

용매추출 및 화학적 정제법에 의한 고품질의 포도씨유의 제조

최상원[†] · 정의선¹ · 이기택²

대구가톨릭대학교 식품영양학과, ¹상주중모포도영농조합, ²충남대학교 식품공학과

Preparation of High Quality Grape Seed Oil by Solvent Extraction and Chemical Refining Process

Sang-Won Choi[†], Ui-Seon Chung¹ and Ki-Teak Lee²

Department of Food Science and Nutrition, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

¹Chungmopodo Farmer's Association in Sangju, Sangju 742-910, Korea

²Department of Food Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

This study was conducted to prepare high quality grape seed oils by solvent extraction and chemical refining process. Additionally, quantitative analysis of several functional components in grape seed was carried out to compare quality characteristics of grape seeds from grapes grown by conventional and organic agricultural practices. There are no significant differences in several functional constituents of grape seeds between conventionally cultivated- and organically cultivated-grapes, although some functional compositions of grape seeds are different between two cultivation methods. The dried grape seed was pretreated with roasting heating for 5 min, milled and then extracted twice with *n*-hexane under reflux at 50 °C for overnight, followed by filtration and evaporation. The crude grape seed oil was successively purified by degumming with 0.1% H₃PO₄, deacidifying with 20% NaOH, and then decoloring and deodorization by a steam distillation, and thereby producing purified grape seed oil (yield: 5.0%/dried grape seed). Physicochemical characteristics of the purified grape seed oil were comparable to those of the imported grape seed oils.

Key words : grape (*Vitis vinifera*) seed, grape seed oil, functional constituents, conventionally and organically cultivated grapes

서 론

포도(*Vitis vinifera* L.)는 갈대나무목 (*Rhamnales*) 포도과 (*Vitaceae*)에 속하는 낙엽성 덩굴식물로서 세계적으로 11속 약 700 여종이 분포되어 있으며, 주로 열대 및 아열대 지역에 자생하고 일부는 온대지방에까지 분포되어 있다(1). 포도는 2003년 현재 세계에서 거의 남한 크기인 약 740만 ha에서 5,800만톤 가량 생산되는 온대 과실 중에서 가장 많이 재배되고 있는 과실의 하나이다(2). 2003년도 국내의 포도 생산량은 376,430 M/T으로서 감귤 다음으로 생산량이 많은 과실이며, 주로 미국종 (*Vitis labrusca* L.)인 캠벨얼리

(Campbell early) 품종이 대부분을 차지하고 있으며, 그 다음으로 거봉 및 샤르댕 (Sheridan)과 그 외 이들 상호간의 교잡종 (*Vitis labruscana* B.)이 재배되고 있다(3).

포도 중량의 약 3~5%를 차지하고 있는 포도씨는 지방(9-12%), 단백질(8-12%) 및 hemicellulose와 같은 식이성 섬유소(약 45%)를 다량 함유하고 있을 뿐만 아니라 Ca, Mg 및 P와 같은 무기질의 함량이 높다(4-6). 또한, 포도씨에는 linoleic acid를 비롯한 불포화지방산과 더불어 식물성 스테롤, 토코페롤 뿐만 아니라 항암, 항고혈압, 항균, 항궤양, 항노화 및 항산화성 catechin 화합물(catechin monomers 및 그들의 oligomeric 및 polymeric procyanidins)을 다량 함유하고 있어(4,7-9) 현재 포도씨유 및 포도씨추출물은 국내·외적으로 기능성식품 및 식품첨가물로서 널리 사용되고

[†]Corresponding author. E-mail : E-mail : swchoi@cu.ac.kr,
Phone : 82-53-850-3525, Fax : 82-53-850-3504

있다(10).

포도씨유는 기름 특유의 냄새와 맛이 없기 때문에 요리 후 재료의 맛을 깔끔하게 유지할 수 있으며, 특히 발열점이 250°C로 일반 식용유보다 높아 고온에서 요리할 경우 음식이 타지 않는 장점이 있어(11) 최근 well-being 붐을 타고 포도씨유의 소비가 크게 증가하고 있다. 현재 포도씨유는 포도씨로부터 기름 회수율이 너무 낮아 다른 식물유에 비해 경제성이 떨어져 포도 생산량이 많은 호주, 이탈리아, 스페인 및 프랑스 등 일부 나라에서만 생산되고 있을 뿐 국내에서는 거의 생산되고 있지 않다. 그러나 최근 포도씨의 여러 생리적 및 약리적작용이 밝혀지면서 국내에서 포도즙 및 와인 제조 산업이 활성화됨에 따라 여기서 부산물로 대량 얻어지는 포도씨의 효율적인 이용방안이 요구되고 있으며, 특히 한·칠레 FTA 협상 타결로 위기에 빠진 국내 포도 재배 농가를 살리고 값싼 수입 포도의 대량 유입에 따른 가격 폭락에 대처하기 위해서는 유기농 및 저농약 재배 고품질의 포도 생산과 더불어 포도 및 포도씨를 이용한 고부가가치의 가공식품 또는 건강기능성식품의 제조기술 개발이 필요한 실정이다.

한편, 식물종자에 함유되어 있는 기름을 추출하는 방법에는 열처리 후에 압착하여 착유하는 압착법과 노르말-헥산과 같은 용매를 이용하여 추출하는 용매추출법 그리고 이산화탄소와 같은 기체를 이용하는 초임계유체추출법이 있다(12). 재래식의 압착법은 일단 식물종자를 적당한 온도 및 시간 조건하에서 볶은 후 압착기로 일정한 압력을 연속적으로 가하여 기름을 추출하는 방법으로서 맛있고 고소한 기름을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 식물종자에 함유되어 있는 지방 이외의 여러 가지 기능성성분도 동시에 추출이 가능하고 아울러 생산비가 저렴하다는 장점이 있어 흔히 참깨와 들깨와 같이 기름을 많이 함유하고 있는 식물종자로부터 기름을 추출할 때 주로 이용한다(13,14). 그러나 압착법에 의한 식물종자유의 생산시 기름 수율이 매우 낮을 뿐만 아니라 볶음 또는 압착에 따른 열의 발생과 더불어 산소의 접촉에 따라 식물유의 산패가 쉽게 일어날 수 있고 아울러 식물유의 고유의 향기성분이 압착과정 중 변화되어 바람직하지 못한 향기(off flavor)가 생성될 수 있기 때문에 대량으로 고품질의 식물유의 생산이 어렵다(13). 다음, 노르말-헥산을 이용한 용매추출법은 용제를 사용하기 때문에 압착법에 비해 기름 수율이 매우 높고 압착과정에서 일어날 수 있는 기름의 품질변화가 거의 일어나지 않으며, 아울러 용제를 계속해서 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 추출된 식물유에 지방과 함께 존재하는 검질, 저급지방산, 색소 및 향기를 제거하고 아울러 독성을 나타내는 노르말-헥산을 허용치 이하로 잔류하도록 하기 위한 탈검, 탈산, 탈색, 탈향 및 탈취 등의 번거로운 정제과정이 필요하나 현재 식품공업에서 가장 널리 이용되고 있는 방법이다(12). 그리고 이산화탄소를 이용한 초임계유체 추출방법은 우선 용제

를 사용하지 않기 때문에 안전하고 추출기체의 용해성에 영향을 주는 압력(100-800 atm)과 온도(20-80°C)만을 조절함으로써 기름을 쉽게 추출할 수 있는 방법이다. 또한, 기름 추출과정에 고온 및 산소의 접촉에 의한 기름의 산패가 거의 일어나지 않고 추출기체와 액체를 병행함으로써 기름 추출시 동시에 추출될 수 있는 기름 이외의 성분을 효과적으로 제거할 수 있는 고순도의 기름 추출방법이다. 그러나 시료를 연속적으로 고압추출기에 넣기가 어렵고 특히 고가의 고압 및 기체 회수 장치 등 초기 설비 비용이 많이 드는 단점이 있기 때문에 아직까지 공장 규모로 기름의 대량 생산이 이루어지지 않고 있다(15-17). 이러한 식물유 추출 방법 중 최근 웰빙붐을 타고 노르말-헥산과 같은 독성이 있는 추출용매를 사용하지 않고 천연 그대로 식물종자를 압착하여 착유하는 재래식 기름 추출방법이 각광을 받고 있으나, 압착법으로 포도씨를 착유할 때는 포도씨유의 수율이 매우 낮고 또한, 착유할 때 가한 고온 및 고압 때문에 포도씨밖에 다량 존재하는 항산화성 폴리페놀물질의 갈변을 초래하여 포도씨 기능성물질의 손실이 일어나는 단점을 갖고 있다. 따라서 포도씨를 기능성식품 소재로 다양하게 활용하기 위한 방안으로 먼저 용매추출법에 의한 포도씨유의 제조기술 개발이 필요한 실정이다.

본 연구는 포도씨를 이용한 고부가가치의 포도씨유의 제조기술 개발 및 그 시제품을 생산하기 위한 연구로서 먼저 일반재배 및 유기농 재배 포도로부터 얻어지는 포도씨의 기능성성분의 함량을 측정하여 비교하였다. 그리고 용매추출법 및 화학적 정제방법을 통하여 고품질의 정제 포도씨유를 제조하는 방법을 개발하였기에 이에 보고하고자 한다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 일반재배 및 유기농 재배 포도(인증번호 제 16-08-1-2호)는 2004년 8월말부터 10월 중순까지 경북 상주 모동에서 수확한 Campbell early 포도를 이용하였으며, 포도씨는 포도즙액 및 와인 제조 과정에서 부산물로 얻어진 것을 수거하여 사용하였다. 즉, 포도과피와 과육이 혼합된 포도씨는 먼저 수돗물로 여러번 씻으면서 정선하여 자연 탈수한 다음 그늘에서 1차 건조한 후 다시 50~60°C에서 12시간 열풍건조한 것을 사용하였다.

포도씨유 및 포도씨추출물 제조

포도씨의 기능성성분을 분석하기 이전에 포도씨로부터 포도씨유 및 에탄올추출물의 수율을 알아보기 위해 위에서 건조 포도씨 분말(10 g)을 CHCl₃-MeOH (2:1, v/v, 100 mL) 혼합용매로 ultrasonic cleaner (Bransonic 5210R-DTH, USA)에서 2시간 추출한 후 여과하여 포도씨유 추출액과 잔사를

각각 얻었다. 다음, 포도씨 CHCl_3 -MeOH 추출액은 농축한 후 다시 *n*-hexane (10 mL)로 용해한 다음 여과지(Whatman GF/A glass fiber filter, Whatman Laboratory Products, Clifton, NL, USA)로 여과하여 이물질을 제거한 후 감압농축하여 정제 포도씨유를 얻었다. 다음, 앞서 얻어진 포도씨 잔사(10 g)를 건조한 다음 80% 에탄올수용액 (100 mL)을 가하여 2시간 동안 환류냉각장치가 부착된 열탕추출기로 2회 반복 추출한 후 여과 및 농축하여 포도씨 에탄올추출물을 얻었다.

지방산 정량분석

포도씨유의 지방산 함량분석은 전보(18)에 따라 다음과 같이 측정하였다. 건조 포도씨 100 g을 coffee maker (Samsung, Korea)로 분쇄한 후 여기에 0.01% BHT와 *n*-hexane을 가하여 상온에서 추출한 후 여과 및 농축하여 포도씨유를 얻고 난 후 이것을 6% H_2SO_4 을 함유한 메탄올용액으로 가열하여 methylation 시킨 후 Gas Chromatography (Hewlett-Packard 6890 series, USA)를 사용하여 지방산을 분석하였다.

Phytosterols 정량분석

포도씨유의 phytosterols 정량분석은 전보(18)에 따라 다음과 같이 측정하였다. 포도씨유를 2N KOH(in EtOH)을 가하여 용해한 후 열탕에서 검화시킨 후 헥산으로 추출된 phytosterol 성분을 Gas Chromatography (Hewlett-Packard 6890 series, USA)를 사용하여 분석하였다.

Tocopherols 정량분석

포도씨유의 tocopherols 정량분석은 전보(18)의 방법을 약간 변경하여 다음과 같이 실시하였다. 포도씨유를 *n*-hexane으로 용해하여 PTFE syringe filter(25 mm 0.2 μm , Whatman)를 통과시킨 후 감압·여과한 다음 HPLC (Younglin Acme, Korea)를 사용하여 4가지 tocopherol 성분(α -, β -, γ - 및 δ -tocopherol) 함량을 측정하였다.

총카테킨 및 4가지 catechin 조성 함량 측정

포도씨의 총카테킨 함량은 바닐린비색법에 따라 그리고 포도씨의 catechin류 정량분석은 HPLC (Gilson 506B, USA)에 의해 전보(18)에 따라 실시하였다.

산가 및 과산화물가 측정

용매추출법으로 추출된 포도씨유의 산가(acid value) 및 과산화물가(peroxide value)의 측정은 식품공전시험법(19)에 따라 실시하였다.

포도씨유 제조

일반재배 포도에서 수거된 포도씨를 이용하여 용매(노

르말-헥산)추출법 및 화학적 정제방법에 따라 다음과같이 포도씨유를 제조하였으며, 이때 최적 포도씨유 생산을 위해 추출 및 화학적 처리 조건에 따른 포도씨유의 이화학적 품질 특성 변화를 동시에 측정하였다. 즉, 건조 포도씨유를 볶음기(곡물온도 100℃, 슬온도 200℃, 동광유압, 한국)에 넣어 100℃에서 5분간 볶음처리하고 방냉한 후 Z-mill 분쇄기로 10~20 mesh로 분쇄한 다음 여기에 노르말-헥산(식품첨가물용)을 가하여 환류냉각장치가 부착된 추출기에서 (50℃) 12시간 교반하면서 기름을 추출한 후 여과 및 감압농축하여 포도씨 원유 및 잔사를 각각 얻었다.

다음, 위에서 얻어진 포도씨 원유를 정제하기위해 이미 잘 알려진 식물유 정제방법, 즉 탈검, 탈산, 탈색 및 탈향 그리고 탈취 과정을 거치면서 최종적으로 정제 포도씨유를 조제하였다. 이때 탈검은 인산으로, 탈산은 NaOH 용액으로, 탈색 및 탈향은 활성탄 및 활성백토를 2:1로 혼합하여 만든 것을, 그리고 마지막으로 탈취는 수증기증류 장치를 이용하여 각각 유지를 정제하였다.

통계분석

모든 시료의 성분 분석치는 3회 반복하여 측정된 값을 평균하여 나타내었으며, 구간의 유의성 검정은 SAS program을 이용한 Duncan's multiple range test ($p < 0.05$)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

포도씨유 및 추출물의 수율

먼저 일반 재배 및 유기농 재배 포도로부터 얻어진 포도씨를 노르말-헥산으로 추출하여 얻어진 포도씨유와 여기서 부산물로 얻어진 잔사를 80% 에탄올로 추출한 후 얻어진 포도씨추출물의 수율 (%)를 각각 측정하여 비교한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Yields of grape seed oils from grapes grown by conventional and organic agricultural practice

| Grape seed | Yield(%, dried grape seed) | |
|--------------|----------------------------|--------------------------|
| | Oil | Extract |
| Conventional | 7.37 ± 0.53 ^b | 7.23 ± 0.64 ^a |
| Organic | 8.54 ± 0.25 ^a | 7.45 ± 0.82 ^a |

Values are mean±SD of triplicate analyses.

Values within a column with different superscript letters are significantly different at $p < 0.05$.

유기농 재배 포도씨의 수율은 약 8.54%로서 일반재배 포도씨유의 수율 7.37% 보다 다소 높았다. 그리고 유기농 재배 포도씨추출물의 수율은 7.45%로서 일반재배 포도씨추출물의 수율 7.23% 보다 다소 높았으나 유의적인 차이는

없었다.

포도씨유의 지방산 조성 함량

일반 재배 및 유기농 재배 포도씨유의 지방산 조성 함량 차이를 측정 한 결과는 Table 2와 같다. 일반 포도씨유의 지방산조성 함량은 myristic acid(0.1%), palmitic acid (10.2%), palmitoleic acid(0.2%), stearic acid(3.0%), oleic acid(22.5%), linoleic acid(66.0%) 및 linolenic acid(0.4%)가 차지하고 있는 반면, 유기농 포도씨유의 지방산조성 함량은 palmitic acid(8.7%), stearic acid(2.9%), oleic acid(20.0%), linoleic acid(67.9%) 및 linolenic acid(0.5%)으로서 재배방법에 따른 포도씨유의 지방산조성 함량은 거의 차이가 없음을 알 수 있었다.

Table 2. Comparison of fatty acid compositions of grape seed oils from grapes grown by conventional and organic agricultural practices

| Grape seed | Fatty acid (Mol%) | | | | | | |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | Myristic acid (C _{14:0}) | Palmitic acid (C _{16:0}) | Palmitoleic acid (C _{16:1}) | Stearic acid (C _{18:0}) | Oleic acid (C _{18:1}) | Linoleic acid (C _{18:2}) | Linolenic acid (C _{18:3}) |
| Conventional | 0.1±0.1 | 10.2±0.8 | 0.2±0.1 | 3.0±0.1 | 22.5±0.1 | 64.0±0.9 | 0.4±0.1 |
| Organic | - | 8.7±0.2 | - | 2.9±0.2 | 20.0±0.2 | 67.9±0.2 | 0.5±0.2 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are not significantly different at p<0.05.

포도씨유의 phytosterols 조성 함량

일반 재배 및 유기농 재배 포도로부터 얻어진 포도씨유의 3가지의 주된 피토스테롤 함량 차이를 측정 한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Comparison of phytosterol compositions of grape seed oils from grapes grown by conventional and organic agricultural practices

| Grape seed | Phytosterol (mg%, oil) | | |
|--------------|------------------------|--------------|---------------|
| | Campesterol | Stigmasterol | β-Sitosterol |
| Conventional | 20.42 ± 1.34 | 15.16 ± 0.89 | 116.03 ± 2.83 |
| Organic | 20.78 ± 0.94 | 15.93 ± 1.01 | 119.50 ± 1.93 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are not significantly different at p<0.05.

일반 재배 포도씨유의 phytosterol 함량을 보면 campesterol (20.42 mg%), stigmasterol(15.16 mg%), 및 β-sitosterol (116.03 mg%)가 차지하고 있는 반면, 유기농 포도씨유는 campesterol(20.78 mg%), stigmasterol(15.93 mg%), 및 β-sitosterol(119.50 mg%)으로서 일반 재배 및 유기농 재배 포도씨유의 campesterol 및 stigmasterol 함량은 거의 유사하였으나 β-sitosterol 함량은 유기농 재배 포도씨가 일반 재배 포도씨보다 다소 높음을 알 수 있었다.

포도씨유의 토코페롤 조성 함량

일반 재배 및 유기농 재배 포도씨유의 토코페롤 함량을 측정 한 결과 두 가지 포도씨 모두 토코페롤은 거의 검출되지 않았다. 이는 포도씨에 다량의 토코페롤이 함유되어 있다는 보고(4)와 상이한 결과로서 향후 토코페롤 함량 측정 시 UV detector 대신에 형광검출기를 이용하여 보다 상세하게 포도씨 토코페롤 함량 측정이 필요하다고 할 수 있다.

포도씨의 총카테킨 및 4가지 주된 catechin 성분의 함량

일반 재배 및 유기농 재배 포도씨의 총카테킨 함량과 더불어 4가지 주된 catechin 조성 함량을 측정하여 비교한 결과는 Table 4와 Table 5와 같다. 일반 재배 및 유기농 재배 포도씨의 총카테킨 함량은 각각 4.22 및 4.36%으로서 재배방법에 따른 포도씨의 총카테킨 함량은 큰 차이가 없었다. 다음, 일반 재배 및 유기농 재배 포도씨의 4가지 주된 카테킨조성 함량을 비교한 결과는 Table 5와 같다.

Table 4. Comparison of total catechin levels of grape seed from grapes grown by conventional and organic agricultural practices

| Grape seed | Total catechin (% , dried grape seed) |
|--------------|---------------------------------------|
| Conventional | 4.22 ± 0.30 |
| Organic | 4.36 ± 0.39 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are not significantly different at p<0.05.

일반 재배 포도씨의 4가지 카테킨류 함량은 (+)-catechin (0.627%), procyanidin B₂(0.047%), (-)-epicatechin(0.507%), 및 (-)-epicatechin gallate(0.031%)가 각각 차지하고 있는 반면, 유기농 재배 포도씨의 4가지 카테킨화합물의 함량은 (+)-catechin(0.286%), procyanidin B₂(0.034%), (-)-epicatechin(0.286%), 및 (-)-epicatechin gallate(0.021%)으로서 재배방법에 따른 포도씨의 4가지 카테킨류 함량은 큰 차이가 없었다. 이러한 결과를(Table 2~Table 5) 종합해 볼 때

Table 5. Comparison of four major catechin compositions of grape seed from grapes grown by conventional and organic agricultural practices

| Grape seed | Catechin (% , dried grape seed) | | | | |
|--------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| | Conventional | Procyanidin B ₂ | (-)-Epicatechin | (-)-Epicatechin gallate | Total catechin* |
| Conventional | 0.627±0.0298 | 0.047±0.0028 | 0.507±0.0226 | 0.031±0.0007 | 1.212±0.0757 |
| Organic | 0.632±0.0284 | 0.048±0.0031 | 0.512±0.0231 | 0.030±0.0011 | 1.222±0.0732 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are not significantly different at p<0.05.
*Catechin + procyanidin B₂ + (-)-epicatechin + (-)-epicatechin gallate.

일반 재배 및 유기농 재배 포도씨의 기능성성분의 함량은 대체적으로 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

인산 처리에 의한 포도씨 원유의 탈검 방법

용매추출법에 따라 제조된 포도씨 원유에 함유된 인지질 및 수지를 제거하기 위한 최적 탈검 처리조건을 설정하기 위해 인산 처리 농도별(이때 온도 85~95°C) 포도씨 원유의 수율 변화를 측정된 결과는 Table 6과 같다. 인산 처리농도를 0.05%~0.2%까지 증가시키면서 포도씨 원유를 탈검 처리한 후 원심분리하여 얻어진 포도씨유의 수율을 측정된 결과 인산 처리농도가 증가할수록 기름 수율은 다소 감소하였으며, 특히 0.2% 농도에서는 다소 크게 감소하였다. 따라서 포도씨 원유의 탈검 처리시 최적 인산 처리농도는 0.2% 이하에서 실시하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

Table 6. Changes in oil yield from degumming of grape seed crude oil in relation to treatment concentration of phosphoric acid

| Phosphoric acid (%, grape seed oil) | Yield (%, crude grape seed oil) |
|--|------------------------------------|
| Control | 100 |
| 0.05 | 98.5 ± 2.3 |
| 0.10 | 98.4 ± 1.7 |
| 0.15 | 97.2 ± 1.9 |
| 0.20 | 93.6 ± 1.8 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are significantly different at $p < 0.05$.

NaOH 처리에 의한 포도씨 원유의 탈산방법

용매추출법에 따라 제조된 포도씨 원유에 함유된 유리지방산을 제거하기 위한 최적 탈산처리조건을 알아보기 위해 NaOH 처리농도 및 처리량에 따른 포도씨 원유의 수율, 산가 및 과산화물가의 변화를 측정된 결과는 Table 7 및 Table 8과 같다. NaOH 처리농도를 10%~25%까지 증가시키면서 포도씨 원유를 탈산처리한 결과 NaOH 농도가 증가할수록 기름 수율은 감소하였으며, 특히 25% NaOH 처리농도에서는 수율이 50% 이하로 크게 감소하였다. 다음, 포도씨 원유의 산가 및 과산화물가는 각각 4.81 및 18.72 이었으나 NaOH 처리농도를 10%에서 25%까지 증가할수록 산가 및 과산화물가는 각각 크게 감소하여 20% NaOH 처리시 각각 0.24 및 2.44로 낮아졌다. 그러나 25% NaOH 처리시에는 산가 및 과산화물가는 각각 0.12 및 1.15로 20% NaOH 처리구에 비해 다소 낮아졌으나 기름 수율은 대조구에 비해 48.4%로 크게 낮아졌다. 따라서 포도씨유의 수율 및 화학적 시험(산가 및 과산화물가) 측정 결과를 미루어볼때 20% NaOH 처리가 포도씨 원유의 최적 탈산처리 농도임을 알 수 있었다.

한편, Table 8에서 보는 바와 같이 20% NaOH 처리량을

Table 7. Changes in yield, and acid and peroxide values of oils from deacidifying of grape seed crude oil in relation to treatment concentration of sodium hydroxide

| NaOH concd. (%) | NaOH treatment (mL) | Oil yield (%) | Acid value (AV) | Peroxide value (POV) |
|--------------------|------------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
| Control | 30 | 100 | 4.81 ± 0.51 | 18.72 ± 0.42 |
| 10 | 30 | 62.5 ± 1.3 | 1.21 ± 0.22 | 11.54 ± 0.33 |
| 15 | 30 | 61.4 ± 1.4 | 0.72 ± 0.16 | 6.26 ± 0.41 |
| 20 | 30 | 55.2 ± 1.6 | 0.24 ± 0.15 | 2.44 ± 0.23 |
| 25 | 30 | 48.4 ± 0.8 | 0.12 ± 0.04 | 1.15 ± 0.28 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are significantly different at $p < 0.05$.

10 mL~100 mL까지 증가시키면서 포도씨 원유를 탈산처리한 결과 처리량을 10 mL에서 70 mL까지 증가할수록 포도씨유의 산가 및 과산화물가는 동시에 감소하여 20% NaOH 수용액 70 mL 처리시 각각 0.06 및 1.74로 낮아졌다. 그러나 20% NaOH 수용액을 100 mL 처리시에는 산가 및 과산화물가는 70 mL 처리시 보다 다소 낮아졌으나 기름 수율은 대조구에 비해 49.2%로 크게 낮아졌다. 따라서 포도씨유의 수율 및 화학적시험(산가 및 과산화물가) 결과를 미루어 볼 때 포도씨 원유의 탈산처리시 20% NaOH 수용액의 사용량은 70 mL가 가장 적절함을 알 수 있었다.

Table 8. Changes in yield, and acid and peroxide values of oils from deacidifying of grape seed crude oil in relation to treatment quantity of sodium hydroxide

| NaOH treatment (mL) | Oil yield (%) | Acid value (AV) | Peroxide value (POV) |
|------------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
| 10 | 58.2 ± 2.1 | 0.25 ± 0.09 | 2.46 ± 0.21 |
| 30 | 55.2 ± 1.6 | 0.24 ± 0.07 | 2.34 ± 0.23 |
| 50 | 54.2 ± 1.6 | 0.13 ± 0.06 | 2.31 ± 0.33 |
| 70 | 53.5 ± 1.7 | 0.11 ± 0.02 | 1.74 ± 0.25 |
| 100 | 49.2 ± 1.4 | 0.02 ± 0.01 | 1.24 ± 0.15 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are significantly different at $p < 0.05$.

수증기증류장치에 의한 포도씨유의 탈취 처리방법

앞서 탈검 및 탈산 처리된 포도씨유에 미량으로 함유된 노르말-헥산, 유리지방산 뿐만 아니라 이미 및 이취 등을 제거하기 위한 최적 탈취조건을 설정하기 위해 수증기증류장치를 이용하여 온도별(210~260°C) 및 시간별(30~180 분) 처리에 따른 포도씨 원유의 수율, 산가 및 과산화물가의 변화를 측정된 결과는 Table 9 및 Table 10과 같다.

먼저 Table 9에서 보면 탈취 처리전의 포도씨유의 산가 및 과산화물가는 각각 0.20 및 2.10 이었으나 탈취 처리

Table 9. Changes in yield, and acid and peroxide values of oils from debleaching of grape seed oil by steam distillation in relation to treatment temperature

| Temperature (°C) | Oil yield (%) | Acid value (AV) | Peroxide value (POV) |
|------------------|---------------|-----------------|----------------------|
| Control | 100 | 0.20 ± 0.06 | 2.10 ± 0.21 |
| 210 | 99.3 ± 1.3 | 0.18 ± 0.08 | 2.02 ± 0.12 |
| 220 | 99.0 ± 1.5 | 0.15 ± 0.05 | 1.84 ± 0.11 |
| 230 | 98.7 ± 1.4 | 0.12 ± 0.03 | 1.74 ± 0.10 |
| 240 | 98.1 ± 1.1 | 0.10 ± 0.04 | 1.16 ± 0.06 |
| 250 | 97.2 ± 1.6 | 0.08 ± 0.03 | 1.09 ± 0.03 |
| 260 | 94.6 ± 2.1 | 0.07 ± 0.02 | 1.05 ± 0.02 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are significantly different at p<0.05.

온도가 증가할수록 포도씨유의 수율은 점차 약간 감소하였으며, 특히 260°C에서 다소 크게 감소하였다. 그리고 산가 및 과산화물가는 탈취에 따라 동시에 감소하여 처리 250°C까지 각각 0.08 및 1.09로 낮아졌다. 그러나 처리 260°C에서 포도씨유의 산가 및 과산화물가는 처리 250°C보다 크게 차이가 나지 않는 반면, 기름 수율은 다소 크게 낮아졌다. 따라서 수증기증류장치를 이용한 포도씨유의 탈취 처리온도는 240°C가 가장 적절함을 알 수 있었다.

한편, Table 10에서 보는 바와 같이 탈취온도를 240°C에 고정하고 처리시간에 따른 기름의 수율과 산가 및 과산화물가의 변화를 살펴본 결과 처리전의 포도씨 원유의 산가 및 과산화물가는 각각 0.21 및 1.74 이었으나 탈취 처리시간이 경과할수록 산가 및 과산화물가는 동시에 감소하여 처리 2시간까지 각각 0.10 및 1.16으로 낮아졌다. 그러나 처리 2시간 이후 포도씨유의 산가 및 과산화물가는 처리 2시간보다 크게 차이가 나지 않는 반면, 기름 수율은 93.7%으로서 다소 크게 낮아졌다. 따라서 수증기증류장치를 이용한 포도씨유의 탈취처리시 최적 처리시간은 2시간이 가장 적절함을 알 수 있었다.

Table 10. Changes in yield, and acid and peroxide values of oils from debleaching of grape seed oil by steam distillation in relation to treatment time

| Time (min) | Oil yield (%) | Acid value (AV) | Peroxide value (POV) |
|------------|---------------|-----------------|----------------------|
| Control | 100 | 0.21 ± 0.10 | 1.74 ± 0.17 |
| 30 | 99.3 ± 1.4 | 0.20 ± 0.07 | 1.54 ± 0.13 |
| 60 | 98.5 ± 1.6 | 0.17 ± 0.08 | 1.34 ± 0.17 |
| 90 | 98.2 ± 1.5 | 0.15 ± 0.09 | 1.23 ± 0.10 |
| 120 | 97.3 ± 1.2 | 0.10 ± 0.04 | 1.16 ± 0.06 |
| 150 | 93.7 ± 1.8 | 0.09 ± 0.02 | 1.12 ± 0.07 |
| 180 | 90.6 ± 1.5 | 0.08 ± 0.03 | 1.04 ± 0.03 |

Values are mean±SD of triplicate analyses.
Values are significantly different at p<0.05.

용매추출법 및 화학적 정제방법에 의한 고품질의 포도씨유 제조 및 이화학적 품질 특성

앞서 수립된 포도씨 원유 정제공정을 바탕으로 용매(노르말-헥산)추출법 및 화학적 정제방법에 의해 일반재배 포도로부터 수거된 포도씨로부터 고품질의 정제 포도씨유 제조는 다음과 같이 실시하였다. 건조 포도씨(1톤, 수분함량 10%)을 100°C에서 5분간 볶은 후 방냉한 다음 분쇄기(roll miller)로 10~20 mesh(1~2 mm)로 분쇄한 다음 여기에 노르말-헥산(3 톤)을 가하여 환류냉각기가 부착된 추출장치에서 70~80°C로 가열하면서 5시간 동안 기름을 추출한 후 여과하여 헥산추출액과 포도씨 탈지박을 각각 얻었다. 다음, 위의 추출과정을 2회 반복 실시한 후 얻어진 헥산추출액을 40°C 이하에서 감압·농축하여 포도씨 원유(180 kg, 산가: 4.90, 과산화물가: 20.42)를 얻었으며, 이것을 5~10°C에서 2주일간 방치하여 침전물을 제거한 후 상등액(100 kg) 포도씨 원유를 미리 85~95°C로 가온한 수욕상에서 5분간 교반한 후 여기에 0.1% 인산(포도씨유 100g에 대해)을 가하여 고속으로 3분간 믹서하여 탈검처리한 후 원심분리하여(5,000 rpm, 20분) 얻어진 상등액에 다시 동량의 5% NaOH 용액 15 L를 가하여 85~95°C에서 3분간 교반하면서 탈산처리한 후 방냉하고 다시 원심분리하여 얻어진 상등액을 pH 7.0이 될 때까지 수세한 후 원심분리(5,000 rpm, 20분)하여 상층의 기름추출액을 얻었다. 여기에 활성백토와 활성탄을 2:1로 혼합한 탈색제 10 kg을 넣고 90~100°C에서 감압(50 mmHg 이하)하에서 1시간 교반하면서 탈색처리한 후 감압·여과하여 부분 정제 포도씨유를 얻었다. 다음, 마지막으로 포도씨유를 탈취하기 위해 수증기증류 장치를 이용하여 240~250°C, 감압(3~5 mmHg 이하)하에서 2시간 동안 스팀(스팀주입량 2%/기름)을 주입하면서 탈취하여 기름에 존재하는 미량의 노르말-헥산과 이미 및 이취를 완전히 제거한 후 최종적으로 정제 포도씨유(50 kg, 수율: 5.0%/건조 포도씨)을 조제하였다. 한편, 앞서 용매추출법 및 화학적 정제방법에 의해 제조된 정제 포도씨유의 이화학적 품질 특성, 즉 포도씨유 색상, 리놀레산 및 카테킨 함량, 그리고 산가, 과산화물가를 조사한 결과는 Table 11과 같다. 정제 포도씨유는 고유의 연한 노란색과 향미를 가지고 있으며, 이미·이취가 없었으며, 색상은 R 0.6/Y 11, 및 굴절률 1.4731 이었다. 또한, 포도씨유의 리놀레산 함량은 61.16 (mol%) 이었으며, 카테킨 함량은 323.56 mg%, 산가, 과산화물가 및 요오드가는 각각 0.04, 0.11 및 127.8 이었으며, 대장균은 음성이었으며 그리고 최종 정제유에 함유된 노르말-헥산은 5 ppm 이하로서 거의 검출되지 않았다(data 생략). 이와같이 정제된 포도씨유의 이화학적 품질 특성은 현재 시판되고 있는 외국산 포도씨유에 비해 리놀레산 함량이 약간 낮은 편이나 다른 이화학적 품질 특성은 손색이 없었고 아울러 현행 식품공전에서 정해진 포도씨유 식품 규격에 적합함을 알 수 있었다(20).

Table 11. Comparison of physicochemical characteristics of grape seed oil between purified grape seed oil and imported grape seed oil

| Physicochemical characteristics | Purified grape seed oil | Imported grape seed oil |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Linoleic acid(%) | 61.16 | 68.0~70.0 |
| Colorimeter(5 1/4" cell) ¹⁾ | R 0.6/Y 11 | R 1.0/Y 20 |
| Refractive index(25"/25") ²⁾ | 1.4731 | 1.4730~1.4733 |
| Catechin(mg/100 g) ³⁾ | 323.56 | 310~350 |
| Acid value | 0.04 | 0.1~0.3 |
| Peroxide value | 0.11 | 1.0~4.0 |

¹⁾Determined Munsell color system(hue, value and chroma).

²⁾Determined by refractometer.

³⁾Determined spectrophotometrically by vanillin method.

요 약

포도씨를 이용한 고부가가치의 포도씨유 제조기술 개발 및 시제품을 생산하기 위해 먼저 일반 재배 및 유기농 재배 포도로부터 각각 수거된 포도씨의 수율, 및 기능성성분(지방산, 피토스테롤, 토코페롤, 총카테킨 및 4가지 카테킨 조성)의 차이를 측정하여 비교하였다. 다음, 용매추출법과 화학적 정제방법에 의한 포도씨로부터 고품질의 포도씨유의 제조기술을 개발하고 시제품을 생산한 결과는 다음과 같다. 일반 재배 및 유기농 재배 포도로부터 얻어진 포도씨유 및 추출물의 수율 그리고 기능성성분(지방산, 피토스테롤, 토코페롤, 총카테킨 및 4가지 카테킨류)의 함량을 측정 한 후 비교한 결과 대체적으로 일반 재배 및 유기농 재배 포도씨의 기능성성분의 함량에는 큰 차이가 없었다. 건조 포도씨(1.0 톤)를 볶음처리 후 분쇄하여 노르말-헥산으로 탈지하고 얻은 포도씨 원유를 탈검(0.15% 인산) 및 탈산(20% NaOH 용액) 처리 후 수증기증류 장치(240℃, 2시간, 5 mmHg) 를 이용하여 탈색, 탈향 및 탈취공정을 차례로 거치면서 고품질의 포도씨유의 제조기술을 확립하였으며, 아울러 그로부터 최종 포도씨유 제품(50 kg, 수율: 5.0%/건조 포도씨)을 생산하였다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 중소기업기술혁신개발사업으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, K.Y., Ko, K.C., Lee, J.C., Yoo, Y.S. and Kim, S.K. (1985) The future of grape culture, Daehan Book Co.,

Seoul, p.13

2. Ministry Agriculture and Forestry. (2003) Agricultural Statistical Annual Report, Republic of Korea, p. 123
3. Kim, W.S. (1995) Grape processing industries. In: New Cultivation Method of Grape. Kim, W.S.(ed.), Munun Publishing Co. Seoul. p.58-92
4. Kinsella, J.E. (1974) Grapeseed oil. Food Technol., 28, 58-60
5. Kinsella, J.E. (1976) Properties of oil of grapeseed and other seeds in cosmetics. Cosme Toiletries 91, 19-24
6. Kamel, B.S., Dawson, H. and Kakuda, Y. (1985) Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes. J. Am. Oil Chem. Soc., 62, 881-883
7. Ramel, P. (1965) La valeur nutritionnelle de l'huile de pepins de raisin influence de la friture, effects physiologiques. Rev. Fr. Corps Gras., 12, 517-523
8. Choi, H.J., Whang, Y.H., Pek, U.H. and Shin, H.S. (1990) Effect of dietary grapeseed oil on serum lipids in spontaneously hypertensive rats. Kor. J. Nutr., 23, 467-476
9. Ariga, T., Hosoyama H., Tokutake, S. and Yamakoshi, J. (2000) Studies on functional properties of proanthocyanidins and their practical application. Nippon Nogeikagaku Kaishi 74, 1-8
10. Food Additives Code. (2003) Grape seed extract. Korea Food & Drug Administration, Moonyoung Publishing Co., Seoul, Korea p.992-993
11. The 42nd food news of S & Tek (2004) Grapeseed oils & well-being, Metronewspaper Co., 10. 27
12. Shon, T.H., Sung, J.H., Kang, W.W. and Moon K.D. (2002) Preparation and processing of edible oils. In: Food Processing, Heiugseol Publishing Co., Seoul, p. 450
13. Fukuda, Y. and Namiki, M. (1988) Recent studies on sesame seed and oil. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 37, 552-562.
14. Kang, M.H., Chung, H.K., Song, E.S. and Park, W.J. (2002) Improved method for increasing of the oil yields in grape seed. Kor. J. Food Sci. Technol., 34, 931-934
15. Sovova, H., Kucera, J. and Jez, J. (1994) Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-II. Extraction of grape oil. Chem. Eng. Sci., 49, 415-420
16. Gomez, A.M., Imperit, C.P. and Ossa, M. de la. (1996) Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. Chem. Eng. J., 61, 227-231
17. Lee, W.Y., Cho, J.Y., Oh, S.L., Park, J.H., Cha, W.S., Jung, J.Y. and Choi, Y.H. (2000) Extraction of grape

- seed oil by supercritical CO₂ and ethanol modifier. Food Sci. Biotechnol., 9, 174-178
18. Lee, K.T., Lee, J.Y., Kwon, Y.J. and Choi, S.W. (2004) Changes in functional constituents of grape(*Vitis vinifera*) seed by different heat pretreatments. J. Food Sci. Nutr., 9, 144-149
19. Korea Food & Drug Administration. (2002) Food code: Chemical test of edible oils. Munyoung Publishing Co, Seoul, p.120-122
20. Food code. (2002) Grape seed oil food. Korea Food & Drug Administration, Moonyoung Publishing Co., Seoul, Korea p.340-341
-
- (접수 2005년 9월 6일, 채택 2005년 11월 29일)