

고추가루 입자크기가 고추 Oleoresin 추출속도에 미치는 영향

이영수 · 장규섭*

농심 안성공장, *충남대학교 식품공학과

Effect of Red Pepper Particle Size on Oleoresin Extraction Rate from Red Pepper

Young-Soo Yi and Kyu-Seob Chang*

NongShim Ansung Factory

*Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

Abstract

This study was investigated the manufacturing of oleoresin red pepper was under various conditions such as particle size (+30, +40 & -40 mesh), extraction temperature (30, 40 & 50°C), kinds of solvent, and mixing ratio of red pepper powder to solvent. The effects of the extraction of oleoresin red pepper were considered on the extraction yields and overall mass transfer coefficient. The extraction mechanism of oleoresin red pepper was structure-insensitive unsteady state. The driving force, which oleoresin during extraction, was increased markedly with increasing extraction temperature, reducing particle size and increasing solvent addition rate.

Key words: surface area, oleoresin, extraction rate, red pepper.

서 론

식품 제조 공정에서는 표준화를 위하여 향신료를 직접 사용하는 대신 품질이 균일한 oleoresin 또는 이것을 가공한 분말을 사용하는 것이 일반적인 사항이다. Oleoresin은 1930년대부터 산업적으로 생산되기 시작하여 용도가 음료, 화장품 산업 등을 비롯하여, 향신료 보다는 광범위하게 사용 할 수 있을 뿐만 아니라 미생물의 오염 문제도 해결이 가능하며 저장 공간의 효율성과 저장 기간도 길게 할 수 있다는 이점이 있다 (Methew와 Lewis, 1971).

휘발성 향미 성분이나 특이 기능성 성분이 함유된 향신료라도 선택적 추출법에 의해 목적으로 하는 성분의 추출이 가능하므로 특정 성분만을 추출하는 것도 가능하다. 현재 상업적으로 이용되는 oleoresin을 보면 oleoresin black pepper (piperine), oleoresin capsicum (capsaicinoids)과 oleoresin paprika (carote-

noids)가 그 예이다. Oleoresin의 제조에 사용하는 용매는 물, 알코올류, n-hexane을 비롯하여 다양한 유기 용매를 사용하고 있다(Andrews, 1984).

최근에는 목적으로 하는 물질을 혼합물이 포함되지 않은 고순도 물질로 얻기 위하여 이산화탄소를 이용한 초임계 추출법(김영호등 1996)을 사용하기도 하지만 제품의 가격이 고가이며 생산에 제한이 있으므로 대량 생산에는 아직 적용하지 못하고 있다. 따라서 oleoresin의 제조에 가장 효과적인 방법은 아직도 용제를 이용한 추출법이다. 이에 본 연구에서는 고추를 대상으로 매운맛 성분의 추출에 영향을 주는 인자로 고추 입자의 크기의 변화에 따른 추출 정도의 차이와 이를 이용한 물질 전달 과정을 보고 하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 고추(Capsicum Annum L.)는 2000년 충청북도 음성지방에서 수확한 것을 시장에서 구입하여 꼭지를 제거한 후 햄머밀(hammer mill)로 분쇄한 후 20 mesh 망을 통과 시켜서 1차 조분

Corresponding author: Young-Soo Yi, Professional Engineer, NongShim Ansung Factory, 153 Shinsohyun-Dong Ansung-si Kyungki-Do, 456-830, Republic of Korea
Phone: +82-31-670-5681, Fax: +82-31-673-7125
E-mail : hankong@hanmail.net

채물을 제조하였다. 이 조분채물을 표준 망체를 이용 사별하여 +30 mesh, +40 mesh 및 -40 mesh로 구분하여 시료로 사용하였다.

입경 및 표면적

표준 망체를 이용하여 +30 mesh, +40 mesh 및 -40 mesh, 3가지로 구분한 시료 고추가루의 입자 정보를 파악하기 위하여 입도측정기(Particle size analysette 22, Fritsch, Germany)로 분석을 실시하였다. 분석 조건은 Pump rpm 69, Stirrer rpm 69로 조절하여 측정하였으며, 초음파는 사용하지 않았고, 3반복 측정을 실시하여 평균값을 구하였고 측정간의 간격은 5초로 하였다.

Oleoresin 수율 측정

고추가루와 Ethyl alcohol을 1:4, 1:6.5 및 1:9의 비율로 혼합하여 각각을 30, 40 및 50°C로 유지된 수조에 넣고 90 rpm의 속도로 교반하면서 30분, 60분, 90분 120분 경과 후 시료를 꺼내어 여과지를 이용하여 여과한 후 여액을 시료로 하여 진공 농축기로 농축하여 oleoresin을 제조하여, 고추 성분의 추출을 확인하였다. 여과박은 105°C 건조기에 넣고 6시간 건조한 후 무게를 측정하여 중량의 변화를 추출율로 환산하였다. 농축된 oleoresin은 capsaicinoid 함량 측정을 위한 시료로 사용하였다.

매운맛 성분 측정

매운맛 성분은 HPLC를 이용하여 분석하였다. Column은 μ -bondapak C18(Waters, U.S.A.) 30 cm를 사용하여 용매는 MeOH: 물(HOAC 1%)을 7:3으로 혼합한 것을 1 ml/min의 속도로 흘리면서 280 nm에서 측정하였다.

추출속도

추출 속도를 계산하기 위해서는 먼저 물질 이동 속도를 유추해야 한다. 원료 물질이 용매로 용출된 물질량은 용매가 얻은 물질량과 같으므로 또한 물질 이동 속도 ($dM/d\theta$)는 다음 식과 같이 나타낼 수 있으므로 따라서 1식과 2식으로부터 추출 방정식을 얻을 수 있다.

$$dM = V \cdot dC \quad (1)$$

$$\frac{dM}{d\theta} = k'A(C_s - C) \quad (2)$$

$$\frac{dM}{d\theta} = \frac{k'A}{V}(C_s - C) \quad (3)$$

식 (3)을 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_s - C_0}{C_s - C} = \frac{k'A}{V}q\right) \quad (4)$$

식 4를 이용하여 역수의 그래프로 나타내면 기울기로부터 단위 면적을 통과하는 물질의 유속과 농도의 기울기 사이의 비례 상수인 확산계수(diffusivity coefficient: cm^2/min)를 구하였고, 이 값을 이용하여 물질전달계수(k)를 구할 수가 있다

결과 및 고찰

입경 및 표면적

실험에 사용한 3가지 크기의 고추 가루의 분석 결과 +30 mesh 고추가루의 평균 입경은 418.24 μm , 평균 표면적은 0.08 m^2/ml , +40 mesh 고추가루의 평균 입경은 266.41 μm , 평균 표면적은 0.12 m^2/ml , -40 mesh 고추가루의 평균 입경은 187.53 μm , 평균 표면적은 0.15 m^2/ml 였다. 고추가루의 선별 망체 통과 사이즈의 차이에 따라 즉, 망목(網目)이 조밀해짐에 따라 평균 입자는 작아지며 표면적이 커지는 것을 확인 했다.

매운맛 성분 추출

(1) +30 mesh 고추가루의 용매 혼합 비율 및 온도에 따른 변화

Fig. 1에 +30 mesh 고추가루의 추출 온도와 용매의 사용 비율의 변화에 따른 캡사이시노이드의 추출량의 변화를 나타내었다. 에탄올을 9배 혼합하여 추출한 군에서 매운맛 성분의 추출 효율이 다른 조건 보다 높은 것을 알 수 있었다. 이는 용매의 사용 비율의 증가에 따라 고추 가루 내부와 용매 사이의 매운맛 성분의 농도 경사가 커짐으로 지속적으로 고추 입자 외부로 성분의 용출이 진행되어 나타난 결과로 보여진다 (Spiro, M., 1995). 그러나 추출 온도가 낮아지면 캡사이시노이드류의 추출 수율의 변화가 일반적인 이론과는 달리 40°C에서는 30°C보다 90 mg정도 낮아졌다. Hexane군 및 Ethylene chloride군에서는 추출 온도 및 용매의 사용량에 따른 변화의 정도가 거의 없었다. 이러한 현상은 추출 속도가 크게 되기 위해서는 용매와 추료(抽料) 사이에 접촉 면적이 넓어 지고 원료 내부의 빈 공

간에 용매가 채워져서 용질이 용해되어 진한 용액의 형태로 된 후 외부의 용매와의 농도 차이에 의해 추출이 진행되는데(김준식 등 2000)용매가 고추가루에 충분히 침투되지 못해서 추출율이 낮아진 것으로 추정된다(Lewis M., J., 1997).

(2) +40 mesh 고추가루의 용매 혼합 비율 및 온도에 따른 변화

Fig. 2에 +40 mesh 고추가루를 용매 혼합 비 및 온도의 변화에 따른 캡사이시노이드류의 추출량의 변화를 나타내었다.

에탄올을 3배 혼합 추출한 경우 매운맛 성분의 추출은 30°C에서는 3201 mg이었으나 9배량 혼합한 군에서는 3417 mg으로 증가하였고, 40°C에서는 3352 mg(6.5배)이었던 것이 3295 mg(9배)으로 에탄올의 사용 양이 증가되었지만 성분의 추출은 감소되었다. 50°C에서는 3799 mg(4배)에서 4321 mg(9배)으로 추출율이 상승하였다. 에탄올을 용매로 하여 캡사이시노이드류를 추출하는 경우 추출 온도가

30 및 50°C의 경우는 용매의 양이 증가되면 추출율도 증가되었다. 그러나 40°C의 경우는 용매의 양의 증가와 추출율의 상관을 알 수가 없었다. Hexane군에서도 용매의 혼합비를 6.5배로 한 군에서는 4배군 보다 매운맛 성분의 추출 효율이 낮아졌다. 그러나 9배군에서는 추출 효율이 약 20%정도 증가되었다. Ethylene chloride군은 40°C에서 용매를 6.5배 혼합한 군의 추출 효율이 가장 높았다. 용매의 성질(극성도)과 용매가 용질을 추출하기 위해서는 고추가루 입자의 세포질에 투과를 해야 하는데 이때 투과의 효율성이 저하되면 나타나는 현상으로 알려져 있다(Verghese, 1987)

(3) -40 mesh 고추가루의 용매 혼합 비율 및 온도에 따른 변화

-40 mesh 고추가루를 용매의 혼합 비율 및 온도에 따른 매운맛 성분의 추출율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

-40 mesh 고추가루의 용매 및 온도 별 추출 특성이 +40 mesh 고추가루와 유사하게 나타났다. 에탄올군 중 30°C 및 50°C 추출군은 용매의 사용량의 증가에 비례하여 캡사이시노이드류의 추출 효율이 비례적으로 증가하고 있었다. 40°C 추출군은 용매를 4배 혼합 추출한 군이 추출 효율이 가장 높았다.

Hexane을 용매로 한 군에서는 6.5배 혼합 추출 조건에서 매운맛 성분의 추출 효율이 추출 온도에 관계없이 낮게 나타났으며, 40°C에서 용매를 9배 혼합하여 추출한 경우가 1689 mg으로 가장 높은 추출 효율을 나타내었다. Ethylene Chloride 군에서는 30°C 군에서는 3배 혼합군이 가장 높은 추출 효율을 나타내었으며 6.5배 및 9배 혼합군은 비슷한 추출 효율을 나타내었다. 40°C군에서는 용매를 6.5배 혼합

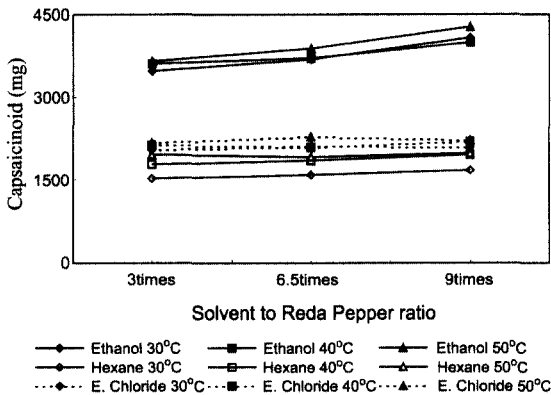


Fig. 1. Changes of capsaicinoids yield extracted from +30 mesh red pepper.

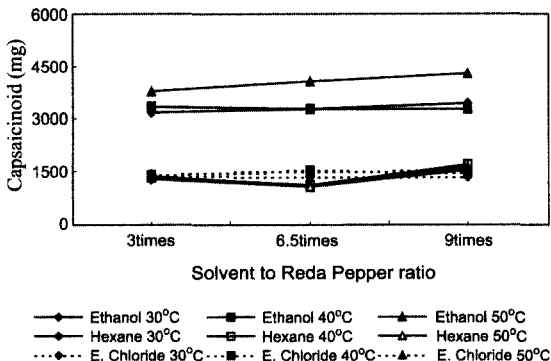


Fig. 2. Changes of capsaicinoids yield extracted from +40 mesh red pepper.

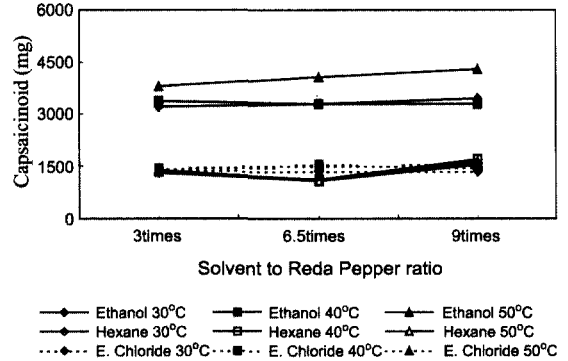


Fig. 3. Changes of capsaicinoids yield extracted from -40 mesh red pepper.

추출한 군에서 캡사이시노이드의 추출효율이 높게 나타났다.

Oleoresin 수율 변화

(1) +30 mesh 고추가루의 용매 혼합 비율 및 온도에 따른 변화

Fig. 4에 +30 mesh 고추가루의 온도 변화 및 용매 혼합 비율에 따른 oleoresin 추출 효율의 변화를 나타내었다.

에탄올 추출군에서는 추출 용매의 사용 비율의 증가에 따른 oleoresin의 수율의 증가는 나타나지 않았다. 즉, 각 추출 온도 모두 용매를 6.5배 혼합한 군에서 oleoresin의 수율이 11.65%(30°C), 9.96%(40°C) 및 13.59%(50°C)로 4배 및 9배 혼합 추출 조건 보다 높게 나타났다. 이것은 비극성 용매는 사용 비율의 증가에 따라 고추 oleoresin의 추출 수율이 증가되는 것이 아니고, 에탄올의 혼합비가 5~8 배 사이에서 추출 효율이 증가된다는 보고와 잘 일치되었다(Antony *et al.*, 1998). 그러나 Hexane 및 Ethylene Chloride를 용매로 사용한 군에서는 추출 온도의 상승과 용매의 사용 비율의 증가에 따라서 고추 추출물의 추출율의 증가와 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있었다.

(2) +40 mesh 고추가루와 용매와의 혼합비 및 온도에 따른 영향

Fig. 5에 +40 mesh 고추가루와 용매와의 혼합비 및 온도에 따른 oleoresin의 수율의 변화를 나타내었다.

+40 mesh 고추가루를 에탄올과 혼합하여 oleoresin을 제조하는 경우 용매와의 혼합 비율과는 무관하게 추출 온도 30°C에서는 11.8~12.1%의 추출율을, 40°C에서는 12.6~12.7%의 추출율을 나타내어 이들 온도에서는 용매의 양과 추출율의 상관 관계가 거

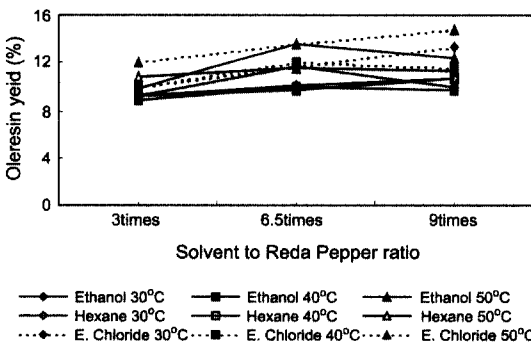


Fig. 4. Changes of oleoresin yield extracted from +30 mesh red pepper.

의 없었다. 그러나 추출 온도를 50°C로 상승 시킨 조건에서는 에탄올을 6.5배 혼합한 군에서 14.96%의 높은 수율을 나타냈다. Hexane 및 Ethylene Chloride의 경우에는 추출 온도를 30와 40°C의 경우는 용매의 혼합 비율이 증가되면 추출 효율은 반 비례적으로 조금씩 감소하는 현상이 나타났다. 그러나 추출 온도를 50°C인 경우 Ethylene Chloride 추출 군에서는 용매의 혼합 비율의 증가에 따라 추출 효율도 증가되는 것을 알 수 있었다.

(3) -40 mesh 고추가루와 용매와의 혼합비 및 온도에 따른 영향

-40 mesh 고추가루와 용매의 혼합 비율 및 추출 온도의 변화에 따른 추출 효율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 에탄올 군에서는 온도의 증가 및 용매의 사용 비율의 증가에 따라 추출 효율이 증가되어 추출 온도 50°C에서 용매를 9배 혼합하여 추출한 조건에서는 14.98%의 수율로 oleoresin을 제조할 수 있었다. Hexane을 용매 사용한 군에서도 용매의 혼합 비율의 증가에 따라서 oleoresin의 수율이 증가되는 것을 알 수 있었으나 비극성 용매의 용출

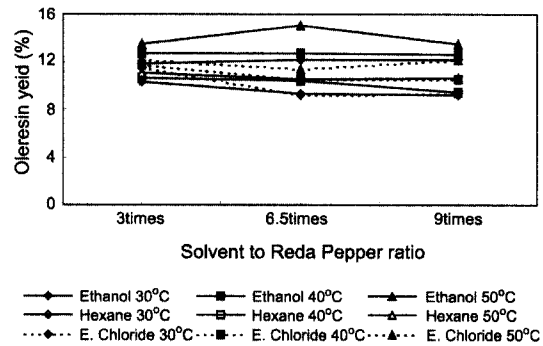


Fig. 5. Changes of oleoresin yield extracted from +40 mesh red pepper.

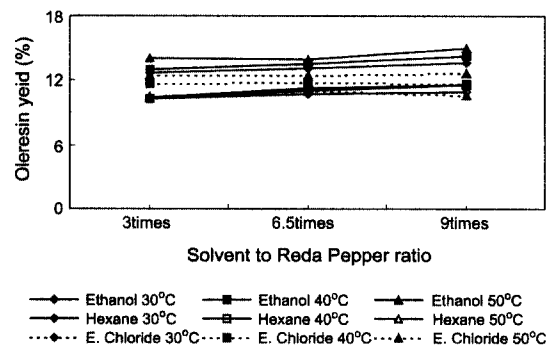


Fig. 6. Changes of oleoresin yield extracted from -40 mesh red pepper.

한계로 인하여 추출물의 최고 수율은 11.65%만을 얻을 수 있었다. Ethylene Chloride 군에서는 추출 온도 40°C에서는 용매의 사용량이 증가되어도 추출 수율이 11.7%에서 변화가 없었으며, 50°C의 추출 조건에서도 용매의 사용량의 증가에 따른 추출물의 수율의 증가는 거의 없었다.

물질전달 계수

용매와 +30 mesh 고춧가루를 1:4로 혼합 추출

+30 mesh 고춧가루를 용매와 1:4의 비율로 혼합하여 추출한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

확산 계수와 총괄 물질 전달 계수가 추출 온도의 상승에 따라 같이 상승되는 것으로 나타났다(David et al., 1959). 특히 Hexane 군에서는 온도의 상승에 따라 일정한 비율로 증가 되었다. +30 mesh 고춧가루와 용매를 1:4로 혼합하여 추출한 oleoresin에서 매운맛 성분의 최적 추출 조건은 에탄올을 용매로 하여 50°C에서 처리한 경우가 확산 계수와 물질 전달 계수 모두 최적이었다.

추출율을 계산한 결과 에탄올 추출군의 확산계수는 40°C와 50°C군에서 $1.223 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$ 와 $1.258 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$ 로 나타났으며, 총괄 물질 전달 계수는 0.573 cm/min (30°C)에서 0.638 cm/min(50°C)로 증가되었다. Ethylene Chloride 추출군에서는 추출 온도가 30°C에서 50°C로 상승됨에 따라 확산 계수는 $0.472 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$ 에서 $0.486 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 변화하였으며, 총괄 물질 전달 계수는 0.240 cm/min에서 0.261 cm/min로 증가되었다. 이것은 온도의 증가에 따라 용매로 용질 중의 물질의 전달이 빨라 진

다는 것과 잘 일치하고 있었다(失野俊正 1992).

요 약

고추의 oleoresin 제조 조건 중 고춧가루 입도의 차이와 추출 온도 및 용매의 종류에 따른 물질 이동 현상을 조사하였다. 실험 결과 고추 oleoresin 제조를 위한 추출 기작은 구조상 영향을 받지 않는 비정상 상태 확산계였다. 40 mesh 고춧가루로 제조한 oleoresin의 경우는 추출 용매, 추출 온도 및 용매의 혼합 비율에 관계없이 매운 맛 성분의 추출 효율이 낮아 매운맛 성분을 추출하는 되는 적당치가 못한 입도였다. 용매별 oleoresin의 수율은 에탄올(polar solvent)>Ethylene Chloride (organic ester compound)>hexane (non-polar solvent)의 순으로 나타났다.

문 헌

Andrews, J. 1984. Peppers the Domesticated Capsicums, University of Texas PRESS, Texas USA. p. 45.
 Antony, J. I. X., Gowri. Shankar and M. L. Shankaranarayana 1998. Appropriate Technologies and Existing Domestic Processing Facilities for Herbs and Herbal products, Kancor Flavours and Extracts Limited. Kerala, India.
 Donald, F. D. and Walter, A. J. 1959. Extraction of soybeans Mechanism with various solvents, *Industrial and Engineering Chemistry* **51**(4): 543.
 Govindarajan, V. S. 1985. Capsicum Production, technology, chemistry, and quality. Part 1. History, botan, cultivation and primary processing. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nut.* **22**(2): 109-176.
 Lewis M. J. 1997. Physical properties of Foods and Food Procressing System. Woodhead Publishing Limited p. 413.
 Mathew, A. G. and Lewis, Y. S. 1971. Oleoresin capsicum, *The Flavor Industry* **2**: 23.
 Spiro, M. and Sau Soon Chen 1995. Kinetics of isothermal and microwave extraction of essential oil constituents of peppermint leaves into several solvent system, *Flavour and Fragrance J.* **10**: 259.
 Verghese, J. 1987. Black pepper oleoresin, *Pepper News*, **11**(5) 4.
 김영호, 장규섭, 박영덕(1996). 초임계 유체에 의한 당근의 β-carotene 추출의 최적화. *한국식품과학회지.* **28**: 411.
 김준식, 연주민, 우광재, 강용 2000. 삼상 유동층 추출기에서 대두유의 침출 특성, *화학공학.* **38**(2): p. 225.
 임진남 1967. 인삼정을 용매 추출함에 있어서 확산 계수, *화학공학.* **5**(2) 109.
 失野俊正 1992. *食品工學の基礎, 食品工學基礎講座*, 光琳, 東京, p. 141.

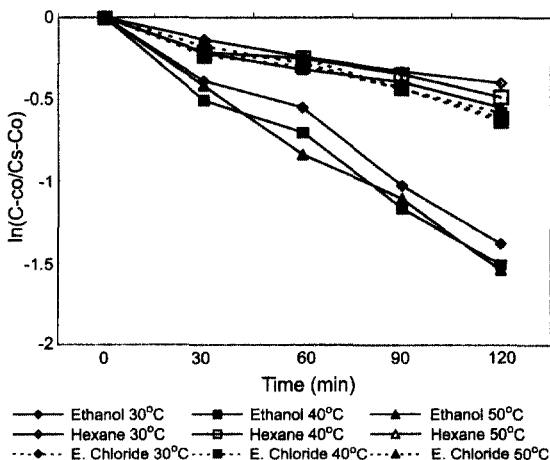


Fig. 7. Extraction plot of capsaicinoids for +30 mesh red pepper to solvents ratio, (1 : 4).