

초임계 이산화탄소를 이용한 유자 과피로부터 향기성분의 추출

이승진 · 전병수

부경대학교 식품공학과

전화 (051) 620-6428, FAX (051) 622-9248

Abstract

The volatile components of citron peel extracted by three methods, which were SDE (Simultaneous steam distillation & solvent extraction) extraction, solvent extraction and supercritical carbon dioxide extraction were analyzed with gas chromatography. The operation conditions was at the temperature between 30°C and 45°C and perssure between 1000 psi and 2500 psi.

The aromatic compound was the principal component extracted, the optimum conditions for limonene extraction were 2000 psi and 40°C.

서 론

유자(Citron, Citrus Junos)는 감귤류에 속하는 것으로 우리나라에서는 제주를 포함해서 고흥, 거제, 완도, 고성, 장흥, 남해 등 남해안 일대에만 자생하는 과실류로 풍부한 비타민C 및 무기물을 포함한 알칼리성 과실로서 최근 들어 재배 면적이 급격히 증가하고 있는 추세이다. 일반적으로 황색을 띠는 성숙과의 경우 유자의 특징적인 향은 과피 부분에 함유된 방향성의 정유로서 이는 미세한 장원형의 유포에 잔존하고 있으며 유포는 과피 조직 1cm²당 약 40개 가량 존재하고 있다. 그런데 유자는 가공 이용면에 있어 매우 미약할 뿐만 아니라 이에 대한 구체적인 연구가 제대로 이루어지지 못하고 있는 형편이다. 유자에 관한 연구로는 정이 일반성분 및 특수성분인 아미노산, 유리당, 유기산등의 시기적 변화를 검토한 바 있으며, 또한 유자과실의 정유성분에 대해서는 지금까지 약간의 보고가 있으나 과즙이나 과피에서 향기성분을 회수하여 동정한 보고는 극히 드물고 유자의 이용 가공을 위해서는 미량성분인 향기성분의 추출에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 유자의 독특한 향기성분을 추출하고 최적 추출 조건을 검색하여 유자의 산업적 이용성을 높이는데 기초 자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 유자는 거제 유자 영농조합으로부터 구입한 것을 사용하였으며

진공 동결 건조를 하여 분쇄한 후 -60°C 이하에서 냉동보관하여 시료로 사용하였다.

시약 및 기기

초임계 이산화탄소를 이용한 유자 과피로부터 추출한 향기성분의 분석에 사용된 limonene, linalool, myrcene, α -pinene, β -Pinene, α -terpinene 및 β -terpinene의 표준물질은 sigma사 제품을 구입해 사용하였으며, 표준물질을 이용하여 gas chromatography를 이용하여 표준 검량 곡선을 작성한 다음 초임계 이산화탄소 추출물을 분석하여 peak 면적으로서 결과를 산출하였다. gas chromatography의 분석 조건은 Table. 1에 나타내었다.

방 법

(1) SDE(Simultaneous steam distillation & solvent extraction) extraction

유자과피로부터 향기성분을 추출하기 위하여 향의 분리법으로 많이 사용되고 있는 Likens-Nikerson 장치에 의한 동시 증류 추출법(SDE)을 사용하였다. 시료 250 g을 둥근 플라스크(3000 ml)에 적당한 크기로 절단한 다음 증류수 500 ml을 첨가하고 다른 한쪽에 있는 둥근플라스크(100 ml)에는 ether를 50 ml를 주입하여 100°C 에서 3시간 동안 가열한 후 향이 포집된 ether를 질소로 농축시키고, sodium sulfate, anhydrous를 사용하여 수분을 제거하였다. 그리고 난 후, 10 μl syringe를 이용하여 sandwich기법으로 정확히 1 μl 를 GC에 주입하여 나타난 peak area를 표준검량곡선에 대입하여 농도를 결정하고 시료에 함유된 향기성분 7가지의 함량을 산출하였다.

(2) Solvent extraction

대표적인 추출용매인 ethanol과 향기성분의 포집이 용이한 ether를 용매로 하여 각각 시료 30 g에 300 ml을 첨가하여 밀폐한 후 30°C 에서 6시간동안 교반하여 추출하였다. 이를 진공농축 및 질소농축을 하여 10 μl syringe를 이용하여 sandwich기법으로 정확히 1 μl 를 GC에 주입하여 나타난 peak area를 표준검량곡선에 대입하여 농도를 결정하고 시료에 함유된 향기성분 7가지의 함량을 산출하였다.

(3) Supercritical carbon dioxide extraction

실험에 사용된 초임계 추출 장치는 semi-continuous flow extractor로 실험 방법은 추출탑 속에 시료를 충전 시킨 후 포화 압력 상태인 이산화탄소가 cylinder로부터 냉각기(-20°C)를 통과시켜 CO_2 내에 존재하는 기포가 제거된 후 고압 metering pump에 의해 일정한 유량으로 유입되어 system내의 설정 압력까지 수행되어지고, 고압 펌프로부터 추출탑에 유입되기 전에 추출용매로 작용하는 CO_2 를 설정된 추출 온도에 따라 항온조에 의해 예열 되어진 후 추출탑 내의 온도는 thermocouple에 의

해 감지되어 추출 온도를 결정하였다. 초임계 이산화탄소는 추출탑내의 sample로부터 향기성분을 추출하여 낮은 압력 상태로 분리조 내에 유입되어 용제와 용매가 쉽게 분리되었으며, 이때 분리조는 외부에 cooling jacket을 설치하여 -15°C 이하로 유지시켜 소실되는 향기성분을 최소화하였고 실험에 사용된 CO_2 는 gas meter에 의해 추출공정 동안 사용된 양이 측정된 후 대기로 방출시켰다.

결과 및 고찰

본 실험에서 추출방법에 따른 향기성분 추출의 결과는 Table. 2에 나타내었으며, 초임계 이산화탄소를 이용한 향기성분 추출의 최적 조건은 7종의 aromatic compounds의 함량을 기준으로 선정하였다. 초임계 이산화탄소에 의한 추출에 있어서 가장 큰 영향을 주는 인자로는 온도와 압력이 있다. Fig. 1과 2는 일정한 온도에서 압력의 변화에 따른 추출되는 향기성분의 함량의 차이를 나타내고 있다. 이는 유자 과피의 향기성분 중 60%이상을 차지하는 limonene의 추출에 많은 영향을 받는다. 일반적으로 limonene의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 압력 140~150 bar, 온도 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 일 때 최대이다⁽¹⁾. 따라서 본 실험의 조건 중에서 압력 2000psi와 온도 40°C 에서 향기성분 중 limonene의 추출율이 향상되어 함량이 786.6088 mg/g으로 최대로 나타났다. 또한 SDE 추출법이나 ethanol추출보다 향의 소실이 작고 추출된 추출물이 ether추출물과 비교하였을 때 약 97% 정도 회수되었다.

요 약

유자과피의 향기성분 중 대부분을 차지하는 limonene은 추출물의 함량을 결정하는데 많은 영향을 준다. 일반적으로 Citrus속의 과실류의 향기 성분들 중 가장 많이 함유되어 있는 limonene의 경우 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 압력 140~150 bar, 온도 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 일 때 최대이고 유자 또한 다량의 limonene을 함유한 과실류로서 초임계 이산화탄소 압력 2000 psi와 온도 40°C 에서 향기성분 중 limonene의 추출율이 향상되어 함량이 786.6088 mg/g으로 최대로 나타났다.

참 고 문 헌

- (1) B. Mira, M. Blasco, A. Berna and S. Subirats, "Supercritical CO_2 extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition"¹(1999), The journal of supercritical fluids, 14, 95~114
- (2) Hyun-Yu Lee, Young-Myung Kim, Dong-Hwa Shin and Bong-Kuo Sun*, "Aroma components in Korean Citron(Citrus medica)"(1987), Korean J. Food Sci. Technol., 19(4), 361~365

Table 1. Operation condition of GC for analysis of aromatic compounds

Consist of system	· HP 5890 plus · Flame Ionization Detector
Column	· DB-5
Carrier gas	· N ₂
Flow	· 1ml/min
Oven program	· 60°C for 1min 60~100°C at 3°C/min 100°C for 1min 100~200°C at 3°C/min 200°C for 10min

Table 2. Content of aromatic compounds on each extraction

(mg/g)

	SDE추출	Ethanol 추출	Ether 추출	초임계 추출
limonene	292.6504	505.1973	241.5220	508.1181
linalool	78.7128	61.8002	26.6062	37.1929
Myrcene	9.0637	12.4198	4.8215	10.6875
α -Pinene	12.9507	20.9467	10.0353	20.8337
β -Pinene	13.7787	28.8349	11.2293	24.5743
α -Terpinene	3.9271	3.8845	1.5223	2.0556
γ -Terpinene	75.7474	226.2874	59.4256	183.1467
Total	610.5803	810.1484	355.1622	786.6088

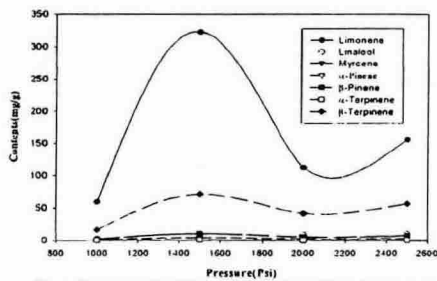


Fig. 1. Extraction of volatile essential oil from Citrus Junos peel as a function of pressure. (Temperature: 30°C)

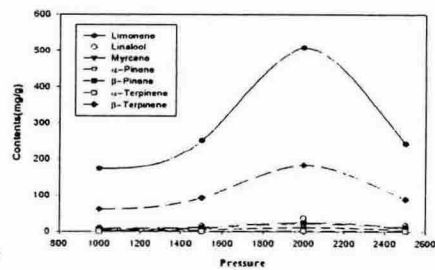


Fig. 2. Extraction of volatile essential oil from Citrus Junos peel as a function of pressure. (Temperature: 40°C)

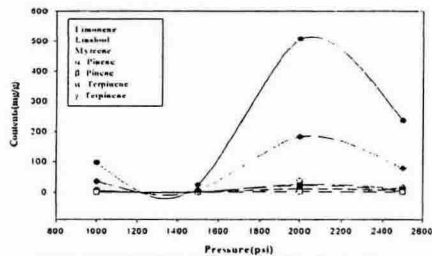


Fig. 3. Effect of each pressur on extraction of aromatic compounds from citron peel using CO₂, at 40°C.