

발간등록번호
--------

11-1543000-001259-01
----------------------

EU 수출을위한 다환방향족탄화수소 제거를 통한 농식품의  
안전성 향상 기술개발

(Development of polycyclic aromatic hydrocarbons elimination  
technology on agricultural and food safety improvement for  
EU export)

동국대학교 산학협력단

농림축산식품부

# 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “EU 수출을위한 다환방향족탄화수소 제거를 통한 농식품의 안전성 향상 기술개발에 관한 연구” 과제의 보고서로 제출합니다.

2016년 03월 15일

주관연구기관명 : 동국대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 신 한 승(식품생명공학과 교수)

세부연구책임자 : 김 대 영(바이오환경과학과 교수)

연 구 원 : 오 선 진

연 구 원 : 김 광 록

연 구 원 : 김 민 지

연 구 원 : 김 서 윤

연 구 원 : 장 용 남

연 구 원 : 전 효 정

연 구 원 : 이 도 연

연 구 원 : 권 구 중

연 구 원 : 황 교 정

연 구 원 : 양 지 욱

## 요 약 문

### I. EU 수출을 위한 다환방향족탄화수소 제거를 통한 농식품의 안전성 향상 기술개발

### II. 연구성과 목표 대비 실적

성과목표	사업화지표								연구기반지표								
	지식 재산권		기술이전	사업화					기술인증	학술성과			교육지도	인력양성	정책 활용·홍보		기타 (타 연구 활용 등)
	출원	등록		제품화	기술창업	매출창출	고용창출	투자유치		논문		학술발표			정책활용	홍보전시	
										SCI	비SCI						
최종목표	2	2		2						4	5	-		-	1	1	
연구기간 내 달성실적	2	-		-						6	1	15		7	1	3	
달성율(%)	100	0		0						150	20	-		-	100	300	

### III. 연구개발의 목적 및 필요성

- 국내 농산물 가공식품의 가공공정 중 발생하는 위해물질에 대한 안전성 향상을 위한 PAHs 저감화 기술개발 및 생산 공정확립
- 국내 농산물 가공식품 제조시 기상·액상으로 발생가능성이 높은 위해물질을 조건별로 저감시킬 수 있는 환경친화적 흡착제를 개발
- 유럽식품안전청 (EFSA)의 Food category별 기준규격에 맞는 농산물 및 가공식품을 수출하기위한 흡착제 기술을 개발하여 농산물 및 가공식품의 안전성을 향상시켜 수출 증대를 통한 국내 농가와 국내 식품산업의 매출을 증대
- 개발된 PAHs저감화 기술을 활용하여 유지, 건강기능식품 및 훈제 육가공제품뿐만 아니라 EU로 수출하기위한 다양한 농식품군에 PAHs저감화 기술을 적용하는 수출기반 구축

## IV. 연구개발 내용 및 범위

### ○ 다양한 식품제조공정에서의 PAHs 제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용

- (1) 흡착제 효능평가를 실시하여 연구타당성 확립
- (2) 다양한 식품군별 생산공정에서의 PAHs 제거용 흡착제의 효능확인
- (3) 다양한 식품제조공정에서의 PAHs 제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용
- (4) 다양한 식품제조공정에서 생산된 식품군별 이화학적 특성평가 및 관능평가
- (5) 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs 제거 흡착제의 공정 적용

### ○ 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs 제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발

- (1) PAHs흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 최적 조건 탐색
- (2) PAHs흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 흡착 효능 확인
- (3) 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs 제거 흡착제 시제품 제작

## V. 연구개발결과

### ○ 유지식품군 제조공정에서의 흡착제 사용 유무에 따른 식품의 PAHs 함량 분석 및 품질 평가

유지식품군 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 PAHs 분석 연구를 통하여 비드형, 실린더형, 필름형 3가지 형태의 흡착제 중에서 비드형 흡착제가 B(a)P에 대하여 가장 높은 흡착도를 보였다. 백합, 소나무, 억새, 미송 기반 셀룰로오스 흡착제의 농도별 적용 시 1% 적용에서 B(a)P의 흡착도는 거대억새 기반 셀룰로오스 흡착제가 가장 높은 것을 확인 할 수 있었고 이를 참기름 가공공정에 적용하여 4종의 PAHs 함량이 0.87-1.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$  감소하는 결과를 얻었으며, 발암성이 가장 높은 B(a)P의 경우 240  $^{\circ}\text{C}$  30분을 제외한 모든 로스팅 조건에서 PAHs가 검출되지 않는 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 품질평가에서는 셀룰로오스 흡착제를 적용했을 때 산가, 과산화물가, 아니시딘가, 요오드가가 미세하나 전반적으로 감소하는 경향을 보였고, 관능평가 결과 210, 240  $^{\circ}\text{C}$  로스팅 조건에서 흡착제 처리 시 고소한 향의 기호도가 감소하였지만 산패취와 탄 냄새의 기호도 또한 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

### ○ 건강기능식품 제조공정에서의 흡착제 사용 유무에 따른 식품의 PAHs 함량 분석 및 품질평가

식품가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건조홍삼 및 홍삼음료의 PAHs 함량을 분석한 결과 LiBr film, DMac/LiCl film을 처리한 건조홍삼의 PAHs 함량은 대조군에 비하여 감소하였고, NaOH/Urea film은 PAHs 저감화 효과가 없는 것으로 확인되었다. 흡착제 투입량에 따른 흡착

능 평가에 대한 실험으로 흡착제 투입량이 증가할수록 홍삼음료의 PAHs는 유의적으로 감소하였으며 흡착비율 또한 증가함을 나타냈다. 흡착제 형태별 흡착능은 비드형과 실린더형 모두 PAHs 흡착 특성을 보였으나, 비드형의 흡착제가 가장 좋은 흡착능을 보여주었다.

흡착제 처리 유무에 따른 홍삼의 품질평가는 건조홍삼 제조과정에서 필름형 흡착제를 적용한 결과 수분, 조회분, 갈변도, 색도에 큰 영향을 주지 않았으나, LiBr film과 DMAc/LiCl film 처리에서 홍삼성분인 진세노사이드가 대조군 대비 약 1.6배 가량 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 홍삼의 건조과정중에서 흡착제 처리가 진세노사이드의 성분파괴를 줄여주는 것으로 사료된다.

홍삼음료의 품질평가에서는 흡착제 처리를 하였을 때 일반세균 및 대장균군 오염과 관계하지 않으며, 음료의 색도 및 관능적 특성에도 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 건강기능 식품인 홍삼의 가공 및 홍삼음료에 대한 흡착제 처리는 유해성분의 감소와 유용성분인 홍삼성분의 파괴를 줄여주는 것으로 확인되었으며, 품질평가 및 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타나 건강성식품 제조공정에서 흡착제의 활용 및 적용 가능성이 기대된다.

### ○ 혼연가공식품 제조공정에서의 흡착제 사용 유무에 따른 식품의 PAHs 함량 분석 및 품질평가

개발된 PAHs 제거용 흡착제를 혼연가공육 가공공정에 적용하여 PAHs 함량을 분석한 결과 NaOH/Urea beads, LiBr beads 흡착제로 처리한 혼제소세지의 total PAHs 함량은 대조군에 비하여 감소하였고, 특히 3종의 비드형 흡착제 중 LiBr beads가 가장 높은 흡착특성을 나타냈다. LiOH/Urea beads는 4종의 PAHs에 대하여 비교적 낮은 흡착특성을 보였으며, 140℃에서는 B(a)P에 대한 흡착능이 소실되는 결과를 보여 PAHs 저감화 효과가 없는 것으로 판단된다. NaOH/Urea beads 는 B(a)P에 대한 흡착도가 3종의 흡착제중 가장 높았으나, B(a)A, CRY에 대한 흡착능이 낮은 것으로 확인되었다.

흡착제 처리 유무에 따른 혼제소세지의 품질평가는 혼제소세지 제조공정에 비드형 흡착제를 적용한 결과 수분함량, 조단백질 함량, pH측정, 과산화물가와 같은 이화학적 품질특성에 큰 영향을 주지 않았으며, 일반세균과 대장균군 오염 및 관능적 특성에도 관계하지 않는 것으로 나타났다. 혼연가공품에서 흡착제의 적용은 유해성분을 감소시키며, 일반품질 및 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타나 혼연소세지 제조 및 가공공정에 활용 및 적용 가능할 것으로 판단된다.

### ○ PAHs 흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 최적 조건 탐색

본 연구는 유지식품가공 공정중에 발생하는 PAHs 화학물을 흡착하여 제거하기 위해 환경친화적인 소재인 소나무, 백합나무, 거대억새, 뉴송에 대한 고다공성 소재로 개발하기 위한 탄화 특성 및 용해특성을 분석하여 PAHs 제거를 위한 새로운 흡착소재 개발을 위한 최적조건을 검토하였다. 각 원료별에 탄화특성은 탄화전 전처리가 다공성과 수탄률에 크게 영향을 주고 있는 것을 확인하였다. 그러나 고다공성과 수율 향상을 위해서는 원료에 대한 전처리가 필요하며, 화학적 처리에 의한 다공성 제조는 환경오염, 탄화물내의 잔재로 화학물질 용출, 성형 곤란, 충전시 발생하는 다량의 분진 등 문제시 될 가능성이 크다.

이러한 문제를 해결하기 위해 탈리그닌 전처리로 제조한 홀로셀룰로오스를 NaOH/Urea 수용액으로 용해시켜 여러 형태별 재생겔에 대한 특성을 검토하였다. 비표면적을 기준으로 한 다공 특성은 소나무가 높게 나타났으며, 형태별로는 필름형이 높았다.

따라서 본 연구에서 탈리그닌한 여러 원료를 NaOH/Urea 수용액으로 용해시켜 제조한 다공성 흡착제는 소나무를 필름형태로 제조한 것이 가장 좋은 조건으로 생각되지만, 실제 적용에 있어서는 다소 차이가 있을 수 있을 것으로 판단된다.

### ○ 액상 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발

본 연구에서는 환경친화적인 농림부산물을 이용하여 DMAc/LiCl, LiBr, NaOH/Urea 수용액으로 용해시킨 필름의 특성을 분석하고 가공식품제조 발생하는 PAHs를 제거하기 위한 흡착소재로서의 가능성을 검토하였다.

탈리그닌 처리한 거대역새를 이용하여 다양한 용제로 용해시켜 재생 필름들과 비드겔에 대해 주사전자현미경, X선회절과 FT-IR을 이용하여 미세구조 및 화학적 구조를 분석하였다. 또한 메틸렌블루법과 식용유지에 녹인 지방산에 대한 흡착특성을 분석하였다. 재생필름들의 표면은 거대역새 세포내에 존재하는 무기물들이 관찰되었고, 단면은 필름이 겹겹이 밀착되어 있는 듯한 형태가 관찰되었다. 비드겔은 표면과 단면에서 무수히 많은 공극들이 관찰되었다. X선회절과 FT-IR 분석으로 재생필름들과 비드겔이 셀룰로오스의 I의 결정구조가 셀룰로오스 II의 결정구조로 변화된 것을 확인하였다. 메틸렌블루법을 이용한 흡착특성 분석으로 DMAc/LiCl 필름이 대조구인 활성탄과 다른 시료들에 비해 가장 좋은 결과를 보여주어, 액상가공식품용 PAHs 제거용 흡착제로 기대된다.

### ○ 혼연 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발

본 연구에서는 탈리그닌 처리한 거대역새를 이용하여 LiBr, NaOH/Urea, LiOH/Urea 수용액으로 용해시켜 제조한 재생 겔들에 대한 특성을 분석하고 혼연 처리시 재생 겔들에 흡착된 연기에 대한 성분을 비교 검토하였다. 재생 겔들에 대한 미세구조분석으로 재생 겔들의 표면은 갈라진 형태 및 망목형태로 존재하여 있었으며 많은 공극을 확인하였고, 내부는 표면과 비슷한 구조 및 망목구조형태를 이루고 있는 것이 확인되었다. 또한, 재생겔들은 micro pore와 macro pore가 존재하고 있는 것으로 확인하였고, 전체적으로 LiOH/Urea 재생 겔이 다른 용매들에 비해 우수한 다공특성을 보여주었다. 재생 겔들의 열중량 분석을 통한 열적특성은 모두 유사한 중량 감소 변화를 보여주었다.

LiBr, NaOH/Urea, LiOH/Urea 용액을 이용하여 제조한 겔을 이용하여 가공육의 훈제시 훈연기의 혼연온도와 혼연시간을 달리한 조건에서 발생한 연기를 흡착한 흡착제에 대한 연기성분을 Dichloromethane으로 액상추출을 통해 회수하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 전체적으로 혼연조건에 따라 연기성분들은 혼연조건에 따라 검출된 성분들의 종류차이는 있었지만, 다양한 methoxy-, propenyl-, vanillin, ethanone, benzene 등이 검출되었다, 이것은 참나무 칩의 Lignin 유래의 성분이 연소되면서 산화 및 해중합에 의해 검출된 것으로 생각된다. 그러나 PAHs 성분은 검출되지 않은 것으로 나타났다.

## VI. 연구성과 및 성과활용 계획

### ○ PAHs 제거용 흡착제의 활용

- (1) 개발된 PAHs 제거용 흡착제에 대한 기술개발과 기술이전 활동의 연계성을 통한 협력 구조강화를 위해 참여기업과 함께 본 연구과제를 공동수행하고 그 결과물을 참여기업에 이전하여 개발된 기술을 통해 PAHs 제거용 흡착제를 생산하고 관련 업체에 공급할 예정
- (2) 관련 분야 사업자 뿐만 아니라 개인에게 새롭게 개발된 PAHs 제거용 흡착제의 우수성을 널리 홍보하고 참여기업을 통해 전국적으로 판매할 계획
- (3) 향후, 개발 흡착제에 대한 문제점을 개량 보완한 후, 새로운 공급 및 판매 체제를 구축할 계획

### ○ EU로 수출예정인 농산물 및 식품의 안전성을 보장하고 국내 농산물과 식품의 품질규격을 EU 수준으로 향상시킬 수 있는 기술을 상용화하여 식품대기업 및 유통기업에 판매

- (1) PAHs 제거용 흡착제를 통한 식품안전성 효능 검증을 기반으로 상품화하여 참여기업을 통한 공급 판매체계 구축으로 사업을 성공적으로 견인하는 역할을 수행
- (2) 새로운 유통체계는 많은 시설투자 및 관리가 요구되므로 이를 효율적으로 구축하여 합리적 운영을 위해서는 참여기업에 기술을 이전하여 종합적 유통체계 계획 수립
- (3) 관련 인프라를 정비하고, 이들 인프라의 효율적 구축을 위해서는 제품의 표준화 방안 마련
- (4) 시스템적 유기적인 관리를 위해 관련 분야 사업자를 통한 계통 유통체계 실시

### ○ PAHs흡착제 저감화기술을 개발하여 식품안전에 대한 솔루션을 제공할 예정임

## SUMMARY

I. Development of polycyclic aromatic hydrocarbons elimination technology on agricultural and food safety improvement for EU export

II. Research performance against goals

Performance goals	Commercialization Indicators								Research-based indicators								
	Intellectual Property Rights		Technology Transfer	Commercialization				Technical Certification	Academic achievements		Education Instruction	Mapper training	Application to policy·Promotion		etc. (other studies)		
	Application	Enrollment		Commercialized	Technology start-ups	Sales creation	Job creation		Investment	Thesis			Academic presentation	Application to policy		Promotion exhibition	
										SCI							Non-SCI
The ultimate goal	2	2		2					4	5	-		-	1	1		
Research results achieved within the period	2	-		-					6	1	15		7	1	3		
Achievement rate(%)	100	0		0					150	20	-		-	100	300		

III. Purpose and necessity of research and development

- The development of PAHs elimination technology and production process for establishing the safety improvements to the harmful substances that occur during the process of processed foods made up of domestic agricultural products
- The development of environmentally friendly absorbent which could reduce the harmful substances by condition in the liquid and vapors which are likely occur during the process of processed foods made up of domestic agricultural products
- Increase the sales of local farmers and domestic food industry through the

development of a sorbent technology which has improved safety and met the Food category-specific standard specifications of the European Food Safety Authority (EFSA)

- Building export-based application system using developed PAHs elimination technology to apply this technology to edible oil, healthy food and smoked meat products as well as various agricultural and food exporting to the EU

#### **IV. Details and scope of research and development**

- **Evaluation the effect of adsorbents for the removal of PAHs in a variety of food manufacturing processes and apply**

- (1) Establishing feasibility of research by evaluating the effect of adsorbents.
- (2) Confirming the effect of adsorbents for the removal of PAHs in the manufacturing of various food category.
- (3) Confirming the effect of adsorbents for the removal of PAHs in a various manufacturing processes.
- (4) Evaluation of the physiochemical property and sensory test produced in various manufacturing processes.
- (5) Application of agricultural residues and natural cellulose materials to PAHs removal adsorbent process.

- **Development of optimum conditions of natural cellulose-based product and by-product of Agricultural and livestock industries**

- (1) Optimal condition of agricultural residues and natural cellulose materials for development of PAHs adsorbent.
- (2) Absorbent effect of agricultural residues and natural cellulose materials for development of PAHs adsorbent.
- (3) Making the prototype of PAHs eliminative adsorbent which is made up of agricultural residues and natural cellulose materials.

#### **V. Progress of research and development**

- **Quality evaluation and determination of PAHs content on the usage of absorbent on edible oil in manufacturing processes of edible oil products**

Analyzing PAHs on the usage of absorbent on sesame oil during processing of a edible

oil products with three different types of absorbent: bead type, cylinder type and film type has revealed that the bead type absorbent has the highest absorption rate on B(a)P. When applying 1% concentration of tulip tree, pine, eulalia, radiata pine based cellulose absorbent, absorption rate of eulalia based cellulose absorbent was found to be the highest. Applying this on the sesame oil manufacturing process has showed reduction on the concentration of 4 different PAHs types by 0.87-1.96 µg/kg. In case of B(a)P with the highest carcinogenicity, excluding 30 minutes at 240 °C, not detected of PAHs was found in all roasting conditions.

Quality evaluation on the usage of absorbent on edible oil has revealed that applying cellulose absorbent showed slight overall reduction of acid, peroxide, anisidine and iodine. Sensory test results revealed applying absorbent during roasting at 210, 240 °C reduces the fragrance of sesame oil but also reduces rancidity and burnt smell.

#### **○ Quality evaluation and determination of PAHs content on the usage of absorbent on healthy food in manufacturing processes of healthy food products**

Analyzing PAHs on the usage of absorbent during food processing of desiccated red ginseng and red ginseng drink revealed that the PAHs of red ginseng handled with LiBr film, DMAc/LiCl film was lower than that of a control group but NaOH/Urea film proved to have no effect on the reducing of PAHs. Absorbability test for different amount of applied absorbent revealed that PAHs of red ginseng drink was reduced significantly and absorption rate increased as applied amount of absorbent was increased. Comparing bead type and cylinder type absorbent showed that the bead type had the highest absorbability despite both types having shown characteristic of absorbing PAHs.

Quality evaluation of red ginseng on the usage of absorbent showed that applying film type absorbent on desiccated red ginseng during manufacturing process had no effect on moisture, crude ash, browning index and chromaticity. In other hand, applying LiBr film and DMAc/LiCl film increased ginsenoside by a factor of 1.6 compared to that of the control group. It is predicted that the applying absorbent on red ginseng during desiccation reduces the breakdown of ginsenoside.

Quality evaluation of red ginseng drink showed applying absorbent had no effect on contamination of bacteria and coliform bacteria or chromaticity as well as sensory characteristics. Applying absorbent on red ginseng manufacturing and red ginseng drink proved to reduce pernicious ingredients and breakdown of useful ingredient of red ginseng. Usage and applying absorbent on healthy food products manufacturing process can be expected as it proved to be innocuous on the quality and sensory characteristics.

#### **○ Quality evaluation and determination of PAHs content on the usage of absorbent on smoked sausage in manufacturing processes of smoked processed meat products**

Applying absorbent developed to remove PAHs on the smoked process meat during the manufacturing process and analyzing its PAHs content showed smoked sausage with NaOH/Urea beads, LiBr beads absorbent applied had its total PAHs contents reduced compared to the control group. The LiBr bead type absorbent especially, out of the 3 different types, showed the highest absorption characteristics. LiOH/Urea beads showed relatively low absorption characteristics on the 4 types of PAHs. It also showed that absorbability on B(a)P at 140°C was non-existent, hence it has no effect on reducing PAHs. NaOH/Urea beads had the highest absorbability of B(a)P out of 3 different types of absorbent but was found to have the lowest absorbability on B(a)A, CRY.

Quality evaluation on the usage of absorbent on smoked sausage showed applying bead type absorbent during manufacturing process had no effect on moisture, crude protein content, pH value and physiochemical characteristics such as peroxide value and had no relation to the contamination of bacteria, coliform bacteria and sensory characteristics. Applying absorbent on smoked process meat proved to reduce pernicious ingredients and does not have any side effect on the general quality or sensory characteristics. Therefore, usage and applying absorbent on smoked processed meat is expected to be a possibility.

#### **○ Optimal condition of agricultural residues and natural cellulose materials for development of PAHs adsorbent**

The purpose of this research is to evaluate optimal condition for development of PAHs adsorbent on edible oil foods processing based carbonization and dissolving characteristics of environmental friendly materials such as tulip tree, pine, radiata pine and eulalia. Carbonization characteristics of the materials showed that pretreatment of them affected porosity and yield of charcoal. However, chemical pretreatment of the materials for improvement of porosity and yield value can cause environmental pollution, elution of chemical residues, difficulty of processing, dust, etc. To solve these problems, various types of regenerated gels were manufactured from the delignified materials dissolving by NaOH/Urea solution, and were analyzed.

The specific surface area of film type regenerated gels using pine tree was the largest. Therefore, film type regenerated gels using pine tree with NaOH/Urea solution was the optimal condition, but it might occur a little difference at practical process.

#### **○ Development of PAHs adsorbent for processed liquid food**

In this research, regenerated films and gels were manufactured by using delignified *Miscanthus sinensis* with DMAc/LiCl, LiBr and NaOH/Urea solution, and they were inquired into the possibility as a PAHs adsorbent. Through a scanning electron microscope, some minerals existed in *Miscanthus sinensis* cell were observed on the surface of the

films, and layer by layer structure was shown in the cross section. Many pores verified on surface and in cross section of regenerated gel. By FT-IR and X-ray diffraction analysis, it was identified that cellulose crystalline structure of regenerated films and gels transformed cellulose I to cellulose II. The methylene blue method results of the gels were determined DMac/LiCl film was better than activated carbon and other films as a adsorbent. Therefore, it is expected to use as PAHs adsorbent.

### **○ Development of PAHs adsorbent for processed smoked food**

This study aimed to investigate characteristics of regenerated gels from delignified *Miscanthus sinensis* by LiBr, NaOH/Urea and LiOH/Urea solution. Then and adsorbed smoke components onto them during the smoking process were analyzed by GC/MS.

It was confirmed that the surface of the regenerated gels has crack, network structure and many pores, and the inside has similar structure with the surface. Also, it was verified micro and macro pores exist in them. Porous properties of LiOH/Urea gels was better than other gels. Thermal characteristics of the gels showed similar weight decrease. Depend on various smoke conditions, many smoke components were detected from the gels after smoking, such as methoxy-, propenyl-, vanillin, ethanone, benzene, etc. These components were occurred by oxidation and depolymerization of lignin based ingredients in oak chips for burning. However, PAHs components were not detected by GC/MS.

## **VI. Research result and performance utilization plan**

### **○ The use of adsorbents for the removal of PAHs**

- (1) Strengthening of cooperation structure for linking technology development and technology transfer activities for the development of PAHs removal adsorbent, carried out this research with the participating companies jointly and the results will be transferred to the participating companies for the production and supply.
- (2) Promoting the excellence of the newly developed adsorbent for removing PAHs to individual nationwide as well as related business and planning to sell it through the participating companies.
- (3) The plan to build new supply and sale system, after improving and solving the problems.

### **○ Sale it to food enterprises and distribution companies by commercializing the technology which could enhance food quality standard as EU level and ensuring the safety of agricultural and food exporting to EU**

- (1) Perform the role of a towing the business successfully by the building of supply

system through the participating companies, based on the proven efficacy of the adsorbent.

- (2) Establishment of comprehensive distribution system plan by transfer the technology to the participating companies in order to obtain reasonable operating requirements. so a lot of investment in facilities and management are needed for the new distribution system.
- (3) Maintenance of relevant infrastructure, and raise standardized measures of these products in order to build efficient infrastructure.
- (4) For the systematical management system, carry it out by related business.

**○ Plan to provide the solution to the food safety by the development of PAHs elimination technology**

# CONTENTS

Chaper 1. Overview and performance goals of research and development .....	17
Chaper 2. The Current state of national and international research and development .....	20
Chaper 3. Contents and result of research and development .....	22
Chaper 4. Achievement and devotion of related field .....	164
Chaper 5. Application plans of research results .....	168
Chaper 6. Collected foreign scientific technology information for studying .....	171
Chaper 7. The current status of research installation and equipment .....	172
Chaper 8. Performance result of lab safety management .....	173
Chaper 9. Reference .....	176

# 목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요 및 성과목표 .....	17
제 2 장	국내외 기술개발 현황 .....	20
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과 .....	22
제 1 절	다양한 식품제조공정에서의 PAHs제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용 .....	22
	1. 유지식품군 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 PAHs 분석	
	2. 유지식품군 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 품질평가	
	3. 건강기능식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타음료의 PAHs 함량분석	
	4. 건강기능식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타음료의 품질평가	
	5. 훈연가공식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 훈연가공육의 PAHs 함량분석	
	6. 훈연가공식품 가공공정에서의 개발된 흡착제 사용 유무에 따른 훈연가공육제품의 품질평가	
제 2 절	농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발 .....	89
	1. PAHs 흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 최적조건 탐색	
	2. 액상 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발 및 효능확인	
	3. 훈연 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발 및 효능확인	
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에서의 기여도 .....	164

제 5 장	연구개발 성과 및 성과활용 계획 .....	168
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	171
제 7 장	연구시설·장비 현황 .....	172
제 8 장	연구실 안전관리 이행실적 .....	173
제 9 장	참고문헌 .....	176
 <첨부> 특허, 논문 및 시장분석 보고서		

# 제 1 장 연구개발과제의 개요 및 성과목표

최근 전 세계적으로 식품 수출입의 증가, 환경오염 확산 및 식품산업 발전에 따른 제조공정 단계별에서 비의도적으로 발생하는 유해물질 등 식품안전을 위협하는 취약점이 증가하고 있다. 우리나라는 여전히 다원화된 식품안전관리 체계 하에서 관리상의 문제점이 나타나고 있고, 또한 국민과 정부 간의 소통 미흡에 기인한 국민의 식품안전정책에 대한 불신감이 크기 때문에 식품안전에 관한 국민의 만족도를 높이기 위한 노력이 필요하다.

다환 방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)는 화학연료 및 유기물의 불완전 연소 시 부산물로 식품원에서는 굽기, 튀기기, 볶기 등의 조리, 가공 과정에 의한 탄수화물, 지방, 단백질의 탄화에 의해 생성되며, 농산물 등 조리 가공하지 않은 식품에도 대기오염 및 토양오염의 영향으로 존재한다. PAHs는 내분비계장애물질이면서 발암가능물질로 잔류기간이 길고, 독성이 강하여 Codex 및 JECFA의 위해성 평가를 위한 우선순위 목록에 포함되는 등 세계적 관심의 대상 물질이 되고 있으며, 국제암연구소는 B[a]P를 Group 1의 확인된 인체발암물질로 등급을 상향 조정하였다.

현재 PAHs는 식품 제조과정에서 다양한 경로를 통해 위험이 노출되어 있다. 그러나 이에 관한 분석에만 중점을 두어 접근하여 많은 연구 방법을 개발하고 있지만, 이를 제거하기 위한 기술 개발은 거의 없는 실정이다. 따라서 최근 국민의 소득 증가로 인한 식생활 습관 변화로 PAHs의 노출 위험은 그만큼 더욱 커지고 있어 반드시 해결해야만 하는 과제인 것이다.

유럽식품안전청(European Food Safety Authority; EFSA)은 4 PAHs 또는 8 PAHs의 검출 결과는 benzo[a]pyrene과 2 PAHs가 PAHs의 검출지표가 되기에 부족하나 8 PAHs가 15 PAHs 중에 80%를 차지한다고 하여도, 4 PAHs의 결과와 비교하였을 때, 큰 차이를 보이지 않아 EFSA는 4 PAHs를 PAHs의 검출지표로 지정하여 2012년 9월 1일부터 적용되었다.(EFSA,2008). 최대 허용 한도량은 다음의 표와 같다. (Table 1).

Table 1. The criterion of maximum levels of 4 PAHs in food regulated by EFSA (2011)

Food	최대 허용량 (Maximum levels, $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
	Benzo(a)pyrene	Sum of benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, chrysene
Oils and fats(excluding cocoa butter and coconut oil) intended for direct human consumption or uses as an ingredient in food(오일과 지방유지)	2.0	10.0
Cocoa beans and derived products (코코아콩과 그 제품)	2013.4.1.부터 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fat	- 2013.4.1.부터 2015.3.31.까지 35.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fat - 2015.4.1.부터 30.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fat

Coconut oil intended for direct human consumption or use as in ingredient in food (코코넛 오일)	2.0	20.0
Smoked meat and smoked meat products (훈제고기 및 그 제품)	-2014.8.31.까지 5.0 -2014.9.1.부터 2.0	-2012.9.1.부터 2014.8.31.까지 30.0 -2014.9.1.부터 12.0
Muscle meat of smoked fish and smoked fishery products, excluding fishery products listed in points 6.1.6 and 6.1.7. The maximum level for smoked crustaceans applies to muscle meat from appendages and abdomen. In case of smoked crabs and crab-like crustaceans(Brachura and Anomura) it applies to muscle meat from appendages (훈제 생선, 갑각류 근육부분으로 제조된 제품)	-2014. 8. 31.까지 5.0 -2014. 9. 1.부터 2.0	-2012. 9. 1.부터 2014. 8. 31.까지 30.0 -2014. 9. 1.부터 12.0
Smoked sprats and canned smoked sprats(sprattus sprattus) : bivalve molluscs(fresh, chilled or frozen) ; heat treated meat and heat treated meat products sold th the final consumer (훈제 새끼 쌍각류 연체동물)	5.0	30.0
Bivalve molluscs(smoked) (훈제 쌍각류 연체동물)	6.0	35.0
Processed cereal-based foods and baby foods for infants and young children (곡물 제품과 유아식품)	1.0	1.0
Infant formulae and follow-on formulae, including infant milk and follow-on milk (유아용 조유 포함한 유아용 조리 식품)	1.0	1.0
Dietary foods for special medical purposes intended specially for infants (특수 유아용 식이용법용 식품)	1.0	1.0

따라서, EU국가들에 국내에서 생산된 농산물 및 가공식품을 수출하기 위해서는 EU의 PAHs의 기준규격에 부합하는 안전성이 향상된 농산물 및 가공식품을 생산해야하기 때문에 농산물 및 가공식품 중 PAHs 함량을 저감화 또는 제거할 수 있는 기술과 생산공정 확립에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

일반적으로 식품공업에 있어 안전성을 향상시키기 위해 유해물질 제거에 많이 이용되어지는

흡착제는 활성탄이다. 활성탄의 높은 비표면적을 가지고 있으면서 특정한 유해물질을 제거하고 유용한 물질을 회수하는데 우수한 성질을 가지고 있기 때문이다. 활성탄의 수요도 점점 성장되고 기본적으로 가열해서 탄화되는 물질은 전부 활성탄의 원료가 될 수 있다. 그러나 활성탄은 성형이 곤란하고, 충전 시 다량의 분진이 발생하는 문제가 발생하고 있어 그 특성을 개선하거나, 이에 대응할 수 있는 새로운 소재 개발이 필요하다.

새로운 흡착제를 창조하려면 그에 적합한 흡착조작을 연구 개발을 하지 않으면 안 된다. 또한 새로운 흡착조작이 만들어지려면 그에 적합한 특성을 가진 소재에 대한 연구가 필요하다. 새로운 흡착제 개발에는 흡착과학에 관한 체계적인 지식과 더불어 기존 흡착제의 제조나 성질에 대해서 정보를 체계적으로 파악하고 그 기반위에 연구 성과를 축적해 나가는 것이 가장 중요하다. 다공성 활성탄의 성질은 원료의 종류 및 제조방법에 따라 현저하게 달라지기 때문에 처리 대상에 가장 적합한 재료를 선정하는 일은 경제적인 장치를 계획하는데 있어서 중요한 포인트이다. 따라서 활성탄과 같은 특성을 갖고 있는 재료의 개발은 관련된 여러 산업분야에 많은 발전이 기대된다.

최근 에어로겔에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 에어로겔(Aerogel)은 솔-젤 반응으로 합성된 습윤젤을 기체-액체 계면이 존재하지 않는 초임계조건이나 다른 방법에 의해 수축없이 건조하여 젤의 기공 구조를 그대로 유지할 수 있는 초경량, 저밀도 및 나노기공구조 특성을 가진 초다공성 물질이다. 이것은 1930년대에 최초로 Kistler가 개발한 실리카겔을 시작으로 1980년대 말 Lawrence Livermore 국립연구소의 Pekala가 유기 에어로겔의 합성에 성공하여 새로운 분야가 전개된 이후, 셀룰로오스를 이용한 에어로겔에 대한 연구가 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되고 있다.

셀룰로오스 에어로겔은 무기 및 폴리머를 이용하여 제조한 에어로겔에 비해서 유연성과 강한 강도를 지니는 장점과 그 특유의 나노기공 및 다공성 구조에 의해 흡착, 음향 흡수, 열전도성 등의 다양한 특성을 가지고 있어 에너지 저장용 소재, 광학 및 흡착 소재 등 환경친화적 나노재료로서 여러 분야에서 그 활용가능성 및 성장 가능성이 더욱 주목을 받고 있다.

본 연구는 식품 가공공정 중에 발생하는 PAHs 화합물을 흡착하여 제거하기 위해 환경 친화적인 천연계 셀룰로오스 재료를 원료로 하여 탄화 특성을 분석하고, 다공성 흡착제를 개발한다. PAHs 제거를 위해 개발한 흡착소재의 가능성을 검토하고 유럽식품안전청 (EFSA)의 Food category별 기준규격에 맞는 농산물 및 가공식품을 수출하기 위한 흡착제 기술을 개발하여 국내 농산물 및 가공식품의 품질 및 안전성을 크게 향상시켜 수출 증대를 통한 국내 농가와 국내 식품산업의 매출을 증대시키는 것을 최종목표로 한다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

- 식품을 고온가열로 조리, 가공할 때 생성되는 벤조피렌은 PAHs 화합물 종류의 하나로 발암성이 가장 강하여 국제암연구소(IARC) 발암물질 분류기준 그룹 1에 해당하는 유해물질로 국내에서는 2007년 7월 전체 식용유지에 대한 권장규격 운영대상물질로 선정되었으며, 이러한 유해물질들은 흡착에 의한 방법으로 저감시키는 기술을 국내외에서 많이 활용하고 있음.
- 흡착이란 유체상의 특정성분들을 고체 흡착제의 표면에 부착시켜 분리시키는 분리공정의 하나로서 일반적으로 혼합물 내에 존재하여 원하지 않는 물질의 분리제거를 목적으로 사용되어 왔음.
- 여러 가지 분리공정들 중 흡착공정의 이점은 분리하고자 하는 흡착물질의 종류 및 운전하고자 하는 공정의 특성에 따라 적절한 흡착제를 선택할 수 있으며, 유해물질 제거효율이 높고, 경제적이며, 비교적 간단한 처리방법으로 광범위하게 이용되어지고 있음.
- 주로 사용하는 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 미세 토양, 실리카 비드, 저가 흡착제(산업 부산물, 농업폐기물, 바이오매스), 고분자 물질 등이 있음.
- 그 중 활성탄이 가장 많이 활용되고 있으며, 이것은 고도의 흡착 능력을 보유하고, 세공이 잘 발달되어 유효 표면적이 매우 넓고 물리적, 기계적 강도가 크며 내열성이 우수하여 재생시 손실 및 회분이 적고 순도가 높아 고도여과에 적합한 소재로 알려지고 있기 때문임.
- 활성탄을 만드는 활성화 방법은 장치부식, 2차 환경오염 및 제조공정의 복잡성 등의 약품활성법이 지닌 단점이 있어 수증기, 이산화탄소 등을 이용한 가스 활성화법이 널리 사용되고 있음.
- 벤조피렌과 같은 유해물질의 피해를 예방하기 위해 국내에서는 식용유지 전반에 대한 잔류허용 기준( $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  이하)이 '07.10.18(고시 제 2007-68호)에 설정되었고, 미국, 일본 등은 관리기준이 없으나, 유럽연합(EU) 2ppb, 중국 10ppb 이하로 규정을 두고 관리하고 있음.
- 그러나 보다 식품안전성 확보를 위해서는 유해물질을 저감시키는 기술이 필요함.
- 현재 국내외에서는 PAHs 분석에 의한 방법으로 각 식품가공공정에서 발생하는 정도를 파악하고, 이것을 최소화하기 위한 가공법으로 제품을 생산하기 위한 노력을 하고 있음.
- 우리나라 가정에서 건강을 생각하여 한 때 올리브유를 많이 이용하였지만, 2006년 벤조피렌 검출과동 이후 그 사용량이 크게 감소하여 현재는 포도씨유, 카놀라유와 같은 식용유지를 많이 이용하고 있음.
- 이렇듯 건강위주의 식습관으로 식품의 선호도도 변화하고 있음.
- 국내 대표 식용유지인 참기름과 같은 식품도 내수, 수출이 증가하고 있지만, 제조공정에서 PAHs의 발생율이 높은 문제가 있어 이에 대한 대책 마련이 시급함.
- (주)농심에서 고추씨 기름의 풍미와 색가 등 품질을 유지하면서 벤조피렌을 저감화 할 수 있는 흡착 여과를 이용한 저감화 기술을 도입하여 연구 실험결과 벤조피렌 수치를 80~88%까지 낮추는 성과를 얻었다고 밝혔음.
- 이 흡착 여과를 이용한 저감화 기술은 식품 가공에 사용되는 흡착제를 적절히 사용함으로써 벤조피렌을 제거하는 방법으로 오염물 정화 및 탈취 효과와 탈색 공정 일부에 사용되는 활성탄을 사용했을 때 그 효과가 가장 큰 것으로 조사됐다고 함.

- 그러나 아직 많은 식품가공과정에서 PAHs 발생 가능성이 있으며, 식품안전을 위해서 대응하기 위한 저감기술 개발은 국내외에서 아직 미비함.
- 또한 여러 분야에서 유해물질제거에 많이 활용되고 있는 활성탄의 국내 흡착 제조기술은 선진 유럽이나 미국의 제조기술에 비해 수준이 뒤지고 있어 경쟁력에 밀리고 있고, 기술보유국의 기밀유지로 인해 자국의 자체기술개발에 의존할 수 밖에 없는 실정임.
- 따라서 지금까지 대부분의 주요 기술은 몇몇 기술선진국에 의해 독점화되어 오고 있음.

개발기술명	관련기술 최고보유국	현재 기술수준		기술개발 목표수준	비고
		우리나라	연구신청팀		
유해물질 제거기술	일본	30	60	90	유해물질 제거기술의 연구가 부족함
흡착제 제조기술	독일	30	60	90	흡착제 제조개발 기술이 부족함

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 다양한 식품제조공정에서의 PAHs제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용

최근 전 세계적으로 식품 수출입의 증가, 환경오염 확산 및 식품산업 발전에 따른 제조공정 단계별에서 비의도적으로 발생하는 유해물질 등 식품안전을 위협하는 취약점이 증가하고 있다. 우리나라는 여전히 다원화된 식품안전관리 체계 하에서 관리상의 문제점이 나타나고 있고, 또한 국민과 정부 간의 소통 미흡에 기인한 국민의 식품안전정책에 대한 불신감이 크기 때문에 식품안전에 관한 국민의 만족도를 높이기 위한 노력이 필요하다.

일반적으로 식품공업에 있어 안전성을 향상시키기 위해 유해물질 제거에 많이 이용되어지는 흡착제는 활성탄이다. 활성탄의 높은 비표면적을 가지고 있으면서 특정한 유해물질을 제거하고 유용한 물질을 회수하는데 우수한 성질을 가지고 있기 때문이다. 활성탄의 수요도 점점 신장되고 기본적으로 가열해서 탄화되는 물질은 전부 활성탄의 원료가 될 수 있다. 그러나 활성탄은 성형이 곤란하고, 충전시 다량의 분진이 발생하는 문제가 발생하고 있어 그 특성을 개선하거나, 이에 대응할 수 있는 새로운 소재 개발이 필요하다.

새로운 흡착제를 창조하려면 그에 적합한 흡착조작을 연구개발하지 않으면 안되며, 또한 새로운 흡착조작이 만들어지려면 그에 적합한 흡착제를 연구개발하지 않으면 안된다. 새로운 흡착제 개발에는 흡착과학에 관한 체계적인 지식과 더불어 기존 흡착제의 제조나 성질에 대해서 정보를 체계적으로 파악하고 그 기반위에 연구성과를 축적해 나가는 것이 가장 중요하다. 다공성 활성탄의 성질은 원료의 종류 및 제조방법에 따라 현저하게 달라지기 때문에 처리대상에 가장 적합한 재료를 선정하는 일은 경제적인 장치를 계획하는데 있어서 중요한 포인트이다. 따라서 활성탄과 같은 특성을 갖고 있는 재료를 개발하거나 새로운 고기능성 활성탄 제조 기술개발은 이에 관련된 여러 산업분야에 많은 발전이 기대된다.

식품 중 PAHs의 추출방법은 비누화분해 후 액체-액체 추출법, 식용유지, 음료 등 액상시료에서는 액체-액체 추출법이 주로 사용되고 있으며, 고체시료는 분쇄 후 유기용매로 초음파 추출하는 고체-액체 추출법이 이용되기도 한다. 추출 후 정제에는 GPC(Gel Permeation Chromatography) 또는 SPE (Solid Phase Extraction)이 주로 이용되고 있다. 현재 PAHs는 다양한 경로를 통해 위험이 노출되어 있지만, 이에 관한 분석에만 중점을 두어 접근하여 많은 연구방법을 개발하고 있지만, 이를 제거하기 위한 기술개발은 거의 없는 실정이다. 탄소재료는 오염물질을 제거하는 환경분야의 응용 가능성으로 인해 탁월한 흡착제로서 연구되어 왔다. 최근 새로운 연구는 발암물질로 의심되는 PAHs를 탄소소재를 이용한 고흡착능과 가역흡착(reversible adsorption)에 주목하고 있다. 또한, 최근 국민의 소득증가로 인한 식생활 습관변화로 PAHs의 노출위험은 그 만큼 더욱 커지고 있어 반드시 해결해야만 하는 과제인 것이다.

본 연구는 환경친화적인 천연계셀룰로오스 재료를 원료로하여 식품 가공공정중에 발생하는 PAHs 화학물을 흡착하여 제거하는 기술을 개발하여 농식품의 품질 및 안전성을 크게 향상시키고자 한다.

## 1. 유지식품군 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 PAHs 분석

### 가. 연구목적

유럽식품안전청(European Food Safety Authority; EFSA)은 benzo[a]pyrene이 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons; 다환방향족탄화수소)의 허용기준 설정 및 위해평가의 기준으로 사용되기에 부족하다고 평가하여 benzo[a]pyrene을 포함하는 4가지의 PAHs에 대한 기준규격을 수정 및 신규로 설정하였다. 따라서 EU국가들에 국내에서 생산된 농산물 및 가공식품을 수출하기 위해서는 EU의 PAHs의 기준규격에 부합하는 안전성이 향상된 농산물 및 가공식품을 생산하여야 한다.

PAHs는 유기물의 불완전 연소시 부산물로 발생하는 유해성물질로 잘 알려져 있으며 농산물 및 가공식품의 제조공정과정 중에 형성된다. 현재까지 PAHs에 대한 주요 연구는 주로 분석법 개발이나 독성학적 위해평가에 대한 연구가 많이 수행되었으나, 농산물 및 가공식품의 가공공정과정에서 발생하는 PAHs를 제거하기 위한 기술연구는 미비한 실정이다. 따라서, 농산물 및 가공식품 중 PAHs 함량을 저감화 또는 제거할 수 있는 기술과 생산 공정확립에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

식용유지의 경우 올리브, 대두, 목화씨, 참깨 등의 식물의 열매 또는 종자를 이용하는데 식물성 원료에 환경오염에 의해 생성된 PAHs가 혼입되거나 유지의 생산 과정에서 PAHs가 생성될 가능성이 있다. 유지류는 일반적으로 세척, 건조 및 배전, 볶음, 착유, 병입 및 포장공정을 거치게 되는데 이 때 열을 사용하는 건조 및 배전공정과 볶음 공정에서 PAHs의 생성 가능성이 있다.(남혜정 외, 2009)

본 연구에서는 환경 친화적인 천연계 셀룰로오스 소재를 사용하여 농산물 및 식품 가공공정에서 발생하는 PAHs를 흡착제거하는 고기능 다공성 흡착제를 개발하여 EU로 수출하기 위한 다양한 농식품군에 PAHs 저감화 기술을 적용하는 수출기반 구축을 통하여 농식품의 품질 및 안전성을 크게 향상시키고자 한다.

### 나. 실험재료

본 실험에 사용된 대표적인 한국산 전통 식용유지는 참깨(*sesamum indicum* L.)로부터 착유한 것을 사용하였으며 수세, 건조 후 열풍 로스터기(Gene cafe CBR-101, Seoul, Korea)로 150℃, 180℃, 210℃ 및 240℃의 온도에서 각각 10, 20, 30분 볶아 착유용 시료로 사용하였다. 볶음 시료를 대상으로 가정용 소형 유착기(National Eng., NEH-404K, Tokyo, Japan)를 이용해 참기름을 분석 시료로 사용하였다. 또한 시중에서 판매되고 있는 참기름을 구매하여 시료로 사용하였다.

### 다. 실험방법

#### (1) 흡착제 효능 조사

### (가) 기존 흡착제와의 PAHs 흡착능 비교실험

셀룰로오스 기반 흡착제와의 흡착능 비교를 위하여 기존의 상업적 흡착제인 Active carbon, Acid clay, Aluminium silicate를 주사기형태의 카트리지에 충전하여 유지용량 대비 0.3, 0.6, 1, 3, 5%로 적용하였다. 초당 2,3 방울의 속도로 처리하여 본 연구에서 개발한 흡착제와 비교 측정 하였다.

### (나) 수율

수율은 컬럼 형태로 흡착제 처리를 한 후 최종적으로 나온 튀김유의 무게를 재어 측정하였다.

### (다) 유지 PAHs 분석

#### ① 추출

균질화 된 검체 약 10g을 달아 내부표준용액 1mL를 첨가하고 n-hexane 100mL에 녹여 분액 깔대기(I)에 옮기고 N,N-dimethylformamide-water (9:1) 50mL를 넣어 흔들어 섞은 후 정치하여 N,N-DMF-water층을 분리하여 다른 분액깔대기(II)에 옮긴다. Hexane층에 N,N-DMF-water 25mL 씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 N,N-DMF-water (9:1)층을 분액깔대기 (II)에 합친다. 여기에 1% 황산나트륨 용액 100mL와 n-hexane 50mL를 넣어 흔들어 섞은 후 정치하여 hexane 층을 분액깔대기 (III)에 옮긴다. N,N-DMF-water (9:1)층에 35mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 hexane 층을 위의 분액깔대기 (III)에 합친다. 물 40mL씩을 넣고 흔들어 섞은 후 정치하여 물층은 버리는 조작을 2회 되풀이한다. Hexane층을 무수황산나트륨 약 15g을 넣은 filter paper를 사용하여 탈수여과한 후 40°C이하의 수욕 상에서 감압하여 약 2mL로 농축한다(식품의약품안전평가원, 2011).

#### ② 정제

플로리실 카트리지는 미리 디클로로메탄 10mL 및 헥산 20mL를 초당 2-3방울의 속도로 유출시킨 후 사용한다. 이 카트리지에 위의 농축액을 넣고 헥산 5 mL과 헥산/디클로로메탄(3:1) 15mL로 각각 용출시킨 후 이 용출액을 40°C 이하의 히팅블럭에서 질소가스 하에 농축·건조한 후 잔류물을 아세토니트릴에 녹여 전량을 1mL로 하고 이를 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하여 시험용액으로 하였다. 추출 및 정제과정은 Fig. 1에 나타내었다.

#### ③ 기기분석 조건

액체크로마토그램피의 칼럼은 Supelcosil LC-PAHs (4.6 × 250 mm, 5 µm)를 35°C에서 사용하였으며, 20µL를 injection 하였다. 이동상은 acetonitrile과 물의 혼합액(8:2)을 0-20분 동안, acetonitrile을 20-27분, 다시 acetonitrile을 27-40분, acetonitrile과 물의 혼합액(8:2)를 40-45분 까지 하였으며 유량은 1.0mL/min 으로 하였다. 검출기 파장은 0-14분까지 여기파장 254nm/형광파장 390nm, 14-26분까지 여기파장 260nm/형광파장 420nm, 26-45분까지 여기파장 293nm/형광파장 498nm으로 분석하였다(Table 1).

Table 1. HPLC-FLD operation conditions for PAHs analysis

Instrument	Dionex U3000 HPLC		
Column type	Supelcosil LC-PAH Column(25 cm X 4.6 mm, 5 μm)		
Injection vol.	20 μL		
Mobile phase		Acetonitrile	Water
	0 min	80	20
	20 min	100	0
	27 min	100	0
	40 min	100	0
	45 min	80	20
Wave length		Excitation (nm)	Emission (nm)
	0-14 min	254	390
	14-26 min	260	420
	26-45 min	293	498
Flow rate	1.0 mL/minute		

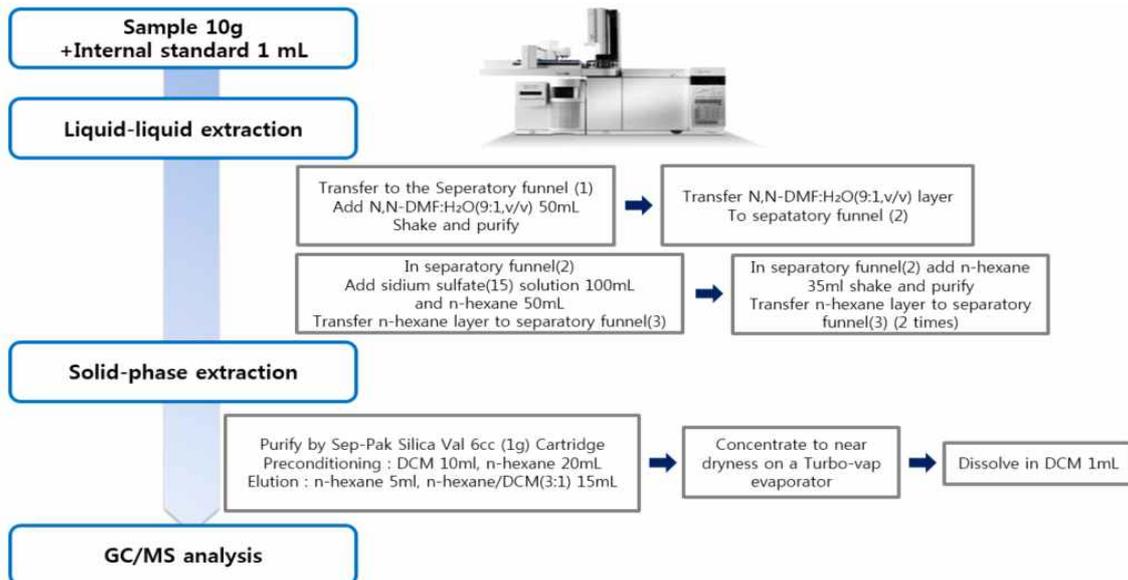


Fig. 1. Extraction and purification of PAHs analysis by HPLC-FLD.

④ 직선성

PAHs표준용액( benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene)을 acetonitrile에 정용하여 5μg/kg 농도로 조제하였다. 이를 단계별로 희석하고 3-methylcholanthrene 표준용액을 조제하여 유지 시료에 주입하여 분석하였다. HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도-면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중 PAHs 함량을 구하였다.

### ⑤ 정성시험

위의 조건에서 얻어진 크로마토그램상의 피크는 동일한 측정조건에서도 표준용액 피크의 머무름 시간과 일치하여야 한다.

### ⑥ 정량시험

검량곡선에서 얻어진 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비[AS/AIS]를 Y축으로 하고 표준물질의 농도를 X축으로 하여 검량곡선을 작성하고 시험용액의 면적비 [ASAM/ASAMIS]를 Y축에 대입하여 PAHs의 농도를 계산하였다.

- AS : 검량곡선표준용액의 표준물질 피크면적
- AIS : 검량곡선표준용액의 내부표준물질 피크면적대조 실험에서 소비된 KOH
- ASAM : 시험용액의 PAHs 피크면적
- ASAMS : 시험용액의 내부표준물질 피크면적

## (2) 가공 공정에서의 흡착제의 적용

### (가) 전통 식용유지의 열풍로스팅 조건 및 착유방법

대표적인 한국산 전통 식용유지는 참깨(*sesamum indicum* L.)로부터 착유한 것을 사용하였으며 수세, 건조 후 열풍 로스터기(Gene cafe CBR-101, Seoul, Korea)로 150°C, 180°C, 210°C 및 240°C의 온도에서 각각 10, 20, 30분 볶아 착유용 시료로 사용하였다. 볶음 시료를 대상으로 가정용 소형 유착기(National Eng., NEH-404K, Tokyo, Japan)를 이용해 참기름을 분석 시료로 사용하였다. 또한 시중에서 판매되고 있는 참기름을 구매하여 시료로 사용하였다.

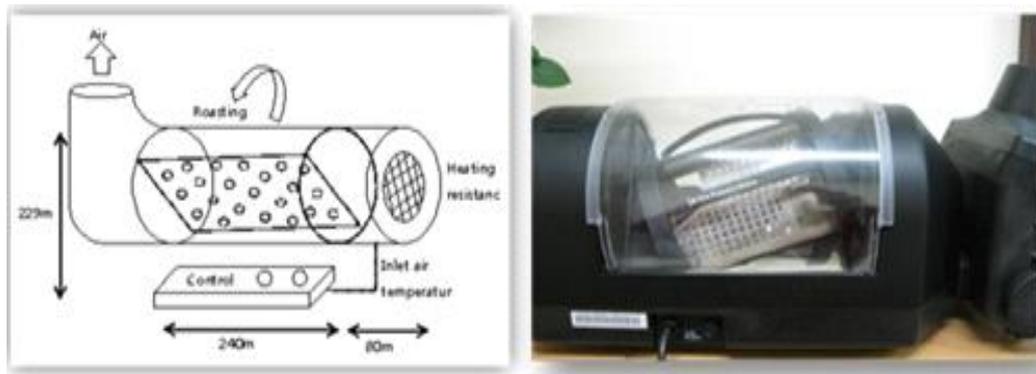


Fig. 2. Scheme for roasting sesame using a hot air heating machine in the present study.

### (나) 셀룰로오스 기반 흡착제의 적용

셀룰로오스 기반 흡착제의 흡착능 확인을 위하여 바이오환경과학과로부터 백합나무 기반 비드형 흡착제, 실린더형 흡착제, 필름형 흡착제를 제공받아 형태에 따른 흡착도 평가와 함께 셀룰로오스 기반 비드형 흡착제(Tulip tree, Pine, Eulaia, Radiata pine)를 제공받아 주사기형태의 카트리지에 충전하여 유지용량 대비 0.3, 0.6, 1, 3, 5%(w/w)로 적용하여 초당 2~3방울의 속도로 처리하였다(Fig. 3, Fig. 4).



(A) beads type

(B) cylinder type

(c) film type



(A) Tulip tree

(B) Pine

(C) Eulalia

(D) Rdiata pine

Fig. 3. Type of cellulose based absorbents.

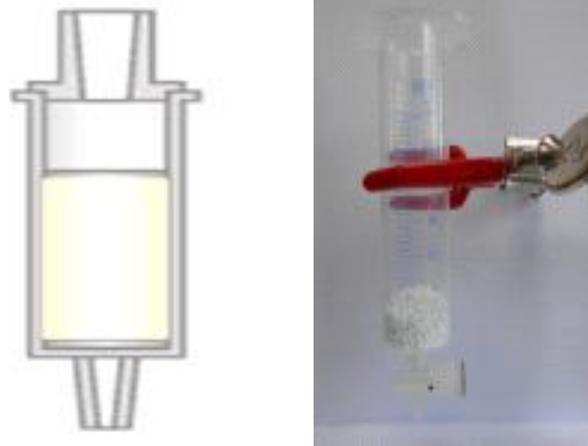


Fig. 4. Absorbents contained in column.

## 2. 유지식품군 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 품질평가

### (1) 흡착제 사용 유무에 따른 이화학적 품질평가

#### (가) 산가 및 유리지방산가 측정

AOCS Ca 5a-40법으로 행하였다. 즉 각 시료 3g을 취하여 ethanol-ether혼합액(1:2, v/v) 100mL에 녹인 후 phenolphthalein을 지시약으로 하여 0.1N KOH/ethanol성 용액으로 적정하여 시료 1g 중의 유리지방산으로 중화하는데 필요한 KOH의 mg으로 표시하였다. 시료는 참깨의 로스팅을 150, 180, 210℃, 240℃에서 각각 10, 20, 30분간 한 것과 로스팅 하지 않고 착유하여 얻은 참기름을 각각 3개씩 준비하여 3회 반복 측정하였고, 그 평균과 표준편차로 나타내었다.

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

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

- S : 실험에서 소비된 KOH  
 B : 대조 실험에서 소비된 KOH  
 N : KOH의 농도계수  
 W : 시료의 무게, g

#### (나) 과산화물가 측정

유지 2.0±0.05g을 취하여 아세트산과 클로로포름 3:2 (v/v)로 혼합한 용액 30mL을 넣고 완전히 용해. 포화 요오드화칼륨용액 1mL을 넣고 1분간 흔들어 준 후 암소에서 10분간 방치 후, 증류수 30mL을 넣는다. 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 노란색이 없어질 때까지 적정 후, 0.5% 가용성 전분 용액 0.5mL을 넣고 세계 흔들면서 청색이 없어질 때까지 적정하는 AOCS Cd 8-53 방법으로 과산화물가 측정하였다.

$$\text{Peroxide value (meq/kg)} = \frac{(a - b) \times f}{W} \times 10$$

- a : 0.01 N 티오황산나트륨액의 적정수(mL)  
 b : 공시험에서의 0.01 N 티오황산나트륨액의 소비량(mL)  
 f : 0.01 N 티오황산나트륨액의 역가  
 W : 시료의 무게, g

#### (다) 요오드가 측정

시료 0.30±0.05g을 정확히 취하여 10mL CCl<sub>4</sub>를 첨가하여 용해시킨 후 25mL Wijs 용액을 가하고 용액이 투명해지면 잘 흔든 후 함소에서 30분간 방치. 방치 후 10% KI 용액 25mL을 첨가하고 반응정지를 위해 100mL의 증류수를 넣은 뒤 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 노란색이 없어질 때까지 적정 후, 0.5% 가용성 전분 용액 0.5mL을 넣고 세계 흔들면서 청색이 없어질 때까지 적정하는 AOCS Cd 1-25 방법으로 요오드가를 측정하였다.

#### (라) 아니시딘가 측정

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

#### (마) 색도

전통 식용유지인 참기름과 셀룰로오스 기반 흡착제를 처리한 참기름의 색도를 측정하기 위해 액체 색차계(NE 4000; NIPPON DENSHOKU Co., Japan)를 사용하여 Hunter color value 인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 시료는 참깨의 로스팅을 150, 180, 210℃, 240℃에서 각각 10, 20, 30분간 한 것과 로스팅 하지 않고 착유하여 얻은 참기름을 각각 3개씩 준비하여 3회 반복 측정하였고, 그 평균과 표준편차로 나타내었다.

## (바) 지방산 분석

### ① 시료 전처리 및 분석방법

검체 약 25mg을 유리 튜브에 정밀히 취하고 내부표준용액 1mL를 첨가 후 0.5N 메탄올성 수산화나트륨용액 1.5mL를 가하고 질소를 불어넣은 후 즉시 뚜껑을 덮고 혼합하였다. 이어 100°C의 heating block에서 약 5분간 가온하고 이를 냉각한 후 14% 트리플루오르보란메탄올용액 2mL를 가하고 다시 질소를 불어넣은 후 즉시 뚜껑을 덮고 혼합하고 100°C에서 30분간 가온하였다. 이어 30~40°로 냉각하여 이소옥탄용액 1mL를 가하여 질소를 불어넣은 후 뚜껑을 덮고 이온도에서 30초간 격렬히 진탕 한 다음 즉시 포화 염화나트륨용액 5mL를 가하고 질소를 불어넣은 후 뚜껑을 덮고 진탕하였다. 상온으로 냉각한 후 수층으로부터 분리된 이소옥탄층을 무수황산나트륨으로 탈수하고 질소를 불어넣은 후 분석 전까지 밀봉한 뒤 분석에 사용하였다.

### ② 기기조건

지방산 분석을 위한 기기는 Gas chromatograph(Agilent Technologies 7890A gas-chromatography, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였고, flame ionization detector를 통해 검출 하였다. 칼럼은 DB-23 (J&W, 60 m × 0.250 mm i.d., 0.25 μm film thickness)을 사용하였다. 분석 조건은 Table 2 와 같다.

Table 2. GC-FID operation conditions for fatty acid analysis

GC	Agilent Technologies 7890A
Column	DB-23 (J&W, 60 m × 0.250 mm i.d., 0.25 μm film thickness)
Detector	FID
Carrier gas	H <sub>2</sub>
Make up gas	N <sub>2</sub>
Temp. program	50 °C (1min), 25 °C/min to 200 °C, 3 °C/min to 230 °C (16min)
Head pressure	230kPa constant pressure(33cm/s at 50 °C)
Detector temp.	280 °C
Injector temp.	250 °C
Injection volume	0.2 μl

## (2) 관능평가(색, 산패취)

### (가) 시료의 준비 및 제시

시료의 색과 산패취를 분석. 패널요원들에게 PAHs 흡착제 사용 유무에 따른 시료를 제시한다. 시료는 15mL Test tube에 10mL의 유지를 취해 50°C로 중탕하여 3개씩 담아 세 자리 무작위수로 coding하여 제시한다.

### (나) 관능검사 요원의 훈련 및 평가

묘사분석에 의한 객관적 관능검사는 본연구원에 근무하는 연구원들로서 이들은 관능검사에 경험이 있는 패널들로 선정하여 본 실험에 임한다. 이들 예비패널 10명으로부터 15점 선척도법을 이용하여 유지의 색과 산패취를 구별할 수 있는 패널을 선별하여 모든 패널이 유지 묘사특성의 정의 및 특성 강도에 대해 동의한 후 관능검사 실시한다.

### (다) 관능검사 평가방법

패널요원들은 15점 척도를 이용한 관능검사표에 각 특성별로 느끼는 강도를 표시하도록 한다. 특성평가 시 오른쪽으로 갈수록 특성의 강도가 강해지고 왼쪽으로 갈수록 특성의 강도가 약해지는 것을 나타내도록 하며 평가특성들은 색과 산패취를 평가한다.

### (라) 관능검사를 통한 기호도 평가

볶음조건에 따라 착유한 참기름의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전, 후의 관능검사를 위해 동국대학교 대학생 및 대학원생 30명을 대상으로 소비자 기호도 검사를 실시하였다. 볶음조건에 따른 흡착제 처리 전, 후의 참기름을 용기에 10mL씩 담아 평가 시 온도가  $25\pm 1^\circ\text{C}$  가 되도록 하였다. 각 시료의 용기에는 난수표에서 선택한 세 자리 숫자를 표시하였으며, 시료와 시료 사이에 입을 행굴 수 있도록 입가심 물 ( $20\pm 1^\circ\text{C}$ )과 빨는 컵을 함께 제공하였다. 평가항목은 7점 법으로 냄새(고소한 냄새, 탄 냄새), 색깔, 맛(고소한 맛, 탄 맛), 종합적 기호도 등을 조사하였다. (1 = 대단히 많이 싫어한다., 7 = 대단히 많이 좋아한다.) 조사결과는 SPSS 통계프로그램을 이용하여 분석하였다.

## 라. 결과 및 고찰

### (1) 흡착제 효능 조사

#### (가) PAHs인 benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene의 정성, 정량 분석 결과

##### ① 표준용액의 제조

표준물질인 PAHs 4종(benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene)과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene 표준용액을 만들어 PAHs를 단계별로 희석하는 동시에 3-methylcholanthrene을 일정량 첨가하여 0.5, 1, 2, 5, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$  의 PAHs와 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$  의 3-methylcholanthrene 혼합용액을 만들어 분석에 사용하였다.

##### ② 직선성

분석물질을 단계별로 희석하여 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비를 Y 축으로 하고, 표준물질인 PAHs의 농도를 X 축으로 하여 검량선을 작성하였다. 각각의 PAHs에 대한 직선성 결과는 다음과 같다. 각각 PAHs의 농도는 0.5, 1, 2, 5, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 인 표준용액에 내부표준물질은 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였다. 검량선

작성 시 직선성을 나타내는 상관계수( $R^2$ )는 0.9959–0.999의 값을 보여 정량 분석에 적합하였다 (Fig. 5).

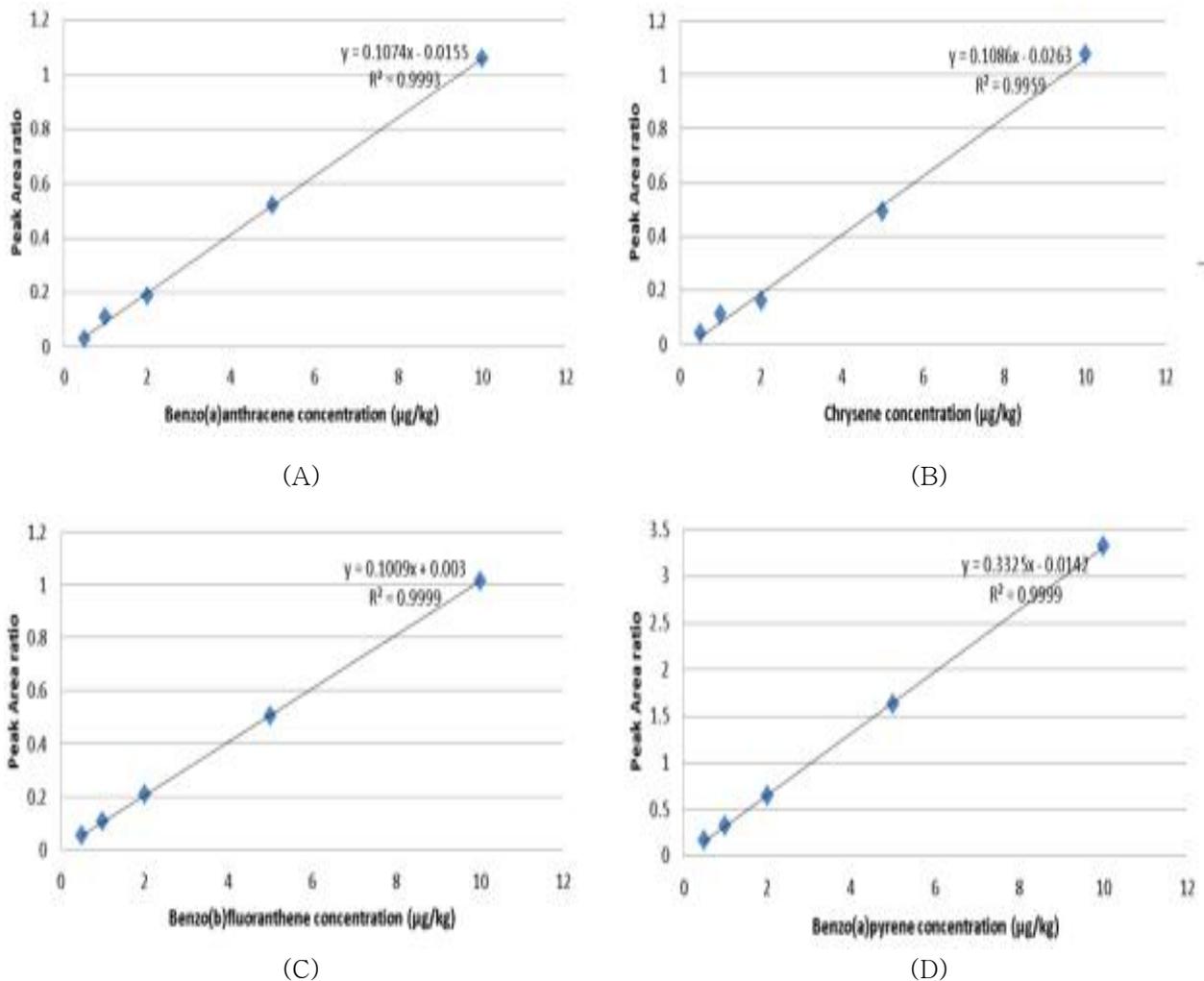


Fig. 5. Linearity of PAHs calibration curve in HPLC/FLD condition.

(A)Benzo[a]anthracene;(B)Chrysene; (C)Benzo[b]fluoranthene; (D)Benzo[a]pyrene.

### ③ 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

각각 PAHs 의 농도는 0.5, 1, 2, 5, 10µg/kg인 표준용액에 내부표준물질은 5µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였으며, 검출한계(LOD)는 0.12–0.15 µg/kg, 검량한계(LOQ)는 0.37–0.46µg/kg 수준이었다.

Table 3. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of PAHs

PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Benzo[a]anthracene	0.12	0.37	Chrysene	0.15	0.45
Benzo[b]fluoranthene	0.15	0.46	Benzo[a]pyrene	0.15	0.45

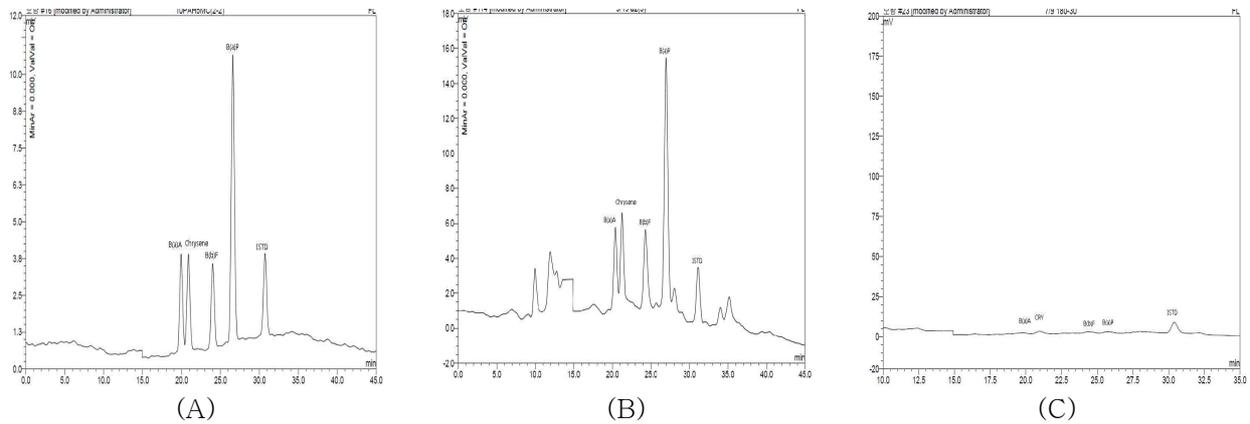


Fig. 6. HPLC/FLD chromatograms of PAHs from edible oil.

(A) chromatogram of PAHs for standard ; (B) chromatogram of PAHs for spiked sample ; (C) chromatogram of PAHs for sample and ISTD.

#### ④ 회수율

유지 시료에 PAHs 표준용액 5 $\mu$ g/kg 과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene을 5 $\mu$ g/kg으로 희석하여 1mL 첨가하여 전처리 한 뒤, 회수율을 측정하였다. 각각의 PAHs와 내부표준물질 3-methylcholanthrene에 대한 회수율 결과는 다음과 같으며 평균 88-92%의 회수율을 보여 실험에 적합하다는 것을 보여주었다.

Table 4. Recovery of PAHs and 3-methylcholanthrene

PAHs	Recovery(%)	PAHs	Recovery(%)
Benzo[a]anthracene	88.58 $\pm$ 1.52%	Chrysene	91.07 $\pm$ 0.85%
Benzo[b]fluoranthene	89.02 $\pm$ 1.29%	Benzo[a]pyrene	92.49 $\pm$ 0.55%

#### (나) 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 평가 및 최적화 탐색

셀룰로오스 기반 흡착제 별 흡착능 평가를 위하여 PAHs에서 대표가 되는 benzo(a)pyrene의 흡착정도를 비교하였다. 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 최적화를 위하여 비드형, 주사기형, 필름형의 형태에 따른 PAHs 흡착도를 평가하였으며, 적합한 농도 탐색을 위하여 흡착제의 농도별 처리를 통하여 PAHs 흡착도를 평가하였다.

#### ① 셀룰로오스 기반 흡착제의 형태에 따른 PAHs 흡착도 평가

셀룰로오스 기반 흡착제의 형태에 따른 PAHs 흡착도 평가를 위하여 바이오환경과학과로부터 백합나무 기반의 비드형, 실린더형, 필름형 흡착제를 제공받았다. 식용유지의 benzo(a)pyrene의 함량을 12.93ppb까지 높여 제조한 후 이 형태가 다른 흡착제 투입량을 유지 무게 당 3% (w/w)를 처리하여 흡착도를 비교하여 적합한 형태를 선정하였다. 처리 결과 비드형 흡착제는 평균 29.08%, 실린더형 흡착제는 16.78%, 필름형 흡착제는 평균 14.23%의 흡착특성을 보였으며 비드형 흡착제의 형태가 가장 높은 흡착도를 보였다(Fig. 7).

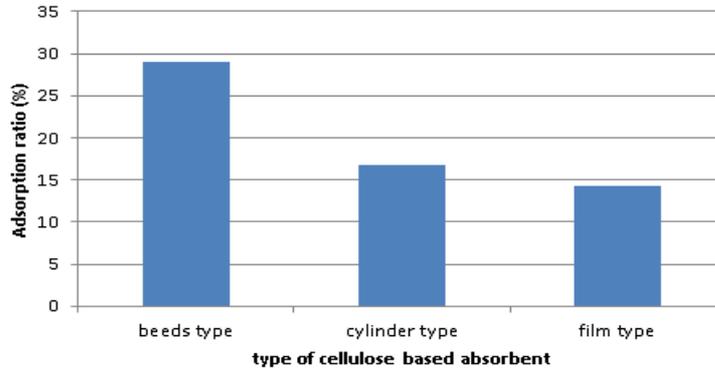


Fig. 7. Changes in adsorption ratio depending on the type of cellulose base absorbent

## ② 셀룰로오스 기반 흡착제의 농도에 따른 PAHs 흡착도 평가

본 연구에서는 식용유지의 benzo(a)pyrene의 함량을 12.93ppb까지 높여 제조한 후 흡착제 투입량을 0, 0.3, 0.6, 1, 3, 5%(w/w)로 적용하여 benzo(a)pyrene의 함량을 비교하였다. 전반적으로 셀룰로오스 기반 흡착제의 적용 농도가 증가함에 따라 benzo(a)pyrene의 흡착도는 백합나무 기반 흡착제의 경우 14.03, 16.74, 19.65, 29.09, 35.02%, 소나무의 경우 17.95, 25.37, 31.49, 37.00 39.17%, 거대억새의 경우 31.56, 36.16, 44.78, 46.74, 47.32%, 미송의 경우 23.42, 27.33, 29.11, 33.87, 35.57% 로 증가하는 경향을 보였다. 거대 억새의 흡착도의 경우 1, 3, 5% 적용 시 통계적으로 유의적인 차이가 없고 타 종류의 셀룰로오스 기반 흡착제 보다 높은 흡착도를 보여 흡착능이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다(Table 5).

Table 5. Effects of cellulose based absorbents on the reduction of Benzo[a]pyrene and adsorption ratio in edible oil(edible oil, which was spiked with 12.93 ppb benzo(a)pyrene)

Cellulose base absorbents (%w/w)	Tulip wood		Pine		Eulalia		Raiata pine	
	BaP Average (µg/kg)	adsorption ratio (%)						
0	12.93±0.16 <sup>f</sup>	0.00 <sup>a</sup>	12.93±0.16 <sup>e</sup>	0.00 <sup>a</sup>	12.93±0.16 <sup>d</sup>	0.00 <sup>a</sup>	12.93±0.16 <sup>d</sup>	0.00 <sup>a</sup>
0.3	11.12±0.29 <sup>e</sup>	14.03±2.28 <sup>b</sup>	10.61±0.29 <sup>d</sup>	17.95±2.28 <sup>b</sup>	8.85±0.04 <sup>c</sup>	31.56±0.31 <sup>b</sup>	9.91±0.14 <sup>c</sup>	23.42±1.09 <sup>b</sup>
0.6	10.77±0.13 <sup>d</sup>	16.74±1.03 <sup>c</sup>	9.65±0.29 <sup>c</sup>	25.37±2.22 <sup>c</sup>	8.26±0.10 <sup>b</sup>	36.16±0.78 <sup>c</sup>	9.40±0.17 <sup>b</sup>	27.33±1.33 <sup>c</sup>
1	10.39±0.14 <sup>c</sup>	19.65±1.11 <sup>d</sup>	8.86±0.07 <sup>b</sup>	31.49±0.54 <sup>d</sup>	7.14±0.22 <sup>a</sup>	44.78±1.66 <sup>d</sup>	9.17±0.16 <sup>b</sup>	29.11±1.26 <sup>c</sup>
3	9.17±0.17 <sup>b</sup>	29.09±1.31 <sup>e</sup>	8.15±0.16 <sup>a</sup>	37.00±1.27 <sup>e</sup>	6.89±0.31 <sup>a</sup>	46.74±2.43 <sup>d</sup>	8.55±0.23 <sup>a</sup>	33.87±1.78 <sup>d</sup>
5	8.41±0.08 <sup>a</sup>	35.02±0.64 <sup>f</sup>	7.86±1.87 <sup>a</sup>	39.17±4.87 <sup>e</sup>	6.81±0.13 <sup>a</sup>	47.32±0.97 <sup>d</sup>	8.33±0.19 <sup>a</sup>	35.57±1.48 <sup>d</sup>

All values are expressed as mean±SD of triplicate determinations; Means in the same column not sharing a common letter are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Student-Newman-Keuls.

Data represent the mean and standard deviation(n=3).

Fig. 8의 결과에 따라 benzo(a)pyrene 함량을 12.93ppb로 상향 조절한 식용유에서의 benzo(a)pyrene의 평균 농도(ppb)의 저감화를 확인 할 수 있으며 셀룰로오스기반 흡착제 0.3% 처리 시 모두 급격한 감소를 보이며 1% 흡착제 적용 시 백합나무 10.39ppb, 소나무 8.86ppb, 거대 억새 7.14ppb, 미송 9.17ppb를 나타내는 것을 확인 하였다. 이후 백합나무 기반 셀룰로오스 흡착제의 경우를 제외하고는 benzo(a)pyrene의 농도 변화의 폭은 크지 않았다.

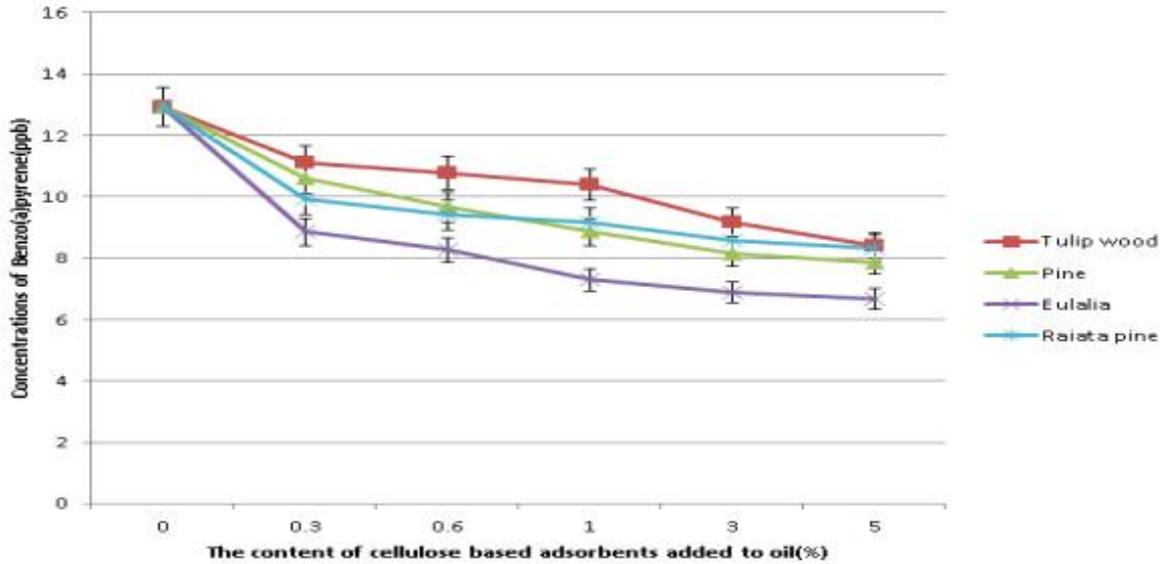


Fig. 8. Effects of cellulose based adsorbents on the reduction of benzo(a)pyrene in edible oil(edible oil, which was spiked with 12.93 ppb benzo(a)pyrene).

### ③ 기존 흡착제와의 PAHs 흡착도 비교

셀룰로오스 기반 흡착제와의 PAHs 흡착도의 비교를 위하여 기존의 흡착제인 활성탄, 산성 백토, 알루미늄 실리케이트를 대상으로 실험에 적용하였다. 가장 대표적인 흡착제로는 활성탄으로 목재, 갈탄, 이탄 등을 활성화제인 약품으로 처리하여 건류 또는 목탄 등을 수증기로 활성화한 것으로 흑색 분상 또는 입상형태로 화학적으로 안정하다. 냄새와 맛이 없고, 혼탁물질을 형성하는 색소나 고분자의 유기 불순물이 흡착하나 다른 형태의 성형이 곤란하고, 충전 시 다량의 분진이 발생하는 문제가 있다. 산성백토는 점토질의 일종으로 현탁액은 산성을 띠며 유지의 탁색, 정제용으로 활성탄과 함께 사용되고 있다. 알루미늄 실리케이트는 회백색의 미세 결정성 분말로 융점이 높고 물, 묽은 산, 알칼리에는 녹지 않는다. 일반식품에 사용할 경우에 0.5%이하 첨가하여야 하며 독성문제는 없는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 식용유의 benzo(a)pyrene의 함량을 12.93ppb까지 높여 제조한 후 흡착제 투입량을 0, 0.3, 0.6, 1, 3, 5%(w/w)로 적용하여 benzo(a)pyrene의 함량을 비교하였다. 활성탄의 농도별 처리 시 9.95, 9.41, 8.29, 5.00, 4.14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 감소하는 추세를 보였으며 3%(w/w) 처리 이후 50% 이상의 급격한 감소를 확인하였다. 산성백토의 경우 12.29, 11.99, 11.60, 11.19, 11.24  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 미미한 감소를 보이며 3% 처리 이후부터는 PAHs 감소 효과가 13%로 큰 변화를 보이지 않았다. 알루미늄 실리케이트의 경우 11.37, 11.04, 10.64, 10.38, 9.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 감소하는 경향을 보였으며 1%(w/w) 처리 이후 급격한 변화를 보이지 않았다(Table 6).

Table 6. Effects of commercial absorbents on the reduction of Benzo[a]pyrene and adsorption ratio in edible oil(edible oil, which was spiked with 12.93 ppb benzo(a)pyrene)

Cellulose base absorbents (%w/w)	Active carbon		Acid clay		Aluminium silicate	
	BaP Average (µg/kg)	Adsorption ratio (%)	BaP Average (µg/kg)	Adsorption ratio (%)	BaP Average (µg/kg)	Adsorption ratio (%)
0	12.93±0.16 <sup>c</sup>	0.00 <sup>a</sup>	12.93±0.16 <sup>c</sup>	0.00 <sup>a</sup>	12.93±0.16 <sup>d</sup>	0.00 <sup>a</sup>
0.3	9.95±0.36 <sup>d</sup>	23.11±2.77 <sup>b</sup>	12.29±0.05 <sup>d</sup>	4.95±0.41 <sup>b</sup>	11.37±0.18 <sup>c</sup>	12.12±1.42 <sup>b</sup>
0.6	9.41±0.25 <sup>d</sup>	27.27±1.95 <sup>b</sup>	11.99±0.13 <sup>c</sup>	7.31±1.03 <sup>c</sup>	11.04±0.27 <sup>c</sup>	14.67±2.11 <sup>b</sup>
1	8.29±0.76 <sup>c</sup>	35.90±5.90 <sup>c</sup>	11.60±0.10 <sup>b</sup>	10.30±0.74 <sup>d</sup>	10.64±0.22 <sup>b</sup>	17.74±1.73 <sup>c</sup>
3	5.00±0.08 <sup>b</sup>	61.38±0.59 <sup>d</sup>	11.19±0.15 <sup>a</sup>	13.47±1.17 <sup>e</sup>	10.38±0.17 <sup>b</sup>	19.74±1.31 <sup>c</sup>
5	4.19±0.56 <sup>a</sup>	67.59±4.34 <sup>e</sup>	11.24±0.64 <sup>a</sup>	13.09±1.12 <sup>e</sup>	9.96±0.15 <sup>a</sup>	22.97±1.18 <sup>d</sup>

All values are expressed as mean±SD of triplicate determinations; Means in the same column not sharing a common letter are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Student–Newman–Keuls.

Data represent the mean and standard deviation(n=3).

셀룰로오스 기반 흡착제와의 비교 시, 각각 1%(w/w) 처리 시 백합나무 기반 흡착제는 19.65%, 소나무 기반 흡착제는 31.49%, 억새기반 흡착제는 44.78%, 미송기반 흡착제는 29.11%의 PAHs 감소율을 보였다. 기존 흡착제의 경우 활성탄 1%(w/w) 처리 시 35.90%, 산성백토는 10.30%, 알루미늄 실리케이트는 17.74%의 감소율을 보여 억새 기반 흡착제 1%(w/w) 처리 시 가장 높은 흡착도를 확인 할 수 있었다.

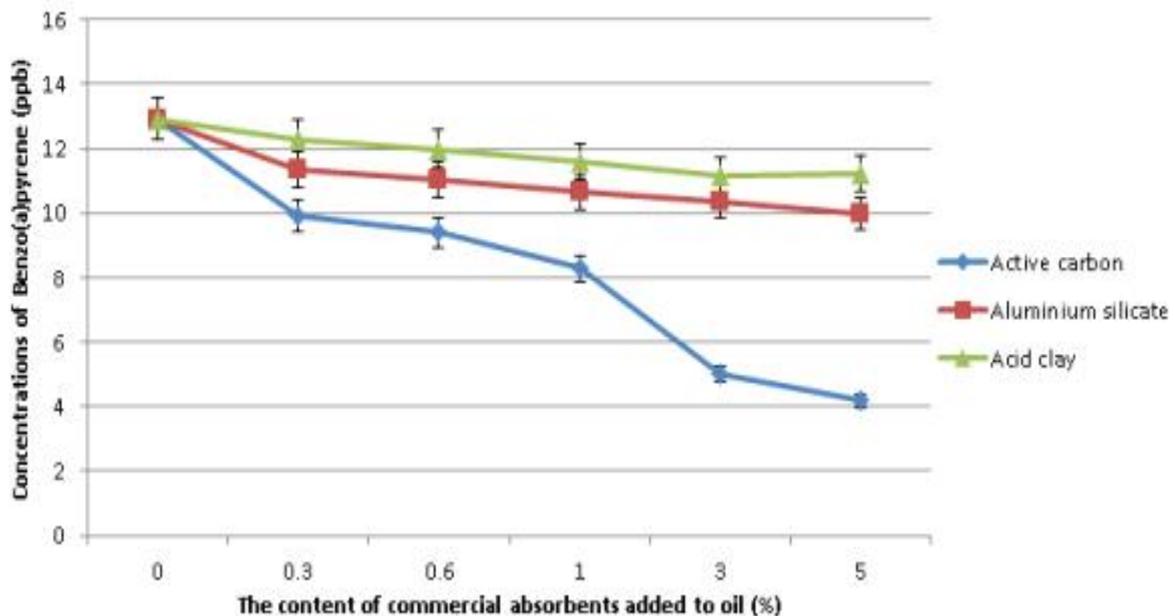


Fig. 9. Effects of commercial absorbents on the reduction of benzo(a)pyrene in edible oil(edible oil, which was spiked with 12.93ppb benzo(a)pyrene).

#### ④ 흡착제 처리후의 회수율 비교

본 연구에서는 식용유지의 benzo(a)pyrene의 함량을 12.93ppb까지 높여 제조한 후 흡착제 투입량을 0, 0.3, 0.6, 1, 3, 5%(w/w)로 적용하여 컬럼형 흡착제 처리 후의 유지의 회수율을 비교한다. 셀룰로오스 기반 흡착제와 기존의 흡착제 처리 시 회수율은 모두 감소하는 경향을 보이거나 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 시 더 낮은 회수율을 확인 할 수 있었다. 이것은 비드형, 입상형, 분말형 등 형태의 차이로 유지의 흡착차이가 발생한 것이라 예상할 수 있다.

**Table 7. Yield of edible oil after treatment of cellulose based absorbents and commercial absorbents in column**

Absorbents (%, w/w)	Cellulose base absorbents				Commercial absorbents		
	Tulip tree	Pine	Eulalia	Radiata pine	Active carbon	Acid clay	Aluminium silicate
	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)
0.3	95.23	93.33	95.15	96.79	97.14	96.71	96.97
0.6	94.29	88.29	90.64	94.11	96.88	96.44	95.58
1	89.86	74.20	83.09	82.68	95.66	94.74	94.84
3	75.26	52.86	61.79	69.29	93.93	93.57	92.75
5	60.66	14.71	42.15	39.00	93.67	93.17	91.34

#### (2) 참기름 제조 및 가공 공정에서의 흡착제의 적용

##### (가) 참기름 제조공정 시 PAHs 분석 및 셀룰로오스 기반 흡착제적용 전·후의 PAHs 분석

온도별 시간별에 따라 로스팅 조건을 달리하여 추출 한 참기름의 PAHs의 결과는 Table 8 와 같다. 환경오염에 의해 생성된 PAHs 가 혼입되거나 유지의 생산 과정에서 PAHs가 생성될 가능성이 있다. 시중 판매되는 참기름과 들기름은 세척, 건조 및 배전, 볶음, 착유, 병입 및 포장 공정을 거치게 되는데 이 때 열을 사용하는 건조 및 배전공정과 볶음 공정에서 PAHs 생성 될 수 있다.

본 연구에서는 참기름의 제조공정 시 로스팅 온도 및 로스팅 시간에 따라 발생하는 PAHs의 함량을 확인하고 앞선 실험에서 셀룰로오스 기반 흡착제중 PAHs의 흡착도가 가장 높은 셀룰로오스기반 거대 역재 비드형 흡착제 1%(w/w)를 적용하여 가공 공정에 적용하였다.

참기름의 total PAHs는 1.62-2.92 $\mu$ g/kg 으로 나타났으며 가장 잘 알려진 benzo[a]pyrene의 경우 0.17-0.35 $\mu$ g/kg의 오염도를 나타내고, 이는 European Food Safety Authority(EFSA)에 따른 oils and fats의 benzo[a]pyrene 최대허용량인 2.0 $\mu$ g/kg보다 낮은 함량을 나타내었고, 신규정인 4 PAHs의 최대 허용량인 10 $\mu$ g/kg보다 낮은 함량을 나타내었다. Table 8의 결과에 따라 로스팅 온도와 시간이 증가함에 따라 PAHs가 유의적으로 증가하였다.

**Table 8. Concentrations of PAHs in sesame oil with different roasting condition**

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	PAHs (µg/kg) <sup>1,2</sup>				
		B(a)A	CRY	B(b)F	B(a)P	Total PAHs
Raw	0	0.89	0.38	0.17	0.17	1.62
150 °C	10	0.93	0.41	0.18	0.18	1.70
	20	0.91	0.42	0.17	0.19	1.68
	30	0.95	0.44	0.18	0.19	1.76
180 °C	10	0.91	0.46	0.19	0.19	1.71
	20	0.92	0.48	0.19	0.19	1.77
	30	0.97	0.56	0.22	0.20	1.95
210 °C	10	1.13	0.47	0.21	0.20	2.01
	20	1.13	0.59	0.25	0.22	2.19
	30	1.80	0.62	0.30	0.24	2.36
240 °C	10	0.97	0.53	0.31	0.20	2.00
	20	1.27	0.61	0.45	0.24	2.58
	30	1.30	0.72	0.55	0.35	2.92

<sup>1</sup>Mean values±SD of determinations for triplicate sample

<sup>2</sup>Value within a column with the same letters are significantly different (P<0.05)

Table 9의 셀룰로오스 기반 거대역채 흡착제 1%(w/w) 처리 결과 참기름의 total PAHs는 0.87-1.96µg/kg 으로 나타났으며 흡착제 처리 전의 1.62-2.92 µg/kg 과 비교하여 감소하는 경향을 보였으며, benzo[a]pyrene의 경우 240°C 30분의 0.22µg/kg를 제외하고는 n.d. 되었으며 흡착제 전의 0.17-0.35µg/kg의 결과와 비교하여 감소한 것을 확인할 수 있다.

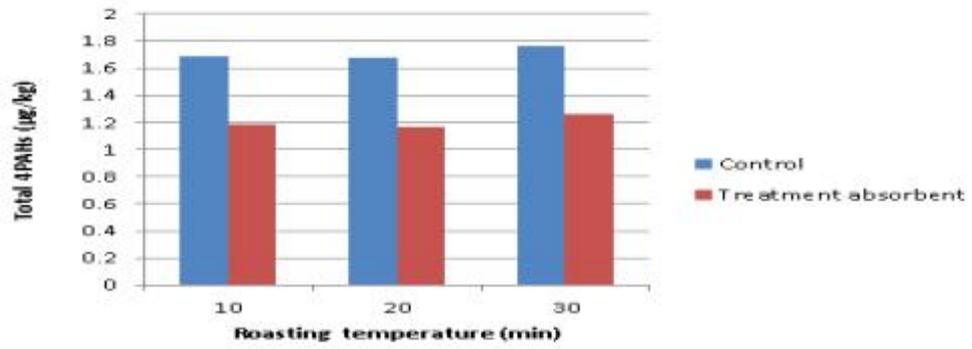
**Table 9. Concentrations of PAHs in sesame oil after treatment of Eulalia based absorbent (sesame oil, which is roasted with different temperatures and time)**

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	PAHs (µg/kg) <sup>1,2</sup>				
		B(a)A	CRY	B(b)F	B(a)P	Total PAHs
Raw	0	0.63	0.24	n.d.	n.d.	0.87
150 °C	10	0.64	0.30	n.d.	n.d.	0.91
	20	0.64	0.27	n.d.	n.d.	0.94
	30	0.71	0.30	n.d.	n.d.	1.01
180 °C	10	0.65	0.34	n.d.	n.d.	0.99
	20	0.66	0.30	0.15	n.d.	0.96
	30	0.76	0.42	0.16	n.d.	1.18
210 °C	10	0.79	0.39	0.17	n.d.	1.35
	20	0.73	0.49	0.20	n.d.	1.42
	30	0.89	0.44	0.24	n.d.	1.57
240 °C	10	0.63	0.42	0.23	n.d.	1.28
	20	0.98	0.45	0.38	n.d.	1.81
	30	0.83	0.50	0.41	0.22	1.96

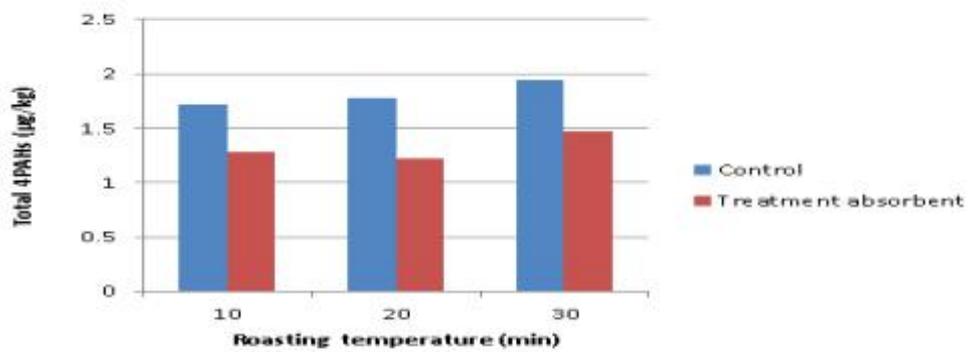
<sup>1</sup>Mean values±SD of determinations for triplicate sample

<sup>2</sup>Value within a column with the same letters are significantly different (P<0.05)

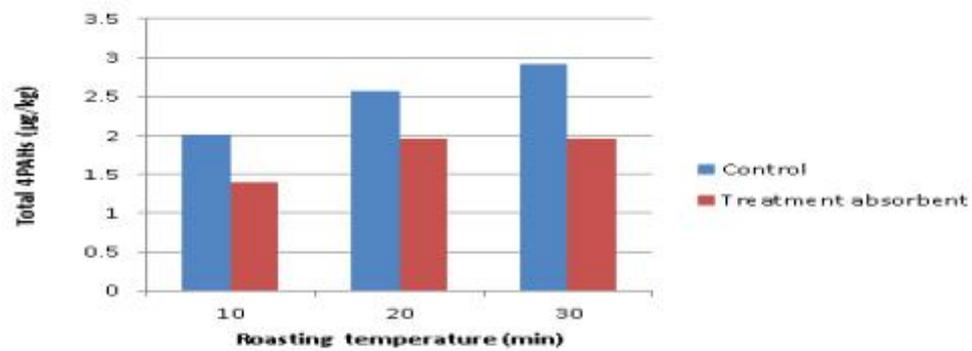
<sup>3</sup>ND, Not detected



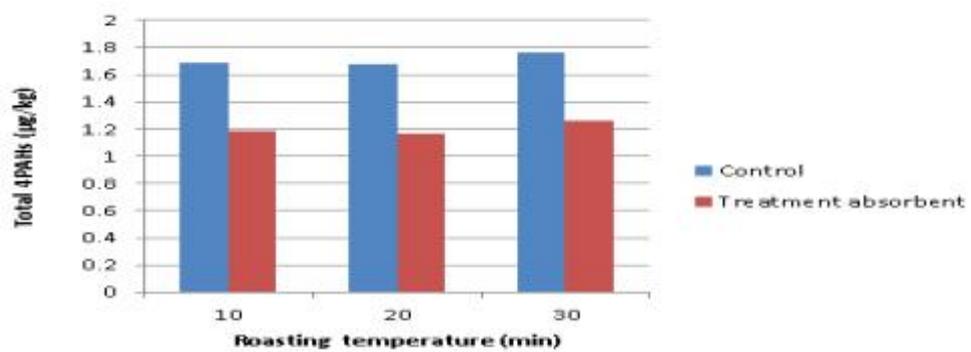
150 °C



180 °C



210 °C



240 °C

Fig. 10. Changes in concentration of total 4 PAHs of sesame oil roasting with treatment of cellulose based absorbent.

### (3) 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 이화학적 품질 평가

#### (가) 흡착제처리 전·후의 산가와 유리지방산가의 비교

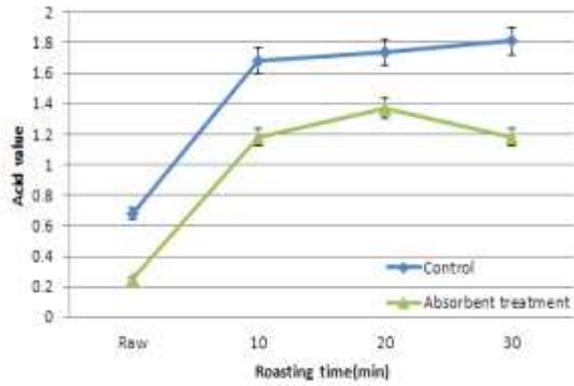
로스팅 조건을 달리하여 추출 한 참기름의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전, 후의 산가를 통하여 이화학적 품질 평가를 하였다. 농협식품안전연구원의 식품규격 심사기준 설정 연구 보고에 따르면 참기름의 산가의 경우 규격기준은 4.0 이하이고 권장규격 3.2 이하로 명시되어 있다. 이번 연구에서 로스팅 조건을 달리하여 추출 한 참기름의 산가는 평균 0.68-2.12으로 측정되었고, 셀룰로오스 기반 거대역사 흡착제 1%(w/w) 처리 후의 산가는 평균 0.25-2.87 이었으며 이는 규격기준에 적합하다고 사료되어 진다.

산가는 참깨의 볶음온도, 볶음시간과 밀접한 상관관계를 나타내어 Table 10과 같이 볶은 시간과 온도가 증가함에 따라 증가하는 추세를 나타내었다. 150℃에서 볶은 참깨로부터 채유한 참기름은 10분, 20분, 30분 처리 시 1.68, 1.74, 1.81 으로 뚜렷한 증가 추세를 보였으며 흡착제 처리 후에는 1.18, 1.37, 1.18 로 뚜렷한 감소 추세를 나타내었다.

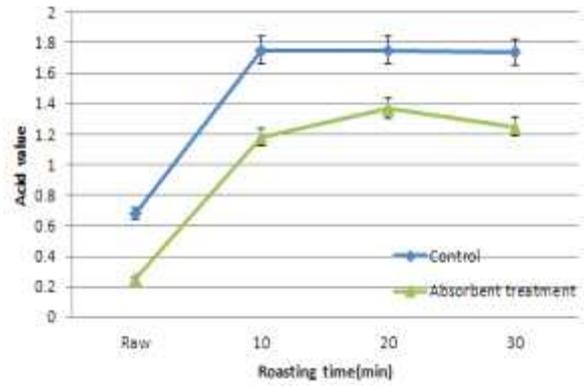
**Table 10. The effect of cellulose based Eulalia absorbent treatment on the acid value and free fatty acid value of roasted sesame oil**

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Acid value (mg KOH/g oil)		Free fatty acid value (oleic acid %)	
		Control	Absorbent treatment	Control	Absorbent treatment
Raw	0	0.68±0.11	0.25±0.11	0.34±0.05	0.13±0.05
	10	1.68±0.19	1.18±0.11	0.85±0.09	0.60±0.05
	20	1.74±0.03	1.37±0.11	0.87±0.05	0.69±0.05
150 °C	30	1.81±0.14	1.18±0.11	0.91±0.07	0.60±0.05
	10	1.75±0.05	1.18±0.11	0.88±0.03	0.60±0.05
	20	1.75±0.11	1.75±0.11	0.88±0.05	0.59±0.05
180 °C	30	1.74±0.11	2.31±0.11	0.87±0.05	0.60±0.05
	10	2.12±0.11	2.87±0.11	1.07±0.05	1.44±0.05
	20	2.12±0.11	1.37±0.11	1.07±0.72	0.88±0.05
210 °C	30	1.62±0.11	2.25±0.11	0.81±0.05	1.16±0.05
	10	1.93±0.11	1.56±0.11	0.97±0.05	0.78±0.05
	20	1.75±0.11	1.37±0.11	0.88±0.05	0.69±0.05
240 °C	30	1.75±0.11	1.56±0.11	0.88±0.05	0.78±0.05

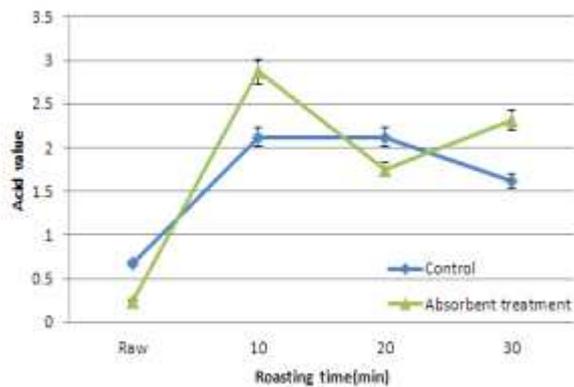
Fig. 11의 결과를 보면 210℃의 결과를 제외하고는 거대역사 기반 셀룰로오스 흡착제 처리 전 후 산가와 유리지방산가가 감소하는 것을 확인하였으며 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 시 PAHs 흡착뿐만 아니라 산가, 유리지방산가를 감소시키는 효과를 확인하였다.



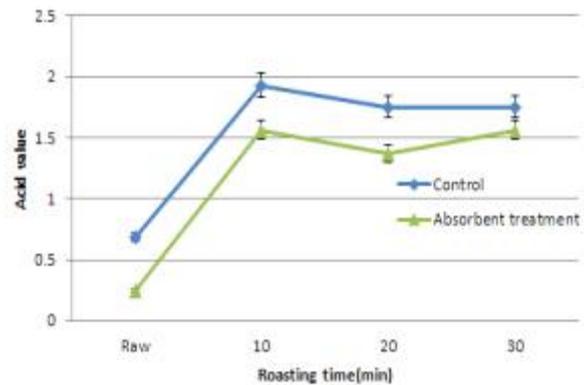
(A) 150 °C



(B) 180°C



(C) 210°C



(D) 240°C

Fig. 11. Changes in acid value of roasted sesame oil (sesame oil, which was control and treated with Eulaia cellulose based absorbent 1% (w/w)).

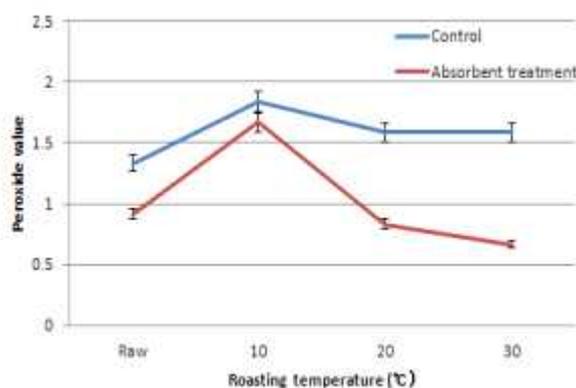
#### (나) 흡착제 처리 전·후의 과산화 물가의 비교

로스팅 조건을 달리하여 추출한 참기름의 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 전·후의 과산화물가를 통하여 이화학적 품질평가를 하였다. 180, 240°C에서 로스팅한 참기름의 과산화물가는 0.58-0.67로 로스팅 하지 않은 참기름의 값인 1.33 보다 낮게 나와 산화안정성에서 효과가 있다고 사료된다. 특히 210°C 로스팅 조건의 0.67-1.42 보다 240°C 로스팅조건의 과산화물가가 0.58-0.83 으로 더 낮게 측정되었고 이를 통해 온도가 증가함에 따라 안정성이 높아진다고 사료된다(Table 11).

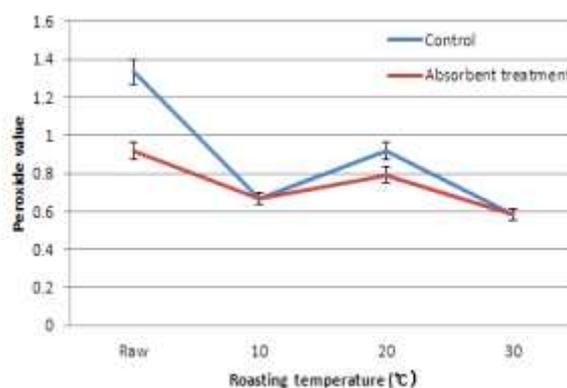
Fig. 12의 결과에 따라 셀룰로오스 기반 거대역채 흡착제 1%(w/w)의 처리 유무가 과산화물가에 미치는 영향을 보면 150, 180°C 로스팅 조건에서는 감소하는 경향을 보이거나 전반적으로 유사한 값을 나타내며 흡착제의 처리가 참기름의 과산화물가 증감에 일정하게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Table 11. The effect of cellulose based Eulalia absorbent treatment on the peroxide value of roasted sesame oil

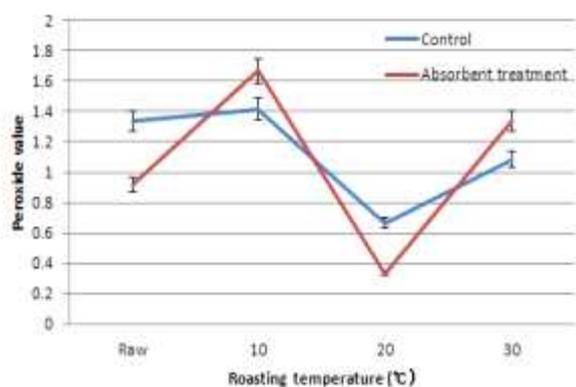
Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Peroxide value (meq/kg)	
		Control	Absorbent treatment
Raw	0	1.33±0.06	0.92±0.29
150 °C	10	1.83±0.06	1.67±0.06
	20	1.08±0.03	0.83±0.06
	30	1.33±0.06	0.67±0.06
180 °C	10	0.67±0.06	0.67±0.06
	20	0.67±0.06	1.33±0.06
	30	0.58±0.03	0.58±0.03
210 °C	10	1.42±0.03	1.67±0.06
	20	0.67±0.06	0.83±0.06
	30	1.08±0.03	1.33±0.06
240 °C	10	0.58±0.03	0.58±0.05
	20	0.83±0.06	0.83±0.06
	30	0.58±0.03	0.67±0.06



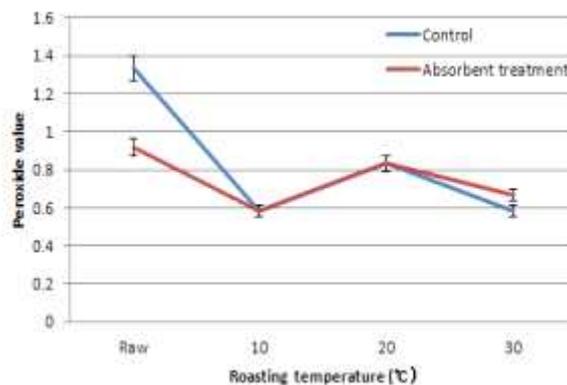
(A) 150 °C



(B) 180 °C



(C) 210 °C



(D) 240 °C

Fig. 12. Changes in peroxide value of roasted sesame oil (sesame oil, which was control and treated with cellulose based absorbent (Eulalia 1%w/w)).

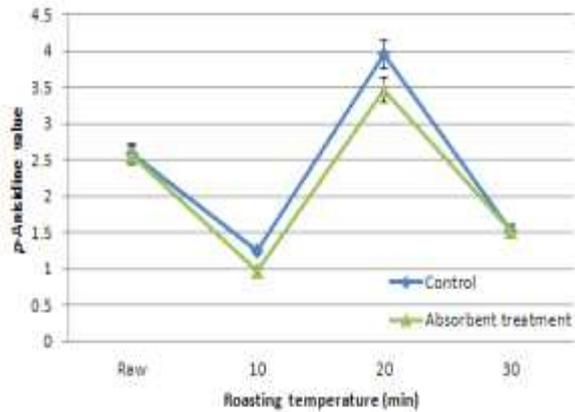
**(다) 흡착제 처리 전·후의 아니시딘가의 비교**

로스팅 조건을 달리하여 추출한 참기름의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전, 후의 아니시딘가를 통하여 이화학적 품질 평가를 하였다. 아니시딘가는 trans, trans-2,3-decadienal 등 알데히드 화합물이 p-Anisidine과의 반응으로 황색의 정색반응이 나타나는 성질을 이용한 것이다. 탈취유에서 유지 산화의 지표로 사용되고 있고, 아니시딘가가 낮을수록 항산화능이 높은 것으로 여겨지나 향이 강한 참기름의 경우에는 향 화합물이 이에 기여하여 유지 산화정도에만 비례하지 않는 것으로 보고되었다.

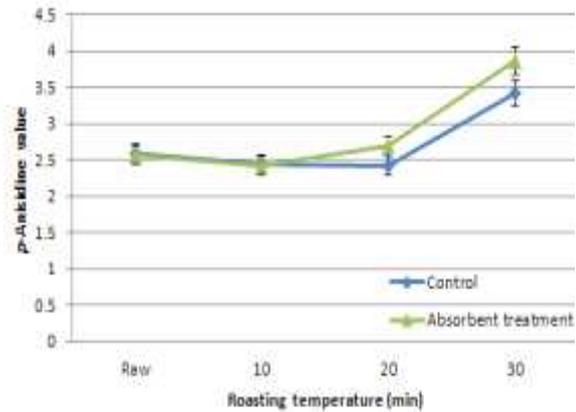
210℃ 로스팅 조건에서 2.89, 3.16, 3.60의 가장 높은 아니시딘가를 나타내었으며 240℃의 볶음 조건 참기름에서 1.82, 1.65, 2.52와 같이 비교적 낮은 아니시딘가를 나타내었다(Table 12). 흡착제 처리 시 150℃ 로스팅 조건에서는 0.98, 3.46, 1.52로 흡착 전에 비해 감소하는 경향을 보이나 210℃ 로스팅 조건에서의 2.58, 3.29, 3.42와 240℃ 로스팅 조건에서의 1.39, 2.83, 2.52 로 흡착전과 비슷한 경향을 보이는 것을 확인하였다. 셀룰로오스 기반 거대역채 흡착제 1% (w/w)의 처리 유무가 아니시딘가에 미치는 영향을 보면 전반적으로 유사한 값을 나타내며 흡착제의 처리가 참기름의 아니시딘가 증감에 일정하게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이것은 참기름의 강한 향 화합물에 의한 것으로 유추할 수 있다(Fig. 13).

**Table 12. The effect of cellulose based Eulalia absorbent treatment on the p-Anisidine value of roasted sesame oil**

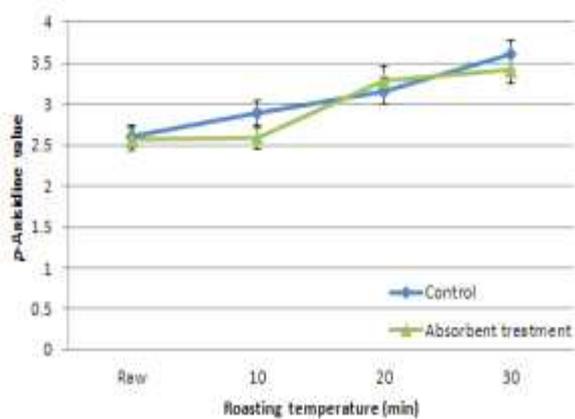
Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	p- Anisidine value	
		Control	Adsorbent treatment
Raw	0	2.60±0.03	2.57±0.29
	10	1.26±0.00	0.98±0.01
	150	3.95±0.04	3.46±0.07
180℃	30	1.53±0.40	1.52±0.20
	10	2.45±0.08	2.42±0.15
	20	2.42±0.24	2.69±0.17
210℃	30	3.43±0.38	3.86±0.00
	10	2.89±0.16	2.58±0.10
	20	3.16±0.06	3.29±0.33
240℃	30	3.60±0.16	3.42±0.17
	10	1.82±0.11	1.39±0.35
	20	1.65±0.07	2.83±0.12
	30	2.52±0.03	2.56±0.44



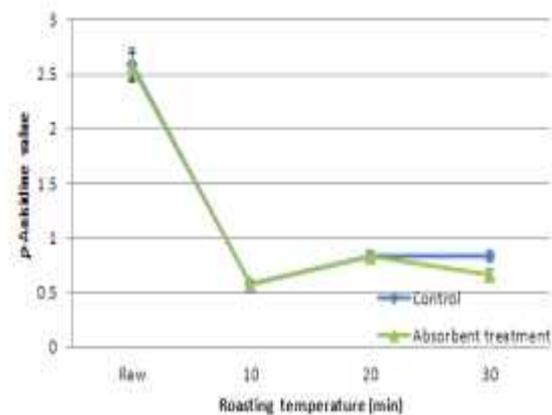
(A) 150 °C



(B) 180 °C



(C) 210 °C



(D) 240 °C

Fig. 13. Changes in *p*-Anisidine value of roasted sesame oil (sesame oil, which was control and treated with cellulose based absorbent (Eulalia 1% w/w)).

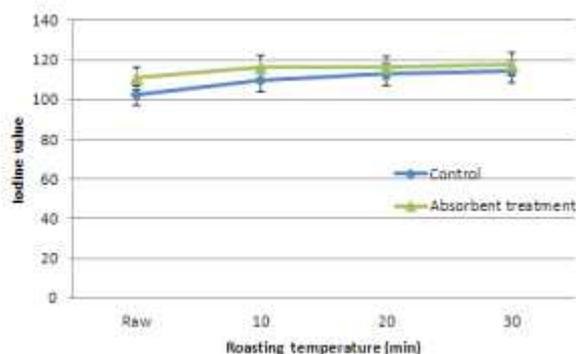
(라) 흡착제 처리 전·후의 요오드가의 비교

로스팅 조건을 달리하여 추출한 참기름의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전·후의 요오드가를 통하여 이화학적 품질 평가를 하였다. 일반적인 식물성 유지의 요오드가는 100 이상으로 농협 식품안전연구원의 식품규격 심사기준 설정 연구 보고에 따르면 참기름의 요오드가의 경우 규격기준은 103-118이고 권장규격 또한 이와 같다고 명시되어 있다.

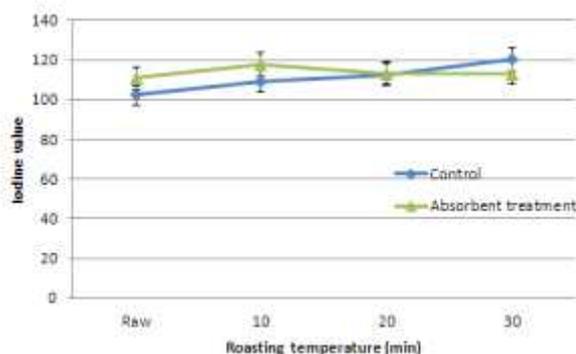
본 연구에서 참기름의 요오드가는 로스팅 온도와 시간에 따라 증가하는 경향을 보였다(Fig. 14). 그러나 150, 180 °C 와 비교하여 210, 240 °C에서 요오드가가 감소하는 경향을 보이는데 이는 로스팅 온도가 증가하면 포화지방산의 함량이 증가하고 불포화지방산이 감소하는 것을 유추할 수 있다. 로스팅 조건을 달리하여 추출한 참기름의 요오드가는 평균 102.30-120.50으로 측정되었고, 셀룰로오스 기반 거대역채 흡착제 1%(w/w) 처리 결과 106.26-124.51로 측정되었다. 이는 규격기준에 적합하다고 사료되어 진다. Fig. 10의 결과에 따라 180 °C 30분, 240 °C 30분 결과를 제외한 서로 다른 로스팅 온도 및 시간 조건에서 증가하는 경향을 보였다. 로스팅 조건을 달리하여 추출한 참기름의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전·후의 요오드가 분석 결과는 Table 13 에 나타내었다.

Table 13. The effect of cellulose based Eulalia absorbent treatment on the iodine value of roasted sesame oil

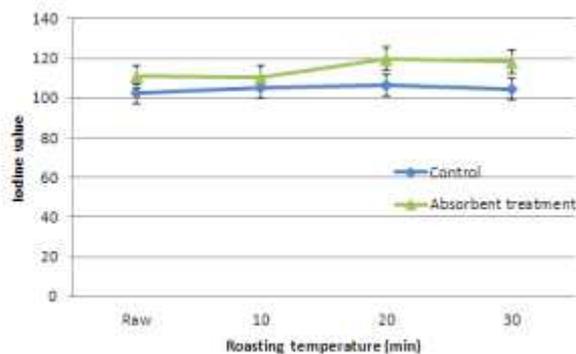
Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Iodine value	
		Control	Adsorbent treatment
Raw	0	102.30±0.24	110.77±0.24
	10	109.50±0.38	116.29±0.24
150°C	20	112.79±0.24	116.09±0.24
	30	114.28±0.24	117.58±0.48
180°C	10	109.08±0.50	117.61±0.24
	20	112.41±0.46	113.38±0.23
210°C	30	120.50±0.24	124.51±0.24
	10	105.28±0.23	110.67±0.23
240°C	20	106.41±0.23	119.76±0.24
	30	104.55±0.23	118.35±0.23
240°C	10	102.28±0.23	107.10±0.24
	20	107.13±0.23	110.84±0.24
240°C	30	114.55±0.23	106.26±0.24



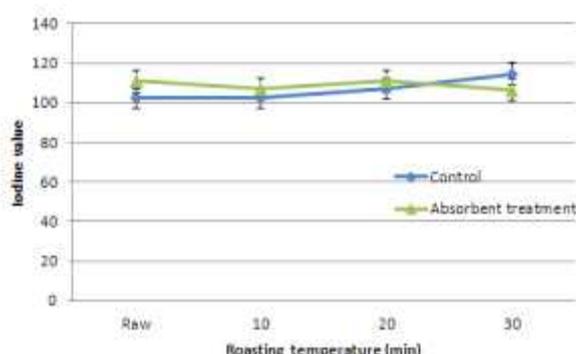
(A) 150 °C



(B) 180°C



(C) 210°C



(D) 240°C

Fig. 14. Changes in iodine value of roasted sesame oil (sesame oil, which was control and treated with cellulose based absorbent (Eulalia 1% w/w)).

**(마) 흡착제처리 전·후의 색도의 비교**

본 실험에서는 전통 식용유지인 참기름의 색도와 셀룰로오스 기반 거대역세 흡착제 1%(w/w) 처리 후의 색도를 측정하였다. 색도를 측정하기 위해 액체 색차계(NE 4000; NIPPON DENSHOKU Co., Japan)를 사용하여 Hunter color value 인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 참기름의 경우 명도를 나타내는 L값은 볶음 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 볶음 온도가 증가함에 따라 30분의 볶음 조건에서 급격한 감소를 보였다. 온도가 올라감에 따라 b값은 240℃ 이상에서 급격히 증가하는 결과를 나타냈는데 이는 볶음 온도와 시간이 증가함에 따라 갈색화 반응이 일어나 명도, 적색도, 황도에 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 특히 로스팅 온도가 240℃ 이상에서는 그 값이 커지는 것을 보였는데 이때 갈색화 반응이 가장 많이 일어난 것으로 사료된다(Table 14).

**Table 14. The color changes of sesame oil with different roasting condition using L., a. and b**

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Color		
		L	a	b
Raw	0	81.91±0.64	-0.96±0.01	10.31±0.01
	10	94.72±0.01	-1.86±0.00	6.94±0.01
	150℃	20	90.63±0.01	-1.9±0.04
150℃	30	91.37±0.01	-1.82±0.01	7.96±0.05
	10	91.15±0.03	-1.85±0.01	8.58±0.03
	180℃	20	89.95±0.01	-1.84±0.02
180℃	30	87.21±0.01	-2.21±0.03	11.25±0.02
	10	95.75±0.02	-2.8±0.02	10.11±0.01
	210℃	20	84.26±0.04	-2.75±0.02
210℃	30	45.67±0.02	0.06±0	20.69±0.01
	10	95.08±0.05	-3.17±0.02	12.42±1.46
	240℃	20	81.83±0.03	2.53±0.01
240℃	30	20.54±0.20	-3.21±0.02	52.78±0.06

Table 15의 셀룰로오스 기반 거대역세 흡착제 1%(w/w) 처리 결과, 처리 전과 비교 하여 240℃ 10분의 로스팅 조건을 제외한 모든 로스팅 조건에서 명도가 증가하는 경향을 보였으며 적색도와 황색도는 미미하나 감소하는 경향을 보였다. 흡착제 처리 시 명도의 증가로 비교적 맑은 유지를 회수 할 수 있었으며 이는 유지의 흡착에 따른 결과라 유추할 수 있다.

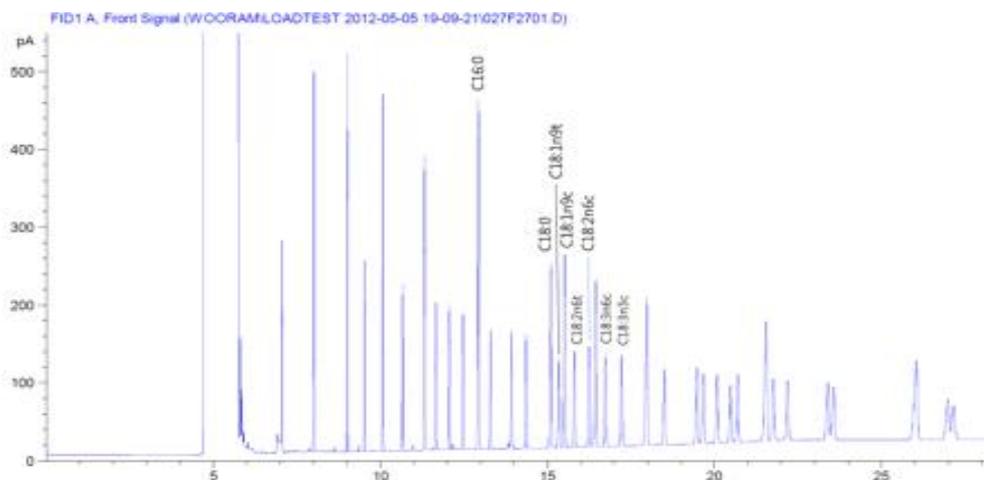
**Table 15. The color changes of sesame oil with treatment of cellulose based absorbent(%)**

Roasting temperature (°C)	Roasting time (min)	Color		
		L	a	b
Raw	0	87.56±0.10	-1.30±0.01	8.94±0.00
150°C	10	96.45±0.03	-2.40±0.00	6.34±0.01
	20	88.85±0.03	-1.61±0.01	9.29±0.03
	30	90.01±0.02	-1.64±0.01	9.5±0.00
180°C	10	92.32±0.02	-1.82±0.00	8.49±0.02
	20	92.34±0.05	-2.21±0.01	9.76±0.02
	30	88.95±0.04	-2.01±0.01	11.03±0.01
210°C	10	96.23±0.03	-2.93±0.02	10.04±0.02
	20	85.33±0.04	-2.80±0.02	18.31±0.02
	30	49.87±0.07	0.037±0.01	20.08±0.01
240°C	10	94.17±0.02	-3.02±0.07	12.05±0.05
	20	82.41±0.03	2.63±0.02	21.04±0.03
	30	22.53±0.04	-3.08±0.06	52.02±0.02

(바) 서로 다른 로스팅 온도와 볶음 온도에 의한 참기름의 셀룰로오스 기반 비드형 역재 흡착제 처리 전·후의 지방산 분석 비교

① standard의 분석 결과

지방산 표준물질은 37-component FAMES standard mixture(supelco), 내부 표준물질은 nonadecanoic acid를 사용하였고 그 결과는 Fig. 15와 같다.



**Fig. 15. Chromatogram of 37-component FAMES standard mixture. (on a 60 m x 0.250 mm ID, 0.25 um DB-23 column.)**

② 시중 유통 중인 전통식용유지의 지방산 분석 결과

시중 유통 중인 참기름과 들기름의 지방산 분석 결과는 Table 16에 나타내었다. 시중 sesame oil 의 지방산 함량은 linoleic acid(C18:2n6c), oleic acid(C18:1n9c) 순으로 많았다.

**Table 16. Fatty acid composition of commercial sesame oil (%)**

	sesame oil A	sesame oil B	sesame oil C
palmitic acid(C16:0)	9.39±0.01	9.49±0.03	8.64±0.03
stearic acid(C18:0)	5.47±0	5.5±0.01	4.78±0.03
elaidic acid(C18:1n9t)	0.21±0	0.14±0	0.13±0
oleic acid(C18:1n9c)	39.53±0.01	39.92±0.02	37.77±0
linolelaidic acid(C18:2n6t)	0.22±0	0.15±0	0.16±0
linoleic acid(C18:2n6c)	43.67±0.01	43.2±0	46.9±0.03
r-linolenic acid(C18:3n6c)	-	-	-
linolenic acid(C18:3n3c)	0.34±0.02	0.37±0.03	0.38±0
arachidid acid(C20:0)	0.65±0.01	0.62±0	0.6±0
cis-11-eicosenoic acid(C20:1)	0.16±0.01	-	-

본 연구에서는 로스팅 온도와 시간을 달리한 참기름의 지방산의 조성과 셀룰로오스 기반 거대역사 흡착제 1%(w/w) 처리 후의 참기름의 지방산 조성을 비교하였다. 로스팅 조건을 달리한 참기름의 경우 시중 유통 중인 참기름의 지방산 함량과 같이 linoleic acid(C18:2n6c), oleic acid(C18:1n9c) 순으로 많았으며 로스팅 정도에 따라 지방산 조성의 변화는 크지 않았지만 전반적으로 고도불포화지방산인 oleic acid의 함량이 볶음 온도와 시간이 증가함에 따라 부분적으로 감소하는 경향을 보였다.

**Table 17. Fatty acid compositions of sesame oil with different roasting condition (%)**

Roasting temperature (°C)	Roasting time(min)	Fatty acid(%) <sup>1</sup>				
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3n3
Raw	0	9.30±0	5.31±0.01	39.46±0.01	45.49±0	0.32±0
	10	9.30±0.01	5.26±0	39.46±0.01	45.44±0	0.44±0.01
150 °C	20	8.89±0.01	5.04±0.01	39.43±0	45.96±0	0.58±0.01
	30	9.07±0.02	5.21±0.05	39.45±0.14	45.58±0.1	0.59±0.02
180 °C	10	9.36±0.01	5.28±0	41.63±0.02	43.01±0.02	0.60±0.04
	20	9.08±0	5.03±0	39.35±0	45.84±0	0.58±0.01
	30	9.06±0.01	5.04±0	39.35±0.01	45.84±0.01	0.59±0.02
210 °C	10	9.16±0.01	5.21±0	39.5±0	45.47±0.01	0.55±0.02
	20	8.3±0.02	4.96±0	39.41±0	44.48±0	0.58±0.01
	30	9.08±0.01	5.37±0.04	40.72±0	44.35±0.01	0.46±0.01
240 °C	10	9.36±0	5.31±0	40.61±0	44.03±0.01	0.58±0.04
	20	9.3±0.24	5.72±0.11	41.42±0.18	43.1±0.01	0.34±0.38
	30	9.12±0.01	4.95±0	38.81±0	44.82±0	0.9±0.14

<sup>1</sup>Mean values±SD of determinations for triplicate samples

셀룰로오스 기반 거대역사 흡착제 1%(w/w) 처리 후 참기름의 지방산 조성은 흡착제 처리 전의 함량과 같이 linoleic acid(C18:2n6c), oleic acid(C18:1n9c) 순으로 많았다. 흡착제 처리 후 포화지방산인 palmitic acid(16:0)의 비율이 전반적인 로스팅 조건에서 감소하였으며 stearic acid(18:0)의 비율도 전반적인 로스팅 조건에서 증가하는 경향을 보였다. oleic acid(C18:1n9c),

linoleic acid(C18:2n6c), linolenic acid(C18:3n3c)의 비율은 부분적으로 증가 및 감소가 되어 흡착제 처리 시 일정한 변화를 보이지 않았다.

**Table 18. Changes in compositions of total fatty acid of sesame oil roasting with treatment of cellulose based absorbent(%)**

Roasting temperature (°C)	Roasting time(min)	Fatty acid(%) <sup>1</sup>				
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3n3
Raw	0	9.10±0	4.80±0	41.67±0	44.01±±0.01	0.3±0
150 °C	10	9.42±0	5.36±0	39.55±0.01	44.93±0	0.62±0.01
	20	8.37±0	3.44±0	43.22±0	44.32±0	0.53±0.01
	30	8.21±0.04	4.30±0.05	40.12±0.14	46.76±0.1	0.48±0.00
180 °C	10	8.29±0.01	3.43±0	43.05±0.02	44.61±0.02	0.50±0.04
	20	8.76±0	2.66±0	43.54±0	44.33±0	0.57±0.01
	30	9.01±0.01	4.98±0.01	39.41±0	45.90±0.01	0.58±0
210 °C	10	8.85±0.01	5.15±0.02	40.32±0.01	45.2±0.01	0.37±0.02
	20	8.00±0	4.78±0	41.21±0.01	43.27±0	0.47±0.01
	30	8.82±0.01	3.61±0	43.33±0	43.93±0.01	0.28±0.01
240 °C	10	8.23±0	4.37±0.01	43.81±0	43.01±0.01	0.47±0.02
	20	8.52±0.24	4.92±0.11	43.05±0.02	43.08±0.01	0.31±0.04
	30	8.22±0.01	4.81±0	39.94±0	44.75±0	0.88±0.02

<sup>1</sup>Mean values±SD of determinations for triplicate samples

#### (4) 관능평가

##### (가) 서로 다른 로스팅 조건에 의한 참기름의 셀룰로오스 기반 비드형 거대역새 흡착제 처리 전·후의 관능평가 분석 비교

본 연구에서는 서로 다른 로스팅 조건에서 착유된 참기름과 이 참기름의 셀룰로오스 기반 비드형 거대역새 흡착제 처리후의 관능평가 비교를 실시하였다. 참기름은 150, 180, 210, 240°C 20분 로스팅 조건에 따라 착유하였고, 이 참기름을 셀룰로오스 기반 거대역새 흡착제 처리 1%(w/w) 처리하였다. 관능검사를 위해 동국대학교 대학생 및 대학원생 30명을 대상으로 소비자 기호도 검사를 실시하였다. 평가항목은 7점법으로 외관 기호도(색상, 침전도), 향미 기호도(고소한 냄새, 산패취, 탄 냄새), 종합적 기호도를 조사한 결과를 Table 19 에 나타내었다(1 = 대단히 많이 싫어한다., 7 = 대단히 많이 좋아한다.).

참기름의 외관 기호도 결과 210°C 로스팅 조건의 참기름에서 가장 높은 기호도를 보였다. 참기름의 색상과 침전도에 대한 기호도는 240°C에서 높은 수준을 보였다. 고소한 향의 평가 결과 240°C에서 가장 높은 수준을 보였고, 150°C에서 가장 낮은 수준을 보였다. 탄 냄새의 결과 또한 240°C에서 로스팅 한 경우 가장 높은 수준을 보였고, 150°C에서 가장 낮은 수준을 보였다. 종합적 향 기호도의 경우 240°C에서 로스팅 한 경우 가장 높은 수준을 보였다. 이를 종합하여 참기름의 전체적 기호도를 보면 로스팅 온도가 240°C 일 때 가장 좋은 기호도를 보였고, 150°C 일 때 가장 낮은 기호도를 보였다.

흡착제 처리 전과 비교하여 흡착제 처리 시 외관 기호도의 경우 150, 180, 210℃ 로스팅 조건에서는 감소하는 경향을 보였으나, 240℃ 로스팅 조건에서 흡착제와 비교하여 높은 기호도를 보였다. 침전도, 향미 기호도, 고소한 향미는 150, 180℃ 로스팅에서 약간 증가 하나 210, 240℃ 로스팅의 기호도 보다는 낮은 수준을 보였다. 210, 240℃ 로스팅 조건에서 흡착제 처리 시 고소한 향의 기호도가 감소하지만 산패취와 탄 냄새의 기호도도 감소하였다. 전체적인 기호도는 모든 로스팅 조건에서 흡착제 처리 후 기호도가 낮아지는 경향을 보였다.

**Table 19. Results of sensory evaluation between the control and treatment of absorbent**

	150℃		180℃		210℃		240℃	
	Control	Treatment absorbent						
Appearance quality	2.85	2.77	3.31	3.23	4.23	4.35	3.65	4.15
Color	2	1.88	2.35	2.27	3.81	3.38	5.62	4.81
Oil-immersion	2.92	3	2.77	3.04	4.12	3.46	4.81	4.04
Flavor quality	2.19	2.38	2.31	2.69	4.42	4.11	4.77	4.69
Spicy	2.19	2.23	2.38	2.77	3.58	3.31	4.73	4.27
fragrance								
Rancid flavour	4.42	4	3.77	3.92	3.88	3.65	4.15	3.92
Burnt flavour	3.04	3.27	3.54	3.38	3.58	3.38	4.46	4.27
Texture	2.89	2.88	3.08	3.27	3.65	3.69	4.54	4
Total preference	2.19	2.08	2.58	2.65	4.35	4.08	4.73	4.58

#### 마. 결론

가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 PAHs 분석 연구를 통하여 비드형, 실린더형, 필름형 3가지 형태의 흡착제 중에서 비드형 흡착제가 B(a)P에 대하여 가장 높은 흡착도를 보였다. 백합, 소나무, 억새, 미송 기반 셀룰로오스 흡착제의 농도별 적용 시 1% 적용에서 B(a)P의 흡착도는 거대억새 기반 셀룰로오스 흡착제가 가장 높은 것을 확인 할 수 있었고 이를 참기름 가공공정에 적용하여 4종의 total PAHs 함량이 0.87-1.96µg/kg 감소하는 결과를 얻었으며, 발암성이 가장 높은 B(a)P의 경우 240℃ 30분을 제외한 모든 로스팅 조건에서 PAHs가 검출되지 않는 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 품질평가에서는 셀룰로오스 흡착제를 적용했을 때 산가, 과산화물가, 아니시딘가, 요오드가가 미세하나 전반적으로 감소하는 경향을 보였고, 관능평가 결과 210, 240℃ 로스팅 조건에서 흡착제 처리 시 고소한 향의 기호도가 감소하였지만 산패취와 탄 냄새의 기호도 또한 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 연구 결과를 통해 4PAHs의 흡착도가 가장 높은 셀룰로오스 기반 흡착제의 원료 및 농도를 규명하였고, 유지 가공공정에 흡착제를 적용 시 이화학적인 기초자료를 제공할 것으로 기대된다.

### 3. 건강기능식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타음료의 PAHs 함량분석

#### 가. 연구목적

최근 전 세계적으로 식품 수·출입의 증가, 환경오염 확산 및 식품산업 발전에 따른 제조공정 단계별에서 비의도적으로 발생하는 유해물질 등 식품안전을 위협하는 취약점이 증가하고 있다. 우리나라는 여전히 다원화된 식품안전관리 체계 하에서 관리상의 문제점이 나타나고 있고, 또한 국민과 정부 간의 소통 미흡에 기인한 국민의 식품안전정책에 대한 불신감이 크기 때문에 식품안전에 관한 국민의 만족도를 높이기 위한 노력이 필요하다.

PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons; 다환방향족탄화수소)는 식품에서는 주로 굽기·튀기기·볶기 등의 조리·가공 과정에 의한 탄수화물, 지방 및 단백질의 탄화에 의해 생성되며, 관련 식품으로는 육류, 식용유지, 곡류, 두류, 과일류, 채소류 등이 있다. 전 세계적으로 식품에서 PAHs의 생성을 최소화하기 위해 각국에서는 이에 대한 기준을 마련하고 있다. 그러나 최근 한약재 및 건강기능성 식품의 섭취량이 계속 증가하고 있으나 이에 대한 기준은 마련되어 있지 않다. 또한 현재 상업적인 액상가공식품에서 유해물질을 제거하기 위한 흡착제는 활성탄이 외에 제품화된 기술은 미비한 실정이다.

이렇듯 PAHs와 같은 유해물질은 다양한 식품에 노출되어 있어 환경오염 뿐 아니라 인체 건강에도 악영향을 미침에 따라 세계적으로 이에 대한 체계적인 관리 및 생체에 미치는 영향평가의 중요성이 강조되고 있다. 본 연구에서 개발하고자 하는 PAHs 제거 흡착제 기술은 다양한 식품에 노출된 유해물질 관리에 효율적인 기술로서 활용되어질 것이며 궁극적으로 이와 관련된 정책에 대응하는 기술로 자리매김 할 수 있을 것이다. 또한 외국으로 수출하는 농식품에 대한 식품안전을 대폭 강화함으로써 수출식품안전성에 대한 대외적 신뢰성을 제고 할 수 있으며, 환경성 질환으로부터 벗어나 삶의 질을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

#### 나. 실험재료

본 실험에서 흡착제의 효능평가를 대상으로 한 건강기능식품은 건조홍삼 및 홍삼음료였으며, 깨끗이 세척한 수삼을 거대역새 기반 필름형 흡착제로 감싼 후 2시간 증자, 24시간 건조 과정을 거쳐 제조하였다. 건조 조건은 60, 100, 140, 180℃ 로 다르게 설정하였다. 건조 후에는 분쇄기로 분쇄 및 균질화하여 시료로 사용하였다.

홍삼음료는 마트에서 건강기능식품으로 판매되고 있는 홍삼진액을 구매하여 사용하였다. 원료로는 홍삼농축액(홍삼근 70%, 홍미삼 30%), 대추와 구기자 등의 식물농축액 및 감미료 등의 첨가물로 이루어져 있으며, 성상은 진한 갈색을 띠는 액상형이다.

#### 다. 실험방법

##### (1) 가공 공정에서의 흡착제 적용

##### (가) 가공 중 흡착제를 이용한 건강기능식품의 PAHs 분석

##### ① 셀룰로오스 기반 흡착제의 적용

셀룰로오스 기반 흡착제의 건강기능식품에서의 흡착능 평가를 위하여 동국대학교 바이오환경과학과로부터 거대역새 기반 필름형 흡착제 3종을 제공받아 실험에 사용하였다. 3종의 흡착제는 흡착제 제조시 각기 다른 용제를 사용하여 제조된 것이며 각각 LiBr 수용액, DMAc/LiCl 수용액, NaOH/Urea 수용액을 사용해 제조되었다. 본 실험에서 흡착제의 효능평가를 대상으로 한 건강기능식품은 건조홍삼이었으며, 깨끗이 세척한 수삼을 거대역새 기반 필름형 흡착제로 감싼 후 2시간 증자, 24시간 건조과정을 거쳐 제조하였다. 건조 조건은 60, 100, 140, 180°C 로 다르게 설정하였다. 건조 후에는 분쇄기로 분쇄 및 균질화하여 시료로 사용하였다(Fig. 16).



(A) (B) (C) (D)

Fig. 16. Samples prepared with absorbents.

(A: Control, B: NaOH/Urea film, C: LiBr film, D: DMAc/LiCl film)

## ② 추출

시료를 분쇄 및 균질하게 혼합하여 약 5.0g 을 정밀하게 달아 물 100mL 를 넣어 90분간 초음파 추출한다. 여기에 헥산 약 100mL 및 내부표준액 1mL 을 넣어 호모게나이저로 5분간 균질하게 섞은 다음 30분간 초음파 추출한다. 헥산층을 분액깔대기에 옮기고 다시 물층에 헥산 약 50mL씩을 넣고 2회 반복하여 진탕 추출한 후 헥산층을 취하여 분액깔대기에 합한다. 합한 헥산층에 물 약 50mL 를 넣어 세척하고, 이 헥산층을 무수황산나트륨을 넣은 여과지를 사용하여 탈수 여과한 다음 40°C의 수욕상에서 감압 (약 700m bar)하여 헥산 약 2mL이 될 때까지 농축한다.

## ③ 정제

정제는 florisil cartridge를 이용하여 dichloromethan 10mL 와 n-hexane 20mL로 초당 2~3 방울의 속도로 유출시켜 활성화시킨 후 사용하였다. 활성화된 florisil cartridge에 시험용액을 가하여 n-hexane 5mL와 n-hexane: dichloromethan(3:1) 15mL를 차례로 용출시켰다. 정제된 용출액을 40°C이하의 수욕상에서 질소가스 하에 농축 및 건조한 후 잔류물을 Acetonitrile 1mL 에 녹인 후 이를 공경 0.45µm PTFE membrane filter로 여과하여 검액으로 하였다.

## ④ 기기분석 조건

액체크로마토그램피의 칼럼은 Supelcosil LC-PAHs (4.6 × 250 mm, 5 μm)를 35℃에서 사용하고 10μL를 injection 한다. 이동상으로 acetonitrile과 물의 혼합액(8:2)을 40-45분까지로 하고, 유량은 1.0mL/min 으로 설정한다. 검출기 파장은 여기파장 294nm/형광파장 404nm으로 분석한다(Table 20).

**Table 20. HPLC-FLD operation conditions for PAHs analysis**

Instrument	Dionex U3000 HPLC	
Column type	Supelcosil LC-PAHs Column(25 cm X 4.6 mm, 5 μm)	
Injection vol.	10 μL	
Mobile phase	Acetonitrile	
	0-45 min	80
Wave length	Water	
	0-45 min	20
Excitation (nm)	Emission (nm)	
	0-45 min	294
Flow rate	1.0 mL/min	

**⑤ 직선성**

PAHs표준용액(Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo(a)pyrene)을 acetonitrile에 정용하여 20μg/kg 농도로 조제하였다. 이를 단계별로 희석하고 50μg/kg 3-methylcholanthrene 표준용액을 조제하여 건조홍삼 시료에 주입하여 분석하였다. HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도-면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중 PAHs 함량을 구하였다.

**⑥ 정성시험**

위의 조건에서 얻어진 크로마토그램상의 피크는 동일한 측정조건에서도 표준용액 피크의 머무름 시간과 일치하여야 한다.

**⑦ 정량시험**

검량곡선에서 얻어진 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비[AS/AIS]를 Y축으로 하고 표준물질의 농도를 X 축으로 하여 검량곡선을 작성하고 시험용액의 면적비 [ASAM/ASAMIS]를 Y축에 대입하여 PAHs의 농도를 계산하였다.

- AS : 검량곡선표준용액의 표준물질 피크면적
- AIS : 검량곡선표준용액의 내부표준물질 피크면적대조 실험에서 소비된 KOH
- ASAM : 시험용액의 PAHs 피크면적
- ASAMS : 시험용액의 내부표준물질 피크면적

**(나) 가공 중 흡착제를 이용한 기타음료의 PAHs 분석**

**① 셀룰로오스 기반 흡착제의 적용**

셀룰로오스 기반 흡착제의 음료 식품에서의 흡착능 평가를 위하여 바이오환경과학과로부터 역세 기반 비드형 흡착제, 실린더형 흡착제를 제공받아 실험에 적용하였다. 홍삼음료를 대상으로 실험하였으며, 마트에서 건강기능식품으로 판매되고 있는 홍삼진액을 구매하여 사용하였다. 원료로는 홍삼농축액(홍삼근 70%, 홍미삼 30%), 대추와 구기자 등의 식물농축액 및 감미료 등의 첨가물로 이루어져 있으며, 성상은 진한 갈색을 띠는 액상형이다.

이를 음료 용량 대비 0.3, 0.6, 1, 3, 5 % (w/w)로 적용하여 주사기형태의 카트리지에 충전한 후 초당 2~3방울의 속도로 처리하였다(Fig. 17).

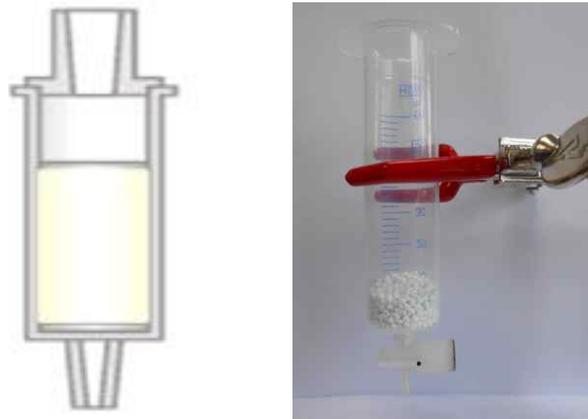


Fig. 17. Adsorbents contained in column

## ② 수율

수율은 컬럼 형태로 흡착제 처리를 한 후 최종적으로 나온 음료의 무게를 재어 측정하였다.

## ③ 추출

균질화 된 검체 약 10g을 달아 내부표준용액 1mL를 첨가하고 분액깔대기(I)에 옮기고 헥산 100mL를 넣어 격렬하게 흔들어 섞은 후 정치하여 물층을 분리하여 다른 분액깔대기(II)에 옮긴다. 물층에 헥산 50mL씩을 넣고 위와 같이 2회 되풀이하여 헥산층을 분액깔대기(I)에 합친다. 물 50mL씩을 넣고 흔들어 섞은 후 정치하여 물층은 버리는 조작을 2회 되풀이한다. 헥산층에 에멀전이 생성된 경우에는 5~10mL의 메탄올을 첨가한 후 방치하여 에멀전을 제거하고 물층은 버린다. 헥산층은 무수황산나트륨 약 15g을 넣은 여과지를 사용하여 탈수여과한 후 40°C 이하의 수욕상에 감압하여 약 2mL로 농축한다.

## ④ 정제

플로리실 카트리지는 미리 디클로로메탄 10mL 및 헥산 20mL를 초당 2~3방울의 속도로 유출시킨 후 사용한다. 이 카트리지에 위의 농축액을 넣고 헥산 5mL과 헥산/디클로로메탄(3:1) 15mL로 각각 용출시킨 후 이 용출액을 40°C 이하의 히팅블럭에서 질소가스 하에 농축·건조한 후 잔류물을 아세트니트릴에 녹여 전량을 1mL로 하고 이를 0.45µm 멤브레인 필터로 여과하여 시험용액으로 하였다.

## ⑤ 기기분석 조건

액체크로마토그램피의 칼럼은 Supelcosil LC-PAHs (4.6 × 250 mm, 5 µm)를 35°C에서 사용

하였으며, 20 $\mu$ L를 injection 하였다. 이동상은 acetonitrile과 물의 혼합액(8:2)을 0-20분 동안, acetonitrile을 20-27분, 다시 acetonitrile을 27-40분, acetonitrile과 물의 혼합액(8:2)를 40-45분 까지 하였으며 유량은 1.0mL/min 으로 하였다. 검출기 파장은 0-14분까지 여기파장 254nm/형광파장 390nm, 14-26분까지 여기파장 260nm/형광파장 420nm, 26-45분까지 여기파장 293nm/형광파장 498nm 으로 분석하였다(Table 21).

**Table 21. HPLC-FLD operation conditions for PAHs analysis**

Instrument		Dionex U3000 HPLC	
Column type		Supelcosil LC-PAH Column(25 cm X 4.6 mm, 5 $\mu$ m)	
Injection vol.		20 $\mu$ L	
		Acetonitrile	Water
Mobile phase	0 min	80	20
	20 min	100	0
	27 min	100	0
	40 min	100	0
	45 min	80	20
Wave length		Excitation (nm)	Emission (nm)
	0-14 min	254	390
	14-26 min	260	420
	26-45 min	293	498
Flow rate		1.0 mL/minute	

### ⑥ 직선성

PAHs표준용액( benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene)을 acetonitrile에 정용하여 5 $\mu$ g/kg 농도로 조제하였다. 이를 단계별로 희석하고 3-methylcholanthrene 표준용액을 조제하여 음료 시료에 주입하여 분석하였다. HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도-면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중 PAHs 함량을 구하였다.

### ⑦ 정성시험

위의 조건에서 얻어진 크로마토그램상의 피크는 동일한 측정조건에서도 표준용액 피크의 머무름 시간과 일치하여야 한다.

### ⑧ 정량시험

검량곡선에서 얻어진 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비[AS/AIS]를 Y축으로 하고 표준물질의 농도를 X축으로 하여 검량곡선을 작성하고 시험용액의 면적비 [ASAM/ASAMIS]를 Y축에 대입하여 PAHs의 농도를 계산하였다.

- $A_S$  : 검량곡선표준용액의 표준물질 피크면적
- $A_{IS}$  : 검량곡선표준용액의 내부표준물질 피크면적
- $A_{SAM}$  : 시험용액의 PAHs 피크면적
- $A_{SAMIS}$  : 시험용액의 내부표준물질 피크면적

#### 4. 건강기능식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타음료의 품질평가

##### (1) 가공 중 흡착제를 이용한 건강기능식품의 품질평가

###### (가) 수분함량

미리 가열하여 항량으로 한 칭량접시에 검체 3g을 정밀히 달아, 뚜껑을 약간 열고 105℃의 건조기에 넣어 4시간 건조한 후 데시케이터 내에서 약 30분간 식히고 무게를 측정한다. 다시 칭량접시를 1~2시간 건조하여 항량이 될 때까지 같은 조작을 반복한다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{b-c}{b-a} \times 100$$

- a : 칭량접시의 무게(g)
- b : 칭량접시와 검체의 무게(g)
- c : 건조 후 항량이 되었을 때의 무게(g)

###### (나) 회분 함량

깨끗한 회화용기를 전기로 또는 가스버너에서 600℃ 이상으로 여러 시간 강하게 가열한 후 데시케이터에 옮겨 실온으로 식힌 다음 곧 화학천칭으로 칭량한다. 다시 2시간 강하게 가열하여 건조 칭량하고 이 조작을 항량이 될 때까지 반복, 용기를 그대로 회화로에 옮겨 550~600℃에서 여러 시간 가열하여 백색이나 회백색의 회분이 얻어질 때까지 계속한다. 회화가 끝난 후, 가열을 마치고 그대로 식혀 온도가 약 200℃로 되었을 때 데시케이터에 옮겨 식힌 후 칭량한다.

$$\text{회분(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{S} \times 100$$

- W0 : 항량이 된 회화용기의 무게(g)
- W1 : 회화 후의 회화용기와 회분의 무게(g)
- S : 검체의 채취량(g)

###### (다) 갈변도

분말화한 시료를 1g 정밀하게 달아 70% 에탄올에 100배 희석 후 초음파 추출기로 약 6시간 상온 추출한다. 추출액의 단백질 응집으로 인한 빛의 산란을 막기 위해 원심분리 후 상등액만을 취하여 0.1~1.0 범위 내에서 흡광도를 측정할 수 있도록 희석한다. 흡광도는 UV-Spectrophotometer를 사용하여 갈색 색소 측정 범위인 420nm에서 측정한다.

###### (라) 색도

색의 측정은 표준백판으로 보정된 색도계(Hunter Color, SP-80, USA)를 사용하여 측정한다. 분말형태의 건조홍삼 시료와 분말형태를 에탄올에 추출한 액체형태의 시료를 3반복으로 Hunter 색차계인 L, a 및 b값을 측정하였다. 액체형태 시료는 분말형태의 시료를 1g 정밀하게 취하여 70% 에탄올에 100배 희석한 후 초음파 추출기로 6시간동안 상온 추출하여 제조한다.

###### (마) Ginsenoside 분석

시료 0.5g을 50mL 튜브에 취하여 50% methanol로 1시간 초음파 추출 후, 3000rpm 10min 원심분리하여 상등액만을 0.45µm 필터로 여과한 후, 시험용액으로 하여 HPLC/MS를 이용하여 분석한다(Table 22)(식품의약품안전청, 2012).

**Table 22. HPLC-FLD operation conditions for ginsenoside analysis**

HPLC/MS operation condition	
Column	XterraTMMS C18 3.5µm 2.1 x 150mm
Mobile solution	18% ~ 20% acetonitrile
Detector	PDA(200 ~ 400nm Scan)
MS condition	ZQ : SIR, Negative Mode
Flow rate	0.25µL / min
Injection volume	10µL

## (2) 가공 중 흡착제를 이용한 기타음료의 품질평가

### (가) 일반세균 및 대장균군 시험

일반세균 시험은 식품공전에 등재된 건조필름법(Petrifilm, Aerobic count plate, 3M, St. Paul, MN, USA)을 이용하여 시험한다. 시험용액과 10배 단계 희석액 1mL씩을 세균 수 실험용 Petrifilm에 접종한 후, 35±1℃에서 48시간 배양하여 생성된 붉은 집락을 계수하여 산출한다. 대장균군 시험 또한 건조필름법(Petrifilm, Coliform count plate, 3M, St. Paul, MN, USA)을 이용하여 시험한다. 시험용액 1mL와 각 단계 희석액 1mL를 대장균군 건조필름배지에 접종한 후 잘 흡수시키고, 35±1℃에서 24±2시간 배양한 후 생성된 붉은 집락 중 주위에 기포를 형성하고 있는 집락수를 계산하고, 그 평균 집락 수에 희석배수를 곱하여 대장균군수를 산출한다.

### (나) 갈변도

시험용액을 0.1~1.0 범위 내에서 흡광도를 측정할 수 있도록 희석하여 실험한다. 흡광도는 UV-Spectrophotometer를 사용하여 갈색색소 측정범위인 420nm에서 측정한다.

### (다) 관능평가

#### ① 시료의 준비 및 제시

시료의 색, 냄새, 단맛, 떫은 맛을 분석한다. 패널 요원들에게 PAHs 흡착제 사용 유무에 따른 시료를 제시하도록 하며, 흡착제를 적용할 시료는 15mL Test tube에 10mL의 음료를 취해 비드형 흡착제로 여과시켜 준비한다.

#### ② 관능검사 평가방법

관능검사는 본연구원에 근무하는 연구원들로서 이들은 관능검사에 경험이 있는 패널들로 선정하여 본 실험에 임한다. 패널 요원들은 9점 척도를 이용한 관능검사표에 각 특성별로 느끼는 기호도를 표시하도록 한다. 특성평가 시 오른쪽으로 갈수록 특성의 기호도가 강해지고 왼쪽으로 갈수록 특성의 기호도가 약해지는 것을 나타내도록 한다.

## 라. 결과 및 고찰

### (1) 가공 공정에서의 흡착제 적용

#### (가) 가공 공정 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품의 PAHs 정량 분석

##### ① 표준용액의 제조

표준물질인 PAHs 4종(Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene)과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene 표준용액을 만들어 PAHs를 단계별로 희석하는 동시에 3-methylcholanthrene을 일정량 첨가하여 3, 5, 10, 20, 40 $\mu\text{g/L}$ 의 PAHs 와 50 $\mu\text{g/L}$ 의 3-methylcholanthrene 혼합용액을 만들어 분석에 사용하였다.

##### ② 직선성

분석물질을 단계별로 희석하여 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비를 Y 축으로 하고, 표준물질인 PAHs 의 농도를 X 축으로 하여 검량선을 작성하였다. 각각의 PAHs 에 대한 직선성 결과는 다음과 같다. 각각 PAHs 의 농도는 3, 5, 10, 20, 40 $\mu\text{g/L}$ 인 표준용액에 내부표준물질은 50 $\mu\text{g/L}$ 로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였다. 검량선 작성 시 직선성을 나타내는 상관계수( $R^2$ )는 0.99-0.999의 값을 보여 정량 분석에 적합하였다 (Fig. 18).

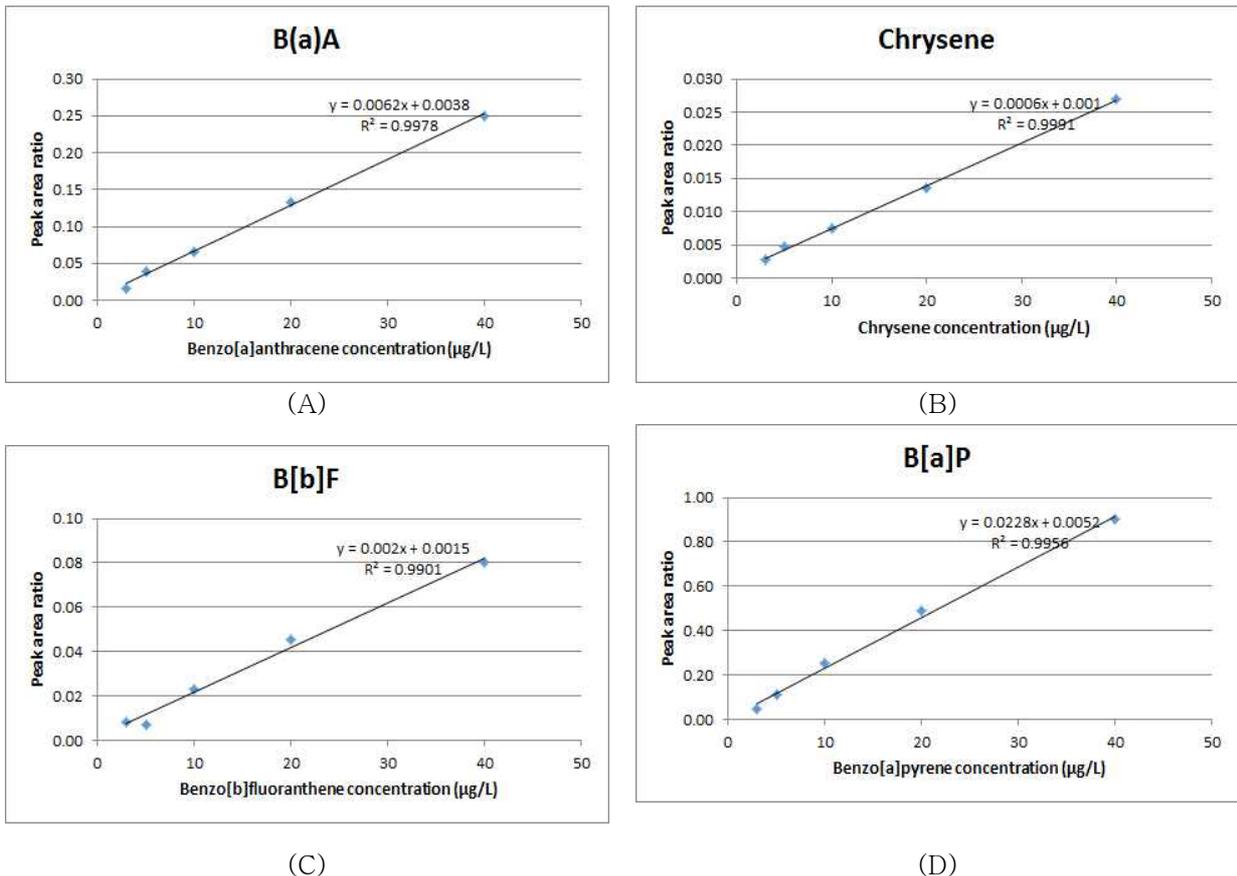


Fig. 18. Linearity of PAHs calibration curve in HPLC/FLD condition.

(A)Benzo[a]anthracene;(B)Chrysene;(C) Benzo[b]fluoranthene; (D)Benzo[a]pyrene.

③ 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

각각 PAHs 의 농도는 3, 5, 10, 20, 40µg/L인 표준용액에 내부표준물질은 50µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였으며, 검출한계(LOD)는 0.13-0.18µg/L, 검량한계(LOQ)는 0.41-0.54µg/L 수준이었다(Table 23).

Table 23. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of PAHs

PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Benzo[a]anthracene	0.13	0.41	Chrysene	0.18	0.54
Benzo[b]fluoranthene	0.18	0.54	Benzo[a]pyrene	0.15	0.44

④ 회수율

건조홍삼 시료에 PAHs 표준용액 20µg/kg 과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene 을 50µg/kg으로 희석하여 1mL 첨가하여 전처리 한 뒤, 회수율을 측정하였다. 각각의 PAHs와 내부표준물질 3-methylcholanthrene 에 대한 회수율 결과는 다음과 같으며 평균 87-91% 의 회수율을 보여 실험에 적합하다는 것을 보여주었다(Table 24, Fig. 19).

Table 24. Recovery of PAHs and 3-methylcholanthrene

PAHs	Recovery(%)	PAHs	Recovery(%)
Benzo[a]anthracene	87.18±0.62%	Chrysene	90.75±0.45%
Benzo[b]fluoranthene	87.02±1.45%	Benzo[a]pyrene	90.59±0.67%

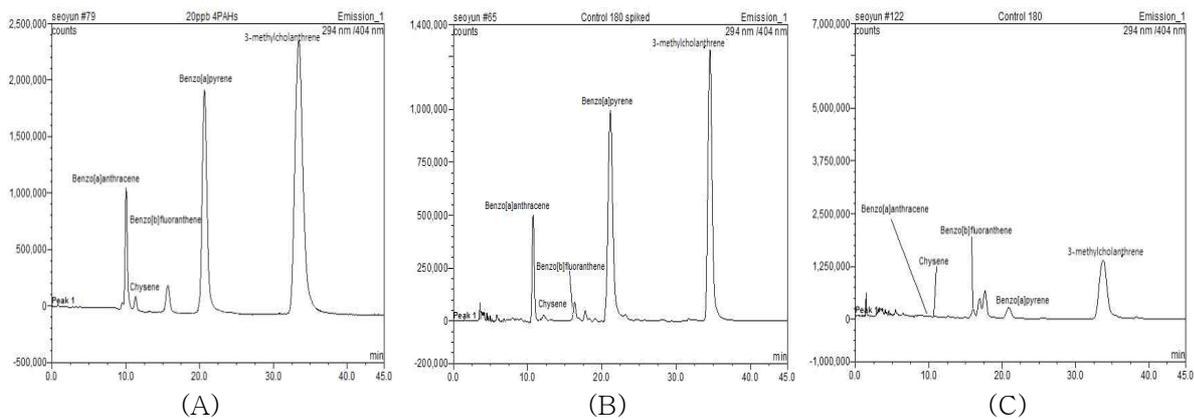


Fig. 19. HPLC/FLD chromatograms of PAHs from dried red ginseng.

(A)Chromatogram of PAHs for standard ; (B)Chromatogram of PAHs for spiked sample ; (C)Chromatogram of PAHs for sample and ISTD.

(나) 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 평가 및 최적화 탐색

온도에 따라 건조 조건을 달리하여 제조한 건조홍삼의 PAHs의 결과는 Table 25와 같다. 수삼의 재배과정에서 환경오염에 의해 생성된 PAHs가 수삼에 혼입되거나 홍삼의 생산과정에서

PAHs가 생성될 가능성이 있다. 시중 판매되는 여러 정상 및 형태의 홍삼제품은 세척, 증자와 건조, 추출 공정과 다양한 형태로 포장공정을 거치게 되는데 이 때 열을 사용하는 증자 및 건조 공정과 추출 공정에서 PAHs가 생성 될 수 있다.

따라서 셀룰로오스 기반 흡착제의 흡착능 평가를 위하여 유럽식품안전청(European Food Safety Authority; EFSA)에서 지정한 PAHs 검출지표인 4 PAHs (Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene)의 흡착정도를 비교하였다. 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 최적화를 위하여 필름형 흡착제의 종류에 따른 PAHs 흡착도를 평가하였다.

### ① 건조홍삼 제조 및 가공 공정에서의 흡착제의 적용

본 연구에서는 홍삼의 제조과정 시 증자한 수삼에 종류별 흡착제를 감싸 증자 및 건조과정을 거쳐 홍삼 시료를 제조하였다. 제조한 건조홍삼의 건조 온도에 따라 발생하는 PAHs의 함량을 확인하고 필름형 셀룰로오스 기반 흡착제를 가공 공정에 적용하였다.

### ② 건조홍삼 제조 공정 시 흡착제 처리 유무에 따른 PAHs 분석 비교

건조온도를 달리하여 제조한 건조홍삼의 4 PAHs 함량을 분석한 결과는 Table 25와 같다. 흡착제를 처리하지 않은 대조군 A의 총 PAHs 함량은 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 양상을 보였다. 또한 LiBr film, DMAc/LiCl film을 처리한 B와 C시료의 PAHs 함량은 PAHs가 검출된 모든 온도 구간에서 대조군에 비하여 감소하였으며, 반면 NaOH/Urea film을 처리한 D 시료는 대조군에 비하여 140℃에서의 미약한 감소와 180℃에서 약간의 증가가 나타났다. 따라서 NaOH/Urea film은 PAHs 저감화 효과가 없는 것으로 확인되었다(Fig. 20, Table 25).

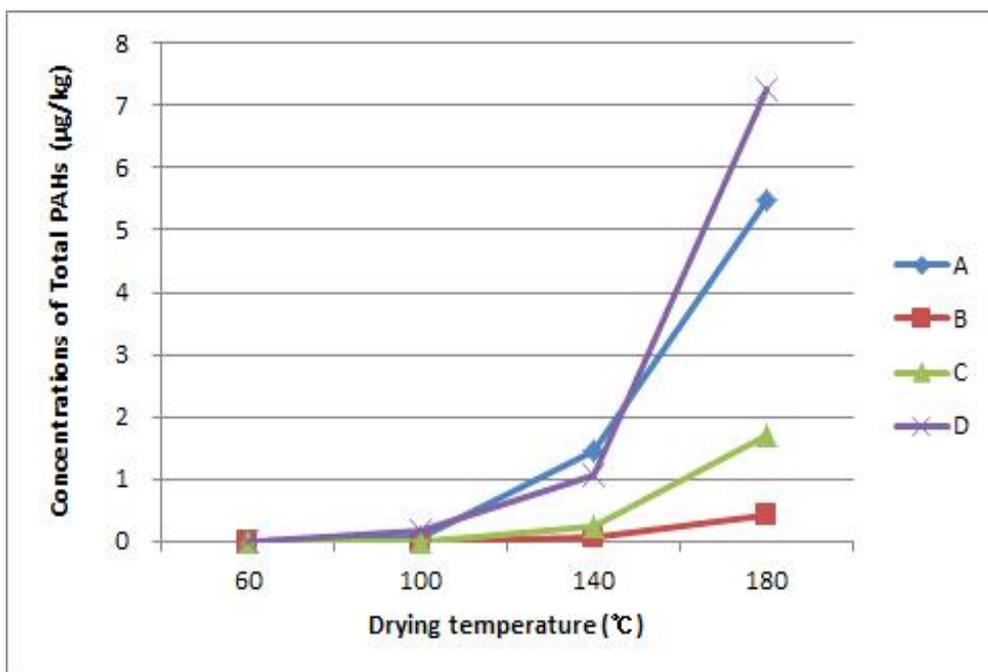


Fig. 20. Effects of cellulose based absorbents on the reduction of 4 PAHs in dried red ginseng.

(A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film.

**Table 25. Concentration of 4 PAHs and total PAHs in dried red ginseng**  
**(A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film.**

Drying temperature (°C)	Sample	PAHs(µg/kg)				Total PAHs (µg/kg)
		B[a]A	CRY	B[b]F	B[a]P	
60°C	A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	C	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
100°C	A	N.D.	N.D.	N.D.	0.063±0.001	0.063
	B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	C	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	D	N.D.	N.D.	0.081±0.001	0.082±0.003	0.163
140°C	A	N.D.	N.D.	1.268±0.015	0.168±0.003	1.436
	B	N.D.	N.D.	0.071±0.142	N.D.	0.071
	C	N.D.	N.D.	0.236±0.018	N.D.	0.236
	D	N.D.	N.D.	0.943±0.025	0.117±0.018	1.06
180°C	A	N.D.	0.691±0.010	1.449±0.043	3.354±0.022	5.494
	B	N.D.	0.041±0.009	0.136±0.001	0.246±0.006	0.423
	C	N.D.	N.D.	0.771±0.003	0.944±0.006	1.715
	D	N.D.	0.165±0.098	4.234±0.109	2.885±0.128	7.284

All values are expressed as mean±SD of triplicate determinations; Means in the same column not sharing a common letter are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Student–Newman–Keuls.

Data represent the mean and standard deviation(n=3)

#### (다) 가공 공정 시 흡착제 사용 유무에 따른 기타음료의 PAHs 정량 분석

##### ① 표준용액의 제조

표준물질인 PAHs (Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene)과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene 표준용액을 만들어 PAHs를 단계별로 희석하는 동시에 3-methylcholanthrene을 일정량 첨가하여 0.5, 1, 2, 5, 10µg/kg의 PAHs와 5µg/kg의 3-methylcholanthrene 혼합용액을 만들어 분석에 사용하였다.

##### ② 직선성

분석물질을 단계별로 희석하여 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비를 Y 축으로 하고, 표준물질인 PAHs 의 농도를 X 축으로 하여 검량선을 작성하였다. 각각의 PAHs 에 대한 직선성 결과는 다음과 같다. 각각의 PAHs 농도는 0.5, 1, 2, 5, 10µg/kg인 표준용액에 내부 표준물질은 5µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였다. 검량선 작성 시 직선성을 나타내는 상관계수( $R^2$ )는 0.9649–0.9794의 값을 보여 정량 분석에 적합하였다(Fig. 21).

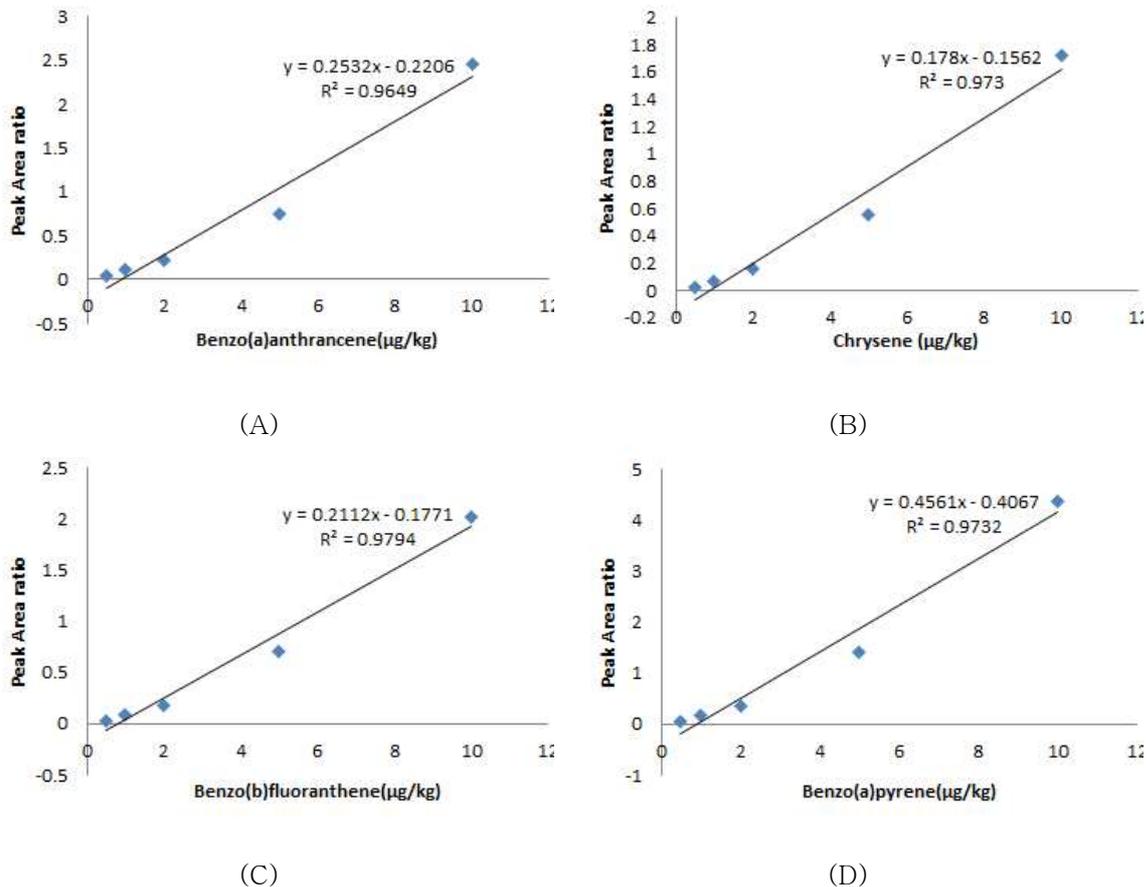


Fig. 21. Linearity of PAHs calibration curve in HPLC/FLD condition.  
 (A) Benzo[a]anthracene; (B) Chrysene; (C) Benzo[b]fluoranthene; (D) Benzo[a]pyrene.

### ③ 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

각각의 PAHs 농도는 0.5, 1, 2, 5, 10 µg/kg인 표준용액에 내부표준물질은 5 µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였으며, 검출한계(LOD)는 0.12-0.16 µg/kg, 검량한계(LOQ)는 0.42-0.49 µg/kg 수준이었다(Table 26).

Table 26. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of PAHs

PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Benzo[a]anthracene	0.15	0.46	Chrysene	0.12	0.42
Benzo[b]fluoranthene	0.15	0.46	Benzo[a]pyrene	0.16	0.49

### ④ 흡착제 처리 후의 회수율 비교

본 연구에서는 액상음료의 benzo(a)pyrene의 함량을 고농도와 저농도로 제조하여 실험에 적용하였다. 비드형, 실린더형 흡착제 투입량을 0, 0.3, 0.6, 1.0, 3.0, 5.0%(w/w)로 적용하여 주사기형 컬럼에 충전하여 흡착제 처리 후의 액상음료의 회수율을 비교한 결과, 셀룰로오스 흡착제 처리 시 적용 농도가 증가함에 따라 회수율은 모두 감소하는 경향을 보이나, 작년도의 유지 적

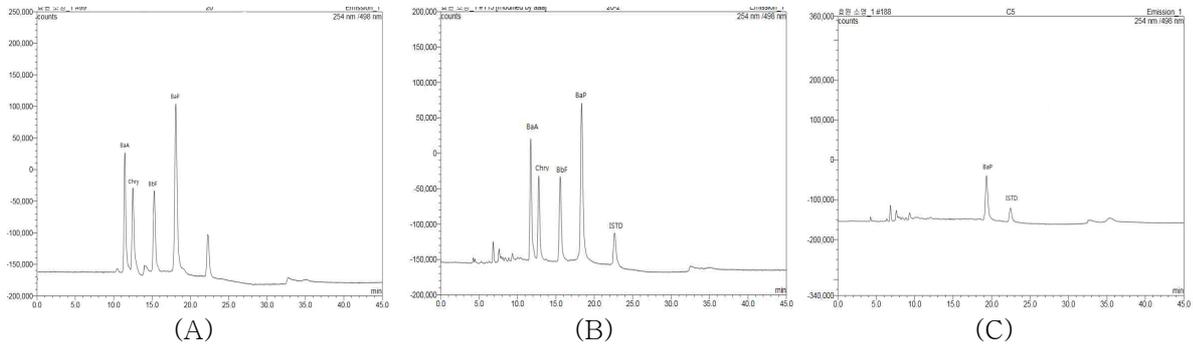


Fig. 22. HPLC/FLD chromatograms of PAHs from beverage. (A) chromatogram of PAHs for standard ; (B) chromatogram of PAHs for spiked sample ; (C) chromatogram of PAHs for sample.

용 시의 회수율 보다는 더 높은 수치를 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 유지와 액상음료의 점도 차이로 음료 자체 흡착의 차이가 발생한 것이라 예상할 수 있다(Table 27).

Table 27. Yield of the beverage after treatment of cellulose based adsorbents in column

Adsorbents (%, w/w)	Beeds type		Cylinder type	
	High concentration	Low concentration	High concentration	Low concentration
	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)	Yield ratio (%)
0.3	95.96	95.07	95.33	95.00
0.6	93.89	93.68	90.29	90.21
1.0	87.33	87.09	83.47	83.42
3.0	74.00	73.69	60.54	60.14
5.0	55.97	55.90	35.69	35.56

#### (라) 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 평가 및 최적화 탐색

셀룰로오스 기반 흡착제 별 흡착능 평가를 위하여 PAHs에서 대표가 되는 benzo(a)pyrene의 흡착정도를 비교하였다. 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 최적화를 위하여 비드형, 실린더형의 형태에 따른 PAHs 흡착도를 평가하였으며, 적합한 농도 탐색을 위하여 흡착제의 농도별 처리를 통하여 PAHs 흡착도를 평가하였다.

#### ① 홍삼음료 제조 및 가공 공정에서의 흡착제의 적용

셀룰로오스 기반 흡착제의 형태에 따른 PAHs 흡착도 평가를 위하여 바이오환경과학과로부터 역세 기반의 비드형, 실린더형 흡착제를 제공받았다. 액상음료의 benzo(a)pyrene의 함량을 고농도와 저농도로 제조한 후 형태가 다른 흡착제의 투입량을 음료 무게 당 0-5%(w/w)로 처리하여 흡착도를 비교하였다. 실험 후 액상건강식품에 적합한 흡착제의 형태와 흡착제 적용농도를 선정하였다.

#### ② 홍삼음료 제조 공정 시 흡착제 처리 유무에 따른 PAHs 분석 비교

비드형 흡착제와 실린더형 흡착제의 PAHs 흡착능을 평가한 결과는 다음과 같다. 흡착제 투입량이 증가할수록 PAHs는 유의적으로 감소하였으며 흡착비율 또한 증가하였다. 따라서 두 흡착제의 PAHs 저감화 효과가 있음을 확인하였고 비드형의 흡착제의 흡착능이 실린더형 보다 효과적임을 알 수 있다(Table 28).

**Table 28. Effect of cellulose based adsorbents on the reduction of Benzo(a)pyrene and adsorption ratio in the red ginseng beverages<sup>1,2,3</sup>**

Cellulose based adsorbents (%w/w)	Beeds type				Cylinder type			
	High concentration		low concentration		High concentration		Low concentration	
	BaP	adsorption	BaP	adsorption	BaP	adsorption	BaP	adsorption
	Average (µg/kg)	ratio (%)	Average (µg/kg)	ratio (%)	Average (µg/kg)	ratio (%)	Average (µg/kg)	ratio (%)
0	11.52±0.04 <sup>e</sup>	0.00 <sup>a</sup>	2.60±0.05 <sup>e</sup>	0.00 <sup>a</sup>	11.52±0.04 <sup>e</sup>	0.00 <sup>a</sup>	2.60±0.05 <sup>e</sup>	0.00 <sup>a</sup>
0.3	8.90±0.03 <sup>d</sup>	22.74±0.30 <sup>b</sup>	1.66±0.02 <sup>e</sup>	36.23±0.44 <sup>b</sup>	10.02±0.05 <sup>d</sup>	12.98±0.46 <sup>b</sup>	2.06±0.01 <sup>d</sup>	20.73±0.56 <sup>b</sup>
0.6	8.45±0.05 <sup>c</sup>	26.61±0.46 <sup>c</sup>	1.58±0.01 <sup>d</sup>	39.27±0.57 <sup>c</sup>	9.81±0.05 <sup>c</sup>	14.97±0.52 <sup>c</sup>	2.01±0.01 <sup>c</sup>	22.66±0.45 <sup>c</sup>
1	8.00±0.05 <sup>b</sup>	30.63±0.45 <sup>d</sup>	1.52±0.01 <sup>c</sup>	41.57±0.50 <sup>d</sup>	9.18±0.06 <sup>b</sup>	20.32±0.51 <sup>d</sup>	1.98±0.01 <sup>b</sup>	23.76±0.47 <sup>d</sup>
3	7.59±0.05 <sup>a</sup>	34.11±0.42 <sup>e</sup>	1.47±0.01 <sup>b</sup>	43.26±0.22 <sup>e</sup>	8.90±0.07 <sup>a</sup>	22.75±0.57 <sup>d</sup>	1.96±0.01 <sup>a</sup>	24.73±0.30 <sup>e</sup>
5	7.51±0.05 <sup>a</sup>	34.78±0.44 <sup>e</sup>	1.46±0.01 <sup>a</sup>	43.96±0.43 <sup>e</sup>	8.85±0.06 <sup>a</sup>	23.17±0.56 <sup>d</sup>	1.94±0.01 <sup>a</sup>	25.24±0.42 <sup>e</sup>

<sup>1</sup>The red ginseng beverages contain high concentration of BaP (11.52 µg/kg) and low concentration of BaP (2.60 µg/kg).

<sup>2</sup>Mean value±SD of determination for triples sample.

<sup>3</sup>Value with in a column with the same letters are significantly different (p<0.05)

## (2) 가공 중 흡착제를 이용한 건강기능식품의 품질평가

### (가) 흡착제 처리 유무에 따른 수분 및 조회분 함량의 비교

건조 온도를 달리하여 제조한 홍삼의 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 전, 후의 수분 및 조회분 함량을 비교하였다. 흡착제를 처리하지 않은 A 시료의 수분함량은 건조 온도가 높아질수록 낮아지는 경향을 보이다가 140℃ 이후 온도에서부터 수분함량이 일정한 양상을 보였다. 흡착제를 처리한 B, C, D 시료에서도 이와 비슷한 경향을 보이고 있으며 흡착제 차이에 따른 수분함량의 변화는 일정한 양상을 보이고 있지 않았다. 이는 건조과정에서 증자한 수삼을 감싸고 있는 흡착제로 인해 수분 손실이 줄어들었기 때문인 것으로 사료되며 흡착제의 처리가 홍삼의 수분 함량에 일정하게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

조회분 함량은 온도가 높아질수록 높아지는 경향을 보이고 있으며 흡착제를 처리하지 않은 A 시료에 비하여 NaOH film 처리를 한 D시료의 조회분 함량이 비교적 높은 양상을 보이고 있다. 또한 건조 온도가 높아질수록 조회분 함량이 높아지는 경향을 보이고 있으며, 이는 낮은 온도에서 건조한 시료일수록 수분함량이 높았기 때문인 것으로 유추할 수 있다(Table 29).

**Table 29. Moisture and crude ash contents(%) of dried red ginseng prepared with different adsorbents**

(A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film

Drying temperature (°C)	Sample	Moisture (%)	Crude ash (%)
60°C	A	13.12±0.31	3.05±0.64
	B	24.28±0.87	4.02±0.73
	C	26.13±1.13	3.50±0.24
	D	14.47±0.28	3.95±0.02
100°C	A	2.97±0.52	4.42±0.31
	B	3.65±0.49	4.75±0.59
	C	3.75±0.35	4.00±0.42
	D	3.60±0.09	4.73±0.47
140°C	A	0.32±0.02	5.48±0.07
	B	1.63±0.05	6.77±0.75
	C	0.58±0.12	5.03±1.23
	D	2.40±0.09	6.15±0.16
180°C	A	0.32±0.02	6.67±0.05
	B	1.65±0.02	6.08±0.54
	C	0.42±0.12	5.72±0.78
	D	1.15±0.26	7.03±0.28

**(나) 흡착제 처리 유무에 따른 갈변도의 비교**

흡착제 처리 전·후의 갈변도는 건조 온도가 높아질수록 갈변도가 일정하게 증가하는 것으로 나타났으며, 흡착제 처리를 한 B, C, D 시료의 갈변도는 흡착제 처리를 하지 않은 A 시료에 비하여 모든 온도에서 낮은 경향을 보였다. 흡착제 종류 간 갈변도 변화는 일정한 양상을 보이지 않았으며, 이는 증가한 수삼을 감싼 흡착제로 인해 열전도율이 낮아진 것으로 유추된다 (Table 30).

**Table 30. Browning index of dried red ginseng prepared with different adsorbents**

(A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film

Drying temperature (°C)	Sample	Browning degree (O.D. at 420 nm)
60°C	A	0.061±0.001
	B	0.046±0.001
	C	0.035±0.001
	D	0.057±0.001
100°C	A	0.809±0.006
	B	0.787±0.002
	C	0.656±0.001
	D	0.624±0.004
140°C	A	0.912±0.006
	B	0.906±0.001
	C	0.813±0.001
	D	0.865±0.001
180°C	A	0.955±0.001
	B	0.943±0.002
	C	0.887±0.001
	D	0.899±0.002

**(다) 흡착제 처리 유무에 따른 색도의 비교**

본 실험에서는 홍삼음료의 흡착제 처리 유무에 따른 색도의 변화를 측정하였다. 색도를 측정하기 위해 액체 색차계(NE 4000; NIPPON DENSHOKU Co., Japan)를 사용하여 Hunter color value인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 건조 홍삼을 분쇄한 고체 형태의 시료와 분쇄한 powder를 70% ethanol에 추출하여 원심분리 후 상등액만을 취한 액체 형태의 시료의 갈변도를 측정하였다.

분말 형태 시료의 갈변도를 측정한 결과 온도가 증가함에 따라 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)가 점차 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이는 100℃ 이후의 온도에서부터 과한 열에 의한 지나친 갈변의 결과로 황색도가 커졌기 때문으로 유추된다.

추출물의 갈변도를 측정한 결과에서는 황색도가 점차 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 대부분의 온도구간에서 흡착제를 처리한 시료의 황색도가 더 낮았던 것으로 보아 흡착제의 처리가 홍삼의 열전도를 방해하여 갈변도가 낮았던 것으로 유추된다(Table 31).

**Table 31. Changes in Hunter's color values of dried red ginseng prepared with different adsorbents**

**(A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film**

Drying temperature (°C)	Sample	Hunter's color value of powder			Hunter's color value of 70% ethanol extract		
		L	a	b	L	a	b
60℃	A	66.08±0.34	8.15±0.15	26.05±0.25	102.07±0.01	-0.58±0.02	1.06±0.01
	B	59.18±0.08	7.57±0.24	20.27±0.50	102.25±0.00	-0.56±0.01	0.77±0.01
	C	64.09±0.39	6.91±0.22	21.83±0.27	102.19±0.00	-0.50±0.01	0.71±0.01
	D	63.24±0.42	8.47±0.53	22.51±1.18	102.05±0.01	-0.64±0.01	1.17±0.00
100℃	A	48.90±0.80	5.78±0.14	9.62±0.27	97.31±0.02	-2.95±0.02	24.19±0.01
	B	52.92±0.62	6.99±0.16	12.88±0.52	97.65±0.01	-3.21±0.03	24.23±0.02
	C	55.49±1.42	7.34±0.25	15.28±0.30	98.96±0.01	-3.40±0.00	20.50±0.02
	D	52.01±0.47	7.66±0.02	13.57±0.36	98.93±0.01	-3.07±0.03	20.12±0.01
140℃	A	42.09±1.28	2.30±0.30	3.24±0.62	98.48±0.05	-4.26±0.04	25.23±0.04
	B	41.47±0.63	1.77±0.10	1.95±0.33	98.11±0.01	-4.16±0.03	26.59±0.01
	C	39.20±0.56	1.90±0.14	1.95±0.26	96.73±0.12	-3.63±0.09	31.24±0.07
	D	42.65±1.26	2.33±0.24	2.95±0.26	98.08±0.01	-3.90±0.01	25.89±0.02
180℃	A	41.09±0.35	1.41±0.03	1.69±0.03	97.12±0.01	-3.49±0.03	27.58±0.01
	B	42.48±0.22	1.20±0.01	0.90±0.07	100.52±0.01	-2.98±0.01	15.27±0.01
	C	41.29±0.06	0.80±0.02	1.10±0.04	97.51±0.01	-2.07±0.02	17.27±0.01
	D	41.94±0.26	1.07±0.07	0.80±0.02	99.34±0.01	-2.49±0.01	13.66±0.00

**(라) 흡착제 처리 유무에 따른 홍삼성분(Ginsenoside)의 비교**

진세노사이드 분석은 총 PAHs 함량이 급격히 높아진 온도인 180℃에서 제조된 시료를 대상으로 수행하였다. 분석 결과 Rg1의 함량은 Rb1, Rg3에 비하여 비슷한 수치를 나타내었지만 Rb1, Rg3의 함량은 시료마다 차이가 크게 나타났다. LiBr film과 DMAc/LiCl film을 적용한 시료에서 검출된 총 진세노사이드 함량은 흡착제를 적용하지 않은 시료에 비하여 약 1.6배 가

량 증가하였고 반면 NaOH film은 0.8배 가량 감소하였다. 결과적으로 흡착제의 처리가 진세노사이드 함량에 영향을 주는 것으로 나타났으며, 일부 흡착제가 홍삼의 건조과정 중에서 진세노사이드의 성분 파괴를 줄여주는 것으로 유추된다(Table 32).

**Table 32. Ginsenoside of dried red ginseng prepared with different adsorbents at 180°C (A)Control ; (B)LiBr film; (C)DMAc/LiCl film; (D)NaOH/Urea film**

Sample	A	B	C	D	
Ginsenoside (mg/kg)	Rg1	27.13	27.72	23.71	21.71
	Rb1	98.46	43.23	27.70	29.51
	Rg3	32.23	188.92	206.33	80.81
	Total	157.82	259.87	257.74	132.03

**(2) 가공 중 흡착제를 이용한 기타음료의 품질평가**

**(가) 흡착제 처리 유무에 따른 일반세균 및 대장균군의 분석 비교**

식품공전에 따르면 음료의 일반세균수의 경우 100 CFU/mL 이하, 대장균군의 경우 음성으로 규격기준을 설정하고 있다. 3M petrifilm을 사용하여 일반세균 및 대장균군 검출 시험을 한 결과 일반세균은 검출되지 않았으며 대장균군 또한 모두 음성으로 확인되었다. Treatment는 3종의 필름형 흡착제 중에서 PAHs 흡착능이 가장 높았던(Fig. 20 참고) LiBr film을 처리하여 실험하였다(Table 33).

**Table 33. Test of bacteria and coliform bacteria in red ginseng beverage (Treatment: dried red ginseng prepared with LiBr film adsorbent)**

Sample	Aerobic plate counts (CFU/mL)	Coliform bacteria
Control	ND	negative
Treatment	ND	negative

**(나) 흡착제 처리 유무에 따른 색도의 비교**

비드형, 실린지형 흡착제를 처리한 시료의 색도를 비교한 결과, 음료 대비 흡착제 투입량에 따른 명도(L), 적색도(a), 황색도(b) 값은 유의적인 변화를 보이지 않았다. 따라서 비드형, 실린지형 흡착제의 처리는 시료의 색도에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과 양상이 건조 홍삼시료의 색도 비교와 다르게 나타난 이유는, 홍삼 음료의 흡착제 처리 방법은 건조 홍삼의 흡착제 처리 방법과는 달리 모든 열처리를 마친 후에 흡착제를 여과시켰기 때문인 것으로 사료된다(Table 15).

**Table 34. Changes in Hunter 's color values of red ginseng beverage prepared with adsorbents**

Adsorbent types	Cellulose base adsorbents (% w/w)	Hunter's color value		
		L	a	b
Control	0	93.81±0.01	-0.76±0.01	12.06±0.02
	0.3	92.70±0.02	-0.12±0.00	12.83±0.00
	0.6	94.13±0.00	-0.47±0.02	12.48±0.01
Beeds type	1	94.69±0.01	-0.05±0.01	12.37±0.01
	3	93.34±0.02	0.15±0.02	13.57±0.01
	5	98.66±0.01	-0.82±0.01	9.78±0.01
Cylinder type	0.3	96.94±0.01	-0.89±0.01	9.55±0.01
	0.6	94.74±0.01	-0.54±0.01	11.38±0.00
	1	97.22±0.01	-0.51±0.01	10.97±0.02
	3	95.10±0.01	-0.21±0.01	12.48±0.01
	5	95.27±0.01	-0.19±0.02	12.18±0.00

**(다) 흡착제 처리 유무에 따른 관능적 특성 비교**

흡착제 처리 유무에 따라 홍삼음료의 관능적 특성이 변화되는지를 알아보기 위하여 관능평가를 실시하였다. 본 연구실 연구원들과 동국대학교 학생들 30여명을 대상으로 관능평가를 실시하였으며, Treatment의 경우 흡착제 농도는 기타음료의 PAHs 흡착능 평가 실험에서 흡착능이 가장 높았던(Table 28 참고) 비드형 흡착제를 홍삼음료 대비 5%(w/w) 적용하여 실험하였다.

평가 결과 기호도 수치를 나타낸 것이며 SPSS로 통계 분석 결과 총 8가지 관능적 특성 모두 p값이 0.05 이상으로 나타나 흡착제의 처리가 시료의 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다(Table 35).

**Table 35. Results of sensory evaluation between the control and treatment of adsorbent (Treatment: red ginseng beverage prepared with Cylinder type adsorbent)**

Characteristics	Sample		p-value
	Control	Treatment	
Appearance	5.8±1.28	5.50±1.34	0.39
Color	5.77±1.28	5.47±1.50	0.42
Overall	6.23±1.73	5.37±1.64	0.06
Aroma	6.3±1.24	5.93±1.26	0.27
Texture	6.4±1.40	5.83±1.75	0.18
Sweetness	5.97±1.66	5.70±1.37	0.51
Bitterness	6.1±1.54	5.33±1.62	0.07
Astringency	6.13±1.61	5.23±1.76	0.05
Total preference(%)	56.67	43.33	

## 마. 결론

식품가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품 및 기타 음료의 PAHs 함량 분석 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. LiBr film, DMAc/LiCl film을 처리한 건조홍삼의 PAHs 함량은 대조군에 비하여 감소하였고, NaOH/Urea film은 PAHs 저감화 효과가 없는 것으로 확인되었다. 흡착제 투입량에 따른 흡착능 평가에 대한 실험으로 흡착제 투입량이 증가할수록 홍삼음료의 PAHs는 유의적으로 감소하였으며 흡착비율 또한 증가함을 나타냈다. 흡착제 형태별 흡착능은 비드형과 실린더형 모두 PAHs 흡착 특성을 보였으나, 비드형의 흡착제가 가장 좋은 흡착능을 보여주었다. 흡착제 처리 유무에 따른 홍삼의 품질 평가는 건조홍삼 제조과정에서 필름형 흡착제를 적용한 결과 수분, 조회분, 갈변도 및 색도에 큰 영향을 주지 않았으나, LiBr film과 DMAc/LiCl film 처리에서 홍삼성분인 진세노사이드가 대조군 대비 약 1.6배 가량 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 홍삼의 건조과정중에서 흡착제 처리가 진세노사이드의 성분파괴를 줄여주는 것으로 사료된다. 홍삼음료의 품질평가에서는 흡착제 처리를 하였을 때 일반세균 및 대장균군 오염과 관계하지 않으며, 음료의 색도 및 관능적 특성에도 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

따라서, 건강기능 식품인 홍삼의 가공 및 홍삼음료에 대한 흡착제 처리는 유해성분의 감소와 유용성분인 홍삼성분의 파괴를 줄여주는 것으로 확인되었으며, 품질평가 및 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타나 건강기능식품 제조공정에서 흡착제의 활용 및 적용 가능성이 기대된다.

## 5. 훈연가공식품 가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 훈연가공육의 PAHs 함량분석

### 가. 연구목적

경제발달에 따른 생활수준의 향상으로 국민의 건강에 대한 관심이 높아지면서 식품안전에 대한 관심이 증가하고 있다. 과학기술 및 식품산업의 발달은 현대인의 식생활에 큰 변화를 가져왔고, 사용 가능한 식품의 종류와 양을 다양하게 함으로써 우리의 식생활을 풍요롭게 하였다. 그렇지만 식품환경의 변화는 식품을 통해 노출되는 유해물질에 대한 위험도가 증가하는 부정적인 결과를 초래하였고, 식품 중의 유해물질은 국민건강을 위협하는 요인으로 작용하고 있다.

다환방향족탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons)는 식품에서는 주로 굽기·튀기기·볶기 등의 조리·가공 과정에 의한 탄수화물, 지방 및 단백질의 탄화에 의해 생성되며 관련 식품으로는 육류, 식용유지, 곡류, 두류, 과일류, 채소류 등이 있다. 전 세계적으로 식품에서 PAHs의 생성을 최소화하기 위해 각국에서는 이에 대한 기준을 마련하고 있다.

훈제(훈연)식품이란 소금에 절인 육제품, 어패류 등을 훈연 및 건조하여 특유의 풍미와 보존성을 부여한 식품으로 훈제식품 생산과정 중 훈연 및 가열과정에서 열을 가하므로 식품의 단백질, 탄수화물 및 지방의 불완전 연소시 PAHs가 생성될 수 있다(강희곤 외, 1998). PAHs는 소시지와 같은 훈제 육류 제품과 훈제 생선, 조개 식품에 많이 들어가 있어 EU국가에 수출하는 우리 업계는 신규정의 시행 시기에 맞추어 기준규격에 적합한 제품을 수출할 수 있도록 준비 작업을 서두르고 있는 실정이다. 따라서 PAHs 흡착기술개발은 제품에 대한 시장경쟁력의 필수요소가 되고 있다. 이렇듯 농식품에서 유해물질을 제거할 수 있는 기술개발이 이루어진다면 국제경쟁력 향상이 가능할 것으로 예상된다.

### 나. 실험재료

본 실험에서 흡착제의 효능 평가를 대상으로 한 훈제식육가공품은 훈연소세지로 훈연 및 건조과정을 포함한 열처리 공정을 일체 거치지 않은 수제소세지를 구입하여, 50℃, 80℃, 110℃ 및 140℃의 온도에서 각각 2, 4, 6시간으로 설정한 훈연조건에 따라 훈연기에서 직접 훈연하여 훈연소세지를 제조하였고, 이를 분쇄하여 시료로 사용하였다.

### 다. 실험방법

#### (1) 가공 공정 시 흡착제 사용 유무에 따른 훈연식육가공품의 PAHs 정량 분석

##### (가) 훈연조건 및 훈연소세지 제조방법

훈연 및 건조과정을 포함한 열처리 공정을 일체 거치지 않은 수제소세지를 구입하여, 50℃, 80℃, 110℃ 및 140℃의 온도에서 각각 2, 4, 6시간으로 설정한 훈연조건에 따라 훈연기에서 직접 훈연하여 훈연소세지를 제조하였고, 이를 분쇄하여 시료로 사용하였다.

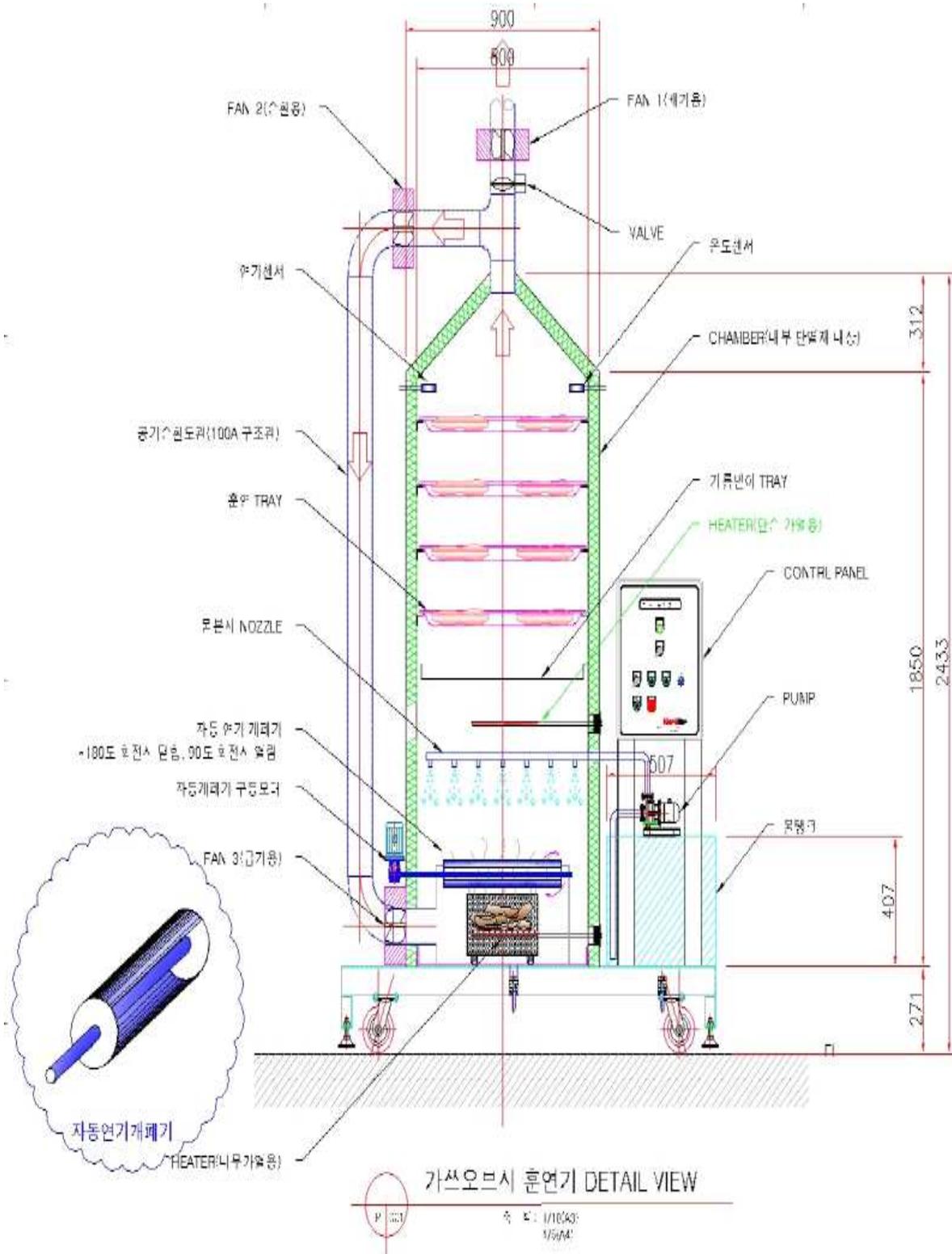


Fig. 23. Scheme of smoking machine used for smoked sausage in the present study.

훈연기는 동국대학교 식품생명공학과에서 자체 개발한 가쓰오브시 훈연기를 사용하여 훈연하였으며 훈연기의 모식도는 다음과 같다. 훈연기 하단부에 훈연칩을 연소시키기 위한 연소기와

공기주입기가 위치하고 있어 불길 및 연기 발생량을 조절 가능하도록 되어 있으며 발생한 연기는 자동개폐기를 통하여 혼연기 내부 Chamber로 들어가도록 설계되어있다. 자동개폐기 바로 위에 Heater를 설치하여 연소실과 공기가열을 통하여, 혼연만을 이용한 건조와는 달리 분리된 건조를 할 수 있도록 하여 혼연실이 일정한 온도를 유지할 수 있게 하였다. Chamber 내부에는 혼연 Tray와 기름받이 Tray가 설치되어 있으며, 혼연기 상단부에는 순환 Fan이 설치되어 있어 Chamber로 유입된 연기농도 및 혼연시 발생하는 열이 Chamber 내부에서 순환하도록 설계되었다. 혼연기의 모든 조작은 외부의 컨트롤을 이용하였다.

**(나) 셀룰로오스 기반 흡착제의 적용**

셀룰로오스 기반 흡착제의 혼연가공식품에서의 흡착능 평가를 위하여 동국대학교 바이오환경과학과로부터 거대 역새 기반 비드형 흡착제 3종을 제공받아 실험에 사용하였다. 3종의 흡착제는 흡착제 제조 시 각기 다른 용제를 사용하여 제조된 것이며 각각 NaOH/Urea 수용액, LiBr 수용액, LiOH/Urea 수용액을 사용해 제조되었다. 흡착제는 Adsorbent fram에 소시지 중량 대비 3%(w/w)로 충전하여 연기가 배출되는 경로인 자동연기 개폐기에 바로위에 설치하여 연소기에서 생성되는 연기가 흡착제를 통과하여 지나가도록 하였다.



(A) NaOH/Urea

(B) LiBr

(C) LiOH/Urea

Fig. 24. 3 Type of cellulose based absorbents.

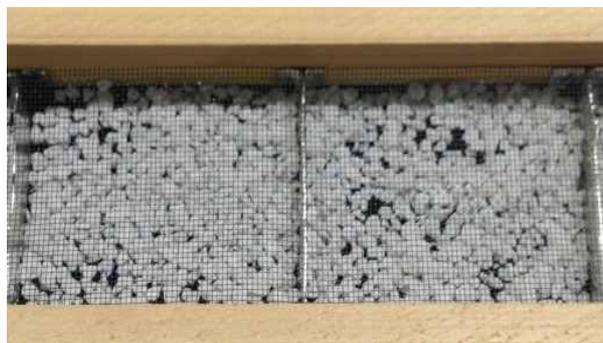


Fig. 25. Absorbents contained in fram.

**(다) 가공 중 흡착제를 이용한 혼제식육가공품 PAHs 분석**

**① 추출**

분쇄 및 균질화 된 검체 약 10g을 달아 1M KOH:EtOH 용액 100mL와 함께 둥근 바닥 플라

스크에 넣고 내부표준물질 1mL를 첨가한 후 환류냉각장치를 부착시킨다. 80℃의 가열추출기에서 3시간 동안 알칼리 분해시키고 신속히 냉각 후 n-hexane 50mL를 환류냉각기를 통하여 넣어주고 ethanol:n-hexane(1:1)용액 50mL를 이용해서 분액깔대기에 옮긴다. 분액깔대기에 50mL의 물을 넣고 진탕시켜 물층과 헥산층으로 분리시킨 후 헥산층을 분리하여 다른 분액깔대기에 받아두고 물층에 헥산 50mL를 넣어 추출하는 과정을 두 번 반복하여 얻은 헥산층을 모두 합친다. 헥산층에 물 100mL씩을 넣고 흔들어 섞은 후 정지하여 물층은 버리는 조작을 2회 되풀이한다. 헥산층을 sodium sulfate 약 15g을 넣은 여과지를 사용하여 탈수여과한 후 40℃ 이하의 수욕상에서 감압하여 약 2mL로 농축한다(식품의약품안전평가원, 2011).

## ② 정제

정제는 florisil cartridge를 이용하여 dichloromethan 10mL 와 n-hexane 20mL로 초당 2~3방울의 속도로 유출시켜 활성화시킨 후 사용하였다. 활성화된 florisil cartridge에 시험용액을 가하여 n-hexane 5mL와 n-hexane: dichloromethan(3:1) 15mL를 차례로 용출시켰다. 정제된 용출액을 40℃이하의 수욕상에서 질소가스 하에 농축 및 건조한 후 잔류물을 Acetonitrile 1 mL에 녹인 후 이를 공경 0.45µm PTFE membrane filter로 여과하여 검액으로 하였다.

## ③ 기기분석 조건

훈제식육가공품 중 PAHs의 분석을 위해 사용된 HPLC는 Dionex U3000 (USA) 이었으며 검출기는 Waters 474 scanning fluorescence detector(Waters, USA)를 사용하였다. 컬럼은 Supelcosil LC-PAHs column(25 cm×4.6 mm, i.d. particle size 5 µm, Supelco, USA)을 35℃로 사용하였으며 분석조건은 Table 36과 같다.

**Table 36. HPLC-FLD operation conditions for PAHs analysis**

Instrument	Dionex U3000 HPLC	
Column type	Supelcosil LC-PAHs Column (25 cm X 4.6 mm, particle size 5 µm)	
Injection vol.	20 µL	
Mobile phase	Acetonitrile (%)      Water (%)	
	0-45 min	80                      20
Wave length	Excitation (nm)      Emission (nm)	
	0-45 min	294                      404
Flow rate	1.0 mL/min	

## ④ 직선성

PAHs표준용액(Benzo(a)anthracene, Chrysene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(a)pyrene)을 acetonitrile에 정용하여 0.25, 2, 5, 10µg/kg 농도로 조제하였다. 이를 단계별로 희석하고 5 µg/kg 3-methylcholanthrene 내부표준용액을 조제하여 훈연소세지 시료에 spiking하여 분석하였다. HPLC에 주입하여 얻은 크로마토그램의 농도-면적비를 통해 검량선을 작성하여 시료 중

PAHs 함량을 구하였다(조현경 외, 2011).

### ⑤ 정성시험

위의 조건에서 얻어진 크로마토그램상의 피크는 동일한 측정조건에서도 표준용액 피크의 머무름 시간과 일치하여야 한다.

### ⑥ 정량시험

검량곡선에서 얻어진 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비[ $A_S/A_{IS}$ ]를 Y축으로 하고 표준물질의 농도를 X축으로 하여 검량곡선을 작성하고 시험용액의 면적비[ $A_{SAM}/A_{SAMIS}$ ]를 Y축에 대입하여 PAHs의 농도를 계산하였다.

$A_S$	: 검량곡선표준용액의 표준물질 피크면적
$A_{IS}$	: 검량곡선표준용액의 내부표준물질 피크면적
$A_{SAM}$	: 시험용액의 PAHs 피크면적
$A_{SAMIS}$	: 시험용액의 내부표준물질 피크면적

## 6. 훈연가공식품 가공공정에서의 개발된 흡착제 사용 유무에 따른 훈연가공육제품의 품질 평가

### (2) 개발된 흡착제 적용 후 공정에서 생산된 훈연 가공육의 품질평가

#### (가) 수분함량

미리 가열하여 항량으로 한 칭량접시에 검체 3 g을 정밀히 달아, 뚜껑을 약간 열어 놓고 10 0℃의 건조기에 넣어 4시간 건조한 후 데시케이터 내에서 약 30분간 식히고 무게를 측정한다. 다시 칭량접시를 1~2시간 건조하여 항량이 될 때까지 같은 조작을 반복한다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{b-c}{b-a} \times 100$$

a :	칭량접시의 무게(g)
b :	칭량접시와 검체의 무게(g)
c :	건조 후 항량이 되었을 때의 무게(g)

#### (나) 조단백질 함량

질소를 함유한 유기물을 촉매의 존재하에서 황산으로 가열분해하면, 질소는 암모니아로 분해된다. 계속하여 NaOH를 가하여 알칼리성으로 하고, 유리된 NH<sub>3</sub>를 수증기 증류하여 희황산으로 포집한다. 이 포집액을 NaOH로 적정하여 질소의 양을 구하고, 이에 질소계수 6.25를 곱하여 조단백의 양을 산출하였다.

$$\text{질소(\%)} = 0.7003 \times (a-b) \times \frac{100}{\text{검체의 채취량(mg)}}$$

a : 공시험에서 중화에 소요된 0.05 N 수산화나트륨액의 mL수  
 b : 본시험에서 중화에 소요된 0.05 N 수산화나트륨액의 mL수  
 0.05N 황산 1 mL=0.7003 mgN  
 조단백질(%)=N(%)×6.25(질소계수)

#### (다) pH

균질화된 검체 3g을 증류수 27mL와 함께 혼합한 다음 20초간 vortexing하여 균질하고 pH 4와 pH 10 buffer solution으로 보정한 pH meter(Thermo Orion 3-star)를 이용하여 pH를 측정하였다.

#### (라) 과산화물가

균질화 된 검체 약 100g을 달아 99% 에테르를 120mL을 넣어 30분간 shaking 한 후 무수황산나트륨 약 15g을 넣은 여과지를 사용하여 탈수여과한 후 30℃ 이하의 수욕상에 감압하여 에테르를 휘발시켜 검체의 유지만을 추출한다. 검체로부터 추출한 유지 약 2g을 달아 초산·클로로포름(3 : 2) 25mL에 필요하면 약간 가온하여 녹이고 쓸 때에 만든 포화요오드화칼륨용액 1 mL를 가볍게 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 10분간 방치하고 증류수 30mL를 가하여 세계 흔들어 섞은 다음 전분시액 1mL를 지시약으로 하여 청남색이 없어질 때까지 0.01N 티오황산나트륨액으로 적정하여 측정하였다.

$$\text{과산화물가(meq/kg)} = \frac{(a-b) \times f}{\text{검체의 채취량(g)}} \times 10$$

a : 0.01 N 티오황산나트륨액의 적정수(mL)

b : 공시험에서의 0.01 N 티오황산나트륨액의 소비량(mL)

f : 0.01 N 티오황산나트륨액의 역가

#### (마) 일반세균 및 대장균균 시험

일반세균 시험은 식품공전에 등재된 건조필름법(Petrifilm, Aerobic count plate, 3M, St. Paul, MN, USA)을 이용하여 시험한다. 시험용액과 10배 단계 희석액 1mL씩을 세균 수 실험용 Petrifilm에 접종한 후, 35±1℃에서 48±2시간 배양하여 생성된 붉은 집락수를 계산하고, 그 평균 집락수에 희석배수를 곱하여 일반 세균수로 산출한다. 대장균균 시험 또한 건조필름법(Petrifilm, Coliform count plate, 3M, St. Paul, MN, USA)을 이용하여 시험한다. 시험용액 1mL와 각 단계 희석액 1mL를 대장균균 건조필름 배지에 접종한 후 잘 흡수시키고, 35±1℃에서 24±2시간 배양한 후 생성된 붉은 집락 중 주위에 기포를 형성하고 있는 집락수를 계산하고, 그 평균 집락 수에 희석배수를 곱하여 대장균균수를 산출한다.

### (3) 관능평가

#### (가) 시료의 준비 및 제시

시료의 색, 냄새, 입촉감, 다즙성에 대한 기호도를 분석한다. 패널 요원들에게 PAHs 흡착제 사용 유무에 따른 시료를 제시하도록 한다. 흡착제 처리한 시료는 혼연소세지 PAHs 흡착능

평가실험에서 가장 흡착능이 높았던 LiBr 비드형 흡착제를 훈연소세지 대비 3%(w/w) 적용하였고, 훈연온도 및 훈연시간 조건은 80℃ 6h 으로 처리하여 준비하였다.

#### (나) 관능검사 평가방법

관능검사는 본연구원에 근무하는 연구원들로서 이들은 관능검사에 경험이 있는 패널들로 선정하여 본 실험에 임한다. 패널 요원들은 9점 척도를 이용한 관능검사표에 각 특성별로 느끼는 기호도를 표시하도록 한다. 특성평가 시 오른쪽으로 갈수록 특성의 기호도가 강해지고 왼쪽으로 갈수록 특성의 기호도가 약해지는 것을 나타내도록 한다.

#### (다) 관능검사를 통한 기호도 평가

훈연조건에 따라 제조한 훈연소세지의 셀룰로오스기반 흡착제 처리 전·후의 관능검사를 위해 동국대학교 대학생 및 대학원생 30명을 대상으로 소비자 기호도 검사를 실시하였다. 훈연조건에 따른 흡착제 처리 전·후의 훈연소세지를 용기에 30g 씩 담아 평가 시 온도가 25±1℃ 가 되도록 하였다. 각 시료의 용기에는 난수표에서 선택한 세 자리 숫자를 표시하였으며, 시료와 시료 사이에 입을 행굴 수 있도록 입가심 물 (20±1℃)과 빨는 컵을 함께 제공하였다. 평가항목은 9점법으로 외관, 색상, 맛(향미, 다즙성) 및 종합적 기호도 등을 조사하였다.(1 = 매우 많이 싫어한다., 9 = 매우 많이 좋아한다.) 조사결과는 SPSS 통계프로그램을 이용하여 분석하였다.

### 라. 결과 및 고찰

#### (1) 가공 공정 시 흡착제 사용 유무에 따른 훈연식육가공품의 PAHs 정량 분석

##### (가) 훈연식육가공품의 PAHs 정량 분석

###### ① 표준용액의 제조

표준물질인 PAHs 4종(Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene)과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene 표준용액을 만들어 PAHs를 단계별로 희석하는 동시에 3-methylcholanthrene을 일정량 첨가하여 0.25, 2, 5, 10µg/kg의 PAHs와 5µg/kg의 3-methylcholanthrene 혼합용액을 만들어 분석에 사용하였다.

###### ② 직선성

분석물질을 단계별로 희석하여 표준물질인 PAHs 의 농도를 X 축으로 하고, 표준물질과 내부표준물질의 피크에 대한 면적비를 Y 축으로 하여 검량선을 작성하였다. 각각의 PAHs 에 대한 직선성 결과는 다음과 같다. 각각 PAHs 의 농도는 0.25, 2, 5, 10µg/kg인 표준용액에 내부표준물질은 5µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였다. 검량선 작성 시 직선성을 나타내는 상관계수(R<sup>2</sup>)는 모두 0.99 이상의 값을 보여 정량 분석에 적합하였다 (Fig. 26).

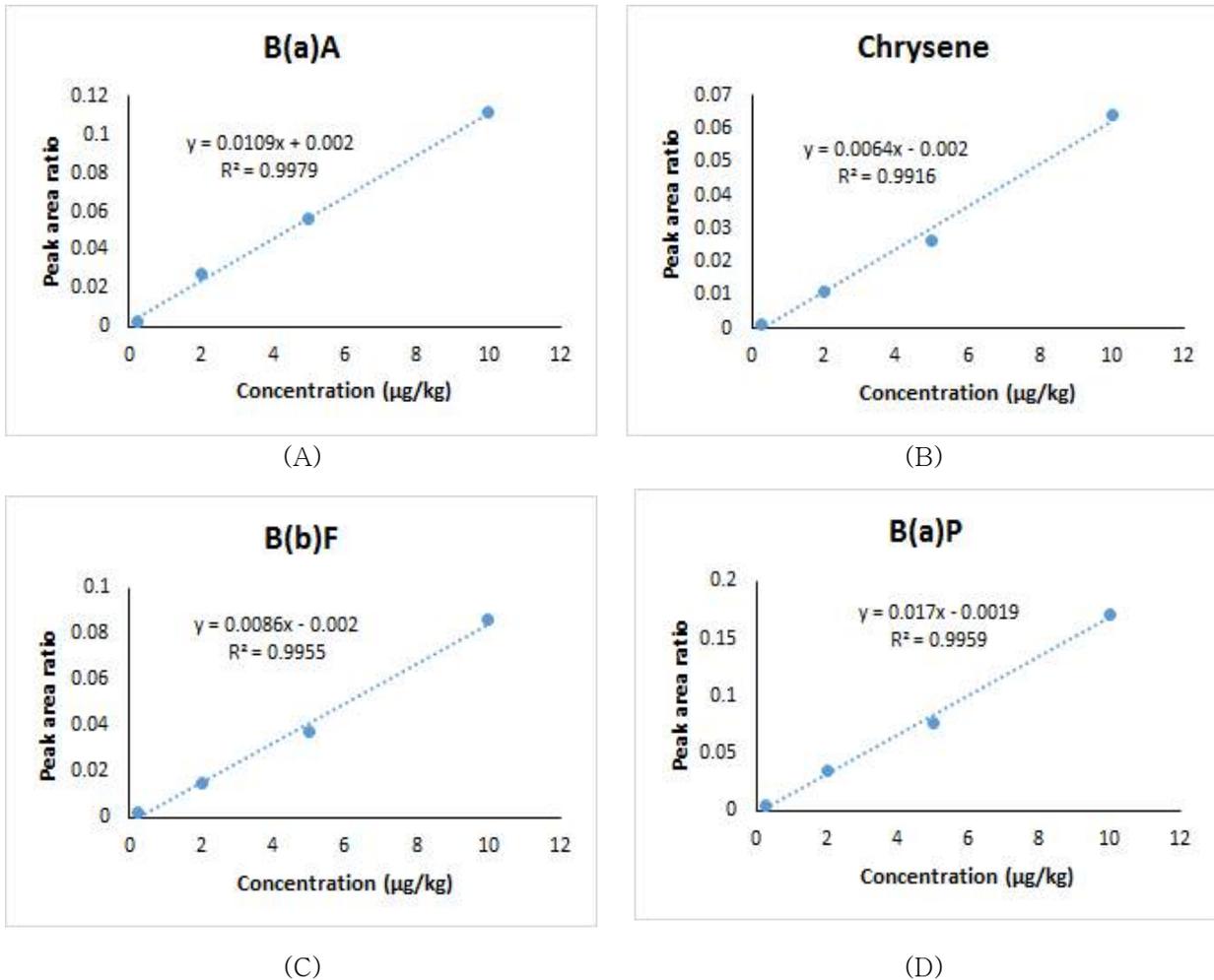


Fig. 26. Linearity of PAHs calibration curve in HPLC/FLD condition.

(A) Benzo[a]anthracene; (B) Chrysene; (C) Benzo[b]fluoranthene; (D) Benzo[a]pyrene.

③ 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

각각 PAHs 의 농도는 0.25, 2, 5, 10µg/kg인 표준용액에 내부표준물질은 5µg/kg로 희석하여 희석된 표준용액을 각각 시료에 첨가 후 실험하였으며, 검출한계(LOD)는 0.02-0.12µg/L, 검량한계(LOQ)는 0.07-0.35µg/kg 수준이었다(Table 37).

Table 37. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of PAHs

PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	PAHs	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Benzo[a]anthracene	0.05	0.14	Chrysene	0.06	0.18
Benzo[b]fluoranthene	0.12	0.35	Benzo[a]pyrene	0.02	0.07

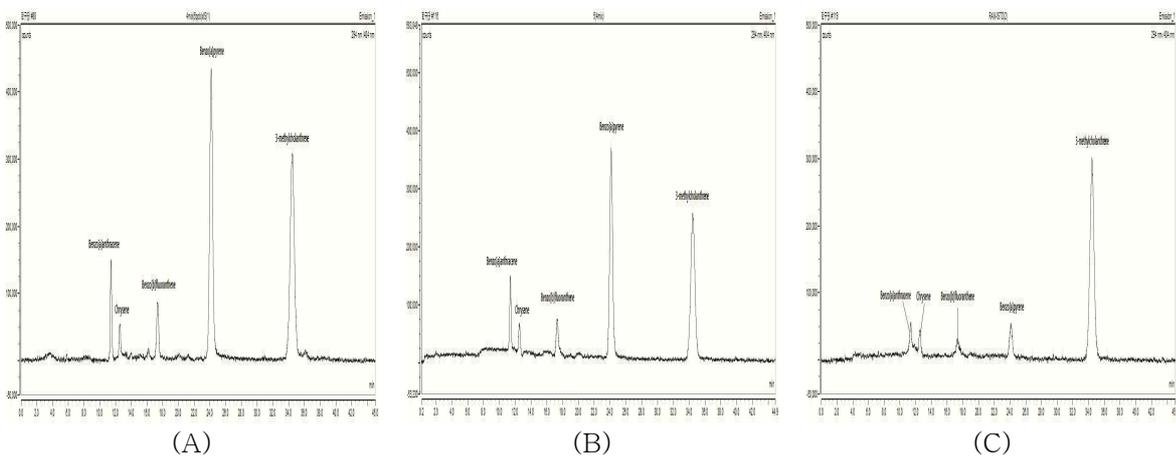
④ 회수율

시료에 PAHs 표준용액 5µg/kg과 내부표준물질인 3-methylcholanthrene을 5µg/kg으로 희석

하고 1mL 첨가하여 전처리 한 뒤, 회수율을 측정하였다. 각각의 PAHs와 내부표준물질 3-methylcholanthrene 에 대한 회수율 결과는 다음과 같으며 평균 91.50-110.35%의 회수율을 보여 실험에 적합하다는 것을 보여주었다(Table 38, Fig. 27).

**Table 38. Recovery of PAHs and 3-methylcholanthrene**

PAHs	Recovery(%)	PAHs	Recovery(%)
Benzo[a]anthracene	110.35 ± 1.06 %	Chrysene	91.50 ± 3.73 %
Benzo[b]fluoranthene	92.03 ± 0.79 %	Benzo[a]pyrene	98.29 ± 0.96 %



**Fig. 27. HPLC/FLD chromatograms of PAHs from smoked sausage.**  
**(A)Chromatogram of PAHs for standard ; (B)Chromatogram of PAHs for spiked sample ; (C)Chromatogram of PAHs for sample and ISTD.**

**(나) 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 평가 및 최적화 탐색**

온도에 따라 훈연조건을 달리하여 제조한 훈연소세지의 PAHs의 결과는 Table 39와 같다. 훈연식품제품은 생산과정에서 PAHs가 생성될 가능성이 있다. 시중 판매되는 여러 정상 및 형태의 훈연소세지 제품은 염지, 배합, 케이싱 충전, 훈연 및 건조 공정과 다양한 형태로 포장공정을 거치게 되는데 이 때 열과 불완전 연소된 연기를 사용하는 훈연 및 건조 공정에서 PAHs가 생성 될 수 있다.

따라서 셀룰로오스 기반 흡착제의 흡착능 평가를 위하여 유럽식품안전청(European Food Safety Authority; EFSA)에서 지정한 PAHs 검출지표인 4 PAHs (Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[a]pyrene)의 흡착정도를 비교하였다. 셀룰로오스 기반 흡착제의 PAHs 흡착도 최적화를 위하여 비드형 흡착제의 종류에 따른 PAHs 흡착도를 평가 하였다.

**① 훈연소세지 제조 및 가공 공정에서의 흡착제의 적용**

본 연구에서는 훈연소세지 제조과정 시 훈연 및 건조과정을 포함한 열처리 공정을 일체 거치

지 않은 수제소세지를 사용하였고, 훈연칩은 참나무 훈연칩을 적용하였다. 제조한 훈연소세지의 훈연온도 및 훈연시간에 따라 발생하는 PAHs의 함량을 확인하고 비드형 셀룰로오스 기반 흡착제 3%(w/w)를 가공공정에 적용하였다. NaOH/Urea beads, LiBr beads, LiOH/Urea beads 3종의 흡착제는 각각 Absorbent frame에 넣어 훈연기 내부 자동개폐기 바로위에 장착하였고 연소기에서 생성되는 연기 전체가 흡착제를 통과하도록 하여 훈연소세지를 제조하였다.

**② 훈연소세지 제조 공정 시 흡착제 처리 유무에 따른 PAHs 분석 비교**

훈연온도 및 훈연시간을 달리하여 제조한 훈연소세지의 4 PAHs 함량을 분석한 결과는 Table 39와 같다. 훈연소세지의 total PAHs는 0.05-9.15µg/kg 으로 나타났으며 가장 잘 알려진 benzo[a]pyrene의 경우 0.05-2.09µg/kg의 오염도를 나타내고, 이는 European Food Safety Authority(EFSA)에 따른 Smoked meat and smoked meat products의 benzo[a]pyrene 최대허용량인 2.0µg/kg보다 근소하게 높은 함량이며, 4 PAHs의 최대 허용량인 12µg/kg보다는 낮은 함량을 나타내었다. 흡착제를 처리하지 않은 대조군 A의 총 PAHs 함량은 훈연온도 및 시간이 증가함에 따라 유의적으로 증가하는 양상을 보였는데 특히 140℃ 4시간, 6시간의 처리에서 함량이 급격히 증가하였다. 훈연소세지 제조과정에서 NaOH/Urea beads, LiBr beads, LiOH/Urea beads 3종의 흡착제를 3%(w/w)씩 각각 적용한 결과 대조군 A 대비 PAHs 4종은 물질별로 다른 결과가 도출되었다. LiBr beads를 적용한 C시료의 Benzo[a]anthracene, Chrysene 함량은 검출된 모든 온도구간에서 대조군 대비 가장 많이 감소하였으며, Benzo[b]fluoranthene은 대조군 대비 B, C, D시료에서 각기 다른 함량 감소를 보였지만 정량적으로 많은 양이 감소되지 않아 큰 차이는 없는 것으로 사료된다.

Benzo[a]pyrene은 NaOH/Urea beads가 전체적으로 가장 높은 흡착효과를 보였다. LiOH/Urea beads는 Benzo[a]anthracene, Chrysene에 대해 약간의 흡착효과를 보였고 Benzo[a]pyrene은 저온의 훈연온도에서는 감소하는 경향을 보였으나, 고온에서는 오히려 함량이 증가하여 저감화 효과가 없는 것으로 판단된다(Table 39).

**Table 39. Concentration of 4 PAHs and total PAHs in smoked sausage**  
(A) Control; (B) NaOH/Urea beads; (C) LiBr beads; (D) LiOH/Urea beads

Smoking temp. (°C)	Sample	Time (h)	PAHs(µg/kg)				Total PAHs (µg/kg)
			B[a]A	CRY	B[b]F	B[a]P	
50°C	A	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		4	N.D.	N.D.	N.D.	0.05±0.00	0.05±0.00
		6	N.D.	N.D.	N.D.	0.06±0.00	0.06±0.00
	B	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		4	N.D.	N.D.	N.D.	0.05±0.00	0.05±0.00
		6	N.D.	N.D.	N.D.	0.06±0.00	0.06±0.00
	C	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		4	N.D.	N.D.	N.D.	0.05±0.00	0.05±0.00
		6	N.D.	N.D.	N.D.	0.06±0.00	0.06±0.00
	D	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

		4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		6	N.D.	N.D.	N.D.	0.06±0.00	0.06±0.00
80°C	A	2	0.10±0.00 <sup>a</sup>	0.20±0.01 <sup>a</sup>	N.D.	0.19±0.00 <sup>a</sup>	0.50±0.01 <sup>a</sup>
		4	0.17±0.00 <sup>a</sup>	0.22±0.01 <sup>a</sup>	N.D.	0.20±0.00 <sup>a</sup>	0.59±0.01 <sup>a</sup>
		6	0.32±0.00 <sup>a</sup>	0.24±0.00 <sup>a</sup>	N.D.	0.23±0.00 <sup>a</sup>	0.78±0.00 <sup>a</sup>
	B	2	0.09±0.00 <sup>c</sup>	0.20±0.01 <sup>a</sup>	N.D.	0.17±0.00 <sup>b</sup>	0.46±0.02 <sup>b</sup>
		4	0.15±0.00 <sup>c</sup>	0.20±0.01 <sup>d</sup>	N.D.	0.18±0.00 <sup>b</sup>	0.53±0.01 <sup>b</sup>
		6	0.24±0.00 <sup>b</sup>	0.22±0.00 <sup>b</sup>	N.D.	0.19±0.00 <sup>b</sup>	0.65±0.01 <sup>b</sup>
	C	2	0.09±0.00 <sup>c</sup>	0.19±0.00 <sup>a</sup>	N.D.	0.17±0.00 <sup>b</sup>	0.45±0.00 <sup>b</sup>
		4	0.15±0.00 <sup>c</sup>	0.21±0.00 <sup>b,c</sup>	N.D.	0.18±0.00 <sup>b</sup>	0.54±0.00 <sup>b</sup>
		6	0.24±0.00 <sup>b</sup>	0.22±0.00 <sup>b</sup>	N.D.	0.19±0.00 <sup>b</sup>	0.65±0.01 <sup>b</sup>
	D	2	0.10±0.00 <sup>b</sup>	0.20±0.01 <sup>a</sup>	N.D.	0.16±0.00 <sup>c</sup>	0.45±0.01 <sup>b</sup>
		4	0.16±0.00 <sup>b</sup>	0.21±0.00 <sup>b</sup>	N.D.	0.17±0.00 <sup>c</sup>	0.54±0.00 <sup>b</sup>
		6	0.24±0.01 <sup>b</sup>	0.22±0.01 <sup>b</sup>	N.D.	0.18±0.00 <sup>c</sup>	0.65±0.01 <sup>b</sup>
110°C	A	2	0.71±0.00 <sup>a</sup>	0.70±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.00 <sup>a,b</sup>	0.71±0.01 <sup>a</sup>	2.40±0.03 <sup>a</sup>
		4	1.67±0.03 <sup>a</sup>	0.92±0.01 <sup>a</sup>	0.50±0.01 <sup>a</sup>	0.83±0.01 <sup>a</sup>	3.92±0.06 <sup>a</sup>
		6	2.28±0.05 <sup>a</sup>	1.19±0.02 <sup>a</sup>	0.51±0.01 <sup>a</sup>	1.17±0.02 <sup>a</sup>	5.16±0.10 <sup>a</sup>
	B	2	0.68±0.01 <sup>b</sup>	0.64±0.01 <sup>b</sup>	0.29±0.02 <sup>a</sup>	0.58±0.00 <sup>d</sup>	2.18±0.04 <sup>b</sup>
		4	1.57±0.02 <sup>b</sup>	0.78±0.02 <sup>b</sup>	0.43±0.01 <sup>b</sup>	0.67±0.01 <sup>c</sup>	3.44±0.04 <sup>b</sup>
		6	1.98±0.03 <sup>b</sup>	1.17±0.03 <sup>a</sup>	0.48±0.01 <sup>b</sup>	1.01±0.02 <sup>c</sup>	4.64±0.09 <sup>b</sup>
	C	2	0.65±0.02 <sup>c</sup>	0.62±0.01 <sup>b,c</sup>	0.27±0.00 <sup>b</sup>	0.60±0.01 <sup>c</sup>	2.14±0.03 <sup>b</sup>
		4	1.51±0.01 <sup>c</sup>	0.67±0.01 <sup>d</sup>	0.33±0.01 <sup>c</sup>	0.69±0.01 <sup>c</sup>	3.19±0.03 <sup>d</sup>
		6	1.82±0.04 <sup>c</sup>	0.97±0.01 <sup>c</sup>	0.42±0.00 <sup>c</sup>	1.04±0.02 <sup>b,c</sup>	4.26±0.07 <sup>d</sup>
	D	2	0.67±0.01 <sup>b,c</sup>	0.61±0.01 <sup>c</sup>	0.27±0.01 <sup>b</sup>	0.62±0.00 <sup>b</sup>	2.16±0.01 <sup>b</sup>
		4	1.55±0.02 <sup>b</sup>	0.70±0.00 <sup>c</sup>	0.34±0.01 <sup>c</sup>	0.73±0.01 <sup>b</sup>	3.32±0.04 <sup>c</sup>
		6	1.94±0.03 <sup>b</sup>	1.02±0.01 <sup>b</sup>	0.43±0.00 <sup>c</sup>	1.07±0.02 <sup>b</sup>	4.46±0.06 <sup>c</sup>
140°C	A	2	1.93±0.03 <sup>a</sup>	1.59±0.04 <sup>a</sup>	0.35±0.01 <sup>c</sup>	1.02±0.02 <sup>c</sup>	4.89±0.07 <sup>a</sup>
		4	2.56±0.04 <sup>a</sup>	2.18±0.05 <sup>a</sup>	0.97±0.02 <sup>a</sup>	1.44±0.03 <sup>b</sup>	7.15±0.14 <sup>a</sup>
		6	3.14±0.04 <sup>a</sup>	2.72±0.03 <sup>a</sup>	1.22±0.03 <sup>a</sup>	2.06±0.04 <sup>a</sup>	9.15±0.14 <sup>a</sup>
	B	2	1.65±0.02 <sup>b</sup>	1.51±0.03 <sup>b</sup>	0.33±0.01 <sup>d</sup>	0.96±0.01 <sup>d</sup>	4.45±0.07 <sup>b</sup>
		4	2.11±0.05 <sup>b</sup>	1.89±0.02 <sup>b</sup>	0.83±0.01 <sup>b</sup>	1.26±0.03 <sup>c</sup>	6.08±0.11 <sup>b</sup>
		6	2.53±0.03 <sup>b</sup>	2.17±0.04 <sup>b</sup>	0.97±0.01 <sup>b</sup>	1.84±0.02 <sup>c</sup>	7.50±0.10 <sup>b</sup>
	C	2	1.53±0.02 <sup>c</sup>	1.21±0.03 <sup>d</sup>	0.46±0.00 <sup>b</sup>	1.06±0.02 <sup>b</sup>	4.26±0.07 <sup>c</sup>
		4	1.89±0.03 <sup>d</sup>	1.42±0.03 <sup>d</sup>	0.82±0.01 <sup>b</sup>	1.50±0.03 <sup>b</sup>	5.63±0.10 <sup>c</sup>
		6	2.24±0.03 <sup>d</sup>	1.78±0.04 <sup>d</sup>	0.96±0.02 <sup>b</sup>	1.95±0.03 <sup>b</sup>	6.94±0.12 <sup>c</sup>
	D	2	1.61±0.03 <sup>b</sup>	1.32±0.01 <sup>c</sup>	0.49±0.01 <sup>a</sup>	1.12±0.01 <sup>a</sup>	4.54±0.05 <sup>b</sup>
		4	2.03±0.03 <sup>c</sup>	1.63±0.02 <sup>c</sup>	0.82±0.06 <sup>b</sup>	1.64±0.05 <sup>a</sup>	6.12±0.15 <sup>b</sup>
		6	2.42±0.03 <sup>c</sup>	1.93±0.02 <sup>c</sup>	0.92±0.02 <sup>c</sup>	2.09±0.03 <sup>a</sup>	7.35±0.07 <sup>b</sup>

All values are expressed as mean±SD of triplicate determinations; Means in the same column not sharing a common letter are significantly different ( $p < 0.05$ ) by Student–Newman–Keuls. Data represent the mean and standard deviation ( $n=3$ )

### ③ 셀룰로오스 기반 흡착제 종류에 따른 PAHs 흡착도 평가

셀룰로오스 기반 흡착제의 종류별 흡착능 평가를 위하여 PAHs의 흡착정도를 비교하였다. NaOH/Urea beads, LiBr beads, LiOH/Urea beads 3종의 흡착제를 비교하였으며, PAHs는 benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene 4종의 흡착정도를 물질별로 개별비교 및 total PAHs의 흡착정도를 비교하였다. B(a)A의 흡착도는 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 80℃, 110℃, 140℃ 온도조건에서 각각 평균 24.03%, 평균 13.2%, 평균 19.63%, LiBr beads는 평균 23.83%, 평균 20.04%, 평균 28.70%, LiOH/Urea beads 흡착제는 평균 24.41%, 평균 14.85%, 평균 23.08%의 흡착특성을 나타냈다. 80℃에서는 3종의 흡착제가 비슷한 흡착도를 보였으나 110℃, 140℃에서 B(a)A의 흡착도는 LiBr beads 흡착제가 가장 우수한 흡착도를 보였다. CRY의 흡착도는 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 80℃, 110℃, 140℃ 온도조건에서 각각 평균 8.06%, 평균 2.24%, 평균 20.35%, LiBr beads는 평균 7.79%, 평균 18.36%, 평균 34.59%, LiOH/Urea beads 흡착제는 평균 5.69%, 평균 14.24%, 평균 29.07%의 흡착특성을 보였으며, 80℃에서는 CRY에 대한 NaOH/Urea beads의 흡착도가 미세한 차이로 가장 높았으나 110℃, 140℃에서 LiBr beads 흡착제가 월등히 높은 흡착도를 보였다. B(b)F의 흡착도는 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 110℃, 140℃ 온도조건에서 각각 평균 5.58%, 평균 20.33%, LiBr beads는 평균 17.40%, 평균 21.16%, LiOH/Urea beads 흡착제는 평균 16.51%, 평균 24.87%의 흡착특성을 보였으며, 110℃에서는 LiBr beads 흡착제가, 140℃에서는 LiOH/Urea beads가 가장 높은 흡착도를 보였다. 하지만 훈연처리에서 생성된 B(b)F는 미량이 검출되어 흡착제의 높은 흡착도(%)에 비해 정량적으로 많은 흡착이 이루어지지 않았다고 사료된다. B(a)P의 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 50℃, 80℃, 110℃, 140℃ 온도조건에서 각각 평균 5.85%, 평균 16.48%, 평균 13.42%, 평균 10.95%, LiBr beads는 평균 4.38%, 평균 17.15%, 평균 11.38%, 평균 5.35%, LiOH/Urea beads 흡착제는 평균 11.13%, 평균 19.53%, 평균 8.70%, 평균 -1.15%의 흡착특성을 보였으며, 50℃, 80℃에서는 LiOH/Urea beads 흡착제가 가장 높은 흡착특성을 보였지만, 140℃에서는 흡착능이 소실되는 것으로 사료되며, NaOH/Urea beads 흡착제는 50℃, 80℃에서 B(a)P에 대해 낮은 흡착도를 보였으나, 110℃, 140℃에서는 가장 높은 흡착도를 보여주었다.

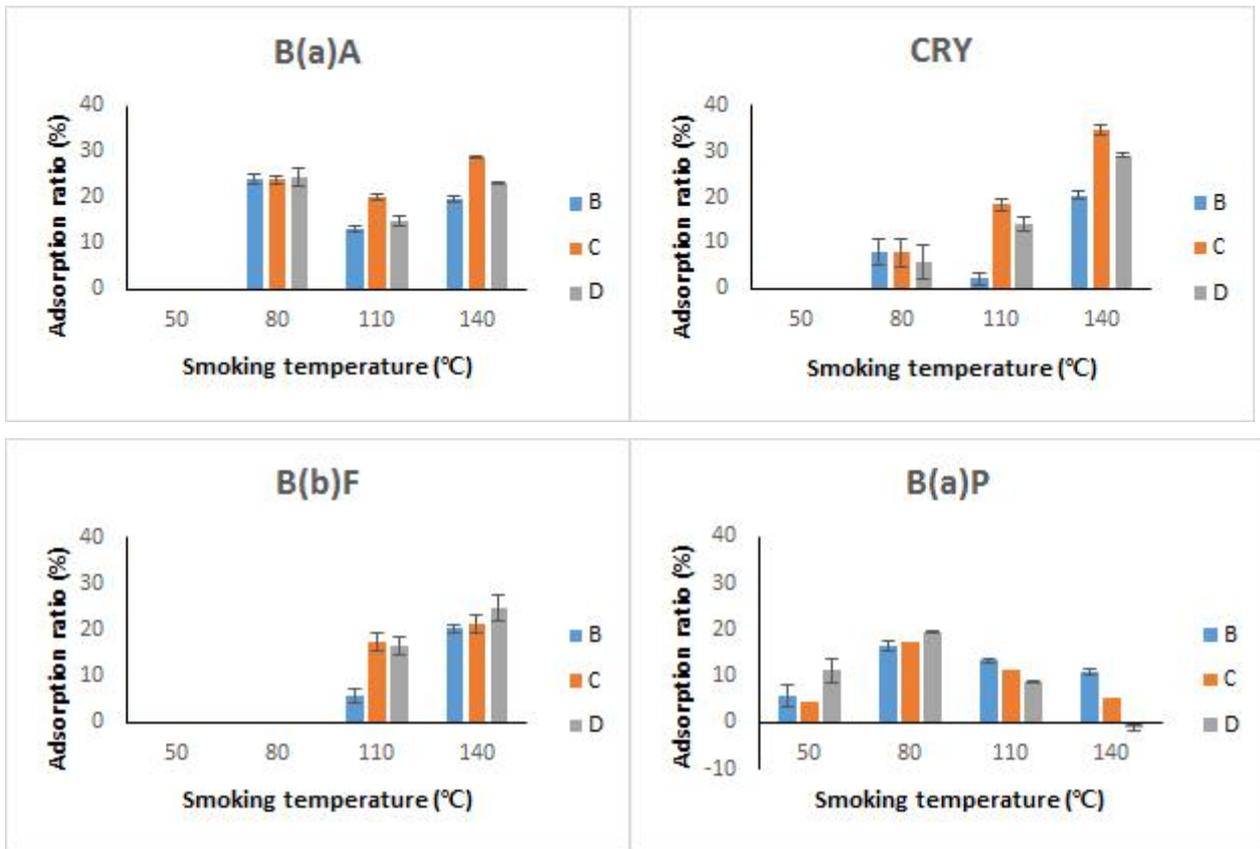


Fig. 28. Changes in adsorption ratio depending on the 3 type of cellulose base adsorbent in 4 PAHs.

(B) NaOH/Urea beads; (C) LiBr beads; (D) LiOH/Urea beads.

total PAHs의 흡착제 종류별 흡착도는 2시간 훈연처리조건에서 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 80°C, 110°C, 140°C 온도에서 각각 8%, 9.17%, 9%, LiBr beads는 10%, 10.83%, 12.88%, LiOH/Urea beads 흡착제는 10%, 10%, 7.16%의 흡착특성을 나타내어 LiBr beads 흡착제가 가장 우수한 흡착도를 보였다. 4시간 훈연처리조건에서 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 80°C, 110°C, 140°C 온도에서 각각 10.17%, 12.24%, 14.97%, LiBr beads는 8.47%, 18.62%, 21.26%, LiOH/Urea beads 흡착제는 8.47%, 15.31%, 14.41%의 흡착특성을 나타내어 80°C는 NaOH/Urea beads 흡착제가, 110°C, 140°C에서는 LiBr beads 흡착제가 높은 흡착도를 나타냈다. 6시간 훈연처리조건에서 NaOH/Urea beads를 적용하였을 때 80°C, 110°C, 140°C 온도에서 각각 16.67%, 10.08%, 18.03%, LiBr beads는 16.67%, 17.44%, 24.15%, LiOH/Urea beads 흡착제는 16.67%, 13.57%, 19.67%의 흡착특성을 나타내었다. 따라서 total PAHs에 대하여 가장 높은 흡착도를 갖는 흡착제는 LiBr beads로 확인되었다.

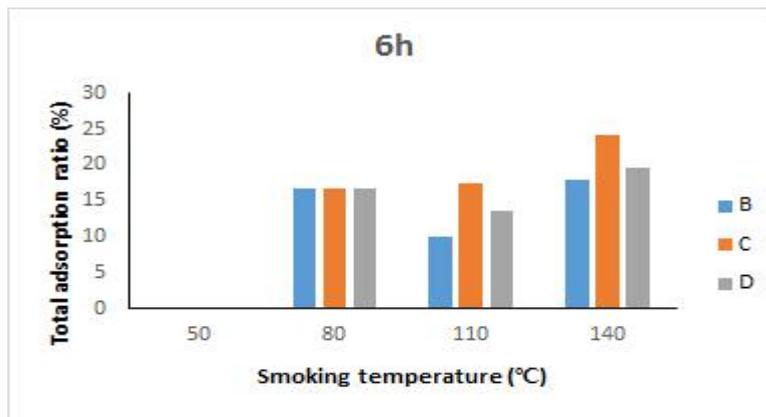
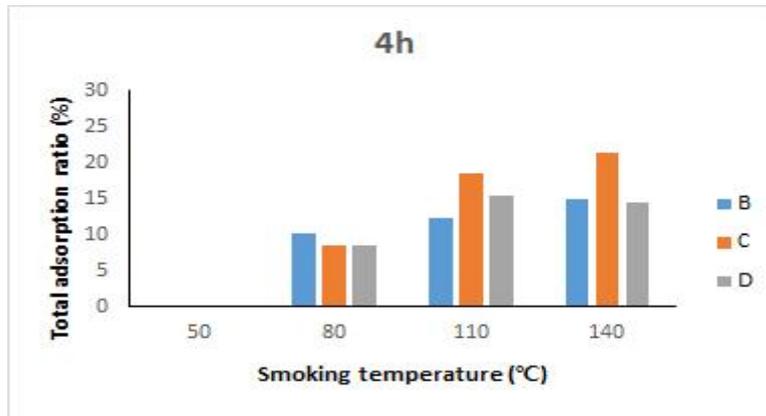
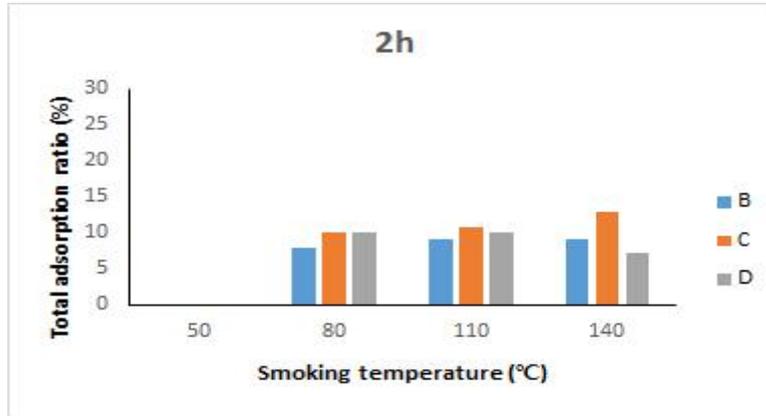


Fig. 29. Changes in adsorption ratio depending on the 3 type of cellulose base absorbent in total PAHs.  
 (B) NaOH/Urea beads; (C) LiBr beads; (D) LiOH/Urea beads.

(2) 개발된 흡착제 적용 후 공정에서 생산된 훈연 가공육의 품질평가

(가) 흡착제 처리 유무에 따른 수분 및 조단백질 함량의 비교

훈연 온도 및 시간을 달리하여 제조한 훈연소세지의 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 전·후의 수분 및 조단백질 함량을 통하여 이화학적 품질평가를 하였다. 축산물의 가공기준 및 성분규격 (식약처 고시 제 2015-94호)에 따르면 건조 소세지는 수분 35% 이하, 반건조 소세지는 수분

55% 이하로 가공한 것으로 규정하고 있다. 훈연조건을 달리하여 훈연처리한 소세지의 수분함량은 평균 30.80-50.68 으로 측정되어 건조 및 반건조 소세지 규격기준에 적합하다고 판단된다. 소세지의 수분함량은 훈연온도에 증가에 따라 일정하게 감소하지 않는 경향을 보였는데, 50-80℃의 온도범위에서는 수분함량이 약간 감소했으나 80-110℃의 온도범위에서는 감소없이 비슷한 함량을 유지하였고, 140℃에서 많은 수분함량의 감소를 보였다. 수분함량의 결과는 훈연처리 과정에서 소시지 케이싱으로 인해 수분확산이 이루어지지 않은 것이 원인으로 보여지며, 140℃에서의 급격한 수분감소는 고온으로 인해 케이싱이 빠르게 수축하고 손상되면서 발생한 것으로 사료된다. 흡착제 처리하지 않은 대조군 A 대비 수분함량은 3종의 흡착제로 처리한 B, C, D 시료 모두 50-140℃ 온도범위에서 비슷한 함량을 나타내어 흡착제 처리가 수분함량에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

조단백질 함량은 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 낮은 온도에서 훈연처리한 시료 일수록 수분함량이 높았기 때문인 것으로 사료된다. 조단백질 함량 또한 수분함량과 마찬가지로 비슷한 함량을 나타내어 흡착제 처리가 조단백질 함량에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다(Table 40).

**Table 40. Moisture and Crude protein contents(%) of smoked sausage prepared with different adsorbents**

(A) Control; (B) LiBr beads; (C) NaOH/Urea beads; (D) LiOH/Urea beads

Smoking temperature (°C)	Sample	Moisture (%)	Crude protein (%)
0°C	Raw	88.04 ± 0.54	15.57 ± 0.23
	A	50.68 ± 0.45	17.13 ± 0.35
50°C	B	50.17 ± 0.45	17.36 ± 0.14
	C	49.94 ± 0.53	17.03 ± 0.49
	D	51.37 ± 0.36	17.08 ± 0.37
	A	45.41 ± 0.41	18.81 ± 0.40
80°C	B	44.93 ± 0.27	18.76 ± 0.35
	C	44.47 ± 0.33	18.76 ± 0.35
	D	45.13 ± 0.20	18.50 ± 0.53
	A	45.31 ± 0.53	20.68 ± 0.44
110°C	B	44.81 ± 0.42	20.98 ± 0.43
	C	44.34 ± 0.45	20.68 ± 0.44
	D	45.47 ± 0.35	20.64 ± 0.45
	A	30.80 ± 0.39	26.81 ± 0.43
140°C	B	29.81 ± 0.48	26.81 ± 0.30
	C	29.83 ± 0.30	26.81 ± 0.43
	D	30.87 ± 0.32	26.81 ± 0.30

**(나) 흡착제 처리 유무에 따른 pH의 비교**

흡착제 처리하지 않은 A 시료의 pH는 평균 5.62-6.15로 측정되었고, pH 변화는 훈연온도 및 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 110℃ 4시간 훈연처리부터 다시 감소하는 경향을 보였다. 흡착제 처리한 시료에서의 pH는 평균 5.69-6.26으로 A 시료 대비 약간 높게 측정되었지만 훈연온도 및 시간에 대하여 비슷한 경향을 보여 흡착제의 처리가 훈연소세지 pH 증감에 영향을 주지 않는 것으로 판단되며 pH가 약간 높게 측정된 원인은 원료육의 신선도 차이로 인한 것으로 사료된다. 80℃ 4, 6시간과 110℃ 2, 4시간 훈연처리에서 pH가 증가하였는데 이는 훈연에 따른 소세지의 수분함량의 감소 및 훈연연기 속의 페놀, 구아야콜, 크레졸액 등의 페놀류와 유기산, 알데하이드류와 같은 다양한 훈연 관련 성분들에 의한 것으로 사료된다. 110℃ 6시간, 140℃ 2, 4, 6시간 훈연처리에서 pH가 다시 감소한 이유는 고온으로 인하여 케이싱이 손상되면서 소시지 내부의 유지가 용출되어 발생한 것으로 사료된다(Table 41, Fig. 30).

**Table 41. Results of pH value between the control and treatment of adsorbent (Treatment: smoked sausage prepared with LiBr beads adsorbent)**

Smoking temperature(℃)	Smoking time (hour)	pH value	
Raw	0	5.52 ± 0.01	
		Control	Adsorbent treatment
50 ℃	2h	5.62 ± 0.01	5.74 ± 0.02
	4h	5.72 ± 0.00	5.77 ± 0.01
	6h	5.78 ± 0.02	5.84 ± 0.01
80 ℃	2h	5.72 ± 0.01	5.76 ± 0.00
	4h	6.01 ± 0.02	6.13 ± 0.01
	6h	6.15 ± 0.01	6.19 ± 0.01
110 ℃	2h	6.15 ± 0.01	6.26 ± 0.01
	4h	5.98 ± 0.01	6.03 ± 0.01
	6h	5.80 ± 0.01	5.87 ± 0.01
140 ℃	2h	5.74 ± 0.01	5.79 ± 0.01
	4h	5.68 ± 0.00	5.73 ± 0.00
	6h	5.66 ± 0.00	5.69 ± 0.00

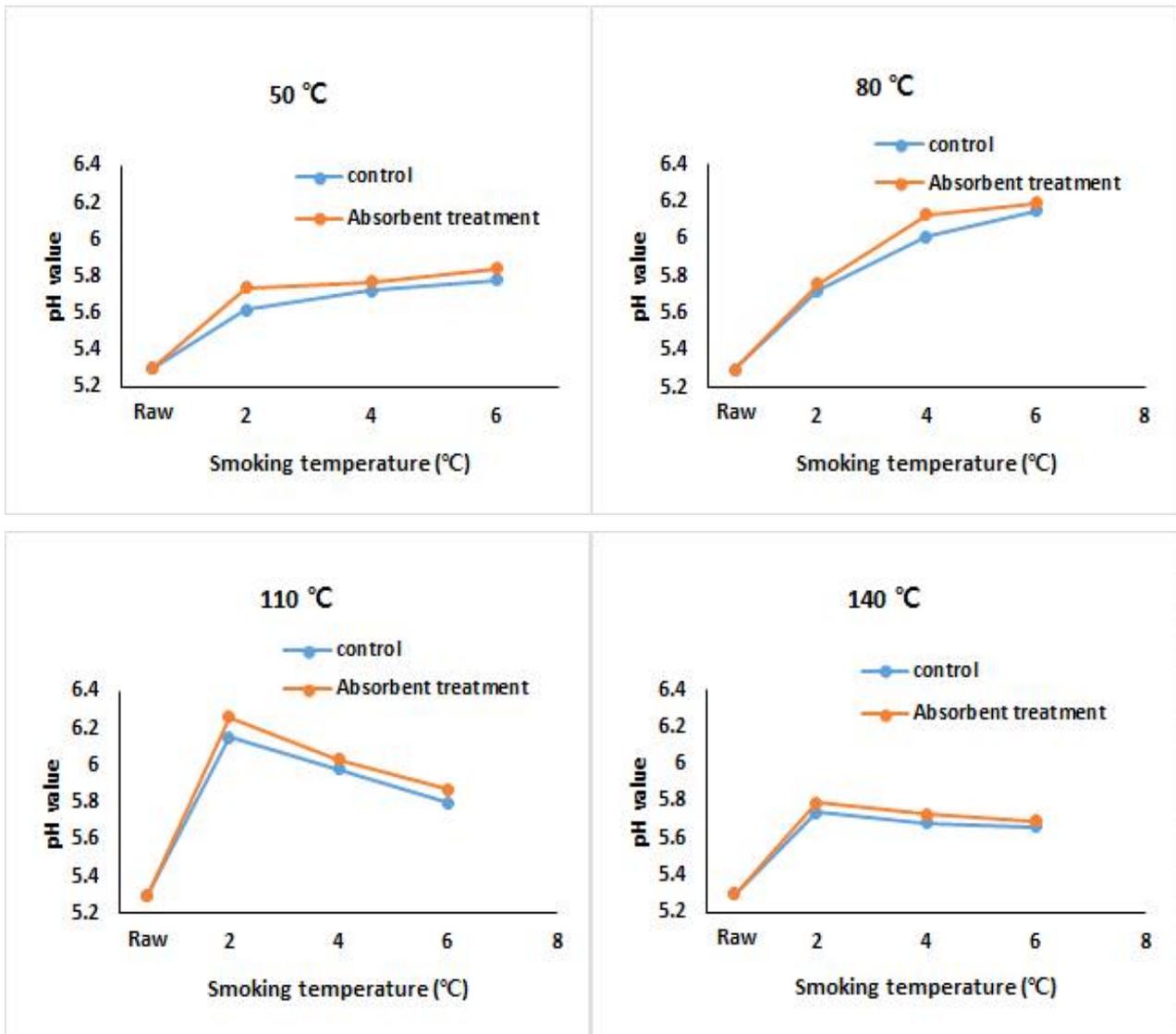


Fig. 30. Changes in pH value of smoked sausage.

(Treatment: smoked sausage prepared with LiBr beads adsorbent (3% w/w)).

(다) 흡착제 처리 유무에 따른 과산화물가의 비교

훈연 온도 및 시간을 달리하여 제조한 훈연소세지의 셀룰로오스 기반 흡착제 처리 전·후의 과산화물가를 통하여 이화학적 품질평가를 하였다. 흡착제 처리하지 않은 A 시료의 과산화물가는 평균 2.00-3.67으로 측정되었으며, A 시료 대비 50°C 2, 4, 6시간 80°C 2, 4, 6시간 110°C 2시간동안의 훈연조건에서 흡착제 처리한 시료가 낮은 값이 나와 산화안정성에서 효과가 있다고 사료되나, 110°C 6시간, 140°C 2, 4, 6시간동안의 훈연처리에서는 흡착제를 적용한 훈연소세지의 과산화물가가 더 높게 나타났다. 흡착제의 처리가 전체적으로 과산화물가를 감소시키는 경향을 보였으나 A 시료 및 흡착제 처리한 시료 모두 훈연 온도 및 시간에 관계없이 함량의 증감이 나타났다. 따라서 흡착제의 처리가 훈연소세지의 과산화물가 감소에 일정하게 영향을 주지 않는 것으로 사료된다(Table 42, Fig. 31).

Table 42. Results of peroxide value between the control and treatment of adsorbent (Treatment: smoked sausage prepared with LiBr beads adsorbent)

Smoking temperature(°C)	Smoking time (hour)	Peroxide value (meq/kg)	
Raw	0	3.67 ± 0.29	
		Control	Adsorbent treatment
50 °C	2h	3.17 ± 0.29	2.67 ± 0.29
	4h	2.00 ± 0.00	1.83 ± 0.29
	6h	2.33 ± 0.29	1.83 ± 0.29
80 °C	2h	3.17 ± 0.29	2.67 ± 0.29
	4h	3.33 ± 0.29	2.00 ± 0.00
	6h	3.00 ± 0.00	2.33 ± 0.29
110 °C	2h	2.00 ± 0.00	1.50 ± 0.00
	4h	3.67 ± 0.29	2.33 ± 0.29
	6h	3.33 ± 0.29	3.83 ± 0.29
140 °C	2h	2.50 ± 0.00	3.50 ± 0.00
	4h	2.67 ± 0.29	3.17 ± 0.29
	6h	3.17 ± 0.29	3.33 ± 0.29

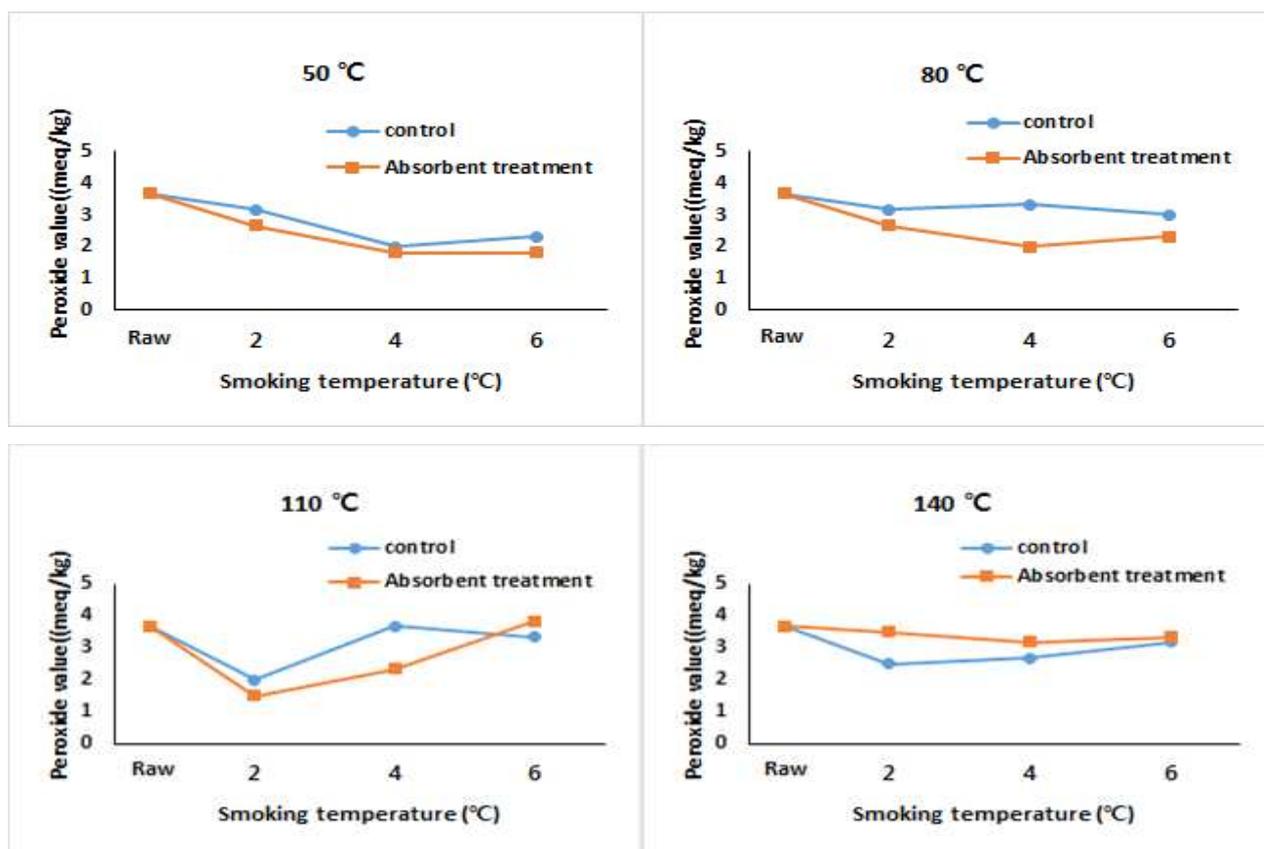


Fig. 31. Changes in peroxide value of smoked sausage. (Treatment: smoked sausage prepared with LiBr beads adsorbent (3% w/w)).

**(라) 흡착제 처리 유무에 따른 일반세균 및 대장균군의 분석 비교**

축산물의 가공기준 및 성분규격(식약처 고시 제 2015-94호)에 따르면 소세지의 일반세균수의 경우 멸균식품가공품에 한하여 음성이며, 대장균군의 경우도 음성으로 규격기준을 설정하고 있다. 3M petrifilm을 사용하여 일반세균 및 대장균군 검출 시험을 한 결과 일반세균은 검출되지 않았으며 대장균군 또한 모두 음성으로 확인되었다.

Treatment는 3종의 비드형 흡착제 중에서 total PAHs 흡착능이 가장 높았던(Fig. 29 참고) LiBr beads로 처리한 시료로 실험하였다(Table 43).

**Table 43. Test of bacteria and coliform bacteria in smoked sausage  
(Treatment: smoked sausage prepared with LiBr beads adsorbent)**

Sample	Aerobic plate counts (CFU/mL)	Coliform bacteria
Control	N.D.	negative
Treatment	N.D.	negative

**(3) 관능평가**

**(가) 흡착제 처리 유무에 따른 관능적 특성 비교**

흡착제 처리 유무에 따라 훈연소세지의 관능적 특성이 변화되는지를 알아보기 위하여 관능평가를 실시하였다. 본 연구실 연구원들과 동국대학교 학생들 30여명을 대상으로 소비자 기호도 검사를 실시하였으며, 흡착제는 훈연소세지 PAHs 흡착능 평가실험에서 가장 흡착능이 높았던 LiBr 비드형 흡착제를 훈연소세지 대비 3% (w/w) 적용하여 실험에 사용하였다. 평가결과는 기호도 수치를 나타낸 것이며, 흡착제 처리한 시료가 선호도 평가에서 약간 높은 기호도를 보였으나, SPSS로 통계 분석 결과 외관, 색, 향미, 입촉감, 다즙성, 경도, 전반적 기호도 총 7가지 관능적 특성 모두 p값이 0.05보다 높게 나타나 흡착제의 처리가 시료의 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다(Table 44).

**Table 44. Results of sensory evaluation between the control and treatment of adsorbent  
(Treatment: smoked sausage prepared with beads type adsorbent)**

Characteristics	Sample		p-value	
	Control	Absorbent treatment		
Appearance	5.77±0.99	5.90±0.98	0.61	
Color	6.03±1.22	6.10±1.27	0.84	
Overall	6.63±1.14	6.70±0.94	0.81	
Preference	Aroma	6.97±0.75	7.07±0.85	0.64
	Texture	6.30±1.37	6.43±1.26	0.70
	Juiciness	6.70±1.07	6.67±1.01	0.90
	hardness	5.33±0.75	5.43±0.84	0.63
Total preference(%)	46.67	53.33		

## 마. 결론

개발된 PAHs 제거용 흡착제를 훈연가공육 가공공정에 적용하여 PAHs 함량을 분석한 결과 NaOH/Urea beads, LiBr beads 흡착제로 처리한 훈연가공육(훈제소세지)의 total PAHs 함량은 대조군에 비하여 감소하였고, 특히 3종의 비드형 흡착제 중 LiBr beads가 가장 높은 흡착특성을 나타냈다. LiOH/Urea beads는 4종의 PAHs에 대하여 비교적 낮은 흡착특성을 보였으며, 140℃에서는 B(a)P에 대한 흡착능이 소실되는 결과를 보여 PAHs 저감화 효과가 없는 것으로 판단된다. NaOH/Urea beads는 B(a)P에 대한 흡착도가 3종의 흡착제중 가장 높았으나, B(a)A, CRY에 대한 흡착능이 낮은 것으로 확인되었다. 흡착제 처리 유무에 따른 훈제소세지의 품질 평가는 훈제소세지 제조과정에 비드형 흡착제를 적용한 결과 수분함량, 조단백질 함량, pH측정, 과산화물가와 같은 이화학적 품질특성에 큰 영향을 주지 않았으며, 일반세균과 대장균군 오염 및 관능적 특성에도 관계하지 않는 것으로 나타났다. 훈연가공품에서 흡착제의 적용은 유해성분을 감소시키며, 일반품질 및 관능적 특성에 영향을 주지 않는 것으로 나타나 훈연소세지 제조 및 가공공정에 활용 및 적용 가능할 것으로 판단된다.

## 제 2 절 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발

### 1. PAHs 흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 최적조건 탐색

#### 가. 연구목적

최근 에어로겔에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 에어로겔(Aerogel)은 솔-젤 반응으로 합성된 습윤젤을 기체-액체 계면이 존재하지 않는 초임계조건이나 다른 방법에 의해 수축없이 건조하여 젤의 기공구조를 그대로 유지할 수 있는 초경량, 저밀도 및 나노기공구조 특성을 가진 초다공성 물질이다. 이것은 1930년대에 최초로 Kistler가 개발한 실리카겔을 시작으로 1980년대 말 Lawrence Livermore 국립연구소의 Pekala가 유기에어로겔의 합성에 성공하여 새로운 분야가 전개된 이후, 셀룰로오스를 이용한 에어로겔에 대한 연구가 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되고 있다.

셀룰로오스 에어로겔은 무기 및 폴리머를 이용하여 제조한 에어로겔에 비해서 유연성과 강한 강도를 지니는 장점과 그 특유의 나노기공 및 다공성 구조에 의해 흡착, 음향흡수, 열전도성 등의 다양한 특성을 가지고 있어 에너지 저장용 소재, 광학 및 흡착소재 등 환경친화적 나노재료로서 여러 분야에서 그 활용가능성 및 성장 가능성이 더욱 주목을 받고 있다.

본 연구는 식품가공과정중에 발생하는 PAHs 화학물을 흡착하여 제거하기 위해 환경친화적인 천연계 셀룰로오스 재료를 원료로 하여 탄화특성을 분석하고, 다공성 흡착제를 개발을 위한 최적 조건을 탐색하여 PAHs 제거를 위한 흡착소재로서의 가능성을 검토하고자 한다.

#### 나. 실험재료

##### (1) 공시시료

본 실험에 사용된 공시재료는 경기도 남양주시 소재 동국대학교 운길산 연습림에서 채취한 백합나무(Tulip tree, *Liriodendron tulipifera*), 소나무(Pine, *Pinus densiflora*)와 파티클 보드 제조용 누송 (Radiata pine, *Pinus radiata*), 농촌진흥청 국립식량과학원에서 분양 받은 거대억새(*Eulalia*, *Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*)를 분말로 제조하여 이용하였다.

##### (2) 원료에 대한 탄화특성

시료에 대한 탄화특성을 분석하기 위해 Thermalgravity analyzer (TGD9600, Ulvac 社)를 이용하였다. 탄화는 200 ml/min.의 질소가스(N<sub>2</sub> gas)가 주입된 상태에서 900°C까지 승온속도 10°C/min의 조건에서 실시하였다. 각 탄화온도대별 수득률을 계산하였다. 승온조건에 따른 시료의 탄화특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 일반적으로 시료의 열분해가 크게 일어나는 온도영역(210~350°C)에서만 승온속도를 1°C/min.와 0.5°C/min.의 조건으로 열처리하여 10°C/min로 탄화시킨 것과 미세구조, 다공성, pH, 결정구조를 비교, 검토하였다.

##### (3) 전처리에 의한 원료의 공극특성

전처리가 탄화시 원료의 공극특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 활성탄 제조에 많이 사용되는 염화아연을 이용하여 분말 및 수용액상태에서 혼합비율을 달리하여 처리하고 탄화하였다.

또한 원료와 염화아연의 혼합정도가 탄화물의 공극특성에 미치는 영향에 대해서도 비교 분석하였다. 탄화는 전기탄화로 (Advantech FUW 210PA)를 이용하여 200 ml/min.의 질소(N<sub>2</sub> gas)상태에서 600°C까지 승온속도 10°C/min의 조건에서 실시하였다. 염화아연 분말을 이용한 전처리는 원료에 대한 비율로 하여 수저를 이용하여 3회 정도 혼합하였다. 수용액상태와의 혼합은 50mL의 물에 원료에 존재하는 셀룰로오스(50%로 설정)의 비율로 수용액을 제조하여 혼합한 후 동결건조시켰다. 예를 들면 원료 1g을 가정하여 염화아연 수용액 3배의 비율로 제조하려면 50mL의 물에 염화아연을 1.5g을 넣어 수용액을 만들어 제조하였다. 혼합정도에 따른 탄화물의 공극특성 분석은 분말인 염화아연을 5배의 비율로 한 것을 이용하여 원료를 혼합하지 않은 조건, 혼합시 스푼을 이용하여 6회 혼합한 것을 조밀한 정도 혼합, 10회 혼합한 것을 세밀한 정도의 혼합으로 구분하여 실시하였다. 탄화후, 산과 증류수를 이용하여 수세시킨 후 105°C 건조기에 건조시켜 수득률과 공극특성을 분석하였다.

#### (4) 다공성 홀로셀룰로오스 에어로겔의 제조

##### (가) 원료에 대한 탈리그닌 처리

본 연구에서 사용된 원료들은 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있다. 사용된 원료를 이용하여 개발하고자 하는 다공성 흡착소재는 셀룰로오스만을 용해시키는 용제이기 때문에 리그닌 제거 공정이 필요하다. 일반적으로 탈리그닌 처리 방법에는 과초산법, 아염소산법 등을 이용하고 있다. 본 연구에서는 탈리그닌 처리가 비교적 다른 방법에 비해 간단한 아세트산과 과산화수소를 이용한 방법을 실시하였다. 먼저 아세트산(acetic acid, 99.7%)과 과산화수소(hydrogen peroxide, 30%)를 부피비로 1 : 1의 비율로 혼합시켜 용액을 제조한 뒤 원료를 용액에 침지시켜 80°C의 조건에서 6시간동안 중탕하였다. 그 후 시편이 중화가 될 때까지 수세시켜 동결건조하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스만 존재하는 홀로셀룰로오스를 제조하였다.

##### (나) 홀로셀룰로오스 에어로겔 제조

본 연구에서는 원료로부터 리그닌을 제거하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스만 존재하는 홀로셀룰로오스를 PAHs제거용 에어로겔 개발에 이용하였다. 에어로겔 제조에는 Alkali hydroxide-urea 수용액을 이용하였다. 이 수용액은 NaOH : Urea : H<sub>2</sub>O(7:12:81 W W-1)를 중량비로 혼합하여 제조하였다. 원료는 13°C의 온도조건에서 혼합하였으며, 이 과정은 2회 반복 실시하였다. 이 때 원료의 농도는 5%로 하였다. 용해된 시료는 용해과정에서 발생된 기포를 제거하기 위해 15분 동안 3500 rpm으로 원심분리하였다. 이 후 MeOH로 12시간정도 침적하여 재생시킨 후, 흐르는 물에 중화될 때까지 세척하였다. 중화 후 EtOH와 T-BuOH로 치환시킨 후 동결건조하여 홀로셀룰로오스 에어로겔을 제조하였다.

##### (다) 형태별 홀로셀룰로오스 에어로겔 제조

홀로셀룰로오스 에어로겔 제조형태에 대한 PAHs흡착에 대한 특성을 비교 검토하기 위해 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 용해과정을 거쳐, 원심분리한 후, 재생과정에서 비드형(Fig.1A), 원통형(Fig.1B), 필름형(Fig.1C) 에어로겔(Fig.1B)을 제조하였다. 비드형은 원형관을 이용하여 용해된 용액을 MeOH에 한방울씩 떨어뜨려 제조하였다. 원통형은 원형관을 메탄올 위에 놓고 비

드형 제조시 보다 압력을 길게 주어 제조하였다. 필름형은 50 x 50 x 2mm 의 크기의 유리판 위에 용해된 용액을 부은 후 메탄올에 담가 제조하였다.

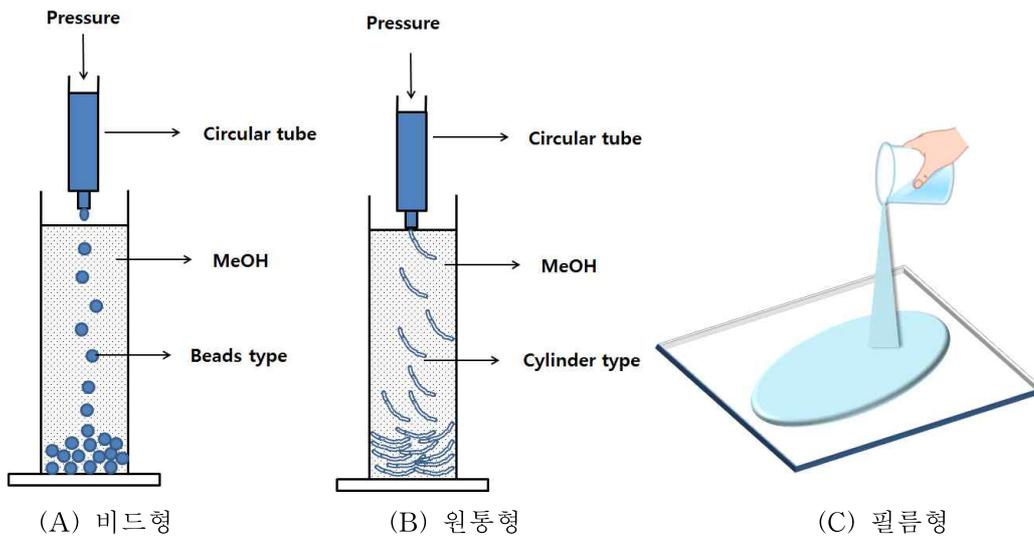


Fig. 1. Holocellulose aerogels according to the form.

#### 다. 시험방법

##### (1) 주사전자현미경 관찰

제조된 홀로셀룰로오스 에어로겔의 표면과 내부의 미세구조변화를 관찰하기 위해 오스뮴코팅을 실시하고 주사전자현미경(Hitachi, S-4800)으로 1 kV~7kV의 가속전압조건에서 관찰하였다.

##### (2) 탄화물의 pH 측정

900°C의 조건에서 탄화시킨 탄화물 1g을 삼각 플라스크에 넣어서 증류수 100ml을 가한 후 5분간 자비시켜 증발한 양의 증류수를 가해 냉각 후 pH meter(InoLab社, pH Level 2 P)로 측정하였다.

##### (3) X선 회절분석

각각 다른 조건으로 탄화한 탄화물의 X선 회절분석은 rotating anode x-ray generator (RU-200BH, Rigaku)에 장착된 flat-plate 진공카메라를 사용하여 수행하였다. 패턴은 상온에서 니켈필터된 Cu K $\alpha$ 방사선( $\lambda=0.15418\text{nm}$ )을 후지이미지판에 기록된 것을 컴퓨터를 이용하여 분석하였다. 시료와 이미지판의 거리는 NaF분말( $d=0.23166\text{nm}$ )을 사용하여 보정하였다.

##### (4) 비표면적 및 다공성분석

시료는 110°C에서 3시간동안 건조시켜 시료내의 기체들을 제거한 후, 자동질소가스흡착분석기 (NOVA 4000, Quantachrome instruments)로 77 K에서 얻어진 질소흡착등온선을 이용하여 비표면적, 총 세공체적 등을 분석하였다. 비표면적은 다공성을 가지는 물질의 물리적 상태 또는 세공유무를 나타내는 기본적인 성질이다. 표면적을 구하는데 널리 쓰이는 방법으로는 액체질소

온도에서 얻은 질소의 흡착등온선을 해석해서 표면적을 결정하는 것이다. 질소는 77K에서 다분자층으로 물리 흡착되어 BET 식을 적용하는데 무리가 없다. 흡착법의 적용여부를 결정할 수 있는 중요한 요소는 흡착등온선이다. 국제 순수응용화학연합(IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정한 분류 기준은 다섯 가지의 형태이고 Fig. 2에 나타냈다.

Type I은 미세공(micropores)을 가진 다공성 고체(porous solid)의 비교적 작은 외부 표면에 나타나는 등온선으로서 Langmuir형이라 부른다. Type II는 비다공성 고체(non-porous solid) 또는 거대 공극(macroporous)을 가지는 흡착제의 경우에 나타나고, Type III은 흡착등온선이 압력축에 대해 볼록인 상태이며 점진적인 곡률을 나타낸다. Type IV는 이력현상(hysteresis)을 보여주고 있고 메소세공(mesopores)에서 모세관 응축으로 인해 나타난다. Type V는 Type III의 등온선과 관련되어 흡착제와 흡착질의 상호작용이 약하지만, 다공성 흡착제에서 볼 수 있다. Type VI은 계단형의 등온선인데 비다공성 물질의 표면 위에 다층으로 흡착되어 나타난다. 기상 흡착 시 질소 외에 아르곤, 산소, 크립톤, 벤젠, 메탄올 등을 이용할 수 있고 수는 침투법로도 표면적을 구할 수 있다.

제조된 각각의 홀로셀룰로오스 에어로겔의 표면적은 제공된 NOVA win 소프트웨어를 이용하여 얻어진 질소흡착등온선으로부터 BET식으로 계산하였다. 총 공극체적은 P/P<sub>0</sub> = 0.98의 상대압력에서 액체질소체적으로 측정하였다. 메소공극은 BJH법에 의해서 계산하였다.

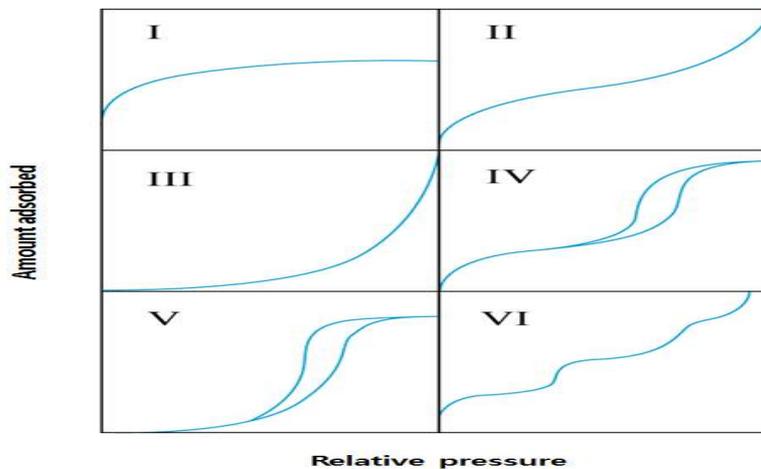


Fig. 2. Classification standard by IUPAC.

### (5) 원료의 회분성분분석

회분은 유기물을 강한 열로 연소시킨 후의 잔사로 목재중의 무기성분의 총합과 거의 같다. 본 실험에서 원료에 대한 회분을 제조하기 위해 전기탄화로(Furnance 6000, Labotal Co.)를 이용하였다. 먼저 칭량한 도가니에 시료를 약 2g 정칭하여 넣고, 마개를 약간 막아 서서히 가열, 회화시킨 후, 600℃에서 완전하게 회화시킨다. 도가니를 석면판위에서 방열한 후 데시케이터 중에서 방냉하여 칭량한다. 회분(A)은 다음과 같은 식에 의해서 산출하였다.

$$A = (W/S) \times 100$$

S: 시료의 전건중량(g), W: 회분 중량(g)

각 원료의 회분성분은 고주파 유도 결합플라즈마 (ICP, Inductively coupled plasma)를 이용하

여 분석하였다. 각 시료를 질산, 염산, 과산화수소(8:1:1v/v) 처리 하에 microwave (Multiwave 3000, AntonPaar, Austria)를 사용하여 유기물을 분해하였으며 처리 후 잔존하는 무기성분을 증류수로 50배 희석하였다.

## 라. 결과 및 고찰

### (1) 천연 셀룰로오스계 원료의 탄화특성

#### (가) 탄화조건에 달리하여 제조한 탄화물의 특성

Fig. 3은 소나무를 210~350°C 사이에서 승온조건을 달리하여 900°C까지 탄화시킨 탄화물에 대한 열중량변화를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 196~365°C사이에서 열처리에 의한 중량변화가 크게 나타났다. 열처리에 의한 중량변화는 승온조건에 따라 다르게 나타났다. 승온조건 10°C에서는 219°C ~ 322°C, 311°C ~ 365°C의 온도영역에서 열처리에 의한 목재성분의 열분해로 급격한 중량변화가 일어났다. 그러나 승온조건 0.1°C에서는 196~263°C, 250~283°C의 온도영역에서 열분해에 의한 중량변화가 크게 나타나, 승온 조건을 느리게 할수록 열분해온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이렇게 열처리에 의한 중량변화는 목재의 구성성분과 관련이 있다. 목재는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 240°C ~ 350°C의 온도영역에서 열처리에 의한 중량변화가 급격하게 일어나며, 헤미셀룰로오스는 200°C ~ 260°C의 온도영역에서 열분해가 진행되는데, 대부분이 휘발성 물질로 되어버리는 것으로 알려지고 있다. 리그닌은 280°C에서 열분해가 서서히 일어나 500°C정도까지 진행된다.

따라서 목재를 구성하고 있는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 열처리 과정에서 많은 영향을 주고 있는 것으로 생각한다. 또한 그림 2에 보여준 것과 같이 200°C ~ 350°C사이에서 나타난 2번에 걸친 급격한 중량변화는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열분해에 의해 일어난 것으로 판단된다.

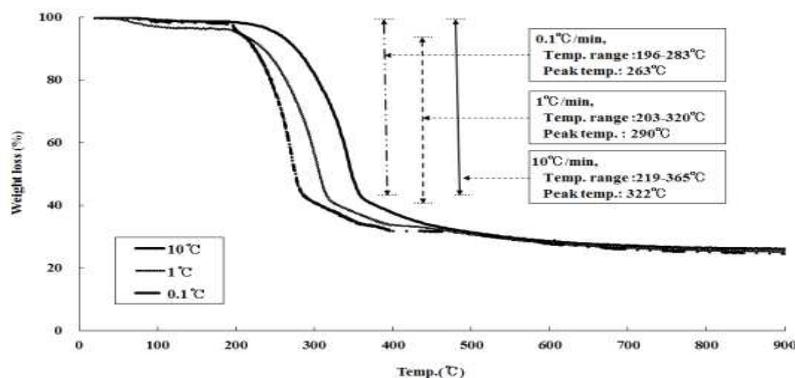


Fig. 3. Thermogravimetry curves of the decomposition of Pine (*Pinus densiflora*) wood at different heating rates.

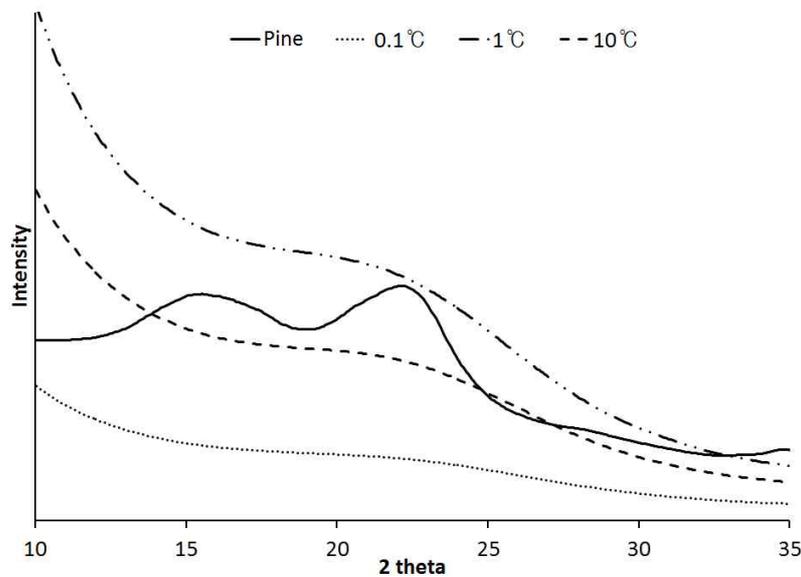
Table 1은 소나무를 다른 승온조건으로 600°C와 900°C에서 탄화시켜 얻은 수탄율을 나타낸 것이다. 수탄율은 그림 2에 나타난 것처럼 탄화온도의 증가와 함께 목재 구성성분의 열분해로 인해 점차 감소하였다. 200°C 이하의 온도에서는 추출물과 수분증발로 인해 수탄율의 변화는 크지 않았다. 그러나 200°C에서 350°C 온도사이에서 승온조건에 따라 다소 차이가 있지

만, 목재구성성인 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스에 의한 급격한 열분해로 수탄율이 약 30~40% 정도였다. 400℃이후에서도 열분해에 의해 수탄율은 감소하였다. 이것은 목재의 구성성분 중 25-30%를 차지하고 있는 리그닌의 열분해가 일어나 수탄율이 감소하는 것으로 생각된다. Table 1에서 나타낸 것처럼 600℃와 900℃에서 탄화한 탄화물에 대한 수탄율을 비교한 결과, 600℃이후의 온도조건에서는 탄화온도와 승온조건에 따른 차이가 크지 않았다.

**Table 1. charring yield of pine**

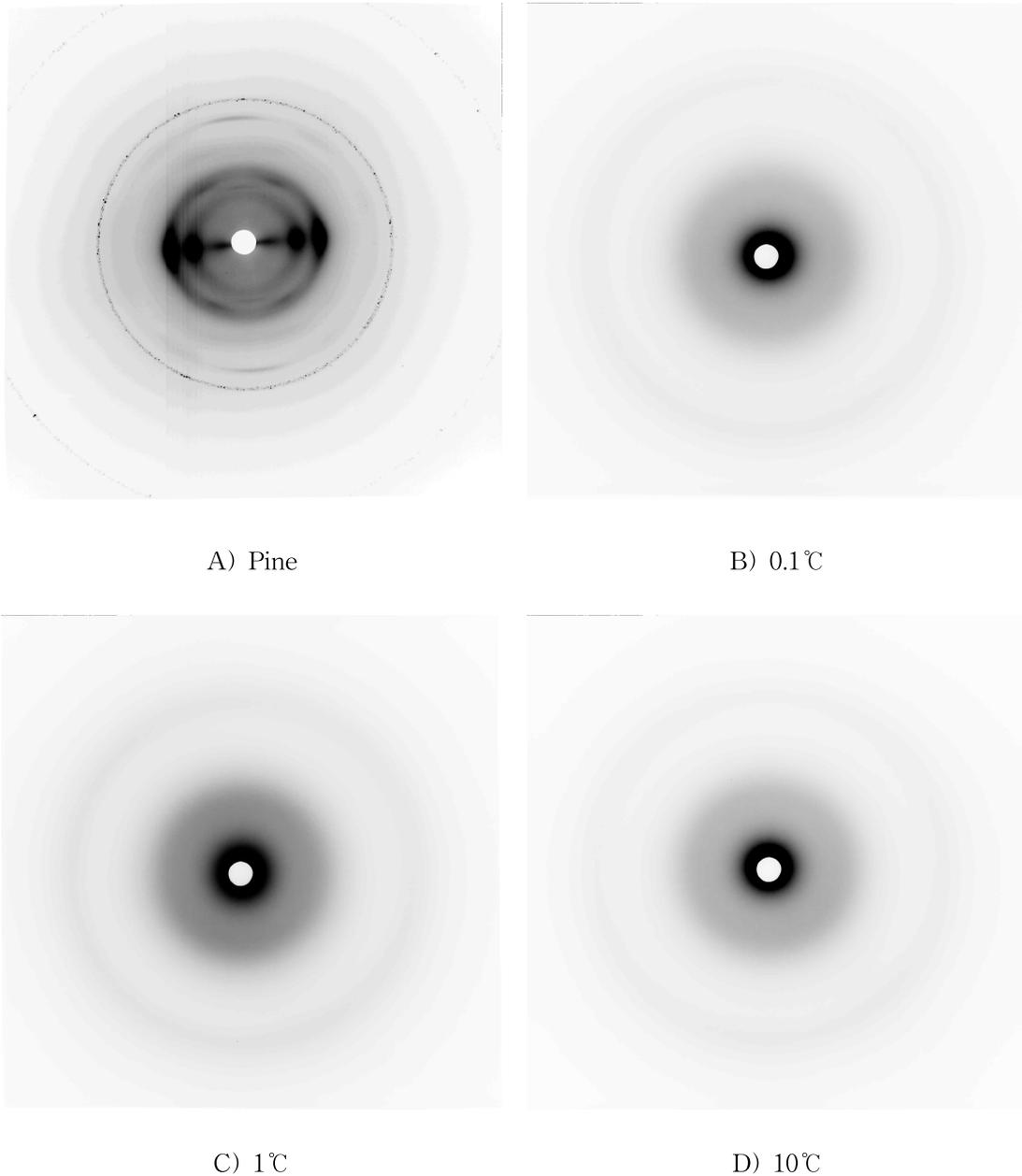
Temp. (°C)	Charring yield (%)		
	0.1°C	1°C	10°C
600	25.0	23.9	21.9
900	22.5	22.0	20.9

Fig.4는 900℃까지 승온조건을 달리하여 제조한 소나무 탄화물에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. Fig.4에서 pine은 탄화전 소나무의 셀룰로오스 결정구조를 나타낸 것이다. 고온탄화에 의해 셀룰로오스 결정구조가 많이 감소되었음을 알 수 있었지만, 승온조건에 따른 차이는 없었다.



**Fig.4 X-ray diffraction of pine wood charcoals heated at different heating rates.**

Fig.5 Laue 카메라로 촬영한 소나무 탄화전(Fig.5 A)과 승온조건을 달리하여 900℃까지 탄화한 탄화물의 X선회절도(Fig.5B~D)를 나타낸 것이다. 탄화전 소나무(Fig.5. A)에 특징적으로 나타난 (200), (110), (1-10)면이 승온조건을 달리하여 탄화한 탄화물에서는 거의 보이지 않았다. 이것은 (200), (110), (1-10)면이 탄화하는 동안 셀룰로오스가 모두 분해되어 결정성이 없어졌기 때문으로 생각된다.



**Fig. 5. X-ray diffraction diagram pine wood charcoals heated at different heating rates.**

Fig. 6은 승온조건을 달리하여 900°C까지 탄화시킨 소나무 탄화물에 대한 질소흡착등온선을 나타낸 것이다. 탄화전 소나무원료 (Fig.6. Pine)을 제외하고는 전체적으로 상대압력이 높을수록 흡착된 체적은 점점 증가하여 흡착량이 증가하는 곡선을 나타내고 있다. 소나무를 900°C에서 1°C/min 승온조건에서 탄화시킨 시료가 본 실험에서 가장 높은 흡착체적을 보여주었다. 이 흡착등온선은 국제 순수응용화학연합(IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정한 분류기준에서 Type II의 유사한 형태를 보여주고 있어 메소포아공극이 크게 영향을 주고 있는 것으로 생각된다.

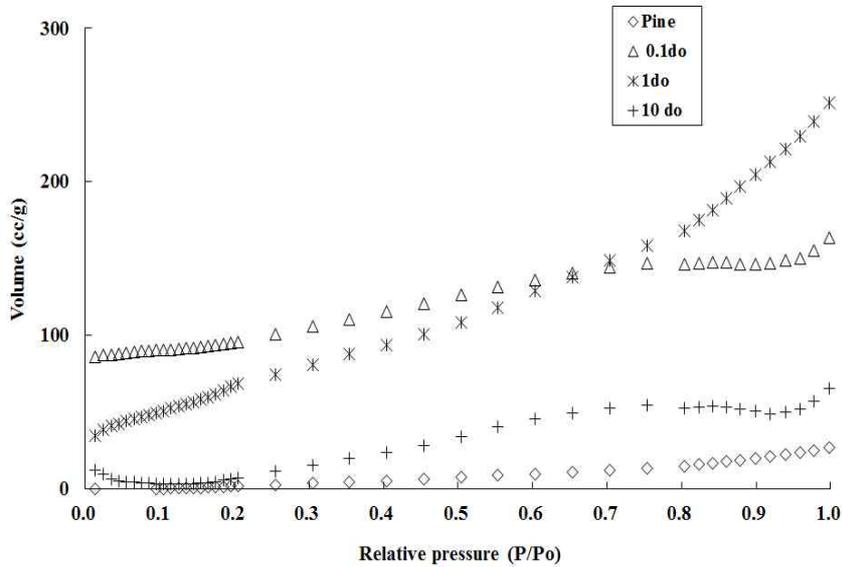


Fig. 6. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for samples.

Table 2는 승온조건을 달리하여 600°C와 900°C의 조건에서 탄화한 소나무 탄화물의 다공성을 나타낸 결과이다. 비표면적은 설정된 탄화온도에서 승온을 빠르게 실시한 것이 높은 값을 보여주었다. 가장 높은 비표면적은 600°C에서 10°C/min.의 조건으로 824.2m<sup>2</sup>/g였다. 메소포아(mesopore)는 20~500 Å의 사이의 공극을 나타내는 것으로서, 공극의 지름의 높이가 균일하게 조정 가능하여 선택적 흡착 및 분리를 실현할 수 있는 특징을 가지고 있다. 600°C의 온도조건에서는 승온속도가 높을수록 높게 나타났다. 900°C의 온도조건에서는 600°C에 비해 높은 메소포아 값을 보여주었지만, 승온속도에 따른 경향은 일관되지 않았다. 평균공극직경은 각각의 탄화온도에서 승온속도가 빠를수록 크게 나타났다.

Table 2. Pore parameters and BET plots for samples

Temp. (°C)	Heating rate (°C)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Total volume Pore (cc/g)	Average Pore Diameter (nm)
600	0.1	672.1	50.1	0.37	21.8
	1	586.4	52.5	0.32	21.9
	10	824.2	83.5	0.48	23.2
900	0.1	316.0	118.2	0.24	3.03
	1	262.1	153.2	0.37	5.61
	10	342.4	101.3	0.09	10.2

\*Sme : Mesopore

Fig.7은 소나무를 10°C/min.의 조건에서 600°C와 900°C의 온도로 탄화시킨 얻은 탄화물의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 소나무의 표면이 고온탄화로 표면이 녹아내리는 듯한 형상이 관찰되었다. 또한 탄화온도의 증가에 따라 미세공극이 관찰되어, 고온으로 가해진 열에 의한 목재성분 분해시 발생하는 가스에 의해 미세공극이 생기는 것이 생각된다. 따라서 탄화온도는 탄화물의 구조와 특성에 영향을 주는 주요 인자로 생각된다.

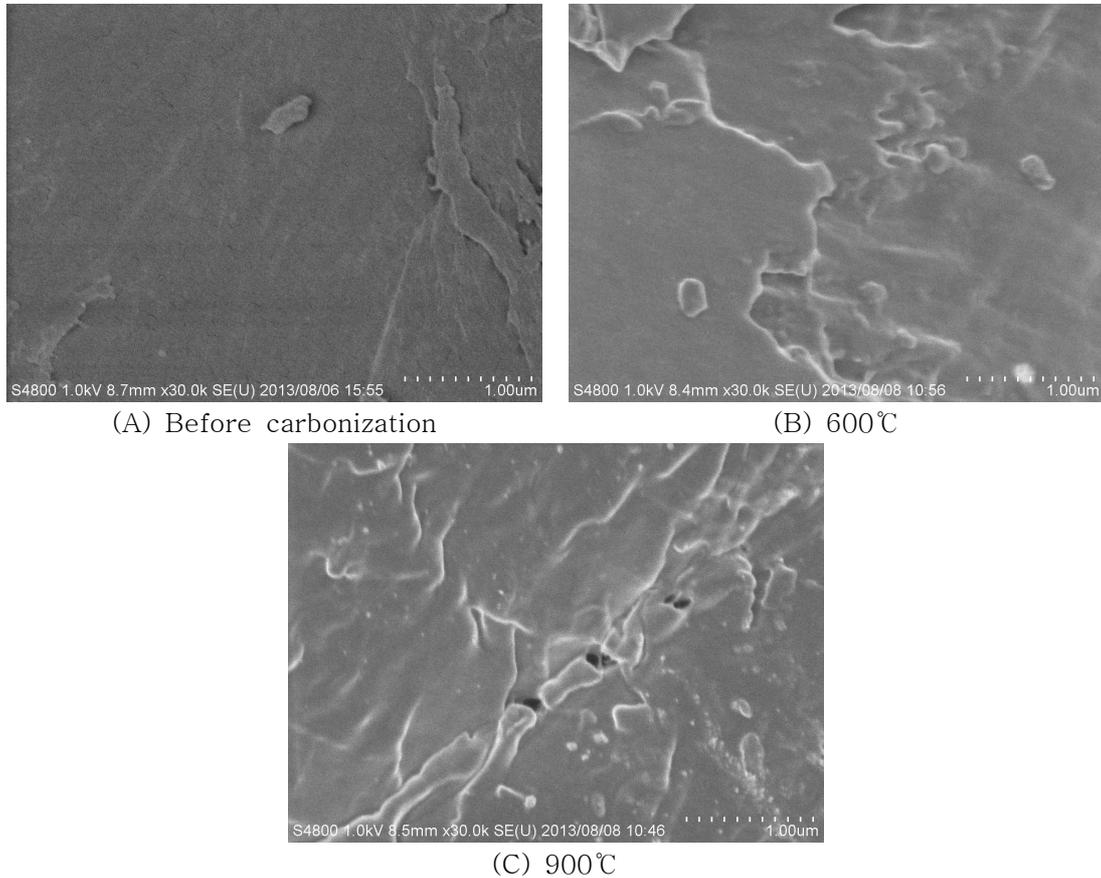


Fig.7. SEM micrographs of pine samples pyrolyzed at 10°C/min.

#### (나) 천연 셀룰로오스계 원료의 탄화특성

본 연구는 소나무를 이용하여 승온조건을 달리하여 탄화시킨 탄화물에 대한 결과를 바탕으로 다른 천연셀룰로오스계 원료들에 대한 탄화특성을 검토하였다. 소나무를 분석한 결과, 탄화시 승온조건 차이에 따른 탄화물의 특성 차이가 크지 않는 것으로 판단되었다.

따라서, 본 연구에서는 백합나무, 뉴송, 거대억새를 이용하여 900°C까지 10°C/min.의 조건으로 탄화를 실시하였다.

Fig.8은 백합나무, 뉴송, 거대억새를 설정탄화온도 900°C까지 10°C/min.의 승온조건으로 탄화시킨 탄화물에 대한 열중량변화를 그래프로 나타냈다. 모든 시료에 250~350°C 사이에서 가열에 의한 중량변화가 크게 일어났다. 350°C에서 수탄율이 거대억새 (Eulalia)가 다른 원료에 비해 높게 나타나, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 다른 원료에 비해 적은 것으로 사료된다. 900°C까지 탄화시킨 탄화물의 수탄율은 원료에 따라 다소 차이가 있었지만, 17~19%정도로 나타났다.

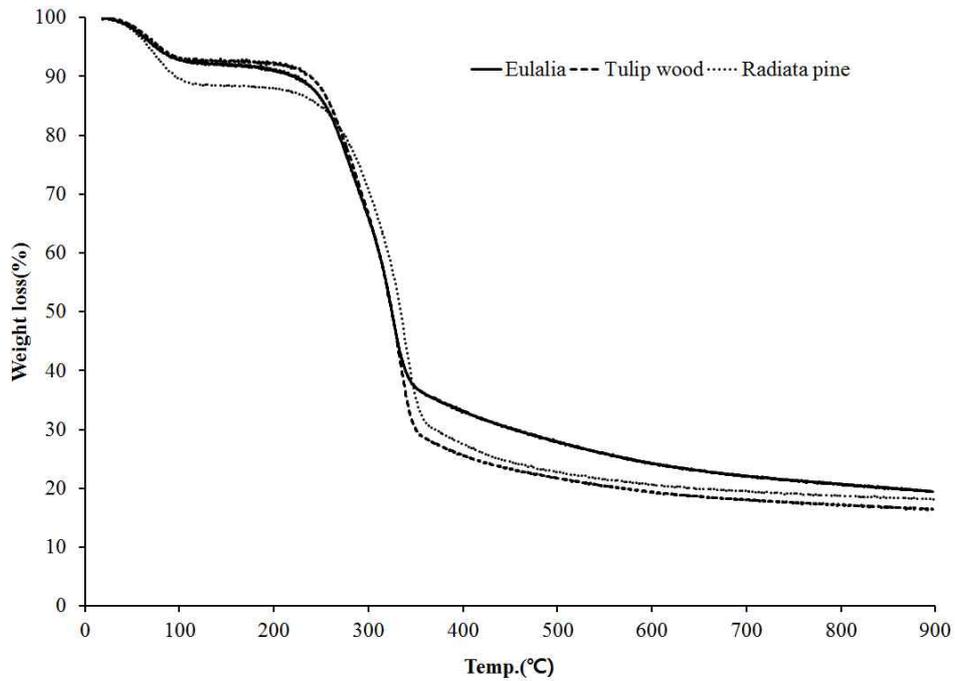


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of samples.

Fig. 9~11.은 백합나무, 거대억새, 뉴송의 탄화물에 대한 질소흡착등온선이다. 전체적으로 상대압력이 높을수록 흡착된 체적은 점점 증가하여 흡착량이 증가하는 곡선을 나타내고 있다. 거대억새의 질소흡착등온선은 900°C에서 탄화시킨 탄화물이 600°C에서 탄화한 탄화물보다 높게 나타났다. 그러나 백합나무와 뉴송은 600°C에서 탄화된 탄화물이 900°C에서 탄화된 것보다 높은 흡착등온선을 보여주고 있다. 이러한 이유는 비목질계인 거대억새가 목질계인 백합나무와 뉴송의 조직구조 및 구성성분의 차이가 고온 탄화시 탄화물의 공극구조에 영향을 끼친 것으로 생각된다.

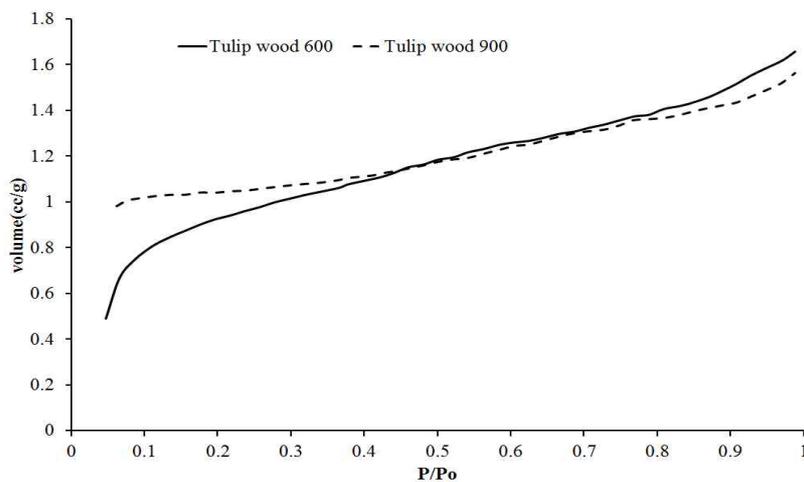


Fig. 9. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for tulip wood.

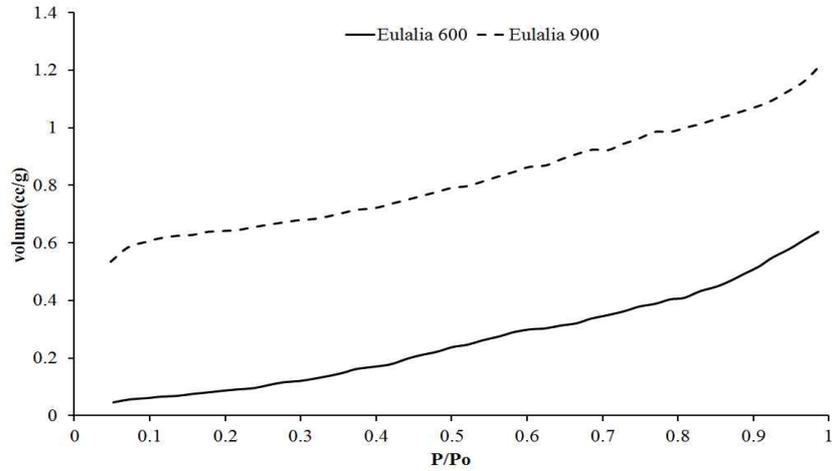


Fig. 10. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for Eulalia.

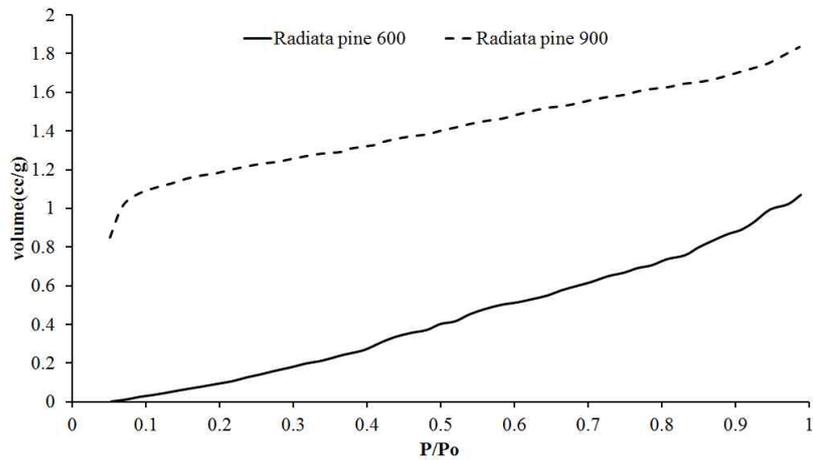


Fig. 11. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for Radiata pine.

Table 3은 600°C와 900°C의 온도에서 각각의 원료들을 탄화시킨 탄화물의 다공성을 나타낸 것이다. 비표면적은 목질계인 백합나무(Tulip wood)와 뉴송(Radiata pine)은 900°C의 온도에서 탄화시킨 탄화물이 높게 나타나났지만, 비목질계인 거대역새(Eulalia)는 600°C의 온도에서 탄화시킨 탄화물이 높았다. 본 연구에서 가장 높은 비표면적은 백합나무를 900°C에서 탄화시킨 경우로, 416.4 m<sup>2</sup>/g였지만, 소나무에 비해 다소 낮은 결과를 보여주었다. 총 용적공극과 평균 공극직경은 비표면적이 높은 탄화물이 높게 나타나는 경향을 보여주었다.

Table 3. Pore parameters and BET plots for samples

	Temp. (°C)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Total volume pore (cc/g)	Average pore diameter (nm)
Tulip wood	600	343.9	82.7	0.26	3.03
	900	416.4	75.7	0.30	2.92
Radiata pine	600	303.8	93.7	0.13	3.29
	900	371.7	73.2	0.26	2.85
Eulalia	600	381.0	53.6	0.86	8.99
	900	282.9	85.6	0.25	3.48

\* Sme : Mesopore

Fig. 12~14는 설정온도에서 탄화시킨 탄화물의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 고온 탄화에 의해 표면이 매끄럽고, 열에 녹아내리는 듯한 형상이 관찰되었다. 또한 탄화온도의 증가에 따라 미세공극이 생기는 것이 관찰되어 온도가 공극생성에 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

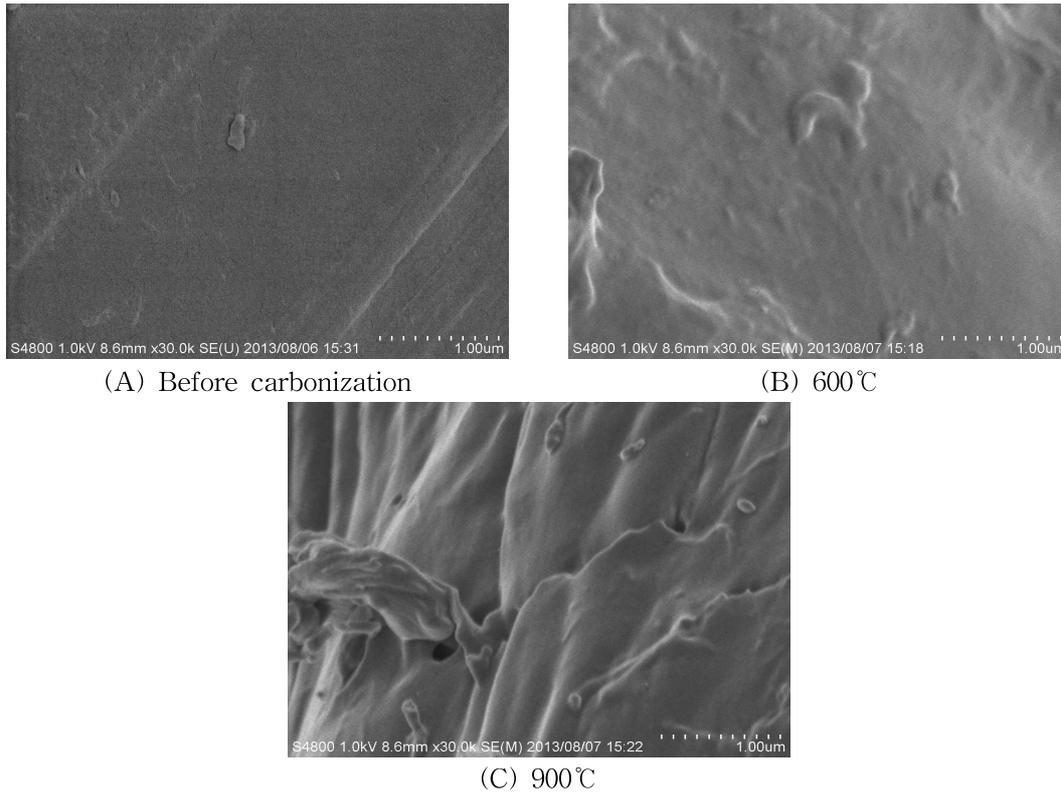
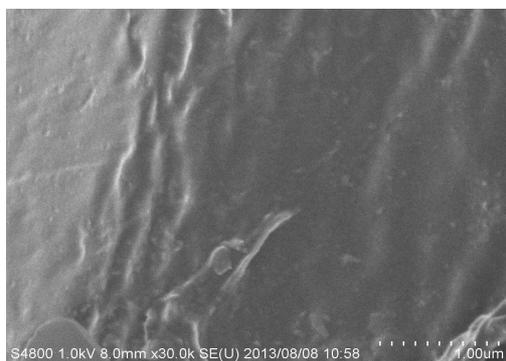
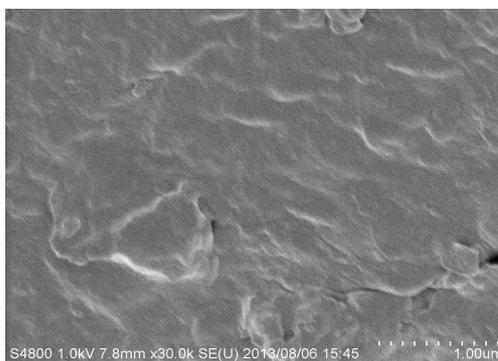


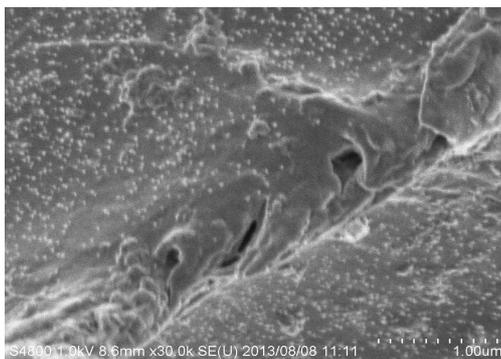
Fig.12. SEM micrographs of tulip wood samples pyrolyzed at 10°C/min.



(A) Before carbonization

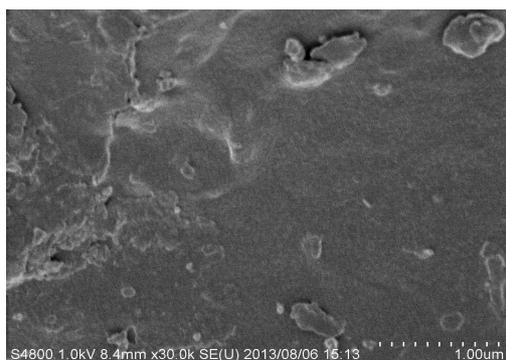


(B) 600°C

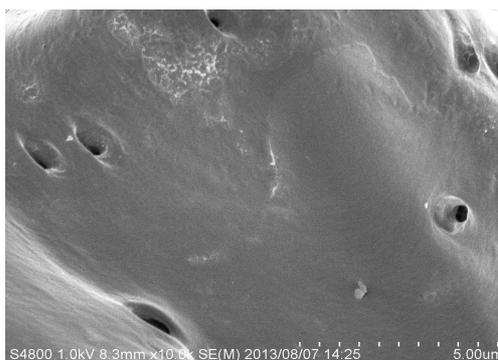


(C) 900°C

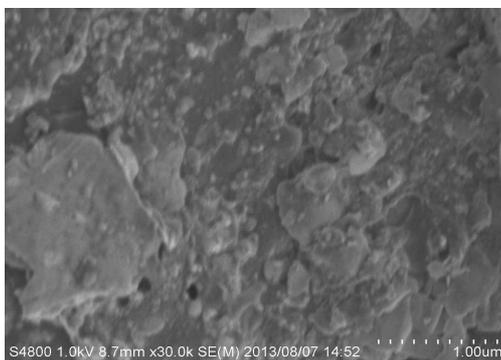
**Fig. 13. SEM micrographs of radiata pine samples pyrolyzed at 10°C/min.**



(A) Before carbonization



(B) 600°C



(C) 900°C

**Fig. 14. SEM micrographs of eulalia samples pyrolyzed at 10°C/min.**

Table 4는 900℃에서 탄화시킨 탄화물의 pH 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 고온에서 탄화시킨 탄화물의 pH는 알칼리성에 속하며, 탄화온도에 따라 값이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 각각의 탄화물의 pH는 8.7~8.8정도로 나타났다.

**Table 4. pH of carbonized woods**

	Tulip wood	Radiata pine	Eulalia
pH	8.8±0.1	8.8±0.0	8.7±0.1

**(다) 원료의 회분성분분석**

Table 5는 각 원료에 대한 회분함량과 회분성분을 나타낸 결과이다. 회분함량은 거대억세가 4.5%로 가장 높게 나타났고, 백합나무가 0.8%로 가장 낮게 나타났다. 회분성분은 억새와 백합나무는 칼슘, 철, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 인, 규소가 함유되어 있었고, 뉴송은 철과 규소는 함유되어 있지 않을 것으로 나타났다. 거대억새는 칼륨, 인, 마그네슘, 칼슘, 규소, 철, 나트륨 순으로 함유량을 보여주었다. 백합나무는 칼슘, 칼륨, 마그네슘, 규소, 인, 철, 나트륨 순으로 보여주었다. 뉴송은 칼슘, 마그네슘, 인, 나트륨의 순으로 나타났다. 거대억새는 칼륨함량이 뉴송에 비해 33배이상, 백합나무에 비해 12배이상 높게 나타났다. 뉴송은 칼슘이 거대억새에 비해 5배, 백합나무에 비해 2배 높게 나타났다.

**Table 5. Inorganic compositions and ash yield of samples**

		Tulip wood	Radiata pine	Eulalia
Ash yield(%)		0.8	2.6	4.5
Inorganic compositions (ppm)	Ca	1589.1	3687.3	705.0
	Fe	83.4	-	331.7
	K	443.2	181.6	5598.8
	Mg	222.1	339.0	1399.1
	Na	40.2	5.1	149.6
	P	100.3	106.3	3899.1
	Si	175.2	-	467.1

**(라) 전처리에 의한 원료의 공극특성**

Table 6는 원료로 소나무를 이용하여 염화아연과 여러 조건으로 전처리하여 600℃까지 탄화한 탄화물의 수득률과 공극특성을 나타낸 것이다. 수득률은 원료와 염화아연 분말의 비율을 달리하여 탄화한 탄화물이 혼합비율의 증가와 함께 증가하였다. 수용액을 이용한 경우는 비율에 따른 차이가 크지 않았다. 혼합정도에 따른 수득률은 세밀하게 혼합한 것이 다른 조건에 비해 높게 나타났다. 수득률은 염화아연 분말을 세밀하게 혼합하여 실시한 것이 39%로 가장 높게 나타났다.

본 연구에서 염화아연을 첨가하지 않은 탄화물의 수득률이 3.1.1과 3.1.2 항목의 연구결과에 비해 낮은 결과를 보여주었다. 이것은 원료 탄화를 위해 사용된 장치가 다른 것으로 본 연구에서 사용된 전기탄화로는 내부용량이 크고 완전히 밀폐되어 있지 않기 때문에 질소가스를 주입하여도 유입된 산소의 영향으로 수득률이 낮은 것으로 생각된다.

비표면적은 염화아연의 혼합비율을 증가할수록 혼합정도를 세밀하게 할수록 높게 나타났다. 메소포아는 분말로 혼합하는 것 보다는 수용액상태로 혼합하는 것이 좋은 결과를 보여주었다. 또한 세밀하게 혼합하는 것이 메소포아의 비율이 높았다. 총체적공극은 염화아연의 비율 증가와 세밀한 정도로 할수록 높게 나타났고, 평균 공극직경은 분말혼합을 제외하고는 비슷한 결과를 얻었다.

**Table 6. Pore parameters and BET plots for samples prepared by the mixture ratio of wood powder and ZnCl<sub>2</sub>**

Mix type		Yield (%)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Total volume Pore(cc/g)	Average pore diameter (nm)
Power	0	4.5	612.4	85.6	0.35	22.7
	1	14.0	701.5	81.9	0.40	22.7
	3	17.7	1044.0	114.9	0.57	21.9
	5	23.2	1266.0	241.4	0.70	22.3
Solution	3	36.3	2027.0	737.4	1.44	28.5
	5	36.0	2066.0	1046.0	1.90	36.8
Mixed degree	Unmixed	25.6	816.1	117.4	0.49	24.0
	Coarse	31.6	1531.0	588.4	1.05	27.4
	Particular	39.0	2066.0	1046.0	1.90	36.8

Sme: Mesopore

## (2) 다공성 홀로셀룰로오스 에어로겔의 특성

### (가) 천연 셀룰로오스계를 이용하여 제조한 에어로겔의 미세구조 및 공극특성

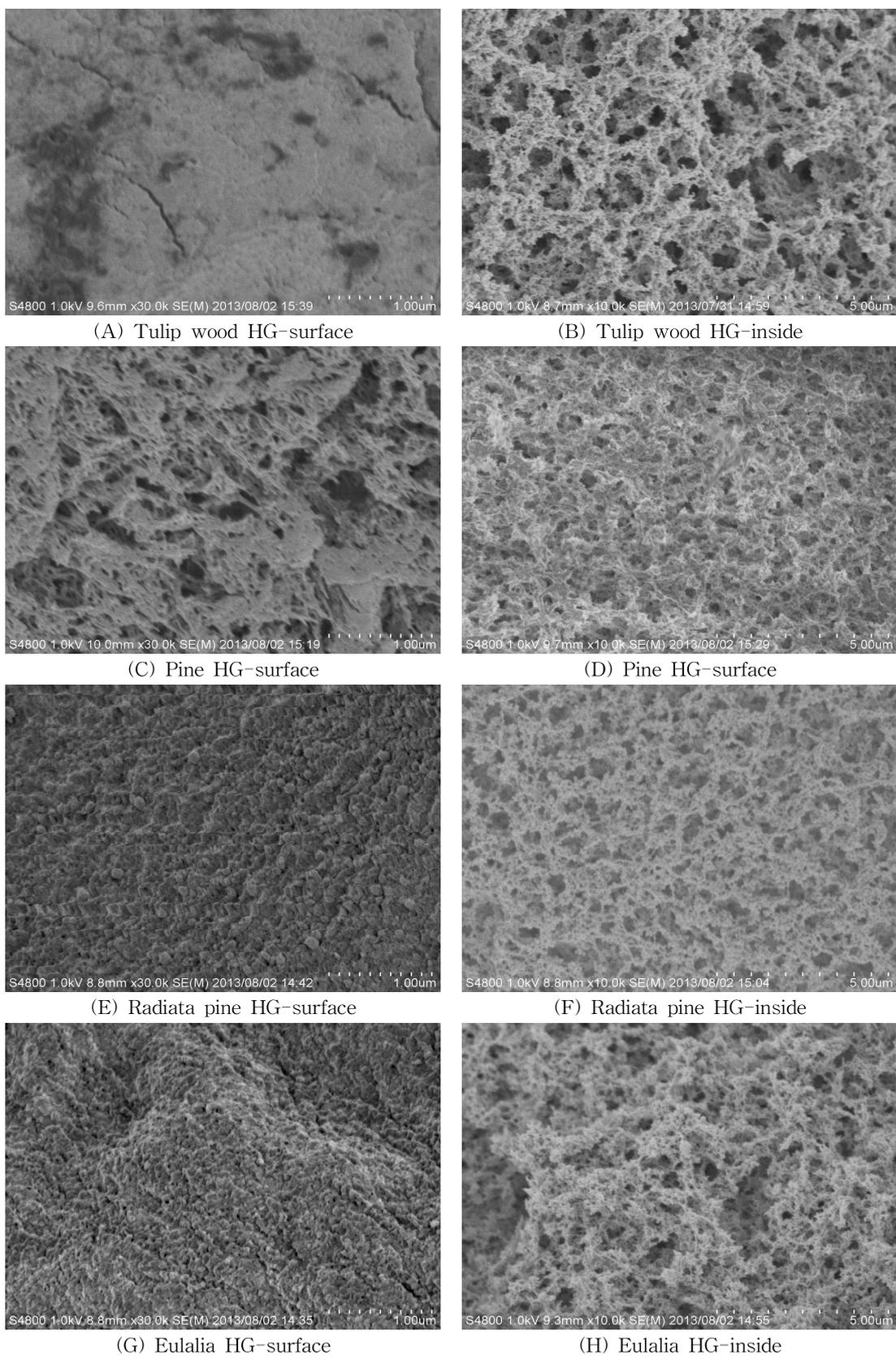
PAHs와 같은 특정 유해물질을 제거하기 위해 많은 연구자들은 일반적으로 식품공업에서 많이 이용되어지는 다공성 흡착제인 활성탄이 유용한 것으로 알려지고 있다. 그러나 점도가 있는 액체에 사용할 경우, 활성탄은 성형이 곤란하고, 충전시 다량의 분진이 발생하는 문제가 발생하고 있어 이에 대체할 수 있는 새로운 소재 개발이 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 천연 셀룰로오스계 원료를 이용하여 최근 다공성 소재로 많은 연구가 진행되고 있는 유기물 에어로겔을 제조하여 그 특성을 분석하고, 새로운 PAHs 흡착소재로서의 가능성을 검토하고자 한다.

Fig. 15는 천연셀룰로오스계 원료를 이용하여 탈리그닌 처리를 실시한 후, Alkali hydroxide-urea 수용액을 이용하여 유기용매치환과 동결건조에 의해 제조된 홀로셀룰로오스 에어로겔의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 에어로겔 제조시, 발생하는 기포를 제거하기 위해 실시하는 원심분리과정에서 상층액과 침전층, 두 개의 층으로 분리되었다. 본 연구에서는 상층액만을 이용하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 표면은 역새와 뉴송을 이용하여 제조된 경우, 많은 미세공극이 관찰되었다. 소나무로 제조된 경우는 매끄럽지 못하고 미완성된 한 형상으로 관찰되었다. 내부는 소나무를 제외한 에어로겔의 구조가 나노망목구조를 보여주고 있고, 사용된 원료의 특성에 따라 그 구조적 차이가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 16은 백합나무, 거대역새, 뉴송, 소나무를 이용하여 제조한 홀로셀룰로오스 에어로겔에 대한 질소흡착등온선이다. 전체적으로 상대압력이 높을수록 흡착된 체적은 점점 증가하여 상대압력 0.9이후 급격하게 흡착량이 증가하는 곡선을 나타내고 있다.

Table 7은 홀로셀룰로오스 에어로겔들의 공극특성을 나타낸 표이다. 비표면적은 목질계인 백합나무, 소나무, 뉴송은 206~253 m<sup>2</sup>/g 였지만, 비목질계인 거대역새는 160 m<sup>2</sup>/g로 다소 낮았다. 가장 높은 비표면적은 소나무를 이용하여 제조한 홀로셀룰로오스 에어로겔이다. 메소포아는 소나무와 거대역새가 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 총 용적공극과 평균 공극직경은 소나무를 제외한 다른 재료들은 비슷한 경향을 보여주었다.



**Fig. 15.** SEM images of freeze-dried aerogels prepared from raw materials (HG: Holocellulose aerogel).

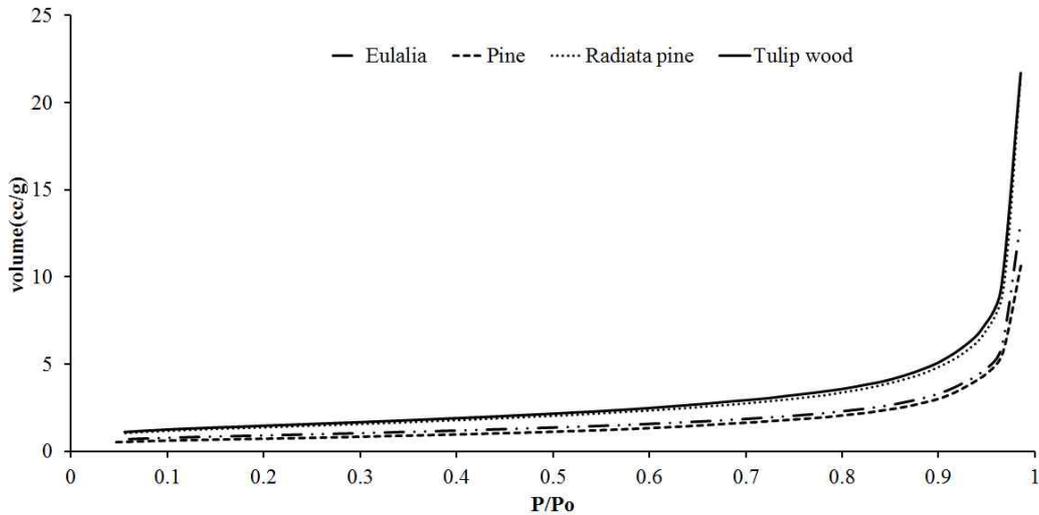


Fig. 16. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for aerogels.

Table 7. Pore parameters and BET plots for aerogel samples

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Total volume Pore(cc/g)	Average pore diameter (nm)
Tulip wood	209.5	165.3	0.57	11.00
Pine	253.1	240.6	0.85	13.44
Radiata pine	206.2	165.2	0.59	11.63
Eulalia	160.4	131.5	0.44	11.21

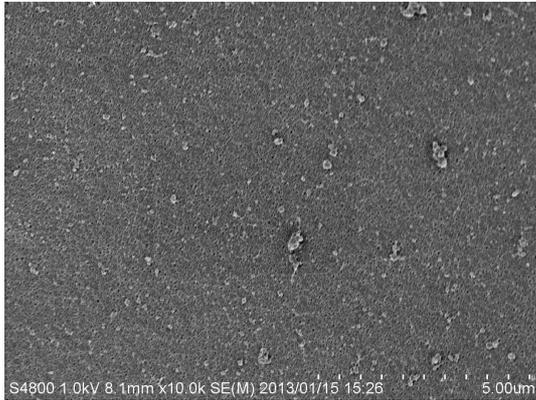
\* Sme : Mesopore

#### (나) 제조형태에 따른 에어로겔의 미세구조 및 공극특성

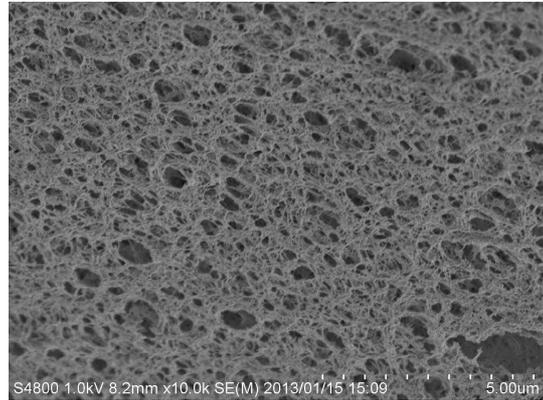
본 연구에서는 백합나무 홀로셀룰로오스를 이용하여 제조한 에어로겔의 특성을 검토하였다. Fig. 17은 에어로겔의 형태를 달리하여 제조한 것을 주사전자현미경으로 표면과 단면을 관찰한 사진이다. 필름형의 표면(Fig. 17. A)에는 많은 미세공극들이 관찰되었다. 그러나 실린더형(Fig. 17. C)에서는 에어로겔 제조시 생성된 굴곡된 표면과 약간의 미세공극이 관찰되었다. 내부(Fig. 17. B,D)는 두 형태 모두 나노망목형 구조를 보여주었다.

Fig.18은 백합나무 홀로셀룰로오스를 이용하여 필름형과 실린더형으로 제조한 에어로겔에 대한 질소흡착등온선이다. 필름형과 실린더형 모두 상대압력의 증가와 함께 흡착된 체적은 점점 증가하였고, 상대압력 0.9 이후 흡착량이 급격하게 증가하는 경향을 보여주었다.

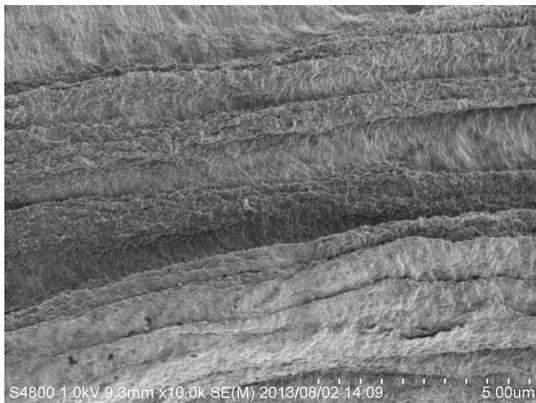
Table 8은 형태별 에어로겔들의 공극특성을 나타낸 결과이다. 비표면적은 필름형이 실린더형 보다 높게 나타났다. 이것은 실린더형태 제조시 강한 압력을 가해 작은 관을 통해 제조되었기 때문에 압착에 의해 공극이 작아진 것으로 판단된다. 메소포아의 비율은 형태에 따른 차이는 크지 않았다. 총 용적공극은 필름형, 평균 공극직경은 실린더형이 다소 크게 나타났다.



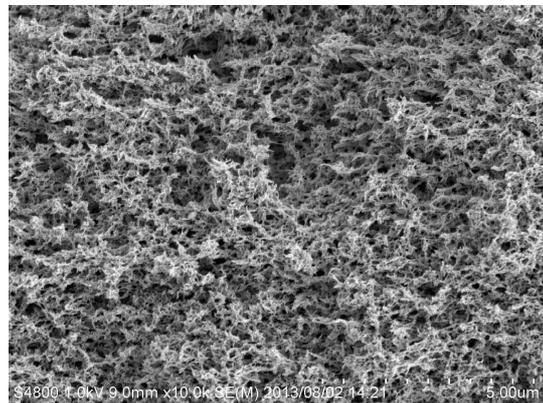
(A) Film type HG-surface



(B) Film type HG-inside

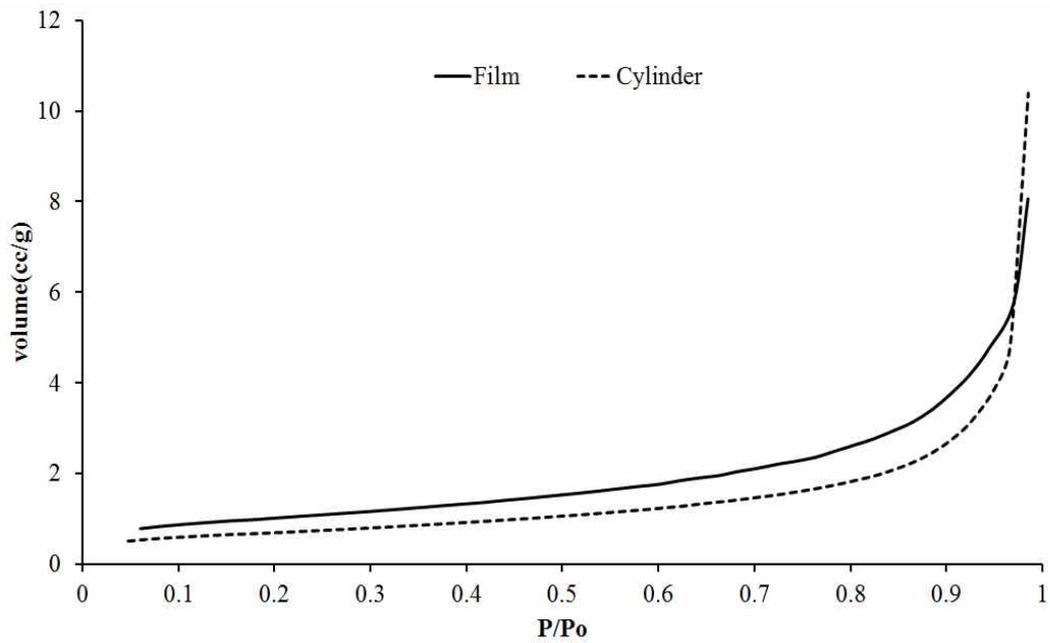


(C) Cylinder type HG-surface



(D) Cylinder type HG-inside

**Fig. 17. SEM images of aerogels made with different type.**



**Fig. 18. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of fe aerogels made with different type.**

**Table 8. Pore parameters and BET plots for aerogels made with different type**

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Total volume Pore (cc/g)	Average pore diameter (nm)
Film type	271.8	208.1	0.67	9.89
Cylinder type	188.2	150.0	0.55	11.79

\* Sme : Mesopore

#### **마. 결론**

천연셀룰로오스계 원료를 이용하여 다양한 조건으로 탄화특성을 검토하였다. 탄화처리 조건에 따라 다공성은 차이가 있었고, 탄화전 전처리가 다공성과 수득률에 크게 영향을 주고 있는 것을 확인하였다. 그러나 이러한 특성을 가지기 위해서는 원료에 대한 전처리가 필요하다. 최근, 화학적 처리에 의한 활성화는 환경오염문제와 탄화물내에 잔재하고 있는 화학물질 용출 등의 문제가 야기될 소지가 있는 것으로 생각된다. 또한 탄화물은 성형 곤란과 충전시 발생하는 다량의 분진이 문제시 될 가능성이 클 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서 환경친화적인 원료로 이용하여 개발된 다공성 흡착소재가 PAHs 제거를 위해 활용할 수 있는 대체소재로서 가능성이 기대된다.

## 2. 액상 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발 및 효능확인

### 가. 연구목적

다환방향족 탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)는 식품제조과정에서 다양한 경로를 통해 위험이 노출되어 있다. 그러나 이에 관한 분석에만 중점을 두어 접근하여 많은 연구방법을 개발하고 있지만, 이를 제거하기 위한 기술개발은 거의 없는 실정이다. 따라서 최근 국민의 소득증가로 인한 식생활 습관변화로 PAHs의 노출위험은 그 만큼 더욱 커지고 있어 반드시 해결해야만 하는 과제인 것이다.

일반적으로 식품공업에 있어 안전성을 향상시키기 위해 유해물질 제거에 많이 이용되어지는 흡착제는 활성탄이다. 활성탄의 높은 비표면적을 가지고 있으면서 특정한 유해물질을 제거하고 유용한 물질을 회수하는데 우수한 성질을 가지고 있기 때문이다. 활성탄의 수요도 점점 신장되고 기본적으로 가열해서 탄화되는 물질은 전부 활성탄의 원료가 될 수 있다. 그러나 활성탄은 성형이 곤란하고, 충전시 다량의 분진이 발생하는 문제가 발생하고 있어 그 특성을 개선하거나, 이에 대응할 수 있는 새로운 소재 개발이 필요하다.

본 연구는 식품가공과정중에 발생하는 PAHs를 흡착하여 제거하기 위해 환경친화적인 농림부산물물을 이용하여 다양한 용제로 용해시킨 필름의 특성을 분석하고 액상가공식품제조 발생하는 PAHs를 제거하기 위한 흡착소재로서의 가능성을 검토하고자 한다.

### 나. 실험재료

#### (1) 공시재료

본 연구는 전북대학교에서 분양받은 거대억새(*Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*)를 분쇄하여 이용하였다.

#### (2) 원료에 대한 탈리그닌 처리

거대억새의 탈리그닌 처리는 아세트산과 과산화수소를 1:1(W/W)로 제조한 혼합액에 시료를 침지시켜 80±1℃ 수조에서 6시간 반응시켰다. 그 후 수세하여 중화시키고 동결건조하여 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스만 존재하는 홀로셀룰로오스를 제조하여 원료로 이용하였다.

### 다. 실험방법

#### (1) DMAc/LiCl를 이용한 필름제조

탈리그닌 처리한 거대억새 홀로셀룰로오스를 증류수에 12시간동안 침적시켜 팽윤시킨 다음, MeOH과 DMAc를 이용하여 각각 3회, 2회씩 용매 치환을 실시하였다. 치환 후 여과하여 60℃에서 하루 동안 진공건조하였다.

DMAc/LiCl용액은 DMAc 용매에 대한 LiCl의 비율을 8%로 해서, 40℃에서 녹여서 이용하였다. 이때 홀로셀룰로오스의 농도는 2%로 해서 DMAc/LiCl 용매와 혼합후 60℃의 온도조건에서 4시간 가열시켜 완전히 용해시켰다. 유리틀에 용해된 용액을 붓고 실온에서 하루동안 건조한다. 그 후 1일간 수세하고 열풍건조를 실시하여 필름을 제조하였다.

## (2) LiBr을 이용한 필름제조

LiBr 수용액은 60%의 비율로 제조하여 탈리그닌 처리한 거대역세의 농도를 2%로 해서 용해하였다. 이 때 용해온도는 Hot Plate의 온도를 190℃로 설정하여 탈리그닌 처리한 거대역세가 완전히 용해될 때 하였다. 용해시킨 액을 예열한 유리틀에 붓고 겔화시킨 후 1일간 수세하고 열풍건조에 의해 필름을 제조하였다.

## (3) NaOH/Urea 수용액을 이용한 필름 제조

NaOH : Urea : H<sub>2</sub>O(7:12:81 W W<sup>-1</sup>)를 중량비로 혼합하여 제조한 Sodium hydroxide-urea수용액을 이용하여 거대역세 홀로셀룰로오스를 용해시켜 필름형과 비드형으로 제조하였다. 거대역세 홀로셀룰로오스의 농도를 2%로 하여 -13℃ 수용액의 온도에서 원료를 혼합하여 교반하면서 용해시켰다.

비드형은 비드형은 원형관에 메탄올을 넣은 후 용해된 용액을 떨어뜨리는 방법으로 재생하였다. 재생 후 수세와 동결건조에 의해 비드형태의 겔을 제조하였다.

필름형은 거대역세 홀로셀룰로오스가 용해된 용액을 보강재로 사용한 폴리프로필렌 시트에 함침시킨 후 메탄올에 12시간 침적시켜 재생하였다. 이것은 다시 제조된 시트의 유연성을 부여하기 위해 sodium alginate 1%에 함침하였다. Ca 수용액에 침적시켜 겔화시킨 후 열풍건조에 의해 제조하였다.

## (4) 제조 필름 특성 평가

### (가) 주사전자현미경 관찰

제조된 필름의 미세구조적 평가는 시료의 표면과 단면을 주사전자현미경(COXEM EM-30 MiniSEM)을 이용하여 관찰하였다. 제작된 시편은 SEM용 시료대에 도전성접착제로 접착시킨 후 ion sputter coater를 사용하여 18mA에서 약 3분간 Au 증착한 후 관찰하였다.

### (나) FT-IR 분석

화학적 특성은 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Excaliber FT/IR-3000)을 이용하여 평가하였다. 측정방법은 ATR(Attenuated Total Reflection)법으로 실시하였다. 이 방법은 복사선이 굴절률이 다른 두 매질의 경계를 지날 때 두 매질이 갖는 굴절률의 차이에 의해 일어나는 total reflection의 원리를 이용한 것으로 고체시료, 액체시료, 표면연구 등의 측정에 유용한 방법이다. 측정범위는 4,000~650 cm<sup>-1</sup>에서 측정하였다.

### (다) X선 회절분석

시료는 X선회절장치(Rigaku DMAX 2100)을 이용하여 분석하였다. X선은 Ni filter로 단색화된 CuKa선을 사용하였으며, 조건은 40kV, 40mA였다.

## (5) 제조 필름의 흡착 특성 평가

### (가) Methylene blue 흡착 특성

메틸렌블루는 고체에 알려진 강한 흡착 때문에 흡착재료의 특성을 연구하는데 많이 이용된다.

본 연구에서 제조된 필름과 겔의 흡착특성을 평가하기 위해 메틸렌 블루 흡착법을 이용하여 검토하였다. 시료는 Sodium hydroxide-urea 수용액으로 제조한 필름은 NaOH/Urea film, 60% LiBr 수용액을 이용하여 제조한 필름은 LiBr film, 8% DMAc/LiCl 용액을 이용하여 제조한 필름은 DMAc/LiCl film, Sodium hydroxide-urea 수용액을 이용하여 제조한 비드형 겔을 NaOH/Urea Beads로 명명하였다. 실험은 상온에서 250ml 삼각 플라스크에 준비된 메틸렌 블루 수용액 100 ml에 각 시료를 0.5g, 1g, 1.5g을 넣고 250rpm으로 교반하면서 반응시켰다. 일정 시간마다 3ml씩 채취한 용액은 UV (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)의 656nm에서 흡광도를 측정하였다. 대조군은 활성탄(KATAYAMA Chemical Co.)을 이용하였고, 실험 전 105°C에서 3시간 이상 건조하였다.

#### (나) 유기용매에 녹인 지방산에 대한 흡착능 분석

거대역세 홀로셀룰로오스를 여러 용제를 이용하여 용해시켜 제조한 필름과 겔에 대한 지방산의 흡착특성을 검토하였다. 대조구로 활성탄을 이용하였다. 본 실험에는 5 종류의 지방산 (Capric acid, Palmitic acid, Stearic acid, oleic acid, Linoleic acid)을 이용하였다. 각 지방산은 순도 및 분자량을 고려하여 10mM이 되도록 isooctane에 녹여 stock solution을 제조하였다. 대조구인 활성탄, 재생필름들(NaOH/Urea film, LiBr film, DMAc/LiCl film,)과 비드겔(NaOH/Urea beads)를 각각 0.1g, 0.3g, 0.5g정량하여 50mL 삼각플라스크에 넣었다. 제조한 stock solution을 20mL씩 정량하여 각각의 삼각플라스크에 넣었다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C 에서 30분동안 200rpm으로 shaking한 후, 30분동안 정치시켰다. 상층액 5mL을 피펫으로 취해,, neutralized 1-propanol 20mL와 섞은 후, 1% phenolphthalein 용액을 지시약으로 사용하여 표정화한 2.5mM NaOH solution으로 적정하였다.

#### (다) 탈취 식용유지에 녹인 지방산에 대한 흡착능 분석

식용유지(콩기름, (주) CJ제일제당) 20g을 500mL 삼각플라스크에 넣고 oleic acid를 녹여 최종 농도가 10mM이 되도록 하였다. 지방산을 녹인 식용유지를 shaking incubator에 넣어 32°C에서 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 활성탄, 재생필름들과 비드겔을 각각 0.1g, 0.3g 0.5g 정량하여 삼각플라스크에 넣어 지방산을 녹인 식용유지와 혼합하였다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C 에서 30분동안 200rpm으로 shaking한 후, 30분간 정치시켰다. 상층액 10g을 취해 Isopropanol : toluene (1:1, v/v) 125mL와 혼합 후, isopropanol에 녹인 1% phenolphthalein 용액 2mL를 지시약으로 사용하여 0.1N KOH용액으로 적정하였다.

#### (라) 산가 및 유리지방산가

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

$$\text{Acid value (mg KOH/g oil)} = (S-B) \times N \times 5.611 / W$$

$$\text{Free fatty acid value (oleic acid \%)} = (S-B) \times N \times 5.611 / W \times 1.99$$

S: 실험에서 소비된 KOH, B: 대조실험에서 소비된 KOH, N: KOH의 농도계수, W: 시료무게, g

#### (마) 식용유지를 이용한 탈산공정 적용

Oleic acid를 녹여 최종농도가 10mM이 되도록 한 식용유지100g을 250mL 삼각플라스크에 넣고 활성탄, 재생필름들, 비드겔을 식용유지에 대한 중량 1%로 해서 넣어 지방산을 녹인 식용유지와 혼합하였다. 시료를 넣은 삼각플라스크를 32°C 에서 30분동안 200rpm으로 shaking한 후, 30분간 정치시켰다. 체를 이용하여 시료를 제거한 탈산유(1차 처리)와 위의 방법을 2회, 3회 반복처리하였다. 처리 시마다 10g의 상등액을 취해 isopropanol:toluene (1:1, v/v) 125mL와 혼합 후, isopropanol에 녹인 1% phenolphthalein 용액 2mL를 지시약으로 사용하여 0.1N KOH 용액으로 적정하였다.

#### 라. 결과 및 고찰

##### (1) 각 용제들을 이용하여 재생된 필름의 미세구조

Fig. 19는 거대역새 홀로셀룰로오스를 8% DMAc /LiCl 수용액으로 용해시켜 제조한 필름을 주사전자현미경에 의해 관찰한 사진이다. 표면에 다수의 결정체들이 관찰되었다(Fig. 19 A). 거대역새에는 약 4.6%의 무기성분이 존재하며, 이들 성분은 칼륨, 인, 마그네슘, 칼슘, 규소인 것으로 알려지고 있다. 특히 다년생 식물인 역새에는 특징적으로 인과 규소가 목질계 바이오매스에 비해 약 33배 이상 함유되어 있는 것으로 알려지고 있다. 따라서 표면에 관찰되는 결정체는 무기성분들인 것으로 생각된다. 필름의 단면(Fig. 19 B) 필름들이 겹겹이 쌓여져 밀착되어 있는 듯한 형태로 관찰되었다.

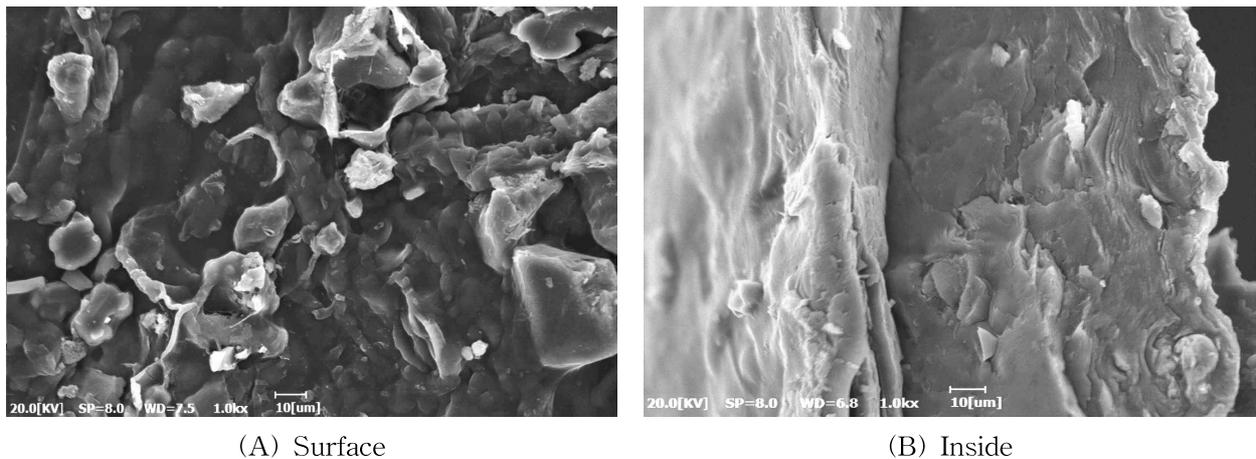
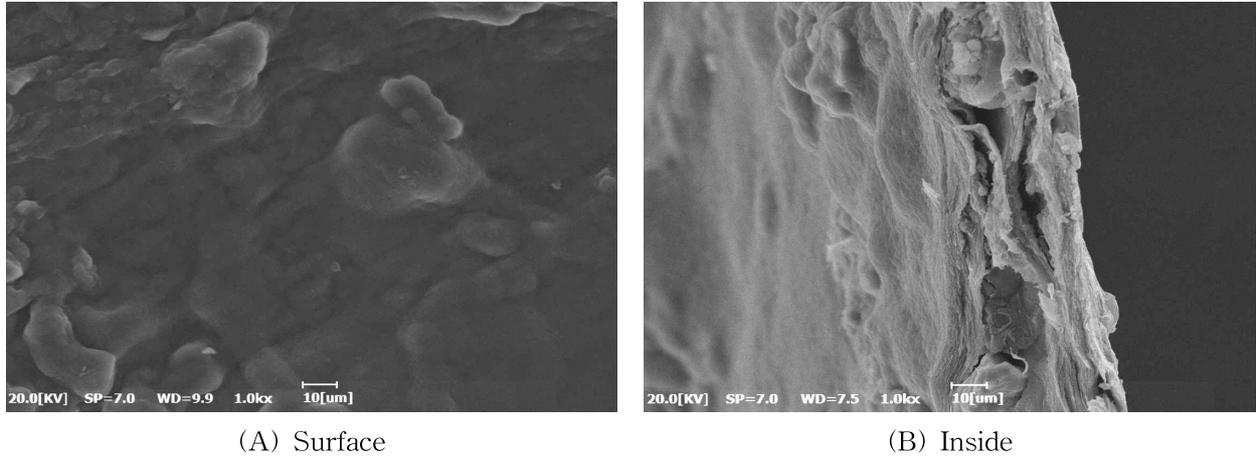


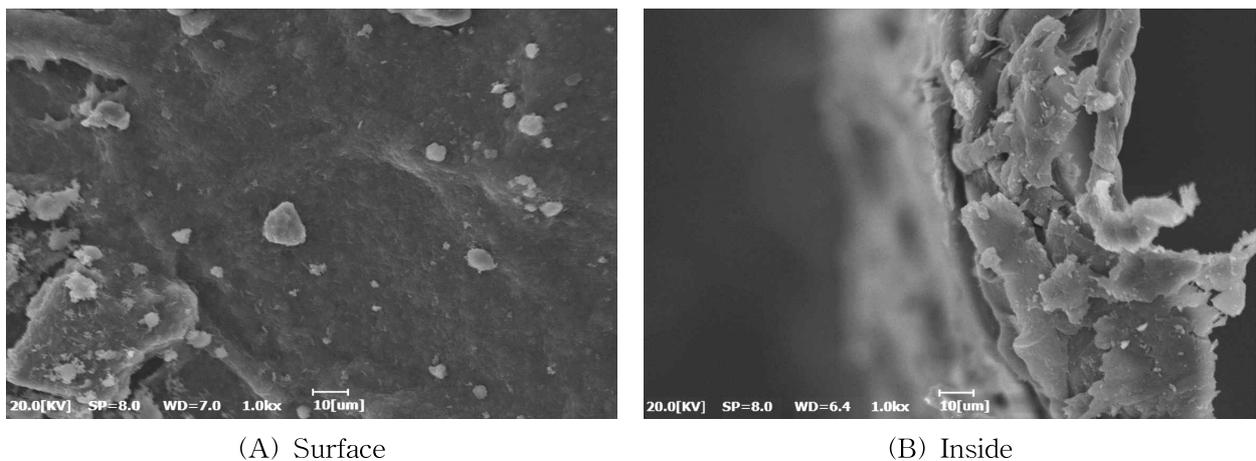
Fig. 19. SEM images of holocellulose films prepared from the DMAc/LiCl solution.

Fig. 20은 거대역새 홀로셀룰로오스를 60% LiBr 수용액으로 용해시켜 제조한 필름을 주사전자현미경에 의해 관찰한 사진이다. 표면(Fig. 20 A)은 Fig 1A처럼 결정체들이 녹아 있는 듯한 형상이 관찰되었다. 이것은 LiBr 수용액을 이용한 거대역새 홀로셀룰로오스 용해가 DMAc/LiCl 수용액의 용해온도 40°C보다 높은 120°C의 온도조건에서 반응이 되기 때문에 이 과정에서 결정체들이 조금 녹은 것으로 생각된다. 단면(Fig. 20 B)은 필름들이 겹쳐서 밀착된 것처럼 보이며, 내부에 부분적으로 큰 공간이 형성된 것이 관찰되었다.



**Fig. 20. SEM images of holocellulose films prepared from the LiBr solution.**

Fig. 21은 NaOH/Urea 수용액을 저온에서 용해시켜 제조한 재생 거대역새 홀로셀룰로오스 필름을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 표면(Fig. 3 A)는 DMAc/LiCl, LiBr로 용해하여 재생된 필름과는 다르게 미세공극 들이 관찰되었으며, 보강재로 이용되어진 폴리프로필렌 섬유와 거대역새 세포내에 존재하는 무기물들이 관찰되었었다. 내부(Fig.3 B)는 폴리프로필렌 섬유와 용해된 거대역새 홀로셀룰로오스가 혼재되어 있는 것이 관찰되었었다.



**Fig. 21. SEM images of holocellulose films prepared from the NaOH/Urea solution**

Fig. 22는 NaOH/Urea 수용액을 저온에서 용해시켜 제조한 재생 거대역새 홀로셀룰로오스 비드형 겔을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 표면(Fig. 22 A)에는 다른 용제로 재생한 필름과는 다르게 무수히 많은 공극들이 관찰되었다. 내부(Fig.22 B)는 네트워크 구조와 많은 미세공극들이 관찰되었다.

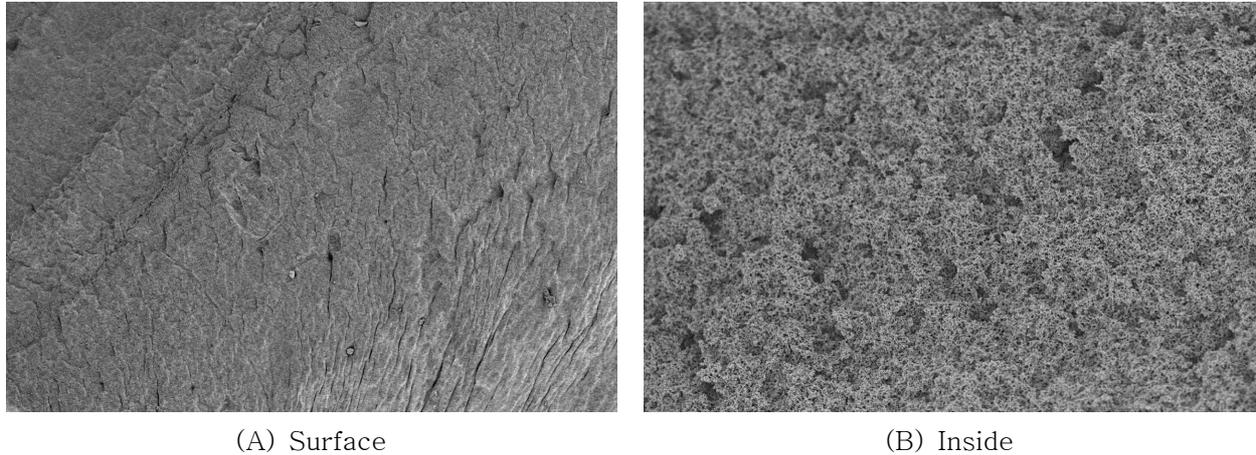
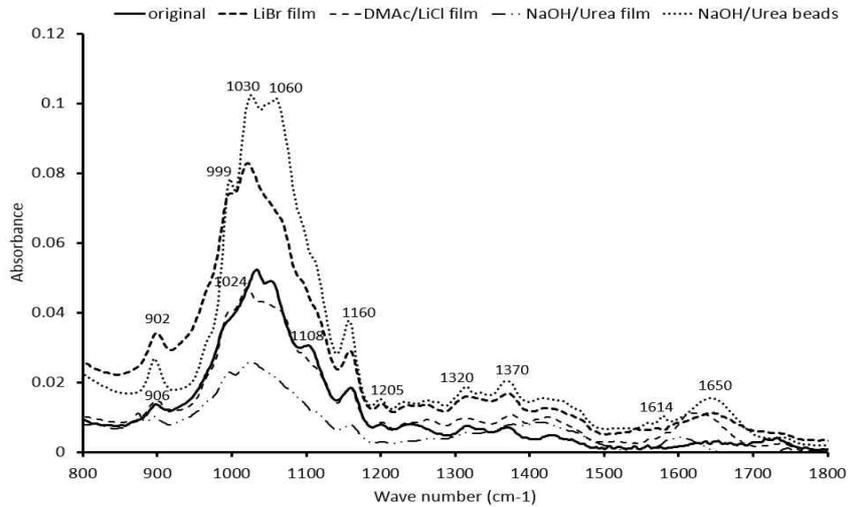


Fig. 22. SEM images of holocellulose bead gel prepared from the NaOH/Urea solution.

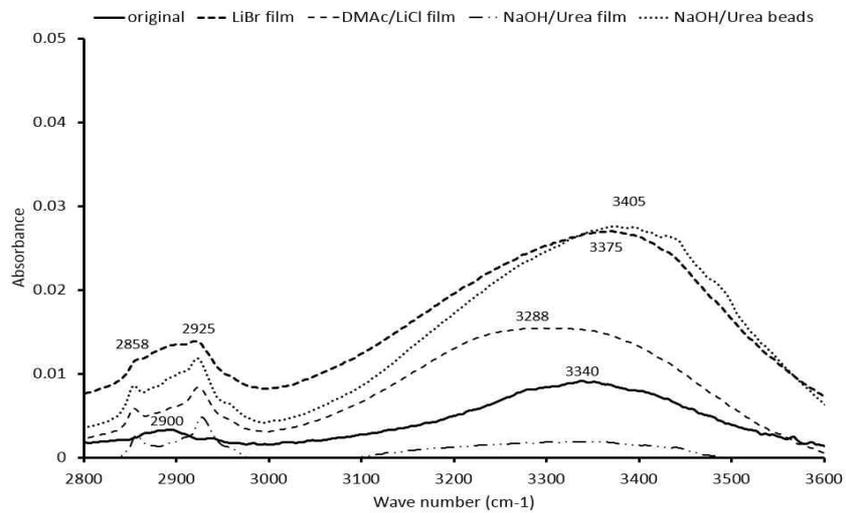
## (2) 재생필름들과 비드겔의 FT-IR 분석

Fig. 23은 거대역새 홀로셀룰로오스, 각 용제에 의해 제조한 필름들과 비드겔에 대한 전체적 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역의 변이는 주로  $4000 - 2995\text{cm}^{-1}$ ,  $2900\text{cm}^{-1}$ ,  $1430\text{cm}^{-1}$ ,  $1375\text{cm}^{-1}$ ,  $900\text{cm}^{-1}$ 영역에서 일어난다. 일반적으로  $2995\sim 3600\text{cm}^{-1}$  영역에서는 강한 수소결합에 의한 OH 신축의 피크가 나타난다.  $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$  과  $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$ 의 분자내수소결합과  $\text{O}(6)\text{H}\cdots\text{O}(3)$ 의 분자간 수소결합은  $3455\sim 3410\text{cm}^{-1}$ ,  $3375\sim 3340\text{cm}^{-1}$  과  $3310\sim 3230\text{cm}^{-1}$ 에서 보여준다. 거대역새 홀로셀룰로오스에서  $3340\text{cm}^{-1}$  에서 나타난 피크는 NaOH/Urea 필름  $3405\text{cm}^{-1}$ , LiBr 필름  $3375\text{cm}^{-1}$ , DMAc/LiCl 필름  $3288\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이것은 용제에 의한 용해와 재생과정에서 셀룰로오스 I 결정구조가 셀룰로오스 II 결정구조로 변화되었기 때문인 것으로 생각된다. 거대역새 홀로셀룰로오스의  $2891\text{cm}^{-1}$ 에 나타난  $\text{CH}_2$ 신축에 기인하는 피크가 재생된 필름들과 겔에서는  $2858\text{cm}^{-1}$ 과  $2925\text{cm}^{-1}$ 에 나타났다. 이것은  $\beta$ -1, 4-D-glycosidic 결합의 재배열로 인한 결합각도의 변화로 기인한 것으로 생각된다.

$800\sim 1800\text{cm}^{-1}$  영역에서는  $1030\text{cm}^{-1}$ ,  $1160\text{cm}^{-1}$ ,  $1205\text{cm}^{-1}$ ,  $1320\text{cm}^{-1}$ ,  $1370\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 거대역새 홀로셀룰로오스와 재생필름들과의 차이는 없었다. 그러나 거대역새 홀로셀룰로오스에서 나타난  $1108\text{cm}^{-1}$  피크는 비대칭 C-O-C 신축에 기인한 것으로 셀룰로오스의 anhydroglucose ring의 chain을 나타낸다. 이 피크는 재생필름들과 겔에서 거의 나타나지 않았는데, 용해와 재생과정에서 다른 형태로 재결합되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한  $906\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 재생필름들에서는  $902\text{cm}^{-1}$  피크에서 나타났다. 이것은 glycosidic C-H 변형에 의해 나타나는 것으로 셀룰로오스에서 글루코스 사이에  $\beta$ -글리코시드 결합의 특징이다. 결과적으로 셀룰로오스 I의 결정구조에서는  $906\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 셀룰로오스 II의 결정구조에서는 용해와 재생과정에서 재결합으로  $902\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 것으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 23. FT-IR spectra of the regenerated films and bead gel with wavenumber ranges of 600-1800(a) and 2800-3600(b).

### (3) X선 회절 분석

Fig. 24는 거대역새 홀로셀룰로오스를 여러 용제들을 이용하여 재생한 필름에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. 거대역새 홀로셀룰로오스(Fig. 24 control)는  $14.8^\circ$ ,  $16^\circ$  및  $22.6^\circ$ 에서 셀룰로오스 I 결정구조의 특징 피크를 나타내고 있다. 이들 피크는 재생필름들에서는 거의 없어졌고, 셀룰로오스 II의 결정구조로 확실하게 변화된 것을 보여주고 있다. Fig.25에 나타낸 것처럼 셀룰로오스 II 분말을 이용하여 X선 회절패턴과 유사한 것을 알 수 있었다. 따라서 DMAc/LiCl, LiBr, NaOH/Urea 수용액을 이용하여 용해시켜 재생한 필름들은 용해와 재생과정에서 셀룰로오스 I에서 셀룰로오스 II로 결정구조가 변화된 것을 알 수 있다.

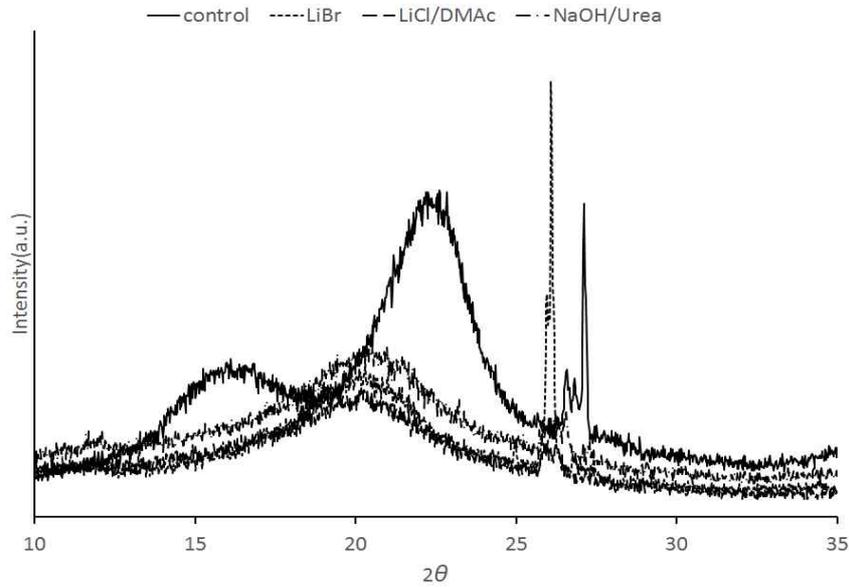


Fig. 24. X-ray diffraction profiles of the regenerated films

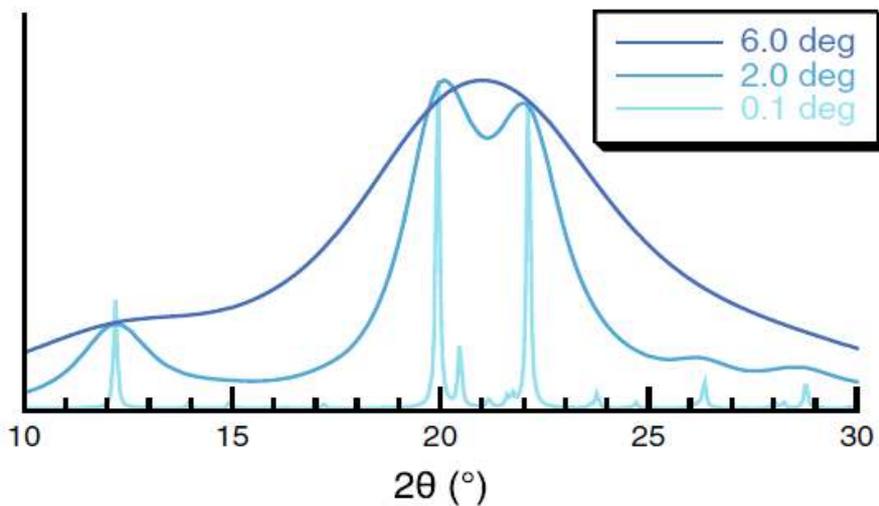


Fig.25. X-ray diffraction profiles of the cellulose II power.

\* 자료: Yang Y-J et al.(2014) Cellulose 21, 1175

#### (4) 재생필름들의 흡착특성

##### (가) 메틸렌블루에 의한 흡착특성

Fig. 26은 DMAc/LiCl 필름에 대한 메틸렌 블루 흡착특성을 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액의 농도 5ppm, 10ppm에 대한 DMAc/LiCl 필름의 첨가량을 0.5g, 1.0g, 1.5g씩 변화시키면서 흡착실험한 결과를 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액 농도에 따른 흡착율은 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 또한, DMAc/LiCl 필름의 첨가량 증가에 따라 메틸렌블루 흡착율은 증가하였다. 흡착후 30분내에서 DMAc/LiCl 필름 첨가량 1.0g이하 조건에서는 낮은 농도에서 흡착율이 좀 더 높았다. 1.5g첨가한 경우 5분내 95%정도 흡착되었다. 흡착은 10분까지는 매우 빠르게 일어났으며, 서서히 증가하다가 30분 이후에는 거의 평형상태에 도달하였다.

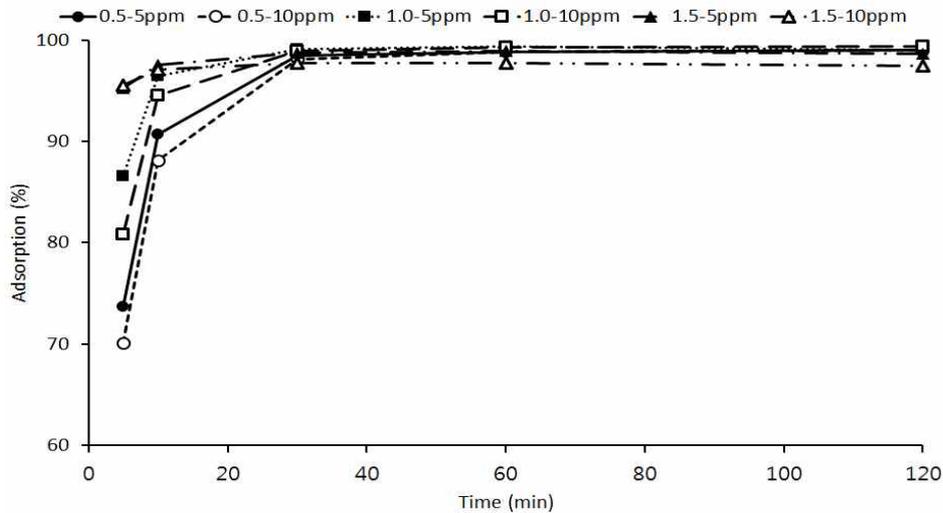


Fig. 26. Adsorption of methylene blue on the DMAC/LiCl film.

Fig. 27은 LiBr 필름에 대한 메틸렌 블루 흡착특성을 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액의 농도 5ppm, 10ppm에 대한 LiBr 필름의 첨가량을 0.5g, 1.0g, 1.5g씩 변화시키면서 흡착실험한 결과를 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액 농도에 따른 흡착율은 첨가량이 증가할수록 증가하였고, 농도차이에 따른 첨가량의 흡착율은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 흡착후 30분내에서 LiBr 필름 첨가량 0.5g 조건에서는 낮은 농도에서 흡착율이 좀 더 높았다. LiBr film 1.5g첨가한 경우 5분내 80%정도 흡착되었다. 흡착은 30분까지는 매우 빠르게 일어났으며, 서서히 증가하다가 60분 이후에는 거의 평형상태에 도달하였다.

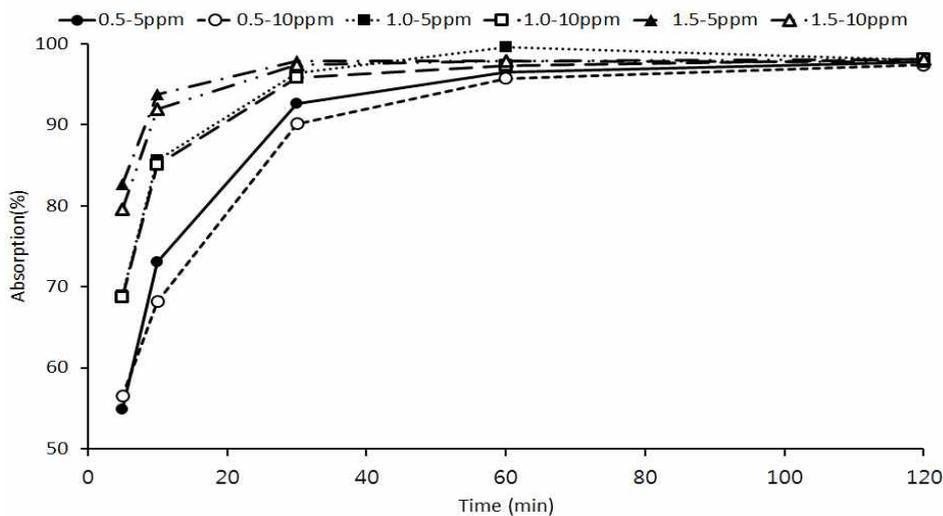


Fig. 27. Adsorption of methylene blue on the LiBr film.

Fig. 28은 NaOH/Urea 필름에 대한 메틸렌 블루 흡착특성을 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액 농도에 따른 흡착율은 NaOH/Urea 필름 첨가량이 증가할수록 증가하였고, 농도차이에 따른 첨가량의 흡착율은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. NaOH/Urea 필름 첨가량 1.0g 이하에서는 농도에서 흡착율이 좀 더 높게 나타났다. NaOH/Urea 필름 1.5g첨가한 경우 5분내 75%정도

흡착되었다. 흡착은 10분까지는 매우 빠르게 일어났으며, 서서히 증가하다가 30분 이후에는 거의 평형상태에 도달하였다. NaOH/Urea 필름은 본 실험에서 가장 낮은 흡착율을 보여주었다. 이것은 보강재로 사용된 폴리프로필렌의 첨가때문인 것으로 생각된다.

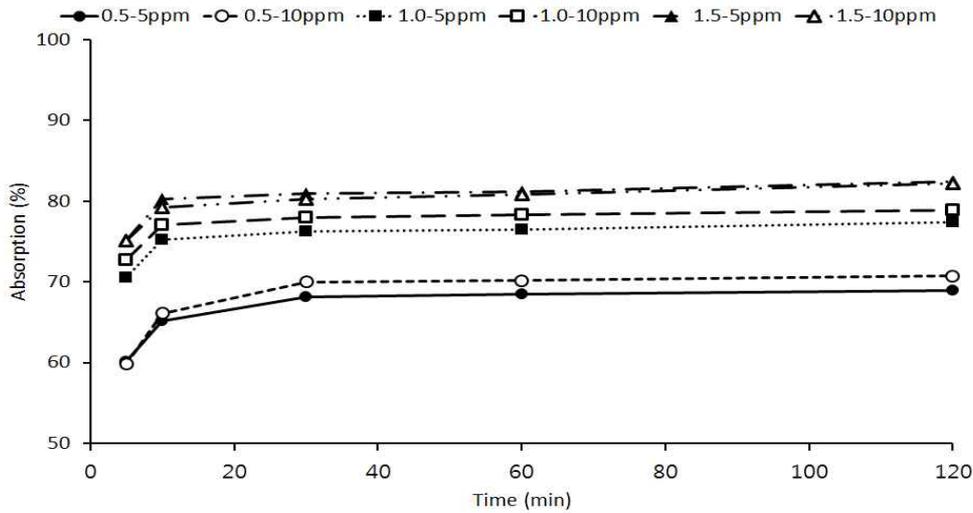


Fig. 28. Adsorption of methylene blue on the NaOH/Urea film.

Fig. 29는 NaOH/Urea 비드에 대한 메틸렌 블루 흡착특성을 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액의 농도 5ppm, 10ppm에 대한 NaOH/Urea 비드의 첨가량을 0.5g, 1.0g, 1.5g씩 변화시키면서 흡착실험한 결과를 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액 농도에 따른 흡착율은 NaOH/Urea 비드첨가량이 증가할수록 증가하였다. 전체 흡착시간내 NaOH/Urea 비드 첨가량 1.0g 조건에서 낮은 농도에서 흡착율이 좀 더 높았다. NaOH/Urea 비드 1.5g 첨가한 경우 5분내 83%정도 흡착되었다. 흡착은 10분까지는 매우 빠르게 일어났으며, 30분까지 서서히 증가하다가 이후에는 거의 평형상태에 도달하였다.

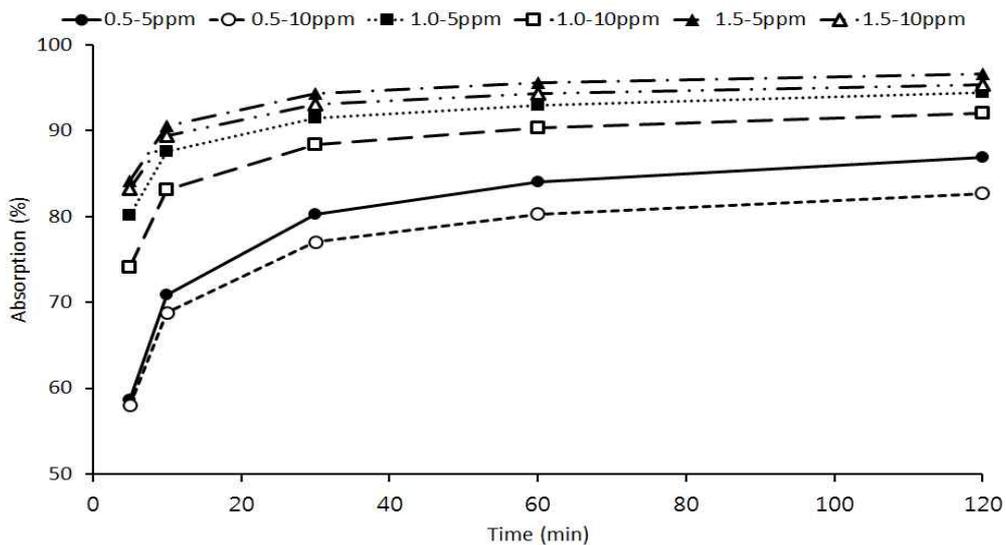


Fig. 29. Adsorption of methylene blue on the NaOH/Urea bead.

Fig. 30은 활성탄에 대한 메틸렌 블루 흡착특성을 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액의 농도 5ppm, 10ppm에 대한 활성탄의 첨가량을 0.5g, 1.0g, 1.5g씩 변화시키면서 흡착실험한 결과를 나타낸 것이다. 메틸렌 블루 수용액 농도에 따른 흡착율은 활성탄 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 흡착후 60분내에서 활성탄 첨가량 조건에서는 낮은 농도에서 흡착율이 좀 더 높았다. 메틸렌 블루 농도 5ppm에서 활성탄을1.5g첨가한 경우 5분내 84%정도 흡착되었다. 흡착은 5분까지는 매우 빠르게 일어났으며, 30분까지 서서히 증가하다가 이후에 완만한 증가를 보이다가 흡착해서 60분이후 거의 평형상태에 도달하였다.

Fig. 31은 각 용제별로 제조된 필름과 겔을 메틸렌블루 수용액 농도 10ppm에 첨가량 1.5g에 대한 흡착특성을 비교한 것이다. DMAc/LiCl은 흡착후 20분내 다른 시료들과 대조구인 활성탄보다 높은 메틸렌 블루 흡착율을 보여주었고, NaOH/Urea 필름은 가장 낮은 흡착율을 보여주었다. 전반적으로 모든 시료들은 흡착 후 30분내 평형상태에 이르렀지만, 활성탄은 그 이후에도 서서히 흡착하는 경향을 보여주었다.

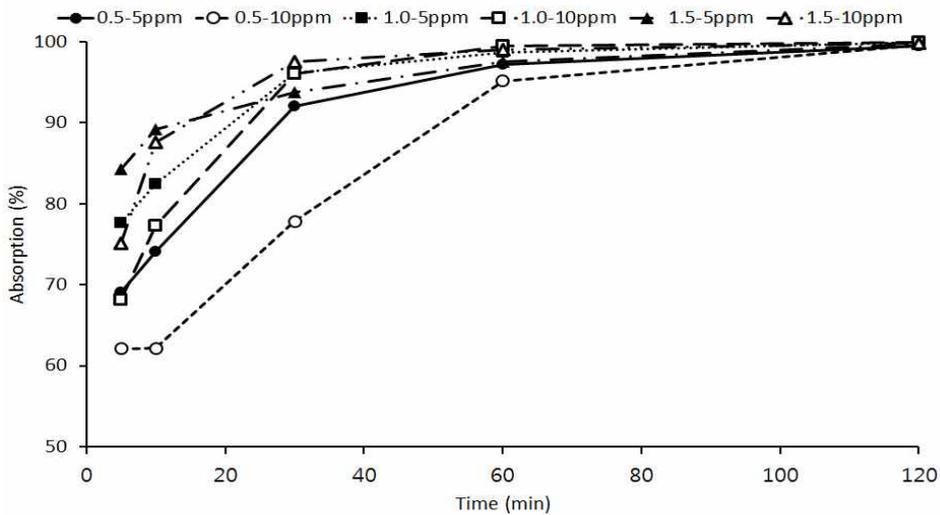


Fig. 30. Adsorption of methylene blue on the active carbon.

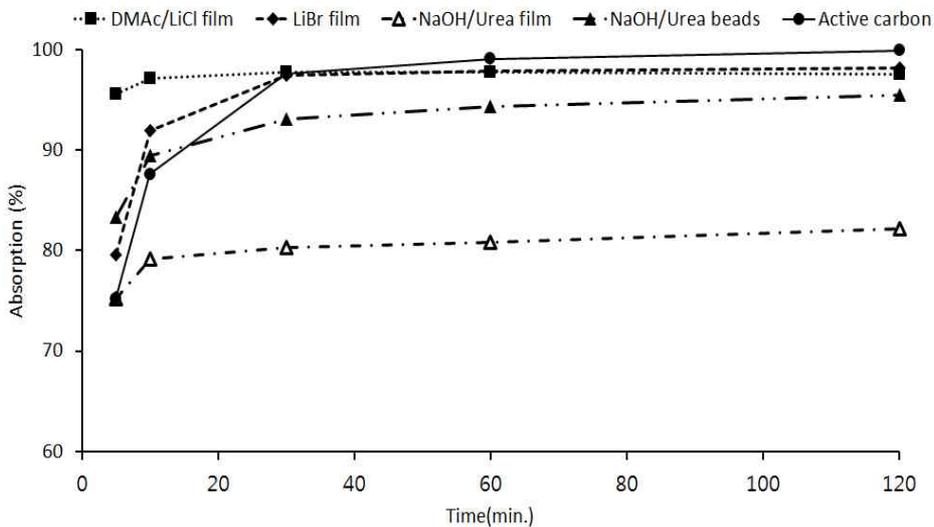


Fig. 31. Adsorption of methylene blue on the samples.

(나) 유기용매에 녹인 지방산에 대한 흡착능 분석

Fig. 32는 유기용매인 isooctane에 녹인 지방산 5종류(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)에 대한 활성탄의 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. 활성탄 첨가량의 증가에 따라 산가가 감소하였다. 5종류의 지방산 중에서 palmitic acid가 가장 높은 감소율을 보여주었고, 그 외 지방산은 비슷한 감소율을 보여주었다. 지방산 종류에 따른 차이는 크지 않았다.

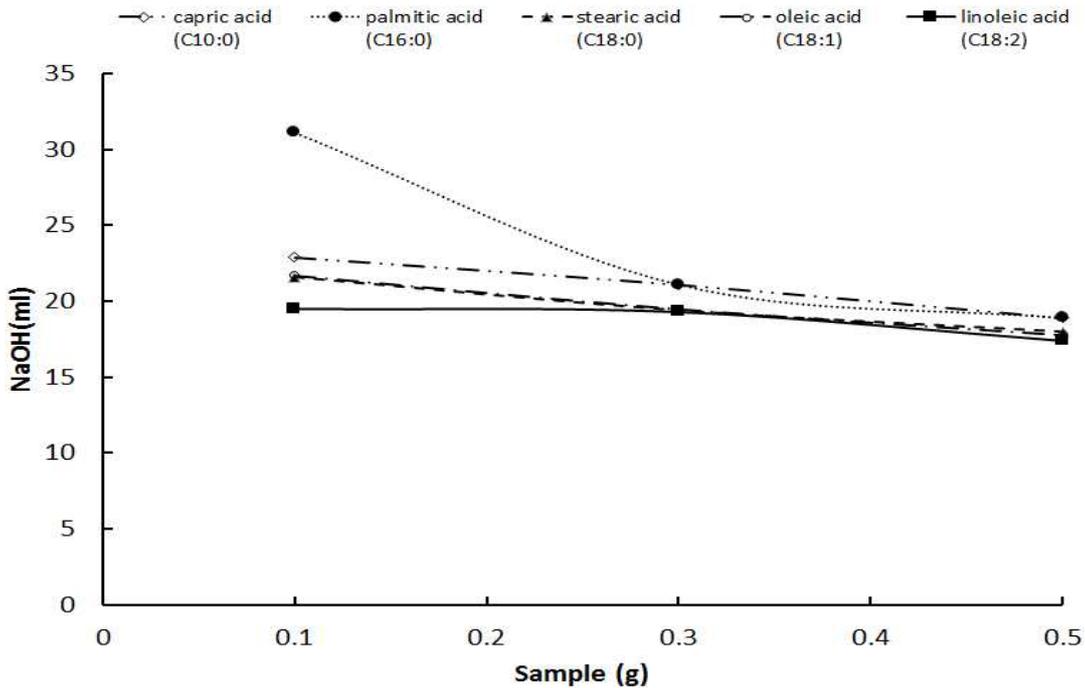


Fig. 32. The effect of active carbon treatment on the acid value.

Fig. 33은 유기용매인 isooctane에 녹인 지방산 5종류(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)에 대한 NaOH/Urea 비드의 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. NaOH/Urea 비드 첨가량의 증가에 따라 산가가 감소하였다. 5종류의 지방산 중에서 oleic acid가 가장 높은 감소율을 보여주었고, palmitic acid, capric acid는 첨가량 0.3g 이하까지는 급격한 감소율을 보여주었지만, 그 이후에 완만한 감소율을 보여주었다.

Fig. 34는 유기용매인 isooctane에 녹인 지방산 5종류(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)에 대한 NaOH/Urea 필름의 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. NaOH/Urea 필름 첨가량의 증가에 따라 산가가 감소하였지만, 그 정도차이는 크지 않았다. 또한 지방산 종류에 따른 차이는 거의 없었다.

Fig. 35는 유기용매인 isooctane에 녹인 지방산 5종류(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)에 대한 LiBr 필름의 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. LiBr 필름 첨가량의 증가에 따라 산가가 감소하였다. 5종류의 지방산 중에서 linoleic acid가 다른 지방산에 비해 높은 감소율을 보여주었고, 그 외 지방산은 LiBr 필름 첨가량에 따른 변화가 거의 없었다. 또한 linoleic acid, capric acid 이외의 지방산 종류에 따른 차이는 크지 않았다.

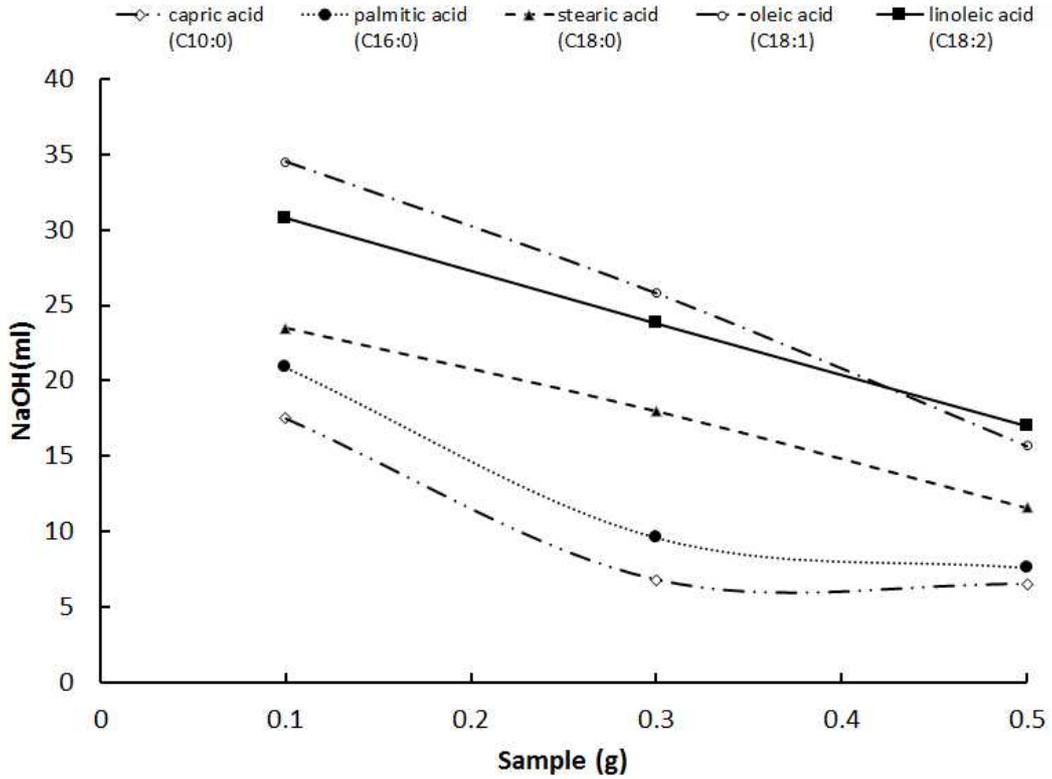


Fig. 33. The effect of NaOH/urea bead treatment on the acid value.

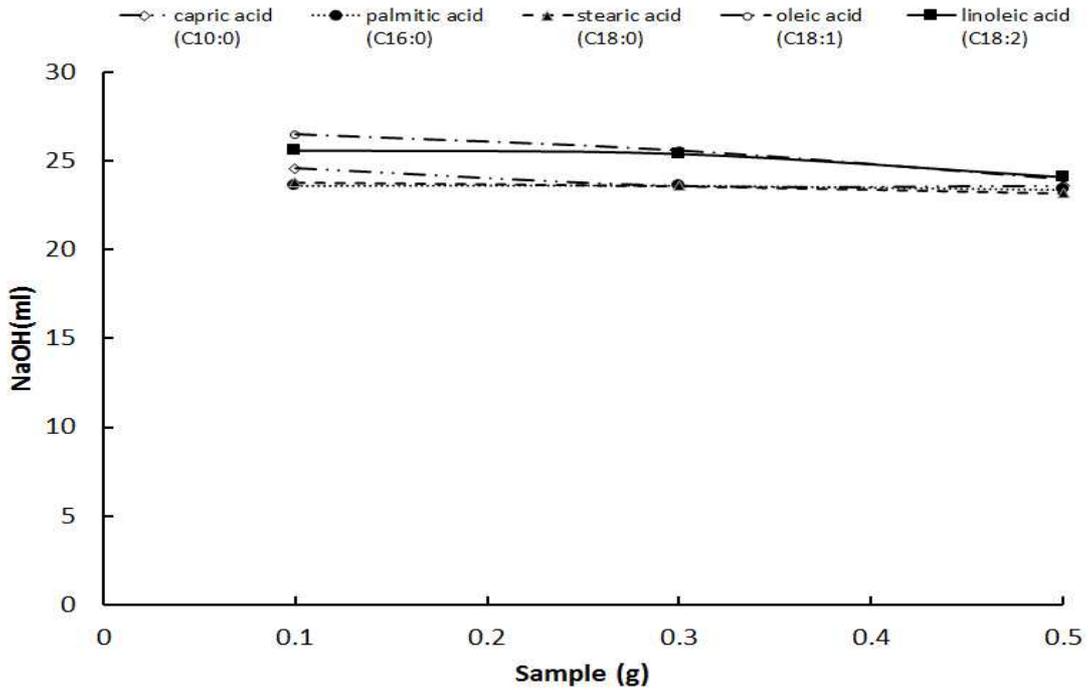


Fig. 34. The effect of NaOH/Urea film treatment on the acid value.

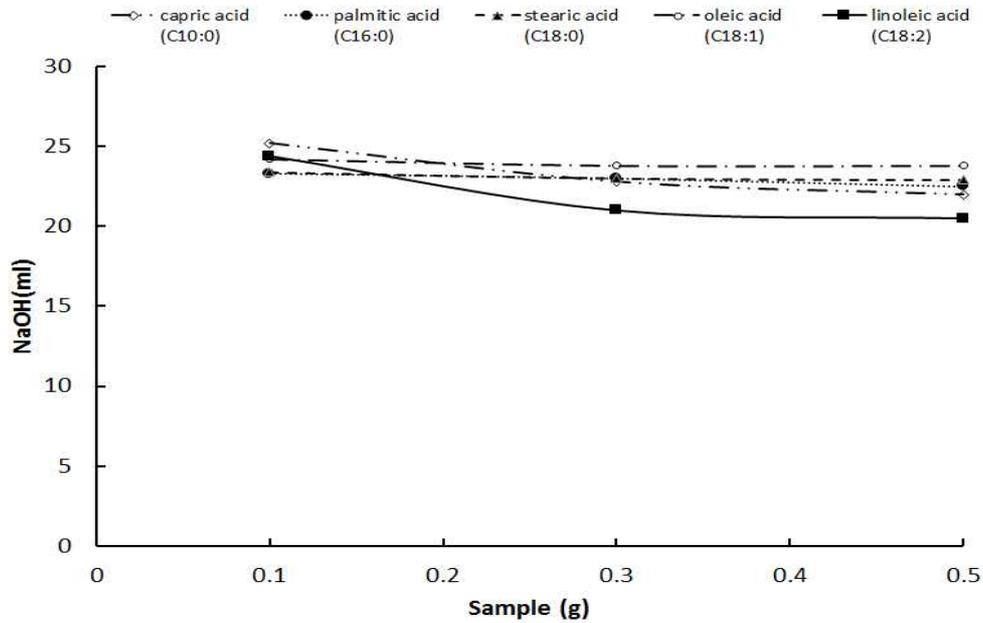


Fig. 35. The effect of LiBr film treatment on the acid value.

Fig. 36은 유기용매인 isooctane에 녹인 지방산 5종류(capric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid)에 대한 DMAc/LiCl 필름의 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. DMAc/LiCl 필름 첨가량의 증가에 따라 산가의 감소율은 크지 않았고, 지방산 종류에 따른 차이는 크지 않았다.

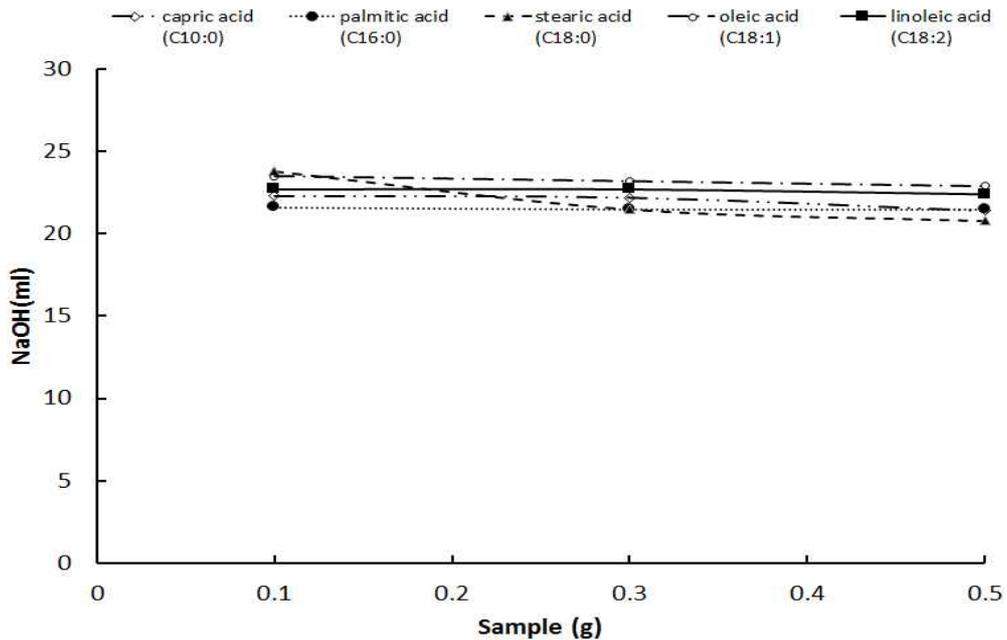


Fig. 36. The effect of DMAc/LiCl film treatment on the acid value.

Fig. 37은 유기용매인 isooctane에 녹인 capric 산가에 대한 재생필름과 비드겔에 대한 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. capric 산가는 NaOH/Urea 비드겔이 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 첨가량 증가에 따라 가장 좋은 감소율을 보여주었다. 재생필름들간의 capric 산가의 차이는 크지 않았다.

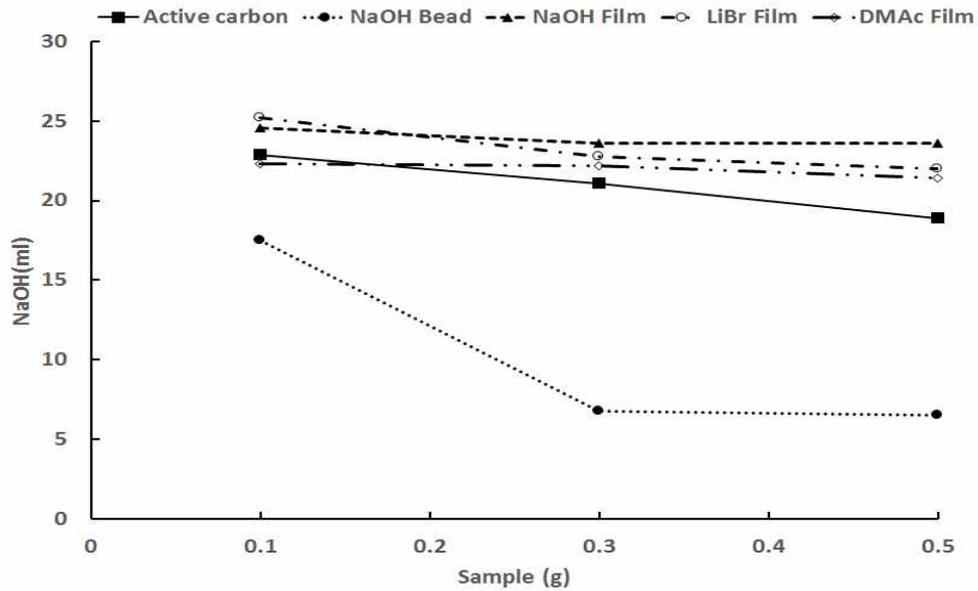


Fig. 37. The adsorption effect of samples treatment on the capric acid value.

Fig. 38은 유기용매인 isooctane에 녹인 Palmitic 산가에 대한 재생필름과 비드겔에 대한 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. Palmitic 산가는 NaOH/Urea 비드겔이 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 첨가량 증가에 따라 가장 좋은 감소율을 보여주었다. 재생필름들간의 Palmitic 산가의 차이는 크지 않았고, 첨가량 증가에 따라서도 Palmitic 산가의 변화는 거의 없었다.

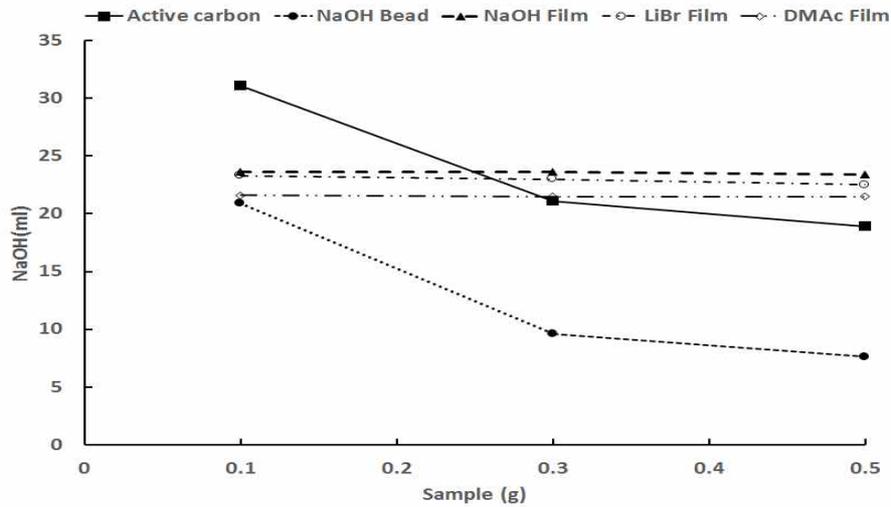


Fig. 38. The adsorption effect of samples treatment on the Palmitic acid value.

Fig. 39는 유기용매인 isooctane에 녹인 stearic 산가에 대한 재생필름과 비드겔에 대한 흡착 특성 결과를 나타낸 것이다. stearic 산가는 NaOH/Urea 비드겔이 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 첨가량 증가에 따라 가장 좋은 감소율을 보여주었다. DMAc/LiCl 필름은 첨가량 0.3g 이후 산가 감소의 변화는 거의 없었고, NaOH/Urea 필름과 LiBr 필름은 첨가량 증가에 따라서도 산가의 변화는 거의 없었다.

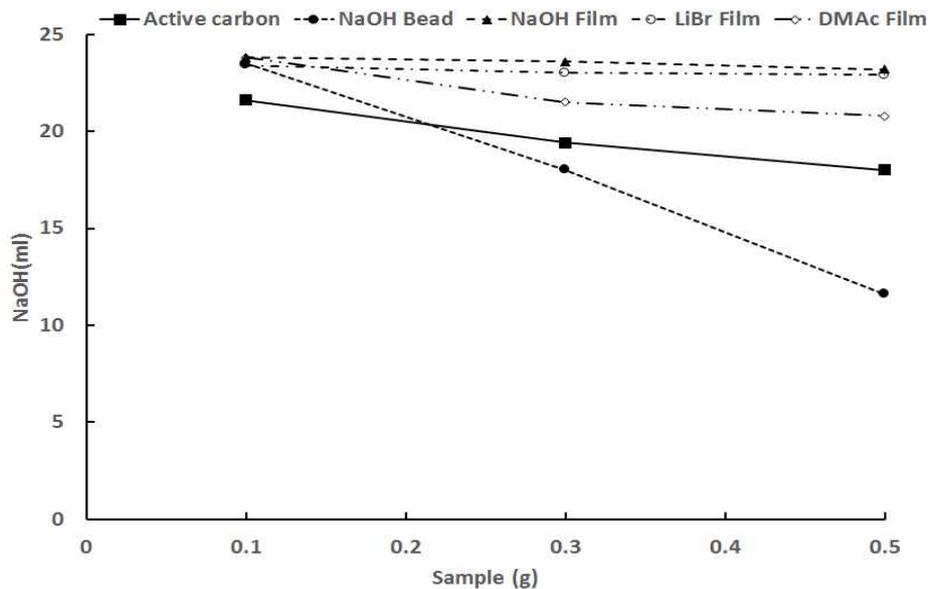


Fig. 39. The adsorption effect of samples treatment on the stearic acid value.

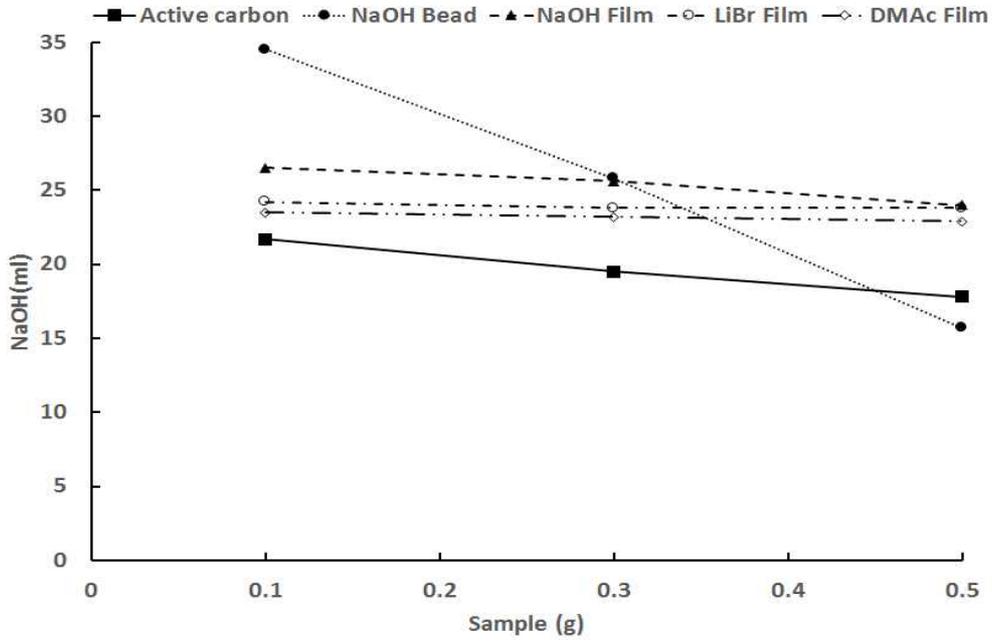


Fig. 40. The adsorption effect of samples treatment on the oleric acid value.

Fig. 40은 유기용매인 isooctane에 녹인 oleric 산가에 대한 재생필름과 비드겔에 대한 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. oleric 산가는 NaOH/Urea 비드겔이 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 첨가량 증가에 따라 가장 좋은 감소율을 보여주었다. LiBr 필름과 DMAc/LiCl 필름은 첨가량 증가에 따라서도 산가의 변화는 거의 없었다.

Fig. 41은 유기용매인 isooctane에 녹인 linoleric 산가에 대한 재생필름과 비드겔에 대한 흡착특성 결과를 나타낸 것이다. linoleric 산가는 NaOH/Urea 비드겔이 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 첨가량 증가에 따라 가장 좋은 감소율을 보여주었다.

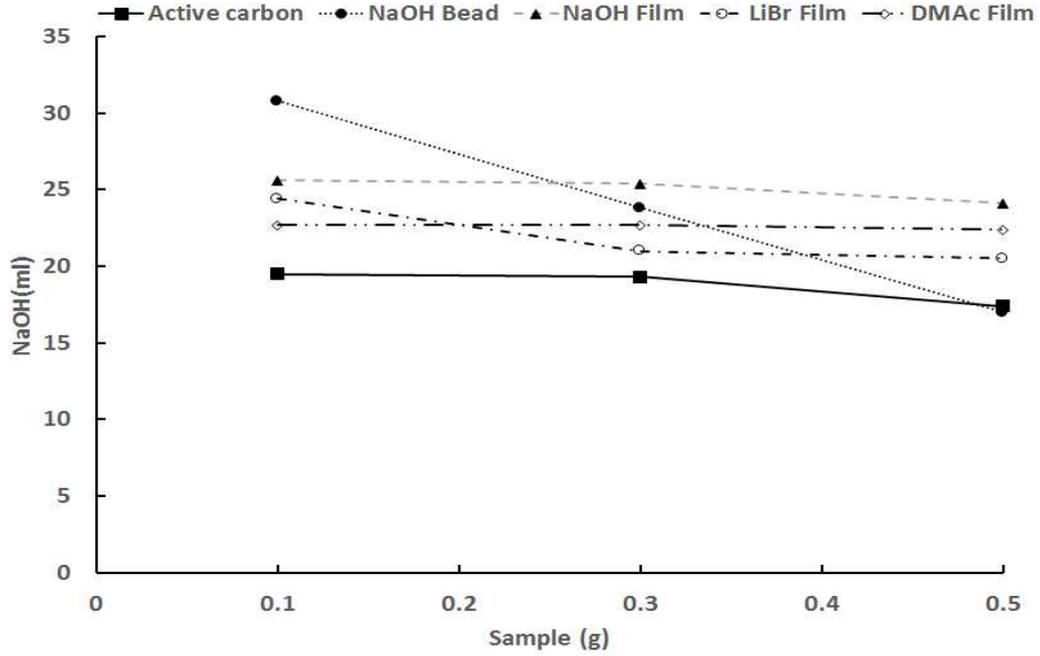


Fig. 41. The adsorption effect of samples treatment on the linolenic acid value.

(다) 식용유지에 녹인 지방산에 대한 흡착능 분석

Fig. 42는 식용유지에 녹인 linolenic acid에 대한 재생필름들과 비드겔에 대한 흡착능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. NaOH/Urea 비드겔이 겔 첨가량이 0.5g일 때 가장 큰 산가 감소율을 보여주었다. LiBr 필름은 0.1g 첨가 이후 첨가량을 증가하여도 산가 감소는 거의 없었으며, DMAc/LiCl 필름은 0.3g 첨가 이후 첨가량을 증가하여도 산가는 감소하지 않는 것으로 나타났다. 대조구인 활성탄과 NaOH/Urea 필름은 0.3g 첨가 이후 첨가량 증가와 함께 다소 감소하는 것으로 나타났다.

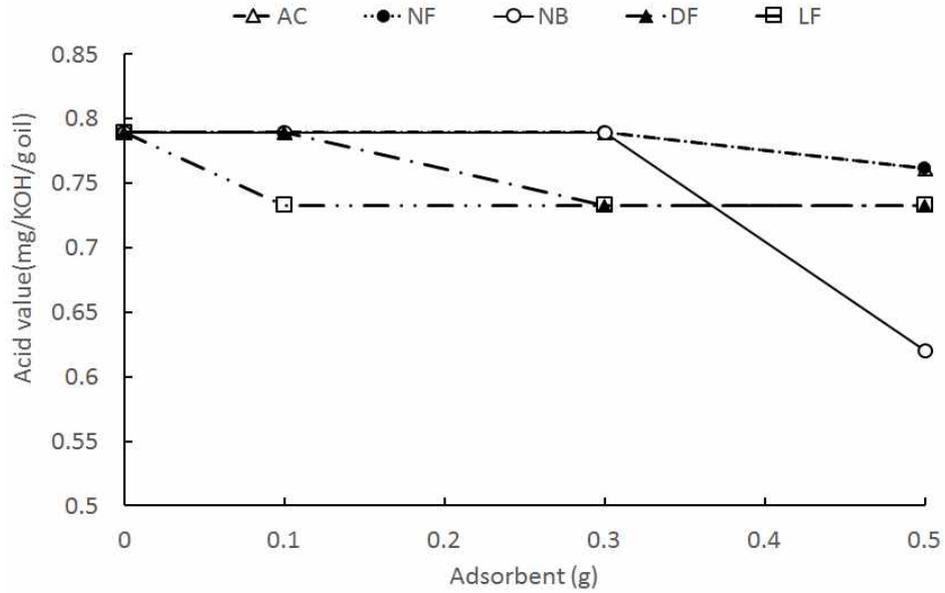


Fig. 42. The adsorption effect of samples treatment on the oleic acid value dissolved soybean oil. AC: Active carbon, NF: NaOH/Urea film, NB:NaOH/Urea bead, DF: DMAc/LiCl film, LF: LiBr film.

Fig. 43은 대조구인 활성탄, 재생필름들과 비드겔의 식용유지에 대한 유리지방산 흡착특성에 대한 결과를 나타낸 것이다. NaOH/Urea 비드는 0.5g 첨가시 유리지방산에 대한 흡착효과가 있는 것으로 나타났지만, 그 외 재생필름들과 활성탄은 유리 지방산에 대한 효과가 약간 있는 것으로 나타났다.

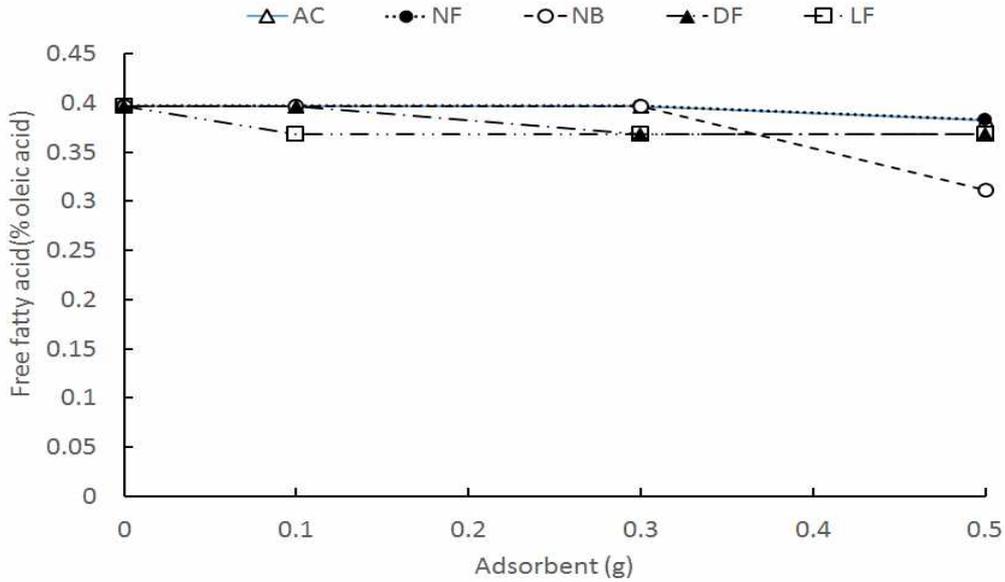


Fig. 43. Free fatty acid of refined oil by treating various samples  
 AC: Active carbon, NF: NaOH/Urea film, NB:NaOH/Urea bead, DF:]  
 DMAc/LiCl film, LF: LiBr film

(라) 식용유지의 탈산

Fig. 44는 탈산공정을 반복처리하여 얻어진 산가를 나타낸 것이다. 모든 시료가 처리횟수가 증가할수록 산가는 낮아졌다. 그 중 NaOH/Urea 비드겔은 대조구인 활성탄과 다른 재생필름들에 비해 산가가 가장 낮았다. Fig. 45에 나타낸 탈산유의 유리지방산가도 비슷한 결과를 보여주었다.

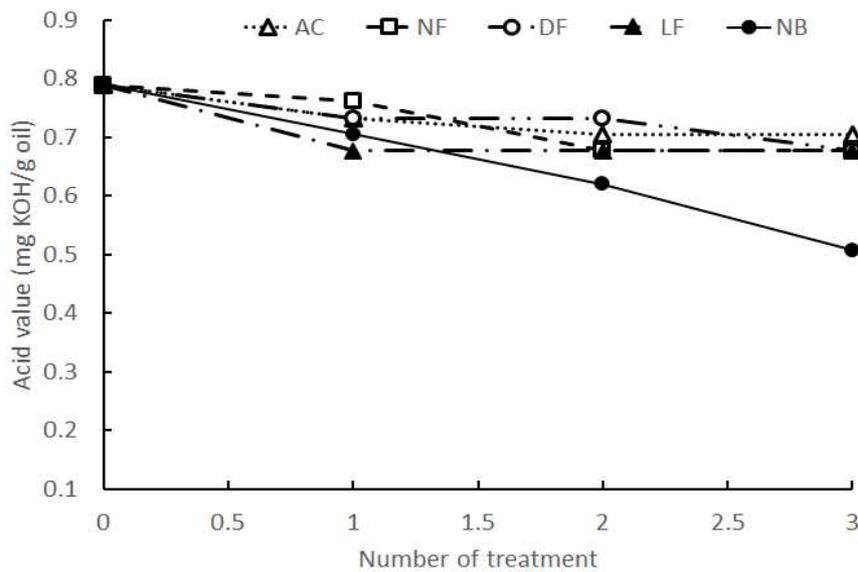


Fig. 44. Oleric acid value of refined oil  
 by repeated adsorption treatment of the samples.

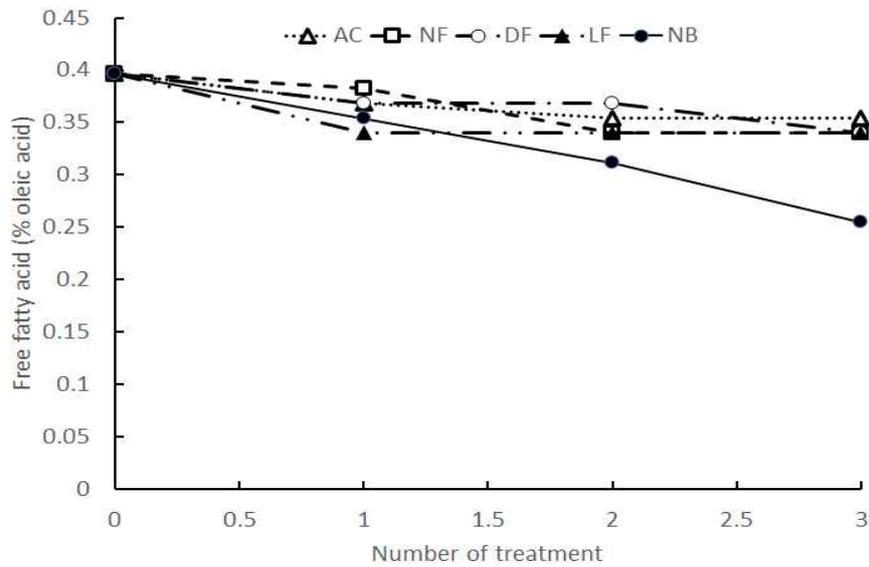


Fig. 45. Free fatty acid of refined oil by repeated adsorption treatment of the samples.

#### 마. 결론

탈리그닌 처리한 거대역새를 이용하여 다양한 용제로 용해시켜 재생한 필름들과 비드겔에 대해 주사전자현미경, X선회절과 FT-IR을 이용하여 미세구조 및 화학적 구조를 분석하였고, 메틸렌블루와 식용유지에 녹인 지방산의 흡착특성을 검토하였다. 재생필름들의 표면은 거대역새 세포내에 존재하는 무기물들이 관찰되었고, 단면은 필름이 겹겹이 밀착되어 있는 듯한 형태가 관찰되었다. 비드겔은 표면과 단면에서 무수히 많은 공극들이 관찰되었다. X선회절과 FT-IR 분석으로 재생필름들과 비드겔이 셀룰로오스의 I의 결정구조가 셀룰로오스 II의 결정구조로 변화된 것을 확인하였다. 메틸렌블루 흡착은 DMAc/LiCl 필름이 대조구인 활성탄과 다른 시료들에 비해 가장 좋은 흡착특성을 보여주었다. 유기용매와 식용유지에 녹인 지방산 흡착은 NaOH/Urea 비드겔이 가장 좋은 흡착특성을 보여주었다. 이것은 비드겔이 다른 시료들에 비해 공극성이 우수하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 식용유지 흡착제로 비드형 겔이 가장 효과적인 소재로 사료된다.

### 3. 혼연 가공식품 PAHs 제거용 흡착제 개발 및 효능확인

#### 가. 연구목적

PAHs는 유기물의 불완전 연소시 부산물로 발생하는 유해성물질로 잘 알려져 있다. 일반적으로 가공하지 않은 식품에서는 검출되지 않으나 튀기거나 굽는 등의 제조, 가공과정 중에 형성된다. 현재까지 PAHs에 대한 분석법 연구는 많이 수행되고 있으나, 식품 가공과정에서 발생하는 PAHs를 제거하기 위한 기술연구는 미비한 실정이다.

최근 대체에너지자원으로 재생가능하며 환경친화적인 천연셀룰로오스계 자원을 활용하는 방안이 각광을 받고 있다. 거대억새는 셀룰로오스계 바이오원료작물로써 에너지원과 친환경 건축자재 등의 녹색기술 실용연구 및 새로운 신소재 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 따라서 PAHs가 생성될 가능성이 있는 혼제가공식품의 가공공정에서 발생하는 PAHs를 흡착제거하여 식품에 대한 안전성 확보 및 농가소득 증대 및 국내 식품산업발전에 기여하고자 한다.

#### 나. 공시재료

본 연구는 전북대학교에서 분양받은 거대억새(*Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*)를 분쇄하여 이용하였다. 거대억새의 탈리그닌 처리는 아세트산과 과산화수소를 1:1(W/W)로 제조한 혼합액에 시료를 침지시켜  $80\pm 1^\circ\text{C}$  수조에서 6시간 반응시킨다. 그 후 수세하여 중화시키고 동결건조하여 원료로 이용하였다.

#### 다. 실험방법

##### (1) LiBr을 이용한 제조

LiBr 수용액은 60%의 비율로 제조하여 탈리그닌 처리한 거대억새의 농도를 2%로 해서 용해하였다. 이때 용해온도는 Hot Plate의 온도를  $190^\circ\text{C}$ 로 설정하여 탈리그닌 처리한 거대억새가 완전히 용해될 때 하였다. 용해시킨 액을 예열한 유리틀에 붓고 겔화시킨 후 1일간 수세하고  $5\times 5$  mm 크기로 절단한다. 이를 유기치환을 실시하여 동결건조하였다.

##### (2) NaOH/Urea 수용액을 이용한 제조

NaOH : Urea :  $\text{H}_2\text{O}$ (7:12:81 W W<sup>-1</sup>)를 중량비로 혼합하여 제조한 Sodium hydroxide-urea수용액을 이용하여 거대억새 홀로셀룰로오스를 용해시켜 비드형으로 제조하였다. 거대억새 홀로셀룰로오스의 농도를 3%로 하여  $-10^\circ\text{C}$  수용액의 온도에서 원료를 혼합하여 교반하면서 용해시켰다. 원형관에 메탄올을 넣은 후 용해된 용액을 떨어뜨리는 방법으로 재생하였다. 12시간동안 재생시키고 1일간 수세한 후 유기치환을 실시하고 동결건조하였다.

##### (3) LiOH/Urea를 이용한 제조

LiOH(Lithium hydroxide)/Urea/ $\text{H}_2\text{O}$  (8:12:80 W/W)를 중량비로 혼합하여 제조한 수용액을 이용하여 거대억새 홀로셀룰로오스를 용해시켜 제조하였다. 거대억새 홀로셀룰로오스의 농도를 3%로 하여  $-10^\circ\text{C}$  수용액의 온도에서 원료를 혼합하여 교반하면서 용해시켰다. 용해된 용액을 유리틀에 붓고 에탄올에 12시간동안 재생시킨다. 재생된 겔은 1일간 수세하고  $5\times 5$  mm 크기로 절단한다. 이를 유기치환을 실시하여 동결건조하였다.

#### (4) 흡착 소재에 대한 특성 평가

##### (가) 주사전자현미경 관찰

제조된 흡착소재의 미세구조적 평가는 시료의 표면과 단면을 주사전자현미경(COXEM EM-30 MiniSEM)을 이용하여 관찰하였다. 제작된 시편은 SEM용 시료대에 도전성접착제로 접착시킨 후 ion sputter coater를 사용하여 Au 증착한 후 관찰하였다.

##### (나) FT-IR 분석

재생 겔에 대한 화학 구조적 특성을 규명하기 위해 스캔 범위가  $800\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ 로 설정된 적외선 흡수 스펙트럼 (VERTEX 70, Bruker)을 이용하여 분석하였다. 측정방법은 ATR(Attenuated Total Reflection)법으로 실시하였다.

##### (다) X선 회절분석

본 연구에서 제조된 재생 겔에 대한 셀룰로오스의 결정구조를 비교분석하기 위해서 X선회절장치(Rigaku DMAX 2100)를 이용하였다. X선은 Ni filter로 단색화된 CuK $\alpha$ 선을 사용하였으며, 조건은 40kV, 40mA였다.

##### (라) 열중량 분석

시료에 대한 열적 특성은 Thermogravimetric analysis(TGA N-1000, Scinco, Seoul, Korea) 장치를 사용하여 실시하였다. 질소가스 주입조건에서  $600^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도변화를 분석하였다. 이때 가열비는  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건에서 실시하였다.

##### (마) 자동질소가스흡착기에 의한 비표면적 분석

비표면적은 다공성을 가지는 물질의 물리적 상태 또는 세공유무를 나타내는 기본적인 성질이다. 비표면적을 구하는데 널리 쓰이는 방법은 액체질소 온도에서 얻은 질소의 흡착등온선을 해석해서 비표면적을 결정하는 것이다. 본 연구에서는 질소가스를 이용한 자동가스흡착분석기(BELSORP-miniII, MicrotracBEL Inc. Japna)로 측정하였고, Autosorb software를 이용하여 비표면적, mesopore, micropore 를 분석하였다.

##### (바) 재생 겔에 흡착된 연기 성분 분석

국제식량농업기구/세계보건기구 합동식품첨가물 전문가 위원회(JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 2005)에 따르면, 육류, 어류 및 관련 제품들 중 벤조피렌을 비롯한 PAHs의 분석을 위하여 SPE, saponification, 액상추출, 분획추출법 등으로 추출하고, 정제한 후 GC-FID, GCMS, HPLC-UV, HPLC-FLD, HPLC-UV/FLD, HPLC-MS 등을 이용한다고 명시되어 있다.

이에 본 실험에서는 훈연온도  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서훈제용 참나무 칩(바베큐리 퍼블리 참나무칩, bbqrepublic Co.)를 태워 2시간, 4시간, 6시간동안 발생하는 연기를 흡착한 흡착제에 다양한 미지성분 및 PAHs성분 분석을 위해 액상추출로 회수하여 GC/MS로 분석하였다. 이 때 흡착제는 3g을 제조한 망(Fig. 46. absorbent frame)에 담아서 연기성분을 흡착하는 흡착제로 이용하였다(Fig. 46). 각 조건별 시료 약 100mg을 10mL Dichloromethane에 취하고 heating block을  $30^{\circ}\text{C}$ 로 맞춘 후, 5h, 10h동안 추출하였다. 이것을 멤브레인 필터(PTFE  $0.45\mu\text{m}$ )

로 여과하여 시험용액으로 이용하였다. 기기분석 조건은 GC/MS(Agilent technologies 7890A/Agilent technologies, 5975C Agilent Co. USA)에 HP-5(30m × 0.25mm I.D.×, 0.25 $\mu$ m film) capillary column을 장착하여 실시하였다. column 온도는 70 $^{\circ}$ C에서 검체를 주입하고 4분간 유지한 후, 10 $^{\circ}$ C/min의 비율로 300 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시켜 10분간 유지하는 승온 프로그램을 사용하였다. injector 온도는 290 $^{\circ}$ C로 하였다. 시료주입구는 Splitless mode로 설정하였으며, 주입량은 1 $\mu$ l로 하였다.

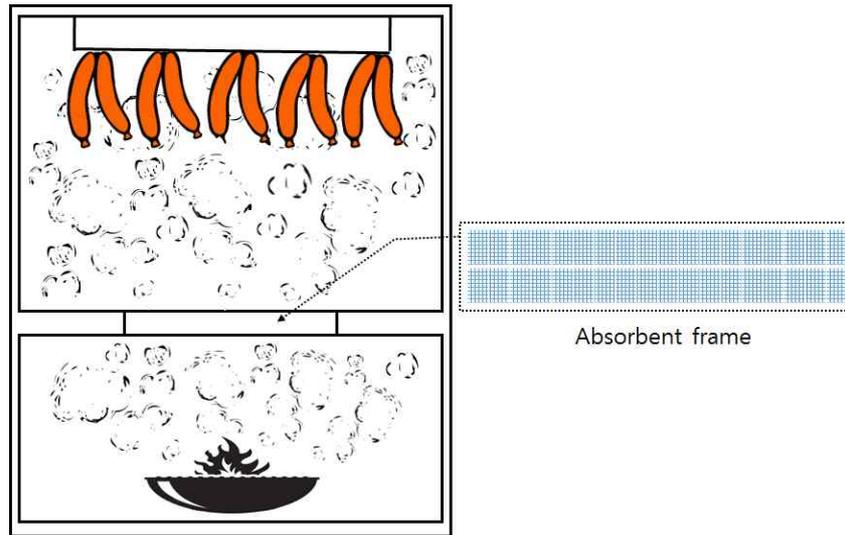
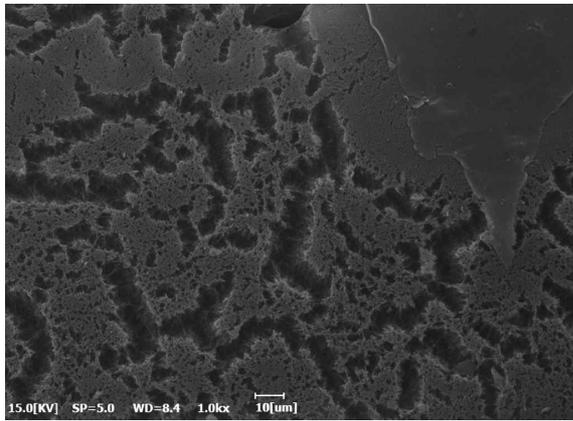


Fig. 46. Absorbent place in the smoking apparatus.

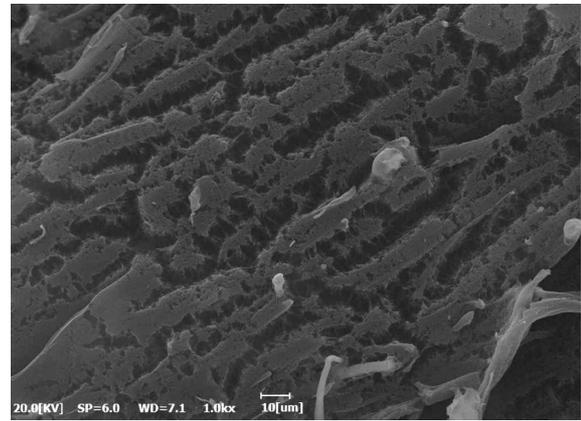
## 라. 결과 및 고찰

### (1) 재생 겔의 미세구조 특성

Fig. 47은 거대역세 홀로셀룰로오스를 LiBr 수용액으로 용해시켜 제조한 재생 겔을 주사전자현미경에 의해 관찰한 사진이다. LiBr 수용액을 이용하여 제조한 겔의 표면(Fig. 47 A)은 갈라진 형태로 표면에 많은 공극들이 존재하고 있는 것이 관찰되었다. 겔의 내부(Fig. 47 B)는 표면과 비슷한 구조를 이루고 있는 것이 관찰되었다.



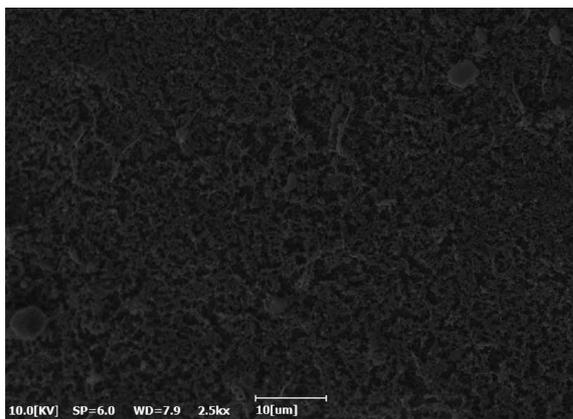
(A) Surface



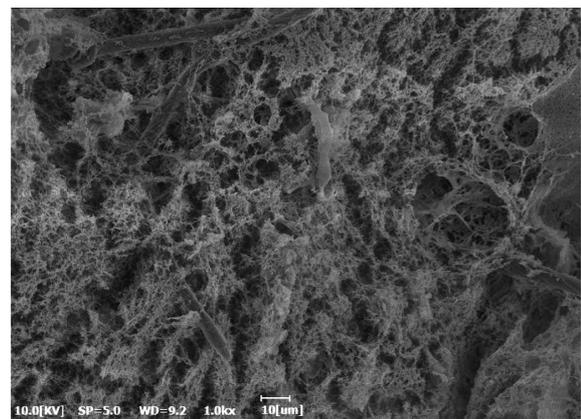
(B) Inside

**Fig. 47. SEM images of holocellulose gels prepared from the LiBr solution.**

Fig. 48는 LiOH/Urea 수용액을 이용하여 저온에서 용해시켜 제조한 거대역사 홀로셀룰로오스 재생 겔을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 표면(Fig. 48 A)은 갈라진 형태로 LiBr 수용액에 의해 제조한 겔에 비해 무수히 많은 공극들이 관찰되었다. 내부(Fig. 48 B)는 망목형태의 구조가 다소 복잡하게 얽혀있는 형태로 존재하고 있는 것이 관찰되었으며, 용해되지 않은 섬유가 혼재되어 있는 것이 관찰되었다.



(A) Surface



(B) Inside

**Fig. 48. SEM images of holocellulose gels prepared from the LiOH/Urea solution.**

Fig. 49는 NaOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생 겔의 표면과 내부를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 표면(Fig. 49 A)은 갈라진 형태로 무수한 공극들이 관찰되었고, 내부(Fig. 49 B)는 LiOH 수용액으로 제조한 겔의 내부와 비슷한 경향의 망목 구조가 관찰되었다.

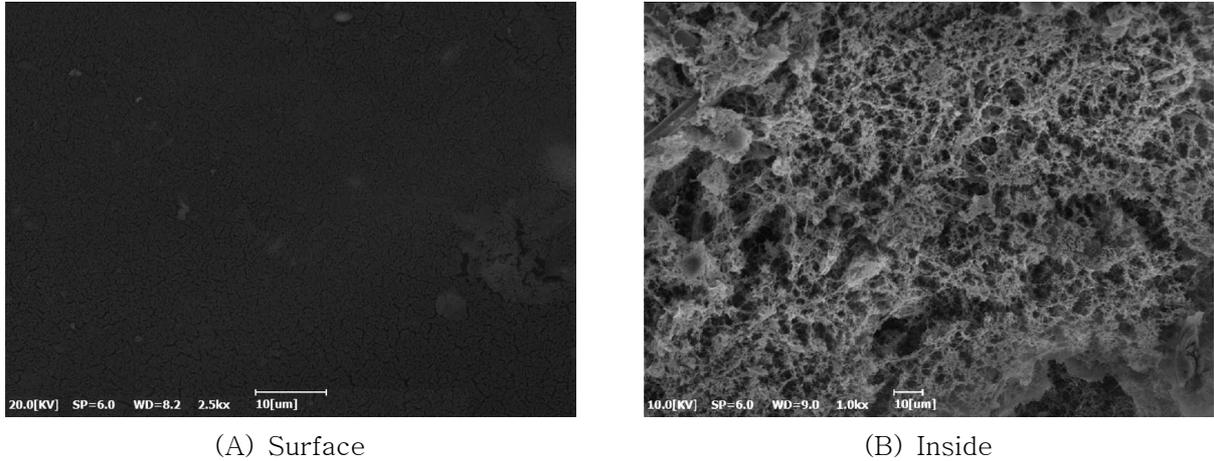


Fig. 49. SEM images of holocellulose gels prepared from the NaOH/Urea solution.

## (2) 재생 겔의 다공특성

Fig. 50은 거대역사를 홀로셀룰로오스를 여러 용매로 용해시켜 제조한 재생겔의 질소가스흡착 등온선을 나타낸 것이다. 재생 겔들의 질소흡착등온선은 용해용 용매에 따른 특성차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 표면에 형성된 기공들은 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)분류 기준에 따라 Type I과 IV의 혼합한 형태로 나타났다. 즉, 상대압력 0.1 이하에서는 micro pore (~2 nm)가 약간 발달된 Type I의 그래프형태가 확인되었고, 0.6 이상의 구간에서는 meso pore(2~50nm)의 공극이 발달된 것을 알 수 있는 Type IV의 형태가 확인되었다. 또한, 상대압력 1.0 부근에서 질소흡착등온선의 피크가 높게 나타나, 상당한 macro pore가 존재하는 것으로 생각된다.

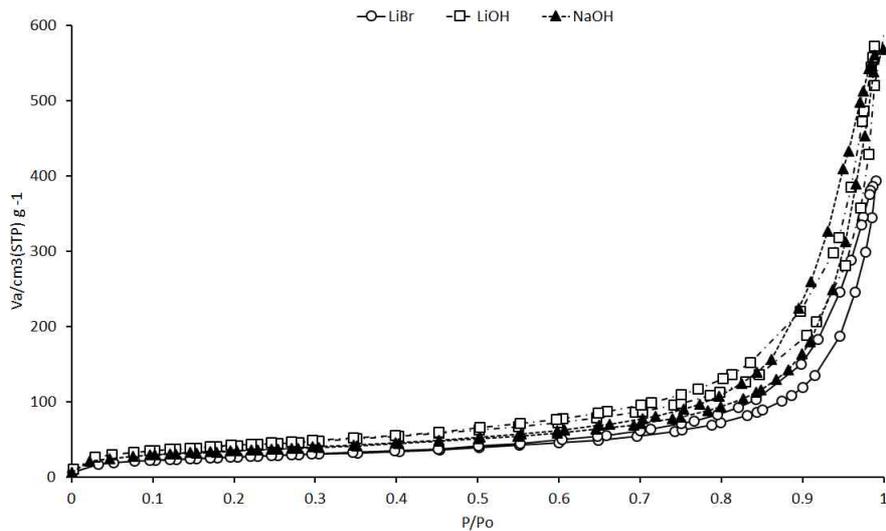


Fig. 50. N<sub>2</sub> adsorption isotherms for the regenerated gels.

일반적으로 다공성 구조가 우수한 소재는 큰 부피의 기공과 넓은 비표면적을 갖는 것으로 알려져 있다. 이러한 다공성 구조에 대한 평가는 비표면적, 기공의 크기분포, 기공의 부피 등의 분석이 가장 중요하다. Table 9는 질소흡탈착 등온선으로부터 구한 용해 용매별 재생겔들의

비표면적( $S_{BET}$ , specific surface area), 총세공부피( $V_t$ , total pore volume), 평균 세공직경( $D_p$ , Average pore diameter)을 나타낸 것이다. 비표면적은 BET식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 이용하였으며, 총세공부피는 상대압력  $P/P_0=0.99$ 에서 흡착된 총질소의 부피로부터 계산하였다. 평균세공직경은 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$D(nm) = 4V_t \times 1000 / S_{BET}$$

거대역세 홀로셀룰로오스로부터 제조된 재생 겔들의 비표면적은 LiBr 수용액을 이용하여 제조한 재생겔이  $94.94 \text{ m}^2/\text{g}$ , LiOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔은  $146.46 \text{ m}^2/\text{g}$ , NaOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생 겔은  $123.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 LiOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔이 비표면적이 가장 높았다. 총세공부피는 LiBr 수용액을 이용하여 제조한 재생겔이  $94.94 \text{ m}^2/\text{g}$ , LiOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔은  $146.46 \text{ m}^2/\text{g}$ , NaOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생 겔은  $123.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 LiOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔이 세공부피가 가장 컸다. 평균세공직경은 NaOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔이 가장 컸다. 전체적으로 거대역세 홀로셀룰로오스를 다양한 용매로 용해시킨 재생겔의 다공 특성을 비교검토한 결과, LiOH/Urea 수용액으로 용해시켜 제조하는 것이 비표면적과 세공부피가 본 실험에 사용한 다른 용매들에 비해 우수한 특성을 보여주었다.

**Table 9. Pore parameters and BET plots for regenerated gels made by various solutions**

	$S_{BET} [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	$V_t [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$ ( $p/p_0=0.99$ ),	$D_p$ (nm)
LiBr	94.94	0.6068	25.265
LiOH	146.46	0.8137	21.778
NaOH	123.83	0.8427	27.221

Fig. 51은 재생겔들의 세공분포도(PSD, pore size distribution)를 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) 법을 이용하여 계산하여 세공크기별 평균 직경에 대한 부피값( $dV_p/d\log(dp)$ )의 분포로 나타낸 것이다. LiBr 수용액을 이용하여 재생한 겔들은 20~160nm 사이에 분포하고 있는 것으로 나타났다. LiOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 재생겔들은 80~140nm 사이에 많이 분포하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 NaOH/Urea 수용액을 이용하여 제조한 겔들은 20~80nm 사이에 많이 분포하고 있는 것으로 나타나, 본 연구에서 가장 낮은 공극분포도를 보여주고 있다.

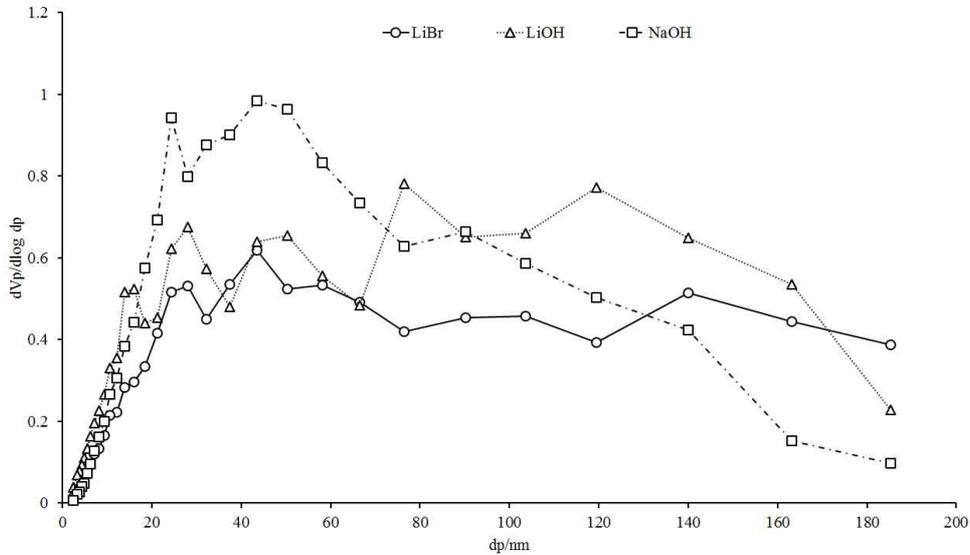
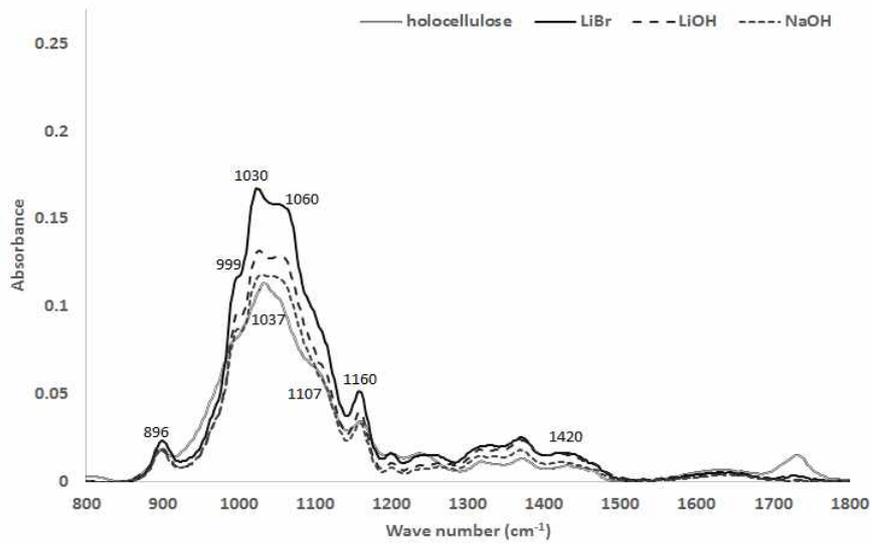


Fig. 51. Pore volume distribution of the regenerated gels.

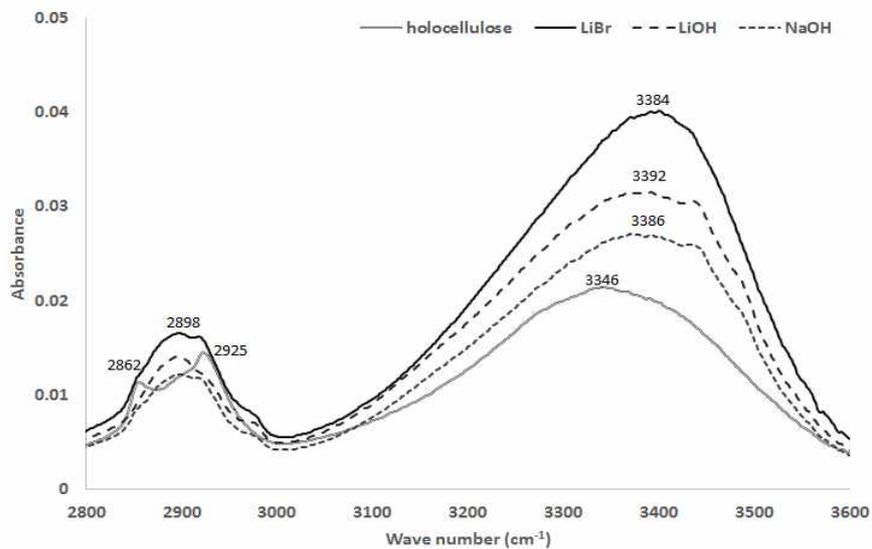
### (3) 재생 겔의 FT-IR 분석

Fig. 52는 거대역새 홀로셀룰로오스를 각 용제에 의해 제조한 재생 겔들에 대한 전체적 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 거대역새 홀로셀룰로오스에서  $1160\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 셀룰로오스 I에서의 C-O 신축진동을 나타내는 피크는 재생 겔들에서  $1155\text{cm}^{-1}$ 로 이동해서 나타났다. 거대역새 홀로셀룰로오스에서 비대칭 C-O-C 신축에 기인한  $1107\text{cm}^{-1}$  피크는 재생 겔들에서는 나타나지 않는 것이 관찰되었다. 이 피크는 셀룰로오스의 anhydroglucose ring의 chain을 나타내는 것으로 용해와 재생과정에서 다른 형태로 재결합에 의해 사라지는 것으로 판단된다. 거대역새 홀로셀룰로오스에서  $896\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 약한 피크는 재생 겔에서는  $898\text{cm}^{-1}$ 로 이동하면서 나타났다. 이것은 group frequency에 관련된 피크로 glycosidic C-H 변형에 의해 나타는 것으로 셀룰로오스에서 glucose와 glucose 사이에  $\beta$ -glycoside 결합의 특징적인 피크영역이다. 또한, 거대역새 홀로셀룰로오스에서 CO, C-C, C-H에 기인하는  $994, 1037, 1054\text{cm}^{-1}$  피크가 나타났다. 그러나 재생 겔들에서는  $999, 1030, 1060\text{cm}^{-1}$ 로 피크가 이동하여 나타났다.

셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역의 변이는 주로  $4000 - 3000\text{cm}^{-1}, 2900\text{cm}^{-1}, 1420\text{cm}^{-1}, 1370\text{cm}^{-1}, 900\text{cm}^{-1}$ 영역 부근에서 일어난다. 일반적으로 수소결합에 의한 OH 신축의 피크가  $3000-3600\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타난다. O(2)H...O(6)과 O(3)H...O(5)의 분자내수소결합은  $3455-3410\text{cm}^{-1}, 3375-3340\text{cm}^{-1}$ 에서 O(6)H...O(3)의 분자간 수소결합은  $3310-3230\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 거대역새 홀로셀룰로오스의  $3346\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 LiBr 겔  $3384\text{cm}^{-1}$ , LiOH/Urea 겔  $3392\text{cm}^{-1}$ , NaOH/Urea 겔  $3386\text{cm}^{-1}$ 로 피크가 이동한 것으로 나타났다. 거대역새 홀로셀룰로오스의  $2862, 2925\text{cm}^{-1}$ 에 나타난  $\text{CH}_2$ 신축에 기인하는 피크가 재생된 겔들에서는  $2898\text{cm}^{-1}$ 로 이동하는 것이 관찰되었다. 이와 같은 피크의 변화는 거대역새 홀로셀룰로오스가 용제에 의한 용해와 재생과정에서 셀룰로오스 I 결정구조가 셀룰로오스 II 결정구조로 변화되었기 때문인 것으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 52. FT-IR spectra of the regenerated gels with wavenumber ranges of 600–1800(a) and 2800–3600(b).

### (3) X선 회절 분석

Fig. 53은 거대역새 홀로셀룰로오스를 LiBr, NaOH/Urea, LiOH/Urea 수용액을 이용하여 재생시킨 겔들에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. Control로 사용한 거대역새 홀로셀룰로오스는 14.8°, 16° 및 22.6°의 셀룰로오스 I 결정구조의 특징의 피크를 보여주었다. 셀룰로오스 I 결정구조의 피크들의 용해 및 재생과정에서 거의 없어졌고, 결정성이 약한 셀룰로오스 II의 결정구조로 변환되었다.

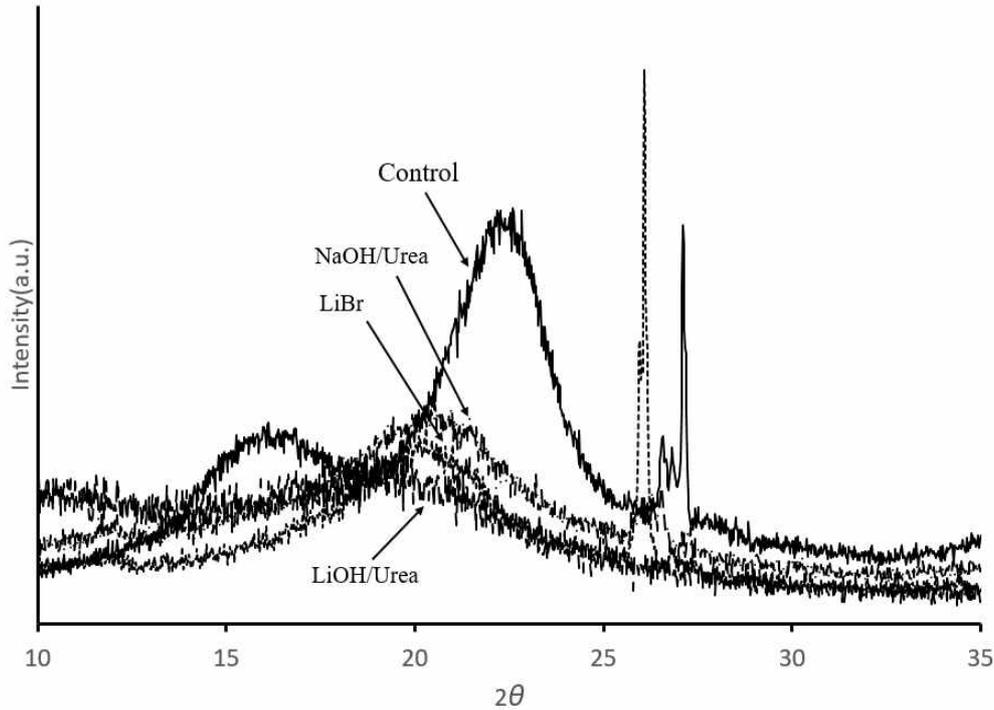
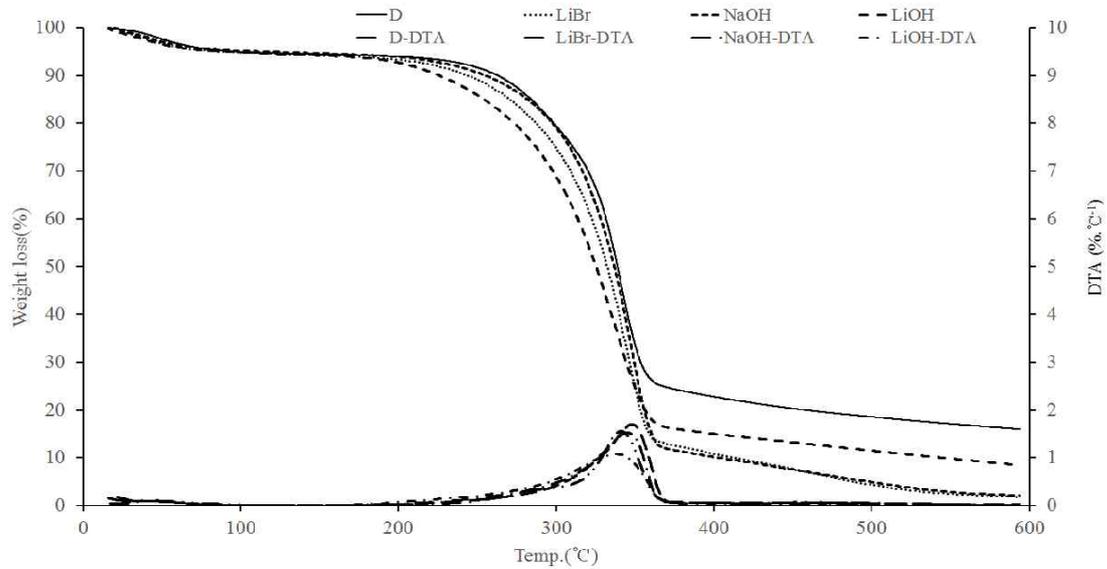


Fig. 53. X-ray diffraction profiles of the regenerated gels.

#### (4) 재생 겔의 열중량 분석

Fig. 54는 본 연구에서 사용된 재생 겔들에 대한 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다. 거대역 새 홀로셀룰로오스에 대한 용해 수용액을 달리하여 제조한 재생 겔들은 100°C이하에서는 수분 감소에 따른 중량변화를 보여주었다. 대부분의 재생겔들은 300~360°C 사이구간에서 급격한 열 분해가 진행되었다. 이 온도는 셀룰로오스 성분이 주로 분해가 이루어지는 영역범위로서 용해 수용액에 따른 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 최종 600°C까지에서의 수율은 탈리그닌(Fig. 54 D)한 시료가 약 20% 정도로 가장 높았고, LiOH/Urea 수용액을 이용한 시료가 약 10% 정도로 나타났다. NaOH/urea와 LiBr 수용액을 이용하여 제조한 겔은 가장 낮은 수율을 보여주었다. DTA분석 결과, 탈리그닌 시료는 341°C, LiBr 수용액을 이용하여 재생한 겔은 345°C, NaOH/Urea수용액을 이용하여 재생한 겔은 348°C, LiOH/Urea 수용액을 이용하여 재생한 겔은 338°C에서 극대점 피크가 나타났다.



\* D: Delignification sample

Fig. 54. TGA profile of samples.

(5) 재생 질에 흡착된 연기 성분 분석

Fig. 55은 PAHs 표준 시약 4종(Benz[a]anthracene, Benz[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Triphenylene)에 대한 GC/MS 크로마토그램을 나타낸 것이고, 라이브리리 매칭 결과를 통해 규명된 성분을 table 10에 나타냈다. 검출된 각 성분은 peak피크면적 총합에 대해 각 peak가 차지하는 면적의 비율로 구하여 나타냈다. 본 실험에서 retention time 16.6458분 피크의 N-Benzyl-1H-benzimidazole, 23.4429분 피크의 1,2-Propanediol, 3-benzyloxy-1,2-diacetyl-, 24.3538분 피크의 Methadone N-oxide와 같은 성분은 Blank 시료로서 성분분석에서 제외하였다. 표준시약 Benz[a]anthracene(BaA)는 retention time 23.566분에 성분이 검출되었다. 표준시약 Benz[e]acephenanthrylene (BAP)은 retention time 26.604~26.715분 사이에 Benz[e] acephenanthrylene, Benzo[e]pyrene, Pyridine-3-carbonitrile와 같은 성분들이 비슷한 비중으로 검출되었다. 표준시약인 Benzo[k]fluoranthene (BbF)에서는 retention time 25.969~26.138분 사이에 Benz[e] acephenanthrylene, Benzo[a]pyrene, Benzo[k]fluoranthene 성분들이 비슷한 비중으로 검출되었다. 표준시약인 Triphenylene (CRY)는 retention time 23.661분과 23. 879분에 검출되었다. GC/MS 크로마토그램을 이용한 표준시약 분석에서 Benz[a]anthracene, Benz[e]acephenanthrylene, Benzo[k] fluoranthene의 성분은 retention time 26분대에서 검출되었고, Triphenylene 성분은 retention time 23분대에서 검출되었다.

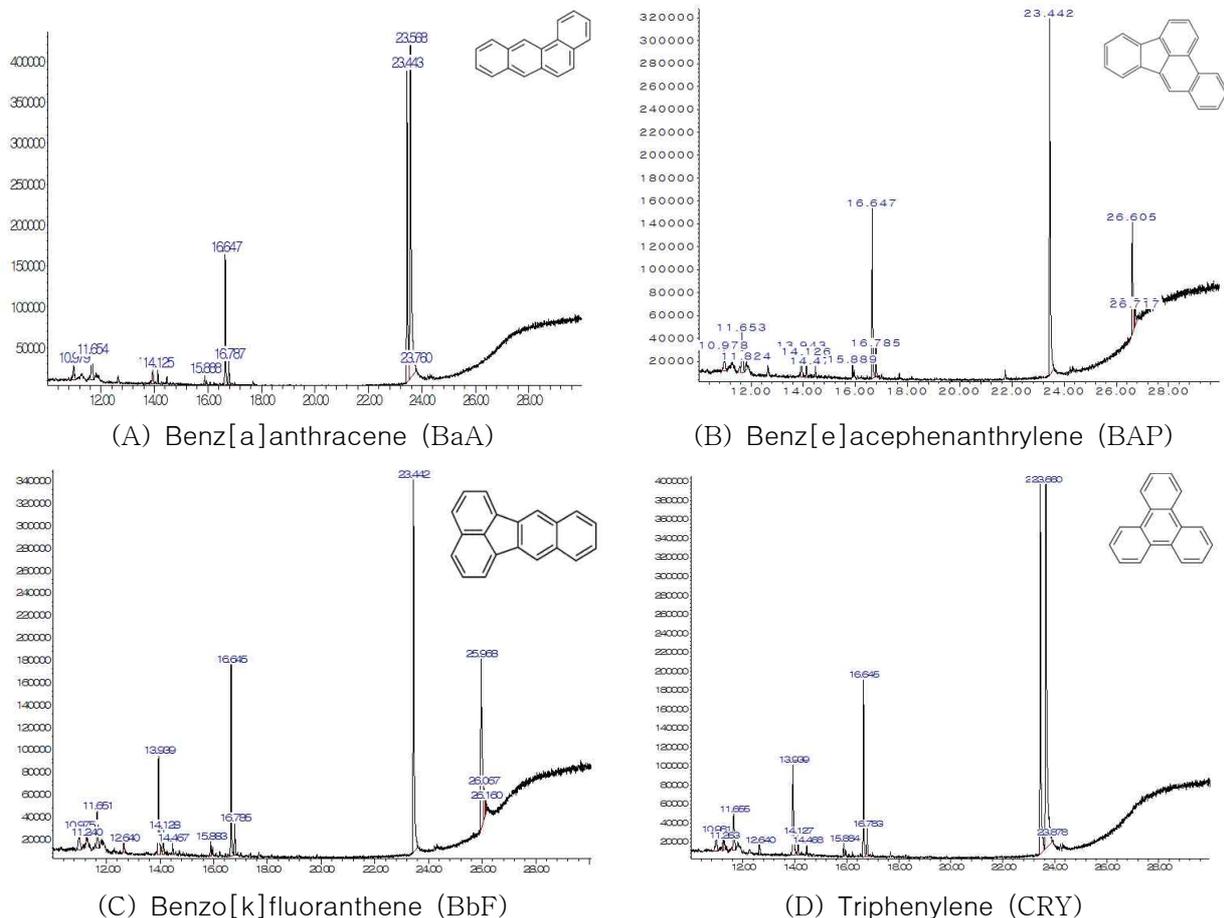


Fig. 55. GC/MS chromatogram of the 10 ppm standard PAHs solution. Number refer to the compounds identified in Table 10.

Table 10. Compound identified in the chromatogram of PAHs standard solution

r.t. (min.)	Compound	relative areas			
		BaA	BbF	BAP	CRY
10.973	Hexane	-	4.8	-	-
10.977	Octadecane	-	-	5.1	-
10.978	2-Bromo dodecane	4.2	-	-	-
10.982	1-Propene	-	-	-	6.5
11.241	Methylene Chloride	-	5.0	-	-
11.262	Benzene	-	-	-	6.6
11.649	Hexane	-	5.1	-	-
11.653	Octadecane	-	-	5.4	-
11.654	5,15-Dimethylnonadecane	6.4	-	-	6.9
11.822	Decane	-	-	5.5	-
12.639	5H-Benzocycloheptene	-	-	-	7.5
12.639	Benzene	-	5.6	-	-
13.937	4-Methyl-8-aminoquinoline	-	6.2	-	-
13.941	Pentasiloxane,	3.3	-	6.4	8.2
14.127	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	1.8	6.2	6.5	8.3

14.469	Pentadecane	-	6.4	6.7	8.5
15.883	1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	1.1	7.0	7.3	9.4
16.785	1-methyl-2-(2-phenylethenyl)-,	3.2	7.4	7.8	9.9
23.566	Benz[a]anthracene	79.6	-	-	-
23.661	Triphenylene		-	-	14.0
23.76	Triphenylene	0.5	-	-	-
23.879	Triphenylene	-	-	-	14.1
25.969	Benz[e]acephenanthrylene	-	11.5	-	-
26.068	Benzo[a]pyrene	-	11.6	-	-
26.138	Benzo[k]fluoranthene	-	11.6	-	-
26.159	Benz[e]acephenanthrylene	-	11.6	-	-
26.604	Benz[e]acephenanthrylene	-	-	12.3	-
26.674	Benzo[e]pyrene	-	-	12.3	-
26.69	Benz[e]acephenanthrylene	-	-	12.4	-
26.715	Pyridine-3-carbonitrile	-	-	12.4	-

Fig. 56과 Table 11은 훈연기를 50℃의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 NaOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타냈다. 본 조건에서 4-ethyl-2-methoxy-, 2-Methoxy-4-vinylphenol, Quinoline, 6H-Furo[2',3':4,5]oxazolo[3,2-a]pyrimidin-6-one, 2,6-dimethoxy-, Eugenol, 1-Benzenol,2-methoxy-4-[[[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]amino] methyl]-, Vanillin, Phenol, Benzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, Ethanone, N-Benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide, Butylated Hydroxytoluene, Benzene, Homovanillyl alcohol, 2,3,5,6-Tetra fluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'-diphenyl, Benzenaminium, 3-hydroxy-N,N,N-trimethyl-, Benzaldehyde, Benzoic acid, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Heptasiloxane, N-Benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide, (2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, 5-Methyl-2-phenylindolizine와 같은 성분들이 확인되었지만, PAHs 성분들은 검출되지 않았다. 성분검출비율이 높은 retention time 13.3273분 피크의 Benzoic acid, 14.3372분 피크의 Benzene 성분 등 대부분의 검출성분들은 훈연시간이 길어질수록 성분비중이 증가하는 것으로 나타났지만, retention time 12.0371분 피크의 Phenol 성분, retention time 13.3809분 피크의 2-methoxy-4-(1-propenyl)-의 비중은 감소하는 것으로 나타났다.

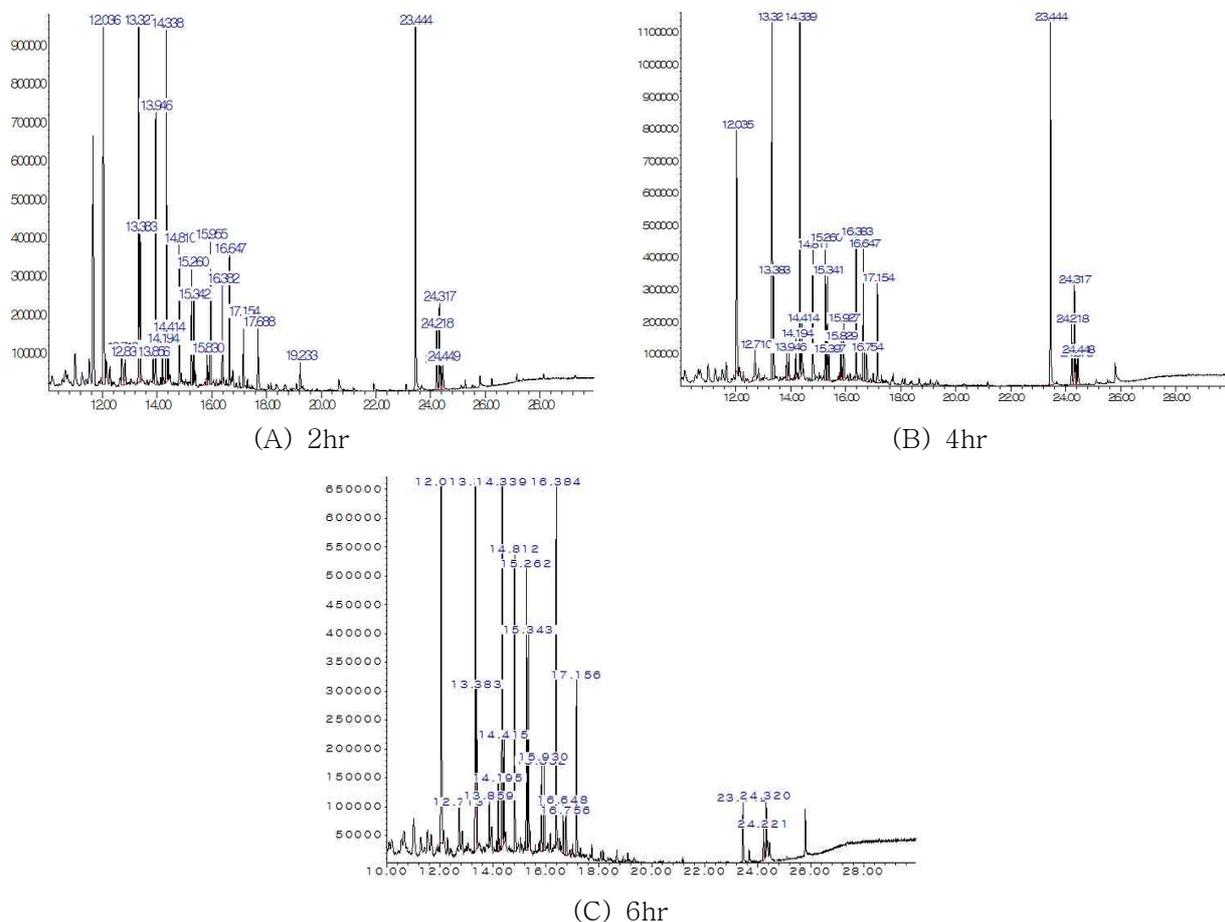


Fig. 56. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of NaOH/Urea gel at different smoking in 50°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 11.

Table 11. Smoke compound in adsorbed by the NaOH/Urea gel after smoking at 50°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
11.0027	4-ethyl-2-methoxy-	1.9	1.4	2.1
11.5179	2-Methoxy-4-vinylphenol	1.7	-	-
11.658	Quinoline,	-	1.5	-
11.6622	6H-Furo[2',3':4,5]oxazolo[3,2-a]pyrimidin-6-one,	10.8		
12.0371	2,6-dimethoxy-	15.5	14.3	14.0
12.1403	Eugenol	1.5	-	-
12.2764	1-Benzenol,2-methoxy-4-[[[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]amino]methyl]-	0.9	-	-
12.7092	Vanillin	1.7	2.2	1.6
12.837	Phenol	1.1	-	-
13.3273	Benzoic acid	15.5	18.8	20.4
13.3809	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	4.8	4.5	4.2

13.855	Ethanone	0.7	1.3	1.5
13.9458	N-Benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide	7.7	1.4	-
14.193	Butylated Hydroxytoluene	1.1	1.4	1.6
14.3372	Benzene	9.6	14.0	16.4
14.4156	Homovanillyl alcohol	1.2	1.8	2.2
14.8114	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	4.1	5.5	7.2
15.2605	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	3.1	5.1	6.0
15.3429	4-Propyl-1,1'-diphenyl	2.1	3.8	4.4
15.3966	Benzenaminium	-	1.0	-
15.8294	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.9	1.5	2.1
15.9283	Benzaldehyde	-	2.1	2.3
15.9532	Benzoic acid	4.8	-	-
16.3817	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.4	5.1	7.7
16.7527	Ethanone	-	1.7	1.3
17.1526	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	1.9	3.9	4.0
17.6885	Heptasiloxane	2.0	-	-
19.2342	N-Benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide	0.8	-	-
24.2176	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide,	2.0	2.6	-
24.2217	5-Methyl-2-phenylindolizine	-	-	0.9
24.3165	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide	-	4.3	-

Fig. 57와 Table 12는 훈연기를 80℃의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 NaOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. retention time 15.3965분 이전에 검출된 성분들(2,6-dimethoxy-, Vanillin, Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-, 2-methoxy- 4-(1-propenyl)-, Ethanone, Butylated Hydroxy toluene, 5-tert-Butylpyrogallol, Homovanillyl alcohol, n-Capric acid isopropyl ester, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl- 1,1'-diphenyl, Cedrol)은 훈연 시간이 길어질수록 성분비중이 감소하는 것으로 나타났지만, Benzoic acid, 14.3372분 피크의 Benzene, 등과 같은 성분이 훈연시간이 길어질수록 성분비중이 증가하는 것으로 나타났지만, retention time 15.8293분 이후에 나타난 피크의 Phenol, 2,6-dimethoxy- 성분의 비중은 감소하는 것으로 나타났다.

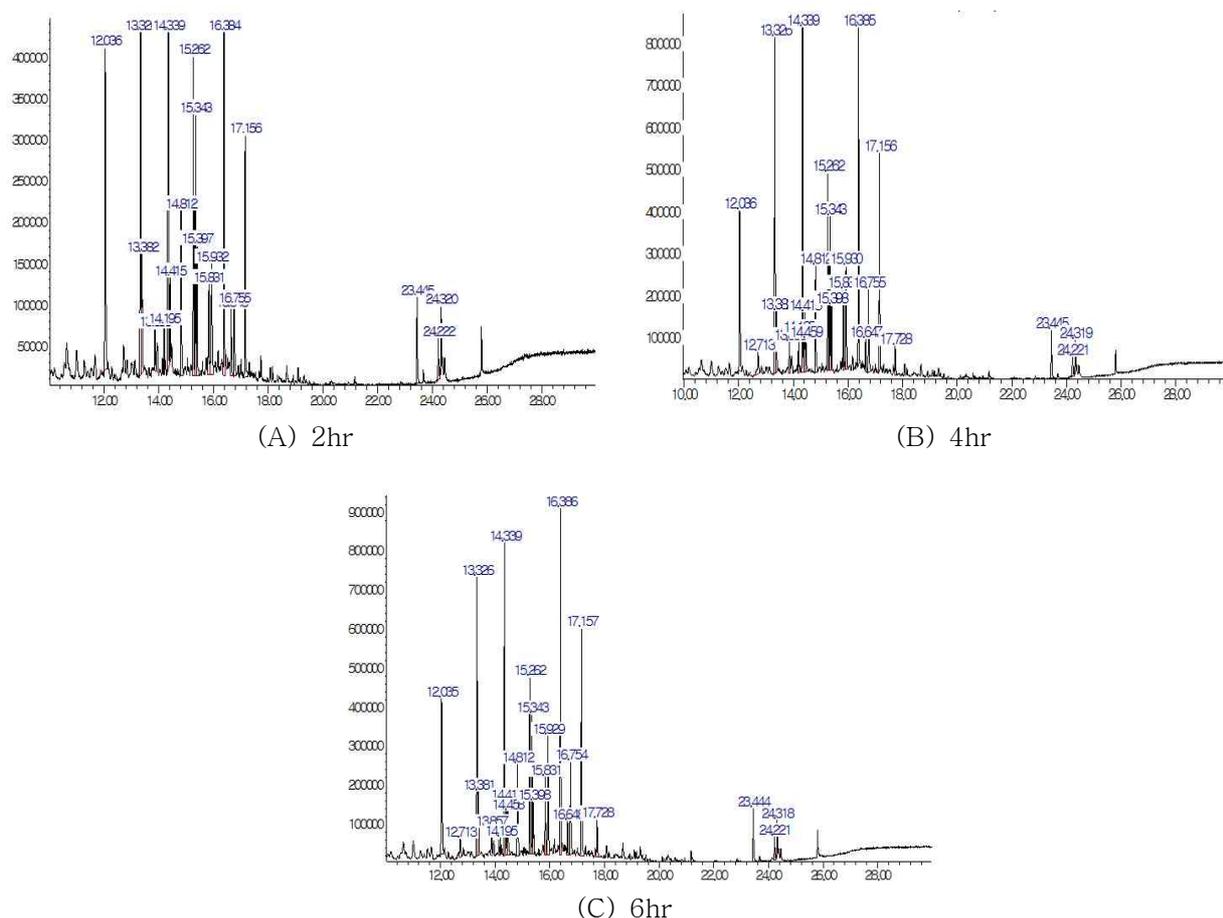


Fig. 57. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of NaOH/Urea gel at different smoking in 80°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 12.

Table 12. Smoke compound in adsorbed by the NaOH/Urea gel after smoking at 80°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.0371	2,6-dimethoxy-	10.9	8.9	8.7
12.7131	Vanillin	-	1.7	1.2
13.3274	Benzoic acid	19.2	13.8	12.1
13.3809	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	3.3	3.1	2.7
13.8551	Ethanone	1.3	1.5	1.4
14.1930	Butylated Hydroxytoluene	1.1	1.4	0.6
14.3372	5-tert-Butylpyrogallol	17.1	13.6	12.1
14.4155	Homovanillyl alcohol	1.8	2.4	2.3
14.4567	n-Capric acid isopropyl ester	-	1.7	2.2
14.8112	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	4.7	4.8	4.4
15.2605	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	7.1	6.9	6.5
15.3429	4-Propyl-1,1'-diphenyl	5.8	5.4	5.2
15.3965	Cedrol	3.4	2.4	2.0

15.8293	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.6	2.9	3.2
15.9283	Benzaldehyde	3.9	4.6	5.5
16.3858	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	8.6	12.0	13.4
16.7526	Ethanone	2.2	3.7	4.4
17.1566	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	5.8	7.4	9.1
17.7296	Aspidinol	-	1.3	1.6
24.2217	1H-Indole, 1-methyl-2-phenyl-	1.2	1.0	1.0

Fig. 58과 Table 13은 혼연기를 110°C의 혼연온도 조건에서 혼연시간을 달리하여 NaOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 본 조건에서는 다양한 성분들(2,6-dimethoxy-, Dehydroacetic Acid, 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, Butylated Hydroxytoluene, 1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl) ethanone, Homo vanillyl alcohol, N-Dichlorophosphinodimethylhydroxylamine, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'-diphenyl, Cedrol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Benzaldehyde, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Aspidinol, 1,2-Dimethoxy-4-(1,2,3-trimethoxypropyl)benzene, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnam aldehyde, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 5-methyl-2-phenyl-, 5-Methyl-2-phenylindolizine)이 검출되었다. 그중 혼연시간을 2시간 실시한 경우에 있어서 높은 비중을 차지한 성분인 retention time 14.3373분 피크의 1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanone성분은 혼연시간이 증가할수록 비중이 감소하였고, retention time 17.1526분 피크의 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid 성분은 혼연시간이 증가할수록 비중이 증가하였다.

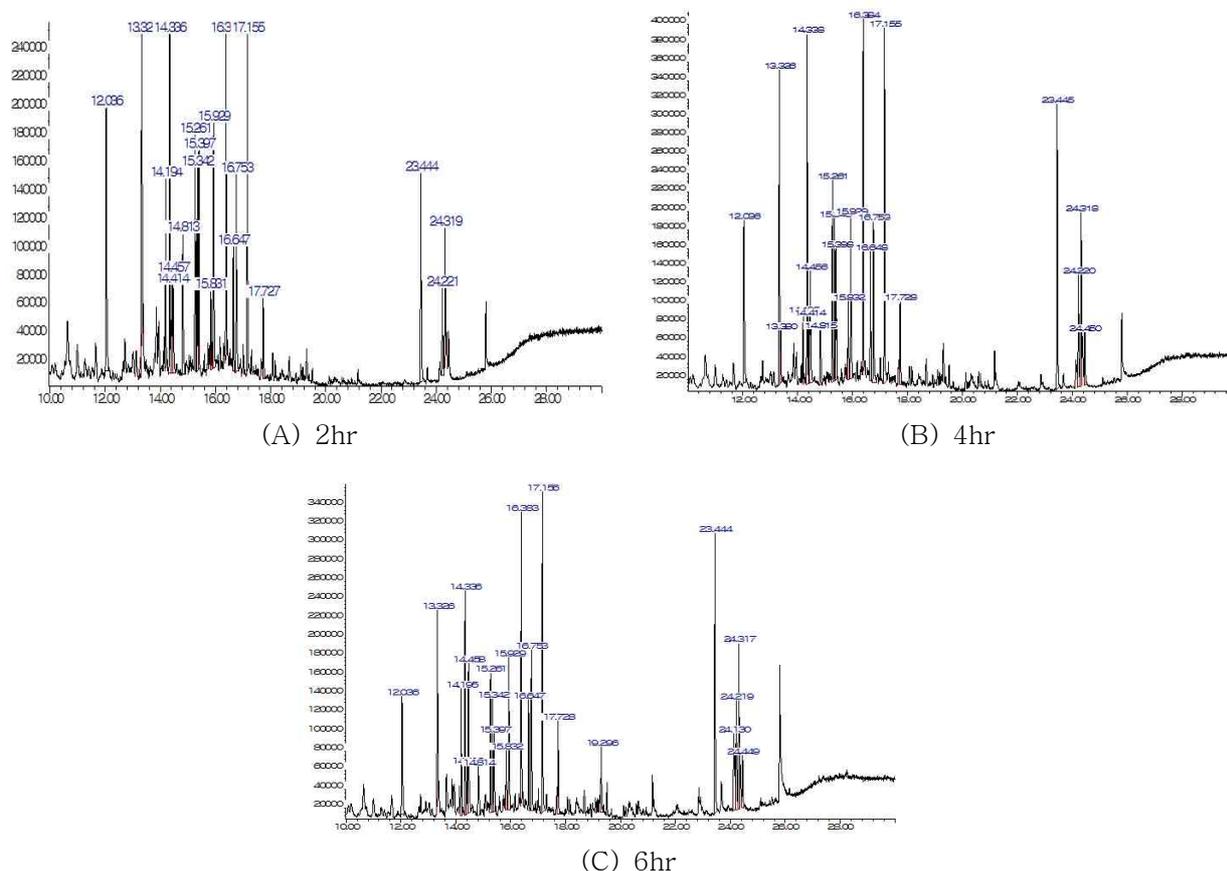


Fig. 58. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of NaOH/Urea gel at different smoking in 110°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 13

Table 13. Smoke compound in adsorbed by the NaOH/Urea gel after smoking at 110°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.0372	2,6-dimethoxy-	9.9	7.7	6.2
13.3233	Dehydroacetic Acid	10.8	-	-
13.3274	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	-	10.9	6.8
13.381	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	-	1.9	-
14.193	Butylated Hydroxytoluene	4.4	2.1	4.3
14.3373	1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanone	12.2	10.7	8.0
14.4115	Homovanillyl alcohol	2.3	2.1	1.8
14.4568	N-Dichlorophosphinodimethylhydroxylamine	3.7	4.5	6.6
14.8113	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	4.7	2.8	2.9
15.2606	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	6.0	6.0	4.8
15.3431	4-Propyl-1,1'-diphenyl	4.7	4.6	3.6
15.3966	Cedrol	5.6	4.1	2.7
15.8295	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.0	2.4	2.2
15.9284	Benzaldehyde	7.4	6.2	6.5
16.3818	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	7.4	9.7	8.9
16.7528	Ethanone	5.8	6.0	6.5

17.1526	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	8.2	10.9	11.3
17.7256	Aspidinol	2.3	-	-
17.7297	1,2-Dimethoxy-4-(1,2,3-trimethoxypropyl)benzene	-	2.8	3.6
19.296	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	-	3.1
24.1311	1,2-Benzenedicarboxylic acid	-	-	5.1
24.2176	5-methyl-2-phenyl-	-	-	5.2
24.2218	5-Methyl-2-phenylindolizine	2.6	4.5	-

Fig. 59과 Table 14는 훈연기를 140°C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 NaOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 본 조건에서는 2,6-dimethoxy-, 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid, Benzenamine, Butylated Hydroxytoluene, 5-tert-Butylpyrogallol, 1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanone, D-Glucose, Cedrol, Benzaldehyde, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, 6-Trifluoromethyl-2H,4H-[1,2,4]triazine-3,5-dione, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, (2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, Methadone N-oxide과 같은 다양한 성분들이 검출되었다. 전체 검출된 성분에서 2hr동안 훈연한 시료의 경우는 검출된 성분 중 비중이 높은 14.193분 피크의 Butylated Hydroxytoluene성분이 훈연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 24.1309분 피크의 1,2-Benzenedicarboxylic acid성분은 훈연시간이 증가할수록 증가하였고, 검출된 성분 중 차지하는 비중에서 가장 높았다.

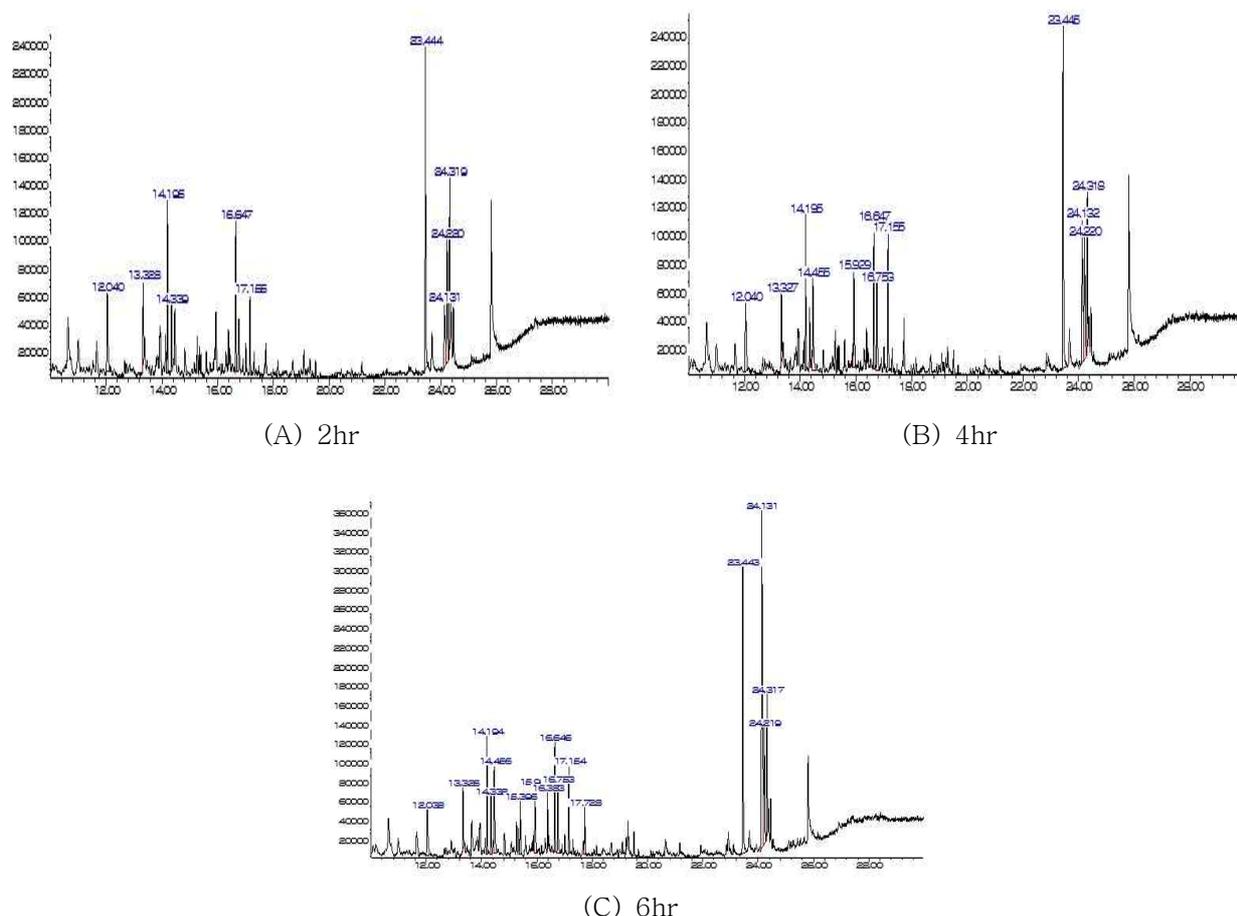


Fig. 59. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of NaOH/Urea gel at different smoking in 140°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 14.

Table 14. Smoke compound in adsorbed by the NaOH/Urea gel after smoking at 140°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.0413	2,6-dimethoxy-	15.8	9.0	5.0
13.3234	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	-	-	4.3
13.3272	Benzenamine	10.5	5.9	-
14.193	Butylated Hydroxytoluene	20.9	11.7	7.4
14.3374	5-tert-Butylpyrogallol	-	-	4.1
14.3414	1-(6-Hydroxyimidazo[2,1-b]thiazol-5-yl)ethanone	8.1	-	-
14.4567	D-Glucose,	-	11.0	8.1
15.3967	Cedrol	-	-	3.5
15.9282	Benzaldehyde	-	9.8	6.0
16.3819	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	-	3.2
16.7526	Ethanone	-	8.7	5.6
17.1527	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	10.5	11.1	5.7
17.7257	6-Trifluoromethyl-2H,4H-[1,2,4]triazine-3,5-dione	-	-	3.2
24.1309	1,2-Benzenedicarboxylic acid	14.1	19.8	33.6
24.2177	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide	-	13.0	10.2
24.2217	Methadone N-oxide	20.1	-	-

Fig. 60와 Table 15는 훈연기를 50°C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 LiBr 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 본 조건에서는 4-ethyl-2-methoxy-, 2-Methoxy-4-vinylphenol, 2,6-dimethoxy-, Eugenol, 2-methoxy-4-propyl-, Vanillin, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid, Ethanone, Butylated Hydroxytoluene, Benzene, Benzeneacetic acid, Homovanillyl alcohol, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Benzaldehyde, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 1-Butanone, 1H-Indole과 같은 성분들이 검출되었다. 그 중 2hr동안 훈연한 시료에서 12.033분 피크의 2,6-dimethoxy-성분은 훈연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 13.3272분 피크의 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid성분, 14.1929분 피크의 Butylated Hydroxytoluene 성분은 훈연시간이 증가할수록 차지하는 비중이 증가하였다.

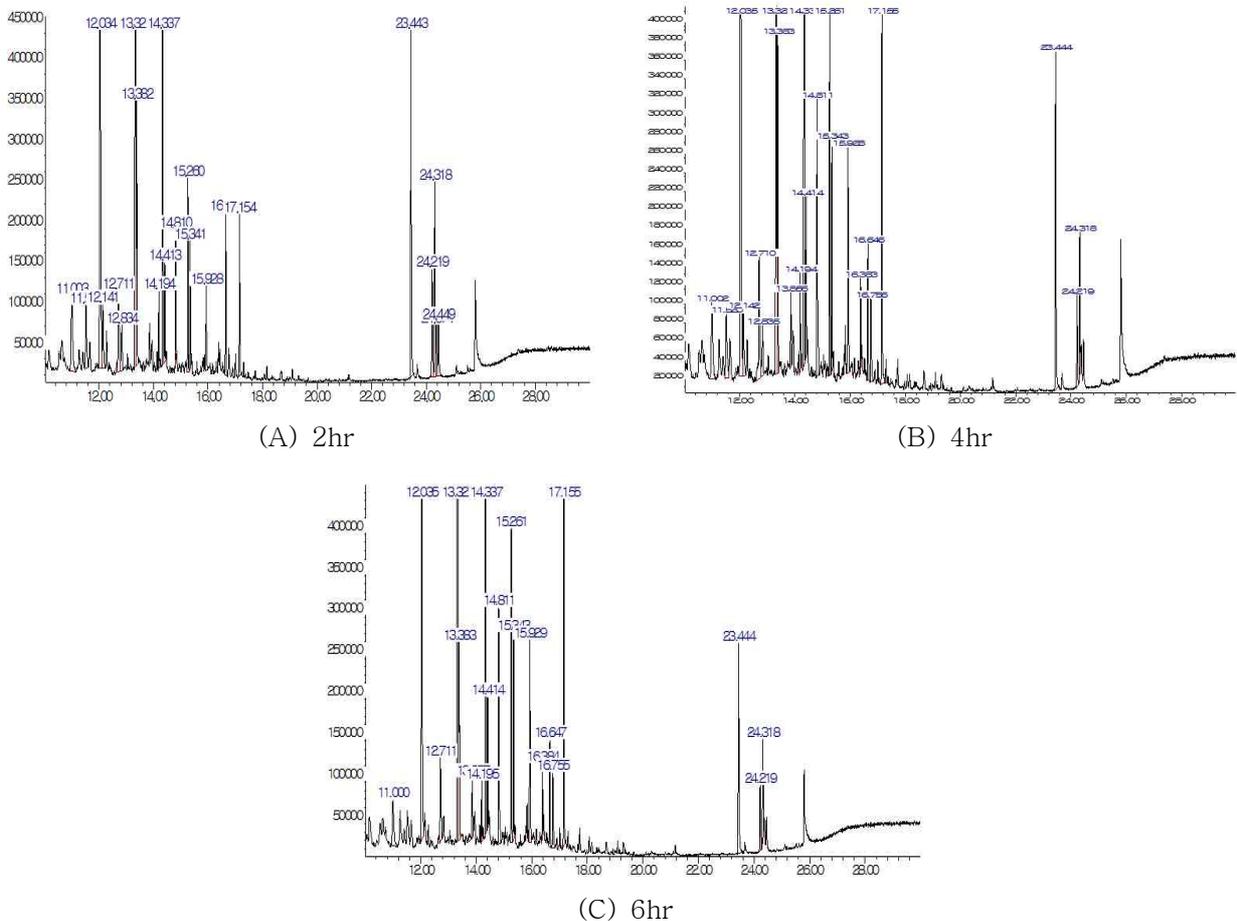
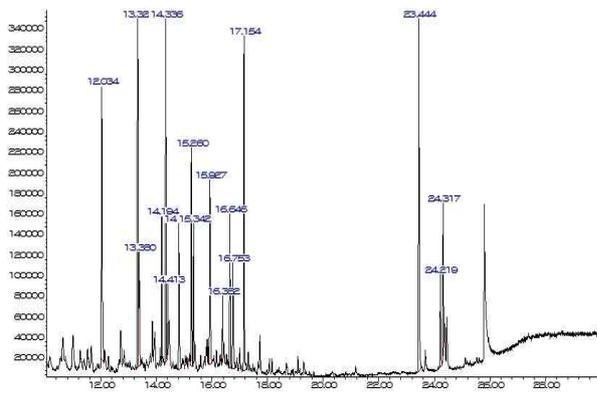


Fig. 60. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiBr gel at different smoking in 50°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 15.

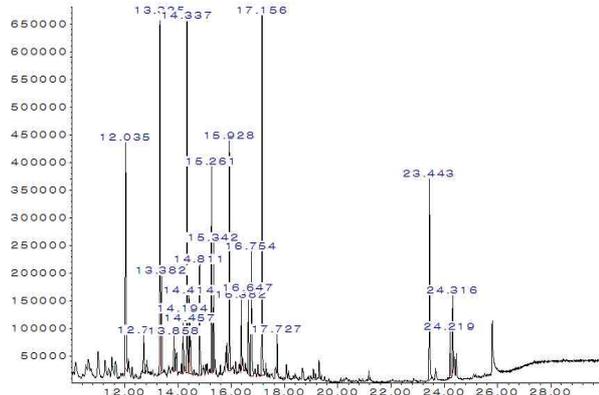
Table 15. Smoke compound in adsorbed by the LiBr gel after smoking at 50 °C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
11.0025	4-ethyl-2-methoxy-	3.7	2.7	2.5
11.5177	2-Methoxy-4-vinylphenol	2.6	2.1	-
12.033	2,6-dimethoxy-	22.0	18.0	15.1
12.1401	Eugenol	2.3	1.7	-
12.2761	2-methoxy-4-propyl-	1.2	-	-
12.7131	Vanillin	3.0	3.0	2.6
12.8326	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1.4	1.1	-
13.3272	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	20.2	20.2	20.8
13.3808	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	6.2	5.9	4.8
13.8549	Ethanone	0.9	1.4	1.4
14.1929	Butylated Hydroxytoluene	1.5	1.4	1.1
14.3371	Benzene	11.4	12.6	15.1
14.4113	Benzeneacetic acid	2.0	-	-
14.4157	Homovanillyl alcohol	-	2.2	2.5
14.8112	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	2.4	4.6	5.6
15.2605	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	3.9	5.3	6.4
15.3429	Benzene	2.4	3.1	4.0
15.8295	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	0.7	1.0
15.9282	Benzaldehyde	2.1	3.7	4.9
16.3819	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	1.5	1.3
16.7529	Ethanone	-	1.6	2.0
17.1524	1-Butanone	3.1	5.5	7.2
24.2175	1H-Indole	2.9	1.5	1.6

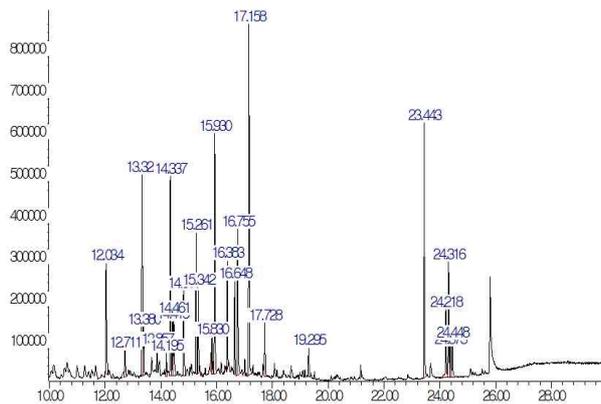
Fig. 61과 Table 16은 훈연기를 80 °C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 LiBr 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2,6-dimethoxy-, Vanillin, Benzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, beta.-D-Glucopyranose, Butylated Hydroxytoluene, Ethanone, Benzeneacetic acid, 1,2,3,4-Cyclopentanetetrol, Octyl-.beta - D-glucopyranoside, 2,3,5,6- Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'- diphenyl, Benzeneacetic acid, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Benzaldehyde, 1-Butanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, 2-Hydroxy-3,4-dimethoxy-alpha-(p-methoxyphenyl), acetophenone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnam aldehyde, 5-methyl-2-phenyl-로 확인되었다. 그 중 2hr동안 훈연한 시료에서 차지하는 비중이 높은 12.033분 피크의 2,6-dimethoxy-, 13.3232분 피크의 Benzoic acid, 14.3372분 피크의 Ethaone 성분은 훈연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 15.9283분 피크의 Benzaldehyde, 17,1566분 피크의 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid 성분은 훈연시간이 증가할수록 차지하는 비중이 증가하였다.



(A) 2hr



(B) 4hr



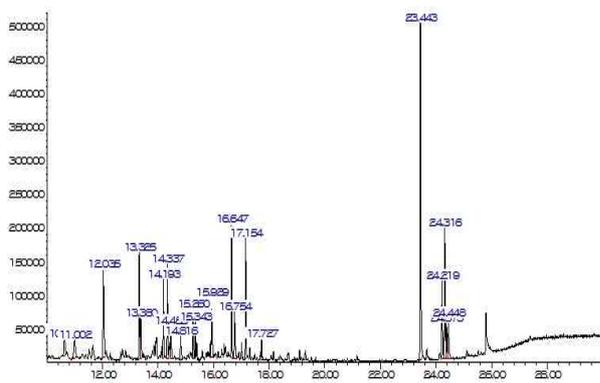
(C) 6hr

Fig. 61. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiBr gel at different smoking in 0°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 16.

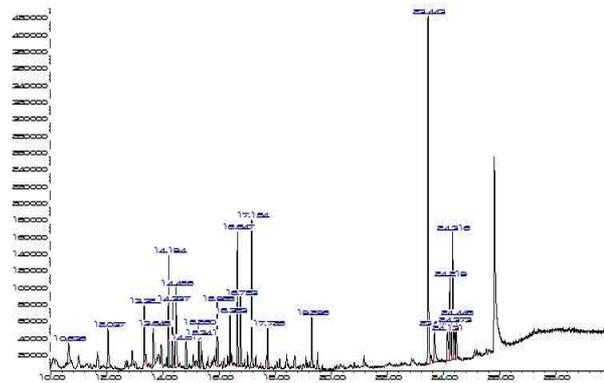
Table 16. Smoke compound in adsorbed by the LiBr gel after smoking at 80°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.033	2,6-dimethoxy-	13.1	11.5	7.0
12.7091	Vanillin	-	2.0	1.7
13.3232	Benzoic acid	17.9	14.0	9.6
13.3809	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	4.4	3.9	2.5
13.6694	beta.-D-Glucopyranose	-	-	1.2
13.8549	Ethanone	-	1.4	1.2
14.193	Butylated Hydroxytoluene	4.5	1.9	0.9
14.3372	Ethanone	13.9	11.6	8.5
14.4115	Benzeneacetic acid	2.0	2.7	2.5
14.4568	1,2,3,4-Cyclopentanetetrol	-	2.2	-
14.4609	Octyl-.beta.-D-glucoopyranoside	-	-	3.4
14.8112	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	5.5	4.5	4.5
15.2605	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	6.8	6.7	5.9
15.343	4-Propyl-1,1'-diphenyl	4.1	3.9	3.3
15.7881	Benzeneacetic acid	-	-	1.0
15.8294	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	1.1	1.8
15.9283	Benzaldehyde	7.0	8.6	10.8
16.3817	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1.8	2.0	4.7
16.7527	Ethanone	4.3	4.9	7.1
17.1526	1-Butanone	11.1	-	-
17.1566	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	-	12.2	14.7
17.7254	2-Hydroxy-3,4-dimethoxy-alpha-(p-methoxyphenyl)acetophenone	-	1.2	2.4
19.2959	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	-	1.5
24.2175	5-methyl-2-phenyl-	3.6	1.8	3.7

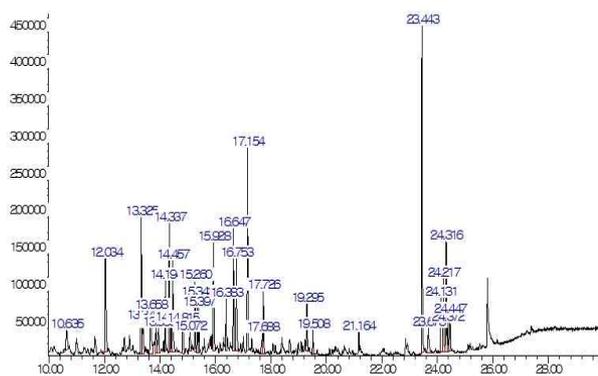
Fig. 62과 Table 17은 혼연기를 110°C의 혼연온도 조건에서 혼연시간을 달리하여 LiBr 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2,6-dimethoxy-, 2H-Pyran-2-one, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, D-Allose, Butylated Hydroxytoluene, 5-tert-Butylpyrogallol, Guanidine, Lactose, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 2,4-Hexadienedioic acid, Cedrol, Benzaldehyde, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, N-Benzyl-1H-benzimidazole, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Aspidinol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, Methadone N-oxide로 확인되었다. 2hr동안 혼연처리한 시료에 있어서 높은 비중을 차지한 12.0331분 피크의 2,6-dimethoxy- 성분, 13.3233 2H-Pyran-2-one성분은 혼연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.



(A) 2hr



(B) 4hr



(C) 6hr

Fig. 62. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiBr gel at different smoking in 110°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 17.

Table 17. Smoke compound in adsorbed by the LiBr gel after smoking at 110°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.0331	2,6-dimethoxy-	14.7	5.9	8.8
13.3233	2H-Pyran-2-one	13.9	7.7	5.7
13.381	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	5.6	-	-
13.649	D-Allose	-	6.4	4.7
14.193	Butylated Hydroxytoluene	8.7	10.0	4.0
14.3372	5-tert-Butylpyrogallol	9.9	6.1	7.8
14.4528	Guanidine	-	9.9	-
14.4568	Lactose	-	-	7.4
15.2606	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	5.5	3.9	4.4
15.343	2,4-Hexadienedioic acid	3.5	-	3.2
15.3966	Cedrol	-	-	2.8
15.9283	Benzaldehyde	9.1	7.9	8.2
16.3818	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	-	3.9	2.7
16.6457	N-Benzyl-1H-benzimidazole	-	11.6	-
16.7527	Ethanone	6.8	-	6.9
17.1526	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	12.5	13.7	12.2
17.7255	Aspidinol	-	-	3.9
19.296	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	5.6	3.6
24.131	1,2-Benzenedicarboxylic acid	-	-	6.0
24.2176	Methadone N-oxide	9.7	9.3	5.5

Fig. 63과 Table 18은 훈연기를 140°C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 LiBr 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 확인된 성분들은 Butylated Hydroxytoluene, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, Methadone N-oxide로 다른 조건들에 비해 검출된 성분의 수가 적었다. 전체적으로 24.131분에 나타난 1,2-Benzenedicarboxylic acid성분이 훈연시간에 따른 각 조건의 성분에서 비중이 높게 나타났다. 또한 이 성분은 훈연시간이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.

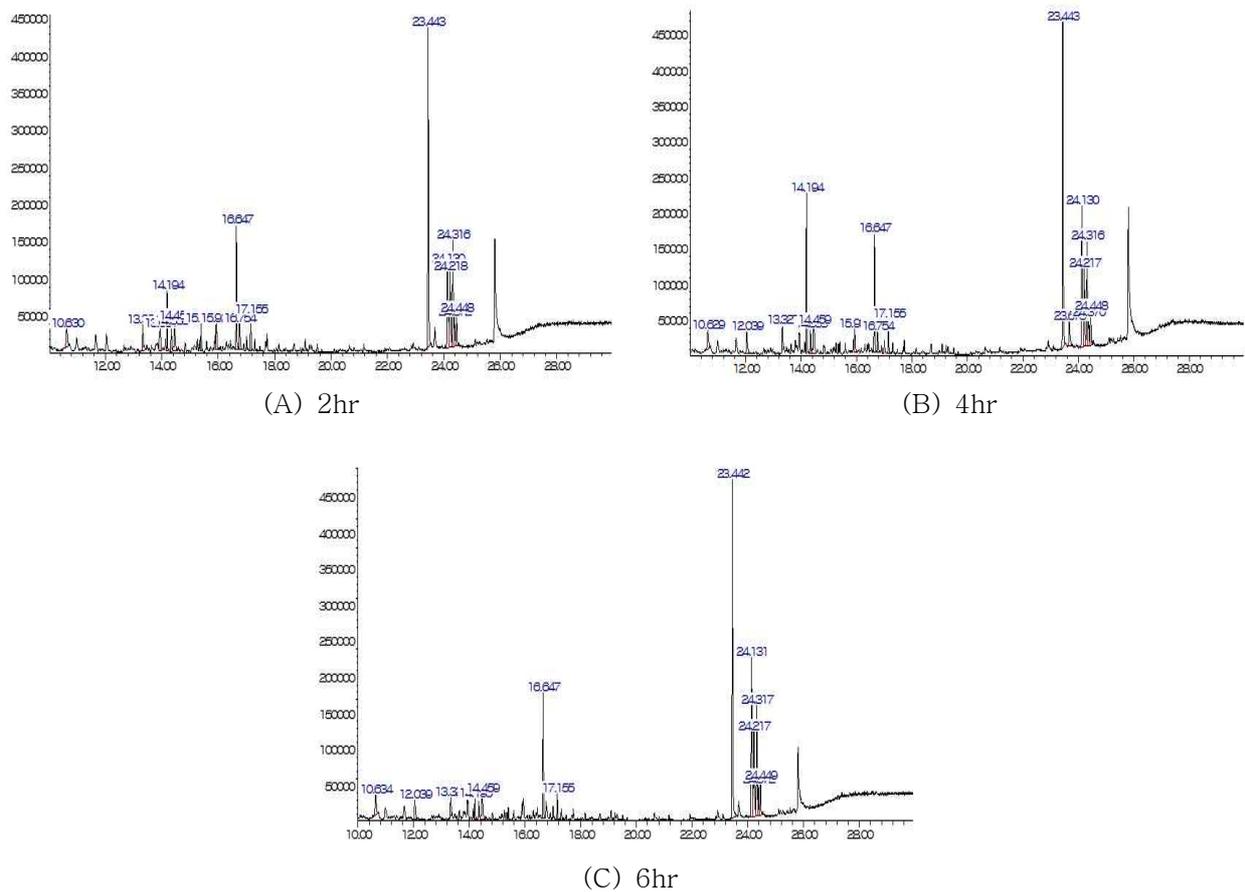


Fig. 63. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiBr gel at different smoking in 140°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 18.

Table 18. Smoke compound in adsorbed by the LiBr gel after smoking at 140°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
14.193	Butylated Hydroxytoluene	17.6	31.0	-
17.1567	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	11.1	7.0	-
24.131	1,2-Benzenedicarboxylic acid	42.0	42.7	68.8-
24.2176	Methadone N-oxide	29.3	19.3	31.2

Fig. 64와 Table 19는 훈연기를 50°C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 LiOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2-Furancarboxaldehyde, 1,2-Benzenediol, 4-ethyl-2-methoxy-, (Butylamino)acetonitrile, 2-Methoxy- 4-vinylphenol, 2,6-dimethoxy-, Eugenol, Vanillin, Benzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, Ethanone, Butylated Hydroxytoluene, 5-tert-Butylpyrogallol, Benzene, Benzeneacetic acid, Butanoic acid, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'-diphenyl, Acetic acid, Benzaldehyde, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Desaspidinol, 2-Pentanone, 1,4-Benzodioxin, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, Methadone N-oxide,

(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, 1-Propene로 확인되었다. 검출된 성분 중 높은 비중을 차지하고 있는 retention time 12.0372분 피크의 2,6-dimethoxy-성분과 13.3273분 피크의 benzoic acid 성분은 훈연시간이 증가할수록 감소하였다.

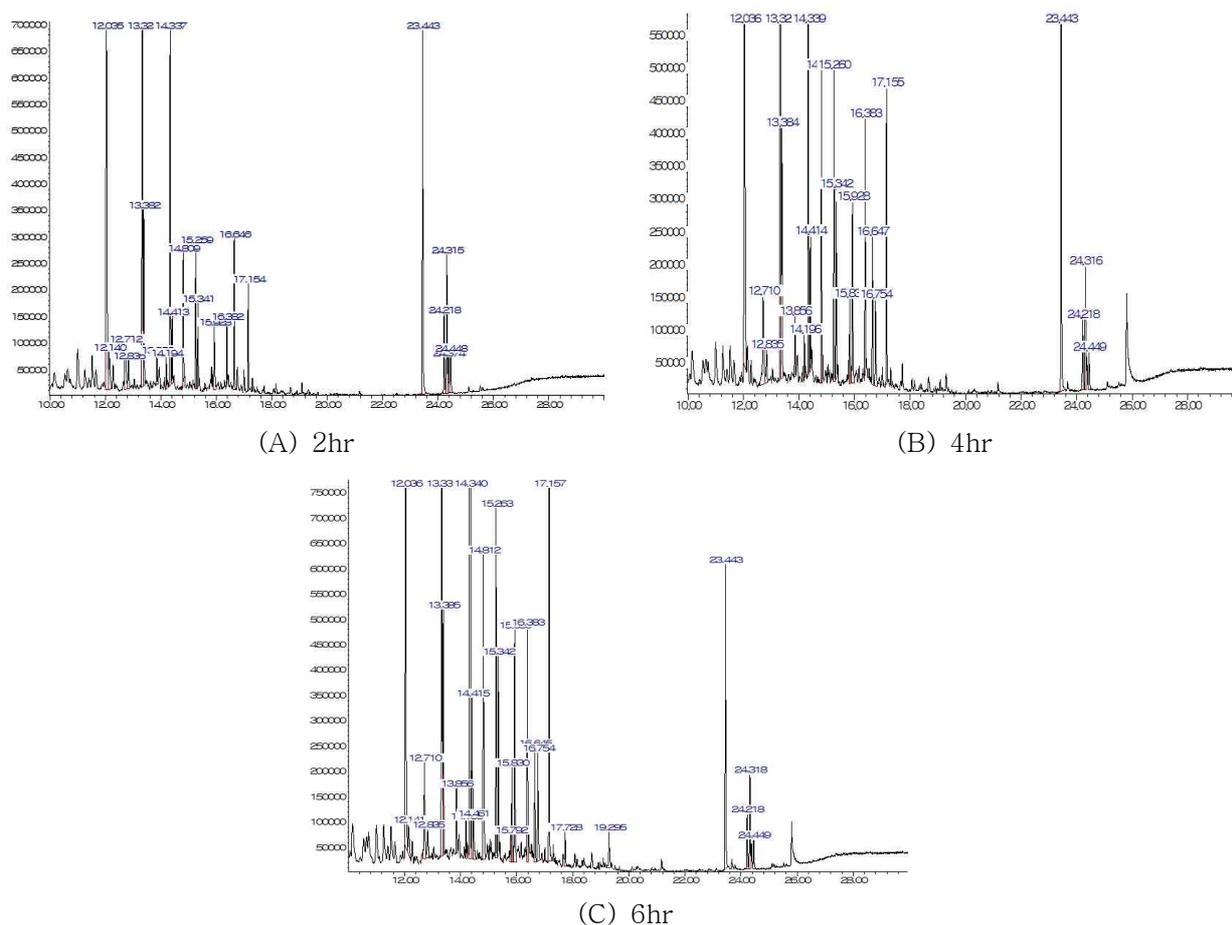


Fig. 64. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiOH/Urea gel at different smoking in 50°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 19.

Table 19. Smoke compound in adsorbed by the LiOH/Urea gel after smoking at 50°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
10.1452	2-Furancarboxaldehyde	-	1.7	1.8
10.7223	1,2-Benzenediol	-	-	1.4
11.0025	4-ethyl-2-methoxy-	3.0	1.6	1.5
11.2622	(Butylamino)acetonitrile	-	1.5	1.5
11.5178	2-Methoxy-4-vinylphenol	2.1	1.3	1.4
12.0372	2,6-dimethoxy-	21.2	14.7	12.9
12.1402	Eugenol	-	1.4	1.3
12.7091	Vanillin	3.1	3.1	2.4
12.8327	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1.5	0.9	0.7
13.3273	Benzoic acid	21.6	19.3	16.8

13.3809	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	6.9	5.3	4.7
13.855	Ethanone	1.0	1.2	1.2
14.193	Butylated Hydroxytoluene	1.0	0.7	0.6
14.3372	5-tert-Butylpyrogallol	11.9	12.5	-
14.3414	Benzene	-	-	12.1
14.4114	Benzeneacetic acid	2.2	2.8	2.1
14.4609	Butanoic acid	-	-	1.0
14.8112	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	4.1	5.7	5.6
15.2606	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	4.5	5.5	5.5
15.3389	4-Propyl-1,1'-diphenyl	2.5	3.2	3.1
15.7923	Acetic acid	-	-	0.5
15.8294	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-		1.6	1.7
15.9283	Benzaldehyde	2.7	3.9	4.4
16.3817	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1.9	4.2	3.8
16.7527	Ethanone		2.1	2.2
17.1525	Desaspidinol	3.4	-	-
17.1567	2-Pentanone	-	5.0	6.3
17.7296	1,4-Benzodioxin	-	-	0.6
19.296	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	-	0.9
24.2176	Methadone N-oxide	-	-	1.1
24.2176	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide	3.2	-	-
24.2177	1-Propene	-	1.5	-

Fig. 65과 Table 20은 혼연기를 80°C의 혼연온도 조건에서 혼연시간을 달리하여 LiOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2-Furancarboxaldehyde, 4-ethyl-2-methoxy-, 2-Propenoic acid, 2,6-dimethoxy-, Benzaldehyde, Benzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, Ethanone, Butylated Hydroxytoluene, Benzene, Benzene acetic acid, Guanidine, 1,2,3,4-Cyclopentanetetrol, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'-diphenyl, 2,4,4-Trimethyl-3-(3-methylbutyl)cyclohex-2-enone, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Propanoic acid, 8-Methoxy-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine-3-thiol, 5-Amino-6,8-dimethoxyquinoline, Hexadecanoic acid, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, Behenic alcohol, Methadone N-oxide, (2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, Methadone N-oxide로 확인되었다. 검출된 성분 중 높은 비중을 차지하고 있는 retention time 12.0331분 피크의 2,6-dimethoxy-성분, 13.3274분 피크의 benzoic acid 성분, 14.3373분 피크의 benzene성분은 혼연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 retention time 16.3818분 피크의 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-성분과 17.1567분 피크의 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid성분은 혼연시간이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.

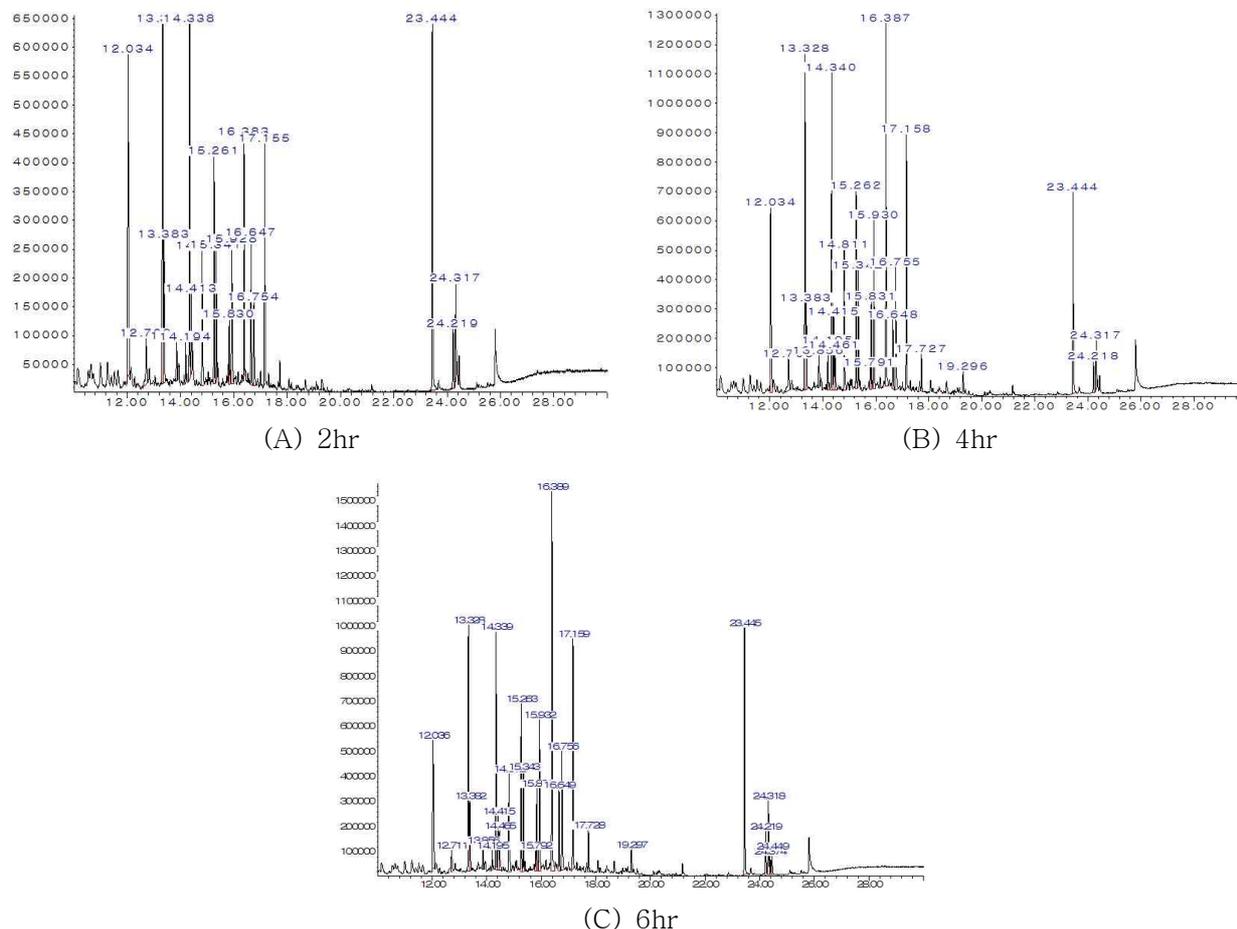


Fig. 65. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiOH/Urea gel at different smoking in 80°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 20.

Table 20. Smoke compound in adsorbed by the LiOH/Urea gel after smoking at 80°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
10.1451	2-Furancarboxaldehyde	-	1.3	
11.0025	4-ethyl-2-methoxy-	-	1.0	1.0
11.2581	2-Propenoic acid	-	1.4	1.1
12.0331	2,6-dimethoxy-	14.0	8.5	7.4
12.7091	Benzaldehyde	2.0	2.0	1.3
13.3274	Benzoic acid	20.0	11.9	10.7
13.381	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	4.8	3.4	3.2
13.855	Ethanone	1.3	1.2	1.0
14.193	Butylated Hydroxytoluene	1.1	1.4	0.8
14.3373	Benzene	14.0	10.4	9.5
14.4115	Benzeneacetic acid	2.0	2.5	2.2
14.4608	Guanidine	-	1.8	-

14.4651	1,2,3,4-Cyclopentanetetrol	-	-	2.2
14.8113	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	4.7	5.1	4.4
15.2606	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	6.4	6.2	6.2
15.3431	4-Propyl-1,1'-diphenyl	3.6	3.4	3.7
15.7922	2,4,4-Trimethyl-3-(3-methylbutyl)cyclohex-2-enone	-	0.8	0.8
15.8294	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.0	3.0	3.2
15.9284	Benzaldehyde	4.7	6.3	6.3
16.3818	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	6.4	12.4	15.1
16.7527	Ethanone	3.3	4.5	5.2
17.1567	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	6.7	7.6	8.3
17.7254	Propanoic acid	0.9	1.2	-
17.7297	8-Methoxy-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine-3-thiol	-	-	1.6
18.0718	5-Amino-6,8-dimethoxyquinoline	-	-	0.7
18.6695	Hexadecanoic acid	-	-	0.6
19.2959	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	1.0	1.2
21.1674	Behenic alcohol	-	-	0.4
24.2175	Methadone N-oxide	-	1.4	-
24.2176	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide,	2.2	-	-
24.2177	Methadone N-oxide	-	-	2.0

Fig. 66과 Table 21은 혼연기를 110°C의 혼연온도 조건에서 혼연시간을 달리하여 LiOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2,6-dimethoxy-, 4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, .beta.-D- Glucopyranose, Ethanone, Butylated Hydroxytoluene, Hydroquinone mono-trimethylsilyl ether, Benzeneacetic acid, .alpha.-D-Glucopyranoside, Lactose, 2,3,5,6-Tetrafluoroanisole, (E)-Stilbene 1,2,3,4-Cyclopentanetetrol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, 4-Propyl-1,1'-diphenyl, Benzaldehyde, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Aspidinol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, Trichloroacetic acid, 1H-Indole, Methadone N-oxide, (2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide로 확인되었다. 검출된 성분 중 retention time 12.0332분 피크의 2,6-dimethoxy-성분, 13.3232분 피크의 4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene 성분, 14.3374분 피크의 Hydroquinone mono-trimethylsilyl ether성분은 혼연시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

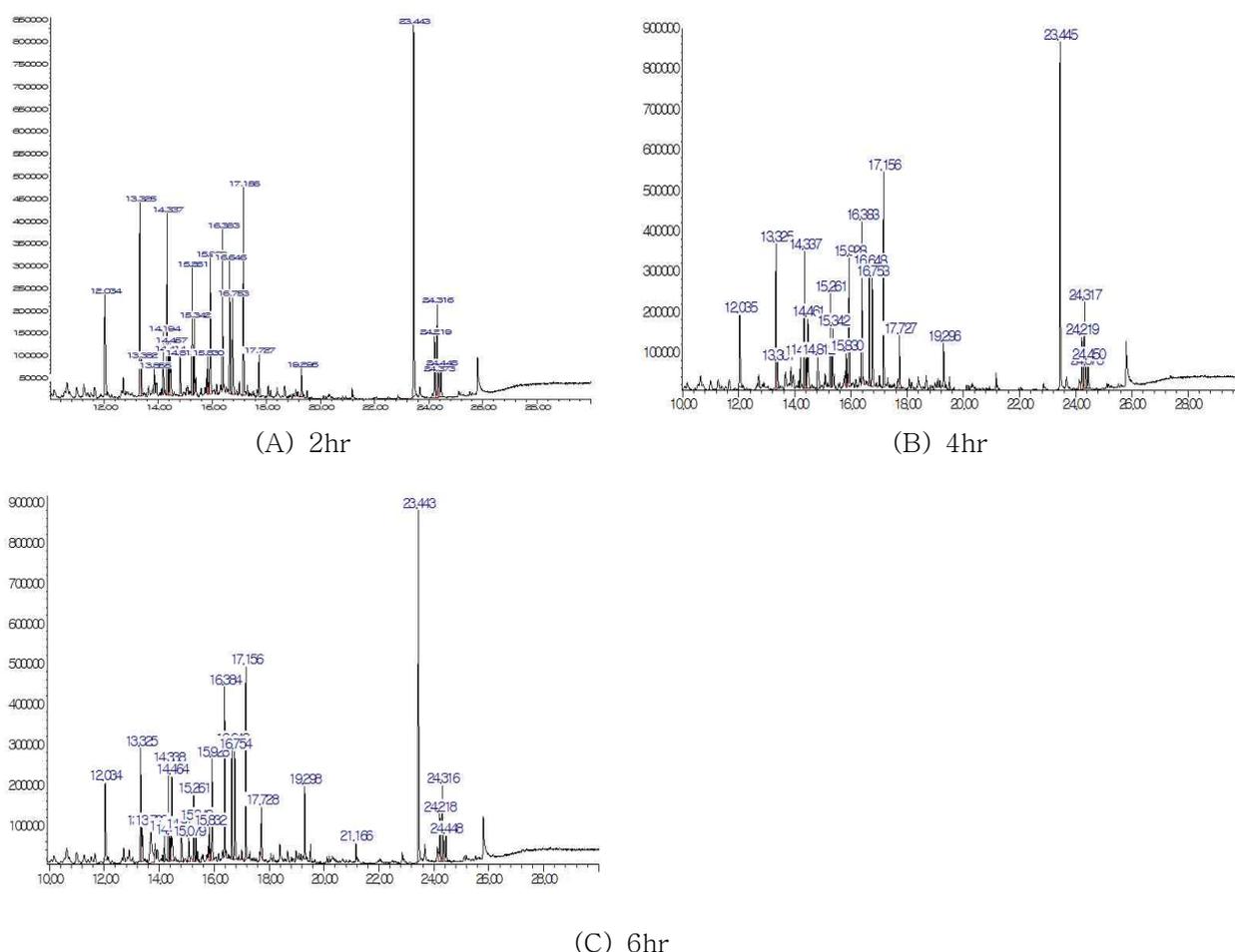


Fig. 66. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiOH/Urea gel at different smoking in 110°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 21.

Table 21. Smoke compound in adsorbed by the LiOH/Urea gel after smoking at 110°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.0332	2,6-dimethoxy-	8.1	7.0	7.1
13.3232	4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene	11.6	9.8	7.6
13.3811	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	2.4	2.1	2.5
13.7024	beta.-D-Glucopyranose	-	-	7.1
13.8551	Ethanone	1.5	-	-
14.1931	Butylated Hydroxytoluene	3.2	1.7	1.6
14.3374	Hydroquinone mono-trimethylsilyl ether	10.0	8.3	5.9
14.4156	Benzeneacetic acid	2.4	2.1	1.6
14.4569	alpha.-D-Glucopyranoside	3.7	-	-
14.461	Lactose	-	5.6	7.0
14.8113	2,3,5,6-Tetrafluoroanisole	3.0	3.1	-
14.8153	(E)-Stilbene	-	-	3.0
15.0792	1,2,3,4-Cyclopentanetetrol	-	-	2.0
15.2607	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	6.6	5.7	4.1

15.3431	4-Propyl-1,1'-diphenyl	3.7	3.3	2.2
15.8295	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	2.1	2.3	2.2
15.9284	Benzaldehyde	8.1	8.8	6.9
16.3819	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	7.7	9.0	8.9
16.7528	Ethanone	6.4	7.9	7.4
17.1568	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	10.9	13.0	11.1
17.7256	Aspidinol	2.4	3.4	2.8
19.2961	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	2.0	3.2	4.6
21.1673	Trichloroacetic acid	-	-	1.0
24.2175	1H-Indole	-	-	3.6
24.2177	Methadone N-oxide	4.4	-	-
24.2177	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide,	-	3.9	-

Fig. 67와 Table 22는 훈연기를 140°C의 훈연온도 조건에서 훈연시간을 달리하여 LiOH/Urea 겔에 흡착된 연기성분에 대한 GC/MS크로마토그램과 검출된 성분들을 나타낸 것이다. 검출된 성분들은 2,6-dimethoxy-, 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, Butylated Hydroxy toluene, Benzene, alpha.-D-Glucopyranoside, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-, Benzaldehyde, Ethanone, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid, Aspidinol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 5-Methyl-2-phenylindolizine로 확인되었다. 본 조건에서 검출된 성분 중에서 retention time 12.033분 피크의 2,6-dimethoxy-성분은 2, 4, 6시간의 훈연 조건에서 모두 다소 높은 비중을 차지하였다. 또한 2시간 훈연조건에서는 retention time 17.1526분 피크의 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid성분, 24.2175분 피크의 5-Methyl-2-phenylindolizine 성분의 비중이 높게 나타났고, 4, 6시간 훈연 조건에서 24.131분 피크의 1,2-Benzenedicarboxylic acid성분의 비중이 높게 나타났다.

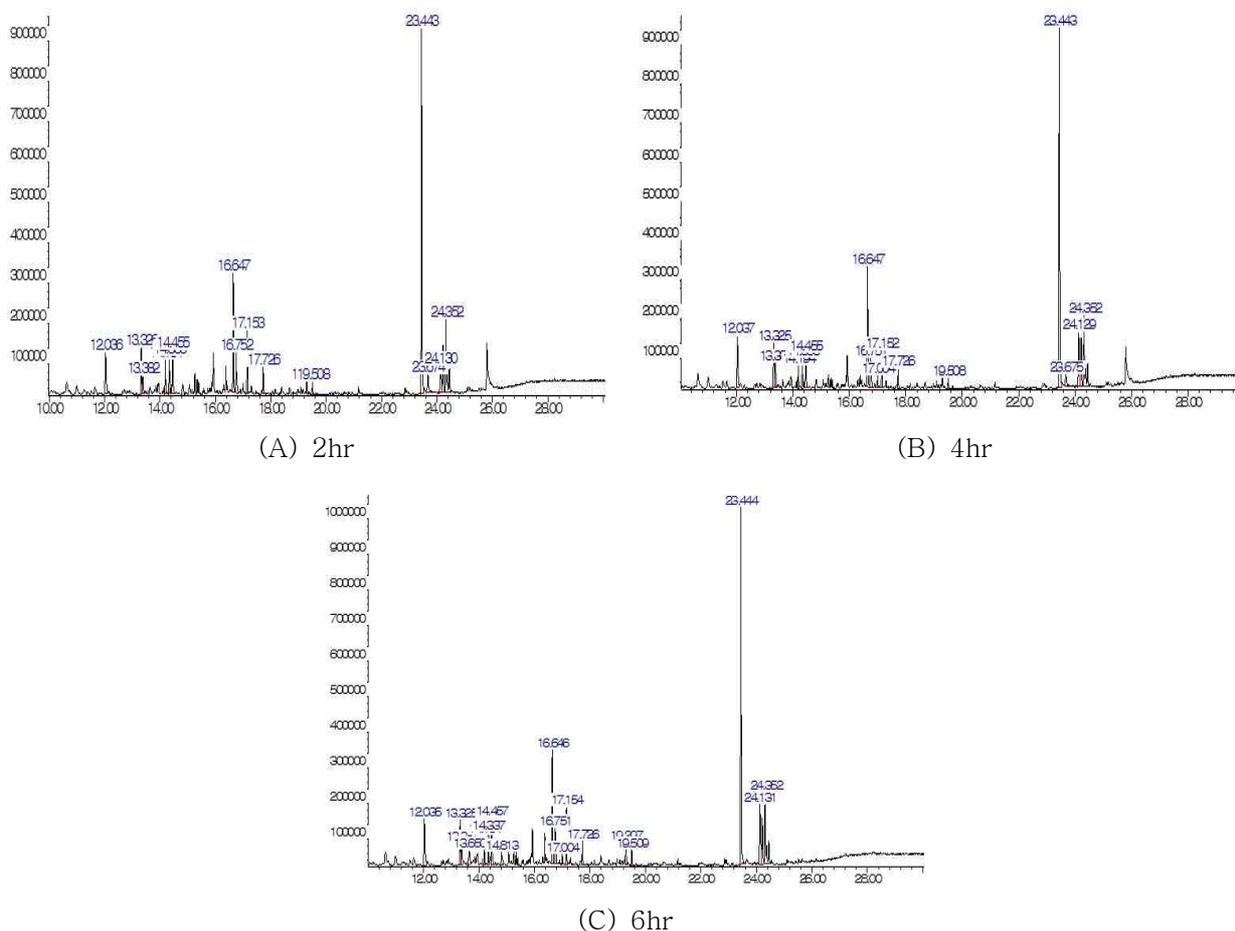


Fig. 67. GC/MS chromatogram of the absorbed compounds of LiOH/Urea gel at different smoking in 140°C smoker. Number refer to the compounds identified in Table 22.

Table 22. Smoke compound in adsorbed by the LiOH/Urea gel after smoking at 140°C

r.t. (min.)	Compound	Smoked time (relative areas)		
		2hr	4hr	6hr
12.033	2,6-dimethoxy-	11.2	14.1	10.6
13.3231	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	6.5	9.3	7.7
13.3808	2-methoxy-4-(1-propenyl)-	-	5.4	3.8
14.193	Butylated Hydroxytoluene	5.6	3.7	4.0
14.3372	Benzene	6.4	5.5	5.1
14.4567	.alpha.-D-Glucopyranoside	9.3	8.6	9.3
15.2605	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	3.7	-	2.7
15.9284	Benzaldehyde	9.0	7.4	6.0
16.3817	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	3.8	-	3.8
16.7527	Ethanone	9.4	7.7	7.3
17.1526	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	10.8	6.8	8.2
17.7255	Aspidinol	5.1	3.8	3.9
19.2959	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	-	-	3.6
24.131	1,2-Benzenedicarboxylic acid	8.1	16.2	14.3
24.2175	5-Methyl-2-phenylindolizine	10.5	11.5	9.3

## 마. 결론

본 연구에서는 과초산법에 의해 탈리그닌 처리한 거대역새를 이용하여 다양한 용제로 용해시켜 제조한 재생 겔들에 대한 미세구조 및 물리·화학적 구조를 분석하였고, 혼연 처리시 재생 겔들에 흡착된 연기에 대한 성분을 비교 검토하였다.

재생 겔들에 대한 미세구조 분석으로 재생 겔들의 표면은 갈라진 형태로 존재하고 있었으며 많은 공극을 확인하였고, 내부는 복잡한 망목구조형태를 이루고 있는 것이 확인되었다.

재생겔들의 다공성은 질소흡착등온선을 이용한 분석으로 IUPAC 분류 기준의 Type I과 IV의 혼합한 형태였으며, micro pore와 macro pore가 존재하고 있는 것으로 확인하였다. 또한 비표면적과 총세공부피는 LiOH/Urea 재생 겔이  $123.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 높게 나타났고 평균세공직경은 NaOH/Urea 재생 겔이 가장 높게 나타났다. 전체적으로 LiOH/Urea 재생 겔이 다른 용매들에 비해 우수한 다공특성을 보여주었다.

FT-IR과 X선회절 분석으로 재생 겔들이 셀룰로오스의 I의 결정구조가 셀룰로오스 II의 결정구조로 변화된 것을 확인하였다. 재생 겔들의 열중량 분석을 통한 열적특성은 모두 유사한 중량 감소 변화를 보여주었다.

PAHs 표준 시약 4종(Benz[a]anthracene, Benz[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Triphenylene)을 이용한 GC/MS분석으로 Benz[a]anthracene, Benz[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene의 성분은 retention time 26분대에서 검출되었고, Triphenylene 성분은 retention time 23분대에서 검출된 것이 확인되었다. 또한 Benz[e]acephenanthrylene (BAP), Benzo[k]fluoranthene (BbF)의 경우는 다른 성분의 PAHs 성분들도 같이 검출되었다. LiBr, NaOH/Urea, LiOH/Urea 용액을 이용하여 제조한 겔을 이용하여 가공육의 훈제시 혼연기의 혼연온도와 혼연시간을 달리한 조건에서 발생한 연기를 흡착한 흡착제에 대한 연기성분을 Dichloromethane으로 액상추출을 통해 회수하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 전체적으로 혼연조건에 따라 연기성분들은 혼연조건에 따라 검출된 성분들의 종류차이는 있었지만, 다양한 methoxy-, propenyl-, vanillin, ethanone, benzene 등으로 참나무 칩의 Lignin 유래의 성분이 연소되면서 산화 및 해중합에 의해 검출된 것으로 생각된다. 또한 고온의 혼연온도조건에서는 탄수화물 유래의 D-Glucose 성분이 검출이 확인되었다. 그러나 본 연구조건에서는 PAHs 성분은 검출되지 않은 것으로 나타났다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에서의 기여도

### 제 1 절 연구개발 목표 달성도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
1차 년도 (2012- 2013)	1세부(주관): 다양한 식품제조공정에서 의 PAHs 제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용	가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 PAHs 분석	100	<b>a. 흡착제 효능 조사</b> - 흡착제 효과확인을 위하여 고농도 benzo(a)pyrene 포함 유지 제조. - 셀룰로오스 기반 흡착제와 기존 산업용 흡착제를 0.3, 0.6, 1, 3, 5 (% w/w)로 유지에 적용하여 HPLC 기기분석을 통한 흡착제 효능 조사. - 셀룰로오스기반 흡착제 : 백합나무, 소나무, 거대억새, 미송 - 기존 산업용 흡착제: Active carbon, Acid clay, Aluminium silicate
		가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 유지의 품질평가	100	<b>b. 가공 공정에서의 흡착제의 적용</b> - 서로 다른 볶음 온도(150, 180, 210, 240 °C)와 볶음 시간(10, 20, 30 분)의 참기름 제조에서 발생하는 PAHs 분석 및 유지 가공 시 흡착제 적용. - 유지 전처리 시 흡착제의 사용 유무에 따른 PAHs 정량 분석. - EU 신 규정에 따른 4가지를 선정하여 유지 제조 공정에서의 흡착도 평가. - 4PAHs: benzo(a)pyrene, benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, chrysene
		가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 이화학적 품질 평가.	100	<b>a. 흡착제 사용 유무에 따른 이화학적 품질 평가.</b> - 0.1N KOH를 이용하여 흡착제 처리전후의 산가 및 유리지방산가

			<p>측정</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 0.01N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한 과산화물 측정</li> <li>- Wijs 시약 적정법을 이용한 요오드가 측정</li> <li>- <i>p</i>-Anisidine 시약을 이용하여 시약 반응 전후의 흡광도를 이용한 아니시딘가 측정</li> <li>- 액체 색차계를 사용하여 Hunter color value 인 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정을 통한 색도 분석</li> <li>- GC 기기분석을 이용하여 지방산 분석</li> </ul> <p><b>b. 관능평가</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- SPSS 통계분석을 통한 색도 및 산패취 분석</li> </ul>
<p>2세부: 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발</p>	<p>PAHs흡착제 개발을 위한 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 원료의 최적 조건 탐색</p>	<p>100</p>	<p><b>a. 천연 셀룰로오스계 원료의 탄화특성</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 탄화온도 설정 : 300~900℃</li> <li>▪ 승온속도 설정 : 1℃~10℃</li> <li>▪ 탄화시간 설정 : 10분 ~ 60분</li> <li>▪ 수득률 계산</li> </ul>
		<p>100</p>	<p><b>b. 원료의 흡착특성</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 주사전자현미경을 이용한 미세구조검토: 탄화온도 및 탄화시간별 분석</li> <li>▪ 회분의 성분분석 : 원자흡광도를 이용해서 측정</li> <li>▪ pH 분석</li> <li>▪ X선회절기를 이용한 결정구조분석</li> <li>▪ 흡착제의 세공분석</li> </ul>
		<p>100</p>	<p><b>c. 전처리 및 후처리가 탄화특성에 미치는 영향 조사</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 산 및 알칼리 처리</li> <li>▪ 종류별, 농도별 조사</li> </ul>

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
2차 년도 (2013- 2014)	1세부(주관): 다양한 식품제조공정에서 의 PAHs제거용 흡착제의 효능 평가 및 적용	가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타 음료의 PAHs 함량 분석	100	a. 가공 공정에서의 흡착제 적용 ▪ 전처리 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품 및 기타 음료 의 PAHs 정량 분석
		가공 시 흡착제 사용 유무에 따른 건강기능식품(홍삼) 및 기타 음료의 품질평가	100	a. 건강기능식품의 품질평가 ▪ 수분 및 조회분 함량, 갈변화 측정, 색도 측정, 홍삼성분 분석(Ginsenoside 분석)
			100	b. 기타음료의 품질평가 ▪ 일반세균수, 대장균군 ▪ 관능평가(색, 냄새, 단맛, 짠 맛, 기호도)
	2세부: 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발	액상 가공식품 PAHs제거용 흡착제 개발 및 효능확인	100	a. 액상가공식품PAHs제거용 흡착 제 특성분석 ▪ 적용성이 용이한 형태 개발 - Pellet, powder 등 ▪ 흡착제 제거 방법 연구 : 여과방법 및 여과보조제 사용여부
			100	b. 흡착제 효능 조사 ▪ 흡착 대상물 종류별 흡착효과 조사 - 흡착제 처리조건 설정 : 온도, 압력, 흡착제 농도 등 - 기존 흡착제와 비교 : silica gel, activated carbon 등 - 불순물 흡착효과 조사 흡착 대상 물질의 종류와 흡착 도
			100	c. 액상가공식품의 탈산공정에 적용 ▪ oil/hexane micella에 흡착제 처리 ▪ soap 형성 후 흡착제 처리 ▪ 흡착제 제거 : filtration 또는 decanting ▪ 유리 지방산 함량 측정

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	연구개발 수행내용
3차 년도 (2014- 2015)	1세부(주관): 다양한 식품제조공정에서 의 PAHs제거용 흡착제의 적용 및 이를 이용하여 생산한 식품의 품질 평가	훈연가공육 가공시 흡착제 사용 유무에 따른 훈연 가공육의 PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons) 함량 분석	100	a. 훈연가공육의 가공 공정에서의 흡착제 사용 유무에 따라 훈연 가공육에서 생성가능한 발암물 질인 PAHs의 생성량 평가
		훈연가공육의 가공공정에서의 개발된 흡착제 사용 유무에 따른 훈연 가공육제품의 품질평가	100	a. 개발된 흡착제 적용 후 공정에서 생산된 훈연 가공육의 품질평가  ▪ 식품공진상 훈연가공육품질지표: 수분함량, 조단백질 함량, pH, 과 산화물가, 생균수 측정  ▪ 소비자 만족도 : 관능평가[기호도 (외관, 맛, 향미 등), 적당도(조직 감, 색상, 산미, 이미감)  ▪ 흡착제 적용이 훈연가공육제품의 품질에 미치는 영향이 없는지 평 가
	2세부: 농림부산물 및 천연 셀룰로오스계 PAHs제거 흡착제의 최적조건 확립 및 개발	훈연 가공식품 PAHs제거용 흡착제 개발 및 효능확인	100	a. 기상흡착용 다공시트 개발  ▪ 흡착제의 물리/화학적 기공부여 조건탐색  ▪ 주사전자현미경을 이용한 각 시 료들의 표면과 단면의 미세구조 분석  ▪ X선회절을 이용한 시료들의 결정 구조 분석  ▪ FT-IR을 이용한 시료들의 화학 적 구조분석  ▪ TGA를 이용한 시료들의 열적특 성 분석
			100	b. 훈연조건에 따른 PAHs 제거 특성분석  ▪ 훈연공정별에서의 PAHs 제거를 위한 최적조건 탐색
100	c. 훈연공정에 적용  ▪ 흡착된 연기에 대한 특성분석  ▪ 공정조건의 최적화			
100	d. 시제품 제작			

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 제 1 절 연구개발 성과

#### 1. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적

##### 가. 연구성과 목표

(단위 : 건수)

구분		특허		논문			학술발표	비고
		출원	등록	SCI	비SCI	국내		
1차년도	목표	1		1	1		-	
	실적	1					-	
2차년도	목표	1	1	1	2		-	
	실적	-	-				-	
3차년도	목표	-	1	2	2		-	
	실적	1	-		1		-	
계	목표	2	[등록예정]	4	5		-	
	실적	2		6	1		15	

##### 나. 연구성과 활용 목표

(단위 : 건수)

구분		기술실시(이전)	상품화	정책활용	교육지도	홍보전시	기타
활용건수	목표		2	1		1	
	실적		-	1		3	

##### 다. 인력지원 성과

지역 총인원	지원 대상 ( 학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
7		7			2	5	5	2	

라. 학술발표 성과

번호	발표일시	장소/국명	발표명
1	2013.04.12	대전	홀로셀룰로오스 에어로겔의 PAHs 흡착특성
2	2013.08.28	천안	Effect of cellulose based adsorbent on elimination of Polycyclic aromatic amines from edible oils.
3	2014.04.18	충북대학교	식용유지에서의 벤조피렌 저감화 방안
4	2014.07.17	일본가고시마 대학	巨大ススキを利用して製造したエアロゲルのPAHs吸着挙動
5	2014.08.26	광주 김대중컨벤션센터	Evaluation of Chemical Analysis Method and Validation for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooked Meats
6	2014.08.26	광주 김대중컨벤션센터	Evaluation of Chemical Analysis Method and Validation for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cereal and Vegetable Products
7	2014.10.23	전주	과초산법으로 전처리한 거대역세의 LiBr 용해특성
8	2014.10.23	전주	LiCl/DMAc로 용해한 홀로셀룰로오스 필름의 특성
9	2015.04.10	강원대학교	탄화조건제어에 의한 탄화물 특성 규명
10	2015.06.03	부산 BEXCO	Evaluation of Chemical Analysis Method and Determination for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Meats, Fruits, Vegetables, Edible Oils, Fats and Their Products
11	2015.06.03	부산 BEXCO	Absorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using by Cellulose Based Absorbents from Red Ginseng Products
12	2015.06.03	부산 BEXCO	Evaluation of Chemical Analysis Method and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Content from Bakery, Confectionary, and Seasoning Food Products
13	2015.06.03	부산 BEXCO	Evaluation of Chemical Analysis Method for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooked Meat Products
14	2015.06.03	부산 BEXCO	Study of Formation and Inhibition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Model System
15	2015.10.29	경북대학교	거대역세의 탈리그닌 최적 조건 규명

## 제 2 절 연구개발 성과활용 계획

### 1. PAHs 제거용 흡착제의 활용

- 개발된 PAHs 제거용 흡착제에 대한 기술개발과 기술이전 활동의 연계성을 통한 협력 구조강화를 위해 참여기업과 함께 본 연구과제를 공동수행하고 그 결과물을 참여기업에 이전하여 개발된 기술을 통해 PAHs 제거용 흡착제를 생산하고 관련 업체에 공급할 예정
- 관련 분야 사업자 뿐만 아니라 개인에게 새롭게 개발된 PAHs 제거용 흡착제의 우수성을 널리 홍보하고 참여기업을 통해 전국적으로 판매할 계획
- 향후, 개발 흡착제에 대한 문제점을 개량 보완한 후, 새로운 공급 및 판매 체제를 구축할 계획

### 2. EU로 수출예정인 농산물 및 식품의 안전성을 보장하고 국내 농산물과 식품의 품질규격을 EU 수준으로 향상시킬 수 있는 기술을 상용화하여 식품대기업 및 유통기업에 판매

- PAHs 제거용 흡착제를 통한 식품안전성 효능 검증을 기반으로 상품화하여 참여기업을 통한 공급 판매체계 구축으로 사업을 성공적으로 견인하는 역할을 수행
- 새로운 유통체계는 많은 시설투자 및 관리가 요구되므로 이를 효율적으로 구축하여 합리적 운영을 위해서는 참여기업에 기술을 이전하여 종합적 유통체계 계획 수립
- 관련 인프라를 정비하고, 이들 인프라의 효율적 구축을 위해서는 제품의 표준화 방안 마련
- 시스템적 유기적인 관리를 위해 관련 분야 사업자를 통한 계통 유통체계 실시

### 3. PAHs흡착제 저감화기술을 개발하여 식품안전에 대한 솔루션을 제공할 예정임

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 육류 모델시스템을 이용하여 식품의 가열 조리시 다환방향족탄화수소 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 생성에 영향을 미치는 요인을 확인함
- US EPA(United States Environmental Protection Agency)에서는 16종의 PAHs를 우선대상 물질로 선정하였고, 국제 암 연구소 Interantional Agency for Research on Cancer(IARC)에서는 PAHs의 발암등급을 group 1-3으로 분류하였으며, 특히 benzo(a)pyrene에 대하여 group 1(인체발암물질)로 분류하는 등 인체에 노출 시 독성과 발암성을 나타내어 지속적인 관리가 이루어지고 있음
- 일반적으로 PAHs의 인체 노출은 식품에 기인하는 경우가 많고 식품 섭취로 인한 노출의 정도도 높기 때문에 식품을 기반으로 한 생성기작 연구의 필요성이 높아지고 있는 추세임
- 육류 모델시스템을 이용하여 PAHs 생성에 영향을 미치는 가열 조건 및 첨가하는 물질의 종류에 따른 생성 영향에 대한 평가와 Electron spin resonance(ESR) 분석을 통해 PAHs의 생성 영향을 자유라디칼의 발생을 통하여 확인함
- 열처리된 육류 모델시스템은 추출 및 정제과정을 거쳐 GC/MS(Gas Chromatography-Mass spectrophotometry)를 이용하여 8종의 PAHs(benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3,-c,d)pyrene)를 정량 분석함. 그 결과 가열 온도 및 시간이 증가함에 따라 PAHs의 생성량이 증가하였으며, 물을 첨가하지 않은 Dry condition에서의 생성이 더 뚜렷하게 나타났으며, 첨가한 지질 전구체 4종(metyl stearate, methyl oleate, methyl linoleate, methyl linolenate)중에서는 methyl linolenate 첨가군이 가장 많이 생성되었고, 첨가한 항산화제 5종(epigallocatechin gallate, α-tocopherol, butyl hydroxyl anisol, dibutyl hydroxy toluene, sesamol)중에서는 sesamol 첨가군이 생성 저감에 있어 가장 큰 효과를 보임.
- ESR 분석 결과도 상위의 결과와 일관되는 자유라디칼 포획 spectra 양상을 보여, 각 가열 조건 및 첨가 물질로 인해 발생한 PAHs의 생성 및 저해가 중간 과정에서 발생하는 자유라디칼에 기인함을 확인함.

## 제 7 장 연구시설·장비 현황

- 해당내용 없음

# 제 8 장 연구실 안전관리 이행실적

## 제 1 절 연구수행 기간 중 소속기관의 연구실 안전관리 규정에 따른 이행실적

### 1. 동국대학교 연구실안전관리 규정

본 연구는 「동국대학교 연구실안전관리 규정」에 따라 수행되었다. 연구실안전관리 규정은 2013년 9월 11일부터 시행 되고 있으며, 내용은 다음과 같다.

#### 가. 총 칙

제1조(목적) 이 규정은 『연구실 안전 환경 조성에 관한 법률』(이하 “법”이라 한다.)에 의하여 동국대학교(이하 “본교”이라 한다)실험·실습실 및 연구실(이하 “연구실”이라 한다)의 안전관리에 관한 기준을 정하고, 안전사고 방지 및 대책을 수립함에 있어 필요한 사항을 규정하여 안전사고로부터 연구실내 인명 및 재산 손실을 방지하며, 사고가 발생할 경우 그 피해를 최소화함을 목적으로 한다.

제2조(적용범위) 이 규정은 본교 대학(원)·연구기관 연구실의 모든 연구 활동 종사자가 수행하는 안전관리 업무에 대하여 적용한다. 단, 일반사무실과 같이 이론 연구를 수행하는 연구실은 이 규정의 적용 대상에서 제외한다.

#### 나. 연구시설 관리 및 운영

년도 : 2015			연구시설 관리·운영대장 ( 11 월 )																											관리책임자	운영책임자	
학부(원)명	실험실명	연구책임자																														
생명과학부	유전자실험실	김영민																														
생명과학부	바이러스실험실	김영민																														
생명과학부	생화학실험실	김영민																														
[연구실명 : 기능성식품소재연구실]																																
점검항목			날 짜																													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
일반	실험실 출입문 상해(연구실 출입문) 외부 발흔과 출입문		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	기대치 미달사항, 에어컨 등 발생 불소화		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	실험실내 실험복 착용상태 및 일반 안전 이용 시 철저		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	전용 실험복 등 보호구(보안경, 마스크, 부속약물) 관리 및 착용		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
안전	지정된 구역(시험관·실험수행하고, 실험 종료 후 모든 통풍 시 송 전기		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	실험 종료 후 실험대 소독(실험 종료 후 오염 발생 시 즉시 소독)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	실험구역에서 흡연, 흡연, 식음, 음주, 흡연, 흡연, 흡연 금지		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	충전 전 소켓 점검: 불도의 안전 장소 또는 통기에 불응		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
기계	모든 전기장치를 안전한 장소에 위치하여 충전		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	연구시설 점검/ 점검 결과 기록 관리 및 유지		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
화공	기대치 미달, 화재상해, 전기선 관리상해		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	불인화, 불인화, UV램프 관리상해		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	IMDS 비위, 화학물질 보관 및 사용장소 안전한 장소 보관 상태		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
소방	소방용 물에서 사용하는 물, 화학물질의 불연화/ 불연용기에 경고표시 부착		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	실험대의 및 전기선 관리상해		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
가스	소화기 표시, 점검소통이 비위 및 정기적인 소화가 점검상태		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	비상구, 피난통로 확보 및 통로상 장애물 제거 여부		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
점검자	가스 용기, 게이지, 밸브, 배관, 불소합류 이상여부 등		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	가스용기 충전 기한 준수여부		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

\* 비고: 점검사항 이상무 시는 "○" 표시, 이상 시에는 뒷면에 날짜 표시하고 특이사항 기재

연구시설 관리 및 운영은 일반 안전, 기계, 화공, 소방, 가스로 분류하여 관리하고 있으며, 매일 1회 이상 일상점검 및 매년 1회 이상의 정기점검을 통하여 시설 등의 안전관리 상태를 점검하고 있다.

#### 다. 연구실 안전점검

제12조(정밀안전진단) ① 유해화학물질, 독성가스, 시설·장비 등 유해인자를 취급하는 연구실에 대하여 2년 1회 이상 안전관리총괄부서 주관 하에 정밀안전진단을 실시한다.

② 정밀안전진단은 법 시행령 11조에서 정하는 일정자격을 갖춘 전문기관으로 대행하게 할 수 있다.

#### 라. 건강검진 및 보험가입

제19조(건강검진) 방사능 등 인체에 치명적인 위험물질에 노출될 위험성이 있는 연구활동종사자에 대하여 년 1회 정기적인 건강검진을 실시한다.

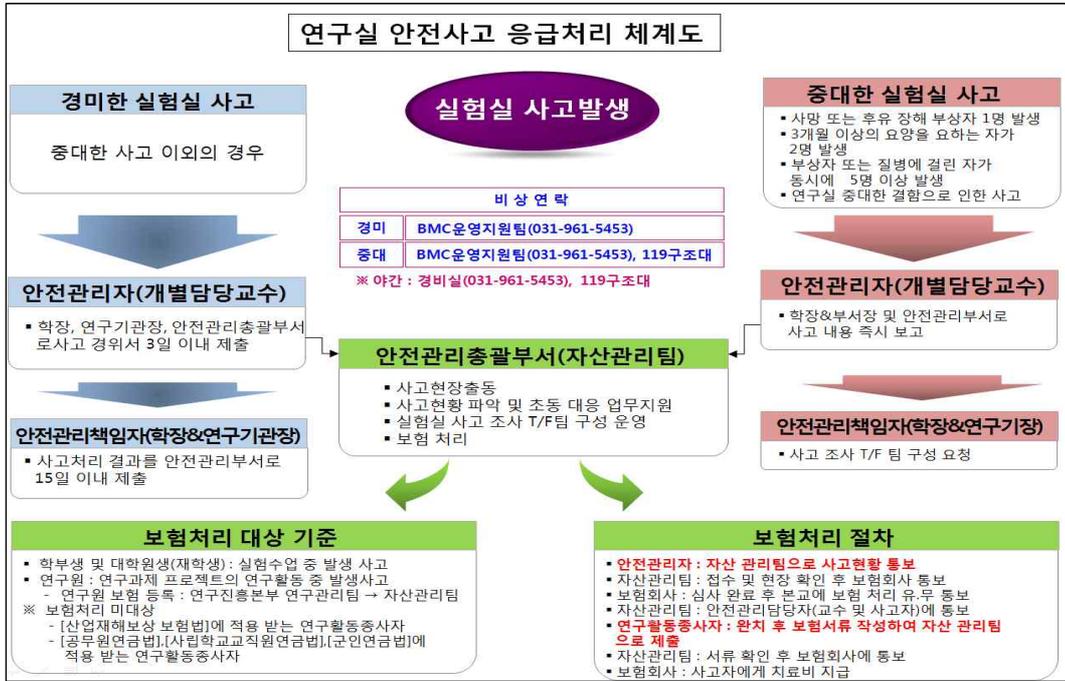
제20조(보험가입) 연구활동종사자의 사망 및 상해에 대비하여 연구활동종사자를 피보험자 및 수익자로 하는 보험에 가입한다.

#### 마. 연구실 안전관리 의무사항



연구실 안전관리 의무사항으로 본교 대학(원)·연구기관 연구실의 모든 연구활동 종사자는 연구실 안전관리시스템에 사용자로 등록하여야 한다. 안전관리 시스템주소 : <http://safe.dongguk.edu> 이며, 연구실 상태확인 후 안전관리시스템 접속하여 일상점검 실시한다. 위험물질(가스, 약품) 신규 입고 및 사용량을 안전관리시스템에 입력한다. 개인보호장비 상태를 수시로 점검하며, 보유 현황을 입력한다.

연구활동 종사자는 반드시 안전수칙을 준수하며 일반 년 2회 참석, 신규 최초 1회 참석으로 안전교육에 참석한다. 건강검진은 년 1회 수검하고, 사고발생대비 응급처리체계 숙지하도록 한다.



**바. 교육훈련**

- 제21조(교육훈련) ① 연구실 안전사고 예방을 위해 연구활동 종사자는 안전교육을 반드시 이수하여야 한다.
- ② 교육훈련 시간 및 내용은 법 시행규칙 제9조를 준용한다.
  - ③ 교육훈련 방법은 집체 교육, 사이버 교육, 교육자료 배부 등이 있다.
  - ④ 교육 미 이수자는 연구실 출입을 제한할 수 있다.

## 제 9 장 참고문헌

- 강희곤, 이경호, 김정환, 김창한. 1998. 훈연재료와 훈연조건에 따른 제품 중의 다환방향족 탄화수소 함량의 변화. *KOREAN J. FOOD SCI. ANI. RESOUR.* 18(4) 364-370
- 강희곤, 이명섭, 이광형, 김창한. 1998. 훈연공정이 훈연액 중의 다환방향족 탄화수소의 함량에 미치는 영향. *KOREAN J. FOOD SCI. ANI. RESOUR.* 18(1) 42-49
- 권대중, 이민준, 박옥진. 2013. 대학생을 대상으로 한 커피 등급에 따른 관능평가. *Korean J. Food & Nutr.* 26(1): 51-59
- 김교연, 신진기, 이수원, 윤성란, 정현식, 정용진, 최명숙, 이치무, 문광덕, 권중호. 2007. 원료삼의 증삼 및 건조 조건별 홍삼의 품질 및 기능성. *Korean J. Food SCI. TECHNOL.* 39(5): 494-499
- 김길수, 김상호, 임진영, 한봉호. 1996. 혼합육 훈제 햄의 가공 방법에 관한 연구. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 25(2): 310-317
- 김도완, 이연진, 민진우, 이범수, 이준교, 양덕춘. 2008. 인삼의 九蒸九曝에 의한 갈변물질, 조지방, 조단백 및 향기성분의 변화. *Korean J. Oriental Physiology & Pathology* 22(2): 333-339
- 김종필, 김진희, 강경리, 양용식, 홍삼재, 김은선, 문용운, 이정치, 송현제, 정재근. 2011. 홍삼음료의 함량 및 안전성 실태조사. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL* 43(4) 413-418
- 남혜정, 서일원, 이규은, 이송영, 신한승. 2009. 시중에 유통되는 식용유지 중 benzo[a]pyrene 함량 분석. *Food Engineering Progress* 13(3): 211-215
- 송문환, 조영달, 최은경, 2014. 공산품 함유 PAHs 분석법에 관한 연구. *ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 27(4): 201-212
- 식품의약품안전청 신중유해물질과. 2008. 식품 중 벤조피렌 분석방법

식품의약품안전청 의약품안전국. 2012. 의약품등 시험방법 밸리데이션 가이드라인 (개정판)

식품의약품안전청. 2010. 벤조피렌

식품의약품안전청. 2012. 건강기능식품공전 시험법 해설서

식품의약품안전평가원. 2011. 분석법검증 지침서 개발 연구

식품의약품안전평가원. 2011. 식품 중 벤조피렌 시험법 실무해설서

식품의약품안전청 위해예방정책관 위해예방정책과. 2008. 식품 중 PAHs란?

식품의약품안전청. 2008. 건강기능식품공전 해설서

식품의약품안전청. 2009. 분석법 밸리데이션 지침서

양지욱, 권구중, 김은지, 신한승, 김대영. 2014. 식용유지에서의 벤조피렌 저감화 방안

영양기능식품본부 건강기능식품규격팀. 2007. 홍삼 중 벤조피렌의 관리방안

이상호. 2003. 숙성가공처리에 의한 홍삼농축액 제조 및 품질특성

이은주. 1992. 백삼으로부터 제조한 홍삼의 증숙처리별 Ginsenoside 성분변화 분석

이종원, 이성계, 도재호, 성현순, 심기환. 1995. 가열온도에 따른 수삼의 갈변방응 특성. *Korean J. Ginseng Sci.* 19(3): 249-253

장진규, 박채규, 심기환. 2003. 저온저장 후 제조한 홍삼의 성분변화. *Korean Journal of Food Preservation* 10(2): 158-161

조은정, 강신정, 김애정. 2009. 홍삼 및 흑삼의 제조 시 증숙 및 건조온도가 Benzo(a)pyrene 생성에 미치는 영향. *Korean J. Food & Nutr* 22(2): 199-204

조은정. 2008. 홍삼 및 흑삼의 제조과정 중 Benzo(a)pyrene 생성에 미치는 증숙 및 건조온도의 영향

조현경, 김미혜, 박성국, 신한승. 2011. 훈제식육식품 중 벤조피렌 함량 분석 및 안전성 평가. *Korean J. Food Sci. Ani. Resour* 31(6): 960-965

하대철, 류기형. 2005. 홍삼·백삼 및 압출성형 건조수삼의 성분특성. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34(2): 247-254

하대철, 이종원, 도재호, 박채규, 류기형. 2004. 열풍건조온도에 따른 수삼건조속도 및 건조수삼의 이화학적 특성. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33(4): 741-746

허수정, 진선희, 최동미. 2008. 홍삼음료 중 벤조피렌 분석. *J. Fd Hyg. Safety* 23(1) 26-30

A. Farhadian, S. Jinap, A. Faridah, I.S.M. Zaidul. 2012. Effects of marinating on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene and fluoanthene) in grilled beef meat. *Food Control* 28: 420-425

Afsaneh F., S. Jinap, Faridah A., Zaidul I. S. 2010. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food Control* 21: 606 - 610

Alexander H., Margarete P., Fredi S., Karl S., Wolfgang J. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices. *Food Chemistry* 139: 955 - 962

Elisabeth O., Gjermund V, Annette V, Dag E. and Astrid N. 2005. Analysis of Early Lipid Oxidation in Smoked, Comminuted Pork or Poultry Sausages with Spices. *J. Agric. Food Chem.* 53: 7448-7457

Il W. K., Cha K. M., Wee J. J., Michael B. Y. and Kim S. K., 2013. A new validated analytical method for the quality control of red ginseng products. *J Ginseng Res* 37(4): 475-482

- Ilze S. V., Vadims B., Agnese K., Andris M. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood. *Food Chemistry* 110: 794 - 797
- Kang B. M., Lee B. M., Shin H. S., 2014. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) Content and Risk Assessment From Edible Oils in Korea. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues* 77(22-24): 1359-1371
- Kim D. K., Baik M. Y., Kim H. K., Hahm Y. T., and Kim B. Y. 2013. Standardization of Ginseng Processing for Maximizing the Phytonutrients of Ginseng. *Food Sci. Biotechnol.* 22: 221-226
- Marta C., Mieczysław O. 2007. INFLUENCE OF SMOKING PROCESS ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS' CONTENT IN MEAT PRODUCTS.. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 6(4): 17-28
- Martin R., Joe H., Alan D., Steve (R.G.) P., Shaun W., Alwyn F., David M. 2015. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. *Food and Chemical Toxicology* 78: 1 - 9
- Omer S. & Kim H. P. & Kim Y. S. 2013. State-of-the-art separation of ginsenosides from Korean white and red ginseng by countercurrent chromatography. *Anal Bioanal Chem* 405: 4523 - 4530
- Peter S. 2005. Factors affecting elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat foods and liquid smoke flavorings. *Nutr. Food Res* 49: 637-647
- Tammy D. C. and Pamela J. W. 2001. Adaptation of the AOCS Official Method for Measuring Hydroperoxides from Small-Scale Oil Samples. *JAOCS* 78(12)
- 강태진, 차재영. 2007. Cellulose의 특징과 이용. *생물학연구정보센터 BioWave* 9(7): 1-9
- 김홍성, 박상민, 윤상준, 황대연, 정영진. 2009. 키토산/피프로인 블렌드에 있어서 브롬화 리튬

의 효과. *Polymer(Korea)* 33(5): 509-513

서영웅. 2008. 이온성 액체를 이용한 셀룰로오스 처리. *Polymer Science and Technology* 19(3): 220-227

서주환, 손종구, 유형선, 조성관, 이준우. 2012. 일본 다당류 소재시장의 최근동향 및 전망. *J. Chitin Chitosan* 17(4): 192-196

정영진, 안병재, 황대연, 김한도, 박수민, 조현, 김홍성. 2008. 미더덕 껍질로부터 제조한 재생 셀룰로오스성 생체재료의 제법과 성질. *Biomaterials Research* 12(2): 71-76

정혜경. 2008. 키토산과 녹차추출물을 이용한 인체친화적 자외선 차단 셀룰로오스 섬유의 개발. *카톨릭대학교대학원*

최민수, 한희동, 성하수, 박은석, 지상철, 신병철. 2006. 열처리에 의해 가교된 다공성 키토산-알지네이트-젤라틴 지지체의 특성. *Journal of the Korean Chemical Society* 50(3): 224-231

Bagheri M., Rodriguez H., Swatloski R. P., Spear S. K., Daly D. T. and Rogers R. D. 2008. Ionicliquid-based preparation of cellulose-dendrimer films as solid supports for enzyme immobilization. *Biomacromolecules* 9(1): 381-387

Buijtenhuis, F.A., Abbas, M., and Witteveen, A. J.. 1986. The degradation of and stabilization of cellulose dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO)

Cai J. and Zhang L. 2006. Unique Gelation Behavior of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Biomacromolecules* 7(1): 183-189

Chung Y. C., Wang H. L., Chen Y. M. and Lic S. L.. 2003. Effect of abiotic factors on the antibacterial activity of chitosan against waterborne pathogens. *Bioresource Technology* 88(3): 179-184

Cuissinat C., Navard P. and Heinze T. 2008. Swelling and dissolution of cellulose. Part IV:

Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydrate Polymers* 72(4): 590–596

Cuissinat C. and Navard P. 2006. Swelling and Dissolution of Cellulose Part II: Free floating cotton and wood fibres in NaOH/Water additives systems. *Macromolecular Symposia* 244(1): 19–30

Dan Bi Lee. 2015. Preparation and Properties of Chitosan Based Blends and Graphene Nanocomposite Films. *Pusan National University*

Fink H.P., Weigel P., Purz H.J. and Ganster J. 2001. Structure formation of regenerated cellulose materials from nmno-solutions. *Prog. Polym. Sci.* 26(9): 1473–1524

Jung, Y. J., An, B. J., Hwang, D. Y., Kim, H. D., Park, S. M., Cho, H., and Kim, H. S.. 2008. Preparation and Properties of Regenerated Cellulosic Biomaterial made from *Styela Clava* Tunics, *Biomaterials Research* 12(2):71–76

Kang, K., Hong, S.G., Ji, K.J., Choi, J.Y., Lee, H.H., Kim, H.J., Park, S.J.. 2014. Monitoring Biota in Giant *Miscanthus* Fields, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, 56(1): 89~99

Kim, J. Y., Oh, S. y., Hwang, H., M.oon, Y. H., Choi, J. W.. 2013. Evaluation of primary thermal degradation feature of *M. sacchariflorus* after removing inorganic compounds using distilled water. *J. Korean Wood Sci. & Tech.* 41(4): 276~286

Lang, H., Laskowski, I., Lukanoff, B., Schleicher, H., Mertel, H., Franz, H., et al.. 1986. Untersuchungen an Losungen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid (MMNO). *Cell. Chem. Technol.* 20: 289–301

Lee, J.J.. 2007. Production of Fuels from an Agricultural by-Product Biomass, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 18(1): 85–94

Mahadeva, S. K. and Kim, J. 2011. Addition of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro

methylsulfonyl)imide to improve the thermal stability of regenerated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 121(2): 750–755

Miguez, F. E., Villamil, M. B., Long, S. P., and Bollero, G. A.. 2008. Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus giganteus* growth and biomass production, *Agricultural and Forest Meteorology* 148(8–9):1280–1292

Miya M., Iwamoto R. and Mima S.. 1984. FT-IR study of intermolecular interactions in polymer blends. *Journal of Polymer Science* 22(6): 1149–1151

Moon, Y. H., Koo, B. C., Choi, Y. H., Ahn, S. H., Bark, S. T., Cha, Y. L., An, G. H., Kim, J. K., and Suh, S. J.. 2010. Development of “*Miscanthus*” the Promising Bioenergy Crop, *Korean Journal of Weed Science* 30(4):330–339

Muhammad N., Man Z., Khalil M. A. B., Tan I. M. and Maitra S.. 2010. Studies on the thermal degradation behavior of ionic liquid regenerated cellulose. *Waste Biomass Valor* 1: 315–321

Park, Y. K., Jeon, J. K., Kim, S. D., Kim, J. S., 2004. Bio-oil from rice straw by pyrolysis using fluidized bed and char removal system, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49(2):801

Pham T. P. T., Cho C. W. and Yun Y. S. 2010. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research* 44(2): 352–372

Plechkova, N. V. and Seddon K. R. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical society Reviews* 37(1): 123–150

Qi H., Chang C. and Zhang L. 2009. Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process. *Green Chemistry* 11: 177–184

Ray S. S. and Bousmina M. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* 50(8): 962-1079

Swatloski R. P, Spear S. K., Holbrey J. D. and Rogers R. D.. 2002. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 124(18): 4974-4975

Sen S, Martin, J. D, and Argyropoulos, D. S..2013 Review of Cellulose Non-Derivatizing Solvent Interactions with Emphasis on Activity in Inorganic Molten Salt Hydrates, *ACS Sustain Chem, Eng.* 1(8): 858-870

Rosenau T., Hofinger A., Potthast A. and Kosma P. 2003. On the conformation of the cellulose solvent N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) in solution. *Polymer* 44(20): 6153-6158

Roseneau T., Potthast A., Sixta H. and Kosma P. 2001. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Progress in Polymer Science* 26(9): 1763-1837

Roy C., Budtova T., Navard P., Bedue O. 2001. Structure of Cellulose-Soda Solutions at Low Temperatures. *Biomacromolecules* 2(3): 687-693

Roxane Gavillon. 2007. Preparation and characterization of ultra porous cellulosic materials. p. 40-48

Sen S, Martin J. D and Argyropoulos D. S. 2013. Review of Cellulose Non-Derivatizing Solvent Interactions with Emphasis on Activity in Inorganic Molten Salt Hydrates. *ACS Sustain Chem. Eng.* 1(8): 858-870

Turner M. B., Spear S. K., Holbrey, J. D. and Rogers, R. D. 2004. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids. *Biomacromolecules* 5: 1379-1384

Xiong R, Hameed N. and Guo Q. 2012. Cellulose/polycaprolactone blends regenerated from ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydrate Polymers* 90(1): 575-582

Yamashiki T., Matsui T., Kowsaka K., Saitoh M., Okajima K. and Kamide K. 1992. New class of cellulose fiber spun from the novel solution of cellulose by wet spinning method. *Journal of Applied Polymer Science* 44(4): 691-698

Yang Y. J., Shin J. M., Kang T. H., Kimura S. Wada M. and Kim U. J.. 2014. Cellulose dissolution in aqueous lithium bromide solutions. *Cellulose* 21: 1175-1181

Zhang L., Mao Y., Zhou J. and Cai J. 2005. Effects of Coagulation Conditions on the Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(3): 522-529

Zhang P., Zhang L. and Cheng S. 2000. Effects of urea and sodium hydroxide on the molecular weight and conformation of  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 3)-D-glucan from *Lentinusedodes* in aqueous solution. *Carbohydrate Research* 327(4): 431-438

Zhou J. P. and ZHANG L. 2000. Solubility of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Polymer* 32(10): 866-870

<첨부>

특허, 논문 및 시장분석 보고서

신청과제명	EU 수출을위한 다환방향족탄화수소 제거를 통한 농식품의 안전성 향상 기술 개발		
주관연구책임자	신한승	주관기관	동국대학교 산학협력단

1. 본 연구와 관련된 기술의 국내외 수준 비교

- 식품을 고온가열로 조리, 가공할 때 생성되는 벤조피렌은 PAHs 화합물 종류의 하나로 발암성이 가장 강하여 국제암연구소(IARC) 발암물질 분류기준 그룹 1에 해당하는 유해물질로 국내에서는 2007년 7월 전체 식용유지에 대한 권장규격 운영대상 물질로 선정되었음.
- 이러한 유해물질들은 흡착에 의한 방법으로 저감시키는 기술을 국내외에서 많이 활용하고 있음.
- 흡착이란 유체상의 특정성분들을 고체 흡착제의 표면에 부착시켜 분리시키는 분리공정의 하나로서 일반적으로 혼합물내에 존재하여 원하지 않는 물질의 분리제거를 목적으로 사용되어 왔음.
- 여러 가지 분리공정들 중 흡착공정의 이점은 분리하고자 하는 흡착질의 종류 및 운전하고자 하는 공정의 특성에 따라 적절한 흡착제를 선택할 수 있으며, 유해물질 제거효율이 높고, 경제적이며, 비교적 간단한 처리방법으로 광범위하게 이용되어지고 있음.
- 주로 사용하는 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 미세 토양, 실리카 비드, 저가 흡착제(산업 부산물, 농업폐기물, 바이오매스), 고분자 물질 등이 있음.
- 그 중 활성탄이 가장 많이 활용되고 있으며, 이것은 고도의 흡착 능력을 보유하고, 세공이 잘 발달되어 유효 표면적이 매우 넓고 물리적, 기계적 강도가 크며 내열성이 우수하여 재생시 손실 및 회분이 적고 순도가 높아 고도여과에 적합한 소재로 알려지고 있기 때문임.
- 활성탄을 만드는 활성화 방법은 장치부식, 2차 환경오염 및 제조공정의 복잡성 등의 약품활성법이 지닌 단점이 있어 수증기, 이산화탄소 등을 이용한 가스 활성화법이 널리 사용되고 있음.
- 벤조피렌과 같은 유해물질의 피해를 예방하기 위해 국내에서는 식용유지 전반에 대한 잔류허용 기준 ( $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  이하)이 '07.10.18(고시 제 2007-68호)에 설정되었고, 미국, 일본 등은 관리기준이 없으나, 유럽연합(EU) 2ppb, 중국 10ppb 이하로 규정을 두고 관리하고 있음.
- 그러나 보다 식품안전성 확보를 위해서는 유해물질을 저감시키는 기술이 필요함.
- 현재 국내외에서는 PAHs 분석에 의한 방법으로 각 식품가공공정에서 발생하는 정도를 파악하고, 이것을 최소화하기 위한 가공법으로 제품을 생산하기 위한 노력을 하고 있음.
- 우리나라 가정에서 건강을 생각하여 한 때 올리브유를 많이 이용하였지만, 2006년 벤조피렌 검출파동 이후 그 사용량이 크게 감소하여 현재는 포도씨유, 카놀라유와 같은 식용 유지를 많이 이용하고 있으며, 식품조리 시 고온가열, 식품저장기간 향상과 풍미를 위한 훈연과정, 숯불을 이용한 육류 및 생선의 과다가열 과정, 유지류의 가공과정 등을 통해 많이 생성되기 때문에 벤조피렌 저감화에 대한

국민들의 요구가 증가하고 있음.

- 이렇듯 건강위주의 식습관으로 식품의 선호도도 변화하고 있음.
- 국내 대표 식용유지인 참기름과 같은 식품도 내수, 수출이 증가하고 있지만, 제조공정에서 PAHs의 발생율이 높은 문제가 있어 이에 대한 대책 마련이 시급함.
- (주)농심에서 고추씨 기름의 풍미와 색가 등 품질을 유지하면서 벤조피렌을 저감화 할 수 있는 흡착 여과를 이용한 저감화 기술을 도입하여 연구 실험결과 벤조피렌 수치를 80~88%까지 낮추는 성과를 얻었다고 밝혔음.
- 이 흡착 여과를 이용한 저감화 기술은 식품 가공에 사용되는 흡착제를 적절히 사용함으로써 벤조피렌을 제거하는 방법으로 오염물 정화 및 탈취 효과와 탈색 공정 일부에 사용되는 활성탄을 사용했을 때 그 효과가 가장 큰 것으로 조사됐다고 함.
- 현재 식품의약품안전처에서 훈제식육제품 및 그 가공품, 훈제어육 제품의 벤조피렌의 규격기준을 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이하로 명시함. 하지만 국내에는 훈제식육제품 및 그 가공품, 훈제어육 제조공정에서 발생 가능성이 있는 PAHs 대한 저감기술개발은 국내외에서 아직 미비함.
- 또한 여러 분야에서 유해물질제거에 많이 활용되고 있는 활성탄의 국내 흡착제조기술은 선진 유럽이나 미국의 제조기술에 비해 수준이 뒤지고 있어 경쟁력에 밀리고 있고, 기술보유국의 기밀유지로 인해 자국의 자체기술개발에 의존 할 수 밖에 없는 실정임.
- 따라서 지금까지 대부분의 주요 기술은 몇몇 기술선진국에 의해 독점화되어 오고 있음.

기술명	관련기술 최고보유국	현재 기술수준		기술개발 목표수준	비고
		우리나라 관련기술수준	연구사업단 보유기술수준		
유해물질 제거기술	일본	30	60	90	유해물질 제거기술의 연구가 부족함
흡착제 제조기술	독일	30	60	90	흡착제 제조개발 기술이 부족함

## 2. 특허조사·분석

### 가. 특허조사·분석 범위

대상국가	국내, 국외(미국, 일본, 유럽)
특허 DB	특허정보원 DB(www.kipris.or.kr), Google 학술검색
검색기간	최근 5년간
검색범위	제목 및 초록

나. 특허조사·분석에 따른 본 연구과제와의 관련성

기술명		유해물질 제거 흡착제	
Keyword		유해물질, 식품, 흡착제(또는 Food, contaminant, Adsorbent)	셀룰로오스, 흡착제(또는 cellulose, adsorbent)
검색건수		920 건	2,922 건
유효특허건수		3 건	3 건
핵심특허 및 관련성	특허명	유해 물질 흡착 성형체	폐섬유 흡착제의 제조방법 및 이의 의한 흡착제
	보유국	일본	대한민국
	등록년도	2016.02.01	2015.10.12
	관련성(%)	30	30
	유사점	유해물질 제거	셀룰로오스계 흡착제 제조
	차이점	유해물질흡착 성형체를 통한 토양중의유해물질 제거	중금속 및 유기금속 흡착
핵심특허 및 관련성	특허명	니트로스아민 선택성인 분자 각인 중합체 및 이의 사용 방법	강화 바인더를 갖는 여과재의 제조방법
	보유국	미국	미국
	등록년도	2015.03.17	2015.07.24
	관련성(%)	30	30
	유사점	유해물질 제거	셀룰로오스계 흡착제
	차이점	분자각인 중합체 사용을 통한 유해물질 제거	미생물 차단 및 중금속물질 제거
핵심특허 및 관련성	특허명	바이오필터, 이를 이용한 유해물질 제거장치 및 제거방법	오염물질 제거제, 탄소/중합체 복합체, 오염물질 제거 시트 부재 및 여과재
	보유국	대한민국	일본
	등록년도	2011.04.26	2014.01.14
	관련성(%)	50	40
	유사점	유해물질 제거	셀룰로오스계 흡착제 제조방법
	차이점	미생물을 이용한 유해물질 제거	다공질 탄소흡착제를 통한 유해물질 제거

3. 논문분석

가. 논문분석 범위

대상국가	미국, 일본, 유럽
논문 DB	KISTI 논문 검색(NDSL), KISS, Science Direct, 국회도서관(www.nanet.go.kr)
검색기간	최근 5년간
검색범위	제목, 초록 및 키워드

나. 논문분석에 따른 본 연구과제와의 관련성

기술명		PAHs 제거 흡착제	
Keyword		Food, Vegetable oil, PAHs, Adsorbent	식품, 식용유 PAHs, 흡착제
검색건수		722건	2,370건
유효논문건수		0건	2건
핵심논문 및 관련성	논문명	Aqueous scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons using epichlorohydrin, 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4-methylene diphenyl diisocyanate modified starch: Pollution remediation approach	Effects of adsorbents on benzo(a)pyrene, sesamol, and sesamol contents and volatile component profiles in sesame oil
	학술지명	Arabian Journal of Chemistry	Food Science & Biotechnology
	저자	Chukwunonso Peter Okoli, Gregory Olufemi Adewuyi, Qian Zhang, Guangxu Zhu, Chungyu Wang, Qingjun Guo	Bo Ram Shin, Seung-Ok Yang, Hye-Won Song, Myung-Sub Chung, Young-Suk Kim
	게재년도	2015	2015
	관련성(%)	50	80
	유사점	PAHs 제거를 위해 natural source를 사용	참기름에서 PAHs를 제거
	차이점	식품에서 PAHs를 제거한 것이 아닌 PAHs 오염 폐수에서 제거	PAHs 제거를 위해 Celite 및 활성탄을 사용
핵심논문 및 관련성	논문명	Adsorption of naphthalene from aqueous solution onto fatty acid modified walnut shells	Reduction of Benzo(a)pyrene Content in Sesame Oil by Using Adsorbents
	학술지명	Chemosphere	Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition
	저자	Mijia Zhu, Jun Yao, Lifu Dong, Jingjing Sun	Seung Kwan Choi, Su Bin Choe, and Sung Tae Kang
	게재년도	2015	2014
	관련성(%)	50	80
	유사점	PAHs 제거를 위해 natural source를 사용	참기름에서 PAHs를 제거
	차이점	식품에서 PAHs를 제거한 것이 아닌 흡착제의 PAHs 흡착능을 실험	PAHs 제거를 위해 활성탄, 규조토, 백도토, 산성백토, Perlite, Silicate를 사용
핵심논문 및 관련성	논문명	Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Agricultural Wastes-Effect of Lignin Content	Adsorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes
	학술지명	Ecology and Environmental Sciences	Adsorption Science & Technology
	저자	Dharm Pal	S. M. Yakout,, A. A. M. Daifullah and S. A. El-Reefy
	게재년도	2012	2013
	관련성(%)	50	50
	유사점	PAHs 제거를 위해 natural source를 사용	PAHs 제거를 위해 흡착제를 사용
	차이점	식품에서 PAHs를 제거한 것이 아닌 화학물질에서 추출	식품에서 PAHs 를 제거한 것이 아닌 흡착제의 PAHs 흡착능을 실험

## 4. 제품 및 시장 분석

### 가. 생산 및 시장현황

#### 1) 국내 관련(유사)제품의 생산 및 시장 현황

- 2002년 태경산업은 발암유발물질인 포름알데히드 가스만을 선택적으로 제거하는 흡착제 제조방법을 개발하였음.
- 신기화학공업은 액상용, 기상용 및 가스제거용등 선택적인 흡착제로 알려진 활성탄소제조 부분에서 국내 최대규모의 활성탄소를 이용한 흡착제 업체임.
- 현재 국내 제품에서 PAHs만을 선택적으로 저감화 및 제거할 수 있는 흡착제의 개발은 이루어지지 않고 있는 실정임.
- 특히 식품에 적용하기 위한 PAHs제거용 기술은 거의 전무하기 때문에 발전가능성이 높음.
- EU수출을 위한 PAHs 기준규격이 적용된 시점에서 PAHs 저감화 기술은 필수적임.

#### 2) 국외 관련(유사)제품의 생산 및 시장 현황

- 식용유지는 생물체의 영양에 가장 중요한 3대 영양소 중 하나인 지방뿐 아니라 지용성 비타민을 공급할 수 있는 식품인 동시에 조리에 사용되는 부재료로 활용하고 있음.
- 국내 식용유의 시장규모는 2004년 8,483억원에서 매년 꾸준히 증가하여 2007년에는 1조원을 넘어섰으며, 2009년에는 2004년을 대비해서 62.7% 성장하였음.

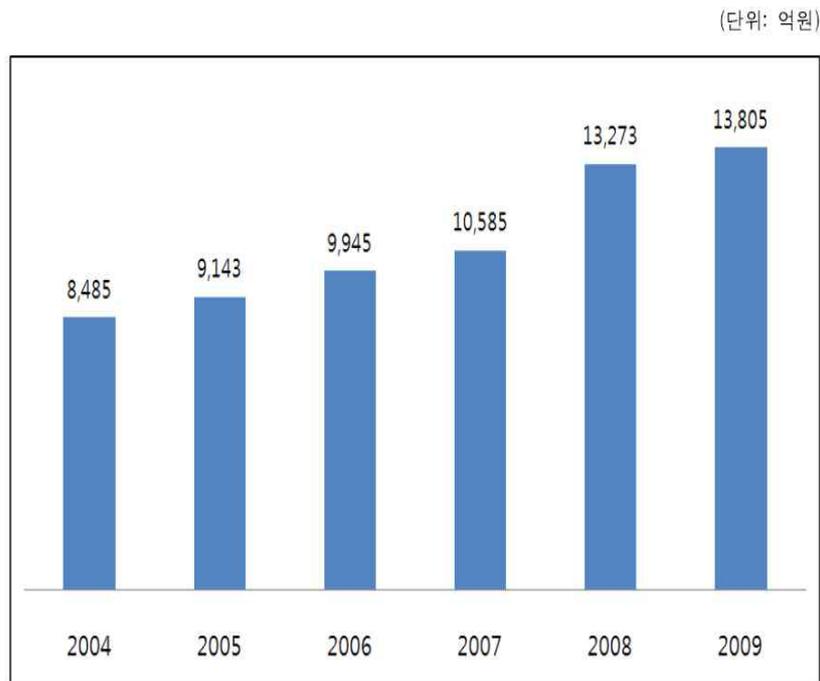


Fig. 1. 식용유 시장규모 추이 - 출하액 기준

\* 자료 : 식약청[식품 및 식품첨가물 생산실적] 각 년도

- 2009년 식용유지류의 품목별 출하액을 살펴보면 식용유지류의 품목별 출하액을 살펴보면, 콩기름(대

두유)가 5,577억으로 전체 식용유지시장에서 약 41%를 차지하였고 그 뒤를 이어 참기름(9%), 채종유-카놀라유(7%), 쇼트닝(6%), 가공유지, 마가린류, 기타 식용유지, 옥수수기름, 혼합식용유(5%), 올리브유, 향미유, 팜유류(3%) 들기름, 미강유, 야자유, 해바라기유(1%) 순으로 시장이 형성되고 있음.

Table 1. 2009년 식용유지 품목별 출하액

(단위 : 천원)

품목	출하액 (비중)
콩기름(대두유)	557,756,665 (40.6%)
참기름	121,012,863 (8.8%)
채종유(유채유 또는 카놀라유)	98,452,590 (7.2%)
쇼트닝	82,972,238 (6.0%)
가공유지	75,498,261 (5.5%)
마가린유	72,323,869 (5.3%)
기타 식용유지	69,698,005 (5.1%)
옥수수 기름(옥배유)	65,987,016 (4.8%)
혼합식용유	63,592,143 (4.6%)
올리브유	39,287,360 (2.9%)
향미유	38,287,360 (2.8%)
팜유류	36,534,401 (2.7%)
들기름	14,170,280 (1.0%)
미강유(현미유)	13,504,060 (1.0%)
야자유	13,319,371 (1.0%)
해바라기유	12,538,205 (0.9%)

\* 자료 : 식약청[식품 및 식품첨가물 생산실적] 2009

- 그 중 전체 가정용 식용유 시장규모는 2,500-3,000억원 정도로 추정하고 있음.
- 주로 식용유지를 조리용으로 사용했던 것에서 건강을 생각하는 품목으로 바뀌는 경향으로 인해 콩기름, 옥배유와 같은 일반유는 감소하고 올리브유, 포도씨유 등과 같은 고급유가 증가하고 있음.
- 웰빙열풍에 따라 올리브유가 많은 인기를 끌었지만, 2009년 국내 가정용 식용유지 시장규모를 보면 2006년 올리브유에서 벤조피렌이 검출되었다는 보도 이후, 시장규모가 큰 폭으로 감소하여 2009년 시장규모는 391억원 정도였음.
- 한편 벤조피렌의 문제로 올리브유의 성장이 주춤하자, 포도씨유와 카놀라유 시장은 꾸준히 증가하여 2009년 1,019억원, 396억였다. 뿐만아니라 올리브유, 포도씨유 등 고급유 시장에 가려 주춤했던 콩기름 시장은 경기불황의 여파로 가격이 저렴한 콩기름의 인기가 높아져 수요가 증가하고 있어 2009년 1,022억원으로 가장 큰 식용유 시장으로 예상하였음.

Table 2. 국내 가정용 식용유 시장 규모

	2005	2006	2007	2008	2009*
올리브유	986	1002	700	505	391
포도씨유	151	445	710	931	1019
카놀라유	27	28	120	278	365
콩기름	903	628	626	830	1022

※ 자료 : 한국식품정보원 [식품세계] 2009년 10월호

\* 2009년 AC닐슨 조사 전망치

- 이렇듯 식용유지가 하나의 식품이라는 소비자의 인식 확산으로 식용유지의 종류와 영양성분과 같은 식품의 영양에 대한 관심 뿐만 아니라 식품안전에 대한 요구가 증가하고 있어, 가정용 시장이 전체적으로 식품 안전성 확보에 큰 영향을 미치고 있음.
- 국내 식용유지 시장에 많은 부분을 차지하고 있는 콩기름과 참기름은 가열 압착하는 제조과정에 PAHs의 발생에 대한 문제가 자주 대두되고 있음. 따라서, 이것을 완전하게 제거한 차별화된 식용유지제품과 제거기술개발이 절실히 필요함.
- 그러나 현재 식품제조과정에서 발생하는 PAHs에 대한 많은 분석이 이루어졌음에도 불구하고 이것을 저감시키는 기술은 전무한 상태이며, 또한 상품화된 제품도 미흡한 실정임.

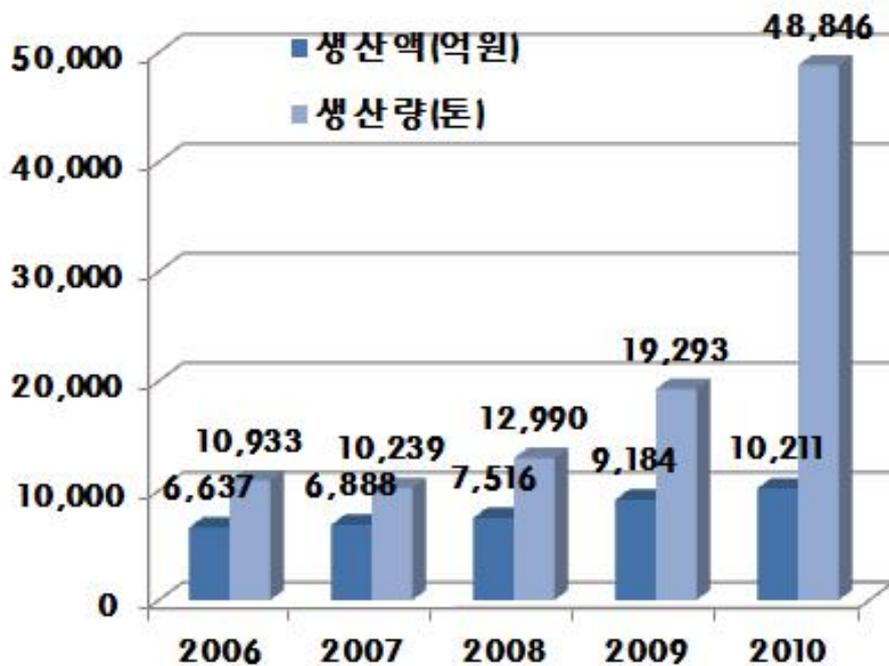


Fig. 2. 건강기능식품 생산현황 - 생산액 및 생산량추이

\*자료 - 식약청[건강기능식품시장 규모]

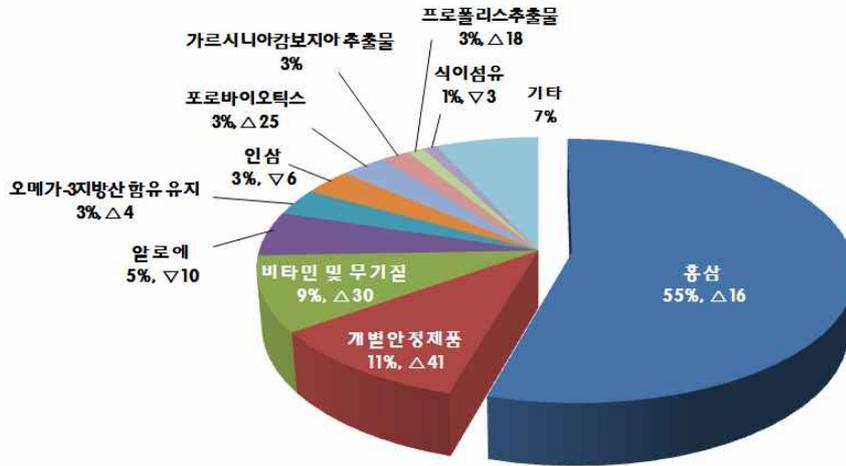


Fig. 3. 건강기능식품 생산품목(2010)

\*자료 - 식약청[영양정책과 보도자료]

- 2010년 국내 건강기능식품 총생산액 1조원 돌파, 전년(09년)대비 11%증가함.
- 웰빙 트렌드와 고령화 추이로 인한 건강에 대한 관심이 증가하고 건강기능식품의 질병예방 효과에 대한 관심이 증대함.
- 상기의 Fig. 2와 같이 건강기능식품의 생산액과 생산량이 매년 증가하고 있으며 그 추세가 커짐.
- 기능성식품 중 특히 홍삼식품에 대한 생산이 높고 시장규모가 큼.

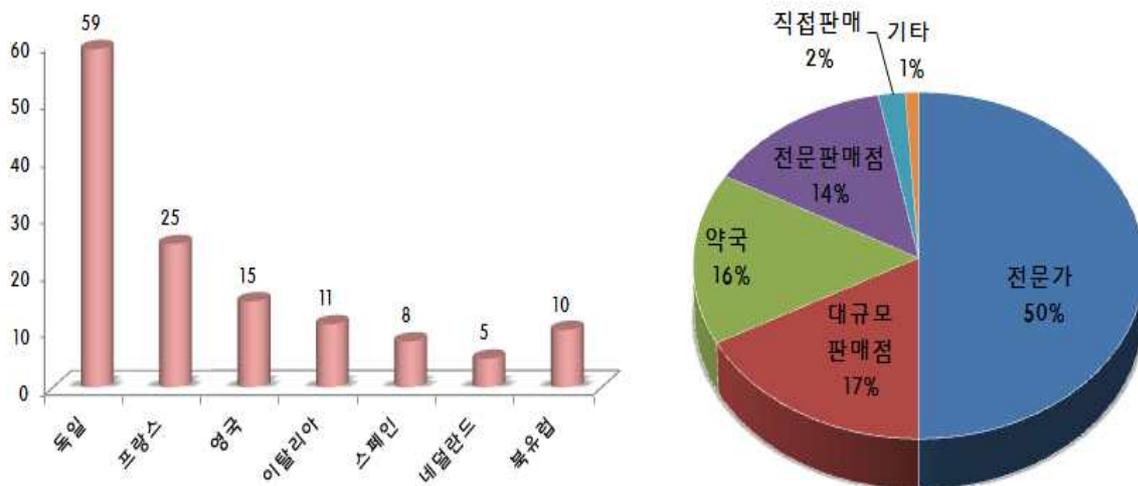


Fig. 4. 유럽의 시장규모 및 유통판매 현황

\*자료 - Nutrition business journal, USA(2003)

- 개발도상국의 소득증대에 따른 건강식품투자의 증가로 인해 세계 건강식품 시장은 매년 8%이상의 고성장을 보이고 있음.
- EU는 세계시장의 28.2%를 차지하는 큰 시장을 형성하고 있고, 건강기능식품 시장은 이러한 EU국가에서 블루오션을 형성할 수 있음.

- 유럽의 건강식품 시장의 규모는 약 150억 달러 예상, 연간 16%증가함.
- 건강증진이나 질병 위험 예방의 목적으로 기능성식품 주로 이용함.
- 그러나 현재 식품제조과정 및 환경에서 발생하는 건강기능식품의 PAHs에 대한 많은 분석이 이루어졌음에도 불구하고 이것을 저감시키는 기술은 전무한 상태이며, 또한 상품화된 제품도 미흡한 실정임.
- 2012년 기준으로 식육가공품 매출액은 1조 1천억 원에 달하고 있으나, 국내에는 훈제식육제품 및 그 가공품, 훈제어육 제품에 대한 실태조사 및 PAHs 저감화 연구가 미비한 편임.
- 또한, 2012년에 발표한 EU수출을 위한 PAHs 기준규격으로 인해 수출의 제한이 예상됨.
- PAHs저감화 및 제거기술개발로 인한 기능성식품의 EU수출시장의 증가와 성장이 예상됨.

**나. 연구사업단 보유(활용)기술의 산업화 계획 및 기대효과**

**1) 산업화 · 제품화 계획(제품의 특징, 대상 등)**

- 본 연구는 환경 친화적인 원료를 이용하여 다공성 PAHs 흡착소재를 개발하여 제조조건, PAHs 흡착 특성, 안전성 등을 검토하여 식용유지, 건강기능식품, 훈연가공식품의 PAHs를 제거하는 기술개발임.
- 개발된 PAHs 제거용 흡착제에 대한 기술개발과 기술이전 활동의 연계성을 통한 협력 구조강화를 위해 참여기업과 함께 본 연구 과제를 공동수행하고 그 결과물을 참여기업에 이전하여 개발된 기술을 통해 PAHs 제거용 흡착제를 생산하고 관련 업체에 공급할 예정임.
- 관련 분야 사업자 뿐만 아니라 개인에게 새롭게 개발된 PAHs 제거용 흡착제의 우수성을 널리 홍보하고 참여기업을 통해 전국적으로 판매할 계획임.

**2) 산업화를 통한 기대효과**

- EU로 수출예정인 농산물 및 식품의 안전성을 보장하고 국내 농산물과 식품의 품질규격을 EU 수준으로 향상시킬 수 있는 기술을 상용화하여 식품대기업 및 유통기업에 판매할 계획임.
- PAHs 제거용 흡착제를 통한 식품안전성 효능 검증을 기반으로 상품화하여 참여기업을 통한 공급 판매체계 구축으로 사업을 성공적으로 견인하는 역할을 수행함.
- 새로운 유통체계는 많은 시설투자 및 관리가 요구되므로 이를 효율적으로 구축하여 합리적 운영을 위해서는 참여기업에 기술을 이전하여 종합적 유통체계 계획 수립함.
- 관련 인프라를 정비하고, 이들 인프라의 효율적 구축을 위해서는 제품의 표준화 방안을 마련함.
- 시스템적 유기적인 관리를 위해 관련 분야 사업자를 통한 계통 유통체계를 실시함.

(단위 : 백만원)

항 목 \ 산업화 기준	1차년도	2차년도	3차년도	4차년도	5차년도	계
직접 경제효과	2,000	2,000	3,000	3,000	5,000	15,000
경제적 파급효과	5,000	5,000	6,000	6,000	8,000	30,000
부가가치 창출액	4,000	4,000	5,000	5,000	7,000	25,000
합계	11,000	11,000	14,000	14,000	20,000	70,000

## 5. 3P(특허, 논문, 제품)분석결과 및 연구사업단 사업내에서의 활용

### 가. 특허분석 및 향후 활용

- 본 연구와 관련된 기존 특허는 대기 및 토양환경에서 발생하는 PAHs를 제거하기 위한 특허로 본 연구와 관련된 특허는 미비하고 거의 없는 실정임.
- 본 연구과제에서는 환경친화적인 천연셀룰로오스계 원료를 이용하여 식품안전성 확보를 위한 기능성을 향상하고자 다공성 흡착소재를 개발하는 연구방향으로 추진하여 식품가공에서 발생하는 PAHs 제거 소재개발 특허를 국내 및 국외에 출원할 계획임.

### 나. 논문분석 및 향후 활용

- 기존 논문은 식품가공공정에서 PAHs 생성량 평가 및 분석방법에 대한 연구가 오래전부터 많이 수행되고 있음.
- 본 연구는 환경 친화적인 원료를 이용하여 다공성 PAHs 흡착소재를 개발하여 제조조건, PAHs 흡착 특성, 안전성 등을 검토하여 식용유지, 건강기능식품, 훈연가공식품의 PAHs를 제거하는 기술개발로 식품 품질 및 안전성을 향상시키는 결과를 얻었으며, 이러한 연구결과를 바탕으로 학술발표 15건 및 SCI 논문 6건, 비 SCI 논문 1건을 학술지에 게재함.

### 다. 제품·시장 분석 및 향후 활용

- 국내 및 국외시장 분석결과, 현재 상품화 되어 유통되고 있는 농식품용 PAHs 흡착소재 개발기술의 연구는 거의 미비한 실정으로 조사되었음.
- 본 연구 과제를 통하여 농식품의 가공시 생성될 수 있는 PAHs 제거를 위한 농림부산물 및 천연셀룰로스 유래의 흡착제 소재를 개발하였고, 4종의 PAHs 물질을 저감하는 효능을 입증함.
- 개발된 PAHs 제거용 흡착제는 식용유지, 건강기능식품, 훈연가공식품 뿐만 아니라 다양한 식품군에 적용 가능할 것으로 판단되며, 흡착제를 적용한 기술개발 및 제품 생산으로 EU로의 수출 증대를 통한 국내 농가와 국내 식품산업의 매출증대가 기대됨.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 수출전략기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 수출전략기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.