

117037-2

참
깨
박
으
로
부
터
고
리
그
난
참
기
름
및
리
그
난
농
축
물
생
산
최
종
보
고
서

2019
농
림
식
품
기
술
기
획
평
가
원
농
림
축
산
식
품
부

보안 과제(), 일반 과제(V) / 공개(V), 비공개() 발간등록번호()

농생명산업기술개발 사업 제2차 연도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-002595-01

농생명산업기술개발사업

참깨박으로부터 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물 생산 최종보고서

2019.2.14.

주관연구기관 / 고려대학교
협동연구기관 / (주)농심

농림축산식품부
농림식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “농생명산업기술개발사업”(개발기간 : 2017.04.21. ~ 2018.12.31.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2019 . 02 . 14 .

주관연구기관명 : 고려대학교산학협력단 (대표자) 고 제 상 (인)
협동연구기관명 : (주) 농심 (대표자) 박 준 (인)
참여기관명 : (주) 농심 (대표자) 박 준 (인)

주관연구책임자 : 김 인 환
협동연구책임자 : 이 철 영
참여기관책임자 : 이 철 영

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

과제고유번호	117037-2	해 당 단 계 연 구 기 간	2018.01.01. ~ 2018.12.31	단 계 구 분	총 단 계
연구사업명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	농생명산업기술개발사업			
연구과제명	대 과 제 명	(해당 없음)			
	세부 과제명	참깨박으로부터 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물 생산			
연구책임자	김 인 환	해당단계 참여연구원 수	총: 11명 내부: 6명 외부: 5명	해당단계 연구개발비	정부: 88,000 천 원 민간: 88,000 천 원 계: 176,000 천 원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 14명 내부: 8명 외부: 6명	총 연구개발비	정부: 176,000 천 원 민간: 176,000 천 원 계: 352,000 천 원
연구기관명 및 소속부서명	고려대학교 산학협력단			참여기업명 (주)농심	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의	
---------	--

보안등급 및 사유	
-----------	--

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술요약 정보	소프트웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명정보	생물자원	정보	실물
등록·기탁번호											

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)

보고서 면수
75

◆ 연구개발목표

참깨박으로부터 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물 생산

◆ 연구개발내용

- 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용한 고 리그난 참기름 생산
- 참깨박으로부터 저압 초임계 이산화탄소 및 분별결정법을 이용한 리그난 농축물 생산
- 고 리그난 참기름 제품 적용
- 리그난 농축물의 제품 적용 및 제형 개발

◆ 연구개발성과

- 학술발표 3건 및 SCI 논문 2건
- 인력양성 5명 (석사 4, 박사 1)
- 특허출원 2건.
- 홍보전시 2건

◆ 연구개발성과의 활용계획

- 참기름 추출과정 (압착법)에서 얻어지는 부산물인 참깨박을 고부가 가치 상품으로 활용할 수 있는 방안을 제시한다.

-
- 첫째 친환경 추출방법인 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름을 생산하는 방법을 제시한다.
 - 둘째 저압 초임계 이산화탄소 및 결정 방법을 이용 고순도 리그난 생산공정을 제시한다.
 - 셋째 고 리그난 참기름 및 고 순도 리그난을 이용한 제품적용 및 식품소재화를 제시한다.
-

<요약문>

<p>연구의 목적 및 내용</p>	<p>본 연구과제의 연구 목적은 참깨박으로부터 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물을 생산하는 것으로서, 세부 연구 목적은 다음과 같다.</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용한 고 리그난 참기름 생산 ○ 참깨박으로부터 저압 초임계 이산화탄소 및 결정법을 이용한 고 순도 리그난 농축물 생산 ○ 고 리그난 참기름 제품 적용 ○ 리그난 농축물의 제품 적용 및 제형 개발 				
<p>연구개발성과</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 학술발표 3건 및 SCI 논문 2건 ○ 인력양성 5명 (석사 4, 박사 1) ○ 특허출원 2건 ○ 홍보전시 2건 				
<p>연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 참기름 추출과정 (압착법)에서 얻어지는 부산물인 참깨박을 고 부가가치 상품으로 활용할 수 있는 방안을 제시한다. ○ 첫째 친환경 추출방법인 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름을 생산하는 방법을 제시한다. ○ 둘째 저압 초임계 이산화탄소 및 결정 방법을 이용 고순도 리그난 생산공정을 제시한다. ○ 셋째 고 리그난 참기름 및 고 순도 리그난을 이용한 제품적용 및 식품소재화를 제시한다. 				
<p>국문핵심어 (5개 이내)</p>	<p>리그난</p>	<p>참깨박</p>	<p>초임계 이산화탄소</p>	<p>고 리그난 참기름</p>	<p>천연 항산화제</p>
<p>영문핵심어 (5개 이내)</p>	<p>Lignan</p>	<p>Defatted sesame meal</p>	<p>Supercritical carbon dioxide</p>	<p>High lignan sesame oil</p>	<p>Natural antioxidant</p>

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	7
2. 연구수행 내용 및 결과	18
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	74
4. 연구결과의 활용 계획 등	75
붙임. 참고 문헌	76

<별첨> 주관연구기관의 자체평가의견서

1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름과 리그난 농축물을 생산하여 가공 식품에 적용하는 것이 본 연구과제의 최종 목표이다. 세부 목표는 아래와 같다.

- 가. 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름 생산
 - 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름 분획추출 조건의 최적화
 - 고 리그난 참기름의 제품 적용
- 나. 참깨박으로부터 저압 초임계 이산화탄소 및 결정법을 이용 리그난 농축물 생산
 - 초임계 이산화탄소 분별 추출법을 이용 고 리그난 참기름 (3% 순도) 생산
 - 고 리그난 참기름 내 중성지방의 지방산 에틸에스터화 전환 조건의 최적화
 - 에틸에스터화로 전환된 1차 리그난 농축물로부터 저압 초임계 이산화탄소를 이용 1차 리그난 농축물 (20 - 40% 순도) 생산 최적화
 - 1차 리그난 농축물로부터 결정법을 이용 2차 리그난 농축물 (90% 이상 순도) 생산 최적화
- 다. 고 리그난 참기름 활용
 - 고 리그난 참기름의 분말유지 개발
 - 고 리그난 참기름의 유화유지 개발
 - 유성스프 및 스프레이 유지 적용
- 라. 리그난 농축물의 적용 및 제형개발
 - 리그난 농축물의 항산화력 조사
 - 리그난 농축물의 제품별 (면류, 스낵류) 항산화력 및 특성조사
- 마. 개발소재 활용 제품 상품화 추진
 - 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물 경제성 분석 및 상품화 전략체계 구축
 - 제형개발 제품적용 상품화 추진

2. 연구개발의 필요성

가. 연구 배경

- (1) 참깨는 참깨과 (Pedaliaceae)에 속하는 초본식물로서 볶은 참깨나 참기름은 맛과 풍미를 증진시켜 주는 소재로서 우리나라에서 아주 중요한 조미용 양념 및 식용 유지로 이용되고 있다. 일반적으로 참깨의 지방산은 50% 이상이 불포화지방산인 올레인산, 리놀레산 등으로 구성되

어 있다. 참깨에는 주요 생리활성물질로서 항산화 활성을 나타내는 리그난과 감마토코페롤이 함유되어 있어, 참기름에 불포화지방산이 많이 함유되어있음에도 불구하고 오랜 기간 저장 시에도 쉽게 산화되지 않는 특성을 나타낸다. 여러 연구들에 의하면, 참깨의 리그난 성분이 감마 토코페롤의 항산화 활성을 상승시키고, 폐경기 여성의 성호르몬 활성화와 혈액지질 개선, 항고혈압효과, 신장에서의 항산화 효과 및 지방간 완화 작용 등의 다양한 생리활성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.

(2) 식물체에 존재하는 phenylpropanoid류를 총칭하여 리그난이라고 부른다. 참깨에 존재하는 리그난의 주성분은 sesamol, sesamin, sesamol (그림 1)으로, 3가지 리그난 성분의 구성비는 sesamin (70%), sesamol (24%), sesamol (<1%) 이다. Sesamin은 인체 내에서 뚜렷한 항산화 활성을 나타낸 것으로 보고되었는데 이 외에도 알콜 분해 촉진 효과, 암세포 증식 억제 효과, 혈청 콜레스테롤 강하 작용을 하는 것으로 알려져 있다. Sesamol은 활성 산소에 대한 생체 방어 작용, 동물의 노화 억제 효과를 가지고 있으며, Sesamol은 항산화, 항암작용 및 간 기능 개선, 생체 내 지질 산화 방지 작용, 고도불포화지방산 대사의 조절, 콜레스테롤 저하 작용에 효과가 있는 것으로 알려져 있다.



팀에서 예비실험을 통하여 상당부분 입증 되었다.

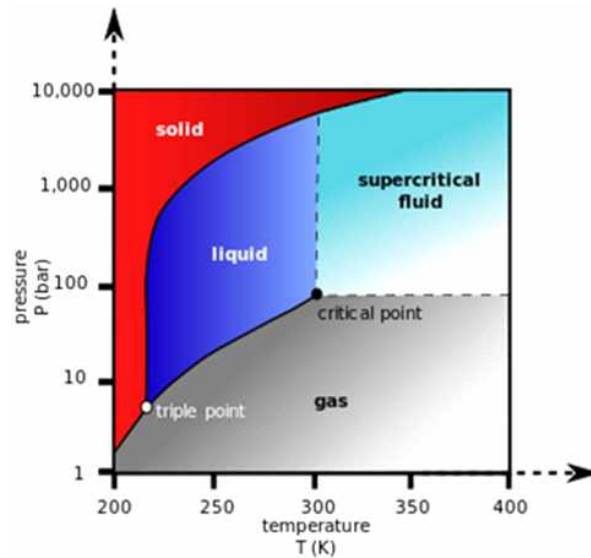


그림 2. 이산화탄소의 상평형곡선

(5) 튀김유, 샐러드유, 지용성 건강기능식품 등에서 산패의 문제로 인해 새로운 천연항산화제 연구에 대한 필요성이 대두되고 있다. 현재, 식품에 사용되는 천연 항산화 성분인 토코페롤, 녹차추출물, 로즈마리추출물을 기반으로 한 항산화제 등이 산업체에서 범용적으로 활용되고 있지만, 선택의 폭이 좁은 실정이다. 현재는 이러한 부분을 항산화 성분 간 시너지를 통하여 극복하려는 노력을 하고 있으며 이에 따라 참깨로부터 얻어진 리그난 등과 같은 신규 항산화 성분에 대한 접근이 필요한 시점이다. 특히, 고 리그난 참기름의 경우 활용적 측면으로 볼 때 참기름에 대한 친숙함에 리그난의 기능성을 접목시켜 적용된 소재와 제품의 컨셉 및 가치 향상이 가능할 것으로 보인다.

나. 연구개발 대상의 국내·외 현황

(1) 국내 기술 수준 및 시장 현황

(가) 기술현황

① 초임계를 이용한 참기름 추출

- 주영운 et al. (2005)은 볶은 참깨로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 토코페롤 고함유 참기름을 추출하였으며, 기존 압출추출방법에 비해 감마토코페롤의 농도가 더 높은 참기름을 추출한 결과를 보고하였다.

② 리그난의 생리활성

- 이민선 et al. (2005)은 Sesamol이 생체 내 간과 신장에 축적되어 항산화 효과를 나타낸다는 연구 결과를 보고하였다.

- 이화정 et al. (2006)은 Sesamin이 피부노화의 원인 중 하나이며 체내 염증반응의 중요 매개체인 NO의 생성을 억제하는 항염증 효과를 나타낸다는 것을 밝힌 바 있다.

③ 참기름의 산화안정성

- 이진영 et al. (2008)은 볶은 참기름에 존재하는 Sesamol과 알파토코페롤이 참기름의 저장 중 산화안정성에 가장 큰 영향을 준다는 것을 밝힌 바 있다.

④ 참깨박의 이용

- 김태수 et al. (2009)은 청국장에 참깨박을 첨가하여 항산화 활성에 미치는 영향 및 유효 성분을 분석한 결과, 참깨박을 첨가한 청국장에서 superoxide anion 제거능이 높은 물질을 많이 함유하고 있고 hydroxyl radical의 높은 소거능을 보이는 등 일반 청국장에 비해 항산화 활성 및 생리활성을 높게 나타낸다는 결과를 보고하였다.

⑤ 기타

- 참기름과 관련된 연구로서, 리그난의 생리활성 및 리그난이 참기름의 산화 안정성에 미치는 영향에 관한 연구가 존재하며, 최근 리그난 함량이 높은 참기름을 생산하는 기술이 개발되고 있다.

- 기름 제조 후 부산물로 생성되는 참깨박의 단백질을 이용하여 식품을 개발하는 많은 연구가 진행되었다.

(나) 시장현황

참기름을 포함한 전통기름 시장 규모는 2015년 기준 1,331억 원이며, 이는 전년 대비 4.3% 증가한 수치이다. 전통기름 내에서 참기름이 차지하는 비중은 90% 이상이다. 그러나 2013년 92.6%에 비해 2015년 90.6%로 전통기름 시장 내에서 점유율이 지속적으로 줄어들고 있는 상황이다. 반면 들기름의 차지 비중은 7.4%에서 9.4%로 꾸준히 매출이 늘어나며 점유율을 높인 상황이다 (그림 3). 2016년 상반기 전통기름 매출 규모는 610억 원으로 2015년 상반기 매출규모 (664억 원)에 비해서는 8.2%, 2014년 상반기 매출규모 (667억 원)에 비해서는 8.6% 감소하였다. 최근 참기름의 트렌드는 '제품 업그레이드'로 요약할 수 있으며 CJ 제일제당의 경우 참깨의 항산화 성분 '리그난'을 10,000ppm 함유한 웰빙 참기름인 '백설 건강을 생각한 리그난 참기름'을 출시하였다. 사조해표는 원료를 2번 씻는 청수 제법을 사용하여 참기름 특유의 고소한 맛을 살리고, 바람에 건조한 원료를 90℃ 이하로 압착함으로써 진한 풍미를 살린 제품인 '통참깨 참기름' 과 '고소한 참기름'을 출시하였다.

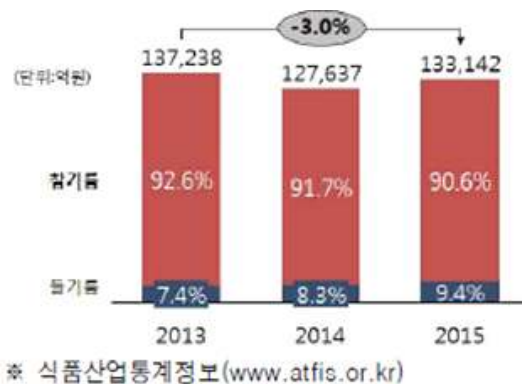


그림 3. 2013-2015년도 전통기름 (참기름, 들기름) 시장 규모

(다) 경쟁기관현황

전통기름 중 참기름 시장은 오뚜기, CJ 제일제당, 사조해표, 대상, 참고을 등이 대부분 차지하고 있다. 참기름은 산업체에서는 일반적으로 압착식으로 다량 생산하고 있으며, CJ 제일제당 및 오뚜기의 경우는 압착식 생산 외에 초임계 추출장치를 활용하여 참기름을 생산하고 있다.

(라) 지식재산권현황

- 1) 참기름 및 이의 제조 방법(CJ 제일제당) 10-2015-0002733
- 2) 초임계유체추출기술을 이용한 참기름의 추출방법(타렉스) 10-2004-0003637
- 3) 토코페롤 고함유 참기름 및 그 생산 방법(유맥스) 10-2005-0058624
- 4) γ -토코페롤 고함유 참기름 및 그 생산방법(유맥스) 10-2002-0080718
- 5) 참깨박 또는 들깨박에서 아임계 또는 초임계 유체에 의한 참기름 또는 들기름을 추출 분리하는 방법(오뚜기) 거절
- 6) 천연 향산화물질로서 세사민의 추출방법 및 그 세사민 함유 조성물(오뚜기) 거절
- 7) 리그난 분말의 제조방법, 이 방법에 의해 제조된 리그난 분말 및 그 리그난 분말을 식육 및 육가공 제품에 첨가하여 산화를 방지하는 방법(대한민국 농촌진흥청) 10-2000-0059190

(2) 국외 기술 수준 및 시장 현황

(가) 기술현황

① 리그난 분리

- Reshma et al. (2009)는 참기름으로부터 용매로써 메탄올 추출법을 이용하여 51%의 리그난을 분리한 결과를 보고하였다.
- Dar et al. (2015)는 참깨 및 참기름으로부터 용매로써 아세톤 침전법을 이용하여 고순도 sesamin과 sesamol을 생산한 결과를 보고하였다.
- Amarowicz et al. (2001)는 RP-HPLC를 이용한 sesamin과 sesamol 분리방법에 대해 보고하였다.

② 리그난의 생리활성

- Hemalatha et al. (2007)에 의하면 참기름으로부터 결정화에 의해 분리된 sesamin과 sesamol이 식물성 식용 유지에 첨가되었을 때, 식용 유지의 열안정성 및 산화안정성 증가 효과를 나타내었다.
- Abe et al. (2005)는 쥐에서 참깨의 식이섭취가 알파토코페롤 함량 증가에 영향을 미치는지에 대해 연구한 바 있다.
- Cooney et al. (2001)는 참깨의 식이섭취가 혈장 토코페롤 함량에 미치는 영향에 대해 조사하였다.
- Miyahara et al. (2001)는 참깨에 함유된 세사몰린이 사람 림프구의 자가세포사멸을 유도하여 세포증식을 억제하는 것에 대해 보고하였다.

③ 참기름의 산화안정성

- Abou-Gharbia et al. (2000)는 참깨에 볶기, 찌기, 전자레인지 등의 전처리가 참기름의 산화안정성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.
- Yen과 Shyu (1989)는 참깨의 볶음 온도에 따른 참기름의 산화안정성에 대해 보고하였다.

④ 참깨박 추출물에 관한 연구

- Shyu et al.(2009)는 참깨의 볶음 조건에 따른 참깨박 메탄올 추출물의 항산화 활성을 조사하였다.
- Suja et al. 은 참깨박으로부터 메탄올 추출물 (sesamol, sesamin, sesamolin 등)의 항산화 능력을 조사하였다.

(나) 시장현황

일본의 기름 시장은 본래 중화요리 등의 볶음 요리용으로 안정적인 시장을 형성하였으나, 최근 생식 (샐러드용) 등의 새로운 소비자 니즈가 늘어난 여파로 식용유 시장 전반의 건강 가치가 다시 부각되면서 수요증가가 전망된다고 보도된 바 있다. 최근 일본의 엔저에 따른 원료 수급 등 비용 측면에서의 압박이 강화되어, 시장상황은 계속적으로 악화되고 있다. 다만, 최근 일본에서 유행하고 있는 레시피 열풍으로 일본식, 양식, 중화요리에서 기존의 메뉴에 약간의 맛을 첨가하거나 건강요소를 첨가하는 방식의 사용법이 늘어나기 시작하면서 참기름이 볶음요리 전용이라는 이미지에서 탈피하고 있다. 각 브랜드의 새로운 메뉴제안이 활발해지면서 참기름에 대한 주부층의 호감도가 높은 편이며, 함유성분인 sesamin도 주목을 받으면서 건강식재료로서의 각광을 받게 될 것이다.

(다) 경쟁기관현황

일청오일리오, 제이오일밀스, 쇼와산업

(라) 지식재산권현황

①참기름 및 이를 제조하는 방법(제이오일밀스,국외) JP-P-2004-00021227 10-2006-7017437

다. 연구개발의 중요성

(1) 소비자들이 다양한 매체를 통해 사회 전반적인 트렌드 및 유관 정보들을 쉽게 접할 수 있게 됨에 따라 소비자들의 지적수준이 크게 향상되었으며 건기식에 대한 요구사항들이 다양해지고 세분화되고 있다. 개인별로 건강 지향적 삶을 영위하려는 노력을 끊임없이 하고 있으며 이러한 사항들과 가장 밀접하게 연관이 되어 있는 '식(食)'에 대한 관심 또한 높아지고 있다. 바이오산업에서 웰빙의 가치가 중요시되고 식습관의 서구화에 따른 대사질환의 위험성에 대하여 경각심을 가지고 있으며 식품에서의 생리활성물질에 대한 중요성이 부각되고 있다. 이와 같은 식품산업 전반적인 흐름에 따라 가공식품에 대한 기대치도 높아지고 있는 실정이다. 소비자 의식 변화에 발맞춰 새로운 타입, 컨셉을 함유한 제품들에 대한 시도가 필요해지고 있으며 더불어 품질력을 증진시킬 수 있는 기술개발을 통한 보증 또한 필수적 요소가 되었다.

(2) 식용유지 시장은 과거 동물성 유지에서 식물성 유지로 흐름이 변화였고, 식물성 유지가 세분화 되면서 올리브유, 카놀라유를 넘어 점차 원물 고유의 기능성이 함유된 식용유지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이런 흐름에 맞는 식용유지 중 하나가 고 리그난 참기름이라고 생각되며, 본 기술개발을 통해 얻어지는 고 리그난 참기름의 활용방안을 찾아내는 노력을 통해 소비자들이 식품에서 기대하는 가치를 제공해 줄 수 있다고 생각한다. 또한 참깨로부터 얻어지는 리그난 농축물은 자체의 항산화력 혹은 다른 항산화제와의 시너지스트 역할 관련 효능

연구가 많이 이루어져있다. 리그난 농축물물 식품의 품질력을 향상시킬 수 있는 항산화제 소재로 활용하여 제형화가 가능할 것으로 생각되며 일반적으로 사용되는 항산화제의 효능보다 우수한 산패 방지에 대한 효과를 기대할 수 있다고 보인다.

(3) 따라서 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물을 다양한 제품에 활용을 한다면 새로운 형태의 제품 생산 및 신규 매출원의 확보가 기대된다.

3. 연구개발 범위

가. 1차년도

(1) 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름 생산

참깨에 함유된 리그난은 참기름을 구성하는 주요 지질류인 중성지질 (triglyceride)에 비하여 초임계 이산화탄소 상태에서의 용해도가 높다. 이런 특성을 이용 분획추출을 통하여 고 리그난 참기름을 생산하는 것이 주요 핵심 내용으로서 1차 Lab-scale에서 최적 분획추출 조건을 확립한다 (그림 4).



그림 4. 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소 분획추출을 이용한 고 리그난 참기름 생산 과정

(가) 추출 장치 : 본 연구진에서 보유한 고 리그난 참기름 추출에 사용될 고체 시료용 초임계 이산화탄소 추출장비 (그림 5)

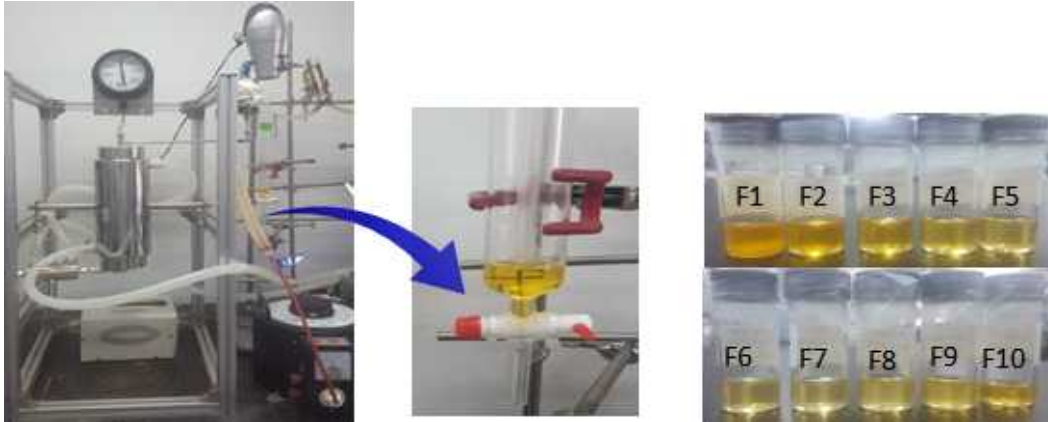


그림 5. 고체시료 전용 초임계 이산화탄소 추출 장치 (고 리그난 참기름 생산을 위한 추출장치)

(나) 초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름 분획추출조건 최적화

- * 원료: 사용되는 원료는 압착법을 통하여 얻어진 참깨박을 원료로 사용한다.
- * 추출과정: 고 리그난 참기름 생산을 위한 추출과정은 일정 압력 및 온도조건에서 탄산가스 사용량에 따라 참기름 추출물을 일정량씩 분획하여 추출한다.
- * 최적화과정: 각 추출조건에서 분획별로 추출한 참기름 내 리그난 함량을 측정하여 각 조건별로 고 리그난 함량 참기름 생산에 적합한 분획추출 조건을 최적화한다.

(2) 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용 Bulk-scale에서 고 리그난 참기름 생산

Lab-scale에서 고 리그난 참기름 생산을 위한 최적 분획추출 조건에서 기업 (농심)에서 보유하고 있는 Bulk-scale 추출기에서 재현성 및 보정 실험을 실시하여 최종 최적 분획추출 조건을 확립한다. 그림 6은 본 연구에서 사용될 Bulk-scale 초임계 이산화탄소 추출장비이다. (농심 보유)



그림 6. Bulk-scale 초임계 이산화탄소 추출 장치 (농심)

(3) 고 리그난 참기름으로부터 저압 초임계 이산화탄소를 이용 리그난 농축물 생산
 초임계 이산화탄소를 이용한 1차 리그난 농축물 생산과정은 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출된 고 리그난 참기름 (리그난 함량 2 - 6%)을 초기 원료로 사용한다. 농축 과정을 실시하기 전에 고 리그난 참기름 구성성분 중 90% 이상을 차지하는 중성지질 (Triglyceride)을 에타놀과 반응하여 지방산 에틸에스터 (Fatty acid ethyl ester: FAEE)로 전환한 후 액체전용 초임계 이산화탄소 추출기를 이용하여 전환된 지방산 에틸에스터 (FAEE)만을 선택적으로 저압 조건의 초임계이산화탄소 조건에서 추출하여 잔존물 (residue)에 리그난이 농축되는 원리로서, 지방산 에틸에스터의 경우 리그난과 비교하여 초임계 이산화탄소에서 용해도가 매우 높은 특성을 이용한 것이다. 리그난 농축과정은 다음과 같다 (그림 7).



그림 7. 참깨박으로부터 고리그난 참기름 및 리그난 농축물 생산 과정

(가) 농축장치 : 본 연구진에서 보유한 리그난 농축물 생산에 사용될 액체시료 전용 초임계 이산화탄소 농축장치 (그림 8)

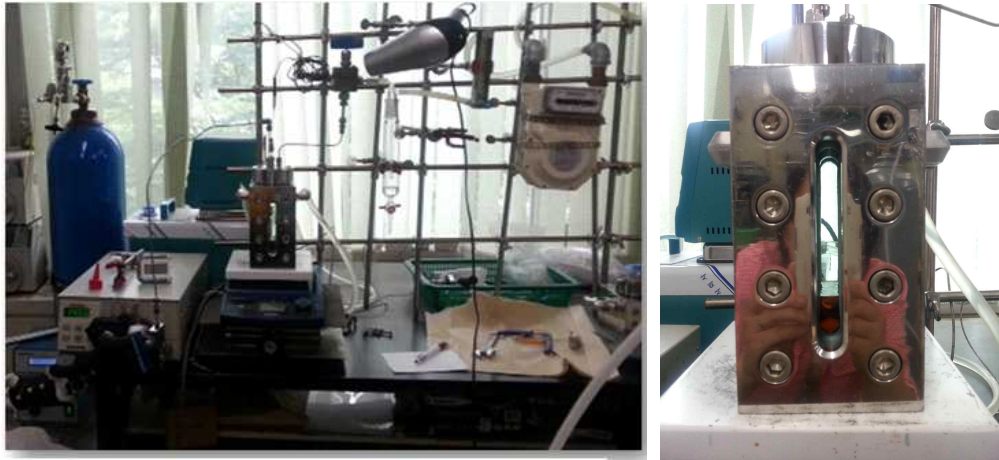


그림 8. 액체시료 전용 초임계 이산화탄소 추출 장치 (리그난 농축물 생산을 위한 추출장치)

(나) 고 리그난 참기름의 에스터 전환 최적화

고 리그난 참기름 (리그난 순도 2 - 6%)으로부터 저압 초임계 이산화탄소를 이용하여 효율적으로 리그난 농축물을 생산하기 위하여 90% 이상 차지하는 중성지질을 지방산 에틸에스터 (FAEE)로 전환하는 과정으로서 효소적 방법을 통하여 에스터 반응이 실시된다.

(다) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 Lab-scale에서 리그난 농축 (1차 농축)

지방산 에틸에스터 (FAEE)로 전환된 고 리그난 참기름으로부터 저압 초임계 이산화탄소를 이용하여 지방산 에틸에스터 (FAEE)를 분획 추출하여 잔류물 (residue)로 리그난을 농축시킨다. 이 때 사용되는 초임계 이산화탄소 농축기는 액체전용을 사용한다.

(4) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 Bulk-scale에서 리그난 농축 시현

Bulk-scale에서 리그난 1차 농축물 생산을 위하여 Lab-scale 실험으로부터 얻어진 최적조건에서 Bulk-scale 액체전용 반응기를 이용 재현성을 실시하여 리그난 농축 조건을 결정한다.

나. 2차년도

(1) 고 리그난 참기름의 산화안정성 조사 및 비교

초임계 이산화탄소 분획추출법을 이용하여 생산된 고 리그난 참기름의 산화 안정성과 현재 시판되고 있는 참기름의 산화 안정성에 대한 비교실험이 실시된다.

* 산화안정성 실험 모델

- 저장조건 I : 자동산화에 대한 실험으로 60°C 항온조에서 3개월간 저장실험을 실시한다.
- 산화안정성 비교를 위한 측정값 : Rancimat 유도기간, 과산화물가 (Peroxide value), 아니시딘가 (p-anisidine value), 공액이중산가 (Conjugated dienoic acid value: CDA)

(2) 분별결정법을 이용 고순도 리그난 농축물 생산 최적화 (2차 농축)

고 리그난 참기름을 에스터화 시킨 후 저압 초임계 이산화탄소를 이용하여 얻어진 1차 리그

난 농축물 (20 - 40%)을 대상으로 용매를 이용한 분별결정법으로 고순도 리그난 (70 - 90%)을 생산한다.

(3) 고 리그난 참기름의 제품적용

고 리그난 함유 참기름을 활용한 소재개발은 1) 분말유지, 2) 유화유지, 3) 유성스프 및 스프레이용 유지 등 3가지 유형으로 제품화를 유도한다. 1) 분말유지는 스프류 및 다양한 제품의 풍미증진, 향산화성 및 생리활성을 부여한 첨가물로, 2) 유화유지는 면류 및 스낵류 반죽에 첨가하여 풍미증진, 향산화성 및 생리활성을 부여하기 위한 목적으로 첨가물 형태로 사용된다. 3) 유성스프 및 스프레이용 유지는 고기능 참기름을 직접 사용하여 1), 2) 와 같이 풍미증진, 향산화성 및 생리활성을 부여하기 위한 목적으로 사용된다.

(가) 분말유지: 분말유지 제조를 위하여 캐리어선정, 유화제선정, 배합비등의 최적조건을 확립한다. 최적조건에서 제조된 분말유지를 다양한 제품들 (스프류, 면류, 유당유)에 적용한 후 관능평가, 첨가된 제품의 향산화 효과 등을 조사한다.

(나) 유화유지: 유화유지 제조를 위하여 유화제선정, 수/유성부 배합비등의 최적조건을 확립한다. 최적조건에서 생산된 유화유지를 다양한 제품들 (면류, 스낵류 유당유)에 적용한 후 관능평가, 첨가된 제품의 향산화 효과 등을 조사한다.

(다) 유성스프 및 스프레이용 유지 적용: 제품들 (스프류, 스낵류)에 적용 관능평가, 및 제품의 향산화 효과 등을 조사한다.

(4) 리그난 농축물의 제형 개발

참깨박으로부터 생산된 2종의 리그난 농축물 (1차 농축물: 20-40% 순도, 2차 농축물: 70-90% 순도)을 대상으로 천연 향산화제 제품으로 개발한다.

(가) 산화성 비교 실험: 기존에 판매되고 현재 국내 기업에서 사용되는 천연 향산화제들 (토코페롤, 로즈마리추출물, 녹차추출물)을 대상으로 본 연구에서 생산된 2종의 리그난 농축물에 대한 자동산화와 가열산화 (유당유를 모델로 하여) 등 2가지 모델 계에서 향산화 활성을 비교한다.

(나) 리그난 농축물을 실제 제품 (면류, 스낵류)에 직접 적용하여 향산화 활성을 조사한다. 한편 유당유에 적용하여 유당류에서의 향산화 활성, 면류의 이행성 및 면류에서의 향산화 활성등도 조사한다.

(5) 개발소재 활용 제품 상품화 추진

기존 사용 소재 및 향산화제의 제조단가, 원가 등에 대한 수준을 비교하여 상품화 및 생산시 경제성을 분석한다. 시생산 제품에 적용할 시 기존 소재 및 제품 대비 경쟁력 및 품질력 향상과 관련하여 전반적인 사업성을 분석한다. 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물 활용 제품 개발을 위하여 식품규격에 맞는 영양/기능성분 및 안전성 검증을 진행한다. 국내 식품 규격에 적합성을 확보한 후 기업 내 의사결정을 진행하여 상품화를 추진한다.

2장. 연구수행 내용 및 결과

1. 연구개발의 추진체계

참깨박으로부터 고 리그난 함유 참기름 및 리그난 농축물 생산



2. 연구수행 내용

가. 연구 재료

- (1) 참깨 탈지박은 시판 볶음 참깨로부터 압착식 방법으로 기름을 추출한 후 얻어진 부산물로써 제기시장 (Seoul, Korea) 참기름마켓에서 구입하였다.
- (2) 리그난 표준품인 세사몰, 세사민, 세사몰린 (98%)은 Sigma Aldrich (Seoul, Korea)에서 구입하였다.
- (3) 토코페롤 표준품 ($\geq 95.0\%$)은 Merck (Seoul, Korea)에서 구입하였다.
- (4) 에스터 교환을 위해 사용된 고정화 형태의 리파제 (Lipase)로서 Novozym 435 (from *Candida antarctica*), Lipozyme RM IM (from *Rhizomucor miehei*), Lipozyme TL IM (from *Thermomyces lanuginosus*)의 고정화 효소는 Novozymes (Seoul, Korea)에서 구입하였다. 고정화에 사용된 리파제 효소로서 Lipozyme TL 100L과 Eversa transform는 (from

Thermomyces lanuginosus) 액상효소로서 Novozymes (Seoul, Korea)에서 구입하였다. 담체로써 Duolite A568와 Lewatit VP OC 1600는 Rohm and Haas (Chauny, France)와 Lanxess Energizing Chemistry (Leverkusen, Germany)에서 각각 구입하였다.

(5) 이외에 사용되는 용매는 모두 표준품 이상의 것을 사용하였다.

나. 연구 수행 방법

(1) Lab-scale에서 조건별 추출 참기름의 리그난 추출효율 조사

(가) 시중에서 구입한 참깨박 90 g을 초임계 반응기에 넣고 추출압력 27.6 - 48.3 MPa, 온도 40-70℃에서 2 L/min의 속도로 이산화탄소 유량을 유지하면서 추출을 실시하였으며, 이때 참기름 추출물은 4 g 단위로 분획하여 약 총 20 g이 될 때까지 분획 추출하였다 (fraction 1: 0-4 g, fraction 2: 4-8 g, fraction 3: 8-12 g, fraction 4: 12-16 g, fraction 5: 16-20 g).

(나) 동일 참깨박 분말 200 g을 Bulk scale 초임계 반응기 (그림 9)에 넣고 추출 압력 44.8 MPa, 온도 40 ℃에서 2 L/min의 속도로 이산화탄소의 유량을 유지하면서 추출을 실시하였으며, 이때 참기름 추출물은 5 g 단위로 분획하여 추출하였다.

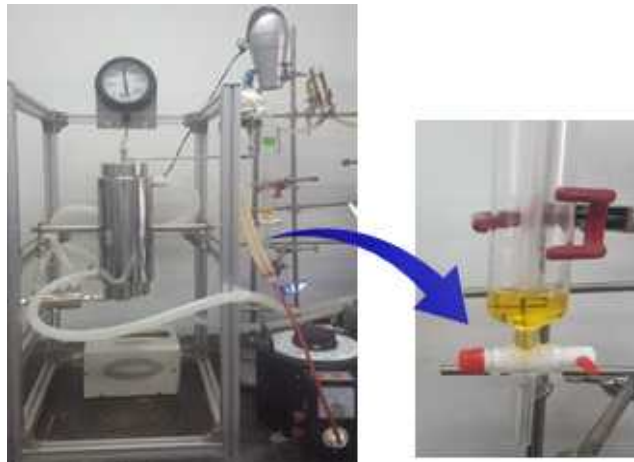


그림 9. Lab-scale 고체시료 전용 초임계 이산화탄소 추출 장치

(2) Bulk-scale에서 고 리그난 참기름 생산 시현 및 최적 조건 보정

참깨박 700 g을 반응기 (그림 10)에 넣고, 추출 압력 34.5 MPa, 온도 50℃에서 5 stroke 속도로 20분 간격으로 분획추출 하였다.



그림 10. Bulk-scale 초임계 이산화탄소 추출 장치 (농심)

(3) 고 리그난 참기름의 에스터 전환 최적화

(가) 초임계 이산화탄소를 이용 추출된 분획추출물 중 초기 분획물로부터 약 3%의 리그난 함량을 갖는 고 리그난 참기름을 원료로 사용하였다.

(나) 초임계이산화탄소 분획추출로부터 얻어진 고 리그난 참기름 20 g과 에탄올을 1:4몰의 비율로 혼합하여 125 mL 삼각플라스크에 넣고 기질 무게의 20% (w/w)에 해당하는 효소를 첨가하여 분산시킨 후, 30°C water bath shaker (그림 11)에서 300 rpm으로 교반하면서 반응을 진행하여 지방산 에틸에스터 함량이 약 95% 이상이 될 때까지 반응을 진행하였다 (최대 13 시간).



그림 11. 효소 반응에 사용된 Orbital water bath shaker

- (다) 반응이 완료된 후에 생성물로부터 효소를 제거하기 위해 에틸에스터 반응물을 150 mL의 클로로포름에 녹여 실린지 필터로 여과하였다. 모든 용매는 회전진공증발기로 제거하였다.
- (라) 글리세롤 제거를 위하여 에스터로 전환된 기름 25 g과 클로로포름 150 mL, 증류수 50 mL를 500 mL 분액깔때기에 넣고, 2회 수세하였다. 그 이후 용매 (클로로포름)는 회전진공증발기로 제거시키고 질소 충전 후 -20°C 에 저장하면서 시료로 사용하였다.

- (4) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 lab-scale에서 1차 리그난 농축물 생산 최적화
- 에스터화 반응을 거친 고 리그난 참기름 (리그난 함량 3%) 10 g을 이중 자켓 구조의 액체전용 초임계이산화탄소 고압용 반응기 (그림 12,13)에 넣고, 추출 압력 11.0 - 12.4 MPa, 온도 40, 50, 60°C 에서 2-3 L/min의 속도로 이산화탄소의 유량을 유지하면서 추출을 실시하였다. 각 조건에서 약 1 g 단위로 추출물을 7개로 분획하였다. 반응기에 남아있는 잔존물은 클로로포름에 녹여 회수하고, 이후 회전진공증발기로 용매를 제거한 후 리그난 함량과 회수율을 측정하였다.



그림 12. 액체시료 전용 초임계 이산화탄소 추출 장치
(1차 리그난 농축물 생산을 위한 추출장치)

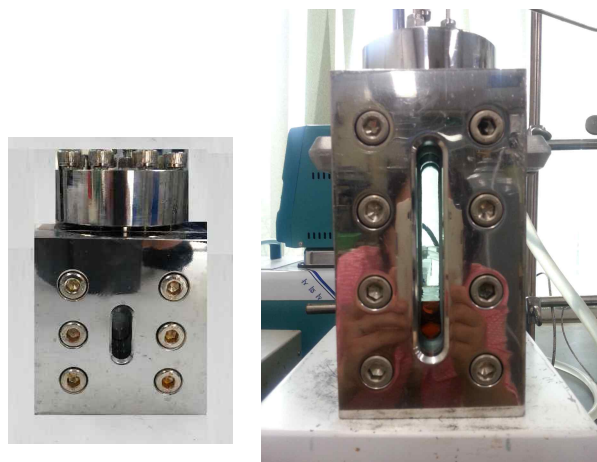


그림 13. 초임계 이산화탄소 전용 이중자켓 반응기
(좌: Lab-scale 용, 우: Bulk-scale 용)

- (5) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 bulk-scale에서 리그난 농축 시현

(가) 에스터화 반응을 거친 고 리그난 참기름 (리그난 함량 3.2%) 50 g을 이중 자켓 구조의 고압용 반응기에 넣고, 추출 압력 11.7 MPa, 온도 60°C에서 3 L/min의 속도로 이산화탄소의 유량을 유지하면서 추출을 실시하였다. 각 조건에서 5 g 단위로 추출물을 6개로 분획하였다. 반응기에 남아있는 잔존물은 클로로포름에 녹여 회수하고, 이후 회전진공증발기로 용매를 제거하여 리그난 함량과 회수율을 측정하였다.

(5) 분석방법

(가) 리그난 분석

시료의 리그난 함량 및 조성을 검증하기 위하여 액체 크로마토그래피 (High performance liquid chromatography, HPLC) 장비를 활용하여 정량분석을 실시하였다. 유지시료 30 mg을 1 mL 또는 5 mL, 10 mL 정용플라스크에 넣고 클로로포름을 가하여 표선까지 채운 후, 0.45 µm 실린지 필터로 여과하여 액체 크로마토그래피로 분석하였다. 크로마토그램 상에서 분리된 리그난은 표준 리그난 retention time과 비교하여 동정하였다. 리그난의 정량을 위해서 세사물, 세사민, 세사몰린 표준품을 각각 20ppm, 100ppm, 200ppm, 500ppm, 1000ppm, 2000ppm의 농도로 하여 분석한 HPLC chromatogram의 peak 면적비를 기준으로 리그난 이성체의 함량을 구하였다. HPLC를 이용한 분석 조건은 표 1과 같다.

표 1. 리그난 분석을 위한 HPLC 분석 조건

Part	Condition
Injector	Rheodyne (Rohnert Park, CA) injection with a 100µl sample loop
Column	Optimapak C18 (250 mm×4.6 mm I.d., RS Tech. Co., Daejeon, Korea)
Mobile phase	Isocratic mode, Methanol:water (7:3, v/v)
Detector	UV detector (JASCO UV-2075 UV/VIS detector, JASCO Co., Tokyo, Japan), 288 nm
Flow rate	1 mL/min

(다) 산가(Acid Value, AV)

개별 유종 및 추출유의 산가는 "식품공전 제II권 제9. 일반시험법 1.식품성분시험법 1.1 일반성분시험법 1.1.5 지질 1.1.5.3 화학적시험 1.1.5.3.1 산가" 방법에 의거하여 분석하였다. 산가는 유지 1 g 중에 함유된 유리지방산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨(KOH)의 mg 수를 의미하며 흔히 유지품질(정제도)의 척도로 사용된다.

(라) 과산화물가(Peroxide Value, POV)

과산화물가는 "식품공전 제II권 제9. 일반시험법 1. 식품성분시험법 1.1 일반성분시험법 1.1.5 지질 1.1.5.3 화학적시험 1.1.5.3.5 과산화물가" 방법에 의거하여 분석하였다. 일반적으로 과산화물가는 1차 산화생성물인 하이드로퍼옥사이드를 측정하는 것으로 유지 산패 지표 및 유통기간 측정에 사용되며 과산화물가는 유지 1 kg에 함유된 과산화물의 meq 수로서 표시한다.

(마) 공액이중산가 (Conjugated Dienoic Acid Value: CDA) 측정법

CDA법은 이중결합이 2개 이상인 다가 불포화 지방산 함유 지질의 초기 산화정도를 측정하는 방법으로 과산화물가와 더불어 1차 산화생성물 측정기법 중 하나이다. 산화 개시단계에서 다가 불포화지 지방산(리놀레산, 리놀렌산)의 경우 비공액형 이중결합이 공액형 이중결합(Conjugated diene) 형태로 전환된다. 이에 CDA 법은 공액형 이중결합의 양을 측정하여 초기 산화 속도를 비교할 수 있는 측정 방법이다.

시료 약 0.1 g을 100 mL 정용량플라스크에 취한 후 75 mL isooctane 으로 희석 후 검체를 완전히 녹인 후(필요 시 가열, 믹싱 등의 방법 사용) 15분 이내에 isooctane으로 100 mL 맞추었다. 즉 0.1 g/100 mL(1 g/L) 으로 희석하였다. 그 후 isooctane을 blank로 하여 233 nm 에서 흡광도 측정(0.2 ~ 0.8 사이 값이 나오도록) 하여 아래의 식을 활용 CDA값을 계산하였다.(2)

$$\text{CDA, \%} = 0.84 \left(\frac{A_s}{bc} - K_o \right)$$

K_o : absorptivity by acid or ester groups (0.07 for esters, 0.03 for acids)

A_s : observed absorbency at 233 nm

b : cuvette length in cm (=1)

c : concentration of sample, g/L

(바) 아니시딘값(*p*-anisidine Value, *p*AV)

유지 산패가 진행되면 유지 중 aldehyde의 양이 증가한다. 이에 아니시딘값은 아세트산 하에서의 *p*-anisidine는 aldehyde와 반응하여 발색하는데 이의 원리를 활용한 산패도 측정방법이다. 검체 0.5 ~ 4.0 g를 25 mL 정용량 플라스크에 취한 후 isooctane(2,2,4-trimethylpentane) 으로 희석하여 Fat solution을 준비 후 isooctane을 Blank로 하여 350 nm 에서 1 cm glass cuvettes 사용 희석된 샘플의 흡광도 측정(A_b) 한다. Test tube A에 희석된 시료(Fat Solution)을 정확히 5 mL 취하고 test tube B에는 isooctane 5 mL을 취한다. 그리고 각각의 test tube에 1 mL *p*-Anisidine soln.(0.25 g / 100 mL in glacial acetic acid)을 넣은 후 혼합, 교반, 10 min 방치 후 350 nm 조건에서 Test tube B soln.을 Blank로 하여 test tube A soln.의 흡광도(A_s) 측정 한다.(3)

$$p\text{-Anisidine Value} = \frac{25 \times (1.2 A_s - A_b)}{m}$$

A_s : absorbance of the fat soln. after reaction with the *p*-anisidine reagent

A_b : absorbance of the fat soln.

m : mass of the test portion, g

(6) 참기름 유화물 제조

참기름을 활용한 유화유지의 경우 면 배합수에 적용을 하기 위한 형태로 개발하였다. 주 원료는 고리그난 참기름, 솔비톨, 정제수, 글리세린지방산에스테르(유화제), 레시틴, 정백당을 사용하였다. 제조방법은 다음과 같다. 수상부 원료인 솔비톨, 정제수, 정백당과 글리세린지방산에스테르를 계량 및 준비하여 60°C 수욕상에서 가열하여 상온에서 고상인 유화제를 교반시킬 수 있는 수준으로 용해시킨다. 이후 유상부인 고리그난 참기름과 레시틴을 수상부 원료에 추가 투입을 한다. 위와 같이 수상부 / 유상부가 모두 준비가 되면 homomixer를 사용하여 1차

교반을 시키며 이때 공정 조건은 교반속도 5,000rpm, 교반시간 30min이다. 준비된 1차 유화물은 homogenizer에 통과를 시켜 최종적으로 안정된 유화물 형태로 제조를 하며 이때 균질 조건은 300bar로 설정하여 5회 반복 유화물을 통과시키는 것을 조건으로 하였다.

(7) 참기름 분말 제조

SD 분말제조 공정은 다음과 같다. 고리그난 참기름과 글리세린지방산에스테르를 혼합 용해시켜 유상을 준비한다. 수상은 정제수 가온 후 5,000 rpm 호모믹서 조건에서 말토덱스트린분말을 소량씩 첨가하여 수상에 용해 시킨다. 수상에 위의 유상을 첨가하여 일차적인 유화를 시키고 그 후 검류를 첨가한다. 5,000 rpm, 30 분 호모믹싱한 후 Homogenization 을 20.7 MPa 압력하에 3회 진행하여 유화액 제조를 완료한다. SD투입펌프 유속 30 rpm 조건으로 유화액을 분무건조기로 이송하여 분무건조기의 Inlet 온도 165 °C, Exhaust(배기) 온도 105 °C, Automizer 20 Hz 조건에서 분무건조 실시하였다. 이때의 Cyclone 압력게이지의 압력은 85 ~ 90 mmH₂O 이었다.

참기름 코팅분 제조 공정은 다음과 같다. 참기름 : 말토덱스트린과 : 알파덱스트린 배합비는 20 : 20 : 60 wt% 로 설정하고 말토덱스트린과 알파덱스트린을 배합비에 맞춰 적절히 혼합을 시킨다. 이후 참기름을 서서히 투입하면서 지속적인 교반을 수행하여 분말원료에 참기름이 고루 입혀지도록 한다.

(8) 유화물 평가

(가) 유화안정성

유화안정성은 Turbiscan Lab 장비로 측정하였다. 원리는 Multiple Light Scattering 을 통해 Particle Migration 및 Particle Size Variation 현상을 토대로 복합적인 분산안정성의 측정하는 것이다. 결과는 TSI (tubiscan Stability Index) 값으로 측정되며, 일반적으로 불안정한 유화액은 해당 값의 수준(기울기)이 높게 측정된다.

(나) 입도측정

입도분석에 이용된 기기는 Malvern社(England)의 Mastersizer 3000이며 결과는 평균 크기로 수치화 되는 volume-surface mean diameter(d₃₂, nm) 값으로 나타난다.

(9) 분체물성 측정

분말형 식품 원료의 분체물성은 분체의 입자경, 함수율, 응집성, 점도, 비산성 등 다양한 인자들에 의해 영향을 받는다. 분말 원료의 분체물성은 제조 시 수율 및 다른 분말 원료들과의 혼합적성에 큰 영향을 주기 때문에 용도에 맞는 바람직한 분체물성을 갖도록 만드는 것이 중요하다. 제조된 분말은 HOSOKAWA 社의 Power tester 기기를 사용하여 안식각, 붕괴각, 차각을 측정하였고 측정된 각을 점수(Index)로 변환하여 합산한 것을 분체물성 지표로 사용하였다.

(10) 유당테스트

테스트를 통해 초임계 추출 고리그난 참기름 혼합에 의한 유지 향산화력 증진 가능성 검증을 하였다. 고리그난 참기름 자체가 향산화 매개체로 사용이 되는 테스트로 팜유 자체에 향산화제를 별도로 투입하지 않는 방향으로 테스트를 설정했다. 본 과제에 사용된 유당유는 총 2가지이며, 향산화제(토코페롤)가 첨가되지 않은 일반 팜 정제유 1종, 향산화제가 첨가되지 않은

팜유와 고리그난 참기름이 67 : 33의 비율로 제조된 혼합유 1종을 사용하였다. 팜유와 고리그난 참기름의 혼합비율을 선정한 근거는 일반 식용유지 대비 rancimat 검증 시 유도기간의 증가가 분명해야 하며 이때의 혼합유의 리그난 함량은 1% 로 설정하였다. 위 혼합비는 혼합유 리그난 함량이 1% 인 수준을 의미한다. 또한 참기름 고유의 풍미가 강하기 때문에 항산화능 증진을 위한 혼합비 증진에는 무리가 있기 때문에 상기 비율로 설정하였다.

유당 테스트의 명확성을 위해 유당물은 당사 활용 면, 스낵 반죽 수분함량과 유사한 시중 또띠아 반죽을 사용하였다. 기존 테스트 군은 당사에서 사용 중인 유당유 비율 팜유 100% 로 설정하였고 대조군은 항산화제가 첨가되지 않은 팜유와 초임계 추출 고리그난 참기름이 67 : 33의 혼합비로 제조된 혼합유로 설정하였다. 유당 테스트는 Lab 유당기를 사용하였으며 조건은 유당유 1 kg, 유당온도 180 °C, 총 유당시간 8h 로 설정, 유당물 40g 의 또띠아를 30분 간격으로 투입하여 3분 30초 동안 유당하여 테스트 군당 16회 반복 테스트를 하였다. 유지 샘플링은 1h 에 한 번씩 수행한 후 이화학 분석을 수행하였다. 이화학 분석 지표는 산가, 과산화물가, 아니시딘값, CDA, rancimat 으로 하였다.

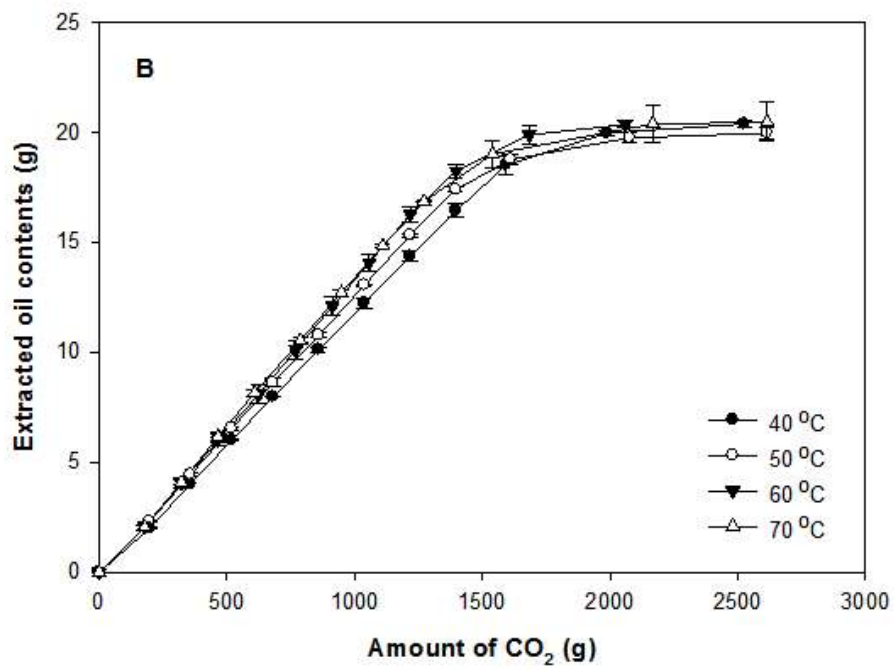
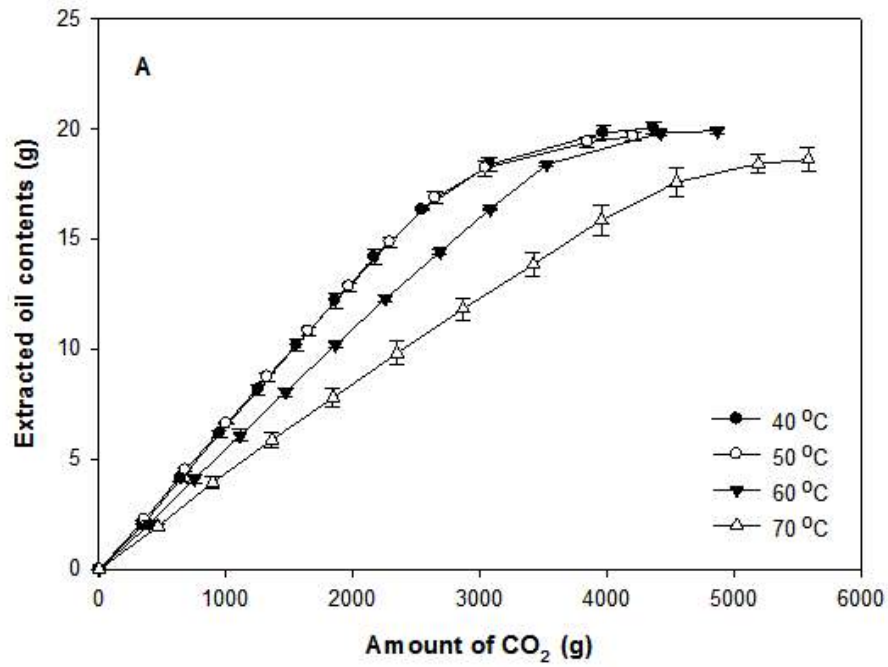
3. 연구 결과

가. 1차년도

(1) Lab-scale에서 추출 조건별 참기름 및 리그난 추출효율 조사

(가) 초임계이산화탄소를 이용 추출조건에 따른 참기름 추출

참깨박 90 g으로부터 압력 및 온도별로 추출한 누적 참기름 추출무게를 측정하였다. 분획당 약 4 g씩 5 분획, 총 20 g의 참기름이 추출되었다. 같은 온도에서 압력이 증가할수록 기름 추출 속도가 증가하였다. 27.6 MPa에서 70°C부터 50°C 까지 온도가 감소함에 따라 이산화탄소의 밀도 증가하여 추출효율이 증가하는 경향을 보여 주었다 (그림 14a). 그러나 50°C와 40°C 사이에는 큰 변화를 보여주지 않았다. 한편 모든 온도조건에서 20g의 기름을 추출하는 데 최대 5000 L의 이산화탄소가 소비 되었다. 37.9 MPa에서는 온도변화에 따라 추출율의 변화가 크지 않았으며 이와 같은 결과는 이 압력에서 온도에 따른 이산화탄소의 밀도의 차이가 크지 않기 때문인 것으로 사료된다 (그림 14b) 한편 37.9 MPa에서 수행한 모든 온도조건에서 20g의 기름을 추출하는 데 최대 2500 L의 이산화탄소가 소비 되어 27.6 MPa에 비하여 절반의 이산화탄소가 소비되었다. 48.3 MPa에서는 온도변화에 따라 27.6 MPa의 결과와 정반대의 결과를 보여 주었다 (그림 14c). 예로서 온도증가에 따라 27.6 MPa에서는 이산화탄소의 밀도가 감소하여 추출 효율이 떨어진 반면에 48.3 MPa에서는 반대로 온도증가 40°C부터 60°C 까지 증가함에 따라 추출효율이 증가하는 경향을 보여 주었다. 이와 같은 결과는 48.3 MPa에서는 밀도 변화보다는 온도증가에 따른 휘발성이 보다 크게 작용할 뿐만 아니라 온도변화에 따른 밀도 변화 역시 27.6 MPa, 37.9 MPa보다 크지 않기 때문인 것으로 사료된다. 그림 15은 각 압력 및 온도별 참기름의 추출효율을 비교할 수 있는 용해도 결과로서 48.3 MPa 60°C가 효율적인 추출 조건으로 나타났다.



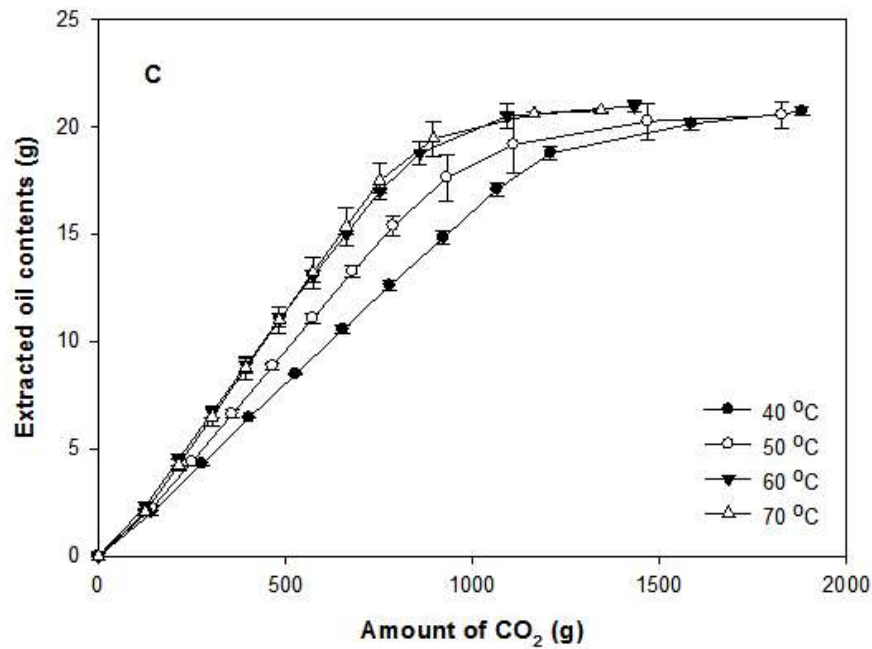


그림 14. 압력 및 온도별 이산화탄소 사용량에 따른 추출된 참기름의 누적 함량.

A: 27.6 MPa, B: 37.9 MPa, C: 48.3 MPa

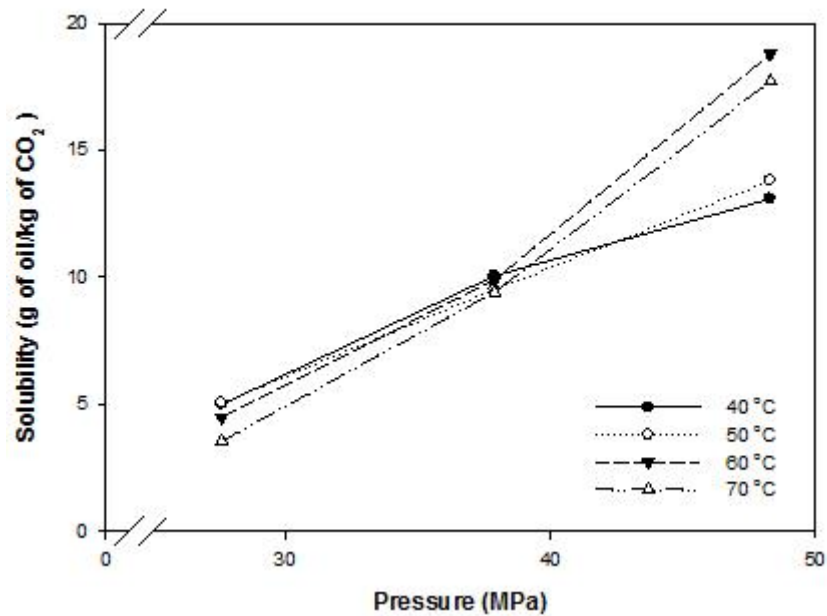
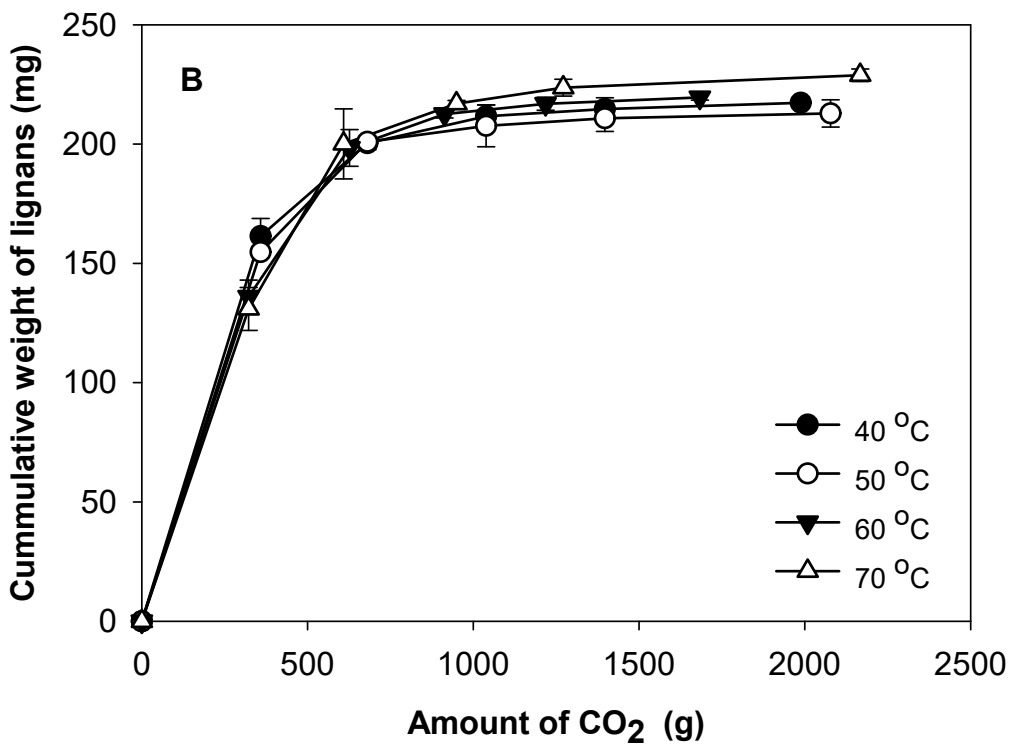
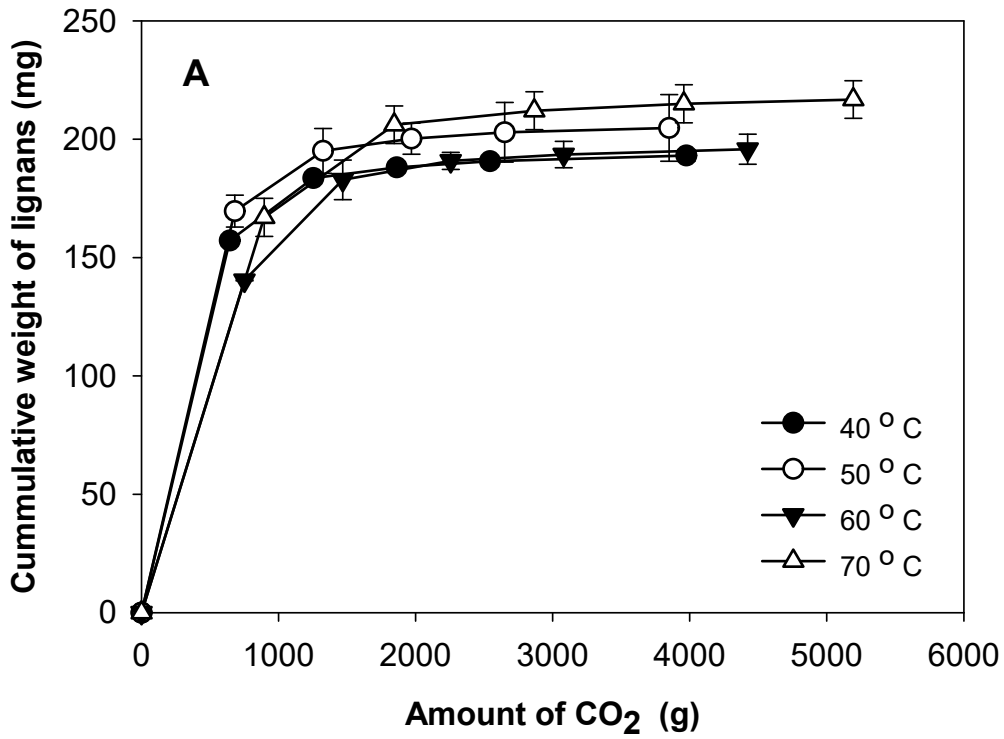


그림 15. 압력 및 온도별 초임계 이산화탄소에 대한 참기름의 용해도

(나) 추출조건에 따른 참기름 내 리그난 함량조사

압력 및 온도별 이산화탄소 사용량에 따른 참기름의 리그난 누적량을 그림 16에 나타내었다. 압력이 27.6 MPa에서 48.3 MPa 까지 증가함에 따라 총 추출된 리그난 양이 증가하는 경향을 나타내었다. 48.3 MPa에서 온도가 40에서 60°C로 증가함에 따라 총 추출된 리그난

양이 증가하였고, 온도가 60에서 70°C로 증가하면서 리그난 함량이 감소하였다. 따라서 최대 리그난 함량을 위한 최적조건은 48.3 MPa, 60°C로 나타났다.



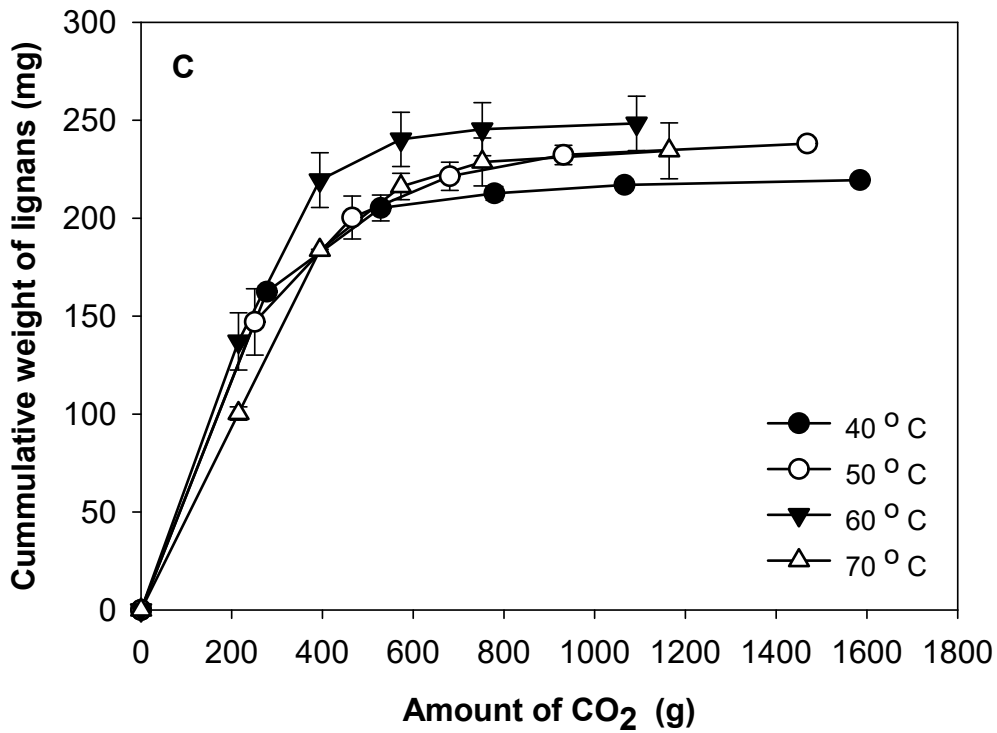
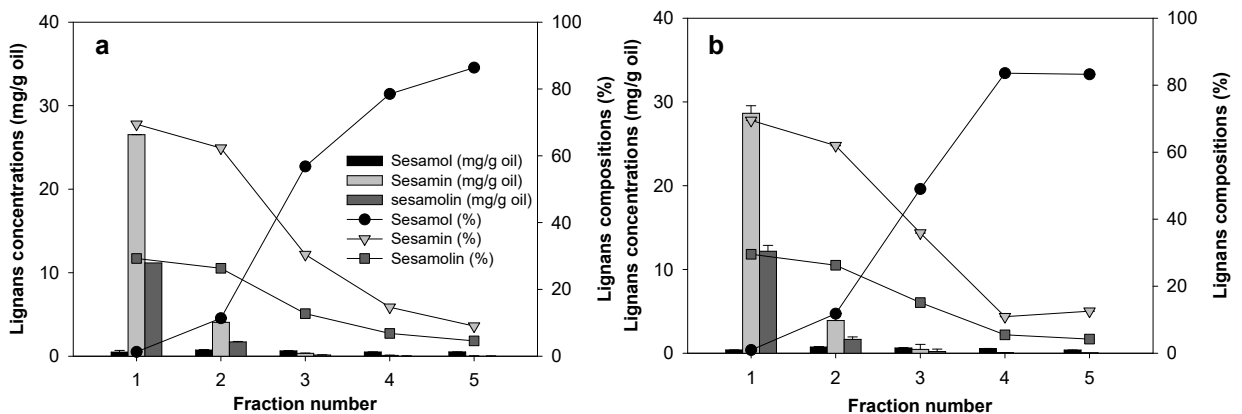


그림 16. 압력 및 온도별 이산화탄소 사용량에 따른 추출된 리그난 누적 함량
A, 27.6 MPa; B, 37.9 MPa; C, 48.3 MPa

(다) 분획별 참기름의 리그난 함량 및 조성

압력 및 온도별 초임계 이산화탄소 추출과정 중 각 조건에서 분획 추출한 참기름의 리그난 함량 및 조성을 그림 17-19에 나타내었다. 세사민과 세사몰린은 후반부에 추출된 분획보다 초기 분획에서 더 훨씬 높은 함량으로 나타난 반면, 세사몰은 모든 분획에서 유사하게 검출되었다.



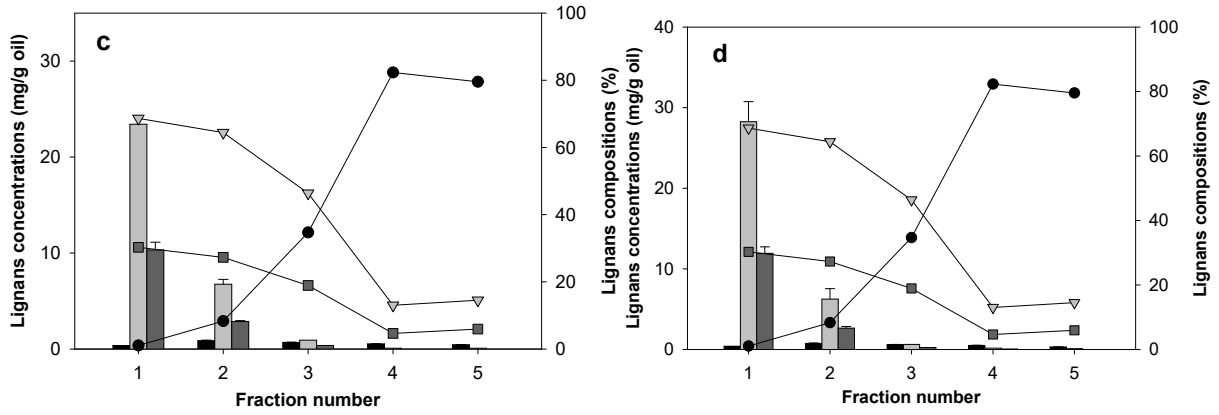


그림 17. 27.6 MPa에서 분획 추출된 참기름의 리그난 함량 및 조성
a, 40°C; b, 50°C; c, 60°C; d, 70°C

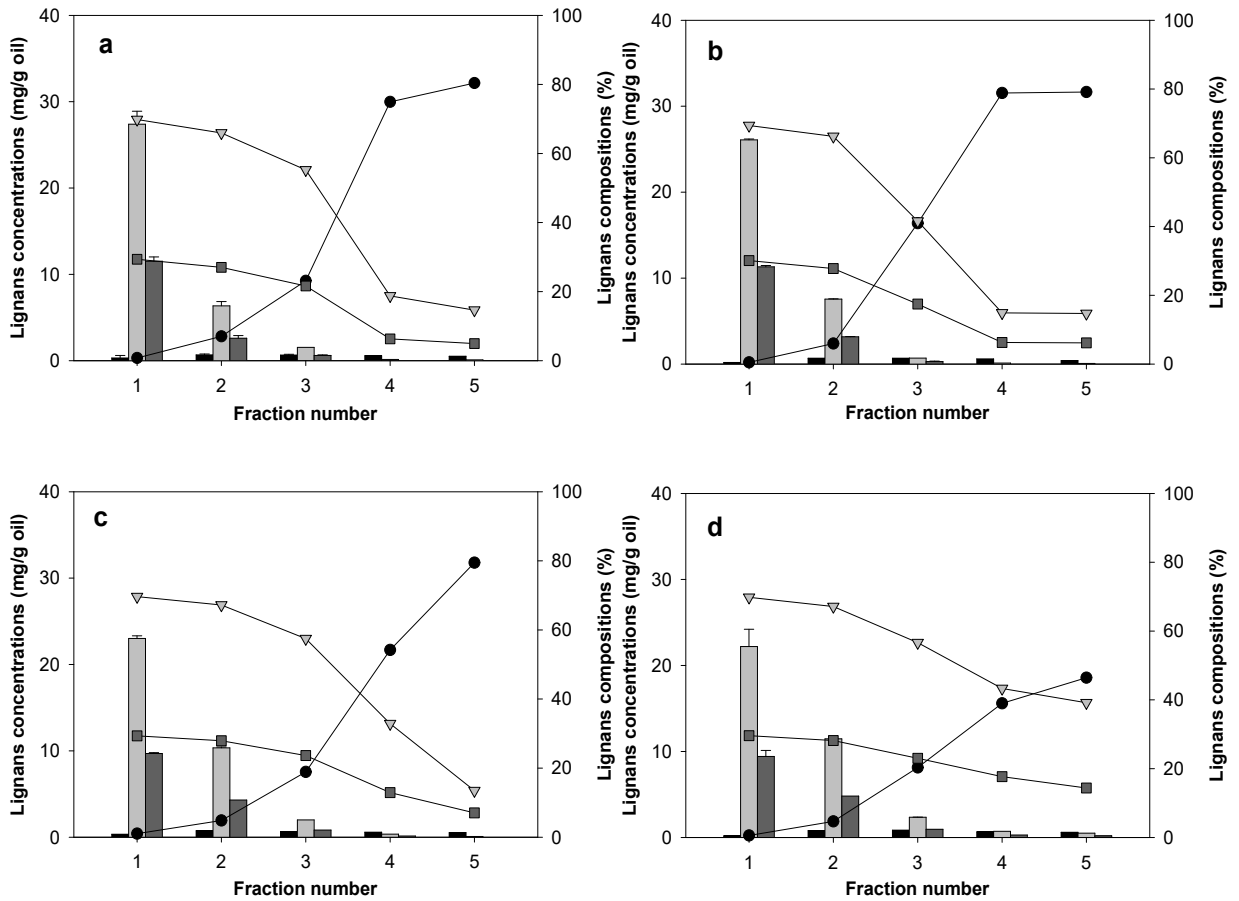


그림 18. 37.9 MPa에서 분획 추출된 참기름의 리그난 함량 및 조성
a, 40°C; b, 50°C; c, 60°C; d, 70°C

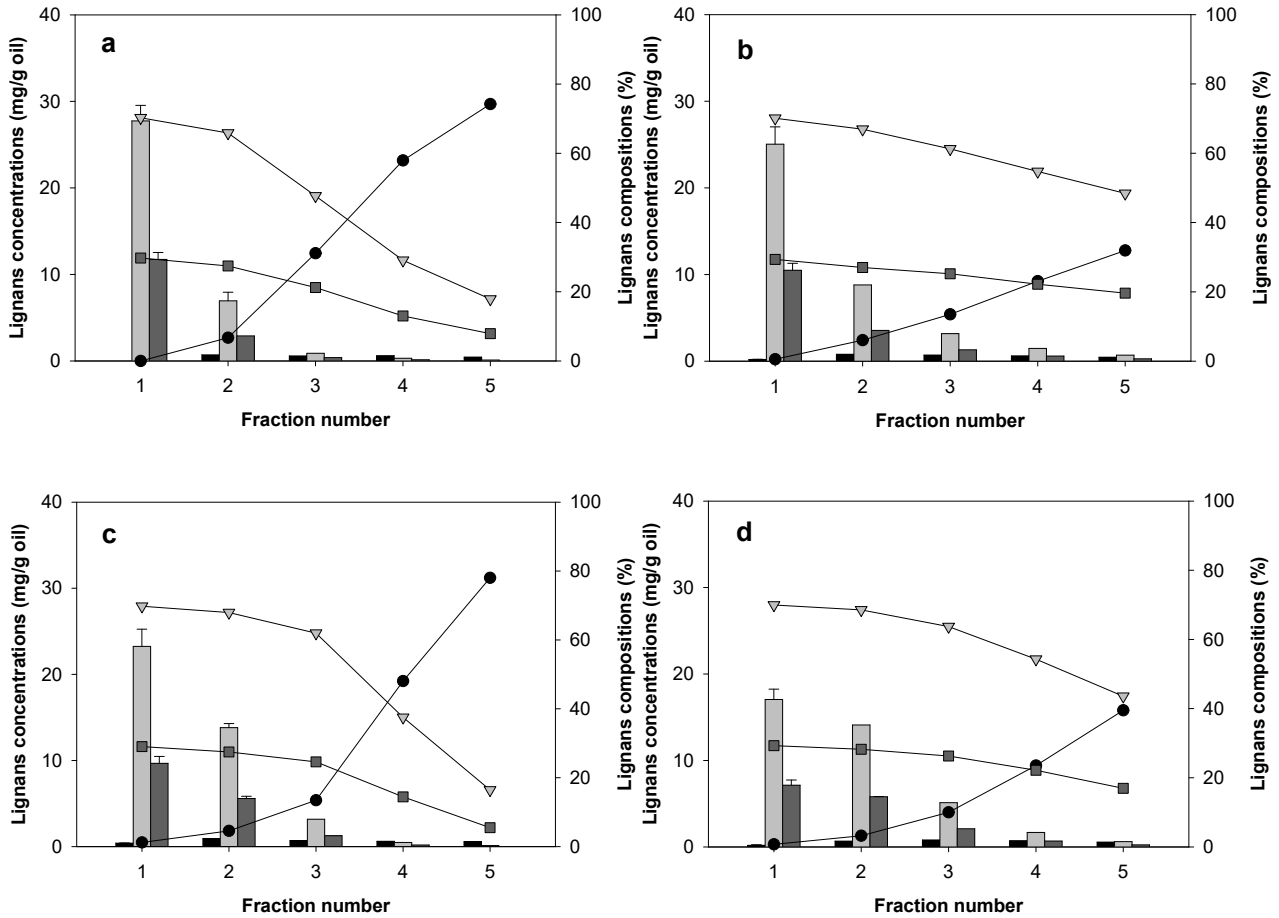


그림 19. 48.3 MPa에서 분획 추출된 참기름의 리그난 함량 및 조성
a, 40°C; b, 50°C; c, 60°C; d, 70°C

(라) 고 리그난 참기름 대량 생산

Lab-scale에서 리그난 추출효율 조사 결과에 따라, 참깨박으로부터 고 리그난 참기름 대량 생산을 위하여 추출압력 48.3 MPa, 추출온도 60°C에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 분획 추출을 실시하였다. 분획별 추출된 기름 내 리그난 함량을 그림 20에 나타내었다. 분획1에서 리그난 함량이 가장 높고, 뒤로 갈수록 분획별 리그난 함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 분획 3부터 리그난 함량이 급격하게 감소하기 때문에 분획 1과 2 만을 취하여 리그난 농축물 생산을 위한 기질로써 사용하였다.

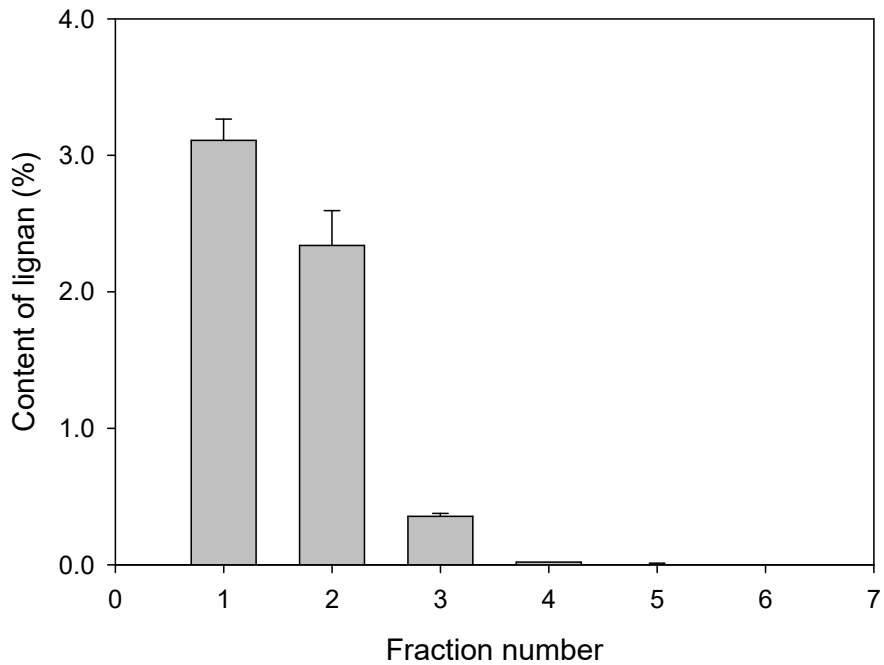


그림 20. 참기름 분획별 리그난 함량

(2) Lab-scale 최적화 조건으로부터 bulk-scale에서 고 리그난 참기름 생산 시현

참깨박 700 g으로부터 추출한 각 분획당 리그난 함량을 각각 그림 21에 나타내었다. 농심에서 보유한 bulk-scale 초임계 장치는 이산화탄소를 재사용하는 시스템으로 구축되었다. 한 분획당 4-5 g씩 기름을 분획 추출하였고, 총 84 g의 기름을 추출하였다. Bulk scale 에서의 최대 추출 압력이 6000 psi인 장비로 인하여 추출조건은 5000 psi 압력과, 50°C 온도에서 추출이 실시되었다. 다소 추출 속도에서는 차이를 나타냈지만 5000 psi 에서 역시 유사한 패턴으로 초기 단계에 리그난이 효율적으로 추출되어 상기 조건 (5000 psi, 50°C)에서 추출 실험이 실시되었다. Bulk-scale에서 참깨박으로부터 고 리그난 참기름을 분획추출한 결과, 분획별 리그난 농도는 초기에 높은 리그난 함량을 보였고 점차 감소하는 경향을 보였다. 분획 3-10에서 약 2-3.5%의 리그난 함량을 갖는 기름이 추출되었다. 이상의 결과는 lab-scale에서의 초기 추출경향과 다소 차이를 보여 주었지만 초기 1,2 분획을 제외하고는 전반적으로 lab-scale과 유사한 경향을 보여 주었다.

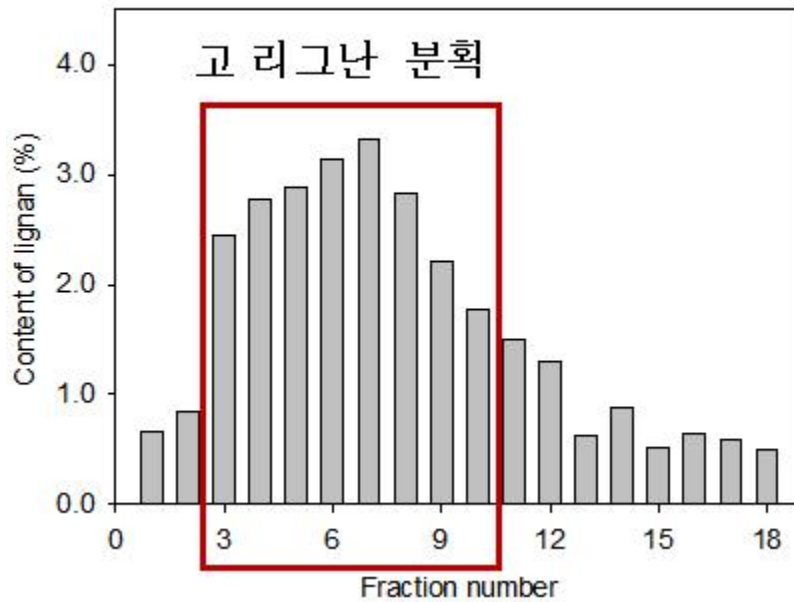


그림 21. 분획별 추출된 기름의 리그난 함량 (Bulk scale)

(3) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 Lab-scale에서 1차 리그난 농축물 생산

(가) 고 리그난 참기름의 에스터 전환 최적화

초임계 이산화탄소를 이용 고 리그난 참기름 내 중성지질을 에스터전환 반응을 통하여 지방산에틸에스터로 전환하기 위하여 5종의 리파제 효소에 대한 효소선정 실험이 실시되었다. 선정 실험에 사용된 리파제 (lipase) 효소는 Novozym 435 (from *C. antarctica*), Lipozyme RM IM (from *R. miehei*), Lipozyme TL IM (*T. lanuginosus*)와 액체 lipase 효소인 Lipozyme TL 100 L로부터 이온수지 담체로써 Duolite A568를 이용하여 자체 생산된 고정화 효소 I 과, 에스테르 전환용 저가 액체 lipase 효소인 Eversa transform (상품명)을 소수성 담체인 Lewatit VP OC 1600를 이용하여 생산된 고정화 효소 II 총 5종의 효소를 대상으로 선별 실험을 실시하였다. 그 결과, Eversa transform 으로부터 생산된 고정화 효소 II 가 가장 높은 활성을 보였다 (그림 22). 고정화효소 II를 이용하여 고 리그난 참기름내 중성지질을 에스터 전환 반응을 진행한 결과, 반응시간 1시간 만에 거의 99-100% 에스터 전환율을 보였으며, 선별에 사용된 다른 효소들에 비해 가장 높은 전환률을 나타내었다. 따라서 초임계 유체 이산화탄소를 이용하여 고리그난 참기름으로부터 1차 리그난 농축을 위한 고 리그난 참기름의 에스터 전환은 Eversa transform lipase으로부터 고정화 과정을 통하여 만들어진 고정화효소 II (Immobilized enzyme II)가 선정되어 에스터전환 반응에 사용되었다.

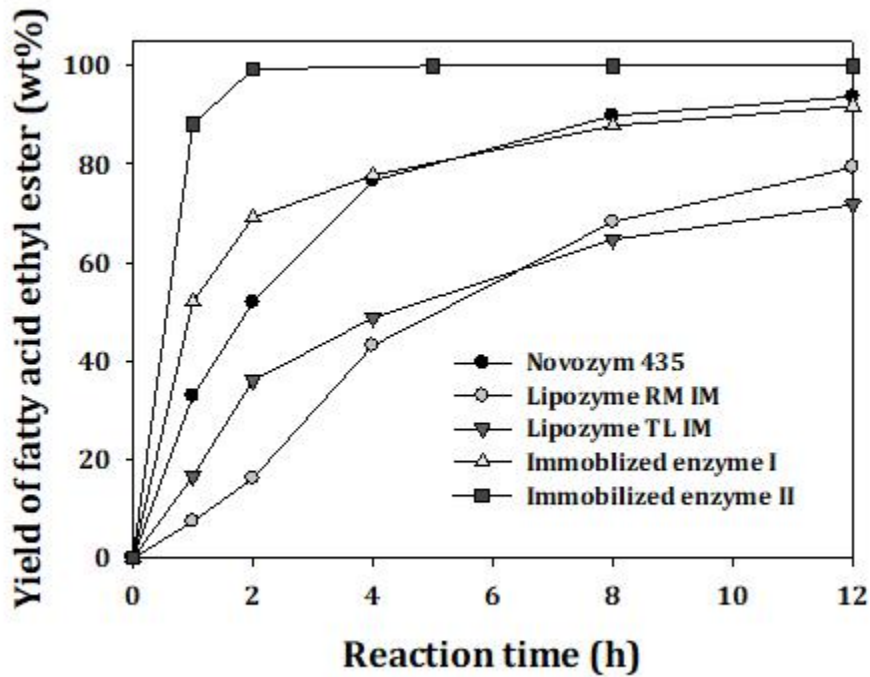


그림 22. 고 리그난 참기름의 에스터 전환을 위한 효소 선별

(나) 저압 초임계 이산화탄소를 이용 1차 리그난 농축물 생산

초임계 분획추출을 통하여 얻어진 고 리그난 참기름으로부터 1차 리그난 농축물 생산을 위하여 11.0 MPa, 11.7 MPa, 12.4 MPa 추출 압력과 40°C, 50°C, 60°C의 추출 온도에서 초임계 이산화탄소를 이용 분획 추출을 실시하였다. 그림 23-25는 각 온도에서 추출 압력에 따른 기름 (에틸에스터성분) 추출량을 나타내고 있다. 세 가지 온도에서 압력 증가에 따라 에스터화된 기름의 추출량은 비례적으로 증가되는 경향을 보여 주었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 추출 속도는 급격히 감소하는 경향을 보여 주었으며, 이상의 결과는 온도 증가에 따른 이산화탄소의 밀도 감소로부터 에스터화된 기름성분의 용해도 감소에 기인된 것으로 사료된다. 한편 분획 추출된 각 분획물의 리그난 함량을 분석한 결과 그림 26-28와 같았다. 40°C에서는 조사된 모든 압력에서 초기 리그난 함량이 추출이 진행될수록 후반부에 얻어진 분획물내 리그난 함량이 높아지는 경향을 보여주었다. 예로서 1번 분획물의 리그난 함량은 약 2%인 반면 최종 분획물인 7번 분획물의 리그난 함량은 최대 약 3.5%를 나타내었다. 한편 50°C에서는 40°C와 비교하여 전반적으로 분획 추출물내 리그난 함량이 낮은 결과를 보여 주었으나 가장 높은 압력은 12.4 MPa의 최종 분획물인 7번 분획물의 리그난 함량은 약 3.1%를 나타내었다. 한편 60°C 결과에서는 최종분획물을 제외하고는 11.0 MPa,과 11.7MPa 모두 6번 분획물까지 추출된 분획물내 리그난 함량이 1% 내외로 나타났다. 한편 60°C 두 압력 (11.0 MPa,과 11.7MPa)에서 6번 분획물 까지 얻기 위한 CO₂ 소비량을 비교해보면 11.7 MPa은 약 1500 L인 반면에 11.0 MPa에서의 CO₂ 소비량은 3200 L로 2배 이상의 CO₂ 소비량 및 2배 이상의 추출 시간이 요구 되었다. 따라서 11.7 MPa과 11.0 MPa의 압력 차이가 미비하여 고 리그난 참기름으로부터 1차 리그난 농축물을 얻기 위한 조건으로 최종 11.7 MPa의 압력과 60°C의 온도를 최적 조건으로 결정 하였다.

이상의 각 추출 조건에서 지방산 에틸에스터를 제거한 후 남은 잔류물 (residue)의 리그난

함량을 그림 29에 나타내었다. 그 결과 온도 증가에 따라 잔류물 (residue)의 리그난 함량은 증가하는 경향을 보여 주었으며 분획추출에서 추출물(지방산 에틸에스터)내 리그난 추출이 가장 적게 이루어진 조건인 60℃ 온도와 11.0 MPa,과 11.7MPa의 압력에서 얻어진 잔류물 (residue)에서 약 25% 이상의 가장 높은 리그난 함량을 보여 주었다. 따라서 3% 리그난 함량을 갖는 고 리그난 참기름으로부터 약 8배의 농축 효과를 보여 주었고 hexan 추출로 얻어진 참기름 및 일반 시판 참기름내 리그난 함량이 0.6%인 것을 고려해 보면 약 40배 이상의 농축 효과를 보여 주었다. 한편 각 추출 조건에서 얻어진 잔류물 (residue)내 리그난 회수율을 측정 한 결과 분획추출과정 중 추출물내 리그난 함량이 높은 40℃와 50℃에서는 잔류물 내 회수율이 40-60%로 비교적 낮은 반면에 60℃의 경우 80% 이상을 보여 주었으며, 리그난 농축이 가장 효과적인 최적조건 즉 60℃, 11.7 MPa에서 얻어진 잔류물(residue)내 리그난 회수율은 90% 이상을 나타내었다. (그림 30). 한편 반응기가 20배 이상인 대용량 추출기에 서 동일조건에서 추출과정을 실시한 결과 역시 유사한 결과를 나타내었다.

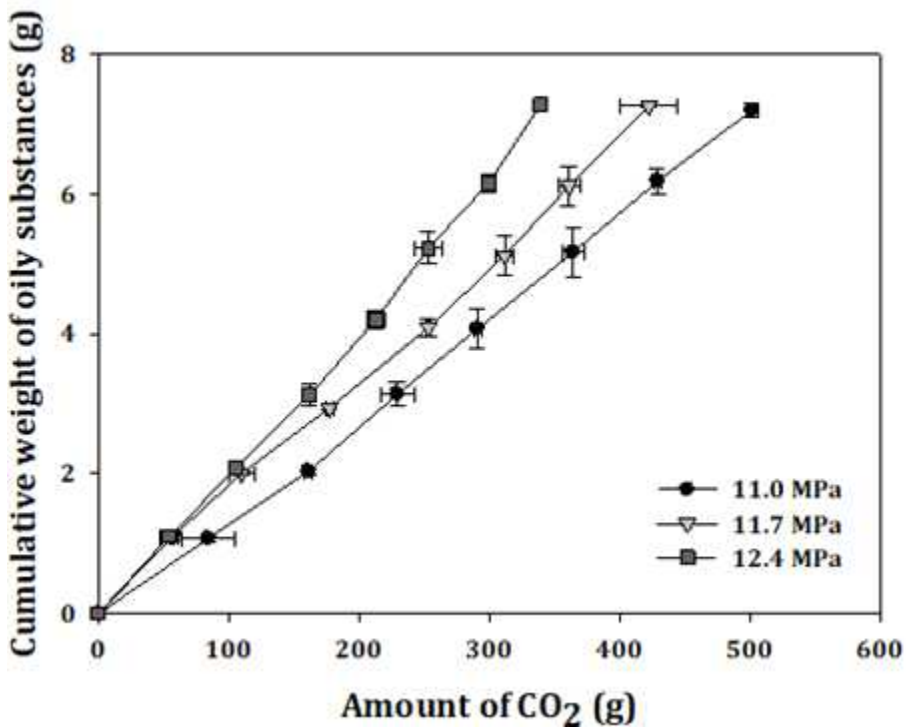


그림 23. 40℃에서 압력에 따라 추출된 기름의 누적 함량

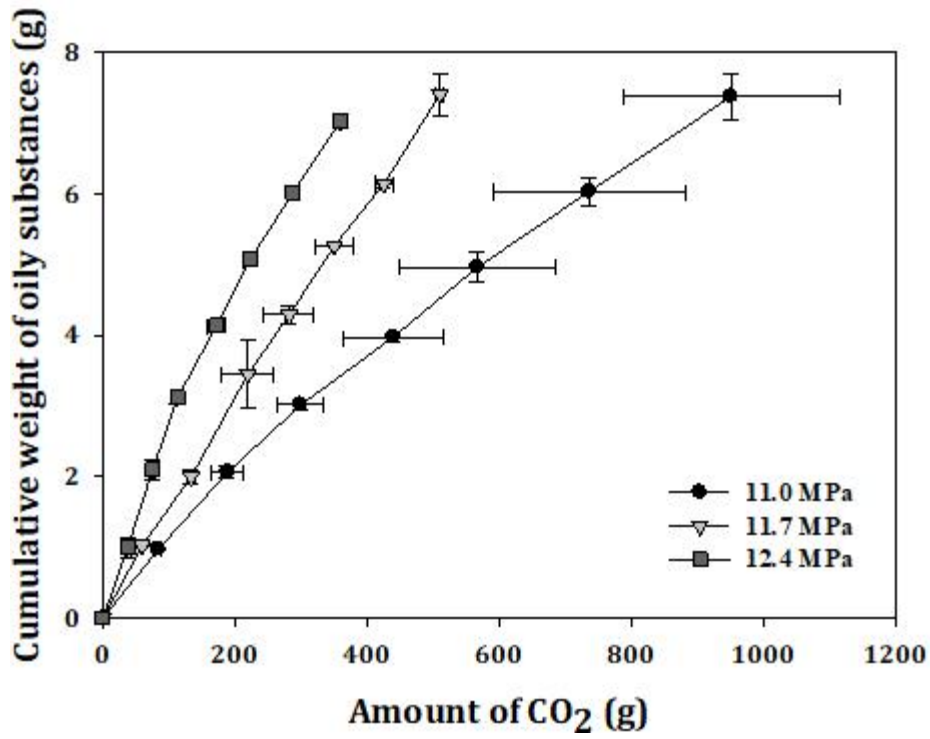


그림 24. 50°C에서 압력에 따라 추출된 기름의 누적 함량

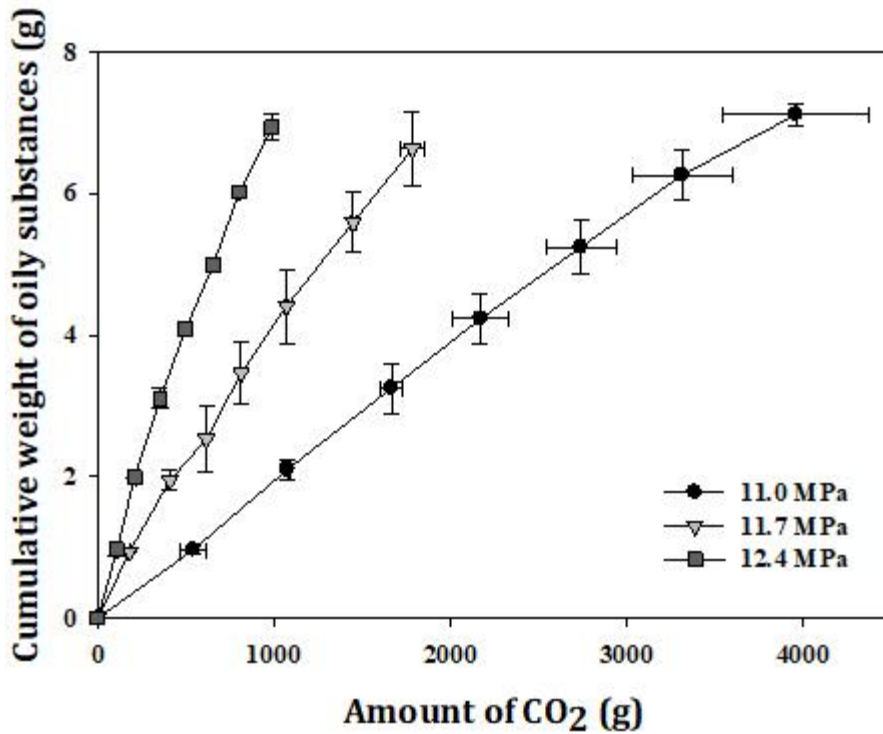


그림 25. 60°C에서 압력에 따른 추출된 기름의 누적 함량

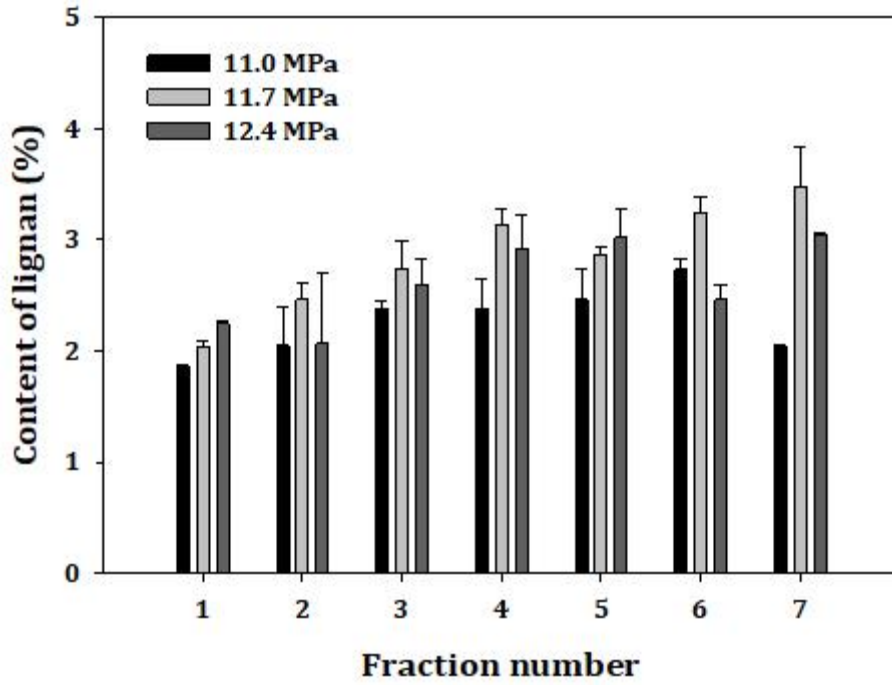


그림 26. 40°C에서 분획 추출한 추출물내 리그난 함량

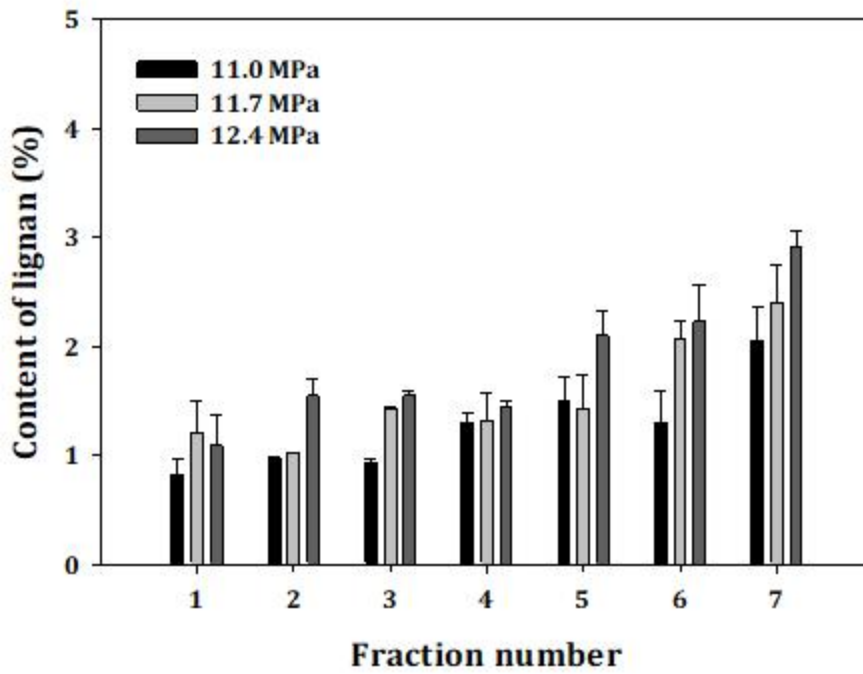


그림 27. 50°C에서 분획 추출한 추출물내 리그난 함량

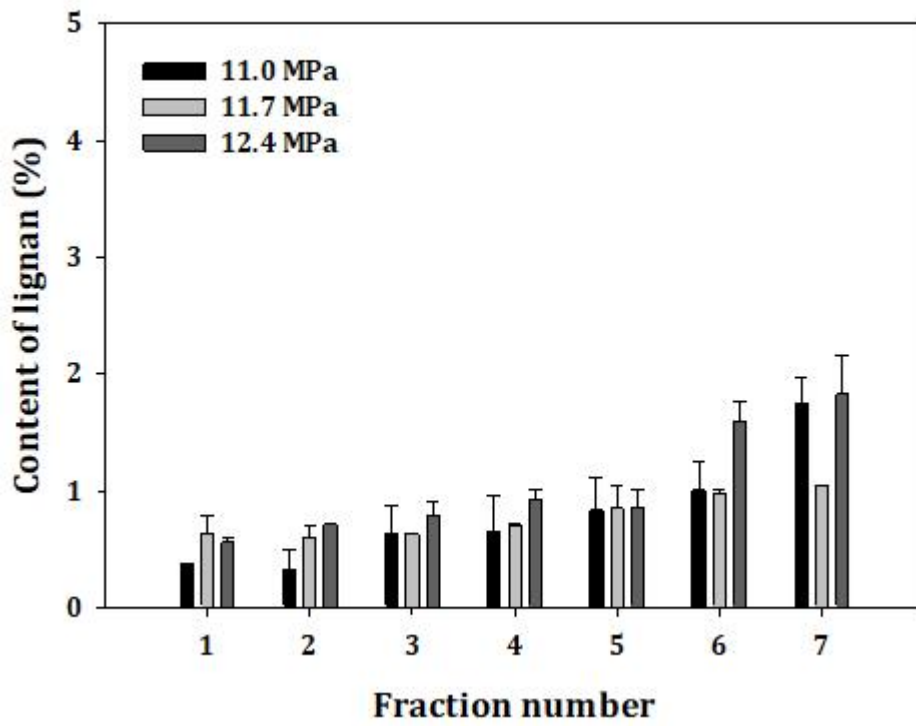


그림 28. 60°C에서 분획 추출한 추출물내 리그난 함량

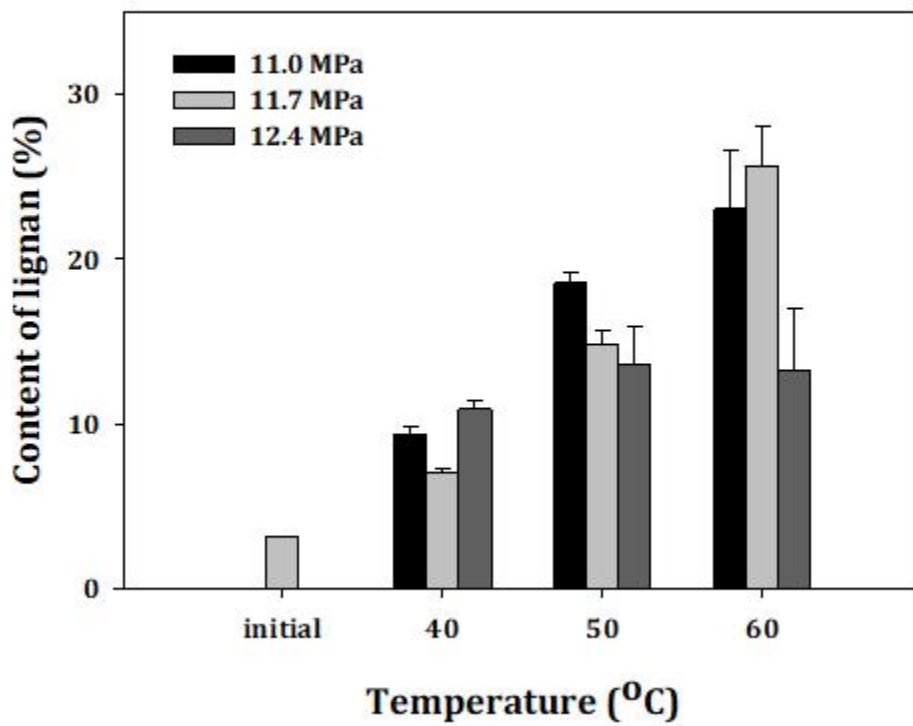


그림 29. 온도 및 압력별 잔존물 (residue)의 리그난 함량

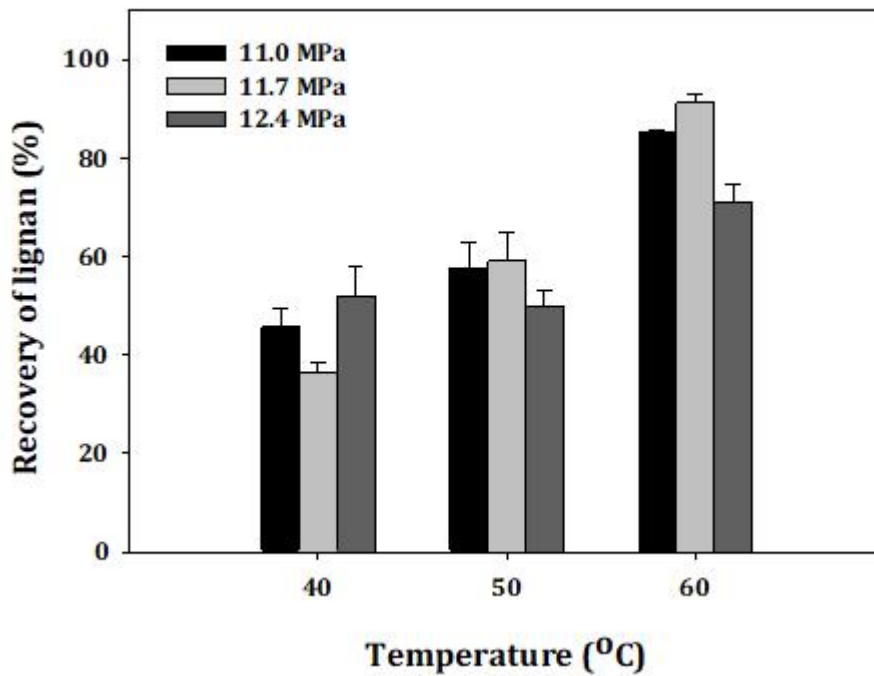


그림 30. 온도 및 압력별 잔존물 (residue)의 리그난 회수율

나. 2차년도

(1) 분별결정법을 이용 고순도 리그난 농축물 생산 최적화

초임계이산화탄소를 이용하여 함께 박으로부터 분획추출 과정을 통하여 3% 정도의 리그난 함량을 갖는 고 리그난 참기름으로부터 지방산에스터화를 거친 후 저압 초임계 이산화탄소를 이용 지방산 에틸에스터를 추출한 후 얻어진 잔류물로 리그난을 농축하는 과정을 거쳐 약 25%의 리그난 농축물을 얻었다. 1차 리그난 농축물 (리그난 함량: 25%)을 이용 용매 결정법을 통하여 고 순도 리그난을 얻었다. 1차 리그난 농축물에 대하여 2배의 용매를 첨가한 후 -21°C 에서 결정을 통하여 고 순도 리그난 결정물을 얻었다. 이때 조사된 용매는 4종의 비극성 용매 (n-hexane, petroleum ether isooctane, cyclohexane)를 대상으로 실험이 실시되었다. 그 결과 표 2와 같이 n-hexane에서 94%의 리그난 함량을 갖는 고순도 리그난 결정물을 얻을 수 있었다. 이때 회수율은 64.5%로 나타났다. 표 3은 각 용매로부터 얻어진 리그난 농축물의 sesamin과 sesamol인 조성비로서 모두 80% 이상이 sesamin으로 구성되어 있었다.

표 2. 용매 종류에 따른 리그난 순도와 회수율

	Purity (%)	Yield of high purity lignan (wt%)
Cyclo-hexane	87.5	54.9
n-Hexane	94.4	64.5
Iso-octane	62.1	40.0
petroleum ether	79.8	53.3

표 3. 용매 종류에 따른 리그난 농축물의 조성

	Composition (%)	
	Sesamin	Sesamol
Cyclo-hexane	88.9	11.1
<i>n</i> -Hexane	86.2	13.8
Iso-octane	80.6	19.4
petroleum ether	86.2	13.8

(2) 리그난의 항산화력 평가

(가) 리그난 표준품의 항산화 평가

본 연구부터 생산된 참깨박 유래 리그난의 효능평가를 위해 국내에 시판되고 있는 표준품 등급의 물질을 사용하여 리그난의 식용유지 항산화능을 조사 하였다.

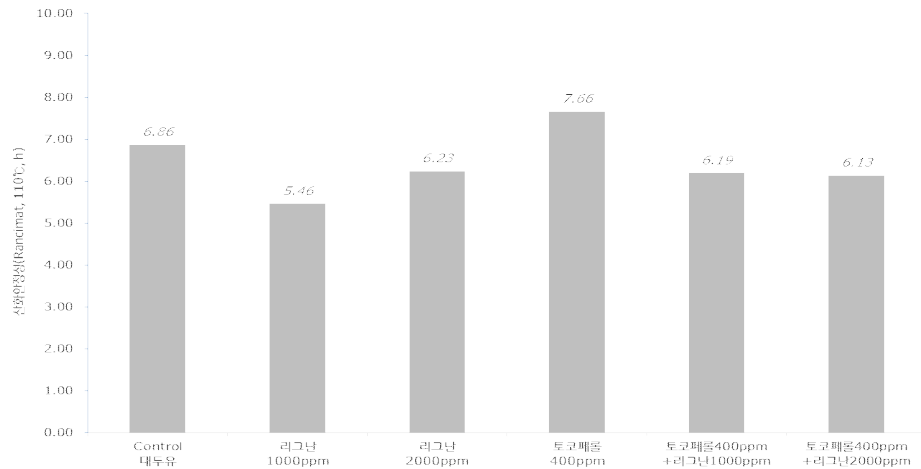


그림 31. 리그난 표준품의 항산화력 검증 (대두유 기반 실험)

테스트 유종은 당사에서 활용되는 팜유, 미강유가 아닌 대표적인 가정용 식용유인 대두유 (콩기름)를 이용 하여 적용테스트를 수행하였다. 산화안정성에 대한 평가는 rancimat(110°C) 기준 유도기간으로 평가를 하였으며 이에 대한 결과는 그림 31에 나타내었다. 리그난 성분은 지용성 물질이 아닌 불검화물 이며 유지 내 가열과 교반으로 용해를 시킬 수 없기 때문에 유기용매에 용해를 한 후 유지와 혼합을 한 후 용매를 제거하고 이를 분석용 샘플로 사용 하였다.

대두유에 표준품 리그난 1,000, 2,000ppm 투입을 한 시험군과 토크페롤 400ppm 투입군에 대한 비교를 진행한 결과 리그난 자체가 식용유지의 항산화능을 증진시켜주는 경향의 결과를 나타내지 못하는 것으로 확인되었다. 비교군인 토크페롤 400ppm 투입 시험군의 결과로 보았을 때 토크페롤 대비 유지 항산화능 증진 효능은 미비한 것으로 보여지고 기존 대두유의 항산화능을 일부 저해시키는 경향도 나타나는 것으로 판단되었다. 이에 리그난과 토크페롤의 시너지도 미비하다고 실험결과를 통해 확인하였다.

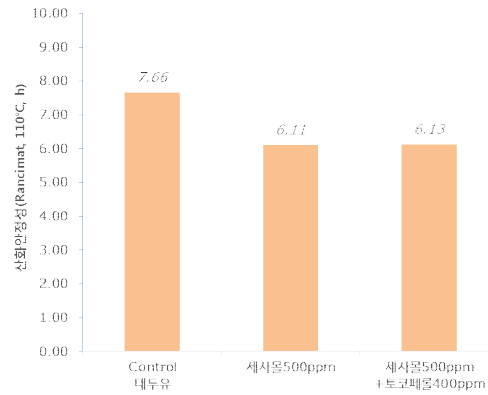


그림 32. 세사플 표준품의 항산화력 검증 (대두유 기반 실험)

리그난 자체의 유지 항산화능 증진에 대한 효능을 명확하게 검증하기 어렵다고 판단되어 리그난 성분 중 생리활성 및 산화안정성에 가장 효과적이라고 알려진 세사플에 대하여 추가적으로 검증을 해보았고 검증결과를 그림 32에 나타내었다. 비교군은 대두유로 동일하게 설정하였고 세사플을 단독으로 투입하였을 경우와 토코페롤 등 타 항산화제와 혼합을 통한 경우의 시너지를 확인했다. 하지만 상기 리그난의 테스트 경향과 크게 다르지 않았으며 rancimat 분석을 통해서도 항산화능 발현 효과를 검증하기 어려웠다. 실험의 방법의 다양화를 하여 위 경향에 대한 명확한 판단을 내리고자 당사에서 사용 중인 팜유, 미강유에 대한 검증도 추가적으로 수행해보았다.

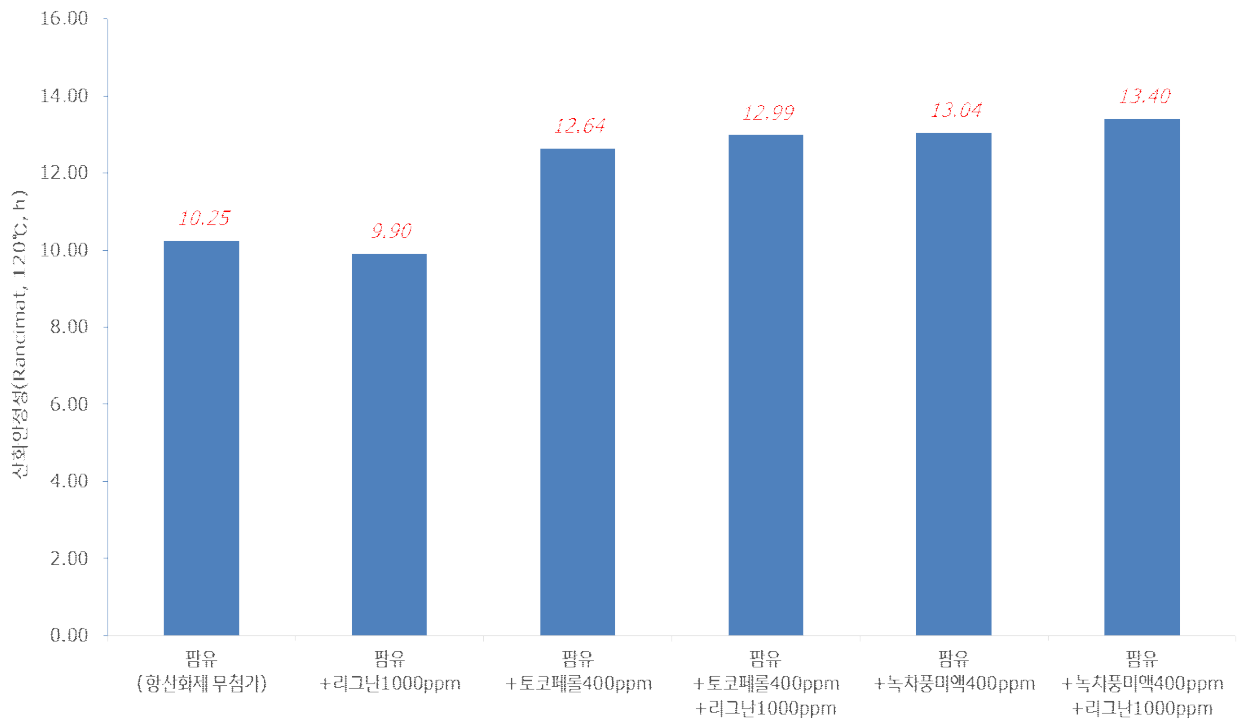


그림 33. 리그난 표준품의 항산화력 검증 (팜유 기반 실험)

리그난의 팜유 항산화력 측정 결과는 그림 33에 나타내었다. 리그난과 비교 항산화제로는 토코페롤과 당사 개발 항산화제인 녹차풍미엑스를 사용하였으며, 두 물질간의 시너지도 확인하였다. 먼저 항산화제가 투입되지 않는 기존 팜유에 리그난 1,000ppm을 투입하였을 경우

대두유 테스트에서 확인된 결과와 같이 토코페롤 400ppm을 투입한 시험군보다 항산화능이 일정수준 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 녹차풍미액 1,000ppm을 투입하였을 경우 토코페롤과 유사한 항산화력 증진의 효능을 보여주지만 리그난과의 항산화능 시너지는 크지 않은 것으로 확인되었다. 유종에 따라 일부 편차가 발생할 수 있지만 대표적인 식품용 항산화제와의 비교에서는 항산화력에 대한 차이는 확인하기 어려웠다.

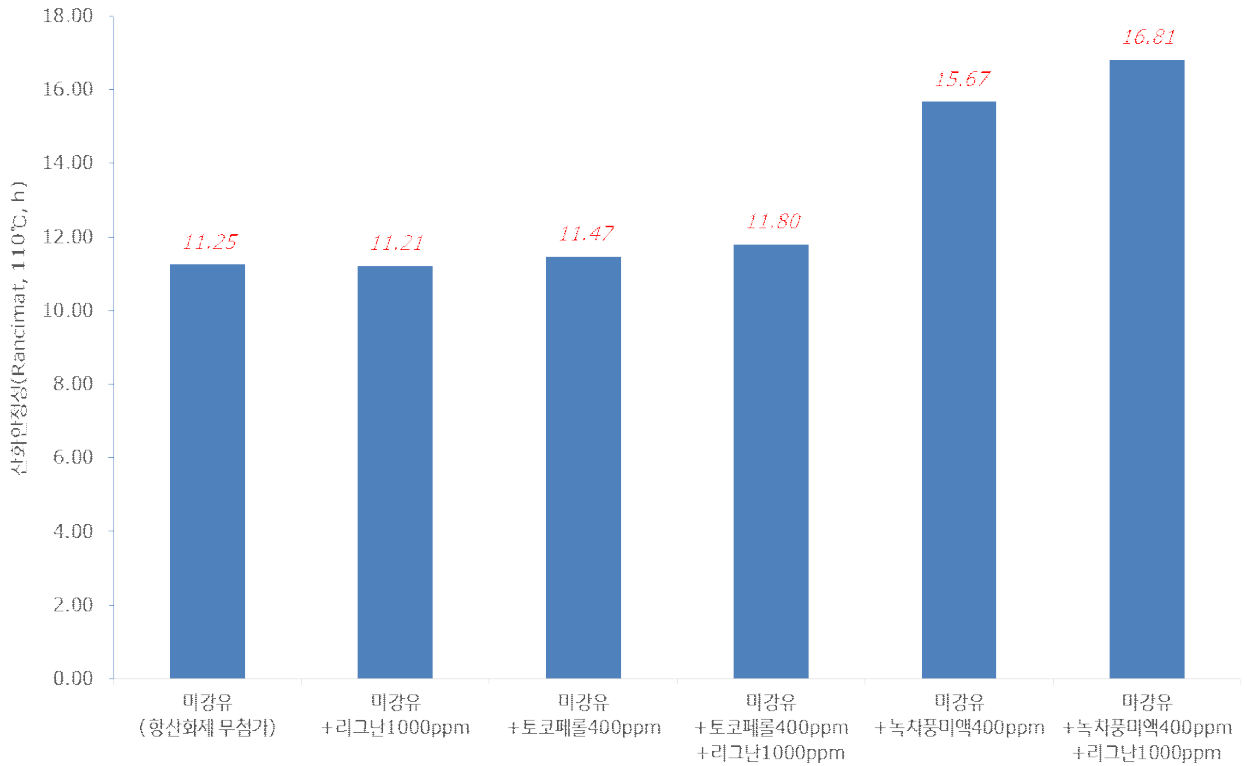


그림 34. 리그난 표준품의 항산화력 검증 (미강유 기반 실험)

리그난의 미강유에 대한 항산화력 증진실험 결과는 그림 34에 나타내었다. 팜유 활용 테스트와 동일하게 진행하였으며 리그난의 비교 항산화제는 토코페롤과 당사 녹차계열 항산화제인 녹차풍미액을 사용하였고 두 물질간의 시너지도 확인했다. 항산화제가 투입되지 않는 기존 미강유에 리그난 1,000ppm을 투입한 시험군의 산화안정성 분석 결과는 앞의 타 유종 결과와 유사하게 확인되었다. 팜유 활용 테스트와 같이 토코페롤 400ppm 투입과 이에 대한 항산화 시너지는 확인하기 어려웠다. 하지만 미강유의 경우 녹차계열 항산화제인 녹차풍미액 에서 일부 양호한 수준의 결과를 확인하였고, 녹차풍미액 400ppm과 리그난 1,000ppm의 시너지가 일부 나타나는 것으로 확인이 되었다. 유종에 따라서 동일한 경향이 나타나지는 않겠지만 위 세 가지 유종을 바탕으로 리그난의 유지 항산화능 증진 확인 테스트를 수행한 결과 범용적으로 사용되는 항산화제 대비 해당 효능이 크지 않다는 것을 확인할 수 있었다. 식용유지에 리그난을 투입하여 항산화능을 검증하는 방법이 범용적인 방법을 사용해도 검증 방법에 문제점이 있을 것이라고 생각을 하였고 Rancimat에서 실시되는 온도인 110도 보다 낮은 온도 (40 도)에서 검증해보는 방향을 설정했다.

(나) 참깨박으로부터 생산된 리그난 농축물을 활용한 항산화 평가

상기 리그난 표준품을 유지에 적용한 테스트 결과에서는 유지 내 효능 발현이 미비한 것으

로 나타났다. 리그난 표준품을 활용한 테스트는 본 과제에서 생산된 리그난 농축물에 대한 명확한 효능 검증을 위한 근거자료를 위한 테스트였으며 본 연구에서 참깨박으로부터 생산된 리그난 농축물 (80-90%)에 대한 주요 효과를 확인해보았다. 리그난 농축물을 4가지 유기용매를 활용하여 고 순도 리그난 농축물을 제조하였고 이를 항산화제가 첨가되지 않은 팜유에 용해시켜 rancimat 분석을 수행하였다. 관련 결과를 그림 35에 나타내었다.

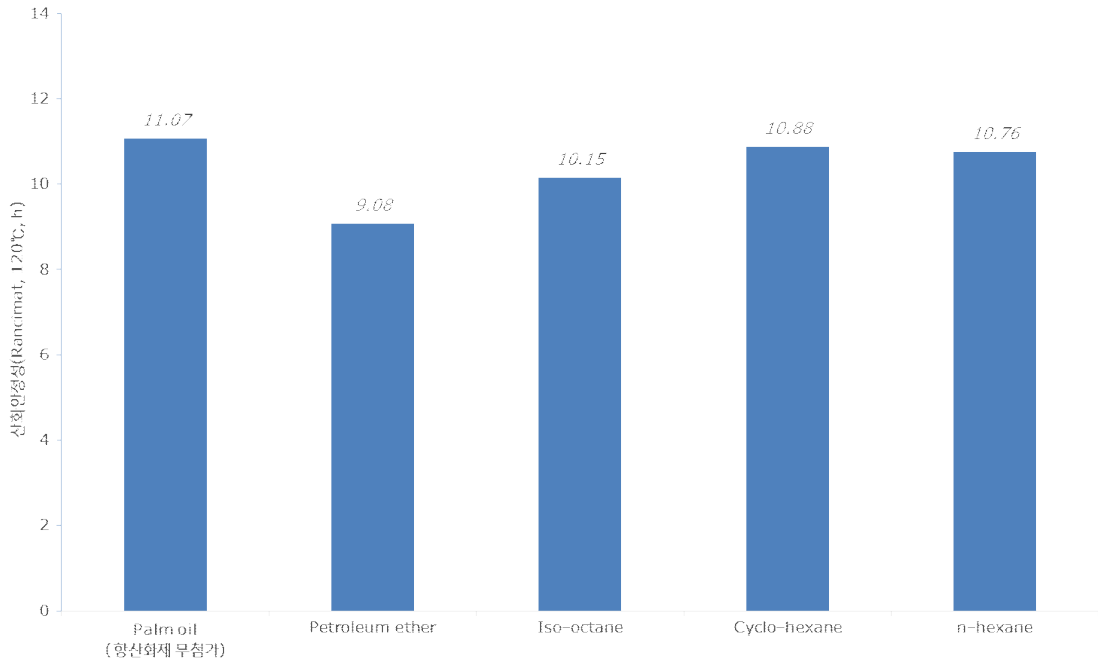


그림 35. 참깨박 유래 리그난 농축물의 항산화력 검증 (팜유기반 실험)

결과적으로 리그난 표준품의 사례와 유사한 경향을 보였으며 팜유의 항산화능의 뚜렷한 증진효과가 나타나지는 않았다. Rancimat 측정 방법은 110°C의 고온에서 측정되기 때문에 보다 정밀한 측정을 위하여 자동산화를 통한 저온저장에서의 항산화력을 비교 검토 하였다.

(다) 저장실험을 통한 리그난 농축물의 항산화력 검증

항산화능을 평가하기 위한 방법으로 활용된 rancimat의 경우 90 ~ 120°C 높은 온도 범위에서 산소를 주입시켜 유지를 산패시키는 방법으로 오랜 기간 저장을 하지 않고 빠르게 분석을 하여 결과를 확인하는 방식이다. 서론에서 언급한 리그난의 식용유지 적용 관련 개론의 내용과 같이 유통 온도에서는 잔존률이 낮아져 활성의 감소가 불가피 하며 60°C 이하의 온도에서 효능에 대한 명확한 검증이 가능한 것으로 사료되었다. 또한 일부 항산화 소재들의 적용 연구 문 등에서 리그난(세사몰) 항산화능 증진 관련 연구에서 활용되는 온도의 범위는 30 ~ 50°C 로 설정하여 연구를 수행한 사례들이 있다.

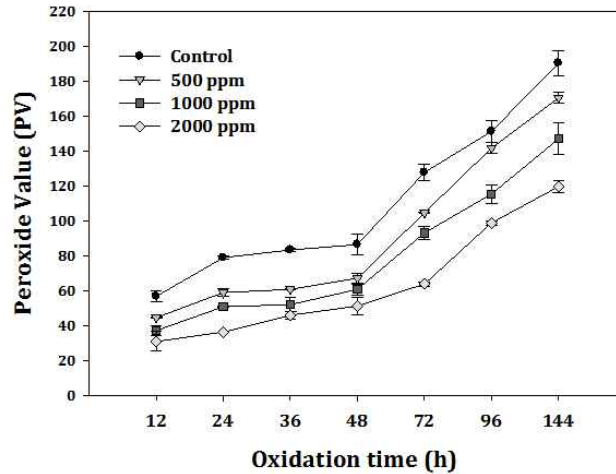


그림 36. 저온저장 (40℃)을 통한 리그난 효능검증 결과 (Oleic acid 기반 실험)

위와 같은 사항들을 반영하여 실험 설계를 하였다. 실험과정으로서 oleic acid에 리그난 농도 500, 1,000, 2,000ppm 수준으로 용해를 시켜 40℃ 조건에서 저장을 실시하였으며 결과를 그림 36에 나타내었다. 총 144시간, 6일 저장을 진행하였다. 그 결과 control (대조군)군 대비 리그난이 함유된 시험군에서 과산화물가 수준이 리그난 첨가량이 증가함에 따라 낮은 것으로 확인되었다. 산화안정성 증진에 대한 효능이 일정 수준 검증이 된 것으로 보여지며 고온에서 분석하는 rancimat에서의 경향 보다 긍정적인 결과를 확보할 수 있었다. 리그난을 활용한 항산화 테스트, deep-frying 테스트 관련 연구 문헌들과 위 결과들을 통해서 리그난의 특성에 대해서 이해도를 높일 수 있었으며 저장 조건 특히 높은 온도에서의 항산화력 효과가 낮다는 결론을 얻을수 있었다.

(라) 고 리그난 참기름의 산화안정성 검증 I

상기 결과에서 참기름 내 유효성분인 리그난이 단독적으로 유지 내 적용했을 경우 효능이 미비하다고 확인되었다. 따라서 리그난에 대한 명확한 효능 검증을 위해서는 본 과제에서 검증해야 할 두 번째 원료인 초임계이산화탄소 추출방법으로 생산된 고 리그난 참기름에 대한 식용유지 적용성 검증이 필요했다. 이를 통해 고 리그난 참기름의 식용유지 항산화능 증진 효과를 검증할 수 있을 것으로 생각했다. 이렇게 리그난이라는 성분이 참기름 내 유효성분으로 존재할 경우 타 유효성분들과 함께 항산화 시너지를 생성할 것으로 판단되었고 리그난의 단독 효능 발현 보다는 참기름에 다량으로 존재할 경우 항산화능 증진에 대한 효과들이 적절하게 발현될 것이라고 생각했다. 위와 같은 내용을 토대로 하여 본 과제에서 개발하고 있는 고리그난 참기름과 일반 참기름, 타사에서 출시된 리그난 컨셉의 참기름 3종에 대한 품질평가를 수행하였다. Rancimat을 통한 산화안정성 검증을 통해서 시중에 판매되고 있는 참기름 대비 어느 정도의 효능을 가지고 있는지 검증을 하였다. 참기름별 산화안정성 및 품질평가 결과를 그림 37에 나타내었다.

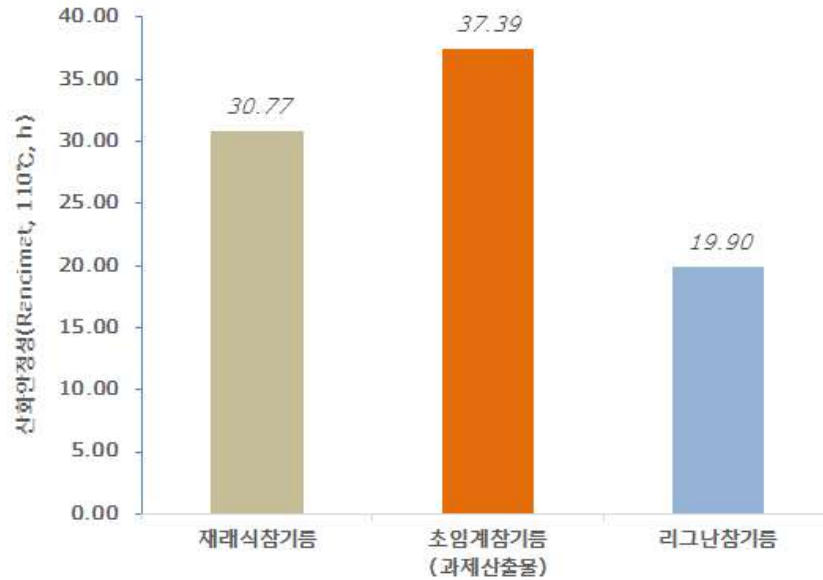


그림 37. 시판 참기름 및 고리그난 참기름 산화안정성 평가

시중에서 판매되고 있는 기능성 참기름과 일반 채래식 참기름 모두 일반 식용유지 대비 높은 항산화능을 함유하고 있는 것을 결과상으로 확인할 수 있었으며 특히 초임계 이산화탄소를 이용 생산된 고 리그난 참기름의 경우 타 참기름 대비 월등히 높은 산화안정성 결과를 나타내고 있다. Rancimat 결과 기준 채래식 참기름 30.77h, 초임계이산화탄소 추출법을 이용 생산된 고 리그난 참기름 37.39h, 시판 리그난 참기름 (리그난 함량 1%<) 19.90h 으로 확인되었다. 이상의 결과로부터 참기름에 함유되어 있는 리그난이 분명히 항산화능 증진에 효과적 이었다고 확인되었다.

(마) 고 리그난 참기름의 산화안정성 검증 II

위의 고리그난 초임계 참기름에 대한 효능적 측면의 검증을 위해 본 연구에서 생산된 고 리그난 참기름 (리그난 함량: 3%)을 활용하여 리그난 농도에 따른 증진효과 검증을 위해 해 바라기유, 팜유, 미강유 3가지 유종을 활용하여 실험을 수행하였다.

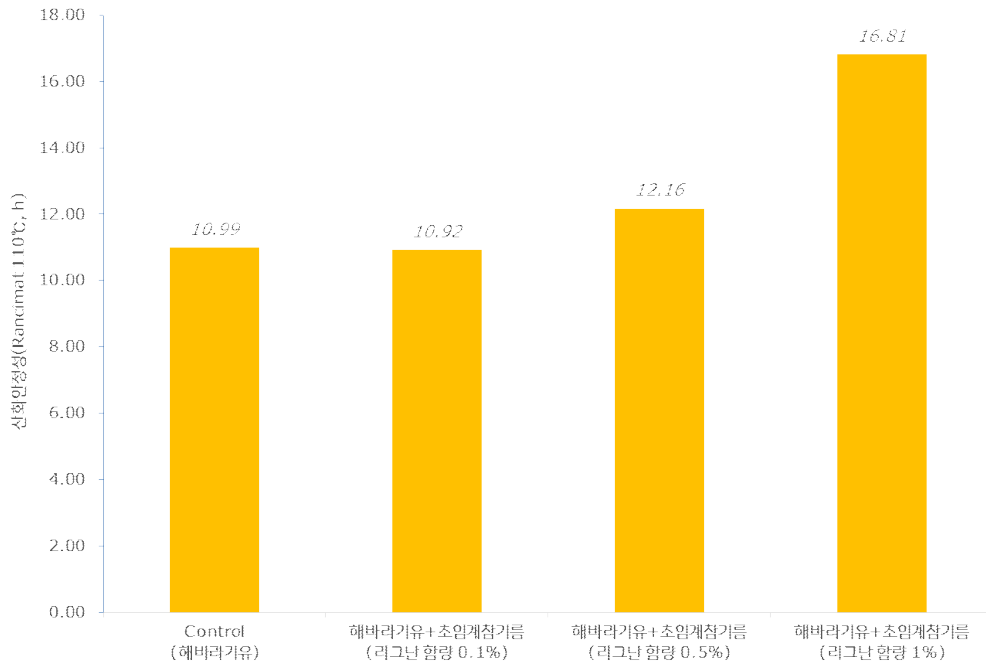


그림 38. 고 리그난의 항산화력 검증 (해바라기유+고 리그난 참기름)

당사에서 사용 중인 팜유와 미강유에 대한 테스트를 하기에 앞서 해바라기유를 기반으로 고 리그난 참기름을 적용해보았다. 고 리그난 참기름내 리그난 함량에 따라서 어느 수준의 효능을 발현할 수 있는지를 검증하기 위해 일반 해바라기유에 초임계 참기름을 혼합하여 최종 리그난 함량이 0, 0.1, 0.5, 1% 수준이 되도록 각각의 시료를 제조하였고 그 결과를 그림 38에 나타내었다. 리그난 함량 0.1% 수준에서는 항산화능 증진 효과가 미비하였으며 최소 0.5% 수준이 되어야 항산화능을 증진시킬 수 있다고 결과를 얻을수 있었다. 결론적으로 110°C 유도기간 기준 리그난 함량 0.5% 결과는 기존 대비 약 2h, 1% 실험군의 결과는 약 6h 정도가 증진되는 것으로 확인되었다.

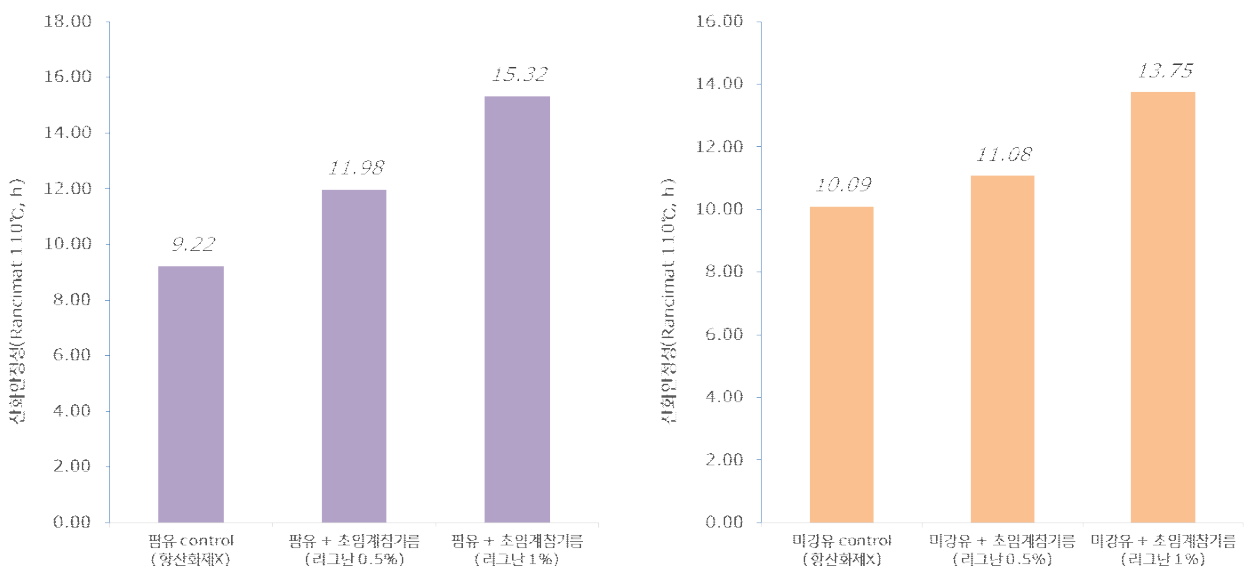


그림 39. 고 리그난의 항산화력 검증 (팜유 또는 미강유 + 고 리그난 참기름)

당사의 주력 유종인 팜유와 미강유에 대해서도 고 리그난 참기름을 활용했을 경우 항산화능 증진의 효과를 확인할 수 있었다 (그림 39). 팜유의 경우 해바라기유 테스트 결과 경향과 유사하게 나타난 것을 확인하였으나, 미강유의 경우는 증진 수준이 일부 낮게 확인되었다. 하지만 고 리그난 참기름이 식용유지에 적용되었을 시 항산화능에 분명한 긍정적인 영향을 줄 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 리그난 함량에 따른 증진효과를 검증하였기에 위 테스트를 통해서 실질적인 항산화 효능을 나타내기 위한 리그난 함량 수준을 결정하기 위한 기준을 마련하였다.

(바) 고 리그난 참기름의 항산화력 검증을 위한 유탕테스트

고 리그난 참기름의 항산화능 증진효과 검증을 위하여 항산화제가 첨가되지 않은 일반 팜유와 해당 팜유에 본 연구에서 생산된 고 리그난 참기름이 함유가 되어 리그난 함량 1% 수준인 유지에 대한 산화안정성 관련 검증실험을 진행하였다. 각각의 유지에 꼬띠아 40 g을 30분 간격으로 총 16회 반복 유탕을 진행하였고, 유탕 테스트 중 구간별로 유지 샘플링을 실시하여 산화와 관련된 평가지표들을 분석하였다. 평가지표로서 산가, 과산화물가, 아니시딘가 (p-anisidine value), 공액이중산가 (Conjugated dienoic acid value: CDA), rancimat 등이 조사되었으며 결과는 그림 40-42에 나타내었다.

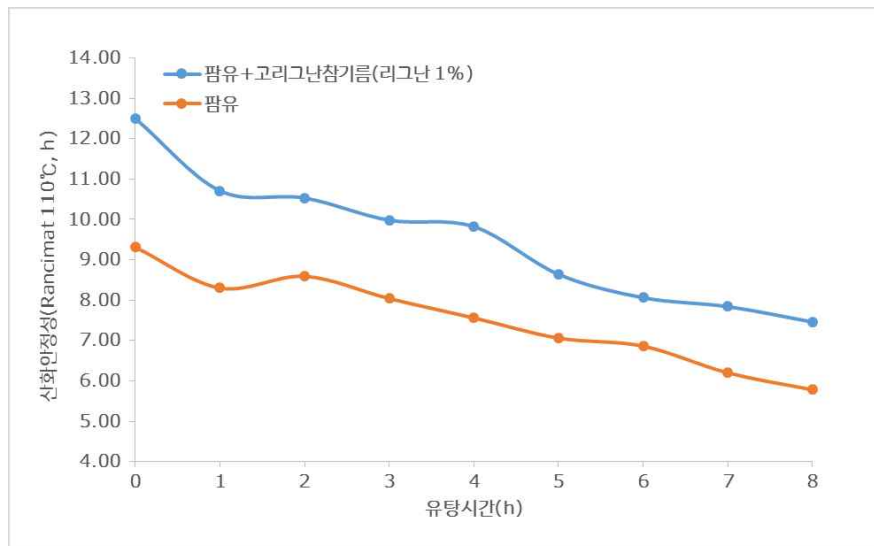


그림 40. 유탕유의 유탕횟수에 따른 Rancimat 결과

Rancimat 분석결과를 그림 40에 나타내었다. 일반 팜유 대비 리그난 함량 1% 시험군에서 유탕유 초기 값이 월등히 높은 것을 확인할 수 있었으며 산화안정성이 우수한 상태로 유탕 테스트가 수행되었다. 전반적인 결과의 경향을 살펴보면 유탕 시작 시점부터 끝나는 시점까지 고 리그난 참기름이 투입되어 있는 시험군에서 우수한 결과를 확인할 수 있었다. 유도기간의 변화에 있어서 팜유+고리그난참기름 시험군의 감소 경향이 일반 팜유 시험군 대비 조금 빠른 것을 확인할 수 있었으며 이러한 경향은 유탕시간이 지속되는 경우 감소폭이 더 증가할 수 있음을 의미한다. 실질적으로 참기름을 유탕유에 적용하여 사용하는 경우는 일반적이지 않으며 위 테스트에서는 식용유지의 산화안정성을 어느 정도 확보할 수 있는지에 대한 검증에 대한 의미라고 볼 수 있다. 160°C 의 높은 온도에서도 팜유와 유사한 경향으로 산화안정성을 유지해 나가는 결과로 미루어 보아 활용성이 충분히 있을 것으로 생각되었다. 따

라서 유지 산패에 대한 안정성과 참기름 내 함유되어 있는 리그난이 식용유지의 산화안정성을 일정수준 향상시켜 준다 결론을 얻을 수 있었다.

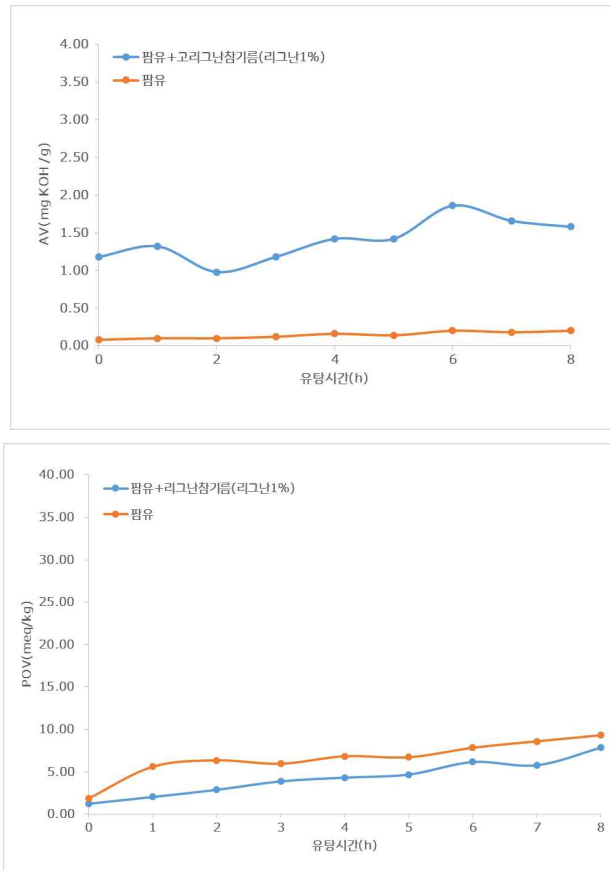


그림 41. 유당유의 유당횡수에 따른 산가 (AV) 및 과산화물가 (POV)

산가와 과산화물가 분석결과를 그림 41에 나타내었다. 참기름의 경우 산가가 일반 정제유 대비 기본적으로 높다. 실제 식품공전에서 정제유의 경우 산가 기준 0.6을 적용하지만 참기름의 경우는 4로 규격을 설정해놓은 실정이다. 이렇게 참기름은 정제유가 아니기 때문에 산가가 높은 것으로 나타났다. 전반적으로 산가의 변화의 폭이 크지 않기 때문에 유당 중 유리지방산 생성에 큰 변화가 없는 것으로 예측된다. 과산화물가의 경우는 초기 유당 시점부터 종말점까지 완만하게 증가하지만 최종 값이 10 정도의 수준을 나타내고 있다. 일반 팜유군과 고리그난 참기름 함유군의 결과값의 유의적 차이는 없었지만 일반 팜유군 대비 과산화물가는 일정 수준 낮은 것으로 나타났다. 아니시딘값과 CDA 분석결과를 그림 42에 나타내었다. 산패를 의미하는 일반적인 지표로 사용되고 있으며 유지 산패에 대한 2차 대사산물로 알려져있다.

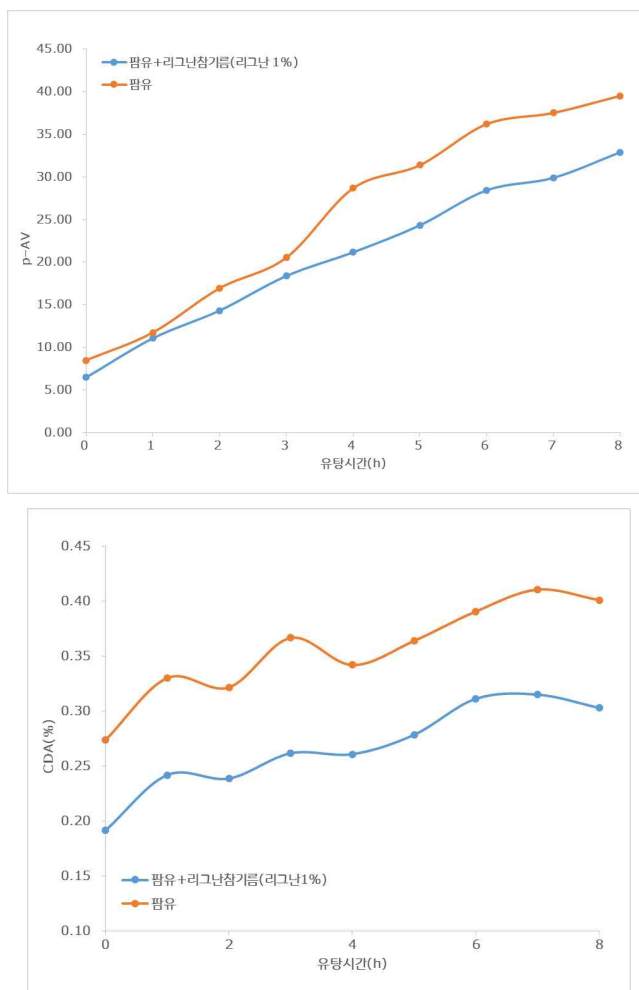


그림 42. 유당유의 유당횡수에 따른 아니시딘가 및 공액이중산가 (CDA)

분석결과 일반 팜유군 대비 리그난 첨기름이 투입된 시험군에서 산화안정성에 있어서 전반적으로 낮았고 특히 CDA에서 특히 뚜렷이 나타났다.

결론적으로 5가지 산패도 평가지표 분석결과를 통해서 고 리그난 첨기름이 일반 식용유지의 산화안정성을 증진시켜 줄 수 있다라는 결론을 내릴 수 있었다.

(3) 고 리그난 첨기름 소재화

고 리그난 첨기름의 유지 향산화능 증진에 대한 검증을 상기의 연구들을 통해서 바람직한 결과들을 확인하였고 특히 유당테스트를 통해서 실제 제품에 활용할 수 있는 모델에 대한 개발을 하였다. 이렇게 개발된 산출물을 활용하여 유당유로 사용할 수 있는 방향 외 면, 스낵, 스프 등 시제품에 적용할 수 있는 방향을 탐색하였다. 제품 적용을 통해 당사 제품의 품질력 증진에 대한 가능성을 확인하고자 하였으며 과제 산출물에 대한 다방면의 활용성을 검증해보자 하였다. 고리그난 첨기름을 활용한 소재화는 크게 3가지 방향으로 수행하였다. 첫째는 면용 유화유지 개발, 둘째는 스프용 첨기름 분말개발, 셋째는 스낵용 스프레이오일 개발이다. 각 카테고리별 세부 결과를 아래에 기술했다.

(가) 면용 유화유지 개발

① 원료 및 기초 배합비 선정

유화유지 제조를 위해 식용유지를 유화시킬 수 있는 원료와 이를 활용하여 수용액에도 잘 풀릴 수 있는 적합한 유화유지 개발을 위한 배합비 선정이 필요하였다.

현재 당사에서 먼 제품 제조 시 활용되는 타 형태의 유화유지 소재가 있으며 활용성에 대한 측면을 고려하여 현재 사용되고 있는 유화유지 제조에 필요한 원료와 해당 배합비를 참고하였다. 관련 배합비를 표 4에 나타내었다. 참기름 유화유지 제조는 위 배합비에 명시되어 있는 원료를 기반으로 제조하였으며 주요 원료는 솔비톨, 오일, 정제수, 정백당, 유화제, 레시틴이며 배합비는 상기와 같다. 배합 중 솔비톨이 유화용 원료 중 가장 많은 51.25% 를 차지하고 있으며 유지 함량은 36% 수준이다. 레시틴은 유화안정성 확보를 위해서 일정 수준 첨가되는 것이 바람직하기에 배합에 포함되어 있다.

표 4. 기존 유화유지 원료 및 배합비




원료명	원료량	배합비(%)
솔비톨	256.25	51.25
유지	180.00	36.00
정제수	25.00	5.00
정백당	6.25	1.25
유화제	17.50	3.50
레시틴	15.00	3.00
	500.00	100.00

고 리그난 참기름 활용 유화유지 소재 개발방향은 적용 제품의 품질력 향상을 위해 유지 함량을 최대화 하여 산화안정성을 확보하고 레시틴의 함량을 최소화 하여 이취를 저감화 하는 것으로 설정하였다. 상기 배합비 수준을 기준으로 하여 최대한 유지함량을 증진시킬 수 있는 방안을 확보하기 위해서 실험설계를 통한 통계적 분석으로 배합비 최적화를 추진하고자 하였다. 이에 앞서 배합 원료별 변경 테스트를 통해서 실험설계의 범위를 설정하고자 하였으며 또한 기존 배합에 많은 부분을 차지하고 있는 솔비톨을 대체할 수 있는 대안에 대해서 미리 검토해보고자 하였다.

인자별 예비 테스트 내용을 아래에 나타내었으며 품질분석 지표 중 유화안정성 분석결과는 Turbiscan을 활용 TSI 값으로 표현하였고 Mastersizer로 분석 한 입도는 nm로 나타내었다.

유화유지 내 유지함량 변경에 대한 테스트 결과를 표 5에 나타내었다. 기존 36% 수준에서 함량을 상향시키기 위해 43, 46, 50% 수준으로 변경하여 제조 테스트를 하였다. 43% 의 경우 유화물의 물성은 양호하였으며 유화안정성은 0.13으로 나타났다. 46%로 증량을 하게 되면 유화물 제조되는 정도는 43% 와 유사하며 유화안정성은 0.22로 확인된다. 그러나 제조 후 상온보관이 일정기간이 지나면 내부에 유적이 조금씩 발생하는 것으로 확인되었다.




표 5. 유지 함량 변경 테스트

구분			
참기름 함량(%)	43%	46%	50%
유화안정성(TSI)	0.13	0.22	측정불가(유분리)

유지함량 50% 증진 시 제조 단계에서부터 유화유지의 점도가 매우 높아지고 균질단계부터 어려움이 발생한다. 이렇게 제조가 된 유화유지는 위 사진의 사례와 같이 단시간에 유분리가 발생되어 활용할 수 없는 배합수준으로 확인되었다. 유지함량에 대한 검증을 통해 기존 배합기준 45% 수준까지는 유화유지 제조가 가능할 것으로 생각하였다.



유화유지 내 레시틴 함량 변경에 대한 테스트 결과를 표 6에 나타내었다. 기존 함량 3% 수준에서 최소화를 위해 3, 1.5, 0% 수준에 대한 검증을 하였다. 레시틴의 경우 점도가 있기 때문에 레시틴 함량을 줄여나가게 되면 유화유지 자체의 점도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 육안으로 확인할 수 있는 색상의 경우도 레시틴 함량이 줄어들게 될수록 밝아지는 것을 확인할 수 있었다. 레시틴의 함량을 최소화 시키면 물성을 포함한 개선점을 찾을 수 있을 것이라 생각했고 활용적 측면에서도 유리할 것으로 보았다. 하지만 유화안정성 분석결과에서 레시틴의 사용량이 적어지면 유화안정성은 낮아지게 될 것이라고 판단했고 향후 실험설계를 통한 배합 최적화를 위해서 원료를 빼는 방향보다는 함량을 최소화 해 나가는 방향으로 과제를 추진하는 것이 최종 개발된 유화유지에 산출물에 대한 유효한 영향을 미쳐 물성적인 장점을 나타낼 것이라고 생각했다.

표 6. 레시틴 함량 변경 테스트

구분			
참기름 함량(%)	43%		
레시틴 함량(%)	3%	1.5%	0%
점도수준	高	中	低
유화안정성(TSI)	0.13	0.16	0.16

솔비톨 대체 원료에 대한 테스트 결과를 표 7에 나타내었다. 일반적으로 유화물 제조에 활용되는 올리고당 및 말토덱스트린액 등을 활용하여 솔비톨을 대체하게 되었을 경우에 대한 부분을 살펴보았다. 테스트는 유지 43% 시와 동일한 배합으로 원료만 대체하여 제조를 하였다. 올리고당과 말토덱스트린액을 사용하게 되면 솔비톨 대비 기본 점도가 높아지게 되어 소재의 활용성이 낮아지는 단점을 확인하였다. 또한 유화안정성 수준도 기존 0.13 수준보다 높은 0.17 / 0.23으로 확인되었다. 점도에 대한 불리한 점 외 물성 자체가 바람직하지 않은 것을 확인하였다. 일반적인 유화물의 형태가 아닌 당액의 성상을 하고 있으며 유화유지 자체가 응집이 되어 일부 gel화가 되는 것을 확인할 수 있었다. 물 풀림성은 일반 유화유지와 비슷한 수준을 보여주고 있어서 원료를 대체하게 되는 상황에서 활용 가능성은 일부 있지만 유화유지 제조를 위해서는 솔비톨을 기반 원료로 사용하는 것이 적합한 물성 구현에 유리한 방향이라고 생각되었다.

표 7. 유화원료 대체 테스트

구분		
침기름 함량(%)	43%	
대체원료	올리고당	말토덱스터린(액)
점도수준	솔비톨 사용 시 대비 점도가 높음	
유화안정성(TSI)	0.17	0.23

양질의 유화유지 개발을 위해 많은 변수를 두고 추진하기엔 무리가 있을 것으로 보았고 원료 중 정제수, 유화제, 정백당 함량은 소량인 관계로 고정변수로 설정을 하였으며, 모든 변수를 제어하는 부분은 물성 최적화에 어려움이 있다고 생각하여 결정하였다. 위 테스트를 통해 design-expert를 활용한 통계적 실험설계 인자별 범위 설정을 함에 있어서 관련 기준 수준을 설정할 수 있었다.

② 실험설계 (Design-Expert 활용)

유화유지 제조 배합 최적화를 위한 혼합물 설계를 수행했다. 앞서 기술한 내용과 같이 솔비톨, 고리그난참기름, 레시틴을 주요변수로 하여 실험을 설계하였으며 그 외 정제수, 유화제, 정백당은 함량이 적기에 고정변수로 두고 설계 변수를 최소화 하였다. 실험설계를 수행한 내용은 표 8에 나타내었다. 설계 범위는 다음과 같으며 솔비톨 42 ~ 55%, 고리그난 참기름 32 ~ 45%, 레시틴 1 ~ 3% (이하 주요변수), 정제수 5%, 정백당 1.5%, 유화제 3.5% (이하 고정변수) 로 설정하였다.

표 8. 유화유지 최적화 실험설계 및 결과

Test	솔비톨	참기름	레시틴	정제수	정백당	유화제	입도	유화안정성
단위	g	g	g	g	g	g	nm	TSI
1	55.000	34.000	1.000	55	7.5	17.5	226.8	1.02
2	49.000	39.000	2.000	55	7.5	17.5	227.5	1.02
3	52.000	36.000	2.000	55	7.5	17.5	213.5	1.25
4	44.000	45.000	1.000	55	7.5	17.5	261.2	1.23
5	42.000	45.000	3.000	55	7.5	17.5	251.2	1.43
6	46.000	42.000	2.000	55	7.5	17.5	237.6	1.84
7	47.667	41.333	1.000	55	7.5	17.5	242.9	1.18
8	55.000	32.667	2.333	55	7.5	17.5	202.7	1.19
9	51.333	37.667	1.000	55	7.5	17.5	228.5	1.50
10	46.000	42.000	2.000	55	7.5	17.5	210.3	1.56
11	50.667	36.333	3.000	55	7.5	17.5	190.0	1.12
12	55.000	32.667	2.333	55	7.5	17.5	208.6	1.18
13	50.667	36.333	3.000	55	7.5	17.5	201.8	1.12
14	46.000	42.000	2.000	55	7.5	17.5	235.7	1.78

실험 세트는 총 14set로 설정이 되었으며 실험 순서에 명시되어 있는 배합비에 따라서 샘플 제조를 하였다. 위 순서대로 제조한 샘플에 대한 평가지표는 유화안정성과 입도로 정하였고 분석한 결과를 상기에 나타내었다.

③ 결과분석

㉠ 저장안정성 분석

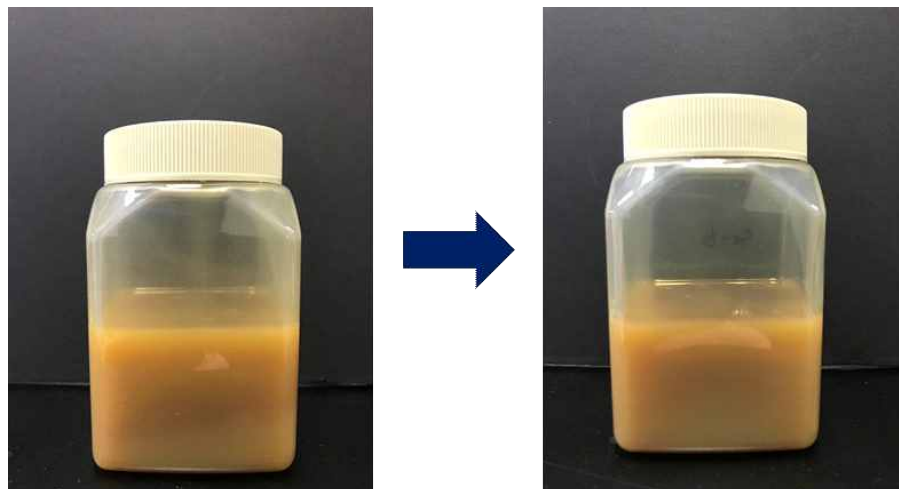
총 14set 실험을 통해서 얻은 결과를 통해서 고리그난 참기름을 활용한 유화유지의 품질 자체가 양호한 것으로 확인이 되었다. 실험군별로 평가지표의 수준차이를 확인할 수는 있었지만 물성의 변화가 크게 나타나는 정도의 차이는 아니라고 판단하였다. 즉 본 원료를 활용해서 제조된 유화물 자체가 구현되는 범위 내에서는 안정성에 큰 영향을 나타내지 않는다는 바람직한 결과를 도출 할 수 있었다. 평가지표별 gap이 크지는 않지만 분석된 결과를 활용하여 세 가지의 도출점을 확인할 수 있었다. 첫째, 유화물 제조에 있어 유지함량이 과도하게 증가하거나 함량이 적더라도 배합비상 균형이 맞지 않으면 유화안정성 및 입도 결과가 높게 측정되는 경향을 확인하였다. 둘째, 솔비톨의 함량은 충분히 절감이 가능하며 이를 유지로 대체할 수 있는 가능성을 확인하였다. 유화유지의 미생물 안전성 및 품질유지를 위해 일정 배합수준의 솔비톨은 함유가 되는 것이 바람직하다.



그림 43. 유화유지 경시변화 결과 (60°C, 30일 저장)

셋째, 레시틴의 경우 유화안정성에 향상에 기여하는 소재로서 배합에 포함이 되지 않는다면 유화물 안정성에 문제가 발생할 수는 있으나 최소화 수준으로 첨가만 되어도 유화물의 전체적인 품질에는 큰 영향은 없을 것으로 생각된다.

고리그난 참기름 자체의 유화물 품질에 대한 가시적인 검증을 하기 위해 60°C 조건에서 30일 저장을 하여 원료의 안정성을 포함한 유통기한의 예측을 수행하였다. 경시변화의 결과를 그림 43에 나타내었다. 실험설계를 실시한 14set 샘플에 대한 저장샘플 변화 결과를 살펴보면 샘플들에 유분리 상층막이 조금씩 형성되려는 물성적 변화가 미비하게 보이지만 유분리가 실제로 발생하지 않았다. 가온저장을 통해서 개발된 유화유지의 열 안정성을 확인할 수 있었으며 실험설계 조건 내에서 유화물 개발이 잘 되었다고 판단하였다. 위 가온저장 결과를 보충하기 위해 샘플 제조 후 상온에서 보관시험을 하였다.



[제조 당시]

[상온 저장 6개월]

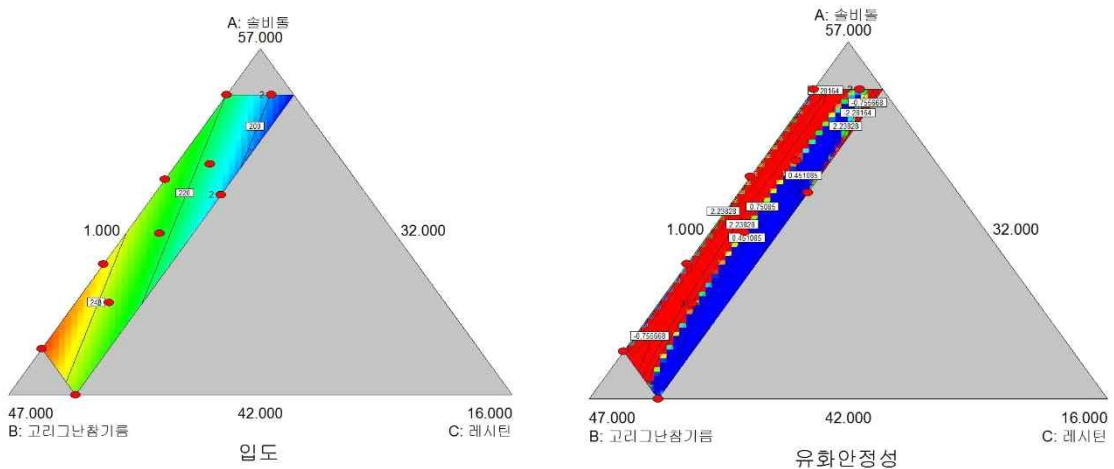
그림 44. 유화유지 경시변화 결과 (상온, 6개월 저장)

상온에서 6개월 보관한 테스트 샘플들의 유분리 발생 및 미생물에 증식에 대한 문제는 육안상으로 발견되지 않는 것으로 확인되었으며 수용액 내 분산성 관련 효과도 충분히 유지하고 있었다. 상온저장에 따른 경시변화 결과를 그림 44에 나타내었다. 일반적인 유통조

건과 유사하게 설정하기 위해 기온에 대한 보정을 하지 않고 상온 상태로 보관을 하였고 빛에 대한 차단도 추가적으로 하지 않았다. 위와 같이 60℃ 가온 저장실험 기준 30일 저장했을 시 유화물 성장에 큰 변화가 나타나지 않은 것으로 미루어보아 Q-10 값 2.0 기준으로 유통기한을 산출하였을 시 상온 기준 12개월 수준까지 고리그난 참기름 유화유지의 보존성은 나올 것으로 보여지고 상온 저장실험의 결과가 관련 사항을 뒷받침 해준다.

㉔ 실험설계 통계분석

Design-expert를 활용한 제조 배합비의 최적화를 위한 실험설계 분석을 수행하였으며 적합 모델을 그림 45에 나타내었다. 위 결과 중 입도와 유화안정성 지표에 대한 최적모델 그림이 나타나있다. 해당 그림에서 설명하는 내용은 색깔로 표시가 되어진 부분에서 실험을 수행한 것이고 내부 색깔의 경우 파란색에 가까워 지면 지표 수준이 낮은 것, 빨간색에 가까워 지는 구획은 지표 수준이 높은 것을 의미한다. 이와 같은 모델 그림을 참고하여 실험설계로부터 도출하고자 하는 목표수준을 찾아낼 수 있었다.



Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:솔비톨	minimize	42	55	1	1	3
B:고리그난참	maximize	32	45	1	1	3
C:레시틴	minimize	1	3	1	1	3
입도	is in range	190	261.2	1	1	3
유화안정성	is in range	1.02	1.84	1	1	3

Solutions

Number	솔비톨	고리그난참기	레시틴	입도	유화안정성	Desirability
1	44.000	45.000	1.000	257.061	1.23	0.946 <u>Selected</u>
2	46.036	42.964	1.000	250.148	1.10998	0.835
3	49.000	39.000	2.000	224.853	1.02	0.499

3 Solutions found

그림 45. 적합모델 분석결과

상기 결과들에서 유화물이 제조되는 범위에서 유화안정성 및 입도에 의한 큰 품질편차는

나타나지 않는 것으로 확인이 되었기 때문에 실험설계 분석을 수행할 때에도 아래의 표와 같이 입도와 유화안정성에 대한 지표수준의 목표는 범위 내 수준을 만족하면 되는 조건으로 설정하였다. 그리고 각 원료별 함량 수준 목표는 솔비톨의 경우 고리그난 참기름 함량을 늘리는 것을 목표로 하기에 최소화 하는 방향으로 설정하였고 유지의 경우는 유화유지 내 최대 함량으로 함유시키는 것을 목표로 하였다. 레시틴의 경우는 함량 절감이 가능할 것으로 판단이 되어 솔비톨과 같이 수준을 최소화 하는 조건으로 실험설계 분석을 수행하였다.

목표하는 수준의 솔루션은 총 3가지가 도출이 되었고 그 중 솔비톨 44%, 고리그난 참기름 45%, 레시틴 1%, 정제수 5%, 유화제 3.5%, 정백당 1.5% 조건이 유지함량을 최대화 시킨 배합임을 확인하였다. 이렇게 도출된 최적조건을 통해서 솔루션으로 제안된 조건들 내에선 본 실험에서 평가한 지표들의 수준의 범위를 만족시킬 수 있으며 고리그난 참기름 함유 유화유지 개발에 있어 물성적 품질 수준을 확보할 수 있었다.

(나) 분말스프용 참기름 분말 개발

① 고 리그난 참기름 SD 분말 개발

고리그난 참기름 SD 분말 제조는 천연 캡슐화 소재로 알려져 있는 검류를 활용하여 개발하였다. 원료의 건전성과 가치를 향상시키기 위해서 분말용 유화액 제조에 활용되는 유화제를 검류로 최대한 유화안정성을 확보하는 것에 중점을 두었다. 유화액 제조는 homogenizer를 활용하여 3,000psi 조건에서 3회 통과를 시켜서 제조하였다.

주요 원료인 아라빅검의 함량 최적화는 다음과 같이 수행하였다. 전체 고형분 함량은 40%로 설정을 하여 정제수 : 고형분 = 60 : 40 비율로 하여 분말유지용 유화액을 제조하기로 선정하였다. 일반적으로 사용되는 분말유지의 유지함량은 40 ~ 50% 수준으로 고지방 분말유지의 경우 70% 수준까지 유지를 함유하기도 한다. 본 개발에서 고형분 중 유지의 함량은 분말의 물성 및 원료의 특성을 고려하여 50% 수준으로 로 고정하고 아라빅검과 덱스트린 함량에 대한 변경에 대한 검증을 위한 테스트를 수행하였다.

아라빅검을 활용한 유화액 제조결과를 표 9에 나타내었다. Test 4를 기준으로 하여 아라빅검 15% 수준일 경우 유화안정성 증진에 대한 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있으며 아라빅검이 유지를 포집할 수 있는 정도는 1 : 3 수준으로 확인되었다. 아라빅검 15% 수준이 분말유지 물성에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 분무건조를 하였다. 그러나 해당 배합비율에서는 분말제조 시 점액물질이 생성되어 분말물성이 저하되는 것을 확인하였다. 아라빅검을 사용하였을 시 10% 이상 활용하기에는 어려움이 있었으며 증량을 통한 유화안정성 확보를 하기엔 무리가 있었다.

표 9. 분말유지 유화액 제조 및 평가 (아라빅검 활용)

	유지	아라빅검	덱스트린	유화안정성
Test 1	50	7.5	42.5	17.28
Test 2	50	10.0	40.0	17.04
Test 3	50	12.5	37.5	17.12
Test 4	50	15.0	35.0	13.98
Test 5	50	30.0	20.0	7.03

아라빅검 유화 포집능력에 한계가 있다고 판단을 하였으며 효과적인 검류 기반 유화소재를 탐색하였으며 신규 검류(NS) 활용 테스트를 수행해보았다. 아라빅검의 결과에서 검류 증량 수준을 확보하였기에 테스트는 1 ~ 10% 의 범위에서 함량 변경하여 유화액을 제조하였다. 유화액의 유화안정성 평가 경향을 그림 46에 나타내었으며 배합비율과 유화안정성 결과를 표 10에 나타내었다. 검 투입량 2.5 % 수준에서 유화안정성 향상의 경향이 나타나기 시작하고 5% 수준에서도 2.5% 와 유사한 수준을 보였다. 유지 50g 의 포집을 위해서 검류는 2.5%가 필요하였고 100g 기준 5g의 검류가 유화액에 투입되면 유화가 가능할 것이라고 생각하였다.

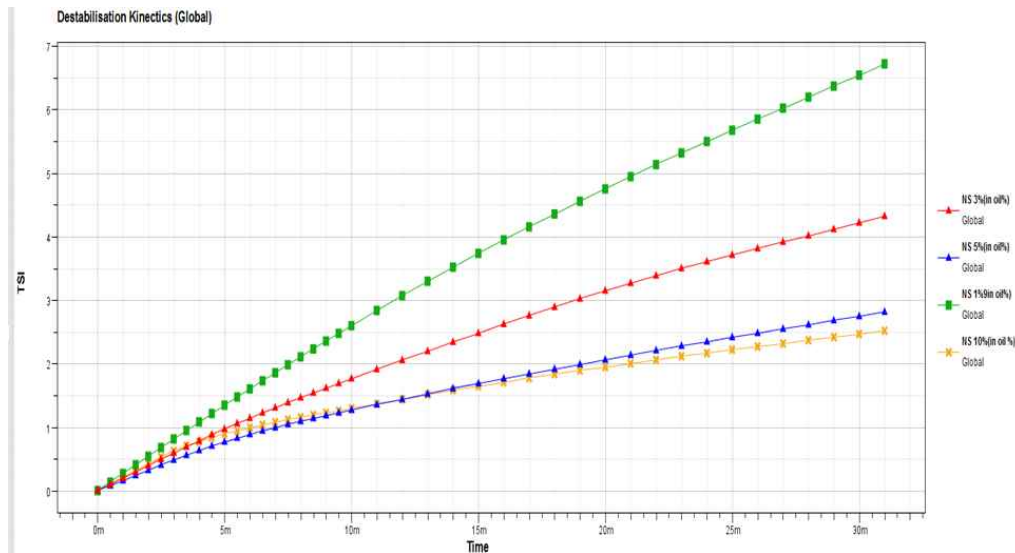


그림 46. 유화안정성 평가 결과

표 10. 분말유지 유화액 제조 및 평가 (신규검 활용)

	유지	NS검	덱스트린	유화안정성
Test 1	50	0.5	49.5	31.1
Test 2	50	1.5	48.5	15.49
Test 3	50	2.5	47.5	7.46
Test 4	50	5.0	45.0	7.11

2.5%가 필요하였고 100g 기준 5g의 검류가 유화액에 투입되면 유화가 가능할 것이라고 생각하였다. 신규 검류를 활용하여 기존 아라빅검의 유화력 보강이 가능할 것이라고 생각하였고 아라빅검과 신규 검류의 소량 혼합을 통한 최적 방안을 찾아보았다. 이와 같이 검류 혼합제를 활용한 유화액 제조 테스트를 하였으며 평가결과를 표 11에 나타내었다. 기존 아라빅검에서 확보된 유화력 수준에 신규 검류를 추가하여 시너지를 생성하였으며 Test 2 기준으로 아라빅검 10%, 신규 검 1% 적용 유화액 제조 시 향상된 유화안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

표 11. 분말유지 유화액 제조 및 평가 (신규검 활용)

	유지	아라빅검	NS검	덱스트린	유화안정성
Test 1	50	10	0.5	39.5	8.68
Test 2	50	10	1	39.0	2.46
Test 3	50	10	2	38.0	2.07

고형분 40% 기준 유지 50%, 아라빅검 10%, 신규 검 1%, 덱스트린 39% 로 최적 배합을 찾았으며 해당 배합으로 분말을 제조하기 위해 유화액 제조를 수행하였으며 이때 유화액의 점도는 134cp 이고, 입도는 2.847um로 확인되었다. 분무건조기 온도 조건은 내기 170℃, 외기 100℃ 이며 atomizer 10,000rpm 조건으로 건조를 하여 분말을 제조하였다.

표 12. 분체물성 측정결과

	쌍임각		붕괴각		차각	
	θ	Index	θ	Index	θ	Index
고리그난참기름 분말	55.1	11	46.4	11	8.7	7
일반 덱스트린	50.3	12	35.6	16	14.7	14.5

분말에 대한 평가는 제조한 분말은 HOSOKAWA 社의 Power tester 기기를 사용하여 안식각, 붕괴각, 차각을 측정하였고 측정된 각을 점수(Index)로 변환하여 합산한 것을 분체물성

지표로 사용하였다. 분석결과를 표 12에 나타내었다. 위 테스트로 개발된 고리그난 참기름 분말은 입자가 고우며 쌍입각과 붕괴각 수준이 일반 덩스트린 대비 양호한 것으로 보여진다. 상기의 기술개발 일련의 과정을 통해 SD 고리그난 참기름 분말 개발을 할 수 있었다.

② 고 리그난 참기름 코팅분 개발

당사에서 사용하고 있는 참기름 분말 원료는 SD 방식이 아닌 코팅분 형태로 제조되어 입고 된다. 참기름 맛과 향이 필요한 일부 제품 내 분말스프의 배합으로 활용이 되고 있으며 참기름 코팅분 배합비를 표 13에 나타내었다.

참기름 코팅분 제조 기본 공정은 다음과 같다. 참기름 : 말토덱스트린과 : 알파덱스트린 배합비는 20 : 20 : 60 wt% 로 설정하고 말토덱스트린과 알파덱스트린을 배합비에 맞춰 적절히 혼합을 시킨다. 이후 참기름을 서서히 투입하면서 지속적인 교반을 수행하여 분말원료에 참기름이 고루 입혀지도록 한다. 대량 생산공정에서는 볶음솥에 말토덱스트린분말, 알파덱스트린을 투입 및 혼합 후 참기름을 소량씩 서서히 투한 후, 95℃ 에서30분간 열처리한다. 제조된 코팅분 혼합 후 8mesh로 진동체 통과 후 포장한다.

표 13. 참기름 코팅분 배합비

원료명	배합비(%)
참기름	20.00
알파덱스트린	20.00
말토덱스트린분말	60.00
계	100.00

고리그난 참기름의 기능성 및 풍미에 대한 비교를 위해 일반 참기름 활용 코팅분과 고리그난 참기름 코팅분 제조를 하였다. 상기의 배합으로 균일하게 참기름 분말을 제조하였고 코팅분 결과물을 그림 47에 나타내었다. 코팅분의 경우 알파덱스트린과 말토덱스트린 혼합분이 흡유를 하여 표면에 품고 있는 형상이기 때문에 SD 분말과 같이 encapsulation 분말과는 물성적 차이가 확연히 나타난다. 코팅분의 분체물성은 좋지 않은 편이지만 원료의 고유의 풍미를 잘 구현하고 담아낼 수 있다는 것에 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 일반과 고리그난 각 분말의 물성은 유사하게 나타나지만 풍미는 고리그난 참기름의 경우 초임계 참기름이기에 훨씬 강하게 느껴졌다. 분말스프의 원료로 활용하기 위해서는 저장안정성 및 향 손실에 대한 수준 검증이 필요하여 참기름 코팅분에 대한 향기분석과 60℃ 조건에서 분말 가속저장을 실시하였으며, 저장실험은 현재 진행 중에 있다.



그림 47. 참기름 코팅분 (일반 참기름 / 고리그난 참기름)

분말스프로의 개발된 참기름 분말(SD 고리그난 참기름 분말, 일반 참기름 코팅분, 고리그난 참기름 코팅분)에 대한 향 패턴 분석을 통해서 활용성에 대한 비교를 하였다. 동량 대비 풍미가 강한 분말의 경우 소재 사용에 대한 다양한 장점들을 확보할 수 있으며 이러한 경향의 검증을 위해 GC-MS를 통한 향 패턴 분석을 하였고 크로마토그램을 그림 48에 나타내었다.

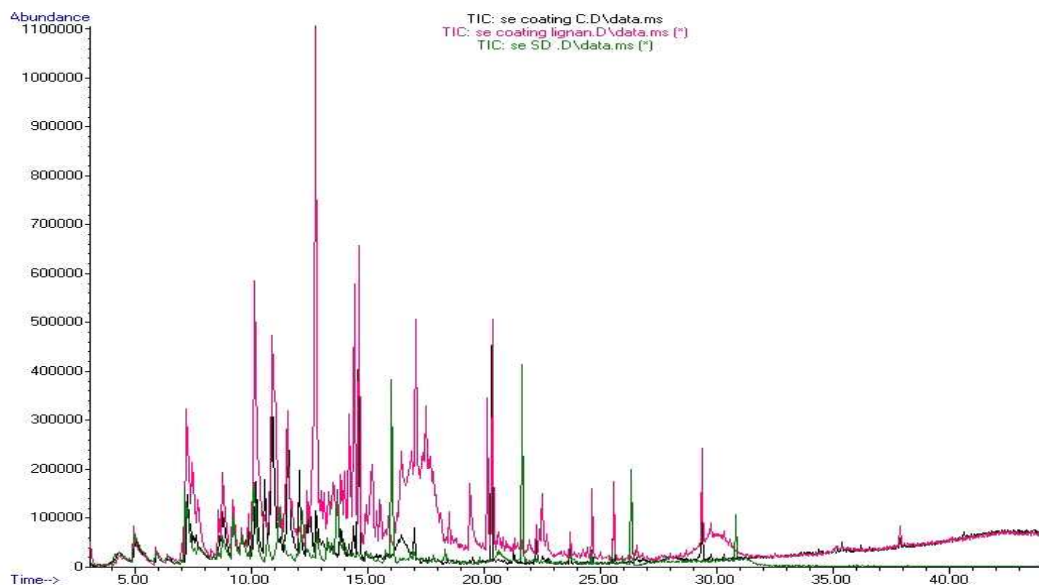


그림 48. 참기름 코팅분 (일반 참기름 / 고리그난 참기름)

분홍색 크로마토그램이 고리그난 참기름 코팅분 결과이고, 검정색이 일반 참기름 코팅분 결과, 녹색 크로마토그램이 고리그난 참기름 SD 분말에 대한 크로마토그램이다. 위 크로마토그램은 분말 제조 후 저장이 되지 않은 control 분말이며 결과상으로 고리그난 참기름 코팅분의 향 패턴이 가장 강하게 나타나는 것으로 확인된다. 세 가지 샘플의 향기 패턴이 다르게 나타나 있으며 일반 참기름 코팅분과 SD 분말의 경우 향기 수준은 비슷하게 보여진다. 초기값은 상기 결과와 같지만 참기름 분말의 가속저장 후 샘플의 결과는 일부 달라질 것으

로 예상하고 있지만 향 수준의 경향이 바뀌지는 않을 것으로 예상된다. 분말스프용 참기름 분말이기에 향후 물 풀림 후 향기 패턴을 보다 상세히 평가할 수 있을 것으로 생각한다. 위와 같이 참기름 코팅분 개발을 하였으며 추후 SD 참기름 분말과 더불어 활용 목적에 맞게 적용해 볼 수 있을 것으로 사료된다.

③ 참기름 분말 저장안정성 평가

상기에서 개발한 참기름 분말에 대한 제품 적용성 및 안정성 검증을 위해 가속저장 실험을 통한 저장 안정성 평가를 수행하였다. 일반적으로 분말 스프 및 하부 원료에 대한 유통기한은 12개월로 설정되어 있으며 이에 본 개발품도 조건에 대한 적합 여부를 확인할 필요가 있었다. 샘플 저장은 60°C, Q-10 Value 2를 기준으로 하여 수행하였으며 목표 기한인 12개월에 대한 예측기한을 만족시키는 저장일수는 32일 수준이었다. 동일한 조건에서 제조된 일반 참기름 분말과 고리그난 참기름 분말에 대한 저장 안정성 평가 결과를 그림 49에 나타내었다. 샘플 저장 후 기존 샘플과 저장완료 샘플에 대한 과산화물가를 분석을 하였으며, 이에 대한 결과를 나타내었다. 저장 전 샘플의 과산화물가는 5이하의 양호한 수준을 보이며, 두 제품군간 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 하지만 예측기한 12개월에 해당되는 저장기간을 경과한 샘플군에서 일반 참기름과 고리그난 참기름에 대한 품질 변화가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인하였다.

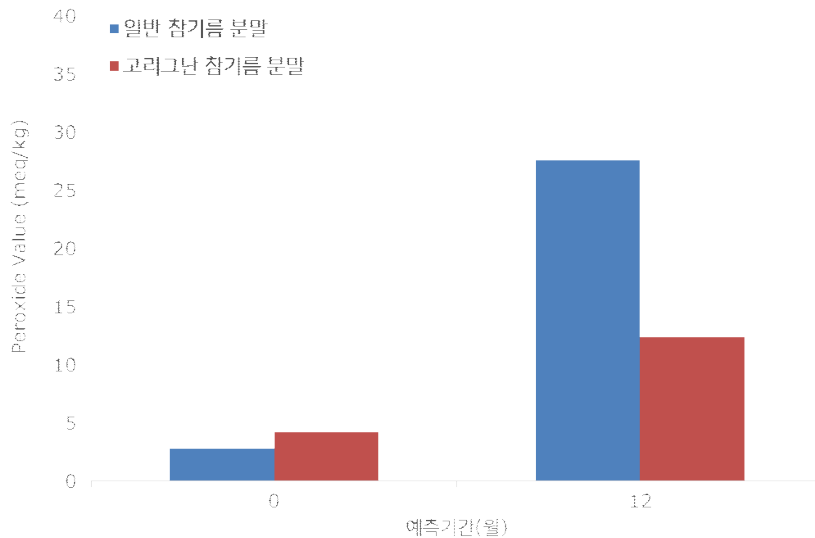


그림 49. 참기름 분말 저장 안정성 평가

예측기한 12개월 저장 후 일반 참기름 분말의 과산화물가는 27.6, 고리그난 참기름 분말의 과산화물가는 12.4로 나타났다. 관능 및 이화학 분석결과를 통해 설정되어 있는 당사의 품질한계 수준인 과산화물가 40의 기준보다는 두 제품군의 과산화물가는 낮게 검증되었으며 특히 고리그난 참기름 분말의 저장 안정성을 확인할 수 있었다. 추후 시제품에 풍미 및 품질 안정성이 강화된 타겟 제품의 개발 니즈 발생시 위 제품을 활용할 수 있을 것을 사료된다.

(다) 스낵용 스프레이오일 개발

스프레이오일은 스낵이 제조가 되고 후 공정에서 유지를 도포할 때 사용되는 혼합유를 의

미한다. 당사 제품 중 이와 같은 형태로 후 공정에서 유지를 도포하고 미부를 하여 최종 출하되는 제품들이 있으며 대표적으로 새우깡 제품이 있다. 스프레이오일 적용 가능한 제품군으로 새우깡 스프레이오일 구성은 스낵용 오일 팜유 : 미강유 = 7 : 3 혼합유 91.5% 에 8.5% 새우풍미유로 되어있다. 여기에 스낵 콜렛과 오일의 비율을 75 : 25로 하여 표면에 도포를 한다. 본 테스트에서는 기존 제품에 들어가는 새우풍미유를 고리그난 참기름으로 대체를 하여 풍미가 차별화된 제품 프로토타입을 제조해 보는 것을 목표로 하였다. 위와 같은 기본 유지 배합에 대한 기준을 활용하여 고리그난 참기름 적용 1차 테스트를 수행하였고 결과를 표 14에 나타내었다.

결과에 대한 세부 기술을 하면 Test 1은 기존 제품군과 동일한 배합이자 control 제품이라고 볼 수 있다. Test 2, 3을 통해서 고리그난 참기름 함량을 증진시켜 절반 대체와 완전 대체를 하였고, Test 4, 5의 경우는 새우풍미유 함량을 유지시킨 채 고리그난 참기름 함량을 증진시켜 두 풍미 유지 간 어울림 정도를 확인해보고자 하였다. 새우깡의 경우 스낵 자체에 새우가 이미 함유가 되어 있는 상태로 파칭이 되기에 새우풍미유를 고리그난 참기름으로 대체하여도 새우 풍미는 계속 남아있었으며 참기름의 농도에 따른 풍미의 강도의 차이가 있었다.

표 14. 스프레이오일 스낵 적용 1차 테스트 (새우깡)

	TEST 1	TEST 2	TEST 3	TEST 4	TEST 5
스낵유	91.5	91.5	91.5	86.5	81.5
새우풍미유	8.5	4.25	-	8.5	8.5
고리그난참기름	-	4.25	8.5	5.0	10.0

테스트 군에 대한 당사 스낵개발팀, 유지개발팀 간 관능평가를 실시한 결과 새우깡에 고소한 풍미를 적용하려는 시도를 하였으나 해산물 컨셉의 제품에 참기름이 어울리지 않아 신규 적용에 대한 시도를 하지 않았다라는 의견을 받았다. 참기름 컨셉에 대한 관능적 풍미가 실제 식감을 자극하고 분명히 제품에 대한 차별화를 가져올 수는 있지만 기존 제품의 컨셉에 큰 영향을 반영하면서 개선을 하는 것에는 어려움이 있다고 판단하였다.

1차 테스트 후 참기름에 대한 배합비율을 최소화 하여 제품의 컨셉으로만 가져가는 목적의 테스트를 수행하였다. 2차 테스트 결과를 아래 표 15에 나타내었다. 참기름 함량을 대폭 감소시켜서 새우풍미유에 고소함이 없혀지는 맛이 느껴졌으며 관능적으로는 긍정적이라고 판단하였다. 하지만 스프레이오일 적용 테스트의 중요한 목적이 향산화능의 증진을 검증하는 것이기 때문에 이와 같은 소량의 테스트를 하는 것은 큰 의미가 없다고 판단하였다.

표 15. 스프레이오일 스낵 적용 2차 테스트 (새우깡)

	TEST 1	TEST 2	TEST 3
스낵유	91.5	91.5	91.5
새우풍미유	8.0	7.5	6.5
고리그난참기름	0.5	1.0	2.0

위 결과를 바탕으로 고리그난 참기름 적용처를 새우 풍미 컨셉이 견고한 새우깡이 아닌 다른 제품으로 방향 전환을 할 필요가 있다고 판단하였고 당사 제품 중 누룽지 칩이 참기름과 잘 어우러져 관능적 만족도가 높을 것으로 판단하였다. 스낵 적용 테스트를 통해서 제품의 향산화능 증진을 위하여 고함량의 참기름을 적용하게 되면 제품 고유의 관능 패턴에 방해요인으로 작용하여 제품 섭취에 불편함을 불러올 수 있다는 사항을 확인하였으며 이에 고리그난 참기름 적용에 대한 걱정 수준은 1% 내외로 유관부서와의 관능적 협의를 통해 설정하였다.

(4) 개발소재 적용 테스트

(가) 면용 유화유지 적용 테스트 (pilot)

고리그난 유화유지의 적용성 검증을 위해서 면 개발팀의 지원을 받아 원료 적용 제면 테스트를 실시하였다. 기존 면 배합에 함유되어 있는 유사한 형태의 일반 유화유지를 고리그난 참기름 유화유지로 대체하는 테스트를 수행하였으며 이를 통해 제품의 품질력 향상 가능여부를 검증하고자 하였다.

적용 제품은 너구리 제품으로 선정하였다. 이 제품의 경우 면 배합 중 1% 수준의 유화유지가 투입이 되고 타 제품 그 함량이 제일 높기 때문에 해당 제품의 면으로 적용 타겟을 선정하였다. 제품 적용은 농심 안양공장 pilot 설비를 활용하여 제조하였다. 테스트 공정은 아래 표 16에 나타내었다. 공정을 간략히 나타내면 원료준비 단계에서는 분 원료와 배합수용 원료를 준비하며 고리그난 참기름 원료는 배합수 원료에 같이 준비를 하게 된다. 이어서 배합수 준비 단계에서는 준비된 수 원료를 바탕으로 배합수를 제조한 후 믹서기에서 분과 배합수를 혼합하여 반죽을 제조한다. 이후 제면공정을 거쳐 유탕까지 완료되면 아래의 둥근면 제품이 완성이 된다. 제품 제조는 저장안정성 평가 및 전문패널 관능평가를 위해 충분한 수량을 제조하였다.

표 16. 면 적용 테스트 공정

					
원료준비 (개별 유화유지)	배합수 준비	반죽제조 (배합수 투입)	제면 / 유탕		

제품의 저장안정성 향상 검증을 위해 제조된 샘플 저장은 55℃ 항온항습기에서 진행하였으며 내수용 제품의 유통기한 6개월에 맞추어 Q-10 value 2.1 기준 총 26일을 저장하여 예측 기간 8개월 까지의 경향을 보고자 하였다. 저장이 완료된 샘플은 마쇄하여 수기에 담아 에테르 추출을 통한 면 내 함유되어 있는 유지를 추출하였고 이에 대한 과산화물가 분석을 통한 기존 제품과의 저장안정성 혹은 유통기한 수준을 비교하였다. 저장 샘플에 대한 분석 결과를 그림 50에 나타내었다.

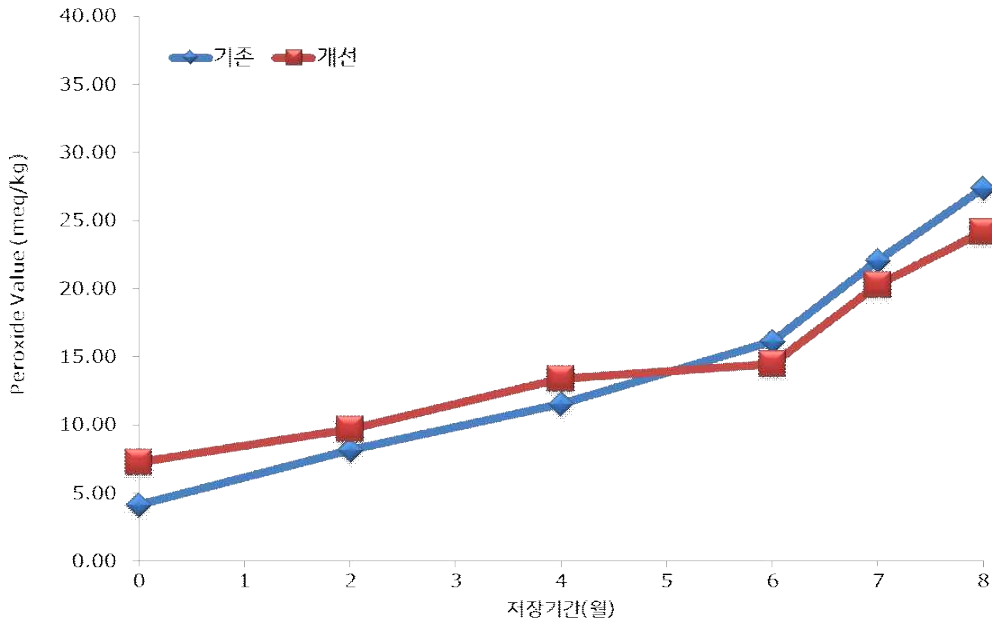


그림 50. 유화유지 적용 샘플 저장안정성 평가결과

위 시료들은 저장 온도 55 °C 조건의 인큐베이터에서 저장하였으며 Q10 값 2.1 기준 저장 스케줄에 따라 샘플링 하였으며 저장 일차에 따른 저장개월 산출은 아래의 식을 사용하여 산출하였다. 즉 본 저장실험에서의 저장 온도는 60 °C, 예측 온도는 25 °C 이었으며 총 저장일수는 26일 이었다.

가속실험 예측 개월(저장개월) = $Q10 \text{ Value} \left(\frac{\text{저장온도} - \text{예측온도}}{10} \right) \times \text{저장일수} / 30$
 각 저장 시료는 지정 일차에 샘플링하여 - 18 °C 냉동고에 보관 후 분석 시료로 사용하였다.

기존 샘플은 일반 유화유지 함유 면, 개선 샘플은 고리그난 참기름 유화유지 함유 면으로 분석결과는 전반적으로 유사하게 나타났다. 저장 초기에는 유사하게 분석값이 증가하며 라면 내수 유통기한 6개월 시점에서는 기존 샘플 대비 개선 샘플에서 일부 유효성을 보이는 것으로 확인된다. 예측기간 6개월차 과산화물가는 기존 16.16 개선 14.48 이며, 8개월차 과산화물가는 기존 27.36 개선 24.16 으로 확인되었다. 수치상으로 봤을 때 고리그난 참기름 유화유지 적용 샘플의 저장안정성 수준이 양호한 것으로 보여진다.

위 적용 제품에 대한 사내 전문패널 관능평가를 실시하였으며 주관부서의 관능평가 결과 보고서를 그림 51에 나타내었다. 관능평가는 고리그난 참기름 유화유지로 대체가 된 너구리 면에 대한 평가를 진행하는 방식이었으며 9점 척도 기준 기존 제품과의 선호도 검사를 통

한 양 제품간 차이점을 평가하였다. 총 평가인원은 41명 이었으며 유의성이 있다라고 판단 되는 수준을 의미하는 임계응답수는 28명이었다. 기존 제품을 선호하는 대상자 21명, 개선 제품을 선호하는 대상자 20명으로 양 시험군 모두 임계응답수에 미치지 못하여 두 제품간에는 유의차가 없다라고 결론이 내려졌다.

위 결과를 통해 개발된 유화유지의 제면 적성은 문제가 없다고 판단되며, 참기름 유화유지의 풍미가 기존 제품에 큰 영향을 주지 않는다고 판단을 하였고 이를 적용하여 제품의 저장안정성 증진이 가능하다고 생각된다. 또한 고소한 풍미 컨셉의 신제품 개발 니즈가 생성 되었을 시 본 원료를 잘 접목시켜 활용할 수 있는 방안을 검토해보도록 하겠다.

관능평가 결과보고서

문서제목	너구리 기호도 검사																		
평가일	11월 27일	결과보고일	11월 27일																
의뢰인	최종훈 대리	의뢰부서	유지개발팀																
조사목적	고리그난 참기를 유화유지를 함유한 너구리 면개발에 따른 기호도 조사																		
조사샘플	- 너구리 순한맛 2종: 기존, 개선																		
검사방법	이점 선호도 검사, 기호도 검사(9점척도)																		
<p><결과> 평가인원: 41명 유의수준: 5%</p> <p>1. 면품질 선호도</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시료</th> <th>선호도</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>기존</td> <td>21⁽¹⁾</td> </tr> <tr> <td>개선</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>총유효응답수</td> <td>41</td> </tr> <tr> <td>임계응답수</td> <td>28⁽²⁾</td> </tr> </tbody> </table> <p>⁽¹⁾ 응답수 ⁽²⁾ 유의적 차이를 위한 최소응답수</p> <p>→ 면품질 선호도의 경우 기존(21), 개선(20) 모두 임계응답수(28)를 충족하지 못하므로 두 시료간 유의적 차이 없음.</p> <p>2. 면품질 기호도(9점척도)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시료</th> <th>기호도</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>기존</td> <td>6.3 a⁽²⁾</td> </tr> <tr> <td>개선</td> <td>6.3 a</td> </tr> </tbody> </table> <p>⁽¹⁾ 9점척도에서 평균값 ⁽²⁾ 다른 문자는 같은 열에서의 유의적 차이를 나타냄($p < 0.05$).</p> <p>→ 면품질 기호도의 경우 기존(6.3점), 개선(6.3점)간 유의적 차이 없음.</p> <p>* 세부 결과분석 자료 및 기타의견은 첨부된 엑셀파일 참조*</p>				시료	선호도	기존	21 ⁽¹⁾	개선	20	총유효응답수	41	임계응답수	28 ⁽²⁾	시료	기호도	기존	6.3 a ⁽²⁾	개선	6.3 a
시료	선호도																		
기존	21 ⁽¹⁾																		
개선	20																		
총유효응답수	41																		
임계응답수	28 ⁽²⁾																		
시료	기호도																		
기존	6.3 a ⁽²⁾																		
개선	6.3 a																		

그림 51. 관능평가 결과보고서

(나) 스프레이 오일 스낵 적용 테스트 (최종)

고리그난 참기름 최종 적용 제품 타입은 누룽지 풍미를 컨셉으로 한 누룽지 칩으로 선정하였으며, 주력 제품이 아닌 참기름과 조화를 만들 수 있는 제품 컨셉에 집중하였다. 상기 타제형들의 결과에서 보여준 결과를 토대로 일정 수준의 항산화능 증진에 효과가 있을 것이라고 생각하였으며, 고리그난 참기름 0.5%, 1%, 1.5% 비율에 대한 스프레이 오일 테스트를 수행한 결과 선정된 참기름 1% 비율을 기준으로 테스트를 하였다. 기존 제품의 컨셉과 크게 차이가 나지 않는 범위에서 향후 저장안정성 평가 및 관능평가를 위해 기존 제품 배합으로 제조된 제품과 고리그난 참기름이 적용된 제품을 제조하였다. 참기름 특성상 미량의 함량 변화에도 관능적인 풍미가 차이가 발생하며 특히 본 개발품인 고리그난 참기름의 경우 해당 풍미가 뛰어나 더욱 함량에 대한 선정에 어려움이 있었지만 풍미는 유사하지만 제품 품질력은 우수한 모델 타입의 구현이 가능할 것으로 보였다.

스프레이 오일 스낵 제품 샘플 저장은 60°C, Q-10 2.0에서 내수 제품 유통기한 6개월을 기준으로 수행하였으며 저장 샘플의 이화학 분석결과를 그림 52에 나타내었다.

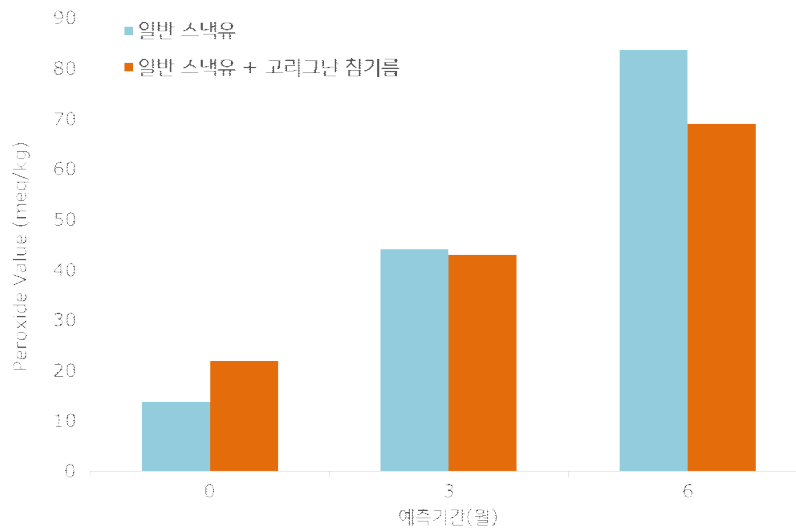


그림 52. 유화유지 적용 샘플 저장안정성 평가결과

위 결과를 바탕으로 기존 제품과 고리그난 참기름이 적용된 제품간 저장안정성 차이가 크게 나타나지는 않지만, 저장기간이 지날수록 관련 효과에 대한 발현이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 적용 제품 타입이 김을 포함한 제품이기에 과산화물가가 일부 높게 확인이 된 것으로 보여지나 본 테스트를 통해서 일반 참기름 대비 고리그난 참기름의 항산화능 증진에 대한 효능이 있는 것으로 생각된다.

기존 제품과 고리그난 참기름 제품에 대한 유의적 차이의 유무를 평가하기 위해 사내 전문 패널 관능평가를 실시하였으며 주관부서의 관능평가 결과보고서를 그림 53에 나타내었다. 진행은 기존 제품과 고리그난 참기름 함유 스프레이오일 적용 스낵 제품에 대한 기호도를 평가를 진행하는 방식이었으며 9점 척도 기준 기존 제품과의 선호도 검사를 통한 양 제품 간 차이점을 평가하였다. 총 평가인원은 38명 이었으며 유의성이 있다라고 판단되는 수준을 의미하는 임계응답수는 26명이었다. 기존 제품을 선호하는 대상자 22명, 개선 제품을 선호하는 대상자 16명이며 양 시험군 모두 임계응답수에 미치지 못하여 두 제품간에는 유의차가 없다고 결론이 내려졌다. 개발 모델을 관능적으로 참기름의 풍미가 관능적으로 튀지

않게 설정하였으며 제품의 저장안정성에서 효과를 기대하였기 때문에 결과적으로 유의적 차이가 없었지만 추후 관련 실 제품에 적용하기 위한 방향설정에는 긍정적이라고 사료된다. 기존 참기름과 향 패턴은 유사하지만 풍미의 보존과 산화안정성에 영향을 주어 향후 적용 시 제품의 저장안정성 향상이 가능하다고 생각된다.

스낵의 경우 참기름 풍미 컨셉의 신제품 대한 개발 니즈가 꾸준히 있으며 본 원료를 잘 접목시켜 향후 식품 시장의 트렌드에 맞춰 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 본다.

관능평가 결과보고서

문서제목	누룽지칩 기호도 검사		
평가일	12월 20일	결과보고일	12월 20일
의뢰인	최종훈 대리	의뢰부서	유지개발팀
조사목적	고리그난 참기름 적용 누룽지칩 개발에 따른 기호도 조사		
조사샘플	- 누룽지칩 2종: 기존, 개선		
검사방법	이점 선호도 검사, 기호도 검사(9점척도)		

<결과>

평가인원: 38명

유의수준: 5%

1. 항목별 선호도

시료	전체적 품질
기존	22 ⁽¹⁾
개선	16
총유호응답수	38
임계응답수	26 ⁽²⁾

⁽¹⁾ 응답수 ⁽²⁾ 유의적 차이를 위한 최소응답수

→ 전체적 품질 선호도의 경우 기존, 개선 모두 임계응답수(26)를 충족하지 못하므로 두 시료간 유의적 차이 없음.

2. 전체적 품질 기호도(9점척도)

시료	전체적 품질	맛
기존	⁽¹⁾ 6.4 a ⁽²⁾	6.3 a
개선	6.3 a	6.4 a

⁽¹⁾ 9점척도에서 평균값 ⁽²⁾ 다른 문자는 같은 열에서의 유의적 차이를 나타냄($p < 0.05$).

→ 전체적 품질 및 맛 기호도의 경우 두 시료간 유의적 차이 없음. 소비자 평균 기호도 점수 기준이 6.3점임을 고려할 때 두 시료 모두 양호한 편임.

* 세부 결과분석 자료 및 기타의견은 첨부된 엑셀파일 참조*

R&D 상품개발실 영양연구팀

그림 53. 관능평가 결과보고서

(5) 고 리그난 참기름의 산업화를 위한 추정 단가 예상

현재 시장 내 해당 고 리그난 참기름과 유사한 제품 출시 이력이 없기 때문에, 주요 소재별 단가를 추정하면 다음과 같다.

- ① 고 리그난 참기름 풍미액 (유화유지) : 15,000원/kg
- ② 고 리그난 참기름 풍미분 (유지분말) : 8,000원/kg
- ③ 고 리그난 참기름 풍미유 (스프레이오일) : 6,000원/kg

4. 연구개발성과

가. 국내외 논문 게재

No	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI여부 (SCI/비SCI)	게재연도
1	Protective effects of methanol extract of perilla seed meal against oxidative stress in HepG2 cells	Food Science and technology research	Seungwoo Noh	24 (4) 583-590	일본	J-stage	SCIE	2018
2	Production of stearidonic acid-rich triacylglycerol via a two-step enzymatic esterification	Food Chemistry	Nam Ho Kim	270	영국	Elsevier	SCI	2019

나. 국내 및 국제학술회의 발표

No	회의명칭	발표자	발표일시	장소	국명
1	The 2nd Asian Conference on Oleo Science (ACOS 2017) and the 56th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society	In-Hwan Kim	11-13 September, 2017	Tokyo University of Science, Tokyo, Japan	Japan
2	2018 AOCS Annual Meeting & Expo	No Young Kim	8 May, 2018	Minneapolis, Minnesota, USA	USA
3	2018 AOCS Annual Meeting & Expo	Heejin Kim	9 May, 2018	Minneapolis, Minnesota, USA	USA

다. 특허

No	특허명	발명자	출원/등록	국명	출원/등록 번호	년도
1	초임계 이산화탄소를 이용한 참깨박으로부터 리그난 농축물 생산방법	김인환 김꽃산 김노영 김희진 이철영 최종훈	출원	대한민국	10-2019-0020317	2019
2	디아이소노닐 아디페이트 합성용 고정화 리파아제, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 디아이소닐 아디페이트 제조방법	김인환 이아리 김희진 김태훈	출원	대한민국	10-2019-0020316	2019

라. 홍보전시

No	홍보명	홍보유형	국내외	메체명	년도
1	참깨박으로부터 고순도 리그난 생산 기술 개발	Internet/PC 통신	국내	고려대학교홈페이지	2019
2	농기평 국책과제 브리핑 (참깨박으로부터 고리그난 참기름 및 리그난 농축물 생산)	기타	국내	농심홍보실	2019

마. 사업화성과 및 매출실적

- 사업화 성과

항목	세부항목			성 과	
사업화 성과	매출액	개발제품	개발후 현재까지	억원	
			향후 3년간 매출	20 억원	
		관련제품	개발후 현재까지	억원	
			향후 3년간 매출	80 억원	
	시장 점유율	개발제품	개발후 현재까지	국내 : % 국외 : %	
			향후 3년간 매출	국내 : 10 % 국외 : 5 %	
		관련제품	개발후 현재까지	국내 : % 국외 : %	
			향후 3년간 매출	국내 : 20 % 국외 : 10 %	
	세계시장 경쟁력 순위	현재 제품 세계시장 경쟁력 순위			위
		3년 후 제품 세계 시장경쟁력 순위			3 위

- 사업화 계획 및 매출 실적

항 목	세부 항목	성 과			
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	3년			
	소요예산(백만원)	5,000			
	예상 매출규모 (억원)	현재까지	3년후	5년후	
			100	200	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년후	5년후
		국내	-	20	25
국외		-	10	25	
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획	- 면, 스낵 제품류 확대적용 지속 추진 - 고부가가치 향산화제 제조 기술 및 제형개발 - 건강기능식품 사업화 추진 시 상용화			
무역 수지 개선 효과	(단위: 억원)	현재	3년후	5년후	
	수입대체(내수)				
	수 출				

3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표

- 참깨박으로부터 초임계 이산화탄소를이용한 고 리그난 참기름 생산
- 참깨박으로부터 저압 초임계 이산화탄소 및 분별결정법을 이용한 리그난 농축물 생산
- 고 리그난 참기름 및 리그난 농축물의 제품적용 및 제형 개발

2. 목표 달성여부

- 리그난 함량이 3% 이상인 고리그난 참기름 생산 최적화 (달성)
- 리그난 순도가 90% 이상인 고 순도 리그난 생산 최적화 (달성)
- 고 리그난 참기름의 기존 생산 현장에서 사용되는 유지와 혼합 산화안정성 향상 입증 (달성)
- 고 리그난 참기름을 이용 유화물 (면류적용), 분말유지 (스프용) 및 스프레이유 (스낵) 적용 (달성).

3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

정책활용은 금년내 완료 예정임. 비 SCI논문 투고중.

4장. 연구결과의 활용 계획 등

- 초임계이산화탄소 분획추출을 이용한 고 리그난 (3%> 리그난 함량) 참기름 생산공정은 기존 확립된 결과를 바탕으로 경제성이 있는 추출조건을 검토하고 기업화를 목표로 최종 소재생산에 활용한다.
- 저압 초임계 이산화탄소 및 결정법을 이용한 고 순도 (90%>) 리그난 생산공정은 추가적인 효능평가 실험을 재 분석하고 기타 효능분석을 통하여 생리활성을 규명하고 최종 고 부가가치 소재 생산을 위한 방안을 기획한다.
- 고 리그난 참기름 제품적용 및 제형화는 유화액, 분말유지 및 스프레이유지에 대한 기호성, 경제성 및 실용성을 추가 검토하여 실용화한다.

붙임. 참고문헌

1. Spencer G, Herb S, Gormisky P. Journal of the American Oil Chemists' Society. Fatty acid composition as a basis for identification of commercial fats and oils. 1976;53(3):94-6.
2. Abou Gharbia H, Shahidi F, Adel A, Shehata Y, Youssef M. Journal of the American Oil Chemists' Society. Effects of processing on oxidative stability of sesame oil extracted from intact and dehulled seeds. 1997;74(3):215-21.
3. Abou-Gharbia HA, Shehata AAY, Shahidi F. Journal of Food Research International. Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil. 2000;33(5):331-40.
4. Dar AA, Arumugam N. Journal of Bioorganic Chemistry. Lignans of sesame: purification methods, biological activities and biosynthesis - a review. 2013;50:1-10.
5. Budowski P. Journal of the American Oil Chemists' Society. Recent research on sesamin, sesamolin, and related compounds. 1964;41(4):280-5.
6. Budowski P, O'connor R, Field E. Journal of the American Oil Chemists' Society. Sesame oil. VI. Determination of sesamin. 1951;28(2):51-4.
7. Hirose N, Doi F, Ueki T, Akazawa K, Chijiwa K, Sugano M, et al, Anticancer Research. Suppressive effect of sesamin against 7, 12-dimethylbenz [a]-anthracene induced rat mammary carcinogenesis. 1992;12(4):1259-65.
8. Matsumura Y, Kita S, Tanida Y, Taguchi Y, Morimoto S, Akimoto K, et al. Biological and Pharmaceutical Bulletin. Antihypertensive effect of sesamin. III. Protection against development and maintenance of hypertension in stroke-prone spontaneously hypertensive rats. 1998;21(5):469-73.
9. Bodoira R, Velez A, Andreatta AE, Martínez M, Maestri. Food Chemistry. Extraction of bioactive compounds from sesame (*Sesamum indicum* L.) defatted seeds using water and ethanol under sub-critical conditions. 2017;237:114-20.
10. Kim K. Extraction of sesame oil from defatted sesame meal using supercritical carbon dioxide. Seoul: Graduate School, Korea University; 2017.
11. Suja K, Abraham JT, Thamizh SN, Jayalekshmy A, Arumughan C. Food Chemistry. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. 2004;84(3):393-400.
12. Park SJ, Ali Mansoori G. Energy Source. Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes. 1988;10(2):109-25.
13. Schulz K, Martinelli EE, Mansoori GA. Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation (SFE/RC) Applications in Biotechnology. Supercritical Fluid Technology (1991): CRC Press; 2017. p. 451-78.
14. Del Valle J, Aguilera J. Food Science and Technology International. Revision: Extracción con CO₂ a alta presión. Fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos/Review: High pressure CO₂ extraction. Fundamentals and applications in the food industry. 1999;5(1):1-24.
15. Hartono R, Mansoori GA, Suwono A. Chemical Engineering Science. Prediction of solubility of biomolecules in supercritical solvents. 2001;56(24):6949-58.
16. Mohamed RS, Mansoori GA. Food Technology Magazine. The use of supercritical fluid extraction technology in food processing. 2002;20:134-9.
17. Ko SN, Ha TY, In Hong S, Yoon SW, Lee J, Kim Y, et al. Journal of Food Science & Technology. Enrichment of tocopherols from rice germ oil using supercritical carbon dioxide. 2012;47(4):761-7.

18. Kim H, Choi N, Oh S-W, Kim Y, Kim BH, Kim I-H. Food Chemistry. Synthesis of α -linolenic acid-rich triacylglycerol using a newly prepared immobilized lipase. 2017;237:654-8.
19. Society AOC. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society 1946.
20. Hu Q, Xu J, Chen S, Yang F. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Antioxidant activity of extracts of black sesame seed (*Sesamum indicum* L.) by supercritical carbon dioxide extraction. 2004;52(4):943-7.
21. Chrastil J. The Journal of Physical Chemistry. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. 1982;86(15):3016-21.
22. Temelli F, Seifried B. Food Engineering Interfaces. Bioseparation of nutraceuticals using supercritical carbon dioxide. 2010. 353-92
23. Fattori M, Bulley N, Meisen A. Journal of the American Oil Chemists' Society. Carbon dioxide extraction of canola seed: oil solubility and effect of seed treatment. 1988;65(6):968-74.
24. Shen Z, Palmer MV, Ting SS, Fairclough RJ. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Pilot scale extraction of rice bran oil with dense carbon dioxide. 1996;44(10):3033-9.

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.