

## 초임계 이산화탄소를 이용한 일일초로부터 vindoline과 catharanthine의 추출속도

송규민 · 홍원희 · 이 혼 · 광상수\* · 유장열\*

한국과학기술원 화학공학과

\*한국과학기술연구원 유전공학연구소

(1992년 9월 19일 접수, 1993년 2월 15일 채택)

## Extraction Rates of Vindoline and Catharanthine from *Catharanthus roseus* with Supercritical Carbondioxide

Kyu-Min Song, Won-Hi Hong, Huen Lee, Sang-Soo Kwak\* and Jang-Ryul Liu\*

Department of Chemical Engineering, KAIST

\*Genetic Engineering Research Institute, KIST

(Received 19 September 1992; accepted 15 February 1993)

### 요 약

초임계 이산화탄소를 이용하여 전처리된 일일초 잎으로부터 vindoline과 catharanthine을 추출하였으며 여러 온도 및 압력 조건에 따른 이들의 물질전달계수를 구하였다. 추출된 vindoline과 catharanthine의 수율을 초임계 이산화탄소의 환산 밀도와 비교하였으며 온도에 따른 관계 상수값을 구하였다. 물질전달의 해석은 vindoline과 catharanthine의 고체상과 유체상간의 물질전달계수를 정의하여 구한 정상상태를 이용하였다. 정상상태해를 통해 구한 Sherwood 수는 Reynolds 수와 Schmidt 수의 함수로 표현하였다.

**Abstract**—Vindoline and catharanthine were extracted from the pretreated leaves of *Catharanthus roseus* using supercritical carbon dioxide and their mass transfer coefficients were determined in various conditions of temperature and pressure. Extraction yields of vindoline and catharanthine were compared with the reduced density of supercritical carbon dioxide and the relational parameters were calculated in each given temperature. Defining the mass transfer coefficient of vindoline and catharanthine between solid phase and fluid phase, the mass transfer was studied by steady state analysis. Sherwood number obtained by this method was expressed as a function of Reynolds and Schmidt number.

### 1. 서 론

현재 백혈병과 악성림프종아종양의 치료제로 널리 쓰이는 있는 물질은 vinblastine과 vincristine이다[1,2]. Vindoline과 catharanthine은 바로 이 두 물질의 전구체로 일일초에 많이 함유되어 있다고 알려져 있다[3]. 이에 많은 연구자들에 의해 일일초의 성분분석과 이들 물

질의 분리가 이루어졌다. 특히 Renaudin[4]은 methanol과 ethyl acetate를 이용한 유기용매 추출법을 사용하여 일일초로부터 vindoline과 catharanthine을 추출하였다. 그러나 일일초에 함유된 다른 많은 알칼로이드도 같이 추출되어 vindoline과 catharanthine에 대한 선택성이 떨어졌다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 천연식물체로부터 유효성분의 분리에서 매우 효과적인 것으로 알려져

있는 초임계유체 추출법이 vindoline과 catharanthine의 추출에 이용된 것은 최근이다[5]. 초임계유체 추출법은 유기용매 추출법보다 추출수율이 떨어지는 단점은 있으나 vindoline과 catharanthine에 대한 선택성이 높고 공정도 훨씬 간편하다는 잇점이 있다.

초임계 유체를 이용한 추출과 이에 대한 물질전달해석은 많이 이루어지고 있으나 대부분 온도와 압력에 따른 용해도가 알려져 있는 naphthalene이나 caffeine 등에 대한 것들이다. 일반적으로 이루어지고 있는 물질전달해석은 물질전달저항이 전적으로 고체상에 존재하는 것을 가정한다. 또한 물질전달계수는 고체상의 용질농도와 유체상의 용질농도와 평형을 이루는 고체상의 평형농도값을 이용한 수식으로 정의된다. 그러나 실제로 초임계 유체 추출법이 이용되고 있는 계는 천연식물체로부터 유효성분의 추출이나 용해도를 측정하기 어려운 경우가 많다. 따라서 이들에 대한 물질전달해석은 많은 어려움이 있다. 이러한 이유는 물질전달계수의 정의에서 들어간 평형값이 필요하기 때문이다. 이런 계에서 알 수 있는 평형값은 유체상의 용질농도가 영일 때 평형을 이루는 고체상의 용질농도이다. 따라서 이를 이용하여 물질전달계수를 정의하면 일반적으로 정의되는 물질전달계수와와의 관계를 알아 간접적인 물질전달해석을 할 수 있다.

본 연구에서는 일일초 잎으로부터 vindoline과 catharanthine을 추출하였다. Vindoline과 catharanthine의 추출수율은 온도와 압력에 따라 측정하였으며 초임계 이산화탄소 밀도의 변화와 비교하였다. 추출된 vindoline과 catharanthine의 물질전달해석을 하기 위하여 물질전달계수를 새로이 정의하였으며 이를 이용하여 vindoline과 catharanthine의 농도를 시간에 대한 함수로 표현하였다. 이 물질전달계수는 일반적으로 정의되는 물질전달계수 보다 작은 값을 나타내었으며, 이것을 이용하여 평형분배 곡선이 잘 알려져 있지 않은 계의 간접적 물질전달해석을 할 수 있음을 보였다. 또한 이로부터 계산된 Sherwood 수를 Reynolds 수와 Schmidt 수의 함수로 표현하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 방법

일일초 잎조직을 60°C 로 유지되는 건조 오븐에 넣고 24시간 건조시킨 후, 갈아서 분말로 만들어 실험당 약 7 g씩 정량하여 사용하였다. 이들의 입자 분포는 ASTM (American Society of Testing and Materials)에서 규정한 메쉬번호 70인 0.210 mm의 입자가 가장 많았으며 중앙평균입도는 0.231 mm였다. 추출용매로 사용된 이산화탄소의 순도는 99.0%였다. 분리기에서 추출물을 모으기

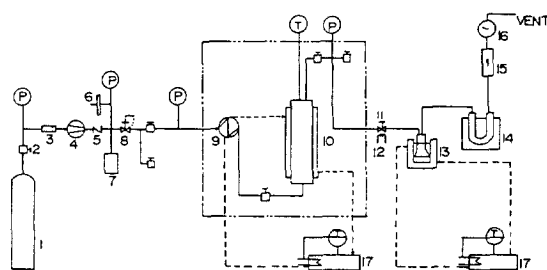


Fig. 1. Schematic diagram of the supercritical extraction system used in this study.

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. CO <sub>2</sub> cylinder | 10. Extractor                 |
| 2. High pressure valve      | 11. Pressure control valve    |
| 3. Filter                   | 12. Heater                    |
| 4. Compressor               | 13. Separator/collector       |
| 5. Check valve              | 14. U-tube in cooling bath    |
| 6. Rupture disk             | 15. Rotameter                 |
| 7. Damper                   | 16. Dry gas meter             |
| 8. Pressure regulator       | 17. Constant temp. circulator |
| 9. Preheater                |                               |

Table 1. Parameters for the extraction system

Extractor	diameter	4 cm(inner) 6 cm(outer)
	length	27.2 cm (body = 15.92 cm)
	cross sectional area	12.56 cm <sup>2</sup>
	volume	200.0 cm <sup>3</sup>
Bead	diameter	0.3 cm
	void fraction( $\epsilon_b$ )	0.3810
Sample powder	weight average	0.0231 cm
	diameter	
	volume density( $\epsilon_s$ )	0.8489

위하여 Aldrich 제품의 GLC용 99.97% 순도의 methanol을 사용하였다.

실험장치는 Fig. 1에서 보듯이 크게 이산화탄소 공급부, 추출부 그리고 회수부의 세부분으로 이루어졌으며 추출조압방식은 유체흐름식이다. 이산화탄소는 실린더로부터 압축기와 압력 조정기를 이용하여 약 300 ml/min(28°C 1기압)의 유속으로 공급하였다. 건조분말의 일일초는 추출효과를 높이기 위하여 직경 3 mm 유리구슬과 혼합되어 추출조에 미리 넣었다. 추출조의 온도는 35°C, 50°C 그리고 70°C로 변화시켰으며, 압력은 100 bar, 150 bar, 200 bar 그리고 300 bar로 변화시켰다. 분리기에 포집된 추출물을 methanol에 용해시켜 여과시킨 후 HPLC로 정량하였다.

그밖의 추출조와 사용한 유리구슬 등에 대한 물리적

수치들을 Table 1에 나타내었다.

## 2-2. 분석법

추출물에 함유된 알칼로이드의 정량분석은 Hitachi의 655A-12 HPLC을 이용하였다. 초임계 추출을 통해 얻은 추출물은 methanol에 녹여 0.5  $\mu$ m FH-type Millipore 여과기를 사용하여 잔유물을 제거한 후 역상의  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column(30 cm×3.9 mm)에 주입하였다. 유속은 1 ml/min이었으며, 각 성분의 정량은 UV를 이용하여 298 nm의 검색파장에서 얻은 피크 면적을 비교하여 얻었다. 추출물의 정성분석은 particle-beam LC/MS 부속이 달린 Hewlett-Packard 5988A 질량분석계를 사용하였다. 질량분석계의 이온화는 300°C에서 Electron impact법을 이용하여 질량스캔범위 70-500 amu에서 분석하였다. 그밖의 모든 추출물의 정량분석과 정성분석은 참고문헌 5에 명시된 방법과 동일하게 수행되었다[5, 13, 15].

## 3. 결과 및 고찰

초임계 유체를 이용한 추출에서 추출량은 용매와 용질간의 상호작용과 용질의 증기압에 관계되는 용해도와 용매의 밀도 그리고 물질전달에 관계하는 확산계수 및 점도의 영향을 받는다. 따라서 각 조건에 따른 추출량의 경향을 이들 변수에 대하여 알아볼 필요가 있다.

초임계 유체에 대한 용질의 용해도 설명은 여러 가지 식으로 표현된다. 특히 용질이 고체인 경우에는 고체상으로 기체의 용해도를 무시할 수 있기 때문에 단지 기체상만을 고려하면 된다. 이 때 기체상에서 고체의 용해도  $y_2$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_2 = E \left( \frac{P_2}{P} \right) \quad (1)$$

여기서 E는 증대인자(enhancement factor)이고,  $P_2$ 는 순수고체 2의 증기압, P는 전압이다.

Rowlinson과 Richardson[6]은 E를 비리알 계수를 이용하여 다음과 같이 표현했다.

$$\ln E = \left( \frac{V_2 - 2B_{12}}{V} \right) \quad (2)$$

여기서  $B_{12}$ 는 상호 비리알 계수이며, 용매 1과 용질 2간의 상호작용을 나타낸다.  $B_{12}$ 가 음수값으로 커질수록 상호작용이 커져서 용해도 증대인자가 증가한다. 추출압력의 증가는 V 감소와 E 증가, 즉 용해도 증가를 가져온다. 주어진  $T_c$ 에 대하여, 추출 온도의 감소는 V의 감소를 가져와  $B_{12}$ 가 음수가 된다. 그러나 같은 방식으로 용

Table 2. Density and viscosity of dense CO<sub>2</sub>

T(°C)	P(bar)	Density <sup>1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity <sup>2)</sup> ( $\mu$ P)
35	100	0.70792	600
	150	0.81500	720
	200	0.86609	830
	300	0.92963	980
50	100	0.40566	280
	150	0.69921	550
	200	0.78451	670
	300	0.87103	820
70	100	0.24928	230
	150	0.50963	380
	200	0.65995	520
	300	0.78850	700

<sup>1)</sup>IUPAC table [9], <sup>2)</sup>ref. [10]

질의 증기압  $P_2$ 를 감소시켜 그 결과 두 효과의 절충된 최적 온도가 존재한다.

### 3-1. 초임계 이산화탄소 밀도의 영향

Table 2에서 본 실험의 온도 및 압력 조건에서 이산화탄소의 밀도와 점도를 나타냈다. 여기서 이산화탄소의 밀도가 증가함에 따라 점도도 같이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 고압에서의 점도에 대한 이론인 Enskog의 압축가스이론[8]에서 예측할 수 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 각각 15시간 동안 추출된 vindoline과 catharanthine의 추출수율을 이산화탄소의 환산밀도 변화에 대하여 나타낸 것이다. 여기서 추출수율은 Hirata 등 [3]이 유기용매 추출법에 의해 구한 vindoline과 catharanthine 함량을 기준으로 한 것이다. 결과에서 보듯이 (a) vindoline의 경우  $\rho_r$  이하의 상대적으로 낮은 밀도에서는 ( $\rho_r=0.5-1.0$ ) 수율이 약 1% 밖에 되지 못한 반면,  $\rho_r$ 가 1-2에서는 수율이 약 8-61%의 큰 변화를 나타냈다. 또한 (b) catharanthine의 경우도 마찬가지로 낮은 밀도에서는 ( $\rho_r=0.5-1.0$ ) 수율이 약 7-10% 밖에 되지 못한 반면,  $\rho_r$ 가 1-2에서는 수율이 약 13-120%의 큰 변화를 나타냈다. 즉 추출량이 밀도에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)의 그림에서 보듯이 각 온도에서 얻은 결과를 선형으로 도시하면 기울기는 일정하고 절편만이 온도의 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 vindoline과 catharanthine의 추출량 혹은 용질 i의 추출량  $Y_i$ 를 이산화탄소의 밀도에 대하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\log Y_i = \alpha_i + \beta_i \log \rho_r \quad (3)$$

여기서  $\alpha_i$ 는 주어진 계에서 온도만에 대한 함수이고,

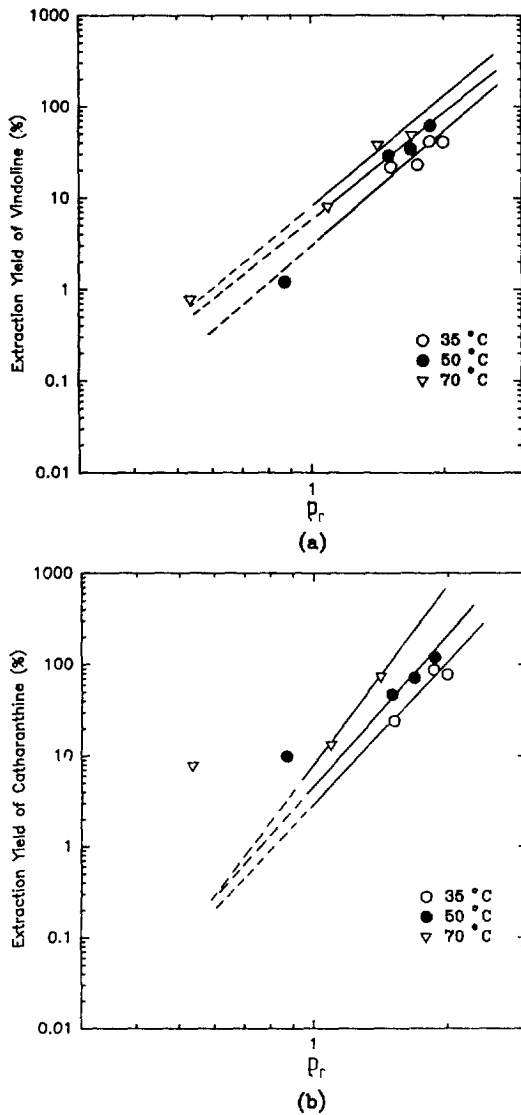


Fig. 2. Relation between the extraction yield (a) vindoline and (b) catharanthine and the reduced density of carbon dioxide.

$\beta_r$ 는 Fig. 2에서 기울기이며 용매나 용질에 의해 결정되는 상수로 보인다. 또한  $\beta_r$ 는 이산화탄소의 임계밀도 이하에서는 작아지는 경향이 있음을 추측할 수 있다. 이것은 이산화탄소의 밀도 변화에 대한 용질의 추출량의 변화가  $\rho_r > 1$ 일 때 보다 상대적으로 적음을 의미한다. 따라서 임계밀도 이상의 영역에서 식 (3)을 이용하여 vindoline과 catharanthine의  $\alpha_i$ 값과  $\beta_i$ 값을 온도에 따라 구하면 Table 3에서와 같다. Catharanthine의  $\beta_i$ 값이 vindoline의  $\beta_i$ 값 보다 큰 것으로 보아 catharanthine의 용해

Table 3.  $\alpha_{vin}$ ,  $\beta_{vin}$ ,  $\alpha_{cath}$  and  $\beta_{cath}$  determined by eq. (3)

Temperature (°C)	$\alpha_{vin}$	$\beta_{vin}$	$\alpha_{cath}$	$\beta_{cath}$
35	0.48	4.06	0.45	5.13
50	0.72	3.92	0.61	5.59
70	0.88	4.00	0.86	6.7

도가 vindoline의 용해도에 비해 이산화탄소의 밀도변화에 보다 민감함을 알 수 있다.

식 (3)이 비교적 잘 맞는 이유는 Rowlinson과 Richardson[6]이 제안한 초임계 유체에 대한 용해도의 증대 인자에 관한 식 (2)를 이용하여 부분적으로 설명할 수 있다. 즉 증대 인자의 대수값이 초임계 유체의 부피값에 반비례하며 이것은 용질 용해도의 대수값이 밀도에 비례하게 된다. 그러나 여기에 관계된 다른 변수들이 온도와 압력의 영향을 받아 단순히 밀도값에 비례하는 것이 아니라 그 대수값에 비례하는 것으로 추측된다.

### 3-2. 물질전달속도

Fig. 3은 100, 150, 200 그리고 300 bar에서 추출된 vindoline과 catharanthine의 추출량을 각 온도(35°C, 50°C 그리고 70°C)에 대하여 나타낸 것이다. 여기서 vindoline과 catharanthine의 추출량은 시간에 대하여 나타냈다. 각 온도에서 vindoline과 catharanthine의 추출량은 압력이 증가함에 따라 같이 증가하는 경향을 보이고 있다. 반면 일정 압력에 대한 추출수율은 최저온도가 존재하고 있음을 보였다. 이러한 경향은 초임계 이산화탄소를 이용한 식물체로부터 유효성분의 추출 결과들에서 흔히 볼 수 있다.

이산화탄소의 임계밀도 이하인 50°C와 70°C의 100 bar 조건에서는 vindoline과 catharanthine이 거의 추출되지 않았다. 이 결과로부터 용매인 이산화탄소와 용질인 vindoline과 catharanthine간의 용해도가 이산화탄소의 임계밀도를 기준으로 다른 경향을 보인다고 할 수 있다. 따라서 물질전달을 포함한 모든 해석에서 이들을 구분하였다.

시간에 따라 추출되는 vindoline과 catharanthine의 양은 주어진 온도와 압력에 따라 일정값으로 접근하고 있는 것으로 보인다. 또한 이 값은 유기용매 추출로 알고 있는 일일초에 함유된 vindoline과 catharanthine의 양보다 적은 값이다. 즉 일일초 잎으로부터 초임계 이산화탄소를 이용한 vindoline과 catharanthine의 추출은  $C_{\infty}$ 라는 일정값 이하로 분리할 수 없음을 말한다. 실제로  $C_{\infty}$  값은 유체상의 i성분 농도가 영인 상태와 평형을 이루는 고체상의 i성분 농도가 된다. 따라서 이 값은 현재까지 문헌상에 존재하지 않는 vindoline과 catharanthine의 일일초 잎 고체상과 초임계 이산화탄소 유체상간의 유일한

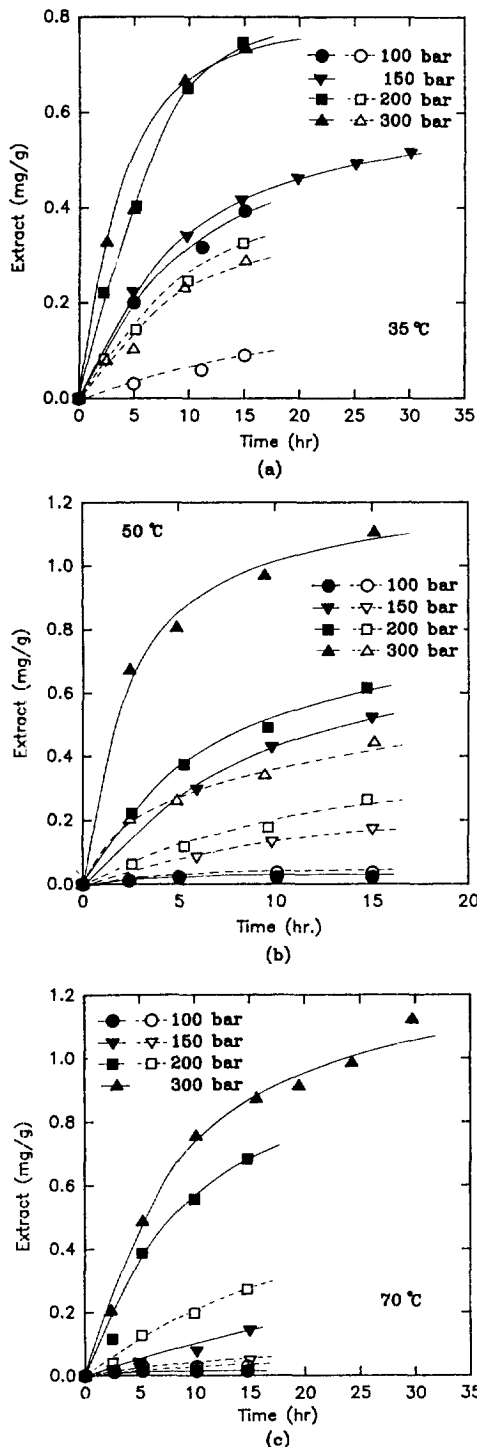


Fig. 3. Comparison the experimental data with the calculated results at (a) 35°C, (b) 50°C and (c) 70°C (vindoline; close symbol and solid line, catharanthine; open symbol and broken line).

Table 4. Estimated diffusivity and Schmidt numbers for the vindoline and catharanthine-carbon dioxide system

T (°C)	P (bar)	$D_{vin}^*$ ( $10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /sec)	$D_{cath}^*$ ( $10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /sec)	$Sc_{vin}$	$Sc_{cath}$
35	100	0.679	0.759	12.49	11.17
	150	0.566	0.633	15.61	13.96
	200	0.491	0.549	19.52	17.46
	300	0.416	0.465	25.34	22.67
50	100	1.526	1.706	4.52	4.04
	150	0.777	0.869	10.13	9.06
	200	0.683	0.713	13.38	12.82
	300	0.521	0.583	18.07	16.15
70	100	1.973	2.206	4.68	4.19
	150	1.194	1.335	6.24	5.58
	200	0.873	0.976	8.48	7.59
	300	0.648	0.725	13.69	12.24

\*Wilke Chang eq. [10]

평형자료이다. 흡탈착시 비가역성인 경우 이러한 결과를 흔히 볼 수 있는데 이러한 경우 물질전달해석은 Bohart와 Adams 모델, Cooper 모델 그리고 Thomas 모델 등에 의해 구한 해를 이용한다[7]. 그러나 이들 모델들은 모두 기본적으로 유체상의 농도에 대한 고체상의 평형값이 일정한 비가역적 평형곡선을 갖는 경우에 적용된다. 따라서 본 실험의 결과와 같이 유체상과 고체상간의 분배 평형곡선이 흡탈착의 비가역적 평형곡선과 유사성이 있는지 확인할 수 없는 경우 이를 적용하는 것은 무리가 있을 수 있다. 그러나 물질전달계수를 다음과 같이 정의할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다.

$$\frac{dC_{si}}{dt} = -k_i a (C_{si} - C_{si}^{\infty}) \quad (4)$$

여기서  $C_{si}$ 는 고체상 내  $i$ 성분의 농도이며,  $C_{si}^{\infty}$ 는 이미 위에서 설명한 바와 같이 고체상에서 더 이상 추출될 수 없는  $i$ 성분의 농도이다. 그리고  $k_i$ 는 내부 물질전달계수이며,  $a$ 는 단위부피당 물질전달 표면적이다.

다음은 물질전달해석을 위한 가정들이다.

- (1) 물질전달저항은 전적으로 고체상에 존재하며 유체상의 저항은 무시할 만하다.
- (2) 물질전달계수는 농도에 무관하며 주어진 온도와 압력에서 상수이다.
- (3) Vindoline과 catharanthine을 포함한 미량으로 추출되는 여러 알칼로이드가 서로의 물질전달에 미치는 영향은 무시할 만하다.
- (4) 추출되는 용질의 양이 매우 적으므로 추출조 내 유체의 밀도 변화가 없으며 자연대류를 무시할 수 있다. 따라서 유속이 작음에도 불구하고 Grashof 수는 중요하다.

지 않게 된다.

위의 가정들을 이용하여 식 (4)로부터 해를 구하면 다음과 같다.

$$\left( \frac{C_{si} - C_{si}^{\infty}}{C_{si}^0 - C_{si}^{\infty}} \right) = \exp(-k_i a t) \quad (5)$$

여기서  $\tau$ 는 추출시간으로  $t = L/u$ 로 정의되며, 이 해는 Brunner[8]가 제시한 정상상태해와 유사한다.

Nelder-Mead simplex 알고리즘[5]을 이용하여 식 (5)에서 계산된 결과를 Fig. 3에서 실선(vindoline)과 파선(catharanthine)으로 나타내었다. 실험결과와 비교적으로 일치하고 있음을 알 수 있다. Table 4는 식 (5)로부터 구한 vindoline과 catharanthine의 물질전달계수를 Schmidt 수로 나타낸 값들이다[5]. 또한 확산계수는 Wilke-Chang 식[10]을 이용하여 계산하였다. Wilke-Chang식은 묽은 용액의 경우 초임계 이산화탄소에 대한 확산계수를 가장 잘 설명한다고 알려져 있다[11].

고체상과 유체상간의 물질전달은 일반적으로 Reynolds 수, Schmidt 수 그리고 Grashof 수의 함수로 나타낼 수 있다. 그러나 유체의 밀도구배가 적어 자연대류가 무시되고 강제대류가 계를 지배할 경우 Grashof 수는 중요하지 않게 된다. 따라서 Sherwood 수는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 Fig. 4의 (a)와 (b)에 각각 vindoline과 catharanthine의 Sherwood 수를 Reynolds 수와 Schmidt 수의 곱에 대한 함수로 나타내었다. 여기서 계산된 Sherwood 수에 대한 Reynolds 수와 Schmidt 수의 관계는 다음과 같이 표현되었다.

$$Sh_{vin} = 8.15 \times 10^{-3} (Re \cdot Sc_{vin})^{2.216} \quad (7)$$

$$Sh_{cath} = 2.15 \times 10^{-3} (Re \cdot Sc_{cath})^{1.745} \quad (8)$$

본 실험에서 구한 물질전달계수는 일반적으로 알려진 고체상과 접촉하는 유체상간의 물질전달계수[12]에 비해 작게 나타났다. 이러한 이유는 본 연구에서 정의한 물질전달계수가 일반적으로 정의되는 것과 다르기 때문으로 보여진다. 물질전달속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dC_{si}}{dt} = -k_i' a (C_{si} - C_{si}^*) = -k_i a (C_{si} - C_{si}^{\infty}) \quad (9)$$

여기서  $k_i'$ 는 일반적으로 정의되는 물질전달계수이다. 이 식에서 고체상 내의 농도와 유체상 내  $i$ 성분과 평형을 이루는 고체상 내 농도간의 차이는  $C_{si}^{\infty}$ 와 고체상의  $i$ 성분 농도간의 차이보다 작다. 따라서 다음과 같은 관계

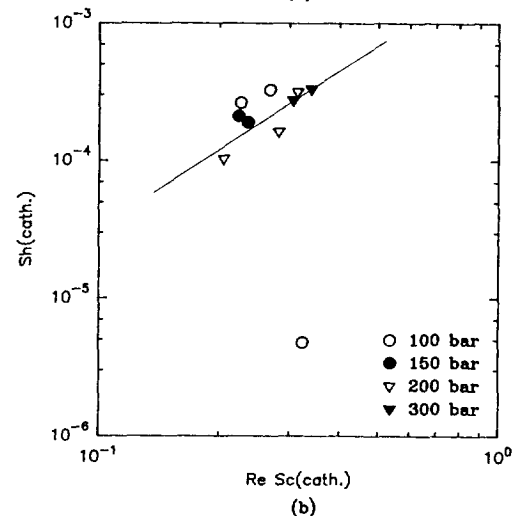
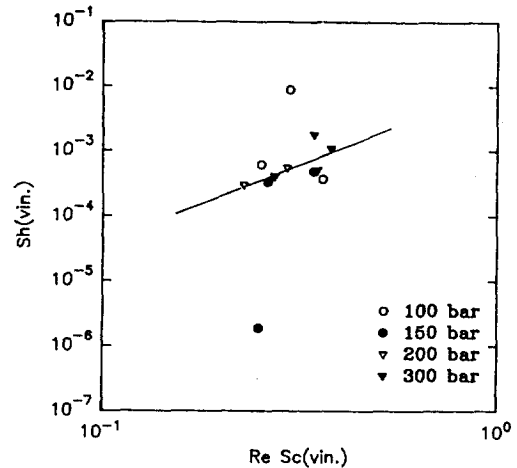


Fig. 4. Dependence of Sherwood number on Reynolds number and Schmidt number for (a) vindoline and (b) catharanthine.

가 성립됨을 알 수 있다.

$$\left( \frac{C_{si} - C_{si}^*}{C_{si} - C_{si}^{\infty}} \right) \leq 1 \quad (10)$$

식 (9)와 (10)으로부터  $k_i'/k_i \geq 1$ 이 되며 본 실험에서 구한 물질전달계수는 일반적으로 정의되는 물질전달계수보다 작게 된다.  $k_i$ 값이  $k_i'$ 와 같아지게 되는 조건은 흡탈착의 비가 역성계처럼 평형분배곡선이 상수이거나 추출되는 양이 적어  $C_{si} \approx C_{si}^{\infty}$ 일 때이다. 따라서 식 (4)와 같이 물질전달계수를 정의하면 고체상과 유체상간의 평형분배곡선을 알 수 없는 계에 대한 물질전달해석을 간접적으로 비교할 수 있는 잇점을 갖게 된다.

## 4. 결 론

Vindoline과 catharanthine의 추출수율은 온도와 압력에 따라 측정하였으며, 그 대수값은 초임계 이산화탄소 밀도의 대수값에 대하여 선형성을 나타내었다. 또한 catharanthine의 용해도가 vindoline에 비해 초임계 이산화탄소의 밀도 변화에 더 민감함을 보였다.

본 실험에 대한 물질전달해석을 하기 위하여 물질전달계수를 새로이 정의하였으며 이를 이용하여 vindoline과 catharanthine의 농도를 시간에 대한 함수로 표현되는 해를 얻었다. 이 물질전달계수는 일반적으로 정의되는 물질전달계수 보다 작은 값을 나타내었으며, 이것을 이용하여 평형분배 곡선이 잘 알려져 있지 않은 계의 간접적 물질전달해석을 할 수 있음을 보였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단과 유전공학연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 대하여 감사를 드립니다.

## 사용기호

- a : effective external surface area for mass transfer [ $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ]  
 $B_{12}$  : cross virial coefficient [ $\text{cm}^3$ ]  
 $C_{si}$  : concentration of i-component in solid phase [mg/g]  
 $C_{si}^*$  : equilibrium concentration of i-component in solid phase [mg/g]  
 $C_{si}^0$  : initial concentration of i-component in solid phase [mg/g]  
 $C_{si}^\infty$  : final concentration of i-component in solid phase [mg/g]  
 $D_i$  : diffusivity of i-component [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $d_p$  : particle diameter [cm]  
 $E$  : solubility enhancement factor  
 $Gr$  : Grashof number  
 $k_i$  : mass transfer coefficient defined by eq. (4) [ $\text{cm}/\text{sec}$ ]  
 $k_i'$  : mass transfer coefficient defined by eq. (9) [ $\text{cm}/\text{sec}$ ]  
 $L$  : length of extractor [cm]  
 $P$  : pressure [MPa]  
 $P_2^s$  : vapor pressure of pure component 2 [MPa]  
 $Re$  : Reynolds number [ $\rho u d_p / \mu$ ]  
 $Sc_i$  : Schmidt number of i-component [ $\mu / \rho D_i$ ]  
 $Sh_i$  : Sherwood number i-component [ $k d_p / D_i$ ]  
 $T$  : temperature [K]

- t : time [sec]  
 $V$  : volume [ $\text{cm}^3$ ]  
 $V_{i2}^s$  : saturated volume of i-component [ $\text{cm}^3$ ]  
 $u$  : superficial velocity [ $\text{cm}/\text{sec}$ ]

## 그리스 문자

- $\alpha_i$  : parameter defined by eq. (3)  
 $\beta_i$  : parameter defined by eq. (3)  
 $\epsilon_b$  : void fraction of bead  
 $\epsilon_s$  : volume density of solid particles  
 $\rho_c$  : critical density of carbon dioxide [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $\rho_r$  : reduced density of carbon dioxide  
 $\mu$  : viscosity [ $\text{g}/\text{cm sec}$ ]  
 $\tau$  : time parameter defined by  $t-L/u$  [sec]

## 참고문헌

1. Jones, W. E.: United States Patent, 3,932,417(1976)
2. Miura, Y., Hirata, K., Kurando, N., Miyamoto, K. and Uchida, K.: *Planta Med.*, **54**, 18(1988).
3. Hirata, K., Yamanaka, A., Kurano, N., Miyamoto, K. and Miura, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**(5), 1311(1987).
4. Renaudin, J. P.: *J. Chromatography*, **291**, 165(1984).
5. Song, K. M.: MS Thesis, KAIST, Taejeon(1992).
6. Rowlinson, T. S. and Richardson, M. J.: *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 85(1959).
7. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Process", Wiley-Interscience(1984).
8. Brunner, G.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 887(1984).
9. Angus, S., Armstrong, B. and de Reuck, K. M.: "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide", First Edition, Pergamon Press(1976).
10. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill(1989).
11. Debenedetti, P. G. and Reid, R. C.: *AIChE J.*, **32**(12), 2034(1986).
12. Tan, C. S., Liang, S. K. and Liou, D. C.: *Chem. Eng. J.*, **38**, 17(1988).
13. Song, K. M., Park, S. W., Lee, H., Hong, W. H., Kwak, S. S. and Liu, J. R.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **6**(4), 407(1991).
14. Lee, H., Hong, W. H., Yoon, J. H., Song, K. M. and Yang, S. M.: *Biotechnol. Tech.*, **6**(2), 127(1992).
15. Song, K. M., Yoon, J. H., Lee, H., Hong, W. H. and Yang, S. M.: "Biochemical Engineering for 2001", APBioChEC'92, 566-568(1992).