

특집 : 식품 향기성분의 연구동향

## 초임계유체를 이용한 향기성분의 추출

이 원 영  
상주대학교 식품공학과

### Supercritical Fluid Extraction of Aromatic Compounds

Won Young Lee

*Department of Food Engineering, Sangju National University, Kyungbuk 742-711, Korea*

#### 서 론

일반적으로 향기성분 제품은 추출하는 방법과 제품의 형태에 따라 몇 가지 용어로 불리는데 우선 용매추출의 경우 그 추출물을 concretes와 oleoresin의 형태로 나눈다. Concretes와 oleoresin은 용매에 의한 조추출물이라는 점에서는 같으나 추출용제를 제거한 뒤의 형태가 concretes는 고체에 가깝고 oleoresin은 액체에 가깝다는 것이 다른 점이다. 또한 concretes를 에탄올과 같은 세척용매로 세척한 향기성분을 absolute라고 부르며 이를 다시 수증기증류법에 의해 추출한 향기성분을 volatile oil이라 한다. 또한 추출시료를 바로 수증기증류법에 의해 추출하였을 때를 essential oil이라 한다(1). 대개 volatile oil은 terpenes, oxygenated terpenes, sesquiterpenes 그리고 oxygenated sesquiterpenes로 구성되어 있고 essential oil은 여기에 diterpenes과 위에서 언급한 분류에는 속할 수 없는 특별한 물질들로 구성되어 있다. 그리고 concretes와 oleoresin은 이 밖에도 fatty acid, fatty acid methyl esters, coloring matter ( $\beta$ -carotene), coumarins, psoralens, sterols 그리고 flavones로 구성되어 있다.

향기성분들은 그 추출대상물질에 따라 수십개에서 수백개에 이르는 key compounds를 갖고 있고 이들은 열처리, 가수분해 등에 의한 추출전처리 혹은 추출방법에 따라 그 성분들이 변화하며 또한 용매추출의 경우에는 그 향기성분을 식품이나 화장품 혹은 의약품에 쓸 경우 용매의 잔류량이 문제가 되고 있다. 따라서 본 논문에서는 기존의 전통적인 방법인 용매추출, 수증기 증류법의 단점을 극복할 수 있는 첨단추출방법으로 알려진 초임계유체를 이용한 추출방법에 대하여 설명하고자 한다.

#### 초임계유체를 이용한 추출공정

초임계유체를 이용하여 휘발성물질을 추출할 때의 추재(source materials for extraction)의 형태는 크게 고체와 액체로 나눌 수 있다. 대부분의 경우는 추재가 고체이나 특별한 경우에는 citrus essential oil과 같이 압착 등에 의해 액상으로 된 것을 추재를 사용하기도 한다. 이러한 경우에는 추출공정에 있어 고체의 유입과는 다른 형태의 시스템이 설계되어야 한다. 초임계유체 추출의 경우에도 회분식, 반회분식, 연속식 등으로 시스템이 분류된다.

##### 추재가 고체인 경우

회분식 공정의 경우, 고체시료를 추출용기에 넣고 원하는 추출조건에 이르기까지 초임계용매를 주입하고 설정 실험조건에서 용매상과 추재와의 평형조성에 이르기까지 일정시간을 보낸다. 이러한 방법은 초임계용매상에 추출하고자 하는 물질과 불용성 물질과의 친화력이 존재하는 경우에는 적합지 않아 주로 초임계상에 대한 순수한 물질의 용해력을 측정하는데 자주 쓰이는 방법이다.

반회분식 공정은 원료물질을 fixed bed의 형태로 추출조에 넣고 초임계유체를 연속적으로 일정한 유속을 유지하며 펌프로 밀어 넣고 하나 이상의 분리조에서 원하는 물질을 분리하는 방법으로 실험실 규모로서는 0.1~2 dm<sup>3</sup>, pilot 규모에서는 2~50 dm<sup>3</sup> 정도의 용량이 많이 이용되고 있다. Pilot 규모이상의 대용량에서는 초임계 용매상은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 마지막의 분리조에서는 적절한 압력과 온도를 유지하여 용매상을 응축하여 액상으로 재압축, 순환하도록 설계된다(2,3). 물질을 분리하기 위한 분리조는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 압력을 조절하여 초임

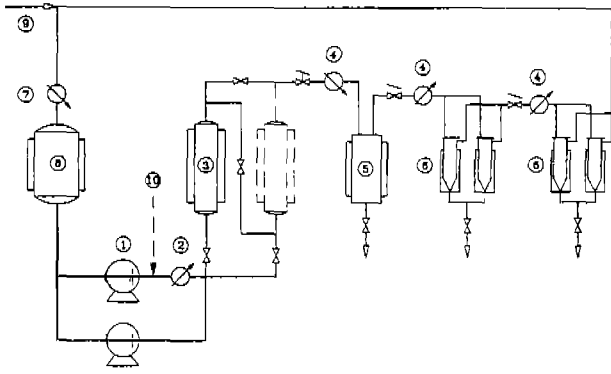


Fig. 1. Schematic representation of a pilot plant (extractor 20 dm<sup>3</sup>) used for SFE plus fractional separation of essential oils.

1, high pressure pump; 2, heater; 3, extractor; 4, heater; 5, separator; 6, cyclonic separators; 7, cooler; 8, CO<sub>2</sub> condenser; 9, CO<sub>2</sub> make-up.

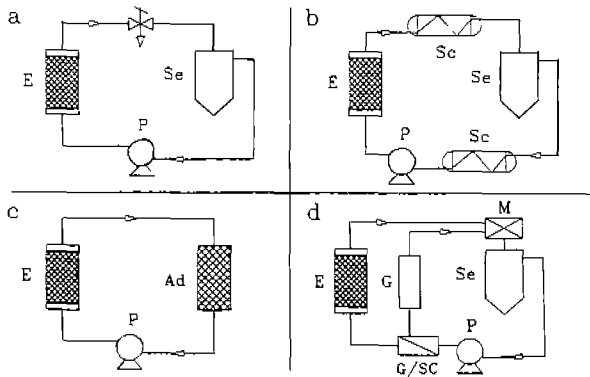


Fig. 2. Different separation processes which can be implemented after the extraction stage.

(a) decompression, (b) temperature variation, (c) adsorption, (d) antisolvent addition.

계유체의 밀도를 낮게 함으로서 물질에 대한 초임계유체의 용해력을 낮추어 물질을 분리하거나 온도를 조절하는 방법, 흡착제 혹은 반응매를 이용하는 방법 등이 있다(4,5).

추재가 액체인 경우

액체시료로부터 어떤 물질을 분별(fractionation)하는 방법으로는 고체물질의 물질분리에 이용되었던 반회분식의 흡착분리조를 이용할 수 있으며 연속공정으로는 연속식 향류고압탑을 이용하여 물질을 추출 및 분리할 수 있다. 모식도 Fig. 3에 나타난 바와 같이 초임계유체는 탑의 하부로 연속적으로 유입되어 탑의 상부에서 재순환되도록 설계되었으며 탑의 중심부로부터 유입된 액체시료 중 가벼운 물질은 탑의 상부쪽으로 무거운 물질은 탑의 하부쪽으로 유출되도록 설계되었다. 이러한 연속공정에서의 운용조작 변수로는 압력, 온도, 탑의 packing, 탑의 길이와

지름의 비, 순환비, 시료와 용매상의 비등이 된다.

추출조건에 따른 추출물의 화학적, 관능적 평가의 비교

초임계이산화탄소로 추출한 essential oil, oleoresin에 대한 연구는 Stahl 등(2)과 Moyler(6)가 1995년 이후부터 지금까지의 결과를 아주 잘 정리하여 Table 1 보여주고 있다. Nykanen 등(7)은 초임계 이산화탄소로 angelica 뿌리의 향기성분을 40°C, 추출압력을 차츰 증가시키면서 추출하여 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Terpenes과 sesquiterpenes가 주된 향기성분을 이루고 있으며 coumarins과 psoralens도 발견된다. 또한 미량성분 중에서는 paraffins이 주를 이룬다. 이러한 결과로부터 초임계 이산화탄소의 압력이 증가하면 비휘발성 물질의 추출함량이 증가하며 특히 coumarins과 psoralens의 함량은 7%.(80 bar)에서 50%(200 bar)로 상승하였으며 이때 전체 함량에서 원하지 않는 물질의 함량은 66%정도 되었다. 또한 흥미로운 사실은 수증기증류법으로 추출하였을 때와 80~90 bar의 초임계 이산화탄소로 추출한 추출물의 성분 조성은 아주 비슷하다는 사실이다.

Sankar(45)는 고분자의 추잡물(undesired high molecular-weight compounds)이 essential oil의 품질을 저하시킨다고 지적하고 black pepper로부터 essential oil을 80~100

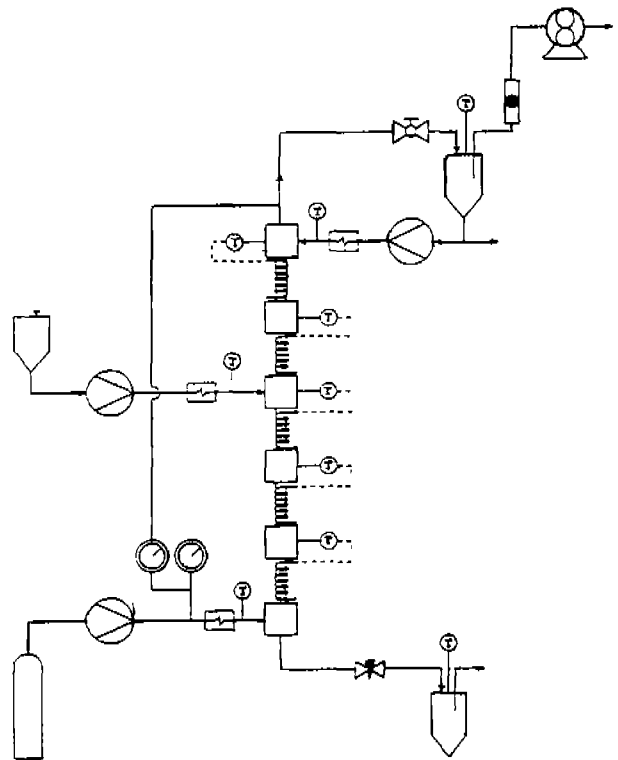


Fig. 3. Continuous counter-current high-pressure tower for the fractionation of liquid feeds by supercritical CO<sub>2</sub>.

bar, 40~60°C의 조건으로 초임계 추출을 하였을 때 100 bar, 60°C에서 매운 성분인 piperine이 회수되지 않았으며 100 bar, 40°C의 조건에서 추출된 oil에는 monoglycerides가 있음을 확인하고 그 후의 연구(19)에서 black pepper oleoresin의 최적 추출조건을 280 bar, 55°C로 설정하였다. 최적조건에서의 piperine의 함량이 50%이상이 추출되고 추출물에 대한 원하는 essential oil의 함량비로 보았을 때

최상의 초임계유체의 추출선택성은 임계점부근에서 나타난다고 결론지었다. 또한 Gopalakrishnan과 Narayanan(9)은 40~60°C, 100~600 bar의 범위에서 cardmonseed로부터 essential oil을 추출하고 비휘발성 물질의 함량이 4.5%(100 bar)에서 9.5%(500 bar)로 상승함을 확인하고 추출압력의 증가는 추출물인 비휘발성물질의 함량을 증가시키는 것으로 결론을 맺고 가장 좋은 운용압력은

Table 1. Supercritical fluid extraction of flavor and fragrance compounds (analytical results)

Angelica (root)	Nakanen et al. (7)
Anise (seed)	Ondarza and Sanchez (8)
Basil (leaf)	Gopalakrishnan and Narayanan (9)
Cardamon (seed)	Reverchon and Senatore (10)
Chamomile (flower)	Sanders (11)
Cinnamon (leaf)	Poiana et al. (12)
Citron (peel)	Cieslinski et al. (13), Kallio and Kerrola (14), Kerrola and Kallio (15)
Coriander (fruit)	Hawthorne et al. (16)
Dragonhead (leaf)	Ma et al. (17)
Evodia Rutaecarpa (herb)	Ma et al. (17)
Geranium (leaf)	Machado et al. (18)
Ginger (rhizome)	Sankar (19), Bartley and Foley (20)
Hops (fruit)	Verschuere et al. (21), Langenzaal et al. (22)
Iris (rhizome)	Bicchi et al. (23)
Jasmine (flower)	Gopalakrishnan and Narayanan (24), Rao et al. (25), Sankar (19), Reverchon et al. (26)
Lavander (flower)	Adasoglu et al. (27), Reverchon et al. (28)
Lavandula (flower)	Oszagyan et al. (29)
Kumquat (peel)	Poiana et al.(12)
Marjoram (leaf)	Reverchon et al. (30) Reverchon. (31), Hawthorne et al. (16)
Massoi (bark)	Dick et al. (32)
Mirrh (herb)	Ma et al. (17)
Onion (bulb)	Sinha et al. (33)
Oregano (leaf)	Ondarza and Sanchez (8)
Pampelmousse (peel)	Poiana et al. (12)
Paprika (fruit)	Knez et al. (34)
Pepper (fruit)	Sankar (19)
Peppermint (leaf)	Reverchon et al. (35), Hawthorne et al. (16)
Rose (flower)	Reverchon et al. (36)
Rosemary (leaf)	Reverchon and De Camillis (37), Reverchon and Senatore (38), Mendes et al. (39), Oszagyan et al. (29)
Sage (leaf)	Reverchon et al. (40)
Savory (leaf)	Hawthorne et al. (16)
Spearmint (leaf)	Barton et al. (41)
Strawberry (berry)	Polesello et al. (42)
Thyme (leaf)	Oszagyan et al. (29)
Tsuga Canndiensis (leaf)	Guinamant (43)
Vanilla (pod)	Nguyen et al. (44)

Table 2. Composition of angelica root extracts obtained by SFE at 40°C and at various pressure conditions and by steam distillation (SD)

	SFE					SD
	80	90	100	150	200	
Pressure (bar)						
Terpenes and sesquiterpenes (%)	78	80	68	41	34	81
Benzopiranooids (%)	7	8	22	3	50	8
Miscellaneous compounds (%)	15	12	10	15	16	11

100 bar 부근의 낮은 압력이라고 하였다. 이와 같은 결과는 Reverchon(35), Kerrola과 Kallio(15), Oszagyan 등(29)의 결과에서도 확인된 바 있다. 즉, 결론적으로 추출온도 40~50°C, 추출압력 100 bar 부근이 고분자의 추잡물이 초임계유체에 대한 용해성이 가장 낮아 고품질의 essential oil을 얻을 수 있다.

식물체를 대상으로 한 초임계 추출시 발생하는 또 하나의 문제점은 paraffinic compounds들이 추출조건에 상관없이 나타난다는 점이다. 그 이유는 Fig. 4(31)에 나타낸 바와 같이 식물체에 있어 향기성분들은 세포내에 존재하고 왁스는 식물체의 잎 등에서 표면에 존재하여 추출조에 항상 동반하여 투입되기 때문이다. 그러나 다행스러운 것은 이러한 왁스들은 essential oil과 친화성이 크지 않아 분리조에서 압력과 온도를 조절한다면 침전시킬 수 있다는 점이다. 이러한 결론은 Stahl 등(2,46)의 다양한 식물체를 대상으로 한 추출실험에서 0°C의 액체 이산화탄소가 terpenes과는 잘 섞이면서 탄소수가 25개 이상인 paraffines은 거의 추출이 되지 않아 분리조를 0°C로 유지할 경우 paraffines은 거의 침전시키고 다음 분리조에서 essential oil을 쉽게 회수할 수 있다고 하였다.

#### 액체이산화탄소와 초임계이산화탄소의 추출물의 비교

식물체를 대상으로 초임계유체를 이용한 향기성분의 추출에 있어 왁스물질들의 제거는 앞서 논한 바와 같이 분리조에서 충분히 분획하여 제거할 수 있다. 이러한 결과로부터 만약 액체 이산화탄소로 왁스물질들을 제거하고자 한다면 어떻게 될까? 실제로 0°C 부근에서 액체 이산화탄소로 추출하면 parffines들은 추출되지 않는다. 하지만 액체이산화탄소의 밀도가 0.8~1.1 g/cm<sup>3</sup> 정도여서 액체이산화탄소 자체가 큰 용해력을 지닌 용매가 된다. 따라서 essential oil의 품질을 저하시키는 추잡물의 동반추출은 피할 수 없다. 이에 관한 연구들로서는 Bestmann 등(47)이 thyme leaves로 실험하였고 Chen과 Ho(48)는 ginger로 실험하였을 때 비휘발성 물질의 함량이 추출물의 67%나

된다고 하였다. 즉 paraffines을 제거하기 위하여 액체이산화탄소로 추출하는 방법은 초임계 이산화탄소의 추출 방법보다 많은 추잡물이 발생하고 이는 초임계 추출 후 paraffines을 제거하는 방법보다 고분자의 추잡물로부터 essential oil을 분리하는 조작이 훨씬 어려워 실용성이 낮은 방법이라 할 수 있다.

#### 초임계유체와 수증기 증류 추출물의 비교

Reverchon과 Senatore(38)은 수증기증류와 초임계유체추출법을 이용하여 rosemary essential oil을 비교하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 수증기 증류 추출물에는 terpene hydrocarbons들이 많이 있었으며 초임계 추출의 경우 oxygenated 화합물들이 많이 존재하였다. 판능평가에서는 수증기증류보다 초임계 추출물의 향이 더 자연의 향을 나타내었다. Marjoram essential oil의 경우(30)에도 초임계유체 추출물이 열적 열화의 산물인 cis-sabinene hydrate와 cis-sabinene hydrate acetate가 적은 양으로 나타났으며 이러한 결과는 chamomile essential oil(10)에서도 같은 경향을 나타내었다. 즉 이상의 결과를 종합하여 보면 초임계유체 추출은 열에 민감한 물질, 가수분해물질 혹은 가수용해성 물질의 열화를 피할 수 있는 추출방법으로 여겨지고 있다.

#### 초임계유체 추출시 보조용매의 이용

초임계 이산화탄소에 액상의 보조용매를 첨가하여 추출용매로 이용하는 경우는 초임계 이산화탄소의 polarity가 hexan과 같아 추재에 존재하는 극성물질의 추출에는 그 효율성이 낮아지기 때문이다. 보조용매를 이용한 초임계추출은 Rao 등에 의해 행해진 바 있다. Rao 등(25)은 보조용매로 methanol, acetone과 DMSO(dimethyl sulfoxide)를 이용하여 jasminc꽃으로부터 향기성분을 추출하였다. 120 bar, 40°C, 3.5 mol%의 acetone을 보조용매로 사용하였을 때 cis-jasmone의 용해력이 266%까지 증가하였고 n-anthranilate, benzylacetate를 비롯한 모든 종류의 향기성 물질의 추출수율을 증가시키는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 물질들은 초임계이산화탄소만을 이용하였을

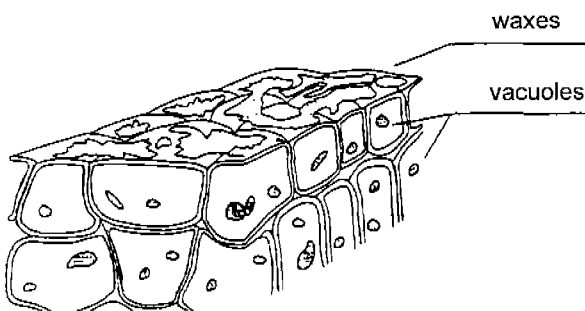


Fig. 4. A schematic representation of the leaf structure and the locations of cuticular waxes and vacuoles.

Table 3. Comparison between rosemary oil isolated by SFE at 40°C and 100 bar with fractional separation, and steam-distilled oil (SD)

	Area (%)	SFE	SD
Monoterpene hydrocarbons	15.5	15.5	36.5
Monoterpenes oxygenated	73.7	73.7	59.4
Sesquiterpene hydrocarbons	6.6	6.6	2.2
Sesquiterpenes oxygenated	0.8	0.8	0.9
Other compounds	1.3	1.3	0.7

때도 추출이 가능한 성분들이어서 실제로 이들 물질의 전체 향기성분에 대한 선택성은 알기 어렵다. 이와 비슷한 연구가 Bicchi 등(23)에 의해서도 *iris rhizomes*에 대해 이루어졌으며 유기용매 추출보다 초임계 추출의 수율이 좋다고 하였다. 그러나 보조용매의 이용이 추출시간의 단축 및 추출수율을 증가시키는 것은 사실인 것으로 여겨지나 보조용매로 인한 자연향의 변질이나 추출후 보조용매의 회수 등의 문제가 남아 있어 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 여겨진다.

### 초임계유체 추출시 공정변수들의 영향

초임계유체 추출공정 조작변수인 온도, 압력의 변화에 대한 성분분석 및 추출조건의 최적화에 관한 연구들은 다수 있으나 실제로 이들 조건만으로는 공정의 scale-up이나 믿을 만한 추출모델식을 세우기에는 부족하다. 즉 추출시간, 용매상의 유속, 추체의 입자크기 그리고 입자들의 분포등이 고려될 필요가 있다. 일반적으로 추출속도는 추출시간에 대한 추출수율의 정도로 Fig. 5(49)와 같이 나타내며 추출초기부터 일정시간까지의 직선은 추출용매상과 추출목적물 사이의 평형상태로 그 후의 수평선에 가까워지는 지점부터는 주어진 추출조건에서 추출되어질 수 있는 총량을 나타낸다. 또한 Ozer 등(50)의 보고에 따르면 추출시간에 따라 추출초기에는 monoterpenes이 후기에는 고분자 물질들이 추출된다. Kerrola 등(51)의 연구에서도 초임계 이산화탄소로 *angelica* 뿌리에서 향기성분을 추출할 때 추출시간에 따라 3개의 분획을 받으면 첫 번째 분획에서는 monoterpenes이 83%, 두 번째분획에서는 55% 그리고 세번째 분획에서는 14%가 회수되었으며 oxygenated monoterpenes과 sesquiterpenes은 주로 두 번째 분획에서 회수되었고 고분자 물질들은 세 번째 분획에서 나타났다으며 세번째 분획 중 34%는 coumarins과 psoralens 그리고 43%는 지방산 등으로 분석되었다.

한편 Reverchon 등(40)은 초임계 이산화탄소로 90 bar, 50°C에서 시간에 따른 추출량의 변화를 관찰하면서 추출시간에 따라 추출물의 성분이 달라짐을 인식하고 이를 추출되는 물질의 성분에 따라 추출용매로의 확산계수가 달라짐으로 설명하고 Fig. 6에서 추출물에 존재하는 어떤 단일 성분이 추출되는 모든 물질의 용매상으로의 확산을 다 설명할 수 없음을 증명하였다.

또한 일반적인 추출공정에서처럼 초임계 추출공정에서도 내부물질이동의 과정이 추출공정의 율속단계가 될 때 추체입자의 크기와 그 분포는 물질확산경로의 길이와 관계있어 추출수율에 상당한 영향을 줄 수 있다고 보고하였다(52). 만약 외부물질전달 혹은 평형상태가 율속단계가 될 경우에는 입자의 크기가 추출속도에는 영향을 줄 수 없다고도 하였다. 즉 외부물질전달계수가 율속단계일 때

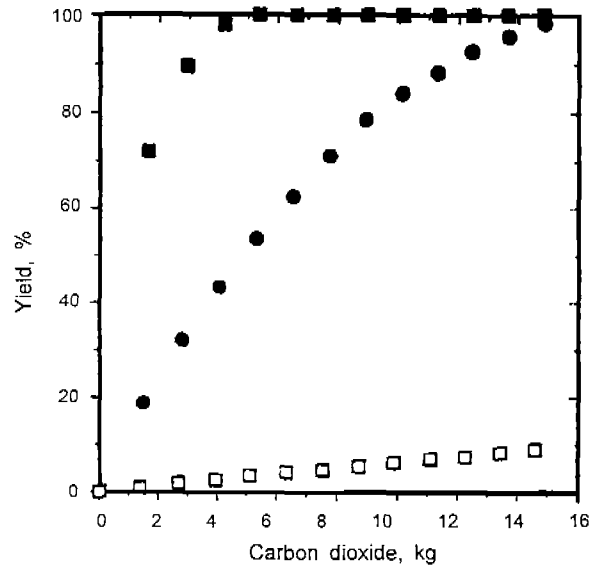


Fig. 5. Yield of simultaneous extraction of oil, essential oil and water from coriander seeds at 200 bar and 40°C as a function of the total amount of CO<sub>2</sub> used.

■, essential oil; ●, vegetable oil; □, water.

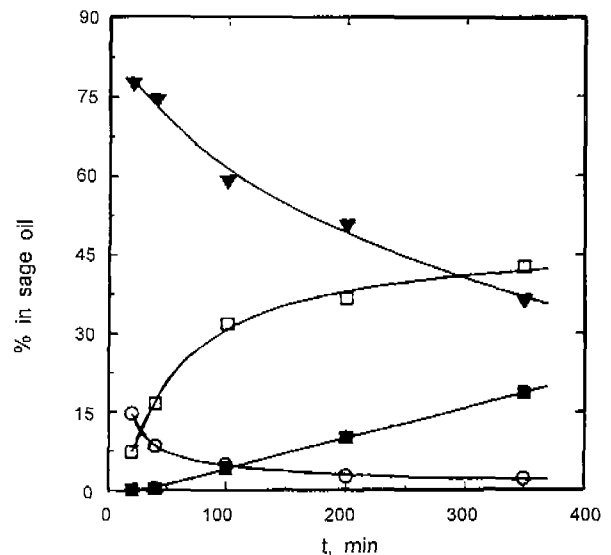


Fig. 6. Variation of sage oil composition with extraction time.

○, terpenes; ▼, oxygenated terpenes; □, sesquiterpenes; ■, oxygenated sesquiterpenes.

는 추출용매의 유속이 추출속도를 좌우하게 되고 내부물질전달계수가 율속단계일 때는 추출용매의 영향력은 거의 무시할 만하여 오직 추출물질의 이동경로 길이에 영향을 받게 된다(53).

### 결론

앞에서도 언급한 바와 같이 초임계유체 추출공정은 기

존의 용매추출 및 수증기 증류법에 비하여 자연향을 생산할 수 있고 분획의 공정을 통하여 쉽게 잡물질을 줄일 수 있다. 이러한 목적에서 운용되는 초임계 이산화탄소의 밀도는  $0.25 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$  이고 그 이상의 밀도에서는 잡물질이 많이 추출됨을 알았다. 또한 상업적인 관점에서도 초임계유체를 이용한 추출법을 유용하며 현재 실제로 상업화가 진행중이다. 그러나 여전히 초임계유체를 이용한 향기 성분의 추출에 다양한 연구자료가 필요하며 또한 각 성분 에 대한 믿을 만한 용해도에 관련한 자료가 필요하다. 또한 공정변수에 대한 연구는 아직도 부족하고 산만하며 특히 수학적 모델화는 시작단계이다. 최근의 추출후 추출물의 분획을 통하여 essential oil에서 불필요한 잡물질을 없애는 기술은 매력적이며 고부가가치를 창출할 수 있는 분야이다.

### 참 고 문 헌

1. Encyclopaedia of food science and technology. Wiley, New York (1992)
2. Stahl, E., Quirin, K.W. and Gerard, D.: *Verdichete Gase zur Extraction und Raffination*. Springer, Berlin (1987)
3. Reverchon, E. and Sesti Osseo, L.: Comparison of processes for supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from soybean seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 1007 (1994)
4. Perrut, M.: High performance extract-solvent separators. In *Proceedings of the first international symposium on supercritical fluids*, Perrut, M. (ed.), p627 (1988)
5. Birtigh, A. and Brunner, G.: Regeneration of loaded supercritical fluids. In *Proceedings of the third congresso italiano sui fluidi supercritici e loro applicazioni*, Kikic I. and Alessi P. (eds.), p.67 (1995)
6. Moyler, D.A.: Extraction of natural products using near-critical solvent. In *Extraction of flavours and fragrances with compressed CO<sub>2</sub>*, King, M.B. and Bott, T.R. (eds.), Blackie, Glasgow (1993)
7. Nykanen, I., Nykanen, L. and Alkio, M.: Composition of angelica root oils obtained by supercritical CO<sub>2</sub> extraction and steam distillation. *J. Essential Oil Res.*, **3**, 229 (1991)
8. Ondarza, M. and Sanchez, A.: Steam distillation and supercritical fluid extraction of some mexican spices. *Chromatographia*, **30**, 16 (1990)
9. Gopalakrishnan, N. and Narayanan, C.S.: Carbon dioxide extraction of indian jasmine concrete. *J. Flavour Fragr.*, **6**, 135 (1991)
10. Reverchon, E. and Senatore, F.: Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 154 (1994)
11. Sanders, N.: Extraction of natural products using near-critical solvent. King, M.B. and Bott, T.R. (eds.), Blackie, Glasgow, p.43 (1994)
12. Poiana, M., Sicari, V. and Neri, B.A.: Extraction par CO<sub>2</sub> supercritique de certaines essences d'agrumes, 3eme Colloque sur les fluides supercritiques. Applications aux produits Natruels, Pellerin, P. and Perrut, M. (eds.), p.173 (1996)
13. Cieslinski, B.G., Wilkinson, G.T., Kluba, R. and Hornby, S.: Optimal conditions for the separation of essential oil from liquid carbon dioxide extracts of coriander seeds. In *Proceedings of the third international symposium on supercritical fluids*, Perrut, M. and Brunner, G. (eds.), **2**, 323 (1994)
14. Kallio, H. and Kerrola, K.: Application of liquid carbon dioxide to the extraction of essential oil of coriander. *Lebensm. Unters. Forsch.*, **195**, 545 (1992)
15. Kerrola, K. and Kallio, H.: Volatile compounds and odor characteristics of carbon dioxide extracts of coriander fruits. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 785 (1993)
16. Hqwthorne, S.B., Riekkola, M.L., Serenius, K., Holm, Y., Hiltunen, R. and Hartonen, K.: *J. Chromatogr.*, **634**, 297 (1993)
17. Ma, X., Yu, X., Zhen, Z. and Mao, J.: Analytical supercritical fluid extraction of chineses herbal medicines. *Chromatographia*, **32**, 40 (1991)
18. Machado, A.S.R., Gomes de Azavedo, E., Sardinha, R.M. A. and Nunes da Ponte, M.: High pressure CO<sub>2</sub> extraction from geranium plants. *J. Essential Oil Res.*, **5**, 185 (1993)
19. Sankar, K.U.: Supercritical fluid carbon dioxide technology for extraction of spices and other high value bio-active compounds. In *Supercritical fluid processing of food and biomaterials*, Rizvi, S.S.H. (ed.), p.155 (1994)
20. Bartley, J.P. and Foley, P.: Supercritical fluid extraction of australian-grow ginger. *J. Sci. Food Agric.*, **66**, 365 (1994)
21. Verchuere, M., Sandra, P. and David, F.: Fractionation by SFE and microcolumn analysis of the essential oil and the bitter principles of hops. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 388 (1992)
22. Langenzaal, C.R., Chandra, A., Katsiotis, S.T., Scheffer, J.J.C. and De Haan, A.B.: Analysis of supercritical carbon dioxide extracts from cones and leaves of *Humulus lupulus* L. cultivar. *J. Sci. Food Agric.*, **53**, 445 (1990)
23. Bicchi, C. Rubiolo, P. and Rovida, C.: Analysis of constituents of Irisrhizomes: Simultaneous SFE of irones and iridals from *Iris Pallida* L. *J. Flavour Fragr.*, **8**, 261 (1993)
24. Gopalakrishnan, N. and Narayanan, C.S.: Supercritical carbon dioxide extraction of cardamom. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1976 (1991)
25. Rao, G.V.R., Srinivas, P., Sastry, S.V.G.K. and Mukhopadyay, M.: Modeling solute-cosolvent interactions for supercritical fluid extraction of fragrances. *J. Supercrit. Fluids*, **5**, 19 (1992)
26. Reverchon, E., Della Porta, G. and Gorgoglione, D.: Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of jasmine concrete. *J. Supercrit. Fluids*, **7**, 60 (1995)
27. Adasoglu, N., Dincer, S. and Bolat, E.: Supercritical fluid extraction of essential oil from Trukish lavender flowers.

- J. Supercrit. Fluids*, 7, 93 (1994)
28. Reverchon, E., Della Porta, G. and Senatore, F. : Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and fraction of lavender essential oil and waxes. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1654 (1995)
  29. Lamberkovics, K.E. : Supercritical fluid extraction of essential oils from mixtures of medicinal plants. In *Proceedings of the third symposium on supercritical fluids*, Perrut, M. and Brunner, G. (eds.), Vol. 2, p.453 (1994)
  30. Reverchon, E., Donsi, G. and Pota, F. : Extraction of essential oils using supercritical CO<sub>2</sub> : effect of some process and pre-process parameters. *Int. J. Food Sci.*, 3, 187 (1992)
  31. Reverchon, E. : Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves : mass transfer and optimization. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 256 (1992)
  32. Dick, R., Quirin, K.W. and Crcsp, P. : Massoia lactone, extraction et concentration par le CO<sub>2</sub> supercritique. *Parfums, Cosmetiques, Aromes*, 103, 91 (1992)
  33. Sinha, N.K., Guyer, D.E., Gage, D.A. and Lira, C.T. : Supercritical carbon dioxide extraction of onion flavors and their analysis by a gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 842 (1992)
  34. Kncz, Z., Posei, F. and Golob, J. : Extraction of plant materials with supercritical CO<sub>2</sub>. In *Proceedings of the second international symposium on supercritical fluids*, McHugh, M.A. (ed.), p.101 (1991)
  35. Reverchon, E., Ambruosi, A. and Senatore, F. : Isolation of peppermint oil using supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *J. Flavour Fragr.*, 9, 19 (1994)
  36. Reverchon, E., Della Porta, G. and Gorgoglione, D. : Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of volatile oil from rose concrete. *J. Flavour Fragr.*, 12, 37 (1997)
  37. Reverchon, E. and De Camillis, M. : Produzione di estratti alimentari mediante SCFE, Ind. Aliment. p.266 (1991)
  38. Reverchon, E. and Senatore, F. : Isolation of rosemary oil : comparison between hydrodistillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *J. Flavour Fragr.*, 7, 227 (1992)
  39. Mendes, R.L., Coelho, J.P., Fernandes, H.L., Marrucho, I. J., Cabral, J.M.S., Novais, J.M. and Palavra, A. : Applications of supercritical CO<sub>2</sub> extraction to microalgae and plants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 62, 53 (1995)
  40. Reverchon, E., Della Porta, G. and Taddo, R. : Extraction of sage essential oil by supercritical CO<sub>2</sub> : influence of some process parameters. *J. Supercrit. Fluids*, 8, 302 (1995)
  41. Barton, P., Hughes, R.E. and Hussein, M.M. : Supercritical carbon dioxide extraction of peppermint and searmint. *J. Supercrit. Fluids*, 5, 157 (1992)
  42. Polesello, J., Lovati, F., Rizzolo, A. and Rovida, C. : Supercritical fluid extraction as a preparative tool for strawberry aroma analysis. *J. High Res. Chromatogr.*, 16, 555 (1993)
  43. Cuinamant, J. : Extraction par fluide supercritique : applications aux arômes et aux parfums. *Parfums, Cosmétiques, Aromes*, 104, 81 (1929)
  44. Nguyen, K., Barton, P. and Spencer, J.S. : Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. *J. Supercrit. Fluids*, 4, 40 (1991)
  45. Sankar, K.U. : Studies on the physicochemical characteristics of volatile oil from pepper extracted by supercritical carbon dioxide. *J. Sci. Food Agric.*, 48, 483 (1989)
  46. Stahl, E., Quirin, K.W. and Gerard, D. : Solubilities of soybean oil, jojoba oil and cuticular waxes in dense carbon dioxide. *Fette Seifen Anstrichmittel.*, 12, 458 (1983)
  47. Bestmann, H.J., Erler, J. and Vostrowsky, O. : Extraktion von thymian mit flüssigem CO<sub>2</sub> im labormaßstab. *Lebensm. Unters. Forsch.*, 180, 491 (1985)
  48. Chen, C.C. and Ho, C.T. : Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil extracted with liquid carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 322 (1988)
  49. Cathpole, O.J., Andrews, E.W., Toikka, G.N. and Wilkinson, G.T. : Mathematical models for the extraction of oils from plant matrices using near critical solvent. In *Proceedings of the third international symposium on supercritical fluids*, Perrut, M. and Brunner, G. (eds.), 2, 47 (1994)
  50. Ozer, E., Platin, S., Akman, U., Ortacsu, O. and Goto, M. : *Doga* (Trukish J. Chem.), 16, 273 (1992)
  51. Kerrola, K., Galambosi, B. and Kallio, H. : Characterization of volatile composition and odor of angelica root extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1979 (1994)
  52. Reverchon, E. and Sesti, O.L. : Modelling the supercritical extraction of basil oil. In *Proceedings of the third symposium on supercritical fluids*, 2, 189 (1994)
  53. Reverchon, E. : Mathematical modelling of supercritical extraction of basil oil. *AIChE J.*, 42, 1765 (1996)