

초임계유체 추출에 의한 폐식용유의 재활용에 대한 기초연구

한병석 · 윤정로* · 권영안** · 정문웅** · 김공환
이주대학교 화학생물공학부, *강릉대학교 식품과학과, **우석대학교 식품공학과

Studies on the Recovery of Triglyceride from Used Shortening by Supercritical Fluid Extraction

Byung-Seok Han, Jungro Yoon*, Young-An Kwon**, Mun-Yhung Jung** and Kong-Hwan Kim
Division of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University,
**Department of Food Science, Kangnung National University,*
***Department of Food Science and Technology, Woosuk University*

Abstract

Supercritical fluid extraction was applied to recycling triglyceride from used shortening. Used shortening and its fractions were analyzed with high performance size exclusion chromatography for their composition in triglycerides, polymer and low molecular weight compounds. Conjugated diene value and color of the fractions were also measured with a UV spectrophotometer and a colorimeter, respectively. Pressure and temperature ranges employed were 15~30 MPa and 40~60°C, respectively. Concentration of fat in supercritical (SC) CO₂ ranged from 0.3×10^{-3} ~ 7.4×10^{-3} (g fat/g CO₂). An exponential relation between concentration of fat in SC CO₂ and density was observed. Color of the extracts was light yellow which was very close to that of the fresh shortening. Low molecular weight compounds were preferentially concentrated in the initial fraction, while polymer was extracted in the final fraction. Conjugated diene value of the initial fractions was clearly lower than that of feed. It increased sharply as the polymer content in the fraction became significantly large.

key words : supercritical fluid extraction, triglyceride, used shortening

서 론

최근들어 식생활 패턴이 서구화되면서 potato chip, french fries, fried chicken 등 기름튀김(Deep fat frying)에 의한 식품의 소비가 증가 추세에 있다⁽¹⁾. 튀김과정에서 식품에 존재하는 수분은 뜨거운 oil 속으로 빠져 나옴에 유리된 수분은 지방의 가수분해를 일으킴으로써 유리 지방산을 생성시킨다. 또한 고온에서 oil이 가열됨에 따라 free radical 형성에 따른 연쇄반응에 의하여 aldehyde류, ketone류, 탄화수소 등의 분해생성물 뿐만 아니라 중합체들도 생성되며 냄새나 맛이 좋지 않다⁽²⁾. 이러한 산화는 유지합유식품의 열화와 밀접한 관계가 있기 때문에 일정시간 튀김에 사용한 oil은 폐식용유로서 버려지게 된다. 폐식용유는 그 대부분이 tryglyceride이기 때문에 무해한 방법으로 정제, 회수한다면 환경오염 방지 및 자원의 재활용 측면

에서 매우 바람직하다고 할 수 있다.

초임계 이산화탄소 추출법은 임계점보다 높은 온도와 압력에서 용질을 추출하는 방법이며 최근들어 이공정이 많은 관심을 끄는 이유는 이것으로 제품의 고품질화를 기할 수 있으며 조작하는 조건이 광범위할 뿐만 아니라 환경 오염을 일으키지 않는 청정 공정이기 때문이다. 초임계 이산화탄소 추출로 인한 장점은 1) 비교적 낮은 온도 (40~60°C)에서 행하여질 수 있기 때문에 열에 불안정한 제품이 취급이 용이하며, 2) 압력과 온도 조절에 의한 초임계 유체의 밀도 조절에 의하여 용해력을 조절함으로써 특정한 성분을 선택적으로 추출이 가능하고, 3) 추출용매로 사용하는 이산화탄소의 경우 무독하며 대기압에서 기체상태이므로 추출 후의 추출잔류물과 추출 용매를 손실없이 회수할 수 있고, 4) 기존 용매 추출법에서 문제시되는 잔류용매에 대한 위험성이 없다는 점 등을 들 수 있다⁽³⁾.

본 연구에서는 식용유지의 재활용을 위한 방안으로 초임계 이산화탄소 추출법을 이용하여 추출조건을 확립하기 위한 기초 실험을 수행하였다.

Corresponding author : Jungro Yoon, Department of Food Science, Kangnung National University, 123 Jibyun-dong, Kangnung, Kangwon-do 210-720, Korea

재료 및 방법

실험 재료

본 연구에서 사용된 폐식용유는 수원시 소재 패스트푸드 업소인 P사로부터 튀김 식품 제조 후 폐기되는 식용유 (경화대두유, shortening, 서울하인즈)를 공급받아 시료로 사용하였다.

시약

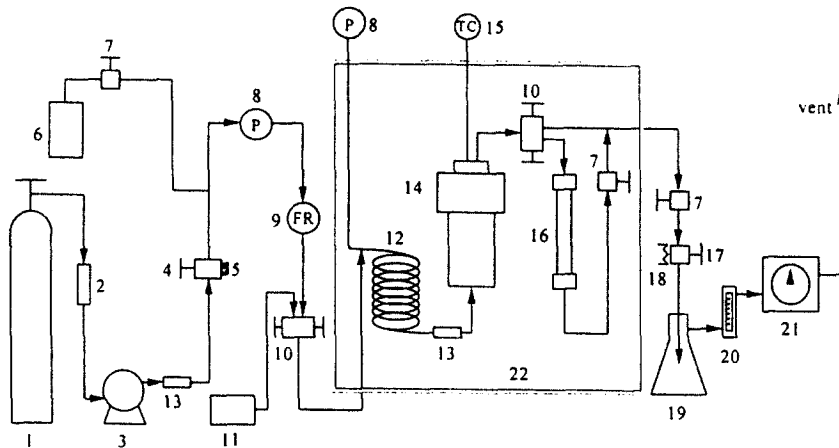
추출용매로는 99.98%의 순도를 갖는 이산화탄소를 사용하였으며, 분석용매로 사용한 methylene chloride와 trimethylpentane은 HPLC grade (SIGMA, St. Louis, MO, USA)로 사용하였다. 세척용 hexane (J.T.Baker, Phillipsburg, NJ, USA)은 1급 용매를 사용하였다. 흡착제로 사용한 molecular sieve (Sodium Aluminosilicate, 8-12 mesh bead), florisil (Magnesium silicate, 100-200 mesh), silica gel (14-40 μ), charcoal 은 Sigma(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다.

초임계 유체 추출장치 및 추출방법

본 연구에서 사용된 초임계 유체 추출 장치는 Fig. 1과 같다. 이 장치는 고압에서 견딜 수 있도록 20,000

psi용 연결장치를 사용하였고 연결관의 재질은 고압용 스테인레스 강을 사용하였다. 이산화탄소는 압축기를 통해 가압되어지며 forward pressure regulator를 통해서 원하는 압력으로 조절되었다. 추출기에서 배출되는 고압의 이산화탄소는 미세 조절밸브를 이용하여 급격한 압력강하를 방지하였으며 Joule-Thomson 효과에 의한 냉각에 의하여 밸브가 막히는 것을 방지하기 위하여 heating tape을 이용하여 일정온도로 유지시켜 주었다. 팽창된 이산화탄소는 rotameter (RK-1050, Kofloc, Tokyo, Japan)와 습식 유량계(wet gas meter: W-NK-1, Sinagawa Co., Japan)를 통하여 대기 중으로 방출되었다. 또한 흡착제에 흡착되는 추출물의 영향을 조사하기 위하여 추출조 이후에 흡착 컬럼을 연결하였으며 흡착 컬럼의 온도는 추출조의 온도와 동일하게 유지하였다.

본 연구에서는 온도 40~60°C, 압력 15~30 MPa의 범위에서 추출을 수행하였으며 추출조 내에서 폐식용유와 이산화탄소간의 접촉면적 및 물질전달 효율을 향상시키기 위하여 직경 0.4 mm의 glass bead를 폐식용유와 균일하게 섞은 후 추출용기에 충전하였다. 추출용기의 바닥과 윗 부분에는 glass wool을 약 2cm 정도의 높이로 채워서 glass bead나 지방 입자가



- | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1. CO ₂ Cylinder | 8. Pressure gauge | 15. Thermocouple |
| 2. Line filter | 9. Forward regulator | 16. Adsorption column |
| 3. Compressor | 10. Two stem combination valve | 17. Micrometering valve |
| 4. Three way valve | 11. Co-solvent pump | 18. Heating tape |
| 5. Rupture disk | 12. Pre-heating coil | 19. Collector |
| 6. Surge tank | 13. Check valve | 20. Rotameter |
| 7. Two way valve | 14. Extractor | 21. Wet gas meter |
| | | 22. Oven |

Fig. 1. Flow diagram of supercritical fluid extraction system.

sampling시 비말 동반되는 것을 방지하였다. 추출조 내에 존재하는 공기를 낮은 압력의 이산화탄소로 3~4번 불어낸 후 이산화탄소를 원하는 압력까지 가압한 후 약 2시간 동안 평형을 유지시켰다. 평형에 도달한 후 초임계 이산화탄소에 용해된 유지는 micrometering valve를 통과하면서 대기압에서 이산화탄소가 팽창됨으로써 sample flask에 포집되었다. 사용된 이산화탄소의 양에 따라 일정 간격으로 4개 정도 분획되었으며 각 분획의 무게를 칭량함으로써 추출된 양을 계산하였다. 추출이 수행되는 동안 이산화탄소의 부피유속은 7~8 L/min가 되도록 조정하였다.

Triglyceride, 증합체 및 저분자량 물질의 분석

초임계 추출에 의한 분획물의 성분 조성은 high performance size exclusion chromatography (HPSEC)를 사용하여 UV detector (UV-160A, Shimazu, Japan)로 분석하였다. 유지 0.035 g을 5 mL serum bottle에 가한 후, 2.0 mL의 methylene chloride로 유지를 용해하여 시료를 제조하였다. 제조된 시료는 0.45 µm 필터를 통과시킨 후 20 µl를 HPLC (LC 10 AD, Shimazu, Japan)에 주입하였다. 이동상으로는 methylene chloride를 이용하였고, 이동상의 용출 속도는 0.8 mL/min으로 하였다. 사용된 column은 Shodex GPC K 803 (Altech Associates, IL, USA) 및 Shodex GPC K-8025 (Altech Associates, IL, USA)을 각각 1개씩 직렬로 연결하여 사용하였다⁽⁴⁾.

Conjugated diene value 측정

폐식용유 및 초임계 추출에 의한 분획물의 conjugated diene value를 측정하기 위하여 trimethylpentane 25 mL에 유지 0.03 g을 용해하고 UV detector (UV-160A, Shimazu, Japan)를 이용하여 233 nm에서 흡광도를 측정하였다. Conjugated diene value는 conjugated dienoic acid의 함량으로서 다음 식에 의하여 구하였다⁽⁵⁾.

$$\text{Conjugated dienoic acid, \%} = 0.84(A/bc - K_o)$$

- K_o = absorptivity by acid or ester groups
= 0.07 for esters
= 0.03 for acids
- A_s = observed absorbance at 233 nm
- b = cell length (cm)
- c = concentration of sample (g/L)

색도 측정

폐식용유와 초임계 추출에 의한 분획물의 색도 차

이를 비교하기 위하여 색도계(Minolta CT-310, Japan)를 이용하여 각 sample의 명도(L), 적녹색도(a), 황청색도(b)를 측정하였다.

색도차 (color difference, ΔE)는 다음과 같이 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

- L : 명도
- a : 적녹색도
- b : 황청색도

L_0, a_0, b_0 는 각각 신선한 식용유의 명도, 적녹색도, 황청색도를 나타낸다.

결과 및 고찰

Triglyceride의 초임계유체 추출 실험

온도 40~60°C, 압력 15~30 MPa의 범위에서 초임계 이산화탄소에 의한 폐식용유의 추출실험을 수행한 결과 Fig. 2와 같은 추출 곡선을 얻을 수 있었다. 폐식용유의 추출속도는 초기에는 일정하였지만 추출이 진행됨에 따라 차츰 감소하였다. 이러한 경향은 여러 다른 실험에서도 확인할 수가 있었으며^(6,7) 추출 초기에 휘발성이 양호한 분자량이 적은 물질들이 먼저 추출되고 분자량이 큰 물질들은 상대적으로 휘발성이 약하여 추출이 늦어지기 때문으로 알려져 있다⁽⁸⁾. 또한, 추출속도의 감소 이유의 하나로 유지에 있는 가용성 물질들의 고갈을 들 수 있다⁽⁹⁾.

추출곡선의 직선구간에서 얻어지는 기울기로부터 추

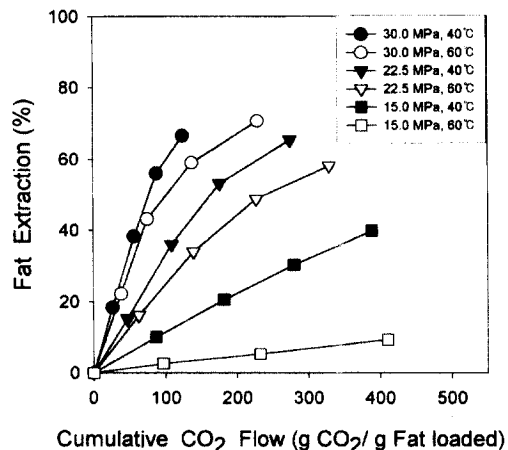


Fig. 2. Extraction of fat from used shortening by supercritical carbon dioxide.

Table 1. Concentration of fat in supercritical CO₂ in various extraction conditions.

Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Density (g/cm ³)	Fat Concentration 10 ³ (g fat/g CO ₂)
15	40	0.78	1.2
22.5	40	0.86	3.3
30	40	0.91	7.4
15	60	0.61	0.3
22.5	60	0.76	2.6
30	60	0.83	5.9

출초기의 폐식용유의 초임계 이산화탄소에서의 농도를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 온도, 압력 구간에서 추출농도는 $0.3 \times 10^3 \sim 7.4 \times 10^3$ g fat/g CO₂이었다. 이는 동일한 온도, 압력 조건에서 얻어진 유지방의 추출농도와 비교하여 볼 때⁽⁶⁾ 약 3배 작은 것으로 나타났으며, Kwon⁽¹⁰⁾의 연구 결과 binary system에서 얻어진 saturated triglyceride의 용해도와 유사한 결과를 보였다. 이는 본 연구에서 사용된 시료인 폐식용유가 경화대두유(shortening)로 포화지방산으로 구성된 triglyceride이었기 때문에 불포화 지방산으로 구성된 유지방의 경우보다 농도가 크게 낮았던 것으로 추측된다⁽¹¹⁾. 15~30 MPa의 압력구간에서, 온도가 일정할 때 초임계 이산화탄소에 대한 폐식용유의 농도는 압력이 증가함에 따라 증가하였으며 동일한 압력에서는 온도가 증가할수록 감소함을 확인할 수 있었다.

밀도와 온도의 영향을 보기 위해 추출농도를 각 온도에서의 밀도의 함수로 semi-log graph 용지에 plot하였을 때 직선이 얻어졌으며(Fig. 3), 유지방의 경우와 동일한 경향을 보였다⁽⁶⁾. 일정한 온도에서 밀도가 증가함에 따라 농도가 증가하고 밀도가 일정할 때 온도가 증가함에 따라 농도가 증가하였다. 이것은 용매의 밀도가 증가하면 추출상의 용질 분자가 용매 분자와 작용할 확률을 증가시켜 추출량을 증가시키기 때문이

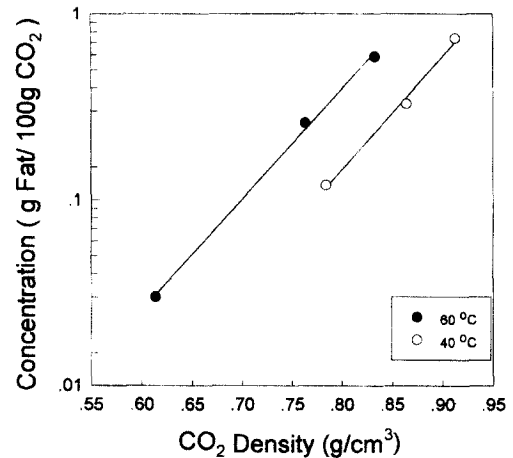


Fig. 3. Fat concentration extracted from used shortening in supercritical CO₂ as a function of density.

며, 일정한 밀도에서는 온도가 증가할수록 용질의 휘발성이 증가하여 용질이 용축상으로부터 탈출하려는 경향을 증가시키기 때문에 추출량이 증가하기 때문이다⁽⁸⁾.

분획물의 색도 분석

튀김유의 품질을 평가하는 전통적인 방법 가운데 하나는 색상을 측정하는 것이다. 튀김유의 갈색화(browning)는 frying 과정이 진행될수록 그 정도가 심해져서 제품의 외견상 불쾌감을 주며 품질열화의 척도가 된다. 초임계 이산화탄소를 이용한 폐식용유의 추출에서 얻어진 추출물의 색도를 측정함으로써 색상면에서의 개선정도를 조사하였다. 초임계 추출에 의한 추출물 및 추출시 원료로 사용한 폐식용유 그리고 신선한 식용유의 명도(L), 적녹색도(a), 황청색도(b) 및 색도차(color difference, ΔE)를 측정하였다(Table 2).

신선한 식용유와 폐식용유의 색상을 비교하여 보면 폐식용유의 경우 명도와 적녹색도는 각각 99.28에서 94.50, -1.93에서 -3.40으로 감소하였으며 황청색도는

Table 2. Colorimetric measurement of fresh shortening, used shortening, extracts and residue obtained by supercritical CO₂ extraction in various conditions.

Experimental condition	L	a	b	ΔE	ΔE of residue
Control(fresh shortening)	99.28	-1.93	7.31	0	-
Feed(used shortening)	94.50(0.99)*	-3.40(0.01)	30.18(0.04)	23.64(0.05)	-
30 MPa,40°C	99.78(0.15)	-1.60(0.35)	4.74(1.14)	2.74(1.12)	61.66
30 MPa,60°C	99.34(0.21)	-2.67(0.58)	9.67(2.28)	4.28(1.22)	67.10
22.5 MPa,40°C	99.53(0.23)	-1.79(0.40)	6.16(1.60)	2.99(1.06)	67.65
22.5 MPa,60°C	98.74(0.50)	-2.48(0.47)	9.82(3.14)	4.77(2.24)	52.24
15 MPa,40°C	98.83(0.30)	-1.29(0.48)	6.09(1.57)	2.96(0.61)	39.04
15 MPa,60°C	-	-	-	-	25.68

*Values represent means with standard error in parenthesis

Table 3. Conjugated diene value (%) of fresh shortening, used shortening, extracts and residue obtained by supercritical CO₂ extraction in various conditions.

condition	FractionExp.	1	2	3	4	Residue
Control (fresh shortening)	0.217	-	-	-	-	-
Feed (used shortening)	0.374	-	-	-	-	-
30 MPa, 40°C		0.250	0.222	0.220	0.329	0.997
30 MPa, 60°C		0.232	0.233	0.344	0.399	0.683
22.5 MPa, 40°C		0.256	0.232	0.259	0.358	0.730
22.5 MPa, 60°C		0.244	0.208	0.255	0.343	0.560
15 MPa, 40°C		0.299	0.274	0.253	0.230	0.496
15 MPa, 60°C		0.456	0.428	0.316	-	0.382

7.31에서 30.18로 증가함을 보였다. 즉, 식용유의 산화에 따른 갈변도의 증가는 황청색도의 증가가 가장 큰 요인이며 다음으로 명도의 감소 그리고 적녹색도의 감소로 설명할 수 있었다. 한편 초임계 추출시 30 MPa, 40°C와 22.5 MPa, 40°C에서의 추출물의 경우 명도는 99.78, 99.53으로써 신선한 식용유의 99.28보다 높았고, 적녹색도의 경우 -1.60, -1.79로써 -1.93보다 높았으며 황청색도의 경우 4.74, 6.16으로 7.31보다 낮았다. 이는 폐식용유에서 초임계 추출된 추출물의 색상이 오히려 신선한 식용유보다 더 옅은 노란색을 지님을 의미한다.

초임계 추출물들은 명도의 경우 98.74~99.78로써 폐식용유의 94.50보다 훨씬 높았고 신선한 식용유의 99.28과 대등한 값을 보였다. 적녹색도는 -2.67~-1.29로써 폐식용유의 -3.40보다 높은 수치를 나타내었으며 신선한 식용유의 적녹색도에 보다 근접함을 보였다. 황청색도의 경우 4.74~9.82로 신선한 식용유의 7.31과 유사한 값을 나타내었으며 폐식용유의 30.18과는 큰 차이를 보였다. 신선한 식용유의 색상과의 차이를 나타내는 ΔE 값의 경우, 초임계 추출물(2.74~4.77)이 폐식용유(23.64)와 많은 차이를 나타내며 신선한 식용유에 가까운 수치를 나타내었다. 추출이 끝난 후 추출조에 남은 폐식용유의 색도차를 측정된 결과 시료로 사용한 폐식용유의 색도차 보다 큰 값을 나타내었으며 대체적으로 높은 밀도 조건일 경우 그 값이 컸고 밀도가 낮은 경우 그 수치도 낮았다. 이것은 밀도가 높은 조건에서는 용해도가 높기 때문에 유지의 추출이 상대적으로 많이 진행되었고(Fig. 2) 용해도가 낮은 색소는 상대적으로 추출물에 많이 남아있기 때문인 것으로 추정된다.

Conjugated diene value

공액이중결합(conjugated diene)은 유지의 가열 산화

중에 생성되며 conjugated diene (CD)의 함량은 산화 정도를 알려주는 척도가 된다. 신선한 식용유와 폐식용유 그리고 초임계 추출에 의한 추출물의 CD 함량을 Table 3에 나타내었다. 각 추출 조건에서 추출물의 CD 값은 신선한 식용유의 그것과 유사한 값을 보여 주고 있으며 초기 분획물에 비해 네 번째 분획물에서는 그 값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

한편 15 MPa, 60°C에서는 초기의 분획물들이 폐식용유의 CD 값보다 높았다. 이것은 분획물들에 저분자량 물질과 중합체 등의 산화 물질들이 혼재해 있음을 의미하며 산화물질들은 추출 후반부로 갈수록 증가함을 의미한다. 특히, 15 MPa, 60°C에서는 다른 조건들에 비하여 이산화탄소의 밀도가 낮고 용질의 용해도가 낮다. 그러나 산화과정에서 생성된 저분자량 물질들은 상대적으로 용해도가 높은 까닭에 추출이 많이 이루어져 CD 값의 증가에 기여한 것으로 추측된다.

Triglyceride, 중합체 및 저분자량 물질의 함량 분석

온도 40~60°C, 압력 15~30 MPa의 범위에서 초임계 유체에 의한 추출물의 구성성분을 high performance size exclusion liquid chromatography (HPSEC)로 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 15 MPa, 60°C를 제외하고는 모든 조건의 추출물에서 중합체, triglyceride, 저분자량 물질이 혼재되어 있었다. 이산화탄소의 밀도가 비교적 높아서 용해력이 큰 30 MPa와 22.5 MPa의 경우 분획물에서의 CD 값의 증가에는 산화생성물의 polymer가 크게 기여함에 반하여 밀도가 낮은 15 MPa의 경우 용해력이 낮은 까닭에 용해도가 큰 저분자량 물질들이 주로 추출되어 이것이 CD 값의 증가에 기여함을 알 수 있었다. 본 연구에서 나타난 결과에서는, 비록 triglyceride만 존재하는 fraction은 나타나지 않았으나 분획을 더 많이 할 경우 이의 존재 가능성도 예상되었다.

Table 4. Composition of fresh shortening, used shortening and extracts in various extraction conditions.

Experimental condition	Fraction	Polymer (%)	Triglyceride (%)	Low M.W.compounds (%)	CD value (%)
Control (fresh shortening)		0	100	0	0.217
Feed (used shortening)		28.91	53.44	17.29	0.374
30 MPa, 40°C	1	0	70.3	29.7	0.250
	2	4.1	66.5	29.4	0.222
	3	8.2	79.8	12.0	0.220
	4	23.7	68.2	8.1	0.329
30 MPa, 60°C	1	0	72.2	27.6	0.232
	2	5.6	63.4	31.0	0.233
	3	21.5	51.3	27.2	0.344
	4	29.3	47.6	23.1	0.399
22.5 MPa, 40°C	1	3.7	61.7	34.6	0.256
	2	0	81.2	18.8	0.232
	3	4.0	45.4	50.6	0.259
	4	16.6	34.9	48.5	0.358
22.5 MPa, 60°C	1	7.4	50.9	41.7	0.244
	2	10.3	60.1	29.6	0.208
	3	7.4	71.4	21.2	0.255
	4	20.2	68.2	11.6	0.343
15 MPa, 40°C	1	0	60.1	39.9	0.299
	2	0	67.4	32.6	0.274
	3	0	78.8	21.2	0.253
	4	8.2	68.2	23.5	0.230
15 MPa, 60°C	1	0	28.0	71.2	0.456
	2	0	34.1	65.9	0.428
	3	0	39.3	60.7	0.316
	4	-	-	-	-

폐식용유 추출시의 상대분리효율

추출공정에 있어서 효율을 극대화하기 위해서는 추출 속도도 중요하지만 각 성분에 대한 효율적인 분리가 이루어져야 한다. Liang과 Yeh⁽⁹⁾는 분리효율에 영향을 미치는 feed composition의 효과를 제거하기 위해 상대분리효율을 도입하였다. 상대분리효율(R)은 각 성분의 분리의 난이도를 말해주며, 이 값이 비슷한 성분은 분리가 어려움을 뜻한다.⁽⁸⁾

본 연구에서 상대분리효율, R은 다음과 같아진다.

$$R = \frac{(X_i/X_{TG})_{extract}}{(X_i/X_{TG})_{feed}}$$

즉, triglyceride의 경우 어떤 실험 조건에서도 R 값은 1이며 R 값이 1에서 멀리 떨어진 성분의 경우 triglyceride와 분리가 잘됨을 의미한다. 추출조건에서 추출 초기의 상대분리효율을 Fig. 4에 나타내었다. 각 성분에 대한 상대 분리효율은 15 MPa, 60°C에서 1에서 가장 멀리 떨어져 있으므로 저분자량 물질과 triglyceride의 분리 효과가 가장 좋았다. 반면에 30 MPa, 60°C와 22.5 MPa, 40°C에서는 가장 좋지 않았

다. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소의 밀도가 낮을 수록 유지의 용해도가 감소하나 상대분리효율은 1에서 크게 벗어나 초임계 이산화탄소에 의한 분리 효과가 좋음을 알 수 있었다.

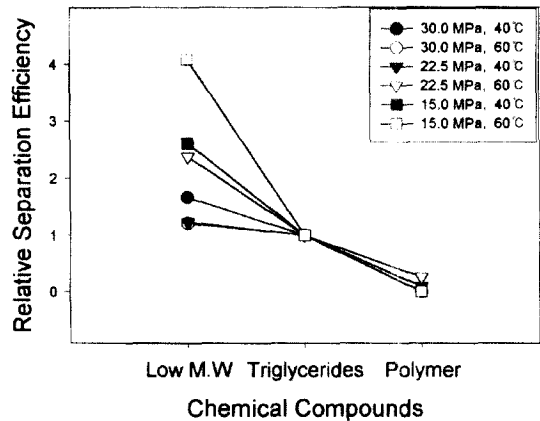


Fig. 4. Relative separation efficiency of the chemical compounds present in used shortening in various extraction conditions.

Table 5. Composition of fresh shortening, used shortening and extracts using supercritical CO₂ extraction with adsorbent at 22.5 MPa and 60°C.

	Polymer (%)	Triglyceride (%)	Low M.W. compounds (%)	CD value (%)
Fresh shortening	0	100	0	0.217
Used shortening	28.91	53.44	17.29	0.374
Molecular sieve	0 ^a (0) ^b	59.7 ^a (0) ^b	40.3 ^a (0) ^b	0.235 ^a (-) ^b
Florisil	0 ^a (6.8) ^b	50.5 ^a (50.3) ^b	49.5 ^a (42.9) ^b	0.225 ^a (0.370) ^b
Silica gel	0 ^a (0) ^b	40.7 ^a (77.1) ^b	59.3 ^a (22.9) ^b	0.137 ^a (0.187) ^b
Charcoal	0 ^a (10.9) ^b	65.1 ^a (47.5) ^b	34.9 ^a (41.6) ^b	0.166 ^a (0.92) ^b
Without adsorbent	7.4	50.9	41.7	0.244

^acomposition of the extract passed through adsorption column.

^bcomposition of the adsorbate in adsorption column.

흡착 컬럼의 영향

상대 분리효율에서 얻어진 결과로부터 15 MPa, 60°C로 추출할 경우, 저분자량 물질과 triglyceride와의 분리 효율이 좋고 저분자량 물질이 먼저 추출되므로, 추출 초기에 저분자량 물질을 제거하는 방법을 찾으면 쉽게 triglyceride를 분리해낼 수 있을 것으로 추정되었다. 그러나 추출조건이 15 MPa, 60°C일 경우는 용해도가 매우 낮기 때문에 이 조건보다 용해도가 높고 분리효율도 나쁘지 않은 22.5 MPa, 60°C의 조건에서 추출을 행하고, 이어서 흡착 컬럼을 설치하여 저분자량 물질의 흡착에 의한 제거를 시도하고 효율성을 확인하였다.

네 가지 흡착제(molecular sieve, florisil, silica gel, charcoal)를 사용하였을 때 추출초기의 분획물과 흡착제에 흡착된 유지의 성분 함량을 Table 5에 나타내었다. Molecular sieve에는 흡착이 되지 않았으며, 나머지 흡착제에서는 중합체, triglyceride, 저분자량 물질 모두 흡착되는 경향을 보였다. 다만 silica gel의 경우 저분자량 물질보다는 triglyceride를 더 잘 흡착하였으며 charcoal은 triglyceride보다 저분자량 물질과 중합체에 대한 흡착력이 좋았지만 그 흡착 정도가 매우 미약하였다. McNeill 등은⁽¹²⁾ charcoal과 silica gel을 혼합하여 사용하였을 때 산가, 과산화물가, 포화 및 불포화 carbonyl 화합물, 극성물질들의 감소에 효과적이라는 결과를 보고하였으며 silica gel보다 charcoal을 사용하였을 때가 포화 및 불포화 carbonyl 화합물의 제거에 보다 효과적이라는 결과를 보고하였다⁽¹²⁾.

Charcoal을 흡착제로 사용했을 때의 초기 추출물에서 CD 값은 0.166이었으며 charcoal을 사용하지 않았을 때(0.244)보다 낮았으며 신선한 식용유(0.217)의 경우보다 낮았다(Table 5). 또한 charcoal에 흡착된 유지의 성분 함량은 charcoal을 사용하지 않았을 때의 초기 추출물과 유사하였지만 CD 값은 0.920으로서 4배 정도 높은 수치를 보여주고 있어 charcoal이 산화된 물

질을 잘 흡착함을 알 수 있었다. 그러나 본 실험에서 회수하고자 하는 triglyceride 또한 다량 흡착되는 까닭에 triglyceride 회수에 상당한 손실을 가져오는 까닭으로 흡착제의 사용은 그다지 실효가 없는 것으로 판명되었다.

요 약

최근 식생활 패턴이 서구화되면서 유지의 소비량이 증가하고 있다. 이에 따라 폐기되는 식용유지 또한 증가하고 있으며 환경오염 방지를 위해 비누 등을 만들어 재활용하려는 노력 등이 시도되고 있다. 본 연구에서는 폐식용유의 재활용을 위하여 초임계 이산화탄소 추출법을 이용하여 그 가능성을 확인하고 추출조건을 확립하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 온도 40~60°C, 압력 15~30 MPa의 범위에서 초임계 이산화탄소로 폐식용유를 추출하였을 때 추출초기의 농도는 $0.3 \times 10^{-3} \sim 7.4 \times 10^{-3}$ (g fat/g CO₂)이었다. 초임계 추출물에서의 식용유의 농도는 이산화탄소의 밀도에 대하여 지수함수적인 관계를 보였다. 초임계 추출물의 색상은 옅은 노란색으로써 신선한 식용유와 거의 유사하였다. 15 MPa, 60°C를 제외하고는 모든 조건의 추출물에서 중합체, triglyceride, 저분자량 물질이 혼재되어 있었다. 이산화탄소의 밀도가 비교적 높아서 용해력이 큰 30 MPa와 22.5 MPa의 경우 분획물에서의 CI 값의 증가에는 산화생성물의 polymer가 크게 기여함에 반하여 밀도가 낮은 15 MPa의 경우 용해력이 낮은 까닭에 용해도가 큰 저분자량 물질들이 주로 추출되어 이것이 CD 값의 증가에 기여함을 알 수 있었다. 본 연구에서 나타난 결과에서는, 비록 triglyceride만 존재하는 fraction은 나타나지 않았으나 분획을 더 많이 할 경우 이의 존재가능성도 예상되었다. 상대분리효율의 개념을 이용하여 TG와 저분자량 물질간의 분리효율이 좋은 실험 조건(22.5 MPa, 60°C)을 선택하여 흡착 컬럼을 사용하여 저분자량 물질의 제거를 시도하였으나, 선택성이 떨

어저 흡착제의 사용은 그다지 실효가 없는 것으로 판명되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 하반기 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의한 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

문헌

1. Anonymous. Studies on thermally oxidized oils. Korea Food Industry Association, Seoul, Korea (1988)
2. Nawar, W.W. Lipids. pp. 225-319. In: Food Chemistry, 3rd ed. Fennema, O. R. (ed.). Marcel Dekker Inc., New York, USA (1996)
3. Rizvi, S.S.H., Yu, Z.R., Bhaskar, A.R. and Chidambhararaj, C.B. Fundamentals of processing with supercritical fluids. pp. 1-26. In: Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials. Blackie Academic & Professional, New York, USA (1994)
4. Jung, M.J., Yoon, S.H., Kim, S.Y. and Lee, J.H. Effects of oil unsaponifiables and plant extracts on the thermal oxidation of oils at 180°C. Korean J. Food Sci. Technol. 29(5): 860-868 (1997)
5. White, P.J. Analyses for conjugated diene, anisidine, and carbonyl values. pp. 159-167. In: Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods. Warner, K. and Eskin, N.A.M. (eds.). AOCS Press, USA (1994)
6. Yoon, J., Hartel, R.W. and Wang, Y.C. Analysis of butterfat extraction and fractionation using supercritical carbon dioxide. J. Food Process. Preserv. 17: 471-484 (1993)
7. Rizvi, S. S. H., Lim, S., Nikoopour, H., Singh, M. and Yu, Z. Supercritical fluid processing of milk fat. pp. 145-158. In: Engineering and Food, Vol. 3. Advanced Processes. Spiess, W.E.L. and Schubert, H. (eds.). Elsevier Applied Science, New York, USA (1989)
8. Yoon, J. Extraction of EPA and DHA from tuna oil using supercritical carbon dioxide. Korean J. Food. Sci. Technol. 25(3): 288-294 (1993)
9. Liang, J.H. and Yeh, A.I. Process conditions for separating fatty acid esters by supercritical CO₂. J. Amer. Oil Chem. Soc. 68: 687-693 (1991)
10. Kwon, Y.A. Determination and prediction of the solubilities of cholesterol and triglycerides in supercritical carbon dioxide. Ph.D. Dissertation, Univ. of Missouri, Columbia, MO, USA (1993)
11. Steytler, D. Supercritical fluid extraction and its application in food industry. pp. 17-64. In: Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries. Grandison, A.S. and Lewis, M.J. (eds.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK (1996)
12. McNeill, J., Kakuda, Y. and Kamel, B. Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. J. Amer. Oil Chem. Soc. 63: 1564-1567 (1986)

(1999년 7월 26일 접수)