

초임계 추출을 통한 커피 디카페인 과정에서의 트리코넬린과 클로로겐산 손실 최소화를 위한 최적화 연구

임지선^{1,2}, 이승은^{1,3}, 김성준⁴, 송봉근², 박영권³, 이홍식^{1*}

¹한국생산기술연구원

31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

²홍익대학교 화학공학과

04066 서울특별시 마포구 와우산로 94

³서울시립대학교 환경공학과

02504 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163

⁴(주)자텔

06039 서울시 강남구 논현로 149길 62(논현동) 영B/D

(2024년 6월 8일 투고; 2024년 7월 10일 수정본 접수; 2024년 7월 10일 채택)

Optimization Study to Minimize Trigonelline and Chlorogenic acid Loss in the Coffee Decaffeination Process through Supercritical Fluid Extraction

Ji Sun Lim^{1,2}, Seung Eun Lee^{1,3}, Seong Jun Kim⁴, Bonggeun Shong², Young-Kwon Park³, and Hong-shik Lee^{1*}

¹Korea Institute of Industrial Technology

89 Yangdaegiro-gil, Seobuk-gu, Cheonan-si 31056, Republic of Korea

²Department of Chemical Engineering, Hongik University

94, Wausan-ro, Mapo-gu, Seoul 04066, Republic of Korea

³School of Environmental Engineering, University of Seoul

163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea

⁴JARDIN CO., LTD, Young B/D

62, Nonhyeon-ro, 149-gil, Gangnam-gu, Seoul 06309, Republic of Korea

(Received for review June 8, 2024; Revision received July 10, 2024; Accepted July 10, 2024)

요 약

본 연구는 초임계 추출법을 이용하여 커피 생두에서 카페인을 효율적으로 제거하면서도 주요 향미 성분인 트리코넬린과 클로로겐산을 보존하는 최적의 조건을 찾고자 하였다. 다양한 전처리 조건과 초임계 추출 조건을 통해 실험한 결과, 수분 함량이 35%인 생두를 열수 불림하였을 때 카페인 추출률이 90.6%로 가장 높았고, 트리코넬린과 클로로겐산의 보존율은 다소 낮아지는 경향을 보였다. 초임계 추출 시간에 따른 실험에서는 시간이 증가함에 따라 카페인 함량이 감소하였고, 온도와 압력이 60 °C와 40 MPa 일 때의 조건에서 추출한 생두가 카페인 제거와 향미 성분 보존에 가장 효과적이었다. 물의 투입량이 높아짐에 따라 카페인 추출률이 높아졌으나, 향미 성분의 손실도 증가하는 경향이 나타났다. 용매-원료 비가 증가함에 따라 카페인 제거율은 상승하였고, 특히 용매-원료 비가 250인 조건에서 카페인 추출률 91.0%와 트리코넬린 및 클로로겐산 보존율이 각각 99.9% 및 85.9%로 최적의 결과를 보였다.

주제어 : 초임계 유체 추출, 커피, 디카페인, 트리코넬린, 클로로겐산

Abstract : This study investigated the optimal conditions for efficiently removing caffeine from green coffee beans using supercritical fluid extraction while preserving the key flavor compounds, trigonelline and chlorogenic acid. The results of the experiments conducted under various pretreatment and supercritical fluid extraction conditions revealed that the highest caffeine extraction rate was 90.6% and it was achieved when green coffee beans with a moisture content of 35% were soaked in hot water. However, this condition also showed a tendency to slightly reduce the retention rates of trigonelline and chlorogenic acid. In the supercritical fluid extraction time experiments, the caffeine content decreased as the extraction time increased. Furthermore, extraction at a temperature of 60 °C and a pressure of 40 MPa was the most effective in terms of both caffeine removal and flavor

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leehongshik@kitech.re.kr, Tel: +82-41-589-8634, Fax: +82-41-589-8580

<https://doi.org/10.7464/kset.2024.30.3.203> pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

compound preservation. As the amount of water added increased, the caffeine extraction rates increased, but there was also an increase in the loss of flavor compounds. With an increase in the solvent-to-material ratio, the caffeine removal rates improved. The optimal results were observed at a ratio of 250, which achieved a caffeine extraction rate of 91.0% and retention rates of trigonelline and chlorogenic acid of 99.9% and 85.9%, respectively.

Keywords : Supercritical fluid extraction, Decaffeination, Trigonelline, Chlorogenic acid

1. 서 론

카페인은 커피, 차, 초콜릿 등 다양한 식품에 존재하는 알칼로이드로서, 전 세계적으로 널리 소비되고 있다. 그러나 카페인의 과도한 섭취는 건강 문제를 유발할 수 있어, 이를 제거한 디카페인 제품의 수요가 증가하고 있다. 식품의약품안전처[1]에 따르면, 국내의 경우 90% 이상의 카페인을 제거하였을 경우 디카페인 제품으로 표기한다. 카페인 추출 방법으로 용매(염화 메틸렌, 및 에틸 아세테이트) 추출법과 물 또는 초임계 이산화탄소가 주로 사용된다[2]. 염화메틸렌은 높은 독성으로 인해 잔류 용매의 위험성 문제가 제기되었다. 따라서 새로운 용매로 천연 성분으로 존재하는 에틸 아세테이트가 선택되었지만, 주요 단점은 높은 인화성을 가진다. 또한, 물 추출법은 물을 이용해 카페인을 제거하는 방법으로, 친환경적이지만 카페인 외의 다른 성분도 함께 제거되어 생두의 향과 맛의 손실이 발생할 수 있다[3]. 유기용매의 사용에 대한 우려 및 성분의 선택적 추출을 위한 친환경적이고 효율적인 카페인 추출 기술을 필요로 한다[4].

이러한 단점을 극복하기 위해 초임계 유체 추출법(SFE)이 효과적인 대안이다. 초임계 유체 추출법은 유체의 임계점 이상의 온도와 압력 하에 유체의 특이적 성질을 이용하여 물질을 추출하는 방법이다[5]. 카페인과 같이 열에 민감한 천연 물질의 분리 및 정제에 이용되고 있다[6]. Pourmortazavi and Hajimirsadeghi[7]에 따르면, 초임계 이산화탄소를 사용하여 카페인을 제거하는 방법은 유기용매 사용의 위험을 피하면서도 효율적으로 카페인을 분리할 수 있다. 초임계 이산화탄소는 기체와 액체의 성질을 모두 지니고 있어, 높은 밀도 및 점도를 가지고 높은 확산성과 용해도를 바탕으로 카페인을 선택적으로 추출할 수 있다[8]. 이는 비활성 기체로 안전하고, 추출 후 분리가 용이하며 불순물이 남지 않아 환경 친화적이다. 초임계 추출법은 온도와 압력을 조절함으로써 카페인뿐만 아니라 다

양한 생리활성 물질을 선택적으로 추출할 수 있다. 또한, 천연 물에서 향산화물질들을 추출 및 분리하기 위해 초임계 추출법이 사용된다[9]. 초임계 유체의 열물리적 특성을 활용하며 과거의 이론 및 실험 연구에서 연구되었다[10]. 이산화탄소의 극성을 향상시키기 위해 에탄올과 같은 공용매를 첨가하면 더욱 향상될 수 있다[11]. Azevedo et al.[12]은 공용매로 에탄올과 이소프로필 알코올을 사용하여 초임계 이산화탄소로 생두에서 카페인 및 클로로겐산을 추출하였다. 카페인을 제거하기 전에 원두를 물에 담그면 추출 속도가 향상되었으며[13,14], 생두가 젖은 상태에서 유기용매를 이용해 추출했을 때 클로로겐산으로부터 카페인을 효과적으로 제거할 수 있었다[15].

생두 커피의 카페인, 트리코넨린, 클로로겐산은 추출된 커피와 커피 제품의 전반적인 품질에 큰 영향을 미치기 때문에 중요한 성분이다[16]. 세 성분의 화학 구조식은 Figure 1에 나타났다. 퓨린 계열의 알칼로이드인 카페인, 생두에 아라비카 커피에서 4.1 g/kg 건조 질량(dm)의 농도로 존재하며, 중추 신경계 자극, 심박수 증가, 혈압 상승 등의 다양한 건강 효과가 있다[17]. 트리코넨린은 수용성 알칼로이드로 커피의 쓴맛에 기여하며, 보고된 트리코넨린 수준은 아라비카 녹색 커피의 경우 0.9 ~ 1.2 g/100 g(dw)였다[18]. 또한, 로스팅 동안 트리코넨린의 열 분해는 피리딘과 피롤 유도체를 생성하여 커피 향에 영향을 미친다[19]. 커피를 로스팅할 때 트리코넨린과 클로로겐산은 향과 풍미에 영향을 주는 중요한 성분이다[20]. 클로로겐산은 커피에서 주요한 페놀산으로, 커피 생두에서는 8.0 ~ 120 mg/g, 로스팅 생두에서는 0.16 ~ 48 mg/g의 농도로 존재한다[21]. 이는 항산화, 항암, 항염 및 항돌연변이 활동과 같은 기능적 특성을 지닌다[22,23]. 하지만 클로로겐산은 향미 성분은 가공 시에 변질될 우려가 있어 디카페인 시 주의해야 한다.

기존의 카페인 추출 연구에서는 카페인의 제거율에 초점을 두거나, 향미 성분에 대하여 관능 평가의 결과만을 제시하고 성분의 변화에 대한 정량적인 데이터는 적다[24,25]. 디카페인 처

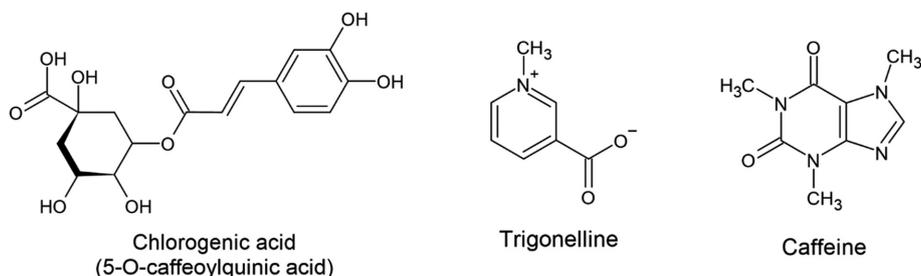


Figure 1. Chemical structures of typical coffee compounds.

리 시 향미 성분의 화학적 조성 변화는 커피의 품질을 결정하는 중요한 요인이다. Honda et al.[26]의 연구에서는 로스팅 조건에 따른 향미 성분의 정량적 변화를 조사한 바 있지만, 초임계 추출 공정의 변수에 따른 영향에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다. 본 연구에서는 초임계 추출 공정 변수에 초점을 두어 디카페인 처리 전과 후를 비교하여 카페인 제거뿐만 아니라 주요 향미 성분인 클로로겐산과 트리코넬린의 함량의 손실되는 정도를 정량적으로 파악하였다. 트리코넬린은 카페인과 다르게 차가 아닌 커피에만 존재하며, 가공에 의한 커피 성분의 변화에 있어 카페인과 트리코넬린은 휘발성이 강하지 않고 로스팅 전후의 차이가 크지 않아 지표 물질로 선정하였다. 불림 공정인 열수처리를 통해 생두의 수분 함량을 증가시키고 공용매 투입 및 추출 온도와 압력을 다르게 하여 디카페인 효율을 높이고 향미 성분의 손실을 최소화하는 공정을 확립하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 시약

커피 생두(Brazil arabica)는 ㈜자뎡 업체에서 제공받았으며, 실험 전 4 °C로 냉장보관 되었다. CO₂(99.5%/대명특수가스), Methanol(99.9%/Sigma-Aldrich), Acetic acid(99%/Sigma-Aldrich), 물(HPLC reagent/삼진순약공업)이 사용되었다.

2.2 초임계 유체 추출(SFE)

추출기의 개략도는 Figure 2에 나타내었다. 추출 장치 내부의 원통형 바스켓 용량은 200 cm³(길이: 19.5 cm, 내경: 4 cm)

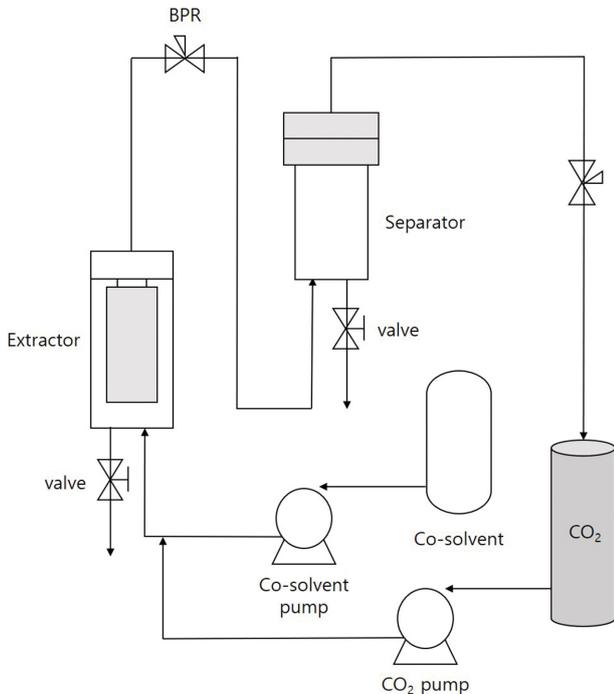


Figure 2. Schematic diagram of the SFE apparatus.

이며, 유속 제어를 위한 밸브, 유체 압력 설정을 위한 펌프(HKS-3000/한양정밀), 감압을 위한 back pressure regulator(26-1000 Series/TESCOMTM), 온도 조절을 위한 저온 항온 순환 수조(AAH57062K/Jeio Tech)로 구성되었다.

전처리된 생두는 추출조 내의 80 ~ 90% 정도의 부피가 되도록 충전하였고, 약 50 g이었다. 충전 후 CO₂를 주입하여 산소와의 접촉을 최소화하였고 실험 조건이 맞춰졌을 때 공용매로 물을 투입하였다. 실험은 추출조 온도 50 ~ 70 °C, 압력 20 ~ 40 MPa 및 추출 시간 120, 240, 360 min에서 진행하였다. CO₂ 펌프 유량은 38.17 g min⁻¹, 물 펌프 유량 0.19 g min⁻¹으로 설정하였다. 이때, 분리조의 압력은 BPR에 의해 4 MPa로 유지되었다 추출이 완료된 후, 감압 및 냉각을 진행하였고, 추출조 내의 생두와 분리조 내의 추출액을 회수하여 분석을 진행하였다. 회수된 생두는 후드에서 overnight으로 자연 건조 후 Vacuum Oven(OV-11/Jeio Tech)에 의해 30 min 동안 50 °C, 0.1 MPa에서 건조되어 4 °C로 냉장 보관되었다. 또한, 회수된 추출액은 감압 증발기(N-1100/EYELA)에 의해 물을 증발시키고 진공 오븐에서 건조되었다. 각각의 온도 및 압력에 따른 디카페인 생두의 카페인 추출률은 Equation (1) 및 향미 성분 보존율은 Equation (2)과 같이 계산되었다.

Extraction rate (%)

$$= \frac{\text{Content of caffeine extracted (mg)}}{\text{Caffeine content before extraction (mg)}} \times 100 \quad (1)$$

Preservation rate (%)

$$= \frac{\text{Content of component remaining after extraction (mg)}}{\text{Content of component before extraction (mg)}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 전처리

생두의 전처리는 열수 처리(hot water, HW), 마이크로파 처리(microwave, MW), 초음파 처리(ultrasonic wave, UW)로 불림 처리되었으며, 이때 수분 함량은 15 ~ 40%로 변화시켰다. 각 수분 함량에 따른 전처리 조건의 샘플은 HW 샘플의 수분 함량이 15, 25, 30, 35 및 40% 일 때 각각 HW-15, HW-25, HW-30, HW-35 및 HW-40으로 명명하였고, 비교군으로 MW 및 UW 샘플도 각각 수분 함량이 35% 일 때 MW-35 및 UW-35으로 명명하였다. 수분 함량은 불림 실험 후 샘플 20 g을 취하여 수분 측정기(HE 53/METTLER TOLED)를 통해 측정되었고, 측정온도는 120 °C, 측정시간은 1시간 30분이 소요되었다.

2.4 커피 생두 성분 분석

생두에 함유된 카페인과 트리코넬린 및 클로로겐산의 정성, 정량 분석을 위한 방법을 확립하였다. 카페인의 경우, 식품공전에는 액체 시료에 포함된 카페인의 함량을 측정하는 방법에 대해서만 제시되어 있다. 생두에 포함된 각 성분을 추출하는 방법에 대해서 예비 실험을 진행하였고, 카페인 추출 효율이

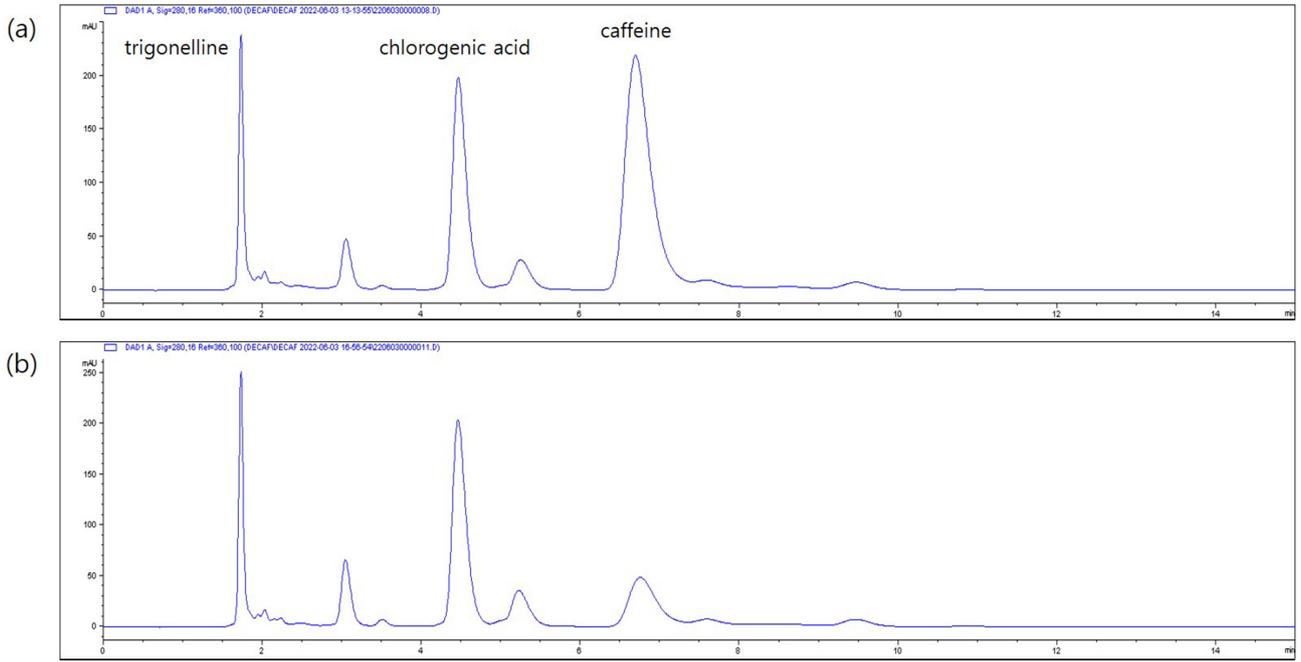


Figure 3. HPLC chromatogram for caffeine, chlorogenic acid, and trigonelline (a) before decaffeination; (b) after decaffeination.

최대화되는 조건을 확립하였다.

커피 생두에 함유되어 있는 카페인과 향미 성분인 트리코넨린 및 클로로젠산을 HPLC로 분석하였다. 디카페인 전과 후의 성분 함량 변화는 Figure 3과 같이 HPLC(1200/Agilent Technologies)를 통해 분석되었다. 디카페인 생두는 가정용 믹서기(HM-560N/Highbell)로 분쇄되어, 생두 2 g과 물 10 mL를 잘 섞이게 혼합한 후, 후드에서 overnight 추출을 진행한 후 분석되었다. HPLC에 사용된 Column은 Allure C18(5 μm, 250 × 4.6 mm)이며, 온도는 35 °C로 설정하였다. 이동상은 water : methanol : acetic acid = 80 : 20 : 0.1였다. 이동상 유속은 1.0 mL min⁻¹이며, 280 nm의 UV detector를 사용하였다.

각 물질의 표준 시약을 녹인 시험용액을 HPLC에서 분석한 결과, 트리코넨린과 클로로젠산이 카페인보다 짧은 체류시간에 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이동상 조성의 조절을 통해 트리코넨린, 클로로젠산, 카페인의 각 피크가 분리되는 조건을 확립하였다. 생두 추출액을 예비 분석한 결과 일부 미지 물질이 함께 검출되었으나 트리코넨린, 클로로젠산, 카페인의 피크와는 뚜렷하게 분리됨을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생두의 전처리 조건이 추출 거동에 미치는 영향

생두 불림 공정에서 수분 함량이 카페인 및 향미 성분의 추출에 미치는 영향을 파악하기 위해 각각의 전처리를 거친 생두를 추출 후, 카페인, 트리코넨린 및 클로로젠산의 함량 변화를 Figure 4에 나타내었다. SFE 조건은 모두 온도 70 °C, 압력 20 MPa, 용매-원료 사용 비율(S/F ratio) 200 및 CO₂ 대비 물

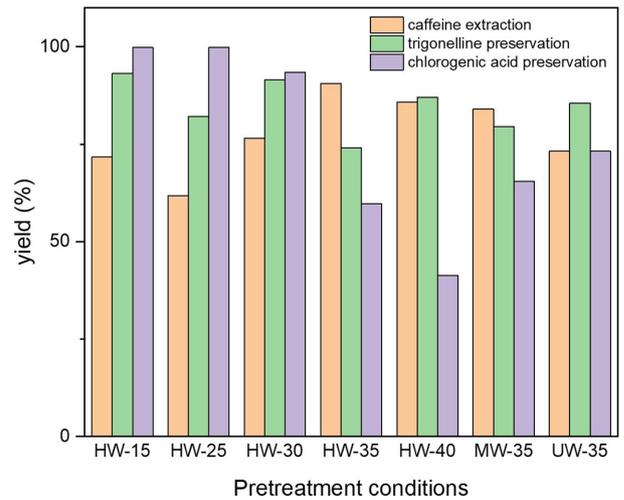


Figure 4. Caffeine extraction and flavor preservation according to pretreatment conditions.

의 비율(water/CO₂)이 0.5%로 동일하였다. 실험 결과, 대조군인 MW 및 UW 보다 HW로 불린 생두의 트리코넨린과 클로로젠산의 보존율이 높았다. 그 중에서도, HW-15에서의 보존율이 93.2 및 99.9%로 가장 높았다. 반면에, HW-15의 카페인 추출률은 71.8%로 낮았다. 카페인 추출률이 가장 높았던 조건은 HW-35에서 90.6%로 가장 높았다.

수분 함량을 비교해보면, 25%에서 35%로 증가함에 따라 카페인 추출률이 증가하는 경향을 보였다. 이는 Peker et al.[27]의 결과와 같이 커피 생두 조직의 공극이 팽윤될수록 용매의 침투가 용이해지고, 용질의 촉진된 방출로 인해 추출이 더욱 효과적이었을 수 있다. 반면에 수분 함량 35%까지는 추출률이 증가하다가 감소하는 경향이 관찰되었다. 수분 함량을 35%까

Table 1. Mass balance before and after extraction according to pretreatment conditions

Pretreatment conditions	Coffee bean weight (g)				Extract weight (g)	Recovery rate (%)
	Before decaffeination		After decaffeination			
	Before drying	After drying	Before drying	After drying		
HW-15	50.1	41.7	60.4	38.2	0.05	91.7
HW-25	55.1	41.5	76.0	56.7	0.05	99.9
HW-30	42.0	29.6	52.1	29.0	0.05	98.1
HW-35	46.2	30.0	54.3	28.8	0.12	96.3
MW-35	43.1	27.6	49.1	26.5	0.05	96.3
UW-35	48.1	33.7	60.5	32.9	0.18	98.2

지 늘리면 카페인의 추출 수율이 높아지지만 그 이상의 수분 함량은 오히려 추출률을 감소시킨 것으로 보고한 Tello et al. [28]의 실험 결과와 비슷하다. 이는 공극이 일정 수준 이상으로 커지고 나면 더 이상 물질전달에 영향을 주지 않기 때문으로 사료되며, 또한 생두 조직 내에 존재하는 수분이 지나치게 많을 경우 초임계 CO₂가 조직 내부를 침투하는 것을 방해했기 때문인 것으로도 볼 수 있다. 이 두 가지 상반된 효과가 중첩되면서 수분 함량이 일정 수준 이상이 되면 카페인의 추출률이 정체되는 것으로 보인다. 수분 함량이 15% 일 때 오히려 추출률이 높게 나온 것도 초임계 CO₂의 침투가 더 원활히 되었기 때문이라고 사료된다. 반면에 트리코넬린과 클로로젠산 함량은 수분 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

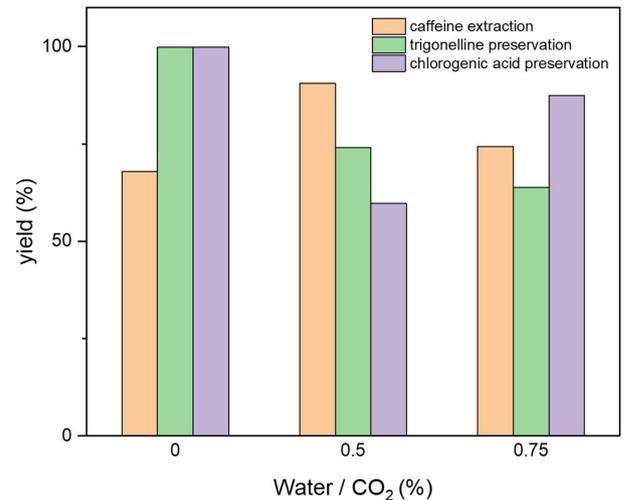
카페인 추출률이 제일 높았던 35%의 수분 함량에서 불림 방법에 따른 카페인 추출률 및 트리코넬린과 클로로젠산의 보존율을 비교해보면, HW가 디카페인에 효과적으로 진행됨을 확인할 수 있다. 향미 성분의 보존율은 반대로 비교적 낮은 것을 확인할 수 있다. 카페인 추출률과 트리코넬린 및 클로로젠산 보존율을 모두 고려했을 때, HW-35가 최적의 불림 조건인 것으로 보인다.

추출 전후 생두의 물질수지를 알아보기 위해 추출 후 회수한 생두 및 분리조에서 회수한 추출액의 건조 중량을 측정하여 Table 1에 나타냈다. 회수율은 HW-25에서 99.9%로 가장 높았고, HW-15에서 91.7%로 가장 낮았다. 회수율이 평균적으로 96.8%로, 이는 약 3% 가량의 손실이 일어난 것으로 보인다.

3.2 초임계 추출 조건에 따른 카페인 추출률 및 향미성분의 보존율의 변화

3.2.1 공용매의 비율이 추출 거동에 미치는 영향

CO₂의 낮은 극성을 보완하기 위해 공용매로 물을 투입하였고, CO₂ 대비 물의 비율이 카페인 추출률 및 트리코넬린과 클로로젠산의 보존율에 미치는 영향을 알아보았다. SFE 조건은 모두 온도 70 °C, 압력 20 MPa, S/F ratio 200으로 동일하였다. 추출 조건 70 °C 및 20 MPa에서 CO₂ 대비 물의 비율이 1% 내외일 때 CO₂와 물이 용해되는 것을 알 수 있다[29]. 따라서 CO₂ 대비 물의 비율을 0, 0.5, 0.75%로 변화시켜 추출

**Figure 5.** Caffeine extraction and flavor component preservation component according to water input ratio to CO₂.

을 진행한 결과는 Figure 5에 나타내었다. 실험 결과, CO₂ 대비 물의 비율이 0.5% 일 때 카페인 추출률이 90.6%로 가장 높았고, 0% 일 때에 트리코넬린 및 클로로젠산의 보존율이 모두 99.9%로 가장 높았다.

추출 시 물을 투입하지 않았을 때와 비교하여 물을 공용매로 투입하였을 때 카페인 추출률이 더 높았다. 이러한 결과는 공용매인 물에 의해 초임계 CO₂의 극성이 증가하면 상대적으로 극성이 높은 카페인의 추출도 향상되었음을 의미한다[30]. 반면에, 트리코넬린과 클로로젠산의 보존율은 카페인 추출률과 반대되는 경향을 나타냈다. 이 결과를 통해 카페인뿐만 아니라 트리코넬린과 클로로젠산도 물에 용해되는 것을 알 수 있다. 따라서 향미 성분의 손실을 고려하여 공용매 투입 비율을 정밀하게 제어하는 것이 중요한 요소이다.

3.2.2 추출 온도와 압력이 추출 거동에 미치는 영향

추출 온도와 압력이 카페인 추출률과 트리코넬린 및 클로로젠산의 보존율에 미치는 영향을 알아보기 위해 50 ~ 70 °C의 온도와 20 ~ 40 MPa의 압력에서 추출을 진행하였다. 추출 온도와 압력은 이전에 보고된 연구를 참고하여 실험 범위를 결정하였다[31]. 온도 및 압력 조건 별 결과는 Figure 6에 나타났

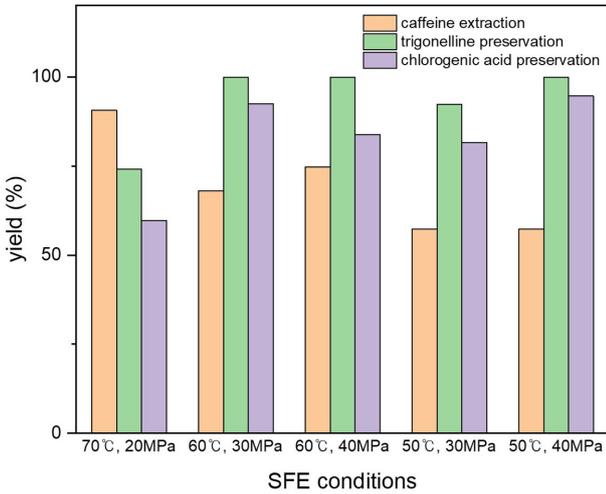


Figure 6. Caffeine extraction and trigonelline and chlorogenic acid preservation according to extraction temperature and pressure.

다. 70 °C에서 추출된 생두와 비교하여 50, 60 °C에서 처리한 생두에서는 트리코넬린과 클로로겐산의 보존율이 향상되는 것을 확인하였다. 이를 통해 향미 성분은 고온에 취약하다는 것을 알 수 있다. 온도를 조절하여 향미 성분의 함량을 유지시키는 것이 중요할 것으로 사료된다. 반면에, 온도가 높을수록 카페인 추출률이 증가하는 경향을 보인다. 이는 Peker et al. [14]의 결과와 일치한다. 특히, 70 °C에서 추출된 생두에서 카페인의 추출률이 가장 높았다.

향미 성분을 보존하면서 카페인 추출률을 목표치에 달성하려면 더 낮은 온도에서 압력을 제어해야 한다. 추출 온도 50 °C에서는 추출 압력을 높여도 카페인 추출률이 일정 수준 이상 높아지지 않았지만, 60 °C에서는 추출 압력이 높을수록 카페인 추출률이 향상되었다. 반대로 트리코넬린과 클로로겐산은 50 °C에서 추출 압력을 높였을 때 더 향상되었다. 60 °C, 40 MPa 조건에서 추출한 생두의 향미 성분인 트리코넬린과 클로로겐산 함량이 높게 유지되며 카페인 함량이 근접한 것으로 나타났다.

3.2.3 추출 시간 및 S/F ratio가 추출 거동에 미치는 영향

추출 시간에 따른 카페인의 함량 변화를 비교하기 위해 2, 4, 6시간에서 실험을 진행하였고, 그 결과는 Table 2에 나타난다. 추출 전의 생두 내의 카페인 함량은 0.75%였고 2, 4, 6시간 동

안 추출을 진행하였을 때 각각 0.51, 0.35, 0.19%였다. 추출 시간이 증가함에 따라 카페인 함량이 완만하게 감소하였다. 일반적인 추출에서 물질의 함량 변화를 보면, 초기에는 추출 속도가 빠르다가 점차 완만해지는 경향을 보인다. 이는 용질의 추출 속도는 두 상 사이의 농도 차에 비례하기 때문이다. 반면에, 본 연구에서는 카페인 함량이 완만하게 감소하는 경향을 보여, 추출 시간에 따른 속도 변화가 크게 나타나지 않았다. 이는 카페인 추출의 율속 단계가 용매와 용질 간의 상호작용보다 물질 전달 단계임을 의미한다.

S/F ratio는 용매(CO₂) 대비 원료(생두)의 사용량 비율로 시간 당 생산 효율을 결정하기 위해 CO₂의 압력, 온도, 냉각 등의 용량을 결정하는 척도이다. S/F ratio가 카페인 추출률 및 트리코넬린과 클로로겐산의 보존율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Table 2에 나타냈다. 이때 SFE 조건은 온도 60 °C, 압력은 40 MPa, CO₂ 대비 물 투입 비율은 0.5로 고정하였고, 추출 시간을 2, 4, 6시간 및 S/F ratio를 70, 135, 200 및 250으로 변화를 주었다.

실험 결과, 추출 시간이 증가할수록 카페인의 추출률이 증가하였고, 2 및 4시간 동안 추출하였을 때 보다, 6시간 동안 추출한 결과에서 카페인 추출률이 74.7%, 클로로겐산의 보존율이 83.8%로 높게 유지된 것을 볼 수 있다. 높은 카페인 추출률과 향미 성분의 보존율을 위해서 6시간이 최적의 추출 시간임을 확인하였다. 전체적으로 S/F ratio가 높을수록 카페인의 추출률과 클로로겐산의 보존율이 현저히 높은 것을 볼 수 있다. 특히 S/F ratio 값이 200 일 때와 비교하여 250 일 때 추출된 생두는 카페인 추출률 91.0%와 트리코넬린 및 클로로겐산의 보존율 각 99.9% 및 85.9%로 가장 높았다. 이때 추출된 생두의 카페인 함량은 총 0.09% 밖에 되지 않았다. 효과적인 카페인 제거를 만족하면서도 트리코넬린과 클로로겐산 함량 또한 높게 유지되어 최적의 추출 조건으로 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 초임계 추출법을 활용하여 커피 생두의 디카페인 처리를 효과적으로 수행하면서도 향미 성분의 손실을 최소화할 수 있는 최적의 조건을 제시하였다. 전처리 및 추출 조건을 다양하게 조절함으로써 카페인 추출 효율을 극대화하고, 동시에 트리코넬린과 클로로겐산과 같은 향미 성분의 보존율을

Table 2. Caffeine extraction and flavor component preservation component according to S/F ratio (Extract conditions; 60 °C, 40 MPa)

S/F ratio	Extraction time (hr)	Caffeine content (%)	Extraction (%)	Preservation (%)	
			Caffeine	Trigonelline	Chlorogenic acid
70	2	0.51	42.7	99.9	20.5
135	4	0.35	60.7	99.9	18.4
200	6	0.19	74.7	99.9	83.8
250	6	0.19	91.0	99.9	85.9

높이는 방법을 고안하였다. 수분 함량이 35%인 열수 불림 및 60 °C, 40 MPa에서 추출한 결과, 카페인 추출률과 향미 성분의 보존율이 최적화되었음을 확인하였다. 특히, 공용매 투입과 S/F ratio의 조절을 통해 카페인 제거와 향미 성분 보존 간의 균형을 맞출 수 있었다. 커피 생두의 향미 성분 분석법을 확립하여 정성뿐만 아니라 정량적으로 디카페인 처리 전 후의 성분 변화를 비교할 수 있었고, 구체적으로 향미 성분의 함량을 정량적인 수치로 나타냈다. 이러한 연구 결과는 디카페인 커피의 품질을 높이는 데 기여할 수 있으며, 초임계 추출법은 디카페인 커피 생산에 매우 유망한 기술임을 입증하였다.

감 사

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구이다[S3245287].

Nomenclature

Supercritical fluid extraction (SFE); hot water (HW); microwave (MW); ultrasonic wave (UW); 용매-원료 사용 비율 (S/F ratio); CO₂ 대비 물의 비율 (water/CO₂)

References

1. Ministry of Food and Drug Safety, <https://www.mfds.go.kr/index.do>, accessed on September 23, 2024.
2. Marco, I. D., Riemma, S., and Iannone, R., "Life Cycle Assessment of Supercritical CO₂ Extraction of Caffeine from Coffee Beans," *J. Supercrit. Fluids*, **133**, 393-400 (2018).
3. Marco, I. D., Riemma, S., and Iannone, R., "Supercritical Carbon Dioxide Decaffeination Process: a Life Cycle Assessment Study," in CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS (2017).
4. Menzio, J., Binello, A., Barge, A., and Cravotto, G., "Highly-efficient Caffeine Recovery from Green Coffee Beans under Ultrasound-assisted SC-CO₂ Extraction," *Processes*, **8**(9), 1062 (2020).
5. Lee, S., Yun, J., and Chun, B., "Fatty Acid Composition and Oxidative Properties of Anchovy Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technol.*, **17**(3), 266-272 (2011).
6. Kim, D. W., Heo, H., and Lim, K. T., "Study of Supercritical Carbon Dioxide/n-Butyl Acetate Co-solvent System with High Selectivity in Photoresist Removal Process," *Clean Technol.*, **23**(4), 357-363 (2017).
7. Pourmortazavi, S. M. and Hajimirsadeghi, S. S., "Supercritical Fluid Extraction in Plant Essential and Volatile Oil Analysis," *J. Chromatog. A*, **1163**(1-2), 2-24 (2007).
8. Park, J., Cho, Y., Jeong, Y., and Chun, B., "Quality Properties of Conger Eel (*Conger myriaster*) Oils Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Conventional Methods," *Clean Technol.*, **25**(4), 275-282 (2019).
9. Shin, E. M., Joo, Y. E., Jung, S. M., Suh, J., and Kim, C., "Separation of Antioxidants and Glucose from Grape Skin Extract Using Polyethylene Glycol and Sodium Citrate," *Clean Technol.*, **29**(2), 109-117 (2023).
10. Hasan, N. and Farouk, B., "Mass Transfer Enhancement in Supercritical Fluid Extraction by Acoustic Waves," *J. Supercrit. Fluids*, **80**, 60-70 (2013).
11. Araújo, M. N., Azevedo, A. Q. P. L., Hamerski, F., Voll, F. A. P., and Corazza, M. L., "Enhanced Extraction of Spent Coffee Grounds Oil using High-pressure CO₂ Plus Ethanol Solvents," *Ind. Crops Prod.*, **141**, 111723 (2019).
12. Azevedo, A. B. A. D., Mazzafera, P., Mohamed, R. S., Melo, S. A. B. V. D., and Kieckbusch, T. G., "Extraction of Caffeine, Chlorogenic Acids and Lipids from Green Coffee Beans Using Supercritical Carbon Dioxide and CO-Solvents," *Braz. J. Chem. Eng.*, **25**(03), 543-552 (2008).
13. MacHmudah, S., Kitada, K., Sasaki, M., Goto, M., Munemasa, J., and Yamagata, M., "Simultaneous Extraction and Separation Process for Coffee Beans with Supercritical CO₂ and Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(4), 2227-2235 (2011).
14. Peker, H., Srinivasan, M. P., Smith, J. M., and McCoy, B. J., "Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide," *AIChE J.*, **38**(5), 761-770 (1992).
15. Baldino, L., Scognamiglio, M., and Reverchon, E., "Elimination of Tryptamines from Green Coffee by Supercritical CO₂ Extraction," *Can. J. Chem. Eng.*, **99**(6), 1345-1351 (2021).
16. Atlabachew, M., Abebe, A., Wubiench, T. A., and Habtemariam, Y. T., "Rapid and Simultaneous Determination of Trigonelline, Caffeine, and Chlorogenic Acid in Green Coffee Bean Extract," *Food Sci. Nut.*, **9**(9), 5028-5035 (2021).
17. Jeszka-Skowron, M., Frankowski, R., and Zgoła-Grześkowiak, A., "Comparison of Methylxantines, Trigonelline, Nicotinic Acid and Nicotinamide Contents in Brews of Green and Processed Arabica and Robusta Coffee Beans – Influence of Steaming, Decaffeination and Roasting Processes on Coffee Beans," *LWT*, **125**, 109344 (2020).
18. Mediani, A., Kamal, N., Lee, S. Y., Abas, F., and Farag, M. A., "Green Extraction Methods for Isolation of Bioactive Substances from Coffee Seed and Spent," *Sep. Purif. Rev.*, **52**(1), 24-42 (2023).
19. Maria, C. A. B. D., Trugo, L. C., Neto, F. R. A., Moreira, R. F. A., and Alviano, C. S., "Composition of Green Coffee Water-soluble Fractions and Identification of Volatiles Formed during Roasting," *Food Chem.*, **55**(3), 203-207 (1996).
20. Heo, J., Adhikari, K., Choi, K. S., and Lee, J., "Analysis of Caffeine, Chlorogenic Acid, Trigonelline, and Volatile Compounds in Cold Brew Coffee using High-performance

- Liquid Chromatography and Solid-phase Microextraction—gas Chromatography-mass Spectrometry,” *Foods*, **9**(12), 1746 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9121746>.
21. Vitaglione, P., Fogliano, V., and Pellegrini, N., “Coffee, Colon Function and Colorectal Cancer,” in *Food and Function*, **3**, 916-922 (2012).
 22. Ludwig, I. A., Clifford, M. N., Lean, M. E. J., Ashihara, H., and Crozier, A., “Coffee: Biochemistry and Potential Impact on Health,” *Food Func.*, **5**(8), 1695-1717 (2014).
 23. Dijk, A. E. V., Olthof, M. R., Meeuse, J. C., Seebus, E., Heine, R. J., and Dam, R. M. V., “Acute Effects of Decaffeinated Coffee and the Major Coffee Components Chlorogenic Acid and Trigonelline on Glucose Tolerance,” *Diabetes Care*, **32**(6), 1023-1025 (2009).
 24. Santo, A. T. E., Siqueira, L. M., Almeida, R. N., Vargas, R. M. F., Franceschini, G. N., Kunde, M. A., Cappellari, A. R., Morrone, F. B., and Cassel, E., “Decaffeination of Yerba Mate by Supercritical Fluid Extraction: Improvement, Mathematical Modelling and Infusion Analysis,” *J. Supercrit. Fluids*, **168**, 105096 (2021).
 25. Prokopchuk, D. I., Kostenko, M. O., and Pokrovskiy, O. I., “Spontaneous Precipitation of Caffeine from Supercritical Extracts of Roasted Coffee Beans,” *Theoret. Found. Chem. Eng.*, **55**(5), 1010-1015 (2021).
 26. Honda, M., Takezaki, D., Tanaka, M., Fukaya, M., and Goto, M., “Effect of Roasting Degree on Major Coffee Compounds: A Comparative Study between Coffee Beans with and without Supercritical CO₂ Decaffeination Treatment,” *J. Oleo Sci.*, **71**(10), 1541-1550 (2022).
 27. Peker, H., Srinivasan, M. P., Smith, J. M., and McCoy, B. J., “Caffeine Extraction Rates from Coffee Beans with Supercritical Carbon Dioxide,” *AIChE J.*, **38**(5), 761-770 (1992).
 28. Tello, J., Viguera, M., and Calvo, L., “Extraction of Caffeine from Robusta Coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) Husks using Supercritical Carbon Dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, **59**, 53-60 (2011).
 29. Bamberger, A., Sieder, G., and Maurer, G., “High-pressure (vapor+liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at Temperatures from 313 to 353 K,” *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 97-110 (2000).
 30. Park, H. S., Lee, H. J., Shin, M. H., Lee, K., Lee, H., Kim, Y., Kim, K. O., and Kim, K. H., “Effects of Cosolvents on the Decaffeination of Green Tea by Supercritical Carbon Dioxide,” *Food Chem.*, **105**(3), 1011-1017 (2007).
 31. Machmudah, S., Kitada, K., Sasaki, M., Goto, M., Munemasa, J., and Yamagata, M., “Caffeine and Chlorogenic Acid Separation from Raw Coffee Beans using Supercritical CO₂ in Water,” *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008).