

119029-
3

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개() 발간등록번호(O)
맞춤형혁신식품및천연안심소재기술개발사업 2021년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-003887-01

국산 농산 부산물 유래
및 물리적 특성 조절
천연 산화방지제 개발

국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절

2022년 3월 21일

주관연구기관 / 성균관대학교 산학협력단
협동연구기관 / (주)쿠엔즈버킷

농림식품기술기획평가원
농림축산식품부

2
0
2
1

농림축산식품부
(전문기관)농림식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절”(개발 기간 : 2019. 05. 20. - 2021.12.31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021년 3월 15일

주관연구기관명 : 성균관대학교 산학협력단 박 선



협동연구기관명 : (주)쿠엔즈버킷

박 정 용



주관연구책임자 : 이 재 환

협동연구책임자 : 박 정 용

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의 합니다.

최종보고서										보안등급	
										일반[], 보안[]	
중앙행정기관명		농림축산식품부			사업명	사업명		맞춤형 혁신식품 및 천연안심소재기술개발			
전문기관명 (해당 시 작성)		농림식품기술기획평가원				내역사업명					
공고번호					총괄연구개발 식별번호						
					연구개발과제번호		119029-3				
기술분류	국가과학기술 표준분류	LB1704	40%	LB0203	30%	LB1801	30%				
	농림식품과학기술분류	PA0101	40%	PA0103	30%	PA0102	30%				
연구개발과제명		국문	국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절								
		영문	Development of natural antioxidants from domestic agricultural by-products with enhancing physical property								
주관연구개발기관		기관명	성균관대학교 산학협력단			사업자등록번호		102-82-12009			
		주소	(우)			법인등록번호					
연구책임자		성명		이재환		직위		교수			
		연락처	직장전화				휴대전화				
			전자우편				국가연구자번호				
연구개발기간	전체		2019. 05. 20. - 2021.12.31 (32개월)								
연구개발비 (단위: 천원)		정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금				합계		연개발비외 지원금
		현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물	
총계		393,000	13,200	117,900					406,200	117,900	524,100
1년차		100,000	3,400	30,000					103,400	30,000	133,400
2년차		143,000	4,800	42,900					155,000	45,000	200,000
3년차		150,000	5,000	45,000					155,000	45,000	200,000
공동연구개발기관 등 (해당 시 작성)		기관명	책임자		직위	휴대전화	전자우편		비고		
			역할	기관유형							
공동연구개발기관		(주)쿠엔 즈버킷	박정용		대표				중소기업		
연구개발담당자 실무담당자		성명		이상옥		직위		연구원보			
		연락처	직장전화				휴대전화				
			전자우편				국가연구자번호				

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 3 월 7 일

연구책임자: 이 재 환



주관연구개발기관의 장: 박 선 규



공동연구개발기관의 장: 박 정 용



농림축산식품부장관·농림식품기술기획평가원장 귀하

< 요약 문 >

사업명	맞춤형혁신식품및 천연안심소재기술개발	총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)					
내역사업명 (해당 시 작성)		연구개발과제번호					
기술 분 류	국가과학기술 표준분류	LB1704	40 %	LB0203	30 %	LB1801	30%
	농림식품 과학기술분류	PA0101	40 %	PA0103	30 %	PA0102	30%
연구개발과제명	국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절						
전체 연구개발기간	2019. 05. 20. - 2021.12.31 (32개월)						
총 연구개발비	총 524,100천원 (정부지원연구개발비: 393,000천원, 기관부담연구개발비 : 131,100 천원, 지방자치단체: 천원, 그 외 지원금: 천원)						
연구개발단계	기초[] 응용[] 개발[*] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]	기술성숙도 (해당 시 기재)			착수시점 기준() 종료시점 목표()		
연구개발 목표 및 내용	최종 목표	국산 농산 부산물로부터 천연산화방지제를 스크리닝 및 동정하고 지방과 수분이 많은 식품 조건에서 용해성을 증가시키는 방법 및 색과 향을 저감화하는 방법을 개발하여, 들기름을 근간으로 하는 소스나 드레싱 제품에서 식품의 산화 안정성 증대 향상을 목표로 함.					
	전체 내용	<p>1차년도: 국산 농산부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박 등에서 전처리 기법 도입으로 용매 추출물의 항산화성 능력 스크리닝 및 이를 활용한 들기름 근간 소스나 드레싱 조성 개발</p> <p>- 국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 적절한 가공공정 도입을 통한 추출물 38종을 제조함. - <i>In vitro</i> antioxidant assay를 통한 천연항산화제의 항산화능 측정 함. 구체적으로 DPPH free radical scavenging assay, ABTS assay, 철 이온 환원력 측정법 (FRAP assay)를 실시하였고 식용 유지 매트릭스에 천연항산화제 첨가 시 산화안정성 평가를 위해 bulk oil계와 수중유적형 유화계에서 연구를 진행함: <i>In vitro</i> 항산화능 측정 실험 결과 및 산화안정성 측정 실험 결과를 통해 각 실험 결과에서 우수한 항산화 활성을 보인 시료 14종 선정함.</p> <p>- 들기름 근간 소스, 드레싱 조성 개발을 위한 시장 및 소비자 조사: 흑마늘/파뿌리/마늘 향미유에 대한 요리 연구가 패널에게 관능평가를 실시: 기존 제품에서 참기름과 들기름의 배합 비율을 조정 (기존 들기름:참기름 8:2 -> 관능평가용 들기름:참기름 6:4). 들기름에 참깨박 추출물을 활용했을 때, 파를 첨가한 향미유는 5.6%, 마늘을 첨가한 향미유는 8.3%, 흑마늘을 첨가한 향미유는 4%의 산화안정성 증가 확인.</p> <p>2차년도: 선정된 천연 산화방지제의 전처리 기법 최적화 및 주요 지표 물질 동정 및 들기름 근간 소스나 드레싱유 개발을 위한 시장 및 배합비 조사, 최소 3가지 이상 배합비 도출을 통한 제품 유형 설정</p> <p>- 선정 천연 산화방지제 주요 비휘발성 산화방지 성분 target 결정 : 참깨박 추출물의 sesamol은 열처리 온도가 높아질수록 그 농도가 증가하였고, 증류수 추출물보다 에탄올 추출물에서 더 많은 양이 존재함. 들깨박 추출물에서 rosmarinic acid는 열처리 온도가 높아질</p>					

수록 감소하였고, 증류수보다 에탄올 추출물에서 많이 존재함. 보리겨 추출물의 *p*-coumaric acid는 150℃ 열처리 하였을 때 가장 많이 존재하였고 이후 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으며, 에탄올 추출물보다 증류수 추출 시 더 높은 농도로 존재함. 양파 껍질 추출물은 170℃ 에탄올 추출물에서 가장 많은 양이 존재하였고, 증류수 추출물보다 에탄올 추출물에서 더 높은 농도로 존재함. 마늘껍질 추출물의 경우 *p*-coumaric acid는 증류수와 에탄올 추출물 모두 가장 높은 열처리 온도인 200℃에서 가장 많았고, gallic acid는 200℃ 에탄올 추출물에서 가장 많은 양이 측정됨.

- 선정 천연산화방지제의 bulk oil 매트릭스에서 지용성 제고 방안: 양친매성 물질인 레시틴 첨가 시 양파껍질 추출물은 bulk oil계에서 산화 안정성을 개선함. 양파 추출물과 인지질의 최적 비율이 존재하며 시너지를 통해 항산화 활성이 증가 가능함.

- 소스나 드레싱류 제품 개발을 위한 사전 시장조사 및 소비자 니즈 파악
토마토 오일 소스 최종 제품화: 기능성 농산물과 유지 제품 배합을 위한 사전 조사 3가지 이상 실시, 개발된 시제품은 쿼렌즈버킷 동대문 매장서 오일 활용 쿠킹 클래스 체험 프로그램에 식재료로 활용 중이며, 메뉴로는 들기름 밥, 들기름 국수, 포케볼, 들기름 소스 샌드위치 등을 개발.

- 온라인을 통한 레시피 공모전을 실시하여, 들기름 기반 소스 및 드레싱류 개발에 활용하였음. 해당 레시피는 온라인 채널(유튜브, 인스타그램 등)을 통해 다양하게 활용될 수 있도록 함.

3. 3차년도: 들기름(참여기업 제공) 근간 소스나 드레싱에서 탈색, 탈취 공정 도입한 산화방지제의 실용성 검증

- 선정 산화방지제의 탈색, 탈취 공정 도입을 통한 식품 매트릭스 친화단계 도입 :탈색기법은 양파추출물의 지용성을 높이는 연구를 통해 달성함. 지용성이 높은 양파껍질 추출물이 기존의 에탄올과 증류수 추출물보다 향상된 유지용해성을 보유하고 있으며 붉은 색이 유의적으로 감소함.

- 이취가 가장 심한 추출물인 양파를 활용하여 탈취연구를 진행함. 탈취 저감화를 위해 첨가하였으며 구체적으로 α -cyclodextrin, β -cyclodextrin, hydroxypropyl- β -cyclodextrin과 키토산, 마그네슘을 각각 0.5% 농도로 사용 한 결과 양파추출물의 탈취를 위해서는 β -cyclodextrin 첨가 시 가장 효과적인 탈취 효과를 도출하였으며 추출물의 산화방지능은 들기름 bulk oil계에서 가장 뛰어난 성과를 도출하였음. 향후 들기름 근간 소스류에서 적극적으로 활용 될 수 있을 것으로 기대함.

- 들기름에서 선정된 산화방지능 검증으로 양파추출물이 수중유착형 유화액이나 encapsulated powder 매트릭스보다 bulk oil계에서 더 유용한 산화방지능을 보였음.

- 천연산화방지제 함유 들기름 기반 소스 제품화 2건: '갈릭 오일 드레싱'과 '블랙 갈릭 오일 드레싱'으로 기존 마늘유와 흑마늘유에 참깨박 추출물 0.02%를 첨가하여 산화안정성을 높였으며, 유통기한은 12개월로 설정됨.

-마케팅 활동을 통한 국내 유통채널 진입 및 해외 진출 시도:
오일의 사용처 확대를 위한 노력으로 신제품의 유통채널 진입을 모색하였으며, 들기름이 샐러드 소스 및 드레싱 오일로 활용될 수 있도록 오프라인 플랫폼을 신규 런칭하였음. 2021년 5월 서울 역삼동에 소재한 강남 더 샵스 옛 센터필드 내에 프리미엄 소스 및 드레싱을 중심으로 한 샐러드 전문 매장 'The Oil of queensbucket'을 오픈

	하였음. 해당 매장에서는 즉석제조를 통한 들기름 기반 소스 및 드레싱 제품을 판매하고 있으며 오일의 사용처 확대를 위한 마케팅을 진행하고 있음.
--	--

연구개발성과	본 연구를 통해 계획되었던 지표를 순조롭게 달성함. 2건의 특허 등록과 이를 기반한 기술이전을 참여기업에 실시하였음. 3건의 제품화 및 이들을 활용하여 목표한 매출 및 수출액을 달성, 16명의 고용창출 등의 사업화 지표 성과를 도출함. 학문적 지표로 5건의 SCI(E)급 논문을 발표하였고 학술발표 3건, 인력양성으로 석사 학위생 3명과 1명의 학사학위 졸업생을 배출하였음. 또한 독일에서 개최된 전시회에 참여하여 본 과제에서 개발된 제품 홍보를 함.
--------	--

연구개발성과 활용계획 및 기대 효과	향후 본 연구에서 개발된 천연산화방지제를 활용하여 다양한 들기름 근간 소스개발에 활용 할 예정임. 또한 1개 이상의 SCI 논문을 발표할 예정임.
---------------------	---

연구개발성과의 비공개여부 및 사유	
--------------------	--

연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구 시설·장비	기술 요약 정보	소프트웨어	표준	생명자원		화합물	신품종	
								생명 정보	생물 자원		정보	실물
	5	2										
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입 기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	ZEUS 등록번호			
국문핵심어 (5개 이내)	농산부산물		산화방지제		물리적 성질 개조		소스나 드레싱		들기름			
영문핵심어 (5개 이내)	Agri by-product		antioxidant		physical property modification		sauce or dressing		perilla oil			

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	-----	1
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용	-----	9
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도	-----	12
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)	-----	79
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도	-----	80
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획	-----	81

별첨 자료

1. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발의 필요성

○ 국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 천연산화방지 후보물질을 적절한 가공공정을 거쳐 산화방지능 스크리닝을 실시하고자 함. 선정된 산화방지제의 오일계와 유화계 식품 매트릭스에서 각각의 용해성 제고 방안, 탈색 및 탈취를 통한 식품 친화성 물리적 외관 조절을 하고자 함. 또한 최종 제품으로 참여기업의 들기름 및 들기름 근간 유화제품에서 이들 선정된 산화방지제의 활용성을 검증하고자 함.

○ 천연 산화방지제의 실용성의 제한은 주로 용해도 및 색과 향 등의 물리적 특성에 기인함. 기름이 많은 식품 matrix와 수분함량이 높은 수증유적형 유화계 식품 matrix에서 동일한 산화방지제는 다른 항산화 활성을 갖는 경향이 있음. 이는 산화방지제가 각 matrix에서의 용해도 혹은 solubility 차이에 기인함. 세계 굴지의 기업들인 Kemin, Cargill, Dupont, Naturex, Kalsec 등에서는 각 식품 matrix에 따른 산화방지에 조성을 다르게 하는 제품군을 보유하고 있음.

○ 천연물질로부터 회수되는 산화방지제는 특유의 색과 향이 있기에 색과 향의 품질에 민감한 제품에 범용적으로 사용되기에는 한계가 있음. 따라서 탈색과정과 탈취과정을 통해 특유의 색과 향을 줄인 산화방지제는 다양한 제품으로의 활용성을 증가시킬 수 있음. 본 연구를 통해 개발될 천연 산화방지제 추출물은 탈색 및 탈취공정을 활용하여 색과 향의 정도를 조절 가능하여 제품별 맞춤형 천연 유래 산화방지제를 제작할 수 있어 다양한 바이오제품에 적용가능성이 높기에 학문적으로 그리고 산업적으로 중요성이 높음.

○ 통계청 자료에 의하면 2018년 양파의 생산량은 152만 969톤으로 2017년에 비해 32.9% 증가하였음. 보리 생산량 역시 15만 1401톤으로 전년대비 38.0% 증가함. 마늘 생산량은 33만 1741톤으로 전년대비 9.3% 증가함. 양파, 보리 및 마늘 생산량 증가는 재배면적이 증가하였기 때문임. 농산 부산물들 즉 양파껍질, 보리겨, 마늘껍질 생산량도 동반하여 증가함.

○ 마늘의 alliin은 저작에 의해 allicin이 되며 이 물질은 강력한 살균, 혈관확장으로 혈액순환 증진, 소화 촉진 및 대장암 예방 기능이 있음. 또한 vitamin B1인 thiamin과 결합하여 allithiamin이 생성되어 탄수화물 분해 활성화 및 신진대사 촉진의 기능이 있음. 최근 **마늘 껍질**이 항암효과가 있음이 보고되었으며 이를 활용한 차의 개발이 추진되고 있음.

○ 양파의 10~30%는 그 껍질(peels)로서 매년 부산물이 발생하는데 이는 대부분 폐기되는 경우가 많음. 양파 껍질에는 tannin extract가 산화안정성을 제공하며 다량의 flavonoid와 phenolic compounds가 발견됨. **양파껍질**이 고혈압, 암 예방, 항염증, 항당뇨, 콜레스테롤 저하 효과, 혈관지방 저하 등의 생리적 기능성이 있음이 다수 보고됨.

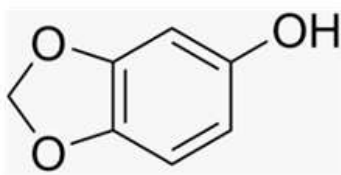
○ 최근 본 주관연구자는 **볶음 왕겨**의 추출물의 화학물질 변화와 산화안정성이 높음을 보고하였음 (Park et. al. Food Chemistry, 2019). 왕겨 추출물에는 isovitexin, phytic acid, vanillic acid, syringic acid, ferulic acid 등이 보고되었음. 또한 보리겨에서 항비만효과가 있음을 보고하였고 특허를 등록 하였음.

○ **참깨** (*Sesamun indicum* L)는 지질과 단백질을 각각 약 42-54%, 19-25% 함유하고 있으며 함유되어 있는 유용 생리활성물질로는 세사민(sesamin)과 세사몰린(sesamol) 등의 리그난(lignan)과 tocopherol과 세사몰(sesamol) 등이 있음. 참깨에는 세사민과 세사몰린이 각각 200-500mg/100g과 200-300mg/100g이 함유되어 있고 세사몰린은 고온 가열 시 세사몰과 세사몰 이합체(dimer)로 변환되고 화학적 정제 및 탈색공정에 의해 세사미놀과 세사몰이 생성됨. 세사몰 및 리그난 성분은 항산화, 항암작용 및 간 기능 개선, 생체 내 지질 산화 방지작용, 고도불포화지방산 대사의 조절, 콜레스테롤의 저하작용 등의 효과가 있는 것으로 알려져 있음. 또한, 세사몰의 항돌연변이 효과와 항산화 효과가 보고되었으며, 세사몰의 항산화 효과는 공존하는 tocopherol과 함께 상승작용을 일으킨다는 보고도 있음. 참깨의 볶음 처리 온도가 높아질수록 세사몰 함량과 산화안정성이 증가하며 247°C에서 21분간 볶은 참깨로 제조된 참기름은 213°C에서 21분간 처리된 참깨에서 유래한 참기름보다 열산화 과정 중 세사몰의 증가 및 세사몰린의 감소가 뚜렷함. 즉 비열처리 혹은 저온 처리된 참깨박에는 다량의 세사몰린 함량이 함유되어 있다고 가정할 수 있으므로 이를 활용하는 연구가 반드시 필요함.

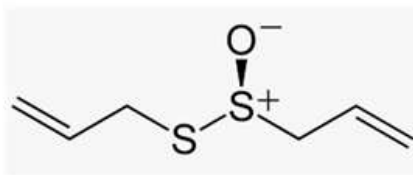
○ **들깨** (*Perilla Frutescens* Britton var. *japonica* Hara)는 꿀풀과에 속하는 일년생 초본으로 종자에서 채유한 들기름은 조리에 사용됨. 들깨의 산화방지성분은 δ-토코페롤 등이 주요한 성분으로 보고됨. 들기름에 함유된 리놀렌산과 EPA, DHA등의 불포화지방산은 대장암 발생을 억제하고 암세포 증식 억제 효과와 체내 DHA의 합성 증대로 인한 학습능력의 향상 효과 등 다양한 생리활성 효과가 입증되어 있음. 들깨에 풍부한 알파-리놀렌산은 몸 속에서 DHA와 EPA로 변하여 혈중 콜레스테롤 등을 낮춰 혈관 청소에 도움이 되며 고혈압, 고지혈증 등 성인병 예방에 효능이 있음. 또한 들깨의 로즈마린산은 항산화와 치매 예방에 좋은 성분으로 알려져 있음. 매년 들깨박의 생산량은 증가하고 있는 추세임.

<본 연구과제에서 다루는 농산부산물에서 회수 가능한 천연산화방지제 종류 >

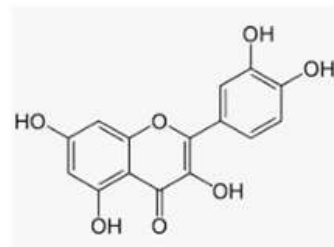
세사몰(sesamol)



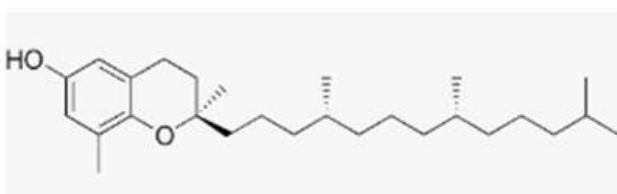
알리신(allycin)



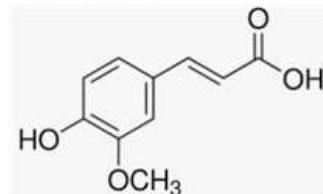
퀴세틴(quercetin)



델타 토코페롤(delta-tocopherol)

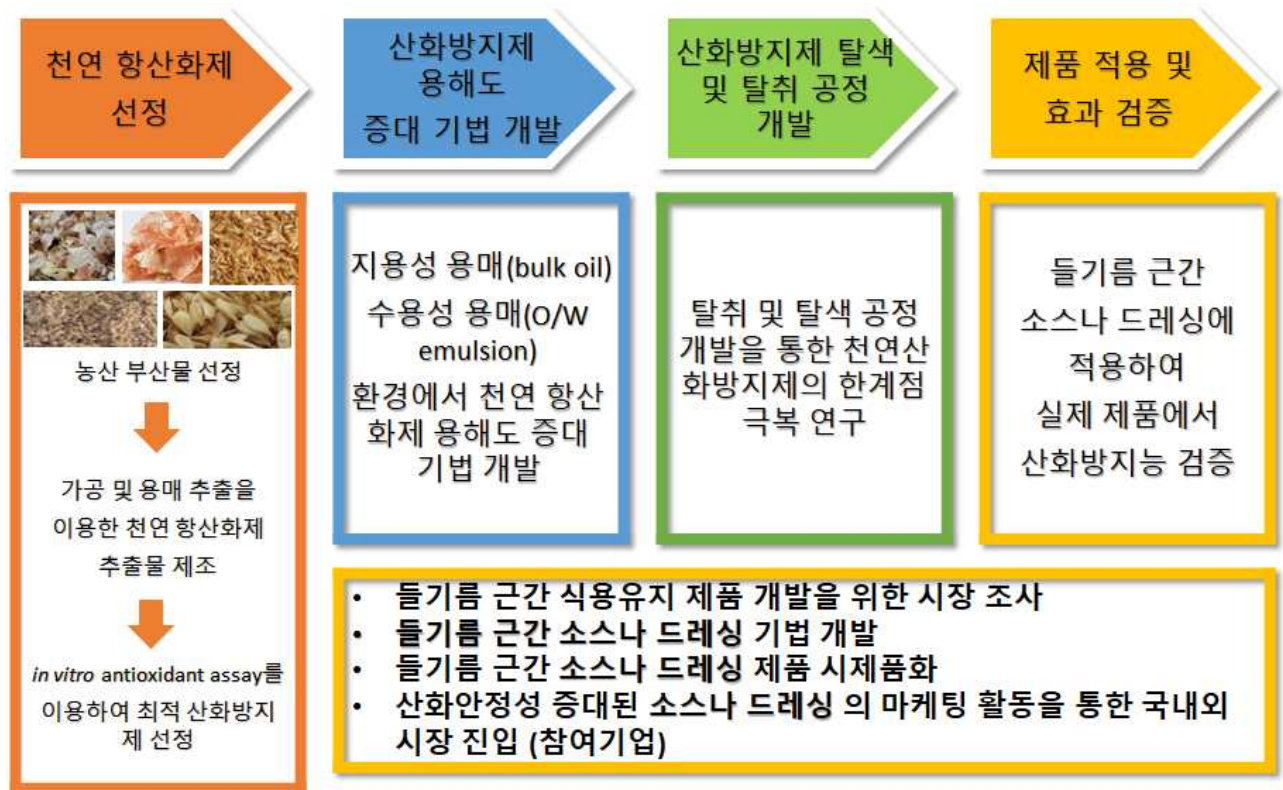


페룰산(ferulic acid)



○ 이러한 우수 농산물을 기반으로 하는 우리의 전통기름인 참기름과 들기름은 그 영양학적 우수성에도 불구하고 원료 원산지에 대한 낮은 신뢰도와 위생적이지 못한 제조환경으로 인해 소비자들의 외면을 받아 왔음. 그러나 건강한 지방에 대한 관심이 점차 증대되면서 웰빙 트렌드에 맞는 기능성 식용유지 시장이 국내외적으로 커지는 상황임. 농식품부 보고서에서도 식품산업과 국내농업의 산업연관관계 분석결과 부가가치 유발효과가 큰 산업으로 식용유지유 산업이 포함된다고 보

고하고 있으며, 최근 몇 년 간 해바라기유, 올리브유, 카놀라유, 아마씨유 등 기능이 강화된 다양한 프리미엄유가 꾸준한 성장세를 보였음.



○ 본 연구에서는 국산 농산 부산물유래 천연 산화방지제를 탐색하고 수용성 혹은 지용성 매트릭스에서 용해도 증가, 탈색, 탈취 공정 등의 물리적 특성을 조정하고자 함. 개발된 천연산화방지제의 실용성을 검증하기 위해 저온 착유된 들기름 근간 소스나 드레싱의 저장 안정성을 증가시키는 데 활용 및 산업화를 하고자 함. 이를 통해 프리미엄 소스나 드레싱유의 시장 확대는 물론, 천연 산화방지제의 쓰임과 목적을 다변화할 수 있는 제품으로 글로벌 바이오 제품시장에 접근 가능함.

1-2. 연구개발 대상의 국내·외 현황

가. 국내 기술 수준 및 생산 현황

1) 기술 현황

○ 국산 농산 부산물을 활용한 연구는 주로 생리적 기능성 검증에 집중되고 있음. 충청북도 마늘 연구소는 마늘껍질을 차로 제조하였으며 마늘 껍질은 마늘보다 식이섬유 함량은 4배, 총 폴리페놀 함량은 7배, 활성산소를 제거하는 항산화력은 1.5배 높다고 함. 폐암, 위암, 유방암, 간암, 대장암 등 여러 암세포 억제 효과도 있음이 알려짐.

○ 양파껍질의 생리적 기능성에 대한 보고는 다수 있으며 특히 quercetin 함량이 양파 속보다 최대 60배 이상 발견되며 이들은 치매예방, 산화방지능에 대한 보고가 많음. 양파껍질 아이미계추출수에 의한 산화방지능 효과가 특허로 출원되었으며(KR20110089904A), 향균, 항노화 효능이 있음이 보고됨.

○ 보리겨와 쌀겨에서 가바(GABA)와 오르니틴(Ornithine) 성분을 배양하고 추출하여 기능성식품 소재로 활용하는 연구가 2013년도 고부가가치 식품 개발사업으로 진행됨.

○ 들기름 주성분인 오메가3가 치매 예방 등에 효과가 있다고 소개하는 TV 프로그램이 여러 번 전파를 타면서 들기름 인기가 치솟았고, 실제 들깨에서 짜낸 들기름이 올리브기름이나 옥수수기

름보다 기억력과 학습능력을 높여준다는 국내 연구 결과가 보고됨.

○ 참여기업인 '(주)쿠엔즈버킷'의 가공 관련 제품개발 실적은 기존 생산 방식과 차별화된 식물성 식용유 제조 방법(기술명: 식물성 식용유 제조 방법 출원:10-2015-0114358)으로, 기술은 식용유 특유의 맛과 향미 등을 유지하면서 식용유 제조 중에 발생하는 벤조피렌의 발생을 방지할 수 있는 식물성 식용유의 제조 방법에 관한 것임. 식물성 원료를 원적외선 배전기를 이용하여 볶은 다음, 저온에서 착유함으로써 식물성 원료의 고유의 향과 색상은 보존되는 동시에, 벤조피렌의 발생을 방지할 수 있는 식물성 원료를 이용한 식용유 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있음.

- 착유 부산물 활용 가능 국유특허기술 이전

- 기술명: 리그난 분말의 제조방법, 이 방법에 의해 제조된 리그난 분말 및 그 리그난 분말을 식육 및 육가공 제품에 첨가하여 산화를 방지하는 방법 (특허등록 제10-0414185호)
 - 저온압착 추출로 인한 프리미엄급 국산 원료 확보: 고온압착 추출 시 참깨박의 탄화 진행이 심각하여 양질의 리그난 확보에 애로가 있으나, 참여기관의 저온(160°C 미만, 기존 270°C 이상) 착유방식으로 생산된 참깨박, 들깨박 또는 냉압착으로 생산되는 비가열 참깨박, 들깨박 확보가 가능해짐.
- 대표적인 농산물 원산지, 즉 전남 무안의 양파 및 경북 의성 마늘 산지 등의 농가 혹은 농산 가공 업체와 계약 재배를 통해 안정적인 농산 부산물 확보할 예정임

2) 시장 현황

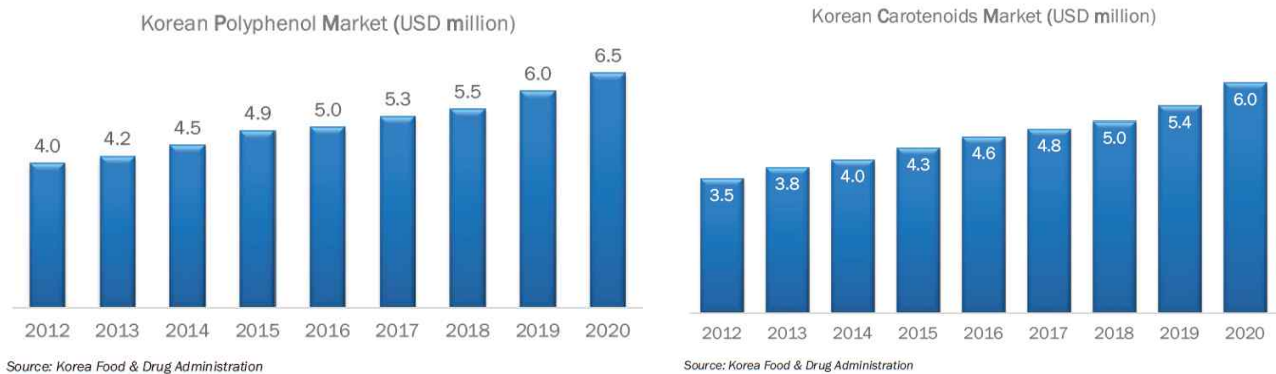
○ 천연 산화방지제의 국내시장은 주로 Kemin, Cargill, Dupont, Naturex, Kalsec 외국 기업에 의해 좌우됨.

산화방지제	특징	사용 분야
Rosemary extract	라디칼 소거제 Vitamin E와의 조합 및 대체용도로 많은 곳에서 사용됨 특유의 향이 있기에 일부식품에서는 꺼려짐	튀김유 쇼트닝 드레싱 즉석면 스낵류 소스류
Chamomile extract	금속킬레이팅 물질 Rosemary extract와 그 밖의 산화방지제 조합으로 사용됨	튀김유 쇼트닝 드레싱 즉석면 스낵류 소스류
Vitamin E	라디칼 소거제 유지류의 산화방지에 가장 많이 사용됨.	튀김유 쇼트닝 드레싱 즉석면 스낵류 소스류 사료
Greent eaextract (Catechin류)	산소 소거제 Vitamin E대체제로 사용량이 늘어나고 있음	튀김유 소스류
Vitamin C	산소 소거제 과채 가공 및 음료류의 갈변방지를 위해 주로 사용. 산미로 인해 양한 분야에서 사용은 어려움	음료 과채가공품 소스류
Propyl Gallate	라디칼 소거제 다른 산화방지제와 함께 사용됨	튀김유 쇼트닝 드레싱 즉석면 스낵류 소스류
Citric acid	금속킬레이팅 물질 산미로 인해 사용이 제한됨. 다른 산화방지제와 함께 사용됨	튀김유 쇼트닝 드레싱 즉석면 스낵류 소스류
Rutin (Enzymatically Modified)	금속킬레이팅 물질 근래에 음료의 색유지 용도로 많이 사용됨	음료
Glucose Oxidase	산소 제거제 H ₂ O ₂ 가 생성되므로 catalase와의 조합이 필요	소스류

EDTA	근래에 식품산업에서 빠려는 추세	튀김유 스펙류 접착제 쇼트닝 소스류 화장품 드레싱 사료 즉석면 유탄유
TBHQ	근래에 식품산업에는 잘 쓰이지 않음	사료 유탄유 접착제 화장품
BHA	근래에 식품산업에는 잘 쓰이지 않음	사료 유탄유 접착제 화장품
BHT	근래에 식품산업에는 잘 쓰이지 않음	사료 유탄유 접착제 화장품

○ 국내 업체는 MSC사가 효소처리루틴을 생산하고 있는 실정임. 국내 천연산화방지제 규모는 매년 증가하고 있으며 폴리페놀의 경우 2020년에는 6.5백만달러, 카로티노이드는 6백만달러로 예측됨. (*자료: Markets and Markets™)

< 국내 천연산화방지제 시장 규모 >



○ 우리나라 식용유지 시장 현황을 살펴보면, 최근 소비자들에게 전달되는 정보량이 방대해지고 식품 선택에 대한 기준도 높아지면서, 식용유지 시장에서도 건강한 먹거리를 지향하는 추세임. 외식 산업이 활성화되고 HMR(Home Meal Replacement, 가정간편식) 시장이 커지면서 식용유지 시장 자체가 확대되었으며, 그 중에서도 건강을 고려한 프리미엄 식용유지에 대한 니즈가 매우 높아졌음.

○ 콩기름을 중심으로 했던 일반유의 가정용 시장은 계속 감소 추세를 보이지만, 전체 식용유지 시장 규모는 지속적으로 증가하고 있음. 국내 시장에서 소스나 드레싱 베이스로 가장 많이 사용되는 올리브유는 베르톨리, 보르게스 등 일부 수입 업체들에 의존했었으나, 2000년 CJ(주)가 본격적으로 시장에 뛰어들면서 빠르게 성장한 아이템이며, 이후 대상, 동원, 오뚜기 등 주요 식품업체들이 가세하였음. 2002년까지 100억원 정도에 그치던 국내 올리브유 시장이 2003년을 기점으로 건강 및 웰빙에 대한 소비자들의 관심으로 폭발적으로 성장하기 시작했음. 특히 기존 식용유와 비교되는 고급유에 대한 소비가 늘어나면서 2004년 522억원, 2005년에는 986억원대에 이를 정도로 성장했음. (한국경제, 2007년 1월 15일자)

○ 올리브유에 영양학적 가치가 뒤지지 않는 참기름과 들기름은 최근 저온압착 제조공정을 통해 생산된 제품이 시장에 확산되고 있으며, 소비자들 역시 믿을 수 있는 원재료와 위생적인 제조환경에서 생산된 제품을 선호하고 있음. 아래 국내 식용유지 시장 현황 표에서도 알 수 있듯이, 프리미엄 식용유지에 대한 소비자 니즈가 커지고 있고 관련 시장도 성장세를 보이고 있는 추세임.

< 국내 식용유지 시장 현황 >

외식산업 활성화, HMR 성장이 B2B 시장 견인 → 식용유 시장 지속적 상승 전망



(*자료: 2017 가공식품 세분시장 현황-식용유 시장 보고서에서 발췌)

- 1) 본 통계표는 식품의약품안전처의 연도별 식품 및 식품첨가물 생산실적을 토대로 함. 업계 전문가 인터뷰도 반영됨.
- 2) 일반유 : 대두유, 옥수수유, 팜유
- 3) 프리미엄유 : 올리브유(압착, 정제, 혼합), 채종유(카놀라유), 현미유, 홍화유, 해바라기유, 목화씨기름, 땅콩기름, 야자유(코코넛오일)

○국내에서 생산되는 전통유지식품은 대기업과 소규모 중소기업 제품으로 양분되는 양상을 보임. 소비자들이 인지하고 있는 업체는 대부분 대기업 규모의 종합식품업체이며, 대다수의 생산업체는 5인 이하의 소규모 업체인 것으로 나타남. 국내 전통기름 소비 시장에서 오뚜기, CJ제일제당, 사조해표 3사가 차지하는 비율은 89.2%로 매우 큰 비중을 차지하고 있음.

< 국내 관련 업체 규모 >

경쟁사명	제품명	판매가격 (천원)	연 판매액 (천원)
① 오뚜기	참기름/들기름	8 / 6	49,000,000
② CJ	참기름/들기름	8.5 / 6.5	42,199,000
③ 사조	참기름/들기름	7 / 5	11,562,000

○ 대기업의 경우 대규모 생산에 적합한 화학적 추출방식 또는 물리적 추출 후 자연 침전방식을 사용하게 되어 자연의 맛과 향이 많이 떨어지는 점을 보완하기 위해 인공향을 가미하는 형태의 생산방식이 이루어졌으나, 최근 건강적 요소가 민감하게 대두되는 소비자 요구에 대응해 향산화 성분으로서의 리그난 강화가 컨셉인 'CJ 참기름'과 같이 건강기능성 성분 주입 등의 제조방식을 변화하면서, 시장의 키워드는 기존 제품의 맛이나 패키지의 품질을 향상시킨 '제품 업그레이드'로 요약할 수 있음.

나. 국외 기술 수준 및 시장 현황

1) 기술 현황

○ 해외에서도 농산 부산물을 활용한 산화방지제 개발 연구는 다양하게 보고됨. Akaranta 와 Odozi (1986)은 붉은 양파 추출물이 탄닌성분이 항산화능이 있음을 보고 한 이후 많은 연구들이 양파껍질 추출물에 대한 보고가 있어 왔음. 다양한 용매, 초음파 처리, 초임계 이산화탄소 등의 기법을 활용한 방법으로 양파 부산물 추출물에서 플라보노이드와 페놀화합물 등의 산화방지물질 추출에 대한 보고가 있었음(Razavi와 Kenari, 2016). 에탄올, 열수, 초임계물에 의해 양파추출물의 항산화능에 대한 연구가 보고됨(Lee 등 2014).

○ 마늘껍질의 주요 산화방지제는 N-trans-Coumaroyloctopamine, N-t-feruloyloctopamine, guaiacylglycerol- β -ferulic acid ether, guaiacylglycerol- β -caffeic acid ether, t-coumaric acid, t-ferulic acid 등 6종의 phenylpropanoids로 알려져 있음. 2종류의 cinnamoyloctopamine의 항산화물질이 보고되었으며 이들의 산화스트레스를 줄여주는 것이 동물모델에서 보고됨.

○ 보리겨 추출물의 주요 산화방지제는 p-coumaric acid (≥ 491.189 mg/100 g), t-ferulic acid (≥ 501.475 mg/100 g), syringic acid (≥ 192.228 mg/100 g)로 열수 혹은 알코올 추출물의 연구가 보고됨.

○ 참깨박 추출물의 산화방지제 역할에 대한 연구도 위의 부산물 연구와 마찬가지로 다양한 용매 추출물 및 추출방법에 따른 *in vitro* antioxidant 기법 및 실제 유지에 첨가하여 산화방지능을 확인 하는 쪽으로 연구가 진행되어왔음. Suja 등 (2003,2005)은 메탄올을 용매로 추출 시 산화방지능이 우수함을 보고하였으며 에탄올을 추출용매로 사용한 경우도 보고됨. 특히 올레오젤 형태에 참깨박의 대표 성분인 sesamol 산화방지능의 우수성이 많이 보고됨.

○ 반면에 들깨박에 대한 해외연구자에 의한 결과는 거의 보고되지 않음. 주로 국내 연구자들이 많이 연구하였으며 Jung 등 (2001)은 메탄올 추출물의 산화방지능을 *in vitro* antioxidant 기법으로 확인하였음. ethyl acetate > n-butanol > dichloromethane > water > n-hexane 분획물의 산화안정성 제공 능력이 있으며 luteolin이 에틸아세테이트 분획물에서 동정되었음.

○ 해외시장에서 식용유지에 향미를 첨가하는 대한 기술은 주로 직접 herb나 spice를 넣는 경우, essential oil을 첨가하는 경우 등으로 제조법이 활용됨. **해외에서는 주로 올리브유를 근간으로 하여 다양한 가향이 된 소스나 드레싱이 개발되고 있음.** 로스마리, 오레카노, 타임, 마늘 등을 건조 후 유지에 상온에서 2주 정도 저장하면서 드레싱유를 제조하는 방법과 정유(essential oil)를 herbs나 spice로부터 수증기증류법을 활용하여 얻은 후 이들 정유를 유지에 0.1, 1.0%(w/w)로 첨가하여 제조하는 법 등이 보고됨. 하지만 들기름을 활용한 소스나 드레싱유 등 유지소재는 개발된 적이 없음.

○ 용매추출의 경우 핵산분리 과정에서 깻묵부산물이 검게 변하고 영양소에 영향을 받게 되는 문제점이 있는데 이를 개선하기 위하여 최근 효소에 의한 보조법이 연구되고 있음. 이에 비해 냉압 착식(cold-pressing)은 방향성이나 제조상 산화과정이 적은 온화한 방법임.

○ 들기름은 오메가-3지방산인 리놀렌산이 60% 이상 함유되어 있어 산화안정성이 가장 취약한 유종 중 하나로 가정에서도 들기름은 냉장고에 보관하는 것이 상식이 되었음. 아래 표는 일반적인 식용 유지의 지방산 조성임. 채종유(Linseed)와 함께 가장 산화안정성이 낮은 유지가 들기름이며 산화에 가장 취약함.

< 식용유지의 지방산 조성(Afaf Kamal-Eldin and Roger Andersson, JAOCS, 1997) >

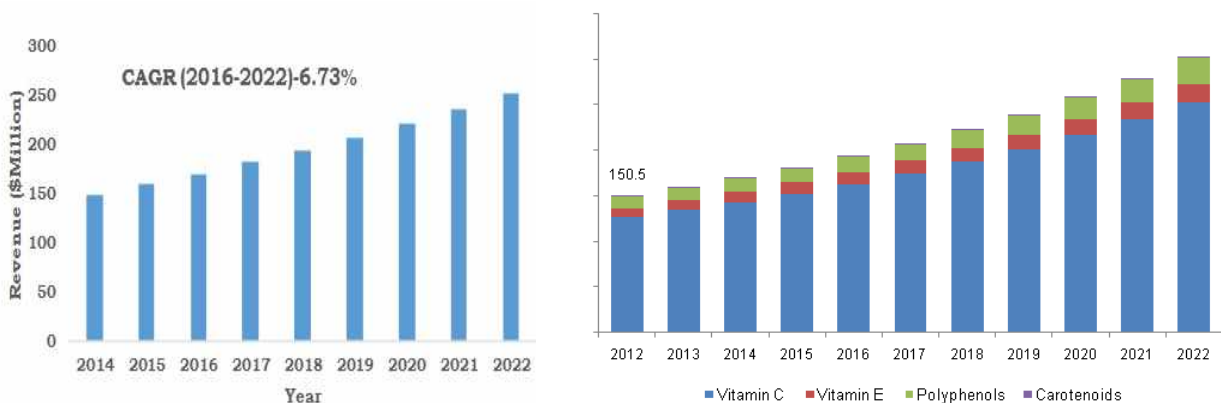
Oil type	Abbreviation	Number	Fatty acids (% of total fatty acids)					
			16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Sunflower	SF	55	5.2	0.1	3.7	33.7	56.5	0.0
Groundnut	GN	1	11.2	0.0	3.6	41.1	35.5	0.1
Soybean	SB	2	10.1	0.0	4.3	22.3	53.7	8.1
Cottonseed	CT	1	23.0	0.0	2.3	15.6	55.6	0.3
Maize ^b	MZ	2	11.6	0.0	2.5	38.7	44.7	1.4
Olive	OL	6	13.8	1.4	2.8	71.6	9.0	1.0
Palm ^c	PL	2	44.8	0.0	4.6	38.9	9.5	0.4
Rapeseed	RS	1	4.6	0.3	1.7	60.1	21.4	11.4
Linseed	LS	1	5.6	0.0	3.2	17.7	15.7	57.8
Sesame	SE	10	9.6	0.2	6.7	41.1	41.2	0.7
Cashew nut	CN	8	11.6	0.3	8.9	61.5	17.1	0.0
Niger seed	NS	6	8.8	0.0	6.8	7.5	76.7	0.0
Nigella seed	ST	1	11.4	0.0	2.9	21.9	60.8	0.0
Perilla seed	PS	5	6.4	0.0	1.6	13.8	15.5	62.6

○ 지방산화의 속도는 불포화지방산의 함량에 전적으로 달려있음. 불포화도에 따른 지방산화의 속도 발표에 따라 차이는 있지만 올레산(18:1):리놀레산(18:2):리놀렌산(18:3)를 1:27:77 혹은 1:25:100, 1:12:25로 보고되었음. 이는 다가불포화지방산인 리놀렌산의 고함량인 들기름 근간 유지 신소재의 산화안정성이 상당히 낮음을 의미함. 들기름 근간 식용유지의 산화안정성을 증대 시키기 위한 방법들이 시도되고 있음.

○ 유지의 저장 안정성을 증가시키기 위해서는 천연유래 산화방지제의 활용이 필요하며 본 연구과제는 천연 국산 농산 부산물 유래 산화방지제를 탐색하여 첨가하는 것이 프리미엄 소스나 드레싱 생산에 유리할 것임.

2) 시장 현황

○ 산화방지제 시장은 2015년에 29억 23백만달러였으며 2022년에는 45억 31백만달러로 성장할 것으로 예측됨(Allied Market Research, 2016). 천연 산화방지제는 vitamin A, B, C 및 로즈마리 추출물, 카모마일추출물, 효소 glucose oxidase 등이 가장 대표적인 형태이며 합성산화방지제는 BHA, BHT, tertiary butylhydroquinone (TBHQ)등임.

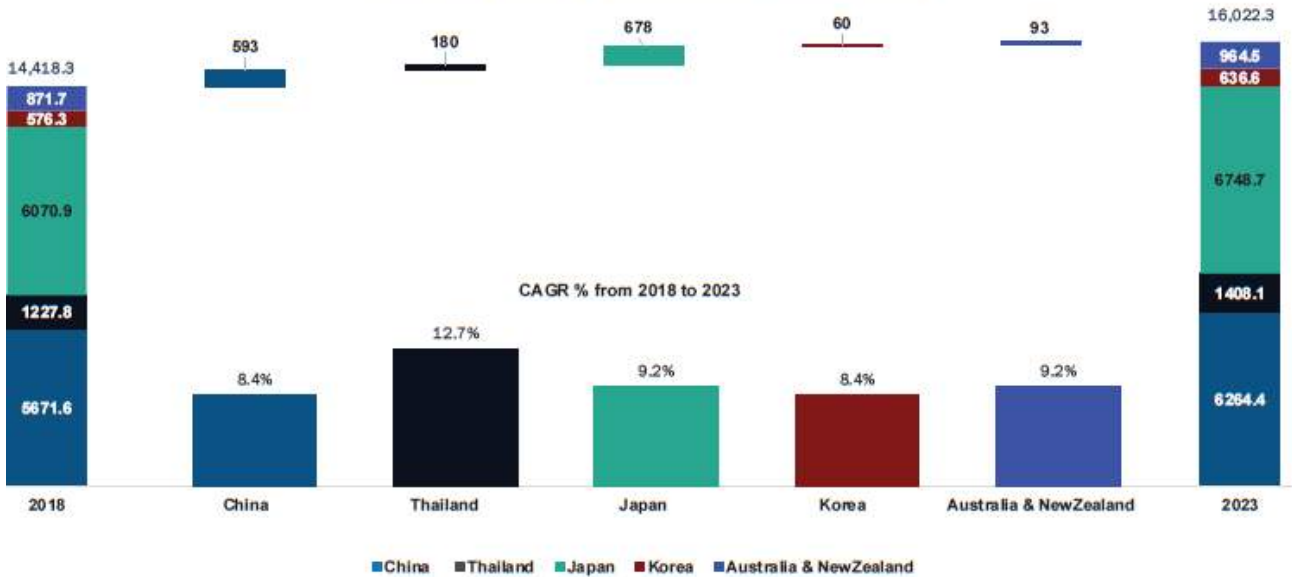


가장 많은 생산량은 비타민 C, 즉 ascorbic acid이며 녹차추출물 및 로즈마리추출물인 폴리페놀류, 그리고 비타민 E 즉 토코페롤 및 카로티노이드 계통임(Grand View Research, 2016). 아래 그림은 전 세계 천연 산화방지제 시장규모로서 2021년에는 약 8억달러로 2016년에 비해 약 2.4% 성장할 것으로 판단됨.

(단위: 백만 달러)



Current Market and Forecast by Natural Preservative (Volume)



< 동아시아 주요국 산화방지제 시장 >

○ 천연산화방지제의 경우, 동아시아에서 CAGR 즉 연평균 성장률에서 태국이 가장 높고 그 다음은 일본, 그리고 한국과 중국이 성장률이 높을 것으로 기대하고 있음. 따라서 산화방지제 시장은 전도 유망한 시장으로 판단됨.

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

2-1. 연구개발의 목표

가. 최종 목표

○ 국산 농산 부산물(양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박)에서 천연산화방지 후보물질을 선정 후 용해성 제고 및 탈색·탈취 공정 기술로 물성 조절을 통해 들기름 및 들기름 근간 소스나 드레싱유 제품의 산화안정성을 증진시키고 관련 제품의 산업화를 목표로 함.

○ 기능성을 가진 농산 부산물을 이용하여 산화안정성이 증진된 들기름 기반 소스나 드레싱유 식품의 개발을 통해 국내 기능성 소스나 드레싱유 시장을 선점하고, 글로벌 마케팅을 통해 유지신소재의 산업화를 촉진하는 것을 목표로 함.

나. 세부 목표

○ 주관기관: 국산 농산 부산물 유래 물리적 특성 개선 천연 산화방지제 개발

- 국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 천연산화방지 후보물질을 적절한 가공공정을 거쳐 산화방지능 스크리닝 실시
- 선정된 산화방지제의 오일계와 유화계 식품 매트릭스에서 각각의 용해성 제고 방안, 탈색 및 탈취를 통한 식품 친화성 물리적 외관 조절
- 최종 제품으로 참여기업의 들기름 근간 소스나 드레싱유 제품에서 이들 선정된 산화방지제의 활용성 검증

○ 협동기관: 산화방지제를 첨가한 들기름 근간 식용유제품의 시장 진입 및 산업화

- 국산 농산물 함유 들기름 기반 소스나 드레싱유 제품 개발
- 소스나 드레싱유 제품 시장진입을 위한 마케팅
- 전통기름의 고부가가치화를 통한 글로벌 식재료 시장 진출

2-2. 연구개발의 내용

<1차년도>

○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(성균관대학교) : 국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 적절한 가공 공정 도입을 통한 천연산화방지 후보물질 스크리닝
- 참여기업(쿠엔즈버킷): 들기름 근간 소스나 드레싱유 개발을 위한 시장 및 배합비 조사, 최소 3가지 이상의 배합비 도출

○ 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(성균관대학교)
 - : 부산물의 전처리 조건 설정을 통한 최대 *in vitro* antioxidant activity 스크리닝
 - : 추출 조건 활용 3건의 천연산화방지제 선정
- 참여기업 (쿠엔즈버킷)

들기름 근간 소스나 드레싱 오일 개발을 위한 사전 조사

- : 소스나 드레싱유 제품 개발을 위한 사전 시장조사 및 소비자 니즈 파악
- : 기능성 농산물과 유지 제품 배합을 위한 사전 조사 3가지 이상
- : 주관기관에 참깨박 및 들깨박, 기름 제공

<2차년도>

○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(성균관대학교): 선정된 천연산화방지제의 전처리 기법 최적화 및 주요 지표 물질 동정, 각 매트릭스 별 용해도 증진 기법 도입
- 참여기업(쿠엔즈버킷): 들기름 근간 소스나 드레싱유 개발을 위한 시장 및 배합비 조사, 최소 3가지 이상의 배합비 도출을 통한 제품 유형 설정

○ 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(성균관대학교)
 - : 선정 천연 산화방지제의 주요 비휘발성 산화방지 성분 target 결정
 - : 선정 천연산화방지제의 bulk oil 매트릭스에서 지용성 제고 방안
 - : 수중유적형 유화계 매트릭스에서 수용성 증진 방안 고안
- 참여기업 (쿠엔즈버킷)
 - : 소스나 드레싱유 제품 개발을 위한 사전 시장조사 및 소비자 니즈 파악
 - : 기능성 농산물과 유지 제품 배합을 위한 사전 조사 3가지 이상
 - : 주관기관에 참깨박 및 들깨박, 기름 제공

<3차년도>

○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(성균관대학교): 탈색 및 탈취를 통한 식품 친화성 물리적 외관 조절 및 들기름 근간 매트릭스에서 최적 산화방지제 첨가 농도 결정
- 참여기업(쿠엔즈버킷): 기존 제품 대비 산화안정성이 20% 이상(무첨가 시료보다 20% 이상) 증대된 들기름 근간 소스 및 드레싱유 조성 2건 개발, 마케팅 활동을 통한 국내외 시장 진입

○ 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(성균관대학교)
 - : 선정 산화방지제의 탈색, 탈취 공정 도입을 통한 식품 매트릭스 친화단계 도입
 - : 들기름에서 선정 산화방지능 검증
 - : 수중유적형 들기름 유화액에서 선정 산화방지능 검증
- 참여기업(쿠엔즈버킷) :
 - : 천연산화방지제 함유 들기름 기반 소스 제품화 2건
 - : 소스 및 드레싱용 제품 품목제조보고
 - : 마케팅 활동을 통한 국내 유통채널 진입 및 해외 진출 시도
 - : 오프라인 플랫폼에서의 프로모션 전략 수립 및 실시-샐러드 소스로 활용
 - : 온라인 채널 2개 이상 진입(카카오메이커스, 롯데홈쇼핑 등)

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

3-1. 연구수행 결과

○ 주관기관 (성균관대학교) 연구개발 수행내용 및 결과

1) 국산 농산부산물로부터의 천연산화방지제 후보물질 스크리닝

가) 국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 적절한 가공공정 도입을 통한 추출물 제조

양파껍질, 마늘껍질은 건조된 시료를 구매 후 분쇄하여 준비함. 보릿겨는 직접 보리겨를 구매, 참깨박과 들깨박은 참여기업으로부터 제공받음. 참깨박과 들깨박은 *n*-hexane을 1:6 (w/w)으로 첨가하여 24시간동안 600 rpm으로 교반하여 탈지를 진행함. 여과한 후 70°C convection oven에서 건조하여 용매를 제거함.

준비한 양파껍질, 마늘껍질, 참깨박, 들깨박은 convection oven에서 각각 140, 170, 200°C에서 1시간 동안 가열함. 보리겨는 열처리를 위해 보리겨를 roaster에서 150, 190, 230°C에서 1시간 동안 가열처리함.

가열한 시료들은 증류수 또는 70% 에탄올을 1:20 (w/v) 비율로 첨가하여 증류수로 추출할 시료의 경우에는 90°C shaking water bath를 이용하여 2시간 동안 추출하였고, 에탄올로 추출할 시료의 경우에는 2시간동안 상온에서 vertical shaker를 이용하여 추출함. 이후 잔여물을 whatman paper #2를 이용하여 감압여과하여 제거하였고, 잔여 에탄올은 감압농축기를 이용하여 제거함. 이후 동결건조기를 이용하여 동결건조하여 냉동보관함.

수득한 시료군은 다음과 같음.

	증류수 추출				70% 에탄올 추출			
	0°C	140(150)°C	170(190)°C	200(230)°C	0°C	140(150)°C	170(190)°C	200(230)°C
참깨박	SW0	SW140	SW170	-	SE0	SE140	SE170	-
들깨박	PW0	PW140	PW170	PW200	PE0	PE140	PE170	PE200
보리겨	BW0	BW150	BW190	BW230	BE0	BE150	BE190	BE230
양파껍질	OW0	OW140	OW170	OW200	OE0	OE140	OE170	OE200
마늘껍질	GW0	GW140	GW170	GW200	GE0	GE140	GE170	GE200

* 참깨박 200°C 열처리 시료군은 시료가 타는 현상 때문에 선정하지 않음.

나) *In vitro* antioxidant assay를 통한 천연항산화제의 항산화능 측정

① 각 시료의 용액 제조

각 시료는 1,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 증류수 추출물은 증류수에, 에탄올 추출물은 에탄올에 첨가 후 교반하여 용액을 준비함.

② DPPH free radical scavenging assay

0.1 mM의 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) 용액을 시료와 혼합하여 30분간 반응시킴. 이후 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준물질로는 ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 그려 당량으로 환산함.

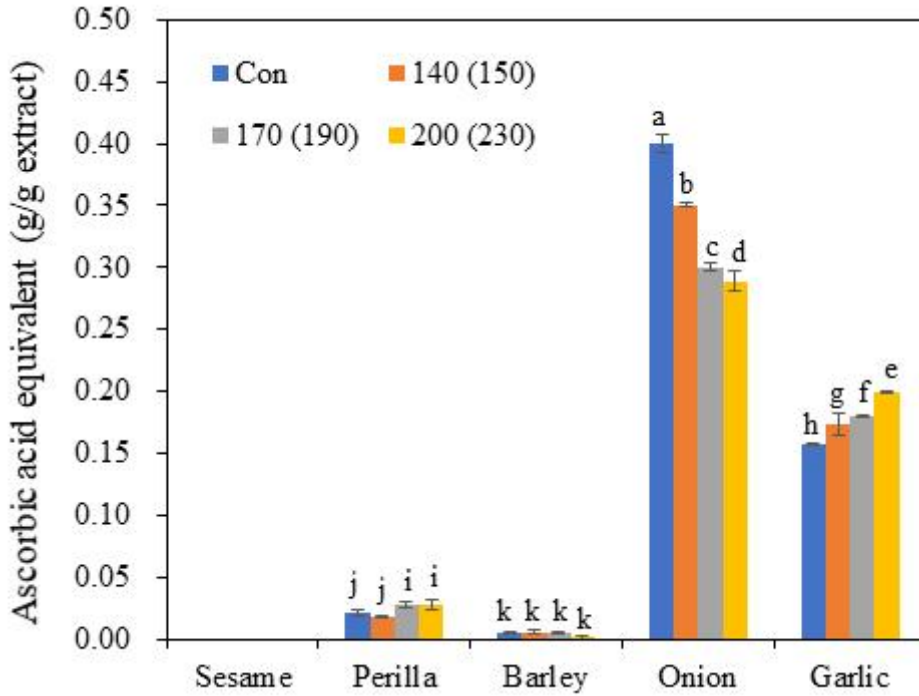


그림 1. 농산부산물 증류수 추출물에서의 DPPH 활성 측정.

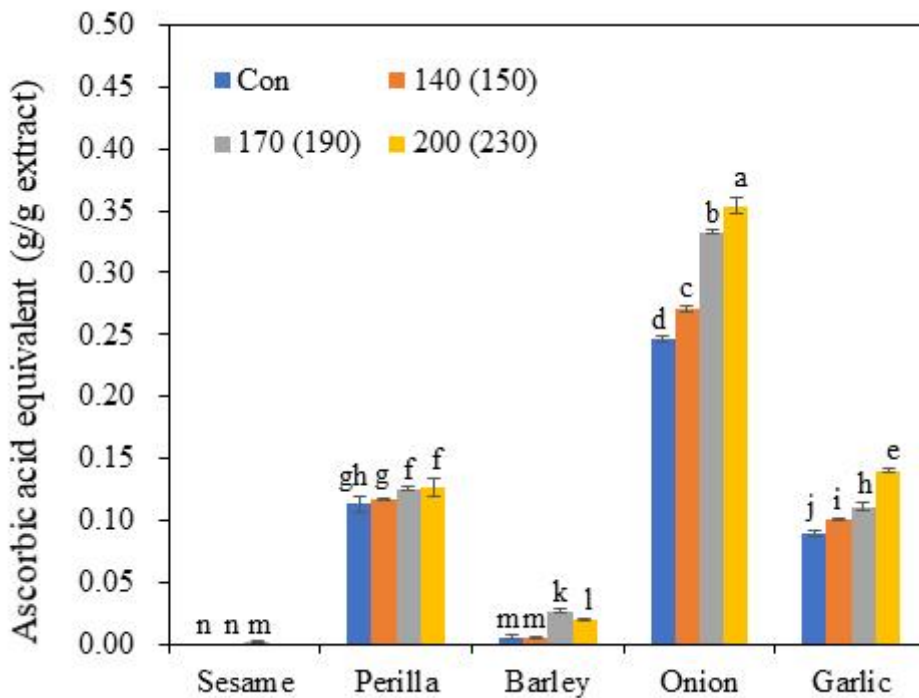


그림 2. 농산부산물 에탄올 추출물의 DPPH 활성 측정.

측정 결과, 양파껍질 증류수 추출물 및 에탄올 추출물 시료가 가장 높은 DPPH 라디칼 소거능 항산화 활성을 보였음(그림 1, 2). OW0 시료가 0.4 ascorbic acid equivalent/g extract (g AAeq/g)로 가장 높은 활성을 보였으며, 증류수 추출물의 경우 열처리 온도가 높아질수록 항산화 활성이 감소하는 경향을 보임(그림 1). 반면 에탄올 추출물은 열처리 온도가 높은 시료일수록 더 높은 항산화 활성을 보임(그림 2). 들깨박의 경우 증류수 추출물의 경우 낮은 항산화 활성을 보였으나 에탄올 추출물에서는 증류수 추출물보다 상대적으로 높은 항산화 활성을 보임. 들깨박 시료는 열처리 온도가 높을수록 미세하게 더 높은 활성을 보였으나, 유의하지 않음. 마늘껍질 시료의 경우 모든 추출물에서 높은 항산화 활성을 보였으며, 특히 열처리 온도가 높을수록 비례적으로 활성도 증가하는 경향을 보임. 참깨박과 보리겨의 경우 낮은 활성을 보임.

③ ABTS assay

2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) 수용액을 반응시켜 ABTS 라디칼 양이온을 형성하고, 이를 시료와 혼합함. 이후 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 734 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준물질로는 ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 그려 당량으로 환산함.

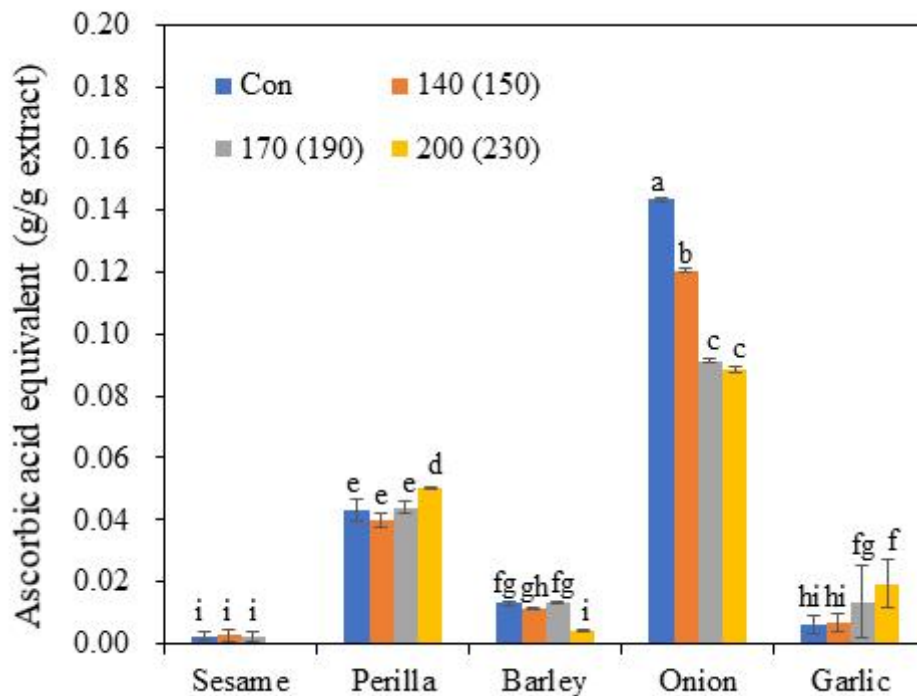


그림 3. 농산부산물 증류수 추출물의 ABTS 측정.

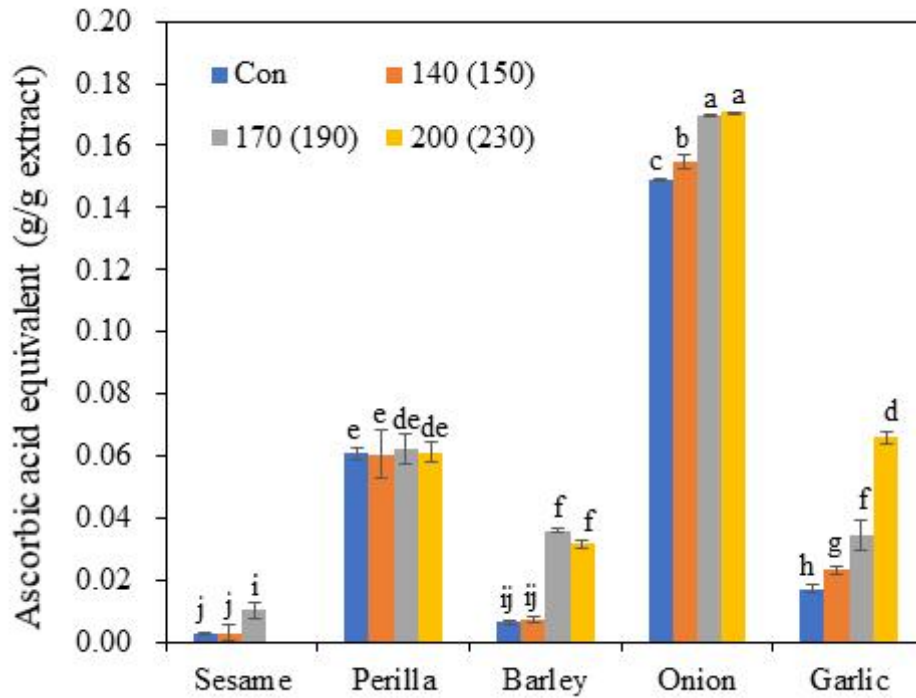


그림 4. 농산부산물 에탄올 추출물의 ABTS 활성 측정.

양파껍질의 에탄올 추출물 시료가 가장 높은 항산화 활성을 보였으며 가장 높은 활성을 보인 시료는 OE200으로 0.171 g AAeq/g의 활성을 보임(그림 4). DPPH의 결과와 마찬가지로 증류수 추출물의 경우에는 열처리 온도가 증가할수록 활성이 낮아졌으며(그림 3), OW170과 OW200의 경우에는 유의적으로 차이가 없었음. 에탄올 추출물의 경우에는 열처리 온도가 증가할수록 활성이 증가하는 경향을 보였으며, OE170과 OE200은 유의한 차이가 없었음. 들깨박 추출물은 증류수 추출물보다 에탄올 추출물의 항산화 활성이 높게 나타났으며, 온도 처리에 따른 유의한 차이는 보이지 않았음. 마늘껍질 추출물의 경우에도 에탄올 추출물이 증류수 추출물보다 더 높은 활성을 보였으며 열처리 온도가 증가할수록 활성이 증가함. 이는 GE170과 GE200 사이에서 가장 큰 차이를 보였으며, GE200이 GE170보다 약 1.9 배 더 높은 수치를 기록함. 참깨박과 보리겨 추출물은 매우 낮은 활성을 보였으며, BE190과 BE230 시료가 열처리를 하지 않은 시료보다 더 높은 항산화 활성을 보인 점을 제외하면 열처리에 따른 유의한 변화가 없었음.

④ 철 이온 환원력 측정법 (FRAP assay)

FRAP 반응 시약을 시료와 혼합한 뒤 암실에서 30분 간 반응 후 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 593 nm에서 흡광도를 측정함. 표준물질로는 ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 그려 당량으로 환산함.

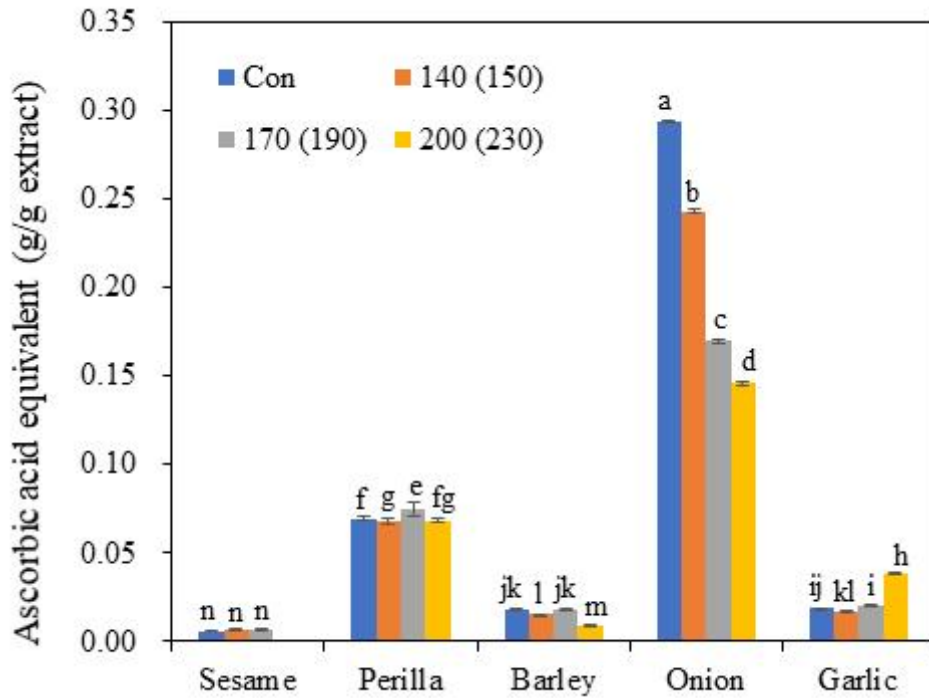


그림 5. 농산부산물 증류수 추출물의 FRAP 측정.

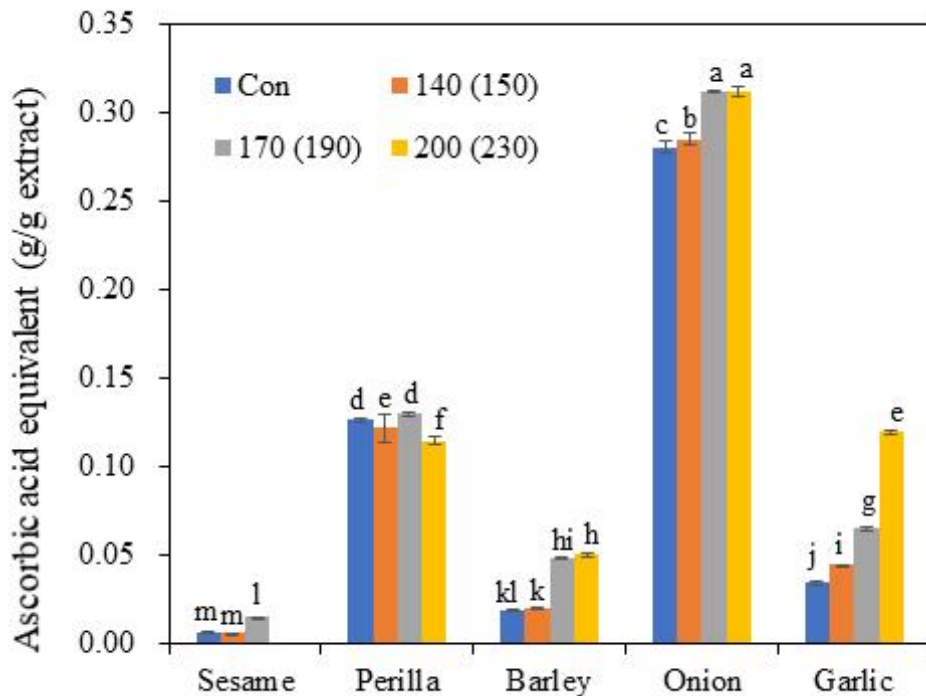


그림 6. 농산부산물 에탄올 추출물의 FRAP 측정.

양파껍질 에탄올 추출물이 가장 높은 항산화 활성을 보였으며(그림 6), 다른 결과와 마찬가지로 양파의 증류수 추출물은 열처리 온도가 높아질수록 항산화 활성이 낮아지는 경향을 보였으며(그림 5), OW200은 OW0의 0.5 배에 해당하는 수치를 보여 DPPH, ABTS 결과에 비해 가장 큰 차이를 보임(그림 5, 6). OE170은 0.312 g AAeq/g로 가장 높은 항산화 활성을 나타내었으나 OE200과 유의한 차이가 없음. 에탄올 추출물은 170°C까지 열처리 온도가 높아질수록 유의하게 항산화 활성이 증가함. 들깨박 추출물은 ABTS 결과와 마찬가지로 에탄올 추출물의 항산화 활성이 증류수 추출물보다 높았으며, 열처리에 따른 유의한 변화는 관찰되지 않음. 마늘껍질 추출물 또한

ABTS 결과와 마찬가지로 에탄올 추출물이 증류수 추출물보다 높은 활성을 나타냈으며, 열처리 온도가 높아질수록 활성이 증가하는 경향은 에탄올 추출물에서 유의하게 나타남. 참깨박 추출물은 매우 낮은 항산화 활성을 보였음. 보리겨 추출물은 ABTS의 결과와 마찬가지로 BE190과 BE230 시료가 다른 시료보다 더 높은 항산화 활성을 보인 점을 제외하면 열처리에 따른 유의한 변화가 없었음.

다) 식용유지 매트릭스에 천연항산화제 첨가 시 산화안정성 평가

① 각 시료의 용액 제조

각 시료는 10,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 증류수 추출물은 증류수에, 에탄올 추출물은 에탄올에 첨가 후 교반하여 용액을 준비함. Bulk oil 매트릭스 상에서의 산화안정성을 평가하기 위해 corn oil을 준비하였고, Oil-in-Water (O/W) emulsion 매트릭스 상에서의 산화안정성을 평가하기 위해 5% corn oil emulsion을 제조함. 이후 각 시료 용액을 200 ppm에 해당하는 농도로 첨가하여 2시간 동안 교반함. Positive control은 식용유지에 많이 사용되는 TBHQ를 사용하였고, 유지 시료에 약 200 ppm에 해당하는 농도로 첨가함. 이 농도는 식품첨가물공전 상에 명시되어 있는 TBHQ의 사용기준의 최대치에 해당함. 토코페롤 보다 확실한 항산화능을 갖는 TBHQ를 대조구로 사용함.

② Bulk oil 매트릭스에서의 천연항산화제 첨가 시 산화 안정성 평가

증류수 추출물이 첨가된 corn oil 시료는 convection oven을 이용하여 100℃에서 10 시간 동안 산화를 진행함. 에탄올 추출물이 첨가된 corn oil 시료는 가속산화 기법으로 가능성이 있는 microwave를 이용하여 30분 동안 산화를 진행함. 이후 1차 산화생성물의 정도를 평가할 수 있는 conjugated dienoic acid (CDA)와 2차 산화생성물의 정도를 평가할 수 있는 *p*-anisidine value를 측정함.

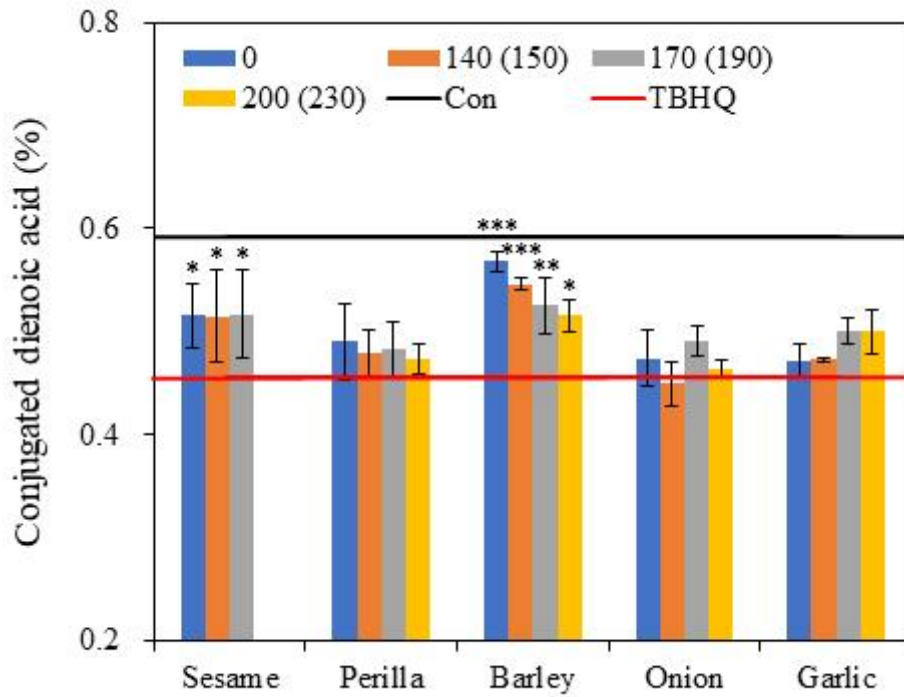


그림 7. 농산부산물 증류수 추출물을 첨가한 corn oil의 CDA 측정값.

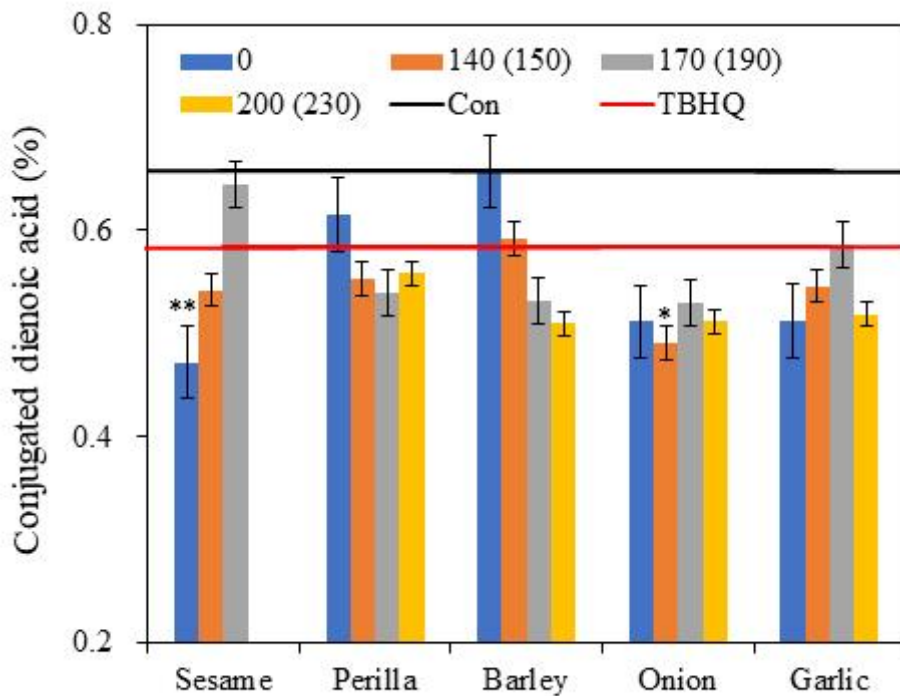


그림 8. 농산부산물 에탄올 추출물을 넣은 corn oil의 CDA 측정값.

Bulk oil 상에서의 CDA 결과를 본 결과, 증류수 추출물의 경우에는 positive control인 TBHQ를 첨가한 시료와 통계적으로 차이가 없는 시료군은 들깨박, 양파껍질, 마늘껍질 추출물로 측정됨 (그림 7). 참깨박 추출물과 보리겨 추출물은 유의적으로 TBHQ 시료보다 더 낮은 산화안정성을 보임. 열처리 온도에 따라 산화안정성이 증가하는 경향을 보이는 시료군은 보리겨 뿐이었으며, 나머지 시료들은 온도에 따른 변화가 뚜렷하지 않았음. 가장 높은 산화안정성을 보이는 시료는 OW140으로, control의 산화 정도보다 0.76배에 해당하는 0.449%를 기록함.

에탄올 추출물의 경우에는 SE0과 OE140 시료가 TBHQ 시료보다 유의하게 높은 산화안정성을 보임 (그림 8). 참깨박 추출물의 경우에는 열처리 온도가 증가할수록 산화 안정성이 낮아지는 경향을 보였음. 들깨박 추출물은 열처리를 하지 않은 시료를 제외하고 모두 TBHQ 시료보다 높은 산화 안정성을 보였으나 열처리한 시료간의 온도간 차이는 없었음. 보리겨 추출물의 경우에는 열처리 온도가 증가할수록 산화안정성이 증가하는 경향을 보였으며, BE0은 산화안정성이 control 과 차이가 없었음. 양파껍질 추출물은 모든 시료가 TBHQ보다 높은 산화안정성을 보였고, 또한 열처리 온도간 차이는 없었음. 마늘껍질 추출물은 열처리 온도가 증가할수록 산화안정성이 낮아지는 경향을 보이다가 GE200에서 다시 산화안정성이 증가하는 경향을 보였음.

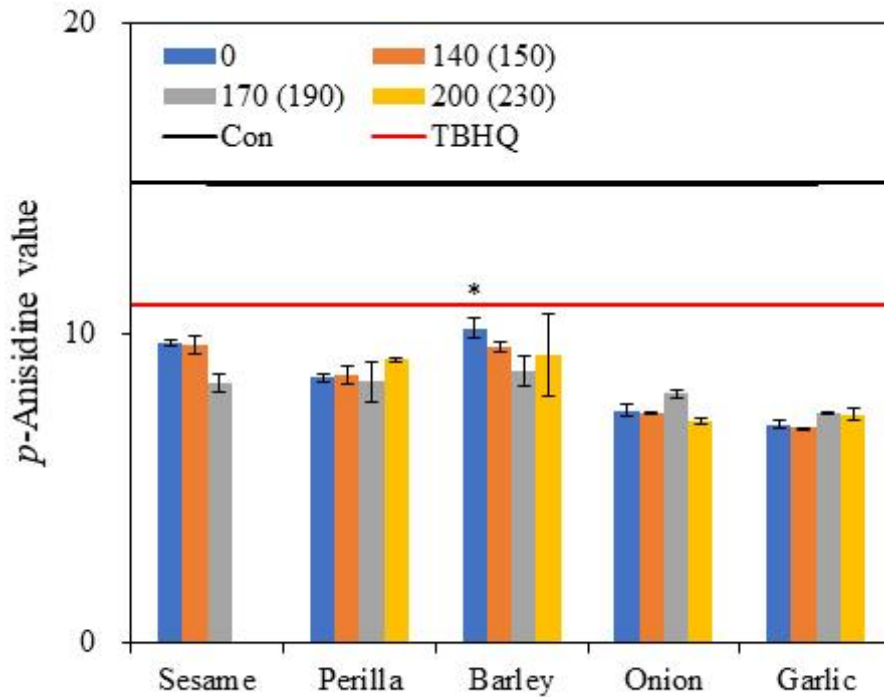


그림 9. 농산부산물 증류수 추출물을 첨가한 corn oil의 *p*-anisidine value 측정.

(* 표시가 없는 시료군은 TBHQ보다 유의하게 낮은 *p*-anisidine value를 보인 것을 의미함 ($p < 0.001$))

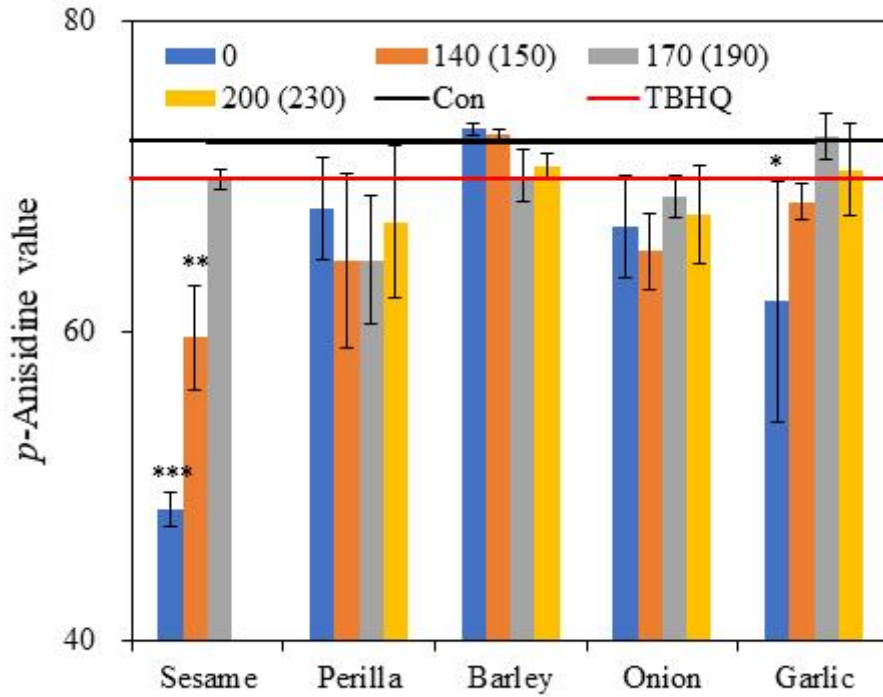


그림 10. 농산부산물 에탄올 추출물을 첨가한 corn oil의 *p*-anisidine 측정.

천연 향산화제를 첨가한 corn oil의 *p*-anisidine 측정 결과를 살펴보면, 증류수 추출물의 모든 시료군이 유의하게 TBHQ 시료보다 높은 산화안정성을 보이는 것으로 관찰됨(그림 9). 특히 마늘껍질 추출물이 가장 높은 산화안정성을 보였으며, control 대비 0.47 배에 해당하는 값을 나타낸 GE140이 가장 산화안정성이 뛰어남. 증류수 추출물 시료의 경우에는 열처리 온도에 따른 산화안정성의 차이가 뚜렷하지 않았음.

에탄올 추출물의 *p*-anisidine 측정 결과를 보면, SE0, SE140, GE0의 경우 TBHQ보다 유의적으로 높은 산화안정성을 나타냄(그림 10). 다른 시료는 TBHQ보다 유의한 변화는 보이지 않음. 참깨박 추출물의 경우 열처리 온도가 증가할수록 산화 안정성이 낮아지는 경향을 보였으며, 마늘껍질 추출물의 경우에도 비슷한 경향을 보였으나 GE200에서 다시 산화안정성이 증가함. 참깨박과 양파껍질 추출물의 경우에는 모두 TBHQ보다 높은 산화안정성을 보였으나 온도 처리에 대한 유의한 차이는 보이지 않음. 보리겨 추출물의 경우에는 150°C 처리 시료군까지는 산화안정성을 보이지 않았고, BE190과 BE230은 산화 안정성이 나머지 보리겨 추출물 시료에 비해 높음.

③ O/W emulsion 매트릭스에서의 천연향산화제 첨가 시 산화 안정성 평가

5% corn oil을 Tween 20을 유화제로 첨가하여 증류수와 혼합하여 O/W emulsion을 제조. 이후 각 추출물 용액을 200 ppm의 농도에 해당하는 양을 첨가한 후 vial을 airtight하여 water bath에 50°C에서 2주 간 산화를 진행함. 이후 thermal conductivity detector 장착한 gas chromatography (GC-TCD)를 이용하여 headspace oxygen content를 측정하여 산화 안정성을 평가함.

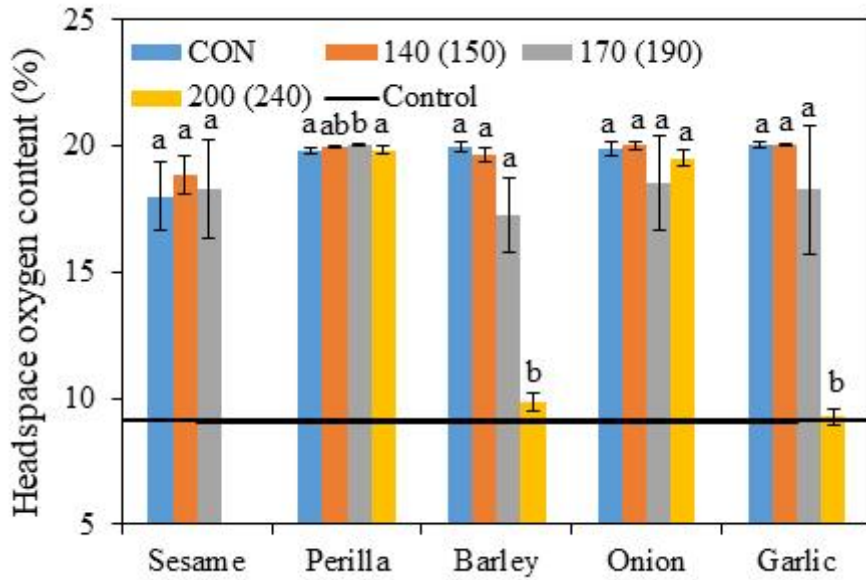


그림 11. 농산부산물 증류수 추출물을 첨가한 emulsion의 headspace oxygen 함량 측정.

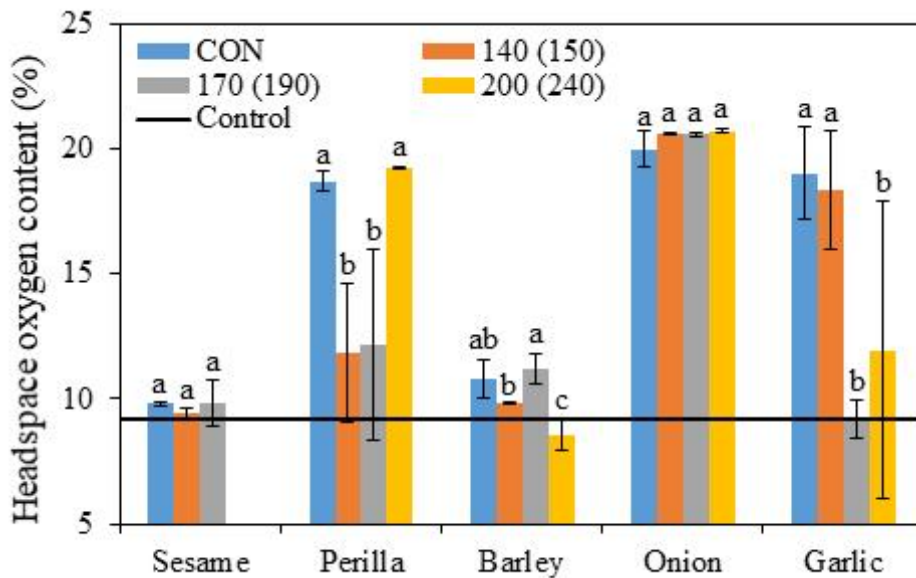


그림 12. 농산부산물 에탄올 추출물을 첨가한 emulsion의 headspace oxygen.

Emulsion의 headspace oxygen 함량 결과 중, 증류수 추출물을 관찰한 결과 BW230 및 GW200을 제외한 모든 시료가 control보다 유의하게 높은 headspace oxygen 함량을 보이는 것으로 관찰되어 대부분의 시료가 산화안정성이 뛰어난 것으로 관찰됨(그림 11). 참깨박, 들깨박, 양파껍질 추출물의 경우에는 온도 처리에 따른 산화안정성의 변화가 뚜렷하지 않은 것으로 관찰되었으며 보리겨와 마늘껍질 추출물의 경우에도 가장 높은 열처리 온도를 제외하고 유의한 차이는 없으므로 관찰됨.

에탄올 추출물의 결과 양파껍질 추출물을 첨가한 emulsion이 산화안정성이 뛰어난 것으로 관찰되었고, 참깨박 및 보리겨 추출물의 경우에는 control과 산화 안정성의 차이가 없는 것으로 나타남(그림 12). 들깨박의 경우에는 PE0과 PE200의 경우 산화 안정성이 높았으나 나머지 시료는 그렇지 않았고, 마늘껍질 추출물의 경우에는 GE0과 GE140 시료가 높은 산화안정성을 보임.

라) 농산부산물로부터 우수 천연 항산화제 선정

In vitro 항산화능 측정 실험 결과 및 산화안정성 측정 실험 결과를 통해 각 실험 결과에서 우수한 항산화 활성을 보인 시료 14종을 선정함.

참깨박	증류수 추출물	SW170
	에탄올 추출물	SE0, SE170
들깨박	증류수 추출물	PW200
	에탄올 추출물	PE200
보리겨	증류수 추출물	BW190
	에탄올 추출물	BE190
양파껍질	증류수 추출물	OW0, OW200
	에탄올 추출물	OE0, OE200
마늘껍질	증류수 추출물	GW200
	에탄올 추출물	GE0, GE200

위와 같이 선정한 14종의 천연항산화추출물은 mass detector 장착 gas chromatography (GC-MS)를 통해 비휘발성 성분을 정성 및 정량하여 산화방지에 참여하는 주요 물질을 분석하였음.

2) 선정된 천연산화방지제의 전처리 기법 최적화 및 주요 지표 물질 동정 및 산화방지능 제고 방안 연구

가) 천연 산화방지제의 주요 비휘발성 산화방지 성분 target 결정

동결 건조된 참깨박, 들깨박, 보리겨, 마늘껍질 및 양파껍질 추출물을 GC-MS를 이용하여 비휘발성 성분을 분석하였고, HPLC-PDA를 이용하여 target phenolic compound를 분석하였음.

① GC-MS를 이용한 비휘발성 성분 분석

a. GC-MS 분석을 위한 유도체화 시료 과정

동결건조한 파우더 형태의 시료를 GC glass vial에 10 mg 측량한 후, 20,000 ppm Methyl hydroxy chloride amine (MHCA) in pyridine을 400 μ L 첨가한 후 5분 동안 sonication하여 시료를 용해함. 이후 convection oven에 30°C에서 90분간 반응하여 oximation 유도체화를 실시함.

Oximation 반응이 완료된 시료는 상층액 50 μ L를 glass vial에 옮겨 담은 후 BSTFA + 1% TMCS 용액 (99:1, w/w) 50 μ L 와 internal standard인 500 ppm fluoranthene in pyridine을 10 μ L 넣고 vortexing 후 60°C 오븐에서 30분 반응하여 trimethylsilylation 유도체화를 실시함.

유도체화가 모두 완료된 시료는 GC vial에 옮겨 담아 GC-MS 분석을 실시함.

b. GC-MS 분석 조건 설정

GC의 inlet 조건은 다음과 같음.

Heater	Pressure	Septum purge flow	Split ratio	Injection volume
300℃	24.012 psi	5 mL/min	20:1	1 μL

Column의 조건은 다음과 같음.

Cloumn	Flow	Pressure
VF-5ms (60*250*0.25)	5 mL/min	24.012 psi

Oven의 설정 조건은 다음과 같음.

	Rate (℃/min)	Value (℃)	Hold time (min)
처음		50	2
Ramp 1	5	180	8
Ramp 2	2.5	210	0
Ramp 3	5	320	10

MS 검출기는 스캔 모드를 이용하였으며, MS source는 270℃, MS quad의 온도는 150℃로 설정하였음.

c. GC-MS 분석 결과

다음 그림 13은 GC-MS로 분석된 참깨박 에탄올 추출물의 대표적인 크로마토그램임. 또한 동정된 각 비휘발성 물질은 표1에 나타냄.

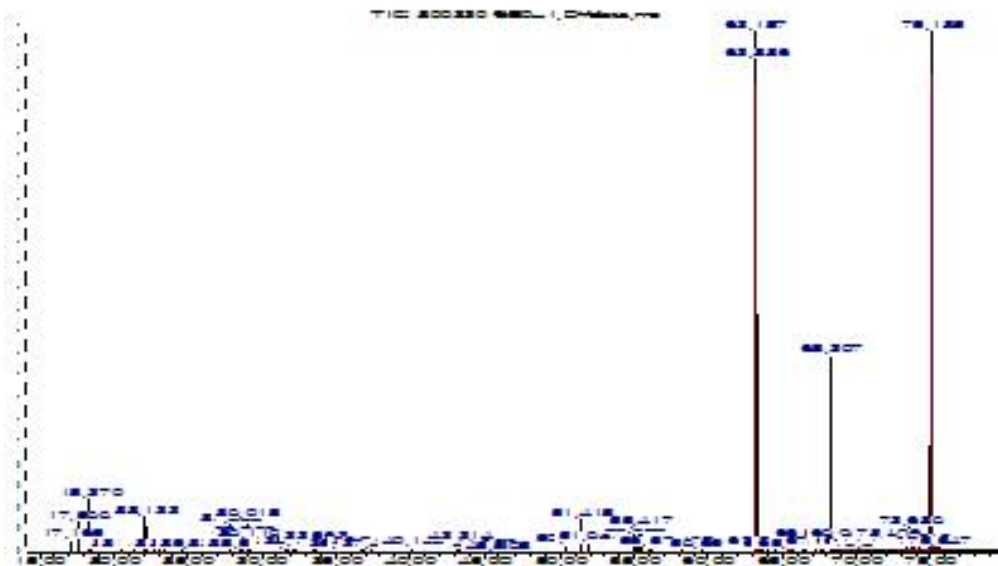


그림 13. 참깨박 유래 에탄올 추출물의 GC-MS 비휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 1. 참깨박 추출물의 비휘발성 성분 분석 결과

RT (min)	Chemical compound	Aqueous extract			Ethanol extract		
		0	140	170	0	140	170
17.165	L-Alanine	0.63	0.83	0.90	1.79	1.61	ND
18.062	Oxalic acid	0.95	0.69	0.97	ND	ND	ND
22.134	Silanol, trimethyl-, phosphate (3:1)	15.17	15.48	14.27	6.00	8.02	8.39
27.887	Malic acid	5.56	5.74	5.59	4.27	5.90	3.96
28.04	2-Butynedioic acid	0.44	ND	ND	ND	ND	ND
28.735	L-Aspartic acid	1.61	1.58	1.78	2.45	2.63	ND
29.02	L-5-Oxoproline	4.08	4.60	4.18	6.01	7.12	10.00
29.11	4-Aminobutanoic acid	1.18	1.16	1.39	2.24	1.95	ND
31.376	Pipecolic acid	1.62	ND	ND	ND	ND	ND
31.695	L-Glutamic acid	0.66	0.49	0.63	1.26	ND	ND
32.168	Phenylalanine	0.64	0.57	0.69	ND	ND	ND
33.564	Asparagine	1.88	1.10	1.50	2.79	1.93	ND
37.567	β -D(-)-Lyxopyranose	0.58	ND	1.05	ND	ND	ND
40.186	Citric acid	3.83	3.76	3.97	1.31	2.93	1.00
50.38	Palmitic Acid	ND	ND	ND	1.55	ND	ND
51.416	Myo-Inositol	5.58	5.54	5.44	8.85	9.17	12.89
51.93	Fluoranthene (Internal standard)	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
55.272	9,12-Octadecadienoic acid	ND	ND	0.45	4.79	3.18	1.53
55.418	13-Octadecenoic acid	0.67	ND	0.59	5.29	3.35	3.19
63.187	Sucrose	178.78	173.94	161.74	158.87	162.58	155.23
63.514	Adenosine	ND	1.14	0.66	ND	1.21	1.90
67.558	β -D-Lactose	0.92	ND	ND	ND	ND	ND
68.308	Galactinol	15.57	19.46	22.59	42.10	43.35	37.46
69.003	2-O-(2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl)-d- β -glucopyranose	1.51	1.61	1.62	3.06	3.06	3.28
72.109	(+)-Sesamin	ND	ND	ND	1.95	1.76	1.61
72.957	(+)-Sesamolin	ND	ND	ND	1.36	1.19	0.73
74.214	Stigmast-5-ene	ND	ND	ND	4.30	ND	ND
75.069	β -Gentiobiose	231.84	221.49	211.72	199.06	191.07	172.34

(ND = Not detected)

GC-MS를 통한 참깨박 추출물의 성분 분석 결과, 열처리 하지 않은 추출물을 기준으로 증류수 추출물은 22개, 에탄올 추출물은 20개의 물질이 분석되었음. 참깨박 추출물에서 가장 많은 양이 검출된 물질은 탄수화물과 그 유도체 물질들로, 열처리 온도에 따른 영향을 받아 온도가 증가할수록 sucrose, β -Gentiobiose는 감소하고 galactinol의 농도는 증가하였음. 아미노산과 그 유도체 종류들은 9종류가 분석되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 증류수 추출물에선 alanine은 증가, asparagine, pipecolic acid는 감소하였고 에탄올 추출물에선 adenosine, oxoproline은 증가하였지만 alanine, asparagine은 감소하였음. 유기산은 oxalic acid, malic acid, citric acid가 분석되었으며 에탄올보다 증류수 추출물에서 더 많이 검출되었음. 참깨의 대표적인 리그난 성분인 sesamolin과 sesamin은 본 분석방법에선 에탄올 추출물에서만 검출되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 이 두 물질의 농도는 감소하는 것을 볼 수 있었음.

그림 14는 양파껍질유래 에탄올 추출물의 대표적인 크로마토그램이며 동정된 각 비휘발성 phenolic 물질은 표2에 나타냄.

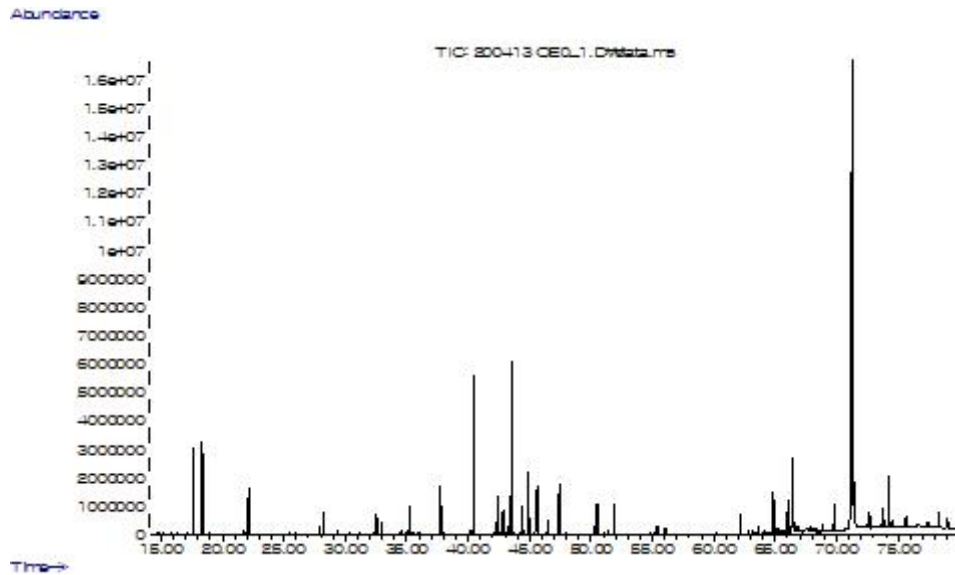


그림 14. 양파껍질 유래 에탄올 추출물의 GC-MS 비휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 2. 양파껍질 추출물의 비휘발성 성분 분석 결과 (Phenolic compound)

RT (min)	Compound	Concentration (μmol per ITSD)							
		OA	OA14 0	OA17 0	OA20 0	OE	OE14 0	OE17 0	OE20 0
29.402	Pyrogallol	0.482	ND	ND	ND	0.322	0.392	0.55	0.539
32.265	4-Hydroxybenzoic acid	0.507	ND	ND	ND	ND	0.248	0.695	0.373
32.564	Phloroglucinol	10.07 8	1.468	ND	ND	1.211	1.919	1.281	0.764
38.032	Vanillic acid	0.652	ND	ND	ND	ND	0.354	0.751	0.605
40.478	Protocatechuic acid	64.00 2	9.816	1.05	ND	16.79 4	22.78 2	54.53 4	29.17 7
47.427	Phloroglucinol acid	3.003	ND	ND	ND	5.47	5.334	2.405	0.698
68.864	2,6-Dihydroxyacetophenone	ND	ND	ND	ND	0.349	0.256	0.814	0.335
71.129	Quercetin	11.22 2	2.237	ND	ND	53.48 2	57.27 2	59.20 5	50.25 9
71.407	Isorhamnetin	ND	ND	ND	ND	3.578	3.244	4.333	3.055

GC-MS를 통한 양파껍질 추출물의 성분 분석 결과 증류수 추출물에서는 분석이 대부분 되지 않았으며, 주로 에탄올 추출물에서 분석이 진행됨. 정성되지 않은 물질을 제외하여 약 43개의 물질이 검출이 되었으며, 주로 참깨박 추출물과 결과가 비슷하게 당, 산 및 단백질이 정성됨. 또한 phenolic compound 물질도 검출이 되어 위와 같은 표로 정리를 하였음. 주로 quercetin과 protocatechuic acid가 많은 함량이 검출되었으며 에탄올 추출물에서는 OE170일 때 가장 높은 함량을 보였음. 에탄올 추출물에서 phloroglucinol, phloroglucinol acid, 2,6-Dihydroxyacetophenone, Isorhamnetin을 제외한 phenolic compound가 온도 처리가 증가할수록 함량이 증가하다가 200℃에 함량이 감소하였음. 이 경향은 열처리가 진행될 때 특정 phenolic compound가 다른 전구체에서 분해되었다고 예상할 수 있음.

다음 그림 15은 GC-MS로 분석된 들깨박 에탄올 추출물의 대표적인 크로마토그램이며, 동정된 각 비휘발성 물질은 표 3에 나타냄.

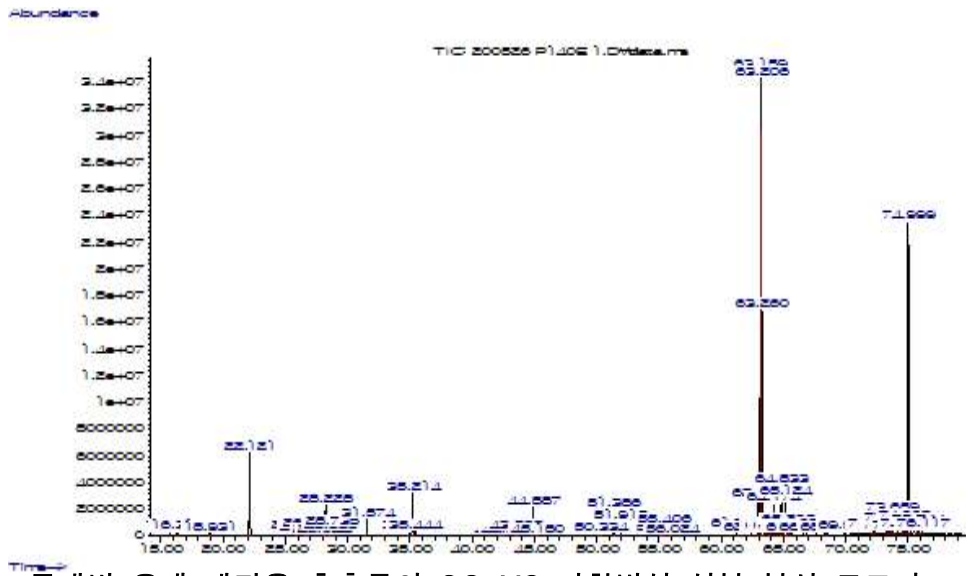


그림 15. 들깨박 유래 에탄올 추출물의 GC-MS 비휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 3. 들깨박 추출물의 비휘발성 성분 분석 결과

RT (min)	Chemical name	Concentration (μmol per ITSD)							
		PA	PA140	PA170	PA200	PE	PE140	PE170	PE200
15.79	Lactic Acid	0.36	0.45	0.58	0.65	0.37	0.28	0.45	0.52
16.32	Glycolic acid	0.60	0.63	1.65	2.48	0.74	0.40	1.47	2.16
18.49	3-Pyridinol	ND	ND	0.12	0.94	0.23	ND	0.32	1.37
22.12	Glycerol	ND	ND	ND	ND	20.34	11.72	11.75	1.62
23.13	Niacin	ND	ND	ND	ND	0.51	ND	0.63	0.58
27.87	Malic acid	2.35	3.03	2.11	1.63	1.90	ND	1.11	0.95
28.23	L-Threitol	3.26	3.51	2.54	0.98	5.78	3.06	3.21	1.12
28.66	Pyroglutamic acid	1.81	5.06	4.44	8.52	5.01	1.80	4.09	9.78
29.17	2,3,4-Trihydroxybutyric acid	0.62	0.65	ND	ND	ND	ND	ND	ND
32.08	Tartaric acid	0.92	ND	0.61	0.56	ND	ND	ND	ND
32.25	4-Hydroxybenzoic acid	ND	ND	ND	0.40	ND	ND	0.64	0.67
32.45	Pentonic acid	ND	ND	ND	0.42	ND	ND	ND	ND
33.04	Benzaldehyde	ND	ND	ND	0.57	ND	ND	ND	0.53
34.93	Levogluconan	0.51	0.67	0.98	1.57	0.77	1.07	1.53	1.87
35.22	D-(+)-Arabitol	6.75	7.11	6.19	2.23	11.87	6.25	6.20	2.49
35.44	Ribitol	0.89	0.87	0.73	ND	1.31	0.81	0.82	0.55
38.00	Vanillic Acid	ND	ND	ND	0.40	ND	ND	ND	0.69
38.17	Hexonic acid	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.56	0.74
38.28	Citric acid	ND	1.97	1.34	0.64	ND	ND	ND	ND
38.44	D-Arabino-Hexonic acid	ND	ND	ND	0.56	ND	ND	1.48	1.23
42.36	D-Fructose	0.59	0.90	1.13	ND	0.45	0.41	0.79	ND

43.51	d-Mannose	0.81	1.40	1.40	ND	0.52	0.92	1.44	ND
44.88	D-Mannitol	4.79	4.16	3.57	1.15	7.66	5.84	4.22	1.30
50.35	Palmitic Acid	ND	ND	ND	ND	1.00	ND	1.10	0.63
50.60	Trimethylsilyl catecholactate tris(trimethylsilyl) ether	1.46	1.39	2.00	1.18	1.96	ND	2.06	1.87
51.38	Myo-Inositol	3.13	2.93	4.10	4.05	4.62	4.76	8.30	3.66
51.92	Fluoranthene	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47
53.19	Caffeic acid	0.84	0.97	0.82	ND	ND	ND	ND	ND
55.42	α -Linolenic acid	ND	ND	ND	ND	6.43	1.46	2.07	1.44
63.15	Sucrose	143.94	134.89	64.09	1.97	141.16	118.32	66.59	4.56
63.26	6-Hydroxyflavone- β -D-glucoside	16.40	11.38	4.38	ND	19.14	37.44	16.20	0.48
64.17	Scopolin	2.25	1.38	0.88	ND	3.29	5.59	2.84	ND
64.83	Lactose	3.68	3.08	3.22	1.13	6.16	6.01	5.37	1.78
65.12	Aucubin	ND	ND	ND	ND	4.04	6.01	3.15	ND
73.58	Palatinose	1.87	1.42	ND	ND	2.77	1.30	1.04	ND
73.66	β -Gentiobiose	1.11	1.92	0.90	ND	3.53	3.69	2.67	ND
74.62	Rosmarinic acid	ND	ND	ND	ND	3.87	2.84	1.70	ND
75	[4-Bromo-2-(hydroxyphenyl)-methyl]-phenyl-carbamic acid, ethyl ester	40.00	ND	8.43	0.44	77.19	54.63	ND	ND
75.74	3- α -Mannobiose	ND	ND	ND	ND	1.78	2.45	37.88	2.67

GC-MS를 통한 들깨박 추출물의 성분 분석 결과 약 38개의 물질이 검출이 되었으며, 주로 당, 산 및 단백질이 정성됨. 검출된 phenolic compound로는 4-hydroxybenzoic acid, caffeic acid, rosmarinic acid 등이었음. Rosmarinic acid의 경우엔 에탄올 추출물에서만 검출이 되었으며, 주로 quercetin과 protocatechuic acid가 많은 함량이 검출되었으며 열처리 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보임. 당과 그 유도체의 경우 증류수, 에탄올 추출물 모두에서 가장 많은 양이 검출되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보임. 단백질 종류의 경우에는 증류수, 에탄올 추출물 모두 열처리 온도가 가장 높은 추출물에서 가장 많은 양이 검출되었음.

그림 16는 GC-MS로 분석된 보리겨 에탄올 추출물의 대표적인 크로마토그램이며, 동정된 각 비휘발성 물질은 표 4에 나타냄.

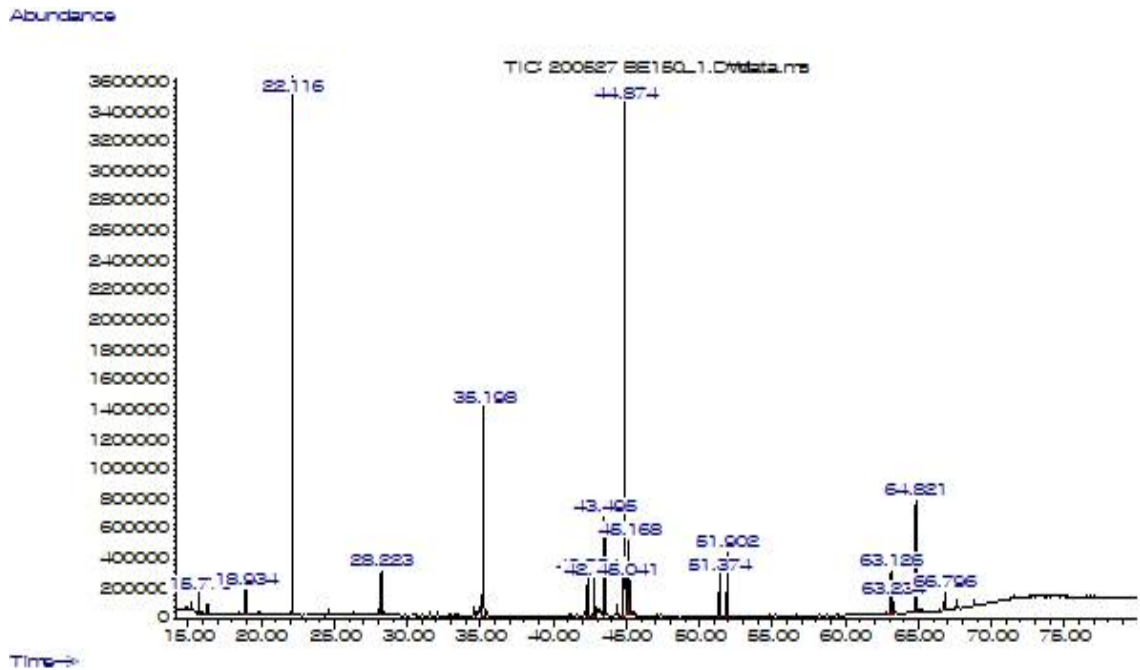


그림 16. 보리겨 유래 에탄올 추출물의 GC-MS 비휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 4. 보리겨 추출물의 비휘발성 성분 분석 결과

RT (min)	Hit Name	Concentration (μmol per ITSD)							
		BA	BA150	BA190	BA230	BE	BE150	BE190	BE230
15.769	Lactic Acid	0.459	0.386	0.862	0.246	1.232	0.834	1.580	3.701
16.311	Glycolic acid	0.343	0.283	1.226	0.499	ND	ND	ND	ND
18.444	Hydracrylic acid	ND	ND	ND	ND	0.447	0.449	0.296	0.672
18.924	Pentasiloxane, dodecamethyl-	0.303	0.695	0.268	0.293	0.645	0.664	0.530	1.246
22.12	Glycerol	15.077	7.310	6.526	2.878	16.867	13.755	13.517	9.792
25.9	Butanoic acid	ND	ND	ND	ND	0.672	0.452	1.087	6.598
28.221	meso-Erythritol	ND	ND	ND	ND	1.836	1.318	0.480	0.356
32.904	D-Fructose	0.913	0.726	3.304	0.321	0.663	0.246	1.412	0.820
33.439	Hexanedioic acid	ND	ND	ND	ND	0.434	0.414	0.769	0.809
35.211	D-(+)-Arabitol	ND	ND	ND	ND	20.994	14.412	5.692	5.974
44.905	D-Mannitol	ND	ND	ND	ND	40.182	35.335	20.122	12.087
46.058	4-Coumaric acid	ND	ND	ND	ND	0.585	0.468	ND	ND
51.374	Myo-Inositol	3.946	3.736	3.542	1.502	2.406	1.788	4.958	2.491
64.82	Lactose	ND	ND	ND	ND	9.372	5.957	4.651	1.251

GC-MS를 통한 보리겨 추출물의 성분 분석 결과 약 14개의 물질이 검출이 되었으며, 다른 추출물들과 같이 당, 산, 단백질 등이 정성되었음. 증류수 추출물보다 에탄올 추출물에서 더 다양한 물질이 더 많은 양으로 검출되었음. Fructose, glycerol, mannitol과 같은 당, 당알콜류가 가장 많은 양으로 검출되었음. phenolic compound인 coumaric acid는 에탄올 추출물에서만 검출되었고, 열처리 온도가 증가할수록 정성되는 양이 감소하였음.

그림 17는 GC-MS로 분석된 마늘껍질 에탄올 추출물의 대표적인 크로마토그램이며, 동정된 각 비휘발성 물질은 표 5에 나타냄.

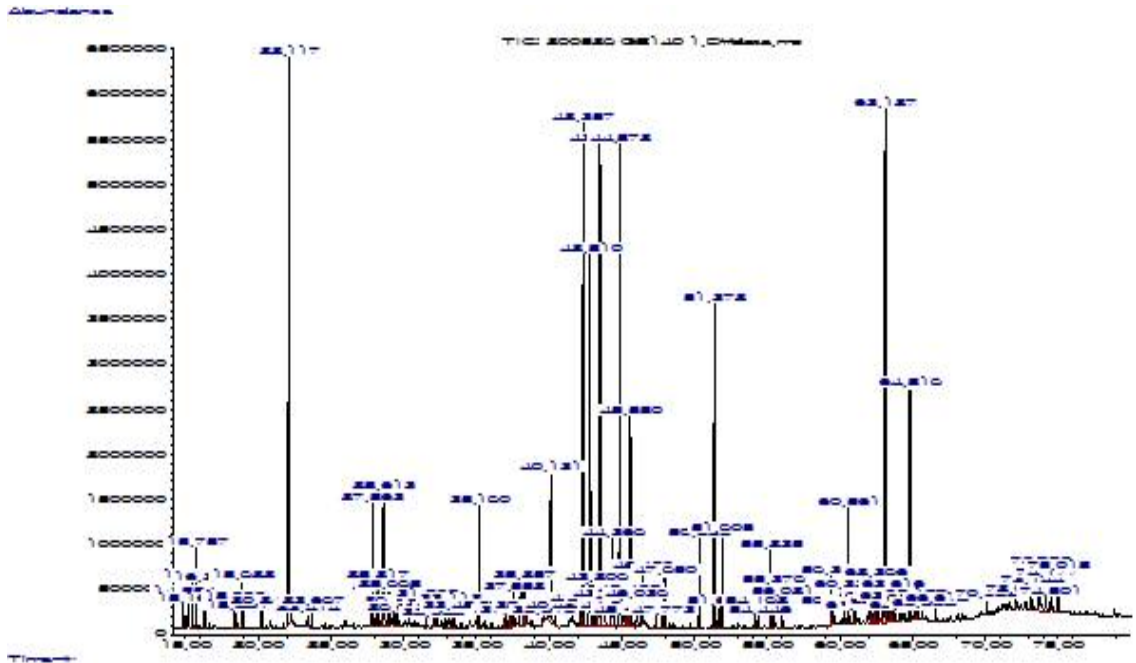


그림 17. 마늘껍질 유래 에탄올 추출물의 GC-MS 비휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 5. 마늘껍질 추출물의 비휘발성 성분 분석 결과

RT (min)	Compound	Concentration ($\mu\text{mol per ITSD}$)			
		GE	GE140	GE170	GE200
14.858	2-Methyl-1,3-butanediol	0.663	0.552	0.638	0.407
15.164	2,3-Butanediol	0.398	0.347	0.498	0.333
15.505	Propanoic acid	1.915	0.715	1.018	0.659
15.755	Lactic Acid	1.092	1.220	2.034	2.914
16.304	Glycolic acid	0.372	0.734	1.504	4.197
18.333	2-Furoic acid	0.597	0.492	1.125	5.895
18.465	3-Pyridinol	ND	0.366	1.968	3.820
21.772	Benzoic Acid	0.155	ND	ND	ND
22.113	Glycerol	17.840	15.751	15.397	6.272
23.572	Catechol	ND	ND	ND	0.573
23.697	Glyceric acid	0.476	0.511	0.494	0.697
27.866	Malic acid	2.890	2.704	2.266	0.869
28.214	meso-Erythritol	0.818	0.983	0.903	0.734
28.631	Pyroglutamic acid	4.833	4.100	3.813	6.025
29.381	Pyrogallol	ND	0.663	0.691	1.383
29.624	5-Hydroxymethyl-2-furoic acid	0.520	0.434	0.277	0.617
32.244	D-Ribono-1,4-lactone	0.400	0.409	0.865	1.241
32.904	D-(-)-Ribose	0.721	0.475	0.410	0.687
35.191	D-(+)-Arabitol	3.372	4.177	4.172	2.070
37.275	Arabinofuranose	0.933	0.569	0.613	0.824
37.372	Xylitol	0.635	0.459	0.398	ND
37.991	Vanillic Acid	ND	ND	ND	1.101

38.262	Citric acid	3.438	1.659	0.997	ND
40.416	Protocatechoic acid	ND	0.539	1.101	1.733
42.362	D-Fructose	48.882	17.559	3.133	ND
42.82	D-(-)-Fructose	35.716	12.881	2.247	ND
43.008	d-Mannose	2.838	1.393	0.651	ND
43.216	D-(+)-Galactose	3.297	1.484	1.003	0.672
43.307	Gulonic acid, .gamma.-lactone	0.668	0.729	0.729	0.687
43.508	d-Glucose	37.940	16.922	3.905	0.453
43.682	Gluconic acid, 1,4-lactone	2.442	2.095	1.637	1.594
44.127	Syringic acid	ND	ND	ND	0.342
44.377	d-Glucose	7.386	3.029	0.631	ND
44.87	D-Mannitol	21.050	16.878	18.403	13.907
46.037	Coniferyl alcohol	0.865	0.927	1.074	0.794
47.351	.beta.-D-(+)-Xylopyranose	0.541	0.460	0.628	0.936
47.782	D-Fructose	0.628	0.511	0.432	0.438
50.332	Palmitic Acid	2.543	2.442	1.682	0.845
51.374	Myo-Inositol	8.740	8.689	9.544	3.884
51.638	Sinapyl alcohol	0.504	0.515	0.427	ND
55.231	Linoleic acid	1.953	1.675	0.916	ND
55.377	11-Octadecenoic acid	1.072	1.053	0.663	0.420
56.016	Stearic acid	0.790	0.787	0.588	0.439
59.393	Glucopyranose	1.484	1.037	0.469	ND
60.331	Uridine	0.609	0.685	0.683	0.296
60.56	Arabinofuranose	2.338	2.585	5.388	7.671
63.124	Sucrose	ND	10.585	5.900	1.098
63.611	Arabinofuranose	0.561	0.841	3.876	5.890
64.82	Lactose	4.489	4.881	3.862	1.222
66.613	Lignoceric acid	0.309	0.359	0.352	0.883
72.088	4-Hydroxy-3-methoxyphenylglycol	0.211	0.102	0.064	ND
73.144	Stigmasterol	0.601	0.615	1.070	0.595
74.173	beta.-Sitosterol	0.913	1.062	1.204	0.957

GC-MS를 통한 마늘껍질 에탄올 추출물의 성분 분석 결과를 나타내었음. 분석 결과 약 53개의 물질이 검출되었으며 당, 산, 아미노산, 지방산 등을 정성할 수 있었음. 마늘껍질 에탄올 추출물의 phenolic compounds로는 benzoic acid, catechol, pyrogallol, vanillic acid, protocatechoic acid, syringic acid, coniferyl alcohol 그리고 sinapyl alcohol이 검출되었음. 이 중 catechol, vanillic acid, syringic acid는 가장 높은 온도에서 열처리를 한 마늘껍질 추출물에서만 검출되었으며 pyogallol, protocatechoic acid은 열처리 온도가 증가할수록 검출되는 양도 증가하였음.

② HPLC-PDA를 이용한 각 추출물의 주요 페놀 target compound 분석

a. HPLC-PDA 분석을 위한 시료 전처리

동결 건조한 파우더 형태의 시료를 각 추출 방법의 mobile phase와 같은 용매에 1000 ppm이 되도록 용해함. 1000 ppm 동결건조 추출물 용액을 2 mL Agilent vial에 담아 HPLC-PDA 분석을 실시함.

b. HPLC-PDA 분석 조건 설정

농산부산물 추출물의 대표적인 phenolic compounds를 분석하기 위해 이전 연구를 조사하여 분석 조건을 설정함. 참깨박 추출물은 참깨와 참기름의 대표적인 항산화제로 알려진 **sesamol**을, 들깨박 추출물은 **rosmarinic acid**, 보리겨 추출물은 **p-coumaric acid**를, 양파껍질 추출물은 **quercetin**, 마늘껍질 추출물은 **p-coumaric acid**, **gallic acid**를 HPLC-PDA를 사용하여 분석함.

추출물에 따라 분석하고자 하는 target compound가 다르기 때문에 분석 조건 또한 달라짐. 사용한 column은 모두 C18 column을 사용하였음. Sesamol은 70% methanol을 이동상으로 사용하여 290 nm에서 흡광도를 측정하였고, rosmarinic acid는 methanol과 0.2% formic acid in distilled water를 이동상으로 사용하여 254 nm에서 측정하였음. 보리겨 추출물의 p-coumaric acid는 distilled water, acetonitrile, and acetic acid (88:10:2, v/v)를 이동상으로 사용하여 280 nm에서 측정하였고 마늘껍질 추출물의 p-coumaric acid, gallic acid는 0.1% formic acid in distilled water와 0.1% formic acid in acetonitrile 용매를 사용하여 280 nm에서 측정하였음. 양파껍질 추출물의 quercetin은 0.1% formic acid in distilled water와 acetonitrile 두 용매를 사용하여 254 nm에서 측정하였음.

각 target compounds는 표준물질을 100, 250, 500, 1000 ppm으로 용해해 추출물을 분석한 것과 같은 방법으로 분석한 뒤 standard curve를 그려 사용하였음. 이 standard curve의 R² 값은 모두 0.99 이상으로 신뢰성이 있는 결과라고 판단하였음.

c. HPLC-PDA 분석 결과

각 농산부산물 추출물의 대표적인 phenolic compound를 HPLC-PDA를 통해 분석한 결과를 다음의 그림 18에 나타냄.

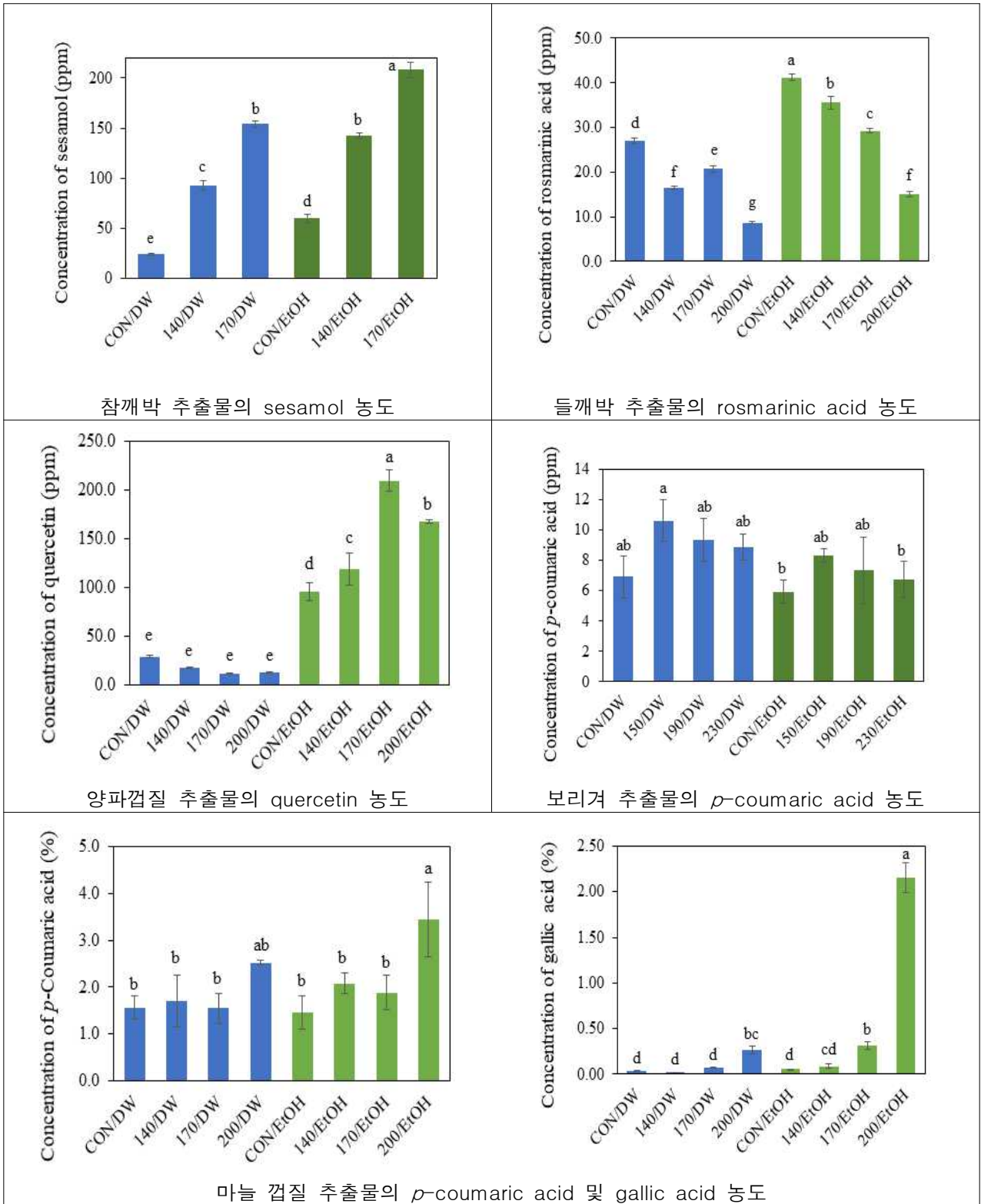


그림 18. 선정된 농산부산물 각 추출물의 주요 산화방지제 target compound 분석.

참깨박 추출물의 sesamol은 열처리 온도가 높아질수록 그 농도가 증가하였고, 증류수 추출물보다 에탄올 추출물에서 더 많은 양이 존재함을 확인할 수 있었음. 들깨박 추출물에서 rosmarinic acid는 열처리 온도가 높아질수록 감소하였고, 증류수보다 에탄올 추출물에서 많이 존재하였음. 보리겨 추출물의 p-coumaric acid는 150℃ 열처리 하였을 때 가장 많이 존재하였고 이후 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으며, 에탄올 추출물보다 증류수 추출 시 더 높은 농도로 존재하였음. 양파 껍질 추출물은 170℃ 에탄올 추출물에서 가장 많은 양이 존재하였고, 증류수 추출물보다 에

탄을 추출물에서 더 높은 농도로 존재한다는 것을 확인하였음. 마늘껍질 추출물의 경우 *p*-coumaric acid는 증류수와 에탄올 추출물 모두 가장 높은 열처리 온도인 200℃에서 가장 많은 양이 측정되었고, gallic acid는 200℃ 에탄올 추출물에서 가장 많은 양이 측정됨.

나) 천연산화방지제의 bulk oil 매트릭스에서 지용성 제고

각 농산부산물 추출물이 bulk oil 매트릭스에서 천연산화방지제의 가능성을 보이는지 직접 corn oil에 첨가하여 산화 안정성을 측정하였음.

① Bulk oil 매트릭스에 추출물 첨가 시 산화 안정성 측정

a. Bulk oil 샘플 제조

각 시료는 10,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 증류수 추출물은 증류수에, 에탄올 추출물은 에탄올에 첨가 후 교반하여 용액을 준비함. Bulk oil 매트릭스 상에서의 산화안정성을 평가하기 위해 corn oil을 사용함. 각 시료 용액을 200 ppm에 해당하는 농도로 corn oil에 첨가하여 2시간 동안 교반함. Control은 각 오일에 아무것도 첨가하지 않은 증류수 또는 에탄올을 첨가하여 교반함. Positive control은 식용유지에 많이 사용되는 TBHQ를 사용하였고, 유지 시료에 약 200 ppm에 해당하는 농도로 첨가함. 이 농도는 식품첨가물공전 상에 명시되어 있는 TBHQ의 사용기준의 최대치에 해당함. 토코페롤 보다 확실한 항산화능을 갖는 TBHQ를 대조구로 사용함.

각 샘플들은 다음과 같이 명명함.

에탄올 추출물	Control	Positive control	온도 (°C) (보리겨 추출물은 괄호 안의 온도)			
			처리 안함	140 (150)	170 (190)	200 (230)
참깨박 추출물	CE	TE	SE	SE140	SE170	
들깨박 추출물			PE	PE140	PE170	
보리겨 추출물			BE	BE150	BE190	BE230
양파껍질 추출물			OE	OE140	OE170	OE200
마늘껍질 추출물			GE	GE140	GE170	GE00
증류수 추출물	Control	Positive control	온도 (°C) (보리겨 추출물은 괄호 안의 온도)			
			처리 안함	140 (150)	170 (190)	200 (230)
참깨박 추출물	CA	TA	SA	SA140	SA170	
들깨박 추출물			PA	PA140	PA170	
보리겨 추출물			BA	BA150	BA190	BA230
양파껍질 추출물			OA	OA140	OA170	OA200
마늘껍질 추출물			GA	GA140	GA170	GA200

b. 60°C 산화 조건에서 산화 안정성 측정

상기의 bulk oil 샘플을 2 g 칭량하여 10 mL air tight vial에 분주하고, 고무 septa와 알루미늄 캡을 이용하여 밀폐함. 이를 60°C의 water bath에서 7일 간 산화를 진행하였음. 산화된 샘플은 산소 소모량을 측정하는 headspace oxygen content를 gas chromatography - thermal conductivity detector (GC-TCD)를 이용하여 측정하였고, 각각 1차, 2차 산화 생성물의 정도를 알 수 있는 지표가 되는 conjugated dienoic acid (CDA)와 *p*-anisidine value (*p*-AV)를 측정함. 먼저 농산부산물 유래 증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60°C 산화 시 headspace oxygen content 결과를 다음의 그림 19에 나타냄.

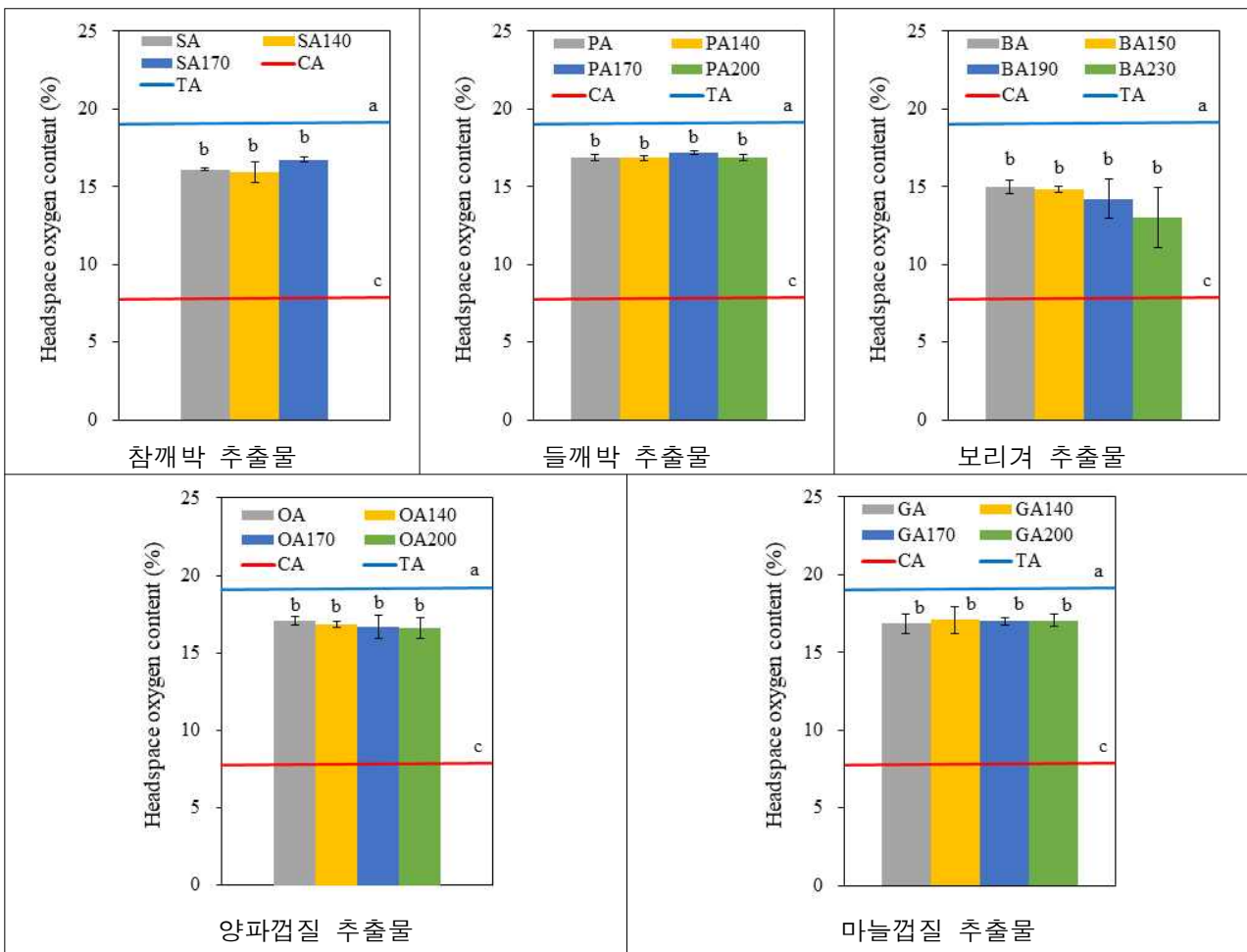


그림 19. 선정된 농산부산물 증류수 추출물을 첨가 오일의 60°C 산화 시 headspace oxygen content.

증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 headspace oxygen content를 측정한 결과 모든 오일 샘플들은 대조구인 control보다 유의적으로 산소 소모량이 낮았으며, positive control보다는 산소 소모량이 높았음. 이는 추출물이 첨가된 샘플들이 모두 유의하게 산화 안정성을 증가하는 것으로 설명되며, TBHQ가 첨가된 오일 샘플보다는 산화 안정성이 유의하게 낮음. 추가적으로 추출물의 온도 처리 간 샘플의 산소 소모량에 유의한 차이는 없어서, 온도 처리에 따른 산화 안정성의 유의한 차이는 보이지 않았음.

다음으로 농산부산물 유래 증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60°C 산화 시 CDA value 결과를 그림 20에 나타냄.

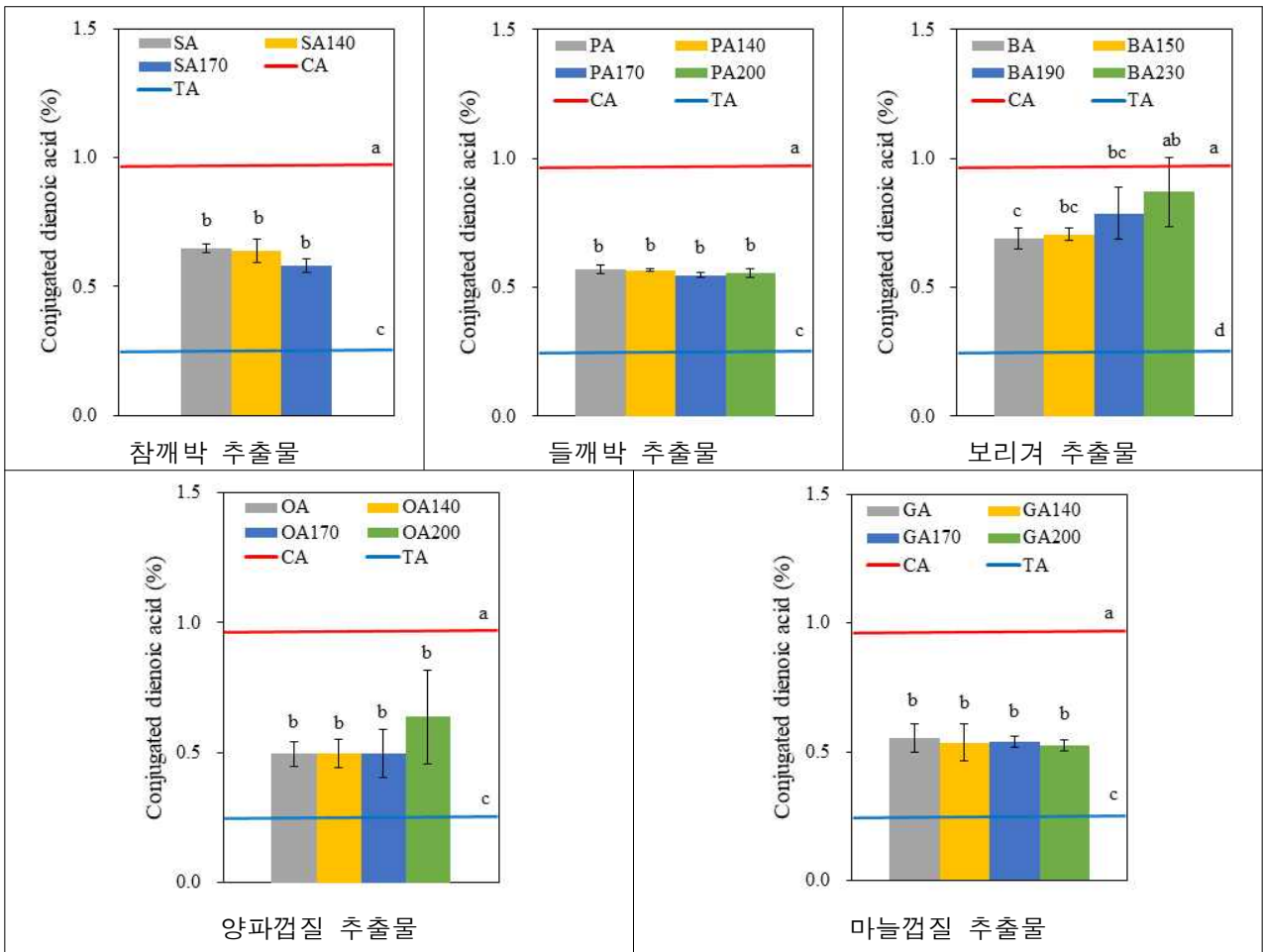


그림 20. 선정된 농산부산물 증류수 추출물을 첨가한 오일의 60°C 산화 시 CDA value.

증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 CDA value를 측정한 결과 참깨박, 들깨박, 양파껍질, 마늘 껍질 추출물을 첨가한 샘플의 경우에는 모든 시료군이 유의하게 control 보다 낮고 positive control 보다 높은 CDA value 값을 보임. 이는 추출물이 오일에 첨가되었을 때, 산화 안정성이 유의하게 증가하였으나, TBHQ 보다는 낮은 산화 안정성을 보이는 것을 의미함. 처리 온도 간의 유의한 차이는 보이지 않았음. 보리겨 추출물의 경우에는 열처리 온도가 높은 추출물을 첨가한 샘플이 CDA 값이 높았으며 BA230 샘플은 control과 산화 안정성의 차이가 유의하지 않았음. 그러나 나머지 추출물을 첨가한 샘플들은 유의하게 control보다 CDA 값이 낮아 산화 안정성을 증가한다는 것으로 설명됨.

다음으로 농산부산물 유래 증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60°C 산화 시 *p*-anisidine value 결과를 그림 21에 나타냄.

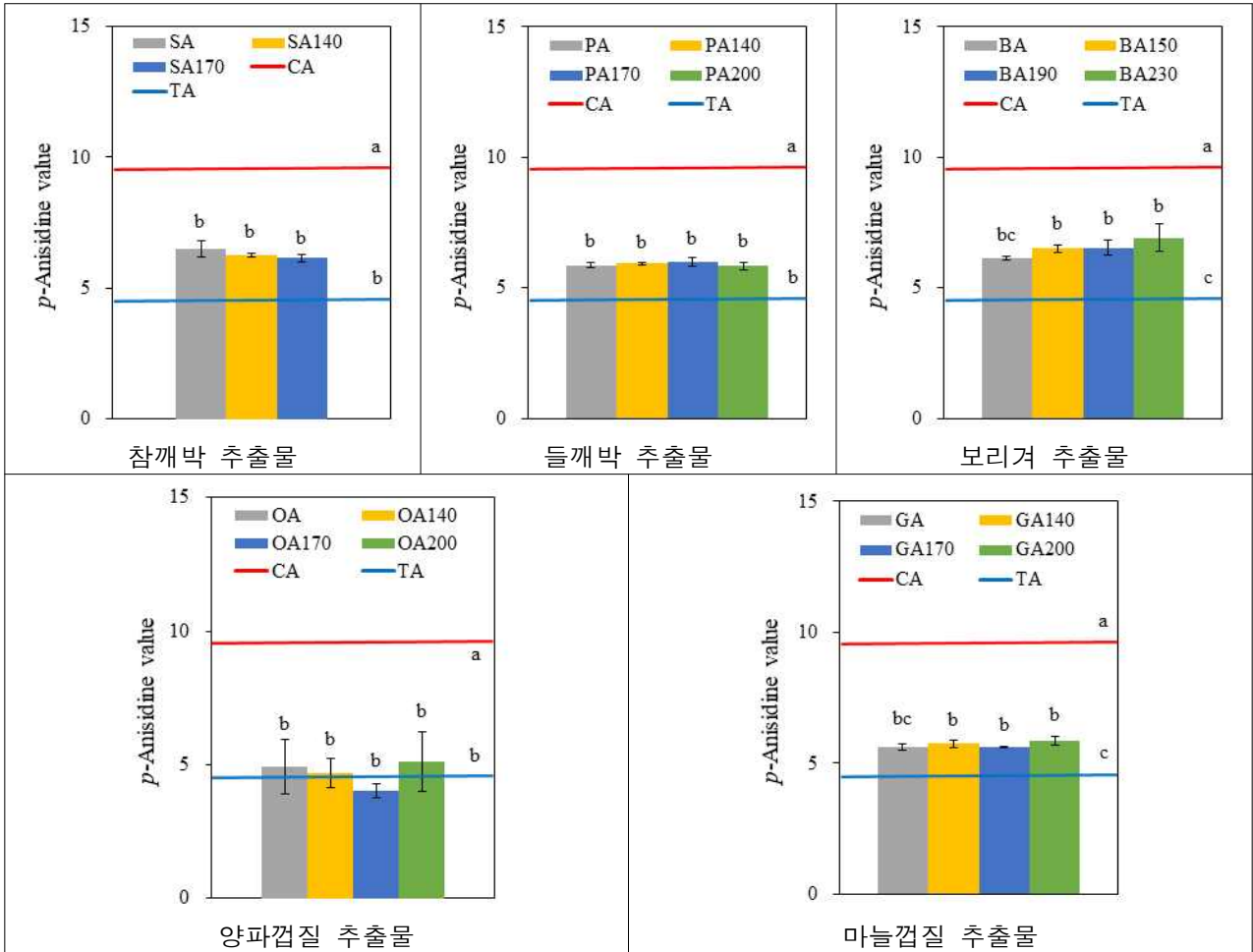


그림 21. 선정된 농산부산물 증류수 추출물을 첨가한 오일의 60°C 산화 시 *p*-anisidine value.

증류수 추출물을 첨가한 오일 샘플의 *p*-AV를 측정된 결과, 모든 샘플군에서 유의하게 *p*-AV가 control보다 낮았으며, 이는 2차 산화생성물의 정도가 대조구보다 낮게 생성되었다는 것을 의미하므로 산화 안정성을 모든 추출물이 증가하였다고 설명됨. 특히 참깨박, 들깨박, 양파껍질 추출물은 positive control인 TBHQ가 첨가된 오일 샘플과 유의하게 차이가 없는 정도로 산화 안정성을 증가하는 것으로 나타남. 이 결과 또한 추출물의 처리 온도에 따른 유의적인 산화 안정성의 차이는 보이지 않음.

다음으로 농산부산물 유래 에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60°C 산화 시 headspace oxygen content 결과를 그림 22에 나타냄.

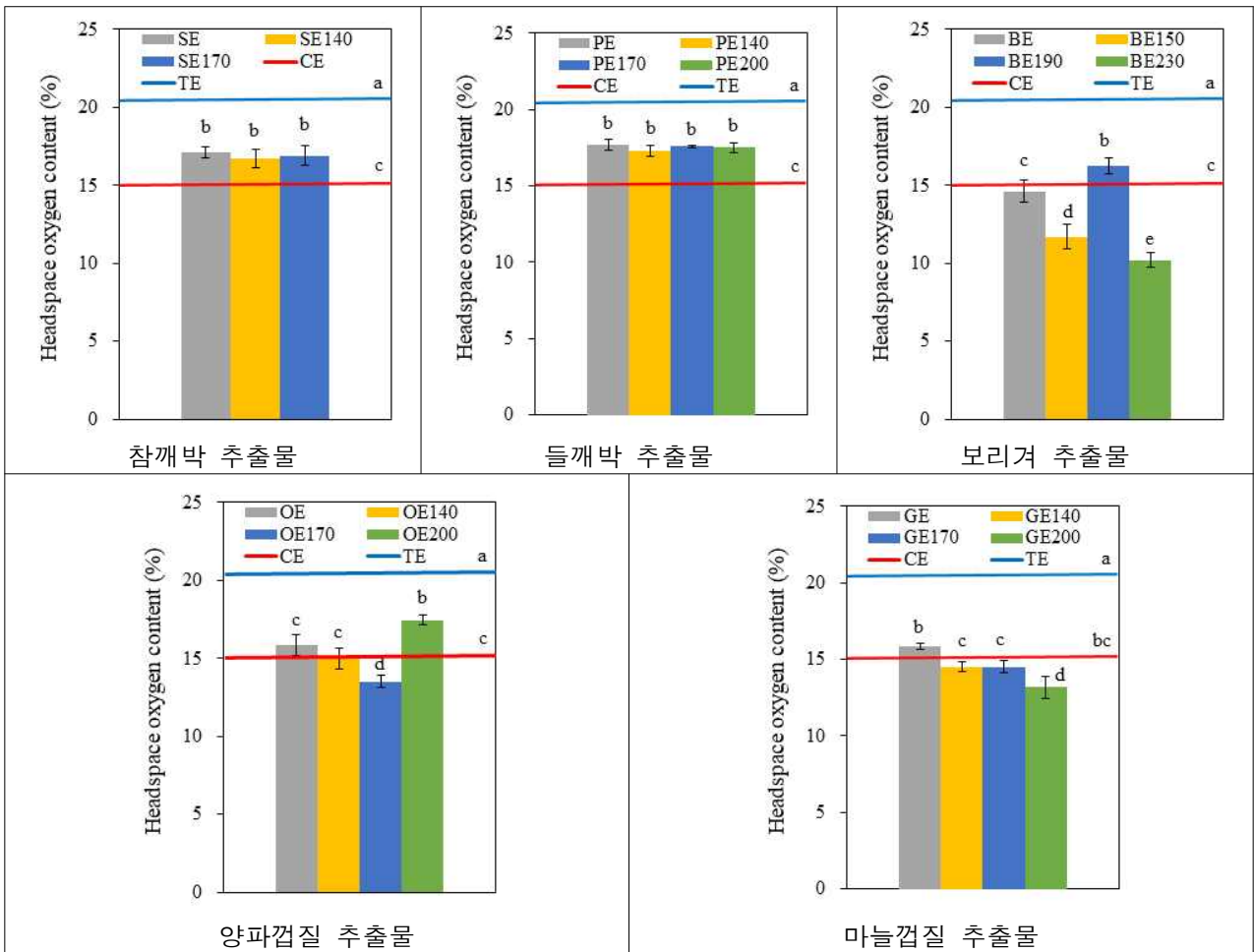


그림 22. 선정된 농산부산물 에탄올 추출물을 첨가한 오일의 60°C 산화 시 headspace oxygen content.

에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 산소 소모량을 측정하는 headspace oxygen content를 측정한 결과, 참깨박 및 들깨박 추출물은 모든 시료에서 유의하게 control보다 산소 소모량이 적어 산화 안정성이 증가한 것을 확인하였음. 보리겨 추출물의 경우에는 BE190 샘플은 산화 안정성이 증가하였으나, BE 샘플은 산화 안정성이 control에 비해 유의하지 않았으며, BE150과 BE230 샘플은 control보다 산화 안정성이 낮았음. 양파껍질 추출물의 경우 control 대비 OE200 샘플이 산화 안정성이 유의하게 높게 측정되었으며, OE170 샘플은 산화 안정성이 유의하게 낮았음. 나머지 샘플군은 유의한 차이가 관찰되지 않음. 마늘껍질 추출물의 경우 GE200 샘플만 유의하게 control보다 산화 안정성이 낮았으며, 이외의 샘플군은 모두 control과 유의한 차이가 없었음. 마늘껍질 추출물은 가열처리를 진행한 샘플일수록 산화 안정성이 낮게 측정됨.

다음으로 농산부산물 유래 에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60°C 산화 시 CDA value 결과를 그림 23에 나타냄.

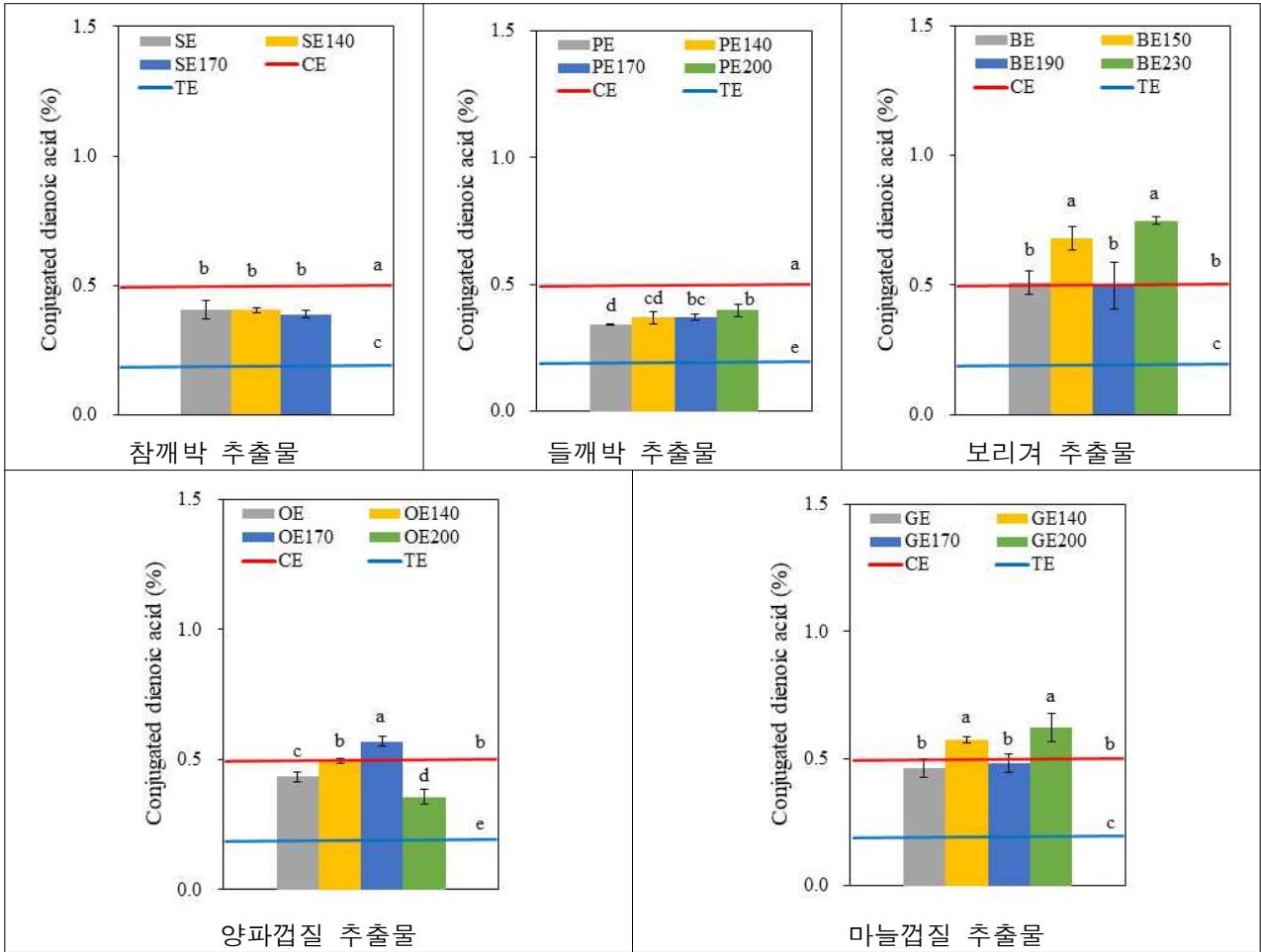


그림 23. 선정된 농산부산물 에탄올 추출물을 첨가한 오일의 60℃ 산화 시 CDA value.

에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 CDA value를 측정한 결과, 참깨박 및 들깨박 추출물이 첨가된 샘플은 control 대비 CDA 값이 유의하게 낮게 측정되어 산화 안정성이 증가하였다고 설명됨. 참깨박 추출물이 첨가된 샘플은 온도 처리에 따른 차이는 없었으며, 들깨박 추출물은 온도가 증가할수록 산화 안정성이 감소하는 경향을 보임. 보리겨 추출물이 첨가된 샘플의 경우 BE와 BE190 샘플은 control과 유의한 차이는 없었으나 BE150 및 BE230 샘플은 CDA 값이 control보다 유의하게 증가하여 산화 안정성이 낮음. 양파껍질 추출물을 첨가한 오일 샘플의 경우에는 OE 및 OE200 샘플은 유의적으로 산화 안정성이 control보다 증가하였고, OE170 샘플은 산화 안정성이 감소하였음. 마늘껍질 추출물을 첨가한 오일 샘플에서는 control대비 유의하게 산화 안정성이 증가한 샘플은 없었으며, GE140 및 GE200 샘플은 산화 안정성이 감소하는 경향을 보임.

다음으로 농산부산물 유래 에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 60℃ 산화 시 *p*-AV 결과를 그림 24에 나타냄.

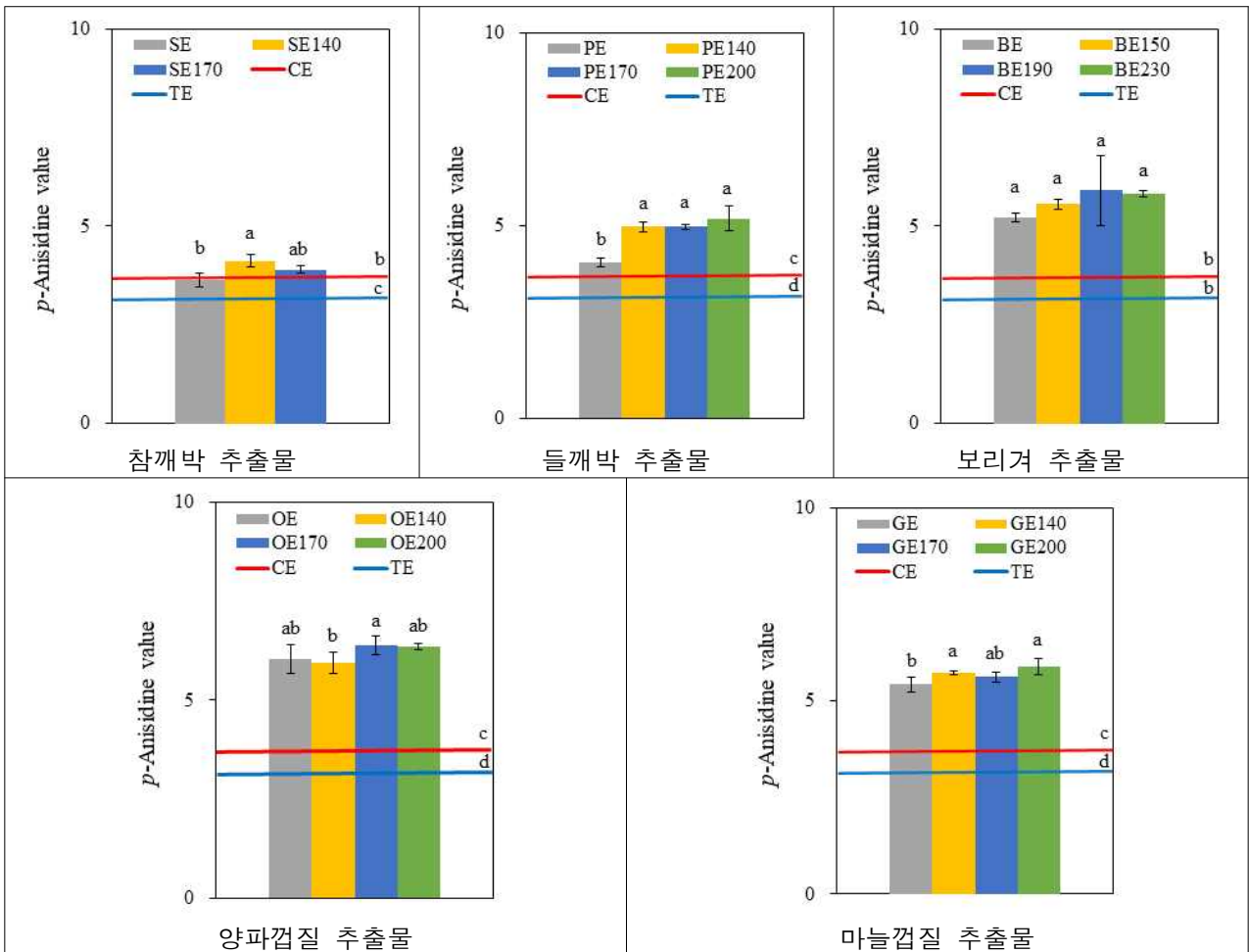


그림 24. 선정된 농산부산물 에탄올 추출물을 첨가한 오일의 60℃ 산화 시 p-AV 결과.

에탄올 추출물을 첨가한 오일 샘플의 p-AV를 측정한 결과, 참깨박 추출물에서는 SE와 SE170 샘플은 값이 control과 유의하게 차이가 없었으며, SE140 샘플은 유의하게 높은 값을 보여 산화 안정성이 낮았음. 들깨박, 보리겨, 양파껍질, 마늘껍질은 모두 유의하게 control 대비 높은 값을 보여서 산화 안정성을 낮추는 것으로 파악됨. 들깨박 추출물의 경우에는 PE를 제외한 샘플군이 유의하게 산화 안정성이 낮은 것으로 보여 열처리 시 산화 안정성이 감소한다는 것을 알 수 있음. 보리겨, 양파껍질, 마늘껍질의 경우에는 열처리 온도 간 유의한 차이는 보이지 않았음. 이를 통해서 에탄올 추출물을 첨가하였을 시 2차 산화 생성물의 생성을 증가하는 메커니즘이 있을 것으로 예상됨.

c. Rancimat method를 이용한 산화 안정성 측정

Rancimat을 이용하여 지질 산화의 induction period를 측정함. 이는 산화가 급격히 진행되는 전 파단계에 이르기 전 단계인 개시 단계의 시간을 측정함으로써 이 시간이 길어질수록 유지의 산화가 방지된다고 여겨져 산화 안정성이 증가한다는 지표가 될 수 있음.

Rancimat을 이용하여 오일 샘플의 산화를 측정하기 위해 오일 샘플을 3 g씩 분주하였음. 온도는 120℃로 설정하였으며, air flow는 20 L/h로 설정함. Rancimat 실험 결과는 그림 25에 나타냄.

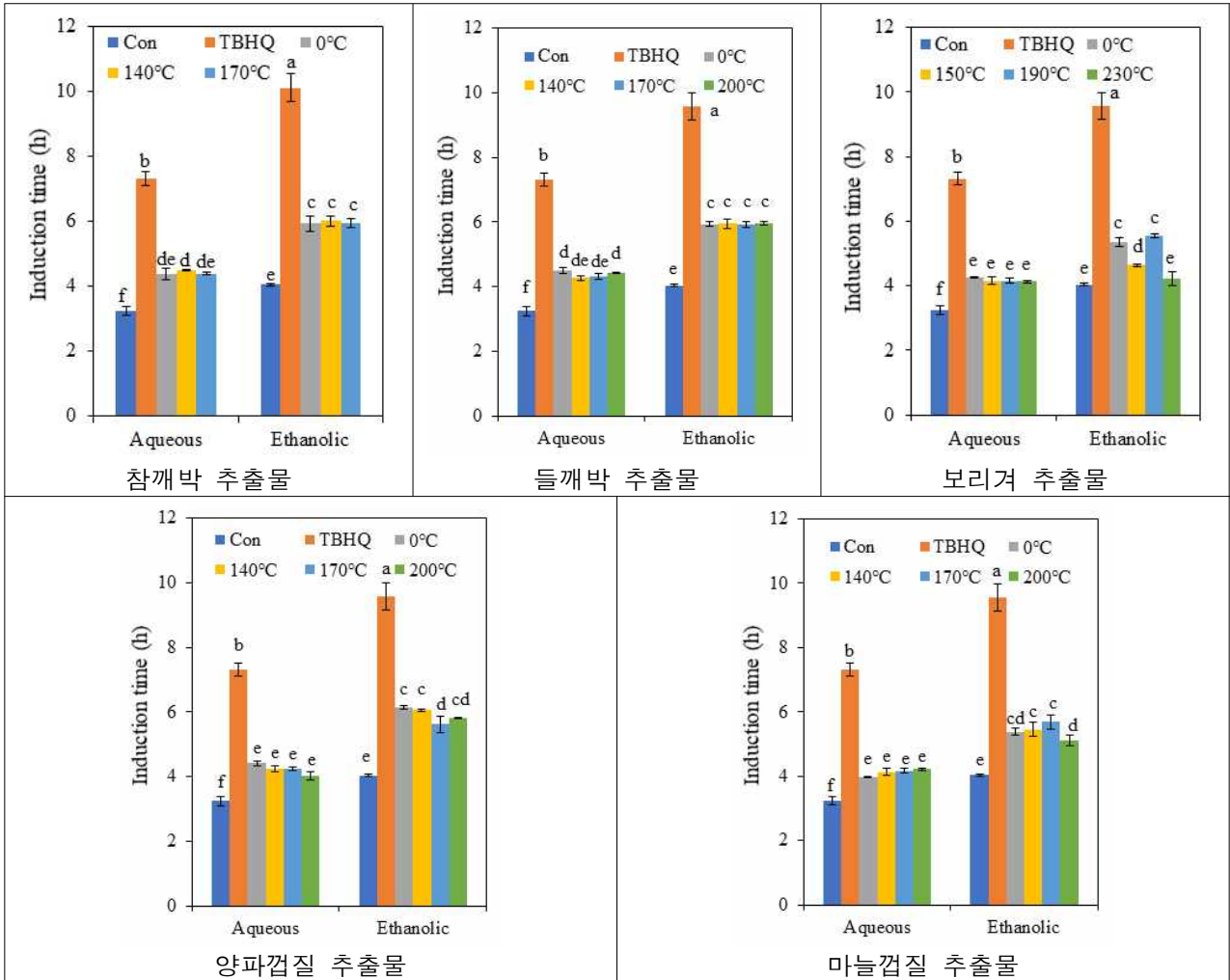


그림 25. Rancimat을 이용한 선정된 농산부산 추출물의 산화 결과.

Rancimat을 이용한 산화실험 결과, 추출물을 첨가한 오일 샘플이 대부분 유의하게 산화 안정성을 증가하는 것으로 나타났음. 참깨박 추출물의 경우, 증류수 추출물은 SW140 샘플에서 최대 증가량인 1.39배 산화 안정성이 증가하고 에탄올 추출물에서는 SE140에서 최대 증가량인 1.49배 산화 안정성이 증가하였음. 들깨박 추출물의 경우에는 가장 효율이 좋은 샘플을 보았을 때, 증류수 추출물에서는 PA가 1.38배, 에탄올 추출물에서는 PA200이 1.48배로 산화 안정성이 증가하였음. 같은 방식으로 보리겨 추출물은 BA가 1.32배, BE190이 1.33배, 양파껍질 추출물은 OA가 1.36배, OE가 1.52배, 그리고 마늘껍질 추출물은 GA200이 30배, GE170이 1.41배 산화 안정성이 증가한 것이 각 추출물의 산화 안정성 최대 증가 비율임. 보리겨 추출물의 에탄올 추출물에서 BE150과 BE230이 유의하게 산화 안정성이 다른 샘플군보다 낮았던 결과를 제외하고 모든 오일 샘플이 열처리 온도 간 산화 안정성에 유의한 차이는 없었음.

② Bulk oil 매트릭스에서 용해도 증대 방안

a. Bulk oil 샘플에 레시틴 첨가 시 산화 안정성 측정

상기의 오일 샘플에 레시틴을 첨가하였을 때 산화 안정성에 어떤 영향을 미치는지 양파껍질이 첨가된 오일 샘플을 두 가지 선정하여 산화 실험을 진행함 (OE, OE200). 레시틴은 추출물의 첨가 농도와 같은 200 ppm을 추가로 첨가하였으며, 3 g씩 분주하여 convection oven에서 180°C에

1시간 동안 산화를 진행하여 산화된 오일 샘플을 준비함. 이후 CDA 및 *p*-AV를 측정하였음. 레시틴 첨가에 따른 추출물의 산화방지능 향상 결과는 그림 26에 나타냄.

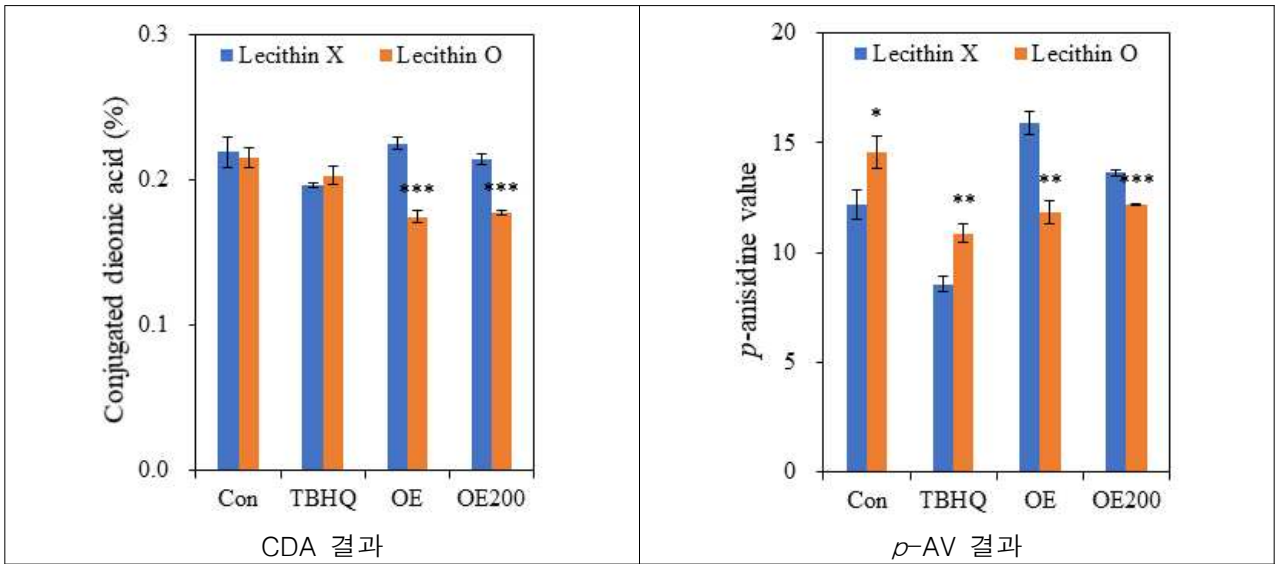


그림 26. 양파껍질 추출물이 첨가된 오일에 레시틴을 첨가 시 산화안정성 비교.

레시틴을 첨가하지 않은 오일 샘플과 레시틴을 첨가한 오일 샘플을 각각 비교하였을 때, control 및 TBHQ를 첨가한 오일 샘플의 경우에는 CDA 결과에서는 유의한 차이는 없었으나, *p*-AV 결과에서는 유의하게 값이 증가하여 산화 안정성을 감소하는 것으로 나타남. 그러나 양파껍질 추출물을 첨가한 오일 샘플의 경우에는 CDA 및 *p*-AV 결과 모두 유의하게 산화 안정성을 개선함. 이를 통해 양파껍질 추출물과 레시틴의 조합이 산화 안정성을 더 개선할 수 있다는 가능성을 발견함.

b. 농산부산물 추출물과 인지질 첨가 시 항산화 활성 측정

GC-MS 결과 및 HPLC-PDA 결과를 통해 가장 많은 phenolic compound의 함량이 검출된 양파껍질 추출물의 OE170 샘플을 선정하여 인지질의 종류 중 하나인 Dipalmitoylphosphatidylcholine (DOPC)를 비율을 달리하여 혼합한 뒤 *in vitro* 항산화능 측정을 진행함. DOPC를 첨가하는 비율은 양파껍질 추출물 대비 0.1, 0.5, 1, 2배에 해당하는 양을 첨가하여 혼합하였음. 이후 DPPH, ABTS, FRAP 분석을 실시함. 양파껍질 추출물에 DOPC의 비율을 달리 하여 첨가하였을 때의 *in vitro* 항산화능 측정 결과를 그림 27에 나타냄.

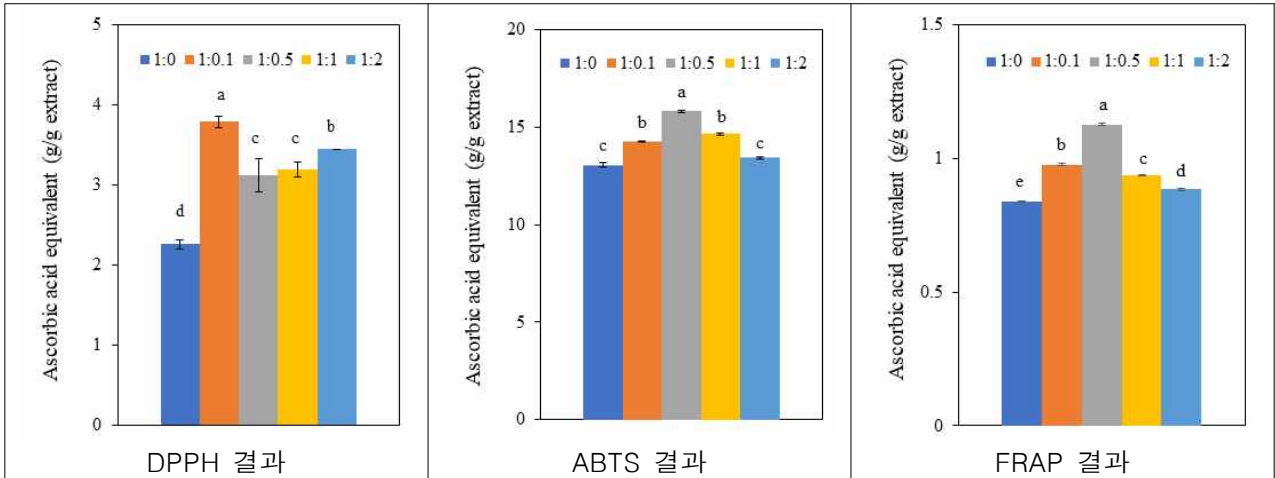


그림 27. 양파껍질 추출물에 DOPC의 비율을 달리 하여 첨가하였을 때의 *in vitro* 항산화능 결과.

DPPH의 결과 DOPC를 양파껍질 추출물의 0.1 즉 10%에 해당하는 비율로 혼합하였을 때 가장 높은 약 70% 이상의 항산화 활성 증가가 관찰됨. 이후 비율을 증가하였을 때 유의하게 항산화 활성이 감소하였다가 1:2로 첨가하였을 때 유의하게 증가함. 그러나 DOPC를 첨가하지 않았을 때보다 DOPC를 첨가하였을 때 모든 샘플에서 항산화 활성이 증가하였음. ABTS의 결과 1:0.5 비율의 샘플까지 비율이 증가할수록 활성이 증가하였으나 이후 DOPC의 비율을 증가하였을 때 오히려 활성이 낮아지며 1:2의 샘플에서는 1:0 샘플과 유의한 차이가 없는 정도로 활성이 낮아짐. FRAP의 결과 DOPC를 첨가하였을 때, 모든 샘플에서 활성이 증가하였으며, ABTS의 결과와 같이 1:0.5 샘플에서 가장 높은 활성을 보임.

상기의 결과를 통해 추출물과 인지질을 첨가하였을 때, 인지질과의 시너지를 통해 항산화 활성이 증가할 수 있다는 가능성을 보임.

다) 지용성 증대 Lipid-soluble 양파껍질 추출물에 의한 유지매트릭스에서 산화방지능 평가

① 양파껍질 추출물 제조

양파껍질은 건조된 시료를 구매 후 분쇄하여 준비함.

50 g의 양파껍질에 95% 메탄올을 10배씩 가하고, 실온에서 shaker를 이용해 2시간동안 교반하여 추출하였다. 이후 잔여물을 whatman paper #2를 사용해 감압여과로 제거하였고, 잔여 메탄올은 40°C에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 제거하고 수층만 수득

얻어진 수층을 먼저 hexane과 1:1 부피비율로 혼합하고 일정시간 정치시킨 후 2회 층 분리를 실시한 후 수층을 회수함. 얻어진 수층의 pH를 Phosphoric acid를 이용하여 1-6(최적 2-3)으로 조절하고, 10%의 sodium chloride를 첨가함.

물층을 분리하여 에틸아세테이트를 1:1의 부피비율로 혼합하고 층 분리를 실시함. 이후 카테킨 화합물이 분배되어 있는 ethyl acetate층을 회수하고 용매를 날려 건조된 추출분말을 얻음.

아래 진행된 실험에서는 만들어진 lipid-soluble한 양파껍질 추출물의 비교대상으로 앞선 실험에 사용된 양파껍질 추출물 중 상온에서 추출한 증류수, 70% 에탄올 추출물을 사용함.

② 양파껍질 추출물의 유지용해도(lipophilicity) 평가

Shake flask method를 사용하여 옥타놀-물 분배계수 (P)값을 계산함. P값은 제약산업 등에서

약물의 흡수 및 활성을 결정하는데 주로 사용되는 방법으로, 섞이지 않는 두 용매인 물과 옥타놀 사이에서 투여된 시료가 상대적으로 분배되는 비율을 나타냄.

먼저 물과 옥타놀을 Pre-saturation함. 양파껍질 추출물을 100ppm농도로 포화옥탄올(상단, 5 mL)에 용해시킨 후 280 nm에서 흡광도 A0를 구함. 이후 포화 물 층을(하부 상, 5 mL)을 위의 시료에 첨가하고 혼합물을 24 시간 동안 혼합한 후 정치함. 이 혼합물의 옥타놀 상의 흡광도를 측정된 것을 Ax로 하여 다음의 식에 대입하고 P값을 계산함. 양파 껍질 추출물의 lipophilicity 측정 결과를 표 6에 나타냄.

$$P = \frac{\log A_x}{(A_0 - A_x)}$$

표 6. 양파 껍질 추출물의 lipophilicity 측정 결과

P value of Onion peel extracts		
Oil soluble	Ethanol	Aqueous
0.67	0.39	-1.22

P값이 클수록 유지용해성이 높은 것을 의미하는데 oil soluble하게 새로 제조한 양파껍질 추출물의 lipophilicity가 가장 높게 나타났음. 따라서 oil soluble한 양파껍질 추출물이 기존의 에탄올과 증류수 추출물보다 향상된 유지용해성을 가지고 있음을 확인함.

③ *In vitro* antioxidant assay를 통한 양파껍질 추출물의 항산화능 측정

✓ 각 시료의 용액 제조

각 시료는 2,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 DMSO(dimethyl sulfoxide)에 녹인 후, 이 1mL를 corn oil 9mL와 교반하여 시료로 사용함.

✓ DPPH free radical scavenging assay

0.1 mM의 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) 용액을 시료와 혼합하여 30분간 반응시킴. 이후 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준물질로는 ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 그려 당량으로 환산함. 이후 DPPH loss값으로 환산하여 나타냄. 양파껍질 추출물의 DPPH 라디칼 소거능 결과를 그림 28에 나타냄.

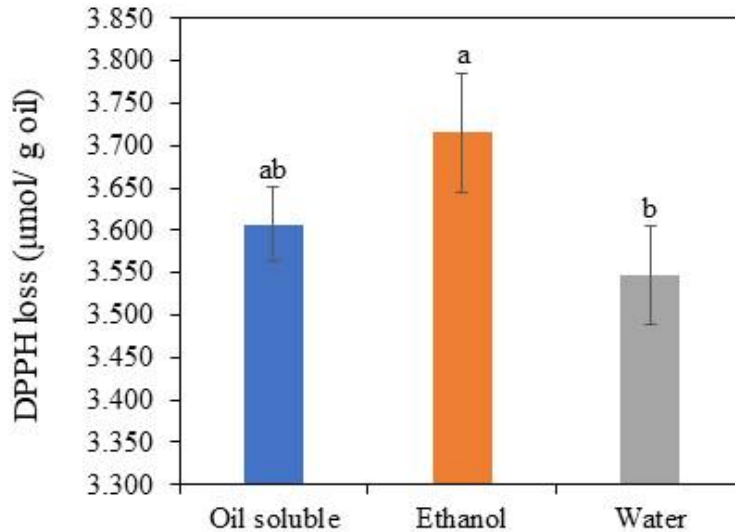


그림 28. 지용성성분 증가 된 양파껍질 추출물의 DPPH 라디칼 소거능.

측정 결과, 양파껍질 에탄올 추출물 시료가 가장 높은 DPPH 라디칼 소거능 항산화 활성을 보임(그림 28). 에탄올 추출물은 증류수 추출물보다는 유의적으로 라디칼 소거능이 높았지만 Oil soluble 추출물과는 비교했을 때 유의차는 없는 것으로 나타남.

④ 식용유지 매트릭스에 양파껍질 추출물 첨가 시 산화안정성 평가

a. 각 시료의 용액 제조

각 추출물을 1,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 DMSO에 녹인 용액을 준비함. Bulk oil 매트릭스 상에서의 산화안정성을 평가하기 위해 corn oil을 사용하였고, Oil-in-Water (O/W) emulsion 매트릭스 상에서의 산화안정성을 평가하기 위해 5% corn oil emulsion을 제조함. 이후 추출물이 총 100 ppm에 해당하는 농도가 되도록 bulk oil 또는 O/W emulsion에 첨가하여 교반한 후 실험에 사용함. Positive control로는 식용유지에 많이 사용되는 TBHQ를 사용하였고, 역시 유지 시료에 약100 ppm의 농도로 첨가하여 사용함. Negative control로는 추출물을 첨가하지 않은 corn oil에 동일한 양의 DMSO를 첨가하여 사용함.

b. Bulk oil 매트릭스에서 양파껍질 추출물 첨가 시 산화 안정성 평가

Rancimat 기기를 이용하여 양파껍질 추출물을 첨가한 corn oil 시료의 산화안정성을 평가함. Rancimat은 고온에서 유지에 가스를 불어 넣음으로서 유지를 가속 산화시켜 induction period를 측정하는 장비임. 121.6°C의 온도에서 20.0 L/h의 gas flow 조건에서 진행함.

양파껍질 추출물을 100 ppm의 농도로 corn oil에 첨가한 후 vial을 airtight하여 dry oven을 이용하여 60°C에서 한 달 동안 산화를 진행함. 산화 정도를 알아보기 위해 headspace oxygen content를 측정하였고 이후 1차 산화생성물의 정도를 평가할 수 있는 conjugated dienoic acid (CDA)와 2차 산화생성물의 정도를 평가할 수 있는 *p*-anisidine value를 측정함. 양파껍질 추출물을 첨가한 corn oil의 Rancimat 측정 결과는 그림 29에 나타냄.

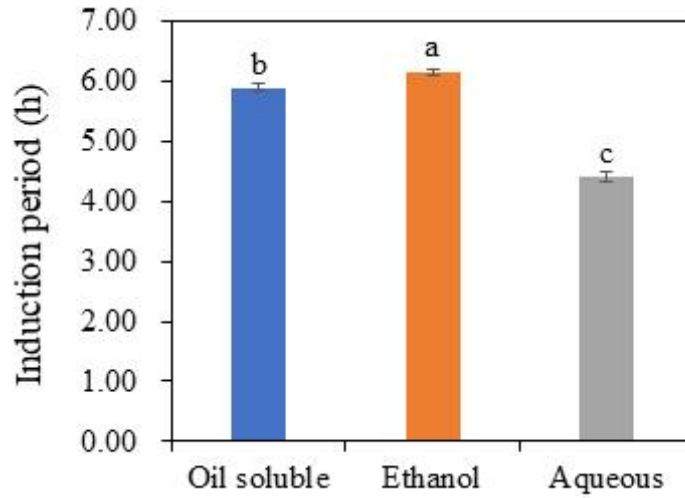


그림 29. 지용성 증대 양파껍질 추출물을 첨가한 corn oil의 Rancimat 측정.

Rancimat기기를 사용해 induction period를 측정한 결과, 에탄올 추출물, oil soluble 추출물, 증류수 추출물 순으로 고온조건에서의 산화 안정성이 높은 것으로 측정됨 (그림 29). 다음으로 양파껍질 추출물을 첨가한 corn oil의 headspace oxygen content 측정 결과를 그림 30, CDA value 측정 결과를 그림 31에 나타냄.

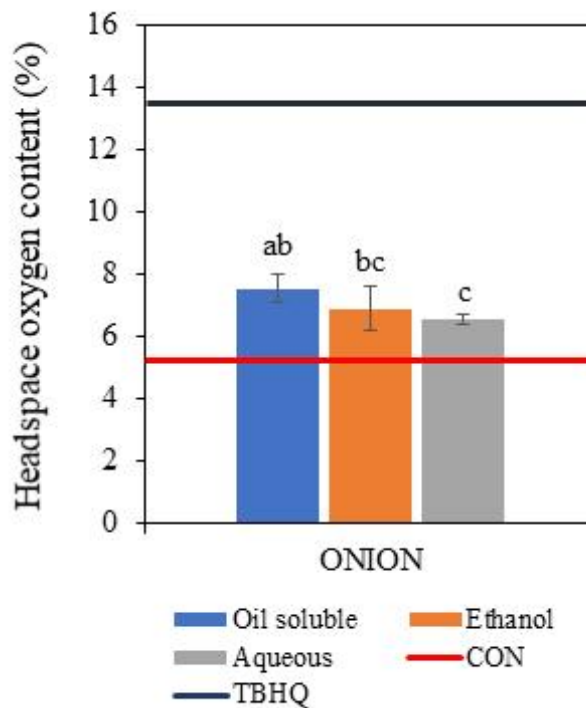


그림 30. 지용성 증대 양파껍질 추출물을 첨가 corn oil의 headspace oxygen content 측정.

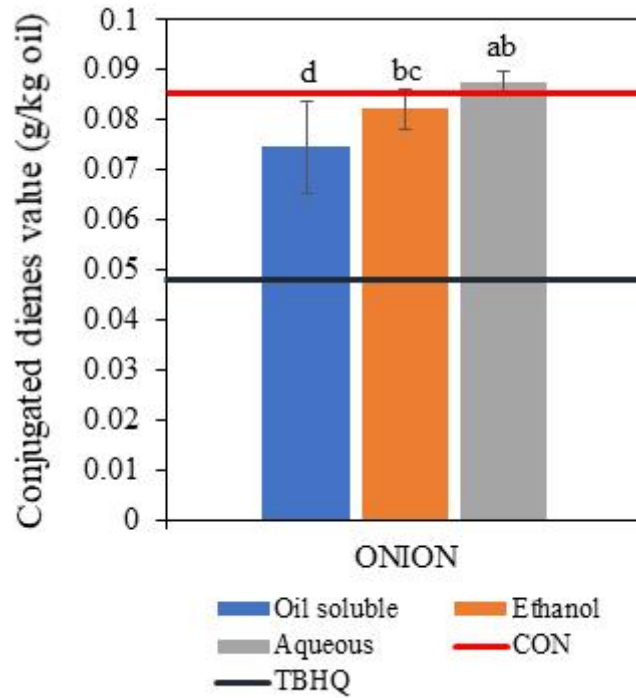


그림 31. 지용성 증대 양파껍질 추출물을 첨가한 corn oil의 CDA value 측정.

Bulk oil 상에서의 Headspace oxygen content와 CDA값을 측정한 결과, 두 측정값이 비슷한 양상을 보였으며 결과적으로 Oil soluble한 양파껍질 추출물을 넣은 시료가 에탄올 추출물과 증류수 추출물을 넣은 시료에 비해 유의적으로 좋은 산화안정성을 보임.

c. O/W emulsion 매트릭스에서의 양파껍질 추출물 첨가 시 산화 안정성 평가

5% corn oil을 Tween 20을 유화제로 첨가하여 증류수와 혼합하여 O/W emulsion을 제조. 이후 각 추출물 용액을 100 ppm의 농도에 해당하는 양을 첨가한 후 vial을 airtight하여 water bath에 50°C에서 2주 간 산화를 진행함. 이후 GC-TCD를 이용하여 headspace oxygen content를 측정하여 산화 안정성을 평가함. 양파껍질 추출물을 첨가한 수중유적형 유화 매트릭스의 headspace oxygen content는 그림 32, conjugated diene value는 그림 33에 나타냄.

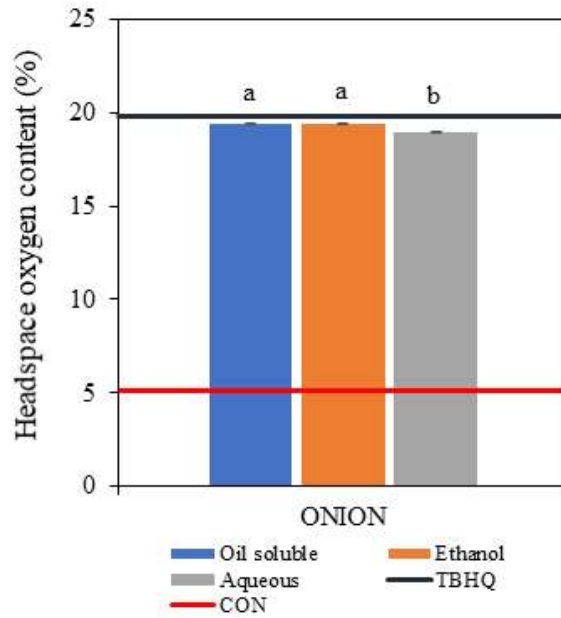


그림 32. 지용성 증대 양파껍질 추출물 첨가 수중유적형 유화계의 headspace oxygen content 측정.

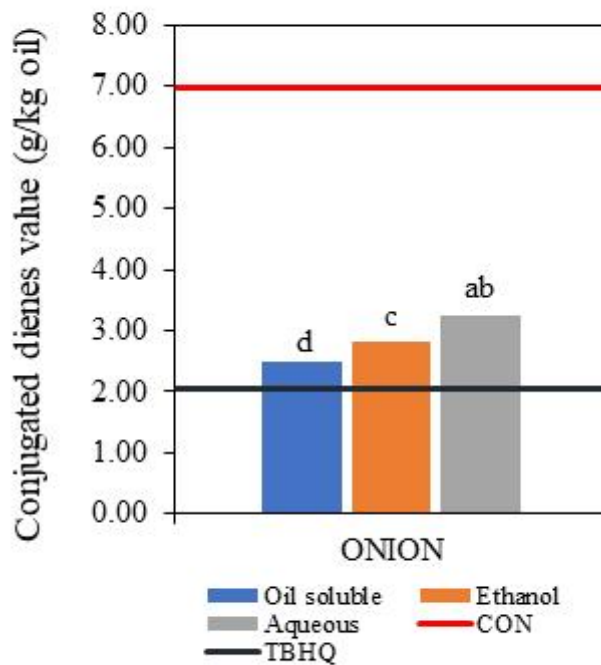


그림 33. 지용성 증대 양파껍질 추출물 첨가 수중유적형 유화계의 Conjugated diene value 측정.

O/W emulsion 상에서 양파껍질 추출물을 첨가한 시료의 Headspace oxygen content와 conjugated diene값을 측정한 결과는 다음과 같음 (그림 32, 33). Headspace oxygen content 측정 결과에서는 oil soluble 추출물과 에탄올 추출물이 가장 높은 산화안정성을 보임. CDA 측정 결과에서도 oil soluble 추출물이 유의적으로 가장 높은 산화안정성을 보였음. 에탄올 추출물, 물 추출물 순으로 높은 산화안정성을 보임.

라) 수중유적형 유화계 매트릭스에서 수용성 증진 방안 고안

① Oil-in-water emulsion 매트릭스에 추출물 첨가 시 산화 안정성 측정

a. Oil-in-water emulsion 샘플 제조

각 시료는 10,000 ppm에 해당하는 양을 칭량하여 증류수 추출물은 증류수에, 에탄올 추출물은 에탄올에 첨가 후 교반하여 용액을 준비함. 수중유적형 유화계 매트릭스에서 수용성 증진 방안을 고안하기 위해 bulk oil과 같은 corn oil을 사용하여 emulsion을 만들었음. Emulsion은 증류수에 corn oil을 5% 함유하고 있고 Tween 20 유화제를 0.5% 사용하여 핸드믹서 3분, 고압균질기를 2회 반복하는 과정을 거쳐 제조하였음. 만들어진 emulsion에 추출물을 100 ppm이 되도록 각각 첨가한 뒤 2시간 동안 교반함. Positive control은 식용유지에 많이 사용되는 TBHQ를 100 ppm 첨가하여 사용하였음.

b. 50°C 산화 조건에서 산화 안정성 측정

각 추출물을 100 ppm 함유한 emulsion 샘플들을 50°C 산화 조건에서 2주간 산화한 뒤 GC-TCD를 이용하여 headspace oxygen content를 측정하고, 1차 산화생성물인 conjugated dienes value를 측정하여 산화 안정성을 평가함. 수중유적형 유화 매트릭스에서 농산부산 추출물의 headspace oxygen content 측정 결과는 그림 34에 나타냄.

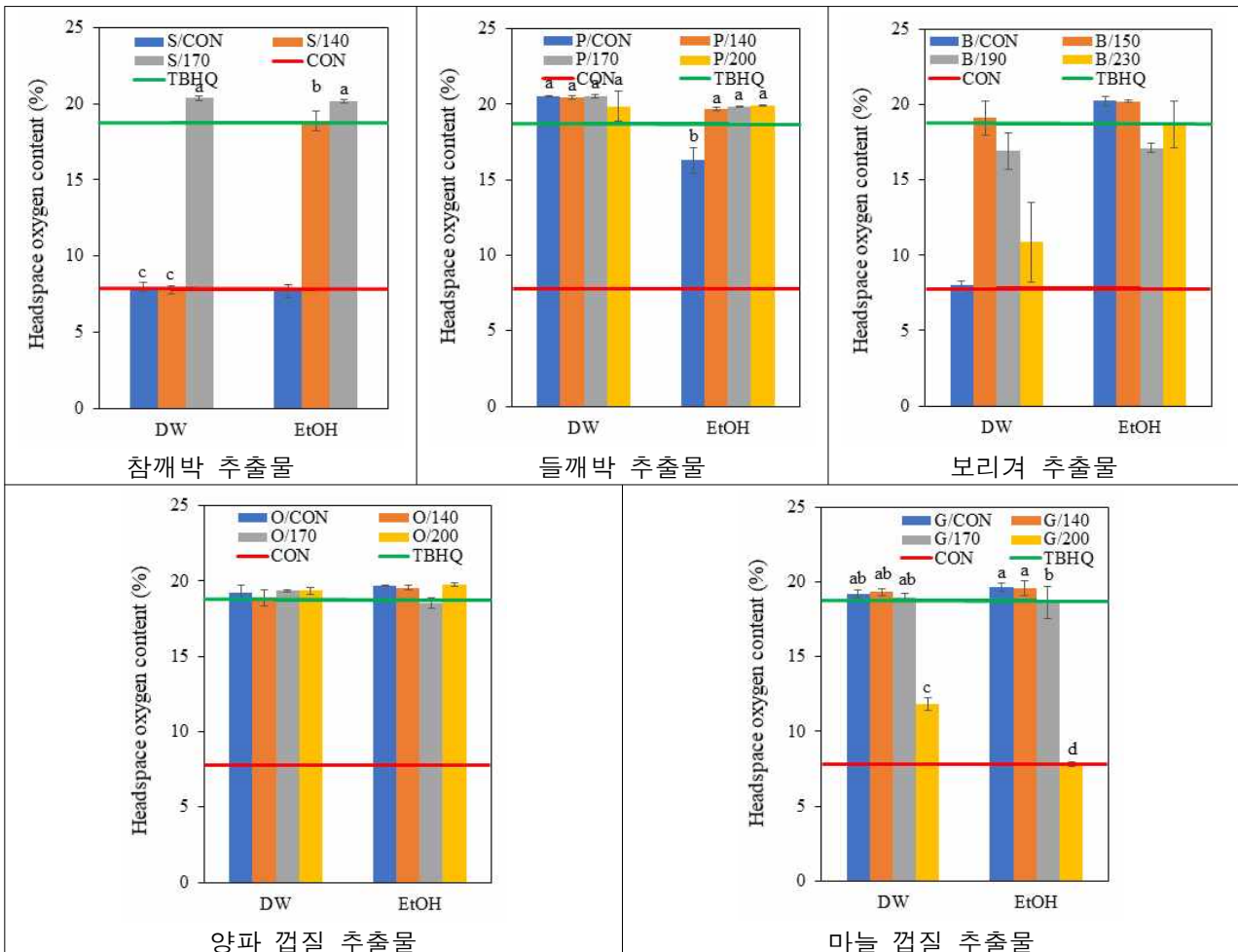


그림 34. 수중유적형 유화 매트릭스에서 농산부산 추출물의 headspace oxygen content 측정.

Headspace oxygen content 측정 결과 들깨박 추출물, 양파 껍질 추출물을 첨가한 emulsion은 TBHQ를 첨가한 것과 비슷한 높은 값이 측정되었음. 참깨박 추출물의 경우엔 열처리 온도가 높아질수록 headspace oxygen content가 측정되었으며 들깨박 추출물은 반대로 가장 높은 열처리 온도에서 가장 낮은 값이 측정되었음. 보리겨 추출물은 증류수 추출물의 경우 150℃에서 열처리 하였을 때 가장 높은 headspace oxygen content를 보였고 이후 열처리 온도가 높아질수록 감소하였음. 에탄올 추출물의 경우엔 열처리를 하지 않거나 낮은 온도에서 가장 높은 headspace oxygen content가 측정되었고 온도가 높아질수록 감소하였음. 다음으로 수중유적형 유화 매트릭스에서 농산부산 추출물의 Conjugated diene value 측정 결과는 그림 35에 나타냄.

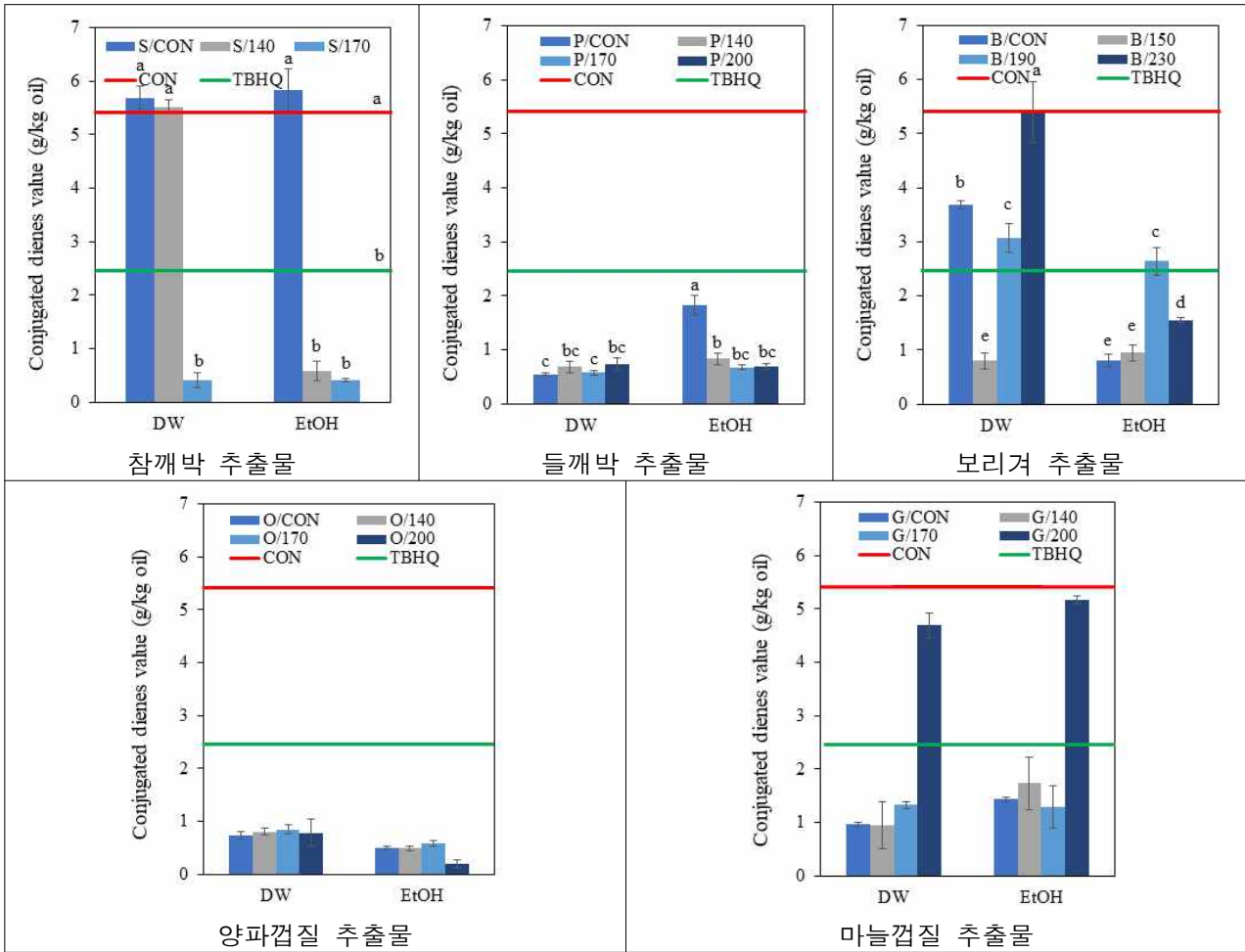


그림 35. 수중유적형 유화 매트릭스에서 농산부산 추출물의 Conjugated diene value 측정.

Conjugated diene value 측정 결과를 통해서도 headspace oxygen content와 같은 경향을 확인할 수 있었음. 참깨박 추출물의 열처리 온도가 증가할수록 적은 1차 산화생성물이 측정되었으며 반대로 마늘 껍질 추출물은 가장 높은 열처리 온도에서 가장 많은 1차 산화 생성물이 측정되었음. 들깨박과 양파껍질 추출물을 첨가할 경우 열처리 온도에 상관없이 모두 TBHQ를 첨가한 emulsion보다 낮은 conjugated diene value가 측정되었으며, 보리겨 추출물은 증류수 추출물에선 150℃에서 열처리 하였을 때, 에탄올 추출물은 190℃에서 열처리 하였을 때 TBHQ 첨가 emulsion보다 낮은 값이 측정되었음.

3) 양파추출물의 주요 휘발성 성분 분석 및 휘발성 성분 저감화 방안 모색

가) 양파 추출물의 이취 탈취 기법 개발

양파는 껍질을 벗겨내고 속 부분만 사용. 다진 양파와 증류수를 1:10비율로 가하고, 실온에서 shaker를 이용해 2시간동안 교반하여 추출함. 이후 잔여물을 whatman paper #2를 사용해 감압 여과로 제거하였고, 원심분리하여 상층액을 얻음. 양파 추출액 속 효소의 불활성화과정을 위해 얻어진 상층액을 모아 2시간동안 90°C에서 끓인 뒤 식혀 동결 건조하여 파우더 형태의 추출물을 얻었음. 동결 건조 된 양파 추출물을 50000ppm의 농도로 물에 녹인 onion solution을 만들어 이를 휘발성분 분석에 사용함.

Cyclodextrin (CD)와 키토산, 마그네슘을 사용해 양파의 휘발성분을 저감화 시키고자 함. α -, β -, HP- β -CD와 키토산, 마그네슘을 각각 0.5% 농도로 onion solution에 첨가한 뒤 30°C에서 20분간 교반하여 충분히 반응시킨 후 휘발성분 분석에 사용함.

① Headspace(HS)-Solid phase microextraction(SPME)-GC-MS를 이용한 휘발성 성분 분석

a. GC-MS 분석 조건

헤드스페이스의 휘발성 화합물을 평형을 위해 샘플 vial을 30°C에서 30분 동안 circulating water bath에 넣어둔 뒤 multipurpose sampler의 교반기로 옮김. 30°C에서 30분동안 65 μ m PDMS/DVB solid phase를 이용하여 헤드스페이스의 휘발성 물질을 분리하고 추출하였음. 휘발성 성분 분석에 5971A mass selective detector (MS)와 DB-5ms column이 장착된 Hewlett-Packard 6890 GC 장비를 사용하였음. SPME의 고체상은 인젝터에서 3분동안 노출되었고, helium carrier gas의 flow rate는 1.0mL/min로 하였음. 오븐온도는 40°C에서 3분간 유지한 뒤, 40에서 150°C까지 4°C/min으로, 150에서 220°C까지 15°C/min의 속도로 증가시켰음. 모든 질량 스펙트럼은 220°C ion source temperature에서 70 eV로 얻어짐. NIST Mass spectra와 표준물의 gas chromatographic retention time을 사용하여 휘발성분을 식별하였음.

b. GC-MS 휘발성 성분 분석 결과

다음 그림 36은 HS-SPME-GC-MS로 분석된 양파 추출물의 대표적인 크로마토그램임. 또한 분석된 각 휘발성 물질은 표7에 나타냄.

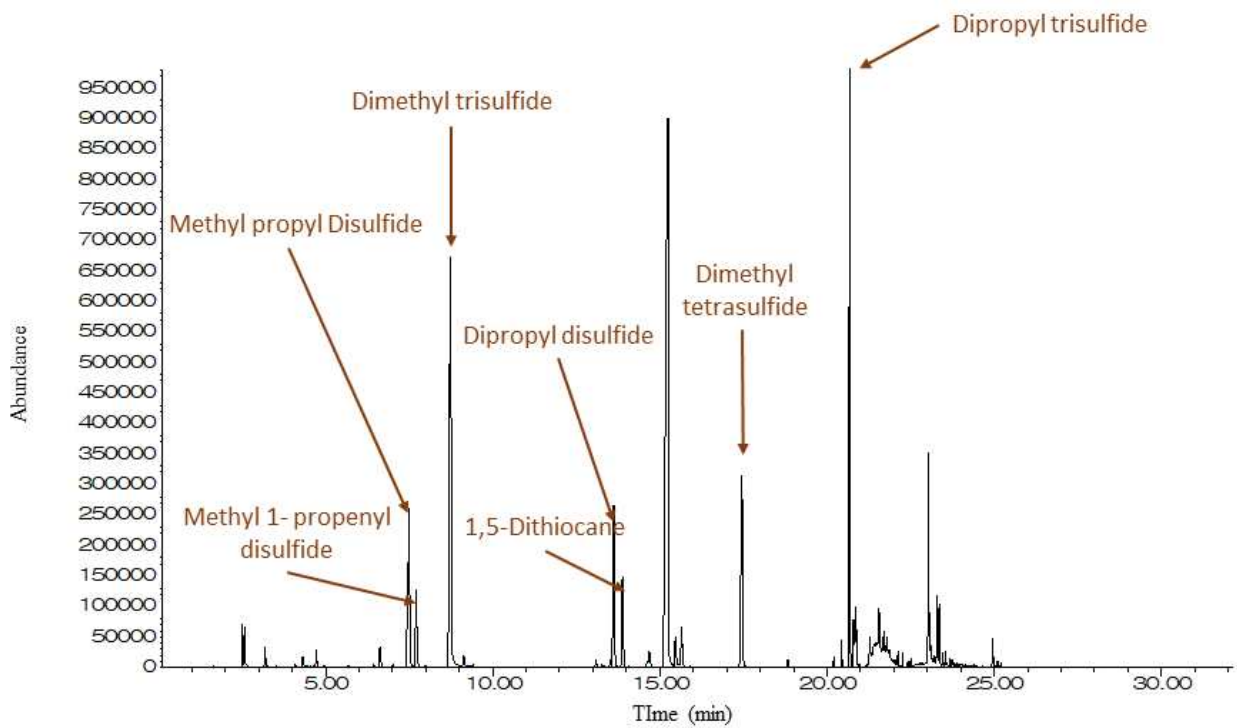


그림 36. 양파 추출물의 GC-MS 휘발성 성분 분석 크로마토그램.

표 7. 첨가물에 의한 양파 추출물의 휘발성 성분 분석 결과

RT (min)	compounds	Peak area / 10 ⁶					
		Onion solution	α -CD	β -CD	HD- β - CD	Chitosan	Magnesol
2.073	Chloroform	-	-	1.89 ± 0.06	-	-	-
2.518	Butane,	-	3.00±0.2	3.74 ± 0.08	2.79 ± 0.20	2.14 ± 0.06	1.70 ± 0.09
	2,2,3,3-tetramethyl-	-	1	0.08	0.20	0.06	0.09
3.193	Dimethyl disulfide	-	-	1.60 ± 0.49	-	1.03 ± 0.03	1.30 ± 0.04
3.522	Toluene	-	-	7.71 ± 0.41	-	-	-
7.496	Methyl propyl disulfide	9.32±0.1	5.15±0.1	4.73 ± 0.19	6.16 ± 0.40	9.64 ± 0.27	10.51 ± 0.38
	Methyl 1- propenyl disulfide	3.51±0.0	1.75±0.0	1.88 ± 0.02	2.3 ± 0.08	3.39 ± 0.18	3.86 ± 0.08
8.72	Dimethyl trisulfide	24.7±0.2	14.33±0.11	12.24 ± 0.13	14.08 ± 0.46	24.85 ± 0.93	28.37 ± 0.60
	Dipropyl disulfide	8.26±0.2	2.78±0.0	1.68 ± 0.06	3.21 ± 0.21	6.72 ± 0.34	6.79 ± 0.24
13.88	1,5-Dithiocane	4.52±0.1	-	-	-	-	-
16.92	Dodecane	-	1.01±0.0	-	-	-	-
17.42	Dimethyl tetrasulfide	10.47 ± 0.15	2.47 ± 0.16	1.24 ± 0.06	2.83 ± 0.28	9.44 ± 0.44	6.12 ± 0.44
	1,3-bis(1,1-dimethyl ethyl)-benzene	-	-	-	2.94 ± 0.11	-	-
20.66	Dipropyl trisulfide	21.45 ± 0.44	10.51 ± 0.59	4.99 ± 0.07	9.90 ± 0.57	17.55 ± 1.67	19.10 ± 0.53
	Flucytosine	-	-	-	-	1.72 ± 0.12	1.56 ± 0.07
Total volatiles		82.22	41.02	41.69	44.21	76.49	79.32

GC-MS를 통한 양파 추출물의 성분 분석 결과, 첨가제를 처리하지 않은 onion solution에서는 총 7가지의 휘발성 성분으로 가장 적은 종류의 성분이 검출되었음. 총 휘발성분의 peak area를 합산한 total volatiles의 값을 보면 3가지 cyclodextrin과 chitosan, Magnesol을 0.5% 처리했을 때, onion solution에 비해 적은 휘발성분 양을 나타내었음. 특히 β -CD 처리샘플이 가장 많은 종류의 휘발성분이 분석되었으나 가장 적은 peak area를 나타내며 효과적인 휘발성 성분 감소 효과를 보였음. 3가지 cyclodextrin 모두 chitosan과 Magnesol보다 높은 volatiles 저감화 효과를 보였는데 이는 첨가제들이 적용되었던 수용액 상태의 matrix에 대한 용해성과 관련있을 것으로 예상할 수 있음.

양파 추출물에서 발견되는 주요 volatile sulfur compounds는 methyl propyl disulfide, methyl 1-propenyl disulfide, dimethyl trisulfide, dipropyl disulfide, dimethyl tetrasulfide, dipropyl trisulfide인 것으로 분석되었으며, 그 중 dimethyl trisulfide가 전체의 약 30%를 차지하는 성분이었음.

② 첨가제 처리 이후 양파추출물의 *in vitro* 항산화능 평가

a. 각 시료의 용액 제조

각 시료는 onion extract를 50,000 ppm 농도로 물에 녹인 onion solution에 0.5%씩 각 첨가제를 처리하여 30분간 교반 후 12 h 정치시킨 뒤 상등액을 회수하여 시료로 사용함.

b. DPPH free radical scavenging assay

0.1 mM의 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) 용액을 시료와 혼합하여 30분간 반응시킴. 이후 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였고, 표준물질로는 ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 그려 당량으로 환산함. 이후 DPPH loss값으로 환산하여 나타냄. 양파껍질 추출물의 DPPH 라디칼 소거능 결과를 그림 37에 나타냄.

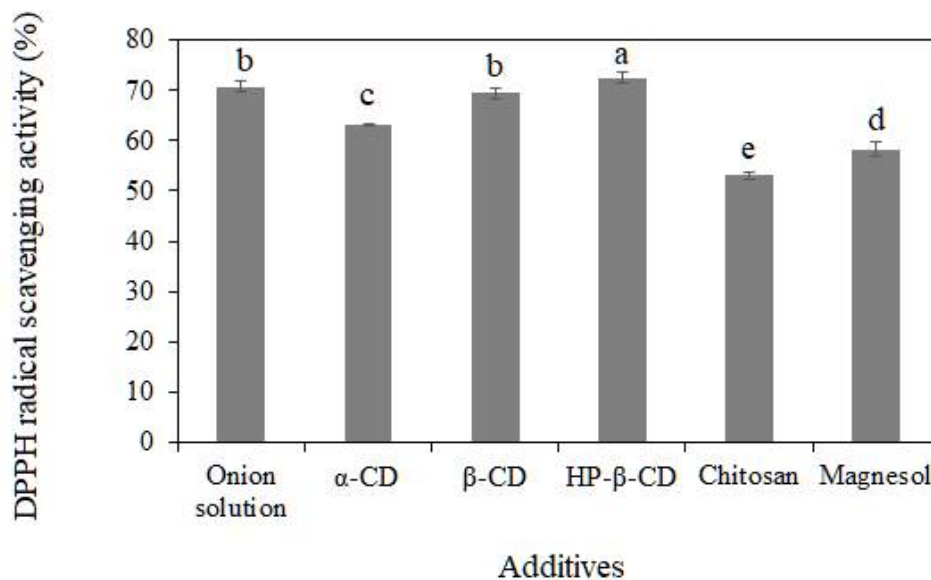


그림 37. 첨가제를 처리한 양파추출물의 DPPH 라디칼 소거능 측정.

측정 결과, HP- β -CD를 처리했을 때, onion solution보다 높은 DPPH 라디칼 소거활성을 나타내었음. β -CD를 처리한 샘플은 onion solution과 비교했을 때 유의적인 차이가 없었음. 따라서

두 종류의 β -CD 모두 sulfur compound의 이취 저감화에 효과적이며 동시에 우수한 항산화능을 보유하고 있음을 확인하였음. 앞의 volatile compounds 평가 결과와 유사하게 CD는 모두 키토산이나 Magnesiol보다 우수한 항산화능을 보였기 때문에 이후 실험은 CD만을 선정하여 진행하였음.

③ O/W emulsion 매트릭스에 첨가제 처리 시 산화 안정성 측정

a. Emulsion 샘플 제조

5% flaxseed oil을 Tween 20을 유화제로 첨가하여 증류수와 혼합하여 O/W emulsion을 제조. 이후 수중유적형 유화액과 onion solution (50000 ppm onion extract)에 각 첨가제를 0.5%씩 처리하여 반응시킨 시료를 9:1 비율로 섞어 교반하여 샘플을 제조. Flaxseed emulsion만 사용한 샘플을 'emulsion', emulsion에 onion solution을 처리한 샘플을 'CON', 나머지 cyclodextrin처리를 진행한 샘플은 cyclodextrin의 이름을 붙여 표기하였음.

b. 60°C 산화 조건에서 산화 안정성 측정

상기의 emulsion 샘플을 2 g 칭량하여 10mL air tight vial 에 분주하고, 고무 septa와 알루미늄 캡을 이용하여 밀폐함. 이를 60°C의 dry oven에서 3일 간 산화를 진행하였음. 산화된 샘플은 산소 소모량을 측정하는 headspace oxygen content를 gas chromatography-thermal conductivity detector (GC-TCD)를 이용하여 측정하였고, 1차 산화생성물 지표인 conjugated diene value와 lipid hydroperoxide (LHP)를 측정함.

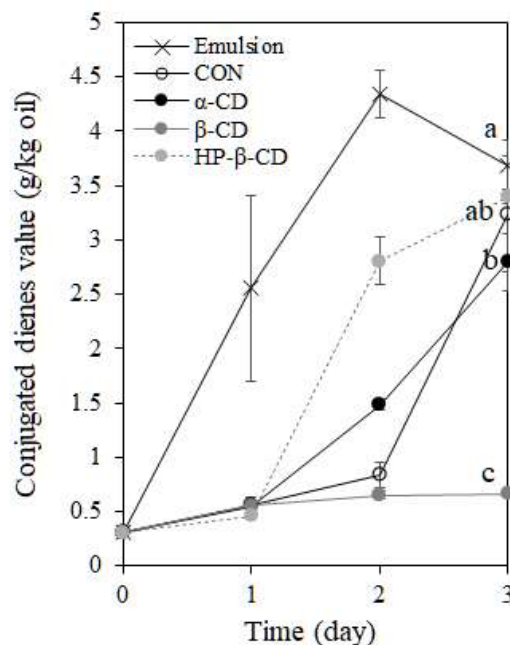


그림 38. 첨가물 첨가 양파추출물 첨가 수중유적형 유화계의 headspace oxygen content 측정.

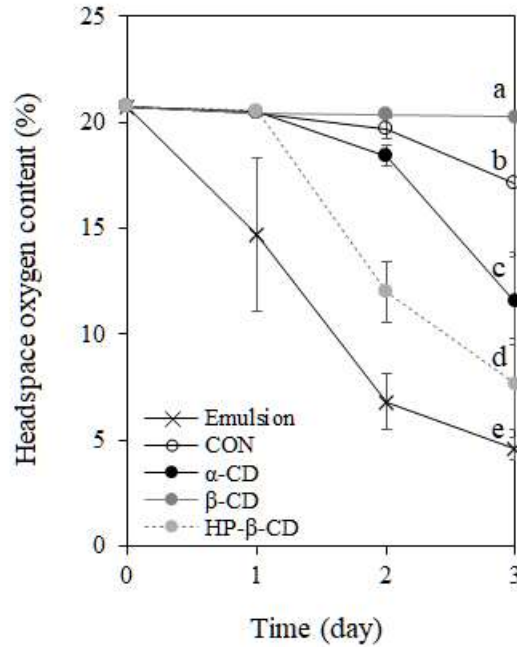


그림 39. 첨가물 첨가 양파추출물에 의한 수중유적형 유화계의 conjugated diene value 측정.

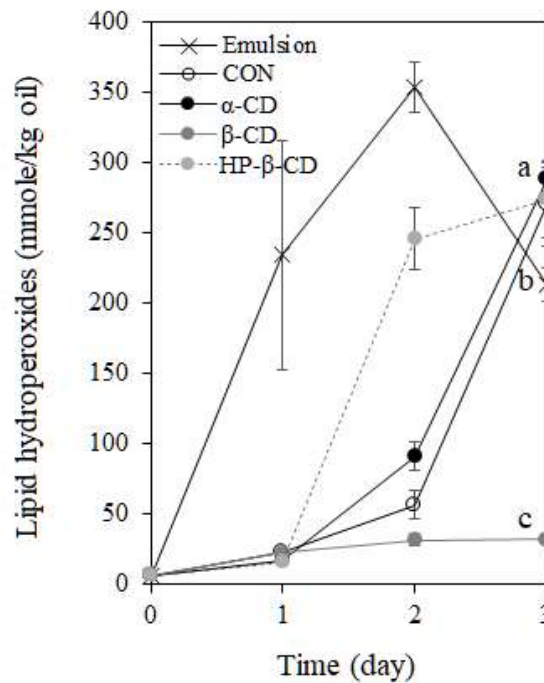


그림 40. 양파추출물을 첨가한 수중유적형 유화 매트릭스의 lipid hydroperoxide 측정.

O/W emulsion 상에서 양파추출물을 첨가한 flaxseed oil 의 headspace oxygen content 와 conjugated diene value, LHP값을 측정한 결과는 각각 그림38, 그림39, 그림40에 나타냄. 세 가지 측정값이 비슷한 양상을 보였으며 결과적으로 headspace oxygen content 측정 결과에서는 β-CD가 초기값인 20.8%에서 3일간 산화 이후 10.3%로 가장 높은 산소함량을 보유한 샘플이었음. conjugated diene value와 LHP 측정결과도 비슷한 양상을 나타냈으며 아무것도 첨가하지 않은 대조구 emulsion샘플이 가장 산화속도가 빨랐고, CON과 α-, HP-β-CD는 3일간 산화 이후 유의미한 차이가 보이지 않았음. 결과적으로 β-CD 처리가 수중유적형 유화계의 산화안정성을 증가시키는데 우수한 효과를 보임.

④ 3일 산화 이후 수증유적형 유화 매트릭스에서의 휘발성분 측정 결과

3일 산화 이후 emulsion 샘플을 HS-SPME-GC-MS를 이용하여 휘발성 성분 분석하였음. GC-MS 성분 분석 결과는 표 8에 나타냄.

표 8. 첨가물 첨가 양파추출물에 의한 Flaxseed O/W emulsion의 휘발성 성분 분석

RT (min)	compounds	Peak area / 10 ⁶				
		Emulsion	CON	α-CD	β-CD	HD-β-CD
2.62	Furan, 2-ethyl-	5.75 ± 0.43	7.96 ± 0.76	7.21 ± 1.68	8.27 ± 2.22	14.36 ± 1.60
3.33	trans-2-Pentenal	4.59 ± 0.58	7.28 ± 0.55	6.78 ± 1.42	6.79 ± 1.57	8.39 ± 0.21
4.11	1-Hexanal	6.72 ± 0.66	10.91 ± 3.69	7.00 ± 1.12	10.11 ± 1.76	13.57 ± 1.02
4.40	Unknown	-	-	-	1.24 ± 0.34	-
5.27	2-Hexenal	1.33 ± 0.08	1.99 ± 0.25	2.07 ± 0.02	1.84 ± 0.05	2.87 ± 0.29
6.86	(E,E)-2,4-Hexadienal	3.45 ± 0.35	4.08 ± 0.15	4.06 ± 0.32	-	2.99 ± 0.09
7.05	3-Ethyl-phenol	-	2.19 ± 0.22	-	-	1.84 ± 0.24
7.99	1-(2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl)-ethanone	19.49 ± 0.44	12.39 ± 1.01	18.67 ± 7.72	16.66 ± 2.31	27.75 ± 1.87
8.36	(E)-2-Heptenal	7.12 ± 0.60	9.93 ± 0.63	8.97 ± 2.22	8.48 ± 0.19	13.35 ± 0.44
9.10	1-Octen-3-ol	3.48 ± 0.53	3.94 ± 0.49	3.73 ± 0.51	3.62 ± 0.51	5.03 ± 0.21
9.41	2-Pentylfuran	4.09 ± 0.62	4.10 ± 0.67	4.15 ± 0.44	7.45 ± 0.79	7.42 ± 0.09
9.74	(E,E)-2,4-Heptadienal	22.68 ± 6.86	26.22 ± 1.85	22.43 ± 6.84	20.44 ± 1.93	31.34 ± 3.07
10.31	(E,E)-2,4-Heptadienal	36.00 ± 3.58	44.04 ± 2.21	36.43 ± 10.94	38.53 ± 2.16	52.48 ± 5.31
11.11	3-Octen-2-one	2.11 ± 0.12	1.78 ± 0.21	1.67 ± 0.15	2.25 ± 0.39	2.70 ± 0.24
11.41	1-Ethyl-3-methyl-cyclopentane	-	-	1.63 ± 0.47	-	-
11.88	Octenal	10.31 ± 1.11	15.49 ± 0.85	10.12 ± 2.72	13.10 ± 2.24	17.19 ± 0.91
12.27	3,5-Octadien-2-one	11.91 ± 1.81	10.87 ± 2.30	12.40 ± 2.75	9.56 ± 2.07	11.87 ± 0.98
13.14	3,5-Octadien-2-one	13.14 ± 1.46	18.61 ± 1.68	17.59 ± 3.54	13.53 ± 2.62	18.76 ± 0.26
13.51	1-Nonanal	1.25 ± 0.42	1.82 ± 0.96	1.46 ± 0.11	2.28 ± 0.22	2.44 ± 0.40
14.07	Unknown	-	-	-	1.40 ± 0.23	1.80 ± 0.14
19.08	(E)-2-Decenal	1.19 ± 0.18	-	-	-	-
20.04	(E,E)-2,4-Decadienal	0.99 ± 0.13	-	-	0.87 ± 0.28	1.41 ± 0.49
20.51	2,4-Decadienal	4.86 ± 0.42	2.26 ± 0.52	2.00 ± 0.80	4.53 ± 1.03	5.49 ± 0.16
21.17	Undecanal	-	-	-	0.98 ± 0.16	-
Total volatiles		160.46	185.86	168.37	171.93	244.72

3일간의 flaxseed emulsion 산화 진행 이후, headspace volatile compound를 분석한 결과, 유지 산화 발생 시 발생하는 aldehyde, alcohol, ketone, heterocyclics 등의 휘발성분이 검출되었음. 하지만 sulfur

compound는 발견되지 않았기 때문에 cyclodextrin의 양파취 제거 효과를 볼 수는 없었다고 판단됨. 산화생성물 측정 결과와 달리 cyclodextrin처리는 휘발성분의 종류나 검출양에 큰 영향을 미치지 못했음.

나) 들기름 근간 식품 매트릭스의 산화안정성 증진 방안

① Perilla oil 이용 식품 매트릭스에 추출물 첨가 시 산화 안정성 측정

a. Perilla oil 샘플 제조

들기름은 3개의 이중결합을 가진 linolenic acid가 많이 존재하기 때문에 산화에 민감함. 참여기업인 (주) 쿠엔즈버킷으로부터 제공받은 들기름에 이전 연구 결과에서 좋은 항산화능을 보인 참깨박의 에탄올 추출물을 100 ppm 첨가하여 샘플을 준비하였음. Negative control은 추출물이 아닌 에탄올을 100 ppm 첨가한 들기름, positive control은 추출물 대신 TBHQ를 100 ppm 첨가하여 사용하였음. 샘플들은 60°C water bath에서 일주일간 산화를 진행함.

b. 60°C 산화 조건에서 산화 안정성 측정

참깨박 추출물의 perilla oil에서의 항산화능을 측정한 결과, 참깨박의 에탄올 추출물을 첨가했을 때, negative control보다 더 높은 headspace oxygen content, 더 적은 산화생성물이 측정되었음. 170°C에서 열처리한 추출물에서 가장 좋은 항산화능을 보임(그림 41).

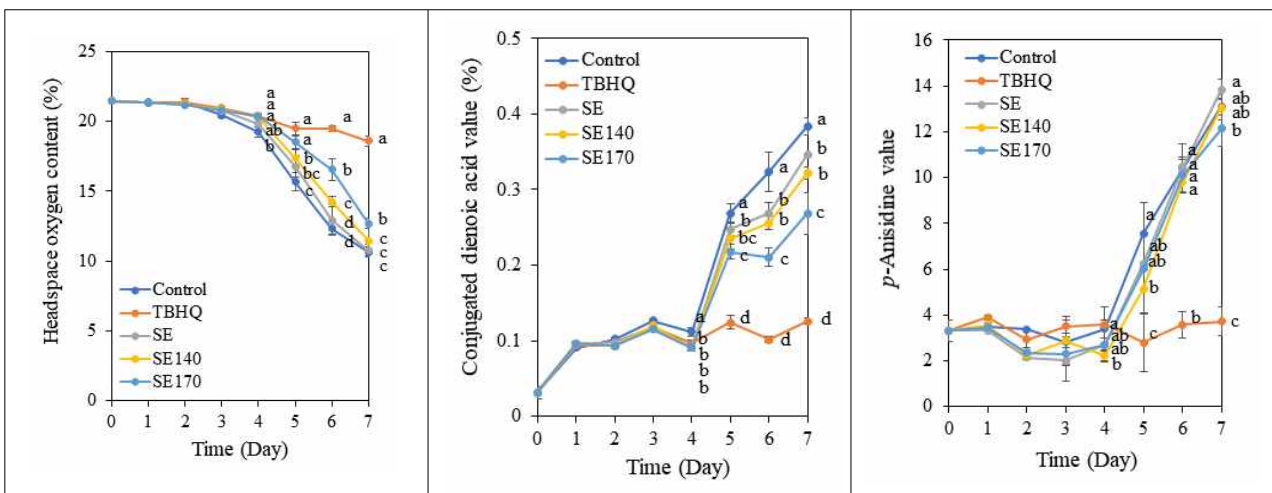


그림 41. 들기름에서 참깨박 에탄올 추출물의 항산화능 측정.

c. Perilla oil-in-water emulsion 제조

Emulsion은 증류수에 perilla oil을 5% 함유하고 있고 Tween 20 유화제를 0.5% 사용하여 핸드믹서 3분, 고압균질기를 2회 반복하는 과정을 거쳐 제조하였음. 만들어진 emulsion에 추출물을 100 ppm이 되도록 각각 첨가한 뒤 2시간 동안 교반함. Positive control은 식용유지에 많이 사용되는 TBHQ를 100 ppm 첨가하여 사용하였음. 샘플들은 50°C water bath에서 일주일동안 산화를 진행함.

d. 50°C 산화조건에서 산화안정성 측정

Perilla oil-in-water emulsion에서 참깨박 추출물은 5일차까지 항산화능을 보였지만, 이후 negative control과 유의적인 차이를 볼 수 없었음. 들기름에서의 참깨박 추출물 항산화능 측정 결과와 마찬가지로 열처리 온도가 높을수록 항산화능이 좋았음.

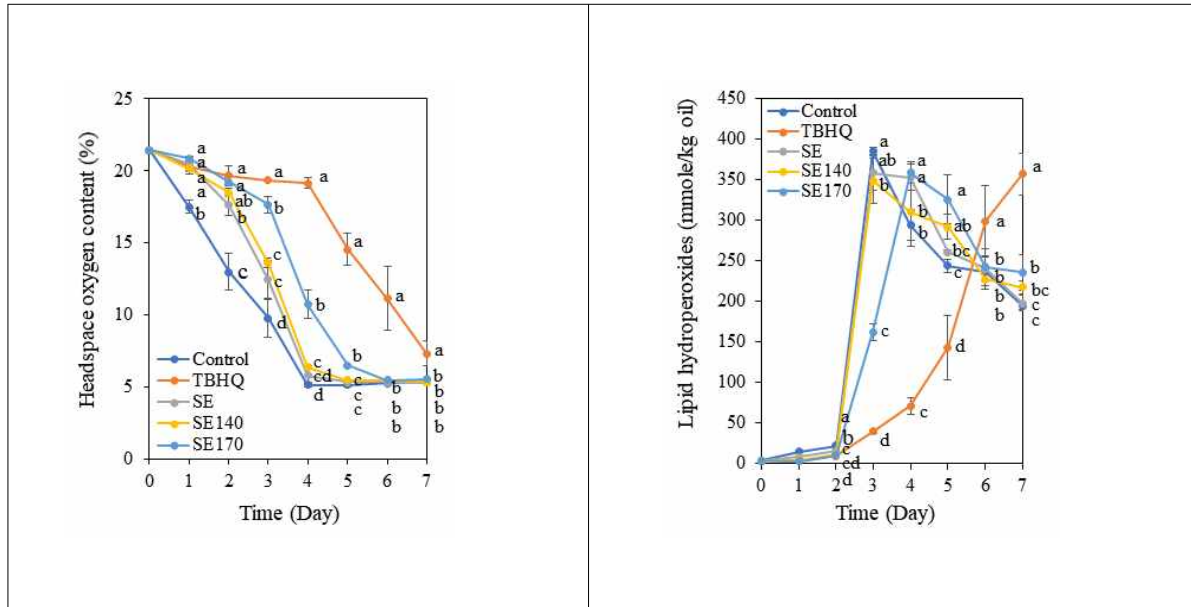


그림 42. 들기름 사용 수중유적형 유화계에서의 참깨박 에탄올 추출물의 항산화능 측정.

e. Encapsulated oil (powdered perilla oil)의 샘플 제조

기름과 수중유적형 유화계와 함께 또 다른 식품 매트릭스로서 encapsulated oil (powdered oil)에 대해 실험을 함께 진행함. Encapsulated oil이란, oil-in-water emulsion의 형태로 oil droplet을 캡슐화 시킨 뒤, spray drying이나 freeze drying을 이용하여 water phase를 제거해 고체화한 형태를 뜻함. 고체화된 oil droplet의 표면이 물이 아닌 공기와 직접 맞닿기 때문에, 지방 산화와 항산화 작용에 차이가 있을 것으로 예상됨.

Encapsulated oil의 제조 과정은 우선 고체 형태를 이룰 maltodextrin과 유화제로 작용할 whey protein concentrate solution (10%, w/v)을 continuous phase로 사용하여 수중유적형 유화계를 만들었음. 핸드믹서로 5분, 고압균질기를 5회 이용하여 분산시킨 뒤, 고체 형태를 안정화하기 위한 10% (w/v) gum Arabic solution을 2.5 mL 첨가하여 핸드믹서로 5분 더 균질화 함. 만들어진 유화계에 추출물과 TBHQ를 100 ppm 첨가한 뒤 2시간 교반함. 그 후 동결 건조하여 고체화된 encapsulated oil을 만들었음. 샘플은 50°C에서 일주일동안 산화를 진행함.

f. 50°C 산화조건에서 산화안정성 측정

들기름의 encapsulated oil 형태의 산화안정성을 측정한 결과 앞선 결과와 마찬가지로 170°C 열처리 추출물이 가장 좋은 항산화능을 보였음. 추출물의 항산화능은 모두 positive control인 TBHQ보다는 약한 것을 알 수 있었음.

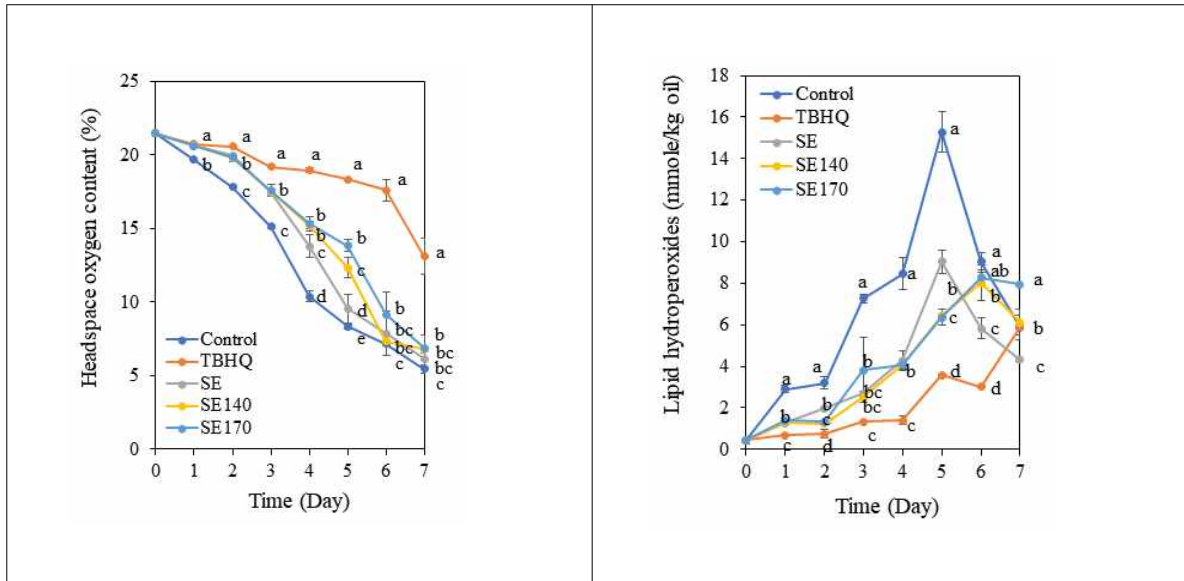


그림 43. 들기름 사용 encapsulated oil에서의 참깨박 에탄올 추출물의 항산화능 측정.

그림 41, 42, 43의 headspace oxygen content 결과를 비교하였을 때, 7일차 측정 결과 들기름은 약 10.65%, 수중유적형 유화계는 5.33%, encapsulated oil은 5.44%로 세 food matrix 중 bulk oil이 가장 높은 산화안정성을 보였음. 가장 좋은 항산화능을 보인 170°C 열처리 참깨박의 에탄올 추출물을 첨가하였을 때, 산화가 촉진되는 induction period를 추정한 결과 bulk oil 매트릭스에선 약 6일, 수중유적형 유화계에선 약 3일, encapsulated oil에선 약 5일로 추출물이 bulk oil, encapsulated oil, 수중유적형 유화계 순으로 효과적이라는 것을 알 수 있었음.

- 양파추출물의 탈취를 위해서는 β -cyclodextrin 첨가 시 가장 효과적인 탈취 효과를 도출하였으며 추출물의 산화방지능은 들기름 bulk oil계에서 가장 뛰어난 성과를 도출하였음. 향후 들기름 근간 소스류에서 적극적으로 활용될 수 있을 것으로 기대함.

○ 참여기업(주) 쿠엔즈버킷

1) 시장 조사

- 들기름은 불포화지방산의 함량이 총 유지 중 92% 내외에 달하고(소기름 40~45%), 알파-리놀렌산은 들기름에 60% 이상 들어있으며, 콩기름에는 10% 이하, 참기름에는 1% 이하로 함유되어 있음. 이러한 알파-리놀렌산은 지방산의 구조상 산화가 잘 되는 특성이 있어 쉽게 변질되는 단점이 있음. 참기름에는 천연 항산화물질인 세사몰이나 세사몰린이 함유되어 있어 저장 안정성이 좋은 편이나, 들기름에는 이들 항산화제가 존재하지 않기 때문임.

- 농촌진흥청에서 실시한 한 실험 결과에 따르면, 착유한 들기름을 4℃, 10℃, 25℃에 보관하는 실험을 진행한 결과 25℃에서 보관하면 20주부터는 산가¹⁾와 과산화물가²⁾가 급격히 늘어 산패가 빠르게 진행되었음. 4℃에서 보관하는 경우에는 40주까지 산가와 과산화물가의 변화가 없어 산패를 방지할 수 있었음. 상온에서 보관하면 착유 후 20주(5개월)부터는 산패가 빠르게 진행되기 때문에, 장기간 보관할 경우 냉장고 등을 이용해 4℃ 이하에서 보관해야 안전하게 들기름을 섭취할 수 있다는 연구 결과가 있음.

- 들기름을 근간으로 하는 소스나 드레싱 제품은 국내, 해외에서 흔하지 않은 사례임. 국내에서는 들깨 드레싱으로 제품화된 사례가 있으나, 식당 등에서 즉석제조로 판매하는 경우가 많음. 해외에서는 들깨 소비가 활발하게 이루어지고 있지 않기 때문에 가까운 일본에서 제품화된 사례를 찾아볼 수 있었음.

		
<p>국내 들깨 드레싱 제품</p>	<p>해외 들깨 드레싱 제품</p>	<p>국내 소비자의 들깨 소스 및 드레싱 활용 예 (자체 레시피로 주로 소비)</p>

- 들기름은 식품으로 꼭 섭취해야 하는 알파리놀렌산(오메가3)의 함량이 매우 높은 영양식품이며, 소스 및 드레싱으로 제품화하였을 때 소비의 영역이 확대될 수 있는 식재료임. 산화방지능 성분을 첨가하여 식품으로서의 저장 안전성을 증대시키고 소스 및 드레싱으로 활용 가능한 제품화를 통해 소비 영역의 확대를 모색하는 것이 본 사업의 최종 기대효과임.

2) 배합비 테스트

- 쿠엔즈버킷 생산 제품인 참기름과 들기름을 근간으로 하여 흑마늘/파뿌리/마늘 향미유에 대한 요

1) 산가(acid value): 유지에 함유된 유리지방산의 양을 나타내는 수치

2) 과산화물가(peroxide value): 유지의 자동산화는 과산화물의 생성으로부터 시작, 자동산화의 정도를 나타내는 지표

리 연구가 패널에게 관능평가를 실시함. 기존 제품에서 참기름과 들기름의 배합 비율을 조정 (기존 들기름:참기름 8:2 -> 관능평가용 들기름:참기름 6:4)하여 제품에 대한 의견을 교환함.

- 마늘 향미유의 경우는 기존 식용유지류에서 맛볼 수 없었던 고소한 맛이 나고, 약간 땅콩 버터 같은 맛이 느껴진다고 함. 여기에 마늘향이 은은하게 입혀져 음용으로도 거리낌이 없음. 배합 비율 조정 후의 마늘 향미유는 뒷 맛이 깔끔하고 묵직한 느낌이 없어서 좋다고 응답함. 들깨가 오메가 3 성분이 풍부한데다가 마늘의 고소한 맛까지 더해져 음용으로 이용해도 좋을 것 같다는 반응임.

- 흑마늘 제품의 경우 마늘 냄새가 거의 없고 건강 기능성이 좋아 아이들 음식에 활용해도 좋을 것 같다는 의견임.

- 그동안 참, 들기름은 섭취하는 식품이 아니라 음식의 향과 맛을 가미하게 하는 조미료에 가까웠으나, 시음한 쿠엔즈버킷 향미유는 퓨전 음식이나 드레싱 용도로 사용하면 매우 고급스러울 것 같고, 맛이나 향이 역한 부분이 없어 기능성 음료처럼 섭취해도 좋을 것 같다는 의견임.

- 대체적으로 마늘 향미유에 대한 관심이 높음. 조리 상 마늘과 기름이 쓰이는 경우 덩어리를 해결하는데 많은 노력이 필요한데, 마늘 향미유의 경우 조리 과정이 간편하고 마늘 덩어리기 사라져 편리하다는 평가임.

- 단, 참기름/들기름의 배합비가 기존과 개선 이후에 큰 차이가 없어 오일의 맛으로는 소비자들이 느끼는 특이성이 없을 것 같다는 의견임. 따라서 향을 가미하는 기능성 농산물을 무엇을 사용하는가에 따라 맛의 차이와 용도의 차이가 확연해질 것이라는 제안이 있었음. 특히 요리용으로 활용할 경우에는 파, 마늘 등이 가미되어도 좋지만, 소스나 샐러드로 활용하기 위해서는 허브향, 과일향, 채소향이 나는 제품이 더 어울릴 수 있다는 의견이 있었음.

- 향미유 제품 개발을 위해 성균관대학교와 공동 진행했던 연구 결과를 살펴보면, 들기름 향미유의 경우 참기름 향미유보다 산화 전 산가가 높으며, 더 빨리 산화가 일어남. 식품공전에 따르면 향미유의 경우 산가 기준이 3.0으로, 이를 초과한 향미유는 식품으로 판매할 수 없음. 산화가 빨리 일어나는 들기름 향미유의 경우 산가 3.0에 도달할 때까지 걸리는 시간을 보면 파를 첨가한 향미유는 18일, 마늘은 24일, 흑마늘은 25일이 걸렸음. 산화를 늦추기 위한 추가 실험으로 들기름에 참깨박 추출물을 활용했을 때, 파를 첨가한 향미유는 5.6%, 마늘을 첨가한 향미유는 8.3%, 흑마늘을 첨가한 향미유는 4%의 산화안정성 증가를 보였음.

- 이러한 실험 결과로 볼 때, 기능성 농산물이라고 하더라도 농산물의 수분, 배합 형태 등에 따라 제품의 산화안정성이 크게 달라질 수 있음을 알 수 있으며, 주관기관에서 실험 중인 다양한 천연산화방지능을 가진 농산물의 기능성분이 들기름에 추가될 경우 식품의 안전성이 높아질 수 있음을 예측할 수 있음.

3) 소비자 조사

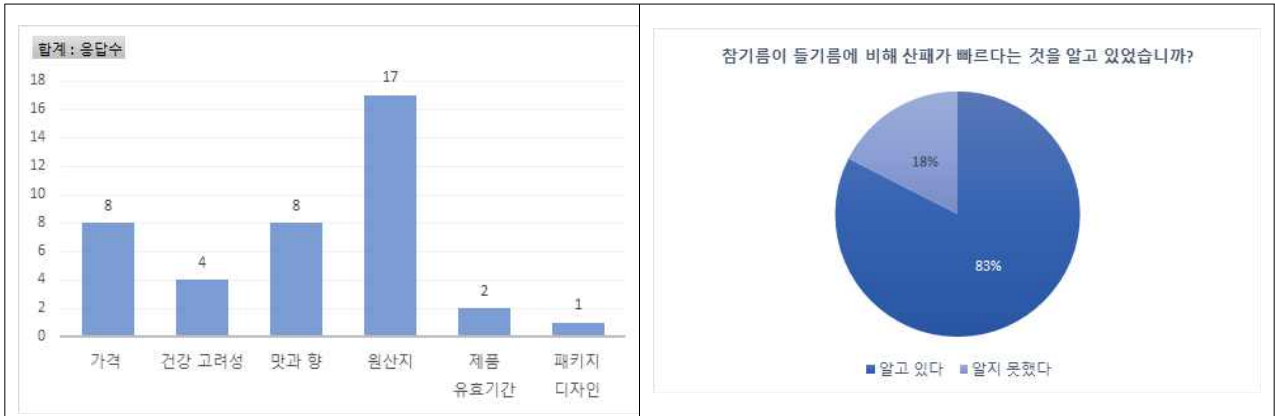
- 쿠엔즈버킷 소비자 패널 및 박람회 참석 바이어/소비자를 대상으로 오일 제품 소비 패턴과 제품 개발 방향에 대한 의향을 조사함.

- 20대 이상 수도권 거주 남녀 소비자 40명을 대상으로 오일 소비 패턴과 향후 제품 개발 방향에 대한 설문을 진행하였음. (조사 기간: 2019년 11월 21-23일)

- 들기름을 구매할 때 우선적으로 고려하는 요인에 대해서는 '원산지(국산/수입산)', '가격', '맛과 향'을 우선적으로 고려한다는 의견이 많았음. 소비 기간을 고려한 용량은 구매 시 크게 고려하지 않는 것으로 나타났는데, 향후 제품 개발에 있어 오일의 산패와 소비 기간을 고려한 용량 부분을 연관 지어 마케팅할 필요가 있음.

- 또한 '참기름이 들기름에 비해 산패가 빨리 일어나는 것을 알고 있는가?'에 대해서는 응답자의

83%가 알고 있다고 하였음. 기름의 산패에 대해 인지하고 있지만 이를 소비 패턴 또는 건강과의 연관 여부를 고려하는 비율이 낮으므로 이 부분에 대한 소비자 인식 개선이 함께 필요한 상황임.



- 산화안정성이 증대된 들기름 및 들기름 소스/드레싱 제품에 대한 구매의향은 보통 이상이 각각 95%, 87%로 향후 제품화가 된다면 구매의향이 높은 것으로 조사되었음. 단 들기름 소스 및 드레싱에 대한 기존 제품 경험이 적고 소비가 활발한 분야가 아니므로, 들기름 사용이 높은 요리의 사용처를 명시하여 타겟 마케팅할 필요가 있음.



4) 제품 개발을 위한 외부 전문가 협업

- 기존 들기름 제품의 산화안정성 증대를 위한 시제품을 개발하고자, 외부 식품 전문가를 섭외하여 제품 컨셉 및 배합비 설정, 관능평가를 진행함. 식품영양학 전문 교수 및 한국식품연구원 가공정연구단 전문가의 컨설팅을 통해 시장성을 갖추면서도 영양학적으로 기존 상품 대비 우수한 제품을 개발하였음.

5) 제품 개발 과정

- 쿠엔즈버킷은 2차년도 사업 목표 '들기름 근간 소스나 드레싱유의 기존 방법 대비 10% 이상 추출 수율 및 착유조건 설정' 달성을 위해 들기름 착유 조건을 냉압착 및 저온압착 2가지 방식으로 이원화함. 냉압착 제품은 볶지 않고 생산하기 때문에 추출 수율이 저온압착 제품에 비해 낮은 편임. 이에 시제품은 저온압착으로 생산된 들기름을 베이스로 하였음.



전문가 자문 컨설팅



드레싱유 배합 테스트

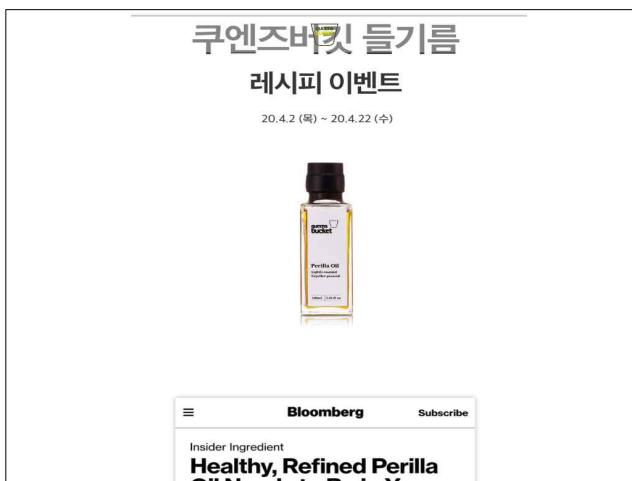
- 들기름 기반 토마토 오일 소스의 유통기한 설정시험 분석은 시험분석기관 ‘바이오푸드랩’에 의뢰하여 2020년 12월 3일 현재 분석 진행 하였으며, 2020년 12월 10일 종료하였음. 유통기한 1년 설정을 위해 시험 의뢰부터 결과 도출까지 약 1년이 소요되었으며, 결과 분석서를 활용하여 품목 제조보고 신고를 신청하였음.

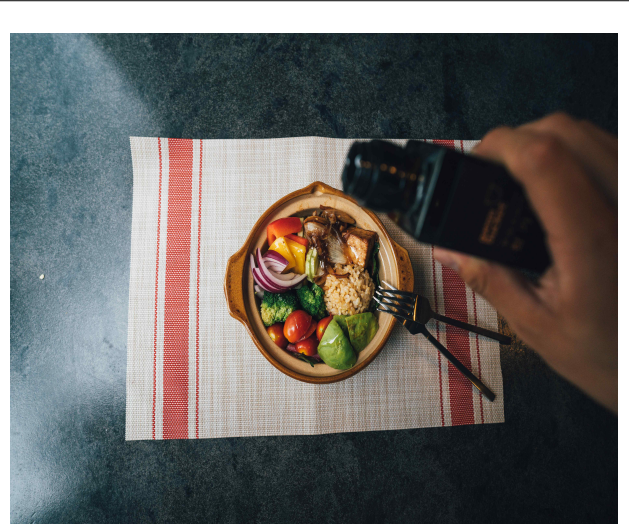
- 기존 제품 대비 산화안정성 20% 이상(무첨가 시료보다 20% 이상) 증대된 들기름 근간 소스나 드레싱유 조성을 위해 참깨박 추출물을 넣은 들기름 오일 소스의 유통기한 설정시험을 의뢰하였음. 토마토 오일 소스 분석 결과와 같이 12월 10일 실험 종료 하였음.

- 과제 기간 동안 주관기관의 연구개발 결과를 시제품 개발에 활용하였으며 이를 토대로 식품전문분석기관에 의뢰하여 유해물질 검사 및 성분 분석검사를 시행, 공인기관의 시험 성적을 의뢰를 마쳐 양산이 가능한 최종 제품화 하였음.

- 개발된 시제품은 쿼엔즈버킷 동대문 매장에서 오일 활용 쿠킹 클래스 체험 프로그램에 식재료로 활용 중이며, 메뉴로는 들기름 밥, 들기름 국수, 포케볼, 들기름 소스 샌드위치 등을 개발하였음.

- 또한 온라인을 통한 레시피 공모전을 실시하여, 들기름 기반 소스 및 드레싱유 개발에 활용하였음. 해당 레시피는 온라인 채널(유튜브, 인스타그램 등)을 통해 다양하게 활용될 수 있도록 함.





6) 참깨박/들깨박/양파껍질 추출물 첨가 드레싱 제품의 산화안정성 측정

가. 참깨박 추출물 첨가 시 드레싱 제품의 산화안정성 측정

- 들기름 기반 드레싱 시제품으로 ‘애플사이다 비네그레트 (Tomato oil+apple cider)’ 와 ‘토마토유 간장 드레싱 (Tomato oil+soy sauce)’에 농산부산물인 참깨박, 들깨박, 양파 껍질의 증류수 추출물을 첨가하여 산화안정성의 변화를 측정하였음. 드레싱 제품의 산화안정성을 측정하기 위해 참깨박의 증류수 추출물을 첨가하였음. 7일간 50℃ water bath에서 산화를 진행하여 headspace oxygen content를 측정한 결과를 그림 44에 나타냄. Tomato oil+apple cider 드레싱 제품에서는 170℃ 열처리한 참깨박의 증류수 추출물만이 항산화능을 보였음. 140℃ 열처리한 참깨박의 증류수 추출물은 추출물을 첨가하지 않은 제품과 유의적인 차이가 없거나, 산화를 촉진하는 결과가 나타나기도 하였음. 5일차 headspace oxygen content 측정 결과 추출물을 첨가하지 않은 Tomato oil+apple cider 제품에서는 16.94%, 170℃ 열처리 참깨박 증류수 추출물을 첨가한 경우 17.98%의 산소 농도를 보였음.

- **Tomato oil+soy sauce의 측정 결과 두 참깨박 추출물은 모두 드레싱 제품의 산화안정성을 증진시킨 것을 확인할 수 있었음.** 5일차 headspace oxygen content 측정 결과, 추출물을 첨가하지 않은 Tomato oil+soy sauce 제품에서는 14.80%, 140℃와 170℃ 참깨박 증류수 추출물을 첨가한 경우 각각 16.22%, 16.15%의 산소 농도가 측정되었음. 이 두 제품의 산화안정성 측정 결과, 참깨박의 증류수 추출물은 Tomato oil+soy sauce 제품의 산화안정성을 증진시킬 수 있으며, Tomato oil+apple cider 제품에서는 170℃ 열처리 참깨박 증류수 추출물만이 산화안정성을 증진시키는데 효과가 있다는 것을 알 수 있었음(그림 44).

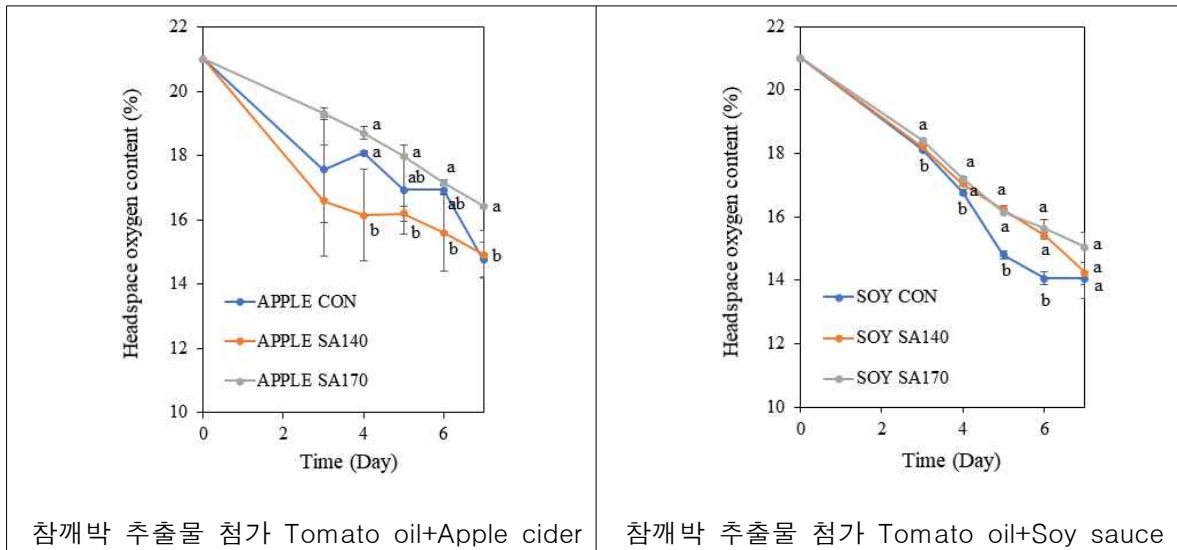


그림 44. 참깨박 추출물 첨가 'Tomato oil+Apple cider'와 'Tomato oil+Soy sauce' 제품의 산화안정성 측정.

나. 들깨박 추출물 첨가 시 드레싱 제품의 산화안정성 측정

- 드레싱 제품 2종에 들깨박 증류수 추출물 (상온, 170°C처리)을 첨가한 뒤 산화정도를 평가하였음. 8일간 50°C water bath에서 산화를 진행하여 headspace oxygen content를 측정한 결과를 그림 44에 나타냄. Tomato oil+apple cider 드레싱 제품에서는 170°C열처리한 참깨박의 증류수 추출물이 control과 비교하여 유의적으로 높은 산화안정성을 보여주었음. 6일차 이후부터 추출물을 첨가한 샐러드유의 headspace oxygen content가 control과 비교했을 때 유의적인 차이를 보이기 시작했음. 8일차 headspace oxygen content 측정 결과, 추출물을 첨가하지 않은 Tomato oil+apple cider 제품에서는 12.09%, 상온과 170°C들깨박 추출물을 첨가한 경우 각각 12.55, 13.00%의 산소 농도가 측정되었음. 결과적으로 두가지 드레싱에서 각 추출물들의 산화안정성을 측정한 결과, 들깨박 증류수 추출물은 Tomato oil+Apple cider드레싱 제품에서 산화안정성을 증진시키는데 효과를 보였으며 170°C들깨박 추출물이 가장 우수한 효과를 보였음(그림 45).

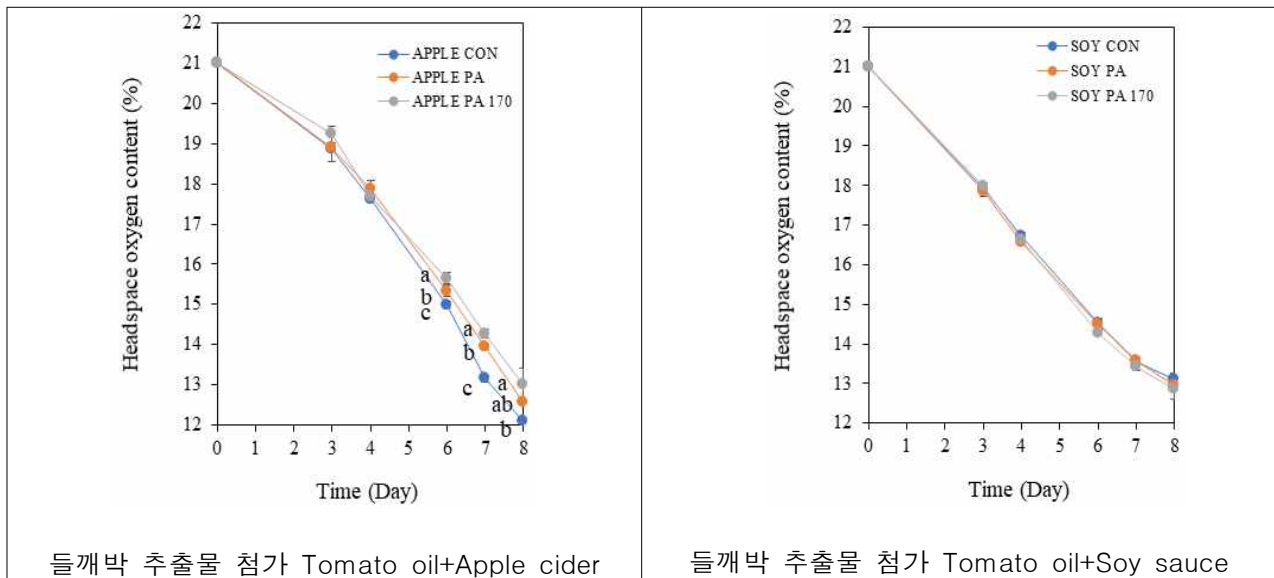


그림 45. 들깨박 추출물 첨가 'Tomato oil+Apple cider'와 'Tomato oil+Soy sauce' 제품의 산화안정성 측정.

다. 양파껍질 추출물 첨가 시 드레싱 제품의 산화안정성 측정

- 드레싱 제품의 산화안정성을 측정하기 위해 양파껍질 증류수 추출물(상온, 140℃ 처리)을 첨가하였음. 7일간 50℃ water bath에서 산화를 진행하여 headspace oxygen content를 측정한 결과를 그림 46에 나타냄. 7일차 headspace oxygen content 측정 결과 Tomato oil+apple cider 드레싱 제품에선 상온, 140℃ 열처리한 양파껍질의 증류수 추출물이 control과 비교했을 때 유의적인 항산화능을 보였음. 이 때의 headspace oxygen content 결과를 보면 control이 14.76%, 상온과 140℃ 열처리 양파껍질 증류수 추출물을 첨가한 경우 각각 15.50, 15.85%의 산소 농도가 측정되었음.

- Tomato oil+soy sauce의 측정 결과 두 양파껍질 추출물은 7일차에서는 control과 차이가 없었지만 5일차 결과에서는 control보다 유의적으로 높은 산화안정성을 보였으며, 특히 140℃ 열처리 양파껍질 증류수 추출물의 효과가 가장 좋았음. 결과적으로 양파 껍질 추출물은 두가지 드레싱유에서 모두 산화안정성을 증진시키는 것을 보여주었고 양파껍질의 상온 추출물 보다는 140℃ 열처리 추출물의 효과가 더 좋은 것을 확인하였음(그림 46)

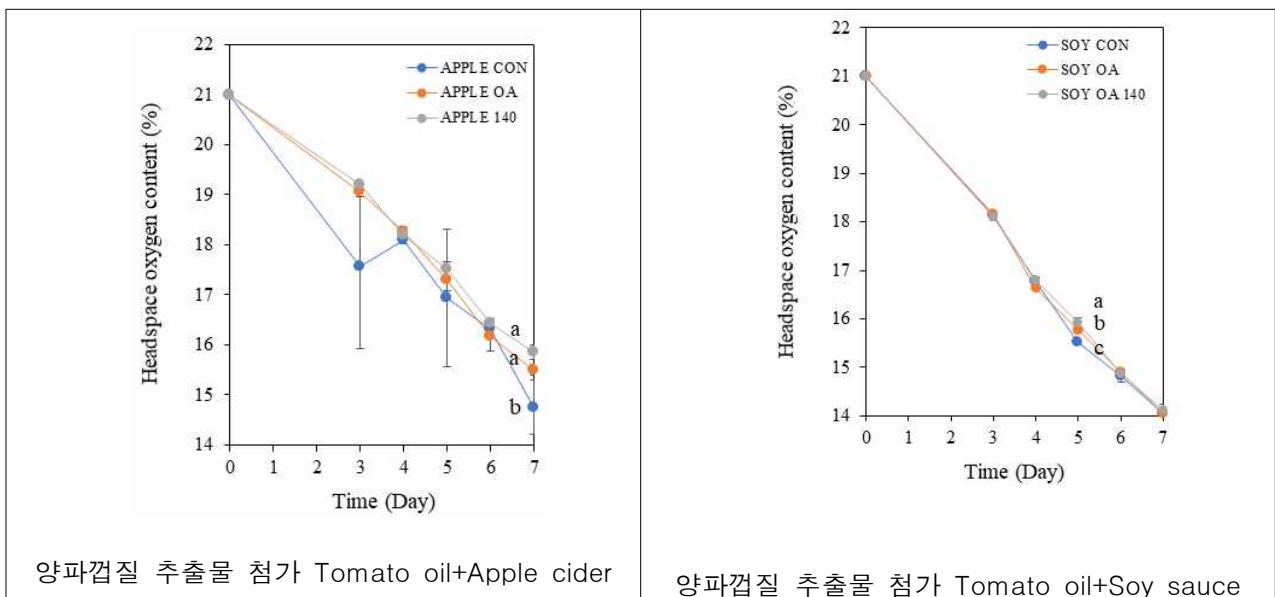


그림. 46. 양파껍질 추출물 첨가 'Tomato oil+Apple cider'와 'Tomato oil+Soy sauce' 제품의 산화안정성 측정.

7) 산화안정성 증대를 위한 참깨박 추출물 함유 제품화 완료

- 기존 마늘유, 흑마늘유에 참깨박 추출물을 첨가하여 항산화능을 높인 드레싱 2종을 상품화하였음. 해당 상품은 기존 식물성 유지에 참깨박 추출물을 첨가한 제품으로 저장성을 보완하고자 하였음.

- 주관기관에서 실시한 연구 결과에 따르면, 들기름 드레싱의 경우 참기름 드레싱보다 산화 전산가가 높았으며 더 빠르게 산화가 일어나는 것을 알 수 있었음. 참깨박 추출물을 첨가한 참기름 드레싱(a)와 들기름 드레싱(b)을 63℃에서 산화시킨 후 시간에 따라 산가를 측정한 결과는 아래 그림과 같음. 여기서 참기름에 비해 산화가 비교적 빨리 진행되는 들기름의 산화를 늦추기 위한 기능성 물질로 파, 마늘, 흑마늘을 첨가하여 테스트한 결과, 식품공전의 산가 기준인 3.0에 도달할 때까지 걸리는 시간은 파를 첨가한 들기름 드레싱이 18일, 마늘을 첨가한 들기름 드레싱이 24

일, 흑마늘을 첨가한 들기름 드레싱이 25일 걸렸음(그림 47).

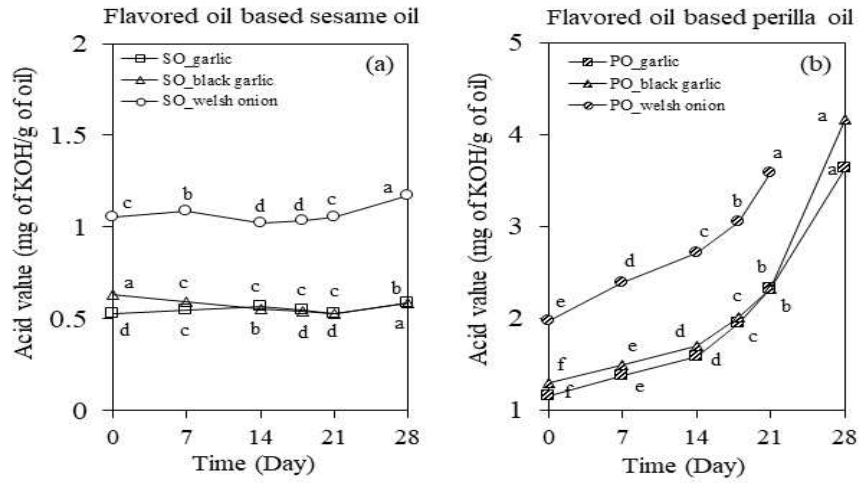


그림 47. 파/마늘/흑마늘 첨가 참기름 및 들기름의 산가 측정.

- 또한 해당 실험에서 산화 온도를 10도 올린 73도에서 들기름 드레싱을 산화시켜 Q10 value를 구함. Q10 value란 온도가 10도 올라갔을 때 반응 속도가 어떻게 달라지는지 알 수 있는 factor로, Q10 value를 통해 23도에서 산가 3에 도달할 때까지 걸리는 시간을 계산하였음. 파를 첨가한 드레싱은 68.5일, 마늘을 첨가한 드레싱은 32.2일, 흑마늘을 첨가한 드레싱은 68.5일이 걸림. 들기름에 참깨박 추출물을 활용했을 때, 파를 첨가한 드레싱은 5.6%, 마늘을 첨가한 드레싱은 8.3%, 흑마늘을 첨가한 드레싱은 4%의 산화안정성 증가를 보였음. 이 실험 결과를 통해서 볼 때, **참깨박 추출물은 들기름의 산화안정성을 증대시키는 데 도움을 주는 것을 알 수 있었음.** 이에 들기름 기반 드레싱에 참깨박 추출물을 첨가하여 산화안정성을 증대시킨 제품을 최종 품목제조보고 하였음(그림 48).

- 해당 제품은 '갈릭 오일 드레싱'과 '블랙 갈릭 오일 드레싱'으로 기존 마늘유와 흑마늘유에 참깨박 추출물 0.02%를 첨가하여 산화안정성을 높였으며, 유통기한은 12개월로 설정됨.

- 제품 개발 과정에는 요리 연구가 및 셰프가 참여하여 맛과 영양을 고려한 적정 배합비를 개발함. 특히 들기름의 산화안정성을 높이기 위한 방안으로 참기름과 참깨박 추출물을 활용하였으며, 추출물의 유화 및 pH 조절을 위해 올리고당과 식초를 사용하였음. 이러한 당과 산이 산화안정성을 높이는데 시너지 효과를 주는 것으로 예상할 수 있음(그림 49).

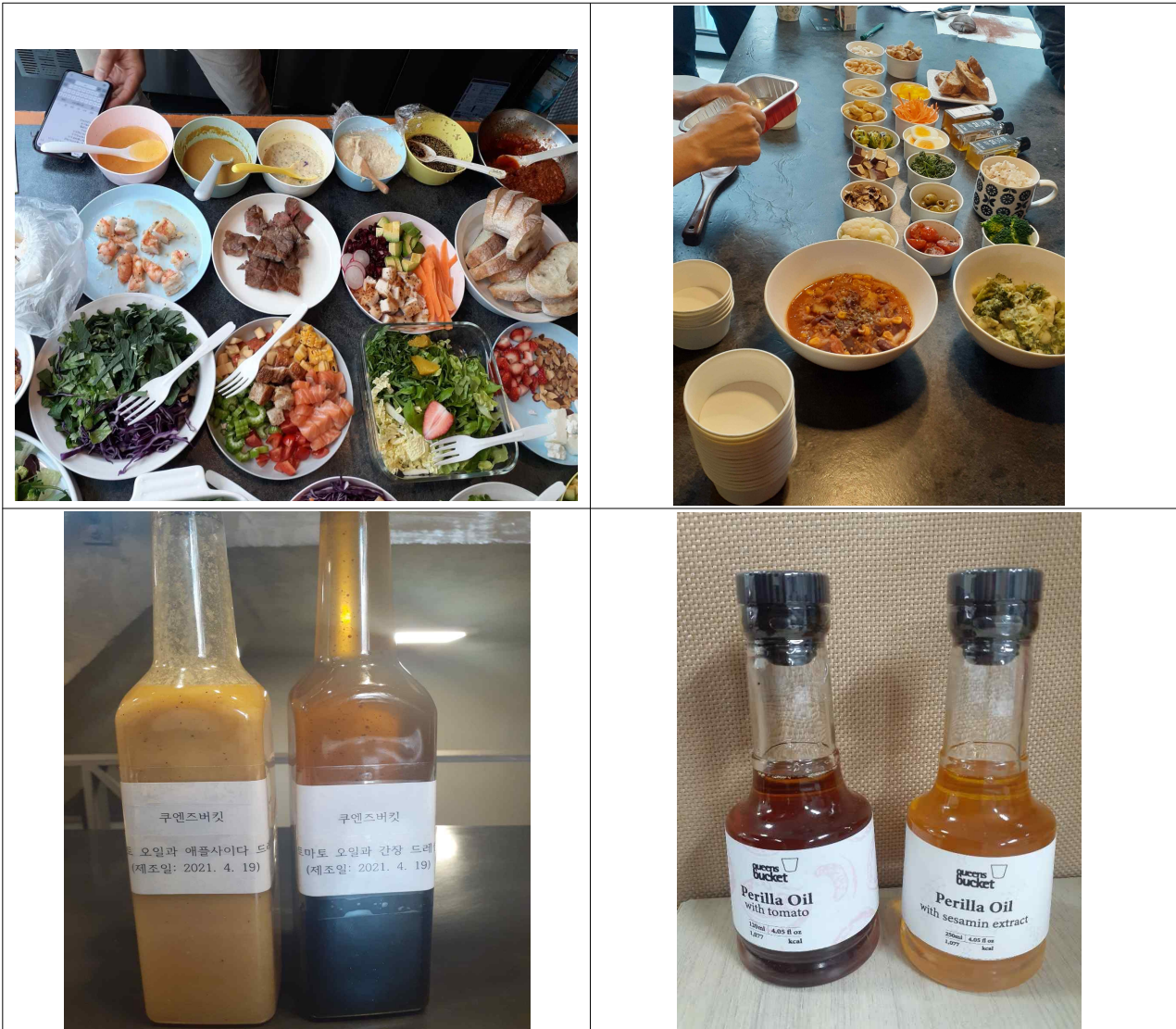

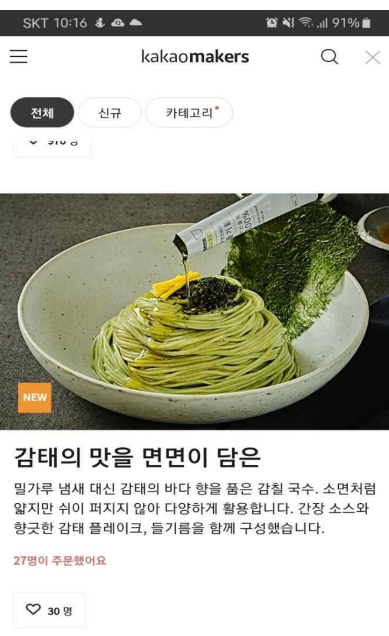


그림 49. 요리연구가 및 셰프 개발 드레싱 제품.

- 2010년 이후 소스나 드레싱유를 포함한 기능성 식용 소스나 드레싱유 시장 점유율이 크게 증가된 것은 집방, 쿡방 및 웰빙 트렌드 열풍에 힘입어 다양한 식용유지 제품이 가정에서 식재료로 사용되고 있다는 점을 알 수 있음. 소스 및 드레싱으로 활용이 가능한 식용유지 제품은 파스타 소스, 드레싱 등이 보편화된 해외 시장 진출이 비교적 용이할 것으로 보임. 또한 가정 간편식(HMR) 시장이 확대되면서 소스 및 드레싱 시장 역시 성장이 급속화되고 있어, 여기에 활용가능한 들기름 제품을 개발하고자 하였음.

- 2021년 초부터 들기름과 국수의 콜라보레이션 제품들이 시장에 쏟아지기 시작함. 기존 드레싱용 들기름의 사용처 확대를 위해 HMR 간편식 콜라보레이션을 통한 유통채널 진입을 목표로 하였으며, 샐러드 및 누들 제품과의 콜라보레이션을 통한 유통채널 확대에 주력하였음. 그 결과, 2021년 상반기에 바다숲 감태면과 들기름 소스 콜라보레이션 제품을 카카오 메이커스를 통해 판매하였으며, 풍국면 국수와 들기름 소스 콜라보레이션 제품을 롯데홈쇼핑을 통해 판매하였음. 또

한 정육 업체에 참기름 및 들기름을 고기용 소스로 제안하여 ‘CHUCK’이라는 정육 업체에 소스용 들기름을 공급하기도 하였음. 참기름과 들기름이 고기용 딥핑 소스로 활용될 수 있도록 제안하였으며, 간장, 소금 등 다른 조미료와도 콜라보레이션하여 묶음 상품화를 기획함.

	
<p>롯데 홈쇼핑 ‘최유라쇼’ 풍국면 막국수 콜라보레이션</p>	<p>카카오메이커스 바다숲 감태면 콜라보레이션</p>

9) 오일의 소스 및 드레싱 활용을 위한 샐러드 오프라인샵 운영

- 오일의 사용처 확대를 위한 노력으로 신제품의 유통채널 진입을 모색하였으며, 들기름이 샐러드 소스 및 드레싱 오일로 활용될 수 있도록 오프라인 플랫폼을 신규 런칭하였음. 2021년 5월 서울 역삼동에 소재한 강남 더 샵스 앳 센터필드 내에 프리미엄 소스 및 드레싱을 중심으로 한 샐러드 전문 매장 ‘The Oil of queensbucket’을 오픈하였음. 해당 매장에서는 즉석제조를 통한 들기름 기반 소스 및 드레싱 제품을 판매하고 있으며 오일의 사용처 확대를 위한 마케팅을 진행하고 있음.

- 각 샐러드마다 적절하게 어울리는 소스 및 드레싱을 개발하여 맞춤형 컨셉으로 품목을 완성하였으며, 오일은 스프나 기타 가공식품의 재료로도 사용되고 있음. 해당 매장은 참기름과 들기름을 기반으로 한 오일 활용 전문 샐러드샵의 컨셉이며, 우리의 전통 기름이 소스 및 드레싱 오일로 활용될 수 있음을 어필함.

- 셰프의 지속적인 메뉴 개발을 통해 소스 및 드레싱 제품을 확대해 나갈 예정이며, 오일의 산화안정성 증대를 위한 추출물의 사용을 통해 제품의 품질 완성도를 높이고자 함.

3-2. 연구 목표 달성 정도

(1) 정성적 연구개발성과

- 1) 참기름, 들기름이 한식 식재료로만 사용되어 왔던 국내 소비 문화를 바꾸기 위해 간편식 콜라보레이션 제품화, 소스 및 드레싱용 제품화를 통해 새로운 식품 트렌드를 선도함. 특히 건강 및 채식문화의 확산으로 샐러드 소비가 확대되면서 이에 어울리는 드레싱용 오일을 참기름과 들기름 베이스로 완성하여 새로운 소비 습관을 제시하였음.
- 2) 들기름의 산패 문제를 해결하기 위해 다양한 농산물에서 산화방지 성분을 시료 추출하여 산화안정성을 높이기 위한 연구를 진행하였으며, 이를 산업적으로 활용하고자 함. 참기름과 들기름을 혼합하여 보관할 때, 들기름의 산패 문제를 참기름이 보완해주는 장점이 있음에도 불구하고 국내식품공전법 상 참기름과 들기름은 여타 기름을 혼합할 수 없다는 규정이 있어 제품화에 어려움이 있었음. 그러나 들기름의 산패 문제를 보완하기 위해 참깨박 추출물, 양파 추출물 등이 산화방지 효과가 있음을 연구로 입증하였으며, 이러한 시료를 첨가하여 산화방지능이 향상된 들기름 기반 제품을 소스류로 개발 완료하였음.
- 3) 들기름의 건강 기능 관련 효능에도 불구하고 산패의 문제로 다양한 식재료로서의 활용이 어려웠던 점을 개선하여 소스 및 드레싱 제품으로 사용처를 확대하였으며, 한식 이외의 요리(샐러드, 누들 등)에 적용하여 국산 농산물의 사용처를 확대함.

(2) 정량적 연구개발성과

- 1차년도 사업화지표는 참여기업 고용창출에서 1명 고용을 목표로 하였음. 2019년 신규 고용 인원은 총 4명으로 **목표치를 400% 달성함.**
- 2차년도 사업화지표는 특허출원 1건 / 제품화 1건 / 매출액 40백만원 / 수출액 10백만원 / 고용창출 5명임.
- 사업화지표로는 특허출원으로 ‘참깨박 추출물의 제조방법 및 이를 유효성분으로 포함하는 대장염 예방 또는 개선용 식품 조성물 (출원번호: 10-2020-0077938, 출원일: 2020. 6. 25.)’을 출원함. 참깨박 추출물은 주관기관에서 천연산화방지제 물질 후보로 선정한 기능성 농산물로서, 쿠엔츠버킷이 비가열 참깨박 추출물의 산업적 생산이 가능한 설비를 보유하고 있음. 제품화는 ‘참깨박 추출물 함유 페릴라 소스’ 및 ‘토마토 인퓨즈드 페릴라 소스’ 2가지 제품을 시제품화함. 매출액 및 수출액: 저온압착 및 냉압착 들기름, 마늘유 등 제품 매출액을 달성함. 고용창출의 경우 2020년 기준 신규 고용 인력은 총 5명임.
- 연구기반 지표로는 2020년 7월 1일부터 3일까지 개최된 한국식품과학회 국제학술대회에서 ‘학술분과 대학원생 우수논문 선발대회’에 참여하여 1건의 발표를 진행하였고 장려상을 수상함.
- 3차년도 사업화지표는 특허등록 1건 / 기술실시 1건에 기술료 800만원/제품화 2건 / 매출액 80백만원 / 수출액 15백만원 / 고용창출 1명이 목표이었고 연구기반지표는 SCI 논문 2편 impact factor 평균 2/ 학술발표 2건/ 인력양성 2명임.
- 사업화지표는 기술실시 1건을 19063천원으로 체결하였고 제품화를 2건 실시하였음. 매출액은 106755550원이었음. 고용창출은 7명이고 이중 6명이 정규직임. 전시회 참가 1건 있음.
연구개발을 통해 개발된 제품의 국내 매출액은 2021년 기준 약 106,755,550원임. 소스용 오일로 개발된 갈릭 오일 드레싱, 파뿌리 오일, 호박씨 오일 등을 포함함. 연구개발을 통해 개발된 제품의 해외 매출액은 2021년 기준 약 15,566,450원임. (주)쿠엔츠버킷은 주관기관인 성균관대학교 산학협력단으로부터 ‘지용성 성분이 증가된 양파 껍질 추출물 제조’에 대한 특허를 양도받았음. 2021년 기준 신규 고용된 인력은 총 8명이며, 정규직 7명, 계약직 1명임.
- 연구기반지표로는 석사 3인과 학사 1인의 연구인력 배출이 있었으며 SCI 논문 5편을 출간하였음. 학술대회 발표는 총 3건임.

< 정량적 연구개발성과표 >

	계획	실적	가중치(%)
특허 출원	1	2	10
특허 등록	1		15
기술이전(건)	1	1	25
기술료(백만원)	8	19	5
제품화(건)	3	3	20
매출액(백만원)	120	238	5
수출액(백만원)		28	
고용창출(명)	4	16	5
논문(SCI)	3	5	5
논문(비SCI)			
논문평균 IF	2	3.5	5
학술발표	3	3	5
교육지도			
인력양성	2	4	5
홍보전시			

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Evaluation of solvent effects on the DPPH reactivity for determining antioxidant activity in bulk oils	Food Science and Biotechnology	라진욱	3	대한민국	한국식품과학회	SCIE	2021.03.01	1226-7708	50
2	Chemical profiles of heated perilla meal extracts and their antioxidant activities	IJFST	박정용	56	뉴질랜드		SCIE	2021.08.31	1365-2621	100
3	Chemical changes and antioxidant activities of whole barley extracts.	Food Science and Biotechnology	김성화	3	대한민국	한국식품과학회	SCIE	2021.9.01	1226-7708	50
4	Dioleoylphosphatidylcholine increases the antioxidant properties of ascorbyl palmitate in bulk oils compared to other hydrophilic and lipophilic antioxidants	Food Chemistry	김현경		유럽연합	Elsevier	SCIE	2021.07.01	0308-8146	50
5	Development of a method for determining free fatty acid contents in red colored oils	Food Science and Biotechnology	최형석	3	대한민국	한국식품과학회	SCIE	2021.11.01	1226-7708	50

국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국식품과학회	라진욱	2020. 07.02	광주	대한민국
2	한국식품과학회	홍지희	2021. 07.08	대전	대한민국
3	전미유지학회	서희빈	2021. 05.04	비대면	미국

기술 요약 정보

연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용여부	허용방식

보고서 원문

연도	보고서 구분	발간일	등록 번호

생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록			기여율	활용 여부
			출원인	출원일	출원 번호	등록 번호	등록인	등록일	등록 번호		
1	참깨박 추출물의 제조 방법 및 이를 유효성분으로 포함하는 대장암 예방 또는 개선용 식품조성물	대한민국	쿠엔즈버 킷	2020. 06.25	10-2020 -007793 8					100	
2	지용성 성분이 증가된 양파껍질 추출물 제조방법	대한민국	홍지희 이재환	2021. 01.08	10-2021 -000229 3					100	기술이 전

○ 지식재산권 활용 유형

※ 활용의 경우 현재 활용 유형에 √ 표시, 미활용의 경우 향후 활용 예정 유형에 √ 표시합니다(최대 3개 중복선택 가능).

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	기타
1						√				

저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록 번호	저작권자명	기여율

신기술 지정

번호	명칭	출원일	고시일	보호 기간	지정 번호

기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증 기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증 번호		

표준화

○ 국내표준

번호	인증구분 ¹⁾	인증여부 ²⁾	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류 ³⁾	제안/인증일자

- * 1) 한국산업규격(KS) 표준, 단체규격 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 제안 또는 인증 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 신규 또는 개정 중 해당하는 사항을 기재합니다.

○ 국제표준

번호	표준화단계구분 ¹⁾	표준명	표준기구명 ²⁾	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식 ³⁾	제안자	표준화 번호	제안일자

- * 1) 국제표준 단계 중 신규 작업항목 제안(NP), 국제표준초안(WD), 위원회안(CD), 국제표준안(DIS), 최종국제표준안(FDIS), 국제표준(IS) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 국제표준화기구(ISO), 국제전기기술위원회(IEC), 공동기술위원회1(JTC1) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 국제표준(IS), 기술시방서(TS), 기술보고서(TR), 공개활용규격(PAS), 기타 중 해당하는 사항을 기재합니다.

[경제적 성과]

□ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작 업체명	설치 장소	이용 분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)
1	토마토 인퓨즈드 페릴라 드레싱	2020.7.3	(주)쿠엔즈버킷	(주)쿠엔즈버킷	식품	2년		

□ 기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료 (해당 연도 발생액)	누적 징수 현황
1	특허 양도	지용성 성분이 증가된 양파 껍질 추출물 제조	(주)쿠엔즈버킷	2021.12.13.	17,330,000(부가세 별도)	

□ 사업화 투자실적

번호	추가 연구개발 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자 자금 성격*

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식 ¹⁾	사업화 형태 ²⁾	지역 ³⁾	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (천원)		
1	자기 실시	기존 제품 개선	국내	저온압착 및 냉압착 들기름 제품 개선	산화방지 목적의 포장재 및 패키지 개선	(주)쿠엔즈버킷	130,988	11,995	2020	
2	자기 실시	기존 제품 개선	국내	소스용 오일	갈릭오일 드레싱, 파뿌리유, 호박씨유, 마늘유 등 소스용 오일로 활용도 개선	(주)쿠엔즈버킷	106,755	15,566	2021	

* 1) 기술이전 또는 자기실시

* 2) 신제품 개발, 기존 제품 개선, 신공정 개발, 기존 공정 개선 등

* 3) 국내 또는 국외

□ 매출 실적(누적)

사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(천원)		
저온압착 및 냉압착 들기름 제품 개선	2020	130,988	11,995	142,983	세금계산서 및 수출신고필증, 구매확인서 내 소스용 오일 매출 금액 산정
소스용 오일 개발	2021	106,755	15,566	122,321	세금계산서 및 수출신고필증, 구매확인서 내 소스용 오일 매출 금액 산정
합계		237,743	27,561	265,304	

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과					
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	3년			
	소요예산(천원)	150,000			
	예상 매출규모(천원)	현재까지	3년 후	5년 후	
		265,304	275,000	665,000	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내	0.3	0.4	0.7
국외					
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획		천연 산화방지제 첨가 유자맛 소스/드레싱 개발			
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)	현재	3년 후	5년 후	
	수출				

□ 고용 창출

순번	사업화명	사업화 업체	고용창출 인원(명)		합계
			2023년	2025년	
1	소스용 오일 개발	(주)쿠엔즈버킷	1	1	2
합계			1	1	2

□ 고용 효과

구분			고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력	2
		생산인력	2
	개발 후	연구인력	3
		생산인력	4

□ 비용 절감(누적)

순번	사업화명	발생연도	산정 방법	비용 절감액(천원)
합계				

경제적 파급 효과

(단위: 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수)	기타
해당 연도							
기대 목표							

산업 지원(기술지도)

순번	내용	기간	참석 대상	장소	인원

(22쪽 중 10쪽)

기술 무역

(단위: 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	기 징수액	총 계약액	해당 연도 징수액	향후 예정액	수출/ 수입

[사회적 성과]

법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

전문 연구 인력 양성

번호	분류	기준 연도	현황											
			학위별				성별		지역별					
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타	
				3	1		2	2	4					

산업 기술 인력 양성

번호	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비

국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일
1	전시회참여			

포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

연구시설·장비

구축기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

* 「과학기술기본법 시행령」 제42조제4항제2호에 따른 연구시설·장비 종합정보시스템을 의미합니다.

[그 밖의 성과](해당 시 작성합니다)

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성합니다)

(5) 목표 달성 수준

추진 목표	달성 내용	달성도(%)
○ 천연산화방지제 개발 및 다양한 매트릭스에서 산화안정성 평가	○ 5종의 농산부산물로부터 총 38종 스크리닝. 이중 14개를 선정하여 다양한 유지 및 유화계에서 산화안정성 평가 실시	○ 100%
○ 탈색 및 탈취 기법 개발	○ 양파추출물을 선정하여 지용성 증대법으로 탈색 및 β-cyclodextrin 활용한 탈취 기법 개발	○ 100%
○ 국산 농산물 함유 들기름 기반 3종류 소스나 드레싱유 제품 개발 (참여기업)	○ 2차년도 1건, 3차년도 2건의 시제품을 개발 완료 하였음.	○ 100%
○ 소스나 드레싱유 제품 시장진입을 위한 마케팅(참여기업)	○ 국수 및 고기 소스로 콜라보레이션 제품화하여 카오메이커스, 롯데홈쇼핑, 쿠팡 등의 유통채널에 진입하였음.	○ 100%
○ 전통기름의 고부가가치화를 통한 글로벌 식재료 시장 진출(참여기업)	○ 온라인 수출 상담회 등을 통해 해외 유통채널 바이어에게 참기름, 들기름의 식재료 활용성을 알렸으며, 쿼엔즈버킷 참기름, 들기름이 해외 고급 미슐랭 레스토랑에서 소스로 활용되었음.	○ 100%

4. 목표 미달 시 원인분석(해당 사항 없음)

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

2) 자체 보완활동

3) 연구개발 과정의 성실성

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

- 천연산화방지제로 실제 활용되는 경우는 녹차 및 로즈마리추출물에 한정되어 있음. 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박, 들깨박을 활용하여 새로운 천연유래 산화방지제 개발을 통해 고부가가치 바이오제품 개발에 활용될 수 있을 것임.
 - 특히 양파껍질 추출물은 탈색 및 탈취가 최종제품의 요구 정도에 따라 변경될 수 있어 활용성이 높을 것으로 기대함.
 - 해당 농산물을 생산하는 농가에 직접적인 소득 증대에 기여할 것임.
 - 들기름 근간 소스류 프리미엄 시장 개척을 통해 K-Food 확산에 기여할 것임.
 - 들기름을 K-oil로 브랜드화 할 과학적 근거를 제공함.
-

6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

- 주관기관의 연구책임자는 참여기업인 쿠엔즈버킷과 밀접한 연구 파트너십을 유지하고 있으며 연구프로젝트가 끝났지만 들기름 및 기타 유지관련 제품개발에 컨설팅을 계속 하고 있으며 현재에도 농기평의 타 연구과제에도 함께 참여하고 있음.
- 천연산화방지제 활용 및 기술이전에 따른 제품개발 등에도 상호 밀접한 관계 유지가 지속될 것으로 예상되며 들기름 근간 소스류 개발 및 매출증대에 본 연구과제 성과물이 활용 될 수 있도록 할 것임.
- 들기름 및 들기름 근간 소스나 드레싱류를 K-Oil의 대표 브랜드로 활성화 가능

< 연구개발성과 활용계획표 >

구분(정량 및 정성적 성과 항목)		연구개발 종료 후 5년 이내	
국외논문	SCIE	1	
	비SCIE		
	계	1	
국내논문	SCIE		
	비SCIE		
	계		
특허출원	국내		
	국외		
	계		
특허등록	국내	1	
	국외		
	계	1	
인력양성	학사		
	석사		
	박사		
	계		
사업화	상품출시	1	
	기술이전		
	공정개발		
제품개발	시제품개발	1	
비임상시험 실시			
임상시험 실시 (IND 승인)	의약품	1상	
		2상	
		3상	
	의료기기		
진료지침개발			
신의료기술개발			
성과홍보			
포상 및 수상실적			
정성적 성과 주요 내용			

< 별첨 자료 >

중앙행정기관 요구사항	별첨 자료
1.	1) 자체평가의견서
	2) 연구성과 활용계획서
2.	1)
	2)

<별첨작성 양식>

[별첨 1]

연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절				
	(영문) Development of natural antioxidants from domestic agricultural by-products with enhancing physical property				
주 관 연 구 기 관	성균관대학교산학협력단		주 관 연 구	(소속) 생명공학대학 식품생명공학과	
참 여 기 업	(주)쿠엔즈버킷		책 임 자	(성명) 이재환	
총 연구개발비 (524,100 천원)	계	524,100,000원	총 연구기간	2019. 05. 20. - 2021. 12. 31. (32개월)	
	정부출연 연구개발비	393,000,000원	총 참여 연구원 수	총 인원	18명
	기업부담금	131,100,000원		내부인원	18명
	연구기관부담금			외부인원	

○ 연구개발 목표 및 성과

목표: 국산 농산 부산물로부터 천연산화방지제를 스크리닝 및 동정하고 지방과 수분이 많은 식품 조건에서 용해성을 증가시키는 방법 및 색과 향을 저감화하는 방법을 개발하여, 들기름을 근간으로 하는 소스나 드레싱 제품에서 식품의 산화 안정성 증대 향상을 목표로 함.

성과: 2건의 특허 등록과 이를 기반한 기술이전을 참여기업에 실시하였음. 3건의 제품화 및 이들을 활용하여 목표한 매출 및 수출액을 달성, 16명의 고용창출 등의 사업화 지표 성과를 도출함. 학문적 지표로 5건의 SCI(E)급 논문을 발표하였고 학술발표 3건, 인력양성으로 석사 학위생 3명과 1명의 학사학위 졸업생을 배출하였음. 또한 독일에서 개최된 전시회에 참여하여 개발된 제품 홍보를 함.

○ 연구내용 및 결과

- 5종의 농산부산물로부터 총 38종 스크리닝. 이중 14개를 선정하여 다양한 유지 및 유화계에서 산화 안정성 평가 실시
- 양파추출물을 선정하여 지용성 증대법으로 탈색 및 β-cyclodextrin 활용한 탈취 기법 개발
- 2차년도 1건, 3차년도 2건의 시제품을 개발 완료
- 국수 및 고기 소스로 콜라보레이션 제품화하여 카카오메이커스, 롯데홈쇼핑, 쿠팡 등의 유통채널에 진입
- 온라인 수출 상담회 등을 통해 해외 유통채널 바이어에게 참기름, 들기름의 식재료 활용성을 알렸으며, 쿠엔즈버킷 참기름, 들기름이 해외 고급 미술랭 레스토랑에서 소스로 활용

○ 연구성과 활용실적 및 계획

- 주관기관의 연구책임자는 참여기업인 쿠엔즈버킷과 밀접한 연구 파트너십을 유지하고 있으며 연구프로젝트가 끝났지만 들기름 및 기타 유지관련 제품개발에 컨설팅을 계속 하고 있으며 현재에도 농기평의 타 연구과제에도 함께 참여하고 있음.
- 천연산화방지제 활용 및 기술이전에 따른 제품개발 등에도 상호 밀접한 관계 유지가 지속될 것으로 예상되며 들기름 근간 소스류 개발 및 매출증대에 본 연구과제 성과물이 활용 될 수 있도록 할 것임.
- 들기름 및 들기름 근간 소스나 드레싱류를 K-Oil의 대표 브랜드로 활성화 가능

[별첨 2]

자체평가의견서

1. 과제현황

		과제번호	119029-3		
사업구분	미래형혁신식품기술개발사업				
연구분야				과제구분	단위
사업명	맞춤형혁신식품및 천연안심소재기술개발				주관
총괄과제	기재하지 않음			총괄책임자	기재하지 않음
과제명	국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절			과제유형	응용
연구개발기관	성균관대학교			연구책임자	이재환
연구기간 연구개발비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2019.05.50-2019.12.31	100,000	33,400	133,400
	2차년도	2020.01.01.-2020.12.31	143,000	47,700	190,700
	3차년도	2021.01.01.-2021.12.31	150,000	50,000	200,000
	계	2019. 05. 20. - 2021. 12. 31.	393,000	131,100	524,100
참여기업	쿠엔즈버킷				
상대국	상대국연구개발기관				

※ 총 연구기간이 5차년도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망


2. 평가일 : 2022년 1월 28일

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
성균관대학교	교수	이재환

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	
----	---

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : 우수

- 농산부산물 유래 천연 추출물의 탈취 및 지용성 증대 효과에 대한 연구는 개발된 적이 없는 창의적이 부분임.
- 들기름 근간 제품의 산화안정성을 천연추출물을 활용하여 증대하는 연구는 창의적이 접근임.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : 우수

- 농산부산물 활용 천연산화방지제를 다양한 식품, 화장품 등에 활용 될 수 있을 것임.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : 우수

- 5가지 농산부산물은 매년 발생하며 이를 활용한 천연산화방지제 개발을 통해 다양한 바이오제품에 활용될 수 있을 것으로 판단됨.
- 기술이전된 항목 역시 양파껍질 추출물을 활용한 기술임.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : 우수

- 본 연구개발의 성과를 최대한 도출하기 위해 수행한 노력의 성실도는 각종 지표로 객관적으로 나옴.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : 우수

- 본 과제를 통해 SCI급 논문 5편을 기 발표하였으며 특히 출원을 2건 하여 모두 계획 대비 200%를 달성 하였음. 등록된 지적소유권이 연구기간내에는 없지만 이는 시간이 필요한 사항이기에 연구기간 이후 달성 할 것으로 판단됨.
- 또한 예정에 없었던 해외 독일에서 개최된 전시회에 참여기업이 발표회를 갖음.

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
국산 농산 부산물인 양파껍질, 마늘껍질, 보리겨, 참깨박 및 들깨박에서 적절한 가공 공정 도입을 통한 천연산화방지 후보물질 스크리닝	20	100	○ 5종류의 농산부산물로부터 열처리 등의 조건을 통해 38개를 활용하여 천연산화방지 후보물질 14종을 선정함. 양파추출물, 마늘추출물, 들깨박 추출물, 참깨박 추출물임. 이중 양파추출물에 대한 천연산화방지제로서의 가능성을 확인함.
선정된 천연산화방지제의 전처리 기법 최적화 및 주요 지표 물질 동정, 각 매트릭스 별 용해도 증진 기법 도입	20	100	○ GC-MS 및 HPLC-PDA를 이용한 농산 부산물의 성분 분석 ○ 용해도 증진은 지용성 증진 기법 개발을 통해 완료함.
탈색 및 탈취를 통한 식품 친화성 물리적 외관 조절 및 들기름 근간 매트릭스에서 최적 산화방지제 첨가 농도 결정	15	100	○ 양파추출물을 선정하여 탈색 및 탈취실험을 진행함. 특히 지용성 증대 조건의 경우 탈색이 진행되었으며 β-cyclodextrin을 활용하여 탈취를 성공함.
들기름 근간 소스나 드레싱유 개발을 위한 시장 및 배합비 조사	10	100	○드레싱용 식용유지류 배합비 테스트 및 제품 관능 평가, 제품 품질 검사 진행
들기름 근간 소스나 드레싱유 조성 개발 및 제품 시제품화	15	100	○산화안정성 증대를 위한 참깨박 추출물 함유 블랙갈릭오일드레싱, 갈릭오일드레싱 제품화 2건 완료
들기름 근간 소스나 드레싱유 마케팅 강화 및 국내외 시장 진입	20	100	○드레싱용 들기름의 사용처 확대를 위해 HMR 간편식 콜라보레이션을 통한 유통채널 진입 (감태면과 들기름 소스 제품 카카오 메이커스 판매, 풍국면 국수와 들기름 소스 제품 롯데홈쇼핑 판매)
합계	100점	100	

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

○ 전반적으로 계획되었던 연구내용이 성실하게 진행되었음.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

○ 특허의 경우 출원은 2건이나 등록되기까지는 아직 시간이 더 필요한 상황이며 이점을 고려 부탁드립니다.

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

- 최종 제품의 특성에 따라 천연유래 산화방지제가 탈색 및 탈취 능력을 변경이 가능하기에 여러 바이오제품에 활용 될 것임.
- 대량 생산화 등의 추가 연구지원이 필요함.

IV. 보안성 검토

○ 해당사항 없음.

※ 보안성이 필요하다고 판단되는 경우 작성함.

1. 연구책임자의 의견

2. 연구개발기관 자체의 검토결과

연구성과 활용계획서

1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제		분 야	
연구과제명	국산 농산 부산물 유래 천연 산화방지제 개발 및 물리적 특성 조절			
주관연구개발기관	성균관대학교 산학협력단		주관연구책임자	이재환
연구개발비	정부지원 연구개발비	기관부담연구개발비	기타	총연구개발비
	393,000,000원	131,100,000원		524,100,000원
연구개발기간	2019. 05. 20. - 2021. 12. 31. (32개월)			
주요활용유형	<input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타() <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:)			

2. 연구목표 대비 결과

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
①추출 조건 활용 3건의 천연산화방지제 선정	농산부산물로부터 양파추출물, 마늘추출물, 들깨박추출물, 참깨박추출물 총 14종을 선별하여 연구함.
② 탈색 및 탈취를 통한 식품 친화성 물리적 외관 조절 및 들기름 근간 매트릭스에서 최적 산화방지제 첨가 농도 결정	양파추출물을 선정하여 탈색 및 탈취실험을 진행함. 특히 지용성 증대 조건의 경우 탈색이 진행되었으며 β-cyclodextrin을 활용하여 탈취를 성공함.
③ 들기름 근간 소스나 드레싱유 마케팅 강화 및 국내외 시장 진입	드레싱용 들기름의 사용처 확대를 위해 HMR 간편식 콜라보레이션을 통한 유통채널 진입 (감태면과 들기름 소스 제품 카카오 메이커스 판매, 풍국면 국수와 들기름 소스 제품 롯데홈쇼핑 판매)

* 결과에 대한 의견 첨부 가능

3. 연구목표 대비 성과

(단위 : 건수, 백만원, 명)

성과목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식재산권				기술실시(이전)		사업화				기술인증	학술성과			교육지도	인력양성	정책활용·홍보		기타(타연구활용등)
	특허출원	특허등록	품종등록	S M A R T 평가인증	건수	기술료 백만원	제품화	매출액 백만원	수출액 백만원	고용창출 명		투자유치 백만원	논문 SCI	비논문 SCI			논문 평판 I-F	학술 발표	
											건				건	건			건
가중치	10	15		25	5	20	5		5					5	5		5		

최종 목표	1	1			1	8	4	880	205	4			3		2.0	3		2			
당해 년도	목표	1			1	8	2	80	15	1			2		2	1		2			
	실적				1	19	2	106	15	8			4		2	2		2			
달성률 (%)					1	238	100	133	100	800			200		100	200		100			

4. 핵심기술

구분	핵심기술명
①	지용성 성분이 증가된 농산부산물 추출물 제조
②	β-cyclodextrin을 활용하여 탈취 기법 활용
③	

5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업체이전 (상품화)	현장애로 해결	정책 자료	기타
①의 기술		v				v	v			
②의 기술					v			v		

* 각 해당란에 v 표시

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과
①의 기술	양파 추출물 뿐 아니라 다양한 농산추출물에 적용하여 활용 가능함.
②의 기술	양파뿐 아니라 이취가 있는 추출물의 탈취에 활용함.
③의 기술	

7. 연구종료 후 성과창출 계획

(단위 : 건수, 백만원, 명)

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권				기술 실시 (이전)		사업화				기술인 증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍보		기타 (타연구활용액)	
	특허출원	특허등록	품종등록	SMART	건수	기술료	제품화	매출액	수출액	고용창출		투자유치	논문 SCI	비SCI			논문평판 I/F	학술발표		정책 활용
단위	건	건	건	건	건	백만원	건	백만원	백만원	명	백만원	건	건	건	건	명	건	건		
가중치																				
최종목표	1	1			1	8	4	880	205	6		4		2.0	3		2			
연구기간내	2				1	19	3	237	27	17		5		3.5	3		4			

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 맞춤형혁신식품및 천연안심소재기술개발사업 개발과제 최종보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 맞춤형 혁신식품및 천연안심소재기술개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.