

## 초임계 이산화탄소에 의한 달맞이꽃씨유의 추출특성

이병철 · 김재덕 · 황경엽 · 이운용

한국과학기술연구원 화학공학연구부  
(1989년 4월 6일 접수, 1989년 7월 13일 채택)

### Extraction Characteristics of Evening Primrose Oil with Supercritical Carbon Dioxide

Byung-Chul Lee, Jae-Duck Kim, Kyung-Yub Hwang, and Youn Yong Lee

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

(Received 6 April 1989; accepted 13 July 1989)

#### 요 약

20-50°C, 100-300 bar의 초임계 이산화탄소에 대한 달맞이꽃씨유의 용해도를 측정하고 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향 및 물질전달속도를 구하였다. 용해도는 온도를 일정하게 유지하면 압력이 높아짐에 따라 증가하였다. 그러나 용해도에 미치는 온도의 영향은 압력에 따라 다르게 나타남을 알 수 있었다. 100-200 bar 일 때는 온도가 높아짐에 따라 용해도는 감소하였고 250 bar 일 때는 거의 일정하다가 300 bar에서는 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향도 용해도에서의 경향과 일치하였다. 이산화탄소의 유량이 3.5-4.0 l/min (STP)일 때, 본 연구의 실험범위에서 최적 추출조건은 50°C, 300 bar이며, 이때 추출수율은 약 21 wt%였다. 유지기준 추출수율이 약 50%될 때까지 loading량은 거의 일정하였고, 그 후 급격한 감소가 일어났으며, 평균 loading량은 체류시간에 따라 증가하였다. 또한 물질전달 parameter,  $k_c a$ 는 이산화탄소의 선속도에 따라 선형적으로 증가하였다.

**Abstract**—Solubilities of evening primrose oil(EPO) in supercritical carbon dioxide were measured at temperatures of 20-50°C and pressures of 100 to 300 bars. Solubilities of EPO were found to increase with increasing pressure at constant temperature. When pressure was kept constant, solubilities of EPO decreased with increase in temperature at pressures of 100 to 200 bars, while they increased with higher temperatures at 300 bar. Solubilities at 250 bar were of a constant value. The effects of temperature and pressure on the extraction yield coincided with the tendency in solubility. Under the range covered in this study the highest yield of extraction was 21 wt% at the temperature of 50°C and the pressure of 300 bar with the flow rate of carbon dioxide of 3.5-4.0 l/min (STP). Loading of oil in supercritical carbon dioxide was constant until the extraction yield based on available oil was less than about 50%, and then it decreased sharply. The average loadings increased with increase in residence time. Mass transfer parameter,  $k_c a$ , increased linearly with the superficial velocity of carbon dioxide in the extractor.

#### 1. 서 론

식물 중에는 의약, 식품, 향료 등 여러 가지 유효성분이 많이 함유되어 있으나, 이들은 구조가 복잡하고 정

교할 뿐만 아니라 불안정하여서 이들을 효율적으로 분리하는 데는 아직도 어려운 점이 많이 있다. 식물 중에서 유효성분을 분리하는 방법으로 지금까지는 압착법, 수증기 증류법 및 용매 추출법 등이 주로 사용되어 왔

다. 압착법은 장치와 조작이 간단한 반면 수율이 낮기 때문에 대개 용매 추출법과 병행하여 사용된다. 수증기 증류는 주로 식물성유를 그 비등점보다 낮은 온도에서 분리하기 위하여 사용하며 열에 민감한 일부 성분은 변질되기 쉬워서 이들을 다시 분리하기 위한 정제과정이 추가로 필요하게 되는 경우가 많다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 용매 추출법은 적절한 용매의 선택이 중요하고, 추출 후에 용질과 용매를 분리하기 위한 여과, 증류 및 건조과정이 수반되어야 하기 때문에 이 과정에서 용매와 용질의 손실 및 변질을 피하기 어렵고 제품 중에 용매가 잔존할 가능성도 크다.

최근 새로이 개발되고 있는 초임계유체 추출기술은 위와 같은 단점을 극복할 수 있는 새로운 추출방법으로서 크게 주목을 끌고 있다[1, 2]. 초임계유체는 기체와 액체의 물성을 절충한 특수한 물성을 나타내는 데, 밀도는 액체의 밀도에 가깝고, 점도는 기체의 점도에 가까우며, 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크게 나타난다. 따라서 용해력과 침투력이 커서 추출효율이 높고 추출속도가 빠른 장점을 갖고 있다. 또한 적은 에너지로 용매의 회수가 용이하며 잔존용매가 없는 정제품을 얻을 수가 있고, 간단히 온도와 압력을 변화시켜 용해력을 조절할 수 있으므로 목적물을 선택적으로 추출할 수 있으며[3], 용매 추출법보다 사용 용매의 범위가 넓다. 특히 이산화탄소는 불연성이고 인체에 무해하며, 임계온도가 낮아 열에 민감한 성분을 안정하게 추출할 수 있어서 식품공업 등 많은 분야에 응용되고 있다[4-7].

본 연구에서는 최근 건강식품으로 각광받고 있는 달맞이꽃씨를 추출 대상물질로 선정하여 초임계 이산화탄소를 사용하여 유지성분을 추출하였다. 달맞이꽃씨는 약 24% 정도의 유지성분을 함유하고 있으며[8, 9], 이 중에는 인체의 건강유지에 필수적인 불포화 지방산, 특히  $\gamma$ -Linolenic acid 가 약 10% 정도 함유되어 있다[10]. 달맞이꽃씨의 추출 특성을 규명하기 위하여, 이산화탄소에 녹는 달맞이꽃씨의 용해도를 측정하였고, 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향을 관찰하였으며, 추출시의 물질전달속도를 구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

달맞이꽃씨는 분쇄한 후, 수분을 제거하기 위하여 항온건조기에서 100-105°C로 2-3시간 건조시킨 후,

desiccator로 옮겨 방냉하여 사용하였다. 추출용매로는 99.0% 순도의 이산화탄소를 사용하였으며, n-hexane은 J.T. Baker Chemicals Co.의 Baker-Analyzed reagent를 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2-2. 용해도 측정실험

#### 2-2-1. 실험장치

이산화탄소에 대한 달맞이꽃씨의 용해도를 측정하기 위한 실험장치는 recirculation type으로 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 장치는 최대 400 bar까지 사용할 수 있도록 고압용 스테인레스강을 사용하였다. 이산화탄소 실린더는 이산화탄소가 액상으로 나올 수 있도록 dip tube 형태의 실린더를 사용하였으며 line filter와 check valve를 설치하였다. 이산화탄소의 가압 및 순환은 air-driven high pressure pump (Haskel model MCP-110-C)를 사용하였고, pump의 가동에 필요한 air는 compressor (ITT Pneumotive model LGH-210)로 공급하였다. Pump 주입부의 공동화를 방지하기 위하여 cooling jacket을 설치하여 refrigerated circulator (HAAKE model F3-K)로부터 냉매를 공급하였다. 추출기는 내경 40 mm, 외경 60 mm, 높이 265 mm의 원통형 용기로서, 유체는 추출기의 상부에서 dip tube를 통해 들어가 측면으로 나온다. 압력은 Heise gauge (model CMM-42982)로 측정하였고, sampling valve는 7000 psig까지 사용할 수 있는 Valco valve (model C6U)를 사용하였다. 추출기, sampling valve 및 주위의 line들은 안전을 위하여 철제 cabinet 안에 설치하였으며, air bath의 역할을 할 수 있도록 cabinet 안에 온도조절기가 부착된 2개의 electric heater와 fan을 설치하여 온도를 일정하게 유지시켰다.

#### 2-2-2. 실험방법

달맞이꽃씨를 추출기 안에 넣고 air bath 내의 heater와 fan을 작동시켜, air bath의 온도를 원하는 온도까지 올리고 일정하게 유지시킨다. 동시에 refrigerated circulator를 가동시켜 pump의 주입구를 냉각시킨다. 다음에 이산화탄소 실린더의 밸브를 열고 compressor로부터의 압축공기를 서서히 pump로 공급하여 pump를 작동시켜 이산화탄소를 가압한다. 원하는 압력까지 상승하면 이산화탄소와 냉매의 공급을 중단하고 평형이 될 때까지 이산화탄소를 순환시킨다. 평형에 도달한 후 sampling valve에 의해 시료를 채

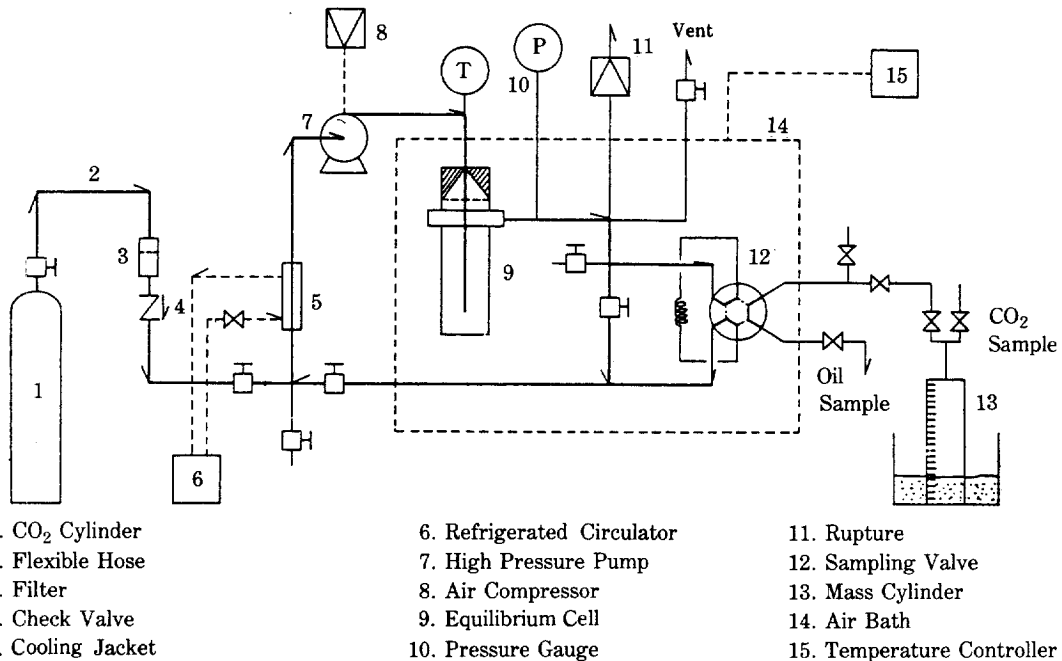


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for measuring solubility of EPO in compressed carbon dioxide.

취하여 이산화탄소는 mass cylinder로 부피를 측정하여 질량으로 환산하였고[11], oil은 n-hexane으로 세척하여 spectrophotometer(Shimadzu model UV-260)로 파장 269 nm에서 흡광도(absorbance)를 측정하여 검량곡선으로부터 구하였다.

### 2-3. 추출속도 실험

#### 2-3-1. 실험장치

초임계 이산화탄소에 의한 달맞이꽃씨유의 추출 실험 장치는 최대 700 bar까지 사용 가능한 one-pass flow type의 고압추출장치로서 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 이산화탄소 실린더와 process의 연결은 flexible hose를 사용하였고, line filter를 설치하였다. 이산화탄소의 가압은 electric-driven high pressure compressor(NOVA model 554.2121)를 사용하였고, 작동은 출구부에 연결되어 있는 pressure switch에 의해 이루어진다. 출구부에는 rupture disc와 check valve를 설치하였으며, 추출압력은 pressure regulator(Tescom model 26-1021-44)로 조절하였다. 추출기의 압력과 온도는 pressure transducer와 thermocouple에 의해 감지되어 digital P-T indicator(NOVA model 560.0016)에 의해 읽혀진다. 추

출기는 내경 40 mm, 외경 60 mm, 높이 272 mm로 부피가 200 ml인 고압용기(NOVA model 545.0130)이며 추출기의 상하에는 filter가 설치되어 있다. 추출기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 추출기 도입관을 코일형 이중관 열교환기로 만들어 주었으며 추출기 외벽에 jacket을 설치하였다. 이산화탄소와 추출물을 분리하기 위하여 외벽에 cooling jacket이 달린 내경 40 mm, 외경 60 mm, 부피 200 ml의 분리기(NOVA model 545.0131)를 설치하였다. 추출기를 통과하는 이산화탄소의 유량은 fine-metering valve에 의해 조절되며, 이산화탄소는 rotameter와 유량계를 거쳐 외부로 방출된다. 추출기 및 전후 line들은 heater와 fan이 부착된 철재 cabinet 내부에 설치하여 air bath의 역할을 할 수 있도록 하였다.

#### 2-3-2. 실험방법

달맞이꽃씨 약 100g을 정확히 평량한 후 추출기에 넣고, cabinet의 heater와 fan 및 circulator를 가동시켜 추출온도를 맞추고, separator의 온도도 -15 °C로 유지시킨다. 다음에 이산화탄소 실린더의 밸브를 열고 compressor를 작동시켜 이산화탄소를 추출기로 공급한다. 이때 추출압력은 pressure regulator로 조절한다. 추출기의 출구밸브를 서서히 열어 유체를 분

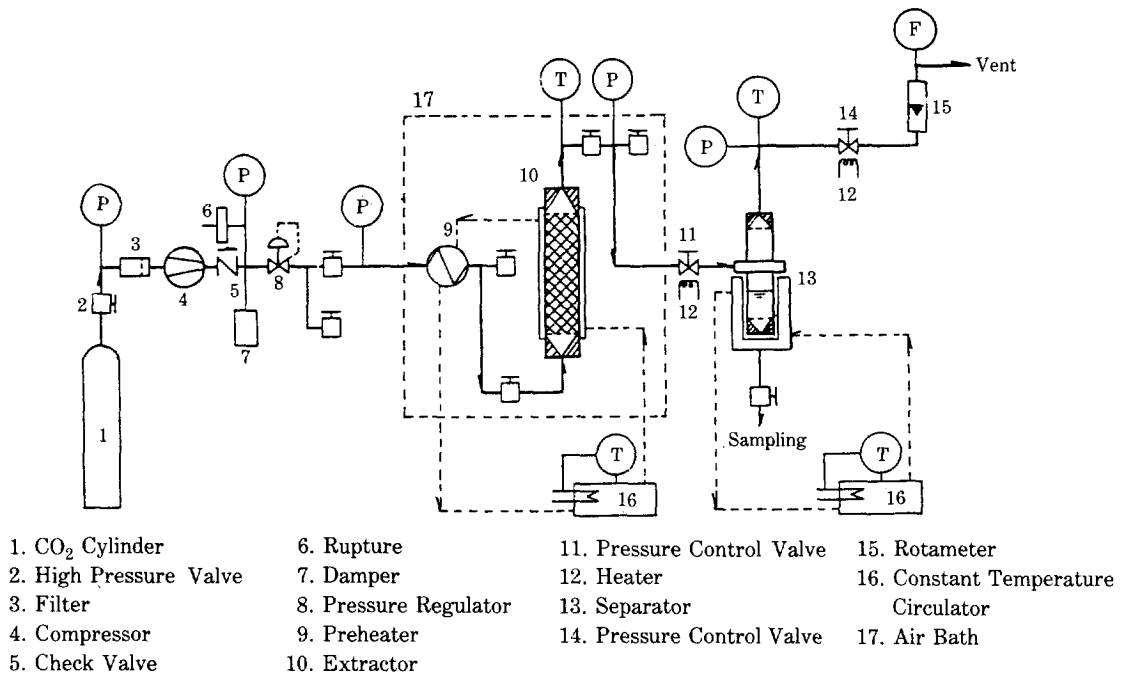


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for the extraction of EPO by compressed carbon dioxide.

리기로 배출하며, 분리기의 압력이 약 30 bar에 도달하면 fine-metering valve를 서서히 열어 추출물과 분리된 이산화탄소를 방출시키고 유량을 유량계로 측정한다. 실험 종결 후 분리기로부터 추출물을 뽑아 무게를 측정한다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 이산화탄소에 대한 달맞이꽃씨유의 용해도

온도 20-50°C, 압력 100-300 bar의 범위에서 고밀도 이산화탄소에 녹는 달맞이꽃씨유의 용해도(S)를 Fig. 1의 실험장치에서 측정한 결과를 온도와 압력의 함수로 Table 1과 Fig. 3, 4에 나타내었다. 일정한 온도에서는 압력이 증가함에 따라 용해도도 증가하였으며, 100-200 bar의 압력에서는 온도가 증가함에 따라 감소하였고[12], 250 bar에서는 거의 일정하다가, 300 bar에서는 온도가 증가함에 따라 용해도도 증가하였다. 이러한 현상은 용매의 밀도와 용질의 휘발성간의 경쟁적 관계에 기인한다. 즉, 용매 밀도의 감소는 추출상의 용질분자가 용매분자와 작용할 확률을 감소시켜 용해도를 감소시킨다. 반면에 용질의 휘발성의 증가는 용질이 응축상으로부터 탈출하려는 경향을 증가시켜 용

Table 1. Solubilities of evening primrose oil in compressed carbon dioxide

Pressure P(bar)	Temperature T(°C)	Solubility S(wt%)
100	20	5.220
	35	3.378
	50	0.981
150	20	6.430
	35	4.815
	50	3.366
200	20	6.856
	35	5.781
	50	5.649
250	20	7.056
	35	6.679
	50	7.078
300	20	7.298
	35	7.898
	50	8.841

해도를 증가시킨다. 100-200 bar의 압력에서는 온도가 증가함에 따라 일정 압력에서 용매의 밀도가 급격하게 감소하여 용해도를 감소시키며, 그 이상의 압력에서는 밀도에 미치는 압력의 영향이 적어지게 되는 반면에 용질의 휘발성의 증가로 용해도가 증가하게 된다.

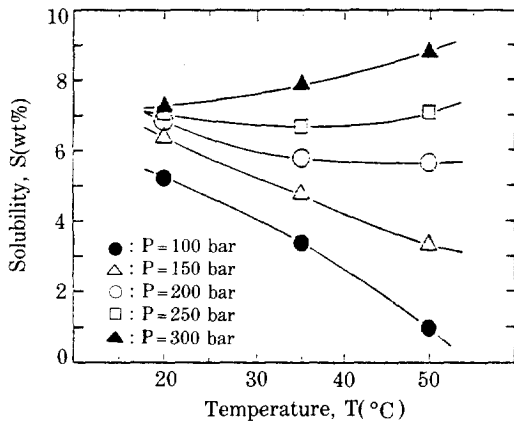


Fig. 3. Solubility of EPO in compressed carbon dioxide as function of temperature at various pressures.

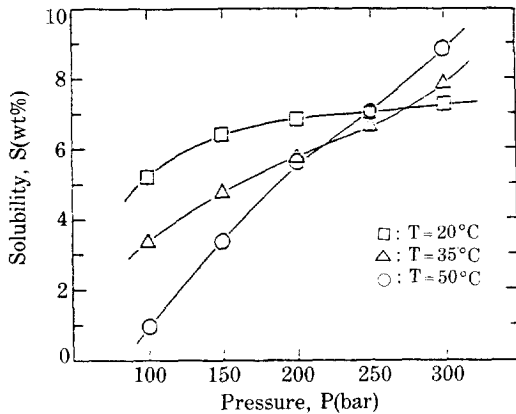


Fig. 4. Solubility of EPO in compressed carbon dioxide as function of pressure at various temperatures.

### 3-2. 추출수율에 대한 온도와 압력의 영향

Fig. 2에 표시되어 있는 추출기에 달맞이꽃씨를 충전하고 이산화탄소를 3.5-4.0 l/min(STP)의 유속으로 공급하였을 때 일정한 추출온도에서 달맞이꽃씨유의 추출수율에 미치는 추출압력의 영향을 Fig. 5-7에 나타내었다. 이때 이산화탄소의 소비량(m)과 추출수율(Y)은 다음과 같이 정의하였다.

$$m = \frac{\text{이산화탄소의 유량 (cm}^3/\text{hr)}}{\text{시료 (seed)의 양 (g)}} \times \text{이산화탄소의 밀도} \times \text{추출시간 (hr)} \quad (\text{at STP, g/cm}^3)$$

$$Y = \frac{\text{추출된 유지의 양 (g)}}{\text{시료 (seed)의 양 (g)}} \times 100, (\text{wt}\%)$$

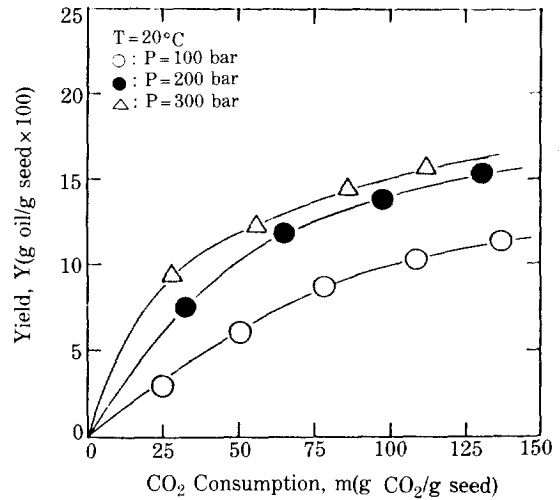


Fig. 5. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various pressure at 20 °C.

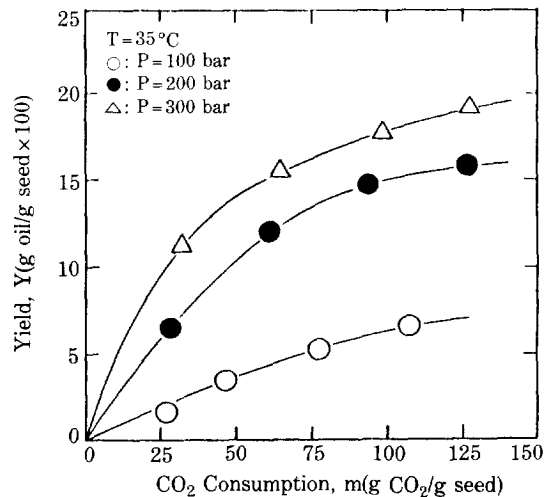


Fig. 6. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various pressure at 35 °C.

일정한 추출온도에서 이산화탄소의 소비량과 압력이 증가할수록 추출수율도 증가하였으며, 온도가 증가할수록 수율의 증가폭이 더 커져 높은 온도에서 압력의 영향을 더 크게 받고 있음을 보여주고 있다. 이는 용해도 측정 결과에서 나타난 것과 같이 온도가 증가함에 따라 이산화탄소에 녹는 달맞이꽃씨유의 용해도에 대한 압력의존성이 훨씬 크기 때문이다.

일정한 추출압력에서 달맞이꽃씨유의 추출수율에 미

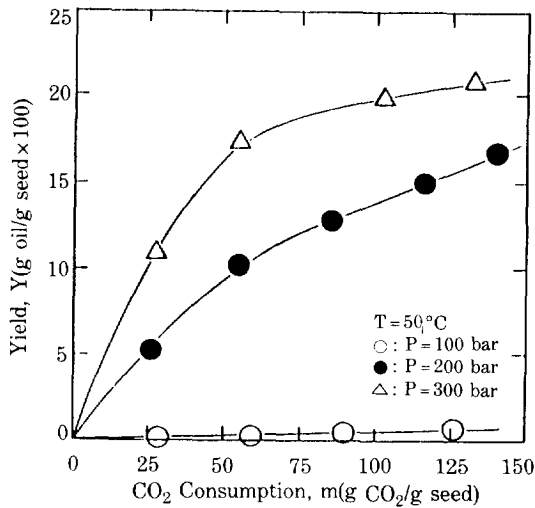


Fig. 7. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various pressures at 50°C.

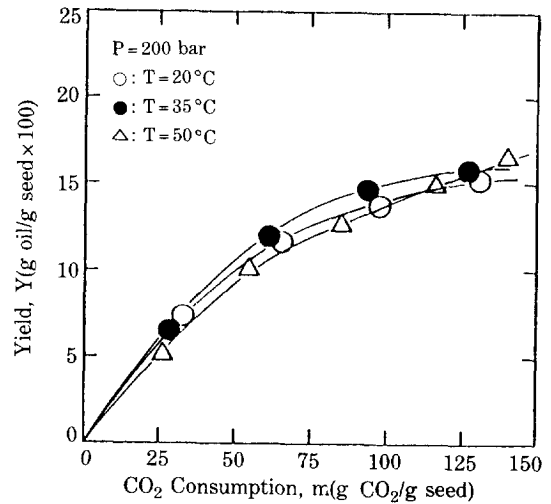


Fig. 9. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various temperatures at 200 bar.

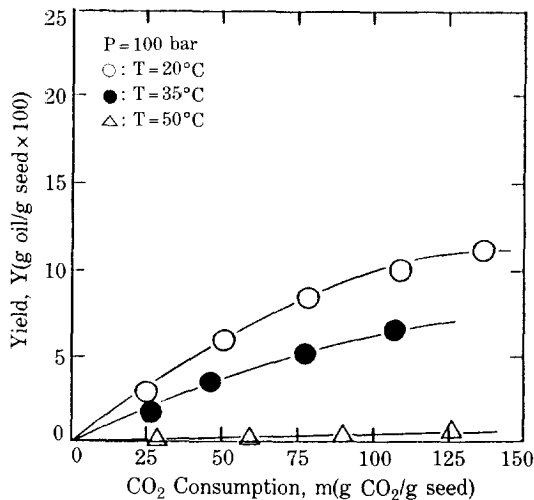


Fig. 8. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various temperatures at 100 bar.

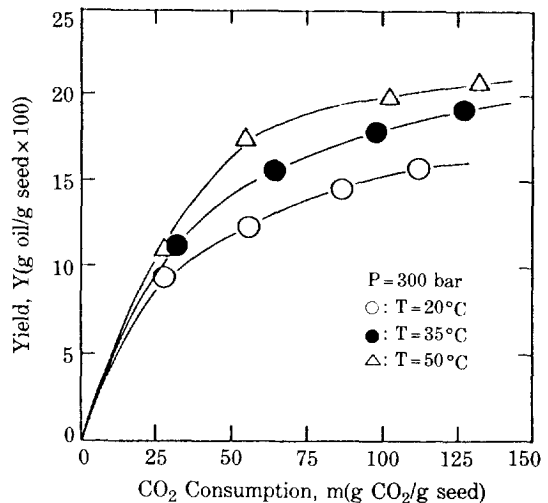


Fig. 10. Extraction yield as function of the amounts of compressed carbon dioxide consumed for various temperatures at 300 bar.

치는 추출온도의 영향을 Fig. 8-10에 나타내었다. 추출 압력이 100 bar 일 때 추출수율은 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 200 bar에서는 온도의 영향을 거의 받지 않고 일정하였으며, 300 bar에서는 온도가 증가함에 따라 추출수율도 증가하였다. 이는 용해도 측정 실험결과와 일치한다. 따라서 추출수율에 미치는 온도와 압력의 영향으로부터 알 수 있듯이 본 연구의 실험범위에서 추출수율을 극대화시킬 수 있는 최적 추출조건은

50°C, 300 bar 이며, 이때 수율은 약 21 wt%이다.

### 3-3. 물질전달속도

일정량의 달맞이꽃씨를 충전한 추출기에 50°C, 300 bar의 초임계 이산화탄소를 통과시켜 유지를 추출할 때, 물질전달특성을 관찰하기 위하여 이산화탄소의 유속 즉, 추출기 내에서의 체류시간을 변화시켰다. 이때

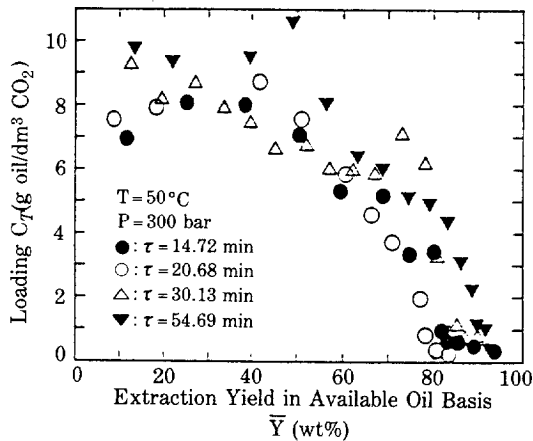


Fig. 11. Extraction loading as function of available-oil basis yield for various residence time at 50°C, 300 bar.

체류시간은 분리기를 떠나 팽창된 이산화탄소의 유량을 측정하여 이를 초임계 조건에서의 유량으로 환산하고 이 값으로 추출기의 부피를 나누어 구하였다. Fig. 11은 50°C, 300 bar의 추출조건에서 추출기의 상부에서의 유지와 이산화탄소의 농도(또는 loading)를 여러 체류시간에 대하여 유지기준 추출수율의 함수로 나타낸 것이다. 여기에서 loading( $C_T$ )은 실험시 30분 내지 1시간 간격으로 유지 추출물을 채취하여 이를 소모된 이산화탄소의 초임계 조건에서의 부피로 나누어 계산하였고, 유지기준 추출수율( $\bar{Y}$ )은 문헌에 보고된 달맞이꽃씨의 유지함유량인 24.3wt%를 기준으로[9], 추출된 유지의 추출량을 백분율로 환산한 것이다.

유지기준 추출수율이 약 50%가 될 때까지 loading은 거의 일정하였으며, 그 후 급격한 감소가 일어났다. 이러한 급격한 감소는 추출이 진행될 때 유지가 씨앗 입자의 표면에 도달하는 확산 경로의 길이가 점진적으로 증가하기 때문이다[12]. 각각의 체류시간별 평균 loading량( $\bar{C}_T$ )은 유지기준 추출수율이 50%될 때까지의 loading량의 평균치로 하였다.

추출속도 특성을 관찰하기 위하여 위의 loading량과 체류시간의 관계로부터 물질전달계수를 예측하였다. 추출기 내의 달맞이꽃씨층으로 초임계 이산화탄소를 통과시켜 유지를 추출할 때, 달맞이꽃씨에 함유된 유지가 용매인 이산화탄소로 이동하는 속도는 다음과 같이 된다. 추출기 내에서의 유속과 공극물이 일정하고 유체의 흐름이 plug flow이며 고체층 높이에 따른 농도변화와 고체입자 내부의 기공을 통한 확산을 무시하고 용매측 경계면에서의 물질전달만을 고려하면 물질전달속도는

Table 2. Extraction rate data under the condition of 50°C, 300 bar

Residence Time $\tau$ (min)	Superficial Velocity $U_s$ (cm/min)	Average Loading $C_T$ (g of oil/dm <sup>3</sup> of CO <sub>2</sub> )	$k_c a \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )
14.72	1.0814	7.528	6.350
20.68	0.7697	7.928	4.770
30.13	0.5282	8.563	3.550
54.69	0.2910	9.851	2.269

다음 식으로 표시될 수 있다[12].

$$\frac{dC}{d\tau} = k_c a (C^* - C) \quad (1)$$

여기에서  $C$ 는 이 element에서 용매 단위부피당 유지의 질량으로 표시되는 유지의 농도이고,  $C^*$ 는  $C$ 의 평형값이며,  $k_c$ 는 임의로 정의된 물질전달계수이고,  $a$ 는 고체층 단위부피당 interfacial area이다. 체류시간,  $\tau=0$ 에서  $C=0$ 이고  $\tau=\tau$ 에서  $C=\bar{C}_T$ 이므로 식 (1)을 적분하면 다음 식이 된다.

$$\frac{\bar{C}_T}{C^*} = 1 - \exp(-k_c a \cdot \tau) \quad (2)$$

고체층에서 용매측으로의 물질전달에는 용매측의 외부 확산, 세공 내의 세공확산 및 표면확산 등이 영향을 미치는 복잡한 mechanism을 갖고 있지만 식 (2)에 의해 물질전달속도를 나타내는 것도 실험적으로 매우 유용하다. 식 (2)에서 평형 loading량  $C^*$ 는 50°C, 300 bar에서의 용해도로부터 구하였으며, 그 값은 84.42(g of oil/dm<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>)이다. 식 (2)를 이용해서 각각의 체류시간과 그때의 평균 loading량으로부터 물질전달 parameter,  $k_c a$  값을 구하여 Table 2에 수록하였다. Fig. 12는 추출기 내에서의 유체의 체류시간과 선속도가  $k_c a$ 에 미치는 영향을 나타낸 것으로서,  $k_c a$ 는 체류시간에 따라 감소하였고, 선속도에 따라 선형적으로 증가하였으며, 이는 King 등[12]의 결과와 일치하였다.

### 3-4. 추출법의 비교 및 유지의 분석

기존의 추출법인 압착법과 유기용매 추출법으로 달맞이꽃씨유를 추출하여 추출수율과 유지의 분석을 초임계 추출법과 비교하였으며, 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 압착법에서는 press를 사용하였으며, 유기용매 추출법에서는 soxhlet 장치를 사용하여 n-hexane으로 추출하였다. 압착법과 유기용매 추출법에 의한 추출수율은 각각 7.0, 14.6wt%로서, 초임계 유체 추출법에

Table 3. Comparison of the experimental results with respect to the extraction methods

	Pressing	Organic Solvent Extraction	Supercritical fluid extraction								
			100 bar			200 bar			300 bar		
			20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C
Extraction Yield(wt %) <sup>1)</sup>	7.00	14.60	10.67	7.17	0.65	14.83	15.58	15.33	16.00	18.92	20.50
Acid Value	3.53	2.41	2.80	10.52	-	1.87	4.04	3.75	1.02	2.92	1.79
Saponification Value	206.9	196.1	-	-	-	184.8	187.1	184.3	184.3	185.5	187.6
Composition of GLA (wt %) <sup>2)</sup>	10.1086	9.9330	10.0029								

1) when the amounts of solvent per unit gram of seed are 120 grams.

2) GLA:  $\gamma$ -linolenic acid

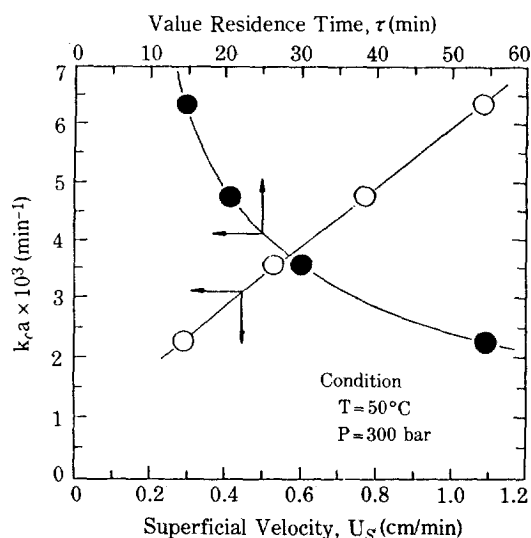


Fig. 12. Effect of superficial velocity and residence time of carbon dioxide on mass transfer parameter at 50°C, 300 bar.

서의 추출압력이 100 bar 일 때보다는 높지만, 200 bar 이상일 때보다는 낮았다.

유지 중 지방산의 분석은 추출된 유지를 free fatty acid methyl ester 형태로 만들어[13], gas chromatography(model Shimadzu GC-9A)로 분석하였다[14]. GC column의 packing 물질은 chromosorb W-HP, 100/120 mesh에 Silar 7CP를 10% coating 한 것이며, column은 1/8" stainless steel tube, 3m를 사용하였다. 지방산 분석결과 지방산 중  $\gamma$ -linolenic acid의 조성은 추출방법에 관계없이 모두 약 10 wt%를 보였다.

다른 추출방법에 따라 얻은 유지의 품질을 비교하기

위하여 유지의 산가(acid value)와 검화가(saponification value)를 측정하였다[15, 16]. 산가는 유지 중 유리지방산의 양을 나타내며, 검화는 지방산의 고급도를 나타내는 것으로서, 이 값들이 낮을수록 유지의 품질이 좋다. 압착법과 유기용매 추출법으로 추출한 유지의 산가는 각각 3.53과 2.41인 데 비하여 초임계 추출법으로 추출한 유지의 산가는 추출조건에 따라 큰 폭의 변화를 보였다. 이는 추출조건에 따라 이산화탄소에 녹는 glyceride와 유리지방산의 용해도에 차이가 있다는 것을 의미하며, 따라서 추출조건을 변화시켜 유지의 산가를 선택적으로 조절할 수 있다. 또 검화는 초임계 추출법으로 추출한 유지가 가장 낮았다.

#### 4. 결 론

초임계 이산화탄소를 이용하여 20-50°C, 100-300 bar의 추출조건에서 달맞이꽃씨유를 추출할 때, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고밀도 이산화탄소에 녹는 달맞이꽃씨유의 용해도는 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 100-200 bar 까지의 압력에서는 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 250 bar에서는 거의 일정하다가, 300 bar에서는 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

2. 이산화탄소를 3.5-4.0 l/min(STP)의 유속으로 연속적으로 공급하였을 때, 달맞이꽃씨유의 추출수율은 일정한 추출온도에서 압력에 따라 증가하였으며, 온도가 증가할수록 그 증가폭은 더 컸다. 추출압력이 100 bar 일 때 추출수율은 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 200 bar에서는 거의 일정하였으며, 300 bar에서는 온도에 따라 증가하였다.



3. 추출수율은 50°C, 300 bar 의 추출조건에서 약 21 wt%로 가장 높았다.

4. 유지기준 추출수율이 약 50%될 때까지 loading량은 거의 일정하였으며, 그 후 급격한 감소가 일어났다. 또한 체류시간이 증가함에 따라 평균 loading량도 증가하였다.

5. 물질전달 parameter,  $k_{ca}$ 는 체류시간이 증가함에 따라 감소하였고, 유체의 선속도에 따라 선형적으로 증가하였다.

6. 달맞이꽃씨유의 지방산 중  $\gamma$ -linolenic acid의 조성은 약 10 wt%였으며, 초임계 추출법은 기존의 압착법이나 유기용매 추출법보다 양질의 유지를 더 안정하게 높은 수율로 추출할 수 있었다.

## NOMENCLATURE

- a : interfacial area for mass transfer per unit volume of bed  
 C : concentration of solute in the solvent with the extractor [g of oil/dm<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>]  
 C<sub>T</sub> : loading, or concentration of solute in the solvent stream leaving the extractor [g of oil/dm<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>]  
 $\bar{C}_T$  : average loading at Y<50% [g of oil/dm<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>]  
 C\* : equilibrium loading [g of oil/dm<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>]  
 k<sub>c</sub> : mass transfer coefficient  
 k<sub>ca</sub> : mass transfer parameter [min<sup>-1</sup>]  
 m : carbon dioxide consumption [g of CO<sub>2</sub>/g of seed]  
 P : pressure [bar]  
 S : solubility of oil for carbon dioxide [wt%]  
 T : temperature [°C]  
 U<sub>s</sub> : superficial velocity of carbon dioxide in the extractor [cm/min]  
 Y : extraction yield [g of oil/g of seed × 100, %]

- $\bar{Y}$  : Extraction yield in available oil basis [g of oil extracted/g of available oil in seed × 100, %]  
 $\tau$  : Residence time of carbon dioxide in the extractor [min]

## REFERENCES

- Schneider, G.M., Stahl, E., and Wilke, G.: "Extraction with Supercritical Gases", Verlag Chemie (1980).
- 이윤용, 황경엽, 김재덕 : KAIST Report No. N337-3080-6(1988).
- Brogle, H.: *Chem. Ind. (London)*, 385 (1982).
- Friedrich, J.P. and Pryde, E.H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 223 (1984).
- Irani, C.A. and Funk, E.W.: "CRC Handbook, Recent Development in Separation Science", CRC Press, Boca Raton (1977).
- Paulaitis, M.E., Krukonis, V., Kurnik, R.T., and Reid, R.C.: *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179 (1983).
- Basta, N. and McQueen, S.: *Chem. Eng.*, **92**, 14 (1985).
- 임응규 : *한생지*, **10**, 65 (1986).
- Hudson, B.J.F.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 540 (1984).
- 한일양행의약품(주) : "겐트론지", Technical Data (1987).
- McHugh, M.A. and Krukonis, V.J.: "Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice", Butterworths, Stoneham, MA (1986).
- King, M.B., Bott, T.R., Barr, M.T., and Mahmud, R.S.: *Sep. Sci. Tech.*, **22**, 1103 (1987).
- Mehlenbacher, V.C., Hopper, T.H., Sallee, E.M., and Link, W.E.: "Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society", 3rd. ed., Ce 2-66, American Oil Chemists' Society (1973).
- ibid*, Ce 1-62.
- ibid*, Cd 3a-63.
- 정동효, 장현기 : "식품분석", 진로연구소 (1983).