

초임계 이산화탄소를 이용한 커피의 탈취

이 주 희 · ¹김 형 배 · † 변 상 요
아주대학교 분자과학기술학과, ¹태경농산(주)
(접수 : 2007. 8. 2., 게재승인 : 2007. 10. 2.)

Coffee Deodorization with Supercritical Carbon Dioxide

Joo Hee Lee, Hyung-Bae Kim¹, and Sang Yo Byun†

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 443-749, Korea,

¹TaeKyungNongSan Co., LTD., Ansong 456-843, Korea

(Received : 2007. 8. 2., Accepted : 2007. 10. 2.)

Supercritical carbon dioxide was used to remove coffee odors. The odor removal efficiency was tested with coffee drink prepared by the espresso extraction method. Five typical odors in coffee were analyzed with GC and these odors in deodorized coffee were compared to those in control. Supercritical carbon dioxide extraction conditions were optimized as 350 bar and 70°C because the solvating power of supercritical fluid is depend on the density which is determined by temperature and pressure. A modified head space method was applied to collect coffee odors in coffee drink prepared by the espresso extraction method. Odors generated in coffee drink made with deodorized coffee powder were reduced by 73% in total mass of typical five coffee odors.

Key Words : Coffee, deodorization, supercritical carbon dioxide

서 론

커피는 특유의 매력적인 향과 맛으로 전 세계적으로 볼 때 물 다음으로 많이 소비되는 음료이다. 국내에서도 연간 1인당 300잔에 달하는 양의 커피를 마실 정도로 많은 이들이 기호 식품으로서 소비하고 있다. 커피는 크게 아라비카 (Arabica)와 로부스타 (Robusta) 두 종류로 나누어지는데 아라비카 종의 경우 세계 커피 시장의 75%를 차지한다. 종의 차이에 따라 성분도 차이가 나는데, 아라비카 종의 경우 다당류 24%~39%, 지방질 14.5~20.0%, 단백질 13~15% 등으로 구성되고, 로부스타 종의 경우 다당류 20%~34%, 지방질 11~16%, 단백질 15~17% 등으로 구성된다.

커피 원두는 약간의 비릿한 향만을 가지고 있으며 우리가 흔히 떠올리는 커피의 맛과 향은 배전이라는 공정을 통해서 생성된다. 커피의 향 성분 중의 많은 성분들이 원두에 함유되어 있는 당류와 아미노산 또는 단백질들 사이의 마이야르 (Maillard) 형의 비효소적 갈색화 반응의 생성물이다. 아라비카 종의 0.5%, 로부스타 종의 0.8%에 해당

하는 아미노산이 환원당과 작용하여 갈색의 중합체인 멜라노이드를 만드는 마이야르 반응에 의하여 커피 특유의 향이 생성된다(1). 지금까지 확인된 배전 커피 중의 휘발성 향 성분은 약 800 종류 이상이며 주요 성분으로는 bases 216 종류, furans 126 종류, carbonyls 및 aldehyde 102 종류, sulfur compounds 97 종류, hydrocarbons 74 종류, phenols 48 종류, oxalzoles 35 종류, esters 31 종류, acids 25 종류, alcohols 20 종류 등이며, 그 이외에 acetals, nitrils, amides, ethers, epoxides, pyrans 등이 존재한다(2). 이 중 69 종 정도가 동정되어 있으며, 이러한 많은 향이 동정되었음에도 불구하고 현재 커피 향기와 악취 성분에 대한 실험은 제대로 이루어지지 않았고, 단독으로 커피 향을 대표하는 성분, 즉 character impact compound의 존재도 확인되지 않고 있다(3).

커피향 중에서 악취에 해당하는 인체에 유해한 향 성분 혹은 부패관련 향 성분들이 몇몇 존재한다. 대표적인 커피 악취 성분으로 acetaldehyde, 2,3-butanedione, 2-methylfuran, isovaleraldehyde, guaiacol 등의 5가지를 들 수 있다. Acetaldehyde는 과일 냄새, 풀 냄새 등의 속성을 지니고, 2,3-butanedione은 기름 냄새, 버터 냄새 등의 속성을 지니고 있다. 2-methylfuran은 ethereal의 속성을 지니며, isovaleraldehyde는 자극적인 냄새를 가지고 있고, guaiacol은 phenolic의 속성을 가지고 있다고 알려져 있다(2). 악취 성

† Corresponding Author : Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

Tel : +82-31-219-2451, Fax : +82-31-219-2394

E-mail : sybyun@ajou.ac.kr

분들이 발생하게 되면, 추출 시 생기는 커피 향의 질을 떨어뜨리게 되고, 궁극적으로 커피 자체의 품질도 떨어뜨리게 된다.

커피 향에 대한 연구는 많이 있었으나(4, 5), 커피 악취 성분에 대한 연구 또는 이를 제거하고자하는 노력은 거의 없었다. 이에 본 연구자들은 커피 악취 성분을 효율적으로 제거하고자 초임계 이산화탄소를 이용하는 연구를 수행하였다. 커피는 음료 식품이기에 악취성분을 제거하기 위하여 유기용매를 사용할 수 없다. 따라서 환경 친화적이고 인체에 해가 없는 초임계 이산화탄소를 이용하였다. 대표적 커피 악취 성분인 acetaldehyde, 2,3-butanedione, 2-methylfuran, isovaleraldehyde, guaiacol 등의 제거 효율을 초임계 이산화탄소에 의한 추출과 변형시킨 기존의 추출 방법을 이용하여 확인하였다.

재료 및 방법

재료

커피는 콜롬비아 산 아라비카 종으로 시중에서 배전된 원두를 구매하고 분쇄하여 사용하였다. 분쇄한 커피 분말의 산패와 고유의 향 성분의 손실을 방지하기 위해서 냉동 보관하며 사용하였다. 흡착제는 activated carbon으로 Aldrich (USA)로부터 구입하여 사용하였다. 커피 악취 성분의 표준품으로 isovaleraldehyde는 Aldrich (USA), acetaldehyde는 Kanto (Japan), 2,3-butanedione은 Junsei (Japan), 2-methylfuran은 Merck (Germany), guaiacol은 Sigma (USA)로부터 구입하여 사용하였다. 또한 dichloromethane은 Mallinckrodt (USA)로부터 구입하여 사용하였다.

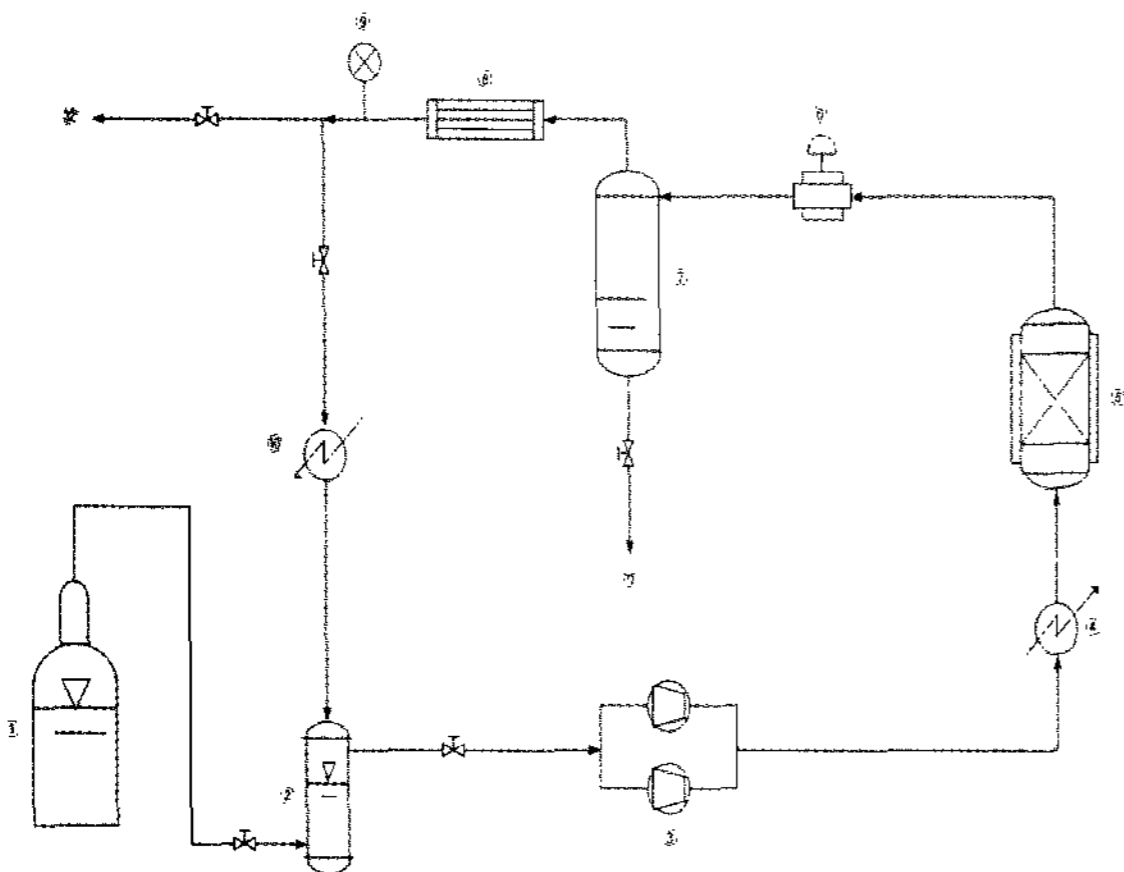


Figure 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction system used (①: CO₂ make-up tank, ②: Working tank, ③: CO₂ Pump, ④: Heat exchanger, ⑤: Extractor, ⑥: Electronic back pressure regulator, ⑦: Separator, ⑧: Absorbent column, ⑨: Pressure gage, ⑩: Chiller, ⑪: Product, ⑫: CO₂ vent).

초임계 이산화탄소 추출

커피 악취 성분 추출을 위한 초임계유체 추출 장치 및

흐름도는 Fig. 1과 같다. 휘발성 악취 성분의 손실을 방지하기 위한 밀폐형 (closed type)으로서, 액체 상태의 이산화탄소를 pump (PU-980, JASCO Co., JAPAN)로 가압하고 E-BPR (electronic back pressure regulator, 880-81, JASCO Co., JAPAN)을 이용하여 압력을 조절하였다. 초임계 이산화탄소가 커피 분말 30 g이 충전된 추출기를 통과하며 추출이 일어나고 추출기 뒤쪽에서 압력을 조절하는 E-BPR을 통하여 감압된 후 separator에서 추출물과 악취 성분을 포함한 이산화탄소로 분리된다. 이때 이산화탄소와 악취 성분은 기체 상태로 분리되고, 추출된 악취 성분은 흡착칼럼을 이용하여 수거한다. 분리된 이산화탄소는 chiller를 통과하면서 액체로 바뀌고 working tank에 저장되며 이는 다시 pump로 가압하여 추출기에서 다시 추출에 사용되며, 계속 재순환된다. 수거된 악취 성분은 추출이 끝난 후 dichloromethane으로 탈착시켜 분석하였다.

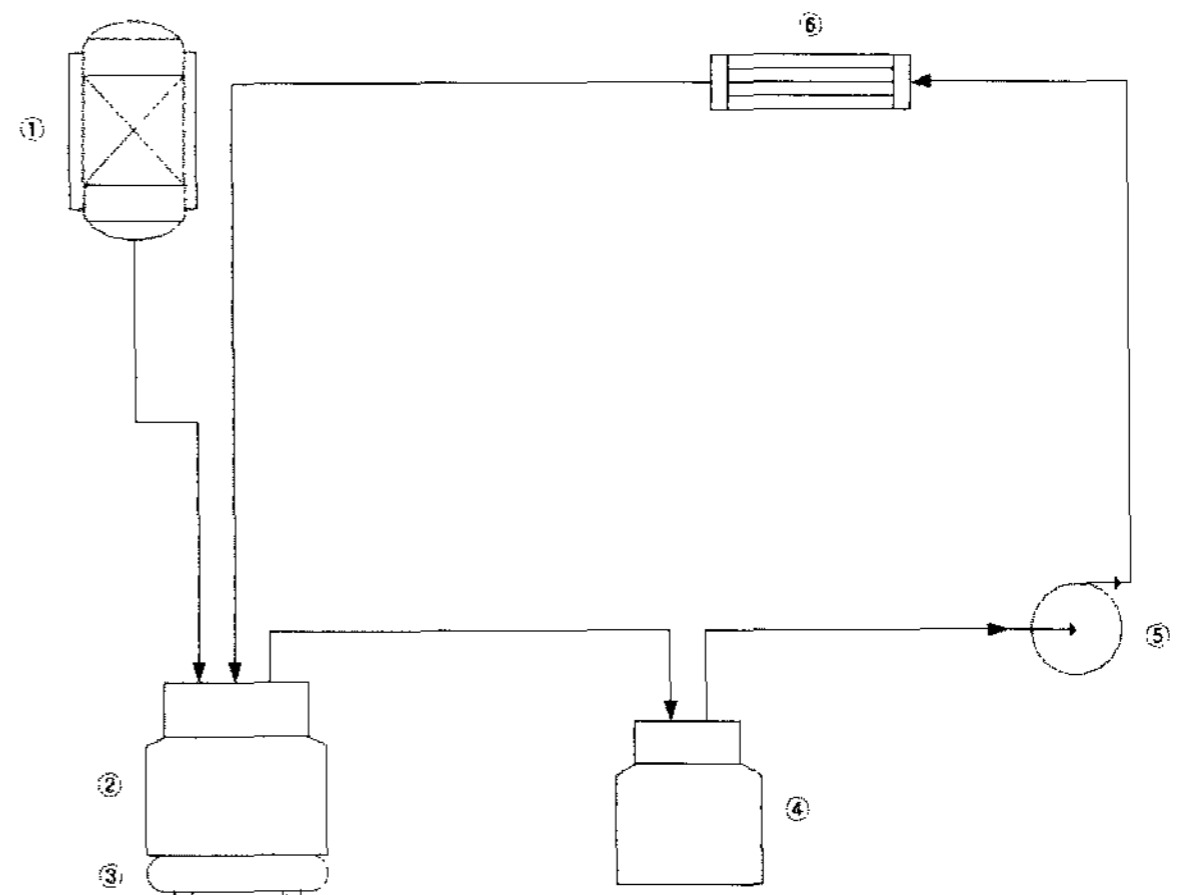


Figure 2. Flow diagram of modified headspace system used (①: Espresso maker, ②: Espresso collector, ③: Heating stirrer, ④: Water collector, ⑤: Mini pump, ⑥: Absorbent column).

변형된 헤드스페이스법

일반적인 커피메이커를 이용하여 커피 음료를 만들고, 함유된 휘발성 악취 성분을 변형된 헤드스페이스법으로 수거 분석하였다(Fig. 2). 사용된 커피메이커는 에스프레소 (espresso) 방식 커피메이커로 Krups 사의 house hold espresso maker (type 963/B)를 사용하였다. 커피메이커에 커피 분말 30 g을 넣은 후 증류수 300 ml로 추출하였다. 추출된 커피 음료는 밀폐된 공간에서 65°C로 유지하면서 발생하는 휘발성 악취 성분을 포집하였다. 이를 위하여 커피 음료 상층부의 공기를 미니펌프를 이용하여 흡착칼럼에 보내 휘발성 성분을 흡착 포집하였다. 흡착되는 양이 증가하지 않을 때까지 충분히 포집한 뒤, dichloromethane 으로 탈착시켜 분석하였다.

분석-Gas Chromatography

흡착제 1 g당 dichloromethane 3 ml로 탈착시킨 후, 3000 rpm에서 15분간 원심분리하였다. 원심분리한 상등액을 취하고 filtration하여 GC (Gas Chromatograph, DS 6200, Donam instrument)에서 분석하였다. Column은 EC-5 (Alltech

Econo-cap, EC-5, 30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm)를 사용하였고 injector 온도는 180°C, detector 온도는 250°C였다. 오븐 온도는 gradient 방식으로 상승시켰는데, 35°C에서 1분이 지난 후 50°C까지 2°C/min으로 상승시키다가 150°C까지 5°C/min으로 올려주고 1분 후 종료하였다. 시료 주입량은 2 μl이고 split ratio는 10 : 1로 하였다(6, 7).

결과 및 고찰

초임계 유체의 온도 변화에 따른 커피 악취 성분 추출 효율

초임계 이산화탄소는 인체에 무해하고 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있어 유기 용매를 사용할 수 없는 음료 식품에 효율적이므로 커피 악취 성분 제거에 사용되었다. Fig. 1과 같은 장치에서 초임계 이산화탄소의 유속을 5 ml/min으로 하여 1시간 30분 동안 수행하였다. 온도 변화에 따른 악취 성분의 추출 효율을 알아보기 위하여, 압력을 350 bar로 고정하고 초임계 이산화탄소의 온도를 40°C부터 80°C까지 변화시키면서 추출하였고, 추출된 악취 성분의 양을 GC로 분석하였다(Fig. 3).

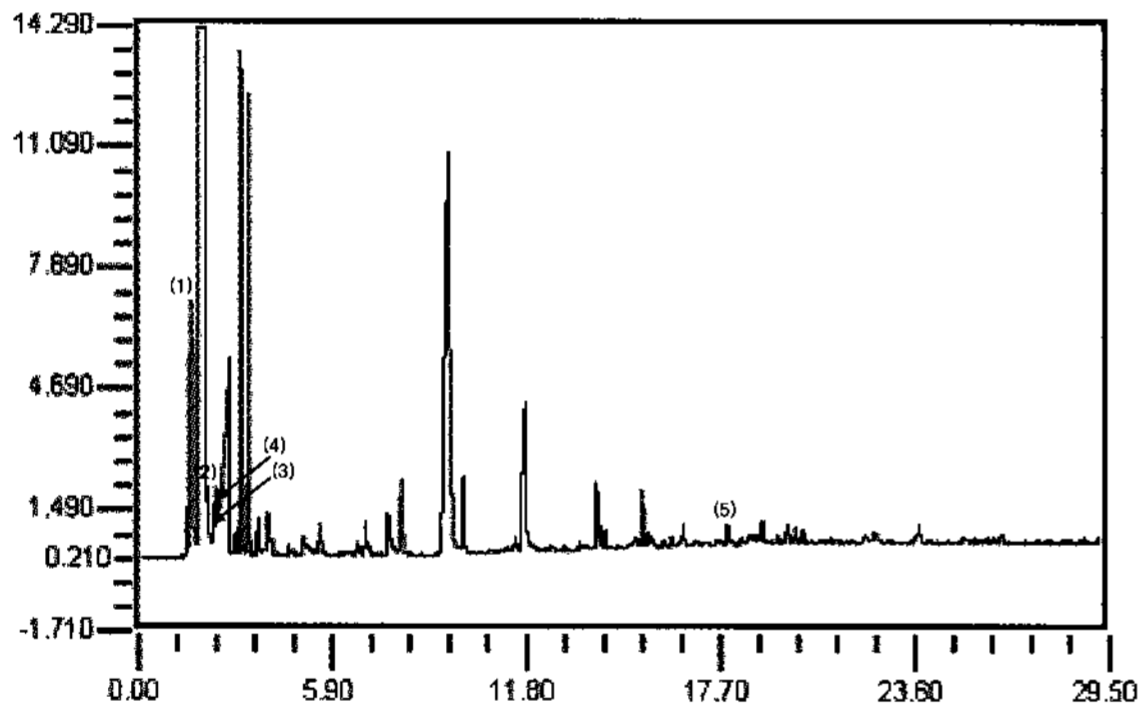


Figure 3. GC chromatogram of coffee extracted by Supercritical fluid extraction (Peak: (1) acetaldehyde, (2) 2,3-butanedione, (3) 2-methylfuran, (4) isovaleraldehyde, (5) guaiacol).

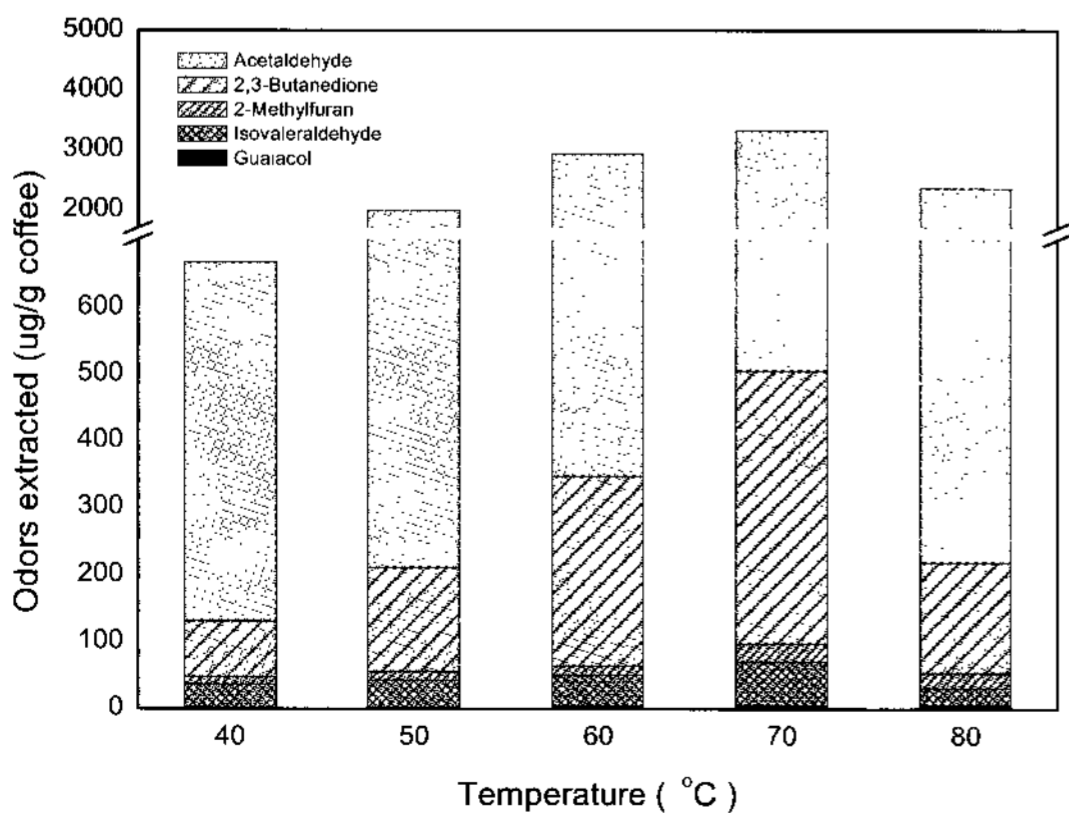


Figure 4. Odors (μg) of coffee (g) by temperature difference.

초임계 이산화탄소의 온도가 증가함에 따라서 커피의 악취 성분의 추출 양이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 70°C에서 그 양이 최대로 추출되는 것을 볼 수 있었다(Fig. 4). Acetaldehyde와 2,3-butanedione은 온도가 증가함에 따라 추출 효율이 1.9배 이상 증가하였고, 70°C에서 최대의 추출 효율을 나타내었다. 2-Methylfuran은 40°C에서 60°C까지는 약 1.2배씩 증가하였으나 70°C에서 2배 정도 증가하는 것을 볼 수 있었다. Isovaleraldehyde는 2-methylfuran과 같은 경향을 보이다가 70°C에서 1.4배의 추출 효율이 증가하였다. Guaiacol은 60°C에서 추출 효율이 3.3배 증가하였고 70°C에서 1.1배 증가하는 것을 확인하였다. 온도가 80°C 이상으로 증가하면 오히려 악취 성분의 추출 효율이 감소하는 것을 알 수 있었는데 특히 2,3-butanedione과 isovaleraldehyde의 추출 효율이 60% 이하로 감소되었다. 다섯 가지 악취 성분의 총량도 70°C에서 가장 많이 추출되었고, 80°C로 온도를 더 올렸을 때 29% 감소하는 것을 확인하였는데 이는 고온의 조건에서 성분들이 불안정하기 때문이라고 추정된다. 따라서 초임계유체의 온도 변화에 따른 커피 악취 성분의 제거는 70°C에서 그 효율이 가장 높음을 알 수 있었다.

초임계 유체의 압력 변화에 따른 커피 악취 성분 추출 효율

초임계 이산화탄소는 일정 온도에서 압력을 증가시키면 밀도와 용해도가 증가하고, 따라서 용해력이 증가하게 된다(8). 이와 같은 특성을 이용하여 초임계 이산화탄소의 압력 변화가 커피의 악취 성분 추출에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 60°C의 일정한 온도에서 200 bar에서 450 bar까지 압력을 변화시켰다. 위의 실험과 동일하게 5 ml/min의 유속으로 1시간 30분 동안 추출하였다.

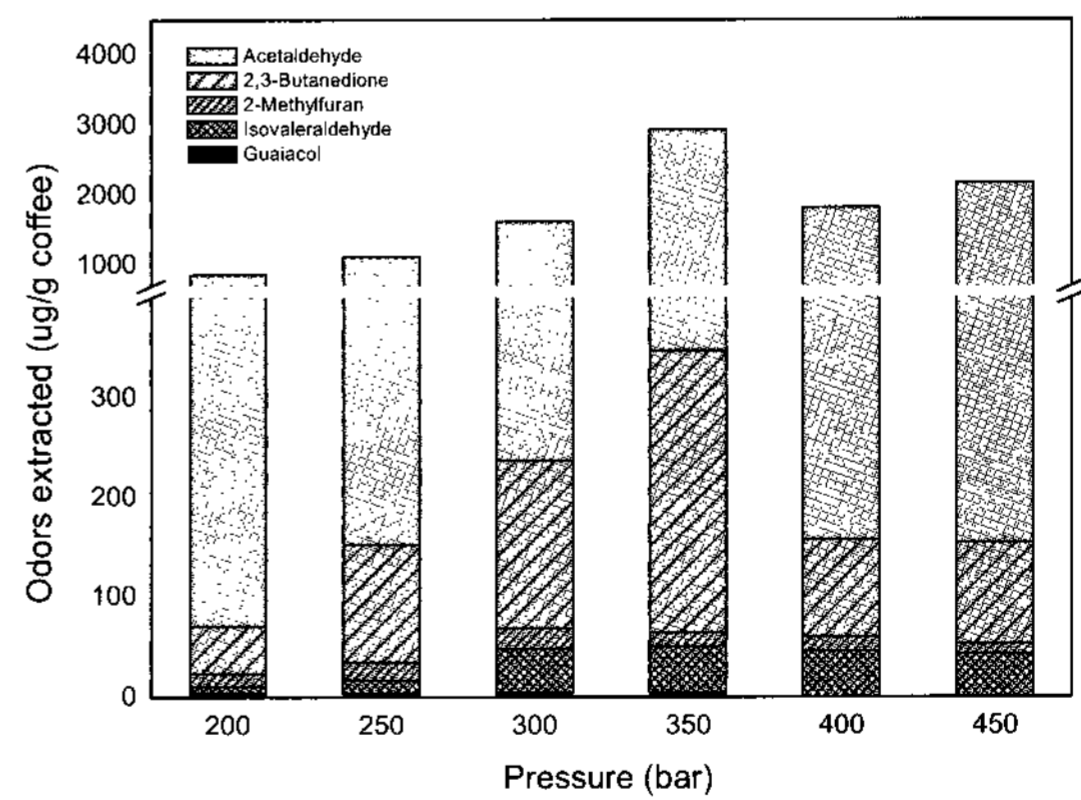


Figure 5. Odors (μg) of coffee (g) by pressure difference.

초임계 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라서 커피의 악취성분의 추출량이 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 5). Acetaldehyde와 2,3-butanedione은 200 bar에서 350 bar까지 압력의 증가에 따라서 추출 효율이 1.5배 이상 꾸준히 증가하였고, 압력을 더 증가시켰을 때 acetaldehyde의 추출 효율은 400 bar에서 92% 이하로 급격히 감소하였다가 450 bar에서 증가하였으나 그 변화가 매우 적었다. 350 bar와

400 bar에서의 2,3-butanedione의 추출 효율은 차이가 미미하였고 압력을 450 bar로 증가시켰을 때 400 bar보다 9% 감소하는 것을 볼 수 있었다. 2-Methylfuran은 350 bar까지 추출 효율이 1.7배 이상 증가하다가 350 bar와 400 bar에서의 추출 효율은 비슷하였고, 450 bar에서는 29% 감소하였다. Isovaleraldehyde는 350 bar에서 추출 효율이 가장 좋았고 200 bar와 비교했을 때 5.9배 이상 증가한 추출 효율이 나타나는 것을 확인하였다. 압력이 400 bar일 때 350 bar에 비교하여 오히려 추출 효율이 66% 감소하는 것을 볼 수 있었고 450 bar로 압력을 증가시켰을 때는 400 bar와 추출 효율이 비슷하였다. Guaiacol은 200 bar에서 350 bar까지 추출 효율이 1.2배 이상 꾸준히 증가하였으나 400 bar 이상일 때 추출 효율이 38% 이하로 감소하는 것을 볼 수 있었고, isovaleraldehyde와 마찬가지로 450 bar에서의 추출 효율은 400 bar와 비슷하였다. 이와 같이 악취 성분 각각의 압력에 따른 추출 효율이 조금씩 달랐지만, 추출된 악취 성분의 총량은 350 bar의 조건에서 가장 많았고 400 bar로 압력이 증가하면서 오히려 38% 감소하였다. 이렇게 350 bar까지 압력이 증가함에 따라서 추출량이 증가하다가 400 bar 이상의 조건에서 추출량이 감소하는 것으로 미루어 초임계 이산화탄소의 압력 조건이 350 bar일 때 최대의 악취 성분 제거 효율을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

초임계 탈취 (deodorized) 커피

초임계 이산화탄소로 탈취 (deodorized)된 커피 분말을 이용하여 커피 음료를 만들 때, 실제 발생하는 악취가 감소하는 지를 확인하였다. 70℃, 350 bar의 초임계 이산화탄소로 악취 성분이 제거된 커피 분말을 다시 에스프레소 방식으로 추출하여 음료를 만들었고, 커피 음료의 악취 성분을 변형된 헤드스페이스법을 이용하여 수거, 분석하였다. 초임계 탈취된 커피 분말을 에스프레소로 추출한 커피 음료의 향 성분은 충분히 포집될 수 있도록 미니펌프를 통해 공기를 순환시켜 주었다. 온도를 65℃로 유지하면서 발생하는 수증기가 미니펌프에 들어가서 고장을 야기할 수 있으므로, 이를 모아주기 위한 water collector를 커피 음료와 미니펌프 사이에 장치하였다. 순환되는 악취 성분은 미니펌프를 지나서 흡착제 3 g에 흡착되도록 하였고, 흡착 칼럼은 다시 커피 음료와 연결되어서 모든 흡착 과정에서 향 성분이 빠져나가지 못하도록 완전히 밀폐하였다. 초임계 탈취 (deodorized) 커피의 악취 감소 효율을 비교하기 위해서, 초임계 탈취 (deodorized) 과정을 거치지 않은 커피 분말도 에스프레소로 추출하고, 변형된 헤드스페이스법으로 악취 성분을 수거, 분석하였다.

흡착제에 흡착된 초임계 탈취 (deodorized) 커피 음료의 향 성분을 분석한 결과 모든 악취 성분이 초임계 탈취 (deodorized)를 하지 않은 커피 음료의 향 성분보다 매우 적음을 알 수 있었다(Fig. 6). 커피 분말 1 g을 기준으로 acetaldehyde는 9 μg으로 초임계 탈취 (deodorized)를 하지 않은 커피 음료의 향 성분과 비교하여 68% 감소한 것을 확인하였다. 2,3-Butanedione은 2 μg으로 대조군보다 82% 감소한 결과였고, 2-methylfuran은 89% 감소하였다. Isovaleraldehyde는 90% 정도 감소하였고, guaiacol은 거의

검출되지 않을 정도로 양이 매우 적었다. 이를 토대로 초임계 탈취 (deodorized) 과정으로 커피 분말의 악취 성분을 총 73% 제거할 수 있음을 확인하였고, 이것은 커피 분말 1 g 당 악취 성분이 0.001% 포함된 것이라고 할 수 있다. 초임계 탈취 (deodorized)를 하지 않은 커피 분말에는 비교적 함량이 많은 휘발성 성분에 속하는 2-methylfuran과 2,3-butanedione이 5.9% 포함되어 있다(9). 이에 비교하여 초임계 탈취 (deodorized)된 커피 분말에 잔존하는 악취 성분이 0.001%인 것은 매우 적은 수치라고 할 수 있다. 이로써 커피를 마실 때 발생할 수 있는 대부분의 악취 성분이 초임계유체 추출로 제거되었음을 확인하였다.

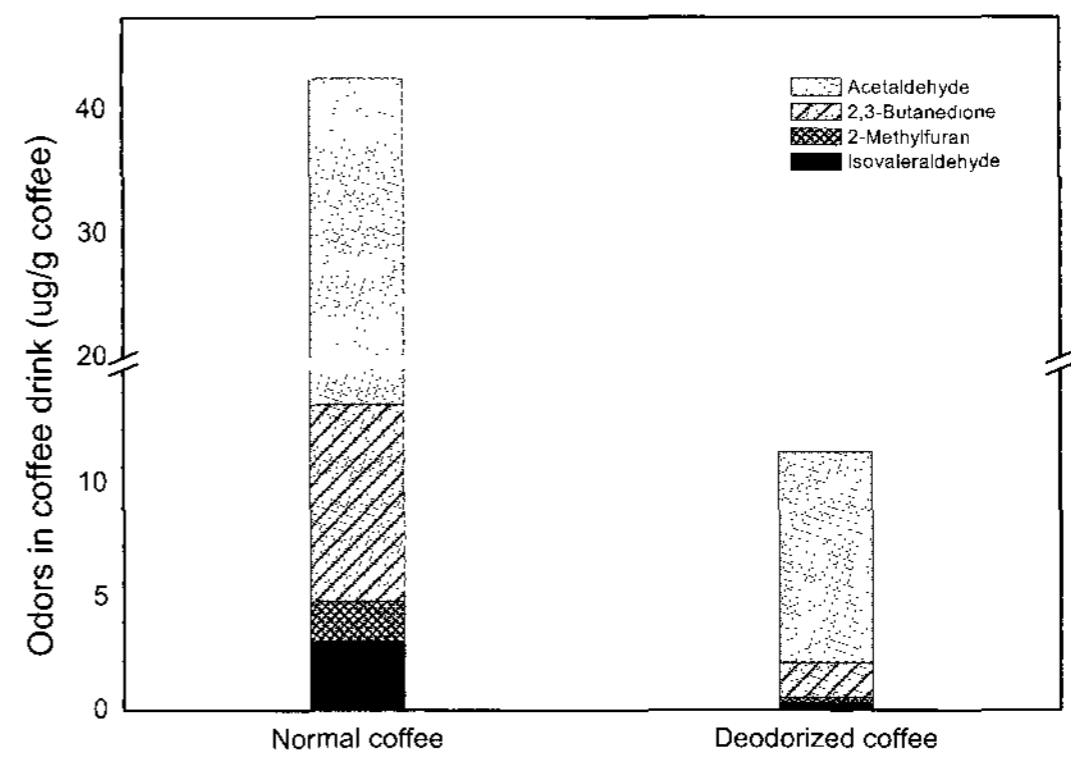


Figure 6. Comparison of normal coffee and deodorized coffee.

요 약

초임계 이산화탄소를 이용하여 커피의 악취 성분을 제거하였고, 탈취된 커피로부터 에스프레소 방식으로 커피 음료를 만들어 대조군과 제거 효율을 비교하였다. 커피의 대표적인 다섯 가지 악취 성분을 대상으로 GC를 이용하여 분석하고 탈취 효율을 측정하였다. 초임계 이산화탄소는 압력과 온도의 영향을 받아 밀도와 용해도가 변화하고 이로써 용해력이 변화하기 때문에, 압력과 온도의 최적화 실험을 하였고 그 결과 350 bar, 70℃의 조건에서 커피 악취 성분이 최대로 제거됨을 알 수 있었다. 탈취된 커피 분말로부터 에스프레소 방식으로 추출된 커피 음료의 향 성분을 변형된 헤드스페이스법으로 수거하여 분석하였다. 그 결과 초임계 탈취 (deodorized)된 커피 분말에서 발생한 악취 성분은 탈취하지 않은 커피 분말에서 발생한 악취 성분보다 총 73% 감소한 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 초정밀생물분리기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Baik, H. J. and Y. S. Ko (1996), Studies on the aroma components of roasted and ground coffee, *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**, 15-18.
2. Kim, K. J. (2001), Studies on the changes in chemical constituents and sensory characteristics of green coffee beans during roasting, Ph.D. Dissertation, Dep. of Food Science and Technology, Kyung Hee University, Suwon.
3. Jang, S. M., G. T. Hur, J. K. Lee, and Y. H. Kim, Coffee Science, p209, Kwangmoonkag, Seoul.
4. Mayer, F. and W. Grosch (2001), Aroma simulation on the basis of the odourant composition of roasted coffee headspace, *Flavour Frag. J.* **16**, 180-190.
5. Sanz, C., L. Maeztu, M. J. Zapelena, J. Bello, and C. Cid (2002), Profiles of volatile compounds and sensory analysis of three blends of coffee : influence of different proportions of arabica and robusta and influence of roasting coffee with sugar, *J. Sci. Food Agric.* **82**, 840-847.
6. Lee, J. S. (2004), Studies on production of a high contents of functional compounds in sesame oil by supercritical carbone dioxide, M. S. Thesis, Ajou University, Suwon.
7. Maeztu, L., C. Sanz, S. Andueza, M. P. D. Pena, J. Bello, and C. Cid (2001), Characterization of espresso coffee aroma by static head space GC-MS and sensory flavor profile, *J. Agric. Food Chem.* **49**, 5437-5444.
8. Ju, Y. W. (2005), Studies on production of a high contents of functional compounds in sesame oil by supercritical carbon dioxide, Ph.D. Dissertation, Ajou University, Suwon.
9. Moon, J. -W. and J. S. Cho (1999), Changes in flavor characteristics and shelf-life of roasted coffee in different packaging conditions during storage, *Korean J. Food Sci. Technol.* **31**, 441-447.