

## Soybean Sludge로부터 Tocopherol을 농축하기 위한 초임계 유체 추출공정 기초연구

이 혼 · 정봉현\* · 박영훈\*

한국과학기술원 화학공학과  
\*유전공학연구소 생물화학공정연구실  
(1990년 9월 12일 접수, 1991년 3월 16일 채택)

## A Fundamental Study of Supercritical Fluid Extraction Process for Concentrating Tocopherols from Soybean Sludge

Huen Lee, Bong-Hyun Chung\* and Young-Hoon Park\*

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon

\*Genetic Engineering Center, Taejeon

(Received 12 September 1990; accepted 16 March 1991)

### 요 약

초임계 탄산가스를 이용하여 soybean sludge에 함유된 17-18 wt% tocopherol을 농축할 수 있는 추출공정을 개발하기 위한 기초연구로 sterol 성분이 제거된 soybean sludge와 초임계 탄산가스계의 용해도 및 연속적 추출실험을 온도범위 45-70°C와 압력범위 200-400 bar에서 수행하였다. 각 온도에서 추출물내의 tocopherol 농도는 250 bar에서 가장 낮았고 300 bar 근처에서 cross-over point가 나타났다. 이 결과를 토대로 sterol이 제거된 soybean sludge의 tocopherol을 농축하기 위하여 일반적인 연속식 역류 추출법이 적절히 이용될 수 있음을 확인하였다.

**Abstract**—A fundamental study has been carried out to develop the extraction process for concentration 17-18 wt% tocopherols from soybean sludge using supercritical carbon dioxide. In this regard, the equilibrium solubility and continuous extraction experiments for the system sterol-removed soybean sludge and supercritical carbon dioxide were performed over the temperature and pressure ranges of 45-70°C and 200-400 bar, respectively. Tocopherol concentration in the extract was the lowest at 250 bar for all temperatures studied and the cross-over point was appeared in the vicinity of 300 bar. On the basis of these results, it was confirmed that a general countercurrent extraction method can be properly used for the concentration of tocopherols from sterol-removed soybean sludge.

### 1. 서 론

초임계 유체 추출기술은 현재 광범위한 연구가 진행 중이며 특히 식품 및 의약품 산업에서 이용하는 기존 추출·정제 공정을 대체할 수 있는 유망한 신분리기술로

평가받고 있다. 이미 많은 문헌에 보고된 바와 같이 초임계 유체 추출법은 증류, 용매추출, 흡착 등과 비교해 다양한 장점을 갖는다. 몇 가지의 장점 사례를 열거하면 첫째 추출후 용매분리가 용이하고, 둘째 물질전달 저항 및 압력강하가 작으며, 셋째 비교적 낮은 온도에서 추

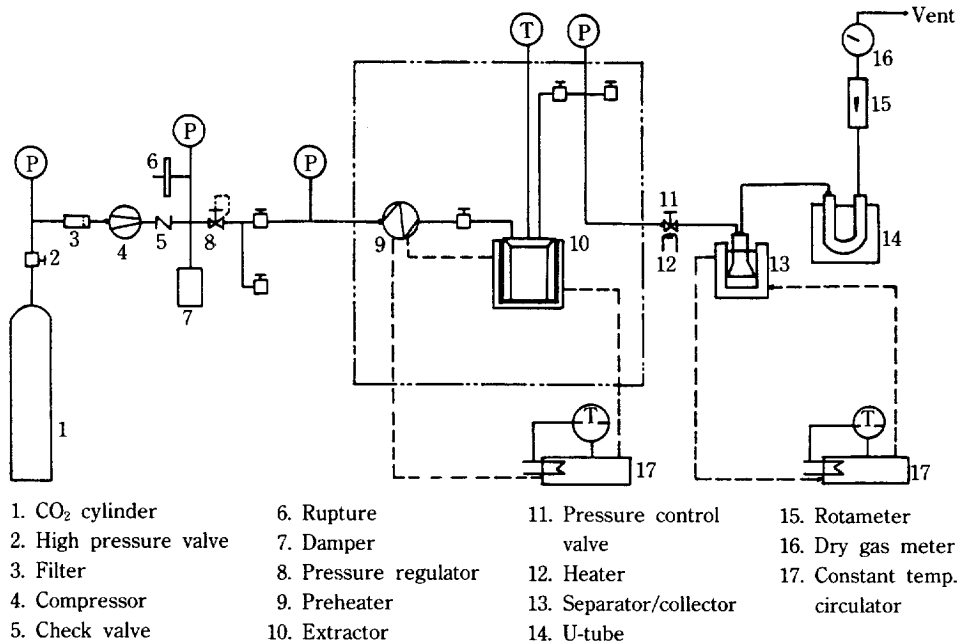


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental supercritical fluid extraction system used in this study.

출이 이루어지므로 식품, 의약품 등의 열변성 물질에 적용가능하다. 이와 관련하여 식물로부터 식용유나 여러 종류의 유효성분 추출 연구사례도 문헌에 상당수 보고되었다[1-3].

Soybean sludge는 soybean oil의 방취시 생성되는 부산물로서 free fatty acids, mono- and diglycerides, tocopherols, sterol 성분으로 구성된다. 이 성분들 중에서 tocopherol은 비타민 E의 활성을 갖고 있을 뿐 아니라 식품공정에서 산화방지제로 널리 이용되는 물질이다. Soybean sludge 중에는 약 17-18 wt%의 tocopherol이 함유되어 있으나 이의 상업적 활용을 위해서는 50 wt% 이상으로 농축되어야 한다. 농축 tocopherol을 생산하기 위한 기존공정으로 진공 또는 분자증류법이 있으나 이들 방법은 매우 복잡한 분리 정제 과정을 요구하고 더욱이 과량의 유기용매나 에너지가 소모된다.

따라서 본 연구에서는 초임계 유체를 이용하여 soybean sludge로부터 tocopherol을 농축하는 새로운 분리 추출 기술개발을 위한 용해도 실험 및 연속적 평형 추출실험을 수행하였고 이에 근거한 개략적 공정타당성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료의 전처리

본 실험에 사용된 soybean sludge는 제일제당(인천)으로부터 공급되었으며 약 17-18 wt%의 tocopherol을 함유하고 있다. 이 soybean sludge에 포함된 sterol 혼합물을 제거하기 위하여 soybean sludge 100 g을 n-hexane 150 mL와 50%(v/v) methanol 수용액 15 mL의 혼합용액과 충분한 시간동안 교반한 후 여과하였다. 거른 액을 냉동에서 약 24시간 보관하여 잔류 sterol을 제거하고 이를 다시 여과한 후 증류하여 본 연구에서 사용되는 추출시료로 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 추출장치는 연속유통식으로 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 가스 실린더내의 탄산가스는 오염물질 제거용의 10  $\mu$ m filter-disc가 부착된 전기구동 격막형 compressor(NOVA, Model 554-2121)로 직접 연결된다. 압축된 탄산가스는 compressor에 의해 발생되는 진동을 줄이기 위하여 surge vessel로 이송된다. 추출 시스템내의 압력을 일정하게 유지하기 위하여 역압 조절장치(Tescom, Model 26-1700)를 설치하였고 relief 압력의  $\pm 1\%$  정확도로 조절이 가능하였다.

사용된 추출용기의 내용적은 200 cm<sup>3</sup>이며 고압용 stainless steel로 제작되었다. 추출용기내에서 soybean sludge와 탄산가스사이의 접촉 면적 및 물질 전달 효율을 향상시키기 위하여 추출조내의 탄산가스 주입구에 미세기공을 갖고 있는 금속 필터를 부착하고 또한 직경

Table 1. Experimental solubility data of sterol-removed soybean sludge in supercritical CO<sub>2</sub>

T(°C)	P(bar)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Oil solubility (wt fraction)
45	200	0.8131	0.0188
	250	0.8577	0.0287
	300	0.8909	0.0384
	400	0.9404	0.0511
55	200	0.7550	0.0154
	250	0.8112	0.0272
	300	0.8508	0.0386
	400	0.9240	0.0610
70	200	0.6599	0.0095
	250	0.6734	0.0218
	300	0.7885	0.0361
	400	0.8574	0.0720

3 mm의 glass bead를 충전하였다. 본 실험과 유사한 장치에서 평형을 이루기 위해서는 탄산가스 유량이 0.1-0.5 Std. L/min가 적합한 것으로 문헌에 보고되어 있으며[4], 본 실험에서는 0.2 Std. L/min 이하의 유량으로 실험하였으므로 평형조건의 추출실험이 되었다고 볼 수 있다. Air bath 내의 온도를 조절하기 위하여 비례형의 온도조절기(Omega, Model 4202PC2)를 사용하였다. 추출조 출구에서 나가는 초임계 유체와 추출용질의 혼합물은 micrometering valve를 통하여 상압으로 떨어지면서 -30°C로 유지된 cold trap에서 탄산가스와 추출물로 분리된다. 탄산가스는 유량계와 dry-gas meter(Singer, Model DTM 2000)를 통하여 대기 중으로 방출된다. 사용된 dry-gas meter에 실내의 온도 및 대기압 측정기기가 부착되어 있어 추출시간동안 통과한 탄산가스의 적산무게를 계산할 수 있다. 추출물은 10<sup>-6</sup> g까지 무게를 측정한 후 HPLC(Tosoh, Model UV 8010)로 분석하였다. Tocopherol 분석을 위해 추출물을 우선 ethyl acetate에 용해하였다. Tocopherol혼합물 분리를 위해 ODS 80TM column(Tosoh, Japan)을 사용하였으며 용리액은 96% methanol, 3.8% H<sub>2</sub>O과 0.2% acetic acid 혼합물로써 유량은 1 mL/min이었다. 파장 290 nm에서 UV detector로 흡광도를 구하여 성분분석을 하였다. 이러한 조건하에서  $\alpha$ -,  $\gamma$ - 및  $\delta$ -tocopherol의 체류 시간은 11.3, 9.7 및 8.3분이었다.

### 3. 결과 및 고찰

초임계 탄산가스에 의한 soybean oil 추출평형실험을 온도범위 45-75°C 및 압력범위 200-400 bar에서 수행하였고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 밀

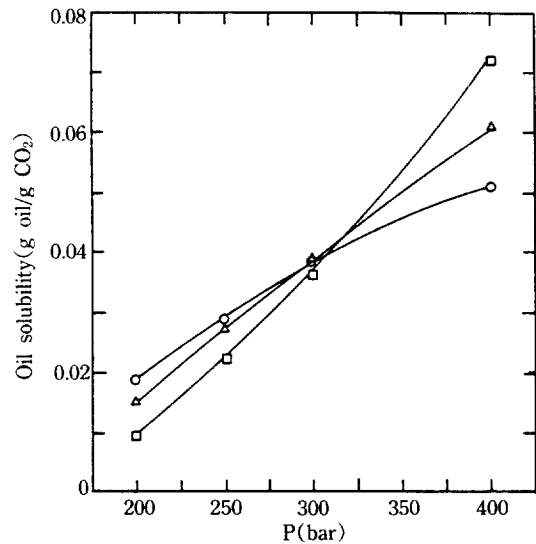


Fig. 2. Solubilities of sterol-removed soybean sludge in supercritical carbon dioxide as a function of pressure. ○: 45°C, △: 55°C, □: 70°C

도는 사용 온도 및 압력에서 문헌에 보고된 순수 초임계 탄산가스의 밀도를 나타낸다. 압력 100 bar에서도 용해도 실험을 하였으나 무시할 정도의 미량만이 검출되었다. 초임계 탄산가스내에 용해된 추출 oil의 무게분율과 압력과의 관계를 온도별로 Fig. 2에 나타내었다. 평균 oil 무게분율은 실험시작후 첫 30분동안 추출된 oil의 무게와 사용된 탄산가스의 무게로부터 계산하였다. Fig. 2로부터 첫째, 일정온도에서 초임계 탄산가스내로 oil의 용해도는 압력이 증가함에 따라 커지며 둘째, 300 bar 정도까지는 일정 압력에서 온도가 낮을수록 추출용해력이 증가하고 300 bar 이상에서는 온도가 높을수록 추출용해력이 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 소위 cross-over point가 이성분 및 다성분계에서 존재한다는 실험결과가 이미 문헌에 보고되었고[5] 이 특성을 이용한 새로운 분리공정 연구도 발표되었다[6]. Oil의 용해도와 초임계 탄산가스 밀도와의 관계를 반로그식으로 Fig. 3에 나타내었다. 연속적인 추출용해도를 알아보기 위하여 시간별로 각기 여섯번 추출물을 채집하였고, fraction별로 무게를 달아 추출량을 파악하였다. 시간이 경과하면서 oil의 용해도가 감소하였는데 이러한 현상은 초기에 soybean sludge 중 휘발성이 양호한 지방산 계통의 성분이 먼저 추출되고 상대적으로 휘발성이 약한 monoglyceride, diglyceride, tocopherol, sterol 계통의 성분들에 대한 초임계 탄산가스의 selectivity가 낮기 때문에 나타나는 당연한 결과이다. Fraction별로 추출물내의 tocopherol 농도에 대한 HPLC 분석결과를 Fig.

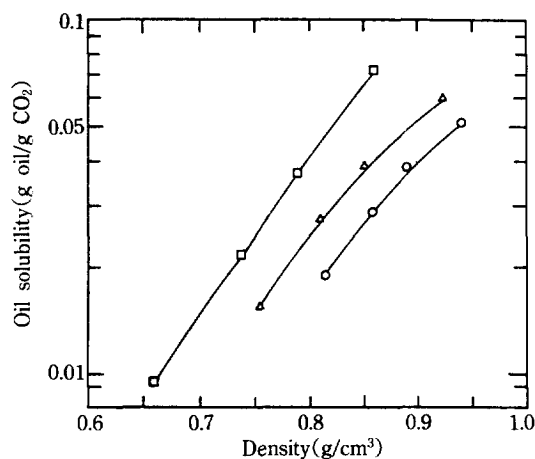


Fig. 3. Solubilities of sterol-removed soybean sludge in supercritical carbon dioxide as a function of density. ○ : 45°C, △ : 55°C, □ : 70°C

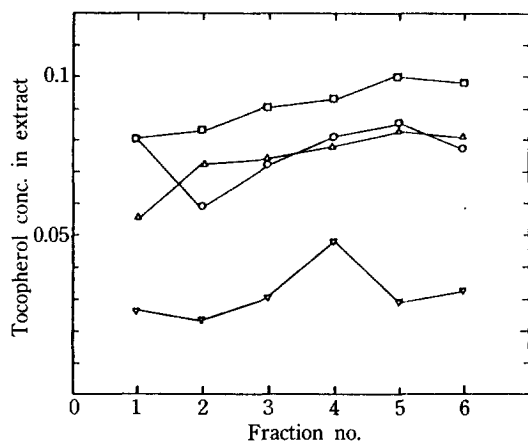


Fig. 4. Tocopherol concentration (wt fraction) in the extract at 45°C. ○ : 200 bar, ▽ : 250 bar, △ : 300 bar, □ : 400 bar

4-6에 나타내었다. 온도 45°C에서 soybean oil 추출시 압력 400 bar에서 추출물내의 tocopherol 농도가 8-10%로 가장 높았으며 200과 300 bar에서는 6-8% 정도로 비슷하며 250 bar에서 2-3%로 가장 낮았다. 추출온도 55°C에서는 45°C의 결과와 비교해 매우 유사함을 알 수 있다. 반면에 추출온도 70°C에서는 tocopherol의 농도가 10-12% (400 bar), 7-8% (300 bar), 6-7% (200 bar), 5-6% (250 bar) 정도로 나타났다. 압력 250 bar에서 추출시 모든 온도에서 tocopherol 농도가 가장 낮았는데 이는 매우 주목할 만한 결과로서 공정최적조건 확립시 반드시 고려되어야 할 사항이다. 본 연구에서 사용한 soybean sludge 시료에 함유된 tocopherol 농도는 약

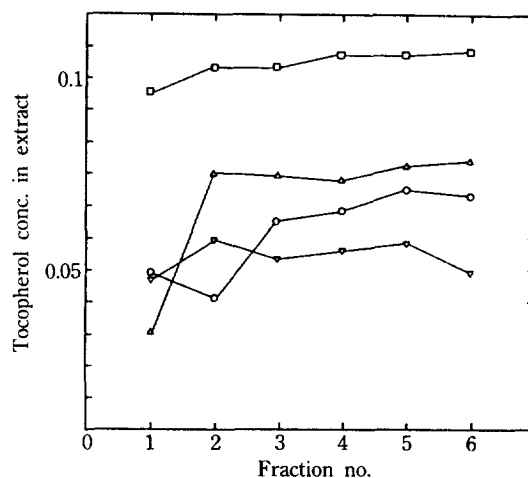


Fig. 5. Tocopherol concentration (wt fraction) in the extract at 55°C. ○ : 200 bar, ▽ : 250 bar, △ : 300 bar, □ : 400 bar

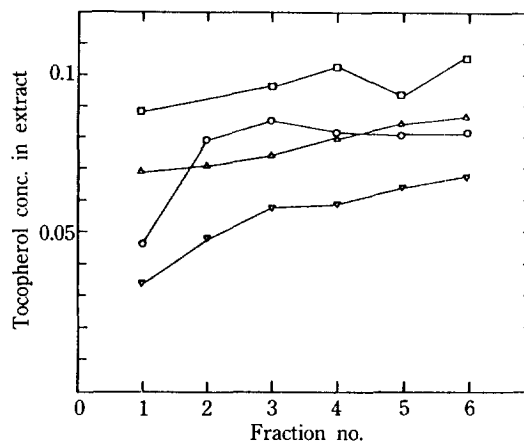


Fig. 6. Tocopherol concentration (wt fraction) in the extract at 70°C. ○ : 200 bar, ▽ : 250 bar, △ : 300 bar, □ : 400 bar

17-18 wt%로서 현 실험결과와 비교하면 추출물의 tocopherol 농도보다 상대적으로 높은 편이다. 따라서 추출율 40-50%까지는 추출물내의 tocopherol 농도가 시료의 tocopherol 농도보다 낮은 오히려 추출조내에 남아있는 soybean sludge의 tocopherol 농도가 18 wt% 이상으로 증가하게 된다. Soybean sludge의 성분중 tocopherol의 휘발도나 상대적 선택도가 중간정도에 위치하므로 추출율 50% 근방에서 추출물내 tocopherol 농도가 초기의 soybean sludge의 농도 18 wt%와 근사한 값을 갖게 되며 50% 이상의 추출율에서는 18 wt% 이상의 높은 값의 농도를 유지하게 된다. 본 연구의 실

험결과 이외에도 soybean sludge 성분중 tocopherol의 초임계 유체 농축 공정개발을 위하여 일반 종류나 다양한 종류의 역류 다단 분리 장치에 대한 포괄적인 연구가 필요하다. 따라서 연속식 충전탑에 의한 초임계 tocopherol 농축실험연구를 계획하고 적합한 실험장치를 설계 제작 중에 있다.

일반적으로 추출공정설계시 분배계수에 대한 정보가 필수적으로 요구된다. 특정 성분이 한 상으로부터 다른 상으로 추출시 분배계수는 각 상내에 존재하는 성분의 농도비로써 정의된다. 본 연구의 경우 분배계수는 아래식으로 표현된다.

$$DC = (x_{\text{toco}})_{\text{CO}_2} / (x_{\text{toco}})_{\text{soy}} \quad (1)$$

여기서 DC=분배계수,  $(x_{\text{toco}})_{\text{CO}_2}$ =초임계 탄산가스상내의 tocopherol 농도,  $(x_{\text{toco}})_{\text{soy}}=(x_{\text{toco}})_{\text{CO}_2}$ 와 평형에 있는 soybean sludge의 tocopherol 농도이다. 무한대 높이의 이론단수에서 분배계수의 역은 solvent-to-feed비에 해당된다. 본 실험에서 사용된 solvent-to-feed비는 대략 30 g CO<sub>2</sub>/g soybean sludge이며 기존의 용매추출공정 일반값보다 다소 높은 편이다. 분배계수 이외에도 다양한 공정설계 변수의 최적화를 위해 좀더 광범위하고 체계적인 추출장치 개발연구가 요망된다.

#### 4. 결 론

(1) 초임계 탄산가스에 의한 soybean sludge의 추출 용해력은 일반적으로 압력의 증가시 커지며, 일정압력에서는 300 bar까지 온도가 낮을수록 용해도가 증가하며

300 bar 이상에서는 온도가 높을수록 용해도가 증가한다.

(2) 추출물내의 tocopherol 농도가 250 bar에서 가장 낮았는데 초임계 유체 추출공정 설계시 반드시 고려되어야 하는 중요한 결과이다.

(3) 연속식 초임계 유체 역류추출에 의해 soybean sludge내의 tocopherol을 고농축하기 위하여, 앞으로 체판이나 충전탑내에서의 체계적인 추출분리 연구가 요망된다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해 주신 학술진흥재단 및 유전공학센터에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Snyder, J. M., Friedrich, J. P. and Christianson, D. D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1851(1984).
2. Fattori, M., Bulley, N. R. and Meisen, A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 968(1988).
3. Temelli, F., Chen, C. S. and Braddock, R. J.: *Food Technol.*, **42**, 145(1988).
4. Kramer, A. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 230(1988).
5. Chimowitz, E. H. and Pennisi, K. J.: *AIChE J.*, **32**, 1665(1986).
6. Shaeffer, S. T., Zalkow, L. H. and Teja, A. S.: *AIChE J.*, **34**, 1740(1988).