

식용유지 정제를 위한 새로운 고기능 식품용
흡착제 개발과 새로운 탈산공정
개발에 관한 연구

Study on the development of high functional adsorbents
for the refining process of edible oils and the
development of new deacidifying process

연 구 기 관
한 국 식 품 연 구 원

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “식용유지 정제를 위한 새로운 고기능 식품용 흡착제 개발과 새로운 탈산공정 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006년 7월 14일

주관연구기관명 : 한국식품연구원

총괄연구책임자 : 윤 석 후

세부연구책임자 : 윤 석 후

연 구 원 : 권 대 영

이 나 리

김 진 희

협동연구기관명 : 안양대학교

협동연구책임자 : 길 복 임

요 약 문

I. 제 목

식용유지 정제를 위한 새로운 고기능 식품용 흡착제 개발과 새로운 탈산공정 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 농산 부산물인 곡류 외피로부터 식용유지의 정제공정에 사용될 수 있는 고기능 식품용 흡착제의 개발과 이를 이용한 새로운 유지 탈산공정의 개발로 농가소득 증대 및 국내 식용유지 산업 발전에 기여하고자 함

III. 연구개발 내용 및 범위

- 흡착제 제조 조건의 최적화
 - 곡류외피 선정을 위한 회분함량 분석
 - 회화 온도 및 시간
 - 회화재의 산처리
 - 실리카겔 추출
- 흡착제의 흡착특성
 - 결정구조, 표면구조, pH, 성분조성, 세공분포
 - 흡착 효능 평가
 - 기존의 흡착제와 비교 시험
- 시제품 제작
 - 분말, pallet, 컬럼, 필름 등의 형태
- 식용유지 탈산공정에 흡착제 적용

- 탈검유에 적용
- oil-hexane micella에 적용
- 식용유지 탈색공정에 흡착제 적용
 - 실온, 대기압 조건
 - 고온, 감압 조건
- 튀김유에 흡착제 적용
 - 폐튀김유의 정제
 - 튀김 공정에 적용
 - 튀김유 품질 평가
- 경제성 분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 흡착제 제조 조건의 최적화

회화 후 수득률에 따라 회분함량이 가장 높고 생산량 및 가격 등에서 경쟁력이 있는 왕겨를 고기능성 흡착제의 원료로 선택하였다. 각 회화온도에서 생산된 왕겨재의 표면구조와 결정성, 다공성 및 유리지방산 흡착력을 고려하여 회화조건을 500℃, 10시간으로 최적화하였다. 왕겨 회화재에 산처리한 산처리재 및 알카리로 실리카 성분을 추출한 실리카겔 제조방법을 확립하였다.

2. 흡착제의 흡착특성

주사전자현미경에 의한 재의 표면구조, X-선 회절도에 의한 결정도, BET 방법에 의한 세공분포를 분석하였고 유기용매와 식용유지 환경에서 회화재와 실리카겔의 유리지방산에 대한 흡착능을 비교 분석하였다. 500℃에서 회화시킨 RHA500은 탈검유에서, RHA500에서 실리카 성분만을 추출한 RHS500은 유기용매 및 oil-hexane micella 상태에서 유리지방산 흡착효과가 컸으며 산처리재는 RHA500과 비슷한 정도의 효과를 나타냈다. RHS500은 표면적이 크고 mesopore가 주로 발달하였지만 이와 유사한 유리지방산 흡착능을 보이는 RHA500은 표면

적이 작고 macropore가 잘 발달되어 있었다.

3. 시제품 제작

고분자 소재 바인더를 이용한 pallet 형태의 제품 및 silicate film은 제조과정 중 세공들이 소실되어 흡착능이 저하되었고 컬럼 형태 제품은 흡착능은 우수하나 산업체에서 대량 처리시 적합하지 않았다. 분말형태의 흡착제 처리 후 여과하여 제거하는 것이 흡착능도 뛰어나고 비용 경제적이었다.

4. 식용유지 탈산공정에 흡착제 적용

흡착제 처리 농도가 증가할수록 탈검유의 유리지방산 함량이 감소하였는데 RHA500과 RHS500의 흡착효과가 가장 컸고 RHA300은 다소 낮았으며 commercial silica gel은 매우 낮은 흡착효과를 보였다. 실제 산업체에서 대두유 착유단계에서 만들어지는 oil-hexane micella 상태에 직접 흡착제를 처리함으로써 탈산효과와 수율을 높일 수 있다.

5. 식용유지 탈색공정에 흡착제 적용

고온 감압장치를 설치하고 개발 흡착제를 탈색공정에 적용한 결과 기존의 흡착제 보다 월등히 향상된 탈색효과를 보였으며, 개발된 흡착제 중 왕겨 회화재 (RHA)는 탈산효과만 뛰어나지만 회화재에서 추출한 실리카겔(RHS)은 탈산과 탈색에 동시에 효과가 있었다.

6. 튀김유에 흡착제 적용

튀김공정 중 흡착제를 처리한 경우, 유리지방산가, dielectric constant, polar compound content의 증가가 억제되었으며 산패취, 색도 등의 관능적 품질 저하도 억제되어 튀김시간 72 h 후에도 흡착제 비처리구의 16~24시간의 시료와 비슷한 품질지표를 나타냈다.

7. 경제성 분석

흡착제 제조에 소요되는 비용은 RHA500의 경우 1200원/kg, RHS500의 경우 32,000원/kg으로 RHS 제조단가가 매우 높지만 분석용 등급의 흡착제 가격과 비교하면 1/10~1/3에 해당된다. 현재 상태에서는 생산단가가 낮은 RHA500을 탈산 공정 및 튀김유 수명연장에 활용할 수 있는 가능성이 매우 높지만, RHS500도 산업용 scale에 적용하고 공업용 시약을 사용하여 생산단가를 낮춘다면 탈산 및 탈색등의 식용유지 정제공정뿐만 아니라 튀김유 수명연장에도 그 활용범위가 넓어질 것이다.

SUMMARY

I . Title

Study on the development of high functional adsorbents for the refining process of edible oils and the development of new deacidifying process

II. Objectives and Significance of Research

Objectives and significance of this study are to develop high functional adsorbents for the refining process of edible oils from grain's outer shells, agricultural by-products and to develop new deacidifying process, which leads to the increase of farmer's income and the development of domestic food industry.

III. Scope and Contents of Research

- Optimization of the production of adsorbents
 - Ash analysis for the selection of appropriate grain's outer shell
 - Heating temperature and time
 - Acid treatment of ash
 - Extraction of silica gel from ash
- Adsorptive characteristics of adsorbents
 - Crystalline structure, surface structure, pH, composition and pore size distribution
 - Adsorption efficiency
 - Comparison with other adsorbents

- Production of adsorbent products
 - powder, pallet, column, film type
- Application of adsorbents to the deacidifying process of edible oils
 - Application to the degummed oil
 - Application to the oil-hexane micella
- Application of adsorbents to the bleaching process of edible oils
 - At the condition of room temperature and atmospheric pressure
 - At the condition of high temperature and reduced pressure
- Application of adsorbents to the frying oil
 - Refining of waste frying oil
 - Application to the frying process
 - Evaluation of the quality of frying oil
- Economic analysis

IV. Results and Recommendation

1. Optimization of the production of adsorbents

Rice hull was selected as raw material for the production of high functional adsorbents, because of the highest ash content, large production amount and low price. Considering the surface structure, crystallinity, porosity and adsorption ability of rice hull ashes (RHAs) produced at various heating temperature, the production condition of RHA was optimized as temperature of 500°C and time of 10 h. In addition, manufacturing processes were established for acid ash (RHAacid) by treating acid to RHA and for rice hull silica gel (RHS) by extracting silica from RHA with alkali.

2. Adsorptive characteristics of adsorbents

Rice hull ash was analyzed in surface structure by SEM, in crystallinity

by XRD, in pore distribution by BET method. Adsorption effects of RHA and RHS against free fatty acids were compared in organic solvent as well as in edible oils. Whereas RHA500 produced by heating at 500°C showed effective adsorption against free fatty acids in degummed oil, RHS500 produced by extracting silica from RHA500 showed effective adsorption in oil-hexane micella. Acid ash was similar to RHA500. Although RHA500 and RHS500 showed similar adsorption effect against free fatty acids, RHS500 had a large surface area and was mainly composed of mesopores, however, RHA500 was a small surface area and was mainly composed of macropores.

3. Production of adsorbent products

Adsorbent products of pallet type made using a binder of high molecular materials and of film type showed lower adsorption effect, because their pores were blocked during manufacturing process. Although products of column type were effective in adsorption, it was not adequate to the treatment of industrial scale. Products of powder type which were removed by filtration after treatment were economic as well as effective in adsorption.

4. Application of adsorbents to the deacidifying process of edible oils

Free fatty acid content of degummed oil decreased as the concentration of adsorbents treatment increased. The adsorption effect was the highest in RHA500 and RHS500, moderate in RHA300, and the lowest in commercial silica gel. It is possible for oil-refining company to improve the deacidifying effect and yield of oil by applying adsorbents to oil-hexane micella at the stage of oil extraction by hexane.

5. Application of adsorbents to the bleaching process of edible oils

Rice hull based adsorbents showed much more improved decolorizing effect

than any other adsorbents by using a high-temperature reduced-pressure device. Even though RHA was effective only in deacidifying process, RHS was effective in bleaching process as well as in deacidifying process.

6. Application of adsorbents to the frying oil

Applying adsorbent to the frying oil during frying process depressed the increase of free fatty acid value, dielectric constant, polar compound content of oil and prevented the decrease of sensory quality of oil such as off-flavor and color. Therefore, quality indices of adsorbent-treated frying oil heated for 72 h were very similar to those of adsorbent-untreated frying oil heated for 16~24 h.

7. Economic analysis

Production cost of adsorbent was 1,200 won/kg for RHA500 and 32,000 won/kg for RHS500. Although the production cost of RHS500 was high, it amounts 1/10 to 1/3 price of adsorbents of analytical grade. At present, RHA500 with low production cost has high potentialities to utilize for the deacidifying process of edible oil and the increase of lifespan of frying oil. If the production cost of RHS600 lowered by applying industrial scale, RHS500 can be used for the increase of lifespan of frying oil as well as for the deacidifying and decolorizing process.

CONTENTS

SUMMARY	7
CONTENTS	11
Chapter 1. Outline of the research	19
Section 1. Significance of the research	19
Section 2. Need for the research	19
1. Technical viewpoint	19
2. Industrial viewpoint	21
3. Cultural viewpoint	21
Section 3. Scope of the research	23
Chapter 2. State-of -the-art	26
Section 1. Situation and problems of techniques related	26
Section 2. View and validity of techniques related	31
Chapter 3. Scopes and results of the research	32
Section 1. Scopes of the research	32
1. material	32
2. Optimization of the production of adsorbents	32
1) Ash analysis for the selection of appropriate grain's outer shell	32
2) Heating temperature and time	32
3) Acid treatment of ash	33
4) Extraction of silica gel from ash	33
3. Adsorptive characteristics of adsorbents	35
1) Crystalline structure of adsorbents	35

2) Surface structure of adsorbents	35
3) pH of adsorbents	36
4) Composition of silica gel	36
5) Pore size distribution of adsorbents	36
6) Evaluation of adsorption efficiency of adsorbents	36
7) Comparison with other adsorbents	38
4. Production of adsorbent products	39
1) Pallet type	39
2) Column type	39
3) Silicate film type	39
5. Application of adsorbents to the deacidifying process of edible oils	40
1) Deacidifying process by using pallet type adsorbent	40
2) Deacidifying process by using column type adsorbent	40
3) Deacidifying process by applying powder type adsorbent to degummed oil	40
4) Deacidifying process by applying powder type adsorbent to oil-hexane micella	41
5) Deacidifying process by using silicate film	41
6. Application of adsorbents to the bleaching process of edible oils	41
1) At the condition of room temperature and atmospheric pressure	41
2) At the condition of high temperature and reduced pressure	42
7. Application of adsorbents to the frying oil	43
1) Refining of waste frying oil by using adsorbent	43
2) Comparative experiment with commercial products	43
3) Application to the frying process	44
4) Evaluation of the quality of frying oil	45
Section 2. Results and Discussion	49
1. Optimization of the production of adsorbents	49

1) Present state of output of grain's outer shell	49
2) Moisture and ash content of grain's outer shell	51
3) Selection of the appropriate grain's outer shell, heating temperature and heating time	52
4) pH of ice hull ash according to the manufacturing condition	57
5) Adsorptibility of rice hull ash according to the manufacturing condition	59
6) Extraction of silica gel from ash	64
5) Adsorptibility of rice hull silica gel according to the manufacturing condition	67
2. Adsorptive characteristics of adsorbents	73
1) Crystalline structure of adsorbents	73
2) Surface structure of adsorbents	73
3) Characteristics of acid-treated rice hull ash	76
4) Surface and crystalline structure of silica gel	78
5) Composition of silica gel	81
6) Pore size distribution of adsorbents	82
7) Evaluation of adsorption efficiency of adsorbents	85
8) Comparison with other adsorbents	94
9) Adsorptibility according to the source and manufacturing condition ...	97
3. Production of adsorbent products	105
1) Pallet type	105
2) Column type	105
3) Silicate film type	107
4. Application of adsorbents to the deacidifying process of edible oils ..	109
1) Deacidifying process by using pallet type adsorbent	109
2) Deacidifying process by using column type adsorbent	111
3) Deacidifying process by applying powder type adsorbent	

to degummed oil	114
4) Deacidifying process by applying powder type adsorbent to oil-hexane micella	120
5) Deacidifying process by using silicate film	120
6) Deacidifying process to the other edible oils except soybean oil	123
5. Application of adsorbents to the bleaching process of edible oils	126
1) Bleaching process by using column type adsorbent	126
2) Bleaching process by applying powder type adsorbent to degummed oil	128
3) Bleaching process by applying powder type adsorbent to oil-hexane micella	137
4) Bleaching process by using silicate film	137
6. Application of adsorbents to the frying oil	140
1) Refining of waste frying oil by using adsorbent	140
2) Comparative experiment with commercial products	152
3) Application to the frying process	152
7. Economic analysis	158
Chapter 4. Achievement and contribution to related field	160
Chapter 5. Application plan of the results	161
Chapter 6. Technical oversea information collected during research	162
Chapter 7. Reference	165

목 차

요 약 문	3
SUMMARY	7
CONTENTS	11
제 1 장 연구개발과제의 개요	19
제 1 절 연구개발의 목적	19
제 2 절 연구개발의 필요성	19
1. 기술적 측면	19
2. 경제·산업적 측면	21
3. 사회·문화적 측면	21
제 3 절 연구개발의 내용 및 범위	23
제 2 장 국내외 기술개발 현황	26
제 1 절 국내외 관련기술의 현황과 문제점	26
제 2 절 관련기술의 전망 및 기술도입의 타당성	31
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	32
제 1 절 연구개발수행 내용	32
1. 시료	32
2. 흡착제 제조 조건의 최적화	32
가. 곡류외피 선정을 위한 회분함량 측정	32
나. 회화 온도 및 시간	32
다. 회화재의 산처리	33
라. 실리카겔 추출	33
3. 흡착제의 흡착특성	35

가. 흡착제의 결정성	35
나. 흡착제의 표면구조	35
다. 흡착제의 pH	36
라. 실리카겔의 성분조성	36
마. 흡착제의 세공분포	36
바. 흡착제의 흡착 효능 평가	36
사. 기존 흡착제와 흡착능 비교 실험	38
4. 시제품 제작	39
가. Pallet 형태 제조	39
나. Column 형태 제조	39
다. 실리케이트 필름 제조	39
5. 식용유지 탈산공정에 적용	40
가. Pallet 형태의 흡착제를 이용한 탈산	40
나. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈산	40
다. 유지에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈산	40
라. Oil-hexane micella에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈산	41
마. 실리케이트 필름을 이용한 탈산	41
6. 식용유지 탈색공정에 적용	41
가. 실온, 대기압 조건	41
나. 고온, 감압 조건	42
7. 튀김유에 흡착제 적용 시험	43
가. 폐튀김유에 흡착제 처리	43
나. 튀김용 흡착제 유통제품과 비교 실험	43
다. 튀김공정 중 흡착제 적용시험	44
라. 튀김유의 품질 평가	45
제 2 절 결과 및 고찰	49
1. 흡착제 제조조건 최적화	49
가. 곡류 및 두류 외피 생산현황	49

나. 곡류 및 두류 외피별 수분 및 회분 함량	51
다. 곡류외피 및 회화 온도, 회화 시간 선정	52
라. 제조조건에 따른 왕겨 회화재의 pH	57
마. 제조조건에 따른 왕겨 회화재의 흡착능	59
바. 실리카겔 추출	64
사. 제조조건에 따른 왕겨 실리카겔의 흡착능	67
2. 흡착제의 흡착특성	73
가. 흡착제의 결정성	73
나. 흡착제의 표면구조	73
다. 산처리 재의 특성	76
라. 회화재에서 추출한 실리카겔의 표면특성 및 결정도	78
마. 실리카겔의 미량원소 조성	81
바. 흡착제의 세공분포	82
사. 흡착제의 흡착효능	85
아. 기존 흡착제와 흡착능 비교 실험	94
자. 곡류, 두류 외피 종류별 및 회화 온도별 유리지방산 흡착능	97
3. 시제품 제작	105
가. Pallet 형태	105
나. Column 형태	105
다. 실리케이트 필름 제조	107
4. 식용유지 탈산공정에 적용	109
가. Pallet 형태의 흡착제를 이용한 탈산	109
나. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈산	111
다. 유지에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈산	114
라. Oil-hexane micella에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈산	120
마. 실리케이트 필름을 이용한 탈산	120
바. 대두유 이외의 시중 유통 식용유지에 대한 탈산	123
5. 식용유지 탈색공정에 적용	126

가. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈색	126
나. 유지에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈색	128
다. Oil-hexane micella에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈색	137
라. 실리케이트 필름을 이용한 탈색	137
6. 튀김유에 흡착제 적용 시험	140
가. 폐튀김유에 흡착제 처리	140
나. 튀김용 흡착제 유통제품과 비교 실험	152
다. 튀김공정 중 흡착제 적용시험	152
7. 경제성 분석	158
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	160
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	161
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	162
제 7 장 참고문헌	165

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

곡류 외피로부터 식용유지의 정제공정에 사용될 수 있는 고기능 식품용 흡착제의 개발과 이를 이용한 새로운 유지 탈산공정의 개발

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

유지 원료에서 추출된 원유(crude oil) 중에는 식용으로 사용하기에 부적합한 유리지방산, 인지질, 검질, 단백질, 색소체, 콜레스테롤, 스테롤, 탄화수소, 케톤, 알데하이드 등의 각종 미량성분들이 콜로이드상의 확산 상태로서 원유 중에 함유되어 있다.

이러한 미량성분들을 효과적으로 분리·제거하여 식용유로서의 이용가치를 높이고 품질을 향상시키면서 최종 정제 식용유 (RBD edible oil)로 만들기 위해서는 유지 정제공정이 필요하다. 원유 중에 함유되어 있는 각종 미량성분들은 일반적으로 단계별 정제공정인 탈검, 탈산, 탈색, 탈취 공정을 거치면서 제거된다. 즉 탈검공정에서는 인지질, 검질, 스테롤 등이 제거되고, 탈산공정에서는 유리지방산, 유용성 인지질, 착색성분, 금속염 등이, 탈색공정에서는 색소와 금속화합물 등이 제거되며, 탈취공정에서는 잔존하는 유리지방산, 색소뿐만 아니라 불검화물과 불필요한 냄새성분 등이 제거된다.

현재 상업적으로 사용되는 탈산공정은 가성소다를 첨가하여 유지 중의 유리지방산을 비누 형태로 만들어 원심분리하여 제거한 후, 유지 중에 잔류하는 비누성분은 수세공정을 거쳐 물로 씻어 내게 되는데 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 즉 잔류하는 비누성분을 제거하기 위하여 여러 번의 수세가 필요한데, 이 때 많은 양의 비누성분을 함유한 폐수가 발생하게 된다. 또한 여러 번의 수세에도

불구하고 비누성분을 완전히 제거하기란 쉽지 않으며, 수회에 걸친 수세공정은 유지 중에 수분을 혼재시킴으로써 유지의 산화안정성을 저하시킴으로써 유지업체에서는 효과적인 새로운 탈산공정의 대두를 필요로 해왔다.

새로운 탈산공정의 하나가 탈검유에 흡착제를 첨가하여 유리지방산을 제거하려는 시도이다. 흡착제를 탈검유에 적용하는 방법은 크게 두 가지인데 하나는 1) 유지를 hexane 등 유기용매에 용해하여 miscella를 만든 후 흡착제를 적용하여 miscella 중의 유리지방산을 직접 흡착하여 제거하는 방법이고, 두 번째는 2) 유지에 alkali 용액을 첨가하여 유리지방산을 비누로 만든 후 흡착제를 첨가하여 비누성분을 흡착, 여과로 제거하는 방법이다.

흡착제를 이용하면 수세공정을 생략할 수 있으며, 따라서 유지 내로 수분이 혼입되는 것을 근본적으로 차단할 수 있으며, 부수적으로 색소성분이나 금속화합물, 인지질 등도 함께 제거되므로 탈색공정을 경미하게 처리할 수 있는 장점이 있으므로 유지 정제공정이 단순화되고 비용도 절감될 수 있다. 이러한 장점에도 불구하고 현재 식용유지의 탈산공정에는 흡착제가 사용되지 않고 있는데 그 이유는 공정에 사용되는 금속 실리케이트 등의 흡착제가 주로 수입에 의존해야 하는 고가의 제품이기 때문이다.

따라서 경제적인 식품용 흡착제는 실리카를 다량 함유하고 있으면서도 가격이 싸고 환경친화적인 소재일 경우 경쟁력을 가질 수 있는데, 이러한 소재 중의 하나가 바로 왕겨, 보리등겨, 메밀껍질 등 곡류외피이다. 왕겨에는 조섬유가 35~46%, 가용성 당질이 22~35%, 회분이 13~21%, 조단백질이 2~3% 들어 있는데, 왕겨에서 나오는 회분의 거의 90% 이상은 실리카이며 그 외에 칼륨, 칼슘 및 마그네슘 등이 들어있다. 왕겨에 들어있는 규소체를 제외한 탄수화물이나 단백질 등을 탄화 및 회화시켜 제거하거나 화학적 처리, 미생물 및 효소 등을 이용한 생물적 처리방법으로 제거시킬 수 있는 기술이 개발된다면 자연적으로 형성된 다공성의 비결정체 규소를 생산할 수 있을 것이며 이는 인공적으로 만들 수 없는 고부가가치의 특수한 규소체 흡착제 소재로 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 특히 벼 껍질 표피에 많이 있는 강모는 약 60%가 규소체로 되어 있어서 이것만 모아서 실리카 이외의 성분을 간단히 제거할 수 있다면 매우 미세한 비결정성

규소체 분말을 생산해 낼 수 있다.

2. 경제·산업적 측면

2002년 말 기준으로 우리나라 식용유지의 총 공급량은 약 600,000M/T인바, 이 중 대부분은 조리 및 튀김용으로 쓰이며 이러한 유지는 정제공정을 필요로 하게 된다. 탈산공정에서 사용되는 수세용 물의 양은 유지의 2 - 5% 사용되는데 보통 1 - 3회 수세를 하게 되므로 생성되는 폐수의 양은 약 12,000 - 90,000M/T 정도로 추산할 수 있다. 곡류외피로부터 얻은 실리카 흡착제를 식용유 정제공정에 사용할 경우 탈산공정 후 물세척 공정을 생략할 수 있다. 또한 이 때 색소성분이나 금속화합물, 인지질 등도 함께 제거되므로 탈색공정을 최소화할 수 있어 유지 정제공정이 단순화되고 따라서 정제비용도 절감할 수 있다.

최근 우리나라 벼 생산량은 연평균 약 730만톤 정도이므로 부산물인 왕겨는 약 146만톤 정도가 생산된다. 따라서 왕겨를 흡착제 개발용 원료로 사용하는데 있어서 원 재료의 수급 문제점은 전혀 없다.

현재 상업적인 목적의 흡습제나 흡착제로 사용되고 있는 미네랄 실리케이트는 수정모래와 알칼리를 고온의 회화로에서 용해시켜 생산하고 있는데 국내에서의 가격은 약 7,000원/kg 정도로 고가이다. 따라서 미곡 생산 부산물인 왕겨 등 곡류외피에 다량 함유된 무결정 실리카를 이용하여 회화 등 저비용의 방법으로 고부가가치의 흡착성 소재인 실리케이트를 생산한다면 생산 단가를 대폭 낮출 수 있을 것이다.

3. 사회·문화적 측면

최근 모든 공업적 생산 공정은 환경친화적인 공정으로 전환되어 가고 있으며 사용되는 소재 또한 재활용이 가능하거나 환경친화적인 소재로 바뀌어 가고 있다. 유지 정제공정의 경우도 무기화학적 소재만을 사용한다면 폐수, 사용 첨가물소재 등 환경오염을 야기할 수 있는 여지가 있다. 따라서 환경친화적이며 농

산 부산물을 활용하는 공정을 개발한다면 환경오염의 최소화, 부산물의 활용도 제고 등 여러 가지 이점이 있다.

제 3 절 연구개발의 내용 및 범위

구 분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2003)	흡착제 생산을 위한 곡류외피 회화조건 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ○ 곡류외피 종류에 따른 회화특성 <ul style="list-style-type: none"> - 회화온도 설정 : 300~700℃ - 회화시간 설정 : 5~15시간 - 수득률 계산 : 재의 실리카 함량 측정 ○ 회화 완료 후 재의 흡착특성 <ul style="list-style-type: none"> - 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 재표면의 미세구조 조사 : 회화온도 및 회화시간별 시료 - 재의 성분분석 : 원자흡광도 측정 - pH 측정 - 결정구조 분석 : X선 회절도 등 ○ 전처리 및 후처리가 회화 특성에 미치는 영향 <ul style="list-style-type: none"> - 산 및 알카리 처리 : 종류별, 농도별 - raw ash, acid ash, alkaline ash의 성분 조성 분석 : silica 및 silicon oxide 함량 조사

구 분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
2차년도 (2004)	흡착제 효능 확인 및 식용유지 정제공정에의 적용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 흡착제 효능 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 불순물 흡착효과 조사 <ul style="list-style-type: none"> : 흡착 대상 물질의 종류 및 흡착도 - 기존의 흡착제와 비교시험 <ul style="list-style-type: none"> : silica gel, mineral silicate, activated carbon, acid clay 등 ○ 식용유지 탈산공정에 적용 <ul style="list-style-type: none"> - oil/hexane micella에 흡착제 처리 - soap 형성 후 흡착제 처리 - 흡착제 제거 <ul style="list-style-type: none"> : filtration 또는 decanting - 유리 지방산 함량 측정 - 공정조건의 최적화 ○ 식용유지 탈색공정에 적용 <ul style="list-style-type: none"> - 흡착제 처리조건 설정 <ul style="list-style-type: none"> : 온도, 압력, 흡착제 농도 등 - 탈색유의 정제도 측정 <ul style="list-style-type: none"> : lutein 함량, peroxide value, residual FFA 총인지질 함량 조사 ○ 시제품 제작

구 분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
3차년도 (2005)	튀김유 재정제용 흡착제 제조 및 튀김유 수명연장을 위한 적용시험	<ul style="list-style-type: none"> ○ 튀김유에 흡착제 적용 <ul style="list-style-type: none"> - 적용하기 편리한 형태 개발 : powder, pallet, film 등 - 흡착제 제거 방법 연구 : 여과방법 및 여과보조제 사용 여부 ○ 흡착효과 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 튀김유의 분해산물, 산화생성물에 대한 흡착성 조사 : 흡착제 처리 튀김유 및 비처리 튀김유에 대해 FFA, PV, polar compounds, soap 함량 측정 - 관능검사 : 색, 산패취 등 - 기존의 흡착제와 비교 시험 : Miroil 등 상업화된 제품과 경제성, 효능 비교 ○ 현장적용시험 및 경제성 조사 <ul style="list-style-type: none"> - 가정용 및 Fast food점 등의 튀김유에 적용시험 : 흡착제 처리 튀김유의 이화학적, 관능적 특성 및 수명연장 조사 - 튀김유 흡착의 경제적 타당성 조사

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련기술의 현황과 문제점

식용유지의 탈산공정 개선을 위해 탈산제로 sodium hydroxide 대신 sodium silicate 용액을 처리하는 시도가 실험실과 pilot plant 규모에서 행해지고 있다. Sodium silicate는 분말 상태로는 유리지방산을 중화시키지 못하나 액체상태에서는 sodium hydroxide와 비슷한 농도에서 유리지방산을 중화시키면서 덩어리지게 함으로써 여과나 decanting으로 쉽게 비누분을 제거할 수 있게 하는데 이를 여과 정제(filter refining)라 한다. 여과정제는 알칼리정제에 비해 유지 손실이 적고 원심분리와 수세 단계를 생략할 수 있으며, 결과적으로 탈색 단계 직전의 건조단계도 불필요하다.

값싼 silica 공급원인 왕겨재(rice hull ash, RHA)를 얻기 위해서는 탄화된 왕겨를 고온에서 회화시켜 유기물질을 완전히 제거해야 한다. 부분적으로 탄화된 재를 'raw ash'라 칭하고 500℃이상에서 10시간 동안 가열하여 얻은 재를 'alkaline ash' (pH 8.7)로 칭한다. Alkaline ash 40g을 20℃의 20%(v/v) 황산용액 1L와 혼합하여 5시간 방치한 후 증류수로 씻고 100℃에서 4시간 동안 건조한 것을 'acid ash'로 칭한다(pH 6.6).

RHA의 결정구조는 opal mineral의 결정구조와 비슷한데 opal의 결정도는 opal C, opal CT, opal A 순으로 감소한다. Raw ash의 경우 구성성분인 cristobalite와 tridymite가 무질서하게 쌓여 있는 비교적 열린 구조이며 흡착력을 띠는 opal CT의 결정구조를 나타내지만 불완전 탄화로 인해 표면에 탄소성분이 남아있기 때문에 실제로 흡착효과는 매우 적다. Alkaline ash의 경우 cristobalite와 tridymite가 매우 질서정연하게 배열된(ABCABC pattern으로 쌓여진 a cubic closed packed silica의 cristobalite와 ABABAB로 쌓여진 a hexagonal closed packed silicon oxide의 tridymite) opal C의 결정구조를 갖는다. 따라서 alkaline ash의 열처리 온도가 증가할수록 질서정연한 결정구조가 증가하여 흡착 가능한

표면적이 감소하므로 흡착력이 제한된다. 이는, RHA 생성시 최적의 회화온도는 500℃이며 700℃ 이상의 회화온도에서는 오히려 흡착력이 저하되었다는 결과와 일치한다.

RHA는 산처리에 의해 흡착력이 증가되어 lutein에 대해 활성백토와 비슷한 흡착력을 보인다. Acid ash의 흡착력이 증가하는 것은 alkaline ash에 잔존하는 alkali oxide가 산에 의해 제거되면서 alkali oxide에 점령되었던 binding site들이 많이 노출되기 때문인 것으로 여겨진다. 흡착력 증가는 5% acid에서 가장 유의하게 나타났으며 그 이상의 산처리에서는 효과가 크지 않았으며, 흡착된 lutein의 흡수 스펙트럼은 탈색토를 사용한 경우 변화되었으나 RHA를 흡착제로 사용한 경우에는 변화가 없었다고 한다. Alkaline ash와 acid ash에 흡착된 lutein을 탈착시키기 위해서 isopropanol/hexane 혼합용액으로 씻었을 때 acid ash에서 더 잘 탈착되었는데 isopropanol의 농도가 2% 될 때까지 혼합용액의 극성을 증가시킬수록 탈착효과가 증가되었다고 한다.

콩기름/헥산 마이셀 상태에서 1% RHA는 유리지방산 제거효과가 있으나 lutein 흡착과는 반대로 산 활성화에 의해 흡착력이 감소된다. 유리지방산과의 결합은 낮은 흡착제 농도에서 흡착효능이 큰 Freundlich isotherm을 따른다. 300℃에서 부분적으로 회화된 raw ash를 20% 황산으로 처리한 결과 고온에서 회화시켜 산으로 처리한 acid ash에 비해 carotene 흡착효과가 컸지만 상품화된 bleaching clay (Filtrol 105) 보다는 낮았다고 한다. RHA와 기존의 흡착제인 상품화된 bleaching clay나 silica hydrogel의 흡착력을 색소, 인지질, 유리지방산, 과산화물에 대해 비교해본 결과 RHA는 인지질을 제외하고는 흡착효과가 없었지만 단위 표면적당 흡착량을 계산하면 RHA가 오히려 더 크다고 한다. 따라서 RHA의 표면적을 증가시키면 기존의 흡착제와 유사한 정도로 흡착력이 향상될 것으로 기대된다.

비정제 콩기름에 들어있는 주된 색소물질인 lutein은 실리케이트 흡착제에 의해 제거된다. 실리카의 수화형태인 실리신산(silicic acid)을 콩기름-헥산 마이셀 상태에서 흡착제로 사용하면서 극성용매 첨가의 효과를 연구한 결과 극성용매가 실리신산 표면에서 lutein과 경쟁함으로써 lutein의 흡착을 제한함을 알았다. 물은

마이셀에 잘 녹지 않고 자유수로서 열역학적으로 안정하기 때문에 경쟁력이 낮지만 isopropanol은 경쟁력이 컸고 polyol 형태인 propandiol은 실리카 입자와 결합하여 lutein은 흡착을 완전히 방해했다. 따라서 가수분해가 일어나 글리세라이드 혹은 글리세롤이 존재하는 유지에서 RHA의 흡착효과도 영향을 받을 것이다.

실리카는 pH 10 이하에서 다공성 표면의 수용액층이 증발에 의해 제거된다면 xerogel로 불리는 단단한 3차원 겔을 형성한다. 비결정성 RHA로부터 1M NaOH를 사용하여 얻은 sodium silicate를 농축하고(실리카 농도 0.04~0.12 g/cm³) pH를 조절하여(9.0, 10.0, 10.5, 11.0) 겔을 형성한 다음 건조시켜 silica xerogel block을 얻을 수 있다. FTIR 분석결과 겔은 본래 비결정이지만 높은 pH에서 형성된 겔은 주로 siloxan 결합을 갖는 축합된 유리 같은 고체로서 잘 부스러지나 낮은 pH에서 형성된 겔은 silica gel의 구조를 갖고 좀 더 다공성이며 기계적 강도가 약하다고 보고되었다.

미국에서는 왕겨를 이용하여 미세한 규소 결정체인 휘스커(whisker)를 생산하여 고가로 수출하고 있는데 이를 식품공업용 흡착제로 사용하기에는 무리가 있다. 대두의 외피를 삶거나 태운 후 분쇄하여 폐수처리에 활용하여 유기물질들을 흡착시켰다는 연구결과도 보고된 바 있으나 효율 면에서는 다른 무기소재보다 뒤떨어 졌다. 국내에서는 흡착제를 유지의 탈산공정에 공업적으로 이용한 예는 없다.

전기한 것처럼 곡류외피에는 실리카 성분이 다량 함유되어 있음에도 불구하고 지금까지 산업용 소재로 널리 이용되지 못한 것은 미네랄 실리케이트에 비해 그 효율이 60% 정도로 낮기 때문이었다. 곡류외피를 회화시킨 재에는 철, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 망간 등이 산화물 형태로 다량 존재하여 그 효율을 감소시키기 때문이다. 따라서 적당한 회화 전후 처리를 통해 이런 물질들을 감소시켜 다양한 크기의 다공성 표면을 형성시키면 왕겨 등으로 제조한 흡착제의 흡착력이 향상될 것으로 판단된다.

튀김유의 경우 그 품질을 장시간 신선하게 유지하기 위해 일반적으로 사용하는 방법은 신선한 기름을 주기적으로 보충하는 것이다. 그 외에 매일 혹은 연속적으로 튀김유를 여과하여 기름의 변패 속도를 가속화시킬 수 있는 식품 부스러

기름 제거하는 것도 튀김유의 품질을 유지할 수 있는 좋은 방법이다. 강철이나 플라스틱 망, 여과지, 규조토 여과보조제 등을 사용하여 여과하는 방법을 수동적 여과(passive filtration)라고 한다. 이 여과법은 가열기 표면에 달라붙어 탄화되는 기름 5 mm 이상의 식품 부스러기들을 제거함으로써 튀김유의 수명이나 품질을 연장할 수 있게 한다. 두꺼운 천을 이용하는 depth filtration은 기름 1mm 이하의 부스러기까지 제거할 수 있으므로 여과 후 완전히 투명한 기름이 얻어진다. 또한 depth filtration은 유화된 물까지도 흡착하여 제거할 수 있으므로 기름의 분해반응 속도를 완화시킬 수 있다. 그러나 수동적 여과나 depth filtration은 지용성 분해산물들을 제거할 수 없는 단점을 갖고 있다. 그 보완책으로 새로이 관심을 끌고 있는 방법이 능동적 여과(active filtration)인데 파우더 형태나 파우더를 여과 매트릭스에 고정시킨 형태의 흡착제(adsorbents)를 사용하여 기름이나 식품의 품질에 좋지 않은 영향을 주는 지용성 분해산물들을 제거한다.

최근에 많이 사용되는 흡착제로는 α -cellulose, silica gel, alumina, magnesium silicate, calcium silicate, aluminum oxide, magnesium oxide, activated carbon 등이 있다. 또한, 물과 시트르산, 다공성의 화산재로 이루어진 혼합 분말이 Frypowder라는 상품명으로 유통되고 있다. 능동적 여과에 의해 비누, 지방산, 색소물질과 그 밖의 다른 계면활성제가 선택적으로 제거되며 중합체의 형성도 프라이어 표면이나 fry basket에 축적되지 않는 정도까지 억제된다. 그러나 흡착제의 종류에 따라 튀김유의 품질이 향상되는 정도가 다양하다. 예를 들어, magnesium oxide powder나 aluminum oxide 분말로 사용한 튀김유를 처리했을 때 요오드가, 유리지방산가, 과산화물가, benzidine value, TBA value, 색도 (234 nm에서의 흡광도) 등의 값이 향상되지만, 수화 silica gel을 처리하는 경우는 별로 효과가 없다. 또한 어느 흡착제도 모든 분해산물들을 완전히 흡착하여 제거할 수 있는 것은 아니다. 즉, 흡착제마다 독특한 선택적 흡착성을 가져 한 종류의 극성물질을 주로 흡착한다. 예를 들어, neutral alumina와 silica는 지방산을, 활성탄소는 saturated-unsaturated-carbonyl compounds를 주로 흡착하여 제거한다. 아마도 이런 흡착성의 차이는 개별 흡착제의 흡착특성에 귀결될 것이다. 활성탄소는 화학적 성질에 기초한 흡착력과 흡수에 의해 불순물을 제거하는 반

면 실리카는 돌출된 silanol기와 분해산물들 사이의 상호작용에 의해 불순물을 제거한다. 그러므로 곡류외피에서 얻은 실리카를 산 또는 알칼리로 적당히 처리하여 흡착특성을 변화시킨다면 튀김유에서 생성된 여러 종류의 불순물들을 제거할 수 있을 것이다. 또한 흡착제로 실리카 하나만 사용하는 것보다 구조토 같은 기존의 흡착제와 조합하여 사용한다면 흡착력이 훨씬 향상될 수 있으므로 곡류 외피에서 생산된 실리카의 활용도 제고를 위한 적절한 가공방법 및 응용방법에 대한 체계적 연구가 필요하다고 판단된다.

적당한 흡착제를 선택하여 사용한 튀김유를 여과하는 것은 많은 장점을 갖는다. 첫째, 생산성이 향상된다. 흡착제 처리에 의해 식품의 기름흡수가 줄고 기름의 사용수명이 연장됨으로써 기름 단위 파운드당 25~40% 이상의 식품을 더 튀길 수 있다. 둘째, 산패를 가속시키는 산화생성물들의 함량이 줄어들므로써 튀김제품의 유통기한이 연장된다. 셋째, 제품의 기름흡수가 적고 중합체나 다른 건강에 해로운 물질들이 적게 흡수됨으로써 좀 더 건강에 좋은 제품을 얻을 수 있다. 넷째, 과도한 열전달을 피할 수 있어 수분증발이 적당히 일어남으로써 에너지가 절약되고 제품의 중량도 증가한다. 다섯째, 컨베이어나 fryer 표면에 축적되어 탄화되는 중합체의 형성이 감소됨으로써 그것을 제거하는데 드는 노동력을 절약할 수 있다.

일반적으로 흡착제의 흡착력은 흡착제의 농도가 증가함에 따라 증가지만, 반면에 기름의 손실도 처리한 흡착제의 농도에 따라 비례적으로 증가한다. 그러므로 기름손실은 작으면서 튀김유의 품질향상이 최대가 되는 흡착제 사용농도를 결정하는 것이 중요하다. 이처럼 부산물인 곡류외피를 흡착제로 개발함으로써 부산물 처리산업과 식용유 정제산업의 동시발전을 도모할 필요가 있다.

제 2 절 관련기술의 전망 및 기술도입의 타당성

식용유지는 전 세계적으로 가장 보편적인 식품 중의 하나이며, 이의 품질개선을 위한 소재를 개발함으로써 우리 고유 기술을 세계 시장에 진출시키는 좋은 계기가 될 것으로 판단된다. 즉 곡류외피를 이용한 식용유지 정제용 흡착제는 거의 전 세계적으로 이용될 수 있을 것으로 판단되므로 부산물의 부가가치를 높이고, 환경오염을 최소화하며, 기술 및 식품 신소재의 수출에 의한 국민경제 향상을 꾀할 수 있을 것으로 사료된다.

또한 추가적인 연구를 통하여 사용된 식용유지나 튀김유를 재정제하여 식용으로 다시 사용할 수 있는 고기능 정제용 흡착제를 개발한다면 이는 탈산공정용 흡착제와는 또 다른 새로운 시장을 형성할 수 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구개발수행 내용

1. 재료

곡류 및 두류 외피는 국내 생산량이 많은 왕겨, 보리껍질, 메밀껍질과 식용유 착유시 부산물로 생산되는 대두껍질을 2003년 7월에 구입하여 실험에 사용하였다. 왕겨는 충청도, 전라도, 경상도의 미곡종합처리장에서, 보리껍질은 전남 보성농협에서, 메밀껍질은 봉평메밀특산단지에서 각각 구입하였으며, 대두껍질은 (주)신동방에서 구입하였다.

본 연구에서 개발한 흡착제와의 비교실험을 위해 기존에 사용했던 흡착제인 aluminum silicate (natural, Junsei), acid clay (Yakuri pure chemicals, Ltd.), zeolite (20 mesh, Wako), aluminum oxide 90 (active neutral, 70-230 mesh, Merck), silica gel 60 (70-230 mesh, Merck), activated carbon(8-32 mesh, Yakuri pure chemicals, Ltd)을 각각 구입하여 사용하였다.

2. 흡착제 제조조건의 최적화

가. 곡류외피 선정을 위한 회분함량 측정

분쇄한 곡류 및 두류 외피를 시료로 사용하여 수분함량은 105℃ 상압가열건조법으로, 회분함량은 300, 500, 700, 900℃로 각각 설정된 회화로에서 직접회화법으로 측정하였다.

나. 회화 온도 및 시간

곡류외피 중 생산량과 경제성, 회분함량을 고려하여 선정된 왕겨의 회화특성을 실험하기 위하여 전기로에서 탄화시킨 후 300, 500, 700, 900℃ 회화로에서 각

각 회화시킨 RHA300, RHA500, RHA700, RHA900을 생산하였으며 적정 회화온도와 회화시간을 구하였다.

다. 회화재의 산처리

500°C에서 10시간 동안 회화시킨 왕겨 회화재(RHA500) 40 g에 20% 황산 1 L을 넣고 magnetic stirrer로 5시간 동안 저어주었다. 일정한 pH가 될 때까지 증류수로 씻어서 Whatman No. 41 여과지로 여과한 후 100°C에서 4시간 동안 건조시켜 산처리재(RHA500acid)로 사용했다.

라. 실리카겔 추출

Ash 중의 실리카 성분을 녹여내기 위해 RHA500 (또는 RHA500acid) 10 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣어 1N NaOH (또는 1N KOH) 60 mL를 가하고 뚜껑을 닫은 다음 stirring 하면서 1 h 동안 끓였다. Silica 성분이 녹아 나와 sodium silicate (또는 potassium silicate) 용액 상태로 되면 Whatman No. 41 ashless filter paper로 거르고 여과지 위의 carbon residue는 끓는 증류수로 씻어 주었다. 여액을 합쳐 실온으로 식혔다. Silicate 용액을 산성용액으로 중화시켜 silica gel을 석출시키는 과정은 다음 두 가지 방법을 사용하였다.

1) pH 4.0에서 실리카겔 형성

산성용액(1.5 M oxalic acid 또는 3 M citric acid 또는 6 M hydrochloric acid)을 pH 1.5가 될 때까지 100 mL 증류수에 녹였다. Silicate 용액 (pH 11.8)을 25 mL 산성용액에 소량씩 저어주면서 녹여 pH 4.0이 되면 10~12 시간 방치하여 silica gel이 형성되도록 하였다. 형성된 silica gel을 비커 내에서 부수어 100 mL 증류수에 분산시킨 후 9000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상층의 가용성 염을 제거하였다. 증류수 세척단계를 2번 더 반복한 후 80°C에서 24 h 건조시켜 순수한 silica gel을 얻었다 (Fig. 1).

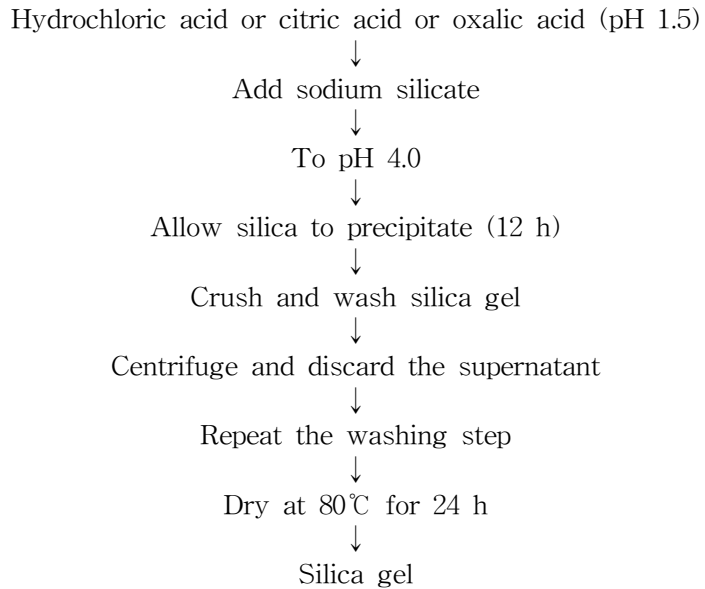


Fig. 1. Flow diagram of the procedure used to produce silica gel from sodium silicate at pH 4.0.

2) pH 7.0에서 실리카겔 형성

pH 7.0이 될 때까지 50 mL sodium silicate 용액에 1 M oxalic acid (또는 2 M hydrochloric acid 또는 1 M citric acid)를 저어주면서 서서히 가했다. Silica gel이 형성되도록 10~12 h 동안 방치한 후 형성된 silica gel을 비커 내에서 부수어 100 mL 증류수에 분산시킨 후 9000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상층의 가용성 염을 제거하였다. 증류수 세척단계를 2번 더 반복한 후 80°C에서 24 h 건조시켜 순수한 silica gel을 얻었다 (Fig. 2).

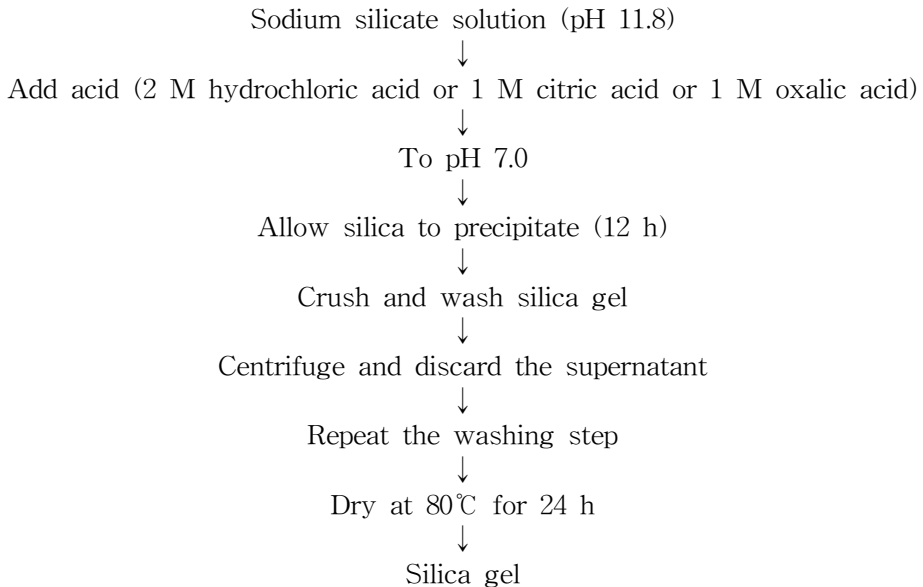


Fig. 2. Flow diagram of the procedure used to produce silica gel from sodium silicate at pH 7.0.

3. 흡착제의 흡착특성

가. 흡착제의 결정성 (X-ray diffraction)

각 회화온도에서 생산된 RHA300, RHA500, RHA700, RHA900과 RHA500acid 및 RHS500을 미세한 분말로 분쇄하였다. Philips X'pert MPD diffractometer (Philips Electrical Co., Almelo, The Netherlands)를 이용하여 40 kV 가속 전압과 30 mamp 전류로 Cu K α 를 조사하였다. 회절 각도는 4-40° 2 θ 로 24 deg/min 속도로 조사하였다.

나. 흡착제의 표면구조 (SEM)

각 회화온도에서 생산된 RHA300, RHA500, RHA700, RHA900과 RHA500acid 및 RHS500의 표면의 미세구조를 SEM(Hitachi Model S-2380N, Tokyo, Japan)을 이용하여 조사하였다. 25 kV 가속전압과 90° 입사각도를 사용

하여 300배 및 1000배 배율로 확대시켜 회화온도와 산처리가 회화재 및 실리카 겔의 표면구조에 미치는 영향을 관찰하였다.

다. 흡착제의 pH

RHA300, RHA500, RHA700, RHA900 및 RHA500acid를 각각 2 g씩 증류수 15 mL에 분산시켜 magnetic stirrer로 15분 동안 저어준 후 Whatman No. 41 여과지로 여과하여 그 여액의 pH를 pH meter를 이용하여 측정하였다.

라. 실리카겔의 성분조성

Rice hull ash에서 추출한 silica gel의 mineral 함량은 질산 가수분해 후 inductively-coupled plasma (ICP) emission spectrometer (Spectro Analytical Instruments, Fitchburg, MA)를 사용하여 측정하였다.

마. 흡착제의 세공분포

흡착제의 비표면적 및 세공구조는 자동흡착장치(Micrometrics ASAP2020 volumetric system, Norcross, GA)를 사용하여 77K에서 N₂ 가스 흡착자료로부터 구하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 방법과 Langmuir 방법으로 구하였고, 미세세공(micropore)의 부피 및 세공분포(pore size distribution)는 Horvath-Kawazoe(HK)식에 의해 계산하였고, 중간세공(mesopore)과 거대세공(macropore)의 부피 및 분포는 Barrett, Joyner 및 Hallenda (BJH) 방법으로 계산하였다.

바. 흡착제의 흡착효능 평가

1) 유기용매에 녹인 지방산에 대한 흡착능

Capric acid (C_{10:0}), palmitic acid (C_{16:0}), stearic acid (C_{18:0}), oleic acid (C_{18:1}), linoleic acid (C_{18:2}), linolenic acid (C_{18:3})등 여섯 종류의 지방산을 순도 및 분자량을 고려하여 10 mM이 되도록 isooctane에 각각 녹여 stock solution을 만들었다. 흡착제로 RHA500, RHA500으로부터 NaOH로 실리카 성분을 추출한

RHS500 및 commercial silica gel을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g씩 정확히 취해 각각을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 지방산 stock solution 20 mL씩을 피펫으로 취해 각각의 삼각플라스크에 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32±1℃에서 30분간 320 rpm으로 shaking 한 후 30분간 정치시켰다. 상층액 5 mL을 피펫으로 취해 neutralized 1-propanol 20 mL과 섞은 후 phenolphthalein 용액을 지시약으로 사용하여 표정화한 2.5 mM NaOH로 적정하였다.

2) 탈취 대두유에 녹인 지방산에 대한 흡착능

탈취 대두유 20 g을 500 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 oleic acid를 녹여 최종농도가 10 mM이 되도록 하였다. 혼합 지방산(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid)을 녹이는 경우는 각각의 지방산을 대두유의 지방산 구성 비율에 맞추어 농도가 1.5×10^{-4} M이 되도록 하였다. 지방산을 녹인 탈취 대두유를 shaking incubator에 넣어 32℃에서 240 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 6종류의 흡착제 (RHA500, RHA500으로부터 NaOH로 추출한 silica gel, RHA500으로부터 KOH로 추출한 silica gel, acid ash로부터 NaOH로 추출한 silica gel, acid ash로부터 KOH로 추출한 silica gel 및 commercial silica gel)를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 g씩 정확히 취해 각각을 지방산을 녹인 탈취대두유와 혼합했다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32±1℃에서 30분간 320 rpm으로 shaking 한 후 30분간 정치시켰다. 상층액 10 g을 정확히 취해 isopropanol:toluene(1:1, v/v) 혼합용액 125 mL과 섞은 후 isopropanol에 녹인 1% phenolphthalein 용액 2 mL를 지시약으로 사용하여 표정화한 0.1 N KOH 용액으로 적정하였다.

3) 산가 및 유리지방산가

유지의 산가 및 유리지방산가는 AOCS Cd 3a-63 방법으로 측정하였다. 시료 10.0 ± 0.05 g을 정확히 취해 isopropanol:toluene(1:1, v/v) 혼합용액 125 mL과 섞은 후 isopropanol에 녹인 1% phenolphthalein 용액 2 mL를 지시약으로 사용하여 표정화한 0.1 N KOH 용액으로 적정하였다. 다음 식에 따라 산가와 유리지방

산가를 계산하였다.

$$\text{Acid value (mg KOH/g oil)} = \frac{(S-B) \times N \times 56.1}{W}$$

$$\text{Free fatty acid value (oleic acid \%)} = \frac{(S-B) \times N \times 56.1}{W \times 1.99}$$

S : 실험에서 소비된 KOH

B : 대조 실험에서 소비된 KOH

N : KOH 의 농도계수

W : 시료의 무게, g

4) Lutein 함량

정제되지 않은 유지에 포함된 색소 중 lutein 함량은 Proctor (1987)의 방법을 변형하여 측정하였다. 흡착제로 처리한 유지 0.7 ± 0.005 g을 정확히 취하여 클로로포름과 메탄올을 1:1 (v/v)로 섞은 용매 5 mL과 잘 혼합한 뒤 UV-visible spectrophotometer로 445 nm에서 흡광도를 측정하였다. 정확한 농도는 standard curve를 이용하여 계산식으로 구하였다.

5) 과산화물가 (peroxide value)

유지 5.0 ± 0.05 g을 취하여 아세트산과 클로로포름을 3:2 (v/v)로 혼합한 용액 30 mL를 넣고 완전히 용해시켰다. 포화 요오드화칼륨용액 0.5 mL를 넣고 1분간 흔들어 준 후 증류수 30 mL를 넣어 주었다. 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 노란색이 없어질 때까지 적정하다가 0.5% 가용성 전분 용액 0.5 mL를 넣고 세계 흔들면서 청색이 없어질 때까지 적정하는 AOCS Cd 8-53 방법으로 과산화물가를 구하였다.

사. 기존 흡착제와 흡착능 비교 실험

분말형태의 흡착제를 처리한 후 여과를 통한 탈산공정과 실온, 대기압에서의 탈색공정을 적용하여 기존 흡착제 (aluminum silicate, acid clay, zeolite, aluminum oxide 90, silica gel 60, charcoal activated)의 탈산 및 탈색 효과를 본

연구에서 개발한 흡착제와 비교 측정하였다.

4. 시제품 제작

가. pallet 형태 제조

바인더로 많이 사용되는 수용성 고분자인 PVP(polyvinylpyrrolidone), CMC (carboxy methyl cellulose), 녹말, PVA(polyvinyl alcohol), PVDF (polyvinylidene -fluoride) 등을 첨가하여 상온에서 성형체를 제조하였다. 흡착제에 대하여 20 wt%로 계산된 고분자물질을 물에 용해시켜 분말 흡착제에 첨가하면서 충분히 교반시킨 후, 60℃ 이하의 온도로 가열하면서 교반하여 성형에 필요한 약간의 수분만이 남도록 건조하였다. 원통형 mold를 이용하여 750 atm의 압력으로 가압·성형하고 100℃에서 12 h 이상 경화시켰다. 이 중 일부는 성형체의 바인더 내에 세공을 조성시켜 흡착 성능을 증가시키기 위하여 상온에서 300℃까지 1℃/min으로 승온시켜 열처리 하였다.

나. 칼럼 형태 제조

유리 칼럼(30 mm id. × 300 mm)에 glass wool, sea sand (20-30 mesh), 10 g의 흡착제 (RHA300, RHA500, RHS500), anhydrous sodium sulfate를 순서대로 채운 후 헥산 (50 mL)으로 불순물을 씻어주었다.

다. 실리카이트 필름 제조

실리카이트 필름은 Kalapaty et al(2000)의 방법을 변형하여 실험에 이용하였다. 실리카이트 필름을 만들기 위해 RHA500 10 g을 삼각플라스크에 넣어 1N KOH(또는 1N NaOH) 60 mL를 가하고 뚜껑을 닫은 다음 stirring 하면서 1 h 동안 끓였다. 그 다음에 Whatman No. 41 ashless filter paper로 거르고 여과지 위의 carbon residue는 끓인 증류수 100 mL로 씻어 주었다. 여액을 합쳐 열을 가하여 50 mL로 농축시킨 후 실온에서 방냉하여 isopropyl alcohol, methyl oleate를 각각 0.6 mL씩 가하였다. 그 용액을 homogenizer(IKA WorKs, INC.,

USA)를 이용하여 1분 동안 섞은 다음 가로 세로 길이가 각각 4 cm인 plastic weighting boat에 10 mL씩 담아 실온에서 3-5일간 건조시킨 후 실험에 사용하였다.

5. 식용유지 탈산공정에 적용

흡착제를 탈산공정에 적용하기 위해 여러 가지 방법으로 상업적으로 정제된 탈검유 및 탈산유에 흡착제를 처리하였으며 방법은 다음과 같다.

가. Pallet 형태의 흡착제를 이용한 탈산

탈검 대두유 100 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 유지 중량 5%에 해당하는 pallet을 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켰다. 손잡이가 달린 굵은 체를 사용하여 pallet을 제거한 탈산유(1차 처리)와 위의 방법을 2회 3회 반복 처리한 탈산유를 각각 질소충진하여 -70°C에 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈산

흡착제를 충전한 유리 칼럼에 탈검유 (20 g)와 헥산을 5% micella로 섞어 칼럼에 주입한 후 400 mL 헥산을 2-3 mL/min의 속도로 흘려주었다. 용출된 micella(1차 처리)는 위의 방법을 2회 3회 반복 처리한 후 40°C에서 회전진공 증발기를 이용하여 헥산을 날려 보내고 남은 탈산유는 질소충진하여 -70°C에 보관하면서 실험에 사용하였다.

다. 유지에 분말 상태의 흡착제를 처리한 탈산

탈검 대두유 100 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 3종류 흡착제 (RHA 300, RHA 500, RHS)를 각각 0, 1, 2, 3, 4, 5%씩 정확히 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정

치시켰다. 여과지 (Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 탈산유는 질소충진하여 -70°C 에 보관하면서 실험에 사용하였다.

라. Oil-hexane micella에 분말 상태의 흡착제를 처리한 탈산

탈검 대두유 20 g을 헥산 100 mL과 섞어 micella를 형성한 뒤 분말 형태의 네 종류 흡착제(RHA 300, RHA 500, RHS, commercial silica gel)를 각각 전체 micella 중량에 대해 5%씩 정확히 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켰다. 여과지 (Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 각각의 micella는 회전진공 증발기를 이용하여 40°C 에서 감압농축하고 질소충진 후 -70°C 에서 보관하면서 실험에 사용하였다. 흡착제 처리는 1, 2, 3차까지 반복하였다.

마. 실리케이트 필름을 이용한 탈산

탈검 대두유를 삼각플라스크에 넣고 실리케이트 필름을 각각 0, 1, 2, 3, 4, 5%씩 정확히 넣었다. 이것을 32°C shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켜 필름을 제거하였다. 필름이 제거된 탈검유는 질소충진 후 -70°C 에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

6. 식용유지 탈색공정에 적용

제조한 3종류의 흡착제를 탈색공정에 적용하기 위해 기존의 탈색공정인 고온, 감압 하에서 탈검유와 탈산유를 각각 흡착제로 처리하였고 비교실험을 위해 실온, 대기압에서도 탈색공정을 진행하였으며 방법은 다음과 같다.

가. 실온, 대기압 조건

실온, 대기압에서 진행한 탈색공정은 여과를 통한 탈산공정과 같은 방법으로 행하였다. 즉, 탈검 대두유와 탈산 대두유 100 g씩을 250 mL 삼각플라스크에 각

각 넣고 3종류 흡착제 (RHA300, RHA00, RHS500)를 0, 1, 2, 3, 4, 5%씩 정확히 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32℃ shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켰다. 여과지(Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 시료는 질소충진 후 -70℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 고온, 감압 조건

탈검 대두유와 탈산 대두유를 각각 500 mL 둥근 플라스크에 넣고 heating mantle에서 가열하여 기름의 온도가 100℃에 도달하면 3종류 흡착제 (RHA300, RHA500, RHS500)를 각각 1, 2, 3, 4, 5%씩 정확히 넣었다. 시료를 넣은 플라스크를 1초에 1~2회 교반하면서 0.7~0.9 mmHg로 감압하여 30분 동안 흡착시켰다. 시료의 온도는 100~130℃을 유지하도록 온도조절을 하였다. 반응 후 vacuum pump를 끌 때는 갑작스런 산소의 유입으로 인한 유지의 산화를 방지하기 위해 질소를 우선적으로 흘려준 뒤 vacuum off 해주었다. 여과지(Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 시료는 질소충진 후 -70℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다. 고온 감압 장치는 아래 사진과 같다.



7. 튀김유에 흡착제 적용 시험

가. 폐튀김유에 흡착제 처리

패스트 푸드점에서 얻은 폐튀김유 500 g을 삼각플라스크에 넣고 흡착제 (RHA300외 14종류)를 각각 5%씩 정확히 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32℃ shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켰다. 여과지(Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 시료는 질소충진 후 -70℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

나. 튀김용 흡착제 유통제품과 비교 실험

튀김유의 사용기간을 연장할 목적으로 사용되는 튀김용 흡착제(Clean cook filter, 우신 NTI(주), Korea)를 시중에서 구입하여 비교시험을 했는데 이 제품은 아래 사진에서 볼 수 있듯이 분말상태의 흡착제를 플라스틱 용기 안에 넣어 칼럼 형태로 만든 후 스테인레스통에 넣고 그 위에 폐튀김유를 부어 자연여과 시키는 방법을 이용하고 있다. 흡착제는 천연 광물질로 구성되어 있다고 하는데 자세한 조성은 알 수가 없었다. 폐튀김유에 흡착제 5%를 첨가하여 32℃ shaking incubator에서 240 rpm으로 30분간 교반한 후 30분간 정치시켰다. 여과지(Whatman No. 41)를 통과시켜 흡착제를 제거한 시료는 질소충진 후 -70℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.



다. 튀김공정 중 흡착제 적용시험

가열시간(0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72시간)별로 흡착제를 처리하지 않은 튀김유(untreated)와 RHS500 흡착제 5%를 처리한 튀김유(treated)를 제조하여 분석에 이용하였다.

1) 흡착제 비처리(untreated) 튀김유

온도조절기가 부착된 튀김기(Princess royal deep fryer, Korea)에 대두유 3 L를 넣고 190℃에서 냉동감자(동원) 300 g을 3분 30초 동안 튀긴 후 온도가 다시 190℃에 도달하면 다시 한 번 2분 동안 튀기는 과정을 하루 8시간 동안 30분 간격으로 수행하였다. 8시간의 튀기는 과정이 끝난 후 120℃가 될 때까지 튀김유를 식히고 스테인레스체에 걸러 부스러기를 제거한 후 남아 있는 기름의 양을 측정하였다. 분석용 시료 350 mL과 흡착제 처리구의 손실량 만큼을 더 sampling 한 후에 흡착제 처리구와 같은 양의 신선한 대두유를 보충하여 최종 기름의 양을 3 L로 맞추었는데 이 과정을 9일 동안 수행하였다.

2) 흡착제 처리(treated) 튀김유

튀기는 과정은 흡착제 비처리구 과정과 동일하고 8시간 튀기는 과정이 끝난 후 가열시간 16, 32, 48, 64시간에만 흡착제 RHS500 5%를 첨가하여 80~90℃로 온도를 유지하면서 30분 동안 stirring하였다. 그 후 흡착제를 제거하기 위하여 6000 rpm에서 원심분리 하여 상등액의 튀김유만 취하여 그 양을 측정하였다. 이 중 분석용 시료 350 mL을 sampling 한 후 3 L가 되도록 흡착제 비처리구와 같은 양의 신선한 대두유를 보충해 주었는데 이 과정을 9일 동안 4번을 수행하였다. 흡착제를 처리하지 않은 시간(8, 24, 40, 56시간)에는 비처리구의 방법과 동일하게 진행하였다.

라. 튀김유의 품질 평가

1) 유리지방산가

유리지방산가는 10.0 ± 0.05 g을 정확히 칭량한 후 0.1 N KOH 용액을 사용하는 AOCS Cd 3a-63 방법으로 측정하였다.

2) 과산화물가

시료 5.0 ± 0.05 g 을 취하여 아세트산과 클로로포름을 3:2 (v/v)로 혼합한 용액 30 mL를 넣고 완전히 용해시켰다. 포화 요오드화칼륨용액 0.5 mL를 넣고 1분간 흔들어 준 후 증류수 30 mL를 넣어 주었다. 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 노란색이 없어질 때까지 적정하다가 0.5% 가용성 전분 용액 0.5 mL를 넣고 세게 흔들면서 청색이 없어질 때까지 적정하는 AOCS Cd-8-53 방법으로 과산화물가를 측정하였다.

3) 요오드가

시료 0.25 ± 0.05 g을 정확히 취하여 10 mL CCl_4 를 첨가하여 용해시킨 후 25 mL Wijs용액을 가하고 용액이 투명해지면 잘 흔든 후 암소에서 30분간 방치하였다. 30분이 지나면 10% KI 용액 25 mL를 첨가하고 반응정지를 위해 100 mL의 증류수를 넣은 뒤 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 노란색이 없어질 때까지 적정하다가 0.5% 가용성 전분 용액 0.5 mL를 넣고 세게 흔들면서 청색이 없어질 때 까지 적정하는 AOCS법 Cd 1-25 방법으로 요오드가를 측정하였다.

4) 아니시딘가

시료 0.5 ± 0.05 g을 취하고 이소옥탄 25 mL로 정용하여 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. 다시 이 용액 5 mL에 아니시딘 시약 1 mL을 첨가하여 10분을 반응 시킨 후 350 nm에서 흡광도를 측정하는 AOCS Cd 18-90 방법으로 측정하였다.

5) 공액이중산가(conjugated dienoic acid, CDA)

CDA는 튀김유와 이소옥탄의 농도를 0.4 g/10 mL 한 뒤 233 nm에서 흡광도를 측정하는 AOCS Ti 1a-64 방법으로 측정하였다.

6) 극성화합물 함량

극성화합물은 AOCS 982.27 법을 변형하여 Sep-Pak Silica Cartridge를 이용하여 분석하였다. 튀김유 2.0 ± 0.05 g을 헥산과 에테르 9:1 (v/v)로 혼합한 용액에 용해하였다. Sep-Pak Silica Cartridge를 혼합용매 50 mL로 washing하고 준비한 시료 2 mL을 loading한 후 혼합용매 200 mL을 흘려주면서 비극성화합물을 용출하였고 그 후에 메탄올 100 mL을 흘려주면서 극성화합물을 용출하였다. 용출된 비극성, 극성화합물을 evaporator를 사용하여 40°C에서 용매를 날려 무게를 측정하였다.

7) 발연점

발연점은 시료 30 g을 취하여 버너로 가열하고 푸른색의 옅은 연기가 나는 온도를 구하는 AOCS Cc 99-48 방법에 의해 측정하였다.

8) 굴절률

시료를 Automatic refractometer (GPR 06-89, Index instrument Ltd., England)로 2번 반복하여 측정하였다.

9) 유전항수(dielectric constant)

시료를 Foodoil Sensor (Northern Tech. Int. Cor.)를 사용하여 test oil 0.0을 기준으로 하여 2번 반복하여 측정하였다.

10) 지방산

지방산 조성은 AOCS Ce-a-62 방법에 위해 시료 0.3 ± 0.05 g을 methyl ester로 만들었다. 이중 0.4 µL를 가스크로마토그래피에 주입하였는데, 이때

oven, detector, injection의 온도를 각각 220, 250, 250℃로 하였고 split ratio는 100:1 carrier gas 는 헬륨으로 1 mL/min으로 하여 측정하였다.

11) 색도

시료 0.7 ± 0.05 g을 취하여 클로로포름과 메탄올을 3:1 (v/v)로 섞은 용매 5 mL을 넣어 용해하였다. 용해한 시료를 1/2희석하여 UV-visible spectrophotometer로 200-800 nm에서 흡광도를 측정하여 color analysis software(Sung Jin Instrument & Technology, Korea)를 이용하여 color analysis로 변환하여 L, a, b값을 측정하였다.

12) 수율

수율은 흡착제처리를 한 후 튀김유에서 흡착제를 제거하는 여과과정을 거쳐 최종적으로 나온 튀김유의 무게를 재어 측정하였다.

13) 관능검사

가) 시료의 준비 및 제시

가열시간별 튀김유의 색과 산패취를 분석하였다. 패널요원들에게 각 가열시간대와 초기시료(0 h), 마지막 시료(72 h)를 함께 제시하였다. 시료는 15 mL Test tube에 10 mL의 유지를 취해 50℃로 중탕하여 3개씩 담아 세 자리 무작위수로 coding하여 제시되었다.

나) 관능검사 요원의 훈련 및 평가

묘사분석에 의한 객관적 관능검사는 본연구원에 근무하는 연구원들로서 이들은 관능검사에 경험이 있는 패널들로 선정하여 본 실험에 임하였다. 이들 예비패널 11명으로부터 15점 선척도법을 이용하여 튀김유의 색과 산패취를 구별할 수 있는 패널 10명을 선발하였다. 모든 패널이 튀김유 묘사특성의 정의 및 특성 강도에 대해 동의한 후 관능검사를 실시하였다.

다) 관능검사 평가방법

패널요원들은 15 cm척도를 이용한 관능검사표에 각 특성별로 느끼는 강도를 표시하도록 하였다. 특성평가 시 오른쪽으로 갈수록 특성의 강도가 강해지고 왼쪽으로 갈수록 특성의 강도가 약해지는 것을 나타내도록 하였으며 평가특성들은 색과 산패취를 평가하였다.

라) 통계분석

3회 이상 반복 실시하여 결과를 SAS(SAS Institute, INC., SAS User's Guide Statistical Analysis Systems Inc., Raleigh, NC, USA. 1999)를 이용하여 분석하였다.

제 2 절 결과 및 고찰

1. 홉작제 제조 조건의 최적화

가. 곡류 및 두류 외피 생산현황

최근 우리나라 벼 생산량이 연평균 약 730만 톤으로 그 중 20% 정도를 차지하는 부산물인 왕겨는 약 146만톤 정도 발생되는 것으로 추정된다. 왕겨처리업자는 벼 40 kg에서 생산되는 왕겨 8.0 kg (20%)을 평균 150원씩에 구입하고 있으며 왕겨의 부피로 인한 운반비를 줄이기 위해 공장에서 분쇄 처리한다. 국내 보리 생산량은 약 30만 톤으로 겉보리 17%, 쌀보리 47%, 맥주보리 36% 비율로 생산되며(표 1) 보리껍질의 가격도 왕겨와 거의 같다.

Table 1. 국내 보리 생산현황

(단위:톤)

곡종별	'98	'99	2000	2001	2002
겉 보 리	39,827 (13,401ha)	51,742 (11,592ha)	37,332 (11,046ha)	50,230 (13,624ha)	48,838 (12,433ha)
쌀 보 리	103,436 (34,118ha)	158,082 (34,091ha)	102,895 (28,411ha)	221,596 (48,006)	138,980 (36,340ha)
맥주보리	113,261 (34,443ha)	120,815 (29,368ha)	86,845 (28,048ha)	110,988 (29,011ha)	110,957 (30,323ha)
계	256,524 (82,032ha)	330,639 (75,051ha)	227,072 (67,505ha)	382,814 (90,641ha)	298,775 (79,096ha)

※ 자료 : 농림수산통계연보, 작물통계 각년도(농림부)

메밀 종실은 실질적으로 과실(果實)로 되어 있다. 종실의 껍질인 과피는 종피, 배유, 배아를 단단히 둘러싸고 있다. 배유의 중앙부위에 붙어 있는 배아는 두개의 떡잎을 가지고 있다. 일반적으로 메밀 종실은 3각으로 잘 발달되어 있으며, 본 연구에서 시료로 사용하고자 하는 과피는 재배종인 경우 종실의 20%, 야생종인 경우 42%를 차지한다(표 2). 현재 우리나라의 메밀은 산간지대에서 주로 생산되고 있으며 평야지대에서도 이모작의 전·후 작물로서, 또는 대과작물로 재배되고 있다. 연간 메밀 생산량은 3천~5천 톤 정도로(표 3) 쌀이나 보리에 비해 매우 작지만 잡곡류 중에서는 옥수수 다음으로 재배면적이 많고 전국적으로 비교적 고르게 분포, 재배되고 있다. 메밀껍질은 벼갯속으로 많이 이용되며 소매가격은 5000원/kg으로 곡류껍질 중 가장 비싸다.

Table 2. 메밀종실의 부위별 함량

	(%)			
품종	과피	종피	배유	배아
재배종	20	12	52	16
야생종	42	16	36	6

Table 3. 국내 주요 도별 메밀 생산량

구 분	국 내 주 요 생 산 지 (M/T)				
	경 북	전 북	경 남	전 남	강 원
'92	2,199	1,263	1,300	1,040	592
'93	1,042	743	714	707	404
'94	1,111	1,383	1,004	810	510
'95	2,091	1,201	1,037	600	636
'96	1,406	709	796	462	554
'97	1,435	632	578	493	682
'98	835	622	437	451	732
'99	902	493	520	457	1,412
2000	850	250	514	260	432
2001	1,214	351	696	300	404
2002	1,104	317	632	554	459

※ 자료 : 농림수산통계연보, 작물통계 각년도(농림부)

나. 곡류 및 두류 외피별 수분 및 회분 함량

곡류 외피별 수분함량은 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 왕겨가 7.7%로 가장 낮고 대두껍질과 메밀껍질이 9~10% 이었으며 보리껍질은 약 20%로 가장 높았다. 본 실험에 사용한 겉보리는 가운데 홈이 깊이 있으므로 이 홈에 낀 외피가 잘 제거 되도록 물을 가하여 도정하였기 때문에 수분함량이 높았다.

곡류 외피별 회분함량은 위에서 구한 수분함량을 고려하여 건조중량으로 나타내었다 (Fig. 4). 회화온도에 따른 회분함량의 변화는 4종류의 곡류외피 모두 회화온도가 증가함에 따라 700℃까지는 회분함량이 감소하다가 900℃에서 약간 증가하는 것으로 나타났다. 왕겨의 회분함량은 13~14%로 가장 높았고, 보리껍질과 대두껍질은 4~5% 이었으며, 메밀껍질은 1~2%로 가장 낮았다.

다. 곡류외피 및 회화온도, 회화시간 선정

300℃에서 회화된 재(RHA300)는 옅은 흑색의 슛처럼 보였으나 500℃에서 회화된 재(RHA500)는 백색 내지 회백색을 띄어 상당량의 탄소가 CO₂로 빠져나가고 무기물이 주로 존재하는 것으로 나타났다. 700℃에서 회화된 재(RHA700)는 RHA500 보다 약간 검은 회백색을 띄었고 800℃와 900℃에서 회화된 재(RHA800과 RHA900)는 RHA300 보다 더 진한 검은색을 띄고 있으며 회분함량도 RHA에 비해 높은 것으로 보아 (Fig. 5) 외피가 과도한 열에 접하면서 용융현상이 일어나 내부구조가 치밀해지고 결정성이 강화되면서 유기물이 CO₂로 빠져나가지 못하고 분자 내에 갇혀버린 것으로 추정된다. 이는 RHA900의 SEM에 의한 표면구조에서 표피세포 주위가 용융된 것처럼 보였고 다공성이 감소했으며, X-선 회절도에서도 RHA800 및 RHA900의 결정도가 증가한 것과 일치한다. 이상의 결과로 회분함량이 가장 높고 생산량 및 가격 등에서 경쟁력이 있는 왕겨를 고기능성 흡착제의 원료로 선택하였다. 또한 각 회화온도에서 생산된 ash의 SEM에 의한 표면구조와 X-선 회절도를 고려할 때 RHA500의 다공성이 크고 결정도가 작으므로 회화온도를 500℃로 선정하였다. 회화온도 500℃에서 회화시간에 따른 회분함량의 변화는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 회화시간 10 h 까지는 회분함량이 서서히 감소하다가 그 이후는 별로 변화가 없는 함량에 도달했다. 따라서 회화온도 500℃에서의 적정 회화시간을 10시간으로 정하고 이후 실험을 진행하였다.

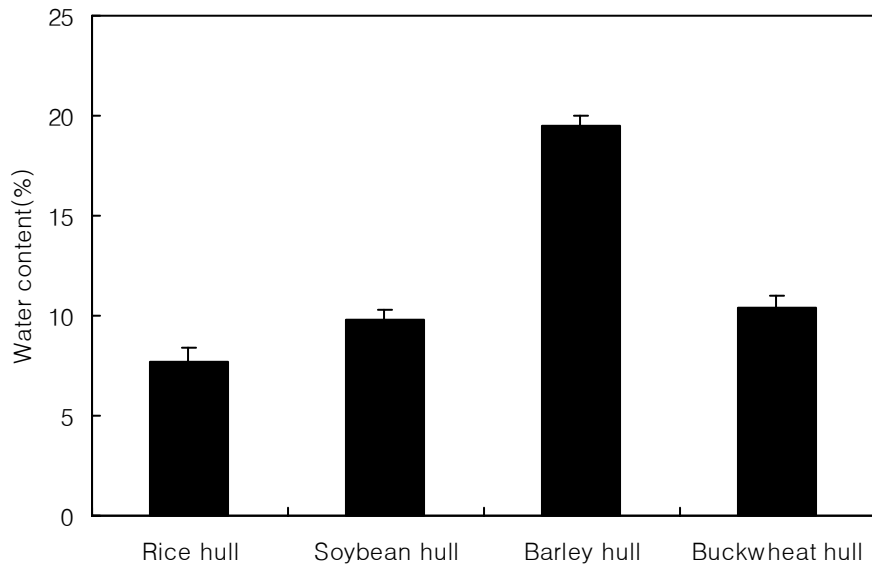


Fig. 3. Water content of grain hulls.

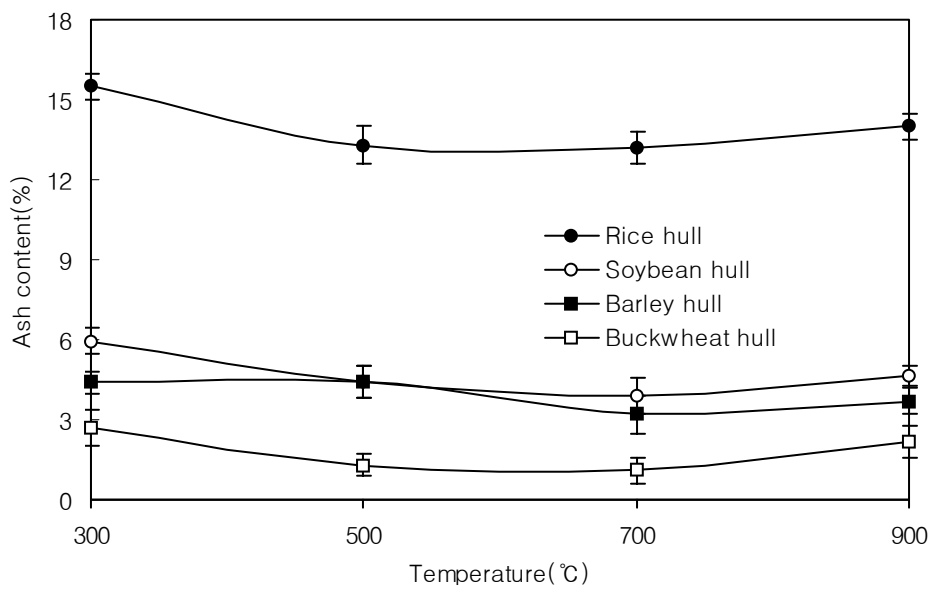


Fig. 4. Ash content of grain hulls (at dry basis).



Fig. 5. The color of rice hull ashes; RHA300, RHA500, RHA700, RHA800 and RHA900.

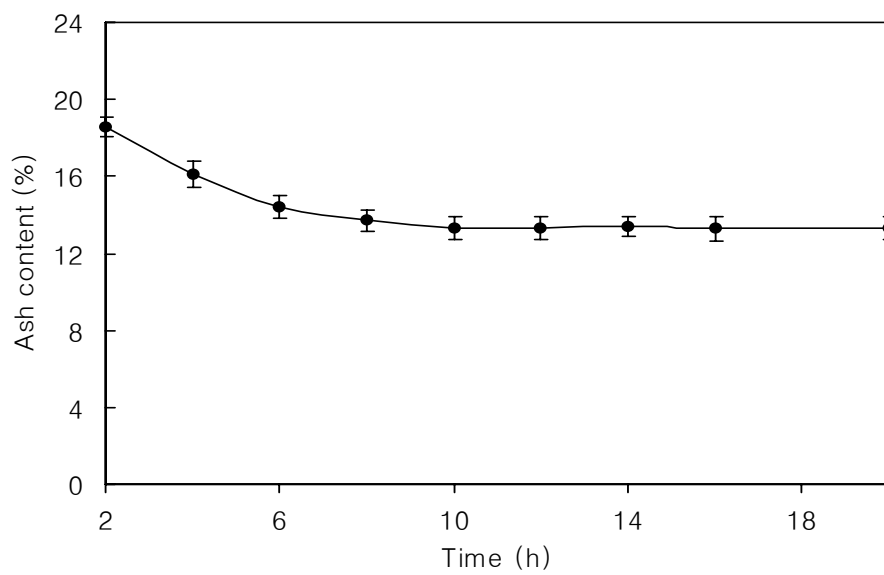


Fig. 6. Ash content of rice hull at 500°C (at dry basis).

라. 제조조건에 따른 왕겨 회화재의 pH

회화온도가 증가할수록 회화재의 alkalinity가 증가하였다 (Fig. 7). RHA300의 pH는 9.53이었고 RHA500에서 9.67, RHA700에서 9.75, RHA900의 경우 pH가 9.98로 증가하였다. 이는 재의 탄소표면에 공존하는 수소와 산소가 열처리에 의해 손실되는데 특히, 산성 작용기인 CO₂의 손실에 기인하는 것으로 여겨진다. 반면에 회화재에 황산을 처리한 RHA500acid의 pH6.5 정도로 매우 낮았다.

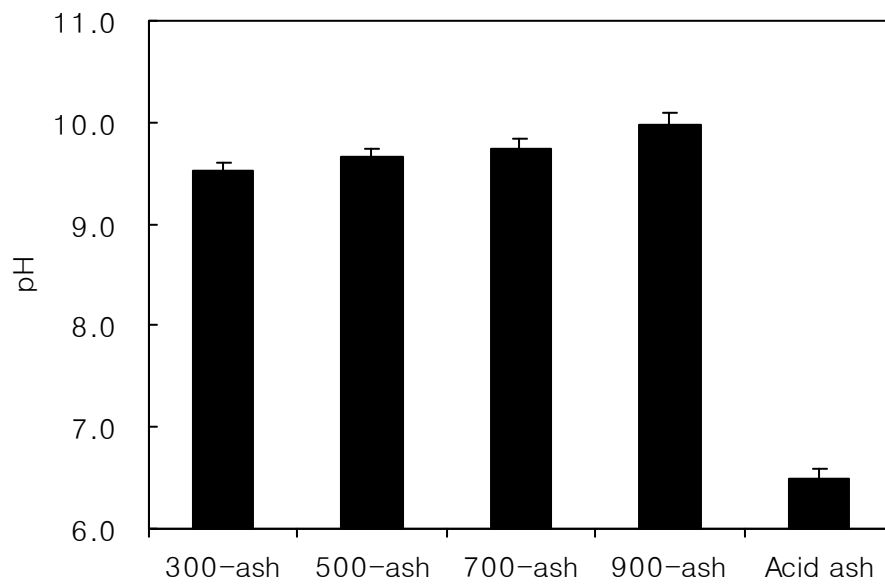


Fig. 7. pH of rice hull ashes.

마. 제조 조건에 따른 왕겨 회화재의 흡착능

각 회화온도에서 생산된 분말상태의 RHA 흡착제들을 탈검유에 처리하여 유리지방산가(Fig. 8)와 루테인(Fig. 9) 흡착능을 분석하였다. 탈검유의 유리지방산가는 회화재 처리 농도가 증가할수록 감소하였는데 5% 처리농도에서 각 RHA를 비교하면 RHA500의 흡착능이 가장 컸고 RHA300 > RHA600 > RHA400, RHA700 순으로 감소하였으며 RHA800 및 RHA900은 유리지방산 흡착효과가 거의 없었다. 반면에 루테인 흡착효과는 RHA 500에서 약간 보였으나 그 밖의 대부분의 RHAs에서는 거의 나타나지 않았다.

각 회화온도에서 생산된 분말상태의 RHA 흡착제를 탈검유-헥산 마이셀 (20:80)에 처리하여 유리지방산가(Fig. 10)와 루테인(Fig. 11) 흡착능을 분석하였다. 마이셀의 유리지방산가는 대부분의 RHA에서 처리 농도가 증가할수록 감소하였는데 RHA500을 비롯한 RHA300, RHA400, RHA600의 유리지방산 흡착효과가 컸고 RHA700, RHA800, RHA900 순으로 낮아졌다. 마이셀 상태에서의 루테인 흡착효과는 탈검유에 적용했던 경우와 달리 일부 RHA에서만 흡착효과를 보였는데 RHA300, RHA400에서 효과가 크게 나타났고 RHA500은 중간 정도이었으며 RHA600, RHA700, RHA800, RHA900의 효과는 미미했다.

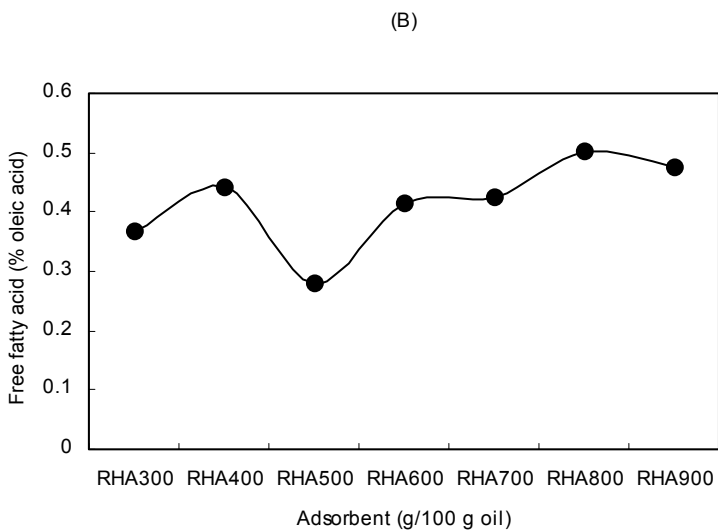
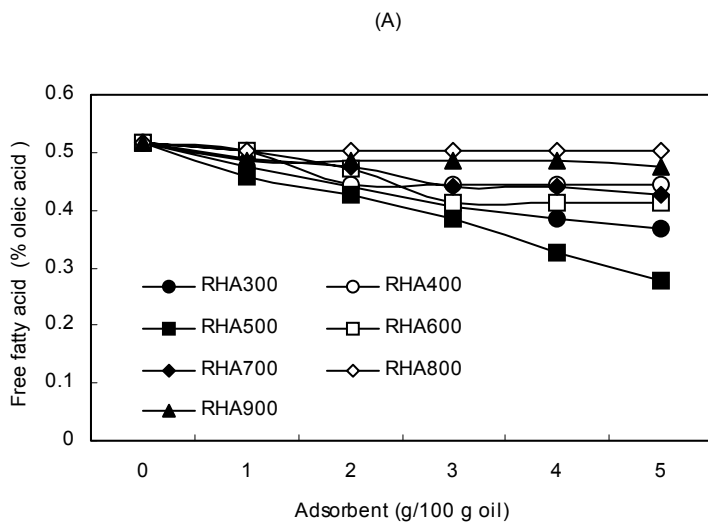


Fig. 8. The effect of RHA treatment on the free fatty acid of degummed soybean oil according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

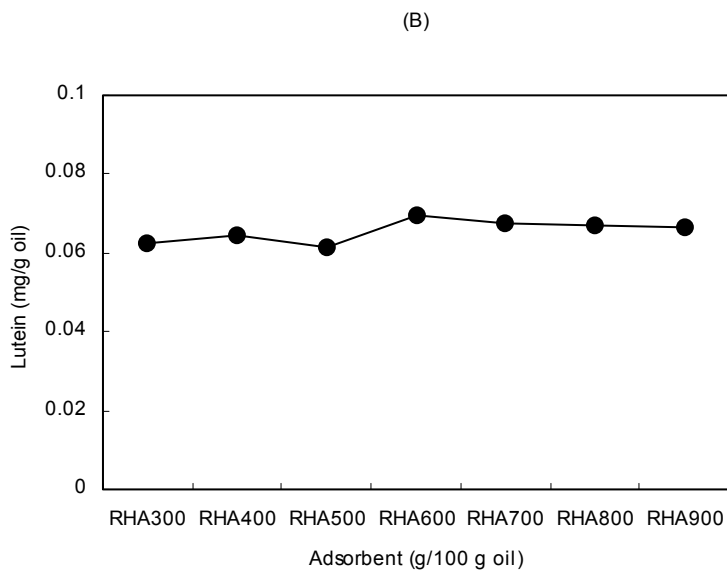
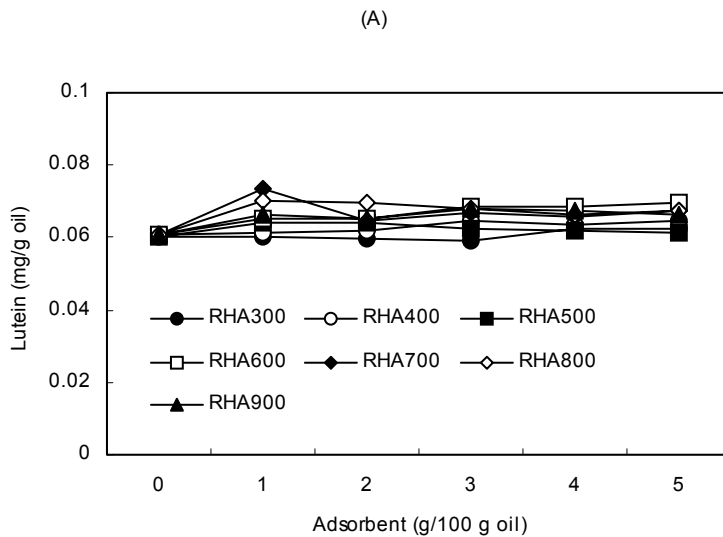


Fig. 9. The effect of RHA treatment on the lutein content of degummed soybean oil according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

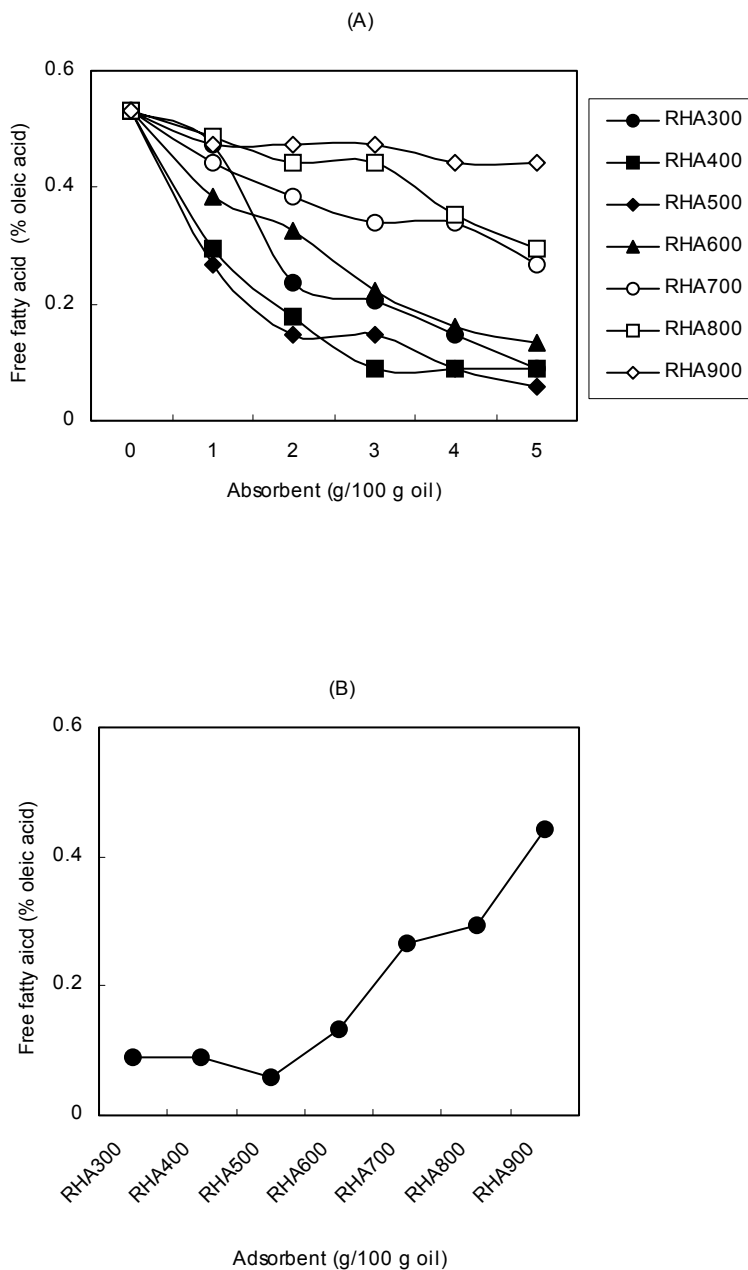


Fig. 10. The effect of RHA treatment on the free fatty acid of 20% degummed soybean oil-hexane micella according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

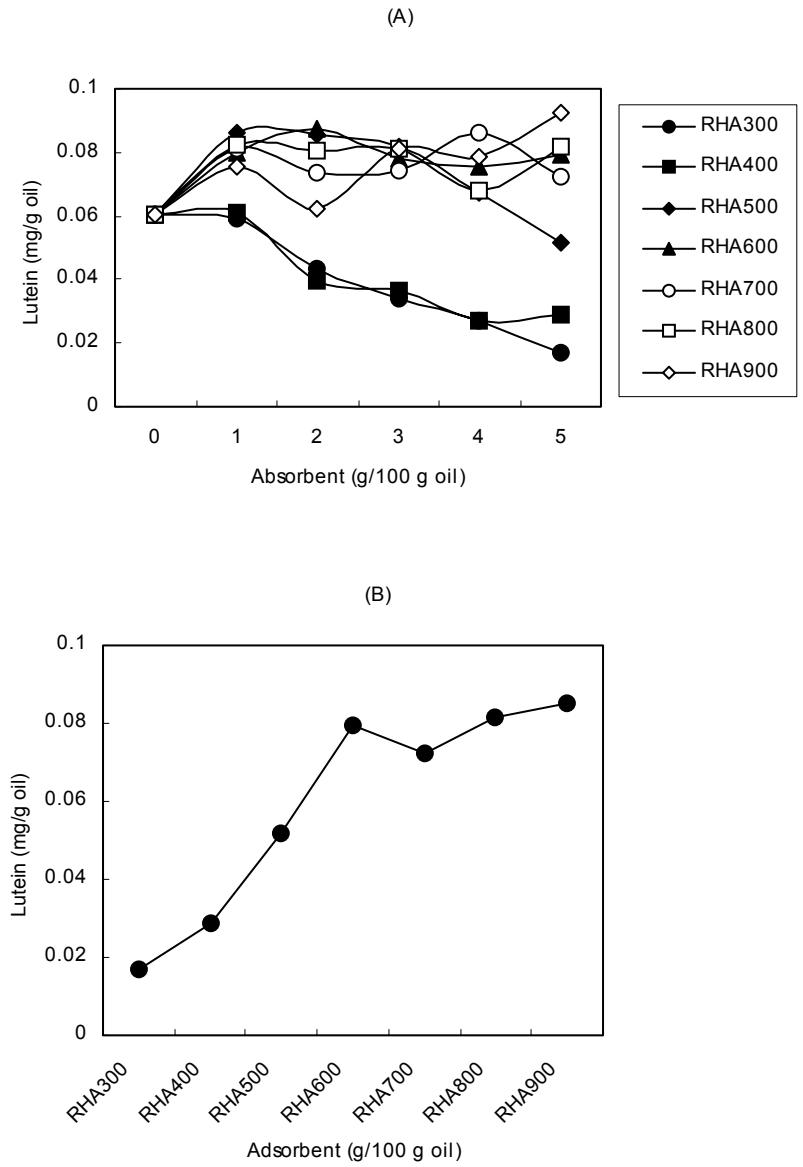


Fig. 11. The effect of RHA treatment on the lutein content of 20% degummed soybean oil-hexane micella according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

바. 실리카겔 추출

왕겨 회화재의 주성분인 실리카는 pH10 이하에서 단단한 고체를 형성하나 pH11 이상이 되면 녹아서 실리케이트 용액을 형성한다. 실리카 성분을 추출하기 위해 ash를 알칼리 용액에 silicate 상태로 녹여낸 후 산으로 중화시켜 순수한 실리카겔을 형성시켰다. 중화시킬 때 알칼리 상태의 silicate 용액에 산 용액을 첨가하여 pH를 알칼리에서 중성으로 서서히 낮추어가는 방법과 반대로 산 용액에 silicate 용액을 서서히 첨가하여 pH를 중성 쪽으로 높여가는 두 종류의 방법을 사용하였다. 알칼리 상태의 silicate 용액에 산을 가하면 pH 10에 이르자마자 silica gel이 빠르게 형성되어 pH 7이 되면 매우 단단한 gel이 형성되어 (Fig. 12) silica gel의 분리가 쉬웠으나 반대로 산성에서 중성으로 pH를 높여가는 방법에서는 silica gel이 잘 형성되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 실리카겔을 형성시키기 위해 알칼리 상태의 silicate 용액에 산을 가하여 pH 7.0에서 gel을 형성시키는 방법을 선택하였다.

알칼리 용액의 종류를 달리하여 추출한 silica gel의 수득률은 Fig. 13에 제시하였다. Sodium hydroxide로 추출한 silica gel의 수득률은 RHA500에서 63%, RHA500acid에서 75% 이었고, potassium hydroxide로 추출한 silica gel의 수득률은 RHA500에서 58%, RHA500acid에서 52% 이었다. 즉, ash에서 silica 성분을 추출하기 위해 사용되는 알칼리 용액 중 sodium hydroxide가 potassium hydroxide에 비해 silica 성분을 더 잘 녹여내어 최종 silica gel의 수득률을 높여 주었다.



Fig. 12. Photograph of rice hull (top left), RHA500 (top right), silica gel(RHS500) extracted from RHA500 (bottom left), and powdered RHS500 (bottom right).

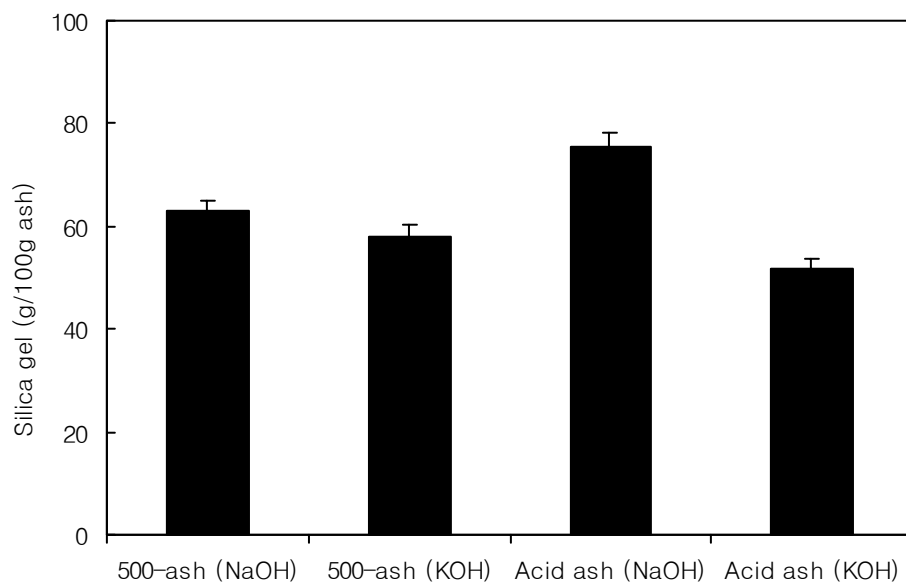


Fig. 13. Yield of silica gel extracted from RHA500 and RHA500acid using NaOH and KOH.

사. 제조 조건에 따른 왕겨 실리카겔의 흡착능

여러 온도에서 회화시켜 얻은 RHAs로부터 알칼리로 추출하여 제조한 rice hull silica gel(RHSs)의 추출효율은 다음 Fig. 14와 같다. RHA300을 제외한 대부분의 RHAs에서 silica gel이 추출되었다. 그 중 RHA500에서 추출한 RHS500의 수율이 가장 컸고 RHS400, RHA600, RHA700, RHA800, RHA900 순으로 수율이 감소하였다.

각 회화온도에서 생산된 RHAs에서 추출한 분말상태의 RHSs를 탈검유에 처리하여 유리지방산가(Fig. 15)와 루테인(Fig. 16) 흡착능을 분석하였다. 이 때 수율이 비교적 큰 RHS400, RHS500, RHS600, RHS700을 사용하였다. 탈검유의 유리지방산가는 RHS 처리 농도가 증가할수록 감소하였는데 5% 처리농도에서 각 RHS를 비교하면 RHS500의 흡착능이 가장 컸고 RHA400, RHA600, RHA700은 비슷한 정도의 감소를 보였다. 왕겨 실리카겔의 루테인 흡착효과는 RHS 500에서 약간 보였으나 나머지 RHSs에서는 거의 나타나지 않았다.

각 회화재에서 생산된 분말상태의 RHS 흡착제를 탈검유-헥산 마이셀(20:80)에 처리하여 유리지방산가(Fig. 17)와 루테인(Fig. 18) 흡착능을 분석하였다. 마이셀의 유리지방산가는 대부분의 RHSs에서 처리 농도가 증가할수록 감소하였는데 RHS500에서 유리지방산 흡착효과가 가장 컸고 RHS400, RHS600, RHS700은 서로 비슷한 정도의 흡착효과를 보였다. 마이셀 상태에서의 루테인 흡착효과는 탈검유에 적용했던 경우와 달리 대부분의 RHSs에서 효과적인 흡착능을 나타냈다.

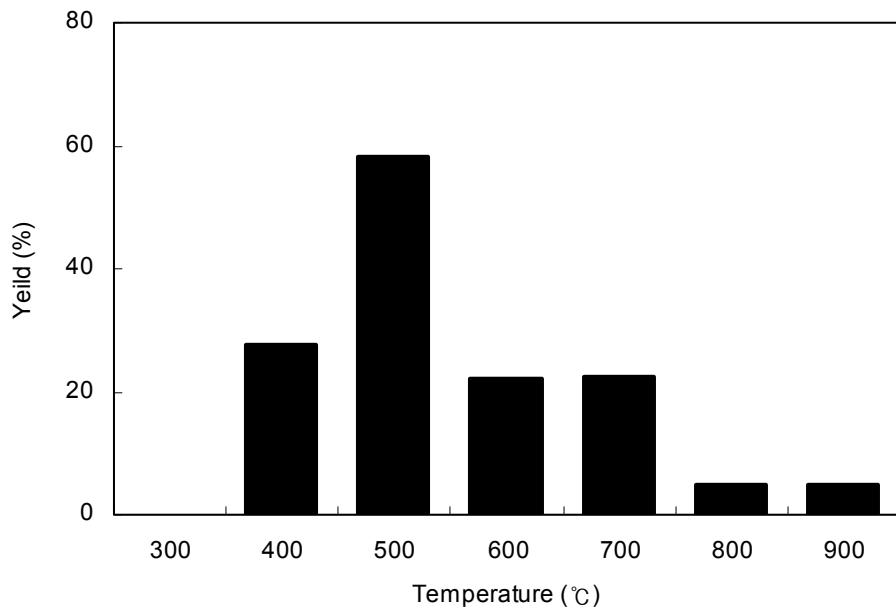


Fig. 14. Yield of rice hull silica gels (RHSs) extracted from various rice hull ashes (RHAs) which were made by ashing at temperatures from 300°C to 900°C.

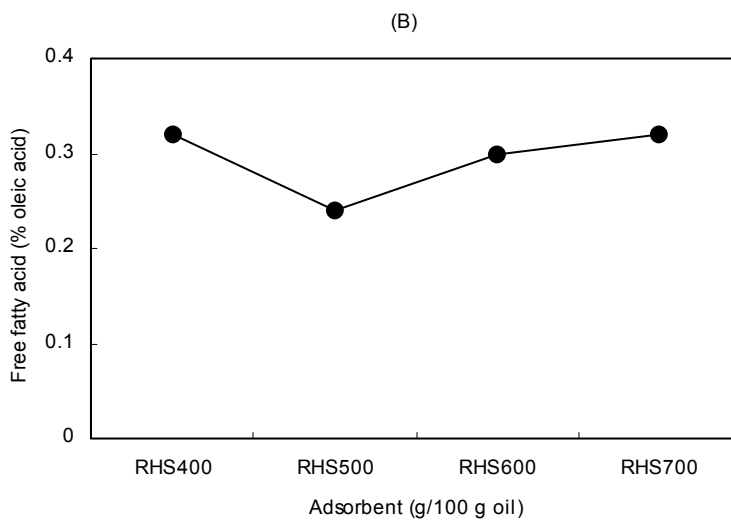
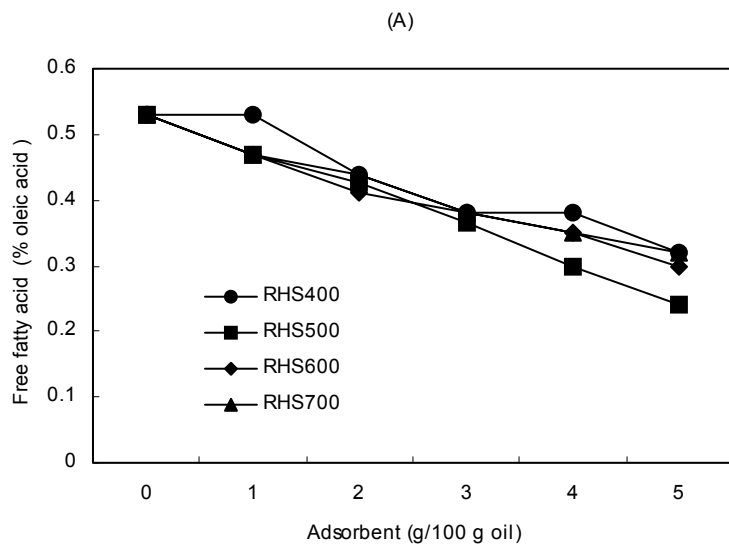


Fig. 15. The effect of RHS treatment on the free fatty acid of degummed soybean oil according to the concentration of RHSs (A) and at 5% treatment level (B).

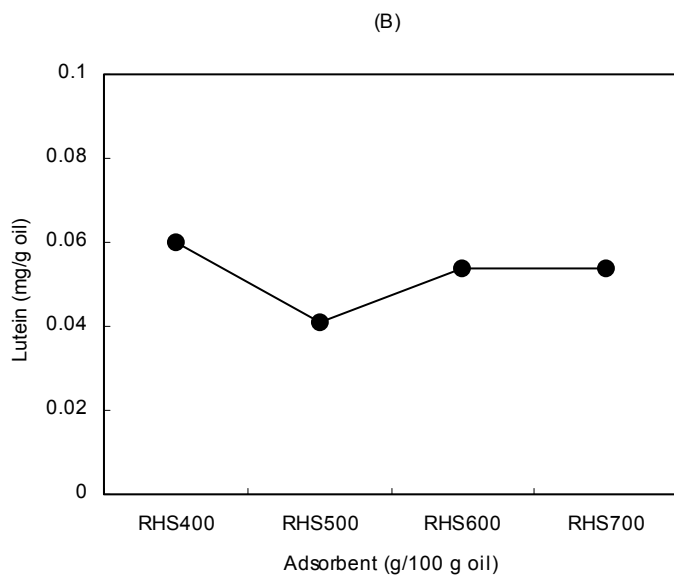
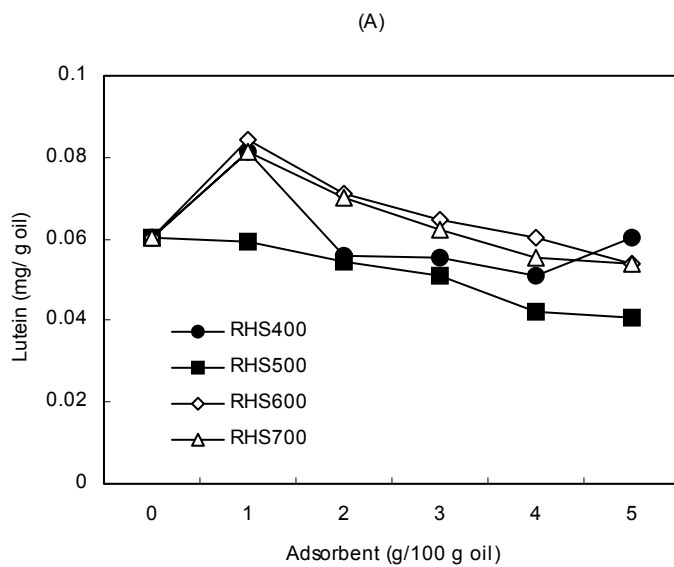


Fig. 16. The effect of RHS treatment on the lutein content of degummed soybean oil according to the concentration of RHSs (A) and at 5% treatment level (B).

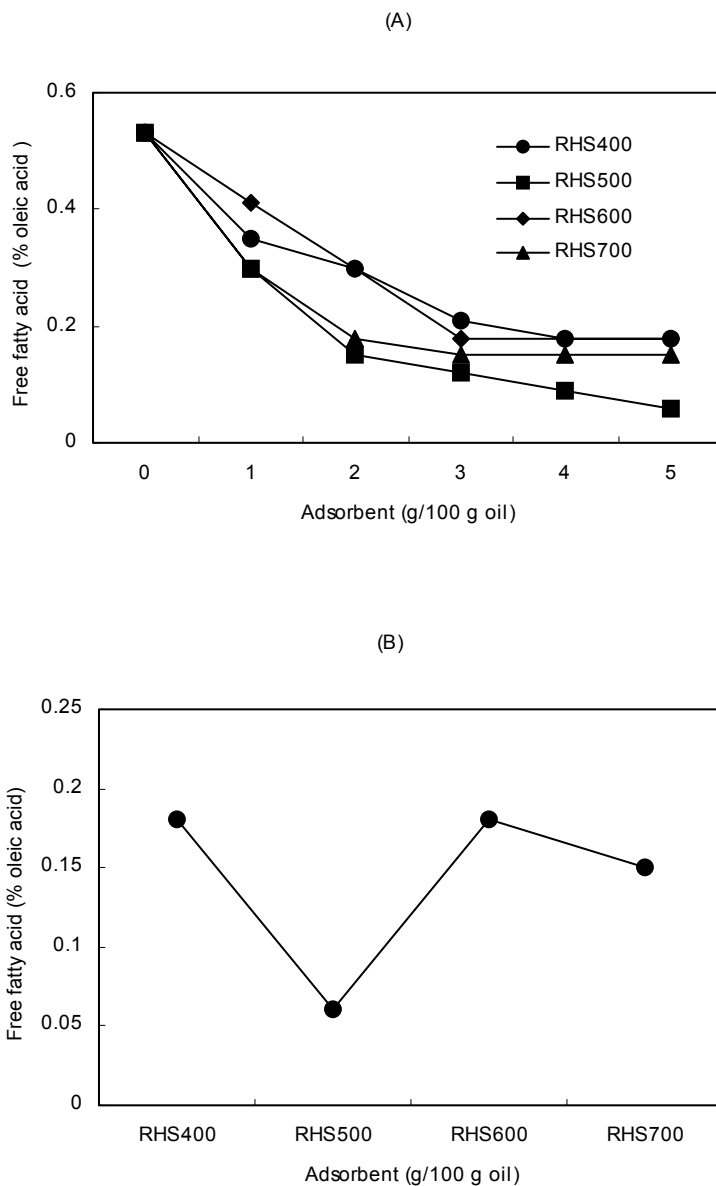


Fig. 17. The effect of RHS treatment on the free fatty acid of 20% degummed soybean oil-hexane micella according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

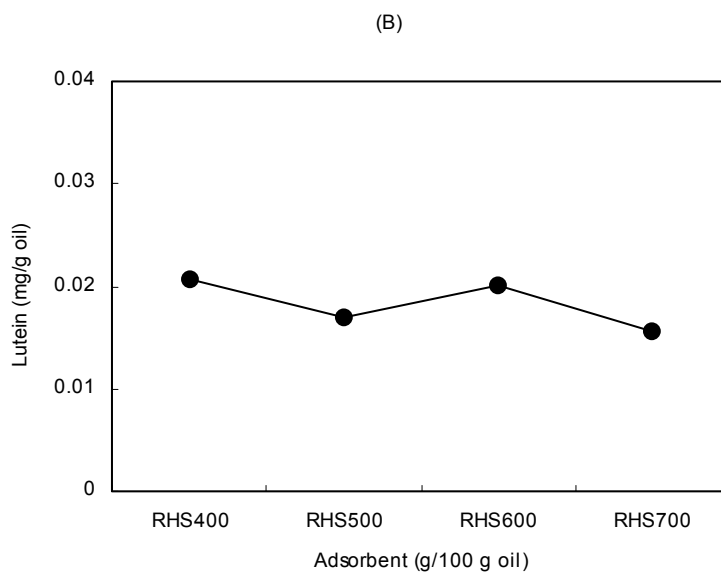
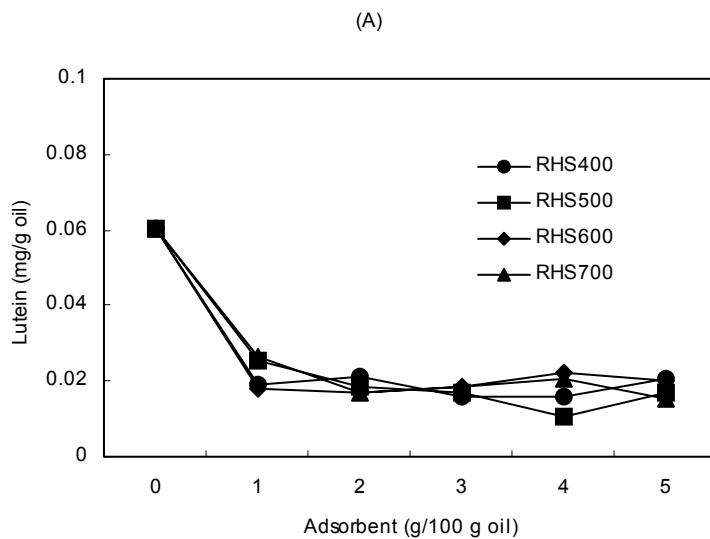


Fig. 18. The effect of RHS treatment on the lutein of 20% degummed soybean oil-hexane micella according to the concentration of RHAs (A) and at 5% treatment level (B).

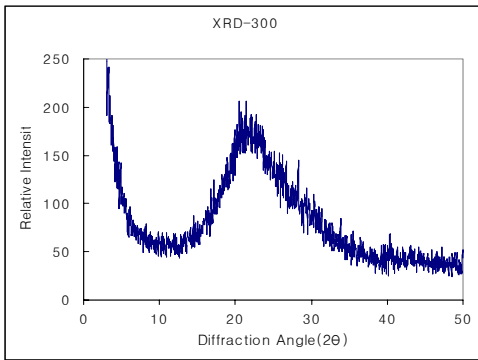
2. 흡착제의 흡착특성

가. 회화재의 결정도

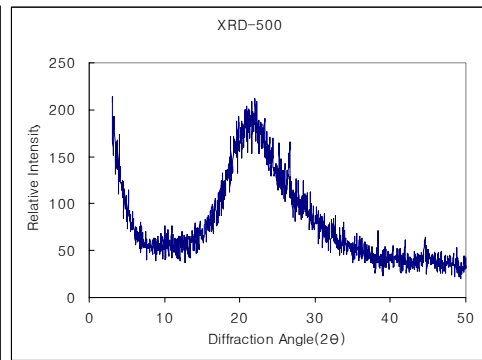
회화재의 X-선 회절도는 RHA300, RHA500, RHA700의 경우 비슷한 모양으로 15~30° 2 θ 에서 넓은 peak를 보이고 있다 (Fig. 19). 즉, 15~30° 2 θ 범위에서 sharp peak가 관찰되지 않는 것은 시료가 완전히 비결정형 상태임을 나타낸다. 이는 왕겨의 polysaccharide-base 구조가 파괴되어 비결정형의 매우 무질서한 구조로 바뀐 것을 의미한다. 약간의 차이라면 회화온도가 높은 RHA700에서 peak의 intensity가 약간 증가하였다. 그러나 회화온도가 800, 900°C로 증가하면 22° 2 θ 에서의 peak intensity가 매우 증가하고 그 밖에 27°, 31° 및 36° 2 θ 에서 새로운 sharp peak가 나타났다. 이는 비정형의 무질서한 구조가 매우 질서정연한 결정형 구조로 바뀐 것을 의미한다. 결정성의 증가는 표면적을 유의적으로 감소시켜 흡착능이 제한된다는 결과가 보고되어 있다. 이상의 결과로 회화온도가 700°C 이상으로 증가하면 왕겨의 비교적 무른 성분이 일부 소실되고 비결정성 구조가 열역학적으로 좀더 안정한 결정성 구조로 재배치되는 것으로 생각된다.

나. 회화재의 표면구조

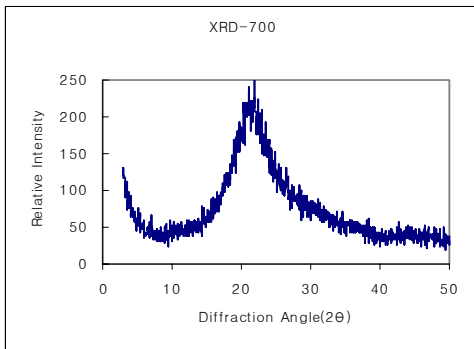
300, 500, 700, 900°C에서 만들어진 회화재(RHA300, RHA500, RHA700 및 RHA900)의 표면구조를 300배와 1000배로 확대한 주사전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 20에 제시하였다. RHA300의 경우 입자크기가 10~1000 μm 이었는데 그 중 300 μm 입자를 300배로 확대한 결과 벌집 모양을 나타냈고 1000배로 확대했을 때 둥근 모양의 표피세포들이 무수히 산재해 있는 다공성을 보였다. RHA500은 입자가 옆으로 늘어나면서 늑골모양을 띄었고 RHA700은 입자가 더욱 늘어난 그물망 모양을 보였고 표피세포의 가장자리가 찢겨 공극 가장자리가 섬유상으로 길게 늘어나 있었다. RHA900의 경우 위의 세 온도의 ash들과 다른 모양이었는데 표피세포 주변이 녹아 유리질을 띄었으며 표피세포의 공극이 많이 막혀 다공성이 일부 소실된 것으로 나타났다.



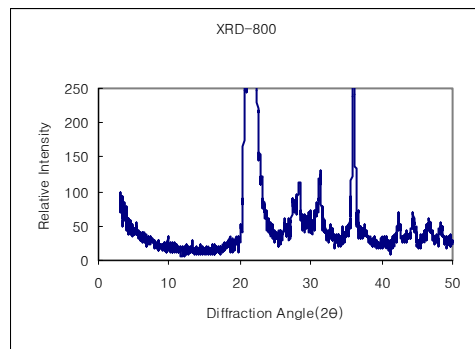
(A)



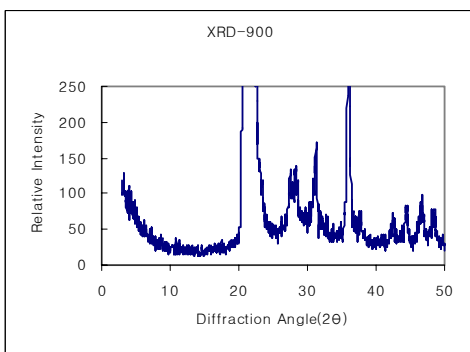
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig. 19. X-ray diffraction patterns of rice hull ashes; RHA300 (A), RHA500 (B), RHA700 (C), RHA800 (D) and RHA900 (E).

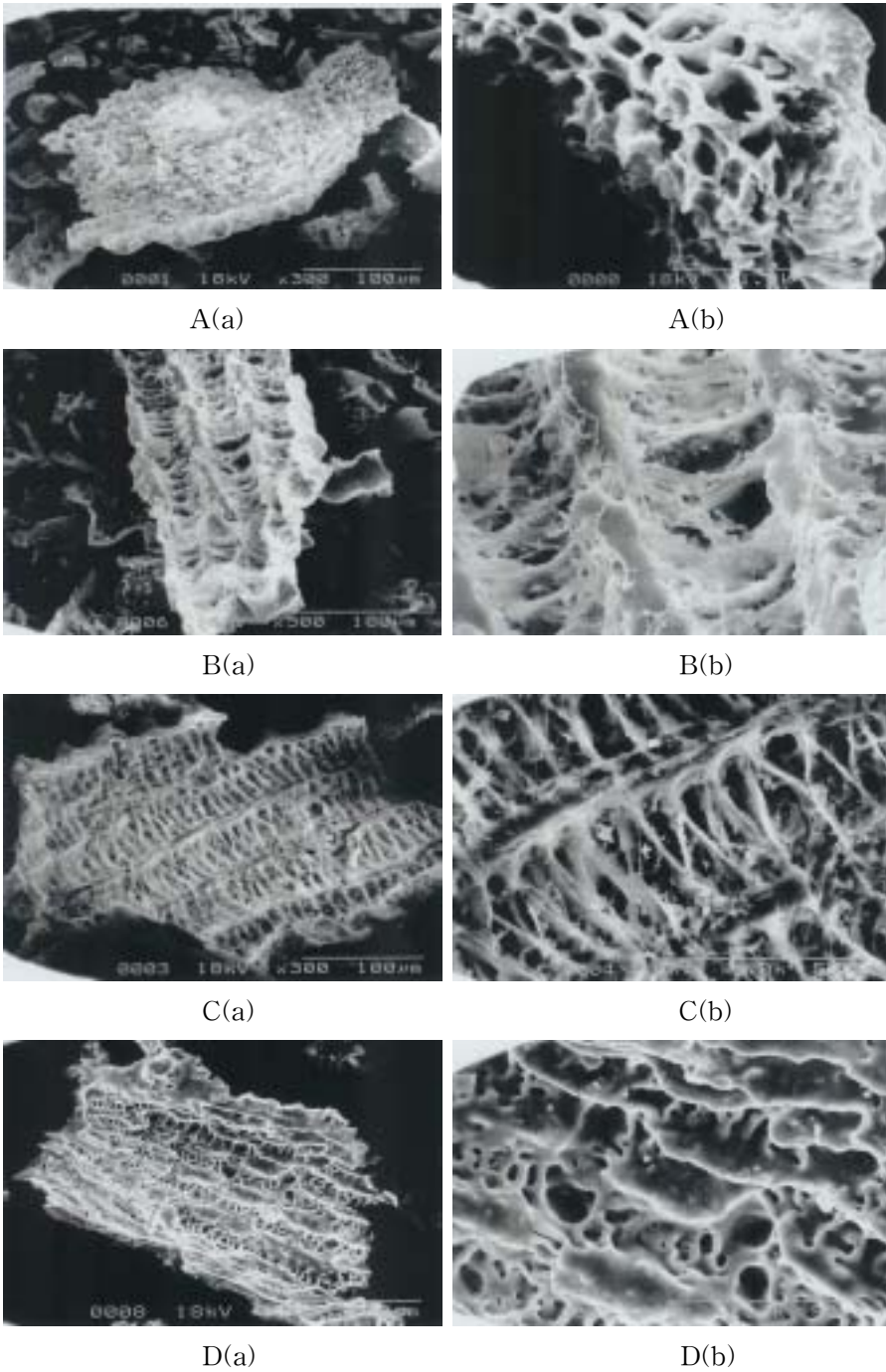
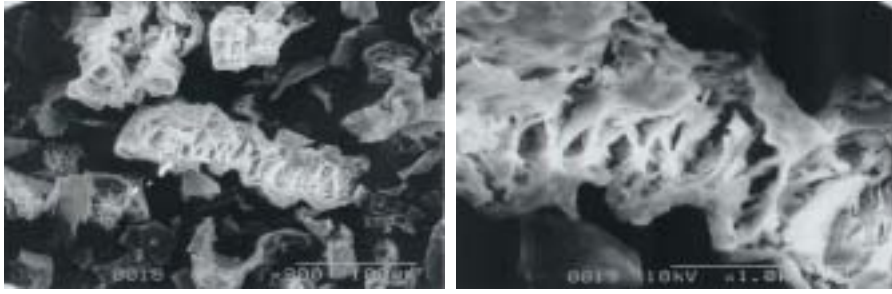


Fig. 20. SEM micrographs of RHA300 (A), RHA500 (B), RHA700 (C) and RHA900 (D), magnification (a) $\times 300$, and (b) $\times 1000$.

다. 산처리 재의 특성

RHA500을 20% 황산으로 처리한 RHA500acid의 경우 acidity가 Fig. 7에서처럼 증가하여 pH 6.4를 나타냈다. 산처리 재의 acidity가 증가하는 것은 왕겨가 생성될 때 함유된 금속이온들이 산에 녹아 빠져 나간 것으로 설명할 수 있다. 재에 함유된 금속이온들은 Fe, Ca, Mg, Na, K 및 Mn의 oxide form으로 알려져 있다. 황산과 같은 mineral acid에 의해 금속 이온들이 빠져나가면 그 자리에 pore가 생성되어 pore volume과 pore surface area가 증가하여 흡착력이 향상될 것으로 예상된다.

SEM에 의한 RHA500acid의 표면구조를 살펴보면 (Fig. 21) 표면의 굴곡이 증가하고 RHA500에서 보이는 섬유상의 부스러기들이 제거되어 비교적 매끈한 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 황산으로 세척 시 부스러기들이 씻겨져 나간 것으로 생각된다.



(A)

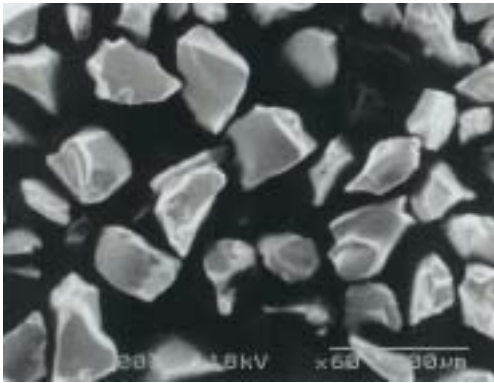
(B)

Fig. 21. SEM micrographs of RHA500acid; magnification (A) $\times 300$, and (B) $\times 1000$.

라. 회화재에서 추출한 실리카겔의 표면특성 및 결정도

회화재 RHA500 및 RHA500을 황산으로 처리한 RHA500acid에 함유된 실리카 성분을 알칼리 용액으로 녹여 추출한 후 산으로 중화시켜 생산한 silica gel과 commercial silica gel의 표면구조는 Fig. 22에 나타나있다. Commercial silica gel은 석영모래를 3000℃ 고온의 회화로에서 알칼리로 녹여내어 생산한 것이다. 60배로 확대한 silica gel은 표면이 매끄럽고 각이 진 조약돌 모양으로 추출 전의 source와 무관하게 거의 같은 표면구조를 보이고 있다 (Fig. 22에는 RHA500만 나타냄). 1000배로 확대한 사진에서는 표면의 굴곡이 심하고 잘게 부서진 조각들이 뭉쳐 있으며 매끈해 보이는 표면에도 1~2 μm 정도의 작은 웅덩이들이 산재해 있는 것을 볼 수 있다. RHA500에서 추출된 실리카겔과 commercial 실리카겔의 표면구조는 거의 같았으나 RHA500acid에서 추출된 실리카겔은 부서진 조각들이 거의 없고 매끈한 표면의 굴곡들만 눈에 띄었다.

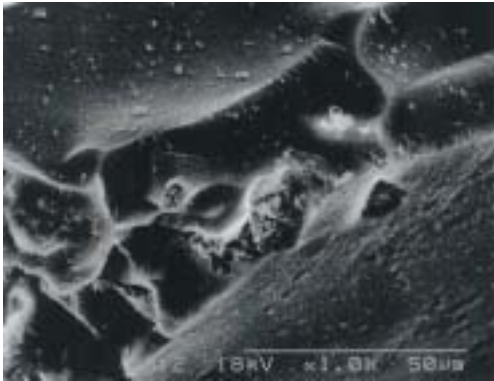
회화재에서 추출한 실리카겔의 X-선 회절도(Fig. 23)는 RHA500의 것과 비슷하게 22° 2θ에서 넓은 peak를 보여 비결정형의 구조를 가짐을 알 수 있었다. 실리카겔을 추출하는데 사용된 알칼리용액의 종류나 추출 전 ash를 산처리 하는 등의 처리과정도 추출된 실리카겔의 결정도에는 전혀 영향을 주지 않은 것으로 나타났다.



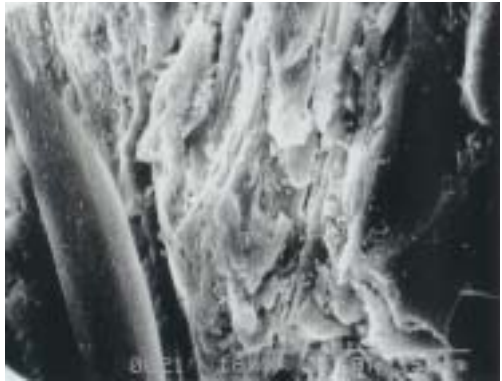
A(a)



A(b)



B(b)



C(b)

Fig. 22. SEM micrographs of silica gel extracted from RHA500 (A), RHA500acid (B) and commercial silica gel (C); magnification (a) $\times 60$, and (b) $\times 1000$.

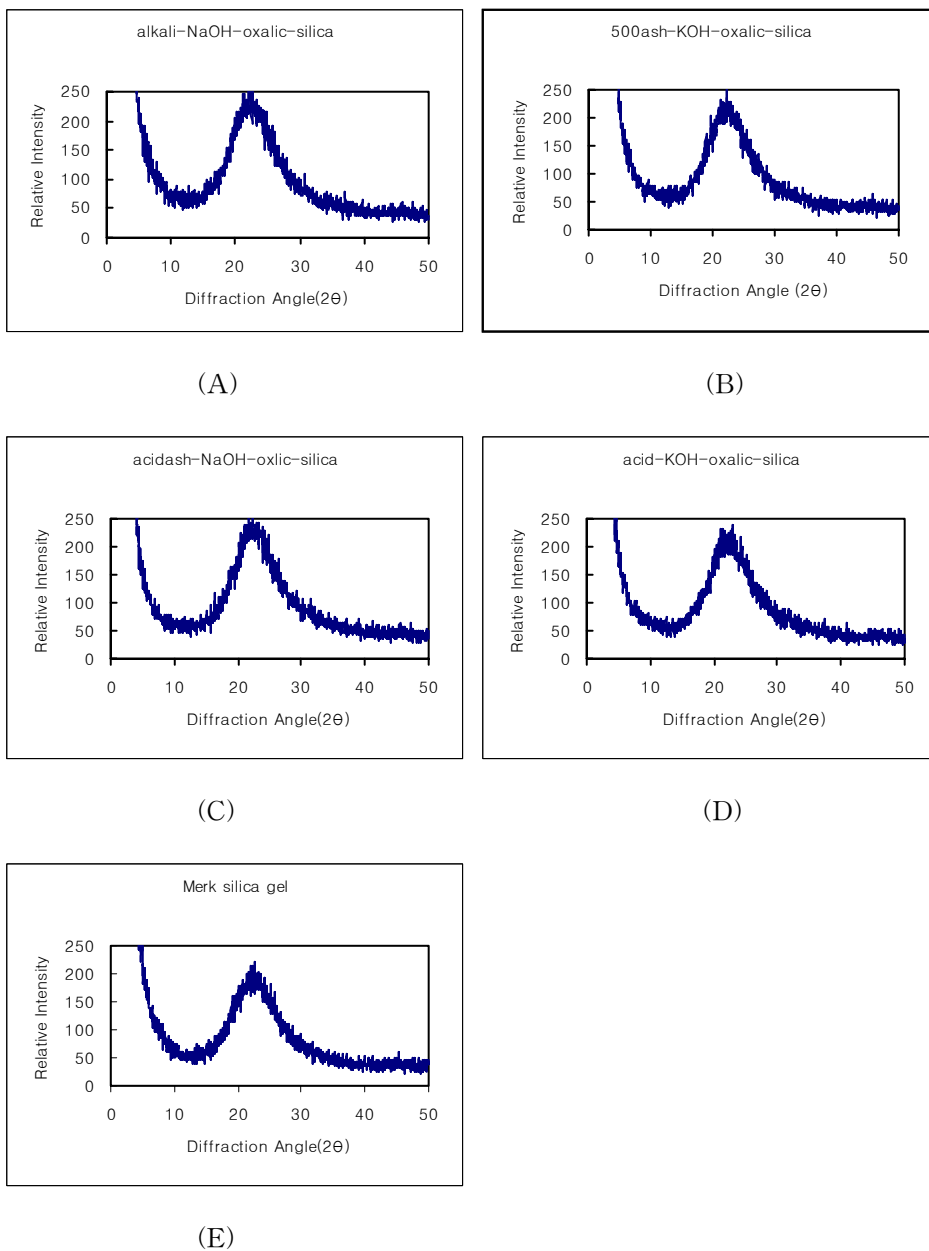


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of silica gels (RHSs); (A) extracted from RHA500 with NaOH, (B) extracted from RHA500 with KOH, (C) extracted from RHA500acid with NaOH, (D) extracted from RHA500acid with KOH, and (E) commercial.

마. 실리카겔의 미량원소 조성

왕겨 회화재로부터 추출한 silica gel과 commercial silica gel의 mineral 함량은 다음 Table 4와 같다. 알칼리 추출에 의해 생산된 실리카겔은 commercial silica gel에 비해 Mg, Ca 등의 +2가 이온의 함량은 약간 낮았지만 Na, K 함량은 매우 높았다. 추출에 사용된 알칼리 용액이 NaOH인 경우 생산된 실리카겔의 Na 함량이 약 8000 ppm 정도였고, KOH인 경우 K 함량이 12000~17000 ppm으로 commercial silica gel의 Na (300 ppm) 및 K (26 ppm)와 비교할 때 매우 많은 함량의 Na, K이 검출되었다. 이는 알칼리 용액에 silicate 상태로 녹아있던 실리카를 산으로 중화하여 silica gel로 석출할 때 Na와 K이 silica gel 표면에 흡착되거나 내부에 포집되어 잔존함을 알 수 있다. 실리카겔 추출 전에 RHA500을 황산으로 처리한 RHA500acid로부터 추출된 silica gel의 mineral 함량이 산처리하지 않은 것과 비교하여 비슷하거나 오히려 약간 높게 나온 것으로 미루어 ash의 minerals 함량이 산처리에 의해 큰 영향을 받지 않았다고 생각된다.

Table 4. Mineral content of rice hull silica gels and commercial silica gel

Element	Silica gel				Commercial
	Extracted by NaOH from RHA500	Extracted by KOH from RHA500	Extracted by NaOH from RHA500acid	Extracted by KOH from RHA500acid	
Na	7893.045±0.159	249.520±0.093	8583.130±0.247	70.973±0.02	383.216±0.006
Fe	20.687±0.001	4.849±0.001	29.187±0.002	11.227±0.001	11.997±0.001
Mn	<5	<5	27.228±0.001	24.103±0.002	<5
Mg	<5	<5	25.262±0.001	16.099±0.001	135.863±0.003
Ca	89.187±0.005	254.626±0.004	243.497±0.004	184.407±0.008	915.948±0.019
K	382.943±0.017	11752.882±0.152	463.102±0.033	16942.015±0.52	26.462±0.005

* Values are means±standard deviations of triplicate analyses.

바. 흡착제의 세공분포

왕겨 회화재(RHA300, RHA500, RHA700 및 RHA900)와 RHA500에서 분리한 silica gel(RHS500)의 세공을 분석하여 비표면적과 micropore volume 및 total pore volume 그리고 pore size 등을 Table 5에 제시하였다. 왕겨 회화재의 경우 회화온도가 증가할수록 BET 방법과 Langmuir 방법에서 비표면적이 급격히 감소하였고 이에 따라 mesopore의 비표면적(S_{me})과 micropore volume(V_{mi}) 및 total pore volume(V_{tot})도 함께 감소하였다. 그러나 pore size는 회화온도에 따른 특정한 경향을 보이지 않았다. RHS500은 RHA300 보다도 4배나 큰 비표면적을 보였으며 mesopore의 비표면적(S_{me})과 micropore volume(V_{mi}) 및 total pore volume(V_{tot})도 결과적으로 월등히 컸다. Table 5에서 한 가지 특이한 것은 total pore volume에 대한 micropore volume의 비(V_{mi}/V_{tot})가 RHA500에서 가장 작았는데 이는 세공이 큰 mesopore나 macropore의 비율이 높음을 의미한다. 따라서 RHS500과 비교하여 RHA500의 비표면적이 훨씬 작은데도 불구하고 유리지방산 흡착능력이 거의 유사한 이유가 mesopore나 macropore의 발달과 연관성이 있지 않을까 생각한다.

Table 5. Surface area and pore volumes calculated by the BET equation and the t-plot

Sample	Specific surface area		t-plot		V_{tot} (cm^3/g)	V_{mi}/V_{tot} (%)
	BET (m^2/g)	Langmuir (m^2/g)	S_{me} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)		
RHA300	88.2	122.9	106.6	0.04	0.14	28.6
RHA500	15.7	21.9	16.3	0.008	0.07	11.4
RHA700	2.4	3.5	1.3	0.001	0.003	33.3
RHA900	1.1	1.6	0.1	0.0005	0.002	25.0
RHS500	344.8	448.1	482.2	0.17	0.87	19.5

Table 5. (continued)

Sample	Pore size (Å)		
	Average	Mesopore	Micropore
RHA300	63.7	62.5	11.2
RHA500	188.8	377.5	9.6
RHA700	42.7	286.1	12.4
RHA900	36.1	66.2	13.0
RHS500	101.4	73.7	10.6

위의 Table 5는 micropore (<20Å) 및 mesopore (20~500Å) 영역에서의 세공분포를 분석한 것이고 이를 macropore (>500Å)영역까지 확장하여 분석한 결과는 Fig. 24 및 Table 6과 같다. 단 Fig. 24에서 RHS500(Fig (E))은 다른 흡착제보다 1/20로 scale을 줄여 표시하였다. Macropore 영역의 분석에서는 micropore 및 mesopore 영역의 분석과 달리 RHA500의 total pore volume이 RHA300 보다 큰 것으로 나타났다. 또한 RHA300이나 RHS500은 주로 mesopore로 이루어져 있는데 비해 RHA500은 total pore volume의 78% 정도가 macropore로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 RHA500의 pore size가 RHS500이나 RHA300보다 크다는 Table 5의 결과와도 일치한다. 반면에 RHA700과 RHA900은 total pore volume이 매우 작기 때문에 고려하지 않았다.

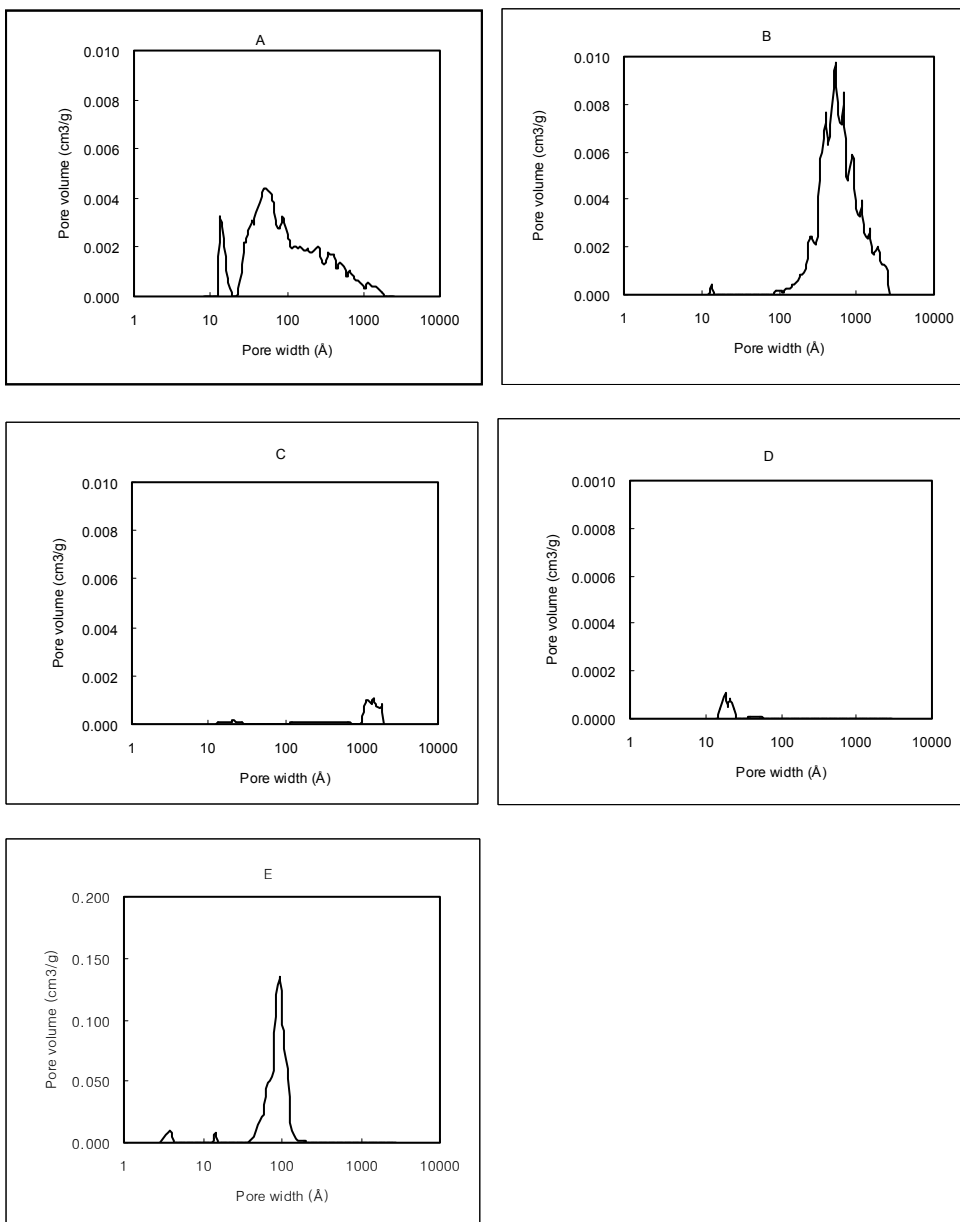


Fig. 24. Pore size distribution of rice hull based adsorbents; RHA300 (A), RHA500 (B), RHA700 (C), RHA900 (D) and RHS500 (E).

Table 6. Total pore volume, micropore volume, mesopore volume and macropore volume of rice hull based adsorbents calculated by the BET equation and t-plot

Sample	Total pore volume (cm ³ /g)	Pores by size distribution (cm ³ /g)		
		Micropore (% of total)	Mesopore (% of total)	Macropore (% of total)
RHA300	0.11475	0.00726 (6.3)	0.09804 (85.5)	0.00945 (8.2)
RHA500	0.14212	0.00055 (0.4)	0.05924 (41.5)	0.08288 (58.1)
RHA700	0.00924	0.00045 (4.9)	0.00161 (17.4)	0.00718 (77.7)
RHA900	0.00049	0.00029 (59.2)	0.00020 (40.8)	0 (0)
RHS500	0.85200	0.02049 (2.4)	0.82332 (96.6)	0.00819 (1.0)

사. 흡착제의 흡착능

1) 유기용매에 녹인 지방산에 대한 흡착능

유기용매인 isooctane에 녹인 개별 지방산에 대한 RHA500, RHS500 및 commercial silica gel의 흡착능력을 알아보았다 (Fig. 25). 지방산은 capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid등 여섯 종류를 사용하였다. 흡착제 처리 농도가 증가할수록 산가가 감소하였으며 세 종류의 흡착제 중에서 commercial silica gel의 흡착능이 가장 낮았고 RHS500의 흡착능이 RHA500의 흡착능 보다 큰 것으로 나타났다. 그러나 흡착제들 모두 지방산 종류에 따라서는 별다른 차이를 보이지 않았다 (Fig. 26).

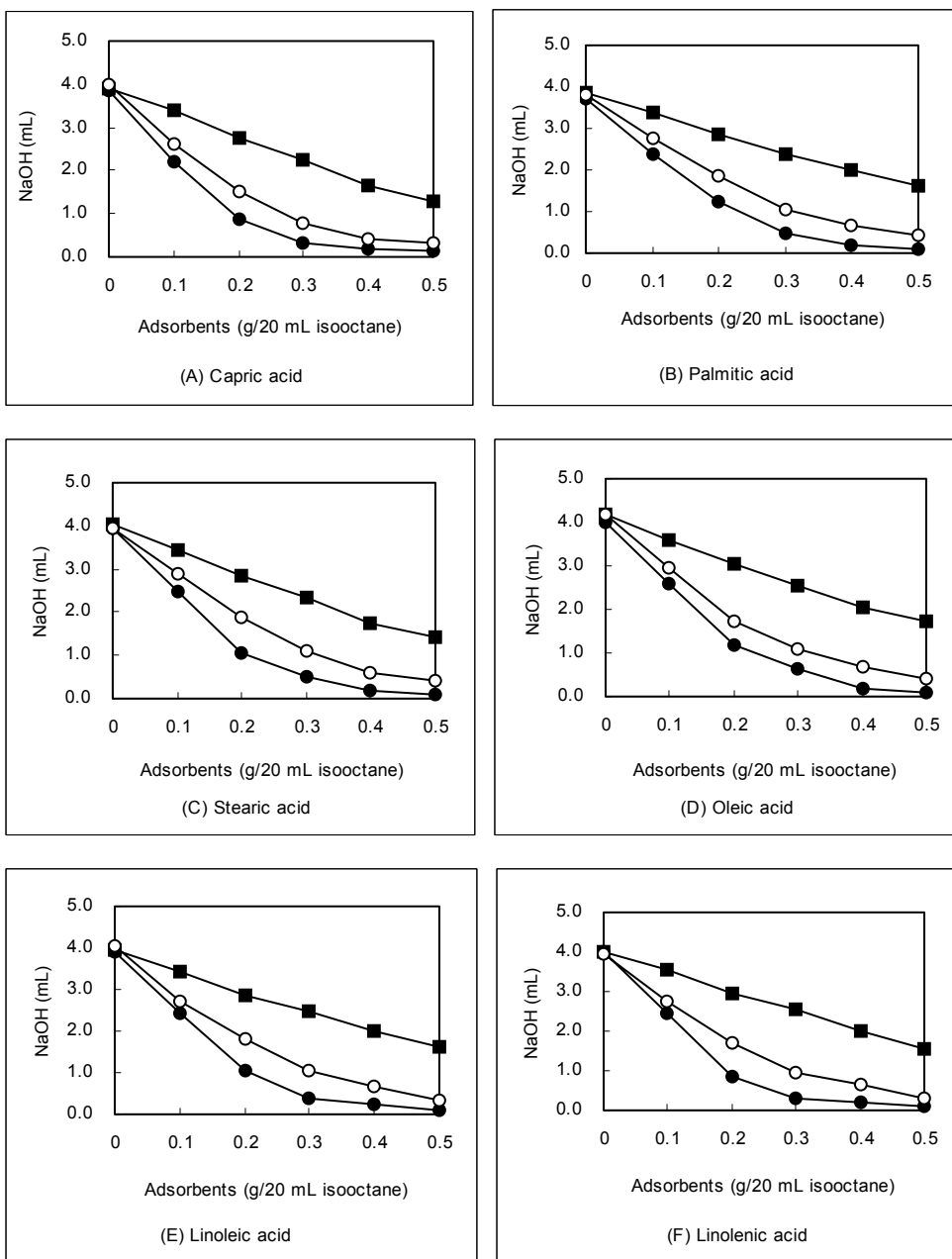
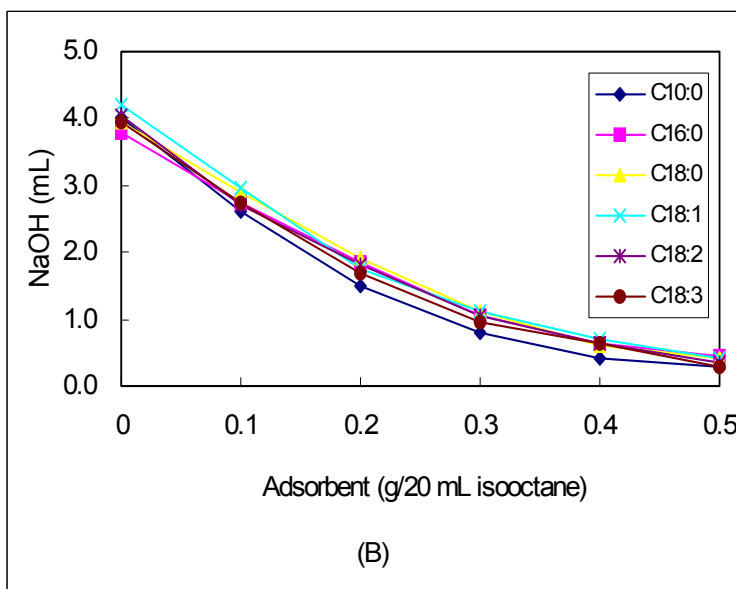
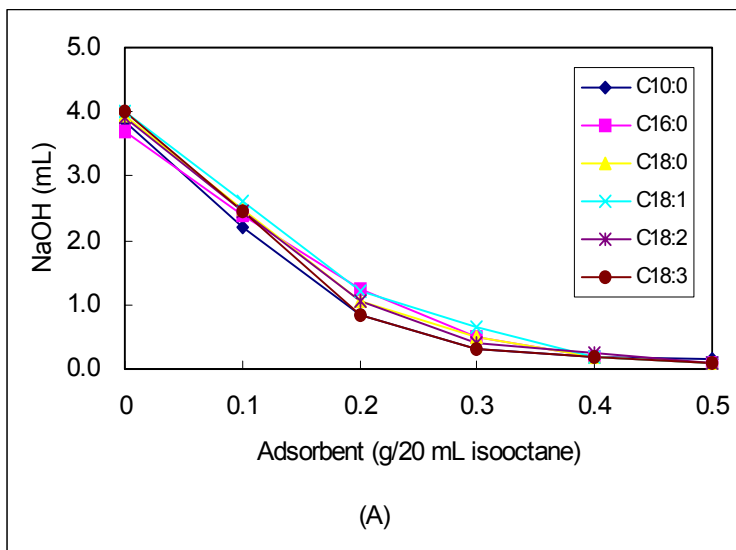


Fig. 25. The effect of adsorbents treatment on the acid value (expressed as ml of NaOH consumed to neutralize fatty acid) of isooctane in which 10 mM fatty acid is dissolved. Adsorbents; RHS500 (—●—), RHA500 (—○—), commercial silica gel(—■—).



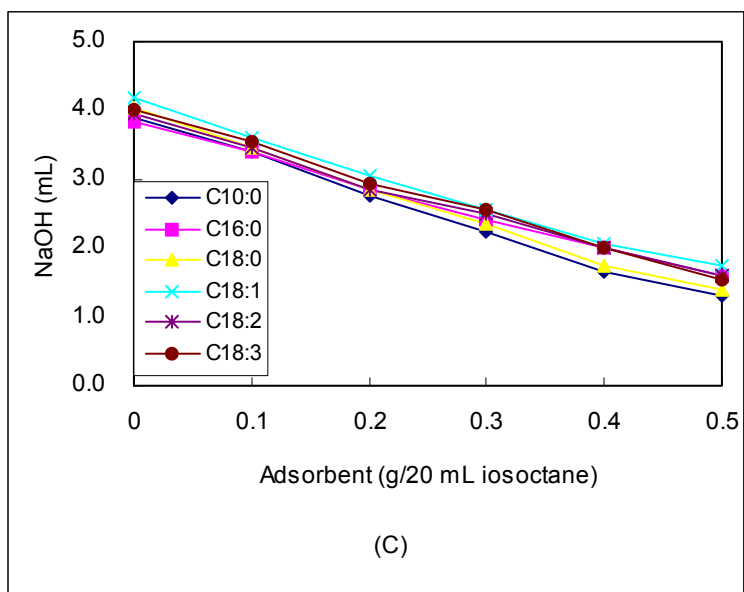


Fig. 26. The effect of adsorbents treatment on the acid value (expressed as ml of NaOH consumed to neutralize fatty acid) of isooctane in which 10 mM fatty acid is dissolved. Adsorbents; RHS500 (A), RHA500 (B), commercial silica gel(C).

2) 탈취유에 녹인 oleic acid에 대한 흡착능

탈취 대두유에 녹인 지방산에 대한 흡착제들의 흡착능을 측정하였다. 흡착제는 RHA500, RHA500에서 NaOH로 추출한 silica gel, RHA500에서 KOH로 추출한 silica gel 및 commercial silica gel 등 네 종류를 사용하였다. 탈취 대두유에 oleic acid만 녹이고 흡착제를 농도별로 처리하면서 산가를 측정한 결과 (Fig. 27) 흡착제 처리 농도가 증가할수록 산가가 감소하는 것으로 나타났다. 유기용매 환경에서와 같이 흡착제 중에서 commercial silica gel의 흡착능이 가장 낮았고 RHA500과 NaOH 및 KOH로 추출한 silica gel은 거의 비슷한 흡착능을 보였다. 특히, KOH로 추출한 silica gel의 경우 5% 처리 농도에서 산가를 47% 감소시키는 효과를 보였다.

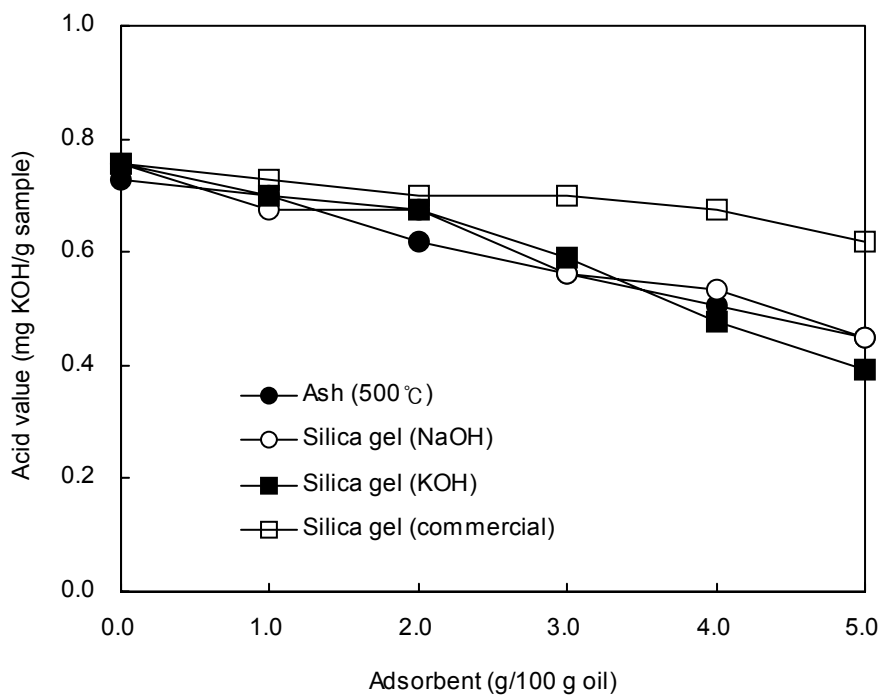


Fig. 27. The effect of adsorbents treatment on the acid value of deodorized soybean oil in which 10 mM oleic acid is dissolved.

3) 탈취유에 녹인 혼합 지방산에 대한 흡착능

탈취 대두유에 녹인 혼합 지방산에 대한 흡착제들의 흡착능을 측정하였다. 흡착제는 RHA500, RHA500에서 NaOH로 추출한 silica gel, RHA500에서 KOH로 추출한 silica gel, acid ash에서 NaOH로 추출한 silica gel, acid ash에서 KOH로 추출한 silica gel 및 commercial silica gel 등 여섯 종류를 사용하였다. 흡착제 처리 농도가 증가할수록 산가가 감소하는 것으로 나타났으며 (Fig. 28) 흡착제 중에서 commercial silica gel의 흡착능이 가장 낮았다. Ash에서 추출한 silica gel 들은 거의 비슷한 흡착능을 보였는데 그 중에서도 RHA500 및 acid ash로부터 KOH로 추출한 silica gel들의 흡착능이 뛰어나 흡착제 5% 처리 농도에서 산가를 38%와 42%씩 각각 감소시키는 효과를 보였다.

왕겨 회화재인 RHA500과 실리카 성분만 추출하여 제조한 RHS500 및 산처리한 RHA500acid 등 세 종류의 흡착제를 처리하여 탈취 대두유에 녹인 혼합 지방산에 대한 흡착능을 측정하였다 (Fig. 29). RHA500과 RHA500acid는 거의 같은 흡착능을 나타냈지만 RHS는 이보다 약간 낮은 흡착능을 보였다.

이상의 결과를 요약하면, 회화재와 산처리재 및 회화재에서 추출한 silica gel이 유리지방산에 대해 서로 비슷한 흡착능을 보이지만 유기용매 환경에서는 silica gel의 지방산에 대한 흡착능이 더 뛰어났고 식용유지 환경에서는 회화재의 흡착능이 약간 더 우수한 것으로 나타났다. 그러나, 수정모래와 알카리를 고온의 회화로에서 용해시켜 생산한 commercail silica gel의 흡착능은 유기용매와 식용유지 환경에서 모두 가장 낮았다. 또한 흡착제의 흡착능은 지방산의 종류에는 영향을 받지 않았다.

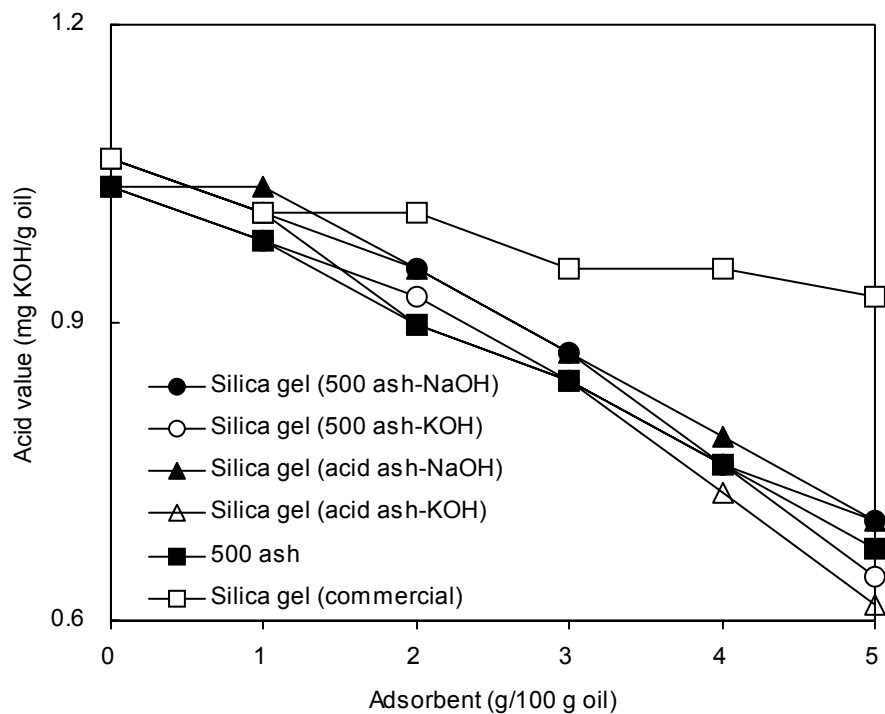


Fig. 28. The effect of adsorbents treatment on acid value of deodorized soybean oil in which 15 mM mixed fatty acids are dissolved.

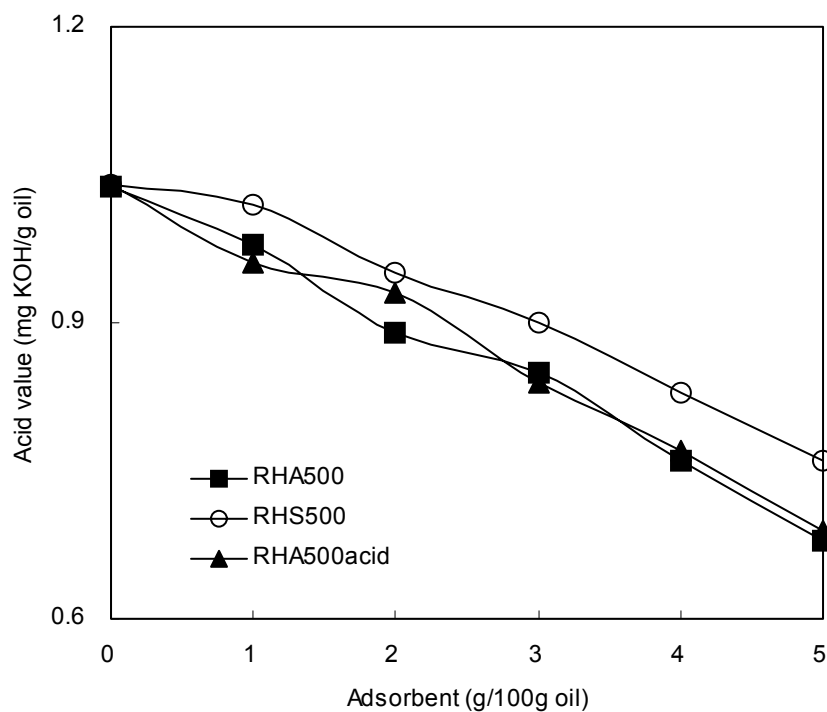


Fig. 29. The effect of adsorbents treatment on acid value of deodorized soybean oil in which 15 mM mixed fatty acids are dissolved.

아. 기존 흡착제와 흡착능 비교 실험

1) 유리 지방산 흡착능

본 연구에서 개발한 흡착제 세 종류(RHA300, RHA500, RHS500)와 기존에 여러 용도의 흡착제로 사용되던 commercial 흡착제들의 탈검유에 대한 유리지방산 흡착효과를 살펴보았다 (Fig. 30, 31). 여러 종류의 commercial 흡착제 중 aluminum oxide는 RHA500이나 RHS500과 거의 유사한 흡착능을 보였으나, 식용유지의 탈색공정에서 색소 제거용 흡착제로 주로 사용되던 acid clay와 activated carbon은 유리지방산에 대한 흡착효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 그 밖에 aluminum silicate, zeolite도 유리지방산 흡착효과가 거의 없었고 commercial silica gel만 약간의 흡착능을 보였다. 따라서 본 연구에서 개발한 RHA500과 RHS500은 기존의 commercial 흡착제에 비해 유리지방산 흡착효과가 월등히 뛰어난을 알 수 있었다.

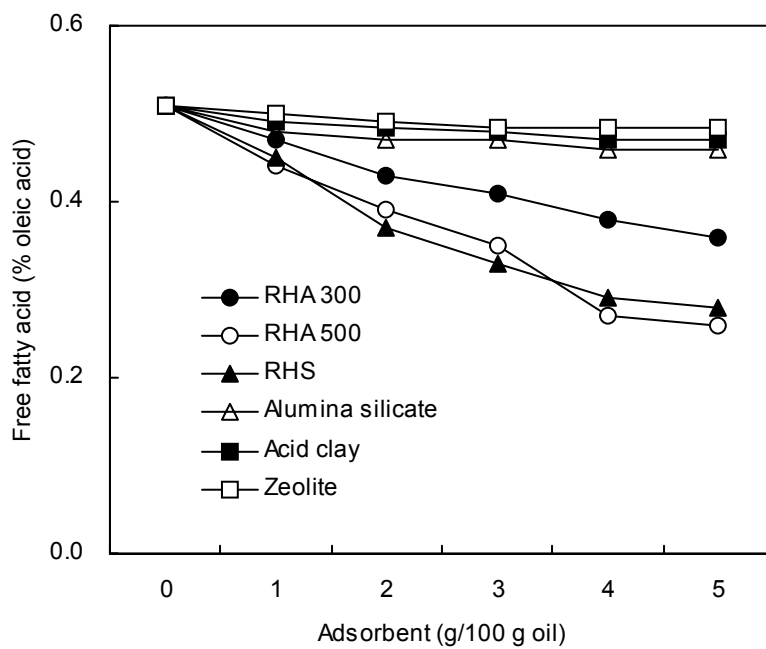


Fig. 30. Free fatty acid of refined oil by treating various adsorbents against commercially degummed soybean oil.

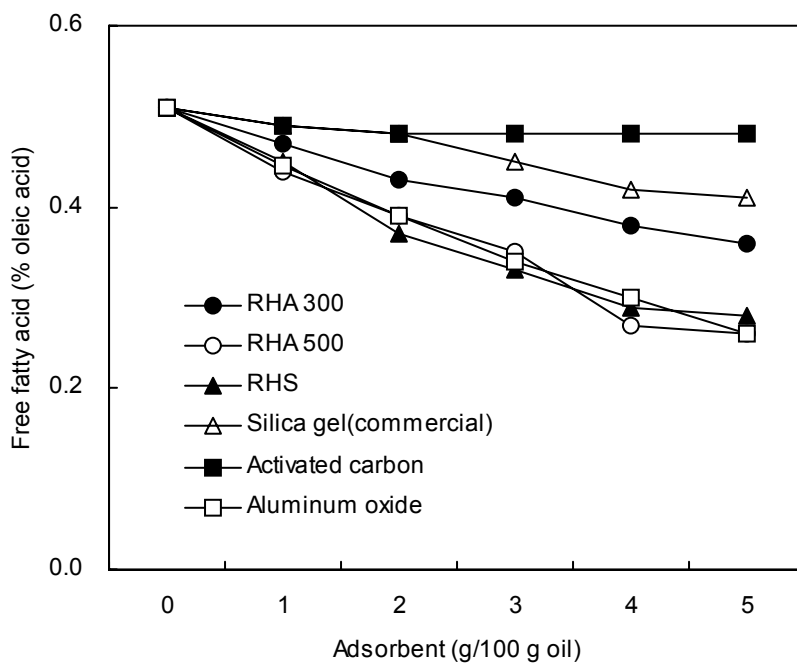


Fig. 31. Free fatty acid of refined oil by treating various adsorbents against commercially degummed soybean oil.

2) Lutein 흡착능

본 연구에서 개발한 흡착제(RHA300, RHA500, RHS500)와 기존에 사용되던 commercial 흡착제들의 탈검유에 대한 lutein 흡착효과는 Fig. 32, 33과 같다.

Lutein에 대한 흡착효과는 commercial silica gel이 가장 높았고 그 다음이 acid clay와 RHS500 순으로 높았으며, activated carbon과 aluminum oxide는 약간의 흡착효과를 보였다. 그러나 RHA300, RHA500과 zeolite는 lutein에 대한 흡착효과가 거의 없는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 종합해 보면 유리지방산과 lutein은 서로 다른 원리에 의해 흡착제에 흡착되는 것으로 생각할 수 있다.

자. 곡류, 두류 외피 종류별 및 회화 온도별 유리지방산 흡착능

1차년도 연구에서 흡착제 제조용 원료로 생산량이 많고 비교적 값이 싼 왕겨, 보리등겨, 메밀껍질, 대두껍질에 대해 회분함량과 회화조건별 특성을 살펴보았다. 그 중 회분함량이 가장 많은 왕겨를 선택하여 2차년도 흡착효과 실험을 수행하려고 하였으나 연차보고서 심사 결과 나머지 외피에 대해서도 유리지방산에 대한 흡착효과에 대한 보완이 지적되어 본 실험을 수행하게 되었다.

외피 종류별, 회화 온도별로 제조된 외피 회화재에 의한 탈검유의 유리지방산 흡착실험 결과는 다음 Fig. 34~37과 같다. 왕겨 회화재는 500℃에서 회화한 것(RHA500)의 유리지방산 흡착능이 가장 뛰어나고 그 다음이 300℃(RHA300), 700℃(RHA700) 순이었으며, 900℃에서 회화된 것(RHA900)은 거의 흡착능을 보이지 않았다. 보리등겨와 메밀껍질도 왕겨와 비슷한데 보리등겨의 경우 BHA500, BHA700, BHA300 순으로 흡착능이 높았고 BHA900은 흡착능이 낮았으며, 메밀껍질은 BHwA500의 흡착능이 가장 좋았고 BHwA300, BHwA700, BHwA900 순으로 감소했다. 반면에 대두껍질 회화재의 경우 SHA700, SHA900 및 SHA300의 흡착능이 서로 유사하게 뛰어났으며 SHA500의 흡착능은 오히려 낮았다. 이는 곡류외피 종류에 따라 회화온도에 다르게 반응함을 알 수 있었다. 그러나 1차년도 연구의 XRD와 SEM에 의한 분석에서 알 수 있듯이 회화온도가 증가할수록 결정성이 증가하고 세공을 형성하는 표피세포 주변이 녹아 유리질을 띄며 공극

이 많이 막혀 다공성이 일부 소실되어 유리지방산에 대한 흡착능이 감소하는 것으로 여겨진다.

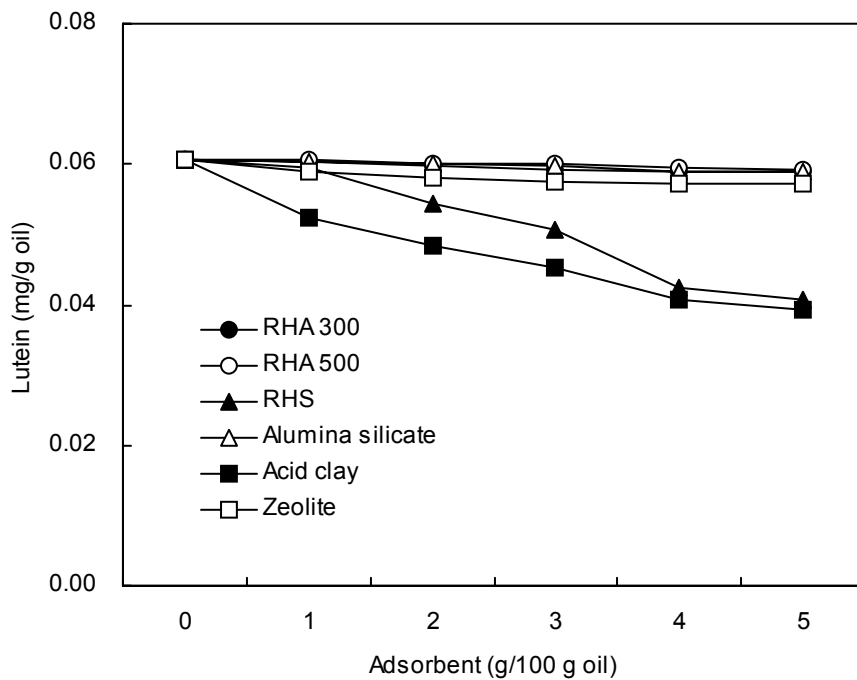


Fig. 32. Lutein content of refined oil by treating various adsorbents against commercially degummed soybean oil.

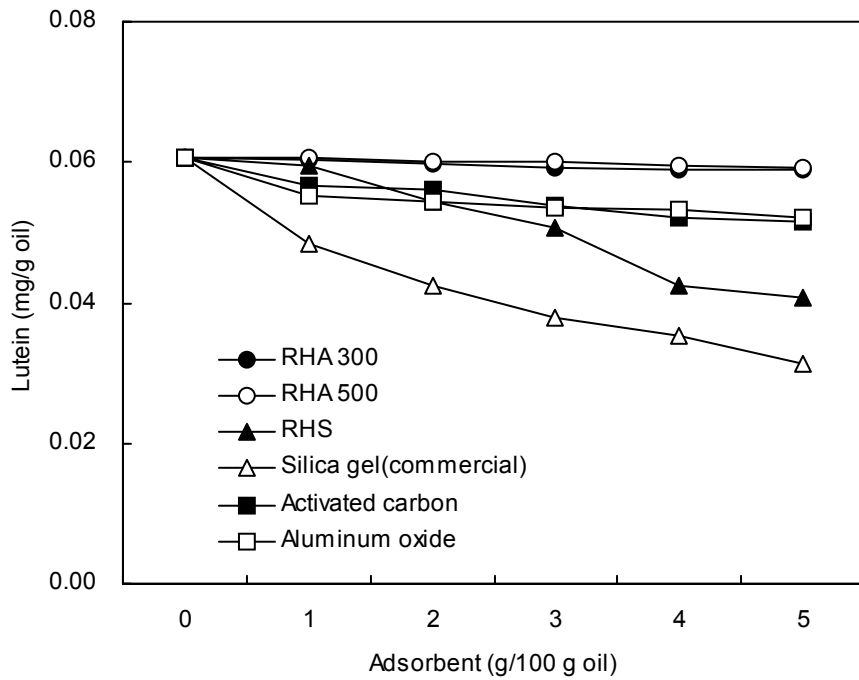


Fig. 33. Lutein content of refined oil by treating various adsorbents against commercially degummed soybean oil.

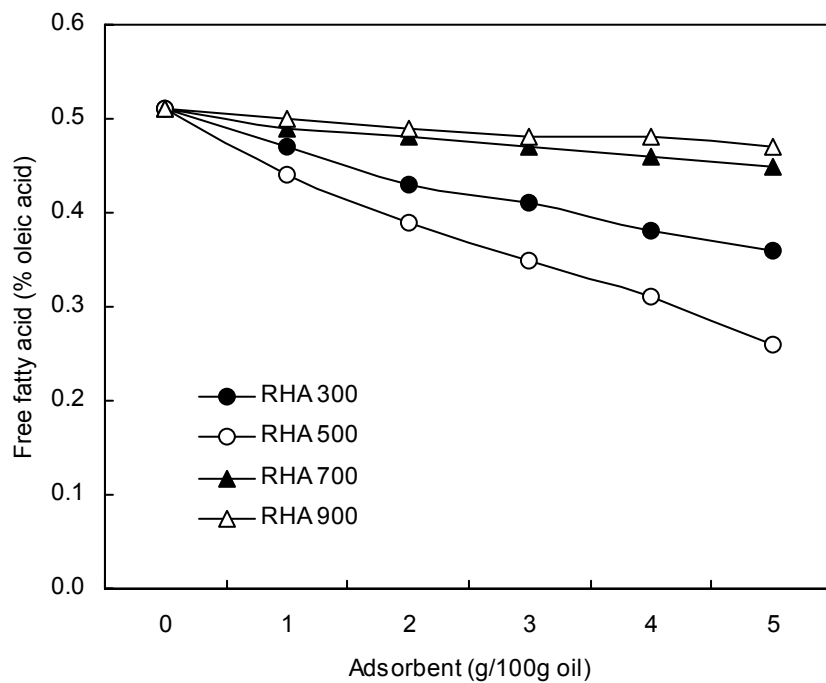


Fig. 34. Free fatty acid of refined oil by treating powdered rice hull ash (RHA) against commercially degummed soybean oil.

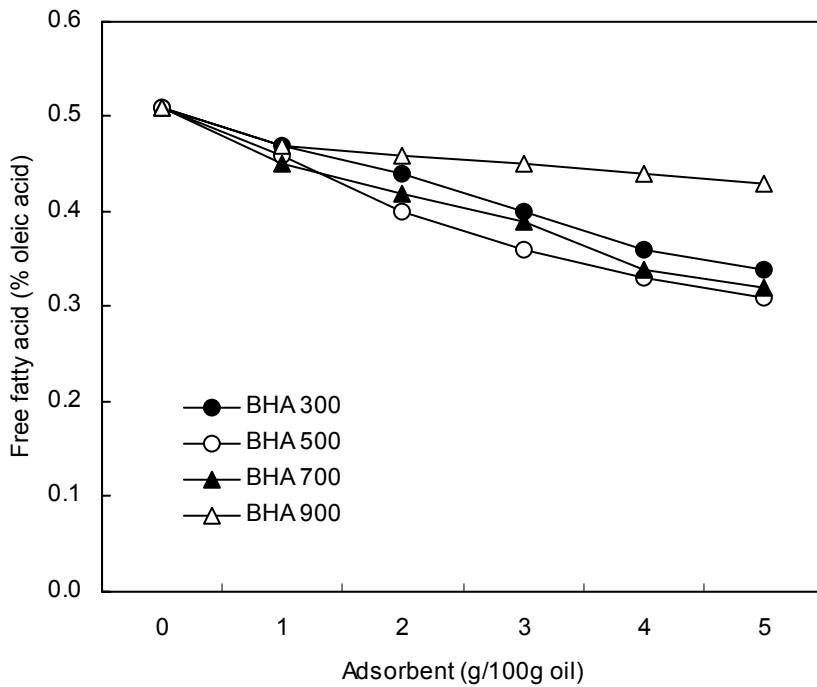


Fig. 35. Free fatty acid of refined oil by treating powdered barley hull ash (BHA) against commercially degummed soybean oil.

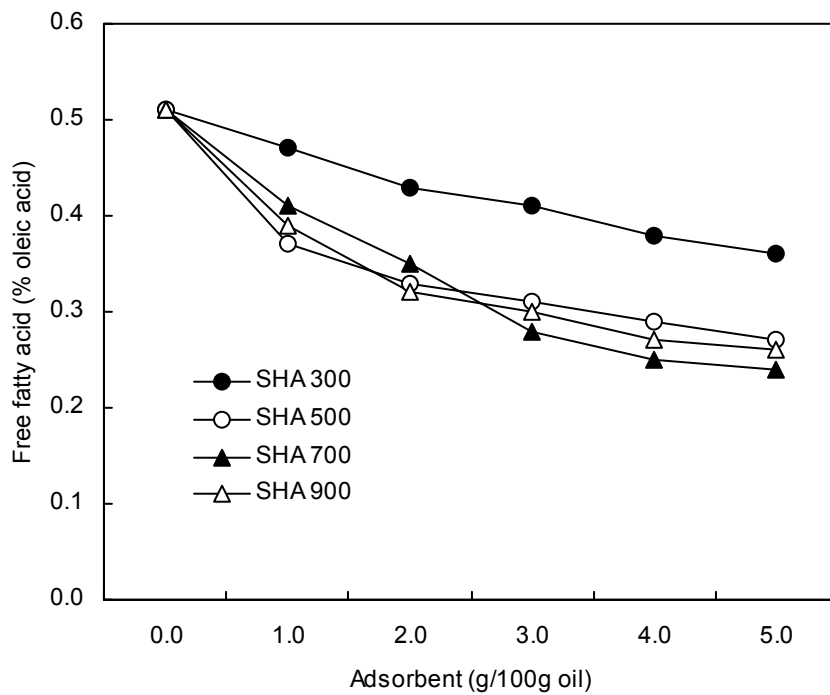


Fig. 36. Free fatty acid of refined oil by treating powdered soy hull ash (SHA) against commercially degummed soybean oil.

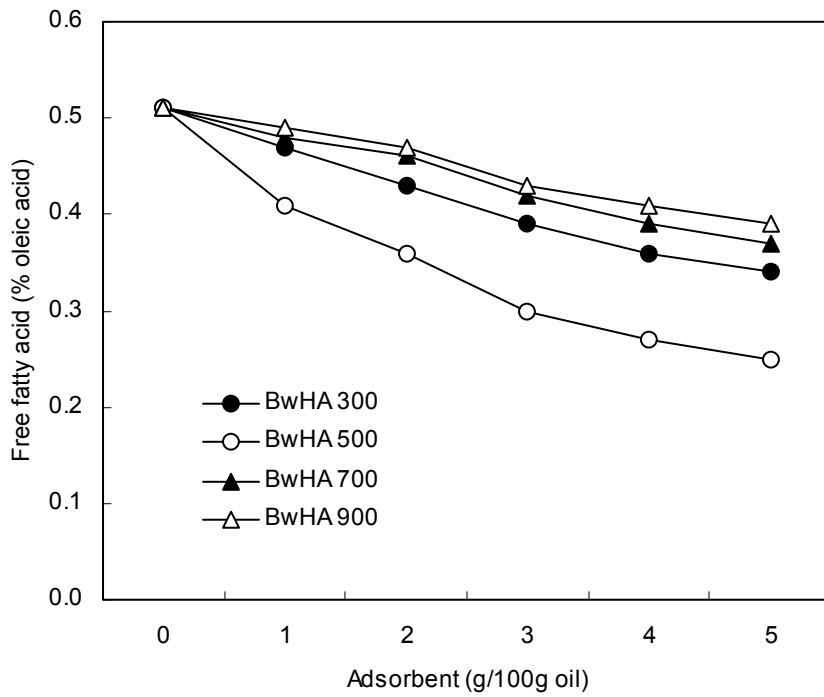


Fig. 37. Free fatty acid of refined oil by treating powdered Buckwheat hull ash (BwHA) against commercially degummed soybean oil.

3. 시제품 제작

가. Pallet 형태

유리지방산과 lutein 색소에 대해 흡착능력이 뛰어난 왕겨 회화재인 RHA300 및 RHA500 분말에 수용성 고분자 화합물을 섞어 제조한 성형체는 Fig. 38과 같다. 왕겨 회화재에서 추출한 silica gel인 RHS500은 성형이 되지 않아 본 실험에서 제외하였다. 분말 형태의 흡착제를 이용하여 식용유지를 정제하면 흡착제를 제거하기 위해 여과 공정이 필수적이고 이 때 상당량의 oil이 흡착제에 부착되어 함께 제거되므로 유지 손실이 많게 된다. 따라서 성형체로 제조되면 여과를 단순화 시킬 수 있고 분말이 공기 중에 날리는 불편함을 줄일 수 있을 것이다. 본 연구에서는 일반적인 공업용 바인더인 PVP, PVA, PVDF 이외에 정제 대상 물질이 사람이 먹는 식품임을 감안하여 CMC나 녹말 같은 고분자 소재를 바인더로 사용하였다. RHA300을 이용하여 제조한 원반형의 성형체는 강도가 약해 부스러지는 단점을 보였는데 RHA500을 작은 원기둥 모양으로 성형했을 때는 부스러짐을 보이지 않았다. 성형체의 흡착효과는 다음 탈산공정에 기술하였다.

나. Column 형태

흡착제가 충전된 칼럼은 아래 사진과 같다. 탈검유를 1차 처리했을 때 칼럼 속 흡착제에 색소 등 불순물이 많이 흡착된 것을 볼 수 있었으나 2차, 3차 처리 후엔 육안으로 변화를 관찰하기 어려웠다. 본 실험에서는 20 g 정도의 소량의 유지를 정제하기 위해 흡착제 10 g을 충전한 내경 30 mm의 작은 칼럼을 만들었지만 칼럼의 크기를 증가시키면 더 많은 양의 유지도 정제할 수 있을 것이다.



[A] RHA 300



[B] RHA 300-PVP 20%



[C] RHA 300-CMC 20%



[D] RHA 300-starch 20%



[E] RHA 500-20% PVDF



[F] RHA 500-20% PVDF
(300°C heating)



Fig. 38. Monolithic forms of adsorbents binding with water-soluble high molecular materials.

다. 실리케이트 필름 제조

500℃에서 회화시킨 RHA500에 NaOH나 KOH를 처리하여 sodium silicate 또는 potassium silicate 상태로 실리카 성분을 녹여낸 후 농축하여 0.2~0.5 mm 정도의 얇은 필름 상태의 실리케이트 필름을 제조한 사진은 다음 Fig. 39와 같다. Potassium silicate film은 백색을 띄었으나 sodium silicate film은 옅은 황색을 띄었다. 원료 RHA500에 대해 얻은 실리케이트 수득률을 처리한 알카리 종류에 따라 비교해 보면 potassium silicate film은 60%, sodium silicate film은 94% 수득률을 보였다 (Fig. 40).



Fig. 39. Silicate film extracted by KOH (A) or by NaOH (B) from RHA500.

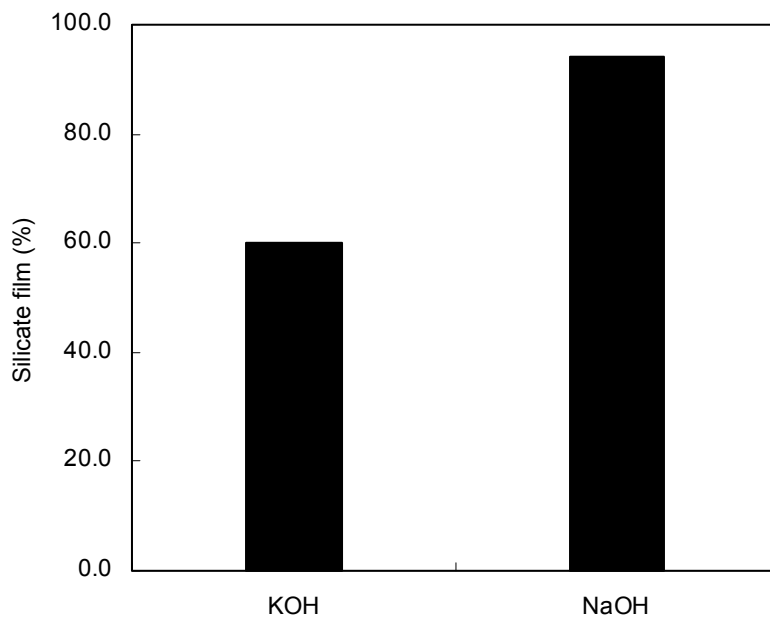


Fig. 40. Yield of silicate film extracted by KOH or by NaOH from RHA500.

4. 식용유지 탈산공정에 적용

흡착제 효능 시험 결과 유리지방산에 대한 흡착능이 가장 뛰어난 왕겨 회화제인 RHA300과 RHA500, 그리고 RHA500에서 추출한 silica gel인 RHS500을 이용하여 탈산공정 시험을 실시하였다. RHS와 성분이 같지만 모래를 3000℃ 이상의 고온에서 강알카리로 처리하여 얻은 commercial silica gel도 흡착능 비교를 위해 시료로 사용하였다.

가. Pallet 형태의 흡착제를 이용한 탈산

탈검유에 pallet 형태의 흡착제를 처리한 oil의 유리지방산가는 다음 Fig. 41과 같다. RHA500에 PVDF를 넣어 성형하여 300℃에서 성형한 pallet을 탈검유에 1차, 2차, 3차 처리했을 때 유리지방산가가 0.51%에서 0.42, 0.37, 0.32%로 낮아졌다. 그러나 나머지 pallet은 유리지방산에 대한 흡착효과를 거의 보이지 않았다. 이는 흡착제의 비표면적 분석(Table 7)에서도 알 수 있듯이 RHA300과 RHA500의 비표면적은 각각 88.2 m²/g과 15.7 m²/g 이었는데 바인더로 성형시킨 결과 비표면적이 30~50% 감소되었으나 300℃에서 소성한 pallet은 성형 전에 비해 오히려 1.5배 증가한 것으로 나타났다.

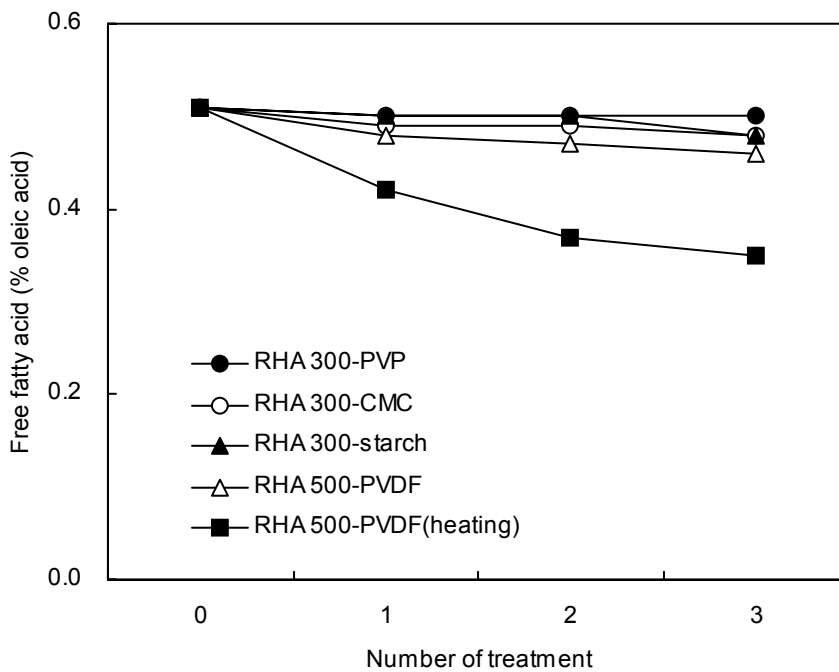


Fig. 41. Free fatty acid of refined oil by treating monolithic forms of rice hull ash adsorbents against commercially degummed soybean oil.

Table 7. Specific surface area of adsorbents by BET method

	Sample	Specific surface area
Powder	RHA 300	88.2
	RHA 500	15.7
Pallet	RHA 300-CMC	42.8
	RHA 500-PVDF	10.4
	RHA 500-PVDF(heating)	22.9

나. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈산

1) 수율

인지질 등 검화물을 제거하기 위한 탈검공정을 마친 탈검유에 대해 흡착제를 이용한 탈산공정을 수행하였다. 네 종류(RHA300, RHA500, RHS500 및 commercial silica gel)의 흡착제를 칼럼에 충전한 후 헥산과 5% micella로 섞인 탈검유를 통과시켜 탈산공정을 거친 탈산유의 수율은 Table 8과 같다. 세 흡착제 모두 처리 횟수가 증가할수록 수율이 낮아졌으나 1차 처리에서 95% 이상의 수율을 보였고 3차 처리에서도 90% 이상의 수율을 보였으며 그 중 RHA500 처리구에서 가장 수율이 높았다.

Table 8. Yield of deacidified soybean oil after treatment of adsorbents in column

Adsorbent	Yield (%)		
	1st treatment	2nd treatment	3rd treatment
RHA300	95.3±1.6	93.1±1.2	91.8±0.9
RHA500	99.7±0.2	98.6±0.8	95.3±1.1
RHS500	97.3±1.9	95.5±1.7	94.6±1.4
Commercial silica gel	98.1±0.7	96.4±1.1	94.9±1.3

2) 유리지방산가

칼럼에 충전된 네 종류(RHA300, RHA500, RHS500 및 commercial silica gel)의 흡착제를 통과한 탈산유의 유리지방산가는 Fig. 42와 같다. 유리지방산가 0.51%인 탈검유를 흡착제에 1회 통과시킴으로써 RHA300에서는 0.07%, RHA500에서는 0.06%, RHS500에서는 0.03%, commercial silica gel에서는 0.09%로 유리지방산가가 낮아졌으며, 2회 3회로 처리 횟수가 더 증가해도 유의적인 변화가 없었다. 흡착제 중에서 RHS500의 탈산효과가 가장 좋았는데 1회 처리로 유리지방산가가 0.03%로 낮아져 약 94%의 유리지방산 감소 효과를 보였다. 실제 공장에서 알칼리를 이용하여 정제한 탈산유의 유리지방산가 0.06%와 비교하면 본 연구에서 제조한 흡착제를 실제 탈산공정에 적용 가능성을 알 수 있었다.

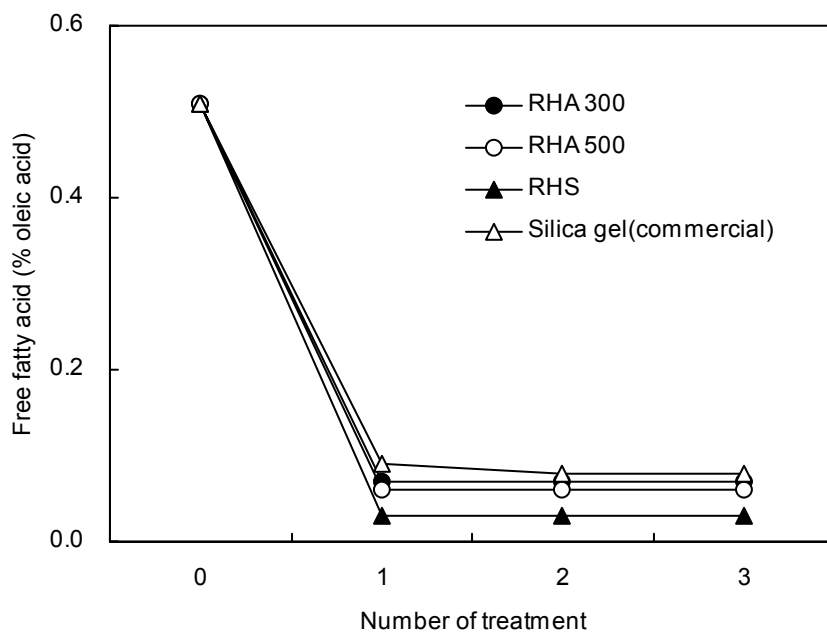


Fig. 42. Free fatty acid of refined oil by treating adsorbents in column against commercially degummed soybean oil.

다. 유지에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈산

1) 수율

분말 형태의 흡착제를 탈검유에 직접 분산시킨 후 여과지로 여과하는 방법으로 탈산했을 경우의 수율은 네 종류의 흡착제에서 82.5~87.5%였으며 칼럼 충전 흡착제로 탈산처리 했을 때보다 수율이 낮았다. 칼럼 충전 흡착제 처리에서는 hexane으로 elution 시키는 과정에서 흡착제에 부착된 oil이 탈착되어 대부분 회수되었으나 분말 흡착제 분산 후 여과공정만을 거치는 경우 흡착제 분말에 부착된 oil이 여과지 상에 그대로 남아 있게 되어 수율이 저하된 것으로 보인다.

2) 탈검유에 대한 흡착제의 탈산 효과

실온 대기압 조건에서 탈검유에 흡착제를 분산한 후 여과한 대두유의 유리지방산가는 Fig. 43과 같다. 모든 흡착제에서 흡착제 농도가 증가할수록 유리지방산가는 감소하는 것으로 나타났는데 RHS500의 유리지방산 흡착효과가 가장 컸고 RHA500, RHA300 순으로 흡착효과가 감소하여 commercial silica gel의 흡착효과가 가장 작은 것으로 나타났다. 탈산효과가 가장 뛰어난 RHS500의 경우 5% 처리 농도에서 유리지방산가가 0.24%로 탈검유에 함유된 유리지방산을 53%밖에 제거하지 못했다. 이는 RHS의 칼럼 충전 탈산공정의 94% 탈산효과에 비해 매우 낮은 효율이다. 만일 흡착제의 농도를 5% 이상으로 증가시키면 탈산효과가 향상 되겠지만 흡착제에 oil이 부착됨으로써 탈산효과도 저하되고 급격한 수율 저하가 나타나 오히려 바람직하지 못한 결과를 보였다.

고온 감압 조건에서 탈검유에 흡착제를 분산한 후 여과한 대두유의 유리지방산가는 Fig. 44와 같다. 위의 실온 대기압 조건에서와 같이 흡착제의 농도가 증가할수록 유리지방산가는 감소하였는데 흡착제 종류에 따른 유의적인 차이는 없었다.

3) 알칼리 탈산유에 대한 흡착제의 탈산 효과

산업적으로 알칼리로 탈산한 탈산유에 흡착제를 처리하여 유리지방산가를 더

낮출 수 있는지 실온 대기압 조건과 고온 감압 조건에서 시험한 결과는 각각 Fig. 45, 46과 같다. 알칼리 탈산유의 유리지방산가는 0.06%로 상업적 alkali refining process를 통해서 이 값 이하로 낮추기가 매우 어려운 실정이다. 그러나 본 연구에서 개발한 흡착제를 실온 대기압 조건에서 알칼리 탈산유에 적용한 결과 5% 흡착제 농도에서 유리지방산가가 0.03%로 낮아져 칼럼에 충전한 흡착제를 통과했을 때와 같은 결과를 보였다. 고온 감압 조건에서 알칼리 탈산유에 흡착제를 처리한 결과 RHA300은 지방산 흡착효과를 거의 보이지 않았지만 RHA500과 RHS500은 5% 흡착제 처리 농도에서 유리지방산가를 0.04%로 낮추었다. 따라서 상업적으로 행해지는 알칼리 탈산공정과 흡착제 처리를 병행함으로써 유리지방산 함량을 매우 낮게 유지할 수 있는 가능성이 확인되었다.

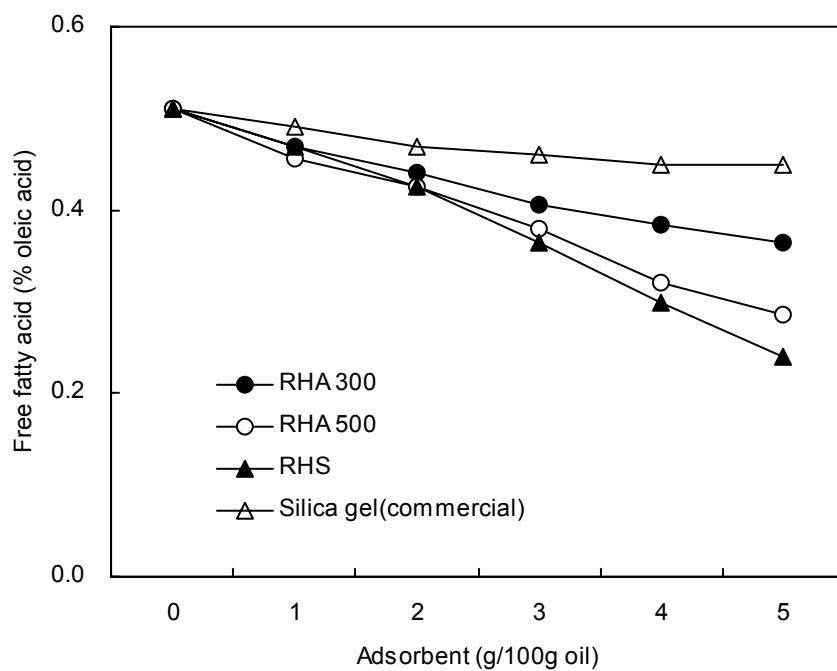


Fig. 43. Free fatty acid of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

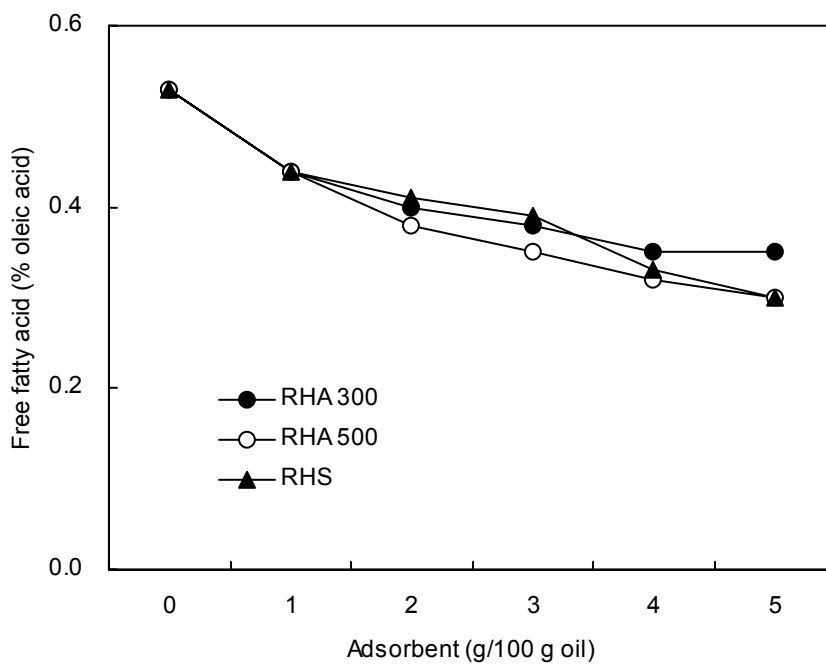


Fig. 44. Free fatty acid of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of high temperature and reduced pressure.

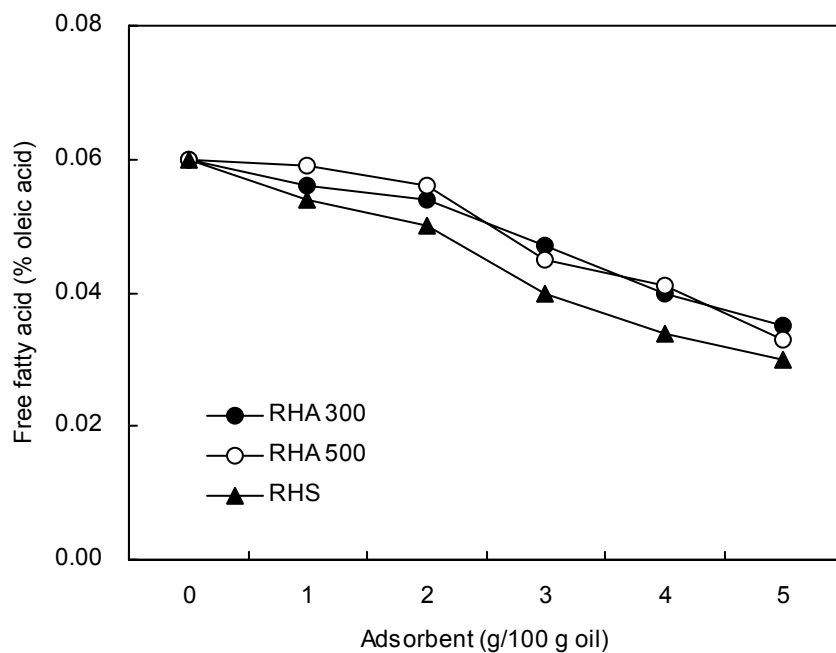


Fig. 45. Free fatty acid of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially deacidified soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

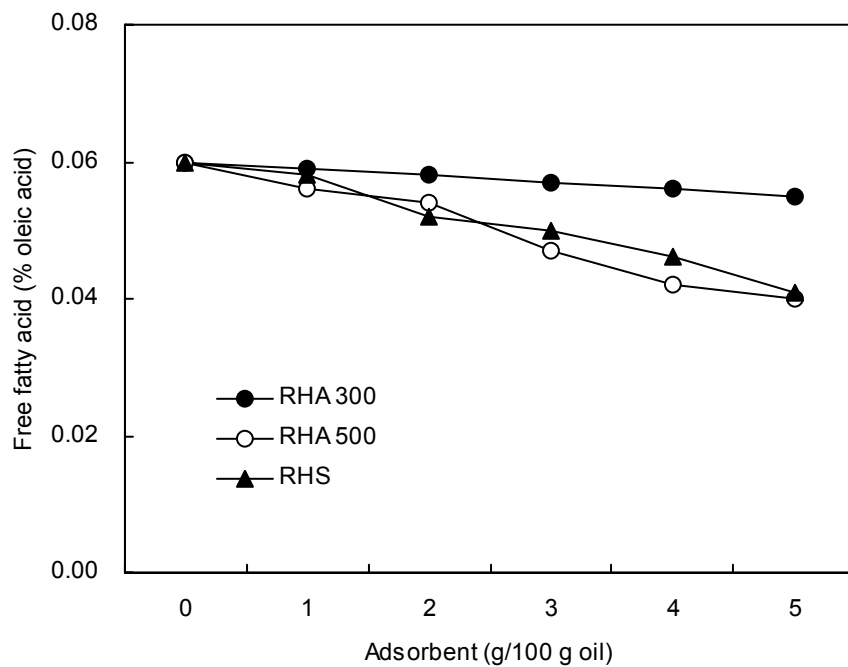


Fig. 46. Free fatty acid of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially deacidified soybean oil at the condition of high temperature and reduced pressure.

라. Oil-hexan-micella에 분말 상태의 흡착제를 처리한 탈산

유지에 흡착제 분산 처리 후 여과를 거친 탈산공정 보다 칼럼충진 흡착제를 이용한 탈산공정의 유리지방산 제거 효과가 훨씬 뛰어났지만 실제 산업체의 정제과정에서는 다량의 유지를 처리해야 하므로 칼럼을 사용하는 것은 한계가 있다. 따라서 헥산을 이용해 대두유를 착유할 때 얻어지는 마이셀 상태에 분말 형태의 흡착제를 처리하고 여과하여 제거하는 방법으로 탈산공정을 시도한 결과를 Fig. 47에 나타내었다. 칼럼 충전 흡착제 처리와 유사하게 RHA300, RHA500 및 RHS500의 경우 1차 처리 후 유리지방산가가 0.06%로 감소하였고 3차 처리 후에는 0.03%로 낮아졌지만 commercial silica gel의 유리지방산 흡착효과는 다소 낮아 3차 처리 후에도 유리지방산가가 0.12% 이었다. 또한 여과공정 후에 여과지 위의 흡착제를 헥산으로 씻어주어 흡착제에 부착되었던 oil을 전량 회수함으로써 거의 100%에 가까운 수득율을 나타냈다.

마. 실리케이트 필름을 이용한 탈산

실은 대기압 조건에서 탈검유에 실리케이트 필름을 넣고 교반한 후 여과한 대두유의 유리지방산가는 Fig. 48과 같다. Potassium silicate film 이나 sodium silicate film 모두 유리지방산 흡착효과가 거의 없었다. 흡착제를 필름 상태로 제조하면 분말에 비해 흡착제 처리 후 여과 공정이 단축되는 장점은 있으나 실리케이트 필름을 제조하는 과정 중에 실리케이트 내의 세공들이 많이 소실되어 흡착력을 상실한 것으로 보인다.

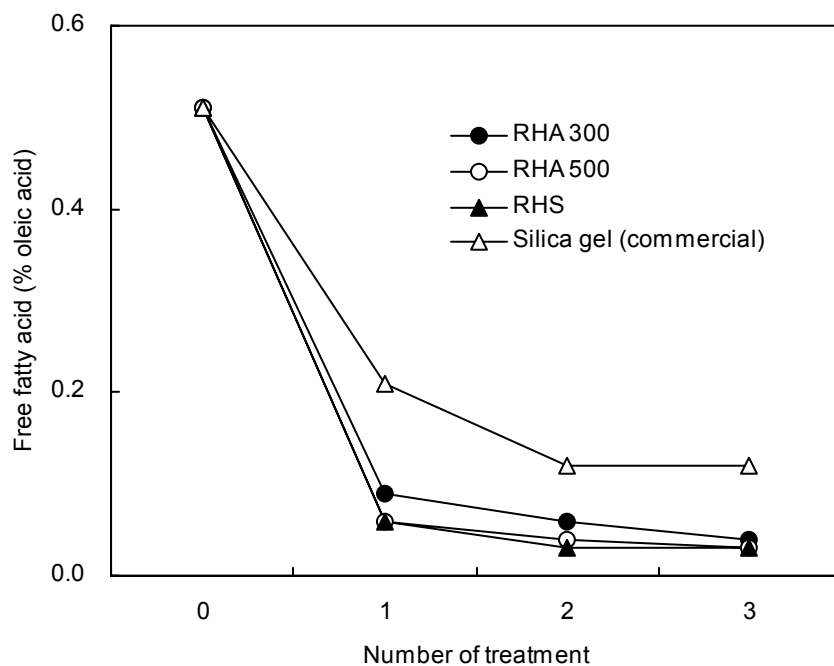


Fig. 47. Free fatty acid of refined oil by treating powdered adsorbents against 20% degummed soybean oil-hexane micella at the condition of room temperature and normal pressure.

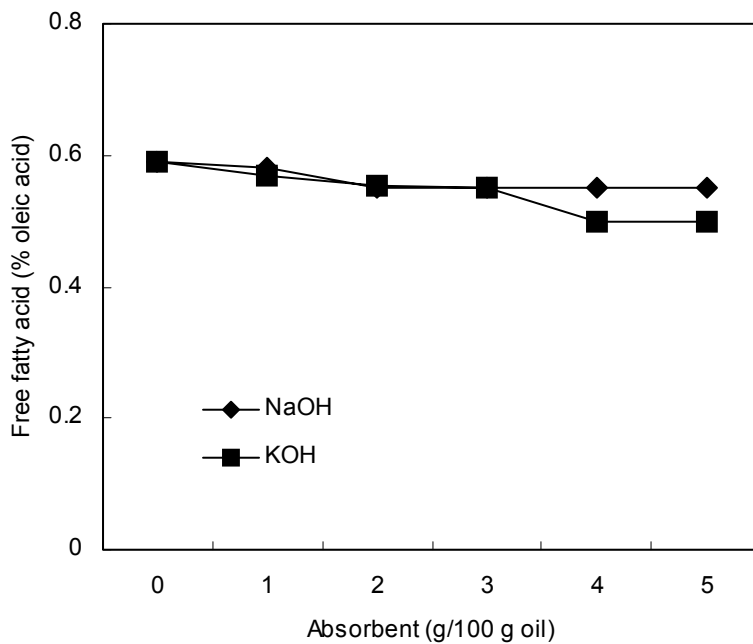


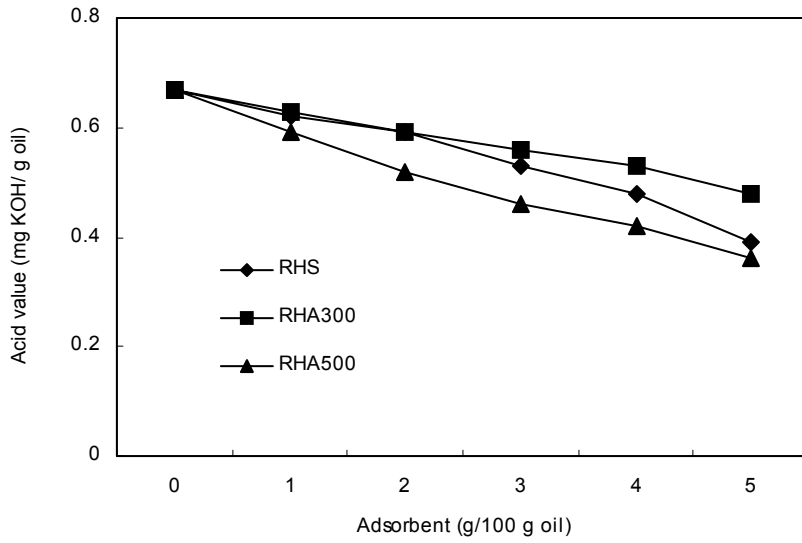
Fig. 48. Free fatty acid of refined oil by treating silicate film against commercially degummed soybean oil.

바. 대두유 이외의 시중 유통 식용유에 대한 탈산

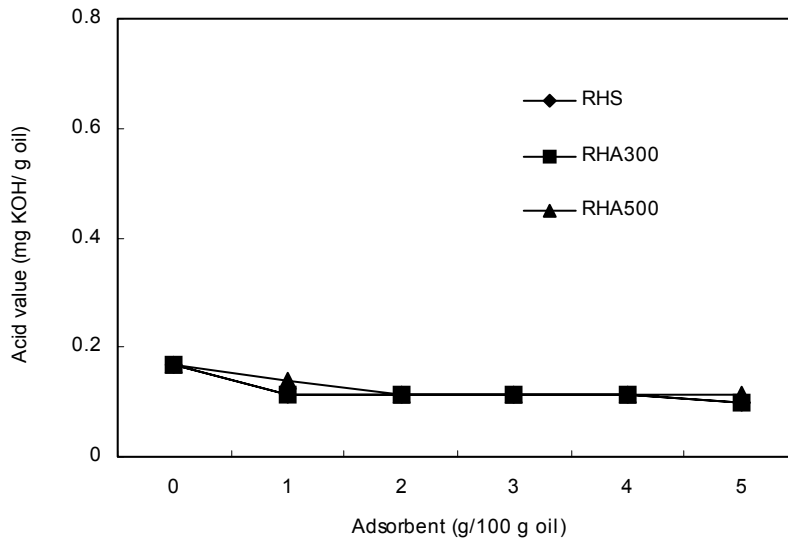
정제과정 중간 단계의 대두유에 대한 탈산과정 이외에도 시중에 유통되고 있는 식용유지에 대한 흡착효과도 살펴보았다 (Fig. 49)

올리브유는 압착 착유에 의해 생산된 압착 올리브유와 이를 정제유와 혼합한 혼합 올리브유 두 종류를, 흡착제는 RHA300, RHA500 및 RHS를 사용하였다. 압착 올리브유(Fig. 49 (A))에 대한 흡착제 처리시 흡착제 농도가 증가할수록 산가가 감소하였는데 RHA500의 감소효과가 가장 컸고 RHS500, RHA300 순으로 감소하였다. 혼합 올리브유(Fig. 49 (B))는 정제유를 다량 함유하고 있으므로 본래의 산가가 매우 낮기 때문에 흡착제 처리에 의해 약간의 감소를 보였고 흡착제 종류에 따른 차이는 보이지 않았다. 옥수수유(Fig. 49 (C))도 압착 올리브유와 마찬가지로 흡착제 처리 농도가 증가할수록 산가가 감소하였으며 RHA500의 감소효과가 가장 컸고 RHS500과 RHA300은 비슷한 정도의 감소를 보였다. 결과적으로 대두유 이외의 다른 식용유지에 대해서도 왕겨 유래 흡착제가 유리지방산을 제거해 산가를 낮출 수 있음을 알 수 있었는데 그 중 RHA500이나 RHS500의 흡착효과가 비교적 우수한 것으로 나타났다.

(A)



(B)



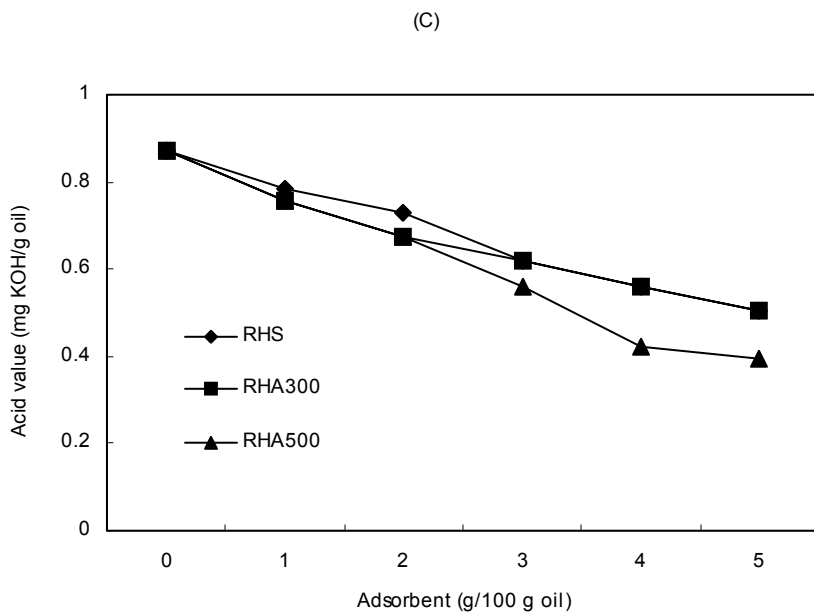


Fig. 49. Acid value of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially distributed vegetable oils at the condition of room temperature and normal pressure; extra virgin olive oil (A), pure olive oil (B) and corn oil (C).

5. 식용유지 탈색공정에 적용

가. 흡착제 충전 칼럼을 이용한 탈색

칼럼에 충전된 네 종류(RHA300, RHA500, RHS500 및 commercial silica gel)의 흡착제를 통과한 탈산유의 lutein 함량은 Fig. 50과 같다. 흡착제 중 RHA300, RHS500 및 commercial silica gel 처리시 유리지방산가처럼 1회 칼럼 처리만으로 대부분의 lutein이 제거되었으나 RHA500은 2회 3회로 처리횟수가 증가하면서 lutein 함량이 더 감소하였지만 위의 세 흡착제에 비해 lutein 흡착효과가 낮은 것으로 나타났다. 즉, RHA300과 RHS500, commercial silica gel은 lutein에 대한 흡착효과가 뛰어나 탈검유의 0.06 mg/g lutein 함량을 0.01 mg/g으로 낮추었는데, 이는 상업적 탈산공정을 거친 탈산유의 lutein 함량인 0.0192 mg/g oil에 비해 낮은 값으로 본 연구에서 개발한 흡착제의 lutein 흡착효과가 우수함을 알 수 있었다.

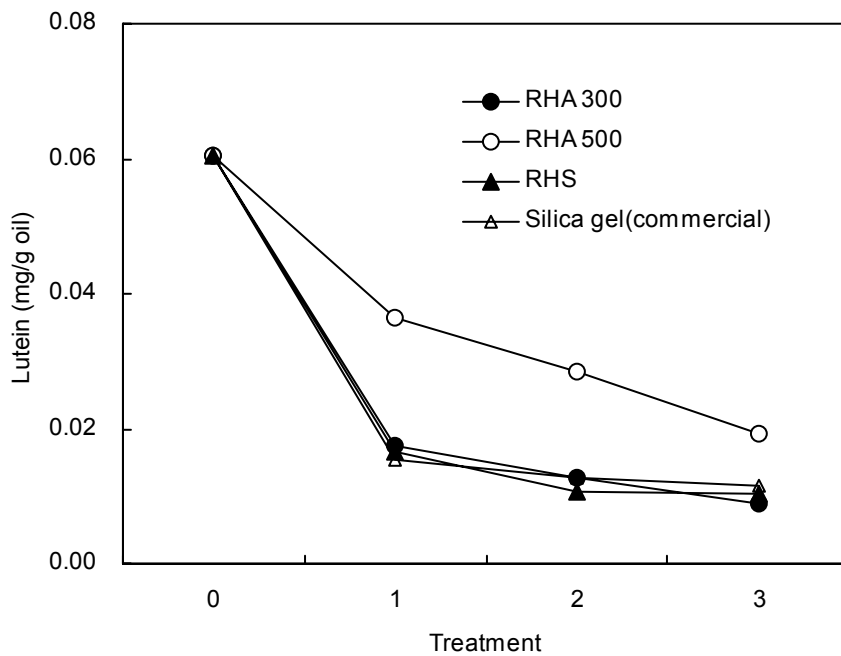


Fig. 50. Lutein content of refined oil by treating adsorbents in column against commercially degummed soybean oil.

나. 유지에 분말 형태의 흡착제를 처리한 탈색

1) 실온 대기압 조건에서 탈검유에 대한 탈색 효과

실온 대기압 조건에서 탈검유에 흡착제를 분산한 후 여과하여 얻은 정제유의 lutein 함량과 peroxide 함량은 Fig. 51, 52와 같다. Commercial silica gel과 RHS500의 흡착효과가 뛰어나 탈검유의 0.06 mg/g lutein 함량이 5% 흡착제 처리 농도에서 0.03 mg/g과 0.04 mg/g으로 각각 낮아졌다. 그러나 RHA300과 RHA500의 경우 lutein 흡착 효과가 거의 나타나지 않아 회화재 보다는 silica gel이 lutein 흡착효과가 뛰어난 것으로 나타났다.

탈검유의 peroxide 함량은 흡착제 처리 전 0.2 meq/kg 이었으나 1% 흡착제 처리 후 최고 1.5 meq/kg으로 증가하였다. 그 다음은 흡착제 처리 농도가 증가할 수록 peroxide 함량이 서서히 감소하였는데 RHS500이 RHA300이나 RHA500에 비해 더 많이 감소시킨 것으로 나타났다.

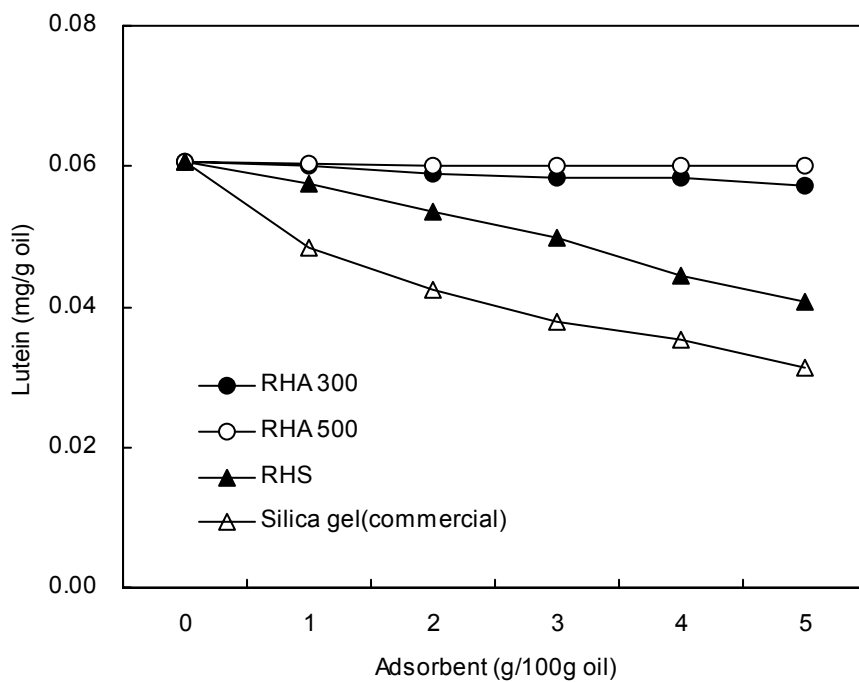


Fig. 51. Lutein content of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

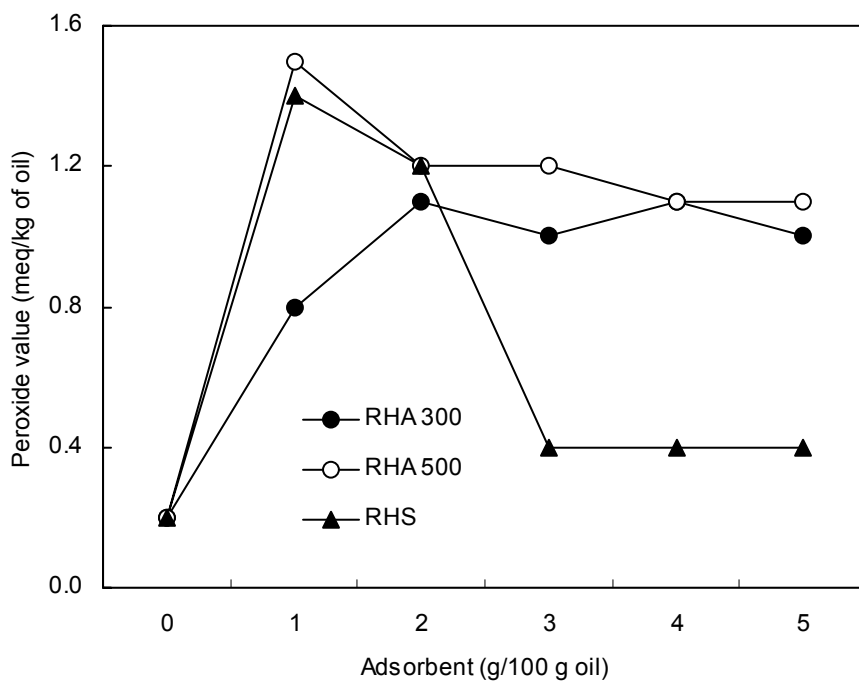


Fig. 52. Peroxide value of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

2) 실온, 대기압 조건에서 알칼리 탈산유에 대한 탈색 효과

상업적으로 알칼리로 탈산한 탈산유에 흡착제를 처리하여 lutein 함량과 peroxide 함량을 더 낮출 수 있는지 실온 대기압 조건에서 시험한 결과는 각각 Fig. 53, 54와 같다. 알칼리 탈산유의 lutein 함량은 0.059 mg/g oil로 탈검유의 0.061 mg/g oil 에 비해 약간 낮은 값을 보인다. 본 연구에서 개발한 흡착제를 알칼리 탈산유에 적용한 결과 RHA300 이나 RHA500과 같은 ash는 탈색 효과를 보이지 않았지만 RHS500은 5% 흡착제 농도에서 lutein 함량을 0.043%로 저하시켰다. 그러나 탈검유에 RHS500을 적용한 결과(0.041 mg/g oi)와 비교하면 유의한 차이가 없어 알칼리 탈산공정이 lutein 제거에는 별다른 효과가 없는 것으로 나타났다.

상업적 탈산유의 peroxide 함량은 흡착제 처리 전 1.0 meq/kg oil로 이는 탈검유의 0.2 meq/kg oil에 비해 높은 값으로 탈산공정과정 중 peroxide 함량이 오히려 증가함을 알 수 있다. RHS500의 경우 탈검유에 처리했을 때와 같이 1% 흡착제 처리 후 peroxide 함량이 최고 1.7 meq/kg oil로 증가했다가 흡착제 처리 농도가 증가할수록 서서히 감소하였으나 RHA300은 흡착제 처리 농도와 무관하게 peroxide 함량 변화에 영향을 주지 않았고 RHA500은 흡착제 처리 농도가 증가할수록 peroxide 함량도 계속 증가하는 것으로 나타났다.

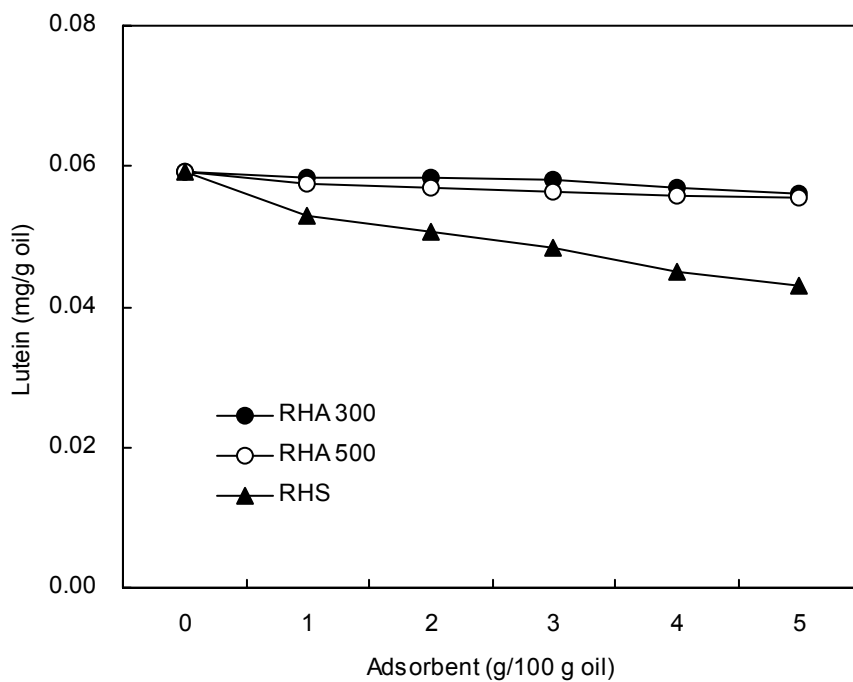


Fig. 53. Lutein content of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially deacidified soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

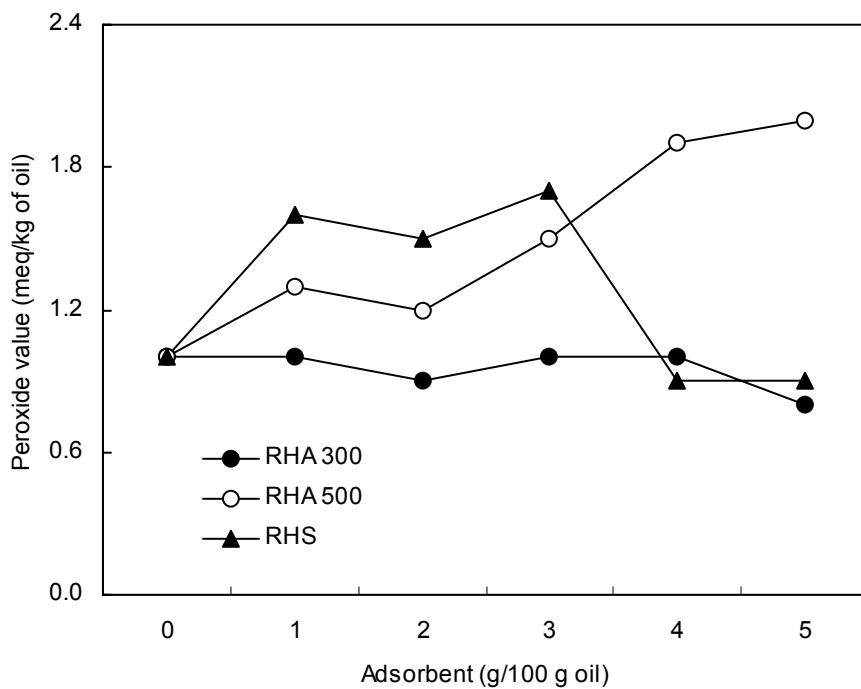


Fig. 54. Peroxide value of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially deacidified soybean oil at the condition of room temperature and normal pressure.

3) 고온 감압 조건에서 탈검유에 대한 탈색 효과

고온 감압 조건에서 탈검유에 흡착제를 분산한 후 여과하여 얻은 정제유의 lutein 함량과 peroxide 함량은 Fig. 55, 56과 같다. RHS500의 흡착효과가 뛰어나 탈검유의 0.09 mg/g oil lutein 함량이 5% 흡착제 처리 농도에서 0.04 mg/g oil로 낮아졌다. 그러나 RHA300과 RHA500의 경우 lutein 흡착 효과가 각각 0.06 mg/g oil, 0.08 mg/g oil로 낮아 회화재 보다는 silica gel이 lutein 흡착효과가 뛰어난 것으로 나타났다.

탈검유의 과산화물가는 0.2 meq/kg oil로 실온 상압 조건에서 흡착제를 처리했을 때 최고 1.5 meq/kg oil로 증가하여 흡착제 처리 중 oil이 산화적 손상을 입는 것으로 나타났으나 고온 감압 조건에서는 흡착제 처리에 의해 오히려 과산화물가가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 감압조건에서 산소가 제거되었고, 압력이 상압으로 바뀌는 과정에서는 N₂ 가스를 흘려주어 산화가 방지된 결과로 사료된다.

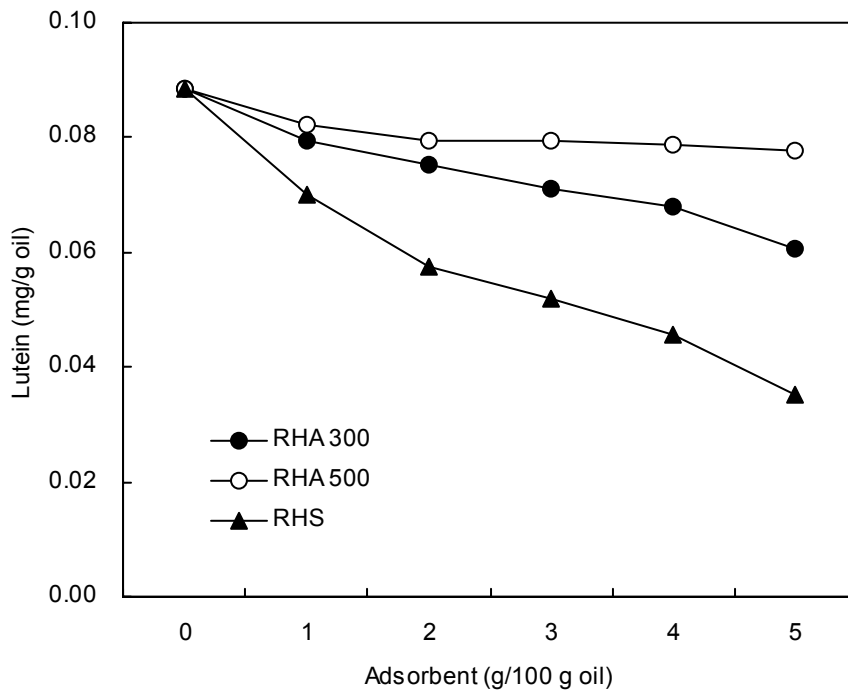


Fig. 55. Lutein content of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of high temperature and reduced pressure.

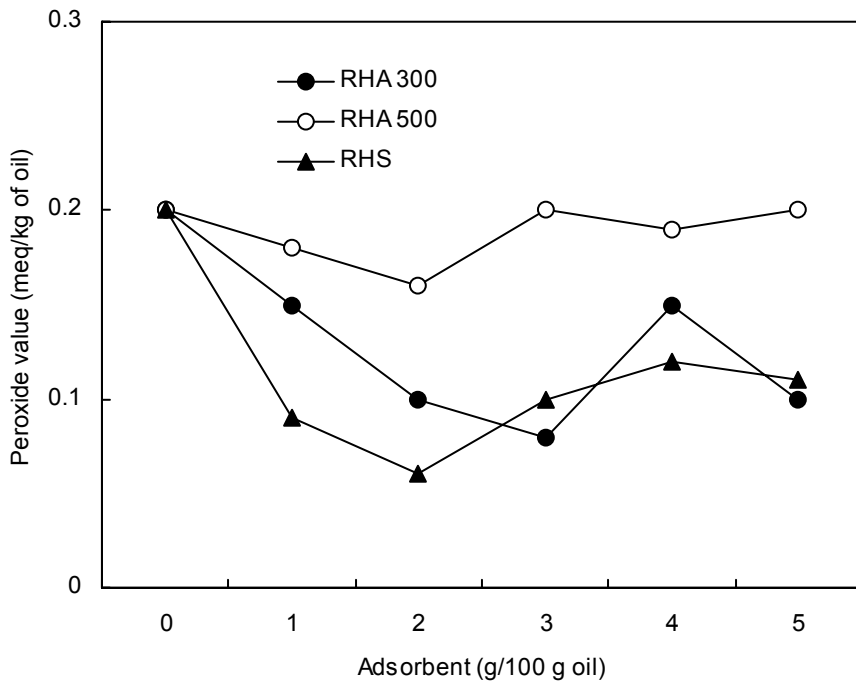


Fig. 56. Peroxide value of refined oil by treating powdered adsorbents against commercially degummed soybean oil at the condition of high temperature and reduced pressure.

다. Oil-hexane micella에 분말형태의 흡착제를 처리한 탈색

탈검유-헥산 마이셀에 흡착제를 처리한 후 여과를 거친 oil의 lutein 함량은 Fig. 57과 같다. 칼럼 충전 흡착제를 이용한 탈산공정과 마찬가지로 commercial silica gel을 제외한 RHA300, RHA500, RHS500은 1차 처리 후에 lutein 함량을 0.01 mg/g oil로 낮추어 기존의 상업적 탈산보다 lutein 제거 효과가 더 좋았으며, oil에 흡착제를 직접 처리하는 것 보다 착유 상태의 micella에 흡착제를 처리 함으로써 탈산뿐만 아니라 탈색효과도 동시에 얻을 수 있음을 보여주었다.

라. 실리케이트 필름을 이용한 탈색

실온 대기압 조건에서 탈검유에 실리케이트 필름을 넣고 교반한 후 여과한 대두유의 lutein 함량은 Fig. 58과 같다. Potassium silicate film 이나 sodium silicate film 모두 lutein 흡착효과가 거의 없었다. 이는 유리지방산 흡착 결과와 같이 실리케이트 필름을 제조하는 과정 중에 실리케이트 내의 세공들이 많이 소실되어 lutein에 대한 흡착력을 상실한 것으로 보인다.

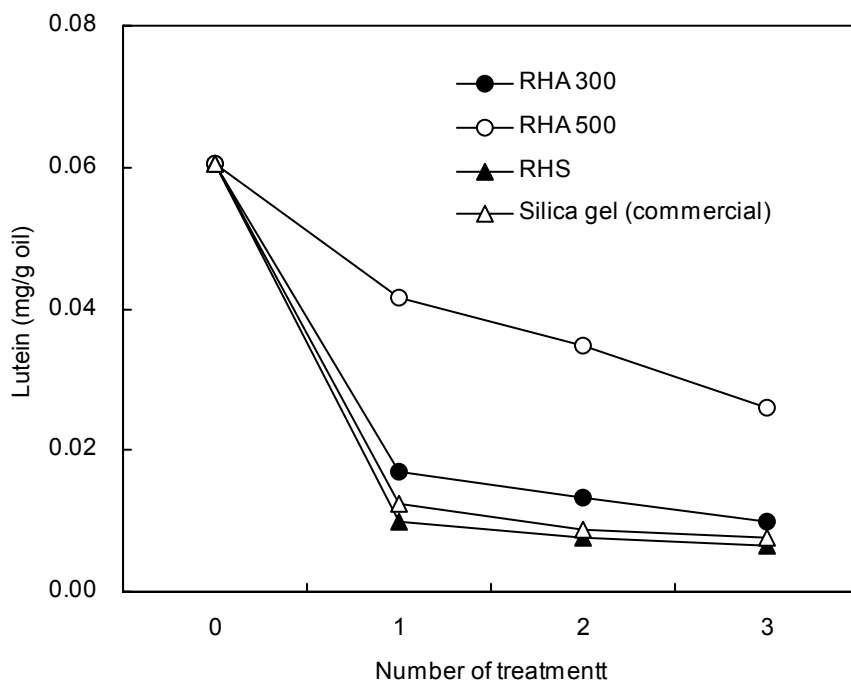


Fig. 57. Lutein content of refined oil by treating powdered adsorbents against degummed soybean oil-hexane micella at the condition of room temperature and normal pressure.

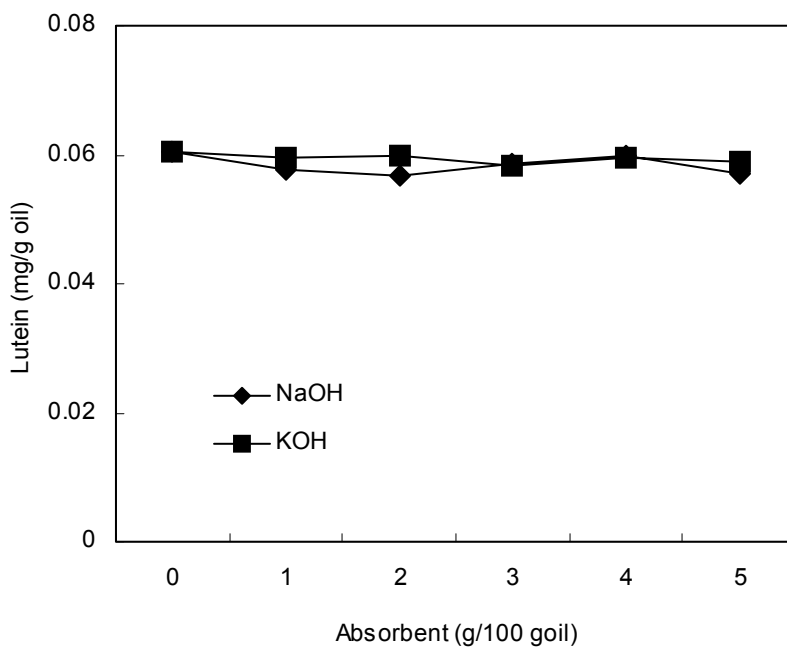


Fig. 58. Lutein of refined oil by treating silicate film against commercially degummed soybean oil.

6. 튀김유에 흡착제 적용 시험

가. 폐튀김유에 흡착처리

패스트 푸드점에서 얻은 폐튀김유에 분말 형태의 흡착제 5%를 처리, 여과한 후 측정된 튀김유의 수율은 Fig. 59과 같다. 흡착제 1~8 및 12는 RHA300, RHA500, commercial silica gel, 활성탄, aluminum oxide, 산성백토, aluminum silicate, zeolite, RHS500을 각각 단독으로 처리한 것이고, 흡착제 9~11 및 13~15는 두 종류의 흡착제를 1:1 비율로 혼합하여 처리한 것이다. 흡착제를 처리하지 않고 여과 공정만 거친 대조구(0)의 경우 96%의 수율을 보여 단순 여과공정에 의해서도 4% 정도의 기름이 손실되는 것으로 나타났다. 흡착제를 처리한 경우엔 RHA500과 활성탄의 혼합물(9)에서의 9% 손실을 제외하고 대부분의 흡착제에서 93.7~95%의 수득률 즉, 5~6.3%의 손실율을 보였다.

흡착제 처리에 의한 폐튀김유의 품질지표 변화를 살펴보기 위해 유리지방산가, 과산화물가, polar compound, 요오드가, 굴절률, dielectric constant, 발연점, 공액 이중산가, 아니스딘가, 색도(Hunter L, a, b값)를 측정한 결과는 Fig. 60와 같다.

유리지방산가(Fig. 60 (A))는 aluminum oxide(5)와 RHS500(12) 처리시 30% 정도로 가장 많이 감소하였고 RHA500(2) 처리시 24%, RHA300(1) 및 commercial silica gel(3) 처리시 15% 및 13%로 각각 감소하였다. 그러나 활성탄(4), 산성백토(6), aluminum silicate(7), zeolite(8)를 처리한 경우 유리지방산가의 유의적인 감소를 보이지 않았다. 유리지방산가를 가장 많이 감소시키는 것으로 나타난 RHS500과 aluminum oxide를 1:1로 혼합하여 처리한 경우(15) 30% 정도의 유리지방산가 감소 효과로 각각을 단독으로 처리한 경우와 비슷한 결과를 보여 혼합에 의한 상승효과를 보이지 않았다. 또한, 유리지방산 감소 효과를 전혀 보이지 않았던 산성백토와 aluminum oxide를 RHA500과 1:1로 혼합한 경우(10, 11)에도 30%의 유리지방산 감소 효과를 보였다.

흡착제를 처리한 폐튀김유의 과산화물가 변화는 Fig. 60 (B)와 같다. RHA500(2) 처리시 50% 정도 과산화물가가 감소하였고, RHA300(1), commercial silica gel(3), aluminum oxide(5) 처리시 36% 정도의 감소를 보였다. 유리지방산가 결과와 달리 RHS500(12)은 zeolite(8)와 더불어 과산화물가를 전혀 감소시키지 않았으나 활성탄과 혼합시(14) 약 43% 정도의 과산화물가 감소 효과를 나

타냈다.

폐튀김유의 polar compound 함량은 Fig. 60 (C)에서와 같이 흡착제 처리에 의해 감소하였다. 흡착제 중 RHA300(1), RHA500(2), commercial silica gel(3), 활성탄(4), aluminum oxide(5) 및 RHS500(12)의 경우 약 20% 정도의 polar compound 함량 감소 효과를 보였으며 RHS500과 산성백토 혼합물(14) 및 RHS500과 aluminum oxide 혼합물(15), RHA500과 aluminum oxide 혼합물(11)도 25% 정도의 polar compound 함량 감소 효과를 보였다.

폐튀김유의 요오드가는 Fig. 60 (D)에서와 같이 흡착제 처리에 의해 감소하는 경향을 보였다. 흡착제 중 특히, aluminum oxide(5), zeolite(8) 및 RHA500과 산성백토 혼합물(10)에서 두드러진 요오드가 감소효과를 나타냈다.

흡착제 처리에 의한 폐튀김유의 굴절률 변화는 Fig. 60 (E)에서와 같이 감소하는 경향을 보였는데 RHS500(12) 처리시 가장 낮았고 commercial silica gel(3)과 산성백토(6) 처리시에도 비교적 낮은 값을 보였다. 혼합 흡착제에서는 RHA500과 aluminum oxide 혼합물(11) 및 RHS500과 산성백토 혼합물(14) 처리시 비교적 낮은 값을 보였다.

Dielectric constant(Fig. 60 (F))도 흡착제 처리에 의해 전체적으로 낮아지는 경향을 보였는데 RHA 300(1), RHA 500(2), commercial silica gel(3), 활성탄(4), RHA500+활성탄(9) 및 RHA500+산성백토(10) 처리시 약 10% 정도의 감소 효과를 나타냈다.

폐튀김유의 발연점(Fig. 60 (G))은 흡착제 처리에 의해 전체적으로 증가하는 경향을 보였는데 단일 흡착제로는 aluminum oxide(5)와 RHS500(12) 처리시, 그리고 대부분의 혼합 흡착제 처리시 발연점이 증가하였다.

불포화 지방산들의 산화를 나타내는 공액이중산가(Fig. 60 (H))는 흡착제 처리에 의해 전체적으로 낮아지는 경향을 보였는데 단일 흡착제로는 commercial silica gel(3), 활성탄(4), RHS500(12)에서, 혼합 흡착제로는 RHA500+활성탄(9), RHA500+산성백토(10), RHS500+산성백토(14)에서 약 10% 정도의 감소 효과를 나타냈다.

알데하이드류 중 2-알케날류를 측정하는 아니시딘가(Fig. 60 (I))는 대부분의 흡착제 처리에 의해 약간 감소하기는 하지만 감소 정도가 매우 작았다.

폐튀김유의 명도(Hunter L값)는 활성탄(4)과 aluminum silicate(7)를 제외한 대부분의 흡착제 처리에 의해 증가하였는데(Fig. 60 (J)) 단독 흡착제로는

RHA300, RHA500 및 산성백토에서, 혼합 흡착제로는 RHA500+활성탄(9), RHA500+산성백토(10), RHS500+aluminum oxide(15)에서 그 증가 폭이 컸다. 적색도(Hunter a값)와 황색도(Hunter b값)는 흡착제 처리에 의해 증가하는 경우와 감소하는 경우가 있어 특별한 경향을 보이지 않았다(Fig. 60 (K), (L)).

Zeolite는 본 연구에서 흡착제로서 폐튀김유의 품질을 향상시키지는 못했지만 시중에 상업적으로 판매되는 폐튀김유 정제용 흡착제의 구성성분으로 널리 사용되고 있다. zeolite를 첨가한 혼합 흡착제를 폐튀김유에 적용했을 때 산성백토와의 혼합물에서는 전혀 유리지방산을 흡착하지 못했지만 RHA500 및 RHS500과의 혼합물에서는 유리지방산을 흡착하는 것으로 나타났다. 혼합비율도 5:5로 혼합하는 것 보다 9:1로 즉, zeolite를 소량 혼합했을 때 유리지방산 감소 효과가 더 큰 것을 알 수 있었다 (Fig. 61).

흡착제 처리에 의한 폐튀김유의 지방산 조성 변화는 Table 8과 같다. 폐튀김유의 지방산 조성은 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산이 주된 지방산으로 각각 13.9%, 5.2%, 26.3%, 47.5%, 5.3% 함유되어 있었는데 이는 참고 문헌에 제시된 대두유의 지방산 조성(팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산이 주된 지방산으로 각각 10.75 - 11.28%, 3.78 - 5.22%, 22.82 - 24.10%, 53.18 - 54.11%, 5.67 - 6.63% 함유)과 유사하여 폐튀김유는 대두유이었음을 확인할 수 있었다. 또한, 폐튀김유의 지방산 조성은 흡착제를 처리한 후에도 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

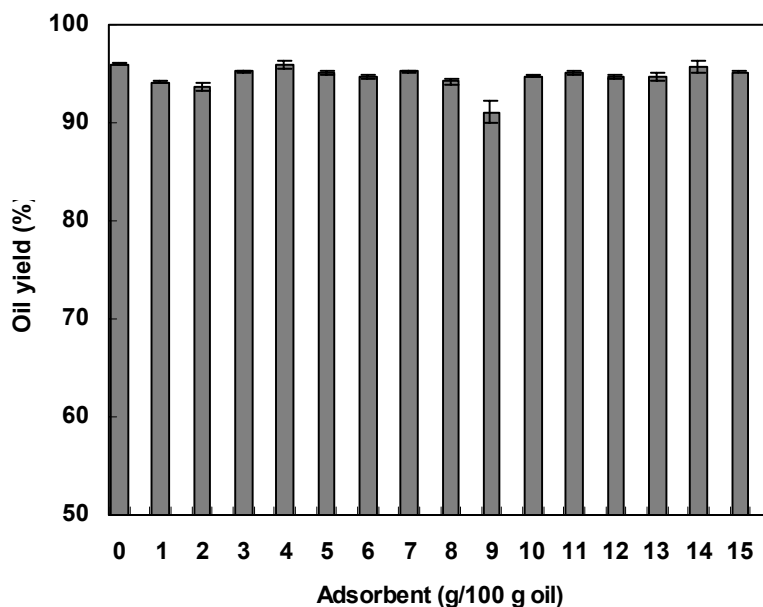


Fig. 59. Yield of waste frying oil after adsorbents treatment. Adsorbents: 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

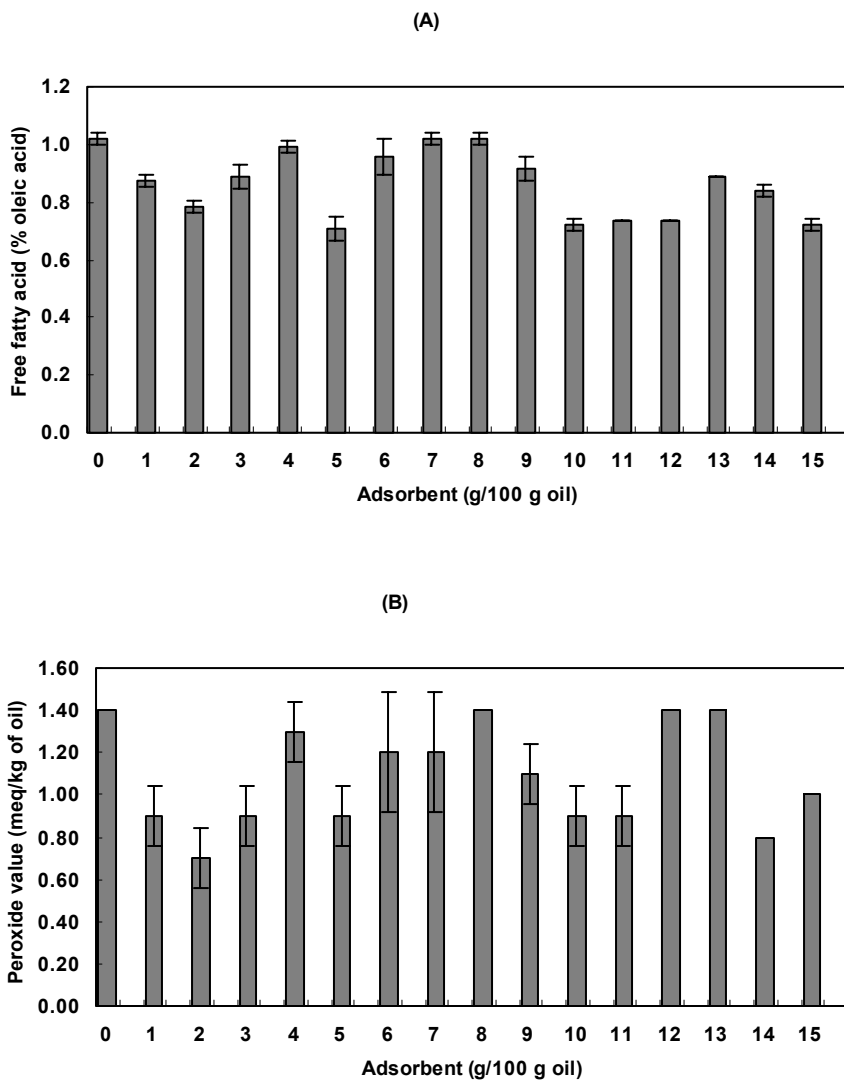


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; free fatty acid (A) and peroxide value (B). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

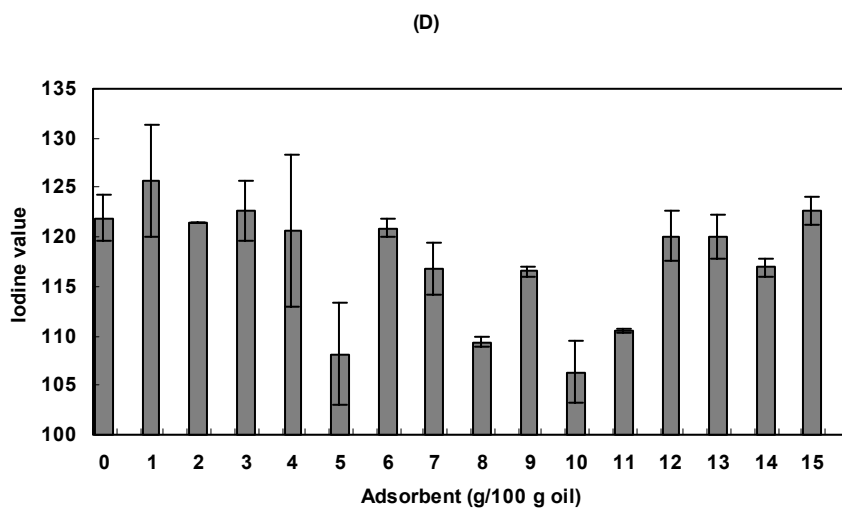
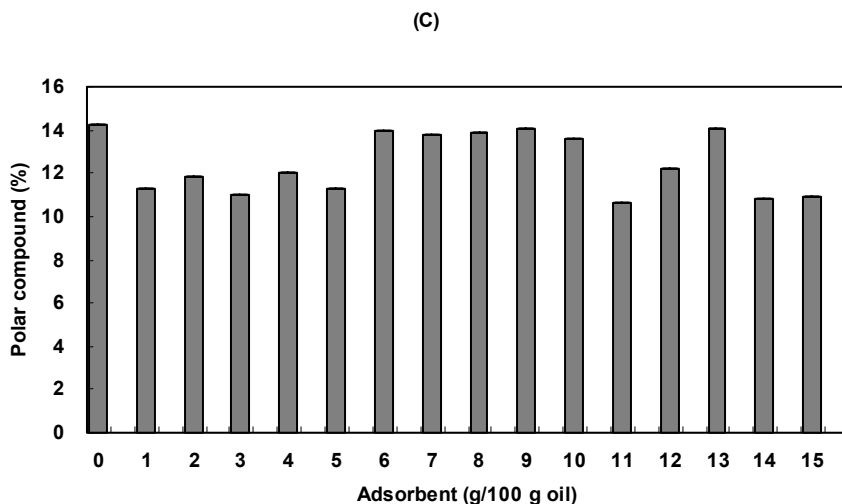


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; polar compound (C) and iodine value (D). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

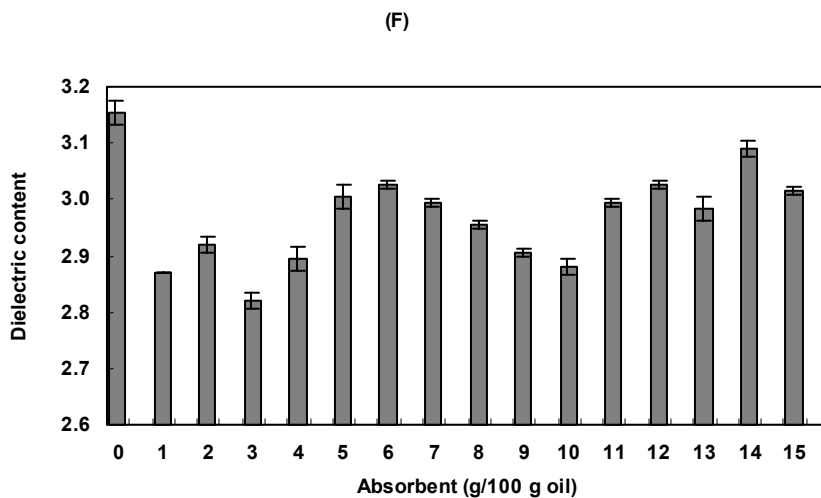
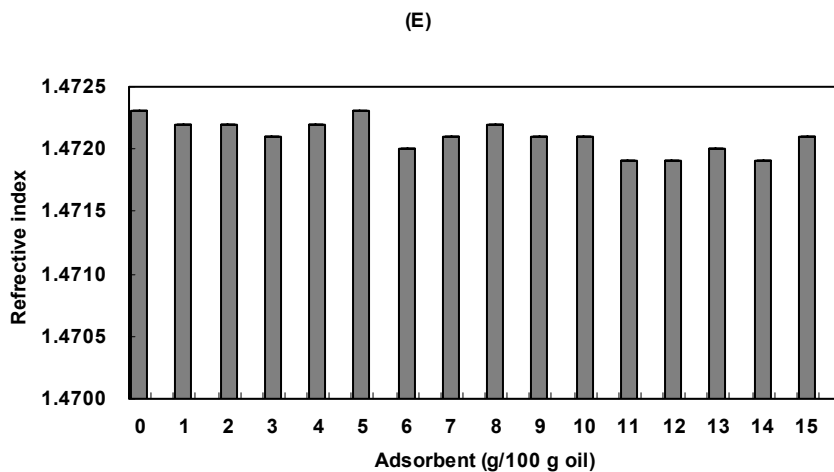


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; refractive index (E) and dielectric constant (F). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

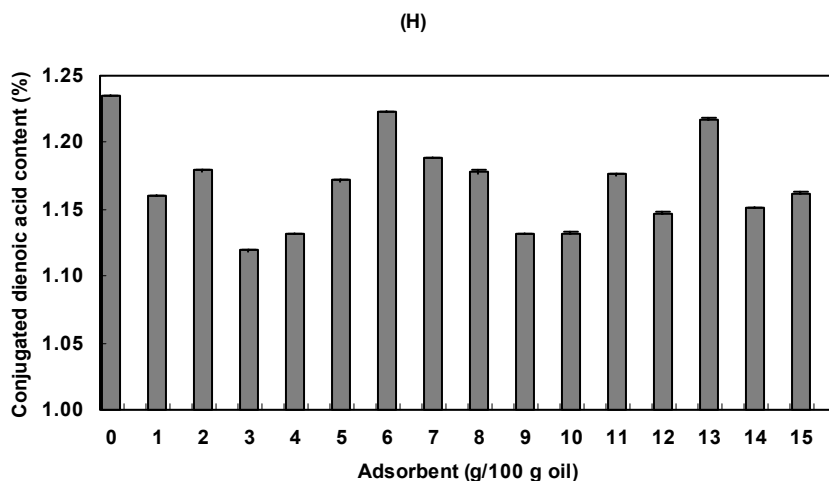
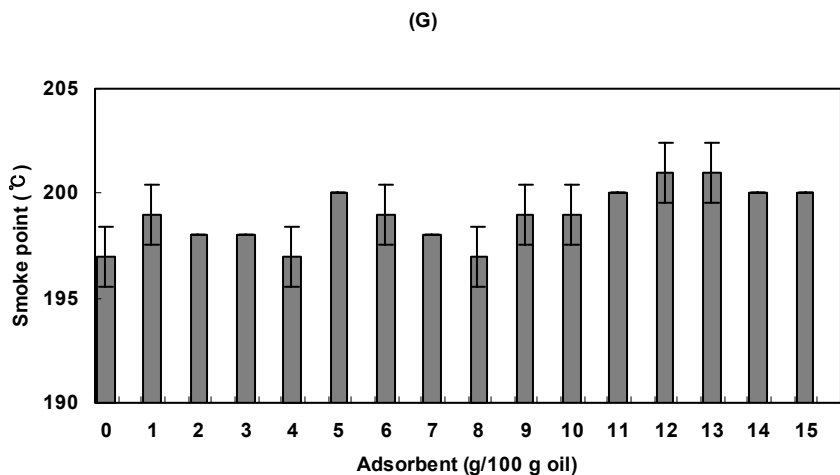


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; smoke point (G) and conjugated dienoic acid content (H). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

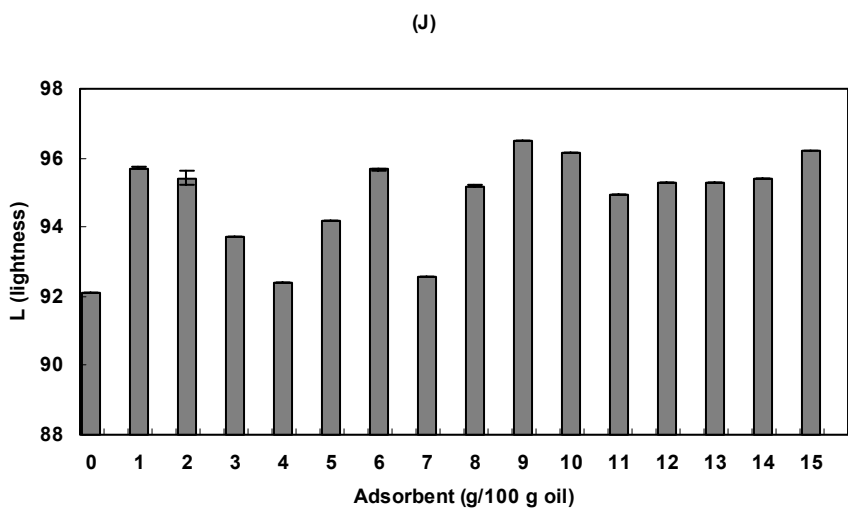
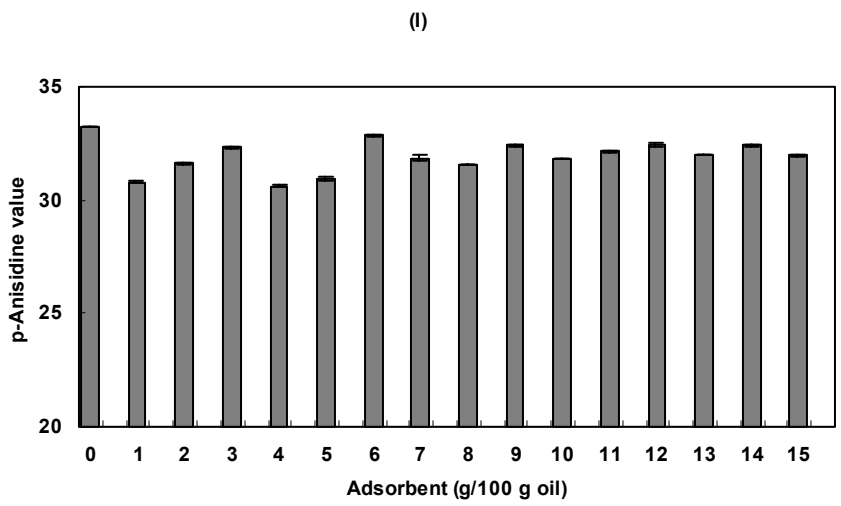


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; p-Anisidine value (I) and Hunter L value (J). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

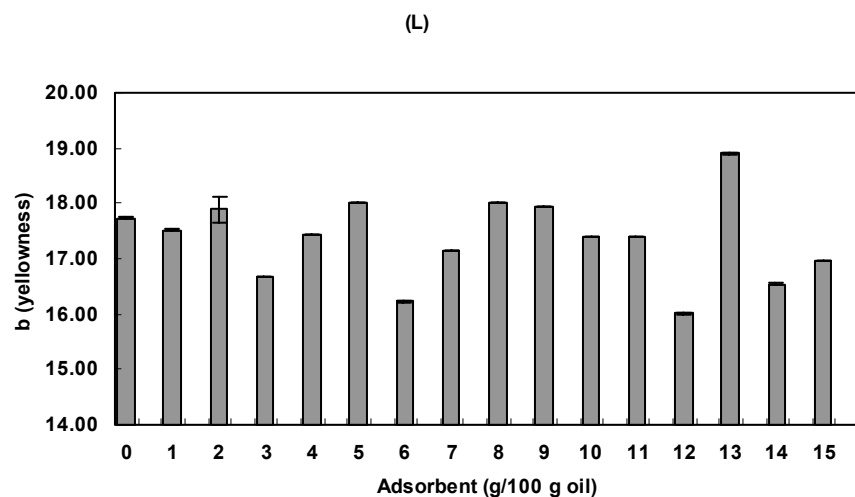
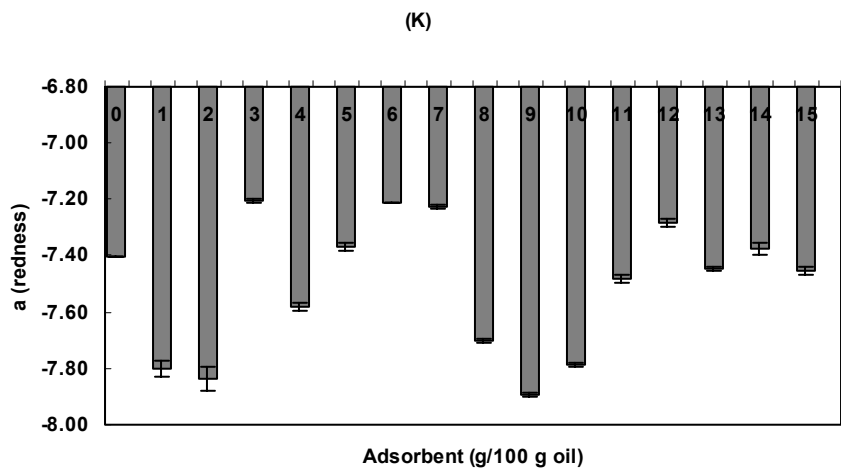


Fig. 60. Effect of adsorbents treatment on the quality of waste frying oil obtained from a fast food restaurant. Quality factors; Hunter a value (K) and Hunter b value (L). Adsorbents; 1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide).

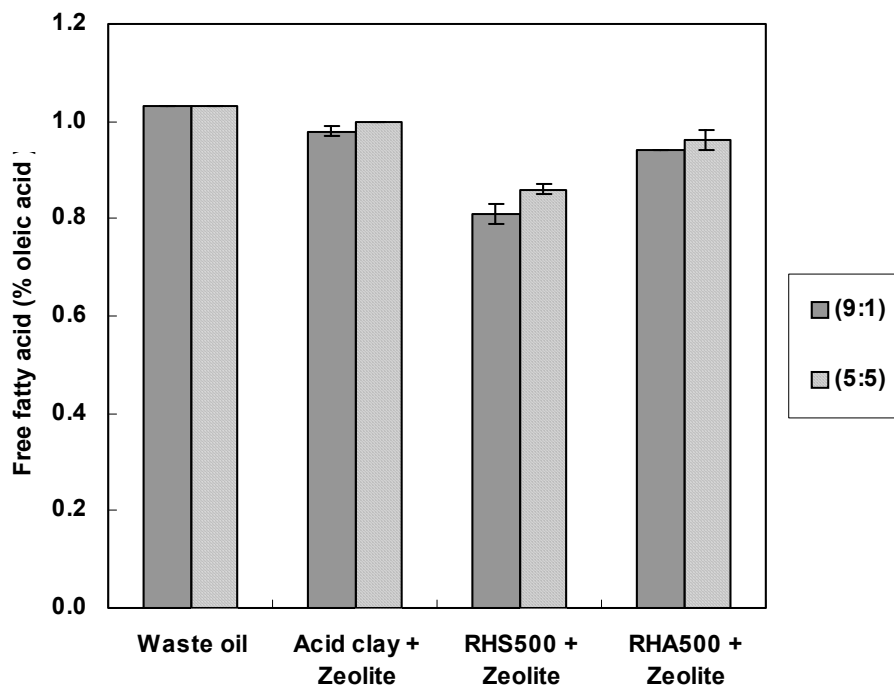


Fig. 61. Free fatty acid of waste frying oil after treatment of adsorbents with different mixing ratio.

Table. 8. Effect of adsorbents treatment on the fatty acid composition of waste frying oil obtained from a fast food restaurant

Adsorbents ¹⁾	Relative content (%)								
	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{22:0}
0	0.2	13.9	0.9	5.2	26.3	47.5	5.3	0.4	0.4
1	0.2	13.2	1.0	5.2	26.8	47.6	5.3	0.4	0.4
2	0.2	13.7	0.9	5.1	26.2	47.8	5.3	0.4	0.4
3	0.2	13.6	0.9	5.3	26.5	47.5	5.3	0.4	0.4
4	0.2	13.4	0.9	5.1	26.7	47.7	5.2	0.3	0.4
5	0.2	13.6	0.9	5.3	26.7	47.3	5.1	0.4	0.4
6	0.2	13.4	0.9	5.0	26.0	47.9	5.5	0.6	0.4
7	0.2	14.0	0.9	5.1	26.1	47.6	5.3	0.4	0.3
8	0.2	13.6	0.9	5.1	26.1	47.9	5.4	0.3	0.4
9	0.2	13.5	0.9	5.2	26.3	47.8	5.4	0.4	0.4
10	0.2	13.4	0.9	5.0	26.1	47.9	5.4	0.6	0.4
11	0.1	13.0	0.9	5.0	26.8	48.2	5.3	0.4	0.3
12	0.2	11.3	0.8	5.3	27.0	48.9	5.7	0.5	0.5
13	0.2	12.7	0.9	5.2	26.5	48.2	5.4	0.4	0.4
14	0.2	13.0	0.9	5.2	26.5	48.2	5.5	0.4	0.4
15	0.2	12.3	0.8	5.3	26.8	48.4	5.4	0.4	0.4

¹⁾1 (RHA300), 2 (RHA500), 3 (commercial silica gel), 4 (activated carbon), 5 (aluminum oxide), 6 (acid clay), 7 (aluminum silicate), 8 (zeolite), 9 (RHA500 and activated carbon), 10 (RHA500 and acid clay), 11 (RHA500 and aluminum oxide), 12 (RHS500), 13 (RHS500 and activated carbon), 14 (RHS500 and acid clay), and 15 (RHS500 and aluminum oxide)

나. 튀김용 흡착제 유통제품과 비교실험

본 연구에서 제조한 흡착제인 RHA500, RHS500 및 튀김용 흡착제 유통제품을 폐튀김유에 처리한 후 튀김유의 품질 변화를 측정하였다(Table 9). 폐튀김유의 유리지방산가는 RHS500에 의해 가장 많이 낮아졌고, dielectric constant와 polar compound는 RHA500에 의해 가장 많이 저하되었으며, Hunter L값도 RHS500에 의해 가장 많이 증가하였다. 그러나 시중 유통제품은 4종류의 품질 지표에서 미미한 향상만을 보였다. 따라서 시중 유통제품에 비해 개발 흡착제들이 튀김유 품질향상에 훨씬 더 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 9. Effect of adsorbent treatment on the quality values of waste frying oil

Quality value	Adsorbent untreated	Adsorbent treated		
		RHA500	RHS500	Commercial products
Free fatty acid (% oleic acid)	1.02	0.78	0.74	0.97
Dielectric constant	3.16	2.92	3.03	3.10
Polar compound (%)	14.2	11.9	12.2	14.0
Hunter-L value	92.1	95.4	95.3	93.6

다. 튀김공정 중 흡착제 적용시험

실제 튀김공정 중 흡착제 처리에 의한 튀김유의 품질변화는 Fig. 62과 같다. 신선한 대두유의 유리지방산가는 0.06이었는데 튀김 시간이 증가할수록 유리지방산가도 증가하여 흡착제를 처리하지 않은 튀김유의 경우 튀김시간 72시간 후에는 1.35의 유리지방산가를 보였다(Fig. 62 (A)). 그러나 튀김공정 중 16시간 간격으로 흡착제를 처리한 경우, 튀김 시간에 따라 증가하던 유리지방산가가 흡착제 처리 시점(16, 32, 48, 64 h)마다 현저히 감소하여 튀김시간 72 h 후에도 0.23의

유리지방산가를 보여 흡착제 비처리구의 8~16시간의 시료와 같은 상태임을 알 수 있었다.

흡착제 비처리구의 dielectric constant도 튀김시간이 증가할수록 증가하였는데 튀김 초기에는 빠르게 증가하다 24 h 후부터 완만한 증가를 보여 초기에 2.13이었던 값이 72시간 후에는 3.11로 증가하였다(Fig. 62 (B)). 흡착제 처리구의 경우는 유리지방산가와 비슷하게 흡착제 처리 시점마다 dielectric constant가 감소하여 72 h 후에도 2.6으로 흡착제 비처리구의 8~16시간의 시료와 비슷한 값을 보였다.

신선한 대두유의 polar compound(Fig. 62 (C))는 7.57 이었으나 튀김시간이 증가할수록 그 값이 높아져 72 h 후에 흡착제 비처리구는 14.95로, 흡착제 처리구는 10.68로 각각 증가하였다. 유리지방산가나 dielectric constant 실험과는 달리 흡착제 처리 시점에서 현저한 감소를 보이지는 않았지만 흡착제 처리에 의해 polar compound 생성이 상당히 지연되어 흡착제 처리구의 72 h 시료는 흡착제 비처리구의 8~16시간의 시료와 비슷한 값을 보임을 알 수 있었다.

굴절률(Fig. 62 (D))은 튀김시간에 따라 감소하는 경향을 보였지만 흡착제 처리구와 비처리구 사이에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 공액이중산가(Fig. 62 (E))는 튀김시간이 증가함에 따라 증가하였고 흡착제 비처리구에서 약간 더 높은 값을 보였지만 흡착제 처리구와 유의적인 차이는 없었다.

튀김유의 색도(Fig. 91 (F), (G), (H))는 튀김시간이 증가함에 따라 명도(Hunter L값)와 적색도(Hunter a값)는 감소하고 황색도(Hunter b값)는 증가하였다. 흡착제 처리구의 명도는 흡착제 처리시점에서 현저히 증가하여 튀김 72 h 이후의 시료의 명도는 흡착제 비처리구의 16 h 시료와 비슷한 값을 보였다. 적색도와 황색도는 흡착제 처리시점에 따라 현저한 값의 변화는 보이지 않았지만 흡착제 비처리구에 비해 흡착제 처리구의 변화량이 작게 나타났다.

튀김과정 중 흡착제 처리에 의한 튀김유의 관능적 품질변화는 Table 10과 같다. 신선한 대두유와 비교하여 튀김유의 변색정도와 산패취를 측정된 결과 튀김시간이 증가할수록 색과 산패취의 강도가 증가하였는데 흡착제 비처리구가 흡착제 처리구에 비해 증가 정도가 더 컸다. 흡착제 처리구의 72 h 시료의 색은 비처

리구의 16 h 시료와, 산패취는 24 h 시료와 비슷한 값을 보여 튀김 공정 중 흡착제 처리에 의해 튀김유의 관능적 품질 저하가 지연됨을 알 수 있었다.

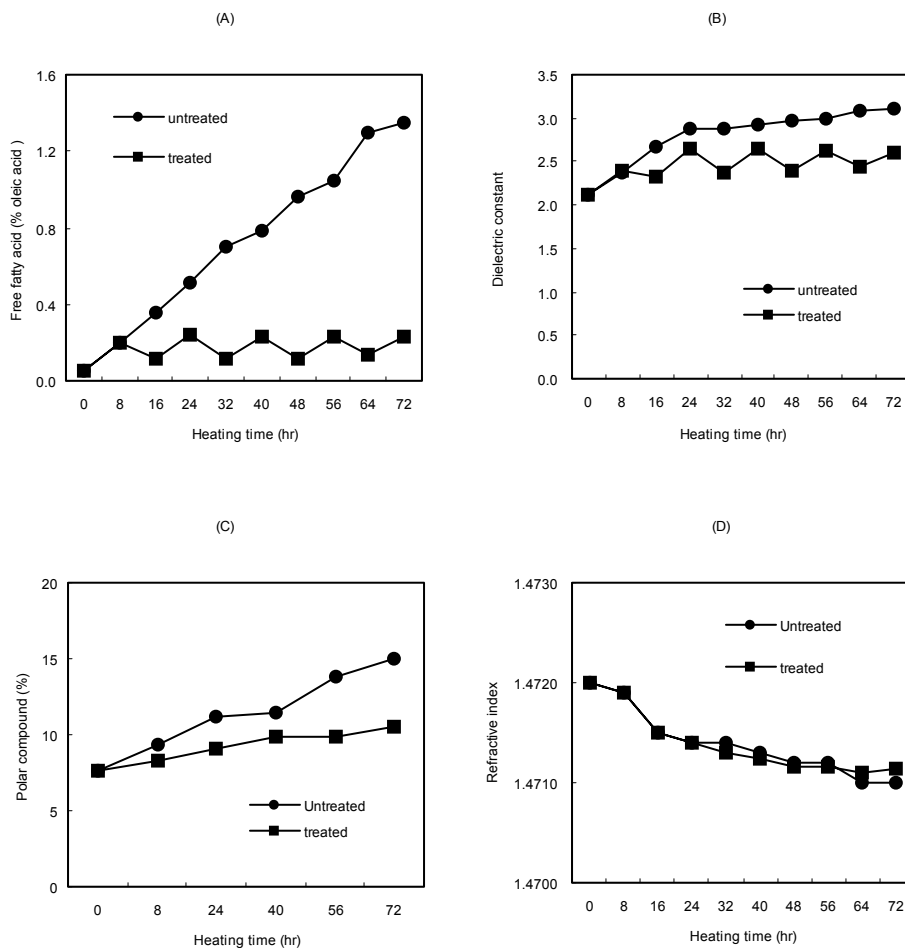


Fig. 62. Effect of adsorbent (RHS500) treatment on the oxidative stability of soybean oil during frying french fries for 72 h; (A) free fatty acid, (B) dielectric constant, (C) polar compound, and (D) refractive index.

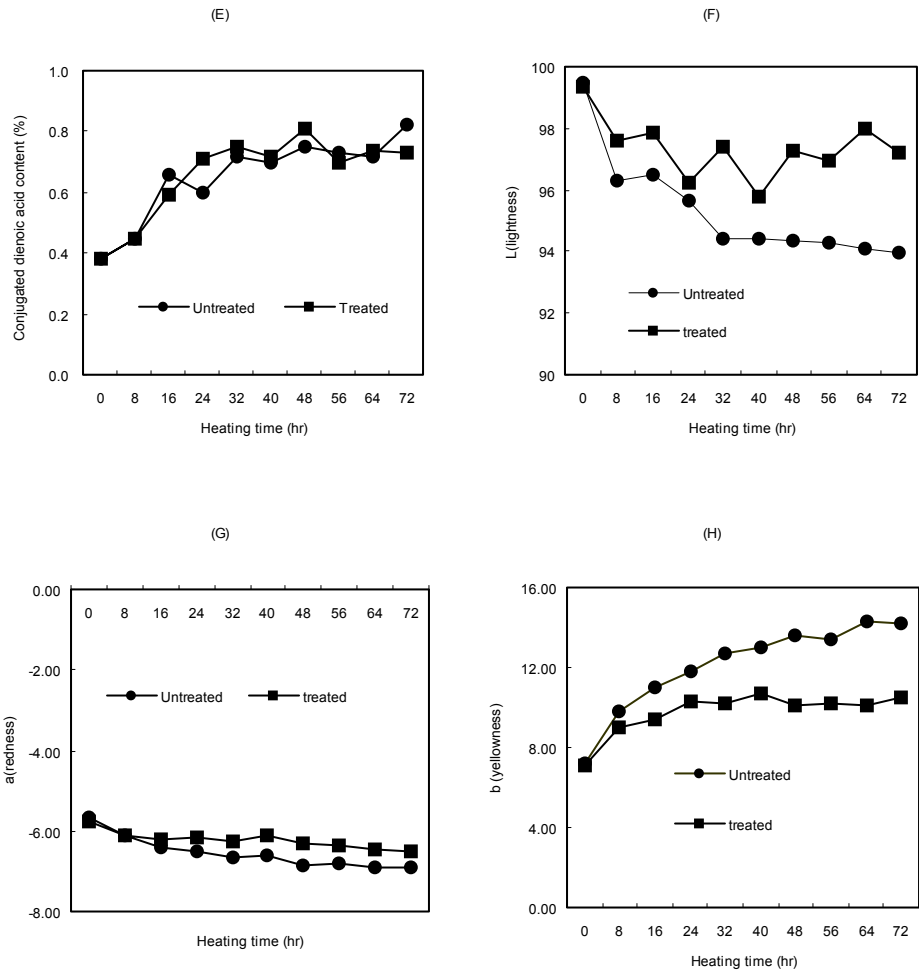


Fig. 62. Effect of adsorbent (RHS500) treatment on the oxidative stability of soybean oil during frying french fries for 72 h; (E) conjugated dienoic acid content, (F) Hunter L value, (G) Hunter a value, and (H) Hunter b value.

Table 10. Effect of adsorbent (RHS500) treatment on the sensory characteristics of soybean oil during frying french fries for 72 h

Fring Time(hr)	Characteristics	Untreated	Treated
0	색		1.32
	산패취		1.28
8	색	5.55 ^a	5.45 ^a
	산패취	5.60 ^a	7.25 ^a
16	색	9.27 ^a	5.30 ^b
	산패취	9.02 ^a	7.20 ^b
24	색	9.08 ^a	6.49 ^b
	산패취	9.30 ^a	7.77 ^b
32	색	10.67 ^a	5.85 ^b
	산패취	10.10 ^a	7.35 ^b
40	색	11.96 ^a	6.36 ^b
	산패취	10.39 ^a	8.05 ^b
48	색	11.46 ^a	6.36 ^b
	산패취	10.39 ^a	8.05 ^b
56	색	11.86 ^a	6.94 ^b
	산패취	10.49 ^a	9.10 ^a
64	색	12.02 ^a	6.18 ^b
	산패취	10.12 ^a	8.27 ^b
72	색	12.86 ^a	7.28 ^b
	산패취	12.16 ^a	9.44 ^b

7. 경제성 분석

왕겨를 이용하여 흡착제를 제조하는데 드는 소비전력과 비용을 계산하였다 (Table 11). 500℃에서 회화시킨 RHA500의 경우 시료 100 g당 2.19 kWh의 전력이 소비되었다. 전력소비량에 산업용 갑의 단위 전기료를 곱해 비용을 계산한 결과 RHA500은 1200원/kg의 전기료가 소요되었다. RHA500으로부터 RHS500을 제조할 경우 수득률이 약 60%정도이므로 시료 100 g당 3.65 kWh의 전력이 소비되고 NaOH 및 Oxalic acid가 사용되는데 이 시약들의 비용을 분석용 등급으로 계산하면 시료 100 g 당 3000원이 비용이 추가된다. 전기료와 시약 비용을 더해 계산한 결과 RHS500은 32,000원/kg의 비용이 소요되었다. 이는 시중 유통제품의 가격의 약 1/2 정도이고, 분석용 등급 silica gel의 1/10과 산업용 야자활성탄의 약 1/3에 해당되는 비용이다. 본 연구에서 사용한 회화로는 한 번에 시료 100 g 정도만을 처리할 수 있는 소형이므로 수천 kg을 처리할 수 있는 산업용 scale에 적용하고 공업용 시약을 사용한다면 훨씬 비용이 감소될 것이다.

실제 튀김공정의 흡착제 처리 여부에 따른 비용을 계산한 결과는 Table 12와 같다. Fried chicken 등 튀김음식을 판매하는 업소에서는 보통 3일 동안 튀김유를 사용하고 폐기하므로 본 분석에서도 흡착제를 처리하지 않은 튀김유는 4일 동안만 사용하고 폐기한 후 다시 새 식용유를 부어 4일 동안 사용한다고 가정하였다. 튀김 식품에 흡수되어 소실되는 기름을 보충한 양까지 고려하면 8일 동안 총 8.8 L의 식용유를 사용하고 식용유 18 L can의 가격이 23,000원이므로 11,244원이 식용유 비용으로 계산된다. 흡착제를 처리하는 경우 9일 튀김 후에도 흡착제를 처리하지 않은 튀김유의 1~2일의 품질과 비슷하였으므로 튀김 식품에 흡수되어 소실되는 기름만을 보충하고 연속하여 8일 동안 사용하였다고 가정할 때 식용유는 5.8 L 소비하고 흡착제는 16 h 간격으로 기름양의 5%를 처리한 경우 450 g을 소비하게 된다. 각 흡착제의 생산 단가를 적용해 전체 비용을 계산해보면 RHA500을 처리한 경우 7,951원, RHS500을 처리한 경우 21,811원의 비용이 소요된다. 흡착제를 처리하지 않은 비처리구의 총소요액 11,244원과 비교하면 흡착제 생산 단가가 높은 RHS500의 경우는 오히려 비용이 증가하게 되므로 대량

생산 등으로 생산단가를 낮추지 않으면 경제적 이익이 없지만 생산단가가 낮은 RHA500은 폐식용유 수명연장에 활용할 수 있는 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

Table 11. Electric power consumption and production cost of RHA and RHS

Adsorbents	Unit electric power consumption (kWh/100g)	Electrical rates (won/100g) ^a	Chemical reagents ^b (won/100g)	Total cost (won/1kg)
RHA500	2.19	119.6		1,200
RHS500	3.65	199.3	3,000	32,000
Commercial products				70,000
Silica gel ^b				400,000
Activated carbon (Coconut shell) ^c				100,000

^aAccording to the industrial electrical rates of 54.6 won/kWh.

^bAnalytical grade ^cIndustrial grade

Table 12. Comparison of cost during frying according to the treatment of adsorbents

Adsorbents	Consumed oil for 8 days (L)	Consumed adsorbents (g)	Cost of oil ^a (won)	Cost of adsorbents ^b (won)	Total cost (won)
Untreated	8.8	0	11,244	0	11,244
RHA500 treated	5.8	450	7,411	540	7,951
RHS500 treated	5.8	450	7,411	14400	21,811

^aAccording to the commercial price of 23,000 won/18 L can

^bAccording to the production cost of Table

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

구 분	연구목표 및 평가의 착안점	목표 달성도
1차년도(2000)	○ 흡착제의 목표품질 타당성	100
	○ 곡류외피 처리조건의 최적화	100
	○ 흡착제 최적 생산조건 확립	100
2차년도(2001)	○ 흡착제의 흡착 특성 규명	100
	○ 식용유지 정제공정에 적용	100
	○ 적용 결과의 적절성	100
3차년도(2002)	○ 흡착제 처리기술 구축	100
	○ 튀김공정에 흡착제 적용	100
	○ 튀김유의 사용기간 연장 및 경제성 분석	100
최종평가	○ 흡착제의 효과	100
	○ 흡착제 생산여부	100
	○ 흡착제 실증시험 결과의 적절성	100

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통하여 개발된 생산공정 및 제품은 참여업체 및 관련업체에 기술을 전수할 계획이며, 또한, 본 연구를 통하여 획득한 기초 및 응용 자료는 학회 발표 및 학회지에 투고할 예정임.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

식용유지의 탈산공정 개선을 위해 탈산제로 sodium hydroxide 대신 sodium silicate 용액을 처리하는 시도가 실험실과 pilot plant 규모에서 행해지고 있다. 분말상태의 sodium silicate는 유리지방산을 중화시키지 못하나 액체상태에서는 sodium hydroxide와 비슷한 농도에서 유리지방산을 중화시키면서 덩어리지게 함으로써 여과나 decanting으로 쉽게 soap stock을 제거할 수 있게 하는데 이를 여과정제(filter refining)라 한다. 여과정제는 알카리정제에 비해 유지 손실이 적고 원심분리와 수세 단계를 생략할 수 있으며, 결과적으로 탈색 단계 직전의 건조단계도 불필요하다.

실리카는 pH 10 이하에서 다공성 표면의 수용액층이 증발에 의해 제거된다면 xerogel로 불리는 단단한 3차원 겔을 형성한다. 비결정성 왕겨제로부터 알칼리를 사용하여 얻은 sodium silicate를 농축하고 pH를 조절하여 겔을 형성한 다음 건조시켜 silica xerogel block을 얻을 수 있다. 높은 pH에서 형성된 겔은 주로 siloxan 결합을 갖는 축합된 유리 같은 고체로서 잘 부스러지나 낮은 pH에서 형성된 겔은 silica gel의 구조를 갖고 좀 더 다공성이며 기계적 강도가 약하다고 한다. 미국에서는 왕겨를 이용하여 미세한 규소 결정체인 휘스커(whisker)를 생산, 수출하고 있는데 너무 가격이 비싸 이를 식품공업용 흡착제로 사용하기에는 무리가 있다.

최근에 많이 사용되는 흡착제로는 α -cellulose, silica gel, alumina, magnesium silicate, calcium silicate, aluminum oxide, magnesium oxide, activated carbon 등이 있다. 흡착제를 사용하는 능동적 여과에 의해 비누화물질, 지방산, 색소물질과 그 밖의 다른 계면활성제가 선택적으로 제거되며 중합체의 형성도 프라이어 표면이나 fry basket에 축적되지 않는 정도까지 억제된다. 그러나 흡착제의 종류에 따라 튀김유의 품질이 향상되는 정도가 다양하다. 예를 들

어, magnesium oxide powder나 aluminum oxide 분말로 사용한 튀김유를 처리했을 때 요오드가, 유리지방산가, 과산화물가, benzidine value, TBA value, 색도 (234nm에서의 흡광도) 등의 값은 향상되지만, 수화 silica gel을 처리하는 경우는 별로 효과가 없다. 또한 어느 흡착제도 모든 분해산물들을 완전히 흡착하여 제거할 수 있는 것은 아니다. 즉, 흡착제마다 독특한 선택적 흡착성을 가져 한 종류의 극성물질을 주로 흡착한다. 예를 들어, neutral alumina와 silica는 지방산을, 활성탄소는 saturated-, unsaturated-carbonyl compounds를 주로 흡착하여 제거한다. 아마도 이런 흡착성의 차이는 개별 흡착제의 흡착특성에 귀결될 것이다.

제 7 장 참고문헌

1. Stevenson, S.G., Vaisey-Genser, M., and Eskin, N.A.M.: Quality control in the use of deep frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1102 (1984)
2. Smith, L.M., Clifford, A.J., Creveling, R.K., and Hamblin, C.L.: Lipid content and fatty acids profiles of various deep fried foods. *J. Am. Fat Chem. Soc.*, **62**, 996 (1985)
3. McGee, M.: Commercial outlets use 42% of U.S. oil. *INFORM*, **4**, 596 (1993)
4. Chang, S.S., Peterson, R.J., and Ho C.-T.: Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 718 (1978)
5. Hunter, J.E. and Applewhite, J.H.: Correction of dietary fat availability estimates for wastage of food service deep-frying fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 613 (1993)
6. Johnson, O.C., Sakuragi, T., and Kummerow, F.A.: A comparative study of the nutritional value of thermally oxidized oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 433 (1956)
7. Firestone, D., Horwitz, W., Friedman, L., and Shue, G.M.: Heated fats. I. Studies of the effects of heating on the chemical nature of cottonseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 253 (1961)
8. Nolen, G.A.: A feeding study of a used, partially hydrogenated soybean fat, frying fat in dogs. *J. Nutr.*, **103**, 1248 (1973)
9. Blumenthal, M.M.: A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying. *Food Technol.*, **45**(2), 68 (1991)
10. Ashkenazi, N., Mizrahi, Sh., and Berk, Z.: Heat and mass transfer in frying. in "Engineering and food." vol. 1, B.M. McKenna (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, New York, NY, pp. 109-116 (1984)
11. Rock, S.P. and Roth, H.: Properties of frying fats. I. The relationship

- of viscosity to the concentration of non-urea adducting fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 116 (1966)
12. Wu, Pei-fen and Nawar, W.W.: A technique for monitoring the quality of used frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1363 (1986)
 13. Paradis, A.J. and Nawar, W.W.: Evaluation of new methods for the assessment of used frying oils. *J. Food Sci.*, **46**, 449 (1981)
 14. Gutierrez, R., Quijano, G., and Dobarganes, M.C.: Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. in "Frying of food." Varela et al. (eds.) Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, pp.141-154 (1988)
 15. Blumenthal, M.M.: Rapid test for the determination of frying oil. Presented at 80th Annual Meeting, Am. Oil Chemists' Soc., Phoenix, Ariz., May 5. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 482 (1988)
 16. Stern, S. and Roth, H.: Properties of frying fat related to fat absorption in doughnut frying. *Cereal Sci. Today*, **4**, 176 (1959)
 17. Fritsch, C.W.: Measurements of frying fat deterioration: A brief review. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 272 (1981)
 18. Blumenthal, M.M., and Stockler, J.R.: Isolation and detection of alkaline contaminant material (ACM) in used frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 681 (1986)
 19. Blumenthal, M.M.: "Optimum frying: theory and practice." 2nd ed. Libra Laboratories, Inc., Piscataway, NJ (1987)
 20. Smit, B., Schlijper, A.G., Rupert, L.A.M., and van Os, N.M.: Effects of chain length of surfactants on the interfacial tension: molecular dynamics simulations and experiments. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6933 (1990)
 21. Pyler, E.J.: General aspects of doughnut production. *Baker's Digest*, **46**(6), 40 (1972)
 22. Varela, G.: Current facts about the frying of food. in "Frying of food."

- G. Varela et al. (eds.) Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, pp.9-25 (1988)
23. Hussain, S.S. and Morton, I.D.: Characteristics of oil absorbed by fried products. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1042 (1974)
 24. Guillaumin, R.: Kinetics of fat penetration in food. in "Frying of food." Varela et al. (eds.) Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, pp.82-92 (1988)
 25. Saguy, S. and Pinthus, E.J.: *Food Technol.*, **49**(4), 142 (1995)
 26. Stier, R.F. and Blumenthal, M.M. *Baking Snack System*, **12**, 15 (1990)
 27. Gil, B. and Handel, A.P.: Correlation of interfacial tension with frying fat usage and adsorption by cake donuts., Ph.D. dissertation, Drexel Univ., Philadelphia (1993)
 28. Morton, I.D. and Chidley, J.E.: Methods and equipment in frying. in "Frying of food." G. Varela et al. (eds.) Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, pp. 37-51 (1988)
 29. Lamberg, I., Hallstrom, B., and Olsson, H.: Fat uptake in a potato drying/frying process. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, **23**(4), 295 (1990)
 30. Wheeler, F.G. and Stingley, D.V. *Cereal Sci. Today*, **8**, 102 (1963)
 31. Pinthus, E.J., Weinberg, P. and Saguy, I.S.: Criterion for oil uptake during deep-fat frying. *J. Food Sci.*, **58**, 204 (1993)
 32. Varela, G.: Hot fats: study of the food frying process. *Nutr. Dieta*, **25**, 112 (1977)
 33. Alim, H. and Morton, I.D.: Deep fat frying oil and absorption by a fried product. *J. Sci. Food Agric.*, **25**, 1041 (1974)
 34. Robertson, C.J.: The practice of deep fat frying. *Food Technol.*, **21**, 34 (1967)
 35. Gil, B. and Handel, A.P.: The effect of surfactants on the interfacial

- tension of frying fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 951 (1995)
36. Pinthus, E.J. and Saguy, I.S. *J. Food Sci.*, **59**, 804 (1994)
 37. Abd-el Aal, M.H. and Youssef, M.M.: Role of some adsorbents in improving quality attributes of oils used in deep frying of falafel. *Rev. Ital. Sost. Grasse*, **67**, 139 (1990)
 38. Zhang, W.B. and Addis, P.B.: Evaluation of frying fat filtration systems. *J. Food Sci.*, **57**, 651 (1992)
 39. Boki, K., Shinoda, S., and Ohno, S.: Effects of filtering through bleaching media on decrease of peroxide value of autoxidized soybean fat. *J. Food Sci.*, **54**, 1601 (1989)
 40. Mancini-Filho, J., Smith, L.M., Creveling, R.K., and Al-Shaikh, H.F.: Effects of selected chemical treatments on quality of fats used for deep frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1452 (1986)
 41. Yates, R.A. and Caldwell, J.D.: Adsorptive capacity of active filter aids for used cooking fat. *J. Am. Fat Chem. Soc.*, **69**, 894 (1992)
 42. McNeill, J., Kakuda, Y., and Kamel, B.: Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1564 (1986)
 43. Brooks, D.D.: Some perspectives on deep-fat frying. *INFORM*, **2**, 1091 (1991)
 44. Jacobson, G.A.: Quality control in deep-fat frying operations. *Food Technol.*, **45**(2), 72 (1991)
 45. Marshall, W.E. and M.M. Johns, Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **66**:192-198 (1996)
 46. 곽완섭, Biohull(육계분-왕겨) 사료의 고부가가치화 및 동물산업적 활용연구, 2000
 47. 이윤환, 유묘상토재료 중화와겨숯 제조를 위한 폐열이용연속탄화 방법 및

장치개발, 1999

48. 이화형, 왕겨를 이용한 환경친화형 목질 신소재 개발, 1999
49. 윤상대, 콘크리트용 혼화재료로서의 왕겨활용에 관한 연구, 1997
50. Clark, P.K. and Proctor, A.: Effects on lutein adsorption of adding polar solvents to silicic acid or to soy oil-hexen micellas. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 1003-1007 (1993)
51. Kalapathy, U., Proctor, A., and Shults, J.: Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration. *J. Chemical Technology and Biotechnology* 75:464-468 (2000)
52. Proctor, A. and Palaniappan, S.: Soy oil lutein adsorption by rice hull ash. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66, 1618-1621 (1989)
53. Proctor, A. and Palaniappan, S.: Desorption of soy oil lutein from rice hull cristobalite with polar solvents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 493-495 (1991)
54. Proctor, A. and Palaniappan, S.: Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 15-17 (1990)
55. Proctor, A.: X-ray diffraction and scanning electron microscope studies of processed rice hull silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 576-584 (1990)
56. Liew, K.Y., Yee, A.H. and Nordin, M.R.: Adsorption of carotene from palm oil by acid-treated rice hull ash. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 539-541 (1993)
57. Proctor, A., Clark, P.K. and Parker, C.A.: Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72, 459-462 (1995)
58. Hernandez, E. Novel edible oil processing to improve oil quality. Pre-congress short course of 11th world congress of food science and technology. 2001

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.