

산 및 알칼리 처리에 의한 유채박의 유리당 추출

정한섭¹ · 김호용¹ · 안세희² · 오세창² · 양 인³ · 최인규^{1,4*}

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부, ²대구대학교 생명환경대학 산림자원학과
³충북대학교 농업생명환경대학 목재종이학과, ⁴서울대학교 농업생명과학연구원

Extraction of Liberated Reducing Sugars from Rapeseed Cake via Acid and Alkali Treatments

Han-Seob Jeong¹, Ho-Yong Kim¹, Sye Hee Ahn², Sei Chang Oh²,
In Yang³, and In-Gyu Choi^{1,4*}

¹Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

²Division of Life & Environmental Resources, Daegu University, Daegu 712-714, Korea

³School of Forest Resources, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

⁴Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

Abstract

Rapeseed cake, which is the organic waste remaining after rapeseed oil production, is readily available and considered an ecologically-friendly resource with very low cost and high dietary fiber content. This research was carried out for two reasons. First, it was done to analyze the liberated reducing sugar content of rapeseed cake. Second, it was done to investigate the effects on the sugar yield of the various concentrations of acidic and alkaline catalysts used for the hydrolysis of rapeseed cake and the concentrations of rapeseed cake in each catalyst. Several amounts of ground rapeseed cake, 0.5 g, 1 g, and 2 g, were put into 100 mL of catalysts such as sulfuric acid (0.5~2%), hydrochloric acid (0.5~2%), and sodium hydroxide (0.5~2%). Then they were hydrolyzed for 5 min at 121°C. After hydrolysis, HPLC equipped with an RI detector was used to analyze liberated reducing sugars such as sucrose, glucose, galactose, fructose, and arabinose separated from rapeseed cake. The degradation rate of rapeseed cake was the highest in hydrochloric acid. As the catalyst concentrations used for hydrolysis of rapeseed cake increased, the degradation rate of rapeseed cake also significantly increased. Total reducing sugar content was the highest in hydrochloric acid, and it increased with the increase of catalyst concentrations. However, as the amount of rapeseed cake increased, the total reducing sugar content decreased, exceptionally sucrose in the case of sodium hydroxide.

Key words: rapeseed cake, liberated reducing sugar, hydrolysis, dietary fiber, biorefinery

서 론

유채는 거의 모든 부분(유채대, 유채씨, 유채박, 유지성분)을 산업에 직간접적으로 활용할 수 있는 에너지 작물이며, 주로 종실로부터 기름을 짜서 이용하는 중요한 유지작물 중 하나이다. 국내에서도 이러한 유채씨로부터 유채유를 생산하고 있으며, 최근 유채씨와 같은 친환경 원료를 활용한 대체에너지 또는 신재생에너지로서 바이오디젤 생산에 관한 연구가 진행되면서(1-3) 보다 경제적인 활용으로의 관심이 집중되고 있다. 특히 바이오디젤의 확산과 정착을 위해 제조 단가를 낮추는 것이 절실히 필요하며 그 방안으로 안정적인 원료 공급 또는 바이오 리파이너리의 개념으로 부산물들의 적극적인 활용 등이 요구되고 있다(4,5). 따라서 본 연구에서는 유채씨로부터 유채유 및 바이오디젤을 생산하는 과정에

서 발생하는 부산물인 유채박을 고부가가치로 활용할 수 있는 화학적 전처리 방법을 모색하고자 하였다.

최근 국내의 유채 생산량은 2007년 719톤에서 2009년 1,604톤으로 증가하고 있으나 국내의 수요량을 충족시키기 위해 인도, 중국 등에서 많은 양의 유채 및 유채부산물을 수입하고 있는 실정이다. 유채박의 경우 2008년 최대 47만톤을 수입하였고 2010년까지 연평균 약 1억 달러에 달하는 30만톤 이상을 수입하고 있다. 이러한 유채박은 현재 낮은 단가의 친환경 바이오매스로서 약 29% 정도의 높은 단백질 함량으로 인하여 주로 농업 비료 및 가축 사료로 사용되고 있으며(6-9), 일부 식품용 단백질로 활용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다(10-13). 또한 풍부한 단백질 성분을 화학적으로 개량하여 합판용 및 단판적층재용 접착제 개발에 관한 연구도 보고되고 있다(14,15).

*Corresponding author. E-mail: cingyu@snu.ac.kr
Phone: 82-2-880-4785, Fax: 82-2-873-2318

반면, 유채박에 약 30~40% 정도 다량 함유되어 있는 섬유질계 화합물을 활용하는 연구는 아직 미미한 실정이며, 최근 들어서 부분적으로 바이오오일, 바이오차 생산에 사용하거나(16,17), 헤미셀룰로오스 영역에 대한 연구가 수행 중에 있다(18). 유채박과 같은 바이오매스의 섬유질 영역은 주로 과피(19-23), 박류(24-26), 일부 씨(27)를 이용하여 구성당을 분석하고 식이섬유를 추출하는 연구들이 국내외적으로 보고된 바 있다. 수용성 식이섬유는 2007년부터 일본으로부터 330억원 이상이 수입되어 식품, 기능성식품, 의약품 원료로 사용되고 있고, 최근 국내외적으로 소비량이 증가하고 있음을 고려할 때 앞으로 그 시장규모와 연구 가치는 상당히 커질 것으로 예상된다. 하지만 현재 유채박의 기본적인 화학적 전처리에 대한 연구와 전처리에 관여하는 다양한 인자들에 대한 분석이 충분히 이루어지지 않았으며, 이와 같은 연구들이 유채박 섬유질을 활용하기에 앞서 선행되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 유채씨에서 식용유 및 바이오디젤을 생산하고 남은 유채박의 이용성 증대를 위해 유채박을 산 또는 알칼리 촉매로 화학적 처리 후, 유채박의 분해율과 분해 시 분리되는 각 유리당(liberated reducing sugar)들의 성분함량을 측정하였다. 특히 촉매의 종류 및 농도, 유채박 투입량을 다르게 처리하여 유채박의 화학적 가수분해에 미치는 인자간의 상관관계를 분석하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 연구에 사용된 유채박(Daeyoung TMS, Pyeongtaek, Korea)은 인도에서 수입된 상업용 유채(*Brassica napus* L.)를 구입하여 상온에 보관하였고, 매 실험 때마다 가정용 소형 믹서기(SFM-1000DLI, Shinil Industrial Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하여 60 mesh으로 분쇄하여 사용하였다.

유채박 성분 분석

유채박의 함수율은 105°C 상압가열 건조법, 회분은 550°C 직접회화법으로 측정하였으며, 단백질, 홀로셀룰로오스, 리그닌, 유지성분은 AOAC법(28)으로 측정하였다. 측정 결과는 Table 1과 같다.

유채박 가수분해

60 mesh의 분말 상태로 분쇄한 유채박 시료 0.5, 1, 2 g에 0.5, 1, 2% 농도(w/v)의 산 또는 알칼리 촉매—hydrochloric acid(HCl), sulfuric acid(H₂SO₄), sodium hydroxide(NaOH)

(Duksan, Ansan, Korea)—100 mL를 가하고 autoclave(JP/MLS-3020, Sanyo electric, Tokyo, Japan)를 이용하여 121°C에서 5분 동안 반응시켰다. 반응 후 가수분해물은 filter paper(No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과하고, 잔사가 함유된 filter paper는 105°C 오븐에서 24시간 동안 건조한 다음 중량을 측정하였다. 가수분해 후 남은 유채박 잔사의 중량은 초기 filter paper의 건조된 중량과 여과 후 건조된 filter paper의 전건중량의 차이로 얻었으며, 초기 유채박 시료의 건조된 중량에 대한 소실된 유채박 시료의 중량을 퍼센트로 계산하여 분해율(degradation rate)을 측정하였다.

구성당 분석

완성된 유채박 가수분해물은 실험군별로 1 mL를 취하여 0.45 µm membrane filter로 여과한 후, High Performance Liquid Chromatograph(HPLC)(HP1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 분석하였다. Buffer는 acetonitrile과 증류수를 75:25의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Sugarpak column(300 mm×6.5 mm)을 사용하여 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하고 각 피크 검출에는 Refractive Index(RI detector)를 사용하였다. 당류 정량을 위한 표준물질로서 sucrose, glucose, galactose, fructose, arabinose(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 이용하여 검량선을 작성하고 이를 기준으로 농도를 계산하였다. 유리당 함량은 초기 유채박 시료의 건조된 중량에 대한 유리당의 중량을 퍼센트로 계산하여 측정하였다.

통계분석

본 연구에서 조사된 각 가수분해 조건에 따른 유채박의 분해율 및 구성당들의 함량 값은 다원변량분석법에 의해 분석하였으며, 통계학적 분석은 Statistical Analysis System programming package(version 9.1, SAS Institute, Cary, NC, USA)를 이용하여 실시하였다. 모든 통계처리는 95% 신뢰도를 적용시켰으며, 분산분석을 통해 p<0.05 수준에서 유의성을 가진다고 분석된 결과에 대하여 least significant difference test를 이용하여 각 실험군 간 차이에 대한 유의성을 분석하였다.

결과 및 고찰

화학적 처리에 따른 유채박의 분해율

촉매를 이용한 유채박의 가수 분해율을 나타낸 결과는 Table 2와 같다. 유채박의 분해율은 유채박의 화학적 처리에 사용된 촉매의 종류(H₂SO₄, HCl, NaOH)와 농도(0.5, 1, 2%)

Table 1. Chemical composition of rapeseed cake

	Solid content (%) ¹⁾				
	Holocellulose	Protein	Fat	Lignin	Ash
Rapeseed cake	30.41±0.10 ²⁾	29.58±0.09	11.67±0.12	9.31±0.17	5.12±0.03

¹⁾Percentages of dry weight basis. ²⁾Values are mean±SE in triplicates.

Table 2. Degradation rate of rapeseed cake in various hydrolysis conditions

Rapeseed cake (g)	Catalyst con. (%)	Degradation rate (%) ¹⁾			Control
		H ₂ SO ₄	Catalyst HCl	NaOH	
0.5	0.5	81.33±0.70 ^{2)bc3)}	85.72±0.60 ^a	74.16±0.32 ^c	34.27±0.37
	1	82.32±1.19 ^{bc}	86.63±0.58 ^a	83.94±1.22 ^a	
	2	86.68±1.15 ^a	84.62±0.70 ^b	76.49±1.27 ^c	
1	0.5	80.53±0.25 ^c	82.43±0.31 ^c	74.83±0.38 ^c	34.49±0.23
	1	79.95±1.47 ^c	83.25±0.35 ^c	84.64±0.30 ^a	
	2	83.55±0.81 ^{ab}	78.46±0.94 ^e	77.50±0.52 ^c	
2	0.5	67.53±0.18 ^d	81.07±0.51 ^d	73.74±0.14 ^c	35.03±0.63
	1	70.76±1.54 ^d	82.39±0.53 ^c	82.70±0.52 ^a	
	2	79.99±0.29 ^c	75.94±0.48 ^f	78.41±0.85 ^b	

¹⁾Degradation rate means the residue percentage of initial dry weight basis.

²⁾Values are mean±SE in triplicates.

³⁾Means with the different letters in the same column are significantly different at p<0.05 (least significance difference test).

및 투입된 유채박의 양(0.5, 1, 2 g)에 따른 영향을 받았으며, 측정된 범위는 67.53~86.68%에 분포하였다. 유채박의 분해율은 H₂SO₄, HCl, NaOH를 촉매로 사용하였을 경우 평균적으로 HCl을 촉매로 사용한 유채박의 분해율이 가장 높게 나타났다. 이는 유채박 내 다량 함유되어 있는 단백질(29.58%) 및 리그닌(9.31%)이 섬유질 영역과 복합체를 형성하고 있으며(Table 1), 이와 같은 비섬유질 영역을 산 촉매가 효과적으로 분해한 것으로 사료된다.

각 촉매별로는 투입된 유채박의 양과 촉매의 농도에 따른 영향이 다르게 나타났으며, 우선 H₂SO₄ 촉매 하에서는 H₂SO₄의 농도가 일정할 때 투입된 유채박의 양이 0.5 g부터 2 g까지 증가할수록 유채박의 분해율이 감소하는 경향을 나타냈다(Table 2). 이는 유채박의 양이 증가함에 따라 촉매와 접촉하여 반응하는 유채박의 표면적이 감소함으로써 가수분해가 상대적으로 효과적으로 이루어지지 않아 분해율이 감소한 것으로 사료된다. 하지만 반응에 투입된 유채박의 양이 0.5 g 및 1 g 일 경우 H₂SO₄의 농도에 관계없이 분해율 간의 유의적 차이는 없었다(p<0.05). 따라서 1 g의 유채박을 투입하였을 경우 반응 효율면에서 상대적으로 효과적임을 확인하였다. 반면에 H₂SO₄의 농도에 따라서는 전체적으로 H₂SO₄의 농도가 0.5%부터 2%까지 증가할수록 유채박의 분해율도 증가하는 것으로 조사되었고, 2% H₂SO₄로 가수분해한 유채박의 분해율은 83.41%로 0.5% 및 1% H₂SO₄에서의 유채박의 분해율 76.46, 77.68%와 유의적인 차이가 있었으나, 0.5%와 1% H₂SO₄의 분해율 간에는 유의적인 차이가 나타나지 않았다(p<0.05). 이와 같이 H₂SO₄ 촉매를 사용한 가수분해는 유채박 투입량이 감소할수록 H₂SO₄의 농도가 높을수록 유채박이 효과적으로 분해되었으며 2% H₂SO₄로 0.5 g을 반응시켰을 때 분해율이 86.68%로 가장 높았다.

HCl 촉매를 사용하였을 경우, H₂SO₄ 촉매의 결과와 마찬가지로 HCl의 농도가 일정할 때, 투입된 유채박의 양이 증가함에 따라 유채박의 분해율이 감소하는 것으로 조사되었으며(Table 2), 1%의 농도를 제외한 0.5% 및 2% HCl에서는

각각의 투입량에 따른 분해율 값이 유의적인 차이를 보였다(p<0.05). 한편 HCl의 농도에 따른 분해율을 비교하면, 0.5% 및 1% HCl로 가수분해한 유채박의 분해율이 83.07%와 84.09%인 반면 2% HCl로 가수분해한 유채박의 분해율은 79.67%로 나타나 0.5% 및 1% HCl로 가수분해한 유채박의 분해율이 유의적인 차이를 보이며 높은 것으로 나타났다(p<0.05).

NaOH 촉매를 사용하였을 경우(Table 2), 예외적으로 2% NaOH의 경우 투입된 유채박의 양이 2 g일 때 0.5 g 및 1 g을 투입하였을 때보다 분해율이 높게 나타났으나, 0.5% 및 1% NaOH에서 투입된 유채박의 양이 0.5 g부터 2 g까지 증가하여도 유채박의 분해율은 유의적인 차이를 보이지 않았다(p<0.05). 반면 1% NaOH로 가수분해한 유채박의 분해율은 83.76%로 0.5% 및 2% NaOH로 가수분해한 유채박의 분해율 74.24, 77.47%보다 높은 것으로 분석되었으며 유의적인 차이를 나타냈다(p<0.05). 초본류인 coastal Bermuda grass를 NaOH 촉매로 전처리한 Wang 등(29)의 연구에서는 121 °C에서 NaOH의 농도가 0.5%에서 3%로 증가함에 따라 분해율이 감소하는 경향을 보였으나 1% NaOH에서 유리당 함량이 가장 높다고 보고하였다. 상기 결과를 종합하면 NaOH 촉매에 의한 유채박의 분해율은 유채박 투입량에 의한 영향을 크게 받지 않으며, 1% NaOH에서 높은 분해율로 인하여 유리당 또한 효과적으로 분리되어 나올 것으로 생각된다.

화학적 처리에 따른 유채박의 총 유리당 함량 분석

유채박의 H₂SO₄, HCl, NaOH 촉매에 의한 가수분해로 분리되어 나온 당 함량 결과는 Table 3과 같다. 유채박의 유리당 함량은 상기 분해율 결과보다 촉매의 종류와 농도 및 투입된 유채박의 양에 따른 영향을 크게 받았으며, 측정된 범위는 6.23~24.53%에 분포하였다.

실험 결과 우선 HCl, H₂SO₄, NaOH 촉매 하에서 총 유리당 함량은 각각 22.70, 21.27, 7.47%로서 HCl, H₂SO₄, NaOH 순서대로 총 유리당 함량이 높은 것으로 나타났다. 특히 HCl, H₂SO₄는 NaOH와 유의적인 차이를 보였다(p<0.05)(Fig. 1).

Table 3. Liberated reducing sugar yields of rapeseed cake in various hydrolysis conditions

Catalyst	Catalyst con. (%)	Rapeseed cake (g)	Sugar content ¹⁾ (%)					Total ²⁾
			Sucrose	Glucose	Galactose	Fructose	Arabinose	
H ₂ SO ₄	0.5	0.5	0.00±0.00 ³⁾	5.36±0.25	3.05±0.22	4.33±0.14	7.29±0.33	20.04±0.89 ^{cde4)}
		1	0.00±0.00	5.22±0.11	2.56±0.12	3.35±0.08	7.43±0.19	18.56±0.43 ^{de}
		2	0.00±0.00	4.82±0.12	2.04±0.07	3.68±0.21	7.55±0.32	18.09±0.69 ^e
	1	0.5	0.00±0.00	6.30±0.05	4.37±0.23	4.22±0.36	6.64±0.08	21.52±0.56 ^{bc}
		1	0.00±0.00	6.45±0.20	4.28±0.09	3.95±0.42	7.22±0.11	21.90±0.60 ^{bc}
		2	0.00±0.00	5.98±0.11	3.71±0.11	2.98±0.12	7.87±0.12	20.53±0.25 ^{cd}
	2	0.5	0.00±0.00	7.15±0.38	5.69±0.20	3.75±0.37	6.52±0.19	23.10±0.65 ^{ab}
		1	0.00±0.00	7.13±0.94	5.53±0.75	3.12±0.33	7.42±0.70	23.20±2.72 ^{ab}
		2	0.00±0.00	7.41±0.11	5.89±0.10	2.92±0.02	8.30±0.02	24.53±0.17 ^a
	0.5	0.5	0.00±0.00	6.79±0.26	5.19±0.19	3.69±0.07	6.26±0.35	21.93±0.70 ^{bc}
		1	0.00±0.00	6.54±0.22	5.07±0.19	3.17±0.22	6.97±0.26	21.75±0.66 ^c
		2	0.00±0.00	6.62±0.09	5.00±0.06	3.21±0.07	8.03±0.40	22.86±0.48 ^b
HCl	0.5	0.5	0.00±0.00	6.78±0.43	5.93±0.26	3.11±0.06	5.97±0.12	22.69±0.75 ^{bc}
		1	0.00±0.00	7.48±0.17	6.02±0.10	2.52±0.15	6.81±0.13	22.82±0.48 ^b
		2	0.00±0.00	7.53±0.29	6.26±0.15	2.79±0.29	7.31±0.51	23.89±0.29 ^a
	1	0.5	0.00±0.00	8.67±0.70	6.84±0.24	2.94±0.11	5.56±0.23	24.01±0.51 ^a
		1	0.00±0.00	7.97±0.17	6.43±0.01	1.90±0.08	6.04±0.08	22.34±0.18 ^{bc}
		2	0.00±0.00	7.63±0.09	6.37±0.06	1.66±0.12	6.32±0.07	21.99±0.20 ^{bc}
	2	0.5	0.00±0.00	8.67±0.70	6.84±0.24	2.94±0.11	5.56±0.23	24.01±0.51 ^a
		1	0.00±0.00	7.97±0.17	6.43±0.01	1.90±0.08	6.04±0.08	22.34±0.18 ^{bc}
		2	0.00±0.00	7.63±0.09	6.37±0.06	1.66±0.12	6.32±0.07	21.99±0.20 ^{bc}
	0.5	0.5	6.90±0.40	0.00±0.00	0.00±0.00	2.38±0.13	0.00±0.00	9.28±0.38 ^a
		1	5.66±0.09	0.00±0.00	0.00±0.00	1.11±0.06	0.00±0.00	6.78±0.15 ^{bcd}
		2	5.68±0.17	0.00±0.00	0.00±0.00	0.70±0.15	0.00±0.00	6.38±0.03 ^d
NaOH	0.5	0.5	6.89±0.38	0.00±0.00	0.00±0.00	2.14±0.04	0.00±0.00	9.03±0.42 ^a
		1	5.54±0.13	0.00±0.00	0.00±0.00	0.94±0.07	0.00±0.00	6.48±0.09 ^{cd}
		2	5.51±0.17	0.00±0.00	0.00±0.00	0.73±0.01	0.00±0.00	6.24±0.18 ^d
	1	0.5	7.36±0.25	0.00±0.00	0.00±0.00	2.23±0.15	0.00±0.00	9.58±0.41 ^a
		1	6.32±0.12	0.00±0.00	0.00±0.00	0.90±0.09	0.00±0.00	7.22±0.19 ^b
		2	5.55±0.10	0.00±0.00	0.00±0.00	0.68±0.09	0.00±0.00	6.23±0.18 ^d
	2	0.5	7.36±0.25	0.00±0.00	0.00±0.00	2.23±0.15	0.00±0.00	9.58±0.41 ^a
		1	6.32±0.12	0.00±0.00	0.00±0.00	0.90±0.09	0.00±0.00	7.22±0.19 ^b
		2	5.55±0.10	0.00±0.00	0.00±0.00	0.68±0.09	0.00±0.00	6.23±0.18 ^d
Control		0.5	5.61±0.20	0.00±0.00	0.00±0.00	1.37±0.03	0.00±0.00	6.98±0.23
		1	5.60±0.12	0.00±0.00	0.00±0.00	1.07±0.12	0.00±0.00	6.67±0.22
		2	5.47±0.09	0.42±0.03	0.00±0.00	0.75±0.03	0.00±0.00	6.64±0.09

¹⁾Percentages of dry weight basis.

²⁾Total means the sum of the individual reducing sugars.

³⁾Values are mean±SE in triplicates.

⁴⁾Means with the different letters in the same column are significantly different at p<0.05 (least significance difference test).

상기 분해율 결과와 더불어 HCl를 촉매로 이용한 유채박 가수분해가 유채박의 분해 및 유리당 생산에 효과적임을 확인하였다. 또한 가수분해에 사용된 촉매의 농도가 0.5, 1, 2%

일 때 각각 16.19, 17.23, 18.02%로 촉매의 농도가 증가함에 따라 유채박으로부터 분리된 총 유리당 함량도 증가하였으며, 가수분해에 투입된 유채박의 양이 0.5, 1, 2 g일 때 각각의 총 유리당 함량은 17.91, 16.78, 16.75%로 유채박 0.5 g을 투입한 경우가 1 g 및 2 g을 투입한 경우보다 상대적으로 높게 조사되었다.

H₂SO₄ 촉매에 의한 유채박의 유리당 함량 분석

H₂SO₄ 촉매 하에서 총 유리당 함량은 투입된 유채박의 양과 H₂SO₄의 농도에 따른 영향이 모두 나타났으며(Fig. 2, 3), 우선 0.5, 1, 2% H₂SO₄ 촉매 하에서 총 유리당 함량이 18.90, 21.32, 23.61%로 H₂SO₄의 농도가 증가함에 따라 총 유리당 함량이 증가하였고 유의적인 차이를 보였다(p<0.05) (Table 3). 0.5% H₂SO₄의 경우 가수분해에 투입된 유채박의 양이 0.5 g에서 2 g으로 증가함에 따라 총 유리당 함량이 감소하였으며, 이는 유채박의 반응면적에 대한 촉매의 접근성이 줄어들수록 상대적으로 충분한 가수분해가 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 1% H₂SO₄의 경우, 유채박 투입량이 0.5 g에서 1 g으로 증가할 때 총 유리당 함량도 증가

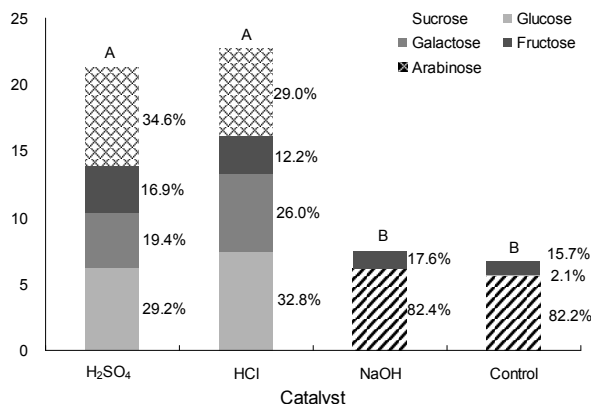


Fig. 1. Total liberated reducing sugar yields of rapeseed cake in various catalysts. Total liberated reducing sugar: the sum of the individual reducing sugars. Different capital letters over columns indicate significant difference at p<0.05 (least significance difference test).

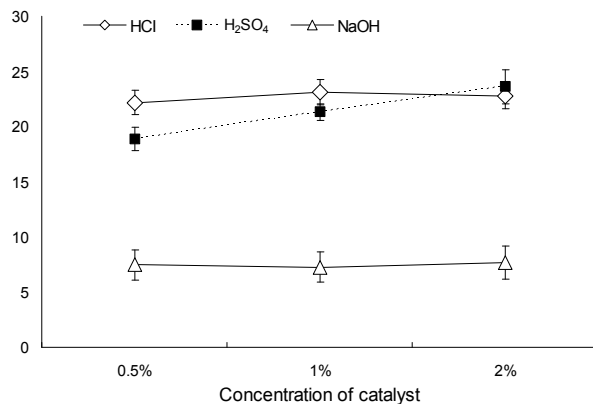


Fig. 2. Effects of the catalyst concentration on total liberated reducing sugar yields. Total liberated reducing sugar: the sum of the individual reducing sugars.

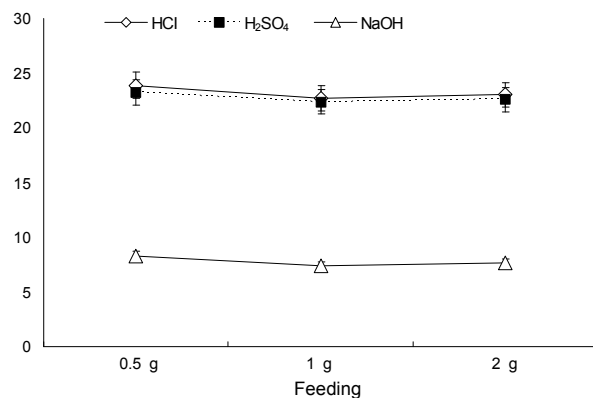


Fig. 3. Effects of the rapeseed cake amount on total liberated reducing sugar yields. Total liberated reducing sugar: the sum of the individual reducing sugars.

하였으나 서로 간의 유의적인 차이는 없었으며($p < 0.05$), 유채박 투입량이 2 g으로 증가하였을 때 총 유리당 함량이 감소하였고 이와 같은 경향은 0.5% H₂SO₄에서의 총 유리당 함량 변화 원인과 같이 촉매의 접근성 때문인 것으로 사료된다. 반면 2% H₂SO₄로 가수분해할 경우 가수분해 반응에 투입되는 유채박의 함량이 0.5 g에서 2 g으로 증가함에 따라 생성되는 총 유리당 함량도 증가하나 유의적인 차이가 뚜렷하지 않았다. 따라서 H₂SO₄의 경우 2% 이상의 농도가 되면, 유채박의 반응면적에 대한 촉매의 접근성이 충분히 확보되어 서로 다른 유채박 투입량에서도 효과적인 분해가 이루어지는 것으로 사료된다.

H₂SO₄의 경우 각각의 당 함량은 2.04~8.30%에 분포하였고 glucose 및 arabinose의 함량이 galactose 및 fructose의 함량보다 높게 관찰되었으며 sucrose는 측정되지 않았다(Table 3). Galactose 함량은 총 유리당 함량의 경우와 마찬가지로 H₂SO₄ 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으나 arabinose 함량은 농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 반면 sucrose로부터 분리되어 나온 것으로 추정되는 glucose 및 fructose는 H₂SO₄의 농도가 높아질수록 glucose 함량은 증가하고 fructose 함량은 감소하는 경향을

보였다. 이는 Chen 등(30)의 연구에서 유채박을 0.5% H₂SO₄ 촉매로 전처리하였을 경우 대부분의 sucrose가 glucose, fructose, 소량의 arabinose로 분해된 결과와 일치한다.

HCl 촉매에 의한 유채박의 유리당 함량 분석

HCl 촉매 하에서 촉매의 농도 및 유채박 투입량에 따라 총 유리당 함량은 차이를 보였으며, 촉매의 농도에 따라서 1% HCl일 때 총 유리당 함량이 23.13%인 반면 0.5% 및 2% HCl일 때는 22.78, 23.89%로, 1% HCl 조건에서 가수분해할 경우가 상대적으로 총 유리당 함량이 높게 조사되었다(Fig. 2). 0.5% HCl인 경우 가수분해에 투입된 유채박의 양이 0.5 g에서 1 g으로 증가함에 따라 총 유리당 함량이 감소하였으나 유의적인 차이는 없었으며($p < 0.05$), 유채박의 양이 2 g으로 증가하면서 총 유리당 함량도 증가되는 것을 관찰할 수 있었다(Table 3). 또한 1% HCl의 경우에도, 유채박 투입량이 0.5 g에서 2 g으로 증가함에 따라 총 유리당 함량도 증가하였으며 특히 2 g의 유채박을 투입하였을 경우 총 유리당 함량이 23.89%로 가장 높았다. 이와 같은 결과는 HCl 촉매가 H₂SO₄ 촉매보다 유채박의 반응면적에 대한 접근성이 좋은 것으로 사료되며, 결과적으로 유채박 투입량이 증가함에 따라 분리되어 나오는 총 유리당 함량도 높게 측정되는 것으로 생각한다. 반면 2% HCl로 가수분해할 경우 유채박 투입량이 0.5 g일 때 총 유리당 함량은 24.01%로 가장 높았으나, 2 g으로 증가함에 따라 생성되는 총 유리당 함량은 감소되었다. 이는 상기 2% HCl 촉매의 유채박 분해율이 유채박 투입량의 증가에 따라 감소한 것을 볼 때, 유채박과 촉매가 충분히 반응하지 못한 것으로 사료된다.

한편 HCl 촉매를 사용하였을 경우, H₂SO₄ 촉매보다 분리된 glucose 및 galactose 함량이 높게 나타났고 fructose 및 arabinose 함량은 상대적으로 낮게 나타났다(Table 3). HCl의 농도가 증가함에 따라서는 H₂SO₄를 이용하였을 경우와 마찬가지로 glucose 및 galactose 함량이 증가하였고, fructose 함량은 감소하였으며 arabinose 함량은 상대적으로 일정하게 나타났다. 반면 sucrose 함량은 관찰되지 않았으며, 이는 H₂SO₄ 및 HCl과 같은 산 촉매가 sucrose의 가수분해에 직접적으로 영향을 끼치기 때문으로 판단된다.

NaOH 촉매에 의한 유채박의 유리당 함량 분석

NaOH 촉매 하에서는 0.5, 1, 2% NaOH일 때 유채박으로부터 분리된 총 유리당 함량이 각각 7.48, 7.25, 7.68%로 유의적인 차이가 없었다(Fig. 2). 특히 H₂SO₄ 및 HCl를 사용하였을 경우보다 상대적으로 생성된 당 함량이 낮게 조사되었는데(Fig. 1), 이는 상기 NaOH 촉매에 의한 유채박의 분해율이 산 촉매 결과보다 낮았기 때문이며 또한 반응온도인 121°C와 반응시간 5분이 NaOH 촉매의 반응에 있어서 충분한 조건이 아니었기 때문으로 사료된다. Wang 등(29)의 연구에서도 coastal Bermuda grass를 NaOH 촉매 하 121°C에서 전처리하였을 경우 반응시간이 30분일 때 분리되어 나온 유

리당의 함량이 가장 높게 측정되었다고 보고하였다. 또한 모든 NaOH 농도에서 유채박의 투입량을 0.5 g에서 2 g으로 증가시킬수록 총 유리당 함량은 감소하는 경향을 보였으나 유의적인 차이가 없었고(Fig. 3), 0.5 g일 때를 제외하고는 NaOH 농도에 대한 유의적인 차이도 나타나지 않았다($p < 0.05$). 상기의 결과를 종합해볼 때 NaOH 촉매는 유채박으로부터 당을 분리함에 있어서 효율적이지 못하다는 결론을 얻었다.

한편 fructose 함량은 HCl 및 H_2SO_4 촉매를 사용하였을 때보다 모든 농도에서 적은 양이 분리되었으나, NaOH의 농도가 증가함에 따라 함량이 감소하는 경향은 일치하였다(Table 3). 반면 glucose, galactose 및 arabinose는 측정되지 않았고, 다른 촉매를 사용하였을 경우에는 전혀 관찰되지 않았던 sucrose가 최대 7.36%까지 측정되었다. 이와 같은 결과는 낮은 pH에서 효과적인 분해를 일으키는 sucrose가 NaOH 촉매 처리로 인하여 glucose와 fructose로 분해되지 않았기 때문으로 사료된다. 촉매를 사용하지 않고 증류수(pH=6.5~7)만으로 가수분해(autohydrolysis)하였을 경우에도 마찬가지로 glucose와 fructose 함량이 극히 낮게 측정된 반면 sucrose 함량은 높게 측정되었으며 따라서 가수분해 pH가 낮을수록 sucrose의 분리가 용이한 것으로 판단된다. 이는 autohydrolysis와 산 가수분해를 비교한 Egües 등(18)의 연구에서도 가수분해 pH를 증가시키에 따라 glucose 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 유채박 섬유질을 고부가가치로 활용하기 위해 적합한 화학적 전처리 조건을 찾고자, 산 및 알칼리 촉매로 다양한 조건 하에 처리한 후, 각 인자들에 따른 유채박의 분해율 및 유리당 함량을 측정하였다. 유채박은 H_2SO_4 , HCl, NaOH 촉매 중 HCl 촉매 하에서 가장 효과적으로 분해되었으며, 특히 1%의 촉매 농도에서 높은 분해율을 보였다. 반면 H_2SO_4 , HCl 촉매 하에서 유채박 투입량이 낮을수록 분해율이 증가하였으나, NaOH 촉매 하에서는 유채박 투입량에 따른 분해율 차이가 거의 관찰되지 않았다. 분해 후 측정된 총 유리당 함량은 HCl를 처리한 경우가 가장 높았으며, 유채박 투입량이 증가함에 따라 총 유리당 함량이 감소하였으나 이에 따른 영향은 미미했다. 또한 2% 촉매에서 총 유리당 함량이 높았으나 HCl 촉매의 경우 1%일 때가 다른 처리 조건들보다 총 유리당 함량이 높았다. 각각의 유리당으로는 H_2SO_4 , HCl 촉매 하에서 glucose, galactose, arabinose, fructose가 주로 분리되었으며 NaOH 촉매 하에서는 대부분 sucrose가 분리되었다. 촉매 농도가 증가함에 따라 glucose, galactose 함량은 증가하였고, fructose 함량은 감소하였으며, 거의 모든 유리당에서 유채박 투입량이 증가함에 따라 그 함량이 감소하였다. 상기 결과를 종합해 보면 총 유리당

은 유채박을 1% HCl를 사용하여 2 g/100 mL의 비율로 화학적 처리하는 것이 본 연구 범위 내에서 총 당을 분리해내는 데 가장 우수한 것으로 조사되었으며 glucose, galactose는 2% HCl-0.5 g/100 mL, fructose는 0.5% H_2SO_4 -0.5 g/100 mL 조건에서 효율적인 분리가 이루어짐을 확인하였다. 따라서 목표하는 당에 따라 적합한 촉매, 촉매 농도, 시료 투입량을 조절하여 분리해낼 수 있을 것으로 생각한다. 현재 분리되어 나온 당을 바탕으로 기능성 당 및 수용성 식이섬유를 얻는 연구를 수행하고 있으며, 실질적으로 대량의 당들을 순도 높게 얻기 위해서는 처리 규모(시료양, 촉매)를 늘리거나 각각의 당들을 효과적으로 정제하는 연구도 필요할 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부의 농림수산식품기술기획평가원(IPET)의 지원에 의해 수행한 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

문 헌

- Westbrook CK, Naik CV, Herbinet O, Pitz WJ, Mehl M, Sarathy SM, Curran HJ. 2011. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combust Flame* 158: 742-755.
- Saka S, Kusdiana D. 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80: 225-231.
- Rashid U, Anwar F. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87: 265-273.
- Zabaniotou A, Ioannidou O, Skoulou V. 2008. Rapeseed residues utilization for energy and 2nd generation biofuels. *Fuel* 87: 1492-1502.
- Ramachandran S, Singh SK, Larroche C, Soccol CR, Pandey A. 2007. Oil cakes and their biotechnological applications-a review. *Bioresour Technol* 98: 2000-2009.
- Roger FG, Frank CR. 1980. Rapeseed meal and its use in poultry diets. A review. *Anim Feed Sci Tech* 5: 255-298.
- Wang R, Shaarani SM, Godoy LC, Melikoglu M, Vergara CS, Koutinas A, Webb C. 2010. Bioconversion of rapeseed meal for the production of a generic microbial feedstock. *Enzyme Microb Technol* 47: 77-83.
- Subuh AMH, Rowan TG, Lawrence TLJ. 1996. Effect of heat or formaldehyde treatment on the rumen degradability and intestinal tract apparent digestibility of protein in soya-bean meal and in rapeseed meals of different glucosinolate content. *Anim Feed Sci Tech* 57: 257-265.
- Danielsen V, Eggum BO, Krogh JS, Sørensen H. 1994. Dehulled protein-rich rapeseed meal as a protein source for early weaned piglets. *Anim Feed Sci Tech* 46: 239-250.
- Yoshie-Stark Y, Wada Y, Wasche A. 2008. Chemical composition, functional properties, and bioactivities of rapeseed protein isolates. *Food Chem* 107: 32-39.
- Yoshie-Stark Y, Wada Y, Schott M, Wasche A. 2006. Functional and bioactive properties of rapeseed protein concentrates and sensory analysis of food application with rapeseed protein concentrates. *LWT-Food Science and Technology* 39: 503-512.

12. Bérot S, Compoin JP, Larré C, Malabat C, Guéguen J. 2005. Large scale purification of rapeseed proteins (*Brassica napus* L.). *J Chromatogr B* 818: 35-42.
13. Naczek M, Amarowicz R, Sullivan A, Shahidi F. 1998. Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review. *Food Chem* 62: 489-502.
14. Yang I, Han GS, Choi IG, Kim YH, Ahn SH, Oh SC. 2011. Development of adhesive resins formulated rapeseed flour hydrolyzates for laminated veneer lumber and its performances evaluation. *J Wood Sci* 39: 221-229.
15. Yang I, Jeong JH, Han GS, Choi IG, Sagong M, Ahn SH, Oh SC. 2010. Development of adhesive resins formulated with rapeseed flour alkali hydrolyzates for plywood panels. *Journal of Wood Science* 38: 323-332.
16. Ozcimen D, Karaosmanolu F. 2004. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy* 29: 779-787.
17. Ucar S, Ozkan AR. 2008. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technol* 99: 8771-8776.
18. Egües I, González Alriols M, Herseczki Z, Marton G, Labidi J. 2010. Hemicelluloses obtaining from rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. *Ind Eng Chem* 16: 293-298.
19. Kim HJ, Hur JK, Huh CS, Baek YJ. 2001. Effects of extractants on the characteristic of soluble dietary fiber from apple pomace. *Korean J Food Sci Technol* 33: 161-165.
20. Kim YK, Lee MG, Lee SR. 1997. Elimination of fenitrothion residues during dietary fiber and bioflavonoid preparations from mandarin orange peels. *Korean J Food Sci Technol* 29: 223-229.
21. Chantaro P, Devahastin S, Chiewchan N. 2008. Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *LWT-Food Sci Technol* 41: 1987-1994.
22. Ajila CM, Aalami M, Leelavathi K, Prasada Rao UJS. 2010. Mango peel powder: a potential source of antioxidant and dietary fiber in macaroni preparations. *Innov Food Sci Emerg* 11: 219-224.
23. Ubando-Rivera J, Navarro-Ocaña A, Valdivia-López MA. 2005. Mexican lime peel: comparative study on contents of dietary fibre and associated antioxidant activity. *Food Chem* 89: 57-61.
24. Park CH, Kim HJ, Moon TW. 1997. Preparation and physicochemical properties of soluble dietary fiber extracts from soymilk residue at high temperature. *Korean J Food Sci Technol* 29: 648-656.
25. Sowbhagya HB, Florence SP, Mahadevamma S, Tharanathan RN. 2007. Spent residue from cumin-a potential source of dietary fiber. *Food Chem* 104: 1220-1225.
26. Raghavendra SN, Ramachandra SSR, Rastogi NK, Raghavarao KSMS, Kumar S, Tharanathan RN. 2006. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: a source of dietary fiber. *J Food Eng* 72: 281-286.
27. Al-Farsi MA, Lee CY. 2008. Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chem* 108: 977-985.
28. Horwitz W, Latimer GW. 2006. *Official method of analysis of AOAC International*. 18th ed. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA. p 1-57.
29. Wang Z, Keshwani DR, Redding AP, Cheng JJ. 2010. Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass. *Bioresource Technol* 101: 3583-3585.
30. Chen K, Zhang H, Miao Y, Wei P, Chen J. 2011. Simultaneous saccharification and fermentation of acid-pretreated rapeseed meal for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*. *Enzyme Microb Technol* 48: 339-344.

(2011년 7월 28일 접수; 2011년 10월 11일 채택)