

초임계 이산화탄소 처리 공정에 의한 다시마 유래 이취성분 제거

박정남, 김령희, 우희철[†], 전병수*

부경대학교 식품공학과
608-737 부산광역시 남구 용소로 45
[†]부경대학교 화학공학과
608-739 부산광역시 남구 신선로 365

(2012년 3월 5일 접수; 2012년 3월 16일 수정본 접수; 2012년 3월 20일 채택)

Removal of Off-flavor from *Laminaria Japonica* by Treatment Process of Supercritical Carbon Dioxide

Jung-Nam Park, Ryoung-Hee Kim, Hee Chul Woo[†], and Byung-Soo Chun*

Department of Food Science and Technology, Pukyong National University
608-737, 45 Yongso-ro, Nam-Gu, Busan, Korea
[†]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
608-739, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan, Korea

(Received for review March 5, 2012; Revision received March 16, 2012; Accepted March 20, 2012)

요 약

다시마 유래 이취 및 휘발성 유기 성분을 효과적으로 저감 또는 제거하기 위하여, 초임계 이산화탄소의 연속적인 처리 공정이 실험적으로 적용되었다. 다시마 시료는 동결 건조 후 710 µm의 크기로 균질화하여 사용하였으며, 초임계 이산화탄소 처리에 의한 효과를 평가하기 위하여 다양한 압력(10~25 MPa) 및 온도(35~55 °C) 조건에서 실험을 수행하였다. 한편, 실험에 사용된 이산화탄소의 유입 유속은 26.81 g/min으로 일정하게 고정하였다. 초임계 이산화탄소 처리 전과 후, 다시마 유래 이취 및 휘발성 유기 성분은 기체 크로마토그래피-질량분석기에 의하여 동정되었으며, 다시마 원료에서 알코올, 알데하이드, 에스터 및 산, 케톤, 할로젠 화합물 그리고 탄화수소계를 주 성분으로 하는 총 47종의 이취 및 휘발성 유기 성분이 동정되었다. 초임계 이산화탄소 처리 후 모든 실험 조건에서 이취 및 휘발성 유기 성분이 저감 또는 제거되었고, 그 중 25 MPa, 55 °C의 실험 조건에서 87.48%로 가장 높은 제거율을 보여주었다.

주제어 : 초임계 이산화탄소, 다시마, 휘발성 유기 성분, 이취, 기체 크로마토그래피-질량분석기

Abstract : In order to reduce or remove off-flavor and volatile organic compounds (VOCs) from *Laminaria japonica* effectively, continuous treatment process by supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) was applied. After freeze-drying, *Laminaria japonica* powdered with 710 µm was used. Experiments were carried out at temperature range from 35 to 55 °C, and pressure range from 10 to 25 MPa for evaluation of SC-CO₂ treatment effect. Flow rate of carbon dioxide used in this research was constantly fixed at 26.81 g/min. Before and after treatment of SC-CO₂, off-flavor and VOCs from *Laminaria japonica* were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry detector (GC-MSD). Total 47 VOCs emitted from *Laminaria japonica* were identified before treatment of SC-CO₂, major components of seaweed smell (odor) in *Laminaria japonica* were identified as alcohols, aldehydes, ester and acids, ketone, halogenated compounds and hydrocarbon. Off-flavor and VOCs in all experimental conditions was reduced or removed after SC-CO₂ treatment. Among the experimental conditions, the highest removal yield was at 25 MPa and 55 °C.

Keywords : Supercritical carbon dioxide, *Laminaria japonica*, Volatile organic compounds, Off-flavor, GC-MSD

1. 서 론

해조류(Seaweed)는 영양학적으로 열량은 매우 낮으면서 비타민과 무기질, 식이 섬유소가 풍부하고, 육지 식물에는 없는

비소화성 점질성 다당류를 다량 함유하고 있으며, 채소류와 비교해서 필수 아미노산과 불포화 지방산이 많다는 것이 특징이다[1]. 최근에는 변비, 비만, 콜레스테롤 등을 조절하는 기능 및 증금속 배출 효과 등의 다양한 생리학적 조절 기능이 밝혀지면서 해조류 섭취량은 크게 증가하고 있다[2-4]. 최근 들어, 해조류로부터 유래되는 다양한 생리활성 물질들은 항종양성[5-7], 항바이러스성[8], 항혈액응고[9-11] 및 면역력 증강[12,

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bschun@pknu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.2.191

13] 등의 기능을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

다시마(*Laminaria japonica*, Sea tangle)는 수산자원 중 가장 풍부한 해조류 중 하나로 우리나라 모든 해안에 광범위하게 분포되어 있는 재료로 정미성분이 풍부하여 생식이나 국수, 우동 등의 면류와 각종 국물을 우려내는 조미재료로 이용되고 있다[14,15].

다시마는 갈조식물 군 중 다시마과에 속하며, 동의보감에서는 ‘곤포’라 하여 신체의 저장성을 높여주고, 노폐물의 배설을 촉진하며, 고혈압, 동맥경화, 갑상선종, 신장염에 효과가 있을 뿐 아니라 암세포의 증식을 억제하고, 노화를 예방하는 건강장수 식품으로 기록되어 있다[16]. 실제로 다시마는 칼륨, 나트륨, 칼슘, 마그네슘 등 신체의 생리대사에 관여하는 무기질을 다량 함유하며 갑상선 호르몬의 주성분인 요오드를 4,000 ppm 이상 함유하고 있어, 우리에게 부족한 무기질을 채워줄 수 있다. 뿐만 아니라, 다시마는 우론산(uronic acid)의 복합체인 알긴산(alginic acid), 황산기를 함유한 산성 다당으로 후코이단(fucoidan) 및 라미나란(laminaran)과 같은 식이 섬유소의 보고로 알려져 있다[17,18]. 특히, 후코이단(fucoidan)은 수용성 다당류로 혈액 중에 존재하는 함황 산성 다당인 헤파린(heparin)과 생리적 특성이 유사하여 항혈액응고 작용을 나타낼 뿐 아니라 항암작용 등 다양한 생리적 기능이 밝혀지고 있다[19]. 그리고, 라미나란(laminaran)은 다시마 중에 함유된 저분자 질소화합물 중 하나인데 혈압 강하작용이 있는 것으로 보고된 바 있다[20]. 이러한 다시마의 생리활성 효과가 보고되면서 다시마의 기능성을 다양하게 활용하고자 건강식품 소재로 하는 다양한 가공제품 개발이 시도되고 있으며, 실제로 해조분말, 해조분말 환과 같은 1차 가공제품에서부터 해조면과 같은 해조의 화학적 특성을 이용한 가공제품까지 시판되고 있다. 그러나 미역과 다시마 같은 해조류는 특별한 처리 공정을 거치지 않는 경우 비린내가 심하여 다양한 용도 개발에 어려움이 있다[21].

해조류의 이취를 제거하기 위해 다양한 시도들이 있어 왔는데, 이 중에는 미역의 유기산 추출물에 유산균 발효를 이용한 방법[21-23]이 있으며, 해조류를 곡물류, 과일류, 약초류 등 식물류 분말 등을 혼합하여 식품을 제조하는 방법이 있었으나, 해조 특유의 이취가 완전히 제거되지 않는 문제점이 있다 [22-25].

최근에는 초임계 이산화탄소를 이용한 휘발성 유기 성분 및 off-flavor 등의 저감/제거에 관한 연구가 보고되고 있다[26-29]. 이는 원료가 함유하는 고유 성분의 변화를 주지 않고 분리/정제가 가능한 공정으로, 기존의 분리/정제공정에 비하여 높은 효율을 가지고 있다[30]. 아울러, 경제적인 측면에서도 기존의 탈취 방법에 비해 운전 조건이 간단하며, 운전비가 적게 든다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에 사용된 다시마는 그 기능성으로 인하여 식품, 의약품 및 화장품 등의 분야에서 다양하게 이용될 수 있는 장점을 가지고 있으나, 제품 관능성 평가에 영향을 미치는 이취 성분으로 인해 그 사용 범위의 제한을 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 환경 친화적이고 인체에 해가 없는 초임계 이산화탄소를 이용하여 다시마 유래 이취 성분을 저감 또는 제거하기 위한 공정을 개발하고자 연구를 수행하였고, 다양한 처리 조건에 의한 이취 성분의 제거율을 비교하여 이취 성분을 저감 또는 제거할 수 있는 최적조건을 찾는 데 목적을 두었다.

2. 실험 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 다시마(*Laminaria japonica*)는 전라남도 완도군 금일면에서 수확된 것이고, 수확 후 수세된 다시마를 제공받아 동결건조기(PVTFD, 500 R)에 의해 72시간 동안 동

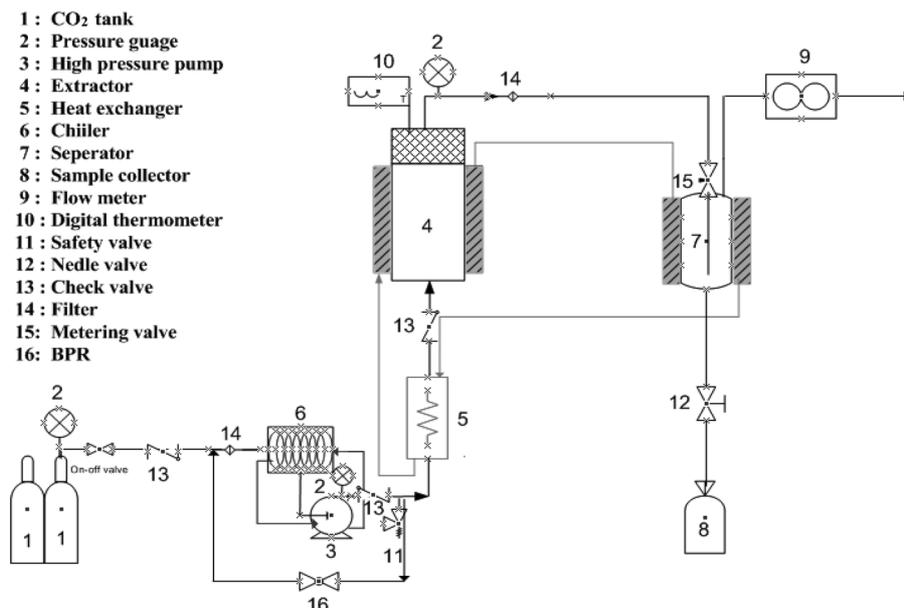


Figure 1. Schematic diagram of supercritical carbon dioxide extraction apparatus.

결 건조하였으며 시료는 710 μm 로 분쇄하여 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 압소에 보관하며 사용하였다. 이산화탄소는 순도 99.9%의 이산화탄소를 사용하였으며, 분석에 사용된 모든 시약은 특급시약이었으며, 다시마의 초임계 이산화탄소 처리에 사용된 솜은 의약품 탈지면을 사용하였다.

2.2. 초임계 이산화탄소 처리에 의한 다시마 유래 이취 성분 제거

초임계 이산화탄소를 이용한 다시마 유래 이취 성분 제거 실험은 초임계 이산화탄소 추출 장치에 의하여 $35\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 및 $10\sim 25\text{ MPa}$ 압력의 다양한 실험 조건에서 수행되었으며, 이취 제거에 사용된 실험 장치의 공정도는 Figure 1과 같다. 실험 전 다시마 시료 250 g을 스테인리스-316 재질로 제작된 500 mL 부피의 추출기에 충전하고, 추출 용매인 이산화탄소는 CO_2 탱크로부터 냉각기($-20\text{ }^\circ\text{C}$)로 유입되어 액화된다. 액화된 유체는 고압펌프(MILROYAL, MILTON ROY, USA)를 통해 시스템 내 설정 압력까지 가압되고, 추출기로 유입되기 전 설정된 추출온도에 따라 항온조에 의해 예열된 후 추출기에 유입된다. 추출기 내의 온도는 열전대에 의해 감지되어 추출 온도를 조절하게 되며, 추출기 외부에 히팅 자켓을 설치하여 추출기 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 초임계 이산화탄소는 추출기 내의 시료로부터 정유 및 이취 성분을 추출하여 대기압 상태로 분리조 내에 유입되어 용제와 용매로 쉽게 분리된다. 이때 추출 공정 동안 사용된 이산화탄소의 양은 건식 가스 미터(SHINAGAWA, JAPAN)를 통해 측정되며, 건식 가스 미터 통과 후 대기로 방출된다. 실험에 사용된 이산화탄소의 유량은 26.81 g/min 으로 일정하게 고정되었다.

2.3. 초임계 이산화탄소 처리에 의해 제거된 다시마 유래 이취 성분의 분석

초임계 이산화탄소를 이용한 다시마 품질의 관능적 저해 요소인 이취 성분을 제거한 추출물 및 다시마 원시료에 대한 휘발성 성분의 분석은 자동열탈착장치(ATD400, Perkin Elmer, USA)와 기체 크로마토그래피-질량분석기(QP-5050A, Shimadzu, JAPAN)를 이용하여 수행되었다. 분석절차를 간략하게 표현하면 다음과 같다. 먼저 분석에 사용된 시료는 이취 성분 및 휘발성 유기 성분을 충분히 휘발시키기 위하여 1 g 정확히 칭량하여 240 mL 부피의 갈색 스크류 캡 병(Supelco, USA)에 넣고, 드라이 오븐에서 30분 동안 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 로 열을 가하였다. 그 후 발생된 이취 및 휘발성 유기 성분을 진공펌프를 이용하여 5분 동안 흡착튜브(Tenax-TA)에 흡착시키고 자동열탈착장치를 이용하여 탈착 후 GC/MSD 내로 도입되도록 하였으며, 세부 분석조건은 Table 1에 나타내었다. 휘발성 성분의 동정은 GCQ library search system (NIST Mass Spectra Data Base)에 의한 검색, Willey/NBS Registry of Mass Spectra Data, Eight Peak Index of Mass Spectra에 의한 문헌의 질량분석 데이터 검색으로 물질을 추정하였으며, 유사성 80% 이하와 신빙성이 낮은 피크에 대해서는 미지의 물질로 분류하였다.

Table 1. Analytical conditions for off-flavor and VOCs from *Laminaria japonica*

ATD-400 (Perkin Elmer, USA)	
Tube type	Tenax-TA
2nd split ratio	7:1
1st Desorption	$320\text{ }^\circ\text{C}$ (3 min)
2nd Desorption	$340\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min)
2nd Cryo temp.	$-30\text{ }^\circ\text{C}$
Desorb flow	50.2 mL/min
GC/MS (QP-2010, Shimadzu, Japan)	
Oven temp.	$35\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min) $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ - $120\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min) $12\text{ }^\circ\text{C/min}$ - $180\text{ }^\circ\text{C}$ (7 min) $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ - $230\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min)
Column	AT-1 (Alltech), Non-polar, 100% Dimethyl Siloxane (60 m \times 0.32 m \times 1.0 μm)
Control mode	Splitless
Injection Temp.	$250\text{ }^\circ\text{C}$
Column flow	1 mL/min constant flow
Acquisition mode	Scan
Interface temp.	$250\text{ }^\circ\text{C}$
Ionization energy	70 eV
Mass range	20 - 350 m/z
Column pressure	15.7 psi
MS Det. temp.	$250\text{ }^\circ\text{C}$
Carrier gas	He (99.9999%)

3. 결과 및 고찰

3.1. 다시마 유래 이취 성분 동정

기체 크로마토그래피-질량분석기에 의하여 동정된 다시마 유래 이취 및 휘발성 유기 성분, 그리고 크로마토그램은 Table 2와 Figure 2에 나타내었다. 모두 48개의 피크가 검출되었고, 그 중 총 47개의 성분이 동정되었다. 동정된 성분을 관능기별로 구분해보면 알데하이드계 11종, 알코올계 9종, 탄화수소계 13종, 케톤계 4종, 에스터 및 산계 5종, 할로젠 화합물계 5종이었다. 이취 및 휘발성 유기 성분은 47종 화합물의 전체 피크면적을 기준으로 볼 때 13종의 탄화수소계 및 9종의 알코올계 화합물이 전체 휘발성 냄새 성분의 77.93%를 차지하여 다시마의 향기 대부분은 이들 2종류가 차지함을 알 수 있었다. 한편 대부분의 해조류 유래 휘발성 성분 추출 문헌에서 탄화수소계 성분들이 높은 퍼센트를 차지하고 있다고 설명하였는데, 이는 본 연구 결과에서도 확인할 수 있었다. 한편, 알데하이드, 케톤, 에스터 및 산계 화합물이 각각 4.68%, 6.73% 및 2.96%를 차지하였고, 할로젠 화합물계 화합물은 7.69%를 차지하였다. 이 중 특히 높은 피크 면적을 차지하고 있는 성분은 ethanol (42.75%), cyclotrisiloxane, hexamethyl- (9.46%), methanol (4.65%), cyclotetrasiloxane, octamethyl- (4.64%), 2-propanone (4.47%), trichloromethane (4.06%)이었다.

Table 2. Volatile organic compounds of raw *Laminaria japonica* detected by GC/MS

Peak no.	R.T	Compound	P. A.	Area%
1	3.25	Acetaldehyde	2,038,430	1.41
2	3.34	Methanol	6,735,344	4.65
3	3.86	Ethanol	61,981,471	42.75
4	4.13	2-Propanone	6,484,631	4.47
5	4.41	2-Butanol	3,691,945	2.55
6	4.69	Dichloromethane	2,220,782	1.53
7	4.81	Methyl acetate	112,895	0.08
8	5.19	Propanal, 2-methyl-	336,326	0.23
9	5.45	Methanesulfonyl chloride	1,231,451	0.85
10	5.53	Cyclopentane	614,917	0.42
11	5.74	1-Propanol	194,726	0.13
12	5.91	Silanol, trimethyl-	634,784	0.44
13	6.02	Butanal	351,561	0.24
14	6.34	2-Butanone	1,414,935	0.98
15	6.52	Hexane	5,328,333	3.67
16	6.96	Trichloromethane	5,881,968	4.06
17	7.27	Acetic acid, ethyl ester	673,991	0.46
18	8.40	Acetic acid	2,207,240	1.52
19	8.61	Butanal, 3-methyl-	1,017,921	0.70
20	9.28	Benzene	2,717,398	1.87
21	11.14	n-Pentanal	155,867	0.11
22	11.24	1-Penten-3-ol	3,543,212	2.44
23	11.26	2-Butanone, 3-hydroxy-	1,356,484	0.94
24	11.33	4-Heptanol	166,083	0.11
25	13.90	2-Butenal, 2-methyl-	139,754	0.10
26	14.38	Hexane, 1-chloro-	616,741	0.43
27	15.04	Toluene	1,125,000	0.78
28	15.37	Hexanal, 2-chloro-	388,069	0.27
29	15.72	1-Pentanol	239,220	0.16
30	16.16	n-Hexanal	1,624,509	1.12
31	17.10	Acetic acid, butyl ester	1,053,149	0.73
32	17.78	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	13,713,858	9.46
33	18.74	Benzene, ethyl-	112,466	0.08
34	19.69	Styrene	1,173,035	0.81
35	19.78	Hexanal, 2-chloro-	812,760	0.56
36	20.03	Pentane, 2,2-dimethyl-	59,162	0.04
37	21.77	Benzaldehyde	388,547	0.27
38	22.44	1-Octen-3-ol	504,905	0.35
39	22.88	Octanal	389,050	0.27
40	23.19	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	6,721,583	4.64
41	24.43	l-Limonene	2,635,730	1.82
42	24.78	Nonane, 3,7-dimethyl-	188,879	0.13
43	26.89	n-Nonanal	199,753	0.14
44	30.87	Benzeneethanamine, N-[(pentafluorophenyl)methylene]-.beta., 4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-	348,995	0.24
45	32.37	Decanal	151,341	0.10
46	41.32	Pentadecane	568,828	0.39
47	45.66	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,5-diphenyl-	502,298	0.35
48	52.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	250,249	0.17
	Total		145,000,576	100
		Identified compounds		47
		Aldehydes		11 (4.68)
		Alchols		9 (53.58)
		Hydrocarbons		13 (24.35)
		Ketones		4 (6.73)
		Esters and acids		5 (2.96)
		Halogenated compounds		5 (7.69)

* R.T. : Retention time, * P. A. : Peak Area.

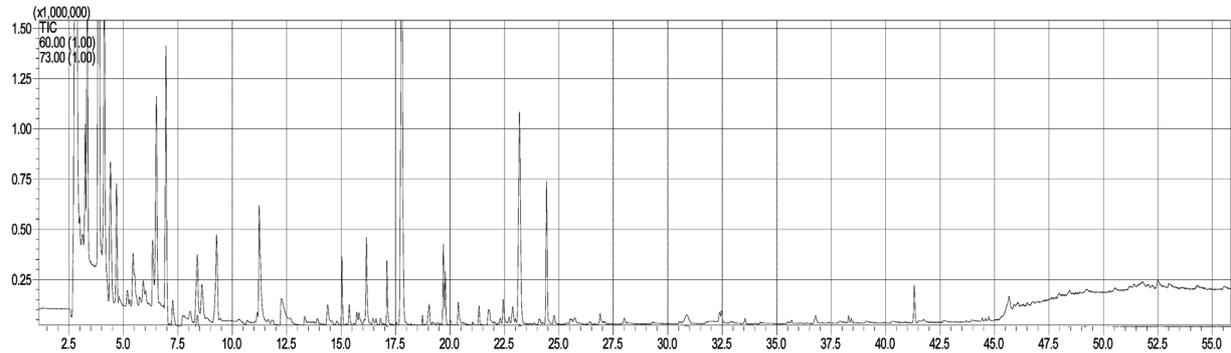


Figure 2. Gas chromatogram of volatile organic compounds of raw *Laminaria japonica*.

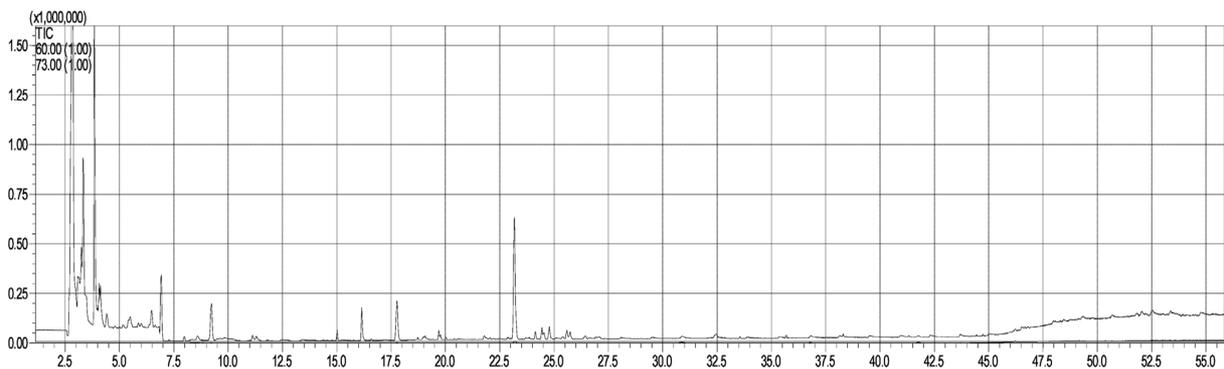


Figure 3. Gas chromatogram of volatile organic compounds of *Laminaria japonica* after SC-CO₂ treatment at 25 MPa, 45 °C.

해조류 냄새 성분 분석에 관한 이전 연구 중 Pape et al.[31] 및 Sun et al.[32]은 *dulse*로 불리는 홍조류 팔손이 풀(*Palmaria palmata*)과 녹조류 매생이(*Capsosiphon fulvescens*) 유래 냄새 성분을 분석하여 각각 총 23종 및 208종의 성분을 동정하였다고 보고하였는데, 그 성분들 중 7종(dichloromethane, trichloromethane, 3-methylbutanal, hexanal, octanal, nonanal, 1-penten-3-ol) 및 15종 성분(ethanol, propanol, 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, butanal, octanal, nonanal, Benzaldehyde, ethyl acetate, butyl acetate, 2-butanone, pentadecane, 3,7-dimethylnonane, methyl benzene, ethyl benzene)이 각각 본 실험에서 동정한 성분과 일치하였다.

본 실험의 소재인 다시마 유래 냄새 성분의 국내 연구는 앞서 Kim[33]과 Lee et al.[34]이 수행하였다. Kim[33]이 동정한 다시마 추출물의 51종의 향기성분 중 13종 성분(aldehyde, benzene, toluene, hexamethyl cyclotrisiloxane, styrene, octmethyl cyclotetrasiloxane 등이 일치하였고, Lee et al.[34]이 동정한 56종 중 9종이 일치하였다. 한편, 다시마 냄새 성분에 대한 국제 연구로는 Kajiwara et al.[35], Takahashi et al.[36], 그리고 Katayama[37]에 의하여 수행되었다.

본 실험에서 사용된 다시마 및 다른 실험들에서 분석된 해조류 유래 주요 성분들을 각각 비교해본 결과 정확히 일치되는 부분은 비교적 적었으나, 전체적으로 일치되는 부분이 다수 존재하였다. 이는 각 연구 별 이용된 냄새 성분 추출 방법이 상이

하였기 때문으로 사료된다.

3.2. 초임계 이산화탄소 공정을 이용한 이취 성분 제거 및 분석

초임계 이산화탄소 처리 공정의 유효성을 평가하기 위하여 초임계 이산화탄소가 처리된 다시마 파우더를 기체 크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 분석하였다. 분석 결과, 초임계 이산화탄소 처리군에서 모든 다시마 유래 냄새 성분들이 제거 또는 감소되는 것을 확인하였다.

45 °C, 25 MPa에서는 모두 20개의 성분이 검출, 동정되었으며, 이를 Figure 3 및 Table 3에 나타내었다. 동정된 성분은 알데하이드계 5종, 알코올계 4종, 탄화수소계 9종, 케톤계 1종, 할로젠 화합물계 1종이었으며 에스터 및 산계 화합물은 동정되지 않았다. 이 중에서 높은 피크 면적을 갖는 성분은 생 다시마와 마찬가지로 ethanol (28.90%), cyclotrisiloxane, hexamethyl-(4.78%), methanol (15.52%), cyclotetrasiloxane, octamethyl-(16.07%), 2-propanone (7.64%), trichloromethane (6.02%)이었다. 초임계 이산화탄소 처리 전 분석된 다시마 유래 냄새성분의 총 면적과 비교 시 85.41%의 제거율을 보여주었으며, octanal, nonal, decanal과 같이 고도불포화지방산 유래 지방취(자동 산화 또는 효소 작용[36]) 등의 이취를 발생시키는 물질 및 대부분의 냄새 성분들을 저감 및 제거할 수 있었다(Table 3). 위의 결과로부터 다시마 47종의 냄새성분 중 28종의 냄새성분이 초임계 이산화탄소처리에 의하여 제거된 것으로 확인되었다.

Table 3. Volatile organic compounds of *Laminaria japonica* after SC-CO₂ treatment at 25 MPa, 45 °C

Peak no.	R.T	Compounds	P. A.	Area%
1	3.25	Acetaldehyde	414,001	1.96
2	3.34	Methanol	3,282,391	15.52
3	3.86	Ethanol	6,113,379	28.90
4	4.13	2-Propanone	1,616,874	7.64
5	4.41	2-Butanol	383,422	1.81
6	4.69	Dichloromethane	N. D.	-
7	4.81	Methyl acetate	N. D.	-
8	5.19	Propanal, 2-methyl-	N. D.	-
9	5.45	Methanesulfonyl chloride	N. D.	-
10	5.53	Cyclopentane	314,095	1.49
11	5.74	1-Propanol	N. D.	-
12	5.91	Silanol, trimethyl-	N. D.	-
13	6.02	Butanal	N. D.	-
14	6.34	2-Butanone	N. D.	-
15	6.52	Hexane	552,475	2.61
16	6.96	Trichloromethane	1,273,920	6.02
17	7.27	Acetic acid, ethyl ester	N. D.	-
18	8.40	Acetic acid	N. D.	-
19	8.61	Butanal, 3-methyl-	152,761	0.72
20	9.28	Benzene	931,832	4.41
21	11.14	n-Pentanal	128,909	0.61
22	11.24	1-Penten-3-ol	103,995	0.49
23	11.26	2-Butanone, 3-hydroxy-	N. D.	-
24	11.33	4-Heptanol	N. D.	-
25	13.90	2-Butenal, 2-methyl-	N. D.	-
26	14.38	Hexane, 1-chloro-	N. D.	-
27	15.04	Toluene	157,460	0.74
28	15.37	Hexanal, 2-chloro-	N. D.	-
29	15.72	1-Pentanol	N. D.	-
30	16.16	n-Hexanal	614,040	2.90
31	17.10	Acetic acid, butyl ester	N. D.	-
32	17.78	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	1,010,308	4.78
33	18.74	Benzene, ethyl-	N. D.	-
34	19.69	Styrene	142,043	0.67
35	19.78	Hexanal, 2-chloro-	N. D.	-
36	20.03	Pentane, 2,2-dimethyl-	N. D.	-
37	21.77	Benzaldehyde	67,171	0.32
38	22.44	1-Octen-3-ol	N. D.	-
39	22.88	Octanal	N. D.	-
40	23.19	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	3,398,748	16.07
41	24.43	l-Limonene	222,757	1.05
42	24.78	Nonane, 3,7-dimethyl-	270,326	1.28
43	26.89	n-Nonanal	N. D.	-
44	30.87	Benzeneethanamine, N-[(pentafluorophenyl)methylene]-.beta., 4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-	N. D.	-
45	32.37	Decanal	N. D.	-
46	41.32	Pentadecane	N. D.	-
47	45.66	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,5-diphenyl-	N. D.	-
48	52.49	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	N. D.	-
Total			21,150,907	100
Identified compounds				20
Aldehydes				5 (6.51)
Alchols				4 (46.73)
Hydrocarbons				9 (33.10)
Ketones				1 (7.64)
Esters and acids				-
Halogenated compounds				1 (6.02)

* R.T. : retention time, * P. A. : Peak Area., * N. D. : not detected

3.3. 다시마 유래 이취 성분 제거 공정 최적화

다시마 유래 이취 성분을 제거하기 위한 탈취공정으로서 초임계 이산화탄소 처리 조건에 따른 다시마 유래 이취 성분 및 휘발성 유기 성분의 제거 효과를 알아보기 위하여 실험 온도 (35~55 °C) 및 압력(10~25 MPa)을 달리하여 처리 후 남아있는 다시마 파우더의 냄새 성분의 변화를 기체 크로마토그래피 질량분석기로 비교하였다. 분석 결과 무처리 다시마와 비교 시 온도 및 압력 조건과 관계없이 모든 처리 군에서 총 피크 면적 및 동정된 냄새 성분의 수가 감소하였다. 이는 Gracia et al.[38]이 사탕수수 음료에 초임계 이산화탄소를 이용하여 향기 성분을 추출한 이전의 보고에서 비슷한 내용을 확인할 수 있으며, 그 연구에서는 추출 후 잔여물에는 향이 남아있지 않고 추출물에 진한 향이 분리된다고 하였다. 또한 이는 향기 성분이 적당한 조건에서 이산화탄소에 쉽게 녹을 수 있기 때문이라고 보고한 Senorans et al.[39]의 연구로도 설명될 수 있다. 처리 조건 중 55 °C, 25 MPa에서 87.48%로 가장 높은 제거율을 보였고, 35 °C, 10 MPa에서 43.81%로 가장 낮은 제거율을 보였다 (Figure 4). 각 온도 조건 별로 살펴보면, 45 °C와 55 °C에서는 25 MPa에서 각각 85.41% 및 87.48%로 가장 높은 제거율을 보였지만 35 °C에서는 15 MPa에서 66.11%로 가장 높은 제거율을 보였다. 이는 초임계 이산화탄소의 압력 증가에 의한 밀도 증가 및 온도 상승에 의한 높은 유체 확산력으로 인한 침투력 증가 모두가 복합적으로 다시마 유래 냄새 성분 제거에 높게 관여하는 것으로 사료된다. 실험 결과를 비교하였을 때, 55 °C, 25 MPa의 실험 조건에서 가장 높은 제거율을 나타내었으나 45 °C, 25 MPa의 실험 조건과 비교 시 약 2%로 큰 차이가 나지 않았다. 45 °C에서 55 °C로 온도를 상승시키는데 필요한 에너지 비용 및 시간 등을 복합적으로 고려해볼 때 경제적인 측면에서 45 °C, 25 MPa의 초임계 이산화탄소 처리 조건이 다시마 유래 휘발성 성분 제거에 최적 조건임을 확인할 수 있었다.

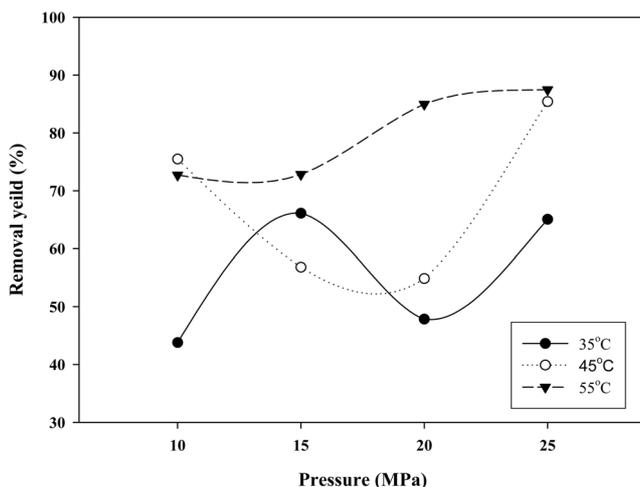


Figure 4. The comparison of removal yield of the volatile compounds from *Laminaria japonica* by SC-CO₂ treatment at different temperatures and pressures.

이 연구의 결과, 초임계 이산화탄소의 처리로 인하여 다시마의 관능적 저해 요소인 이취 성분이 다수 저감 또는 제거되었으므로, 이취로 인하여 사용에 많은 제약이 따르는 다시마의 활용 방안을 넓힐 수 있을 것으로 기대된다. 그와 더불어 본 연구에서는 약 90%에 가까운 이취 및 휘발성 유기 성분의 제거율을 보여주었지만, 향후 연구에서는 100%에 가까운 제거율을 보일 수 있는 최적 조건을 찾는 노력이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

다시마의 다양한 생리활성 효과가 보고되면서 그 기능성에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 미역과 다시마 같은 해조류는 특별한 처리 공정을 거치지 않는 경우 비린내 등의 이취가 심하여 다양한 용도 개발에 어려움이 있어 이를 제거하기 위한 연구를 필요로 하고 있다. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소 처리 전과 후의 다시마 유래 이취 및 휘발성 유기 성분을 동정하고 이를 비교함으로써, 이취 성분 제거에 대한 초임계 이산화탄소 추출 공정의 효율성을 평가하였다. 처리 조건인 온도와 압력을 달리함으로써 휘발성 성분의 제거에 있어서의 최적조건을 탐색하였다. 처리 전 다시마에서 47종의 휘발성 성분을 동정할 수 있었던 반면, 45 °C, 25 MPa의 초임계 이산화탄소 처리 조건에서 20종의 이취 성분을 동정할 수 있었으며, octanal, nonal, decanal과 같은 고도불포화지방산 유래 지방취 등의 이취를 발생시키는 물질 및 대부분의 냄새 성분들이 저감 또는 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 모든 실험 조건 중 55 °C, 25 MPa의 압력에서 가장 높은 제거율을 나타내었으나, 에너지비용 및 시간 등을 복합적으로 고려한 경제적인 측면에서 45 °C, 25 MPa 초임계 이산화탄소 처리 조건이 다시마 유래 휘발성 성분 제거에 최적 조건임을 확인할 수 있었다. 초임계 이산화탄소 처리 공정에 의한 다시마 유래 이취 및 휘발성 성분의 제거는 기존의 탈취방법과 비교하여 효율성과 안전성이 우수하므로 식품 및 의약품 등 다양한 분야에 이용될 것으로 기대된다.

감사

본 연구는 농림수산식품부 산하기관 수산자원사업단의 지원 연구에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jimenez-Escrig, A., and Goni Cambrodon, I., "Nutritional Evaluation and Physiological Effects of Edible Seaweeds," *Arch. Latinoam Nut.*, **49**, 114-120 (1999).
2. Kim, Y.-Y., Lee, K.-W., Kim, G.-B., and Cho, Y.-J., "Studies on Physicochemical and Biological Properties of Depolymerized Alginate from Sea Tangle, *Laminaria Japonicus* by Thermal Decomposition," *J. Kor. Fish. Soc.*, **33**, 393-398 (2000).

3. Lee, H.-A., Lee, S.-S., and Shin, H.-K., "Effect of Dietary Fiber Source on the Composition of Intestinal Microflora in Rats," *Korean J. Nutr.*, **27**, 988-995 (1994).
4. Park, E.-Y., and Lee, S.-S., "Effect of Dietary Fiber on the Serum Lipid Level and Bowel Function in Aged Rats," *Korean J. Nutr.*, **29**, 934-942 (1996).
5. Lee, Y.-S., Kim, D.-S., Ryu, B.-H., and Lee, S.-H., "Antitumor and Immunomodulating Effects of Seaweeds Toward Sarcoma-180 Cell," *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 544-550 (1992).
6. Cho, K.-J., Lee, Y.-S. and Ryu, B.-H., "Antitumor Effect and Immunology Activity of Seaweeds Toward Sarcoma-180," *Bull. Korean Fish. Soc.*, **23**, 345-352 (1990).
7. Yamamoto, L., Nagumo, T., Takahashi, M., Fujihara, M., Suzuki, Y., and Lizima, N., "Antimutagenic Effect of Seaweeds: III. Antitumor Effect of an Extract from Sagassum," *Jpn. J. Exp. Med.*, **51**, 187-189 (1981).
8. Nakashima, H., Kido, Y., Kobayashi, N., Motoki, Y., Neushal, M., and Yamamoto, N., "Purification and Characterization of an Avian Myeloblastosis and Human Immunodeficiency Virus Reverse Transcriptase Inhibitor Sulfate Polysaccharide Extracted from Sea Algae," *Agents Chemother.*, **31**, 1524-1528 (1987).
9. Nishino, T., Aizu, Y., and Nagumo, T., "The Relationship between the Molecular Weight and the Anticoagulant Activity of two Types of Fucan Sulfates from the Brown Seaweed *Ecklonia kurome*," *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 791-796 (1991).
10. Yoon, J.-A., Yu, K.-W., Jun, W.-J., Cho, H.-Y., Son, Y.-S., and Yang, H.-C., "Screening of Anticoagulant Activity in the Extracts of Edible Seaweeds and Optimization of Extraction Condition," *J. Korean. Soc. Food. Sci. Nutr.*, **29**, 1098-1106 (2000).
11. Shim, Y.-Y., An, J.-H., Cho, W.-D., Chun, H., Kim, K.-I., Cho, H.-Y., and Yang, H.-C., "Inhibitory Mechanism of Blood Coagulation and in Vivo Anticoagulant Activities of Polysaccharides Isolated from *Codium Fragile*," *J. Korean. Soc. Food. Sci. Nutr.*, **31**, 917-923 (2002).
12. Usui, T., Asari, K., and Mizuno, T., "Isolation of Highly Fucoidan from *Eisenia bicyclis* and Its Antitumor Activity," *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 1965-1970 (1980).
13. Kwon, D.-J., Lim, S.-T., Chung, Y.-J., Park, S.-H., and Kweon, D.-K., "Comprehension and Practical Use of Fucoidan Extracted from Brown Seaweeds," *Food Sci. Ind.*, **39**, 73-80 (2006).
14. Jung, E.-J., and Bang, B.-H., "The Effect on the Quality of Yogurt Added Water Extract from Sea Tangle," *Korean J. Food & Nutr.*, **16**, 66-71 (2003).
15. Kim, J.-S., and Kang, K.-J., "Effect of *Laminaria* Addition on the Shelf-life and Texture of Bread," *Korean J. Food & Nutr.*, **11**, 556-560 (1998).
16. Hur, J., "Dong-ui-bo-gam," Bupin Publishing Co. Seoul.
17. Kwon, E.-A., Chang, M.-J., and Kim, S.-H., "Quality Characteristics of Bread Containing *Laminaria* Powder," *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **32**, 406-412 (2003).
18. Jung, Y.-K., Lee, Y.-K., No, H.-K., and Kim, S.-D., "Effect of Sea Tangle on Fermentation and Quality Characteristics of *Cheongbukjang*," *J. Food Preserv.*, **13**, 95-101 (2006).
19. Koo, J.-G., Choi, Y.-S., and Kwak, J.-K., "Blood-anticoagulant Activity of Fucoidans from Sporophylls of *Undaria Pinnatifida*, *Lamiaria Religiosa*, *Hizikia Fusiforme* and *Saragassum Fulvellum* in Korea," *J. Korean Fish. Soc.*, **34**, 515-520 (2001).
20. Hikaru, O., Yasuco, G., and Isao, O., "Pharmacological Studies on Laminine Monocitrate," *Yakugku Zasshi.*, **87**, 935-939 (1967).
21. Kim, S.-K., "Method for Producing Sea Alga Powder Having no Bad Smell, the Sea Alga Powder Produced Thereby and Cookie Composition Including the Sea Alga Powder," Korea patent No. 0,007,000 (2009).
22. Cho, S.-Y., Joo, D.-S., Kim, K.-S., and Yoon, W.-G., "Beverage Containing an Organic Acid Extract of *Undaria Pinnatifida* and Process for the Preparation Thereof," Korea Patent No. 0,052,362 (2001).
23. Joo, D.-S., "Beverage Containing an Organic Acid Extract of *Laminaria Religiosa* and Process for the Preparation Thereof," *Korean Soc. Fish.*, **2**, 177-178 (2001).
24. Yang, D.-Y., "Food from the Sea Products; Fish Products; Fish Meal; Fish Egg Substitutes," Korea patent No. 0,007,006 (1989).
25. Cho, E.-H., Park, K.-H., Kim, S.-Y., Oh, C.-S., Bang, S.-I., and Chae, H.-J., "Process Development for Deodorization of Fucoidan Using a Combined Method of Solvent Extraction and Spray Drying," *Korean Soc. BioTechnol. Bioeng.*, **26**, 49-56 (2011).
26. Roh, H.-S., Youn, H.-S., Jung, S.-M., Hong, Y.-R., Kang, K.-Y., and Chun, B.-S., "Separation of Volatile Compounds from Tuna Fish Oil with Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. BioTechnol. Bioeng.*, **20**(1), 12-17 (2005).
27. Park, J.-Y., Lee, M.-K., Uddin, Md. S., and Chun, B.-S., "Removal of Off-flavors and Isolation of Fatty Acids from Boiled Anchovies Using Supercritical Carbon Dioxide," *BioTechnol. Bioeng.*, **13**, 298-303 (2008).
28. Lee, J.-H., Kim, H.-B., and Byun, S.-Y., "Coffee Deodorization with Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**(5), 336-340 (2007).
29. Bae, W., Shin, B.-K., Kang, H.-S., and Kim, H.-Y., "A Study on the Removal of Aromatic Compounds from Soil and Zeolite Using Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technol.*, **9**(4), 197-206 (2003).
30. Lee, S.-M., Yun, J.-H., and Chun, B.-S., "Fatty Acid Composition and Oxidative Properties of Anchovy Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technol.*, **17**(3), 266-272 (2011).
31. Le Pape, M. A., Grua-Priol, J., Prost, C., and Demaimay, M., "Optimization of Dynamic Headspace Extraction of the Edible Red Algae *Palmaria Palmata* and Identification of the Volatile Components," *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 550-556 (2004).
32. Sun, S.-M., Cung, G.-H., and Shin, T.-S., "Volatile Compounds

- of the Green Alga, *Capsosiphon Fulvescens*,” *J. Appl. Phycol.*, DOI: 10.1007/s10811-011-9724-x, 1-11 (2011)
33. Kim, Y.-H., “Studies on the Extraction of Seasoning Compounds from *Laminaria Japonica*,” Master Dissertation, Pukyong National University, Busan, 2008.
 34. Lee, J.-K., Yoon, S.-K., Kim, W.-J., and Choi, H. -S., “Effect of Viscous Materials Removal from Sea Tangle Extracts on Volatile Flavor Constituents,” *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**(2), 384-388 (1996).
 35. Kajiwara, T., Hatanaka, A., Kawai, T., Ishihara, M., and Tsuney, T., “Study of Flavor Compounds of Essential Oil Extracts from Edible Japanese Kelps,” *J. Food Sci. Technol.*, **53**, 960-962 (1988).
 36. Takahashi, H., Sumitani, H., Inada, and Y., Mori, D., “Identification of Volatile Compounds of Kombu (*Laminaria* spp.) and their Odor Description,” *Nippon Kagaku Kaishi.*, **49**(4), 228-237 (2002).
 37. Katayama, T., “Chemical Studies on the Volatile Constituents of Seaweed. X IV. On the Volatile Constituents of *Laminaria* sp.,” *Bull. J. Soc. Sci. Fish.*, **24**, 346-354 (1958).
 38. Garcia, I., Rodriquez, J. F., Garcia, M. T., Alvarez, A. And Garcia, A., “Isolation of Aroma Compounds from Sugar Cane Spritis by Supercritical CO₂,” *J. Supercrit. Fluids.*, **43**(1), 37-42 (2007).
 39. Senorans, F. J., Ruiz-Rodriquez, A., Ibanez, E., Tabera, J., Reglero, G., “Optimization of Councurrent Supercritical Fluid Extraction Conditions for Spirits Fractionation,” *J. Supercrit. Fluids.*, **21**(1), 41-49 (2001).