



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0000709
(43) 공개일자 2018년01월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23D 9/02 (2006.01) A23D 9/00 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) B01J 20/20 (2017.01)
B30B 9/02 (2006.01) C01B 32/30 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
A23D 9/02 (2013.01)
A23D 9/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0175368(분할)
(22) 출원일자 2017년12월19일
심사청구일자 2017년12월19일
- (62) 원출원 특허 10-2015-0145155
원출원일자 2015년10월19일
심사청구일자 2015년10월19일

- (71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
- 대한민국 (식품의약품안전처장)
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명2로 187
- (72) 발명자
윤혜정
서울특별시 용산구 후암65길 브라운스톤 103동 101호
- 이준구
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명5로 롯데캐슬아파트301-2301
- (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이원희

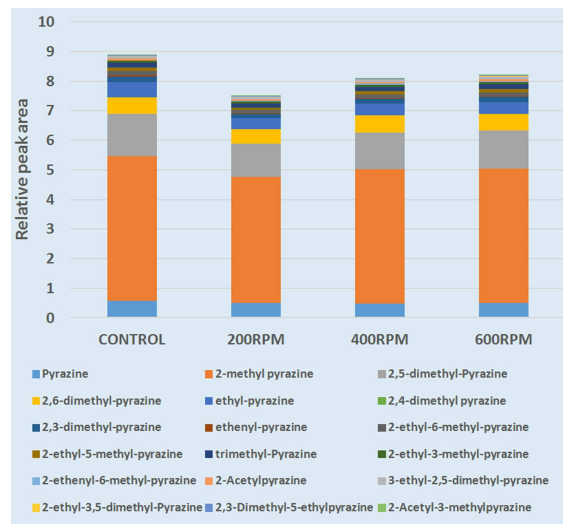
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 벤조피렌 저감화 및 향기 성분 보존에 효과적인 참기름 여과 방법

(57) 요약

본 발명은 벤조피렌(benzo(a)pyrene) 저감화 및 향기성분 보존을 동시에 달성하는 압착유 제조 방법에 관한 것으로, 일정한 요건을 갖춘 활성탄을 원료 압착유에 첨가하고 일정한 조건에 따라 교반하는 과정을 통해 벤조피렌 저감화 및 파이라진류 향기성분 보존을 동시에 달성할 수 있음을 확인한 것이다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B01D 15/00 (2013.01)
B01J 20/20 (2013.01)
B30B 9/02 (2013.01)
C01B 32/30 (2017.08)
A23V 2250/21 (2013.01)
A23V 2300/02 (2013.01)
A23V 2300/16 (2013.01)

정지윤

인천광역시 부평구 향동로 107 (일신동)

(72) 발명자

김영석

경기도 고양시 일산동구 위시터4로 46(식사동, 위시
 터일산자이2단지아파트) 208동 1801호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1475008106
부처명	식품의약품안전처
연구관리전문기관	식품의약품안전처
연구사업명	식품등안전관리
연구과제명	식용유지 중 벤조피렌 저감화 실용화 연구
기 여 율	1/1
주관기관	식품의약품안전처
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

1) 참깨로부터 볶음 및 압착 과정을 거쳐 참깨 압착유를 제조하는 단계;
2) 상기 단계 1)의 압착유에 활성탄을 첨가 후 교반하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 활성탄은 직경 1.7 nm 내지 10.0 nm 크기의 세공의 총 표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, 탄소/산소의 함량 비율이 6 내지 9이며, 교반은 5분 내지 60분간 600 rpm 내지 800 rpm으로 하는 것을 특징으로 하는 벤조피렌이 저감화되고, 향기성분이 보존된 참깨 압착유 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 2)의 활성탄은 단계 1)의 참깨 압착유 전체 중량에 대하여 0.3 중량부 내지 1 중량부인 것을 특징으로 하는 참깨 압착유 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 2)의 향기 성분은 파이라진(pyrazine)류 성분인 것을 특징으로 하는 참깨 압착유 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤조피렌(benzo(a)pyrene) 저감화 및 향기성분 보존을 동시에 달성하는 압착유 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 참기름은 한국과 아시아 등지에서 전통적으로 고소한 맛과 향을 부여하기 위하여 애용하고 있는 식품이다. 한국의 경우 참깨로 참기름을 만들 때 고소한 맛과 향을 향상시키기 위해 고온의 볶음처리를 하고 압착하여 제조하는 공정을 거치는데, 압착 참기름은 다른 식용유지와 달리 일반적인 정제과정 없이 단순한 침전분리, 여과 등의 물리적인 정제에만 의존하고 있어서, 원료 자체가 오염되었을 경우 그대로 최종제품에 잔류하게 되는 경우가 많다.

[0004] 특히, 참기름의 제조과정 중에 발생될 수 있는 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)는 2개 이상의 방향족 고리가 융합된 유기화합물로서 참깨와 같은 탄수화합물의 연소과정에서 나타날 수 있는데, 벤조피렌(Benzo(a)pyrene) 등 일부 PAHs는 유전독성과 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있고 이러한 물질이 참기름에도 잔류하게 되어 문제가 되고 있다.

[0005] 벤조피렌(Benzo(a)pyrene)은 다환방향족 탄화수소(PAHs) 그룹에 속하는 황색의 결정성 고체이며, 300 ~ 600 °C 사이 온도에서 불완전연소로 생성되기 때문에 오염원은 매우 다양하다. 주로 콜타르, 자동차배출가스(특히 디젤 엔진), 담배연기에 존재하며 환경오염 등으로 인해 농산물, 어패류 등 조리/가공하지 않은 식품에도 존재하고 식품을 고온 가열 조리/가공시 식품의 주성분인 탄수화물, 단백질, 지질 등이 분해되어 생성되기도 한다. 벤조피렌은 잔류기간이 길고 독성도 강하여 더욱 문제화되고 있는데 내분비계장애물질이면서 발암가능물질로 CODEX(국제식품규격위원회) 및 JECFA(FAO·WHO 합동 식품첨가물전문가위원회)의 위해성 평가를 위한 우선순위 목록에

포함되는 등 세계적 관심의 대상 물질이 되고 있다. 국제암연구소(IARC)는 최근 벤조피렌을 그룹 1의 인체 발암 물질로 등급을 상향조정하였다. 식품에서도 벤조피렌에 대한 문제가 발생하고 있는데 최근 국내에서도 참기름이나 올리브유 등 식용유지에 대한 벤조피렌 검출이 사회적으로 문제가 되어서 저감화에 대한 관심도 높아지고 있다.

[0006] 식용유지 제조과정 중 생성되는 벤조피렌에 대한 규제는 EU가 2.0 ppb, 스페인 5.0 ppb, 중국 10 ppb로 관리하고 있고 국내에서는 가장 엄격하게 규제하고 있는 EU 기준에 맞춰서 2.0 ppb 이하로 권장규격을 설정, 시행하고 있다.

[0007] 이러한 벤조피렌의 유해성을 저감화하기 위해 생물학적, 물리/화학적 여러 방법이 제시되고 있고 특히, 식품 중 식용유지에서 생성되는 벤조피렌을 저감화하는 방법으로 정제 배기 시설 설치, 압착유의 볶음 온도 조정 등이 제시되고 있다.

[0008] 종래의 식용유지에서의 벤조피렌을 저감화하는 방법으로는 식용유지를 점토에 흡수시킨 후 흡수된 식용유지를 탄소화하고 그 탄소를 활성화시켜 산-활성화된 점토를 흡수제로 이용하는 것이 있다(미국특허 5,218,132호). 이 방법에서의 식용유지의 탄소화와 활성화 단계는 활성 작용 인자인 염화아연(zinc chloride)의 존재하에서 열을 가해 이루어지고 활성화 온도는 250℃ 이상이어야 한다.

[0009] 하지만, 이 방법은 일반 식용유지에서는 적용할 수 있지만 압착유 특히, 참기름의 경우 점토나 온도에 의해 풍미와 색상이 변하는 문제가 발생할 수 있다.

[0011] 한편, 활성탄(active carbon)은 주로 야자껍질, 목재, 석탄 등을 원료로 사용하여 고온에서 소성 부활시킨 특수 탄소로 활성화 과정에서 분자 크기 정도의 미세 세공이 잘 발달된 무정형탄소의 집합체로서, 활성탄의 제조원료는 식물질, 동물질, 광물질, 산업폐기물 등으로 대별할 수 있으며, 광물질의 경우는 석탄과 석유계열 등으로 구별할 수 있다. 일반적으로 분말활성탄의 제조에는 식물질 원료가 사용되며 입상활성탄의 제조에는 목탄, 야자껍질, 석탄 등이 이용된다. 활성탄은 그 흡착성 등 성질로 인해 다양한 분야에 연구 및 활용되고 있다.

[0012] 활성탄이 가진 성질 때문에, 식품제조 공정에서도 활성탄을 사용하는 방안에 대한 연구가 존재하였으나, 벤조피렌을 저감화시킴과 동시에 향기성분까지 유지시키는 최적의 활성탄 및 공정 조건에 대한 연구가 없어서 참기름 제조산업 등에서 활용할 수 있을 만한 연구가 필요한 실정이었다.

[0014] 이에 본 발명자들은 그간 꾸준히 문제가 되었던 참기름의 벤조피렌을 저감화하는 동시에 향기성분을 보존하여 참기름의 품질도 유지하는 최적의 활성탄 조건 및 참기름 제조공정을 확립함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은, 벤조피렌을 저감화시킴과 동시에 향기성분을 보존하는 최적의 압착유 제조 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0019] 1) 원료로부터 볶음 및 압착 과정을 거쳐 원료 압착유를 제조하는 단계;

[0020] 2) 상기 단계 1)의 압착유에 활성탄을 첨가 후 교반하는 단계를 포함하는 벤조피렌이 저감화되고, 향기성분이 보존된 압착유를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 제조 방법을 따를 경우, 압착유 제조시 발생할 수 있는 벤조피렌을 효과적으로 제거함과 동시에 압착유 고유의 향을 보존할 수 있으므로, 압착유의 유해물질 제거를 통한 안전성 확보와 고유의 품질 유지를 동시에 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 활성탄 시료별 누적 표면적을 나타낸 도이다.
 도 2는 활성탄 시료별 누적 세공 부피를 나타낸 도이다(nm는 직경에 대한 단위).
 도 3은 활성탄 시료별 전체 세공 표면적을 나타낸 도이다.
 도 4는 활성탄 시료별 중간세공(mesopore)의 표면적을 나타낸 도이다.
 도 5는 활성탄 시료별 미세세공(micropore)의 표면적을 나타낸 도이다.
 도 6은 각각의 활성탄 시료를 참기름에 첨가한 뒤 파이라진(pyrazine)류 성분의 함량을 나타낸 도이다.
 도 7은 활성탄 시료별 탄소/산소(C/O)의 함량 비율을 나타낸 도이다.
 도 8은 교반 속도에 따른 파이라진류 향기 성분의 함량 변화를 나타낸 도이다.
 도 9는 좌측 그래프는 각각의 활성탄 시료를 참기름에 첨가한 뒤 벤조피렌의 함량을 분석한 도이고, 우측 그래프는 각각의 활성탄 시료별 세공 크기가 1.7 nm 내지 10.0 nm인 세공의 표면적과 탄소/산소 함량 비율을 나타낸 도이다.
 도 10의 교반 속도에 따른 벤조피렌 성분의 함량 변화를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명은

[0028] 1) 원료로부터 볶음 및 압착 과정을 거쳐 원료 압착유를 제조하는 단계;

[0029] 2) 상기 단계 1)의 압착유에 활성탄을 첨가 후 교반하는 단계를 포함하는 벤조피렌이 저감화되고, 향기성분이 보존된 압착유를 제조하는 방법을 제공한다.

[0030] 상기 단계 1)의 원료는 참깨일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0031] 또한, 상기 단계 2)의 활성탄은 단계 1)의 원료 압착유 중량 대비 0.3 중량부 내지 1 중량부를 사용하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 않고, 직경 1.7 nm 내지 10.0 nm 크기의 세공의 총 표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않으며, 탄소/산소 함량 비율이 5.5 내지 9일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0032] 또한, 상기 단계 2)의 교반은 5분 내지 60분간 400 rpm 내지 800 rpm으로 하는 것일 수 있고 40분 내지 45분간 600 rpm으로 하는 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지 않으며, 상기 단계 3)의 향기 성분은 파이라진(pyrazine)류 성분인 것일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 본 발명자들은 압착유의 벤조피렌을 저감화하면서도 향기성분을 유지시킬 수 있는 최적의 조건을 찾기 위해, 세공의 분포가 다른 활성탄 5종을 구매하여 세공을 분석하였고, 원료 압착유에 5종의 활성탄 각각을 첨가하여 일정 rpm으로 교반한 결과 파이라진류 향기 성분을 보다 효과적으로 보존하면서 동시에 벤조피렌을 저감화할 수 있는 조건이 상기와 같음을 확인하였다.

[0035] 활성탄이 원료 압착유 대비 0.3 중량부 미만이면 벤조피렌 감소 효과가 낮았고, 1 중량부를 초과하면 벤조피렌은 저감화는 가능하나 압착유 품질 보존이 어려운 문제가 있는 바 활성탄의 함량은 원료 압착유 중량 대비 0.3

중량부 내지 1 중량부를 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 중량부를 사용하는 것이 가장 바람직함을 확인하였다. 또한, 활성탄의 직경 1.7 nm 내지 10 nm 크기의 세공의 총 표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 벤조피렌 저감화 효과가 미흡하고 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면 향기성분 등 품질을 저하시키므로 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 활성탄이 바람직함을 확인하였고, 탄소/산소 함량 비율이 5.5 내지 9가 되는 것이 바람직하고 6 내지 9가 되는 것이 더욱 바람직함을 확인하였다.

[0036] 아울러, 상기 단계 2)의 교반이 5분 미만일 경우 교반에 의한 효과가 미비하였고 60분을 초과할 경우 향기성분 등 품질 보존에 지장이 생길 우려가 있어, 5분 내지 60분간 하는 것이 바람직하고, 일 양상에 의하면 40분 내지 45분간 실시할 경우 효과적으로 향기성분도 보존하고 벤조피렌도 저감화할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 교반 속도가 400 rpm 미만이면 교반에 의한 효과가 미비하고 800 rpm 을 초과하면 장비 비용 부담 및 실용성 저하 등이 있을 우려가 있어, 400 rpm 내지 800 rpm으로 하는 것이 바람직함을 알 수 있었고, 일 양상에 의하면 600 rpm으로 40분내지 45분간 교반할 때 효과적으로 향기성분도 보존하고 벤조피렌도 저감화할 수 있음을 확인하였다.

[0038] 이하 본 발명의 실시예 및 실험예에 대하여 상세히 설명한다.

[0039] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0041] <실시예 1> 활성탄의 세공 분석

[0042] 참기름의 여과에 사용하기 위한 활성탄 5종을 시중에서 구매하여 전반적인 세공(overall pores), 중간세공(20 Å 내지 500 Å 크기의 세공: mesopore) 및 미세세공(20 Å 미만 크기의 세공: micropore)를 분석하였다.

[0043] 우선, 활성탄은 나무를 원료로 한 분말활성탄(SGC-PW, 신광화학공업, Korea)과 입상활성탄(SGC-GW, 신광화학공업, Korea), 코코넛 껍질을 원료로 한 분말활성탄(SGC-PC, 신광화학공업, Korea)과 입상활성탄(SAM-GC, 삼천리, Korea) 및 토탄(peat)을 원료로 한 분말활성탄(OSC-P, 오성컴퍼니, Korea)를 사용하였다. 활성탄 세공의 표면적은 일정한 온도에서 질소가 활성탄 표면에 물리적으로 흡착될 때 단분자층의 부피를 측정하여 표면적을 계산하는, 이른 바 BET식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 이용하는 Autosorb-iQ 2ST/MP(Quantachrome사, florida, USA)을 이용하여 측정하였고, 그 결과 누적 표면적이 도 1과 같이 SGC-PC 및 SGC-PW가 높게 나타났다(도 1). 또한, 이를 이용하여 세공의 분포를 분석한 결과 도 2와 같이 누적 세공 부피는 SGC-PW 및 SGC-GW가 높게 나타났다(도 2).

[0044] 또한, 중간세공(mesopore)은 공지된 질소 흡착 및 수은 기공측정기술(nitrogen absorption and mercury porosimetry technique)을 이용하여 그 표면적 분포를 추정할 수 있는데, 본 발명에서는 이른바 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda, BJH)법에 따라 산출하였고, 또한 미세세공(micropore)은 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)에 의해 분석하였으며, 그 결과는 도 3, 도 4 및 도 5와 같이 전체 세공 표면적은 SGC-PC 및 SGC-PW가 높게 나타났고(도 3), 중간세공은 SGC-PW 및 SGC-GW가 높게 나타났으며(도 4), 미세세공은 SGC-PW, SGC-PC 및 SGC-GW가 높게 나타났다(도 5).

[0046] <실험예 1> 활성탄 첨가 및 교반에 따른 파이라진(pyrazine)류 향기성분 함량 분석

[0047] <실시예 1>에 개시된 5종의 활성탄을 참기름에 각각 첨가한 뒤 색도 및 잔류 향기성분을 분석하였다.

[0048] 구체적으로, 시중에서 판매 중인 참기름(순수지미 명품참기름, 청양식품, 한국) 제품을 구입한 뒤 참기름 시료를 5개 군으로 나누고, 각 참기름 시료 별로 <실시예 1>에 개시된 5종의 활성탄을 참기름 시료 중량 대비 0.5 % 씩 첨가하였다.

[0050] <1-1> 파이라진(pyrazine)류 향기성분 분석

[0051] 파이라진류 향기성분을 분석하기 위하여, solid phase microextraction (SPME)방법을 사용하여 향기성분을 추

출하였다. 사용한 SPME fiber는 50/30 μ m divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane(DVB/CAR/PDMS) fiber(Supleco, Bellefonte, PA, USA)를 사용하였고, 참기름 20 mL를 50 mL 갈색 vial 에 담은 후, PTFE / Red rubber septum(Supleco, Bellefonte, PA, USA)으로 주입구를 밀봉하였다. SPME법의 구체적인 분석조건은 표 1 과 같다.

표 1

	평형 조건	흡착 조건	탈착 조건
온도	30 $^{\circ}$ C	30 $^{\circ}$ C	250 $^{\circ}$ C
시간	30 min	10 min	5 min
Stirring 속도	400 rpm	400 rpm	

상기 방법에 의해 추출한 향기성분을 분석하기 위하여, GC-MS(Gas Chromatograph-Mass spectrophotometry)를 실시하였다. 기기는 model 6890A(Agilent Technologies, PaloAlto, CA, USA)에 mass selective detector(model 5975C, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 장착하여 사용하였다. 실험에서 사용된 GC-MS의 조건은 표 2와 같다.

표 2

GC-MS system	6890N GC 5975 MS (Agilent)
Column	HP-5MS U.I. (30m x 0.25mm I.d. x 0.25 μ m film)
Inlet temperature	250 $^{\circ}$ C
Oven temperature	40 $^{\circ}$ C (6min) $\blacktriangleright$ 3 $^{\circ}$ C/min, 140 $^{\circ}$ C $\blacktriangleright$ 60 $^{\circ}$ C/min, 200 $^{\circ}$ C
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C
Split ratio	splitless
Mass scan range	35-350 m/z
Flow rate (He)	0.8 mL/min, constant flow
Ionization energy	70 eV

참기름 내의 각 휘발성 성분의 정성은 GC-MS Wiley7 library(Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하였고, 정량을 위해서 1,000 ppm(w/v, in paraffin oil) p-cymene 0.3 mL을 내부표준물질(internal standard, I.S.)로 시료에 첨가하여 사용하였다. 정량값은 GC-MS total ion chromatogram 상에서 peak area of compound/peak area of I.S.로 계산하였다. 또한, 활성탄 내 분포 원소에 의한 영향을 분석하기 위해 Multilab ESCA 2000(VG Microtech, Korea)를 사용하여 분포 원소를 확인하였다. 그 결과, 활성탄 종류별 파이라진류 성분의 잔류 총량은 도 6과 같이 나타났고, 이를 분석한 결과 세공의 총부피 및 활성탄의 탄소/산소 함량 비율에 따라 감소폭이 다르게 나타남을 확인하였다(도 6 및 도 7).

<1-2> 교반속도에 따른 파이라진류 향기성분 보존 분석

파이라진류 향기성분의 손실을 방지하기 위한 교반속도를 확인하기 위해, 활성탄 첨가 후 교반 속도에 따른 파이라진류 향기성분의 함량을 분석하였다.

구체적으로, 참기름 시료에 활성탄 SGC-PW를 첨가한 뒤 상기 실험에 <1-1>의 SPME법에서 교반 조건(온도 및 시간 조건은 동일)을 각각 200 rpm, 400 rpm 및 600 rpm으로 하여 향기성분을 추출한 뒤 상기 실험에 <1-1>의 GC-MS와 같은 방식으로 파이라진류의 함량을 분석한 결과, 도 8와 같이 rpm이 200이나 400인 경우보다 600인 경우에 파이라진류의 함량이 가장 높게 나타나, 교반 회전수가 높을수록 향기 보존에 유리함을 확인하였다.

[0061] <실험예 2> 활성탄 첨가 및 교반에 따른 벤조피렌(Benzo(a)pyrene) 함량 분석

[0062] 상기 <실시예 1>에 개시된 5종의 활성탄을 참기름에 각각 첨가 및 교반한 뒤 벤조피렌의 함량을 분석하였다.

[0064] <2-1> 시료 제조

[0065] 상기 실험예 1의 참기름 시료의 벤조피렌 함량을 높이기 위하여 10 ppm 벤조피렌이 함유된 참기름을 만든 후, 1/200배 희석하여 최종 농도 500 ppb(w/w) 벤조피렌 함유 참기름(1,000 g)을 만들고, 이를 다시 1/100배 희석하여 5 ppb(w/w) 벤조피렌 함유 참기름(3,000 g)을 제조한 뒤, 이를 상온에서 하루 이상 방치 한 후 실험에 사용하였다. Benzo(a)pyrene은 순도 99 %(Supleco, Bellefonte, PA, USA)인 제품을 사용하였고, 용매는 HPLC grade 물과 메탄올(J.T Baker, Phillipsburg, NJ, USA)을 사용하였다.

[0067] <2-2> 시험용액 조제

[0068] 사용된 표준물질은 Benzo(a)pyrene이고, 내부 표준물질은 Benzo(a)pyrene-d12를 사용하였으며, 전처리 방법으로 liquid/liquid 추출법을 사용하였다.

[0069] 구체적으로, 상기 실험예 <2-1>에 의해 제조한 시료 10 g을 달아 Benzo(a)pyrene-d12을 200 μ L를 첨가하고 헥산 100 mL로 녹여 분액깔대기(I)에 옮기고 N,N-디메틸포름 아마이드-물(9:1) 50 mL를 넣어 진탕 후 정치하였다. 그 후, 하층에 분리된 N,N-디메틸포름 아마이드-물(9:1) 혼합액을 다른 분액깔대기(II)에 옮긴 후, 헥산층에 N,N-디메틸포름 아마이드-물 혼합액 25 mL씩을 넣고 위와 같은 과정을 2회 반복하여 N,N-디메틸포름 아마이드-물 (9:1) 혼합액 층을 분액깔대기(II)에 합쳤다. 여기에 1% 황산나트륨 용액 100 mL과 헥산 50 mL을 넣은 후 진탕 후 정치하여 상층으로 분리된 헥산층을 분액깔대기(III)에 옮겼고, 하층에 분리된 N,N-디메틸포름 아마이드-물(9:1) 층에 헥산 35 mL을 넣고 진탕, 정치, 분리하기를 2회 반복하여 헥산층을 위의 분액깔대기(III)에 합쳤다. 분액깔대기(III)에 증류수 40 mL을 넣고 격렬히 섞은 후 정치하여 물층은 버린 다음 이를 통해 얻은 헥산층을 무수황산나트륨 약 15 g을 넣은 여과지(150mm $\varnothing$ $\times$ 100 circles)를 사용하여 탈수여과한 후 35 $^{\circ}$ C의 수욕상에서 감압농축하여 시험용액을 추출하였다.

[0070] 또한, 정제를 위하여 실리카카트리지는 미리 디클로로메탄 10 mL 및 헥산 20 mL를 초당 2~3방울의 속도로 유출시켜 활성화한 뒤 사용하였다. 이 카트리지에 위의 농축액을 1 mL/분의 속도로 가했고, 이어서 헥산 5 mL와 헥산/디클로로메탄 (3:1) 혼합액 15 mL로 각각 순차적으로 용출시킨 후 이 용출액을 40 $^{\circ}$ C에서 질소농축한 뒤 잔류물을 디클로로메탄에 녹여 전량을 200 μ L가 되도록 하고 이를 0.45 μ m 멤브레인 필터로 여과하여 시험용액을 정제하였다.

[0072] <2-3> 벤조피렌 함량 측정

[0073] 상기 실험예 <2-2>에 의한 시험용액을 활성탄 첨가 및 교반 전후로 구별하여 제조하고 GC-MS에 의해 벤조피렌의 함량을 측정하였다.

[0074] GC-MSD 의 분석조건으로 컬럼은 HP-5MS U.I. Column (30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μ m, Agilent Technologie, USA)을 사용하였다, oven온도는 100 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지한 후 60 $^{\circ}$ C/분의 비율로 280 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시켜 10분간 유지한 후 310 $^{\circ}$ C에서 10분간 post run 하였다. 캐리어 가스로는 helium 가스를 1.5 ml/min로 흘려주었으며, 이때 GC inlet의 온도는 320 $^{\circ}$ C이고 Ionization energy는 70 eV 이며, splitless mode로 시료 1 μ L를 주입하였다. 파라미터는 표 3과 같다.

표 3

화합물 이름	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion 1 (m/z)	Qualitative ion 2 (m/z)
Benzo(a)pyrene	252	253	250
Benzo(a)pyrene-d12	264	265	260

[0075]

[0076]

검량곡선표준용액에서 얻어진 표준물질과 내부표준물질에 대한 면적비 $[A_S/A_{IS}]$ 를 Y축으로 하고, 표준물질의 농도를 X축으로 하여 검량곡선을 작성하고, 시험용액의 피크 면적비 $[A_{SAM}/A_{SAMIS}]$ 를 Y축에 대입하여 벤조피렌의 농도를 계산하였다:

[0077]

A_S : 검량곡선표준용액의 표준물질 피크면적;

[0078]

A_{IS} : 검량곡선표준용액의 내부표준물질 피크면적;

[0079]

A_{SAM} : 시험용액의 4 PAHs 피크면적; 및

[0080]

A_{SAMIS} : 시험용액의 내부표준물질 피크면적.

[0082]

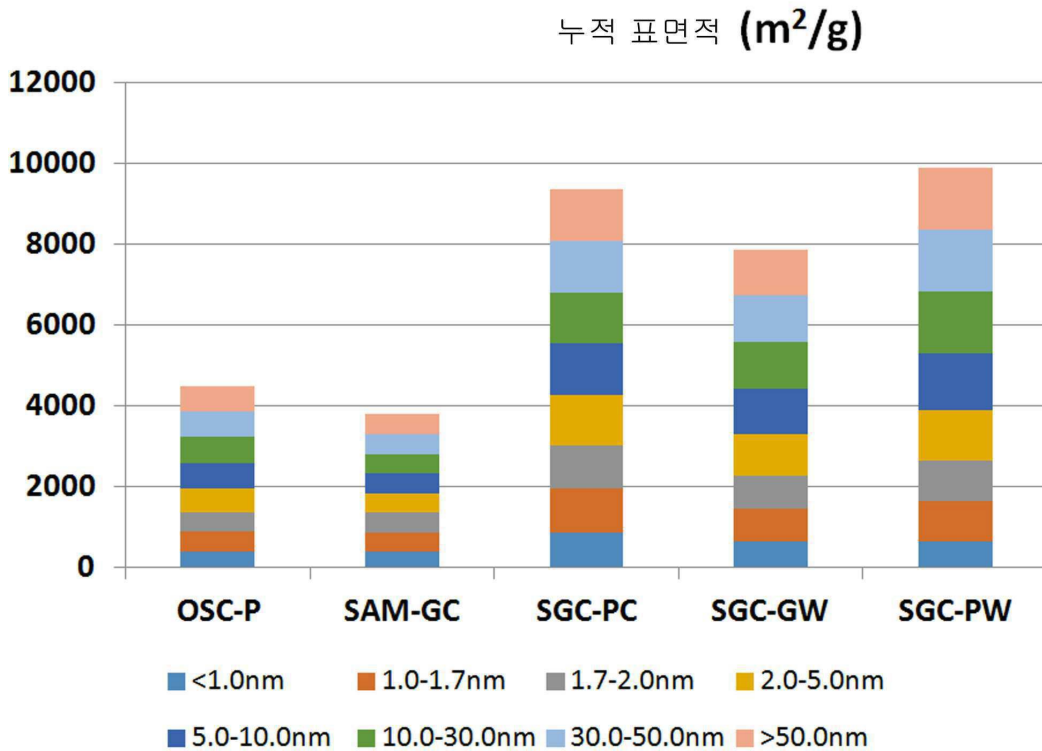
그 결과, 활성탄의 직경 1.7 nm 내지 10.0 nm 크기의 미세세공의 총표면적 및 활성탄의 탄소/산소 함량 비율에 따라 벤조피렌이 감소함을 확인하였다(도 9).

[0083]

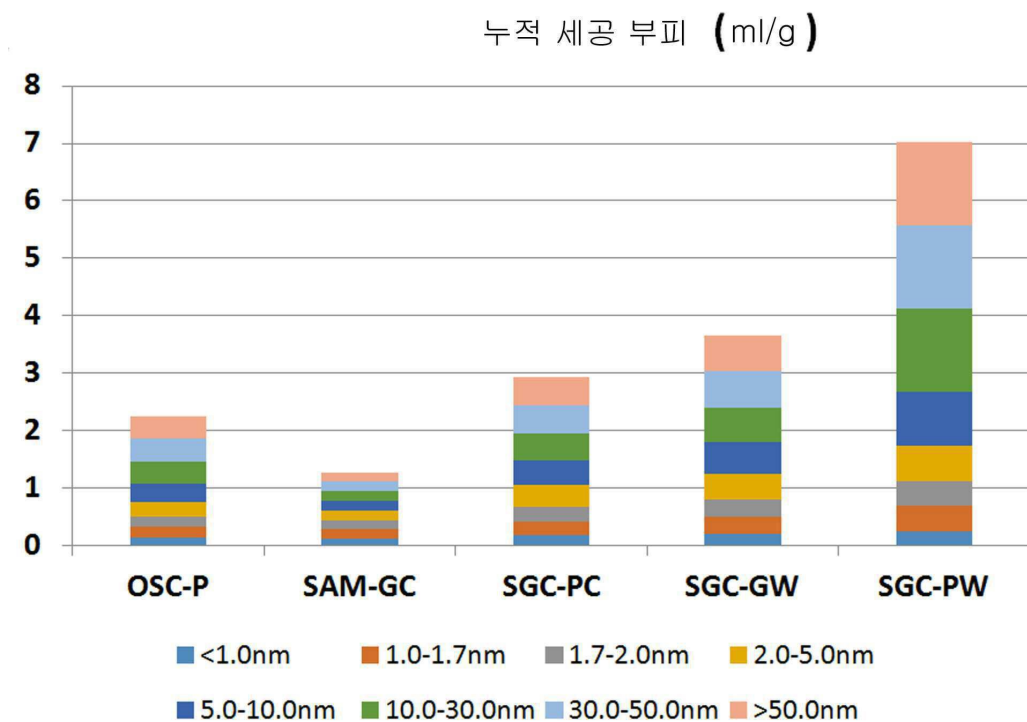
아울러, 교반 속도에 따라 벤조피렌 감소 정도를 확인하기 위하여, SGC-PW 활성탄을 첨가한 시료에 대해 교반 속도 rpm을 각각 200, 400 및 600으로 하고 온도 및 시간은 실험예 <1-1>의 SPME와 동일하게 하였으며, 벤조피렌 함량을 분석하고 활성탄 첨가 및 교반 과정이 없는 대조군과 비교한 결과 rpm이 높을 수록 벤조피렌 함량이 많이 감소함을 확인할 수 있었다(도 10).

도면

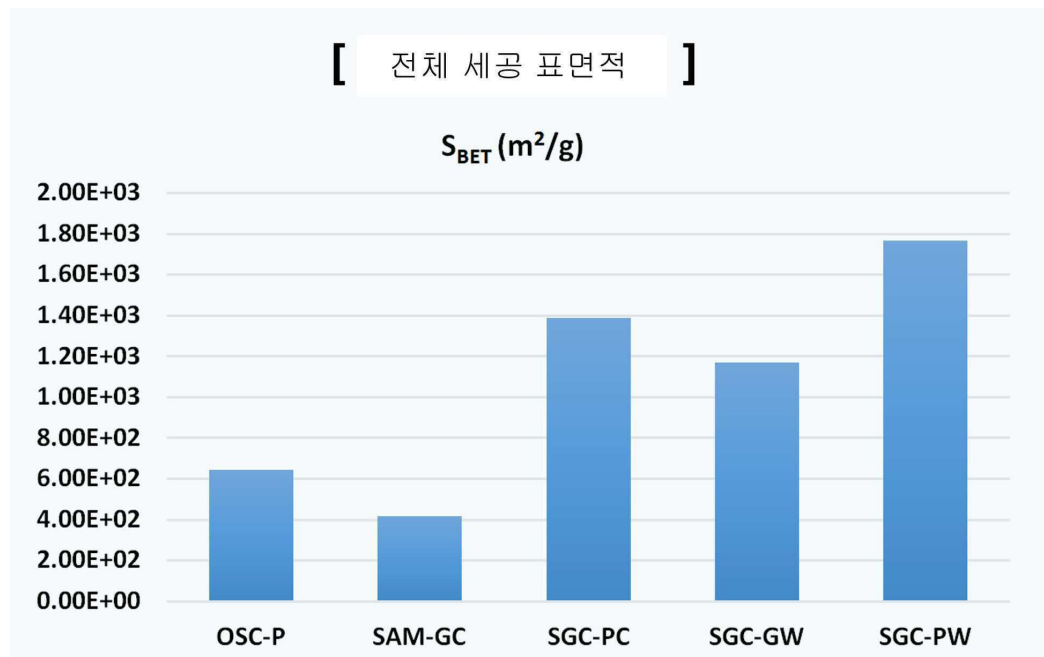
도면1



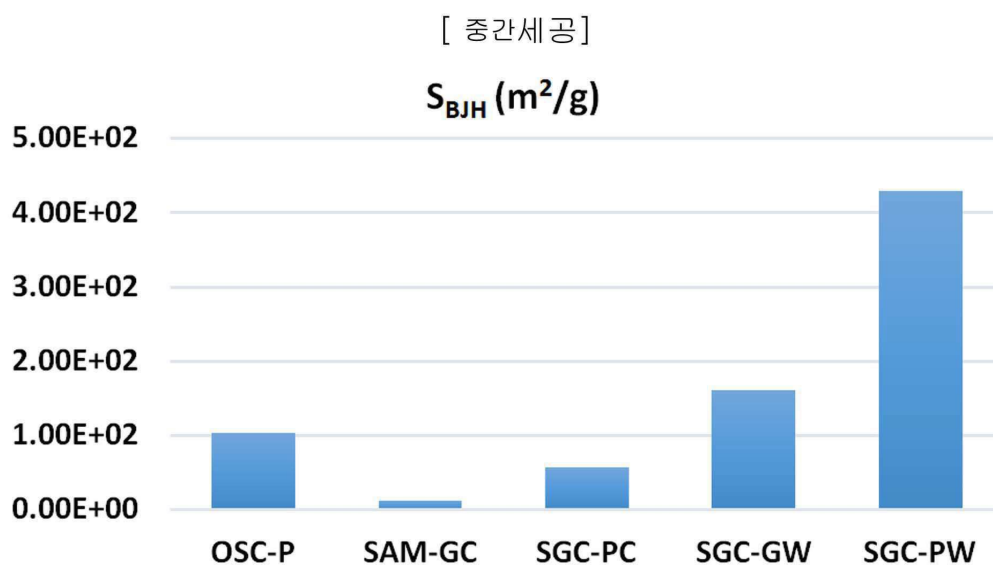
도면2



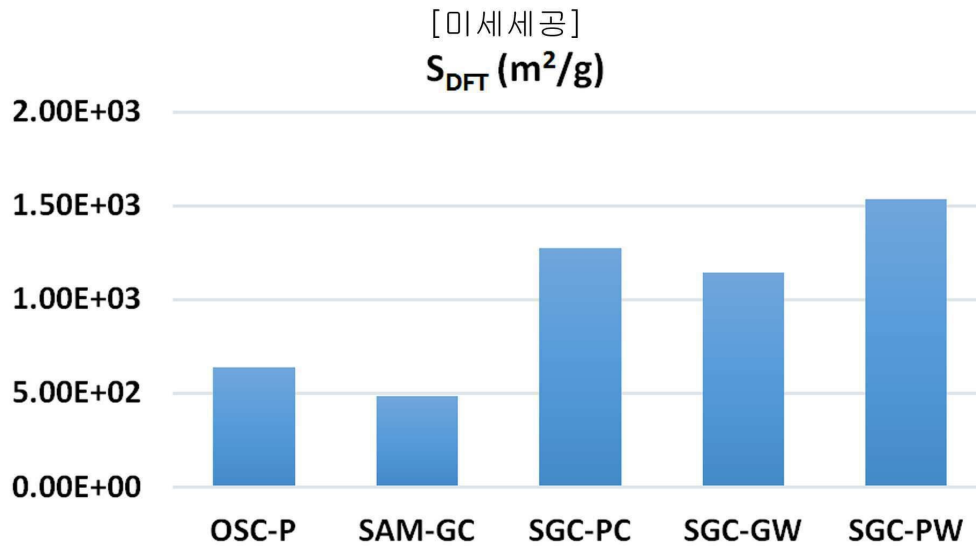
도면3



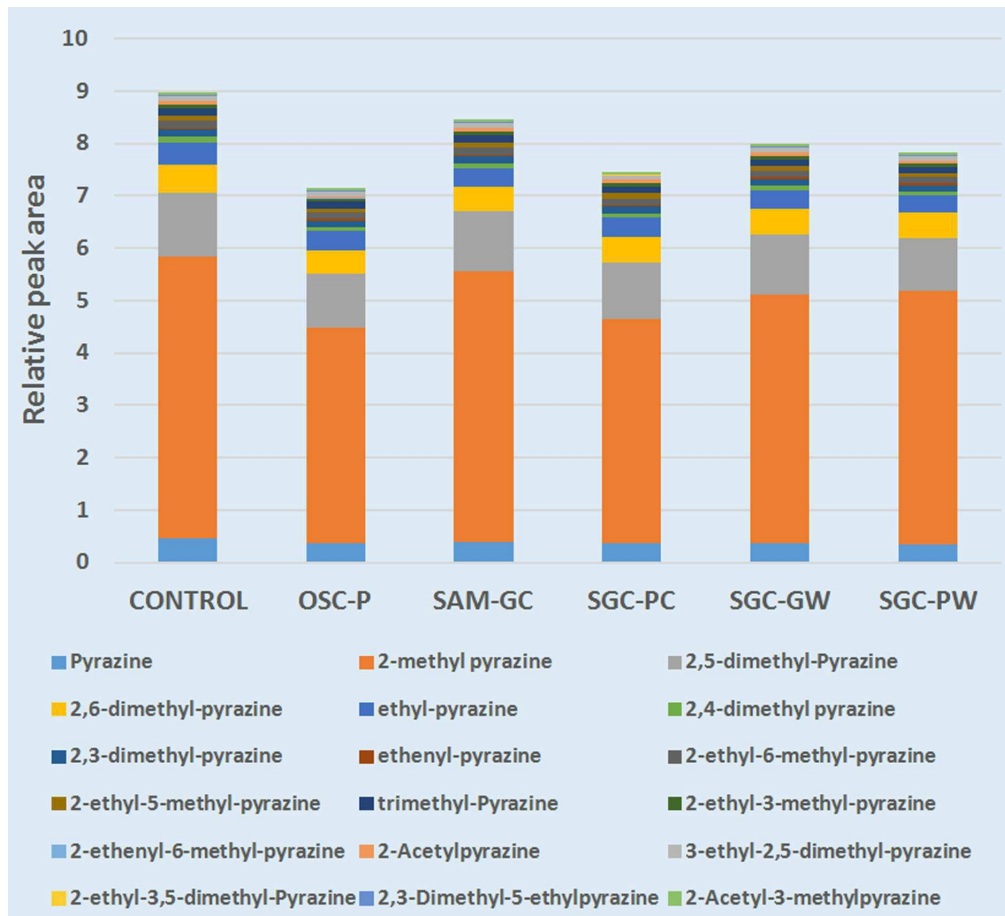
도면4



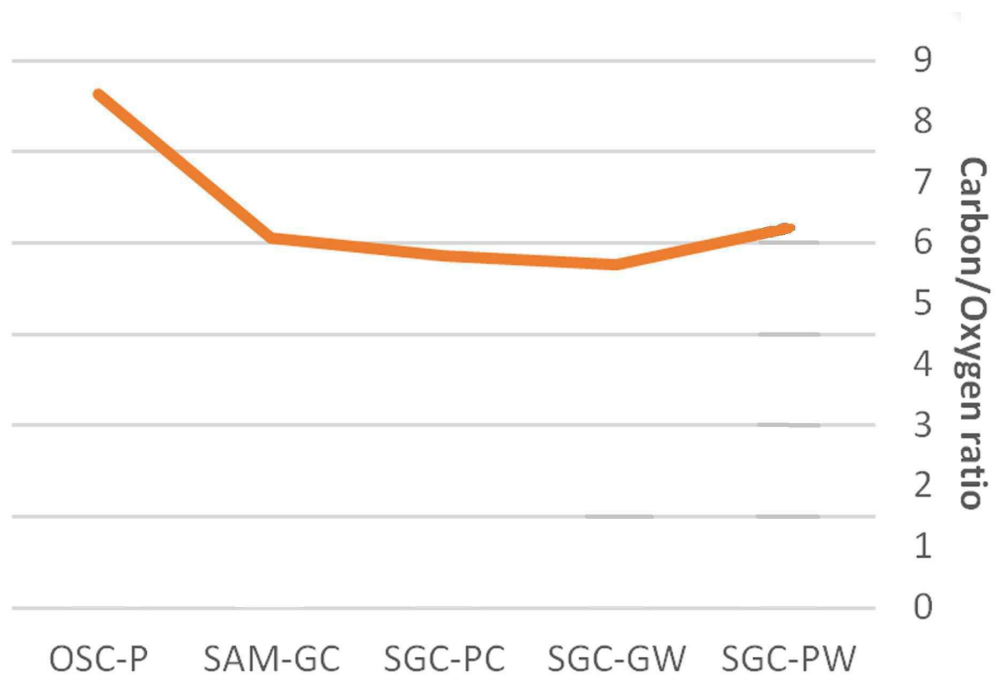
도면5



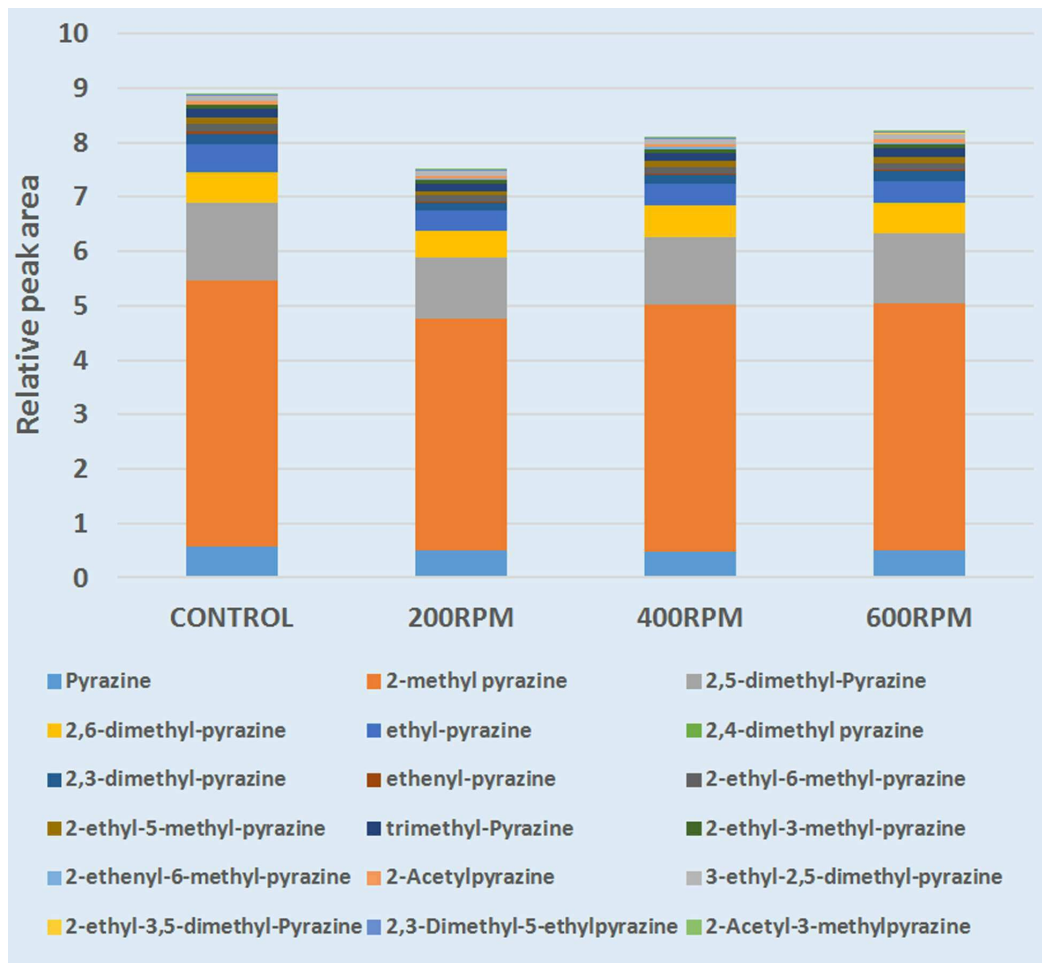
도면6



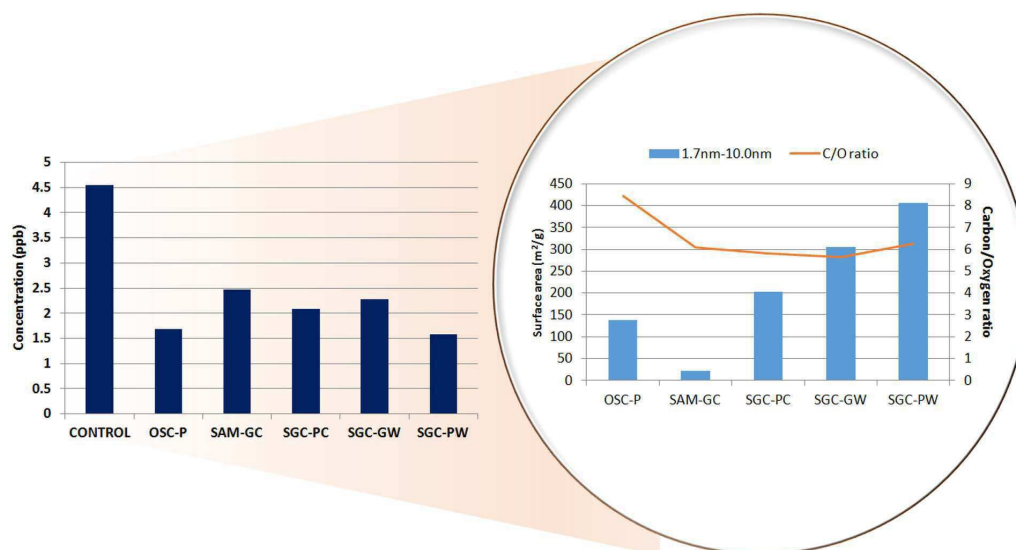
도면7



도면8



도면9



도면10

