

초임계 이산화탄소를 이용한 캐놀라 오일 추출

황아름¹ · 정인일² · 임교빈^{1*} · 유종훈^{1*}

¹수원대학교 화공생명공학과, ²연세대학교 화학공학과

Extraction of Oil from Canola Seeds with Supercritical Carbon Dioxide

Ah-Reum Hwang¹, In-Il Jung², Gio-Bin Lim^{1*}, and Jong-Hoon Ryu^{1*}

¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon, Hwasung, Kyunggi 445-743, Korea,

²Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea.

Abstract In this study, two supercritical extraction systems of different scale, analytical-scale and lab-scale, were employed to investigate the extraction efficiency of canola oil from canola seeds using supercritical carbon dioxide (SCCO₂) as an extraction solvent. The effects of various parameters such as extraction temperature (40~80°C), pressure (200~500 bar), particle size, and SCCO₂ flow direction on the extraction rate and yield were examined in detail. Triglycerides and fatty acids in the extracted canola oil were analyzed quantitatively by high-performance liquid chromatography and gas chromatography. The solubility values of canola oil in SCCO₂ could be calculated from the experimental results. Similar extraction yields were obtained from both analytical-scale and lab-scale extraction systems. The extraction rates obtained under solvent (SCCO₂) upflow conditions were found to be higher than those of solvent downflow extraction. However, the effect of SCCO₂ flow direction on the extraction yield was observed to be relatively insignificant.

Keywords: Supercritical extraction, carbon dioxide, canola oil, scale-up

서 론

채종 또는 평지로도 불리는 유채 (rape)는 십자화과 (*Cruciferae*) 배추속 (*Brassica*)에 속하는 2년생 초본이다. 채래종 유채유에는 과량으로 섭취하는 경우 갑상선종을 유발하며 쓴맛이 나게 하는 성분인 글루코시놀레이트 (glucosinolate)가 존재하며, 유채유의 전체 지방산 중 심장병이나 심장골격근염의 원인이 되는 에루크산 (erucic acid)이 약 58% 정도로 매우 과량으로 함유되어 있다. 이러한 유채유의 단점을 보완하기 위하여 1978년 캐나다에서 최초로 에루크산과 글루코시놀레이트의 함량을 식용 기준치 이하로 낮춘 LEAR (low erucic acid rapeseed) 품종을 개발하여 캐놀라 (*Canadian oil, low acid; canola*)라는 이름으로 명명하였다. 현재 캐나다, 미국, 유럽에서는 저에루크산 유채인 캐놀라가 재배되고 있으며, 고에루크산의 유채는 특수한 경우 공업용으로만 이용되고 있다(1, 2).

캐놀라 씨앗의 경우 오일 함량이 약 41~48%로 콩이나 해바라기의 오일 함량에 비해 더 높고, 대부분 불포화지방산인 올레인산 (oleic acid, 60%)과 리놀레인산 (linoleic acid, 20%)으로 구성되어 있으며, 혈중 콜레스테롤 수치를 높이는 포화지방산의 함량은 약 7% 정도로 모든 식용유 가운데 가장 낮은 것으로 알려져 있다(1-3). 캐놀라 오일은 낮은 온도에서 잘 응결되지 않고 빛의 영향을 적게 받으며, 산화안정성 및 가열안정성이 매우 우수하다. 또한, 미량의 토코페놀을 함유하고 있으며 이 중 생리활성이 강한 알파 토코페놀의 성분 함량이 많아서 노화방지에 좋고 비누화가 느리며 거품이 풍부하다. 캐놀라 오일은 담백한 풍미를 가지고 있어 샐러드유로 많이 사용되고 있으며, 튀김, 부침, 마가린, 마요네즈 샐러드드레싱 제조에 많이 이용되고 있다. 또한 공업용 도료, 윤활제, 등화용유로 쓰이기도 하며 기름을 짜고 남은 캐놀라박은 고단백의 가축사료로 이용되고 있다(1-3).

오일종자에서 오일을 추출하는 일반적인 방법으로는 압착법, 휘발성 유기용매 추출법 등이 사용되고 있으며, 일반적으로 오일 함량이 높은 씨앗의 경우 압착법을 이용하여 오일을 추출한 후 남은 찌꺼기에 포함된 오일을 휘발성 유기용매로 추출한다(4-7). 유기용매 추출의 경우 독성이

*Corresponding author

Tel: +82-31-223-2912, Fax: +82-31-223-2911
e-mail: jhryu@suwon.ac.kr, gbllim@suwon.ac.kr

강한 석유 에테르, 공업용 헥산, 헵탄 등의 유기용매가 다량으로 사용되므로 추출 후 유기용매의 처리와 환경오염의 문제가 있으며, 잔류용매에 의한 독성 문제가 발생할 수 있다. 또한 추출 시간이 오래 걸리고 고온을 필요로 하기 때문에 과량의 에너지 소비와 추출물의 변성이 일어날 수 있는 단점을 갖고 있다. 최근에는 이런 문제점을 해결할 수 있는 환경 친화적인 대체기술로서 초임계 유체 추출공정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 호호바 오일(8, 9), 팜유(10, 11), 대두유(12), 아마란스 오일(13), 에센셜 오일(14-16) 등의 오일뿐만 아니라 비타민(17, 18), 카페인(19) 등의 유효성분 회수를 위한 초임계 유체 추출 연구가 심도 있게 진행되고 있다.

초임계 유체 (supercritical fluid)란 어떤 물질의 임계점 (critical point) 이상의 온도와 압력 조건에서 존재하는 유체로 액체와 기체의 중간 특성을 나타내며 밀도를 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 용해도, 점도, 확산계수 등의 상태를 쉽게 조절할 수 있다(20). 또한, 낮은 점도와 표면장력 및 높은 확산계수의 특성을 나타내어 고체 물질 내부로의 효과적인 침투가 가능하기 때문에 유효 성분의 효율적 추출에 적합하다. 이런 장점들로 인하여 초임계 유체 추출은 유기용매 추출에 비하여 짧은 시간 내에 높은 추출 수율을 얻을 수 있는 매우 효과적인 공정기술이라 할 수 있다. 초임계 유체 중 이산화탄소의 경우 임계점 (73.8 bar, 31°C) 이 비교적 낮고 불연성, 무독성이며 재활용이 용이한 천연 용매라고 할 수 있으며, 추출물과의 반응성 및 부식성이 거의 없고 가격이 비교적 저렴하다는 장점을 가지고 있어 초임계 유체 추출공정에서 가장 널리 이용되고 있다(14, 19-21).

기존의 캐놀라 오일에 대한 초임계 유체 추출 연구의 경우 전처리 과정의 영향, 용해도 및 상평형, 공정변수 등에 관한 연구가 주로 진행되어 왔다(6, 22-26). 본 연구에서는 바이오디젤 생산의 주요 원료인 캐놀라 오일의 초임계 이산화탄소 추출기술의 scale-up공정에 대한 기초연구로서 추출 용량이 다른 두 종류의 초임계 추출장치를 사용하여 추출기 용량, 초임계 이산화탄소의 흐름방향, 캐놀라 씨앗 입자의 크기, 온도, 압력 등의 공정변수가 캐놀라 오일의 추출 속도와 수율에 미치는 영향을 검토하여 최적 추출 공정조건을 분석하고자 하였다. 또한 추출된 캐놀라 오일의 분석을 위해 증기화 광산란 검출기 (evaporative light scattering detector, ELSD)가 장착된 HPLC를 이용하여 트리글리세라이드 (triglyceride)의 성분을 정량분석 하였으며, 추출된 오일을 전이에스테르화 (transesterification) 반응을 시킨 후 이를 GC/FID로 분석하여 지방산의 조성을 확인하였다.

재료 및 방법

실험재료

캐놀라 씨앗 (canola seed)은 이태리산 (2007년 2월 수

확)을 사용하였고 0°C 이하에서 냉동시킨 후 믹서로 분쇄하여 입자 크기에 따라 3 종류 (A, B, C)로 분류하여 추출 시료로 사용하였다. 분쇄된 시료의 입자 크기 분포는 표준체를 이용하여 분석하였으며, 각 시료의 입자 크기 분포를 Table 1에 나타내었다. 초임계 유체 추출 실험의 용매로는 순도 99.5%의 이산화탄소 ((주)동민특수가스, 대한민국)를 구입하여 사용하였으며, 유기용매 추출과 분석에 사용된 용매는 모두 HPLC급 (Fisher, USA)으로 구입하여 더 이상의 정제과정 없이 바로 사용하였다. 오일 성분 분석을 위한 표준 시약의 경우 지방산 분석에는 lipid standard (fatty acid methyl ester mixtures; C14-C22, 99.9%, Supelco, USA)를 사용하였으며, 트리글리세라이드의 분석에는 미국 Sigma사의 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-linoleoyl-*rac*-glycerol (POL, ≥98%), glyceryl trilinoleate (LLL, ≥98%), 1,2-dioleoyl-3-linoleoyl-*rac*-glycerol (OOL, 97%), 1,2-dilinoeoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol (LLO, ≥98%), glyceryl trioleate (OOO, ≥99%) 및 1,2-dioleoyl-3-palmitoyl-*rac*-glycerol (OOP, 99%)를 구입하여 사용하였다.

Table 1. Particle size distribution of crushed canola seed samples used in this study

Sample	PS < 0.6 mm	0.6 mm < PS < 1 mm	PS > 1 mm
A	18%	41%	41%
B	55%	37%	8%
C	84.7%	14.7%	0.6%

유기용매 추출

유기용매 추출법을 이용하여 캐놀라 씨앗에 포함된 총 조지방의 함량을 측정하였으며, 총 조지방의 함량을 기준으로 초임계 유체 추출 실험의 추출수율을 계산하였다. 유기용매 추출의 경우 준비된 캐놀라 씨앗 10 g을 Soxhlet 추출 장치에 넣고 헥산 200 mL를 사용하여 80°C에서 35시간 동안 수행하였다. 추출 후 회전식 증발기 (HS-2001N, 한신과학, 대한민국)를 사용하여 헥산을 감압증류하고, 추출된 오일을 회수하여 남아 있는 헥산을 건조시켜 캐놀라 씨앗 내 최대 조지방의 함량 (%)을 구하였다.

$$\text{총 조지방의 함량 (\%)} = \frac{\text{추출된 오일의 무게}}{\text{캐놀라 씨앗의 무게}} \times 100$$

Analytical-scale 초임계 이산화탄소 추출

Analytical-scale의 초임계 유체 추출기 (SFX 3560, ISCO, Lincoln, USA)를 사용하여 추출 온도 (40~80°C)와 추출 압력 (200~500 bar)이 캐놀라 오일의 추출 수율과 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 본 실험에서 사용된 analytical-scale 초임계 유체 추출장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 초임계 유체와 보조 용매의 공급에 필요한 2대의 주

사형 고압 정량펌프 (syringe pump, 260D, 100DX, ISCO, USA)와 펌프를 제어하는 조절기 (controller), 유속 조절을 위한 restrictor, 고압 chamber 및 추출물의 수집을 위한 수집부로 이루어진 본체로 구성되어 있으며, 초임계 이산화탄소를 이용한 캐놀라 오일의 추출 실험은 다음과 같은 방법으로 수행되었다. 일정량의 시료를 10 mL 용량의 cartridge에 넣고, 일정한 추출 온도로 유지되는 고압 chamber에 장착한 후 주사형 고압정량펌프에 의해 가압되어 일정한 압력과 온도로 조절된 초임계 이산화탄소를 고압 chamber 내의 cartridge 내부로 흐르게 하여 추출 실험을 수행하였다. 추출물을 포함하는 초임계 이산화탄소는 추출 후에 restrictor를 지나면서 대기압 상태로 배출되었고, 이후 가스 상태의 이산화탄소는 대기 중으로 방출되고 추출물은 수집 vial의 유기용매에 용해되어 포집되었다. 포집된 추출액을 건조하여 추출된 오일 양을 측정하였으며 각 공정 조건마다 시간별로 분획하여 3시간 동안 추출 실험을 수행하였다.

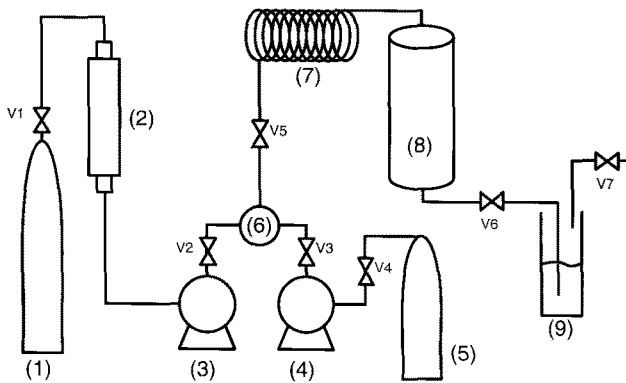


Fig. 1. Schematic of the ISCO SFX 3560 supercritical CO₂ extractor used in this study: (1) CO₂ storage system, (2) CO₂ cooler, (3) syringe pump for CO₂, (4) syringe pump for modifier, (5) modifier storage flask, (6) mixing tee, (7) pre-heater, (8) extractor, and (9) collection vial.

Lab-scale 초임계 이산화탄소 추출

본 실험에 사용된 100 mL 용량의 lab-scale 초임계 유체 추출 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. Lab-scale 추출 장치는 이산화탄소의 공급을 위한 고압 액체펌프 (EL-1, Lewa, Germany)와 유량 조절을 위한 조절기 (metering valve), 추출반응기 및 추출물 수집부로 구성되었다. 일정량의 시료를 cartridge에 넣고 시료가 빠져나오는 것을 방지하기 위하여 유리솜을 넣고 준비된 cartridge를 추출반응기에 장착하였다. 액체상태의 이산화탄소를 고압 액체펌프로 가압한 후 예열부를 통과시켜 원하는 추출 온도에 도달하게 하였다. 일정한 온도와 압력으로 조절된 초임계 이산화탄소를 추출반응기 내의 cartridge로 흘려보내 추출을 수행하였다. 이 때 초임계 이산화탄소의 유량은 유량 조절기로 제어하였으며 추출물은 유량 조절기를 지난 후 대기압 상태의 수집부로 배출되었다. 얻어진 추출물을 건조하여 추출

된 오일의 양을 측정하였으며, 각 공정 조건마다 시간별로 분획하여 총 3시간 동안 추출 실험을 수행하였다. 초임계 이산화탄소 공정의 추출 수율은 유기용매 추출법으로 80°C에서 35시간 동안 추출하여 얻은 총 조지방 함량을 기준으로 아래 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{수율 (\%)} = \frac{\text{초임계 유체에 의해 추출된 오일양}}{\text{총 조지방 함량}} \times 100$$

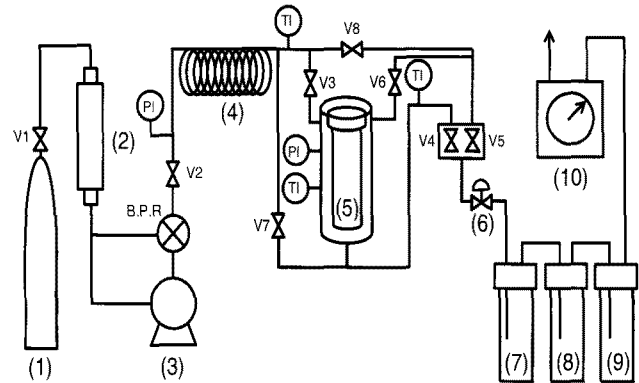


Fig. 2. Schematic diagram of the lab-scale supercritical fluid extractor used in our study: (1) CO₂ storage system, (2) CO₂ cooler, (3) high-pressure pump, (4) pre-heater, (5) extractor, (6) metering valve, (7) separator 1, (8) separator 2, (9) separator 3, and (10) dry gas meter.

지방산 조성 분석

추출된 캐놀라 오일 중의 지방산 조성은 캐놀라 오일을 헵탄에 용해시킨 후 2 N 농도의 KOH를 녹인 methanol 용액과의 전이에스테르화 반응을 통해 fatty acid methyl ester로 전환시켜 GC/FID 분석을 통해 확인하였다. 본 실험에서는 GC/FID로 미국 Hewlett Packard사의 5890 Series II 기종을 사용하였으며, 분석 컬럼으로는 DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, J&W Scientific, USA)를 사용하였다. 이 때 오븐의 온도는 100°C에서 2 분간 유지시킨 후 200°C까지 25°C/min의 속도로 승온시키고 230°C까지는 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 8분간 온도를 유지하여 분석하였다. 이동상으로는 수소 기체를 사용하였고 시료는 1 μL를 주입하였으며, split ratio는 50 : 1로 하였다. 또한 주입부의 온도와 검출기의 온도는 250°C로 유지하였다.

트리글리세라이드 조성 분석

추출된 캐놀라 오일 중의 트리글리세라이드 조성을 조사하기 위하여 캐놀라 오일을 acetonitrile과 methylene chloride의 혼합용매 (1 : 1, v/v)에 녹여 HPLC/ELSD로 분석하였다. 본 실험에서 사용된 HPLC (M616LC System, Waters, USA)는 600 Controller, 600 HPLC Pump, TM 717 Plus Autosampler로 구성되어 있으며, 검출기로는 증기

화 광산란 검출기 (ELSD, Model 400, SofTA, USA)를 사용하였다. 분석 칼럼으로는 미국 Alltech사의 Alltima™ HP C18 High-Load (5 μ m, 4.6 mm \times 250 mm)를 사용하였다. 35°C의 온도에서 1 mL/min의 유속으로 acetonitrile과 methylene chloride의 두 종류 용매를 사용하여 구배용매 조성법 (gradient mode)으로 분석하였으며, 시간에 따른 구체적인 이동상 조성의 변화를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Gradient HPLC conditions for separation of triglycerides

Solvent	Time				
	0 min	25 min	26 min	27 min	28 min
Acetonitrile	70	49	30	30	70
Methylene chloride	30	51	70	70	30

결과 및 고찰

유기용매 추출

캐놀라 씨앗에 포함된 총 조지방의 함량을 측정하기 위해 soxhlet법을 이용하여 80°C에서 35시간 동안 추출 실험을 수행하였으며, 시간에 따라 추출된 캐놀라 오일의 수율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 5시간 내에 약 90% 이상의 오일이 추출되었고, 캐놀라 씨앗에는 약 43.9 wt.%의 오일이 함유되어 있음을 확인하였으며, 추후 수행된 초임계 이산화탄소 추출 실험에서 이 값을 기준으로 이용하여 캐놀라 오일의 추출 수율을 계산하였다.

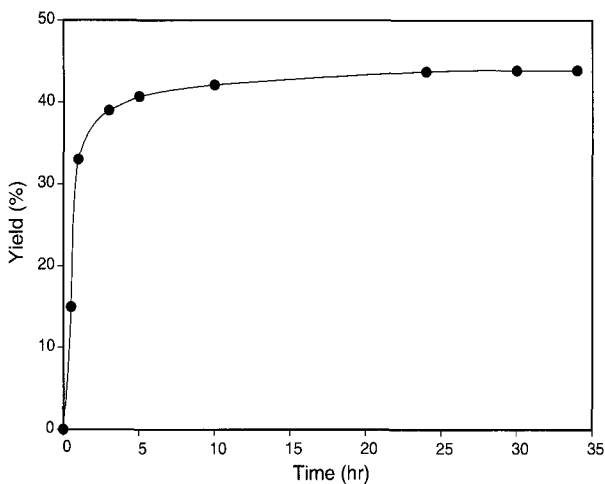


Fig. 3. Variation in the yield of crude oil extracted from canola seeds by soxhlet method.

입자 크기와 공정변수의 영향

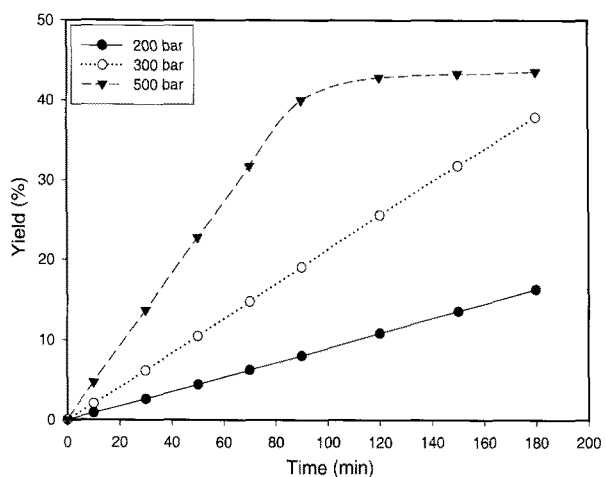
분쇄된 캐놀라 씨앗의 입자 크기가 여러 공정 조건에서 초임계 이산화탄소 추출에 미치는 영향을 알아보기 위해 분쇄된 캐놀라 씨앗의 껍질을 제거한 후 표준체를 이용하여

입자를 크기별로 분획하여 40, 60 및 80°C의 온도와 200, 300 및 500 bar의 압력 조건에서 analytical-scale 추출 장치를 이용하여 1 mL/min의 초임계 이산화탄소 (SCCO₂) 유속으로 추출 실험을 수행하였다. 입자의 크기에 따라 0.6 mm 이하, 0.6~1.0 mm 범위, 1.0 mm 이상의 세 종류로 분류하여 얻은 실험 결과를 각각 Fig. 4, 5 및 6에 정리하여 나타내었으며, 여기서 추출 수율은 껍질이 제거된 씨앗의 무게에 대한 추출된 오일의 양으로 계산하였다.

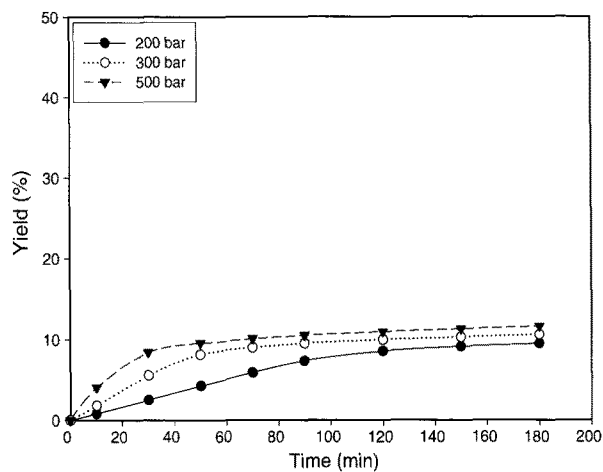
Fig. 4~6에 나타낸 바와 같이 일정 온도에서 압력이 증가함에 따라 오일의 추출 속도가 증가하였으며, 이와 같은 현상이 나타난 이유는 동일 온도에서 압력이 증가함에 따라 추출 용매로 사용된 이산화탄소의 밀도가 증가하고 이로 인해 초임계 이산화탄소의 캐놀라 오일에 대한 용해도가 증가했기 때문이다. Fig. 5와 6에서 알 수 있듯이 0.6 mm 이상의 크기로 분쇄된 시료를 사용하여 추출 실험을 수행한 경우 온도와 압력의 변화가 추출 속도에 미치는 영향이 크지 않았으며, 추출 효율도 상당히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 반면에 0.6 mm 이하의 크기로 분쇄된 시료로부터 얻은 추출 실험 결과의 경우(Fig. 4) 온도와 압력의 변화에 따라 추출 속도가 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 입자 크기가 큰 시료에 비해 상대적으로 훨씬 빠른 추출 속도를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 캐놀라 씨앗의 경우 분쇄된 씨앗의 평균 입자 크기가 추출 효율에 매우 큰 영향을 준다는 사실을 확인할 수 있었다.

이와 같은 실험 결과는 더 작은 크기로 씨앗이 분쇄될수록 추출 속도가 증가하며, 특정 크기 이하에서는 추출 속도가 급격히 증가한다는 연구 결과(8, 22)에 부합되는 것으로 추출 초기 단계에서 시료 표면에 노출되어 있는 오일이 먼저 추출되고 이로 인해 표면의 오일의 양이 감소하면 시료 내부로의 용매의 확산에 의해 내부의 오일이 추출되기 때문이다(27-29). 다시 말해 입자의 크기가 감소함에 따라 표면에 노출되어 있는 오일의 양이 증가하게 되고 입자 내부로 용매가 확산되는 길이가 짧아지기 때문에 높은 추출 효율을 얻을 수 있는 반면, 추출 대상 입자의 크기가 증가할수록 표면에 노출되어 있는 오일의 양이 감소하고 입자 내부에서의 용매의 확산 길이가 길어지기 때문에 추출 효율이 낮아지게 된다.

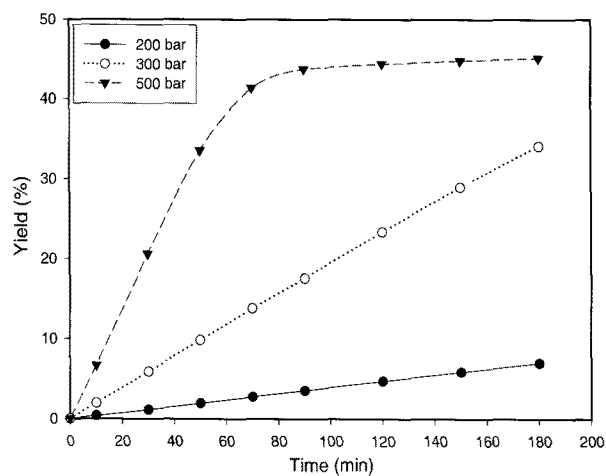
이산화탄소에 대한 캐놀라 오일의 용해도는 초임계 이산화탄소를 이용한 추출 공정에서 가장 중요한 변수로 작용하며 초임계 이산화탄소의 온도와 압력을 변화시켜 용해도의 크기를 조절할 수 있다. Fig. 4에 나타낸 추출 실험 결과를 살펴보면 300 bar 이하의 상대적으로 낮은 압력 조건에서는 온도가 증가함에 따라 추출 속도가 감소하였으나, 500 bar의 높은 압력에서는 온도 증가함에 따라 추출 속도가 증가한다는 사실을 확인할 수 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 추출 대상 물질의 초임계 유체에 대한 용해도가 초임계 유체의 밀도와 대상 물질의 증기압에 의해 결정되기 때문이다(30).



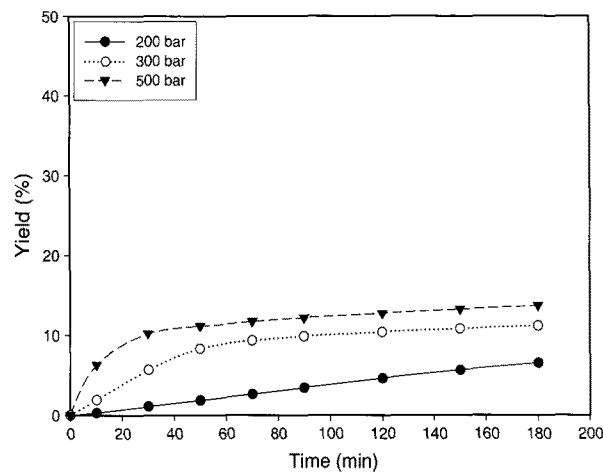
(a)



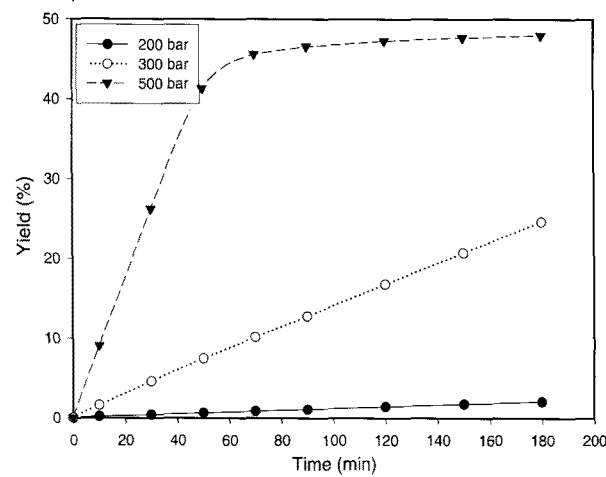
(a)



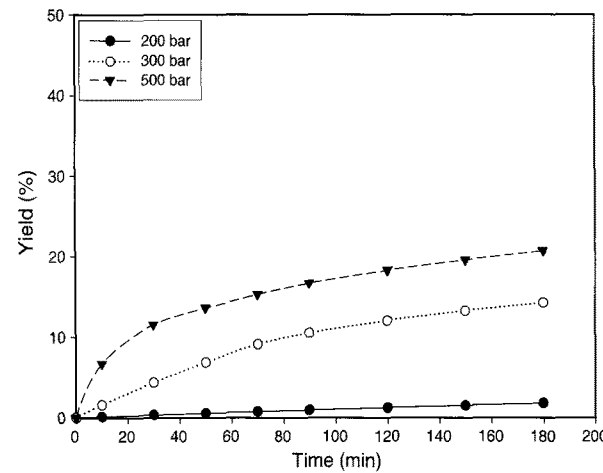
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 4. Effect of operating temperature and pressure on the extraction yield of oil from a crushed sample having a particle size smaller than 0.6 mm. Extraction experiments were carried out at different temperatures (a) 40°C, (b) 60°C, and (c) 80°C with a constant CO₂ flow rate of 1 mL/min for a dynamic extraction time of 180 min.

Fig. 5. Effect of operating temperature and pressure on the extraction yield of oil from a crushed sample having a particle size between 0.6 mm and 1 mm. Extraction experiments were carried out at different temperatures (a) 40°C, (b) 60°C, and (c) 80°C with a constant CO₂ flow rate of 1 mL/min for a dynamic extraction time of 180 min.

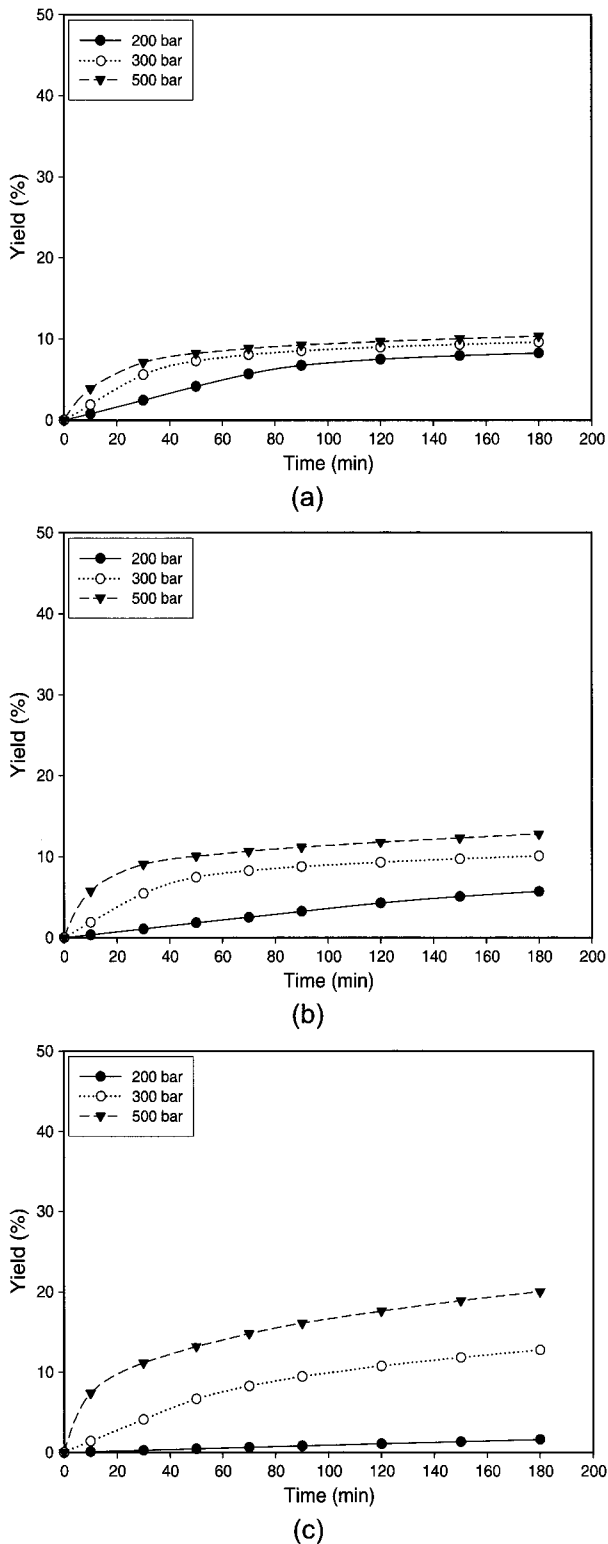


Fig. 6. Effect of operating temperature and pressure on the extraction yield of oil from a crushed sample having a particle size greater than 1.0 mm. Extraction experiments were carried out at different temperatures (a) 40°C, (b) 60°C, and (c) 80°C with a constant CO₂ flow rate of 1 mL/min for a dynamic extraction time of 180 min.

Fig. 4의 추출 실험 결과로부터 얻은 캐놀라 오일의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도의 변화를 Fig. 7에 정리하여 나타내었다. Fig. 7은 Fig. 4의 실험 결과를 추출 시간 대신 이산화탄소의 사용량에 따른 오일의 추출 속도로 바꿔준 후 일직선이 되는 영역을 plot하여 직선의 기울기를 구하고, 이를 초임계 이산화탄소의 온도와 압력 변화에 따른 캐놀라 오일의 용해도로 나타낸 것이다. Fig. 7은 Fattori 등(22)이 실험적으로 측정된 캐놀라 오일의 용해도와 매우 유사한 결과를 나타내고 있으며, 약 330 bar 부근의 압력을 기준으로 낮은 압력 범위에서는 온도가 감소할수록 오일의 용해도가 증가하고, 높은 압력 범위에서는 온도가 증가할수록 용해도가 증가하는 retrograde 영역이 나타나는 것을 확인할 수 있었다(20, 31). 이는 초임계 유체의 용해도 측정에서 나타나는 일반적인 현상으로 특정 압력을 기준으로 낮은 압력 범위에서는 대상 용질의 초임계 유체에 대한 용해도가 밀도의 영향을 더 크게 받기 때문에 온도가 증가함에 따라 초임계 유체의 밀도가 감소하고 이로 인해 용질의 용해도가 감소하게 된다. 반면에 높은 압력 범위에서는 용해도가 용질의 증기압에 의해 더 큰 영향을 받기 때문에 동일 압력조건에서 온도가 증가할수록 초임계 유체의 밀도는 감소하나 용질의 증기압 증가가 더 크게 작용하여 결과적으로 용해도가 증가하게 되며, 이러한 현상은 대두유, 해바라기유 등의 다른 식물성 오일에서도 유사하게 나타나는 것으로 알려져 있다(19, 32).

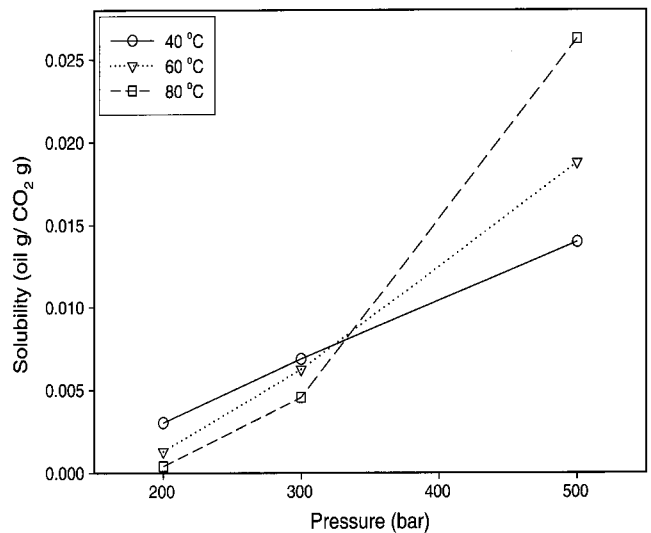


Fig. 7. Solubility of canola oil in supercritical carbon dioxide calculated from the experimental results shown in Fig. 4.

Scale-up과 초임계 유체 흐름 방향의 영향

10 mL 추출 용량의 analytical-scale 추출 장치의 실험 결과를 바탕으로 100 mL 용량의 lab-scale 추출 실험 결과와 비교하여 scale-up의 영향에 대한 기초 자료를 확보하고자 하였다. Analytical-scale의 추출 실험 결과 약 330

bar 이상의 압력 조건에서는 온도가 증가함에 따라 추출 속도가 향상되는 결과 (Fig. 4~6)를 얻을 수 있었으며, 80°C와 500 bar의 공정 조건이 가장 높은 추출 속도와 수율을 나타내는 최적 조건임을 확인하였다. 한편 본 실험에서 사용된 lab-scale 추출 장치의 최대 허용 압력이 450 bar로 제작되었기 때문에 Fig. 7에 나타난 retrograde 영역을 고려하여 60°C의 온도와 400 bar의 압력 조건에서 추출 실험을 수행하였으며, 입자들의 크기 분포와 초임계 이산화탄소의 흐름 방향이 추출 효율에 미치는 영향에 대해 중점적으로 조사하였다.

추출 용량의 변화와 초임계 이산화탄소의 흐름 방향이 추출 효율에 미치는 영향을 분석하기 위해 60°C와 400 bar의 조건에서 입자 크기 분포가 다른 3 종류의 시료 (Table 1)를 사용하여 180분간 추출 실험을 수행하였으며, 실험 결과를 정리하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 초임계 이산화탄소의 흐름 방향과 추출기의 용량에 상관없이 최종 수율은 서로 유사한 결과를 나타내었다.

초임계 이산화탄소가 위에서 아래로 흐르도록 (downflow) 하여 추출 실험을 수행한 결과 A와 B 시료는 추출기의 용량이 작은 경우 더 빠른 추출 속도를 보인 반면 시료 C의 경우에는 추출 용량에 상관없이 거의 동일한 추출 속도를 나타내었다. 즉, 0.6 mm 이하의 매우 작은 입자의 함량이 증가할수록 scale-up에 따른 추출 속도 및 수율의 차이가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상이 발생한 이유는 캐놀라 씨앗의 경우 높은 오일 함유량 때문에 분쇄 시 입자 표면으로 오일이 노출되고 이로 인하여 고압 추출 과정에서 분쇄된 씨앗 입자들이 서로 뭉쳐 매우 큰 크기의 입자 형태로 압착될 확률이 증가하여 입자 내부에서의 초임계 유체의 확산 길이가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 추출기의 용량이 작을수록 초임계 이산화탄소의 이동거리가 짧아져서 시료의 압착에 의한 영향이 작아지며, 입자의 크기가 감소할수록 압착된 입자들이 서로 뭉쳐 초임계 유체의 효율적인 확산을 방해할 정도의 큰 입자를 형성할 확률이 낮아지기 때문인 것으로 판단된다.

Lab-scale 실험 장치를 이용하여 초임계 이산화탄소의 흐름 방향이 캐놀라 오일의 추출에 미치는 영향에 대해 조사한 결과 Fig. 8에 나타난 것과 같이 시료 입자의 크기에 상관없이 추출 방향이 최종 추출 수율에 미치는 영향이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 초임계 이산화탄소의 흐름 방향을 추출기 아래에서 위 (upflow)로 조절한 경우 반대 방향에 비해 훨씬 더 높은 추출 속도를 얻을 수 있었다. 초임계 이산화탄소의 흐름을 위에서 아래로 하는 downflow 추출의 경우 upflow 추출에 비해 추출이 진행되는 과정에서 압착된 입자들이 서로 뭉쳐 크기가 큰 입자들을 형성할 확률이 훨씬 더 높고 이로 인해 초임계 이산화탄소의 입자 내부로의 효율적인 확산이 방해받기 때문에 추출 속도가 감소한 것으로 생각된다.

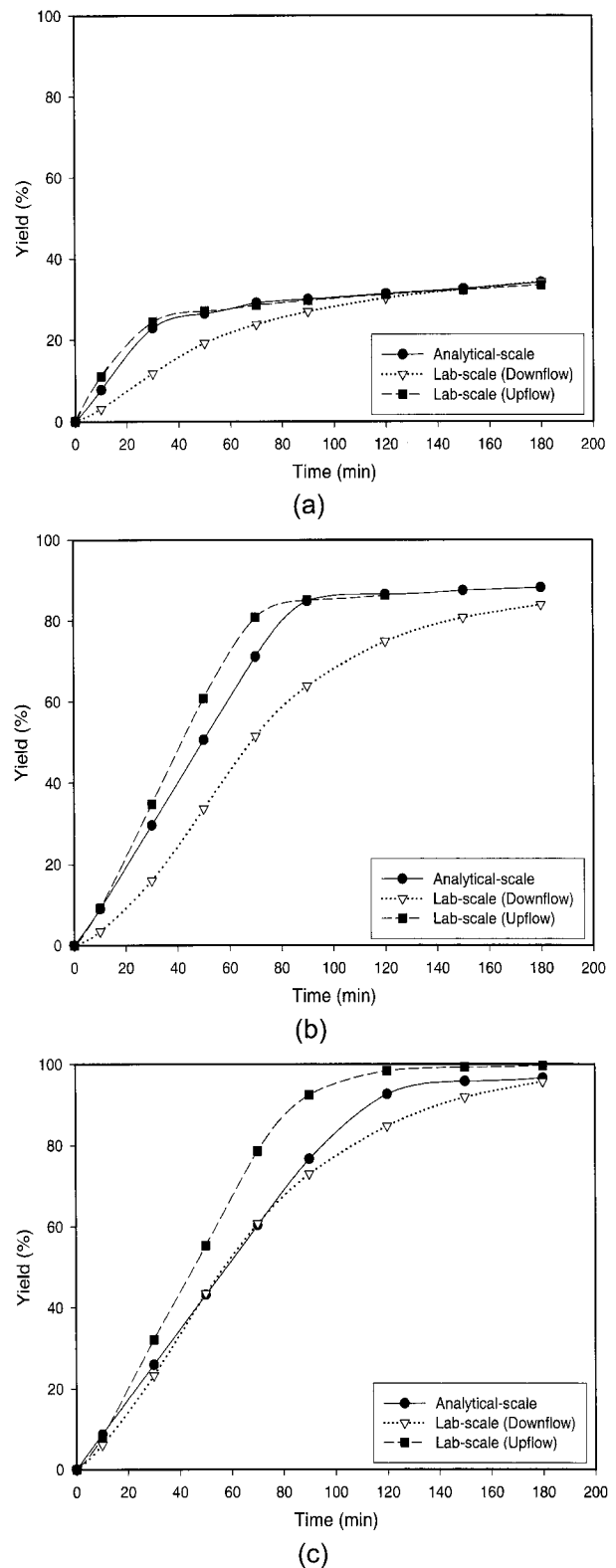


Fig. 8. Effect of scale-up and direction of CO₂ flow on the extraction of canola oil from three different samples; (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C. Extraction experiments were performed for 180 min at 60°C and 400 bar with a constant CO₂ flow rate of 1 mL/min.

추출된 오일의 지방산 조성

유기용매 추출로부터 얻은 오일과 초임계 유체 추출 실험 결과 효율이 가장 높은 것으로 확인된 시료 C로부터 추출된 캐놀라 오일을 이용하여 오일 중의 지방산 조성에 대한 정량분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 초임계 이산화탄소의 흐름 방향이 추출 오일의 지방산 조성에 미치는 영향을 분석하였다. Analytical-scale 추출 실험의 경우 추출된 오일의 양이 적어 지방산 분석에 어려움이 있어 lab-scale 장치를 이용하여 얻은 오일을 정량 분석 하였으며, 추출 시간 120분 이후에는 추출된 오일의 양이 매우 적기 때문에 120분까지 추출된 오일의 지방산 조성을 비교 분석하였다. 캐놀라 오일의 주요 지방산 성분으로 올레인산 (60%)과 리놀레인산 (20%)이 확인됐으며, 이는 Jenab 등(6)과 Przybylski 등(33)에 의해 보고된 것과 유사한 결과를 나타낸다. 유기용매와 초임계 이산화탄소로 추출된 캐놀라 오일의 지방산을 비교 분석한 결과 (Fig. 9) 지방산 조성이 거의 동일한 것을 확인할 수 있었다. 또한 초임계 이산화탄소의 흐름 방향을 반대로 하여 시간별로 분획하여 얻은 캐놀라 오일의 지방산을 분석한 결과 지방산 조성에 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

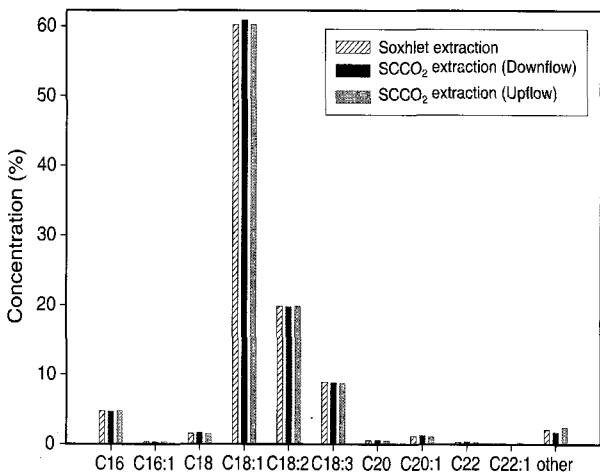


Fig. 9. Fatty acid composition of canola oils extracted by different extraction methods.

추출된 오일의 트리글리세라이드 조성

유기용매 추출로부터 얻은 캐놀라 오일과 시료 C를 lab-scale 장치를 이용하여 추출한 오일 중에 함유된 트리글리세라이드의 조성을 정량분석 한 결과를 정리하여 Fig. 10에 도시하였으며, 초임계 이산화탄소의 흐름 방향을 변화시켜 시간에 따라 분획한 오일 중의 트리글리세라이드 조성을 분석하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 120분까지 추출된 오일에 대해서 분석하였다. 본 연구에서는 주요 트리글리세라이드 성분의 표준물질을 이용하여 정량분석 하였으며 1,2-dioleoyl-3-linolenoyl-*rac*-glycerol (OOLn)의

경우에는 캐놀라 오일에 많이 들어있는 성분이나 표준물질을 구하기 어려워 다른 성분들의 표준곡선의 기울기와 절편의 평균값을 계산하여 표준곡선을 구하고 이를 이용하여 이 성분의 양을 계산하였다. 추출한 캐놀라 오일을 분석한 결과 OOO (30%), OOL (23%), OOLn (12%) 등이 주요 트리글리세라이드 성분임을 확인할 수 있었다. 유기용매 추출과 초임계 이산화탄소 추출을 비교한 경우 지방산과 마찬가지로 트리글리세라이드 조성에는 큰 차이가 없었으며, 초임계 이산화탄소의 흐름방향과 추출 시간에 따라라도 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

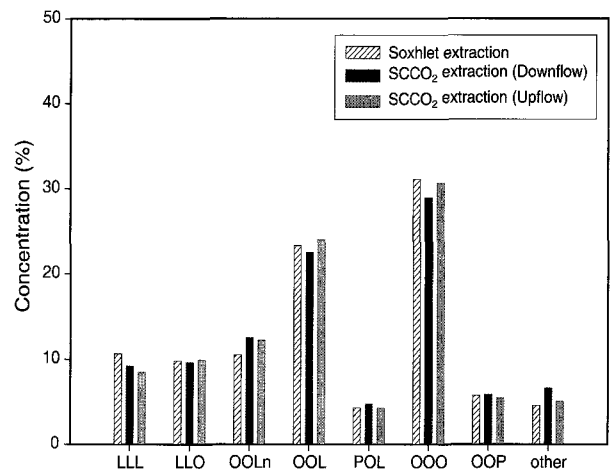


Fig. 10. Composition of major triglycerides of canola oils extracted by different extraction methods.

요약

본 연구에서는 초임계 이산화탄소 추출기술의 scale-up을 위한 기초 연구로서 추출 용량이 다른 두 종류의 초임계 추출장치를 사용하여 추출기 용량, 초임계 이산화탄소의 흐름방향, 캐놀라 씨앗 입자의 크기, 온도, 압력 등의 공정변수가 캐놀라 오일의 추출 속도와 수율에 미치는 영향을 조사하였다. 분쇄된 씨앗의 입자 크기가 작을수록 추출 효율이 증가하였으며, 약 330 bar 이하의 압력에서는 온도가 증가함에 따라 추출 효율이 감소하고, 330 bar 이상의 압력 범위에서는 온도 증가와 함께 추출 효율이 증가하는 crossover 지점이 나타나는 것을 확인하였다. 추출기의 용량을 10배 증가시킨 경우 추출용량이 추출 수율에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었으며, 초임계 이산화탄소가 추출기 아래에서 위로 흐르는 경우 반대 방향에 비해 추출 속도가 훨씬 더 높다는 사실을 확인하였다. 또한, 초임계 이산화탄소로 추출된 캐놀라 오일의 트리글리세라이드와 지방산의 조성은 유기용매 추출에 의해 얻은 오일의 조성과 비슷하였으며, 추출 시간이나 초임계 유체의 흐름 방향에 따라라도 오일 조성에 큰 변화가 없음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업기술개발사업 (차세대 신기술 개발사업)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

접수 : 2009년 8월 9일, 게재승인 : 2009년 8월 29일

REFERENCES

- Przybylski, R., and T. Mag. (2002), Canola/rapeseed oil, In *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, F. D. Gunstone, Ed., p98, CRC Press, Boca Roton.
- Eskin, N. A. M., B. E. McDonald, R. Przybylski, L. J. Malcolmson, R. Scarth, T. Mag, K. Ward, and D. Adolph (1996), Canola oil, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products : Oils and Oilseeds* 2, Y. H. Hui, Ed, p1, John Wiley & Sons, New York.
- Jang, Y. S. (2002), Prospect and situation of quality improvement in oilseed rape, *Korean J. Crop Sci.* 47, 175-185.
- Abu-Arabi, M. K., M. A. Allawzi, H. S. Al-Zoubi, and A. Tamimi (2000), Extraction of jojoba oil by pressing and leaching, *Chem. Eng. J.* 76, 61-65.
- Thobani, M., and L. L. Diosady (1997), Two-phase solvent extraction of canola, *JAOCs*. 74, 207-214.
- Jenab, E., K. Rezaei, and Z. Emam-Djomeh (2006), Canola oil extracted by supercritical carbon dioxide and a commercial organic solvent, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 488-492.
- Pereira, C. G., and M. A. A. Meireles (2007), Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oil obtained by supercritical fluid extraction, *Flavour Fragr. J.* 22, 407-413.
- Salgin, U., A. Çalimi, and E. Z. Uysal (2007), Supercritical fluid extraction of jojoba oil, *JAOCs*. 81, 293-296.
- Salgin, U. (2007), Extraction of jojoba seed oil using supercritical CO₂+ethanol mixture in green and high-tech separation process, *J. Supercrit. Fluids*. 39, 330-337.
- Zaidul, I. S. M., N. A. Nik Norulaini, A. K. Mohd Omar, and R. L. Smith Jr. (2006), Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend, *J. Food Eng.* 73, 210-216.
- Zaidul, I. S. M., N. A. Nik Norulaini, A. K. Mohd Omar, and R. L. Smith Jr. (2007), Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of palm kernel oil from palm kernel, *J. Food Eng.* 79, 1007-1014.
- Kim, B. U. and U. S. Kang (1992), Supercritical fluid extraction of unsaturated fatty acids from soybean oil, *J. Korean Inst. Chem. Eng.* 30, 635-640.
- Westerman, D., R. C. D. Santos, J. A. Bosely, J. S. Rogers, and B. Al-Duri (2006), Extraction of amaranth seed oil by supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 37, 38-52.
- Coelho, J. A. P., A. P. Pereira, R. L. Mendes, and A. M. F. Palavra (2003), Supercritical carbon dioxide extraction of *Foeniculum vulgare* volatile oil, *Flavour Fragr. J.* 18, 316-319.
- Mira, B., M. Blasco, and S. Subirate (1996), Supercritical CO₂ extraction of essential oils from orange peel, *J. Supercrit. Fluids*. 9, 238-243.
- Louli, V., G. Folas, E. Voutsas, and K. Magoulas (2004), Extraction of parsley seed oil by supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. 30, 163-174.
- Bruhl, L., and B. Matthaues (1999), Extraction of oilseeds by SFE-A comparison with other methods for the determination of the oil content, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 364, 631-664.
- Charlotta, T., and M. Lennart (2000), Determination of vitamins A and E in milk powder using supercritical fluid extraction for sample clean-up, *J. Chromatogr. A*. 874, 275-283.
- de Azevedo, A. B. A., T. G. Kieckbush, A. K. Tashima, R. S. Mohamed, P. Mazzafera, and S. A. B. Vieira de Melo (2008), Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 44, 186-192.
- Cho, Y. K., H. S. Kim, J. W. Kim, S. Y. Lee, W. S. Kim, J. H. Ryu, and G. B. Lim (2004), Extraction of glabridin from licorice using supercritical carbon dioxide, *KSBB J.* 19, 427-432.
- Riera, E., Y. Golas, A. Blanco, J. A. Gallego, M. Blasco, and A. Mulet (2004), Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 11, 241-244.
- Fattori, M., N. R. Bulley, and A. Meisen (1988), Carbon dioxide extraction of canola seed : Oil solubility and effect of seed treatment, *JAOCs*. 65, 968-974.
- Dunford, N. T. and F. Temelli (1995), Extraction of phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol, *JAOCs*. 72, 1009-1015.
- Lee, A. K. K., N. R. Bulley, and M. Fattori (1986), Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed in fixed beds, *JAOCs*. 63, 921-925.
- Dunford, N. T., and F. Temelli (1997), Extraction conditions and moisture content of canola flakes as related to lipid composition of supercritical CO₂ extracts, *J. Food Sci.* 62, 155-159.
- Barthet, V. J., and J. K. Daun (2001), An evaluation of supercritical fluid extraction as an analytical tool to determine fat in canola, flax, solin, and mustard,

- JAOCS*. **79**, 245-251.
27. Bhupesh, C. R., and G. Motonobu, and H. Tsutomu (1996), Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 607-612.
 28. Kang, Y. S., S. W. Rho, and K. P. Yoo (2001), Influence of the ratio of inlet tube diameter to the extractor diameter on supercritical extraction process, *Theor. Appl. Chem. Eng.* **7**, 3307-3310.
 29. Rezaei, K., and F. Temelli (2001), On-line extraction-reaction of canola oil using immobilized lipase in supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. **19**, 263-274.
 30. Hu A. J., S. Zhao, H. Liang, T. Q. Qiu, and G. Chen (2007), Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed, *Ultrason. Sonochem.* **14**, 219-224.
 31. King, J. W., A. Mohamed, S. L. Taylor, T. Megrahtu, and C. Paul (2001), Supercritical fluid extraction of *Vernonia galamensis* seeds, *Ind. Crops Prod.* **14**, 241-249.
 32. Matthaus, B., and L. Bruhl (1999), Comparison of a supercritical fluid extraction method for the extraction of oilseeds with the DGF standard method B-I 5 (87), *Fett/Lipid* **101**, 203-206.
 33. Przybylski, R., Y. C. Lee, and I. H. Kim (1998), Oxidative stability of canola oils extracted with supercritical carbon dioxide, *Lebensm. Wiss. U. Technol.* **31**, 687-693.