

최 종
연구보고서

친환경적 초임계 추출기술에 의한
천연향료 소재개발 기반 기술확립 및
적용

Development of Environment Friendly
Extraction Technology of Natural
Flavor from Yuza(Citrus junos) using
Supercritical Carbon Dioxide and its
Application

연 구 기 관
고 려 대 학 교

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “친환경적 초임계 추출기술에 의한 천연향료 소재개발 기반 기술확립 및 적용” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006 년 5 월 24 일

주관연구기관명 : 고려대학교

총괄연구책임자 : 지 영 민

세부연구책임자 : 지 영 민

연 구 원 : 이 기 석

연 구 원 : 박 선 미

연 구 원 : 봉 승 민

협동연구기관명 : 아로마라인(주)

협동연구책임자 : 오 재 순

연 구 원 : 장 성 민

연 구 원 : 김 재 승

요 약 문

I. 제 목

친환경적 초임계 추출기술에 의한 천연향료 소재개발
기반기술확립 및 적용

II. 연구개발의 목적 및 필요성

농산물 수입 개방화 정책과 함께 지방자치화가 정착되고 있는 시점에서 농산물의 생산지역간 시장 경쟁에서 우위를 선점 하고 국제적으로 경쟁력 있는 상품을 생산해 내기 위해서는 그 지역별로 세분화하여 특화시킬 수 있는 과수작목 선정과 이를 이용한 끊임없는 가공 기술 개발 및 차별화 전략과 연구가 요구된다. 그러나 지역 특화작물로 육성되어온 과수작목이라 할지라도 가공기술의 부재로 인한 생산량의 과잉공급으로 가격이 폭락하는 등 농가 소득에 크나큰 타격을 초래하고 있다. 현재, 우리나라에서는 과수작목의 소비 패턴 대부분이 생과용으로 이용되고 있으며, 이것은 가공품의 부재에서 오는 소비자들의 단순한 선택이므로 과수작목을 고부가가치화 하는데 심혈을 기울여야 한다고 사료된다.

향료산업은 높은 부가가치를 지닌 산업으로 인간의 실생활에서 없어서는 안 될 아주 중요한 부분을 차지하고 있다. 이와같은 중요성에도 불구하고 국내의 식품산업, 향장산업등등에서 소비되는 거의 모든 향료는 완제품의 형태로 수입되고 있을 뿐만 아니라, 향료산업의 근간이 되는 향료 소재에 관하여는 더더욱 관심이 미진한 형편으로 거의 모든 향료 소재는 외국으로 부터의 수입에 의존하고 있는 실정이다. 따라서, 향료 소재 개발을 위한 지속적인 노력과 대응책 강

구가 절실하다 하겠다. 그나마 다행인 것은 최근들어 완제품의 수입 비중을 낮추고 원료를 들여와 일부 품목이나마 조향에 의한 향료의 자체 개발 노력을 기울이고 있으며, 몇몇 특화된 향료는 경쟁력을 갖추고 있다. 그러나 이러한 경우도 근본적인 향료 원료는 수입에 의존하고 있으며, 따라서 향료 원료 자체의 개발이 절실한 당면 과제이다.

향료 소재 개발 방법은 새로운 aroma chemical을 화학적 합성에 의존하는 방법이나 기존의 알려진 aroma chemical을 조합하여 새로운 향을 조향하는 기술과, 천연으로부터 목적향을 추출하는 기술의 두가지로 구분할 수 있다. 그러나 실제로는 이 두 가지를 같이 병용하여 제품이 개발되어 진다고 하겠다. 우리나라와 같이 천연자원이 부족한 곳에서는 화학적 조합-합성 기술에 의존하는 경향이 많지만, 최근의 천연제품에 대한 소비자의 욕구를 충족 시키기 위하여, 또는 지역별로 특화된 농산물 소재로부터 제품개발을 목적으로 할 때에는 천연소재의 가공기술 개발이 반드시 필요하다. 천연 향료 소재 개발 기술은 매우 높은 고부가가치 창출이 가능한 산업적 측면을 지니고 있다. 예를 들어 우리나라의 완도, 고흥, 거제, 남해등의 남부지방에서 주로 재배되는 유자의 과실을 살펴보면, 천연의 뛰어난 방향성을 지니고 있는 대중적 과실로 오랜 기간 동안 널리 이용되고 있다. 하지만 우리나라의 소비현황을 볼 때 대부분의 경우 원과의 형태로 유통되며, 전체 생산량의 약 20%만이 가공용으로 사용되고 있는 바, 내용적 측면에서도 일반 가정 및 영세업자에 의해 생산 유통되어지고 있는 단순 1차 가공품 수준에 지나지 않는다. 그러나, 일본에서는 유자 생산량의 56% 수준이 가공품으로 이용되고 있으며, 이들 가공품 중에서도 향료 소재가 가장 높은 고부가 제품으로 유통되고 있다. 또한, 전 세계적으로 선호가 높은 citrus계 향료 중에서도 유자는 아주 고가의 향료로서, 일반적으로 orange, lemon, grapefruit등의 citrus계 향료가 kg당 1~3만원대의 가격을 형성하고 있지만, 유자향료는 거의 20배에 가까운 가격을 형성하고 있는 상황이다.

한편, 천연의 소재로부터 향을 추출할 때, 수증기 증류나 석유계 용매에 의한 추출등의 방법은 향취에 있어서 유효 성분 등을 변화시키고 천연에 존재하는 향취를 완벽하게 재현하지 못하는 문제점이 있다. 이런 문제점은 상온에서 추출 함으로서 온도에 의한 변성을 방지 할 수 있으며, 또한 목적물과의 화학적 반응을 완전히 배제 할 수 있는 이산화탄소를 추출 용매로 이용하는 초임계 이

산화탄소 추출법(Supercritical CO₂ extraction)을 적용 함으로서 해결 될 수 있다. 더욱이 초임계 이산화탄소는 석유계 추출용매에 비해 비교 할수 없을 정도로 환경 친화적이며, 추출 용매로 사용후 압력 및 온도 조절을 통하여 비교적 용이하게 회수하여 재사용 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서 천연의 소재로부터 향료 추출을 위한 대상물로는 전 세계적으로 선호가 높은 citrus계통의 원료농산물을 이용하고자 하였다. 앞서 언급한 바와 같이 현재 천연향료 소재로서 세계적으로 널리 각광 받으며 유통되고 있는 원료농산물은 orange, lemon, grapefruit, mandarine 및 유자 등의 citrus계통 원료농산물이며, 이들 중에서도 우리나라에서는 유자가 경제·산업적 측면에서 파급효과가 큰 원료농산물이다. 원료농산물로 선택한 유자는 한국산이 외국산에 비해 가장 선호도가 높은 고품질의 향을 나타냄에도 불구하고 적절한 가공 기술의 미숙함으로 인해, 오히려 과잉 생산을 걱정하고 있는 과수이기도 하다. 이러한 국내산 천연 향료 소재는 산업적인 측면, 경제적측면으로 볼 때 추출기술만 있다면 고부가가치화 하여 충분히 세계 경쟁력을 갖출 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소 추출기술을 이용하여 전남 고흥의 두원농협에서 생산된 유자과즙으로부터 천연향료 소재를 추출 하고 이를 식품산업에 적용하고자 하였다. 이를 위해서 우선, 천연향료 소재의 효율적 추출을 위한 초임계 추출장치를 제작하고, 추출조건을 최적화하기 위한 초임계이산화탄소의 압력, 온도 및 용매로서의 이산화탄소의 재사용 가능성 여부 등을 조사 하였다. 그후, 추출된 유자향을 이용하여 아이스크림, 주류, 기능성 음료등등의 다양한 식품에 적용하여 그 가능성을 확인하고자 하였다. 한편, 천연의 유자향은 essential oil인 관계로 음료에 이용 할 때에는 음료와 향이 서로 간에 층 분리가 발생한다. 따라서, 초임계 이산화탄소를 이용하여 천연의 유자향 추출 및 분석후 aroma chemical을 이용하여 천연의 향에 근접하는 compounding flavor(조합향)의 개발도 연구의 목적으로 하였다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 초임계 이산화탄소를 이용한 유자과즙으로부터 천연 유자향의 추출 조건 확립

- 가. 천연 유자향 추출에 적합한 초임계 이산화탄소 추출 장치 제작
- 나. 유자향 함유 시료 준비를 위한 냉동 유자 과즙 전처리
- 다. 추출 압력이 유자향 추출 효율에 미치는 영향
- 라. 추출 온도가 유자향 추출 효율에 미치는 영향
- 마. Modifier가 유자향 추출에 미치는 영향
- 바. 이산화탄소의 재사용이 추출 효율에 미치는 영향
- 사. Static extraction 방법 및 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교

2. 추출된 천연 향료의 분석 및 조합

- 가. 추출된 유자 천연향의 GC/MS 분석
- 나. 유자 천연향에 근접하는 compounding flavor의 합성

3. 천연 향료 및 compounding flavor의 제품 적용

- 가. 아이스크림 적용
- 나. 주류 적용
- 다. 기능성 음료 적용
- 라. 유화 향료 개발 적용

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구 개발 결과

본 연구에서 국내산 유자 생과를 압착하여 얻어진 유자과즙으로부터 유자향 성분을 함유한 essential oil을 분리하고, 분리된 essential oil로 부터 초임계 이산화 탄소를 이용하여 유자 천연향 성분의 추출 및 그 조성성분을 분석하였다. 그 결과로부터 aroma chemical을 이용하여 천연의 유자향에 근접하는 compounding flavor(조합향)을 합성하였고, 또한 천연향 및 조합향을 아이스크림, 주류, 음료등에 적용하여 적합성 여부를 조사하였다.

가. 천연 유자향 추출에 적합한 초임계이산화탄소 추출 장치를 제작하였다. 추출 장치의 추출조(extractor)는 내용적 200ml로 하였고, 400atm의 압력 및 80℃의 온도에 견디도록 설계되었다. 한편, 목적물의 분리조(separator)는 200atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 100ml의 첫 번째 분리조와 30atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 30ml의 두 번째 분리조를 설치하였다. 추출조와 분리조의 외벽에는 수조를 부착시켜 온도 조절을 용이하게 할수 있도록 하였다. 또한, 추출조와 분리조를 최대한 가까운 거리에 배치하여 쓸데없이 배관을 길게하여 발생 할 수 있는 목적향의 loss를 최대한 줄이려 노력 하였다. 아울러, 사용된 이산화탄소를 재사용하기 위하여 목적물을 분리후 이산화탄소를 수거 할 수 있는 시스템을 설치하였다.

나. 천연 유자향을 추출하기 위한 시료는 전남 고흥군 두원면의 두원 농협으로부터 -20℃에서 냉동 보관 중인 20 Kg의 냉동 유자 과즙을 구입 한 후 해동하여 사용하였다. 해동된 유자 과즙은4℃ 냉장고에서 5일간 방치한후 상층부의 wax, essential oil 및 유자의 내피 혼합물을 약 2Kg 취 한 후 9,000rpm에서 30분간 원심분리 하여 얻어지는 essential oil을 회수하여 유자향 추출을 위한 시료로 사용 하였다. 이때, 얻어지는 시료의 총량은 25g 정도로서 원료 유자과즙에 대하여 대략 1.4%(w/w) 전후 이었다.

다. 일정 온도에서 초임계 이산화탄소의 압력이 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 즉, 추출조 내부의 초임계 이산화탄소의 추출 온도를 40℃ 로 일정하게 유지시키며, 추출 압력은 100atm, 200atm, 250atm 300atm로 하여 30분간 추출 후, 이산화탄소와 essential oil의 혼합용매를 4℃ 또는 -3℃로 유지시킨 첫 번째 추출조로 이동 시켰다. 첫 번째 분리조에서 10분간 방치시켜 목적물을 석출시킨후 이산화탄소를 두 번째 분리조로 천천히 이동시켜 잔여 essential oil을 석출시켰다.석출된 유자향은 GC/MS로 분석 하였으며, 표지 물질이었던 linalool 및 thymol을 기준으로 하였을때, 100atm 및 200atm 보다 250atm에서 추출효율이 높았으나, 250atm과 300atm에서의 차이는 관찰되지 않았다. 한편, 분리조의 온도를 4℃로 하였을때 보다 -3℃로 하였을때 석출되는 표지물질의 양이 증가하였다.

라. 일정 압력에서 초임계 이산화탄소의 추출 온도가 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 즉, 추출조 내부의 압력은 250atm으로 고정하고 온도는 35℃, 40℃, 45℃로 조절하여 유자향 추출을 행하였다. 그 결과, 이산화탄소의 임계점 부근인 35℃보다 40℃에서 추출 효율은 높았으나, 40℃와 45℃를 비교 하였을 때, 유의한 차이점은 관찰되지 않았다. 한편, 분리조의 온도는 4℃로 하였을때 보다 -3℃로 하였을때 석출되는 표지물질의 양이 증가하였다.

마. 추출 용매로 사용하는 초임계 이산화탄소의 극성을 변화 시켜 추출 효율을 증가 시킬 목적으로, 추출시 추출조에 25g의 essential oil에 대하여 1%(w/w)의 modifier를 첨가하여 modifier가 유자향 추출에 미치는 영향을 조사 하였다. 사용된 modifier는 타 연구자들이 종종 사용하는 에탄올, n-헥산, ethyl acetate등을 사용하였다. 그러나, modifier의 첨가로 인한 추출 효율의 증가는 관찰되지 않았다. 한편, 본 연구에서의 추출 온도 및 압력은 40℃, 250atm이었다.

바. 본 연구에서 개발되는 기술의 현장 적용의 가능성은 용매로 사용되는 이산화탄소의 재사용 가능성에 의존한다. 따라서, 이산화탄소의 재사용이 유자향 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 실험 조건은 40℃, 250atm의 조건에서 행하였다. 7회까지 사용된 이산화탄소의 추출 효율과 처음 사용하는 이산화탄소

의 추출 효율을 비교 하였을때, 10%정도의 차이가 관찰되었다. 이는 이산화탄소는 폐기없이 계층 사용할수 있음을 의미한다. 단지 매회 추출하면서 장치의 배관에서 10% 정도의 이산화탄소의 loss가 발생하였으며, 이는 실험장치의 개선을 통하여 어느 정도는 해결 할 수 있는 문제로 사료되었다.

사. 초임계 이산화탄소와 essential oil을 일정시간(30분) 접촉시킨후 이산화탄소-essential oil의 혼합용매를 분리조로 이동 시키는 static extraction 방법과 연속적으로 이산화탄소를 이동시키며 목적향을 추출하는 dynamic extraction방법이 추출 효율에 미치는 영향을 비교 하였다. 그 결과 static extraction 방법을 통해 적은 양의 이산화탄소를 소모하며, 효율적으로 분리할 수 있었다.

아. 유자 착즙유로부터 원심분리에 의해 얻어진 향기 성분을 분석한 경우는 D-limonene, gamma-terpinene, sabinene, beta-myrcene, alpha-pinene, terpinolene등의 순서로 많이 함유되어있지만 초임계 이산화 탄소로 추출 하였을 때의 성분은 D-limonene, gamma-terpinene, alpha-pinene, alpha-phelladrene, beta-pinene, myrcene, linalool, thymol 등이 다양하게 검출되었다. 즉 향료의 관능적 측면에서 top note를 이루는 가벼운 휘발성 성분 뿐만 아니라 middle note, last note의 무거운 휘발성 성분까지 다양하게 검출되었다.

자. Citrus계 향료의 가장 중요한 point는 향취의 지속성과 아울러 제품 적용시 일정한 지속성을 가지는 것이다. 즉 유자 향의 가치는 경시 변화에 따른 일정한 품질, 유자의 독특하고 강한 refresh image, 향취의 지속성이 일정하게 유지되는 것이 중요하다고 생각할 수 있다. 이러한 향의 middle note 및 last note에 영향을 주는 aroma chemical 로서는 linalool, alpha-terpineol, decanal, thymol, beta-caryophyllene, perillalehyde 등 인데, 본 연구에서의 초임계 이산화 탄소에 의한 유자 essential oil로부터의 유자향 추출시에는 기존의 방법으로는 추출하기 어려웠던 상기한 chemical이 많이 추출되어, 경쟁력 있는 천연 유자향으로 충분한 가치가 있을 것으로 사료되었다.

차. 여러 조건의 초임계 이산화탄소로 추출된 천연 유자향 중에서 관능적으로 가장 우수한 향을 분석한 자료를 기준으로 하여 compounding flavor를 조합하였다. 조향시 사용된 aroma chemical은 FEMA(Flavor & Extract Manufacturer Association)에 등록되어 세계적으로 그 안정성이 인정 되어 있는 것만을 사용하였으며, 주로 D-limonene, gamma-terpinene, decanal, alpha-terpineol, myrcene, alpha-pinene, linalool, terpinolene, beta-pinene, linoleic acid, alpha-phellandrene, beta-caryophyllene, thymol, perillaldehyde 이었다.

타. 천연향 및 compounding flavor를 이용하여 아이스크림, 주류, 음료등에 적용하여 긍정적인 결과를 얻었으며, compounding flavor 의 경우 이미 중국에 수출하기 시작하였고, 향후 수출량은 급속히 증가 할 것으로 예측된다.

2. 활용에 대한 건의

가. 국제적 경쟁력을 갖춘 국내의 다양한 향료 원료로부터 향료를 추출하고 분석하여 실체를 파악하는데 있어, 초임계 이산화탄소를 이용한 추출법이 유용한 방법임을 확인 하였다.

나. 한국산 유자의 향은 전세계적으로 citrus계의 향 중에서 가장 각광 받아 왔음에도 국내에서 그향의 실체를 파악치 못하여 유자과즙의 형태로 헐값에 수출되어 왔던 품목이었으나, 본 연구의 결과 실체를 파악함으로써 compounding flavor를 자유자재로 조합할수 있게 되어, 주문자의 요구에 즉각적으로 대응할 수 있는 체제를 갖추었다.

다. 본 과제에서는 유자의 essential oil로부터 유자향 추출에 관한 것으로 국한하였으나, 과제 진행중 수용성 유자과즙 자체도 훌륭한 유자향이 될 수 있음을 파악 하였다. 따라서, 기존에 이미 알려진 유자의 항산화성 및 전립선암 억제 효과와 더불어 수용성 유자 과즙을 이용한 다양한 제품을 개발 하여 홍보 한다면 유자 농가의 소득 증진에 직접적 도움이 되리라 생각된다.

라. 유자 과즙 생산시 생성되는 과피 및 내피등의 부산물을 적당히 가공하여 티백에 포장하면 그 자체로 소지 가능한 훌륭한 향장 상품이 될 것으로 사료된다.

마. 본 연구에서 개발된 compounding flavor는 음료에도 적용 가능한 수용성으로 향후 다양한 유자 음료 개발에 지대한 영향을 미칠것으로 사료된다.

바. 향후 유자 향료의 품질을 결정할 수 있는 middle note 및 last note를 구성하는 보다 무거운 휘발성 향기성분과 threshold가 낮은 성분들에 대해서 집중적으로 연구하여, aroma chemical로 조합하여 천연향에 가까운 향료의 개발과 이 향료를 이용한 제품개발에 주력하면 더 좋은 제품을 만들 수 있을 것이라 사료된다.

SUMMARY

It is well known that flavor composition of yuzu essential oil is significantly different in the various producing areas. Among the various producing areas, the most favored flavor of the world by consumer is korean products. However, it is not known which components of korean yuzu essential oil play an important role in flavor point of view. Therefore, we focused on the extraction of natural flavor from korean yuzu essential oil and analysis of its flavor components to make a compounding flavor.

The supercritical fluids generally have similar density to liquid and similar viscosity to gases. They have solvent power like liquids. Among the supercritical fluids the supercritical carbon dioxide is safe for human being, and its critical pressure and temperature and suitable for its application in the extraction industry.

1. The experimental apparatus for the extraction of natural flavor was manufactured, and this was equipped with CO₂-recirculation system in order to reuse of CO₂ as solvents.
2. The freeze-dried yuzu juice was purchased and thawed to separate the essential oil. The separated essential oil was used as a natural flavor.
3. The effect of pressure on the efficient extraction of flavor was investigated, and the maximum extraction rate was obtained at 200 atm, based on the amount of linalool and thymol.
4. The effect of temperature on the efficient extraction of flavor was investigated, the extraction rate was reached at a maximum at 40°C.

5. The effect of modifier on the efficient extraction of flavor was investigated. When ethanol or ethyl acetate were added to extractor, the extraction rate increased slightly.
6. The reusability of CO₂ was carried out. The CO₂ was reused 7 times.
7. The efficient extraction of natural flavor was achieved by using the static extraction method rather than the dynamic extraction method.
8. When the supercritical CO₂ was used as the extraction solvent, more of linalool and thymol were extracted.
9. Natural and compounding flavor were applied to various foods.

CONTENTS

I . Abstract

1. Purpose
2. Significance
3. Scope
 - A. Development of extraction technology of natural flavor from Yuza using supercritical carbon dioxide
 - A-1. Manufacture of apparatus for extraction of natural flavor from Yuza
 - A-2. Preparation of essential oil from frozen-Yuza juice
 - A-3. Effect of CO₂ pressure on extraction of flavor from essential oil
 - A-4. Effect of temperature on extraction of flavor from essential oil
 - A-5. Effect of modifier on extraction of flavor from essential oil
 - A-6. Changes in extraction rate caused by reuse of CO₂
 - A-7. Comparison of extraction rate between static extract method and dynamic extract method
 - B. Analysis and compounding of natural flavor
 - B-1. GC/MS analysis of Yuza natural flavor
 - B-2. Compounding of Yuza flavor
 - C. Application of natural and compounding flavor to various food

II. Present condition of development of technology at home and abroad

1. Present condition of flavor industry at home and abroad
2. Market condition of flavor at abroad
3. Market condition of flavor at home
4. Related technology at abroad
5. Related technology at home

III. Contents and Results

1. Development of extraction technology of natural flavor from Yuza using supercritical carbon dioxide
2. Analysis and compounding of Yuzu natural flavor

IV. Achievement and Contribution

V. Application of results

VI. Obtained information from abroad during study

VII. References

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면
2. 경제·산업적 측면
3. 사회·문화적 측면
4. 과학과 예술로서의 조향

제 3절 연구개발의 범위

1. 초임계 이산화탄소를 이용한 유자과즙으로부터 천연 유자향의 추출 조건 확립
 - 가. 천연 유자향 추출에 적합한 초임계 이산화탄소 추출 장치 제작
 - 나. 유자향 함유 시료 준비를 위한 냉동 유자 과즙 전처리
 - 다. 추출 압력이 유자향 추출 효율에 미치는 영향
 - 라. 추출 온도가 유자향 추출 효율에 미치는 영향
 - 마. Modifier가 유자향 추출에 미치는 영향
 - 바. 이산화탄소의 재사용이 추출 효율에 미치는 영향
 - 사. Static extraction 방법 및 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교
2. 추출된 천연 향료의 분석 및 조합
 - 가. 추출된 유자 천연향의 GC/MS 분석
 - 나. 유자 천연향에 근접하는 compounding flavor의 합성
3. 천연 향료 및 compounding flavor의 제품 적용
 - 가. 아이스크림 적용

- 나. 주류 적용
- 다. 기능성 음료 적용
- 라. 유화 향료 개발 적용

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1절 국내외 향료산업의 현황

제 2절 국외 향료 시장 현황

제 3절 국내 향료 시장 현황

제 4절 국내 업계 동향

1. 국내향료산업 발전의 저해요인
2. 향료산업의 발전 방안

제 5절 국외 관련 기술

제 6절 국내 관련 기술

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 초임계이산화탄소를 이용한 유자과즙으로부터 천연유자향 추출 조건 확립

1. 천연향 추출법
2. 국내산 유자의 향기성분
3. 연구내용 및 결과

가. 천연유자향 추출에 적합한 초임계 이산화탄소 추출장치 제작

나. 유자향 함유 시료 준비를 위한 냉동 유자 과즙 전처리

다. 초임계 이산화탄소의 추출압력이 유자향 추출에 미치는 영향

라. 초임계 이산화탄소의 추출 온도가 유자향 추출에 미치는 영향

마. Modifier가 유자향 추출에 미치는 영향

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 연구개발 착안점 및 달성도

1. 연구계획서의 착안점
2. 연구 수행후의 달성도

제 2절 관련분야의 기술발전예의 기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1절 연구 활용 방안

제 2절 추가 연구의 필요성

* 추가연구의 필요성, 타연구에의 응용, 기업화 추진방안을 기술

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

* 보고서 작성시 인용된 모든 참고문헌을 열거

제 1장 연구개발과제의 개요

제 1절 연구개발의 목적

우리나라의 지형적인 특성으로 인해 남해안 지역에서만 재배되고 있는 유자(Citrus junos sieb)는 citrus계의 일종으로, 다른 지역의 유자에 비해 감귤계의 이미지가 풍부한 것이 큰 장점이다. 국내의 유자는 1990년 초 유자가격 상승과 함께 유자 재배 면적과 생산량은 계속 증가하였으나 1997년 이후는 감소 추세를 보이고 있다. 이는 97년 이후 공급 과잉으로 인한 가격하락과 가공 기술 부재에 따른 소비량 정체에 기인 한 것으로 생과 가격의 하락은 2006년 현재도 농가소득에 크나큰 타격이 되고 있는 것이 현실이다. 또한 유자는 저장성이 낮아 11월에 수확하여 1개월밖에 저장할 수 없기 때문에 10월 중하순부터 12월초 사이에 대부분의 거래가 이루어지고 있는 등 저장상의 문제점 또한 유자 재배 농민들이 겪고 있는 애로 사항이다.

유자는 원래 남해안의 농가 소득 증대와 지역 경제 활성화에 기여할 수 있을 것으로 기대되어 지역 특화작목으로 집중 육성되어 왔다. 그러한 목적을 달성하기 위하여는 재배에서부터 유통에 이르기까지 작목 및 생과의 체계적인 관리가 필요하며, 그 이후에도 끊임없는 가공 기술 개발 및 차별화 전략과 연구가 필요하나 유자의 경우 그러한 노력이 거의 이루어지지 않았다고 볼수 있다. 즉, 유자의 경우 저장상의 어려움이 있어 쉽게 부패되기 때문에 다양한 가공품 형태로 개발하거나, 무엇보다도 중요한 것은 다양한 needs를 갖는 소비자의 기호를 충족시킬 수 있는 유자 가공품의 개발과 이러한 제품에 유자다운 특성을 충분히 부각시킬 수 있도록 하는 연구 기술 개발이 이루어져야 한다. 그러나, 과잉 공급 상태에서 우리나라 유자소비 형태를 살펴보면 유자 이용 제품의 대부분을 차지하는 단순 가공제품으로만 판매되고 있고, 그 중 대표적인 제품은 유자청으로 설탕이 많이 들어 있어 기호적인 측면이나 건강 지향적인 경향에 맞지 않을 뿐만 아니라 유자 특유의 향취미 또한 부족하다.

이러한 문제점으로 인해 유자가 우리 고유의 생과이며 세계적으로 향취미가 탁월한 장점을 가지고 있음에도 불구하고 유자의 세계화 및 시장성

확대에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

따라서 식품 산업의 측면에서는 소비자의 요구를 충족시키고, 아울러 유자의 수요를 확대시키며, 유자의 부가가치를 높이기 위한 다양한 가공 제품을 개발하는 일이 시급하다고 하겠다. 한편, 유자 가공 제품 개발시에는 무엇보다도 중요한 것이 우리의 기호와 세계시장의 경향에 맞는 유자 가공품을 개발하여야 할뿐만 아니라, 식품 이외의 분야로 신규 시장 개척에도 비전을 갖고 개발에 임하여야 한다.

유자는 일반성분 중 다른 과일에 비해 칼슘이 많고, 주로 과피를 이용하기 때문에 섬유질 및 회분이 많고 비타민C 함량도 많다. 뿐만 아니라 비타민 B1(티아민)도 사과, 복숭아의 10배가 들어 있고, 유자에 함유된 유기산은 8종정도가 되는데 그 중 citric acid가 유기산의 60%내외를 차지한다. 이와같이 유자의 기능성에 대한 연구는 비교적 활발히 진행되었고 이를 활용하여 유자 특유의 향미를 부여할 수 있기에 몇가지 가공 식품 개발과 유자 향을 이용한 비누, 세제, 향수, 샴푸, 입욕제 등에 적용이 가능하게 되었다.

식품에 있어서 식품향료의 역할은 식품의 기호성을 향상시키고, 식품의 가치를 높여주는 것으로 새로운 식품을 창조, 개발하는데 있어서 매우 중요한 의미를 가지고 있으며 사회 환경의 변화로 인하여 다양하고, 새로운 것을 추구하는 소비자들의 다양한 욕구는 식품향료(flavor)가 제품의 승패에 결정적인 요소로 작용하게 하는 요인 중 하나이다. 식품향료는 식품소재의 가공 시에 손실된 향취를 본래의 향으로 보완해 주고, 제품에 특성을 부여하며, 소재의 가공공정에 발생하는 바람직하지 않은 냄새를 masking 함과 동시에 기호성과 가치를 높여주는 역할을 한다. 산업 기술의 발달로 인해서 식품의 가공기술과 보존기술 및 분석기술 등은 급속도로 발달 하고 있다. 이에 따라 향료산업도 식품가공기술이 발달함으로 인해 그 제품이 요구하는 형태로 아주 다양하게 향료개발이 진행되고 있다. 특히 최근에는 보다 천연적인 image의 향료개발이 절실히 요구되고 있기 때문에 flavor의 기술개발 방향은 한층 고난도의 기술이 요구되고 있는 실정이다. 식품향료(flavor)는 식품에 있어서 역할을 볼 때 아주 중요한 부분을 차지하고 있는

첨가물 중 하나인 것은 분명한 사실이다.

최근 급속한 경제의 발전과 기술의 진보, 사회 환경의 변화는 식품시장에 큰 영향을 주고 있으며 생존하기 위한 에너지보급, 영양보급을 위한 식생활은 고급화, 국제화 그리고 간편성, 건강지향성이라는 여러 가지 요인을 식품에서 요구하게 되었다. 하지만 소비자의 요구는 식품첨가물에 대한 건강지향, 안정성, 안전성에 대한 관심이 높아지고 있고 보다 기능성이 명확하고 신뢰할 수 있는 상품을 기대하고 있는 것만이 아니라, 최근에는 천연지향, 건강식품지향으로 인하여 천연향료 소재가 늘어가는 추세이다. 더불어 원료에 대한 안전성 문제가 사회적으로 많이 대두되고 있다. 그러므로, 향료 개발 시 천연으로부터 추출한 aroma chemical인 향료소재가 향료를 조합하는데 있어 법률적인 문제에 접촉이 되지 않는지, 소비자의 안전을 위한 착향료 관리규정에 따라 소재의 안정성이 확보된 원료인지, 최종 제품에 기술적, 관능적으로 적합한지를 검토하는 것이 중요하다고 하겠다.

소득 수준의 증대와 Life style의 변화로 식생활이 보다 풍요로워지면서, 식품향료도 이전보다 고급감이 느껴지며, 천연적인 image의 향료가 필요하게 되었을 뿐만 아니라 향취미에 대한 요구도 아주 다양화 되고 있다. 한편, 여러 가지 향료소재를 이용하여 최적의 비율로 조합해서 목적으로 하는 향료를 창조하는 것이 조향 compounding이다. 향료소재는 천연향료, 합성향료로 나뉜다. 천연향료는 동물성향료, 식물성향료로 나눌 수 있고 식품향료에는 주로 식물성향료가 이용되고 있다. 식물성향료는 식물의 여러 부위 즉 과실, 잎, 과피, 종자, 뿌리를 이용하여 압착, 증류, 추출 등의 방법으로 향료 소재를 채취하게 된다. 합성향료에는 천연에 존재하는 성분을 화학적으로 합성하는 것을 nature identical chemical (vanillin, maltol 등)이라고 하고, 단순히 향료소재를 위해서 합성한 것을 artificial chemical (ethyl vanillin, ethyl maltol 등)이라고 한다.

향료산업은 다른 화학 산업에 비하여 고부가가치 산업이며, 기술집약적 산업이라고 말할 수 있다. 그에 따라 많은 연구개발이 필요한 산업이라고도

할 수 있겠다. 즉, 연구개발형 산업이다. 오늘날 향료산업의 발전은 추출 기술, 분석 기술 발전과 아울러 축적된 조향 기술의 know-how에 달려 있다고 해도 과언은 아니다. 한편, citrus계 향료 중에서도 유자는 아주 고가의 향료이다. 일반적으로 Orange , Lemon , Grapefruit 등의 citrus계 향료보다 10배에서 20배의 비싼 가격대를 형성 하고 있다.

그러나 국내에 좋은 유자의 자원을 가지고 있지만 추출능력, 분석능력, 제품적용, 가공공정 등의 문제로 인하여 자원에 대한 부가가치를 창출을 못하고 있는 실정이다. 따라서 유자의 유효성분을 적절히 추출하고 분석한 후 천연의 유자향료를 개발하여 완제품(식품류, 화장품류 등)에 적용할 시, 그 제품의 상품성 및 기호성 증대로 인한 고부가 가치의 제품을 개발할 수 있다고 사료된다. 유자가 지닌 특징적인 향은 과피 부분에 함유된 방향성의 정유로서, 이는 미세한 장원형 유포에 잔존하고 있으며, 유포는 과피 조직 1cm³당 약 40개가량 존재하고 있다.

정유에 함유되어 있는 화학 성분은 탄화 수소류와 산소 함유 화합물로 대별할 수 있으나 화학적으로 구조가 매우 유사한 군의 화합물로서 α -Limonene, Terpinene등이 주종을 이루고 있으며 alcohol류, aldehyde류, ester류로 된 산소 함유 화합물은 8-9%로 그 중에서도 유자의 주요 방향성분으로 볼 수 있는 Linalool, Thymol, α -Terpineol의 비율은 타 감귤류에 비해 매우 높은 것이 특징이라 할 수 있다.

따라서 본 연구의 궁극적 목표는 유자 재배 농가의 소득 증대와 유자산업의 활성화를 위한 대책으로 가공제품의 다양화를 통한 소비자의 욕구 충족에 있다. 최근에는 지속적인 가공식품의 개발 노력 등으로 유자의 소비가 조금씩 증가하는 추세이나 아직 미미한 실정이다. 그러므로, 가공제품의 기본이 되는 유자 향료를 개발하여 제품의 기호성 증대와 부가가치를 창출하여 우리나라의 유자를 국제화 시키고자 하였다. 더욱이, 천연의 유자향을 추출함에 있어, 보다 소비자의 건강 지향성을 고려하여 인체에 무해하며, 제품에 잔사가 남지 않으며, 석유계 유기용매보다 사용시 환경에 영향을 주지 않을 뿐만 아니라, 추출 장비의 운전성이 용이한 초임계이산화탄소를 추

출 용매로 사용하여, 유자과즙으로부터 천연의 유자향을 추출하고자 하였다. 또한, 추출된 유자향의 분석 결과를 이용하여, 범용성이 있으며 천연의 유자향에 근접한 compounding flavor의 개발을 목적으로 하였다.

제 2절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

향료 산업은 높은 부가가치를 지닌 산업으로 실생활 및 산업체에서 없어서는 안 될 아주 중요한 부분을 차지하고 있다. 향료 산업의 발전 없이는 관련 산업의 발전을 기하기 어려운 바, 특히 식품 산업적 측면에서는 국내시장의 다양한 향료 개발 기술 및 새로운 향료소재 개발이 필수적으로 선행되어야 한다.

향료 소재 개발 방법은 크게 aroma chemical을 이용한 조합-합성 기술과 천연으로부터 추출하는 기술로 구분할 수 있으며, 일반적으로 이 두 가지를 같이 병용하여 제품이 개발되어 진다고 하겠다. 우리나라와 같이 천연자원이 부족한 곳에서는 화학적 조합-합성 기술에 의존하는 경향이 많지만, 천연제품에 대한 소비자의 욕구를 충족 시키기 위하여, 또는 지역별로 특화된 농산물 소재로부터 제품개발을 목적으로 할 때에는 천연소재의 가공기술 개발이 반드시 필요하다.

수증기 증류나 용매추출법 등에 의한 향료 추출방법은 향취에 있어서 유효 성분 등을 변화시키고 천연에 존재하는 향취를 완벽하게 재현하지 못하는 문제점이 있다. 이러한 문제점은 상온에서 추출 함으로서 온도에 의한 변성을 방지할 수 있으며, 또한 목적물과의 화학적 반응을 완전히 배제 할 수 있는 이산화탄소를 추출 용매로 이용하는 초임계 이산화탄소 추출법(CO₂ extraction)을 적용 함으로서 해결 될 수 있다.

한편, 식품의 경우도 다양한 형태로 가공되기 때문에 공정 상에서 본래의 맛과 향이 변질 될 수밖에 없다. 따라서 보다 천연적인 이미지를 상승시키고 기호성을 증대시키기 위해서는 천연의 flavor가 부향 되는 것이 최근의 추세이다.

따라서, 본 연구에서는 천연 향료 소재의 개발 방법으로, 향취의 유효성분을 효과적으로 추출 할 수 있을 뿐 만 아니라, 석유계 추출 용매에 비해 비교 할 수 없을 정도로 환경친화적 공정인 초임계 이산화탄소를 이용한 추출 기법을 이용하고자 한다. 아울러 사용한 이산화탄소를 5회 이상 재사용 하는 공정을 개발함으로써 고가의 천연향료를 효율적으로 추출하고자 한다.

2. 경제·산업적 측면

천연 향료 소재 개발 기술은 매우 높은 고부가 가치창출이 가능한 산업적 측면을 지니고 있다. 예를 들어 유자의 과실을 살펴보면, 유자는 천연의 뛰어난 방향성을 지니고 있는 대중적 과실로 오랜 기간 동안 널리 이용되고 있다. 하지만 우리나라의 소비현황을 볼 때 대부분의 경우 원과의 형태로 유통되며, 전체 생산량의 약 20%만이 가공용으로 사용되고 있는 바, 내용적 측면에서도 일반 가정 및 영세업자에 의해 생산 유통되어지고 있는 단순 1차 가공품 수준에 지나지 않는다.

그러나, 일본에서는 유자 생산량의 56% 수준이 가공품으로 이용되고 있으며, 이들 가공품 중에서도 향료 소재가 가장 높은 고부가 제품으로 유통되고 있다. 또한, 전 세계적으로 선호가 높은 citrus계 향료 중에서도 유자는 아주 고가의 향료이며, 일반적으로 orange, lemon, grapefruit등의 citrus계 향료가 kg당 1~3만원대의 가격을 형성하고 있지만, 유자향료는 거의 20배에 가까운 가격을 형성하고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소 추출기술을 이용하여 천연향료 소재를 개발하고 이를 식품산업에 적용하고자 한다. 이를 위해서는 우선, 천연향료 소재의 효율적 추출을 위한 초임계 추출장치를 제작하고, 추출조건 등을 확립하여야 한다. 연구 진행 방법으로는 크게 두가지의 접근 방법으로 구분할 수 있다. 첫째는 경제·산업적으로 파급효과가 가장 큰 하나의 원료농산물을 두고 다양한 추출조건을 확립한 다음, 다양한 제품에 적용하는 접근 방법이며, 둘째는 경제·산업적 파급효과에 관계없이 많은 수의 원료농산물을 두고 한정된 추출조건

으로 추출한 다음, 한정된 제품에 적용하는 방법이다. 그러나, 둘째 방법의 경우에는 자칫 백화점식 나열 연구가 될 우려가 많은 것으로 사료된다. 즉, 처리 대상물이 많음으로 인해 본 연구의 핵심기술인 효율적 추출기술과 경제·산업적으로 가장 중요한 적용기술이 약화될 우려가 많은 것이다. 따라서 본 연구에서는 첫째 접근방법으로 연구를 진행할 필요가 있는 것으로 판단되며, 그 대상물로는 경제·산업적으로 파급효과가 가장 큰 원료농산물 중 유자를 선택하고자 한다. 이러한 접근방법의 가장 큰 특징은 성공적 연구 수행 후에 그 기술을 다양한 원료농산물에도 적용할 수 있을 뿐 만 아니라, 최종제품 생산까지의 기반기술을 확립할 수 있고, 핵심기술에 대한 심도 있는 연구가 수행될 수 있다는 것이다.

본 연구에서 천연향료소재 추출을 위한 대상물로는 전 세계적으로 선호가 높은 citrus계통의 원료농산물을 이용하고자 한다. 앞서 언급한 바와 같이 현재 천연향료소재로써 세계적으로 널리 각광받고 유통되고 있는 원료농산물은 orange, lemon, grapefruit, mandarine 및 유자 등의 citrus계통 원료농산물이며, 이들 중에서도 우리나라에서는 유자가 경제·산업적 측면에서 파급효과가 큰 원료농산물이다. 원료농산물로 선택한 유자는 최근 수년간의 과잉생산에 비해 아직도 1차적 가공 및 유통수준에 머물러 있는 기술수준과 그에 따른 소비량 감소로 인해 우리나라 남해안의 재배농가가 최근 극심한 소득 감소로 고통받고 있는 작목이며, 여기에 농산물 수입 개방화 정책이라는 거대한 파도에 고전하고 있는 농산물이다. 이러한 천연 향료 소재는 산업적인 측면, 경제적측면으로 볼 때 추출기술만 있다면 충분한 세계 경쟁력을 갖출 수 있는 것이다. 본 연구는 지금까지 이러한 추출기술의 취약점을 지닌 원료 소재들의 고부가의 상품 소재화로 활용하고자 하는 것이다.

3. 사회·문화적 측면

우리나라 향료 시장의 현황은 공급업체의 난립과 생산업체의 R&D 부족으로 경쟁력이 아주 취약하다. 따라서 산.학.연 협조와 더불어 연구 개발에 대한 지속

적인 노력 등 대응책 강구가 절실한 실정이다. 다행히 최근 들어 완제품의 수입 비중을 낮추고 원료를 들여와 일부 품목이나마 향료의 자체 개발 노력을 기울이고 있으며 특화된 상품으로 경쟁력을 갖추려 노력하고 있다.

본 연구는 특화된 상품개발의 일환으로 친환경적이며, 인체 무해한 고효율의 추출방법으로 소비자의 건강 지향적 소비 패턴 변화에 따른 천연향료에 대한 관심과 기호도가 높아지는 현실을 인식하여 고부가가치, 고효율적인 천연향료 개발을 목적으로 하고 있다. 천연향료소재 개발 방법으로는 친환경적 초임계 이산화 탄소추출 기법을 사용하며, 대상 원료농산물로는 예부터 우리나라의 일반 농가에서 자급적인 작물로서 재배되어 왔고 경쟁력 측면에서 상당한 가능성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 농가 소득증대 및 지역경제 활성화에 기여할 수 있는 지역 특화 작물로 육성되어온 유자를 이용하고자 한다.

농산물 수입 개방화 정책과 함께 지방자치화가 정착되고 있는 시점에서 농산물의 생산지역간 시장 경쟁에서 우위를 선점을 하고 국제적으로 경쟁력 있는 상품을 생산해 내기 위해서는 그 지역별로 세분화하여 특화시킬 수 있는 과수작목 선정과 이를 이용한 끊임없는 가공 기술 개발 및 차별화 전략과 연구가 요구된다. 그러나 지역 특화작물로 육성되어온 천연소재의 가공기술의 부재로 인한 생산량의 과잉공급으로 가격이 폭락하는 등 농가 소득에 크나큰 타격을 초래하고 있는 것이 현실이다. 우리나라에서는 천연소재의 소비 패턴 대부분이 생과용으로 이용되고 있으며, 이것은 가공품의 부재에서 오는 소비자들의 단순한 선택이므로, 식품산업의 측면에서는 소비자의 요구를 충족시키고, 원료 농산물의 수요를 확대시키며, 원료 농산물 부가가치를 높이기 위해서 다양한 가공제품에 이용될 수 있고, 한국인의 식문화와 식생활에 부합할 수 있는 식품 소재화 연구가 절실한 실정이다.

4. 과학과 예술로서의 조향

분석기술의 발전에 의해 많은 식물꽃향의 성분, 식품의 향기성분이 명확하게 밝혀지고, 합성화학 기술의 발전과 과학적인 조향기술의 발전이 어우러져 식물

꽃향 원래의 향기를 구현하는 것이 가능하게 되었다.

꽃과 식물의 향기를 재현하기 위해 Head Space 가스를 분석하여 나온 향기 성분의 분석 Data를 바탕으로 조합해보아도 이러한 꽃과 식물원래의 향을 재현할 수 없다는 것을 조향사들은 경험하고 있다. 이것은 조합한 액으로부터 올라오는 향기성분이 원래 액의 향기성분과 다르기 때문이다. 게다가 꽃과 식물중의 향기성분은 비점이 높은 wax형태로 식물조직속에 존재하고 있으며, 향기성분중에 함유되어 있는 휘발성 유향물질만이 분석 되어지기 때문이라고 생각 되어진다.

조향은 향기의 예술이라고 할 수 있다. 향기의 과학적 연구가 활발히 진행되고 있는 오늘날, 과학적 지식과 분석 data만으로는 조합을 해도 좋은 향료가 만들어지지 않는다. 그렇지만 여기에 flavorist의 예술적 감각을 부여하여 조향했을 때 비로소 근사한 향이 만들어지는 것이다. 즉 과학적 지식, 창의력, 인내심, 감각 등이 잘 어우러져야만 좋은 향이 만들어진다.

제 3절 연구개발의 범위

1. 초임계 이산화탄소를 이용한 유자과즙으로부터 천연 유자향의 추출 조건 확립

일반적으로 천연향료는 열에 의해 쉽게 변성 될 뿐만 아니라, 증기압 차이에 의한 증류법등으로 추출 하고자 할때 쉽게 포획되지 않고 휘발되어 추출 효율이 극히 낮은 단점이 있다. 아울러, 석유계 유기 용매를 이용하여 추출 하고자 할때는 용매와 화학적 반응이 야기되어 향의 특성을 잃게 되기도 한다. 그러나, 초임계이산화 탄소의 경우는 35 - 40 °C전후의 온도에서 추출이 이루어지므로 천연향의 열변성을 방지 할 수 있을 뿐만 아니라, 초임계 이산화탄소만이 갖는 독특한 밀도의 세기에 의해 천연향료 성분인 essential oil을 추출 하므로 쉽게 휘발되지 않도록 한다. 그뿐만 아니라, 이산화탄소는 상온, 상압에서 추출물에 잔존하지 않고 기체화 되는 물리적 특성이 있으며, 타 화합물과 반응하지 않는

화학적 특성을 갖는 등의 추출 용매로서 많은 장점을 갖고 있다. 이러한 장점을 이용하여 본 연구에서는 천연향료의 주성분들의 aroma chemical을 효율적으로 추출하기 위하여 다음과 같은 실험을 실행하고자 하였다.

가. 천연 유자향 추출에 적합한 초임계 이산화탄소 추출 장치 제작

천연 유자향 추출에 적합한 초임계이산화탄소 추출 장치를 제작하였다. 추출 장치의 추출조(extractor)는 내용적 200ml로 하였고, 400atm의 압력 및 80℃의 온도에 견디도록 설계되었다. 한편, 목적물의 분리조(separator)는 200atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 100ml의 첫 번째 분리조와 30atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 30ml의 두 번째 분리조를 설치하였다. 아울러, 사용된 이산화탄소를 재사용하기 위하여 목적물을 분리후 이산화탄소를 수거 할 수 있는 recirculation시스템을 설치하였다.

나. 유자향 함유 시료 준비를 위한 냉동 유자 과즙 전처리

천연 유자향을 추출하기 위한 시료는 전남 고흥군 두원면의 두원 농협으로부터 -20℃에서 냉동 보관 중인 20 Kg의 냉동 유자 과즙을 구입 한 후 해동하여 사용하였다. 해동된 유자 과즙은 4℃ 냉장고에서 5일간 방치한후 상층부의 wax, essential oil 및 유자의 내피 혼합물을 약 2Kg 취 한 후 9,000rpm에서 30분간 원심분리 하여 얻어지는 essential oil을 회수하여 유자향 추출을 위한 시료로 사용 하였다. 이때, 얻어지는 시료의 총량은 25g 정도로서 원료 유자과즙에 대하여 대략 1.4%(w/w) 전후 이었다.

다. 추출 압력이 유자향 추출 효율에 미치는 영향

일정 온도에서 초임계 이산화탄소의 압력이 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 즉, 추출조 내부의 초임계 이산화탄소의 추출 온도를 40℃ 로 일정하게 유지시키며, 추출 압력은 100atm, 200atm, 250atm 300atm로 하여 30분간 추출 후, 이산화탄소와 essential oil의 혼합용매를 4℃ 또는 -3℃로 유지시킨 첫

번째 추출조로 이동 시켰다. 첫 번째 분리조에서 10분간 방치시켜 목적물을 석출시킨후 이산화탄소를 두 번째 분리조로 천천히 이동시켜 잔여 essential oil을 석출시켰다.

라. 추출 온도가 유자향 추출 효율에 미치는 영향

일정 압력에서 초임계 이산화탄소의 추출 온도가 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 즉, 추출조 내부의 압력은 250atm으로 고정하고 온도는 35℃, 40℃, 45℃로 조절하여 유자향 추출을 행하였다. 추출후의 process는 다항과 같다.

마. Modifier가 유자향 추출에 미치는 영향

추출 용매로 사용하는 초임계 이산화탄소의 극성을 변화 시켜 추출 효율을 증가 시킬 목적으로, 추출시 추출조에 25g의 essential oil에 대하여 1%(w/w)의 modifier를 첨가하여 modifier가 유자향 추출에 미치는 영향을 조사 하였다. 사용된 modifier는 타 연구자들이 종종 사용하는 에탄올, n-헥산, ethyl acetate등을 사용하였다.

바. 이산화탄소의 재사용이 추출 효율에 미치는 영향

본 연구에서 개발되는 기술의 현장 적용의 가능성은 용매로 사용되는 이산화탄소의 재사용 가능성에 의존한다. 따라서, 이산화탄소의 재사용이 유자향 추출 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 실험 조건은 40℃, 250atm의 조건에서 행하였다..

사. Static extraction 방법 및 dynamic extraction방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교

초임계 이산화탄소와 essential oil을 일정시간(30분) 접촉시킨후 이산화탄소

-essential oil의 혼합용매를 분리조로 이동 시키는 static extraction 방법과 연속적으로 이산화탄소를 이동시키며 목적향을 추출하는 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향을 비교 하였다.

2. 추출된 천연 향료의 분석 및 조합

1의 방법에 의해 추출된 천연의 유자향은 GC/MS를 이용하여 분석하였다. GC/MS상에서 검출된 각 휘발성 화합물은 동일조건의 분석하에서 standard MS library data에 의하여 동정하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량적 분석은 MASS 데이터의 Area %를 이용하였다. 분석된 자료를 이용하여 천연향에 근접하는 compounding flavor를 합성 하였으며, 천연의 향뿐만 아니라 compounding flavor를 이용하여 아이스 크림, 저알코올 주류, 기능성 음료등에 적용하였다.

가. 추출된 유자 천연향의 GC/MS 분석

각 시료에서 얻어진 천연유자오일을 HP 5890 GC/5971 mass selective detector (MSD) (Hewlett-Packard Co., USA)에 주입하여 splitless mode로 분석하였다. Column은 HP-5(60m length X 0,32mm I.d. X 0.5m film thickness, Hewlett-Packard Co., USA)을 사용하였고, 운반기체인 He의 선상속도는 1.6cm/sec로 조정하였다. GC/MS상에서 검출된 각 휘발성 화합물은 동일조건의 분석하에서 standard MS library data에 의하여 동정하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량적 분석은 MASS 데이터의 Area %를 이용하였다.

나. 유자 천연향에 근접하는 compounding flavor의 합성

초임계이산화 탄소에 의해 추출된 천연의 유자향 중에서 관능적으로 가장 우수한 data를 활용하여 향료를 조합하였다. 즉 FEMA(Flavor & Extract Manufacturer Association)에 등록이 되어 있는 aroma chemical을 이용하여 조합하였다. 조합을 하는데 있어서 natural flavor(초임계이산화탄소 추출 유자향)

과 natural identical flavor(천연유자에 존재하는 실제의 aroma chemical)을 이용하여 조합한 것과 artificial flavor로서 유자 고유의 character-impact 가 있는 aroma chemical을 이용하여 조합 하였다.

3. 천연 향료 및 compounding flavor의 제품 적용

추출된 천연 유자향 및 조합향을 이용하여 몇가지 제품에 적용하여 그 이용 가능성을 조사 하였다.

가. 아이스크림 적용

나. 주류 적용

다. 기능성 음료 적용

라. 유화 향료 개발 적용

제 2장 국내외 기술개발 현황

제 1절 국내외 향료산업의 현황

향료산업은 발달 초기에는 식품소재의 가공 시에 손실된 향취를 본래의 향으로 보완해 주고, 제품에 특성을 부여하며, 소재의 가공과정중에 발생하는 바람직 하지 않는 냄새를 masking 함과 동시에 기호성과 가치를 높여주는 역할을 하는 것이 대부분 이었다. 그러나, 소득 수준의 증대와 life style의 변화로 식생활이 보다 풍요로워 지면서 향료산업도 식품가공기술이 발달함에 따라 flavor의 성장이 가속화되고 있다. Flavor(식품향료)는 식품이 부여하는 감각으로 맛(taste)과 냄새(odor)를 위주로 하며, 기타 촉각(tactile), 통각(pain), 온 냉각(temperature)을 종합한 감각 또는 위와 같은 감각을 주는 식품의 종합적 특성을 말하며 특히 후각과 미각을 동시에 자극하는 것으로 단맛과 어울리는 sweet flavor와 짠맛과 어울리는 savory flavor로 분류할 수 있다.

Fragrance향료는 신체에 직간접적으로 사용하여 인상적 매력적인 자기연출을 표현 할 수 있게 하는 역할을 하며 또 제품을 직접 사용하여 청결감 및 심리적, 생리적 안전감을 부여하기도 한다. 그뿐 만아니라 제품에 따라서 사용 장소, 공간을 쾌적하게 하기도하고 relax감, 청결감을 느끼게 하고 불쾌취를 masking 하기도 한다. Fragrance는 후각만을 자극하는 것으로 fine fragrance와 일반 fragrance로 분류되는데 fine fragrance는 주로 향수 제조에 많이 사용되고 있으며, 일반 fragrance는 비누, 섬유유연제, 세제등 household 분야에 주로 사용되고 있다.

최근에는 생활수준의 향상으로 식품향료도 이전보다 고급감이 느껴지며, 천연적인 image의 향료가 필요하게 되었을 뿐만 아니라 향취와 맛에 대한 요구도 아주 다양화 되고 있다. 최근 대두되고 있는 well being시대에 향료에 대한 안전성 및 천연향료에 대한 관심이 다시 고조되면서 천연향료 사용을 선호하는 경향이 나타나고 있다. 하지만 제품적용에 대한 안정성 및 국가별 천연향료의 안정성에 대한 기준 및 천연향료에 대한 법규 적용 등에 차이를 보이고 있어 관리차원에서 문제점으로 지적 되고 있다.

향료산업이 발달한 유럽은 약 300여년, 일본은 약 100여년 정도의 오랜 역사를 가진 반면, 국내 향료 산업은 50여년의 짧은 역사를 가지고 있어 아직 유럽, 일본등에 대한 기술 및 원료의 수입 의존률이 높은 상태로 국내 향료산업은 아직 성숙되지 않은 단계에 있는 실정이다. 그럼에도, 국내 향료 산업의 발달 속도는 유럽이나 일본 등과 비교해 매우 급신장하고 있는 것으로 알려졌으나, 다른 나라에 비해 조합향료의 수입비중이 높은 편이며 수입향료의 국내 기술로 대체 개발하는 노력이 시급한 것으로 분석되고 있다.

제 2절 국외 향료시장 현황

세계 향료 생산업체들은 80년대를 기점으로 재편되기 시작해 세계적으로 1000여개 업체가 난립했으나 그 가운데 2/3가량이 영세성을 면치 못해 국제 경쟁력을 높이기 위해 서로 합병, 합작 통합함으로써 분업화하기 시작했다. 네덜란드 향료업체로 87년에 PPF와 Narrdan이 합병해 QUEST를 설립했고 Pauls Flavor & Fragrance가 Felton을 흡수해 supercritical CO₂추출법을 도입, 천연정유 산업을 확대하고 있다. 또한 제약회사로 출발, 정밀화학 기술축적에 적극 나섰던 Roche는 63년에 스위스 향료 메이커인 지보단을 인수, 그 후 프랑스의 향료메이커인 Roure도 인수해 본격 향료시장에 진출했었다. 또한 유니버샬은 confectionary에 강한 Felton사를 인수함으로 새로운 향료 시장을 열었다.

이처럼 지난 80년대만 해도 향료소비는 주로 선진국들 위주로 행해졌으나 최근 들어 중동지역이나 인도, 중국 등이 새로운 향료시장으로 부각되고 있 가운데 세계 향료 메이커들은 이를 겨냥, 생산에서 판매에 이르기까지 확고한 수요기반을 형성하고 있다. 이처럼 유럽, 미국 및 일본 등의 다국적 향료회사는 기존 향료시장을 기반으로 장기간에 걸쳐 축적된 향료 조합기술 및 원료향료 생산기술의 know-how를 확보하고 있다. 또한 생물공학, 유기 및 무기 합성기술을 이용해 안정성 및 향취의 질이 우수한 부가가치가 높은 원료향료를 생산하기 위한 기술개발과 이 원료를 이용한 새로운 향료조합 기술개발에 주력하는 것으로 알려지고 있다.

2005년 세계 향료 시장은 약 170억 달러 정도의 규모로 추정 되고 있다. 세계 향료 시장의 지역별 시장점유율(그림2-1 참조)은 유럽 30%, 북미 32%, 아시아 및 기타 32%, 남미 6% 정도인 것으로 나타났으며 유럽 및 북미, 남미의 시장 점유율이 이전과 비교해 큰 변화를 보이지 않고 있어 수요 성장이 정체 양상을 보이고 있는 것으로 분석되고 있다. 세계 인구의 15%를 차지하는 서유럽, 미국, 일본이 세계 향료시장의 75% 이상을 차지하고 있으며 아시아 및 기타 지역은 꾸준히 시장 점유율이 확대되고 있어 무궁한 성장 잠재력을 가지고 있을 뿐만 아니라 세계 선진향료사의 이 지역에 대한 투자가 집중되고 있는 실정이다. 특히 최근의 중국 및 인도의 향료 수요증가가 아주 눈 여겨 볼만하다고 하겠다.

세계 향료업체들은 아시아 시장을 겨냥하여 싱가포르에는 Givaudan, Symrise 등이 진출해 있고 인도네시아에 IFF, Quest등이 진출해 있다. 세계 향료 시장은 IFF, Givaudan, Quest, Symrise, Firmenich, Takasago, Hasegawa, Sensient, Danisco,VMF등 10업체가 64.9%를 점유(도표2-1 참조)하고 있으며 그 중 유럽과 일본의 시장 점유율이 높은 것으로 분석되고 있다. 한편, 일본 시장은 연간 약 2500억엔 정도의 시장규모를 보이고 있으며, 일본도 국내와 마찬가지로 향료원료인 천연향료 및 aroma chemical원료의 90% 이상을 수입에 의존하고 있으며 일본은 조합향료의 수입이 비중이 아주 낮고 aroma chemical을 이용한 연구 개발이 대부분 이뤄지는 것으로 알려져 있다.

도표2-1에서 알수있듯 2004년도 세계시장의 점유율은 Givaudan이 세계시장 13.3%를 점유하고 있고 IFF가 11.5% 그 다음으로 Firmenich가 10.1%를 점유하고 있다. 이러한 세계시장을 주도하는 회사의 점유율은 최근 수년간 큰 변화를 나타내고 있지 않다.

World flavor & fragrance market

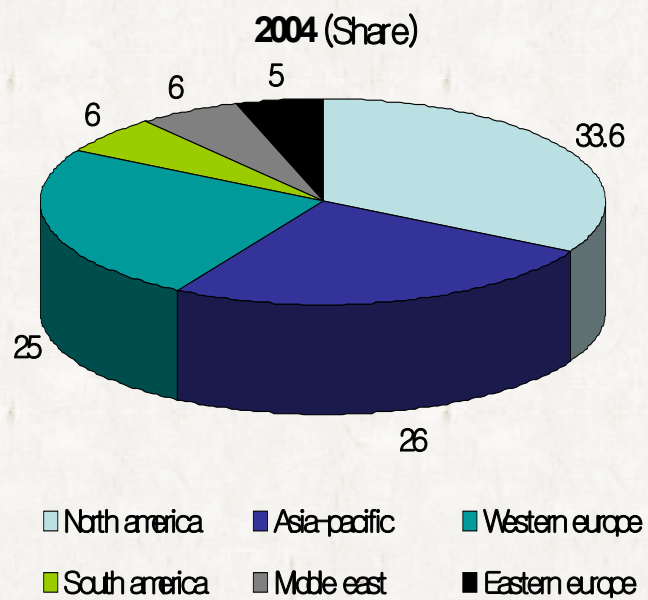


Fig2-1. Flavor and fragrance market

Table2-1 Industry leaders in Flavor and fragrance market

Flavor & Fragrance Industry Leaders				
2002~2004 ESTIMATED SALES VOLUME(Final estimated as of November 10.2005)				
Total World flavor &fragrance sales of US \$ 17 Billion.				
NO.	Company	2002(%)	2003(%)	2004(%)
1	GIVAUDAN	12.8	13.5	3.3
2	IFF	12	11.7	11.5
3	FIRMENICH	9.1	9.8	10.1
4	SYMRISE	8.6	9	8.7
5	QUEST	7.6	6.1	6.2
6	TAKASAGO	5.6	5.5	5.6
7	HASEGAWA	2.5	2.7	2.8
8	SENSIENT	2.8	2.8	2.7
9	DANISCO	1.7	2	2
10	VMF	1.8	1.9	2
11	All others	35.5	35	35.1
		100	100	100
Total		15,100	16,300 million	17,657

제 3절 국내 향료 시장현황

국내 향료 산업은 향료의 원료인 aroma chemicals, essential oils등에 대한 수입 의존률이 100%에 이르고 있다. 특히, 국내 향료 시장은 연간 약 1800-2000억 원 이상의 시장규모를 형성하고 있고 다른 동남아 지역의 향료시장에 비해 규모가 작고 조합향료의 형태로 수입되는 향료의 비중이 높아 아직 까지 기술개발은 저조한 상태이다. 최근 업체들의 향료 연구개발로 인해 flavor 및 fragrance를 자체 개발을 하고 있지만 조합 향료의 수입량에 비해서 미비한 실정이다.

향료 연구개발의 애로사항은 여러 가지가 있겠지만 그중에서도 원료의 높은 수입 의존율, 조향기술부족, 조향사 육성 부족 등이 주요한 문제점으로 작용하고 있는 것으로 알려지고 있다. 또한 국내 향료 시장은 조합향료의 수입관세와 aroma chemical의 수입관세가 비슷하게 규정되어 있어 조합향료의 수입비중이 상대적으로 증가, 국내 제조업체들의 향료 개발에 따른 어려움을 가중시키고 있는 것으로 알려졌다.

국내향료 시장은 flavor 비중이 fragrance에 비해 상대적으로 높아 flavor가 전체 시장의 약60% 정도를 차지하고 있으며, fragrance가 약 35% 정도를 차지하고 있다. 그 중 국내 flavor의 향료시장은 음료류 38%, 빙과류 25%, 캔디류 17%, 껌류 18%, 기타 2% 정도로 추정되고 있다. 국내 fragrance분야는 생활수준향상과 함께 성장 가능성을 보여주고 있으나 아직 도입단계에 있는 실정이다. 도표2-2를 살펴보면 일본에 대한 의존율이 상당히 높은 것을 볼 수 있다. 그 중 식품향료는 거의 75%에 가까운 수입 의존율을 보이고 있는 실정이다. 이는 국내보다 많은 향료 연구개발이 되어있고 국내향료시장과 유사한 시장을 형성하고 있으며 또한 제품에 대한 기호도가 비슷한 이유이다. 뿐만 아니라 지역적으로 제품 공급이 용이하며 기술적 서비스가 유리한 장점을 가지고 있기 때문에 식품향료에 대한 강점을 가지고 있다.

한국의 업체는 외국 향료사에 비해서 투자부족과 기술적 어려움등으로 경

쟁력이 떨어지고, 지속적, 장기적인 기술개발보다는 현안에 급급한 모습을 보이고 있으며, 외국향료사의 key base원료를 수입하고 판매하고 있어 기술개발은 등한시하는 실정이다. 또한 향료공급업체의 난립으로 시장질서가 문란하고 국내 생산업체의 연구개발 부족으로 인하여 경쟁력이 매우 취약해지고 있다. 최근, 국내향료산업의 경쟁력은 중국에도 뒤떨어지는 것으로 나타나서 문제의 심각성을 더하고 있다.

그러나, 최근에는 국내 수요시장에서 국내 연구개발에 의한 향료 개발에 수요업체가 협조하는 추세에 있으며, 장기적으로 국내 기호에 맞는 우리 고유의 향료를 중심으로 향료의 시장 점유율이 확대될 것으로 기대되고 있으며 향료 업체와 수요업체의 자구책 마련이 조금씩 시도되고 있는 것으로 알려지고 있다.

Table2-2 The amount of imported flavor from abroad

위	국가명	금액(2004)	%	금액 (2005.10월)	%
1	일본	66,762	51.12	58,158	51.94
2	싱가포르	13,734	10.52	14,258	12.73
3	독일	14,593	11.18	10,584	9.45
4	프랑스	6,398	4.9	5,719	5.11
5	미국	8,404	6.44	5,579	4.98
6	스위스	5,202	3.98	4,540	4.05
7	중국	6,023	4.61	3,984	3.56
8	영국	3,047	2.33	3,275	2.92
9	네델란드	3,509	2.69	2,948	2.63
10	스페인	920	0.7	667	0.6
11	기타	1,994	1.53	2,265	2.02
	총계	130,586	100	111,976	100

제 4절 국내 업계 동향

국내 향료시장은 59년에 한국농산을 시작으로 63년에 일본의 다가사코향료와 기술 제휴한 보락을 비롯해 76년에 프랑스 SICALAV사와 합작으로 설립된 한불화농, 서울향료, 롯데쇼핑, 삼화향료 등이 시장에 참여해 국내 향료시장을 형성했다. 이들 국내 향료 업체중의 일부업체에서 aroma chemical을 이용한 조합향료 개발에 박차를 가하고 있고 지속적인 연구개발을 통한 시장 확대에 나서고 있다.

국내 향료시장은 전체 시장의 80% 이상을 외국 업체들이 점유하고 있으며, 원료 또한 100% 수입에 의존하고 있어 향료개발에 대한 지속적인 투자가 요구되고 있다. 이러한 요구는 장기적으로 국내 소비취향에 적합한 고유의 향료개발을 촉진시킬 것으로 전망되고 있으며, 국내 제조업체의 시장점유율 향상이 기대되고 있다.

국내 향료제조업체로는 보락, 서울향료, 한불화농, 보락, 삼화향료, 삼정향료, 롯데쇼핑등이 있는데 서울향료와 한불화농만이 flavor와 fragrance를 같이 생산하고 있으며, 그 외 업체들은 flavor만을 생산하고 있다. 국내 제조업체에서 생산되고 있는 향료는 약 3000만달러 정도의 규모를 보이고 있어 전체 향료시장의 약 15 - 20% 정도를 점유하고 있는 것으로 나타났다. 한편, 국내 향료제조업체들은 외국 향료사에 비해서 투자부족과 기술적 어려움 등으로 경쟁력이 떨어지고, 지속적, 장기적인 기술개발보다는 현안에 급급한 모습을 보이고 있으며, 외국향료사의 key base원료를 수입, blending하여 판매하고 있으며 기술개발은 등한시하는 실정이다. 한때 몇몇 일부 업체에서 합성향료와 천연향료를 이용한 향료의 국산화를 위해 많은 연구를 진행하였으나 국내 향료시장은 내수품목 위주이다 보니 제품개발보다는 수익성에 급급하여 향료의 시장성 문란의 요인 등으로 인해 제품개발 투자 여건이 좋지 못한 실정에서 막대한 자금, 시간 등을 투자하여 제품개발을 한다 해도 시장성 또한 불안정한 상태이다. 더욱이 향료의 조합향료와 aroma chemical 의 수입관세가 비슷한 수준이기 때문

에 국내향료사가 단품향료를 이용하여 기술개발을 하여도 원가 압박으로 인해 제조, 생산하여 판매한다는 것이 별 의미가 없는 일이다.

역사가 긴 선진국의 향료사(IFF, FIRMENICH, TAKASAGO etc.)는 풍부한 부존자원과 고도의 정밀기술 축적에 따른 향료산업의 발전에 따라서 축적된 향료기술 및 원료 생산기술로서 국내 향료시장을 잠식하고 있으며, 이에 대처하기 위해서는 국내 향료산업의 경제적 안정성 확보와 국내 시장에 적합한 향료 생산을 위한 기술축적이 시급한 실정이다. 최근의 향료산업의 발전은 기기분석 발전에 의해서 이뤄진다고 말하기도 하지만, 향료의 완성은 기기분석 data가 하나의 수단일 뿐, 그 완성은 조향기술에 달려있다.

국내향료 산업을 육성하기 위해서는 향료와 관련 산업의 긴밀한 협조, 관련 회사는 물론 화학, 식품을 전문으로 하는 많은 연구자들에 의한 새로운 향료 합성 등의 분야에 더욱 많은 관심을 가져야 할 뿐 아니라, 정부 차원에서 향료의 원료인 aroma chemical과 조합향료의 수입세제의 차등을 두어야 하며, 향료에 대한 전문적 지식 부족으로 인해 야기되고 있는 aroma chemical과 조합향료를 수입하는 경우 통관상의 불합리한 점들의 해결방안도 마련되어야 할 것이다. 즉 aroma chemical을 통관 시, 이화학적 조사를 실시, 성분 분석을 통한 규제가 많은 반면, 조합향료의 경우에는 정밀분석에 어려운 점이 있어 제시한 Spec.을 기준으로 서류상의 검토만 실시 후 통관 하여온 실정이다.

이러한 어려운 여건 속에서도 일부 향료업계는 국내향료산업의 안정성 확보와 국내시장에 적합한 향료를 개발하기 위해 향료조합기술을 축적하고 있을 뿐만 아니라 기술 투자 및 조향사의 인재양성 등을 보다 적극적으로 하며, 어려운 여건 속에서도 국제경쟁력과 독창성이 있는 향료개발 등으로 해외시장 개척에 필요한 기술 know-how를 축적하고 있기 때문에 국내향료산업의 앞길은 밝다고 사료된다.

1. 국내 향료산업 발전의 저해요인

- 가. 재고관리 - 다품종소량생산에 따른 원료 재고. 즉 자금압박. 경쟁력의 저하
- 나. 일관 된 관세 적용 - 조합향료와 원료의 관세 비슷, 기술 개발해도 merit 없음
- 다. 조향기술인력 양성 - 조향기술자 부족
- 라. 향료 연구개발 - 내수품목위주(선도기술미비), 시장경제성 없음
- 마. 기술 개발 투자 여건 좋지 못함 - 영세성, 소규모화
- 바. 경제적, 시간적 투자 필요 - 제품개발에 대한 시장성 불안정, life cycle 짧음.
- 사. 수요업체의 국내향료 활성화 부재
- 아. 산업체의 R&D 부족으로 인한 경쟁력 저하-대외경쟁력저하

2. 향료 산업의 발전방안

- 가. 향료산업의 육성책 마련-수입통관의 간소화
- 나. 향료산업과 관련분야의 긴밀한 협조체제 및 관심
- 다. 원료에 대한 수입관세의 차등화
- 라. 향료업체의 품목신고서, 원료수불, 유통기한 설정문제
- 마. Aroma chemical의 통관상 불합리점 및 관리상 애로사항 개선
- 바. 완제품 보다는 aroma chemical수입에 merit를 주어 조합 및 개발을 하도록 유도
- 사. 국내시장에 적합한 향료개발, 해외시장 개척
- 아. 향료조합 기술 축적을 위한 기술투자 및 인재양성
- 자. 주기적인 기술 세미나 개최하여 application, 조향기술 논의
- 차. 제품에 대한cost-down, high quality,국내 향료산업의 안정성 확보
- 카. 독창성이 있는 기술개발, 기업 활동의 speed-up
- 타. 한국향료공업협회의 활성화
- 파. 해외시장에 대한 향료의 global 대응도 업계가 노력하여야 할 일환

제5절 국외 관련기술

우리나라에 비해 다양한 연구가 진행되어 있는 일본에서는 유자과즙 저장시의 품질변화에 미치는 용기, 장소, 시간의 영향에 관하여, 또한 과즙의 장기 동결 저장시 품질의 변화 및 갈변현상의 파악, 유자 과즙의 제조 기술에 관한 연구, 유자의 limonoid, carotenoid, flavonoide 화합물의 구조와 생리적 영향등등에 관하여 다양하고 폭넓은 연구를 진행하였다. 이를 기초로 유자를 이용한 음료, 식초, 간장, 향료, 잼, 양념등의 수백가지 이상의 가공 식품이 개발되어 가정에서의 유자소비가 상당한 양에 다다르고 있다(中西正昭등 1971, 山崎裕三등 1989). 이외에도 유자과피에 존재하는 향료 물질의 정성 및 정량분석등에 대하여 보고하고 있다(Song등 2000, Njoroge등 1996, Song등 1999).

유자를 소비하지 않는 구미에서는 유자와 유사하나 주로 과육이나 과즙만을 사용하는 다른 감귤류의 생리 활성 물질, 주로 bioflavonoids,에 대한 항산화성, 항암성에 대하여 연구가 진행되었다(Peterson등 1998, Hollman등 1997, Calomme등). 이처럼, 감귤류의 구성성분의 생리활성에 관하여는 비교적 많은 연구가 진행되었으나 유자의 향료 물질에 대하여는 연구가 미미하여, Cieslinaki 등(1994) 및 Sovova등(2001)이 초임계 이산화탄소에 대한 limonene의 용해도를 측정하여 보고한바있고, Mira등(1996)이 오렌지 과피로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 essential oil의 추출을 보고 하였다. 그 외에도 초임계 이산화탄소를 추출용매로 이용하여 다양한 농산물로부터 essential oil을 추출 하려는 상당히 많은 연구가 이루어 졌으나 그러나 어떤 연구도 천연의 유자향을 추출 분석하여 그 조성을 파악하고 천연의 향에 근접하는 유자향의 compounding flavor를 조향하려는노력은 보여지지 않았다. 아마도 유자는 구미 에서는 흔치 않는 품종이기 때문일 것으로 사료된다.

제 6절 국내 관련기술

국내의 유자에 관한 연구로는 정(1974)이 유자의 일반성분 및 특수 성분인 아미노산, 유리당, 유기산등의 시기적 변화를 검토한 것이 효시가 아닌가 사료된다. 그후 정(1994)등의 유기용매의 종류가 유자향 추출에 미치는 영향 및 유자향 성분 분석, 이(1994)등이 유자과즙의 화학적 특성등에 관하여 보고하고 있다. 그 외에도 carotenoids계 색소인 lycopene등의 유자 성분의 항산화성, 전립선암등의 항암성등에 관하여 황(2004)등이 보고하고 있다. 그러나, 앞에 언급한 바와 같이 정(1994)등이 유기용매를 이용하여 추출하고 분석한 유자향에 관한 결과를 기초로하여 조향된 compounding flavor는 천연의 향에 근접하지 못하였다.

그후 이(2002)등이 초임계 이산화탄소를 추출용매로 하여 유자과피로부터 휘발성 정유 성분을 추출하여, 추출 온도 및 압력이 유자정유 추출에 미치는 영향에 관하여 보고 하고 있으나 분석의 종류가 몇가지 종류에 그치고 있어 천연의 유자향을 재생 하는 데에는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 유기용매에 의한 유자향의 추출 및 분석의 결과를 기초로 하여 조성된 compounding flavor가 천연에 가까운 향에 근접하지 못하였다는 판단 및 Mira(1996)등이 오렌지 과피로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 essential oil의 추출을 보고 한 결과로부터 국내산 유자 과즙으로부터 초임계 이산화탄소를 이용하여 essential oil을 추출하고 그 성분을 GC/MS법으로 분석하여 천연에 가까운 compounding flavor를 조향하는 것을 목표로 하였다.

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 초임계 이산화탄소를 이용한 유자과즙으로부터 천연 유자향의 추출 조건 확립

1. 천연향 추출법

천연향료의 소재는 대부분 식물체이며, 오래 전부터 수증기 증류법, 추출법, 압착법, 침출법등의 방법으로 채취되는 것이 대부분이다. 천연향료의 추출 채취방법에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

가. 수증기 증류법(steam distillation)

향료 식물로부터 정유(Essential oil)를 채취하는 목적으로 가장 폭 넓게 이용되어지고 있는 방법이다. 향료원료의 부위에 물을 가해서 가열하거나, 가압 수증기를 통과시켜서 수증기와 함께 정유를 유출시키는 것으로 정유를 실제의 비점보다 낮은 온도로 유출시키는 방법으로 Peru balsam oil, Rose otto (Bulgarian), Sandalwood oil등의 Essential oil을 추출 할 때 많이 이용되어지고 있다.

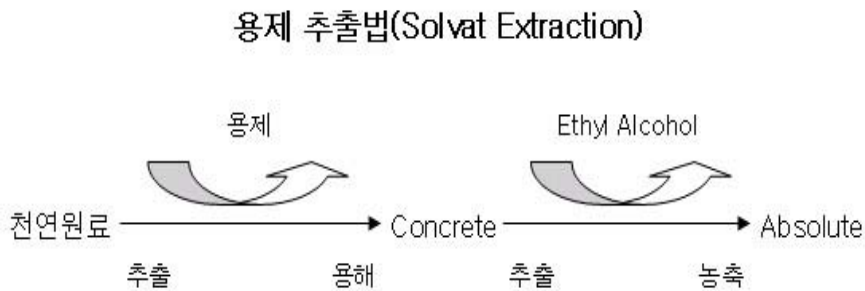
나. 흡수법(absorption)

꽃의 정유처럼 원료가 고가이면서 정유의 함유량이 적거나 열에 불안정하며 물에 가용성분이 많은 경우에는 압착법과 수증기 증류법이 적당하지 않다. 이 같은 경우에 흡수법을 사용한다. 흡수법은 지방과 같은 불휘발성 용매에 흡수시켜 채취하는 방법이다.

- 1) Enfleur age(냉침법- 동물유지에 꽃향기 성분을 흡착시켜 채유하는 방법으로 수지(pomade)를 에탄올로 추출하여 꽃 정유를 얻는 방법)
- 2) Maceration(온침법- 따뜻한 정제수지에 꽃을 침적해서 수지중의 유효성분을 흡수시키는 방법으로 냉침법에 비해서 효율이 좋다.)

다. 용제 추출법(Solvent extraction)

향을 함유한 원료 꽃을 휘발성 용제(hexane, ethyl alcohol, benzene등)를 이용하여 향기 성분을 추출방법이다. 1차적으로 추출한 추출물에서 용제를 제거하면 wax성분을 함유한 concrete를 얻을 수 있다. 또 이것에 에탄올(ethyl alcohol)을 가하여 이에 가용되는 유향성분을 얻을 수 있다. 여기서 에탄올을 제거하면 absolute를 얻을 수 있다.



라. 침출법(exudation)

식물의 줄기, 뿌리에 상처를 내서 침출하는 수액을 수집하는 것이다. Tolu balsam을 채취할 때 이용되어진다.

마. 압착법(Expression)

과피를 압착해서 정유를 얻는 방법(주로 유자를 비롯한 Citrus계(감귤계))으로 lemon, orange, grapefruit, mandarin을 추출 시 이용한다. 식물 향료의 채취방법으로서 꽃 정유는 흡수법, 추출법이 이용되고, 열에 비교적 안정하고 물에 불용성의 정유는 수증기 증류법이 이용되지만 Citrus oil (감귤계)처럼 열에 불안정한 물질이 많은 것은 주로 과피를 압착해서 정유를 얻을 수 있다. 감귤계의 과피에 많은 油胞(oil sacs)가 있고, 이것을 파괴하여 정유를 방출시켜 채유한다.

바. 극초단파 추출법 (Microwave Assited Process ; MAP)

극초단파를 식물 및 천연물에 조사하여 원하는 성분을 선택적으로 추출하는 방법으로 향 성분, 의약품 성분, 식물성 유지의 추출 등에 이용한다.

사. 연속 증류 추출법 (SDE, Nickerson & Liken 장치)

상압이나 감압하에서 수증기 증류하에 유출되는 향기 성분을 동일한 장치 내에서 연속적으로 추출하는 방법.

아. 초임계 용매 추출법(Supercritical Fluid Extraction Method)

이산화탄소등의 초임계 상태하에서 특정성분, 이른바 생리활성 혹은 열에 불안정한 향기성분을 추출하는 방법으로 추출 장치의 제작에는 비용이 발생하나 운전상의 용이함으로 인해 최근 각광을 받는 추출법이다. 즉, 각 물질에는 고유한 임계점이 있으며, 이 임계점 이상의 온도 및 압력 영역에 있어서는 액체와 기체의 양상태는 공존할 수 없게 되고, 물질은 초임계유체라 불리는 상태에 돌입하게 된다. 즉, 초임계유체란 "임계온도와 압력이상에서 존재하는 유체" 로 정의되며 기존의 용매에서 나타나지 않는 독특한 특성을 나타낸다. 초임계유체는 표1에 정리된 바와 같이, 첫째 밀도는 액체에 가까운 값을 가짐에도 불구하고, 기체에 가까운 점도를 갖는 점, 둘째 액체에 비해 약 100배 이상의 확산계수를 나타내는 점, 셋째 용질에 대한 용해도가 압력과 온도의 조절에 따라 용이하게 변화하는 등의 성질을 나타낸다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라 결정되는 분자간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 액체용매는 비압축성이기 때문에 분자간거리는 거의 변하지 않아 단일용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기가 어렵다. 이에 비해 초임계유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에, 유체의 물성을 효과적으로 조절하여 단일용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매특성을 얻을 수 있다. 또한 이산화탄소와 같이 상온에서 기체상태인 물질을 초임계유체로 선정

함으로서 추출물질에 용매가 잔존하는 문제를 해결할 수 있으며, 특히 이산화탄소는 인체에 무해하고 환경오염에 영향이 거의 없으므로 이를 이용하면 무독성, 환경친화적 공정개발이 가능하다. 이러한 초임계유체의 물리적 성질은 추출용매로서 다른 용매와 비교할 수 없는 장점을 가진 것으로 생각된다.

Table 3-1 초임계 유체의 물리적 성질

구 분	밀도 (g/ml)	점도 (g/cm s)	확산계수 (cm ² /s)
기체	(0.6~2)x10 ⁻³	(1~3) x10 ⁻⁴	0.1~0.4
초임계 유체	0.2~0.5	(1~3) x10 ⁻⁴	0.7x10 ⁻³
액체	0.6~1.6	(0.2~3) x10 ⁻²	(0.2~2)x10 ⁻⁵

2. 국내산 유자의 향기성분

향취가 느껴지는 천연소재가 다양하지만 그 중 제품화에 상당한 어려움을 겪고 있는 유자의 경우를 예로 들어 보겠다. 유자가 지닌 특징적인 향은 과피 부분에 함유된 방향성의 정유로서, 이는 미세한 장원형 유포에 잔존하고 있으며, 유포는 과피 조직 1cm²당 약40개 가량 존재하고 있다. 유자의 향기성분으로서 약 75종이 동정되고 있는데 향기의 특징으로 되고 있는 것은 저비점의 합산소 화합물과 고비점 합산소 화합물인 sesquiterpenoid이지만 아직 유자의 향기 성분에 대한 data는 부실한 편이다.

기기분석의 발달로 인해 천연물로부터 향기성분의 분석 수준이 많이 향상되었지만 아직 천연소재로부터 유효성분을 추출하는 기술이 미숙하여 정확한 향료성분을 동정하는데 애로사항이 많다. 보다 정확한 data를 확보하기 위해서는 천연소재로부터 유효성분을 추출하는 기술이 무엇보다 중요하다. 그 유효성분들로부터 기기분석을 할 때 바람직한 제품을 만들 수 있는 것이다.

현재까지 보고된 바에 의하면 유자의 과피로부터 향취에 기여도가 높은 미량성분들은 6-methyl-5-hepten-2-ol, methyl trisulfide, octanol, neral, carvacrol, isoeugenol, octyl acetate, p-mentha-1-en-0-ol, cedrol, borneol, eugenol, bergamotene 등이다. 이들은 다른 citrus계(orange, lemon, grapefruit, mandarin 등) 향료에도 동일하게 포함되는 aroma chemical 들이다. 하지만 다른 citrus 계와 다르게 유자만의 특징을 나타낼 수 있는 thymol, linalool, perillaldehyde가 미량 동정되고 있다. 이 aroma chemical들은 일반적인 citrus계에서는 전혀 볼 수 없는 물질들이다. 함량에 대한 정확한 data는 없지만 thymol, linalool, perillaldehyde를 citrus계 향료에 첨가해 보면 유자의 특징적인 이미지를 약간이나마 관능적으로 느낄 수 있다.

지금까지 추출, 분석 등 다양한 방법들이 시도 되었으나 천연향에 근접하는 compounding flavor를 실현하려고 하는 입장에서 볼때 실질적인 유자향 성분을 정성, 정량분석을 하는데 미비했다고 여겨 진다. 이것은 단순히 조향사들이 그 data를 참고하여 compounding 해 보면 쉽게 알 수 있다. 그렇기 때문에 우리는 지금까지 유효성분들의 정확한 정성, 정량적 분석이 되지 않고 있는 주요성분들을 동정하고자 한다. 그러기 위해서는 무엇보다도 추출하는 기술이 중요하다. 우리는 초임계추출 기술을 이용하여 유효성분을 추출하여 또 그것을 분석하고자 한다. 유자의 중요한 유효성분들 즉, thymol, linalool, perillaldehyde등과 같이 유자의 이미지를 특징 지을 수 있는 정확한 data를 얻을 때 비로소 현재보다 부가가치가 아주 높은 향료제품으로 개발이 가능하게 된다.

3. 연구내용 및 결과

일반적으로 천연향료는 열에 의해 쉽게 변성 될 뿐만 아니라, 증기압 차이에 의한 증류법등으로 추출 하고자 할때 쉽게 포획되지 않고 휘발되어 추출 효율이 극히 낮은 단점이 있다. 아울러, 석유계 유기 용매를 이용하여 추출 하고자 할때는 용매와 화학적 반응이 야기되어 향의 특성을 잃게 되기도 한다. 그러나, 초임계이산화 탄소의 경우는 35 - 40 °C 전후의 온도에서 추출이 이루어지므로

천연향의 열변성을 방지 할 수 있을 뿐만 아니라, 초임계 이산화탄소만이 갖는 독특한 밀도의 세기에 의해 천연향료 성분인 essential oil을 추출 하므로 쉽게 휘발되지 않도록 한다. 그뿐만 아니라, 이산화탄소는 상온, 상압에서 추출물에 잔존하지 않고 기체화 되는 물리적 특성이 있으며, 타 화합물과 반응하지 않는 화학적 특성을 갖는등의 추출 용매로서 많은 장점을 갖고 있다. 이러한 장점을 이용하여 본 연구에서는 천연향료의 주성분들의 aroma chemical을 효율적으로 추출하기 위하여 다음과 같은 실험을 실행하고자 하였다.

가. 천연 유자향 추출에 적합한 초임계 이산화 탄소 추출 장치 제작

천연 유자향 추출에 적합한 초임계이산화탄소 추출 장치를 제작하였다. 추출 장치의 추출조(extractor)는 내용적 200ml로 하였고, 400atm의 압력 및 80℃의 온도에 견디도록 설계되었다. 한편, 목적물의 분리조(separator)는 200atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 100ml의 첫 번째 분리조와 30atm의 압력 및 80℃에서 견딜수 있는 내용적 30ml의 두 번째 분리조를 설치하였다. 추출조와 분리조의 외벽에는 수조를 부착시켜 온도 조절을 용이하게 할수 있도록 하였다. 또한, 추출조와 분리조를 최대한 가까운 거리에 배치하여 쓸데없이 배관을 길게하여 발생 할 수 있는 목적향의 loss를 최대한 줄이려 노력 하였다. 아울러, 본 연구에서 개발 되는 기술의 현장 적용 여부에 핵심이 될 이산화탄소의 재사용(recirculation system) 가능성 타진을 위한 실험에 적합하도록 설계되었다(그림 3-1, 3-2). 99.9% 이상의 이산화 탄소는 gas booster 또는 -3℃의 냉각조로 이송된후 고압 pump에 의해, 정해진 온도로 조정된 추출조로 이동되어 목적향 압력에 도달하도록 가압하였다. 가압후 이산화 탄소와 25g의 essential oil 은 기본적으로 30분간 접촉시켰다.

이때, 추출조의 이산화탄소가 CO₂ bomb로 역류하지 못하도록 valve를 폐쇄 하였으며, 추출조내의 압력 안전성은 back pressure regulator로 조절하였다.



Fig3-1 Apparatus for supercritical carbon dioxide extraction

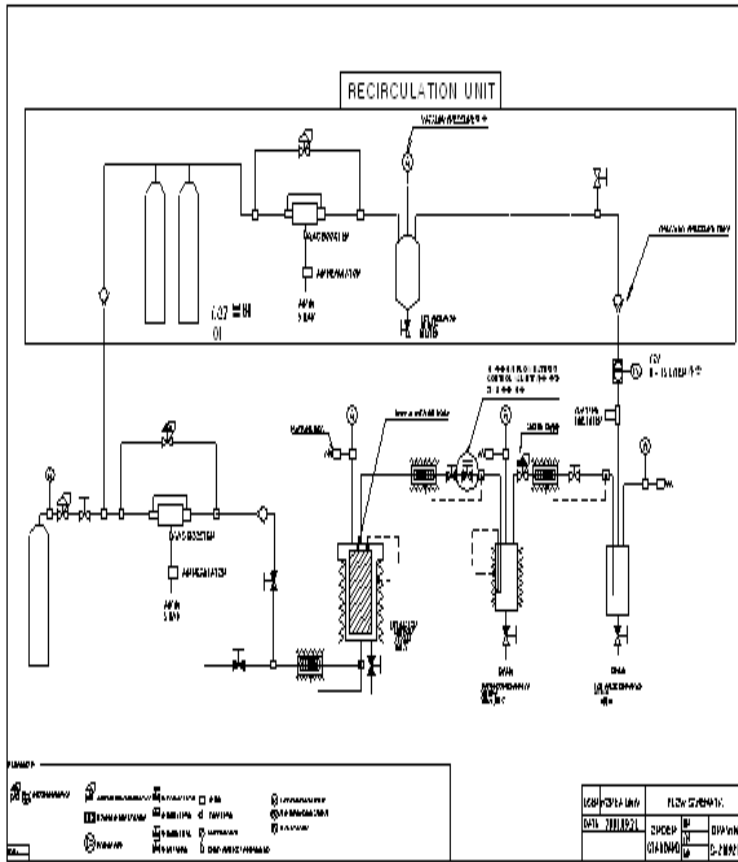


Fig3-2. Diagram of apparatus

나. 유자향 함유 시료 준비를 위한 냉동 유자 과즙 전처리

유자향 추출을 위한 유자 시료는 전남 고흥군 두원면의 두원 농협으로부터 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 냉동보관중인 20 Kg의 냉동 유자과즙을 구매한 후 해동하여 사용하였다. 한편, 냉동에 사용된 유자는 2003년 또는 2004년 전남 지역에서 생산되어 수매된 것이었다. 해동 후의 유자 과즙 20 Kg은 투명 용기에 옮겨진 후 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 냉장고에서 5일간 방치 한후 두꺼운 띠(그림 3-3)를 형성하는 상층부의 wax, essential oil 및 유자의 내피 혼합물을 2 Kg 취하였다. 이 혼합물을 9000rpm에서 30분간 원심분리 한 후 상층액인 essential oil을 취해 유자향 추출을 위한 시료로 사용 하였다. 20 Kg의 냉동 유자 과즙을 위와 같이 전처리 하였을 때 얻어지는 시료의 총량은 25g 정도로서 대략 1.4%(w/w) 전후이었다.



Fig3-3. Stored sample during 5 days in the refrigerator

다. 초임계 이산화탄소의 추출 압력이 유자향 추출에 미치는 영향

Essential oil 시료 25g을 내용적 200ml의 초임계 이산화탄소 추출 장치(그림 3-1)의 추출조(extractor)에 넣고, 항온수조를 이용하여 추출조의 온도를 40 °C로 유지한후, gas booster(Haskel사, 미국) 또는 pump(MiltonRoy사, 미국)를 이용하여 CO₂ bomb의 CO₂를 추출조로 공급하여 원하는 압력(100atm, 200 atm, 250 atm 300 atm)에 도달하게 하였다. 추출조가 원하는 압력에 도달한 후 30분간 초임계 이산화탄소와 essential oil을 접촉 시킨후 천천히 valve를 열어 초임계 이산화탄소와 essential oil의 혼합 용매를 첫번째 분리조(1st separator)로 이동 시켰다. 이때 분리조의 온도는 4 °C이하 또는 -3 °C를 유지 하였다. 첫번째 분리조로 이동된 이산화탄소와 essential oil의 혼합 용매를 20분간 방치하여 추출된 essential oil을 석출 시켰다. 석출 되지 않은 유자향은 역시 4 °C이하 또는 -3 °C를 유지한 두 번째 분리조에서 회수 하였다. 분리조 안의 centrifuge bottle에 석출된 유자향은 별도의 유기 용매를 사용하지 않고 원심분리에 의해 회수되었다. 회수된 유자향은 마이크로 피펫으로 회수하여 GC/MS로 분석하였다. 그림 3-4에는 GC/MS의 분석의 한 예로서 chromatogram을 나타내었고, 표 2에는 분리된 유자향의 natural chemical의 종류와 양의 한 가지 예를 나타내었다. 또한 그림 3-5에는 본 연구에서의 표지물질인 thymol과 linalool이 40 °C 100, 200, 250, 또는 300atm의 초임계 이산화탄소에 의해 추출된 상대적인 양을 나타내고 있다.

그 결과 100 atm 보다는 250 atm이나 300 atm의 경우 추출 효율이 약간 높은 것으로 여겨지나 큰 차이는 보여지지 않았다. 또한 250atm과 300atm의 결과는 차이가 관찰되지 않았다. 이(2002)등의 유자 과피로부터 휘발성 정유 성분의 추출 결과에 따르면 압력이 증가하면, wax나 paraffin등이 추출되어 휘발성 향료 성분은 추출 효율이 감소한다고 보고하고 있으나 본 연구에서와 같이 essential oil 만을 시료로 사용한 경우 그러한 현상은 관찰되지 않았다. 따라서 이후 추출 압력은 250 atm으로 고정 하였다. 한편 상기한 실험은 각 3번씩 행하였다. 한편, 실험의 초기 25g의 essential oil을 초임계 이산화탄소로 추출한 후의 회수율은 분리조의 벽면 전체에 유자향이 골고루 분포되어 흡착되어 있는 관계로 회수가 불가능 하여 측정치 못하였으나, 이후 분리조 내에 centrifuge bottle을 장착 시키고, 분리조의 온도도 -3 °C를 유지하여 회수한 후의 무게변화로 측정된 결과 약 60%(w/w) 전후 이었다.

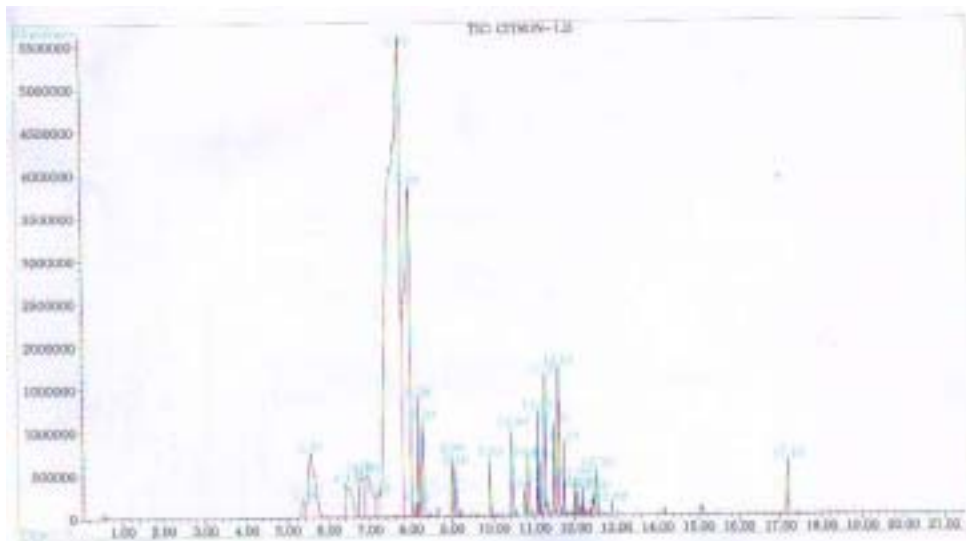


Fig3-4. GC/MS Chromatogram of korean yuzu from Goheung

Table 3-2. Flavor components of yuzu from Goheung identified by GC/MS

No.	Compound	RT ¹⁾	Area % ²⁾
1	Unknown	0.542	0.134
2	Alpha-Phellandrene	5.473	0.714
3	Alpha-Pinene	5.635	4.538
4	Beta-Pinene	6.488	2.338
5	Myrcene	6.823	2.241
6	Alpha-Phellandrene	6.983	2.986
7	p-Cymene	7.221	1.019
8	Limonene	7.785	55.821
9	Gamma-Terpinene	8.008	14.014
10	o-Isopropenyltoluene	8.153	0.129
11	Alpha-terpinolene(Terpinolene)	8.222	1.142
12	Linalool	8.322	1.908
13	Mentha-1,4,8-triene	8.676	0.099
14	Terpinen-4-ol	9.031	0.595
15	Alpha-Terpineol	9.128	0.370
16	Decanal	9.239	0.090
17	Thymol	9.979	0.550
18	Alpha-Terpinene	10.493	1.044
19	Alpha-Copaene	10.800	0.239
20	Beta-Elemene	10.885	0.491
21	1-Phellandrene	10.971	0.052
22	Beta.-Caryophyllene	11.116	0.852
23	gamma-elemene	11.169	0.409
24	trans-.beta.-Farnesene	11.298	1.875
25	Alpha-Humulene	11.347	0.255
26	Germacrene D	11.526	0.978
27	bicyclogermacrene	11.640	2.037
28	delta-cadinene	11.762	0.646
29	Gamma-Elemene	12.021	0.278
30	Globulol	12.169	0.090
31	Viridiflorol	12.222	0.227
32	delta-guaiene	12.394	0.085
33	T-Muurolol	12.483	0.220
34	Alpha-Cadinol	12.558	0.452
35	Hexanoic acid	14.21	
36	Auraptene	17.238	1.082

¹⁾ Retention Time on HP-5 (60 m length x 0.25 mm i.d. x 0.25 mm film thickness) column.

²⁾ Compound peak area %

G.C HP-6890

MASS HP-5971

Injection port - 220°C

capillary direct MS interface temperature - 220°C

Oven temperature was programmed at 40°C initially (5 min hold), increased to 200°C (10 min hold) at a rate of 3°C/min

Volatile flavor compounds were identified by comparing the retention time (RT) and using mass library database (Wiley 275K, Hewlett-Packard Co.) tentatively.

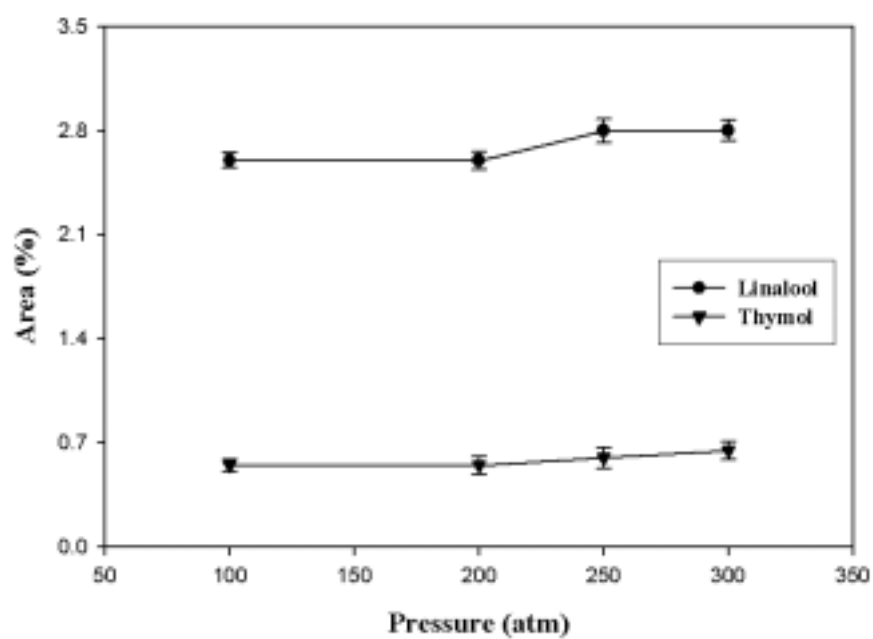


Fig3-5. Effect of pressure of supercritical carbon dioxide on extraction of natural flavor from yuzu

라. 초임계 이산화탄소의 추출 온도가 유자향 추출에 미치는 영향

본 연구에서는 압력은 250 atm으로 고정하고 온도는 35 °C, 40 °C, 45 °C에서 다항의 실험 방법으로 유자향 추출을 행하였다. 그 결과는 그림3-6 에 나타내었다. 이산화탄소의 임계점 부근인 35 °C보다 40 °C에서 추출 효율은 높았으나 40 °C와 45 °C를 비교 하였을 때는 차이가 관찰되지 않았다. 이러한 결과 또한 essential oil 만을 시료로 사용한 결과 추출 효율에 영향을 미치는 wax나 paraffin등의 영향은 없었기 때문에 사료된다. 즉, 이(2002)등의 결과에 따르면 온도가 증가함에 따라서 wax나 paraffin등의 비휘발성 물질이 추출되면서 휘발성 향료 물질의 추출이 억제된다고 보고하고 있으나 본 연구에서와 같이 essential oil만을 시료로 사용한 경우에는 온도의 증가에 따라 유자향의 추출이 감소되는 현상은 관찰되지 않았다. 따라서, 향후 유자향 추출의 경제성을 고려하였을때 40 °C, 250 atm이 효율적인 유자향 추출의 기준점이 될 것으로 사료되었다. 본 실험의 경우의 분리조의 온도는 4°C이하 이었다.

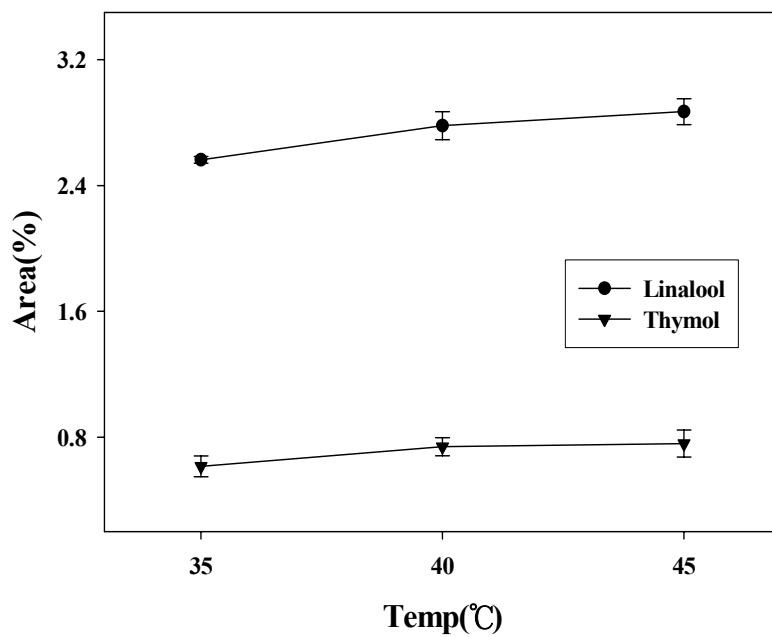


Fig3-6. Effect of temperature of supercritical carbon dioxide on extraction of natural flavor from yuzu

마. Modifier가 유자향 추출에 미치는 영향

일반적으로 초임계 이산화탄소를 이용하여 유용 물질을 추출 하고자 할때 이산화탄소의 극성을 변화 시키는 modifier를 소량 첨가 함으로서 추출 효율을 증가 시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서도 에탄올(EtOH), Hexane, Ethly acetate등 타 연구자들이 종종 사용하는 유기 용매를 modifier로서 25g의 essential oil에 대하여 소량(1%, w/w)첨가하여 추출 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과(그림 3-7) 에탄올이나 ethyl acetate등의 약간의 극성을 띄는 modifier를 첨가 하였을때 hexane과 같은 완전 비극성 용매를 첨가 하였을 때 보다 어느 정도의 추출 효율의 증가가 인정 되었다. 한편 본 연구에서의 추출 온도 및 압력은 40 °C, 250 atm 이었다. 그 외의 분리조의 온도 및 이산화탄소와 essential oil의 접촉 시간등은 다 또는 마항과 동일 하게 진행되었다.

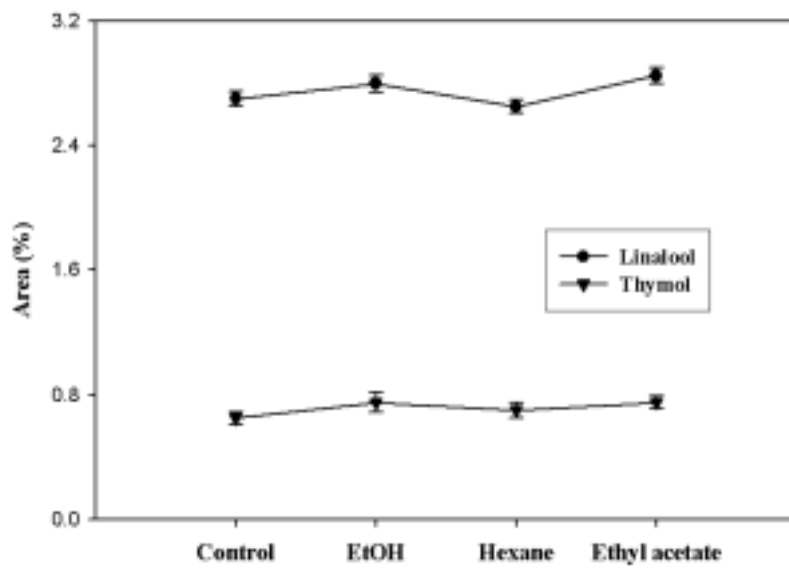


Fig3-7. Effect of modifier on the extraction of flavor

바. 이산화탄소 재사용이 유자향 추출 효율에 미치는 영향

본 연구에서 개발되는 기술의 현장 적용의 가능성은 추출 용매로 사용되는 이산화탄소의 재사용(최소한 5회 이상)의 가능성에 의존한다. 따라서 40 °C, 250 atm에서 이산화탄소의 재사용이 유자향 추출의 효율에 미치는 영향을 조사 하였다. 즉, 40 °C, 250 atm의 추출조에서 essential oil의 추출에 사용되었던 이산화탄소를 2번에 걸친 분리조에서의 목적물 석출후 내용적 20리터 정도의 스테인리스 용기로 이송시켰다. 스테인리스 용기의 이산화탄소 압력이 3 atm정도에 이르면 recirculation 용 gas booster가 자동 작동하여 여분의 이산화탄소 통으로 가스를 이송시켰다. 이때 사용된 gas booster는 이산화탄소통의 압력이 50 기압까지 채울수 있는 기능의 booster를 사용하였다. 한편, gas booster에 의해 이미 사용된 이산화탄소가 가압되기 전에 2개의 이산화탄소 정화용 filter를 설치하여 가능한 깨끗한 이산화탄소가 회수용 bomb로 들어가도록 설치하였다.

이와같은 방법으로 이산화 탄소를 재사용하며 최대 7회까지 사용한 결과, 표지 물질 이었던 linalool과 thymol을 기준으로 90%이상의 회수율을 나타 내었다 (그림 3-8). 이는 이산화탄소를 이용하여 유자향을 추출할 때 추출과정중 추출조 및 분리조의 뚜껑을 여닫는 과정에서 소모되는 이산화탄소를 보충하기 위하여 새롭게 추가되는 이산화탄소를 고려 한다면 버리는 이산화탄소는 없는 것으로 결론 지을수 있다고 사료된다. 즉, 매회 약간의 새롭게 추가되는 이산화탄소를 고려하면 용도 폐기되는 이산화탄소는 없다는 것을 의미한 결과라고 생각된다.

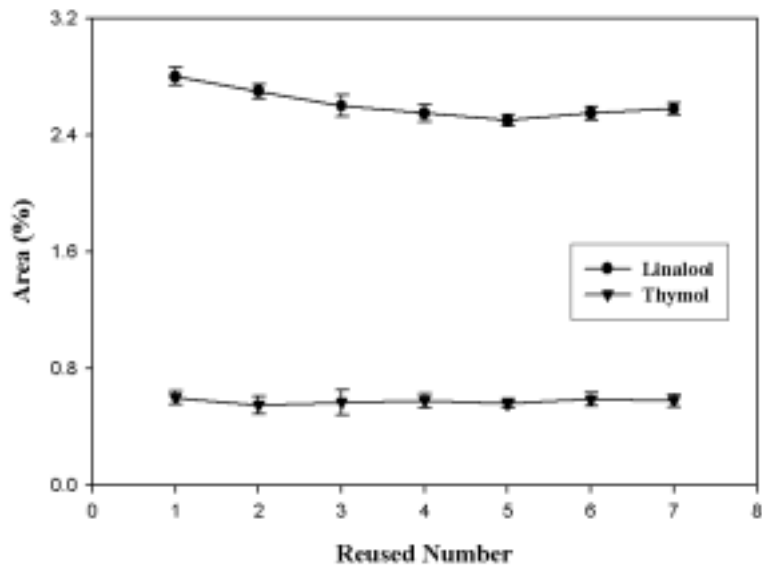


Fig 3-8 Effect of reused CO2 on the extraction of flavor

사. Static extraction 방법 및 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교

초임계 이산화탄소와 essential oil을 일정시간(30분) 접촉시킨후 이산화탄소-essential oil의 혼합용매를 분리조로 이동 시키는 static extraction 방법과 연속적으로 이산화탄소를 이동시키며 목적향을 추출하는 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향을 비교 하였다. 그 결과 static extraction 방법을 사용한 경우나 dynamic extraction 방법을 사용하던 추출 효율에 있어서는 차이가 인정되지 않았으나 static extraction 방법이 적은 양의 이산화탄소를 소모하며, 효율적으로 분리할 수 있었다. 본 실험에서 분리조의 온도는 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지되었다.

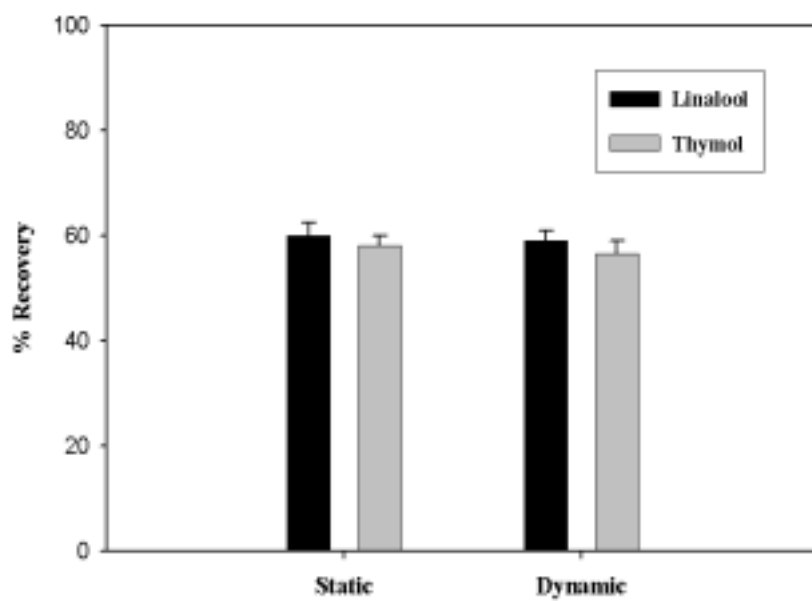


Fig. 3-9 Comparison of static extraction and dynamic extraction

제 2절 초임계 이산화탄소를 이용하여 유자로부터 추출된 천연향료의 분석 및 조합

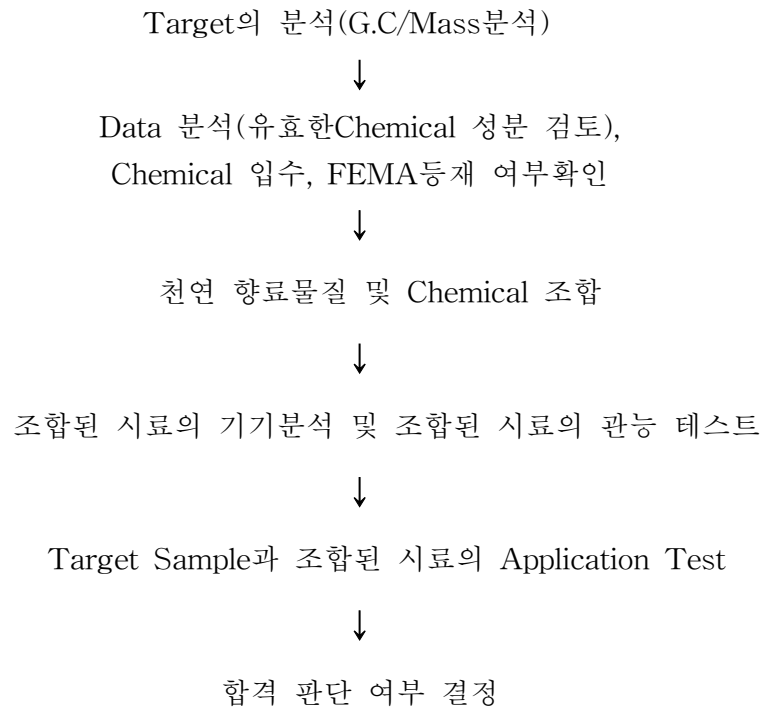
1. 천연 소재로부터 천연 향료의 개발방법

향료소재에는 천연향료, 합성향료가 있으며 천연향료소재로서는 식물성향료 소재가 식품향료에 주로 이용되고 있다. 식물성향료에는 식물의 과실, 잎, 과피, 종자, 뿌리등을 이용하여 압착, 증류, 추출 등의 방법으로 향료 소재를 채취하게 된다. 일반적으로향료 조합에는 천연물 또는 imitation 연구, 창작 연구, 향료의 개발도-의뢰연구 세 가지 방법이 있는데 순수 학문적으로 천연 소재의 향료를 개발하는 것이 가치가 있지만 실용적인 측면 뿐 만 아니라 경제성을 감안한다면 창작연구가 더욱 더 가치가 있다.

본 연구 과제에서는 학문적, 실용적인 측면에서 접근하여 두 가지 방법으로 연구를 진행하고자 한다. 한편, 향료개발의 과정은 천연 향료물질 및 chemical에 의한 수십 번 또는 수백 번의 조합의 accord를 거친 후 바람직한 향료가 완성되게 된다. 그 후 시료의 관능test에 들어간다. Top note, middle note, base note등의 조화 및 지속성 그리고 상품으로서 가치 및 경제성 등을 함께 검토한 후 적용가능제품에 대하여 application test를 하게 된다. 적용 용도에 따라서 용제의 선택, 내열성, 수용화, 유용화 등이 이때 결정된다. 제품을 application 하는데 있어 가장 중요한 것은 경쟁력 및 기호성(상품성)등이 있는 것을 개발하게 된다.

유자 천연향료의 개발을 목적으로 할때 기본적으로는 다음과 같이 시행한다. 즉, 초임계 이산화탄소로 추출된 천연향료 오일의 분석과 일부 선진국의 기존 상품화된 향료를 G.C/MS 기기에 의하여 분석한 후 기초적인 data를 작성한다. Data 중의 유효한 향료 Chemical을 정성한 후, 용도에 따른 법규(예: 용도가 식품향의 경우 FEMA(Flavor & Extract Manufacture Association) 및 식품첨가물공정 등재여부 확인)를 검토하고 단품향 sample을 입수하고 아울러 유사 천연오일 및 사용가능 한 천연오일들을 검토한 후 향료 조합을 시작한다.

다음은 천연소재로부터 향료를 개발하는 방법을 간략히 도식화 하였다.



가. 향료 조합 연구

1) 천연물 또는 imitation 연구

천연물 또는 Target sample을 전 처리하여 향기성분분석, 분석된 단품 향료의 FEMA등록 여부, KFDA의 positive list 등재 여부 확인 한 다음 data를 참고로 조합 한 후 향취 상이점 발생시 재분석조합 등으로 반복 조합하여 향취 및 강도평가(sugar syrup등)한다. 그 다음 기질에 부향 test, panel test를 실시한다.

가) 먼저 GC-MS에 의한 향료의 구성성분과 존재량으로 분석 data를 만든다.

나) 분석 data상의 aroma chemical 에 대한 법적인 문제 확인.

-현재, FEMA와 KFDA의 positive list 에 동시 등재 되어 있는 것만 사용.

다) 상기 data를 기본으로 하여 그대로 조합 하여 향취, 맛 test함.

-Data를 이용하여 그대로 조합을 하여도 관능적으로 완전히 target향료를 재현하는 것은 어렵다. 때에 따라서는 유능한 향료 분석자의 data를 이용하여 90%이상의 향료 재현성을 나타내기도 하지만 조향사가 볼 때 data상의 성분들 중에는 향으로써 중요한 의미를 갖지 않는 성분들도 많이 있고, 향료로서 경제성, 원료의 법적인 문제 등을 고려하여 최종의 마무리는 조향사가 하게 된다.

라) 상이점 발생시 재분석 의뢰하여 새로운 data확보.

마) 시행착오를 거쳐 향료 개발.

-이 부분에서도 조향사의 역할이 중요함. 시행착오를 한두 번 할 것인가, 아니면 수백 번 할 것인가!! Data를 기본으로 하여, 이미 숙지하고 있는 향료 물질의 냄새, 역치, 여러 가지 풍미를 나타내는 농도 등의 지식을 최대한 이용하여 향료를 조합하게 된다.

바) 향취 및 강도 평가.

-Flavor의 측정 및 평가는 주로 사람의 관능을 이용하여 평가하게 된다. 관능에 의한 기본적인 평가 법으로는 smelling blotter(냄새 맡는 종이)에 향을 묻혀서 냄새를 맡는 방법과, flavor가 미각에 미치는 영향을 무시할 수 없는 부분이기 때문에 맛을 평가하는 방법을 병행하여 한다. 특히 맛 시험은 실제 상품에 가까운 상태로 제조하여 맛을 평가하는 방법(sugar syrup: sugar 10%, citric acid 0.1%. flavor 0.1%)이다.

사) 기질에 부향 하여 관능평가.

아) 최종 panel test.

-관능평가는 객관성이 높은 data를 필요로 하기 때문에 panel의 선정과 data의 통계처리가 매우 중요하다. 조향과 부향 test, 관능평가를 반복하여 목적으로 하는 제품을 개발하게 된다.

상기처럼 연구 진행과정을 볼 때 기기분석data는 향료를 연구개발 하는데 있어 유용한 정보를 주는 것은 사실이다. 하지만 그 data는 보조수단일 뿐 최종 향료개발의 마무리는 조향사의 기량을 마음껏 발휘하여 향료가 완성

되게 된다.

2) 창작연구

창작연구는 분석적인 방법에 기인하지 않고 화학적인 감각인 후각을 이용하여 조향사 자신만의 감성과 감각에 의해 창조하는 방법이다. 이 방법은 상당히 숙련된 조향사만이 할 수 있는 연구 방법이라고 하겠다. 앞서 주지한 바와 같이 조향사는 향료소재의 특징들을 감각적으로 잘 숙지하고, 여러 종류의 향료소재를 조합한 balance감 등을 잘 기억하고 있다. 그리고 감각훈련 중에 기존의 향료를 관능만을 이용하여 imitation 실험으로 훈련하기도하며, GC-MS를 이용하여 target 견본과 pattern 을 비교해보고 감각을 익히고 관능 점검을 하기도 한다. 가끔 분석을 해도 target sample, 천연물 등의 독특한 특징을 찾기가 쉽지 않은 경우 상기처럼 훈련된 조향사가 감각을 이용해서 향료를 창작하게 된다.

예로서 우리 주위의 과일들을 보면 과일은 그 자체의 특징을 가지고 있다. 하지만 그 중 딸기는 향취의 독특한 특징을 표현하기가 쉽지가 않다. 어쩌면 우리는 어린 시절부터 딸기를 먹으면서 천연과일로부터 향을 느끼고 있었던 것이 아니라, 가공식품을 통해서 딸기의 향을 느끼고 있을 수도 있다. 조향사가 딸기의 향을 개발하는데 있어 제일 중요한 특징은 무엇일까? 우선 과일의 독특한 특징만 잘 표현해내면 조향은 90%는 완성하게 되는 것인데, 딸기는 독특한 특징이 잘 느껴지지 않는 것 같다.

창작연구는 flavor의 특징을 잘 갖춘 body를 만드는 것으로부터 시작된다. 그 body감에 딸기의 sweet image와 풍부한 과즙감 그리고 제일 중요한 딸기씨 image(딸기껍질의 작은 점)을 표현하는 것이다. 이것의 balance를 잘 조화시키면 어느 정도의 딸기향의 기본이미지의 표현이 된다고 할 수 있다. 그 다음은 body에 잘 어울리는 blender(조화제)를 가하고, modifier(변조제), enhancer(강화제)등을 가해서 fresh type, ripe type, jam type, fancy type중의 원하는 형태로 만들어 향료의 기본형태가 만들어지게 된다.

이렇게 해서 만들어진 조합향료의 목적에 따라, flavor의 용도에 맞게 수용성 향료, 유용성향료, 분말향료 등의 향료 제품이 된다. 이러한 방법의 향료의 연구는 고난도의 조향기술을 필요로 하고 창조성이 아주 높다. 하지만 많은 시행착오를 거치게 된다. 시행착오 연속에서의 결과도 중요하지만 가능한 시행착오를 줄여 목표로 하는 제품을 단시간에 개발하여 시장성 및 경제성을 갖추는 것이 현실적으로 급선무이다.

3) 향료의 개발도-의뢰연구

조향사가 user로 부터 향료의 용도, 향취type, 가격, 연구기한 등의 정보습득 후 향료를 설계하는 것과 동시에 조향을 하여 관능test 및 부향test를 실시하여 user에게 개발품을 제공하는 방식이다.

가) 사용자 측으로부터 의뢰를 받음

나) 영업부등으로부터 시장성 정보 취합(시장성과약-시장규모, 상품에 관한 정보, 제품concept, 향 type), 소비자연구(소비자실태파악, target연구, 소비자의 기호 경향과 예측.)

다) 사용자 측으로부터 용도, type, 향료가격, 연구기간 등의 정보습득.

라) 제품base의 특성(향료의 안전성, 용해성, 기질의 냄새), 안전성을 고려하여 향료설계.-물리 화학적 문제 고려.

마) 조향-향료소재(천연향료, 합성향료, 조합base등을 이용)

바) 향취, 미 test 및 기질에 부향 test

사) 사용자에게 제시.

의뢰연구는 대개 사용자 측으로부터 용도, type, 향료가격, 연구 기간 등의 정보와 향료가 사용되는 제품의 시장상황과 향취의 경향 등을 충분히 파악한 후에 연구 개발을 하게 된다. 특히 식품향료는 천연소재를 누구나 먹고, 천연소재의 향취를 알고 있는 것이 대부분이기 때문에 천연고유의 향취에 충실하게 재현하는 것이 중요하다.

2. 추출된 천연 향료 분석 및 조합

가. SPME(Solid Phase MicroExtraction)법에 의한 향기성분의 전처리

초임계 이산화 탄소에 의해 추출된 유자의 향기 성분은 종국적으로 GC/MS에 의해 정성 및 정량 분석되는데, 이 방법의 효율적 분석은 시료 전처리 방법에 의해 영향을 받는다. 즉, 천연의 유자향을 분석하는데 불필요한 유기용매를 사용함으로써 원래의 성분이외의 물질이 분석되는 상황을 피하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 최근 각광을 받고 있는 SPME(Solid Phase Micro Extraction)법에 의해 시료 전처리를 한후 GC/MS로 유자향의 정성 및 정량분석을 시도 하였다.

최근 캐나다 워털루 대학의 연구팀에 의해 개발된 SPME법은 기존의 전처리법이 가지는 과다한 유기용매와 오랜시간이 소요되는 단점 등을 보완하며 유기용매를 사용하지 않고 복잡한 장치없이 시료를 전처리하는 기술이다. 많은 분석물질에 대해 결과치가 상관성이 높게 나타나고 있으며 모든 GC와 GC/MS에 사용이 가능하다.

SPME 장치는 분석하고자하는 물질을 흡착하는 고정상이 입혀진 화이버와 이를 장착하는 홀더로 구성되어 있다. 샤프펜슬처럼 위의 플린저를 누르면 바늘 굵기의 매우 가는 튜빙 밖으로 화이버가 나오고 이를 수용성 시료에 직접 주입하거나 또는 헤드스페이스(Headspace) 부분에 노출시키면 분석물질이 고정상에 흡착 추출된다. 흡착평형을 이루는 시간은 약 2-30분 정도가 소요되고 플린저를 다시 위로 올려 화이버가 안으로 들어가면 GC 주입구에 꽂아 250℃ 정도의 고온으로 열탈착시켜 분석을 실행한다. 용매를 사용하지 않기 때문에 분석물질은 빠르게 탈착되어 짧고 좁은 내경의 분석칼럼 안으로 주입되며 이로 인해 분석시간이 크게 단축되고 검출한계까지 향상된다.

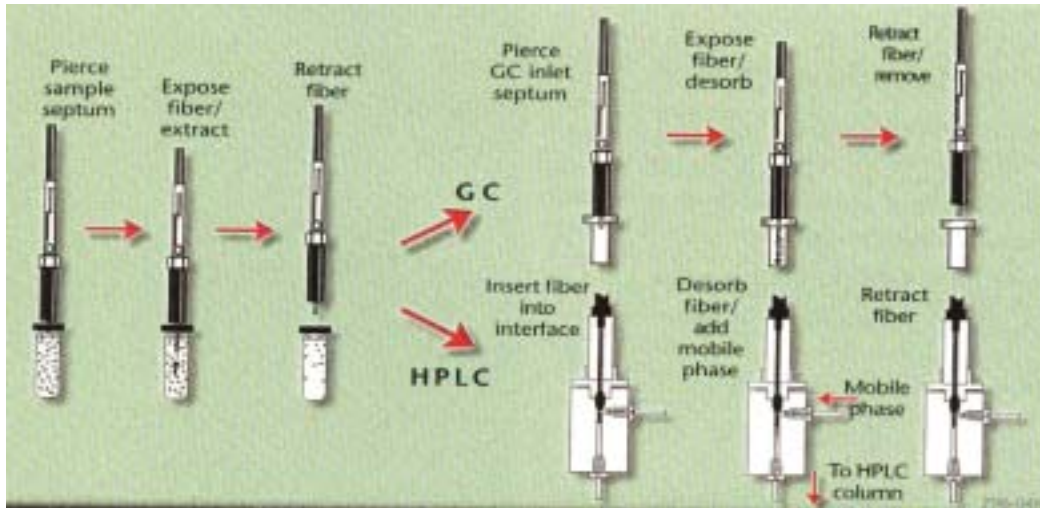


Fig3-9. SPME에 의한 휘발성성분 분석과정

분석물질의 종류에 따라 재질(fiber)의 고정상 두께나 종류를 변화시킴으로써 선택적인 추출이 가능하다. 예를 들어 분배계수가 낮고 비극성을 띠는 염소계 물질이나 방향족 휘발성 시료의 경우는 비극성의 두꺼운 필름의 재질을 사용한다. 휘발성 물질은 두꺼운 필름의 재질이 적합하고, 얇은 두께의 재질은 중간 휘발성 물질의 흡착/탈착에 더욱 효과적이다.

화이버에 흡착되는 분석물질의 양은 분석물질의 분배계수와 화이버 필름의 두께에 의해 좌우되며, 전체 추출시간은 추출하려는 분석물질 중 가장 높은 분배계수를 가진 물질이 추출되는 시간으로 결정한다. 분배계수는 일반적으로 물질의 끓는점이 높고 분자량이 클수록 증가한다.

시료를 교반시키거나 염(salt)을 첨가해 주고, pH를 조절하며, 시료흡착을 위한 headspace법과 직접주입법을 선택적으로 사용함으로써 추출하기 어려운 물질의 회수율과 선택성을 향상시킨다.

직접주입법과 headspace sampling법은 반응속도 측면에서 차이가 있기 때문에 두 방법을 서로 보완적으로 사용하면 효과적이다. Headspace법을 이용할 경우, 분석물질에 시료 매트릭스가 섞이지 않으므로 방해물질없이 화이버에 흡착 분배되어 직접주입법에 비해 흡착평형이 더욱 빠르게 이루어진다. 강한 휘발성의 분석물질일 경우, 헤드스페이스법이 더욱 효과적이며 그 반대의 경우는 직접주입법을 사용하면 감도가 뛰어나다.

시료의 탈착은 흡착된 분석물질의 끓는점과 화이버 필름의 두께, 그리고 GC 주입구의 온도에 따라 좌우된다. 어떤 물질은 30초 내에 탈착되기도 하며, 이러한 물질에 대해서는 칼럼의 주입부분에서 냉각농축되는 과정이 필요할 수도 있다. 1mm 정도의 좁은 내경을 가진 주입구 라이너를 사용하면 냉각농축 과정 없이도 날카로운 피크를 얻는데 도움이 된다. 시료를 완전히 탈착시킨 뒤 재질은 재사용할 수 있으며 일반적으로 50-60회까지 사용한다.

SPME에서 높은 정확성과 정밀성을 얻기 위해서는 완전한 흡착평형을 추구하는 것보다 동일한 추출시간과 기타 추출 파라미터를 조절하는 것, 시료용기의 크기와 시료량, 시료에 주입하는 화이버의 깊이를 일정하도록 하는 것이 중요하다.

본 실험에서 유자 essential oil의 휘발성 향기성분의 흡착은 SPME장치(SupelcoTM Solid Phase Microextraction Fiber Holder, Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA)에 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene(PDMS/DVB) fiber(0.65 μm coating thickness)를 사용하였다. 분석 직전에 SPME fiber는 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min 동안 GC injection port에서 활성화한 다음 사용하였다.

그리고 SPME needle을 vial 내로 삽입하여 최적 온도 및 시간에서 휘발성성분을 포집한 후 GC/MSD로 분석하였다. 이때의 최적 추출조건의 설정은 추출온도(30, 40 및 50°C)와 흡착시간(30, 45 및 60 min)에 따라 각각 조건실험을 행하였다. 휘발성 성분의 추출은 시료에 대하여 3회 반복실험을 수행하였다.

나. 추출된 유자 천연향의 GC/MS 분석

1) Gas chromatography/ mass spectrometry의 분석 조건

GC injection port에서 220°C, 5분간 탈착 후 HP 6890 GC/5973 mass selective detector(MSD) (Hewlett-packard Co., USA)에 직접 주입하여 splitless mode로 분석하였다. Column은 HP-INNOWaxTM capillary column(60 m length × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness, Hewlett-packard Co., USA)을 사용하였고, 운반기체인 He의 선상속도는 1.0 mL/min로 조정하였다. 오븐온도는 40°C에서 5분간 머문 후 200°C까지 3°C/min 속도로 승온한 다음 10분간 머물도록 조정하여 총 분석시간은 75분이 되도록 설정하였다. MSD분석 조건은 capillary direct interface 온도, 220°C; ion source 온도, 204°C; ionization energy, 70eV; mass range, 33-350 amu; electron multiplier voltage, 1100V로 하였다. 휘발성 성분의 분석은 각 시료당 총 3번의 휘발성 성분의 분석을 행하였다

2) 화합물의 동정 및 정량분석

GC/MS 상에서 검출된 각 휘발성 화합물은 동일조건의 분석하에서 standard MS library data에 의하여 동정하였다. 동정된 휘발성 화합물의 정량적 분석 MASS 데이터의 Area %를 이용하였다.

3) 초임계이산화탄소를 이용하여 추출된 향기 성분의 분석

초임계이산화탄소 추출한 sample중 조향사들이 느끼기에 가장 관능적으로 우수한 sample을 선정하여, 분석하고 그결과를 바탕으로 compounding flavor의 개발을 목적으로 하였다. 원심분리하여 얻어진 유자 착즙유로부터 향기 성분을 분석하여 비교해 보면 성분 조성은 D-limonene, gamma-terpinene, sabinene, beta-myrcene, alpha-pinene, terpinolene이 순서적으로 많이 함유되어 있지만 초임계 이산화탄소 추출법 이용하여 추출하였을 경우의 성분 조성은 D-limonene, gamma-terpinene, alpha-pinene, alpha-phelladrene, beta-pinene, myrcene, linalool, thymol 등이 다양하게 검출 되었다. 즉 향료의 관능 측면에서 Top Note를 이루는 가벼운 휘발성 성분 뿐만 아니라 Middle Note, Last Note의 무거운 휘발성 성분까지 다양하게 검출되었다. Terpene계 탄화수소인 limonene 및 gamma-terpinene이 전체적으로 약70~75%정도 함유되어 있고 이 부분은 top note에 많이 작용하는 부분이고 유자의 신선하고 향긋한 이미지를 부여하며 단순히 citrus계(orange, lemon, grapefruit, mandarine)등의 특징을 나타내주는 향기 성분이다. 특히 aroma chemical중 에 unsaturated compound(특히 monoterpene hydrocarbons)를 포함하는 물질은 유자정유의 안전성에 문제가 발생 될 소지가 많다. 외부 조건 중 열, 수분, 빛, pH 등의 영향을 받아 산화 되어 이취가 발생하는 주요 원인이 되기도 한다.

Njoroge 와 그의 연구원들(1996)의 보고에 의하면 신선한 유자로부터 압착법에 의한 peel오일의 생산은 0.09%(w/w)이다. 오일은 77개의 휘발성 성분들을 함유하고 있다고 최근에 보고되었다. 일반적으로 주요 화학성분들은 모노테르펜계 탄화수소류(95.6%), 세스키테르펜계 탄화수소류(2.1%), 모노테르펜계 알코올류(2.2%)였고 반면에 알데히드류, 에스테르류와 세스키테르펜계 알코올류는 거의 존재하지 않았다고 보고했고 이 부분은 본 분석데이터와 유사한 결과임을 알수 있다. Song(2000)등이 보고한 보고서에서는 유자정유의 저장기간 동안의 변화로는 Limonene, gamma-terpinene, myrcene과 alpha-pinene가 주로 감소하면서 총 모노테르펜계 탄화수소류들은 많은 감소를 보였다(93.3에서 37.7%까지) 반면 p-cymene과 monoterpene 알코올류에서는 눈에 띄는 증가가 일어났다(2.1에서 13.2%까지). 신선한 오일의 주요 sesquiterpene 탄화수소(1%)인 Bicyclogermacrene은 거의 사라져 버렸다고 보고했고 본 연구의 GC/MASS 분석 데이터를 보면 주요 sesquiterpene 탄화수소인 bicyclogermacrene은 2% 정

도의 함량으로 나타났는데 이 수치를 보아 본 실험에서 사용한 유자는 신선한 유자이며 초임계유체 추출법에 의하여 추출되어 인위적인 반응 생성물이 없는 아주 신선한 정유로서 향료 제품으로서 아주 훌륭한 정유임을 알 수 있었다.

Spathulenol은 유자정유에서 인위적 생성물로서 발견되며 이 물질은 저장기간 동안의 유자향의 품질과 신선도를 판단하는 유용한 기준으로 사용될 수 있을 것 이라고 보고했는데 본 분석데이터에는 검출되지 않았다. 이로 미루어 보아 본 실험에서 사용된 추출법은 천연 유자 향료 추출에 가장 적당한 방법임을 알 수 있고 그에 따라 여기서 얻은 결과는 향료의 인공적인 조향에 아주 적합한 데이터임을 알 수 있다.

다음은 이산화 탄소 초임계 추출 법으로 추출한 유자의 분석 GC/MS 분석 data이다.

Table 3- 3. Volatile flavor compounds in Koheung citron

No.	Compound	RT ¹⁾	1차	2차	3차	4차	5차
			Area % ²⁾	Area % ²⁾	Area % ²⁾	Area % ²⁾	Area % ²⁾
1	Unknown	0.542	0.134	-	-	-	-
2	Alpha-Phellandrene	5.473	0.714	0.575	0.679	0.626	0.741
3	Alpha-Pinene	5.635	4.538	4.084	4.825	4.446	3.733
4	Beta-Pinene	6.488	2.338	2.028	2.086	1.9	1.841
5	Myrcene	6.823	2.241	1.888	1.574	4.743	4.810
6	Alpha-Phellandrene	6.983	2.986	2.792	3.66	3.644	3.769
7	p-Cymene	7.221	1.019	1.067	1.127	1.122	1.160
8	Limonene	7.785	55.821	57.379	60.583	60.312	62.395
9	Gamma-Terpinene	8.008	14.014	16.512	10.679	12.005	11.787
10	o-Isopropenyltoluene	8.153	0.129	0.135	0.135	0.023	0.141
11	Alpha-terpinolene(Terpinolene)	8.222	1.142	2.972	2.977	0.498	3.115
12	Linalool	8.322	1.908	1.998	1.833	3.066	2.867
13	Mentha-1,4,8-triene	8.676	0.099	0.114	-	-	-
14	Terpinen-4-ol	9.031	0.595	0.493	1.046	0.635	0.594
15	Alpha-Terpineol	9.128	0.370	0.437	0.106	0.369	0.345
16	Decanal	9.239	0.090	0.094	0.094	0.072	0.067
17	Thymol	9.979	0.550	0.576	0.735	0.615	0.575
18	Alpha-Terpinene	10.493	1.044	1.55	0.932	1.444	0.793
19	Alpha-Copaene	10.800	0.239	0.25	5.926	3.492	3.850
20	Beta-Elementene	10.885	0.491	0.514	0.956	0.563	0.621
21	1-Phellandrene	10.971	0.052	1.105	1.965	1.158	1.134
22	Beta-Caryophyllene	11.116	0.852	0.892	0.888	0.871	0.842
23	gamma-elementene	11.169	0.409	1.955	1.947	1.908	1.846
24	trans-beta-Farnesene	11.298	1.875	0.298	1.732	1.657	1.864
25	Alpha-Humulene	11.347	0.255	0.267	0.264	0.89	1.277
26	Germacrene D	11.526	0.978	2.638	2.608	1.803	2.588
27	bicyclogermacrene	11.640	2.037	0.613	0.733	1.619	0.613
28	delta-cadinene	11.762	0.646	0.902	3.298	1.346	2.176
29	Gamma-Elementene	12.021	0.278	0.291	1.064	0.434	0.702
30	Globulol	12.169	0.090	0.094	0.344	0.140	0.357
31	Viridiflorol	12.222	0.227	0.238	0.870	0.355	0.377
32	delta-guaiene	12.394	0.085	0.885	2.203	0.899	0.954
33	T-Muurolol	12.483	0.220	0.078	0.324	0.11	-
34	Alpha-Cadinol	12.558	0.452	0.091	0.378	0.168	0.114
35	Hexanoic acid	14.21	0.107	0.195	0.974	0.434	0.366
36	Auraptene	17.238	1.082	0.713	0.713	1.089	0.917

¹⁾ Retention Time on HP-INNOWax (60 m length x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness) column.

²⁾ Compound peak area %

G.C HP-6890

MASS HP-5973

Injection port - 250°C

Capillary direct MS interface temperature - 300°C

Oven temperature was programmed at 40°C initially (5 min hold), increased to 200°C (10 min hold) at a rate of 3°C/min

Volatile flavor compounds were identified by comparing the retention time(RT) and using mass library database(Wiley 275K, Hewlett-Packard Co.) tentatively.

일반적으로 유자의 휘발성 정유성분은 limonene, gamma-terpinene, myrcene, linalool, alpha-pinene, beta-pinene, alpha-terpinene이라고 알려져 있다. 그 성분의 향취 특성을 살펴 보면 다음과 같다.

Aroma Chemical	FEMA	Description
D-limonene	2633	pleasant weak lemon-like note
Gamma-terpinene	3559	weak lemon note, terpenic note
Myrcene	2762	pleasant odor, sweet balsamic, resin note
Linalool	2635	pleasant, fresh, clean, floral & terpenic note
Alpha-pinene	2902	pine oxidized material resin-like odor, terpenic-like note
Beta-pinene	2903	dry, woody, resinous & terpenic-like note
Alpha-terpinene	3558	weak pine like, terpenic note

* FEMA : Flavor & Extract Manufacture Association

이는 일반적으로 Citrus계(감귤계)의 과일들과 거의 흡사한 휘발성 정유성분 조성을 가지고 있다. 상기의 분석 data를 살펴 보면 유자과즙의 주요성분은 terpinene계 탄화수소인 D-limonene 및 gamma-terpinene으로 이 aroma chemical 이 유자 중의 69~74%로 가장 많이 함유 되어있다. 참고적으로 그 성분들은 sweet orange 에 83~97% 있고 , mandarine에 65~94%정도 함유 되어있다는 보고와 비슷하다. 이는 citrus계의 주요 향기 성분들이지만 산화가 쉽게 되어 이취가 발생 되기도 한다. 이러한 문제점으로 유자의 껍질에 존재하는 유자 정유 성분이 주스의 풍미에 필수적이거나 과량 존재하게 되면 이취를 생성하여 citrus계의 제품 품질저하를 가져올수 있기때문에 미국에서는 정유성분 제거기로 주스에 존재하는 정유성분(terpenless)을 제거하기도 한다. D-limonene 및 gamma-terpinene의 향취 특징으로서는 citrus계의 refresh, light, pleasant의 top note를 이루는 구성 물질들이다.

그 외에 확인 된 성분 조성들은 aldehyde류의 decanal, alcohol류의 linalool, alpha-terpineol, terpinen-4-ol, phenol류의 thymol, aliphatic acid류의 caproic acid는 미량 성분이지만 다른 citrus계 와 특징을 나타내는 아주 주요한 성분들이다. 이 성분 조성이 유자 향료를 개발하는데 있어 중요한 point가 된다. 뿐만 아니라 alpha-terpinene, alpha-pinene, beta-pinene, myrcene 등의 hydrocarbon 류도 함유 되어 있다.

일본산 유자 착즙액의 향기 성분 중 1%가 넘는 것은 dl-limonene, gamma-terpinene, beta-myrcene, alpha-pinene, linalool이라는 보고와 유사하였으나 미량성분인 caproic acid, decanal, thymol은 일본산 유자의 주요향기 성분이 아니었다.

또한 sawamura 등은 유자의 정유성분의 주요 휘발성분 중 dl-limonene, gamma-terpinene이 전체 정유성분 중 64.9%~75.3% 를 차지하는 주요성분이며 1% 이상인 성분은 dl-limonene, gamma-terpinene, beta-myrcene, linalool, alpha-pinene, bicycloelomene라는 보고와 유사하였다.

본 연구는 원과 유자를 이용한 향료 제품 개발시 기초 data를 확보하기 위한 자료로써 활용할 목적으로 이산화 탄소 초임계 추출한 유자 추출액을 GC/MS를 이용하여 분석하여 향기 성분들을 비교 분석 하였다. 이 분석을 통해서 확인 된 물질들은

Alpha-Phellandrene, Beta-Pinene, p-Cymene, Limonene, Gamma-Terpinene, O-Isopropenyltoluene, Alpha-terpinolene, Linalool, Mentha-1,4,8-triene, Terpinen-4-ol, Decanal, Thymol, Alpha-Terpinene, Alpha-Copaene, Beta-Elementene, 1-Phellandrene,

Teta.-Caryophyllene, Gamma-elemene, Trans-beta-Farnesene, Alpha-Humulene, Germacrene D, Globulol, Alpha-Cadinol, Hexanoic acid Bicyclogermacrene, Delta-cadinene, Gamma-Elementene, Viridiflorol, Delta-guaiene, T-Muurolol, Auraptene 등 이었으며 그 중 alcohol류, aldehyde류, phenol류, 지방산류 등이 특징적 이었다.

Citrus계 향료의 가장 중요한 point는 향취의 지속성과 아울러 제품 적용시의 일정한 지속성을 가지는 것이다. 즉 유자정유의 가치는 경시 변화에 따른 일정한 품질, 유자의 독특하고 강한 refresh image, 향취의 지속성과 품질이 일정하게 유지되는 것이 중요하다. 유자향료의 품질을 결정할 수 있는 middle, end note를 구성하는 보다 무거운 휘발성 향기성분과 threshold가 낮은 성분들인 linalool, alpha-terpineol, decanal, thymol, beta-caryophyllene 등이 유자 향취의 지속성에 상당히 영향을 미치는 것으로 나타났다.

다. 유자 천연향에 근접하는 compounding flavor의 개발

향료 소재를 배합해서 조합향료를 만드는 과정을 조합(Compounding)이라고 하는데, 조합의 전형적인 예를 들면 제일 먼저 flavor의 골격을 만든다. 이를 Body라 부르고, 그 다음으로 이 Body에 잘 어울리는 조화제(Blender)를 가하여 향기의 향조에 변화를 주며, 전체를 조정하는 변조제(Modifier)를 가하여 경시에 의한 향조의 변화를 막으며, 방향을 유지하고 잔류성을 조절하기 위해 보유제(Fixatives)등을 가해서 일정시간 방치한 다음, 숙성시켜서 Flavor의 기본형태가 만들어진다. 이것을 Base(조합향료)라 부른다. 이렇게 해서 얻어진 조합향료는, 목적으로 하는 Flavor의 용도에 맞게 Essence, Oil, 유화향료, 분말향료 등으로 가공되어 향료제품이 된다.

본 연구에서 초임계이산화탄소를 용매로 이용한 추출물중에서 관능적으로 가장 우수한 sample을 기준으로 하여 분석하고, 그 결과를 활용하여 향료를 조합한 것으로, 1차적으로 식품향료의 원료로서 적용 가능한 유효 성분만을 이용하여 향료를 조합하였다. 즉 FEMA(Flavor & Extract Manufacturer Association)에 등록이 되어 있는 aroma chemical은 식품향료의 원료로서 안정하다고 세계적으로 인정되는 부분이기 때문이다.

향료의 compounding은 아래의 표처럼 간단히 나타내었지만 천연의 유자향에 가까운 향료를 조합하기까지는 200여 차례 조합을 거듭하여 각각의 aroma chemical의 balance 와 top, middle 및 last note의 이미지를 고려하여 관능상으로 볼 때 유자 이미지의 특징을 잘 표현한 formulation을 선정하게 된다. 관능적으로 볼 때 유자의 essential oil에서 유자향기 발현에 기여도가 높은 aroma chemical 은 D-limonene, gamma-terpinene, decanal,alpha-trepineol, myrcene, alpha-pinene, linalool, terpinolene, beta-pinene,linoleic acid,alpha-phellandrene, beta-caryophllene , thymol, perilladehyde(상기는 FEMA list등록)등이 있다. 조합을 하는데 있어서 Natural flavor(초임계추출 유자액)과 Natural identical flavor(천연 유자에 존재하는 실제의 aroma chemical)을 이용하여 조합한 것과 Artificial flavor로서 유자 고유의 character-impact 가 있는 aroma chemical을 이용하여 조합을 하였다.

향취로서는 초임계추출 유자액이 관능적으로 가장 우수하지만 경제성에 문제점이 있어 그것에 가장 가까운 향료를 검토해 보았다. 아래의 조합 data의 ①은 식품향료로서 FEMA에 등재 되어 있는 aroma chemical 과, 유자의 향취에 있어서 유효 성분이지만 사용이 불가능한 원료들이 있어 그것을 보완하고자 초임계추출 유자액을 10%사용하였다. 그리고 조합 data의 ②는 유자의 특징을 나타내는 aroma chemical과 FEMA에 등재 되어있지 않는 원료를 등재되어있는 비슷한 원료로 대체하여 조합 하였다. 그 결과 조합 data의 ①은 조합 data의 ②보다 천연 이미지에 가까운 이미지를 나타내지만 시간이 지날수록 향취의 지속성이 떨어진다. 그렇기 때문에 제품에 있어서 가벼운 이미지와 Top Note가 중요한 제품에는 조합 data의 ①이 좋을 듯하고, 지속성과 내열성이 필요한 제품에는 조합 data의 ②가 경제성이 있다고 생각 된다.

①. Compounding data of Natural flavor + Natural identical flavors

No.	Compound	Contents
1	Alpha-Phellandrene	0.7
2	Alpha-Pinene	4.5
3	Beta-Pinene	2.3
4	Myrcene	2.2
5	Caproic acid	1
6	D-Limonene	55.8
7	Gamma-Terpinene	14
8	Alpha-Terpinolene	1.15
9	Linalool	1.9
10	Terpinen-4-ol	0.6
11	Alpha-Terpineol	0.38
12	Decanal	0.1
13	Thymol	0.55
14	Alpha-Terpinene	1
15	Beta-Ocimene	0.05
16	Beta-Caryophyllene	0.85
17	Alpha-Farnesene	1.9
18	유자착즙액	10
19	Ethyl Alcohol	1.02

②. Compounding data of artificial flavors

No.	Compound	Contents
1	Alpha-Pinene	0.7
2	Beta-Pinene	0.35
3	Beta-Myrcene	0.73
4	Alpha-Phellandrene	0.23
5	Alpha-Terpinene	0.06
6	p-Cymene	1.14
7	D-Limonene	32.9
8	Trans-Beta-Ocimene	0.08
9	Gamma-Terpinene	5.08
10	Terpinolene	0.22
11	Linalool	0.8
12	4-Terpinenol	0.04
13	Alpha-Terpineol	0.08
14	Thymol	0.06
15	Triacetin	28.73
16	Beta-Caryophyllene	0.08
17	Alpha-Farnesene	0.23
18	Dibutyl Sebacate	27.58
19	Perillaldehyde	0.05
20	p-Menthen-8-thiol	0.2
21	Neral	0.05
22	Ethyl alcohol	0.61

라. 관능검사

일반적으로 식품향료는 비중, 굴절율, 선광도, 용해도, 비점, 융점 등의 종래의 측정방법 외에 G.C에 의한 시험이 행하여지고 있다. 게다가 핵자기공명(NMR), 질량스펙트럼(MS)등의 기기분석도 많이 이용되어지고 있다. 하지만 물질상에는 없고 사람의 감각상의 냄새강도, 냄새의 좋고 나쁨 등을 측정하는 기기측정법은 없는 실정이다. 그래서 오늘날 flavor의 측정 및 평가는 기기분석 이외에도 사람의 코(혀)를 사용하는 관능평가를 병행할 수밖에 없다. 관능에 의한 주된, 기본적인 평가법으로는 smelling blotter(냄새 맡는 종이)의 앞부분에 향을 묻혀서 냄새를 맡는 방법이 있으며, 충분히 훈련되어 있는 코를 가진 사람은 대부분의 평가가 가능하지만 훈련되어 있지 않은 사람은 확실한 식별이 어렵고, 재현성, 신뢰성도 낮다.

Flavor가 미각에 미치는 영향도 무시할 수 없는 부분이기 때문에 입에 넣어서 맛으로 평가하는것도 최종적으로 필요한 사항이다. 이 방법은 실제 상품에 가까운 상태로 입에 넣어 평가하는 방법이다. 예를 들어 음료향의 경우에는 약 10%설탕 수용액에 구연산을 0.1%전후로 가해서 이것에 소정의 향을 첨가해서 평가하는데 사용하고, 설탕, 물엿을 가해서 과자류의 평가에 참고하기도 한다. 최후에는 최종 제품에 향료를 가해서 관능평가를 한다. 이러한 관능평가는 객관성이 높은 Data를 필요로 하기 때문에 Panel의 선정과 Data의 통계처리가 중요하다.

제품적용 테스트에서 제품의 향취와 종합적인 기호도를 평가하였다. 이 때 관능검사 요원은 아로마라인(주)에 근무하고 있는 향료와 제품적용에 관한 기초 지식을 가진 식품을 다루는 사람으로 하여 20명을 선정하여 관능평가를 실시했다. 제품 적용 후 향미 기호도 test를 9점 평점법(I)(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다. 제품 적용 후 향취 기호도 test(II)를 9점 평점법(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다.

3. 천연향료 및 compounding flavor의 제품적용

가. Ice cream 적용

빙과는 어린이부터 성인까지 폭넓게 좋아하는 기호성이 높은 식품이다. 여러 식품중에서 구매의욕을 고취시키기 위해서는 무엇보다도 기호도를 좌우하는 flavor의 역할이 매우 중요하다. 남자보다 여성들이, 고연령보다 나이가 어릴수록 빙과류를 많이 먹는 것으로 알려져 있기 때문에 기호층의 선호도가 있는 refresh, acidic type의 유자향을 사용하여 소비자의 고급감 즉 natural감을 부여, 천연지향감과 저칼로리로 건강지향적인 제품을 개발 하고자 하였다.

1) 빙과용 향료의 형태

- 가) 수용성향료- 물에 잘 용해되기 때문에 저온에서도 향취가 좋은 특징을 가지고 있어 많이 이용된다.
- 나) 유화향료- 물에 용해되지 않는 향료base를 arabic gum등의 천연검을 이용하여 O/W형의 유화상태로 만든 것으로 essence보다 내열성이 우수하고 독특한 정미감을 부여한다.

2) 빙과용 향료의 특징

- 빙과용 향료는 다음 같은 특징을 가진 향료가 바람직하다.
- 가) 유제품, 식물성 oil등의 향미에 대한 결점을 masking하고 잘 조화 될 수 있는 것이 중요하다.
- 나) 유성분과 과육, 과즙 등의 향미를 enhance하는 효과가 있는 것이 좋으며, 샤베트의 경우는 과즙과의 조화가 매우 중요하다.
- 다) 저온에서 먹기 때문에, 저온시 향의 balance가 좋은 type를 선택해야 된다.
- 라) Aging할 때(일반적으로 +5℃ 전후) 첨가하는 경우가 많기 때문에 균일하게 분산, 용해되어야 한다.

유자향은 다른 citrus계 flavor와 마찬가지로 청량감이 있고, 산미와 잘 어울리기 때문에 샤베트, ice candy등의 개발이 가능하다. 또 유자의 과육, 과즙을 사용해서 고급화 할 수 있다. 유자향은 과즙, 과육에 잘 어울리고, 과즙의 off-flavor를 masking하며 fresh한 과즙감이 느껴지는 향료이다. 유자향은 천연

정유를 Essence화한 것도 있지만, juicy감이 강한 유화향료를 개발 사용 하기도 한다. 본 연구에서 개발된 유자 향료를 이용하여 소비자의 고급감, natural 지향적으로 fresh하고 유자의 과즙감을 사용하여 건강지향적인 제품개발과 동시에 시대에 부응하는 제품을 개발하였다.

	SA.101	SA.102	SA.103
원유	450	450	450
유크림 35%	180	180	180
물엿 DE 42	25	25	25
안정제	3.60	3.60	3.60
Salt	0.50	0.50	0.50
Sugar	160	160	160
SFC유자추출액	1.50	X	X
SFC유자액 + NI Comp'd유자 ^{주1)}	X	1.50	X
Comp'd(조합)유자 ^{주2)}	X	X	1.50
정제수	Q.S	Q.S	Q.S
Total	1000ml	1000ml	1000ml

주1) NI comp'd유자(Natural Identical 유자)-유자를 분석시 실제 함유되어 있는 aroma chemical만을 이용하여 조합함.

주2) Comp'd(조합)유자는 Artificial flavor라고도 함.

Table3-4. Results of sensory evaluation of Ice Cream by using Citron.

실험일자:04/07/2005

관능평가명-유자아이스크림

NO.	실험적용명 견본명	Icecream SA.101		Icecream SA.102		Icecream SA.103	
		I	II	I	II	I	II
1	김형배	5	7	4	8	7	2
2	김성만	6	8	6	6	8	3
3	윤수영	7	8	6	7	8	5
4	이광재	6	7	5	6	6	4
5	양현철	5	9	4	5	7	4
6	김진수	7	9	5	7	8	6
7	이왕동	6	8	6	7	7	3
8	김동현	4	7	6	8	7	5
9	최낙선	5	8	5	6	6	4
10	최연경	6	8	6	8	8	5
11	정정란	7	9	4	6	8	5
12	유미경	8	8	4	7	6	6
13	오수영	7	7	6	9	6	6
14	이진영	5	8	6	7	7	5
15	오두환	5	8	4	8	6	4
16	지윤영	6	9	5	7	8	5
17	허윤미	6	7	6	7	7	3
18	임효진	6	8	3	8	6	5
19	정윤수	7	8	5	7	6	4
20	이영균	8	9	4	6	8	6
	평 균	6.1	8	5	7	7	4.5

<제품 적용 후 향미 기호도 test를 9점 평점법(I)(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다. 제품 적용 후 향취 기호도 test(II)를 9점 평점법(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다.>

Ice cream 적용시 상기의 관능 검사의 결과를 살펴보면 SFC유자추출액을 사용한(SA.101) 것이 향취와 맛의 balance 가 가장 우수하다는 결과가 나왔다. 그 다음으로는 SFC유자추출액+NI Comp'd유자(SA.102)이었다. Comp'd Artificial flavor(SA103)는 향취에 있어서는 좋으나 맛에 있어서는 약간 unbalance하였다. 즉 last note의 unbalance로 맛이 분리된 듯한 이미지가 느껴 지나 유자 특징적인 이미지는 잘 느껴진다. 천연 유자액을 사용한 아이스크림은 관능상 아주 양호한 결과를 보여 제품으로 생산이 가능할 것으로 추측되며 추후 제품을 개발하여 관련 회사에 향료와 공동 진행이 된다면 아주 좋은 제품이 될 것이다. 아이스크림은 다른 어떠한 제품보다 천연적인 이미지, 자연스러움이 강조 되기때문에 천연유자향이 더 중요하다고 하겠다.

나. 저알코올주(주류) 적용

오늘날처럼 소비의 확대와 cold chain의 발달에 의해 품질이 좋고, 값싼 상품이 요구되어지는 이 때 주류 flavor는 주류를 이용한 제품에서 아주 중요한 소재 이다. 오늘날의 주류 flavor는 주류 제조를 위한 용도 이외에 제품의 image를 위해서 사용 되어 지는 향료가 많다.

현재에도 주류flavor는 원료를 물과 alcohol 에 침적시키는 방법과 용제에 증류 추출하는 방법이 보통이다. 또 시대의 요구에 맞춰 기호경향이 변하기 때문에 천연추출물 및 정유에 합성 물질을 조합한 특징을 나타내는 것도 있다. 저도주의 종류로서는 과실계, 약초계, 종자계 등으로 대별된다. 이러한 것은 상당히 많은 종류들이 있고 오늘날에도 새로운 상품이 많이 개발 되고 있다. 제법에도 증류법(Distillation), 침적법(Infusion), Essence법(Essence process)등이 있고 소재의 종류와 사용목적 에 따라 제법이 선택된다. 특히 Essence 법으로 제조 되고 있는 liquor는 향취의 역가가 약하기 때문에 향료를 직접 첨가해서

sweet감 보강하게 된다.

저도주의 향료로서는 ester note의 punch 가 있는 향취가 필요하고,sweet감을 배제하여야 되고, top note가 강하게 느껴져야 하지만 middle및 last note는 은은 하여야한다. 뿐만 아니라 clean image를 나타내기 위해서 발포성이 느껴지는 것이 요구되어진다. 특히 조성적으로는 citrus note 가 매우 중요 하다. 특히 fruit 감을 느끼게 마무리하는 것이 필요하다.

일반적인 주류 향료의 역할은

- 1) 가공단계에서 소실되는 향의 보향 및 착향을 목적으로 한다.
- 2) 원료 또는 가공단계에서 생기는 바람직하지 않는 풍미를 masking한다.
- 3) 향료의 가진 향취가 소재중의 감미의 맛을 mild화 시킨다.
- 4) 소재의 고급화에의 연출효과를 새로 만들어낸다.

	SA.201	SA.202	SA.203
유자juice	100	100	100
주정	55	55	55
Sugar	80	80	80
high fructose	100	100	100
citric acid	0.50	0.50	0.50
Glycine	0.20	0.20	0.20
CO ₂ -water	Q.S	Q.S	Q.S
SFC유자 ESS.액 ^{주1)}	1.00	x	x
SFC유자 ESS액 + NI Comp'd유자 ^{주2)}	X	1.00	x
Comp'd(조합)유자 ^{주3)}	X	x	1.00
Brix	11.50	11.50	11.50
PH	3.10	3.10	3.10
Alcoholic carbonated	3.50	3.50	3.50
Total	1000ml	1000ml	1000ml

주1) SFC 유자추출액 ESS화

주2) NI comp'd유자(Natural Identical 유자) - 유자를 분석시 실제 함유되어 있는 aroma chemical만을 이용하여 조합함.

주3) Comp'd(조합)유자는 Artificial flavor라고도 함.

Table 5. Results of sensory evaluation of low alcohol liqueur by using Citron.

실험일자 : 6/07/2005

관능평가명 - 저알콜주

NO.	실험적용명	lowalcoholliqueur		lowalcoholliqueur		lowalcoholliqueur	
		전본명	SA.201	SA.202	SA.203	SA.203	SA.203
	관능평가자	I	II	I	II	I	II
1	김형배	7	7	6	7	7	9
2	김성만	5	9	7	6	7	9
3	윤수영	5	9	6	8	8	8
4	이광재	6	8	4	8	7	9
5	양현철	6	7	8	6	7	9
6	김진수	6	8	6	7	8	8
7	이왕동	7	8	3	9	7	9
8	김동현	8	9	5	7	7	6
9	최낙선	5	7	4	8	6	8
10	최연경	6	8	6	7	6	8
11	정정란	6	7	4	7	7	5
12	유미경	7	8	4	7	9	9
13	오수영	8	8	6	9	7	6
14	이진영	5	9	6	7	8	8
15	오두환	6	8	5	8	7	9
16	지윤영	7	7	5	7	7	9
17	허윤미	8	9	6	7	8	9
18	임효진	7	8	3	8	6	9
19	정운수	7	7	5	7	6	9
20	이영균	8	9	4	6	8	9
	평 균	6.5	8	5.15	7.3	7.15	8.1

<제품 적용 후 향미 기호도 test를 9점 평점법(I)(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다. 제품 적용 후 향취 기호도 test(II)를 9점 평점법(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다.>

저도주에서도 관능평가표를 살펴보면 초임계 유자추출액을 사용한(SA.201) 것이 향취와 맛의 balance가 우수하였다. 초임계유자추출액+NI Comp'd유자(SA.202)제품 적용시 약간 향취미가 unbalance 하였지만 향취는 양호 한편이었다. Comp'd flavor(SA203) 주류의 특이성을 잘 나타내어주는 light 이미지와 top 이미지를 잘 나타내어주는 상큼한 이미지로 저도주에 가장 잘 어울린다는 관능결과가 나왔다. 즉 저도주에는 Comp'd flavor(SA203)가 잘 어울리는 결과를 얻었다. 일반적인 향료에 있어서도 주류용 향료의 특이성이 많은 것은 사실이다. 특히 주류용 향료는 가벼운 이미지와 Top note에서만 짧게 느낄수 있는 향료가 잘 어울리는 반면에 향취가 지속되고 뒷맛이 느껴지거나 단취가 느껴지는 것은 부적합하다. 초임계추출한 유자추출액이 이 item에 가장 잘 어울리겠다고 사료 되었지만 추출액 자체가 무거운감이 느껴지고 top이 약한것이 단점으로 나타났다.

다. 기능성 음료 적용

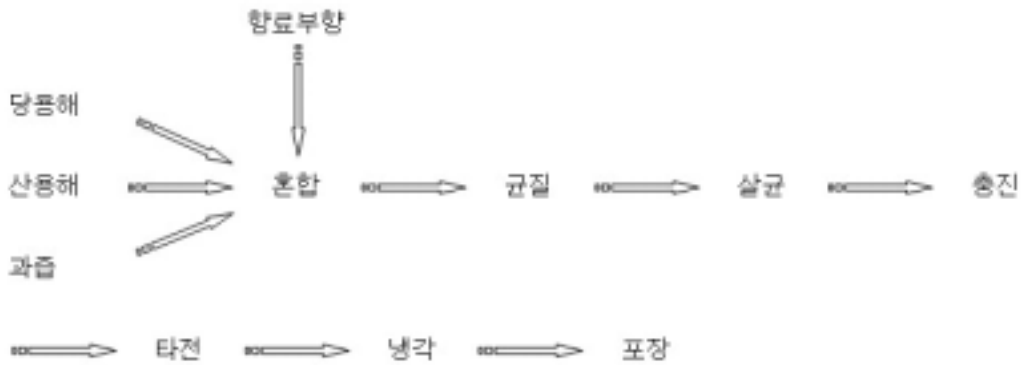
음료는 청량감이 있으며 갈증해소, refresh 감을 느낄 수 있게 하는 것이다. 음료를 구성하는 성분 중 특히 flavor가 가지고 있는 역할은 상당히 중요하며 음료는 사회 환경과 기호의 변화에 따라 많은 새로운 제품들이 개발되고 있다. 음료에 있어서 flavor의 역할은 그 음료가 가지고 있는 concept, image를 만드는 데 있어 매우 중요하다. 음료용 향료로는 수용성type의 essence와 유화향료가 주로 사용된다. 투명 음료에는 향료가 음료base에 투명하게 용해되는 것이 필요하지만, 탁도가 있는 음료에서는 cloudy의 역할을 가진 유화향료와 essence를 병용해 사용하는 경우가 많다. 특히 유자 향료는 원료의 천연 정유가 oil성이기

때문에 물에 강제적으로 분산시키기 위해서 유화향료의 형태를 만들어서 사용하기도 한다.

Cola, lemon, lemon-lime, cider, orange, grape등 비교적 기호성이 높은 제품이 오랜 세월 동안 시장을 형성해 오고 있다. 음료의 부향에는 citrus flavor의 사용이 압도적으로 많다. 특히 cola, cider 제품에도 향료의 소재로써 citrus계가 많이 사용된다. Citrus계의 flavor가 청량감이 있어 음료에 가장 적당하기 때문이다.

유자는 달콤하고 상큼한 과즙적 분위기가 강하여 탁도가 있는 음료에 잘 어울리며, 유자 음료에 가벼운 aldehyde류를 강조시키면 top note의 향취가 매우 좋게 된다. Flavor는 청량감과 상쾌감 뿐만 아니라, 어느 정도의 과즙감을 나타내어야 한다. 또 Top note에 나타나는 성분이 적기 때문에 lemon 및 lime등의 citrus계 향료로 향취를 보강하는 경우 더욱 더 과즙감이 느껴진다. Citrus계의 essence속에는 citrus oil 성분으로 terpene 탄화수소류가 함유되어 있는데, 이것은 물에 난용성이기 때문에 이 terpene 탄화수소를 많이 함유한 essence를 사용하면 음료가 유색으로 혼탁해진다. 이 같은 essence는 투명 음료에는 사용할 수 없지만 음료에 탁도가 있는 경우에 이 같은 essence를 사용할 수 있다. Citrus계 essence속의 terpene 탄화수소는 fresh한 peel감을 부여하는 요소이기 때문에 flavor중에는 어느 정도 필요한 성분이다.

과실음료



유자 과즙 음료는 당, 산, vitamin 및 mineral등의 함유로 영양가가 높은 음료이다. 과즙이 가진 건강지향적인 image와 그 효용과 기능에는 여러가지의 것이 있다. 유자의 일반성분 중 다른 과일에 비해 칼슘이 많고 사과, 바나나 등보다 10배 이상 많다. 유자는 주로 과피를 이용하기 때문에 섬유질 및 회분이 많고 비타민C 함량이 일반 감귤류에 비해 3배 정도 많다. 비타민 B1은 사과, 복숭아의 10배, 단감이나 바나나의 3배정도가 들어 있다. 유자에 함유된 유기산은 8종 정도가 되는데 가장 함유량이 많은 것은 구연산(Citric acid)으로 총 유기산의 60%내외를 차지한다.

하지만 음료를 개발하는 데 있어 기능성 측면이 좋아도, 관능적으로 풍미가 우수하지 않으면 그 효과는 반감하게 된다. 그렇기 때문에 과실음료용 향료 역할이 매우 중요하다고 할 수 있다. 과실음료에 대한 향료의 역할을 보면 과실음료가 다른 음료와 다른 점은 천연소재로부터 착즙한 원료를 주재료로 사용하고 있는 것이다. 여기에서 과실음료 제조에 사용되는 향료는 다음과 같은 역할을 한다.

- 1) 과즙 농축시의 휘발성 성분의 loss를 보강하고, 신선함을 나타내는 역할.
- 2) 살균에 의해 생기는 가열 취를 masking하는 역할.
- 3) 과즙의 경시변화에 따른 향미 변화를 cover하고, 상품으로서의 안정성을 높이는 역할.
- 4) 과즙이 가진 쓴맛, 신맛, 떫은맛, 입 안쪽의 산뜻하지 못한 맛 등을 완화하는 역할.
- 5) 과즙이 가진 개성과 상품가치를 높이고 보다 기호성이 좋게 하는 역할.

향료에서 요구되어지는 조건

- 1) 청량감이 느껴져야 하기 때문에 음용 후 오랜 시간 동안 입안에서 향이 남아있어서는 안된다.
- 2) 향취, 풍미가 일정한 품질을 가져야 한다.
- 3) 과실음료는 비교적 pH가 낮기 때문에 사용하는 향료는 산에 대해서 안정한 것이라야 한다.

과실음료는 과즙의 함량 등에 의해 다음과 같이 분류된다.

- 1) 천연과즙 - 과즙 100% 음료로 juice라고 부른다. 인공적인 향료를 사용하지 않고 농축 과즙 시에 포집시킨 recovery flavor를 부향한다.
- 2) 과즙음료 - 과즙함량 50% 이상의 음료로 orange, apple, grape가 있다. 100% 과즙과 비교할 때 천연과즙이 적기 때문에 살균에 의한 노화의 영향이 비교적 적고 향료 사용이 가능하기 때문에 경제성과 기호성이 높은 제품을 만들 수 있다.
- 3) 과즙이 들어있는 청량음료 - 과즙함량 10% 이상 50% 미만의 음료로 비교적 과즙 함량이 적지만 과즙의 풍미를 느낄 수 있으며 색조를 기대 할 수 없으므로, 착색료, cloudy등이 이용되어진다. 과즙음료에 비해서 과즙함량이 낮기 때문에 이용하는 향료는 과즙감이 있는 body note가 강한 것을 사용하는 것이 좋다.
- 4) 과립이 들어있는 청량음료 - 과즙이 들어있는 청량음료에 과립을 넣은 것으로 과실분 15% 이상, 과립분 5% 이상 30% 이하의 음료이다. 과립 10~20%, 과즙 함량 10~20%의 과실분 20~40%가 마시기에 좋다. 과립의 경시 변화에 견딜 수 있는 강도가 강한 향료를 사용하는 것이 좋다.

유자향 향기성분은 과피의 표층부에 있는 유세포로부터 분비되어지는 peel oil과, 과육 속의 과즙세포에서 생성되는 essence oil로 크게 나눌 수 있다. Peel oil의 주성분으로서 90%이상은 terpene계 탄화수소이지만 향취의 특징을 가지고 있는 것은 oil속의 몇 %를 차지하고 있는 함산소 화합물이다. 이러한 함산소 화합물을 많이 함유하는 terpeneless oil이 과실음료에 많이 이용되고 있다.

또 terpene계 탄화수소가 많으면 혀를 자극시키기 때문에 주의하여 음료에 적용해야 한다. Essence oil은 일반적으로 함산소 화합물이 많고 이 향취는 peel oil과 유사하지만 fresh한 과즙 flavor를 갖고 있어 최근에는 이 type에 대한 관심이 고조되어 이용도 또한 매우 높다. 유자를 함유하는 citrus계 음료용 향료는 essence, essence oil, recovery flavor, terpeneless oil등 원료소재가 풍부하여 조향하는 데 있어서 폭넓게 이용 할 수 있다.

	SA.301	SA.302	SA.303
high fructose	114	114	114
사과농축액(BX 72)	7	7	7
sodium citrate	0.30	0.30	0.30
Taurine	11	11	11
sodium benzoate	0.60	0.60	0.60
Vitamin B6엽산	0.03	0.03	0.03
sucralose	0.12	0.12	0.12
Vitamin B2	0.05	0.05	0.05
nicotineamide	0.17	0.17	0.17
Inositol	0.50	0.50	0.50
Vitamin. C	9.80	9.80	9.80
SFC유자 ESS.액 ^{주1)}	1.60	x	x
SFC유자 ESS액 + NI Comp'd유자 ^{주2)}	X	1.60	x
Comp'd(조합)유자 ^{주3)}	X	x	1.60
정제수	Q.S	Q.S	Q.S
Brix	12.70	12.70	12.70
PH	3.50	3.50	3.50
Total	1000ml	1000ml	1000ml

주1) SFC 유자추출액 ESS화

주2) NI comp'd유자(Natural Identical 유자)-유자를 분석시 실제함유되어있는 aroma chemical만을 이용하여 조합함.

주3) Comp'd(조합)유자는 Artificial flavor라고도 함. -

Table3-5. Results of sensory evaluation of healthy beverage by using Citron.

실험일자 : 01/11/2006

관능평가명 - 기능성음료

NO.	실험적용명	Healthybeverage		Healthybeverage		Healthybeverage	
		SA.301		SA.302		SA.303	
관능평가자		I	II	I	II	I	II
1	김형배	5	7	9	7	7	6
2	김성만	6	9	9	8	6	8
3	윤수영	7	8	9	7	6	9
4	이광재	8	7	9	7	7	5
5	양현철	6	7	9	8	9	5
6	김진수	6	9	9	7	7	8
7	이왕동	7	8	9	9	7	6
8	김동현	8	7	9	7	7	9
9	최낙선	5	9	6	7	6	9
10	최연경	6	8	5	7	6	9
11	정정란	6	7	5	7	6	8
12	유미경	7	8	6	8	9	9
13	오수영	8	7	9	9	7	8
14	이진영	5	9	6	7	8	8
15	오두환	6	8	4	8	7	9
16	지윤영	6	7	5	7	7	9
17	허윤미	6	9	6	7	6	9
18	임효진	7	8	9	8	9	9
19	정운수	8	7	5	7	7	9
20	이영균	5	9	4	6	8	9
평 균		6.4	7.9	7.1	7.4	7.1	8.05

<제품 적용 후 향미 기호도 test를 9점 평점법(I)(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다. 제품 적용 후 향취 기호도 test(II)를 9점 평점법(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다.>

기능성음료에서는 적용시 제품 적용 후 향취 기호도는 SFC유자추출액을 사용한(SA.301)와 Comp'd flavor(SA303)가 거의 흡사한 것으로 결과가 나타났으며 향취 뿐만아니라 향미 또한 SFC유자추출액+NI Comp'd유자,Comp'd flavor및 SFC유자추출액이 관능검사에서 유사한 결과로 음료에 다양하게 적용이 가능하다고 사료 되어진다. 이는 그 외 다른 첨가물들과 함께 향미가 느껴져서 특이 한 차이점을 느낄 수 없었다.

Comp'd flavor(SA303) 향취에 있어서 가장 양호하나 향미에 있어서는 뒷맛이 깨끗한 이미지가 느껴진다. 다만 SFC유자추출액을 사용한(SA.301) 것은 향미측면에서 last note에 약간의 부드럽지 못한 이미지가 느껴지는 것이 단점이다. 대체 적으로 application 진행시 mild, light, clean image로 음료에 적당한 것으로 사료 되어진다.

4. 초임계이산화탄소에 의한 유자 추출 oil의 수용성화

음료 및 저도주에 광범위하게 적용시키기 위하여는 유용성인 유자 추출 oil을 수용성화할 필요가 있다. 따라서 초임계이산화탄소에 의한 유자 추출액을 수용화 시키기 위한 최적의 제조 방법을 연구하였다. 즉 유용성 물질을 수용화 시키는 최적 방법 연구하였다. SFC유자추출 oil을 온도 조건에 따른 향취 변화, 추출조건및 방법에 따른 향취변화를 연구하여 그에 따른 가장 효율적이고 향취미가 가장 우수한 formualtion 선정하기 위함이다.

가. 유자의 essential oil로부터 수용성 향료 성분의 추출

1) 유자 essence oil의 1차적인 전처리

본 실험에서 무엇보다 중요한 요인은 essential oil의 비중에 따라 변화하는

에탄올과 물의 혼합비이다. 수차례의 실험을 통해 아래와 같은 조합비를 결정하였다.

SFC유자 oil	15
D-limonene	5
Etoh	150
w	100
Total	270

전처리 방법은 다음과 같이 행하였다.

가) 원료를 혼합한 다음 상온에서(20±2℃)에서 1hr동안 homomixing을 행한다.

나) -10℃, 0℃, 7℃ 에서 15hr 정치한다.

#1	#2	#3
-10℃	0℃	7℃

다) Oil층을 분리한다. (부산유 38.5g, 회수액 509g, loss 3.5g)

#1	#2	#3
부산유 : 18.3g	부산유 : 18.5g	부산유 : 18.8g
회수액 : 248.5g	회수액 : 249g	회수액 : 247g
loss : 3.2g	loss : 2.5g	loss : 4.2g

라) 회수액에 MgCO₃ 1.25g 가하여 여지 자연여과 한다.

#1	#2	#3
loss : 8.5g	loss : 12g	loss : 13g
여액 : 240g	여액 : 237g	여액 : 234g

2). 1차 부산유의 수용성화

	#1	#2	#3
1차 부산유	18.3	18.5	18.8
Citral	0.6	0.6	0.6
Etoh	150	150	150
Water	100	100	100
Total	268.9	270.1	269.4

추출방법은 아래와 같다.

가) 원료를 혼합한 다음 상온에서(20±2℃) 1hr동안 homomixing을 행한다.

나) -10℃, 0℃, 7℃ 에서 15hrs 정치한다.

#1	#2	#3
-10℃	0℃	7℃

다) Oil층을 분리한다.

#1	#2	#3
부산유 : 14.6g	부산유 : 15.3g	부산유 : 15g
회수액 : 249g	회수액 : 250.6g	회수액 : 252g
loss : 5.3g	loss : 4.2g	loss : 2.4g

라) 회수액에 MgCO₃ 1.25g 가하여 자연여과 한다.

#1	#2	#3
loss : 11g	loss : 12.1g	Loss : 17g
여액 : 238g	여액 : 238.5g	여액 : 235g

마) 최종 유자 Ess.(loss 보충액은 alcohol과 water 비율 혼합액을 사용)

	#1	#2	#3
1차 추출물	240	237	234
2차 추출물	239	238.5	235
Citral	0.3	0.3	0.3
Linalool	0.2	0.2	0.2
Perillaldehyde	0.01	0.01	0.01
Thymol	0.01	0.01	0.01
p-menthene-8-thiol	0.01	0.01	0.01
P.G	8	8	8
Etoh	5	5	5
loss보충	22.5	25	31.5
Total	514.088	514.088	514.088

- 1) 추출법에 있어 상온추출법이 향취에 있어서 fresh note가 양호하고 oil 분리법은 0℃ ~ 3℃에서 15시간 정치했을 때 oil 분리가 용이하고 여과처리가 순조롭다.
- 2) loss는 약 6~8% 정도이다.
- 3) 유자ess. #2 가 작업성 및 향취미 측면에서 가장 우수하여 application 시 적용함.

5. 유자의 유화향료(O/W형)개발

다음은 유자유화 향료 제조방법에 대해서 서술하고자한다. 1차적으로 유자 oil base 를 제조하고 그 다음 제조 방법에 따라 유자 유화향료를 제조하게 된다. 이 제조 방법은 무엇 보다 공정이 아주 중요하며 각 제조공정에서 유화 정도를 check하여야 한다. 유화 상태가 잘 못 될 경우 음료제조 과정 또는 유통과정에 ring이 형성 되어 claim소지가 많기 때문에 특별히 주의를 기울여서 실험에 임하여야 한다. 조합향료를 유화제와 안정제를 사용해서, 물에 유화 분산시키는 것으로 essence 보다 top Note의 향이 약하지만, essence보다 열에 강하

고, 향의 보유성이 좋다. 또한 탁도를 부여하는 효과가 있기 때문에 과즙음료, 빙과류에 많이 이용된다.

가. 유자 Oil Base 제조

- 1) Gum액을 투입한다.
- 2) Oil Base(SAIB, MCT, Vit. E)를 계량하여 서서히 투입한다.
- 3) 적정온도가 되면 유자 Oil을 서서히 넣고 20분간 고속으로 균질한다.
- 4) Glycerin을 투입하고 25분간 고속으로 균질한다.
- 5) 균질이 완료되면 Sampling을 하여 Oil size를 check한다.
- 6) 이상이 없으면 Homogenizer균질을 500kg/cm2에서 실행한다.
- 7) 12시간 정치 후 Homogenizer로 2차, 3차 균질을 600kg/cm2에서 실행한다.

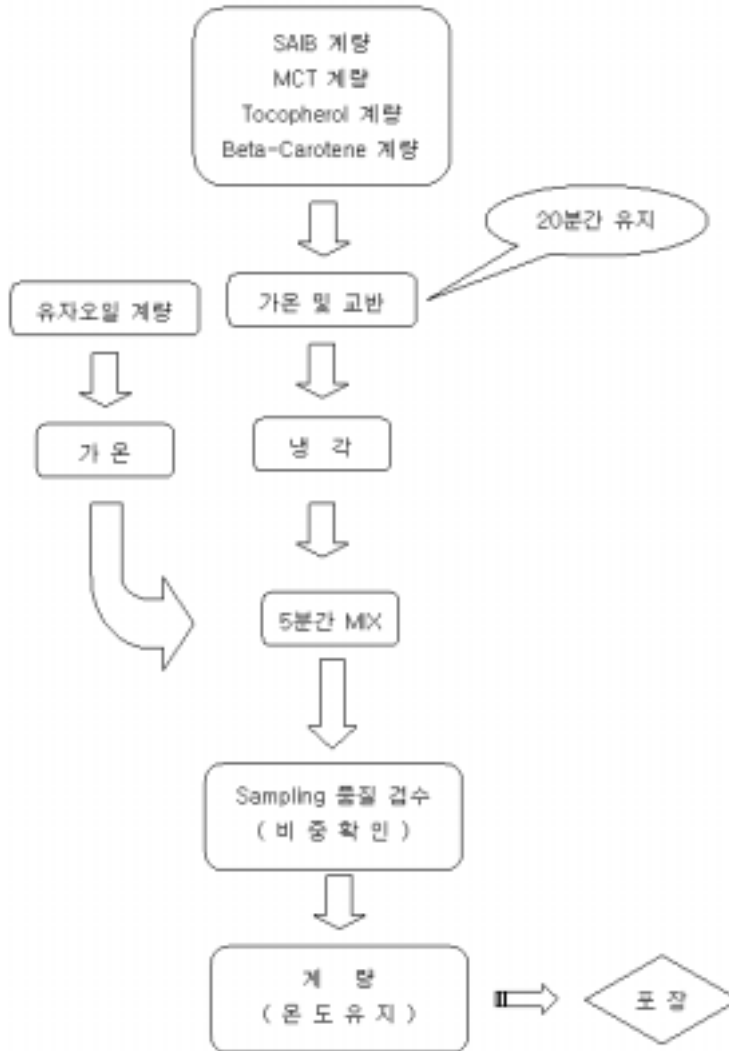
	SA.301	SA.302	SA.303
Glycerine	15	15	15
M.C.T	1.2	1.2	1.2
SAIB	0.7	0.7	0.7
Sorbitol	20	20	20
Sodium benzoate	0.8	0.8	0.8
Vit. E	0.1	0.1	0.1
Vit. C	0.7	0.7	0.7
Gum Arabic	23	23	23
P.G	7	7	7
Citric acid	0.76	0.76	0.76
정제수	40	40	40
SFC유자추출Oil	1.6	X	0.8
SFC유자 추출Oil + NI Comp'd유자향 ^{주2)}	X	1.6	x
Comp'd(조합)유자향 ^{주3)}	X	X	0.8

주2) NI comp'd유자(Natural Identical 유자)-유자를 분석시 실제함유되어있는 aroma chemical만을 이용하여 조합함.

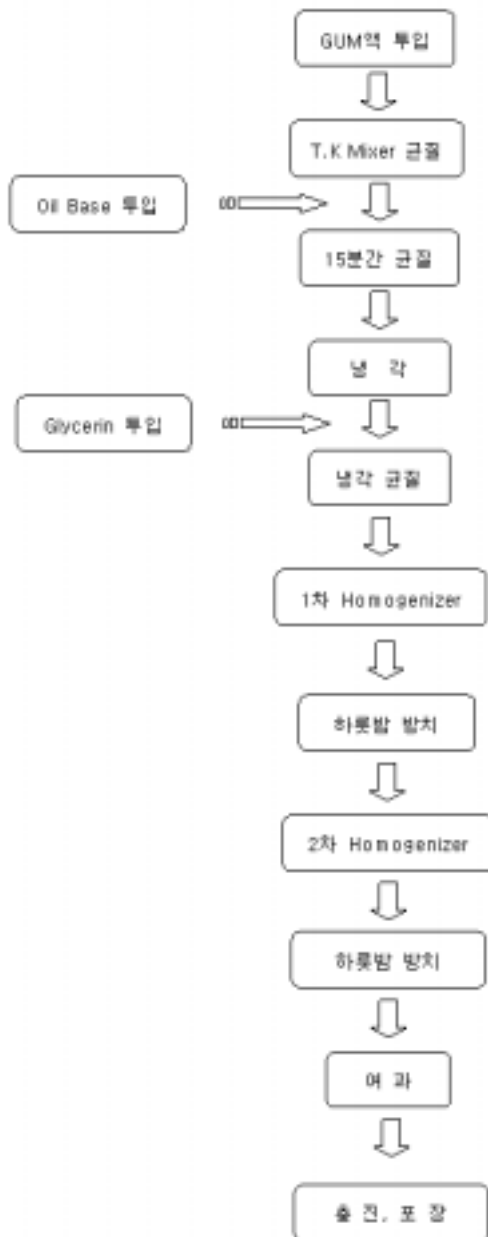
주3) Comp'd(조합)유자는 Artificial flavor라고도 함. -

기능성음료에서 사용 된 유자 에센스는 일반적인 향료로서 oil을 수용화 시키는 한 방법으로서 추출하여 사용되는 향료이다. 하지만 oil 성분의 풍부하고 보다 천연감이 느껴지게 하는 방법으로서 oil의 고 기술의 유화 향료가 많이 이용된다. SFC유자추출액+NI Comp'd유자향 (SA.302)을 사용한 것이 향취에 있어서 balance가 양호할 뿐 만 아니라 image 가 clean, light 하다. 하지만 Comp'd(조합)유자향(SA303)은 약간의 인공적인 image가 느껴지지만 전체적인 유자 image는 양호하다. SFC유자Oil(SA301)로 제조한 유화향료는 향취의 balance가 상당히 양호하며 천연 image와 과즙감의 풍부한 image가 느껴지며 대체적으로 heavy, clean type 으로 과즙음료로서 아주 적합하다.

유자오일베이스 제조 Flow Sheet



유자 유화향료제조 Flow Sheet



유화 향료 관능평가의 결과

Table3-6.Results of sensory evaluation of Essence of SFC Citron by Extracting.

실험일자 : 05/07/2005				
관능평가명 - SFC 유자엣센스				
NO.	실험적용명	SFC 유자 유화 향료 관능평가		
		SFC 유자 유화향료		
	건분명			
	관능평가자	SA301	SA302	SA303
1	김형배	6	5	7
2	김성만	6	5	5
3	윤수영	7	4	6
4	이광재	8	5	5
5	양현철	5	8	5
6	김진수	6	7	6
7	이왕동	3	8	5
8	김동현	6	7	6
9	최낙선	4	9	6
10	최연경	5	8	6
11	정정란	6	7	7
12	유미경	7	8	8
13	오수영	8	7	5
14	이진영	5	9	6
15	오두환	6	9	7
16	지윤영	6	8	5
17	허윤미	6	7	6
18	임효진	7	9	5
19	정윤수	8	8	5

20	이영균	5	7	6
	평 균	6	7.25	5.85

< 향취 기호도 test를 9점 평점법(1점 : 대단히 나쁘다, 2점 : 아주 나쁘다, 3점 : 보통 나쁘다, 4점 : 약간 나쁘다, 5점 : 나쁘지도 좋지도 않다, 6점 : 약간 좋다, 7점 : 보통 좋다, 8점 : 아주 좋다, 9점 : 대단히 좋다)으로 실시하였다.>

기능성음료에서 사용 된 유자 에센스는 일반적인 향료로서 oil을 수용화 시키는 한 방법으로서 추출하여 사용되는 향료이다. 하지만 oil 성분의 풍부하고 보다 천연감이 느껴지게 하는 방법으로서 oil의 고 기술의 유화 향료가 많이 이용된다. SFC유자추출액+NI Comp'd유자향 (SA.302)을 사용한 것이 향취에 있어서 balance가 양호할 뿐 만 아니라 image 가 clean, light 하다. 하지만 Comp'd(조합)유자향(SA303)은 약간의 인공적인 image가 느껴지지만 전체적인 유자 image는 양호하다. SFC유자Oil(SA301)로 제조한 유화향료는 향취의 balance가 상당히 양호하며 천연 image와 과즙감의 풍부한 image가 느껴지며 대체적으로 heavy, clean type 으로 과즙음료로서 아주 적합하다.

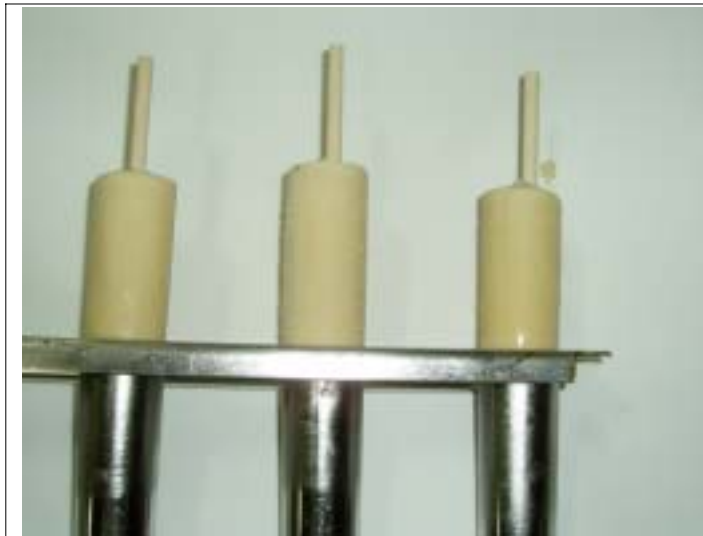
6. 기술개발 결과물

가. 음료 개발 제품



유자 음료 개발 제품

나. 아이스크림 개발 제품



유자 아이스크림 개발 제품

다. 주류 개발 제품



유자 주류 개발 제품



QingDao DongXian International Trading CO.,LTD
OFFER SHEET

发货单位: (株) Aammaline 有限公司 联系人: JAE-SOOK CH (吴敬厚)

电话: 82-31-734-7744 传真: 82-31-734-7747

订货单位: 青岛保税区东贤国际贸易有限公司 联系人: 卫承恩

电话: 86-532-8775-2270 传真: 86-532-8775-2231

开户银行: _____

账号: _____

送货地址: 青岛市城阳区流亭镇重庆北路 312 号 联系电话: 139-5424-5205

发票类别: 1. 增值税发票 2. 普通发票

今我公司向贵公司订购如下产品:

商品编号	商品名称及规格	订货数量	订货单价	金额小计(美元)
01	YuZu Fla S051012	20kg	20\$/kg	400
02				
03				
人民币 (大写)			合计	\$ 400
备注:				
希望发货时间:	年 月 日	运输方式	(海运) 航空 公路 铁路	
业务接单时间:	时 分	商务接单时间:	时 分	

订货日期: 2006年04月26日 14时30分

订单人签字: _____

订货公司:



제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연구개발 착안점 및 달성도

1.연구계획서의 착안점

구 분	평가의 착안점 및 척도	
	착 안 사 항	척 도 (점수)
1차년도(2004)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 초임계추출 장치중 recirculation system 완성도 ○ 200ml 의 추출조를 이용한 일정 압력에서 추출온도가 천연향료 추출에 미치는 영향 ○ 200ml 의 추출조를 이용한 일정 온도에서 추출 압력이 천연향료 추출에 미치는 영향 ○ Modifier가 추출 효율에 미치는 영향 ○ 추출된 천연향료분석 및 조합 ○ 천연향료의 제품적용 	<p>15</p> <p>20</p> <p>20</p> <p>10</p> <p>20</p> <p>15</p>
2차년도(2005)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Static extraction 방법 및 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교 ○ 2L 추출조를 이용한 천연향료 추출시 이산화탄소 재사용성 실험 ○ 추출된 천연향료분석 및 조합 ○ 천연 향료의 제품 적용 	<p>30</p> <p>35</p> <p>20</p> <p>15</p>
최종평가	<ul style="list-style-type: none"> ○ 초임계이산화탄소를 이용한 유자향 추출조건 확립 ○ 유자향 분석 및 조합 ○ 천연향료의 제품 적용 	<p>55</p> <p>35</p> <p>10</p>

2. 연구수행후의달성도

구 분	평가의 착안점 및 척도	
	착 안 사 항	달성도 (점수)
1차년도(2004)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 초임계추출 장치중 recirculation system 완성도 ○ 200ml 의 추출조를 이용한 일정 압력에서 추출온도가 천연향료 추출에 미치는 영향 ○ 200ml 의 추출조를 이용한 일정 온도에서 추출 압력이 천연향료 추출에 미치는 영향 ○ Modifier가 추출 효율에 미치는 영향 ○ 추출된 천연향료분석 및 조합 ○ 천연향료의 제품적용 	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
2차년도(2005)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Static extraction 방법 및 dynamic extraction 방법이 추출 효율에 미치는 영향 비교 ○ 2L 추출조를 이용한 천연향료 추출시 이산화탄소 재사용성 실험 ○ 추출된 천연향료분석 및 조합 ○ 천연 향료의 제품 적용 	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
최종평가	<ul style="list-style-type: none"> ○ 초임계이산화탄소를 이용한 유자향 추출조건 확립 ○ 유자향 분석 및 조합 ○ 천연향료의 제품 적용 	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

제2절 관련분야의 기술발전의 기여도

유자의 향기 성분을 추출 하기 위한 최적화 방법을 고안하고 그의 분석을 통해서 유자의 향기 성분중 key aroma chemical을 알아내었고, 성분 조성의 안정성을 확보함에 따라 산업적 이용에 적용이 가능하게 되었다. 뿐만아니라 유자의 2차 가공에 따른 산업화의 어려운 부분을 기술적으로 해결하게 되어 산업화의 빈약한 부분을 기술적으로 극복 할수 있었다.

천연 유자향을 최적 조건으로 추출, 분석 한 결과 유자향의 성분조성 중 함량이 중요한 것이 아니라 성분중의 다양한 극미량의 지방산류, alcohol류, aldehyde류의 aroma chemical들이 유자의 향취미에 큰영향을 미친다는 결과를 얻었다. 그리고 지금까지 함량의 대부분을 차지하는 terpene계가 유자의 주 성분이라고 알려져 있지만 실질적으로는 그 성분들이 경시 변화에 따른 산화 반응에 의해 유자의 향취미에 바람직 하지 못한 영향을 미치는 것 결과 또한 얻었다.

현재 국내 산업계에서는 천연향료를 95%정도를 수입에 의존하고 있다. 그 중에서도 특히 citrus계(Orange, Lemon, Grapefruit등)는 100% 수입을 하고 있다. 국내의 citrus계의 작목은 제주의 감귤과 남해안지역의 유자가 있다. 우리나라의 남부지역의 유자는 특히 외국 향료사에 향취미가 독특하다는 것으로 유명하고 많은 관심을 가지고 한국산 유자 향료 연구 개발에 심혈을 기울이고 있는 실정이다. 리한 현실 속에 우리가 우리고유의 원료 즉 천연 자원을 가지고 있으면서도 그것을 개발, 연구를 못해서 세계시장 속의 선진향료사가 연구 개발을 하여 국내시장을 잠식할 형편에 놓여있다.

외국 선진향료사의 국내향료 시장 잠식의 그 예를 보면 4~5년전 국내의 나주 배를 일본 향료사가 한국 나주배향을 개발하여 국내에 많은 수출을 하여 한동안 우리 소비자가 1년 내내 배음료를 소비하였다. 국내시장을 잠식하고 있는 이때 국내 업체는 개발 보다는 외국향료사로 부터 배향료 base를 수입하여 blending 하여 팔기에 급급하였다.

이러한 측면으로 볼 때 외국 향료사에 앞서 유자 천연물로부터 이산화탄소 초임계 추출기를 이용하여 유효한 향기 성분을 추출하고 또 이를 이용하여 compounding flavor 제조에 기본이 되는 중요한 data를 제공하여 천연향료 뿐만 아니라 천연에 가까운 조합향료를 제조한다는 것은 향료 관련기술 발전에 아주 큰 이바지를 하였다고 사료 됩니다. 그리고 이 연구를 통해서 천연향료에 대한 많은 기술력과 조향기술을 축적하였고 무엇보다도 경제성과 안전성, 안정성이 확보된 우수한 조합 유자향료를 개발하였다는 것은 국내향료 발전사 뿐만 아니라 국내 산업계에서도 아주 긍정적 측면이 있다고 또한 사료됩니다.

제 5장 연구개발결과의 활용계획

제1절 연구 활용 방안

1. 유자에 함유된 향료 성분추출 기술이 확보됨. 아울러 본 연구를 통해 확보된 초임계추출 장치를 여타 농산물로부터 향성분 추출에 이용할 계획
2. 2006.3.1~3.3 중국 상하이의 세계적인 식품 첨가물의 전시회 중하나인 FIC에 아로마라인(주)이 참가하여 이 과제를 통해서 개발된 유자향을 전시하여 중국 및 동남아 바이어로 부터 향취에 대한 호평을 받고 다양한 업체로 부터 가격 의뢰와 견본 의뢰를 받은 상태임. 현재까지는 연구실에서 견본을 만들어 제시하고 있지만 조합 유자향을 대량 생산 할수있는 체계를 갖추어 수출경쟁력을 가지고자 한다. 1차 적으로 소량이 이지만 중국(홍콩계) 상하이의 RIO라는 유명 저알콜음료회사에 시험 생산용으로 20kg를 수출함.
3. 국내 독자적인 유자 compounding flavor의 수입대체 효과및 수출에 따른 매출 증진 효과를 기대. 외국 전시회를 통해서 시장성, 경제성, 제품성 확인. 유자 추출 oil의 수용화 기술을 통해서 외국에 의존해 왔던 citrus계 추출 know-how 기술 축적으로 향료 산업의 수출 활성화기대
4. 연구를 통해서 축적된 감귤계 향료를 다양하게 응용 할 수 있게 되었기 때문에 이를 확대 실험을 진행하여 국내 유자에 관심이 많은 외국향료사에 유자 base를 공급하고자한다. 이 과제를 통해서 축적된 know-how를 활용하여 국내 유자의 고유 image type과 juicy type, sweet type, refresh type 등 다양하게 개발 하여 공급의 확대를 추구하고자 한다. 그리고 지금까지 천연물로부터 향기의 유효성분의 추출에 대한 애로사항이 많았지만 SFC 추출을 통해서 많은 가능성을 확인하고 국내 자원을 이용하여 국내 고유의 향료를 개발 활용할 수 있는 계기 마련 되었다고 사료 됩니다.

제2절 추가 연구의 필요성

이 연구를 진행하면서 보다 유효 향기 성분을 추출하기 위해서 wax성분을 제거하였다. 만약 추가 연구를 진행한다면 wax또한 향미질에 대한 많은 영향을 미치리라 사료되기 때문에 wax함량에 따른 유자 향기 및 향미에 대한 연구가 더 진행 되어야 한다고 사료 됩니다. 뿐만 아니라 유자oil 추출 한 부산물의 재이용에 대한 연구 또한 함께 진행 되어야 한다고 사료됩니다.

본 연구에서는 유자의 essential oil에 국한하여 천연향의 추출 및 분석을 실행하였으나 국내 농산물중 훌륭한 향기 성분을 함유한 작목을 선택하여 본 연구와 같은 방법으로 향기 성분을 추출 및 분석하여 그 실체를 파악 한다면 경쟁력 있는 상품의 제조가 가능하리라고 사료된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한
해외과학기술정보

1. 국내자원의 산딸기 향료개발
2. 국내자원의 복분자 향료 개발
3. 국내 자원의 유자꽃 향료 개발
4. 국내 자원의 매실꽃 향료 개발

대체적으로 일본이 국내 자원에 관심이 지대하게 많으며 1차적으로 국내시장을 공략하기 위해서 많이 연구 개발하고 있는 실정입니다. vanilla 향료 개발을 이전에는 단순가공으로 vanilla bean에서 단순 추출하는 공정으로 개발하였지만 High grade는 초임계 이산화탄소 추출기를 이용한 향료가 선진 향료사에서는 많이 사용 되고 있다고 합니다. 뿐만아니라 천연 정유를 수증기 증류법에 생산되는 제품은 열에 의한 향기의 손실과 열변성에 의한 이취 발생, 산화 등의 문제가 있었지만 초임계 이산화탄소 추출기를 사용함으로써 이러한 문제점을 해결하고 있다고 합니다.

제 7장 참고문헌

A.O.A.C. : Official Methods of Analysis., 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C., p. 1048(1985)

Araki, C. : Characteristics of satsuma mandarin for juice processing. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 39, 555(1992)

Bae, T.J., Shoi, O.S., Bahk, J.R., Kim, M.N. and Han, B.H.: Studies on oleoresin product from spices (in Korean). *J.Korean Soc. Food Nutr.*, 20, 603-608 (1991)

Berna, A., A. Chafer, and J. B. Monto'n (2000), Solubilities of Essential Oil Components of Orange in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 724-727.

Chamblee, T.S.; Clarke, Jr., B. C.; Brewster, G. B.; Radford, T.; Iacobucci, G. A. Quantitative analysis of the volatile constituents of lemon peel oil. Effects of silica gel chromatography on the composition of its hydrocarbon and oxygenated fractions. *J. Agric. Food Chem.* 1991,39,162-169.

Cieslinski, B. G., G. T. Wilkinson, R. Kluba, and S. Hornby. (1994), Optimal condition for the separation of essential oil from liquid carbon dioxide extracts of coriander seeds. In *Processings of the third international Symposium on Supercritical Fluids*, 2, pp.323.

Cieslinski, B.G., Wilkinson.G.T., Kluba.R. and Horroy.S. Optimal condition for the separation of essential oil from liquid carbon dioxide extracts of coriander seed. In processings of the third international Symposium on Supercritical Fluids. 1994. 2. 323.

Dieckmann, R. H.; Palamand, S. R. Autoxidation of some constituents of

hops. The monoterpene hydrocarbon, myrcene. *J. Agric. Food Chem.* 1974, 22, 498-503.

Gopalakrishnan, N. Studies on the strage quality of CO₂ extracted cardamom and clove bud oils. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 796-798.

Hashinaga, F., Herman, Z. and Hasegawa, S. : Limonoids in seeds of yuzu. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 37, 380(1990)

Herout, V. Biochemistry of sesquiterpenoids. In Aspects of Terpenoid Chemistry; Goodwin, T. W., Ed.; Academic Press; London, 1971;pp 53-90.

Horning, E. C.; Anthony, K.V.; Vandenheuvel, W. J. A. Quantitative aspects of gas chromatographic separations in biological studies. *Anal. Chem.* 1963, 35, 526-532.

Jeong, J.W., Lee, Y.C., Kim, I.H., Kim, J.H. and Lee, K.M.: Technological development for processing, utilization and storage of domestic citrons. Korea Food Research In-stitute, G1229-0822 (1997)

Jung .J. H. Studies on the chemica compositions of citrus junos in korea. *J. Kor. Agr. chem. Sac.* 1974.17.63-80.

Jung. J.W. Lee .Y.C. Jung.S.W. and Lee. K.Y. Flavour componence of citron juled as affected by the ectraction method. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 1994. 26. 709-712.

Kallio, H. and K. Kerrola. (1992), Application of liquid carbon dioxide to the extraction of essential oil of coriander. *Lebensm. Unters. Forsch*, 195, 545.

- Kallio, H. and K. Kerrola. (1993), Volatile compounds and odor characteristics of carbon dioxide extracts of coriander fruits. *J. Agric. Food Chem*, 41, 785.
- Kalra, H., S. Y. Chung, and G. J. Chen, (1987), Phase Equilibrium Data for Supercritical Extraction of Lemon Flavours and Palm Oils with Carbon Dioxide . *Fluid Phase Equilib.* 36, 263-278.
- Kenneth, T. Farrell: Spice, condiments & seasonings. AVI Pub., New York. p. 260 (1985)
- Kerrolla, K.; Galambosi, B.; Kallio, H. Volatile components of four phenotypes hyssop (*Hyssopus officinalis L.*) *J. Agric. Food Chem.* 1994,42,776-781.
- Kim, O.B.: Cultural technology of citron. Ou-Seong Publ. Co., p.31 (1994)
- Kon, M. and Shimba, R. : Seasonal Changes in color in color and carotenoid composition of yuzu and lisbon lemon peel. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 34,28(1987)
- Kumamoto, H., Matsubara, Y., Ilzuka, Y., Okamoto, K. and Yokoi, k. : Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in yuzu peelings. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 59 683(1985)
- Kusunose, H.; Sawamura, M. Aroma constituents of some sour citrus oils. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 1980,27,517-521.
- Le Quere, J. L.; Latrasse, A. Composition of the essential oils of blackcurrent buds (*Ribes nigrum L.*). *J. Agric. Food Chem.* 1990,38,3-10.

Le Quere, J.L.; Latrasse, A. Identification of (+)-spathulenol in the essential oil of blackcurrent buds (*Ribes nigrum L.*). *Sci. Aliments* 1986, 6, 47-59.

Lee, H. Y., Kim, Y. M., Shin, D. H. and Sun, B. K.: Aroma components in Korean citron (*Citrus medica*) (in Korean). *Korean J. of Food Science and Technology*, 19(4), 361-365 (1987)

Lee, J. H. and Park, C. S.: A study on the extraction of essential oil from Korean citrus peels waste. Korea Research Institute of Chemical Technology, p.39 (1980)

Lee, Y. J.: Change of food flavor on processing (in Korean). *Food Science & Industry*, 30, 10-25 (1997)

Lee, Y.C. Kim, H.I. Jung, J.W. Kim, H.K. and Park, M.H. Chemical characteristics of citron (*Citrus junos*) Juices. *Kor.J.Food Sci Technol.* 1994. 26. 553-556.

Li, Z.F., Sawamura, M. and Kusunose, K. : Role of furfural and 5-hydroxyfural in browning of yuzu juice. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 36, 127(1989)

Lund, E.D.; Shaw, P.E.; Kirkland, C.L. Composition of rough lemon leaf oil. *J. Agric. Food Chem.* 1981, 29, 490-494.

Mira, B., M. Blasco, M. Subirats, and A. Berna, (1996), Supercritical CO₂ extraction of oils from orange peel. *J. Supercrit. Fluids*, 14, 238-243.

Mira, B., Blasco, M., Subirats, M., and Berna, A. Supercritical CO₂ extraction of essential oils from orange peel. *J. Supercrit. Fluids*. 1996. 14. 238-243.

Nakanishi, M. : On the quality of YuZu juice produced in Kochi prefecture.
高和工試報告

Nelson P.E. and Tressler D.K. : Fruit and Vegetable Juice Processing
Technology. AVI Pub., Westport, P.56(1980) (13)

Nishimura, K.; Shinoda, Y. A new sesquiterpene, bicyclogermacrene.
Tetrahedron Lett. 1969, 3097-3100.

Njoroge Simon M. Ukeda H. and Sawamura M. Change in the Volatile
Composition of Yuzu(Citrus junos Tanaka) Cold-Pressed Oil during Storage.
J. Agric. Food Chem. 1996. 44. 550-556.

Njoroge, S. M.; Ukeda, H.; Sawamura, M. Japanese sour Citrus fruits. Part
III. Volatile constituents of sudachi and mochiyuzu oils. *Flavour Fragrance
J.* 1995, 10, 341-347.

Njoroge, S. M.; Ukeda, H.; Sawamura, M. Volatile components of Japanese
yuzu and lemon oils. *Flavour Fragrance J.* 1994, 9, 159-166.

Ohta, H., Tonohara, K., Kohno, K. and Ifuku, Y. : Influence of several types
of juice extractors on yield and quality characteristics of yuzu juice.
Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 30, 629(1983)

Okamoto, R. A.; Ellison, B. O.; Kepner, R. E. Volatile terpenes in Sequoia
sempervirens foliage. Changes in composition during maturation. *J Agric.
Food Chem.* 1981, 29, 324-326.

Pelter, A.,; (in part) Harper, S. H. Bicyclic monoterpenoids and related
compounds. In *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd ed., Part C;

Pisano, R. C. The future of natural essential oils in the flavor and fragrance industry. *Perfume. Flavor.* 1986, 11, 35-41.

Pruth, J.S.: Spice & condiment-chemistry, microbiology, technology. Academic Press, New York. p.235 (1980)

Reverchon, E. (1992), Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves : mass transfer and optimization, *J. Supercrit. Fluids*, 256-261.

Reverchon, E., G. Donsi, and L. S. Osseo.(1993), Fruit Juice Processing Technology, *Agric. Science*, Florida, 83-85.

Sawamura, M., Kuroiwa, N., Kuriyama, T. and Kusunose, H. : Characteristics of yuzu and seedless yuzu fruits. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 33, 773(1986)

Schulz, G.; Stahl- Biskup, E. Essential oils and glycosidic bound volatile from leaves, stems, flowers and roots of *Hyssopus officinalis* L. (Lamiaceae). *Flavour Fragrance J.* 1991,6, 69-73.

Shaw, p. E. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 1979, 27, 246- 257.

Shinoda, N.; Shiga, M.; Nishimura, K. Constituents of yuzu (*Citrus junos*) oil. *Agric. Biol. Chem.* 1970, 34, 234- 242.

Sinclair, B. W. Chemical composition of essential oils. *In The Biochemistry and Physiology of the Lemon and Other Citrus Fruits*; Sinclair, B. W., Ed.; Division of Agriculture and Natural Resources; The Regents of the University of California: Los Angeles, 1984; pp 249-287.

Song H.S. Sawamura M. Ito T. and Ukeda H. Chemical compositions of volatile part of yuzu(Citrus junos Tanaka) Cold-Pressed Oil from Japan and Korea. *Flavour Fragr. J.* 1999. 14. 383-389.

Song H.S. Sawamura M. Ito T. Kawashimo K. and Ukeda H. Quantitative determination and characteristic flavour of Citrus junos(yuzu) peel oil. *Flavour Fragr. J.* 2000. 15. 245-250.

Sorm, F. Sesquiterpenes with ten-membered carbon rings—a review. *J Agric. Food Chem.* 1971, 19, 1081-1087.

Sovova, H., R. P. Stateva, and A. A. Galushko. (2001), Essential oils from seeds : solubility of limonene in supercritical CO₂ and how it is affected by fatty oil. *J. Supercrit. Fluids*, 20, 113-129.

Sovova.H., Stateva P. and Galushko .A.A. Essential oil from seed: solubility of limonene in supercritical CO₂ and how it is affected by fatty oil. *J. supercrit. Fluids.* 2001. 20. 113-129.

Stahl, E., K. W. Quirin, and D. Gerard. (1987), *Verdichtete Gase Zur Extraction and Raffination.* Springer, Berlin.

Tajima, K.; Tanaka, S.; Yamaguchi, T.; Fujita, M. Analysis of green and yellow yuzu peel oils(Citrus junos Tanaka). Novel aldehyde components with remarkably low odor thresholds *J. Agric. Food Chem.* 1990, 38, 1544-1548.

Tressl, R.; Engel, K.H.; Kossa, M.; Koppler, H. Characterization of tricyclic sesquiterpenes in hop (*Humulus lupulus*, var *Hersbrucker Spat*). *J. Agric. Food Chem.* 1983, 31, 892- 897.

Tressl, R.; Friese, L.; Fendesack, F.; Koppler, H. Studies on the volatile composition of hops during storage. *J Agric. Food Chem.* 1978, 26, 1426-1431.

Usai, M.; Arras, G.; Frontedu, F. Effects of cold storage on essential oils of Thompson navel oranges. *J. Agric. Food Chem.* 1992,40, 271-275.

Watanabe, I.; Yanai, T.; Furuhata, A.; Awano, K.; Kogami,K.; Hayashi, K. Volatile componets of yuzu (Citrus junos). *In Proceedings of the 9th International Congress of Essential Oils, Singapore, 1983; pp 78-82.*

Willian L. Budde, S.G. Lias, S.R. Heller and Milne G. W.A.: NBS/EPA data. Base of evaluated electron ion-ization mass spectra, Ithaca, New York.(1988)

Willian L. Budde, S.G. Lias, S.R. Heller and Milne G.W. A.: The Wiley/NBS registry of mass spectral data, Vol. 1, 2, 7. (1988)

Willian. L., Budde, S.G., Lias, S.R., Heller and Milne, G.W.A.: The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Vol.1, 7(1988)

Willian. L., Budde. S.G., Lias, S.R., Heller and Milne, G.W.A.: NBS/EPA Data Base of Evaluated Electron Ionization Mass Spectra, Ithaca, New York(1988)

Wilson, C. W.; Shaw, P. E. Glass capillary gas chromatography for quantitative determination of volatile constituents in cold-pressed grapefruit oil. *J. Agric. Food Chem.* 1980, 28, 919- 922.

Wyllie, S. G.; Cook, D.; Brophy, J. J.; Richter, K. M. Volatile flavour

components of atwmoya (custard apple). *J. Agric. Food Chem.* 1987, 35, 768-770

Yang, R.; Sugisawa, H.; Nakatani, H.; Tamura, H.; Takagi, N. Comparison of odor quality in peel oils of acid citrus. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 1992,39, 16-24.

Yoshihara,K.; Sakai, T.; Hirose, Y. Germacrene D, a key intermediate of cadinene group compounds and bourbonenes. *Tetrahedron Lett.* 1969, 2263-2264.

山崎裕三 久武陸夫：平成元年産ゆず果汁の品質. 高知工試報告. 21, 44(1990)

山崎裕三 上東治彦, 中西正昭：昭和63年産ゆず果汁の品質. 高知工試報告. 20, 46(1989)

中西正昭：食品の 冷凍, 冷蔵に 關する研究. 高和工試報告 20, 34(1989)

中西正昭, 久武陸夫：Yuzuの利用に關する研究. 高和工試報告 5, 97(1974)

中西正昭：柚子栽培の現況と利用加工について. *New Food Industry*, 17(5). 39(1975)

中西正昭：ゆずの用途あれこれ. *New Food Industry*, 20(1), 32(1978)

佐藤公一ら：果樹園藝大辭典, p. 1055-1063, 養賢堂 (1972)

岩政正男：柑橘の品種, p. 10-11, p. 20-40, 靜柑連 (1976)

滔垣冬彦, 阿部明, 塩谷泉, 松浦佑次：第27回 香料, テルペンおよび精油化學に關

する討論會 講演要旨集, p. 37 (1983)

남영중, 석호문, 박용곤, 하재호 : 밀감가공부산물로부터 식품소재의 분리, 이용
기술에 관한 연구. 한국식품개발연구원 E 1047-0067(1989)

동아원색대백과사전 : 동아출판사, 22권 p.435(1980)

이승진. 전병수. 초임계 이산화탄소를 이용한 유자과피로부터 휘발성
정유성분의 추출. Korean J. Biotechnol. Bioeng. 2002. 17(2). 148-152.

이현유, 김영명, 신동화, 선봉규 : 한국산 유자의 향기성분. 한국식품과학회지,
19, 361(1987)

이현유, 김영명, 신동화, 선봉규 : 한국산 유자의 향기성분. 한국식품과학회지,
19(4), 361(1987)

鄭址忻 : 유자의 화학적 성분과 유자원 토양의 이화학적성질에 관한 연구. 한국
농화학회지. 15(2), 169(1972)

정지훈 : 유자의 화학적 성분과 유자원토양의 이화학적 성질에 관한 연구. 한국
농화학회지, 15, 169(1972)

정지훈 : 유자의 amino acids에 관한 연구. 한국농화학회지, 15, 175(1972)

鄭址忻 : 유자중 Amino Acids에 관한 연구. 한국농화학회지, 15(2), 175(1972)

鄭址忻 : 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. 한국농화학회지, 17(1),
63(1972)

정지훈 : 한국산 유자의 화학적 성분에 관한 연구. 한국농화학회지, 17, 63(1974)

정진웅. 이영철. 이경미. 김인환. 이미순. 유자과피를 이용한 Oleoresin의 제조

조건. KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. 1998. 30(1). 139-145.

차용준, 이상민, 안병주, 송능숙, 정수진 : 솔비톨의 당대체효과에 의한 유차청의 품질안정성에 관한 연구. 한국식량영양학회지, 19, 13(1990)

한국식품개발연구원 : 유자가공 공장의 제조설비 적정설계 방안. (1994)

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

