

# 초임계 이산화탄소를 이용한 감마 리놀렌산의 분리에 대한 연구 A Study of Separation of $\gamma$ -linolenic acid with Supercritical Carbon Dioxide

조인호\*, 상희선\*\*  
In-Ho Cho\*, Hie-Sun Sang\*\*

## <Abstract>

In different approaches were extracted from evening primrose seed by supercritical fluids carbon dioxide and for comparison with hexane as solvent. The extracts have been analyzed qualitatively and quantitatively to evaluate yield and selectivity of  $\gamma$ -linolenic acid. The yields extracts with supercritical fluids carbon dioxide were higher than those with hexane. When this process produces commercially, will get a many economic profit.

**Keywords :** *supercritical fluids,  $\gamma$ -linolenic acid, primrose oil-extraction, natural substance, S.F.E*

## 1. 서론

예로부터 인류는 본능과 경험에 의하여 천연물을 직접 질병치료에 이용하였다. 자연과학의 발전으로 약용으로 이용되는 천연물에서 약효성분의 메커니즘이 규명됨에 따라 단일성분으로 분리된 활성성분을 직접 약품으로 이용하거나 가치 있는 의약품의 합성에 원료로 사용되고 있다. 지금까지 천연물에서 활성성분의 분리는 여러 방법이 있으나 용매추출법이 주로 이용되어졌다. 1990년대 이후 활발히 진행된 초임계 유체를 이 이용한 천연물추출은 재래의 용매추출법과 비교할 때 몇 가지 장점이 있다. 용매의 재처리가 쉽게 해결할 수 있고, 추출과정에서 열적 불안정한 물질을 보다 효율적으로 분리할 수 있다. 그리고 용매 추출법에서는 얻고자 하는 성분외 다른

물질이 함께 추출되어 추출물의 정제에 많은 노력이 요구되어진다. 그러나 초임계 유체를 이용한 추출법은 계의 온도와 압력을 적절히 조정하면 추출물의 선택성을 높이고 정제의 비용을 절감할 수 있다.

초임계유체기술은 물질이동과 열 이동이 빠르고, 저점도, 높은 확산계수로 인한 미세공으로 빠른 침투성 등과 같은 초임계유체의 장점을 이용한 기술로서, 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에서의 저효율, 저품질, 저속, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목받고 있다. 대표적인 초임계유체로 임계점이 상온에 가깝고, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소 ( $T_c=31^\circ\text{C}$ ,  $P_c=73\text{atm}$ )를 사용하면 환경친화성

\* 교신저자, 정회원, 경일대학교 소방방재학 전임강사, 理博, 712-701 경북 경산시 하양읍 부호리 33  
E-mail: chogasan@hanmail.net,

\*\*정회원, 경일대학교 소방방재학 교수, 工博  
712-701 경북 경산시 하양읍 부호리 33

\* Corresponding Author, Prof. School of fire & Prevention Kyungil Univ.

712-701 ROK, 33 buho, Hayang, Gyeongsan, Gyeongbuk  
\*\* Professor School of fire & Prevention Kyungil Univ.  
712-701 ROK, 33 buho, Hayang, Gyeongsan, Gyeongbuk

또는 에너지 절약형 공정개발이 가능하다.<sup>1</sup>

현재, 초임계 유체는 종래의 용매의 개념을 초월하는 새로운 용매로서 소재, 물질, 공정분야 등 여러 분야에서 공학적인 적용이 기대되고 있으며, 미국, 일본, 독일 등과 같은 선진국에서는 환경친화용매로써 새로운 기술 환경 변화에 적용하기 위하여 초임계 유체공정기술을 기술 경쟁력의 원천이 되는 핵심기술 분야로 지정하여 국가차원에서 전략적으로 육성하고 있다. 약용생물분야는 음료, 식품첨가물, 노화방지, 항암제로 인류에게 유용하게 응용할 수 있으며, 이를 초임계유체 추출기법을 사용하여 다양한 약용자원을 효율적으로 고 순도로 분리 적용하는 친환경분리기법의 하나이다.

본 연구의 초임계유체 추출용기를 제작하여, 달맞이 종자유의 유효성분인 r-linolenic acid를 초임계 유체기술을 활용하여 추출하였다. 필수 지방산은 인체에서 신경, 근육조직의 구성요소와 에너지로써 중요한 작용과 세포들이 정상적인 활동을 하게 한다. 자연에서 달맞이 종자와 모유만이 함유하는 필수지방산 GLA (Gamma Linolenic Acid)는 Omega-6를 체내에서 프로스타글란딘으로 전환하여 혈액순환을 원활히 하고 콜레스테롤의 개선에 효과가 있으며, 호르몬 분배의 균형을 통하여 신체기능의 정상화와 여성들의 생리불순과 생리통에 효과가 크고, 피부의 개선효과 등 보고되어있다.

이와 같은 효능을 가진 r-linolenic acid를 천연물로부터 효율적으로 분리하는 초임계 유체 추출은 유기용매추출법에 비해 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에서 저 품질, 저 효율, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적인 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신 기술이다. 본 연구에서 초임계 유체 추출법으로 달맞이 씨앗에서 고효율, 고순도의 r-linolenic acid를 추출 분리하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 이론적 고찰

#### 2.1.1 초임계 유체의 특성

물질은 온도와 압력의 의존하여 상태가 변화하나, 특정온도 이상에서는 아무리 압력을 가하여도 액화가 일어나지 않는 상태가 초임계상이라고 불리어지고 있다. 이때 특정온도 값을 임계

온도, 임계압력이라 한다. Fig1.에서 물질의 P-T diagram의 초임계유체 영역에서 본 연구 과정의 실험이 수행되었다.

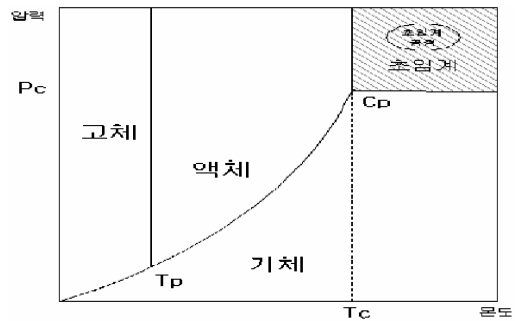


Fig. 1 p-t Diagram (T<sub>p</sub>; triple point, P<sub>c</sub>; critical press, T<sub>c</sub>; critical temp, C<sub>p</sub>; critical point).

초임계 유체는 온도가 증가함에 따라 기체의 성질과 유사하고, 압력이 높아지면 밀도가 커지며 액체의 성질과 유사하다. 일반적으로 천연물 추출에 많이 이용되는 초임계 유체 CO<sub>2</sub>의 T<sub>c</sub>는 304.15K, P<sub>c</sub>는 7.38MPa 이고, 활용도에 따라 다양한 물질이 이용되어진다.

Table1.은 대표적인 단일계 물질의 임계점을 나타내었다. 이산화탄소의 임계온도는 상온에 가까우며 임계압력은 비교적 높으며, 물 과 암모니아 경우 임계온도와 압력이 매우 높다. 이는 분자간의 수소결합 형성으로 그 영향이다.

초임계 상태의 물리 화학적 성질 (밀도, 점도, 확산계수, 전기전도도, 유전상수 등) 이 대기압 하에서 상태와는 아주 다른 현상을 보인다. 그 예로서 초임계 상태의 water는 분자간의 수소결합의 형성 되지 않으므로 일반 유기물질과 잘 혼합할 수 있으며, 또한 강한 산화력을 가지므로 유기 물질로 빠르게 분해할 능력을 가진다. 이러한 초임계 상태의 물리적 성질 중에서 밀도, 점도, 확산계수가 초임계추출의 중요한 인자로서 작용한다[4-5].

Table 1. Critical data for pure components

component	Tc [K]	Pc [MPa]
CO <sub>2</sub>	304.15	73
Ethane	305.4	4.88
CClF <sub>3</sub>	301.95	3.87
Propane	369.8	4.25
Ammonia	405.5	11.35
Ethanol	513.9	6.14
Water	647.3	22.12

### 2.1.2 초임계 유체의 점도와 확산계수

점도나 확산계수가 기체처럼 작기 때문에 표면 장력이 0에 가까워져 미세한 공극을 가진 물질에도 쉽게 침투할 수 있다. 이는 추출과정에서 천연물의 세포막을 쉽게 통과하여 유효성분을 용해시켜 빠른 시간에 용출 시킬 수 있는 장점이 있다. 이산화탄의 자가 확산계수는 보통의 액상의 용질의 확산계수 보다 10배에서 100배 이상 큰 값으로 나타난다. 이산화탄소의 점도는 임계점 근처에서 급격히 증가하지만 본 연구에서 수행되어진 300bar 부근에서도 0.09 cps에 지나지 않아 일반 추출 유기용매 보다 훨씬 낮은 값을 가진다.

이러한 초임계 성질은 고압의 액상 반응시 반응속도가 반응물의 확산속도에 결정되는 경우에 확산속도가 일반 유기용매 비하여 매우 빠르기 때문에 반응 속도는 빠르게 진행된다.

### 2.1.3 초임계 유체의 밀도

이산화탄소의 밀도는 온도와 압력의 함수이며 임계점 부근에서 변화가 크며, 극성용매로서 물리적 성질가진 water의 경우에서도 비슷한 양상을 보인다.

이러한 초임계 유체의 밀도 변화는 용매의 용해도 증가에 중요한 요소이다. 천연물 추출에서 적은 압력의 변화에 용해도가 현저히 감소하여 분리가 용이하므로 고 순도를 요구하는 의약품이나 식품에 적용할 수 있다.

### 2.1.4 온도 압력에 대한 용해도의 영향

초임계유체의 용해도는 밀도가 증가하여 액체밀도와 같아지면 용해력은 비슷해진다. 온도가 높을 때는 용질의 증기압이 커지게 되므로 초임계 유체의 용해도가 액체 보다 큰 경우가 있다.

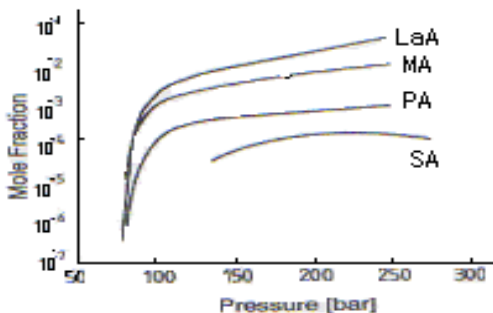


Fig. 2 Solubility of pure components in supercritical carbon dioxide.

용해도는 압력이 증가하면 커진다. 용해도는 온도상승에 따라 용질의 증기압과 밀도의 영향을 받는다. 밀도가 일정할 때 용해도는 온도가 상승하면 증가 한다[7].

Fig.2 는 압력변화에 따른 불포화 지방산의 분리능을 도표화 하였다. 임계 압력보다 높은 범위에서 분리능이 증가함을 보여준다.

### 2.1.5 co-solvent (공-용매)효과

이성분계에 소량의 공-용매를 혼합하면 용해도가 증가하게 된다. 용해도의가 단위 부피당 응집 에너지의 제공근이기 때문에 반발력뿐만 아니라 인력의 영향을 받기 때문에 용해도 증가 현상은 압력을 변화시켜서 용해도를 증가시키는 것 보다 공-용매를 혼합함으로써 효과적 일수 있다. 무극성 공-용매는 수율을 높이는 데 효과적이거나, 용질의 선택성을 변화시키기 위해서는 극성 용매를 사용해야 적당히 용해도를 조절할 수 있다. 이런 현상은 낮은 압력에서도 단일 성분의 이산화탄소를 고압에서 만큼 수율을 높일 수 있으므로 추출공정의 단가를 줄일 수 있다.

## 2.2. 달맞이꽃 (Evening Primrose )의 개요

바늘꽃과의 식물(학명: Oenothera), 7월에 황색으로 피고 잎겨드랑이에 1개씩 달리며 저녁에 피었다가 아침에 진다. 달맞이꽃에서 최초로 그 약효를 발견한 것은 미국 동해안 및 지금의 캐나다 지역에 걸쳐서 거주하고 있던 인디언들이었다. 그들은 천년이나 넘는 옛날부터 야생의 달맞이꽃을 채취하여 잎, 줄기, 꽃, 열매를 통째 갈아서 외상의 상처에 바르거나 피부에 발진이나 종기가 나면 그것을 환부에 바르기도 하였다. 또한 외용약으로서 뿐만 아니고 천식이나 폐결핵의 기침을 가라앉히기도 하고 진통제, 경련성의 발작을 진정시키기 위해서 내복약으로서도 사용하였다.

이때는 달맞이꽃이 약효를 가지고 있다는 것만을 알고 있었을 뿐, 그 과학적 근거는 1930년대에 들어서면서 영양생리학의 발달에 따라서 달맞이꽃의 씨앗에서 얻은 유지속에 필수지방산(불포화 지방산으로 식물에서만 섭취가 가능)이 다량 함유되어 있다는 것을 알았다. 당시에는 비타민F 라고 이름을 붙였지만 오늘에 이르러서는 리놀레산(linoleic acid)으로 알려지게 되었다.

유럽에서는 한때 왕의 만병 통치약이라 불렀고, 영국 정부에서는 달맞이꽃 종자유를 국민의약품으로 선정하기도 했다. 그 후 달맞이꽃에 함유되어 있는 성분을 밝혀내기 위한 연구에 더욱 더 박차를 가하면서 마침내 인체에 유익한 작용을 하는 이유가 감마 리놀렌산(Gamma Linolenic acid)때문으로 밝혀진 것이다. 인간의 몸속에는 여러 가지 불포화지방산이 있는데 그 중의 하나가  $\gamma$ (감마)-리놀렌산이다. 이것은 체내에서 합성이 불가능한 불포화지방산으로 외부에서 식물로서 섭취해야만 하는데, 천연에서는 달맞이꽃이나 모유 등에만 극히 제한적으로 함유되어 있다. 달맞이꽃 종자유에 함유된  $\gamma$ (감마)-리놀렌산이 바로 프로스타글란딘의 생체내 합성에 없어서는 안 될 필수적인 물질이다. 프로스타글란딘은 혈중 콜레스테롤의 수치를 낮추는데 효과가 있음은 이미 노벨 생리의학상을 수상한 박사들에 의해 1982년에 증명되었다. 달맞이꽃 종자유에 함유되어 있는 리놀렌산(약 70%), 그 자체는 인체에서 합성되지 않는 불포화 필수지방산이지만 콩, 현미, 밀, 목화씨, 해바라기, 옥수수 등의 식물성 유지에 풍부하게 들어있는 것이다. 그러나 달맞이꽃 종자유의 그 가치는 모유에서만 발견되었던 Gamma Linolenic Acid(GLA)가 전 지방산의 7~8% 이상을 천연적인 형태로 함유하고 있다는 점이 매우 중요하다. 감마 리놀렌산(Gamma Linolenic Acid)은 리놀렌산이 체내에 들어가고 나서 여러 가지 화합물에 변화되어 가는 그 최초의 합성물질이다. 리놀렌산에서 감마리놀렌산으로 변화하기 위해서는 그것을 중개하는 물질(효소)이 필요한데 그 효소를Delta6-Desaturase라고한다. Delta6-Desaturase는 효소는 사람에게 따라서 제 기능을 못하거나 혹은 결핍될 수도 있다. 왜냐하면 이 효소는 어떤 저해인자에 의해 리놀렌산이 감마리놀렌산으로 변화하는데 방해를 받음으로 작용이 일어나지 않을 수도 있기 때문이다. 이는 아무리 리놀렌산을 섭취해도 체내에서 감마리놀렌산으로 합성되지 않을 수도 있다는 의미이다. 따라서 이러한 사람은 감마리놀렌산이 직접 들어 있는 식물을 섭취해야 되는데, 감마리놀렌산을 자연 그대로의 형태로 함유하고 있는 유지는 모유와 달맞이꽃의 종자유외에 지금으로서는 발견되지 않고 있기 때문이다. Gamma-Linolenic-Acid(*z,z,z*)-6,9,12-Octadecatr

ienoic Acid, 18:3 $\omega$ -6)의 화학구조식이다. 탄소고리 6, 9, 12 위치에 이중결합이 형성되어 있다.



Fig.3 The structure of Gamma Linolenic Acid.

화학식: C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> , 분자량:278.4 , 녹는점(m.p): 201.5 °C 의 물리적 물성을 가진다. 또한 공기 중에서는 이중결합이 탈수소화 반응이 진행되어 녹는점이 증가되어 굳어지는 현상 나타난다. 그래서 보관상 주의를 요한다.

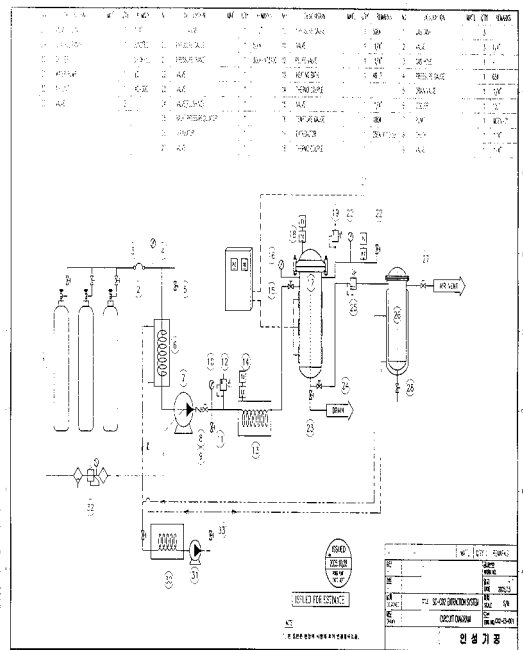


Fig. 4 Flow scheme of a laboratory plant with larger extraction volume.

### 3. 실험

#### 3.1 초임계 추출 system

##### 1) 고압 반응기

초임계추출에 사용될 반응기를 인성기공(주)에서 제작하였고, 그 밖에 보조 장비는 및 경일대학교 보유시설을 이용하였다.

본 연구에서 제작한 고압용기의 구조를 Fig.2에 나타낸다. Autoclave의 재질은 SUS316으로 제작 하였다. 실린더의 지름은 210mm이고, 두께는 41.5mm, 길이는 766mm로 하였다.

실린더의 내부용적은 10,000ml이다. Autoclave

의 상부뚜껑은 door hanger system이고, 밸브, 압력계, 창, 냉각장치로 구성되어있다. O-ring의 재질로 Perbunan으로 하여 용기를 밀폐하고, 373K 까지 사용할 수 있게 제작하였다.

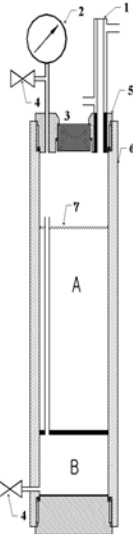


Fig. 5 Structure of separator.

위 Fig.5 은 추출시스템의 A부분 에 시료를 넣고 밸브(4)를 통해 공급된 이산화탄소에 의해 유효성분이 용해되어 filter(7)를 지나 B part에 추출물이 얻어진다.

## 2) 전기제어

초임계유체 공정은 압력과 온도가 중요한 인자이므로 15-80℃의 온도조절장치가 필요하다. 열교환기를 설치하여 ±0.5 편차온도의 조절이 가능하도록 제작하였다. 실험온도는 30, 40, 60, 80 도에서 수행하였다.

## 3) 생리활성물질의 특성에 따라 초임계유체 교환 SYSTEM

생리활성물질의 극성에 따라 추출효율과 정제분리능이 차이가 있으므로 이를 해결하기 위해 초임계유체 이산화탄소의 극성을 소량의 알코올을 물 비로 혼합하여 조절할 수 있다. 분리능의 향상을 이산화탄소-에탄올(V/V) 05, 1, 2, 4, 8 %에서 수행하였다

## 4) 초임계 유체 분리 SYSTEM

고압유체펌프는 경일대학교 산업공학과에서 임대하여 사용하였다. 최고압력은 400bar, 최대 토출량은 3 l/min 이다. 본 실험에 사용된 압력은

50, 100, 150, 200, 250, 300bar에서 수행하였다. 이산화탄소는 저장용기에서 냉각기를 통해 고압 유체펌프의 작용으로 고압을 형성한다. 형성된 고압은 기화기를 통해 이산화탄소를 초임계상으로 만들어 원료(달맞이 종자유)가 채워진 반응기 1로 투입된다. 온도와 압력을 일정하게 조절 후 반응기2로 유체를 방출시킨다. 반응기2에서 압력과 온도 변수를 조절하여 반응기1에서 추출된 물질 분리하고, 유체를 반응기3으로 흘러 보낸다. 반응기4에서는 이산화탄소를 압축탱크로 송출시켜 이산화탄소를 재활용 한다. 여기서 각 반응기 사이 와 PUMP 사이에 체크밸브가 설치되고, 각각 반응기에 온도 조절용 항온 전기제어 SYSTEM 부착되어 있다.



Fig. 6 Photograph of extraction system.

## 3.2 추출방법

### 1) 원료 (달맞이 종자유)

달맞이 씨앗은 대구 중구 약전시장(우성사)에서 구입하여 실험에 사용하였다. Table 2. 달맞이 종자의 성분 함량을 도표화 하였다.

Table 2. Component parts of evening primrose seed

성분	함량(%)
지방(oil)	24.5
섬유질(cellulose)	43.0
당류(sugar, starch)	5.2
단백질	13.9
water	11.4
기타	2.0

## 2) 원료 전처리

채집한 달맞이 종자나 감잎 등은 수분함량이 10-20% 정도로 비교적 높으므로 이산화탄소와 H<sub>2</sub>O의 극성차이로 인한 추출과정에서 추출물과 불포화지방산의 순도가 낮아지므로 전처리가 필요하며, 원료를 원적외선 건조기(원적외선 건조 시에는 생물의 세포가 조금도 파괴되지 않고, 성분이 분해과파 되지 않음. 본 연구신청자가 개발한 원적외선 건조기를 사용함)로 건조한 다음 분쇄기로 분말을 만든다. 수분(수분 7%이하)은 이산화탄소에 용해되어 추출물의 용해도가 변하여 선택성이 떨어지므로 가능한 낮게 건조하며, 분말의 크기도 일정하게 조절한다. 분말의 크기는 추출물에 영향을 받는다.

## 3) 추출과정

전 처리된 원료를 Siphon이 부착된 유리용기에 넣어 Autoclave에 장착한다. 밸브를 통해 이산화탄소를 Autoclave에 주입한다.

밸브를 닫고, 가열장치로 Autoclave의 온도가 304K 정도로 높여준다. 그리고 냉각수를 순환시킨다. 이때 압력은 200kg/cm<sup>2</sup> 정도에 달한다. 사파이어 창을 통해 추출과정을 관찰한다. 약 1시간 후에는 밸브를 열고 이산화탄소를 배출(재사용 가능한 시스템으로 설계제작 예정)시킨다. Autoclave를 열어 추출물을 얻는다.

## 4) 분석

분석시약은 sigma사의 특급시약을 사용하였다.

(r-linolenic acid, linolenic acid 등)추출물 정량, 정성 분석을 위하여 HPLC를 이용한다. 추출물의 물리화학적 성질(용점, 선광도, 굴절률, 용해도 등)을 측정하고 분광학적 분석(UV, NMR, HPLC/MS)을 통해 화학적 구조를 규명하였다. Glyceride 형태의 지방산은 saponification에 의해 free fatty acid 만들고 ester형으로 만들어 분석을 하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 압력이 추출률에 미치는 영향

근 임계상태인 50 bar에서 추출률은 0.8%, 본 실험에서 최고압력인 300bar에서 6.2%의 추출률을 얻었다. 200 bar 이하에서는 추출이 현저히 감소하며, 250bar 이상에서 추출률이 증가

하였으나 300 bar 근처에서는 불포화 지방산에 이의 다른 물질이 추출됨으로서 추출률이 가장 높게 table 3. 나타났다. 고압펌프의 성능을 고려할 때 약 200bar에서 최고의 수율을 얻고 효과적으로 분리할 수 있다.

Table 3. Extraction yield for pressure

압력(bar)	50	100	150	200	250	300
추출율(%)	0.8	1.5	2.8	4.2	4.8	6.2

(온도: 80 °C, 몰비:2.0%)

### 4.2. 공용매 변화에 따른 영향

생리활성물질의 극성에 따라 추출효율과 정제분리능이 차이가 있으므로 이를 해결하기 위해 초임계유체 이산화탄소의 극성을 소량의 알코올을 물 비로 혼합하여 추출률을 높였다. 에탄올 0.5%에서 2.1 이고, 에탄올 8.0%에서 추출률이 9.6%의 최고치를 얻었다. 이는 에탄올-이산화탄소계의 극성이 증가함에 따라 달맞이 씨앗에 포함된 다당류가 함께 추출됨으로서 이를 재 분리하는데 어려움이 있다고 고찰된다. 물 비율 2.0%에서 최적의 분리효율로 나타났다. 각 조건의 실험값을 Table 4.에 도표화 하였다.

Table 4. Extraction yield for co-solvent

CO <sub>2</sub> -EtOH(V/V) %	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
추출율	2.1	3.2	4.2	6.8	9.6

(온도: 80 °C, 압력:250 bar)

### 4.3. 온도에 변화에 따른 영향

Table5 나타난 온도범위는 30-80 °C에서 수행하였으며 그 80 이상의 온도에서는 O-rings의 안정성 때문에 실험이 어려웠다. 온도의 영향은 압력의 영향에 비하여 추출의 변화가 변화율이 적었다. 이상의 조건변화 실험을 통해 효율적으로 추출할 조건은 압력 250 bar, 온도 60 °C, 물 비율2%에서 최적조건을 찾았다.

Table 5. Extraction yield for temperature

온도( °C)	30	40	60	80
추출율	2.8	3.1	4.8	4.9

(몰비: 2%, 압력:250 bar)

### 4.4. 불포화 지방산의 분리 효율

극성 공용매인 에탄올을 2.0% 혼합하여 seed의 분리능 증가하고 r-Linolenic의 함유량이 최고

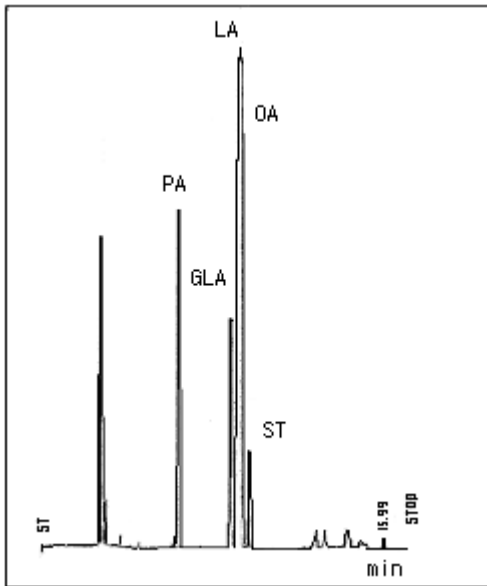
치를 얻었다. table6 에서 순수한 이산화탄소를 사용했을 때 이산화탄소량이 4kg을 넘었을 때 yield 가 일정하지만 2.0%의 에탄을 혼합하였을 경우는 3.4kg를 초과하였을 때 최대 수율을 관찰 되었다. 추출물 성분분석 값을 다음 Table 5. 에 문헌과 비교하여 나타내었다.

**Table 6. The content unsaturated fatty acid in primrose oil**

불포화 지방산	측정값(%)	문헌치(%)
r-Linolenic	9.8	7-14
Linoleic	68.28	60-82
Palmitic	8.2	6-10
Stearic	3.51	36
Oleic	10.21	5-12

Fig. 7는 추출의 성분을 분석하기 위하여 크로마토그램이다.

여기서 Linoleic acid의 peak 가 68.28% 최대값을 가지고 r-Linolenic 는 총 지방산 중에 9.8% 차지하였다.



**Fig. 7 Chromatogram of primrose oil with CO<sub>2</sub>-ethanol system.**  
(Palmitic acid: PA, r-Linolenic acid: GLA, Linoleic acid: LA, Oleic acid: OA, Stearic acid: SA)

#### 4.5. 초임추출법 과 용매추출법 비교

초임계 추출로 r-linolenic acid 추출할 때 기존 헥산 용매추출과 비교하면 다음 같은 장점이 있다.

- ① 특정압력, 온도에서 불포화지방산의 선택성 우수
- ② 유기용매를 사용하지 않으므로 추출물에 불순물이 포함하지 않음
- ③ 분리시간 단축(용매추출의 1/4)
- ④ 단위 생산 공정비용절감(용매추출의 1/10)
- ⑤ 생산수율향상(2.5 배)

위 추출 조건에서 달맞이 종자유를 추출했을 경우 다음 Table 7은 r-linolenic acid의 1일 생산비용, 생산량을 나타낸다.

**Table 7. Production coasts of r-linolenic acid**

구 분	단가(천원 /Kg)	수량 (Kg)	가격(천원)
원료(달맞이 종자)	7	100	700
이산화탄소	5	20	100
(전기료 )	-	-	200

#### 5. 결 론

초임계 유체를 이 이용한 천연물추출은 재래의 용매추출법과 비교할 때 몇 가지 장점이 있다. 용매의 재처리가 쉽게 해결할 수 있고, 추출과정에서 열적 불안정한 물질을 보다 효율적으로 분리할 수 있다. 그리고 용매 추출법에서는 얻고자 하는 성분 외에 다른 물질이 함께 추출되어 추출물의 정제에 많은 노력이 요구되어진다. 그러나 초임계 유체를 이용한 추출법은 계의 온도와 압력을 적절이 조정 하면 추출물의 선택성을 높이고 정제의 비용을 절감 할 수 있다. 현재, 초임계 유체는 종래의 용매의 개념을 초월하는 새로운 용매로서 소재, 물질, 공정분야 등 여러 분야에서 공학적인 적용이 기대되고 있으며, 미국, 일본, 독일 등과 같은 선진국에서는 환경친화용매로써 새로운 기술 환경 변화에 적용하기 위하여 초임계 유체공정기술을 기술경쟁력의 원천이 되는 핵심기술 분야로 지정하여 국가차원에서 전략적으로 육성하고 있다. 약용생물분야는 음료, 식품첨가물, 노화방지, 향암제로 인류에게 유용하게 응용할 수 있으며, 이를 초임계유체 추출기법을 사용하여 다양한 약용자원을 효율적으로 고 순도로 분리 적용하는 친환경분리기법의 하나이다. 본 연구의 초임계유체 추출용기를 제작하여,

천연재료인 달맞이 종자유의 유효성분인 r-linolenic acid(필수지방산 GLA는 Omega-6를 체내에서 프로스타글란딘으로 전환하여 혈액순환을 원활히 하고 콜레스테롤의 개선에 효과가 있으며, 호르몬 분배의 균형을 통하여 신체기능의 정상화와 여성들의 생리불순과 생리통에 효과가 크고, 피부의 개선효과)을 초임계 유체기술을 활용하여 추출하였다.

본 연구에서 수행된 초임계 추출법은 기존 Hexane 용매 추출법 보다 용질의 선택성이 즉 탄소 chain C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 의 분리능 우수하며, 공용매 에탄올을 첨가함으로써 수율을 증가시킬 수 있었다. 이는 단일 이산화탄소계를 이용한 것 보다 추출압력 낮출 수 있고, 또한 상업적 공정에서 이루어진다면 많은 경제적 이득을 취할 수 있을 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 맥섬석 지엠(주) 와 경일대학교가 산업자원부에서 주관하는 지역공통개발 사업의 정부지원금으로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) J.B. Hannay, J. Hogarth, "On the solubility of solids in gases" Pro. R. Soc. London, 29, 324 (1879).
- 2) G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke, "Extraction with Supercritical gases", Verlag Chemie, Weinheim(1980).
- 3) G. Brunner, S. Peter, "Zum Stand der Extraktion mit komprimierten Gasen", Chem. Ing. Tech. 53, 529 (1981).
- 4) R.R. Maddocks, J.Gibson, D.F. Williams, Chem. Eng. Prog. 75, 49 (1979).
- 5) S. Peter, Chemical engineering applications of supercritical solvent", Ber. Bunsengs. Phys. Chem. 88, 875 (1984).
- 6) P. Davies," Themodynaic function of gases", Butterworths, London (1956).
- 7) Schmitt, Reid. J. chem. Eng. Data. 31, 204 (1986).
- 8) Scarrah. chem. Eng. at supercritical fluid conditions 395 (1983).
- 9) M.T.G.Hierro, G Santa-Maria.Food chem. Res. 26, 204 (1992).
- 10) Hudson J.M. J. chem. Eng. Data. 31 (3) 304 (1986).

---

(2006년 12월 22일 접수, 2007년 5월 23일 채택)