

초임계 이산화탄소로 추출한 유자껍질의 향기성분

김영언 · 김인환 · 김홍만 · 이영철
한국식품개발연구원 농산물이용연구부

Volatile Compounds of Citron (*Citrus junos*) Peel extracted by Supercritical Carbon Dioxide

Young-Eon Kim, In-Hwan Kim, Heung-Man Kim and Young-Chul Lee

Korea Food Research Institute, Seongnam, Syeonggy, 463-420, Korea

Abstract

Volatile compounds were extracted from freeze-dried citron peel (*Citrus junos*) using supercritical CO₂ under 4,000psi at 40°C. Four fractions were obtained with consumption of CO₂. Volatile compounds of extracts were analyzed by GC-MSD. Yield of volatile compounds from citron peel was 0.11g /CO₂(ℓ) and maximum yield was 8.812g /kg. Major volatile compounds of extracts were *d*-limonene, γ -terpinene, linalool, sabinene, β -myrcene, α -pinene, β -farnesene, α -terpineol and terpinolene. α -Pinene, β -myrcene and *d*-limonene in the fractions decreased gradually, while α -terpineol and β -farnesene increased as the consumption of CO₂ increased.

Key words : volatile compound, citron peel, *Citrus junos*, supercritical carbon dioxide

서 론

초임계유체란 임계점 이상의 압력과 온도에서 만들어진 유체로, 이산화탄소가 가장 많이 사용되고 있다¹⁾. 이산화탄소는 임계온도와 임계압력이 낮아 초임계 상태를 만들기 쉬우며, 독성이 없기 때문에 식품, 의약, 화장품 등에 널리 사용되고 있다. 초임계유체를 이용한 커피의 카페인과 담배의 니코틴 제거, 호프 엑기스의 추출 등은 이미 산업화되어 있고, 화장품과 식품업계에서는 향료소재 추출에 사용하고 있다^{1,2)}.

유자는 운향과 상록관목의 열매 (*citrus junos*)로, 향기가 좋아 제수용 요리에 향미를 가하기 위해 옛부터 일부 사용되었다³⁾. 일본에서는 향미소재로 과자와 된장에 첨가하고 있다⁴⁾. 유자 생산량은 '94년 12,512M / T으로 이중 일부는 단순가공품인 유자청 원료로 사용하고 있으나⁵⁾, 한정되어 있기 때문에 가공방법의 확대가 필요하다. 유자생산지역 농협에서는 유자쥬스 가공공장을 설립하여, 유자껍질이 부산물로 다량 발생되고 있다. 이를 이용하면 고부가가치의 향료소재를 개발할 수 있을 것이다. 본 연구는 유자를 이용한 향료소재개발을 위해 유자껍질을 초임계 이산화탄소로 추출하여 향기성분을

분석한 결과이다.

재료 및 방법

1. 재 료

유자는 1993년 11월에 전라남도 고흥지역에서 수확한 것을 현지구입하여 과피를 분리하고 -70°C에서 동결건조하여 수분함량 4% 이하로 한 후, cutting mill (삼성분쇄기, Model No. CR-591W)로 40메시 이하로 분쇄하여 사용하였다.

2. 초임계 이산화탄소를 이용한 향기성분의 추출

유자과피분말 180g을 1ℓ의 고압 스테인레스틸 추출기에 넣고, 4,000psi, 40°C에서 분당 10ℓ씩 이산화탄소를 흘려보내면서 추출곡선을 기초로 하여 이산화탄소의 소비량이 각각 50, 100, 300 및 750ℓ에 달하였을 때 분획하여 분획별 향기성분을 분석하였다. 추출장치는 김 등³⁾이 보고한 초임계장치를 이용하였다. 초임계 추출법으로 추출한 향기성분은 n-pentane에 향기성분을 0.01%로 조절하여 GC로 분석하였다.

3. 향기성분의 분석과 동정

초임계 추출법을 사용하여 향기성분을 추출, 포집한 시료 0.2 μ l를 취하여 가스크로마토그래피로 향기성분을 분석하였다. GC는 Hewlett-Packard 5890 Series-II를 사용하였고, 컬럼은 supelcowax 10 fused 실리카 모세관 컬럼(id: 0.25mm, film thickness 0.2 μ m)을 사용하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였고, FID 검출기를 검출하였다. 향기성분은 Hewlett-Packard GC-MSD를 사용하여 검색 program Wileylib로 동정하였다.

결과 및 고찰

유자과피분말 180g을 1l의 고압 스테인레스스틸 추출기에 넣고, 4,000psi의 압력에서 40 $^{\circ}$ C로 운전하면서 이산화탄소의 소비량에 따른 추출수율을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 초임계 이산화탄소에 대한 유자 향기성분의 수율은 Fig. 1과 같이 직선의 초기기울기로 부터 0.011g/CO₂(l)로, 최대 추출수율은 8.812g/kg으로 나타났다.

초임계이산화탄소로 추출한 fraction(Fr.) 1의 주요 향기성분의 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. 이산화탄소의 소비량에 따라 4단계로 분획한 각 분획별 향기성분은 Table 1과 같다. Fr. 1의 주요 향기성분은 dl-limonene, γ -terpinene, linalool, sabinene, β -

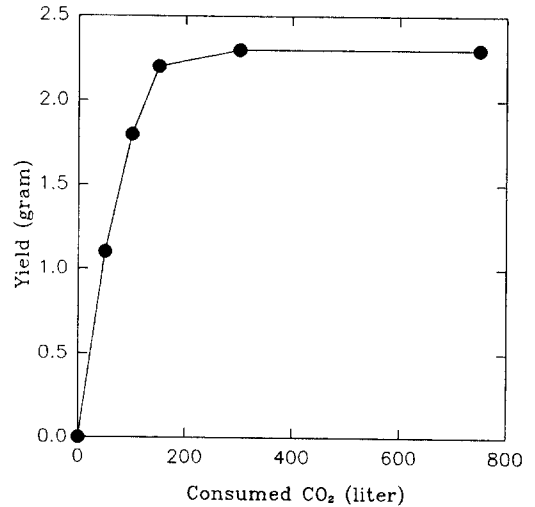


Fig. 1. Yield of volatile compounds from citron peel extracted by supercritical carbon dioxide.

myrcene, α -pinene, β -farnesene, α -terpineol과 terpinolene 9종으로 나타났다. 이 결과는 Sawamura 등⁴⁾이 유자껍질을 이용하여 100kg/cm²의 압력과 15 $^{\circ}$ C에서 초임계 추출하였을 때 향기성분중 dl-limonene, γ -terpinene 과 linalool이 65~85%를 차지한다는 보고

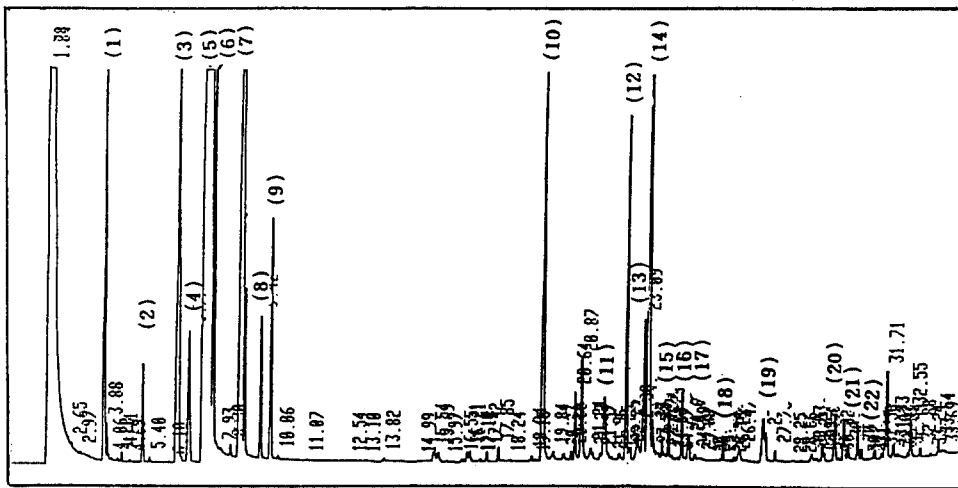


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile compounds of citron peel extracted with supercritical carbon dioxide. (1) α -pinene, (2) β -pinene, (3) β -myrcene, (4) phellandrene, (5) dl-limonene, (6) sabinene, (7) γ -terpinene, (8) trans-ocimene, (9) terpinolene, (10) linalool, (11) caryophyllene, (12) α -terpineol, (13) γ -elemene, (14) β -farnesene, (15) ledene, (16) β -cubebene, (17) γ -terpineol, (18) Δ -cadinene, (19) trans-geraniol, (20) cycloelene, (21) globulol, (22) junipene.

Table 1. Volatile compounds of extracts fractionated by supercritical carbon dioxide extraction

(unit : area %)

Volatiles	Fractions(CO ₂ consumed)	Fr1 (50 ℓ)	Fr2 (100 ℓ)	Fr3 (300 ℓ)	Fr4 (750 ℓ)	Peak No. ¹⁾
α -pinene		1.10	0.83	0.69	0.53	(1)
β -pinene		0.73	0.63	0.57	0.49	(2)
β -myrcene		2.14	1.87	1.75	1.64	(3)
phellandrene		0.26	0.24	0.23	0.21	(4)
<i>dl</i> -limonene		71.83	69.86	67.56	66.10	(5)
Sabinene		2.88	2.82	2.71	2.65	(6)
γ -terpinene		10.53	10.78	10.87	10.97	(7)
trans-ocimene		0.71	0.61	0.65	0.6	(8)
terpinolene		0.97	1.00	1.00	1.00	(9)
linalool		3.01	3.47	3.76	4.17	(10)
caryophyllene		0.36	0.37	0.46	0.52	(11)
α -terpineol		1.08	1.54	1.89	2.19	(12)
γ -elemene		0.44	0.42	0.55	0.63	(13)
β -farnesene		1.20	1.75	2.29	2.63	(14)
ledene		0.12	0.11	0.14	0.16	(15)
β -cubebene		0.04	0.04	0.06	0.08	(16)
γ -terpineol		0.02	0.01	0.02	0.01	(17)
Δ -cadinene		0.02	0.02	0.02	0.02	(18)
trans-geraniol		0.03	0.02	0.03	0.04	(19)
cycloolefene		0.01	0.05	0.05	0.02	(20)
globulol		0.01	0.01	0.02	0.01	(21)
junipene		0.01	0.01	0.01	0.01	(22)

1) See foot note of Fig. 2

와 유사하다. 그러나 유자의 주요향기성분이 *dl*-limonene, γ -terpinene, linalool, β -farnesene, 1,8-cineole, β -myrcene,과 cycloolefene 7종이었다는 이들의 보고¹⁴⁾와 약간 다르다. 이러한 차이는 물질의 용해도에 관계하는 이산화탄소의 밀도가 압력과 온도에 의존하며⁷⁾, 추출조건이 다르기 때문으로 생각된다.

한편 이산화탄소의 소비량에 따른 분획별 향기성분은 휘발성이 높은 화합물은 CO₂의 소비량 즉, 추출시간 경과에 따라 함량이 감소하였다. 반대로, 휘발성이 낮은 화합물은 추출시간경과에 따라 함량이 증가하였다. 예로 α -pinene, β -myrcene과 *dl*-limonene은 휘발성이 높아서 추출시간에 따라 함량 차이가 컸다. α -Pinene의 함량은 Fr. 1은 1.10%였으나, Fr. 2는 0.83%, Fr. 3은 0.69%, Fr. 4는 0.53%로 후기분획물보다 초기분획물이 높았다. 유자향기성분 중 60~70%를 차지하는 *dl*-limonene도 Fr. 1은 71.83%, Fr. 2는 69.86%, Fr. 3은 67.56%, Fr. 4는 66.10%로 초기분획물과 후기분획물과는 약 5%이상 차이를 보였다. 이외에 β -myrcene도 유사한 경향을 보였다. 한편 휘발성이 낮은 화합물의 경우 CO₂의 소비량이 증가함에 따라 함량은 증가하였으며, 대표적인 화합물로 α -terpineol과 β -farnesene을 들 수 있다. α -terpineol의 경우, Fr. 1은

1.08%, Fr. 2는 1.54%, Fr. 3은 1.89%, Fr. 4는 2.19%로 증가하였으며, β -farnesene은 Fr. 1은 1.20%, Fr. 2는 1.75%, Fr. 3은 2.29%, Fr. 4는 2.63%로 α -terpineol의 경우와 유사하게 CO₂의 소비량이 증가하여 2배 이상 증가하였다. 따라서 초임계이산화탄소로 유자의 향기성분을 추출할 경우 추출시간 즉 소비되는 CO₂의 양에 따라 얻어지는 분획의 향기성분조성이 서로 다른 것으로 나타났다.

요 약

초임계 이산화탄소를 이용하여 유자(*Citrus junos*) 껍질의 향기성분을 추출하기 위해 동결건조한 유자과피분말을 4,000psi와 40℃에서 운전하면서 이산화탄소의 소비량에 따라 4단계로 분획하여 분획별 향기성분의 특성을 조사하였다. 초임계 이산화탄소에 대한 유자의 향기성분의 수율은 0.011g / CO₂(L)였으며, 최대추출수율은 8.812g / kg이었다. 초임계 이산화탄소로 추출한 유자과피의 주요향기성분은 *dl*-limonene, γ -terpinene, linalool, sabinene, β -myrcene, α -pinene, β -farnesene, α -terpineol과 terpinolene 등 9종이었다. 분획별 향기성분은 휘발성이 높은 α -pinene, β -myrcene과 *dl*-

limonene은 추출시간이 길어짐에 따라 함량이 감소하였으며, 이와 반대로 휘발성이 낮은 α -terpineol과 β -farnesene은 추출시간이 길어짐에 따라 함량이 증가하였다. 따라서 초임계 이산화탄소로 유자의 향기성분을 추출할 경우 추출시간에 따라 얻어지는 분획의 향기성분 조성이 서로 다른 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Kobayashi, T. : Application of supercritical fluid extraction for food processing. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **35**, 248(1986).
2. Hubert, P. and Vitzthum, O. G. : Fluid extraction of hop, spices and tobacco with supercritical gases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 710(1978).
3. 동아대백과 : 동아출판사(1990).
4. Sawamura, M., Kuriyama, T., Li, Z. F. and Kusunose, H. : Comparison of peel oil components of yuzu(*Citrus junos* Tanaka) extracted by supercritical carbon dioxide and those of traditional ones. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **36**, 34(1989).
5. 농촌진흥청 : 농축산물 수입개방에 따른 작목별 기술대응방안 p. 585(1991).
6. Kim, I. H. and Yoon, S. H. : Extraction of soybean oil using supercritical carbon dioxide and its characteristics. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **23**, 677(1991).
7. Nagahama, K. and Suzuki, Y. : Recent advances in supercritical fluid technology. *Kagaku Kagaku*, **52**, 485(1988).

(1996년 12월 2일 접수)