

## 초임계 이산화탄소로 처리된 풀빅산 함유 용액의 물리적 특성 개선 효과

이주희, 박정남, 전병수\*

### The Effect of Supercritical Carbon Dioxide Treatment on Physical Properties Improvement of Fulvic Acid

Joo-Hee Lee, Jung-Nam Park, and Byung-Soo Chun\*

접수: 2011년 9월 23일 / 게재승인: 2011년 12월 1일  
© 2011 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

**Abstract:** The objective of this study was to reduce negative elements such as volatile organic compounds (VOCs) from fulvic acid using supercritical carbon dioxide (SCO<sub>2</sub>) and to measure concentration and chromaticity of fulvic acid before and after treatment of SCO<sub>2</sub>. Fulvic acid was treated at different experimental conditions; pressures of 100, 120 and 150 bar at 40°C for 2 h. The composition of VOCs from fulvic acid was evaluated by GC-MS analysis, and the concentration was quantitatively analyzed using UV-spectrometer from fulvic acid at different experimental conditions. Also, the chromaticity of fulvic acid was evaluated using spectrophotometer. Though concentration and chromaticity of fulvic acid were not nearly changed, the VOCs from fulvic acid was remarkably decreased at 150 bar, 40°C and 2 h. Reduction of VOCs through the SCO<sub>2</sub> is expected to contribute to quality improvement of fulvic acid.

**Keywords:** Fulvic acid, supercritical carbon dioxide, volatile organic compounds, GC-MS

#### 1. 서론

휴믹 물질은 토양에서 금속의 유동성을 위해 중요 물질을 생성하는 금속 이온과 상호작용하며 환경 오염물질의 작용을 제한한다 [1]. 세계적으로 상당수의 유기 휴믹 물질은 토양 및 물과 관련된 유기물에 유효한 성분이고, 농업과 관련된 응용 분야에 적용되고 있다 [2]. 이러한 휴믹 물질의 형성과정은 완전히 밝혀지지 않았으나 형성 과정에 관한 이론을 제시하는 많은 연구가 진행되고 있다 [3-4]. 휴믹 물질은 휴믹산, 풀빅산 및 용해되지 않는 휴민 세가지 성분으로 분별할 수 있으며, 풀빅산과 휴믹산의 효능은 그 농도에 따라 좌우된다 [5-6]. Chen과 Aviad에 따르면 식물성장에 요구되는 휴믹산의 최적농도가 50-350 ppm으로 측정되었으므로, 상업 제품에서 이러한 성분의 정확한 측정은 중요한 문제이다 [7-8]. 풀빅산은 산성뿐만 아니라 중성 상태에서 기본적으로 용해되는 유일한 부식질 중 하나로 [3], 풀빅산은 알칼리와 산 용액 모두에서 용해되기 때문에 쉽게 정제할 수 없고 [9] 관능적 특성이 좋지 않아 국내외 모두 풀빅산에 관한 인식이 미미한 상태이다. 하지만, 미네랄이 풍부하며 강력한 항산화 작용 등 다양한 가능성을 가지고 있어 식품, 의약품 및 화장품 원료로 개발되고 있다.

초임계 유체 추출이란 임계점 또는 그 이상의 온도와 압력 하에 나타나는 유체의 특이적 성질을 이용하여 유용물질을 추출하는 방법으로 40~60°C의 비교적 낮은 온도에서 수행되기 때문에 열에 민감한 천연물질의 분리, 정제에 이용되고 있으며, 기존의 추출법이 가지는 여러 가지 환경문제를 해결하는데 적합한 추출법이다 [10]. 이산화탄소는 초임계 유체로 가장 널리 사용되며, 기존의 유기용매 추출법에 비하여

부경대학교 식품공학과  
Department of Food Science and Technology, Pukyong National University, Daeyeon Campus 45 Yongso-ro, Nam-Gu, Busan 608-737, Korea  
Tel: +82-51-629-5830, Fax: +82-51-629-5824,  
e-mail: bschun@pknu.ac.kr

추출 시간이 짧고, 분획 및 분리등의 선택성이 뛰어나기 때문에 고순도 제품을 얻을 수 있는 이점을 지닌다 [11-12]. 또한 회수와 저장이 용이하며 저렴하게 구입할 수 있는 등 많은 장점을 지니고 있다 [13].

따라서 천연물질의 분리 및 정제에 용이한 초임계 이산화탄소를 이용하여 품질을 향상시킨 풀빅산은 제품 개발을 통하여 산업화로 발전하는데 기여할 수 있고, 경제적 잠재성 또한 뛰어난 것으로 전망된다. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 풀빅산 함유 용액을 처리한 후 회수된 용액내의 관능적 부정적 요소로 작용하는 휘발성 유기성분의 동정 및 저감화, 풀빅산 용액의 색도, 풀빅산의 농도 변화에 대한 특성을 연구 목적으로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용된 풀빅산 함유 용액은 (주)풀엔필바이오 (Busan, Republic of Korea)로부터 공급받아 사용하였다. 초임계 이산화탄소 처리에 사용된 이산화탄소는 KOSEM (Yongsan, Republic of Korea)로 부터 공급받은 순도 99.9%의 식품용이며, 분석에 사용된 모든 시약은 Sigma Co. (St. Louis, MO, USA) 에서 공급받은 1급 분석용 시약을 사용하였다. 초임계 이산화탄소로 처리된 풀빅산 원료는 4°C에서 저장하여 사용하였다.

### 2.2. 초임계 이산화탄소 공정을 이용한 풀빅산 처리

초임계 이산화탄소의 압력 변화가 풀빅산의 최적 처리 조건에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 온도를 40°C로 고정한 뒤 100, 120, 150 bar 조건의 압력하에서 처리하였으며, 초임계 이산화탄소를 사용하여 풀빅산 함유 용액 내 이취성분을 제거하는 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 300 mL 용량의 stainless steel 재질로 된 반응기를 사용하여 고압 하에서 추출이 수행되도록 설계하였고, 고압 유체 흐름에 의한 over flow를 방지하기 위하여 반응기 용량의 2/3인 200 mL의 풀빅산 함유

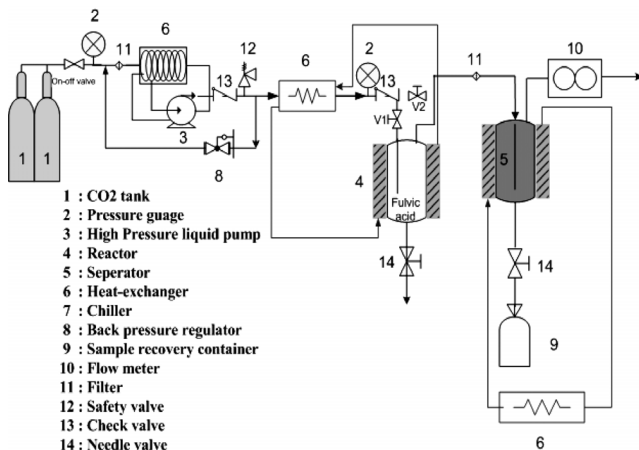


Fig. 1. Schematic diagram of supercritical carbon dioxide extraction process.

용액이 반응기 속에 미리 주입되고, 용매인 액체 상태의 이산화탄소는 반응기의 하부를 통해 반응기 내부로 연속적으로 유입되도록 설계하였다. 액체 이산화탄소로부터 용매를 초임계 압력으로 변환시키는 펌프는 액체형 고압펌프를 사용하였으며, 액체 상태로 반응기에 들어가고 나오는 초임계 이산화탄소의 온도 및 압력은 반응기 내에 부착된 온도 센서 및 압력 게이지로 측정하였다. 공정 내의 압력은 back pressure regulator로 조절하였으며, 지질 및 이취성분은 반응기의 상부를 통해 나와 분리조에서 분리되었고, 사용된 초임계 이산화탄소의 양은 건식 유량계로 측정하였다. 지질 및 이취가 제거된 풀빅산 함유 용액은 반응기 하부를 통해서 회수되었다.

### 2.3. 휘발성 유기 물질 분석

초임계 이산화탄소 처리 전과 후의 풀빅산 함유 용액의 휘발성 유기 성분을 동정하고, 그 데이터를 비교하기 위해 자동 열 탈착시스템 (ATD; automatic thermal desorber, ATD-400, Perkin Elmer, USA)과 GC/MS (HP 6890/QP 2010A, Shimadzu, Japan) 장치를 사용하였다. 풀빅산 함유 용액 1 mL을 250 mL 갈색병에 넣어 50°C 건조기에서 30분 동안휘발성 유기 성분을 발생시켜 흡착튜브 (Tenax-TA) 에 흡착시켰다. 흡착튜브를 ATD에 장착해 휘발성 유기 성분을 탈착시킨 후 탈착된 휘발성 유기 성분이 GC/MS내로 도입되도록 하였다.

### 2.4. 농도 측정

풀빅산의 농도는 Daqing Gan 외 3명이 개발한 분광광도법 [5]을 이용한 풀빅산 정량법에 따라 측정되었다 [14-16]. 여러 파장에서 다양한 풀빅산의 농도가 UV/VIS 흡광도 측정에 의해 얻어지고, 판명된 검량곡선에 적용하여 풀빅산의 흡광도는 파장이 증가함에 따라 감소한다고 나타내었다 [17]. 본 연구에서는 이 논문 [17]에서 측정된 실험 방법과 제시된 결과 값을 근거로 하여 확보된 풀빅산 함유 용액의 농도는 UV/VIS spectrophotometer (UVIKON933, KONTRON INSTRUMENTS, Italy) 을 이용하여, 최적의 흡광도를 나타내는 pH 2 및 350 nm 파장에서 측정하였다. 실험에 사용된 풀빅산 함유 용액은 휴믹 물질에서 풀빅산을 분리하기 위해

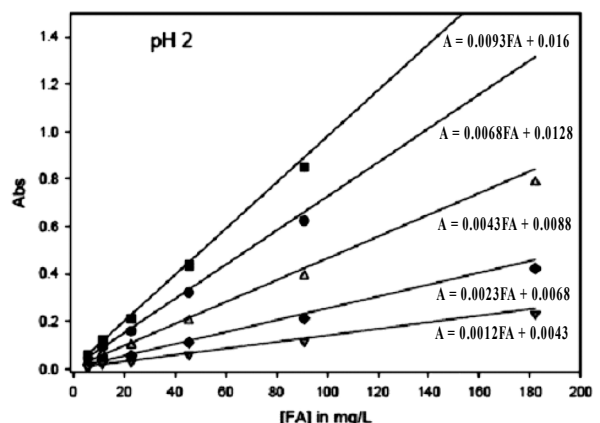


Fig. 2. Calibration curves of IHSS fulvic acid at different wavelengths (350 nm ■ 370 nm ● 400nm ▲ 450nm ◆ and 500nm ▼) in pH2.

**Table 1.** VOCs in fulvic acid using supercritical carbon dioxide at different conditions for 1 h

Compound name	R.T	Area%			
		Untreated fulvic acid	100 bar, 40°C	120 bar, 40°C	150 bar, 40°C
Formaldehyde	3.0	ND <sup>a</sup>	ND	2.16	1.59
L-Alanine, 3-sulfo-	3.06	ND	ND	0.08	ND
2,6-Dimethyl-4-pyrone	3.08	ND	ND	ND	0.25
Hydrocyanic acid	3.1	ND	ND	0.71	ND
Acetaldehyde	3.2	1.82	1.84	1.09	1.56
Methanol	3.3	0.66	0.68	0.62	0.58
1,1-Diethoxyethane	3.9	78.26	81.52	72.21	58.80
Acetone	4.1	3.58	ND	1.17	2.85
Ethyl ether	4.4	2.18	0.85	3.12	5.96
Formic acid, ethyl ester	4.5	1.95	1.38	ND	ND
Methylene Chloride	4.7	ND	1.02	ND	0.78
Propanal, 2-methyl-	5.2	ND	ND	ND	0.21
Cyclopentane	5.5	0.18	ND	ND	ND
2-Methylpropenal	5.5	ND	ND	0.17	ND
Trimethylsilanol	5.9	0.25	0.16	0.24	0.37
n-Butanal	6.0	ND	ND	ND	0.19
Methyl vinyl ketone	6.2	0.03	ND	0.11	0.23
n-Hexane	6.5	4.95	3.38	2.98	4.41
Chloroform	6.9	0.31	3.40	1.50	1.88
Acetic acid, ethyl ester	7.3	0.52	ND	ND	0.45
Acetic acid	8.0	1.64	1.55	1.15	0.29
Benzene	9.2	0.74	0.98	0.51	1.17
2-Chloroethanol	9.7	ND	1.15	0.90	0.66
Toluene	15.0	ND	ND	0.70	1.74
n-Hexanal	16.2	ND	ND	0.51	0.96
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	17.8	0.94	0.83	0.75	0.54
o-Xylene	19.0	ND	ND	ND	0.63
n-Heptanal	19.8	ND	ND	0.52	1.14
3-METHYL-HEXAN-2-ONE	20.3	ND	ND	ND	0.39
Benzaldehyde	21.8	0.37	ND	0.51	0.38
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	22.6	ND	ND	ND	0.67
Octanal	23.0	0.26	0.65	1.36	2.49
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	23.2	0.42	0.62	0.78	0.38
l-Limonene	24.5	ND	ND	1.32	ND
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	24.5	ND	ND	ND	1.14
Nonane, 3-methyl-5-propyl-	25.0	ND	ND	0.41	0.72
Heptane, 5-ethyl-2,2,3-trimethyl-	25.5	ND	ND	ND	0.39
Heptane, 2,2,3,4,6,6-hexamethyl-	25.9	ND	ND	ND	0.34
Decane, 2,3,4-trimethyl-	26.6	ND	ND	ND	0.33
n-Nonanal	27.1	0.48	ND	2.38	4.86
n-Dodecanal	31.0	ND	ND	ND	0.66
Decanal	33.0	0.46	ND	2.05	ND
Total		100 (490,091,637)	100 (360,578,749)	100 (358,302,319)	100 (421,386,541)

<sup>a</sup>ND : Not Detected.

사용된 산 석출방법에 의하여 pH가 2보다 작았으므로, pH 10.01 버퍼용액 (Thermo Fisher Scientific, USA)을 첨가하여 pH를 2로 조정하였다. Fig. 2는 pH 2 IHSS (International Humic Substances Society) 표준풀빅산 용액에서 각각의 파장에 따른 검량곡선 및 그 방정식을 나타낸다 [5].

## 2.5. 색도 측정

분광색차계 (LOVIBOND&TINTOMETER Co. Ltd., Serie Sp60, UK)를 이용하여 풀빅산 함유 용액 원시료와 초임계 이산화탄소로 처리한 원료의 색도를 비교하였다. 색공간 좌표인 CIELAB를 이용하여 측색 결과를 제시하였고, CIELAB

색좌표는 L\*, a\*, b\*로 표시하며 L\*은 명도, a\*는 red와 green의 정도, b\*는 yellow와 blue의 정도를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 초임계 이산화탄소 처리된 물질의 휘발성 유기 물질 분석

#### 3.1.1. 실험 조건에 따른 초임계 이산화탄소 처리 전과 후의 휘발성 유기 성분 비교

초임계 이산화탄소 처리 전 풀빅산 함유 용액 및 1시간 동안 연속 처리한 각 조건별 결과에 대한 휘발성 유기 성분은

**Table 2.** VOCs in fulvic acid using supercritical carbon dioxide at different conditions

Compound	R.T	Area%						
		Untreated fulvic acid	100 bar, 40°C		120 bar, 40°C		150 bar, 40°C	
			1 h	2 h	1 h	2 h	1 h	2 h
Formaldehyde	3.0	ND	ND	ND	2.54	ND	1.6	ND
2,6-Dimethyl-4-pyrone	3.08	ND	ND	7.52	ND	ND	0.25	ND
1-Propene	3.10	ND	ND	2.05	ND	ND	ND	ND
Acetaldehyde	3.2	1.82	1.84	5.76	1.48	2.11	1.56	12.32
Methanol	3.3	0.66	0.68	ND	0.61	1.39	0.58	1.42
Oxirane	3.4	ND	ND	1.51	ND	ND	ND	ND
alcohol anhydrous	3.7	ND	ND	5.47	ND	ND	ND	ND
Ethanol	3.8	ND	ND	18.07	ND	ND	ND	13.72
1,1-Diethoxyethane	3.9	78.26	81.51	ND	73.22	82.79	59.52	ND
Acetonitrile	4.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.26
Acetone	4.1	3.58	ND	ND	1.16	ND	2.85	2.98
n-Pentane	4.2	ND	ND	0.26	ND	ND	ND	0.62
Ethyl ether	4.4	2.18	0.85	3.59	3.27	1.60	5.97	5.91
formic acid, ethyl ester	4.5	1.95	1.38	ND	ND	ND	ND	ND
Methylene Chloride	4.7	ND	1.02	ND	ND	ND	0.78	2.09
Propanal, 2-methyl-	5.2	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	0.28
Cyclopentane	5.5	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3-Dichloro-2-propanol	5.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.79
Trimethylsilanol	5.9	0.25	0.16	0.28	0.24	0.24	0.37	ND
methanesulfonyl chloride	5.9	ND	ND	1.24	ND	ND	ND	ND
Propanoic acid, butyl ester	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.35
Methyl vinyl ketone	6.2	0.03	ND	ND	0.11	ND	0.23	0.18
n-Hexane	6.5	4.95	3.38	1.58	2.96	2.2	4.42	17.48
2-Isononenal	6.7	ND	ND	1.89	ND	ND	ND	ND
Chloroform	6.9	0.31	3.4	5.32	1.49	2.31	1.88	6.11
Acetic acid, ethyl ester	7.3	0.52	ND	0.35	ND	ND	0.45	ND
Acetic acid	8.0	1.64	1.55	25.97	1.15	ND	0.29	ND
Benzene	9.2	0.74	0.98	3.19	0.50	2.20	1.18	14.69
2-Chloroethanol	9.7	ND	1.15	0.15	0.90	1.99	0.66	ND
Ammonium acetate	13.2	ND	ND	13.07	ND	ND	ND	ND
Toluene	15.0	ND	ND	2.73	0.70	ND	1.74	5.29
n-Hexanal	16.2	ND	ND	ND	0.50	ND	0.97	ND
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	17.8	0.94	0.83	ND	0.75	1.16	0.54	ND
Styrene	19.7	ND	ND	ND	0.39	ND	0.86	ND
n-Heptanal	19.8	ND	ND	ND	0.52	ND	1.77	ND
Benzaldehyde	21.8	0.37	ND	ND	0.51	ND	0.38	ND
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	22.6	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	ND
Octanal	23.0	0.26	0.65	ND	1.35	ND	2.49	2.78
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	23.2	0.42	0.62	ND	0.77	2.01	0.38	ND
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	24.5	ND	ND	ND	ND	ND	1.15	ND
Nonane, 3-methyl-5-propyl-	25.0	ND	ND	ND	0.41	ND	0.72	2.68
n-Nonanal	27.1	0.48	ND	ND	2.43	ND	4.87	5.36
Total		100	100	100	100	100	100	100

<sup>a</sup>ND: Not Detected.

Table 1에 나타내었다. 초임계 이산화탄소로 처리하기 전 풀빅산 함유 용액 원액으로부터 alcohol류 2종, aldehyde류 5종, acid류 3종, ketone류 2종, hydrocarbon류 6종, ether 등 기타 화합물 2종으로 총 20종류의 향기성분을 동정하였다. 분석된 화합물 중 탄화수소류가 가장 많았으며, area%로서는 1,1-Diethoxyethane이 가장높은 비율을 차지하였다. 각 처리 조건에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 풀빅산 함유 용액을 처리하였을 때 동정된 휘발성 유기 성분의 크로마토그램 면적의 합을 비교해보면, 처리 전 원료에 비하여 풀빅산 함유 용

액 내 휘발성 유기 성분이 감소되었다. 이는 Gracia 등이 초임계 이산화탄소를 이용하여 사탕수수 음료로부터 휘발성 유기 성분을 추출한 보고에서, 추출물에는 향이 남아 있지 않고 추출물에 진한 향이 분리 된다고 하였으며, 이는 휘발성 유기 성분이 적당한 조건에서 이산화탄소에 쉽게 녹을 수 있기 때문이라고 보고한 연구로 설명될 수 있다 [18-19]. 일반적으로 초임계 이산화탄소는 일정 온도에서 압력을 증가시키면 밀도와 용해도가 증가하고, 따라서 용해력이 증가하게 된다고 보고되었다 [20-21]. 본 연구에서는 1시간동안 연속적인

초임계 이산화탄소 처리에 의한 풀빅산 함유 용액 내의 휘발성 유기 성분의 제거율을 살펴보면, 40°C, 120 bar 조건일 때 가장 작은 총면적을 보이므로, 이 조건에서 휘발성 유기 성분의 제거율이 가장 높다고 할 수 있다. 각 조건에서 처리한 풀빅산 함유 용액의 휘발성 유기 성분 중 acetaldehyde, methanol, n-hexane, acetic acid, chloroform, 1,1-diethoxyethane의 area%가 감소했는데, 그 중 특히 1,1-diethoxyethane의 감소폭이 컸다. 즉 초임계 이산화탄소 처리가 풀빅산 함유 용액 내 휘발성 유기 물질 저감화에 효과적인 방법임을 알 수 있다.

**3.1.2 처리 시간에 따른 휘발성 유기 성분 분석**

초임계 이산화탄소 처리 시간경과에 따른 풀빅산 함유 용액 내 존재하는 휘발성 유기 성분 제거도 및 최적공정 시간을 탐색하기 위하여 온도를 40°C로 고정한 뒤 압력을 100, 120, 150 bar로 조절하여 1시간 및 2시간 동안 각각 처리하였다. Table 2는 각 조건별 결과에 대한 휘발성 유기 성분을 나타낸 것으로, 연속적인 초임계 이산화탄소 처리에 의한 풀빅산 함유 용액 내 휘발성 유기 성분 제거율이 시간의 경과와 함께 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그 중 풀빅산 함유 용액 원액 내에서 가장 많은 면적 (%)을 가졌던 1,1-Diethoxyethane은 2시간 초임계 이산화탄소 처리 후 모든 실험 조건에서 점감 또는 제거되었으며, 1시간 동안 처리했을 시 감소했던 휘발성 유기 성분 물질들이 대체적으로 모두 미량 검출되었다. 한편 40°C 100, 150 bar에서 1시간 및 2시간 경과 후 면적 (%)를 비교해 보면 초임계 이산화탄소 처리 2시간 때에 급격하게 감소한 것을 볼 수 있었다. 여기서 2시간 동안의 초임계 이산화탄소 처리가 경제성 및 풀빅산 함유 용액 내 이취를 유발하는 휘발성 유기 성분을 제거하는데 효율적이라고 볼 수 있었으며 특히, 40°C, 150 bar and 2 h의 조건에서 가장 적은 값을 나타내었다.

**3.2. 초임계 이산화탄소 처리된 물질의 농도 측정**

초임계 이산화탄소를 이용하여 조건별로 처리한 원료의 풀빅산 농도를 알아보기 위하여, 온도를 40°C로 고정한 후 압력 100, 120, 150 bar에서 1~2 h 동안 처리한 시료를 pH 2로 조정하여 350 nm에서 흡광도를 측정하였다. Table 3은 standard calibration으로부터 얻어진 방정식에 각 조건별로 측정된 흡광도 값을 적용하여 풀빅산의 농도를 계산한 표이다. 그 결과, 풀빅산 함유 용액 원액 및 초임계 이산화탄소를 처리한 원료의 풀빅산 농도의 차이가 크지는 않았으나 대체적으로 초임계 이산화탄소를 처리한 원료의 농도가 높게 나타났다. 한편, 온도 40°C, 각각의 압력 100, 120, 150 bar에서

2시간 동안 처리한 원료들의 풀빅산 농도가 1시간 동안 처리한 원료들에 비해 높았고, 특히 120 bar의 압력에서 처리한 것의 농도가 가장 높은 것으로 나타났다.

$$A = 0.0093FA + 0.0116 \quad (1)$$

**Table 3.** The UV/vis absorbance at pH 2,350 nm and corresponding fulvic acid concentrations using supercritical carbon dioxide

sample	dilution	Abs	[FA] (mg/L)
original	5/12	1.0946	281.86
100 bar, 40°C	1 h	1.0974	284.85
	2 h	1.1289	295.76
120 bar, 40°C	1 h	1.1354	294.82
	2 h	1.1409	301.17
150 bar, 40°C	1 h	1.0616	275.43
	2 h	1.0995	294.87

**3.3. 초임계 이산화탄소 처리된 물질의 색도 분석**

초임계 이산화탄소 처리 전과 후 풀빅산 함유 용액의 색도를 분석하였으며, 그에 따른 결과 값 Lightness, Redness, Yellowness 측정값을 추출 조건에 따라 Table 4에 나타내었다. 초임계 이산화탄소 처리 전 풀빅산 함유 용액의 Lightness가 53.18 ± 0.25로 처리후 풀빅산 함유 용액의 모든조건들 보다 높게 나타났으며, 초임계 이산화탄소를 처리한 원료 중에서는 150 bar 40°C에서 2시간 처리한 원료의 Lightness 값이 52.28 ± 0.30으로 높게 나타났다. Yellowness는 초임계 이산화탄소로 처리한 풀빅산 함유 용액 중 120 bar 40°C에서 1시간 처리한 것이 24.15 ± 0.51로 가장 높게 나타났으나, 다른 조건들과 비교하였을 때 유의적인 차이를 나타내지는 않은 것으로 보아 이에 따른 관능적 차이는 없는 것으로 보인다.

**4. 결론**

본 연구에서는 풀빅산 함유 용액 내 부정적 요소 저감 효과 연구를 위하여 연속적인 초임계 이산화탄소 추출 장치를 이용하여 풀빅산 함유 용액 내 관능적 저해 휘발성 유기 성분 및 색의 변화를 관찰하고, 초임계 이산화탄소 처리 후 풀빅산 함유 용액의 농도변화를 분석하였다. 연속적인 초임계 이산화탄소 처리 후, 풀빅산 함유 용액 내 휘발성 유기성분의 현저한 감소를 확인할 수 있었으며, 특히 150 bar, 40°C에서 2시간 처리 후 용액내의 휘발성 물질이 크게 감소를 나타내었다.

**Table 4.** Chromaticity of fulvic acid using supercritical carbon dioxide at different conditions

	Untreated fulvic acids		Fulvic acids treated by SCO <sub>2</sub>				
	original	100 bar 40°C/1 h	100 bar 40°C/2 h	120 bar 40°C/1 h	120 bar 40°C/2 h	150 bar 40°C/1 h	150 bar 40°C/2 h
Lightness	53.18 ± 0.25	50.24 ± 0.02	51.56 ± 0.32	50.80 ± 0.47	49.27 ± 0.53	51.13 ± 0.17	52.28 ± 0.30
Redness	0.50 ± 0.01	2.08 ± 0.01	2.42 ± 0.00	2.71 ± 0.03	2.45 ± 0.13	1.23 ± 0.02	1.02 ± 0.22
Yellowness	22.14 ± 0.09	22.24 ± 0.06	23.59 ± 0.18	24.15 ± 0.51	22.65 ± 0.61	22.29 ± 0.05	21.89 ± 2.43

한편, 모든 조건에서 시간 경과에 따른 풀빅산 함유 용액 내 휘발성 유기 성분 감소가 규칙적으로 관찰 되었으나, 압력의 증가에 따른 휘발성 유기 성분 감소의 규칙성은 관찰되지 않았다. 이 결과를 통하여 연속적인 초임계 이산화탄소 처리가 휘발성 유기 성분 감소에 큰 영향을 끼치며, 관능적으로 우수한 풀빅산 함유 용액을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 초임계 이산화탄소 처리 후 시료 내 풀빅산 함유 용액의 농도 변화는 원액의 농도와 비교하였을 때 유의적인 차이를 보이지 않았고, 초임계 이산화탄소 처리 전과 후의 색도 분석 결과, L값은 감소하고 a값은 증가하였지만 그 차이는 미미하였다. 이는 초임계 이산화탄소 처리 후 색에 관한 관능적 영향이 적음을 알 수 있었다.

따라서 각 조건에서 풀빅산 함유 용액을 초임계 이산화탄소로 처리 후 농도변화 및 색도에서는 현저한 차이가 측정되지 않았지만, 휘발성 유기 성분 제거로 인하여 관능적인 면에서 품질이 크게 향상되었으므로 초임계 이산화탄소 처리 방법은 풀빅산 함유 용액의 품질 향상에 기여할 것으로 기대된다.

## 감사

본 연구는 부산테크노파크 지방과학연구단지 육성사업 및 지식경제부 지역산업기술개발사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

## References

- Carmen Donisa, Raluca Mocanu, and Eiliv Steinnesl (2003) Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Science direct. Geoderma* 111, 75-84.
- MacCarthy P, C. E. Clapp, R. L. Malcolm, and P. R. Eds, Bloom (1990) *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- D. S. Orlov (1995) *Humic Substances of Soils and General Theory of Humification*. Balkema Publishers.
- P. MacCarthy (2001) *Special Publication*. pp. 19-30. Royal Society of Chemistry.
- Daqing Gan, Shaban, I. Kotob, and Daman, S. Walia (2007) Evaluation of a spectrophotometric method for practical and cost effective quantification of fulvic acid. *Annals of Environmental Science*. 1: 11-15.
- Rauthan, B. S. and M. Schnitzer (1981) Effects of a soil fulvic acid on the growth and nutrient content of cucumber (*cucumis sativus*) plants. *Plant Soil*. 63: 491-495.
- Chen, Y. and T. Aviad (1990) Effects of humic substances on plant growth. In: MacCarthy P, Clapp CE, Malcolm RL, Bloom PR. Eds. *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*. Madison, WI: American Society of Agronomy. *Soil Science Society of America* 161-186.
- Bartle, K. D., A. A. Clifford, S. B. Howthome, J. J. Langenfeld, D. J. Miller, and R. A. Robinson (1990) Model for dynamic extraction using a supercritical fluid. *J. of the Supercritical fluids*. 3: 143-149.
- Syuntaro Hiradate, Takuya Yonezawa and Hiroshi Takesako (2006) Isolation and purification of hydrophilic fulvic acids by precipitation. *Science direct. Geoderma* 132: 196-205.
- Yoo, B. S., H. T. Lee, S. R. Ko, D. C. Yang, and S. Y. Byun (2000) Studies on the extraction of polyacetylene from korean ginseng using supercritical carbon dioxide. *Korea T. Biotechnol. Bioeng.* 15: 80-83.
- Lee, Y. Y. (2001) Technique using supercritical fluid ( I ), New & information for chemical engineers. 23: 298-301.
- Turner, C., J. W. King, and L. Mathiasson (2001) Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. *J. Chromatogr. A* 936: 215-237.
- Lim, S. (1992) *Performance characteristics of a continuous supercritical carbon dioxide separation system coupled with adsorption*. Ph.D. Thesis. Cornell Univ. Ithaca, New York.
- Chen, J. B. Gu, E. J. Le Boeuf, H. Pan, and Dai, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. 48: 59-68.
- Green, S. A. and N. V. Blough (1994) Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1903-1916.
- Chin, Y. P., G. R. Aiken, and E. O'Loughlin (1994) Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 11: 1853-1858.
- Jerlov, N. G. (1968) *Optical oceanography*. Elsevier., pp. 194. New York.
- gracia, I., J. J. Rodriguez, M. T. Garcia, A. Alvarez, and A. Garcia (2007) Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO<sub>2</sub>. *J. of Supercritical Fluids*, In Press.
- Senorans, F. J., A. R. Rodriguez, E. Ibanez, J. Tavera, and G. Reglero (2001) Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirit fractionation, *J. of Supercritical Fluids* 21: 41.
- Ju, Y. W. (2005) *Studies on production of a high contents of functional compounds in sesame oil by supercritical carbon dioxide*. Ph.D. Dissertation, Ajou University, Suwon.
- Lee, J. H. and S. Y. Byun (2008) Enrichment of coffee flavors with supercritical carbon dioxide. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 23: 193-198.