

Physicochemical properties of *Sancho* (*Zanthoxylum schinifolium*) seeds oil base extracts from different method

Mi Seun Jung¹, Yeon Mi Shin¹, Myeong Kyu Kim², Chul Ho Kim³, Jine Shang Choi^{1*}

¹Department of Food Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

³Department of Pharmaceutical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

추출방법에 따른 산초 종자 정유성분의 이화학적 특성

정미선¹ · 신연미¹ · 김명규² · 김철호³ · 최진상^{1*}

¹경남과학기술대학교 식품과학부, ²기계공학과, ³제약공학과

Abstract

In this study we investigated physicochemical properties of *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base extracts. Supercritical fluid extraction (SFE), roast pressure (RPM) and steam pressure (SPM) method were used for oil base extracts. The pressure and temperature conditions of SFE method were 70~80 kg/cm² and below 30°C, respectively, by newly designed SFE-CO₂ system. The yield of extraction was 38.5% at the SFE method and others were 30% in each. Refractive index of oil base extracts, there was also no difference between them as 1.470~1.473. At the SFE method, viscosity observed higher value better than two method that showed as 181.88~209.93 according to the extraction time. Three oil base extracts showed difference in color which was low in b value at SFE, especially. The result of acid value at RPM that was lower as 0.93 mg/g than 2.36~2.64 mg/g of SFE method. Saponification value ranged 182.96~196.57 mg-KOH/g in three extraction method. At SPM, TBA value showed as 158.96 mg/kg, but in the SFE method ranged higher value as 201.30~347.14 mg/kg. Fatty acids analysed with 18 varieties in all oil base extracts and the composition of saturated/unsaturated fatty acids was 17:83(v/v) at SEF. Especially, ω-3,6,9 fatty acids observed at SFE and SPM, but did not appeared at RPM. Fatty acid of ω-6,9 detected in all cases.

Key words : supercritical fluid extraction technology, carbon dioxide, *Zanthoxylum schinifolium*, physicochemical properties, oil base extracts

서 론

산초(*Zanthoxylum schinifolium*)는 운향과(*Rutaceae*)에 속하는 낙엽관목으로 방향성 식물자원으로 우리나라의 중부 남쪽과 중국, 일본, 대만, 만주 등에 널리 자생하며(1-3), 전국의 산기슭 양지에서 잘 자란다. 산초나무의 열매는 연한 녹색과실로 둥글고 푸른색이며, 9월~10월에 성숙한 초피나무와 유사하여 구분이 어렵다(1). 산초나무의 종자에서 추출한 기름은 예로부터 위장병이나 건위, 소염, 이뇨, 구충제, 위하수증, 위장확대 등에 유용하며 식욕부진, 신경

통, 치통, 저혈압증, 냉증, 참식증, 요로결석, 지사제, 감기, 천식 등의 치료제로 이용되어 왔다(2-5).

식용유지는 대부분 대두유를 주로 이용하여 왔는데 최근 다양한 식품기원으로부터 영양학적 및 약리적 가치가 뛰어난 기능성 식품의 역할을 할 수 있는 지방원에 대한 연구들이 추진되고 있다. 이러한 차원에서 연구되고 있는 대표적인 유지자원으로는 리놀렌산의 함량이 전체 지방의 55% 이상이며, 독특한 향취를 가지는 들기름(6)과 심혈관계 질환의 예방과 치료에 효과가 있을 것으로 추정되는 아마인유(7)가 있다. 석류씨 기름은 항암작용물질인 punicic acid가 다량 함유되어 있어 면역증진, 항산화작용 및 체지방 감소 등의 효과가 있고(8), 10~20%의 지방을 함유한 포도씨유

*Corresponding author. E-mail : jschoi@gntech.ac.kr
Phone : 82-55-751-3275 Fax : 82-55-751-3279

(9) 등과 같은 이들 지방은 고도의 불포화지방산을 다량 함유하고 있는 기능성 유지 자원으로 확인되고 있다.

유지의 추출을 위하여 압착법, 증류법, 용매추출법 및 초임계 이산화탄소를 이용한 추출법 등이 활용되고 있다. 이들 추출방법 중 초임계추출법은 낮은 온도에서 행해지므로 열에 불안정한 유지의 취급이나 추출에 용이하고, 무독한 추출용매를 사용해 잔류 없이 추출할 수 있고, 초임계 유체의 용해력을 조절해 특정한 성분을 선택적으로 추출할 수 있는 장점이 있어(10), 최근 많이 활용되고 있다.

본 연구에서는 다양한 생리활성을 지닌 식품소재인 산초 종자로부터 유지를 추출함에 있어 전처리 및 추출 조건에 따른 품질특성을 비교하였다. 즉, 초임계 유체를 사용하여 추출시간을 달리한 산초 정유성분과 산초 종자를 볶음과 증숙 처리한 후 압착법으로 각각 추출한 정유성분의 화학적 특성을 비교분석하여 최적의 추출조건을 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

산초(*Zanthoxylum schinifolium*, 하동 1010호)는 하동군 횡천면 애치리 농장에서 2011년 10월에 수확하여 충분히 건조하고, 종피를 제거하여 진공포장 한 다음 냉장 보관하면서 추출용 재료로 사용하였다.

정유 추출물 추출법

초임계유체추출법

건조된 산초 종자를 대용량 분쇄기(DCM-700H, Daechang magic, Bucheon, Korea)에서 1500 rpm의 속도로 미분쇄 한 후 분쇄된 시료 약 500~1,000 g을 무명포대에 충전하였다. 이것을 특허기술(11, 10-0457096)에 의해 개발된 저압, 저온 초임계 유체 추출장치(SFE-1, N-Tech, Incheon, Korea)를 사용하여 추출하였다. 외부에서 공급되는 액체 이산화탄소는 55~65 kg/cm²의 압력으로 충전하여 1차 압력을 조절한 후 분리조의 외부 온도 조절기를 사용하여 70~80 kg/cm²로 추출을 위한 압력을 조정하였다. 이 때 추출조의 내부는 액체 이산화탄소를 기화하면서 분리조로 이동시켜 20℃ 전후의 온도를 유지 하였다(Fig. 1). 추출 시간에 따른 정유 성분의 비교를 위하여 24, 48 및 72 시간으로 추출하였다. 추출이 완료된 후 추출조 내부에 있는 이산화탄소를 제거하고 압력을 없앤 다음 추출된 정유 추출물을 회수하여 분석용 시료로 사용하였다.

압착 추출법

압착 추출을 위해 먼저 산초 종자를 볶음(roast) 및 증숙(steam) 처리하였다. 볶음 처리는 종피를 분리한 산초 종자

5 kg을 200℃로 예열된 팬에서 열이 고루 분산되도록 저어가면서 5분간 건열처리 하였다. 증숙 처리는 조분쇄 한 산초 종자 5 kg을 무명보자기에 싸서 92~98℃로 예열된 찜통에서 5분간 증숙하였다. 각각의 전처리된 산초 종자는 착유기에서 600 kg/cm²의 압력으로 15분간 압착하여 정유성분을 추출하였다.

비중, 굴절률, 점도 및 색도

비중, 굴절률은 식품 공전 일반시험법에 따라 실시하였으며, 점도는 25℃로 예열한 정유 추출물을 시료로 하여 디지털 점도계(Visco⁺L, FUNGI Lab S.A, Barcelona, Spain)를 이용하여 측정하였다. 이때 spindle은 L1을 사용하였으며, 회전 속도는 30 rpm으로 조절하였다. 색도는 색차계(Ultrascan VIS, H unter Lab, New orleans, LA, USA)를 이용하여 L(명도), a(적색도), b(황색도) 값을 측정하였다. 표준 백판의 L값은 99.42, a값은 -0.13 및 b값은 0.04이었다.

화학적 특성 분석 방법

산가, 검화가 및 TBA

산가는 식품 공전 일반시험법에 따라 실시하였으며, 검화는 시료 약 1 g을 200 mL의 플라스크에 취하고 0.5 N-KOH 용액 25 mL을 가하여 혼한 후 환류 냉각관을 부착한 다음 80℃의 항온수조에서 30분간 가열한 후 페놀프탈레인 지시약 1 mL를 가하였다. 이를 0.5 N HCl 표준액으로 적정하여 용액의 적색이 없어지는 점을 종말점으로 하여 검화값(saponification, SV)을 구하였다. Thiobarbituric acid (TBA)는 Shin 등(13)의 방법에 따라 시료 2 g에 benzene 10 mL을 혼합하여 용해시킨 후 0.69% TBA 용액과 acetic acid를 동량으로 혼합한 TBA 혼합액 10 mL를 가하고 교반

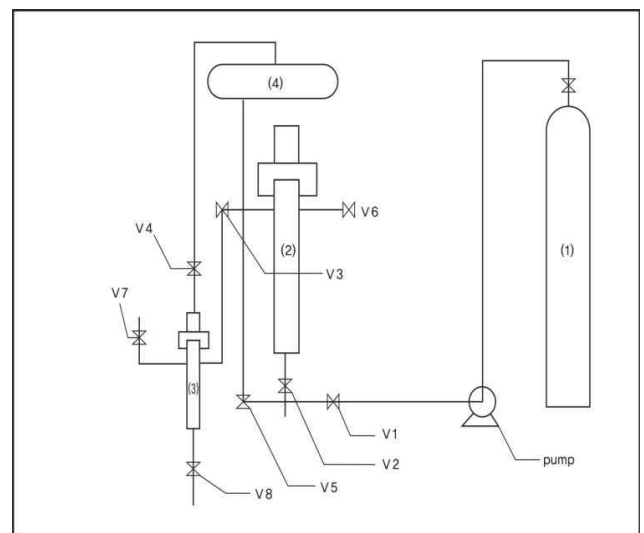


Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction (SFE) system.

(1) Carbon dioxide liquid cylinder, (2) Extraction vessel, (3) Separation vessel, (4) Carbon dioxide storage, (5) Valve 1 : injection of carbon dioxide, (6) Valve 6, 7, 8 : ventilation of carbon dioxide, (7) Valve 8 : oil pooling.

한 다음 아래층을 회수하였다. 이를 95°C 수욕상에서 30분간 가열한 후 급냉 시켜 530 nm에서 분광광도계(Libra S35, Biochrom Ltd., England)로 흡광도를 측정하였다.

지방산 분석

시료 약 10 mg을 취하여 methanol에 용해한 0.5 N NaOH 용액 1.5 mL를 가하고 질소를 불어 넣은 후 뚜껑을 닫아 100°C heating block에서 약 5분간 가열하였다. 이것을 상온에서 30°C 미만으로 충분히 냉각시킨 다음 14% methanolic boron trichloride 2 mL를 첨가한 후 질소를 충전하고, 뚜껑을 덮어 균질화 하였다. 100°C heating block에서 2분간 재가열 한 후 꺼내어 다시 상온으로 냉각시킨 다음 isoctane 1 mL를 가하고 질소를 불어 넣은 후 뚜껑을 덮고 30초간 교반하였다. 이어 포화 염화나트륨용액 5 mL를 가하고 충분히 교반한 후 상이 분리되도록 상온에서 방치하였다. 분리된 상의 상층인 isoctane 층을 무수황산나트륨이 들어있는 튜브에 취하여 잔여 수분을 제거하였다. 수분을 제거된 isoctane 층은 회전식진공농축기를 이용해 용매를 제거한 다음 HPLC용 hexane에 일정 농도가 되도록 다시 용해한 후 GC(Agilent GC6890, Agilent, CA, USA)로 분석하였다.

분석조건으로 column은 SP-2560 (100 m×0.25 mm×0.2 μm)을 사용하였고, 이동상은 N₂를 사용하여 이동상속도는 1 mL/min로 유지 하였다. 오븐 온도는 140°C에서 5분 유지 후 240°C까지 4°C/min 승온하여 30분 유지하였다. Injection 및 FID detector 온도는 각각 220°C, 240°C, 주입량은 1 μL로 하였다.

통계분석

각 실험은 3~5회 반복 실험한 결과에 대하여 SPSS ver.12.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하여 통계처리 하였으며, 각각의 시료에 대해 평균±표준편차로 나타내었다. 각 시료군에 대한 유의차 검정은 분산분석을 한 후 p<0.05 수준에서 Duncan's multiple test에 따라 분석하였다.

결과 및 고찰

처리 방법별 추출 수율

산초 종자를 초임계유체추출법, 볶음압착법 및 증숙압착법으로 추출한 정유성분의 수율을 산출한 결과는 Table 1과 같다. 추출된 정유성분 양을 산초 종자 500 g당 추출량으로 산출한 결과 초임계유체추출법으로 추출한 경우 추출 시간이 길어질수록 추출량 또한 증가하였다. 즉, 24 시간 추출시 추출량은 75.40 g/500 g이었고, 수율(무게 %)은 15%에 불과하였으나 72 시간 추출시는 192.57 g/500 g으로 증가하였으며, 수율도 38.5%로 높아졌다.

포도씨유의 유용물질인 resveratrol은 초임계 추출 중반

으로 갈수록 많이 추출되므로 추출 시간을 길게 하는 것이 더 유리하다. 이는 초임계유체 추출 초반에는 이산화탄소가 쉽게 용해시킬 수 있는 오일이 먼저 추출되어 나오다가 중반으로 갈수록 유용성물질이 함께 용출되기 때문이라는 Woo 등(13)의 보고가 있다. 이로 미루어 볼 때 본 연구결과 초임계 추출 시간이 길어질수록 추출 수율이 증가한 것도 유지 성분 이외의 유용물질이 함께 용출되었기 때문에 상대적인 추출량이 증가된 것으로 생각된다.

압착법으로 추출하였을 때 추출량은 전처리 방법에 관계 없이 150 g/500 g으로 수율은 30%에 달하였다. 종자를 전처리하는 경우 추출수율도 달라질 수 있는데, 포도씨를 볶은 후 압착하였을 때 볶지 않은 것 보다 착유 수율이 2배 정도 높았다는 보고(14)가 있는 반면 유자 종실유의 추출수율은 볶음 처리를 하지 않았을 때 55.4%이고, 볶음 처리시는 56.8%로 볶음 처리에 따른 수율의 차이는 미미하다는 Lee 등(15)의 보고가 있다. 압착법으로 추출할 경우 수율은 추출 시간에 대한 영향은 거의 받지 않으나 압력과 온도의 영향을 받는다고 보고(16)도 있는데, 본 연구결과 압착법에 의한 추출 수율은 전처리 방법에 따른 차이가 없었으며, 전처리 여부 보다는 추출조건 및 종실의 수확나 건조정도에 따라 상대적인 수분과 유지의 함량 차이로 인해 수율이 영향을 받을 것으로 추정된다.

Table 1. Extracted amount and yield of *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Extraction method	Extraction time and pre-treatment method	Extraction amounts (g/500 g)	Yield (%)
Supercritical fluid extraction	24	75.40±5.80 ^a	15.06±0.82 ^a
	48	160.60±5.65 ^c	31.99±1.09 ^b
	72	192.57±1.50 ^d	38.51±0.30 ^c
Pressure extraction	Roast	150.21±14.10 ^b	30.04±2.82 ^{ab}
	Steam	150.18±13.21 ^b	30.04±2.65 ^{ab}

Each value represents mean±SD, n=5

^{a-d}Means with different superscript in the same column are significantly different at p<0.05.

비중, 굴절률, 점도 및 색도

추출방법과 시간을 달리한 산초 종자 정유성분의 비중, 굴절률 및 점도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 일반적으로 유지의 비중은 불포화지방도가 높을수록, 저급지방산 일수록 높아지는데(17), 산초 종자의 정유성분의 추출방법이나 시간에 관계없이 0.920~0.927 g으로 거의 일정한 범위였다. Lee와 Shin(18)은 15°C에서 측정된 아마인유의 비중은 0.931~0.938이라고 보고한 바 있는데, 이는 본 연구의 결과와도 일치하는 경향이였다.

산초 종자 정유성분의 굴절률은 빛이 유지 속에서 굴절되는 성질을 이용하여 그 물질의 순도나 농도 등을 알아

고자 측정하였으며, 초임계유체추출법과 볶음 및 증숙압착법으로 추출한 산초 종자 정유성분의 굴절률은 1.470~1.473으로서 시료간에 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 참기름의 굴절률의 1.471~1.474라는 보고와 비교할 때 유사한 범위였다(19).

산초 종자 정유성분의 시료는 미리 25℃에서 보관하여 온도를 조절 한 후 점도를 측정하였다. 볶음처리에 의한 산초 정유성분의 점도는 115 cP, 증숙처리한 경우는 131 cP의 값을 나타내었으나, 초임계유체추출법의 결과(181~209 cP)에 비하여 낮은 값으로 측정되었다. 이러한 경향은 초임계유체추출법에 의해 추출된 성분은 순수한 유지 외의 비극성 초임계 유체에 용해되는 다른 성분들이 혼입되었기 때문으로 추정된다. 본 연구결과 점도가 낮았던 압착법에 의해 추출한 산초 정유성분의 수율이 높은 것은 상기의 결과와 동일한 경향이었다.

Table 2. Analysis of the physical characteristics of *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Extraction method	Extraction time and pre-treatment method	Specific gravity	Refractive index	Viscosity (cP)
Supercritical fluid extraction (hours)	24	0.925±0.001 ^a	1.470±0.001 ^a	181.88±4.80 ^c
	48	0.925±0.001 ^a	1.471±0.001 ^a	191.87±2.78 ^d
	72	0.925±0.001 ^a	1.472±0.001 ^a	209.03±1.87 ^e
Pressure extraction	Roast	0.927±0.002 ^a	1.473±0.001 ^a	115.23±8.85 ^d
	Steam	0.920±0.000 ^a	1.471±0.000 ^a	131.73±7.90 ^b

Each value represents mean±SD, n=5

^{a-e}Means with different superscript in the same column are significantly different at p<0.05.

산초 종자 정유성분의 색도를 비교한 결과는 Table 3과 같다. 명도(L)값은 초임계 추출에 의한 산초 종자 정유성분이 35.86~40.75로 압착법에 의한 것에 비하여 더 낮았으며 적색도(a)값은 초임계 추출한 산초 종자 정유성분에서는 추출 시간이 길수록 더 높아져 24 시간 추출시는 -0.07이었으나 96 시간 추출시는 0.23이었다. 압착법으로 추출한 산초 종자 정유성분의 적색도는 볶음 전처리 하였을 때 1.84로 증숙 처리한 산초 종자유지에 비해 약 6배 더 높았다. 황색도를 나타내는 b값은 유지의 추출법에 따른 차이가 가장 확연 하였는데, 초임계유체추출법에 의해 추출한 산초 종자 정유성분의 황색도는 3.81~8.37로 낮았으나 압착법에 의한 산초 종자 정유성분은 전처리 방법에 관계없이 29.14~29.36 수준의 높은 범위였다. 초임계유체추출법과 압착법에 의한 유지의 색은 육안으로도 구분될 만큼 확연히 차이가 있었는데 색차계에 의한 분석결과 이러한 차이는 황색도의 차이가 확연하기 때문으로 생각된다.

Table 3. Color difference of *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Extraction method	Extraction time and pre-treatment method	Hunter's color value		
		L	a	b
Supercritical fluid extraction (hr)	24	35.86±0.35 ^d	-0.07±0.12 ^b	3.81±0.29 ^a
	48	40.75±0.34 ^c	0.13±0.06 ^c	8.37±0.15 ^c
	72	37.52±0.25 ^b	0.23±0.09 ^e	5.98±0.31 ^b
Pressure extraction	Roast	41.82±0.11 ^c	1.84±0.06 ^d	29.14±0.23 ^d
	Steam	47.28±0.36 ^d	-0.31±0.03 ^a	29.36±0.39 ^d

Each value represents mean±SD, n=5

^{a-e}Means with different superscript in the same column are significantly different at p<0.05.

이화학적 특성

산가, 검화가 및 TBA

산초 종자 정유성분의 산가, 검화가 및 TBA를 측정하는 결과는 Table 4와 같다. 초임계유체 추출시에는 2.31~2.64 mg/g의 범위로 추출 시간에 따른 유의차가 없었으나 압착법에 비해 약 2배 더 높은 함량이었다. 압착법으로 추출하였을 때 산가는 산초 종자의 전처리 방법에 따라 차이가 있었는데, 증숙 처리시 산가는 0.93 mg/g이었으나 볶음 처리하였을 때는 약 1.2배가 더 높은 1.14 mg/g 이었다.

검화가는 초임계 유체 추출시는 추출 시간이 24 시간일 때 190.38 mg·KOH/g이었으나 72 시간까지는 추출 시간이 증가할수록 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 압착법으로 추출하였을 때는 볶음 처리한 시료의 검화가는 187.61 mg·KOH/g으로 증숙 처리한 시료에 비해 유의적으로 낮았다.

여러 품종으로부터 추출된 포도씨 기름의 평균 검화가는 187.5 mg·KOH/g이었는데, 이는 들깨기름의 검화가 205 mg·KOH/g 보다는 낮았고, 검화가가 147 mg·KOH/g인 참깨기름보다는 더 높았다는 Kang 등(20) 보고가 있는데, 이를 본 결과와 비교해 보면 산초 종자 정유성분의 검화가는 포도씨 기름과 유사한 범위였다.

Table 4. Analysis of the chemical characteristics of *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Extraction method	Extraction time and pre-treatment method	Acid value (mg/g)	Saponification value (mg/KOH g)	TBA value (mg/kg)
Supercritical fluid extraction (hr)	24	2.64±0.02 ^c	190.38±2.12 ^b	347.14±11.95 ^c
	48	2.31±0.05 ^c	182.96±1.45 ^a	201.30±8.73 ^b
	72	2.36±0.03 ^c	196.57±3.10 ^c	234.38±6.58 ^c
Pressure extraction	Roast	1.14±0.02 ^b	187.61±2.02 ^{ab}	281.51±4.46 ^d
	Steam	0.93±0.01 ^a	195.29±2.85 ^c	158.96±2.43 ^a

Each value represents mean±SD, n=5

^{a-e}Means with different superscript in the same column are significantly different at p<0.05.

산초 종자 정유성분의 TBA가는 초임계유체 추출시 24시간 추출하였을 때 347.14 mg/kg으로 가장 높았으며, 48시간과 72시간 추출시 오히려 더 낮아 볶음 처리 후 압착 추출하였을 때(281.51 mg/kg)에 비해 유의적으로 낮은 함량이었다. 그러나 증숙처리 후 압착 추출하였을 때에 비해 유의적으로 높아 산초 종자 정유성분의 2차 산화를 억제하는 데는 증숙 후 압착 추출하는 방법이 가장 효과적임을 확인할 수 있었다.

지방산 분석

추출 조건에 따른 지방산 조성을 GC로 분석한 결과 Table 5와 같이 총 18종의 지방산이 검출되었다. 이 중 포화지방산(saturated fatty acids, SFA)이 총 8종이었으며, 불포화지방산(unsaturated fatty acids, USFA)은 총 10종 검출되었다. 포화지방산은 볶음처리 후 압착법으로 추출된 산초 종자 정유성분에서 그 총량이 가장 많았다. 포화지방산은 중 palmitic acid (C_{16:0})와 stearic acid (C_{18:0})의 함량이 상대적으로 많았다. 불포화지방산의 함량은 oleic acid > linoleic acid > palmitoleic acid 순서였으며, 지방산 중 oleic acid와 palmitoleic acid가 주를 이루어 linoleic acid와 oleic acid가 주를 이루는 산초 과피의 지방산 조성과는 차이가 있었다(21).

Table 5. Contents of fatty acids in *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Fatty acids	(mg/100 g)					
	Extraction method	Supercritical fluid extraction			Pressure extraction	
		Extraction time (hr)			Roasting	Steaming
	24	48	72			
C _{6:0}	0.33	0.27	0.33	0.08	0.08	
C _{8:0}	0.08	0.07	0.08	-	-	
C _{16:0}	14.25	14.31	13.66	11.07	14.68	
C _{16:1}	2.56	2.36	2.36	2.19	2.94	
C _{17:1}	0.16	0.16	0.16	0.06	0.17	
C _{18:0}	1.62	1.72	1.71	4.79	1.64	
C _{18:1n-9, trans}	0.06	0.06	0.06	0.03	0.04	
C _{18:1n-9, cis}	39.67	39.61	39.72	28.78	36.20	
C _{18:2n-6, trans}	0.13	0.14	0.14	0.14	0.12	
C _{18:2n-6, cis}	23.78	23.93	24.20	28.78	28.51	
C _{18:3n-6}	0.07	0.07	0.07	0.10	0.07	
C _{18:3n-3}	16.35	16.26	16.46	-	14.79	
C _{20:0}	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	
C _{21:0}	-	-	-	23.18	-	
C _{22:0}	0.35	0.39	0.40	0.20	0.23	
C _{20:1}	0.40	0.44	0.45	0.43	0.35	
C _{20:2}	0.13	0.14	0.15	0.10	0.10	
Total	100	100	100	100	100	

포화지방산과 불포화지방산의 종류와 양은 모두 초임계유체 추출 시간에는 영향을 받지 않았으나, 추출방법에 따른 차이를 확인하였다. 특히 볶음 처리한 경우 linoleic acid 계열의 ω-3 지방산은 측정되지 않았지만, 다른 두 방법에서 나타나지 않았던 C_{21:0} 포화지방산이 다량으로 측정되었다. 초임계유체를 이용한 참기름 추출시 시판 참기름에 비해 palmitoleic acid, stearic acid, oleic acid의 비율은 줄고 palmitoleic acid와 linoleic acid는 오히려 비율이 늘어났는데, 이는 초임계유체 추출시 지방산의 불포화도가 증가할수록 용해도가 증가하기 때문이라는 Kim 등(22)의 보고가 있다.

식용유지는 원료에 따라 유지를 구성하고 있는 지방산의 조성이 다르며, 유지의 화학적 특성은 주로 지방산의 조성에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(23). 따라서 지방산의 조성에 따라 그 품질이 결정된다고 할 수 있다. Table 6은 분석된 지방산의 비율을 정리한 것으로 포화지방산에 대한 불포화 지방산의 비율(P/S비)은 인체 내에서 혈청 콜레스테롤 농도를 결정하는 조절인자로 알려져 있다(24).

산초 종자 정유성분의 포화지방산은 볶음처리 후 압착 추출한 시료에서 39%로 다른 시료 16~17%에 비하여 많은 함량이었다. 볶음압착법 추출시료에서 P/S값은 1.56이었지만 다른 시료에서는 4.88~5.25의 범위였다. 이러한 차이는 불포화지방산이 열처리 기간 동안 포화지방산으로 변화되는 것으로 추측된다. 불포화지방산을 많이 함유하는 경우 열처리에 의한 변성이 발생하므로 추출하는 방법에 대한 고려가 필요하다. Yoon 등(24)에 따르면 산초유의 P/S는 3.9라고 보고한 바 있는데 이와는 차이가 있었다.

Table 6. Compositions of fatty acids in *Zanthoxylum schinifolium* seeds oil base from different extraction conditions

Fatty acids	Extraction method					
	Extraction method	Supercritical fluid extraction			Pressure extraction	
		Extraction time (hr)			Roasting	Steaming
	24	48	72			
Saturated fatty acids	17	17	16	39	16	
Unsaturated fatty acids	83	83	84	61	84	
Total	100	100	100	100	100	
P/S value ¹⁾	4.88	4.88	5.25	1.56	5.25	

¹⁾The ratio of polyunsaturated fatty acid to saturated fatty acid.

요 약

추출방법을 달리하여 산초 종자의 정유성분을 추출하였다. 초임계유체추출법은 24, 48 및 72 시간으로 구분하였고, 압착법은 볶음 및 증숙 처리하여 추출한 후 이화학적 특성

을 분석하였다. 압착법에 의한 추출수율은 전처리 방법에 관계없이 30%로 동일하였으나 초임계유체 추출시는 추출 시간이 길어질수록 수율이 증가하여 72 시간 추출하였을 때 38.5%로 가장 높았다. 각각의 방법에 따라 추출된 산초유의 비중과 굴절율은 각각 0.920~0.297과 1.470~1.473의 범위로서 차이를 나타내지 않았다. 점도는 볶음압착법에서 115.23 ± 8.85 cP로 가장 낮았고, 초임계유체 추출시 $181.88 \pm 4.8 \sim 209.03 \pm 1.8$ cP의 범위로 증가하였다. 추출법에 따른 유지의 색도 중 황색도는 초임계유체 추출시 3.81~8.37 범위였으나 압착추출시는 29.14~29.36으로 유의적으로 높아 추출방법에 따라 큰 차이를 보였다. 산기는 증숙압착법으로 추출하였을 때 0.93 ± 0.01 mg/g으로 가장 낮았으며, 초임계유체 추출시 추출시간에 따른 유의차는 없었다. 검화기는 182.96~196.57 mg/KOH g의 범위로서 추출방법에 따른 차이가 없었고, TBA는 158.96~347.14 mg/kg의 범위로 초임계 추출 시간이 길어질수록 증가하였다. 초임계유체 및 증숙처리에 의한 정유성분에서는 ω -3 계열의 linolenic acid를 포함하였으나 볶음처리 추출에서는 측정되지 않았으며, 포화지방산보다 불포화지방산의 함량(17:83, v/v)이 더 많았다.

감사의 글

본 연구는 2011년 경남과학기술대학교 기성회계 지원으로 수행된 결과입니다.

References

1. Seong HK, Lee YH, Seong CK (2012) Herbal home remedies. Happy Blue. Seoul, Korea, p 69-71
2. Lee JW (1998) Volatile flavor components of Korean sancho fruit and tree (*Zanthoxylum schinifolium*). Korean J Community Nutr, 11, 493-498
3. Lee SJ (1996) Korean folk medicine-monographs series. No. 3. Publishing center of Seoul National University, Seoul, Korea, p 88
4. Kim TJ (1998) Korean resources plants. Publishing center of Seoul National University, Seoul, Korea, p 266
5. Bae SM, Jin YM, Jeong EH, Kim MB, Shin HY, Ro CW, Lee SC (2011) Studies on proximate composition, fatty acids and volatile compounds of *Zanthoxylum schinifolium* fruit according to harvesting time. Korean J Medicinal Crop Sci, 19, 1-8
6. Cho YS, Kim BK, Park KJ, Jeong JW, Jeong SW, Lim JH (2009) Influence of thermal treatment on chemical changes in cold-pressed Perilla seed oil. Korean J Food Preserv, 16, 884-892
7. Nam JS (2010) Studies on the nutritional component and physicochemical characteristics of various flax (*Linum usitatissimum*) seeds and oils. Korean J Food Nutr, 23, 516-525
8. Koh JH, Hwang MO, Moon JS, Hwang SY, Son JY (2005) Antioxidative and antimicrobial activities of pomegranate seed extracts. Korean J Soc Food Cookey Sci, 21, 171-179
9. Jang SH, Lee SM, Jeong SH, Lee JS (2010) Oxidative stability of grape seed oils under different roasting conditions. J Korean Soc Food Sci Nutr, 39, 1715-1718
10. Han BS, Yoon JR, Kwon YA, Jung MY, Kim KH (1999) Studies on the recovery of triglyceride from used shortening by supercritical fluid extraction. Korean J Food Sci Technol, 31, 1300-1307
11. Park NS (2004) Extraction apparatus using super critical Fluid. Korean Patent No 10-0457096
12. Shin JH, Lee SJ, Cha JY, Seo JK, Cheon EW, Sung NJ (2008) The antioxidants activities of hot-water extracts of wa-song (*Orostachys japonicus* A. Berger) on edible oil and fat. Korean J Food Cookery Sci, 24 748-756
13. Woo MJ, Seo JW, Byeon SY (2005) Extraction of resveratrol containing grape seed oil with supercritical carbon dioxide. Korean J Biotechnol Bioeng, 20, 383-386
14. Kang MH, Chung HK, Song ES, Park WJ (2002) Improved method for increasing of the oil yields in grape seed. Korean J Food Sci Technol, 34, 931-934
15. Lee SJ, Choi SY, Shin JH, Kim SH, Lim HC, Sung NJ (2006) Fatty acid composition and oxidative stability of citron seed oils. J Life Sci, 16, 427-432
16. Min YK, Jung HS (1993) Effect of temperature and pressure on the oil expression of perilla seed. Korean J Food Sci Technol, 25, 28-32
17. Sim CH, Oh SC, Kook SW, Cho DM (2000) New Food Science. Hyoilbooks, Seoul, Korean, p 77
18. Lee Y, Shin HS (1977) A study on the lipid components of *Amorpha fruticosa* seed. Korean J Food Sci Technol, 9, 284-290
19. Han JS, An SY (1993) Effects of oil refining processes on oil characteristics and oxidation stability of sesame oil. J Korean Agric Chem Soc, 36, 284-289
20. Kang HC, Lee SH, Kim JB (2001) Quantification and physicochemical properties of grape seed lipids. Agric Chem Biotechnol, 44, 173-178
21. Kim J, Jung CH, Bae YI, Shim KW (2000) Chemical

- Components of *Zanthoxylum schinifolium* and *Zanthoxylum piperitum* leaves. Korean J Food Preserv, 7, 189-194
22. Kim SJ, Kim YJ, Chang KS (2005) Optimization of sesame oil extraction from sesame cake using supercritical fluid CO₂. Korean J Food Sci Technol, 37, 431-437
23. Noh WS, Park JS (1992) Lipid composition of Korean safflower seeds. J Korean Agric Chem Soc, 35, 110-114
24. Yoon DH, Choi YS (2008) Influence of red pepper (*Capsicum annuum* L.) seed oil and sancho (*Zanthoxylum schinifolium*) seed oil on serum and liver lipids profiles in rat. Korean J Food Sci Technol, 40, 96-100

(접수 2013년 8월 17일 수정 2013년 10월 17일 채택 2013년 11월 18일)