeder, W. A and johnson, E. A. 1993. Antioxidant role of carotenoids *in Phaffia rhodozyma, J. Gen. Microbiol.,* 139. 907-912.

[24]. Adel A.A. Mohdalya,b, Iryna Smetanskaa, Mohamed Fawzy Ramadanc, *Mohamed A. Sarhanb, Awad Mahmoudb, Antioxidant potential of sesame (Sesamum indicum) cake extract in stabilization of sunflower and soybean oils, *Industrial Crops and Products* Vol 34, Issue 1, July, 952-959 (2011).

[25]. Eun-Joo Kim, Seong-Yun Hwang, and Jong-Youn Son†. Physiological Activities of Sesame, Black Sesame, Perilla and Olive Oil Extracts, *J Korean Soc Food Sci Nutr 38(3),* 280~286 (2009).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

감사의 글

어려웠던 결심 끝에 시작된 대학원 생활에 시작에서부터 논문이 완성되기까지 부족하지만 제자를 받아주시고 관심과 격려로 늘 따뜻하게 지도해주신 지도교수 전병수 교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

길게만 보이던 2년 반이라는 시간이지나 뒤돌아보니 힘든 일도 보람된 일도 많았던 시간이 짧게만 느껴져 아쉬움이 가득 남습니다.

사회에서 얻지 못하는 소중한 기억들을 많이 가지고 가게 되어 한편으로는 너무나도 기쁩니다.

논문이 잘 마무리 될 수 있도록 심사를 맡아주신 김선봉 교수님, 안동현 교수님께 감사를 드리며, 그리고 많은 가르침과 세심하게 논문 심사에 도움주신 조영제 교수님, 이양봉 교수님, 양지영 교수님, 전병수 교수님, 김영목 교수님께 진심으로 감사드립니다.

학교생활에서 가장 큰 활력소를 심어주신 부경대 식품산업공학과 09학번 권문식 선생님과 손호창 선생님, 선·후배님, 학교를 졸업할 수 있도록 많은 배려와 도움을 주신 회사 관리자 및 직장 동료, 언제나 반기며 인사 나누던 실험실 이승미 박사님 이하 학우 모두에게 감사의 인사드립니다.

그리고 학교생활을 편하게 할 수 있도록 물심양면으로 도와준 남편 오인석씨, 어머님 김양자님, 아버님 오덕상님, 그리고 사랑스러운 우리딸 오선영, 아들 오

승준에게 감사드립니다.

마지막으로 사람됨을 소중히 여기시며 저 또한 참된 사람이 되게끔 이끌어주신 세상에서 가장 멋진, 지금은 고인이 되어 하늘에서 항상 지켜봐주시는 아버님, 힘들게 5남매를 키워주시고 힘들고 지칠 때 항상 옆에서 가장 큰 힘이 되어주신 세상에서 가장 사랑하는 어머님께 깊은 감사와 사랑의 마음을 전합니다.

다시 한 번 이 결실이 있기까지 함께한 많은 분들에게 감사의 마음을 전합니다. 감사합니다.