

## 공용매가 첨가된 초임계유체 추출공정에서 기능성 지방산의 추출

이 승 범 · 박 경 애\* · 홍 인 권†

단국대학교 화학공학과, \*서울특별시 보건환경연구원  
(1999년 1월 5일 접수, 1999년 2월 26일 채택)

### Isolation of Functional Fatty Acid in Cosolvent Induced SFE Process

Seung Bum Lee, Kyung Ai Park\*, and In Kwon Hong†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea  
\*Seoul Metropolitan Government of Health and Environment, Seoul 131-130, Korea  
(Received January 5, 1999; accepted February 26, 1999)

**요약:** 국내에서 생산되는 현미겨는 약 8.4~14.7 wt %의 지질을 포함하고 있으나 지방산의 양이나 조성은 현미겨의 형태, 토질 상태, 도정과 같은 전처리나 정미도에 영향을 받는다. 현미겨에 포함되어 있는 지질은 보통 palmitic acid, linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, stearic acid, tocopherol, squalene 등과 같은 지방산으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 초임계유체를 이용하여 현미겨에서 squalene을 함유한 지방산을 추출하였으며, 각각의 공정에 ethanol을 첨가하여 초임계유체 추출을 시행하였다. 추출물은 GC-MSD로 분석을 하였고, 추출된 현미유의 양은 공정 온도, 압력에 따라 달랐으며, 조성은 초임계 이산화탄소의 환산밀도 ( $\rho_r$ , reduced density)에 영향을 받았다. 4시간의 공정시간에 약 70~80%의 현미유가 추출되었으며, ethanol을 첨가한 초임계유체 추출은 일반 초임계유체 추출에 비해 추출시간이 단축되며 동시에 추출량이 증가됨을 알 수 있었다. 또한 용매추출 공정에서 검출되지 않았던 squalene이 초임계유체 추출과 ethanol을 첨가한 초임계유체 추출에서 추출됨이 확인되었다.

**Abstract:** The natural full-fat rice bran is reported to contain 8.4 to 14.7 wt % lipids, but the amount and composition of bran depend on the type of rice, quality of paddy, pretreatments to paddy such as parboiling, type of milling system employed, and the degree of polishing. These lipids are usually mixtures of several class fatty acids containing palmitic acid, linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, stearic acid, tocopherol, squalene, etc. In this study the oil rich essential fatty acid (EFA) including squalene was extracted from the domestic brown rice bran using supercritical fluid extraction (SFE) and cosolvent induced SFE process, respectively. And the extracts were analyzed with GC-MSD. The extracted amount of rice bran oil was dependent upon the operating pressure and temperature, and the fatty acid composition of oil was varied with the reduced density ( $\rho_r$ ) of supercritical carbon dioxide. About 70~80% of rice bran oil was extracted in 4 hrs. The cosolvent induced SFE process shortened the total extraction time, extracted greater amount of oil than SFE process. Especially squalene which was not found in solvent extract phase was identified in SFE and cosolvent induced SFE process.

**Key words:** Rice Bran Oil, Essential Fatty Acid, SFE Process, Cosolvent

### 1. 서 론

식용이나 기타의 여러 용도로 쓰이고 있는 기름이나 지질은 각종 재배물에서 추출되지만 대부분의 식물유와 동물유를 만들어 내는 방법이 오랫동안 증류나 용매추출 공정 등의 방법으로만 제조되어 왔다. 일반적으로 현미유는 8.4~14.7%의 지질을 함유하고 있으며 대부분은 현미의 눈과 겨에 포함되어 있다. 최근 기름에 포함된 불포화지방산 (polyunsaturated fatty acids)이 혈중 cholesterol과 지질을 저하시켜 순환기 질환인 동맥경화증이나 심근경색 등을 방지한다는 발표가 있었다[1]. 현미유의 지질은 거의 지방산으로 이루어져 있고, 그중 73~92 wt %를 불포화지방산이 차지하고 있다. 현미유에 포함된 전형적인 지방산으로는 palmitic acid, linolenic acid, linoleic acid, oleic acid, stearic acid, tocopherol 그리고 squalene 등이 있다[2]. 그 양과 성분은 벼의 종류와 질(quality), 그리고 도정이나 기타 여러 가지의 전처리방법에 따라

차이가 난다.

용매추출의 경우 *n*-hexane이나 petroleum ether가 주로 이용되고 추출량이 많다는 장점을 가지고 있으나 추출 후 잔류용매의 처리나 열변성, 화학적 변이 등의 문제가 단점으로 지적되고 있다. 따라서 잔류 유독용매가 남지 않는 새로운 공정개발의 필요성이 논의되어져 왔다. 이러한 방법중의 하나로 본 연구에서 사용된 초임계유체 추출을 추천할 수 있다. 초임계유체로 주로 이용되는 이산화탄소는 낮은 임계점, 비독성, 화학적 비활성, 낮은 가격과 극성과 비극성의 분자들에 대한 다양한 용해도를 가진다. 이산화탄소를 이용한 초임계유체 추출의 경우 용매추출이나 추출물질의 증류시 발생할 수 있는 잔류용매, 열변성이나 화학적 분해의 위험성이 없고, 용매의 재활용에 따른 비용의 절감이나 추출량의 증대 등의 장점이 있다. 그러나 초임계 이산화탄소는 극성물질에 대한 충분한 용해력을 갖지 않으며 따라서 극성물질을 추출하기에 상당한 어려움을 갖게 된다. 따라서 무독성 극성 공용매를 혼합시키므로써 이산화탄소의 추출능은 상당히 증가된다[3]. 이러한 공용매에 대한 수많은 연구가 이루어졌으며 비반응성 공용매 (methanol, ethanol, water, dichloromethane, organic amines, and acids)에서 반응성

† 주 저자 (e-mail: khong@dankook.ac.kr)

Table 1. Solubility Parameter and Symptoms Caused by Solvents

Solvent	Symptom	Solubility Parameter ( $\delta$ ) [MPa <sup>-1</sup> ]
Chloroform	Nausea, Headache, Fatigue, Anesthesia	18.8
Cyclohexane	Irritation of Eyes and Respiratory, Dermatitis, Coma	16.8
Ethanol	Light Giddiness, Nausea, Fainting	26.1
Ethyl Ether	Headache, Muscle Weakness, Giddiness	
<i>n</i> -Hexane	Headache, Muscle Weakness, Dermatitis	14.9
Methanol	Headache, Fatigue, Lost of Sight, Irritation of Eyes and Respiratory, Death	29.6

공용매 (ion pairing agents and derivatizing agents) 등 다양한 공용매가 환경적인 차원에서 주로 사용되었다[4-5]. 그러나 아직까지도 초임계유체 추출에 대한 공용매의 역할은 충분한 연구가 이루어지지 않은 상태이고 공용매의 종류와 농도는 실험적인 자료에 의존하는 형편이다. 대부분 추출공정의 경우 공용매로써 사용하는 물질은 추출물과 solubility parameter가 유사한 물질을 사용하지만 본 연구의 경우에는 추출할 대상이 식용이므로, 소량이라면 인체에 무해한 ethanol을 공용매로 사용하여 초임계유체 추출을 시행하였다. 그리고 최적의 공정조건과 기름에서 추출된 지방산을 분리할 수 있는 가능성을 제시하고 각 추출조건에서의 성분을 동정하고자 하였다.

## 2. 초임계유체 공정에서 공용매의 선택

추출공정에서 용매와 추출물의 solubility parameter는 추출능을 향상시키는데 중요한 인자로 작용한다. 유사한 solubility parameter 값을 갖는 용매의 선택은 추출량과 추출시간을 향상시키는데 가장 중요한 요인이다. 식용 기름 용매추출의 경우 용매로 사용되는 chemical의 독성이 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 초임계유체 추출공정에 추출량과 추출시간을 향상시키기 위해 극성 용매를 첨가하고자 하였다. 따라서 지방산과 solubility parameter값이 유사한 용매중 소량 사용시 그 독성의 영향이 가장 작은 용매의 선택이 가장 중요한 인자로 사료된다. Table 1은 용매추출 공정에서 주로 사용되는 용매들의 solubility parameter와 그 독성에 대해 나타낸 표이다. 대부분의 용매들이 인체에 유해한 것으로 나타났으며, 15~30 MPa<sup>-1</sup> 범위의 solubility parameter 값을 나타내고 있으며 공용매 선택기준의 한 지표가 될 수 있다.

Table 2는 초임계유체 추출에 의해 추출된 현미유의 지방산 조성 그 solubility parameter를 나타낸다. 지방산의 solubility parameter는 Hildebrand parameter를 사용한 다음의 식을 이용하여 계산하였다[6].

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $\delta$ 는 solubility parameter,  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 는 각각 dispersion cohesion parameter, polar cohesion parameter, hydrogen bonding cohesion parameter를 나타내며 다음의 식으로 표현된다.

$$\delta_d = (\sum_i z F_d) / V \quad (2)$$

Table 2. Solubility Parameter of Fatty Acids

Common name (Molecular formula) Systematic name	Solubility Parameter ( $\delta$ ) [MPa <sup>-1</sup> ]
Palmitic acid (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) Hexadecanoic acid	16.8
Oleic acid (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ) 9-octadecenoic acid	17.3
Linoleic acid (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> ) 9,12-octadecadienoic acid	17.1
Linolenic acid (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> ) 9,12,15-octadecatrienoic acid	15.5
Squalene (C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> ) 2,6,10,15,19,23-hexamethyl- 2,6,10,14,18,22-tetracosahexane	14.8

$$\delta_p = (\sum_i z F_p^2)^{1/2} / V \quad (3)$$

$$\delta_h = (-\sum_i z U_h / V)^{1/2} \quad (4)$$

여기서  $z$ 는 contribution group을,  $F_d$ ,  $F_p$ ,  $U_h$ 는 각각 molar attraction force of dispersion group, molar attraction force of polar group과 molar internal energy를 나타낸다. 각 지방산의 solubility parameter는 14~18 MPa<sup>-1</sup>의 범위를 나타내었으며, Table 1의 용매와 비교할 때 *n*-hexane, cyclohexane, chloroform에 잘 용해될 것으로 예측된다. 그러나 본 연구에서는 26.1 MPa<sup>-1</sup>의 solubility parameter를 갖는 ethanol을 초임계유체 추출 공정의 공용매로 이용하여 초임계 이산화탄소의 극성을 증가시켜 추출량과 추출시간의 변화를 관찰하였다. Ethanol의 경우 다른 용매에 비해 지방산의 용해능은 떨어질 수 있으나 소량의 첨가시 인체에 큰 독성이 없으므로 가장 적절한 공용매의 선택이 될 수 있을 것으로 사료된다.

## 3. 실험

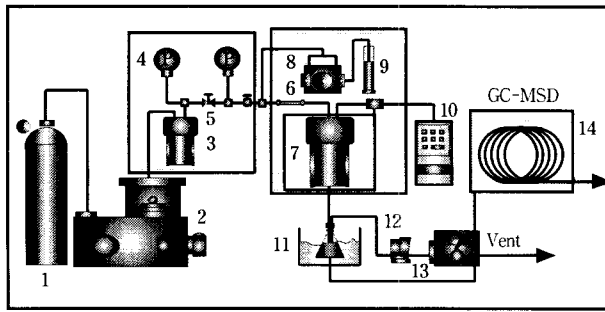
### 3.1. 시료와 용매의 준비

현미겨는 40 °C에서 이틀간 건조 후에 평균 0.5 mm의 직경으로 분쇄하여 준비하였다. 용매로는 순도 99.9%의 이산화탄소가 사용되었으며, ethanol (special grade, Duksan Co.)을 공용매로 사용하였다.

### 3.2. 공용매 추출공정

Ethanol을 공용매로 하는 초임계 추출공정 장치를 Figure 1에 나타내었다. 이 장치는 크게 가압기, 용매저장조, 반응기 및 시료채취기의 네 부분으로 나누어질 수 있다. 현미유는 추출조 안에서 현미겨와 접촉한 초임계유체에 용해되어 추출된 후에 시료채취기에서의 혼합용액의 밀도를 조절하므로써 용매와 추출액을 분리하였다.

기체 펌프 (gas booster)를 사용하여 이산화탄소를 가압하여 용매저장조에 저장시킨 후 전방압력조절기 (forward pressure regulator, Tescom 26-1021-24)를 이용하여 일정한 압력으로 부피 70 mL의 반응기에 공급된다. 가압된 이산화탄소는 오차 ±0.1 °C인 PID온도 조절기에 의하여 초임계상태까지 가열되었다. 공용매로 사용된 ethanol의 부피는 미리 계산된 상태에서 준비되었으며 ethanol의 부피농도는 각각 0.06, 0.1, 0.3%로 유지하였다. 반응기에 30 g의 현미겨를 충전하여 실험을 수행하였으며, 추출온도는 40, 50, 70 °C, 압력은 3000 psi에서 6000 psi까지 1000 psi씩 증가시키면서 실험을 수행하였다. 추출된 현미유는 시료채취조에서 상



- 1. CO<sub>2</sub> cylinder
- 2. Gas booster
- 3. SCC reservoir
- 4. Pressure gauge
- 5. Forward pressure regulator
- 6. Premixing column
- 7. Extractor
- 8. Liquid pump
- 9. Ethanol
- 10. PID temperature controller
- 11. Cold trap
- 12. Flow rate controller
- 13. Wet gas meter
- 14. Composition data generation

Figure 1. Schematic diagram to design SFE process.

압으로 감압되어 각각 현미유와 ethanol의 혼합용액과 기화된 이산화탄소로 분리되었고, 현미유와 ethanol의 혼합용액은 cold trap sampler에 수집되었다. 이산화탄소의 유량은 mass flow meter (Sierra 902C-PS)를 거쳐 측정된 후에 배출되었으며 이때의 유량은 flow meter controller에 의하여 900 sccm으로 조절되었다. 현미유의 기화를 막기 위하여 cold trap sampler는 항온조에 설치되었다. 수집된 현미유와 ethanol의 혼합용액은 진공증류 (vacuum distillation)에 의하여 분리하였다. 각 조건에서 8시간 동안 추출공정이 수행되었고, 한시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였으며 초기 1시간의 추출물은 각각의 조건별 초기 추출량과 비교되었다.

3.3. 현미유의 지방산 조성 분석

현미유에 포함된 지방산의 조성을 분석하기 위해 GC-MSD (Hewlett-Packard Co., HP 5890 II/HP 5972)가 사용되었으며, palmitic acid (C<sub>16</sub>), oleic acid (C<sub>18:1</sub>), linoleic acid (C<sub>18:2</sub>)와 squalene (C<sub>30:6</sub>)의 지방산 혼합물 (Sigma Co., purity = 99.9%)이 표준물질로 사용되었다. 추출물은 GC-MSD에 주입되기 전에 0.5% hydrochloric acid와 methanol의 혼합용액 2 mL에 동량의 추출물을 혼합하여 98 °C에서 30분간 방치하여 에스테르화한 후에 5%의 NaCl 용액 5 mL로 에스테르화를 종료하고 5 mL의 hexane을 두 번에 걸쳐 혼합한 후, 3%의 KNO<sub>3</sub> 용액 4 mL를 첨가하여 세척하였다. 컬럼의 온도는 70 °C에서 분당 5 °C의 승온속도로 320 °C까지 승온되었으며 검출기의 온도는 280 °C로 유지되었다. GC-MSD로의 주입량은 각각 1 μL였으며 사용된 컬럼은 HP-1 (30 m length × 0.2 mm I.D., Hewlett-Packard Co.)이다. Split ratio는 1:100이고 이동상은 헬륨이 사용되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 공용매가 첨가된 초임계유체의 용해능

용매에 대한 용질의 용해능은 x parameter에 의해 정성적인 예측이 가능하며, 이때 x parameter는 다음과 같은 식으로 정의된다 [7-8].

$$\chi_i = \frac{v_i}{RT} (\delta_{mix} - \delta_{sol})^2 \tag{5}$$

여기서 v<sub>i</sub>는 용매의 몰부피, δ<sub>mix</sub>는 혼합용매의 solubility parameter이고, δ<sub>sol</sub>는 지방산의 solubility parameter이다. 본 연구에서 δ<sub>mix</sub>는 ethanol이 첨가된 초임계 이산화탄소이므로 다음과 같은 식을 이용하여 계산되었다.

$$\delta_{mix} = \frac{\sum x_i v_i \delta_i}{\sum x_i v_i} \tag{6}$$

여기서 x<sub>i</sub>는 초임계 이산화탄소와 ethanol의 부피분율이다. x parameter값이 0.5이하이면 그 용질에 대한 적절한 용매의 선택이 이루어졌다고 할 수 있다. Table 3은 각 지방산에 대한 x parameter를 계산한 결과이다. x parameter는 공용매에 의한 용질의 용해도를 나타내는 값으로 공용매의 첨가에 따라 x parameter의 값은 감소하며 최소값을 거쳐 다시 증가한다. x parameter가 최소값을 기록할 때 용질에 대한 용매의 용해도는 최고값을 가지며, 본 연구에서는 대부분의 조건에서 0.5 이하를 기록하고 있다. 또한 squalene의 경우 다른 지방산에 비해 낮은 x parameter를 나타내어 squalene추출에 적절한 혼합용매가 설계된 것으로 판단된다.

4.2. 초임계유체 추출상에서의 거동

각 조건의 초기 1시간의 추출량에 대한 값을 Figure 2에 나타내었다. 각 조건에 따른 추출된 현미유의 무게(W)를 최고 추출량(W<sub>0</sub> = 2.86 g)으로 나누어서 상대적인 값으로 표시하였다. 동일한 온도에서 추출량은 압력에 따라 선형적으로 증가하였으며, 5000 psi와 6000 psi에서 온도 의존성은 온도가 증가함에 따라 추출량은 감소되었고, 50 °C 이하에서 추출량은 크게 감소하였다. 따라서 50 °C를 공정조건으로 선택하는 것이 경제성이 있는 것으로 사료된다.

Figure 3은 50 °C에서 시간에 따른 추출량의 변화를 나타낸 것으로 약 70~80%의 현미유가 4시간 안에 추출된 것을 확인할 수 있었다. 일정한 온도에서는 압력이 증가할수록 추출시간이 단축됨을 확인할 수 있었다[9-10]. 그림에서와 같이 추출물은 추출시간에 따라 초반에는 선형으로 증가하지만 후반에서는 점차 감소함을 알 수 있다.

추출속도가 감소하기 시작하는 시간을 전환시간 (transition time (t<sub>shift</sub>))이라고 정의하였으며 추출물의 90% 이상이 전환시간 전에

Table 3. Calculated x Parameters of SC-CO<sub>2</sub> with 0.1% Ethanol and Fatty Acid

Fatty Acid	3000 psi			4000 psi			5000 psi			6000 psi		
	313.15K	323.15K	343.15K	313.15K	323.15K	343.15K	313.15K	323.15K	343.15K	313.15K	323.15K	343.15K
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.3997	0.4139	0.4611	0.3802	0.3875	0.4103	0.3666	0.3704	0.3828	0.3600	0.3564	0.3582
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.4938	0.5114	0.5696	0.4697	0.4787	0.5069	0.4529	0.4576	0.4730	0.4449	0.4403	0.4426
C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.4550	0.4712	0.5248	0.4328	0.4410	0.4670	0.4173	0.4216	0.4358	0.4099	0.4057	0.4078
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.2016	0.2088	0.2326	0.1917	0.1954	0.2027	0.1848	0.1868	0.1931	0.1815	0.1797	0.1806
C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0.1227	0.1271	0.1427	0.1167	0.1189	0.1260	0.1124	0.1137	0.1175	0.1104	0.1093	0.1099

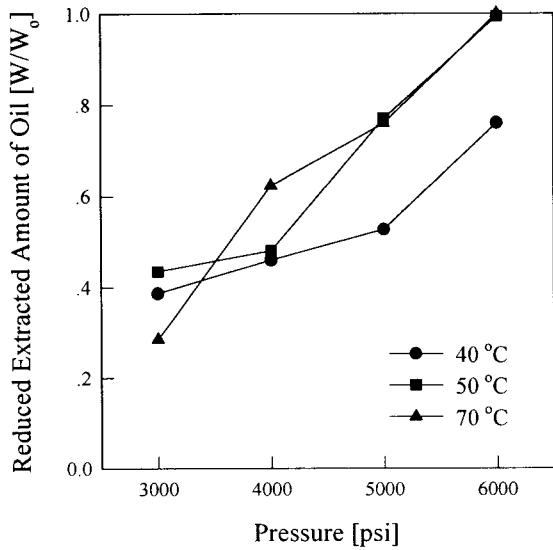


Figure 2. Extracted amount of rice oil in 1 hr vs. extraction pressure.

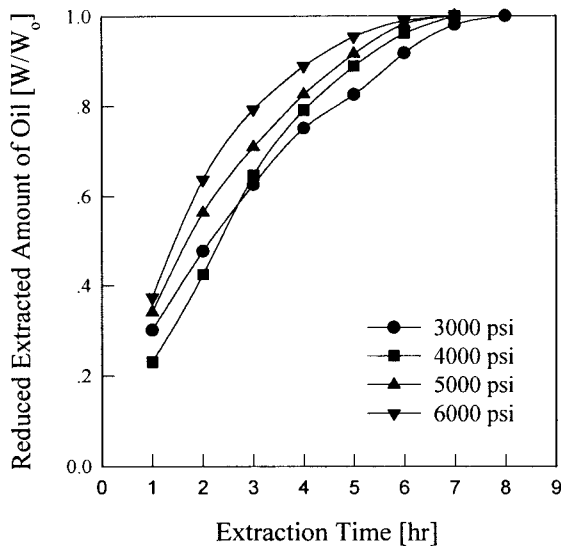


Figure 3. Percent oil extracted as a function of time of contact in extractor at 50 °C.

추출되었으며 추출속도식 또한 다음과 같은 식으로 정의된다[11].

$$m(t) = k_g A_s V_i \Delta C_m \quad (7)$$

$$A_s = 6(1 - \phi) / d_p \quad (8)$$

$$\Delta C_m = \frac{C_{sat} - \sum C_{ext}(t)}{\ln \frac{C_{sat}}{\sum C_{ext}(t)}} \quad (9)$$

여기서  $m(t)$ 는 추출된 기름의 양이고,  $A_s$ 는 초임계 이산화탄소와 고체와의 유효접촉면적,  $V_i$ 는 추출조의 고정층의 부피,  $\Delta C_m$ 는 최대 추출량과 특정시간에의 추출량과의 대수평균이며 식 (9)로 정의된다.  $k_g$ 는 고정층과 초임계유체상과의 물질전달계수이며 기타의 변수들은 초임계유체와 혼합용액에 관한 변수이다.

본 연구에서는 Takahashi가 제시한 식을 사용하여 초임계 이산화탄소의 확산계수를 계산하였다[12]. 계산된 확산계수( $D_v$ )는 초임

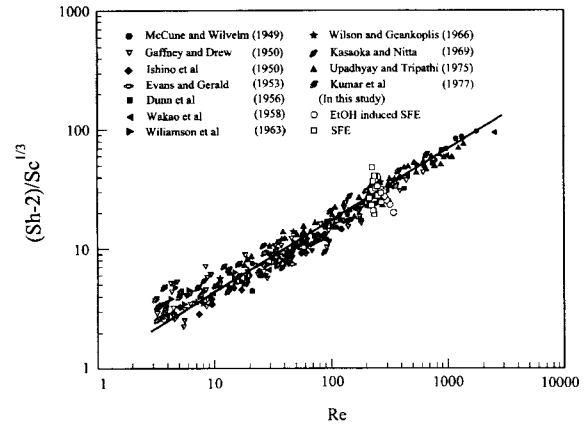


Figure 4.  $(Sh - 2)/Sc^{1/3}$  versus  $Re$  for SCF and cosolvent induced SCF phase data comparing with liquid phase.

계 이산화탄소의 밀도( $\rho$ )가  $0.959 \text{ g/cm}^3$ 일 때  $1.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 최소값을 가졌고,  $\rho = 0.664 \text{ g/cm}^3$ 일 때  $D_v = 9.71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 최대값을 기록하였다. Johnston과 Penninger[13]에 따르면 Schmidt number ( $Sc$ )는 기체상태에서 1의 값을, 액체상태에선 1000, 초임계상태에서는 약 10의 값을 갖는다. 본 연구에서 초임계유체의 Schmidt number 값은 6.0에서 47.4로 계산되었다. 초임계유체 추출은 자연대류와 강제대류의 혼합공정이기 때문에 Sherwood number ( $Sh$ )와 Schmidt number ( $Sc$ ), 그리고 Reynolds number ( $Re$ )의 계산을 다음의 모델로 수행할 수 있다[14-17].

$$Sh = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3} \quad (10)$$

$$Sh = \frac{k_g d_p M_{av}}{\rho D_v} \quad (11)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_v} \quad (12)$$

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (13)$$

여기서  $d_p$ ,  $M_{av}$ ,  $\rho$ ,  $\mu$  및  $u$ 는 각각 입자의 크기, 이산화탄소의 분자량과 밀도, 점도 그리고 용매의 표면속도를 나타낸다. Figure 4는 초임계유체상, ethanol을 첨가한 초임계유체상과 액상의 Sherwood number를 비교한 그림이다[18-26]. Reynolds number의 범위가 200에서 350이 되는 영역의 초임계상과 ethanol을 첨가한 초임계유체상은 Figure 4의 직선부위와 일치하였다. 또한 Figure 4는 초임계유체와 ethanol을 첨가한 초임계유체가 전형적인 액체의 유체역학적 거동을 보임을 잘 나타내고 있다.

#### 4.3. 추출속도에서 공용매의 역할

추출량에 대한 ethanol의 영향이 Figure 5에 나타내었다. Ethanol의 농도가 증가함에 따라 추출되는 기름의 양이 증가되었으며 0.1 vol %의 ethanol이 첨가되면 5시간에 추출이 완료되었다. Figure 6~8에 일정한 온도에서 0.1 vol % ethanol을 넣은 초임계유체 추출에 대한 추출량을 시간에 대한 함수로 나타내었다. 추출량은 압력에 따라 증가되고 70~80%의 현미유가 150분 안에 추출됨을 보여주고 있다. 따라서 초임계유체 추출에서 ethanol은 추출 시간을 단축하고 있다. 따라서 초임계유체 추출에서 ethanol이 첨가된 초임계유체 추출시 기름의 양은 첨가하지 않았을 때에 비해 3~5배가 많으며 추출시간도 단축되었다. Ethanol이 첨가된 추출량과 그렇지 않을 때의 추출 양의 비교를 Table 4에 나타내었다.

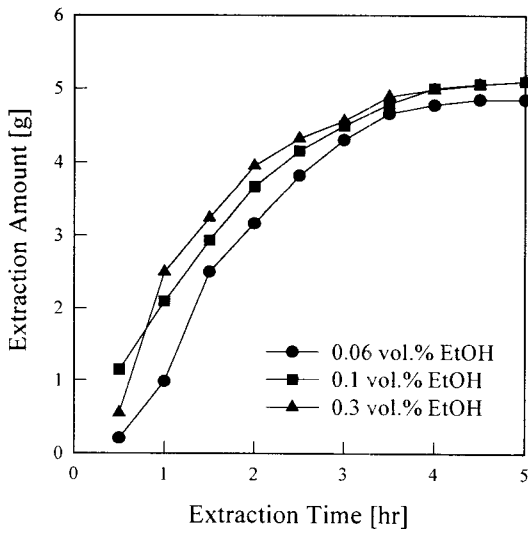


Figure 5. Effect of cosolvent amount on extracted oil amount at 50 °C.

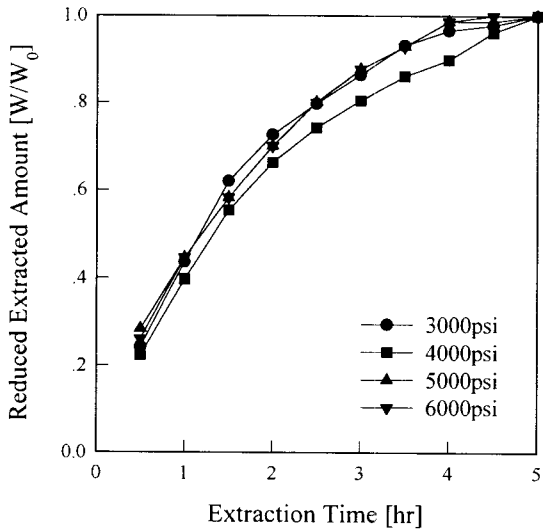


Figure 6. Percent oil extracted as a function of time of contact in cosolvent (0.1 vol % ethanol) induced extractor at 40 °C.

Table 4. Extracted Oil Amounts[g] with SFE and Cosolvent Induced SFE

Temp.	Pressure [psi]	SFE	SFE with 0.1 vol % ethanol
40 °C	3000	1.13	3.29
	4000	1.17	3.66
	5000	1.66	4.45
	6000	1.61	3.98
50 °C	3000	1.28	4.87
	4000	1.98	4.89
	5000	2.21	5.25
	6000	2.71	5.01
70 °C	3000	1.08	5.10
	4000	1.92	5.22
	5000	2.37	5.49
	6000	2.86	5.34

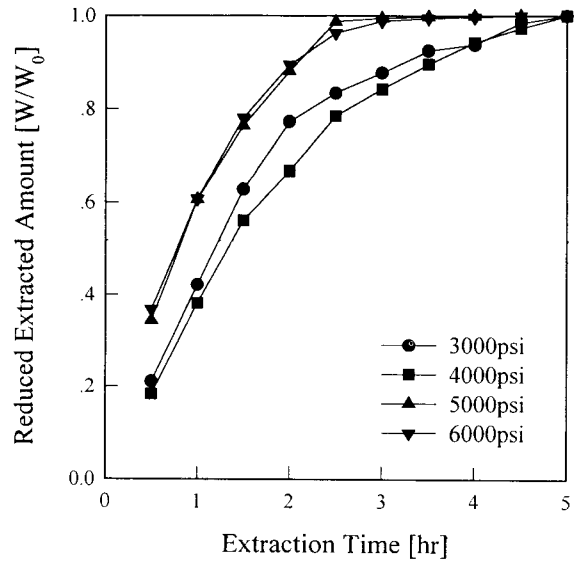


Figure 7. Percent oil extracted as a function of time of contact in cosolvent (0.1 vol % ethanol) induced extractor at 50 °C.

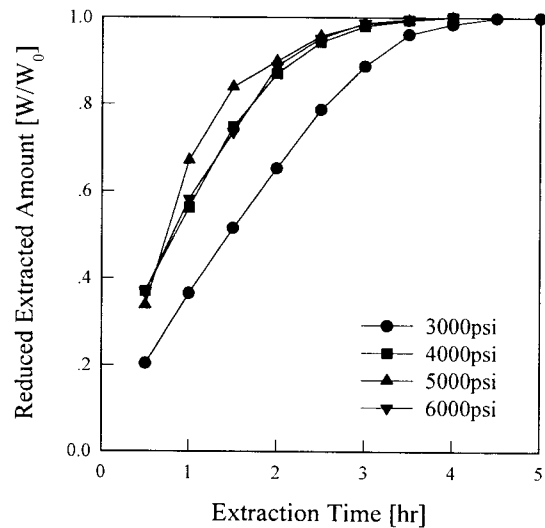


Figure 8. Percent oil extracted as a function of time of contact in cosolvent (0.1 vol % ethanol) induced extractor at 70 °C.

4.4. 기능성 지방산의 분리

Figure 9~11에서 각각의 추출된 기름의 조성을 보여주고 있다. 추출된 지방산중 특정성분 i에 관하여 ethanol을 첨가한 초임계유체 추출량과 첨가하지 않은 초임계유체 추출량을 비교하기 위하여 질량의 비를 분배계수로 나타내었다. 다음의 식은 분배계수(K)를 나타낸 것이다.

$$K_i = \frac{w_i^{CoSFE}}{w_i^{SFE}} \tag{14}$$

여기서  $w_i^{CoSFE}$ 는 ethanol이 첨가된 초임계유체 공정의 추출량이며  $w_i^{SFE}$ 는 순수한 이산화탄소 초임계유체 공정의 추출량이다. 각 추출 조건에서 지방산의 종류에 따른 K값이 Table 5에 계산되어 있다.

초임계 이산화탄소의 환산농도에 따른 추출된 지방산의 조성은 크로마토그램의 면적비로 계산되었고 Figure 9~11에 도식적으로

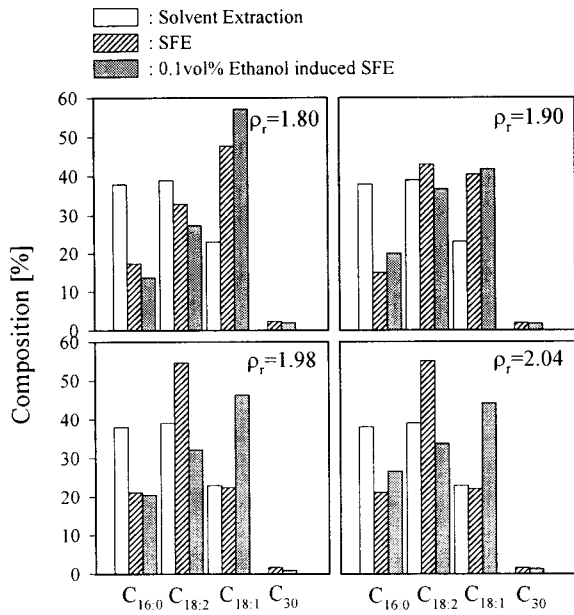


Figure 9. Comparison of the fatty acid composition of cosolvent induced SFE phase to SFE phase at 40 °C.

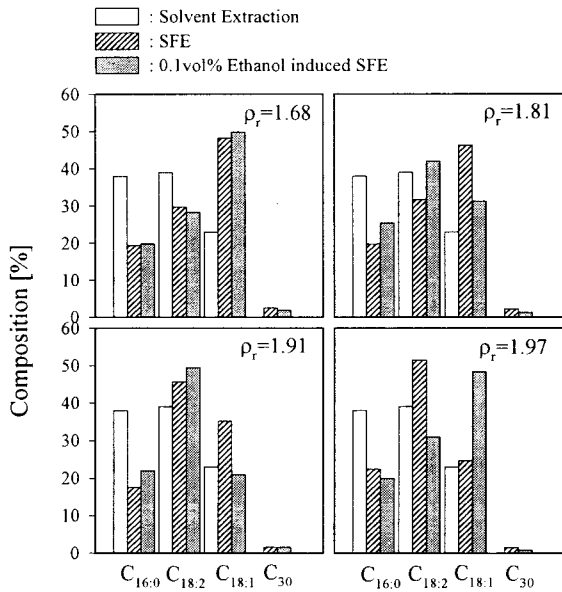


Figure 10. Comparison of the fatty acid composition of cosolvent induced SFE phase to SFE phase at 50 °C.

비교되었다. 그림에서와 같이 일정한 온도에서 환산농도가 증가함에 따라 linoleic acid는 증가된 반면에 oleic acid는 감소되었다. 그러나 palmitic acid는 초임계유체 추출보다 용매추출의 경우에 더 많은 비로 추출되었다.

Squalene의 경우에는 환산밀도가 증가함에 따라 추출비가 감소되었으며 최대 추출량은 ethanol을 첨가하지 않았을 경우, 70 °C, 3000 psi의 조건에서 2.9%, ethanol을 첨가하였을 경우 50 °C, 3000 psi에서 2.1%였다. 그리고 불포화 지방산의 최대추출량은 40 °C, 4000 psi에서 전체지방산중 83.4%였다. 따라서 최적조건으로는 40 °C와 4000 psi를 추천할 수 있다. 용매추출의 경우 약 60%의 불포화 지방산이 추출된 것에 반하여 초임계유체 추출공정에서는 80%

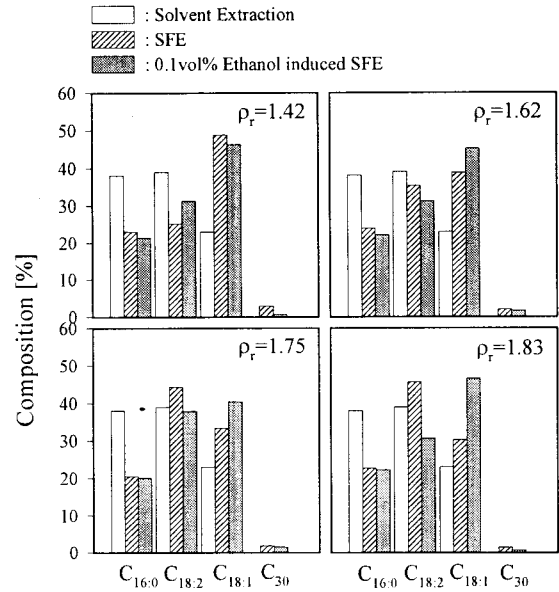


Figure 11. Comparison of the fatty acid composition of cosolvent induced SFE phase to SFE phase at 70 °C.

Table 5. Partition Coefficients of the Fatty Acids in the Extracted Oil Phase

	40 °C				50 °C				70 °C			
	3000	4000	5000	6000	3000	4000	5000	6000	3000	4000	5000	6000
$\rho_r$	1.80	1.90	1.98	2.04	1.68	1.81	1.91	1.97	1.42	1.62	1.75	1.83
C <sub>16:0</sub>	2.51	3.13	3.93	3.21	3.88	3.13	3.04	1.68	4.86	3.02	2.39	2.08
C <sub>18:2</sub>	3.84	3.16	3.57	2.60	4.05	2.77	3.49	1.15	6.64	2.80	2.32	1.51
C <sub>18:1</sub>	2.46	3.09	1.95	2.35	3.66	1.73	1.49	4.29	3.74	2.47	2.27	2.15
C <sub>30:6</sub>	2.27	3.09	2.25	3.58	3.04	2.31	1.65	0.90	3.25	2.14	5.79	0.83

정도가 추출되었다. 따라서 용매추출보다는 초임계 추출공정이 특정 지방산추출에 더 유리한 공정으로도 추천될 수 있다. 뿐만 아니라 초임계유체 추출은 열변성의 위험이 없으므로 반복에 의한 특정 성분의 분리나 농축에 적합한 공정이라 할 수 있다. 또한 소량이라면 인체에 무해한 ethanol을 공용매로 사용한 공정은 추출량을 증가시킬 뿐만 아니라 추출시간을 단축시키므로 보다 효율적으로 사용될 수 있음을 보여주고 있다.

### 5. 결 론

현미유 추출을 위한 초임계유체 추출과 ethanol을 첨가한 공용매 초임계유체 추출공정실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ethanol을 첨가한 초임계유체 추출의 경우 추출시간은 단축되었고, 추출량은 초임계유체 추출에 비해 크게 증가되었다.
- 2) 현미유에 대한 초임계유체 추출과 ethanol을 첨가한 초임계유체 추출의 추출속도는 무차원수로 관련지어져 다음의 식을 만족시킨다. 초임계유체 추출공정은 공용매의 무차원수에 대한 영향이 적음을 알 수 있었다.

$$Sh = 2 + 1.1Re^{0.6}Sc^{1/3}$$

- 3) 대략 70~80%의 현미유가 4시간에 추출이 완료되었으며 특

정한 성분에 대하여 농축공정도 가능하다는 것 또한 알 수 있었다. 특별히 용매추출에서 추출되지 않았던 squalene은 초임계유체 추출공정과 ethanol을 첨가한 초임계유체 추출공정에서만 확인이 되었으며 이로부터 특정성분의 추출공정에 대한 용매디자인 가능성이 확인되었다.

4) 초임계유체를 이용한 추출특성은 조작온도와 압력에 의하여 조절되는 환산밀도에 크게 영향을 받으며 각각의 성분에 대한 분배계수는 초임계유체의 환산밀도에 의존한다.

## Nomenclature

- $A_s$  : specific mass transfer area, [ $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$ ]  
 $\Delta C_m$  : the algebraic mean of extracted amount which was extracted in specific time from initial saturated oil amount, [ $\text{g cm}^{-3}$ ]  
 $D_v$  : molecular diffusivity, [ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ]  
 $d_p$  : particle diameter of rice bran, [cm]  
 $\delta$  : solubility parameter, [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]  
 $\delta_d$  : dispersion cohesion parameter, [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]  
 $\delta_p$  : polar cohesion parameter, [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]  
 $\delta_h$  : hydrogen bonding cohesion parameter, [ $\text{MPa}^{1/2}$ ]  
 $F_d$  : molar attraction force of dispersion group, [ $\text{J cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]  
 $F_p$  : molar attraction force of polar group, [ $\text{J cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]  
 $K$  : partition coefficient, [-]  
 $k_x$  : external mass transfer coefficient, [ $\text{cm sec}^{-1}$ ]  
 $M_{av}$  : average molecular weight, [ $\text{g mol}^{-1}$ ]  
 $m(t)$  : solute extraction rate at time t, [ $\text{g sec}^{-1}$ ]  
 $Re$  : Reynolds number, [-]  
 $Sc$  : Schmidt number, [-]  
 $sccm$  : standard cubic cm per min. [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]  
 $Sh$  : Sherwood number, [-]  
 $u$  : superficial velocity, [ $\text{cm sec}^{-1}$ ]  
 $V_t$  : total effect volume of rice bran bed, [ $\text{cm}^3$ ]  
 $W$  : weight of oil which was extracted in 1 hour, [g]  
 $w_i^S$  : fatty acid mass concentration of the  $i$ -component in parent liquid phase,  
 $w_i^{SF}$  : fatty acid mass concentration of the  $i$ -component in supercritical fluid phase,  
 $\mu$  : viscosity, [ $\text{g cm}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ]  
 $\rho$  : density, [ $\text{g cm}^{-3}$ ]  
 $\rho_r$  : reduced density, [-]  
 $U_h$  : molar internal energy, [ $\text{J mol}^{-1}$ ]  
 $\varphi$  : void volume fraction, [-]  
 $z$  : contribution group

## 참 고 문 헌

1. M. Saito, Y. Yamauchi, and T. Okuyama, "Fractionation by Packed-Column SFC and SFE", VCH, Chap. 9, NewYork, 191(1994).
2. J. F. Mead, "Lipid", Plenum press, 459(1986).

3. J. G. M. Jansson, P. J. Schoenmakers, and C. A. Cramers, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 645(1989).
4. T. S. Oostdyk, R. L. Grob, J. L. Snyder, and M. E. McNally, *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 177(1993).
5. Y. Lin and C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **66**, 1971(1994).
6. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, (1983).
7. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc., Chap. 7, N. J., (1986).
8. S. Angus, "International Thermodynamic Tables of the State Carbon Dioxide", Pergamon Press, 841(1976).
9. H. J. Kim, M. O. Shin, I. K. Hong, and K. A. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 1043(1997).
10. H. J. Kim, S. B. Lee, I. K. Hong, and K. A. Park, *Sep. & Puri. Tech.*, **15**, 1(1999).
11. I. K. Hong and K. P. Yoo, "Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry", AOCS Press, Chap. 6, Illinois, (1996).
12. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, 592(1988).
13. K. P. Johnston and J. M. L. Penninger, "Supercritical Fluid Science and Technology", ACS Symp. ser. 406., Chap. 16, Washington, D. C., (1989).
14. N. Wakao and S. Kaguei, "Heat and Mass Transfer in Packed Beds", Gordon & Breach, New York, p.156, (1982).
15. W. L. McCabe, J. C. Smith and P. Harriot, "Unit Operations of Chemical Engineering", 5th ed., McGraw-Hill, Chap. 21, New York, (1993).
16. J. S. Lee, B. J. Jeon, I. H. Jong, and I. K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 320(1995).
17. S. B. Lee, D. H. Seong, H. S. Kim, and I. K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1043(1996).
18. T. Ishino, T. Otake, and T. Okada, *Kagaku Kogaku*, **15**, 225 (1951).
19. G. C. Evans and C. F. Gerald, *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 135 (1953).
20. W. E. Dunn, C. F. Bonilla, C. Ferstenberg, and B. Gross, *AIChE J.*, **2**, 184(1956).
21. N. Wakao, T. Oshima, and S. Yagi, *Kagaku Kogaku*, **22**, 780(1958).
22. J. E. Williamson, K. E. Bazaire, and C. J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **2**, 126(1963).
23. E. J. Wilson and C. J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**, 9(1950).
24. S. Kasaoka and K. Nitta, *Kagaku Kogaku*, **33**, 1231(1969).
25. S. N. Upaghyay and G. Tripathi, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 20(1975).
26. S. Kumar, S. N. Upadhyay, and V. K. Mathur, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 1(1977).