

초임계 이산화탄소에 의한 유자씨의 효과적인 추출과 화학적 성분

이석희 · 천재기 · 주창식
부경대학교 공과대학 화학공학부

Effective Extractions and Chemical Components of Citron Seed Extracts by Supercritical Carbon Dioxide

Seok-Hee Lee, Jae-Kee Cheon and Chang-Sik Ju

Division of Chemical Engineering Pukyong National University

Abstract

The extraction characteristics of volatile compounds from powdered citron seed have been investigated by the use of supercritical carbon dioxide(SC-CO₂) and cosolvents. The extract was analyzed by GC and GC/MS technique. The extraction yield was increased as the pressure was increased, the temperature was decreased, and the quantities of the fluid was decreased. The extraction condition for maximum yield was determined with the extraction yield of 19.8 wt% at 600 m of particle size of citron seed, 313K of temperature, 20.7 MPa of pressure and 20 L/min of SC-CO₂ flow rate. Ethanol was the most efficient cosolvent among ethanol, benzene and hexane. The extraction yield was increased by about 1.33 times with the addition of ethanol as a cosolvent to SC-CO₂. The average extract was composed of five major components in the order of acetal, oleic acid, palmitic acid, 1,1-diethoxypentan-4-one and ethyl palmitate. The volatile compounds extracted with only SC-CO₂ were acetal of 4.56 g, oleic acid of 2.31 g, palmitic acid of 1.96 g, n-hexanal of 1.59 g, ethyl palmitate of 1.47 g and 1,1-diethoxy pentan-4-one of 1.22 g per 100 g of the powdered citron seed.

Key words: citron seed, supercritical carbon dioxide, extraction yield, cosolvent, extract compound

서 론

감귤류에 속하는 유자는 비타민 C와 무기질을 많이 포함하고 있는 알칼리성 과실로서 제주를 비롯한 남해안 일대에서 주로 생산되고 있으며, 최근 생산량이 급격히 증가하고 있는 실정이다(농림부, 1997). 유자는 액즙이 풍부하고 향이 좋아서 각종 요리의 향미료로 사용되거나, 유자청 제조에 많이 사용되고 유자 가공량은 전체 생산량에 비해 적은 양이다. 그러나 최근 우리나라 식생활 문화의 변화로 인하여 건강식품에 대한 관심이 높아져 천연 식품의 가공품이 각광을 받고 있어, 유자에 대한 새로

운 가공법의 필요성이 대두되고 있다.

유자에 관한 연구는 한국산 유자의 일반성분에 관하여는 기간별 변화에 관하여, 또한 특수성분은 성숙기에 관하여 amino acid, vitamin C, 유리기, 유기산 및 향성분 등을 분석하였고(정지훈, 1974), 유자 원료와 유자차의 이화학적 특성, 향기성분 및 유자씨의 지방산 조성을 분석하였다(이현유 등, 1987). 유자 주스 제조시 기초자료인 착즙방법에 따른 유자 착즙액의 특성 및 향기성분을 조사하였고(이영철 등, 1994), 유자과즙의 향기성분을 비교 분석하기 위해 회전식 마쇄착즙, 압착식 및 벨트식 착즙 방법을 사용하여 유자과즙을 착즙하여 향기성분을 분석하였고(정진웅 등, 1994), 또한 유자과즙을 5°C 저온저장과 -20°C로 동결저장하면서 저장기간에 따른 품질 변화를 연구하였다(정진웅 등, 1995). 유자의 다양한 가공을 위하여 유자 부산물인 착즙 후의 과피를 이용하여 유자 oleoresin을 제조하기 위한

Corresponding author: Seok-Hee Lee, School of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea.
Phone: 051-620-1379, Fax: 051-625-4055
E-mail: shlee@pknu.ac.kr

적정조건을 설정하였다 (정진용 등, 1998). 유자 증에서 유자씨는 지방과 단백질이 다량 함유하고 있으므로, 본 실험에서 건강식품으로 관심을 갖고 있는 유자씨 분말로부터 초임계 이산화탄소를 사용하여 유용한 향기성분을 추출하였다.

초임계 유체 추출법은 증류법에 비하여 분리에 소요되는 에너지양이 적고 열에 변하기 쉬운 성분의 변질을 막을 수 있으며, 용매 추출법에 비해서는 용매의 회수가 용이하고 무독성 및 비활성이기 때문에 순도와 독성문제가 까다로운 식품 및 의약품 등의 추출에 유리하다(Brunner, 1994). 사용되는 초임계 유체는 많으나, 특히 이산화탄소는 다른 유체에 비해 쉽게 초임계 상태를 만들 수 있고 무색, 불연성, 무독성 및 용질과의 비반응성의 장점이 있어 식품의 추출용매로 가장 널리 사용되고 있다 (Broge, 1982). 또한 이산화탄소의 용질의 용해도나 선택도를 높이기 위해서, 용질과 친화력이 좋은 보조용매를 소량 첨가한 초임계 혼합유체를 용매로 사용하여 용질의 추출량을 증가시키는 연구가 많이 진행되고 있다(Dobbs, 1986; Koo, 1993).

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 사용한 회분식 추출 실험을 통하여, 건강식품으로 관심을 갖고 있는 유자씨의 분말로부터 추출압력, 온도 및 유량 등의 변화에 따른 향기성분의 추출수율을 조사하고, 향기성분의 선택적 추출을 위해 몇 가지 보조용매와 그 농도가 추출특성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 최적조건에서 추출한 향기성분과 최적상태에서 보조용매를 사용한 향기성분을 GC와 GC/MS로 분석하였고, 추출시간 별로 추출한 향기성분의 성분변화를 고찰하였다.

재료 및 방법

시료 및 시약

본 실험에서 사용한 유자는 2000년 12월 거제도에서 황색 완숙 과실을 수확한 것으로, 유자청을 만들 때 분리된 유자씨를 물로 깨끗이 세척하여 실험에 사용하였다. 유자씨를 초임계 유체추출에 적합하게 하기 위해서 진공건조기(JE10 TECH, VO-10X)로 60°C에서 3일 동안 수분을 제거하였다. 건조 유자씨를 분쇄기(Hanil, 680T)로 600 m 입자 크기로 분쇄하여 유자씨 분말을 잘 혼합한 후, 병에 담아 밀봉한 상태로 냉장고에 보관하면서 추출용 시료로 사용하였다. 초임계 유체는 순도 99.9% 이상인 이

산화탄소를 사용하였고, 보조 용매인 헥산, 벤젠, 에탄올은 특급시약을 사용하였다.

추출 실험

초임계유체 추출장치는 이 등(2000)에 의해 사용한 실험장치와 같다. 유자씨 분말 100 g을 정확히 칭량한 후 추출기에 넣고 시료가 흐르지 않도록 양 끝을 목화솜으로 막고 추출기를 장치에 고정시킨다. 이산화탄소 고압펌프 주입부의 공동화현상을 막기 위해서 냉각조의 온도를 미리 -20°C까지 냉각시키고, 예열기를 가동하여 추출온도를 조절하였다. 이산화탄소의 실린더 밸브와 check valve를 열고 고압펌프를 작동시켜 초임계 이산화탄소를 추출기에 공급하였다. 이 때 추출압력과 유속은 압력계와 gas meter 눈금을 보면서 고압펌프의 stroke와 back pressure regulator로 조절하였다.

추출기 출구로 나오는 고압의 혼합물은 가온된 back pressure regulator와 metering valve를 통하여 분리기에서 대기압으로 감압되면서 이산화탄소와 추출물로 분리되었다. 이 때 통과하는 이산화탄소의 유량은 gas meter로 측정하였고 그 후 이산화탄소는 대기중에 방출하였다. 보조용매를 사용하는 경우 전체 추출공정이 추출하고자 하는 조건으로 되었을 때, 보조용매 펌프를 작동시켜 stroke를 조절하면서 보조용매를 주입시켰으며 보조용매의 종류와 주입량의 변화에 대한 추출수율을 측정하였다.

유자씨 분말입자 600 m, 초임계 이산화탄소의 압력 20.7 MPa, 온도 313 K 및 유량 20 L/min에서 추출한 향기성분과 또한 앞의 조건에서 각종 보조용매를 유량 2 mL/min로 첨가하여 추출할 때 추출된 향기성분을 100 mL 에탄올에 용해시켜 분석시료를 만들었다. 그리고 최적조건에서 보조용매 에탄올을 사용한 경우에 대해서 10분, 30분, 50분, 80분, 120분까지 추출된 향기성분의 질량을 각각 측정하고, 추출물을 에탄올 각각 30 mL에 용해시켜 성분 분석시료로 사용하였다.

성분의 분석

초임계 CO₂ 추출물의 향기성분 분석에는 GC와 GC/MS를 사용하였다. GC(Hewlett Packard Series II, 5890)의 column은 HP-1(0.5 mm×25 m×0.33 μm), column 유속은 3 mL/min, detector는 FID이었고, oven 온도는 50°C에서 시작하여 2분간 유지하다 4°C/min, 7°C/min의 속도로 120°C, 270°C까지

각각 2단계 승온시키고 마지막 시간을 14분 간 유지시켰다. 이 때 injector온도는 300°C이었다. GC/MS (Shimadzu, GCMA/QP 5050A)의 column은 HP-5MS (0.32 mm×3.0m×0.25 μm), detector는 TIC를 사용하였고, oven온도는 50°C에서 시작하였고 승온방법은 GC의 경우와 같이 하여 성분분석을 시행하였다. 이 때 mass range는 35~500이었고 mass spectrometer에서 얻은 chromatogram의 분자구조를 Wiley database로 확인하였다.

결과 및 고찰

압력의 영향

입자크기 600 m로 분쇄한 유자씨로부터 향기성분을 추출하기 위하여, 유자씨 100 g을 추출기에 충전하고 초임계 이산화탄소를 20 L/min (STP)의 일정 유량을 유지하고, 추출온도 313K에서 유자씨의 향기성분의 추출에 미치는 압력의 영향을 추출시간에 대해 나타낸 것이 Fig. 1이다. 추출온도 313 K에서 초임계유체 CO₂를 사용하였을 때 추출시작 110분 이후에 추출평형에 도달하였고; 추출압력 13.8 MPa (2000 psi), 20.7 MPa 및 27.6 MPa에서 최대 추출수율은 각각 8.74, 19.8 및 19.3 wt%이었다. 추출압력 20.7 MPa와 27.6 MPa에서 추출수율은 서로 큰 영향이 없었으나, 추출압력이 낮은 13.8 MPa에서는 추출수율이 훨씬 감소하였다. 본 실험에서와 같이 추출압력이 증가할수록 추출수율은 상당히 증가하였는데, 이는 초임계상태 용매의 용해도는 용매의 밀도에 크게 의존하고 있기 때문에 압력이 증가함으로써 추출수율이 증가하나, 추출압력 20.7 MPa 이상

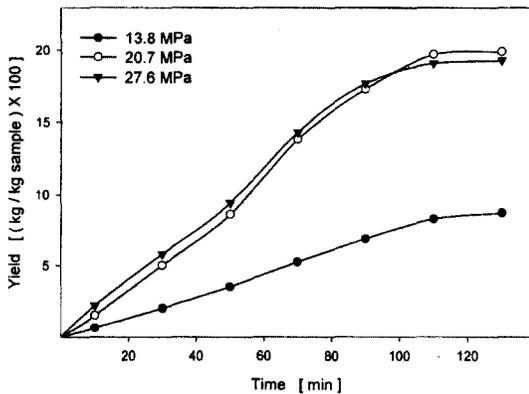


Fig. 1. Extraction yield as time for various pressure of CO₂ at 313 K.

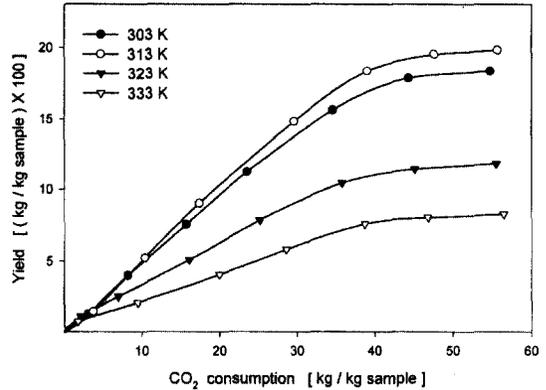


Fig. 2. Effect of temperature on the extraction yield of citron seed with supercritical CO₂ at 20.7 MPa.

높은 압력은 추출수율에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

온도의 영향

추출기에 유자씨 시료를 100 g씩 충전하고 추출압력 20.7 MPa에서 초임계 이산화탄소를 20 L/min의 유량으로 화학성분을 추출하였을 때, 이산화탄소의 통과량과 추출수율에 대한 추출온도의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과에서와 같이 추출온도 303 K, 313 K, 323 K 및 333 K에서 최종 추출수율은 각각 18.3, 19.8, 11.8 및 8.3 wt%이었으며, 추출온도 313 K에서 최대의 추출수율을 나타내었다. 특히 추출온도 303 K와 313 K사이에서 추출속도와 최종 추출수율의 차이는 크지 않았다. 온도의 영향도 압력의 영향과 같이 크게 나타났고 온도가 낮을수록 추출수율이 증가하는 경향이였다. 그러나 이산화탄소 임계온도 근처에서 보다는 313 K에서 추출수율이 가장 높았다.

천연물질의 초임계 유체 추출과정에서 온도의 영향은 추출압력에 따라서 교차현상이 있으며, 이는 초임계 용매의 밀도와 용질의 용해도 사이의 경쟁효과로 설명하고 있다(King & Bott, 1993). 본 실험에서는 30 MPa보다 낮은 압력에서 추출하였으므로 교차현상은 볼 수 없었다.

유량의 영향

초임계 유체의 유량이 추출수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 추출온도 313 K와 추출압력 20.7 MPa에서 유량을 변화시킨 추출수율의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 초임계 이산화탄소의 유량 10 L/

min, 20 L/min 및 30 L/min일 때, 최대 추출수율은 각각 14.7, 19.8 및 17.2 wt%이었고, 추출초기에는 추출속도와 추출수율이 거의 일정하게 변화하였다. 여기서 유체의 유량 10 L/min와 20 L/min에서 유량이 클수록 물질전달속도가 커져서 추출수율이 증가하였으나, 이산화탄소의 유량 30 L/min에서는 이산화탄소 통과량을 기준으로 유량이 클수록 추출수율은 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다.

유체 이산화탄소의 유량이 너무 클 때는 추출물의 일부가 큰 유량으로 인하여 이산화탄소와 함께 유출되기 때문에 추출물의 손실이 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 일정유량 이상이 되면 추출수율에 좋은 영향을 미치지 못하고 유량을 너무 크게 하는 것은 비경제적 공정이므로 본 실험의 적당한 유량은 20 L/min이었다.

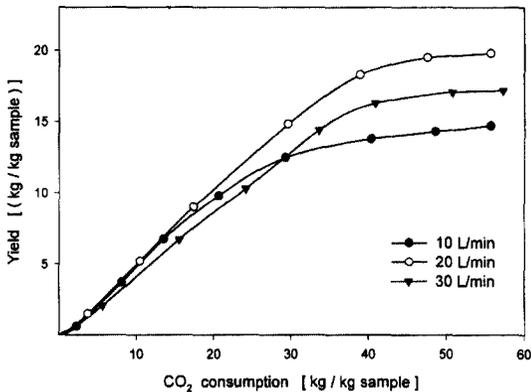


Fig. 3. Effect of flow rate on the extraction yield of citron seed with supercritical CO₂ at 313 K and 20.7 MPa.

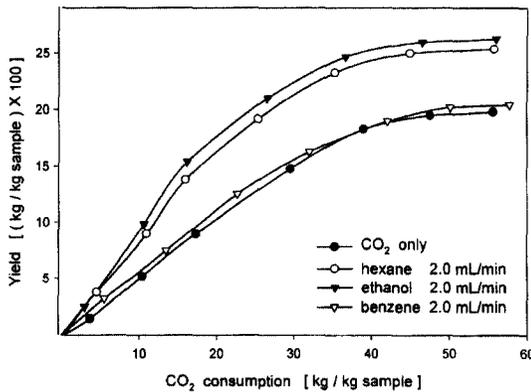


Fig. 4. Effect of cosolvents on the extraction yield of citron seed with supercritical CO₂ at 313 K, 20.7 MPa and flow rate 20 L/min.

보조용매의 영향

추출온도 313 K, 추출압력 20.7 MPa 및 추출유량 20 L/min에서 보조용매들을 사용하여 추출실험을 시행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 추출조건에서 이산화탄소만을 용매로 사용한 경우, 벤젠, 헥산 및 에탄올을 보조용매로 첨가한 경우 추출수율은 각각 19.8, 21.4, 25.4 및 26.3 wt%로 나타났다. 보조용매로 헥산 및 에탄올을 사용했을 때가 초임계 이산화탄소만을 용매로 사용했을 때보다 각각 1.28배 및 1.33배의 추출수율의 상승효과가 있음을 알 수 있다. 이것은 극성이 큰 보조용매가 비극성 보조용매보다 유자씨의 향기물질을 용해시키는 효과가 우수한 것으로 판단된다. 보조용매 헥산을 사용해도 추출수율은 좋으나, 추출물질을 식품으로 사용해야 함으로 에탄올을 보조용매로 사용하는 것이 보다 적합할 것이다.

추출온도 313 K, 20.7 MPa 및 20 L/min에서 보조용매 에탄올의 주입량을 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 에탄올의 유량을 증가시켰을 때 초기 추출수율은 확실히 증가하였으나, 2.0 mL/min과 3.0 mL/min 두 유량에서 추출수율은 비슷하였다. 여기 추출조건에서 3.0 mL/min유량은 과량이라 판단되며 유량 2.0 mL/min일 때 추출수율이 최대이었다. 초임계 유체에 보조용매를 첨가하였을 때 추출수율의 증가현상은 초임계 이산화탄소, 보조용매 및 추출물질의 복잡한 상호관계라고 생각된다. Dobbs (1987)은 초임계 유체와 보조용매의 용해도는 주로 쌍극자 유발효과 및 산성도에 기인한다고 보고하였다.

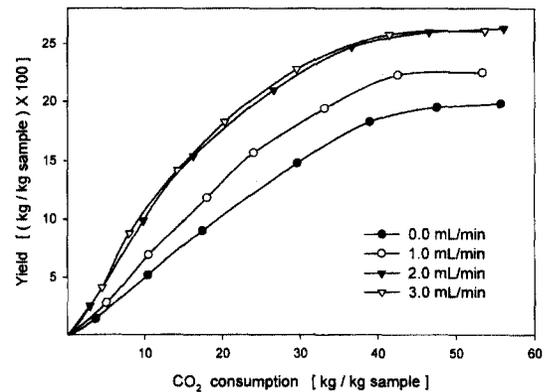


Fig. 5. Effect of ethanol concentration on the extraction yield of citron seed with supercritical CO₂ at 313 K and 20.7 MPa.

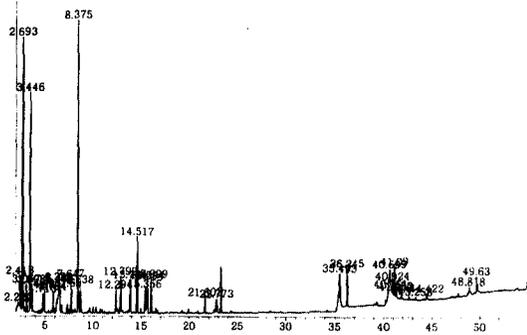


Fig. 6. Gas chromatogram of volatile compounds of citron seed extracts by supercritical carbon dioxide.

보조용매 첨가에 의한 추출물의 화학성분

추출온도 313 K, 추출압력 20.7 MPa 및 추출유량 20 mL/min의 최적조건에서 초임계 CO₂만으로 추출한 추출물과 2 mL/min로 보조용매인 에탄올, 헥산

및 벤젠을 첨가하여 추출한 추출물의 휘발성 화학성분을 분석하였는데, 이들 중 CO₂만 사용한 추출물의 gas chromatogram은 Fig. 6과 같다. 그리고 각 peak를 GC/MS로 확인한 분자구조와 peak 면적의 결과는 Table 1과 같다.

유자씨의 성분에 대한 유일한 보고로 이 등(1987)은 유자씨에 수분이 9.2%, 단백질이 15.5% 및 조지방 34.2%로 지방 함량이 높아 식용유로 좋은 자원이 될 것으로 판단하였고, 유자씨에서 검출된 지방산은 palmitic, oleic 및 linoleic이 전체의 90% 이상 차지하고 있다고 하였고, 또한 이 등(1994)은 국산 유자씨를 압착식 착즙방법으로 얻은 착즙액을 분석하였는데, 그 결과는 지방 15.4%, 단백질 8.7% 및 탄수화물 30.2%가 포함되어 있고, 유자의 어느 부분보다도 유자씨에 유용한 성분이 많이 함유하고 있다고 보고하였다

본 실험에서 초임계 CO₂만 사용한 경우와 보조

Table 1. Chemical compounds of the extracts from citron seed with supercritical CO₂ and various cosolvents

Compounds	Retention time	Peak area (%)			
		Only CO ₂	Ethanol	Hexane	Benzene
Acetal	2.693	23.04	7.78	29.30	7.24
n-Pentanol	3.067	1.23	-	1.24	-
n-Hexanal	3.446	8.03	6.28	1.49	1.66
1,1-Diethoxypropane	3.598	2.00	0.65	4.91	2.10
n-Heptanal	4.880	1.11	0.86	2.40	0.80
Hexanoic acid	6.386	2.86	1.01	0.51	-
2-Octenal	7.648	1.23	0.80	-	-
1,1-Diethoxypentan-4-one	8.375	6.18	1.94	8.99	13.56
3-Nonene-2-one	12.294	1.35	1.85	0.57	1.28
trans-2-Decenal	12.799	1.34	1.16	-	-
trans,cis-2,4-Decadienal	13.784	1.56	3.33	-	-
trans,trans-2,4-Decadienal	14.517	3.69	8.08	0.50	-
Glyoxal, bis(isopropylimino)	15.356	1.54	1.15	0.65	-
2,7-Dimethyloctane	15.594	1.96	1.59	0.96	1.00
trans-2-Undecenal	15.999	0.86	0.60	1.47	4.48
Ethyl-3-methylbutylbutanedioate	21.603	2.48	1.75	0.54	0.66
Tri-n-propylamine	22.773	3.80	3.96	8.08	5.72
Palmitic acid	35.493	9.90	14.56	14.76	19.76
Ethyl palmitate	36.245	7.41	8.81	5.12	8.26
Oleic acid	40.599	11.68	24.21	8.23	19.66
Ethyl oleic acid	41.090	1.91	0.69	1.24	2.26
Unknown compounds		5.65	8.94	9.04	11.56

용매를 첨가한 경우의 상위 10개 화합물(평균wt%)은 acetal (16.84), oleic acid (15.95), palmitic acid (14.75), 1,1-diethoxypentan-4-one (7.67), ethyl palmitate (7.40), tri-n-propylamine (5.39), n-hexanal (4.37), trans,trans-2,4-decadienal (3.07), 1,1-diethoxypropane (2.42) 및 trans-2-undecenal (1.85)로 나타났고, 상위 5개 화합물의 함량은 평균 62.61%이었다. 유자씨 분말 100 g에서 1.0 g 이상 포함하고 있는 화합물은 초임계 CO₂만 사용한 경우 acetal 4.56 g, oleic acid 2.31 g, palmitic acid 1.96 g, n-hexanal 1.59 g, ethyl palmitate 1.47 g 및 1,1-diethoxy-pentan-4-one 1.22 g이었다. 보조용매 에탄올을 첨가한 경우 oleic acid 6.37 g, palmitic acid 3.83 g, ethyl palmitate 2.32 g, trans, trans-2,4-deca-dienal 2.13 g, acetal 2.05 g, n-hexanal 1.65 g 및 tri-n-propylamine 1.04 g으로 나타났다. 그리고 초임계 CO₂만 사용한 경우에 화합물의 유형별로 분류해 보면 ether류 31.22%로 가장 많았고, 그 다음으로는 acid류 24.44%, aldehyde류 17.82%, ester류 9.32% 및 amine류 6.69%가 함유되어 있었으며, 그 외는

소량의 alcohol류, 탄화수소 및 기타 화합물들이었다. 또한 사용한 보조용매의 종류에 따라 성분함량의 변화가 크게 나타났고 특히 상위 함량물질에서 변화가 많았으며, 보조용매 헥산과 벤젠을 사용한 경우는 2-octenal, trans-2-decenal 및 trans,cis-2,4-decadienal 화합물은 추출되지 않았다.

추출시간에 따른 화학성분 변화

유자씨의 추출에서 초임계 CO₂의 최적조건에서 가장 많은 추출량을 얻을 수 있는 보조용매 에탄올을 2 mL/min로 첨가한 경우, 각 추출시간 별로 화학성분을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 추출시간 30분 이전에는 몇 가지 화합물은 추출되지 않았으나 시간이 경과함에 따라 여러 가지 화합물들이 추출된다는 것을 알 수 있다. Table 2에서 retention time 15분 이전에 검출되는 화합물은 추출시간이 경과함에 따라 화합물량이 점차로 증가하는 경향을 보였으나, retention time 15분 이후에 검출되는 tri-n-propylamine, palmitic acid, ethyl palmitate 및 oleic acid는 추출초기에 많은 양이 추출되

Table 2. Compounds of the extracts from citron seed during extraction time by supercritical CO₂ and ethanol cosolvent

Compounds	Retention time	Extraction time [min], peak area (%)				
		10	30	50	80	120
Acetal	2.693	7.43	16.39	22.23	24.37	25.48
n-Hexanal	3.446	1.91	2.61	4.44	5.16	6.59
n-Heptanal	4.880	-	-	0.50	0.63	1.19
Hexanoic acid	6.386	-	-	0.60	0.56	1.00
2-Octenal	7.648	-	-	0.73	0.65	0.87
1,1-Diethoxypentan-4-one	8.375	-	1.76	2.74	3.27	4.90
3-Nonene-2-one	12.294	-	-	1.19	1.01	1.45
trans-2-Decenal	12.799	-	0.51	1.47	1.52	1.89
trans,cis-2,4-Decadienal	13.784	1.17	0.97	2.44	3.25	3.37
trans,trans-2,4-Decadienal	14.517	2.89	2.51	6.15	7.66	8.03
Glyoxal, bis(isopropylimino)	15.356	-	-	-	0.64	1.01
2,7-Dimethyloctane	15.594	-	3.09	2.42	1.72	1.17
trans-2-Undecenal	15.999	1.06	0.63	0.52	-	-
Ethyl 3-methylbutylbutanedioate	21.603	-	0.91	2.07	2.17	2.40
Tri-n-propylamine	22.733	4.89	2.33	1.64	1.17	0.75
Palmitic acid	35.493	4.95	4.38	3.31	3.11	1.90
Ethyl palmitate	36.245	17.27	14.34	12.47	10.26	8.49
Oleic acid	40.599	44.56	37.84	26.76	25.02	23.39
Unknown compounds	13.87	11.73	8.32	7.83	6.12	

나 추출시간에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 추출시작 30분부터 80분까지 추출된 화합물의 양을 검토해보면 oleic acid 25.84%, acetal 23.30%, ethyl palmitate 11.37%, trans,trans-2,4-decadienal 6.91%, n-hexanal 4.80%, palmitic acid 3.21%, 1,1-djethoxypentan-4-one 3.01% 순서로 추출물량이 많은 것으로 나타났다. 따라서 유자씨의 향기성분 추출물은 분자량이 작은 화합물이 먼저 추출된다고 볼 수 없고 오히려 분자량이 큰 화합물이 비교적 빨리 추출됨을 알 수 있다.

결 론

초임계 이산화탄소와 소량의 보조용매를 사용하여 303~333K, 13.8~27.6 MPa 및 10~30 L/min의 추출조건에서 유자씨 600 m입자로부터 향기성분의 추출특성을 조사하였고, 최적조건에서 추출한 추출물의 성분을 GC와 GC/MC로 분석하였다.

일정온도와 유량에서 추출압력을 증가시키면 추출수율은 현저하게 증가하였으나 20.7 MPa이상의 높은 압력에서는 추출수율에 큰 영향이 없었고, 일정온도와 압력에서 유량이 증가할수록 추출수율은 감소하였고, 일정압력과 유량에서 온도가 낮을수록 추출수율은 상당히 증가하였다. 본 연구의 실험범위에서 최적조건은 유자씨 입자 600 m, 초임계 CO₂의 온도 313 K, 추출압력 20.7 MPa 및 유량 20 L/min이었고, 이때 최대 추출수율은 19.8 wt%이었다. 초임계 CO₂만으로 추출할 때보다 소량의 보조용매를 첨가하여 추출할 때 추출수율은 증가되었으며, 동일한 농도의 보조용매로 헥산 및 에탄올을 사용했을 때가 초임계 CO₂만을 사용했을 때보다 각각 1.28배 및 1.33배의 추출수율의 상승효과가 있었다.

추출한 향기성분에서 평균 상위 5개 화합물은 acetal 16.8, oleic acid 16.0, palmitic acid 14.8, 1,1-diethoxypentan-4-one 7.7, ethyl palmitate 7.4 wt%순으로 나타났고, 이 화합물의 전체 평균함량은 60%이상이었다. 그리고 유자씨 분말 100 g에서 1.0 g

이상 포함하고 있는 화합물은 초임계 CO₂만 사용한 경우 acetal 4.56 g, oleic acid 2.31 g, palmitic acid 1.96 g, n-hexanal 1.59 g, ethyl palmitate 1.47 g 및 1,1-diethoxypentan-4-one 1.22 g이었다. 화합물의 유형별로 분류해보면 ether류 31.2, acid류 24.4, aldehyde류 17.8, ester류 9.3 및 amine류 6.7 wt%가 함유되어 있었다.

문 헌

- 농림부. 1997. '97 과수실태조사
이석희, 천재기, 주창식. 2000. 초임계 이산화탄소에 의한 다
시마의 지방질 추출. *산업식품공학* 4(1): 19-24
이영철, 김인환, 정진웅, 김현구, 박무현. 1994. 유자 착즙액
화학적 특성. *한국식품과학회지* 26(5): 552-556
이현유, 김영명, 신동화, 선봉규. 1987. 한국산 유자의 향기성
분. *한국식품과학회지* 19(4): 361-365
정지훈. 1974. 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. *한국
농화학회지* 17(1): 63-80
정진웅, 박기재, 정승원, 김종훈. 1995. 유자과즙의 저장 및
착즙조건에 따른 품질변화. *한국농화학회지* 38(2): 141-
146
정진웅, 이영철, 이경미, 김인환, 이미순. 1998. 유자과피를
이용한 oleoresin의 제조조건. *한국식품과학회지* 30(1):
139-145
정진웅, 이영철, 정승원, 이경미. 1994. 착즙방법에 따른 유자
과즙의 향기성분에 관한 연구. *한국식품과학회지* 26(6):
709-712
Brogle, H. 1982. CO₂ as a solvent: It's propeties and
application. *Chem. Ind.* 19: 385-390
Dobbs, J.M., J.M. Wong and K.P. Johnson. 1986. Nonpolar
cosolvents for solubility enhancement in supercritical fluid
carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 31: 303-305
Dobbs, J.M., J.M. Wong, R.J. Lahiere and K.P. Johnson.
1987. Modification of supercritical fluid phase behavior
using polar cosolvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26: 56-65
King, M.B. and T.R. Bott. 1993. Extraction of natural
products using near-critical solvents. Blackie Academic
and Professional, London, UK. pp21-25
Koo, B.S., J.T. Seo and H.K. Bae. 1993. The effect of
cosolvent on desorption of wool grease with supercritical
fluid. *Hwahak Konghak* 31(2): 229-234