



Research Article

Physicochemical characteristics of carotenoid-enriched extract prepared from persimmon peels by ultrasound-assisted extraction with soybean oil solvent

초음파와 대두유 용매를 이용한 감 껍질 추출물의 이화학적 특성

Hun Sik Chung^{1†}, Kwang Sup Youn^{2†}, Soo Won Lee³, Hey Kyung Moon⁴, Jong Kuk Kim^{3*}

정헌식^{1†} · 윤광섭^{2†} · 이수원³ · 문혜경⁴ · 김종국^{3*}

¹Department of Food Science and Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

²Department of Food Science and Technology, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

³Department of Food and Food Service Industry, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea

⁴Center for Scientific Instruments, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea

¹부산대학교 식품공학과, ²대구가톨릭대학교 식품공학과,

³경북대학교 식품외식산업학과, ⁴경북대학교 공동실험실습관

Abstract Persimmon peels are mostly discarded as a by-product of dried persimmon manufacturing, but effective use is required as it contains various functional constituents. This study covers the preparation of carotenoid-enriched oil by ultrasound treatment of persimmon peel in soybean oil solvent, and the investigation of its physicochemical characteristics. Using the Box-Behnken design and response surface methodology, the optimal extraction conditions (temperature, 62°C; time, 32 min; and persimmon peel to oil ratio, 1:3.1) were determined based on the carotenoid concentration of the extract. The physicochemical characteristics of the extract obtained under optimal conditions and the untreated soybean oil (control) were compared. The total carotenoid content of the extract increased. The carotenoid-enriched soybean oils had a lighter color than the controls, but with high redness and yellowness values. The effect of sonication and a component of the persimmon peel on the oxidation and heating stability of soybean oil was weak. The viscosity and activation energy of carotenoid-enriched soybean oil were slightly higher than those of the control. Thus, it was possible to prepare yellow-red carotenoid-enriched soybean oil by applying ultrasonic-soybean oil solvent extraction to persimmon peel. The oil is expected to be useful as an additive as well as a substitute for general edible oils.

Keywords persimmon peel, ultrasound-assisted extraction, edible oil solvent, carotenoids, soybean oil

OPEN ACCESS

Citation: Chung HS, Youn KS, Lee SW, Moon HK, Kim JK. Physicochemical characteristics of carotenoid-enriched extract prepared from persimmon peels by ultrasound-assisted extraction with soybean oil solvent. Korean J Food Preserv, 30(1), 122-131 (2023)

Received: October 21, 2022
Revised: February 01, 2023
Accepted: February 03, 2023

†These authors contributed equally to this study.

*Corresponding author
 Jong Kuk Kim
 Tel: +82-54-530-1300
 E-mail: kjk@knu.ac.kr

Copyright © 2023 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

국내 2021년도 과실류 총생산량은 210만 톤이며 이 중 감(10%)은 감귤(30%), 사과(24%)에 이어서 세 번째의 주요 과실이지만(Korean Statistical Information Service, 2021), 감 관련

산업은 신규 가공기술 및 가공품의 부재로 활성화에 어려움을 겪고 있다. 감 과실은 일반적으로 생과로 소비되거나 껍질, 연시, 식초 등으로 가공되는데 이때 부산물 발생이 동반된다. 특히, 껍질 제조 시 상당량의 껍질이 발생되어 일부는 가공원료나 사료로 이용되지만 대부분 폐기되고 있어 이들의 고부가가치화를 위한 연구가 필요한 실정이다.

감 껍질은 카로티노이드, 폴리페놀, 식이섬유 등의 건강 기능성 성분이 풍부해 활용가치가 높은 자원으로 평가된다 (Kim 등, 2005). 카로티노이드는 자연계에 존재하는 지용성 황적색 색소와 프로비타민 A 성분이며, 이의 고탍유 식품 섭취는 항암과 퇴행성 만성질환의 발생을 억제하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다(Cho 등, 2004). 카로티노이드는 식품과 화장품 산업에서 지용성 착색료, 영양 강화제 및 천연 향산화제 등으로 사용되고 있으며(Oh 등, 2001), 앞으로 더욱 강조될 건강 및 천연물 지향적 소비 패턴으로 인해 사용 분야 확대와 소비량 증가가 예상된다. 더불어 카로티노이드가 풍부한 감 껍질과 같은 천연자원으로부터 추출 기술의 확립과 추출물의 소재화 및 가공품 개발도 요구될 것으로 보인다.

감 껍질의 대표 성분인 카로티노이드 분리 관련 연구결과로서, 유기용매 추출법에서 극성을 달리한 용매 중 아세톤이 가장 높은 카로티노이드 추출 수율을 가지는 것으로 확인되었다(Oh 등, 2001). 또한, 아세톤 용매 추출법과 마이크로파 추출기술을 병용하거나, 초임계 CO₂와 에탄올 용매를 사용한 초임계유체 추출법의 적용을 통한 감 껍질로부터 카로티노이드 추출공정의 개선 효과도 보고된 바 있다 (Hong 등, 2002; Takahashi 등, 2006). 그러나 환경친화적이고 비용과 에너지 절감 효과를 가진 그린 공정의 적용을 통한 추출공정의 향상 및 추출물의 유효 이용에 대한 시대적 요구는 계속되고 있다(Chemat 등, 2012). 이에 부응하는 방안으로 초음파와 식용유 용매의 병용과 그의 추출물이 가지는 이화학적 특성 파악을 고려해 볼 수 있다. 초음파 추출 (ultrasound-assisted extraction)은 초음파의 cavitation force가 열과 물질 전달속도를 빠르게 해서 세포벽을 파괴하고 세포 내 물질이 용출되게 하는 원리이며, 식물체로부터 폴리페놀, 단백질, 당, 전분, 기름과 향기 성분 등의 추출 효율과 속도 증대, 추출온도 저하, 용매 절약 등의 효과를 가지는 것으로 보고된 바 있다(Chung 등, 2016; Pradal

등, 2016). 이러한 초음파 추출의 효과는 추출재료와 목적 성분에 의존적이어서 적용에 앞서 효과 검정과 공정의 최적화 연구가 필수적으로 선행되어야 하지만, 초음파 추출의 적용 가능성이 클 것으로 여겨지는 감 껍질로부터 카로티노이드 추출에 관한 연구는 거의 찾아보기 힘든 실정이다.

일반적 추출공정의 용매는 추출 대상 물질의 극성에 따라 선택되며 소수성 물질은 유기용매가 사용되어 이후 제거 과정이 따라야 하지만, 용매를 식용유로 하면 추출 후 용매 분리의 별도 과정 없이 추출물질과 식용유 혼합물의 제조가 가능하며, 이의 이용 분야도 확대될 것으로 보인다. 카로티노이드 추출에서 식용유 용매를 적용한 연구로는 새우(Sachindra와 Mahendrakar, 2005), 당근(Li 등, 2013), 토마토(Nour 등, 2018) 등이 수행되어 유용성이 확인된 바 있다. 이러한 점을 볼 때 감 껍질도 식용유 용매의 적용 가능성이 있을 것으로 보이고, 나아가 추출효율 제고를 위한 초음파와 같은 기술의 병용도 가능할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 초음파와 식용유 용매를 사용하여 뽑은 감 품종인 '상주등시'의 껍질 제조 부산물인 감 껍질 유래 카로티노이드 함유 대두유 추출물을 제조하기 위하여, 추출조건(시료대 용매비, 온도, 시간)의 결정과 추출물의 이화학적 특성(카로티노이드 함량, 색도, 점도, 안정성)을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험용 감 껍질은 경상북도 상주산 뽕은 감 품종인 '상주등시'의 껍질 제조현장에서 수집하여 열풍건조기(JSOF-150, JSR Co., Gongju, Korea)를 사용하여 50℃에서 72시간 건조한 다음 정선, 분쇄 및 체질[20 mesh(850 μm)-40 mesh(425 μm)]하고 -40℃에서 보관하면서 사용하였다. 식용유는 시중에서 유통되고 있는 대두유(Beksul, CJ Cheiljedang Co, Incheon, Korea)를 사용하였다. β-carotene과 cyclohexane은 Sigma-Aldrich Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)에서, acetic acid, chloroform, ethanol, ether, phenolphthalein 등은 Samchun Pure Chemical Co.(Pyeongtaek, Korea)에서 각각 구매하여 사용하였다.

2.2. 추출 조건

초음파와 대두유 용매를 병용한 감 껍질로부터 카로티노이드 추출조건을 결정하기 위하여 Box-Behnken design (Box and Behnken, 1960)과 반응표면분석법(Mudahar 등, 1989)을 이용하였다. 추출공정에서 독립변수(X_n)는 추출온도($^{\circ}\text{C}$, X_1), 추출시간(min, X_2) 및 대두유/감 껍질(v/w, X_3)을 선정하여 Box-Behnken design에 따라 Table 1과 같이 15 조건으로 구분하였다. 상기한 독립변수에 영향을 받는 종속변수는 대두유 용매 추출물의 카로티노이드 함량(Y)을 선정하였다. 이는 일반적인 물이나 유기용매의 경우에는 추출 후 용매 제거를 하는 것과는 달리 식용유 용매는 제거 없이 사용해야 하는 점을 고려한 것이다. 실험결과와 반응표면 회귀분석에 의한 최적 조건의 예측은 SAS statistical package(9.4, SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA)를 이용하였으며, 회귀분석 결과 stationary point가 최대점이거나 최소점이 아니고 saddle point일 경우에는 능선분석을 하여 최적점을 결정하였다.

2.3. 추출 방법

추출은 감 껍질 시료와 대두유를 혼합하고 초음파(40 kHz) bath(Powersonic 420, Hwashin Tech Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하여 상기한 Box-Behnken design으로 설정된 각종 추출조건(Table 1)에서 실시하였다. 추출 후 원심분리(1,107 \times g, 5 min)하고 상등액을 취해 총카로티노이드 함량 측정의 시료로 사용하였다. 이러한 대두유 용매 추출물의 총카로티노이드 농도를 기준으로 반응표면 분석하여 적합한 추출조건을 결정하였다. 결정된 추출조건에서 얻은 감 껍질의 초음파 대두유 용매 추출물(carotenoid-enriched soybean oil, CESO)과 무처리 대두유(control)의 사진은 Fig. 1에 나타내었으며, 양자의 이화학적 특성을 비교 분석하였다.

2.4. 총카로티노이드 함량 측정

총카로티노이드 함량은 오일 시료 3 g을 cyclohexane으로 최종 10 mL까지 녹인 후 spectrophotometer(UV1800,

Table 1. The extraction condition of carotenoid using Box-Behnken experimental design and carotenoid content of persimmon peel extract

No.	Extraction temperature ($^{\circ}\text{C}$, X_1)		Extraction time (min, X_2)		Oil/sample (mL/g, X_3)		Carotenoid content (mg/100 g oil)
	Coded	Actual	Coded	Actual	Coded	Actual	
1	-1	20	-1	10	0	16	0.36
2	1	80	-1	10	0	16	0.70
3	-1	20	1	50	0	16	0.54
4	1	80	1	50	0	16	1.05
5	-1	20	0	30	-1	2	1.46
6	1	80	0	30	-1	2	6.10
7	-1	20	0	30	1	30	0.24
8	1	80	0	30	1	30	0.51
9	0	50	-1	10	-1	2	2.62
10	0	50	1	50	-1	2	3.87
11	0	50	-1	10	1	30	0.30
12	0	50	1	50	1	30	0.48
13	0	50	0	30	0	16	0.73
14	0	50	0	30	0	16	0.64
15	0	50	0	30	0	16	0.79

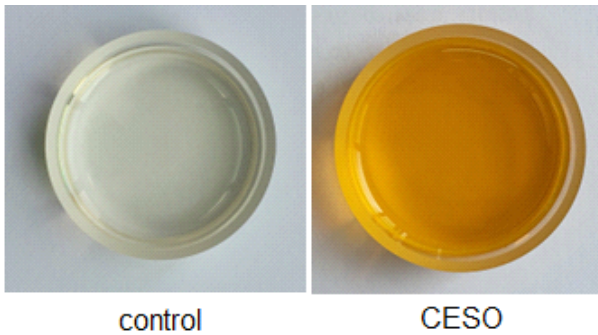


Fig. 1. Photographs of carotenoid-enriched soybean oil. Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 453 nm에서 흡광도를 측정하고(Karabagias 등, 2013), β -carotene 표준품으로 검량선을 작성하여 정량하였다.

2.5. 색도 측정

색도는 분광측색계(CM-5, Konika Minolta Inc., Tokyo, Japan)를 사용하여 transmittance의 CIE L^* , a^* , b^* , h° , C^* 값을 측정하였다. L^* 값은 lightness를, a^* 와 $-a^*$ 값은 redness와 greenness를, b^* 와 $-b^*$ 값은 yellowness와 blueness를 각각 나타낸다. h° 값은 색상(red-purple: 0°, yellow: 90°, bluish-green: 180°, blue: 270°)을 나타내고, $a > 0$, $b > 0$ 이면 $h^\circ = \tan^{-1}(b/a)$ 로, $a < 0$, $b > 0$ 이면 $h^\circ = 180^\circ + \tan^{-1}(b/a)$ 으로 각각 계산된다. C^* 값은 채도를 나타내고, $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 로 계산된다.

2.6. 산화 안정성 측정

산화 안정성은 추출조건에 따른 추출물의 안정성과 추출 후 추출물의 저장에 따른 안정성으로 구분하여 평가하였다. 전자는 초음파처리에 따른 추출 직후 추출물의 산가와 과산화물가를 각각 측정하였다. 후자는 오일 시료 20 g을 80°C의 항온기(LBI-250E, Daihan Labtech Co., Namyangju, Korea)에서 3시간 방치한 후 시료를 취하여 다음과 같은 방법으로 산가와 과산화물가를 각각 측정하였다.

2.6.1. 산가 측정

산가는 식품공전에 준하여 측정하였다(Korea Food and

Drug Administration, 2013). 즉, 시료 일정량을 마개 달린 삼각플라스크에 넣고 중성의 에탄올:에테르 혼합액(1:2, v:v) 100 mL를 넣어 녹인다. 이를 1% 페놀프탈레인시액을 지시약으로 하여 옅은 홍색이 30초간 지속할 때까지 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액으로 적정하고 아래 식(Eq. 1)으로 계산하였다.

$$\text{Acid value (mg/g)} = \frac{5.611 \times (a-b) \times f}{S} \quad (1)$$

여기서, S는 검체의 채취량(g), a는 검체에 대한 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액의 소비량(mL), b는 공시험(에탄올:에테르혼액(1:2) 100 mL)에 대한 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액의 소비량(mL), f는 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액의 역가이다.

2.6.2. 과산화물가 측정

과산화물가는 식품공전에 준하여 측정하였다(Korea Food and Drug Administration, 2013). 즉, 시료 일정량을 달아 초산:클로로포름(3:2, v:v) 25 mL에 약간 가온하여 녹이고 포화요오드화칼륨 용액 1 mL를 가볍게 흔들어 섞은 다음, 어두운 곳에 10분간 방치하고 물 30 mL를 가하여 세계 흔들어 섞은 다음 전분시액 1 mL를 지시약으로 하여 0.01 N 티오황산나트륨 액으로 적정하고 아래 식(Eq. 2)으로 계산하였다.

$$\text{Peroxide value (meq/kg)} = \frac{(a-b) \times f}{S} \times 10 \quad (2)$$

여기서, S는 검체의 채취량(g), a는 0.01 N 티오황산나트륨 액의 적정수(mL), b는 공시험에서의 0.01 N 티오황산나트륨 액의 소비량(mL), f는 0.01 N 티오황산나트륨 액의 역가이다.

2.7. 점도 측정

점도는 Brookfield viscometer(DV2T, Middleboro, MA, USA)에 small sample adaptor와 SC4-18 spindle을 장착하여 측정하였다. 이때 온도는 30°C, 40°C, 50°C 및 60°C로 설정하고, 각 온도에서 전단속도(1.32-92.4 s⁻¹) 변

화에 따른 전단응력을 측정하였다. 전단속도와 전단응력의 상호관계가 뉴턴의 점도법칙(Eq. 3)을 따르는지 판정하고 점도를 구하였다. 그리고 온도와 점도의 관계에 Arrhenius 식(Eq. 4)을 적용시켜 적합도 판정과 활성화 에너지를 구하였다.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 σ 는 전단응력(shear stress, Pa), $\dot{\gamma}$ 은 전단속도(shear rate, s^{-1}), η 는 점도(viscosity), A는 빈도인자($Pa \cdot s$), T는 절대온도(K), R은 기체상수($8.3144 J/mol \cdot K$)이고, E_a 는 활성화 에너지(kJ/mol)이다.

2.8. 열적 특성 측정

열적 특성은 differential scanning calorimeter(DSC-60, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 측정하였다. 즉, 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 칭량한 후 이를 기기에 장착하고 25°C부터 500°C까지 10°C/min으로 가열하면서 분석하였다. DSC thermogram상에 나타나는 heat flow curve로부터 onset temperature(T_o), peak temperature (T_p), end temperature(T_e) 및 Δ enthalpy를 구하였다.

2.9. 통계처리

추출조건의 결정을 위한 반응표면분석은 SAS statistical package(9.4, SAS Institute, Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 실시하였으며, 추출물의 이화학적 특성 비교에는 IBM SPSS statistics(25, IBM Corp., Armonk, NY, USA)로 분산분석과 t-test($p < 0.05$)를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카로티노이드 추출조건 결정

초음파와 대두유 용매를 적용한 감 껍질로부터 카로티노이드의 추출조건을 결정하기 위해, 추출온도, 추출시간, 용매/시료 비율을 독립변수로 하여 Box-Behnken design에 의해 설계된 15 조건에서 얻어진 종속변수 즉, 추출물에 함

유된 카로티노이드 함량의 측정 결과는 Table 1과 같다. 이러한 실험결과를 대상으로 반응표면 회귀분석하여 종속변수에 대한 회귀식(Eq. 5)을 얻었다. 이 회귀식의 R^2 은 0.9386이고, 5% 이내의 유의성이 인정되었다.

$$Y = -2.651298 + 0.135776X_1 + 0.096615X_2 + 0.373132X_3 - 0.000397X_1^2 + 0.000775X_2X_1 - 0.00131X_2^2 - 0.000445X_3X_1 + 0.002048X_3X_2 - 0.008187X_3^2 \quad (5)$$

추출조건 중 대두유/감 껍질 비율이 추출물의 카로티노이드 함량에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 토마토의 경우에서도 추출 용매인 식물유 대비 추출 시료량의 증가는 추출물의 카로티노이드 함량을 높인다고 보고된 바 있다(Nour 등, 2018). 그리고 종속변수에 대한 최적 추출 조건과 이에 따른 카로티노이드 함량을 예측하였다. 예측된 정상점이 saddle point이어서 능선분석을 실시한 결과, 최적 추출 조건은 온도 62°C, 시간 32분, 대두유/감 껍질 비율 3.1이었으며 이때 최대값은 3.94 mg/100 g oil로 예측되었다. 한편, 해바라기유 침지 추출법을 이용한 새우로부터 카로티노이드 추출에서 반응표면분석을 통해 결정된 최적 조건으로 온도 70°C, 시간 150분, 해바라기유/새우 비율이 2인 것으로 보고되었고(Sachindra와 Mahendrakar, 2005), 초음파와 해바라기유를 이용한 당근으로부터 β -carotene 추출에서 해바라기유/당근 비율이 5일 때 최적 온도와 시간은 40°C와 20분인 것으로 보고된 바 있다(Li 등, 2013).

3.2. 총카로티노이드 함량

초음파와 대두유 용매를 이용한 감 껍질 카로티노이드 추출공정에서, 추출물의 카로티노이드 농도를 기준으로 하여 결정된 최적 조건을 적용하여 얻은 추출물(CESO)과 무처리 대두유(control)의 총카로티노이드 함량을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 총카로티노이드 함량은 대조구에서는 측정되지 않았으나 CESO에서는 3.75 mg/100 g을 보여서 본 연구에 적용한 추출법으로 대두유에 감 껍질 유래 카로티노이드가 강화되었음을 확인하였다. 이러한 카로티노이드 강화 결과는 식용유의 종류와 추출조건에 따른 그 정도의 차이는 있으나, 토마토(Nour 등, 2018), 새우(Sachindra

Table 2. Carotenoid content and color values of carotenoid-enriched soybean oil

Oil sample ¹⁾	Carotenoid content (mg/100 g oil)	Color value				
		L*	a*	b*	C*	h°
Control	ND ²⁾	99.35±0.02	-1.98±0.01	7.44±0.01	7.69±0.01	104.90±0.07
CESO	3.75±0.32 ³⁾	85.62±0.09***	20.39±0.11***	140.61±0.2***	142.08±0.25***	81.75±0.04***

¹⁾Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

²⁾ND, not detected.

³⁾Values represent mean±SD (n=3). Means followed by three asterisks within columns are significantly different by t-test (p<0.001).

와 Mahendrakar, 2005), 당근(Li 등, 2013) 등의 경우에서도 보고된 바 있다. 한편, 감 껍질의 주요 카로티노이드 성분은 β -cryptoxanthin, zeaxanthin, lutein, β -carotene 등이며, β -cryptoxanthin이 총카로티노이드의 50% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다(Kim 등, 2002).

3.3. 색도

초음파와 대두유 용매 병용 감 껍질 추출물과 무처리 대두유의 색도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 명도인 L*값은 대조구보다 CESO에서 낮았다. a*값은 대조구에서 녹색도를 나타내는 음의 값을 보였으나 CESO에서는 적색도를 나타내는 양의 값을 보였다. 황색도를 나타내는 b*값과 채도를 나타내는 C*값은 대조구보다 CESO에서 높았다. 색상을 나타내는 h°값은 대조구의 경우 105를 보였고, CESO의 경우는 82 정도를 보였다. h°값 중 0은 적색, 90은 황색, 180은 녹색 기준점이라는 것을 감안할 때, CESO가 보다 적색 기준점에 가까운 것으로 드러났다. 이로써 카로티노이드 강화 추출물과 대조구와의 색도 차이가 객관적으로 확인되었다. 토마토 식용유 추출물의 경우는 L*값은 낮추고 a*값은 높이는 것으로 보고되어 있어 감 껍질과 유사하지만, b*값은 반대인 것으로 나타났다(Nour 등, 2018). 이는 카로티노이드 주성분의 차이 즉, 감 껍질은 β -cryptoxanthin이고 토마토는 lycopene인 것에 기인된 것으로 여겨진다(Kim 등, 2002; Nour 등, 2018). 시료의 사진(Fig. 1)을 시각적으로 비교해 보면 대조구는 거의 무색인 반면에 CESO는 어두운 적황색을 띠었다. 이러한 색도의 차이는 카로티노이드의 농도 차이(Table 2)에 기인된 결과로 보이고, 차후 추출물의 활용에 있어서는 용도별 요구 색도 추출조건 설정에 고려되어야 할 것으로 사료된다. 이상의 결과로 볼 때, 감

껍질로부터 추출한 카로티노이드 함유 대두유는 식품이나 화장품 산업에서 황색이나 황적색 색소로서 유용할 것으로 생각된다.

3.4. 산화 안정성

초음파처리에 따른 추출 용매인 대두유의 산화 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추출 직후 산가와 과산화물가를 각각 측정된 결과는 Table 3에 나타내었다. 산가와 과산화물가는 유지 산화의 척도로 활용되며, 식품공전에 대두유의 산가는 0.6 mg/g 이하(압착유는 4.0 mg/g 이하)로 규정되어 있다. 본 연구에서의 산가와 과산화물가는 초음파 추출구와 대조구 간에 유의적인 차이가 없이 0.02-0.07 mg/g과 9.67-10.67 meq/kg을 각각 보였고, 또한 초음파 처리구 중 감 껍질의 유무에 따른 차이도 보이지 않았다(p>0.05). 이로써 감 껍질 추출에 있어 대두유를 용매로 사용하는 경우에 초음파의 적용은 대두유의 산화는 물론 감 껍질 유래 추출성분과 용매를 포함한 추출물의 산화에도 미치는 영향이 미미한 것으로 확인되었다.

감 껍질 유래 카로티노이드 함유 대두유의 저장에 따른 산화 안정성을 규명하기 위하여, 가속 산화 유도 조건으로 처리 후 산가와 과산화물가의 증가 정도(Δ)를 조사한 결과는 Table 4에 나타내었다. 산가의 증가 정도는 대조구가 초음파 추출구보다 다소 높은 경향이였으나 유의적인 차이는 보이지 않았다(p>0.05). 과산화물가는 산화 처리에 의해 증가됨을 보였으며, 그 정도는 대조구보다 CESO에서 다소 낮음을 보였으나 유의적인 차이는 보이지 않았다(p>0.05). 이상의 결과는 대두유에 함유된 불포화지방산의 상대적 함량 차이(Lee 등, 2007)와 추출물에 감 껍질 유래 물질의 존재 등에 따른 결과로 추측되며 이에 관한 추가 연구가 필

Table 3. Acid value and peroxide value of carotenoid-enriched soybean oil

Oil sample ¹⁾	Persimmon peel ²⁾	Acid value (mg/g oil)	Peroxide value (meq/kg oil)
Control		0.06±0.05 ³⁾	9.67±2.36
CESO	-	0.02±0.03	10.67±1.25
	+	0.07±0.03	9.67±1.70

¹⁾Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

²⁾-, treated without persimmon peels; +, treated with persimmon peels.

³⁾Values represent mean±SD (n=3).

Table 4. Changes in acid value and peroxide value of carotenoid-enriched oil affected by oxidation treatment

Oil sample ¹⁾	Δ Acid value ²⁾ (mg/g)		Δ Peroxide value (meq/kg)	
	Non-treated	Oxidation treated	Non-treated	Oxidation treated
Control	0.07±0.06 ²⁾	0.10±0.10	1.20±1.74	9.93±5.01
CESO	0.03±0.06	0.03±0.05	0.30±0.26	7.83±2.25

¹⁾Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

²⁾Δ Acid or peroxide value, (acid or peroxide value after oxidation treatment) - (initial acid or peroxide value before oxidation treatment).

³⁾Values represent mean±SD (n=3).

오해 보인다. 한편, 토마토 추출물의 산화 안정성은 식용유 용매의 종류에 의존적인 결과를 보이는 것으로 보고된 바 있다(Nour 등, 2018).

3.5. 점도

초음파와 대두유 용매를 이용한 감 껍질로부터 얻은 카로티노이드 추출물의 온도별 전단속도-전단응력의 관계는, 일반적인 식용유의 경우와 같이 원점을 지나는 직선 관계를 보여 추출물이 뉴턴 유체인 것으로 확인되었다(Fasina와 Colley, 2008). 따라서 각 온도별 뉴턴의 점도식(Eq. 3)을 따르는 직선관계 회귀식의 기울기로 점도를 구하여 Table 5에 나타내었다. 점도는 온도가 높아짐에 따라 낮아짐을 보여 일반적인 식용유의 경우와 일치하였다(Fasina와 Colley, 2008). 동일 온도에서 시료 간 점도 차이를 비교해 보면 큰 차이는 보이지 않았지만 대조구보다 CESO에서 약간 높았다. 이러한 점도의 차이는 카로티노이드를 포함한 고형분 농도에 기인된 결과로 여겨진다. 산화가 오일의 점도를 증가시키는 것으로 알려져 있으나(Chang 등, 1978), 이는 앞서 언급한 산화 안정성 결과(Table 3과 4)를 볼 때 시료별 점도 차이에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 점도

의 온도 의존성은 Arrhenius 식(Eq. 4)을 적용하여 해석 가능하였으며 활성화 에너지를 구한 결과는 Table 6에 나타내었다. 점도의 온도의존성 지표인 활성화 에너지는 대조구보다 CESO에서 약간 큰 값을 보였다. 이로써 대두유에 감 껍질 카로티노이드를 강화하는 것은 점도 증가는 물론 점도의 온도 의존성도 높이는 것으로 판단되었다.

3.6. 열적 특성

초음파와 대두유 용매를 적용한 감 껍질 카로티노이드 추출물의 가열분해 특성인 onset temperature(T_o), peak temperature(T_p), end temperature(T_e) 및 Δ enthalpy 등을 DSC로 측정한 결과는 Table 6과 같다. T_o , T_p 및 T_e 는 대조구와 CEO 간에 유의적인 차이가 없이 평균 150°C, 194°C 및 228°C를 각각 보였다($p>0.05$). 한편 발열량인 Δ enthalpy도 처리구 간 유의적인 차이를 보이지 않았다($p>0.05$). 이로써 본 연구에서의 감 껍질 유래 카로티노이드 성분의 증가 정도는 대두유의 열적 안정성에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 판단되었다.

이상을 볼 때, 초음파와 대두유 병용 추출조건을 적용한 감 껍질 카로티노이드 함유 대두유의 제조와 그 제조물의

Table 5. Viscosity of carotenoid-enriched soybean oil

Oil sample ¹⁾	Temperature (°C)	η (mPa · s) ²⁾	R ²
Control	30	41.8	1.0000
	40	29.0	0.9999
	50	21.2	1.0000
	60	16.3	0.9999
CESO	30	42.1	1.0000
	40	29.4	0.9999
	50	21.3	0.9999
	60	16.4	0.9999

¹⁾Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

²⁾The viscosity values (η) were obtained from slope of the fit of experimental shear stress—the shear rate data for the Newton's law of viscosity equation (Eq. 3).

Table 6. Activation energy and thermal properties of carotenoid-enriched soybean oil

Oil sample ¹⁾	Activation energy			Thermal property ³⁾			
	A ²⁾ ($\times 10^{-3}$ mPa · s)	E _a (kJ/mol)	R ²	T _o (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	Enthalpy (J/g)
Control	1.17	26.37	0.9980	151.93±8.67 ⁴⁾	193.94±2.62	227.09±3.64	24.43±5.42
CESO	1.14	26.47	0.9982	149.53±3.41	193.29±3.48	229.77±2.32	19.92±14.81

¹⁾Control, non-treated soybean oil; CESO, carotenoid-enriched soybean oil prepared from persimmon peels by ultrasonic extraction (62°C, 32 min, persimmon peel to oil ratio of 1:3.1).

²⁾A (pro-exponential factor), E_a (activation energy) obtained from Arrhenius equation (Eq. 4) for the oil samples.

³⁾T_o, onset temperature; T_p, peak temperature; T_e, end temperature.

⁴⁾Values represent mean±SD (n=3).

색도, 점성, 산화 안정성 및 열적 특성 등의 이화학적 특성이 파악되었다. 차후 감 껍질 유래 카로티노이드 함유 대두유의 활용 확대를 위해서는 이의 응용에 관한 추가 연구가 필요해 보인다.

4. 요약

초음파와 대두유 용매를 병용하여 감 껍질 유래 카로티노이드 함유 대두유를 제조하고 그의 이화학적 특성을 파악하기 위하여, Box-Behnken design과 반응표면분석법을 이용하여 추출물의 카로티노이드 농도 기준 최적 추출조건(온도 62°C, 시간 32 min, 대두유/감 껍질 비율 3.1)을 결정하였고, 이 조건에서 얻은 추출물(카로티노이드 강화 대두유)과 무처리 대두유(control)의 이화학적 특성을 비교하였다. 추출물의 총카로티노이드 함량은 강화되었고, 이러한 카로

티노이드 강화 대두유의 색도는 대조구보다 명도는 낮았지만 높은 적색도와 황색도값을 보였다. 대두유의 산화 및 가열 안정성에 대한 초음파 처리와 감 껍질 유래 카로티노이드의 영향은 미미한 것으로 나타났다. 카로티노이드 강화 대두유의 점도와 활성화 에너지는 대조구보다 약간 높았다. 이로써 감 껍질에 초음파-대두유 용매 추출법을 적용하여 황적색의 카로티노이드 강화 대두유의 제조가 가능하였고, 이는 일반 유지 대체제는 물론 첨가물로서도 활용성이 높을 것으로 기대된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Chung HS, Lee SW, Kim JK.

Methodology: Youn KS. Formal analysis: Chung HS, Youn KS, Moon HK. Validation: Lee SW, Kim JK. Writing - original draft: Chung HS. Writing - review & editing: Moon HK.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Hun Sik Chung (First author)

<https://orcid.org/0000-0003-1990-9575>

Kwang Sup Youn (First author)

<https://orcid.org/0000-0001-7451-0554>

Soo Won Lee

<https://orcid.org/0000-0002-2446-4219>

Hey Kyung Moon

<https://orcid.org/0000-0002-2128-3156>

Jong Kuk Kim (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-3405-159X>

References

- Box GEP, Behnken DW. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2, 455-475 (1960)
- Chang YK, Lee JW, Kim TJ. A study on quality changes of domestic frying oils by thermal oxidation. *Korean J Food Sci Technol*, 10, 112-118 (1978)
- Chemat F, Vian MA, Cravotto G. Green extraction of natural products: Concept and principles. *Int J Mol Sci*, 13, 8615-8627 (2012)
- Cho E, Seddon JM, Rosner B, Willett WC, Hankinson SE. Prospective study of intake of fruits, vegetables, vitamins, and carotenoids and risk of age-related maculopathy. *Arch Ophthalmol*, 122, 883-892 (2004)
- Chung HS, Cho JS, Kim HS, Kim DS, Lee YG, Seong JH, Moon DK. Quality characteristics of coffee beverage processed by ultrasound-assisted extraction. *Korean J Food Preserv*, 23, 660-665 (2016)
- Fasina OO, Colley Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C. *Int J Food Prop*, 11, 738-746 (2008)
- Hong JH, Shin MK, Choi YH. Optimization for extraction condition of β -carotene from persimmon peel by microwave-assisted extraction. *Food Eng Prog*, 6, 308-313 (2002)
- Karabagias I, Michos C, Badeka A, Kontakos S, Stratis I, Kontominas MG. Classification of Western Greek virgin olive oils according to geographical origin based on chromatographic, spectroscopic, conventional and chemometric analyses. *Food Res Int*, 54, 1950-1958 (2013)
- Kim SK, Lim JH, Kim YC, Kim MY, Lee BW, Chung SK. Chemical composition and quality of persimmon peels according to cultivars. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 48, 70-76 (2005)
- Kim YC, Kim JB, Cho KJ, Lee IS, Chung SK. Carotenoid content of Korean persimmon peel and their changes in storage. *Food Sci Biotechnol*, 11, 477-479 (2002)
- Korea Food and Drug Administration. Korean Food Standards Codex. Korea Food and Drug Administration, Cheongju, Korea (2013)
- Korean Statistical Information Service. Available from: <http://kosis.kr/index/index.do>. Accessed Oct. 10, 2022.
- Lee JM, Chang PS, Lee JH. Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oils using a DPPH method. *Korean J Food Sci Technol*, 39, 133-137 (2007)
- Li Y, Fabiano-Tixier AS, Tomao V, Cravotto G, Chemat F. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent. *Ultrason Sonochem*, 20, 12-18 (2013)
- Mudahar GS, Toledo RT, Floros JD, Jen JJ. Optimization of carrot dehydration process using response surface methodology. *Journal of*

- Food Science, 54, 714-719 (1989)
- Nour V, Corbu AR, Rotaru P, Karageorgou I, Lalas S. Effect of carotenoids, extracted from dry tomato waste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. *Grasas Aceites*, 69, e238 (2018)
- Oh SL, Cha WS, Park JH, Cho YJ, Hong JH, Lee WY. Carotenoids pigment extraction from a wasted persimmon peel. *Korean J Postharvest Sci Technol*, 8, 456-461 (2001)
- Pradal D, Vauchel P, Decossin S, Dhulster P, Dimitrov K. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization. *Ultrason Sonochem*, 32, 137-146 (2016)
- Sachindra NM, Mahendrakar NS. Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. *Bioresour Technol*, 96, 1195-1200 (2005)
- Takahashi M, Watanabe H, Kikkawa J, Ota M, Watanabe M, Sato Y, Inomata H, Sato N. Carotenoids extraction from Japanese persimmon (Hachiyakaki) peels by supercritical CO₂ with ethanol. *Anal Sci*, 22, 1441-1447 (2006)